結晶界面の原子的構造とその利用

石 田 洋 一* 市野瀬 英 喜**

1. はじめに

結晶界面の原子的構造に関する知見を生かして、もっと積極的な性格の材料学をやろう。結晶界面の構造を利用して、新しい材料、これまでにない機能をもつデバイス、あるいはユニークなプロセス技術を創出しよう。“その利用”という本稿の表題には、このような界面研究者の野心がこめられている。基礎から応用へという通常の言葉を用いる水準にない未開な分野の常として、アイデアがむき出しのまま、体系的な整理が不十分なままに示されることになるのを危くしているが、紙数も限られ、結晶界面が関与する性質が多岐にわたっていることを考えて、お許しいただくことにしたい。せめて界面構造の側面だけは体系的に扱おう。これが本稿の姿勢である。

2. 結晶界面の種類

ひとくちに結晶界面といってもこれを原子配列の側からみると、様々な形態のものが存在する。近年高分解能電子顕微鏡による観察がこれを明らかにした。ふるく、非晶層説(amorphous cement theory)と遷移層説(transition lattice theory)との対立という言葉で二者択一の対象として記述された⁽¹⁾結晶界面の原子的構造は、不純物原子の界面偏析など、界面生成の履歴や両側の結晶の性質を反映して、実はどちらの場合もあることが明らかになった。結晶界面は様々な原子的構造をとりうる存在であることが示された。

端的には、界面層の厚さという言葉で分類できるこの界面構造の違いは、図1に模式的に示されるように、厚くて両側の結晶の構造の影響が及ばない領域となっている場合

図1 結晶界面構造の3つのタイプ。(a)厚くて原子配列が決まらない場合。(b)薄くて原子配置がきまっている場合。(c)線状の格子欠陥の網目構造でしかない場合。

(図1(a)), 薄くて両側の結晶の周期的構造が界面層内部の原子の位置を決めてしまっている場合(図1(b)),あるいは母相内に線状の格子欠陥が並んで網目をつくっているだけで、網目の間は歪んではいないが、母相が続いていて、いわば厚みがゼロの界面となっている場合(図1(c))とがある。傾き角度の小さい小角粒界の場合がこれにあたる。

このような界面の構造のちがいは必然的に界面の性質の差となってあらわれる。厚い界面では両側の結晶の方位の影響は弱いので、結晶方位如何にかかわらず界面を一定の性質をもった構造として取扱うことが可能である。工学的見地からすればまことに都合のよい状況である。残念ながら多くの界面がこういう状況にあるわけではない。それでは、薄い、あるいは厚みゼロの界面は、界面ごとに性質が違うので都合が悪いか、といえ、必ずしもそうではない。半導体デバイスのヘテロエピ界面など、特異な性質をもつ特殊な界面の利用が注目されているからである。このような特殊な界面を積極的に作成し使用する試みが近年盛んになった。一般に、界面とは物体内部で何かのパラメーターが面状に不連続になっている場合と定義できるから、パラメーターを詳細に検討すればするほど、界面の種類がふえる。パラメーター相互の関係まで考慮して分類すると、その数は多次的に増加する。形式的分類には際限がない。ここでは原則としてパラメーター1個に1項目をあて、非常に特殊な場合、すなわち、なるべく変化するパラメーターが少ないものを例としてあげて、問題とするパ

* 東京大学教授；工学部材料学科

** 東京大学助手；工学部材料学科

Atomic Structures of Intercrystalline Interfaces and Its Applications: Yoichi Ishida, Hideki Ichinose (Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: atomic structure, intercrystalline interface, grain boundary

1992年1月27日受理

ラメーターの不連続がどういう性格の界面をつくり、界面工学がこれをどう利用しようとしているか、論ずるかたちでこの稿をまとめることにする。実用上の興味から、以下のような特殊な界面を取上げる。

- (1) 化学組成だけが異なる界面
- (2) 結晶格子点の位置だけが変化する界面
- (3) 部分的に厚みゼロの界面
- (4) 規則構造をもつ結晶粒界
- (5) エピ構造をもつ異相界面
- (6) ナノメートルの大きさしかない結晶の界面

3. 化学組成だけが異なる界面

結晶構造も格子定数も変わらない、要するに結晶学的には単結晶で界面の形態をもたない、単に化学組成だけが界面を境にして変わるとい界面である。非常に特殊な界面である。化学組成が変化すれば格子定数が変化するのが通常だからである。ガリウム・ヒ素とアルミニウム・ガリウム・ヒ素との界面はどちらもダイヤモンド格子を基準とする化合物半導体であり、ガリウムのサイトの30%をアルミニウムで置換したとき格子定数が殆ど同じになる。このため整合性のよい界面が出現する⁽²⁾。このとき化学組成の違いは電子ポテンシャルの違いとなってあらわれ、ここに井戸型ポテンシャルで近似できる局所場が生ずる。そこで量子力学の基本知識がそのまま役立つような原理的計算ができ、レーザー発振など、半導体デバイス特有の様々な機能が発現する。

結晶構造の側からみるかぎり、これ以上適合性がよくないえられない化学組成界面は、一般に熱力学的に安定でない。混合のエントロピー項の影響は大きいから、原子拡散が活性な温度では組成勾配が鈍化する一方となる。組成急峻度はこれを作成するプロセス如何で決まる。急峻度の評価技術もまた問題である。結晶格子が変わらないとき電顕格子像も回折パターンも基本的なところは変化しないからである。しかし違いが全くないわけではない。ガリウムとアルミニウムとでは原子番号が違うから原子核付近で電子の感ずるポテンシャルが違う。透過波の位相の遅れ具合が違ってくる。ガリウム原子とヒ素原子とでは原子番号が2つしか違わないから、ダイヤモンドやシリコン結晶と似た状況になるが、アルミニウム原子とヒ素原子とでは違いが大きい。ダイヤモンド型結晶では禁制反射となる回折波、たとえば200は、ガリウム・ヒ素では非常に弱い回折としてあらわれる。このため格子像もアルミニウムの有無により変わってくる(図2, 3)。化学イメージ法とその後、呼称されるようになったこの禁制反射波結像法のおかげで、化学組成が1原子層レベルで変化するとき生ずる界面構造である組成ステップの解析が可能となった。組成ステップは、結晶構造的には単結晶で、組成界面が原子レベルで平滑なときにはじめて定義できる線状の界面構造である。

図2 ガリウム・ヒ素/アルミニウム・ヒ素 MBE 人工超格子エピ界面の(110)高分解能電子顕微鏡像⁽²⁾。

図3 ガリウム・ヒ素/アルミニウム・ヒ素 MBE 人工超格子エピ界面の(200)高分解能電子顕微鏡像⁽²⁾。

図4 窒化アルミニウム結晶粒内部に生成した面状欠陥の暗視野透過電顕像⁽³⁾。

GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As 人工超格子の特性を支配する重要な構造である。

4. 結晶格子点の位置だけが変化する界面

化学組成は同じ、結晶構造も格子定数も結晶方位も同

じ、ただ格子点の位置だけが界面を境にして並進変位した場合を次に取扱う。積層欠陥、逆位相境界、せん断構造などの名称で知られる一群の、低エネルギー規則界面がこれである。一般に特定の元素が参加し、一定の原子配列構造をもつ界面である。

規則界面の通例として特定の結晶面に平行な平面界面が普通であるが、そうでない特殊例として窒化アルミニウムの複合欠陥を示す⁽³⁾(図4)。この面欠陥は波打った部分と平面部分とが複合し複雑な形状をしている。一見複雑ではあるが、小型なときは窒化アルミニウムの底面(0001)に平行な平面部分と、これをつなぐ半球状曲面と2種類の界面が複合してできている。これが生長し、2個以上合体すると曲面と平面とが複雑につながった界面となる。半球状曲面のふくれ出しにみられるこのような方向性は窒化アルミニウムが正四面体を単位構造としていて、これが底面に対して鏡面対称性をもたないためである。半球がどちらの方向にふくれ出しているかでこの結晶の[0001]軸の正負が直ちに判定できるという都合のよい構造である。2種類の界面のうちで平面の方は一般に生ずる界面で、不純物原子の参加した特定の原子配列構造をもつ界面として高分解能電子顕微鏡による元素解析の対象である。曲面の方が特殊で、これがなぜ低エネルギー界面であるか、大いに興味もたれる。図5はこの半球構造の右側端部を格子像観察した例である。試料を傾けて、欠陥のうちで底面に平行なものが観察方向に平行になるようにしてある。曲面状界面の方は、薄膜でも部分的に重なりがあるためぼやけた像になっている。しかし水平方向の格子像が界面を境にして半分ずれてみえる。これはこの写真で電子線が[1120]に完全に平行には入射していないためで、これがかえって窒化アルミニウム結晶固有の2層周期構造を浮ぼりにしている。この情報をもとに推定した曲面状界面構造を図6に示す。矢印部分を界面としてその両側でアルミニウム原子の位置が、下に凸の窒素原子四面体2種類のうちの一方の中央部からもう1つのタイプの四面体の中央部へと

図5 半球状欠陥の右下角部分の高分解能電顕像⁽³⁾。底面に平行な積層欠陥を電子線に平行にして撮影している。

図6 半球状界面の構造⁽³⁾。窒素の4面体の中央部に位置するアルミニウム原子の位置が1原子面おきにシフトしただけの界面。界面付近ではアルミニウム原子のサイトは空孔となると推論される。

シフトしている。つまり、この界面はイオン半径の大きい窒素にとっては存在しない界面である。間にはさまっているイオン半径の小さいアルミニウム原子の位置が、それも1原子層おきにそのサイトを変化させたにすぎない。低エネルギーな界面になっている理由がここにある。ところで界面上でアルミニウム原子の位置はどれだけ急峻に変化しているだろうか。連続的なシフトはむづかしい筈だから、界面上ではどちらのサイトを占拠するか。実は界面付近ではアルミニウムサイトは占拠されていないと推論されている。この試料ではアルミニウムの濃度は化学量論組成より低い側にあると知られているからである。界面が曲面となり特定な面方位を選ばないのはアルミニウムの空孔がここに濃縮しているためであって、半球状の構造の出現自体は、温度降下の際過飽和になり析出したアルミニウムの原子空孔が析出サイトとしてこの構造を求めるためと推論された⁽³⁾。高い熱放射性を有する将来の半導体基盤として期待の大きい窒化アルミニウムは、熱伝導性を下げている組織の除去が課題であるが、このような面欠陥の生長制御も1つの指針とされている。

この種の欠陥における並進変位成分の解析には弱ビーム干渉顕微鏡法が有力である⁽⁴⁾。結晶方位が同じなので、 α フリンジと呼称される特別な干渉縞が生じ弱ビーム条件のとき、ゼロコントラスト線(図7)と母相の干渉縞とのずれから結晶格子点の変位量が直接測定できるためである⁽⁴⁾。3種類以上の回折波に対してこの変位量を測定し組合せることにより結晶格子点のズレ量を決定することができる。低倍率の解析であるが測定精度は格子像よりむしろ良好である。

図7 弱ビームアルファイメージ法による結晶格子並進成分の測定⁽⁴⁾。(a)弱ビーム条件では格子面の相対変位と干渉縞のそれとは等しい。(b)は計算像。

図8 気相生長法で作成したSiC双結晶中の6H/15R界面の高分解能電顕像⁽⁶⁾。原子配列で見ると2~3原子層の単結晶の屋根が1層おきに重なった構造として記述できる。

5. 部分的に厚みゼロの界面

厚みゼロと呼称するのは、その部分では母相の結晶が歪んでいるだけで、原子配列が母相の結晶のそれと変わらない場合を指す。よく知られた例は小角粒界である。転位の網目として記述でき、2本の転位のすき間部分は歪んでいるが母相がつながっている。小角粒界は、転位論の1分野として精力的な研究が1960年代に行われたからここでは省略する。線状の格子欠陥のもう1つのタイプであるディスクリネーションもまた網目をつくり、厚さゼロの結晶粒界を構成できる⁽⁵⁾。図1(c)はこれを示している。傾角はむしろ大きいものができやすい。この構造はしかし、その大きな歪エネルギーから、存在がやわらかい結晶に限定され、まだ実在例が報告されていない。

ディスクリネーションの代りに双晶を用いて大角粒界を実現している例として、炭化ケイ素の結晶粒界の例を述べる⁽⁶⁾。図8は気相生長により作成した α -SiC双結晶にみられた6H/15Rポリタイプ界面の例である。この試料は巨視的にみると双結晶であり、写真の中央部垂直方向に界面がある。右方は双晶が3原子層おきに繰返された6Hポリタイプ結晶、左方は3原子層、次に2原子層、その次に3原子層と3232…の順で双晶が繰返された構造15Rポリタイプと呼称される結晶とからなっている。原子配列レベルで界面をみると右方3原子層左方2原子層の厚さの屋根型単結晶が3原子層厚さの双晶1つおきに重なった構造として記述できる。2~3原子層ではあるが単結晶の窓があいた界面構造となっている。この界面が低エネルギーなのは約半分が単結晶なためであると理解される。このように部分的に単結晶な界面は低エネルギーなだけに、結晶生長の基盤として利用できる可能性がある。本来、15Rポリタイプ結晶はエネルギー的に6Hより高いと考えられ、これが生長する機構は、このような界面の存在、すな

わち、6Hポリタイプ結晶の側面が、たまたまこの方位の表面になっていて、この面に新しい娘結晶が核生成したためとする説⁽⁶⁾がある。人工的にこのような平面を作成し、この上にSiCを生長させることができれば、目的の周期をもったポリタイプSiCを生長させることができる。

この原理は、酸化物超伝導体の積層周期の制御に利用できる可能性がある。酸化物超伝導体はその周期を大きくすると臨界温度 T_c が上昇する傾向をもつことが指摘され、MBEなどの原子レベル積層技術を用いて、周期の異なる酸化物超伝導体の作製実験が精力的に行われた。そこで、MBEとくらべ、単純なエビ生長でこのような積層周期の異なる娘結晶を育成することができないかと検討したことがあるが、肝心の T_c の上昇が飽和傾向を示したためアイデアのままに終わってしまった。単結晶の窓を持つ界面は、天然に存在しない長周期規則構造をもつ結晶を作成することのできる基板として記憶しておく必要がある。

6. 規則構造をもつ結晶粒界

結晶粒界は、焼結助剤など別種の物質が粒界に厚い層をなしている場合を除くと、数原子層の薄い層、場合によっては小角粒界のように部分的には厚みゼロの界面となる。加熱、再結晶によって生成した粒界は、とくにそうで、このとき両側の結晶の周期性が影響するから、方位関係如何では原子配列に周期構造をもつ規則界面となる。コインシデンス粒界と呼称されるものがこれで、不純物元素の偏析がとくに少なかったり、粒界移動しやすかったり、その他の大角粒界と性質が異なることが多い。一定の方位関係の範囲内の結晶粒界では、せん断変形させると、変形量に対して正比例の関係を満足して粒界移動する⁽⁷⁾。これは粒界転位と呼称され、特定のバーガースベクトルをもち、粒界上にステップ構造をもつ線状の欠陥(図9)が運動したため

図9 粒界転位のすべり運動に由来するせん断変形と粒界移動⁽⁸⁾。せん断変形量と粒界移動量の比はパーガースペクトルと段階高さとの比に等しい。

である⁽⁸⁾、と解釈される。可逆性がよければ線形性のよいピエゾ素子などへの利用が可能であろう。

このような粒界を電子デバイスとして利用する研究が進んでいる⁽⁹⁾。酸化物超伝導体の粒界ジョセフソン素子がこれである。層状ペロブスカイト構造をもつこの結晶は[001]方向のコヒーレンス長が短いから[001]ねじり粒界とするだけで超伝導電流の障壁として働く。図10はBi系超伝導体[001]ねじり粒界の断面の高分解能電顕像である⁽⁹⁾。積層周期がビスマスの2層を単位としており、ねじり境界が、この結晶では結合が最も弱いビスマス酸化物2原子層の間でねじれていることがわかる。これだけ薄い界面になっているとその性質は傾角により変化する。酸化物超伝導体の[001]ねじり粒界のエネルギーについては直接の測定報告はまだないが、双結晶の頻度分布がねじり角度に関して均質でなくコインシデンス方位のものが多いことから⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾、エネルギーカスプの存在が指摘されている。問題はしかし、このコインシデンス方位で超伝導特性が良好かということである。エネルギーカスプは存在しても、超伝導臨界温度や臨界電流が、この方位関係でピークをもつとは限らないからである。Dimosら⁽¹¹⁾はY系酸化

図10 ビスマス系酸化物超伝導体[001]ねじり粒界の断面の高分解能電顕像⁽⁹⁾。Bi₂O₂層が界面となっていることがわかる。

図11 ビスマス系酸化物超伝導体[001]ねじり粒界の臨界電流密度 J_c のねじり角度 θ 依存性⁽⁹⁾。

物超伝導体の傾角粒界について臨界電流 J_c を測定し、これにピークがないことを報告している。[001]傾角粒界は、コヒーレンス長の大きい(001)面内の電導特性が影響しているから、コヒーレンス長の小さい[001]方向のそれが支配する[001]ねじり粒界とは挙動がちがう可能性があり、実験しないとわからないところがある。図11はBi系酸化物超伝導体単結晶を接合して作成した[001]ねじり粒界をもつ双結晶で、ねじり角度依存性を調べた例⁽⁹⁾である。少なくとも $\Sigma=5$ コインシデンス方位付近では臨界電流値 J_c にピークらしいものがみえている。エネルギーカスプは存在するから、十分焼鈍すると双結晶は自ら回転して完全なコインシデンス方位の粒界となる傾向をもつ。特性のよく制御された素子ができると期待される。コインシデンス粒界の特異な性質の利用は今後の発展の余地がひろい領域である。

7. エピ構造をもつ異相界面

もっと一般の場合、すなわち化学組成も、結晶構造も、場合によっては結合の性格も異なる2つの結晶の間にも何らかのエピ関係をもつ場合がある。実例としてニオブとアルミナの接合界面を取上げる⁽¹²⁾(図12)。このように、全く異なる2つの結晶の間に生ずる界面でも、平衡状態図如何では、薄い直接界面となる。ニオブ・アルミナ接合の場合、構成元素の1つが酸素で、これは気体だから、この分圧如何で平衡状態図が変化する。大気圧を標準にとればよさそうにみえるが、接合の際、界面の酸素分圧は環境と平衡になく、むしろニオブ中の酸素分圧で決まる。このため、接合体を冷却する途中で界面にNbO_xが生成する場合があったりなかったりして⁽¹³⁾、ことは単純でない。異相界面では平衡組成が温度により変化する、このため温度をかえるだけで界面が化学的に活性になる。金属・セラミックス接合の場合、金属はとくに第三元素の固溶度の温度依存性が大きいからこの効果は大きい。化学組成制御はへ

図12 ニオブ・アルミナ接合界面の高分解能電顕像⁽¹²⁾。

テロ界面を利用する上で重要な項目である。

エピ界面という、別種の結晶間の規則性は、規則粒界のそれと異なり、完全な周期規則構造が実現しない、不完全ながら、よく似た配列が有限個繰返される領域が存在するにすぎない。この種の準規則界面はしかし、一般性がある。結晶粒界でも、立方晶でなく対称性が劣る結晶の粒界ではこのエピ界面が高頻度で生じている。配列の繰返しが有意であるためには、よほどその繰返し数が多いか、あるいは単位配列がよほど小さくなければならない。前者は両方の周期の比較により、また後者は界面が両側の結晶にとってどれだけ稠密面であり、その面内の稠密原子列が1対あるいはそれ以上、互に平行かどうか問題となる。エピ界面の幾何学的基本条件がこれである。原子列が互によくはまりこむ、というような原子配列レベルの解析は、この幾何学的条件に追加される微視的パラメーターとして取扱われる。金属とセラミックスとの界面のように結合の性格が異なる結晶間で微視的パラメーターをどう扱うかは難しい問題である。

図12のニオブ・アルミナ $(111)_{\text{Nb}} // (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ $[1\bar{1}0]_{\text{Nb}} // [11\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 界面では、両者が互に6角形の構造をしていて、格子定数が約2%違うだけである。したがって同様な原子配列が、約50単位繰返される。このようなとき、界面には規則粒界の粒界転位とよく似た線状の欠陥であるミスフィット転位が生成する。これは粒界転位のように界面上にのみ存在でき、バーガースベクトルや階段成分が近似的是であるが定義される。ガリウム・ヒ素/ガリウム・アルミニウム・ヒ素人工超格子界面上の組成ステップ⁽²⁾は階段成分をもち、バーガースベクトルはゼロという特殊な場合であるということが出来る。近年の興味深い発見は、このミスフィット転位の芯が、必ずしも界面上にない場合があるということである。高分解能電顕が、はじめて見出したこの“stand off”と呼称される現象は、金属とセラミックスの弾性定数が大幅に違うため、転位芯のエネルギーは

これが界面上にあって界面に沿った応力緩和を利用するよりは、金属内にあった方が低くなれるからだという説明が与えられた。これまでミスフィット転位は芯が界面上にあるから、これが何度付近まですべり運動できるか実験により決めることが大切とされていた。ミスフィット転位が実は金属の格子転位であり、室温でもすべり運動できるだけではなく、これが核となって転位が増殖し金属の塑性変形が進行するとすれば、室温付近でも応力緩和した強靱な界面となることが期待される。金属・セラミックス接合界面で近年問題となった熱膨張係数の違いに由来する熱応力の緩和を、直接接合した界面の構造を利用して達成する可能性を示す例⁽¹⁴⁾として注目される。

現在、マテリアルインターコネクション研究と題して進行中の接合研究は、ひろく様々な物質を対象とし、表面1原子層レベルで平滑なものとし、自発的な引力により接合させることにより、エピ構造をもつ界面を創成し、今までになかった高性能な材料にすることをねらっている。今後、この分野で様々な利用例が示されると期待される。

8. ナノメートルの大きさしかない結晶の界面

これまで述べてきた結晶界面は、いずれもその特徴が結晶の大きさにはかかわらないものであった。結晶の大きさをナノメートルレベルにすると、とくに規則粒界は影響を受ける。完全な規則粒界の方位関係から少しずれた方位関係にある粒界は、粒界転位の網目が規則粒界に重畳した構造になっているとされるが、結晶粒径が粒界転位の網目と同程度に小さいときには、このような構造は存在できない。規則粒界も、その周期間隔が大きいものは、ナノメートルレベルの大きさの結晶粒界には成立しそこねるものもでてくる。周期間隔の小さい構造だけが存在することになり、これは高次のエネルギーカスプの消失を意味する。一般に結晶粒の回転は微結晶ほど容易になるから、これが進行し、特定の方位関係の粒界だけが選ばれ安定に存在するようになる。ナノメートル級の材料の1つの特色は粒界に沿った応力集中が低く強度が高いことであるが、温度を上げるとき超塑性変形が発現することも利点である。図13は高温超伝導セラミックスを線材として使用するためにこの効果を利用しようとした例である⁽¹⁵⁾。銀とBi系酸化物超伝導体(2223相)とが直接接合した界面で、間に反応相が存在しないことが示されている。固相反応法により作成した2223相をボールミルにより50 nm以下の超微粒子とし、これとガス中蒸発法で作成した粒径5~50 nmの銀とを10~50%程度ボールミルで混合し、焼結させた試料である。この試料の超伝導特性と変形能を図14~16に示す。この試料はまだ粒径がナノメートルレベルにはないが、銀10質量%付近で臨界温度や臨界電流が極大値を示している。変形能の方は673 K付近までは硬化が目立つが、1073 K付近では十分な変形能をもつことが示されて

図13 ビスマス系高温超伝導体/銀接合界面の高分解能電顕像⁽¹⁵⁾。

図14 ビスマス系高温超伝導体・銀ナノ結晶複合体の臨界温度 T_c の銀組成依存性⁽¹⁵⁾。

おり、この複合体が超伝導線材に適した材料であることが結論された。現在、超伝導酸化物を銀のさやの中に入れて、テープ状にして線材として使用する技術が開発されつつある。超伝導体を保護し、これが内部で破断しても電流が銀の部分を通りながれることにより導通を維持できるようにしたものであるが、銀を内部で複合すれば、強度が向上する一方で、超伝導体の破損が生じて、すぐ隣接した銀を通回路として選択できるようにすることができる。銀粒子は迂回路として働くだけでなく、超塑性変形維持に必要な粗粒化阻止の効果、あるいは2種の超伝導体であるがために必要とされる磁束ピン止め効果をもつ存在相として重要な働きをすると考えられている。超塑性変形は単に結晶粒径がナノメートルレベルであればよいとい

図15 ビスマス系高温超伝導体・銀ナノ結晶複合体の30 Kにおける電気抵抗・電流密度曲線⁽¹⁵⁾。

図16 ビスマス系高温酸化物超伝導体・銀ナノ結晶複合体の高温変形能の銀組成依存性⁽¹⁵⁾。

うわけではない。実在する超塑性合金は一般に2相が体積比にして1対1の比にあることが重要とされているが、これは単に粗粒化が阻止できるからよいというだけではないことがうかがわれる。2相平衡は、一般にその平衡濃度が温度によって変わるため両相の界面が化学的に活性となり、一方が他方を侵食するという反応が起こり、この際粒界すべりが起こりやすい。超塑性はこの粒界すべりにより促進されていると考えられている。

ナノメートルの大きさの結晶粒からなる材料は、粒界に顔を出した原子の割合が大きく、いわゆる粒界材料として、熱膨張係数など、基本的物性にも違いがあるとされている。ナノ結晶材料は様々な利用の余地のある材料といえる。

9. ま と め

以上、結晶界面の原子的構造を、界面を規定するパラメ

ーターの側から分類した。それぞれの界面にとって特徴的な界面構造、その挙動、またこれを利用した界面工学の可能性について述べた。例としてあげたのは、いずれも筆者の研究室で近年行われた研究である。本来は独立して、この特集に盛込むのが適当と思われる仕事が多い。紙数の関係で、いずれも記述が短い。詳細については参照したオリジナル文献をみていただくことにしたい。

これらの研究を実際に担当した現、および元研究室のメンバー、森 実、宮沢薫一、高橋 裕、木塚徳志、王建義、S. Hagege、富田裕明、松崎 順、そのほかの所内外を含めた共同研究者諸氏の協力に感謝する。

文 献

- (1) D. McLean: *Grain Boundary in Metals*, Clarendon Press, Oxford, (1957), 346.
- (2) H. Ichinose, Y. Ishida, T. Furuta and T. Sakaki: *J. Electron Microscopy*, **36**(3) (1987), 82.
- (3) S. Hagege and Y. Ishida: *Phil. Mag.*, **A63**(2) (1991), 241.
- (4) K. Miyazawa, Y. Ishida and T. Suga: *Phil. Mag.*, **A58**(1988), 825.
- (5) Y. Ishida and S. Iyama: *Acta Metall.*, **24**(1976), 417.
- (6) Y. Ishida, H. Ichinose and Y. Inomata: *Ultramicroscopy*, **30**(1989), 13.
- (7) H. Fukutomi and R. Horiuchi: *Trans. JIM*, **23**(1981), 633.
- (8) Y. Ishida and T. Hasegawa: in “*Quantitative Relation Between Properties and Microstructure*”, Eds D. G. Brandon and A. Rosen, Haifa, (1969), 469.
- (9) N. Tomita, Y. Takahashi and Y. Ishida: *Jap. J. Appl. Phys.*, **29**(1) (1990), L30.
- (10) D. A. Smith, M. F. Chisholm and J. Clabes: *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 2344.
- (11) D. Dimos, P. Chaudahari, J. Mannhart and F. K. LeGones: *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 219.
- (12) Y. Ishida, J. Wang and T. Suga: *ISIJ International*, **30**(12) (1990), 1041.
- (13) S. Morozumi, M. Kikuchi and T. Nishio: *J. Mater. Sci.*, **16**(1981), 2137.
- (14) T. Mayer, C. P. Flynn and M. Ruhle: *Ultramicroscopy*, **33**(1990), 51.
- (15) Y. Ishida, J. Matsuzaki, T. Kizuka and H. Ichinose: *Physica C*. (to be published).