アモルファス薄膜と超微粒子の構造

京都工芸繊維大学工芸学部 物理学教室

塩 尻 詢

§ 1. はじめに

アモルファス薄膜の構造とその結晶化過程を電子顕微鏡を用いて観察するのは1965年我 々が最初に行い、例えば、酸化チタン薄膜にはルチル構造とアナターゼ構造の領域が存在 するとか、アモルファスから成長する薄膜の成長の晶癖がバルク結晶のそれとは異なると か、その際に転位が結晶中に導入される機構等を明らかにした $^{1,2)}$. その後、同様な観察 がなされているが、当時は顕微鏡の分解能も悪く、回折コントラストによって、議論をす るのがせいぜいであった、近年の電子顕微鏡の発達は目覚ましく、点分解能は 0.2 nm に 近づき、原子レベルでの構造を観察することも可能になった、本研究は、高分解能電子顕 微鏡を用いて、アモルファス薄膜の構造を調べることを目的の1つとした、一般に、アモ ルファスといえば、原子位置の秩序のない構造不規則系のことを指すが、不規則合金や混 晶のように組成が無秩序な置換型不規則系もアモルファスと考えてよい、構造不規則系に ついては、本研究の前に、我々は、WO₃、TiO₂、MOO₃3)、Ge薄膜⁴⁾などについて高分解能 電子顕微鏡観察を行い、その構造について考察し、また、高分解能電子顕微鏡観察法での 問題点などを議論している⁵⁾、82に本研究で行った硫化アンチモン薄膜に対する。構造。 結晶化の観察結果⁶⁾を報告する、置換型不規則系の構造も、スピングラス、ポーラーグラ スの性質を考えるとき、重要で興味ある問題である、従来、X線、電子線、あるいは中性 子線回折によって、構造解析がなされてきたが、これらはあくまでも平均的な構造を求め るものである、局所的な原子配置がわかれば、これらの性質の解明に対して得ることが多 いであろう、このような考えで、スピン・グラスの性質をもつと報告されていたFe₂TiOs 7-9)と BaTi_{2-x}Sn_xFe₄O₁₁ 系¹⁰⁻¹²⁾、および、ポーラー・グラスの性質をもつBa_xK_{2-x}Fe_x Ti_{6-x013}系 12,13) に対して、高分解能電子顕微鏡観察を行い、これらの性質と構造の関係 について考察した、この観察によって、磁性クラスターや分極した格子のクラスターを像 として判別できることも明らかになった.これらの結果は§3にまとめられている.

超微粒子あるいは煙微粒子は、一般に、金属を低圧ガス中で加熱蒸発あるいは加熱燃焼させて作る。3次元的に小さいことのために、特異な物性が現れることはよく知られたことであるが、その結晶構造、成長も、バルクとは違っていることがある。その1つは、融点よりかなり低い温度で粒子同志が衝突して成長することである。我々は、これらの現象を、電子顕微鏡の像で確証し、成長式を導いた¹⁴⁾、異なった物質粒子同志が接合する場合、共晶系、包晶系合金と同様な構造をした粒子が生じる。例えば、Ag粒子とCu粒子との接合では、共晶点よりはるかに低い温度で、層状に銀と銅が析出した粒子が生じる。§4に本研究で行った、Ag-Cu 粒子系の接合成長を熱解析し、その成長を焼結理論で説明した結果¹⁵⁾を示す。

§ 2. Sb₂S₃ 非晶質薄膜の構造と結晶化⁶⁾

常温のKCI 上に真空蒸着したSb₂S₃ 膜の電子回折像はハロー・パターンである. それを 1 ~0.1 A/mm² 程度の電子線で照射加熱したときの構造変化をJEM 200CX 高分解能電子顕微鏡(Cs=1.2 nm) で観察した. 加熱によって膜は結晶化するが、Sb₂S₃ 結晶は斜方晶で、その c軸方向に-(Sb・S)-(Sb・S)- のジグザク鎖をもつ一種の高分子である. 膜厚が20nmより厚いときには、結晶はc-軸と[110]-軸に沿って成長する. c-軸はバルクの容易成長方向軸である. 結晶化は20 nm/40 s程度で進み、結晶化した部分には(100)、(110)の格子像が観察された. しかし. これらの格子像には局所的な歪みがあり、これは結晶化による密度変化に基づくと考えられる. 実際. 光学研磨した水晶振動子板上に真空蒸着し、振動数変化で膜の重量を測定し、多重干渉計で膜厚を測定するという方法 16)で、Sb₂S₃ 非晶質薄膜の密度を測定すると。 3.42 ± 0.06 g/cm³ となり、結晶の密度 4.64 g/cm³ の26 減となっている. 非晶質部分の像中でも、結晶との境界付近では直径 3~5 nm、境界より遠い部分では 1~2 nm程度の大きさで交差した格子縞と認められる像が見られた.

膜厚が20 nm より薄い場合には、結晶化のためには、強い電子線の照射が必要であり、 このときには、 100~200 nm幅でc-軸方向にリボン状に伸びた結晶が生じ、リボンとリボ ンの間には小傾角粒界が形成される。この膜の非晶質膜部分には直径 3~5 nmの範囲で交 差した格子間隔に一致する縞が観察された。蒸着したままの膜でも 1~ 1.5 nm 径の範囲 で稿と認められる模様が現れていた。顕微鏡像は電子線の軸上照射で撮られたものである から、文献5)で考察した様にこれらの縞模様は膜内部に存在する周期性、すなわち、結 晶格子像に類似したものと考えることができる、非晶質膜の密度が結晶の密度より小さい ということは、その中に多くのダングリング・ボンドがあることを意味している。したが って。Sb₂S₃ 非晶質薄膜も、WO₃ などの酸化物³⁾やGe⁴⁾非晶質薄膜と同様に、表面に多く のダングリング・ボンドをもった、かなり歪んだ格子からなる粒子と考えることができよ う、非晶質膜を加熱すると、隣接した粒子のダングリング・ボンド同志が結合し 3~5 nm 径の結晶核が形成され,また核同志の併合成長が起こる.これが結晶化である.ダングリ ングボンドの結合,不安定ボンドの結晶格子的結合に際して、結晶化熱が発生する、膜が 薄いときには,熱の発生もすくなく,それは直ちに散逸してしまうので,結晶の成長は容 易方向軸に沿って、緩かに起こる、膜厚が比較的厚い場合には、結晶-非晶質境界で発生 した熱は直ちに散逸せず、この熱のために結晶化は加速されることになる、Sb₂S。結晶で は、C-軸方向の熱伝導率はそれに垂直な方向に比べて 2.1~3.5 倍大きい、結晶の成長は 結晶化熱の伝導の大きい方向で遅くなるから²⁾, 20 nm 以上の厚さの膜で容易成長方向で ない[110]-方向への成長がみられることは、このような非晶質膜からの結晶化における現 象として、熱伝導率の異方性を考慮して理解できる。

§3. 置換型不規則系の構造

3.1 Fe₂TiO₅ の結晶構造⁷⁻⁹⁾

Atzmony ら¹⁷⁾ は、磁気測定によってFe₂TiO_s はスピングラスの性質をもち、中性子線

回折で(121) 反射が現れないことから、 Fe^{3+} と Ti^{4+} は斜方晶 Bbmmの(8f)と(4c)の位置に不規則に分布していると結論した。また、 Fe_2TiO_5 中の強い反強磁性相互作用は短距離交換力に因るものであり、非磁性イオンが金属位置の1/3を不規則に占めることが、スピングラスの性質を示す原因であるとした。我々は、この結晶の構造をX線回折、電子線回折、および、電子顕微鏡の構造像の解析によって調べた。その結果、構造はa=2.223、b=0.373、c=0.980 nm、 $\beta=116.2$ の単斜晶であって、Fe、Ti、0 原子は、表 1 に示すパラメーターをもって、C2O(4c)位置、すなわち、 \pm (u, v)、v; 1/2+u, 1/2, v) を占めることがわかった。この構造では、 Fe^{3+} と Ti^{4+} は規則配置をしている。実際、我々の透磁率の測定では Fe_3TiO_5 結

| 原子 | u | w |
|-------|-------|-------|
| Fe(1) | 0.475 | 0.615 |
| Fe(2) | 0.624 | 0.812 |
| Fe(3) | 0.970 | 0.107 |
| Fe(4) | 0.774 | 0.927 |
| Ti(1) | 0.131 | 0.313 |
| Ti(2) | 0.283 | 0.430 |
| 0(1) | 0.035 | 0.086 |
| O(2) | 0.027 | 0.329 |
| 0(3) | 0.198 | 0.248 |
| 0(4) | 0.206 | 0.522 |
| O(5) | 0.384 | 0.653 |
| O(6) | 0.875 | 0.148 |
| O(7) | 0.710 | 0.031 |
| O(8) | 0.699 | 0.755 |
| O(9) | 0.547 | 0.889 |
| O(10) | 0.555 | 0.600 |
| | | |

配置をしている、実際,我々の透磁率の測定では Fe_2TiO_5 結晶はスピングラスの性質を示さず,58~K以下では反強磁性で

表1 Fe₂TiO₅ の原子位置

あった. したがって、置換型不規則系の構造の観察という我々の目的はこの試料では果されなかったことになる.

3.2 BaTi_{2-x}Sn_xFe₄O₁₁ 系結晶の構造と磁性クラスターの観察¹⁰⁻¹²⁾

BaTi₂Fe₄O₁1 結晶は、表2に示すように、P63/mmc の六方晶で、(4e)および(6g)の位置はFe³+とTi⁴+が不規則に配置しており、(2d)位置はFe³+のみが占める。この結晶のTiはSnによって任意の量で置換えることができる。最近、磁性測定によって、BaTi₂Fe₄O₁1はキュリー点165 K、スピングラスゆくカラントスピングラスからスピングラスからスピングラスの性質に、x=2 近くでスピングラスの性質

| BaTi ₂ Fe ₄ O ₁₁ Hexagonal P6 ₃ /mmc a=0.584, c=1.360 nm | | | | BaSn ₂ Fe ₄ O ₁₁ Orthorhombic Cmcm a=0.5968, b=1.0336 c=1.3749 nm | | | | | | | | | | | | |
|--|------|-----|-----|--|-----------|--------|------|----------------------------------|---|--------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--|--|---|--|
| | | | | | | | | atom | | x | у | z | atom | × | У | 2 |
| | | | | | | | | Ba Fe M(1) M(2) O(1) | (2c) (2d) (6g) (4e) (12k) (6h) | 1/3 1/3 1/2 0 1/6 5/6 | 2/3 2/3 0 0 1/3 2/3 | 1/4 3/4 0 1/6 1/12 1/4 | Ba (4c) Fe(1) (4c) (Fe(2) (4b) M(1) (8d) M(2) (8f) (0(1) (16h) 0(2) (8f) (0(3) (8g) (0(4) (4c) | 0 0 0 1/4 0 1/4 0 1/4 | 1/3 1/3 1/2 1/4 0 1/12 1/6 1/12 5/6 | 1/4 3/4 0 0 1/6 1/12 1/12 1/4 |
| 0(3) | (4f) | 1/3 | 2/3 | 7/12 | 0(5) (8f) | ŏ | 1/3 | 7/12 | | | | | | | | |
| M(1),(2) Fe:Ti=3:2 random | | | | M(1) Fe:S | Sn=2:3 | rand | mot | | | | | | | | | |
| | | | | | M(2) Fe:S | 5n=3:2 | rand | iom | | | | | | | | |

表 2 BaTi₂Fe₄O₁₁ とBaSn₂Fe₄O₁₁ 結晶の構造

をほとんど完全に失ってしまうことが見出された $^{18)}$.

図1は厚さ10nmのBaTi₂Fe₄O₁₁ の[011]-高分解能電子顕微鏡像である。種々の構造モデルに対して、いろいろな条件で撮影した一連の像の計算機シミューレーションを行った結果、例えば、図1の矢印で示した、黒点の黒さの強い部分は、Fe原子が多い[011]-原子列が集っていると見なせることがわかった。Feの多い原子列は、Fe³+とTi⁴+の不規則配置によって生じるのであるが、これらは TiO₆ 八面体によって囲まれた FeO₆ 八面体のクラスター、すなわち、スピングラスの性質を与える因となる磁性クラスターであると考えられる。像から求めたクラスターの大きさは、おおよそ 1~2 nmであるが、これは、ニールの関係式を用いて磁性測定より計算で求められた体積 $10^{-2.0}$ cm³ 19) と一致する。

また、我々は、BaSn₂Fe₄O₁₁ 結晶の構造をX線粉末回折および高分解能電子顕微鏡法より、表2に示すごとく決定した。この構造ではBaTi₂Fe₄O₁₁ 結晶における(6g)位置の一部に対応するCmcmの(4b)位置もFe原子で固定されており、BaSn₂Fe₄O₁₁ 結晶のSnとFe-イオンの分布の規則度はBaTi₂Fe₄O₁₁ のTiとFe-イオンの分布の規則度より高い。BaTi_{2-x}Sn_xFe₄O₁₁ においてxが増すにつれて、規則度は高くなり、こ

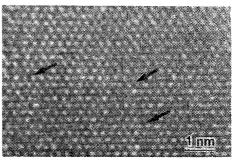


図1 BaTi₂Fe₄O₁₁ の[011]-構造像

のため、磁性クラスターとして有効な大きさにFe³+が配列する確率は減少し、前述したようなスピングラスの性質の変化が起こったと説明することができる。事実、BaSn₂Fe₄0₁1 結晶の電子顕微鏡像では、磁性クラスターとみられるコントラストは観察できなかった。

3.3 BaxK_{2-x}FexTi_{6-x}0₁₃系結晶の構造と分極格子のクラスターの観察 11, 12)

BaxK2-xFexTis-x013結晶は単斜晶C2/mで,図2に示すように稜と隅を共有して金属一酸素八面体が並び,その間にトンネル構造をもつ、K2TisO13 (X=0)ではトンネルの中のA位置をK+が、Ba2Fe2Ti4O13 (X=2)ではBa2+が占める。一般には、Ba2+とK+が X:2-X の割合で不規則にA位置を占める。M(2)位置は常にTi4+によって占められるが、M(1)とM(3)の位置は、Fe3+とTi4+が、Ba2+とK+の電荷のバラン

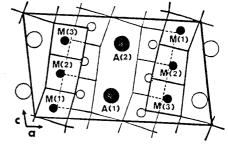


図2 BaxKz-xFexTis-x013の構造

スを保つようにして不規則に分布している. 高分解能電子顕微鏡像によって, このような置換型不規則系の局部的原子配置を検出する試みとして, この研究はなされたのである.

最近、 $BaxK_{2-x}FexTi_{6-x}O_{13}$ 系の磁気・誘電測定がなされた 20 、 $x \ge 1.2$ の結晶の誘電率ー温度曲線に周波数依存性のカスプが見られ、結晶はポーラーグラスの性質を示すと結論された。このようなカスプは $x \le 0.8$ では現れない。

図3は厚さ10 nm のBa₂Fe₂Ti₄O₁₃結晶の [130]-像である. 計算機シュミレーションによって検討した結果、連なった2っの明るい斑点(矢印)はTiの多い[130]-原子列に、明るい斑点が分離して見える所はFeの多い[130]-原子列に対応するコントラストであることがわかった。両端を「FeO。八面体で区切られた「iO。八面体の列は、Fe³⁺

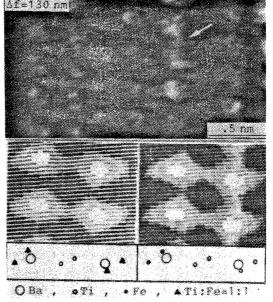


図3 Ba₂Fe₂Ti₄O₁₃結晶の[130]-構造像

とTi**の不規則な分布によってできるものであり、ポーラーグラスの性質を与えるコヒーレントに分極した領域、すなわち、分極した格子のクラスター 20 と見なされる。したがって、図3の矢印はこのクラスターの像である。なお、電気双極子を引起こすカチオンの分極は、 $0.01~\mathrm{nm}$ 以下であるから、それを直接電子顕微鏡像で検出することはできない。

xの異なる他の試料の構造像も撮られた、いずれの像の中にも、同じ原子列を反映する 斑点のコントラストの間に、図3でみられたような差異が現れた、これらは、不規則性に 基づく構成原子の分布の違いによるものである。原子列の構成成分とそれに対応する斑点 の強度との関係を、計算機による像シュミレーションによって検討した。

§ 4. 煙微粒子の接合成長¹⁵⁾

低圧ガス中で物質を加熱して作る煙微粒子の接合成長過程を調べるために、銀粒子と銅

粒子の混合系に対して、走査示差熱分析を行った、 また、この粒子接合を拡散による焼結理論によっ て解釈した。

実験に用いたAg煙粒子とCu煙粒子の平均粒径は 共に 20 nmで、その中には5 nm以下の粒径のもの も含まれていた、図4は走査示差熱分析の一部で, 23 Wt. % Cu のデータである. 図中の点線は昇温 **−冷却後.再び加熱したときの値である.測定結** 果から次ぎのことがわかった、すなわち、(1) 測 定をした 0~68 wt. % Cu の試料の示差熱分析曲 線には、いずれも 100℃付近より始まり 500℃以 下で終わる緩かな発熱ピークが現れる。発熱量は **7~10 cal/gで, このピークは再加熱の曲線では** 完全に消失している.(2)合金系ではバルクの共 晶点 779℃付近に鋭い吸熱ピークが現れるが,そ れ以外の吸熱ピークは何等観察されない、これら のことから、従来、接合と呼ばれていた低温での 粒子間の結合過程は、この発熱反応と対応したも のであって、吸熱反応を伴う融解現象では無いこ とが明らかになった、接合によって生じる表面エ ネルギーの減少に伴う発熱量は粒子径に依存し, 例えば、半径5 nmのAg粒子が8 nmに、あるいは10 nmのAg粒子が40 nm になったときは、10cal/g で ある。この値はオーダー的に実験結果をよく説明 している。

表3は半径10 nmmの2つの球状粒子が接合し,

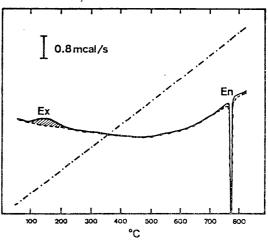


図4 23 wt. % Cu の示差熱分析曲線

| 銅の孤散 | | | |
|------|----------|----------------------|----------------------|
| 温度 | t (体積) | t (表面) | t(体積 銀中) |
| 25℃ | | 4x10 ⁷ yr | 3 h |
| 100 | 3x10° yr | 10° d | 3 s |
| 200 | 9 yr | 1 s | 3x10 ⁻³ s |
| 300 | 1 h | 5x10 ⁻⁵ s | 4x10 ⁻⁵ s |
| 400 | 1.5 s | 4x10 ⁻⁶ s | 2x10 ⁻⁶ s |

| 銀の拡散 | | | | | |
|------|----------------------|-------|----|--------------------|-----|
| 温度 | t (体積) | t (境) | 界) | t(体積 | 鋼中) |
| 25℃ | | 5 y | yr | 10° y | r |
| 100 | 15 yr | 25 | d | 1 | d |
| 200 | 21 min | 1 | đ | 3 | S |
| 300 | 0.3 s | 4 8 | in | 4x10 ⁻³ | S |
| 400 | 9x10 ⁻⁴ s | 20 | S | 3x10 ⁻⁵ | s |

表3 ネック成長の時間

1 nm幅のネックを形成するまでの時間を、焼結理論に従って 22) ,体積拡散、表面拡散、粒界拡散に対して計算した結果である。ガス中で物質を加熱したとき、煙中で瞬時に接合が起こる 14)ということは、表面拡散、不純物拡散を考えると、十分理解できることである。表4は、表面拡散によって、半径 aの2つの球状 CU 粒子が $^{x=0.1 \cdot a}$ 幅のネックを作

るまでの時間の計算値である. 粒径と温度によって接合に至るまでの時間が異なる. しかし、観察時間 t, x/a の比の値を実際的な値に設定たときの温度を接合温度と定義すると、これは物質による接合の難易を表す目安として用いることができ、現実には接合温度以下では粒子成長が起こらないように見える.

| 銅の表面拡散 | | | | | | |
|--------|--------------------|----------------------|----------------------|-----------|--|--|
| 温度 | t(a=1nm) | t(a=10nm) | t(a=100nm) | t(a=1 µm) | | |
| 100℃ | 14 s | 100 d | 3x10³ yr | | | |
| 200 | 10 ⁻⁴ s | 1 s | 3 h | 4 yr | | |
| 300 | | 5x10 ^{-s} s | 5x10 ⁻¹ s | 13 d | | |
| 400 | | | 4x10 ⁻² s | 6 min | | |

表4 ネック成長の時間

参 考 文 献

- 1) E. Suito and H. Shiojiri: Proc. Jpn. Acad. 41, (1965) 455; H. Shiojiri: J. Phys. Soc Jpn. 21, (1966) 335; M Shiojiri, H. Horikawa and E. Suito, Electron Hicroscopy 1966, (Maruzen, Tokyo) Vol. 1, p. 467; H. Shiojiri, Jpn. J. Appl. Phys. 6, (1967) 163; M Shiojiri, H. Horikawa and E. Suito, J. Electron Hicroscopy 17, (1968) 1.
- 2) H Shiojiri, H. Horikawa and E. Suito, Jpn. J. Appl. Phys. 8, (1969) 1077.
- 3) H. Shiojiri, T. Miyano and C. Kaito, Jpn. J. Appl. Phys. 17, (1978) 567; H. Shiojiri, T. Miyano and C. Kaito, Electron Hicroscopy 1678, (Hicroscopical Soc. Canad, 1978) Vol. 1, p. 648; H. Shiojiri, T. Miyano and C. Kaito, Jpn. J. Appl. Phys. 18, (1979) 1937; H. Shiojiri, T. Miyano, Y. Saito and C. Kaito, Suppl. Le Vide, les Couches Mines 1980 1, (1980) p. 413.
- 4) Y. Saito and H. Shiojiri, Suppl. Le Vide, les Couches Hines 1980 1, (1980) p. 727.
- 5) 塩尻 鉤。電子顕微鏡 17, (1982) 13.
- 6) C. Kaito, N. Nakamura, T. Yoshida and H. Shiojiri, J. Crystal Growth 66, (1984) 156.
- 7) M. Shiojiri, Electron Microscopy 1984, (Prog. Comit. Europ. Cong. E.M., Budapest) Vol. 1, p.217.
- 8) H. Shiojiri, S. Sekimoto, T. Haeda, Y. Ikeda and K. Iwauchi, Conf. Proc, 3rd Asia-Pacific Cof. E.H. (Appl. Research Co., Singapore, 1984) p. 142.
- 9) H. Shiojiri, S. Sekimoto, T. Haeda and Y. Ikeda and K. Iwauchi, Phys. Stat. Soli. (a) 84, (1984) 55.
- 10) M. Shiojiri, T. Maeda, S. Sekimoto, K. Iwauchi and Y. Ikeda, Abstractrs 7th Intern'l Summer School on Defects in Crystais and Symposium on Identification of Defects in Semiconductors (Szczyrk, Poland) (1985) p. 75.
- 11) M. Shiojiri, T. Maeda, S. Sekimoto, K. Iwauchi and Y. Ikeda, to be published in Acta Physica Polonica A.
- 12) M. Shiojiri, T. Maeda, Y. Hirota, T. Isshiki and S. Sekimoto, Abstact 3rd Jpn-Chin. Seminar on E.M., (Hangchou, China), (1985) 4p-01.
- 13) M. Shiojiri, T. Maeda, Y. Hirota, T. Isshiki, S. Sekimoto, K. Iwauchi and Y. Ikeda, to be published in J. Microscopy.
- 14) 塩尻 胸, 電子顕微鏡 14, (1979) 27. 参照.
- 15) S. Maeda, S. Iwabuchi and M. Shiojiri, Jpn. J. Appl. Phys. 23, (1984) 830.
- 16) M. Shiojiri, Y. Saito and H. Okada, Jpn. J. Appl. Phys. 16, (1977) 697; H. Shiojiri, Y. Saito, H. Okada, and H. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 18, (1979) 1931.
- 17) U. Atzmony, E. Gurewitz, H. Helamund, H. Pinto, H. Shaked, G. Gorodetsky, E. Hermon, R. M. Hornreich, S. Shtrikman and B. Wanklyn, Phys. Rev. Letters 43, (1979)782.
- 18) K. Iwauchi, Y. Ikeda, N. Koizumi and Y. Bando, J. Hag. Mater. 31/34, (1983) 1384; K. Iwauchi and Y. Ikeda to be published in Phys. Stat. Soli.
- 19) E. Keller, M. Velicescu and F. Haberey, J. Magn. Magn. Mater. 7, (1978) 49.
- 20) K. Iwauchi and Y. Ikeda to be published in Phys. Stat. Soli.
- 21) U. T. Hochli, H. E. Weibel and L. A. Boatner, J. Phys. C 12, L563.
- 22) F. A. Nichols, Acta Het. 16, (1968) 103.