

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26600084

研究課題名(和文) 走査型透過電子顕微鏡による原子分解能有機分子結晶観察の為の基礎的研究

研究課題名(英文) fundamental research for observation of organic molecular crystal with atomic resolution using scanning transmission electron microscopy

研究代表者

治田 充貴 (Haruta, Mitsutaka)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：00711574

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では走査型透過電子顕微鏡を用いた有機結晶の原子分解能観察の為の基礎研究として、有機物観察に適した観察法についての検討調査を行った。有機結晶に特徴的な点に着目(単位胞が大きい、温度因子が大きい)し、実験と理論計算によって従来の無機結晶観察との違いについて精査した。その結果、有機無機の違いによる像コントラストの影響はほとんどなく、弾性散乱強度が強く像に干渉性の影響を与える低角散乱領域においても実は非干渉性が保持されていることが分かった。また一方で、像コントラストに一番影響しているのは原子が本来有している原子散乱因子の角度分布の元素による違いであることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this research, we focused on fundamental research for observation of organic molecular crystal with atomic resolution using Annular Dark-Field (ADF) Scanning Transmission Electron Microscopy(STEM). In general, organic molecular crystal has characteristic structure compare with inorganic crystal. For example, large unit cell size and large thermal factor. We focus on these points and investigate the difference in ADF-STEM image related to such effects using experimental and simulated images. In particular, we mainly investigated dependence of detection angle on Annular Dark-Field (ADF)-STEM atomic image contrast for organic and inorganic crystal. As a result, contrary to expectations, such differences do not mainly affect the coherency and angle dependence of ADF-STEM image contrast. And it was found that only angle dependence of atomic scattering factor for electron simply affects the angle dependence of ADF image.

研究分野：高分解能電子顕微鏡法

キーワード：高分解能電子顕微鏡法 STEM 有機結晶

1. 研究開始当初の背景

(1) 有機デバイス研究が盛んに行われている現在、結晶構造に関する知見が強く求められている。一方で、有機結晶は分子間力による弱い力で結晶構造を構成していることから多形が多く、X線構造解析では不明な点が多い。

(2) 一方で、電子顕微鏡は高い空間分解能で個々の有機微結晶に焦点を当てた構造解析ができることから有機結晶への応用が期待されている。電子顕微鏡技術は球面収差補正器の登場によりこの10数年で飛躍的に性能が向上しているが、有機結晶に対しては電子線ダメージなどの問題から研究者数も少なく、特に高分解能像を用いた研究は21世紀に入ってほとんど進展していない。

(3) 我々はこれまで高分解能走査型透過電子顕微鏡法(STEM)法を有機結晶に初めて適用し、世界で初めて完全な形で原子分解能観察することに成功しており、高分解能観察における手法の提案を行っている(*Sci. Rep.* 2, 252 (2012))。しかし、有機結晶観察ではまだまだ問題が積算しており、詳細な基礎研究を行う必要がある。

2. 研究の目的

本研究は、無機材料研究では既に多大な成果を挙げている球面収差補正器を装備したSTEM法によって、原子分解能で有機分子結晶を構造解析するための基礎技術をさらに確立するものである。それによって、最終的に有機分子結晶界面や粒界における特異な構造を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 球面収差補正されたSTEMにより収束された電子プローブを試料上をスキャンさせ、各点における試料からの散乱電子を円環(Annular)型検出器で検出する暗視野像法(ADF-STEM法)を利用した各種の原子分解能ADF-STEM像を得る。また、動力学回折理論に基づく電子顕微鏡像シミュレーションの一つであるマルチスライス法を用いた、高分解能像シミュレーションを行うことで、実験・理論両面から結像法に有機結晶に特有の

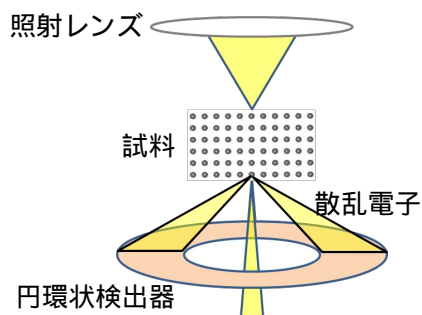


図1. ADF-STEM法の概略図

現象がないか模索する。

(2) ADF-STEM法はその検出角度の違いによってこれまで様々な物理的情報が取り出せることが議論されている。本研究では無機結晶と比較した場合の有機結晶の一般的に特徴的な構造すなわち、大きなunit cellサイズと、大きなDebye-Waller因子に着目し、これらの要因がADF-STEM像にもたらす効果について検出角度を任意で変えた実験を行う。

(3) STEM法における試料ダメージについて、高速スキャンによる積算法や、モワレ法を適応することでダメージ低下の可能性を探る。

4. 研究成果

(1) ADF-STEM像コントラストの検出角度依存性について調べた。通常、ADF-STEM法では非干渉結像を保証するために熱散漫散乱電子が支配的な高角散乱電子のみを用いた結像をすることで非干渉性の原子番号依存コントラスト像をえる。これが一般的に使用されるHigh-Angle ADF法(HAADF法)である。そのため、低角散乱電子を結像に用いたLow-Angle ADF法(LAADF法)では検出器に飛んでくる散乱電子の強度は稼げるが、強く弾性散乱電子(回折波)が入り込み像に干渉性の影響が入り込むものと考えられていた。

また過去の有機結晶を用いた高分解能STEMの研究から有機物に特徴的な構造的特徴である大きなunit cellサイズと、大きなDebye-Waller因子が低角散乱電子の干渉性を下げる働きをすることで有機結晶の場合にはLAADF法でも像が非干渉性であり、かつ原子番号依存コントラストが保持されていると考えていた。

しかしながら、本研究において有機・無機に

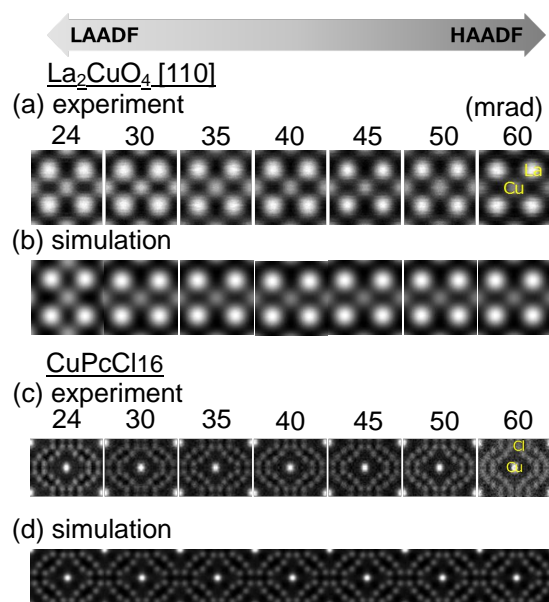


図2. La₂CuO₄とCuPcCl₁₆のADF-STEM像コントラストの検出内角依存性

関わらず (unit cell サイズや Debye-Waller 因子の大小に関わらず) そもそも LAADF 条件は非干渉性結像が保持されていることが明らかとなった。(図 2) この結果はこれまでの常識とは異なり、非干渉性の ADF-STEM 像を得るために積極的に低角散乱電子を使用しても良いことが分かった。この結果は、有機・無機結晶に関わらず電子線に弱い試料の場合、低角散乱電子を結像に使用する LAADF 法は少ない電子線ドーズ量で効率的に散乱電子を検出できるため今後非常に有効な方法になると考えられ、多くの材料に応用可能な有用な知見を得ることができた。

また、通常 ADF-STEM で観察される SrTiO₃ 結晶などの場合、図 3(a)の La₂CuO₄ のように低角度側では原子種のコントラストが悪く、高角度側では原子種依存のコントラストを示す。通常、このようなコントラスト変化は弾性散乱電子が検出器に入ることによる動力学的な効果として考えられていたが、本研究において有機結晶である塩化銅フタロシアンニンにおける Cu と Cl 原子のコントラストの場合、図 3(b)のように低角度散乱側の電子を結像に使用した方がむしろコントラスト

が高いということが明らかとなった。そこで実験・理論両面から詳細な解析を行ったところ、この原因は大きなユニットセルサイズや大きな Debye-Waller 因子ではなく、個々の元素が有する原子散乱因子の角度分布そのものと相関があることが明らかとなった。結果、2 種類の原子の組み合わせ次第でコントラストの検出角度依存性が変化し、原子種の選び方次第で一番コントラストの高い最適検出角が存在することが明らかとなった。つまり、これまで塩化銅フタロシアンニン分子を観察する際にコントラストを犠牲にして検出強度を稼ぐ目的で LAADF 法を使用していたが、コントラストの面でも低角度散乱条件にメリットがあることが分かった。

そこで他の原子種についても調査した結果、グラフェンや BN といった 2 次元材料の場合にも低角度散乱側を使用した方がコントラストが高いことがわかり、今後の電子顕微鏡による弱い材料分析のための知見を得ることができた。

(2) 他の有機結晶への STEM の応用の可能性を検討し、これまで TEM で観察されたことがある有機材料に対して応用研究を試みた。塩素化されたハロゲン分子について観察を試みた結果、周期的な高分解能像は得られた。しかしながら、平面分子でないことから非常に解釈が複雑である上に、ダメージの問題から積算による S/N の改善が今後の課題となった。

(3) 電子線ダメージ低減のための対策について検討した。高速スキャンにより一点当たりの瞬間的なドーズ量を下げた画像を同箇所から複数枚取得し、試料ドリフトを補正の後積算する方法を試みた。一定の効果はあったものの、有機結晶観察の場合は電子線に強い無機結晶と異なり素早く実験を行う必要性から高速にしても試料ドリフト事態を抑えることが難しく通常の rigid な補正ではあまりうまくドリフトを補正できないことがわかった。そのため non-rigid な補正の必要性があり、近年 non-rigid な補正技術も提案されていることから、それを用いた補正の可能性を今後調査する必要がある。

さらに STEM モワレ法による有機結晶の高分解能像取得の可能性についても調査した。モワレ法を用いることで高分解能が取得できることは既に報告されているが、有機結晶に対してこれを応用した場合、ユニットセルサイズが大きいことでモワレ法に必要なスキャン領域も必然的にかなり広範囲が必要であるため大きな微結晶が必要であることが分かった。また有機結晶は柔らかくたわみやすいため、広範囲で晶帯軸に合っている領域が少ないことも問題であることが分かった。

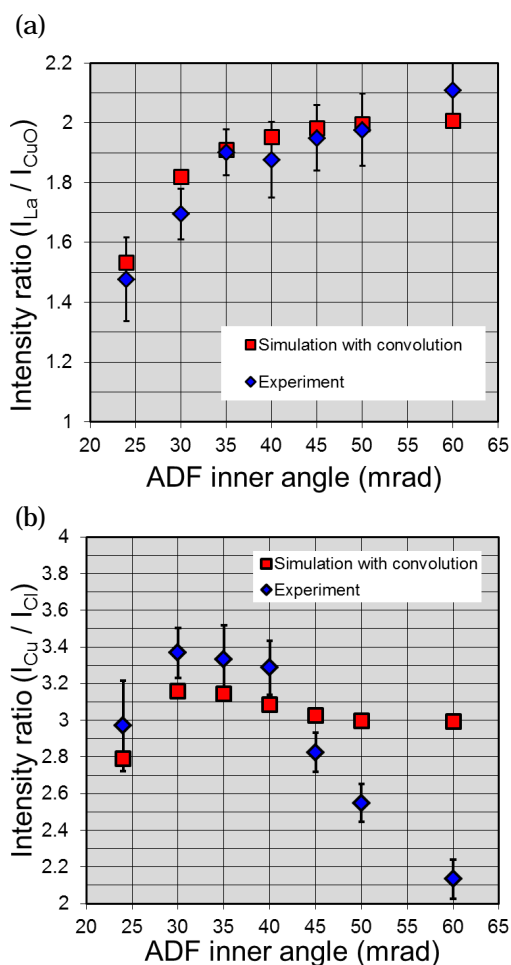


図 2. (a) La₂CuO₄ と (b) CuPcCl₁₆ の ADF-STEM 像における 2 原子間コントラストの検出内角依存性

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 3件)

- (1) 治田充貴、有機薄膜の高分解能 STEM、日本顕微鏡学会・超高分解能顕微鏡法分科会、2014/02/04、(東京)(invite)
- (2) 治田充貴、有機結晶の STEM 観察、日本顕微鏡学会・超高分解能顕微鏡法分科会 2015/02/20、(神奈川・三浦)(invite)
- (3) H. Kurata, Y. Fijiyoshi, Y. Tomisaki, T. Nemoto and M. Haruta, High-resolution EELS study of organic crystals, The 2nd East-Asia Microscopy Conference, 2015/11/24 (兵庫・姫路)
- (4) 倉田博基、藤吉好史、富崎友理子、根本隆、治田充貴、有機結晶の高エネルギー分解能 EELS、日本顕微鏡学会第 72 回学術講演会 2016/01/22 (宮城・仙台)
- (5) H. Kurata, Y. Fujiyoshi, Y. Tomisaki, T. Nemoto, M. Haruta, High energy resolution EELS of copper phthalocyanine crystals, 2016/08/23, Lyon, (France)
- (6) 治田充貴、富崎友理子、根本隆、倉田博基、ADF-STEM 像コントラストの検出角依存性、日本顕微鏡学会第 73 回学術講演会、2017/05/31 (北海道・札幌)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

○取得状況(計 0件)

〔その他〕

受賞

日本顕微鏡学会第 73 回学術講演会 日本顕微鏡学会優秀ポスター賞受賞

ホームページ等

<http://eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp:8080/Root/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

治田 充貴 (HARUTA MITSUTAKA)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：00711574

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし