

量子ビームの相補利用によるガラス・アモルファス材料の構造物性研究

小野寺陽平^{1,2}, 平田秋彦^{3,2}

¹京都大学 複合原子力科学研究所 粒子線基礎物性研究部門 〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2 丁目1010

²物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

³早稲田大学 理工学術院 基幹理工学研究所 材料科学専攻 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

長距離秩序を持たないガラスの構造解析においては量子ビームの相補利用が有効である。本稿では放射光 X 線回折と中性子回折の相補利用によって実施した酸化ガラスの混合アルカリ効果の起源解明に関する研究、放射光 X 線回折と Å サイズまで絞った電子ビームを用いた電子回折の相補利用によって非晶質電池負極材料の不均一構造を明らかにした研究について紹介する。

1. はじめに

放射光、中性子、電子線などの量子ビームを相補的に利用した構造解析は、さまざまな物質・材料の研究に幅広く利用されている有効な手法である。ガラスを中心とした非晶質材料の分野においても、放射光に加えて中性子や電子線を用いた先端的な実験手法を駆使することにより、乱れた原子配列の中に潜在する秩序と材料物性の相関の解明を目指した研究が活発に行われている。Fig. 1に、放射光 X 線と中性子、電子線のプローブとしての特徴を比較する。放射光 X 線と電子線は物質中の電荷、すなわち放射光 X 線は電子雲との、電子線は原子中の電子および原子核との相互作用によって散乱され、それらの散乱能は原子番号（原子が持つ電子数）に依存する。一方で、電荷を持たない中性子は原子核との相互作用により散乱され、散乱能も原子番号とは独立に変化する。放射光と中性子をプローブ

として比較すると、J-PARCをはじめとしたパルス中性子源が建設された現在においても中性子はビーム強度が放射光 X 線と比べて弱く、中性子を用いた実験は放射光と比較して大きなサイズのビームを用いた長時間の測定が必要である。しかしながら、中性子は散乱能（干渉性散乱長）が原子番号に依存しないことから軽元素の干渉性散乱長が相対的に大きく、軽元素の観測に適しているプローブであるといえる。また、近年の計測技術の発展により、パルス中性子を利用した時分割測定や高温・高圧・低温のような極限環境下での実験も可能となりつつある。ガラス研究においては原子の中性子干渉性散乱長が散乱ベクトルの大きさ Q に依存しないことの恩恵が大きく、中性子回折は高い Q 領域までの回折データの測定に適している点が大きなアドバンテージである。さらに、原子核との相互作用で散乱が起こる中性子は同位体毎に干渉性散乱長が変化するため、同位体比を調整して試料合成を行うことにより元素選択的な構造測定が可能となる。電子回折においては、ビームを準平行に保ちながら可能な限り極小化して試料に入射することにより、オンゲストローム (Å) サイズ (1 Å = 0.1 nm) のビームを用いた回折実験が適用可能となっている¹⁾。電子回折では測定試料の薄片化が必要なこと、装置（電子顕微鏡）内を真空に保たなければいけないため試料周りの環境に限られる（極限環境での測定が難しい）ことなど、放射光・中性子と比べて実験的な制約はあるが、Å サイズの小さいビームを用いて実験を行えることは極めて大きいアドバンテージである。以上より、放射光と中性子、電子線を相補利用することによって、それぞれのプローブを単独で用いただけでは得られない相補的な情報が得られるようになることがわかる。本稿では、放射光 X 線と中性子、放射光 X 線と電子線を相補利用したガラス・非晶質材料の構造研究例をそれぞれ報告する。

	Synchrotron X-ray	Neutron	Electron
Interact with	Electron	Nucleus	Electron (+nucleus)
Scattering ability	\propto atomic number Z	Independent of Z	\propto Z
Beam size	Small	Large	Extremely small (~ nm, Å)
Measurement time	Medium	Long	Short
Time-resolved measurement	Excellent	Good	Poor
Extreme condition	Excellent	Good	Poor
Element specific measurement	Anomalous X-ray scattering	Isotopic substitution	-

Fig. 1 (Color online) Comparison of characteristics of Synchrotron x-rays, neutrons, and electrons as probes.

2. 放射光・中性子の相補利用による酸化ケイ酸ガラスの混合アルカリ効果の起源の解明

2.1 研究背景

最も代表的なガラス形成物質であるシリカ (SiO_2) ガラスに種々のカチオン酸化物を添加することで得られるケイ酸塩ガラスは、歴史上最も古い材料であるとともに現在のガラス産業においても広く用いられている材料である。ケイ酸塩ガラスにおいて2種類のアルカリイオンを混合して添加した際に、粘性やイオン伝導度などの物性が非線形に変化することが知られている²⁾。このような現象は“混合アルカリ効果”と呼ばれており、ガラスの製造過程における条件制御や材料物性に影響を与えることから、その起源の解明はガラス研究において現在も重要なテーマの一つである。混合アルカリ効果に関してはこれまでに様々な手法によって研究が行われてきたが、一つ一つの実験から得られるガラス構造に関する情報が乏しく、複数の実験データを同時に満たすガラス構造におけるアルカリイオン周囲の構造の可視化も困難であったため、混合アルカリ効果の起源となる構造はこれまで明らかにされていなかった。ここでは、SPring-8、J-PARC という日本の2大量子ビーム実験施設を利用して測定した放射光 X 線および中性子回折データを用いたデータ駆動型構造モデリングによって、ナトリウム (Na) とカリウム (K) の2種類のアルカリイオンを混合添加したガラスに発現した混合アルカリ効果

の構造学的起源の解明に取り組んだ研究³⁾について紹介する。

2.2 放射光 X 線および中性子回折実験によるケイ酸塩ガラスの Q 空間/実空間における構造解析

本研究では $22.7\text{R}_2\text{O}-77.3\text{SiO}_2$ ($\text{R} = \text{Na}, \text{K}$) という組成において、Na のみを添加したガラス (Na100ガラス)、K のみを添加したガラス (K100ガラス)、Na と K を同じ比率で添加したガラス (Na50K50ガラス) の3種類のケイ酸塩ガラスを熔融急冷法によって合成した。これらのガラスについて交流インピーダンス法による誘電率測定を行った結果、Na50K50ガラスの誘電率はNa100ガラスとK100ガラスの平均値から大きく外れた極小値を示し、混合アルカリ効果が発現していることが確認された³⁾。

合成した3種類のケイ酸塩ガラスについて、中性子回折実験をJ-PARCの物質・生命科学実験施設 (MLF) においてBL21に設置された高強度全散乱装置NOVA⁴⁾を利用して実施し、放射光 X 線回折実験をSPring-8のBL04B2にて二軸回折計⁵⁾を用いて実施した。Fig. 2(a)に中性子回折実験によって得られた構造因子 $S^N(Q)$ を、Fig. 2(b)に放射光 X 線回折実験によって得られた構造因子 $S^X(Q)$ を3種類のケイ酸塩ガラスおよび SiO_2 ガラスについて示す。 SiO_2 ガラスの $S^{N,X}(Q)$ のいずれにおいても、 $Q \sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ において顕著な first sharp diffraction peak (FSDP) が観測された。 SiO_2 ガラスにおいては短距

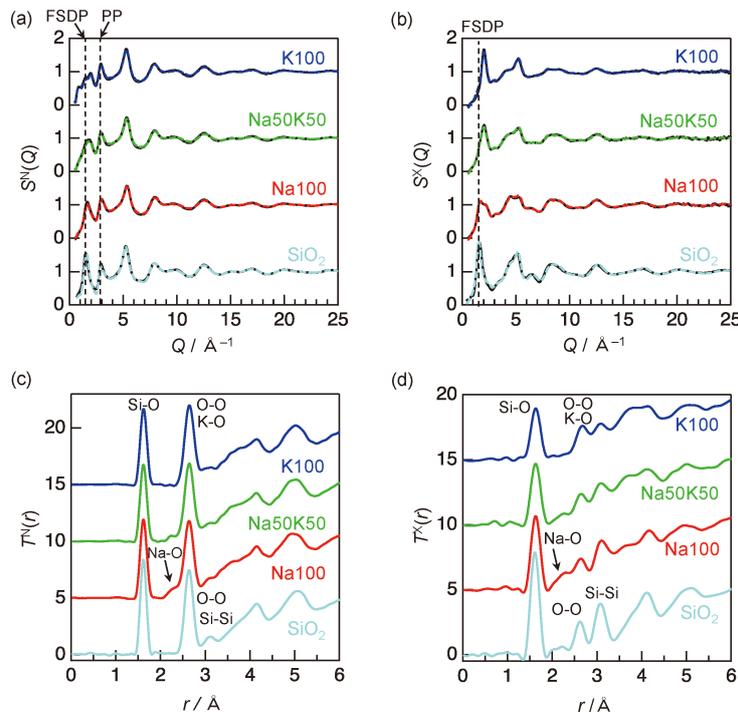


Fig. 2 (Color online) (a) Neutron total structure factor $S^N(Q)$, (b) x-ray total structure factor $S^X(Q)$, (c) neutron total correlation function $T^N(r)$, and (d) x-ray total correlation function $T^X(r)$ for SiO_2 and a series of $22.7\text{R}_2\text{O}-77.3\text{SiO}_2$ glasses ($\text{R} = \text{Na}, \text{K}$). (Reproduced from ref. 3))

離構造ユニットである SiO_4 四面体がその頂点に位置する O 原子を共有することでネットワーク構造を形成することが知られており、ネットワーク構造と FSDP の関係は長年議論がなされてきたが⁶⁻⁸⁾、現在、FSDP の起源となる構造はガラス中の原子の存在しない空間（空隙）越しに形成される SiO_4 四面体ネットワークの周期的な構造として解釈されている⁶⁻⁹⁾。FSDP はケイ酸塩ガラスの $S^N(Q)$ にも観測されるが、その形状は複雑なものとなっており、また、K100 ガラスについては $Q \sim 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ に追加でピークが観測されることから、アルカリの添加によって SiO_4 四面体ネットワークが変化していることが示唆された。一方で、Na50K50 ガラスと K100 ガラスの $S^X(Q)$ には FSDP は見られず、これはガラスを構成する成分元素の中でも原子番号が大きい K が X 線に敏感であることに起因する。 $S^N(Q)$ においてのみ、第 2 ピークとして principal peak (PP) が観測された。これは中性子が O に敏感であることに起因し、中性子回折データにおいて大きな重みを持つ O-O 相関が PP の起源と考えられる⁹⁾。Zeidler らによる室温における SiO_2 ガラスの高圧中性子回折実験の報告によると、圧力の上昇に伴って FSDP はピーク位置が Q の高い方向にシフトしつつブロードになるのに対し、PP はピーク位置はシフトせず鋭い形状に変化する¹⁰⁾。これは圧力の上昇に伴い空隙の量が減少することにより、 SiO_4 四面体の頂点に位置する O の充填率が増加したことが原因であると考えられる。これより、O に関する構造情報を敏感に観測できる中性子回折は酸化ガラスの構造研究において重要な手法であるといえる。

Fig. 2(c) に中性子回折実験によって得られた全相関関数 $T^N(r)$ を、Fig. 2(d) に放射光 X 線回折実験によって得られた全相関関数 $T^X(r)$ を 3 種類のケイ酸塩ガラスおよび SiO_2 ガラスについて示す。すべてのガラスにおいて 1.62 \AA 付近に Si-O 相関に由来するピークが観測され、Si 原子周囲の O 原子の配位数は 4.0 ± 0.1 であった。この結果は、アルカリ酸化物の添加に対してガラス中で SiO_4 四面体が構造ユニットとして保持されていることを示している。一方、アルカリに関連する原子相関としては、Na100 ガラスおよび Na50K50 ガラスでは Na-O 相関が約 2.3 \AA に小さなピークとして観測された。 SiO_2 ガラスにおいて O-O 相関が 2.63 \AA に、Si-Si 相関が 3.08 \AA にそれぞれ観測されるが、Na50K50 ガラスと K100 ガラスにおいてはそれらの相関は K-O 相関とオーバーラップしているものと考えられる。以上より、 $S^{N,X}(Q)$ および $T^{N,X}(r)$ とともにアルカリの添加とともに複雑な変化を示すことから、1 次元化された実験データから混合アルカリ効果に資する構造情報、特に最近接相関を超えたスケールに現れる中距離秩序を正確に抽出することは難しい。

2.3 3次元構造モデルの解析による混合アルカリ効果の起源の抽出

ケイ酸塩ガラスの中距離秩序に関する構造情報を得るために、逆モンテカルロ (Reverse Monte Carlo: RMC) 法¹¹⁾ と分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) 法をハイブリッド化したデータ駆動型の構造モデリングによってガラスの 3 次元構造モデルを構築した。RMC-MD 法によるアルカリケイ酸塩ガラスの 3 次元構造モデルの構築については文献 3) にて詳細を述べている。初期構造モデルは各ガラスの ^{29}Si Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (MAS NMR) 測定¹²⁾ によって得られた SiO_4 四面体の結合性に関する情報を再現する剛体球モンテカルロ (HSMC) シミュレーションによって構築した。 SiO_4 四面体ネットワークにおいて四面体同士を繋いでいる O 原子は架橋酸素と呼ばれ、ガラスネットワークを議論する際には構造ユニット中の架橋酸素の数 n を指標とした Q^n という表記法が用いられる。 SiO_2 ガラスにおいては SiO_4 四面体の頂点の酸素はすべて架橋酸素であり、 Q^4 ユニットが 100% となっているが、アルカリ酸化物 (R_2O) が添加されていくと架橋酸素が切断され Q^3 , Q^2 , Q^1 が増加していくと考えられる。 ^{29}Si MAS-NMR 測定によってこれらのユニットの存在比 (Q^n 分布) が得られ、HSMC シミュレーションはこの Q^n 分布を再現する構造束縛の元で実施された。その後、 Q^n 分布に関する構造束縛下において放射光 X 線および中性子回折データを再現する RMC シミュレーションを実施した。RMC シミュレーションによって得られた構造は MD 法によって最適化され、その後、Si-O 配位数、O-Si-O 結合角、MD 法によって得られた第 1 配位圏までの部分二体分布関数についての束縛下で RMC シミュレーションを再び行うことで最終的な構造モデルを得た。RMC シミュレーションは RMC++¹³⁾、MD 法による計算は LAMMPS¹⁴⁾ を用いて行った。ケイ酸塩ガラスの構造モデル中の原子数は 3300 個 (Na もしくは K が 500 原子 (Na50K50 では Na が 250 原子、K が 250 原子)、Si が 850 原子、O が 1950 原子) と設定した。Fig. 2(a) と 2(b) に得られた 3 次元構造モデルから計算した $S^{N,X}(Q)$ を破線として示しており、それらは実験データと良好な一致を示した。また、3 次元構造モデル中の Q^n 分布は、 SiO_2 ガラスについては Q^4 構造が 100% となり、3 種類のケイ酸塩ガラスについては $Q^0 : Q^1 : Q^2 : Q^3 : Q^4$ の比率として Na100 ガラスで $0 : 0 : 1.5 : 55.8 : 42.7$ 、Na50K50 ガラスで $0 : 0 : 1.2 : 56.5 : 42.4$ 、K100 ガラスで $0 : 0 : 0.8 : 57.2 : 42.0$ となっており、NMR 測定¹²⁾ によって得られた Q^n 分布をよく再現している。よって、放射光 X 線および中性子回折、NMR の実験データを忠実に再現する信頼性の高いケイ酸塩ガラスの 3 次元構造モデル構築に成功した。

SiO_2 および Na100, Na50K50, K100 ガラスについて、3 次元構造モデル中のリングおよび空隙の抽出を行なった。

Fig. 3 (a) にガラス中の Si-O 結合に着目して抽出した primitive リング¹⁵⁾のサイズ分布を示す。ここで**Fig. 3(a)**の横軸はリングを形成する Si-O 結合の本数を示しており、n-fold = 6 のリングとは Si-O 結合が 6 本で形成される 6 員環 (6-fold ring) を意味している。ここでは 1.9 Å までの Si-O 相関を結合とみなしてリングを抽出した。SiO₂ ガラスにおいて、リングサイズは 6 員環を中心に 4~10 員環までを持つ幅広い分布を示した。SiO₂ 結晶においては、ガラスの密度 (2.20 g cm⁻³) に近い密度を持つ α-クリストバライト (2.30 g cm⁻³) は 6 員環のみをリング構造として持ち、また、より高い密度を持つ α-石英 (2.65 g cm⁻³) は 6 員環と 8 員環のみが存在する。Cooper と Gupta は SiO₂ ガラスの結晶に対するリングサイズ分布についてトポロジカルに無秩序な構造であると述べている¹⁶⁾。アルカリを添加したケイ酸塩ガラスのリングサイズ分布は、SiO₂ ガラスと比較して大きいサイズのリングが増加し、より広がった分布を示した。この結果はアルカリ酸化物 R₂O (R = Na, K) の添加によって Si-O 結合が寸断され、小さなリングの数が減少するとともに大きなリングの数が増加したことを示唆している。**Table 1** に SiO₂ および Na100, Na50K50, K100 ガラスの 3 次元構造モデルの解析によって得られた構造情報を示す。**Table 1** より、(Si-O)_n リングの平均サイズは 3 種類のケイ酸塩ガラス間で大きく変わらない一方で、13 員環以上の大きなサイズのリングの存在比率はアルカリイオンが Na から K に置き換わるにつれて大きくなっていることがわかった。しか

し、Na50K50 ガラスの大きなサイズのリングの存在比 (7.5%) は Na100 と K100 の平均値 (8.3%) に近い値となり、リングサイズの変化は非線形的な物性変化を示す混合アルカリ効果の起源となりえないと考えられた。**Fig. 3 (b)** に SiO₂ および Na100, Na50K50, K100 ガラスの 3 次元構造モデルから抽出された空隙の空間分布を示す。空隙は 3 次元構造モデルを 512 × 512 × 512 に区切った voxel から計算され、2.5 Å を原子と空隙の間のカットオフ距離と

Table 1 Structural properties of SiO₂ and 22.7R₂O-77.3SiO₂ glasses (R = Na, K). (Reproduced from ref. 3))

Glass	SiO ₂	Na100	Na50K50	K100
Density/g cm ⁻³	2.200	2.429	2.439	2.404
Number density/Å ⁻³	0.06615	0.07280	0.06866	0.06416
Average (Si-O) _n ring size	6.6	8.3	7.9	8.1
Fraction of large rings (n ≥ 13)/%	0	5.6	7.5	11.0
Cavity volume ratio/%	32.2	6.6	9.2	13.7
Maximum cavity volume/Å ³	14206	166	323	1310
N _{Na-O}	—	4.2	4.1	—
N _{Na-BO}	—	2.1	2.0	—
N _{Na-NBO}	—	2.1	2.1	—
N _{K-O}	—	—	5.2	4.4
N _{K-BO}	—	—	2.9	2.3
N _{K-NBO}	—	—	2.3	2.1

BO = bridging oxygen, NBO = non-bridging oxygen, coordination numbers were calculated up to 3.0 Å and 3.3 Å for Na-O and K-O, respectively

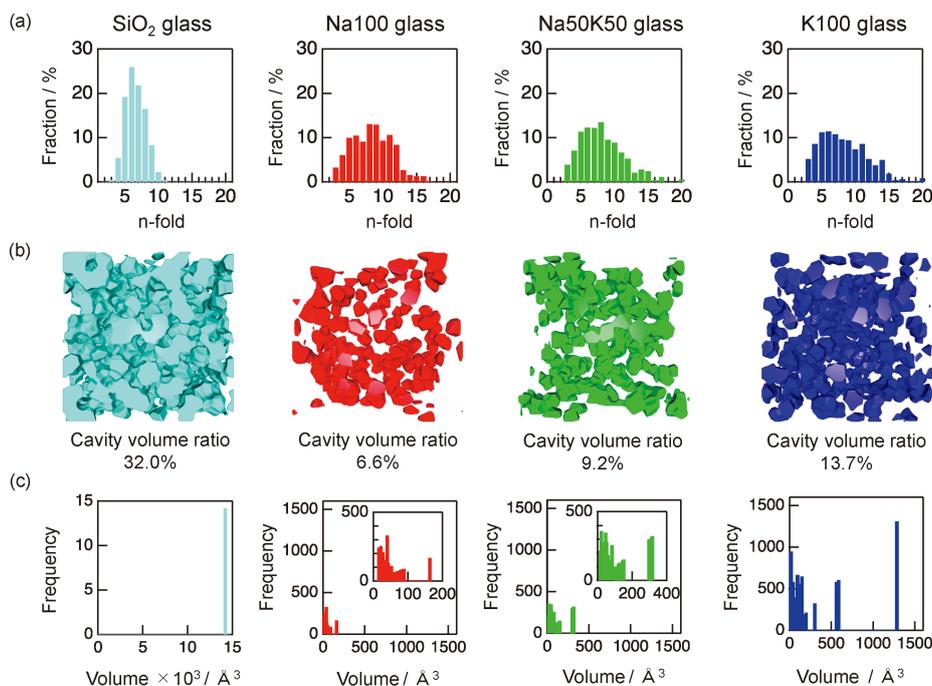


Fig. 3 (Color online) (a) Primitive ring statistics, (b) visualization of surface cavities, (c) the frequencies of cavities as the functions of cavity volume for SiO₂ and 22.7R₂O-77.3SiO₂ glasses (R = Na, K). The insets highlight the distributions of small cavities. (Reproduced from ref. 3))

して求めた。SiO₂ ガラスにおいては空隙は全体積の32.0%を占めているのに対して、アルカリを添加したケイ酸塩ガラスにおいてはその量は大きく減少した。Fig. 3(c)には各空隙の出現頻度が体積分布として示されているが、SiO₂ ガラスには1個の大きな空隙が存在するのに対して、ケイ酸塩ガラスにおいては小さな複数の空隙が分断されて存在していることがわかった。また、Table 1に示すように、空隙の体積に対する比率として示されるガラス中の空隙の全体量は、アルカリがNaからKへと置き換わることで大きくなっていることがわかるが、Na50K50ガラスの空隙の最大サイズ(323 Å³)についてはNa100とK100ガラスの平均値(738 Å³)よりも大きく減少しており、Na50K50ガラスにおいては局所的に狭い空間が形成されており、混合アルカリ効果の発現に重要な役割を果たしていることが示唆された。

ここで、SiO₄四面体ネットワークに対してアルカリイオンが導入される際の局所的な構造変化について考える。例として1個のアルカリ酸化物R₂Oが導入される場合、導入前後で物質全体の電荷がゼロになる(電荷均衡が保たれる)と仮定すると、R₂Oが導入されることでSiO₄四面体ネットワークの四面体間のSi-O-Si架橋構造における1本のSi-O結合が切断され、1個の架橋酸素(bridging oxygen, BO)が消失して2個の非架橋酸素(non-bridging oxygen, NBO)が生成すると考えられる。生成した2個のNBOはそれぞれ負の電荷を帯びているため、導入された2個のアルカリイオンはそれぞれ1価のR⁺としてNBOの近傍に取り込まれると考えられる。アルカリイオンのガラス中への取り込まれ方について更なる知見を得るため、connectivity analysis¹⁷⁾によって3次元構造モデル中のアルカリと酸素が作るネットワーク構造を解析した。Na100およびK100ガラスについてはNaとOの71%、KとOの73%がネットワーク構造を形成していることが確認されたが、Na50K50ガラスにおいてはNaとO、KとOだけではネットワークの形成は見られなかった。一方、NaとKとOで解析した結果、81%のNa、K、Oが1つの大きなネットワーク構造を形成していることがわかった。したがって、Na50K50ガラスにおいてNa-O-Kのような酸素を介した相関が形成され、異種アルカリイオン間に強い相関が形成されていることが示唆された。この異種アルカリイオン相関は先端数学を応用したパーシステントホモロジー解析¹⁸⁾からもその存在が示されている³⁾。3種類のケイ酸塩ガラスの3次元構造モデルからアルカリイオンと酸素が作る多面体を、アルカリイオン対と2個のNBOが作るリング構造((R-NBO)₂リング)に着目して抽出した結果をFig. 4(a)-(c)に示す。また、アルカリイオン周囲の酸素の配位数を計算した結果をTable 1に示す。アルカリイオン周囲のNBOの配位数(N_{R-NBO})はすべてのガラスのNaおよびKについて約2となり、上述の局所構造変化を支持する結果が得られた。Na100ガラスにおいて

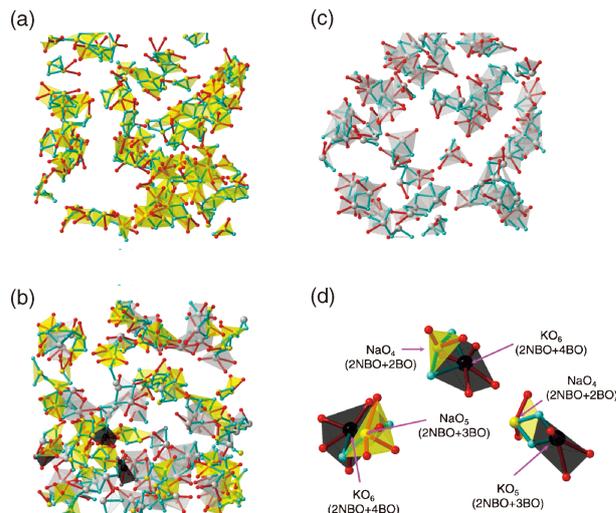


Fig. 4 (Color online) Visualization of alkali-oxygen polyhedra around non-bridging oxygen atoms in (a) Na100 glass, (b) Na50K50 glass, (c) K100 glass, and (d) typical bottle neck structure consist of Na-O and K-O polyhedra. Red; bridging oxygen (BO), cyan; non-bridging oxygen (NBO), yellow; Na, gray; K. (Reproduced from ref. 3))

はNa周囲のBOの配位数(N_{Na-BO})は2.1となったが、K100ガラスにおいてはK周囲のBOの配位数(N_{K-BO})は2.3と大きな配位数を示した。この傾向はNa50K50ガラスにおいてさらに顕著となり、K-BOの配位数はほぼ3に近い値となった。したがって、アルカリを混合添加したNa50K50ガラスにおいてKイオンがより多くのBOに囲まれてトラップされた状態に置かれていることが示唆された。Fig. 4(d)にNa50K50ガラスの3次元構造モデルから抽出された、多くのBOに囲まれたK-O多面体と対を形成した構造を示す。このようなNBO周囲に形成されたアルカリイオン対が作る特殊な構造がKイオンの伝導を阻害し、アルカリイオン伝導のボトルネック構造になっていると考えられる。HabasakiらはリチウムとKを添加したメタケイ酸塩ガラスのMD計算によってそれぞれのアルカリイオンが独立した経路を伝導し、異なるアルカリイオンサイト間の跳躍は各イオンサイト間の占有エネルギーの違いから起こりにくいと提案している¹⁹⁾。本研究において発見されたNa50K50ガラスにおけるNaとKの間の大きく異なる配位環境はこの仮説を良く裏付けるものである。したがって、異種アルカリイオン同士が強く相関することで形成される局所構造が混合アルカリ効果の起源となっていると結論づけられた。

3. 放射光と電子線の相補利用による非晶質電池負極材料SiOの構造解析

3.1 研究背景

非晶質構造は結晶構造とは異なり、繰り返し構造を持た

ないという点において構造解析の困難さがある。結晶では、物質全体から得られる X 線等による回折強度が、繰り返し構造である単位胞による部分と空間格子による部分に分離することができ、単位胞内の原子配列を決定すれば自動的に物質全体の原子配列が理解できる。一方で、非晶質構造は周期性を持たないことから結晶の場合のような分離はできず、物質全体からの回折強度をそのまま空間的に平均された情報として受け入れる必要があるため、結晶と比較してその解析は極めて難しくなる。特に、非晶質物質に構造不均一性が含まれる場合には、平均情報に基づく構造解析はより一層困難となる。このような場合、サブナノメートルの領域から回折強度を得られる電子回折を用いて局所構造を調べることにより、放射光 X 線回折で得られるような物質全体からの定量性の高い回折強度を理解する方法が有効であると思われる。ここでは、放射光 X 線回折と電子回折の相補利用の例として、不均一なナノスケール構造を持つ非晶質一酸化シリコン (SiO) の構造解析について紹介する。

3.2 オングストロームビーム電子回折法

上述したようにサブナノメートルスケールまで電子線を絞ることにより非晶質物質の局所領域から回折強度を得ることが可能となっている。我々は、ビーム位置を自由に制御できる走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM) と特注の極小集束絞りを用いることで、様々な非晶質物質から局所構造を反映した回折強度を取得してきている^{1,20-23)}。具体的には、3.5 μm 径の集束絞り (通常最小サイズは10 μm 径程度) を用い、1 nm 以下の領域に比較的平行度の高い (集束角 1 mrad 程度) 電子線を入射することで、半価幅の小さいシャープな回折斑点を得ることが可能である。また、極小の集束絞りで電子線の試料への照射を大きく制限しているため、照射量は十分に少なくなっており、照射損傷の影響は見られない。得られる回折強度は、非晶質特有のいわゆるハローパターンではなく、逆空間で限られた部分のみに強度を持つような離散的な回折パターンが得られる。一見結晶的なパターンのように見えるが、これらの回折パターンの強度を積算するとハローパターンを形成するため、ナノ結晶に起因するものではなく非晶質の局所構造を反映したものと判断できる。このような回折パターンを得るためには電子線の平行度を保ちながらビーム径をサブナノメートル (オングストローム) レベルまで小さくする必要があるため、我々は特にこの手法をオングストロームビーム電子回折法と呼んでいる。

3.3 不均一な非晶質電池負極材料 SiO の構造解析

非晶質一酸化シリコン (SiO) は SiO の気体を冷却することにより得られ、光学用の反射防止膜やガスバリアフィルム等に用いられており、近年ではリチウムイオン二次

電池の負極材として期待が高まっている。その非晶質構造に関しては長年多くの議論がなされてきた経緯がある。例えば、非晶質 SiO の燃焼熱は Si と SiO₂ の混合物と比べて 200–800 cal 高いことから、SiO は固有の構造を持つと従来考えられていた²⁴⁾。一方で、近年の研究においては非晶質 Si と SiO₂ の混合物であるという説が有力となっている^{25,26)}。このような状況から、今回、非晶質 SiO に内在する可能性のある構造不均一性に関して、放射光 X 線回折法とオングストロームビーム電子回折法を相補的に利用することにより詳細に調べた。

まず試料全体からの定量性の高い構造因子を得るため、放射光 X 線回折による実験を行った。Fig. 5 には放射光 X 線回折実験により非晶質 SiO から得られた構造因子 $S(Q)$ を示す。上述したように、非晶質 SiO は Si と SiO₂ の混合物である可能性もあるため、非晶質 Si および SiO₂ から得た $S(Q)$ も比較のため示している^{27,28)}。また、それらを平均した $S(Q)$ を非晶質 SiO から得られたものと重ねて比較したところ、主に低散乱角側において顕著な差異が見られた。このことから、非晶質 SiO は Si と SiO₂ の単なる混合物ではなく、何らかの固有な構造を持つものと考えられる。

次に、非晶質 SiO の局所構造を調べるため、STEM による観察を行った。まず試料の比較的広い領域から得た電子回折パターンを Fig. 6(a) に示す。得られたパターンはブロードな強度分布を示すハローリングから成ることが理解でき、それらのピーク位置は放射光 X 線回折で得られた構造因子と一致している。Fig. 6(b) には高倍率で撮影した高散乱角環状暗視野 (HAADF: High-Angle Annular Dark Field)-STEM 像を示しており、そのコントラストはおおよそ原子番号の 2 乗に比例する。像中には 1–2 nm 程度の

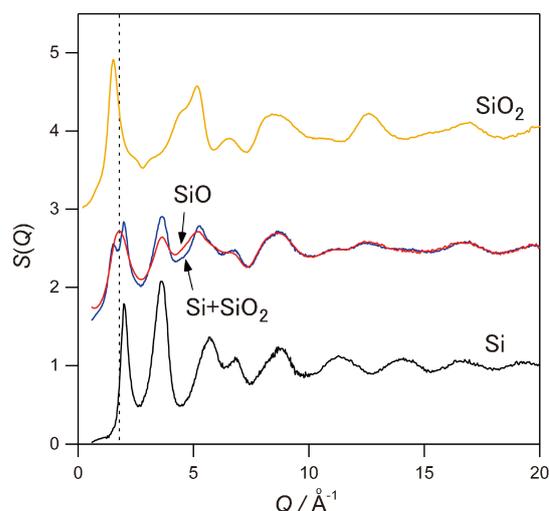


Fig. 5 (Color online) Structure factor $S(Q)$ for amorphous SiO obtained using synchrotron x-ray scattering technique, together with that of SiO₂ glass and amorphous Si. (Reproduced from ref. 22)

スケールで明暗のコントラストが見られ、化学組成の揺らぎの存在が示唆される。実際、電子エネルギー損失分光により化学組成および化学結合の違いを検出しており、明領域は非晶質 Si、暗領域は非晶質 SiO₂ に近いプロファイルが得られている。

そこで、これらの局所領域からオンゲストロームビーム電子回折法 (Fig. 6(c)) を用いて電子回折パターンを撮影した。STEM の走査機能を用いることで位置情報付きの電子回折データを取得することにより、電子回折パターンの取得位置の特定が可能である。Fig. 6(d), (e), および (f) は、HAADF-STEM 像中の明領域、明・暗領域の界面、および暗領域から 0.8 nm 径程度の電子線を用いて得られた電子回折パターンである。ここで示しているパターンは、数多くの界面付近を走査して撮影したパターンの組のうち、比較的明瞭なパターンが 3 種類の領域全てから得られたものである。結晶と同様、回折パターンは局所構造の方位に強く依存するため、2次元的なパターン (結晶

の晶帯軸入射パターン) が得られる確率は低く、多数の領域を調べる必要がある。また、Fig. 6(g), (h), および (i) には、非晶質 Si (Fig. 6(j)), 界面 (Fig. 6(k)), および非晶質 SiO₂ (Fig. 6(l)) の構造モデルから計算した電子回折パターンを示している。これらの原子配列は後述する最終的に得られた非晶質 SiO 構造モデルの一部である。実験で得られたパターンとそれぞれ比較したところ、特に図中において矢印で示したような部分で比較的良い一致が得られた。このことから、非晶質 SiO は非晶質 Si および SiO₂ 的な領域に加え、界面に特徴のある構造が存在することが示唆された。

次に、局所構造から統計的な情報を得るため、HAADF-STEM 像中の明・暗領域とその界面から得られる電子回折パターンを数多く集め、それらの回折強度を各々積算し、1次元強度プロファイルとしたものを Fig. 7 に示す。比較のため、非晶質 Si および SiO₂ から得られた強度プロファイルも示している。明・暗領域から積算して得

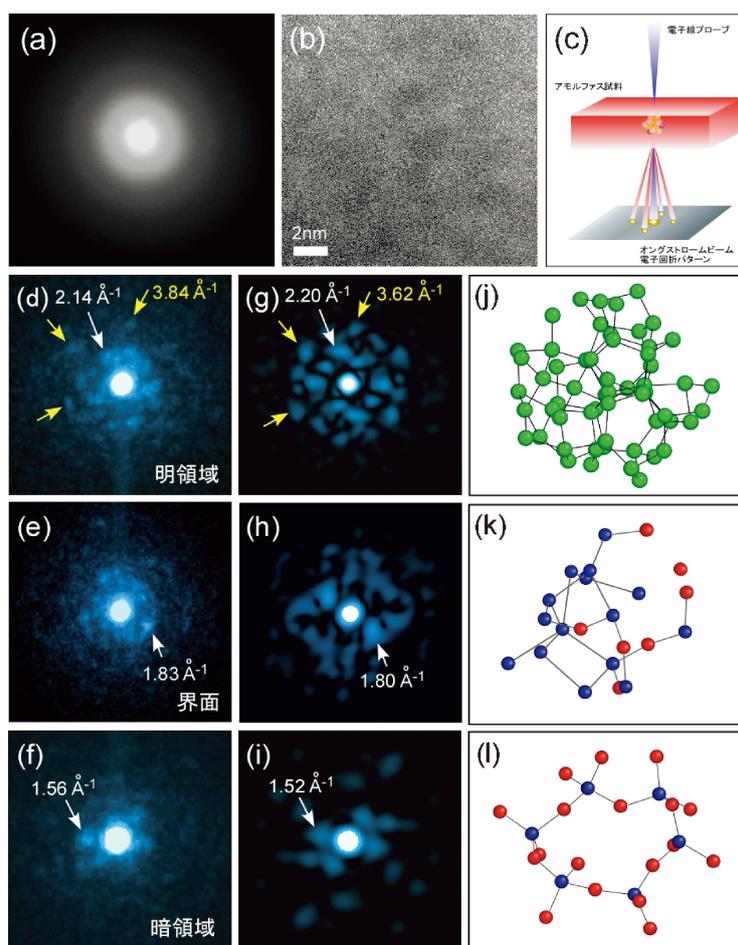


Fig. 6 (Color online) (a) Selected area electron diffraction pattern and (b) HAADF-STEM image obtained from amorphous SiO, and (c) schematic diagram of angstrom-beam electron diffraction technique. Experimental angstrom-beam electron diffraction patterns taken from bright, interface, and dark regions in (b) are shown, respectively, in (d), (e), and (f), together with simulated patterns of (g), (h), and (i) obtained from three local atomic configurations shown, respectively, in (j), (k), and (l). (Reproduced from ref. 22)

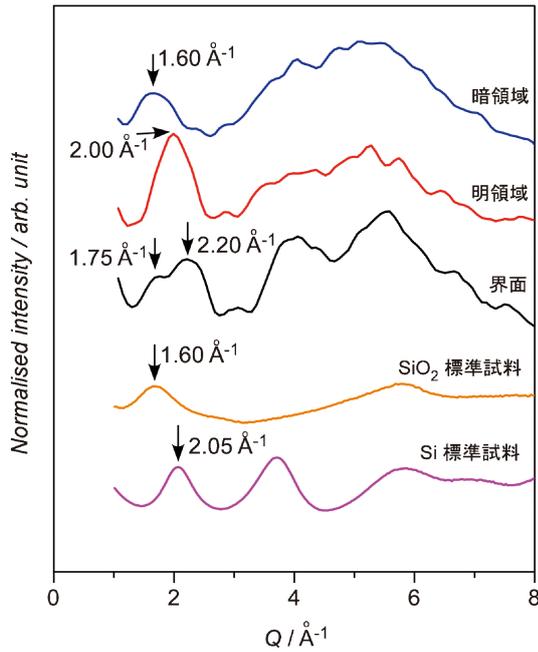


Fig. 7 (Color online) Averaged diffraction intensity profiles obtained from bright, dark, and interface regions in HAADF-STEM image of amorphous SiO. (Reproduced from ref. 22))

られた強度プロファイルは、特に第1ピークについてはSiおよびSiO₂と良い一致を示している。一方、界面から積算されたプロファイルはそのどちらでもない、特徴的な強度が得られており、特に第1ピークはFig. 5の非晶質SiおよびSiO₂の平均の構造因子で見られた分裂を埋めるような位置にピークが存在することが明らかとなった。この界面構造の存在が非晶質SiOの特有の構造因子の形成に大きく寄与していると考えられる。

最後にオングストロームビーム電子回折やSTEM像、電子エネルギー損失分光で得られた局所構造に関する情報をもとに、放射光X線回折実験から得られた定量性の高い平均構造情報を満たす構造モデルの作成を試みた。まず非晶質SiO₂の原子配列をMD法で作成し、中心領域をくり抜いた後、同じくMD法で作成した非晶質Siを埋め込んだ。可変電荷ポテンシャルを用いた界面の緩和を行ったのち、逆モンテカルロ法を用いて放射光X線回折で得られた構造因子 $S(Q)$ にフィットさせた。そのようにして得られた構造モデルをFig. 8(a)に示しており、実験および構造モデルから得られた構造因子 $S(Q)$ の比較をFig. 8(b)に示す。得られた不均一を含む構造モデルは放射光X線回折実験をよく再現しており、それに加え、Fig. 6で示し

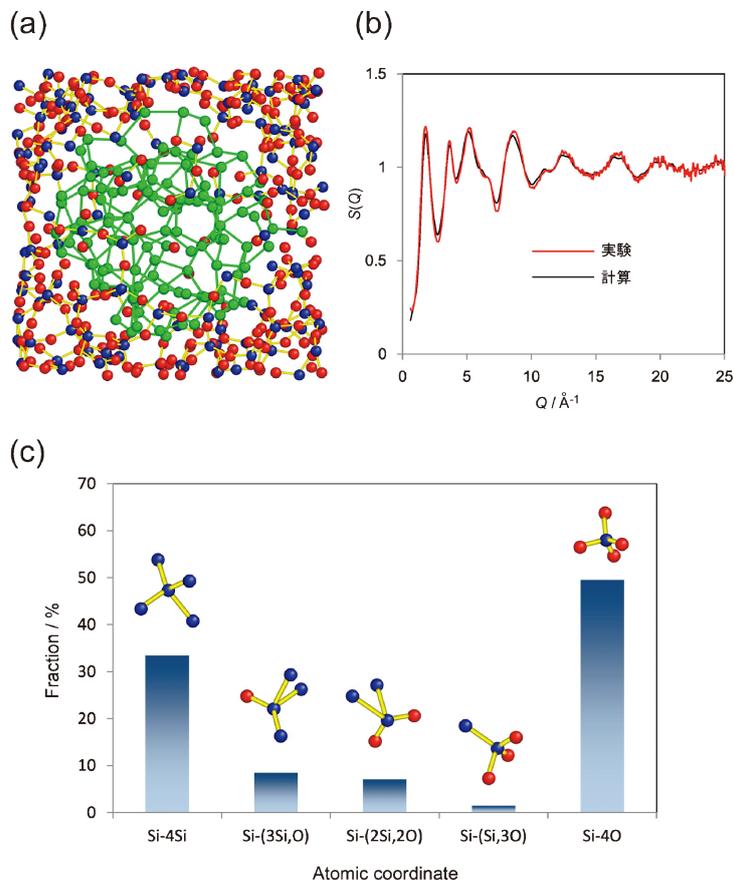


Fig. 8 (Color online) (a) Structure model for amorphous SiO, (b) experimental and simulated structure factors $S(Q)$, and (c) five coordination structures of Si found in (a). (Reproduced from ref. 22))

たようにオングストロームビーム電子回折とも矛盾しない。このように大域と局所両方の実験データを満たす不均一構造モデルがここに得られた。さらに得られた構造モデルの局所配位を調べたところ、Fig. 8(c)に示すように、5種類の配位構造の存在が示された。非晶質 Si および SiO₂ の局所構造である Si-4Si および Si-4O の他に Si-(3Si,O), Si-(2Si,2O), Si-(Si, 3O) のような亜酸化物の配位構造も合わせて20%程度含まれていた。このような多量の亜酸化物的局所配位が界面に存在し、それらが非晶質 SiO 特有の構造因子 S(Q) の形成に大きく寄与していることが理解できた。

4. おわりに

本稿では、放射光と他の量子ビームとの相補利用によるガラス・非晶質材料の構造研究について報告した。まず、放射光 X 線と中性子回折の連携利用により、Na と K を混合添加したケイ酸塩ガラスに発現した混合アルカリ効果の起源となる構造を抽出した研究について紹介した。放射光 X 線・中性子回折の相補利用によりガラス中のカチオンと酸素の両方に敏感な実験データの取得に成功した。さらに、回折データに NMR 測定から得られた SiO₄ 四面体ネットワークに関する構造情報を加え、逆モンテカルロ法と分子動力学法を組み合わせた構造モデリングによってケイ酸塩ガラスの3次元構造モデルを構築した。そして、異種アルカリイオン同士が強く相関することで形成される局所構造が K イオンの伝導を大きく阻害し、混合アルカリ効果の起源となっていることを示すことに成功した。

続いて、放射光 X 線回折実験とオングストロームビーム電子回折実験の相補利用により、非晶質 SiO の不均一なナノ構造の詳細を明らかにした例を紹介した。非晶質構造の構造モデルの困難な点は、同じ構造因子を満たす構造モデルが多数存在することであり、特に逆モンテカルロ法で構造モデルを作成した場合には、その中で最も乱れた構造が得られる傾向にあることが開発者により指摘されている²⁹⁾。実際に、非晶質 SiO に関しても、Si-(2Si,2O) 配位のネットワークで作られる均一構造モデルによって同様な構造因子を満たすことが可能であり、構造因子のみで均一・不均一構造モデルの判別を行うことは難しい。このような場合、今回示した相補利用によって大域と局所からの構造情報を得ることにより、より確からしい非晶質構造モデルに到達することが可能となる。

このように、複数の量子ビームの適切な相補利用によって元素選択的、領域選択的な構造データを計測することにより、非晶質物質の構造モデリングにおいて問題となる曖昧さをできる限り回避し、より確度の高い構造モデルを得ることが可能となった。このような手法は、ガラス・非晶質の構造研究において一層有効になるものと思われる。

さらなる展開として、元素選択的な構造計測について

は、従来の量子ビーム回折の相補利用に加えて、X 線異常散乱 (Anomalous X-ray Scattering, AXS)³⁰⁾法、同位体置換中性子回折 (Neutron Diffraction with Isotopic Substitution, NDIS)^{31,32)}法を利用することによって、特定の元素によりフォーカスした構造計測が可能となる。AXS 法は様々なエネルギーの X 線を利用できる放射光の利点を活かし、特定元素の吸収端近傍での異常分散効果を利用して、2つの入射 X 線エネルギーでの回折実験データの差分から特定元素に関連する原子相関の情報のみを抽出する手法である。一方で、NDIS 法は同位体ごとに散乱長が異なる中性子の特徴³³⁾を利用し、特定の元素の同位体存在比を調整して試料合成を行い、同位体存在比の異なる(特定元素の中性子散乱長だけが異なる)2つの試料の中性子回折データの差分解析から特定元素に関連する原子相関のみを抽出する手法である。AXS や NDIS を加えることにより、ガラス・非晶質中の微量な添加元素や、より実材料に近い組成のガラス・非晶質における多数の構成元素それぞれに対するの敏感な構造データが得られ、より確からしい構造モデルの構築も可能になると考えられる。領域選択的な構造計測に関しては、本稿で紹介したオングストロームビーム電子回折は非晶質の局所構造を回折斑点(スペckル)として直接観測できることから、従来の手法では捉えられなかった構造計測が期待され、実験技術の高度化も進んでいる。例えば、電子回折測定に用いるカメラの空間および時間分解能の向上に伴い、高品質な2次元電子回折強度を実空間の2次元領域から短時間に大量に取得することが可能となってきている(4D-STEM法と呼ばれる)³⁴⁾。これにより、これまで問題となっていた試料ドリフトが大幅に軽減され、実空間の正確な位置情報を得ることが可能となる。また、電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)³⁵⁾を用いることで、弾性散乱のみを使って電子回折を取得することができ、バックグラウンドの低い明瞭な強度データを4D-STEM法と組み合わせて得ることも可能となっている。このようにして得られた高品質で大量の電子回折データは数ギガバイトの容量となるが、これらを処理するためのコンピュータやソフトウェアについても飛躍的に発展してきており、ガラス・非晶質中の原子配列の空間的な配置に関して、これまでよりも詳細かつ統計的な情報が得られることが期待される。また、放射光施設においてもコヒーレント X 線を利用して非晶質の X 線スペckルが観測可能となり、主に小角散乱領域での時分割測定から非晶質のナノスケールでのダイナミクス測定が行われており、ガラス・非晶質材料の構造・ダイナミクス研究は、スペckルの直接観測により新しい展開を迎えつつあるといえる。そして、これら量子ビーム実験と構造モデリングの連携に理論計算が合流することにより、原子配列に加えて電子状態の解析、構造とダイナミクスの相関の議論も可能となり、ガラス・非晶質の機能発現機構をより深く理解していく上での重要な試み

になると考えられる。

本稿で紹介した研究アプローチに新たな計測、解析手法が融合し、今後さらに研究が加速することで、より複雑な組成・構造を有する材料の構造と物性相関の解明が進み、革新的な機能を持った新規材料の開発につながっていくことが期待される。

謝辞

本稿で紹介した研究はいずれも物質・材料研究機構 小原真司博士との共同研究として実施されました。放射光と中性子の相補利用による酸化物ガラスの研究についてはAGC株式会社の滝本康幸氏、土屋博之氏、谷口健英氏、浦田新吾氏、稲葉誠二氏、藤田早苗氏、理化学研究所の大林一平博士（現・岡山大学 教授）、京都大学の平岡裕章教授との共同研究として行われました。放射光と電子線の相補利用による非晶質電池負極材料 SiO₂ の構造解析については株式会社日産アークの浅田敏広氏、荒尾正純氏、今井英人氏、東北大学の陳 明偉教授との共同研究として行われました。

本研究の一部は JSPS 科研費基盤(C)19K05648の支援を受けて実施されました。

放射光実験は（公財）高輝度光科学研究センター（SPring-8）のBL04B2において実施されました（利用課題番号2013B1541, 2014A1545, 2016A1499, 2017B0134）。中性子実験は大強度陽子加速器施設 J-PARC の物質生命科学実験施設 MLF の BL21において実施されました（利用課題番号2017A0146）。

参考文献

- 1) A. Hirata: *Microscopy* **70**, 171 (2021).
- 2) J. O. Isard: *J. Non-Cryst. Solids* **1**, 235 (1969).
- 3) Y. Onodera *et al.*: *NPG Asia Mater.* **11**, 75 (2019).
- 4) T. Otomo *et al.*: *KENS Rep.* **17**, 27 (2011).

- 5) K. Ohara *et al.*: *J. Phys.: Condens. Matter* **33**, 383001 (2021).
- 6) D. L. Price *et al.*: *J. Phys. C Solid State Phys.* **21**, L1069 (1988).
- 7) S. R. Elliott: *Nature* **354**, 445 (1991).
- 8) Q. Mei *et al.*: *Phys. Rev. B* **78**, 144204 (2008).
- 9) Y. Onodera *et al.*: *J. Ceram. Soc. Jpn.* **127**, 853 (2019).
- 10) A. Zeidler *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **112**, 135501 (2014).
- 11) R. L. McGreevy and L. Pusztai: *Mol. Simul.* **1**, 359 (1988).
- 12) H. Maekawa *et al.*: *J. Non-Cryst. Solids* **127**, 53 (1991).
- 13) O. Gereben *et al.*: *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **9**, 3021 (2007).
- 14) S. Plimpton: *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
- 15) C. S. Marians and L. W. Hobbs: *J. Non-Cryst. Solids* **124**, 242 (1990).
- 16) P. K. Gupta and A. R. Cooper: *J. Non-Cryst. Solids* **123**, 14 (1990).
- 17) S. Kohara *et al.*: *Phys. Rev. B* **82**, 134209 (2010).
- 18) Y. Hiraoka *et al.*: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113**, 7035 (2016).
- 19) J. Habasaki *et al.*: *J. Non-Cryst. Solids* **208**, 181 (1996).
- 20) A. Hirata *et al.*: *Nature Mater.* **10**, 28 (2011).
- 21) A. Hirata *et al.*: *Science* **341**, 376 (2013).
- 22) A. Hirata *et al.*: *Nat. Commun.* **7**, 11591 (2016).
- 23) A. Hirata *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **120**, 205502 (2018).
- 24) J. W. Mellor: *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry* (John Wiley & Sons, 1972).
- 25) A. Hohl *et al.*: *J. Non-Cryst. Solids* **320**, 255 (2003).
- 26) H. Sepehri-Amin *et al.*: *Scr. Mater.* **69**, 92 (2013).
- 27) A. Sakko *et al.*: *Phys. Rev. B* **81**, 205317 (2010).
- 28) S. Kohara and K. Suzuya: *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S77 (2005).
- 29) R. L. McGreevy: *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, R877 (2001).
- 30) Y. Waseda: *Novel Application of Anomalous (Resonance) X-ray Scattering for Structural Characterization of Disordered Materials* (Springer-Verlag, Heidelberg, 1984).
- 31) S. Biggin and J. E. Enderby: *J. Phys. C* **14**, 3129 (1981).
- 32) I. Petri *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2413-2416 (2000).
- 33) V. F. Sears: *Neutron News* **3**, 26 (1992).
- 34) C. Ophus: *Microsc. Microanal.* **25**, 563 (2019).
- 35) P. Xu *et al.*: *Ultramicroscopy* **38**, 127 (1991).

著者紹介



小野寺陽平

京都大学複合原子力科学研究所 助教

E-mail: y-onodera@rri.kyoto-u.ac.jp

専門：非晶質構造解析，中性子散乱

【略歴】

2011年，京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了，博士（工学）。2011年-2012年，京都大学産官学連携本部，特定研究員。2012年-2018年京都大学原子炉実験所，助教。2018年より現職。



平田秋彦

早稲田大学理工学術院 教授

E-mail: ahirata@aoni.waseda.jp

専門：非晶質構造解析，電子回折

【略歴】

2003年，早稲田大学大学院理工学研究科博士後期課程修了，博士（工学）。2003年-2009年，大阪大学産業科学研究所，助手・助教。2009年-2012年，東北大学原子分子材料科学高等研究機構，助教。2012年-2018年，同准教授。2018年より現職。

Structure of functional glassy and amorphous materials revealed by the complementary use of quantum beam techniques

Yohei ONODERA^{1,2}, Akihiko HIRATA^{3,2}

¹Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University Sennan-gun, Osaka 590-0494, Japan

²Research Center for Advanced Measurement and Characterization, National Institute for Materials Science, National Institute for Materials Science Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

³Department of Materials Science, Waseda University Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555, Japan

Abstract A complementary use of different quantum beam experiments is quite useful in investigating the structure of disordered materials, which has no long-range order. In this article, we introduce two achievements taken from our recent publications, where (i) the complementary use of synchrotron x-ray and neutron diffraction experiments to reveal the origin of the mixed alkali effect in oxide glass, and (ii) the synergistic studies between synchrotron x-ray and angstrom-beam electron diffraction experiments showed atomic-scale disproportionation in amorphous silicon monoxide were performed.