

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：12102
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22560656
 研究課題名（和文） 金属ナノ結晶材料での原子空孔組成成分化による結晶子＋結晶粒界二相共存状態
 研究課題名（英文） two-phase state of crystallite and grain boundary in nanocrystalline gold stabilized by vacancy-type defects with compositional concentration
 研究代表者
 谷本 久典（TANIMOTO HISANORI）
 筑波大学・数理物質系・准教授
 研究者番号：70222122

研究成果の概要（和文）：

金ナノ結晶材（平均粒径(D)<数 10nm の結晶子集合体、以下 n-Au）の特異物性から、我々は結晶粒界が“相”のように振舞うことで結晶子との二相共存状態にあると考えている。本研究では、n-Au の室温の格子定数が金多結晶材（D>数 μm 以上、以下 poly-Au）より約 0.05% 小さいことに着目し、二相共存状態の発現機構について調べた。約 200K 付近で粒界擬弾性の増大率や格子定数の温度変化率に変化が見られ、これらは焼鈍後の粒成長により消失し poly-Au 状態へ回復することが明らかになった。これら結果は、poly-Au と異なる n-Au の粒界状態が二相共存状態に重要な役割を果たしていることを示唆する。

研究成果の概要（英文）：

We found that nanocrystalline gold (ultrafine polycrystalline with the mean grain size below a few tens nm, n-Au, hereafter) shows characteristic behaviors. We have proposed that a two-phase state with crystallite phase and surrounding grain boundary phase are in quasi-equilibrium. From the anelastic measurement, an increase in grain boundary anelasticity was found at around 200 K. The x-ray diffraction measurement showed that the lattice constant at room temperature was smaller by about 0.05% from that of the conventional polycrystalline gold (poly-Au) and the temperature change of the lattice constant became slightly moderate at around 200 K. These properties were recovered to those of poly-Au after grain growth by annealing. It is indicated that the state of the grain boundaries of n-Au is different from that of poly-Au and the lattice contraction play an important role on the quasi-equilibrium of two-phase state.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
2012 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：ナノ物性

1. 研究開始当初の背景

平均結晶粒径(D)が $\sim 100\text{nm}$ 以下の超微細

多結晶材料はナノ結晶材料と呼ばれており、結晶粒超微細化及び粒界割合が著しく増大

した組織から特有の物性を示す。我々はガスデポジション法 (GD 法、3. 研究の方法参照) で作製した金ナノ結晶材料(GD n-Au、 $D < 50\text{nm}$ 、相対密度 $\rho/\rho_0 > 98\%$)について、次のような特異現象を見出している (Tanimoto ら, *Mater. Sci. Eng. A*, 521–522 (2009) 291、Yagi ら, *PRB*74 (2006) 144105) ; 約 200K 以下の弾性率は通常の金多結晶材料(poly-Au)にほぼ同じだが約 200K 以上では温度とともに大きく低下する、塑性変形により D の値がほぼ保たれたまま結晶子の (111)配向組織がランダム的に変化する、引張り変形中その場 STM 測定において結晶子の孤立的な上昇・沈降運動が観察される。これらは GD n-Au が粘弾性的な粒界“層”で結晶子を取り囲まれた状態にあることを示唆する。さらに、室温の poly-Au の熱平衡状態では考えられない高い空孔型欠陥濃度 $\sim 10^{-3}$ や、その (111)面間隔 $d(111)$ が 200K から室温において poly-Au の線膨張率の約 2.2 倍でより大きく熱収縮し、200K 以下では poly-Au の値にほぼ近くなるという、これまでに全く報告例のない未知の現象を発見した。これらから、空孔型欠陥が元素のように成分化し、結晶子+粒界層の二相共存状態が準安定化されていると考えた。

2. 研究の目的

結晶子+粒界層の二相共存状態及び粒界層の粘弾性化により、GD n-Au で観測された実験結果の現象論的な説明は可能である。しかし、熱力学的に固体及び液体状態における Gibbs の相律は自由度=組成成分の数-相の数+1と表され、単元系では融点での固液共存以外に二相共存状態は存在できない。Gibbs の相律のもとで単元系である GD n-Au の二相共存状態が実現されるためには金以外の組成成分が必要である。以前に我々は、焼鈍による格子定数及び試料長さ変化から GD n-Au の室温での原子空孔型欠陥濃度 C_v として約 0.1%(Tanimoto ら, *Tans. Mater.* 44(2003)94) という、poly-Au での熱平衡空孔濃度というより不純物元素濃度並の数値が導き出された。この量からして、GD n-Au では原子空孔があたかも組成成分として作用している可能性がある。ここで、結晶粒界が 200K 以上で粘弾性的になることは、乱雑構造の非晶質合金でのガラス転移を連想させ、その粒界状態は poly-Au のものとは大きく異なることを示唆する。これらの検証のため、格子定数の温度変化などをさらに詳しく調べた。

3. 研究の方法

GD n-Au の作製には高純度・高密度薄膜試料が作製可能な現有のガスデポジション装置

(ガス中蒸発法で作製した金属超微粒子をガスジェット流により基板上へ直接堆積する装置)を用いた。

これまでの GD n-Au の(111)面間隔 $d(111)$ の測定で、室温以下で poly-Au よりも大きく熱収縮すること及び 200K 付近でその温度変化に屈曲が見られている。さらに詳しく結晶子の状態の温度変化を議論するため、同所属内の共同利用装置の低温 X ディフラクトメーターを用いて複数の回折ピークを十分な強度にて測定し、格子定数の温度変化などをより高精度に評価した。

また、結晶粒界がガラス転移している可能性がある。もしガラス転移が生じれば、熱吸放出スペクトルには吸熱反応が、X 線回折測定では散漫散乱成分が現れてくることが予想される。そこで、筑波大学内共用設備の熱分析装置を用いて示差走査熱分析から低温での結晶粒界の挙動変化を調べた。

4. 研究成果

作製直後の GD n-Au の X 線回折測定から、poly-Au に比べて結晶子格子が約 0.05%収縮しており (図 1)、温度低下とともにさらに収縮量が大きくなる傾向が見られた。また一部の試料では約 200K で温度収縮率に不連続的な変化が見られ、粒界層が約 200K 以上で粘弾性的になることを反映していると考えられる。室温における poly-Au からの格子収縮率を調べると、結晶子サイズの減少とともに収縮量が大きくなる傾向が見られた(図 2 (a))。ナノ結晶における格子収縮は n-Pd でも報告されており (図 2 (a)の一点鎖線参照)、その様子は通常が多結晶材での粒界エネルギーに起因するモデルで説明されている。しかし Au と Pd では界面エネルギーがほぼ同じであるにもかかわらず n-Pd の場合よりも大きく収縮しており、界面状態が通常が多結晶状態と異なっている可能性が高い。

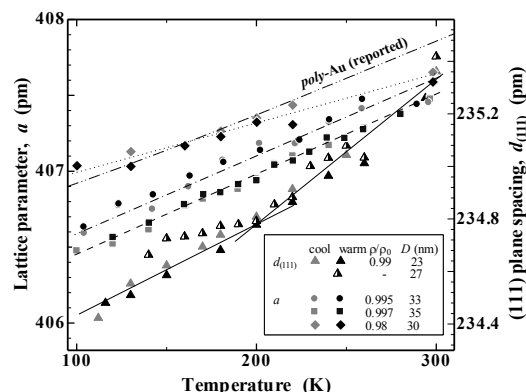


図 1 GD n-Au で観測された格子定数の低温温度変化。比較のために poly-Au に対して報告されている変化の様子を一点鎖線で示す。

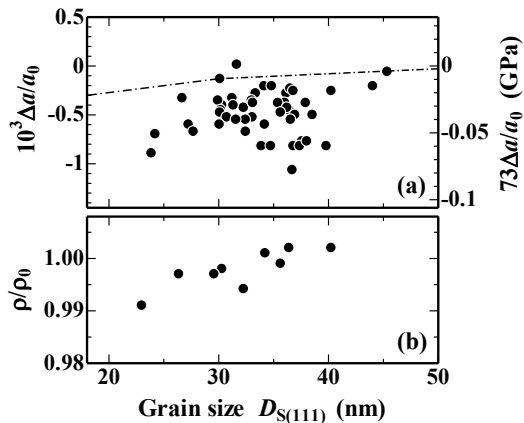


図2 GD n-Au で観測された(a) poly-Au からの格子定数の収縮量($\Delta a/a_0$)と(b) poly-Au に対する相対密度(ρ/ρ_0)の結晶子サイズ ($D_{S(111)}$) 依存性。(a)における一点鎖線は圧縮固化法で作製された n-Pd に対して報告されている変化(Birringerら、PRL88(2002)206104)。

一方、内部摩擦測定 (図3) では、GD n-Au に特有の粒界擬弾性に起因する 200K 以上で観測される成分は約 350K での粒成長開始後に大きく減少するが、600K までの昇温後では通常が多結晶材料で報告されている結晶粒界に対応する緩和ピークが約 450K 付近に観測されるようになった。この結果は、GD n-Au の粒界状態は粒成長により通常が多結晶材料のものに変化する、すなわち GD n-Au の粒界は通常が多結晶材料と異なった状態にあることを示している。

以上の結果は、GD n-Au での結晶子相+粒界相の二相共存状態モデルを支持しており、その格子収縮は界面エネルギーに起因する収縮ではなく、二相共存状態を準安定化している原因あるいは機構を反映していると考えられる。そして、これらには粒界部あるいは結晶子内に存在する空孔型欠陥が関与していると予想されるが、その詳細解明のためには更なる研究が必要である。一方でその理解・解明は、ナノ構造化による界面・粒界状態について新たな知見をもたらす、一般には不安定なナノ構造材料の耐熱性を向上させることに資すると期待される。このような実験結果及びモデル・考えは世界でも類を見ない新しいものである。

残念ながら、結晶粒界の状態変化 (相転移) を調べるために行った熱分析測定では、明瞭ではないが 200K 付近を境にして比熱変化する傾向が示唆された (Tanimoto et. al, Sol. State Phenom., 184 (2012) 42) が、内部摩擦測定などと比較してその変化量は小さく、定量的な評価には至っていない。測定方法の改善などで今後追及していく予定である。また、東日本大震災の影響で試料作製装置が一部被災し、

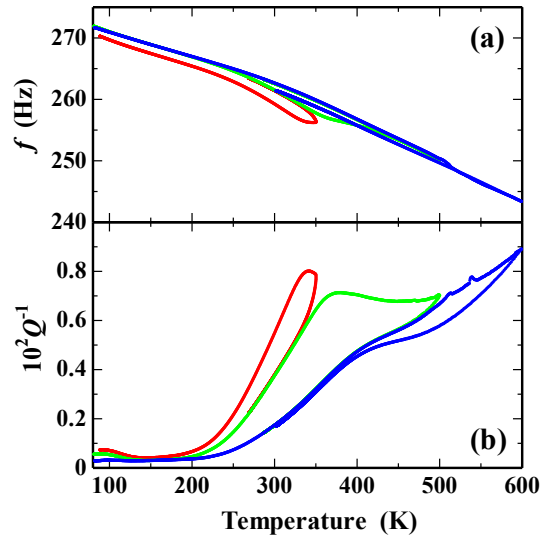


図3 GD n-Au の(a)共振周波数 f ($f^2 \propto$ 動的弾性率) 及び(b)内部摩擦 Q^{-1} poly-Au への焼鈍変化。

試料作製が滞ったため、計画に遅れが生じている。より研究を進展させる形で H25 年度から科研費基盤(C)の援助を受け、低温 X 線回折測定や低温陽電子消滅法による結晶子状態評価を進め、二相共存状態や結晶子格子収縮についてより精査し、その発現機構解明を推し進める予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

1. H. Tanimoto, S. Ohmura, and Y. Maeda, "Size-Selective Formation of Hexagonal Silver Nanoprisms in Silver Citrate Solution by Monochromatic-Visible-Light Irradiation", J. Phys. Chem. C, 116(2012)15819-15825. 査読有 DOI: 10.1021/jp304504c

2. H. Mizubayashi, I. Sakata, and H. Tanimoto, "Mechanical Spectroscopy Study on the Light Soaking Effect on Hydrogenated Amorphous Silicon", Solid State Phenomena, 184 (2012) 416-421. 査読有 DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.184.416

3. H. Tanimoto, "Mechanical spectroscopy of nanocrystalline metals and nanometer-thick films: characteristic properties originated in nanostructures", Solid State Phenomena, 184 (2012) 42-51. 査読有 DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.184.42

4. T. Futase, T. Kamino, Y. Inaba, and H. Tanimoto, "Uniform, low-resistive Ni-Pt silicide

fabricated by partial conversion with low metal-consumption ratio”, IEEE Trans. Semicond. Manuf., 24 (2011)545 - 551. 査読有
DOI: 10.1109/TSM.2011.2163951

5. T. Futase, H. Tanimoto, M. Kimoto, H. Tsugane, H. Suzuki, and H. Tobimatsu, “Removing imperceptible fluoride residue after chemical dry-cleaning to fabricate uniform low-resistance NiSi film”, J. Vac. Sci. Technol. B, 29 (2011) 051203 (5 pages). 査読有
DOI: <http://dx.doi.org/10.1116/1.3622301>

6. T. Futase, N. Hashikawa, H. Yamamoto, and H. Tanimoto, “TiCl₄ soak on NiSi: Selective formation of pure sub-nanometer NiTi to reduce contact resistance”, IEEE Trans. Semicond. Manuf., 24 (2011) 325–332. 査読有
DOI: 10.1109/TSM.2010.2099673

7. Tanimoto, H., Soga, Y., Takayanagi, Y. and Mizubayashi, H., “Dissolved-Oxygen-Induced Intensive Pitting Corrosion of Amorphous ZrCu Alloys in Thin NaCl Solutions”, Materials Transactions, 52 (2011) 1402-1409. 査読有
doi:10.2320/matertrans.M2010437

8. Tanimoto, H., Sugimori, T., Kumamoto, S., Matsui, H. and Mizubayashi, H., “Effects of Cu Self-Capping and Ta Capping on Nanometer-Sized Cu Films Sputter-Deposited on β -Ta”, Materials Transactions, 52 (2011) 1-7. 査読有
doi:10.2320/matertrans.M2010286

9. E. Kita, H. Sato, N. Tsukahara, S. J. Lee, H. Yanagihara and H. Tanimoto, “Magnetic anisotropy in Fe nanocrystals fabricated by GDM”, Journal of Physics: Conference Series 200 (2010) 072051 (4 pages). 査読有
doi:10.1088/1742-6596/200/7/072051

10. Futase, T., Kamino, T., Hashikawa, N., Inaba, Y., Fujiwara, T., Yamamoto, H. and Tanimoto, H., “Pattern-independent, fine-morphology Ni-Pt silicide formation by partial conversion with low metal-consumption ratio”, Proc. 48th Annual IEEE Int. Reliability Physics Symp. (IRPS), Anaheim, CA, May 2-6, (2010), pp.988-994. 査読有
doi: 10.1109/IRPS.2010.5488691

[学会発表] (計 16 件)

1. 大村悟, 谷本久典, 水林博, 「光還元 6 角板銀ナノ粒子形成に及ぼす微量球形銀ナノ粒子の影響」、2013 年日本金属学会春期講演会 (東京理科大学、2013. 3. 27)

2. 大村悟, 谷本久典, 水林博, 「光還元によ

る 6 角板銀ナノ粒子形成におけるエンブリオについて」、2012 年日本金属学会秋期講演会 (愛媛大学、2012. 9. 18)

3. 谷本久典, 水林博, 佐藤貴英, 「銀薄膜の低温内部摩擦と界面状態」、2012 年日本金属学会春期講演会 (横浜国立大学、2012. 3. 30)

4. 大村悟, 谷本久典, 水林博, 「光還元による 6 角板 Ag ナノ粒子の形態と照射波長の相関」、2012 年日本金属学会春期講演会 (横浜国立大学、2012. 3. 29)

5. 曾我陽介, 高柳兆伸, 谷本久典, 水林博, 「パルス通電による非晶質合金の結晶化・破断と孤立波励起」、2012 年日本金属学会春期講演会 (横浜国立大学、2012. 3. 29)

6. 茂木卓也, 谷本久典, 水林博, 「Au ナノ結晶のパルス通電によるナノクラック形成と破断」、2011 年日本金属学会秋期講演会 (沖縄コンベンションセンター、2011. 11. 9)

7. 大村悟, 谷本久典, 水林博, 「光照射還元による Ag ナノ微粒子の照射波長による形態制御」、2011 年日本金属学会秋期講演会 (沖縄コンベンションセンター、2011. 11. 8)

8. 曾我陽介, 高柳兆伸, 谷本久典, 水林博, 「パルス通電による非晶質合金の自由体積減少と硬度上昇」、2011 年日本金属学会秋期講演会 (沖縄コンベンションセンター、2011. 11. 7)

9. 谷本久典, 曾我陽介, 茂木卓也, 水林博, 「ナノ構造系金属におけるパルス通電による格子励起と構造緩和」、2011 年日本物理学会秋季大会 (富山大学、2011. 9. 23)

10. 曾我陽介, 谷本久典, 水林博, 「パルス通電で励起される非晶質合金中の縦波変形」、2011 年日本金属学会春期講演会 (東京都市大学、2011. 3. 27)

11. 大村悟, 谷本久典, 水林博, 「光照射条件による非球形 Ag ナノ微粒子の形成過程の検討」、2011 年日本金属学会春期講演会 (東京都市大学、2011. 3. 26)

12. 茂木卓也, 谷本久典, 水林博, Au ナノ結晶のパルス通電によるマクロ変形・破断機構、2011 年日本金属学会春期講演会 (東京都市大学、2011. 3. 25)

13. 茂木卓也, 谷本久典, 水林博, 「Au ナノ結晶のパルス通電による組織変化」、2010 年

日本金属学会秋期大会（北海道大学、2010.9.26）

14. 松井はづき、谷本久典、水林博、「スパッタ Ta 薄膜におけるセルフキャップ効果」
2010 年日本金属学会秋期大会（北海道大学、2010.9.26）

15. 曾我陽介、谷本久典、水林博、「パルス通電で生じる非晶質合金中の励起波と結晶化・マクロ変形」、2010 年日本金属学会秋期大会（北海道大学、2010.9.25）

16. 谷本久典、福田和生、茂木卓也、水林博、荒木秀樹、白井泰治、「金ナノ結晶の異常格子収縮と空港濃度温度変化」、2010 年日本物理学会秋季大会（大阪府立大学、2010.9.23）

〔図書〕（計 1 件）

谷本久典

マクロおよびナノポーラス金属の開発最前線、中嶋英雄 監修、シーエムシー出版（2011）、「第 4 章 3 節 ナノポーラス金属の機械的性質と電気特性」、pp. 233-240.

〔その他〕

ホームページ等

http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~mizutani_lab/top.htm

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷本 久典 (TANIMOTO HISANORI)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：70222122