

先端的電子顕微鏡技術による低次元ナノ構造体の極微構造解析

研究代表者名

大阪大学・産業科学研究所・石 丸 学

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・佐 藤 和 久、今 野 豊 彦

1. はじめに

量子ドットやナノワイヤーに代表される低次元ナノ構造は、バルクとは異なる特異な振る舞いを示すことから新規機能性材料の構成要素として注目されている。結晶成長時の自己組織化は、低次元ナノ構造を容易に実現することができるため、本手法によりナノスケールで構造的、組成的変調をデバイス中に導入した例もいくつか存在する。最近我々は、結晶成長時の規則化および相分離を利用した自己組織化により、III-V 族半導体混晶中に 1nm スケールでの **lateral composition modulation** を導入することに成功した。本研究では、先端的電子顕微鏡技術を用いて得られた試料の極微構造解析を行うとともに、その形成過程を明らかにする。

2. 研究経過

ガスソース分子線エピタキシーにより InP(001)基板上に 420°C で TlInGaAsN/TlInP を作製した。試料の評価には JEOL JEM-3000F（阪大産研）および FEI Titan80-300（東北大百万ボルト電顕室）を用いた。

3. 研究成果

図 1 (a)は、TlInGaAsN/TlInP 量子井戸構造の断面明視野像で、電子線は[110]方向から入射している。明るい層が TlInGaAsN、暗い層が TlInP である。前者の層において成長方向に対して垂直に変調構造が見られ、電子回折図形にはそれに対応する衛星反射が存在する。一方、これとは 90°異なる[1-10]方向からの観察では TlInGaAsN 層は均一なコントラストを呈することが確認され、変調構造は(1-10)面上に拡がったシート状の形態を有することが明らかとなった。高角度環状暗視野観察（図 1 (b)）およびエネルギー分散型 X 線分光法により、TlInGaAsN 層は In リッチおよび Ga リッチ領域に相分離しており、本試料において、いわゆる **lateral composition modulation** が実現されていることが明らかとなった。イジング型結晶成長モデルより、結晶成長表面に形成された同種原子対が成長方向に沿って伸びたクラスター形成の引き金になっていることが示唆された。

4. ま と め

先端的電子顕微鏡技術を用いて III-V 属混晶半導体の極微構造解析を行った結果、結晶成長時の規則化と相分離を制御することにより、ナノスケール相分離が導入できることが明らかとなった。

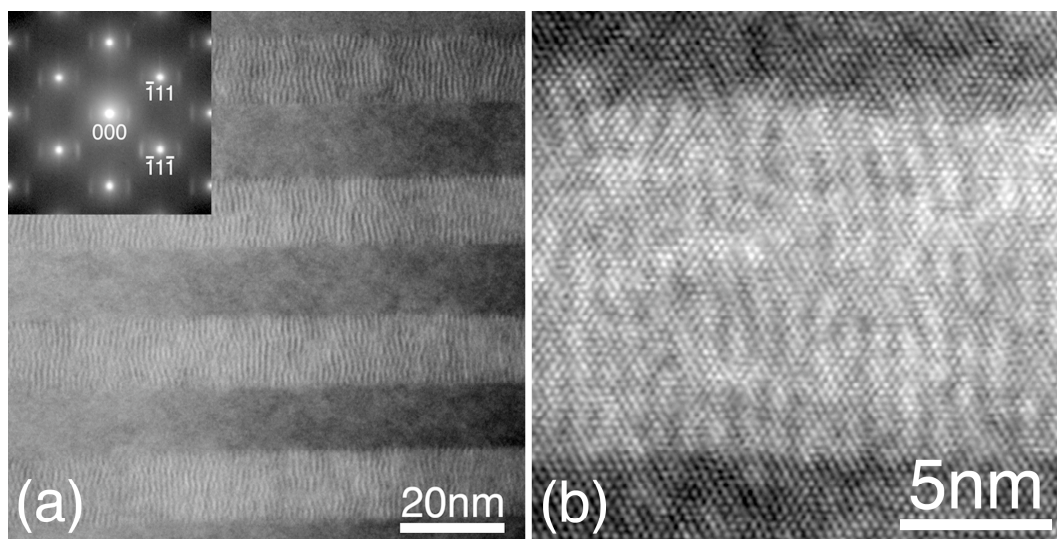


図 1. TlInGaAsN/TlInP 量子井戸構造の断面観察。(a)明視野像および電子回折図形、(b) 高角度環状暗視野像

熱電材料物質TlInSe₂の3次元原子イメージ

広島工大 細川伸也 広島市大情報 八方直久 東北大金研 林好一

Three-dimensional atomic image of thermoelectric material TlInSe₂

Shinya Hosokawa, Naohisa Happo¹, Kouichi Hayashi²

Center for Materials Research Using Third-Generation Synchrotron Radiation Facilities, Hiroshima Institute of Technology, Hiroshima 731-5193

¹Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University, Hiroshima 731-3194

²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: thermoelectric materials, atomic imaging, single crystal, synchrotron radiation

X-ray fluorescence holography technique was applied to construct three-dimensional (3D) atomic images around the Tl atoms in TlInSe₂ single crystal. The experiments were performed at BL6C of PF/KEK and BL12B2 of SPring-8. Incident x-rays with seven energies beyond the Tl L_{III} absorption edge (12.66 keV) were irradiated onto the flat sample, and the emitted Tl L_{α} fluorescent x-rays were energy-analyzed with a cylindrical graphite crystal and detected with an APD detector by changing the tilt and azimuth angles. Using Barton's algorithm, a 3D atomic image was obtained around the central Tl atoms. For the neighboring In atoms, the images can be observed at proper positions expected from x-ray diffraction (XD) data. For the Tl atoms, on the other hand, very weak images appear at the corresponding positions. This result may originate from random atomic positions of Tl atoms, which are collectively correlated with the neighboring In atoms.

1. 緒言 (Introduction.)

Tl系熱電材料の一つであるTlInSe₂は、非常に大きな熱電能($\sim 100 \mu\text{V/K}$)と小さな熱伝導度を持つ半導体的な性質を示す反面、非常に大きな電気伝導度を持つため、熱起電力を利用した発電を現実のものとする熱電材料として、非常に有望な物質の一つである[1]。TlInSe₂の結晶構造は、これまでのX線粉末回折実験より、図1左に示すように、InSe₄正四面体ユニットが作る一次元的な枠組みのすき間を、Tl⁺イオンが鎖となって埋めている。この物質の奇妙な物性は、この一次元的な結晶構造が電子状態や格子振動状態に大きく影響していることに起因する。特に相転移によるTl原子位置およびゆらぎの小さな変化が熱電材料としての性能に大きく影響を与えると言われているが、通常の粉末回折法では個別原子のゆらぎの情報を得ることは極めて難しい。X線蛍光ホログラフィー(XFH)は、蛍光X線を発する特定元素のまわりの3次元原子イメージを描くことができる新しい構造解析手段である[2,3]。また、簡単な理論計算を援用することにより、原子位置のゆらぎについて詳細な知見が得られることも、最近の研究から明らかとなった[4]。本研究は、TlInSe₂単結晶の各元素のまわりの原子配列と隣接原子のゆらぎをXFHにより視覚的に決定し、相転移をめぐるTl原子のダイナミクスと電氣的性質の関連を明らかにし、将来の熱電材料の開発にヒントを提供することを目的とした。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

TlInSe₂単結晶試料は、アゼルバイジャン国立科学アカデミーのマメドフ教授より、5mm角程度の大きさの試料を提供いただいた。結晶が極めて良質であることやその結晶方向は、SPring-8においてX線ラウエ写真を撮影して確認した。試料を研磨して平坦な測定平面を作成し、金研が所有する実験室XFH測定装置を用いてホログラムの測定を予備的にを行い、測定が可能であることを確認した。

XFH測定はインバースモードによって行った。試料をゴニオメータ上におきSe KあるいはTl L_{III} 吸収端を超えるエネルギーの入射X線に対して、 $0^\circ < \theta < 70^\circ$ 、 $0^\circ < \phi < 360^\circ$ の角度範囲で試料を回転させ、そのときの蛍光X線強度が0.1%程度変化する様子(ホログラム)を観測した。蛍光X線は円筒型グラファイト結晶アナライザーによってエネルギー分解した後、APD検出器を用いて高速検出した。測定は、PF/BL6Cにおいて、室温のインコメンシュレート相での測定を行った。ホログラフィー測定に特徴的な双イメージ(実際の原子位置の点対称な位置に現れる偽のイメージ)を抑圧するために、入射X線エネルギーを7つ変化させてホログラムを測定し、Bartonのアルゴリズム[5]を用いて原子像の重ね合わせを行った。

3. 結果および考察 (Results and discussion)

構築したTl原子のまわりの原子イメージの(001)面を図1右に示す。この面には、TlおよびIn原子のみが存

在し、その理想的な位置を丸印で示した。この面で中心Tl原子に最も近いIn原子は明瞭に観測された。しかしながら、2番目に近いTl原子のイメージは極めて弱い。Tl原子による散乱は、散乱断面積が非常に大きいので、In原子による散乱と比較して強いはずであるので、この結果は、インコメンシュレート相においてTl原子の原子位置に大きなゆらぎが存在することを示唆している。中心Tl原子が独立にこのような大きな位置ゆらぎを持つのであれば、全体的にイメージが弱くなるはずであるが、In原子の像は明瞭であるので、最近接In原子はTl原子のゆらぎに追従して変化していると思われる。

4. まとめ (Conclusion)

XFH測定により、室温のインコメンシュレート相において、 TlInSe_2 熱電材料単結晶のTl原子およびSe原子のまわりの原子像を3次元イメージとして視覚的に捉えた。その結果、Tl原子は大きくゆらいでおり、またそのゆらぎが独立ではなく、最近接In原子と協調しながら起こっているらしいことを見いだした。今後は、理論計算によってそれぞれの原子の原子位置ゆらぎの方向、大きさを求めたい。さらに、40 Kあるいは 140°C に存在するとされている相転移によるTl原子の原子位置とそのゆらぎについて、構造変化が予想されるTl元素自身、あるいは結晶の枠組みを構成するSe原子の双方から詳細に観測し、明らかにしたい。熱電能などの重要な電気的性質の相変化による変化と、原子配列およびそのゆらぎとの関連が明らかにし、将来の熱電材料の開発のヒントを与えたい。

謝辞 (Acknowledgement)

BL6C/PFでは東工大佐々木聡教授、BL12B1/SPRING-8では台湾NSRRC/SPRING-8事務所の石井啓文博士に実験のサポートをしていただいた。また、大阪府大の三村功次郎准教授には、 TlInSe_2 の構造と物性について議論していただいている。感謝の意を表したい。

引用文献 (Reference)

- 1) N. Mamedov et al., Thin Solid Films **499** (2006) 275.
- 2) M. Tegze and G. Faigel, Nature **380** (1996) 49.
- 3) K. Hayashi, Adv. Imaging Electron Phys. **140** (2006) 120.
- 4) S. Hosokawa et al., Phys. Rev. B **80** (2009) 134123.
- 5) J. J. Barton, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 3106.

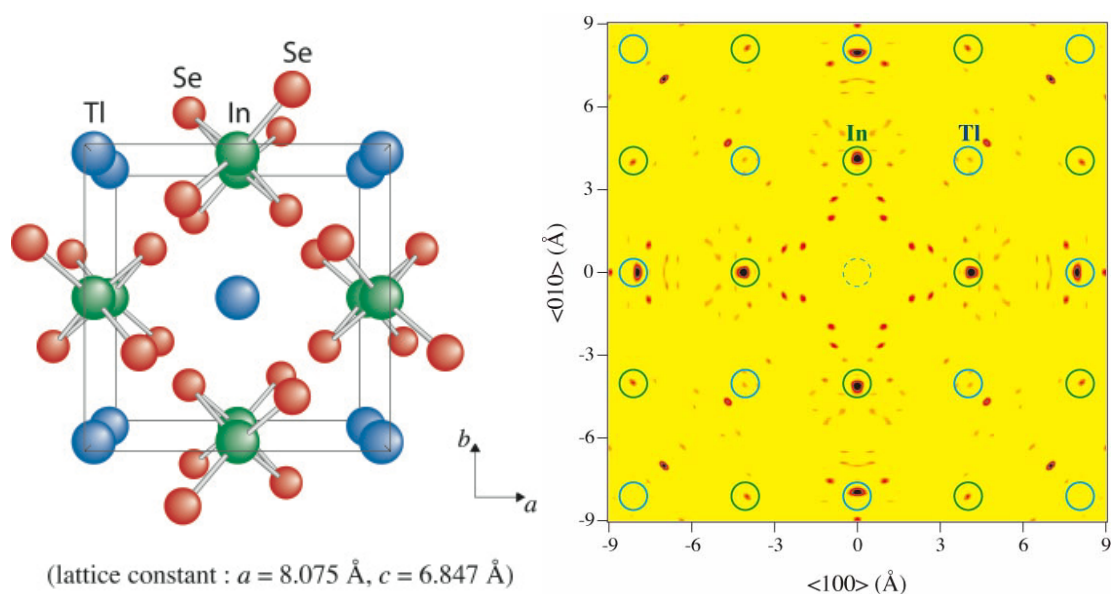


Fig. 1 Expected crystal structure (left) and XFH image on the (001) plane (right) of TlInSe_2 .

研究課題名 隕石中に見られる Ca_2SiO_4 - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 固溶体の構造

研究代表者名
東京大学・大学院理学系研究科・三河内 岳

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・杉山 和正

1. はじめに

Ca_2SiO_4 - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 固溶体 (C_2S - C_3Pss) は、溶銑の脱リン時に発生するスラグの主要構成物質の一つとなっている。この固溶体には、**Silicocarnotite** と **Nagelschmidite** の2つの中間化合物が存在するが、結晶構造に関しては、不明であったり、正確に求まっていないのが実情である。自然界でのこれらの中間化合物の産出は極めて限られており、天然鉱物試料からの結晶構造解析も困難となっている。最近、アングライトと呼ばれる隕石グループ中に **Nagelschmidite** 組成に近い化合物が見つかったが、結晶サイズが $20\ \mu\text{m}$ 程度しかなく、やはりその構造は明らかになっていない。アングライトは、結晶化年代が約45.6億年前で、太陽系最古の火成岩であり、この隕石の結晶化過程を明らかにすることは、太陽系誕生の黎明期に起こった火成活動を理解する上で非常に重要である。そこで、本研究では C_2S - C_3Pss で、中間化合物の合成を試み、生成物とアングライト隕石中に含まれる C_2S - C_3Pss 未知中間化合物と比較を行った。

2. 研究経過

まず、 $\text{P}_2\text{O}_5=6\ \text{wt}\%$ と $\text{P}_2\text{O}_5=12\ \text{wt}\%$ の2種類の出発物質を用意し、それぞれ、 $900\ ^\circ\text{C}$ で仮焼、 $600\ ^\circ\text{C}/\text{時間}$ で $1600\ ^\circ\text{C}$ まで昇温、24時間保持、 $10\ ^\circ\text{C}/\text{時間}$ で $1400\ ^\circ\text{C}$ まで冷却、その後炉冷し、 C_2S - C_3Pss での合成実験を行った。生成物を、東北大・金研・杉山研究室の単結晶X線回折装置を用いて構造解析を行った。また、東大・理・地球惑星科学の電子線マイクロプローブ (EPMA) を用いて、生成物の定量分析を行った。これと並行して、アングライト隕石中の C_2S - C_3Pss 未知中間化合物を東大・理・地球惑星科学の電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) と電子線後方散乱回折装置 (EBSD) を用いて分析して、菊池線のデータ取得を行った。その後、合成物についても同様の菊池線のデータ取得を行い、両者の比較を行った。

3. 研究成果

合成実験の結果、**Nagelschmidite** と **Silicocarnotite** の化学組成に相当する相の合成に成功した。**Silicocarnotite** ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$) の構造解析の結果、斜方晶系で空間群は *Pnma*、格子定数は、 $a=6.7480(3)\ \text{\AA}$ 、 $b=15.5154(6)\ \text{\AA}$ 、 $c=10.1331(5)\ \text{\AA}$ であった。この構造は、単位格子中に T1 席が4個、T2 席が8個存在している構造であり、これまでの文献値とよく対応していた。また、これまでに詳細な構造が明らかになっていなかった **Nagelschmidite** ($\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$) についても構造解析を行った結果、六方晶系で空間群は *P6₁*、 $a=10.8241(5)\ \text{\AA}$ 、 $c=25.4593(10)\ \text{\AA}$ であった。この構造は、 α - Ca_2SiO_4 の *a* 軸に2倍、*c* 軸に3倍の超構造になっている。リン酸固溶により TO_4 席の SiO_4 が電荷の異なる PO_4 で置換されているが、この置換による電荷超過を相殺するため、Ca の空席が生成する ($2\text{SiO}_4 + \text{Ca} \rightarrow 2\text{PO}_4 + \square\text{Ca}$)。 TO_4 席の $2/4$ が PO_4 に置換されると、 α - Ca_2SiO_4 構造の Ca 席が $1/8$ の割合で空席になる。Ca 層の Ca 席に比べ、Ca-T 層の Ca 席は TO_4 席に近く、電荷の影響を受けやすいため、電荷超過を相殺する Ca 空席は Ca-T 層に生成する。また、SEM-EBSD によって得られた **Nagelschmidite** と **Silicocarnotite** の菊池線を、それぞれ構造解析によって得られた結晶構造を用いて解析した結果、いずれも測定パターンと計算したパターンの間により一致が見られた。特に **Nagelschmidite** の構造は、アパタイトなどに代表される **graserite** 構造であり、菊池線の解析結果もこれと一致している。アングライト隕石中の C_2S - C_3Pss 未知中間化合物について得られた菊池線も、やはり **graserite** 構造で説明できるために、この相は **Nagelschmidite** の可能性があることが明らかになった。

4. まとめ

以上の結果から、これまでに詳細な構造が未知であった **Nagelschmidite** の結晶構造を明らかにすることができた。また、SEM-EBSD を組み合わせた解析により、アングライト隕石中の C_2S - C_3Pss 未知中間化合物は **graserite** 構造をしており、**Nagelschmidite** の可能性があることが明らかになった。**Nagelschmidite** は低温では安定に存在しないことが分かっているが、隕石中の物質は、マグマの結晶化末期の生成物であり、その生成温度は $1000\ ^\circ\text{C}$ 程度の低温と考えられる。そのため、隕石中の物質が本当に **Nagelschmidite** であるかどうか Ca の Fe による置換を考慮に入れてさらなる検証が必要とされる。さらに、ユークライト隕石の低温溶融実験 (約 1050 - $1100\ ^\circ\text{C}$) においても、**Nagelschmidite** に近い生成物が得られていることから、この相を含めて、隕石中の C_2S - C_3Pss のふるまいについてより詳細に解析していくことが必要である。

B-Al-Mg 系酸化物高压高温新構造とホウ素の席選択性・ランダム構造

研究代表者名

熊本大学・自然科学研究科・吉朝 朗

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・杉山和正、東北大学・金属材料研究所・酒井俊介

1. はじめに

これまでに、本研究グループは、高压下において安定なホウ素-アルミ-マグネシウム系酸化物に興味深い構造が多く出現することを発見し、スピネル型新物質の機能性等測定と構造の詳細を研究して来た。MgAl₂O₄で代表されるAB₂O₄スピネル型酸化物は、優れた電氣的・磁氣的性質等を有し、各種のデバイスに應用されている。A席とB席の陽イオン席選択性は、化学組成や温度・圧力などの物理的・化学的条件で変化することが知られている。陽イオン分布の変化は化学結合性の変化を意味し、分布の不規則性も関連して化合物の特性を大きく変える。高压下でのホウ素の特異な席選択性とB-Al-Mg系酸化物の高压高温下で現れる未知構造の解明を目的に研究を行った。今回、ホウ素Bを含む高压物質と新スピネル構造に関する詳細情報を得るための精密構造解析に成功したので報告する。

2. 研究経過

大容量マルチアンビル高压発生装置により 20GPa-11GPa 1500K-1900K の条件化で、B-Al-Mg 系スピネル型酸化物単結晶試料合成を行った。高温・高压下での相関係を広い組成域で決定し、高压力、高温等の合成・焼成条件等を制御した。東北大学金研のイメージングプレートを搭載した各種 X 線回折装置により結晶学的データを収集した。単結晶回折実験やランダム構造解析には最新の解析ソフトを用いた。良好な単結晶により高精度の解析成果が得られた。

3. 研究成果

高压下において安定なB-Al-Mg系酸化物に、ポーリング則に反する席選択性や不規則性の存在が期待できる興味深い構造が多く出現することを発見した。ポーリング則では、大きなイオン半径の陽イオンが配位数の大きな陽イオン席を占有すると予言する。この法則に該当しない事例としてのスピネル構造は有名である。これまでGa-Al-Mg系スピネル型固溶体(MgAl_{2-x}Ga_xO₄; x=2~0)の詳細な構造解析を行い、スピネル構造に見られる不思議な陽イオン分布の原因を回折法とNMR法を用いて明らかにしてきた[1]。GaをBに変えたMgAl_{2-x}B_xO₄スピネル型化合物の構造解析を今回実施し、陽イオン半径の小さなBも6配位席を占有するという一見不思議な結果が得られた。このMg-Al-B系スピネル構造では、Bが6配位をとる大変興味深い席選択性を示すに加えて、AlおよびMgに関する陽イオン分布の不規則性も顕著である。本成果は国際誌にて印刷中で、近日中に公表される[2]。

4. ま と め

本研究は、20GPa程度の高压高温下でのBの席占有性、スピネル構造の特性を知る上で重要な成果である。そして、材料科学や物性学に、軽元素ホウ素Bの分配・分布の議論において大変重要な意義を含んでいる。結晶と融体の分配の問題、結晶のランダム生・不均一性、ダイナミクスの理解に大きく貢献できる側面を持つと考えられ、さらなる研究を進めて行く。さらなる研究を展開しており、国際会議にて発表する。

文献

[1] Site preference of cation and structural variation in MgAl_{2-x}Ga_xO₄ spinel solid solution. T.Ito, A.Yoshiasa, T.Yamanaka, A.Nakatsuka and H.Maekawa (2000) Z. anorg. allg. Chem., **626**, 42-49.

[2] A Peculiar Site Preference of B in MgAl_{2-x}B_xO₄ (x = 0.0, 0.11 and 0.13) Spinel under High-pressure and High-temperature. Akira Yoshiasa, Tomokazu Ito, Kazumasa Sugiyama, Akihiko Nakatsuka, Maki Okube, Masanori Kurosawa, Tomoo Katsura, Z. anorg. allg. Chem., in press.