

令和 6 年 5 月 15 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04872

研究課題名(和文)アモルファス材料表面における構造的不均一性に関する研究

研究課題名(英文)Study on structural heterogeneity on the surface of amorphous materials

研究代表者

中山 幸仁 (Nakayama, Koji)

大阪大学・産業科学研究所・特任准教授(常勤)

研究者番号：50312640

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ガラスやアモルファス材料の原子配列構造に対して、非晶質構造の不均一性を原子スケールで解明することに取り組んだ。超高真空中において急冷したSi(111)表面がアモルファス表面構造を形成することに成功した。超高真空走査トンネル顕微鏡を用いて、実空間において2次元原子座標データの取得に成功した。この原子座標データは近似のない純粋な数値データであることから、動径分布関数を導出することに成功した。一方、取得した実験データにパーシステントホモロジー解析を適用したが、原子配置の不均一性を議論できる明確な指標までは得られなかった。これを実現するには数理解析の専門家のアドバイス等を要するものと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において、非晶質構造の定量分析が可能になったものの、原子分布の不均一性まで分析結果が意味のある結果が得られなかった。その一方、Siの過冷却状態がAg-Si合金共晶合金の共晶点において深く過冷却されることから、本研究では超高真空中で表面層のみが非晶質Siであったものが、マイクロサイズの合金粒子においても非晶質Siが実現できるのではないかと発想を得て、これを実施したところ、Ag-Si合金粒子には非晶質Siが生成していることを見出した。これにより、表面のみならずバルク単位での非晶質Siが作製でき、非晶質Siの原子配列の定量分析へ将来的に適用できる可能性が開けた。

研究成果の概要(英文)：We worked on elucidating the heterogeneity of amorphous structures at the atomic scale, with respect to the atomic arrangement structures of glasses and amorphous materials. We succeeded in forming an amorphous surface structure on a Si(111) surface rapidly cooled in an ultra-high vacuum atmosphere. We succeeded in obtaining two-dimensional atomic coordinate data in real space using an ultra-high vacuum scanning tunneling microscope. Since this atomic coordinate data is pure numerical data without approximations, we succeeded in deriving a radial distribution function. On the other hand, although persistent homology analysis was applied to the obtained experimental data, clear indicators that could be used to discuss the heterogeneity of atomic arrangements could not be obtained. In order to realize this, advice from experts in mathematical analysis will be required.

研究分野：材料科学

キーワード：アモルファスシリコン

1. 研究開始当初の背景

ガラスは、古代のメソポタミヤやエジプト文明の頃より 4000 年に亘り利用され、現在においても建築、自動車、電子通信分野で 2 兆円を超える産業規模がある。非晶質材料の特徴は、 SiO_2 に代表される酸化物のみならず、アモルファス合金、高分子、イオン性液体、コロイド分散系などで共通する「ガラス転移」がある。このガラス転移の顕著な性質は、液体と同じランダム構造を有しているにもかかわらず粘性係数や構造緩和時間などのキネティクスに温度依存性が出現することである。このような緩慢なキネティクスは工学的にも大変重要で、粘性流動加工（いわゆるガラス細工）や、過冷却状態でアモルファス状態がより長く保持できるため、バルクサイズのアモルファス合金を成形するために利用されている。ところが「ガラス転移」を原子構造の側面から解明した例はなく、その特性を一般的に記述することは物理学の未解決問題として知られている。

粒子サイズが $\sim 1 \mu\text{m}$ 程度のコロイド分散系ではガラス転移点近傍における粒子間の運動の速さの差が共焦点顕微鏡により観測され、速く動く粒子はクラスターを形成して集団運動することが見出されている [1]。コロイド分散系における粒子の動的不均一性は、クラスターの大きさや動的相関長さがガラス転移を記述する重要な要素となっている。一方、アモルファス合金や酸化物に対する構造解析は、X 線や中性子を用いた回折実験によって得られる構造因子 $S(Q)$ 、又は $S(Q)$ をフーリエ変換することにより得られる 2 体分布関数 $g(r)$ や Pair Distribution Function (PDF) が指標となり議論されている。

ところが、従来の構造解析における問題点は、回折実験データに基づいたデータと分子動力学シミュレーション等から想定された原子モデルからのデータとの「相違」で判断されており、超高分解能の透過電子顕微鏡を用いたとしてもアモルファスの原子位置を特定することは困難である [2]。近年、数理的なアプローチである幾何学的データ解析の手法が用いられ、アモルファス固相や液相状態に対して特徴づけられたパーシステント図が定量的な指標となり得ることが報告されている [3]。

2. 研究の目的

本研究は、STM を用いた表面原子座標データの取得、得られた実空間データから原子間距離、PDF の導出や最適な解析法の確立、構造的不均一性を原子スケールにおいて見出すこと目的として、以下の 3 項目の達成を目指し研究を推進する。

(1) 急冷 Si(111) 表面にアモルファス相が形成するのか調査をし、その表面構造に対して STM 観測を実施して原子座標データを取得する。

(2) 実験から得られた実空間データから原子間距離を算出し、定量分析の指標となる PDF 分析を行う。

(3) アモルファス中の原子クラスター形成を念頭におき、構造的不均一性発現の条件を PDF 分析から検討する。また、階層的手法であるクラスター解析法などの最短距離法や非階層的手法である k 平均法を検討すると共に、パーシステントホモロジー解析も実施することにより解析法の最適化を検討する。

3. 研究の方法

構造的不均一性を原子スケールで見出すため、Si(111)表面を対象に研究を進めた。超高真空（到達真空度 10^{-9} Pa 台）STM 装置、オージェ電子分光(AES)装置、LEED 装置、電子衝撃試料加熱機構、試料搬送機構を備えた装置システムを備えた実験装置を用いた。

これにより、実空間において近似なしに原子の座標データが求められ、これらの幾何的データに対してパーシステントホモロジー解析法を適用する。更にこれらの定量的な指標を活用することで、構造的な不均一性が求められるのか検証を行った。

4. 研究成果

(1) アモルファス Si 表面の作製

超高真空（到達真空度 10^{-9} Pa 台）チャンバー内において、まずは清浄な Si(111)表面の作製し、 1150°C まで一端加熱して冷却した場合に、表面組織構造の冷却速度の依存性を調査した。その結果、冷却速度が $12^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ まで増加させた場合、表面にアモルファス相が形成することを STM 観察により確認することができた。図 1 はアモルファス領域の STM 像を示す。一方、冷却速度が $1^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の場合には図 2 に示すように Si(111)- 7×7 の結晶質構造が得られた。

(2) 実空間からの PDF 導出

STM により得られた実空間データから PDF 導出の有用性を検証するため、まずは清浄な Si(111)- 7×7 構造に対して、原子間距離を求めて PDF 分析を行った。その結果を図 3 に示す。原子間距離を横軸として、その分布を示しているが、結晶質の表面構造に該当するピークが存在することが理解できる。また、色付けされた原子間距離の領域を図 2 の STM 像に反映させると、最近接原子間距離は 7×7 構造のコーナーホールを取り囲む境域の原子に相当していること理解できる。これにより、局所的な原子位置や配置を容易に可視化することが可能となった。

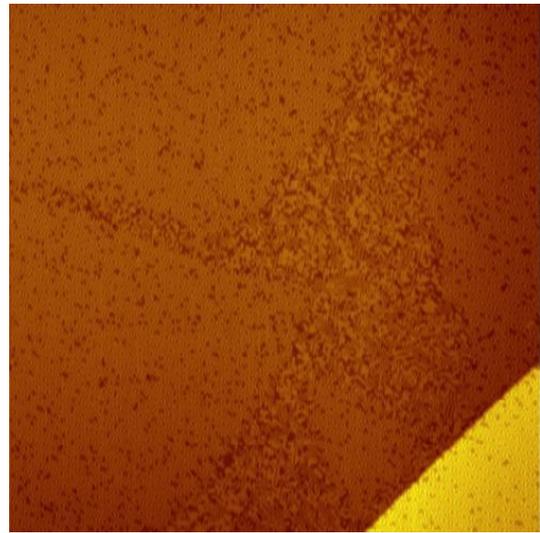


図 1 急冷により出現した Si(111)表面のアモルファス領域の STM 像。走査範囲は $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ 。ステップ端には Si(111)- 7×7 構造が確認できる。

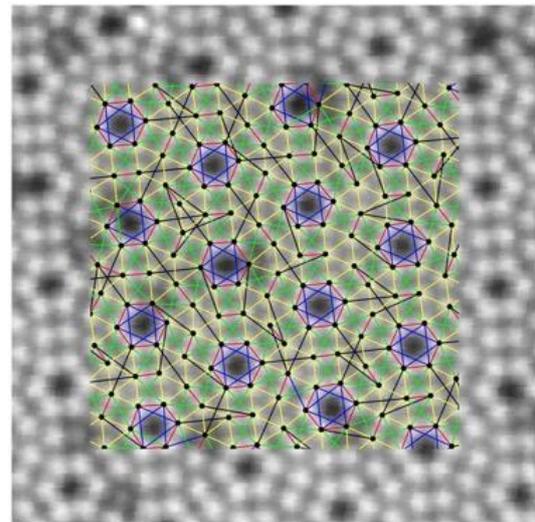


図 2 Si(111)- 7×7 清浄表面の STM 像と原子間距離を色分けした例。

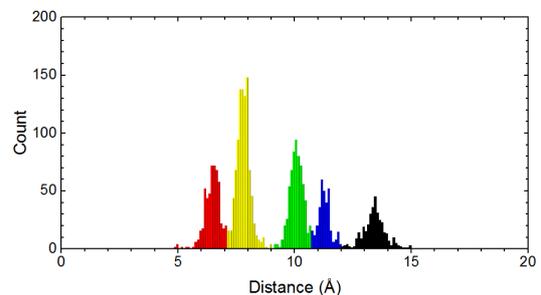


図 3 Si(111)- 7×7 清浄表面の原子間距離から求められた PDF 解析の例。

(3) アモルファス相からの PDF 導出

図4(a)は、冷却速度が 12°C/秒で得られたアモルファス相の STM 像を示している。図4(b)は、得られた STM 像の輝点を原子位置として、原子間の距離を求めた。この実空間から求めたデータに対して、横軸を原子間距離、縦軸を分布 (カウント数) とした PDF を求めた。図4(c)はその結果であり、表面原子の最近接距離は 6.7 オングストロームと求められた。図2の清浄表面の原子間距離と比較すると、アモルファス相の最近接原子間距離は、清浄表面の最近接原子間距離とほぼ一致することが分かる。また、図3と同様に、図4(b)において、原子間距離を色分けして可視化すると、白い結合線の分布が一番多く、赤い結合線の分布は表面の欠陥近傍に局在していることが分かる。これから局所的なアモルファス相の原子配列の傾向が理解できる。

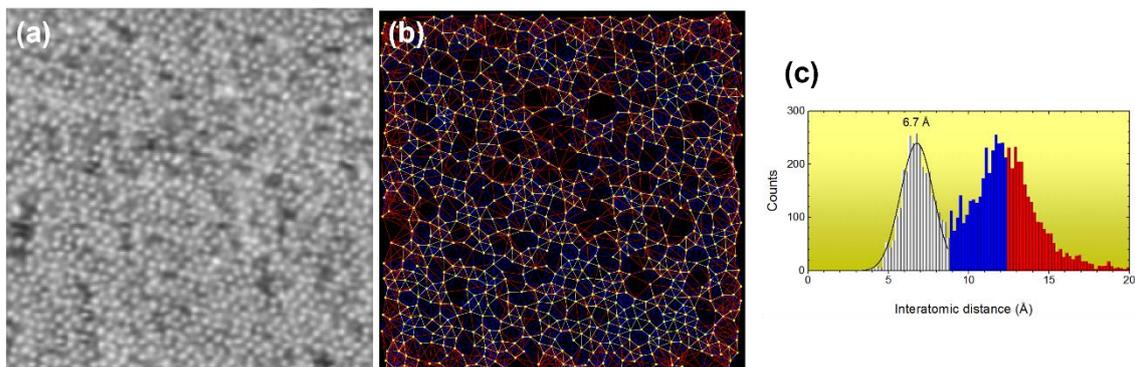


図4(a) 急冷した Si(111)表面に出現したアモルファス相の STM 像。走査範囲は 25 x 25 nm²。(b)STM 画像上の輝点を原子位置として、原子間距離を画像上の全ての輝点に対して求めた。(c)実空間のデータから求められた PDF 結果。最近接原子間距離は 6.7 Å と求められた。

(4) パーシステントホモロジー解析

パーシステントホモロジーは、原子間で連結された穴の存在だけでなくその形状や大きさなどのより幾何情報も得ることができ、「データの形」を調べることができる数理解析法である。[3]。図5は、実空間データから求められたパーシステントホモロジー解析の例を示

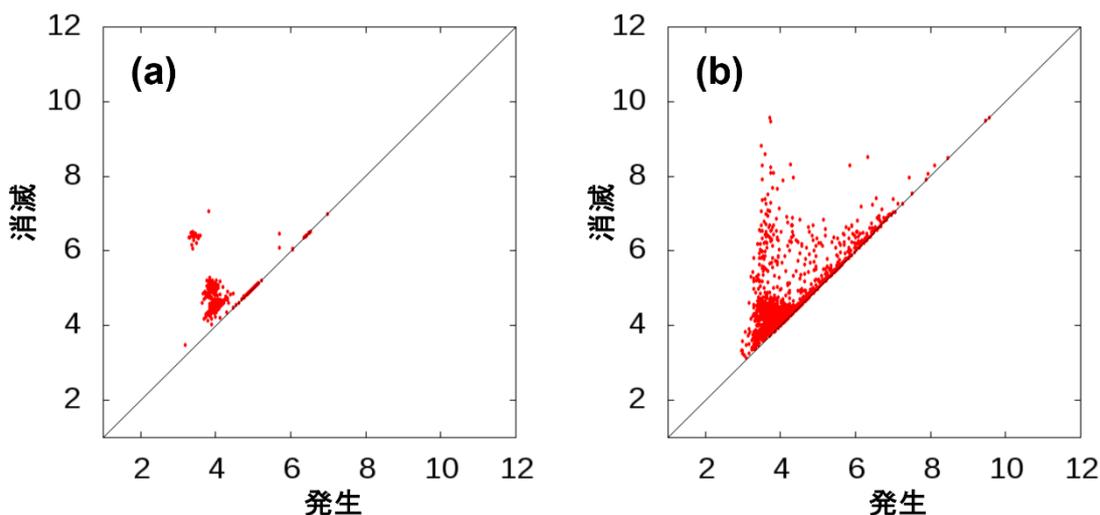


図5 パーシステントホモロジー解析の例。(a) Si(111)-7x7 表面構造。(b) アモルファス Si 表面構造。

しており、(a) Si(111)-7x7 表面構造、(b) アモルファス Si 表面構造から求められたパーシステントホモロジー図である。(b) のアモルファス相はパーシステントホモロジー図において広範囲に分布していることから、原子配列に不均一性が存在していることが分かる。本成果は、表面原子配列であるものの、実空間から得られた原子配置データから初めてアモルファスの原子配列の不均一性が示された。

(5) Ag-Si 合金中のアモルファス Si 相の発見

本研究を進めるに当たり、共晶合金である Ag-Si 溶湯を液体急冷すると共晶反応により Ag と Si とに相分離を引き起こすことか平衡状態図に示されているが、相分離した Si 部位は Si の融点から 800°C 以上に過冷却されるので、アモルファス状態で凝固するのではないかと思いついた。これを実証するため、液体急冷法の一つであるガスアトマイズ法を用いて、Ag-Si 粉末を作製し、その粉体断面に対して透過電子顕微鏡を用いて観測を行った。その結果、図 6 に示すように、相分離した Si からは結晶格子像は観測されず、マゼ構造が観測された。マゼ構造領域をフーリエ変換したところ、結晶由来のスポットは観測されないことから、Si はアモルファスで構成されていることが判明した。

本研究成果により、アモルファス Si が液相から直接凝固できる可能性が実証され、このアモルファス領域に対して、詳細な構造解析を実施することで、表面の 2 次元だけでなく 3 次元的なデータからアモルファス構造の不均一性を検証できる可能性が開けた。

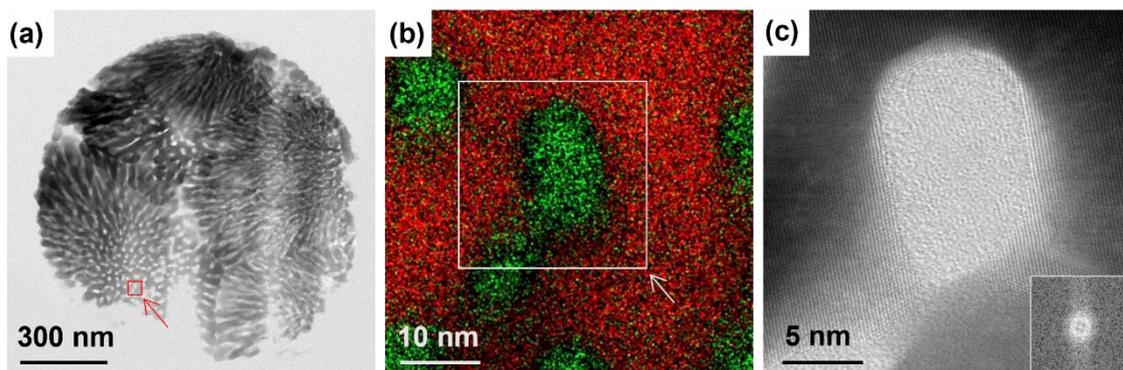


図 6 (a)Ag-Si ガスアトマイズ粉末の断面に対する明視野透過電子顕微鏡像。(b)エネルギー分散型 X 線分光法による元素マッピング (c) 高分解能透過電子顕微鏡像。Si 領域から結晶質由来の格子像は観測されてなく、アモルファス Si が形成されている。

引用文献

1. E. R. Weeks, J. C. Crocker, A. C. Levitt, A. Schofield, D. A. Weitz, Three-dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition. *Science*, 28, 627-631 (2000).
2. A. Hirata, S. Kohara, T. Asada, *et al.*, Atomic-scale disproportionation in amorphous silicon monoxide. *Nat. Commun.* 7, 11591 (2016).
3. Y. Hiraoka, T. Nakamura, A. Hirata, *et al.*, Hierarchical structures of amorphous solids characterized by persistent homology, *PNAS* 113, 7035 (2016).

謝辞

本研究のパーシステントホモロジー解析は、東北大学、赤木和人氏にご協力いただいた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Koji S. Nakayama, Minoru Ueshima, Masahiko Nishijima, Chuantong Chen, Katsuaki Sugauma
2. 発表標題 The formation of Ag nodules on fine Ag-Si particles
3. 学会等名 The 24th European Microelectronics & Packaging Conerence (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Koji S. Nakayama, Minoru Ueshima, Masahiko Nishijima, Chuantong Chen, Katsuaki Sugauma
2. 発表標題 Cross-linkage between Ag-Si particles by crystalline Ag nodule : Possibility as a bonding material
3. 学会等名 MRM2023, IUMRS-ICA2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Koji S. Nakayama, Minoru Ueshima, Masahiko Nishijima, Chuantong Chen, Katsuaki Sugauma
2. 発表標題 The formation of Ag nodule structures from the Ag-Si metastable states
3. 学会等名 TMS2024 (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 張亦成, 西嶋雅彦, 陳伝トウ, 菅沼克昭, 中山幸仁
2. 発表標題 急冷凝固したAg-Si合金における組織形成の評価
3. 学会等名 第174回日本金属学会春期講演大会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 合金粉末、合金ペースト、及び半導体装置	発明者 坂本健志、上島稔、 陳伝トウ、中山幸 仁、直永卓也	権利者 株式会社ダイセル
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-146495	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 合金、粒子、合金リボン、プリフォーム、焼結体、接合体、電子デバイス、及び焼結体の 製造方法に関する	発明者 上島稔、中山幸仁	権利者 大阪大学、株式 会社ダイセル
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-146497	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	岡田 純平 (Okada Junpei) (90373282)	東北大学・金属材料研究所・准教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------