

## 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 24 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360309

研究課題名（和文）金属・合金の相図におよぼす系のサイズ効果

研究課題名（英文）Size effects affecting the phase diagrams of metals and alloys

研究代表者

森 博太郎（MORI HIROTARO）

大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・特任教授

研究者番号：10024366

研究成果の概要（和文）：金属・合金の相図におよぼす系のサイズ効果を実験的および理論的に研究した。純金属ナノ粒子の相安定性は、基板構成原子の粒子中への溶解度によって左右されることを明らかにした。さらに、一連の単純共晶系合金ナノ粒子の共晶温度を測定し、共晶温度は粒子半径の逆数に比例して低下すること、および、この比例係数の絶対値はいずれの合金の場合にも純金属に比べて増大することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The size effects affecting the phase diagrams of metals and alloys, have been studied both experimentally and theoretically. It is made clear that the phase stability of a pure metal nanoparticle can be controlled by the solubility of a substrate-constituting element in the pure nanoparticle. It is also revealed that the eutectic temperature decreases in proportion with the inverse radius of an alloy nanoparticle and always the slope of the linear relationship becomes steep as compared to the slope in pure metals.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	8,100,000	2,430,000	10,530,000
2010 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
総計	13,400,000	4,020,000	17,420,000

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：相変態、状態図、電子顕微鏡、微小系

## 1. 研究開始当初の背景

金属・合金の相図におよぼす系のサイズ効果については、研究開始当初までに、(a) 系のサイズ減少に伴う共晶温度  $T_{eu}$  の大幅な低下、(b)  $T_{eu}$  が  $T_g$  (ガラス遷移温度) 以下にまで低下することによる熱力学的安定なアモルファスの生成、(c) 固液 2 相共存領域の消失、(d) 固溶限の極めて大きな増大、等が明らかにされていた。しかし、ナノサイズ合金の相安定性を大きく左右する因子の一つである「基板の効果」や、また「共晶温度と粒子サイズの間の定量的関係」等の、微小系の相図の基本をなす事項の多くは不明のまま

残されていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、「金属・合金の相図におよぼす系のサイズ効果」を包括的に解明するために、次の諸点を明らかにすることを目的とした。

(1) ナノ粒子の相安定性に及ぼす基板の影響  
ナノ粒子は一般に何らかの支持基板の上に乗せて利用あるいは観察・評価される。したがって、ナノ粒子の相安定性に及ぼす基板の影響を明らかにすることは重要である。ここでは、Ag ナノ粒子を取り上げて、その相

安定性に及ぼす基板の影響を明らかにする。

#### (2) 共晶温度と粒子サイズの定量的関係

合金の共晶温度が合金粒子サイズの減少に伴い低下することは、以前より知られている。しかし、共晶温度と粒子サイズとの定量的な関係は調べられてこなかった。ここでは、単純共晶系の Ag-Pb 合金ナノ粒子を取り上げて、その共晶温度と粒子サイズとの定量的な関係を明らかにする。

さらにこの定量的な解析を Bi-Sn, In-Sn および Pb-Sn 合金ナノ粒子にまで拡張して、共晶温度の粒子サイズ依存性における普遍的な特徴を抽出する。

### 3. 研究の方法

#### (1) ナノ粒子の相安定性に及ぼす基板の影響

これまでに当研究代表者らは、透過型電子顕微鏡その場観察実験により、950 K に保たれた黒鉛基板上の直径 9 nm の Ag 粒子は、結晶性を保ったまま熔融を生じることなく昇華によって縮小し、遂には消滅してしまうことを見出している。ここでは、そのような特異な現象が、黒鉛とは異なる基板に支持された Ag 粒子においても生じるか否かを明らかにするために、高温に保持されたアルミナ基板上での Ag 粒子の挙動を調べた。

#### (2) 共晶温度と粒子サイズの定量的関係

Ag-Pb 合金ナノ粒子に対して、高分解能電子顕微鏡内加熱その場観察を行うとともに熱力学計算をおこない、両者の結果を比較した。

さらに、Bi-Sn, In-Sn および Pb-Sn 合金ナノ粒子について、共晶温度の粒子サイズ依存性を高分解能電子顕微鏡内加熱その場観察法によって実験的に調べるとともに、実験結果を説明し得る熱力学的なモデルを構築した。これらのデータを、合金を構成する元素の純金属ナノ粒子のデータと比較することにより、共晶温度の粒子サイズ依存性における普遍的な特徴を抽出した。

### 4. 研究成果

#### (1) ナノ粒子の相安定性に及ぼす基板の影響

アルミナ基板上の Ag ナノ粒子は、黒鉛基板上のそれとは対照的に、加熱により熔融した。すなわち、図 1 に示すように、859 K 以下では直径約 8 nm の Ag 粒子の内部には、結晶であることを示す格子縞が観察された(a)(b)。しかし、863 K まで加熱すると、粒子はファセットを失い、粒子内部からは結晶性を示す格子縞が消失するとともに一様なコントラストとなった(c)。これは、粒子が熔融し液相に変化したことを示す。熔融した粒子は、引き続き加熱により液相のまま縮小し消滅した。

こうした基板の違いによる Ag 粒子の縮小・消滅過程の違いの要因は、以下のように

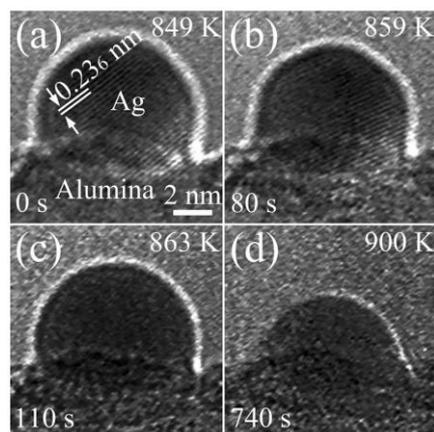


図 1 直径約 8 nm の Ag ナノ粒子の焼鈍過程を示す高分解能電子顕微鏡像

考えられる。Ag 中の Al の溶解度は液相の方が固相よりも高いことから、熔融に際しては、液相の核において Al 原子の濃度増加が必要である。これは、アルミナ基板の場合、基板からの Al の供給により容易に達成され得る。これに対して、黒鉛基板の場合、Ag 中の C の溶解度は液相の方が固相よりも極めて低いことから、液相の核において C 原子の排出 (Ag の純化) が必要となる。融点近傍における固相 Ag 中の C 濃度は飽和に達しているため、核となる局所領域において C の除去が起こるためには、強い濃度揺らぎが起こらねばならない。しかし、ナノ粒子という微小系においてそのような揺らぎの起こる頻度は極めて低い (例えば、"An introduction to probability theory and its application", W. Feller, 1957)。このことが、黒鉛基板上に置かれた Ag ナノ粒子の熔融を困難にしていると考えられる。

#### (2) 共晶温度と粒子サイズの定量的関係

実験では、カーボン膜上に蒸着された Ag-Pb 合金ナノ粒子 (平均組成: Ag-70wt.%Pb) をまず 600 K に加熱し、その回折図形から、この温度において系が Ag-Pb 液相+Ag 固相の二相共存状態にあることを確認した。その後、系を冷却速度  $5 \times 10^{-2}$  K/s で徐冷し、Pb 固相が現れる温度を以て共晶温度とした。この過程の一例を図 2 に示す。

このようにして測定された共晶温度は、粒子半径 5.5 ~ 11 nm の範囲において、粒子半径の逆数に比例して減少した。これにより、Ag-Pb 合金ナノ粒子の共晶温度と粒子サイズの関係を定量的に明らかにすることに成功した。

さらに、Bi-Sn, In-Sn および Pb-Sn 合金ナノ粒子について、共晶温度の粒子サイズ依存性を調べた。実験は、研究代表者らが独自

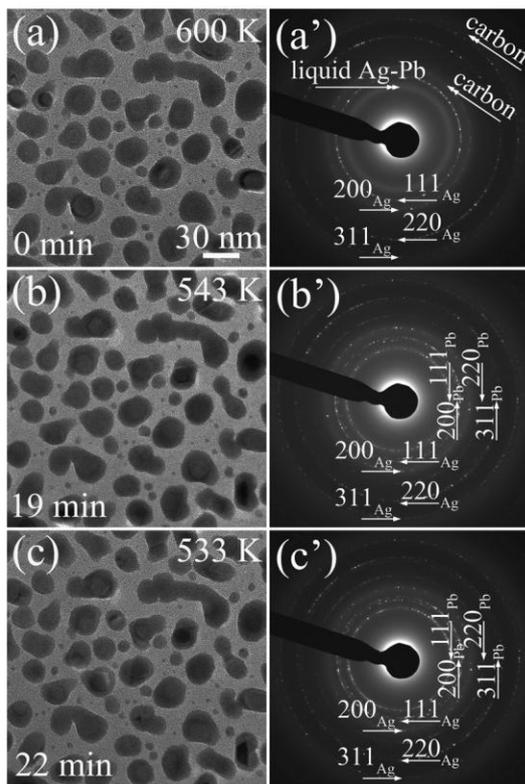


図 2 Ag-Pb 合金ナノ粒子の固化過程の電子顕微鏡像。(a) 遷移前、(b) 遷移途中、(c) 遷移後。(a')-(c') は対応する電子回折図形。

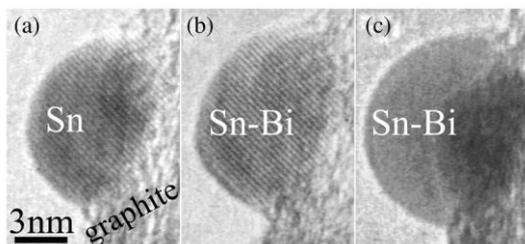


図 3 Bi-Sn 合金ナノ粒子の Bi 添加による融解過程の電子顕微鏡像。

に開発した双源蒸着装置付試料ホルダーを用いて行った。黒鉛基板を予め所定の温度に保持し、この上に第一成分を蒸着して純金属ナノ粒子を作製した。このナノ粒子は、さらに第二成分を蒸着してゆく過程で融解した。実験の例を図 3 に示す。融解時の粒子サイズから、合金ナノ粒子の共晶温度のサイズ依存性を測定した。その結果、合金ナノ粒子の共晶温度は、三種類いずれの合金においても、合金の構成元素からなる純金属ナノ粒子の融点に比べてより強い粒子サイズ依存性を示した。熱力学的な考察では、Jesser らによる純金属に対するモデルを拡張した。その結果、(i) 共晶温度と粒子半径の逆数との間には純金属の場合と同様に線形関係が成立すること、および、(ii) この比例係数の絶対値

はいずれの合金の場合にも増大すること、が導かれた。この結果は、実験結果を矛盾無く説明するものであった。このことから、比例係数の増大は、一つの普遍的な特徴であると考えられる。

このように、本研究では、実験と理論の両面から、金属・合金の相図におよぼす系のサイズ効果のいくつかを定量的に明らかにすることができた。

## 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 12 件)

- ① C.L. Chen, J.-G. Lee, K. Arakawa, H. Mori, "Comparative study on size dependence of melting temperatures of pure metal and alloy nanoparticles," Applied Physics Letters 99 (2011) 013108\_1-013108\_3. 査読有, DOI: 10.1063/1.3607957
- ② C.L. Chen, J.-G. Lee, K. Arakawa, and H. Mori, "Quantitative analysis on size dependence of eutectic temperature of alloy nanoparticles in the Ag-Pb system," Applied Physics Letters 98 (2011) 83108-1-83108-3, 査読有, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3558921>
- ③ C.L. Chen, K. Arakawa, and H. Mori, "Two-dimensional metallic tungsten nanowire network fabricated by electron-beam-induced deposition," Nanotechnology 21 (2010) 285304-1 ~ 285304-4, 査読有, doi:10.1088/0957-4484/21/28/285304
- ④ C.L. Chen, K. Arakawa, and H. Mori, "Electron-irradiation-induced phase transformation in alumina," Scripta Materialia 63 (2010) 1013-1016, 査読有, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.07.028>
- ⑤ C.L. Chen, H. Furusho, and H. Mori, "Effects of temperature and electron energy on the electron-irradiation-induced decomposition of sapphire," Philosophical Magazine Letters, 90 (2010) 715-721. 査読有, DOI:10.1080/09500839.2010.501768
- ⑥ C.L. Chen, K. Arakawa, and H. Mori, "Effect of Pt on the electron-irradiation-induced decomposition of sapphire," Scripta Materialia 63 (2010) 355-358. 査読有, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.04.007>
- ⑦ C.L. Chen, J.-G. Lee, K. Arakawa, and H. Mori, "In situ observations of crystalline-to-liquid and crystalline-to-gas transitions of substrate-supported Ag nanoparticles," Applied Physics Letters, 96 (2010) 253104-1-253104-3. 査読有, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3253104>

- 1063/1.3456382
- ⑧ J.-G. Lee, J. Lee, T. Tanaka, and H. Mori, "In situ atomic-scale observation of melting point suppression in nanometer-sized gold particles," *Nanotechnology* 20 (2009) 475706 (4 pages). 査読有, doi:10.1088/0957-4484/20/47/475706
  - ⑨ C.L. Chen, H. Mori, "In situ TEM observation of the growth and decomposition of monoclinic  $W_{18}O_{49}$  nanowires," *Nanotechnology* 20 (2009) 285604 (6 pages). 査読有, doi:10.1088/0957-4484/20/28/285604
  - ⑩ C.L. Chen, H. Furusho, H. Mori, "Silver nanowires with a monoclinic structure fabricated by a thermal evaporation method," *Nanotechnology* 20 (2009) 405605 (4 pages). 査読有, doi:10.1088/0957-4484/20/40/405605
  - ⑪ C.L. Chen, H. Furusho, H. Mori, "In situ TEM observation of decomposition of high-purity sapphire," *Philosophical Magazine Letters* 89 (2009) 113-119. 査読有, DOI:10.1080/09500830802649778
  - ⑫ C.L. Chen, T. Nagase, H. Mori, "In situ TEM observations of irradiation-induced phase change in tungsten," *Journal of Materials Science* 44 (2009) 1965-1968. 査読有, DOI: 10.1007/s10853-009-3302-5

[学会発表] (計 4 件)

- ① H. Mori, K. Arakawa, J.G. Lee, C.L. Chen, "In-Situ Transmission Electron Microscopy Studies on the Dynamic Behaviors of Materials," IEEE NMDC 2011, 18-21 OCT 2011, Jeju, Korea
- ② J.G. Lee, H. Mori, "Electron-Irradiation-Induced Phase Change in Nanometer-Sized  $Al_2Au$  Particles," 5th Congress of the International Union of Microbeam Analysis Societies (IUMAS-V), 22-27 May 2011, Seoul, Korea.
- ③ 森博太郎, "TEM による物質極微プロセスの解析," (社)日本金属学会関西支部、日本鉄鋼協会関西支部 平成 22 年度本多光太郎記念講演会、2010 年 7 月 16 日、大阪、大阪科学技術センター。
- ④ 陳春林、古庄公寿、永瀬丈嗣、森博太郎, "In situ TEM observation of decomposition of sapphire," 日本顕微鏡学会第 65 回学術講演会、2009 年 5 月 27 日、仙台。

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]  
ホームページ等 なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森 博太郎 (MORI HIROTARO)  
大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・  
特任教授  
研究者番号：10024366

### (2) 研究分担者

荒河 一渡 (ARAKAWA KAZUTO)  
島根大学・総合理工学部・  
准教授  
研究者番号：30294367