

# 金属ナノ結晶材の粒界状態と低温格子定数温度変化 Grain Boundary State and Low-Temperature Lattice Parameter of Nanocrystalline Metals

谷本久典<sup>1,\*</sup>, 席特日格樂<sup>1</sup>, 鈴木竜馬<sup>1</sup>, 佐賀山基<sup>2</sup>, 熊井玲児<sup>2</sup>

<sup>1</sup>筑波大学数理物質科学研究科, 〒305-8573 つくば市天王台 1-1-1

<sup>2</sup>物質構造科学研究所, 放射光科学研究施設 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Hisanori TANIMOTO<sup>1,\*</sup>, Teregele XI<sup>1</sup>, Ryoma SUZUKI<sup>1</sup>, Hajima SAGAYAMA<sup>2</sup> and Reiji KUMAI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> University of Tsukuba, 1-1-1 Tennoudai, Tsukuba, 305-8573, Japan

<sup>2</sup> Institute of Materials Structure Science, Photon Factory,  
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(n-)材料と呼ばれており、粒径ナノサイズ化に伴う結晶子の性質の変化及び著しい結晶粒界の体積割合の増大から、通常が多結晶材料( $d > 1\mu\text{m}$ )とは異なる性質の発現が期待されている。我々は、高純度高密度金ナノ結晶材料(n-Au)において、Fig.1に示されるように、 $\sim 150\text{K}$ 以上にて内部摩擦(力学的振動エネルギー損失)が急増し始める、通常金の多結晶材料(poly-Au)に比べて吸熱傾向となり電気抵抗温度変化率も減少する、といった特徴的な温度変化を見出した[1,2]。また、これらの変化は室温以下の昇降温で可逆的に観測され、結晶粒成長(時効や $\sim 350\text{K}$ 以上での昇温)によりこれら温度変化の程度に減少が見られた。ここで、原子が3次元乱雑状態で固化している非晶質合金のガラス転移点付近において、Fig.1と類似の可逆的温度変化が見られることから、Fig.1の変化はn-Auの結晶粒界におけるガラス転移を反映していると推測している。

一方、n-Auの室温における結晶格子定数は、通常金の多結晶材料よりも0.1%程度収縮していることが分かっている。そこで、本研究ではこの格子収縮の原因とともに、結晶粒界のガラス転移に関する知見を得るため、n-Auの格子定数の低温温度変化を測定した。

## 2 実験

高純度( $>6\text{N}$ )Heを用いて、ガス中蒸発法で作製した金ナノ粒子をガスジェット流により直接基板上に堆積固化させるガスデポジション法を用いて、高密度(通常金の多結晶材料に対する相対密度98%以上)n-Au( $d \sim 35\text{nm}$ )を作製した。ここで、これまでの研究で、超微粒子の基板上への堆積速度(DR)が $\sim 800\text{nm/s}$ より大きくなると、試料表面に各結晶子の(111)面が平行となる(111)優先配向性が弱くなることや結晶粒成長温度が低下することが分かっている。組織の差が格子定数の温度変化に与える影響を調べ

るため、DR=150 $\sim$ 1700nm/sにて、 $\sim 23 \times 1 \times 0.05\text{mm}$ のリボン状n-Au試料を作製した。

KEK PF BL-8Aにて、エネルギー11keVのX線

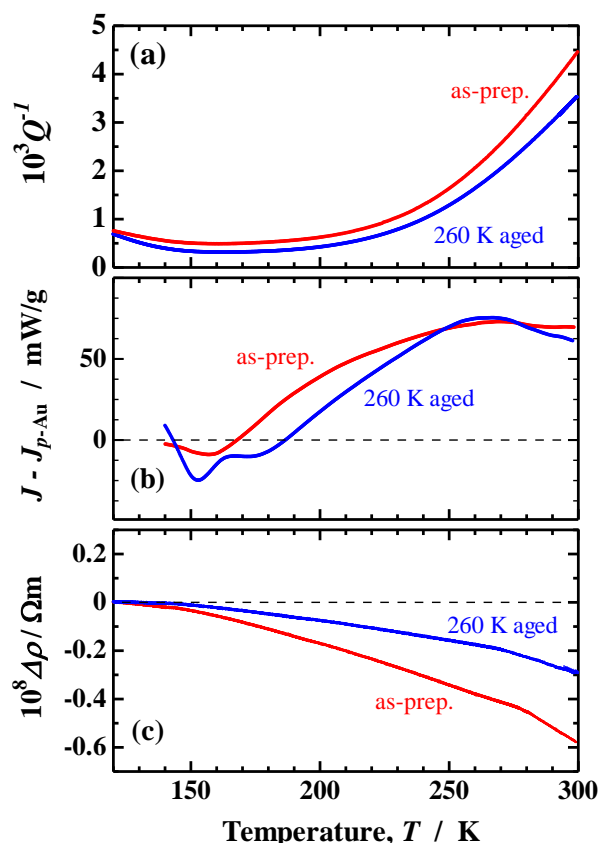


Fig.1 作製直後の n-Au(DR=160nm/s)に対して観測された(a)内部摩擦( $Q^{-1}$ ), (b)通常金の多結晶材料(poly-Au)からの吸熱量の増分, (c)130K以下の直線的電気抵抗率温度変化からの減少量、の温度変化(赤実線) [1,2]。260Kでの半年時効により結晶粒成長した後に観測された、それぞれの温度変化を青実線で示す。

を用い、n-Au 試料に対してデバイシェラーパターンを40~300K の温度範囲にて測定した。このとき、試料温度は He ガス吹付法により制御した。

### 3 結果および考察

Fig.2 に、作製時に基板への超微粒子堆積速度 (DR) が異なる n-Au について測定された格子定数の温度変化を示す。なお、格子定数の絶対値を定めるにあたり、CeO<sub>2</sub> での波長校正のほか実験室系で Cu-K $\alpha$  を用いて室温で測定した格子定数の値も参照とした。Fig.1 の測定に用いた試料の DR=160nm/s にほぼ等しい DR=150nm/s の n-Au の格子定数を見ると、室温の格子定数は poly-Au に比べて約 0.15% 収縮している。温度変化に目を向けると、その 45~300K での温度変化率は相対的には poly-Au に同じで、Fig.1 で内部摩擦や熱物性などで特徴的な変化が見られた 150~250K において対応するような異常は見られない。DR=770、1700nm/s と DR が大きくなるにつれ、格子収缩量は小さくなっているが、DR=160nm/s の試料と同様に 45~300K での温度変化率は相対的に poly-Au に同じであった。金属では空孔型欠陥の導入で格子定数が収縮することが知られている。ガラス転移では密度の漸減を伴うので、n-Au では 150K 以上で結晶子内に過剰に含まれる空孔型欠陥が粒界部に移動していることも考えられる。もしそうならば、~150K での粒界ガラス転移に伴い~150K で格子定数温度変化に屈曲などの異常が期待されるが、Fig.2 ではそのような変化は見られない。金属ナノ結晶材料において、通常の高結晶材料よりも小さな格子定数は n-Pd[3] や n-Ni[4] でも報告されており、結晶粒界による張力に起因するとされている。ここで、Fig.2 に示す異なる DR の n-Au の  $d$  は

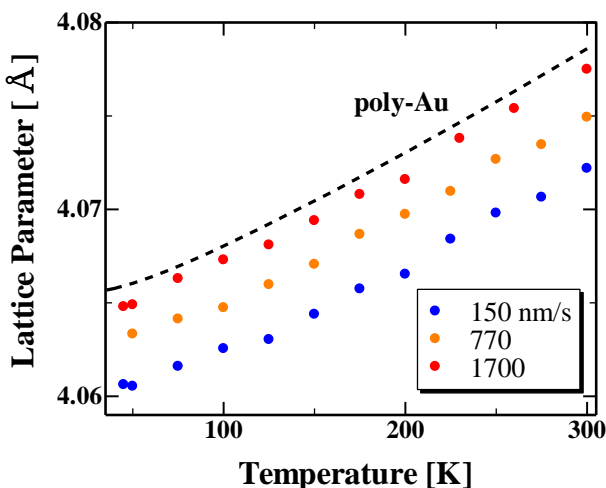


Fig.2 異なる超微粒子堆積速度(DR)で作製された n-Au に対して観測された格子定数の温度変化。比較のために通常の高結晶材料(poly-Au)に対して報告されている格子定数の温度変化を破線で示す。

約 30nm とほぼ同じであり、単純に考えると粒界層による張力はこれらの試料間で差がないようにも考えられる。しかしながら、金などでは表面・粒界エネルギーが結晶方位により大きく異なることもあり、粒界層のガラス転移の状態変化や格子収縮の原因の検討には、結晶配向性も考慮した議論が今後さらに必要である。

### 4 まとめ

金ナノ結晶材料の内部摩擦や熱物性から、~150K 以上で粒界層のガラス転移が示されている。その詳細について結晶子状態からも知見を得るため、45~300K での格子定数温度変化を測定した。その結果、~150K で格子定数温度変化に目立った異常は見られず、温度変化の様子は通常の高結晶材料と相対的に同じであった。一方、測定温度域で金ナノ結晶材料の格子定数は通常の高結晶材料よりも約 0.1% 収縮しており、体積割合が増大した結晶粒界に起因して格子収縮力が働いている可能性を示唆する。

現在、異なる超微粒子堆積速度の金ナノ結晶材料の各種物性測定、また銀ナノ結晶材料における同様な測定を進めており、金属ナノ結晶材料の粒界層のガラス転移の状態変化や格子収縮の原因についてさらに追及する計画である。

### 謝辞

筑波大学名誉教授 水林博先生には有益な議論をして頂きました。また、科学研究費基盤研究 (C) 25390027 の援助のもと行われたものです。ここに感謝致します。

### 参考文献

- [1] T. Xi, T. Sato, R. Suzuki and H. Tanimoto, Mater. Trans. **59**, 47- 52, (2018)
- [2] T. Xi、筑波大学博士論文、(2015).
- [3] R. Birringer, M. Hoffmann and P. Zimmer, Phys. Rev. Lett. **88**, 206104, (2002).
- [4] G.K. Rane, U. Welzel, S.R. Meka and E.J. Mittemeijer, Acta Mater. **61**, 4524-4533, (2013).

\* tanimoto@ims.tskuba.ac.jp