

# 学位審査報告書

(ふりがな) 氏名	はるたみつたか 治田 充貴
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第 号
学位授与の日付	平成 22 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
(学位論文題目)	HAADF-STEM 法によるサイト分解分析法の開発と応用
論文調査委員	(主査) 倉田 博基 准教授 島川 祐一 教授 宗林 由樹 教授

理学研究科

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理 学 )	氏名	治田 充貴
論文題目	HAADF-STEM 法によるサイト分解分析法の開発と応用		

(論文内容の要旨)

走査型透過電子顕微鏡 (STEM) による高角度暗視野結像法 (HAADF) は、試料を構成する元素の原子番号 (Z) に依存した Z-コントラストを示す高分解能像が得られると考えられるため、機能性材料の局所構造解析には不可欠な手法となってきた。しかし、複雑な構造を有する結晶の場合、像コントラストを定量的に解釈するにはいくつかの課題が残されていた。申請者は、ダブルペロブスカイト構造を有する遷移金属酸化物  $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$  (LCSO) について、原子分解能の HAADF 像観察を行い、各原子コラムの像強度が Z-コントラストを示さない場合もあることを見出した。動力学的マルチスライス法を用いた HAADF 像のシミュレーションによる像強度の定量解析を行った結果、各原子サイトの Debye-Waller 因子の違いと結晶内における入射電子のチャネリング効果が像コントラストに影響していることを明らかにし、HAADF 像コントラストの定量解析に成功した。

上記の成果をもとにして、申請者は  $\text{SrTiO}_3$  基板上にエピタキシャル成長した LCSO 薄膜の界面構造解析を実施した。特に、新規に開発された球面収差補正装置を搭載した STEM を用いて、原子分解能 HAADF 像による界面構造の直接観察を行った。その結果、界面第一層には LaO 層が形成され、第二層には 2 種の B サイトカチオンのうち主に CuO 層が成長していることを明らかにした。また、界面から数 nm の領域では、B サイトカチオンは Cu と Sn が混在し、それにより格子ミスフィットを緩和していることが判明した。さらに、基板表面に存在する 1 単位胞レベルのステップ構造に起因する構造不整を見出すと同時に、界面近傍に存在する微量の不純物相の検出にも成功し、原子分解能 HAADF 法の局所構造解析への有効性を明らかにした。

さらに、申請者は収差補正 STEM に電子エネルギー損失分光法 (EELS) を併用することにより、局所領域の電子状態解析を行うサイト分解 EELS 法を開発を行った。これは、ビームサイズ 0.1nm の極微細電子プローブを所定の原子サイトに入射し内殻電子励起スペクトルを計測する手法で、結晶単位胞中の異なる原子サイト近傍の化学結合状態を明らかにするものである。LCSO 薄膜に対してこの手法を適用した結果、Cu と Sn サイトから測定された酸素 K 殻電子励起スペクトルの吸収端微細構造に顕著な違いを見出し、 $\text{CuO}_6$  と  $\text{SnO}_6$  八面体における化学結合状態の違いを明らかにした。特に、 $\text{CuO}_6$  八面体において生じる Jahn-Teller 歪みによる電子構造変化の直接検出に成功し、Cu イオンの d ホールが存在する軌道対称性を明らかにした。また、実験で得られたサイト分解スペクトルは、第一原理バンド計算により求められた部分状態密度をもとにした理論スペクトルと比較された。その結果、内殻ホール効果の影響を考慮することにより両者は極めて良い一致をすることが明らかにされ、サイト分解スペクトルの定量解析への道を拓いた。

(論文審査の結果の要旨)

近年、機能材料の構造微細化に伴い、原子分解能レベルで局所構造を解析すると同時に、電子状態分析を行う手法の確立が強く望まれている。走査型透過電子顕微鏡 (STEM) はそのような要求に応え得る強力なツールとして、広く利用され始めている。特に、高角度散乱電子を環状検出器で検出する暗視野法 (HAADF) は、高い空間分解能で原子配列構造を直接観察できる手法として注目を集めている。しかし、その像強度を定量的に解析するには多くの課題が残されていた。

本論文では、複雑な結晶構造を有する  $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$  (LCSO) に対して HAADF 法を適用し、像コントラストの定量解析を行った。特に、実験で得られた原子分解能像において、従来提唱されていた原子番号に依存したコントラストを示さないことを見出した。マルチスライス法による像シミュレーションを行いコントラスト異常に対する詳細な解析を行った結果、各原子の Debye-Waller 因子の違いや、電子の入射方向に沿った特異な原子配列構造に起因した電子チャネリング効果が像強度に影響を与えることを明らかにした。これにより、HAADF 像強度に及ぼす構造学的因子が明らかにされ、像強度の定量的解釈を可能にした点が高く評価できる。

この成果をもとに、HAADF 法による界面構造解析へと展開し、 $\text{SrTiO}_3$  基板上にエピタキシャル成長した LCSO 薄膜の界面構造を明らかにした。特に、球面収差補正された STEM を用いて、原子直視型の HAADF 像の解析から界面近傍原子層の原子配列を解明すると同時に、基板ステップに起因する欠陥構造や不純物相の検出に成功した。これらは、電子顕微鏡において初めて明らかにできる局所構造情報であり、今後の界面構造解析への発展が期待できる成果である。

さらに、申請者は構造解析のみならず、局所領域の電子状態解析にも研究を展開した。STEM に電子エネルギー損失分光法 (EELS) を組み合わせることで、単位胞中の各原子サイトから内殻電子励起スペクトルを計測する「サイト分解 EELS 法」を開発した。これにより、高い空間分解能で化学結合状態を解析することが可能になった。LCSO 薄膜に適用した結果、Cu と Sn サイトから測定された酸素 K 殻電子励起スペクトルの微細構造から、 $\text{CuO}_6$  と  $\text{SnO}_6$  八面体における電子構造のちがいを明らかにし、特に、 $\text{CuO}_6$  八面体で生じる Jahn-Teller 歪みに起因する電子構造変化を直接検出することに成功した。これらの成果は、STEM-EELS 法による局所状態解析の研究にとって重要な貢献があったと認められる。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 22 年 1 月 19 日論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降