

ナノ粒子における自発的合金化と相平衡*

保田 英洋、森 博太郎

大阪大学 超高压電子顕微鏡センター

(1997年12月12日受理)

数ナノメートル程度の粒径をもつ超微粒子(ナノ粒子)においては、特異な物性や原子構造が出現する。最近、そのような特異な振る舞いの一つとして、ナノ粒子中に溶質原子が非常に急速に合金化することが明らかにされた。「自発的合金化」と名付けられたこの現象は、臨界粒径以下のナノ粒子に限って起こる固相状態での合金化反応である。自発的合金化のメカニズムは、ナノ粒子自身がその特徴的な格子軟化に誘起されて、それぞれの化学組成においてできるだけ自由エネルギーの低い状態へと構造を逐次変化させうることであると考えられる。化学的自由エネルギーの減少そのものが原子の移動を極端に低温から誘起させて系のエネルギー低下を達成する固体中の原子移動プロセスの一つの特異な例であろう。

1. はじめに

粒径が数ナノメートル程度の超微粒子(ナノ粒子)は、対応する原子・分子に比べても、またバルク固体に比べても著しく異なる性質を示し、基礎と応用の両面から興味ある研究対象である¹⁻²⁾。最近、こうした特異な振る舞いの一つとして、ナノ粒子においては、対応するバルク固体とは比べものにならない程急速な合金化が起こることが明らかにされた³⁻⁵⁾。これは、図1に示すように、室温に保持した支持膜上に物質1を蒸着して所定粒径のナノ粒子1を作製し、次に、この支持膜上に物質2(溶質原子2)を逐次蒸着すると溶質原子が急速にナノ粒子1の中に溶け込んで合金ナノ粒子が生成される現象(図1(a))、あるいは、低温に保持したナノ粒子1に物質2(溶質原子2)を蒸着することによってナノ粒子1とナノ粒子2が接触した複合ナノ粒子を作製し、この複合ナノ粒子を逐次昇温すると、溶質原子が急速にナノ粒子1の中に溶け込んで合金ナノ粒子が生成される現象(図1(b))であ

〒565 吹田市山田丘 大阪大学超高压電子顕微鏡センター

Hidehiro Yasuda e-mail: yasuda@uhvem.osaka-u.ac.jp

Hirotao Mori e-mail: mori@uhvem.osaka-u.ac.jp

*本稿は、編集部の方から特別にお願いして執筆していただいた記事である。

る。我々は、このようなナノ粒子における急速な合金化挙動を「自発的合金化」と名付け、これまでに種々の系において、自発的合金化によって固溶体ナノ粒子や化合物ナノ粒子が生成することを確認している⁶⁻¹¹⁾。

本稿では、透過型電子顕微鏡(以下、電顕と呼ぶ)や光学吸収分光によって、ナノ粒子における自発的合金化挙動ならびに生成される合金ナノ粒子の相平衡について調べた結果を紹介する。

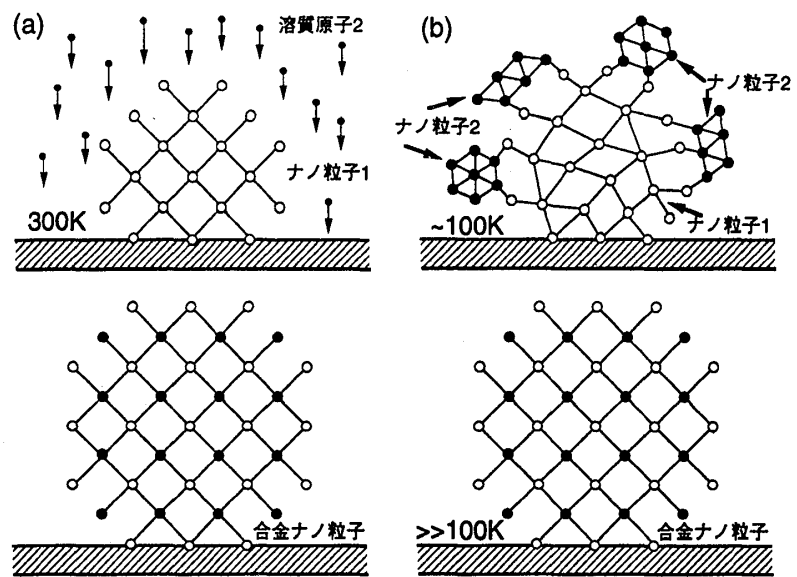


図1 ナノ粒子における自発的合金化を表す模式図。(a)室温に保持した支持膜上のナノ粒子1への溶質原子2の蒸着にともなう自発的合金化、(b)低温支持膜上のナノ粒子1の表面にナノ粒子2が付着した複合ナノ粒子の昇温にともなう自発的合金化。

2. Auナノ粒子中へのCu原子の自発的合金化

図1(a)に示すようなナノ粒子中への溶質原子の自発的合金化プロセスについて調べるために、全率固溶型合金を生成するAu-Cu系を試料として選び、Au粒子中へのCu原子の合金化を観察した。

2.1 自発的合金化のその場観察

図2は室温に保持した平均粒径6nmのAu粒子における自発的合金化の一例である。図2(a)および(a')は、それぞれ支持膜上のAu粒子の電顕像と対応する電子回折図形を、また、(b)および(b')は、Cuを蒸着後の同一場所におけるそれらを示している。回折図形中のfcc構造のAuのデバイリング(図2(a'))の半径がCuを蒸着後には増大し(図2(b')),0.397nmの格子定数をもつfcc結晶が生成されたことがわかる。Au-Cu固溶体の格子定数をCu濃度の関数として表わした曲線(図3)から¹²⁾、図2(b')の回折図形中のデバイリングはAu~30at% Cu合金のものであると同定される。すなわち、室温に保持したAu粒子にCuを蒸着すると、Au粒子中にCu原子が急速に合金化して、固溶体ナノ粒子が生成されることが明らかになった。

2.2 合金化のプロセス

図4(a)は図2(a)中の粒子Aの高分解能像である。粒子中の双晶構造を図4(c)に示してい

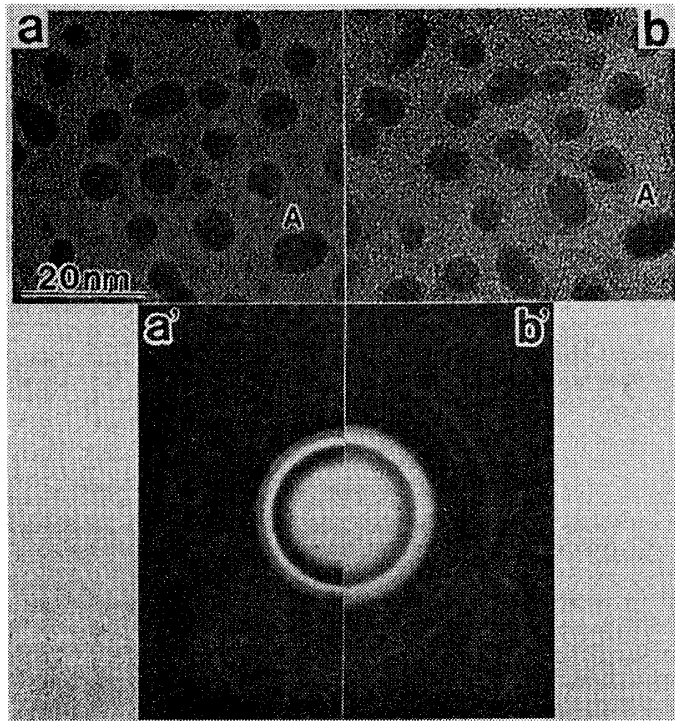


図2 平均粒径6nmのAu粒子中へのCu原子の自発的合金化。(a)および(a')は、それぞれ支持膜上のAu粒子の電顕像と対応する回折図形。(b)および(b')は、室温でAu粒子にCuを蒸着後の同一場所における電顕像と対応する回折図形。

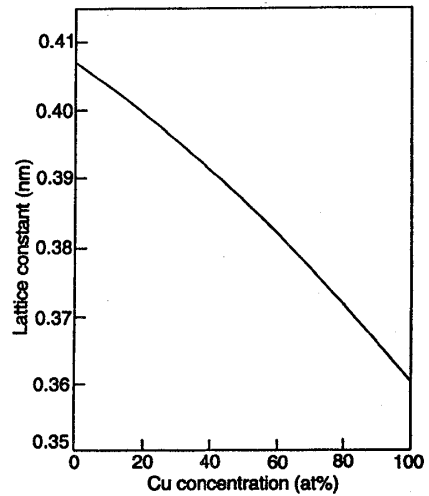


図3 Au-Cu固溶体の格子定数のCu濃度依存性。

図2 平均粒径6nmのAu粒子中へのCu原子の自発的合金化。(a)および(a')

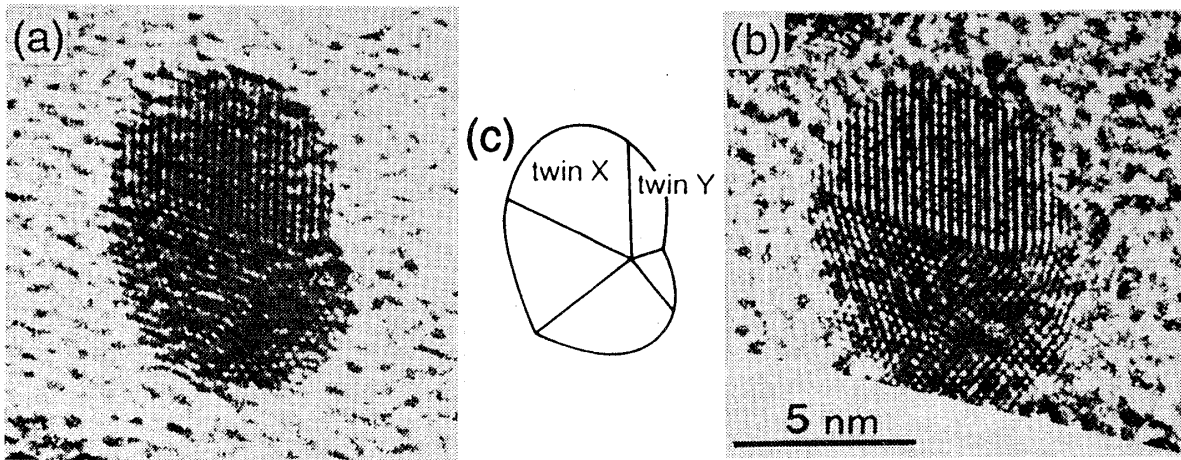


図4 図2(a)中の粒子Aの高分解能像。(a)Au粒子、(b)Cuを蒸着後の同一粒子、(c)粒子中の双晶構造。

る。図4(a)において双晶XおよびYに見られるほぼ縦方向の縞は0.24nmの格子間隔をもつAuの(111)面の格子縞である。粒子は5回対称の多重双晶粒子で、すべての双晶に共通した[110]方向が電子線の入射方向にほぼ平行である。図4(b)はCuを蒸着後に同一場所を撮影したものである。Cu蒸着の前後で粒子の双晶構造に大きな変化は認められない。

このような自発的合金化プロセスとしては、ナノ粒子が様々な準安定構造をとりながら形状が変化する溶融プロセス¹³⁻¹⁵⁾と、そのような構造揺動を含まない固相プロセスの2つが考えられる。もし、合金化が溶融によって起こるのであれば、Cu蒸着の前後で粒子中の双晶の配列や方位は異なっているはずであるが、この実験では、Cuの蒸着にともなう

粒子中の双晶構造の変化は観察されなかった。すなわち、自発的合金化は固相状態で起こることがわかった¹⁶⁾。

2.3 合金化における原子の拡散速度

図5はナノ粒子内部に溶質原子が拡散して均一な合金を生成するために必要な時間と温度およびサイズとの関係を示している。ナノ粒子の形状を単純に一辺d nmの立方体と仮定すると、粒子表面から溶質原子が拡散して均一に合金化するために必要な拡散距離、 $\sim d/2$ 、は近似的に拡散係数Dと拡散時間tの積の平方根で表される。例えば、室温(約300K)で数nmの粒径をもつAu粒子表面から内部にCuが拡散して均一に合金化するために必要な時間をバルクAu中のCuの拡散係数を用いて求めると¹⁷⁾、図5に示されているように約3年(94.6Ms)程度になるが、著者らの実験では非常に急速な(少なくとも蒸着後数十秒以内の)合金化が観察された。この事実は、こうしたナノ粒子においては、バルクの拡散係数から予測されるよりもはるかに短時間の間に溶質原子と溶媒原子の混合が生じていることを示している。

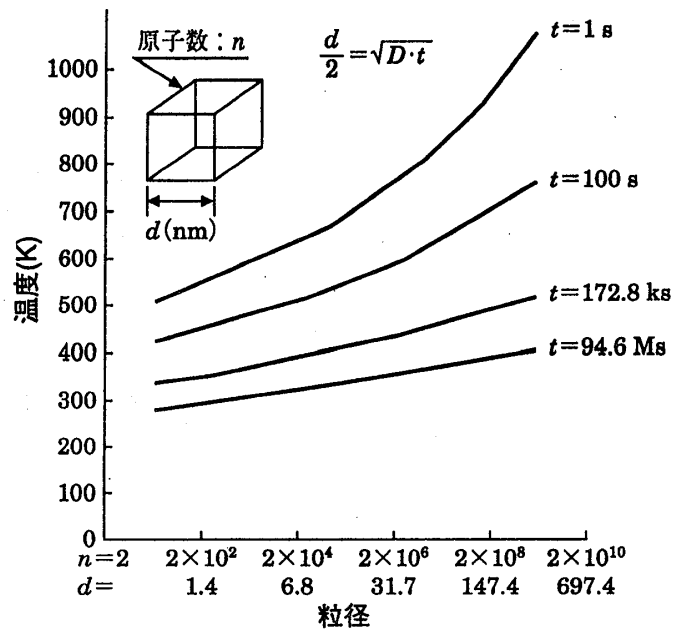


図5 Au粒子の中心部までCu原子が拡散して均一な合金を生成するために必要な時間と温度および粒径との関係。

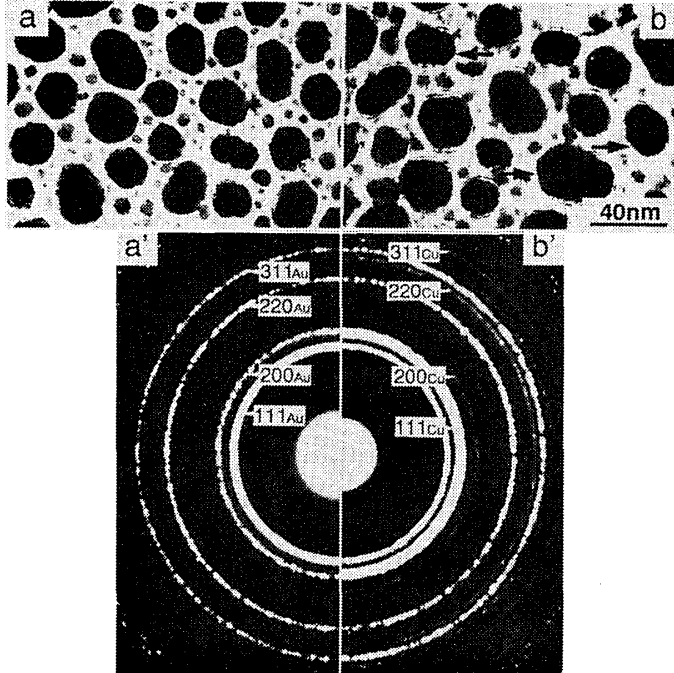
2.4 合金化のサイズ効果

自発的合金化におよぼすサイズの影響について調べるために、Au粒子のサイズを大きくした場合の挙動を観察した。

図6(a)および(a')は、それぞれ平均粒径30nmのAu粒子の電顕像と対応する回折図形を、また、図6(b)および(b')は、Cu蒸着後のそれらを示している。Cuを蒸着後のいくつかの粒子中には、図6(b)中に矢印で示すように、Au粒子上にCu薄膜が存在することを示すモワレ模様が見られ、回折図形中には、純Auおよび純Cuのデバイリングが重畳して現れる(図6(b'))。つまり、粒径約30nmのAu粒子においては、粒径6nmのAu粒子で観察されるような自発的合金化は起こらないことがわかった。

室温に保持したAu粒子中へのCu原子の自発的合金化のサイズ依存性は、模式図として図7にまとめられる。粒径約6nmのAu粒子においては自発的合金化は起こり、均一な合金ナ

ノ粒子が生成されるが、粒径約30nmのAu粒子においては合金化は起こらない。すなわち、自発的合金化は粒径の増大とともに抑制され、Au-Cu系において均一な合金ナノ粒子を生成するためのAu粒子の臨界粒径は7nm程度であることが明らかになった⁵⁾。



Au粒子 (nm φ)	⑥	30
Cu蒸着後の 形態 (300K)	固溶体	Cu Au

図7 室温に保持したAu粒子中へのCu原子の合金化挙動のサイズ依存性を示す模式図。

図6 平均粒径30nmのAu粒子へのCu原子の蒸着。(a)および(a')は、それぞれ支持膜上のAu粒子の電顕像と対応する回折図形。(b)および(b')は、それぞれ室温でAu粒子にCuを蒸着後の電顕像と対応する回折図形。

3. 光学吸収による自発的合金化のその場観察

自発的合金化のその場観察に電顕法を用いる場合、電子照射効果が合金化プロセスに本質的な影響を与えているのではないかという疑問が起こることは言うまでもない。こうした合金化挙動が電子線の照射に依存しない本質的な現象であることを確かめるために、In粒子中へのSb原子の合金化を光学吸収によって観察した。

図8は室温に保持したIn粒子にSbを蒸着したときの吸収スペクトルと対応する電顕像を示す。In粒子のスペクトル(a)においては、光子エネルギーの増加とともに吸光度は増大し、 E_{h_0} で示す4.7eV付近にブロードなピークが見られる。In粒子の平均粒径は約14nmである(図8(a'))。Sbを蒸着後のスペクトル(b)においては、吸収端が低エネルギー側に移動する。スペクトル(c)はスペクトル(b)を1.2eVから4.0eVの範囲で1次微分したものであるが、これによるとスペクトル(b)中には E_1 、 $E_1+\Delta_1$ 、 E_2 、 E_3 で示すピークが、それぞれ、1.9eV、2.5eV、4.0eV、および5.3eVに認められる。Sbを蒸着後の粒子の平均粒径は約20nmまで増大するとともに互いに凝集する(図8(b'))。In粒子においてみられるピーク E_{h_0} は、Drude吸収やバンド間遷移による吸収では説明されず、プラズモンに起因したピークであると考えられる。一方、Sbを蒸着後のナノ粒子においてみられるピーク E_1 および $E_1+\Delta_1$ は、それぞれ、InSbのL点での直接ギャップエネルギーおよび L_3 価電子状態のスピン-軌道相互作用に相当するエネルギー分裂(0.6eV)をもつダブルット構造に相当する。これらのスペクトル

ルの変化は、Sbを蒸着後にInSb化合物ナノ粒子が生成したことを示している。

この結果は、電顕内その場観察による結果と一致しており、こうした自発的合金化が電子線に無関係の現象であることが明らかになった¹⁸⁾。

4. ナノ粒子における温度上昇の評価

図1(a)に示した手順によってナノ粒子における合金化を調べる際には、前節で検討した電子照射によるナノ粒子自身の温度上昇の他に、(i)蒸着される溶質原子の凝集熱による温度上昇、(ii)合金生成熱による温度上昇、の2つの要因について検討する必要がある。ナノ粒子において生じる自発的合金化がこれらの温度上昇に起因する外的な現象であるか否かを調べた。

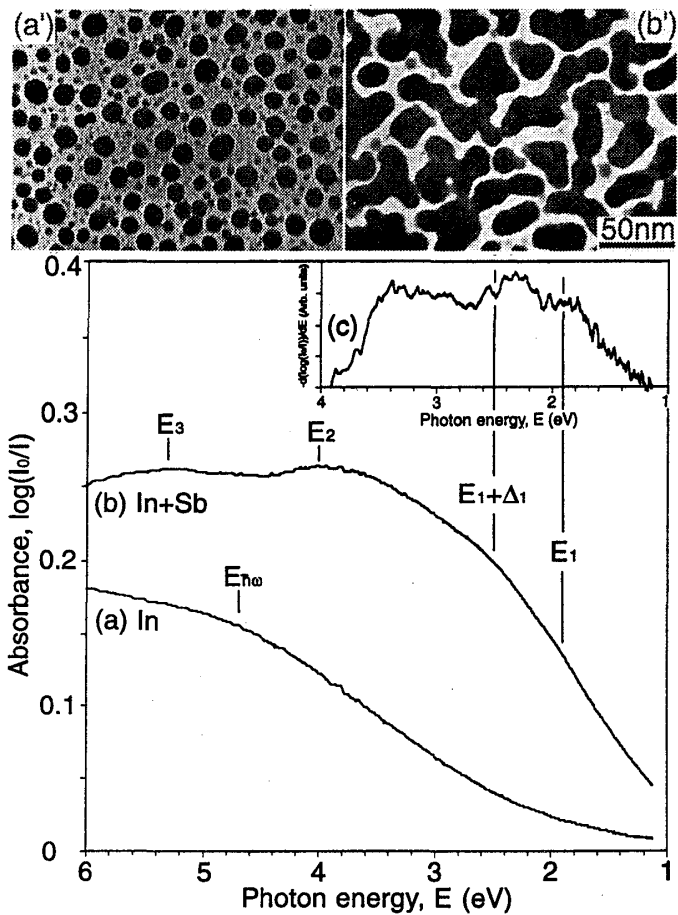


図8 室温に保持したIn粒子へのSbの蒸着における光学吸収スペクトルの変化と対応する電顕像。(a)および(a')In粒子、(b)および(b')Sb蒸着後。

4.1 ナノ粒子間の低温合金化

溶質が純物質のナノ粒子上に孤立した原子(分子)として供給される場合には、それらの原子(分子)の凝集熱による粒子の温度上昇が生じ、これが見かけ上の拡散係数を増大させるのではないかと、それが「自発的合金化」として観測されているのにすぎないのではないかと疑問が常に起こる。そこで、ここでは自発的合金化が蒸着される溶質原子(分子)の凝集熱によるナノ粒子の温度上昇によって引き起こされる現象ではないことを確かめるために、溶質が孤立した原子(分子)としてではなくナノ粒子として供給される場合の合金化を調べた。すなわち、図1(b)に示すようなナノ粒子間の自発的合金化についてSbナノ粒子とAuナノ粒子を試料として選び、観察した。

図9はSb粒子上に付着したAu粒子の96Kから290Kまでの昇温にともなう自発的合金化の一例である。図9(a)には、96Kにおいて生成されたSb粒子表面にAu粒子が付着した複合ナノ粒子が示されている。Ia、Ia、Iaで示したナノ粒子においてわかるように、Sb粒子の灰色のコントラストに重畳してAuクラスターの黒い斑点状のコントラストが見られる。一方、支持膜上に分散する平均粒径5nmの小さい粒子はAu粒子であるが、これらの支持膜上に直

接のっているAu粒子は今回の観察には関係がない。対応する回折図形(a')中には、Sb粒子がアモルファス構造をとることを示すハローリングに重畳して、Sb粒子上および支持膜上に直接のっているAu粒子からのfcc構造のデバイリングが認められる。290Kまで昇温すると(図9(b))、粒子表面上のAu粒子は消失する。対応する回折図形(b')中にはハローリングが完全に消失し、Auのデバイリングに重畳してAuSb₂のデバイリングのみが認められる。

以上の結果は、96KにおいてAu粒子を付着させられたアモルファスSb粒子は、290Kまで昇温するとAuSb₂化合物ナノ粒子に変化することを示している。

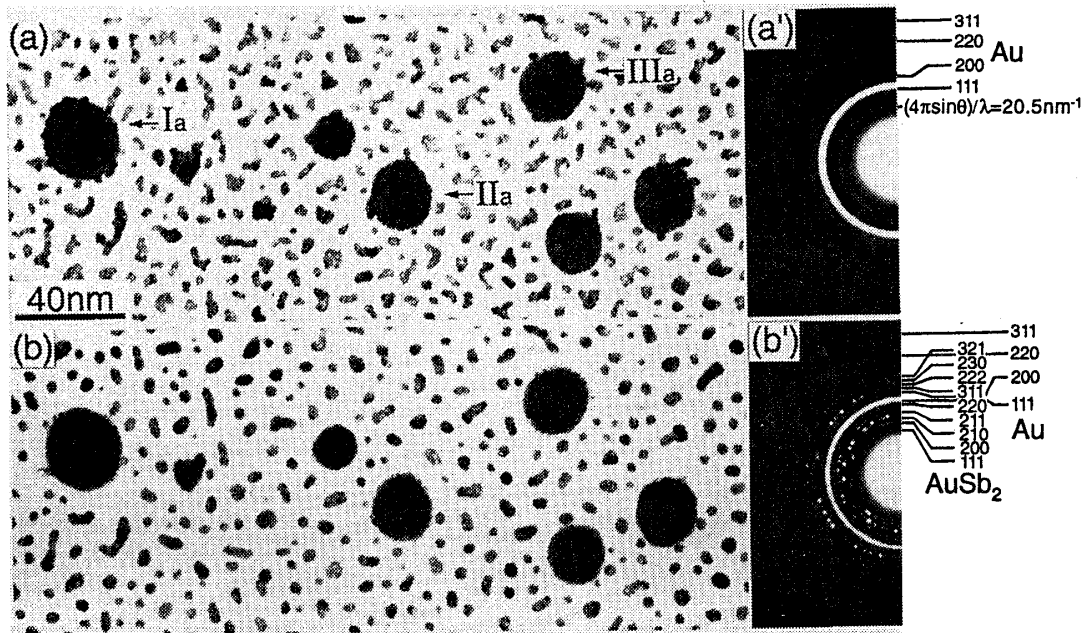


図9 Sb粒子上に付着したAu粒子の96Kから290Kまでの昇温にともなう自発的合金化。
(a)96K、(b)290K。

この実験では、溶質原子(Au)の凝集熱は96Kでの凝集・Au粒子生成時にすでに発生・散逸してしまっているので、昇温にともなう自発的合金化は凝集熱の効果を全く受けない条件下で生じていることがわかる。すなわち、こうした自発的合金化は蒸着される溶質原子の凝集熱が全く発生しない条件下においても起こることが明らかになった。

さらに、この実験からSbナノ粒子中のAuの拡散の活性化エネルギーは0.5eV以下であると評価され、少なくともバルクSbの自己拡散のそれ(2eV)の約1/4まで低下していると考えられる¹⁹⁾。

4.2 合金生成熱による温度上昇の評価

前述のように、溶質原子の凝集熱によるナノ粒子の温度上昇は、自発的合金化の必要条件ではないことが明らかにされている。凝集熱による温度上昇と合金生成熱による温度上昇の大小関係について、特に本稿で取り上げているAu粒子中へのCu原子、In粒子中へのSb原子、Au粒子中へのSb原子、Pb粒子中へのAu原子の自発的合金化を例にとって評価した。蒸着される溶質原子の凝集エネルギー²⁰⁾と反応式によって生成される合金の生成熱²¹⁾

を図10に示す。ここに示した例のみならず、ほとんどいずれの場合においても合金生成熱は凝集エネルギーに比べて1~2桁程度小さいので、合金生成熱による温度上昇は凝集熱によるものよりも1~2桁程度小さいと評価される。したがって、凝集熱によるナノ粒子の温度上昇の効果が無視できるのであれば、合金生成熱による温度上昇も無視できると考えられる。

以上から、こうした自発的合金化はナノ粒子の温度上昇によって引き起こされる人為的效果ではなく、ナノ粒子本来の性質によるものであると考えられる。

5. 自発的合金化の駆動力

5.1 ナノ粒子における格子軟化

ナノ粒子において原子の移動が容易となる背景には格子軟化の存在が考えられる。そこで、Au粒子をとりあげてその格子軟化を電子回折法によって調べた。

アモルファスカーボン支持膜上に平均粒径5nmのAu粒子を作製した。その数密度はおよそ $2 \times 10^{16} / \text{m}^2$ である。直径約 $1 \mu\text{m}$ の領域からの電子回折図形を296Kおよび680Kにおいてイメージングプレートを用いて撮影し、それらの強度を定量解析した。これらの回折図形中にはAuのデバイリングとアモルファスカーボンのハローリングが重畳して現れているため、回折図形からアモルファスカーボンのハローリングを差し引いてAuのデバイリングのみを取り出した。こうして得られた強度プロファイルを図11に示す。運動学的理論によると、回折線の測定積分強度 I_{obs} とそれに対応する回折線の計算強度 I_0 、回折角 θ 、および電子線の波長 λ との関係は、 $\ln(I_{\text{obs}}/I_0) = -2B(\sin \theta / \lambda)^2$ で表される。ここに示され

	凝集エネルギー(kJ/mol)	合金生成熱(kJ/mol)
Au+Cu	Cu 336	$1/2\text{Au} + 1/2\text{Cu} = \text{Au}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ $\Delta H = -8.75$
In+Sb	Sb 265	$1/2\text{In} + 1/2\text{Sb} = \text{InSb}$ $\Delta H = -31.2$
Au+Sb	Sb 265	$1/3\text{Au} + 2/3\text{Sb} = \text{AuSb}_2$ $\Delta H = -19.5$
Pb+Au	Au 368	$2/3\text{Pb} + 1/3\text{Au} = \text{AuPb}_2$ $\Delta H = -6.3$

図10 蒸着される溶質原子の凝集エネルギーと反応式によって生成される合金の生成熱。

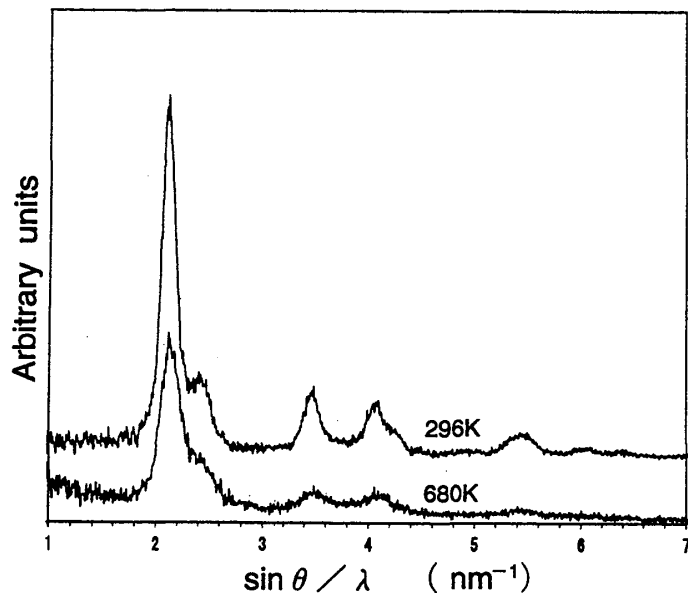


図11 平均粒径5nmのAu粒子が分散したアモルファスカーボン支持膜の直径約 $1 \mu\text{m}$ の領域から測定した電子回折図形からアモルファスカーボンのハローリングを差し引いて得られたAu粒子からの回折線の強度プロファイル。

る B は、温度因子である。温度因子 B は、 $B=8\pi^2\langle u^2 \rangle/3$ で表され、ここに示される $\langle u^2 \rangle$ は原子の平均二乗変位である。296Kおよび680KにおいてAu粒子から測定された回折線の積分強度 I_{obs} とそれに対応する回折線の計算強度 I_0 の比の対数 $\ln(I_{obs}/I_0)$ を $(\sin\theta/\lambda)^2$ の関数としてプロットした結果を図12に示す。このプロットの勾配から296Kにおける B の値は $\sim 0.03\text{nm}^2$ 、また、680Kにおける B の値は $\sim 0.045\text{nm}^2$ となり、それぞれ $\langle u^2 \rangle$ に換算すると、296Kにおいては $\sim 0.0011\text{nm}^2$ 、また680Kにおいては、 $\sim 0.0017\text{nm}^2$ となる。このうち室温の値は、以

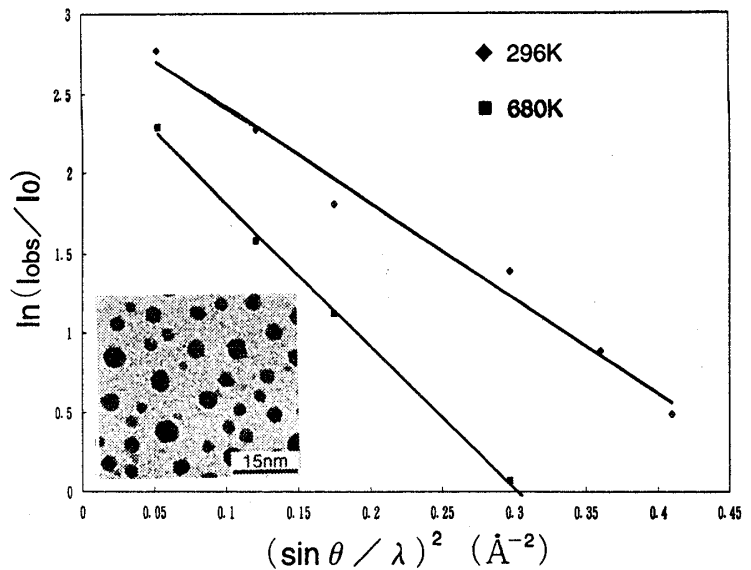


図12 296Kおよび680KにおいてAu粒子から測定された回折線の積分強度 I_{obs} とそれに対応する回折線の計算強度 I_0 の比の対数 $\ln(I_{obs}/I_0)$ を $(\sin\theta/\lambda)^2$ の関数としてプロットした結果。

前、原田らによって平均粒径約10nmのAu粒子からX線回折法で求められた B の値 $\sim 0.01\text{nm}^2$ に比べて大きな矛盾はない²²⁾。ここで得られた値はバルクAuの296Kにおける B の値である 0.0062nm^2 ($\langle u^2 \rangle$ に換算すると、 0.00024nm^2)に²³⁾ 比べて約5倍以上大きな値を示しており、平均粒径約5nmのAu粒子においては格子振動による原子の平均二乗変位が著しく増大していることが明らかになった。一方、試料温度を変化させたときの回折線強度の変化から評価されたデバイ温度は、バルクAuの値(167K)に比べて30%程度低下していることが明らかになった。

すなわち、ナノ粒子においては格子軟化が起こり、それに起因して拡散の活性化エネルギーがバルク固体のそれに比べて著しく低下している可能性が考えられる。

5.2 自発的合金化の速度過程

ここでは、Pb粒子中へのAuの自発的合金化を取り上げ、その速度過程について調べた。この系を選んだ理由としては、Pb-Au系においては、 Au_2Pb 、 AuPb_2 および AuPb_3 の3つの中間相があり、これらの化合物はfcc固溶体と全く異なる結晶構造をもつため、合金化にともなう固溶体から化合物への相変化を明瞭に識別でき、合金化の速度過程を調べるには都合がよいからである。形態および構造変化の動的観察には、テレビカメラ、画像処理装置およびビデオテープレコーダーを使用した。

Pb粒子上にAuを蒸着すると、Au原子はPb粒子中に急速に合金化して AuPb_2 粒子を生成する。この合金化の時間変化を図13に示す。図13(a)は粒径約9nmのPb粒子の高分解能像であり、粒子中には0.29nm間隔のPbの(111)面の格子縞とT. B. で示した複数の双晶境界が認め

られる。この粒子のAu蒸着にもなう微細構造変化を図13(b)、(c)および(d)に連続して示している(下端の数字は、時間:分:秒:1/10秒を表す)。Auの蒸着にともない、図13(b)では格子縞のコントラストは部分的に不明瞭になり、図13(c)ではAuの格子縞は完全に消失する。この格子縞の消失は、粒子の方位が回折条件からずれるために生じるものである。この回折条件からのずれは、蒸着されたAu原子がPb粒子中に固溶してゆき、Auを過飽和に含むPb-Au固溶体粒子が生成されるために生じるものと考えられる。さらにAuの蒸着量を増大した図13(d)では0.28nm間隔のAuPb₂の(211)あるいは(002)面の格子縞が粒子全体にわたって瞬時に(少なくとも0.5s以内)に現れる。すなわち、粒子の化学組成がAuPb₂の化学量論組成近傍に達するや否やAuを過飽和に含むPb-Au固溶体粒子は、内部に大量に蓄積された格子歪みを緩和しようとして本来自由エネルギーの低いAuPb₂へ非常に短時間に相変態したと考えられる。

このようなナノ粒子における構造変態は平均組成の変化をとまわずに急速に構造が変化する意味においてマルテンサイト変態に類似しているように思われる(結晶構造が完全に変わる点において、規則-不規則変態よりもむしろマルテンサイト変態に近いと考えることができる)。マルテンサイト変態は温度を変化させたときに生じるのに対して、ここで観察された構造変態は組成が一定値(化学量論組成近傍)に到達することを契機として起こる点が特徴的である²⁴⁾。

5.3 合金化の生成熱依存性

これまでに、多くの系について、自発的合金化による固溶体や化合物ナノ粒子の生成が確認されている。図14は、室温における自発的合金化の有無を粒径と合金生成熱との関係において示している。自発的合金化は、生成熱が負である系^{3-4) 25-26)}、および、わずかに正である系²⁷⁾においては起こるが、生成熱が著しく大きな正值を示す系においては起こらない²⁸⁾。さらに、それ以下のサイズの粒子でのみ急速な合金化が生じる自発的合金化

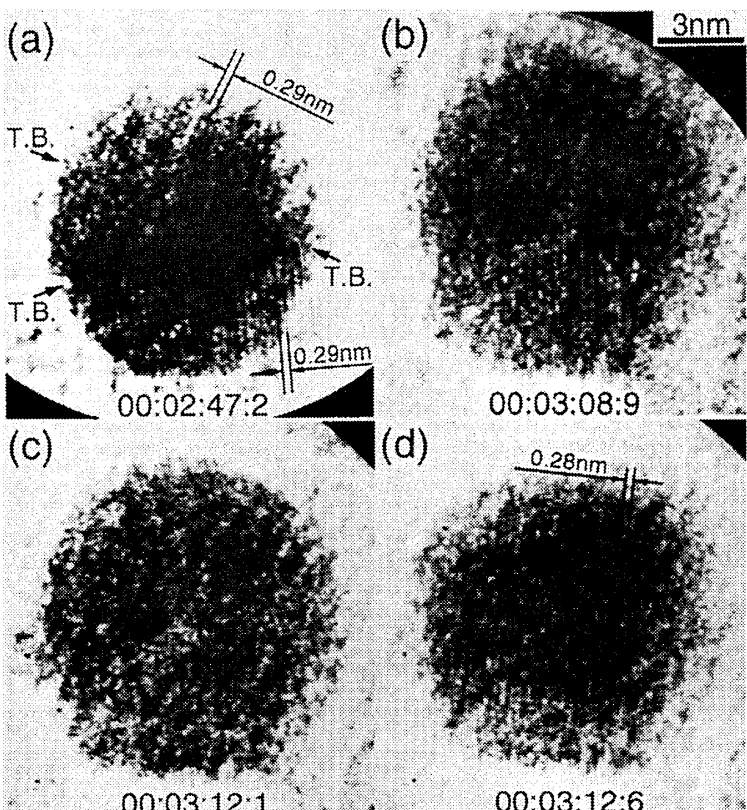


図13 Pb粒子中へのAu原子の自発的合金化によるAuPb₂粒子の生成過程。

の臨界粒径は、破線で示すように生成熱の増大とともに大きくなる。この事実は、このプロセスの駆動力が系の化学的自由エネルギーの減少に直接関係していることを示唆している。

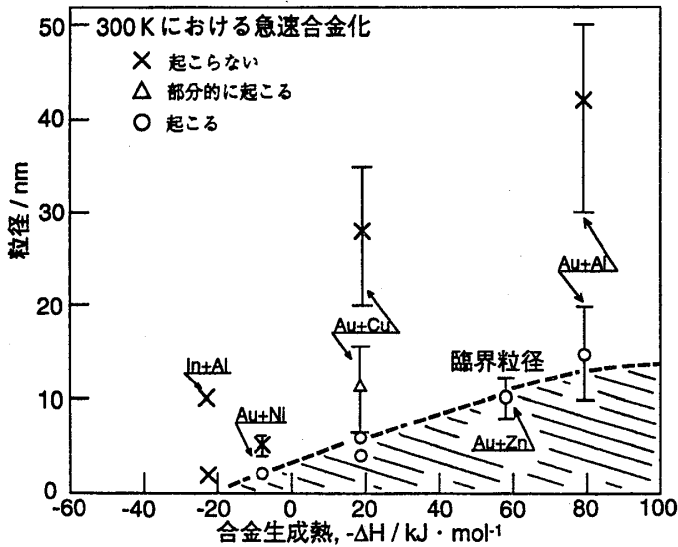


図14 室温における自発的合金化の有無と粒径および合金生成熱との関係。

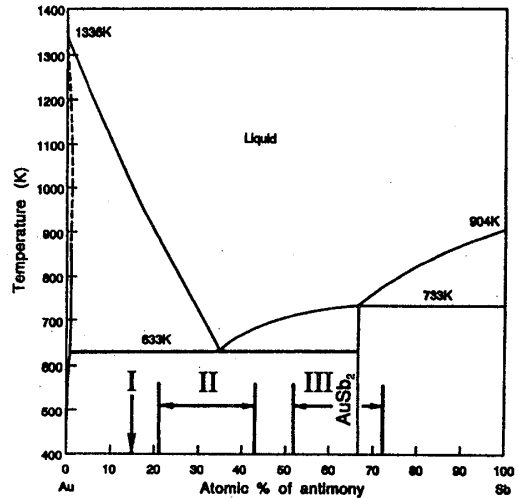


図15 Au-Sb系の相図。

6. 合金ナノ粒子における相平衡

図15の相図に示すように、Au-Sb系は中間相にただ1種類の化合物(AuSb₂)をもち、AuおよびSbの相互固溶度が小さい合金系である²⁹⁾。バルク固体では二相共存状態をとる組成の合金ナノ粒子(図15中の組成I)、共晶組成近傍(図15中の組成領域II)、および化合物組成近傍(図15中の組成領域III)のナノ粒子を自発的合金化を利用して順次生成させ、個々の粒子の微細構造観察と組成分析を行った。

6.1 Au-Sb合金ナノ粒子の微細構造の組成依存性

図16は、組成I(Au~15at%Sb)近傍の粒径約5nmの合金ナノ粒子の高分解能像と粒子中に円で示した領域から測定したエネルギー分散型X線スペクトル(EDS)である。図16(a)の高分解能像中にはAuの(111)面と(200)面の格子縞が55°の交差角で現れており、純Auと同じfcc構造をとっていることがわかる。図16(a)の高分解能像のフーリエ像(図16(b))は、電子線がfcc構造の[110]方向にほぼ沿って入射していることを示している。図16(c)のEDS中にはAuとSbのピークが見られ、粒子内部に約15at%程度のSbが存在すると評価される。すなわち、Au粒子中のSbの固溶限はバルク固体のそれ(1.2at%Sb)に比べて著しく増大することを示している。

図17は、化合物組成近傍(図15中の組成領域III)のナノ粒子の高分解能像と粒子中に円で示す領域から測定したEDSである。図17(a)、(b)および(c)の高分解能像中にはAuSb₂の

(220)面の格子縞どうしが 60° の交差角で現れる。電子線はいずれの粒子においても AuSb_2 の[111]方向に沿って入射している。EDSから化合物ナノ粒子中のSb濃度は、52at%から72at%の広い組成範囲をとることがわかる。ここで得られた化合物ナノ粒子は、 AuSb_2 の化学量論組成から+5at%から-15at%程度組成変動した非化学量論組成においてもバルクと同じ結晶構造(C2構造)をもつ化合物として存在しうることが明らかになった。

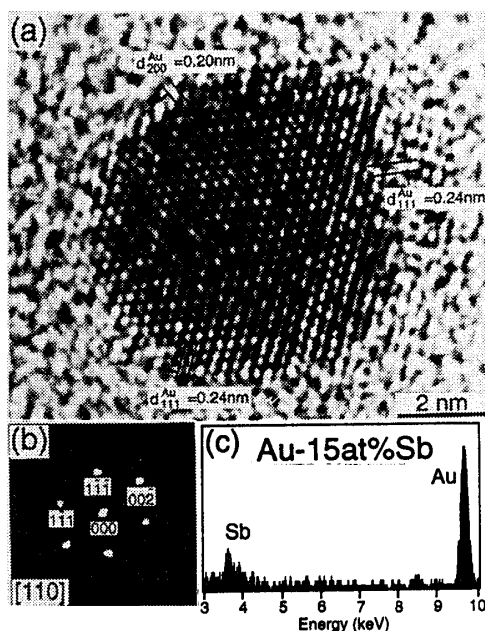


図16 Au-15at%Sb合金粒子。(a)高分解能像、(b)フーリエ像、(c)EDS。

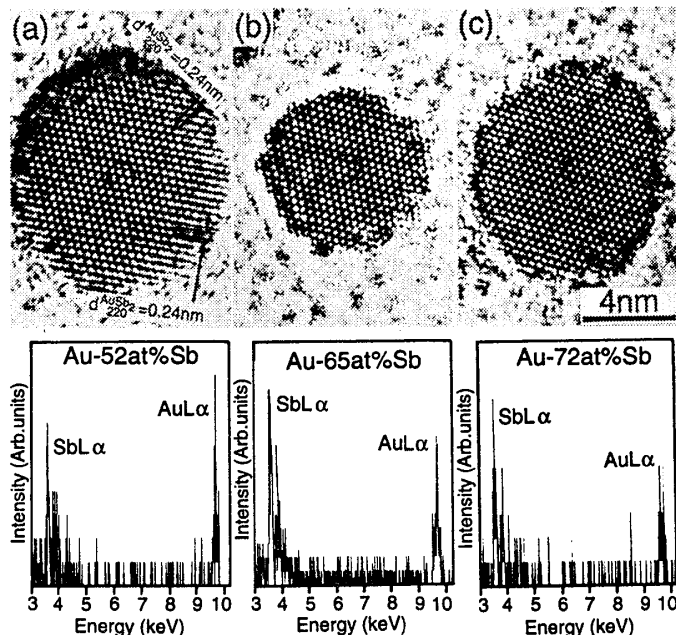


図17 化合物組成近傍の合金粒子の高分解能像と粒子中に円で示した領域から測定したEDS。

6.2 Au-Sb合金ナノ粒子における相平衡のサイズ効果

図18は、サイズを変化させて作製した共晶組成近傍($\text{Au}\sim 40\text{at}\%\text{Sb}$ 、図15中の組成領域I)の合金ナノ粒子を示している。図18(a)および(a')は、平均粒径5~10nmの合金ナノ粒子の電顕像と対応する回折図形である。電顕像中に矢印によって示すように、比較的大きな粒子中には界面が存在する。対応する回折図形中には AuSb_2 とfcc固溶体のデバイリングが重畳して見られ、こうした個々のナノ粒子は化合物とAu固溶体の二相から形成されていることがわかる。図19は、図18(a)中の一つの合金ナノ粒子の高分解能像とナノ粒子中の領域AおよびBから測定したEDSである。高分解能像中の結晶粒Iおよび結晶粒II中には、それぞれ、0.24nmおよび0.27nm間隔の格子縞が見られる。領域AおよびBからのEDSは、結晶粒Iおよび結晶粒II中の濃度が、それぞれ、 $\text{Au}\sim 15\text{at}\%\text{Sb}$ および $\text{Au}\sim 63\text{at}\%\text{Sb}$ であることを示している。したがって、結晶粒I中に見られる格子縞はAu固溶体の(111)面に、また、結晶粒II中に見られる格子縞は AuSb_2 の(211)面に相当するものであると考えられる。すなわち、粒径10nm程度の $\text{Au}\sim 40\text{at}\%\text{Sb}$ 合金ナノ粒子はバルクと同様に二相共存することがわかる。

一方、図18(b)および(b')は、粒径5~6nm程度の合金ナノ粒子の電顕像と対応する回折図形である。電顕像中の個々のナノ粒子内部に界面は認められない。対応する回折図形中の

デバイリングは、 AuSb_2 およびfcc固溶体のいずれとしても指数付けされない。すなわち、粒径5~6nm程度のAu~40at%Sb合金ナノ粒子においては、対応するバルクの平衡相とは異なる相が生成されることを示している³⁰⁾。そこで、こうした粒径6nm程度の合金ナノ粒子の微細構造観察と組成分析を行った。図20は、共晶組成近傍においてSb濃度を3種類変化させて作製した合金ナノ粒子の高分解能像を示している。EDSはそれぞれのナノ粒子中に円で示した領域から測定した。高分解能像から明らかのように、いずれのナノ粒子内部にも明瞭な異相界面の存在は認められない。すなわち、共晶近傍の組成をもつ合金ナノ粒子においては、二相共存による明瞭な界面は存在せず、粒子内部の組織はサブナノスケールにまで微細化された構造をとることが明らかになった。

6.3 ナノ粒子における相安定性

先に5.1節で述べたように、ナノ粒子においては著しい格子軟化が生じている。このために、ナノ粒子固溶体においては、溶質原子の固溶にともなって生じる格子歪みは

比較的容易に緩和されると考えられる。すなわち、ナノ粒子固溶体では固容量の増加にともなって発生する格子歪みは高い溶質濃度まで緩和され易く、また、ナノ粒子化合物では非化学量論組成において発生する格子歪みは容易に緩和される。したがって、固溶体ならびに化合物の自由エネルギーvs. 組成曲線の幅はバルクのそれに比べてより緩やかに変化する、すなわち、固溶体ならびに化合物に対応する同曲線の幅は広がり、固溶体ナノ粒

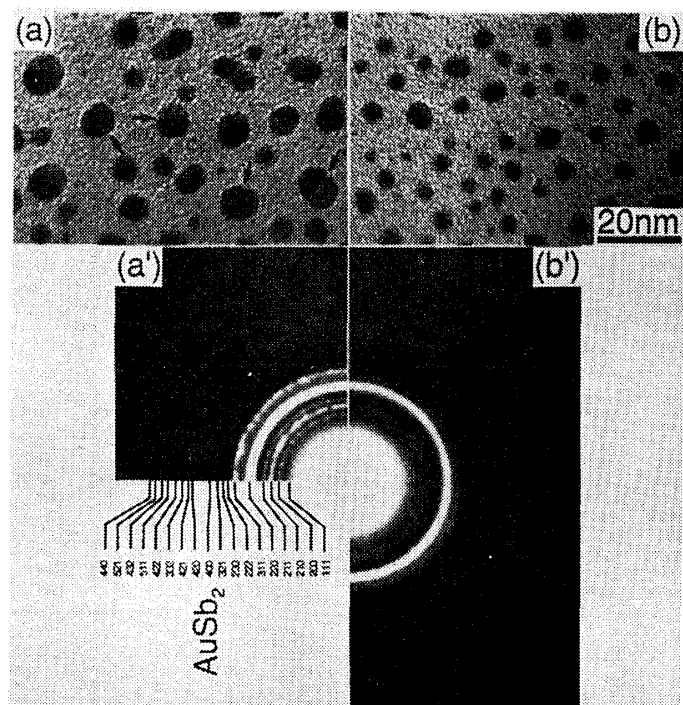


図18 サイズを変化させて作製したAu~40at%Sb近傍の合金粒子の電顕像と対応する回折図形。(a)および(a')平均粒径5~10nm、(b)および(b')平均粒径3~6nm。

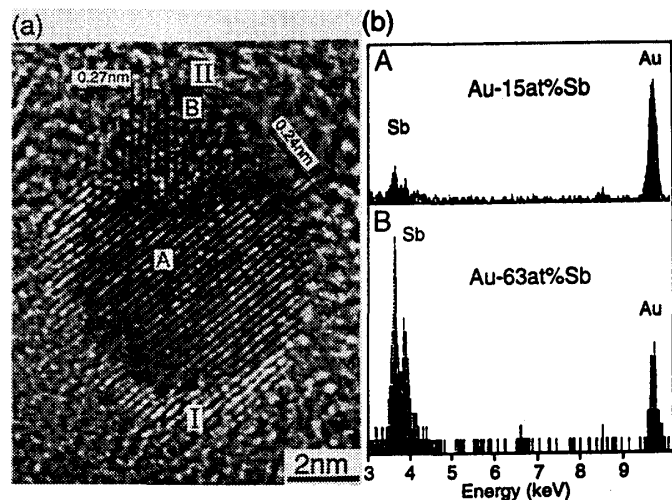


図19 図18(a)中の合金粒子の高分解能像と粒子中の領域AおよびBから測定したEDS。

子では固溶限が増大し、また、化合物ナノ粒子では非化学量論組成においてもバルクと同じ構造で安定に存在することができると考えられる。

一方、いま、バルク固体の二相領域に相当する組成において、一つの注目するナノ粒子内部に明瞭な異相界面を導入しようとする、粒子全体を構成する原子数に対して界面を構成する原子数の割合が増えることに起因した界面エネルギー項の増大によって粒子自身の自由エネルギーが増大する。さらに、このような二相領域においては、卓越して安定な単相としての構造は存在しない事情がある。したがって、このような二相領域においては、ナノ粒子は異相界面を介して二相共存状態をとるよりもむしろ、サブナノスケールにまで細分化された微細組織を有する単相状の構造(X線的なアモルファス構造に近いとも言える)をとる方が安定化されると考えられる。

このように、純物質Aからなるナノ粒子に溶質原子Bを合金化するとき、固溶限が増大した固溶体からサブナノスケールの微細組織を有する構造をへて、化合物ナノ粒子に相変化すると考えられる。言いかえれば、ナノ粒子においては、その著しい格子軟化の効果によってそれぞれの組成において原子の化学的な環境を優先した構造が発現しうると考えられる。

7. まとめ

自発的合金化が起こるために必要な粒子の臨界粒径は合金生成熱の増大とともに大きくなることから、このプロセスの駆動力は系の化学的自由エネルギーの減少に直接関係していることが明らかにされた。さらに、ナノ粒子においては格子軟化が起こり、それに起因して拡散の活性化エネルギーがバルク固体のそれに比べて著しく低下している可能性が明らかにされた。一方、相平衡について検討した結果、粒径が減少すると、個々のナノ粒子内部には界面を介して共存する異なる二相を生成することが難しくなるために、それぞれの組成において原子の化学的な環境を優先した、ナノ粒子独特の構造が発現しうることが明らかにされた。合金化プロセスにおいて、ナノ粒子表面への溶質原子(あるいはそのクラスター)の付着にともなう異相界面の形成は、合金生成熱が負の場合、構造の不安定化をもたらす。このとき、格子軟化によって原子の移動が容易となっているナノ粒

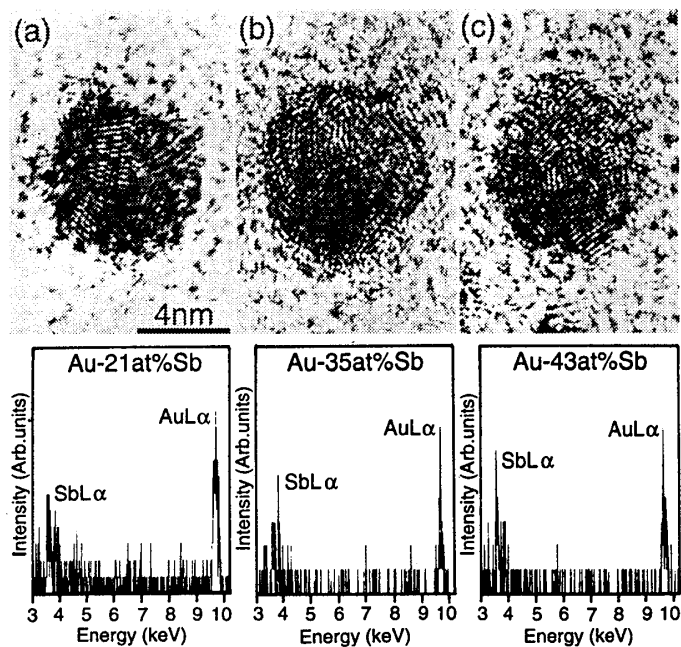


図20 共晶組成近傍におけるSb濃度の変化にともなう合金粒子の高分解能像と粒子中に円で示した領域から測定したEDS。

子内部では化学的な自由エネルギー変化(減少)を駆動力とした原子混合が容易に起こりうると考えられる。

文 献

- 1) R.P.Andres, R.S.Averback, W.L.Brown, L.E.Brus, W.A.Goddard II, A.Kaldor, S.G.Louie, M.Moscovits, P.S.Peercey, S.J.Riley, R.W.Siegel, F.Spaepen, Y.Wang, *J. Mater. Res.*, 4 (1989) 704.
- 2) W.P.Halperin, *Rev. Modern Phys.*, 58 (1986) 533.
- 3) H.Mori, M.Komatsu, K.Takeda and H.Fujita, *Phil. Mag. Lett.*, 63 (1991) 173.
- 4) H.Yasuda and H.Mori, *Phys. Rev. Lett.*, 69 (1992) 3743.
- 5) H.Yasuda and H.Mori, *Z. Phys. D*, 31 (1994) 131.
- 6) H.Yasuda, H.Mori, M.Komatsu and K.Takeda, *Appl. Phys. Lett.*, 61 (1992) 2173.
- 7) H.Yasuda, H.Mori, T.Muraki and T.Sakata, *Z. Phys. D*, 31 (1994) 209.
- 8) H.Mori, H.Yasuda and K.Fujii. *Surf. Rev. Lett.*, 3 (1996) 1177.
- 9) H.Yasuda and H.Mori, *Z. Phys. D*, 37 (1996) 181.
- 10) H.Yasuda and H.Mori, *Intermetallics*, 4 (1996) S225.
- 11) H.Yasuda and H.Mori, *Thin Solid Films*, 298 (1997) 143.
- 12) W.B.Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, London Pergamon (1958).
- 13) L.D.Marks and P.M.Ajayan, *Ultramicrosc.*, 20 (1986) 77.
- 14) P.M.Ajayan and L.D.Marks, *Phys. Rev. Lett.*, 60 (1988) 585.
- 15) P.M.Ajayan and L.D.Marks, *Phys. Rev. Lett.*, 63 (1989) 279.
- 16) H.Mori, H.Yasuda and T.Kamino, *Phil. Mag. Lett.*, 69 (1994) 279.
- 17) O.Kubaschewski, *Trans. Faraday Soc.*, 46 (1950) 713.
- 18) H.Yasuda and H.Mori, *Z. Phys. D*, 40 (1997) 144.
- 19) H.Yasuda and H.Mori, *Z. Phys. D*, 40 (1997) 140.
- 20) C.Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 2nd ed. (John-Wiley, NY, 1956).
- 21) O.Kubaschewski and C.B.Alcock, *Metallurgical Thermo-Chemistry*, 5th ed. (Pergamon Press, 1979).
- 22) K.Ohshima, T.Yoshiyama and J.Harada, *J. Phys. C*, 18 (1985) 3073.
- 23) N.Singh and P.K.Sharma, *Phys. Rev. B*, 3 (1971) 1141.
- 24) H.Yasuda and H.Mori, *Phil. Mag. A*, 73 (1996) 567.
- 25) H.Yasuda, H.Mori, M.Komatsu and K.Takeda, *J. Appl. Phys.*, 73 (1993) 1100.
- 26) H.Mori and H.Yasuda, *J. Microsc.*, 180 (1995) 33.
- 27) H.Mori, M.Komatsu, K.Takeda, H.Yasuda and H.Fujita, *Proc. of Special Symposium on Advanced Materials-III Nagoya*, (1991) 144.

保田 英洋、森 博太郎

- 28) H.Yasuda and H.Mori, *Mater. Sci. & Eng. A*, 217/218 (1996) 249.
- 29) M.Hansen and K.Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, 2nd edition. (McGraw-Hill Book Co., New York, 1958).
- 30) H.Mori and H.Yasuda, *Mater. Sci. & Eng. A*, 217/218 (1996) 244.