



Title	貴金属中におけるZnO析出メカニズムと界面構造に関する電子顕微鏡学的研究
Author(s)	渡辺, 圭
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第11445号
Issue Date	2014-03-25
DOI	10.14943/doctoral.k11445
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/64924
Type	theses (doctoral)
File Information	Kei_Watanabe.pdf



[Instructions for use](#)

貴金属中における ZnO 析出メカニズムと
界面構造に関する電子顕微鏡学的研究

A TEM study on precipitation mechanism and
interfacial structure of ZnO in noble metal

北海道大学大学院工学院 材料科学専攻

渡辺 圭

目次

第 1 章 緒言	1
1-1 背景.....	1
1-2 ZnO の構造.....	3
1-3 ZnO ナノ粒子	5
1-4 本研究の目的	7
第 2 章 内部酸化と金属/セラミックス異相界面	8
2-1 内部酸化	8
2-2 金属/セラミックス異相界面	14
第 3 章 電子顕微鏡法.....	23
3-1 電子回折法	23
3-2 回折コントラスト像（明視野像と暗視野像）	25
3-3 格子欠陥の像	27
3-4 結晶格子像.....	27
3-5 格子像の形成.....	28
3-6 収差	30
3-7 弱位相物体の像コントラスト.....	32
3-8 動力学的回折効果.....	35
3-9 物質と電子線の相互作用	35
3-10 マルチスライス法.....	36
3-11 電子エネルギー損失分光法（EELS）	39
3-12 収束電子線回折（CBED 法）	45

3-13	本研究で使用した TEM の特徴.....	47
第 4 章 内部酸化により貴金属中に析出する ZnO の析出過程..... 51		
4-1	実験方法	51
4-2	Pd 中の ZnO	54
4-3	Ag 中の ZnO	76
4-4	ZnO 粒子の形態的特徴.....	87
4-5	今後の展望.....	90
4-6	まとめ	93
第 5 章 Pd/ZnO 極性界面の原子・電子構造解析..... 95		
5-1	実験方法	95
5-2	HRTEM・EELS による Pd/ZnO 極性界面の原子・電子構造解析.....	97
5-3	Pd/ZnO 界面構造に与える内部酸化温度の影響.....	112
5-4	まとめ	118
6 章 総括..... 120		
参考文献.....123		

謝辞

第 1 章

緒言

第1章 緒言

1-1 背景

近年、技術革新により材料に対する高集積化、高性能化の要求が厳しくなるにつれて、単独の材料のみでこれらの要求に対応することが難しくなりつつある。そこで、複数の異なる材料を組み合わせる材料のハイブリッド化が試みられてきた。とりわけ、金属／セラミックス複合材料は構造材料、機能材料として古くから利用されてきた。

セラミックスの一種である酸化亜鉛（ZnO）は、人体に対する害がなく白色の粉末であることから、古くから白色顔料や化粧品として利用され、現在ではバリスタの部品として利用されている。一方、ZnO はその特徴的な材料特性からセラミックス半導体や光デバイス材料として応用が試みられている(図 1-1)。

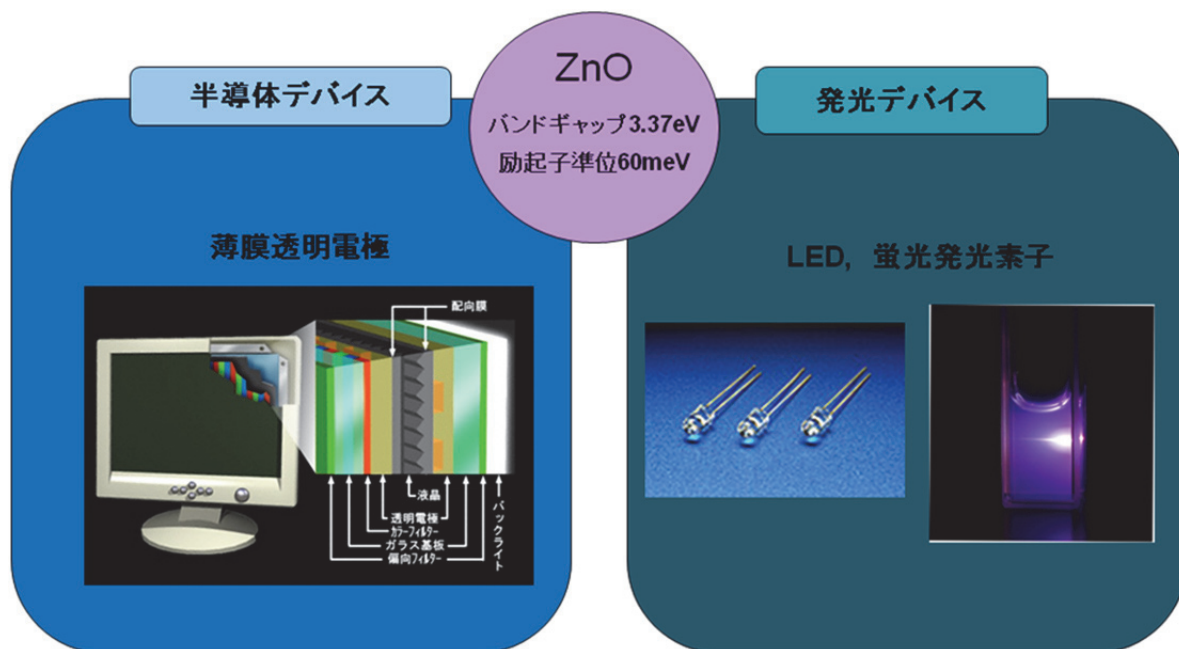


図 1-1 酸化亜鉛(ZnO)の応用例。

ZnO は、3.37eV の直接遷移型バンドギャップ、60meV の励起子束縛エネルギーを持つ。このワイドバンドギャップは可視光を透過し、かつ、Zn 原子を異種原子(例えば Al など)で置換固溶することにより導電性を付与することが出来るため、フラットパネルディスプレイ駆動用の透明電極として注目され、近年では多結晶 Si 並みのキャリア移動度が得られるようになってきている [1, 2]。また、直接遷移型のワイドバンドギャップを持つことより、半導体デバイスやショットキーコンタクトの金属/ZnO 界面を利用した紫外線受光センサーなどの光ダイオードとしての応用も期待されている。しかし、これらデバイスとしての電気的特性は、ヘテロ界面の原子構造に強く影響されることが知られている [1, 3, 4]。このような界面が諸特性に及ぼす影響を軽減する上で、界面制御に基づく材料開発が必要とされ、これに向けた指針を得るためには、界面付近の原子構造を詳細に解析することが重要である。

他方、ZnO のバンドギャップは、電子-ホール再結合発光の波長が紫外光領域であり、紫外系の発光ダイオード(LED)や蛍光素子などの発光素子として今後の展開が期待されている。現在では紫外～青色発光ダイオードに GaN が利用されているが、ZnO は励起子束縛エネルギーが 60meV と GaN と比較して非常に大きく、室温で励起子が安定して存在できる。したがって、GaN よりも発光効率に優れた紫外系 LED としての応用が期待できる材料である。近年の報告によれば、アンモニアによる N ドープを用いた MBE 法により、市販の導電性 ZnO 基板上に製膜した $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜の p 型化に成功し、近紫外光領域での発光強度は市販されている GaN と InGaN の積層型 LED の約 1/10 程度にまで改善されている [5]。また、Ga は自然界では単体で存在せず、その埋蔵量はボーキサイトや閃亜鉛鉱に微量に含まれる程度であり、決して多くはない。加えて、生産についてもボーキサイトや閃亜鉛鉱から Al や Zn を製錬する際の副産物として得られる以外に経済的な生産方法はなく、資源枯渇および材料コストの高騰というリスクと常に隣り合わせである。これに対し、Zn の埋蔵量は豊富であり生産性も高いことから、GaN よりも安価で、かつ資源枯渇のリスクも低減できる。しかしながら、ZnO を発光デバイスとして見た場合、その発光特性や発光効率は ZnO の形状やサイズ、原子構造や結晶性によって大きく異なることが知られている。このため、安定した発光効率を得るためには ZnO のサイズや形態、原子構造についても詳細に解析する必要がある。

1-2 ZnO の構造

ZnO はイオン結合性を持つ II-VI 族化合物で、ZnO 結晶は室温でウルツ鉱型結晶構造を持ち、六方晶系に属する(図 1-2(a))。各原子には他の種の原子四個が正四面体型に配位し、ボンドの向きの異方性、すなわち極性が現れるといった特徴がある。また、ZnO は大きな圧電性を示す II-VI 族半導体としても知られており、ZnS や CdS の 2 倍以上、同じ酸素イオンを持つ BeO と比べると 1 桁大きい圧電定数を持つ。このため、超音波トランジューサー、表面弾性波フィルター、ガスセンサー等多くの機能デバイスに応用されている [6]。近年では ZnO の Zn の一部を Li で置換することにより、強誘電性を示すことも知られている(表 1-1)。

表 1-1 AB 型強誘電性半導体の特性。

	$Pb_{1-x}Ge_xTe$	$Cd_{1-x}Zn_xTe$	$Zn_{1-x}Li_xO$
結晶構造	食塩型	閃亜鉛鉱型	ウルツ鉱型
強誘電相	菱面体	菱面体	ウルツ鉱型?
$T_c(K)$ ($x=0.1$)	200	390	330
E_g (eV)	0.3	1.53	3.2
ρ ($\Omega \cdot cm$)	10	10^3	10^{10}
P_s ($\mu C/cm^2$)	未測定	5	0.9
ソフト・モード	○	×	?
ϵ_{peak}	10^3	50	16

ここで ZnO の結晶構造について、 Zn^{2+} は O^{2-} に対し本来六配位をとるべきであるが、実際の結晶では電子軌道の安定性から四配位となる。このため、陽イオンと陰イオンの充填関係はイオン結合的な観点からはやや無理なものとなり、小さいイオンを取り込んでこの無理を解消しようとする傾向を持つ。イオン半径の小さい Li は ZnO 中に固溶するが、大きい Bi^{3+} は固溶せず ZnO 粒界中にとどまり、バリスタとなることは良く知られている [7]。

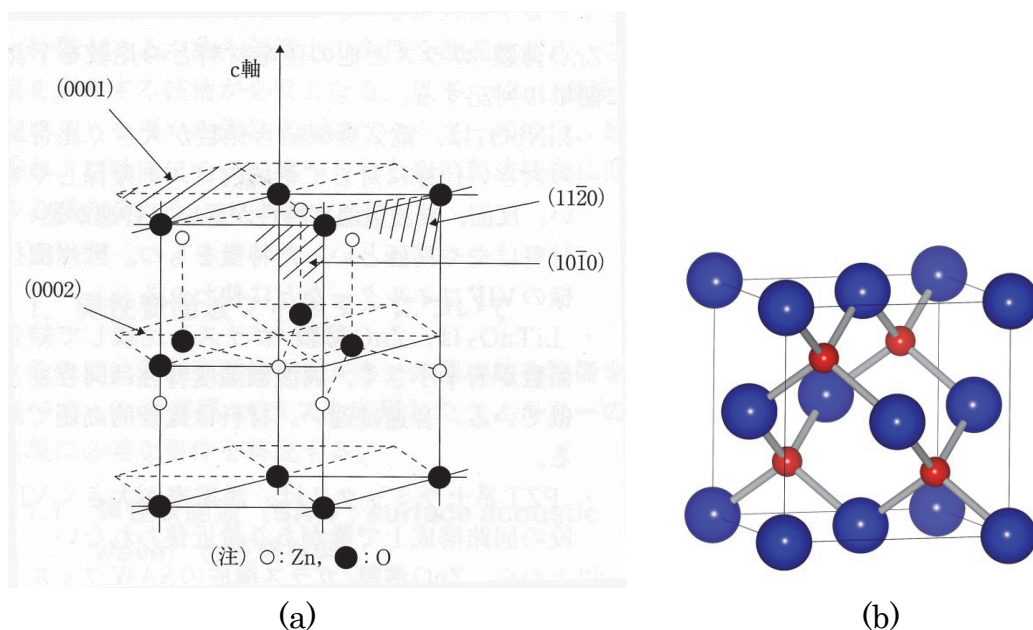


図 1-2 ZnO 結晶構造 (a) ウルツ鉱型。 (b) 閃亜鉛鉱構造。

ZnO は室温で安定なウルツ鉱型結晶構造のほかに、準安定構造として面心立方構造の閃亜鉛鉱型結晶構造をとる(図 1-2(b))。一般に、閃亜鉛鉱構造は高温・高圧下で生成されることが知られている [8]。面心立方構造に位置した Zn 原子の間に O 原子が位置し、ウルツ鉱構造と同様に、各原子に対して他種原子四個が正四面体型に配位した構造になっている。極性面が現れるといった特徴はあるものの、Zn-O の原子間距離はどこも等しく、ウルツ鉱構造のように自発的な分極は生じない。 ZnO を半導体デバイスとして利用する場合、p 型、n 型の両方が必要となるが、ウルツ鉱構造 ZnO は n 型になりやすく、p 型結晶を作るのは極めて困難である。これは、p 型結晶を作るうえで、異種原子をドーピングする際に結晶構造が崩れやすいことが原因であるが、閃亜鉛鉱構造は FCC 構造であるので、安定な結晶構造を維持し p 型半導体を作りやすいという特徴がある。

1-3 ZnO ナノ粒子

1-1-1 で述べたように、ZnO には 3.37eV の直接遷移型バンドギャップ、 60meV の励起子束縛エネルギーを持つという特性がある。この特性から、発光・蛍光素子として利用できる可能性がある。一般に、ナノオーダーの半導体粒子は、バルク結晶とは異なる光学的・電気的特性を示す。これは、粒子のサイズをナノオーダーにすることによりバンドギャップが広がる、いわゆる量子サイズ効果によるものである。この量子サイズ効果により、バルク結晶と比較して発光効率が上昇することが知られている。したがって、ナノオーダーの極めて微細な ZnO 結晶を生産することができれば、より発光効率に優れた発光素子を作製することが可能となり、発光や蛍光素子の領域において、大きな飛躍が予想される。したがって、現在様々な手法でこの ZnO ナノ粒子の作製が試みられている。

一般的な ZnO 結晶の成長方法に、CVD、PVD に代表される気相法と、ゾルゲル法などに代表される液相法がある。

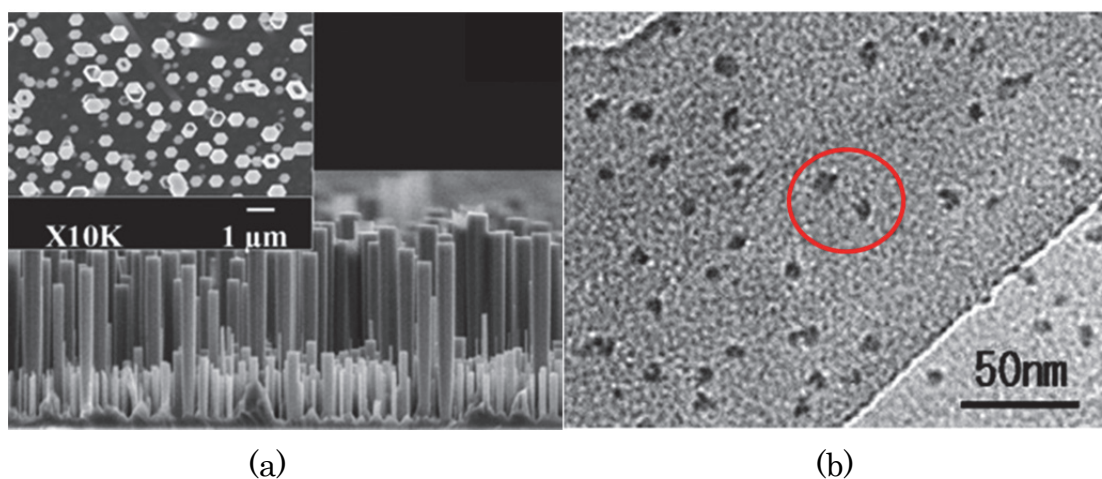


図 1-4 (a) 気相法 (b) 液相法で得られた ZnO 結晶。

図 1-4(a)は CVD 法により得られる ZnO である [9]。ZnO の形状はロッド状であり、ロッドの径はナノオーダーであっても長さはサブミクロンオーダーとなる。一般的に気相中ではこのようなロッド状の ZnO 結晶が得られやすく、ナノ粒子の作製は困難である。また、図(b)は、液相法で得られた ZnO である [10]。

図中赤い円で示された部分に、大きさ 10nm 程度の ZnO ナノ粒子が形成されていることが分かる。液相中では、合成温度・溶液等の実験パラメータをコントロールすることで、このようなナノサイズの ZnO を容易に得ることができる。しかしながら、液相中で得られる ZnO ナノ粒子には、表面付近において構造欠陥（酸素欠損、格子間位置亜鉛）が多く含まれる。そのため、このような粒子の発光では、構造欠陥に起因した緑色の発光が生じてしまう。以上より、気相中、液相中、のどちらの製法においても ZnO のナノサイズ化による発光特性の向上は実現できていない。

これら気相法、液相法に対し、固相中で ZnO ナノ粒子の作製を試みた例はない。内部酸化は、希薄合金を酸化雰囲気中で高温酸化することにより、母相金属内部で溶質元素の酸化物が形成される現象である。得られる粒子はナノオーダーからサブミクロンオーダーの微細な粒子であり、また、形成される界面は原子レベルで平坦な界面であるため、結晶表面上の構造欠陥もない。したがって、内部酸化により得られる ZnO 粒子は発光特性に優れていることが期待できる。内部酸化は ZnO ナノ粒子作製の観点から、固相法に分類することができる。しかしながら、内部酸化により母相金属中に析出する ZnO の析出メカニズムについては報告例がほとんどなく、その詳細を解明する必要がある。

1-4 本研究の目的

代表的なセラミックス材料である ZnO は、3.37eV の直接遷移型バンドギャップを有し、かつ 60meV の励起子束縛エネルギーを持つことから、半導体デバイスや発光素子として今後の展開が期待されている。しかし、デバイスとしての電気的特性は異相界面における原子構造に強く依存し、発光素子の発光効率は ZnO 粒子のサイズや形状、原子構造によって異なることが知られている。したがって、界面制御に基づく材料開発においては、異相界面における原子構造の詳細な解析が、また求める特性の発光素子を得るためには、ZnO 粒子の詳細な解析が必要不可欠である。

内部酸化は、母相金属/酸化物界面において各酸化条件で再現性の良い最も安定な界面を形成するため、金属/酸化物界面構造の解析に適した手法である。また、ZnO ナノ粒子作製の観点から、内部酸化は固相法として分類することができ、析出する ZnO 粒子はナノオーダー～サブミクロンの高結晶性微粒子であるため、発光特性に優れる粒子を作製する手法として期待できる。しかし、内部酸化で析出する ZnO の析出メカニズムに着目した報告例はほとんどなく、そのメカニズムの詳細を解明する必要がある。そこで本研究では、界面制御による材料開発に向けた指針を得ることを目指し、高分解能電子顕微鏡観察に基づき、内部酸化で貴金属中に ZnO を析出させ、形成した金属/ZnO 界面の原子構造について詳細に解析した。また、ZnO ナノ粒子の新たな製造手法を提唱することを目指し、高分解能電子顕微鏡観察に基づき、ZnO 析出物のサイズ・形態・結晶構造に及ぼす内部酸化温度、内部酸化時間、合金組成の影響を調べるとともに、ZnO 析出メカニズムに関する基礎的な知見を得ることを試みた。

第2章

内部酸化と

金属/セラミックス異相界面

2章 内部酸化と金属/セラミックス異相界面

内部酸化は、合金を酸化雰囲気中で高温保持することにより、母相金属内部に添加元素の酸化物が優先的に析出することである。内部酸化で形成される界面は、各酸化条件で再現性の良い最も安定な界面を形成するため、金属/セラミックス界面構造の研究分野では界面作製法として一般的に用いられている。また、内部酸化により析出する酸化物は、ナノオーダー～サブミクロンの高結晶性微粒子であることから、発光特性に優れる粒子を作製する手法として期待できる。本章では、本研究で重要となる内部酸化および金属/セラミックス異相界面の基礎的な知見について述べる。

2-1 内部酸化

2-1-1 外部酸化と内部酸化 [11]

高温酸化では、合金組成や酸化条件によってその酸化挙動が異なる。一般に、合金表面に酸化皮膜（スケール）を形成することを外部酸化、合金内部で添加元素の酸化物が析出することを内部酸化という。A、B二元素からなる合金でAの酸化物の方が熱力学的に安定な（卑な）とき、その酸化挙動が外部酸化となるか内部酸化となるかは直ちには分からない。Aの酸化物が合金表面で皮膜を形成するかどうか判別するのにWagnerのモデルが役立つ[12]。これは、二元合金において卑な金属の酸化物が連続層を形成するのに必要な濃度を推定するもので、次式で示される。

$$N_A > \left(\frac{\pi g}{3} \cdot \frac{N_O \cdot D_O \cdot V_M}{D_A \cdot V_{OX}} \right)^{0.5} \quad (2-1)$$

ここで、 N_A は合金中の A 元素の濃度、 N_O は合金中の酸素の固溶限、 D_A 、 D_O はそれぞれ合金中の A と酸素の拡散係数、 V_x 、 V_{OX} はそれぞれ Zn に対する合金および酸化物のモル体積、 g は内部酸化からスケール形成にかかわるのに必要な

体積変化率で、通常 0.3 程度である。

式(2-1)が成立すれば A 元素の連続的な皮膜が形成され、不等号が逆向きとなれば内部酸化物となる。この様子を図 2-1 に示す。(a)では試料表面に向かう A の流速が内部に向かう酸素の流速より非常に大きいので、A は表面で酸化物となり皮膜を形成する。これに対して(b)では、酸素の流速が相対的に大きいので、A は合金内部で酸化し内部酸化物を形成する。酸化挙動を意図的にコントロールする場合には、合金の組成を制御する必要がある。

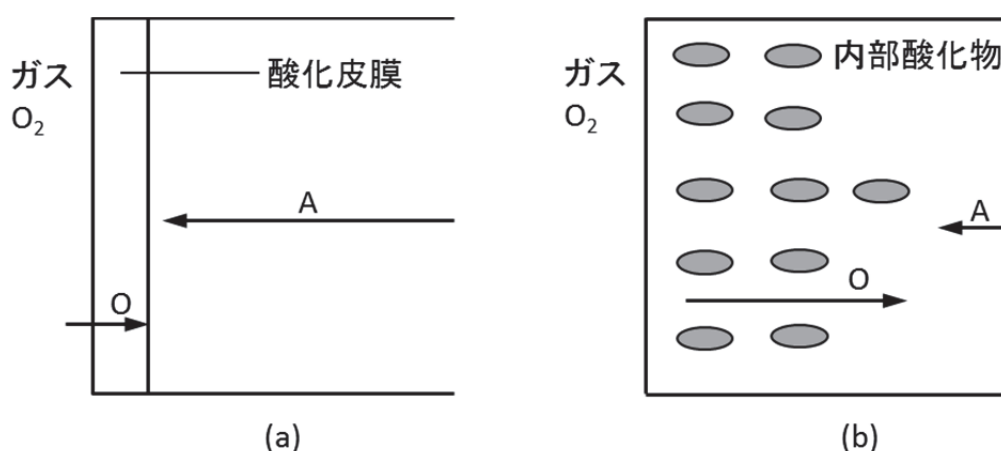
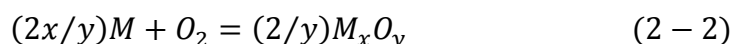


図 2-1 (a)皮膜形成のモデル。(b)内部酸化物形成のモデル。

2-1-2 酸化物の熱力学的安定性 [11]

与えられた雰囲気中で、ある酸化物が熱力学的に安定に存在するかどうかを判定するには、その酸化物の解離圧（平衡酸素分圧）と雰囲気の酸素分圧を比較すればよい。解離圧が雰囲気の酸素分圧より高ければ、酸化物は解離（分解）する。逆に、解離圧が低ければその酸化物は安定である。

金属 M の酸化により酸化物 M_xO_y を生成する反応を次式で示す。



この反応の自由エネルギー変化 ΔG は、次式で表される。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (2-3)$$

ここで、 ΔG° は標準自由エネルギー変化、 R はガス定数、 T は絶対温度、 K は反応(2-2)の平衡定数で、次式で表される。

$$K = \frac{a_{M_xO_y}^{2/y}}{a_M^{2x/y} P_{O_2}} \quad (2-4)$$

ここで、 a は活量、 P_{O_2} は酸素分圧である。

$\Delta G < 0$ ならば酸化は進行する。すなわち、反応(2-2)は右に進む。 $\Delta G > 0$ ならば酸化物は解離する。すなわち、反応(2-2)は左に進み、酸化物は金属と酸素に解離する。平衡状態では $\Delta G = 0$ となり、このとき式(2-3)より ΔG° は次式で示される。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2-5)$$

金属および酸化物が純物質のとき、それらの活量を1とするので、

$$\Delta G^\circ = RT \ln P_{O_2} \quad (2-6)$$

となり、平衡状態では解離圧と雰囲気中の酸素分圧は等しく、次式で示される。

$$P_{O_2} = \exp\{\Delta G^\circ / (RT)\} \quad (2-7)$$

ΔG° をいくつかの酸化物についてまとめたものを図2-2に示す(本研究で用いたPd、Ag、Znについて、補足あるいは強調している)。

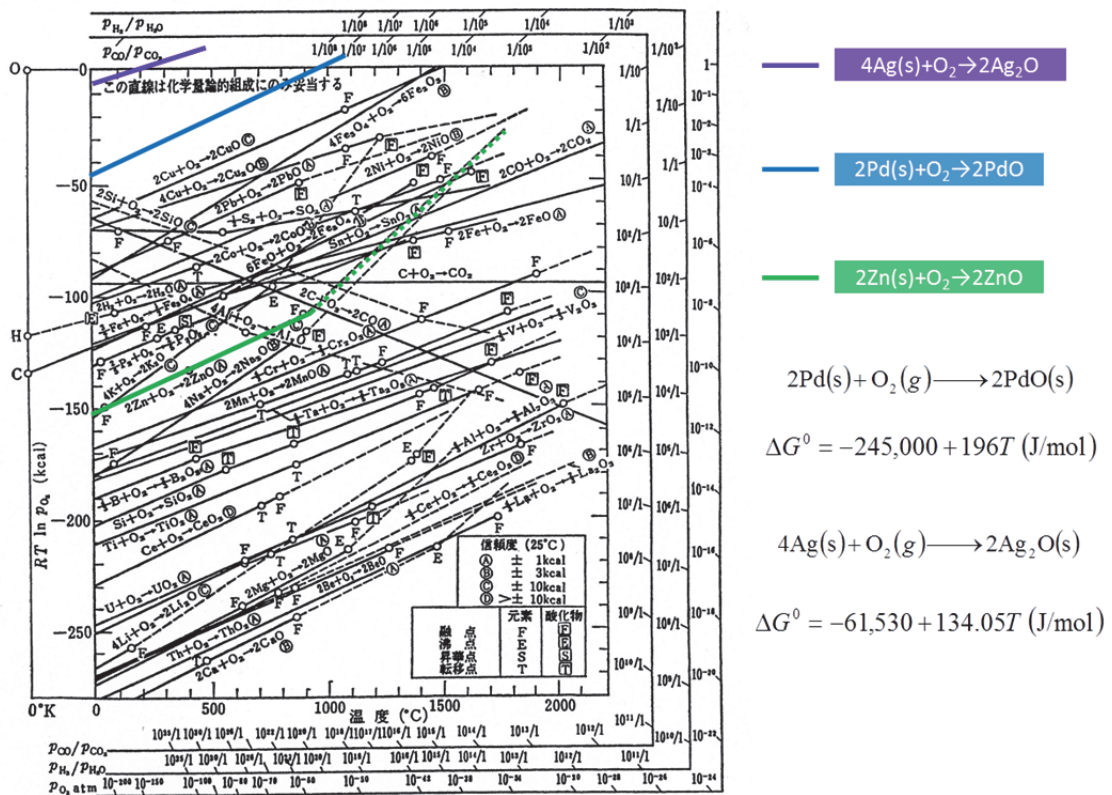


図2-2 酸化物形成標準自由エネルギー(エリンガム図)。

なお、同図は 1mol の酸素についての反応を示している。このような図はエリソングラム図と呼ばれ、硫化、窒化、炭化、塩化などの他の反応についても作られている。図 2-2 で下の方にある酸化物ほど熱力学的に安定である。すなわち、 ΔG° が負の大きな値であり、式(2-7)より解離圧が低いことが分かる。つまり、低い酸素分圧でも存在することを意味する。逆に、貴金属などでは解離圧が非常に高くなる。選択的に内部酸化させたい場合には、式(2-1)に基づいた合金組成の設計に加え、酸化温度での雰囲気之母相金属の解離圧より低く、かつ添加元素の解離圧より高い酸素分圧に調整する必要がある。

2-1-3 酸化挙動に関する諸問題

内部酸化は高温酸化における酸化挙動のひとつであり、外部酸化と内部酸化のどちらが望ましいのかは一概にはいえない。材料の用途によって酸化挙動の制御は異なってくる。

発電用タービンや航空機および自動車のエンジン、原子炉など高温での使用が前提となる高温材料では、セラミックスの優れた保護性・耐熱性・耐酸化性により酸化皮膜の形成が重要となる。ステンレス鋼や Ni 基合金などの耐熱合金においては、その中に含有している Cr や Al と環境中の酸素との反応で、保護性の高い Cr_2O_3 主体の皮膜や Al_2O_3 主体の皮膜を形成して、必要な耐酸化性を維持している。このような材料は、外的要因により皮膜に損傷を受けても、短時間で保護皮膜を再生する、いわゆる自己修復機能を有するように設計されている。しかしながら、使用環境によっては内部酸化が優先的に生じる場合がある [13, 14]。内部酸化によって合金内部に酸化物が析出すると、保護皮膜形成元素が枯渇して保護性の高い皮膜を形成できずに材料の消耗が促進する。したがって、この場合には内部酸化が問題となるため、合金組成は外部酸化が優勢となるように設計される。

一方、自動車用鋼板では軽量化・衝突安全性の両立の目的からハイテン化により強度の向上が実現されてきた。この鋼板のハイテン化のために、Si、Mn、Cr、Al などの合金元素が添加されている。自動車用鋼板では、外観のデザインや材料保護の目的により亜鉛メッキ処理が施されるが、亜鉛メッキ処理前の焼

鈍雰囲気 (H_2-N_2) で添加元素が表面に酸化物を形成すると、酸化物の形成部分で亜鉛と鋼の濡れ性が低下する。これにより均一なメッキ処理ができない、いわゆるメッキ不全の不具合が生じ、問題視されている [15]。したがって、この場合には内部酸化物が形成される方が望ましく、添加元素種およびその組成により酸化挙動を制御するための研究がなされている [15-18]。

本研究では、内部酸化を応用して発光デバイスに向けた ZnO ナノ粒子の作製に着眼しており、酸化挙動の問題に対して直接アプローチしているわけではない。しかしながら、発光デバイスへの応用に向けて ZnO ナノ粒子を作製する場合、ナノ粒子の数密度も発光特性に影響を与える。添加元素の濃度を増加させることで数密度を増加させることが可能となるが、この場合には外部酸化へ遷移し皮膜の形成が問題となる。したがって、内部酸化を促すような第三元素の検討が必要となっている (4-5 節で後述)。

2-1-4 ZnO 内部酸化物の特徴

内部酸化により析出する酸化物は、ナノオーダー～サブミクロンの高結晶性微粒子であり、量子サイズ効果の観点から優れた発光特性が期待される。そこで、内部酸化法で形成される ZnO ナノ粒子の特徴について、気相法あるいは液相法と比較しながら述べる。

気相中での ZnO 結晶の成長方法は、CVD 法 (MOCVD 法) [19-24]、MBE 法 [25]、スパッタ法 [26] などが代表的であり、現在まで多数の研究報告がある。これらの手法により作製された ZnO は結晶性の高いものが得られやすいといったメリットがある反面、製造コストを考慮すれば高温・高真空の大掛かりな設備が必要であるというデメリットもある。また、気相法により得られる ZnO 結晶の形態は多岐にわたり、ナノロッド [19, 20, 23]、ナノワイヤ [20, 23]、ナノコーム [20, 23]、ナノベルト [21]、テトラポッド [20, 22]、薄膜 [24-26] などがある。一般に、気相中で成長する ZnO には優先的な成長方向があり、 $\langle 0001 \rangle$ 、 $\langle -12-10 \rangle$ および $\langle 10-10 \rangle$ 方向が知られている。この成長方向の異方性により、気相中ではロッド型、ワイヤ型などの、細くて長い形態の ZnO が形成される傾向が強い。ZnO 薄膜の成長については、基板表面の面方位に影響を

受けるものの、成長方向は c 軸方向であることが多い。このように、気相中での ZnO 結晶の作製に関する報告は多数あるものの、その形態は一次元(ロッド、ワイヤ等)や二次元(薄膜)がほとんどであり、量子ドットのような 0 次元の形態を呈する ZnO の作製報告はない。ZnO のナノサイズ化による発光特性の向上を考えれば、0 次元の形態が最も望ましいことは明らかであるが、気相中での ZnO の合成に関していえば、0 次元形態での製造が困難であることが問題である。

他方、液相中での ZnO 結晶の作製も精力的に行われている。代表的なものに液相合成法 [10, 27] などがある。液相での ZnO の合成は、実験室レベルの設備での作製が可能であり、気相法のような大掛かりな実験装置を必要としないといったメリットがある。得られる ZnO の形態は、気相中と同じく c 軸方向に優先的に成長する傾向が見られるものの、実験パラメータを制御することにより形態をコントロールすることが可能であり、ナノサイズの粒子状 ZnO の作製報告もある [10]。しかしながら、液相中で得られる粒子状の ZnO には表面に構造欠陥が多数形成されている。一般に、物質の表面近傍では未結合手が存在し、表面の不安定性の要因となっている。表面上の未結合手は、表面再構成や表面緩和により未結合手同士で新たな結合を形成することが知られている。このとき、半導体材料であればギャップ内の深い部分に余計な準位をつくり、電気的特性や発光特性に影響を与える。ZnO でいえば、青色～紫外光領域の他に緑色の発光が生じるようになる。表面上に欠陥が形成されると、必然的に未結合手の数が多くなり、特性への影響はさらに強くなる。ナノサイズの粒子ともなると比表面積の割合が高くなり、発光特性に与える表面構造の影響は大きくなるので、可能な限り余計な結合(準位)は形成されない方が望ましい。

これらに対し、内部酸化により母相内部に析出する酸化物の形態は、化学的自由エネルギー、界面エネルギーおよび歪エネルギーからなる全エネルギーを最小にする形態で析出する。したがって、金属側と酸化物側の稠密面同士が平行となりやすいといった傾向はあるものの、母相金属や酸化物の元素種あるいは組成によってその形態は変化する。Cu/MgO の系 [28] や Ag/MgO [29] の系では MgO が球状の粒子として析出している。同じ Cu、Ag 母相でも Mn 酸化物は $\{002\}_{\text{Oxides}}$ 、 $\{220\}_{\text{Oxides}}$ および $\{111\}_{\text{Oxides}}$ にファセット化した多角形状として析出しており [30]、Ag/ZnO [31]、Pd/ZnO [32] の系では、板状の形態で析

出している。このように、内部酸化により母相金属中に析出する酸化物はその系ごとに形態を変えるが、共通する特徴の一つが析出物サイズであり、概ねナノメートルからサブミクロンの微粒子となっている。前述したように、**ZnO** 粒子をナノサイズ化することで発光効率を向上させることができるので、内部酸化で析出する酸化物がナノオーダーの微粒子であることは一つのメリットである。さらに、内部酸化で形成される界面は原子レベルで平坦な極性界面となる場合が多く [3]、このとき界面構造を乱すような欠陥は見られない。これより、表面上での欠陥に起因した緑色発光の抑制が期待される。以上、内部酸化を固相法として分類し、**ZnO** ナノ粒子の作製手法の一つとして見た場合、発光特性に優れる **ZnO** 粒子を得られる可能性がある。

2-2 金属/セラミックス異相界面

2-2-1 異相界面解析の重要性

材料に対する要求のレベルが高まってくると、単独の材料性能の向上だけでは対応が困難になる。よって、複数の材料を接合して用いる複合材料のアイデアが応用されるようになった。結晶粒界が材料の特性に大きな影響をことが知られているように、複合材料の界面もまた材料の特性に大きな影響を与える。

本来、粒界や界面は材料の持つ問題点を多く抱えた領域である。不純物の粒界偏析は粒界脆化をもたらし、材料の機械的特性を著しく損なう。半導体材料においては、粒界、界面が電気的特性に大きく影響し、また原子尺度での平坦さが重要である。よって、このような異相界面複合材料の諸特性向上を図るには界面の物理的性質（界面構造、機械的強度）、化学的性質（化学結合状態、化学的安定性）などの基礎的理解を得ることが不可欠である。

2-2-2 異相界面の分類

異相界面の場合は、2つの結晶の格子定数が異なるために単相の結晶粒界では

生じない格子ミスマッチが存在する。格子ミスマッチは界面の構造に大きな影響を与える因子の一つである。図2-3はこれに着目した界面の分類である[33]。

- (1) 格子ベクトル \mathbf{b}_A の結晶 A と格子ベクトル \mathbf{b}_B の結晶 B の 2 つの異なる結晶を接合するケースを考える。
- (2) 界面上で格子面と格子点列が 2 相間で完全に一致しているものを整合界面という。片方、あるいは両方の結晶の弾性歪により格子の連続性が保たれているので、(3)のように $\mathbf{b}_A - \mathbf{b}_B$ に相当する小さなバーガスベクトルを持つ転位が界面に分散していると考えられる。これはエピタキシャル成長の初期段階で多く見られる。
- (4) 半整合界面では、格子の不一致は格子の不連続な箇所に局在化し、長範囲の応力場を緩和するためのミスフィット転位が生じている。ミスフィット転位は 2 つの格子のマッチングの良い部分の中間に存在し、バーガスベクトルは格子転位の大きさになる。ミスフィット転位は一般的に界面における結晶同士の相互作用を高める。
- (5) 格子マッチングを生ずることなく、2 つの結晶が界面においても結晶の格子を保ったままの状態を非整合界面と呼ぶ。

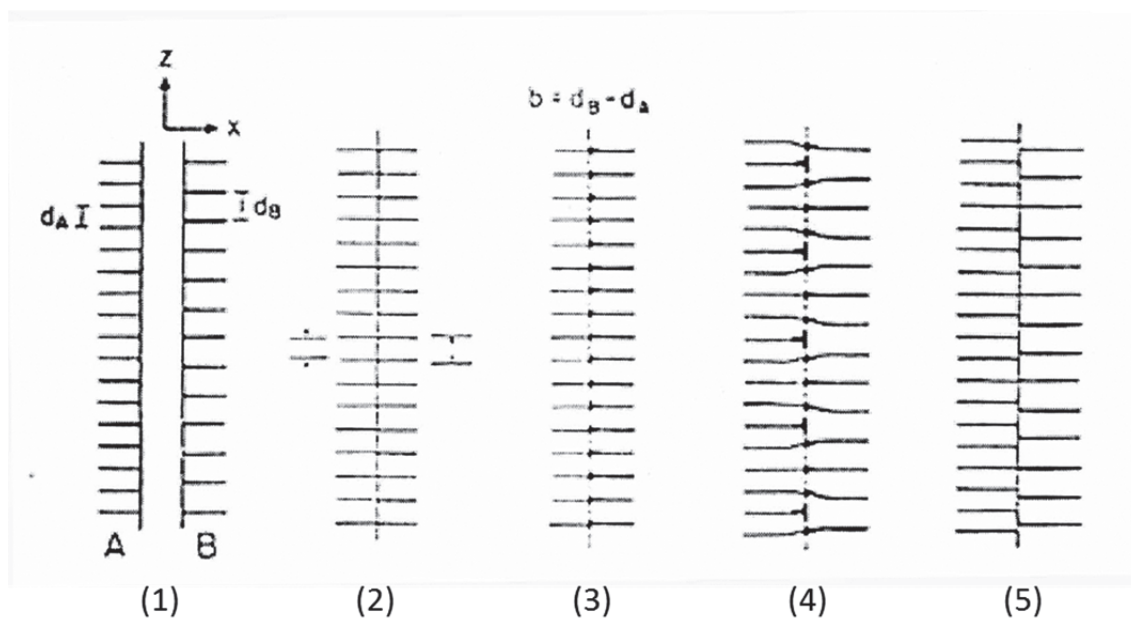


図 2-3 格子マッチングによる分類。

2-2-3 金属/セラミックス界面作製法

熱力学的平衡条件から、界面に近い原子やイオンは系の全エネルギーを最小にするような位置を占める。しかし、実際には各々の界面作製プロセスに固有の界面構造の緩和機構と拘束条件が存在するので、界面の原子構造はこれらの影響を強く受ける。金属/セラミックス界面の実験的研究に用いられるいくつかの界面作製法について以下に示す。

(1)内部酸化法

金属/セラミックス界面の作製は、マトリックス/析出物界面として生成させる方法が最も単純である。内部酸化法は、希薄合金を酸素雰囲気中で加熱し、金属母相中に添加元素の酸化物を優先的に析出させ、母相と析出物との間に界面を作製する方法である。この方法は、母相中に添加元素が固溶すること、母相を構成する元素が酸素に対して低い親和性を持ち、適切な酸化条件を選択することによってマトリクス中の酸化が避けられるという系に限られる。また、ある程度合金中に酸素を固溶できる必要がある。このため母相には貴金属が用いられることが多い。

内部酸化法は準静的に近い熱力学プロセスであり、析出物はその温度における系の全エネルギーを最低にする形態で析出する。析出物の方位関係は界面エネルギー、固溶度、格子定数、析出物の形態によって決まるが、内部酸化法では金属の稠密面とセラミックスの稠密面が平行になるという傾向がある〔34・36〕。

(2)固相接合法

よく定義された金属/セラミックス界面を正面から作製するためには、高真空、超真空で金属単結晶と酸化物単結晶の平らな終端面を直接的に接合する必要がある。このような固相接合では、巨視的スケールで必要な結晶系の金属/酸化物双結晶を作製することができる。しかし、2つの結晶表面は、微視的スケールでは粗いものとなる。さらに、2つの結晶間の密着は、弾性変形と拡散による空孔

の凍結を必要とする。

固相接合の一部に拡散接合がある。この方法は、金属とセラミックスを密着させ、拡散が活発になる高い温度、比較的低い加圧のもとで、接着界面で起こる原子の拡散を利用して接合する方法である。接合中に溶解せず、接合部とそれ以外の部分でマイクロ組織がそれほど変化しないので、機械的性質の変化も少ない。

(3)エピタキシャル成長法

フラットな単結晶基板上に薄膜をエピタキシャル成長させることで、界面方位を固定することが可能である。適切な条件の下で、薄膜は基板に対して特有の界面方位でエピタキシーに成長する。

単結晶基板上への薄膜のヘテロエピタキシャル成長は、急速に広がっている分野であり、現在最も有力な技術は、基板表面に薄膜の原子を分子ビームとして衝突させる MBE 法である。MBE 法では成長表面のコンタミネーションを避けるため超高真空環境を必要とする。調整可能なパラメータは成長レート(分子ビームのフラックス)、温度、基板表面の結晶系、凹凸である。高品質な薄膜はレッジ成長機構から生じる。つまり、成長表面は原子的にレッジに囲まれた滑らかな台状となっている。表面に吸着した原子または分子は、レッジに接触するまで表面上を移動し続ける。この成長過程は、レッジの表面方向の移動によって起こることが考えられている。レッジ成長は成長表面がその結晶の稠密面と平行な時に最も容易に起こる。

しかしながら、内部歪の緩和にともない、問題が発生しやすい欠点がある。この緩和とは、基板/薄膜界面における原子間隔のミスマッチから生じる。ミスフィットによる歪は、ある程度の厚みになるとすぐに柔軟な変形によって緩和し始める。熱的な歪は部分的に緩和するが、残留した歪は凍結し、界面の機械的特性に不利な影響を及ぼす [37]。

2-2-4 極性界面の終端元素

セラミックスは結晶面の取り方によって金属原子、あるいは酸素原子のいずれかのみが存在する分極した面が現れる。極性面が接合して界面をつくる場合、終端の原子層が金属であるか、酸素であるかは界面の結合力、半導体であれば電気的特性に大きな影響を与える。また、終端層だけでなく、数原子層にわたって結晶とは異なる組成をとることも考えられる。

内部酸化法で作製した界面は多くの場合、極性界面となる。Ag/CdO [38]、Cu/Al₂O₃ [39]、Pd/MgO [40] 系の高分解能電子顕微鏡像と像シミュレーションとの結果から、内部酸化法によって析出物を作製した場合、酸素終端面が界面になると報告されている。内部酸化法は、試料を長時間高温、酸素雰囲気中に置くため、金属マトリクスは酸素が過剰となり、界面は酸素イオンで終端すると考えられる。一方、Ag/CdO 界面では Cd 層と O 層の両方が終端になるケースが混在している場合も報告されている [41]。

他方、パルスレーザー蒸着法により作製した Cu/ α -Al₂O₃ の高分解能電子顕微鏡鏡像と、像シミュレーション、ELNES の結果からも酸素が終端になるとの報告があり [42]、さらに幾何学的に最も整合性のよい界面の方位関係と実際の界面が持つ方位関係は必ずしも一致せず、Cu-O 結合の数が界面の方位関係を決める因子の一つになるとの報告もある。

また、MBE 法により作製した Cu/ α -Al₂O₃ の高分解能電子顕微鏡観察と ELNES の結果からは、基板である α -Al₂O₃ の表面処理の方法により終端元素が変わることが示されており、化学的な洗浄では O 終端、Ar⁺によるスパッタ処理では Al 終端になると結論付けられている [43]。

2-2-5 ミスフィット転位

界面の安定原子構造が周期性をもつとき、ミスフィット転位の形成が期待される。ミスフィット転位は界面の強度を大きく高めると考えられている。

(1) ミスフィット転位の形成

固相接合におけるミスフィット転位の形成は次の2つの機構の可能性が指摘されている [44]。

①金属中における格子転位が上昇またはすべり運動によって界面に移動し、低エネルギー位置に配列することでミスフィット転位を形成する [45]。

②ミスフィット転位は、初めに界面に Van der Merwe 型の転位として生成し、その後にスタンドオフ位置に上昇する。この機構は空孔の供給に強く依存する [34]。

エピタキシャル成長におけるミスフィット転位の形成は①の機構、内部酸化は②の機構であると考えられている。

(2)ミスフィット転位の局在化

内部酸化法で作られた Pd/ γ -Al₂O₃ [35, 46]、Pd/MgO [47]、Cu/Al₂O₃ [48] 系などの界面では広い歪領域を伴ったミスフィット転位は報告されていない。これに対し、これらと格子ミスマッチがほぼ等しい Pd/Au 系 [49] ではミスフィット転位が界面に形成され、14%というミスマッチの大きな Cu/MgO 系でもミスフィット転位が観察されている [40, 50]。これより、ミスフィット転位の形成はミスフィットの大きさのような幾何学的な理由だけでなく、2つの結晶間のボンドの強さにも起因する。弱いボンドをもつ金属/セラミックス界面の緩和構造は、ミスフィットを強く局在化しないためミスフィット転位は形成されないと考えられている [51, 52]。貴金属と酸化物の間の結合は、主に酸化物のイオンと金属の鏡像電荷(図 2-4)によるクーロン力に起因すると解釈されるが [53, 54]、クーロン力の非方向性がこの原因であると考えられている [34]。このように、ミスフィット転位芯構造の非局在化により、点芯近傍の歪が減少する構造は、MBE で作製した Nb/Al₂O₃ でも報告されている [52]。

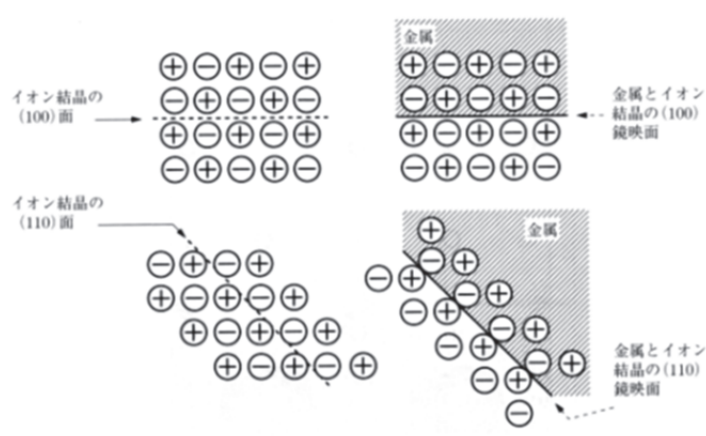


図 2-4 金属/イオン結晶界面の鏡像ポテンシャルモデル [1]。

2-2-6 原子・電子構造解析法

界面構造は古くから回折法により方位関係が調べられており、暗視野像法により界面転位や歪場の観察がなされてきた。近年では、より詳細な構造を明らかにするために、高分解能電子顕微鏡法による原子レベルでの構造解析と、界面における化学組成の決定が主流となってきた。主なテーマは界面の緩和構造、セラミックス側の終端元素、界面における結合状態の3つがある。

界面の原子構造は、実験的には高分解能電子顕微鏡観察により試料断面を観察することで求められる。したがって、高分解能電子顕微鏡法の制約を受けることになり、金属/セラミックス界面において次の2つの条件が満たされる必要がある。金属およびセラミックスの両方の結晶の低次の晶帯軸が一致しており、その方向からの観察が可能なことと、界面の面法線がこれらの晶帯軸に垂直になっており、入射電子線に対して界面を平行にすることが可能なことである。これによって高分解能法を用いて電子線入射方向への原子コラムの投影像を得ることが可能となる。得られた高分解能像と、原子位置を推定した構造モデルからのシミュレーション像とを比較することにより、界面の原子構造を決定できる。高分解能法と像計算法を組み合わせることにより、セラミックス側の終端原子種あるいは界面偏析などを解析できる。

近年では、透過電子顕微鏡の電子プローブをサブナノメートルにすることで電子エネルギー損失分光法 (EELS, 3-11 節) を用いた界面の電子状態を解析す

ることが可能となっている。EELS スペクトル中に現れるエネルギー損失吸収端微細構造 (ELNES) では、界面原子の伝導帯の状態密度分布が分かり、界面での原子の結合状態についての知見を得ることができる。高分解能 TEM 法との併用により、金属/セラミックス界面の原子構造だけでなく、結合状態までも明らかとすることが可能となる。Cu/Al₂O₃ の系では高分解能 TEM 法と EELS 分析を併用した手法により、界面の原子構造と結合状態が詳細に調査されている [55, 42]。C. Scheu は、MBE 法により α -Al₂O₃ 基板の上に Cu 薄膜を成膜して作製した Cu/Al₂O₃ 界面において、基板の前処理によって界面上での結合状態が Cu-Al から Cu-O に変化することを Cu 単相、CuO、Cu₂O、CuAl₂ の ELNES スペクトルを参照することにより明らかとした [43]。また、界面固有の電子状態に関しては理論計算によるアプローチもなされており [56-58]、実験的に得られた EELS スペクトルと計算スペクトルとの比較により界面の結合状態を解析することが可能である。

第 3 章

電子顕微鏡法

3章 電子顕微鏡法

透過型電子顕微鏡(TEM)は材料の組織、格子欠陥や粒界・界面などの構造解析に広く利用されてきた。現在では高分解能法によって物質の構成単位である原子が直接見えるまでになっている。物質の物理的・化学的性質は、物質内での原子の配列に大きく左右される。物質の局所的な原子配列を調べることができる TEM は、先端材料の開発研究で広く利用されるようになっている。

3-1 電子回折法 [59, 60]

試料に波長 λ の電子線を入射して、試料から透過、あるいは反射するビームの方向を測定すれば、試料中に存在する原子面の間隔とその並んでいる方向を特定できる。一方、明視野法や暗視野法などの位置測定では、物質がどこにあるかを実空間で調べることができる。電子顕微鏡は実空間と逆空間を切り替えて観察できるよう設定されているため、これらの情報を組み合わせた局所解析が可能である。

回折法では、試料に波長 λ の波を入射しブラッグ反射の関係 $2d \sin \alpha = \lambda$ を満たす角度 $\alpha(=2\theta)$ に回折された波によって、試料中に存在する原子面間隔 d を検出する。X線回折では、原子の周りの電子の分布により散乱されるX線を測定するが、電子線回折では静電ポテンシャル $V(x,y,z)$ による散乱を観測する。

電圧(E)で加速された電子の波長は、ド・ブロイの関係式 $\lambda=h/p$ と特殊相対論から導かれる $mc^2 - m_0c^2 = eE$ により(1)式のように表される。

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eE \left(1 + \frac{eE}{2m_0c^2}\right)}} \quad (1)$$

ここで、 h はプランク定数、 p は電子の運動量、 m_0 は静止質量、 e は電子の電荷、 c は光速である。薄い試料に電子線を入射すると、電子線は試料を透過して遠く離れた場所に回折図形を作る。結晶のユニット・セル中の原子の座標を、ユニット・ベクトル \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} を使って表すと、

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} \quad (2)$$

となる。この配列を逆格子ベクトル \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 、 \mathbf{c}^* を用いて表すと、

$$\mathbf{g} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (3)$$

となる。ここで指数 h 、 k 、 l は (hkl) 面のミラー指数に対応する。この逆格子点の原点を中心とする半径 $1/\lambda$ の球をエワルド球と呼ぶ。エワルド球と交わった逆格子点までのベクトルは回折波の方向であり、実空間と対応している。その回折強度は、

$$I = \frac{|F(hkl)|}{r^2} \cdot \frac{\sin^2 N_1 \pi h}{\sin^2 \pi h} \cdot \frac{\sin^2 N_2 \pi k}{\sin^2 \pi k} \cdot \frac{\sin^2 N_3 \pi l}{\sin^2 \pi l} \quad (4)$$

と表される。ここで、 $F(h,k,l)$ は1個のユニット・セルから散乱される波の振幅を表し、結晶構造因子と呼ぶ。その後の項は結晶の周期性を表し、ラウエ関数と呼ばれる。

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp\{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \quad (5)$$

ここで、 f_j は1個の原子による散乱波の振幅（原子散乱因子）であり、 j で類別される。エワルド球は平面とみなせるので、電子線回折では3次元の逆格子を電子線の入射方向に垂直な面で切った交点の分布が回折図形となる。

原子と電子線の相互作用が大きいのは、1個の原子による散乱波の強さを表す散乱振幅に現れる。これは原子散乱因子と呼ばれ、原子の周りの静電ポテンシャル $V(x,y,z)$ を仮定し、散乱のシュレディンガー方程式を解くことにより得られる。この2乗が観測される単原子からの散乱強度となり、

$$I = \frac{|f_j^e|^2}{r^2} \quad (6)$$

と表される。 r は試料からの距離である。

この取り扱いには運動学的回折（kinematical diffraction）と呼ばれ、概ね $50 \sim 100 \text{ \AA}$ の薄い試料の場合のみ成立する。試料厚みが大きくなると、電子線は多重散乱を起こすので、この効果を考えた動力的回折（dynamical diffraction）が必要となる。

3-2 回折コントラスト像（明視野像と暗視野像）〔61〕

電子レンズの像コントラストの形成機構は、主に弾性散乱波によって決まる。透過中に散乱された電子を対物絞りでカットすると、試料の場所により電子波の強度が異なることになり、コントラストを生じる。これによって生じる像コントラストを回折コントラストと呼ぶ。明視野像と暗視野像は回折コントラストによって得られる。

回折コントラスト法における結像光路を図 3-1 に示す。電子線は光軸に平行に試料に入射する（軸上照射）。試料は薄い板状の結晶であり、図の縦線部で Bragg 反射を起こしているものとする。透過波のみが対物絞りを通る場合(a)では、像の強度は試料下面における透過波の強度 I_0 を拡大したものに等しい明視野像が得られる。

回折波 g が絞りを通過するようにすると、像強度は試料下面における回折波の強度 I_g に等しくなり暗視野像と呼ばれる。二波近似が成立する場合には、 $I_0 + I_g = 1$ であるから、暗視野像は明視野像の裏焼きになる。

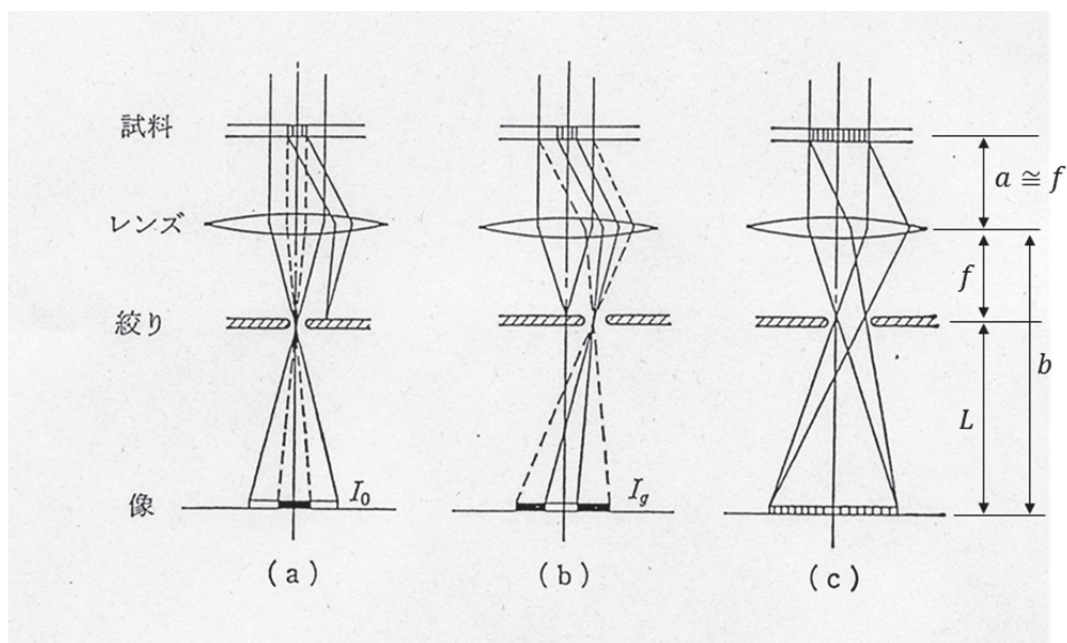


図 3-1 TEM における結像光路

ここで、 ξ_g を回折波の消衰距離、 s を励起誤差を表すベクトルの大きさとすると、

$$\begin{aligned} \varphi_g &= \int d\varphi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \exp(2\pi ikt) \int_0^t \exp[-2\pi i(g+s) \cdot z] dz \\ &= \frac{i\pi}{\xi_g} \exp(2\pi ikt) \int_0^t \exp(-2\pi isz) dz \end{aligned} \quad (7)$$

$$I_g = \varphi_g \varphi_g^* = \left(\frac{\pi}{\xi_g}\right)^2 \frac{\sin^2(\pi ts')}{(\pi s')^2} \quad (8)$$

$$s' = \sqrt{s^2 + \xi_g^2} \quad (9)$$

となる。 I_0 および I_g の結晶厚み t に対する関係は、図3-2(a)の実線および点線のようなになる。つまり、くさび形結晶試料の場合には、(b)のように位置A、Bにおいて、明視野では明るいコントラスト（暗視野では暗いコントラスト）が生じ、振動の周期は $1/s' (= \xi_g')$ となる。ここで ξ_g' は実効消衰距離である。

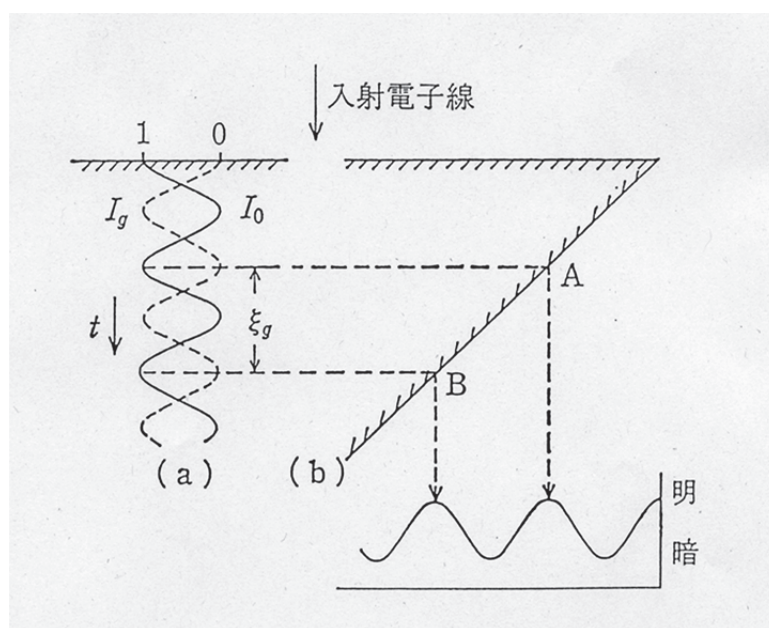


図 3-2 (a)動力的回折による電子波のうなり。
(b)くさび形結晶の明視野像の強度

くさび形結晶片では、試料端に沿って等厚縞が生じる。縞の間隔はブラッグ

条件が満たされているとき ($s=0$) 最大であり、回折条件からずれると狭くなる。試料が湾曲しているために生じる縞模様は湾曲縞と呼ばれる。

3-3 格子欠陥の像

転位などの格子欠陥により格子は変形を受ける。完全結晶との差を $\mathbf{R}(z)$ とすると、式(7)において $\mathbf{z}+\mathbf{R}(z)$ であるから回折波の振幅は、

$$\varphi_{\mathbf{g}} = \frac{i\pi}{\xi_{\mathbf{g}}} \int_0^t \exp[-2\pi i(\mathbf{s}\mathbf{z} + \mathbf{g}\cdot\mathbf{R}(z))] dz \quad (10)$$

で表される。ここで格子欠陥のコントラストを得るためには、スカラー積 $\mathbf{g}\cdot\mathbf{R}$ が 0 であってはならない。逆に $\mathbf{g}\cdot\mathbf{R}=0$ となるような \mathbf{g} を探すことにより、変位 \mathbf{R} についての情報が得られる。

転位のコントラストは、バーガース・ベクトルを \mathbf{b} とすると、 $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}=0$ のとき消失する。ただし刃状転位の場合は、 $\mathbf{g}\cdot(\mathbf{b}\times\mathbf{u})$ が 0 でないときコントラストが残る。転位像のコントラストの幅 (半値幅) は、 $1/(2\pi s)$ のオーダーになるので、ブラッグ条件からはずして $s_{\mathbf{g}}$ を大きくすることにより、転位芯近傍にシャープな像が得られる (弱ビーム法)。

3-4 結晶格子像 [62]

2つ以上の波が対物絞りを通過するとき、像面上にはそれらの波の干渉像がつくられ、結晶格子像が得られる。1956年に Menter によって初めて格子縞が撮影されたが、その後の電子顕微鏡の分解能の向上とともに結晶の構造解析、さらに粒界・界面の構造解析に用いられるようになった。電磁レンズの精度が向上すると、散乱角の大きい回折波も結像に含めて多波格子像を得ることが可能になった。多波格子像では、結晶内での個々の原子の配列や各種の格子欠陥における原子配列の乱れを、ポテンシャルの微細な変化として結像することができる。

3-5 格子像の形成 [63]

3-5-1 位相コントラスト

透過波と1つの回折波による2波条件では、試料下面から出た両方の電子波の干渉が像面上でコントラストを与える(図3-1(c))。像面上の位置 x_i における透過波および回折波の寄与を $\varphi_0(x_i)$ および $\varphi_g(x_i)$ として、両波が可干渉であるなら、合成波の振幅 $\varphi(x_i)$ は次式で示される。

$$\varphi(x_i) = \varphi_0(x_i) + \varphi_g(x_i) \quad (11)$$

したがって、像面上の強度 $I(x_i)$ は、

$$\begin{aligned} I(x_i) &= \varphi(x_i)\varphi^*(x_i) \\ &= I_0(x_i) + I_g(x_i) + 2\text{Re}[\varphi_0(x_i)\varphi_g^*(x_i)] \end{aligned} \quad (12)$$

となる。ここで、 $I_0(x_i) = |\varphi_0(x_i)|^2$ 、 $I_g(x_i) = |\varphi_g(x_i)|^2$ である。入射電子波の振幅を1、倍率を1倍とすると、薄い試料の場合には $\varphi_0 \approx I_0 \approx 1 \gg I_g$ であるから、

$$I(x_i) \approx 1 + 2\text{Re}[\varphi_g(x_i)] \quad (13)$$

と近似できる。したがって、像のコントラストは本式の第二項(干渉項)によって決まる。第二項の $\varphi_g(x_i)$ は試料内での入射波の位相の変化量に依存する。

3-5-2 波動光学的結像

光は物体によって、Fraunhofer回折を起こし、レンズを通過後その後焦点面上に回折パターンを形成する。回折パターンにおける強度の極大点を0、±1、・・・、±h、・・・とする。次に、これらを新たな光源とみなすと、これらから像面上に到達した光が干渉しあって像が形成される。回折パターンの広がり比べて、後焦点面と像面との間隔が大きければ、像面上の干渉像は回折パターンを光源とするFraunhofer回折と考えられる。したがって、レンズの後焦点面を仲立ちとして、フーリエ変換を二度行うことに相当する。

3-5-3 二波干渉による格子縞

後焦点面上の回折点から出た電子波が干渉して像を形成するとき、点 h における電子波 (h 次回折波) の振幅を $Q(h)$ 、レンズを通過時の位相の変化量を $2\pi\chi(h)$ として、像面上の振幅 $\varphi(x_i)$ は h に関するフーリエ変換 \mathcal{F}_h により、

$$\varphi(x_i) = \mathcal{F}_h[Q(h)A(h)\exp\{2\pi i\chi(h)\}] \quad (14)$$

と書ける。 $A(h)$ は絞りの効果を表す関数であり、絞りを通過する電子波については 1、それ以外の電子波については 0 の値を持つ。 $\chi(h)$ はレンズによる波面収差を表す関数であり、レンズの球面収差および焦点外れの大きさに依存する。

式(5)を、絞りを通過する全ての電子波についての和の形に書き直すと、

$$\varphi(x_i) = \sum_h Q(h)\exp\{2\pi i\chi(h)\}\exp\{2\pi i(\mathbf{K}_h \cdot \mathbf{r}_h - \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}_0)\} \quad (15)$$

となる。ここで、 \mathbf{K}_h は電子波の波数ベクトルであり、 $|\mathbf{K}_h| = 1/\lambda$ である。幾何学的関係から、

$$\mathbf{K}_h \cdot \mathbf{r}_h - \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}_0 \approx K_0(r_h - r_0) \quad (16)$$

である。ここで、 $r_h = |\mathbf{r}_h|$ 、 $K_h = |\mathbf{K}_h|$ である。また、

$$r_h - r_0 = (u_h^2 - 2u_h x_i)/2L \quad (17)$$

である。ここで、 u_h は回折パターン上の位置ベクトルの大きさである。 $L = b - f \approx b \gg u_h$ なので (L, b, f, a は図 3-1 に示した距離)、

$$r_h - r_0 = -u_h x_i / b \quad (18)$$

となる。また、回折角 α は実際には小さいから、 $u_h \approx h(\lambda/d)a$ と近似できる。ここで、 d は回折を起こしている格子面の面間隔である。式(17)(18)を用いると、

$$K_0(r_h - r_0) = -\frac{hx_i}{dM} \quad (19)$$

となる。ここで、 $M (= b/a)$ は像の倍率である。

式(15)、(19)を式(14)に代入して、2波 ($h=0,1$) の干渉による像の強度を求めると、

$$I(x_i) = C_0^2 + C_1^2 + 2C_0C_1 \cos \left[2\pi \left\{ \chi(1) - \frac{x_i}{dM} + (\theta_1 - \theta_0) \right\} \right] \quad (20)$$

となる。式(20)の第三項 (干渉項) より、間隔 dM の縞模様 (格子縞) が生じる。この格子縞は $\chi(1)$ および $\theta_1 - \theta_0$ の値に依存して x_i 方向に移動するため、結晶内の原子面の位置と像コントラストの間には一義的な対応関係は存在しない。

3-6 収差 [64]

格子像の観察に際しては以下のような電子レンズの収差の影響を考慮する必要がある。

3-6-1 球面収差

図 3-3(a)は対物レンズにおける光路を示す。軸上照射下で、点 O に置かれた試料から角度 α の方向に散乱する電子は、レンズを通る際に球面収差のために角度 γ_1 だけ大きく屈折する。球面収差の定義より、

$$\delta_1 = b\gamma_1 = MC_s\alpha^3 \quad (21)$$

$$\therefore \gamma_1 = C_s\alpha^3/a \approx C_s\alpha^3/f \quad (22)$$

である。ここで、 δ_1 は観察面上の像のぼけ量 (図 3-3(a)では δ)、 C_s はレンズの球面収差係数である。

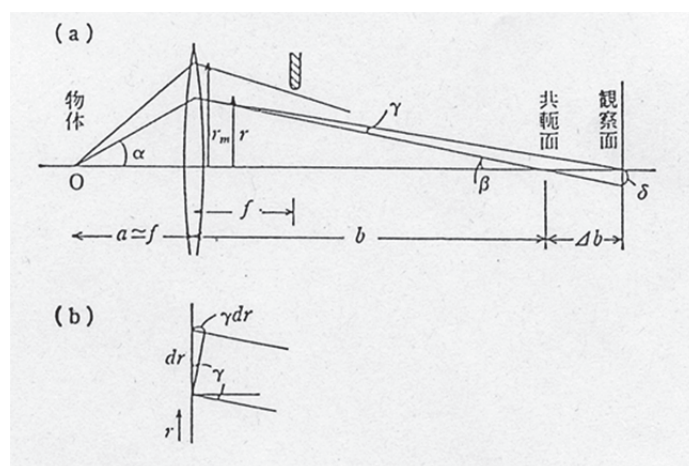


図 3-3 (a)球面収差あるいは焦点外れによるずれ角。(b)ずれ角による光路差。

3-6-2 焦点外れの影響

電子の進行方向は、焦点外れにも依存する。焦点外れの量 ε と観察面での像のぼけ量 δ_2 (図 3-3(a)では δ) の間には次の関係が成り立つ。

$$\delta_2 = b\gamma_2 = \beta\Delta b = \alpha\varepsilon M \quad (23a)$$

ここで、 $\beta = \alpha/M$ 、 $\Delta b = \varepsilon M^2$ の関係を用いている。これより、進行方向のずれの角度 γ_2 (図 3-3(a)では γ) は

$$\gamma_2 = \alpha\varepsilon/f \quad (23b)$$

で与えられる。

3-6-3 収差関数

前述の球面収差と焦点外れの影響は互いに独立であるから、合成として生じるずれ角 γ は γ_1 、 γ_2 による電子波の位相の変化の向きを考慮して決める。まず、焦点外れの影響を考えると、図 3-3(a)では、overfocus ($\varepsilon < 0$) であるから、式(23b)より、 $\gamma_2 < 0$ である。これは、ずれ角が下向きするとき、 γ は負の値をもつことを示す。もし、underfocus ($\varepsilon > 0$) であるならば、 $\gamma_2 > 0$ となり、ずれ角は上向きとなる。

ずれ角 γ による光路の変化分は、図 3-3(a)から、 γdr で与えられる。これに対応する位相差 (増分) を $2\pi d\chi$ とすれば、ずれ角の向きを考慮して、

$$2\pi d\chi = \frac{2\pi}{\lambda} (\gamma_2 - \gamma_1) dr \quad (24)$$

である。したがって、全位相差 $2\pi\chi$ は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} 2\pi\chi &= 2\pi \int d\chi = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^{r_m} \left(\frac{\varepsilon r}{f^2} - \frac{C_s r^3}{f^4} \right) dr \\ &= \pi\varepsilon\lambda u^2 - 0.5\pi C_s \lambda^3 u^4 \end{aligned} \quad (25)$$

波面収差を表す関数 $\chi(u)$ はレンズを通過する電子波の等位相面の分布を示す収差関数である。式(25)によれば、軸上照射下では波面収差は光軸に対して対称的である。

3-7 弱位相物体の像コントラスト [65]

入射電子波は物体内で散乱され振幅および位相を変えるが、薄い試料内では散乱吸収が無視できるので、位相変化のみが問題となる。この場合、フーリエ変換によって位相の変化量を容易に見積もることができる。弱位相物体は単原子や非常に薄い結晶片（厚み $< \sim 50\text{\AA}$ ）において近似的に成立する。

3-7-1 弱位相物体近似

σ を相互作用係数、 V_p を結晶の投影ポテンシャル、 $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0)$ を物面上の位置ベクトルとして、結晶が非常に薄いときには弱位相物体近似 $\sigma V_p(\mathbf{r}_0) \ll 1$ が成立して、

$$q(\mathbf{r}_0) = 1 + i\sigma V_p(\mathbf{r}_0) \quad (26)$$

となる。ここで、 i は $\pi/2$ の位相変化に相当するから、本式は、透過波 1 と散乱波 $i\sigma V_p(\mathbf{r}_0)$ の和になっており、物体を通過中に電子波の一部が散乱されたことを表す。

式(26)の両辺をフーリエ変換すると、次式が得られる。

$$\mathcal{F}_r[q(\mathbf{r}_0)] = Q(\mathbf{u}) = \delta(\mathbf{u}) + i\sigma \mathcal{F}_r[V_p(\mathbf{r}_0)] \quad (27)$$

ここで、 $\delta(\mathbf{u})$ はデルタ関数である。

式(13)に式(27)を代入すると、

$$\varphi(\mathbf{r}_i) = q(\mathbf{r}_0) * \mathcal{F}_r[\exp\{2\pi i\chi(\mathbf{u})\}] \quad (28)$$

となる。

3-7-2 位相コントラスト伝達関数

式(28)で、絞りの孔径が無限大であると仮定すれば次式が得られる。

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{r}_i) &\approx \mathcal{F}_u[(\delta(\mathbf{u}) + i\sigma V_u \Delta z)(\cos 2\pi\chi(\mathbf{u}) + i \sin 2\pi\chi(\mathbf{u}))] \\ &= 1 - \sigma \Delta z \mathcal{F}_u[V_u(\sin 2\pi\chi(\mathbf{u}) - i \cos 2\pi\chi(\mathbf{u}))] \end{aligned} \quad (29)$$

これより像強度は次のようになる。

$$I(\mathbf{r}_i) \approx 1 - 2\sigma\Delta z \mathcal{F}_u[V_u \sin 2\pi\chi(\mathbf{u})] \quad (30)$$

したがって、像コントラストは $\sin 2\pi\chi(\mathbf{u})$ に依存する第二項によって決まる。式(12)との比較から、 $\sin 2\pi\chi(\mathbf{u})$ を位相コントラスト伝達関数と呼ぶ。この値は、焦点外れ量 ε に依存して複雑に変化するが、もし散乱に対して

$$\sin 2\pi\chi(\mathbf{u}) = 1 \quad (31)$$

であるならば、

$$I(\mathbf{r}_i) \approx 1 - 2\sigma V_p(\mathbf{r}_0) \quad (32)$$

となる。したがって、像にポテンシャルの投影 $V_p(\mathbf{r}_0)$ が映し出される。 V_p の値が大きい位置は暗いコントラスト（黒点）を、 V_p の値が小さい位置は明るいコントラスト（白点）を呈する。実際の結晶で原子位置は高いポテンシャルを有するので、像上では黒点として映し出される。

3-7-3 Scherzer 条件 [64]

構造像を得るための最重要条件は、電子波の位相に関して、式(31)の関係を実現させることである。球面収差係数 C_s は個々の電子レンズに固有のものなので、この関係を実現するためには、焦点外れ量 ε を適当な値に選ばねばならない。 $2\pi\chi$ の極大値 χ_{max} を与える \mathbf{u} の値 \mathbf{u}_x は $d\chi/du = 0$ より、

$$\mathbf{u}_x = (\varepsilon/C_s)^{1/2}\lambda \quad (33)$$

である。これを式(25)に代入すると、

$$2\pi\chi_{max} = 0.5\pi\varepsilon^2/C_s\lambda \quad (34)$$

を得る。いま、式(31)の関係を \mathbf{u} のできるだけ広い範囲にわたって実現させるために、

$$2\pi\chi_{max} = 0.7\pi \quad (\because \sin 2\pi\chi_{max} = 0.81) \quad (35)$$

とおくならば、この時の ε を ε_s として、

$$\varepsilon_s = 1.2C_s^{1/2}\lambda^{1/2} \quad (36a)$$

となる。この ε_s に設定したときに、 χ の値が0になる最初の \mathbf{u} の値を \mathbf{u}_s とすれば、

$$\mathbf{u}_s = 1.5C_s^{-1/4}\lambda^{-3/4} \quad (36b)$$

となる。したがって、弱位相物体より構造像を得るには、焦点外れ量を ε_s に設

定し、 u_s よりも大きい空間周波数の回折波を絞りで除去する。このような観察条件を **Scherzer 条件** (シエルツァー条件)、焦点外れ量 ε_s を **Scherzer focus** (シエルツァーフォーカス) と呼ぶ。

シエルツァー条件下での最大散乱角 α_{max} および対応する格子間隔 d_s は次式で与えられる。

$$\alpha_{max} = \lambda u_s = 1.5 C_s^{-1/4} \lambda^{1/4} \quad (37a)$$

$$d_s = 1/u_s = 0.65 C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (37b)$$

d_s は結像に寄与する回折波がもつ情報中の最小間隔であり、球面収差による解像限界あるいはシエルツァー分解能と呼ばれる。

式(37b)より、 d_s を小さくするためには、 C_s を小さくするか、あるいは λ を小さくする (加速電圧を上げる) のが有効である。前者が $1/4$ 乗で効くのに対し、後者は $3/4$ 乗で効くのでその効果は大きい。分解能に関して超高压電子顕微鏡が有利な理由である。

3-7-4 位相コントラスト伝達関数の変調

電子波間の相関の強さは電子波の非単色性および非平行性に依存する。前者は主として高電圧電源およびレンズ電流の不安定性に起因するものであり、通常は色収差の原因として考慮される。一方、後者は試料が非平行照射されること、すなわち収束照射されることによる。電子波間の相関が弱まり、干渉性が低下すると、結像に寄与する情報量が減少する。干渉性を考慮して、位相コントラスト伝達関数を変調する包絡関数は、 $T(u, 0; \varepsilon)$ を散乱波 u と中心波 0 との相互透過係数として、

$$\begin{aligned} \text{Im}[T(u, 0; \varepsilon)] &= A(u) \sin\{2\pi\chi(u)\} E_j(u, \varepsilon) E_D(u, \varepsilon) \\ E_D(u, \varepsilon) &= E_D(u, 0; \varepsilon) \approx \exp[-(\pi\lambda\Delta_0)^2/4] = \exp(-0.5\pi^2\lambda^2\Delta^2u^4) \quad (38) \\ E_j(u, \varepsilon) &= E_j(u, 0; \varepsilon) \approx \exp[-(\pi u_0)^2\{(\varepsilon - C_s\lambda^2u^2)\lambda u\}^2] \end{aligned}$$

と表現される [66]。両辺をフーリエ変換すると、

$$\begin{aligned} I(r) &= 1 - 2\mathcal{F}[\sigma V_p(u)A(u) \sin\{2\pi\chi(u)\} E_j(u, \varepsilon) E_D(u, \varepsilon)] \\ &\approx 1 - 2\sigma\mathcal{F}[V_u \sin\{2\pi\chi(u)\} E_j(u, \varepsilon) E_D(u, \varepsilon)] \quad (39) \end{aligned}$$

となる。式(14)と比較すると、位相コントラスト伝達関数 $\sin\{2\pi\chi(u)\}$ は $E_j(u, \varepsilon)$

$E_D(u, e)$ によって変調をうけ、減衰することになる。両者の積 $E_j E_D$ は位相コントラスト伝達関数の包絡関数 (envelope function) として、とくに高分解能観察に際する情報伝達を左右する重要な因子である。

3-8 動力的回折効果

電子線は、X線などに比べて原子との相互作用が極めて強いため、多重散乱が生ずる。したがって、実際の回折斑点の強度は式(4)の強度とは異なる。このような多重回折の効果を取り入れた動力的理論には、周期ポテンシャル中に入射された電子の挙動を、ブロッホの定理によりシュレディンガー方程式を直接解くことで結晶内に存在する電子波の波数ベクトルを求めるベータ法 (固有値法) がある。

高分解能電子顕微鏡のシミュレーションでは、スライス状の結晶を電子波が物理光学の法則に従って伝播するという定式化(カウリー・ムーディー法 [67]) による動力学回折理論が多く使われている。これは電子波の伝播を結晶のポテンシャルによる電子の位相のずれ (位相格子) とフレネルの伝播関数の繰り返して記述したもので、途中で異質な結晶がある超格子試料や面欠陥を含む試料からの回折強度を計算するのに適している。

3-9 物質と電子線の相互作用

電子の波長は、物質内ではポテンシャル・エネルギー V に依存して変化する。真空中で運動エネルギー E を持つ電子の波数は、非相対論的範囲内では、 $E = p^2/2m$ であるから、ド・ブロイの関係式によって、

$$\text{真空中} : k = (2mE)^{1/2}/\hbar \quad (40a)$$

$$\text{物質内} : k_m = [2m(E - V)]^{1/2}/\hbar \quad (40b)$$

となる。物質内では通常 $V < 0$ であり、波数 $k_m > k$ 、波長は $\lambda_m < \lambda$ となる。したがって、物質内では真空中よりも位相が進む。

静電ポテンシャルの変化する物質中を電子が進むときの真空に対する位相差 δ は、波数の差($k_m - k$)を伝播経路に沿って積分することで得られる。静電ポテンシャルは加速電圧に比べると非常に小さい($V \ll E$)ので、 $k_m \cong k[1 - (V/2E)]$ と近似すれば、

$$\delta = \int (k_m - k) ds \cong -(k/2E) \int V ds \quad (41)$$

となる。積分の前の係数は相互作用定数 σ と呼ばれている。高速電子線の場合、平均屈折率($n = k_m/k$)はほとんど1である。100keVに加速された電子では、平均屈折率の1からのずれは 10^{-4} 程度で非常に小さいが、高速電子線は波長が短いのでその相変化は重要になる。電子線と物質との相互作用は、非弾性散乱が無視できるほど試料が薄いとき、静電ポテンシャルによる入射電子波の位相変化 δ として記述できる。

3-10 マルチスライス法 [67-69]

真空中での電子波の伝播は光学におけるホイヘンスの原理に従うので、 Σ_2 面上のQ点における波動は Σ_1 上の各点から伝播する素波の重ね合わせである (図3-4)。

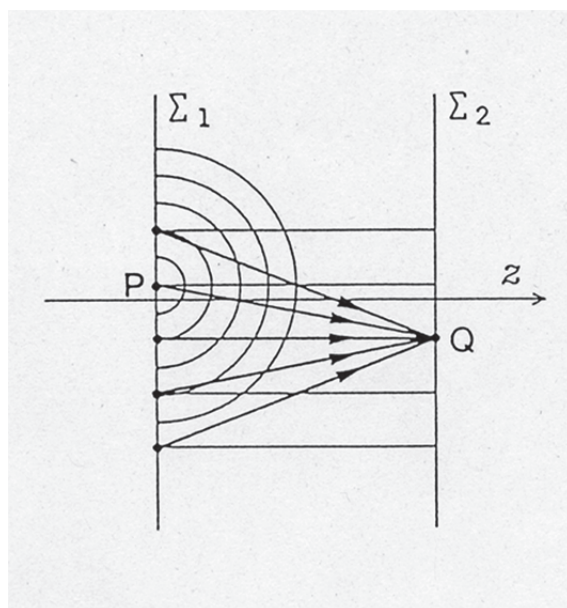


図 3-4 波の伝播と位相物体による散乱。

このような伝播効果を表す関数（伝播関数：propagator）を $p_z(\mathbf{b})$ とすれば、 Σ_1 面における波動 φ_1 の Σ_2 面上での寄与は $\varphi_1(\mathbf{b}_1)p_z(\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1)$ により表されるので、 φ_1 の Σ_2 面上での波動 φ_2 はそれらの重ね合わせとして

$$\varphi_2(\mathbf{b}_2) = \int \varphi_1(\mathbf{b}_1)p_z(\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1)d\mathbf{b}_1 \quad (42)$$

となる。ここで、 $\mathbf{b} = (x, y)$ であり、 z 軸に垂直な平面を表す。また、 z 軸は入射方向に取られている。一般に、伝播関数は球面波 $(1/r) \cdot \exp\{ikr\}$ であるが、小角散乱を仮定して放物面波を用いると、 $r \cong z + \mathbf{b}^2/2z$ であるので、球面波は、

$$\frac{1}{r} \exp\{ikr\} \cong \frac{1}{z} \exp\{ikz\} \exp\left\{ik \frac{\mathbf{b}^2}{2z}\right\} \quad (43)$$

のように近似される。ゆえに、 \mathbf{b} に依存しない位相項 $\exp\{ikz\}$ を無視すれば、伝播関数は次のような放物面波となる。

$$p_z(b) = \frac{1}{z} \frac{1}{\lambda i} \exp\left\{ik \frac{\mathbf{b}^2}{2z}\right\} \quad (44)$$

ここで、係数 $1/\lambda i$ は通常のホイヘンスの回折理論に現れる素波の強さおよび位相の変化を表す。

物質内を電子波が伝播する場合は、電子波は伝播経路上（P→Q）の静電ポテンシャルによる位相変化を受ける。しかし、スライスが薄く散乱角が小さければ、この伝播方向のポテンシャルの積分は電子波の入射方向（ z 軸方向）に沿った積分で近似することができる。この近似のもとでは、各スライスでの散乱を静電ポテンシャルによる位相変化とスライス間の波の伝播として独立に取り扱うことができる。すなわち、電子波の入射方向に沿った静電ポテンシャルによる位相変化を $q(\mathbf{b})$ とすれば、 Σ_2 面上での波動関数 φ_2 は

$$\varphi_2(\mathbf{b}_2) = \int [\varphi_1(\mathbf{b}_1)q(\mathbf{b}_1)]p_z(\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1)d\mathbf{b}_1 \quad (45)$$

のように位相変化と波の伝播とに分類して記述できる（図 3-5）。

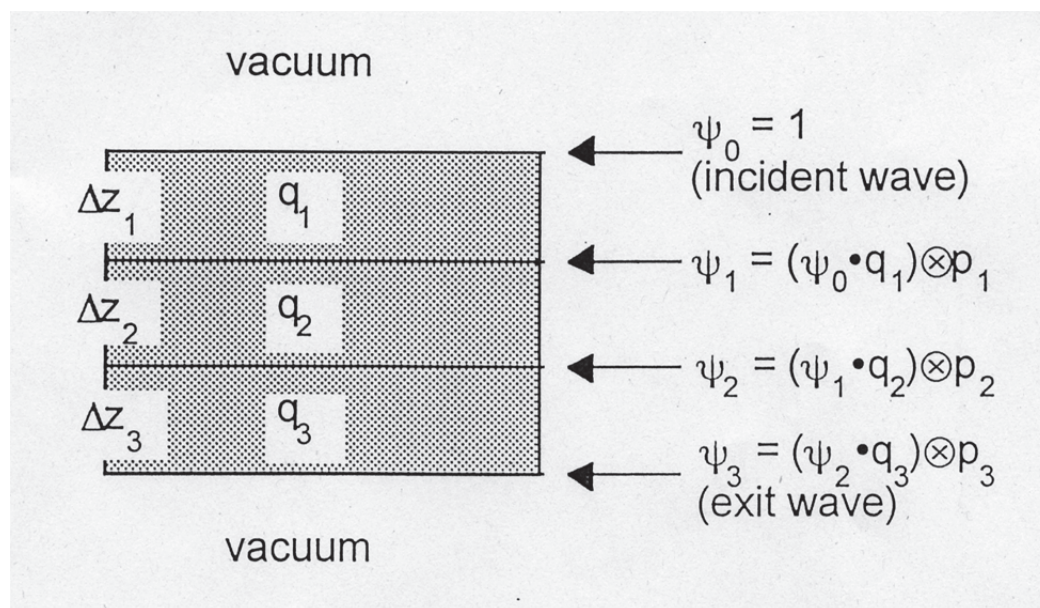


図 3-5 マルチスライス法

n 層目の出射面 (Σ_2 面上) での波動関数 φ_{n+1} は、 n スライスでの伝播関数をとれば、 n 層目の入射面 (Σ_1 面上) における波動関数 φ_n により次のように表される。

$$\begin{aligned} \varphi_{n+1}(\mathbf{b}) &= \int \varphi_n(\mathbf{b}') q_n(\mathbf{b}') p_n(\mathbf{b} - \mathbf{b}') d\mathbf{b}' \\ &= [\varphi_n(\mathbf{b}) \cdot q_n(\mathbf{b})] * p_n(\mathbf{b}) \end{aligned} \quad (46)$$

ここで、 $*$ はコンボリューションを表す。関数 $q_n(\mathbf{b})$ は電子波の入射方向に沿った静電ポテンシャルによる位相変化を表しており、位相格子 (phase-grating) と呼ばれる。

$$q_n(\mathbf{b}) = \exp \left\{ -i\sigma \int_{z_n}^{z_{n+1}} V(\mathbf{b}_z) dz \right\} \quad (47)$$

また、 $p_n(\mathbf{b})$ は伝播関数であり、放物面波の近似のもとでは、

$$p_n(\mathbf{b}) = \frac{1}{z_{n+1} - z_n} \frac{1}{\lambda i} \exp \left\{ ik \frac{\mathbf{b}^2}{2(z_{n+1} - z_n)} \right\} \quad (48)$$

である。

実際の計算では高速フーリエ変換 (FFT) が一般的に用いられている。この場合、基本公式(46)のコンボリューションをフーリエ変換を用いて、

$$\Psi_{n+1}(\mathbf{u}) = \mathcal{F} [\Psi_n(\mathbf{u}) \cdot Q_n(\mathbf{u})] \cdot p_n(\mathbf{u}) \quad (49)$$

のようにフーリエ変換の積として計算する。以上のようにして試料下面におけ

る波動関数が求められ、これに基づいて像面上での像強度が得られる。

この計算技法を用いることにより、試料の厚さやディフォーカスが変化したときのコントラストのつき方を精度よくシミュレーションすることができる。マルチスライス法で作成したシミュレーション像と、撮影した高分解能像を比較すれば、試料厚みやディフォーカス量を決定することが可能である。

3-11 電子エネルギー損失分光法(EELS) [70]

試料を透過した電子のうち、非弾性散乱電子に着目して分析を行う方法を電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy-Loss Spectroscopy) という。この分析法では、固体内電子を励起する非弾性散乱により失った透過電子のエネルギーを測定することにより、物質の電子構造や化学組成を分析することができる。代表的な非弾性散乱過程として、次のようなものが挙げられる。

- ① 格子振動による散乱 (フォノン励起) ———— 0.1eV 以下
- ② 価電子の集団励起 (プラズモン励起) ———— 30eV 以下
- ③ バンド間遷移 ————— 10eV 以下
- ④ 内殻電子励起 (コア励起) ————— 13eV 以上
- ⑤ 自由電子励起 (2次電子放出) ————— 50eV 以下のバックグラウンド
- ⑥ 制動放射 (連続 X 線放出) ————— 主にバックグラウンド

このうち①のフォノン励起は、汎用の EELS 分解能では検出できず、⑤、⑥は顕著なピークを示さないため、バックグラウンドを形成するのみで有用な分析情報は得られない。よって本節では、②～④の非弾性散乱に着目し、これらから得られるスペクトルに対する分析法について述べる。

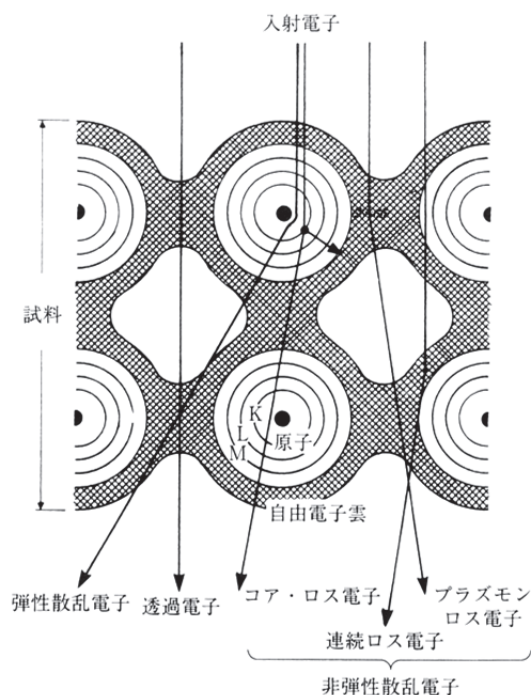


図 3-6 入射電子と試料中の原子との相互作用の模式図。

3-11-1 価電子励起スペクトル

EELS のスペクトルにおいて、約 30eV 以下のスペクトルは価電子の励起に起因しており、価電子励起スペクトルと呼ばれる。このスペクトルは固体の光学的性質と密接な関係がある。以下に 2 つの単純なモデルを説明する。

a) 自由電子モデル

固体内電子を密度 n の自由電子モデルで考える。この電子系に外部から $E = E_0 \exp(-i\omega t)$ の振動電場を与えると、電子は次式の運動方程式を満たすような強制振動を引き起こす。

$$m \cdot \left(\frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma_0 \frac{dx}{dt} \right) = -eE \quad (50)$$

左辺第2項は速度に比例する摩擦項で振動の減衰を表し、 γ_0 は減衰因子である。
式(50)の解は

$$x = \frac{eE}{m(\omega^2 + i\gamma_0\omega)} \quad (51)$$

であり、電子の変位によって誘起される分極は

$$P = -nex = -\frac{ne^2E}{m(\omega^2 + i\gamma_0\omega)} \quad (52)$$

である。一方、電子変位が十分小さいと仮定すると、電場と誘起される分極の間には誘電関数 $\varepsilon(\omega)$ と真空の誘電率 ε_0 を用いて、 $P = \{\varepsilon(\omega) - 1\}\varepsilon_0E$ の線型関係が成り立つ。したがってこの仮定から、自由電子系の複素誘電関数が得られる。

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega}, \quad \omega_p = \left(\frac{ne^2}{\varepsilon_0m}\right)^{1/2} \quad (53)$$

ここで ω_p はプラズマ振動子と呼ばれ、 $E_p = h\omega_p/2\pi$ はプラズモンの励起エネルギーである。複素誘電関数の減衰項を無視した場合 ($\gamma_0=0$)、 $\omega=\omega_p$ のときに誘電関数は0となり、損失関数 $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ は δ 関数的なピークを作る。

一般的には、プラズマ振動には緩和過程があるため、ピークは有限の幅を持つ。上述した振動子モデルにおいては、減衰因子がプラズモンピークの幅に対応する。複素誘電関数の実数部と虚数部を書き下すと、

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_0^2}, \quad \varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega} \cdot \frac{\gamma_0}{\omega^2 + \gamma_0^2} \quad (54)$$

となる。これらから損失関数を求めることができる。

b) 束縛された振動子モデル

バンド間の1電子励起過程が存在する場合には、上記の自由振動子の代わりに固有振動数を持つ束縛振動子を用いたモデルにより説明することができる。

固有振動数 ω_i の振動子が外部電場 E により強制振動する場合、上述の自由振動子モデルで用いた運動方程式の左辺に復元力の項 $m\omega_i^2x$ を付け加えればよい。

$$m \cdot \left(\frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma_i \frac{dx}{dt} + \omega_i^2 x \right) = -eE \quad (55)$$

この解は

$$x = \frac{eE}{m} \cdot \frac{1}{\omega^2 - \omega_i^2 + i\gamma_i \omega} \quad (56)$$

となるので、束縛振動子の複素誘電関数は

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \sum_i \frac{n_i e^2}{\varepsilon_0 m} \cdot \frac{1}{\omega^2 - \omega_i^2 + i\gamma_i \omega} \quad (57)$$

となる。ここでは振動子について和をとることで、異なる固有エネルギーを持つ多数の振動子系の一般的な形式を表している。 n_i 、 γ_i は固有振動する電子数と減衰因子である。この式から自由振動子モデルと同様に、 ε_1 、 ε_2 、損失関数を導くことができる。

3-11-2 内殻電子励起スペクトル

a) 元素分析

内殻電子励起スペクトルの立ち上がりエネルギーは、内殻電子エネルギーとフェルミエネルギーとの差に対応しており、この立ち上がりエネルギーを調べることで元素の同定が可能となる。エッジの信号強度から元素の定量分析を行う場合、スペクトルのバックグラウンドを除去する必要がある。元素の信号強度はスペクトル上のバックグラウンド強度 I_B を次の近似式で減算して実測可能である。

$$I_B = C \cdot E^{-r} \quad (58)$$

ここで E はエネルギー損失値、 C 、 r は共に定数である。一方理論的には、試料の分析領域中に含まれる元素 A からのコア・ロス強度信号 I_A は、入射ビーム強度 I_T を用いて次式により求められる。

$$I_A = n_A t \sigma_A(\beta, \Delta E, E_0) I_T \quad (59)$$

ここで n_A と t は元素 A の単位体積あたりの原子数と試料の厚さであり、 $\sigma_A(\beta$ 、

ΔE 、 E_0) は取り込み角 β 、エネルギーウィンドウ幅 ΔE 、入射電子のエネルギー E_0 における元素 A の微分散乱断面積である。散乱断面積は原子番号が小さいほど大きいので、EELS では軽元素に対して検出感度が高い。EELS の定量分析では、検出信号強度と理論計算から求めた散乱断面積とにより、含有原子数が次のように求められる。

$$n_A = \frac{I_A}{I_T} \cdot \frac{1}{t \cdot \sigma_A(\beta, \Delta E, E_0)} \quad (60)$$

また、同一の分析点での 2 元素 (A,B) の組成比は、試料厚さと入射電子線強度が除去されるので、次式のようになる。

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{\sigma_B(\beta, \Delta E, E_0)}{\sigma_A(\beta, \Delta E, E_0)} \quad (61)$$

ただし、EELS においては多重散乱の影響が定量精度を大きく左右するため、多重散乱が無視できるような薄い試料を作製するなどの注意が必要である。

b) 内殻電子励起スペクトルの微細構造

内殻電子励起スペクトルには、非占有状態密度などの電子状態に関する情報が含まれており、各種材料でその微細構造の解析が進められている。また、各エッジの立ち上がりより 30eV の範囲では非占有状態密度が強く反映されており、特に ELNES(Energy-Loss Near-Edge Structure)と呼ばれる。これに対し、各エッジの立ち上がりより 30eV 以上の高エネルギー領域は原子間距離などの情報が強く反映され、EXELFS(Extended Energy-Loss Fine Structure)と呼ばれる。

3-11-3 吸収端近傍微細構造(ELNES)

EEL スペクトルでは、試料内でエネルギー損失を受けずに透過したゼロロス (zero loss) と呼ばれる強いピークの裾野に、損失エネルギーの順に、プラズモンロス (ローロス、low loss) とコアロス (core loss) が現れる。吸収端微細構造 (ELNES : electron energy loss near edge structure) は、コアロスの吸収端から高エネルギー側 30eV 程度までの微細構造のことをいう。

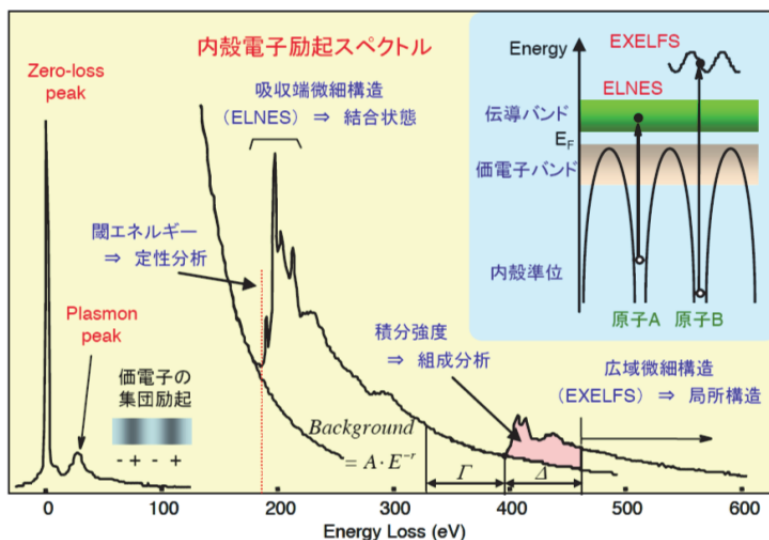


図 3-7 内殻電子励起スペクトルの模式図。

吸収端微細構造(ELNES)は、電子構造、結合状態を強く反映しており、本実験のような界面電子構造を解析する手法としても最適の解析手段である。

例として、図 3-8 に AlN の電子遷移と状態密度の模式図を示す。ELNES に現れる各スペクトルの名称は、主量子数と同一主量子数内でのエネルギー順で決まる。例えば 1s 軌道からの電子遷移の場合は K 端、2s 軌道と 2p 軌道からの遷移はそれぞれ L₁ 端、L_{2,3} 端、3d 軌道からの遷移は M_{4,5} 端と呼ばれる。また ELNES が主に従っている電気双極子遷移についての選択則は、方位主量子数 ℓ について $\Delta \ell = \pm 1$ になる。Al-L_{2,3} 端では、Al-2p 軌道から非占有軌道の Al-s、d 軌道への遷移、N-K 端では、N-1s 軌道から非占有軌道の p 軌道への遷移を反映していることになる。また、それぞれの電子遷移が特有の遷移エネルギーを有しているため、吸収端が現れる位置もそれぞれ異なる。例えば、Al-L_{2,3} 端は約 70eV に現れるのに対し、N-K 端は約 400eV に現れる。つまり、測定するエネルギー領域を変更することで、分析する元素と部分状態密度の種類を変更することができる。また、現在の EELS 検出器は約 1000eV 以下のスペクトルを高いエネルギー分解能で測定することができ、Li や B、C、本実験で分析を試みた O などの軽元素分析に極めて有効であり、局所原子配列や化学結合の情報を与えてくれる強力な分析手法となる [71]。

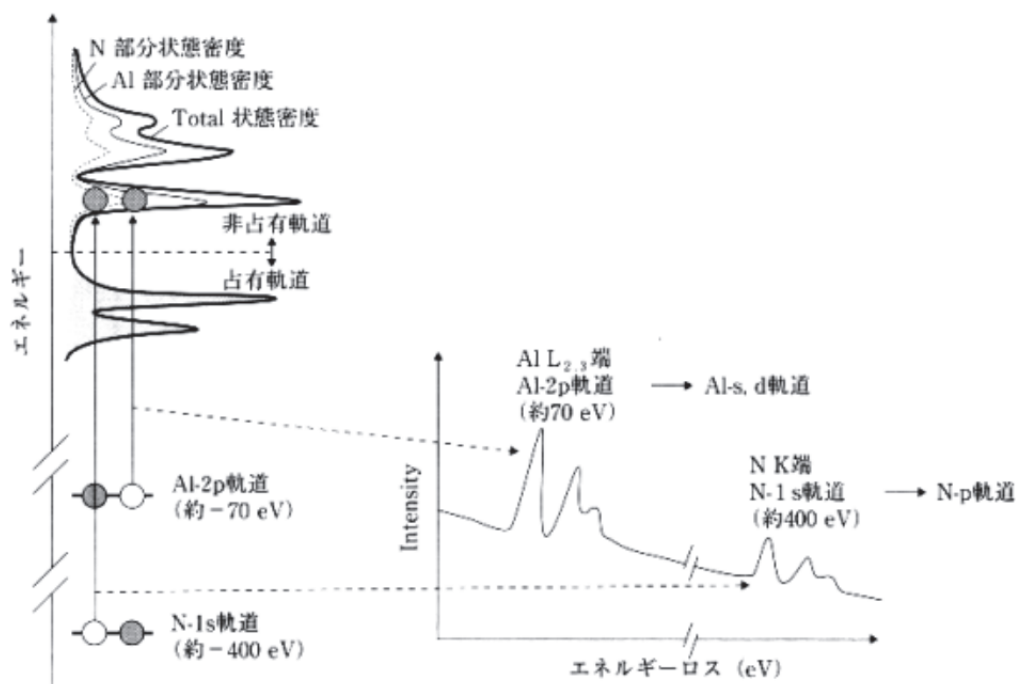


図 3-8 ELNES が反映する電子状態、状態密度、吸収端の関係(AlN の場合)。

3-12 収束電子線回折 (CBED 法) [70]

入射電子線を円錐状に収束して直径 10nm 以下の微小領域に照射し、ディスク状の回折図形を得て、結晶構造の定性/定量解析をする手法を収束電子線回折法(CBED 法)という。CBED 法は、結晶の対称性(点群・空間群)を決定する強力な手段として発展してきた。特に、通常 X 線回折法では不可能な中心対称の有無を明瞭に検出できるということや、映進面、螺旋軸の存在を明確に知ることができるなどの特徴を持っている。CBED 図形からは結晶の対称性だけでなく、試料厚さの測定、結晶の格子定数の決定、格子欠陥の同定ができ、結晶界面付近での格子歪や組成変化についての情報も得られる。CBED 法と電子顕微鏡法を結び付けることにより微小領域を同定し、その領域からこれらの情報を得ることができるので、この方法は分析電子顕微鏡法の重要な機能の一つとなっている。

通常の電子回折法では、平行な電子線を試料に入射することにより、斑点状

の回折図形を得る(図 3-9(a))。それに対し、CBED 法では開き角 $\sim 10^{-2}\text{rad}$ の円錐状の電子線を試料の微小領域に入射するもので、入射電子線の開き角に応じてディスク上に広がった透過波・回折波からなる回折図形が得られる。図 3-9(a)に対応する CBED 図形を図 3-9(b)に示す。

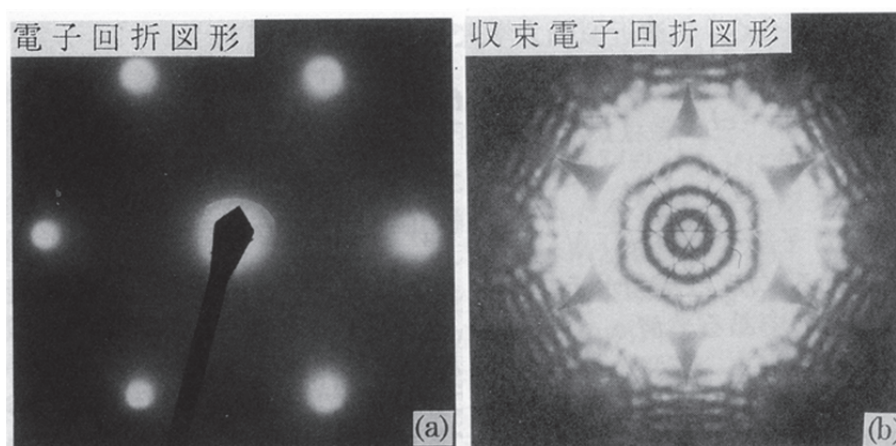


図 3-9 (a)平行な電子線で得られる電子回折図形。
(b)収束電子から得られる電子回折図形。

回折ディスク内に現れる強度分布は、零次ラウエ帯反射による太い模様と高次ラウエ帯(High-Order Laue Zone ; HOLZ)反射からの細かい線(HOLZ ライン)から成り、そこに見られる対称性は、電子線入射方向から見た結晶の対称性を示している。逆に CBED 図形の対称性を調べることによって、結晶の点群及び空間群を決定することができる。CBED 法に対応するものを可視光学に求めると、コノスコープがこれに当たる。コノスコープを用いると、結晶が等方性であるか、一軸あるいは二軸性であるかの判別ができ、光軸角の大きさや複屈折の符号の決定ができる。電子回折によるコノスコープ法、すなわち CBED 法を用いると、結晶にとって最も基本的な性質、すなわち結晶の点群・空間群が決定できる。

ZnO の安定な結晶構造は、反転中心を持たない六方晶系のウルツ鉱構造であることが知られている。この結晶について CBED 法を用いることで、結晶の向き、すなわち極性面である Pd/ZnO 界面において ZnO の終極性を調べることができる。本研究では、内部酸化して得られた ZnO 粒子の一部について、CBED 法を用いて結晶の向きを決定した。

3-13 本研究で使用した TEM の特徴

3-13-1 電界放出形 TEM (Field Emission Gun TEM : FEGTEM)

FEGTEM とは電界放出形の電子銃を搭載した TEM である。電界放出形の電子銃は、TEM の電子銃として最も広く用いられている熱放出型の電子銃と比較すると、(1)電子銃の輝度が高いため、サブナノメートル径の電子プローブでも大きなプローブ電流を得ることが可能、(2)入射エネルギーの幅が小さく、光源サイズも小さいため干渉性が向上、といった特徴がある。この電子銃を生かした応用としては、干渉性応用として高分解能電子顕微鏡法がある。従来型の TEM では高分解能観察のためには晶帯軸と光軸を厳密に一致させる必要があるが、FEGTEM では電子線の干渉性が良いため、それほど厳密である必要はなく、比較的簡単に高分解能像が観察可能である。

またもう一つの特徴として、超微細領域の EDS や EELS 分析が挙げられる。従来の TEM ではプローブ径を 10nm 以下にすると、プローブ電流が著しく低下し分析が困難であった。しかし FEGTEM ではプローブ径を 10nm 以下にしても通常の TEM よりも約 2 桁大きなプローブ電流を得ることができるため、プローブ径を 1nm としても十分分析が可能となり、空間分解能が向上する。

このように、FEGTEM は従来の TEM では困難であった構造解析や観察、超微細領域の元素分析を可能とする装置である (図 3-10)。



図 3-10 FEGTEM(JEM-2010F)の外観。

3-13-2 超高压超高分解能電子顕微鏡(High Voltage High Resolution Transmission Electron Microscope : HVHRTEM)

加速電圧が 500kV 以上の電子顕微鏡は超高压電子顕微鏡と呼ばれる。HVHRTEM はこの高い加速電圧により、200kV 級の電子顕微鏡と比べ、

(1) 電子線透過能の向上

加速電圧が 3MV 以内では、電子線の透過能は加速電圧の 1/2 乗に比例する。

(2) 分解能の向上

電子顕微鏡の分解能は電子線の波長が短くなる、つまり加速電圧が高くなるほど向上する。結晶内の個々の原子の位置を解像するためには、約 2Å より高い分解能が必要である。200kV 級の電子顕微鏡ではこの分解能は達成できなかったが、高分解能観察専用の HVHRTEM で初めて可能となった。現在は 1Å の点分解能も達成されている。

本研究では高分解能観察用の電子顕微鏡として、日本電子製 JEM-ARM1300(図 3-11)を用い、加速電圧 1250kV で観察を行った。表 3-1 に本電子顕微鏡の詳細を示す。



図 3-11 超高压超高分解能電子顕微鏡(JEM-ARM1300)の外観。

表 3-1 JEM-ARM1300 の仕様。

超高圧電子顕微鏡 高圧部 及び 加速管真空排気部	
加速電圧 (kV)	1250, 1000, 800, 600, 400, 1300 (最大印加電圧)
最小加速電圧可変ステップ (V)	500
高圧タンク	2タンク方式
加速電圧安定度 (1250kV時)	
高電圧安定度 (1/min)	1×10^{-6}
脈動電圧 (V _{p-p})	1.25
加速管段数	36
最大ビーム電流 (μ A)	15
絶縁ガス	SF ₆ (4kg/cm ² G)
加速管排気ポンプ	1000L/sec イオンポンプ
加速管到達圧力 (Pa)	8×10^{-6}
超高圧電子顕微鏡 鏡体部 及び 真空排気部	
集束レンズ	2段集束レンズ
試料室	
ステージ	サイドエントリーゴニオメーター付き
試料傾斜角 (2軸傾斜ホルダ使用時)	$\pm 45^\circ$
試料装填数	1
試料移動量 (水平)	± 1 mm
(垂直)	± 0.5 mm
イオン照射装置用導入口個数	2 (装置正面より左右21°、水平より44°)
対物レンズ (ポールピース名)	EM-IBP100 (イオン照射可能)
球面収差係数 (mm)	2.65
色収差係数 (mm)	4.1
焦点距離 (mm)	6.3
最大励磁 (kAT)	45.0
対物レンズ安定度 (1/min)	1×10^{-6}
理論粒子分解能 (nm)	0.12
保証粒子分解能 (nm)	0.12
倍率モード (ステップ数)	
LOW MAGモード	200~1,500 \times (9)
MAGモード	2,000~1,500,000 \times (30)
制限視野MAGモード	20,000~150,000 \times (10)
回折モード (ステップ数)	
制限視野回折モード	1.2~10 nm \cdot mm (10)
鏡筒排気ポンプ	1000L/sec イオンポンプ 1000L/sec チタンサブリメーションポンプ 150L/sec イオンポンプ
鏡筒到達圧力 (Pa)	5×10^{-6}
試料汚染防止機構	液体窒素トラップ

また、JEM-ARM1300のシェルトワーフォーカスでの位相コントラスト伝達関数を図3-12に示す。

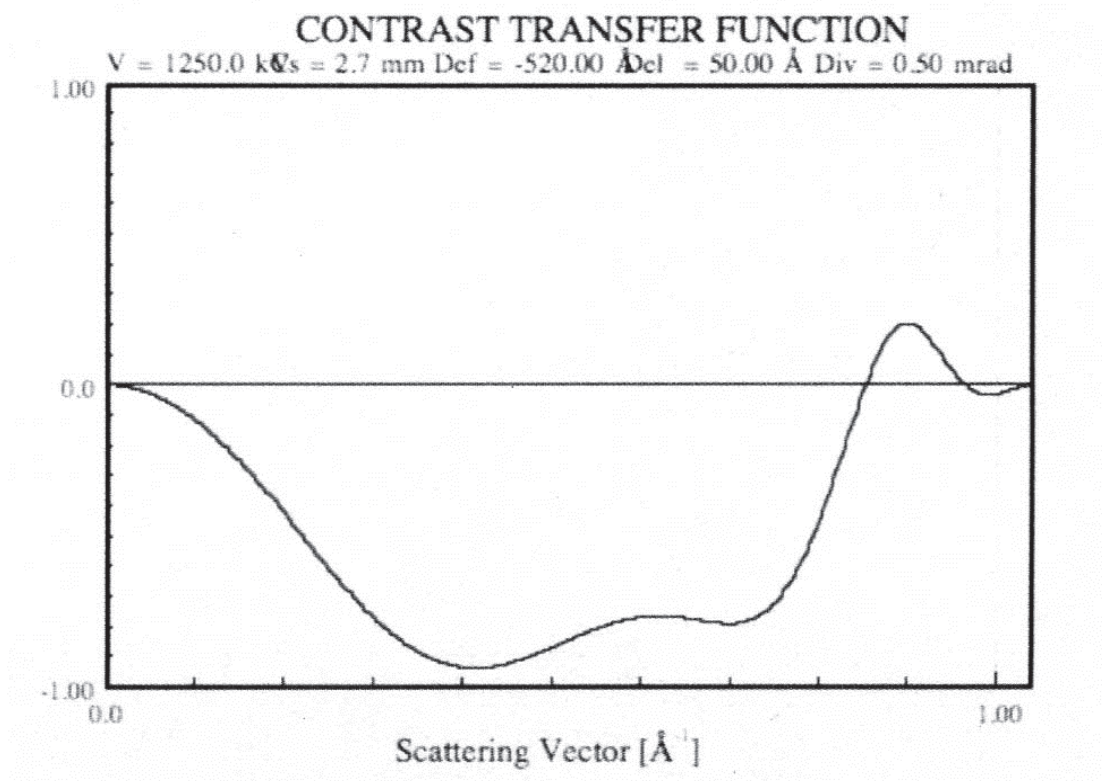


図3-12 JEM-ARM1300のシェルトワーフォーカスでの位相コントラスト伝達関数。

本実験ではJEM-ARM1300のシェルトワーフォーカス 52nm で撮影するため、ジャストフォーカス付近から 10nm ずつフォーカスをずらし、スルーフォーカス法(5-1-2節)により高分解能像を撮影した。

第 4 章

内部酸化により貴金属中に析出
する ZnO の析出過程

4章 内部酸化により貴金属中に析出する ZnO の析出過程

本章では、内部酸化により Pd および Ag 中に析出する ZnO のサイズ・形態・原子構造に与える内部酸化温度、内部酸化時間、合金組成の影響を、透過型電子顕微鏡観察により調査し、ZnO の析出メカニズムについて検討した。さらに、本実験により得られた結果に基づき、内部酸化を応用した ZnO ナノ粒子の新たな作製手法について試みた結果についても述べる。

4-1 実験方法

4-1-1 内部酸化による ZnO の析出

高純度 Pd 棒(99.999%)、Ag 棒(99.99%)を 0.1mm まで冷間圧延した後、それぞれ高純度 Zn ワイヤ(99.9999%)とともに石英管内に真空封入し、電気炉内で 1000°C、100 時間加熱保持することで合金を作製した。作製した Pd、Ag 各合金の組成は、Pd-7%Zn、Pd-18%Zn、Ag-7%Zn、Ag-18%Zn である。ここで、圧延の目的は<011>F.C.C の集合組織を形成させ、後の電子顕微鏡観察に都合の良い<011>F.C.C の電子線入射方位を得やすくするためである。

作製した各合金を直径 3mm のディスク状に打ちぬいた後、ツイングジェット式の電解研磨により、ディスク中央部に穴を空けた。使用した電解研磨液は、Pd 合金では酢酸：過塩素酸=8：2 の電解液、Ag 合金の場合はエタノール：過塩素酸=8：2 の電解液とした。内部酸化により析出物が形成される層、いわゆる内部酸化層は試料のごく表面付近であるため、予め試料を薄片化することで、電子顕微鏡での観察領域が内部酸化層となるようにした。

電解研磨後のディスクを、電気炉により酸化雰囲気中で高温に保持することで合金中の Zn を内部酸化させた。高温中で活性化された酸素原子は合金中に拡散し、溶質元素である Zn と優先的に反応して ZnO の析出相を形成する。適当な条件下では、析出物は母相中に特定の方位関係で析出することが知られている。本研究では、Pd 合金の場合には酸化温度を 700°C、800°C、900°C、酸化時

間は 100 時間とし、Ag 合金では酸化温度を 400°C、450°C、500°C、酸化時間は 0.5 時間から 100 時間の間で内部酸化した。ここで、合金の母相となる Pd と Ag は、それぞれ融点が異なるため、内部酸化の際に一定の酸化温度とすると、合金元素の拡散速度、すなわち酸化条件に違いが生じてしまう。このことを考慮し、 T/T_M (T : 酸化温度, T_M : 母相の融点) が同程度となるように酸化温度を規格化することで、酸化の際の拡散速度を各合金の間で一定に保つよう工夫した。酸化温度と T/T_M の関係をまとめたものを表 4-1 に示す。また、以上の手順を図 4-1 に示す。

表 4-1 酸化温度と T/T_M の関係

Pd ($T_M=1828K$)	酸化温度	973K (700°C)	1073K (800°C)	1173K (900°C)
	T/T_M	0.5322	0.5869	0.6416
Ag ($T_M=1235K$)	酸化温度	673K (400°C)	723K (450°C)	773K (500°C)
	T/T_M	0.5449	0.5854	0.6259

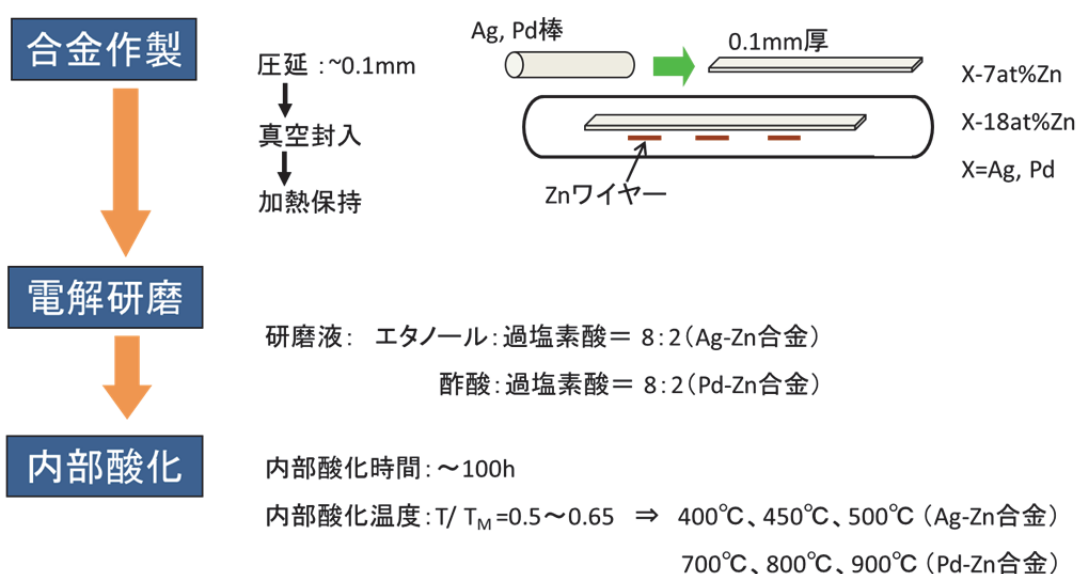


図 4-1 内部酸化試料作製のフローチャート

4-1-2 電子顕微鏡観察試料の作製

高分解能電子顕微鏡観察においては、試料厚さが 50nm 以下でないと電子の非弾性散乱の影響により明瞭な像が得られなくなるため、十分に試料を薄膜化する必要がある。また、本研究では電解研磨により薄膜化した後、内部酸化を行っているため、表面に酸化膜等のコンタミネーションが形成している。そこで、精密イオン研磨装置(Gatan 社製 PIPS)を用い、イオン研磨により試料の最終薄膜化、表面酸化膜除去を行った。この装置は、Ar イオンビームを試料表面に鋭角に照射し、スパッタエッチングにより各種試料を薄膜化する TEM 用試料作製装置である。一方で、イオン研磨は Ar イオンを試料に照射し、表面の原子をはじき出す現象(スパッタリング)を応用して試料のエッチングを行っているため、原理上試料表面にダメージが生じる。これは主として、試料表面に形成される非晶質層(数 nm 厚)であり、特に高分解能観察においては重大な障害となる。このダメージは完全に除去することはできないが、加速電圧を下げたり入射角度を低くしたりすることで軽減可能である。本研究では、加速電圧を 4.5kV、入射角を 3° ~5° とし、テレビモニターで研磨状況を逐次確認しつつ、数分間イオン研磨を行った。

4-1-3 電子顕微鏡観察

以上の手順で得られた試料について、内部組織観察、高分解能観察、STEM-HAADF 観察を行った。これらの観察には、超高压超高分解能電子顕微鏡(HVHRTEM;JEM-ARM-1300)、電界放出型電子顕微鏡(FEGTEM : JEM-2010F)を使用した。JEM-ARM-1300 は加速電圧 1250kV、点分解能 0.12nm の性能を有しており、主として高分解能観察に用いた。一方、JEM-2010F は加速電圧 200kV、最小スポットサイズ 0.5nm であることから、STEMHAADF 観察に利用した。

4-2 Pd 中に析出する ZnO 粒子

4-2-1 内部酸化温度と合金組成による ZnO 析出物のサイズと形態の変化

はじめに、内部酸化温度と初期合金組成が析出した ZnO 相のサイズと形状に与える影響について、全体的な傾向を述べる。各々の合金組成、酸化温度で Pd 中に内部酸化させた ZnO を母相である Pd(F.C.C 構造)の $[1-10]_{Pd}$ 方向から観察した結果を図 4-2 に示す。

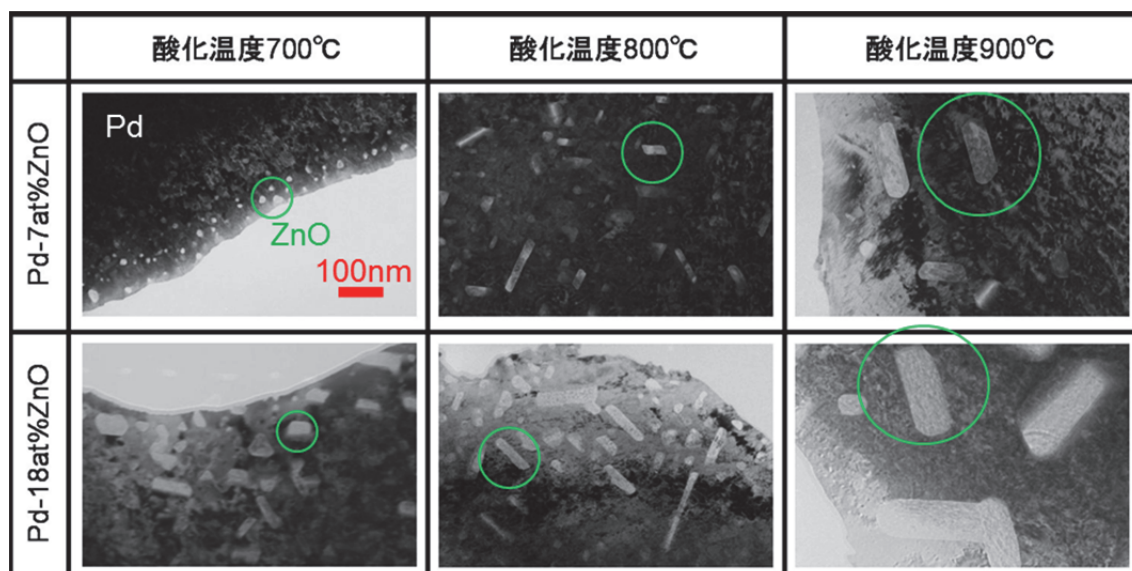


図 4-2 各合金組成、酸化温度で 100 時間内部酸化後に Pd 母相中に析出した ZnO の明視野像。

図中に緑の円で示した白いコントラストの部分が ZnO 析出相である。酸化温度 700°C では ZnO 析出物のサイズは極めて微細であったが、800°C、900°C と酸化温度が高くなるにつれて析出物のサイズは増大し、数は減少している。さらに析出物の形状に注目すれば、酸化温度が 700°C の時には三角形状の析出物が多数存在し、酸化温度が上昇するとともに板状析出物の形成が支配的となり、これに伴い三角形状析出物はほとんど見られなくなった。また、合金組成で比較すると、各温度で形状の違いはあまり見られないものの、Pd-18at%Zn 合金の

方が、7at%Zn 合金よりも析出物のサイズは大きくなることが分かった。図 4-3 に ZnO 析出物の平均サイズ、面密度と内部酸化温度の関係を、図 4-4 には各条件における ZnO 析出物のサイズ分布をまとめたものをそれぞれ示した。

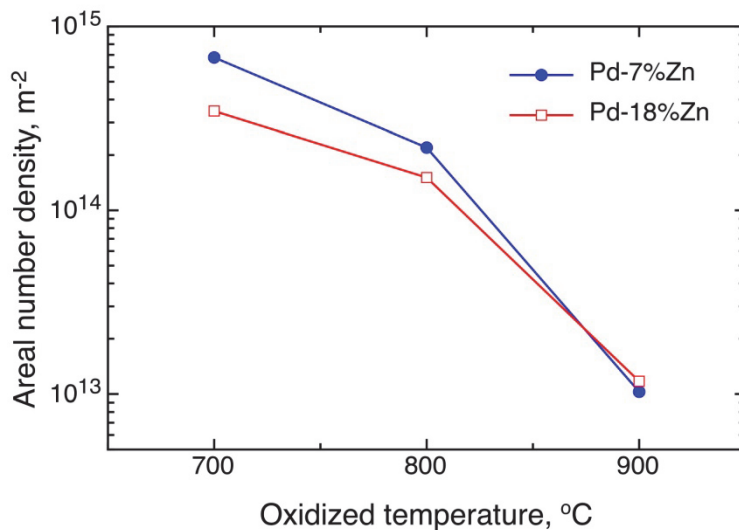


図 4-3(a) ZnO 析出物の面密度と内部酸化温度の関係。

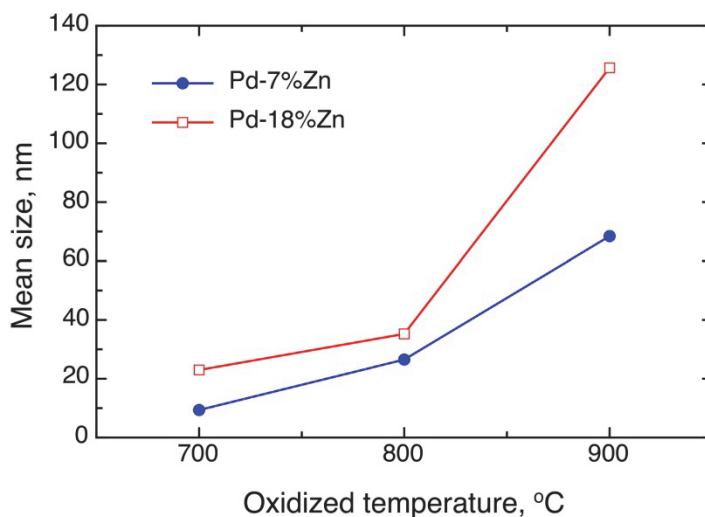


図 4-3(b) ZnO 析出物の平均粒径と内部酸化温度の関係。

第 4 章 内部酸化により貴金属中に析出する ZnO の析出過程

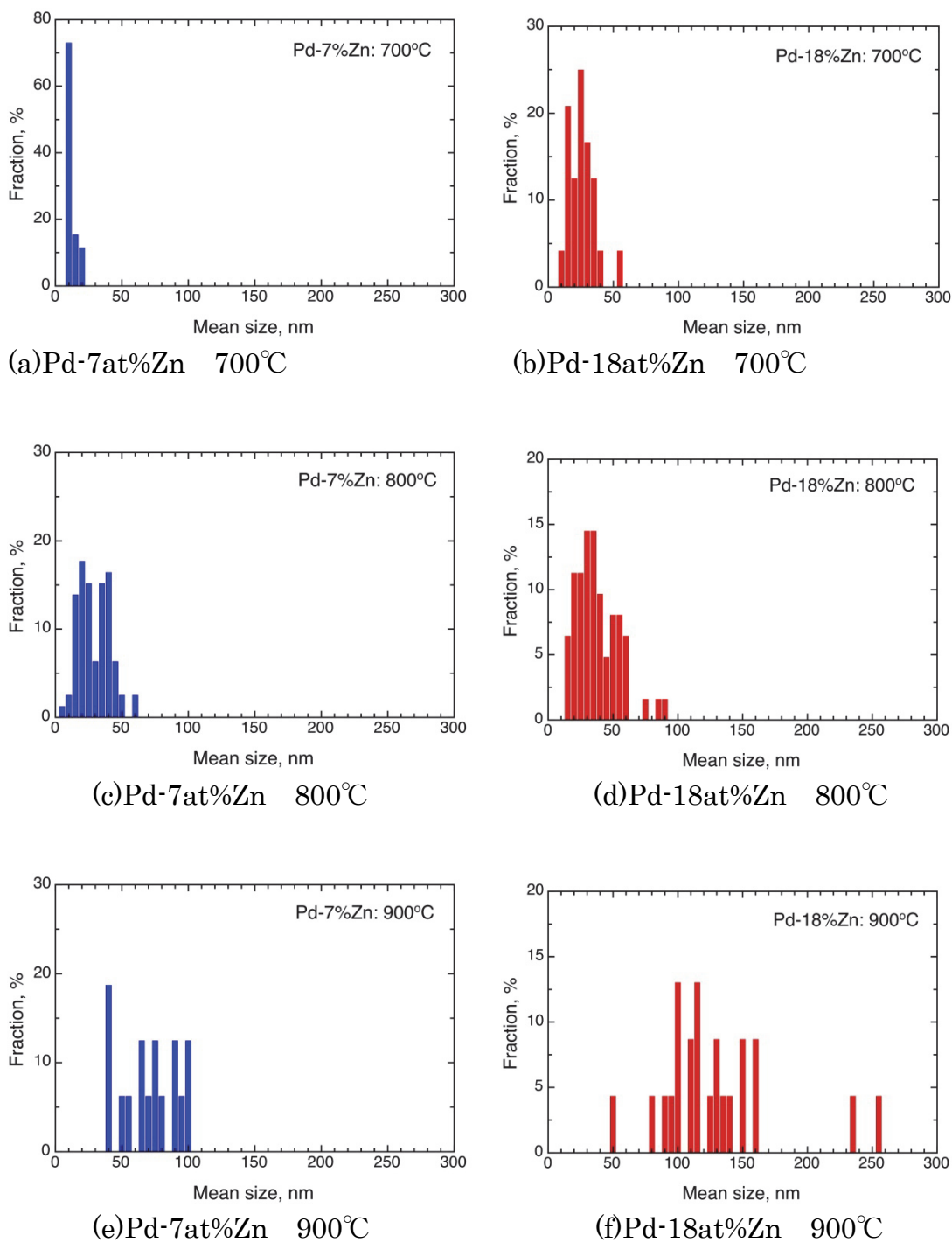


図 4-4 各条件で析出した ZnO 粒子のサイズ分布。

図 4-3 はそれぞれ析出物 ZnO の(a) 数密度と(b)平均サイズを表したグラフである。これらより、酸化温度が高温になるほど粒子のサイズは大きくなり、数密度は減少していることが分かる。また、図 4-4 はそれぞれの条件で析出した ZnO 粒子のサイズ分布であるが、これを見ても、酸化温度が高温なほどサイズ分布のピークは右側にシフトし、平均的に粒子サイズが大きくなることが示された。さらに、Zn 初期濃度が高い方がより右側にピークがシフトしていくことがわかる。また、本研究より得られた粒子のサイズは最も小さいもので約 10nm、最も大きいもので約 260nm であった。

4-2-2 三角形状 ZnO 析出物の結晶構造

Pd-7at%Zn 合金を酸化温度 700°C で内部酸化させた試料においては、微細な三角形状の ZnO 析出物が多数観察された。これを、母相 Pd の[1-10]_{Pd} 方向から観察した結果を図 4-5(a)に、さらに、その析出物を含む領域から得られた電子回折図形を図 4-5(b)に示す。

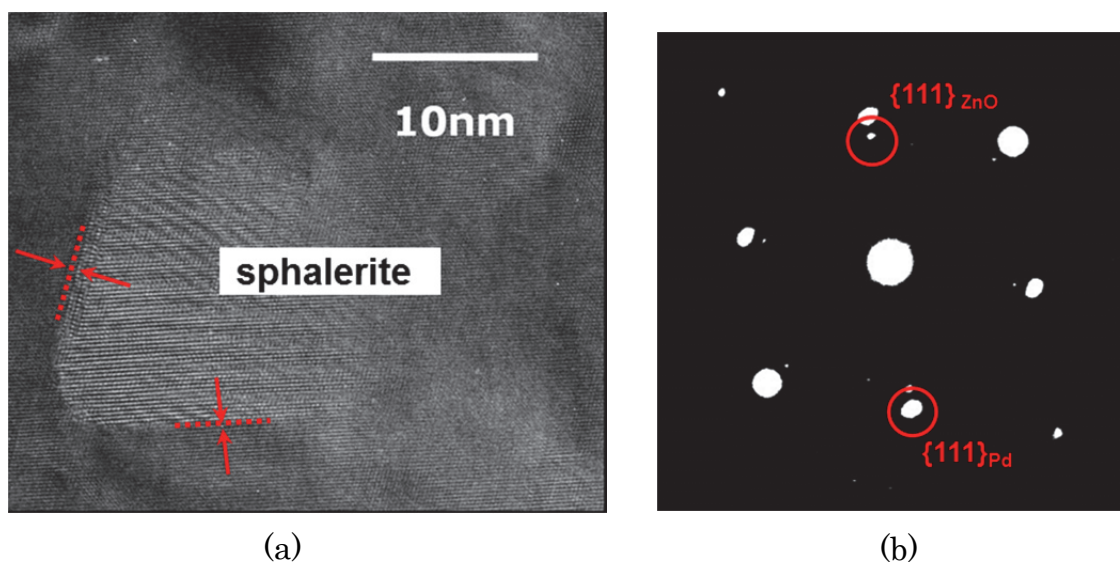


図 4-5 (a)三角形状析出物の HRTEM 像。

(b)三角形状析出物から得られた電子回折図形。

図 4-5(b)の電子回折図形より、析出物は FCC 構造である閃亜鉛鉱構造(図 4-6(a))の ZnO (sphalerite ; s-ZnO) と同定された。さらに、図 4-5(a)の TEM 像と合わせて解析すると、図中の赤い点線と矢印で示した界面において、2つの等価な $\{111\}_{\text{Pd}}$ 面と $\{111\}_{\text{s-ZnO}}$ 面が平行関係にあることが分かる。三角形状析出物の三つの辺のうち、1辺 ($\{002\}$ 面に平行) には必ずモアレ縞が観察された。このことは、この部分では界面が観察方向に対して傾いていることを意味している。この結果と、Pd/ZnO 界面の方位関係より、三角形状の ZnO 析出物は立体的に考えると正四面体の形をしていると考えられる(図 4-6(b))。このとき、Pd と閃亜鉛鉱型の s-ZnO との界面全てが 4 つの等価な構造となり、すなわち $\{111\}_{\text{Pd}}/\{111\}_{\text{s-ZnO}}$ 界面はこの系における最安定 (低エネルギー) な界面原子構造を持つと考えられる。

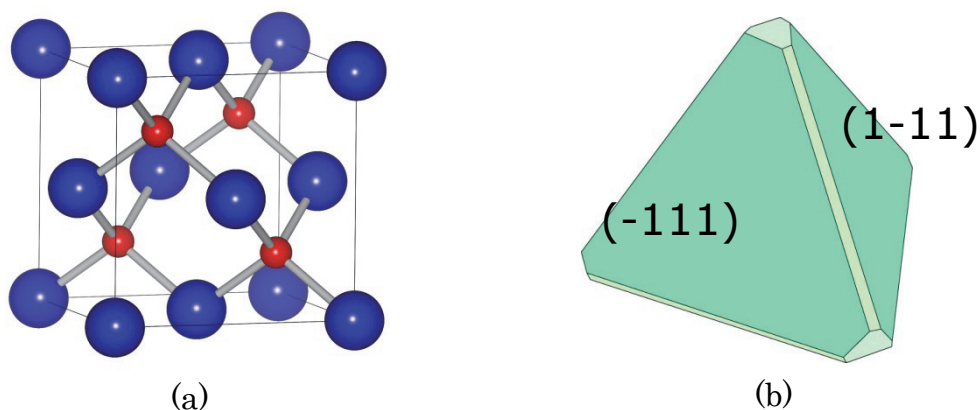


図 4-6 (a)閃亜鉛鉱構造 ZnO の結晶構造モデル。

(b)三角形状 ZnO 析出物の立体的な形状のモデル。

また、合金組成 Pd-18at%Zn で見られた三角形状析出物においても同様の結果が得られたので、析出物の原子構造に及ぼす合金組成の影響はないといえる。

4-2-3 板状 ZnO 析出物の結晶構造

酸化温度 700°Cでは三角形の ZnO が多数析出したのに対し、800°C以上で酸化した試料中では、板状の ZnO 析出物の割合が多くなることはすでに 4-2-1 で述べた。ここでは、板状析出物が最も安定に存在するであろう、酸化温度 900°C の試料中で見られた ZnO 析出物の構造について述べる。900°Cで内部酸化した Pd-7at%Zn 合金中に形成した板状析出物を、前節と同様に $[1-10]_{\text{Pd}}$ 方向から観察した結果を図 4-7(a)、(b)に示す。

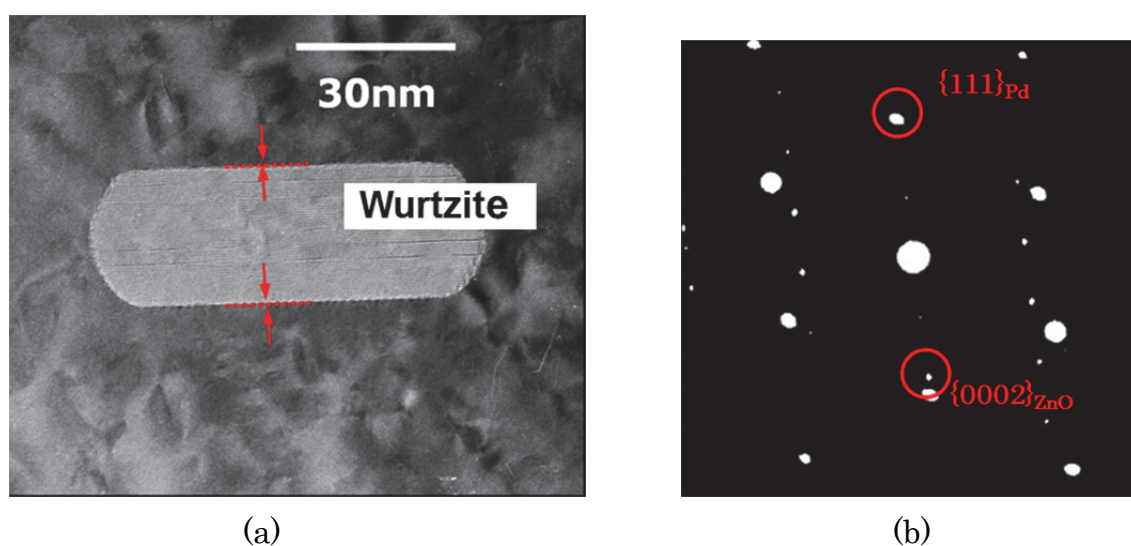


図 4-7 (a)板状 ZnO 析出物の HRTEM 像。

(b)板状 ZnO 析出物から得られた電子回折図形。

図 4-7(b)に示す電子回折図形の解析により、析出物は HCP 構造であるウルツ鉱構造(図 4-8(a))の ZnO (wurtzite ; w-ZnO) と同定された。さらに図 4-7(a) の TEM 像と合わせて解析すると、図中の赤い点線と矢印で示した界面において $\{111\}_{\text{Pd}}//\{0002\}_{\text{w-ZnO}}$ の方位関係を持つことが分かる。

Ag 中に内部酸化させた ZnO においても、同様の方位関係と形態が同じウルツ鉱構造の板状 ZnO 析出物が確認されており、母相の $[111]$ 方向から観察した場合に、三角形の角が欠け落ちた形を底面とした板状体として析出することが報告されている [31] (図 4-8(b))。

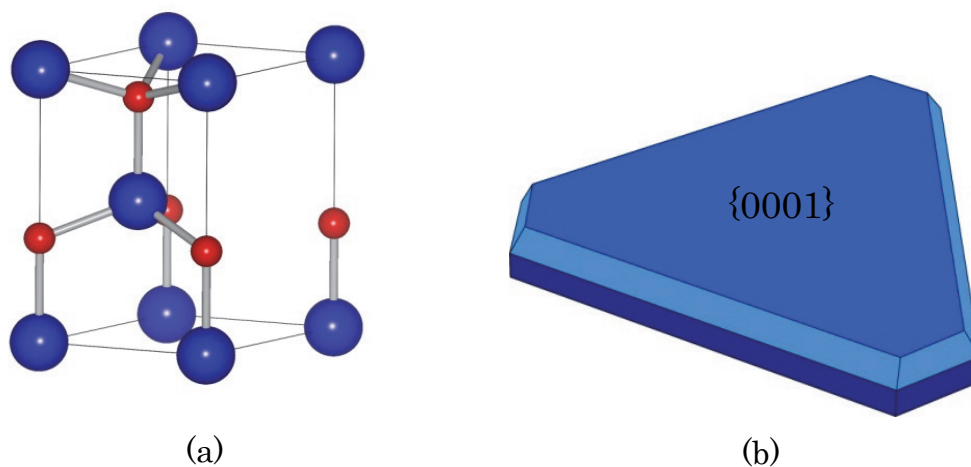


図 4-8 (a) ウルツ鉱構造 ZnO の結晶構造モデル。

(b)板状 ZnO 析出物の立体的な形状のモデル。

Pd と Ag は同じ FCC 構造であるので、Pd 中に析出した板状 ZnO についても同様の形状であることが予想される。そこで、板状析出物を $[111]_{\text{Pd}}$ 方向から観察した TEM 像を図 4-9 に示す。

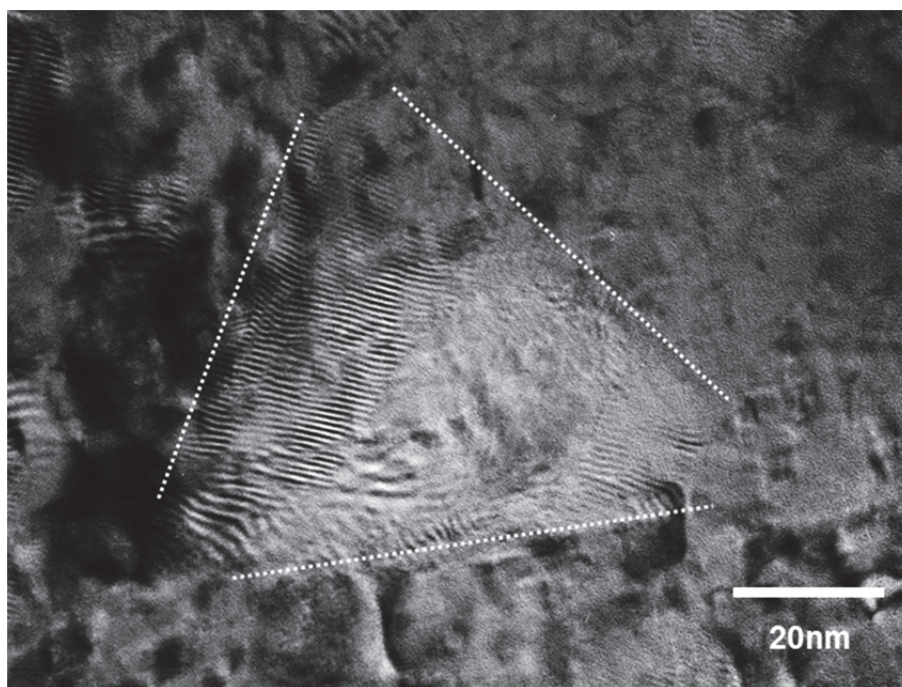


図 4-9 $[111]_{\text{Pd}}$ 方向から観察した板状析出物の HRTEM 像。

電子線入射方位が $[111]_{\text{Pd}}$ 方向に平行であるため Pd の格子縞は見られないが、 $[110]_{\text{Pd}}$ 方向から観察した三角形状析出物とは違い、白点線で示した界面を明瞭に識別することができ、観察方向に対して界面が平行であることが分かる。このことから、Pd 中に析出した板状 ZnO は、Ag 中に析出した ZnO 同様に、図 4-8(b)のような形状を呈していると考えられる。このとき、母相 Pd と ZnO 析出物との界面は $\{111\}_{\text{Pd}}//\{0001\}_{\text{w-ZnO}}$ の関係をもつものが最も広く現れる。すなわち、FCC-Pd と w-ZnO からなる系における最安定な界面構造は $\{111\}_{\text{Pd}}//\{0001\}_{\text{w-ZnO}}$ 界面である。ここで、w-ZnO の $\{0001\}$ 面は s-ZnO の $\{111\}$ 面と同じ構造をもつ極性面であり、ZnO の結晶構造によらず金属中では極性面が安定に存在しうることが明らかとなった。

また、三角形状析出物と同様に、板状析出物についても合金組成による原子構造への影響は見られなかった。

4-2-4 酸化温度 800°Cにおいて観察された ZnO 析出物の原子構造

前節までに三角形状、板状 ZnO 析出物の原子構造について述べてきたが、これら二つの形状の関連性を示す観察結果が、中間の酸化温度である 800°Cにおいて示された。図 4-10 は、合金組成 Pd-7at%Zn、酸化温度 800°Cの試料内で多く見られた析出物を $[110]_{\text{Pd}}$ 方向から観察した結果である。

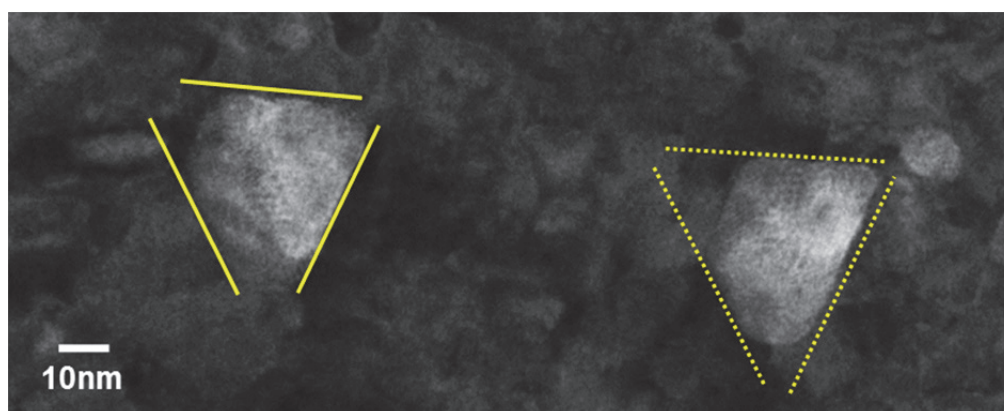


図 4-10 Pd-7at%Zn、酸化温度 800°Cの条件で得られる ZnO の TEM 像。

図 4-10 中の黄色の実線で囲まれた析出物の形状は三角形に近いが、左上の角が若干欠け落ちた形をしている。また、点線で囲まれた析出物では、その角がさらに大きく欠け落ち、台形状に変形して見える。800°Cで内部酸化した試料では板状析出物が多数見られたものの、図 4-10 に示すような形状の析出物も多く見られた。このような形状をもつ典型的な析出物について高分解能観察した結果を図 4-11(a)、(b)に示す。

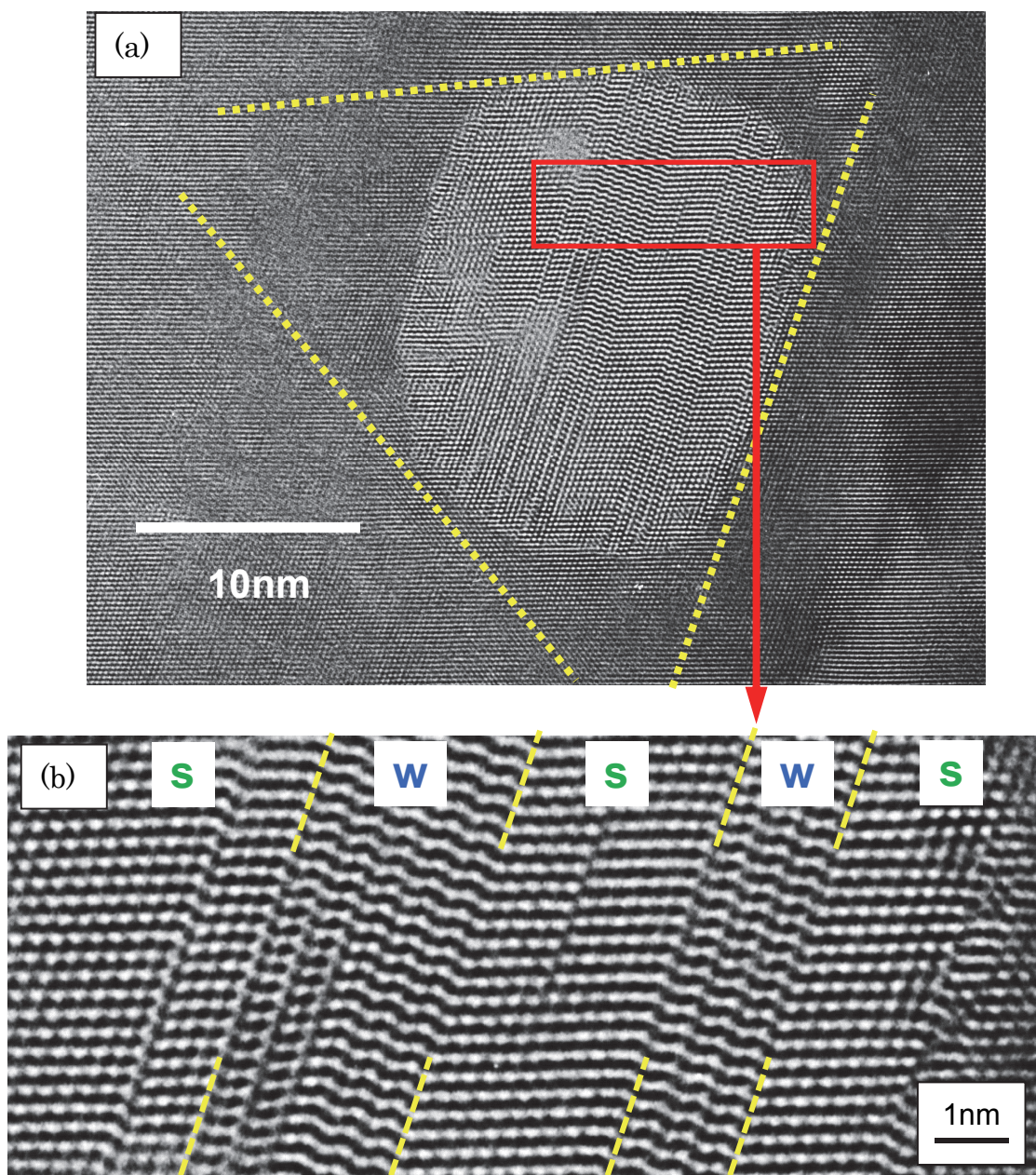


図 4-11 (a) 典型的な台形状析出物の HRTEM 像。(b)赤線部分の拡大図。

図 4-11(a)の析出物は、点線で囲まれた三角形の角が落ちて台形状に変形したと思われる析出物である。さらに、図 4-11(a)の赤い実線で囲まれた部分を拡大したものが図 4-11(b)であり、水色の点線部を境として原子配列が変わっている様子が確認できる。それぞれの領域の原子構造を詳細に解析したところ、閃亜鉛鉱構造（図中 s）とウルツ鉱構造（図中 w）の ZnO が交互に積層していることが明らかとなった。酸化温度 800°C で多く見られた台形状析出物のほとんどは、閃亜鉛鉱構造とウルツ鉱構造が層状に積層した構造を有していた。一方、酸化温度が 700°C、900°C の試料ではこのような構造の析出物はあまり見られなかった。また、s-ZnO と w-ZnO の間には常に $\{111\}_{s\text{-ZnO}}//\{0001\}_{w\text{-ZnO}}$ の界面方位関係が成立している。閃亜鉛鉱構造の ZnO における $\{111\}$ 面は、ウルツ鉱構造の極性面 ($\{0001\}$ 面) と同一の表面構造を有している。さらにいえば、両結晶面ともに、平坦な表面には Zn 原子あるいは O 原子のどちらか一方のみが現れる構造である。これらの界面では、同種ボンドやダングリングボンドを作ることなく、完全に整合した原子構造が得られる。よって、 $\{111\}_{s\text{-ZnO}}//\{0001\}_{w\text{-ZnO}}$ 界面エネルギーは他の界面と比べて無視できるほど小さいことが予想される。この点を踏まえて、次節では ZnO の析出過程について検討する。

4-2-5 Pd 中での ZnO 析出過程の考察

前節で述べたとおり、今回の酸化条件の中間温度にあたる 800°C において、三角形状と板状の双方の特徴を持った台形状の析出物が観察され、その構造は閃亜鉛鉱構造とウルツ鉱構造が層状に積層していることが分かった。このことは、三角形状と板状の析出物の間に関連性があることを示唆している。そこで、これまでの結果を踏まえ、Pd 中における ZnO の析出過程について、モデル図（図 4-12）を用いて考察する。

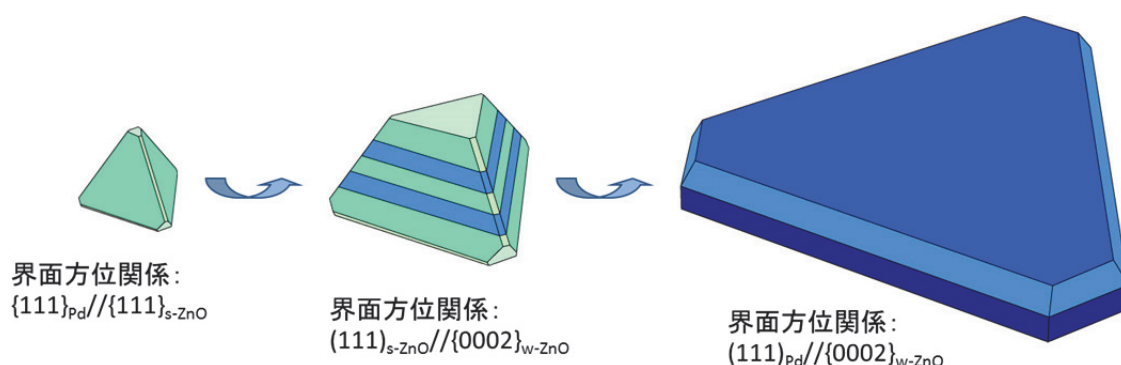


図 4-12 Pd 中における ZnO 析出過程のモデル図。

図中の粒子は、Pd 中に析出した ZnO 粒子を表わしており、周りの白い部分はすべて Pd 母相としている。粒子に関して、緑色の部分は閃亜鉛鋅構造 ZnO を、青い部分はウルツ鋅構造 ZnO をそれぞれ表し、さらに Pd/s-ZnO、s-ZnO/w-ZnO、Pd/w-ZnO 界面の方位関係がそれぞれ示されている。

図 4-12 で示した各粒子の形状に基づいて、Pd 中における ZnO の析出・成長過程は次のように考えられる。

- ① 内部酸化初期には、正四面体の形状をもつ準安定な閃亜鉛鋅型 ZnO が Pd 中で核形成する(図 4-12(a))。その際の母相と析出物の界面方位関係は $\{111\}_{Pd} // \{111\}_{s-ZnO}$ である。
- ② その後、粒子が成長するにつれて閃亜鉛鋅型 ZnO の一部がより安定なウルツ鋅構造へと変態する(図 4-12(b))。それに伴い頂点の角が欠け落ちていき、台形状へと変化していく。各々の構造の ZnO 間の界面方位関係は $\{111\}_{s-ZnO} // \{0001\}_{w-ZnO}$ であり、これは極めて低い界面エネルギーとなる。
- ③ 粒子内のすべての領域がウルツ鋅型 ZnO へと変態すると、板状の長軸方向が伸びるように ZnO 粒子は成長していく(図 4-12(c))。つまり、図 4-8(b)に示される $\{0001\}$ 面が広くなるように成長していく。この際の母相 Pd と ZnO の界面方位関係は $(111)_{Pd} // \{0001\}_{w-ZnO}$ である。

以上のような過程を考えれば、酸化温度 700°C で見られた三角形状 ZnO 析出物は①、800°C で見られた台形状析出物は②、900°C で見られた板状析出物は③の成長過程にあると考えられる。酸化温度とともに析出物の平均サイズが増大することを考えれば、上記の過程は妥当である。以下にそれぞれの段階についての考察を述べる。

①について、Saib らによれば、ZnO の体積エネルギーを計算した結果、ウルツ鉱型 ZnO の方が閃亜鉛鉱型 ZnO よりも体積エネルギーは低くなるが、その差はごくわずかであると結論付けられている [72]。析出の初期段階では、析出物サイズは極めて微細であるため、体積に対する表面積の割合が高く、析出核の形成においては界面エネルギーが支配的要因となる。熱力学的に安定な構造であるウルツ鉱構造では、極性面以外の高エネルギー界面が必然的に形成されることになり、それらの影響によりトータルの界面エネルギーが高くなる。一方、正四面体型の閃亜鉛鉱構造では、全ての界面が低エネルギー面 ($\{111\}_{s\text{-ZnO}}$ 面) で囲まれるため、全界面エネルギーはウルツ鉱構造よりも低下する。したがって、閃亜鉛鉱構造は ZnO の準安定構造ではあるが、系全体で見れば界面エネルギー項が低下するため、析出核として形成されると考えられる。

②について、閃亜鉛鉱構造で析出した ZnO が成長するにつれ比表面積は小さくなり、界面エネルギーよりも体積エネルギー項が支配的となる。したがって、安定構造であるウルツ鉱構造へと相変態するほうが系全体のエネルギーは低下する。このとき、s-ZnO から w-ZnO への相変態は $\{111\}_{s\text{-ZnO}}$ 面に沿って生じると推察される。なお、s-ZnO には 4 つの等価な $\{111\}$ 面、すなわち (-111)、(1-11)、(-11-1)、(1-1-1) 面があるため、1 つの s-ZnO 粒子の中で異なるバリエントの w-ZnO が形成されることがある。図 4-13 は異なるバリエントで相変態が起きた ZnO 粒子の高分解能像を示す。このような粒子は、他の研究報告においても観察されている [1, 3, 31, 32]。

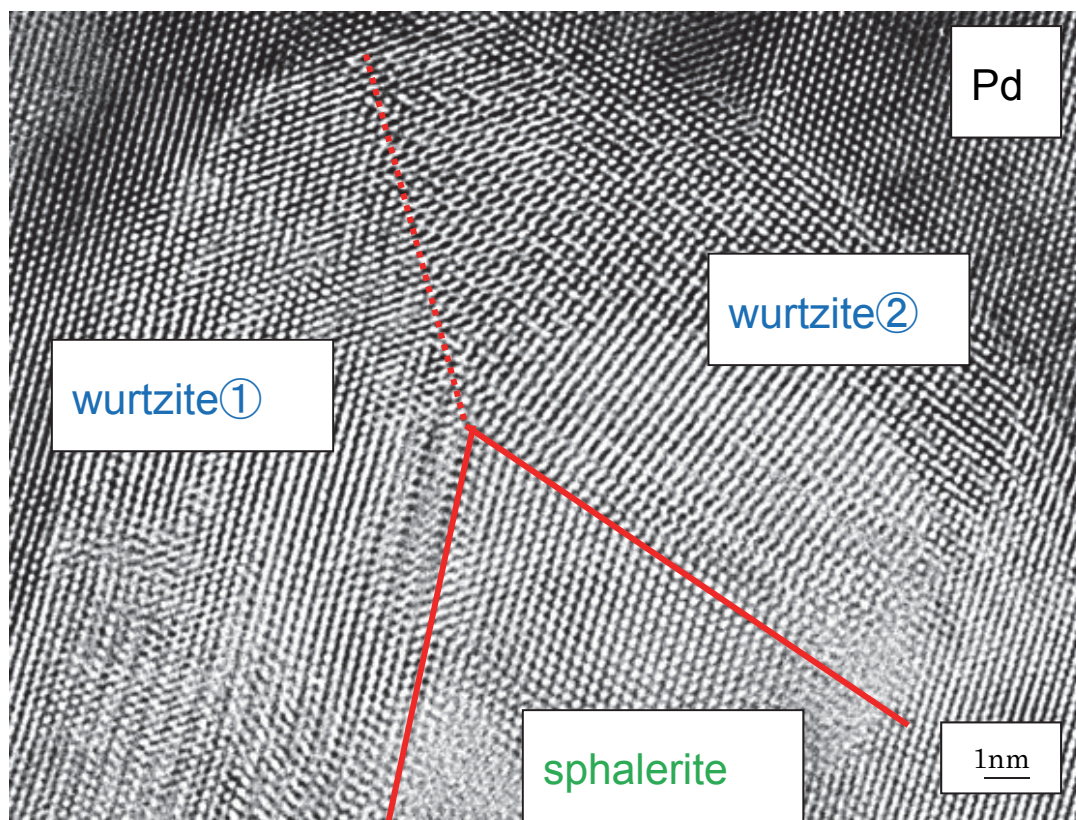


図 4-13 s-ZnO 中に異なるバリエントで形成された w-ZnO の HRTEM 像。

Vellinga らによれば、観察された s-ZnO には必ず周囲に w-ZnO が形成されていることから、s-ZnO は析出核として形成されるのではないとしている [31]。母相中で異なる方位を向いた複数の板状 w-ZnO が成長過程で接触した場合、形成される w-ZnO①/w-ZnO②の界面（図中赤点線部）は、高エネルギー界面となる。したがって、この状態のまま ZnO が成長すると高エネルギー界面の面積が大きくなり、系全体のエネルギーは増大する。これに対し、s-ZnO は w-ZnO よりも体積エネルギーは若干高くなるものの、 $\{111\}_{s\text{-ZnO}}/\{0001\}_{w\text{-ZnO}}$ 界面（図中赤実線部）はエネルギーが極めて低いため、複数の w-ZnO で挟まれた部分においては、s-ZnO として成長する方が w-ZnO のまま成長するよりも系全体のエネルギーは低くなることが予想される。さらに、図中に黄色い円で示した w-ZnO①と w-ZnO②の交点では歪が大きくなるため、s-ZnO の優先的な異質核形成サイトとなりうる。以上のことから、s-ZnO は析出初期に析出核として形成されるのではなく、成長過程で接触した異なる方位の w-ZnO の間に形成されると考察している。しかし、このようなメカニズムでは、図 4-11 のような構造を持った粒

子は形成されない。

本研究の結果より、図 4-13 のような粒子は以下のようにして形成されることが考えられる。1 つの s-ZnO 粒子の中で異なるバリエーションの w-ZnO が形成・成長すると、s-ZnO 中でそれらの w-ZnO は接触し w-ZnO 同士で粒界を形成する。この粒界は $\{111\}_{\text{s-ZnO}}//\{0001\}_{\text{w-ZnO}}$ 界面よりもエネルギーが高いと考えられる。w-ZnO への相変態が進むにつれて、w-ZnO 粒界の面積は広くなり、系全体のエネルギーは増大する。結果として、s-ZnO から w-ZnO への相変態によるエネルギー的な利得と、w-ZnO 粒界の面積増加による粒界エネルギーの増大が釣り合ったところで相変態が止まる。また、酸化温度が高いほど粒子の数が減少していることから、ある段階からはオストワルド成長により ZnO 粒子の成長が進行していることが推察される。加えて、酸化温度 900°C ではすべての粒子が板状の w-ZnO であったことから、相変態の進行が止まった粒子は、オストワルド成長により母相中に分解し、再固溶した Zn と O 原子は他の w-ZnO 粒子の成長に費やされるものと推察される。以上のように考えれば、図 4-11 と図 4-13 に示した双方の粒子の形成を説明できる。

③について、内部酸化法の特徴より、析出物は系全体のエネルギーが最も安定な状態となるように成長する。 $\{0001\}_{\text{w-ZnO}}$ 面は極性面であり、金属中においては最も安定な界面原子構造となるため、極性界面が広いほど系全体のエネルギーは低下すると考えられる。したがって、極性界面が広くなるように成長すると推察される。この w-ZnO 粒子の成長方向について、原子モデルを用いて考察する。図 4-14(a) は Pd 中に存在する w-ZnO の原子モデルであり、黄色い円が Pd、青い円が Zn、赤い円が O 原子を示している。同図では、簡略化のために、極性界面以外の高エネルギー界面を $(11\bar{2})_{\text{Pd}}//(\bar{1}100)_{\text{w-ZnO}}$ 界面としている。この $(11\bar{2})_{\text{Pd}}//(\bar{1}100)_{\text{w-ZnO}}$ 界面を見ると、左側の界面に緑の円で示した部分では、Zn あるいは O と Pd の原子間距離が長くなっており、また、右側に赤い円で示した領域では原子間距離が短くなっている。さらに、同界面上での結合角はバルク中のそれとは大きく異なっている。このような状態では構造緩和したとしても残存する歪は大きくなり、原子レベルで平坦な極性界面と比較すると、原子構造の観点からエネルギーが高くなっていると予想できる。次に、w-ZnO の極性面上(図では Zn 終端界面)に 1 個の酸素原子が新たに吸着した場合を示したのが図 4-14(b) である。極性面上に原子 1 個が吸着する場合、原子 1 個が入り込む

空隙はないため、必ず Pd 原子の移動（空孔の導入）を必要とする。さらに、新たに結合した酸素原子は 3 本の未結合手を有しており、結果として界面エネルギーは著しく増大する。

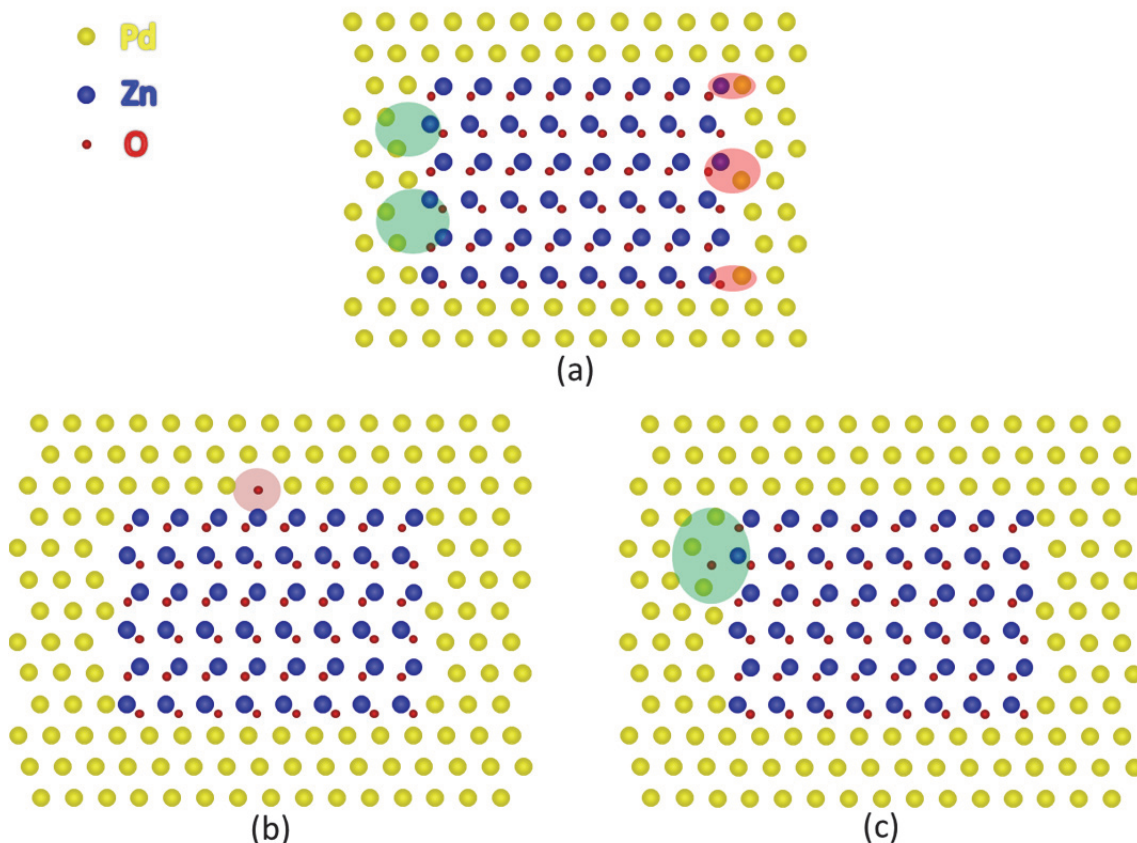


図 4-14 (a) Pd 中での w-ZnO 粒子の原子モデル。

(b) Zn 終端極性界面に酸素原子 1 個が吸着した場合のモデル。

(c) $(11-2)_{\text{Pd}}/(1-100)_{\text{w-ZnO}}$ 界面に酸素原子 1 個が吸着した場合のモデル。

一方、1 個の酸素原子が新たに $(11-2)_{\text{Pd}}/(1-100)_{\text{w-ZnO}}$ 界面に吸着した場合を表しているのが図 4-14(c)である。同図では、図中の緑の円で示した部分に存在する空隙に酸素原子が吸着した場合を例としている。この部分では、酸素原子が入り込む空隙があらかじめ存在するため、わずかな Pd 原子の変位が生じるのみである。したがって、極性界面上に酸素原子が吸着する場合と比べればエネルギー増加は無視できると考えられ、さらに周辺原子の緩和による歪の解消も考慮すれば、むしろ吸着した方が界面エネルギーが低下することも十分に考えられる。また、図 4-14(a)中の右側に赤い円で示した領域では Pd と Zn の原子間距離が短くなっているため、この部分に酸素が吸着する際には Pd 原子の移動を必

要とするが、その分緩和による歪も軽減されることが予想され、こちらの場合も極性界面ほど吸着による界面エネルギーの増加はないといえる。以上のことから、**w-ZnO** に新たな酸素原子(あるいは亜鉛原子)が成長過程で吸着する際、極性界面上に吸着するよりも高エネルギー界面に吸着する方が界面エネルギーの増加を抑制できるために、高エネルギー界面への吸着が優勢となり、結果として **c** 軸方向に垂直に、すなわち極性界面が広がるように成長すると考えられる。

しかしながら、図 4-2 の観察結果より、板状 **w-ZnO** 粒子は成長に伴い厚みも増大していることから、**c** 軸方向への成長も起きている。このとき、**c** 軸方向への成長は以下のメカニズムにより進行すると考えられる。そのメカニズムを原子モデルにより図 4-15 に示す。

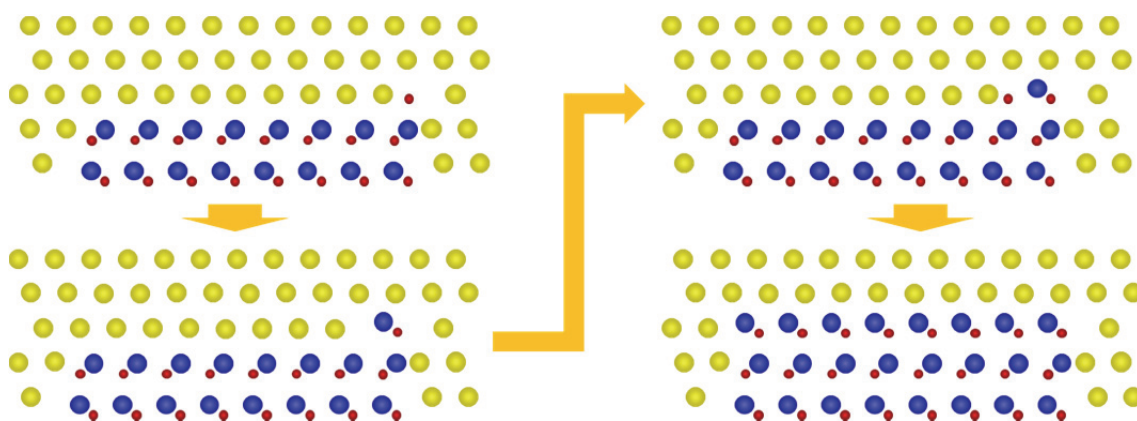


図 4-15 **w-ZnO** の **c** 軸方向の成長メカニズム。

まず、極性面上に 1 個の酸素原子が吸着する。極性面は原子レベルでフラットであり、格子ミスマッチに起因する周期的な歪場を持たない完全非整合界面である (5 章で後述)。したがって、図 4-14(b)では界面エネルギーの増大が極端な例として極性界面の中央部に吸着した様子を示したが、実際には $(11\bar{2})_{\text{Pd}}/(1\text{-}100)_{\text{w-ZnO}}$ 界面と接する極性界面の端部に吸着しやすいことが予想される。前述したように、吸着した酸素原子には 3 本の未結合手があり、エネルギー的に不安定であることから、次に吸着する亜鉛原子は酸素原子の未結合手の数を最小にする原子位置に吸着する。この亜鉛原子には未結合手が 2 本あるため、新たな酸素原子はこの亜鉛原子に吸着する。この際、亜鉛原子の上方向の位置に吸着するよりも、図 4-15 の右上図に示した位置に吸着する方が未結合手の数を抑制できるため、エネルギーは低くなる。以降は同様にして、新たに吸着した原子の未結合手の数を最小にする原子位置に吸着する過程を繰り返し、

結果として極性面が一層分だけ増加した状態になる。したがって、極性面上に新たに酸素原子（あるいは亜鉛原子）が吸着した場合でも、c 軸に垂直な方向に各原子の成長が進行する。

以上のことから、w-ZnO は c 軸に垂直方向に優先的に成長し、極性面が広がるような板状の粒子として成長すると推察される。

4-2-6 閃亜鉛鉱構造からウルツ鉱構造への相変態

本節では s-ZnO から w-ZnO への相変態のメカニズムについて、原子モデルを用いて考察を進める。図 4-16 に、図 4-11 に示した高分解能像とそれに対応する原子モデルを示す。

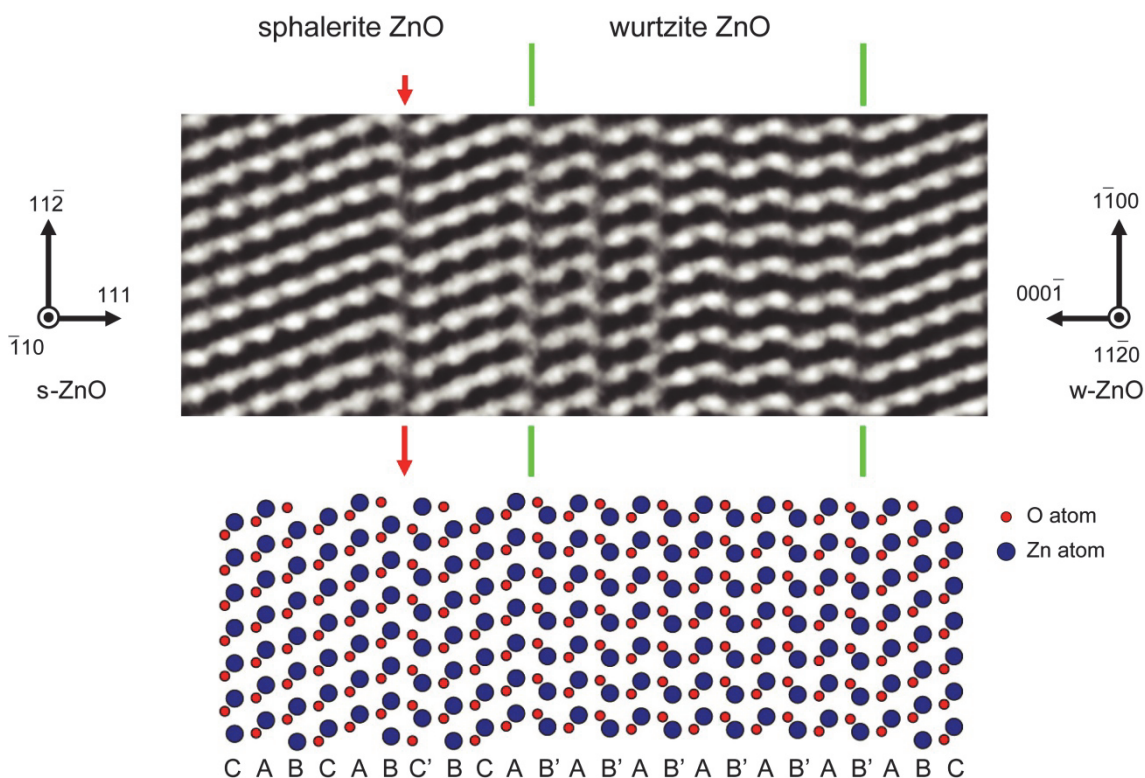


図 4-16 s-ZnO と w-ZnO の層状構造の HRTEM 像と原子モデル。

同図において観察方向は $[-110]_{s-ZnO} // [11\bar{2}0]_{w-ZnO}$ とし、原子モデルの赤い円が O 原子、青い円が Zn 原子を示している。前述したように、正四面体の s-ZnO は成長過程でその一部が w-ZnO へと相変態する。その際に、w-ZnO は s-ZnO

中に $\{111\}_{s\text{-ZnO}}//\{0001\}_{w\text{-ZnO}}$ 界面を形成しながら、層状構造を形成するように $\{111\}_{s\text{-ZnO}}$ 面に沿って相変態が進行する。 $s\text{-ZnO}$ と $w\text{-ZnO}$ は、基本格子は異なるものの、その構造は類似している。図 4-16 中の原子モデルに示すように、基本格子が F.C.C 構造である閃亜鉛鉱構造は、三種の原子列が順に積層した構造(ABCABC...)、基本格子が H.C.P 構造であるウルツ鉱構造は、二種の原子列が交互に積層した構造(AB'AB'...)となっている。 $s\text{-ZnO}$ と $w\text{-ZnO}$ の原子列構造がほぼ同じであることから、これら二つの構造は $s\text{-ZnO}$ 中の積層欠陥と深く関連づけることができる。例えば、図 4-16 中に赤矢印で示した部分が積層欠陥の原子列モデルであり、積層欠陥は $\{111\}_{s\text{-ZnO}}$ 面に沿って形成されていることがわかる。この積層欠陥の部分拡大した図を図 4-17 に示す。

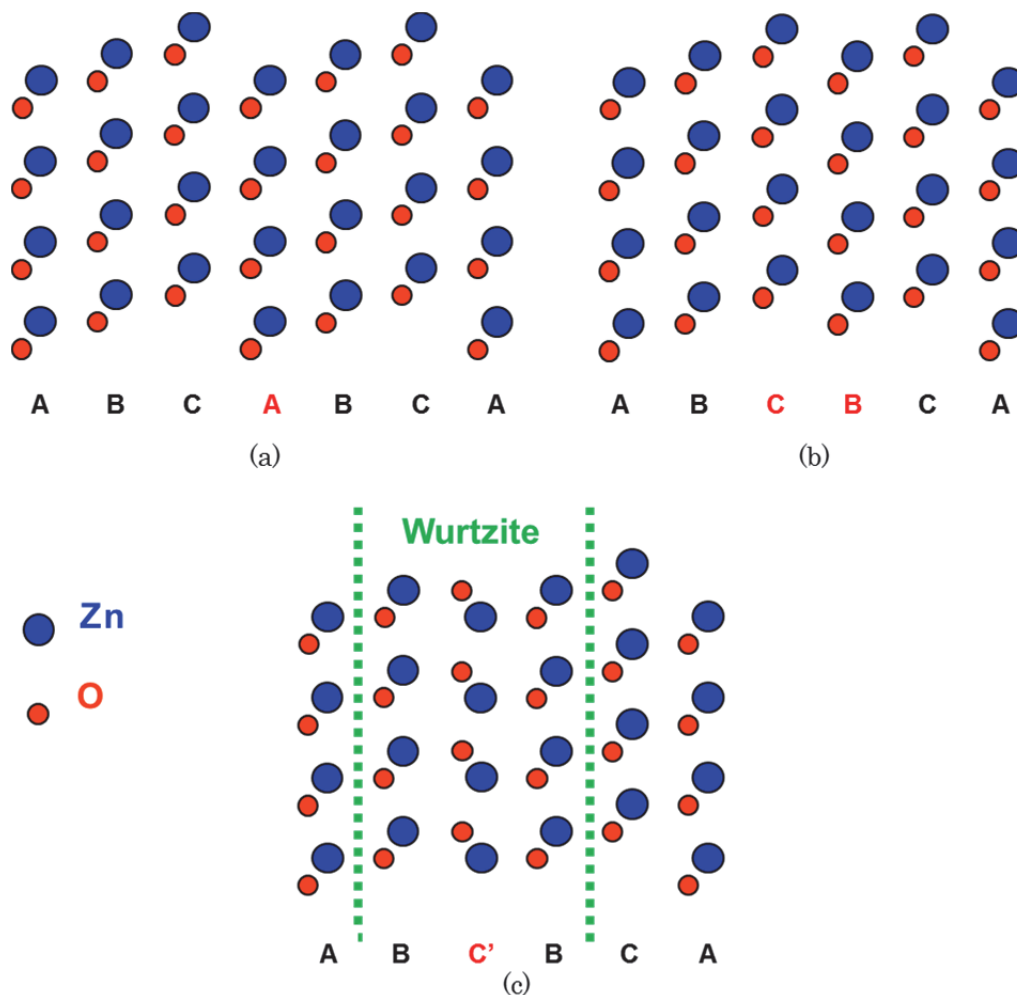


図 4-17 (a)欠陥のない閃亜鉛鉱構造。(b)積層欠陥が形成された閃亜鉛鉱構造。
(c)原子列 C 面上の Zn 原子の再配列

図 4-17(a)は欠陥のない閃亜鉛鋅構造の原子モデルであり、積層欠陥が生じた場合が(b)図である。このとき、積層欠陥が形成された部分の原子列 B と C の間では、Zn と O 原子間の原子間距離が長く、また、結合角も大きく変化するため、原子構造的に無理が生じる。一方、(c)図に示したように Zn 原子の配置のみを替えることにより、隣接した亜鉛と酸素の原子間距離や結合角は元の構造と全く同一となり、エネルギー的に安定となる。この再配置した原子列 C' と、両側の原子列 B を含む 3 原子層に着目すると、図 4-16 で示したウルツ鋅構造の原子配列と全く同一であることが分かる（実際には w-ZnO は自発分極するため c 軸方向に酸素がわずかに変位する必要がある）。さらに、図 4-17(c)中に見られるように、s-ZnO と w-ZnO の界面は必ず $\{111\}_{s\text{-ZnO}}//\{0001\}_{w\text{-ZnO}}$ 極性界面となる。このように、閃亜鉛鋅構造において、積層欠陥の形成と Zn（あるいは O）原子の再配列が生じることによって、局所的にウルツ鋅構造が形成される。したがって、これらが連鎖的に生じることによって閃亜鉛鋅構造からウルツ鋅構造へと相変態していくことが予想される。

積層欠陥の形成については、部分転位の運動が深く関与していることが予想される。一つの完全転位が二つの部分転位に分解されると、部分転位に挟まれた領域には積層欠陥が生じる。ここで、この部分転位間の距離 w を次式で示す。

$$w = \frac{Gb_h^2}{8\pi\gamma} \frac{2-\nu}{1-\nu} \left(1 - \frac{2\nu}{2-\nu} \cos 2\varphi\right)$$

G は剛性率、 b_h は部分転位のバーガース・ベクトル、 γ は積層欠陥の単位面積当たりのエネルギー、 ν はポアソン比、 φ は元の完全転位のバーガース・ベクトルと転位線との間の角である [73]。上式より、部分転位間の距離 w は積層欠陥エネルギー γ に反比例し、 γ が低いほど部分転位間距離が大きくなることがわかる。上述したように、s-ZnO 中において積層欠陥が形成することは安定構造である w-ZnO への相変態を意味する。このとき、 $\{111\}_{s\text{-ZnO}}//\{0001\}_{w\text{-ZnO}}$ 界面は完全に整合した界面であることから、s-ZnO 中の積層欠陥エネルギーは極めて低く、むしろ部分転位間距離を伸ばした方が系全体のエネルギーは低下すると考えられる。したがって、s-ZnO 中を一方の部分転位のみがすべることによって積層欠陥が形成され、w-ZnO への相変態が進行すると推察される。実際、図 4-11(b)中には、内部で終端した積層欠陥が確認できる。これは、部分転位が

s-ZnO 中をすべりきっておらず粒子内部に残存した状態であり、この部分転位が粒子の端まですべりきると、図 4-16 中に赤矢印で示した積層欠陥を形成するものと推察される。他方、Pd 中で ZnO が析出・成長する際には、ZnO 粒子と Pd との格子定数の違いにより ZnO 粒子の周囲に歪が生じ、ZnO 粒子には大きな応力が加わっていることが予想される。Pd/ZnO の系では、Pd の剛性率は 51GPa であり、これは ZnO の剛性率 (44GPa) よりも高い。したがって、ZnO の析出に伴う歪を緩和させるため、ZnO 中を転位がすべっていくことが予想される。以上より、本研究で提唱する ZnO 粒子の相変態メカニズムは十分妥当性があるといえる。

4-2-7 相変態が生じる粒子のサイズ

s-ZnO から w-ZnO への相変態は、界面エネルギーと体積エネルギーのバランスにより生じることは前述した。この相変態が生じる粒子のサイズについて、極めて大雑把ではあるが、相変態に伴う界面エネルギーと体積エネルギー変化の観点から考察する。まず、図 4-18 に示すような一辺の長さが a の正四面体の s-ZnO が板状 w-ZnO へと相変態したと仮定する。その際、簡単のため一辺の長さ a と体積は変化しないものとする (実際には相変態するとともに成長するため一辺の長さ a と体積は増加する)。

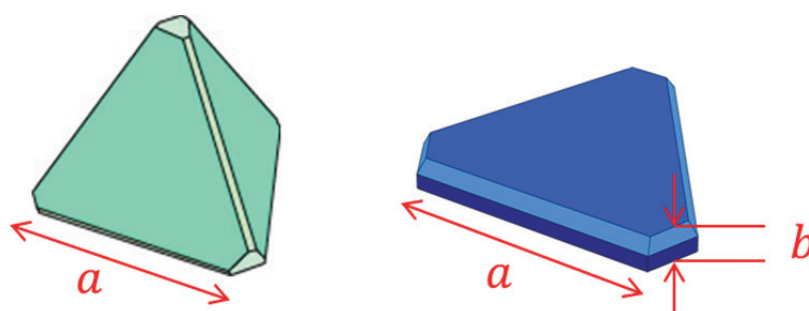


図 4-18 底面の一辺の長さが a の s-ZnO と w-ZnO の模式図。

図 4-18 に示した各粒子の体積と表面積は以下の式で表される。

$$V_s = \frac{\sqrt{2}}{12} a^3, \quad S_s = 4 \times \frac{\sqrt{3}}{4} a^2 = \sqrt{3} a^2$$

$$V_w = \frac{\sqrt{3}}{4} a^2 b, \quad S_w = 2 \times \frac{\sqrt{3}}{4} a^2 + 3 \times ab$$

ここで、 V_s 、 S_s はそれぞれ s-ZnO の体積と表面積を、 V_w 、 S_w は w-ZnO の体積と表面積を、 b は w-ZnO 粒子の c 軸方向の長さを表している。体積変化がないので、 $V_s = V_w$ とすると、 b は a を用いて次式で表される。

$$b = \frac{\sqrt{6}}{9} a$$

これを用いると w-ZnO の表面積は

$$S_w = 2 \times \frac{\sqrt{3}}{4} a^2 + 3 \times a \left(\frac{\sqrt{6}}{9} a \right) = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 + \frac{\sqrt{6}}{3} a^2$$

と書き直せる。上式第一項は極性界面の、第二項は高エネルギー界面の面積である。以上より、相変態に伴う体積エネルギー変化 ΔE_{vol} ならびに界面エネルギー変化 ΔE_{sur} は以下の式により表される。

$$\Delta E_{vol} = -e_{s \rightarrow w} V_s$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{sur} &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \gamma + \frac{\sqrt{6}}{3} a^2 \sigma \right) - \sqrt{3} a^2 \gamma \\ &= \frac{\sqrt{6}}{3} a^2 \sigma \left(1 - \frac{3\sqrt{2}}{4} \frac{\gamma}{\sigma} \right) \end{aligned}$$

ここで、 $e_{s \rightarrow w}$ は閃亜鉛鉱構造とウルツ鉱構造の体積エネルギー差で、Ashrafi らによれば $0.05[\text{eV/atom}]$ であり、単位を変換すれば $6.5 \times 10^8 [\text{Jm}^{-2}]$ となる [74]。また、 γ は極性界面の界面エネルギー、 σ は高エネルギー界面の界面エネルギーを表している。本実験の Pd/ZnO の系では界面エネルギーの具体的な理論値は計算されていないが、金属/セラミックス異相界面の界面エネルギーとしては $2 \sim 4 [\text{Jm}^{-2}]$ が一般的な値として知られている。さらに、金属/セラミックス異相界面の極性界面エネルギーとその他の界面エネルギーの相対比 γ/σ は、一般に $0.6 \sim 0.8$ 程度である。以上の条件により、相変態に伴うエネルギー変化 $\Delta E_{vol} + \Delta E_{sur} = 0$ 、すなわち相変態が生じるような a の値を計算すると表 4-2 のようになる。

表 4-2 各条件での a の値。

	$\sigma=4[\text{Jm}^{-2}]$	$\sigma=2[\text{Jm}^{-2}]$
$\gamma/\sigma=0.8$	a=6.5nm	a=3.2nm
$\gamma/\sigma=0.6$	a=15.5nm	a=7.8nm

表 4-2 より、相変態が生じる a の値は、最小で 3.2nm、最大で 15.5nm となった。この計算結果は極めて大雑把であるので、どの値が妥当であるかの議論は難しいが、s-ZnO と w-ZnO が混在した粒子のサイズが 20nm~30nm 程度であることを考慮すれば、計算結果の値と観察結果の傾向に大きな矛盾はないことが分かる。以上のことから、エネルギー的な観点からも本論文で提唱する析出メカニズムは十分妥当である。

4-3 Ag 中に析出する ZnO 粒子

4-3-1 内部酸化により Ag-18at.%Zn 合金中に析出する ZnO

図 4-19 に、400°C、450°C および 500°C の各温度で 100 時間内部酸化した Ag-18at.%Zn 合金中に析出する ZnO 粒子の TEM 観察結果を示す。

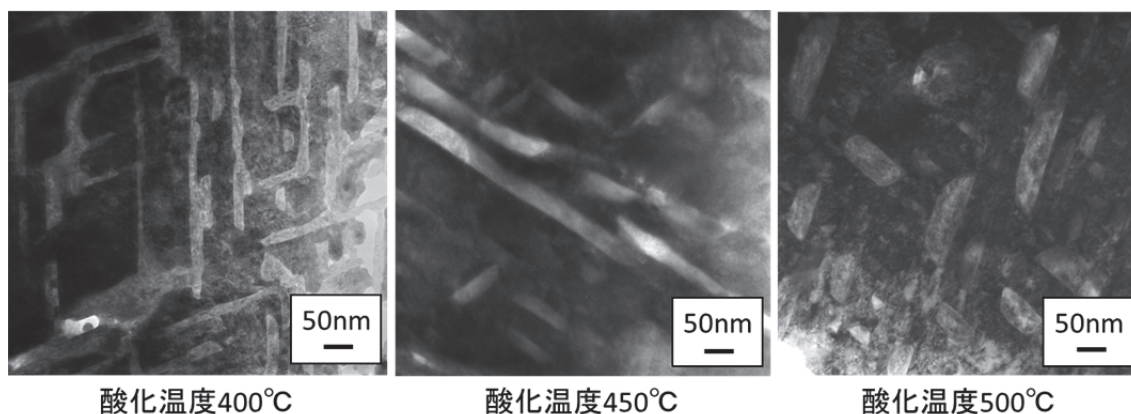


図 4-19 各温度で Ag-18at.%Zn 合金中に析出する ZnO 粒子の TEM 観察像。

図 4-19 中の明るいコントラストの部分が ZnO 粒子である。同図より、Ag-18at.%Zn 合金中の内部酸化では、形成する ZnO 析出物のサイズはほとんどが 200nm 以上であり、Pd 中に析出する ZnO と比較して粗大であった。そのため、ZnO 析出物同士が成長過程で互いに接触し、あたかも一つの粒子のように見られる箇所も多々見られた。一方、ZnO 析出物の形状は、Pd 中に酸化温度 900°C で析出する ZnO と同じような板状であることが明らかとなった。この板状 ZnO について高分解能観察した結果とその電子回折図形を図 4-20 に示す。

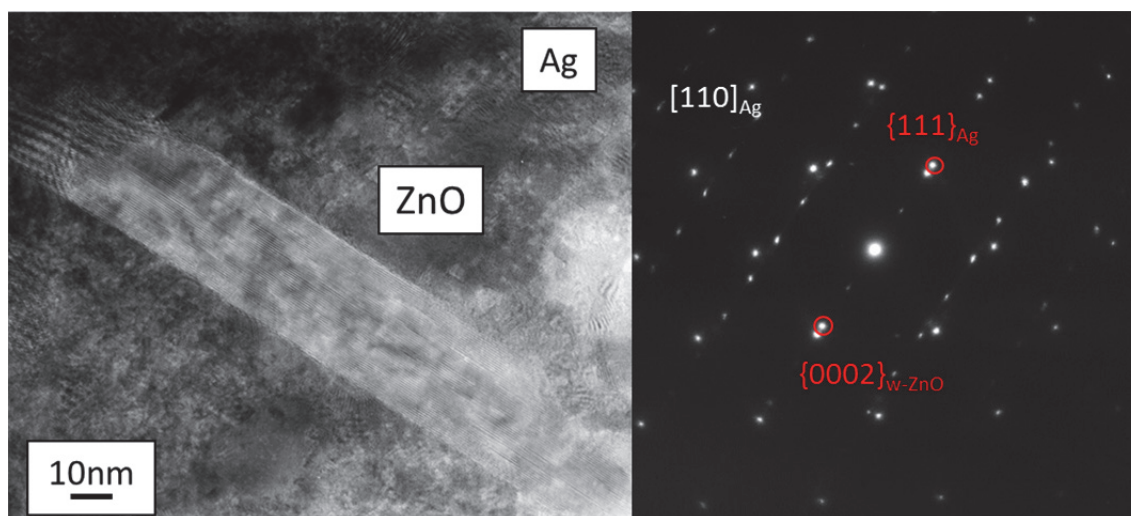


図 4-20 板状 ZnO の HRTEM 像と電子回折図形。

図 4-20 の高分解能 TEM 像と電子回折図形より、Ag-18at.%Zn 合金中に析出する板状 ZnO は、Pd 中に析出する板状 ZnO と方位関係や形態が完全に一致していることが明らかとなった。したがって、Ag 中においても $\{111\}_{\text{Ag}}//\{0001\}_{\text{w-ZnO}}$ 極性界面が最安定な界面であるといえる。4-2-3 節ですでに述べたとおり、Ag 中に析出する ZnO の形態や方位関係については過去に報告例があり、母相 Ag との方位関係は今回の結果と一致している。このことから、Ag 中に析出する板状 ZnO は、Pd 中に析出するものと同じく三角形の角が欠け落ちた形を底面にもつ図 4-8(b)に示す形状である [31]。また、Ag-18at.%Zn 合金の内部酸化では、酸化温度による析出物のサイズや形態の明瞭な違いは見られなかった。

4-3-2 Ag 中における析出初期の ZnO 微粒子

Ag-Zn 合金中に析出する ZnO 粒子は、Pd 中と比較して析出物のサイズが極めて粗大であり、析出初期と思われる微細な粒子の存在を確認できなかった。このことから、Ag 中では ZnO の成長速度が Pd 中よりも著しく速いことが予想される。そこで、より析出初期の ZnO を観察するために、短時間内部酸化した試料を準備し、これを TEM 観察した結果を図 4-21 に示す。

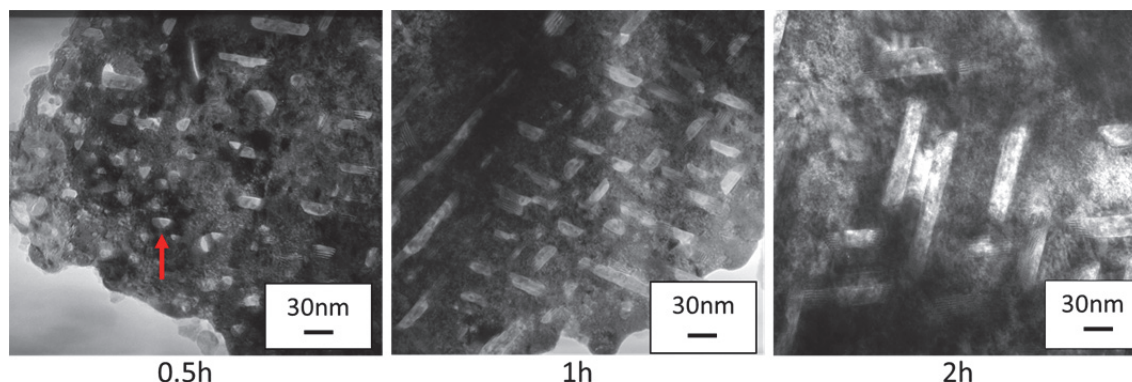


図 4-21 酸化温度 450°C の短時間酸化で析出した ZnO 粒子の TEM 像。

同図は Ag-18at.%Zn 合金を酸化温度 450°C (Pd-Zn 合金における 800°C に対応) で内部酸化した場合の組織変化であり、酸化時間は左から 0.5 時間、1 時間、2 時間となっている。これより、酸化時間が長くなるほど粒子が粗大化する様子が観察される。酸化時間が 0.5 時間では、図中に赤い矢印で示すような、大きさが 10nm~20nm 程度の微細な粒子が主に観察された。酸化時間が 1 時間になると、サイズが 100nm 程度の粒子も観察されるようになり、析出物の形状はすべて板状のものであった。さらに、酸化時間が 2 時間になると、板状の析出物のサイズはおおよそ 100nm から 200nm のものが大半であった。この粒子サイズは、Pd-Zn 合金を 100 時間内部酸化して得られる ZnO 粒子のサイズと同程度である。以上の結果からも、Ag 母相中では Pd 母相中と比較して ZnO 析出物の成長速度が速いことが推察される。しかしながら、観察された ZnO 粒子はすべてウルツ鉱型 ZnO であり、閃亜鉛鉱型 ZnO の存在は確認できなかった。そこで、析出の極めて初期の ZnO を観察するため、酸化時間を 0.5 時間とし、酸化温度を 400°C (Pd-Zn 合金の 700°C に対応) の条件で Ag-18at.%Zn 合金を内部酸化した試料の観察結果を図 4-22 に示す。

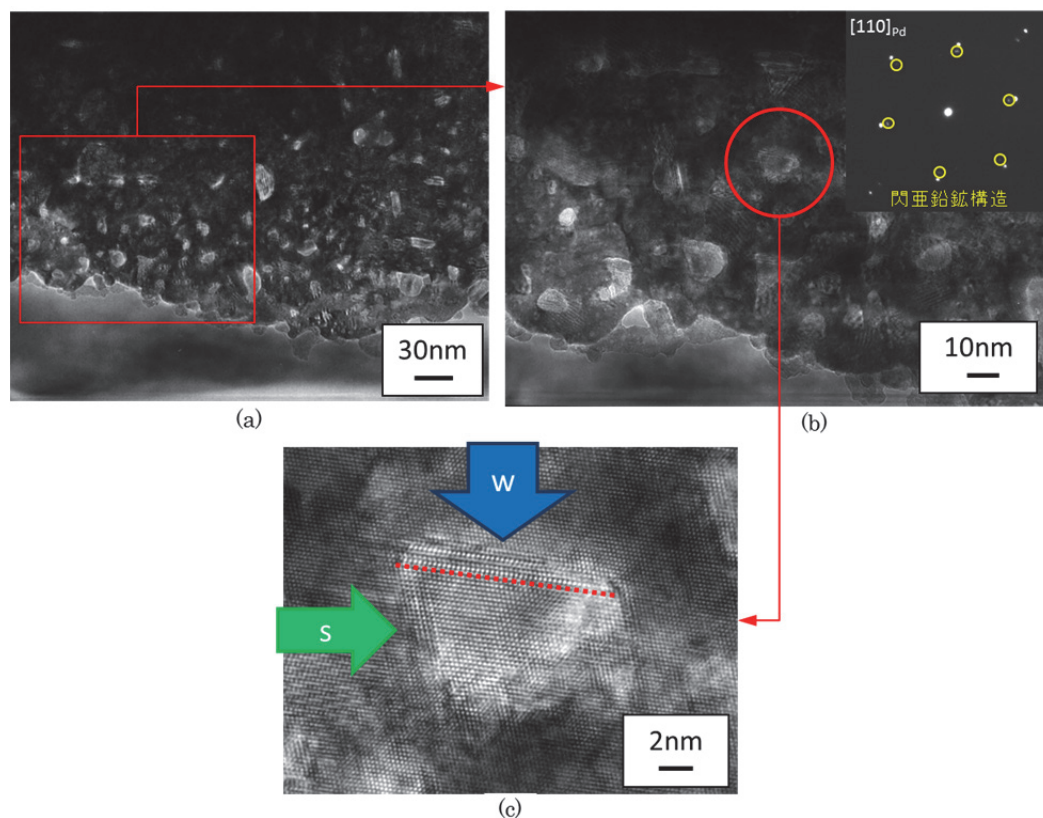


図 4-22 酸化温度 400°C、酸化時間 0.5 時間で析出した ZnO 粒子の TEM 像とその拡大像。

図 4-22 について、(a)は ZnO 粒子の TEM 観察像、(b)は(a)中に赤枠で示した部分の拡大像とその電子回折図形、(c)は(b)中に赤い円で示した ZnO 粒子の高分解能像である。図 4-22(a)より、析出した ZnO 粒子はサイズが 10nm 程度のものが大半であり、小さなものは 5nm 程度、大きくても 30nm 以下の大きさであった。10nm 以下の粒子に着目すると、図 4-22(b)の電子回折図形より、析出する ZnO 粒子の結晶構造は閃亜鉛鋅構造であり、母相との方位関係は Pd 中の s-ZnO と一致していることが示された。また、ZnO 粒子の形状は、三角形状のものがほとんどであった。図 4-22(c)の高分解能像から、これらの構造は、閃亜鉛鋅構造の一部にバンド状の w-ZnO が形成されている様子が観察された。s-ZnO と w-ZnO の界面方位関係は $\{111\}_{s\text{-ZnO}}//\{0001\}_{w\text{-ZnO}}$ であり、このような粒子は Pd 中に析出する層状構造の ZnO (図 4-11 参照) に対応したものである。以上の結果から、Ag 中においても析出初期には閃亜鉛鋅型 ZnO が析出の核として形成されることが明らかとなった。

4-3-3 内部酸化により Ag-7at.%Zn 合金中に析出する ZnO

Ag-7at.%Zn 合金を各温度で 100 時間内部酸化した場合に析出する ZnO 粒子を $[110]_{\text{Ag}}$ 方向から観察した結果を以下に示す。

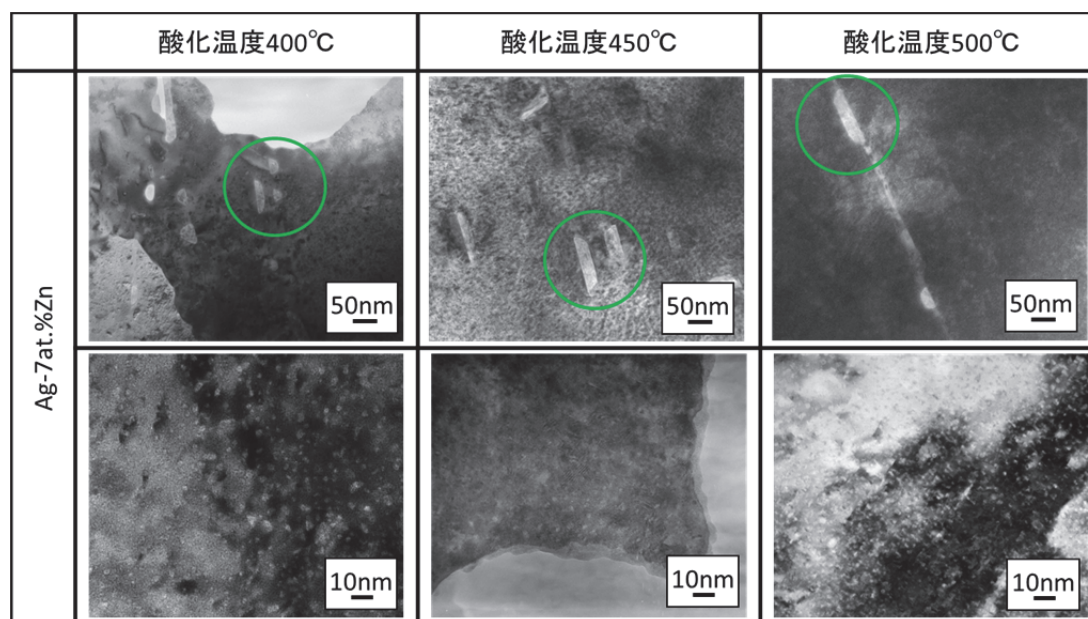


図 4-23 内部酸化により Ag-7at.%Zn の合金中に析出する ZnO 粒子の TEM 像。

図中に緑の円で示した白いコントラストの部分が ZnO 粒子である。Ag-7at.%Zn 合金の内部酸化では、酸化温度による ZnO 析出物のサイズや形状の明瞭な違いは見られなかったが、観察箇所により ZnO 粒子のサイズや形態に違いが見られた。上段では、Pd 中で観察された ZnO と同様に板状 ZnO が析出していることが分かる。そのサイズは、50nm から 100nm を超える程度であり、こちらも Pd 中に析出する板状 ZnO と同様であった。一方で、下段ではそのような粒子は観察されず、極めて微細な粒子状の明コントラスト領域が観察された。この微粒子状のコントラストについて高分解能観察した結果を図 4-24 に示す。

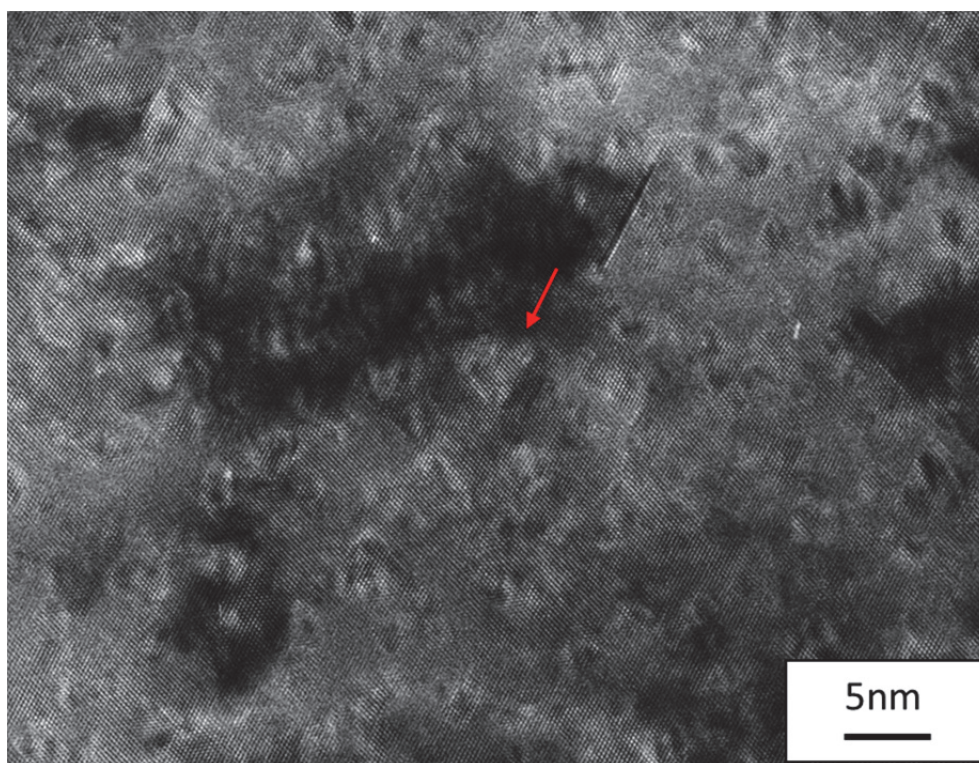


図 4-24 微粒子状の明コントラストの HRTEM 観察像。

図中に赤矢印で示した部分に、三角形状の微細な明コントラストが確認できる。観察した結果より、これら微細なコントラストの大きさは、5nm に満たないものであった。このような微細なコントラストは、積層欠陥四面体 (SFT) のようにも見られ、高分解能観察でもこれが ZnO 粒子であるという明確な観察結果は得られなかった。また、電子回折図形からも明瞭な析出物からの反射スポットを確認することができなかった。この微細なコントラストが SFT であるか ZnO 粒子であるかを確認するため、STEM-HAADF 観察を行った。図 4-25 にその観察結果を示す。

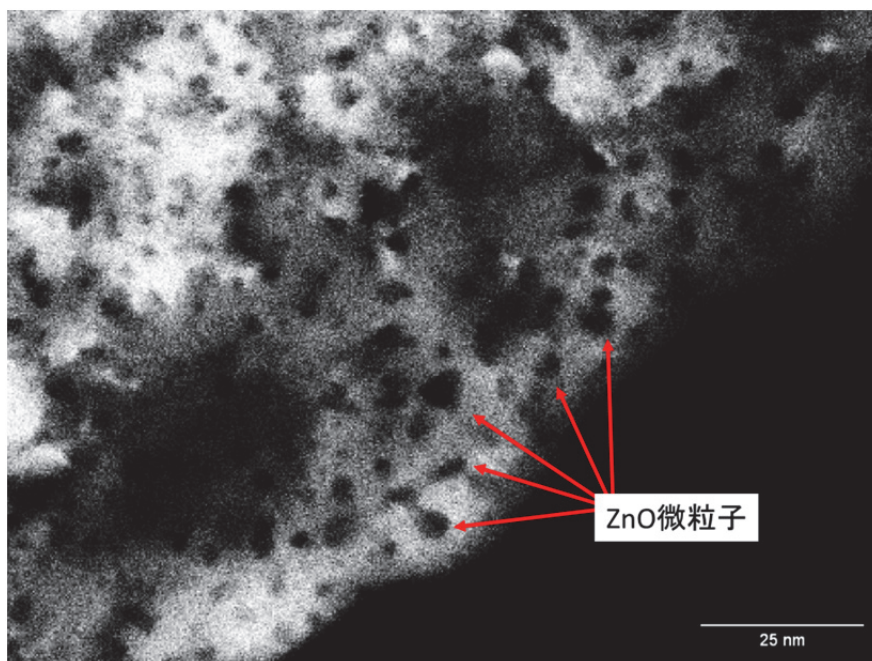


図 4-25 微細なコントラストの STEM-HAADF 観察像。

STEM-HAADF 観察では、原子番号の 2 乗に比例したコントラストが得られ、試料厚さが一定であれば軽元素ほど暗く、重元素ほど明るいコントラストが得られる。今回の Ag-ZnO の系では、母相 Ag の明るいコントラストの中に、ZnO が暗いコントラスト現れることとなる。図中に矢印で示した箇所に、微細な暗コントラストが明瞭に確認できる。本実験では、内部酸化後に Ar イオンによるイオン研磨で最終的な薄片化を施した。研磨時のエッチング率に起因した試料厚さの違いにより、Ag 母相にもコントラストに差が生じるが、このような粒子状のコントラストの形成は説明できない。したがって、図中の赤矢印で示した微粒子状の暗コントラストは、ZnO 粒子に対応したコントラストであるといえる。以上より、Ag-7at.%Zn 合金中では、Pd 中と同様に板状 ZnO が析出する一方で、5nm に満たない極めて微細な ZnO 粒子が析出していることが明らかとなった。このことは、結晶粒によって ZnO の析出・成長挙動が異なることを示唆している。ただし、本研究で用いた試料中の組成分布は均質化されているうえ、同じ $[110]_{\text{Ag}}$ 方位を向いた結晶粒であっても ZnO 析出物のサイズや形態に違いが見られたことから、マトリックス中に極めて微細に析出する ZnO 粒子の析出挙動に関しては更なる検討が必要である。

4-3-4 ZnO 析出に与える母相金属の影響

4-3-1 節の観察結果より、Ag 中においても微細な s-ZnO と粗大な w-ZnO の双方の析出物が観察された。したがって、Ag 中においても Pd 中と同様のメカニズムで ZnO は析出・成長しているものと考えられる (図 4-26)。

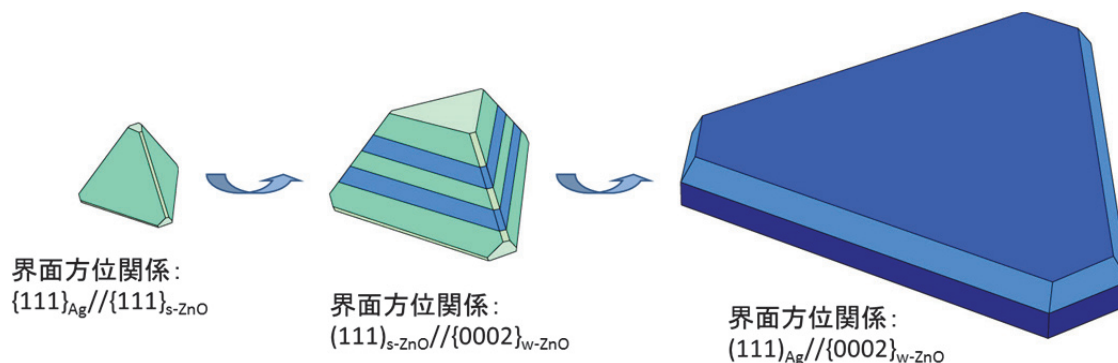


図 4-26 Ag 中での ZnO 析出メカニズムのモデル図。

Ag 中に析出する ZnO 粒子について、母相との方位関係、s-ZnO と w-ZnO の方位関係および粒子の形態と結晶構造は、Pd 中に析出する ZnO 粒子と完全に一致していた。他方、析出物のサイズについて比較すると、等しい酸化時間では Ag 中に析出した ZnO サイズは明らかに大きく、すべての粒子がウルツ鉱構造へと変態していた。Pd 中の板状 ZnO 粒子と同程度のサイズものは、Ag 中では 1~2 時間の短時間酸化の場合にのみ観察された。以上より、Ag 中では Pd 中よりも ZnO 粒子の成長速度が著しく速いといえる。このような成長速度の違いに与える母相金属の影響について考察する。

母相金属中での内部酸化による酸化物の形成には、金属中における溶質原子と酸素原子の拡散が関連している。溶質原子の拡散について、母相金属中での拡散には相互拡散係数が用いられる。Ag と Zn の相互拡散係数については既知であるが、Pd と Zn の相互拡散係数については報告例がない。しかしながら、この相互拡散係数 \tilde{D} は

$$\tilde{D} = N_B D_A^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln N_A} \right) + N_A D_B^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln N_B} \right)$$

により表される。ここに、 D_A^* 、 D_B^* は元素 A、B の自己拡散係数、 N_A 、 N_B は

原子分率、 γ_A 、 γ_B は活量係数である。上式から、相互拡散係数は、各々の自己拡散係数に依存していることが分かる。よって、Ag と Zn、Pd と Zn の相互拡散を厳密に比較することはできないが、各母相金属の自己拡散係数に大きな違いが見られなければ、相互拡散係数にも大きな違いは現れないと考えられる。加えて、自己拡散の活性化エネルギー Q^* と融点 T_M には $Q^* \cong 150.6T_M(\text{J})$ の関係性が経験的に成立しており、これを用いると自己拡散係数は

$$D^* \cong D_0 \exp\left(-\frac{150.6 T_M}{R T}\right)$$

というように表すことができる。上式から、 T/T_M が同程度であれば、自己拡散係数に大きな違いが現れることはない。本研究で酸化温度を T/T_M で規格化しているのはこのためである。一方で、各母相金属中の O 原子の拡散においては報告例がある [75]。これら各母相金属中の拡散係数についてまとめたものを表 4-3 に示す。

表 4-3 Pd、Ag 中の O 原子の固溶度、拡散係数および Pd、Ag の自己拡散係数。

	Pd	Ag
$T(^{\circ}\text{C})$	800	450
$C_O(\text{at.}\%)$	0.03	0.002
$D_O(\text{cm}^2/\text{s})$	2.1×10^{-8}	1.5×10^{-6}
$D_O C_O(\text{cm}^2/\text{s})$	6.2×10^{-12}	3.0×10^{-11}
$D_{\text{self}}(\text{cm}^2/\text{s})$	2.0×10^{-14}	1.7×10^{-14}

表 4-3 において、 C_O は O 原子の固溶限であり、 $C_O D_O$ は単位面積、単位時間当たりに O 原子が拡散する量である。表より、Pd、Ag の自己拡散係数はほぼ同程度であり、 $D_O C_O$ についても 5 倍ほどの違いしかない。この程度の $D_O C_O$ の違

いが、観察結果に見られたような著しい成長速度の違いを引き起こしているとは考えづらい。したがって、各母相金属中での ZnO の成長速度の違いは、他の要因が影響していると考えべきである。

他方、ZnO の成長過程では s-ZnO から w-ZnO への相変態を経由する。相変態のメカニズムに関しては 4-2-6 節で考察したが、相変態の一連の流れを簡易的なモデルで表したものを図 4-27 に示す。

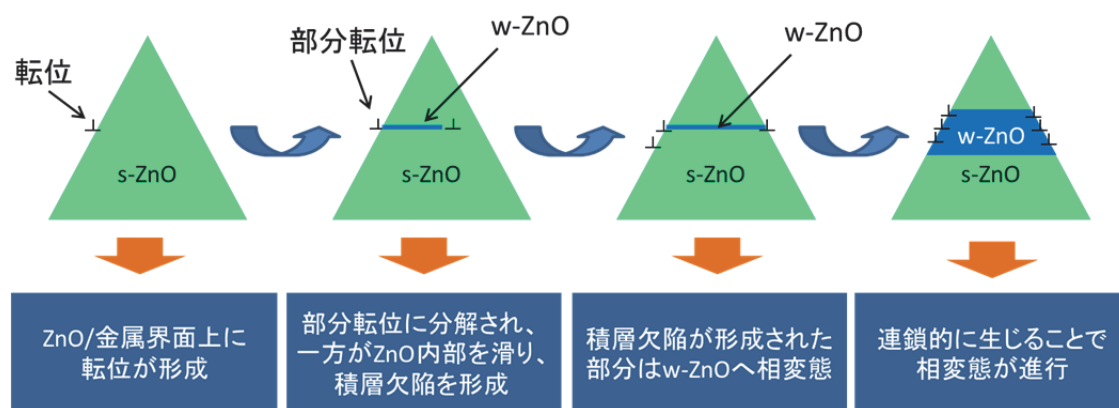


図 4-27 s-ZnO から w-ZnO への相変態のモデル図。

4-2-6 節で述べたように、s-ZnO から w-ZnO への相変態には転位運動が深く関与している。ここで重要なことは、図 4-27 に示すように相変態が進行する際に、母相/ZnO の界面上に必ず部分転位が残存することである。界面上に転位が存在するということは、母相金属側にも歪を生じる結果となる。この歪によるエネルギーは転位の自己エネルギーに対応し、以下の式で表される [73]。

刃状転位の場合
$$E \cong \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r_1}{r_0}$$

らせん転位の場合
$$E \cong \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{r_1}{r_0}$$

混合転位の場合
$$E \cong \frac{Gb^2(1-\nu\cos^2\varphi)}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r_1}{r_0}$$

ここで G は剛性率、 ν はポアソン比、 r_1 は転位からの距離、 r_0 は転位の芯の半径である。同式より、転位の自己エネルギーは、物質の剛性率に比例していることが分かる。ここで、Ag、Pd、ZnO の剛性率についてまとめたものを表 4-4 に示す。

表 4-4 Ag、Pd、ZnO の剛性率。

	G(GPa)
ZnO	44
Pd	51
Ag	30

表 4-4 より、Ag の剛性率は Pd よりも低く、すなわち Ag 中での転位の自己エネルギーが低いことが分かる。部分転位が ZnO 中を端まですべっていく過程を考慮すれば、Ag 中では転位の自己エネルギーが低いために、部分転位は容易に ZnO 粒子の端まですべりきることができる。一方、Pd 中では ZnO よりも Pd の方が剛性率が大きいために端まですべりきるのが難しくなる。したがって、Ag 中では Pd 中よりも s-ZnO から w-ZnO への相変態が速やかに進行することが予想される。実際に、Pd 中に析出する s-ZnO 内部には図 4-11 に見られるような積層欠陥が多数観察されたのに対し、Ag 中に析出する s-ZnO には積層欠陥は全く観察されなかった。この結果は、Ag 中では s-ZnO 内部に部分転位が留まることなく、速やかに s-ZnO 粒子の端から端まですべりきることを示唆しており、上記の考察が妥当であることを示している。

また、界面エネルギーの観点から相変態が起こる析出サイズについて、4-2-7 節で考察した内容に基づき、Ag と Pd の違いについて考察する。表 4-2 より、極性界面とその他の界面のエネルギー差が小さいほど (γ/σ が大きいほど)、またはその他の界面エネルギー σ の値が小さいほど相変態が生じる析出物のサイズは小さくなる傾向がある。Pd と ZnO の格子ミスマッチは ZnO からみて-15% であり、Ag と ZnO のミスマッチは-11%であるのため、Ag/ZnO 界面の方が格子ミスマッチの観点からはエネルギーが低いことが考えられる。これに加え、表 4-4 より Pd よりも Ag の方が剛性率は低いことから、界面上での構造緩和による歪エネルギーも Ag/ZnO 界面の方が低くなることが予想される。他方、Ag 中で観察された s-ZnO と w-ZnO が混在した粒子のサイズが 10nm 以下であり、Pd 中に観察された粒子と比較して微細であることから、相変態が生じる析出サ

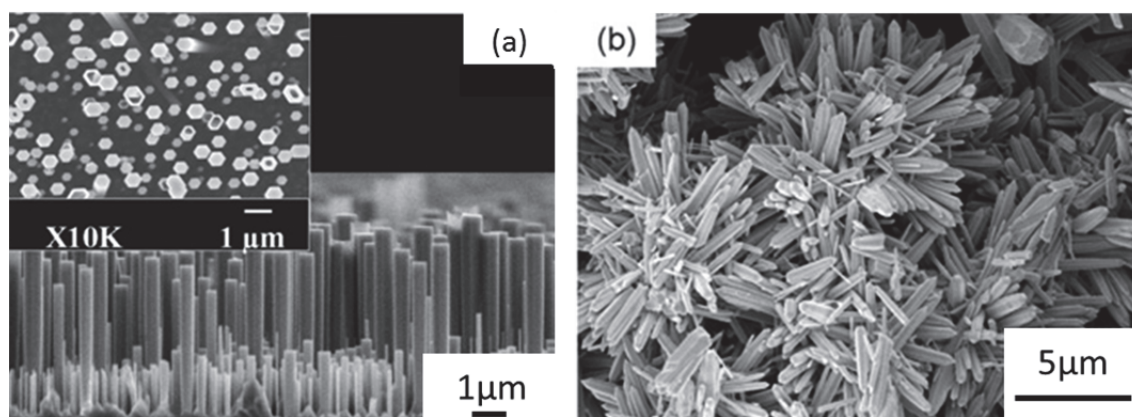
イズは Pd 中よりも小さいことが推察され、前述の議論とは矛盾しない。このことから、金属/ZnO の界面エネルギーが相変態が生じる析出物のサイズ、すなわち成長過程に影響を与えていることが示唆される。

以上より、内部酸化による貴金属中での ZnO 粒子の成長過程では、s-ZnO から w-ZnO への相変態が一つの律速段階であると考えられる。しかしながら、母相金属中の拡散速度について、Pd と Zn の相互拡散係数が未知数であることから決定的な結論を得るには至っていない。また、界面エネルギーが析出物の成長過程に影響を与えていることが示唆されたが、定量的な議論には理論値計算の助けが必要となっている。よって、内部酸化による貴金属中での ZnO の析出メカニズムに与える母相金属の影響については、合金中の Zn 拡散速度に関するさらなる検討が必要である。

4-4 内部酸化で析出する ZnO 粒子の形態的特徴

4-4-1 内部酸化温度と合金組成による ZnO 析出物のサイズと形態の相違

本項では、他の ZnO 合成手法で得られた ZnO 微結晶との構造の比較を行い、内部酸化法により析出した ZnO の形態的な特徴について述べる。



(a)MOCVD で製造した ZnO ナノロッド。 (b)液相合成で製造した ZnO 微粒子。

図 4-28 各種製法を用いて作製された ZnO 微結晶の SEM 像。

図 4-28 は、それぞれ(a)気相法、(b)液相法で製造した ZnO 微結晶の SEM 像である [9, 27]。ZnO の結晶構造はどちらもウルツ鉱構造であり、その形態は細い針のような形状で、さらに結晶の長軸方向はウルツ鉱構造の c 軸と一致する。過去の報告例より、ウルツ鉱構造の ZnO 結晶では $\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性面の表面エネルギーは 4.3J/m^2 であり、他の結晶面と比較するとかなり大きい値となっている [76]。これに加えて、ウルツ鉱構造は c 軸方向に自発分極してしまうことから、極性面である $\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 面の表面には分極電荷が発生し、これにより結晶内部に電場が生じる。ウルツ鉱構造の ZnO 結晶の $\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 表面はこの電場による力を受け、その大きさは、 $(S\sigma)^2/4\pi\epsilon d^2$ となる。ここで、S は $\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性面の面積、 σ は表面電荷密度、 ϵ は ZnO の誘電率、d は c 軸方向の結晶の長さである。内部電場が大きくなりすぎると、結晶にかかる力が大きくなり自己破壊が生じてしまう。この自己破壊を防ぐために、ZnO 結晶は内部電場を小さくするような形状、すなわち S を小さく、また d を大きくしようとする。この意味するところは針状結晶である。これらのことから、ZnO は必然的に c 軸方向に伸びた針状結晶が生成されやすいといえる。

しかしながら、実験条件によっては針状結晶以外の ZnO も成長することも報告されている。気相中での ZnO 製法の一つである熱蒸着法では、ベルト状 ZnO や楕状 ZnO の結晶が成長する [21]。また、条件によっては結晶の成長方向にも違いが生じることが報告されている。例えば、ZnO は c 軸方向以外に $\langle -12-10 \rangle$ 、 $\langle 10-10 \rangle$ 方向にも成長しやすく、Zhong らによれば、反応温度が低温での成長では $[10-10]$ 方向に優先的に成長し、温度の上昇とともに $[0001]$ 方向の成長が支配的になると報告している。また、液相中での合成では、六角ピラミッド状の ZnO が成長するという報告もある [77]。この六角ピラミッドの底面は $\{0001\}$ 面、頂点方向が $[0001]$ 方向である。上述したように、ウルツ鉱型 ZnO は $\{0001\}$ 面の表面積を最小にする形状に成長しやすいので、 $\{0001\}$ 面を底面に持つ六角ピラミッド ZnO は特徴的な形態であるといえる。このようなピラミッド型 ZnO の成長には、溶液として用いたエタノール等のアルコールがキャッピング剤として働いたことと、溶液中のアルコール濃度の変化が要因として挙げられている。溶液中のアルコールが (0001) 極性面の Zn^{2+} と結合すると、 (0001) 極性面はアルコールで覆われ、 $[0001]$ 方向への成長が阻害される。したがって、ZnO は $[0001]$ 方向以外の方向に成長し、結果として (0001) 極性面が広がる。この際、

ウルツ鉱構造が六方晶であることから、(0001)底面は六角形となる。反応が進行するにつれて溶液中のアルコール濃度が低下し、キャッピングが不十分となり、[0001]方向への成長が進行する。このようなメカニズムで六角ピラミッド成長すると考えられている。以上のことから、ZnO は基本的には[0001]方向に伸びた針状の結晶として成長しやすいが、実験条件によっては異なる形態・成長方向の結晶を得ることができる。

一方で、内部酸化により貴金属中に形成される ZnO 粒子は、図 4-6(b)、8(b) に示すように正四面体の閃亜鉛鉱型 ZnO として核形成し、成長過程でウルツ鉱型 ZnO に相変態し、最終的に板状のウルツ鉱型 ZnO として成長する。板状の ZnO は、気相中または液相中での成長の傾向とは逆に、{0001}極性面が最も広くなるような形態であり、このような ZnO 粒子は気相中または液相中では見られない特徴的な形態である。これには、内部酸化により形成する ZnO は常に周囲を母相金属に囲まれていることが影響していると考えられる。前述したように、ウルツ鉱構造の ZnO は自発分極により極性面上に分極電荷を発生する。しかし、内部酸化の場合には、周囲の母相金属中の自由電子が移動し、分極電荷を打ちけし合うような電荷分布を形成する。これにより、ZnO 結晶の内部電場は打ち消され、結晶の自己破壊が生じなくなる。このとき、 $\{111\}_{\text{metal}} // \{0001\}_{\text{w-ZnO}}$ 極性界面は稠密面同士が接した構造となり、原子構造の観点からは最もエネルギーの低い界面となる。実際に極性界面の面積の大きさから、他の界面に対するエネルギー的な利得は、多大であることが推察される。以上のことから、金属中に析出した ZnO では極性界面上に発生する分極電荷の影響が無視できるため、 $\{0001\}_{\text{w-ZnO}}$ 極性面が広くなるように成長し、図 4-8(b)のような形態になる。閃亜鉛鉱型 ZnO においても同様に、 $\{111\}_{\text{metal}} // \{111\}_{\text{s-ZnO}}$ 界面が最安定であるため、全ての界面が低エネルギー面 ($\{111\}_{\text{s-ZnO}}$ 面) で囲まれる正四面体型の形状になる。以上より、内部酸化法で得られる ZnO 結晶は、極性面の比表面積が最大であるという特徴を持ち、これは他の手法では得ることの出来ない形態を有する。さらに、熱力学的に準安定な四面体型の閃亜鉛鉱構造からなる微結晶を生成することも可能であることも示された。

4-5 今後の展望

本節では、今後の展望として ZnO ナノ粒子の新たな製造手法を提唱することを目指し、4-4 節までに得られた結果を応用し、固相中での ZnO ナノ粒子の作製を試みた例を以下に述べる。はじめに、ZnO ナノ粒子作製についての手順を図 4-29 に示す。

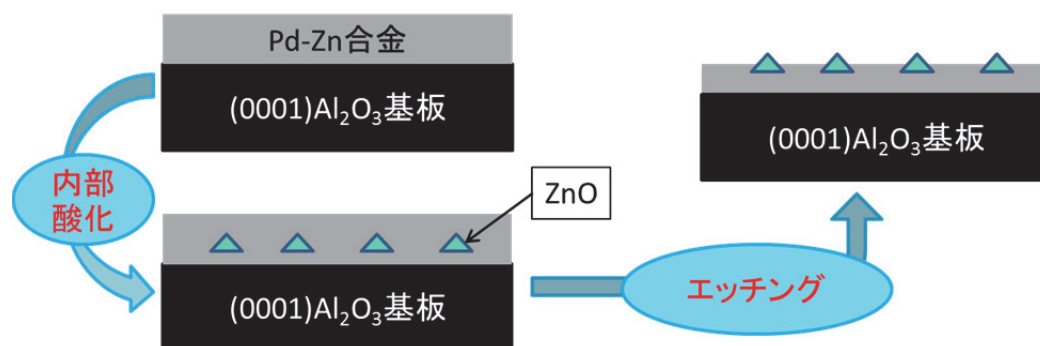


図 4-29 内部酸化を応用した ZnO ナノ粒子の作製手順。

アルミナ基板上に Zn を含む合金を成膜し、これを内部酸化することで薄膜中に微細な ZnO を析出させる。さらに金属膜の一部をエッチングし合金表面に ZnO ナノ構造物を露出させる。このようにして得られた ZnO 粒子の SEM 観察結果が図 4-30 である。

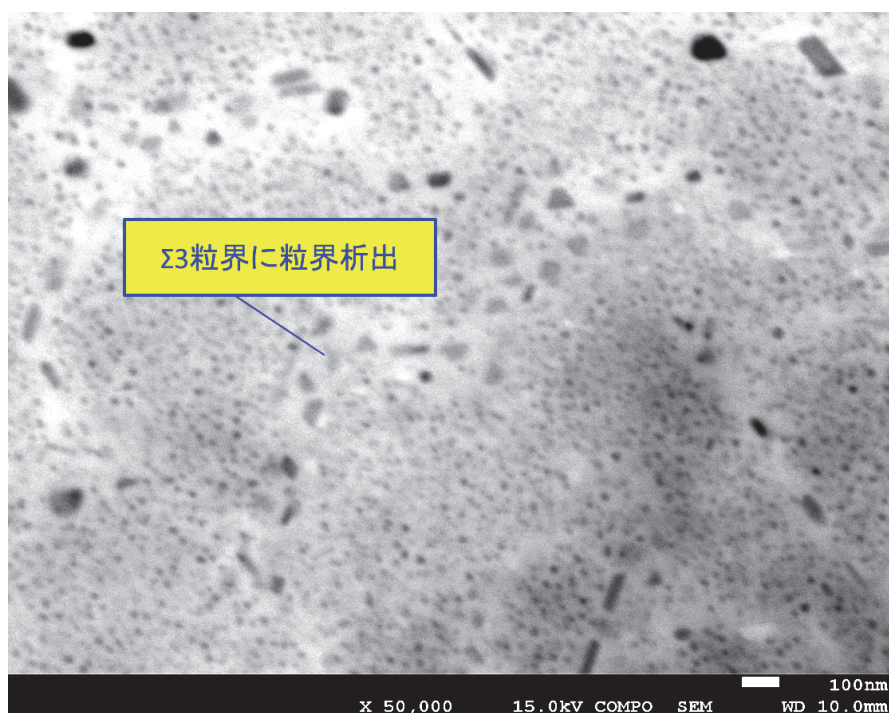


図 4-30 薄膜表面に露出した ZnO 粒子の SEM 像。

図 4-30 中に見られる黒い粒子状のコントラストが合金表面に露出した ZnO 粒子である。そのサイズは約 10nm であり、量子サイズ効果を発現するのに十分なサイズの粒子が得られた。しかしながら、合金薄膜の $\Sigma 3$ 粒界上には、粗大な粒子が粒界析出している様子も観察された。このような粗大な粒子は、量子サイズ効果の観点からは望ましくないため、これらの粒子の析出を防止することが必要不可欠である。そのためには、単結晶合金薄膜を基板上へ成膜することが必要である。MBE 法を用いた MgO 基板上への Co 薄膜の成膜では、基板の結晶方位により成膜される薄膜が多結晶から単結晶へと変化するという報告がある [78]。したがって、基板の面方位や結晶構造など、基板上への単結晶 Pd-Zn 合金薄膜の成膜パラメータを検討する必要がある。

また、薄膜表面に形成された ZnO 粒子の数密度は $300/\mu\text{m}^2$ 程度であった。ZnO 粒子を一辺が 15nm の正三角形と仮定すると、面積比は 3%ほどである。発光デバイスとして用いる場合、この値が大きいほど発光効率が向上するため、表面に露出する ZnO 粒子の数密度を増加させる必要がある。このとき、合金膜中の Zn 濃度を増加させると、析出物の数密度は増加すると考えられる。一方、

Zn 濃度を増加することで、外部スケールが形成しやすくなることが懸念される。外部スケールが形成される条件は以下の式で与えられる。

$$N_{Zn} > \left(\frac{\pi g}{3} \cdot \frac{N_o \cdot D_o \cdot V_M}{D_{Zn} \cdot V_{OX}} \right)^{0.5}$$

ここで、 N_{Zn} は合金の Zn 濃度、 N_o は合金中の酸素の固溶限、 D_{Zn} 、 D_o はそれぞれ合金中の Zn と酸素の拡散係数、 V_x 、 V_{ox} はそれぞれ Zn に対する合金および酸化物のモル体積、 g は内部酸化からスケール形成にかかわるのに必要な体積変化率で、通常 0.3 程度である [11]。上式より、Zn の拡散係数を減少させることでスケール形成を抑制しつつ初期 Zn 濃度を増加できることが分かる。オーステナイト系ステンレス鋼では、微量の Hf 等を添加することで合金元素の拡散係数が低下することが知られている。このことから、合金に第三元素を添加することによって Zn の拡散を抑制すれば、外部スケールを形成することなく ZnO 粒子の数密度を増加させることも可能である。したがって、ZnO 粒子の数密度増加とスケール形成の抑制を両立できる合金組成の検討も必要である。

以上より、内部酸化を応用して ZnO ナノ粒子の作製を試みた結果、デバイス化に向けたナノ粒子作製手法として十分な手応えを得た。今後は、上記の課題を解決していくための研究が重要である。

4-6 まとめ

本節では、ZnO ナノ粒子の新たな製造手法を提唱することを目指し、TEM 観察に基づいて、内部酸化により貴金属中に析出する ZnO のサイズや形態に与える内部酸化温度・時間、合金組成の影響について調査し、その析出メカニズムについても検討した。以下に得られた結果についてまとめる。

1. Pd-Zn 合金中に析出する ZnO 粒子

- (1) 内部酸化で Pd 中に形成される ZnO 析出物の平均サイズは酸化温度が高いほど大きく、数密度は減少する。
- (2) 酸化温度 700°C では三角形状の析出物が多数存在し、900°C ではほとんどが板状析出物であった。
- (3) 三角形状析出物は閃亜鉛鋅型 ZnO、板状析出物はウルツ鋅型 ZnO と同定された。また、これらが層状に積層した構造を有する析出物も多く見られた。
- (4) 内部酸化における ZnO 成長過程について、ZnO は正四面体型の閃亜鉛鋅構造として Pd 中に析出し、成長過程でウルツ鋅構造に相変態し、その後形状は板状へと変化することが示唆された。
- (5) 閃亜鉛鋅型 ZnO に形成された積層欠陥は、局所的にはウルツ鋅型 ZnO とみなすことができ、閃亜鉛鋅型 ZnO 内に積層欠陥が連鎖的に形成されることによって、ウルツ鋅型 ZnO へと変態していくと予想される。

2. Ag-Zn 合金中に析出する ZnO

- (1) Ag-7at.%Zn 合金中では、Pd 中と同様に 100nm 程度の板状 ZnO が析出する一方で、5nm に満たない極めて微細な粒子が析出した。酸化温度による ZnO のサイズや形態に明瞭な違いは見られなかった。
- (2) Ag-18at.%Zn 合金中では、Pd 中のものと比較して、粗大な板状 ZnO が析出した。
- (3) 板状 ZnO の結晶構造はウルツ鉱構造であり、母相との方位関係は Pd 中に析出する板状 ZnO と一致した。
- (4) 短時間酸化した試料中では、閃亜鉛鉱構造とウルツ鉱構造が混在した ZnO 粒子が形成していた。
- (5) Pd 中に析出する ZnO 粒子との比較から、Ag 中では ZnO の成長速度が著しく速く、母相金属の剛性率の違いがその一因であることが推察される。

以上より、内部酸化により貴金属中に析出する ZnO 粒子のサイズや形態、結晶構造に与える、内部酸化温度・時間、母相合金種の影響について明らかにし、金属中での ZnO 析出メカニズムについての基礎的な知見を得ることができた。また、これらの結果を応用して、固相中での ZnO ナノ粒子の作製を試みた結果、アルミナ透明基板上へ製膜した Pd-Zn 合金薄膜表面にナノオーダーの ZnO 微粒子を形成することができ、デバイスに向けたナノ粒子作製手法として十分な手応えを得た。

第 5 章

Pd/ZnO 極性界面の
原子・電子構造解析

5章 Pd/ZnO 極性界面の原子・電子構造解析

本章では、高分解能観察に基づき、Pd-Zn 合金を内部酸化することにより形成される $\{111\}_{\text{Pd}}/\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面の原子構造について詳細に解析した（本章では特にことわりがない場合、ZnO の構造はすべてウルツ鉱構造として取り扱う）。収束電子線回折（CBED）法によりウルツ鉱型 ZnO の極性を決定し、高分解能観察により得られた $\{111\}_{\text{Pd}}/\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面の高分解能 TEM 像とマルチスライス像シミュレーションの比較により界面の原子構造を同定した。また、電子エネルギー損失分光（EELS）法により界面での結合状態についても調査した。さらに、内部酸化温度が $\{111\}_{\text{Pd}}/\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面の安定性に与える影響についても検討した。

5-1 実験方法

5-1-1 $\{111\}_{\text{Pd}}/\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面の作製

$\{111\}_{\text{Pd}}/\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面の作製には内部酸化法を用いた。内部酸化前の合金組成は Pd-18at.%Zn、内部酸化条件は 800°C、1000°C、内部酸化時間は 100 時間とした。その他、合金作製、内部酸化および TEM 観察用試料の作製手順については前章と同様である。

5-1-2 電子顕微鏡による高分解能 TWM 観察および分析

上記の手順により得られた $\{111\}_{\text{Pd}}/\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面について、高分解能 TEM 観察、CBED 分析および EELS 分析を行った。本実験での高分解能 TEM 観察では結晶構造像の取得を目的としており、そのためシェルツァーフォーカス条件 ($\Delta f = -53\text{nm}$) での撮影が必要である。しかし、実際の観察においては、

蛍光板上やディスプレイ上でシェルツァーフォーカス条件を満たしているかを確認するのは非常に困難である。このため、最適なフォーカス条件を満たした写真を撮るために、ジャストフォーカスからアンダーフォーカス側へと同じ条件でフォーカスのみを少しずつ変化させて何枚も写真を撮るのが通例である。この方法をスルーフォーカス法という。本実験では前章と同様に JEM-ARM-1300 (加速電圧 1250kV、点分解能 0.12nm) を使用し、ジャストフォーカスから -10nm ずつフォーカスをずらして高分解能像を撮影した。また、 $\{111\}_{\text{Pd}}/\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面における電子状態変化を明らかにするため、加速電圧 200kV の FEG-TEM (JEOL JEM-2010F) 付属の GIF (Gatan Image Filter: Gatan Model 678) を用いて EELS を取得した。ここで、分析時の電子線プローブ径は 1nm とし、本条件でのエネルギー分解能は 1.2eV であった。

5-1-3 界面原子構造の同定

$\{111\}_{\text{Pd}}/\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面の原子構造は、高分解能 TEM 観察により得られた結晶構造像とマルチスライスシミュレーション像の比較によって同定した。一般に、マルチスライスシミュレーションでは、原子構造とディフォーカス量、試料厚さを変化させたシミュレーション像を作成し、スルーフォーカス法により撮影した高分解能像との比較をする。このとき、それらのディフォーカス量、試料厚さに対する変化の仕方に着目する。これは、高分解能像においては多重散乱の影響のため、コントラストの強い部分と原子位置は必ずしも一致しないためである。また、1つのディフォーカス量と試料厚さでのシミュレーション像と高分解能像が一致したとしても、そのシミュレーション像のもととなる原子モデルが実際の原子構造と一致しているとは必ずしもいえない。そこで本実験では、界面構造と界面間の距離、ディフォーカス量、試料厚さを変化させたシミュレーション像をあらかじめ作成し、スルーフォーカス法で撮影した高分解能像との比較を行った。本章では、解析より得られた最終的な結果のみを示す。

5-2 HRTEM・EELS による Pd/ZnO 極性界面の原子・電子構造解析

5-2-1 Pd/ZnO 極性界面の整合性

酸化温度 800°C の内部酸化により Pd 中に析出する典型的な ZnO 粒子の明視野像とその電子回折図形を図 5-1 に示す。

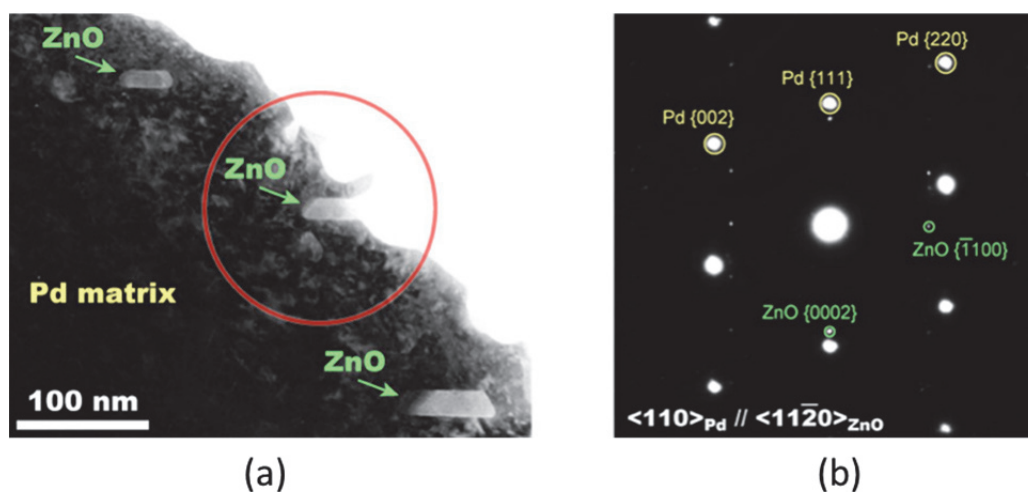


図 5-1 (a)Pd 中に析出した板状 ZnO 粒子。
(b)Pd/ZnO 界面を含む領域での電子回折図形。

図中に示した ZnO 粒子は、前章で見られた板状のウルツ鉱型 ZnO である。観察方位および Pd 母相と ZnO 粒子の面方位関係は前章で示したとおりであり、最安定界面である $\{111\}_{\text{Pd}} // \{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面が最も広がっていることが分かる。この極性界面を、 $[111]_{\text{Pd}}$ 方向（界面に対して垂直方向）から見た界面の模式図を図 5-2 に示す。 $(111)_{\text{Pd}}$ 面上における再近接原子間隔は 2.75 \AA であり、 $(0001)_{\text{ZnO}}$ 面上での同種原子間の距離は 3.24 \AA であるので、界面での Pd と ZnO のミスマッチは Pd から見て約 18% となる。図 5-2 に示す黒丸で囲んだ部分は整合性が良く、投影面上では Pd7 原子分と ZnO6 原子分がほぼ一致する。その間に示す赤丸で囲んだ部分は Pd と Zn(O) の原子位置にずれが大きく、幾何学的には $\{111\}_{\text{Pd}} // \{0001\}_{\text{ZnO}}$ 界面は整合性の良い部分と整合性が悪い部分が周期的に並んだ構造となる。

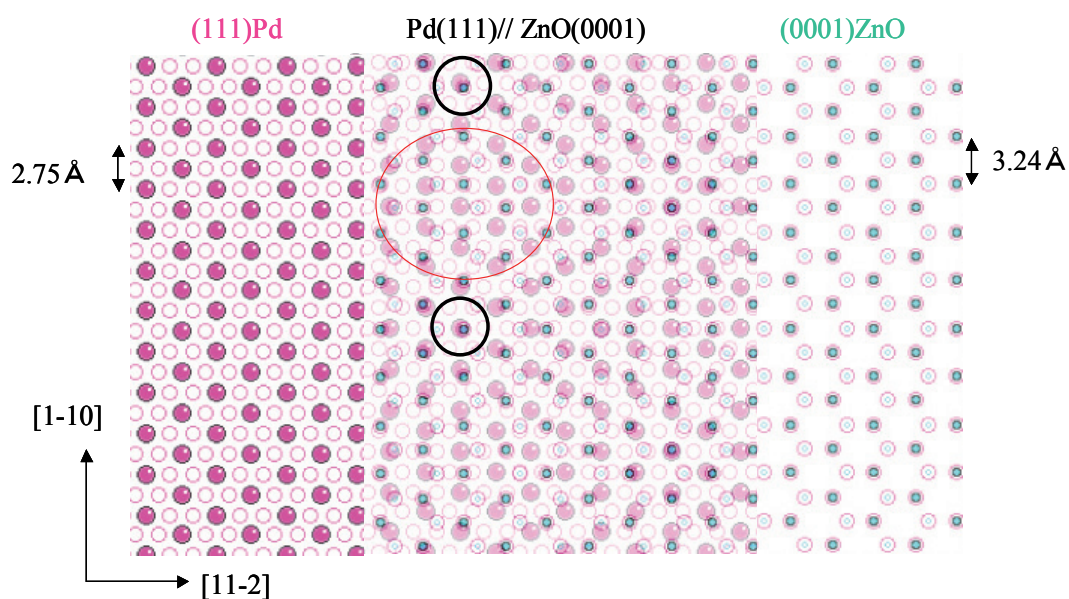


図 5-2 垂直方向から見た $\{111\}_{\text{Pd}}//\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面の模式図。

図 5-1(a)中に赤い円で示した ZnO 粒子の高分解能像を図 5-3 に示す。図 5-3 より、 $\{111\}_{\text{Pd}}//\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面に格子ミスマッチに起因する周期的な歪コントラストや転位芯に相当するような原子位置の局所的な変位は観察されなかった。このことは、 $\{111\}_{\text{Pd}}//\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面上にはミスフィット転位は存在せず、同界面が非整合界面であることを示している。

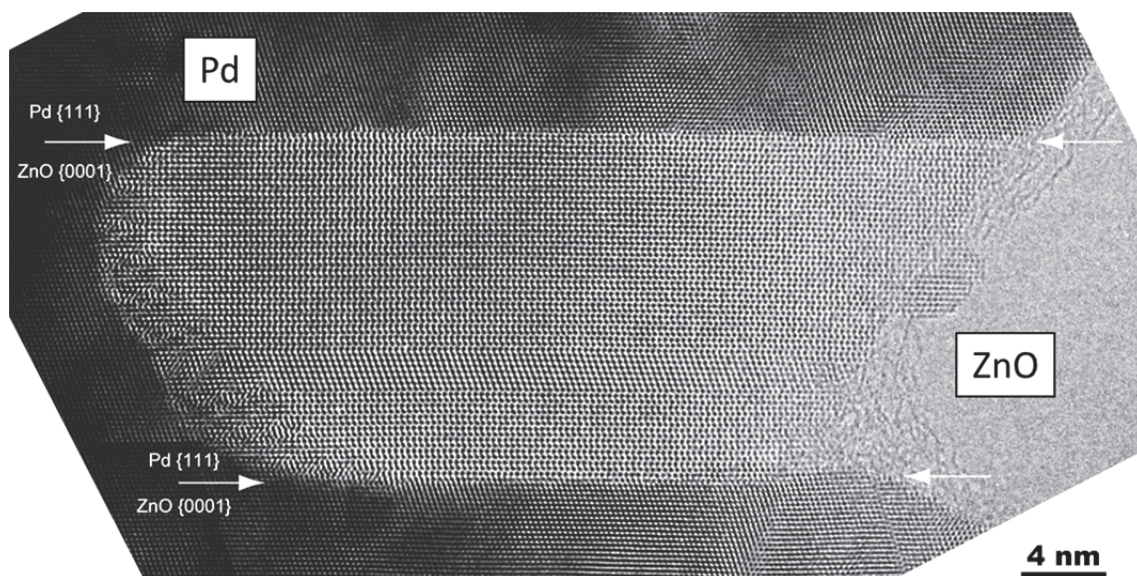


図 5-3 内部酸化により Pd 中に析出する板状 ZnO の高分解能像。

5-2-2 CBED による板状 ZnO 粒子の極性評価

ウルツ鉱型 ZnO の結晶構造は六方晶系であり、各原子に異種原子 4 つが四面体形に配位している。これら 4 つのボンドのうち、c 軸方向のボンドのみ他のボンドより長くなっている (c 軸方向に伸びている)。すなわち、ZnO には反転中心が存在しない。このような構造をもつ ZnO と Pd の系からなる $\{111\}_{\text{Pd}}//\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面の模式図を図 5-4 に示す。

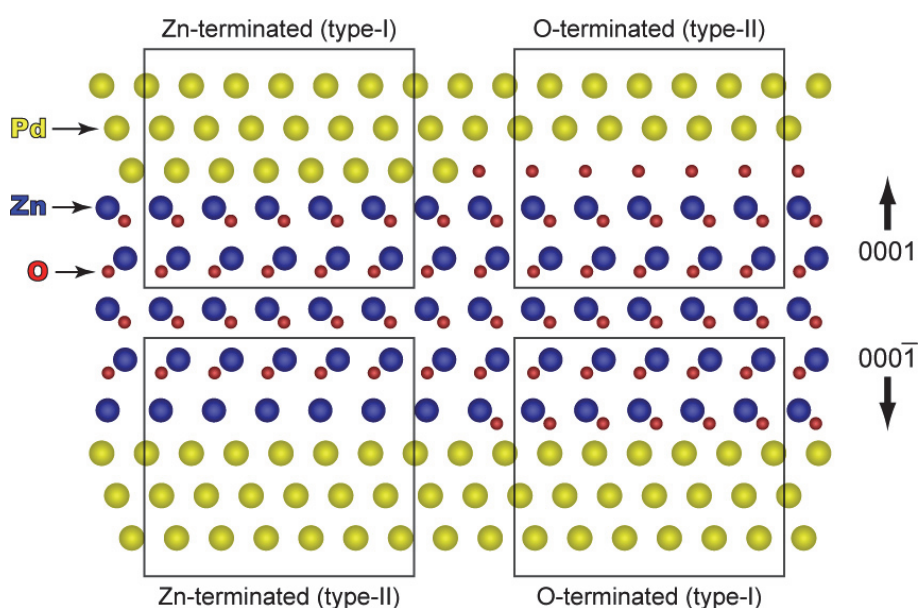


図 5-4 $\{111\}_{\text{Pd}}//\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面の模式図。

図 5-4 は、 $[110]_{\text{Pd}}//[11\cdot20]_{\text{ZnO}}$ 方向から見た $\{111\}_{\text{Pd}}//\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面の模式図である。同図より、ZnO の構造的特徴から、極性の向きや終端原子種によって 4 種の異なる界面構造が考えられる。すなわち、未結合手が 1 つ (type-I) の Zn 終端および O 終端と、未結合手が 3 つ (type-II) の Zn 終端および O 終端である。このことから、ZnO の (0001) 面と (000-1) 面では同一の界面構造となることはなく、同じ界面上でも終端元素によってその構造が異なることが分かる。このような系において界面構造を議論する場合、ZnO の極性の向きは重要なファクターとなる。したがって、ZnO の c 軸の向きを決定するために CBED パターンを取得した。その結果を、高分解能像とともに図 5-5 に示す。

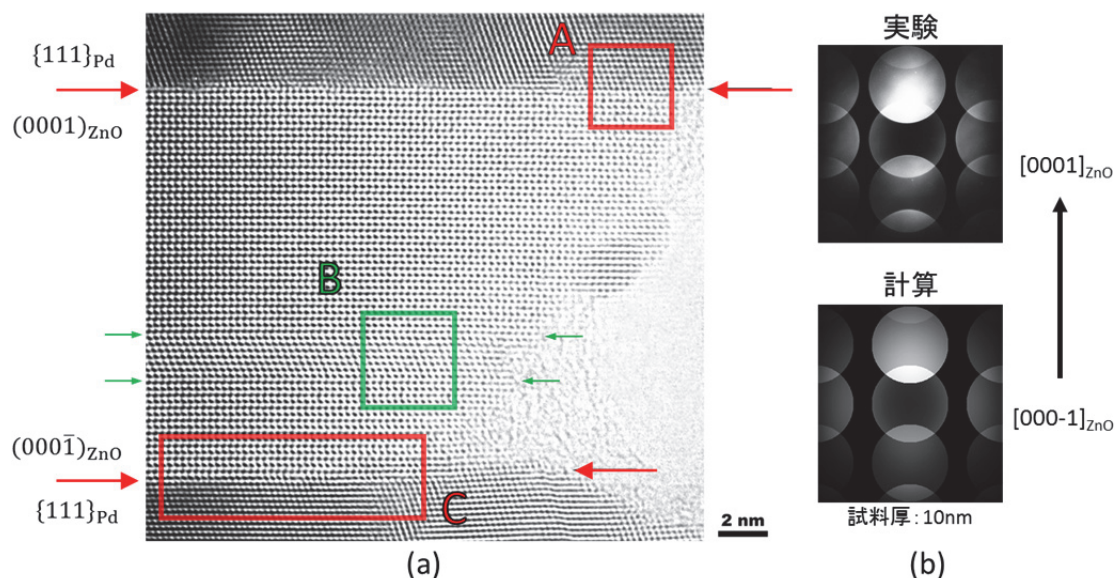


図 5-5 (a) 板状 ZnO の高分解能像。

(b) ZnO より得られた CBED パターンと CBED 計算像。

図 5-5(b)について電子線入射方向は $[110]_{\text{Pd}}//[11\cdot20]_{\text{ZnO}}$ 、CBED 計算では、試料厚さ 10nm とした。同図において、実験で得られた CBED パターンと CBED 計算像との比較より、この板状 ZnO の極性の向きは上側に $[0001]$ 方向、下側に $[000\cdot1]$ 方向であり、すなわち、上側界面が $\{111\}_{\text{Pd}}//(\text{0001})_{\text{ZnO}}$ 極性界面、下側界面が $\{111\}_{\text{Pd}}//(\text{000}\cdot1)_{\text{ZnO}}$ 極性界面であることが明らかとなった。この極性の向きは図 5-4 に示した模式図における極性の向きと一致するので、図 5-5(a)の板状 ZnO と図 5-4 の模式図の上下の界面構造がそれぞれ対応する。

5-2-3 高分解能 TEM 観察とマルチスライスシミュレーションによる解析

前節で ZnO の極性の向きが決定されたので、本節では高分解能像とマルチスライスシミュレーション像の比較により界面構造の同定をする。まず、上側界面 ($\{111\}_{\text{Pd}}//(\text{0001})_{\text{ZnO}}$ 極性界面) での解析結果について述べる。前節での結果より、同界面において予想される界面構造は、図 5-4 で示した type-I の Zn 終端界面または type-II の O 終端界面のどちらかである。それぞれの構造モデルに対してマルチスライスシミュレーションを実施し、構造解析をした。図 5-6 に、

図 5-5(a)中に赤い枠で示した A の領域での高分解能像、マルチスライスシミュレーション像およびシミュレーション像に対応する構造モデルを示す。

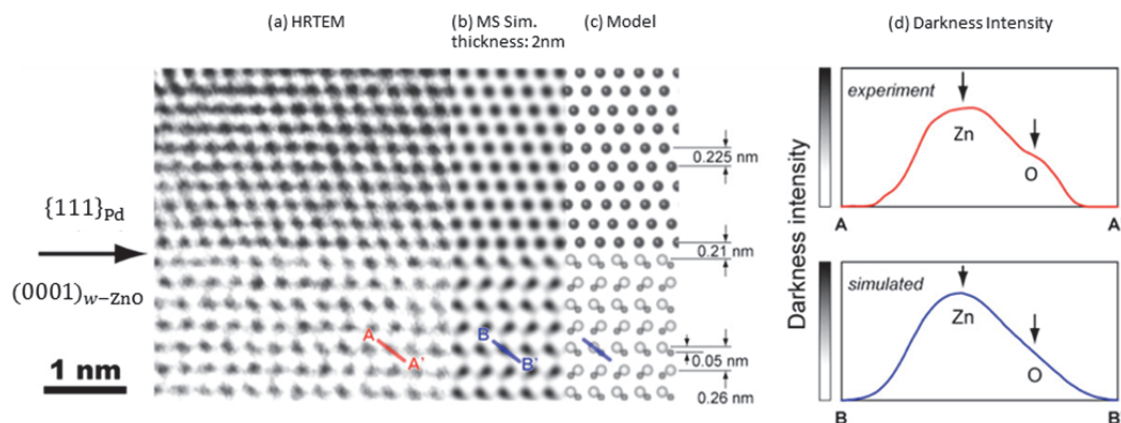


図 5-6 (a)領域 A における高分解能像。(b)マルチスライスシミュレーション像。
(c)(b)に対応する構造モデル。(d)線分 A-A', B-B'におけるコントラスト強度のラインプロファイル。

ここで、図 5-6(b)のマルチスライスシミュレーション像について、デフォーカス量は-45nm、試料厚さは 2nm と仮定した。この条件では暗コントラストが原子位置に対応し、Pd では円形の、ZnO 中では涙形のコントラストが見られる。シェルツァー条件でのコントラスト強度は原子番号に比例する。図 5-6(d)に示した線分 A-A', B-B'におけるコントラスト強度のラインプロファイルより、ZnO 中の涙形のコントラストは Zn-O ボンドのダンベルを反映したものであることが示された。すなわち、コントラストの濃い部分は Zn 原子、薄い部分は O 原子に対応する。また、図 5-6(a)(b)よりマルチスライス計算像は高分解能像とよく一致していることが分かり、図 5-6(c)の構造モデルから、 $\{111\}_{Pd} // (0001)_{ZnO}$ 極性界面は type-I の Zn 終端界面であることが明らかとなった。

以上の解析結果より、下側の $\{111\}_{Pd} // (000-1)_{ZnO}$ 極性界面は type-I の O 終端界面または type-II の Zn 終端界面であることが予想される。しかしながら、図 5-5(a)の ZnO 析出物中において、原子配列の異なる領域（図中緑の矢印）が観察された。前述したように、ウルツ鉱型 ZnO の構造的な特徴から、(0001)面と(000-1)面では同一の界面構造となり得ないが、結晶中に積層欠陥などの面欠陥が存在した場合には極性の向きが反転し同一の界面構造となる可能性がある。したがって、 $\{111\}_{Pd} // (000-1)_{ZnO}$ 極性界面の構造解析に先立ち、この原子配列の

変化について検討した。

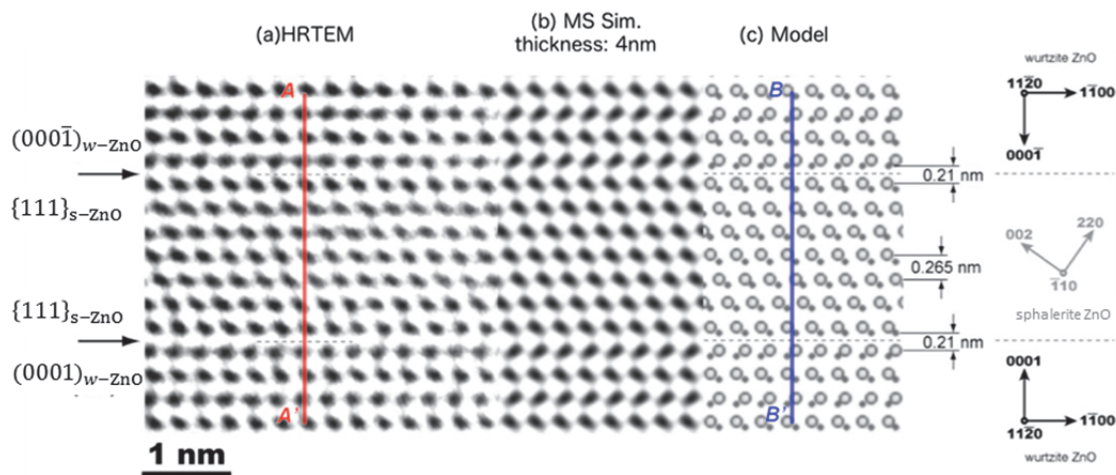


図 5-7 (a)原子配列の異なる領域での高分解能像。(b)マルチスライスシミュレーション像。(c)(b)に対応する構造モデル。

図 5-7 は、図 5-5(a)中に示した領域 B での高分解能像と、マルチスライスシミュレーション像およびそれに対応する構造モデルである。ここで、図 5-7(b)について、デフォーカス量は -45nm 、試料厚さは 4nm とした。同図による解析の結果、この領域は 7 原子層分の閃亜鉛鉱構造 ZnO がウルツ鉱構造 ZnO に挟まれた構造であることが明らかとなった。前章での考察を踏まえれば、これは閃亜鉛鉱型 ZnO からウルツ鉱型 ZnO への相変態の名残であると推察される。さらに、図中に線分 A-A'、B-B'で示したように、閃亜鉛鉱構造の領域をまたいでウルツ鉱構造の原子配列は保存されていることが示された。したがって、ウルツ鉱型 ZnO の極性の向きにも変化はなく、上下の極性界面で同一の構造とはならないことが示された。

ZnO の極性の反転はないことが示されたので、改めて $\{111\}_{\text{Pd}}//\{000\cdot 1\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面は type-I の O 終端界面または type-II の Zn 終端界面であると予想できる。図 5-8 に、図 5-5(a)中の C 領域での高分解能像とマルチスライスシミュレーション像およびそれに対応する構造モデルを示す。図 5-8 (a) は領域 C での高分解能像であり、図中に示したとおり、図の右から左に向かうにつれて試料の厚みは増している。同図では、試料厚さの影響により Zn-O のダンベルは涙形とはならず、棒状のコントラストとなっているため、領域 A のように暗コントラス

トのラインプロファイルから Zn と O の原子位置を特定することはできない。したがって、type- I の O 終端界面または type- II の Zn 終端界面それぞれのマルチスライス計算像と高分解能像を比較することにより界面構造を同定した。

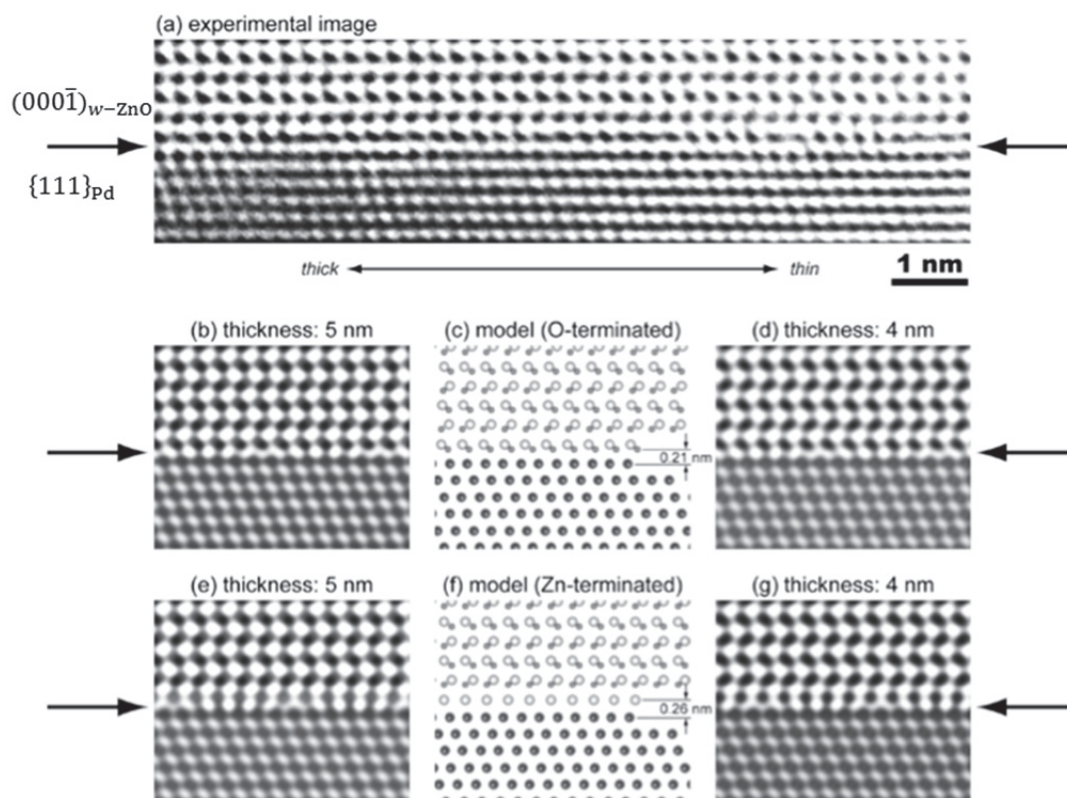


図 5-8 (a)領域 C から得られた高分解能像。(c)O 終端界面の構造モデル。(b), (d) 構造モデル(c)に基づくマルチスライス計算像。(f)Zn 終端界面の構造モデル。(e), (g)構造モデル(f)に基づくマルチスライス計算像。

図 5-8(b)、(d)は、type- I の O 終端界面構造モデル(c)の試料厚さ 5 nm、4 nm でのシミュレーション像を示しており、(e)、(g)は、type- II の Zn 終端界面モデル(f) の試料厚さ 5 nm、4 nm でのシミュレーション像である。図(b)と(d)より、O 終端モデルのマルチスライス計算像では、界面上の ZnO は棒状のコントラストで示されており、試料厚さの違いによるコントラストの明瞭な変化は見られない。一方で、図(e)と(g)では界面上の Zn 原子が円形で示されている。それに加えて、試料厚さが 4nm から 5nm に変化すると、界面上の Zn 原子のコントラストが薄く不明瞭となっていく様子が分かる。このような傾向は実験より得ら

れた高分解能像では見られず、明らかに矛盾した結果となる。このことから、 $\{111\}_{\text{Pd}}//\{000-1\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面は type- I の O 終端界面であると結論づけることができる。

5-2-4 Pd/ZnO 極性界面の EELS 分析

前節において、 $\{111\}_{\text{Pd}}//\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面の構造には Zn 終端界面または O 終端界面の双方が現れることが示された。本節では各界面上での原子の結合状態（電子状態）を評価するため、上部および下部界面を含む領域と ZnO バルクからそれぞれ EELS スペクトルを取得した。図 5-9(i) に EELS スペクトルを取得した領域を円で示し、各領域から得られた酸素 K 吸収端 ELNES (O-K ELNES) スペクトルを図 5-9(ii) に示す。

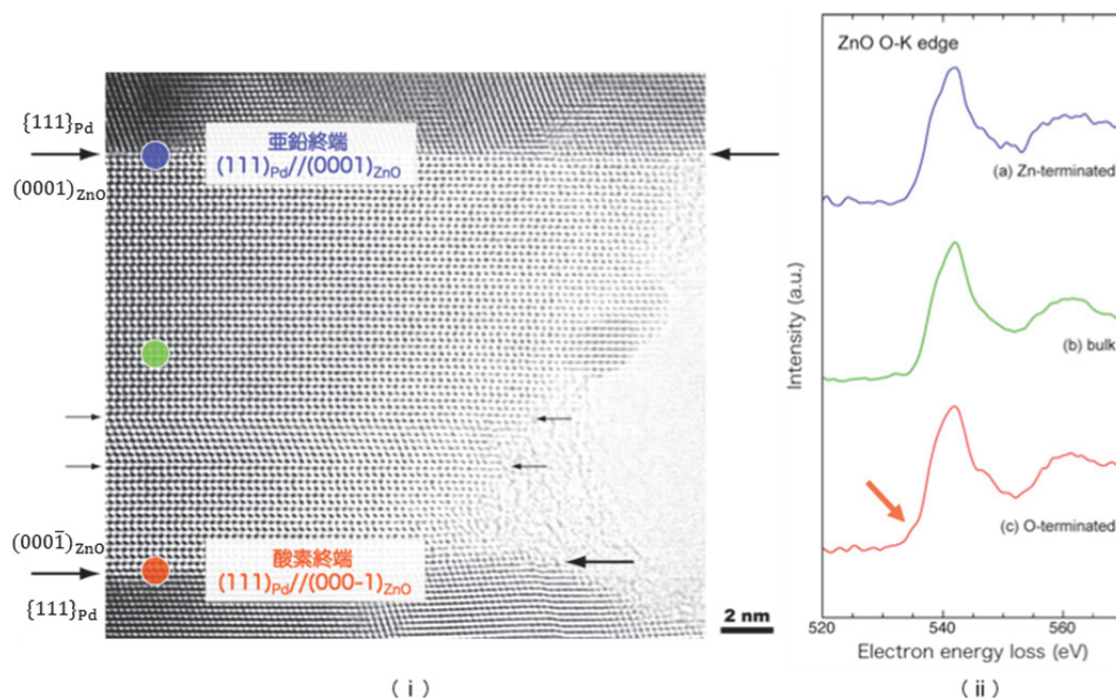


図 5-9 (i) EELS スペクトルを取得した領域。(ii)各領域から得られた EELS スペクトル。それぞれ(a)Zn 終端界面(b)ZnO バルク(c)O 終端界面。

同図(ii)について、(a), (b), (c)はそれぞれ Zn 終端界面、ZnO バルク、O 終端界面から得られた O-K ELNES スペクトルである。ここで、(a), (c)の各スペクトルでは、500~520eV のスペクトルから予測されるバックグラウンドを元のスペクトルから差し引いている。同図において、O-K ELNES の全体的な形状に大きな差異は見られず、540eV より高エネルギー側に主ピークが形成されている。しかしながら、主ピークより低エネルギー側 (535eV 付近) で微細構造の違いが見られた。具体的には、図(c)中に矢印で示した箇所にショルダーが形成されている。この違いをより明確にするため、Zn 終端界面と ZnO バルクのから得られた O-K ELNES の比較を図 5-10 に、O 終端界面と ZnO バルクの比較を図 5-11 に示す。

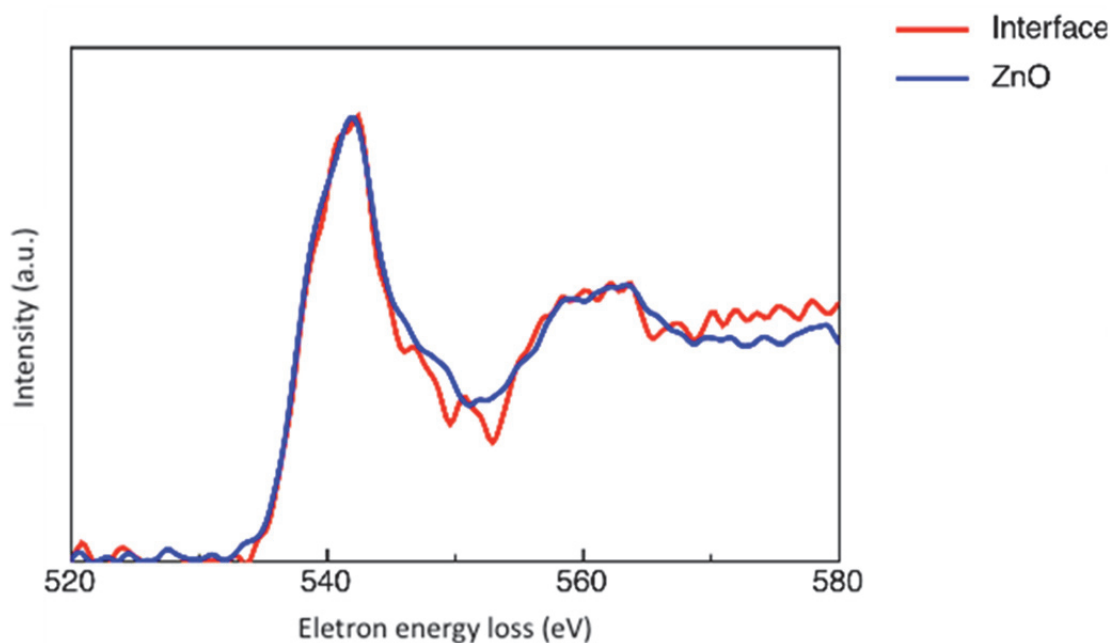


図 5-10 Zn 終端界面と ZnO バルクの O-K ELNES スペクトルの比較。

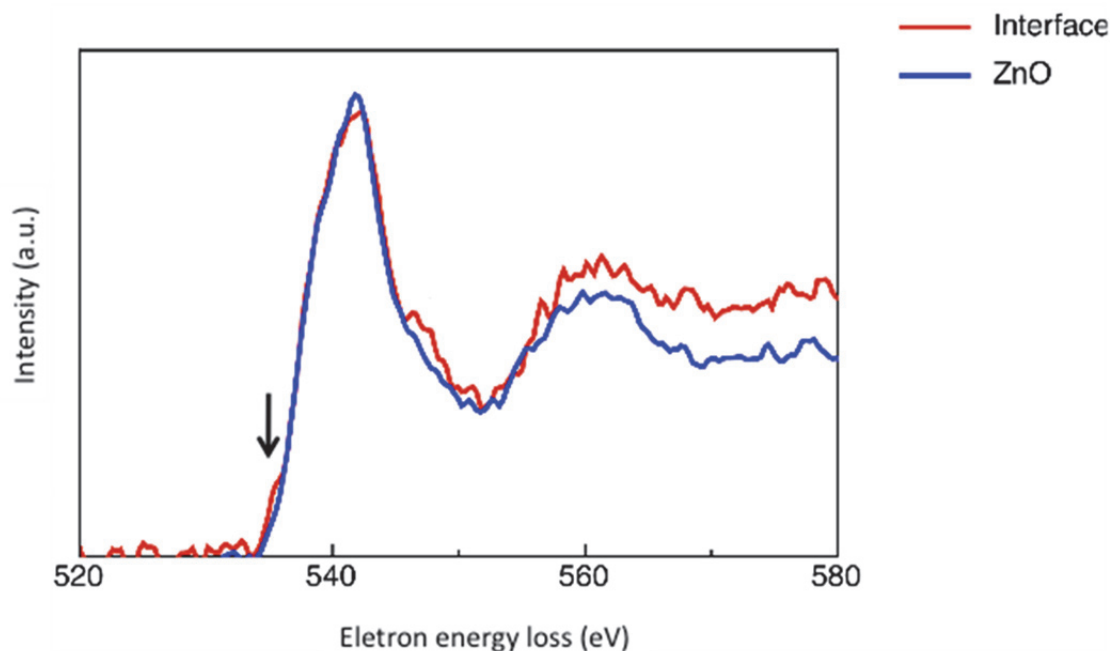


図 5-11 O 終端界面と ZnO バルクの O-K ELNES スペクトルの比較。

図 5-10 について、Zn 終端界面と ZnO バルクの比較では、プリエッジ領域に差は見られず、スペクトル形状はほとんど一致していた。これは、Zn 終端界面では O の結合状態に変化がないことを示している。Zn 終端界面では、O 原子は Zn 原子の作る四面体内に位置しているため、Pd との直接的な相互作用がないためである。一方、図 5-11 では、図中に矢印で示した 535eV 付近の損失エネルギー領域において明瞭なショルダーが形成されている。このようなショルダーはバルク ZnO のスペクトルでは見られない。O-K ELNES のスペクトル形状に違いが見られるということは、O 原子の結合状態に変化が生じていることを示唆しており、すなわち Pd との相互作用に基づく新たな結合が生じていることが推察される。

5-2-5 Pd/ZnO 極性界面の結合状態 [79]

前節より、O 終端界面において終端 Pd 原子と終端 O 原子による新たな結合状態が生じていることが示唆された。しかしながら、実験的な手法では Pd-O

結合の存在を証明することは困難である。したがって、この先の議論には理論計算の助けが必要となる。第一原理電子状態計算による Pd/ZnO 極性界面の結合状態については鈴木により詳細に検討されている [79]。本節では、この研究結果について簡単に述べるとともに、Pd/ZnO 極性界面の結合状態について考察する。

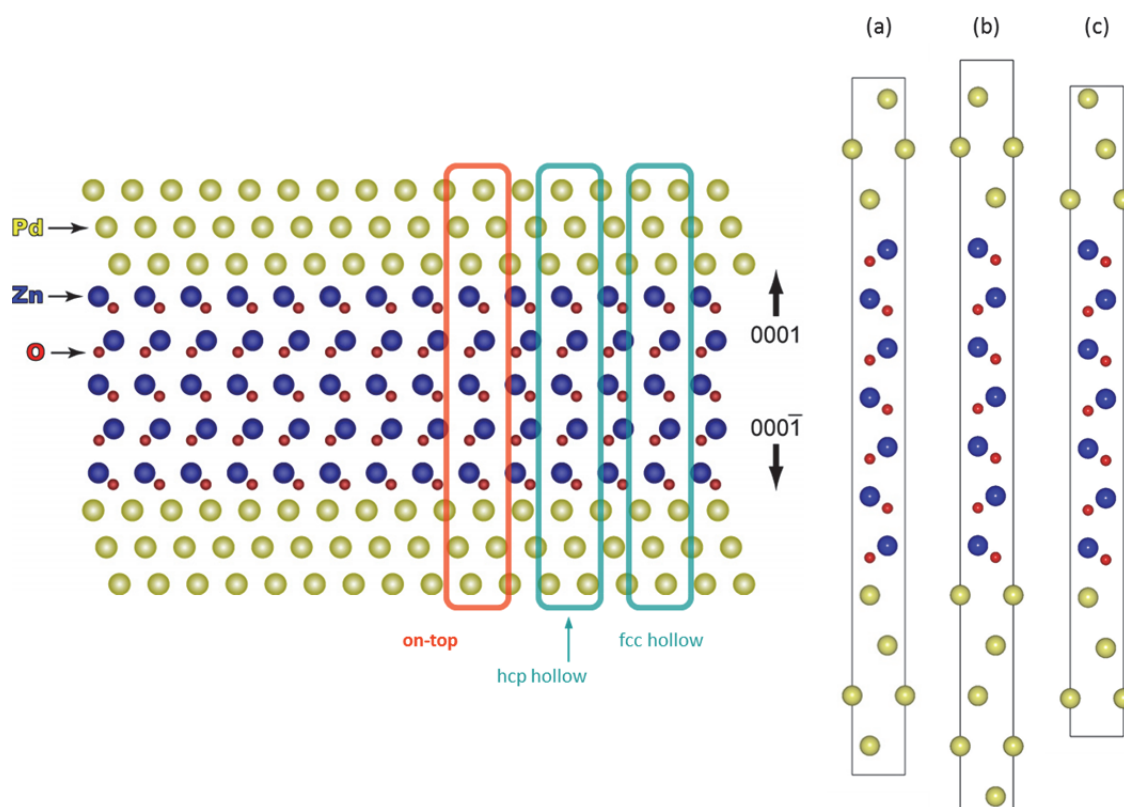


図 5-12 第一原理電子状態計算に用いたスーパーセル。

図 5-12 に計算に用いた三種のスーパーセルを示す。本計算では、実験的に得られた界面構造に基づいて、格子ミスマッチを考慮した三種のスーパーセルが構築されている。5-2-1 節で示したように、Pd/ZnO 極性界面では格子ミスマッチに起因して、整合性の良い領域と悪い領域が周期的に並んだ構造となっている。界面を挟んだ Pd と O の相対位置を変えることで非整合界面の異なる場所での原子構造が模擬されている。図 5-12 について、O 原子が Pd の(a)On-top、(b)FCC-hollow、(c)HCP-hollow サイトにある原子構造モデルである。このような構造モデルを用いて各原子の部分電子状態密度 (PDOS ; partial

density-of-state) や電子密度分布を求めた。なお、ここでは図 5-12(a)の on-top 酸素終端界面を有するモデルに関する結果について中心に述べ、(b)FCC-hollow、(c)HCP-hollow については最後に簡潔に述べる。

はじめに、Pd/ZnO 界面での結合に伴う電子密度変化を可視化するため、界面を含む原子構造モデルより求めた価電子密度から Pd、ZnO それぞれのスラブモデルの価電子密度を差し引いた差分電子密度を求めた。その結果を図 5-13 に示す。

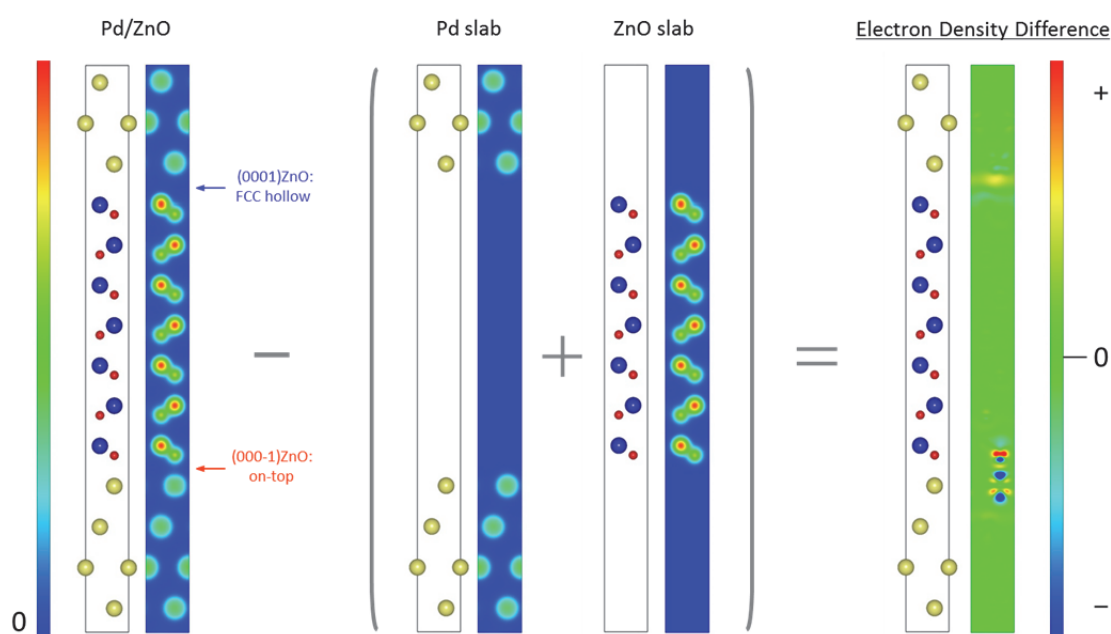


図 5-13 Pd/ZnO 極性界面形成に伴う電子密度変化。

図 5-13 について、差分電子密度は、ZnO 表面と Pd 表面を接合させた際の電子密度の変化が濃淡として表されており、青は電子密度の減少を、赤は電子密度の増加を示している。Zn 終端界面においては、Pd と Zn の間で空間的に広がった電子密度のわずかな増加がみられており、これは Pd 表面と ZnO 表面の Zn 原子との間で金属結合的な結合が生じていることを示唆している。一方、O 素終端界面における電子密度の変化の様子は大きく異なり、共有結合に特徴的な異方的かつ大きな電子密度分布の変化が Pd と O 間で起きている様子が明瞭に観察された。さらに界面を挟んで Pd 側から O 側への電子の移動が確認され、これは界面におけるイオン結合力を与える。すなわち、Zn 終端界面は金属結合

的な、O 終端界面は共有結合/イオン結合的な化学結合状態にあることを示しており、ZnO 表面における終端元素種の違いが界面結合状態に強く影響を与えることが分かった。

つづいて、O 終端界面における結合状態の特徴を議論するため、界面で接する Pd の d 軌道と O の p 軌道の PDOS を計算した。Pd ならびに ZnO 中央部に位置する各原子の PDOS 計算結果と合わせて図 5-14 に結果を示す。

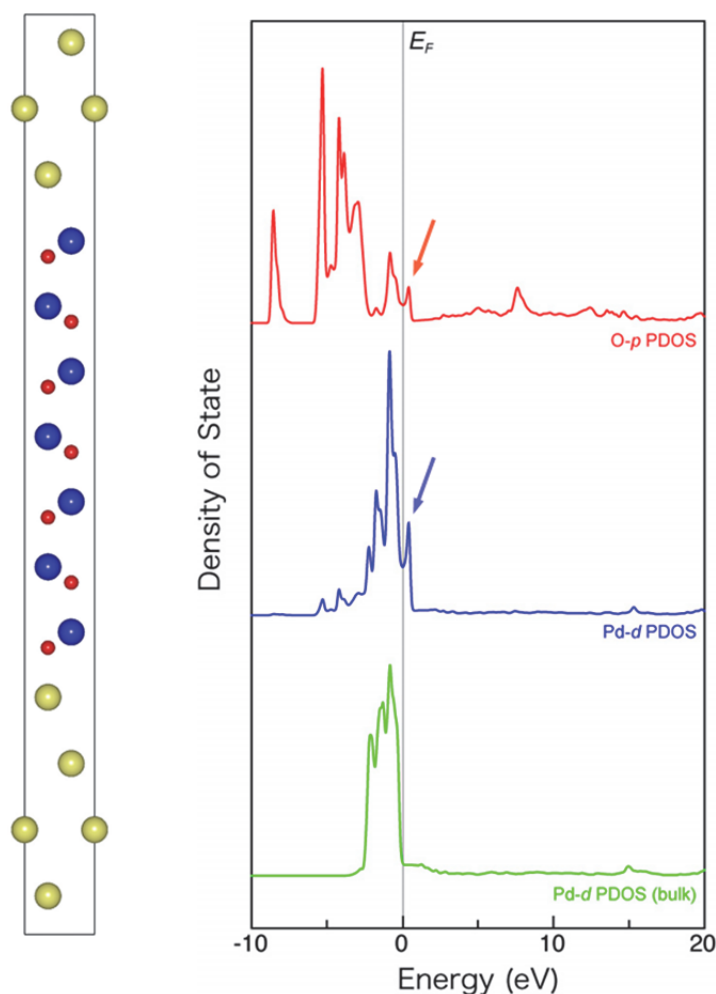


図 5-14 O 終端界面近傍の原子より得られた部分状態密度。

状態密度の計算結果より、界面で接する Pd の d 軌道および O の p 軌道に関し、フェルミ準位上に新たな状態（図中矢印）が形成されることが示された。これは、界面を挟んだ Pd と O の間で $p-d$ 軌道混成による共有結合が生じていることを表している。特に、O- p 軌道の部分状態密度において、フェルミ準位に形

成された新たな準位は伝導バンドの主ピークより 7eV 低エネルギー側に位置している。これは、Pd/ZnO 極性界面より得た酸素 K 吸収端 ELNES における主ピークとショルダーとの間のエネルギー差 (8eV) によく一致する。また、O-K ELNES は本質的に酸素 *p* 軌道の伝導バンドの状態密度を反映することを考慮すれば、O-K ELNES に現れたプリエッジショルダーは界面での Pd と O 間の共有結合を反映したピークであることが示唆される。

最後に、図 5-12(b)FCC-hollow、(c)HCP-hollow の場合の差分電荷密度について述べる。各構造モデルの差分電荷密度を図 5-15 に示す。

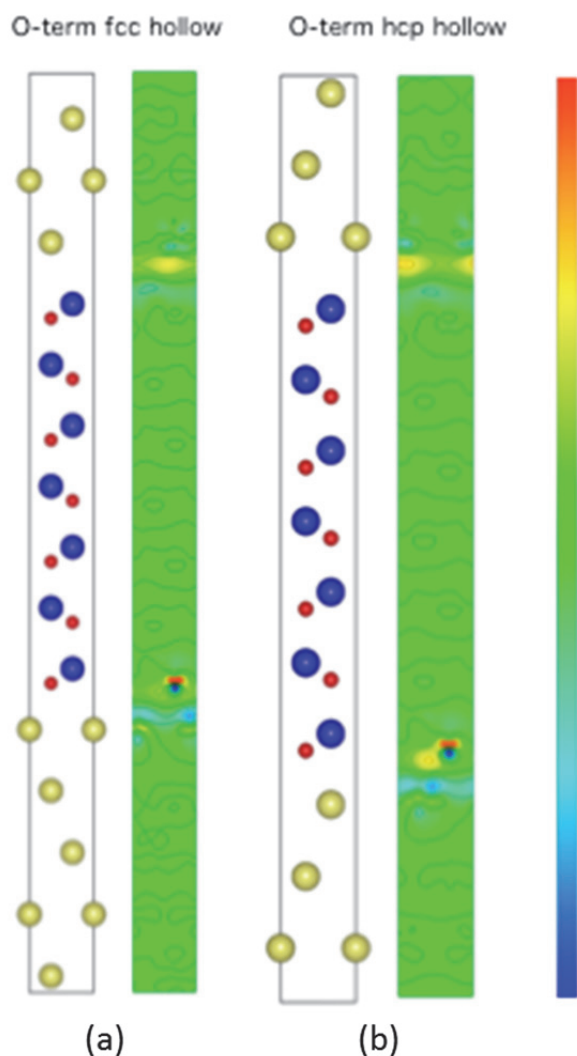


図 5-15 (a) O 原子が Pd の FCC-hollow での電子密度変化。
 (b) O 原子が Pd の HCP-hollow での電子密度変化。

図 5-15 より、Zn 終端界面では、On-top の場合と同様の電子密度変化が生じており、Pd と Zn は金属結合が支配的であると感られる。これに対して O 終端界面では、On-top とは異なる電子密度変化が生じている。これらの界面では、界面形成に伴う終端 Pd 原子周りでの電子の移動・再分布は顕著ではなく、表面側から内部側（図では下方向）への電子移動が僅かにみられる程度である。また、界面をまたいだ電荷移行もみられなかった。理想的な金属表面は、電子密度が小さく、カチオンが表面に現れているため正に帯電していると考えられる。これを ZnO 表面に近づけていくと、金属表面電荷に起因する電場により ZnO 表面の終端 O 原子の分極を誘起する。したがって、これらの界面で生じた終端 O 原子周囲での電荷再分布は金属表面の Pd 原子との電気陰性度の差に起因した分極によると考えられる。さらに、分極した ZnO 表面と金属表面の間にはクーロン力が働くため、界面の結合が生じる。これは、古くから金属/セラミックス界面の結合力の起源と考えられてきた鏡像ポテンシャルに他ならない。

以上の結果から、電子状態計算のアプローチにより終端 Pd 原子と終端 Zn 原子および終端 O 原子の結合状態が明らかとなり、ZnO 表面における終端原子種の違いが、界面結合状態に強く影響を与えることが示された。さらに、これらの結合様式は Pd 吸着サイトによっても異なることが明らかとなった。それぞれの結合様式を表 5-1 にまとめる。

表 5-1 Pd/ZnO 極性界面の結合様式。

終端原子種		結合様式
Zn終端界面		金属結合
O終端界面	On-top	共有結合/イオン結合
	FCC-hollow HCP-hollow	ZnO表面の分極に基づく 鏡像ポテンシャルによる結合

5-3 Pd/ZnO 界面構造に与える内部酸化温度の影響

5-3-1 内部酸化温度 1000°C で析出する ZnO 粒子

内部酸化温度 1000°C、内部酸化時間 100 時間により析出した ZnO 粒子の TEM 観察像を図 5-16 に示す。

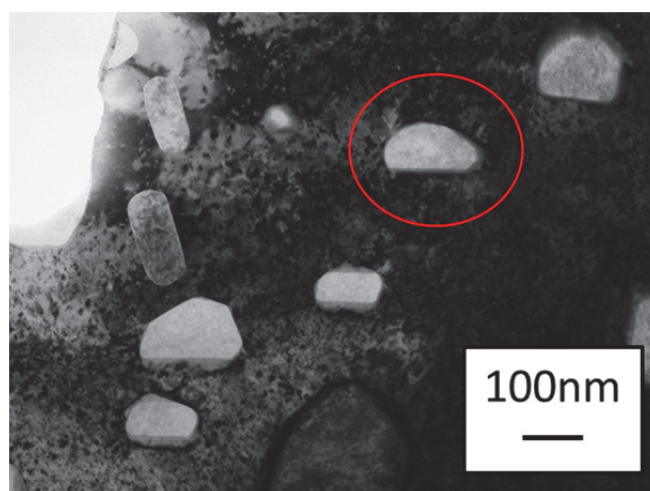


図 5-16 酸化温度 1000°C、酸化時間 100 時間により析出した ZnO 粒子の TEM 観察像。

図 5-16 について、観察方向は $[1-10]_{\text{Pd}}//[11-20]_{\text{ZnO}}$ 方向である。酸化温度 1000°C で観察された粒子はサイズが増大している様子が観察され、さらに重要なこととして、析出物粒子の形態にも大きな違いが見られた。4-2 節および 5-2 節で示したような板状の ZnO も一部で観察されるものの、多くの粒子は図 5-16 中に赤い円で示すように、丸みを帯びて湾曲した界面を有している。このような形状の析出物について、電子回折図形により結晶構造および母相との方位関係について解析した。その結果を典型的な ZnO の TEM 観察像とともに図 5-17 に示す。同図の観察方向は $[112]_{\text{Pd}}//[1100]_{\text{ZnO}}$ 方向 ($[1-10]_{\text{Pd}}//[11-20]_{\text{ZnO}}$ 方向から $[0001]_{\text{ZnO}}$ を軸にして 90° 回転させた方向) である。

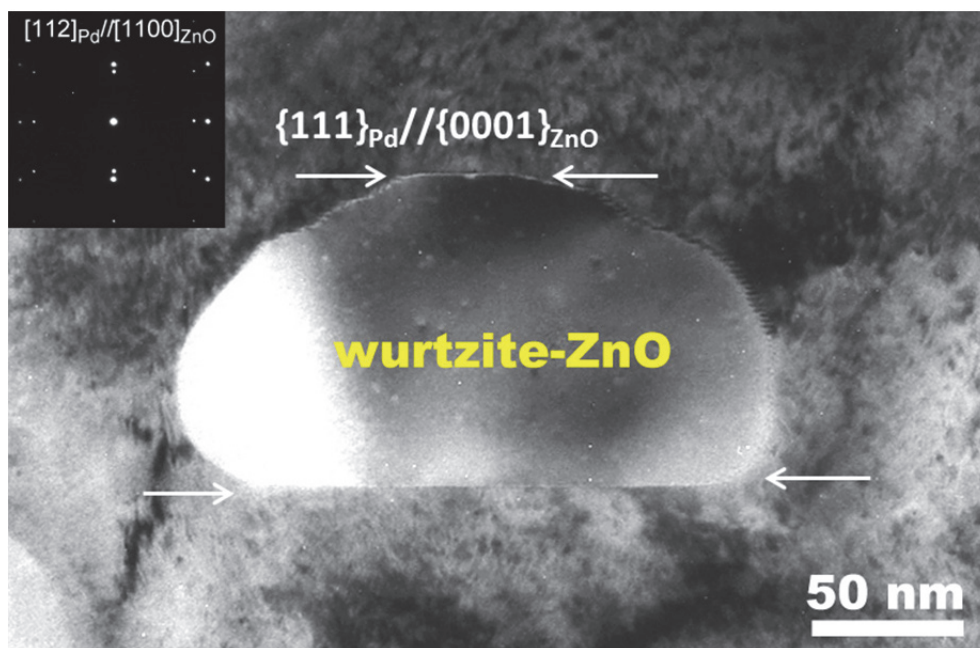


図 5-17 半月状 ZnO 粒子の拡大像。

電子回折図形より ZnO の結晶構造は安定なウルツ鉱構造であり、図中に矢印で示した Pd/ZnO 界面の方位関係は $\{111\}_{\text{Pd}} // \{0001\}_{\text{ZnO}}$ であることが分かった。これは、4-2 節および 5-2 節で示した板状 ZnO と一致している。しかしながら、その形態はこれまでの観察結果とは異なっている。特に、図中上側の $\{111\}_{\text{Pd}} // \{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面ではその面積が大幅に減少し、湾曲した界面の面積が増大している。この界面の高分解能像を図 5-18 に示す。

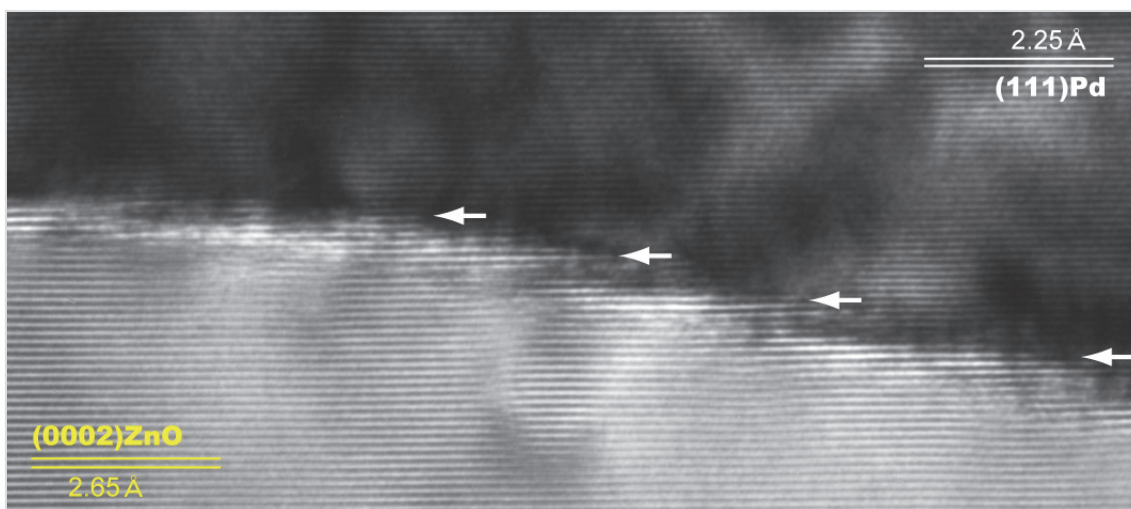


図 5-18 湾曲した界面の高分解能像。

図 5-18 より、湾曲した界面は滑らかな界面ではなく、図中に矢印で示すように、微細なステップを形成していることが明らかとなった。このことから、この微細なステップでは局所的に $\{111\}_{\text{Pd}}/\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面が残存していることが分かる。一方、下側の $\{111\}_{\text{Pd}}/\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面ではその平坦さを維持しており、見た目には ZnO 粒子は半月状の形態を呈している。

以上より、酸化温度 900°C 以下では平坦だった界面が、酸化温度 1000°C で内部酸化することにより湾曲した界面へと変化することが示された。酸化温度 900°C 以下では、Pd/ZnO 極性界面のエネルギーの低さにより ZnO は板状の形態で析出していたことを考えれば、酸化温度 1000°C の条件ではこの界面の優位性が失われることを実験結果は示唆している。ここでさらに注目すべきこととして、一方の界面のみが湾曲し、もう一方は平坦さを維持していることである。

5-3-2 CBED による半月状 ZnO の極性評価

5-2 節の結果によれば、Pd/ZnO 極性界面は $\{111\}_{\text{Pd}}/\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 界面であるか $\{111\}_{\text{Pd}}/\{000-1\}_{\text{ZnO}}$ 界面であるかによってその末端原子種が異なる。面積の大幅な減少が見られた極性界面がどちらの界面であるかを明らかとするため、CBED により同図の粒子の極性を調査した。その結果を図 5-19 に示す。

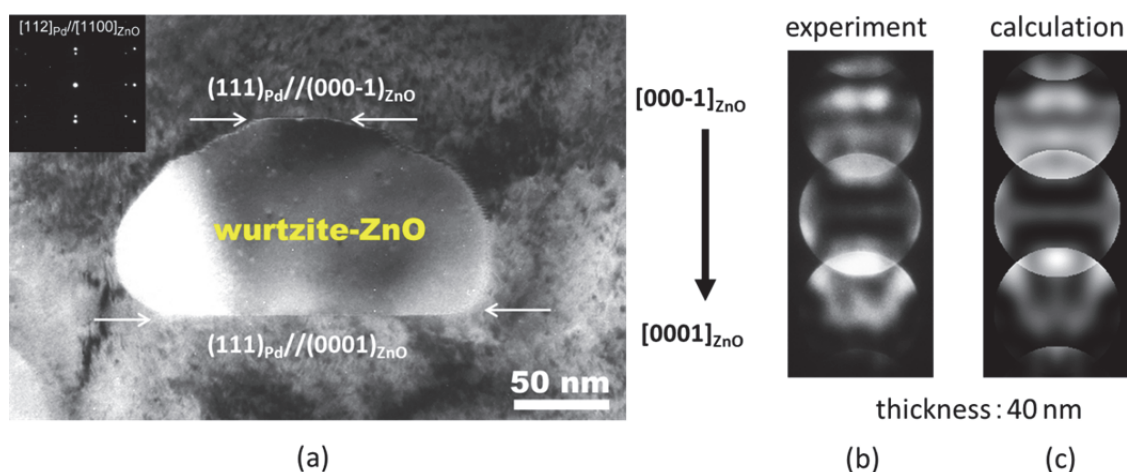


図 5-19 (a)半月状 ZnO の TEM 像。(b)実験により得られた CBED パターン。(c)CBED 計算像 (試料厚み 40nm)。

図 5-19 について、(b)は実験により得られた CBED パターンであり、(c)は試料厚み 40nm での CBED 計算像である。これら二つのパターンと同図の TEM 像を比較することにより、 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 方向は図の下側に向いていることが明らかとなった。すなわち、上側界面が $\{111\}_{\text{Pd}}//\{000-1\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面、下側界面が $\{111\}_{\text{Pd}}//\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面である。5-2 節での結果に基づけば、面積の減少した極性界面は type-I の O 終端界面であり、平坦さを維持している界面は type-I の Zn 終端界面である。しかしながら、このような形状変化が生じたことで終端原子種、すなわち界面構造に変化が生じている可能性も十分に考えられる。

5-3-3 半月状 ZnO の EELS 分析

各界面上での O 原子の結合状態を評価するため、上部および下部界面を含む領域と ZnO バルクからそれぞれ EELS スペクトルを取得した。その結果を図 5-20 に示す。

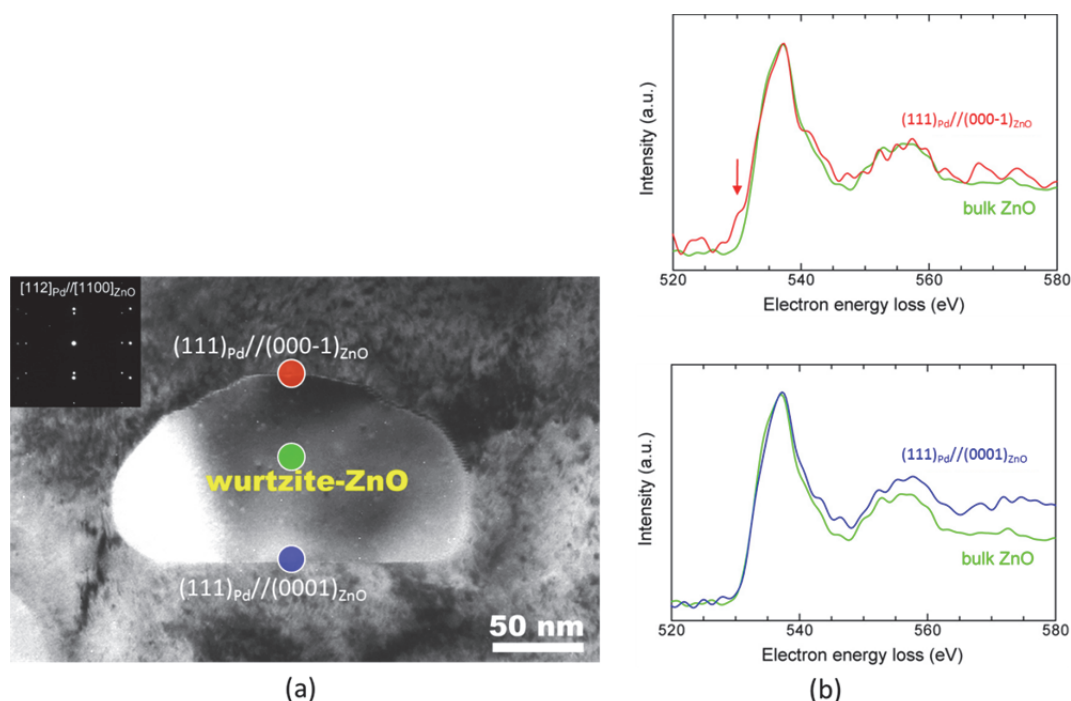


図 5-20 (a)EELS スペクトルを取得した領域。(b)各領域から得られた O-K ELNES スペクトル。

図 5-20 について、(a)は EELS スペクトルを取得した領域を、(b)は各領域から得られた O-K ELNES スペクトルを示しており、(a)中に示した円の色と(b)中のスペクトルの色は対応する。各スペクトルの全体的な形状に大きな違いは見られなかったが、主ピークの低エネルギー側の微細構造に違いが見られた。同図(b)中の青いスペクトル($\{111\}_{\text{Pd}}/(0001)_{\text{ZnO}}$ 極性界面)と緑のスペクトル(ZnO バルク)の比較では、形状がほぼ一致しており、O 原子の結合状態が ZnO バルク中のそれと変化がないことを示唆している。すなわち、Zn 終端界面であることを示しており、板状 ZnO と同様に type- I の Zn 終端界面であることが明らかとなった。これに対し、 $\{111\}_{\text{Pd}}/(000-1)_{\text{ZnO}}$ 極性界面から得られたスペクトル(赤いスペクトル)中に矢印で示した部分で、バルク中では見られないプリエッジショルダーが形成されており、これは ZnO バルク中の O 原子とは結合状態が異なっていることを示唆している。このプリエッジショルダーを形成したスペクトル形状は、5-2-4 節の図 5-9 で示した O 終端界面から得られたスペクトル形状と同様である。したがって、このショルダー形成の起源は板状 ZnO と同様に界面での Pd と O 間の共有結合を反映したピークであると考えられ、すなわち $\{111\}_{\text{Pd}}/(000-1)_{\text{ZnO}}$ 極性界面の終端原子は O 原子であることが示された。以上のことから、ZnO 粒子は半月状に形態が変化しても、 $\{111\}_{\text{Pd}}/(0001)_{\text{ZnO}}$ 極性界面、 $\{111\}_{\text{Pd}}/(000-1)_{\text{ZnO}}$ 極性界面はどちらも界面の終端元素に変化が生じていないことが明らかとなった。

5-3-4 $\{111\}_{\text{Pd}}/(000-1)_{\text{ZnO}}$ 極性界面の変形についての考察

$\{111\}_{\text{Pd}}/(000-1)_{\text{ZnO}}$ 極性界面は、1000°Cでの内部酸化後、湾曲した界面へと変形した。このことは、酸化温度 900°C以下では平坦だった界面が、酸化温度 1000°Cでは不安定になったことを示している。酸化温度 1000°Cでは、Zn 原子の拡散速度が速いために ZnO はより速く成長する。しかしながら、900°C以下の酸化温度においても、ほとんどの Zn 原子が ZnO の析出に費やされている。小さな ZnO 粒子は分解・再固溶し、より大きな ZnO 粒子はオストワルド機構により成長することは 4 章で述べた。酸化温度 900°C以下では、すべての粒子が $\{111\}_{\text{Pd}}/(0001)_{\text{ZnO}}$ 極性界面の平坦さを維持していることから、オストワルド成

長に伴う小さい ZnO 粒子の分解は高エネルギー界面であるエッジから進んでいくことが推察される。これに対して、酸化温度 1000°C では、高エネルギー界面とともに $\{111\}_{\text{Pd}}/(000-1)_{\text{ZnO}}$ 極性界面からも分解が進行する。結果として、 $\{111\}_{\text{Pd}}/(000-1)_{\text{ZnO}}$ 極性界面が湾曲していったと考えられる。これらの結果は、酸化温度 1000°C では $\{111\}_{\text{Pd}}/(000-1)_{\text{ZnO}}$ 極性界面のエネルギー的な利得が消失したことを示している。5-2 節で示したように、 $\{111\}_{\text{Pd}}/(000-1)_{\text{ZnO}}$ 界面は O 終端界面である。Pd は貴金属元素であり、酸素との親和力は温度が高くなるほど低下する。Pd-O 結合は 1000°C では不安定になり、それに伴って $\{111\}_{\text{Pd}}/(000-1)_{\text{ZnO}}$ 極性界面の他の界面に対するエネルギー的な利得が消失したと考えられる。結果として、 $\{111\}_{\text{Pd}}/(000-1)_{\text{ZnO}}$ 極性界面は平坦さを失い、界面の総面積を最小にするために湾曲したと考えられる。これに対して、Zn 終端の $\{111\}_{\text{Pd}}/(0001)_{\text{ZnO}}$ 極性界面はその安定性を維持しているものと考えられる。

しかしながら、図 5-18 の湾曲した界面上の高分解能では、 $\{111\}_{\text{Pd}}/(000-1)_{\text{ZnO}}$ 極性界面は微小なステップを形成しつつ局所的に残存していることが明らかとなった。また、EELS スペクトルからは界面が湾曲しても結合状態に大きな変化はなく、すなわち Pd-O 結合が界面をはさんで形成されていることが示された。これらの結果の一つの説明として、 $\{111\}_{\text{Pd}}/(000-1)_{\text{ZnO}}$ 極性界面のエネルギー的な利得が完全に失われていないことが挙げられる。もう一つの説明としては、1000°C の内部酸化後のサンプル空冷時にファセット化によってステップが形成されたことである。母相中の過剰な酸素原子は、空冷時に湾曲した界面上へと偏析し、同時に多数のステップを形成したと考えられる。このことの説明にはさらなる実験的・理論的な知見を必要とする。

5-4 まとめ

本章では、界面制御による材料開発に向けた指針を得ることを目指し、高分解能 TEM 観察に基づいて、Pd-Zn 合金を内部酸化することにより形成される $\{111\}_{\text{Pd}}//\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面の原子構造・電子構造について詳細に解析した。また、 $\{111\}_{\text{Pd}}//\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面の構造に与える内部酸化温度の影響についても検討した。以下に得られた結果についてまとめる。

1. 内部酸化温度 800°C で析出する板状 ZnO

- (1) 高分解能像とマルチスライスシミュレーション像による解析の結果、 $\{111\}_{\text{Pd}}//\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面は Zn 終端界面、 $\{111\}_{\text{Pd}}//\{000-1\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面は O 終端界面であることが明らかとなった。
- (2) Pd/ZnO 極性界面より得られた O-K ELNES の解析をした結果、O 終端界面から得られたスペクトルでのみプリエッジシヨルダが確認された。
- (3) 第一原理電子状態計算による差分電子密度の評価と部分状態密度の解析から、プリエッジシヨルダは Pd と O の間での *p-d* 軌道混成による共有結合に起因することが示された。
- (4) 第一原理電子状態計算による差分電子密度の評価から、Zn 終端界面においては Pd との金属的な結合を生じ、O 終端界面においては Pd 原子と O 原子間のイオン/共有結合的な結合と鏡像ポテンシャルによる結合の双方が生じていることが明らかとなった。

2. 内部酸化温度 1000°C で析出する半月状 ZnO

- (1) 酸化温度 1000°C で析出する ZnO 粒子は、一方の極性界面が湾曲した形状へと変形し、もう一方の極性界面は平坦さを維持して半月状の形態を呈していた。
- (2) 高分解能観察像により、湾曲した界面上では多数の微細なステップが形成されている様子が観察された。
- (3) CBED パターンの解析により、湾曲した界面は $\{111\}_{\text{Pd}}/(000-1)_{\text{ZnO}}$ 極性界面、平坦な界面は $\{111\}_{\text{Pd}}/(0001)_{\text{ZnO}}$ 極性界面であることが示された。
- (4) Pd/ZnO 極性界面から得られた O-K ELNES の解析により、湾曲した界面から得られたスペクトルには Pd-O 結合に起因したプリエッジショルダーが形成しており、界面の湾曲に伴う結合状態の変化はないことが示された。
- (5) $\{111\}_{\text{Pd}}/(0001)_{\text{ZnO}}$ 極性界面はその安定性を維持する一方で、 $\{111\}_{\text{Pd}}/(000-1)_{\text{ZnO}}$ 極性界面は他の界面に対するエネルギー的な利得を失ったと推察される。

以上より、内部酸化で形成される Pd/ZnO 極性界面について、その原子・電子構造を明らかとすることができた。

第 6 章

総括

6 章 総括

本研究は、ZnO ナノ粒子の新たな製造手法を提唱することを目指し、TEM 観察に基づいて、内部酸化により貴金属中に析出する ZnO のサイズや形態に与える内部酸化温度・時間、合金組成の影響について調査し、その析出メカニズムについて検討した。さらに、界面制御による材料開発に向けた指針を得ることを目指し、高分解能 TEM 観察に基づいて、Pd/ZnO 系の安定界面である $\{111\}_{\text{Pd}}/\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面の原子構造・電子構造について詳細に解析した。また、 $\{111\}_{\text{Pd}}/\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面の構造に与える内部酸化温度の影響についても検討した。

本論文は全 6 章から構成されている。

第 1 章では、ZnO の結晶学的な特徴や、半導体的特性、また、紫外発光デバイスや半導体デバイスへの応用に向けた問題点についてまとめ、本研究の目的について述べた。

第 2 章では、本論文で重要となる内部酸化やヘテロ界面構造についての基礎的な知見について述べた。また、ZnO ナノ粒子作製法として見た場合の内部酸化法の特徴と比較するため、ZnO の代表的な作製手法としてよく知られている気相中での成長方法や液相中での合成方法について、関連する既報の研究について紹介し、これらの ZnO 作製手法の問題点についても述べた。

第 3 章では、電子顕微鏡法に関する基礎的な理論についてまとめ、本研究で用いた EELS 分析および CBED 法について解説した。また、本研究で使用した電界放出型透過電子顕微鏡 (FEG-TEM) および超高压超高分解能透過電子顕微鏡 (HVHRTEM) についての特徴と仕様について紹介した。

第 4 章では、貴金属中に内部酸化で析出する ZnO の析出メカニズムについて述べた。母相金属には Pd、Ag を用い、各金属について 7at.%Zn、18at.%Zn の合金を作製した。あらかじめ規格化した酸化条件により各合金を内部酸化し、母相中に析出した ZnO 粒子について、そのサイズや形態・構造に与える酸化温度の影響を TEM 観察により調査し、ZnO 析出メカニズムの基礎的な知見について検討した。その結果、Pd 中に析出する ZnO は、酸化温度が高いほどサイズが増大し、数が減少していく傾向が観察された。また、ZnO 析出物について

の高分解能 TEM 観察や電子回折図形の解析により、ZnO 粒子のサイズ・形態・結晶構造には一定の関連性があることが明らかとなった。すなわち、微細な粒子は立体的には正四面体の形態であり、準安定構造である閃亜鉛鉱型 ZnO であった。粗大な粒子は $\{111\}_{\text{Pd}}/\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面が広がるような板状の形態であり、その構造は最安定なウルツ鉱型 ZnO であった。これらの粒子の中間のサイズの粒子では、形状が台形状であり、閃亜鉛鉱構造とウルツ鉱構造が層状に混在した特徴的な構造が観察された。以上のことから、ZnO は金属中で正四面体の閃亜鉛鉱型 ZnO として核形成し、成長過程でウルツ鉱型 ZnO へと相変態していることが推察される。閃亜鉛鉱構造からウルツ鉱構造への相変態は、各構造の原子モデルによる考察から、部分転位のすべり運動に起因したものであると推察され、ZnO の析出メカニズムに関する基礎的な知見を得ることができた。一方、Ag 中では、Pd 中のものと比較して、粗大な板状 ZnO が析出した。この板状 ZnO の結晶構造はウルツ鉱構造であり、母相との方位関係は Pd 中に析出する板状 ZnO と一致した。Ag-Zn 合金を短時間酸化した試料中では、閃亜鉛鉱構造とウルツ鉱構造が混在した ZnO 粒子が形成していた。Pd 中に析出する ZnO 粒子との比較から、Ag 中では ZnO の成長速度が著しく速いことが示された。酸化条件を規格化していることから、拡散速度の違いが ZnO の成長速度に与える影響は小さいことが示唆され、閃亜鉛鉱構造からウルツ鉱構造への相変態が ZnO 結晶中における部分転位のすべり運動に起因していることを考慮すれば、母相金属の剛性率の違いがその一因であることが推察される。さらに、内部酸化を応用した金属中での ZnO ナノ粒子の作製手法について検討した。アルミナ透明基板上に成膜した Pd-ZnO 合金薄膜を基板ごと内部酸化することにより、薄膜内部に極めて微細な ZnO 粒子を析出させ、その後、金属膜の一部をエッチングし合金表面に ZnO ナノ構造物を露出させた。SEM 観察により、金属膜表面に微細な ZnO 粒子が多数露出していることが確認された。一方、 $\Sigma 3$ 対応粒界上では粗大な ZnO が析出していることも明らかとなった。以上より、ZnO の粒界析出の抑制および表面に露出した ZnO ナノ構造体の面密度の増大といった改善策が必要となるが、デバイス化に向けた ZnO ナノ粒子作製手法として内部酸化法を応用することに十分な手応えを得た。

第5章では、Pd/ZnO 極性界面の原子・電子構造について高分解能 TEM 観察、マルチスライス法による像シミュレーション、電子エネルギー損失分光法

(EELS)、収束電子線回折法 (CBED) により詳細に解析した結果を述べた。酸化温度 800°Cでの内部酸化により得られた ZnO 粒子は板状のウルツ鉱型 ZnO であり、母相との界面は原子レベルで平坦な $\{111\}_{\text{Pd}}/\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面であった。CBED 解析、高分解能 TEM 観察、マルチスライスシミュレーション像により、 $\{111\}_{\text{Pd}}/\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 界面が Zn 終端、 $\{111\}_{\text{Pd}}/\{000-1\}_{\text{ZnO}}$ 界面が O 終端であることが明らかとなった。EELS 分析により各界面での電子状態について解析した結果、O 終端である $\{111\}_{\text{Pd}}/\{000-1\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面から得られた O-K ELNES スペクトルにおいて主ピークの低エネルギー側にプリエッジショルダーが形成されており、第一原理電子状態計算によって、プリエッジショルダーは Pd と O 原子間の共有結合を反映したものであることが示された。また、差分電子密度変化により各界面上での結合状態を解析した結果、Zn 終端界面では金属結合が支配的であり、O 終端界面では Pd 吸着サイトによって結合様式が異なることが示された。すなわち、On-top では Pd-O の共有結合/イオン結合、FCC-hollow および HCP-hollow では ZnO 表面の分極に基づく鏡像ポテンシャルによる結合であることが示された。さらに、酸化温度 1000°Cで内部酸化した試料中に析出する ZnO 粒子の極性界面について高分解能 TEM 観察、CBED 法、EELS 分析により解析した。酸化温度 1000°Cで析出した ZnO 粒子は、一方の極性界面が平坦さを維持しているのに対し、もう一方の極性界面はその面積が大幅に減少し、湾曲した界面へと変化しており、見た目には半月状の形態を呈していた。CBED 解析により、湾曲した界面は O 終端の $\{111\}_{\text{Pd}}/\{000-1\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面であることが明らかとなった。EELS 分析により各極性界面上の原子の電子状態について解析した結果、終端原子種および結合状態に変化はないことが示された。O 終端界面が湾曲したことから、1000°Cでは $\{111\}_{\text{Pd}}/\{000-1\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面のエネルギー的な優位性が失われたことが推察されるが、終端原子が酸素のままであることに関しては、さらなる実験的、理論的な検討が必要である。

以上より、本論文で内部酸化により貴金属中に析出する ZnO の析出メカニズムについての基礎的な知見が得られ、さらに形成される Pd/ZnO 極性界面の原子・電子状態を明らかとすることができた。

参考文献

- [1] 岩間聡, 北海道大学修士論文
- [2] JAPAN NANONET BULLETIN, 77th Issue - August 17, 2006.
(<http://www.nanonet.go.jp/japanese/>)
- [3] 一森高示, 東京大学博士論文
- [4] 高柳直樹, 北海道大学修士論文
- [5] K. Nakahara, S. Akasaka, H. Yuji, K. Tamura, T. Fujii, Y. Nishimoto, D. Takamizu, A. Sasaki, T. Tanabe, H. Takasu, H. Amaike, T. Onuma, S. F. Chichibu, A. Tsukazaki, A. Ohtomo and M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. 97(2010)013501
- [6] ナノマテリアル工業大系第一巻, 株式会社編集工房 Q ニューセラミックス・ガラス (2005)314
- [7] ファインセラミック辞典, 技報堂出版, (1987) 64
- [8] Structure Reports 27, (1962)475
- [9] D. N. Montenegro, A. Souissi, C. M. Tomás, V. M. Sanjosé and V. Sallet, J. Cryst. Growth 359(2012)122
- [10] 川上雄士, 西田稔, 板倉賢, 奥山哲也, 佐賀工業技術センター研究報告書(2007)41
- [11] 谷口滋次, 黒川一哉, 「高温酸化の基礎と応用」, 内田老鶴圃
- [12] C. Wagner : Z. Elektrochemie, 63(1959)772
- [13] E. Essuman, G. H. Meier, J. Żurek, M. Hansel, L. Singheiser and W. J. Quadackers, Scripta Mater. 57(2007)845
- [14] T. J. Pan, Y. S. Li, Q. Yang, R. F. Feng and A. Hirose, Corros. Sci. 53(2011)2115
- [15] S. Swaminathan and M. Spiegel, Surf. Interface Anal. 40(2008)268
- [16] D. Huin, P. Flauder and J. B. Leblond, Oxid. Met. 64(2005)131
- [17] H. J. Grabke, V. Leroy and H. Viefhaus, ISIJ Int. 35(1995)95
- [18] D. L. Douglass, Oxid. Met. 44(1995)81
- [19] S. H. Park, S. H. Kim and S. W. Han, Nanotechnology 18(2007)055608
- [20] T. -L. Pan, S. C. Yu, R. Vincent, N. H. Dan and W. S. Shi, J. Lumin. 130(2010)1142
- [21] G. Zhong, J. Li, Q. Su, G. Du and B. Xu, Mater. Lett. 65(2011)670
- [22] H. Q. Yan, R. R. He, J. Pham and P. D. Yang, Adv. Mater. 15(2003)402
- [23] S. C. Lyu, Y. Zhong, C. J. Lee, H. Ruh and H. J. Lee, Chem. Mater. 15(2003)3294
- [24] K. Ogata, K. Maejima, Sz. Fujita and Sg. Fujita, J. Electron. Mater. 30(2001)659
- [25] A. El-Shaer, A. Che Mofor, A. Bakin, M. Kreye and A. Waag, Superlattices and Microstructures 38 (2005) 265
- [26] B. -T. Lee, S. -H. Jeong, M. -H. Kim, M. -H. Kuk, D.-S. Bae, T.-K. Song and W.-J. Kim, J Electroceram 17 (2006)305

- [27] N. Uekawa, R. Yamashita, Y. J. Wu and K. Kakegawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6(2004)442
- [28] H. Jang and D. N. Deidman, *Scripta Mater.* 26(1992)1493
- [29] E. Pippel, J. Woltersdorf, J. Gegner and R. Kirchheim, *Acta Mater.* 48(2000)2571
- [30] J. TH. M. De Hosson, H. B. Groen, B. J. Kooi and V. Vitek, *Acta Mater.* 47(1999)4077
- [31] W.P. Vellinga and J.T.M. De Hosson, *Acta Mater.*, 45 (1997) 933
- [32] H. B. Groen and J. T. M. De Hosson, *Scripta Mater.* 38(1998)769
- [33] G. B. Olson and M. Cohen, *Acta. Metall. Mater.* 27(1979)1907
- [34] W. Mader, *Z. Metallk* 80(1989)139
- [35] J. A. Eastman and M. Ruhle, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 10(1989)1515
- [36] M. F. Ashby and G. C. Smith, *J. Inst. Met.* 91(1963)182
- [37] 齐藤光浩, 東京大学修士論文
- [38] T. Epicier , C. Esnouf , M.A. smith and D. Pope, *Phil. Mag. Lett.*, 65(1992)363
- [39] G. Necker and W. Mader, *Phil. Mag. Lett.* 58(1988)205
- [40] F.R. Chen, S.K. Chiou, L. Chang, and C.S. Hong, *Ultramicroscopy* 54(1994)179
- [41] J. Mayer, J. A. Dura, C. P. Flynn, and M. Ruhle, *Surf. Coatings. Techn.* 43/44(1990)199
- [42] T. Sasaki, K. Matsunaga, H. Ohta, H. Hosono, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, *Sci. Tech. of Adv. Mater.* 4(2003)575
- [43] C. Scheu, *Interface Science* 12(2004)127
- [44] D. Knauss and W. Mader, *Ultramicroscopy* 37(1991)247
- [45] J. W. Matthews, S. Mader and T. B. Light, *J. Apply. Phys.* 42(1970)3800
- [46] G. Dehm, F. Ernst, J. Mayer, G. Mobus, H. Müllejans, F. Phillipp, C. Ssheu and M. Ruhle, *Z. Metallkd.* 87(1996)11
- [47] H. Ichinose, T. Ichimori, H. Ichii and Y. Ishida and W. Mader; *C. Physique, Colloque C1(1994), No.1*
- [48] F. Banhart and P. M. Ajayan, *Nature* 382(1996)433
- [49] F. Hila and M. Gillet, *Thin Solid Films* 98(1982)23
- [50] P. Lu and F. Cosandey, *Acta Metall. Mater.* 40(1992)S259
- [51] K. L. Merkle, M. I. Bukket and Y. Gao, *Acta Metall.* 40(1992)S249
- [52] W. Mader, *Z. Metallk* 83(1992)7,47
- [53] A. M. Stoneham and P. W. Tasker, *Oxide Interfaces* 21(1987)155
- [54] A. M. Stoneham and P. W. Tasker, *Ceramic Microstructures 1987* J. A. Park and A. G. Evans(ed) (New York Plenum)

- [55] C. Scheu, D. Dehm and G. Ruhle, *Phill. Mag.* A78(1998)439
- [56] Z. Lin and P. D. Bristowe, *Phys. Rev.* B75(2007)205423
- [57] B. Meyer and D. Marx, *Phys. Rev.* B69(2004)235420
- [58] A. Zaoui, *Phys. Rev.* B69(2004)115403
- [59] 平林編, 回折結晶学、丸善(1991)
- [60] 三宅編, 電子回折、電子分光、共立実験物理学講座(1991)
- [61] J.P.Hirsch, *Electron microscopy of thin crystals*, Butterworths(1965)
- [62] J.W.Menter, *Proc.Roy.Soc.*, A236(1956)119
- [63] 堀内繁雄, 高分解能電子顕微鏡, 共立出版(1988)
- [64] O.Scherzer, *J.Appl.Phys.*, 20(1949)20
- [65] J.M.Cowley and S.Iijima, *Z.Naturforsch.*, 27(1972)445
- [66] 石塚和夫, 日本結晶学会誌, 28(1986)1
- [67] J.M.Cowley and A.F.Moodie, *Acta Crystallog.*, 10(1957)609
- [68] S.Horiuchi, Y.Matsui, Y.Bando, T.Katsuta and I.Matsui, *J.Electron Microsc.*, 27(1978)39
- [69] 石塚和夫, 日本結晶学会誌, 29(1987)209
- [70] 第 16 回電子顕微鏡大学講義テキスト, 日本顕微鏡学会(2006)
- [71] ナノマテリアル工業大系第一巻 株式会社編集工房 Q ニューセラミックス・ガラス (2005)499
- [72] S. Saib and N. Bouarissa, *Phys. Stat. Sol. (b)* 244(2007)1063
- [73] 幸田成康, 金属物理学序論, コロナ社
- [74] A. Ashrafi and C. Jagadish, *J. Appl. Phys.*, 102(2007)071101
- [75] J. Gegner, G.Hörz and R. Kirhheim, *J. Mater. Sci.* 44(2009)2198
- [76] B. Meyer and D. Marx, *Phys. Rev. B* 67(2003)035403
- [77] X. Ren, D. Han, D. Chen and F. Tang, *Mater. Res. Bull.* 42(2007)807
- [78] 額賀友里, 大竹充, 藪原穰, 桐野文良, 二本正昭, 映像メディア学会技術報告, 33(57) (2009)51
- [79] 鈴木義典, 北海道大学修士論文

謝辞

本研究は、北海道大学大学院、工学院材料科学専攻、マルチスケール機能集積研究室にて行われました。同研究室及び超高压電子顕微鏡施設の皆様には多くのご支援、ご協力をいただきました。

黒川	一哉	教授
渡辺	精一	教授
坂口	紀史	准教授
國貞	雄治	助教
大久保	賢二	技官
谷岡	隆志	技官
大多	亮	技官
山本	美佳	研究支援員

の諸先生方には日頃の研究において親身になってご指導、ご教授いただき、誠にありがとうございました。高橋平七郎名誉教授にも多くのことを学ばせていただきました。本当にありがとうございました。

坂口紀史准教授には改めて深い感謝を申し上げます。実験装置の使い方、研究方針、データの整理や結果の考察など、あらゆる場面において多くのご指導いただきました。これに加えて、実験や、本論文の相談・添削の時には、貴重なお時間を割いていただきました。また、国内の学会をはじめ、海外での国際会議と、多数の講演の場を経験させていただきました。言葉で言い表すことができないほど感謝しております。

また、マルチスケール機能集積研究室の兼任教授であり、本論文の副査をして頂いた黒川一哉教授にも深い感謝を申し上げます。相談に訪れた際には、懇切丁寧に、そして親身になってご教授して頂きました。誠に有難うございます。前兼任教授の渡辺精一教授にも、ご指導・ご教授頂きました。日頃の叱咤激励やご指導に加え、非常に濃密な研究会に参加させて頂きました。同研究会の議論は大変参考になりました。厚く御礼申し上げます。

加えて、材料科学専攻に所属する諸先生方にも感謝を申し上げます。学部時代からの親身なご指導は、私の材料工学分野への理解の大きな助けとなりました。本論文の副査をして頂いた林重成准教授、大貫惣明教授のお二人にも感謝を申し上げます。林重成准教授には、本研究に関する貴重なアドバイスをして頂きました。また、大貫惣明教授は叱咤激励して頂いたうえ、就職活動の際に

は大変お世話になりました。本当に有難うございました。また、就職活動の際には、松浦清隆教授、鵜飼重治教授のお二人にも大変お世話になりました。改めて、心よりの感謝の意を申し上げます。

本研究室内においても、研究生の皆さんには大変お世話になりましたので、感謝の気持ちを込めて、ここに名前を挙げさせていただきます。

小井戸 智	(修士2年)
関 修哉	(修士1年)
丹田 墨佳	(4年)
松田 正太郎	(4年)

皆様には大変お世話になりました。言葉にできないほど感謝しております。4月からは別々となりますが、時間の都合がつけば、また研究室に顔を出せたらと願っています。とても愉快的な人たちで、笑顔が絶えない1年間であったと感じております。

また、現在は卒業して社会人となった諸先輩方や同期の友人にも、在学時には大変お世話になりました。ここに改めて感謝の意を述べたいと思います。特に鈴木義典先輩には、共に実験をしていただき、貴重なアドバイスもしていただきました。そして何より、大変楽しい時間を過ごさせていただきました。深く感謝しております。同期の遠藤君にも心よりの感謝を申し上げます。在学中は毎週末の釣行を楽しみにしておりました。ご卒業されてからも職場が札幌に近いこともあり、度々足を運んでいただいて貴重で楽しい時間を過ごさせて頂きました。私が卒業したときには離れ離れになってしまいますが、北海道に訪れた時には、また一緒に楽しい時間が過ごせることを祈っております。

また、熱エネルギー変換材料研究室の皆様にも感謝しております。野球大会やバーベキューなど、大変楽しい時間を過ごさせて頂きました。誠にありがとうございます。

最後に、これまでの大学生活を支援して下さった両親に、この場を借りて深く感謝致します。

2014年12月
渡辺 圭