

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22686059

研究課題名(和文) 時間分解能 EELS 法の開発と先進材料設計

研究課題名(英文) High spatial and temporal resolution observation of advanced materials

研究代表者

溝口 照康 (Mizoguchi, Teruyasu)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：70422334

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,100,000 円、(間接経費) 5,730,000 円

研究成果の概要(和文)：高い空間・時間分解能を有する内殻電子励起分光法をもちいて材料開発指針を確立することを目的としている。スペクトルの理論解析法の確立に取り組み、解析精度を格段に向上させた(Micron 2010, PRB2011, 等)。さらにリチウムイオン電池材料の酸化還元反応をその場(in-situ)解析し、原子・電子構造の変化を調べ、還元種に関する重要な知見を得た(APL2014)。また、結晶中転位の運動に伴う変化を原子分解能時間分解計測し、転位移動が及ぼす物性への影響を明らかにした(Sci. Rep.2012)。また液体の内殻電子励起分光にも発展させ、液体のナノ解析法を確立した(Sci. Rep.2013)。

研究成果の概要(英文)：We investigated atomic and electronic structure using high spatial and temporal resolution core electron spectroscopy. During this project, we established accurate theoretical interpretation method of the spectrum (Micron 2010, PRB2011, JPC2011, Micron 2012 etc). Using those methods, we investigated Li-ion battery and other advanced materials. We found that the oxygen plays important role for the high capacity Li-ion battery material (APL 2014), and the motion of dislocation influences the electric properties very much (Sci. Rep. 2012). Furthermore, we established a powerful method to investigate the liquid with high spatial resolution (Sci. Rep. 2013).

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：内殻電子励起分光法 透過型電子顕微鏡 EELS XAFS 電池 触媒 液体 第一原理計算

### 1. 研究開始当初の背景

材料の構造相転移や物性転移、化学反応は、温度や雰囲気などの外部環境の変化に伴う物質の状態変化であり、それらを利用することにより材料機能を発現させることができる。そのような機能が発現するメカニズムを明らかにし、材料設計の指針を得るためには、物質が状態変化する際の原子構造(結晶構造、配位環境等)と電子構造(化学結合、価数等)を計測・分析により明らかにすることが不可欠である。しかし計測・分析法の多くは、物質が状態変化する前と後、つまり始状態と終状態のみを観察しているのが現状である。状態変化の起源を知り、状態変化の制御指針を得るためには、始状態と終状態の観察だけではなく、始状態から終状態へ変化する過程を明らかにする必要がある。そのためには時間分解能を有する原子・電子構造解析法が不可欠である。

さらに、電池材料といった先進材料の材料機能は界面等の局所領域を起源としているため、開発指針を得るためには、時間分解能だけではなく、高い空間分解能と検出感度も重要である。本申請研究では高い空間分解能と時間分解能、検出感度を兼ね備えた電子線エネルギー損失分光(EELS)に代表される内殻電子励起分光法に注目した。

### 2. 研究の目的

本研究では、EELS に代表される内殻電子励起スペクトルを時間分解能でその場計測するとともに、得られるスペクトルを第一原理スペクトル計算により解釈することにより、材料で生じる種々の化学反応のメカニズムを明らかにすることを目的とした研究である。

### 3. 研究の方法

本申請研究は先進材料の状態変化を時間分解で追跡することを目的としている。STEM/TEM、球面収差補正装置、EELS装置等の大型装置は専攻所有もしくは研究室所有のものを用いるとともに、XAFS測定やスーパーコンピューターは共同利用施設を用いる。本申請研究では、高感度EELS用多素子 CCD を導入して、ノイズを軽減し、計測システムを構築する(H22~H23)。その後は同手法を先進材料研究に発展させる。具体的には、すでに取り組んでいるLiイオン電池正極材料に適用する。まずLiイオン電池電極材料のLi脱離過程を明らかにする(H24~H25)。また、高速かつ高精度EELS法を確立することにより時間計測されたスペクトルを定量的に解釈する。また、本申請研究の後半においては液体の内殻電子励起分光を用いることにより液中の化学反応を追跡することを試みる。そのための基盤技術の確立を目指す。

以上の研究により、先進材料における機能発現と原子・電子構造との相関性を明ら

かにし、次世代高機能材料開発のための知見を得る。

### 4. 研究成果

研究期間初期においては(1)時間分解能EELSシステムの開発、(2)スペクトル解釈のための理論計算法の確立、(3)先進材料の構造決定、に関する取り組みを行った。まずEELSシステムに関して、電子線の走査を精密に行う装置及び、低ノイズ二次元EELS用 CCD を導入した。これにより、電子ビーム制御の位置精度が向上し、最大1024個のEELSスペクトルを連続的に取得することが可能になった。

理論計算法に関して、一電子及び多電子計算法を用いることによりほぼすべてのEELSスペクトルを計算可能であることを実証した。また、申請研究者らが開発した新EELS計算法を系統的に行い、格子不整合領域におけるEELSスペクトルを高精度かつ高速に計算できることを明らかにした(Micron 2010)。

CeO<sub>2</sub> や SrTiO<sub>3</sub> などの先進材料に関して、その格子不整合領域の構造解析を行った。その結果、界面における酸素空孔の役割や、欠陥形成挙動、及びその拡散挙動を明らかにすることができた。この結果から、時間分解能計測における温度条件と雰囲気、拡散種と欠陥種に関する知見を得た(Nano Lett 2010, APL2011)。

研究期間中期においては(1)高精度EELS計算法の開発、(2)その場観察において導入される格子不整合領域のEELSプロファイルへの影響、(3)先進材料の構造決定に関する取り組みを行った。

理論計算法について、独自開発した相対論多電子計算法を用いて遷移金属酸化物のホワイトラインEELSを系統的に計算し、遷移金属-酸素間のCharge transferを考慮することによりホワイトラインEELSを定量的に計算できることが分かった(PRB 2011)。同手法をLiイオン電池材料に適用し、Li脱離・挿入に伴うスペクトル変化を定量的に理解した(J. Chem. Phys. C 2011)。

格子不整合領域におけるEELSに関して、その場破壊等で導入される積層欠陥や界面の影響を調べ、それらが導入されることによるEELS変化を明らかにした(Micron 2012)。さらに、高温真空熱処理に導入される酸素空孔のEELSへの影響も調べ、ホワイトラインEELSを用いることにより約1%の精度で検出可能であることが明らかになった(APL2011)。

SrTiO<sub>3</sub> 粒界や超格子薄膜などの先進材料に関して、その格子不整合領域の構造解析を行った。その結果、界面点欠陥形成の粒界性格依存性を明らかにした(PRB2011)。また、本研究で酸化物の「非対称粒界」の構造決定に世界で初めて成功した(PRB2011)。また、超格子薄膜中へテロ界面のSTEM-EELS測定および理論計算を行うことにより、界面相互拡散ダイナミクスのメカニズムを明らかにし、

制御因子を抽出することに成功した (APL 2011, Adv. Func. Mater. 2011) .

さらに MEMS ホルダーを用いて金のナノコンタクトを in situ 変形させ、その際の伝導特性を時間分解で調べた。その結果、転位が一原子分移動するだけで大きなノイズが発生することが分かった。さらに移動する前後においてもノイズが発生することを明らかにした (Sci. Rep. 2012, 新聞報道) .

また、リチウムイオン電池材料の酸化還元反応を追跡することを目的としてリチウムイオン伝導体および Mn 系化合物の ELNES の解析を行った。リチウムイオン伝導体においては原子レベルの order 構造が形成されており、さらにその domain boundary において Li の組成が変化していることを突き止めた (APL2012) . また、Mn 系化合物においても酸素空孔により導入される局所ひずみを二次元に可視化することに成功した (JAP2012) .

さらに、強誘電体に導入される空孔の定量と動的挙動を調べることを目的として、ペロブスカイト型化合物の酸素空孔が及ぼす Ti-L2,3 端への影響をしらべた。その結果約 1% の酸素の組成の変化を調べることができると突き止めた。(APL 2012)

また、本研究で開発した高精度かつ高速 ELNES 理論計算法を界面および格子欠陥に適用し、従来の手法の約三倍のスピードで計算が可能であることが分かった (Micron 2012) .

研究期間後半においては電池材料および液体等の実材料について研究を行った。まず Mn 系化合物の L2,3 端の第一原理相対論多重項計算を系統的に行い解析精度を向上させた (JAP2013) . さらに高容量リチウムイオン電池材料の充放電反応を in-situ で測定し、時間分解 Mn-L2,3 端を測定した。さらに第一原理計算により、同材料の酸化還元反応は酸素の電子構造が重要であることを明らかにした (APL2014) .

さらに、化学反応の場である「液体」についての研究も行った。液体を構成する分子の動的挙動を調べる既存の手法 (IR やラマン等) は一般的に空間分解能が低い。EELS は空間分解能は高いが、液体 EELS の理論解釈法は確立されてない。そこで、分子間相互作用を正確に考慮することのできる新規な手法を開発し、液体からのスペクトルを計算することに成功した。さらに、同解析により分子の動的挙動がスペクトルに含まれることを明らかにした。この結果、EELS を用いた液体ナノ解析の可能性を示した (Sci. Rep. 2013, 新聞報道) .

また、電池や触媒で用いられる非晶質材料や蓄電材料、原子層材料についての解析も行い、各種反応過程の理解を深めることができた (ACS Nano 2013, Sci. Rep. 2013 新聞報道) .

本研究で得られた知見を広く社会に還元するため、教科書の分担執筆も行った。本研究期間中に 3 冊の教科書分担執筆に携わり、

平成 25 年度においては特に ELNES/XANES の理論計算の部分についての著書が発刊されている。残り二冊についても順次発刊予定である。

## 5. 主な発表論文等

(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 18 件)

(査読有)"Mn L2,3-edge X-ray absorption spectroscopic studies on charge-discharge mechanism analysis of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>", K. Kubobuchi, H. Ikeno, M. Mogi, I. Tanaka, H. Imai, and T. Mizoguchi, Appl. Phys. Lett., 104 (2014) 053906-1-4.

(査読有)"High pressure infrared and X-ray Raman studies of aluminum nitride", M. Pravica, N. Bhattacharya, Y. Liu, J. Robinson, WS Au, T. Mizoguchi, Z. Liu, Y. Xao, Physica Status Solidi (b), 250 (2013) 726-731.

(査読有) "An estimation of molecular dynamic behaviour in a liquid using core-loss spectroscopy", Y. Matsui, K. Seki, H. Hibara, T. Mizoguchi, Scientific Reports, 3 (2013) 3503-1-7.

(査読有) "Stabilization of metastable ferroelectric Ba<sub>1-2x</sub>Ca<sub>x</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by breaking Ca-site selectivity via crystallization from glass", A. Masuno, C. Moriyoshi, T. Mizoguchi, T. Okajima, Y. Kuroiwa, Y. Arai, J. Yu, H. Inoue, Y. Watanabe, Scientific Reports, 3 (2013) 3010-1-6.

(査読有) "Atomic structure of titania nanosheet with vacancies", M. Ohwada, K. Kimoto, T. Mizoguchi, Y. Ebina, and T. Sasaki, Scientific Reports, 3 (2013) 2801-1-5.

(査読有)"Effect of local coordination of Mn on Mn-L2,3 edge electron energy loss spectrum", S. Nishida, S. Kobayashi, A. Kumamoto, H. Ikeno, T. Mizoguchi, I. Tanaka, Y. Ikuhara, T. Yamamoto, J. Appl. Phys., 114,(2013)054906-1-6.

(査読有)"Atomic Scale Identification of Individual Lanthanide Dopants in Optical Glass Fiber", T. Mizoguchi, S. D. Findlay, A. Masuno, Y. Saito, K. Yamaguchi, Y. Ikuhara, and H. Inoue, ACS Nano, 7 (2013) 5058-5063

(査読有)"Role of Dislocation Movement in the Electrical Conductance of

Nanocontacts"  
T. Ishida, K. Kakushima, T. Mizoguchi and H. Fujita, Scientific Reports 2, (2012) 623-1-4.

(査読有) "First principles pseudopotential calculation of electron energy loss near edge structure of lattice imperfections"  
T. Mizoguchi, K. Matsunaga, E. Tochigi, Y. Ikuhara, Micron, 43 (2012) 37-42.

(査読有)"Ab-initio multiplet calculation of oxygen vacancy effect on Ti-L<sub>2,3</sub> electron energy loss near edge structures of BaTiO<sub>3</sub>", S. Ootsuki, H. Ikeno, Y. Umeda, H. Moriwake, A. Kuwabara, O. Kido, S. Ueda, I. Tanaka, Y. Fujikawa, and T. Mizoguchi Appl. Phys. Lett., 99 (2011) 233109-1-3.

(査読有) "Characterization and atomic modeling of an asymmetric grain boundary", H. S. Lee, T. Mizoguchi, S. J. L. Kang, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, Phys. Rev. B, 84 (2011) 195319-1-7.

(査読有) "Controlling interface intermixing and property of SrTiO<sub>3</sub> based superlattices", T. Mizoguchi, H. Ohta, H. S. Lee, N. Takahashi, and Y. Ikuhara, Adv. Funct. Mater. (2011) 21, 2258-2263

(査読有) "Theoretical Fingerprints of Transition Metal L<sub>2,3</sub> XANES and ELNES for Lithium Transition Metal Oxides by ab Initio Multiplet Calculations", H. Ikeno, T. Mizoguchi, Y. Koyama, I. Tanaka, J. Phys. Chem. C, (2011) 115, 11871-11879

(査読有)"Al-L<sub>2,3</sub> edge x-ray absorption spectra in III-V semiconductors: Many-body perturbation theory in comparison with experiment", W. Olovsson, I. Tanaka, T. Mizoguchi, G. Radtke, P. Puchnig, and C. Ambrosch-Draxl, Phys. Rev. B (2011) 83 195206-1-8

(査読有) "Ab-initio charge transfer multiplet calculations on the L<sub>2,3</sub> XANES and ELNES of 3d transition metal oxides", H. Ikeno, T. Mizoguchi, and I. Tanaka, Phys. Rev. B, 83, 155107-1-13 (2011)

(査読有) "First-principles study on migration mechanism in SrTiO<sub>3</sub>", T. Mizoguchi, N. Takahashi, H. S. Lee, Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 091909

(査読有)"Atomic Structure of a CeO<sub>2</sub> Grain Boundary: The Role of Oxygen Vacancies",

H. Hojo, T. Mizoguchi, H. Ohta, S. D. Findlay, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, Nano Lett., 10 (2010) 4668-4672.

(査読有)"Theoretical ELNES: one particle and many particle calculations"(Invited REVIEW)  
T. Mizoguchi, W. Olovsson, H. Ikeno, and I. Tanaka, Micron 41 (2010) 695-709

〔学会発表〕(計 15 件)  
【招待講演】溝口照康, 「第一原理計算とナノ計測を用いた先進材料の原子・電子構造解析」次世代 Li イオン電池の開発を推進する高度先端材料解析技術セミナー, サピアタワー, 大手町, 東京, 2013/Dec. 16

【招待講演】溝口照康, 「CASTEP を用いた ELNES 計算の基礎と応用」, アクセルリス株式会社セミナー, 霞が関, 東京, 2013/Dec. 6

T. Mizoguchi, Y. Matsui, K. Seki, and A. Hibara, "ELNES/XANES calculation of liquid", Electron Microscopy and Multiscale Modeling (EMMM) 2013, Kyoto University, Kyoto, 2013/Nov. 11.

【招待講演】T. Mizoguchi, "Investigation of amorphous glass and liquid using STEM, EELS, and theoretical calculation" FEMMS2013, Lorne, VIC, Australia, 2013/Sep. 9.

【招待講演】溝口照康, "第一原理計算とナノ計測をもちいたアモルファスおよび液体の構造解析" セラミックス協会 2013 年秋季大会, 信州大学, 長野, 2013/Sep. 4

【招待講演】溝口照康, "ELNES 理論計算の現状と将来: 一粒子・二粒子・多粒子計算" 第 29 回 分析電子顕微鏡討論会 幕張, 千葉, 2013/Sep. 3

Y. Matsui, K. Seki, A. Hibara, and T. Mizoguchi, "Theoretical calculation of carbon-K edge electron energy loss spectrum (EELS) of liquid methanol" IUMRS-ICE, 2012, Sep. 26, Yokohama.

【招待講演】溝口照康, "触媒関連物質の ELNES/XANES の第一原理計算による解釈" 触媒討論会, 九大伊都 (福岡市), 2012, 9/25

大槻史朗, 梅田裕二, 城戸修, 上田智子, 藤川佳則, 池野豪一, 森分博紀, 桑原彰秀, 田中功, 溝口照康, "BaTiO<sub>3</sub> の Ti-L<sub>2,3</sub> ELNES に対する酸素空孔の影響の第一原理多重項解析", 日本セラミックス協会 2012 年度秋季大会, 2012/9/20, 名古屋

T. Mizoguchi, "Finding relationships between XANES and materials properties", XAFS theory workshop, 2012, July 18th, Chiba.

松井良樹, 関康一郎, 火原彰秀, 溝口照康  
“液体のEELS理論計算”, 顕微鏡学会 2012  
年度年会, 2012/5/14, つくば

T. Mizoguchi, “First Principles Calculation and Interpretation of ELNES/XANES”, AMTC-3, 2012, May 9, Gifu.

Y. Matsui, K. Seki, A. Hibara, and T. Mizoguchi, “Theoretical Calculations of Structure and Core-loss Spectrum of Liquid”, AMTC-3, 2012, May 9, Gifu.

松井良樹, 関康一郎, 火原彰秀, 溝口照康  
“第一原理計算とEELSによるイオン液体の  
原子・電子構造解析”, 日本金属学会 2011  
年度秋季大会, 2011/11/7, 沖縄

T. Mizoguchi, “Overlap Population for ELNES calculation: Beyond Reproduction”, IUMAS-V 2011, May. 24, Seoul

〔図書〕(計 1 件)

"アクチノイド物性研究のための計算科学入門"

小無 健司、湊 和生 編, 一般社団法人 日本原子力学会 (2013)

ISBN-978-4-89047-156-0

第3章「第一原理計算の応用」執筆担当

P34-P50

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.edge.iis.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

溝口 照康 (MIZOGUCHI, Teruyasu)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号:

70422334

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし