

空孔規則配列を含むレニウムシリサイドの
結晶構造と熱電変換特性

原田 俊太

目次

第一章 序論

1.1 研究の背景	1
1.2 報告されている結晶構造と熱電特性	5
1.3 本研究の目的	7
参考文献	8

第二章 走査型透過電子顕微鏡法による空孔規則配列の直接観察

2.1 緒言	9
2.1.1 報告されている化学量論組成と結晶構造	9
2.1.2 走査型透過電子顕微鏡法	13
2.2 実験方法	16
2.3 実験結果および考察	18
2.3.1 原子空孔規則配列の直接観察	18
2.3.2 原子配列の決定	21
2.3.3 走査電子顕微鏡像のコントラストの減少	24
2.4 結言	31
参考文献	32

第三章 結晶構造解析

3.1 緒言	34
3.2 走査型透過電子顕微鏡観察から考えられる結晶構造モデル	34
3.3 実験方法	37

3.4 実験結果	38
3.4.1 放射光粉末 X 線回折法による結晶構造の精緻化	38
3.4.2 種々の電子顕微鏡像と計算像の比較	44
3.5 考察	51
3.5.1 空孔規則配列相の安定性	51
3.5.2 ドメイン構造	52
3.6 結言	59
参考文献	61
第四章 熱電変換特性	
4.1 緒言	63
4.2 実験方法	65
4.3 実験結果	66
4.3.1 熱電変換特性の測定	66
4.3.2 バンド計算	69
4.4 考察	74
4.4.1 熱電変換特性の異方性	74
4.4.2 熱電変換特性向上のための指針	79
4.5 結言	83
参考文献	85
第五章 総括	86
謝辞	89

第一章 序論

1.1 研究の背景

20 世紀の急速な科学技術の進展に伴い、人類は豊かな生活をおくることが可能となったが、それに伴い大量のエネルギーや鉱物資源を消費し地球環境に負荷を与えるようになった。したがって地球環境に配慮した社会を築いていくことが 21 世紀の人類の課題である。そのような中でエネルギー資源の枯渇問題は最も重要な問題である。地殻中の化石エネルギーは有限であり、このままエネルギー消費が増え続ければエネルギー資源が枯渇してしまうのは確実である。そこで新たなエネルギーの創出方法として太陽電池や燃料電池などと共に注目を集め、多くの研究がなされているのが熱電変換による発電である。

熱電変換はゼーベック効果、ペルチェ効果と呼ばれる二つの物理現象を用いて熱と電気を相互に直接変換することで、熱を電気に変換することによって発電が可能であり、逆に電気を流すと温度差が発生して冷却をおこなうことができる。熱電変換を用いた発電は、温度差のみによって発電が行えることから、廃熱を用いた発電が行えるクリーンエネルギーとして注目を集めている[上村 1988]。熱電変換による発電は図 1.1(a)に示すように、二種類の異なる導体を接合した閉回路において接合部分に温度差を与えると、起電力が発生するというゼーベック効果を利用したものである。接合部分の温度をそれぞれ T および $T+dT$ とするとこの閉回路には熱起電力 dV_{12} が発生する。

$$dV_{12} = \alpha_{12} dT = (\alpha_2 - \alpha_1) dT \quad (1.1)$$

ここで、 α_1 、 α_2 はそれぞれゼーベック係数と呼ばれ物質に固有の値である。一方、熱電冷却では図 1.1(b)に示すように二種類の異なる導体を接合した閉回路に電流 I を流すと単位時間当たり熱量 Q の発熱および吸熱が生じる。

$$Q = \pi_{12} I = (\pi_2 - \pi_1) I \quad (1.2)$$

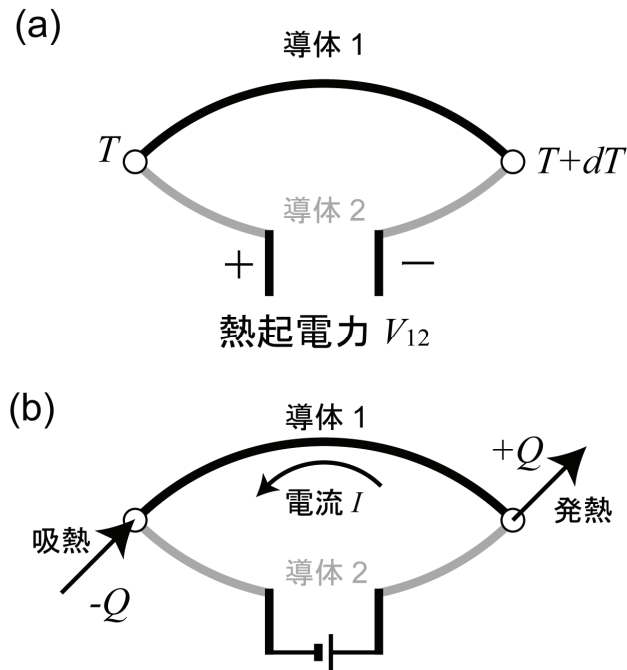


図 1.1 熱電変換による(a)発電と(b)冷却の模式図.

π_1 , π_2 はそれぞれペルチェ係数と呼ばれ物質に固有の値である. このような熱電変換による発電, 冷却を実現するためには変換効率を向上させることが第一の課題である. 熱電変換の最大効率 η_{\max} は次式のように表される[木島 2005].

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta T}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{1+ZT} - 1}{\sqrt{1+ZT} + \frac{T_c}{T_h}}. \quad (1.3)$$

ここで, $\Delta T/T_h$ はカルノー効率であり, $\Delta T = T_h - T_c$ は温度差である. また, ZT は熱電変換材料の無次元性能指数 (Dimensionless figure of merit) と呼ばれる材料パラメーターである. 無次元性能指数 ZT は以下のように定義される.

$$ZT = \frac{\alpha^2}{\rho\lambda}. \quad (1.4)$$

ここで, α はゼーベック係数, ρ は電気抵抗率, λ は熱伝導率であり, 式中の (α^2/ρ) はパワーファクター (P) と呼ばれ, 熱電変換材料の電気特性の評価に用いられる. 熱電変

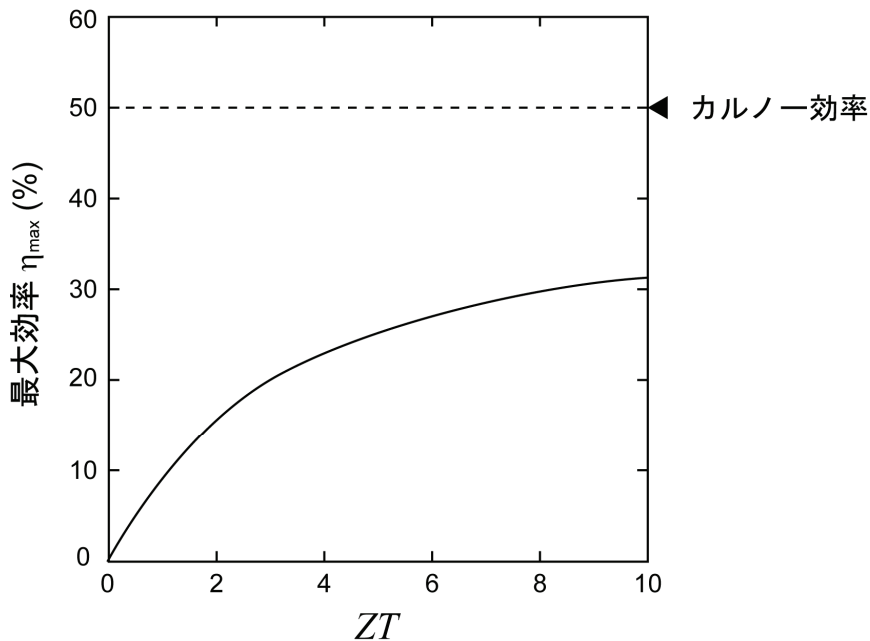


図 1.2 熱電変換の最大効率 η_{\max} と ZT の関係. グラフはカルノー効率 ($\Delta T/T_h$) が 50% の場合の最大効率 η_{\max} を示している.

換の最大効率 η_{\max} は図 1.2 のように ZT が大きいほど大きくなるので, ZT が大きい材料すなわちゼーベック係数が大きく電気抵抗率, 熱伝導率が小さな材料が熱電変換効率の高い材料ということになる. しかし, 実際に大きな性能指数を実現することは困難である. なぜならば, これらの物理パラメーターはキャリア密度の関数であり, 独立に制御する事が出来ない. キャリア密度が高い方が電気抵抗率は小さくなるが, ゼーベック係数も小さくなるため, 性能指数は図 1.3 に示したようにある最適のキャリア密度で最大となる. 性能指数が最大となる最適なキャリア密度は金属と半導体の中間のキャリア密度 (10^{25} - 10^{27} m^{-3} 程度) であると言われており, 半金属や縮退半導体が良好な熱電変換特性を有すると考えられている. 図 1.4 に主な熱電変換材料と本研究で着目するレニウムシリサイドの無次元性能指数を示す[瀧沢 1998, 桑原 2002]. レニウムシリサイドの無次元性能指数は 1073K において $ZT=0.7$ と非常に高く, 高温領域において SiGe 合金を上回る良好な熱電特性を有し, 更なる熱電変換特性の向上が期待される材料である.

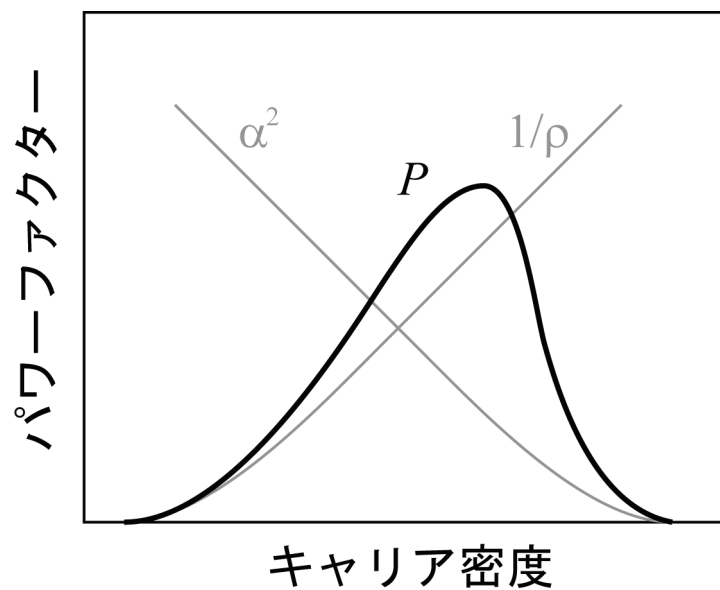


図 1.3 熱電変換材料の性能指数とキャリア密度の関係.

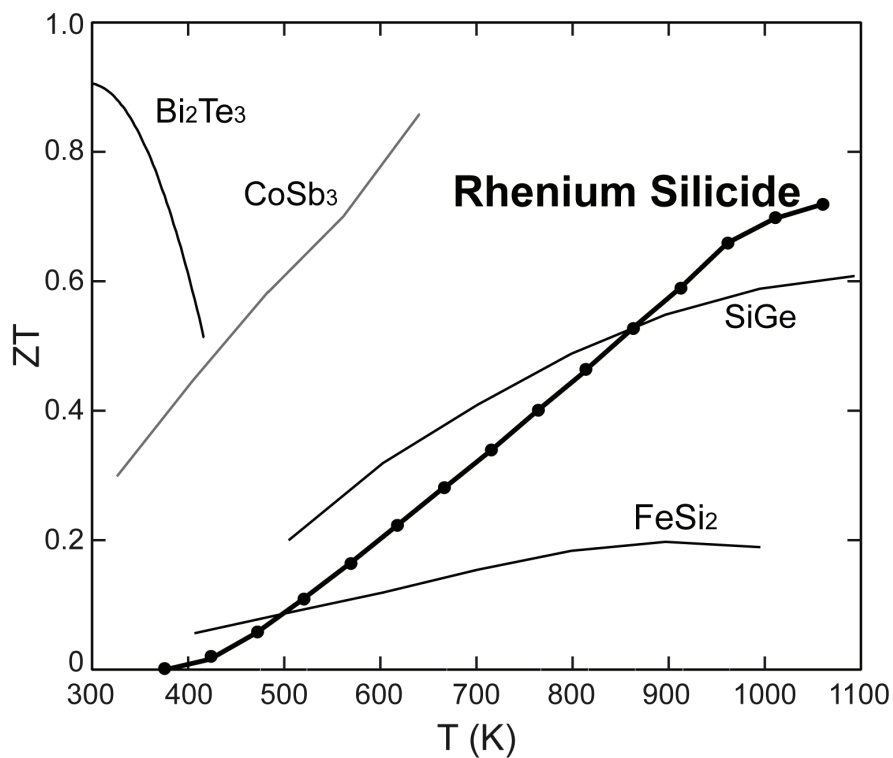


図 1.4 主な熱電変換材料とレニウムシリサイドの無次元性能指数.

1.2 報告されている結晶構造と熱電特性

図 1.4 に示したように良好な熱電変換特性を示すことが明らかとなっているレニウムシリサイドであるが、その化学量論組成および結晶構造に関しては複数の異なる結果が報告されてきた。1961 年の Neshpor らによる最初の報告ではレニウムシリサイドは MoSi_2 と同じ立方晶の $C11_b$ 構造 (空間群 $I4/mmm$) を有し、 ReSi_2 という組成であるとされている [Neshpor 1961]。しかし、その後の研究では、表 1.1 に示すように種々の異なる組成、結晶構造が報告されている。Jorda らは $\text{ReSi}_{1.80}$ という組成で結晶構造は $C11_b$ 構造であると報告しているが [Jorada 1982]、Siegrist らは $\text{ReSi}_{1.96}$ という組成で結晶構造は斜方晶系の構造であると報告している [Siegrist 1983]。Gottlieb らは単結晶 4 軸 X 線回折を用いた解析からレニウムシリサイドの化学量論組成は $\text{ReSi}_{1.75}$ であり、その結晶構造は $C11_b$ 構造がわずかに歪んだ三斜晶系の結晶構造 (空間群 $P1$) で、図 1.5 に示すように Si の占有率が 1 のサイトと 0.75 のサイトが混在したものであると報告している [Gottlieb 1995]。しかし、最近の星河、桑原らの研究でレニウムシリサイドの化学量論組成は $\text{ReSi}_{1.75}$ であり、 $C11_b$ 構造を母格子とし Si 空孔が規則配列をした複雑な超格子構造を有することが密度測定及び電子顕微鏡観察の結果から明らかとなっている [星河 2000, 桑原 2002, Tanaka 2004]。しかし、その詳細な結晶構造に関してはいまだ不明である。

レニウムシリサイドの熱電特性に関する報告も結晶構造と同様、種々の異なる報告が

表 1.1 これまでに報告されているレニウムシリサイドの化学量論組成と結晶構造。

Composition	Space group	
ReSi_2	$I4/mmm$	Neshpor et al. (1961)
$\text{ReSi}_{1.8}$	$I4/mmm$	Jorda et al. (1982)
$\text{ReSi}_{1.96}$	$Immm$	Siegrist et al. (1983)
$\text{ReSi}_{1.75}$	$P1$	Gottlieb et al. (1995)
$\text{ReSi}_{1.75}$	Cm	Kuwabara (2002)

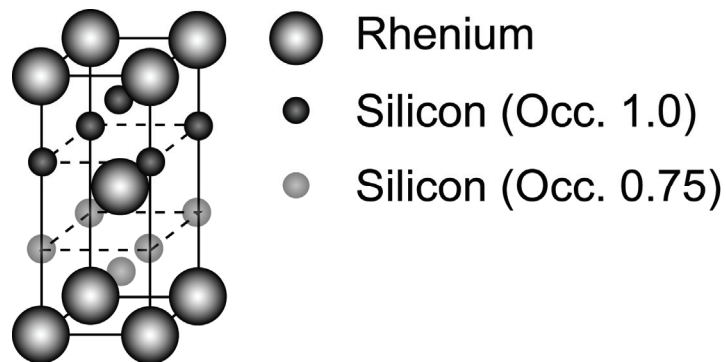


図 1.5 Gottlieb らの報告している結晶構造の模式図.

なされている. Neshpor らが室温のゼーベック係数が正の値であると報告している [Neshpor 1961, 1965] のに対して, Siegrist らは 310K のゼーベック係数は $-90\sim 130\mu\text{V/K}$ と Neshpor とは全く異なる報告をしている [Siegrist 1983]. その後, Gottlieb らはチョクラルスキー法によって作製した単結晶試料の電気抵抗率測定から, レニウムシリサイドの電気伝導特性に異方性があることを報告しており [Gottlieb 1995], Neshpor らと Siegrist らのゼーベック係数の測定結果が異なるのは異方性に起因したものであることが示唆された. また, 最近の研究で浮遊帯域融解法によって作製した単結晶試料の熱電変換特性の測定結果, レニウムシリサイドのゼーベック係数は $[100]_{\text{C11b}}$ では正の値を有し $[001]_{\text{C11b}}$ 方向では負の値を有するという他の材料では見られない大きな異方性を有する事が明らかとなり, $[001]_{\text{C11b}}$ 方向において前節で示した無次元性能指数の最大値 $ZT=0.7(1073\text{K})$ を示す事が明らかとなった [桑原 2002, Gu 2003]. さらに Gu らは Ivanenko らのバンド計算の結果 [Ivanenko 2002] を用いて, 電気伝導特性の異方性はそのバンド構造に起因していると結論づけている [Gu 2005]. また, 最近の Qiu らによるバンド計算の結果もその結果を支持するものであるが [Qiu 2008], 彼らの計算はどちらも Gottlieb らの報告した結晶構造をもとに計算を行っているため, 空孔規則配列を含むレニウムシリサイドの実際の結晶構造を反映したものではないと考えられる.

1.3 本研究の目的

レニウムシリサイド ($\text{ReSi}_{1.75}$) は非常に良好な熱電変換特性を有し、更なる特性の向上が期待される材料であるが、その結晶構造や熱電変換特性は共に非常に複雑であり、その詳細は未だ解明されていないのが現状である。そこで本研究では複雑な空孔規則配列を含む $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造を、透過電子顕微鏡法及び放射光 X 線回折法を複合的に用いて決定するとともに、得られた結果を用いてバンド計算を行いその異方的な電気伝導を理解する事を目的としている。また、これらの基礎的な知見をもとに $\text{ReSi}_{1.75}$ の熱電変換特性の向上の指針に関しても議論する。以下にその具体的な内容を記す。

まず、球面収差補正のなされた走査型透過電子顕微鏡観察によって、これまでは観察する事が不可能であった $\text{ReSi}_{1.75}$ 中の規則配列した空孔を直接観察し、空孔周囲の原子の変化や $\text{ReSi}_{1.75}$ の原子配列を決定するとともに、今回の観察で初めて明らかとなった、熱振動等による原子変位が走査型透過電子顕微鏡像に与える影響について詳しく論じる。さらに、走査型透過電子顕微鏡観察から導かれた $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造モデルから放射光 X 線回折法によって結晶構造を決定する。また、得られた結果をもとに単結晶 $\text{ReSi}_{1.75}$ 中で観察されている微細組織に関する考察を行う。

放射光 X 線回折法によって決定した $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造を用いて FP-LAPW 法によるバンド計算を行い、その結果と熱電変換特性を照らし合わせてその異方的な電気特性の原因を明らかにする。また、バンド計算の結果と熱電変換特性の測定結果から導かれた $\text{ReSi}_{1.75}$ の異方的なバンド構造をもとに、 $\text{ReSi}_{1.75}$ の熱電変換特性を向上させるための指針に関する考察を行う。また、これまでに行われている第三元素置換による特性の変化も、二元系の結果をもとに考察する。以上の様に本研究では $\text{ReSi}_{1.75}$ の複雑な結晶構造および特異な電気伝導特性の横断的な理解の上に、その熱電変換特性向上のための指針を得ることを目的としている。

参考文献

- Neshpor VS, Samsonov GV, *Phys Met Metallogr* 1961;11:146.
- Jorda JL, Ishikawa M, Muller J, *J. Less-Common Met* 1982;85:27.
- Siegrist T, Hulliger F, Travaglini G, *J. Less-Common Met* 1983;92:119.
- Gottlieb U, Lamgert-Andron, Nava F, Affronte M, Laborde O, Roualt A, Mader R, *J Appl Phys* 1995;78(6):3902.
- Tanaka K, Inui H, Ohba T, Tsutsui S, Mizumaki M, *Mat Res Symp Proc* 2004;793:305.
- Neshpor VS, Samsonov GV, *Inorg Mater (USSR)* 1965;1:599.
- Gu JJ, Kuwabara K, Tanaka K, Inui H, Yamaguchi M, Yamamoto A, Ohta T, Obara H, *Mater Res Soc Symp Proc* 2003;753:501.
- Gu JJ, Oh MW, Inui H, Zhang D, *Phys Rev B* 2005;71:113201.
- Qiu A, Zhang L, Shan A, Wu J, *Phys Rev B* 2008;77:205207.
- 上村欣一，西田勲夫，1988，熱電半導体とその応用（日刊工業新聞社）
- 木島弉倫編，2005，環境調和型新材料シリーズ 熱電変換材料（日刊工業新聞社）
- 滝沢博胤，金属，1998;68:1059.
- 桑原孝介，2002，京都大学大学院工学研究科修士学位論文。
- 星河浩介，2000，京都大学大学院工学研究科修士学位論文。

第二章 走査型透過電子顕微鏡法による空孔規則配列の直接観察

2.1 緒言

2.1.1 報告されている化学量論組成と結晶構造

前章で述べたようにレニウムシリサイドの結晶構造と化学量論組成に関しては古くからさまざまな報告がなされてきたが[Nesphor 1961, Jorda 1982, Siegrist 1983, Gottlieb 1995], 最近の研究でその化学量論組成は $\text{ReSi}_{1.75}$ であり, 遷移金属と Si の比が 1:2 である C11_b 構造 (図 2.1) を母格子とし Si 空孔規則配列を含む超格子構造を有することが密度測定及び電子顕微鏡観察の結果から明らかとなっている[星河 2000, 桑原 2002, Tanaka 2004]. 図 2.2 に $\text{ReSi}_{1.75}$ から得られる制限視野回折図形を示す[星河 2000]. (a)には母格子である C11_b 構造における $[100]_{\text{C11}_b}$ 入射, (b)には $[001]_{\text{C11}_b}$ まわりに 90° 回転させた $[010]_{\text{C11}_b}$ 入射の回折図形が示されている. $[100]_{\text{C11}_b}$ 入射時には C11_b 構造に起因する基本反射のみが観察されるのに対して, $[010]_{\text{C11}_b}$ 入射時には C11_b 構造に起因する基本反射に加えて多くの超格子反射が観察されることから, $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造は遷移金属と Si の比が 1:2 である C11_b 構造を母格子とし Si 空孔が規則配列した結晶構造を有する事が予想される. 図 2.3 に円環状検出器高角散乱暗視野 (High Angle Annular Dark Field :HAADF) 走査型透過電子顕微鏡法 (Scanning Transmission Electron

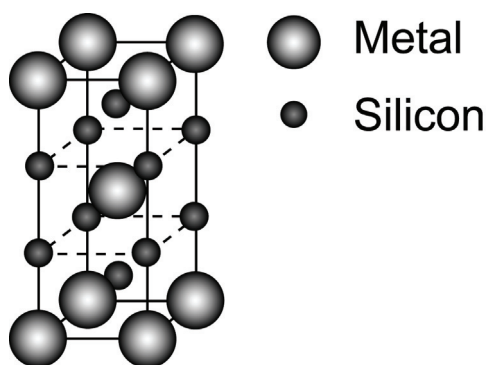


図 2.1 C11_b 構造の模式図.

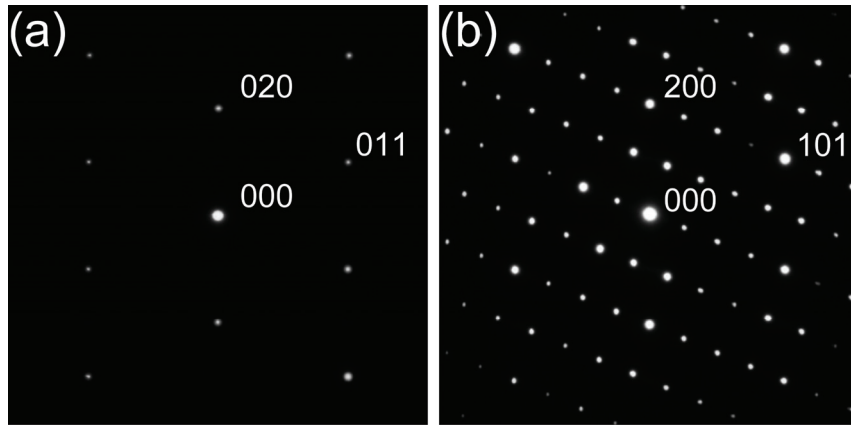


図 2.2 (a)[100]_{C11b} 入射および(b)[010]_{C11b} 入射の ReSi_{1.75} の制限視野回折図形. [100]_{C11b} 入射時には C11_b 構造の基本反射のみが観察されているが, [010]_{C11b} 入射時には C11_b 構造の基本反射に加えて超格子反射が観察されている.

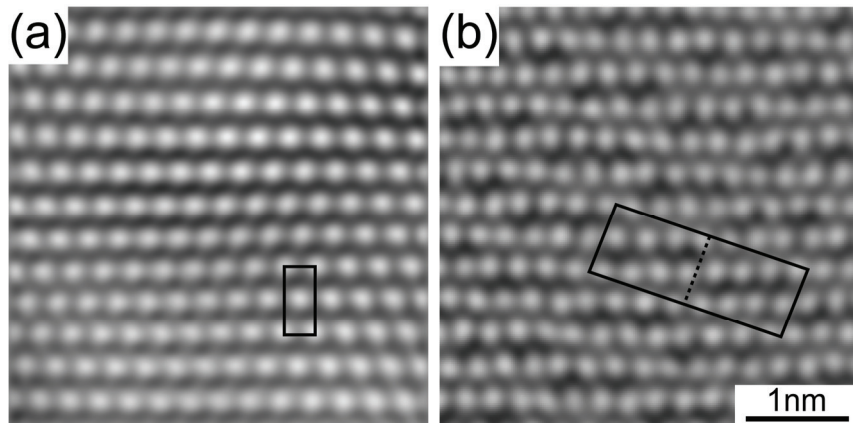


図 2.3 (a)[100]_{C11b} 入射および(b)[010]_{C11b} 入射の ReSi_{1.75} の HAADF-STEM 像 (球面収差補正はなされていない). [100]_{C11b} 入射時には C11_b 構造の格子上に位置する Re 原子のみが観察されるのに対して, [010]_{C11b} 入射時には C11_b 構造の格子上に位置する Re 原子と共に Si 空孔が存在すると考えられる暗い部分が周期的に並んでいることが分かる.

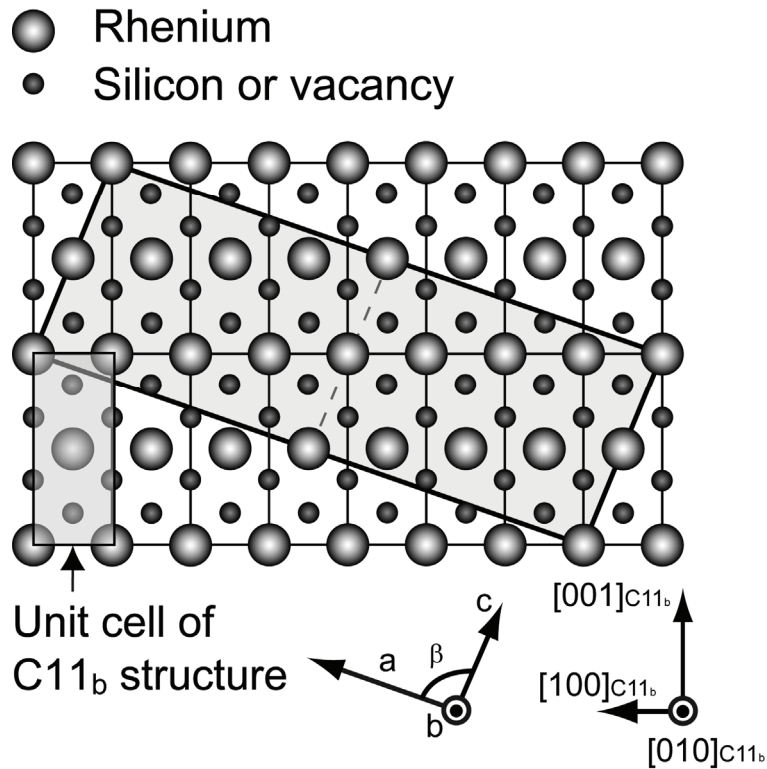


図 2.4 制限視野回折図形，HAADF-STEM 観察から考えられる $ReSi_{1.75}$ の単位格子。
 単位格子中には 16 個の Re サイトと 32 個の Si サイトが存在するが化学量論
 組成が $ReSi_{1.75}$ となるためには単位格子中に 4 個の Si サイトに空孔が存在す
 る事になる。

Microscopy :STEM) による $ReSi_{1.75}$ の観察結果を示す[桑原 2002]。次節で説明するよう
 に HAADF-STEM 像は原子番号 (Z) に対応したコントラスト (Z コントラスト) を示
 すため、像中では原子番号が 75 の Re 原子が最も強いコントラストとして結像され、原
 子番号が 14 である Si 原子はそれよりも弱いコントラストとして観察されるはずである
 が、空間分解能の不足と原子番号の差が大きすぎるため、Si 原子は点として分解できず、
 灰色のバックグラウンドとして結像されている。また、原子番号が 0 であるとみなすこ
 とができる空孔は Si のバックグラウンドの中で暗く結像されると考えられる。 $[100]_{C11_b}$
 入射時には $C11_b$ 構造の格子上に位置する Re 原子のみが観察されるのに対して、 $[010]_{C11_b}$
 入射時には $C11_b$ 構造の格子上に位置する Re 原子と共に Si 空孔が存在すると考えられ

る暗い部分が周期的に配列するのが観察できる。以上のような透過電子顕微鏡観察の結果から、 $\text{ReSi}_{1.75}$ の単位格子は図 2.4 の様にとることができ、単斜晶系の空間群を有する結晶構造である事が予想される。以降、単斜晶の単位格子と C11_b 構造の関係は図 2.4 に示した関係を常に保つようにとることとする。図 2.4 において $\text{ReSi}_{1.75}$ の単位格子中に 16 個の Re サイトと 32 個の Si サイトが存在するが化学量論組成が $\text{ReSi}_{1.75}$ となるためには単位格子中に 4 個の Si サイトに空孔が存在する事になる。さらに桑原はこのような HAADF-STEM 像から考えられる結晶構造モデルをもとに第一原理計算を行い最もエネルギーが低下するモデルを $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造としているが[桑原 2002]、各モデル間のエネルギーの差はわずかであり、その結果をもとに行った粉末 X 線回折法による結晶構造パラメーターの精緻化では信頼性因子が十分に低下していない事から [Tanaka 2004]、実際の空孔の位置は第一原理計算から予測される位置とは異なっていることが考えられる。

以上のようにこれまでの電子線回折や走査型透過電子顕微鏡法を用いた $\text{ReSi}_{1.75}$ の観察によってその結晶構造が C11_b 構造を母格子とし Si 空孔規則配列を含む超格子構造を有する事が明らかとなっているが、従来の走査型透過電子顕微鏡法では空間分解能の不足等が原因となり、規則配列している原子空孔の位置や原子の配列などの詳細な結晶構造を明らかにすることは不可能であった。

昨今、原子配列の直接観察が可能である走査型透過電子顕微鏡法は球面収差補正技術の飛躍的な進展によって空間分解能が劇的に向上し新たな段階を迎えている。そこで本研究では球面収差補正のなされた透過電子顕微鏡を用い、走査型透過電子顕微鏡法によって $\text{ReSi}_{1.75}$ を観察し、 $\text{ReSi}_{1.75}$ 中に存在する規則配列した Si 原子空孔を直接観察する事を目的としている。

2.1.2 走査型透過電子顕微鏡法

従来の高分解能電子顕微鏡法（High Resolution Electron Microscopy :HREM）は試料に電子線を入射し，透過波と回折波の干渉によりコントラスト（位相コントラスト）を得る方法であり，得られる像は試料の二次元的な周期性を反映した像になるが，像中でコントラストが生じる場所と原子の位置は一般的に対応しない[今野 2003]．また，ディフォーカスや，厚さが変わると HREM 像は大きく変化するため，その像のみから複雑な結晶構造を有する化合物の原子位置を決定する事は非常に困難である．

走査型透過電子顕微鏡法では図 2.5 に示すように開き角（ α ） ~ 10 mrad 程度に絞った電子線を試料上で走査させ，試料の下に位置する検出器で散乱された電子を検出し走査像を得る．HAADF-STEM 法では円環状の検出器を用いて一般に 100 mrad 以上の高角に散乱される電子を検出して結像する．一方，明視野（Bright Field :BF）STEM 法では光

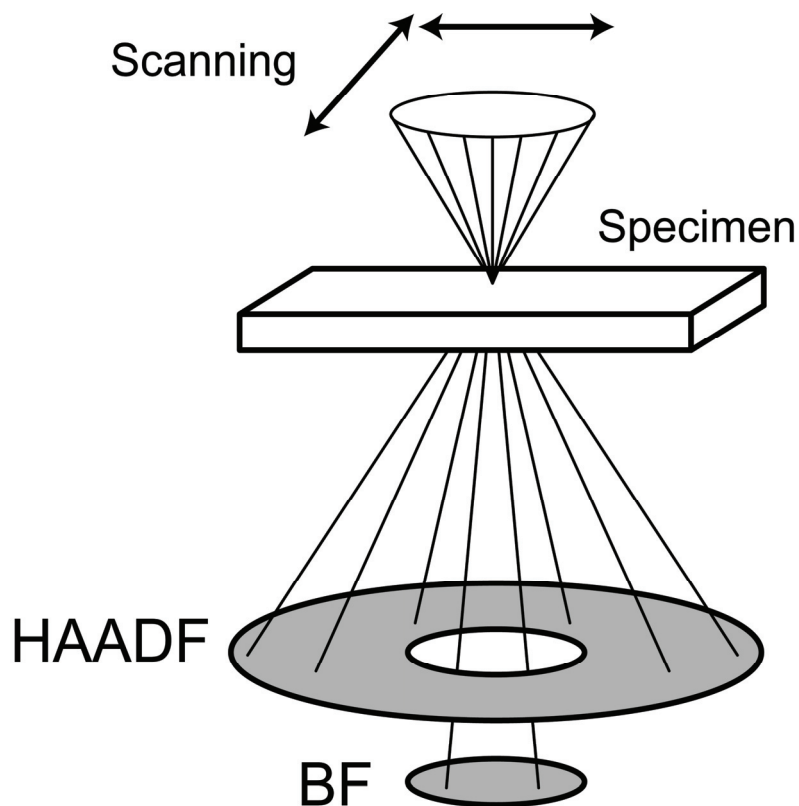


図 2.5 走査型透過電子顕微鏡法の模式図．

軸上の電子線を検出して結像する。

HAADF-STEM 法による結像は HREM 法とは異なり原子コラムの位置にコントラストが生成し、原子番号に対応したコントラストが得られるため、局所的な原子配列や微細構造を明らかにするための新たな方法として注目を集めている。HAADF-STEM 法では高角に散乱された電子を円環状の検出器で検出する事から以下のような二つの理由で非干渉性の原子番号に対応したコントラストが生じる。一つは円環状の検出器を用いると検出器上に多数の回折波のディスクが形成し、それらの回折波同士は重なり合い干渉しているが、それら多数の干渉強度は検出器上で積分される事から互いに打ち消しあい非干渉性となるためである [Jesson 1993, Nellist 1999]。すなわち、弾性散乱波である回折波を用いて非干渉性の結像が可能となる。また、もう一つは高角に散乱される電子を用いて結像を行うため、非弾性散乱である熱散漫散乱 (Thermal Diffuse Scattering :TDS) が広く分布しており非干渉性の結像となるためである [Pennycook 1992, Watanabe 2001]。HAADF-STEM 法による結像において、これら弾性散乱と非弾性散乱の二つの寄与が考えられるが、いずれにしても非干渉性の像が得られることには変わらず、原子コラムの位置に対応した場所にコントラストが生じ、原子番号に対応したコントラストが得られる。実際にこのような原子番号コントラストは Ge/Si 超格子の HAADF-STEM 法による観察の結果から実験的に示されている [Pennycook 1991]。以上のように HAADF-STEM 法では HREM 法とは異なり、非干渉性の結像方法であるため、原子コラムは常に輝点として結像され、フォーカスや厚さが変わっても像がぼけるだけで原子コラムの位置に対応した場所にコントラストが生じ、コントラストが反転する事がない。

一方、BF-STEM 法では光軸上の検出器で結像を行うため、検出器には透過波と回折波が重なった干渉性の電子線が入ることになる。その結果 BF-STEM 法では HAADF-STEM 法とは異なり干渉性の像が結像される。図 2.6 に BF-STEM 法と従来の HREM 法の電子線の経路の模式図を示す。BF-STEM 法では細い電子プローブを走査して結像するが、ある一点の像強度を考える場合には走査を止めて考えればよい。そうす

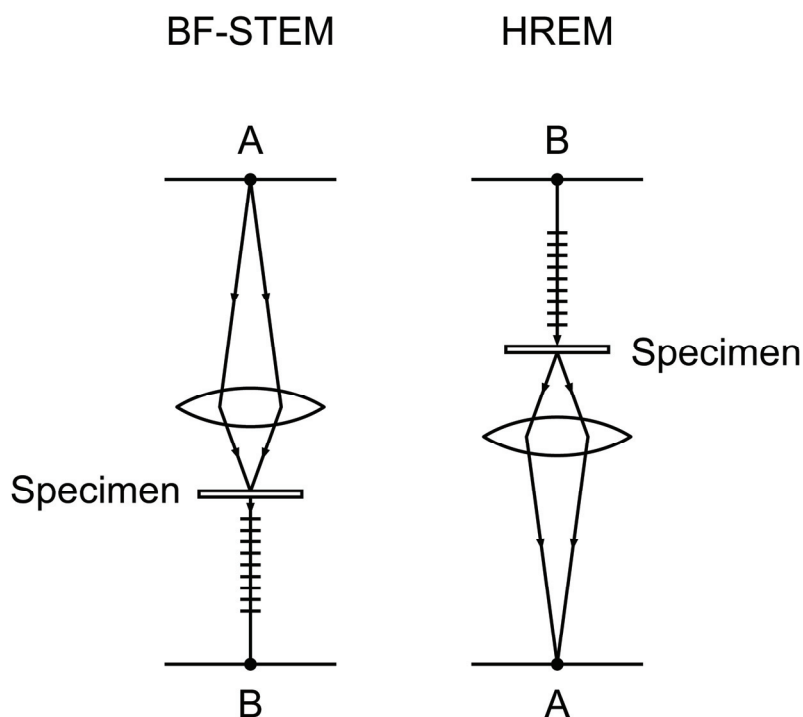


図 2.6 BF-STEM 法および HREM 法での電子線の経路の模式図. 二つの電子線の経路は逆向きにたどれば全く同じであることが分かる.

ると、電子源 A から出た電子はレンズによって試料に収束される。次に試料から出た電子のうち真下に行ったものだけが明視野像用の検出器 B で集められ、一点のコントラストが得られる。一方 HREM 法では点とみなせる電子源 B から放出された電子が収束レンズで平行にされ、試料上に平面波として照射される。次に試料の一点から散乱され、回折された電子は対物レンズによって収束され A にコントラストを作る。これら二つの結像方法は電子線の経路を逆にたどれば同じである事が分かる。このような場合には光学の相反定理によりどちらも同じコントラストを示すことになる[鶴田 1990]。このように、BF-STEM 法による結像は HREM 法による結像と同じ位相コントラストを含む事が分かる。

現在おもに用いられる走査型透過電子顕微鏡の観察手法は以上のような非干渉性の HAADF-STEM 法と干渉性の BF-STEM 法の二つであり、その分解能は日進月歩を続けてきた。1960 年代に Crewe らが初めて走査型透過電子顕微鏡を開発し[Crewe 1970]、ウ

ラン原子を観察して以来、走査型透過電子顕微鏡の空間分解能は改善を続けていた。しかし、その分解能の向上は 1990 年代に入ってから入射電子線の球面収差 (Cs) の存在によって頭打ちとなっており、球面収差補正技術の開発が、走査型透過電子顕微鏡の空間分解能を向上させるために必須となっていた。しかし、1990 年代の終わりごろに Haider らが開発した多極子レンズ補正技術[Haider 1998, Krivanek 1999]を使って、走査型透過電子顕微鏡の球面収差補正 (Cs = 0) は現実のものとなり、その空間分解能は一気に Sub-Angstrom オーダーまで引き上げられ [Boston 2002, Nelist 2004], これまでは観察不可能であった複雑な微細構造が観察可能となった。

本研究ではこのように技術の発展が目覚ましい走査型透過電子顕微鏡法を用い、これまでは観察する事が不可能であった $\text{ReSi}_{1.75}$ 中の空孔規則配列および原子配列の直接観察を行う。また、種々の結晶構造パラメーターが球面収差補正のなされた走査型透過電子顕微鏡像のコントラストに与える影響についても議論する。

2.2 実験方法

$\text{Re:Si}=4:7$ の仕込み組成で、高純度の Re および Si を用いて、Ar 雰囲気中でアーク溶解法によって直径約 15mm、長さ約 10cm のロッド状の多結晶試料を作製した。得られたロッド状の多結晶試料を用いて光学式浮遊帯域熔融 (Floating Zone melting :FZ) 法によって $\text{ReSi}_{1.75}$ 単結晶を作製した。図 2.7 に光学式浮遊帯域熔融法の模式図を示す。光学式浮遊帯域熔融法では二つのハロゲンランプを熱源としその光を楕円面の反射鏡によって焦点に集光し、棒状の試料の一部を加熱する事によって熔融域を形成させる。この熔融部分を一定速度で移動させることにより一方向凝固させ円柱状の単結晶を作製する事ができる。この方法ではルツボを用いずに試料を作製するため不純物の混入が少なく純度の高い単結晶を育成する事ができる。 $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶育成は Ar 雰囲気において結晶成長速度 2.5mm/h で、熔融域を攪拌するために図 2.7 に示すように浮遊帯域の上下を互いに逆向きになるように回転させて行った。このようにして得られた単

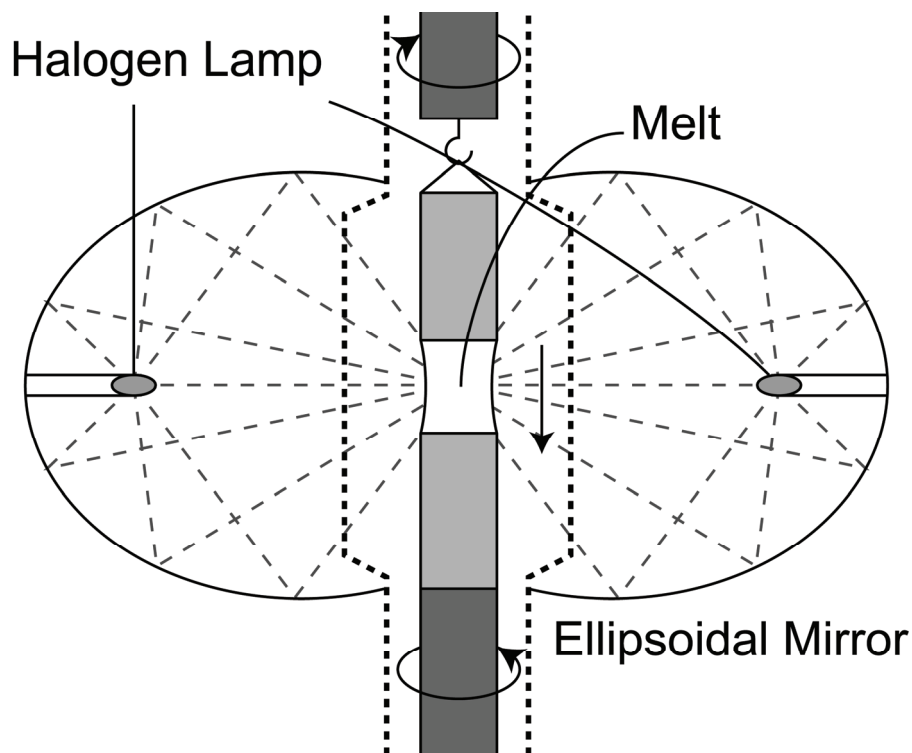


図 2.7 光学式浮遊帯域溶融法の模式図.

結晶試料を均質化するために、試料を石英管に Ar 封入し 1173 K で 24 h 保持したのち 773 K で 240 h 保持したのちに炉冷する熱処理を行った。

得られた試料から、背面反射ラウエ法によって同一の方位の部分を同定し、放電加工機を用いて単結晶部分を切り出した。また、走査電子顕微鏡法 (SEM) を用いて試料中に第二相の析出がなく均質である事を確認した。

走査型透過電子顕微鏡観察用の薄膜試料は以下のようにして作製した。背面反射ラウエ法によって試料を観察に適した方位に向けたのちに放電加工機を用いて厚さが約 200 μm となるように切り出した後、約 30 μm に機械研磨した。その後、ディンプルグラインダーで深さ 25 μm のくぼみを作り、フッ化水素酸と硝酸の混合溶液 (HF:HNO₃ = 1:5) を用いて化学研磨を行った。

走査型透過電子顕微鏡観察は日本電子社製の球面収差補正つき透過電子顕微鏡 JEM-ARM200F を用いて加速電圧 200 keV で行った。電子線プローブの収束角は 22

mrاد, HAADF-STEM 観察は 68 mrad ~200 mrad, BF-STEM 観察は 0 mrad ~22 mrad の検出器の取り込み角度で行った. STEM 像の計算は, 市販の電子顕微鏡像計算ソフト WinHREM (v. 2.5) [Ishizuka 2001, 2002]を用いてマルチスライス法によって行った.

2.3 実験結果および考察

2.3.1 原子空孔規則配列の直接観察

図 2.8(a)に球面収差補正つきの透過電子顕微鏡で行った $[010]_{C11b}$ 入射の HAADF-STEM 観察結果を示す. HAADF-STEM 法を用いた結像では前述のように原子番号に対応したコントラスト (Z コントラスト) が観察される. 強いコントラストとして観察される Re 原子コラムと共に, 球面収差補正がなされていない場合 (図 2.3) には観察する事が不可能であった Si 原子コラムの弱いコントラストが観察されており空孔規則配列を直接観察する事ができ, 規則配列している空孔に隣接した Si 原子列は母格子の $C11_b$ 構造からずれていることが分かる. また, $C11_b$ 構造と同じ配列をしている Si 原子列と, 空孔付近の Si 原子列のコントラストを比べると, 空孔付近の Si 原子列のほうがコントラストが弱いことが分かる.

図 2.8(b)に球面収差補正つきの透過電子顕微鏡で行った $[010]_{C11b}$ 入射の BF-STEM 観察結果を示す. 図 2.8(b)の BF-STEM 像は図 2.8(a)に示した HAADF-STEM 像と同時に取り込んだものであり全く同一の視野である. 前述のとおり, HAADF-STEM 法が非干渉性の結像方法であり原子列の位置を直接示した像であるのに対して, BF-STEM 法は干渉性の結像方法であるため, HREM 法と同様, ディフォーカスや厚さの変化によって原子列の位置とは異なる位置にコントラストが生成する場合がある. 最近の研究で BF-STEM の検出器の取り込み角を大きくする事によって干渉性を弱める事が可能であるという報告がなされており [Liu 1993, Watanabe 2004], 本研究では 22mrad と通常に取り込み角 (~ 1 mrad) よりも広い取り込み角で結像を行った. しかしながら BF-STEM 像から原子コラムの位置の情報を得る際には注意が必要である. そこで, 図 2.8(b)に示

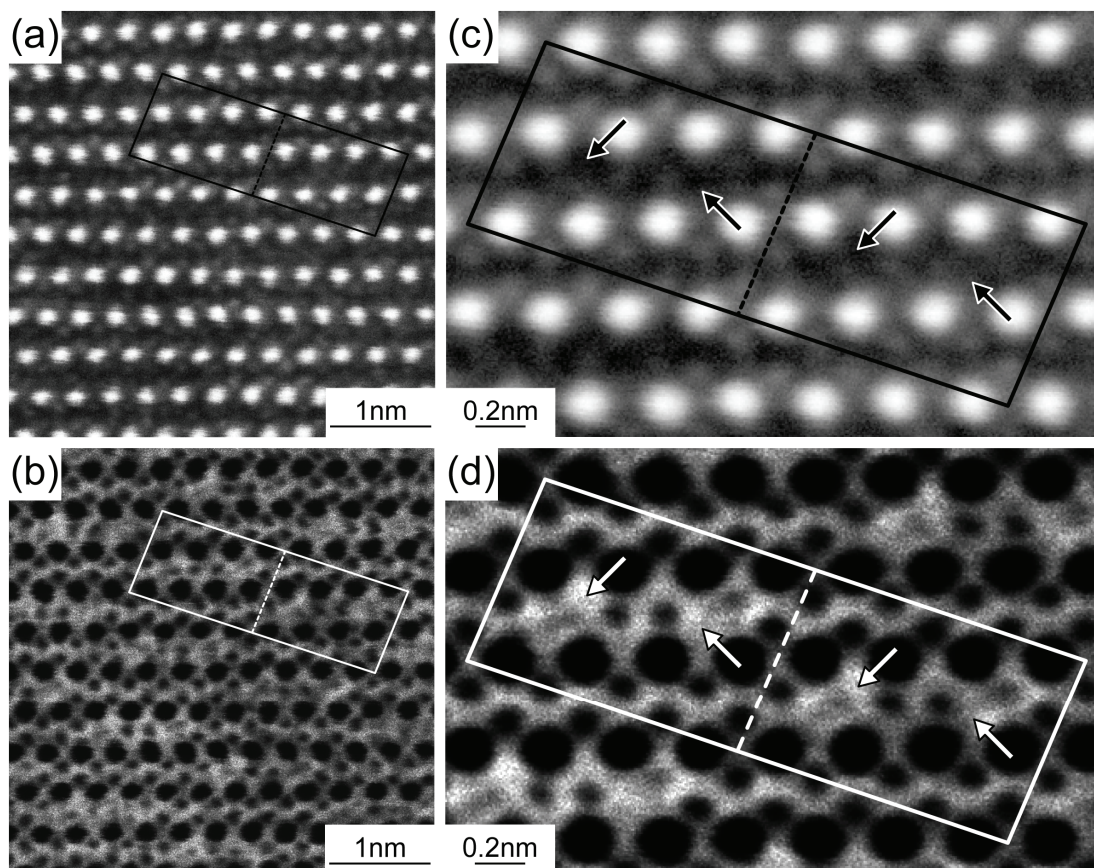


図 2.8 球面収差補正のなされた走査型透過電子顕微鏡を用いた (a)HAADF-STEM 法, (b)BF-STEM 法による $\text{ReSi}_{1.75}$ の観察結果. (c)および(d)はそれぞれ (a)および (b)の像を拡大し, 結晶の周期性を考慮して平均化の画像処理を施した像である. どちらの像においても Si 原子コラムが鮮明に観察されており, 矢印で示した位置に広い空隙が存在する事が分かる.

した BF-STEM 像が原子列を示した非干渉性の像であることを種々の方法によって検討した。全く同一の視野である図 2.8(a)の HAADF-STEM 像と図 2.8(b) の BF-STEM を比べると同じ場所にコントラストが生じていることからこの撮影条件において BF-STEM 像のコントラストの位置は原子列の位置に対応していると予想される。このことを更に確かめるために試料の厚さ (d) およびディフォーカス (Δf) を変化させて BF-STEM 像の計算を行った結果、HAADF-STEM 像において原子番号の小さな Si が鮮明に観察できる条件においては、BF-STEM 像のコントラストの位置と原子列の位置は一致する事が明らかとなった。したがって図 2.8(b) に示した BF-STEM 像は原子列の位置を直接示した像であると考えることができる。また、図 2.8(a)の HAADF-STEM 像と図 2.8(b)の BF-STEM 像を比べると後者の方が Si 原子列をより鮮明に結像できていることが分かる。HAADF-STEM 像が原子番号のおよそ 2 乗に比例するため $\text{ReSi}_{1.75}$ のように原子番号の大きな元素 Re ($Z=75$) と原子番号の小さな元素 Si ($Z=14$) で構成される化合物中の原子番号の小さな元素の原子列の観察が困難であるのに対して、球面収差補正のなされた BF-STEM 像が軽元素の原子列の観察に有利であることが分かる。また、HAADF-STEM 像と同様に BF-STEM 像においても C11_b 構造と同じ配列をしている Si 原子列と空孔付近の Si 原子列のコントラストを比べると、空孔付近の Si 原子列のコントラストが弱いことが分かる。

図 2.8(c), (d)にそれぞれ図 2.8(a), (b)の STEM 像を拡大し、結晶の周期性を考慮して平均化の画像処理を施した像を示す。平均化の画像処理はそれぞれの STEM 像から結晶の周期性を考慮し同一の部分を 20 枚切り抜き重ね合わせることにより行った。図中矢印で示した場所に原子の存在しない空隙が存在し原子空孔が規則配列している様子が鮮明に観察できる。また、こちらの拡大像からも空孔付近の Si 原子列の位置が母格子の C11_b 構造の Si の位置から大きく変位していることが分かる。また、HAADF-STEM 像、BF-STEM 像共に空孔付近の Si 原子列のコントラストが弱くなっている事も確認する事ができる。

図 2.8 の HAADF-STEM 像および BF-STEM 像で鮮明に示されるように、球面収差補正つきの走査透過電子顕微鏡を用いることによって球面収差補正がなされていない場合には不可能であった $\text{ReSi}_{1.75}$ 中の Si 空孔の規則配列を直接観察することに成功した。

2.3.2 原子配列の決定

図 2.8 に示すように球面収差補正つきの走査透過電子顕微鏡を用いた HAADF-STEM 法及び BF-STEM 法の観察によって $\text{ReSi}_{1.75}$ 中のすべての原子コラムが鮮明に観察され、 $\text{ReSi}_{1.75}$ の二次元的な原子配列を決定する事が可能となった。HAADF-STEM 法による観察よりも BF-STEM 法による観察結果のほうが鮮明に Si 原子コラムを観察できていることから、原子配列の決定には BF-STEM 像を用いた。図 2.8 (d)に示した BF-STEM 像中でコントラストが極大になる点に原子コラムが存在すると考えて決定した $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造パラメーターを表 2.1 に示す。STEM 観察は $[010]_{\text{C11b}}$ 入射で行っており電子線入射方向と平行な方向の格子定数は決定する事ができないため記載していない。また、Re および C11_b 構造と同じ位置に存在する Si 原子の y の値は C11_b 構造をもとにして 0 または $1/2$ のどちらかに一義的に決定する事ができるが、空孔付近の Si 原子は C11_b 構造から大きく変位しているため y の値を 0 または $1/2$ のどちらであるか一義的に決定する事が出来ない。このような空孔付近の Si 原子の y の値に関しては次章でより詳細な議論を行う。

図 2.9 に STEM 観察結果をもとに決定した $\text{ReSi}_{1.75}$ の原子配列の模式図を示す。 $\text{ReSi}_{1.75}$ の単位格子中には 16 個の Re 原子と 28 個の Si 原子が含まれており母格子の C11_b 構造から 4 個の Si 原子サイトが空孔となり規則配列をした超格子構造を有する。したがって $\text{ReSi}_{1.75}$ の化学量論組成と単位格子中の原子の比 ($\text{Re}:\text{Si}=16:28=1:1.75$) は一致しており全てのサイトの占有率は 1 であると考えられる。また、 $\text{ReSi}_{1.75}$ は図 2.10 に示すように C-底心と鏡映面の二つの対称要素を有する単斜晶系の空間群 Cm に属する。すべてのサイトは multiplicity (多重度) が 2 で、図 2.9 において実線で示された単位格子を二

表 2.1 走査型透過電子顕微鏡観察より決定した $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造パラメーター.

Crystal data				
Space group		<i>Cm</i> (No. 8)		
Lattice parameters		$a=2.313\text{nm}$ $c=0.831\text{nm}$ $\beta=92.8^\circ$		
Atomic parameters				
Atom	Site	x	y	z
Re(1)	2a	0.4436	0	0.0590
Re(2)	2a	0.3182	0	0.1824
Re(3)	2a	0.1963	0	0.3058
Re(4)	2a	0.0680	0	0.4292
Re(5)	2a	0.4453	1/2	0.5655
Re(6)	2a	0.3198	1/2	0.6889
Re(7)	2a	0.1944	1/2	0.8123
Re(8)	2a	0.0689	1/2	0.9357
Si(1)	2a	0.2339	1/2	0.1096
Si(2)	2a	0.1077	1/2	0.2331
Si(3)	2a	0.0184	0	0.1320
Si(4)	2a	0.4779	0	0.3491
Si(5)	2a	0.0407	1/2	0.6476
Si(6)	2a	0.4004	0	0.7627
Si(7)	2a	0.2742	0	0.8868
Si(8)	2a	0.1527	0	0.9970
Si(9)	2a	0.4867	1/2	0.8700
Si(10)	2a	0.3606	1/2	0.9910
Si(11)	2a	0.2963	0	0.4642
Si(12)	2a	0.2178	1/2	0.5302
Si(13)	2a	0.3931	0 or 1/2	0.2898
Si(14)	2a	0.1288	0 or 1/2	0.6722

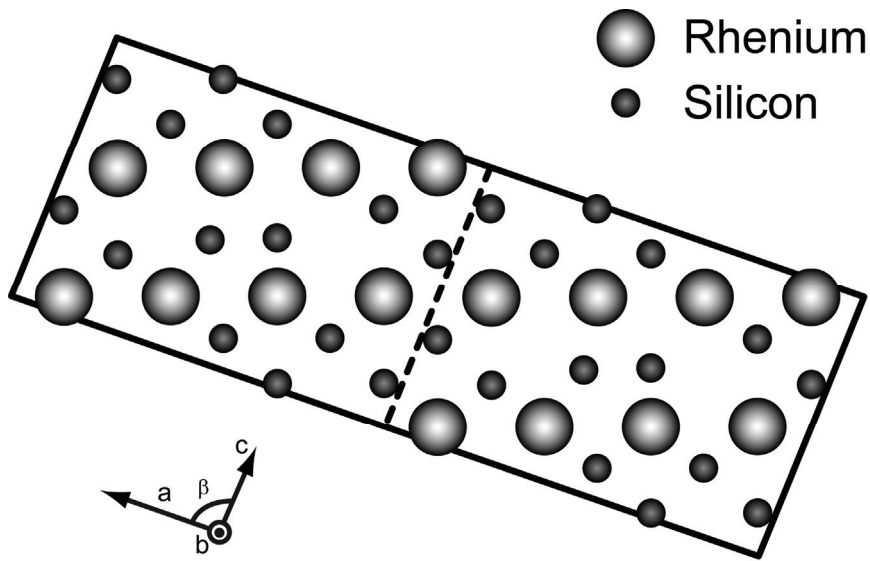


図 2.9 走査型透過電子顕微鏡観察より決定した $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造の模式図. $\text{ReSi}_{1.75}$ は単位格子中には 16 個の Re 原子と 28 個の Si 原子が含まれており, 母格子の C11_b 構造から 4 個の Si 原子サイトが空孔となり規則配列をした超格子構造を有する.

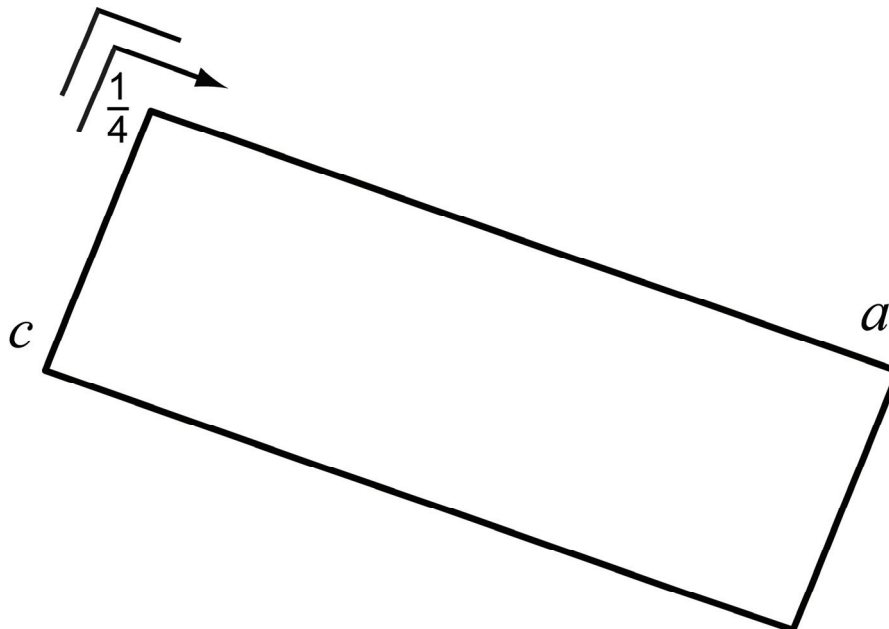


図 2.10 $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造が有する対称要素.

等分する破線の右側と左側は C-底心 ($\mathbf{a}/2+\mathbf{b}/2$) の関係にある.

2.3.3 走査電子顕微鏡像のコントラストの減少

球面収差補正がなされた走査型透過電子顕微鏡を用いた HAADF-STEM 法及び BF-STEM 法による $\text{ReSi}_{1.75}$ の観察の結果, Si 原子空孔の規則配列とともに Si 原子空孔に隣接する原子コラムのコントラストの減少が観察された. 本節ではこのような STEM 像におけるコントラストの減少がどのようにして生じているかを考察する.

HAADF-STEM 像のコントラストは原子コラムの平均原子番号に対応した Z-コントラストを示すので, 原子コラムの原子密度が小さくなるとコントラストが減少すると考えられる. このような観点でコントラストの減少を考えると, 次のような可能性が考えられる. 一つはサイト占有率の減少である. 図 2.11(b)の様にサイト占有率が減少すると, その原子コラム中に含まれる原子密度が減少するため, コントラストが減少する [Neiner 2007]. しかし, $\text{ReSi}_{1.75}$ の場合には前節で示したように, 単位格子中に存在する Re サイトと Si サイトの比はその化学量論組成と完全に一致していることから, 弱いコントラストを示す Si サイトのサイト占有率が減少していると考えたと矛盾をきたすことになる. したがってサイト占有率の減少によって原子コラムのコントラストが減少しているという可能性は考えられない. もう一つはコントラストが弱くなっている原子コラムの原子変位が大きいということである. 図 2.11(c)に示すように平衡点からのずれ (原子変位) が大きい場合には原子コラム中の原子の数は変わらないが, プローブが位置する “ある場所” での原子コラムの見かけの原子密度が小さくなるためその場所での原子コラムのコントラストが弱くなると考えられる.

一方で HAADF-STEM 法は高角に散乱される電子を用いた結像法であるため熱散漫散乱が結像に寄与する事が知られている [Pennycook 1991, 1992, Watanabe 2001]. Abe らは準結晶 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ 中の Al 原子コラムの HAADF-STEM 像のコントラストが温度と共に増加する事から, 熱振動によって原子変位が大きくなるのに伴い, 熱散漫散乱によ

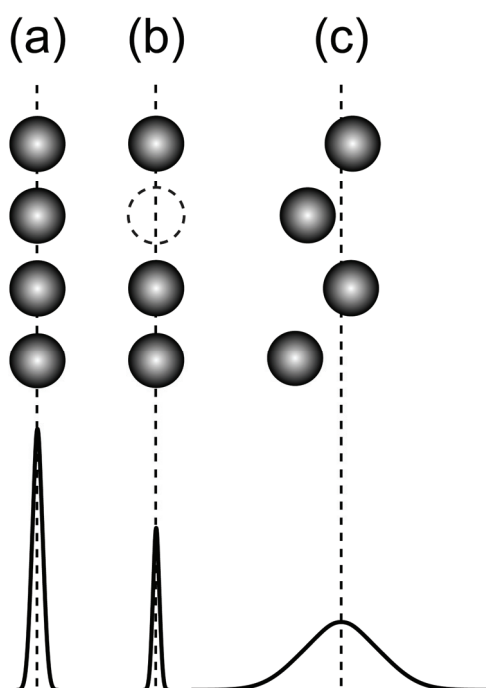


図 2.11 原子コラムの原子密度. (a)原子変位が小さい場合. (b)サイト占有率が低い場合. (c) 原子変位が大きい場合.

て散乱される電子が増加し，HAADF-STEM 像における原子コラムのコントラストが増加する事を報告している[Abe 2003]. このような熱散漫散乱の影響と先ほど説明した原子コラム中の原子の原子変位が大きくなる事によってコントラストが弱くなる事は HAADF-STEM 像の原子コラムコントラストに対して相反する影響であり，それぞれの現象がどの程度 STEM 像に影響を与えるかを更に確認する必要がある. そこで原子変位を変化させた場合に STEM 像のコントラストがどのように変化をするかを確認するために，Si 原子の原子変位パラメーターを変化させてマルチスライス法を用いた STEM 像のシミュレーションを行った. STEM 像のシミュレーションには次のようなパラメーターを用いた— $Cs = 0.05 \text{ mm}$, $\Delta f = -10.0 \text{ nm}$, $d = 10.0 \text{ nm}$. 電子線の収束角や，HAADF-BF-検出器の取り込み角は実際の実験条件と全く同じ条件を用いた. 原子散乱因子の計算は高角の散乱まで近似する事ができる Weickenmeier-Kohl Scattering Factor を用いてお

こなつた[Weickenmeier 1991]. 図 2.12 は HAADF-STEM 像および BF-STEM 像の原子コラムコントラストの原子変位依存性を示した図である. 仮想的に $C11_b$ 構造を有する $ReSi_2$ を考え, Si 原子の原子変位パラメーター (Atomic Displacement Parameter :ADP) (B) を変化させて STEM 像のシミュレーションを行い, Re 原子コラムと Si 原子コラムのコントラスト強度の比を縦軸に取りプロットした. 破線で示したのがおなじ $C11_b$ 構造を有する $MoSi_2$ 中の Si 原子の ADP ($B = 2.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$) であり[Harada 1998], $ReSi_{1.75}$ 中の $C11_b$ 構造と同じ位置に存在する Si 原子もこの程度の ADP を有する事が予想される. HAADF-STEM 像中の Si 原子コラムのコントラストは ADP が小さい場合 ($B < \sim 10^{-2} \text{ nm}^2$) は ADP の増加と共にコントラストが増大するが, ADP が大きい場合 ($B > \sim 10^{-2} \text{ nm}^2$) は ADP の増加と共にコントラストは減少する. これは ADP が小さい場合 ($B < \sim 10^{-2} \text{ nm}^2$) は熱散漫散乱の増加によって ADP の増加と共にコントラストが増加するのに対して, ADP が大きい範囲 ($B > \sim 10^{-2} \text{ nm}^2$) では原子変位の増加によってコントラストが減少する効果が熱散漫散乱の影響を上回るため ADP の増加と共にコントラストが減少するためだと考えられる. 一方, BF-STEM 像中の Si 原子コラムのコントラストは ADP が小さい場合 ($B < \sim 10^{-2} \text{ nm}^2$) はほぼ一定値をとり, ADP が大きい場合 ($B > \sim 10^{-2} \text{ nm}^2$) は ADP の増加と共にコントラストは減少する事が分かる. これは HAADF-STEM 像とは異なり, BF-STEM 像では高角に散乱される熱散漫散乱の影響はなく, 原子変位の増加によってコントラストが減少する効果のみが像のコントラストに影響を与えるためだと考える事ができる. 以上のように原子変位とコントラストの関係は, HAADF-STEM 像と BF-STEM 像とで異なる傾向を示すことが STEM 像のシミュレーションによって明らかとなつた.

以上のような知見をもとに図 2.8 の STEM 像のコントラストの減少を考える. $ReSi_{1.75}$ の HAADF-STEM 法および BF-STEM 法による観察結果において, どちらの像においても Si 原子コラムのコントラストは一樣ではなかつた. $ReSi_{1.75}$ の Si 原子サイトはそのコントラストのふるまいから以下の 3 種類の Si 原子サイトに分類する事ができる.

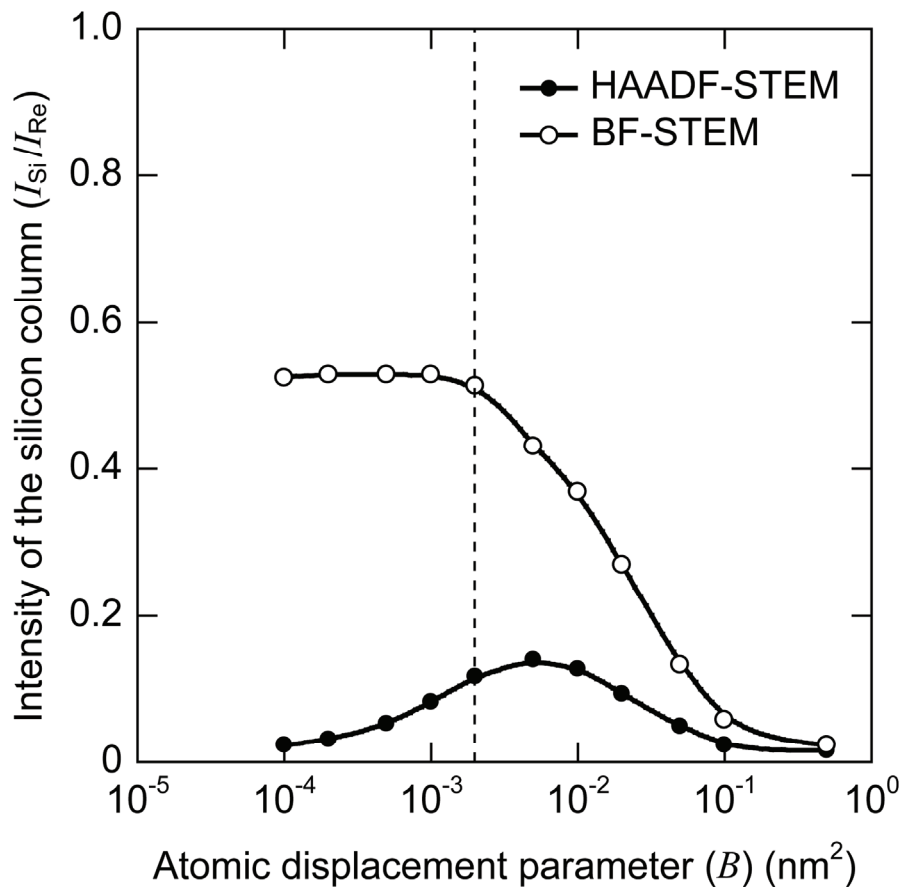


図 2.12 マルチスライス法による STEM 像シミュレーションによって計算した HAADF-STEM 像および BF-STEM 像中の Si 原子コラムのコントラストの ADP 依存性. 破線で示したのは同じ C11_b 構造を有する MoSi_2 中の Si 原子の ADP ($B = 2.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$) の値を示している.

A-type : C11_b構造の Si 原子と同じ位置に存在する Si 原子サイト.

B-type : 空孔付近の Si 原子サイトで C11_b構造の Si 原子の位置から大きく変位しており A-type の Si 原子サイトよりも弱いコントラストを示す Si 原子サイト (図 2.13 で右肩に B と記載されている Si 原子サイト.)

C-type : 空孔付近の Si 原子サイトで B-type の Si 原子サイトの隣の Si 原子サイトで A-type の Si 原子サイトよりも極めて弱いコントラストを示す Si 原子サイト (図 2.13 で右肩に C と記載されている Si 原子サイト).

STEM 像における Si 原子コラムのコントラストの強弱は A-type>B-type>C-type の順に小さくなっている.

ReSi_{1.75}のSTEM像においてB-typeおよびC-typeのSi原子サイトは共にHAADF-STEM, BF-STEMのどちらの像においてもコントラストが弱くなっていた事から, B-typeおよびC-typeのSiサイトのADPは大きな値を有し, 原子変位は非常に大きい事が予想される. この事をさらに確認するために表 2.1 の原子座標を用いて B-type および C-type の Si サイトの ADP を変化させて STEM 像のシミュレーションを行った結果を図 2.14 に示

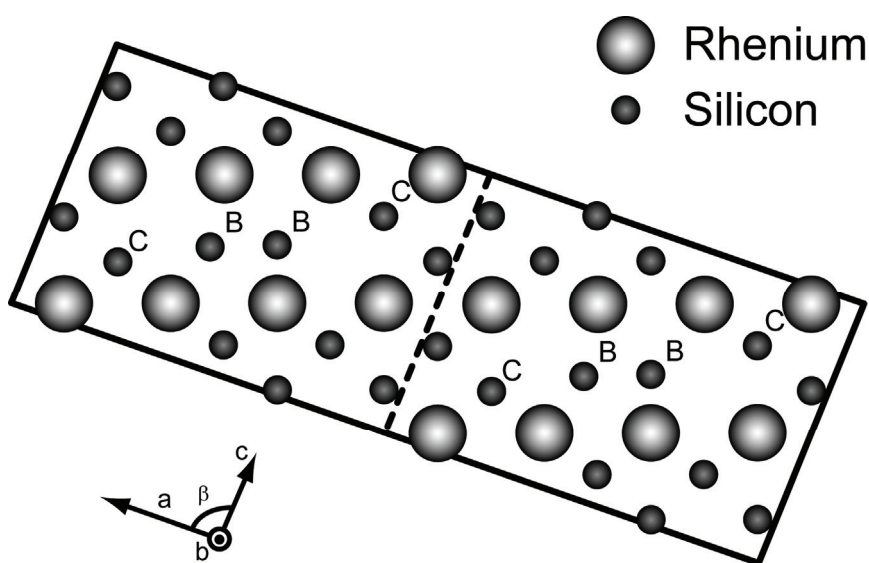


図 2.13 走査型透過電子顕微鏡観察より決定した ReSi_{1.75} の結晶構造の模式図.

す。図 2.14 の(a)および(e)が BF-および HAADF-STEM 像の実験像，(b)-(d)および(f)-(h)がそれぞれ原子変位パラメーターを変化させて計算した BF-および HAADF-STEM 像のシミュレーション像である。(b)および(f)は A-type, B-type, C-type すべての Si 原子サイトの原子変位パラメーター (B_A, B_B, B_C) を $2.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$ として計算した像，(c)および(g)は $B_A=2.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$, $B_B=B_C=4.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$, (d)および(h)は $B_A=2.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$, $B_B=4.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$, $B_C=1.0 \times 10^{-1} \text{ nm}^2$ としてそれぞれ計算した像である。(b)および(f)のように全ての Si 原子サイトの原子変位パラメーターを $2.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$ とした場合には，全ての Si コラムは同じコントラストを示し，実験像と全く異なる。しかし，(c)および(g)のように B-type と C-type の Si サイトの原子変位パラメーターを大きく ($B=4.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$) すると，B-type と C-type の Si サイトのコントラストは弱くなる。実験像では C-type の Si サイトのコントラストはさらに弱いので，C-type の Si サイトにさらに大きな原子変位パラメーター ($B=1.0 \times 10^{-1} \text{ nm}^2$) を与えると(d)および(h)のように C-type の Si 原子コラムのコントラストが B-type の Si 原子コラムのコントラストよりも弱く実験像と良い一致を示すことが分かる。したがって， $\text{ReSi}_{1.75}$ の STEM 観察で確認された空孔付近の Si 原子コラムのコントラストの減少はそれらの Si 原子サイトの非常に大きな原子変位によって生じたと考えられる。

$\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造は図 2.13 に示すように単位格子中に 16 個の Re 原子と 28 個の Si 原子，そして 4 個の Si 空孔を有する結晶構造を有し，28 個の Si 原子はその原子変位の大きさから 20 個の A-type の Si 原子とそれぞれ 4 個ずつの B-type および C-type の Si 原子に分類する事ができる。B-type, C-type の Si 原子は近くに空孔が存在するため A-type の Si 原子サイトとは異なり母格子である C11_b 構造の Si 原子の位置から大きくずれた場所に位置する。またこれらのサイトの Si 原子は A-type の Si 原子と比べて広い空隙を有するため平衡位置からのずれである原子変位が非常に大きいことが予想される。

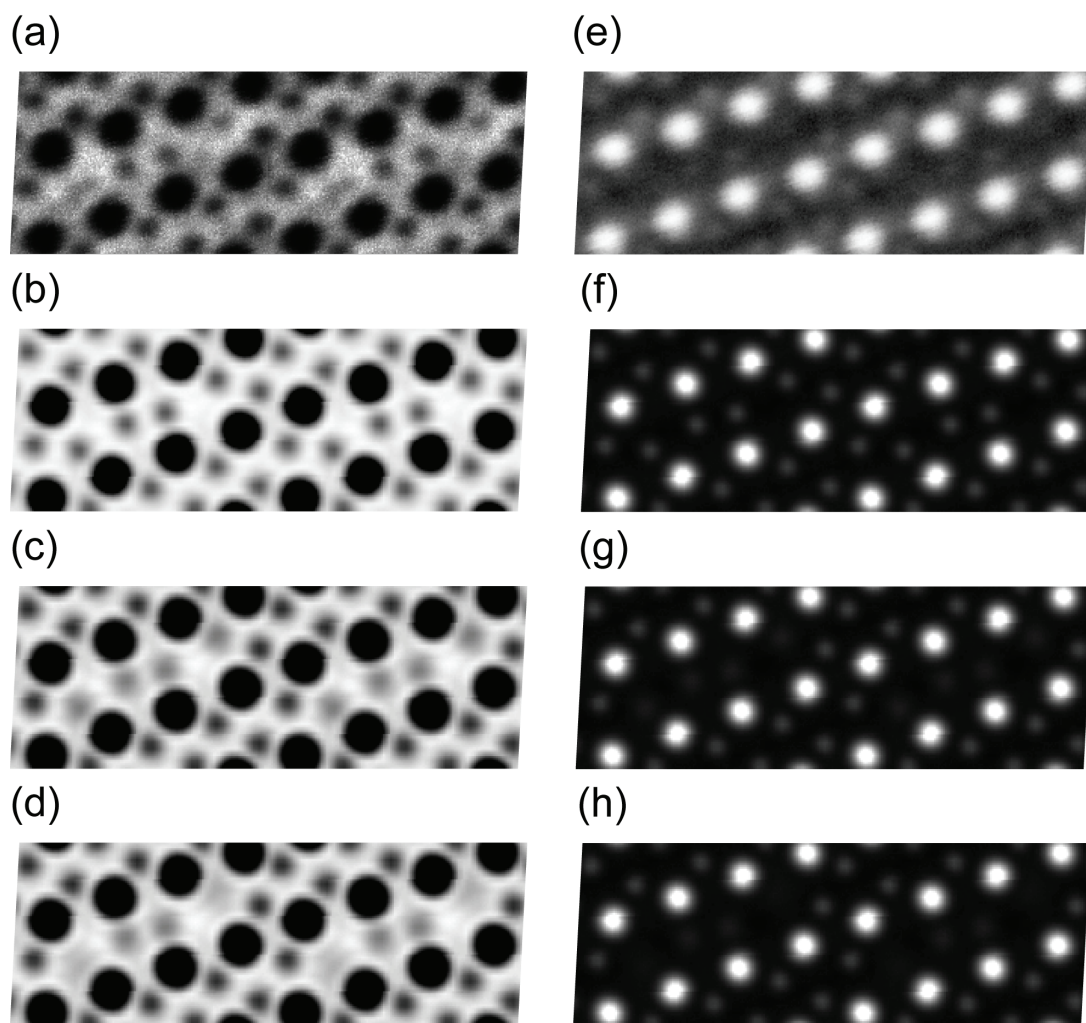


図 2.14 $\text{ReSi}_{1.75}$ の Si サイトの ADP を変化させて STEM 像のシミュレーションを行った結果. (a)および(e)が BF-および HAADF-STEM 像の実験像, (b)-(d)および (f)-(h)がそれぞれ原子変位パラメーターを変化させて計算した BF-および HAADF-STEM 像のシミュレーション像である. (b)および(f)は A-type, B-type, C-type すべての Si 原子サイトの原子変位パラメーター (B_A, B_B, B_C) を $2.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$ としてそれぞれ計算した像, (c)および(g)は $B_A = 2.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$, $B_B = B_C = 4.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$, (d)および(h)は $B_A = 2.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$, $B_B = 4.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$, $B_C = 1.0 \times 10^{-1} \text{ nm}^2$ としてそれぞれ計算した像である.

2.4. 結言

球面収差補正つき走査型透過電子顕微鏡を用いてこれまで観察する事が不可能であった $\text{ReSi}_{1.75}$ 中の Si 原子空孔の規則配列および, $\text{ReSi}_{1.75}$ の原子配列を直接観察する事に成功した. また, Si 空孔の周りの Si 原子は母格子である C11_b 構造の Si 原子の位置から大きくずれており, それらのサイトの STEM 像のコントラストは他の Si 原子コラムと比べて非常に弱い事が明らかとなった. このような STEM 像におけるコントラストの減少を STEM 像シミュレーションによって詳細に解析した結果, それらのサイトの原子変位が他のサイトよりも非常に大きいことを見出した. 本章で得られた結果を以下にまとめる.

- (1) 球面収差補正つき走査型透過電子顕微鏡を用いてこれまでは観察する事が不可能であった $\text{ReSi}_{1.75}$ 中の Si 原子空孔の規則配列を直接観察することに成功した.

$\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造は単斜晶系の空間群 Cm に属し, 単位格子中には 16 個の Re 原子と 28 個の Si 原子が含まれており母格子の C11_b 構造から 4 個の Si 原子サイトが空孔となり規則配列をした超格子構造を有する.

- (2) $\text{ReSi}_{1.75}$ の単位格子中に含まれる 28 個の Si 原子のうち, 20 個の Si 原子は母格子である C11_b 構造の Si サイトに位置するが規則配列をした Si 空孔に近接する Si 原子は C11_b 構造の Si サイトから大きくずれた場所に位置する. また, それら 8 個の原子サイトを含む原子コラムの STEM 像におけるコントラストは他の Si 原子コラムよりも弱くなっていることが明らかとなった.

- (3) マルチスライス法を用いた STEM 像シミュレーションの結果, Si 空孔に近接する Si 原子コラムのコントラストが他の Si 原子コラムよりも弱いのは, Si 空孔に近接する Si 原子が大きな原子変位を有するためであることが明らかとなった. また, これらのサイトに大きな原子変位を与えることではじめて, 実験像と計算像が一致する事が明らかとなった.

参考文献

- Neshpor VS, Samsonov GV, *Phys Met Metallogr* 1961;11:146.
- Jorda JL, Ishikawa M, Muller J, *J. Less-Common Met* 1982;85:27.
- Siegrist T, Hulliger F, Travaglini G, *J. Less-Common Met* 1983;92:119.
- Gottlieb U, Lamgert-Andron, Nava F, Affronte M, Laborde O, Roualt A, Mader R, *J Appl Phys* 1995;78(6):3902.
- Tanaka K, Inui H, Ohba T, Tsutsui S, Mizumaki M, *Mat Res Symp Proc* 2004;793:305.
- Jesson DE, Pennycook SJ, *Proc Roy Soc Lond* 1993;A441:26.
- Nelist PD, Pennycook SJ, *Ultramicroscopy*, 1999;78:111.
- Pennycook SJ, Jesson DE, *Acta Metall Mater*, 1992;40:S149.
- Pennycook SJ, Jesson DE, *Ultramicroscopy*, 1991;37:14.
- Watanabe K, Yamazaki T, Kikuchi Y, Kotaka Y, Kawasaki M, Kotaka Y, Hashimoto I, Shiojiri M, *Phys Rev B*, 2001;63:085316.
- Crewe AV, Wall J, Langmore J, *Science* 1970;168:1338.
- Haider M, Rose H, Uhlemann S, Kabius B, Urban K, *J Electron Microsc* 1998;47:395.
- Krivanek OL, Dellby N, Lupini AR, *Ultramicroscopy*, 1999;78: 1.
- Baston PE, Dellby N, Krivanek OL, *Nature* 2002;418:617.
- Nelist PD, Chisholm MF, Dellby N, Krivanek OL, Murfitt MF, Szilagyi ZS, Lupini AR, Borisevich A, Sides WH, Pennycook SJ, *Science* 2004;17:1741.
- Ishizuka K, *J Electron Microsc* 2001;50:291.
- Ishizuka K, *Ultramicroscopy*, 2002;90:71.
- Liu J, Cowley JM, *Ultramicroscopy*, 1993;52:335.
- Watanabe K, Kikuchi Y, Yamazaki T, Asano E, Nakanishi N, Kotaka Y, Okunishi E, Hashimoto I, *Acta Cryst A*, 2004;60:591.
- Neiner N, Okamoto NL, Condrón CL, Ramasse QM, Yu P, Browning ND, Kauzlarich M, *J*

Am Chem Soc, 2007;129:13857.

Abe E, Pennycook SJ, Tsai AP, *Nature*, 2003;421:347.

Weickenmeier A, Kohl H, *Acta Cryst A*, 1991;47:590.

Harada, Y, Morinaga M, Saso D, Takata M, Sakata M, *Intermetallics* 1998;6:523.

星河浩介, 2000, 京都大学大学院工学研究科修士学位論文.

桑原孝介, 2002, 京都大学大学院工学研究科修士学位論文.

今野豊彦, 2003, 物質からの回折と結像—透過電子顕微鏡の基礎 (共立出版株式会社).

田中信夫, 2009, 電子線ナノイメージング 高分解能 TEM と STEM による可視化 (内田老鶴圃).

鶴田匡夫, 1990, 応用光学 I (培風館).

第三章 結晶構造解析

3.1 緒言

前章で示したように走査型透過電子顕微鏡観察の結果， $\text{ReSi}_{1.75}$ の Si 原子空孔の規則配列およびその近傍の Si 原子の二次元的な配列が明らかとなった．本章では走査型透過電子顕微鏡観察の結果から決定した $\text{ReSi}_{1.75}$ の二次元的な原子配列をもとに，走査型透過電子顕微鏡観察からは決定する事が出来なかったいくつかの Si サイトの y の値を粉末 X 線回折法によって決定し，結晶構造を決定する事を目的としている．

また，球面収差補正のなされた走査型透過電子顕微鏡による観察結果から， $\text{ReSi}_{1.75}$ の空孔近傍の原子変位が非常に大きいことが示されたが，このことが正しい事をさらに確認するために，球面収差補正のなされていない走査型透過電子顕微鏡による観察結果や高分解能電子顕微鏡による観察結果と，粉末 X 線回折法によって精緻化した結晶構造パラメーターを用いたシミュレーションを比較した．

これまでの研究において，単結晶 $\text{ReSi}_{1.75}$ の微細組織は図 3.1 に示すように 4 つのドメインを有すること事が明らかとなっている[星河 2000]．これらのドメインはそれぞれ双晶の関係（図中①と②および③と④）と $[001]_{\text{C11b}}$ 軸周り 90 度回転の関係（図中①と③および②と④）にある． $\text{ReSi}_{1.75}$ がこのようなドメイン構造を有するのは高温相により対称性の高い相が存在するためであると考えられる．そこで，本章では決定した結晶構造をもとに，これらのドメイン構造の形成に関する考察も行う．

3.2 走査型透過電子顕微鏡観察から考えられる結晶構造モデル

前章で示した，走査型透過電子顕微鏡観察結果から $\text{ReSi}_{1.75}$ の $[010]_{\text{C11b}}$ 投影の二次元的な原子配列は明らかとなったが， $[010]_{\text{C11b}}$ 方向の情報は明らかとなっていない．図 3.2(a) に示すように，Re サイトおよび A-type, C-type の Si サイトは C11_b 構造の Si サイトの

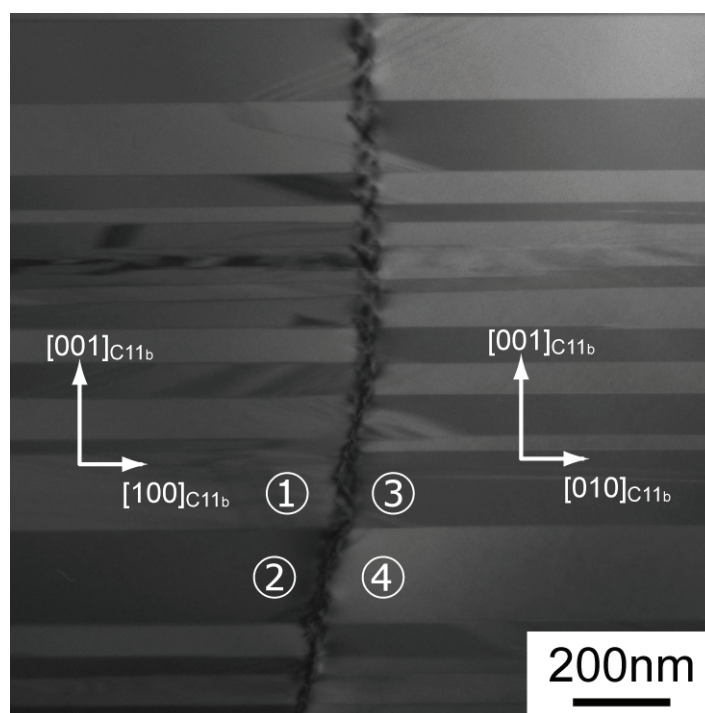


図 3.1 透過電子顕微鏡による単結晶 $\text{ReSi}_{1.75}$ の微細組織観察結果[星河 2000]. ①と②および③と④は双晶の関係にあり, ①と③および②と④は $[001]_{\text{C11b}}$ 軸周り 90 度回転の関係にある.

位置とほぼ同じ位置であるが, B-type の Si サイトは C11_b 構造の Si サイトの位置から大きくずれている. このため, 前者のサイトは C11_b 構造と同じ y の値 (0 または $1/2$) を有すると考えられるが, 後者のサイトは y の値を 0 か $1/2$ に一義的に決定することができない. $\text{ReSi}_{1.75}$ の単位格子中に B-type の Si サイトは 4 個あるが, そのうちの二つは C-底心の関係があるので B-type の Si サイトは 2 種類である. y の値はその 2 種類のサイトに対して 0 か $1/2$ が考えられるため, $2 \times 2 = 4$ 種類の結晶構造モデルが考えられる. 図 3.2(c)-(f)に走査型透過電子顕微鏡法による観察から考えられる, 4 種類の結晶構造モデルを示す. これら 4 つのモデルは B-type の Si サイトの y の値が異なるだけである. したがって, 原子の二次元的な配列は全く同じであり, $[010]_{\text{C11b}}$ 方向からの観察では区別をすることが不可能である. また, それぞれの B-type の Si サイトの y の値に対応した Si 空孔の位置も同時に示した. Model 1 は 2 つの Si 原子空孔の間に二つの Si 原子が

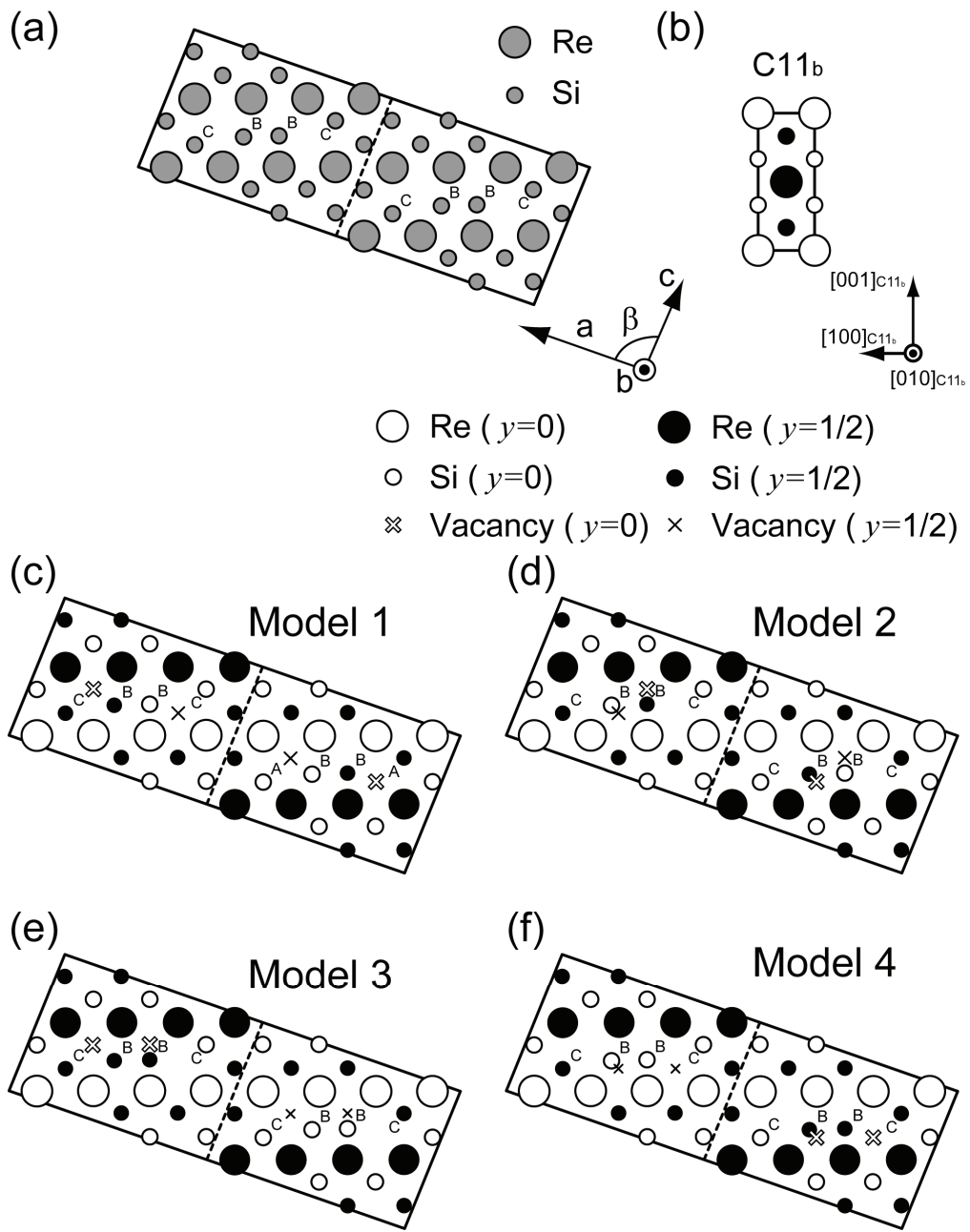


図 3.2 (a)走査型透過電子顕微鏡観察により決定した $\text{ReSi}_{1.75}$ の $\text{[010]}_{\text{C11}_b}$ 投影の二次元的な原子配列. (b) C11_b 構造の原子配列. (c)-(f) 走査型透過電子顕微鏡法による観察から考えられる, $\text{ReSi}_{1.75}$ の 4 種類の結晶構造モデル.

存在し、それらの Si 原子がそれぞれ隣接した Si 原子空孔の方にずれて緩和した結晶構造モデルである。Model 2 は 2 つの Si 原子空孔が複空孔 (divacancy) の形で導入され、複空孔に隣接する Si 原子が大きくずれて緩和した結晶構造モデルである。Model 3, および Model 4 は 2 つの Si 原子空孔の間に 1 つの Si 原子が存在し緩和した結晶構造モデルである。これら 4 種類の結晶構造モデルのうち $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造を明らかにするために、それぞれの結晶構造モデルを初期パラメーターとして、Rietveld 法による $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造の精緻化を行い、それぞれの解析結果を吟味した。

3.3 実験方法

Re:Si=4:7 の仕込み組成で、高純度の Re および Si を用いて、Ar 雰囲気中でアーク溶解法によって直径約 15mm, 長さ約 10cm のロッド状の多結晶試料を作製した。得られたロッド状の多結晶試料を用いて光学式浮遊帯域熔融 (Floating Zone melting :FZ) 法によって $\text{ReSi}_{1.75}$ 単結晶を作製した。 $\text{ReSi}_{1.75}$ の単結晶育成は Ar 雰囲気において結晶成長速度 2.5mm/h で、熔融域を攪拌するために浮遊帯域の上下を互いに逆向きになるように回転させて行った。このようにして得られた単結晶試料を均質化するために、試料を石英管に Ar 封入し 1173 K で 24 h 保持し、さらに 773 K で 240 h 保持したのちに炉冷する熱処理を行った。

放射光 X 線を用いた粉末 X 線回折実験のための試料は、酸化を防ぐために Ar 雰囲気中で細かく粉砕し、直径 300 μm の石英キャピラリーに封入することによって作製した。このようにして粉末 X 線回折のための試料を不活性ガス雰囲気で作製する事で、これまでの粉末 X 線回折実験で観察されていた[Tanaka 2004], $\text{ReSi}_{1.75}$ の単位格子からは考えられない第二相のピークを取り除くことができた。放射光 X 線を用いた粉末 X 線回折実験は SPring-8 の BL02B2 でデバイ・シェラー型カメラとイメージングプレートを用いて行った。使用した放射光 X 線の波長は 0.05nm であった。得られた粉末 X 線回折パターンを用いて Rietveld 法によって $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造の精緻化を行った。Rietveld 法に

よるフィッティングは RIETAN-FP プログラムを用いて行った[Izumi 2007, 中井 2009].

透過電子顕微鏡法観察のための薄膜試料は以下のようにして作製した. 背面反射ラウエ法によって試料を観察に適した方位に向けたのちに放電加工機を用いて厚さが約 200 μm となるように切り出し, 約 30 μm に機械研磨した. その後, ディンプルグラインダーで深さ 25 μm のくぼみを作り, フッ化水素酸と硝酸の混合溶液(HF:HNO₃ = 1:5)を用いて化学研磨を行った. 透過電子顕微鏡観察は日本電子社製の JEM-2000EX および, Philips 社製の CM-200 FEG UT を用いて行った. HREM 像のシミュレーションは National Center for Electron Microscopy Simulation System (NCEMSS) [Kilaas 2006]を用いて行った. また, 走査型透過電子顕微鏡像のシミュレーションは市販の電子顕微鏡像計算ソフト WinHREM (v. 2.5) [Ishizuka 2001, 2002]を用いてマルチスライス法によって行った.

3.4 実験結果

3.4.1 放射光粉末 X 線回折法による結晶構造の精緻化

放射光 X 線回折実験によって得られた回折パターンを用いて, 図 3.2(c)-(f)に示した 4 つの異なる結晶構造モデルを初期パラメーターとして Rietveld 法による結晶構造の精緻化を行った結果, Model 1, Model 3, Model 4 を初期パラメーターとした場合にはうまく精緻化することができなかった. 具体的には, 信頼度因子の低下が不十分で, Rietveld 法による解析の結果が走査型透過電子顕微鏡観察結果から予想される原子の位置から大きく外れた位置であったり, 原子間距離が物理的に考えられないほど近づいたりした. Rietveld 法による解析結果がこのようになるのは, 初期パラメーターが実際の結晶構造パラメーターと大きくかけ離れていて, 解析結果が偽の解に落ち込んでしまうためである[中井 2009]. したがって Model 1, Model 3, Model 4 は実際の結晶構造とは異なるモデルであることが分かる. 一方, Model 2 を初期パラメーターとして Rietveld 法による精緻化を行った場合には他のモデルを初期パラメーターとした場合とは異なり, 走査型透

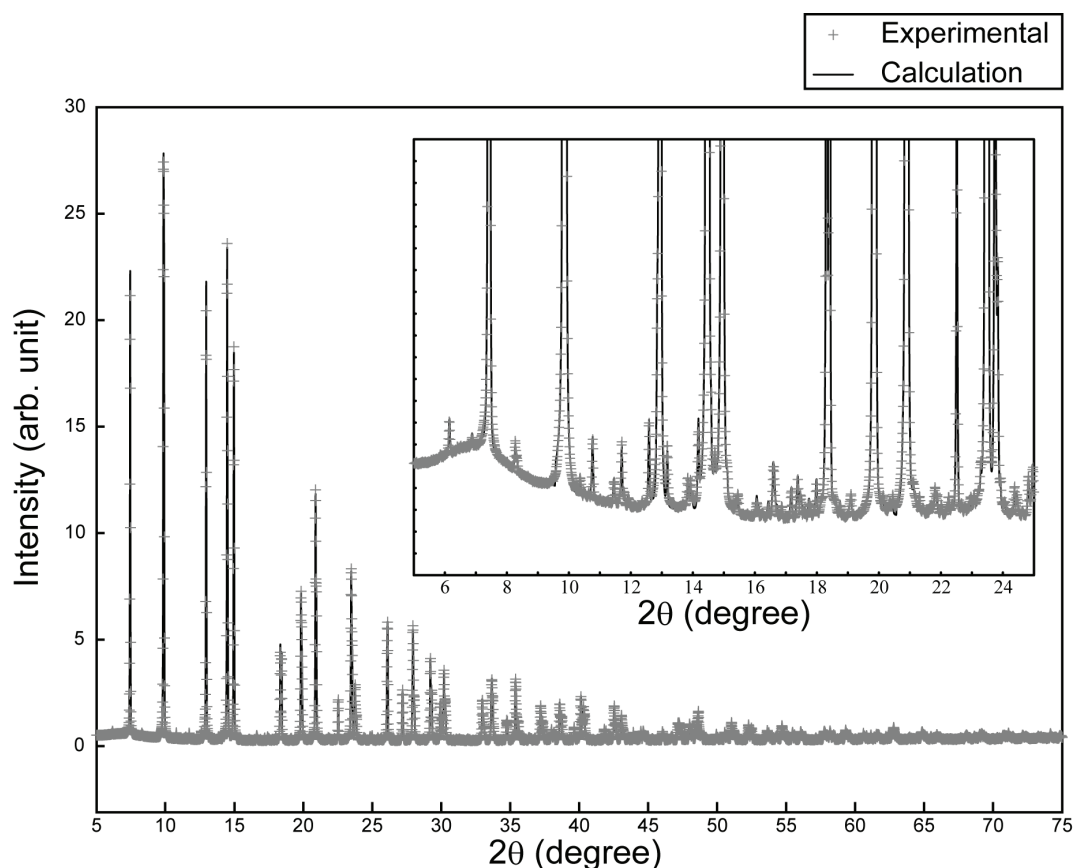


図 3.3 粉末 X 線回折の測定結果と Rietveld 法によって精緻化した計算結果. 差し込み図は低角の結果を拡大したものである.

過電子顕微鏡観察結果から予想される結晶構造と大きく変化せず, 他のモデルを初期パラメーターとした場合よりも信頼度因子が低下し結晶構造パラメーターの精緻化に成功した. 図 3.3 に粉末 X 線回折の結果と Rietveld 法によって結晶構造パラメーター等をフィッティングした計算結果を同時に示す. 図 3.3 からわかるように実験結果と計算結果はよく一致をしており Rietveld 法による結晶構造パラメーターの精緻化がうまくなされていることが分かる. また, 結晶構造モデルの妥当性を表す信頼度因子 R_{wp} , R_p , R_{exp} , R_F は表 3.1 に示すようにいずれも十分に低く, 信頼性が高い解析であることが伺える.

Rietveld 法による結晶構造パラメーターの精緻化の指標である信頼度因子は実験によって得られた回折パターンとフィッティングした計算パターンの差から計算されるため, 強い反射と弱い反射が共存する場合には信頼度因子は強い反射の計算パターンとの一

表 3.1 ReSi_{1.75} の Rietveld 解析により得られた信頼度因子.

Reliability factors	
R_{wp}	0.0319
R_p	0.0231
R_{exp}	0.0129
R_F	0.0145

致のみを反映したものになる. そのため ReSi_{1.75} のように母構造である C11_b 構造からの強い反射と Si 空孔規則配列による弱い反射が共存する場合には信頼度因子のみから, 結晶構造パラメーターの精緻化が成功しているかどうかを判定することはできず, 強度の弱い反射が計算パターンと一致しているかを確認することが必要である. 図 3.3 の差し込み図に示された低角の X 線回折パターンの拡大図からわかるように, ReSi_{1.75} の母格子の C11_b 構造からの反射強度の強いピークだけではなく, Si 原子空孔規則配列による強度の弱い反射もよく一致しており, 原子空孔付近の Si 原子の位置等も良い精度で精緻化せれていることが分かる.

粉末 X 線回折法によって決定した ReSi_{1.75} の結晶構造を表 3.2 に示す. また, その結晶構造を模式的に示したものを図 3.4 に示す. 粉末 X 線回折法によって決定した ReSi_{1.75} の結晶構造は走査型透過電子顕微鏡観察結果から決定した結晶構造とほとんど変わらず, 精緻化した結果が正確であることが分かる. 粉末 X 線回折法によって決定した ReSi_{1.75} の結晶構造と走査型透過電子顕微鏡法による観察から決定した結晶構造を比較すると, C-type の Si 原子のうちの 1 つ (図 3.4 で左側の C-type の Si 原子) が粉末 X 線回折法によって決定した ReSi_{1.75} の結晶構造では隣接する B-type の Si 原子に近い場所に位置することが分かる. このような走査型透過電子顕微鏡観察によって決定した結晶構造と, 粉末 X 線回折法によって決定した ReSi_{1.75} の結晶構造の差は, C-type の Si 原子が非常に大きな原子変位を有し走査型透過電子顕微鏡法による観察では鮮明に観察されなかったためだと考えられる. このように, 走査型透過電子顕微鏡による観察から決定

表 3.2 粉末 X 線回折法を用いて決定した $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造パラメーター.

Crystal data					
Space group		Cm (No. 8)			
Lattice parameters		$a = 23.1671(1) \text{ \AA}$ $b = 3.14003(1) \text{ \AA}$ $c = 8.30175(3) \text{ \AA}$ $\beta = 92.8814(3)^\circ$			
Atomic parameters					
Atom	Site	x	y	z	$B (\times 10^{-2} \text{ nm}^2)$
Re(1)	2a	0.4391(3)	0	0.0479(9)	0.0529(9)
Re(2)	2a	0.3146(3)	0	0.1662(9)	0.0529(9)
Re(3)	2a	0.1914(3)	0	0.3080(8)	0.0529(9)
Re(4)	2a	0.0612(3)	0	0.4201(8)	0.0529(9)
Re(5)	2a	0.4443(3)	1/2	0.5583(9)	0.0529(9)
Re(6)	2a	0.3160(3)	1/2	0.6809(9)	0.0529(9)
Re(7)	2a	0.1890(3)	1/2	0.8160(9)	0.0529(9)
Re(8)	2a	0.0645(3)	1/2	0.9386(9)	0.0529(9)
Si(1)	2a	0.2306(10)	1/2	0.1085(30)	0.10(1)
Si(2)	2a	0.1063(11)	1/2	0.2425(29)	0.10(1)
Si(3)	2a	0.0208(8)	0	0.1320(19)	0.10(1)
Si(4)	2a	0.4794(8)	0	0.3365(19)	0.10(1)
Si(5)	2a	0.0306(7)	1/2	0.6329(20)	0.10(1)
Si(6)	2a	0.3955(12)	0	0.7481(27)	0.10(1)
Si(7)	2a	0.2697(11)	0	0.8738(31)	0.10(1)
Si(8)	2a	0.1442(10)	0	0.0133(31)	0.10(1)
Si(9)	2a	0.4774(8)	1/2	0.8435(26)	0.10(1)
Si(10)	2a	0.3564(10)	1/2	0.9736(34)	0.10(1)
Si(11)	2a	0.2948(6)	0	0.4577(18)	0.11(6)
Si(12)	2a	0.2146(7)	1/2	0.5411(17)	0.11(6)
Si(13)	2a	0.3842(7)	1/2	0.3069(18)	1.10(15)
Si(14)	2a	0.1373(7)	0	0.6207(18)	1.10(15)

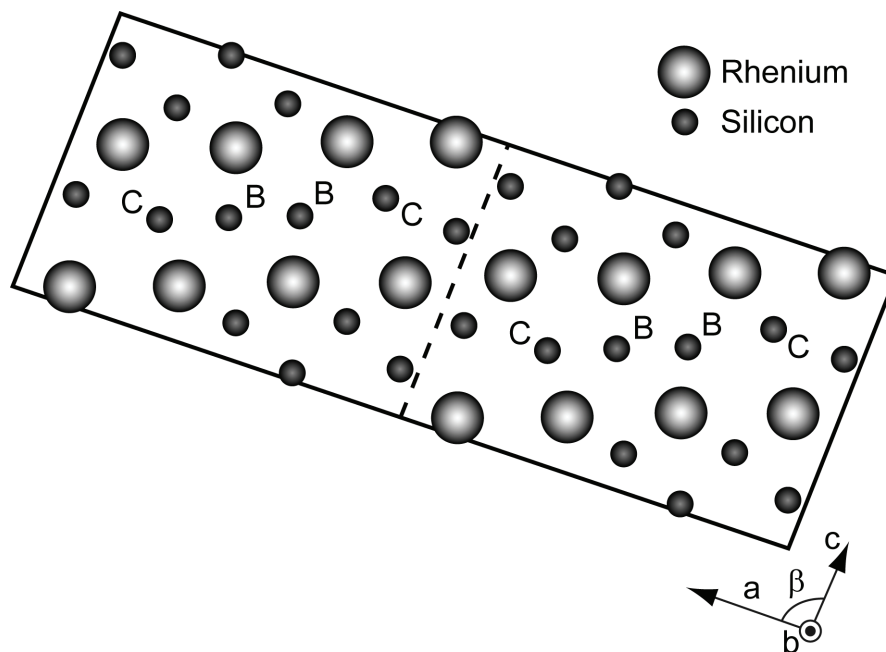


図 3.4 粉末 X 線回折法を用いて決定した $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造を模式図.

した結晶構造と粉末 X 線回折法によって決定した結晶構造との間には僅かではあるが原子位置の差異が認められたので, 再度シミュレーションを行い決定した結晶構造の妥当性を検討する必要がある. これらの結果に関しては他の透過電子顕微鏡像とシミュレーションの結果とともに次節で示すことにする.

図 3.5 に粉末 X 線回折を用いて決定した $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造とともに原子空孔の位置及び, 母格子である C11_b 構造からのずれを表した $\text{ReSi}_{1.75}$ の原子モデルを示す. $\text{ReSi}_{1.75}$ 中の規則配列した Si 原子空孔は y の値まで考慮に入れると, 図 3.2(c) の Model 1 のように最も広い空隙を有する位置に原子空孔が存在するのではなく, C11_b 構造において隣接する二つの Si サイトが空孔サイトとなり規則配列していることが分かる. すなわち, $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造は C11_b 構造を母格子とし Si 複空孔が規則配列した超格子構造であると考えられる. また, 複空孔に隣接する Si 原子は他の原子よりも広い空間を有するため生じた広い空間を埋めるように大きくずれていると考えられる. また, 複空孔の第二近接となる Si 原子も生じた空間を埋めるようにずれている事が分かる.

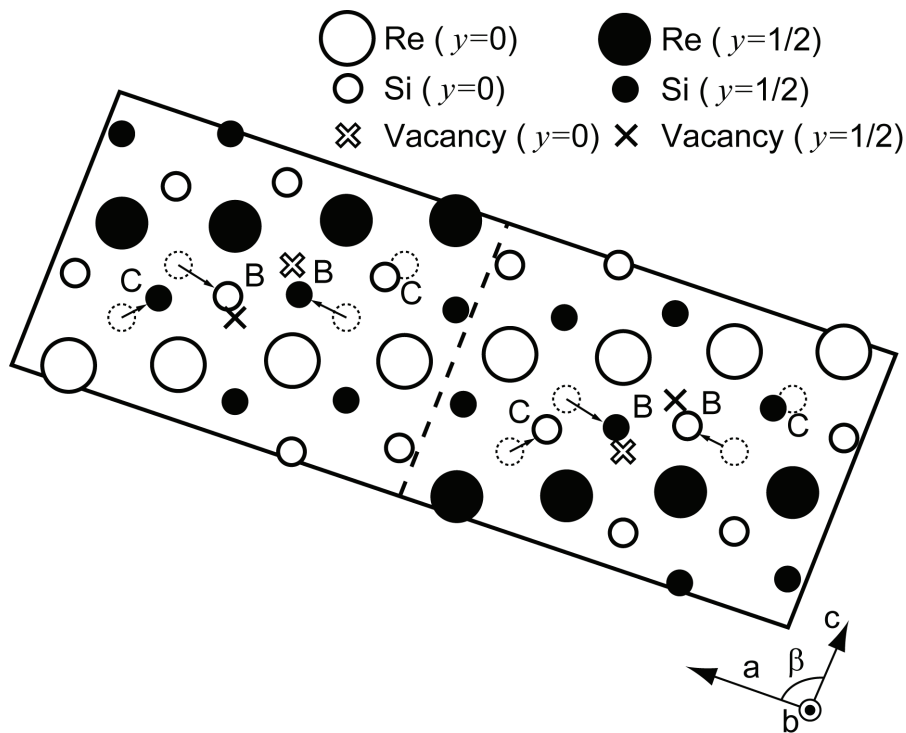


図 3.5 粉末 X 線回折を用いて決定した $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造と原子空孔の位置及び、母格子である C11_b 構造からのずれを示した $\text{ReSi}_{1.75}$ の原子モデル。

また、格子定数や原子座標だけではなく原子変位パラメーターの精緻化も Rietveld 法を用いて行った。走査型透過電子顕微鏡による観察と STEM 像シミュレーションの結果から空孔付近の Si 原子の原子変位は非常に大きいことが示唆されていたので、A-type, B-type, C-type それぞれのサイトの原子変位パラメーター (B) はそれぞれ異なる値を有するとして精緻化を行った。その結果、表 3.2 に示すように、STEM 像において最も弱いコントラストを示した C-type の Si サイト (Si(13), Si(14)) の原子変位パラメーターは他のサイトと比べて、約 10 倍と大きな値を有することが明らかとなった。この結果は走査型透過電子顕微鏡による観察結果から導かれた結果と定性的に一致するが、走査型透過電子顕微鏡法から予想される原子変位パラメーターの値よりは小さな値であり定量的には一致しない。このような原子変位パラメーターの値の不一致に関しては次節以降で詳細な議論を行うが、粉末 X 線回折法では、今回のように特定の軽元素の原

子変位パラメーターをうまく精緻化するのが困難であるのが原因だと考えられる。

3.4.2 種々の電子顕微鏡像と計算像の比較

粉末 X 線回折によって決定した結晶構造パラメーターの妥当性を検討するために種々の電子顕微鏡法による観察結果と、粉末 X 線回折法により決定した原子座標を用いて得られるシミュレーション像を比較した。本節では、(1)球面収差補正つき走査型透過電子顕微鏡による観察結果、(2)球面収差補正のなされていない走査透過型顕微鏡による観察結果、(3)高分解能電子顕微鏡法による観察結果とシミュレーション像を比較して、決定した結晶構造パラメーターの妥当性を検討する。また、B-type および C-type の Si サイトの原子変位パラメーターを変化させてシミュレーションを行い、それぞれのサイトの原子変位の大きさに関する議論も行う。

図 3.6 に前章で示した球面収差補正つき走査型透過電子顕微鏡による観察結果と粉末 X 線回折法により決定した原子座標を用いて得られるシミュレーション像を示す。図 3.6 の(a)および(e)が BF-および HAADF-STEM 像の実験像、(b)-(d)および(f)-(h)が Rietveld 法によって求めた原子座標を用いて計算した BF-および HAADF-STEM 像のシミュレーション像である。(b)および(f)は A-type, B-type, C-type すべての Si 原子サイトの原子変位パラメーター (B_A, B_B, B_C) を $1.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$ として計算した像、(c)および(g)は Rietveld 法によって得られた値と全く同じ原子変位パラメーターで計算した像、($B_A=1.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$, $B_B=1.1 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$, $B_C=1.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$)、(d)および(h)は前章の走査型透過電子顕微鏡観察から求めた原子変位パラメーター ($B_A=1.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$, $B_B=4.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$, $B_C=1.0 \times 10^{-1} \text{ nm}^2$) で計算した像である。(b)および(f)のように原子変位パラメーターがすべてのサイトで等しいとすると、前章の結果と同じようにすべてのサイトのコントラスト等しくなり、実験像と一致しない。また、(c)および(g)のように Rietveld 法によって決定した原子変位パラメーターを用いた場合、HAADF-STEM 像において実験像ではコントラストが弱くなっているサイトが逆に強いコントラストを示し、実験像と一致しない。一方、

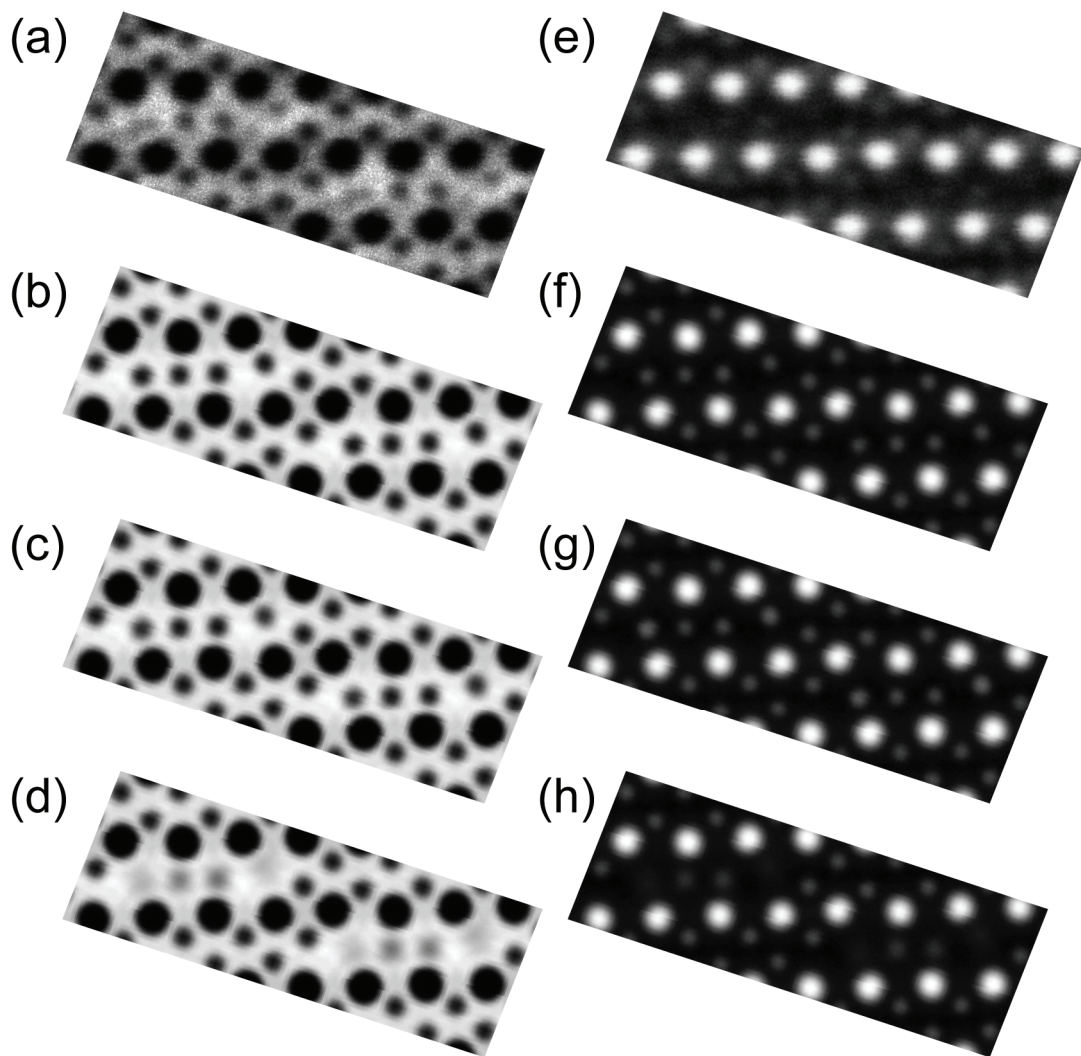


図 3.6 $\text{ReSi}_{1.75}$ の Si サイトの ADP を変化させて行った STEM 像のシミュレーション結果. (a)および(e)が BF-および HAADF-STEM 像の実験像, (b)-(d)および(f)-(h)がそれぞれ原子変位パラメーターを変化させて計算した BF-および HAADF-STEM 像のシミュレーション像である. (b)および(f)は A-type, B-type, C-type すべての Si 原子サイトの原子変位パラメーター (B_A, B_B, B_C) を $1.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$ として計算した像, (c)および(h)は $B_A=1.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$, $B_B=1.1 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$, $B_C=1.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$, (d)および(h)は $B_A=1.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$, $B_B=4.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$, $B_C=1.0 \times 10^{-1} \text{ nm}^2$ としてそれぞれ計算した像である.

(d)および(h)のように前節で決定したような大きな原子変位パラメーターを用いて計算した結果は実験像とよく一致している。粉末 X 線回折実験から決定した $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造と、走査型透過電子顕微鏡観察から決定した結晶構造とでは、C-type の Si サイトのうちの一つの Si サイトの位置がわずかに異なっていたが、それはこのサイトの原子変位が非常に大きいためコントラストが弱く、走査型透過電子顕微鏡で位置を決定するのが困難であるためだと考えられる。一方、粉末 X 線回折実験から決定した C-type の Si サイトの原子変位パラメーターと走査型透過電子顕微鏡観察から決定した C-type の Si サイトの原子変位パラメーターとでは、走査型透過電子顕微鏡観察から決定した値の方が大きく、粉末 X 線回折法によって決定した値では走査型透過電子顕微鏡観察の結果を再現できなかった。これは、原子番号（原子散乱因子）の大きく異なる Re と Si で構成された、対称性の低い化合物中の、複雑に配列した原子番号の小さな Si の原子変位パラメーターを、粉末 X 線回折法によって精緻化する事が困難であるためだと

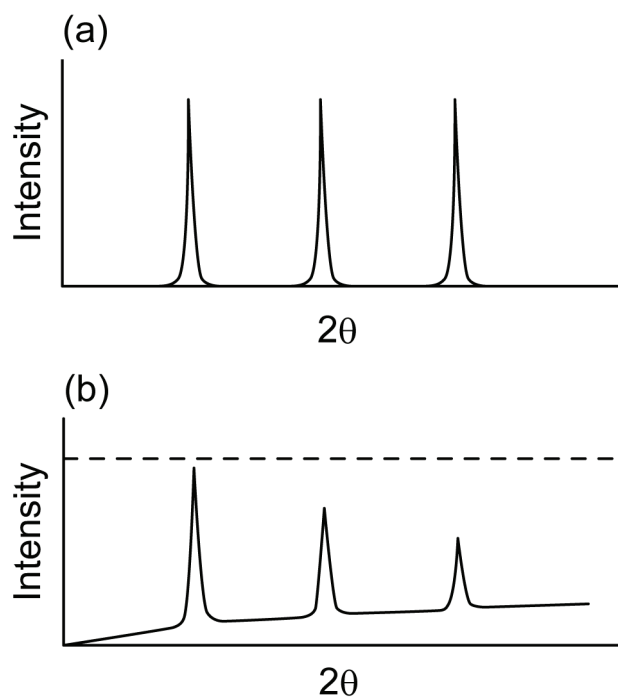


図 3.7 熱散漫散乱が粉末 X 線回折パターンに及ぼす影響の模式図. (a)熱散漫散乱がない場合, (b)熱散漫散乱がある場合.

考えられる。熱振動などによって原子変位パラメーターが増加する事によって粉末 X 線回折パターンが受ける影響は熱散漫散乱による(1)高角のバックグラウンドの増加と、(2)回折強度の減衰である[Cullity 1980]。図 3.7 に熱散漫散乱による粉末 X 線回折パターンへの影響を模式的に示した。実際に図 3.3 に示すように Si 空孔の配列に由来すると考えられるピークは、母格子の $C11_b$ 構造に起因する最も強いピークと比べると非常に小さく、このような強度の弱いピークの減衰や高角のバックグラウンドの増加から原子変位パラメーターを精緻化する事は困難であることが予想される。このように、 $ReSi_{1.75}$ の原子座標に関しては 走査型透過電子顕微鏡法よりも粉末 X 線回折の方がよい精度で決定する事ができ、 $ReSi_{1.75}$ の B-type や C-type の Si サイトの様に局所的に大きな原子変位の観察には粉末 X 線回折よりも走査型透過電子顕微鏡法の方が有利であることが分かる。

$ReSi_{1.75}$ の B-type や C-type の Si サイトが局所的に非常に大きな原子変位を有していることを更に確認するために、これまでに得られている球面収差補正のなされていない走査型透過電子顕微鏡による HAADF-STEM 観察結果と精緻化した結晶構造パラメーターを用いて行ったシミュレーションを比較する。図 3.8 に球面収差補正のなされていない走査型透過電子顕微鏡による HAADF-STEM 観察結果[桑原 2002]とシミュレーションの結果を示す。シミュレーションには次のようなパラメーターを用いた— $C_s = 1.0$ mm, $\Delta f = -50.0$ nm, $d = 10.0$ nm. 球面収差補正のなされていない走査型透過電子顕微鏡では空間分解能が不足しているため Si 原子コラムはバックグラウンドとして観察されており、Si 原子空孔近傍の広い領域が暗くなっている。(b)のシミュレーション像のように全ての Si サイトの原子変位パラメーターを等しく ($B_A = B_B = B_C = 1.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$) すると、Si 原子コラムが存在しない場所のみが暗くなり実験像のようにその周囲まで広い範囲で暗いコントラストを示すことはない。また、(c)の様子粉末 X 線回折によって決定した値 ($B_A = 1.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$, $B_B = 1.1 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$, $B_C = 1.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$) を用いても(b)とほぼ変わらず、Si 原子コラムが存在しない場所のみが暗くなり実験像とは異なる。一方、(d)の

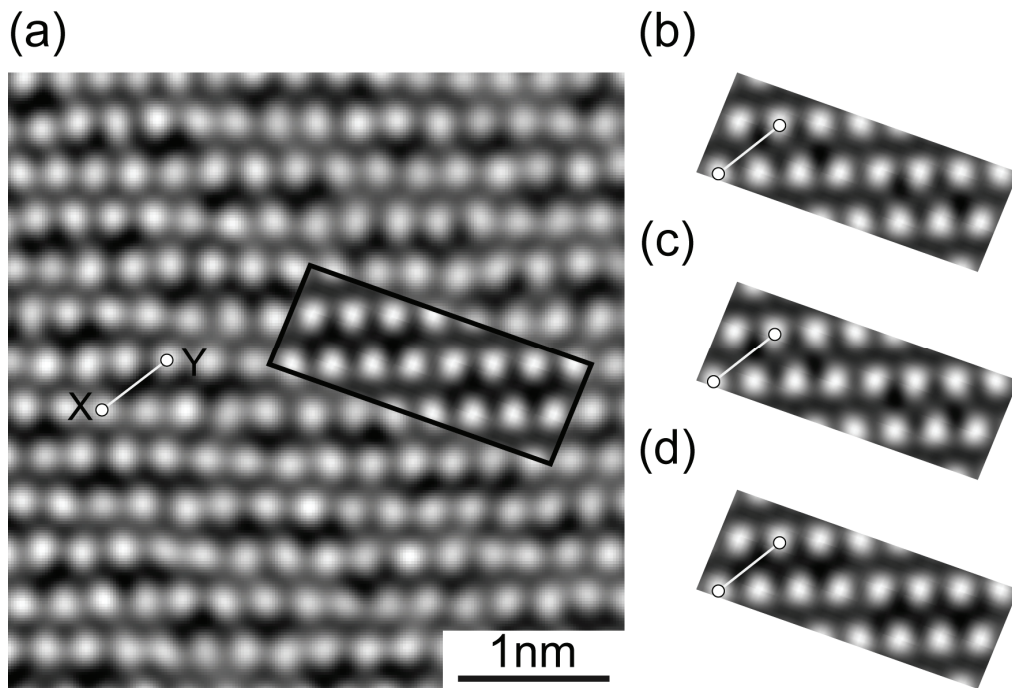


図 3.8 (a)球面収差補正のなされていない走査型透過電子顕微鏡による HAADF-STEM 観察結果[桑原 2002]と(b)-(d) HAADF-STEM 像のシミュレーションの結果. (b)は A-type, B-type, C-type すべての Si 原子サイトの原子変位パラメーター (B_A , B_B , B_C) を $1.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$ として計算した像, (c)は $B_A=1.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$, $B_B=1.1 \times 10^{-3} \text{ nm}$, $B_C=1.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$, (d)は $B_A=1.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$, $B_B=4.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$, $B_C=1.0 \times 10^{-1} \text{ nm}^2$ としてそれぞれ計算した像である. (a)には(d)のシミュレーション像がはめ込まれている.

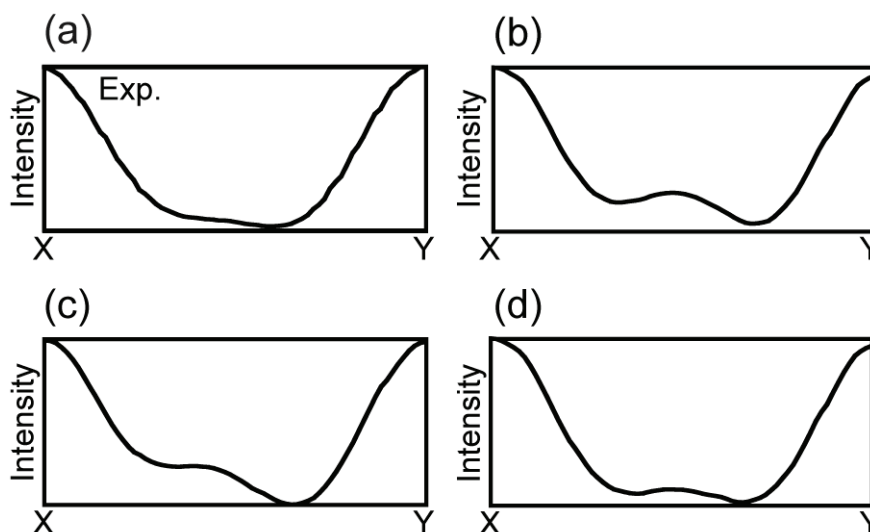


図 3.9 図 3.8 中の X-Y 間の強度プロファイル. (a)実験像における強度プロファイルの平均. (b), (c), (d)はそれぞれ図 3.9(b), (c), (d)のシミュレーション像の強度プロファイルである.

様に、非常に大きな原子変位パラメーターを B-type および C-type の Si サイトに与えると ($B_A=1.0\times 10^{-3} \text{ nm}^2$, $B_B=4.0\times 10^{-2} \text{ nm}^2$, $B_C=1.0\times 10^{-1} \text{ nm}^2$), (a)の差し込み図のように実験像とよく一致したシミュレーション像となる. また, (a)-(d)の実験像およびシミュレーション像において X-Y の間の強度プロファイルを示したのが図 3.9 である. (b), (c)の様に原子変位パラメーターが小さい時には X-Y 間の中間付近に明るいコントラストを示す場所が存在するが, (d)の様に非常に大きな原子変位パラメーターを与えると, 実験像とよく一致したプロファイルとなる. このように, これまで Si 空孔が存在する事のみによって生じると考えられてきた球面収差補正のなされていない走査型透過電子顕微鏡による HAADF-STEM 像における暗い領域は, Si 空孔とその近傍の Si 原子が有する大きな原子変位のために生じるということが明らかとなった.

図 3.10 に異なるデフォーカスで撮影した $\text{ReSi}_{1.75}$ の HREM 像とそれに対応するシミュレーション像を示す. シミュレーションは粉末 X 線回折から決定した原子座標と STEM 観察から決定した原子変位パラメーターを用いて行った. (a)および(b)の実験像

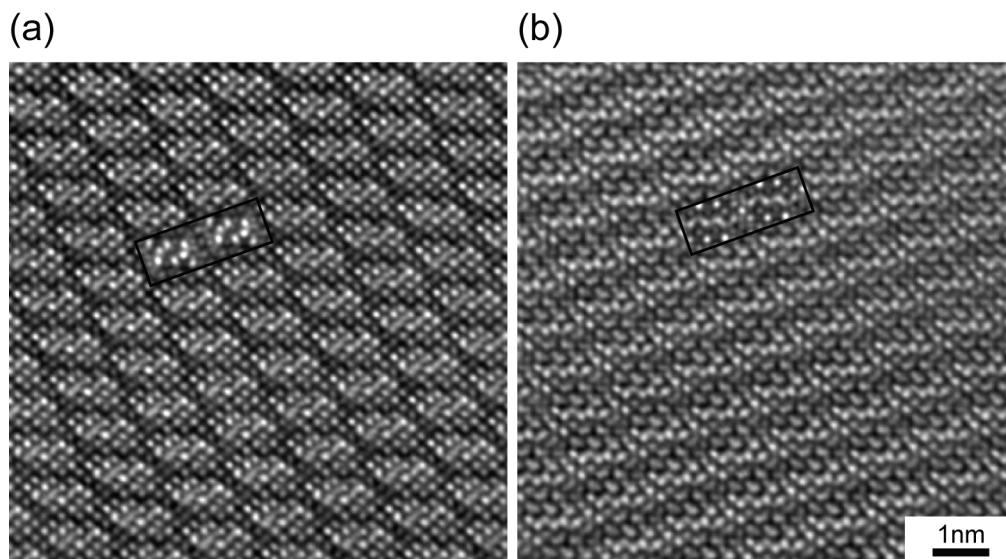


図 3.10 異なるディフォーカスで撮影した HREM 像とそれに対応するシミュレーション像. (a), (b)の実験像はそれぞれディフォーカス-43.3nm, -73.3nm で撮影した. (a)および(b)の差し込み図で示されているシミュレーション像はどちらも厚さ 10nm, ディフォーカスはそれぞれ-47.0nm, -77.0nm で計算した結果である.

はそれぞれディフォーカスが-43.3nm, -73.3nm で撮影したものである. (a)および(b)の差し込み図で示されているシミュレーション像はどちらも厚さ 10nm, ディフォーカスはそれぞれ-47.0nm, -77.0nm で計算したものである. 高分解能電子顕微鏡法ではこれまでに示した STEM 像とは異なりフォーカスを変えるとただ像がぼけるのではなく像が大きく変化するため, 異なるディフォーカスで撮影しシミュレーション像と比較した. また, HREM 観察においてディフォーカスの値は観察している場所に近い縁の部分に形成したアモルファスを用いて合わせる (ディフォーカス 0 とする) ためその絶対値には誤差があるが, 相対的な値の誤差は少ない. 図 3.10 では実験像もシミュレーション像もどちらも 30nm ディフォーカスが異なるものであり, どちらの場合もシミュレーション像は実験像をよく再現している. また, HREM 像においても B-type および C-type の Si サイトに大きな原子変位パラメーターを与えないとよく実験像を再現できなかった

ことから、これらのサイトが大きな原子変位を有する事が分かる。

以上の様に、粉末 X 線回折法によって決定した原子座標と前章で導かれた B-type, および C-type の Si サイトの大きな原子変位パラメーターを用いてシミュレーションを行った結果、球面収差補正のなされた走査型透過電子顕微鏡および球面収差補正のなされていない走査型透過電子顕微鏡、高分解能電子顕微鏡それぞれの観察結果とよく一致する事が明らかとなり、粉末 X 線回折法によって決定した原子座標および走査透過電子顕微鏡法観察から示唆された空孔近傍の Si 原子の大きな原子変位が妥当であることを確認する事に成功した。

3.5 考察

3.5.1 空孔規則配列相の安定性

$\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造は ReSi_2 という組成を有する C11_b 構造を母格子とし、12.5%の Si サイトに空孔が導入され、複空孔の形で配列した複雑な結晶構造を有する。 $\text{ReSi}_{1.75}$ がこのような組成であらわされ複雑な結晶構造を有するのは、1 金属原子当たりの価電子数 (Valence Electron Count: VEC) が 14 で安定化する化合物群に属するためだと考えられる。多くの遷移金属シリサイド、および遷移金属とゲルマニウム、ガリウムやスズの化合物がこのような化合物群に属する事が知られている [Pearson 1970, Vining 1995, Fredrickson 2004, Imai 2005, Simkin 2006]。これらの化合物が VEC=14 で安定化するのは遷移金属の d 軌道に 10 個、Si の sp 軌道に 4 個の計 14 個の電子が入ると全ての軌道が満たされるためである。次章でも示すように、 $\text{ReSi}_{1.75}$ が半導体的な電気特性を示す事を考えると [Gottlieb 1995, 桑原 2002, Gu 2003], $\text{ReSi}_{1.75}$ も VEC=14 で安定化する電子化合物に属すると考えることができる。Re の価電子数は 7, Si の価電子数は 4 なので、 $\text{ReSi}_{1.75}$ には VEC=14 を満たすように $(7 \times 1 + 4 \times 1.75 = 14)$ 空孔が導入されていると考えることができる。

走査型透過電子顕微鏡法及び粉末 X 線回折法による詳細な結晶構造解析の結果

ReSi_{1.75}の結晶構造は図 3.5 に示すように C11_b構造を母格子とし Si 複空孔が規則配列をした超格子構造を有する事が明らかとなった。また、規則的に導入される Si 複空孔近傍の Si 原子 (B-type, C-type の Si サイト) は Si 複空孔が導入されたことによって広い空隙を埋めるように大きくその位置を変え緩和する事が明らかとなった。また、それらのサイトは他のサイトと比べると広い空間を有するため非常に大きな原子変位を有する。ReSi_{1.75}に含まれている Si 空孔は構造的な空孔であるが、遷移金属シリサイドの様に共有結合性の強い化合物においても原子空孔の周りでは原子配列の緩和が起こり、大きな原子変位に表される局所的な異常が生じることが明らかとなった。

このように局所的に大きな原子変位は「ラトリング運動」と呼ばれ、フォノンの散乱源となるため、低い格子熱伝導率を示すことが知られている。「ラトリング運動」をする化合物としてはクラスレート化合物やスクッテルダイト化合物が挙げられ、これらは非常に低い格子熱伝導率を示し良好な熱電変換特性を有する化合物として精力的に研究されている[Sales 1996, Nolas 2000]。ReSi_{1.75}では空孔近傍の Si 原子が大きな原子変位を有する事から「ラトリング運動」によって低い格子熱伝導率を有し良好な熱電変換特性を有していると考えられる。実際に多結晶の ReSi_{1.75} 格子熱伝導率は 5.8W/mK [桑原 2002]と ReSi_{1.75}の母格子である C11_b構造を有する MoSi₂の格子熱伝導率 (15.0W/mK) [Dasgupta 2007]よりもずっと小さく空孔近傍の Si 原子の局所的に大きな原子変位は ReSi_{1.75}が良好な熱電変換特性を示す一つの原因であると考えられる。

3.5.2 ドメイン構造

図 3.1 に示したように ReSi_{1.75}単結晶中には厚さ 100nm-500nm の非常に細かい(001)_{C11b}双晶と[001]_{C11b}の周りに 90 度回転した関係にあるバリエントが存在し、2×2=4 種類のドメインが観察されている[星河 2000]。これらの 4 つのバリエントは Si 空孔規則配列の方向の違いによって生じていることを考えると、このようなドメイン構造は FZ 法に

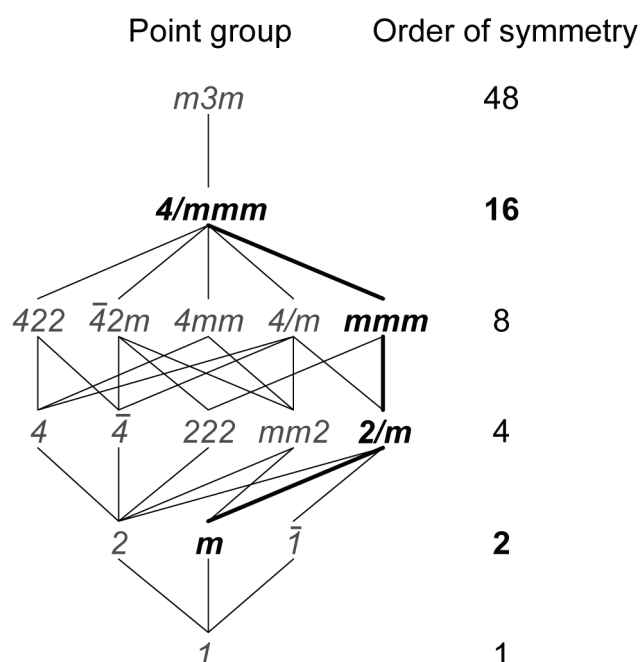


図 3.11 単斜晶系の結晶構造を有する $\text{ReSi}_{1.75}(\text{Cm})$ とその母構造である立方晶の C11_b 構造 ($I4/m\bar{3}m$) の点群および order of symmetry の関係.

よる単結晶育成の後，冷却の際に Si 空孔の規則不規則変態によって生じたと考えることができる．即ち，液相から凝固する際にまず Si 空孔不規則相として凝固した後，Si 空孔の規則不規則変態温度で Si 空孔規則配列相に変態し，その際に 4 つのバリエントが形成すると考えられる．高温相の Si 空孔不規則相の結晶構造としては $\text{ReSi}_{1.75}$ の母構造である C11_b 構造が考えられる．単斜晶系の結晶構造を有する $\text{ReSi}_{1.75}(\text{Cm})$ とその母構造である立方晶の C11_b 構造 ($I4/m\bar{3}m$) の点群の関係および対称操作の構成要素数 (order of symmetry) を図 3.11 に示す．母構造である C11_b 構造 ($I4/m\bar{3}m$) から空孔規則配列相 (Cm) への相変態によって order of symmetry は 16 から 2 に減少する．相変態によって生じうるバリエントの数は変態前の order of symmetry を変態後の order of symmetry で割ることによって求めることができる[Aizu, 1970]．したがって， $\text{ReSi}_{1.75}$ の場合は $16/2=8$ が生じうるバリエントの数となるが，観察されているバリエントの数は 4 であり一致しない． $[001]_{\text{C11}_b}$ の周りに 90 度回転した関係にあるバリエントは 4 回軸の対称要素を失う

ことによって生じるバリエントであり，図 3.11 では $4/mmm$ から mmm に対称性が落ちることに対応する．また， $(001)_{C11b}$ に平行な双晶は $(100)_{C11b}$ の鏡映面を失うことによってできるバリエントであり，図 3.11 では mmm から $2/m$ に対称性が落ちることに対応する．したがって，観察されていないバリエントは $2/m$ から m に対称性が落ちる事，即ち， $[010]_{C11b}$ に平行な 2 回らせん軸を失うことによって生じるバリエントであることが分かる．しかし，図 3.12 の様に， $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造では $[010]_{C11b}$ に平行な 2 回らせん軸を失うことによって生じる 2 つのバリエントの差は，わずかな B-type および C-type の Si サイトの位置の違いだけでありほとんど差がなく，空間群が Cm と $C2/m$ の場合で反射条件が同じであるため TEM 観察ではバリエントを観察する事が出来ないと考えられる．以上のように， $\text{ReSi}_{1.75}$ が図 3.1 のようなドメイン構造を有するのは $\text{ReSi}_{1.75}$ が高温相として $C11b$ 構造の Si 空孔不規則相を有するためだと考えられる．

図 3.1 に示したように $\text{ReSi}_{1.75}$ に存在する 4 つのバリエントのうち双晶の関係にある二つのドメインの境界が $(001)_{C11b}$ に平行であるのに対して， $[001]_{C11b}$ の周りに 90 度回転

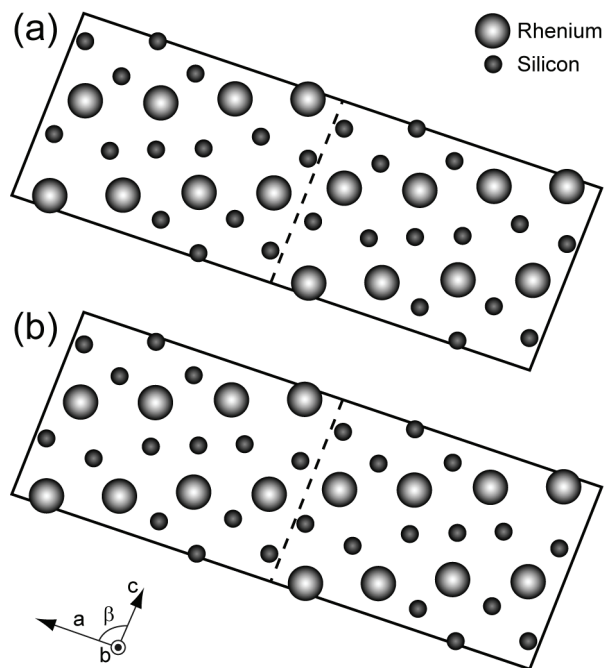


図 3.12 $[010]_{C11b}$ に平行な 2 回らせん軸を失うことによって生じる 2 つのバリエント．

した関係にあるドメインの境界は決まった面にそっていない。このようなドメイン境界の結晶面に関しては相変態における結晶構造の変化から、以下に示す強弾性理論に基づき解析を行うことができる[Aizu 1970, Sapriel 1975]。相変態が起こり q 個のドメイン S_i ($i=1, 2, \dots, q$) が形成した時にドメイン S_i には自発ひずみ ($\mathbf{e}(S_i)$) が生じる。Aizu は修正自発ひずみテンソル ($\mathbf{e}_s(S_i)$) を自発ひずみテンソルとそれぞれのドメインの自発ひずみテンソルの平均の差として次のような式で定義した[Aizu 1970]。

$$\mathbf{e}_s(S_i) = \mathbf{e}_s(S_i) - \frac{1}{q} \sum_{k=1}^q \mathbf{e}(S_k). \quad (3.1)$$

自発ひずみテンソルの成分は相変態が起こる前の格子定数 ($a_0, b_0, c_0, \alpha_0, \beta_0, \gamma_0$) と相変態後の格子定数 ($a_1, b_1, c_1, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1$) を用いて次式であらわされる[Schlenker 1978]。

$$\mathbf{e}(S_i) = \begin{pmatrix} l_{11} & l_{12} & l_{13} \\ l_{21} & l_{22} & l_{23} \\ l_{31} & l_{32} & l_{33} \end{pmatrix},$$

$$l_{11} = \frac{a_1 \sin \beta_1 \sin \gamma_1^*}{a_0 \sin \beta_0 \sin \gamma_0^*} - 1,$$

$$l_{22} = \frac{b_1 \sin \alpha_1}{b_0 \sin \alpha_0} - 1,$$

$$l_{33} = \frac{c_1}{c_0} - 1,$$

$$l_{12} = l_{21} = \frac{1}{2} \left(\frac{b_1 \sin \alpha_1 \cos \gamma_0^*}{b_0 \sin \alpha_0 \cos \gamma_0^*} - \frac{a_1 \sin \beta_1 \cos \gamma_1^*}{a_0 \sin \beta_0 \cos \gamma_0^*} \right),$$

$$l_{13} = l_{31} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{a_1 \cos \beta_1}{a_0 \sin \beta_0 \cos \gamma_0^*} + \frac{\cos \gamma_0^*}{\sin \gamma_0^*} \left(\frac{b_1 \cos \alpha_1}{b_0 \sin \alpha_0} - \frac{c_1 \cos \alpha_0}{c_0 \sin \alpha_0} \right) - \frac{c_1 \cos \beta_1}{c_0 \sin \beta_0 \cos \gamma_0^*} \right\},$$

$$l_{23} = l_{32} = \frac{1}{2} \left(\frac{b_1 \cos \alpha_1}{b_0 \sin \alpha_0} - \frac{c_1 \cos \alpha_0}{c_0 \sin \alpha_0} \right). \quad (3.2)$$

ここで、 γ_j^* は逆格子ベクトル \mathbf{a}^* と \mathbf{c}^* のなす角であり、実空間の格子定数とは次のような関係にある [Koch 2004]。

$$\cos \gamma_j^* = \frac{\cos \beta_j \cos \gamma_j - \cos \alpha_j}{\sin \beta_j \sin \gamma_j}. \quad (3.3)$$

以上の様に定義される自発ひずみテンソルおよび、修正自発ひずみテンソルを $\text{ReSi}_{1.75}$ に適応する。 $\text{ReSi}_{1.75}$ で観察された4つの異なるドメインを $F_i (i=1, 2, 3, 4)$ とし、図 3.13 の様に F_1 - F_2 および F_3 - F_4 は双晶の関係、 F_1 - F_3 および F_2 - F_4 は $[001]_{\text{C11b}}$ の周りに 90 度回転した関係を有するとする。また、高温相として考えられる C11b 構造の Si 空孔不規則配列相を P とする。それぞれの相の格子定数 $(a_p, b_p, c_p, \alpha_p, \beta_p, \gamma_p)$ および $(a_{F_i}, b_{F_i}, c_{F_i}, \alpha_{F_i}, \beta_{F_i}, \gamma_{F_i})$ を以下のようにとる。

$$a_p = b_p = 3.1324, c_p = 7.6836, \alpha_p = \beta_p = \gamma_p = 90^\circ,$$

$$a_{F_1} = 3.1248, b_{F_1} = 3.1400, c_{F_1} = 7.6836, \alpha_{F_1} = \gamma_{F_1} = 90^\circ, \beta_{F_1} = 89.861^\circ,$$

$$a_{F_2} = 3.1248, b_{F_2} = 3.1400, c_{F_2} = 7.6836, \alpha_{F_2} = \gamma_{F_2} = 90^\circ, \beta_{F_2} = 90.139^\circ,$$

$$a_{F_3} = 3.1400, b_{F_3} = 3.1248, c_{F_3} = 7.6836, \alpha_{F_3} = \gamma_{F_3} = 90^\circ, \beta_{F_3} = 89.861^\circ,$$

$$a_{F_4} = 3.1400, b_{F_4} = 3.1248, c_{F_4} = 7.6836, \alpha_{F_4} = \gamma_{F_4} = 90^\circ, \beta_{F_4} = 90.139^\circ.$$

相変態後のそれぞれのドメイン $F_i (i=1, 2, 3, 4)$ の格子定数は粉末 X 線回折から決定した値から計算した。また、相変態前の相 P の格子定数は粉末 X 線回折から決定した値を

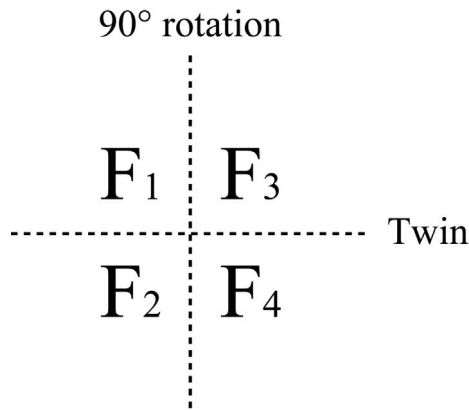


図 3.13 $\text{ReSi}_{1.75}$ で観察される4つのドメイン $F_i (i=1, 2, 3, 4)$ の関係。

用いて立方晶の対称性を有するように平均をとり計算した。ReSi_{1.75}の高温相から1つのドメインF_iへの相変態に伴う自発ひずみテンソルは式(3.2)を用いて次のようにあらわすことができる。

$$\begin{aligned}
 e(F_1) &= \begin{pmatrix} l_{11} & 0 & l_{13} \\ 0 & l_{22} & 0 \\ l_{13} & 0 & l_{33} \end{pmatrix}, \\
 e(F_2) &= \begin{pmatrix} l_{11} & 0 & -l_{13} \\ 0 & l_{22} & 0 \\ -l_{13} & 0 & l_{33} \end{pmatrix}, \\
 e(F_3) &= \begin{pmatrix} l_{11} & 0 & 0 \\ 0 & l_{22} & l_{13} \\ 0 & l_{13} & l_{33} \end{pmatrix} \\
 e(F_4) &= \begin{pmatrix} l_{11} & 0 & 0 \\ 0 & l_{22} & -l_{13} \\ 0 & -l_{13} & l_{33} \end{pmatrix}. \tag{3.4}
 \end{aligned}$$

したがって、修正自発ひずみテンソルは式(3.1)を用いて次のようにあらわすことができる。

$$\begin{aligned}
 e_s(F_1) &= \begin{pmatrix} \frac{l_{11}-l_{22}}{2} & 0 & l_{13} \\ 0 & \frac{l_{11}-l_{22}}{2} & 0 \\ l_{13} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\
 e_s(F_2) &= \begin{pmatrix} \frac{l_{11}-l_{22}}{2} & 0 & -l_{13} \\ 0 & \frac{l_{11}-l_{22}}{2} & 0 \\ -l_{13} & 0 & 0 \end{pmatrix},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
e_s(F_3) &= \begin{pmatrix} \frac{l_{22}-l_{11}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{l_{11}-l_{22}}{2} & l_{13} \\ 0 & l_{13} & 0 \end{pmatrix}, \\
e_s(F_4) &= \begin{pmatrix} \frac{l_{22}-l_{11}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{l_{11}-l_{22}}{2} & -l_{13} \\ 0 & -l_{13} & 0 \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{3.5}$$

ドメイン境界の結晶面はひずみの整合性を保たなければならず、数学的には次式を満たしていることが必要である[Sapriel 1975].

$$\left(e_{sij}^{(1)} - e_{sij}^{(2)} \right) x_i x_j = 0. \tag{3.6}$$

(3.6)式は原点を頂点とする円錐を表している。境界面は座標系の取り方によらないので、円錐が平面に縮退する場合を除き単一の点を持つ円錐は物理的に有効な解ではない[Sapriel 1975]. 円錐が平面に縮退するための条件は以下の式であらわされる。

$$\det \left| e_{sij}^{(1)} - e_{sij}^{(2)} \right| = 0. \tag{3.7}$$

このような条件を $\text{ReSi}_{1.75}$ の F_1 - F_2 および F_3 - F_4 のドメイン境界にあてはめると式(3.7)はそれぞれ $xz=0$ および $yz=0$ となり、 $\text{ReSi}_{1.75}$ の F_1 - F_2 および F_3 - F_4 のドメイン境界は $z=0$ 即ち、 $(001)_{\text{C11b}}$ となり、実験結果と一致する。一方、 F_1 - F_3 および F_2 - F_4 のドメイン境界にあてはめると式(3.7)はそれぞれ下記の様になる。

$$(l_{11}-l_{22})x^2+(l_{22}-l_{11})y^2+2l_{13}xz-2l_{13}yz=0, \quad (l_{11}-l_{22})x^2+(l_{22}-l_{11})y^2+2l_{13}xz+2l_{13}yz=0. \tag{3.8}$$

式(3.8)を満たすような面は数学的に存在しないので、 F_1 - F_3 および F_2 - F_4 のドメイン境界は決まった面に沿わないことが予想され、実験結果と一致する。

以上の様な強弾性理論を用いたドメイン境界の解析ではドメイン境界の結晶面は2

つのドメイン間でのひずみの整合性を満たすように決定される。したがって、TEMで観察する事が出来なかったもう一つのバリエント、 $[010]_{C11b}$ に平行な2回らせん軸を失うことによって生じるバリエント、では空孔近傍でのSi原子の位置のみの違いしかなく自発ひずみが生じないため、決まった面に沿わないドメイン境界となることが予想される。

3.6 結言

種々の電子顕微鏡法と放射光X線を用いた粉末X線回折によって $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造を決定する事に成功した。 $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造は $C11_b$ 構造を母格子とし複空孔が規則配列した超格子構造である。また、複空孔近傍のSi原子は複空孔によって生じた空間を埋めるように大きく緩和している。さらに複空孔近傍のSi原子は他のSi原子よりも広い空間を有するため大きな原子変位を有する事が明らかとなった。本章で得られた結果をまとめると以下ようになる。

- (1) 走査型透過電子顕微鏡観察結果から考えられる結晶構造モデルを初期条件として、放射光X線回折実験法による結晶構造の精緻化を行い、 $\text{ReSi}_{1.75}$ が $C11_b$ 構造を母格子とし規則的に複空孔が配列した結晶構造を有する事を明らかにした。また、 $\text{ReSi}_{1.75}$ がこのように複雑な結晶構造を有するのはこの化合物がVEC=14で電子的に安定化するためである。
- (2) 走査型透過電子顕微鏡および、高分解能電子顕微鏡による観察結果と、Rietveld法によって決定した結晶構造パラメーターを用いたシミュレーションを比較する事によって、複空孔近傍のSiサイトの原子変位が他のサイトよりも大きいことを明らかにした。
- (3) 単結晶の $\text{ReSi}_{1.75}$ で観察されているドメイン構造は、 $\text{ReSi}_{1.75}$ が高温相として $C11_b$ 構造のSi空孔不規則配列相を考えることで結晶学的に矛盾なく説明がつく。また、Si空孔不規則配列相から空孔規則配列相への相変態前後でのひずみの整合性を満

たすようにドメイン境界が形成すると考えると，一つのバリエントは $(001)_{\text{C11b}}$ がドメイン境界となり，もう一つのバリエントは決まった面に沿わないことが予想され実験結果とよく一致する．

参考文献

- Tanaka K, Inui H, Ohba T, Tsutsui S, Mizumaki M, *Mat Res Symp Proc* 2004;793:305.
- Izumi F, Momma K, *Solid Stat Phenom* 2007;130:15.
- Kilaas R, Own C, Deng B, Tsuda K, Sinkler W, Marks L, 2006 NCEMSS from EDM v2.0.1
<http://www.numis.northwestern.edu/edm/>.
- Ishizuka K, *J Electron Microsc* 2001;50:291.
- Ishizuka K, *Ultramicroscopy*, 2002;90:71.
- Pearson WB, *Acta Cryst B* 1970;26:1044.
- Vining CB, *Thermoelectric Properties of Silicides*, In *CRC Handbook of Thermoelectrics*,
Rowe DM, eds., 1995, CRC Press LLC, Boca Raston.
- Fredrickson DC, Lee S, Hoffmann R, Lin J, *Inorg Chem* 2004;43:6151.
- Imai Y, Watanabe A, *Intermetallics* 2005;13:233.
- Simkin BA, Ishida A, Okamoto NL, Kishida K, Tanaka K, Inui H, *Acta Mater* 2006;54:2857.
- Gottlieb U, Lamgert-Andron, Nava F, Affronte M, Laborde O, Roualt A, Mader R, *J Appl Phys* 1995;78(6):3902.
- Gu JJ, Kuwabara K, Tanaka K, Inui H, Yamaguchi M, Yamamoto A, Ohta T and Obara H,
Mat Res Symp Proc 2003;753:BB6.10.1.
- Sales BC, Mandrus D, Williams RK, *Science* 1996;272:1325.
- Nolas GS, Weakley TJR, Cohn JR, Sharma R, *Phys Rev B* 2000;61:3845.
- Dasgupta T, Umarji AM, *Intermetallics* 2007;15:128.
- Aizu K, *Phys Rev B* 1970;2(3):754.
- Sapriel J, *Phys Rev B* 1975;12(11):5128.
- Schlenker JL, Gibbs GV, Boisen MB, *Acta Cryst A* 1978;34:52.

Koch E, *Crystal Geometry and Symmetry*, In *International Tables for Crystallography. 3rd edition. Mathematical, physical and chemical tables, vol. C*, Prince E, eds., 2004, The International Union of Crystallography, Kluwer Academic Press, Dordrecht.

星河浩介, 2000, 京都大学大学院工学研究科修士学位論文.

中井泉, 泉富士夫, 2009, 粉末 X 線解析の実際 第 2 版 (朝倉書店).

Cullity BD, 訳 松村源太郎, 1980, 新版カリティ X 線回折要論 (アグネ).

桑原孝介, 2002, 京都大学大学院工学研究科修士学位論文.

第四章 熱電変換特性

4.1 緒言

ReSi_{1.75}の熱電特性に関しては第一章で述べたように種々の報告がなされてきたが [Nesphor 1961, 1965, Siegrist 1983], 最近の単結晶を用いた ReSi_{1.75}の熱電特性の測定の結果から, 大きな異方性を有する事が明らかとなっている[桑原 2002, Gu 2003]. また, GuらはIvanenkoらのバンド計算の結果[Ivanenko 2002]を用いて, ReSi_{1.75}の電気抵抗率, ゼーベック係数の異方性とその異方的なバンド構造に起因していると結論づけている [Gu 2005]. さらに, 最近の Qiu らによるバンド計算の結果も Ivanenko らの計算とほぼ同じ結果を得ている[Qiu 2008]. 図 4.1 に Ivanenko らおよび, Qiu らによるバンド計算の結果および表 4.1 にそれぞれの方向における有効質量を示す[Ivanenko 2002, Qiu 2008]. どちらの計算も ReSi_{1.75}の結晶構造として Gottlieb らの決定した結晶構造[Gottlieb 1995]を用いて, バンド計算を行っているが, 前章で決定した様に ReSi_{1.75}の結晶構造は C11_b構造を母格子として複空孔が規則配列した結晶構造を有しており, Ivanenko らや Qiu らの計算結果は実際の結晶構造を反映したものではない. そこで本研究では前章で決定した ReSi_{1.75}の結晶構造をもとにバンド計算を行い ReSi_{1.75}の異方的な電気伝導を理解する事を目的としている. ReSi_{1.75}は高温領域で良好な熱電変換特性を示す材料であり, これまでの研究では室温以上の温度範囲でしか熱電特性の測定は行われていなかったが, ReSi_{1.75}の異方的な電気伝導を理解するうえで室温以下の特性を測定する必要があるため, 再度, ReSi_{1.75}単結晶の熱電特性を室温以下の低温から測定した. 本章では ReSi_{1.75}の熱電特性の測定結果とバンド計算の結果を比較し, ReSi_{1.75}の異方的な電気伝導を理解する事を目的としている. また, 第三元素置換した ReSi_{1.75}の熱電特性の測定結果[桑原 2002, 坂巻 2004, 寺田 2006]に関しても二元系 ReSi_{1.75}の結果をもとに考察を行い特性向上のための指針を示す.

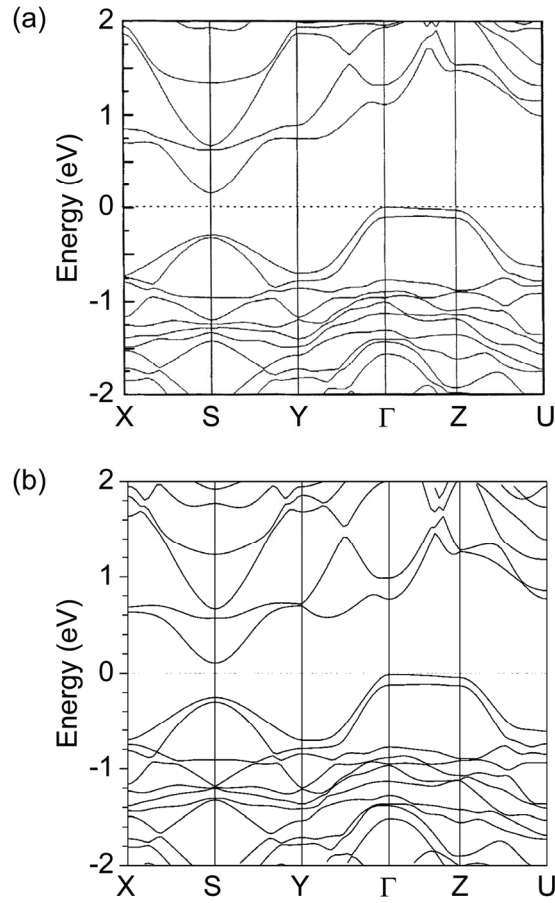


図 4.1 (a)Ivanenko らによる $\text{ReSi}_{1.75}$ のバンド計算結果[Ivanenko 2002]および(b)Qiu らによる $\text{ReSi}_{1.75}$ のバンド計算結果[Qiu 2008]. 図中のブリルアンゾーンの高対称点はそれぞれ $\Gamma(0,0,0)$, $X(1/2,0,0)$, $Y(0,1/2,0)$, $Z(0,0,1/2)$, $S(1/2,1/2,0)$, $U(1/2,0,1/2)$ である.

表 4.1 (a)Ivanenko らによる $\text{ReSi}_{1.75}$ の有効質量の計算結果[Ivanenko 2002]および (b)Qiu らによる $\text{ReSi}_{1.75}$ の有効質量の計算結果[Qiu 2008].

(a)	[001] _{C11b}			(b)	[001] _{C11b}		
	[100] _{C11b}	[010] _{C11b}	[001] _{C11b}		[100] _{C11b}	[010] _{C11b}	[001] _{C11b}
Electrons	$0.35m_0$	$0.32m_0$	$0.37m_0$	Electrons	$0.40m_0$	$0.40m_0$	$0.39m_0$
Holes	$0.27m_0$	$0.27m_0$	$11.82m_0$	Holes	$0.24m_0$	$0.24m_0$	$10.60m_0$

4.2 実験方法

Re:Si=4:7の仕込み組成で、高純度のReおよびSiを用いて、Ar雰囲気中でアーク溶解法によって直径約15mm、長さ約10cmのロッド状の多結晶試料を作製した。得られたロッド状の多結晶試料を用いて光学式浮遊帯域熔融（Floating Zone melting :FZ）法によって $\text{ReSi}_{1.75}$ 単結晶を作製した。 $\text{ReSi}_{1.75}$ の単結晶育成はAr雰囲気において結晶成長速度2.5mm/hで、熔融域を攪拌するために浮遊帯域の上下を互いに逆向きになるように回転させて行った。このようにして得られた単結晶試料を均質化するために、試料を石英管にAr封入し1173Kで24h保持し炉冷する熱処理を行った。

得られた単結晶試料の結晶方位を背面反射ラウエ法によって同定し、 $[100]_{\text{C11b}}$ または $[010]_{\text{C11b}}$ （a方位）と $[001]_{\text{C11b}}$ （c方位）を長軸方向とした2種類の試料（ $2 \times 2 \times 7 \text{mm}^3$ ）を作製した。前章で示したように、 $\text{ReSi}_{1.75}$ には $[001]_{\text{C11b}}$ まわりに 90° 回転の関係にあるドメインが存在する。これら二つのドメインは熱電特性測定のために作製した試料サイズと比べると小さいため、a方位の試料は単斜晶系の結晶構造を有する $\text{ReSi}_{1.75}$ では等価ではない二つの方位である $[100]_{\text{C11b}}$ と $[010]_{\text{C11b}}$ が混在した試料となっている。a方位とc方位の二種類の試料の熱電変換特性の評価を行うために電気抵抗率および、ゼーベック係数をULVAC社製のZEM2を用いて四端子法および、定常直流法で測定した。測定はHe減圧雰囲気中で173K～1073Kの温度範囲で行った。

前述のとおり、熱電特性を評価するための試料は大きなサイズの試料が必要であるため、微細なドメイン構造を有する $\text{ReSi}_{1.75}$ では等価ではない二つの方位である $[100]_{\text{C11b}}$ と $[010]_{\text{C11b}}$ が混在した試料の測定しかできない。そこで、 $[001]_{\text{C11b}}$ まわりに 90° 回転の関係にあるバリエーションが試料中に存在しない微小な試料を作製し、四端子法による電気抵抗率の測定を行い、 $[100]_{\text{C11b}}$ と $[010]_{\text{C11b}}$ の電気特性の異方性を調べた。まず、試料を約 $1 \times 1 \times 0.1 \text{mm}^3$ に放電加工機を用いてスライスした後、一辺が約0.2mmになるまで研磨し最終的に約 $1 \times 0.2 \times 0.1 \text{mm}^3$ の試料を作製した。得られた試料のうち、試料中に 90° 回転の関係にあるバリエーションが存在しないものを選別するために背面反射ラウエ法及び、4軸

X線回折装置を用いて試料の方位を確認した。90°回転の関係にあるバリエーションが存在しない事が確認された試料に対して外径25 μm のAl細線をワイヤーボンダーで付着させ、四端子法によって電気抵抗率の測定を行った。

ReSi_{1.75}の異方的な熱電特性を解析するために前章で精緻化したReSi_{1.75}の結晶構造パラメーターを用いて局所密度近似(Local Density Approximation :LDA)に基づくフルポテンシャル線形増強平面波 (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW)法[Andersen 1975, Blaha 1990]によるバンド計算をElk [Dewhurst 2004]を用いて行った。計算には、2 \times 8 \times 4のk点メッシュを用い、有効質量テンソルを計算するための微小な逆格子ベクトルの大きさは0.01とした。

4.3 実験結果

4.3.1 熱電変換特性の測定

図4.2にa方位およびc方位の電気抵抗率を173Kから1073Kまで測定した結果を示す。どちらの方位も約200K以下の温度域では温度の増加と共に電気抵抗率は増加し金属的な電気伝導を示すが、約200K以上の温度域では温度の増加と共に電気抵抗率は減少し半導体的な電気伝導を示す。また、a方位とc方位の電気抵抗率を比べると、c方位の電気抵抗率の方が大きな値を有し、大きな異方性を有する。

図4.3にa方位およびc方位のゼーベック係数を173Kから1073Kまで測定した結果を示す。a方位のゼーベック係数は測定した全ての温度範囲で正の値を有するのに対して、c方位のゼーベック係数は約250K以下の低温では正の値であるが、それ以上の温度では負の値を有し、方位によってゼーベック係数の符号が異なるという他の材料では見られない大きな異方性を有する。a方位では約200K以下では温度の増加と共にゼーベック係数は増加し、それ以上の温度では、温度の増加と共に減少する。一方c方位では、約200Kから400Kの温度で、温度の増加と共に急激にゼーベック係数が減少し、正の値から負の値に変化し、それ以上の温度においては温度の増加と共に緩やか

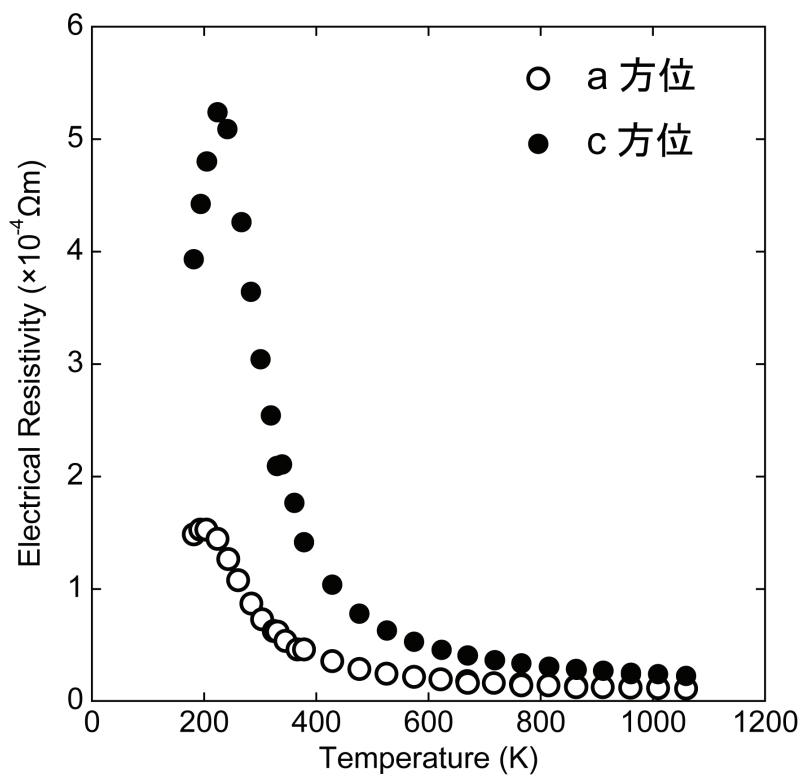


図 4.2 a 方位および c 方位の $\text{ReSi}_{1.75}$ の電気抵抗率の測定結果.

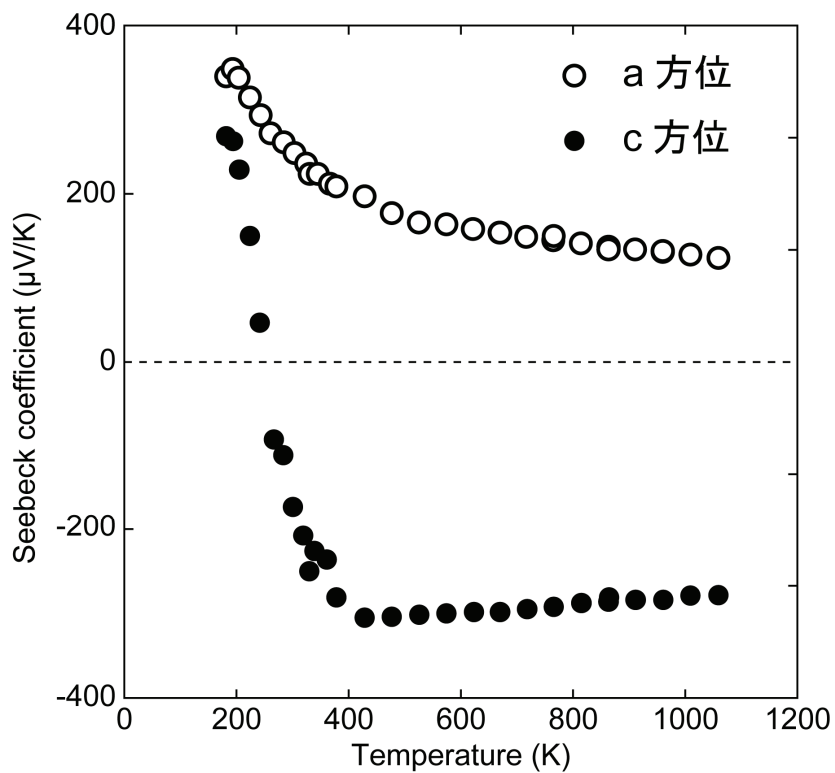


図 4.3 a 方位および c 方位の $\text{ReSi}_{1.75}$ のゼーベック係数の測定結果.

にゼーベック係数の絶対値が減少する。

以上の様な熱電特性の測定は比較的大きなサイズの試料で行っているため、前節で述べたとおり、 a 方位の試料には空孔が規則配列した単斜晶系の結晶構造を有する $\text{ReSi}_{1.75}$ では等価ではない二つの方位である $[100]_{\text{C11b}}$ と $[010]_{\text{C11b}}$ が混在している。これら二つの方位の電気伝導特性の異方性を調べるために、図 4.4 に示したような微小な試料を作製して室温の電気抵抗率を測定した。まず、二つの方位 $[100]_{\text{C11b}}$ と $[010]_{\text{C11b}}$ を背面反射ラウエ法で識別した結果を示す。図 4.5(a)に $[001]_{\text{C11b}}$ 入射の背面反射ラウエ写真を示す。立方晶系の結晶構造を有する C11_b 構造では $[001]$ に 4 回回転対称軸が存在するため、図 4.5(b)の様に背面反射ラウエ像も 4 回回転対称性を有するが、図 4.5(a)に示した $\text{ReSi}_{1.75}$ の背面反射ラウエ写真には $[001]_{\text{C11b}}$ まわりに 4 回回転対称性がなく、母格子だけではなく、空孔規則配列を反映した回折パターンを呈していることが分かる。図 4.5(a)に示した背面反射ラウエ像の対称性を考えると、図のように矢印 a 、 b のどちらかの方向がそれぞれ、 $[100]_{\text{C11b}}$ 、 $[010]_{\text{C11b}}$ であると考えることができる。以上の様にして背面反射ラウエ法によって試料中に 90° 回転の関係にあるバリエントが存在しない事を確認した微小な試料を 4 軸 X 線回折装置を用いて空孔規則配列に伴う超格子反射によって結晶方位を同定したところ、図 4.4、図 4.5(a)の矢印 a 、 b がそれぞれ $[100]_{\text{C11b}}$ 、 $[010]_{\text{C11b}}$ であることが明らかとなった。このようにして $[010]_{\text{C11b}}$ を長手方向とすることが明らかとなった微小な試料に Al ワイヤを付着させ、四端子法によって電気抵抗率の測定を行った

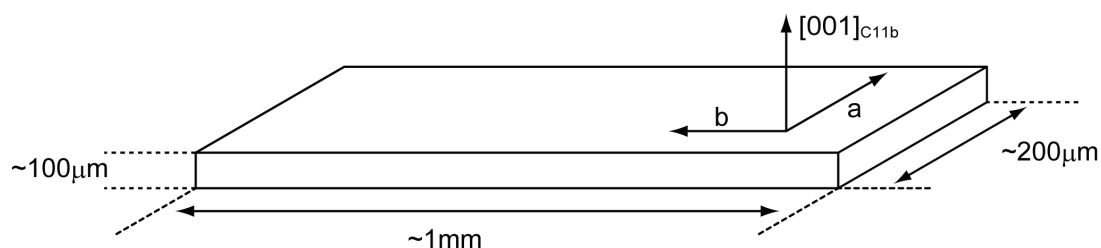


図 4.4 $\text{ReSi}_{1.75}$ の $[100]_{\text{C11b}}$ と $[010]_{\text{C11b}}$ の電気伝導特性の異方性を調べるための微小試料の模式図。

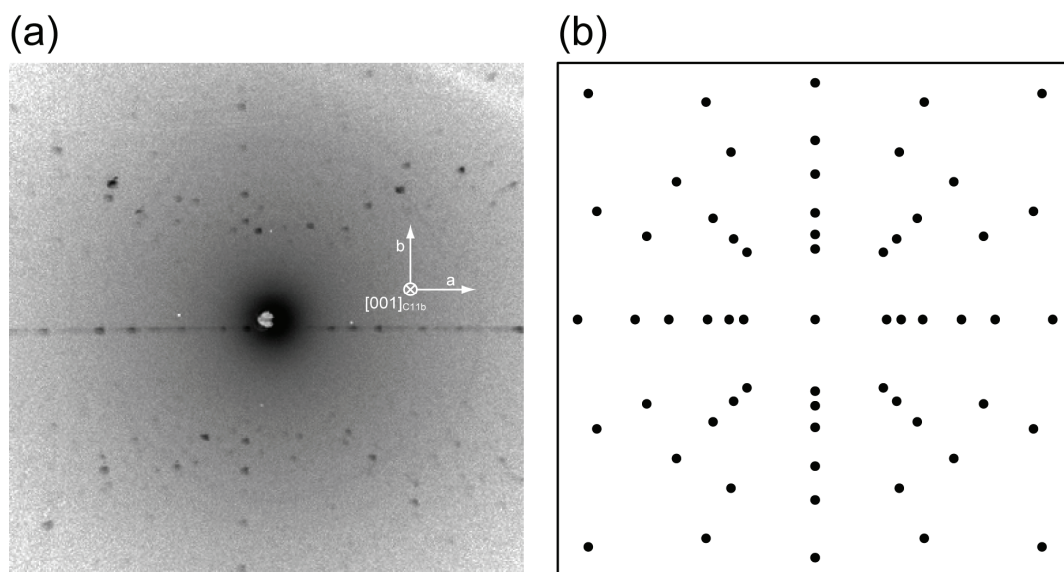


図 4.5 (a)[001]_{C11b}入射の ReSi_{1.75} 微小試料の背面反射ラウエ写真. (b)C11_b 構造の [001]_{C11b} 入射の背面反射ラウエ写真のシミュレーション像.

た. [010]_{C11b} の電気抵抗率の測定を行った結果, $1.6 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$ と a 方位の室温における電気抵抗率 ($0.9 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$) よりも大きな値を有する事が明らかとなった. a 方位の試料は [100]_{C11b} と [010]_{C11b} が混在しているので, 電気抵抗率は [100]_{C11b} と [010]_{C11b} の中間の値を有するはずであり, [100]_{C11b} の電気抵抗率は a 方位の試料よりも小さいことが予想される. このように, [100]_{C11b} と [010]_{C11b} の電気抵抗率を比べると, [010]_{C11b} の方が高い電気抵抗率を有する事が明らかとなった.

4.3.2 バンド計算

図 4.6 に FP-LAPW 法によって行った ReSi_{1.75} のバンド計算結果を示す. また, 図 4.6 における単斜晶のブリルアンゾーンの高対称点 (high-symmetry point) を図 4.7 に示す. 局所密度近似を用いた計算ではバンドギャップの大きさを過小評価してしまうため, 今回のバンド計算ではバンドギャップが無くなり, ReSi_{1.75} のバンドギャップ再現する事が出来なかった. 図 4.6 に示した今回の計算結果と, 図 4.1 に示したこれまでの計算結果とでは結晶構造が異なるためブリルアンゾーンの高対称点は一致しないが, 単斜晶系

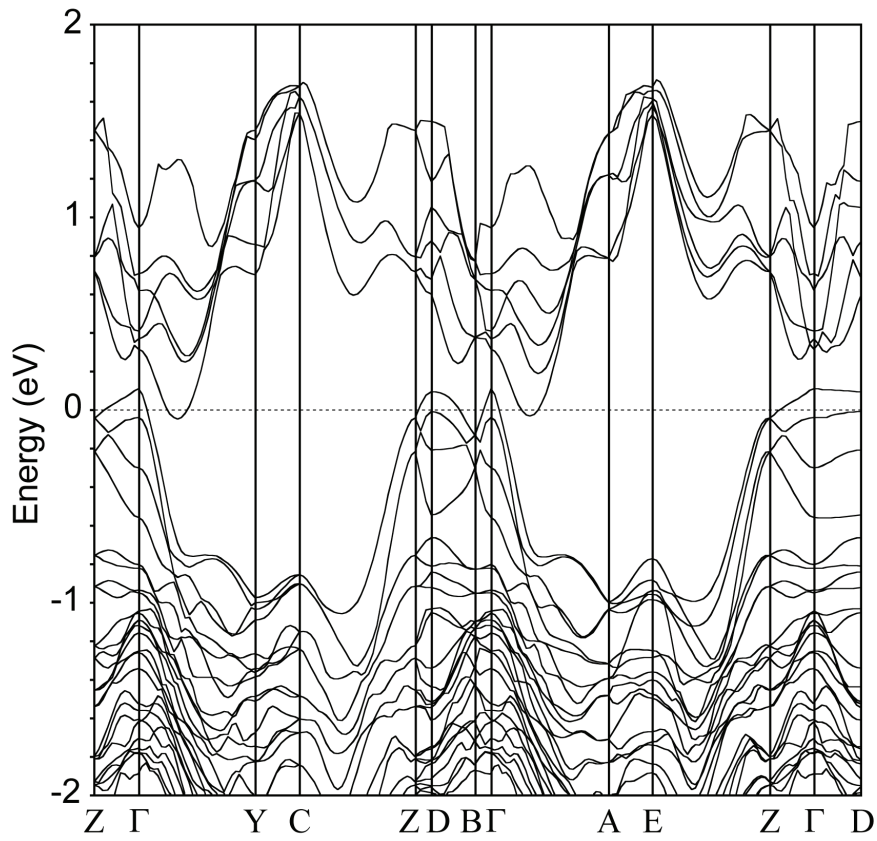


図 4.6 FP-LAPW 法によって行った、空孔規則配列を考慮に入れた $\text{ReSi}_{1.75}$ のバンド計算結果.

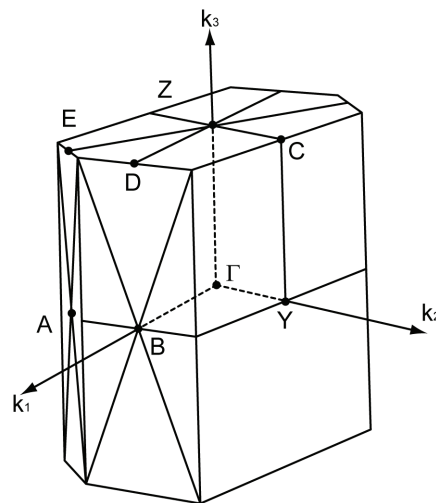


図 4.7 単斜晶のブリルアンゾーンの高対称点の模式図. $\Gamma(0,0,0)$, $Y(0,1/2,0)$, $Z(0,0,1/2)$, $A(1/2,-1/2,0)$, $B(1/2,0,0)$, $C(0,1/2,1/2)$, $D(1/2,0,1/2)$, $E(1/2,-1/2,1/2)$ である.

の $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造と Ivanenko らや Qiu らが用いているに斜方晶系の結晶構造の対応を考えると、図 4.1 の X (または Y) と Z はそれぞれ、図 4.6 の Y と D に対応する。これまでのバンド計算と同様に、価電子帯の頂上は Γ 点に存在するが伝導帯の底は Γ 点には存在せず、間接遷移であることがわかる。また、価電子帯の頂上のバンドが Γ -D で平らになっているが、これは図 4.1 で価電子帯の頂上のバンドが Γ -Z で平らになっている事に対応している。一方、これまでの計算では伝導帯の底は図 4.1 の S 点であったが空孔規則配列を考慮に入れた今回の計算では、 Γ -Y を内分する点 (以降、 C_B 点と呼ぶ) が伝導帯の底になっている。また、空孔が規則配列する事により、多くのバンドの縮退がとけているため、電気伝導に寄与するバンドの形がこれまでとは異なっていることが予想される。

図 4.6 に示したようなバンド構造を有する $\text{ReSi}_{1.75}$ の異方的な電気伝導を考えるために、電子および正孔の有効質量テンソル m_e^* および m_h^* を計算した結果次のようになっ

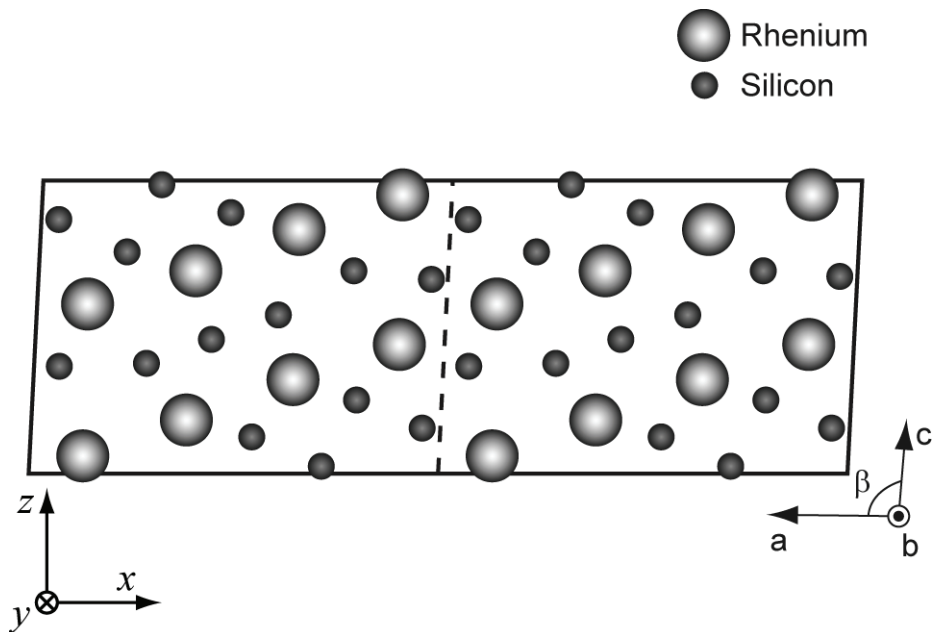


図 4.8 バンド計算および有効質量の計算で用いたデカルト座標系と $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶方位の関係.

た.

$$m_e^* = \begin{pmatrix} 0.556 & 0 & 0.119 \\ 0 & 0.586 & 0 \\ 0.119 & 0 & 0.277 \end{pmatrix} m_0, \quad (4.1)$$

$$m_h^* = \begin{pmatrix} 0.242 & 0 & -0.574 \\ 0 & 0.128 & 0 \\ -0.574 & 0 & 1.887 \end{pmatrix} m_0. \quad (4.2)$$

ただし, m_0 は自由電子の静止質量であり, 座標系は図 4.8 のようにとった. 電子の有効質量テンソルは伝導体の底のバンドの C_B 点, 正孔の有効質量テンソルは価電子帯の頂上のバンドの Γ 点で計算した. 式(4.1), (4.2)で示される有効質量テンソルは対称テンソルであるから対角化する事ができ, 主軸変換を行うことができる. 電子, および正孔の有効質量テンソルの固有値および, 固有ベクトル (主軸) は 次のように書ける.

$$m_e^* : \left\{ 0.600m_0, \begin{pmatrix} 0.938 \\ 0 \\ 0.346 \end{pmatrix} \right\}, \left\{ 0.586m_0, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right\}, \left\{ 0.233m_0, \begin{pmatrix} -0.345 \\ 0 \\ 0.938 \end{pmatrix} \right\}, \quad (4.3)$$

$$m_h^* : \left\{ 0.061m_0, \begin{pmatrix} 0.953 \\ 0 \\ 0.300 \end{pmatrix} \right\}, \left\{ 0.128m_0, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right\}, \left\{ 2.067m_0, \begin{pmatrix} -0.300 \\ 0 \\ 0.953 \end{pmatrix} \right\}. \quad (4.4)$$

式(4.3)および(4.4)に示した電子および正孔のそれぞれの有効質量テンソルの主軸を \mathbf{x}_{e1} , \mathbf{x}_{e2} , \mathbf{x}_{e3} および \mathbf{x}_{h1} , \mathbf{x}_{h2} , \mathbf{x}_{h3} とする. 図 4.9 に電子および正孔の主軸を示す. 電子および正孔それぞれの有効質量テンソルの主軸 \mathbf{x}_{e1} および \mathbf{x}_{h1} はともに $[100]_{C11b}$ とほぼ一致, 主軸 \mathbf{x}_{e2} および \mathbf{x}_{h2} はともに $[010]_{C11b}$ と完全に一致, 主軸 \mathbf{x}_{e3} および \mathbf{x}_{h3} もともに $[001]_{C11b}$ とほぼ一致している事が分かる. 即ち, 電子および正孔のそれぞれの有効質量テンソルの主軸は母格子 $C11_b$ 構造の $[100]_{C11b}$, $[010]_{C11b}$ および $[001]_{C11b}$ 方向とほぼ一致している事が分かる.

また, $\text{ReSi}_{1.75}$ の $[100]_{C11b}$, $[010]_{C11b}$ および $[001]_{C11b}$ 方向の電子および正孔の有効質量を

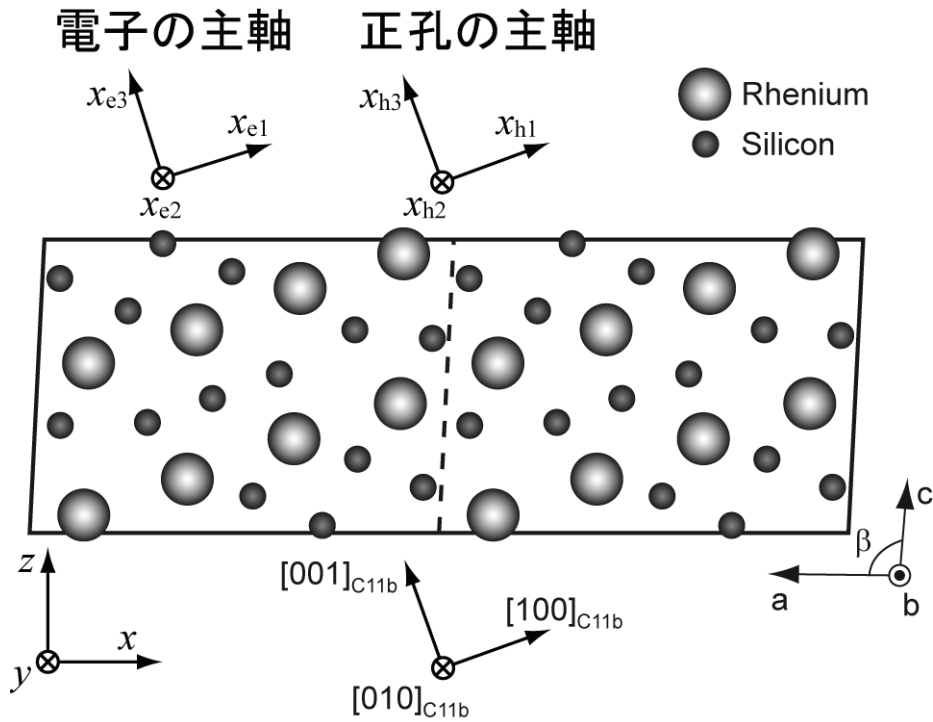


図 4.9 電子と正孔の有効質量テンソルの主軸の方向と $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶方位の関係.

表 4.2 空孔規則配列を考慮に入れた $\text{ReSi}_{1.75}$ の有効質量の計算結果.

	$[100]_{\text{C11b}}$	$[010]_{\text{C11b}}$	$[001]_{\text{C11b}}$
Electrons	$0.60m_0$	$0.59m_0$	$0.23m_0$
Holes	$0.06m_0$	$0.13m_0$	$2.07m_0$

式(4.1), (4.2)に示した有効質量テンソルを用いて計算した結果を表 4.2 に示す. $[100]_{\text{C11b}}$ および $[010]_{\text{C11b}}$ では正孔の有効質量は電子の有効質量よりも小さく, $[001]_{\text{C11b}}$ では正孔の有効質量は電子の有効質量よりも大きい. また, 正孔の有効質量は $[010]_{\text{C11b}}$ のほうが $[100]_{\text{C11b}}$ よりも大きな値を有し, 空孔規則配列によって母格子では等価な方向であった二つの方向においてもバンド構造に異方性が生じることが明らかとなった.

今回, 空孔規則配列を考慮して行った計算の結果をこれまでの $\text{ReSi}_{1.75}$ の計算結果 [Ivanenko 2002 Qiu 2008] (表 4.1) と比べると, $[001]_{\text{C11b}}$ の正孔の有効質量が電子の有効質量と比べて大きいという点は一致するが, 以下の二点が異なる. それは, $[100]_{\text{C11b}}$ お

よび $[010]_{\text{C11b}}$ の正孔の有効質量と電子の有効質量を比較すると電子の有効質量約5倍も大きいことと、 $[100]_{\text{C11b}}$ および $[010]_{\text{C11b}}$ の正孔の有効質量が異なることである。これら二点は次節で述べるように $\text{ReSi}_{1.75}$ の異方的な電気伝導特性を理解するうえで重要な点である。

4.4. 考察

4.4.1 熱電変換特性の異方性

本節では前節までで明らかとなった、 $\text{ReSi}_{1.75}$ の熱電特性の異方性を、空孔規則配列を考慮に入れたバンド計算の結果と照らし合わせて考察を行う。

図 4.2 に示したように、 $\text{ReSi}_{1.75}$ の電気抵抗率は 200K 以上の温度域において、温度の増加と共に電気抵抗率が減少する半導体的な温度依存性を示しており、この様な温度域においては価電子帯から伝導帯への電子の熱励起が支配的な真性領域である事が予測される。温度が十分に高く、伝導キャリアが熱励起によって生じた電子と正孔のみであると考えられる温度域では伝導帯中の電子と価電子帯中の正孔の電子密度は等しい ($n = p$) と考えることができるので、真性半導体と同様に電子密度は次式の様に表される[犬石 1977].

$$n = p = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (4.5)$$

ただし、 N_c , N_v は伝導帯および価電子帯の実行状態密度、 E_g は伝導帯と価電子帯間のエネルギーギャップである。真性領域の電気伝導率 (σ) はそれぞれの伝導キャリアの移動度 (μ) を用いて次式の様に表される。

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h = ne(\mu_e + \mu_h) = \sqrt{N_c N_v} (\mu_e + \mu_h) e \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (4.5)$$

ただし、 e は電子の素電荷である。伝導キャリアの移動度が温度に依存しないと仮定す

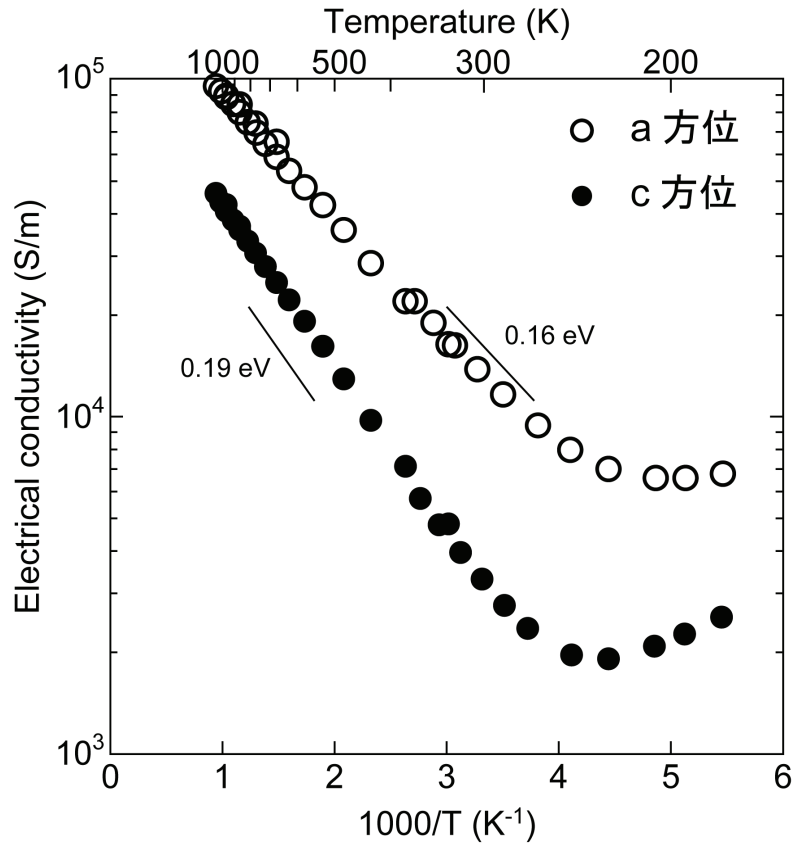


図 4.10 a 方位および c 方位の $\text{ReSi}_{1.75}$ の電気伝導率と絶対温度の逆数のプロット。

ると、電気伝導率の対数 $\ln(\sigma)$ と絶対温度の逆数 $1/T$ とは直線関係にあり、その傾斜からエネルギーギャップを見積もることができる。図 4.10 に $\text{ReSi}_{1.75}$ の $\ln(\sigma)$ を絶対温度の逆数 $1/T$ に対してプロットしたものを示す。a 方位および c 方位の試料から見積もられるエネルギーギャップはそれぞれ 0.16 eV および 0.19 eV となり狭いバンドギャップを有する半導体である事が分かる。また、200K 以下の温度では温度の増加と共に電気伝導率が減少する金属的な伝導を示し、 10^3 S/m オーダーの高い電気伝導率を有することから、高い正孔密度を有する縮退半導体である事が予想される。また、 $\text{ReSi}_{1.75}$ のゼーベック係数は約 250K 以下の低温で a 方位、c 方位のどちらの方位においても正の値を有していることから、低温では正孔が伝導キャリアとなっている事が分かる。このように、 $\text{ReSi}_{1.75}$ の電気伝導は金属的な伝導を示す 200K 以下の温度域 (Stage 1) と半導体的な電気伝導を示す 200K 以上の温度域 (Stage 2) で異なることが分かる (図 4.11)。

ReSi_{1.75}は高い正孔密度を有する p 型の縮退半導体であり、Stage 1 ではこれらの正孔のみが電気伝導を担うので、電気伝導率は次式のように表される。

$$\sigma = pe\mu_h \quad (4.6)$$

また、式(4.6)中の移動度 (μ) はキャリアの平均衝突時間 $\langle\tau\rangle$ を用いて次式のように表される。

$$\mu = \frac{e\langle\tau\rangle}{m^*} \quad (4.7)$$

Stage 1 では温度の増加と共に電気伝導率は減少するが、これは温度の増加によってフォノンによる正孔の散乱が増加し正孔の移動度が減少するためだと考えられる。また、a 方位と c 方位の電気伝導率を比べると、c 方位の電気伝導率の方が小さな値を有するが、これは[001]_{C11b}の正孔の有効質量 ($m^*_{[001]C11b}=2.07$) が[100]_{C11b}および[010]_{C11b}の正孔の有効質量 ($m^*_{[100]C11b}=0.06$, $m^*_{[010]C11b}=0.13$) よりも大きな値を有するため c 方位の移動度が小さくなるためだと考えることができ、バンド計算の結果と実験結果は一致している。

Stage 2 は真性領域であり、熱励起によって生じた電子と正孔が電気伝導を担う。このように電子と正孔の両方が電気伝導を担う場合の電気伝導率および、ゼーベック係数 (S) は次式のように表される[坂田 2005]。

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = ne\mu_e + pe\mu_h \quad (4.8)$$

$$S = \left(\frac{\sigma_e}{\sigma}\right)S_e + \left(\frac{\sigma_h}{\sigma}\right)S_h \quad (4.9)$$

ただし σ_e , σ_h はそれぞれ電子, 正孔の電気伝導率, S_e , S_h はそれぞれ電子, 正孔が担う熱起電力である。式(4.9)において、 S_e , S_h の符号はそれぞれマイナスおよびプラスであるので、二種類のキャリアが存在する場合には打ち消しあうことになる。Stage 1 ではどちらの方位においても正のゼーベック係数を有する p 型半導体の ReSi_{1.75}が、Stage 2

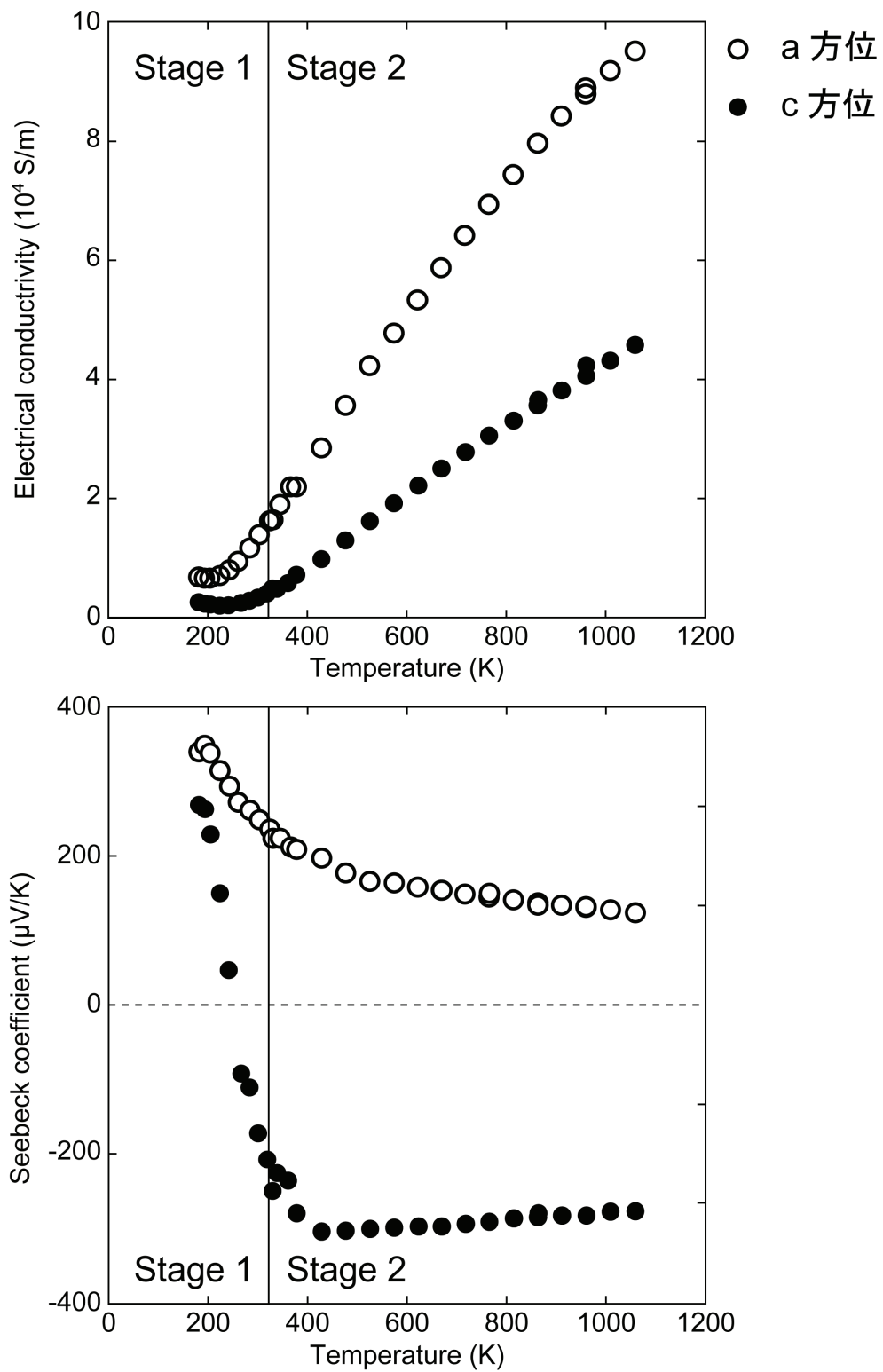


図 4.11 a 方位および c 方位の $\text{ReSi}_{1.75}$ の電気伝導率とゼーベック係数.

ではゼーベック係数の符号が a 方位と c 方位で異なる値を有する事は以下の様に説明される。[100]_{C11b} および [010]_{C11b} の電子および正孔の有効質量を比べると、正孔の有効質量 ($m^*_{[100]C11b}=0.06$, $m^*_{[010]C11b}=0.13$) の方が電子の有効質量 ($m^*_{[100]C11b}=0.61$, $m^*_{[010]C11b}=0.59$) よりも小さいため、a 方位では $\sigma_e < \sigma_h$ となる。したがって、式(4.9)で $|(\sigma_e/\sigma) S_e| < |(\sigma_h/\sigma) S_h|$ となり正孔による熱起電力が優位になるためゼーベック係数は正の値を有する。一方、[001]_{C11b} の電子および正孔の有効質量を比べると、[100]_{C11b} および [010]_{C11b} の場合とは逆に、電子の有効質量 ($m^*_{[001]C11b}=0.23$) の方が正孔の有効質量 ($m^*_{[001]C11b}=2.07$) よりも小さいため、c 方位では $\sigma_h < \sigma_e$ となる。したがって式(4.9)で $|(\sigma_h/\sigma) S_h| < |(\sigma_e/\sigma) S_e|$ となり電子による熱起電力が優位になるためゼーベック係数は負の値を有する。以上の様に、a 方位では熱励起によって移動度の小さい電子が生じてゼーベック係数は正の値のままであるが、c 方位では低温では熱励起によって移動度の大きい電子が生じると、ゼーベック係数は負の値に変化する事が分かる。このような電子と正孔の移動度の差によって生じる真性領域におけるゼーベック係数の符号の反転は正孔よりも電子の方が大きな移動度を有する Al を添加した p 型の Si でも観察されている [Geballe 1955]。このように、Stage 2 におけるゼーベック係数の符号が a 方位と c 方位で異なるのは ReSi_{1.75} の異方的なバンド構造に起因していることが分かる。

[100]_{C11b} と [010]_{C11b} の電気抵抗率を比べると、[010]_{C11b} の方が高い電気抵抗率を有する事が、微小な試料に対する測定の結果から明らかとなっているが、このことも ReSi_{1.75} の異方的バンド構造によって生じていると考えることができる。即ち、[100]_{C11b} と [010]_{C11b} の正孔の有効質量を比べると、[010]_{C11b} の正孔の有効質量 ($m^*_{[010]C11b}=0.13$) が [100]_{C11b} の正孔の有効質量 ($m^*_{[100]C11b}=0.06$) よりも大きいため、[010]_{C11b} の移動度が [100]_{C11b} よりも小さくなるためだと考えられる。

以上の様に、ReSi_{1.75} の異方的な電気伝導特性は、空孔規則配列を考慮に入れたバンド計算の結果導かれた異方的なバンド構造によって説明できることが明らかとなった。

4.4.2 熱電変換特性向上のための指針

本節では、前節までで明らかとなった異方的なバンド構造を有する $\text{ReSi}_{1.75}$ の熱電変換特性を向上させる方法について考察を行う。

図 4.12 の様に $\text{ReSi}_{1.75}$ の無次元性能指数 ZT は c 方位で 1073K において最大値 0.70, a 方位では 723K において最大値 0.15 を有する[桑原 2002]. いずれの方位においても ZT が最大値をとる温度は熱励起によるキャリアが支配的な Stage 2 である. 熱励起によって正孔と電子の両方が電気伝導に寄与すると, 式(4.9)の様にお互いのキャリアによる熱

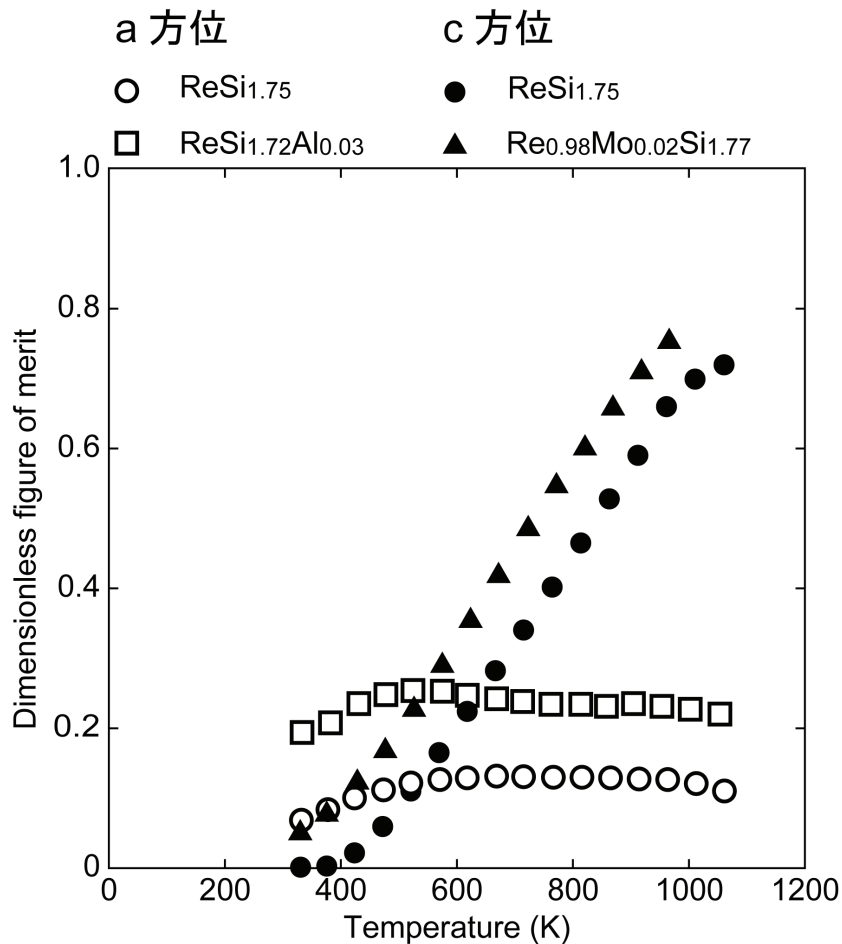


図 4.12 a 方位および c 方位の $\text{ReSi}_{1.75}$ の無次元性能指数と熱電特性の向上が報告されている Al 置換材および Mo 置換材の無次元性能指数[桑原 2002, 寺田 2006].

起電力が相殺するため、一般的には良好な熱電変換特性を示さない[Nolas 2001]。しかし、 $\text{ReSi}_{1.75}$ はその異方的なバンド構造に起因して a 方位では電子の有効質量が正孔の有効質量に比べて大きく、c 方位では逆に正孔の有効質量が電子の有効質量と比べて大きい。そのため、a 方位では電子による熱起電力の項が、c 方位では正孔による熱起電力の項が小さくなり、それぞれの方位において正および負の比較的大きなゼーベック係数を有し、良好な熱電特性を示す。しかしながら、それぞれの方向で逆の電荷をもつキャリアによる熱起電力の相殺によってゼーベック係数の絶対値が小さくなっていることに変わりはない。したがって、熱励起によって電子と正孔の両方が電気伝導に寄与する状態を解消し、熱起電力が相殺するのを減らすことができれば熱電変換特性を向上させることができると考えられる。熱励起の影響を減らすためにはバンドギャップを大きくすることと、どちらかのキャリア密度を増加させることが考えられる。バンドギャップを大きくすれば、式(4.5)のように熱励起によるキャリアが減少する。また、どちらかのキャリア密度を増加させると相対的に熱励起のキャリアの影響が減少する。すなわち、正孔のキャリア密度を増加させると a 方位において特性の向上が、電子のキャリア密度を増加させると c 方位において特性の向上が期待できる。

これまでに行われている第三元素置換した $\text{ReSi}_{1.75}$ の熱電特性の研究の結果から、Al で Si を置換した試料および Re を Mo で置換した試料において、それぞれ a 方位および c 方位の無次元性能指数の向上がみられるが[桑原 2002, 寺田 2006] (図 4.12), それらの電気伝導特性の変化から考えると、第三元素置換によって前述のようにキャリア密度が増加するため特性が向上していると考えられることができる。

図 4.13, 図 4.14 に Al で Si を置換した試料と Mo で Re を置換した試料の電気抵抗率およびゼーベック係数の測定結果を示す[桑原 2002, 寺田 2006]。a 方位の Al 置換材の電気抵抗率は二元系よりも大きく減少しているのに対して、c 方位の電気抵抗率はほとんど変わらない。また、Al 置換材の a 方位のゼーベック係数はすべての温度域で正の値で、約 800K までは二元系よりも小さな値を有するが、それ以上の温度では二元系と

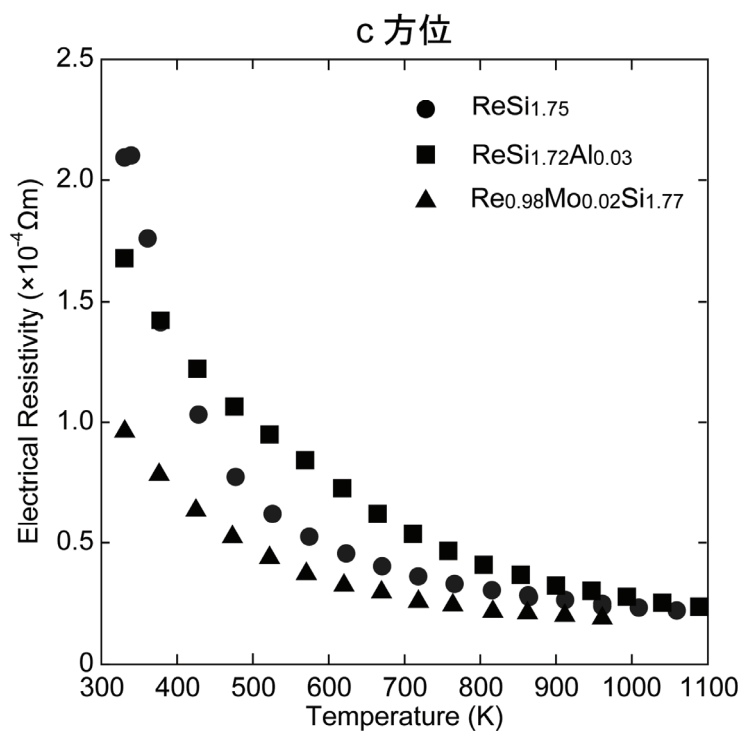
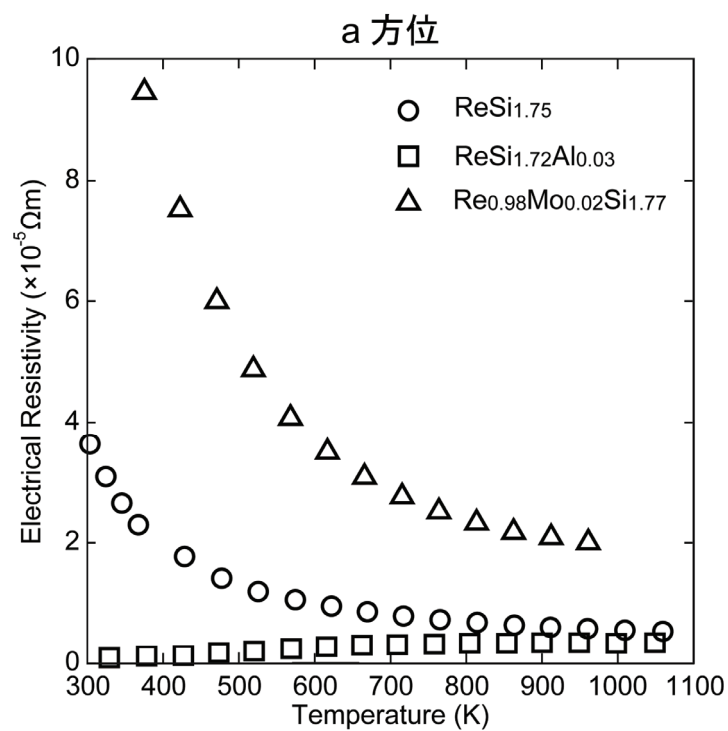


図 4.13 a 方位（上）および c 方位（下）の Al 置換材および Mo 置換材の電気抵抗率の測定結果[桑原 2002, 寺田 2006].

ほぼ同じ値になる。Al 置換材の c 方位のゼーベック係数は負の値で、その絶対値は約 800K までは二元系よりも小さな値を有するが、それ以上の温度ではほぼ同じ値になる。少量の Al 置換によってバンド構造が変わらないと考えると、このような特性の変化は Al 置換によって正孔のキャリア密度が増加したためであると考えられる。すなわち、正孔の移動度が高い a 方位ではキャリアの増加によって電気抵抗率が減少するが、正孔の移動度が低い c 方位では室温以上の温度では熱励起によって生じる電子が電気伝導を担うため電気抵抗率がほとんど変わらないと考えることができる。Al 置換材の a 方位の無次元性能指数は図 4.12 のように向上するが、これは、Al 置換によって正

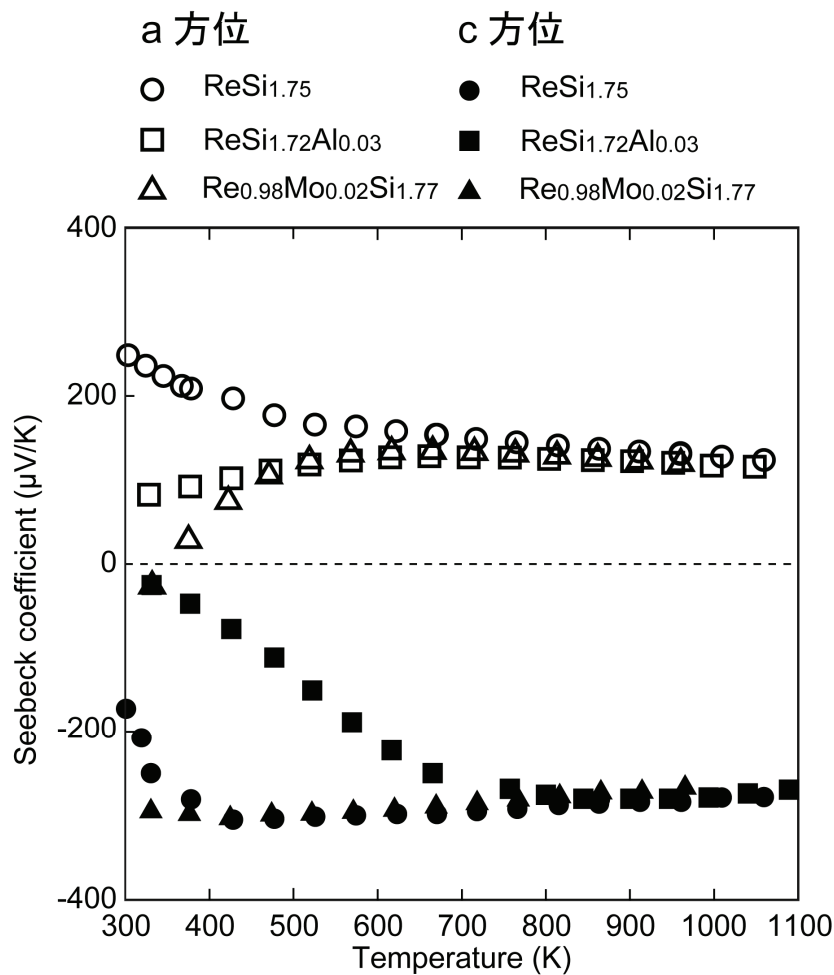


図 4.14 a 方位および c 方位の Al 置換材および Mo 置換材のゼーベック係数の測定結果[桑原 2002, 寺田 2006].

孔のキャリア密度が増加したためだということが分かる。

Mo 置換材の電気抵抗率は a 方位では二元系よりも大きな値を有するが、c 方位では二元系よりも小さな値を有する。a 方位のゼーベック係数は 327K では負の値であるが、それ以上の温度では正の値であり、約 700K まで温度の増加と共に増加し、それ以上の温度では二元系とほぼ同じ値となる。c 方位のゼーベック係数は全ての温度域で負の値を有し、約 600K 以上で二元系とほぼ同じ値となる。少量の Mo 置換によってバンド構造が変わらないと考えると、このような特性の変化は Mo 置換によって p 型から n 型にキャリアタイプが変わったためだと考えられる。したがって正孔よりも電子の移動度が小さい a 方位では電気抵抗率が増加し、正孔より電子の移動度が大きな c 方位の電気抵抗率が減少したと考えられる。Mo で Re を置換した試料の c 方位の無次元性能指数は図 4.12 のように向上するが、これは、Mo 置換によって p 型から n 型にキャリアタイプが変わったためだということが分かる。

以上の様に、 $\text{ReSi}_{1.75}$ の異方的なバンド構造から予想されるとおり、正孔および電子のキャリア密度を増加させることによって熱電変換特性が向上させること可能であることが明らかとなった。さらに正孔および電子のキャリア密度を変化させることができれば、熱電変換特性を向上させることが可能であると考えられる。

4.5 結言

空孔規則配列を考慮に入れた $\text{ReSi}_{1.75}$ のバンド計算と熱電特性の測定の結果、 $\text{ReSi}_{1.75}$ は非常に狭いバンドギャップを有する p 型の縮退半導体であり、方位によって電子と正孔の移動度の大小関係が異なるため真性領域においてゼーベック係数の符号が異なる。本章で得られた結果をまとめると以下のようなになる。

- (1) 空孔規則配列を考慮に入れた $\text{ReSi}_{1.75}$ のバンド計算の結果、 $[100]_{\text{C11b}}$ および $[010]_{\text{C11b}}$ では正孔の有効質量よりも電子の有効質量が大きく、 $[001]_{\text{C11b}}$ では逆に電子の有効質量よりも正孔の有効質量が大きいという、異方的なバンド構造を有す

る事が明らかとなった.

- (2) p型の縮退半導体である $\text{ReSi}_{1.75}$ のゼーベック係数は低温ではどちらの方向でも正の値を有するが、熱励起によって電子と正孔の両方が電気伝導に寄与するようになると異方的なバンド構造に起因してゼーベック係数は $[100]_{\text{C11b}}$ および $[010]_{\text{C11b}}$ では正の値、 $[001]_{\text{C11b}}$ では逆に負の値をとる.
- (3) 試料中に $[100]_{\text{C11b}}$ と $[010]_{\text{C11b}}$ が混在していない微小な試料の電気抵抗率を測定する事によって、 $[010]_{\text{C11b}}$ の電気抵抗率が $[100]_{\text{C11b}}$ よりも大きいことが明らかとなった. また、このような結果は空孔規則配列を考慮に入れたバンド計算の結果とよく一致する.
- (4) バンド計算によって明らかとなった異方的なバンド構造から、Mo および Al で置換した $\text{ReSi}_{1.75}$ の熱電変換特性の変化を理解する事ができ、これらの試料で生じる熱電特性の向上はキャリア密度が増加したことによって生じていることが明らかとなった.

参考文献

- Neshpor VS, Samsonov GV, *Phys Met Metallogr* 1961;11:146.
- Neshpor VS, Samsonov GV, *Inorg Mater (USSR)* 1965;1:599.
- Siegrist T, Hulliger F, Travaglini G, *J Less-Comm Met* 1983;92:119.
- Gu JJ, Kuwabara K, Tanaka K, Inui H, Yamaguchi M, Yamamoto A, Ohta T and Obara H, *Mat Res Symp Proc* 2003;753:501.
- Ivanenko L, Shaposhnikov VL, Filonov AB, Migas DB, Behr G, Schumann J, Vinzelberg H, Borisenko VE, *Microelectron Eng* 2002;64:225.
- Gu JJ, Oh MW, Inui H, Zhang D, *Phys Rev B* 2005;71:113201.
- Qiu A, Zhang L, Shan A, Wu J, *Phys Rev B* 2008;77:205207.
- Gottlieb U, Lamgert-Andron, Nava F, Affronte M, Laborde O, Roualt A, Mader R, *J Appl Phys* 1995;78(6):3902.
- Andersen OK, *Phys Rev B* 1975;12:3060.
- Blaha P, Schwarz K, Sorantin P, *Comput Phys Commun* 1990;59:399.
- Dewhurst JK, Sharma S, Nordstrom L, Cricchio F, Bultmark F, Gross EKV, 2004
<http://elk.sourceforge.net/>.
- Geballe TH, Hull GW, *Phys Rev* 1955;98(4):940.
- Nolas GS, Sharp J, Goldsmid HJ, *Thermoelectrics -basic principles and new materials development*, 2001 Springer, New York.
- 桑原孝介, 2002, 京都大学大学院工学研究科修士学位論文.
- 犬石嘉雄, 浜川圭弦, 白藤純嗣, 1977, 半導体物性 I (朝倉書店)
- 坂田亮, 2005, 熱電変換 —基礎と応用— (裳華房)
- 坂巻陽平, 2004, 京都大学大学院工学研究科修士学位論文.
- 寺田英司, 2006, 京都大学大学院工学研究科修士学位論文.

第五章 総括

本研究は良好な熱電変換特性を示し、更なる特性の向上が見込まれるレニウムシリサイド ($\text{ReSi}_{1.75}$) の空孔規則配列を含む複雑な結晶構造の解析と、異方性を有する特異な電気伝導特性の解明を行い、その横断的な理解の上に $\text{ReSi}_{1.75}$ の熱電変換特性向上のための指針を得ることを目的として行った。各章で得られた結果をまとめると次のようになる。

第一章では研究の背景、熱電変換に関する一般的な事項を示し、これまでの研究で明らかとなっているレニウムシリサイドの結晶構造および熱電変換特性の知見をまとめた。

第二章では球面収差補正のなされた走査型透過電子顕微鏡を用いて、 $\text{ReSi}_{1.75}$ 中の Si 原子空孔の規則配列の直接観察し、 $\text{ReSi}_{1.75}$ の原子配列を明らかにした。 $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造は単斜晶系の空間群 Cm に属し、単位格子中には 16 個の Re 原子と 28 個の Si 原子が含まれており母格子の $C11_b$ 構造から 4 個の Si 原子サイトが空孔となり規則配列をした超格子構造を有する。 $\text{ReSi}_{1.75}$ の単位格子中に含まれる 28 個の Si 原子のうち、20 個の Si 原子は母格子である $C11_b$ 構造の Si サイトに位置するが規則配列をした Si 空孔に近接する Si 原子は $C11_b$ 構造の Si サイトから大きくずれた場所に位置する。また、それら 8 個の原子サイトの原子変位が他のサイトよりも非常に大きいことがマルチスライス法を用いた STEM 像シミュレーションの結果と実験像を比較する事によって明らかとなった。

第三章では放射光 X 線回折法によって $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造を決定し、単結晶の $\text{ReSi}_{1.75}$ で観察されているドメイン構造の解析を行った。走査型透過電子顕微鏡観察結果から考えられる結晶構造モデルを初期条件として、放射光 X 線回折法による結晶構造解析を行い、 $\text{ReSi}_{1.75}$ が $C11_b$ 構造を母格子とし規則的に複空孔が配列した結晶構造を有する事を明らかにした。また、走査型透過電子顕微鏡および、高分解能電子顕微鏡による観察

結果と、放射光 X 線回折法によって決定した結晶構造パラメーターを用いたシミュレーションを比較する事によって、複空孔近傍の Si サイトの原子変位が他のサイトよりも大きいことを確認した。単結晶の $\text{ReSi}_{1.75}$ で観察されているドメイン構造は、 $\text{ReSi}_{1.75}$ が高温相として C11_b 構造の Si 空孔不規則配列相を有すると考えることで結晶学的に矛盾なく説明がつく。また、Si 空孔不規則配列相から空孔規則配列相への相変態前後でのひずみの整合性を満たすようにドメイン境界が形成すると考えると、一つのバリエーションは $(001)_{\text{C11}_b}$ がドメイン境界となり、もう一つのバリエーションは決まった面に沿わないことが予想され実験結果とよく一致する事が明らかとなった。

第四章では粉末 X 線回折法によって決定した結晶構造を用いて空孔規則配列を考慮に入れた $\text{ReSi}_{1.75}$ のバンド計算を行い、熱電特性の測定の結果と比較して、 $\text{ReSi}_{1.75}$ の異方的な電気伝導の解釈を行った。熱電特性の測定の結果から、 $\text{ReSi}_{1.75}$ は非常に狭いバンドギャップを有する p 型縮退半導体であることが明らかとなった。また、空孔規則配列を考慮に入れた $\text{ReSi}_{1.75}$ のバンド計算の結果、 $[100]_{\text{C11}_b}$ および $[010]_{\text{C11}_b}$ では正孔の有効質量よりも電子の有効質量が大きく、 $[001]_{\text{C11}_b}$ では逆に電子の有効質量よりも正孔の有効質量が大きいという、異方的なバンド構造を有する事が明らかとなった。p 型の縮退半導体である $\text{ReSi}_{1.75}$ のゼーベック係数は低温ではどちらの方向でも正の値を有するが、熱励起によって電子と正孔の両方が電気伝導に寄与するようになると異方的なバンド構造に起因してゼーベック係数は $[100]_{\text{C11}_b}$ および $[010]_{\text{C11}_b}$ では正の値、 $[001]_{\text{C11}_b}$ では逆に負の値を有する事が明らかとなった。試料中に $[100]_{\text{C11}_b}$ と $[010]_{\text{C11}_b}$ が混在していない微小な試料の電気抵抗率を測定した結果、 $[010]_{\text{C11}_b}$ の電気抵抗率が $[100]_{\text{C11}_b}$ よりも大きく、空孔規則配列を考慮に入れたバンド計算の結果と一致することが明らかとなった。バンド計算によって明らかとなった異方的なバンド構造から、Mo および Al で置換した $\text{ReSi}_{1.75}$ の熱電変換特性の変化を理解する事ができ、これらの試料で生じる熱電特性の向上はキャリア密度が増加したことによって生じていることが明らかとなった。また、 $\text{ReSi}_{1.75}$ の異方的なバンド構造を考慮すると、正孔および電子のキャリア密度を更

に増加させることによって更なる熱電変換特性の向上が可能であることが明らかとなった。

以上の様に、これまで不明であった複空孔規則配列を含む $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造を走査型透過電子顕微鏡法と粉末 X 線回折法を複合的に用いて決定するとともに、その結果をもとにバンド計算を行うことで、 $\text{ReSi}_{1.75}$ の特異な異方性を伴う電気伝導特性を解明する事に成功した。このような $\text{ReSi}_{1.75}$ の結晶構造と熱電特性の横断的な理解の上は今後の研究に非常に有用な知見であると考えられる。

謝辞

本研究を遂行するにあたって、終始的確なご指導、ご鞭撻を賜りました乾晴行教授に心から感謝いたします。また、本論文を取りまとめるに際しまして、貴重なご助言を賜りました京都大学教授 酒井明先生、同教授 白井泰治先生に深く感謝いたします。

本研究を直接ご指導くださり、有益な討論ご助力を賜りました神戸大学教授 田中克志先生、京都大学准教授 岸田恭輔先生、京都大学助教 岡本範彦先生に深く感謝いたします。

球面収差補正のなされた走査型透過電子顕微鏡観察に関しては日本電子株式会社 奥西栄治氏、遠藤徳明氏に、微小試験の電気抵抗率測定に関しては京都大学教授 中村裕之先生、京都大学准教授 田畑吉計先生、山崎照夫氏にご協力をいただきましたことを心から感謝いたします。

このほか、現乾研究室の院生、学生の皆様、寺田英司氏をはじめとする乾研 OB の皆様には色々とお世話になり討論に応じていただきましたことを感謝いたします。

本研究の遂行にあたっては日本学術振興会によるご支援を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

最後に、常に心の支えになってくださいました家族、友人に深く感謝いたします。