不均一アモルファス酸化シリコン (SiO) 構造の精密構造解析

東北大学 材料科学高等研究所, 産総研・東北大 数理先端材料モデリングOIL 平田秋彦

物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点, 科学技術振興機構 さきがけ 小原真司

(株)日産アーク エネルギーデバイス解析部 今井英人

東北大学 材料科学高等研究所 陳 明偉

Akihiko HIRATA, Shinji KOHARA, Hideto IMAI and Mingwei CHEN: Detailed Structure Analyses of Inhomogeneous Amorphous Silicon Monoxide

We present an approach for constructing a realistic structure model of inhomogeneous amorphous materials by combining angstrom-beam electron diffraction, synchrotron X-ray scattering, and simulation techniques. Local structure information obtainable by angstrom-beam electron diffraction is effective to choose a probable model from some possible models that satisfy a structure factor of X-ray scattering. We applied this approach to amorphous SiO and successfully constructed a realistic model including nanoscale Si and SiO₂-like regions together with abundant interfacial Si suboxides.

1. はじめに

アモルファス物質は構造に周期性がないことから、結晶物質と比べて構造解析・構造モデリングが本質的に困難である。アモルファス構造の場合、X線回折などの散乱曲線にはブロードな強度のみが観測され、明瞭な多くのブラッグピークが高散乱角側まで見られる結晶構造における状況とは異なっている。これまでそのブロードな強度からできる限り多くの情報を得るために多くの試みがなされてきた。¹⁾ 一般的な手法としては、X線や中性子線を用いて散乱強度を測定して構造因子($S(Q)$)を導出し、さらにフーリエ変換によって動径分布関数を得ることで原子の配位環境が従来調べられてきている。これにより配位数や原子間距離の情報を得ることができ、アモルファス構造の特徴を把握するのに大変有用である。しかし、動径分布関数の情報は三次元構造を一次元に投影したものであり、さらに試料全体から得られる平均情報でもあるため、そこからアモルファスの三次元構造を再構築するのは本質的に難しい問題である。

アモルファスの三次元構造を散乱実験のみから構築するための手法として逆モンテカルロ(RMC: Reverse Monte Carlo)計算が知られている。簡単に言えば、原子を立方体セルの中に配置し、X線散乱などで得た $S(Q)$ にモデルからの計算値が近くなるように原子を順次動かしていく手法である。これは分子動力学法(MD: Molecular dynamics)のように原子間ポテンシャルを設定する必要がないため、さまざまな物質に対して構造モデ

リングが可能である。しかしながら、RMC計算の開発者のレビュー²⁾にあるように、このプロセスでは実験を満たす多くのモデルのうち一番ランダムな構造が生成されるという性質がある。このことから、RMC計算を使ったモデリングでは、原子間距離や配位数などの拘束条件を与えて計算するなどして、妥当な構造を得るノウハウが必要である。

さらにアモルファスの多くは多成分系であるため、モデリングはさらに複雑になる。そこで、X線散乱、中性子散乱、X線異常散乱、中性子同位体置換、EXAFSなど複数のテクニックを組み合わせることにより、特定元素の周辺環境の情報を分離することが可能となり、複雑な多成分系解析の見通しが非常に良くなる。一方で、これらの情報は試料の広い領域から得られたものであり、空間的には平均された情報であるため、例えば、不均一なアモルファス構造である場合にはいくつかの異なる特徴をもつ構造領域からの情報が重なって得られることになる。このような場合に空間的に情報を分離するため、われわれはこれまで透過電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscopy)および走査型透過電子顕微鏡(STEM: Scanning TEM)を使った局所電子回折法に注目して研究を行ってきた。³⁾⁻⁵⁾ 通常はナノビーム電子回折法と呼ばれるが、ここではアモルファスの局所構造情報を得るためにオングストロームレベルまでビームを絞り込むことが本質的に大事な点であるため、われわれはこの手法を特にオングストロームビーム電子回折法と呼び区別している。本稿では、この手法と放射

光X線散乱法を組み合わせで行った不均一アモルファス一酸化シリコン (SiO) の構造モデリング例⁵⁾について主に紹介する。

2. 透過電子顕微鏡を用いたアモルファス局所構造解析

ここでは、従来行われてきたTEMおよびSTEMによるアモルファス局所構造の解析例について簡単に紹介する。アモルファスの局所構造をTEMで直接観察しようという試みは1970年代から行われている。しかし、アモルファスは結晶のように明瞭な周期をもたずランダムな原子配列のため、TEMの結像系の不完全さに起因するランダムノイズに構造情報が埋もれてしまい、真の局所構造の観察が困難であることが議論されてきた。⁶⁾つまり、ノイズからいかに構造情報を抜き出すかがこの手法の問題点である。これに対し、弘津らは構造モデルを使った像シミュレーションにより埋もれた構造が明瞭に観察できる最適フォーカス値を系統的に推測し、それに基づいたTEM観察からアモルファス合金における ~ 2 nm程度に広がった秩序構造の存在を示した。^{7), 8)} また、電界放出電子銃の発達に伴い電子線をナノスケールまで絞ることが可能となり、ナノビーム電子回折法によっても同様に秩序構造の特徴が調べられてきている。⁸⁾⁻¹⁰⁾ これは逆空間の情報ではあるが、より直接的に局所構造を検出できるのが有利な点である。一方で、ホロコーン暗視野像中のスペックルを解析することによりアモルファス中の秩序構造の分布を統計的に調べる手法としてフラクチュエーション電子顕微鏡法 (FEM: Fluctuation Electron Microscopy) が1990年代から開発されてきており、特に発達した秩序構造 (微結晶) が混在したアモルファスの解析に有効である。¹¹⁾ また近年、STEM観察で高散乱角側の強度を用いることによりアモルファス中の重元素を直接観察しようという試みも近年なされており、アモルファス中のドーパ元素の分布を調べるのに有効な手段である。¹²⁾

3. オングストロームビーム電子回折法

ここではわれわれがこれまで行ってきたSTEMを使ったオングストロームビーム電子回折法³⁾⁻⁵⁾について説明する。本手法では通常より小さい集束レンズ絞りを使うことにより、上述した従来のナノビーム電子回折法よりもビームサイズをさらに小さくし、かつビームの平行度も保持しているのが特徴である。これによりサブナノメートルのアモルファス局所構造 (発達した秩序ではなくアモルファスの基本構成要素となるような構造) からの明瞭な電子回折が取得可能である。また、STEMの走査機能を使うことによりビーム位置を制御でき、位置情報付きの電子回折データセットを得ることができる。図1に

図1 オングストロームビーム電子回折法の概要.³⁾ (Schematic of angstrom-beam electron diffraction method.) (左) オングストロームビーム電子回折法の模式図. アモルファス試料にサブナノメートルスケールまで絞った電子線を照射して局所領域からの電子回折パターンを撮影する. (右上) ビーム強度プロファイルの計算結果. (右下) ビームサイズを変えてアモルファス金属から得た一連の電子回折パターン.

は本手法の概略図とさまざまなサイズのビームを用いてアモルファス合金から得た種々の電子回折パターンを示す。比較的広い領域 (100 nm 程度) から得られたパターンはアモルファス特有のいわゆるハローパターンを呈しており、中心の透過波から外側へ向かって強度プロファイルをとればX線などで得られる散乱曲線と同等なものとなる。一方、ビームサイズを数nmまで絞った場合には強度は離散的なスポットの集合となり、オングストロームレベルになると結晶で見られるような明瞭なパターンが得られる。ただし、このスポットは微結晶に起因するものではなく、アモルファス特有の局所構造によるものであることが解析から明らかとなっている。この特徴はアモルファス酸化物やほかのアモルファス物質でも同様であり、本手法によりアモルファスの局所構造の情報を二次元回折パターンとして取得することが可能である。

アモルファスの局所領域から明瞭な回折パターンを撮影するには適切な条件設定が必要である。最新の球面収差補正STEMを利用すれば電子線を0.1 nm程度まで絞ることは可能であるが、ビーム径をやみくもに小さくすると集束角が大きくなるため、電子回折スポットが広がってしまい解析が困難になる。また、本解析では原子そのものというよりはある程度の原子集団を対象にしているため、ビーム径を少し広げたほうがむしろ好都合である。アモルファス合金の場合、5 μm 径の集束レンズ絞りをを用い集束角約3.3 mrad、ビーム径約0.36 nmの条件で撮影を行った。また、アモルファス酸化物や半導体の場合には同様の条件を用いると逆空間での分解能が

十分でないため、特注の3.5 μm 径の集束レンズ絞りを使得って集束角を1.0 mrad程度まで抑え、明瞭な電子回折スポットが観察できる条件を実現した。ただし、ビーム径は約0.8 nmとなり空間分解能は少し犠牲になることになるが、酸化物や半導体は金属と比較して密度が低いいため大きな問題にはならない。

4. 不均一アモルファス SiO の構造解析

一酸化シリコン (SiO) は星間物質として宇宙に多く存在する物質として知られているが、SiOの気体を冷却することでアモルファスのSiO固体が得られる。アモルファスSiOは光学用の反射防止膜やガスバリアフィルムなどに利用されてきており、近年では次世代の二次電池用負極材として期待されており^{13), 14)}一部では既に実用化されている。アモルファスSiOはおよそ1世紀前に初めて合成され¹⁵⁾これまでその構造については多くの議論がなされてきた。主な論点は、不均化反応によりSiOがSiとSiO₂へ分解しているか否かである。アモルファスSiOの燃焼熱はSiとSiO₂の混合物のそれと比べて200～800 cal高いことから¹⁶⁾従来その構造は固有のものであると考えられてきた。しかし、近年の研究からはSiとSiO₂の混合物であるという説が有力である。¹⁷⁾⁻²⁰⁾さらに、混合物モデルを仮定したSi-SiO₂界面構造についても議論がなされており²⁰⁾実験結果に基づいた構造モデリングが待たれていた。本研究では、同一のアモルファスSiO試料についてオングストロームビーム電子回折法および放射光X線散乱法により測定を行い、計算機シミュレーションを併用することで、両方の実験を満たす構造モデリングを試みた。

4.1 放射光X線散乱測定

まず精密な構造因子 $S(Q)$ をアモルファスSiOから得るため、SPring-8において放射光X線散乱実験を行った。図2には得られた $S(Q)$ を示す。アモルファスSiおよびSiO₂から得られた $S(Q)$ ^{21), 22)}と、それらを平均した(Si + SiO₂)混合物の $S(Q)$ も比較のために示している。アモルファスSiOとSi + SiO₂の $S(Q)$ を比較すると、高散乱角側では非常に一致を示すものの、低散乱角側の細かい部分で違いがあることがわかる。特にSi + SiO₂の $S(Q)$ においては第1シャープ回折ピーク(FSDP: First Sharp Diffraction Peak)の分裂が見られるが、SiOでは見られない。つまり、アモルファスSiOはSiとSiO₂の単なる混合物というよりはむしろ固有の構造をもつことが示唆される。

4.2 TEM/STEM観察およびEELS測定

次にアモルファスSiOの局所構造の特徴を調べるためにTEM/STEMを用いた観察を行った。観察に用いたTEM/STEMは日本電子製JEM-2100F(加速電圧200 kV)である。観察用試料は粉碎法で作製し、マイクログリッド上に分散した小片のエッジに近い薄い領域で観察を

行った。このようなエッジ領域の厚みは別途行った原子間力顕微鏡の測定からおおよそ5 nm以下と見積もられる。図3には直径100 nm程度の領域から撮影した制限視野電子回折パターン、高分解能TEM像、および高分解能STEM像を示す。ここで示すSTEM像は、高散乱角環状暗視野(HAADF: High-Angle Annular Dark Field)-STEM像であり、そのコントラストは原子番号の1.4～2乗に比例することが知られている。まず、制限視野電子回折パターンはアモルファスに典型的なハローリングがいくつか見られ、その強度極大の位置はX線散乱の $S(Q)$ におけるピーク位置と一致している。高分解能TEM像ではアモルファス特有の網目状のコントラストが観察され、一見すると均一構造のように見える。しかし、原子番号に敏感なHAADF-STEM像においてはナノスケールで明暗のコントラストが見られた。SiとOの原子番号を考慮すると、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高い。ただ、試料の厚さや密度に違いがある場合にも同様のコン

図2 放射光X線散乱法を用いてアモルファスSiOから得られた構造因子 $S(Q)$ (中段赤線)。⁵⁾ (Structure factor $S(Q)$ for amorphous SiO obtained using synchrotron X-ray scattering technique.) 比較のため、アモルファスSiO₂(上段)、アモルファスSi(下段)から得られた $S(Q)$ とそれらを足し合わせたもの(中段青線)も示す。編集部注: カラーの図は電子版を参照下さい。

図3 アモルファスSiOから得られたTEM/STEM観察の結果。⁵⁾ (TEM/STEM observation for amorphous SiO.) (a) 制限視野電子回折パターン(100 nm程度の広い領域から撮影)、(b) 高分解能TEM像、および(c) HAADF-STEM像。

図4 アモルファスSiOの局所領域から得られたEELSプロファイル.⁵⁾ (EELS profiles obtained from local regions in amorphous SiO.) 右に示すHAADF-STEM像中の明・暗領域およびその界面から測定を行った。

トラストが見られるため、解釈には注意が必要である。

HAADF-STEM像の明暗のコントラストの起源を調べるため、まず、ナノ電子エネルギー損失分光法 (EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy) を用いてこれらの領域のSiの電子状態を調べた。図4はHAADF-STEM像の明・暗領域およびその界面から得たSi LエッジのEELSプロファイルである。SiおよびSiO₂標準試料から取得したものも比較のために示している。明および暗領域から得たEELSプロファイルの形状はSiおよびSiO₂から得たそれと類似していることがわかった。この結果から、HAADF-STEM像のコントラストの起源が単なる厚さや密度の違いでないことが示された。

4.3 オングストロームビーム電子回折測定

アモルファスSiOの局所構造の特徴を調べるため、およそ0.8 nm径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グストロームビーム電子回折パターンを撮影した。それぞれの領域から得られた特徴的な電子回折パターンを図5に示す。アモルファスの局所構造から得られる回折パターンの強度は方位に強く依存するため、実際には非常に多くのパターンを撮影し、その中から特徴的なものを選び出している。結晶の場合で言えば、特徴的なパターンを得るために晶帯軸入射へ電子線の方向を調整する作業と同様である。ここに示している3枚のパターンはSTEMの走査機能を利用して、ビームを制御することにより連続した明・暗領域とその間の界面から撮影したものである。得られたパターンの解釈のため、まず分子動力学 (MD: Molecular Dynamics) シミュレーションを用いてアモルファスSiおよびSiO₂の構造モデルを作製した。アモルファスSiおよびSiO₂の構造モデルから抜き出した局所構造のさまざまな方位からの回折パターンを調べたところ、明・暗領域から得

図5 オングストロームビーム電子回折法を用いてアモルファスSiOの局所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.⁵⁾ (Angstrom-beam electron diffraction patterns and corresponding simulated patterns obtained from local regions in amorphous SiO.) (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 (珪酸化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。計算で得られたパターンは実験の特徴をよく再現している。

られたパターンをそれぞれよい一致を示した。また、界面からのパターンも後述する最終的に得られた不均一構造モデルにおけるSiとSiO₂の界面から得られたもので説明できた。これらの直接的観察から、アモルファス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。

SiはSiO₂と比較してアモルファスになりにくい物質であるため、Si的なナノ領域が結晶化している可能性もある。そこで、Siが結晶であるかどうかの判別法を簡単に議論したい。図6にはSiの結晶およびアモルファスの構造図と対応する電子回折パターンを示す。結晶は[111]方向からの入射で、パターンには結晶の対称性を反映した6回対称のスポットの配置が見られる。一方、アモルファス局所構造でも方位を調整すると結晶の[111]入射パターンと同様なものが得られる。しかし、完全な6回対称からは歪んでおり、スポット強度も結晶と比べかなり弱い。それに加え、アモルファスの場合、6回対称の内側の透過波に近い部分 (FSDP位置) に強いスポットが現れる。これらのことから、ナノ領域が結晶SiであるかアモルファスSiであるかを判別することが可能であり、今回のアモルファスSiOでは結晶Siの存在を示すデータは得られなかった。つまり、Si的領域は結晶化せずにアモルファス構造を保っていると考えられる。

ここでは、上述のオングストロームビーム電子回折に関して統計的な解析を行うため、HAADF-STEM像中の明・暗領域およびその界面からそれぞれ20程度のパターンを取得し、それらを積算して一次元プロファイルとしたものを図7に示す。これは空間的に分離された $S(Q)$ に近い情報であり、 $S(Q)$ との比較によるピーク位置の議論は可能である。明・暗領域から得られた強度プロファイルのFSDPの位置はそれぞれアモルファスSi・SiO₂のFSDP位置と一致していることがわかる。さらに、界面

図6 結晶およびアモルファスSiの電子回折パターン。(Electron diffraction patterns from crystal and amorphous Si.) (a) 結晶Siおよび(b) アモルファスSiの構造モデル。(a') および(b') はそれぞれのモデルから計算された電子回折パターン。

図7 アモルファスSiOのHAADF-STEM像における明・暗領域および界面から得られた局所電子回折パターンの積算強度プロファイル。⁵⁾ (Average intensity profiles obtained from bright, dark, and interface regions in HAADF-STEM image of amorphous SiO.)

から得られたプロファイルは明・暗領域とは異なる特徴的な形状を示し、特にFSDPはSiおよびSiO₂のギャップを埋める位置に観察された。また、SiO₂のFSDP位置よりも高角側に2つ目のピークがあり、これもX線散乱の $S(Q)$ と矛盾がない。これらのことから、X線散乱で得られた $S(Q)$ はこれら3つの領域からの成分が足し合わされたものとして理解することが可能である。

4.4 不均一アモルファスSiOの構造モデリング

次に、STEM像、EELS、およびオング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SiO構造のモデリングを行った。まずアモルファスSiO₂モデルの中心をくり抜き、そこに球形のアモルファスSiモデルを埋め込む。アモルファスSiのサイズはSTEM像で得られた明領域のサイズと同等であり、構造モデル全体の密度や組成は実験値に合わせた。また、この段階では界面構造が不安定であると考えられるので、可変電荷ポテンシャルを用いたMD計算によって界面の緩和を行った。この段階で $S(Q)$ は実験をおおまかに再現できるものとなったが、より完全な構造を得るためにRMC計算を使って実験で得られた構造因子 $S(Q)$ にフィットさせ、最終構造モデルを得た。図8aには最終構造のモデル図、図8bには実験およびモデルから得られた $S(Q)$ 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・大域両方の構造情報を同時に満たす構造が得られていることがわかる。この構造モデル中に存在するSiの配位構造を調べたところ、図8cに示すようにSi-4Siおよび

図8 アモルファスSiOの最終構造モデル。⁵⁾ (Final structure model for amorphous SiO.) (a) 最終的に得られたアモルファス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。

図9 RMCで作製したアモルファスSiOの均一モデルとS(Q)のフィッティング結果.⁵⁾ (Homogeneous structure model made with RMC.)

Si-4OのほかSi-(3Si,1O), Si-(2Si,2O), Si-(Si,3O)のような亜酸化物も合計で20%程度存在することが明らかとなった。また, Si的領域とSiO₂的領域はこれら亜酸化物の配位構造によってなめらかに繋がっている様子が明らかとなった。

RMC法を使ったアモルファス構造のモデリングで困難な点は, 同様なS(Q)を示す多数の構造が存在し得ることである。²⁾ 今回のケースのように不均一性が内在する場合には, 構造モデリングはさらに難しくなる。そこで, 今回取り扱ったアモルファスSiOにおいて, 上述した不均一構造モデルだけでなく, Si-(2Si,2O)のネットワークで作られる均一構造モデルによってもX線散乱実験のS(Q)を再現できるかを試してみた。均一モデルは原子をランダムに配置したのち, 配位数の拘束条件をかけたRMC計算によってS(Q)にフィッティングしたものである。図9に示すように, この均一モデルによっても実験のS(Q)をほぼ再現することは可能であった。つまりまったく違う2つの構造モデル(均一および不均一モデル)がほぼ同一のS(Q)をもつことが示された。アモルファス物質の解析で放射光X線を使ってS(Q)を精密に求めるのは言うまでもなく大事であるが, それに加えてTEMなどを使った局所の情報も同時に重要であることが本物質では浮き彫りになった。今回のSiOの不均一構造は極端な例ではあるが, アモルファス構造は大な

図10 密度汎関数法による各構造モデルのエネルギー計算.⁵⁾ (Energy calculation for the three models.)

り小なり不均一性を含むはずであり, 局所から得られた実験データを注意深く解析してX線などの大域のS(Q)と突き合わせる必要があるだろう。

最後に, 得られた構造モデルの全エネルギーを調べた。図10には最終的に得られた不均一モデル(MD+RMC), RMCで修正される前の不均一モデル(MDのみ), および均一モデルに対して計算した全エネルギー値を示す。最終構造のほうがRMC修正前の構造に比べて低エネルギーになっており, S(Q)にフィットさせることにより安定な構造が得られていることがわかる。また, 均一構造は2つの不均一構造に比べてエネルギーがかなり高く, 界面に亜酸化物構造を多く含むような不均一構造をとるほうが, エネルギー的に利得があることが明らかとなった。本系では従来から(2SiO₂→Si+SiO₂)の不均化反応が進むと言われているが, アモルファスSiOの分解は常にナノスケールで留まり, 500℃程度まで加熱してようやくSiナノ結晶が形成される程度である。今回モデリングを行ったアモルファスSiOは単に分解が進んでしまった混合物というよりは, 原子スケールで多様な配位構造を特定の割合で含むことにより安定化される固有の準安定構造であるように見える。

5. おわりに

現在, 多くの実用材料にアモルファス物質が利用されているが, 必ずしも原子レベルで均一なわけではなく, そのような不均一性が物性・特性と関係している場合も多いと考えられる。本稿では不均一アモルファス構造のモデリング例として, 近年二次電池用負極材としても注目されているアモルファスSiOを紹介した。アモルファスSiOは固有の構造をもつか, あるいは不均化したSi+SiO₂混合物であるか, がこれまで議論されてきており, 定量的な構造モデリングが待たれていた。われわれは放射光X線散乱法とオングストロームビーム電子回折法を相補利用して, 大域構造情報と局所構造情報の両方をモデリングに反映させた。その結果, アモルファスのSiおよ

びSiO₂的領域に加えてSi亜酸化物構造の領域が20%程度含まれることが明らかとなった。アモルファスSiOのような空間的不均一性をもつ場合は、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、オングストロームビーム電子回折法のような局所情報の相補的利用が特に有効である。オングストロームビーム電子回折法はX線・中性子散乱などと相性が良く、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、これらを相補的に利用することにより今後多くのアモルファス構造の理解が深まることを期待したい。

本研究は、科学研究費補助金・挑戦的萌芽研究「酸化物ガラスにおける第1回折ピークFSDPの実空間マッピング」(研究代表者：平田秋彦)、科学技術振興機構個人型研究(さががけ)「機能性不規則系物質の原子・電子レベル構造解析基盤の構築」(研究者：小原真司)、などの援助によって得られた。また、本研究の一部は、科学技術振興機構CREST「界面科学に基づく次世代エネルギーへのナノポーラス複合材料開発」(研究代表者：陳明偉)、科学技術振興機構のイノベーションハブ構築支援事業の「情報統合型物質・材料開発イニシアティブ(MI2I)」などから支援を受けた。

文 献

- 1) S. R. Elliott: "Physics of Amorphous Materials 2nd ed.", Longman, London (1990).
- 2) R. L. McGreevy: *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, R877 (2001).
- 3) A. Hirata, P. F. Guan, T. Fujita, Y. Hirotsu, A. Inoue, A. R. Yavari, T. Sakurai and M. W. Chen: *Nature Mater.* **10**, 28 (2011).
- 4) A. Hirata, L. J. Kang, T. Fujita, B. Klumov, K. Matsue, M. Kotani, A. R. Yavari and M. W. Chen: *Science* **341**, 376 (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) O. L. Krivanek, P. H. Gaskell and A. Howie: *Nature* **262**, 454 (1976).
- 7) Y. Hirotsu and R. Akada: *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, L479 (1984).
- 8) Y. Hirotsu, T. Ohkubo and M. Matsushita: *Microsc. Res. Tech.* **40**, 284 (1998).
- 9) J. W. Cowley: *Ultramicroscopy* **90**, 197 (2002).
- 10) A. Hirata, Y. Hirotsu, T. Ohkubo, T. Hanada and V. Z. Bengus: *Phys. Rev.* **74**, 214206 (2006).
- 11) M. M. J. Treacy, J. M. Gibson, L. Fan, D. J. Paterson and I. McNulty: *Rep. Prog. Phys.* **68**, 2899 (2005).
- 12) T. Mizoguchi, S. D. Findlay, A. Masuno, Y. Saito, K. Yamaguchi, H. Inoue and Y. Ikuhara: *ACS Nano* **7**, 5058 (2013).
- 13) J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, C. Capiglia, J.Y. Xie and O. Yamamoto: *Solid State Ionics* **152-153**, 125 (2002).
- 14) C. M. Park, W. Choi, Y. Hwa, J. H. Kim, G. Jeong and H. J. Sohn: *J. Mater. Chem.* **20**, 4854 (2010).
- 15) C. F. Mabery: *Amer. Chem. Jour.* **9**, 11 (1887).
- 16) J. W. Mellor: "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", John Wiley & Sons (1972).
- 17) 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 (2003).
- 18) K. Schulmeister and W. Mader: *J. Non-Cryst. Solids* **320**, 143 (2003).
- 19) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, M. Kodzuka, H. Yamamura, T. Saito, H. Iba and K. Hono: *Scr. Mater.* **69**, 92 (2013).
- 20) A. Sakko, *et al.*: *Phys. Rev. B* **81**, 205317 (2010).
- 21) K. Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang and S. C. Moss: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3460 (1999).
- 22) S. Kohara and K. Suzuya: *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S77 (2005).

プロフィール

平田秋彦 Akihiko HIRATA
東北大学 材料科学高等研究所
Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan
e-mail: hirata@tohoku.ac.jp
産総研-東北大数理先端材料モデリングOIL
MathAM-OIL, AIST-Tohoku University
専門分野：材料科学, 電子顕微鏡
現在の研究テーマ：電子顕微鏡と数理手法を組み合わせた非晶質物質の構造抽出

小原真司 Shinji KOHARA
物質・材料研究機構 (NIMS), 先端材料解析研究拠点
Research Center for Advanced Measurement and Characterization, National Institute for Materials Science
JST さががけ
JST, PRESTO
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1丁目1-1
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan
e-mail: KOHARA.Shinji@nims.go.jp
専門分野：無機化学
現在の研究テーマ：回折実験と計算機シミュレーションを組み合わせたガラス・液体の構造解析

今井英人 Hideto IMAI
㈱日産アーク, エネルギーデバイス解析部
Energy-Device Analysis Department, NISSAN ARC Ltd.
〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町1
1 Natsushima, Yokosuka, Kanagawa 237-0061, Japan
e-mail: imai@nissan-arc.co.jp
専門分野：構造解析, 材料物性, 電気化学
現在の研究テーマ：リチウムイオン二次電池, 燃料電池などエネルギーデバイス向けの先端解析技術の開発

陳 明偉 Mingwei CHEN
東北大学 材料科学高等研究所
Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan
e-mail: mwchen@wpi-aimr.tohoku.ac.jp
専門分野：材料科学, エネルギーデバイス, 電子顕微鏡
現在の研究テーマ：ナノポーラス材料, 金属ガラス, セラミックスなどの構造・物性の相関, 応用