

オングストロームビーム電子回折法による 不均一非晶質SiOの構造解析

東北大学材料科学高等研究所

平田 秋彦

Structure analysis of inhomogeneous amorphous SiO using angstrom-beam electron diffraction

Akihiko Hirata

AIMR, Tohoku University

1. はじめに

非晶質構造には周期性が無いことから、X線回折などの散乱曲線にはブロードなピークのみが観測され、結晶構造における明瞭なブラッグピークが多く観測される状況とは大きく異なっている。このため、非晶質物質の構造解析は一般的に結晶物質と比べて非常に困難である。非晶質の主な解析手法としては、可能な限り高い散乱角まで散乱強度を測定することにより構造因子を導出し、フーリエ変換によって精密な動径分布関数を得ることで実空間での原子の配位環境を調べる方法が使われてきている^{1,2)}。これにより配位数や原子間距離の情報を得ることが可能である。しかし、この動径分布関数の情報は試料全体から得られる1次元の平均情報でもあるため、そこから3次元構造を再構築する

のは本質的に難しい問題である。特に構造が空間的に不均一である場合には、いくつかの異なる構造的特徴を持つ領域からの情報が重なって得られることになり、問題はさらに複雑になる。そこで、重なった情報を分離するため、我々は透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM)、中でもビーム位置を制御できる走査型透過電子顕微鏡 (Scanning TEM: STEM) を使ったオングストロームビーム電子回折法に注目して研究を行ってきている³⁻⁵⁾。本記事では、この手法と放射光 X 線散乱法を組み合わせて行った不均一アモルファス酸化シリコン (SiO) の構造解析例について紹介する⁵⁾。

2. 不均一非晶質 SiO の構造解析

一酸化酸素 (SiO) は宇宙空間に多く存在する物質であるが、SiO の気体を冷却することで非晶質 SiO が得られることが知られている。非晶質 SiO は光学用の反射防止膜、保護膜、またはガスバリアフィルムなどに応用されてきており、近年ではリチウムイオン2次電池の次世代

〒980-8577

仙台市青葉区片平2-1-1

TEL 022-237-8019

E-mail: hirata@wpi-aimr.tohoku.ac.jp

の負極材としての応用が期待されている。非晶質 SiO が合成されたのはおよそ 1 世紀以上前にまで遡るが⁶⁾、その構造の複雑さからこれまで多くの議論がなされてきた⁷⁾。そこで本研究では、同一の非晶質 SiO 試料についてオンゲストロームビーム電子回折法および放射光 X 線散乱法によって測定を行い、より現実的な構造モデリングを試みた。

まず、非晶質 SiO の局所構造を調べるために STEM 観察を行った。原子番号に敏感な高散乱角環状暗視野 (HAADF: High-Angle Annular Dark Field) -STEM 像を撮影したところ、1~2 nm 程度のスケールで明暗のコントラストが見られた。Si および O の原子番号の違いから、HAADF-STEM 像における明るい領域は Si リッチ、暗い領域は O リッチの領域である可能性が示唆される。明暗コントラストの起源を調べるため、直径およそ 0.8 nm の電子線を用いて明・暗の領域およびそれらの界面からオンゲストロームビーム電子回折パターンを撮影した。図 1 にそれぞれのナノ領域から得られた電子回

折パターンを示す。非晶質の局所構造から得られるパターンはその構造の方位に強く依存するため、実際には多くの領域からパターンを撮影して適切な方位のパターンを選び出している。得られたパターンを解釈するために、まず分子動力学 (MD: Molecular Dynamics) シミュレーションを用いて非晶質 Si および SiO₂ の構造モデルを作成した。非晶質 Si および SiO₂ のモデルから抜き出した局所構造の様々な方位からの回折パターンを調べたところ、実験で明・暗領域から得られたパターンをそれぞれ良い一致を示した。界面からのパターンも、後述する不均一な最終モデルにおける Si と SiO₂ の界面から得られたもので説明できた。これらのことから、非晶質 SiO 中には Si および SiO₂ 的なナノ領域が存在し、界面には特徴的な構造があることが示唆された。

次に STEM 像とオンゲストロームビーム電子回折により得られた局所情報をもとに、大域情報である放射光 X 線散乱の構造因子 $S(Q)$ を満たす構造のモデリングを行った。まず非晶質

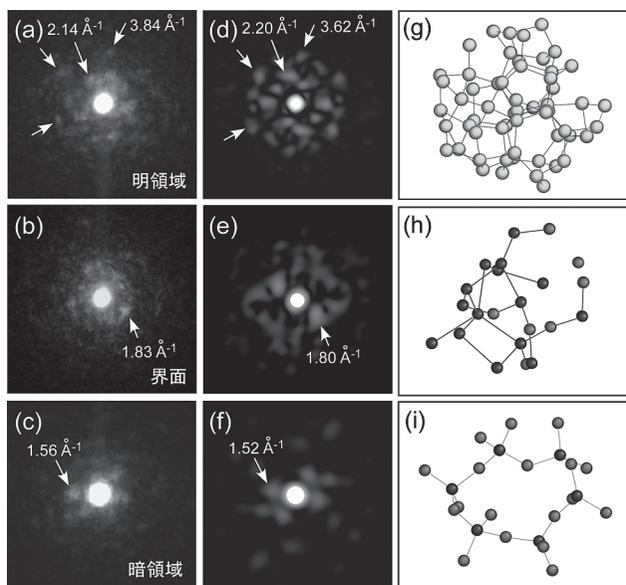


図 1. オンゲストロームビーム電子回折法を用いて非晶質 SiO の直径 0.8 nm 程度の領域から得られた電子回折パターンとそのシミュレーション。(a)-(c) HAADF-STEM 像の明領域、界面、暗領域から得られた電子回折パターン。(d)-(f) Si、界面 (亜酸化 Si)、および SiO₂ の 3 つの構造モデル ((g)-(i)) から計算で得られた電子回折パターン。(文献 5)

SiO₂ モデルの中心部に球形の非晶質 Si モデルを埋め込み、さらに MD 計算で可変電荷ポテンシャルを用いた界面の緩和を行った。その後、逆モンテカルロ計算⁸⁾を使って実験で得られた構造因子 $S(Q)$ にフィットさせ、最終構造を得た。図 2 (a) に最終構造のモデル図、2 (b) には実験およびモデルから得られた構造因子 $S(Q)$ の比較を示している。両者の $S(Q)$ は非常に良い一致を示し、局所および大域の構造情報を満たすモデルが得られていることがわかる。この構造モデル中にどのような Si の原子配位が存在するかを調べたところ、図 2 (c) に示すように 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計で 20% 程度存在することが明らかとなった。このような多量の亜酸化物構造の存在が、本研究で見られた特徴的な $S(Q)$ の形状や報告されている高い燃焼熱と関係している可能性が考えられる。

3. おわりに

今回取り扱った非晶質 SiO のような不均一性を内在する物質から得られる X 線散乱データ $S(Q)$ は、上述した不均一構造モデルだけでなく、均一構造モデルによっても説明することが可能である。この場合、どちらが妥当な構造モデルであるかを大域情報である $S(Q)$ だけから判断するのは難しいため、STEM 等で得られるような局所情報の相補的利用が有効である。特に本オングストロームビーム電子回折法は逆空間情報であるため X 線・中性子散乱などとは相性が良く、どの局所領域が $S(Q)$ のどの部分の強度に寄与しているかを直接議論することが可能であるため、今後多くの不均一非晶質構造の理解に役立つものと期待される。

文献

- 1) S. R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials* 2nd edn. (Longman, London, 1990) .
- 2) Y. Waseda: *Anomalous X-Ray Scattering for*

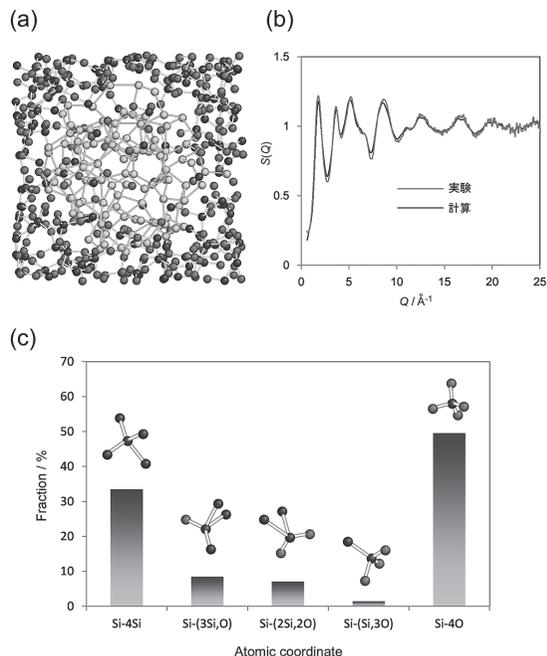


図 2. (a) 最終的に得られた非晶質 SiO の不均一モデル、(b) 実験およびモデルから計算された X 線構造因子 $S(Q)$ 、および (c) 構造モデルに存在する Si の配位構造とその割合 (文献 5)

Materials Characterization (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2002) .

- 3) A. Hirata, P. F. Guan, T. Fujita, Y. Hirotsu, A. Inoue, A. R. Yavari, T. Sakurai, M. W. Chen, *Nature Mater.* 10, 28-33 (2011) .
- 4) A. Hirata, L. J. Kang, T. Fujita, B. Klumov, K. Matsue, M. Kotani, A. R. Yavari, M. W. Chen, *Science* 341, 376-379 (2013) .
- 5) A. Hirata, S. Kohara, T. Asada, M. Arao, C. Yogi, H. Imai, Y. W. Tan, T. Fujita, and M. W. Chen, *Nat. Commun.* 7, 11591 (2016)
- 6) C. F. Mabery, *Amer. Chem. Jour.* 9, 11-15 (1887) .
- 7) A. Hohl, T. Wieder, P. A. van Aken, T. E. Weirich, G. Denninger, M. Vidal, S. Oswald, C. Deneke, J. Mayer, and H. Fuess, *J. Non-Cryst. Solids* 320, 255-280 (2003) .
- 8) R. L. McGreevy, *J. Phys.: Condens. Matter* 13, R 877-R 913 (2001) .