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

東京大学生産技術研究所

溝口 照康

Atomic scale visualization of dopant in glass using aberration corrected scanning transmission electron microscopy

Teruyasu Mizoguchi

Institute of Industrial Science, the University of Tokyo

はじめに

ガラスはランタノイド等のドーパントを添加 することで様々な光学特性を示し、広く実用に 供されている。たとえば光ファイバー網におい て光信号を増幅するための光増幅器には、エル ビウム (Er) を添加したガラスファイバーが 用いられている(EDFA: Erbium doped fiber amplifier)。このようなドーパント添加ガラス の光学特性を最適化するためには、ドーパント の分散状態や配位環境を制御することが重要で ある。これまでにガラス中ドーパントの存在状 態を調べるために、広域 X 線吸収分光 (EXAFS : Extended X-ray absorption fine structures) 等の分析手法が用いられてきた。しかしなが ら、これまで用いられてきた分析手法では試料 全体の平均的な情報を得ることができるが. ドーパント同士がどれくらい離れているのかと いう原子レベルの情報を得ることは困難であっ た。

本稿ではガラスに内包された重原子ドーパン トを最新の電子顕微鏡法を用いて可視化し,そ の分散状態を原子レベルで明らかにした研究に ついて紹介する^[1]。

球面収差補正走查透過型電子顕微鏡法

近年の透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission electron microscopy)の空間分解能の向 上は著しい。特に21世紀に入り電磁レンズの 球面収差補正装置が実用化され、空間分解能は 0.5 Å を切るほどに向上している²²。球面収差 補正装置を電子銃(プローブ)側に備えた走査 TEM (STEM: Scanning TEM) では、 試料 を透過してきた電子の検出角を変えることによ って様々な情報を得ることができる(図1)。 たとえば、光軸上直下の検出器をもちいて結像 する明視野 (BF: Bright field) 像は高分解能 TEM 像と等価な像が得られる。また 2009 年 に日本電子株式会社によって開発された環状明 視野法 (ABF: Annular bright field) 法では軽 元素を可視化することができ、酸素やリチウ ム,水素の可視化も可能である^[3,4]。さらに広 角に散乱した熱散漫散乱電子をもちいて結像す る環状暗視野 (HAADF: High angle annular dark field) 法では, 原子番号 Z の約 2 乗に比 例した像強度が得られ、特に重元素の可視化に 適している^[5]。

球面収差補正 STEM 法は材料を原子分解能

^{〒153-8505} 東京都目黒区駒場4-6-1 TEL 03-5452-6320 FAX 03-5452-6319 E-mail:teru@iis.ut-okyo.ac.jp



図1 球面収差補正走査透過型電子顕微鏡(STEM) 装置の模式図.球面収差補正装置により、サブ オングストロームレベルの微小な電子線をつく ることが可能になり、HAADF、ABF、BF 検 出器により異なる情報の像を同時取得すること ができる.

で解析する上で非常に有効であり,これまでに 結晶中ドーパントや,表面,界面,転位,さら に遷移金属酸化物の価数分布も原子分解能で可 視化されている^[68]。また,粒界ガラス層やア モルファスゲート絶縁体膜中の重元素の解析に も用いられてきた^[9+10]。本稿では同手法をバル クガラスに適用した研究例を紹介する。

ガラス中重元素ドーパントの単原子観察

上述のようにエルビウムを添加したガラスフ ァイバーは光信号の増幅器に使用されており, 幅広い帯域を効率よく増幅するためにはガラス ファイバー中のエルビウムの分散状態を最適化 する必要がある。今回試料として用いたガラス ファイバーは主に SiO₂で構成されており,エ ルビウムのほかにアルミニウムが添加されてい る。つまり,同試料においてエルビウムが唯一



 図2 (a)エルビウム添加光ファイバーの BF 像と(b) HAADF 像. (c-d)HAADF 像の輝点近傍の像 強度のラインプロファイル.

の重元素である。TEM で観察するためには電 子線が透過できるぐらいに試料を薄く加工する 必要がある。バルク状試料を TEM 試料に加工 する際にはアルゴンを用いたイオンミリング法 が一般的であるが,温度上昇やイオン照射の影 響を考え,粉砕法により TEM 試料を作成し た。TEM 観察は日本電子社製の ARM-200 CF を用いた。同装置は球面収差補正装置と冷陰極 電界放出型電子銃を備えており,サブオングス トロームの空間分解能を有している。

同試料のBF像を図2(a)に示す。高分解能 TEMでアモルファス構造を観察した場合と同

様にランダムなコントラストが観察され、結晶 格子などの周期構造は確認できない。そのため BF 像からエルビウムの分散状態を知ることは 出来ない。一方で、同領域を HAADF 法で観 察することにより、明瞭な輝点があらわれる (図2(b))。輝点付近の像強度のラインプロフ ァイルから、輝点は周辺よりも18%ほど明る く,約1Åのサイズを有していることが分か る (図2(c)(d))。上述のように今回使用した 試料はSiO2をベースとしており重元素はエル ビウムのみであるため、HAADF 像で得られ た輝点は光ファイバー中に取り込まれたエルビ ウム単原子と考えることができる。輝点の分散 状態からエルビウム原子はクラスターなどを形 成しておらず、原子レベルでガラスファイバー 中に分散していると結論付けることができる。

次に同手法をウランガラスに適用した例を紹 介する。ウランガラスは紫外線を当てることに より緑色に蛍光し、その美しさから19世紀中 盤以降チェコやアメリカなどで盛んに製造され てきた。その後ウランの軍事利用が始まり、ウ ランガラスを製造することが困難となったが, 現在でも19世紀に製造されたウランガラス製 品はアンティークショップやインターネットな どで手に入れることができる。今回使用した試 料の写真を図3に示す。紫外線を照射すること によりきれいな緑色の蛍光を呈している。組成 分析から今回使用した試料に含まれる重元素は ウランのみと分かっている。図4にはウランガ ラスから取得された HAADF 像を示す。エル ビウムの時と同様に HAADF 像には明瞭な輝 点があらわれ、 ウランガラス中のウランを原子 分解能で観察することに成功した。HAADF 像からウランガラス中のウランは原子レベルで 分散していることが分かる。宝飾品として使用 されてきたウランガラス中のウランが. 分散状 態が盛んに研究され最適化されてきた EDFA 中のエルビウムと同様に原子レベルで分散して いたことは筆者にとって驚きであった。



図3 (a)紫外線照射前, (b)後のウランガラス、紫外 線を照射することにより緑色の蛍光を呈している.



図4 ウランガラスの HAADF 像.



 図5 (a)分子動力学計算により得た光ファイバー中エルビウム近傍の原子モデル(b -e)マルチスライス法による HAADF 像シミュレーション結果. デフォーカス (Δf) および試料厚さ(t)依存性.

このようなアモルファス構造に取り込まれた 重元素ドーパントを可視化するためには,電子 線のフォーカス位置と試料厚さが重要である。 HAADF像のデフォーカス量および試料厚さ 依存性をシミュレーションした結果を図5に示 す。分子動力学計算により原子構造を決定し, マルチスライス法によりHAADF像を計算し た。デフォーカス量が大きくなるにつれ重元素 の可視性は著しく下がる(図5(b)(c))。また, フォーカス位置が重元素位置と一致していたと しても, 試料が厚くなるにつれバックグラウン ドの明るさが増し, 相対的に重元素を識別しに くくなることが分かる (図5(d)(e))。以上の 結果から, HAADF法では非常に薄い領域に 存在し, さらに電子線のフォーカス位置と近接 している重元素ドーパントのみが可視化されて いることが明らかとなった。

最後に

本稿では最新の球面収差補正 STEM を用い

たガラス中の重元素ドーパントの可視化に関す る研究を紹介した。今回は原子番号乙が大き く異なる重元素ドーパントについて報告した が、STEMを用いて測定される電子分光法 (EELS: Electron energy loss spectroscopy) を併用することにより、乙が母相と比較的近い 元素についても高い空間分解能で分析すること ができる。本稿で紹介したようにSTEM法は 結晶だけではなくアモルファス材料にも強力な 分析手法である。今後STEM法を活用するこ とにより、高機能なアモルファス材料の開発が 促進されることを期待したい。

謝辞

本研究はオーストラリア・モナッシュ大学の Scott D. Findlay 研究員,東京大学の幾原雄一 先生,増野敦信先生,井上博之先生,住友電気工 業株式会社の斎藤吉広氏,山口浩司氏との共同 研究である。また,ウランガラスは東京大学の 岡部徹先生からご提供いただいた。本研究は科 学研究費補助金(22686059,23656395,25106003) のサポートにより行われた。また,計算の一部 は東京大学物性研究所のスーパーコンピュー ターを用いて,STEM 観察は東京大学先端ナ ノ計測センターを用いて行われた。ここに謝意 を表する。

参考文献

- T. Mizoguchi, S. D. Findlay, A. Masuno, Y. Saito, K. Yamaguchi, Y. Ikuhara, and H. Inoue, ACS Nano, 7 (2013) 5058–5063.
- [2] 阿部英司,科学技術動向11月号 (2010). (http:// www.nistep.go.jp/achiev/ftx/jpn/stfc/stt116 j/ report1.pdf)
- [3] R. Ishikawa, E. Okunishi, H. Sawada, Y. Kondo, F. Hosokawa, and E. Abe, Nature Mater. 10 (2011) 278 – 281.
- [4] R. Huang, T. Hitosugi, S. D. Findlay, C. A. J. Fisher, Y. H. Ikuhara, H. Moriwake, H. Oki and Y. Ikuhara, Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 051913
- [5] S. J. Pennycook, L. A. Boatner, Nature 336 (1988) 565–567.
- [6] T. Tohei, T. Mizoguchi, H. Hiramatsu, H. Hosono, and Y. Ikuhara, Appl. Phys. Lett. (2009) 95193107 -1-3.
- [7] Y. Tokumoto, S. Amma, N. Shibata, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, J. Appl. Phys. 106 (2009) 124307-1-4.
- [8] H. Tan, S. Turner, E. Yücelen, J. Verbeeck, and G. van Tendeloo, Phys. Rev. Lett., 107 (2011) 107.
- [9] N. Shibata, S. J. Pennycook, T. R. Gosnell, G. S. Painter, W. A. Shelton, P. F. Becher, Nature 428 (2004) 730–733.
- [10] K. van Benthem, A. R. Lupini, M. P. Oxley, S. D. Findlay, L. J. Allen, S. J. Pennycook, Ultramicroscopy, 106 (2006) 1062–1068.