

# ナノ粒子における自発的合金化

保田 英洋、森 博太郎

大阪大学 超高压電子顕微鏡センター

## 1. はじめに

数ナノメートル(nm)程度の粒径をもつ超微粒子(ナノ粒子)においては、対応するバルク固体には見られない特異な原子構造や格子振動が出現したり、触媒反応等が起こることがこれまでに明らかにされてきた<sup>1-2)</sup>。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なった<sup>3-5)</sup>。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、この同じ支持膜上に物質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中に溶け込んで合金ナノ粒子が生成される現象である。我々は、このようなナノ粒子における急速な合金化を「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明らかにするとともに<sup>6-18)</sup>、生成される合金ナノ粒子の相平衡について調べている。

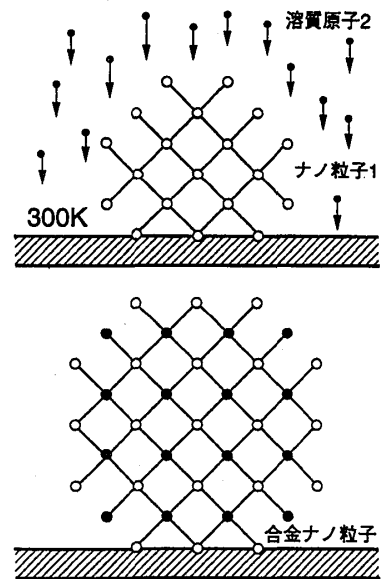


図1 ナノ粒子への溶質原子の蒸着にともなう自発的合金化を示す模式図

本稿では、透過型電子顕微鏡によって、Au粒子中へのSn原子の自発的合金化と生成されるAu-Sn合金ナノ粒子における相平衡について調べた結果を報告する。

☎565-0871 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

## 2. Au粒子中へのSn原子の自発的合金化による構造変化

図2はAu-Sn系の相図を示す<sup>19)</sup>。Au-Sn系は負の合金生成熱をもつ<sup>20)</sup>。Au中のSnの固溶度は小さく、Sn濃度が増加すると、16~50at%Snの組成範囲における二相領域を経て、AuSnが生成する。Au粒子中へのSn原子の自発的合金化を利用して、バルク固体では二相領域の組成をもつ合金ナノ粒子(図2中の組成領域I)およびAuSn化合物組成近傍(図2中の組成領域II)のナノ粒子を順次生成させ、その構造変化を観察した。

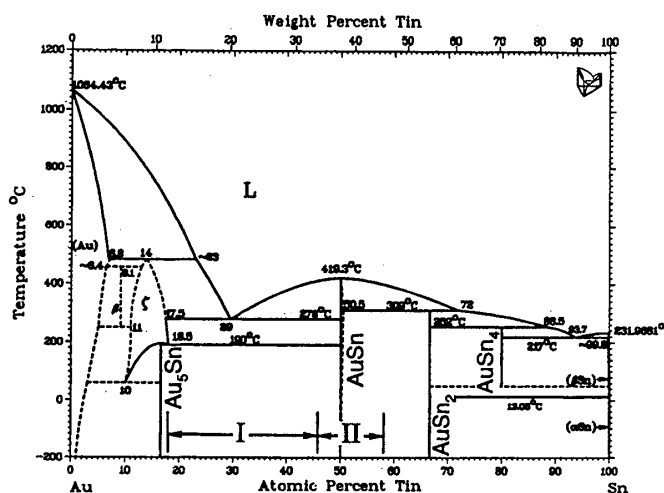


図2 Au-Sn系相図

図3は室温に保持したAu粒子中へのSn原子の自発的合金化の例を示している。図3(a)および(a')は、それぞれ支持膜上に作製したAu粒子の明視野像と対応する回折図形である。Au粒子の平均粒径は約4nmである。回折図形中のデバイリングはfcc構造のAuのリングとして指数づけされる。図3(b)および(b')は、それぞれSnを平均で約40at%蒸着後のナノ粒子の明視野像と対応する回折図形である。図3(a)と(b)の比較から明らかなように、ナノ粒子の平均粒径は約6nmまで増大している。回折図形中のAuのデバイリングは消失し、散漫なリングが

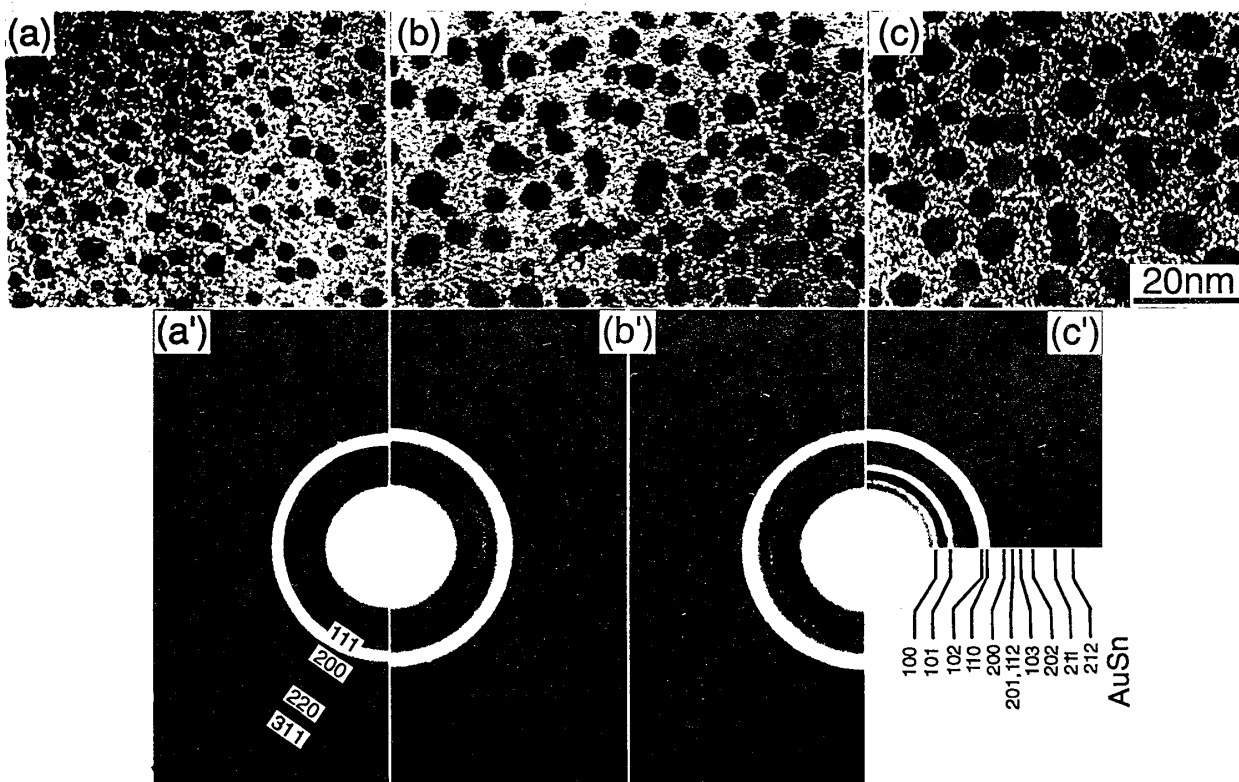


図3 Au粒子中へのSn原子の合金化にともなう構造変化

現れる。このリングは $Au_5Sn$ および $AuSn$ のいずれとしても指数付けは困難である。すなわち、蒸着されたSn原子はAu粒子中に急速に固溶して約40at%Snを含むAu合金ナノ粒子が生成されるが、その構造は対応するバルクの平衡相とは異なることが明らかになった。図3(c)および(c')は、それぞれ、さらにSnの蒸着量を約50at%まで増加した後のナノ粒子の明視野像および対応する回折図形を示している。この2回目の蒸着後、ナノ粒子の平均粒径は約8nmまで増大している。回折図形(図3(c'))中に示すように、デバイリングは格子定数 $a_0=0.43_2\text{nm}$ 、 $c_0=0.55_2$ の $B8_1$ 構造をもつ $AuSn$ のリングとして指数づけされる。この2回目のSnの蒸着によって、ナノ粒子中のSnの組成は $AuSn$ の化学量論組成に達した。

以上の観察から、室温に保持したAuナノ粒子上にSn原子を逐次蒸着してゆくと、Sn原子はAu粒子中へ急速に固溶して対応するバルクの平衡相とは異なる構造をもつAu-Sn合金ナノ粒子の生成を経て、 $AuSn$ 化合物ナノ粒子の生成にいたることが明らかになった。

### 3. Au-Sn合金ナノ粒子の微細構造

バルクでの二相領域(図2中の組成領域I)から $AuSn$ 化合物組成近傍(図2中の組成領域II)にいたる組成をもつ合金ナノ粒子の微細構造を詳細に調べるために、自発的合金化によって生成した個々の粒子の高分解能像観察と組成分析を行った。

図4は、Sn濃度の増加にともなう合金ナノ粒子の高分解能像とそれぞれのナノ粒子中に円で示した領域から測定したEDSスペクトルを示している。図4(a)および(b)は、Au-18at%Sn合金ナノ粒子の高分解能像と対応するEDSスペクトルである。図4(a)の高分解能像中には面間隔0.29nmの(110)面の格子縞どうしが $60^\circ$ の交差角で現れ、この合金ナノ粒子がfcc構造をとることがわかる。ここで、電子線の入射方向は $[111]$ 方向である。一方、図4(b)中の粒子は5回対称の多重双晶粒子であり、図中に示すように面間隔0.24nmの(111)面の格子縞が約 $70^\circ$ の

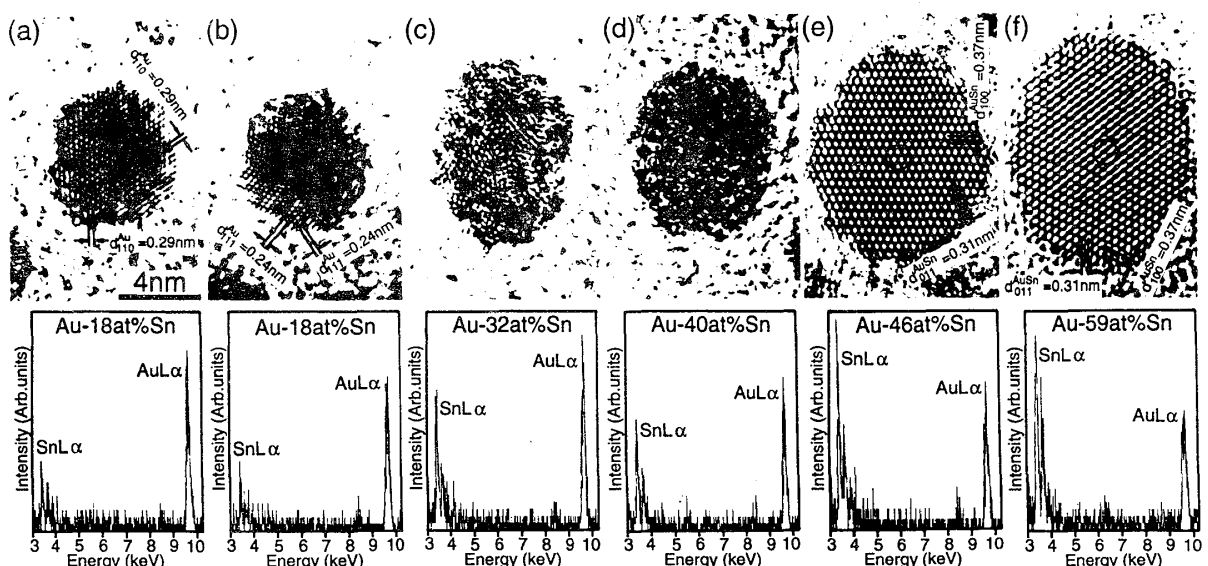


図4 Sn濃度の増加にともなう合金ナノ粒子の高分解能像とそれぞれのナノ粒子中に円で示した領域から測定したEDSスペクトル。(a)Au-18at%Sn, (b)Au-18at%Sn, (c)Au-32at%Sn, (d)Au-40at%Sn, (e)Au-46at%Sn, (f)Au-59at%Sn

交差角で現れる。この合金ナノ粒子もfcc構造をとり、すべての双晶に共通した[110]方向が電子線の入射方向である。これらの結果から、Auナノ粒子中へのSnの固溶限は著しく増大し、Au-18at%Sn合金ナノ粒子の構造は純Au粒子のそれと同様fcc構造であるとともに、多重双晶粒子も存在することが明らかになった。

図4(c)および(d)は、それぞれ、Au-32at%SnおよびAu-40at%Sn合金ナノ粒子の高分解能像と対応するEDSスペクトルである。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、明瞭な異相境界の存在は認められない。すなわち、バルク材料での二相領域に相当する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アモルファス的ともいえる構造をとることが明らかになった。この結果は、図3(b')の回折図形中に現れる散漫なリングが粒子内部の組織の微細化によるものであるとする解釈と矛盾しない。これまでに、Au-Sn系においては、バルク固体の液体急冷法によって29~31at%Snの組成範囲でアモルファス相が生成することが報告されている<sup>21)</sup>。今回、合金ナノ粒子において生成した相もアモルファス相と類似した構造をもつことは、アモルファスの生成を議論するうえで興味深い。

図4(e)および(f)は、それぞれ、AuSn化合物組成近傍のAu-46at%SnおよびAu-59at%Sn合金ナノ粒子の高分解能像と対応するEDSスペクトルである。図4(e)および(f)中の高分解能像中には、AuSnの(100)面と(011)面の格子縞が交差して現れており、電子線の入射方向はいずれもAuSnの[100]方向である。多くの粒子でスペクトルを測定した結果、AuSn化合物ナノ粒子中のSn濃度は、46at%から59at%の広い組成範囲をとることがわかった。すなわち、AuSn化合物ナノ粒子は、その化学量論組成50at%Snから9at%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(B8<sub>1</sub>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。

以上の観察から、Auに富むAu-Sn合金ナノ粒子はSn濃度の増加とともに、fcc構造をもつ固溶体、粒子内部の組織がより微細化したアモルファス的な構造をへて、AuSn化合物に変化することが明らかになった。また、ナノ粒子中では $\alpha$ 固溶体の固溶限(すなわち、Au中のSn)ならびに化合物の固溶限(すなわち、AuSn中のoff-stoichiometry)が著しく増加することは、これまでに我々が行った他の系についての実験結果とも一致する<sup>22)</sup>。

## 4. まとめ

合金ナノ粒子における微細構造解析の結果、バルクでの二相領域に相当する組成をもつ合金ナノ粒子においては、個々の粒子内部に異相界面を介して二相共存することが難しくなり、粒子内部の組織がより微細化したアモルファス相と類似した構造をもつことが明らかになった。このような二相領域においては卓越して安定な構造が存在しないために、固溶体や化合物の構造が局所的にゆらいだ構造が安定化していると考えられる。こうした観察は、ナノ粒子においてはその大きな格子軟化のためにそれぞれの組成において原子の化学的環境を優先した構造が発現しうることが示唆している。

自発的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, A.Kaldor, S.G.Louie, M.Moscovits, P.S. Peercy, 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) H.Mori, H.Yasuda and T.Kamino, *Phil. Mag. Lett.*, 69 (1994) 279.
- 13) H.Yasuda and H.Mori, *Z. Phys. D*, 40 (1997) 144.
- 14) H.Yasuda and H.Mori, *Z. Phys. D*, 40 (1997) 140.
- 15) H.Yasuda and H.Mori, *Phil. Mag. A*, 73 (1996) 567.
- 16) H.Yasuda, H.Mori, M.Komatsu and K.Takeda, *J. Appl. Phys.*, 73 (1993) 1100.
- 17) H.Mori and H.Yasuda, *J. Microsc.*, 180 (1995) 33.
- 18) H.Yasuda and H.Mori, *Mater. Sci. & Eng. A*, 217/218 (1996) 249.
- 19) M.Hansen and K.Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, 2nd edition. (McGraw-Hill Book Co., New York, 1958).
- 20) O.Kubaschewski and C.B.Alcock, *Metallurgical Thermo-Chemistry*, 5th ed. (Pergamon Press, 1979).
- 21) B.C.Giessen, *Z. Metallk.*, 59 (1968) 805.
- 22) H.Mori and H.Yasuda, *Mater. Sci. & Eng. A*, 217/218 (1996) 244.