

銀超微細組織の作成とその高分解能電子顕微鏡観察

High Resolution Electron Microscopy of Ultrafine Grained Ag

木 塚 徳 志*・市野瀬 英 喜*・石 田 洋 一*

Tokushi KIZUKA, Hideki ICHINOSE and Yoichi ISHIDA

1. は じ め に

組織の超微細化は材質の均質化をもたらすだけでなく新しい機能の発現をも期待させる。非晶質や準結晶のように結晶構造自体を変化させるのではなく、結晶粒径を単にナノメートルレベルにすることによって従来にない性質を持つ材料をつくろうというのがナノ結晶化研究のねらいである。半導体人工超格子のように特定の構造の界面を作製するのではなく、一般の粒界の平均的な構造のもつ性質が超微細であるために強調される効果を利用しようというものである¹⁾。X線回折²⁾、Mössbauer分光³⁾、EXAFS⁴⁾、中性子小角散乱⁵⁾の実験はナノ結晶の粒界は隙間の大きい構造で密度がバルクの2分の1であると解釈された。しかしながらガス中蒸発法⁶⁾で生成する面心立方金属の超微粒子内に双晶粒界が比較的安定に形成される⁷⁾ことからナノ結晶の粒界は一般粒界だけでなく双晶粒界も多いと予想される。陽電子消滅寿命法の実験結果⁸⁾は、むしろ結晶粒径程度の大きさのマイクロポイドの存在を想定させる。ナノ結晶の構造を理解するためには平均的な構造を解析するだけでは不十分で、高分解能電子顕微鏡により個々の粒界を原子レベルで構造解析する必要がある。

本報はガス中蒸発法による銀ナノ結晶の作成とその高分解能電子顕微鏡観察の結果である。

2. 銀ナノ結晶の作製

ナノ結晶として典型的な粒径が5~20nmである材料はガス中蒸発法⁶⁾によって作製した超微粒子を圧縮成形して得ることができる。

図1はナノ結晶作製装置の模式図である。作製手順は、まず容器内を真空(10⁻⁸Torr)にした。不活性ガス(ヘリウム, 99.9999%, 1 Torr)を導入した。抵抗加熱によって銀(99.999%)を蒸発させ、銀超微粒子を生成した。粒成長を妨げるためと捕集効率を高めるために金属筒を

液体窒素温度に冷却し、その表面に超微粒子を捕集した。再び容器内を真空(10⁻⁸Torr)にして、スクレイパーで超微粒子を削り落とし、円盤状(直径5mm, 厚さ~0.4mm)に圧縮成形した。不純物の混入を防ぐために一連の過程を装置内で行う。真空容器は超高真空容器を使用した。

成形圧力は10MPa~3GPaの範囲で行った。図2に500MPa, 2GPaで圧縮成形した試料表面の光学顕微鏡観察結果を示す。試料表面には~1μmのクラックや空隙などの欠陥が存在し、成形圧力の上昇にともなって減少した。こうした欠陥の分布は試料の中心付近では大きく変わらないが、端部では増加する。このために端部では相対的な密度は低い。3GPaで圧縮成形した試料表面の状態は2GPaのものとはほとんど変わらなかった。相対密度は2GPaのときにほぼ飽和状態になっていると推測された。その絶対値については小さな試料(~30mg)で巨視的な欠陥の影響を考慮できる精度の良い密度測定が

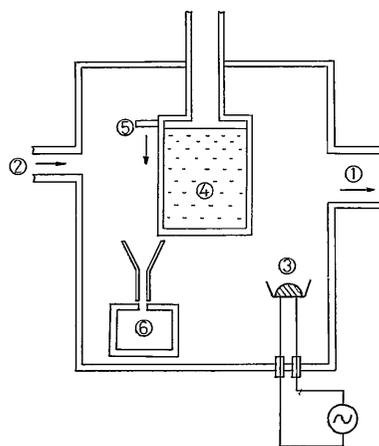


図1 ナノ結晶作製装置の模式図
①ポンプ, ②ガス, ③蒸発源, ④液体窒素,
⑤スクレイパー, ⑥圧縮成形部

*東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

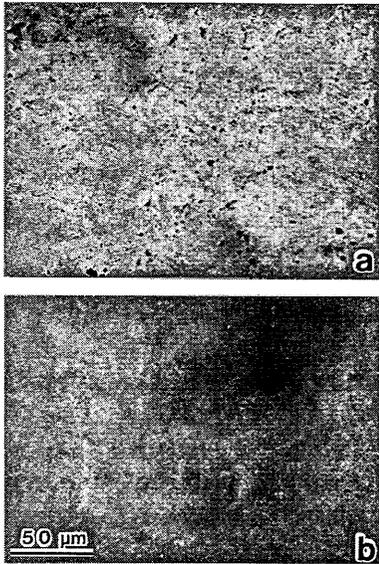


図2 銀ナノ結晶試料表面の光学顕微鏡写真。成形圧力は(a)500MPa, (b)2GPaである。

必要であり、今後の課題である。

3. 高分解能電子顕微鏡観察用薄膜試料の作製

電解研磨法とイオン研磨法によって観察用薄膜試料の作製を試みた。銀ナノ結晶の電解研磨では条件によって化合物粒子やアモルファス相が形成されるのが判明した。イオン(Ar⁺)研磨法ではこのような心配はない。イオン研磨は加速電圧3.5keV, 傾斜角20°で行った。

イオン研磨法によって作製した薄膜試料の観察結果にもとづいて銀ナノ結晶の粒界構造を考察した。

4. 高分解能電子顕微鏡観察

イオン研磨法によって薄膜化した試料の高分解能観察像と制限視野電子線回折パターンをそれぞれ図3, 図4に示す。この方法で作製した試料には異種粒子やアモルファス相は観察されなかった。また、電子線回折パターンは面心立方構造を示すリングパターンでありアモルファス相の存在を示唆するハローパターンはみられない。ナノ結晶の粒径測定は高分解能観察による格子像から判別したほうが精度が良い。結晶粒の方位によってコントラストが生じる明視野観察像, 暗視野観察像では小角粒界が判別できないことがあるためである。高分解能観察から得られた銀ナノ結晶の粒径は5~20nmである。圧縮成形前の超微粒子の観察像では粒径1~4nmのものが頻りにみられた(図5)。ナノ結晶の観察ではこの範囲の分布はそれほど多くなかった。これは観察までの過程で

このような1~4nmの粒が粗大化したことを示し、銀ナノ結晶が室温にちかい低温で構造の変化を起こすような熱的に不安定な状態にあることを示唆するものである。高分解能観察では電子顕微鏡の分解能に限界があるために観察される格子像が低指数面に限られることや、粒界面が電子線入射方向と平行でない場合には粒界の構造が判別できないので、銀ナノ結晶中の粒界分布について定量的な議論をすることは難しいが、図3にみられるような双晶粒界が高頻度に観察された。また<110>を共有する五角10面体の多重双晶粒子がナノ結晶に観察された。超微粒子生成時に形成された粒子内の双晶粒界の多くはそのままナノ結晶の粒界になっていると考えられる。粒径が5~8nmの比較的小さい粒が観察されるのはこのような場合であった。金の超微粒子ではさらに小さな粒径~1nmの中にも双晶粒界が観察されている¹⁰⁾。双晶粒界の密度はバルクのものほとんど変わらず、ナノ結晶の相対密度(80~90%)¹¹⁾²⁾の減少には大きく寄与しない。以上のことから銀ナノ結晶中の粒界構造はX線回折などの実験(2~5)で示されるような広い分布をするのではなくエネルギー的に安定な粒界、特に双晶粒界が多いといえる。またナノ結晶の相対密度を大きく減少させる他の要素が存在することを示唆する。このことは他の双晶エネルギーの低い面心立方金属のナノ結晶にも適用されるであろう。

高分解能観察の解析結果の一例を図6に示す。粒a, 粒b, 粒cはそれぞれ電子線入射方向とほぼ平行に<110>が向いている。粒aと粒cは<110>方位に対して相対的に21°回転している。これは<110>のΣ19までのmisorientationの臨界角(~4°)よりも大きくずれている。この粒aとcの粒界がG_{ac}である。また粒aと粒cは粒bを介して粒界G_{ab}, G_{bc}で結合している。G_{ab}はΣ11にちかい構造である。G_{bc}はΣ3である。G_{bc}はエネルギー的に比較的安定な粒界である。G_{ac}はΣ17bであり、粒aの他の粒界は16°の傾角粒界であり、ともに湾曲していた。実際には薄膜ではないので他の粒界が存在したことを考慮しなければならないが、G_{ab}とG_{bc}はG_{ac}よりも強く粒aと粒cの相対的な方位関係を決定するのに影響していると考えられる。中性子線小角散乱の実験結果から主張されたような低密度の粒界⁹⁾は、このような両側の粒の方位関係が主に他の安定な粒界で決められており、低Σ値の方位関係から大きくずれて湾曲し規則性の無い場合に実現するのかもしれない。しかし、すでに述べたように高分解能観察で得られる粒界分布の定量性や粒径がナノメートルレベルの場合にどこまで粒界とみなすかなどの問題があるために、このことについては現段階では明確にできない。

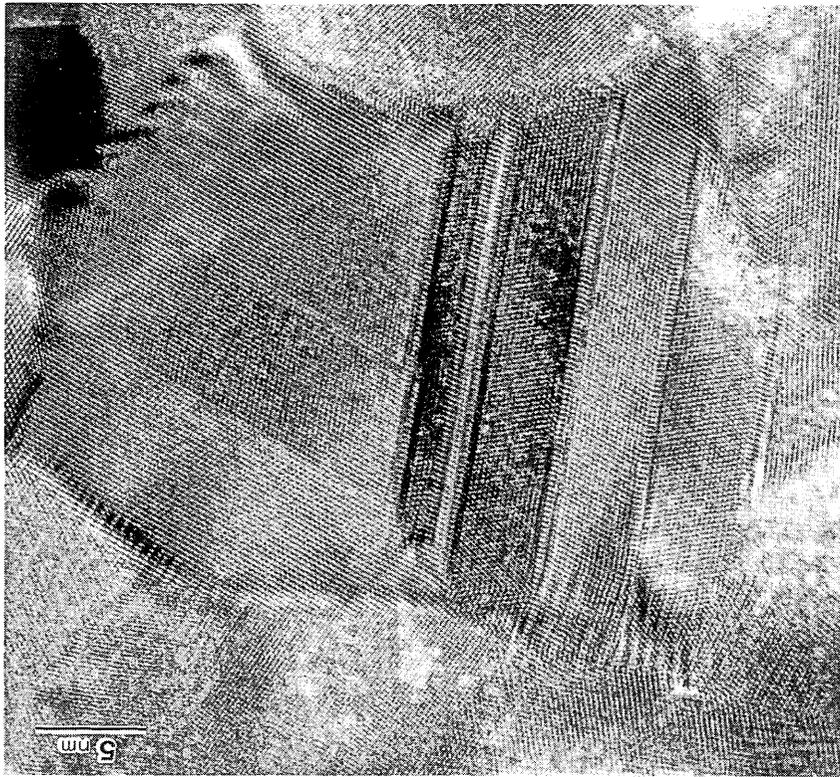


図3 銀ナノ結晶の高分解能観察格子像



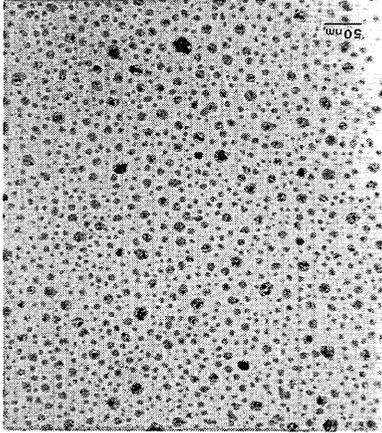
図4 銀ナノ結晶の制限視野電子線回折パターン

粒界や粒子多重点上には図6のような比較的大きいボイド状の像が観察される。このような像は銀ナノ結晶の陽電子消滅法による実験の結果とともに解釈されるであろう¹¹⁾。

成形圧力が250MPa~3GPaの範囲では図2にみられるように圧力の上昇とともに巨視的な欠陥は減少した。

しかし、高分解能観察した500MPaと2GPaで圧縮成形した試料の微視的な組織は大きく変わらなかった。この範囲での圧力の差は微視的な構造よりも主に巨視的な欠陥形成に影響を与えるといえる。これは超微粒子の収集時に超微粒子同士がある程度の大きさまで凝集を起している、試料はこの凝集塊を圧縮成形した状態になって

図5 マイクログラフ上に捕集した銀超微粒子



研究速報

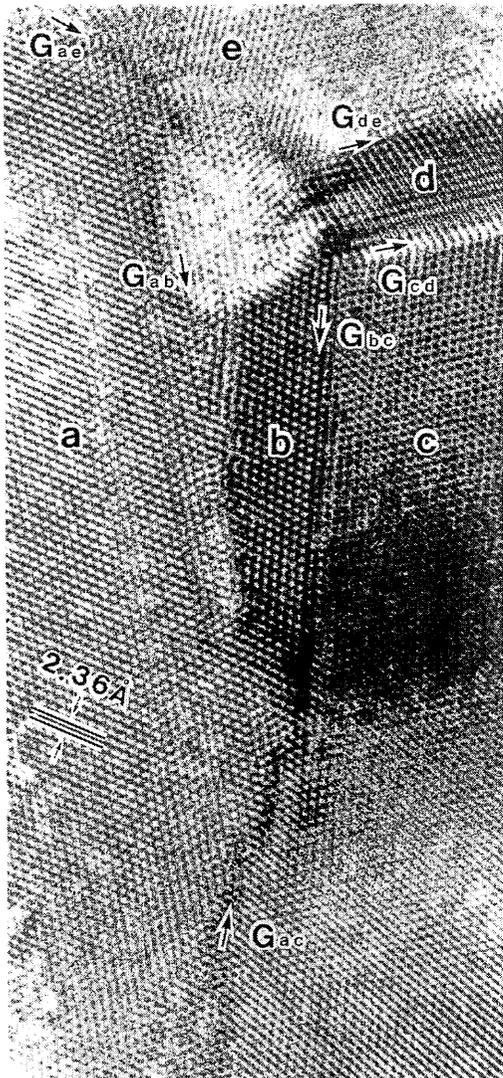


図6 銀ナノ結晶の粒界構造解析

いるためであろう。金属ナノ結晶のバルクに対する相対密度の一般的な値は80~90%であると報告されている^{11,12)}。巨視的な欠陥はこうした相対密度の減少の一因になるであろう。

おわりに

ガス中蒸発法によって銀ナノ結晶を作成した。その高分解能観察の結果をまとめると以下ようになる。

- 1) 銀ナノ結晶の粒径は5~20nmであった。圧縮成形前の超微粒子の観察像では粒径1~4nmのものが頻りにみられたが、銀ナノ結晶の観察ではこの範囲の分布はそれほど多くない。これは観察までの過程でこのような1~4nmの粒が粗大化することを示し、銀ナノ結晶が室温にちかい低温で構造の変化が生じるような熱的に不安定な状態にあることを示唆するものである。
- 2) 銀ナノ結晶中の粒界はエネルギー的に安定な粒界、特に双晶粒界に偏って分布する。
- 3) 両側の粒が一部安定な粒界で結合するために、それぞれの粒の相対的な方位が決定される場合がある。
- 4) 250MPa~3GPaの範囲での成形圧力の差は微視的な構造よりも主に巨視的な欠陥形成に影響を与えるといえる。これは超微粒子の収集時に超微粒子同士がある程度の大きさまで凝集を起こして、試料はこの凝集塊を圧縮成形した状態になっているためであろう。

本報のナノ結晶の作製法は導入ガスを変えたり蒸発源を複数にすることで、合金ナノ結晶、セラミックナノ結晶、金属-セラミックナノ結晶コンポジットの作成が可能であり広い応用が考えられる。

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.* **B35** (1987) 9085
- 3) U. Herr, J. Jing, R. Birringer, U. Gonser and H. Gleiter, *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 472
- 4) T. Haubold, R. Birringer, B. Lengeler and H. Gleiter, *Phys. Lett.* **A135** (1989) 461
- 5) E. Jorra, H. Franz, J. Peisl, G. Wallner, W. Petry, R. Birringer, H. Gleiter and T. Haubold, *Phil. Mag.* **B60** (1989) 159
- 6) K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama and R. Ueda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2** (1963) 702
- 7) K. Mihama, Y. Yatsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **21** (1966) 1166
- 8) S. Ino, *J. Phys. Soc. Jpn.* **27** (1967) 941
- 9) H.-E. Shafer, R. Würschum, R. Birringer and H. Gleiter, *Phys. Rev.* **B38** (1988) 9545
- 10) S. Iijima, T. Ichihashi, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 616
- 11) 木塚徳志, 石田洋一, 投稿中
- 12) G.W. Nieman, J.R. Weertman and R.W. Siegel, *Scrip. Met.* **23** (1989) 2013