

報告番号

※ 甲第 1306 号

## 主論文の要旨

題名    ガス蒸発法により作製された微粒子の  
         結晶構造および形態

氏名    齊藤 弥八

# 主論文の要旨

報告番号

※甲第1306号

氏名

斉藤 弥八

不活性ガス中において固体を加熱蒸発させると、蒸発した原子または分子の蒸気はまわりの不活性ガス中で冷えて過飽和状態となり空間で凝結して微粒子に成長する（ガス蒸発法）。この微粒子群は“煙”となり蒸発源より立ち昇り、煤状に下地や容器の壁に付着する。これらの微粒子の粒径は通常  $10\text{nm}$  から  $1\mu\text{m}$  であり、適当な作製条件のもとで明瞭な晶癖をもっている。典型的な煙は主要な3つの領域から成り、領域ごとに微粒子の成長機構が異なることが既に明らかにされている。各々の成長領域に対して、内部から外へ向って、内部領域、中間領域および外部領域と名付けられている。本研究はbcc金属（Fe、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W）およびダイヤモンド型半導体（Si、Ge）微粒子をこの方法により作製し、電子顕微鏡法による微粒子の結晶学的研究を通して、小さな固体の構造、その安定性および結晶成長に関する知見を与えるものである。微粒子の作製装置は、油拡散ポンプを用いた高真空排気装置およびイオンポンプを用いたオイルフリーの超高真空排気装置を用い、これらに不活性ガスを導入できるようにしたものである。蒸発用熱源としては主にタンクステンボートを用い、不活性ガスとしては主にアルゴンガスを用いた。本論文は第I部および第II部より構成されており、それぞれbcc金属およびダイヤモンド型半導体について述べられている。

第I部においては、bcc構造をもつ微粒子の晶癖およ

# 主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

斉藤 弥八

びA-15型構造の形成についての検討を行なった。

## (a) bcc構造をもつ微粒子の晶癖

bcc構造をもつ微粒子に観察されるすべての晶癖は{100}面により面取りされた菱形十二面体(6枚の{100}および12枚の{110}面により囲まれた多面体)であった。面取り率 $R$ を菱形十二面体の稜の長さに対する(100)面により切り落とされた部分の稜の長さの割合と定義し、その変化を各金属、各成長領域にわたって定量的に調べた。注目すべき結果として、中間領域の特に内側(内部領域と接した領域)に成長した微粒子の $R$ は一定の狭い範囲に限られていたことが挙げられる。すなわち、角や稜の丸まったFe微粒子の場合には $R = 59 - 62\%$ 、V微粒子の場合には $R = 59 - 63\%$ であった。これは約61%の面取り率をもつ菱形十二面体がbcc構造のウルフ多面体を反映したものになることを暗示している。

ここで、これらの微粒子の晶癖をウルフ多面体と比較してみる。絶対零度におけるbcc構造の結晶のウルフ多面体は面取りされた菱形十二面体であることが第1近接および第2近接原子間相互作用を考慮に入れたBroken Bondモデルによる表面エネルギーの計算から期待される。その面取り率 $R$ は第1近接に対する第2近接原子間結合エネルギーの比 $\rho$ に依存する。この $\rho$ の値を見積るために、原子間の相互作用をMorseポテンシャルによって近似した。このポテンシャルに含まれているパラメータは昇華熱、格子定数

# 主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

斎藤 弥八

および圧縮率の実験値を正確に再現するように決定されている。 $Fe$ に対するMorseポテンシヤルから $\rho = 1.747$ が得られ、これに対応した $R$ は63.6%となる。この $R$ の値は本実験において $Fe$ 微粒子から測定された値、59-62%、と良く一致している。 $V$ に対するMorseパラメータが計算されていないため、 $V$ 微粒子の $R$ を予測することが出来ないが、もし、この金属も $Fe$ と同じ $\rho$ を持つとすれば、 $V$ 微粒子に対しても良い一致がみられることになる。

有限温度においては表面エントロピーの寄与のためにウルフ多面体の角や稜は丸味を帯びてくると期待される。この丸味は $Fe$ 微粒子においては顕著に観察されたが、 $V$ 微粒子には観察されなかった。

上述の様に面取り率 $R$ の実測値と計算値との良い一致は、煙の中間領域に成長する微粒子の晶癖はウルフ多面体を反映しているという推測を支持するものであるが、次の様な疑問が残っている。①金属結晶における原子間相互作用をMorseポテンシヤルによって近似することの妥当性、②表面原子の緩和、③微粒子の全表面エネルギーを最小にするのに十分な温度と時間があるか、④なぜ、中間領域のみに限られるのか、等である。これらの疑問点については本論文の中で検討されている。

## (b) A-15型構造の形成

既に見い出されているA-15型構造の $Cr$  ( $\delta$ - $Cr$ )の他に、 $Mo$ および $W$ においてもこの構造をもつ微粒子の成長が

# 主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

齊藤 弥八

見い出されたが、他の金属においては見い出されなかった。これは、A-15型構造がクロム族(Cr, MoおよびW)に特有なものであることを示している。ここで、 $\delta$ -Crの形成される条件をまとめると、

(i) 一般に、煙の外部領域に限られ、その粒径は大体10 nmから100 nmにわたって分布していた。

(ii) しかし、内部領域においても粒径が10 nm以下になると $\delta$ -Crの混在が認められた。

(iii) 300°Cを越える下地に真空蒸着されたCr薄膜においては、20 nm以下の孤立した島状構造からなる不連続膜は $\delta$ -Crであったのに対して、連続膜を形成し始めると $\delta$ -Crは消滅し $\alpha$ -Crが見い出された。下地温度が300°C以下の場合には、 $\delta$ -Crは形成されず平均膜厚が2 nmの薄いときには非晶質であり、膜厚が厚くなると $\alpha$ -Crのみが見い出された。

となる。ただし、既に知られているように、ガス蒸着法により $\delta$ -Cr微粒子が成長するには不活性ガスが純粋でなければならぬ。

(ii)および(iii)の結果は、粒径の小さい事が $\delta$ -相の形成に必要な条件であり、成長に伴ってbcc構造へ変態していくことを示している。蒸着膜中の粒径20 nm以下のCr微粒子は600°Cにおいても $\delta$ -相であったのに対して、粒径数十nmから100 nmの $\delta$ -Cr微粒子はそれよりも低い温度(550°C)において $\alpha$ -相への変態が見られた。この結果は、

# 主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

齊藤 弥八

$\delta$ -相は粒径が小さい程安定であることを示している。外部領域においては粒径が10nmを越える微粒子でさえも $\delta$ -相を維持しているという(1)の理由は、その成長温度が内部領域よりも遙かに低いことによる。そのために、 $\delta$ が $\alpha$ -相へ変態できずにそのままの構造を維持して成長したものと考えられる。

第II部においては、SiおよびGeの微粒子の晶癖および結晶構造について調べ、結晶成長に関する検討を行った。

## (a) ダイヤモンド構造をもつ微粒子の晶癖

ガス蒸発法により作製されたSiおよびGe微粒子は純度の高い不活性ガス中で成長する場合には常に結晶質であり、室温の下地の上に真空蒸着されたこれらの薄膜が非晶質であることと対照的である。Si微粒子に典型的な晶癖は $\{111\}$ 面により面取りされた $\{311\}$ 偏菱形二十四面体であり、Geのそれは面取りのない $\{311\}$ 偏菱形二十四面体であった。これらは、ダイヤモンド構造をもつ微結晶に最も優勢な結晶面は $\{311\}$ 面であることを示している。SiとGeの晶癖の違いはそれぞれの微粒子の成長条件の違いに起因している。前者は煙の中間領域において、後者は外部領域において成長したものである。煙の中間領域においてはワルフ多面体に類似の晶癖、そして、外部領域においては全表面エネルギーの高い晶癖をもって成長していることが、最近のfccおよびbcc金属微粒子に関する研究から明らかにされ

# 主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

斎藤 弥八

ている。従って、 $Si$ の $\{111\}$ 面によって面取りされた $\{311\}$ 偏菱形二十四面体はダイヤモンド構造、ウルフ多面体を反映したものであると推測される。

超高真空装置を用いて、より清浄な雰囲気中において作製された $Ge$ 微粒子の中に多重双晶粒子が新たに発見された。この多重双晶粒子の外形は10枚の $\{111\}$ 面により囲まれた五角十面体を $\{311\}$ 面により面取りしたものである。 $fcc$ 金属の多重双晶粒子は表面エネルギーが最小の $\{111\}$ 面のみにより囲まれているのに対して、 $Ge$ のそれは $\{111\}$ と $\{311\}$ 面により囲まれていることが特徴である。これは、 $\{111\}$ と $\{311\}$ 面の組み合わせが微粒子の全表面エネルギーを最小にするのに重要な役割を果たしていることを示している。

五角十面体のモデルにおいて、 $\{111\}$ 面から成る正四面体を双晶の関係で重ね合わせると $7.5$ 度の間隙が出来ることが、これによる不一致は粒子全体の弾性的な格子歪により分担されているものと考えられる。本研究において発見された $Ge$ の五角十面体の中には間隙のない完全に五回対称のものおよび $7.5$ 度の間隙に対応した格子欠陥を含むものの2種類が発見された。後者においては、格子の弾性歪によってではなく、塑性変形によって $7.5$ 度の間隙を分担している。

$Ge$ は $\{311\}$ 偏菱形二十四面体の他に、 $fcc$ 金属微粒子に特有な種々の晶癖（多重双晶粒子、三方両錐体、板状お

# 主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

斉藤 弥八

よび棒状粒子)を示すことが明らかになったが、fcc金属微粒子と異なる点は、多重双晶粒子の箇所で述べたように、{311}面による面取りが観察されるということである。

## (b) Geの新結晶構造

上記の晶癖をもつ微粒子はすべて通常のダイヤモンド構造をもっていたが、煙の内部領域において成長したGe微粒子は正方晶系 ( $a = 0.537 \text{ nm}$ ,  $c = 0.904 \text{ nm}$ ) に属する構造をもつことが明らかになった。この構造はGeの結晶構造としては未だ報告されていないものであり、その形成には純度の高い不活性ガス雰囲気が必要であり、少量の空気を含む雰囲気中 (例えば、 $0.4 \text{ Torr}$  の空気と  $20 \text{ Torr}$  の Ar ガス) においてはその形成は認められなかった。この新結晶構造をもつGe微粒子は粒径が  $20 \text{ nm}$  以下であり、明瞭な晶癖は示さなかった。また、真空中における熱処理 ( $400^\circ\text{C}$ 、 $20$  分) により正方晶から通常のダイヤモンド構造への非可逆な変態が観察された。