

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390027

研究課題名(和文) 金属ナノ結晶材料の格子収縮と結晶子+粒界層二相共存化の原因機構

研究課題名(英文) Lattice Contraction and quasi-two phase state of nanocrystalline metal

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：平均結晶粒径が～100nm以下の金属多結晶材料(金属ナノ結晶材料)では特徴的な強度の粒径変化や粒界擬弾性などが観測され、結晶粒超微細化に伴って結晶粒界部が温度や応力で状態変化し、そのために特異物性が発現していることを示唆する。その検証及び原因機構解明のため、金ナノ結晶材料において力学特性や熱物性などの測定を行った。その結果、結晶子内に含まれている過剰な空孔型欠陥により粒界層が準安定化し、結晶子+結晶粒界層の二相共存状態となっていること、さらには空孔型欠陥の結晶子から粒界層への移動・それに伴う粒界層の状態変化が大きな擬弾性や結晶子格子収縮などの特異物性を生じさせていることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The origin of unique properties of nanocrystalline metals was investigated from various physical properties of nanocrystalline gold. The results indicated that abundant vacancy-type defects contained in the crystallites play an important role on stabilization of grain boundaries and a quasi-two phase state of crystallite and grain boundaries is brought out. A partial flow of the vacancy-type defects from the crystallites to the grain boundaries starts above 170 K and it triggers the glass-like transition of grain boundaries leading to the unique properties of nanocrystalline gold such as the large anelasticity above 200 K.

研究分野：ナノ構造物性

キーワード：ナノ構造 結晶粒界 空孔型欠陥 結晶格子収縮 相転移

### 1. 研究開始当初の背景

金属材料の機械的性質は主に転位運動によって支配されており、その抑制により強度や硬度が増大する。結晶粒界は転位の伝搬を阻害する面欠陥であり、その存在割合は結晶粒微細化で増大し、経験的に結晶粒径の $1/2$ 乗に比例して強度や硬度が増大するHall-Petchの関係が成り立つことが知られている。これまでの研究では、平均結晶粒径( $D$ )が約20nmまではHall-Petchの関係に従って強度は増大するが、それよりも小さな $D$ では逆に強度の減少が起こるという逆Hall-Petchの関係が報告されており、このような微細結晶粒領域では転位運動だけでなく結晶粒界自身の性質をも考慮しなければいけなくなることを示している。これまでに我々はガスデポジション法を用いて通常が多結晶金( $D > 数\mu\text{m}$ )に対する相対密度99%以上で $D=20\sim 50\text{nm}$ の金ナノ結晶材料を作製し、その塑性変形試験である硬度測定ではHall-Petchの関係が成り立つことを確認している。しかし、準静的な塑性変形であるクリープ試験で約200MPa以上の応力域で歪速度が約5桁も増大すること、変形後に結晶配向性は大きく変化するが $D$ には増大や減少がほとんど見られないこと、走査トンネル顕微鏡による変形中その場表面観察で個々の結晶子が独立的に表面から隆起・沈降する様子を見出している。さらに弾性特性において、約200K以上では粒界擬弾性による内部摩擦の急増や動的弾性率の低下を観測した(Tanimotoら, Mater. Sci. Eng. A, 521-522 (2009) 291, Yagiら, PRB74 (2006) 144105)。これらを現象論的に説明するには、 $D=20\sim 50\text{nm}$ の結晶子が結晶粒界層で連結され、粒界層があたかも準安定相として振る舞う結晶子+粒界層の2相共存状態にあること、さらには粒界層が200K以上で擬弾性となり、約200MPa以上では粘弾性的になるというモデルを考えることで可能となる。

一方、組織的な金ナノ結晶材料の特徴として、作製直後の状態で結晶子の格子定数が通常が多結晶金の値よりも約 $5 \times 10^{-4}$ 収縮していることが挙げられる。また、格子定数及び試料長さの焼鈍変化から推定した、作製直後の空孔型欠陥濃度は約 $10^{-3}$ であり、これらは作製直後の金ナノ結晶試料には多量の空孔型欠陥が含まれていることを示唆する(Tanimotoら, Mater. Trans., 44(2003)94)。

以上のことは、金ナノ結晶材料では結晶粒界層は準安定となって結晶子+粒界層の2相共存状態にあり、その粒界層は約200K以上で擬弾性となり、約200MPa以上では粘弾性的になる、また組織的な特徴である多量に含まれる空孔型欠陥がこの2相共存化に関与していることが推測される。

金属ナノ結晶材料における同程度の格子収縮はガス中蒸発法で作製した超微粒子を圧縮固化して作製されたNiナノ結晶材料(

Ranerら, Acta Mater. 61(2013)4524)やPdナノ結晶材料(Birringerら, Phys. Rev. Lett. 88(2002)206104)でも報告されており、その原因として結晶粒界エネルギーに起因する界面収縮力( $\sim 300\text{MPa}$ )が挙げられている。しかしながら、単元素系金属ナノ結晶材料では結晶粒界エネルギーによる収縮力は隣接する結晶粒間で打ち消しあうことが考えられること、さらには室温以下で粒界エネルギーの温度変化は大きくなく、金ナノ結晶材料で観測されている200K付近での弾性特性変化や、クリープ変形時には単にバイアス応力と働くと予想されることから200MPa以上のクリープ速度の数桁にも及ぶ急増とは直接的な関係を見出すことは難しい。

### 2. 研究の目的

これまでに金ナノ結晶材料で観測されている特異な力学特性を踏まえ、単元系にもかかわらず粒界層が準安定状態となり、結晶子+粒界層の疑似的に2相共存状態となっており、それには空孔型欠陥が関与していることを強く示している。そこで本研究の目的は、金ナノ結晶材料で観測される特異な力学特性と空孔型欠陥の相関を調べ、空孔型欠陥が果たす役割を明らかにするとともに、その原因機構について知見を得ることである。

### 3. 研究の方法

金ナノ結晶材料で観測されている特異な物性が、単元系金属で超微細多結晶構造化(ナノ結晶化)することで本質的に生じているかどうかの検討のためには、粒界層でのポアやクラック、不純物汚染を極力抑制した高品質金属ナノ結晶材料が必須である。そこで高品質作製のため、純度99.9999%以上に純化した高純度He中でのガス中蒸発法で作製した金属ナノ粒子を、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て、化学的に不活性な金について単元系金属ナノ結晶材料薄膜を作製した。作製した金ナノ結晶材料の通常が多結晶金に対する相対密度は98%以上であり、X線回折における線幅から求めた平均結晶粒径( $D$ )は30~50nmである。

室温以下での粒界層の相転移的变化に関して調べるために、粒界部での局所原子運動を鋭敏に反映する内部摩擦(擬弾性)測定、相転移に伴う潜熱や比熱変化を検出可能な示差走査熱分析(DSC)、通常が多結晶金からの結晶子格子定数の温度変化のズレの有無についてX線回折測定、空孔型欠陥の量的温度変化の評価に向けて電気抵抗温度変化を室温以下で評価した。さらに、ナノ結晶構造の安定性、粒成長が粒界擬弾性、結晶子格子収縮や空孔型欠陥に及ぼす影響について調べるために、作製後の試料を室温以上に昇温した際の各種物性変化も調べた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 作製後の時間経過による組織変化

作製直後の金ナノ結晶材料では、通常の高多結晶材に比べて約 0.05%格子収縮している。金ナノ結晶材料は超微細多結晶構造にかかわらず、その組織は比較的安定で室温に放置していても短時間で目立った粒成長などは起こさない。そして、350K 以上での焼鈍により明瞭に粒成長が開始するとともに、この格子収縮は通常の高多結晶材の格子定数の値へと回復を示すことが過去の研究で分かっている。ここで冷凍庫内(260K)に1~14 か月保管していた金ナノ結晶材料の組織変化を調べたところ、結晶粒径がほとんど変わらない試料においても収縮していた格子定数が通常の高多結晶材に回復していることが観測された。格子収縮が結晶子内に存在する空孔型欠陥に起因し、結晶子内の原子空孔が粒界まで拡散移動することで格子収縮が回復すると考え、その回復挙動の時間変化から活性化エネルギーを見積もると約 0.9eV が得られた。この値は通常の高多結晶材で報告されている原子空孔の拡散の活性化エネルギーにほぼ等しい。この結果は、金ナノ結晶材料の格子収縮が結晶子内に含まれる空孔型欠陥によることを支持する。

##### (2) 低温擬弾性特性

図1に金ナノ結晶材料の内部摩擦スペクトルを示す。作製直後の試料において約 200K 付近から温度とともにほぼ線形的に急増する内部摩擦成分  $Q^{-1}_{>200K}$  が見られる。この  $Q^{-1}_{>200K}$  は温度を 350K 以上とすることで生じる粒成長とともに減少していく様子が図1よりわかる。これらは、 $Q^{-1}_{>200K}$  が粒界層に起因し、約 200K 以上で粒界層が擬弾性となることを示している。共振振動数(動的弾性率)変化からは、 $Q^{-1}_{>200K}$  が観測され始める温度以下でかつ熱物性や電気抵抗率で特徴的な変化が見られた 150K 付近で、わずかであるが増大する傾向が観測されている。しかし、約 100K 付近に存在する内部摩擦ピークによる弾性率緩和が重畳している。現在、150K 付近における動的弾性率変化について、100K 付近の内部摩擦ピークによる成分の分離を試みており、定量的な検討を進めている。

##### (3) 低温 X 線回折測定による格子定数温度変化

高エネルギー加速器研究機構放射光施設にて 80~300K において金ナノ結晶材料の格子定数を測定した。その結果、通常の高多結晶材に比べて室温で約 0.05%収縮していた金ナノ結晶材料の格子定数は 80K までも同程度に収縮していた。その温度変化を詳しく見ると、動的弾性率や熱物性、電気抵抗で特徴的な変化が見られた約 150K 付近以上で格子温度変化率の傾きがより大きくなる傾向があるように見えた。

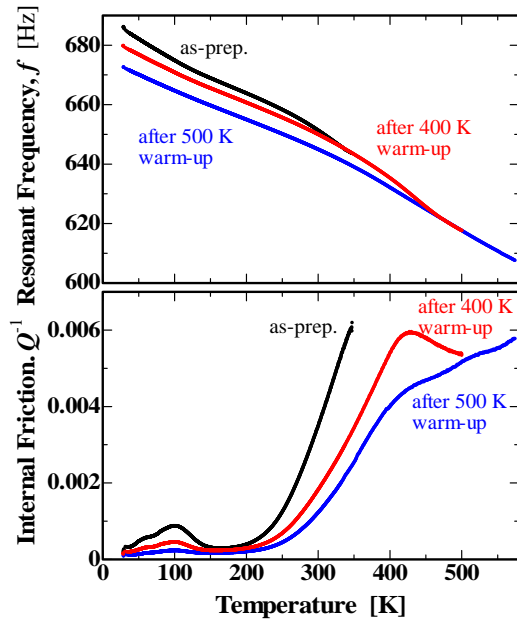


図1 金ナノ結晶材料の共振振動数(動的弾性率に相当、上段)と内部摩擦(下段)の温度スペクトルの昇温による変化。

##### (4) 低温熱物性

図2は作製直後の金ナノ結晶材料の示差走査熱分析(DSC)から得られた熱流量の温度変化である(縦軸上方向が放熱傾向に対応)。作製直後の試料(赤線)では約 170K で DSC 曲線に屈曲が見られ、その温度以上では吸熱傾向となっている(あるいは比熱の増大)ことを示している。この試料を 700K まで昇温し粒成長させたのちに再度測定した DSC 結果が緑線である。作製直後の赤線に比べて約 170K 以上での吸熱傾向が消失していることが分かる。これは粒界層の体積割合の減少及び粒界層での状態変化を表していると考えられる。乱雑構造系である非晶質合金では、アモルファス固体状態から過冷却液体状態となるガラス転移温度で比熱の増加による吸熱反応が観測されることが知られている。図2の作製直後の金ナノ結晶試料において、約 170K 付近で見られる吸熱傾向は粒界層でのガラス転移的な状態変化を反映しているとすれば、 $Q^{-1}_{>200K}$  の発現と良い対応を示す。

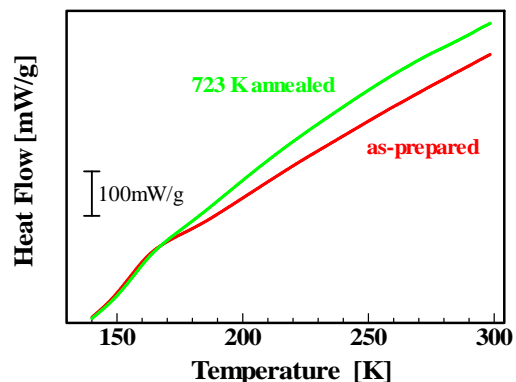


図2 金ナノ結晶材料の作製直後(赤線)及び723K 焼鈍後(緑線)における DSC スペクトル(上段、縦軸上方向に発熱側変化)。

### (5) 電気抵抗温度変化

図3は作製直後の金ナノ結晶材料の電気抵抗率の温度変化である。通常の金多結晶材に比べて室温での値は約5倍であり、また通常の金多結晶材ではこの温度域では温度に対して直線的に変化するが、金ナノ結晶材料では約170K以上で温度変化の傾きが少し緩やかになる傾向がみられる。仮に結晶子内の空孔型欠陥が粒界層に移動すると結晶子分の電気抵抗は空孔型欠陥減少量分だけ減少、またアモルファス合金では温度上昇(体積膨張)で電気抵抗率はほぼ変わらないか減少傾向となることを踏まえると、乱雑構造の粒界層では空孔型欠陥が移動してきてその電気抵抗は大きく変わらないと予想される。また、本実験での試料の粒径では粒界層割合は高々%オーダーである。従って、約170K以上での電気抵抗の温度変化率減少は空孔型欠陥の結晶子から粒界層への移動で説明可能である。なお、この電気抵抗率温度変化は粒成長が起きない温度以下での昇降温で再現して観測されるが、試料の粒成長が進むとともに電気抵抗率は減少し170K付近での変化も小さくなることが観測されている。

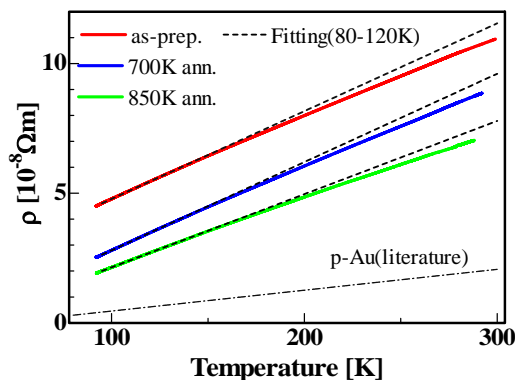


図3 金ナノ結晶材料(n-Au)の作製直後(赤線)、700K(青線)及び850K焼鈍(緑線)後における電気抵抗低温温度変化。破線は各々の80-120Kでのデータの外挿直線。

### (6) 約170Kにおける種々の物性変化と空孔型欠陥の関係

金ナノ結晶材料でこれまでに観測している、約200K以上で急増する粒界内部摩擦などの特異な機械的物性、通常の金多結晶材に比べて約0.05%格子収縮している結晶子、さらには過剰に含まれる空孔型欠陥を踏まえて、空孔型欠陥の存在及びその挙動について把握するべく、空孔型欠陥を間接的に評価できる格子定数の経時変化(4.1)、擬弾性特性(4.2)、格子定数温度変化(4.3)、熱物性(4.4)、電気抵抗変化(4.5)について精査してきた。4.1~5で述べたように、約170Kで各物性において共通的に変化が見られ、それぞれは空孔型欠陥が結晶子から移動することで定性的に説明可能であり、多量に含まれる空孔型欠陥が金ナノ結

晶材料の特異物性に大きな役割を果たしていることが明らかである。何故多量の空孔型欠陥が安定的に含まれるのかなどについて検証する目的で、現在、各物性に関してより定量的な解析を進めており、成果を専門誌にて発表予定である。

### 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4件)

1. Tanimoto, H., Hashiguchi, K. and Ohmura, S., "Growth Inhibition of Hexagonal Silver Nanoplates by Localized Surface Plasmon Resonance", J. Phys. Chem. C, 119(2015)19318-19325, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04664. (査読有)

2. H. Tanimoto, H. Arai, H. Mizubayashi, M. Yamanaka, and I. Sakata, "Light-induced hydrogen evolution from hydrogenated amorphous silicon: hydrogen diffusion by formation of bond centered hydrogen", J. Appl. Phys. 115 (2014) 073503, DOI:10.1063/1.4865166. (査読有)

3. Futase, T, and Tanimoto, H., "Fluoride Contamination Induced NiSi<sub>2</sub> Film Formation in a Gate NiSi Line", IEEE Trans. Semicond. Manuf., 26(2013)355-360 DOI: 10.1109/TSM.2013.2268872. (査読有)

4. Takuya Futase, Yoshichika Sabae, and Hisanori Tanimoto, "Solvent design methodology to recycle chamber parts and recover platinum by highly-selective wet treatment for Ni-Pt sputtering system", Jpn. J. Appl. Phys. 52(2013)116505, DOI:10.7567/JJAP.52.116505. (査読有)

[学会発表](計24件)

1. Xi Terigele, Hisanori TANIMOTO, Takahiro SATO, Hiroshi MIZUBAYASHI, "Lattice Contraction of Nanocrystalline Au and Rapid Increase in Internal Friction above 200K", 2016年日本金属学会春期講演会(東京理科大学葛飾キャンパス、東京都葛飾区、2016.3.24)

2. 橋口 和弘、神谷 真史、谷本 久典、水林 博、「光照射クエン酸銀水溶液中銀ナノ粒子形態に及ぼす界面活性剤の影響」、2016年日本金属学会春期講演会(東京理科大学葛飾キャンパス、東京都葛飾区、2016.3.24)

3. 佐藤 隆洋、席 特日格楽、谷本 久典、水林 博、「金ナノ結晶材の格子収縮と低温電気抵抗・熱物性」、2016年日本金属学会春期講



演会 (東京理科大学葛飾キャンパス、東京都葛飾区、2016.3.24)

4. 竹内 啓祐、池上 哲生、谷本 久典、水林博、「パルス通電による非晶質 ZrCu 合金のナノ結晶化と振動波発生」、2016 年日本金属学会春期講演会 (東京理科大学葛飾キャンパス、東京都葛飾区、2016.3.24)

5. 猪田 健登、谷本 久典、「銀薄膜に特有な低温内部摩擦の発現機構」、2015 年日本金属学会秋期講演会 (九州大学伊都キャンパス、2015.9.18)

6. 竹内啓祐、谷本久典、水林博、「非晶質 ZrCu 合金のパルス通電結晶化に及ぼす時定数の影響」、2015 年日本金属学会秋期講演会 (九州大学伊都キャンパス、福岡県福岡市、2015.9.17)

7. 佐藤 隆洋、席 特日格楽、谷本 久典、水林博、熊井 玲児、佐賀山 基、「金ナノ結晶材の格子定数の低温温度変化と結晶子・粒界状態」、2015 年日本金属学会秋期講演会 (九州大学伊都キャンパス、福岡県福岡市、2015.9.17)

8. 橋口和弘、神谷真史、谷本久典、水林博、「光照射クエン酸銀水溶液で形成される銀ナノ粒子形態の溶液濃度依存性」、2015 年日本金属学会秋期講演会 (九州大学伊都キャンパス、福岡県福岡市、2015.9.17)

9. H. Tanimoto, T. Hattori, S. Arai and K. Mori, " Surface State of Ligaments in Nanoporous Gold Prepared by Selective Etching ", 9th Int. Conf. on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2015), Balcerona, Spain, Aug. 31 - Sept. 2, 2015.

10. T. Hattori, S. Arai and H. Tanimoto " Reversible Change in Electrical Resistivity of Nanoporous Gold by Gas Absorption and Desorption ", 9th Int. Conf. on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2015), Balcerona, Spain, Aug. 31 - Sept. 2, 2015.

11. 竹内啓祐、谷本久典、水林博、「非晶質 ZrCu 合金のパルス通電結晶化に及ぼす雰囲気ガスの影響」、2015 年日本金属学会春期講演会 (東京大学駒場キャンパス、2015.3.20)

12. 佐藤隆洋、鈴木孝侑、谷本久典、水林博、「金ナノ結晶材料の特異物性と結晶子・粒界状態」、2015 年日本金属学会春期講演会 (東京大学駒場キャンパス、東京都目黒区、2015.3.19)

13. 橋口和弘、谷本久典、水林博、「溶液濃

度が光照射クエン酸銀水溶液中の銀ナノ粒子の形態に及ぼす影響」、2015 年日本金属学会春期講演会 (東京大学駒場キャンパス、東京都目黒区、2015.3.19)

14. T. Kaburagi, F. Miki, M. Watanabe, N. Chiba, M. Hatano, K. Inoda, H. Tanimoto, " Fine-Grained Si Alloy Prepared By Melt Spinning and Its Electrochemical Performance for Li Ion Battery Anode ", 2014 ECS and SMEQ Joint International Meeting, Cancun, Mexico, October 5-10, 2014.

15. 佐藤隆洋、鈴木孝侑、谷本久典、水林博、「金ナノ結晶材料の特異物性と粒界状態-熱分析と電気抵抗測定-」、2014 年日本金属学会秋期講演会 (名古屋大学、愛知県名古屋市、2014.9.26)

16. 鈴木孝侑、佐藤隆洋、谷本久典、水林博、「金ナノ結晶材料の特異物性と粒界状態 - 格子定数と内部摩擦 - 」、2014 年日本金属学会秋期講演会 (名古屋大学、愛知県名古屋市、2014.9.26)

17. 竹内啓祐、谷本久典、水林博、「パルス通電による非晶質合金の結晶化とマクロ変形挙動」、2014 年日本金属学会秋期講演会 (名古屋大学、愛知県名古屋市、2014.9.26)

18. 橋口和弘、谷本久典、水林博、高木秀彰、清水伸隆、「紫外及び可視光照射したクエン酸銀水溶液の X 線小角散乱測定」、2014 年日本金属学会秋期講演会 (名古屋大学、愛知県名古屋市、2014.9.25)

19. 谷本久典、「光による金属ナノ粒子の形態制御」(招待講演) 2014 年日本金属学会春期講演会 (東京工業大学、2014.3.22)

20. 橋口和弘、鈴木孝侑、谷本久典、水林博、高木秀彰、清水伸隆、「光照射クエン酸銀水溶液の状態変化に対する X 線小角散乱測定」2014 年日本金属学会春期講演会 (東京工業大学、2014.3.22)

21. 新井大二郎、谷本久典、境 誠司、松本吉弘、圓谷志郎、大伴真名歩、「グラフェン電極を有する光照射ポリマー化 C60FET の作製と評価」、2014 年第 61 回応用物理学会春期学術講演会 (青山学院大学相模原キャンパス、神奈川県相模原市、2014.3.19)

22. H. Tanimoto, T. Kimura, K. Mori, K. Suzuki, " Grain Boundary and Internal Surface States in Nanostructured Polycrystalline Metals ", ACSIN-12 and ICSPM21, Nov. 4-8, Tsukuba, Japan, 2013.

23. 橋口和弘、谷本久典、水林博、「照射光エネルギーによる光還元六角板銀ナノ粒子の形態変化」、2013年日本金属学会秋期講演会(金沢大学角間キャンパス、石川県金沢市、2013.9.18)

24. 木村高敏、鈴木孝侑、谷本久典、水林博、「金ナノ結晶材の特異力学特性と粒界状態」、2013年日本金属学会秋期講演会(金沢大学角間キャンパス、石川県金沢市、2013.9.18)

〔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

[http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~mizutani\\_lab/index.htm](http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~mizutani_lab/index.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

### (2)研究協力者

席 特日格楽 (XI, Terigele)

佐藤 隆洋 (SATO, Takatoshi)