酸化物を中心とした人工格子の生成と構造

坂 東 尚 周*

1. はじめに

気相成長によって原子層単位で結晶を作り、2種以上の物質を交互に積層することによって人工的に格子を作る手段は新しい材料を生み出す可能性があり、最近人工格子として注目されている。特に、GaAs/AlAsは単原子層で交互に積層できることが明らかにされ、人工格子への期待が高まってきた。

人工格子についての研究は、半導体、金属材料については数多く行なわれているが、酸化物を中心としたセラミックスについては余り注目されていなかった。それは薄膜の作製が難しいことと、人工格子による機能性に目玉となるものが少なかったためである。しかし、酸化物には磁性、誘電性、圧電性、導電性さらには最近注目を浴びている超伝導性などの魅力ある機能性があり、今後この分野の人工格子の研究が重要になってくると思われる。またスパッタ、イオンプレーティング、クラスターイオンビーム、プラズマCVDなどによって酸化物薄膜の作製技術が進歩し、人工格子作製の面からも人工格子の研究が容易になってきている。さらにセラミックス人工格子は熱的、化学的な安定性に優れているので、材料としての将来が約束されていることも大きい強みである。ここでは蒸着または反応蒸着という普通の薄膜作製法による人工格子の作製について述べ、人工格子の構造、物性の基礎的な研究についての我々の成果を紹介し、酸化物人工格子の将来について参考となる事項を述べてみたい。

人工格子が人工的な結晶を作る手法の1つであるが、組合せる結晶によって結晶構造がどのように変化するかはほとんど解明されていない。酸化物人工格子の場合も、

同じ結晶構造でミスフィットの小さい場合には、結晶成長を制御すれば、GaAs/AlAsの例に示すように格子欠陥の少ない良質の人工超格子単結晶が出来ることが予想される。

一方、ミスフィットが大きい場合には、各結晶の層が薄いと、界面で格子が一致し、ミスフィットは各層の弾性歪として解消し、図1に示すような歪超格子(Strained Superlattices)になる⁽¹⁾。層が厚くなると(c)のように不一致転位を作り界面エネルギーを持つようになる。しかし(c)でもなお互いに強い相互作用が期待できる。

ミスフィットが大きくかつ結晶構造が異なる組合せの人工格子として、ここでPbSe/SnSeを例にとり、主として各層の厚さによる構造の変化を紹介する。

PbSe/SnSe超格子は単層成長により単結晶が合成され、それぞれの原子層は1層までも制御できることから、酸化物についてもその可能性を探った結果、CoO/NiOではほぼ実現できたと思われる。

CoO/Fe₃O₄は結晶構造が異なり、同時にミスフィットもある系で、反強磁性体/強磁性体の人工格子であるため、その磁性に興味もたれる。まだよくわからない点も多いが、これまでえられた主要な成果について述べる。

図1 不一致のある格子の組合せによる人工格子の構造。

- (a) バルクの各格子。
- (b) 弾性歪で不一致を吸収。
- (c) 不一致転位によって不一致を吸収。

* 京都大学教授；化学研究所

Preparation and Structure of Artificial Superlattices of Oxides and Selenides; Yoshichika Bando (Institute for Chemical Research, Kyoto Univ., Uji)

Keywords: artificial superlattice, single crystal growth, epitaxial growth, unidirectional anisotropy, thin film, reactive evaporation, strained superlattice, antiferromagnetism, oxides, selenides

1987年1月6日受理

これまでは人工結晶を目指した人工格子の話であるが、人工格子の範ちゅうには各層がアモルファスの場合も入るわけで、界面を多くしたり、超薄膜の数を多くしたり、また超薄膜を保護したりする手段としても利用できる。ここでは Fe_3O_4 の超薄膜の物性について新しい知見が得られた研究を紹介する。

人工格子は種々の構造が考えられるが、ここでは、次のように 3 つに分類して区別している。

(a) 人工超格子：交互にエピタキシャル成長して積層している単結晶。

(b) 多結晶人工超格子：交互にエピタキシャル成長しているが、多結晶体であるため積層の方向はばらばらになっている。

(c) 多層膜：アモルファス層を含んだり、またエピタキシャル成長していない多層膜。

2. PbSe/SnSe 人工超格子における各層厚と構造変化⁽²⁾

この系を選んだ最大の理由は図 2 に示すように結晶構造が異なることであるが、さらに超格子を作製する上で次のような利点があることによる。

(i) PbSe, SnSe は共に単層成長する。特に PbSe は岩塩に単層成長して単結晶となる⁽³⁾。

(ii) PbSe-SnSe 系は部分固溶し(図 3), 互いの結合は強く、エピタキシャル成長する。

(iii) PbSe, SnSe は分子として蒸発し、組成の調整をする必要がない。

PbSe, SnSe は 870~1070 K (600~800°C) の低温で蒸発して、分子線を発生し、酸素に対しては比較的安定なので、 10^{-4} Pa (10^{-6} Torr) 程度の真空蒸着機で合成可

図 2 SnSe(SnS 型)および PbSe(NaCl 型)の結晶構造。
(a) SnSe, (b) PbSe, (c) C 面の格子常数と相互の関係。

図 3 PbSe-SnSe 状態図。

図 4 人工格子作製装置
S₁, S₂, S_m: シャッター。

状態	結晶構造		原子面間距離(nm)	
	PbSe	SnSe	PbSe	SnSe
I	SnS-type	SnS-type	0.2964	0.2902
II	NaCl	NaCl	0.3056	0.3010
III	SnS	SnS	0.3060	0.2893
IV	NaCl	SnS	0.3060	0.2893

図 5 $(\text{PbSe})_m(\text{SnSe})_n$ の m, n による構造変化。

能である。基板を岩塩にすることができるので、生成膜を剥離でき、TEM などによる構造の検討が容易となる。

超格子は、図 4 に示すように、2 つの蒸発源からの分子線を 3 つのシャッター操作で交互に、425~525 K に加熱した岩塩基板に照射して作製する。層厚は水晶振動子でモニターし、これと連動して自動的にシャッターを開閉して層厚を制御する。膜厚制御を正確にするため蒸着速度はおよそ 0.1 nm/s にしている。

図 5 に $(\text{PbSe})_m(\text{SnSe})_n$ 超格子の 1 周期当りの積層数 m, n による結晶構造の異なる領域を示している。状態Ⅳは PbSe(NaCl 型)、SnSe(SnS 型)がそれぞれバルクと同じ結晶構造をしてエピタキシャル成長したもの、状態Ⅲは PbSe が SnSe と同じ SnS 型結晶構造になったもの、状態Ⅱは NaCl 型構造の超格子、状態Ⅰは SnS 型超格子である。状態ⅠとⅢの違いは、PbSe の面間距離の違いであり、図 5 にその値を示している。以下、それぞれの構造について説明する。

(1) バルクと同じ結晶構造の積層(状態Ⅳ)

図 6 に (001) 面で積層した $(\text{PbSe})_{16}(\text{SnSe})_{18}$ 超格子の断面の格子像を示している。この格子像で PbSe, SnSe の原子面の区別ができ、またエピタキシャル成長していることは明らかである。原子面数もデザイン通りになっている。厚さがこの位であると、それぞれの層の構造や面間距離はバルクと同じである。この場合には界面で PbSe に歪がはいったり、不一致転位がみられる。この

図 6 $(\text{PbSe})_{16}(\text{SnSe})_{18}$ の断面の(004)格子像⁽²⁾。面間距離は約 0.3 nm。

ような構造は、断面の TEM の構造像や X 線回折から確かめている。

(2) 共に SnS 構造をした歪超格子(領域Ⅲ)

図 7 に $(\text{PbSe})_8(\text{SnSe})_8$ の断面の TEM 像を示している。この場合には、PbSe は NaCl 型構造から SnS 型に変化していることが、格子像や X 線回折から確認された。

図 8 は $(\text{PbSe})_8(\text{SnSe})_8$ の [001] 軸に沿った X 線回折図形で、数字は長周期に対応したブラッグ反射の次数を示しているが、SnSe の 002 の基本反射がここでは 8 次の反射に相当している。PbSe が SnS 型に変化したために、状態Ⅳではブロードであった 002 反射がシャープになっている。PbSe が NaCl 型を保っている状態Ⅳの

図 7 $(\text{PbSe})_8(\text{SnSe})_8$ の断面の(002)格子像。矢印で示した 0.6 nm の格子像(002)は NaCl 型構造では禁制反射である。したがって PbSe は SnS 構造になっている。

図 8 $(\text{PbSe})_8(\text{SnSe})_8$ の X 線回折図形 (Cu-K α)。

場合には, SnSe/PbSe 界面で PbSe に一部歪が入って SnS 型に変化するため, (002)面での周期性が乱れることによりブロードになったものである。

一方, PbSe が NaCl 型から SnS 型に変化したために長周期 Λ が奇数と偶数では異なってくる。すなわち SnSe 型では原子面は 2 種類 ABAB の積重ねになるので, いま SnSe を AB, PbSe を A'B' とすれば $(\text{PbSe})_8(\text{SnSe})_8$ では (A'B'A'B'A'B'A'B'ABABABAB) の長周期 Λ でよいが, $(\text{PbSe})_8(\text{SnSe})_7$ の場合には (A'B'A'B'A'B'A'B'ABABABAB'A'B'A'B'A'B'A'BABABAB) と 2 倍の周期をとる必要がある。X 線回折で正確にこれが現われ, PbSe が SnS 型に変化し, かつ原子面の数が正確に 1 原子面まで制御されていることがわかる。

ここで, 各格子の実際の面間距離 (d) と X 線回折により計算した d との関係について触れておく。図 9 は各層厚を変化させた超格子の X 線回折図形と, 各格子がバルクと同じ d を保っているとしてステップモデルによって計算した X 線回折図形を示している。層が厚いと, PbSe の 002 と SnSe の 004 に相当する主ピークのまわりに衛星ピークがみられる。しかし, 層厚が減少

図 9 $(\text{PbSe})_m(\text{SnSe})_n$ の m, n による X 線回折像 ($\text{Cu-K}\alpha$) の変化。
(a) 実測, (b) 計算。

するところの主ピークは 1 本になり, 計算でも同じ変化を示している。

このように主ピークが 1 本になったのは主として PbSe と SnSe 層の回折線の干渉光が強くなり, その結果, 周期 Λ による回折線が強く現われたためである。周期 Λ による回折ピークのうち, この主ピークは $d = \lambda / (m + n)$ に相当しており, $\lambda = md_1 + nd_2$ であるから $d = (md_1 + nd_2) / (m + n)$ となる。すなわち 1 周期の原子面の割合によって, 主ピークによる d は変化し, 事実測定した結果も図 10 のように d は直線的に変化している。PbSe (d_1), SnSe (d_2) の原子面間距離が異なることは図 6 の写真からも明らかである。このように PbSe/SnSe では超格子になっても C 軸方向には格子の伸び縮みがみられない。これは C 面で格子が一致しても, 図 2 (c) に示すように各々の単位格子の C 面の面積はほとんど同じためと考えられる。

これに対し状態 I, および II の d の変化は異なった直線上にある。PbSe, SnSe はそれぞれバルクと異なる構造に変化することによりその d が変化している。図 10 のこれらの d の変化は固溶体と同じであるから状態 I, II を固溶体型と呼ぶことにする。

図 10 X 線回折線から計算した d の変化 I, II, III, IV は図 5 を参照。

(3) 固溶体型超格子 (状態 I, II)

$n = m = 3$ および $n = m = 2$ の場合の X 線回折図形を図 11 に示す⁽⁴⁾。それぞれ 002, 004 以外に規則格子線がみられ, ステップモデルを用いて計算した X 線回折の位置や強度比とかなり一致している。このことは 1 原子面まで制御できることを示している。

図 12 は $m (= n)$ を変化させた場合の 004 のロッギング曲線である。 $m = n = 30$ の場合には曲線は非常にブロードであるが, $m = n = 2$ または 3 になると PbSe 単結晶と同じ程度にシャープになり結晶性がよくなって

図 11 (a) $(\text{PbSe})_3(\text{SnSe})_3$ と (b) $(\text{PbSe})_2(\text{SnSe})_2$ の X 線回折像 (Cu-K α)。

図 12 $(\text{PbSe})_m(\text{SnSe})_m$ の m による 004 反射の ロッキング曲線⁴⁾。

いる。層が厚い場合には界面で、不一致転位や一部歪が入るなどして成長面の方向が変動しているが、固溶体型超格子になると不一致転位はなく、1つの結晶として成

長するためと思われる。 $m = n = 8$ の場合にはブロードなピークとシャープなピークが共存しており、一部不一致転位による乱れがあると思われる。

以上のことから、人工超格子結晶と考えられるのは状態 I, II であり、状態 IV は PbSe と SnSe の 2 相共存型、状態 III では PbSe は SnS 型に変化しているが、面間距離などはバルクの性質を一部残している。このような構造の変化によって物性がどう変化するかは今後非常に興味ある問題である。

3. 酸化物超格子の構造と磁性

酸化物の単結晶膜の作製法はあまり知られていない。そこでまず Fe_3O_4 を例にとって反応蒸着による結晶成長から述べることにする⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

(1) 反応蒸着法による酸化物膜の生成

排気しながら、酸素を導入して 10^{-2} Pa (10^{-4} Torr) 台にした雰囲気中で金属を蒸発すると、基板上で金属と酸素が反応して酸化物が成長する。

酸化物の組成は、金属の到達速度、酸素分圧、基板温度、それに基板材料によってきまる。図 13 は岩塩基板 (001) 上に 7×10^{-2} Pa の酸素中で鉄を蒸着させたときに成長した酸化鉄の相と Fe_3O_4 の結晶方位を示している⁽⁶⁾。 Fe_3O_4 の生成領域で結晶方位が 3 つの場合に分かれる。1 つは無配向を示すもので成長速度が早い、基板温度が低い場合に現れる。エピタキシャル成長する場合でも、 $\text{NaCl}(001)[100]//\text{Fe}_3\text{O}_4(001)[110]$ の関係を示す単結晶膜になる領域と、成長速度をおそくして方位関係の異なるエピタキシャル関係 $\text{NaCl}(001)//\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$, $(001)//(011)$, $(001)//(111)$ に基づく 7 つの方位関係を持った結晶を同時に成長する領域がある。

エピタキシャル成長は、基板温度が高く、成長速度がおそいほど容易になる。エピタキシャル成長する場合に

図 13 反応蒸着により岩塩 (001) に析出した酸化鉄とエピタキシー (酸素圧 5×10^{-2} Pa)。

は7つの関係の核が同時にできるが、成長速度を少し早くするとその中で(001)∥(001)の関係が優先して核生成するため、単結晶膜を作ることになる。CoO, NiOではエピタキシャル成長は(001)∥(001)の関係のみである。しかしながら岩塩と Fe_3O_4 の結合は弱いので、島状成長し、良質な単結晶にはならない。サファイヤのC面上には基板温度470~570 Kで、 Fe_3O_4 , CoO, NiOが(111)面にエピタキシャルした比較的良質の単結晶膜が成長する。

(2) CoO/NiO 超格子

これはNaCl構造をもった酸化物の組合せであり、格子不一致も1.7%と小さいので超格子が容易に形成される。酸素圧を 7×10^{-2} Paと一定にし、蒸着速度を0.1 nm/sにしてCOとNiの蒸気を交互に基板上に照射して作る。実際には525 Kの岩塩基板上にNiOを10 nmエピタキシャル成長させ単結晶膜にした後、CoO/NiOを交互に成長させた膜を作製した。その膜のX線回折図形は単純で、図14に示すように、(a)の厚い層ではCoO, NiOそれぞれに対応した200反射が現われるが、(b), (c)のように薄くなると200反射は1本になり、そのまわりに衛星反射が現われ、これから周期が計算できる。これらの衛星反射が組成変調によるものとすれば、CoとNiは原子番号が1つしか違わず原子散乱因子の

差は小さいため、それらの強度は非常に弱くなるはずである。よって主にCoOとNiOの面間距離 d の差によると考えられる。さらに図15に示すように試料断面のTEM像では(200)面の格子像が観察され、CoOとNiOの格子は互いにエピタキシャルに積層していて⁽⁶⁾、電子

図15 (CoO)₂₀(NiO)₂₀超格子の断面の(002)格子像($d=0.21$ nm)⁽⁷⁾.

図14 CoO/NiO系人工超格子のX線回折パターン。
(a) $[\text{CoO}(20 \text{ nm})/\text{NiO}(20 \text{ nm})] \times 10$
(b) $[\text{CoO}(4.2 \text{ nm})/\text{NiO}(4.2 \text{ nm})] \times 25$
(c) $[\text{CoO}(2.3 \text{ nm})/\text{NiO}(1.7 \text{ nm})] \times 25$

図16 (111)面で積層した(CoO)_m(NiO)_m超格子のX線回折パターン。

線回折から試料は単結晶であることがわかった。

基板をサファイヤ C 面にすると(111)面に積層した人工超格子になる。図 16 に各層の厚さによる X 線回折図形の変化を示しているが、衛星反射の強度は図 14 に比較して強くなり、また各線幅も狭くなっている。

界面で格子が一致すると図 1 (b)のように格子が歪むと考えられ、(111)で積層した CoO/NiO では[111]方向に伸び縮みがあるために、結晶系は三方晶系になる。[111]方向に CoO は伸び、NiO は縮むので、これを考慮して X 線回折パターンを計算すると、歪みの程度がわかる。

各層が薄いほど歪は大きい、10 および 20 nm と厚い場合でもかなりの歪が入っており、図 16 の衛星反射には組成変調よりは格子変調が大きく寄与している。また $m = n = 3$ および $m = 1, n = 6$ についても衛星反射が現われ、PbSe/SnSe と同じように層状成長して 1 原子層まで制御できている可能性を示している。

各層厚による人工格子のネール点の挙動やスピン軸の方向は、各層間の磁氣的相互作用を知る上で重要な情報である。NiO は MnO 型のスピン構造で、ネール点(520 K)以下では(111)面内にスピン軸があり、(111)面で格子が伸びて菱面体型($\alpha = 90^\circ 3.8'$)となっている。

CoO は常温では NaCl 型で、やはり MnO 型のスピン構造であり、ネール点(291 K)以下では(11 $\bar{7}$)のスピン軸をもち、正方晶に歪む。

NiO をサファイヤ C 面上にエピタキシャル成長させると単結晶になるが、300 nm の膜厚の中性子線回折では磁気散乱ピークの強度は弱い。ところが $(\text{CoO})_m - (\text{NiO})_n$ 超格子になると膜厚 37 nm でも、図 17 に示すような強い散乱ピークが得られた。これは単結晶性が良い上に、結晶全体でスピン軸が(111)面にそろったために強いピークが得られたものと思われる。NiO と CoO の格子常数を比較すると、CoO が 1.7% 程度大きいので、界面では NiO は(111)面に平行に伸ばされ、スピン軸は積層した(111)面内に安定化すると考えられる。

図 17 $(\text{CoO})_7(\text{NiO})_8$ の磁気散乱ピーク ($\lambda = 0.245 \text{ nm}$)。

CoO も NiO と同じく、(111)面に揃ったスピン軸をとると考えられる。これに対し NiO のみでは多磁区構造となるため、十分な磁気散乱強度が得られない。

次にこの散乱強度の温度変化を測定し、ネール点を求めた。 $m, n \leq 7$ 以下の時にはネール点は 1 つであり、その温度は固溶体と同じであった。 $m, n > 7$ について現在検討しており、超格子の場合の磁性的挙動が明らかになると考えられる。

(3) CoO/ Fe_3O_4 超格子

CoO は異方性の大きい反強磁性体であるため、強磁性体との交換相互作用で、一方向性異方性があらわれる。例えば、Co 粒子の表面を酸化すると、磁場中冷却によって 77 K では印加磁場の反対方向にシフトした磁化曲線が得られる。すなわち、一方向にのみ磁化容易方向があり、逆方向は磁化困難方向になる。しかし CoO のネール点は 291 K であるから、普通は一方向性異方性は得られない。もし CoO のネール点を超格子によって上昇させることができればきわめて興味あることである。よって、CoO/ Fe_3O_4 超格子を取り上げた。

岩塩(001)面に CoO と Fe_3O_4 を交互にエピタキシャル成長させて作製した薄膜は電子線回折、X 線回折によって単結晶の超格子であることは明らかである⁽⁸⁾。

図 18 は CoO(6 nm)/ Fe_3O_4 (9 nm)超格子の磁化曲線

図 18 CoO(6 nm)/ Fe_3O_4 (9 nm)超格子の磁化曲線 (M は Fe_3O_4 1 g 当りの値)
(a)室温. (b)77 K.
実線：磁場中冷却(1 T). 点線：無磁場冷却。

を示している。室温では普通の磁化曲線である。無磁場で冷却した場合には 77 K の磁化曲線もやはり普通の磁化曲線(点線のカーブ)であるが、飽和磁化は 77 K の方が低い。磁場中冷却すると磁化曲線は著しく片寄り、逆磁場によっても磁化がほとんど反転しない、強い一方向性異方性が現われている。

図 19 は無磁場で 77 K に冷却してからの磁化の温度変化を示しているが、温度が上昇するに従って磁化は増加し、極大値を示して、減少する。これは低温では交換相互作用の異方性が大きいために、磁化しにくく温度上昇と共に異方性は減少し、 Fe_3O_4 の飽和磁化が現われる。したがって CoO のネール点は極大値をとる温度(338 K)以上と考えられ、超格子によって CoO のネール点が上昇したことになる。この超格子を磁場中冷却すると図 20 に示すように室温でも一方向性異方性があらわれた。明らかに CoO のネール点の上昇によって交換異方性が室温でも働いていることがわかる。

一方、 Fe_3O_4 の飽和磁化は Fe_3O_4 層が薄くなると減少する。これはスピネル格子の Fe イオン分布が変化したことによると考えられるが、単結晶の質がよくないの

図 19 CoO(2.2 nm)/ Fe_3O_4 (9 nm)超格子⁽⁸⁾の磁化の温度変化(印加磁場 1 T)。

図 20 CoO(2.2 nm)/ Fe_3O_4 (9 nm)超格子の室温(298 K)での磁化曲線。
実線: 423 K から磁場中冷却。
点線: 磁場中冷却なし。

で、今後更に検討していく必要がある。

(4) 単結晶成長と単層成長

PbSe/SnSe の場合には岩塩基板の上に PbSe が単層成長して単結晶となるため、非常に良質の結晶が得られた。また 1 原子層単位の層厚の制御が可能であった。

酸化物については、岩塩上では島構造を作って成長するので、単結晶の質はよくない。このため、1.5 nm 以下の厚さでは衛星反射が観測されなくなる。しかし、基板をサファイヤ C 面にすると結晶性が向上し 0.75 nm の厚さで積層(CoO)₃(NiO)₃ しても、超格子による衛星反射が観測されるようになる。

このように基板結晶は結晶性に対し非常に重要な要素である。従来、気相からの成長で核生成、成長に関して次の 3 種類の型があるとされている。

- (1) 島状成長型(Volmer-Weber 型)
- (2) 単層成長型(Frank-vander Merwe 型)
- (3) 単層上島状成長型(Stranski-Krastanov 型)

これらの型は一言でいえば濡れ、すなわち表面エネルギーと界面エネルギーの関係でできる。(1)は濡れが悪い場合でこれは岩塩に酸化物を成長させる場合に相当する。(2)はよく濡れて基板と成長結晶の間の結合が比較的強い場合で、岩塩/PbSe, PbSe/SnSe, サファイヤ/CoO, CoO/NiO, Fe_3O_4 /CoO などがこれに相当する。(3)は基板と成長物質とが化合物を作るような場合で、基板上に単層が生成しても、その上には島状成長する型である。

(2)の単層成長する条件を持つ基板と超格子の組合せのとき初めて良質の単結晶ができるわけで、酸化物超格子には酸化物単結晶基板の方が優れているのは当然と考えられる。

単層成長する結果、単結晶になるのであるから、人工超格子の単結晶を作ること単原子層の制御が可能であることを意味する。この単層成長をできるだけ低温で行うことにより、組成変調は理想的な階段状になる。

4. 酸化物多層膜の物性研究への応用 —— 反強磁性 Fe_3O_4 ——

人工格子の組合せの一方がアモルファスである場合、今まで述べてきたような相互作用による新しい効果は室温ではあまり期待できない。しかしアモルファスでも平滑な膜が得られ、例えば $\text{SiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は各層が 1.5 nm 以下でも周期構造がみられ、超薄膜を作ることが可能である。さらに $\text{SiO}/$ 酸化物多層膜を 473 K 以上で水素還元すると Fe_2O_3 は Fe_3O_4 に CoO は Co にそれぞれ還元される。ここでは還元によって生じた Fe_3O_4 の構造、物性についての研究を紹介する⁽⁹⁾。

SiO を 1.5 nm の一定の厚さに設定し、 Fe_2O_3 の厚さを 2~20 nm にして作った SiO/ Fe_2O_3 周期性多層膜を 523 K で水素還元すると SiO/ Fe_3O_4 の周期性多層膜になる。この還元法は Fe_3O_4 という定比性が保たれることが特徴であり、その上 SiO との周期性多層膜であるため室温で $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への酸化が防止される。超薄膜でも Fe_3O_4 の組成が保たれている試料としてはこれが初めてである。

還元による体積変化は 94% と小さいので、 Fe_3O_4 層に多少の空洞やクラックがみられるものの、 Fe_3O_4 は SiO にはさまれた薄膜と考えてよい。

Fe_3O_4 の層厚が減少すると、 Fe_3O_4 の飽和磁化は急激に減少し、3 nm ではほとんど零になる。この 3 nm の Fe_3O_4 の磁化の温度変化を図 21 に示す。また 4.2 K での磁化曲線は直線的に変化し強磁性ではない。

この試料の 4.2 K でのメスバウアースペクトルは Fe_3O_4 のバルクに似ているが、この温度で磁場を掛けたスペクトルからは、スピンは磁場の方向に配列していないことが判明した。常温では、図 22 に示すように常磁性のスペクトルである。

一方、電子線回折によれば、スピネル特有の 111, 220, 311, 422 など是非常に弱く、222, 400, 440 といった NaCl 型や閃亜鉛鉱型の回折線が強くなる。スピネル型構造は NaCl 型と閃亜鉛鉱型格子が規則配列したもの

図 21 3 nm Fe_3O_4 薄膜の磁性。
(a) 磁化の温度変化。
(b) 4.2 K における磁化測定。

図 22 3 nm Fe_3O_4 薄膜の常温におけるメスバウアースペクトルとその解析⁽⁹⁾。
A: 4 面体配位の Fe^{3+} 。
B: 8 面体配位の $\text{Fe}^{2.5+}$ (Fe^{2+} と Fe^{3+} が同数)。
C: 8 面体配位の Fe^{2+} 。

であるが、上記の回折線は規則配列が崩れたものと考えられ、また閃亜鉛鉱型が強くなっている。閃亜鉛鉱型は陽イオンが 4 面体配位であり、上記の Fe_3O_4 でも 4 面体配位が多くなったことを示す。

以上のように反強磁性的であることと 4 面体配位が多くなることを勘案して、図 22 のメスバウアースペクトルを解析し、 Fe_3O_4 のイオン分布は $\text{Fe}_{1.4}^{3+}(\text{Fe}_{1.0}^{2+}\text{Fe}_{0.6}^{3+})\text{O}_4$ (ここで [] 内は 8 面体配位、他は 4 面体配位) と結論された。メスバウアースペクトルは、4 面体配位 Fe^{3+} 、8 面体配位 $\text{Fe}^{+2.5}$ (Fe^{2+} と Fe^{3+} は電子のホッピングによる)、8 面体配位 Fe^{2+} の 3 つのスペクトルから構成されている。

Fe_3O_4 の層が厚くなると飽和磁化は大きくなるが、表面から 1.5 nm の部分が反強磁性とし、内部は Fe_3O_4 本来の磁性とすればその値の説明がつく⁽¹⁰⁾。

この結果は、 Fe_3O_4 、Fe 微粒子の表面の磁性を考えるときに基礎的なデータとなる。

5. お わ り に

酸化物やセレン化物の人工超格子を単結晶として成長させた結果、単原子層制御が可能となった。これらは単層成長していることを意味し、人工格子をデザイン通りに作製できることを示したものである。人工格子が単結晶になればその構造や物性の研究が容易になることは言うまでもない。特に酸化物の場合には、数百 nm 以上の結晶でないとバルクとしての性質が現われないことが多く、大きい結晶としての単結晶膜が合成できることは、人工格子の今後の展開に予想以上に大きな意味を持っている。

ここでは格子の不一致や異なる結晶構造の組合せによる超格子構造の変化について述べたが、このような構造

変化だけをとっていても人工格子の材料開発としての意味が理解されよう。これまでの組合せは一部固溶する系に限られているが、組合せをさらに広げることによって人工格子は新しい展開をみせるものと期待される。

文 献

- (1) J.E.E.Baglin *et al.*, ed.: *Thin Films and Interface II*, North-Holland, (1984), 465.
- (2) Z.Hiroi, N.Nakayama and Y.Bando: *J. Appl. Phys.*, 61(1987), 206.
- (3) J.W.Mathews: *Philos. Mag.*, 23(1971), 1405.
- (4) Z.Hiroi, N.Nakayama and Y.Bando: *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 64(1986), 259.
- (5) Y.Bando, S.Horii and T.Takada: *Japn. J. Appl. Phys.*, 17(1978), 1037.
- (6) T.Shigematsu, H.Ushigome, Y.Bando and T.Takada: *J. Cryst. Growth*, 50(1930), 801.
- (7) T.Terashima and Y.Bando: *J. Appl. Phys.*, 56(1984), 3445.
- (8) Y.Bando and T.Terashima: *Advanced in Ceramics* (Am. Cer. Soc.), 15 Part 1, (1986), 602.
- (9) T.Terashima and Y.Bando: *J. Phys. Soc. Japan*, 54(1985), 3920.
- (10) Y.Bando and T.Terashima: *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 64(1986), 267.

日本金属学会会報 第 26 巻 第 9 号予告

- 〔かいせつ〕
 圧力と塑性加工……………大森正信
- 〔解 説〕
 金属圧粉体の焼結に伴う膨張と収縮……………黒木英憲
- 〔展 望〕
 自動車からみた新しい材料……………塚本 昭
- 〔最近の研究〕
 希土類金属間化合物の構造相変態と磁性
 ……………藤原 浩 栗栖牧生 門松秀興
 過共析鋼の恒温変態……………岡本尚機 岡 宗雄
 一方向繊維強化複合材料の変形挙動
 ……………柳沢 平 矢野哲夫
- 〔研究資料〕
 鋳鉄の熱・機械的性質……………小西正明 柳沢 平
- 〔技術資料〕
 イオンプレーティング被膜によるタービン
 動翼材の耐エロージョン性の向上
 ……………尾土平俊彦 和田哲義 江原隆一郎
- 金属箔の特性と用途……………竹内智一
 2 相系および高純度フェライト系ステンレ
 ス鋼の接合技術……………北田豊文
- 〔集 録〕
 オメガ変態……………飛田守孝 助台栄一
- 〔実験ノート〕
 超高純度金属の電流磁気効果……………土田善武 紀 隆雄
- 〔トピックス〕
 中国・四国支部主催パネルディスカッショ
 ンから 1 年……………原 富啓
- 〔談話室〕
 大学研究者に対する希望—新しいスタイ
 ルの材料科学の教科書を—……………澤谷 精

日本金属学会誌 第 51 巻 第 8 号目次

- Cu-Ni-Mn 系 α 固溶体中の相互拡散
 高橋知司 加藤道友 南埜宜俊 山根寿己… 701
- 正方晶ジルコニア中の逆位相境界
 須藤 一 佐久間健人 吉川 昇 樋口義勝… 710
- r' 強化型鉄基合金の加工誘発変態と極低
 温における機械的性質
 平賀啓二郎 石川圭介… 715
- 部分安定化ジルコニアおよび酸化けい素セ
 ラミックスにおける破壊靱性測定と負荷
 速度の影響
 小林俊郎 松沼健二 井川秀樹 本吉健也… 723
- 組織制御された Ti-6Al-4V 合金の水素脆
 性挙動 野末 章 池谷 大 大久保忠恒… 730
- ハイブリットプラズマによる炭化ケイ素微
 粒子の合成 玉生良孝 吉田豊信 明石和夫… 737
- 種々の抽出剤によるアンモニウム塩水溶液
 からの金属イオンの溶媒抽出
 芝田隼次 澤井 裕 佐野 誠 西村山治… 743
- D2EHPA による Pr および Nd の抽出にお
 よぼす添加剤の効果
 芝田隼次 佐野 誠 大森浩志 西村山治… 749
- 回転水中紡糸法による Cu-Mn-Al 系ホイス
 ラー型合金細線の製作とその性質
 小野芳樹 大中逸雄 山内 勇… 755
- 遠心力成形法による部分安定化ジルコニア
 (PSZ) 焼結体の作製 吉川 昇 須藤 一… 762
- Y_2O_3 添加部分安定化ジルコニアの安定性
 に及ぼす焼結時間の影響
 須藤 一 李 敬鋒… 769
- コロイド-SEM 法(微細磁区観察法)に適し
 た Fe_3O_4 コロイド溶液の作製と応用
 桜井伴明 後藤公美 井上哲夫… 774
- 標点間距離一定の応力緩和試験による熱活
 性化パラメータの決定(寄書)
 田上耕司 石丸淳一 松田日出彦… 778