

化合物ナノ粒子の塑性変形

森 博太郎*

1. はじめに

今日、材料科学は原子無限個の集合体であるバルク材料において急速に進歩し、基礎と応用の両面にわたり多くの成果が得られている。しかし最近になって、物質の性質を決定づける領域の最小単位（素機能）が原子そのものではなく、それらの集合体（すなわち、ナノ粒子に匹敵するもの）であるという事例が数多く見いだされている。このような背景から、ナノ粒子の研究は材料科学の多くの分野に新しい視点を与えることが期待され、バルク材料の素機能を理解するために必要であるとともに、新たな物性発現の可能性を秘めていることも理解されるようになった。

本研究では、ナノ粒子の塑性変形挙動についての研究を通して、材料塑性の本質を明らかにし、材料加工の新しい基礎的指針を得るものとする。これまでにナノ粒子自体の塑性変形についてはほとんど研究されておらず、バルク固体との相異が注目される。具体的には、単体物質のナノ粒子として、インジウムおよびアンチモン粒子を、特にアンチモンについては、原子構造の違いについて調べるために、結晶とアモルファスアンチモン粒子を取り上げる。また、化合物ナノ粒子として、アンチモン化インジウム粒子を取り上げる。本研究によって、ナノ粒子の塑性変形の特徴とそれがどのような格子欠陥によって支配されるのかを調べるとともに、こうしたナノメートルの大きさをもつ固体に

おける変形機構について考察する。

2. 電子顕微鏡によるナノ粒子変形その場観察

ナノ粒子の塑性変形について調べるために、電子顕微鏡（以下、電子顕微鏡を電顕）を用いたその場観察法によって研究を進める。引っ張り機構を備えたサイド・エントリー型試料ホルダーに支持膜を張り付けた銅製グリッドを装着し、電顕内双源蒸着装置を用いて支持膜上にナノ粒子を作製後、変形挙動を電顕内でその場観察した。図1は、電顕内双源蒸着装置の概略図である。ホルダーに装着された支持膜の上部に試料蒸発用タングステンバスケットを2個配置した構造である。

この装置を用いて、次のような手順でナノ粒子を作製して変形した。

- (1) 蒸着源1をインジウム、蒸着源2をアンチモンとした。支持膜にはアモルファスカarbon膜（厚さ10nm以下）を用い、図2(a)に示すように引っ張り破断のためのクラックをあらかじめ導入した。
- (2) 電顕像を観察しながら、室温に保持した支持膜上にインジウムあるいはアンチモンを蒸着し、島状成長により所定サイズのインジウムあるいはアンチモン粒子が生成した時点で蒸着を停止した。このとき、アンチモン粒子においては粒径が約40nm以下のときはアモルファス相になるが、それ以上の場合には結晶になる。

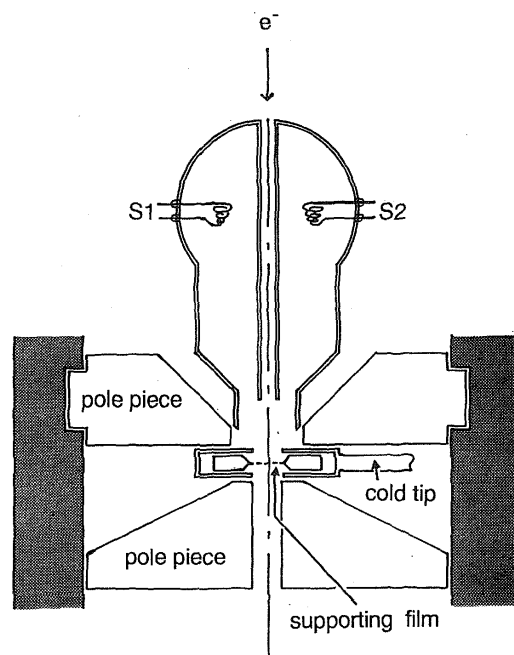


図1. 電顕内双源蒸着装置の概略図

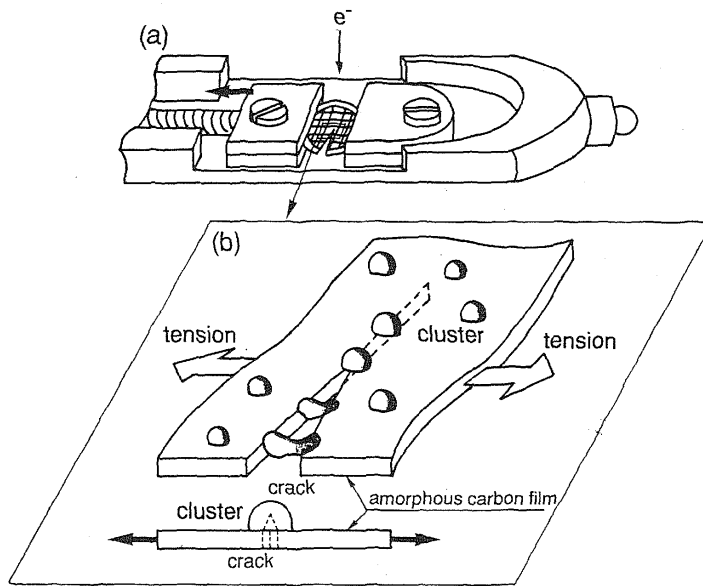


図2. ナノ粒子引っ張り実験の模式図

- (3) アモルファスアンチモン粒子が載った支持膜上にナノ粒子の組成がインジウム：アンチモン=1：1になるようにインジウムを蒸着した。これまでに、室温に保持された基板の単体物質ナノ粒子に溶質原子を蒸着するとき、極めて急速な合金化が起こり（自発的合金化）、様々な種類の化合物ナノ粒子が生成することを明らかにしている⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。
- この自発的合金化を利用して、アンチモン化インジウム化合物粒子を作製した。このとき、蒸着速度は $10^{17} \sim 10^{18} \text{ atoms} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ である。
- (4) 次に図2 (b)に示すように、この支持膜を引っ張り破断させることによって、その破断面上部に付着しているナノ粒子自身を破断まで変形させる。歪み速度は約 1 s^{-1} である。この変形挙動を電顕法で直接観察する。観察時の電子線強度は低く保たれた。

3. ナノ粒子の変形挙動

3.1 インジウム粒子

平均粒径12nmのインジウム粒子の変形挙動の典型例を図3に示す。歪み速度は約 1 s^{-1} である。図3 (a)および(b)は、それぞれ変形中のクラック先端部および変形後の同一場所のクラック周辺部である。変形中の粒子A、Bおよび変形前の粒子Cは、変形後破断し、それぞれ A_1/A_2 、 B_1/B_2 、 C_1/C_2 の2つの粒子に分裂する。いずれの粒子も粒子Aに見られるように著しく伸びた後破断し、破断後の形状は、ほぼ球形である。粒子Aの伸びは、引っ張り前の形状を球形とすると少なくとも200%になる。この結果は、インジウム粒子が著しく延性に富むことを示している。

3.2 アンチモン粒子

図4は粒径6nmのアモルファスアンチモン粒子の変形

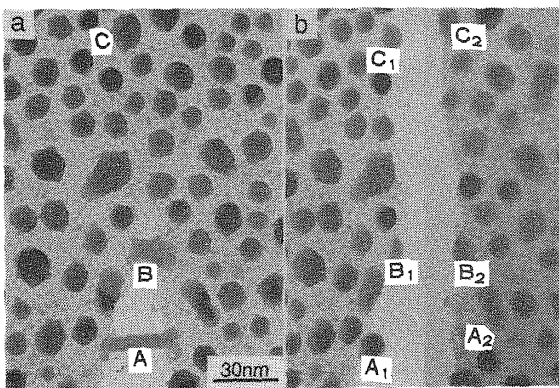


図3. インジウム粒子の変形挙動

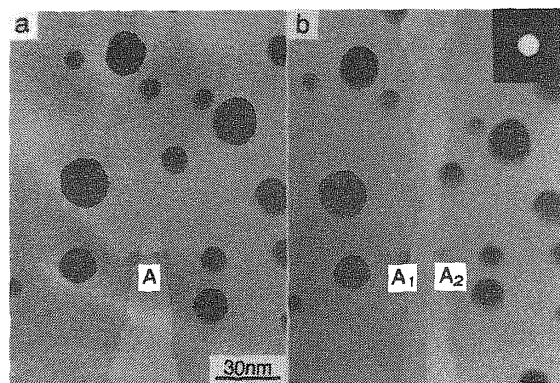


図4. アモルファスアンチモン粒子の変形挙動

の一例である。図中の電子回折図形はアモルファス構造を表すハローを示している。歪み速度はインジウム粒子の場合と同様、約 1s^{-1} である。粒子 A は約 200% の伸びを示した後、ネッキングして破断し、2つの球形粒子 A_1/A_2 に分裂する。同様の変形挙動は粒径が約 20nm のアモルファスアンチモン粒子においても起こる。

アンチモン粒子の粒径を約 40nm まで増大すると、粒子同士の合体が起こると同時にアンチモン結晶が生成する。図 5 は粒径約 40nm のアンチモン結晶が合体した粒子の破断前後を示す典型例である。図中の電子回折図形は結晶であることを表すスポットパターンを示している。矢印は同一箇所を示すマーカーである。破断前後の粒子の形状の比較からは、粒子に伸びは認められず、破面もジグザグ状であり脆性的に破断している。

これらの結果は、アンチモン粒子はアモルファス相では著しい延性を示すが、結晶相になると延性を失うことを示している。

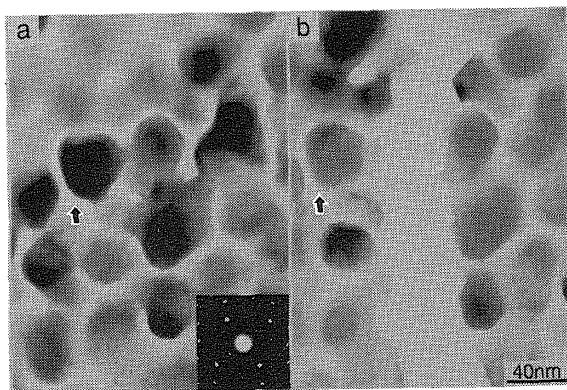


図 5. 結晶アンチモン粒子の変形挙動

3.3 アンチモン化インジウム化合物粒子

図 6 は自発的合金化によって生成した粒径約 18nm のアンチモン化インジウム化合物粒子の変形前後の一例である。図中の電子回折図形中にはアンチモン化インジウム結晶とその隙間に存在するインジウム結晶のデバイリングが重畳

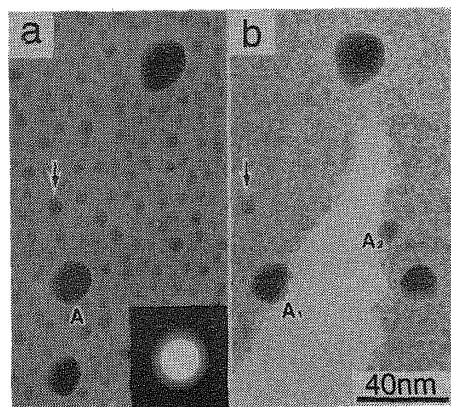


図 6. アンチモン化インジウム化合物粒子の変形挙動

して現れる。デバイリングはアンチモン化インジウム結晶がウルツ鉱構造であることを示している⁽⁵⁾。三角印は同一箇所を示すマーカーである。粒子 A は破断後、2つの粒子 A_1/A_2 に分裂し、矢印で示すように破面近傍にネッキングの痕跡が観察される。また、粒子 B の形状を支持膜のクラック進展前後において比較すると、粒子 B の粒径はクラックの開口方向に約 10% 増大していることがわかる。この事実は、支持膜の伸びに追従してアンチモン化インジウム化合物粒子も変形したことを示している。

4. ナノ粒子の変形機構

ナノ粒子における変形能を対応するバルク材料のそれと比較した。表 1 はバルクのインジウム、アンチモン、およびアンチモン化インジウムの伸びおよび弾性率 (C_{44}) を示している⁽⁶⁾。本研究で得られたインジウム、アモルファスアンチモン、およびアンチモン化インジウム粒子の伸びは、それぞれ少なくとも 200%、200% および 10% 以上あり、バルク材料の伸び（アンチモン、アンチモン化インジウムについて実験値はないが、弾性率から伸び値はどちらも 0 であると予測される）に比べ、10 倍以上の大きな値を示すものと考えられる。この結果から、ナノ粒子においては著しく延性が増大することが明らかになった。

本研究によって示されたナノ粒子の変形のもう一つの特徴は、破断後の粒子の形状が球形になることである。この結果は、ナノ粒子における物質移動は、表面エネルギーの低下を駆動力として弾性流動的に起こり、変形にともなう原子変位の柔軟性が延性向上に大きく寄与することを示している。このような原子変位量の柔軟性が変形能向上に影響を及ぼすことは、アンチモン粒子において結晶相よりもアモルファス相の方が延性に富むという事実からも裏付けられる。

一般にバルク材料の変形機構は転位論によって説明されるが、試料が厚さ 500nm 以下の薄膜になるとき転位は強い鏡像力によって試料表面から消失する⁽⁷⁾。本研究において扱っている粒径 20nm 程度のナノ粒子中には転位の存在は予測されない。したがって、その変形はバルク材料に見られるような転位によるすべり変形や原子の拡散クリープ変形によるものではなく、ナノ粒子を構成するすべての原子の共同運動に基づく弾性流動的な物質移動に起因していると考えられる。

表 1. バルクインジウム、アンチモンおよびアンチモン化インジウムの伸びおよび弾性率⁽⁶⁾

| | 伸び (%) | 弾性率 C_{44} ($10^8 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$) |
|-------------|--------|---|
| インジウム | 22 | 65 |
| アンチモン | — | 285 |
| アンチモン化インジウム | — | 302 |

5. おわりに

ナノ粒子においては、対応するバルク材料に比べて著しく延性が増大する。これは、変形能の低い難加工性材料においても、塑性変形の性質を決定づける領域の最小単位をナノ粒子の尺度まで小さくすると、加工できることを示唆している。今後、バルク材料の変形能をナノ粒子集合体として制御する可能性が期待される。

参考文献

- (1) H.Mori, M.Komatsu, K.Takeda and H.Fujita, Spontaneous alloying of copper into gold atom clusters, *Phil. Mag. Lett.* 63-3 (1991), 173-178.
- (2) H.Yasuda, H.Mori, K.Takeda and M.Komatsu, Spontaneous alloying of copper atoms into gold clusters at reduced temperatures, *J. Appl. Phys.* 73-3 (1993), 1100-1103.
- (3) H.Mori and H.Yasuda, Formation of AuSb₂ compound clusters by spontaneous alloying, *Intermetallics* 1-1 (1993), 30-40.
- (4) H.Mori, H.Yasuda and T.Kamino, High-resolution electron microscopy study of spontaneous alloying in gold clusters, *Phil. Mag. Lett.*, 69-5 (1994), 279-283.
- (5) Yasuda, H. et al: Structure of nm-sized InSb clusters formed by spontaneous alloying, *Z. Phys. D*, 31 (1994), 209-212.
- (6) 日本化学会：科学便覧基礎編
- (7) H.Fujita, Metallurgical investigations with a 500 kV electron microscope, *Jpn. J. Appl. Phys.* 6-2 (1967), 214-230.