

## 陽電子消滅法と高分解能電子顕微鏡法による銀ナノ結晶の研究

Study of Nanocrystalline Silver by Positron Annihilation Spectroscopy and High Resolution Electron Microscopy

木塚 徳志\*・大端 通\*\*・金沢 育三\*\*・市野瀬 英喜\*

岩下 彪\*\*・村上 英興\*\*・石田 洋一\*

Tokushi KIZUKA\*, Toru OHATA\*\*, Ikuzo KANAZAWA\*\*, Hideki ICHINOSE\*

Takeki IWASHITA\*\*, Hideoki MURAKAMI\*\* and Yoichi ISHIDA\*

## 1. 緒 言

超微細な結晶粒 (5~20nm) からなるナノ結晶材料では粗粒多結晶に比べて極端に増加した粒界がその性質を支配するようになる。その粒界の構造しだいで今までの材料にない性質が現れるはずである。このナノ結晶の構造について、X線回折や中性子小角散乱などの結果から、一般粒界が偏りなく分布する構造モデル<sup>1),2)</sup>や粒界に空孔やポイドを含む構造モデル<sup>3)</sup>などが提出されている。いずれもナノ結晶の低い粒界密度を説明しようとするものである。固体中の空孔やポイドの欠陥研究に極めて有力な陽電子消滅法は、この点でナノ結晶の欠陥構造を理解するのに適した手法である。著者の一部はすでに銀ナノ結晶 (n-Ag) を高分解能電子顕微鏡によって観察した<sup>4),5)</sup>。高分解能電子顕微鏡法と陽電子消滅法によってナノ結晶の微細構造を総合的に理解するのが本研究の目的である。

本研究では銀ナノ結晶をガス中凝縮法を用いて作成し、陽電子消滅寿命スペクトル、陽電子消滅ドップラー拡がりスペクトルを測定した。また等時焼鈍 (室温~400°C) を行いそれぞれの変化を調べた。

## 2. 実験方法

銀ナノ結晶の作製方法はすでに報告した<sup>4)</sup>。試料作製時の成形圧力は500MPaとした。陽電子線源 (<sup>22</sup>NaCl, 5 μCi) を2枚の円盤状試料で挟んだ。これをパイレックスガラス管に入れて真空 (10<sup>-6</sup>Torr) に引き封入した。等時焼鈍は室温から400°Cまで各温度30分で行った。陽電子寿命スペクトルは1-in.のBaF<sub>2</sub>シンチレーターを付けたHAMAMATSU H3378光電子増倍管を用いたFAST-FAST系 (図1) で測定した。<sup>60</sup>Coを用いて測定した時間分解能は、半値幅で250psであった。総カウント数は1.0×10<sup>6</sup>とした。陽電子ドップラー拡がりスペクトルは高純度

ゲルマニウム検出器 (LEPS-(GLP/05), ORTEC) によって測定した (図1)。<sup>106</sup>Ruから放射される512KeVのγ線を用いて得られたエネルギー分解能は半値幅で1.19keVであった。総カウント数は1.0×10<sup>6</sup>とした。陽電子寿命スペクトル、陽電子ドップラー拡がりスペクトルはともに室温で測定した。陽電子寿命スペクトルはPOSITRON-FIT<sup>6)</sup>にもとづいて成分解析したが、そのとき3つのガウス関数からなる時間分解能関数を使用した。ドップラー拡がりスペクトルの全カウント数に対するピーク周辺20チャンネル (0.037keV/ch) のカウント数の和の比を hバ

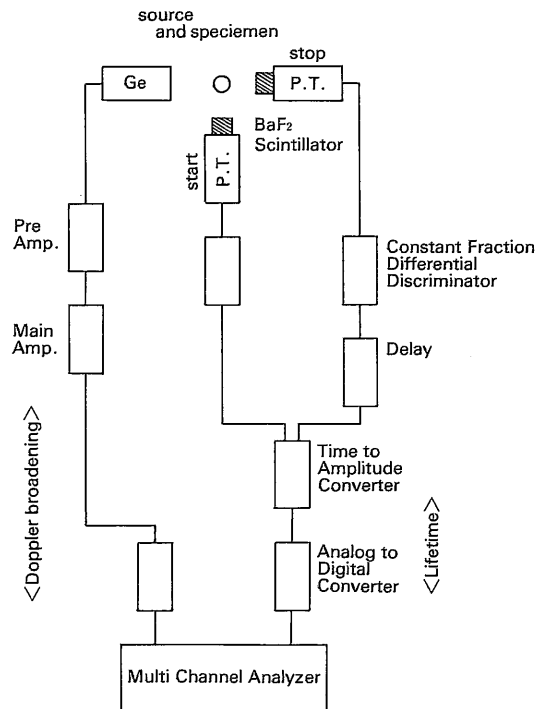


図1 陽電子消滅寿命スペクトル、陽電子消滅ドップラー拡がりスペクトル測定系の模式図

\*東京大学生産技術研究所 第4部

\*\*東京学芸大学 物理

研究速報  
 ラメーターとした。

3. 結果

図2, 図3に圧縮成形時の銀ナノ結晶の陽電子消滅寿命スペクトル, 陽電子消滅ドップラー拡がりスペクトルをそれぞれ示す。表1に圧縮成形時の銀ナノ結晶の陽電子寿命スペクトルの解析結果を示す。寿命スペクトルは2成分( $\tau_1$ )による解析で良い適合度を得られた。比較のために銀のバルクで測定された寿命 $\tau_1$ と単一空孔での寿命 $\tau_{1v}$ を表2に示してある。 $\tau_1$  (245±5ps)は $\tau_{1v}$  (186ps)<sup>9)</sup>に比べて長い値である。圧縮成形した試料の寿命スペクトルの解析ではバルクで消滅する寿命に対応する成分は検出されなかった。

室温における陽電子消滅ドップラーспекトルのhパラメーターの値はよく焼鈍した銀の粗粒多結晶(99.999%, 850°C×3hour, 粒径~100μm)での値より~11%高かった。このことは試料中に入射した陽電子の多くが空孔あるいはボイドにトラップされていることを示し, 陽電子寿命法の解析結果を支持する。

焼鈍温度の関数として陽電子消滅スペクトルを解析し

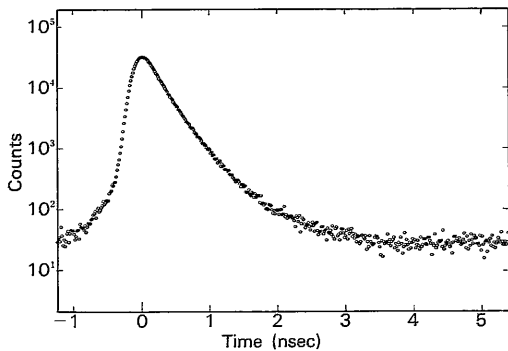


図2 銀ナノ結晶の陽電子消滅寿命スペクトル

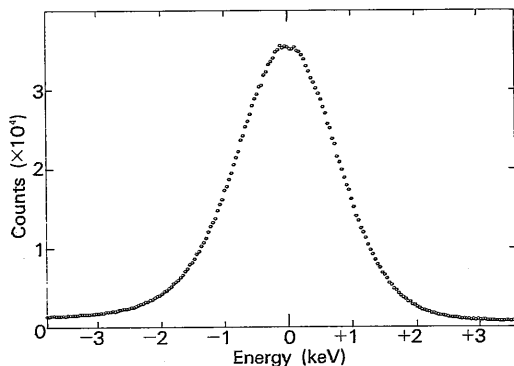


図3 銀ナノ結晶の陽電子消滅ドップラー拡がりスペクトル

た各パラメーターの変化を示したのが図4である。焼鈍をしていくと圧縮成形した状態では検出できなかった~70psの短寿命成分 $\tau_3$ の強度 $I_3$ が~100°Cの温度領域で出現する。このような室温に近い温度領域でバルクでの消滅に対応する成分はn-Fe, n-Cu, n-Pdではみられない<sup>10-12)</sup>。この温度領域で $\tau_1$ には顕著な変化はみられないがその強度 $I_1$ は~10%減少する。これは $I_3$ の変化と対応している。 $\tau_2$ はこの温度領域でわずかに減少しているが, 強度 $I_2$ はほとんど変わっていない。平均寿命 $\bar{\tau}$  ( $\bar{\tau} = \sum \tau_i I_i$ )はこの温度領域で減少する(図5)。これは主として $I_3$ の増加とこれに対応する $I_1$ の減少の寄与が大きい。

室温~150°Cの温度領域ではhパラメーターは増加している(図6)。これはドップラー拡がりスペクトルの尖鋭化が起きていることを示す。

250~400°Cにかけては $I_3$ は増加し,  $I_1$ は減少している。400°Cでの $I_3$ の値は~15%である。

4. 考察

圧縮成形時の $\tau_1$ の値は単一空孔での値よりも大きく,

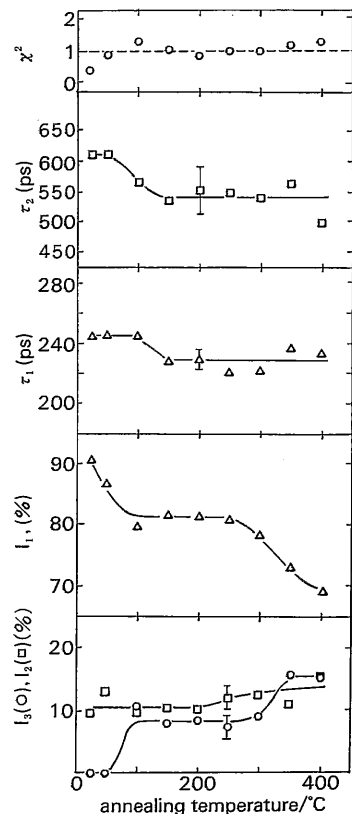


図4 陽電子消滅寿命スペクトルの解析された各パラメーターの焼鈍による変化

研究速報  
 表 1 圧縮成形時の銀ナノ結晶の陽電子消滅寿命スペクトルの解析された各パラメーターの値

lifetime (psec)		intensity (%)	
$\tau_1$	$\tau_2$	$I_1$	$I_2$
245±5	613±30	90.6	9.4

表 2 銀のバルクと単一空孔での陽電子寿命の値 ( $\tau_b, \tau_{iv}$ )

$\tau_b$	133±2	
	130	ref(7)
	133	ref(8)
$\tau_{iv}$	186	ref(9)

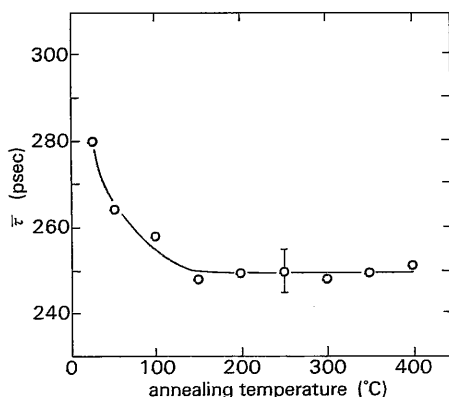


図 5 陽電子消滅平均寿命 ( $\bar{\tau} = \sum \tau_i I_i$ ) の焼鈍による変化

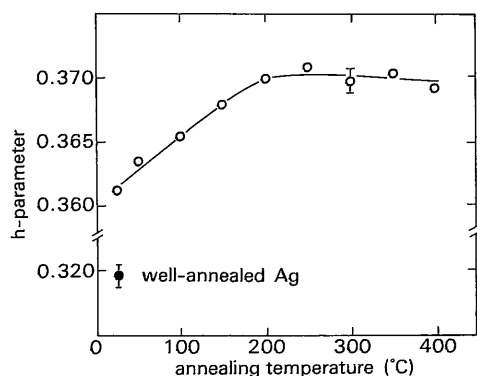


図 6 hパラメーターの焼鈍による変化

単一空孔以上の大きさの空孔集合体型の欠陥での陽電子の消滅によると考えられる。銅の場合の計画結果にあてはめるとこれは数原子程度の大きさの空孔集合体型の欠

陥での陽電子の消滅に対応する<sup>13)</sup>。室温における銀のバルクの空孔の移動度<sup>14)</sup>を考慮するとこのような欠陥は粒内ではなく粒界にあると考えられる。銀ナノ結晶中の粒界は双晶粒界だけでなく、他の規則粒界や一般粒界も観察される<sup>4)</sup>。したがって、 $\tau_1$ は単一の大きさ、形状の欠陥での寿命の値ではなく、それらが分布をもつ欠陥での寿命の平均的な値であると考えられる。

長寿命成分 $\tau_2$  (613±30ps) は3nm以上の比較的大きいポイド、空隙での陽電子の消滅によると考えられる<sup>13),15)</sup>。圧縮成形時の銀ナノ結晶の粒界、粒界多重点には3nm以上のポイドの像が観察される<sup>4)</sup>。研磨の影響や電子顕微鏡観察時の昇温の効果のために本来の形状から変化している可能性はあるが、粒界や粒界多重点にはこのようなポイドが実際にナノ結晶中に存在するといえる。こうしたポイドは試料表面に観察される $\sim 1 \mu\text{m}$ の大きな欠陥とともにナノ結晶の低い相対的な密度 (80~90%) を考察する上で重要である。 $\tau_2$ も $\tau_1$ と同様の理由から単一の大きさ、形状の欠陥によるものではなく分布をもつものの寿命の平均的な値であるといえる。n-Fe, n-Cuやn-Pdでは1~5 nsのo-Ps形成によるとされる長寿命成分がみられた<sup>10~12)</sup>。o-Ps形成の結果は、この $\tau_3$ に含まれているのであろう。

圧縮成形時の寿命成分解析ではバルクでの消滅に対応する寿命成分が検出されない。これは銀のバルクにおける熱化された陽電子の拡散距離 $L^+$ が $\sim 100\text{nm}$ であり<sup>16),17)</sup>粒径分布5~20nmに比べて十分大きいためにほとんどの陽電子が捕獲サイトで消滅しているためであると考えられる。

100°C付近で出現する $\tau_3$ は $\sim 70\text{ps}$ であり陽電子のバルクで消滅する寿命に対応する。200°Cでは粒が20~300nmに粗大化する<sup>9)</sup>ため、 $\tau_3$ はこの粗大化した粒内での陽電子の消滅によるものであると考えられる。主に $\tau_3$ の増加とこれに対応する $\tau_1$ の減少によって室温 $\sim 150^\circ\text{C}$ では $\bar{\tau}$ は減少している。しかしながらこの温度領域ではhパラメーターが増加しており、陽電子の挙動は粒の粗大化だけでは単純に説明できないことを示している。

400°Cでは粒の粗大化はさらに進み粒径は80~300nmになる<sup>9)</sup>。また、室温で加工した粗粒多結晶の銀はこの400°Cで急激に回復現象を起こし欠陥にトラップされる陽電子はほとんどなくなる<sup>18)</sup>。それにもかかわらず、銀ナノ結晶の場合、400°Cで焼鈍すると $I_3$ は $\sim 15\%$ であり、依然として高い割合 ( $\sim 85\%$ ) で陽電子の捕獲中心が存在することを示している。この原因としてはナノ結晶中に含まれる $\sim 1\%$ 程度のガス<sup>19)</sup>の効果を検討しなければならない。これについては強制的にナノ結晶中のガスの量を増やして調べることによって解決されるであろう。

研 究 速 報

### 5. 結 言

銀ナノ結晶をガス中凝縮法を用いて作成し高分解能電子顕微鏡でその組織・構造を観察し、陽電子消滅寿命スペクトル、陽電子消滅ドップラー拡がりスペクトルを測定した。また熱的安定性を調べるために室温～400°Cの範囲で等時焼鈍を行いそれぞれの変化を調べた。結果をまとめると以下ようになる。

1) 圧縮成形した状態の銀ナノ結晶の陽電子消滅寿命スペクトルは2成分 ( $\tau_1=245\pm 5\text{ps}$ ,  $\tau_2=613\pm 30\text{ps}$ ) による解析で適合度がよかった。

2)  $\tau_1$ は粒界や粒界多重点での消滅によると考えられる。銀ナノ結晶中には粒界や粒界多重点にある3nm以上の比較的大きなボイド、空隙が存在し、長寿命成分 $\tau_2$ はここで陽電子の消滅によると考えられる。陽電子のトラップされるこうした欠陥の大きさ、形状は単一ではなく分布しており、 $\tau_1$ ,  $\tau_2$ はこうした欠陥での寿命の平均的な値であるといえる。

3) 銀ナノ結晶は～100°Cの温度で粒の粗大化が始まるのが検出された。200°Cでは平均的な粒径が20～50nmとなり、局所的に双晶を形成しながら双晶面と平行に100～300nmまで粒が粗大化する。このとき双晶面と垂直な方向にはほとんど成長しない。

4) 400°Cではさらに粒の粗大化は進行し粒径は80～300nmとなるが依然として高い陽電子の捕獲中心が存在する。  
(1990年8月24日受理)

### 参 考 文 献

- 1) R. Birringer, U. Herr and H. Gleiter, *Trans. Jpn. Inst. Met. Suppl.* **27** (1986) 43
- 2) X. Zhu, R. Birringer, U. Herr and H. Gleiter, *Phys.*

- Rev. B* **35** (1987) 9085
- 3) J.A. Eastman and L.J. Thompson, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **153** (1989) 27
- 4) 木塚徳志, 市野瀬英喜, 石田洋一, *生産研究* 9月号 (1990) 549
- 5) 木塚徳志, 市野瀬英喜, 石田洋一, *生産研究*10月号 (1990) 594
- 6) P. Kirkegaard and M. Eldrup, *Comp. Phys. Comm.*, **3** (1972) 240
- 7) W. Lühr-Tanck, Th. Kurschat and Th. Hehenkamp *Phys. Rev. B* **31** (1985) 6994
- 8) S. Linderoth and Hidalgo, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 4054
- 9) W. Stuck and H. -E. Schaefer, in *Proceedings of the 7th international conference on Positron Annihilation* edited by P.C. Jain, R.M. Singru and K.P. Gopinathan (1985, World Scientific, Singapore) P454
- 10) H. -E. Schaefer, R. Wurschum, R. Birringer and H. Gleiter, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 9545
- 11) R. Wurschum, M. Scheytt and H. -E. Schaefer *phys. stat. Sol. (a)* **102** (1987) 119
- 12) H. -E. Schaefer, W. Eckert, O. Stritzke, R. Wurschum and W. Templ, in *Proceedings of the 8th international conference on Positron Annihilation* edited by L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens, D. Segers (1988, World Scientific, Singapore) P79
- 13) P. Jena and K. Rao, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 5634
- 14) I. Lemahieu, D. Segers, L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens and Motoko-Kwete, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 9171
- 15) P. Hautojärvi, J. Heiniö, M. Manninen, R. Nieminen, *Philo. Mag.* **35** (1977) 973
- 16) Y. Matuoka and H. Morinaga, *J. Phys. C* **15** (1982) 4207
- 17) A.P. Mills and R.J. Wilson, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 4054