

化合物ナノ粒子の塑性変形

大阪大学 超高圧電子顕微鏡センター

助教授 森博太郎

(平成5年度奨励研究助成 AF-93043)

1. 背景

ナノメートルサイズの粒径をもつ超微粒子(ナノ粒子)の性質には、対応する原子・分子のそれに比べても、まだバルク固体のそれに比べても著しく異なるものがある。このような特異物性発現の原因としては、固体中の原子の挙動に関与する領域のサイズが粒子サイズと同程度になることによる“寸法効果”と、ナノ粒子を構成する全原子数のうち占める表面原子数の割合が増大することによる“表面効果”が考えられる。

我々は、このようなナノ粒子の特異物性の出現とその原因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系統的な研究を進めている。その成果の一つに「金属クラスターにおける相互拡散」の研究がある[1-3]。この研究によってこれまでに、室温に保持された基板上的構造不安定性のない単体物質ナノ粒子に異種原子フラックスをあてたとき、バルク固体に比べて極めて高速の拡散が起こり、自発的に合金化することを明らかにしている。さらに、この現象を利用して従来作製が難しかった様々な種類の化合物ナノ粒子を容易に生成することを初めて可能にした[4]。

本研究は、ナノ粒子の特異物性の研究の一つとして、その塑性変形挙動について調べるものである。これまでにナノ粒子自体の塑性変形挙動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目される。具体的には、単体物質のナノ粒子として、InおよびSb粒子を、特にSbについては、原子構造の違いについて調べるために、結晶(c-Sb)とアモルファス(a-Sb)粒子を取り上げる。また、化合物ナノ粒子として、InSb粒子を取り上げる。本研究を通して、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、このようなナノメートルサイズの固体における原子の結合状態と変形機構とのかかわりあいについて解明することを目的とする。

2. 実験方法

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Cu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約100mmの位置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。試料室の真空度は 5×10^{-7} Torrであり支持膜の周囲を液体窒素で冷却したトラップで囲み、真空度の向上を図った。

この装置を用いて、次のような手順でナノ粒子を作製後、変形した。

- (1) 蒸着源1をIn、蒸着源2をSb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InあるいはSbを蒸着し、島状成長により所定サイズのInあるいはSbナノ粒子が生成した時点で蒸着を停止した。このとき、Sbナノ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、それ以上の場合は結晶になる。
- (3) a-Sbナノ粒子が載った支持膜上にナノ粒子の組成がIn:Sb \approx 1:1になるようにInを蒸着し、自発的合金

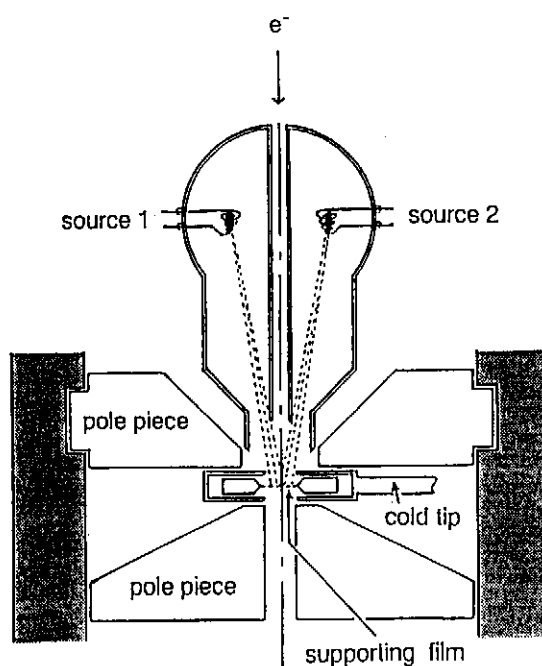


図1 電顕内双源蒸着装置の概略図

化を利用してInSb化合物ナノ粒子を作製した。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 1s^{-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、試料への電子線の影響を避けるために、 $1\times 10^{21}\text{e}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下とした。

3. 実験結果

3.1 Inナノ粒子

平均粒径12nm ナノ粒子の変形挙動の典型例を図3に示す。歪み速度は約 1s^{-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、Inナノ粒

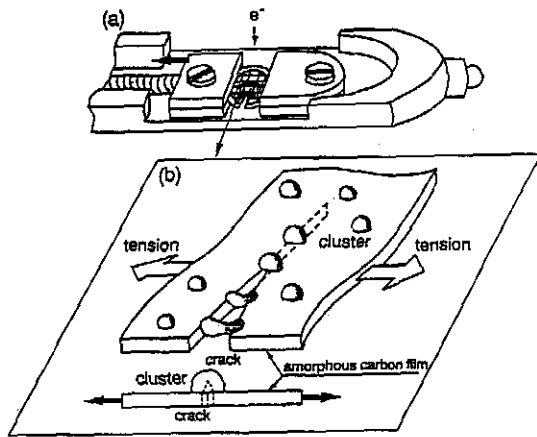


図2 ナノ粒子引っ張り実験の模式図

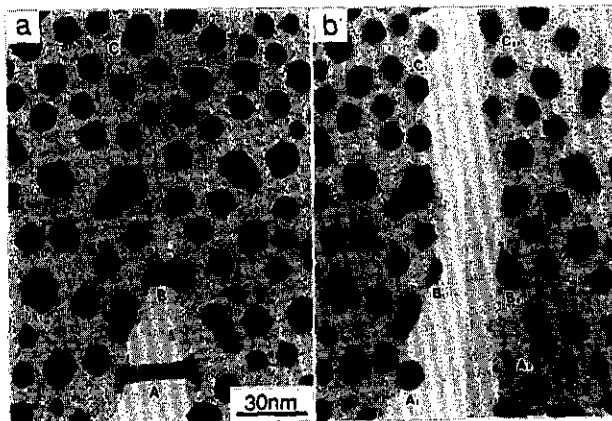


図3 Inナノ粒子の変形挙動

子が著しく延性に富むことを示している。

3.2 Sbナノ粒子

図4は粒径6nmのa-Sbナノ粒子の変形の一例である。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In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a-Sb粒子においても起こる。

Sbナノ粒子の粒径を約40nmまで増大すると、粒子同士の合体が起こると同時にc-Sbが生成する。図5は粒径約40nmのc-Sb合体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構造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、破面もジクザク状であり脆性的に破断している。

これらの結果は、Sbナノ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。

3.3 InSb化合物ナノ粒子

図6は自発的合金化によって生成した粒径約18nmのInSb

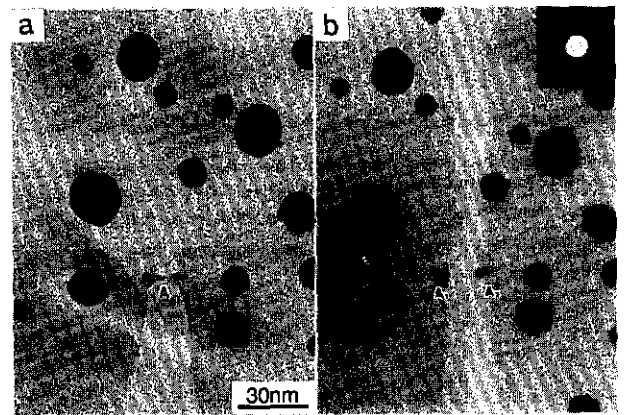


図4 a-Sbナノ粒子の変形挙動

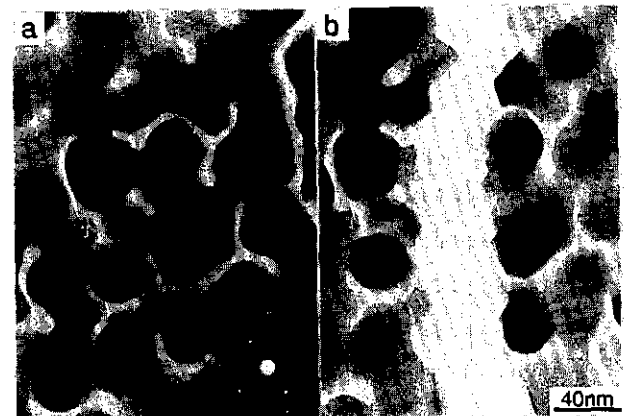


図5 c-Sbナノ粒子の変形挙動

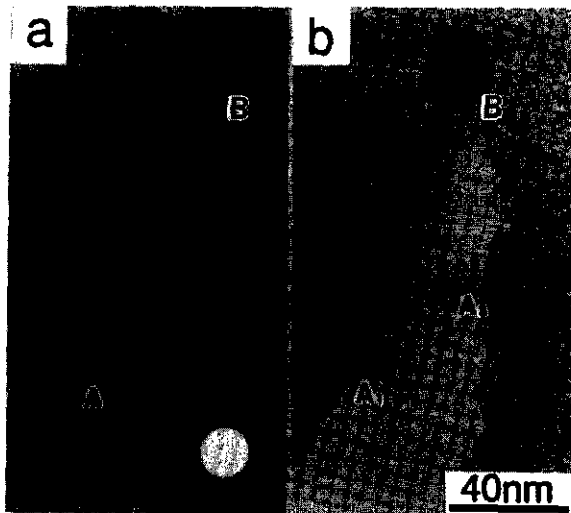


図 6 InSb化合物ナノ粒子の変形挙動

化合物ナノ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InSb結晶とその隙間に存在するIn結晶のデバイリングが重畳して現れる。デバイリングはInSb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A₁/A₂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InSb化合物ナノ粒子も変形したことを示している。

4. 考 察

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In, Sb, およびInSb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In, a-Sb, およびInSbナノ粒子の伸びは、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(Sb, InSb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、物質移動がナノ粒子の表面エネルギー低下を駆動力として弾性流動的に起こり、変形にともない原子が柔軟に変位しうることが延性向上に大きく寄与することを示唆している。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、Sbナノ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。

表 1 バルク In, Sb および InSb の伸びおよび弾性率 [6]

	伸び (%)	弾性率 C_{44} ($10^9 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$)
In	22	65
Sb	-	285
InSb	-	302

一般にバルク固体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]。従って、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ず、転位を媒介とした変形機構は考えられない。

5. 結 論

ナノ粒子においては、対応するバルク固体に比べて著しく延性が増大する。その変形は、バルク固体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おり、原子的構造、すなわち局所的な結合状況がその変形能に大きな影響を与えていると考えられる。

参考文献

- [1] Mori, H. et al: Spontaneous alloying of copper into gold atom clusters, *Phil. Mag. Lett.* 63-3 (1991), 173-178
- [2] Yasuda, H. et al: In situ observation of spontaneous alloying in atom clusters, *J. Electron Microsc.* 41(1992) 267-269.
- [3] Yasuda, H. et al: Spontaneous alloying of copper atoms into gold clusters at reduced temperatures, *J. Appl. Phys.* 73-3(1993), 1100-1103.
- [4] Mori, H. et al: Formation of AuSb₂ compound clusters by spontaneous alloying, *Intermetallics* 1-1(1993), 30-40.
- [5] Yasuda, H. et al: Structure of nm-sized InSb clusters formed by spontaneous alloying, (1994) in press.
- [6] 日本化学会: 科学便覧 基礎編
- [7] Fujita, H. et al: Metallurgical investigations with a 500 kV electron microscope, *Jpn. J. Appl. Phys.* 6-2(1967), 241-230.