

## 審査の結果の要旨

氏名 大江 耕介

本論文では、走査透過電子顕微鏡法 (STEM) における新規超高感度結像法の開発と、電子線耐性の低い材料 (電子線敏感材料) の原子構造直接観察への応用について議論されている。STEM は極めて高い空間分解能を有する顕微鏡法であり、物質中の原子配列の直接観察をも可能にする手法である。しかし、電池材料や多孔性材料をはじめとする電子線敏感材料は電子線照射に対して容易に構造が破壊されるため、STEM による原子構造観察は困難であると考えられてきた。本論文では、新しい超高感度 STEM 結像法を開発することによって、電子線敏感材料の原子構造直接観察に成功している。

本論文は、第 1 章にて序論、第 2 章にて電子顕微鏡の結像理論、第 3 章にて研究手法について記述されている。第 4 章では STEM 結像特性の解析について、第 5 章では新規超高感度 STEM 結像法である最適明視野 (OBF) STEM 法の開発について、第 6 章では OBF STEM 法による電子線敏感材料の原子構造直接観察について、第 7 章では OBF STEM 法における多重散乱効果の補正手法の開発について示されている。最後に第 8 章では、研究の結論がまとめられている。

第 1 章では、これまで用いられてきた電子顕微鏡結像法の概要および電子線敏感材料観察における課題がまとめられている。これらの研究背景をもとに本研究の目的および構成が示されており、本論文の特色と学術的意義を明確にしている。

第 2 章では、本研究の骨子である STEM 結像法開発に必要な電子顕微鏡結像理論についてその要点が示され、第 3 章では、実際に研究に用いた実験装置・手法や計算手法について述べられている。

第 4 章では、電子顕微鏡の結像特性を示す位相コントラスト伝達関数 (PCTF) を用いて、近年普及している次世代型 STEM 検出器である分割型検出器の結像特性を解析している。特に、観察試料が有限の厚みを有する場合には、PCTF を拡張した積分型 PCTF を利用することで、幅広い観察条件において STEM 結像特性を議論できることが示された。その結果、これまで軽元素原子の観察に用いられてきた環状型検出器の検出器形状について、極めて軽い元素であるリ

チウム原子を観察するために最適な形状を導出することに成功している。

第 5 章では、積分型 PCTF による結像特性解析に STEM 像におけるノイズ解析理論を組み合わせ、さらに分割型検出器の形状を環状型に限らない一般的な形状に拡張することによって、与えられた光学条件のもとで最も高い信号ノイズ比を実現する最適明視野 (OBF) STEM 法を理論的に導出した。OBF 法は、従来の軽元素観察法と比較して大幅に高い結像効率を有しており、リチウムイオン電池材料中リチウム原子の低ドーズ直接観察にも実験的に成功している。また、OBF 法を実時間処理するアルゴリズムを実装することによって、極めて簡便に低ドーズ原子構造観察を可能にするシステムの構築にも成功している。

第 6 章では、第 5 章で確立した OBF 法を用いることで、極めて電子線耐性の低い多孔性材料であるゼオライトの原子分解能観察を行っている。ゼオライトはナノスケールの細孔が規則配列した骨格構造を構成するが、従来は照射ダメージによりこうした構造の原子スケールでの観察は困難だった。しかし、OBF 法を用いることで通常の STEM 観察条件より 4 桁程度低いドーズ量で原子構造を明瞭に可視化することに成功した。さらに、ゼオライト骨格中の格子欠陥である双晶界面構造や、骨格内部に吸着されたカチオンサイトの直接観察も実現している。また、同じ多孔性材料でありさらに電子線耐性の低い金属有機構造体 (MOF) についても、OBF 法によって骨格構造を構成する有機配位子の原子構造直接観察に成功した。

第 7 章では、OBF 法における多重散乱補正法の開発について述べられている。OBF 法は試料ポテンシャルが十分小さいときに成り立つ運動学的回折理論に基づいているため、第 6 章で観察した多孔性材料とは異なり、重元素を多く含む場合には多重散乱がアーティファクトとして出現し、像の定量的な解釈を妨げる。そこで、多重散乱を考慮したマルチスライスモデルに基づいた反復計算法によって、OBF 像に生じる多重散乱効果の補正を行った。その結果、電池材料に見られるような重元素が多く含まれる無機結晶試料の場合においても、原子サイトの定量的な解釈が可能になった。

第 8 章では、本論文の総括がまとめられている。

本論文では、STEM 結像理論に基づき超高感度結像法である OBF STEM 法を開発することで、従来では観察が困難だった電子線敏感材料の原子構造直接観察に成功するだけでなく、多重散乱補正法を組み合わせることで無機・有機を問わず多岐にわたる材料の低ドーズ原子構造観察を実現した。本成果は、原子分解能電子顕微鏡が解析対象とする領域を大きく押し広げるものであり、幅広い材料の機能発現メカニズムの本質的解明を行う上で非常に有益な手法になると高く評価できる。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。