

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14116

研究課題名(和文) 酸化物ガラスにおける第一回折ピークFSDPの実空間マッピング

研究課題名(英文) First sharp diffraction mapping for oxide glasses

研究代表者

平田 秋彦 (Hirata, Akihiko)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号：90350488

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では我々が手掛けてきたオングストロームビーム電子回折(ABED)法を酸化物ガラス(あるいはアモルファス酸化物)に適用し、特に中範囲秩序構造を特徴づけると言われている第一シャープ回折ピーク(FSDP)に注目した解析を行い、空間的に分離した局所構造情報を得ることに成功した。アモルファスSiO₂に対して行った解析では、局所構造情報を反映させた構造モデリングにより、不均一構造の詳細を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We applied our angstrom-beam electron diffraction technique to oxide glasses or amorphous oxides and then characterized medium-range order structures based on so-called first sharp diffraction peaks. Consequently, we successfully obtained spatially-separated local structural information from the glassy samples. For amorphous SiO₂, we unveiled details of the disproportionated structure by constructing a model based on local structural information.

研究分野：非晶質科学

キーワード：ガラス 局所構造 電子顕微鏡 電子回折

1. 研究開始当初の背景

酸化物ガラスに代表されるようなアモルファス構造は並進周期性を持たないため、その構造の実験的な解析は非常に困難であることが知られている。例えば X 線回折を測定しても、結晶のように明瞭なブラッグピークは観察されず、ブロードないわゆるハロー曲線が得られるのみである。このハロー曲線は有益な情報を含むものの、非常に多くの原子 (10^{23} 個オーダー) からの平均情報かつ一次元情報であるため、局所構造の詳細を知ることが難しい。実際には強度曲線から動径分布関数を求め、そこから配位数や結合距離の平均値を見積もることになるが、具体的な局所構造を知ることが困難である。たとえば、完全なランダムネットワークモデルと微結晶を歪ませて分布させたモデルは同様の動径分布関数を与えることがしばしばある。このようなことから、ガラス構造をより深く理解するためには、原子レベルで空間的に分解できる構造解析手法が必須である。

研究代表者はこれまで透過電子顕微鏡を用いたガラス、特に金属ガラスの局所構造観察を行ってきており、さらに最近、極小の収束絞りを搭載した走査型透過電子顕微鏡を用い、準平行な極微細電子線を作製することによって、3~4 オングストロームの領域から電子回折を得ることに成功し、原子クラスターレベルの構造情報を得ている [A. Hirata et al., Nature Mater. 10, 28 (2011)、Science 341, 376 (2013)]。この手法 (Angstrom-beam electron diffraction 法、ABED 法) をさらに改良し、古くから多くの構造研究がなされている酸化物ガラスに応用することにより、局所構造の特徴、特に中範囲秩序構造に関する情報を直接得ることを目標とする。

2. 研究の目的

本研究の目的は、研究代表者らが開発してきた ABED 法をシリカ等に代表される酸化物ガラスに適用することにより、これまでに得ることが難しかった酸化物ガラスの局所構造情報を実験的に取得することである。応募者らはこれまで主に金属ガラスへの応用を試みてきたが、酸化物ガラスのような比較的軽元素で構成され、かつ数密度が低い物質への応用にはさらなる工夫が必要である。まずは解析可能な ABED データを最適な条件で取得し、それらを解釈するところから始め、最終的に局所から得られた構造情報と全体から得られた構造因子・動径分布関数等との連関を調べることで、ガラス構造の階層性を実験的に明らかにしたいと考えている。

3. 研究の方法

次の 4 つのステップで研究を進めた。

1. 実験手法の改良

これまで主に金属系に対する観察を行ってきたため、ABED 法も金属系に最適化されたものになっており、必ずしも酸化物ガラスに適したものではない。たとえば、酸化物ガラスの場合金属ガラスとは異なり、重要なピークが透過波のすぐ近隣 ($Q \sim 15 \text{nm}^{-1}$) に出現するため、透過波の広がりについて注意を払う必要がある。例えば、これまでの条件でシリカガラスから撮影した ABED パターンを見ると、FSDP の位置にスポット状の強度は見られるものの、中心の透過波が大きく、低 Q 側のスポットを見ることができない。これを解消するには、より小さい集束絞りをを用いることにより集束角を小さくする必要がある。本研究では業者と相談し、特注の極小集束絞りを作製する。

2. 短範囲秩序構造の観察

酸化物ガラスの短範囲秩序構造についてはこれまでの研究で多くのことがわかっている。例えば、 SiO_2 ガラスでは SiO_4 四面体が基本的な短範囲ユニットで、これが繋がってネットワークを作っていると考えられている。ここでは 0.4~0.8nm 径の局所領域から得た ABED パターンがどのような短範囲構造の情報を含んでいるのかを検討する。ここでは、FSDP より高散乱角側 ($Q \sim 50 \text{nm}^{-1}$) のピークに注目して、短範囲秩序構造の情報を得ることを試みる。分子動力学等で得た構造モデルから抽出した局所構造との比較を行い、回折パターンの解釈を行う。

3. 中範囲秩序構造の観察

上述した短範囲秩序構造と比べ、より広範囲に広がる中範囲秩序構造を直接捉えるため、電子線ビームを 0.2nm ステップで制御し、各局所領域からの ABED パターンを場所情報とともに取得する。実際にこれまでに金属ガラスから得られた ABED マップも右下に示している。これにより回折の空間分布がわかり、中範囲秩序構造の議論が可能となる。ここでは特に FSDP に注目し、任意の回折ベクトルの FSDP を使って実空間マップを構築し、秩序領域の分布や広がり (相関長) を調べる。

4. 不均一構造の観察とモデリング

実際のガラス構造は何らかの空間的不均一性を含んでいると考えられる。そのような場合、ここで提案している ABED 法は特に有効である。例えば、局所から得た電子回折パターンをもとに不均一構造モデルを作製し、試料全体からの X 線回折から得られた構造因子にフィットするように構造をモディファイするという方法を採用する。

4. 研究成果

本研究では我々が手掛けてきたオングストロームビーム電子回折 (ABED) 法を酸化物

ガラス(あるいはアモルファス酸化物)に適し、特に中範囲秩序構造を特徴づけると言われている第一シャープ回折ピーク(FSDP)に注目した解析を行い、空間的に分離した構造情報を得ることを目標とした。

まず酸化物特有の低散乱角側に出現するFSDPを明瞭に撮影するため、特注の3.5ミクロンの集束絞りを作製した。その結果、ビーム径は広がったものの、集束角をこれまでより大幅に小さくすることができ、透過・回折ビームを格段にシャープにすることができ

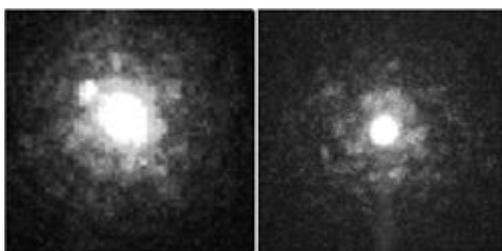


図1 (左)改良前の集束絞り(5 μm 径)と(右)改良後の集束絞り(3.5 μm 径)を用いて撮影したアモルファス酸化物の電子回折パターン。

た(図1)。

この手法を用いて二酸化シリコン(SiO_2)ガラスの局所領域から ABED パターンを撮影したところ、FSDPを含むすべてのスポットが明瞭に観察され、高い精度で FSDP の逆空間における位置の議論が可能となった。また、 SiO_2 ガラスからビームを走査して連続的に電子回折を取得したところ第一回折ピークが継続するスケールはおよそ1 nm 以下であった。また、構造モデルを使った電子回折の計算を行ったところ、リング形状に対応して第一回折ピークスポットの波数ベクトルが変化している様子がわかり、本手法により第一回折

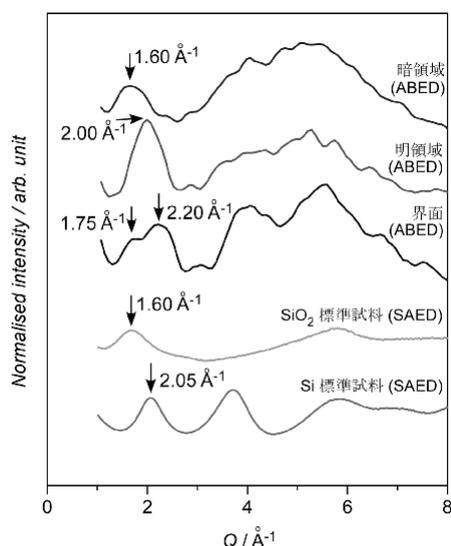


図2 . アモルファス SiO の各領域(暗領域、明領域、および界面)から撮影した回折パターンを積算して得た強度プロファイル。

ピークの構造的起源に関してこれまでと比べて詳細な議論が可能となった。

さらに、本手法をナノスケール不均一性の存在が以前から議論されてきているアモルファス一酸化シリコン(SiO)にも適用した。アモルファス SiO から得られた高散乱角環状暗視野 STEM 像において観察されたナノスケールの明るい領域、暗い領域、およびその界面から ABED パターンを撮影した。明るい領域からはアモルファス Si 的なパターン、暗い領域からはアモルファス SiO_2 的なパターンが得られ、さらに界面からはどちらによっても説明できない特徴的なパターンが得られた。各領域から集めたパターンを積算し、1 次元強度プロファイルにしたところ、その特徴の違いが明確に示された(図2)。以上の情報を考慮した原子構造モデルを計算機手法により作製し、放射光 X 線回折の結果にフィットさせた。これにより、局所・大域の両方の実験結果を満足する構造モデルを構築でき、界面に亜酸化物の構造単位が存在し、それらは全体の 20%程度を占めることが明らかとなった。ここで重要なことは、大域情報である X 線散乱プロファイルは均一構造モデルによってもフィット可能な点である。今回のように局所構造の情報を併せて解析することで、より正確な構造モデリングが可能となったことを強調したい。

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 1 件)

1. Akihiko Hirata, Shinji Kohara, Toshihiro Asada, Masazumi Arao, Chihiro Yogi, Hideto Imai, Yongwen Tan, Takeshi Fujita, and Mingwei Chen, Atomic-scale disproportionation in amorphous silicon monoxide, Nature Communications 7, 11591 (2016). (査読有)
DOI:10.1038/ncomms11591

[学会発表](計 6 件)

1. A. Hirata, T. Asada, M. Arao, H. Imai, S. Kohara, M. W. Chen, Structural characterization of disproportionated amorphous silicon monoxide, STAC9, Ibaraki, Japan, 19 October 2015.

2. 平田 秋彦、「電池用材料アモルファス SiO の構造モデリング」、日本数学会 2016 年度秋季総合分科会・数学連携ワークショップ、関西大学、2016 年 9 月 16 日

3. 平田 秋彦、「機能性アモルファス材料の実験・シミュレーション・幾何学手法による

構造秩序抽出」、オンリーワン企業-次世代産業技術マッチングフェスタ、仙台 AER、2017年1月13日

4. A. Hirata, S. Kohara, T. Asada, M. Arao, H. Imai, M. W. Chen, "Local structure analysis of disproportionated amorphous SiO using electron diffraction" WPI-AIMR x Hitachi Exchange Workshop Advanced electron microscopy for functional materials, Sendai, Japan, 10 October 2016.

5. 平田 秋彦、「走査型透過電子顕微鏡を用いたアモルファス材料の局所構造解析」、第一回構造イメージングと情報処理研究会、東北大学、2017.2.6-7.

6. 平田 秋彦、「アモルファス構造に潜む秩序の探求 ~実験・シミュレーションと数学のコラボレーション~」、電磁波励起反応場第188委員会 平成28年度第3回全体委員会、東京工業大学、2017.3.14.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/chen_1abo/html-e/personal-Hirata.htm

6. 研究組織

(1)研究代表者

平田 秋彦 (HIRATA, Akihiko)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授
研究者番号：90350488

(2)研究分担者 ()

研究者番号：

(3)連携研究者 ()

研究者番号：

(4)研究協力者 ()