

博士論文（要約）

電子線敏感材料解析に向けた
超高感度原子分解能
走査透過電子顕微鏡法の開発と応用

大江 耕介

電子顕微鏡は原子スケールの極めて高い空間分解能を有しており、物質中の局所的な原子配列を直接観察することができる。特に近年では走査透過電子顕微鏡（STEM）が材料解析の強力な手法として利用されており、粒界をはじめとする界面構造や表面構造に代表される局所的な格子欠陥構造の解析、またそれによる材料機能発現メカニズムの解明が行われてきた。しかし、近年の電子顕微鏡において最も困難な課題の一つとされているのが、電子線照射への耐性が低い電子線敏感材料の構造解析である。電子線敏感材料には電池材料や多孔性材料、高分子材料、二次元物質などがあり、電子顕微鏡を用いて構造を観察しようとする電子線照射による損傷により容易に結晶構造が破壊される。このような試料の観察には、照射する電子線量を低減した低電子ドーズ条件が必須となる。しかしながら、低ドーズ条件ではショットノイズが顕著になることから得られる画像の信号ノイズ比（SN 比）が低下し、観察結果の解析を困難にする。したがって、電子線敏感材料の観察では照射ダメージと得られる SN 比がトレードオフの関係にあり、これを克服するにはより高感度な結像法が必須となる。そこで本研究では、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を高度に利用することで、新規超高感度 STEM イメージング手法の開発と電子線敏感材料への応用を試みた。

本論文の構成および内容は以下の通りである。

第 1 章 序論

第 1 章では本研究全体の研究背景について述べた。特に STEM 結像法や、電子線敏感材料の観察に重要な電子線損傷について先行研究や基礎的な事項をまとめた。また、最後に本論文の構成および目的について記述した。

第 2 章 理論背景

第 2 章では本研究において用いる STEM 結像法の理論的な背景について詳述した。本研究では、超高感度な新規 STEM 結像法を開発を行った。そこで、STEM 結像メカニズムを考える上で重要な STEM 光学系の定式化や必要なモデルについて述べた。

第 3 章 研究手法

第 3 章では研究を遂行するにあたって利用した手法について述べた。特に実験に用いる装置や試料作製方法、計算に用いたプログラムについて詳述した。

第 4 章 位相コントラスト伝達関数による STEM 結像特性解析

第 4 章では、環状分割型検出器を利用した STEM 結像特性の解析を行った。近年、STEM ではリチウムイオン電池材料中のリチウムサイトのような超軽元素観察の需要が高まっている。酸素のような軽元素サイトの可視化には、これまで環状明視野（ABF）STEM 法が利用されてきた。ABF 法ではリング状の検出器を STEM 明視野領域に配置することで透過電子を検出し結像する。しかし、ABF STEM 法の結像特性の理解に利用されている s-state チャネ

リングモデルはリチウムのような超軽元素サイトでは成り立たず、その結像特性や観察条件は経験的な理解にとどまっていた。一方、近年では空間周波数の関数として像コントラストの振る舞いを記述する位相コントラスト伝達関数 (PCTF) が STEM 像の解釈に利用されており、特に PCTF を観察試料が有限の厚みを有する場合に拡張した積分型 PCTF (iPCTF) が有効であることが報告されている。また iPCTF は試料ポテンシャルが十分小さいとする近似を用いて計算され、リチウムのような極めて軽い元素ほど適した指標となる。そこで第 4 章では、iPCTF を複数の環状検出領域を有する分割型検出器について計算することによって、超軽元素に対する検出条件と結像特性の関係を解析した。さらに、次世代リチウムイオン電池正極材料である Li_2MnO_3 をモデル試料とした STEM 像シミュレーションおよび実験観察を行うことで、iPCTF 計算結果の比較検討を行った。その結果、iPCTF 計算結果は分割型検出器の各セグメントから得られた計算像および実験像と良い一致を示した。さらに、これまで ABF 検出領域として用いられてきたリング状の検出領域と比較して、より内径の大きな薄いリング状領域を用いるほうがリチウムサイトの可視化に適していることがわかった。

第 5 章 超高感度結像法 OBF STEM の開発

第 5 章では、超高感度 STEM 結像法として最適明視野 (OBF) STEM 法を開発した。第 4 章にて、iPCTF は空間周波数の関数として STEM 像コントラストの解釈に有効であることが示された。また、STEM では照射電子数の揺らぎによるショットノイズがポアソン分布に従うことから、与えられた光学系をもとに得られる像のノイズレベルを計算できることが近年報告された。したがって、分割型検出器を利用した場合には、各セグメントから得られる像コントラストおよびノイズレベルを空間周波数の関数として計算することが可能となる。そこで、各セグメントから得た像を各空間周波数成分について重みを付けながら足し合わせる再構成法を考案した。このとき、再構成像の SN 比が最大化されるような重み付けを空間周波数の関数として理論的に導出した。この重み付け係数は空間周波数フィルタとして各セグメント像に適用されるため、このようなフィルタを利用して像を足し合わせて得る手法を最適明視野 (OBF) STEM 法と命名した。ノイズレベルで規格化した iPCTF 計算から、OBF STEM 法は従来の ABF 法と比較しておよそ 70 倍程度の感度を有していることが示された。そこで、OBF STEM 法をリチウムイオン電池正極材料である LiCoO_2 の観察に応用した。その結果、ABF 法では SN 比が低く原子構造の可視化が困難である低ドーズ条件においても、OBF 法によってリチウムサイトを含めた原子構造を明瞭に観察することに成功した。さらに、OBF 法にて利用される空間周波数フィルタを近似的な実空間フィルタとして用いることによって、OBF 像をリアルタイムに取得するアルゴリズムを実装した。その結果、従来の STEM 法と同様に STEM プローブの走査に同期して OBF 像による観察を行うことが可能となり、低ドーズ観察法として確立することができた。

第 6 章 OBF STEM 法による電子線敏感材料の原子構造直接観察

第 6 章では、本研究にて開発した OBF STEM 法を利用した電子線敏感材料の原子分解能イメージングを試みた。多孔性材料の一つであるゼオライトは工業的に重要な物質であるにも関わらず、電子線への耐性が極めて低いことから電子顕微鏡による原子構造観察が困難だった。そこで、第 5 章にて開発した超高感度 STEM 結像法である OBF 法を利用することで、低ドーズ条件におけるゼオライトの原子構造直接観察を試みた。工業的に最も利用されるゼオライトの一つである FAU 型ゼオライト試料について、通常の STEM 観察より 3 桁以上低いドーズ条件にて OBF 法による観察を行った。その結果、OBF 像によって 1 \AA を超える空間分解能によって FAU 型ゼオライトの原子構造が可視化された。さらに、FAU 型ゼオライトに存在する格子欠陥である双晶界面についても OBF 法による観察を行った結果、双晶界面直上の局所的な原子構造が観察された。さらに、この結果は第一原理計算による構造緩和結果および安定構造をもとにした像シミュレーションとも一致した。また、カチオンを吸着したゼオライトや金属有機構造体 (MOF) についても OBF 法による原子分解能観察を行い、原子構造の直接観察に成功した。したがって、本開発手法である OBF STEM 法は電子線敏感材料の低ドーズ原子分解能観察に極めて有効な手法であることが実証された。

第 7 章 OBF STEM 法における多重散乱補正法の開発

第 7 章では、第 5 章にて提案した OBF STEM 法における多重散乱効果補正法の開発を行った。第 6 章にて、OBF 法はゼオライトや MOF をはじめとする電子線敏感材料の観察に有効であることが示された。これら多孔性材料は軽元素の割合が多く原子密度が低いいため、OBF 法および iPCTF が前提とする試料ポテンシャルが弱いとする近似によく従う。一方で、重元素や原子密度の大きい物質では電子線の多重散乱が顕著になるが、この効果は OBF 法ではアーティファクトとして現れ、像コントラストの解釈や定量性を妨げる。そこで、OBF 像における多重散乱効果補正法を開発することにより、重元素を含めてより広範な観察条件に OBF 法を適用できるようにするとともに、像コントラストの試料ポテンシャルに対する定量性の向上を目指した。最初に、多重散乱を取り込んだマルチスライスモデルと OBF 法を組み合わせた反復計算法による多重散乱補正法を導出した。この補正法を SrTiO_3 における OBF シミュレーション像に適用したところ、多重散乱が顕著な試料厚み 10 nm において OBF 像を効果的に補正することに成功した。また、この多重散乱補正 OBF 像は試料ポテンシャルを定量的に反映した像コントラストを呈した。この補正法はさらに厚みを持つ試料においても機能しており、実験的に得た OBF 像においても効果的に像コントラストを補正できることが示された。

第 8 章 まとめと今後の展望

第 8 章では、第 4 章から第 7 章までの内容を総括するとともに、本論文の研究内容から導かれる将来展望について論じた。

本研究では、積分型位相コントラスト伝達関数 (iPCTF) が分割型 STEM 検出器の結像特

性解析に有効であることを示すとともに、iPCTF を利用して得られる SN 比を最大化する結像法である OBF STEM 法を開発した。さらに OBF STEM 法を利用することで、これまで電子線への耐性が低く原子構造の直接観察が困難だったゼオライトや MOF における原子分解能観察に成功した。また、動学的散乱効果を取り入れたマルチスライスモデルを OBF 法に組み合わせることによって、多重散乱の顕著な重元素や試料厚みの大きい場合における OBF STEM 像コントラストの補正法を開発した。本論文の研究内容は、幅広い試料に対して低ドーズ局所原子構造観察を可能にする。これによって、従来では観察が困難だった電子線敏感材料における精緻な原子スケール構造解析手段を与えることができ、材料機能 - 原子構造関連の本質的理解に貢献することが期待される。