

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630302

研究課題名(和文)原子分解能計測による非晶質物質設計

研究課題名(英文)Atomic scale analysis of amorphous 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) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本申請研究ではナノ計測と理論計算を複合利用して、非晶質材料ガラス内におけるドーパントの分布や、分相を高い分解能で明らかにすることを目的としている。研究期間初期においては、ガラス中の種々のドーパントの構造解析とHAADF像シミュレーションを行い、ガラス中のドーパントを可視化するための観察条件を系統的に解析した。さらに、同手法を熔融塩や蛍光体材料に適用した。また、種々のガラスの原子分解能STEM観察を行った。その結果、分相の可視化、ガラスの配位環境を原子分解能で可視化することに成功した。以上の研究で得られた知見をもとに添加元素近傍の局所環境を制御するための指針を得ることが出来ると期待している。

研究成果の概要(英文)：The atomic scale analysis of amorphous materials has been performed using atomic scale aberration corrected STEM-EELS and theoretical calculation. In addition, the mechanism of visualizing the atoms in glass has been investigated using the multi-slice simulation. We have determined the best condition to visualize the atoms in the glass. The method has been applied to amorphous materials, molten-salt, and fluorescence materials, and we have succeeded in visualize the individual atoms, coordination number, and phase separation in the glass..

研究分野：無機材料・物性

キーワード：非晶質材料 ガラス ドーパント 収差補正透過型電子顕微鏡 原子分解能計測 第一原理計算 材料設計

1. 研究開始当初の背景

添加元素を加えた非晶質材料は我々の社会生活に不可欠である。例えば、エルビウムを添加したガラスファイバーは光通信網における光増幅器として世界中で使用されている。そのような非晶質材料の物性は添加した元素の分散状態や局所環境によって大きく変化する。そのため、添加元素近傍の局所環境は盛んに調べられてきた。しかしながら、アモルファス構造に取り込まれた元素の個々の局所環境を調べることは困難であり、既往の研究では X 線や中性子等を用いて材料全体の平均的な情報しか得ることが出来なかった。最近では Ulm 大学のグループが二次元の特殊な非晶質構造についての原子分解能観察に成功しているものの、バルク状非晶質材料の原子分解能解析は皆無であった。そのような中、申請代表者は最新の球面収差走査透過型電子顕微鏡 (STEM) で測定される環状暗視野法 (HAADF) というイメージング法を用いることにより、バルク状非晶質材料に添加された単一元素の直接観察に世界に先駆けて成功した。

そのような背景のもと、以下のような目的で本研究を行った。

2. 研究の目的

本申請研究ではナノ計測と理論計算を複合利用して、 SiO_2 、 Al_2O_3 ガラスに代表される非晶質材料ガラス内におけるドーパントの分布や、分相をナノレベルの空間分解能で明らかにすることを目的としている。具体的には、系統的に HAADF-STEM 像観察と像シミュレーションを行い、非晶質中の元素を可視化するための最適条件(試料厚さ、電子線収束角、HAADF 結像角、フォーカス、原子番号差など)を決定する。さらに、複数の元素を添加した系について原子分解能 ELNES 測定を行い、重元素だけではなく軽元素の分布も原子分解能で明らかにするとともに、ELNES の微細構造のシミュレーションを用いて軽元素と重元素間に働く相互作用を調べる。以上のような最新の計測と計算法を非晶質ガラスに適用し、非晶質材料中に存在する個々の添加元素(重元素および軽元素)の分散状態と局所環境を原子分解能で調べ、それら添加元素近傍の局所環境を制御するための指針を得ることを目的としている。

3. 研究の方法

本研究では TEM に代表されるナノ計測と第一原理計算などの理論計算を組み合わせアモルファス材料を高い空間分解能で解析する。ガラス構造の作成には分子動力学計算 (MD) 法を用いる。

通常の TEM 観察ではイオンミルを用いた手法などが用いられる。しかし、そのような熱負荷やイオン照射により組織が変化する可能性がある。そこで、本研究では粉碎法によって TEM 試料を作製した。

TEM の観察は、ナノテクプラットフォームも共同利用設備(東京大学、NIMS)をもちいた。

4. 研究成果

平成 26 年度においては SiO_2 ガラス中の種々のドーパントの構造解析と HAADF 像シミュレーションを行い、ガラス中のドーパントを可視化するための観察条件を系統的に解析した。特に、ガラスに添加されて広く使用されている Er, U, Nb, Fe, Ge, Bi について解析を行い、重元素と軽元素ともに可視化するための条件を明らかにした。さらに STEM-EELS 測定を行い、ガラスの分相をナノレベルで可視化した。

さらに、本研究で確立された材料中ドーパント可視化法と組成分布可視化法を用いて他の材料に適用した研究を行った。まず、シンチレーターとして用いられている結晶材料中の発光中心元素の可視化を行い、結晶の場合においてもその分布が非周期になっていることを明らかにした。さらに、ガラス化過程の知見を得ることを目的として、溶融塩の STEM-EELS 解析を行った。その結果、高いエネルギー分解能を用いた単色化 EELS 法を用いることで原子の振動構造の解析に成功した。

平成 27 年度においては、 SiO_2 - Al_2O_3 ガラス、 Al_2O_3 - Ta_2O_5 ガラス、 SiO_2 - Bi_2O_3 ガラスについて、原子分解能走査透過型電子顕微鏡を用いてドーパントの分散状態と相分離状態を調べた。さらに、ELNES 計測と理論計算を複合利用することにより局所的な配位環境や化学結合の解析を行った。

その結果、ガラスの配位環境を原子分解能で可視化することに成功した。さらに、重元素を低濃度添加したガラス試料において、2 原子クラスターや 3 原子クラスターの分散状態を明らかにした。また、ドーパント濃度を上昇させたガラス試料の観察も行い、重元素ドーパントのネットワーク状態を可視化することに成功した。

以上の研究で得られた知見をもちいることで、添加元素近傍の局所環境を制御するための指針を得ることが出来ると期待している。以上のことから本申請研究の目的を達成できたと考えている。

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 11 件)

1. "High Elastic Moduli of a $54\text{Al}_2\text{O}_3$ - $46\text{Ta}_2\text{O}_5$ Glass Fabricated via Containerless Processing"

G. A. Rosales, A. Masuno, Y. Higo, H. Inoue, Y. Yanaba, T. Mizoguchi, T. Umada, K. Okamura, K. Kato, Y. Watanabe

Sci. Rep., 5 (2015) 15233-1-8.

2. "Copper accumulation in the sequestrum of medication-related osteonecrosis of the jaw"
T. Sugiyama, M. Uo, T. Mizoguchi, T. Wada, D. Omagari, K. Komiyama, Y. Mori
Bone Reports, 3 (2015) 40-47
3. "Local coordination state of rare earth in eutectic scintillators for neutron detector applications"
H. Masai, T. Yanagida, T. Mizoguchi, T. Ina, T. Miyazaki, N. Kawaguti, and K. Fukuda
Scientific Reports, 5 (2015) 13332-1-8
4. "Dissociation of the 1/3 Dislocation and Formation of the Anion Stacking Fault on the Basal Plane in α -Al₂O₃"
E. Tochigi, A. Nakamura, T. Mizoguchi, N. Shibata, and Y. Ikuhara
Act. Mater., 91 (2015) 152-161.
5. "Importance of Fermi energy for understanding the intermixing behavior at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface"
T. Yamamoto and T. Mizoguchi
Appl. Phys. Lett., 105 (2014) 201604-1-4. (DOI: 10.1063/1.4902314)
6. "Measurement of vibrational spectrum of liquid using monochromated scanning transmission electron microscopy-electron energy loss spectroscopy"
T. Miyata, M. Fukuyama, A. Hibara, E. Okunishi, M. Mukai, and T. Mizoguchi
Microscopy, 63 (2014) 377-382. (doi: 10.1093/jmicro/dfu023)
7. "Impact of local strain on Ti-L_{2,3} electron energy-loss near-edge structures of BaTiO₃: A first-principles multiplet study"
S. Ootsuki, H. Ikeno, Y. Umeda, H. Moriwake, A. Kuwabara, O. Kido, S. Ueda, I. Tanaka, Y. Fujikawa, and T. Mizoguchi
Microscopy 3 (2014), 249-253.
8. "Defect formation energetics at the grain boundary in CuInSe₂ using first-principles calculations"
H. Yamaguchi and T. Mizoguchi
J. Ceram. Soc. Jpn, 122 (2014) 469-472.
9. "The atomic structure, band gap, and electrostatic potential at the (112)[1-10] twin grain boundary of CuInSe₂"
H. Yamaguchi, H. Hiramatsu, H. Hosono, and T. Mizoguchi
Appl. Phys. Lett., 104, 153904-1-5 (2014).
10. 「球面収差補正走査透過型電子顕微鏡をもちいたガラス中ドーパントの単原子観察」

溝口照康

NEW GLASS, vol29, No.1 (2014) 23-27

11. "Mn L_{2,3}-edge X-ray absorption spectroscopic studies on charge-discharge mechanism analysis of Li₂MnO₃"
K. Kubobuchi, H. Ikeno, M. Mogi, I. Tanaka, H. Imai, and T. Mizoguchi
Appl. Phys. Lett., 104 (2014) 053906-1-4.

〔学会発表〕(計9件)

1. 溝口照康 (招待講演)
ニューガラスフォーラムガラス科学技術研究会, 日本ガラス工業センター, 新宿, 東京, 2014 Oct.7
2. T. Mizoguchi (招待講演)
The 10th TU-SNU-UT workshop, Komaba, Tokyo, 2014, Oct. 16.
3. T. Mizoguchi (基調講演)
International conference on Electron Microscopy and 36th Annual Meeting of Electron Microscopy Society of India (EMSI), Mumbai, India, 2015, 7/10
4. T. Mizoguchi (招待講演)
International Union of MRS (IUMRS) 2015, Jeju, Korea, Oct. 28th, 2015
5. T. Mizoguchi (招待講演)
2nd International symposium on Frontiers in Materials Science (FMS 2015), Waseda, Tokyo, Nov. 20th, 2015
6. T. Mizoguchi, A. Masuno, H. Inoue
GOMD-DGG 2015, 2015, May 19, Miami, USA.
7. T. Mizoguchi, S. D. Findlay, A. Masuno, Y. Saito, K. Yamaguchi, H. Inoue, Y. Ikuhara
AMTC-4, 2014, May 8, Hamamatsu, Shizuoka, Japan.
8. 溝口照康,
エレクトロセラミックス研究討論会,
2015/10/22, 東京

9. 溝口照康, 増野敦信, 幾原雄一, 井上博之
日本金属学会秋季大会, 2014/9/25, 名古屋大学, 名古屋

〔図書〕(計3件)

1. "産業応用を目指した無機・有機新材料創製のための構造解析技術"

シーエムシー(2015)

ISBN 978-4-7813-1070-1

第7章1節 「数値解析：第一原理計算の基礎と構造解析への応用」執筆担当

2. "XAFS/EELS 局所構造解析"

情報機構発行(2014)

ISBN 978-4-86502-071-7

第3章3節「EELS 計測の実際」および第3章4節「EELS 測定データの解析手法」執筆担当

3. "Scanning Transmission Electron Microscopy of Nanomaterials ~Basics of Imaging and Analysis~"

Nobuo Tanaka Ed. (2014)

Chapter 8 "Density Functional Theory for ELNES in STEM-EELS" Page 257-280

Teruyasu Mizoguchi

Imperial College Press

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（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 （Teruyasu Mizoguchi）

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：70422334