

# 金ナノ結晶材料の結晶子格子定数の低温温度変化 Temperature Change in Lattice Constant of Nanocrystalline Gold below Room Temperature

谷本久典<sup>1,\*</sup>, 鈴木孝侑<sup>1</sup>, 佐藤隆洋<sup>1</sup>, 佐賀山基<sup>2</sup>, 熊井玲児<sup>2</sup>

<sup>1</sup>筑波大数理物質物性分子, 〒305-8573 つくば市天王台 1-1-1

<sup>2</sup>高エネ機構物構研, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Hisanori Tanimoto<sup>1,\*</sup>, Kosuke Suzuki<sup>1</sup>, Takahiro Sato<sup>1</sup>, Sagayama Hajime<sup>2</sup> and Reiji Kumai<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Inst. Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennoudai, Tsukuba, 305-8573, Japan

<sup>2</sup>Inst. Materials Structure Science, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

## 1 はじめに

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、結晶粒界の体積割合の著しい増大や結晶子のナノサイズ化により、通常が多結晶材料( $d > \sim \mu\text{m}$ )には見られない特異物性が発現し、注目を浴びている。例えば、金属系ナノ結晶材料ではある程度の塑性変形能を有しながらも強度の著しい増大が報告されている。一方で、我々は高密度かつ高純度金ナノ結晶材料( $n\text{-Au}$ )の擬弾性測定において、約 $200\text{K}$ 以上で結晶粒界に起因する内部摩擦(動的弾性エネルギー損失)の急増を観測しており、この温度付近で結晶粒界に何らかの状態変化が生じていると考えている[1]。さらに実験室系で測定した $n\text{-Au}$ のX線回折から、室温において $n\text{-Au}$ の格子定数は通常金の多結晶材料( $p\text{-Au}$ )に比べて約 $0.05\%$ 小さいことを見出しており[2]、 $200\text{K}$ 付近での粒界状態変化に伴いこの格子収縮にも影響が現れる可能性が考えられる。そこで、 $n\text{-Au}$ の結晶粒界及び結晶子状態について明らかにするべく、KEK-PFのBL-8A&8Bにて $n\text{-Au}$ の格子定数温度変化を約 $80\sim 300\text{K}$ の温度範囲で測定した。

## 2 実験

結晶粒界にはポアやクラック、不純物汚染などの構造欠陥が導入されやすく、これらは物性に大きな影響を与える。結晶粒径のナノ微細化に伴う結晶粒界及び結晶子状態の変化の把握・検証のためには、これらの構造欠陥を極力抑制した高品質金属ナノ結晶材料が必須である。そこで、純度 $99.9999\%$ 以上の高純度 $\text{He}$ 中で金属ナノ粒子をガス中蒸発法にて作製し、ガスジェット流を用いて数ミリ秒内へ基板上に堆積固化させるガスデポジション法を用いることで $n\text{-Au}$ リボン状試料を作製した。作製した $n\text{-Au}$ の通常金の多結晶材料( $p\text{-Au}$ )に対する相対密度は $98\%$ 以上、実験室系でのX線回折における線幅から求めた平均結晶粒径は約 $30\text{nm}$ である。

約 $200\text{K}$ での粒界状態変化に伴う格子定数の温度変化の異常について調べるため、KEK-PFのBL-8Aまたは8Bにて、エネルギー $11\text{keV}$ とし、ヘリウムまたは窒素ガス吹付法により $80\sim 300\text{K}$ の温度にて

デバイシェラーリングを測定した。得られたパターンを2次元化し解析することで格子定数を求めた。

## 3 結果および考察

図1に異なる3つの $n\text{-Au}$ に対して得られた格子定数の温度変化の様子を示す。比較のため、 $p\text{-Au}$ に対して報告されている温度変化の様子も示す。今回測定に用いた3つの $n\text{-Au}$ はいずれも $p\text{-Au}$ に比べて室温で約 $0.1\%$ 格子収縮を示している。 $n\text{-Au-1}$ 及び $n\text{-Au-2}$ の試料では約 $80\text{K}$ までその格子収縮状態は保たれたままで変化は見られなかったのに対して、 $n\text{-Au-3}$ では $p\text{-Au}$ に比べて温度変化率が小さく、温度低下とともに $p\text{-Au}$ の値に漸近し、約 $80\text{K}$ で $p\text{-Au}$ の値に近くなった。ここで、いずれの $n\text{-Au}$ でも作製直後には各結晶粒の(111)面が試料膜面に平行となる強い(111)優先配向が共通して見られるが、その傾向は $n\text{-Au-1}$ 及び $n\text{-Au-2}$ のほうが $n\text{-Au-3}$ に比べて特に強い。一方、前述の $200\text{K}$ 以上での内部摩擦の増大は $n\text{-Au-1}$ 及び $n\text{-Au-2}$ に比べて $n\text{-Au-3}$ のほうが大きい傾向がある。これまでの研究から、 $n\text{-Au-1}$ 及び $n\text{-Au-2}$ の特徴を持つ試料の結晶成長開始温度は約 $400\text{K}$ 以上であるのに対して、 $n\text{-Au-3}$ の特徴を持つものでは約 $350\text{K}$ 以上、また前者では粒成長後も(111)配向性が保たれる傾向が強いが後者では(200)配向となる。これらは、 $n\text{-Au-1}$ 及び $n\text{-Au-2}$ の結晶粒界は $n\text{-Au-3}$ に比べると安定な状態となっており、このことが図1に示す格子定数の温度変化の違いに反映されていることが考えられる。また、前述したように本研究では $\text{Au}$ ナノ粒子を基板に堆積固化させることで $n\text{-Au}$ 試料を作製しているが、 $\text{Au}$ ナノ粒子の堆積速度が高い場合に $n\text{-Au-3}$ と同様な特徴を持つ試料(type-H)となること、それに対して低い場合に $n\text{-Au-1}$ や $n\text{-Au-2}$ と同様な特徴を持つ試料(type-L)となることが分かっている[1,2]。

焼鈍による結晶粒成長に伴う試料長さ及び格子定数変化、また陽電子寿命測定から、作製直後の $n\text{-Au}$ には $p\text{-Au}$ に対する融点直下での濃度に匹敵する多量( $\sim 10^4$ )の空孔型欠陥が含まれていることが示唆されている[2]。加えて、金属材料では原子空孔導入に伴い周囲の格子が収縮することが知られており、

作製直後の  $n$ -Au で観測される格子収縮も、試料内部に多量の空孔型欠陥定数の減少が存在していることを示している。擬弾性測定において 200K 以上で結晶粒界に起因する内部摩擦が発現・急増し始めることや示差熱分析では約 170K 付近で結晶粒界による吸熱傾向（比熱の増大）が観測されており、これらは結晶粒界が 170~200K で状態変化をしていることを示しているが、その温度域において図 1 に示す格子定数の温度変化には屈曲などの特徴的な変化は現時点で見られていない。金属ナノ結晶材料の本質的な物性の把握及びその原因機構の解明に向けて、作製条件による結晶粒界の安定性の違い及び擬弾性や熱物性と格子定数との関係について、さらに調査を進めていく予定である。

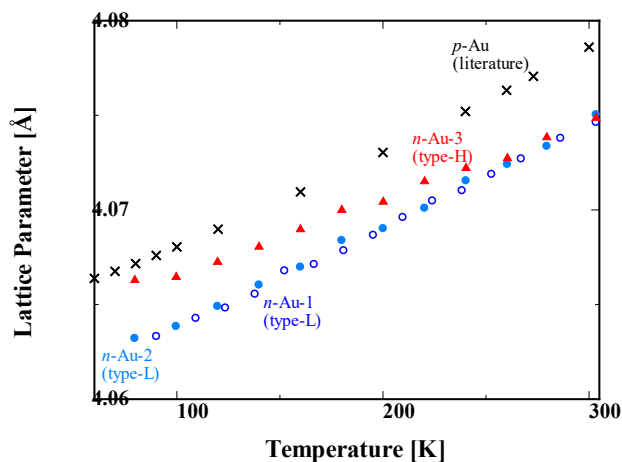


図 1 異なる 3 つの金ナノ結晶材料( $n$ -Au)に対して測定された格子定数の温度変化。 $n$ -Au-1 及び-2 試料と  $n$ -Au-3 試料では作製直後の結晶方位配向性などの特性がことなる（本文参照）。参考までに通常の金多結晶材料( $p$ -Au)に対して報告されている格子定数の温度変化も示す。

#### 4 まとめ

擬弾性測定や熱分析の結果では約 170~200K にて結晶粒界状態の変化が示されているが、今回の X 線回折測定結果を見る限りでは結晶子に関してその温度域で対応するような変化は見られなかった。しかしながら、作製条件に起因する結晶粒界状態により格子定数の温度変化率に差が見られ、その詳細及び原因については現時点では不明であるが、結晶粒界と結晶子の状態の間には何らかの相関があることが新たに分かった。金属ナノ結晶材料に特有の特異物性の把握及びその原因機構の解明に向けて、今後とも更に研究を進める予定である。

#### 参考文献

- [1] H.Tanimoto, Solid State Phenomena, 184 (2012) 42-51.
- [2] Tanimoto, H., Sakai, S., Kita, E. and Mizubayashi H. Mater. Trans., 44, (2003), 94-103.