

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	超高真空電子顕微鏡を用いたナノ粒子構造の研究
Title(English)	
著者(和文)	大島義文
Author(English)	Yoshifumi Oshima
出典(和文)	学位:理学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3541号, 授与年月日:2001年6月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree: Doctor of Science, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3541号, Conferred date:2001/6/30, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

学位論文

超高真空電子顕微鏡を用いた
ナノ粒子構造の研究

東京工業大学 大学院総合理工学研究科

大島 義文

超高真空電子顕微鏡を用いたナノ粒子構造の研究

1. 序章	
1.1 はじめに	----- 1
1.2 ナノ粒子の構造	----- 5
1.3 ナノ粒子の相変化	----- 9
1.4 本研究の目的	-----16
2. 超高真空高分解能透過型電子顕微鏡用液体窒素冷却ホルダーの開発	
2.1 超高真空高分解能透過型電子顕微鏡	-----18
2.2 液体窒素冷却ホルダーの開発	-----22
2.2.1 液体窒素冷却ホルダーの構成	
2.2.2 液体窒素冷却ホルダーの熱量計算	
2.2.3 液体窒素冷却ホルダーの性能	
2.3 まとめ	-----29
3. Sn ナノ粒子の相変化	
3.1 Sn ナノ粒子に関する従来の研究	-----30
3.1.1 Sn ナノ粒子の融点降下	
3.1.2 Sn ナノ粒子の構造	
3.2 Sn ナノ粒子のその場観察	-----33
3.3 固相と液相の Sn ナノ粒子	----- 35
3.4 Sn ナノ粒子の相変化	-----39
3.5 臨界サイズ近傍における Sn 固相粒子の形状変化	-----44
3.6 液体窒素冷却温度における Sn ナノ粒子の構造	-----44
3.7 考察	-----50
3.8 まとめ	-----53
4. In ナノ粒子の安定構造	
4.1 In ナノ粒子に関する従来の研究	-----55
4.2 In ナノ粒子のその場観察	-----55
4.2.1 室温観察	
4.2.2 低温観察	

4.3	立方晶 In ナノ粒子の安定性	-----67
4.4	多重双晶構造 In ナノ粒子の安定性	-----69
4.4.1	Decahedron の解析	
4.4.2	Icosahedron の解析	
4.4.3	In 多重双晶粒子の安定性について	
4.5	まとめ	-----78
5.	Bi ナノ粒子の構造変化	
5.1	Bi ナノ粒子に関する従来の研究	-----80
5.2	Bi ナノ粒子構造のサイズ依存性	-----80
5.3	Bi ナノ粒子の面欠陥構造	-----85
5.4	考察	-----92
5.5	まとめ	-----92
6.	Si(001)上に自己組織化された Al クラスター配列の構造	
6.1	Si(001)上に自己組織化されたクラスター構造に関する研究	---94
6.2	実験手法	-----97
6.2.1	透過電子線回折法	
6.2.2	低温走査型トンネル顕微鏡法	
6.3	透過型電子線回折像の解析	-----98
6.4	低温走査型トンネル顕微鏡像との比較	-----112
6.5	まとめ	-----114
7.	終章	
7.1	本研究の総括	-----116
7.2	今後の課題	-----117
	付録	
A.	多重双晶粒子の安定性（井野による解析）	-----118
B.	インジウムナノ粒子の形状	-----124
	参考文献	-----128
	謝辞	-----134

第1章

第1章 序章

1.1 はじめに

ナノ粒子特有の性質を最初に指摘したのはフレリッヒで1937年のことである[1]。彼は、ナノ粒子中の電子が離散的な準位しかとらなくなるためバルクと異なる電子的性質を現すことを予想しているが、その後、ほとんど論議されなかった。1962年、久保は、電子が離散的な準位しかとらないことに加え、極低温において準位間のエネルギー差 ε_1 とエネルギー kT の大きさがほぼ等しいことから、各状態を占める確率を $\text{Exp}(-\varepsilon_1/\Delta)$ (Δ :平均的な準位間のエネルギー差)と仮定し、微粒子特有の物性を具体的に予想した[2]。これ以来、ナノ粒子の比熱[3,4]・スピン帯磁率[5]・磁性[6-15]、光学特性[16,17]、超伝導性[18]さらには単電子トンネリング[19-23]に関する実験が多数行われ、金属ナノ粒子の特異な電子的・磁氣的物性が明らかになっている。これに対し、ナノ粒子の性質に関する研究の中で構造についてあまり大きな注意が払われていない。久保の理論においても、微粒子はバルクと同じ構造をもつと仮定し、固体表面で起こる表面再構成はあえて無視している。しかし、ナノ粒子では表面効果のために粒子全体が固体とは異なる構造となることも期待され、そうした状況では、全く新しい性質が現れることが期待される。

粒子構造の研究として、粒子の安定構造に関するものと固相・液相相転移などダイナミクスに関する研究がある。ナイトら[24]は、ガス中でクラスターを生成させ、その生成クラスターの質量分析から、ある特定の原子数をもつクラスターの存在が大きくなるという現象(マジックナンバー)を見出した(図1.1)。表1.1に示すように、生成確率の高いクラスターの原子数すなわちマジックナンバーは、1価金属[24,25]、希ガス[26]、半導体[27,28]によって異なっている。中でも1価金属のクラスターは、原子核の殻模型から得られる閉殻構造が安定になることが理論的に示され、実験とよく一致している。希ガスのマジック粒子は正二十面体をしている。一方、Naなどの一価金属の構造では、電子が粒子内の殻ポテンシャル中を運動していることが判っているが、原子の配置については判らない。むしろ、原子はたえず粒子内を移動している可能性も何ら否定していない。例えば、AuクラスターのMD理論では、絶えず原子が種々な配置を

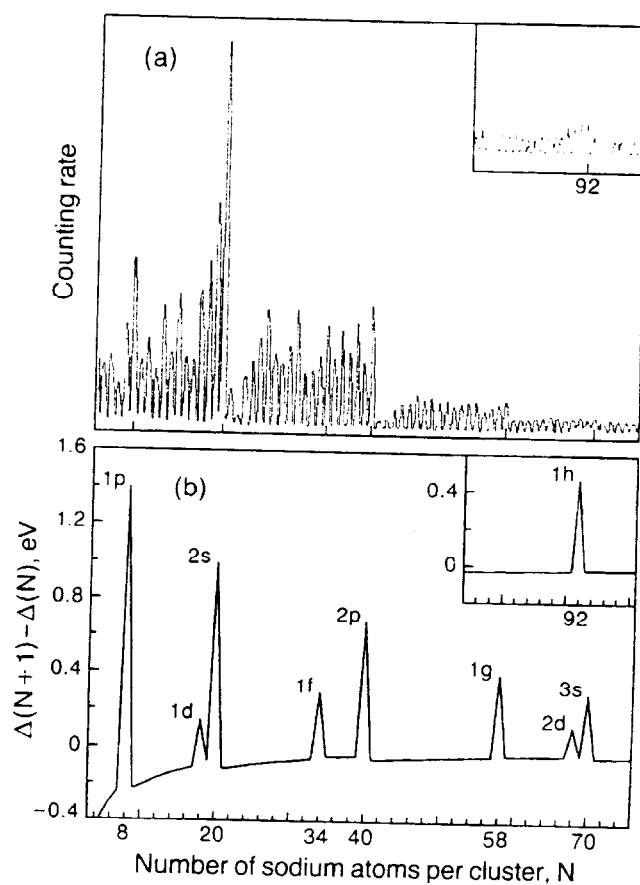


図1.1 Na_n 生成クラスター質量分析の実験結果

希ガス	Ar	3, 14, 16, 19, 21, 23, 27	
	Kr	14, 16, 19, 22, 29, 39	
	Xe	1, 13, 19, 25, 55, 71, 87, 147, 179, 196, 213, 230	
金属	Na	2, 8, 20, 40, 58, 92	
	Au^+	3, 9, 19, 21, 35, 59, 93, 139	
	Au^-	17, 33, 57, 91, 137	
	Ag^+	3, 9, 19, 21, 35, 41, 59, 93, 139, 199	
	Ag^-	1, 7, 17, 19, 33, 39, 57, 91, 137, 197	
	Cu^+	3, 9, 19, 21, 35, 41, 59, 93, 139	
	Cu^-	7, 17, 19, 33, 39, 57, 91, 137	
半導体	C	3, 11, 15, 19, 23; $n > 30$ 偶数のみ 特に 40, 50, 60, 70	
	Si	6, 10	

表1.1 各元素のマジックナンバー

とっている[29,30]。また、カーボンクラスターは、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{84} 等のフラーレンが安定になることがわかった。この構造はカーボン原子の 5、6 員環によって作られるサッカーボール・フットボール型になる[31]。

一方、サイズが 10 nm から数 100 nm 程度の大きい粒子の形状に関する研究は古い歴史をもつ。Wulff は、1901 年に、平衡系におけるナノ粒子の形状が表面エネルギーの異方性により決まることを簡単な数式で示した[32]。上田らは、ガス中蒸着法による微粒子作製およびその電子顕微鏡による構造観察を精力的に行い[33]、Au, Ag, Cu, Pb, Co, Ni, Cr, Fe, Be, Mg, Al, M, Cd, Zn 微粒子の形状を明らかにするとともに、双晶構造をもつ金属粒子やバルク結晶と異なる構造をもつ粒子（例えば A-15 型）を見いだした[34,35]。井野は、面心立方晶金属でサイズ 100 nm 前後の粒子が十面体（Decahedron）（図 1.2）や二十面体（Icosahedron）（図 1.3）形状をもつ多重双晶粒子になることを見出した。多重双晶粒子は、4 つの (111) 面で囲まれる正四面体形の微結晶粒がお互いに双晶関係をもちながら (111) 面を接合して出来ている。この粒子は、多数の双晶面をもつため不安定になると思われるが、最外表面は最も表面エネルギーの低い (111) 面で覆われるため安定になることが弾性論から導かれている[36]。しかし、上田、井野らの研究も数 10 nm 以上の粒子に対して行われており、表面効果がより顕著に現れる数 nm 程度のナノ粒子はあまり調べられていない。ごく最近、ナノサイズ粒子の研究に進展がみられ、金ナノ粒子の場合、径 1-2nm では、従来最安定と考えられている Icosahedron ではなく、むしろ Decahedron が最安定構造になることが第一原理計算より指摘されている[37]。

粒子の固相・液相相転移も旧くから議論されている。Pawlow は、表面効果のためにナノ粒子の融点がバルク結晶より 30%程度低くなることを初めて指摘した[38]。高木らは、Pb、Bi などの微粒子の融点降下を反射高速電子線回折(RHEED)を用いて確かめた（図 1.4）[39]。しかし、1.3 節で述べるように、融点降下の現象を説明する 2 つの考え方が問題となった。一つは、粒子全体が固相・液相相転移をするという考えである。もう一つはある厚みの粒子表面層が融解し、この融液層が次第に粒子内部へと広がって全体が液相へ相転移するという考えである。固体表面について、表面融解現象がみつかったが、粒子の表面融解の実験的（直接的）検証は、母相に埋め込まれた粒子の報告はあるが、自由表面をもつ粒子では報告例がない。近年になって、サイズ 10 nm 以上の Sn 粒子について、S.L.Lai らによるナノ熱量計測が行われ、潜熱の粒子サイズ依存性から融

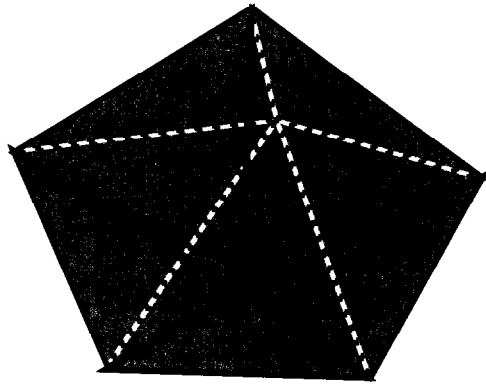


図1.2 Decahedron

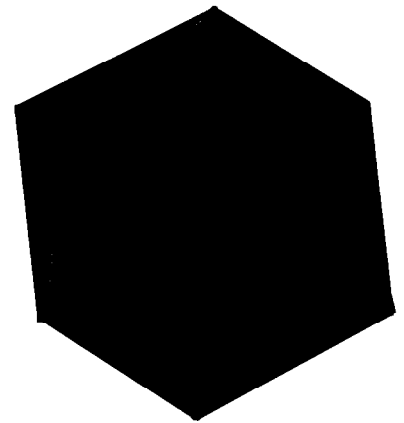


図1.3 Icosahedron

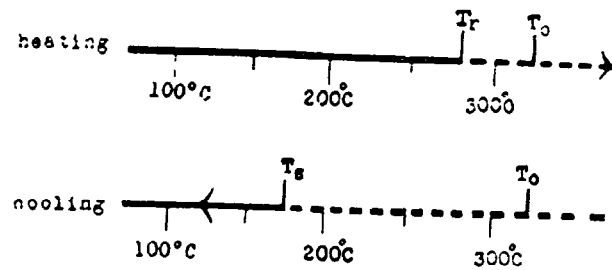


Fig. 2. Phase change of Pb film of 50 Å thick.

---- liquid region - - - solid region

T_0 : melting point of bulk metal.

T_r : melting point of thin film.

T_s : solidification temperature of thin film. (a)

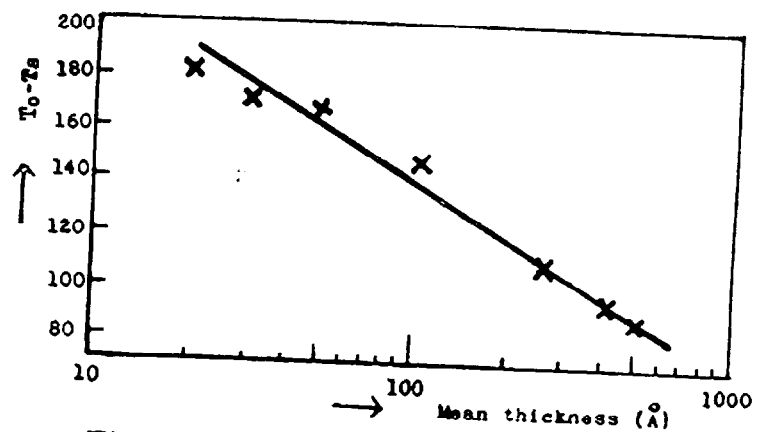


Fig. 3. $(T_0 - T_s)$ for various thickness of Pb films.

(b)

図1.4 (a)Pb薄膜（粒子）の温度上昇及び下降過程における相変化
(b)Pb薄膜（粒子）における融点降下度のサイズ依存性

第1章

液層の存在が示されている [40,41]。しかし、この問題は現在のところ一致した見解が得られるまでに至っていない[42-54]。

微粒子の構造や固相・液相相転移について、電子顕微鏡で直接粒子を見る方法は長い歴史があり、近年、高分解能電子顕微鏡や超高真空電子顕微鏡のめざましい発展により、原子レベルでの研究が大きく展開している。飯島らは、サイズ2 nmの金ナノ粒子がウルフ多面体と多重双晶構造の間を構造揺動することを観察した(図 1.5) [55,56]。この構造揺動は、はじめ電子線照射による現象か、あるいは、熱力学的な現象であるかが議論になった[57,58]が、三留らは超高真空電子顕微鏡を用いて、構造揺動が熱力学的な現象であることを明らかにした[59]。Marks らは、ウルフ多面体と多重双晶構造の間のエネルギー障壁についてモデル計算し、この構造揺動が融点よりやや低い温度で起きることを示唆し[60-62]、Berry が提案した”Quasi-Solid phase”[63-65] に呼応して、微粒子の固相と液相の間に擬融液相 (Quasi-molten phase) が存在することを主張している(図 1.6)。しかし、構造揺動の観察は、金・銀・銅など面心立方金属に限られてしまっており、このことが融点降下・表面融解と結びついたナノ粒子の一般的な現象であるかどうかわかっていない。

以上、ナノ粒子は、表面効果のためバルク結晶とは異なる構造をもち、新しい性質が期待されている。しかし、クラスターと大きい粒子の中間サイズである粒径1-10 nm程度のナノ粒子について構造が明らかになっていない。ナノ粒子を利用した材料物性を推進するためには、まず、ナノ粒子の構造やダイナミックスを明らかにする必要がある。本論文は、こうした観点から、ナノ粒子の安定構造を検討し、結果をまとめたものである。

1. 2 ナノ粒子の構造

大きい粒子の場合、一定圧力のもとで平衡な微粒子の形状は、表面エネルギーを最小とする形状である。どの結晶面がどの程度の割合で現れるべきかを定量的に示したのが“ウルフの多面体”である [32]。これは粒子の全表面エネルギーを最小にする形状であり、面心立方構造 (f.c.c.) では立方八面体 (Cuboctahedron) とされている(図 1.7)。一方、f.c.c.では多重双晶構造の方が安定で、正十面体 (Decahedron) や正二十面体 (Icosahedron) が見つまっている(図

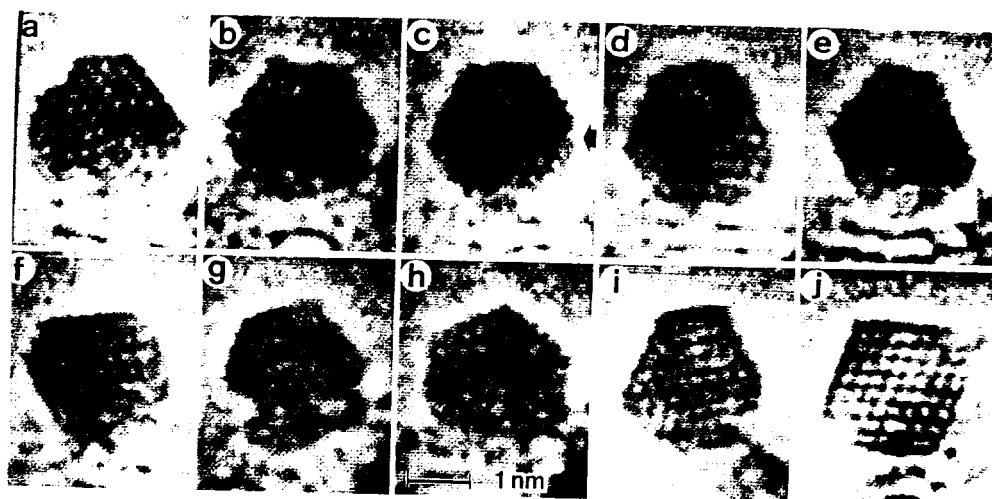


図1.5 金クラスターの構造揺動

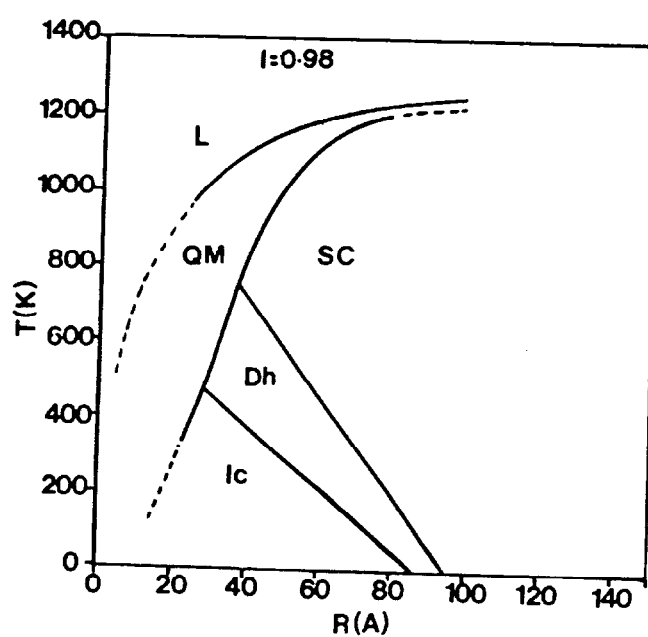


図1.6 金クラスターの相図

L:液相、QM:擬融液相、Sc:単結晶、Dh:正十面体、Ic:正二十面体

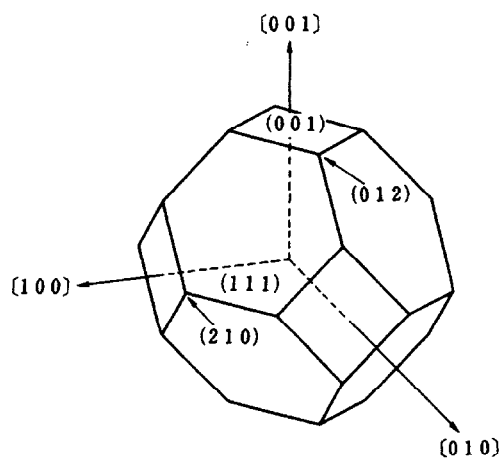


図1.7 立方八面体

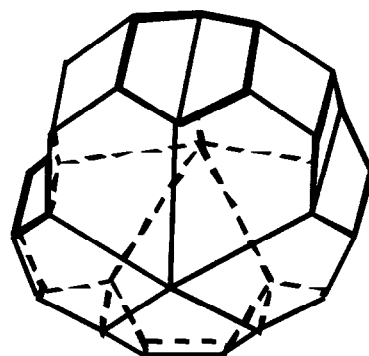


図1.8 truncated-Decahedron

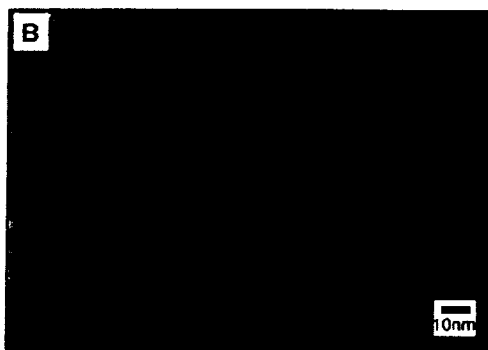
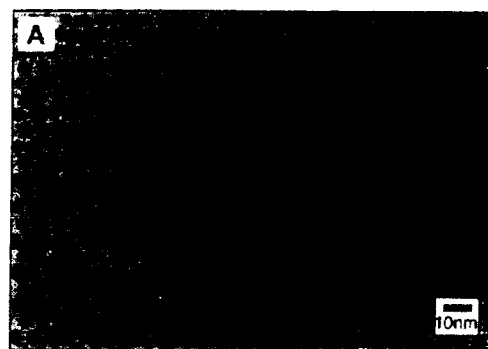
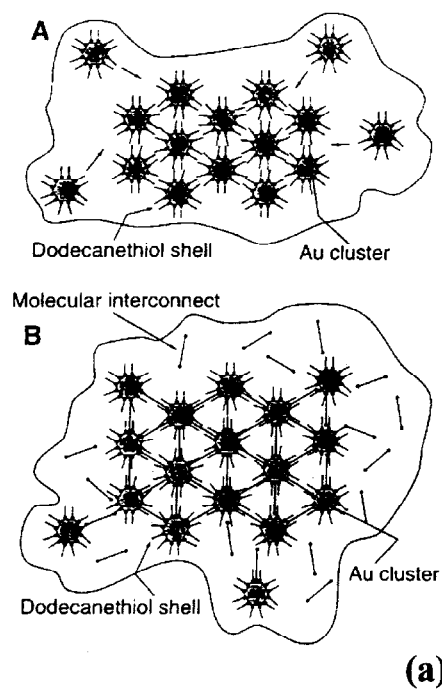


図1.9 (a)Auクラスターの自己組織化の様子,(b) 明視野像

1.2、1.3) [36,66]。この構造は、全ての面が最安定な(111) 表面になる分だけエネルギー的に得をする。しかし、この構造は、正四面体を互いに双晶関係に組み合わせるための歪エネルギーと双晶エネルギーを損なうため、ある臨界サイズ以下で単結晶構造より安定になることが弾性論を用いた議論より示されている（詳細は Appendix Aを参照のこと）。一般的には Icosahedronの方が Decahedronより安定であることも示されている。これは、Icosahedronの方が単位体積あたりの歪エネルギーが大きいにもかかわらず、球形に近い同体積でも全表面積が Decahedronに比べ小さいためである。Marksらは、さらに Decahedronの形状について考察し、(1) 5つの先端が truncated していること、(2) より球形になるよう側面に(001)面が現れることを指摘した（図 1.8）[67]。現在では、この truncated-Decahedron が現れることが実験的に示されている[68]。

一方、原子数十から数百個程度からなる粒子の構造については、以前 MD などのシミュレーションによる報告が主にあった[29,30]が、最近、実験的にも興味深い構造が見出され、注目を集めた。図 1.9 に示すように、金数個からなるクラスターと結合した硫化有機分子鎖 (n-alkylthiolate) を用いて、径 1-2 nm の金ナノ粒子を平面あるいは立体的に規則的に配列した人工物質を作製できるようになった[69]。この物質において興味をもつ点は、金ナノ粒子自身の大きさが径 1-2nm 程度にそろうことである。この点について、M.M.Alvarezらは、質量分析法により金の原子数が 75、101、146 個において収率が非常に高く、それ以上の大きさにはほとんど成長しないことを見いだしている[70]。彼らは、これらの金ナノ粒子構造が Decahedron と考えている。また、C.L.Clevelandらは、X 線回折法により径 1-2 nm の金ナノ粒子が truncated-Decahedron になると結論づけた[71]。さらに、I.L.Garzonらは、多体 Gupta ポテンシャルを用いた第一原理計算より、径 1-2 nm の金ナノ粒子が最安定な truncated-Decahedron よりわずかに励起した状態に多数のアモルファス状態をもつこと、さらに、小さい粒子はアモルファスになる可能性を指摘している[37,72,73]。彼らの主張で興味をもつ点は、ナノ粒子は 2 体ポテンシャルを考慮すると、最密充填構造が安定になると説明できるが、多体ポテンシャルでは粒子表面における金属原子間結合距離の収縮が生じるため、最密充填構造が必ずしも安定にならない傾向があることを指摘した点である[74]。このナノ粒子表面における結合距離の収縮は、配位数の減少によるものである[75,76]。G.Apaiらが、X 線吸収端微細構造分光法により、Ni ナノ粒子の場合、径 5nm で 2%、径 2nm で 5%、径 1nm で 10%もの結合距離の収縮を見出

している（図 1.10）[77]。

ナノ粒子の構造については、ナノ粒子特有の構造である多重双晶構造が見い出されて以来、金・銀・銅などの面心立方金属について数多く行われている[78-85]。面心立方構造以外の金属ナノ粒子では、体心立方構造であるクロム・モリブデン・タングステンについて、粒子サイズが小さくなると、面心立方構造に変化すると報告されている。この臨界サイズ（原子数）は、クロムが 400-500 個程度、モリブデンが 1500-3900 個程度、そして、タングステンが 7200-104700 個程度であった[86-88]。面心立方における結合距離は、体心立方に比べ広い。これは、面心立方の配位数が 12 であるのに対し、体心立方の配位数が 8 であり、結合距離は配位数が大きくなるほど広くなる傾向をもつためである。この結果、面心立方構造は、体心立方構造に比べ結合エネルギーが小さくなるが、充填率が高いため体積あたりの全表面積が小さくなる。つまり、この表面効果によって小さなクロム・モリブデン・タングステンナノ粒子が面心立方構造になるのである。従って、臨界サイズは、体心立方から面心立方になる際の結合距離の変化に大きく依存することがわかる。実際にこれら 3 つの金属における結合距離の変化と臨界サイズの違いが同じ傾向をもった。一方、小野沢らは、超高真空中にてクロムナノ粒子を作製し、この粒子が A-15 タイプの構造をもつことを明らかにしている[34,35]。六方最密構造であるコバルトの場合も、径 20nm 以下で面心立方構造に構造変化する。この場合、粒子は Icosahedron の形状になると報告されている[89]。

インジウム・ビスマス・鉛においては、格子定数のサイズ依存性が調べられている[90]。その結果、正方晶であるインジウムは、径 6nm 以下より徐々に c/a 比が小さくなり、径 4 nm で立方晶になること（図 1.11）、また、斜方晶であるビスマスでも c/a 比についてサイズが小さくなるとやや小さくなることが示されている（図 1.12）。また、鉛の場合、格子定数そのものがサイズとともにやや小さくなる傾向が見い出されている。そのほか、ビスマス・錫・インジウムなどの微粒子の TEM 観察例はある[91]が、真空度が 10^{-4} Pa 程度の通常の透過型電子顕微鏡を用いており、表面構造に関する具体的な記述はない。

1. 3 ナノ粒子の相変化

ナノ粒子の融点降下に始まる固相・液相相転移の問題を 1.1 節で概観した。

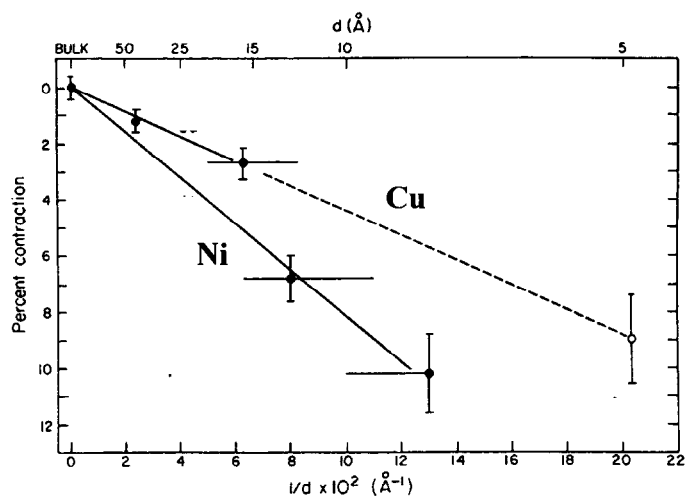


図1.10 粒子表面における原子間距離収縮のサイズ依存性

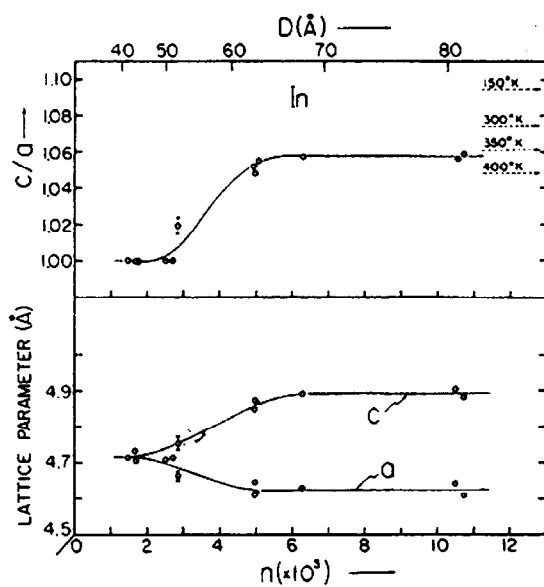


図1.11 インジウムナノ粒子における格子定数のサイズ依存性

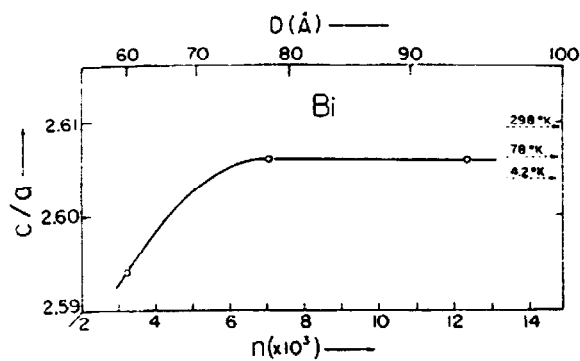


図1.12 ビスマスナノ粒子におけるc/aのサイズ依存性

問題の一つはナノ粒子表面に融解層が存在するか否かという点で、もう一つは、ナノ粒子が基底状態とわずかに高いエネルギーの励起状態との間を遷移している”準固相”状態が固相・液相の間にあるか否かである。

一番目の点については、主に2つのモデルにおいて論議されている。Pawlowらは、同じ個数からなる固相粒子と液相粒子が平衡状態にある温度を融点と考えた（モデル1）[38]。一方、ReissとWilsonは、粒子は表面より融解してゆき、融点直下に於ける厚みをもつ融液層を形成すると考えた（モデル2）[92]。モデル1の場合、粒子サイズと融点の関係は、

$$T = T_o \left[1 - \frac{4}{\rho_s L d} \left\{ \sigma_s - \sigma_l \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{\frac{2}{3}} \right\} \right] \quad (1-1)$$

で示される。一方、モデル2の場合は、

$$T = T_o \left[1 - \frac{4}{\rho_s L} \left\{ \frac{\sigma_{sl}}{d - 2\delta} + \frac{\sigma_l}{d} \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \right) \right\} \right] \quad (1-2)$$

T : ナノ粒子の融点、 T_o : バルクの融点、 L : 潜熱

d : ナノ粒子の直径、 δ : 融液層の厚さ

ρ_s : 固相の密度、 ρ_l : 液相の密度

σ_s : 固相の表面張力、 σ_l : 液相の表面張力、 σ_{sl} : 固相・液相の界面張力

で示される。この2つの式で注目すべき点は、ナノ粒子融点のサイズ依存性である。モデル1の場合はサイズの逆数と融点は線形の関係になるが、モデル2では線形にならない。

粒子サイズが小さくなると融点が降下することを回折実験により初めて明きからにしたのは、高木である[39]。その後、Wronski [93] や Buffat [94,95] らはいずれのモデルが妥当であるかを検討した。図 1.13 は、Buffat の結果である。彼らの得た実験結果はいずれのモデルでも解釈が出来たため、表面融解層の存在については結論が得られなかった。

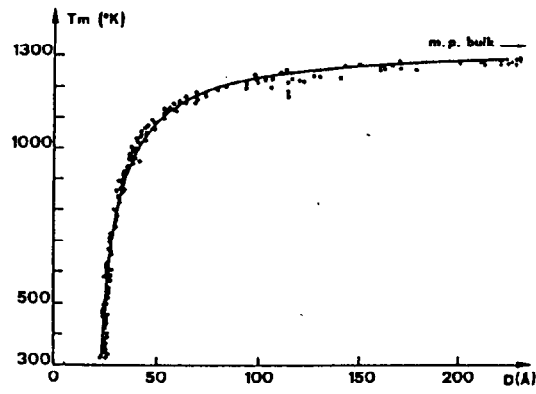


図1.13 金ナノ粒子の融点降下の実験例 (Buffatら)

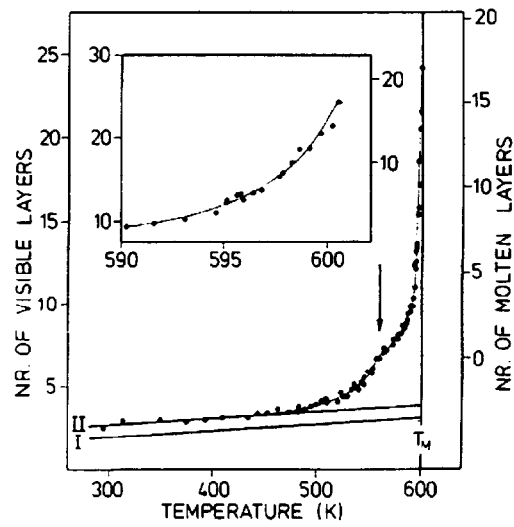


図1.14 Pb(110)表面における表面融解現象をとらえた実験結果

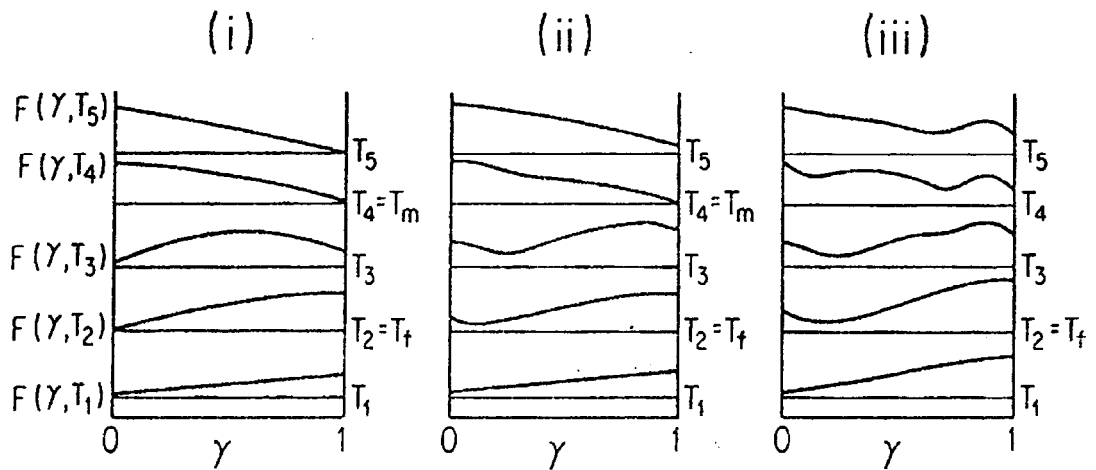


図1.15 Berryにより求められた自由エネルギーの温度変化
 T_m : 融解点、 T_f : 凝固点を示す。

表面融解現象は Pb(110)や Al(110)面において観察されている。J.F.van der Veen らは、イオン散乱法により、Pb(110)面では、バルクの融点(T_0)より約 40K 低い温度から表面融解が始まり、温度が上昇するとともに融液層が厚くなることを明らかにした (図 1.14) [96]。この厚さと温度の関係は、 $\ln[T_0/(T_0-T)]$ で示された。また、同じアルミニウム表面でも、Al(110)面では表面融解が起こるが、Al(111)面では起こらないことから、 $\Delta\sigma = \sigma_{sv} - \sigma_{lv} - \sigma_{sl}$ (σ_{sv} : 固相・気相界面エネルギー、 σ_{lv} : 液相・気相界面エネルギー、 σ_{sl} : 固相・液相界面エネルギー) が負になる表面において表面融解が起きると考えた[97]。

Kofman らは、SiO₂ や Al₂O₃ に埋め込まれた Pb ナノ粒子の融解過程を透過型電子顕微鏡で詳細に調べ、Pb ナノ粒子がバルクの表面融解で観察されたよりも厚い融液層をもつことを観察した[98]。この融液層の厚さは、局所的な曲率に依存し、固相である殻が球形になるまで連続的に大きくなり、最後に殻が融解することを観察した。しかし、彼らの実験では、埋め込まれた Pb ナノ粒子を観察しているので真空と接した自由表面でないことが異なる。S.L.Lai らは、融液層の存在に決着をつけるため、潜熱のサイズ依存性を確かめることを考えた[40]。融液層が存在すれば、その体積分の潜熱が減少するからである。彼らの得た潜熱のサイズ依存性は、モデル 2 を定量的によく再現しており、融液層の厚さは 1.6 nm であった。

しかし、これまでの報告はサイズが 6 nm 以上であることから、総原子数に対する表面原子の割合はあまり大きくないため、粒子特有の効果が十分にとらえられていない可能性がある。また、サイズの大きい粒子における融液層の存在はバルクの表面融解から予測できるが、融液層の厚さと同程度の半径をもつ粒子 (これまでの報告よりサイズ 3-4 nm の粒子) では、固液相転移がどのように変更されるのかについて興味を持たれる。

一方、クラスターの固相・液相相変化における”準固相”の問題は、クラスターが基底状態よりもわずかに高いエネルギーの励起状態を多数もつことに起因する。Berry らは、ナノ粒子における融点と凝固点の違いが顕著に現れることを主張した (図 1.15) [63]。これは、 n 個の原子から構成するクラスターの自由エネルギーを非剛体度 (γ) というオーダーパラメーターの関数で表し、自由エネルギー最小値が温度とともに変化する様子を調べた。この際、非剛体度は回転と振動の励起エネルギーから決まり、エントロピーは励起状態密度によって決められる。 $\gamma=0$ は固相、 $\gamma=1$ は液相に相当する。図 1.15 に見ら

第1章

れるように $\gamma=0$ 、 $\gamma=1$ が自由エネルギー最小となる温度（凝固点 T_f 、融解点 T_m ）に幅が見られること、さらに、(ii)では T_f と T_m の中間温度で $0<\gamma<1$ の状態が自由エネルギー最小の状態が実現している。 $0<\gamma<1$ の状態は、固体でも液体でもない中間相の存在を示唆するものであると提言された。前節で述べたように、数十個からなる金ナノ粒子は基底状態よりわずかに高いエネルギー状態に多数の励起状態があることが第一原理計算より求められている[73]。つまり、固相状態すなわち最安定な構造にある粒子が温度上昇とともに様々な励起状態間を遷移するような状態をへて融解することが彼らの結果から考えられる。従って、Berry は、クラスターを用いて”準固相”の存在を理論的に示したが、金属ナノ粒子において融点と凝固点の違いを観測できる可能性がある。

Marks らの主張する擬融液相 [61,62]は、融点直下のある温度範囲で単結晶構造と多重双晶構造間を構造揺動している状態を指す。単結晶粒子と多重双晶粒子の間を変化する際の自由エネルギーを図 1.16 のようなモデルを用いて計算し、自由エネルギーのバリアー障壁高さが温度上昇と共に小さくなることを示した。このことより、微粒子は融点直下において、既に、各構造間を頻繁に変化して（構造揺動）あたかも液体のような振る舞いをすることを主張した。しかし、この考えは、多重双晶構造をとることができる面心立方金属のナノ粒子にだけ特有の性質であり、全てのナノ粒子に共通な相変化ではない。

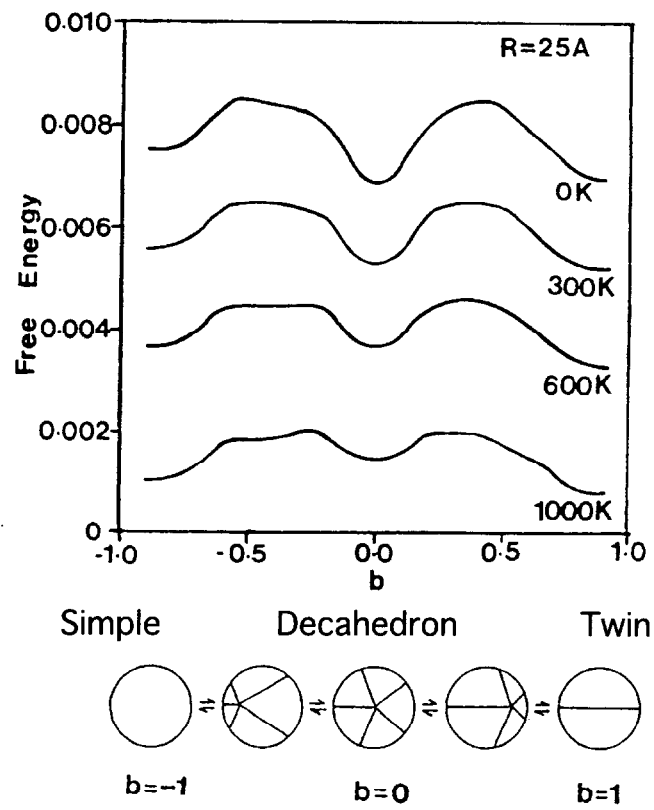


図1.16 各構造間の障壁高さの温度依存性

1. 4 本研究の目的

数 100 nm の直径をもつ微粒子（あるいは超微粒子）は殆どバルク結晶の構造をもち、固体表面の表面エネルギーの大小で定まるファセット面によって表面が構成される。一方、数十個の原子から構成されるクラスターでは、一価金属にみられる殻構造や希ガスにみられる MTP 構造などバルク結晶とは異なる構造が現れる。こうした粒子形状や構造は電子顕微鏡や超高真空電子顕微鏡法によって直接的に明らかにされてきた。ナノ粒子では表面効果による原子の再配列があり、このことによる新たな性質が期待できる。ナノ粒子の構造が明らかにされていない理由として、Iijima が示したように、ナノメートルサイズの粒子は電子顕微鏡で見ると構造揺動が激しいことがあげられる。この構造揺動は、融点降下やクラスターの構造揺動とも関連した本質的現象の部分もあるが、電子線によって揺動が励起されている部分も 100% 排除されている訳でもない。

従来、粒子の安定構造と粒子の相転移・構造揺動は歴史的に個別に研究されてきたが、ナノ粒子の研究においてはそれらはもはや個別に研究され議論される訳にはいかない。構造揺動がナノ粒子に特有の現象であるとする、安定構造を明らかにするためには、粒子温度を融解点以下に下げて、振動を止めた状況で研究をする必要がある。同時にナノ粒子構造は表面に強く依存する筈であるから、清浄な真空中で表面汚染のないナノ粒子を作製し電子顕微鏡でその場観察することも必要である。

本研究では、こうした考えから、超高真空高分解能電子顕微鏡を手法として、ナノ粒子温度を室温以下にまで冷却して、直接ナノ粒子の安定構造を明らかにすることを目的とした。

特に、面心立方金属以外の金属ナノ粒子に注目し、面心正方晶である錫、斜方晶であるビスマス、体心正方晶であるインジウムについて自由表面をもつナノ粒子構造がバルク結晶構造と異なる点とその現れる機構を明らかにする。さらに、基板との相互作用のある系として Si(001) 基板上に自己組織的に形成された Al クラスターの構造について調べる。

以下、本論文では、次章において実験手法を詳述したのち、第 3 章で錫ナノ粒子が臨界サイズ以下において固相と液相の中間に新たな相をもつことを述べる。また、固相粒子形状のサイズ依存性を述べる。第 4 章で体心正方晶

第1章

のインジウム粒子が5 nm以下で立方晶になることを述べる。第5章で稜面晶のビスマス粒子がサイズが小さくなるにつれて、立方晶になる傾向を示したことを述べる。第6章でSi(001)基板上に規則的に配列したAlクラスターの構造について述べる。

なお、3.2、3.3、3.4節はZ.Phys.D**27** (1993) 287-294、3.5節はSurf.Rev.Lett.**3** (1996) 1199-1203、4.2節はSurf.Sci.**476** (2001) 107-114、5.2節はProc. Electron Microscopy and Analysis Conference (1997) 233236、5.3節はZ.Phys.D**40** (1997) 534-538、6章はSurf.Sci.**465** (2000) 81-89にそれぞれ掲載した論文をまとめたものである。

第2章

第2章 超高真空高分解能透過型電子顕微鏡用液体窒素冷却ホルダーの開発

2.1 超高真空高分解能透過型電子顕微鏡

本研究では、超高真空・高分解能電子顕微鏡 JEM-2000FXV を用いた (図 2.1) [99]。この電子顕微鏡の加速電圧は 200kV で、対物レンズの球面収差および色収差は、それぞれ 0.705, 1.2 mm である。理論分解能は 0.21 nm であるが、収束照射条件における点分解能は 0.17 nm になることが三留らによって明らかにされている[100]。従って、本研究ではほとんどの場合、この収束照射条件で観察を行っている。この電顕の試料室は、スパッタイオンポンプ (SIP) とクライオポンプ (CP) によって排気されており、真空度は 10^{-7} Pa 台に保たれている (図 2.2)。実験中は、さらに液体窒素で冷却したアンチコンタミネーション (ACS) フィンにより残留ガスをトラップして試料汚染を防いだ。

図 2.3 は、試料ホルダーとエバポレーターの位置関係を示した図である。ホルダーに取り付けられた試料は、丁度ホールピース中央にある。金属蒸発源はこの試料から約 35 度の角度に、130mm 離れた位置にある。図 2.4 は、エバポレーター内部の構成と写真である。このエバポレーターは、水晶振動子タイプの膜厚モニターとシャッターをもち、金属の蒸着速度と蒸着量を制御することができる。金属の蒸発は、フィラメントの電流加熱によるか、あるいは、フィラメントから出射する熱電子を加速して金属に照射するかによって行った (図 2.5)。本研究では、アルミニウムの蒸着についてのみ、電子銃方式で行った。

この電子顕微鏡には、テレビカメラが取り付けられており、粒子の成長や方位揺動などの動的なナノ粒子の過程をビデオテープに一コマ 1/30 秒で連続的に記録した (図 2.6)。このビデオに記録された像はデジタルプロセッサー (Image-Σ II) に通してノイズ除去やコントラスト補正を行い、その画像をカメラで撮影して写真に再生した。その他の観察データの記録には、電顕フィルムを用いた (図 2.7)。



図2.1 2000FXV本体の写真

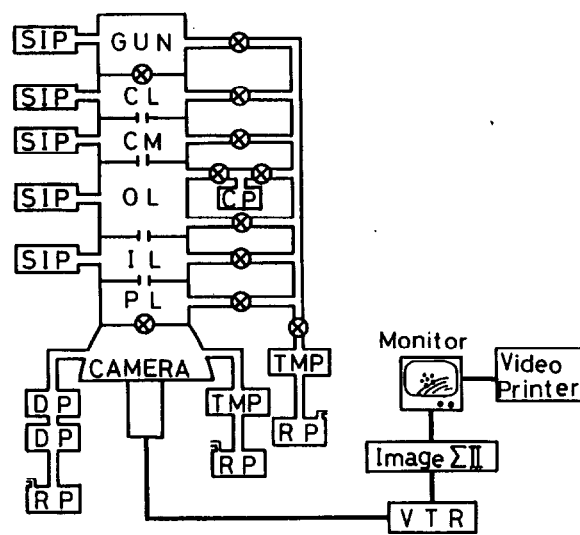


図2.2 2000FXV排気系の概観図

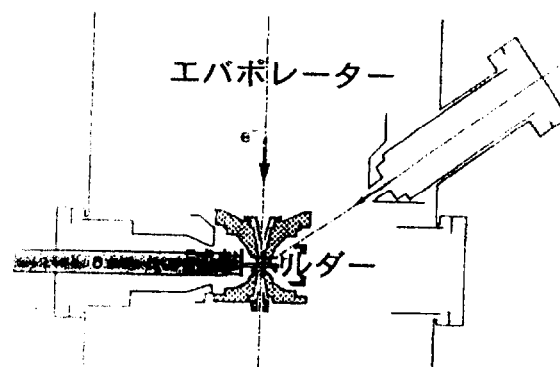
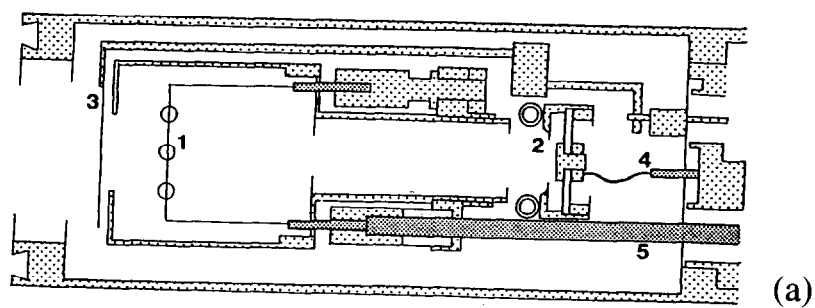
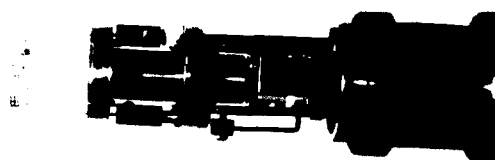


図2.3 鏡体内での試料ホルダーとエバポレーターの位置関係



(a)



(b)

図2.4 エバポレーターの構成図と写真

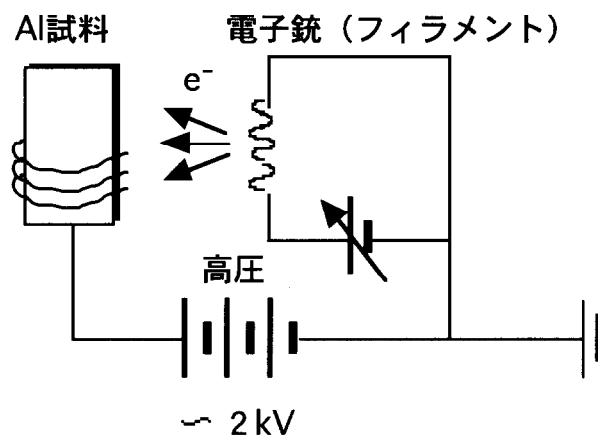


図2.5 電子銃方式によるアルミニウムの蒸発

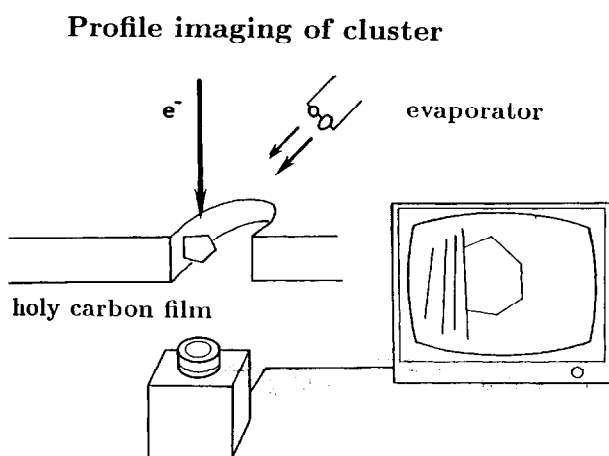


図2.6 カメラによる記録

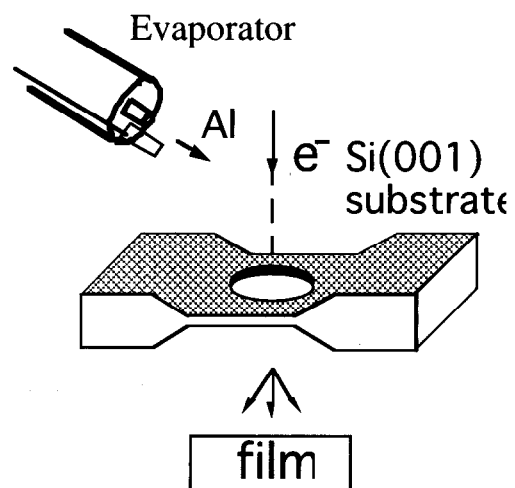


図2.7 フィルムによる記録

第2章

2. 2 液体窒素冷却ホルダーの開発

2.2.1 液体窒素冷却ホルダーの構成

開発した液体窒素冷却ホルダーの概観を図 2.8(a) に示した。試料は、ホルダーヘッドに取り付ける。取り付けホルダーヘッドは、Cu ブレード、銅の熱伝導棒 (Cu ロッド) を介して液体窒素デュワーとつながっている。図 2.8(b) に示したようにホルダーヘッドと Cu ロッドの間に入れている変形できるブレードは、Cu ロッドの熱膨張を吸収するためのものである。液体窒素デュアを 3 本のロッドで押さえつけることで、デュワー内に貯まった液体窒素の蒸発によってできる窒素ガスの泡が引き起こす振動を抑えた。試料付近の温度は銅コンスタンタンの熱電対で計測した。このホルダーの特徴は次の通りである。

- (a) ホルダー空洞部分を電子顕微鏡カラム側から常時真空排気している。
- (b) 液体窒素デュアとホルダー外筒を同軸の円筒形になるように作成し、振動抑制ロッド 3 本でデュワーと外筒を固定している。
- (c) ホルダーをステンレス製としてベーク可能としている。

2.2.2 液体窒素冷却ホルダーの熱量計算

ホルダーヘッドの到達温度をなるべく下げるため、外部との熱絶縁が十分にとれるような最適な熱伝導部の形状を熱量計算により求めた。実際には、いくつかの形状を仮定し計算を行っているが、計算値が形状によって異なるため、ここでは実際に作製したホルダーの形状について行った計算結果を例として示す。熱量計算は伝導・放射・対流の順に行い、平衡条件より到達温度を得た。

(a) 伝導

一般に、断面積 A を通って x 方向に流れる熱量は毎秒

$$\dot{Q} = -\kappa(T)A \frac{dT}{dx} \quad (2-1)$$

で与えられる。ここで $\kappa(T)$ は物質の熱伝導率である。従って、物体が x 方向にさまざまな断面をもつ場合、長さを L とすると、 T_1 と T_2 の間の熱流は、

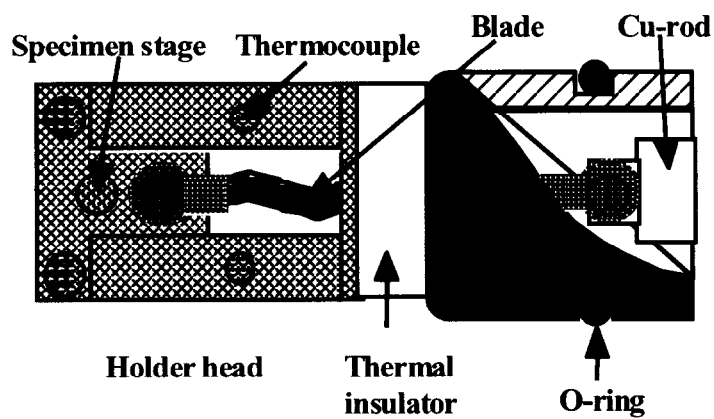
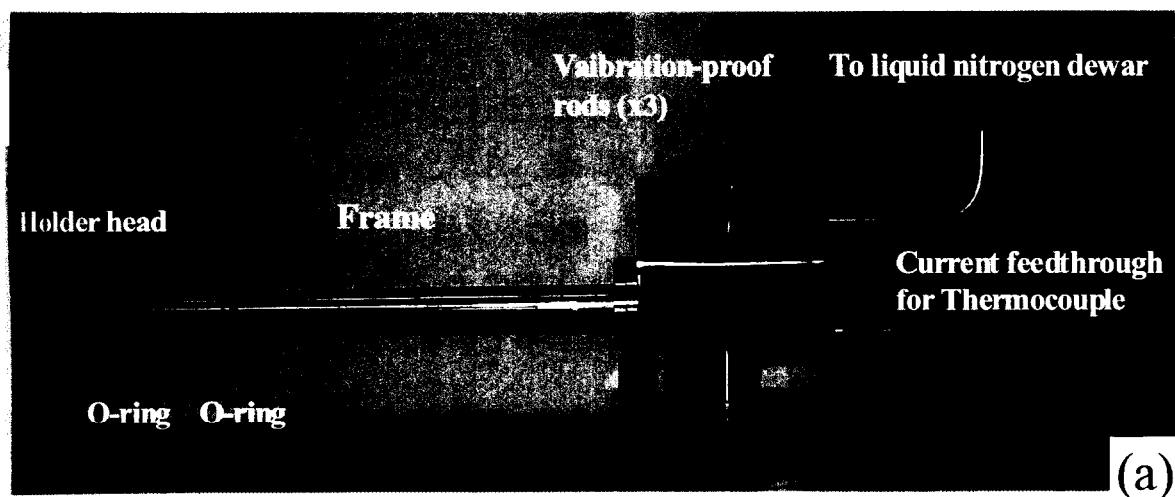


図2.8 液体窒素冷却ホルダーの写真
とホルダーヘッド付近の構成図

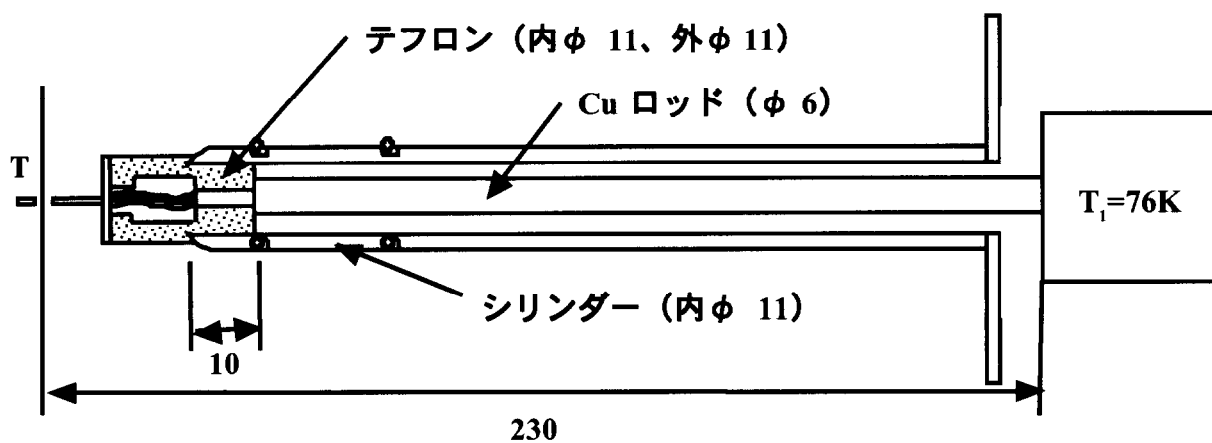


図2.9 ホルダー熱伝導部の形状

第2章

$$\dot{Q} = \left(\int_0^l \frac{dx}{A(x)} \right)^{-1} \int_{T_1}^{T_2} \kappa(T) dT \quad (2-2)$$

で表される。この式を用いて、デュアーとヘッド間の Cu ロッドを介した熱流 Q_1 および、Cu ロッドとシリンダー間のテフロンを介した熱流 Q_2 の計算を行った (図 2.9 参照)。デュアーとヘッド間の Cu ロッドは、径 0.6 cm、長さ 23cm が途中で径 0.4 cm、長さ 3cm に変わっているため、

$$\left(\int_0^l \frac{dx}{A(x)} \right)^{-1} = \left(\frac{20}{0.3^2 \pi} + \frac{3}{0.2^2 \pi} \right)^{-1} = 1.06 \times 10^{-2} \text{ cm} \quad (2-3)$$

となる。Cu の熱伝導率は、77–273K 間の近似式として、

$$\kappa_{Cu}(T) = 8.43 - 0.036T + 7.2 \times 10^{-5} T^2 \quad (\text{W / cm K})$$

を求めた[102]。故に、

(2-4)

$$\dot{Q}_1 = 1.06 \times 10^{-2} (8.43T - 0.018T^2 + 2.4 \times 10^{-5} T^3 - 0.5 \times 10^{-7} T^4 - 547.25)$$

(2-5)

ただし、 T はホルダーヘッドの温度である。一方、テフロンを介した熱流は、テフロンが内径 0.4 cm、外径 1.1 cm、長さ 1 cm の円筒形状であることから、

$$\left(\int_0^l \frac{dx}{A(x)} \right)^{-1} = \frac{2\pi \times 1}{\ln\left(\frac{0.55}{0.2}\right)} = 6.21 \text{ cm} \quad (2-6)$$

テフロンの熱伝導率は、100-300K の間で、

$$\kappa_T(T) = 2.6 \times 10^{-3} \quad (\text{W / cm K}) \quad (2-7)$$

のほぼ一定であり[102]、Cu ロッド先端における温度は、ホルダーヘッドとほぼ同じ T とすると、

$$\dot{Q}_2 = 1.6 \times 10^{-2} (T - 300) \quad (2-8)$$

となる。

(b) 放射

次に、Cu ロッドとシリンダー間の放射について考えた。同軸円筒の場合、放射による熱流は、

$$\dot{Q} = \sigma A_1 \frac{(T_1^4 - T_2^4)}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{A_1}{A_2} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - 1 \right)} \quad (2-9)$$

で表される。ただし、 $\sigma = 5.7 \times 10^{-12} \text{ W / cm}^2 \text{ K}^4$ (ステファン・ボルツマン定

第2章

数)、 $\varepsilon_i (i = 1, 2)$ は放射率を示す。ここでは、銅表面の放射率 $\varepsilon_1 = 0.01$ 、シリンダー一面の放射率 $\varepsilon_2 = 0.07$ とした[103]。表面積 A_1 は、Cu ロッドの径 0.6 cm、長さ 22 cm より、 41.45 cm^2 となり、表面積 A_2 は、シリンダーの内径 1.1 cm、長さ 22 cm より、 75.99 cm^2 となる。故に、Cu ロッドからシリンダーへの熱流は、多くとも

$$\dot{Q}_3 = 2.2 \times 10^{-12} (T^4 - 300^4) \quad (2-10)$$

となった。

(c) 対流

Cu ロッドとシリンダー間の残留ガスによる熱流（対流）を調べた。この対流の影響は、分子の平均自由行程と壁間の距離の大小によって大きく異なる。平均自由行程は、空気の場合、温度 76K、真空度 10^{-4} Pa において約 10m 程度になる。従って、壁間の距離は、平均自由行程に比べ十分に小さい。従って、熱流は、

$$\dot{Q}_4 = ca_o p (T_2 - T_1) \quad (2-11)$$

で表される。 a_o は、分子と壁の間のエネルギーのやりとりの能力をあらわす適応係数により決められる値であり、この場合、およそ 0.333 である[104]。 p (Torr) は、真空度である。 c は、気体の種類による定数であり、空気の場合 0.016 をとる[104]。故に、

$$\dot{Q}_4 = 5.3 \times 10^{-3} p (0.5T - 262) \quad (2-12)$$

となる。

伝導・放射・対流を全て考慮すると、Cu ロッドに対する熱量の出入りは、

$$\dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 + \dot{Q}_3 + \dot{Q}_4 \quad (2-13)$$

となり、この値が 0 になるときが平衡である。実際のシリンダー内の真空度は、常に電子顕微鏡内より排気を行っているため 10^{-9} Torr であると考えられるため、平衡におけるヘッ드의到達温度 T は、

$$T = 124 \text{ K}$$

と見積もることができた。実際の到達温度は 120K であり、この計算は比較的妥当であると考えられる。

各熱量の配分を示すと、

$$\dot{Q}_1 = 2.83 (\text{W})$$

$$\dot{Q}_2 = -2.83$$

第2章

$$\begin{aligned}\dot{Q}_3 &= -0.01 \\ \dot{Q}_4 &= 0.00 \quad (\sim 10^{-8})\end{aligned}$$

この結果から、平衡状態において液体窒素が消耗する熱量はほぼすべてテフロンを通じて逃げる事がわかる。つまり、Cu ロッドの振動を抑制する円筒のテフロンは幅が短く、厚みがあることが好ましいことになる。しかし、この場合、振動抑制が弱くなること、また、Cu ロッドの径が小さくなるため冷却時間が長くなり、超高真空実験に不向きになることが問題として生じた。故に、上記の形状で設計を行うことにした。

2.2.3 液体窒素冷却ホルダーの性能

図 2.10 は、冷却中の試料温度変化を示したものである。この時の真空は、 1×10^{-6} Pa である。温度は、約 30 分で 120K まで下がり、その後、一定になった。

図 2.11(a)は、アモルファスカーボン薄膜の高分解能 TEM 像である。(b)は、その FFT パターンであり、(c)は、FFT パターンの動径方向に沿った強度分布を示す。これらの結果より、強度は $0.5 \text{ \AA}^{-1}$ において 0 になっており、TEM 像の点分解能は、約 $2 \text{ \AA}$ と見積もることができた。この値は、市販のホルダーを用いた場合と比べても遜色なく、図 2.11(b)の FFT パターンからも振動やドリフトの影響がないことがわかる[105]。図 2.11(a)のような高分解能 TEM 像は、冷却を始めてから約 30 分後より約 2 時間連続して得ることができた。その後は、しばらく温度は一定であるが、ドリフトや振動が大きくなり、高分解能 TEM 像は急激に得られなくなる。実験では、約 1 時間 30 分から 2 時間おきに液体窒素を充填することで連続して観察を行った。

図 2.12(a), (b), (c)は、それぞれ径 1, 2, 3 nm の金ナノ粒子の高分解能 TEM 像である。図(a), (b)の Decahedron は、5 回軸から見た像である。いずれの粒子も、この 5 回軸に対し対称的な形状をしている。図(c)の Icosahedron も同様に 6 回軸に対し対称的な形状をしている。室温で観察される単結晶構造と Decahedron および Icosahedron の間の構造揺動 (図 1.5) は、120K においてまったく観察されなかった。このことから、構造揺動に必要な活性化エネルギーが 120K において得られなくなっており、120 K で得られた構造が安定構造であると考えられる。

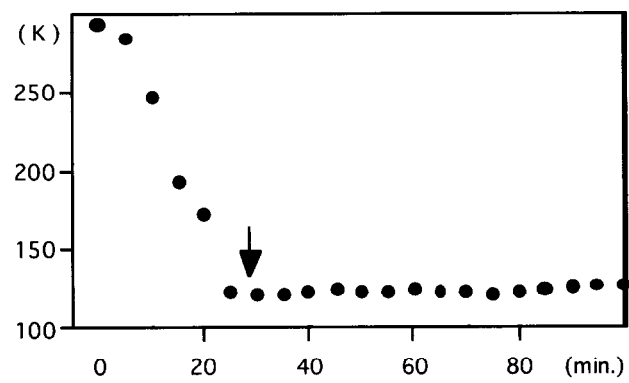


図2.10 冷却時の試料温度の変化

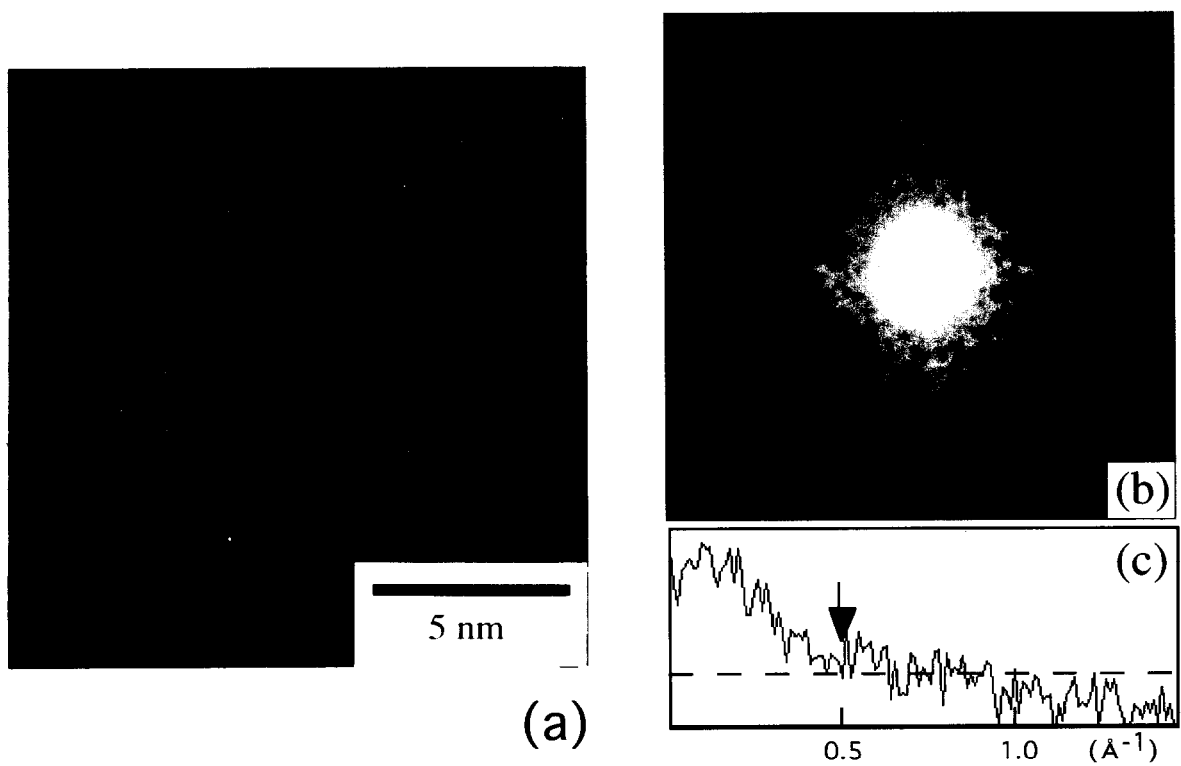
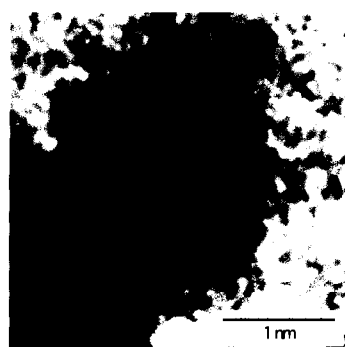
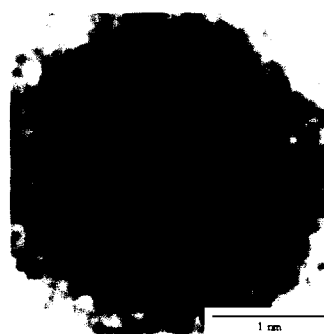


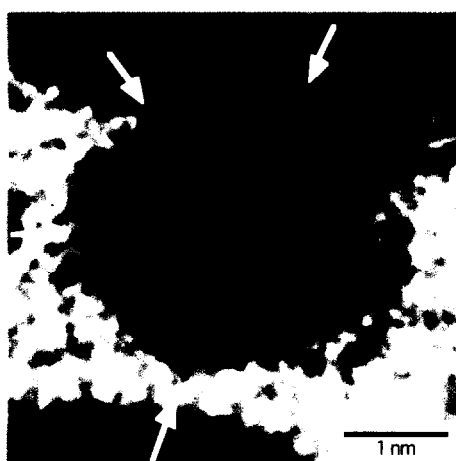
図2.11 液体窒素冷却ホルダーによって得られた(a)高分解能像と(b)そのフーリエパターンおよび(c)動径方向の強度プロフィール



(a)



(b)



(c)

図2.12 液体窒素冷却ホルダーを用いて得られた高分解能TEM像

第2章

しかし、室温観察ではあまり見られない Decahedron が 120K において比較的多く見られた点は、従来の考え方[36]と異なるため、慎重に検討する必要がある。

2. 3 まとめ

ナノ粒子の安定構造を観察するため、超高真空電子顕微鏡用の液体窒素冷却ホルダーを開発した。

- (1) 120K まで冷却することができた。
- (2) 高分解能像の分解能 0.2 nm を達成することができた。
- (3) サイズ数 nm の金ナノ粒子は構造揺動を示さなかった。
- (4) サイズ 1 nm (原子数にして 50 個程度) の金ナノ粒子は固相であり、Decahedron であった。

第3章

第3章 Sn ナノ粒子の相変化

3. 1 Sn ナノ粒子に関する従来の研究

3.1.1 Sn ナノ粒子の融点降下

Sn ナノ粒子の融点降下は、Wronskiによって初めて観察が行われた[93]。以来、融点降下は Sn ナノ粒子でよく調べられている。理由として、融点が低く実験しやすいこと、また、体心正方晶の Sn は多重双晶構造をもたないため、固相・液相相転移の解釈が容易であることが挙げられる。Wronski は、電子線回折および透過型電子顕微鏡を用いて、Sn ナノ粒子の融点降下の実験を行い、表面融液層の存在について検討した(図 3.1) [93]。実験より、融点降下量 ΔT は、粒子径に逆比例せず、融液層の厚さ $\delta = 3.2 \text{ nm}$ としたときの理論値と最も合うことがわかった。しかし、 δ の値が極めて大きいこと、また、固相・液相の判別は回折パターンより行っており、粒子径にばらつきがあることが問題となった。

図 3.2 に S.L.Lai らによって行われた Sn 粒子のナノ熱量計測実験の結果を示す [40]。融点(T_m)と潜熱(H_m)のサイズ依存性がはっきりと現れている。実験結果より式(1-2)を用いて実験値をフィッティングしたところ $\delta = 1.8 \text{ nm}$ が得られた。一方、融液層がある場合、固相である殻のみが潜熱に寄与すると考えられるため、バルクの潜熱を H_o として、

$$H_m = H_o \left(1 - \frac{2\delta}{d}\right)^3 \quad (3-1)$$

という式が成り立つ。この(3-1)式に実験値をフィッティングしたところ $\delta = 1.6 \text{ nm}$ が得られた。互いに独立して得られた融液層の厚さはほぼ一致していることが融液層の存在を強く示唆している。

この結果をふまえ、T.Bachels らは、Stern-Gerlach の実験をヒントに孤立した Sn ナノ粒子をヘリウムキャリアガスにのせてノズルから飛ばし基板にあてる際の粒子温度をノズルの温度で制御し、粒子の内部エネルギーを基板に放たれる熱量から求め、温度と内部エネルギーの関係を調べた(図 3.3) [106]。この結果、直径 7 nm 以下の Sn ナノ粒子では、表面融解温度より融点(T_m)が下がるため表面融解が抑制されることを主張している。しかし、 $N=430$ についての結果しか

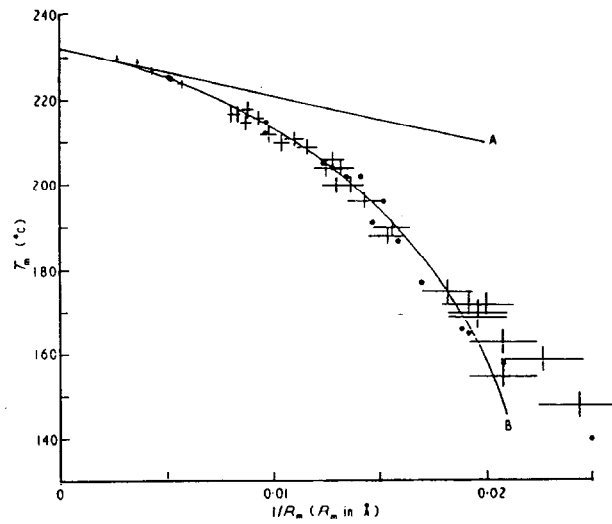


図3.1 Snナノ粒子の融点降下 (Wronski)

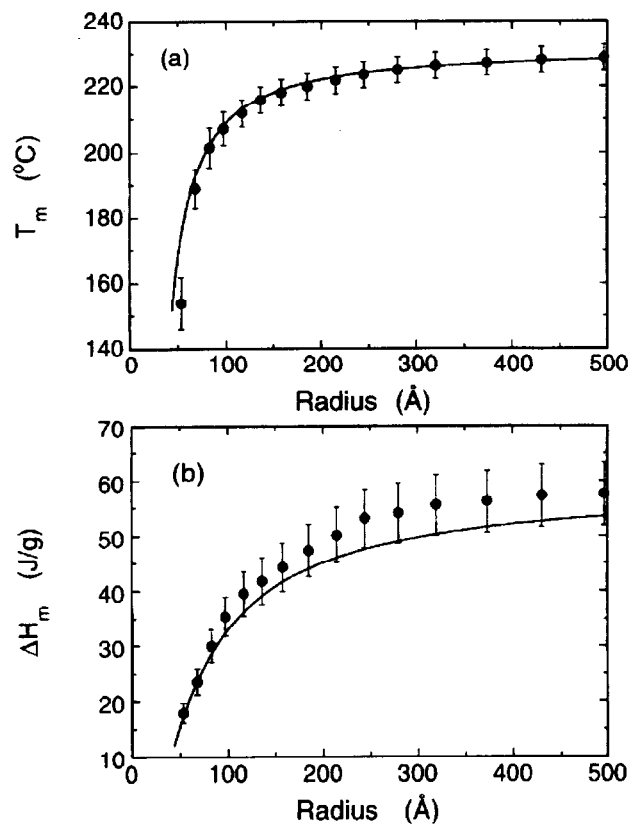


図3.2 Snナノ粒子の(a)融点および(b)潜熱のサイズ依存性 (Lai)

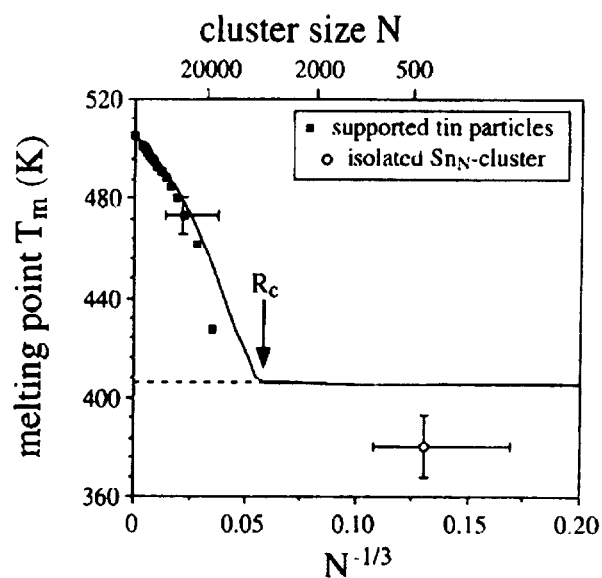


図3.3 Snナノ粒子の融点降下 (Bachels)

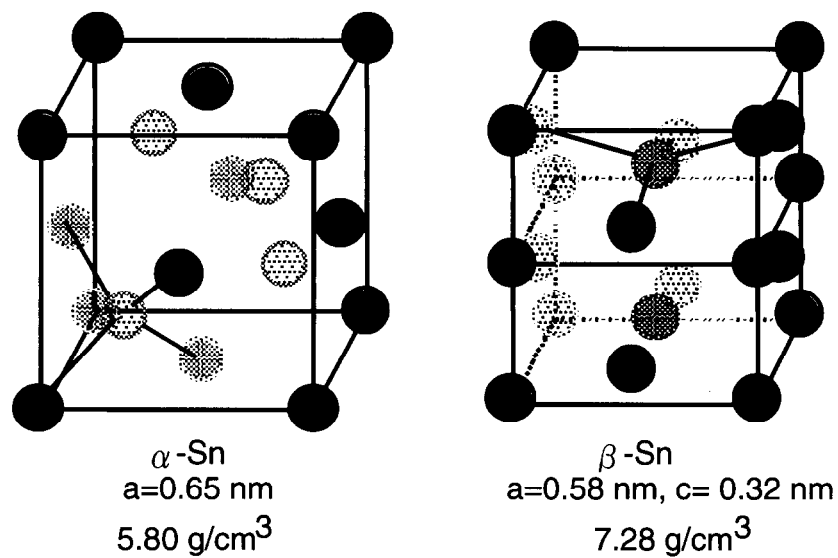


図3.4 Sn結晶の構造

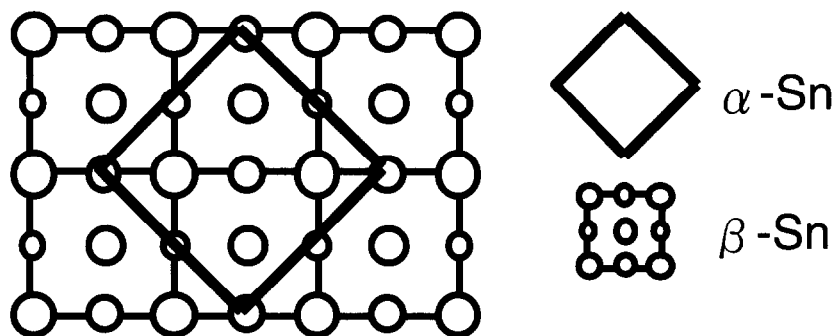


図3.5 α -Snと β -Snの関係

得られていないため、彼らの主張には十分な実験的な根拠はない。

本研究では、高分解能観察により個々の粒子について加熱および冷却過程による構造変化を観察することを目的とした。

3.1.2 Sn ナノ粒子の構造

Sn 結晶は、13.2°C以上では β -Sn（体心正方晶；bct）構造であるが、以下では α -Sn（ダイヤモンド構造）構造になる。図 3.4 にそれぞれの結晶構造を示す。 β -Sn は、金属で、密度 7.28 g/cm³である。一方、 α -Sn は、半導体で、密度 5.80 g/cm³と原子間距離が広がった状態になる。図 3.5 に示すようにお互いの単位胞を[001]方位から見ると 45 度回転した関係をもつ。

Sn ナノ粒子の構造および形状に関する報告例は一つしかない。Malm らは、透過型電子顕微鏡を用いて電顕内で蒸着して得られた Sn 粒子において(100)ファセットが出やすいことを観察した（図 3.6）[107]。しかし、この実験では通常の電子顕微鏡を用いているため真空度が 10⁻⁴Pa 程度と低く、Sn 粒子の表面が汚染されている恐れがある。表面汚染は粒子の安定形状に影響を与えるので、超高真空条件での実験が必要である。こうした観点から本研究では、超高真空電子顕微鏡内で Sn ナノ粒子を形成して、Sn ナノ粒子の形状や構造のサイズ依存性を調べた。また、Sn バルク結晶・薄膜・ナノ粒子の冷却による β 相から α 相への構造相転移を観察した。

3. 2 Sn ナノ粒子のその場観察

直径 2 nm から 10 nm の Sn ナノ粒子は、超高真空透過型電子顕微鏡(UHV-TEM)内でその場蒸着して得た。基板には穴のあいたアモルファスカーボン膜を使用し、蒸着前に約 700°Cに加熱して清浄にした。炉ホルダーを使用し、Sn ナノ粒子を 20°Cから 120°Cの温度範囲で観察した。温度測定は、炉ホルダーに取り付けられている Pt-PtRh13%熱電対で行った。試料の温度はこの熱電対で測定した温度とほぼ同一である。電子線照射による Sn 粒子の温度上昇は 30°C以下と考えられる。カーボン膜上に成長した Pb 粒子について温度上昇が 30°Cと測られているためである[108]。

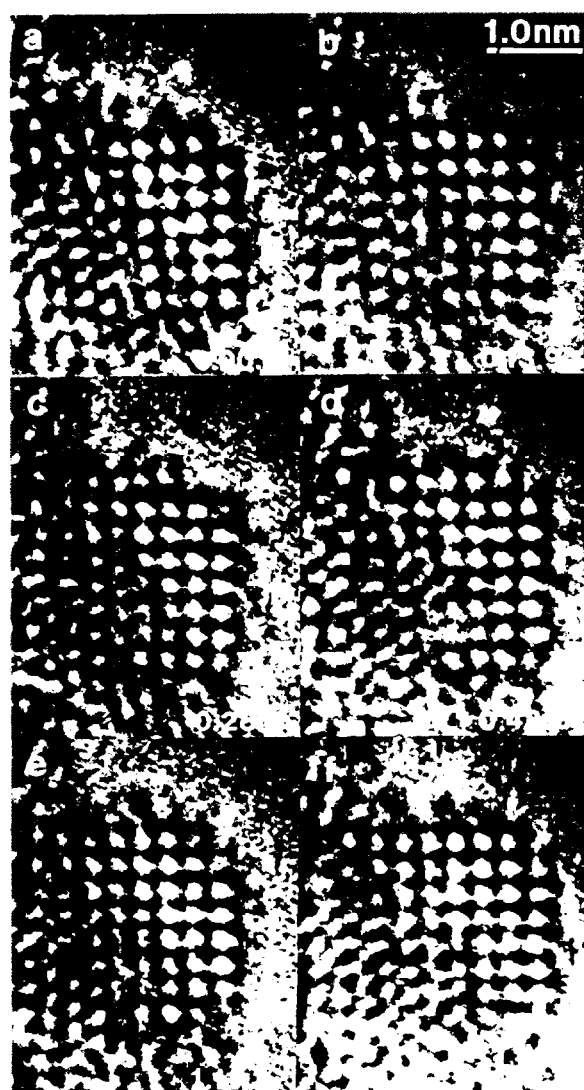


図3.6 高分解能電子顕微鏡によるSnナノ粒子の動的観察

α -Sn への構造相転移の観察は、バルク試料、薄膜試料、ナノ粒子について行った。観察には、開発した液体窒素冷却ホルダーを用いた。バルク結晶の TEM 観察は、Sn 多結晶のインゴットよりカッターで薄く切り出した切片を冷却ホルダーに取り付け、そのエッジを用いて行った。薄膜は、電子顕微鏡内で蒸着により作成し、厚さは約 20 nm であった。薄膜の観察は、薄膜を作成した後冷却した場合とあらかじめ冷却したアモルファスカーボン膜上に薄膜を作成した場合について行った。Sn ナノ粒子は清浄なアモルファスカーボン上に電子顕微鏡内の蒸着によって作成し、冷却後に観察した。

3. 3 固相と液相の Sn ナノ粒子[109]

Sn ナノ粒子の相変化を調べるため、最初に固相・液相それぞれの特徴を調べた。図 3.7 は、液相粒子の観察例である。一コマ 33 msec. の露出で撮影されたビデオからの再生画像である。大きい粒子と小さい粒子は、直径がそれぞれ 8 nm、5.5 nm である。液相粒子の像の特徴は、粒子内のコントラストが一様なこと、ほぼ完全な球形であることである。周期性がないため、光学回折像にスポットが現れない。この一様なコントラストと外形は、全ての観察時間内で不変であった。

一方、大きい固相粒子（サイズ 5-6 nm 以上）では、図 3.8 に示すようなファセットが観察できた。図 3.8 (a) は[001]方位からの粒子像であり、(b) は[100]方位からの粒子像である。この外形は、広い(100)面がある点では Malm らの報告[107]と近い。(a)の粒子像には(200)と(020)の格子縞が現れ、(b)の粒子像には(020)と(011)の格子縞が現れている。また、光学回折には格子縞に対応した鋭いピークが見られる。この格子縞の間隔やお互いに交差する格子縞の角度から、大きな粒子はバルクと同じ体心正方晶 (bct) 構造をもつことがわかった。粒子表面まで原子配列が規則的であり、表面再構成はない。また、Sn ナノ粒子の固相は、すべて単結晶構造であり、双晶構造をもつものはみられなかった。

同一の大きい Sn 粒子を 2 方向から観察し、粒子の中心から各面までの距離を測定し、ウルフの定理より表面エネルギー比を求めた。この際、粒子の中心は、粒子外形において、お互いに向かい合う面の中心をとおり、この面に平行な線をそれぞれの面について引き、その交点とした。そのため、この測定は、基板

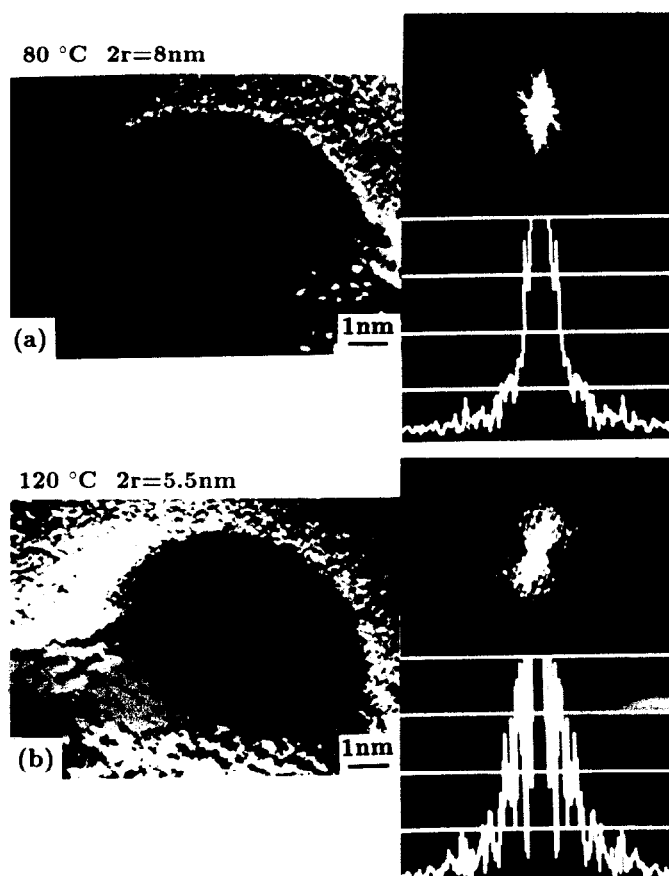


図3.7 液相粒子の観察例

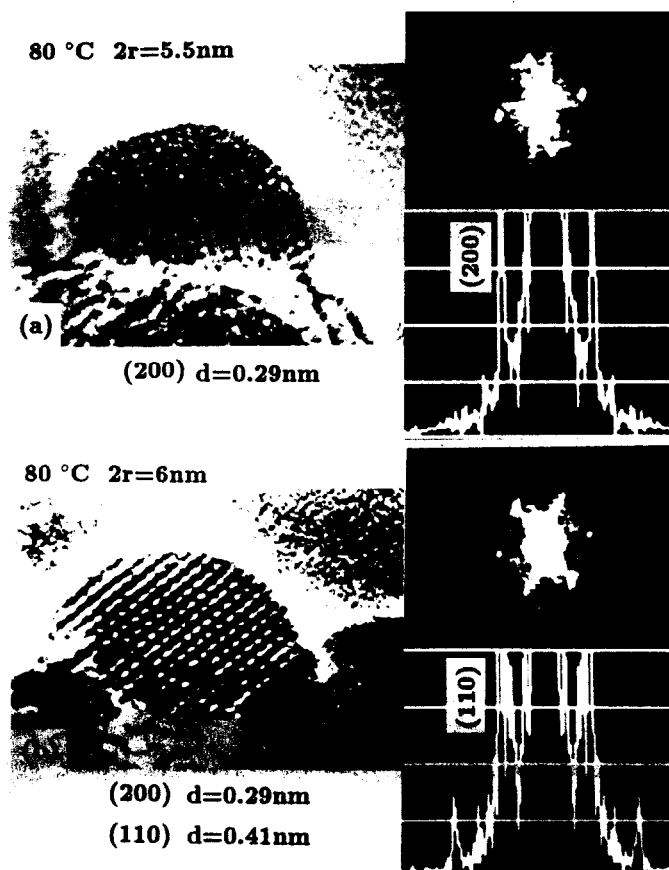


図3.8 固相粒子の観察例

と粒子の接触面になるべく少ない粒子に対して行っている。その結果、Sn ナノ粒子の表面エネルギー比は、

$$\gamma_{100} : \gamma_{101} : \gamma_{001} : \gamma_{110} = 1 : 1 : 1.10 : 1.05 \quad (3-2)$$

と求まった。 $\{100\}$ 面と $\{101\}$ 面の表面エネルギーがほとんど等しい。図 3.9 (a)はこのエネルギー比を考慮して描いた粒子外形であり、(b)、(c)は、この外形をそれぞれ $[001]$ 、 $[100]$ 方位から見たときの粒子像を示す。実際の TEM 像では、頂点や稜に沿った原子が欠けているため、粒子の外形がこれらの粒子像より丸みを帯びてみえることがあった。

粒径が小さくなると、Sn 粒子の晶壁面が小さくなり、外形は球形に近づくとともに、方位揺動が顕著に現れる。図 3.10 にやや小さい粒子の動的過程を示す。写真下の Δt は、前の写真との時間間隔を示す。(a)の粒子は、時間経過とともに、コントラストが一様で球形の粒子像、 $[100]$ 方位の粒子像、コントラストはあるが外形が $[001]$ 方位の粒子像に近い像、 $[001]$ 方位の粒子像と変化する。また、(b)の粒子は、時間経過と共に、コントラストが一様で球形の粒子像、同じくコントラストは一様であるが外形が $[001]$ 方位の粒子像に近い像、 $[001]$ 方位の粒子像、 $[100]$ 方位の粒子像と変化する。(a)の(1)や(b)の(1)の像は、一見して液相粒子のように思えるが、この1コマの前後の像で粒子の外形に絶えず動きがあるので、液相粒子ではないと結論した。このことは、液相内の原子は一様に配置しているため、原子のダイナミックスにかかわらず、その形状は球形を保つが、固相内の原子は結合に配向性があるため、原子のダイナミックスによって、その形状は変化することが考えられる。つまり、固相粒子では、外形の変化が観察できることが特徴である。

固相粒子と液相粒子の判別は、(1)粒子の形状、(2)粒子内のコントラスト、(3)粒子の動的過程から行った。粒子の形状は、液相粒子が球形であるのに対し、固相粒子がある晶壁面をもつことから、図 3.11 に示すように、粒子外形に最も隣接する円を描き、その中心から粒子の縁の各点までのずれを測定することで定量的に判断した。図 3.11 のグラフは、横軸に隣接円の直径 $2r$ をとり、縦軸に円からのずれから得られた偏差 σ をとったものである（偏差 σ の定義は図中に示す）。四角は格子縞が現れており、明らかに固相粒子であったものであり、丸は液相粒子と判断できたものである。これを見ると $\sigma=0.04$ を基準に、それ以下であれば液相粒子、以上であれば固相粒子と見ることができる。この基準を用いて、図 3.12 のように1つの粒子について σ の時間変化を調べ、 $\sigma=0.04$ 以上の

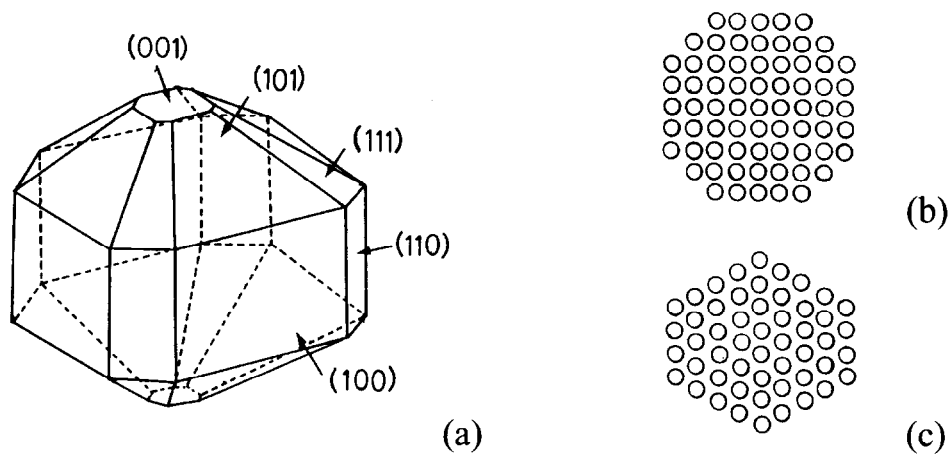


図3.9 Snナノ粒子の(a)外形、および、(b)[001]方位からの粒子像、(c)[100]方位からの粒子像

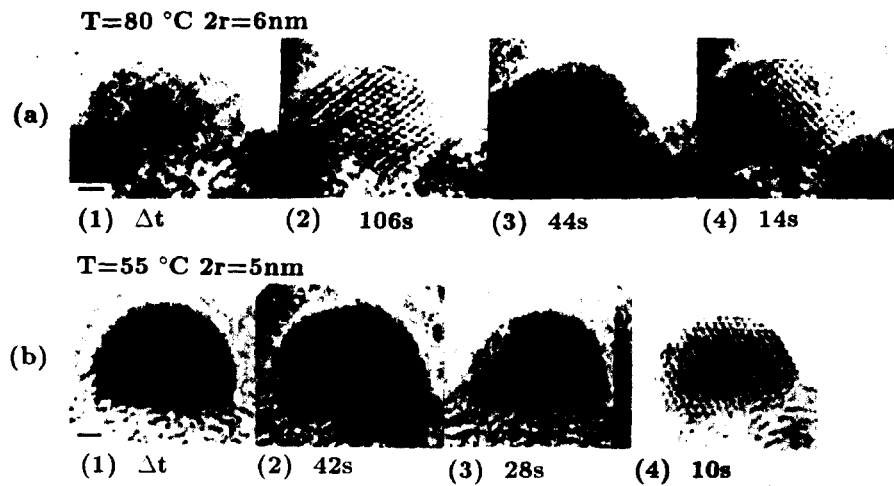


図3.10 やや小さい固相粒子の動的変化の高分解能像

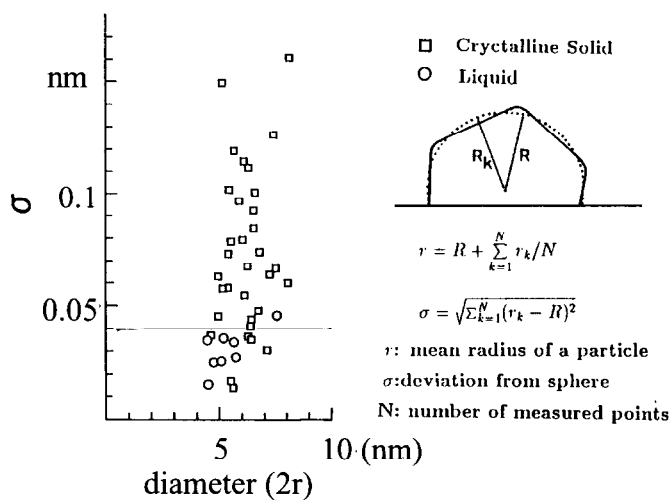


図3.11 粒子外形からの固相粒子・液相粒子の判別

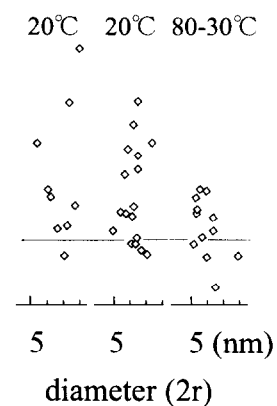


図3.12 σ の時間変化からの判別例

ところであれば、固相粒子と判断した。これは、固相粒子と判る粒子でも、時々、格子縞が消えることがあるからである。

3. 4 Sn ナノ粒子の相変化[109]

Sn ナノ粒子について室温から 120°Cまで基板温度を変えて構造を観察した。その結果、ある温度範囲において、粒子像や動的過程において固相粒子や液相粒子とは異なる粒子像が得られた。図 3.13 は、液相とも固相とも判別できなかった代表的な粒子であり、(a)は比較的大きい粒子、(b)は小さい粒子である。これらの像は、外形が球形に近いが、粒子内に不規則に並んだ黒点があり、表面の原子配列が不規則である。光学回折像にははっきりとした回折スポットが見えないが、強度プロファイルより(200)付近に小さくかつ幅広いピークが見られる。これは、粒子内に微結晶領域をもつためと考えられる。そして、粒子全体は微結晶域が多数集まったアモルファス構造であると考えられる。あるいは、液体中に微結晶域が形成されているとも考えられる。図 3.14 は、固相とも液相とも判別できなかった粒子の動的過程である。図(a)は、時間経過と共に、コントラストが一様な像、左側表面付近に部分的に格子が見える像、一方向の格子縞が全面に見える像、格子縞が2方向にはっきり見えるが格子が歪んで見える像、そして、コントラストが一様な像と変化している。図(b)は、いずれの像においても不規則な点状のコントラストが見える。そのうち(1)では粒子の左側に、(3)では粒子の右下に格子縞のようなものがわずかに見えるため、この部分に微結晶領域があると思われる。このような液相とも固相ともつかない粒子は、固相と液相の中間の温度領域で見られるため、中間相と呼ぶことにする。中間相粒子の特徴は、粒子内に不規則な黒点のコントラストがあり、その時々部分的に格子縞を見せることである。実際、原子の動きはビデオの時間分解能 (1/30 sec.)に比べはるかに速いと考えられる(フォノン振動は 10^{12} Hzである)。従って、これらの特徴的な TEM 像から、この中間相が固相と液相を絶えず遷移している状態なのか、アモルファス状態なのか、それとも、幾つかの微結晶の集合体なのかについては判断できない。中間相であるかどうかの判断は、上述した特徴をもつ TEM 像から行った。

図 3.15 は、直径 4nm の Sn ナノ粒子について 80°Cから 30°Cまで温度を下降し

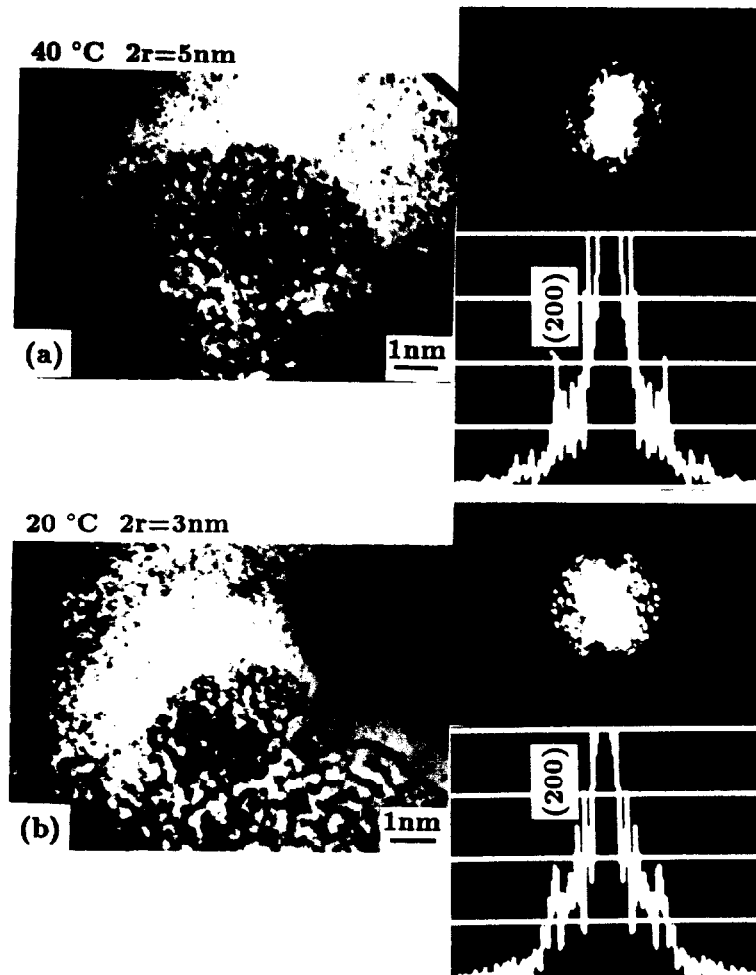


図3.13 固相粒子とも液相粒子とも判別できなかった粒子の観察例

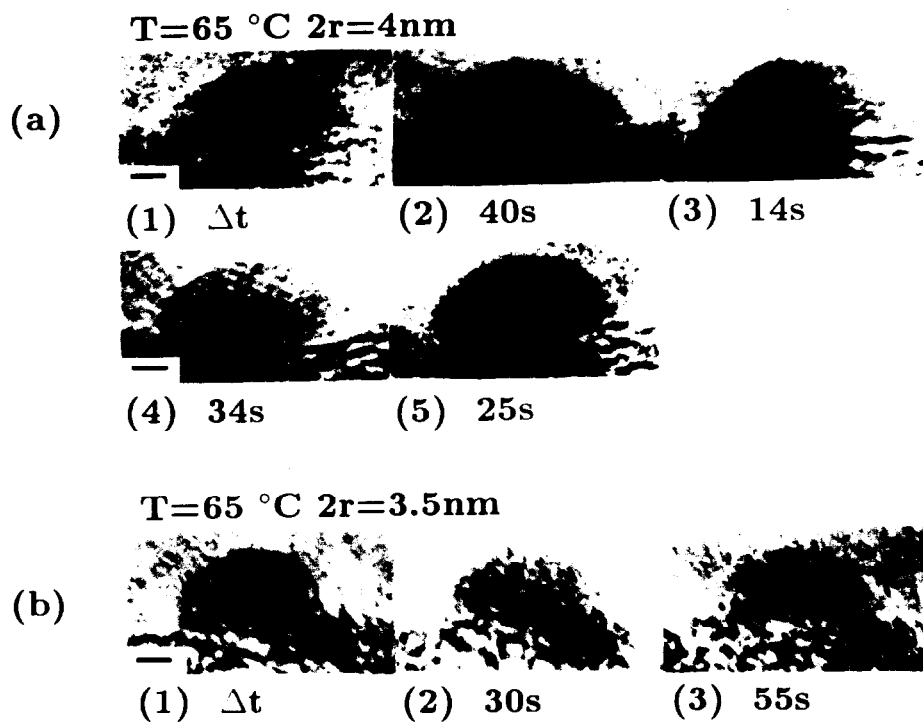


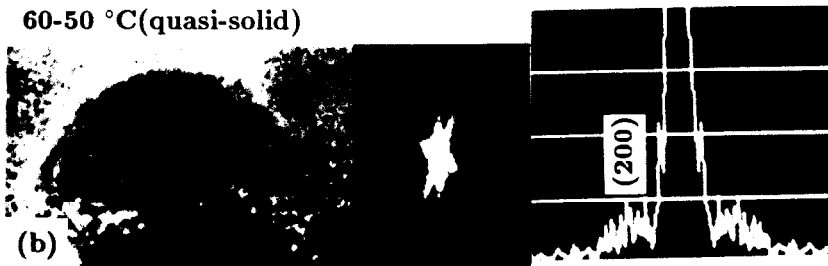
図3.14 固相粒子とも液相粒子とも判別できなかった粒子の動的変化

$2r=4\text{nm}$

$80^\circ\text{C}(\text{liquid})$



$60\text{--}50^\circ\text{C}(\text{quasi-solid})$



$30^\circ\text{C}(\text{cryst. solid})$



(200) $d=0.29\text{nm}$

図3.15 同一粒子の温度降下による構造変化の観察例

$2r=4\text{nm}$

(Exposure time $\frac{1}{15}\text{s}$)



(1) $\Delta t, T=80^\circ\text{C}$ (2) 60°C (3) $37\text{s}, 60^\circ\text{C}$ (4) $9\text{s}, 60^\circ\text{C}$ (5) $1\text{s}, 60^\circ\text{C}$



(6) $21\text{s}, 60^\circ\text{C}$ (7) $12\text{s}, 60^\circ\text{C}$ (8) $12\text{s}, 60^\circ\text{C}$ (9) $14\text{s}, 60^\circ\text{C}$ (10) 50°C



(11) $17\text{s}, 50^\circ\text{C}$ (12) 30°C (13) $1\text{s}, 30^\circ\text{C}$ (14) $9\text{s}, 30^\circ\text{C}$

図3.16 図3.15に示した粒子の温度降下による構造変化の詳細

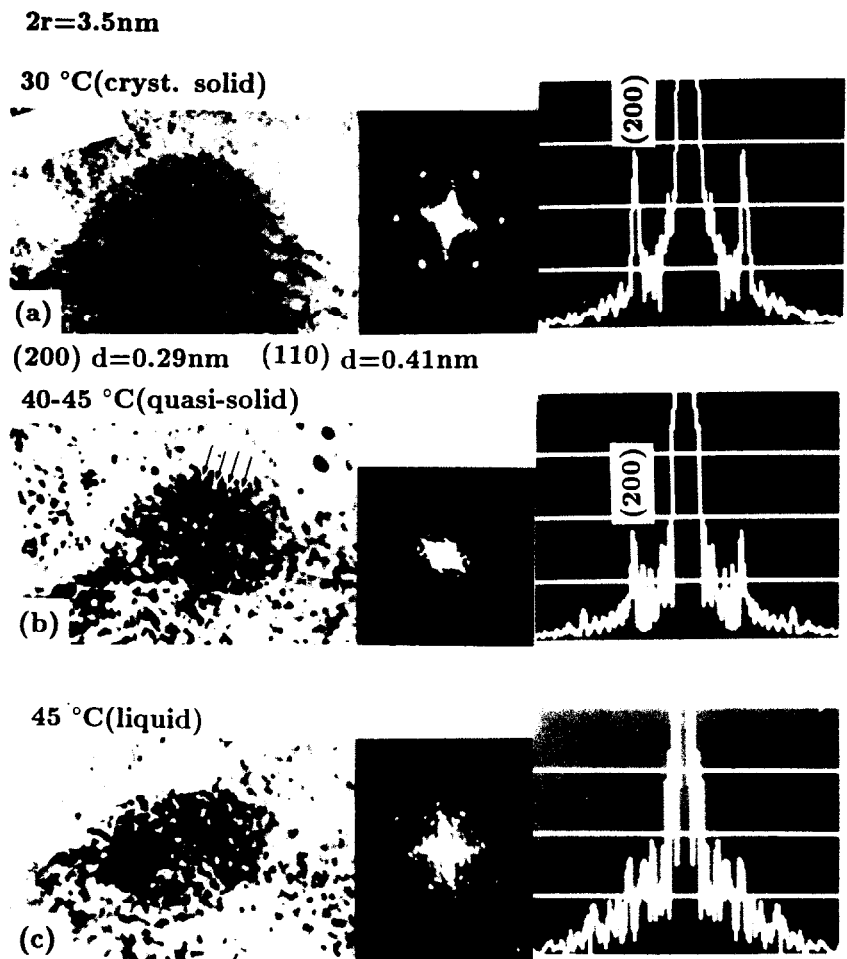


図3.17 同一粒子の温度上昇による構造変化の観察例

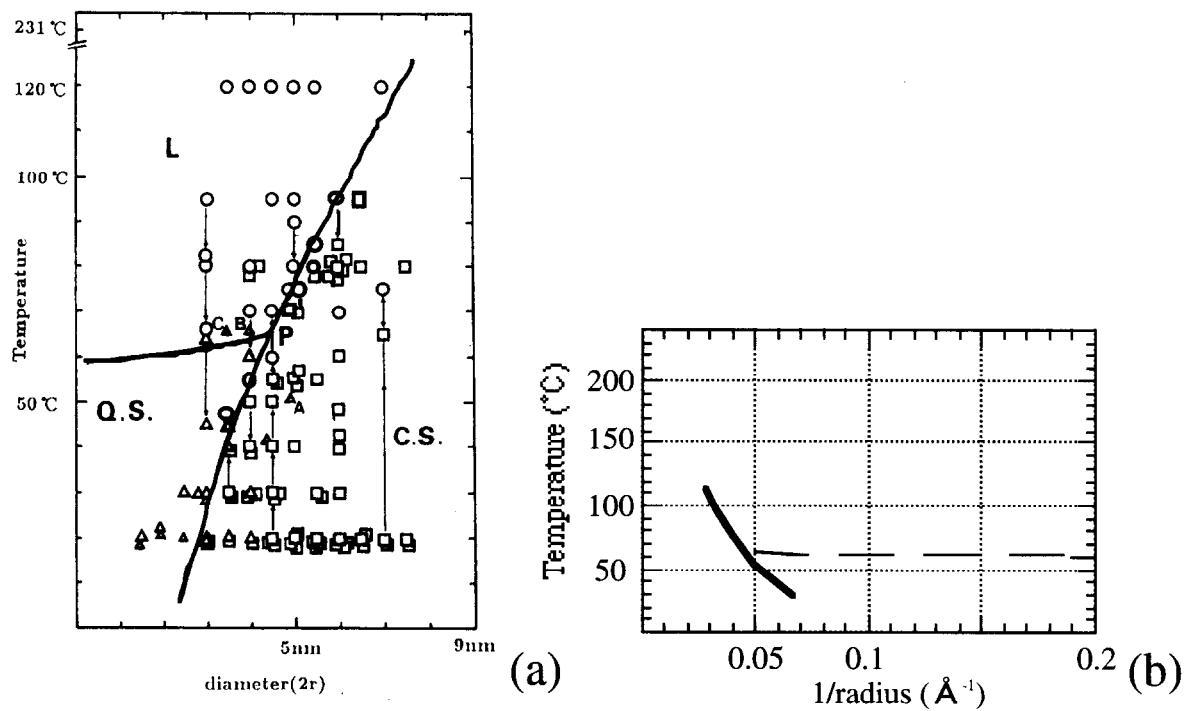


図3.18 (a)実験結果より得られた相図、及び、(b)この相図より求めた
固相・中間相境界線（太い赤線）と中間相・液相境界線（細い青線）
のサイズ依存性を示すグラフ

た際の粒子像およびその光学回折像を示す。(a)は $T=80^{\circ}\text{C}$ 、(b) は $T=60^{\circ}\text{C}$ 、(c) は $T=30^{\circ}\text{C}$ のときのものである。(a)は粒子内のコントラストが一様であり、液相である。(b) は粒子内の乱れたコントラストの中に部分的に格子縞が見え、光学回折像に強度が弱く幅広いピークがあるため中間相である。(c) は粒子内全体に格子縞が見え、回折像には強くてシャープなピークがあるため固相である。この粒子の場合、温度 60°C から 50°C で中間相が見られ、温度下降過程において液相と固相の間に異なる相が存在することを確認したことになる。図 3.16 は、この粒子をさらに細かい時間間隔で撮ったものである。写真下の Δt は前の写真との時間間隔を示す。この中で、写真 1 は $T=80^{\circ}\text{C}$ で液相、2 から 9 までは $T=60^{\circ}\text{C}$ 、10 と 11 は $T=50^{\circ}\text{C}$ でいずれも中間相、12 以降は $T=30^{\circ}\text{C}$ で固相になっている。ここでも、中間相にある粒子像は、不規則な黒点のコントラスト、時々刻々と現れる部分的な格子縞（例 4、5、6）や粒子表面の不規則な原子配列（例 8、10、11）を示す。

図 3.17 は、直径 3.5nm の Sn ナノ粒子について 30°C から 45°C まで温度を上昇した際の粒子像およびその光学回折像を示す。(a)は $T=30^{\circ}\text{C}$ 、(b) は $T=40^{\circ}\text{C}$ 、(c) は $T=45^{\circ}\text{C}$ のときのものである。(a)は粒子内全体に格子縞が見え、回折像に強くてシャープなピークがあるため固相である。(b) はノイズが多いためはっきりしないが不規則な像の中に部分的に格子縞が見られ、回折像に強度の弱いピークがあるため中間相である。(c) はノイズのためはっきりしないが、回折像にスポットが見えないこと、また、粒子の形状が変化しないという観察結果から液相と判断した。

図 3.18(a)は、実験結果をまとめた Sn ナノ粒子の相図である。○は液相、△は中間相、□は固相であり、固相・液相、液相・中間相、中間相・固相境界線を示した。図中の矢印は、温度変化過程を観察した結果である。この実験では、実験上の困難さのため直径 3nm 以下の粒子に対するデータが少なく正確さを欠く。この相図の特徴は、中間相が固相・液相境界線と液相・中間相境界線の交わり P で与えられる臨界サイズ以下で現れるということである。一方、サイズ 4.5nm の粒子では温度下降過程において液相・固相相転移が少なくとも $1/30$ 秒以内で起こっており、中間相は見えなかった。また、これ以上の粒子でも液相から固相、あるいは、固相から液相への過程において見えなかった。以上より、臨界サイズが存在し、その前後で固相・液相相転移の様子が異なることがわかった。図 3.18(b)は、図 3.18(a)で得られた各相間の境界線を粒子半径の逆数に対

第3章

しプロットしたものである。

3. 5 臨界サイズ近傍における Sn 固相粒子の形状変化[110]

サイズ 4.5 nm 以上と以下では、固相・液相相転移が異なることが明らかになったが、これが固相粒子の形状や構造の変化と関係していることが考えられる。そこで、臨界サイズ付近（サイズ 6-5nm）の固相 Sn 粒子の形状について詳細な観察を行った。図 3.19 のそれぞれの粒子像は、それぞれ A が粒径（=d）6 nm、温度 T=80°C、B が d=6 nm、T=80°C、C が d=5.5 nm、T=55°C、D が d=5 nm、T=50°C、E が d=5 nm、T=40°C、そして、F が d=4.5 nm、T=30°C である。臨界サイズより大きい粒子 A と B は、ほぼ 3.3 節で求めた表面エネルギー比をもつ形状をしている。臨界サイズよりやや大きい粒子 C では、(110)表面の割合が式 (3-2) に比べて大きくなっている。臨界サイズに近い粒子 D は、全表面にわたって不規則な原子配列を示している。粒子 E と F は、ほぼ円に近い形状をもち、ファセットが明確に現れていない。

以上の観察例のように、臨界サイズ 4.5 nm 以上の固相粒子は、ファセットのある形状をもつが、以下の固相粒子は、円に近い形状になり、明瞭なファセットが観察できなかった。臨界サイズより大きい粒子と小さい粒子の形状が異なることと固相・液相の相転移の様子が異なることに相関があることが示唆できる。

3. 6 液体窒素冷却における Sn ナノ粒子の構造

液体窒素冷却ホルダーを用いて 120 K における Sn バルク結晶、薄膜、および、ナノ粒子の TEM 像および回折パターンを観察した。

図 3.20 は、バルク結晶より切り出した切片のエッジについて冷却後、観察した結果を示す。図(a)は、回折パターンである。Au(001)単結晶薄膜の回折パターンより求めたカメラ長を用いて、低指数面からの回折リングが現れる位置を示した。 α -Sn（ダイヤモンド構造）は、赤色で示し、 β -Sn（体心正方晶）は、青色で示す。実験の回折パターンでは、 α -Sn の弱い(111)スポットとやや強い(113)

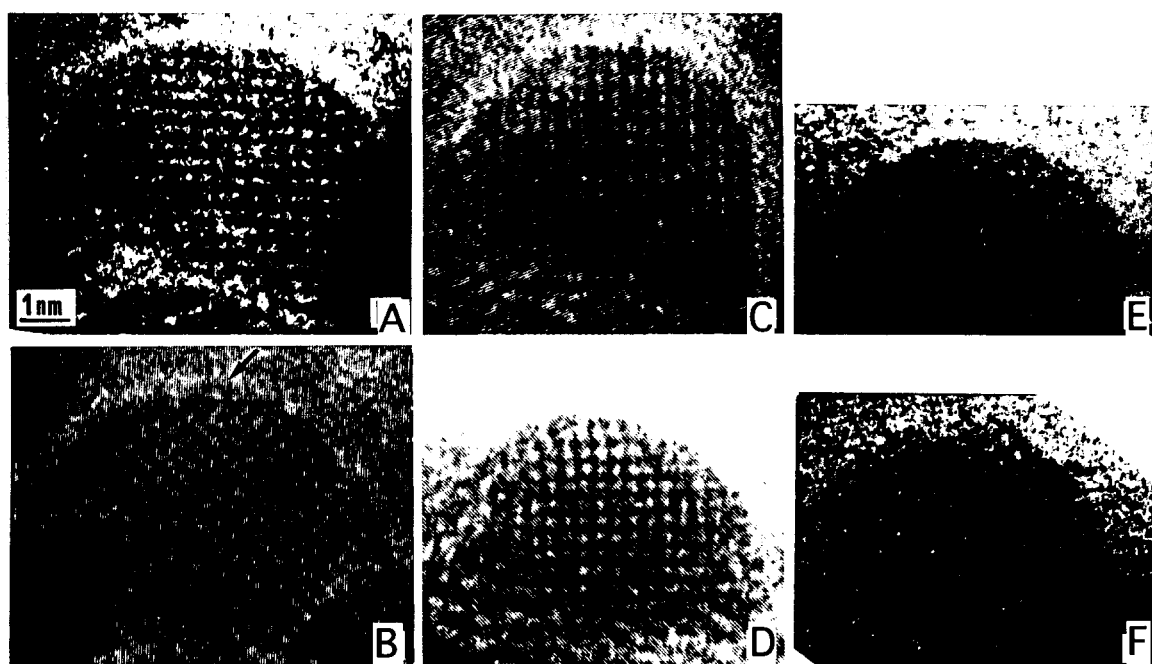


図3.19 臨界サイズ (5 nm) 近傍の固相粒子の形状

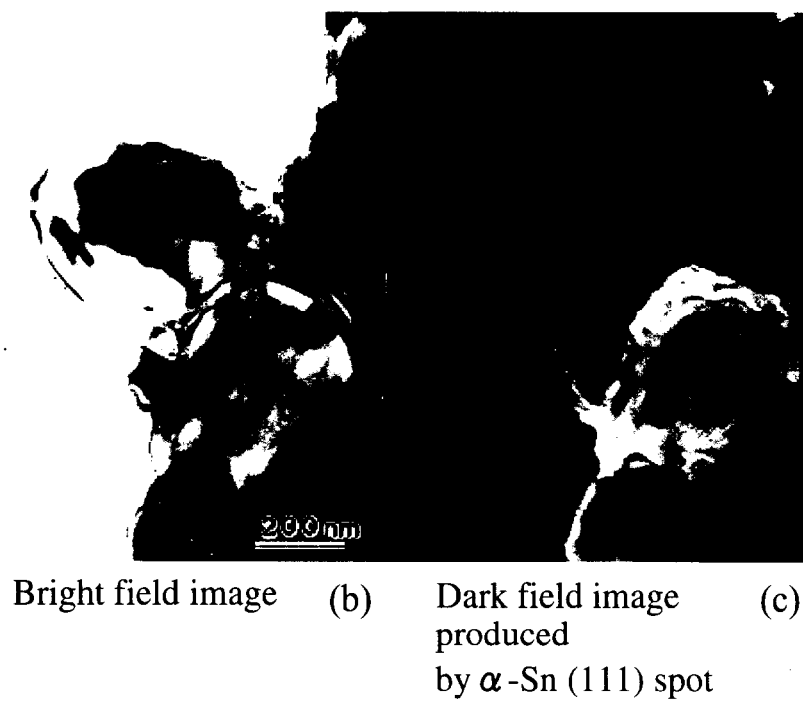
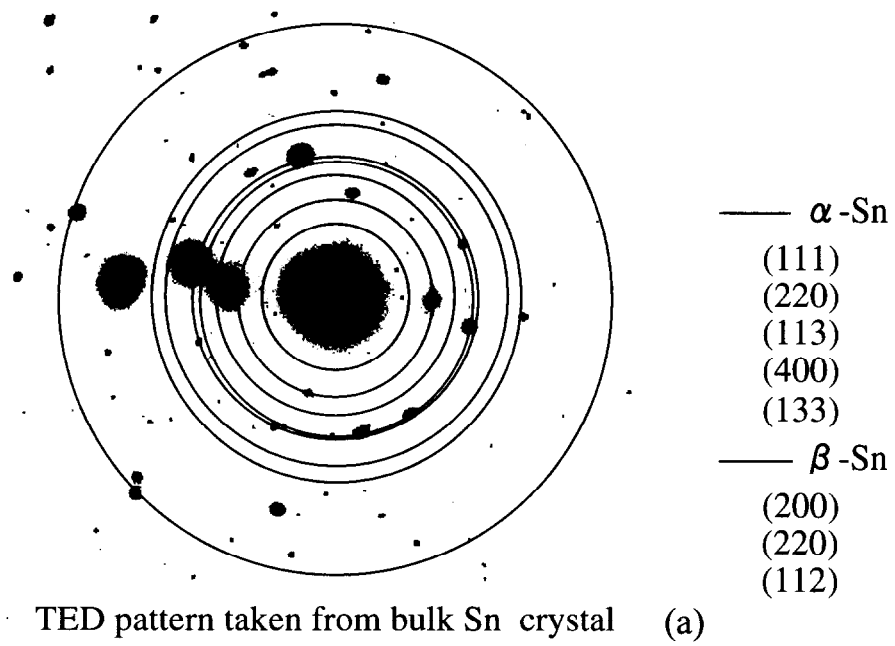


図3.20 多結晶Sn冷却後の構造観察

スポットとともに、 β -Sn の強い(200)、(220)、(112)スポットが確認できる。図(b)、(c)は、回折パターンを得た領域の明視野像と α -Sn (111)スポットからの暗視野像である。従って、暗視野像で明るく見える粒界全体（直径約 $0.4\mu\text{m}$ の領域）が α -Sn 構造である。必ずしも、全ての領域が α -Sn 構造に相変化せず、 α -Sn 構造と β -Sn 構造の粒が混在することがわかった。

図 3.21 は、アモルファスカーボン基板を 120 K に冷却した後、その場蒸着によって得られた Sn 薄膜である。図(a)は、この薄膜の TEM 像である。この薄膜は、およそ 22 nm の厚さであった。図(b)は、この視野からの回折パターンであり、 β -Sn からのスポット以外に α -Sn (111)からのスポットが矢印で示したようにあることがわかった。このスポットの強度は非常に弱いため対応する暗視野像を得ることはできなかったが、 α -Sn が部分的にできている。これより薄い Sn 薄膜では、 α -Sn (111)スポットを観察することはできなかった。一方、Sn 薄膜を形成後 120K に冷却した場合でも β -Sn からのスポット以外に、 α -Sn(111)からのスポットが見出された点で似たような結果が得られた。両者の結果には明確な差異を見つけることができなかった。

Sn ナノ粒子は、清浄なアモルファスカーボン上にその場蒸着により成長し、120 K に冷却した。観察した 4-10nm の粒子サイズでは、 α -Sn 構造は観察されず、すべて β -Sn 構造であった。冷却によって、室温で見られた方位揺動が見られなくなった。

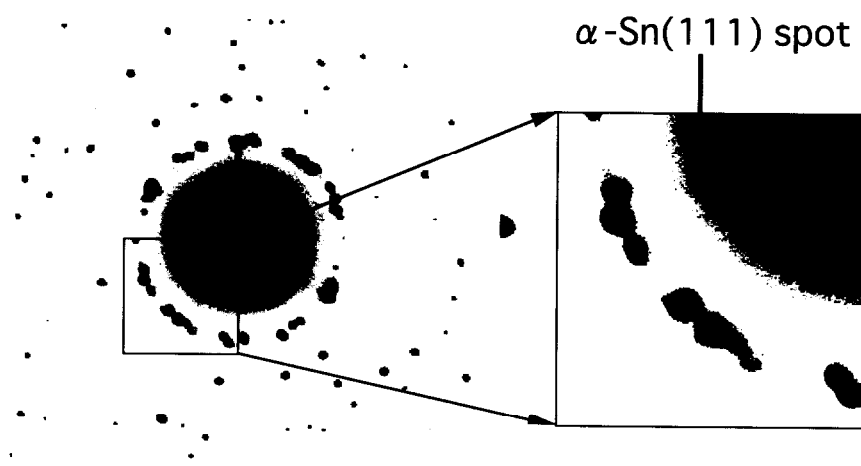
図 3.22 は、アモルファスカーボン上にできた Sn 粒子を上から見た高分解能像 (plane view) である。(a)は、6.9 nm の粒子を [010] 方位からみた像であり、(100) や (110) 晶壁面が明瞭に見られる。一方、(b)は、4.4 nm の粒子を [001] 方位からみた粒子であり、晶壁面がはっきりしない。図 3.23 は、アモルファスカーボン上にできた Sn 粒子を横から見た高分解能像 (profile view) であり、ビデオから再生した像である。(a)は、5.5 nm の粒子を [001] 方位からみた像であり、晶壁面が見られる。(b)は、5.0 nm の粒子を [010] 方位からみた像であり、晶壁面が見られる。一方、(c)、(d)は、4.5 nm の同一粒子を [001] 方位からみた像であり、(d)は、(c)の数秒後の像である。(c)と(d)から、この粒子は、120K においても、粒子内部の像がゆっくりではあるが変化していることがわかる。しかし、この粒子は粒子内部の像が微結晶域が多数集まった像とは異なることから、固相粒子と判断した。

以上より、120 K においても、4.5 nm より大きい粒子は、晶壁面をもつ固相粒



TEM image from the thin film (a)

thickness:220 nm



TED pattern taken from Sn thin film (b)

図3.21 Sn薄膜冷却後の構造観察

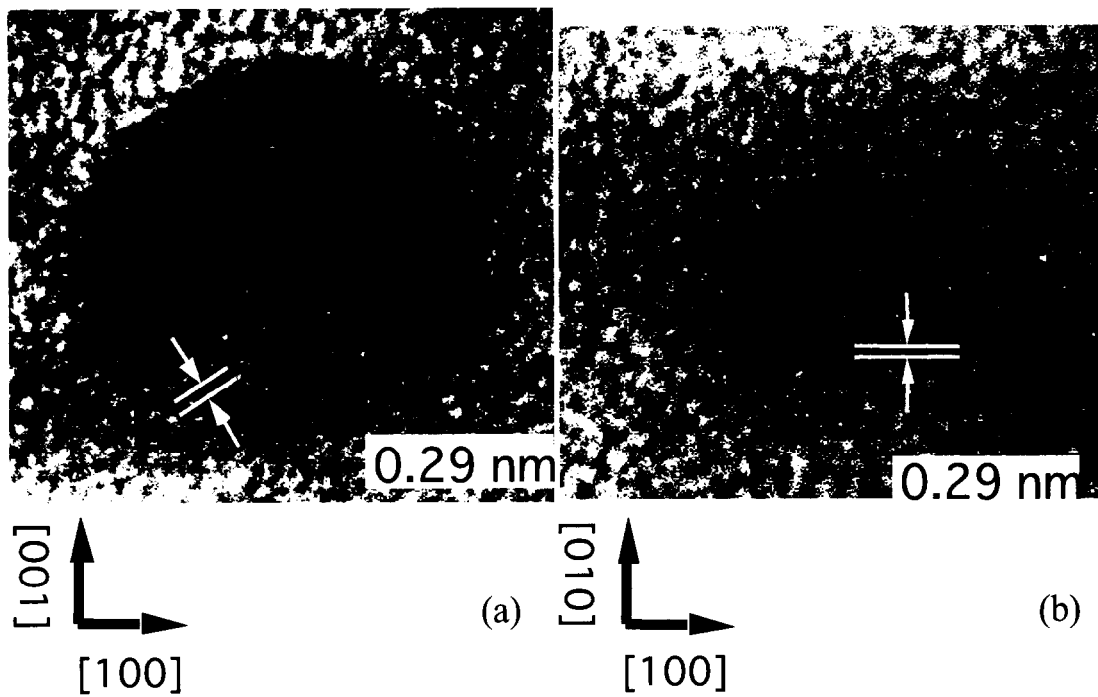


図3.22 120KにおけるSnナノ粒子観察例
(a) $d=6.9$ nm、(b) $d=4.4$ nm

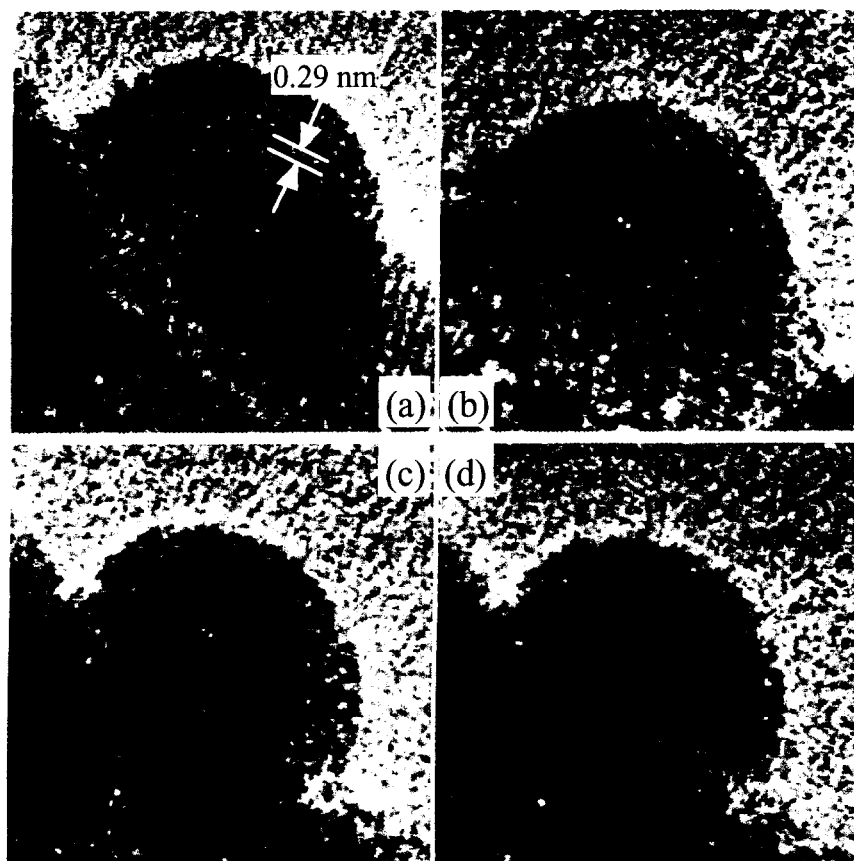


図3.23 120KにおけるSnナノ粒子の観察例
(a) $d=5.5$ nm、(b) $d=5.0$ nm、
(c) $d=4.5$ nm、(d) (c)の数秒後の粒子像

第3章

子であるが、以下では、晶壁面のはっきりしない粒子となることがわかった。

3.7 考察

本研究では、室温から 120°Cまで温度を変えながら、2 から 10 nm の Sn 粒子について観察を行った。図 3.24 は、図 3.18(b)の各境界線より適当な粒子半径の逆数に対する数値をプロットしたものである。赤の三角形は固液および固相・中間相境界より得た数値であり、紫の三角形は中間相・液相境界より得た数値である。この図には、Wronski[93]、Lai[40]、Bachels[106]が得たデータも示した。ただし、Bachels らの測定した粒子は、470 個からなる粒子であり、1 原子当たりの体積よりサイズ 3 nm と見積もった。Wronski と Lai の結果は、固相粒子と液相粒子が平衡状態にある温度を融点と考えて（モデル 1 [38]）得られた式

$$T = T_o \left[1 - \frac{4}{\rho_s L d} \left\{ \sigma_s - \sigma_l \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{\frac{2}{3}} \right\} \right] \quad (3-3)$$

よりも、粒子は表面より融解してゆき、融点直下にて厚さ δ の融液層を形成していると考えて（モデル 2 [92]）得られた式

$$T = T_o \left[1 - \frac{4}{\rho_s L} \left\{ \frac{\sigma_{sl}}{d - 2\delta} + \frac{\sigma_l}{d} \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \right) \right\} \right] \quad (3-4)$$

によって説明できるとした。Lai は、実験結果と式(3-4)をフィッティングすることで、

$$T = 232 - 782 \left(\frac{3.04}{r - \delta} - \frac{1}{r} \right) \quad (3-5)$$

の関係式（図 3.24 中の青線）を得た。この式の固液境界線は、図 3.24 にあるように彼らや Wronski の実験結果をよく説明している。しかし、Lai の論文に疑問点が残った。彼らは、式(3-5)を導出する際、各物理量の値として、

固相・液相界面エネルギー $\sigma_{sl} = 48 \pm 8 \text{ dyn/cm}$

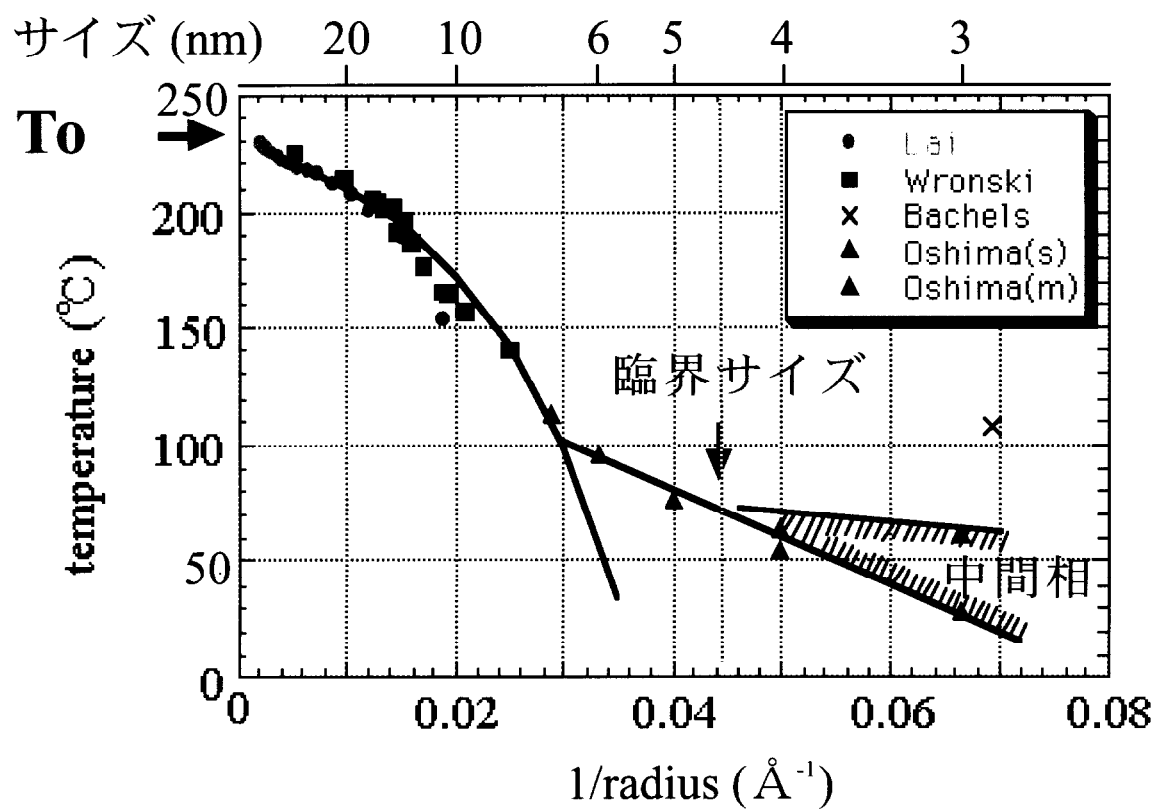


図3.24 粒子半径の逆数に対する融点の測定結果
 青線は、Wronski及びLaiの実験結果にフィッティング
 して得られたモデル2に基づく固液境界線、
 赤線は、本実験で得た境界線
 紫線は、中間相と液相の境界線

第3章

液相表面エネルギー	$\sigma_l=550 \text{ dyn/cm}$
固相原子密度	$\rho_s=7.18 \text{ g/cm}^3$
液相原子密度	$\rho_l=6.98 \text{ g/cm}^3$
潜熱	$L=5.9 \times 10^8 \text{ erg/g}$
表面融解層	$\delta=1.8 \text{ nm}$

を用いている [40]。しかし、これらの値を式(3-4)に代入すると関係式

$$T = 232 - 173 \left(\frac{3.04}{r - \delta} - \frac{1}{r} \right) \quad (3-6)$$

が得られ、式(3-5)と大きく異なることがわかる。この理由は、おそらく潜熱 L の取り扱い方によると思われる。彼らは、ナノ粒子の融解において、潜熱に寄与するエントロピーの変化は固相である殻の体積分だけになるため、見かけの潜熱はバルクの潜熱の（固相殻の体積分）/（全体積）倍に減じることを主張している。もし、そうであるならば、式(3-4)においても潜熱 L の粒子サイズ依存性を考慮する必要があるからである。しかし、彼らの論文にはこの点について具体的に述べられていない。

Lai らの求めた固液境界線は、サイズ（直径）40 から 8nm（ $1/\text{radius}$ は $0.025 \text{ \AA}^{-1}$ となる）までの彼らが得た観察結果とよく一致する。さらに、この曲線は、本研究で得た径 7 nm における融点が 110°C であるという結果（図 3.24 にて赤い三角でプロットしたうち最も左の点）とも一致している。このことは、サイズおよそ 7 nm より大きいサイズにおいて、彼らが主張しているナノ粒子の融解における表面融解の存在を支持するものである。しかし、さらに粒子サイズが小さくなると、この境界線から予想される融点は急激に下がり、径 6 nm では 50°C になる。一方、本研究の結果より、融点は 6 nm にて約 90°C 、5 nm にて約 75°C 、4 nm にて約 55°C となり、ゆるやかに下がる。サイズ 7 nm 以下の粒子に対するこの相違は、これらの粒子が融解する時点での表面融解層は粒子サイズが小さくなるにつれて薄くなる傾向にあると考えることによって説明できる。すなわち、Wronski や Lai らが得た固液境界線の式(3-5)において、サイズ 7 nm 以上に対し表面融解層 $\delta=1.8 \text{ nm}$ であったが、6 nm にて $\delta=1.6 \text{ nm}$ 、5 nm にて $\delta=1.2 \text{ nm}$ 、4 nm にて $\delta=0.9 \text{ nm}$ になるとすれば本研究の結果が説明できる。サイズ 7 nm の粒子においても、表面融解層が 1.8 nm であるため、表面融解層の体積は全体の 8 割にも達するため、これよりも小さいサイズの粒子は、表面融解層が 1.8 nm

まで広がらないで粒子全体が融解することは十分考えられる。見なせる。もし、サイズ7 nm以下において、表面融解と同時に粒子全体が融解している（モデル1）と考えれば、融点において固相粒子と液相粒子が平衡状態にあるため、融点は、粒子半径の逆数に対し単調に比例することになる。しかし、実際の測定点を見る限り、粒子半径の逆数に対し単調に融点は下がっていないため、この考え方については、否定的である。

本研究で、サイズ5 nm以下において Sn ナノ粒子は微結晶域が多数集まったアモルファス構造をもつか、あるいは、液体中に微結晶域が形成されている構造であることを示した。これは、サイズが小さくなるにつれて、最安定構造より少し高いエネルギーをもつ多数の励起状態が現れるため[73]、固相・液相相転移より低い温度領域、すなわち、中間相において、時間的に複数の励起状態間を遷移している状態があると考えられる。Berry はナノ粒子のもつ剛性度をオーダーパラメーターとして固相・液相相転移を説明している[63]。この剛性度は、励起状態間の遷移確率に依存している。従って、5 nm以下の Sn ナノ粒子で新たに観察された像は、Berry の見出した準固相に対応していると考えられる。この場合、本研究で得られた固相・中間相相転移点は凝固点に相当し、中間相・液相相転移点は融解点に相当する。高木は、Pb 薄膜（粒子）の凝固点と融解点を調べ、厚さ約5 nm程度の時、凝固点が175°C、融解点が280°Cとなる（バルクの融点は328°C）ことを報告している[39]。高木らは、粒子内における結晶核の形成速度が遅くなることを凝固点が低下する理由として説明している。本研究では、サイズ約5 nm程度まで、凝固点と融解点の差は見られていない。本研究では基板との接触の少ない粒子を選び、個々の粒子について観察している点、つまり、基板として高木は ZnS、PbS、MoS₂、SiC等を用いているのに対し、本研究では粒子との相互作用が少ないものとしてアモルファスカーボンを使用している点で異なる。しかし、サイズが小さくなるにつれて凝固点と融解点の差が広がることでは一致している。

3. 8 まとめ

本研究では、超高真空・透過型電子顕微鏡を用いてサイズ2から10 nmの Sn ナノ粒子について、20°Cから120°Cの温度範囲で高分解能観察を行った。その結

第3章

果、

- (1) 液相粒子は、球形で一様なコントラストであった。
- (2) 固相粒子は、(100)、(110)、(101)ファセットで囲まれ、粒子全体に格子縞が現れる。格子縞は絶えず変化している。
- (3) 固相粒子は、サイズ 4.5 nm 以下においてファセットが不明瞭になり、外形は球状になる。
- (4) 粒子の融点は、サイズ 4.5 nm 以上では表面融解があるとしたモデルで説明できた。
- (5) サイズ 7 nm 以上では、Wronski や Lai らと一致し、表面融解層 1.8 nm であった。
- (6) サイズ 4.5 - 7 nm では、サイズともに表面融解層が薄くなり、サイズ 5 nm にて 0.9 nm になることがわかった。
- (7) サイズ 4.5 nm 以下では、格子が局所的に生成消滅する粒子像を液相と固相の温度領域で観察できた（中間相）。
- (8) この中間相粒子は、微結晶域が多数集まったアモルファス構造か、あるいは、液体中に微結晶域が形成されている構造と考えられる。
- (9) サイズ 4.5 nm 以下では、Berry が提案したように固相・中間相境界は凝固点に相当し、中間相・液相境界は融解点に相当することが考えられる。
- (10) Sn 多結晶を 120K に冷却すると、 α -Sn と β -Sn 構造の粒が混在していた。
- (11) Sn 薄膜を 120K に冷却すると、弱い α -Sn(111) スポットを観察できた。

第4章

第4章 In ナノ粒子の安定構造

4. 1 In ナノ粒子に関する従来の研究

インジウムは、バルク結晶において体心正方格子 (bct , $a_{bct}=0.325\text{ nm}$, $c_{bct}=0.494\text{ nm}$) をとる。面心正方格子 ($a=\sqrt{2}a_{bct}$, $c=c_{bct}$) と見なすと、In 結晶は、常温常圧で c 軸と a 軸比、 $c/a=1.07$ をもつ。この In 結晶に高圧力を印加すると、 c/a 比は増加していく[111]。Yokozeki らは、アルゴンガス中に形成した In ナノ粒子を電子線回折法によって解析し、サイズ 6 nm 以下になると、 c/a の値がバルクの値より下がり始め、サイズ 4 nm で、 $c/a=1$ になること、つまり、面心立方格子になることを見いだした (図 4.1) [90]。また、古屋らは、超高真空透過型電子顕微鏡を用いて In ナノ粒子が多重双晶構造をもつことを観察している (図 4.2)。彼らは、インジウム多重双晶粒子の場合、構成する各四面体結晶の構造が均一でなく、面心立方構造の金属がつくる MTP とは同じでないことを主張している [112]。

インジウムのナノ粒子が立方晶構造をもつという Yokozeki の報告は興味深い。本研究では、In ナノ粒子の安定構造を超高真空透過型電子顕微鏡を用いて調べる。サイズ 10 nm 以下の In ナノ粒子は、室温観察で、方位揺動や構造揺動をおこすため、どの構造が安定構造であるかがわからない。そこで、液体窒素冷却ホルダーにより、予め清浄化したアモルファスカーボン超薄膜の上に室温でインジウムを蒸着し、In ナノ粒子を形成した後、液体窒素を用いてゆっくり冷却し、 120 K にて In ナノ粒子を観察した。観察した粒子は、サイズ $3\text{ -}20\text{ nm}$ であった。

4. 2 In ナノ粒子のその場観察

4.2.1 室温観察

サイズ 10 nm の In ナノ粒子は、室温観察において方位揺動、あるいは、単結晶構造と多重双晶構造間を揺動する。このような揺動は、サイズが小さくなるにつれて頻度が大きくなり、サイズ $4\text{ -}6\text{ nm}$ 付近の粒子では、ファセットは見え

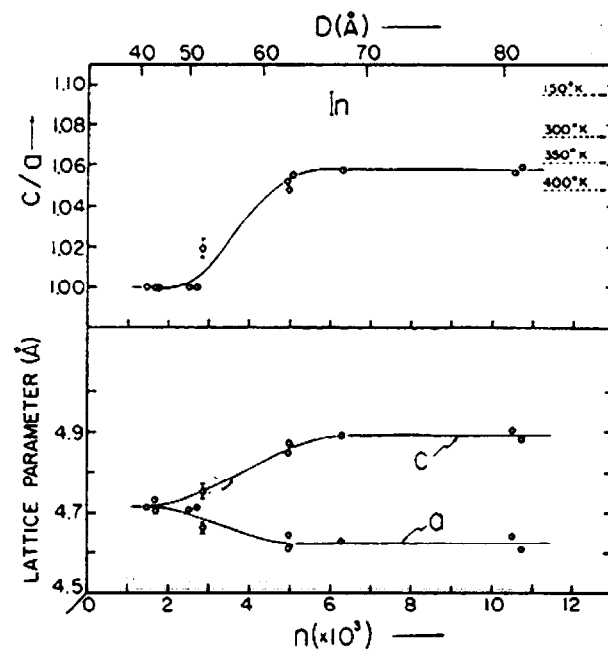


図4.1 In微粒子構造のサイズ依存性

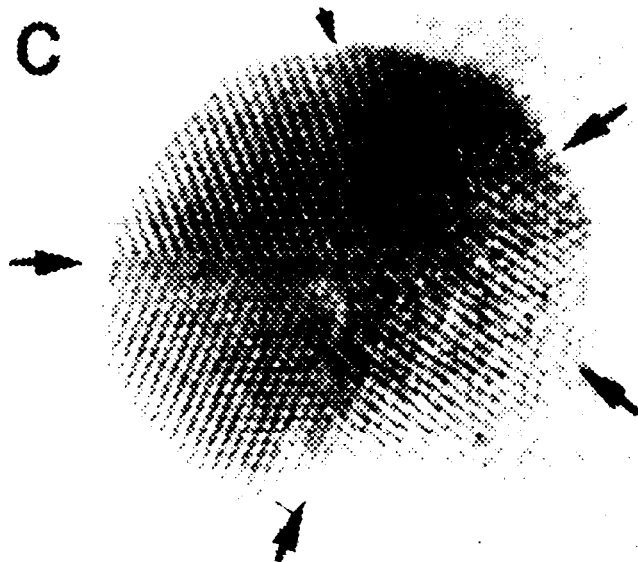


図4.2 In微粒子の多重双晶構造
(サイズ約10 nm)

るが、格子縞は瞬間的にしか見えず、安定構造が判らなかった。図 4.3 は、比較的大きいサイズの In ナノ粒子の動的観察例である。

図 4.4 は、In ナノ粒子の動的観察をした際のスナップショットである。10 nm 程の大きな粒子でも、双晶構造あるいは、多重双晶構造が見られた。一对の双晶からできている双晶構造は、多重双晶構造と単結晶構造間を構造揺動している際にしばしば観察された。

4.2.2 低温観察[113]

図 4.5 は、120K で観察した In ナノ粒子の典型的な高分解能像を示す。図 4.5(a) は単結晶構造粒子であり、図 4.5(b) は正十面体 (Decahedron) の多重双晶構造粒子である。単結晶構造と多重双晶構造の粒子のヒストグラムを図 4.6 に示す。四角は単結晶粒子、三角は正二十面体粒子 (Icosahedron)、菱形は正十面体粒子 (Decahedron) である。このヒストグラムでは単結晶粒子の数がサイズ 8 nm でピークとなっているが、これはインジウムの蒸着量によるもので、本質的なことではない。サイズが小さくなるにつれて、単結晶粒子の数が多重双晶粒子に比べ相対的に減少することがわかる。面心立方金属の多重双晶粒子と同様、サイズが小さくなるにつれて多重双晶の In 粒子がより安定になる。しかしながら、面心立方金属の多重双晶粒子は正二十面体粒子 (Icosahedron) になるのに対し、インジウムの多重双晶粒子は、正十面体粒子 (Decahedron) になる。この相違については、後の節で議論する。

インジウムナノ粒子が立方晶になるのか否かを確かめるため、試料の広い範囲からの回折パターンを得た。リング状に現れた回折スポットの距離より格子間隔を求めたところ、体心正方晶、面心立方晶そして多重双晶のいずれにも対応しており、立方晶の存在を結論づけるには十分な結果ではなかった。この理由は、ナノ粒子のサイズが小さいこともあり、回折スポットの距離の測定に 3% 程度の誤差があること、そして、多重双晶と立方晶の格子間隔の違いも 3% 程度であることによる。

実験では、[101] 方位から見た高分解能像と [110] 方位から見た高分解能像を得ることができた。図 4.7(a)、(b) は、それぞれサイズ 5 nm の In ナノ粒子を [101] 方位から見た粒子像と、サイズ 9 nm の In ナノ粒子を [110] 方位から見た粒子像である。これらの粒子形状は対称性が高く、平衡形であると言える。ウルフの

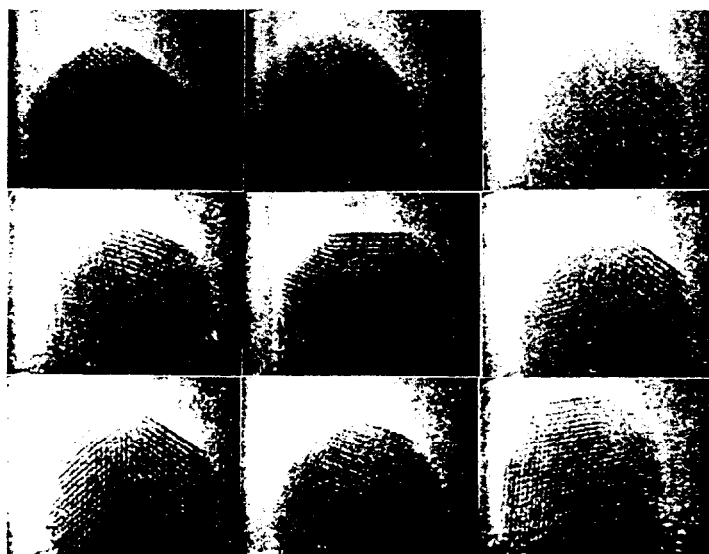


図4.3 大きいIn粒子の動的観察例
サイズ7.5 nm
時間間隔は平均1.5sec.である。

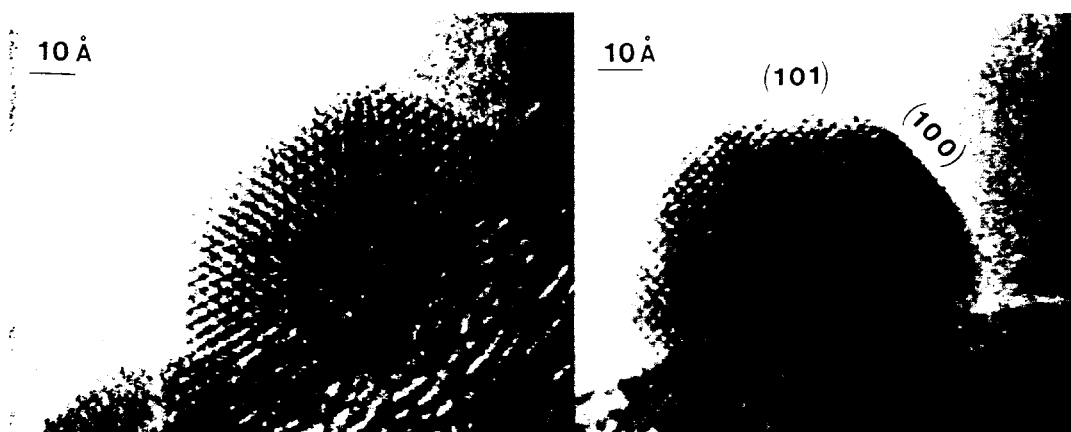


図4.4 大きいIn粒子の高分解能TEM像

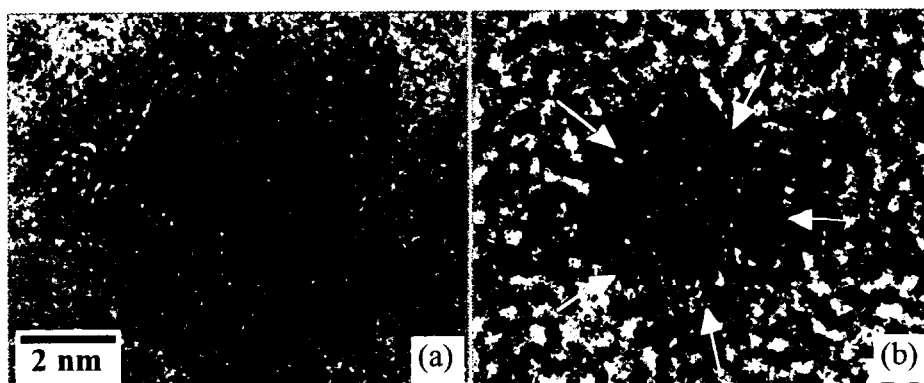


図4.5 120Kにて観察したIn ナノ粒子の高分解能像

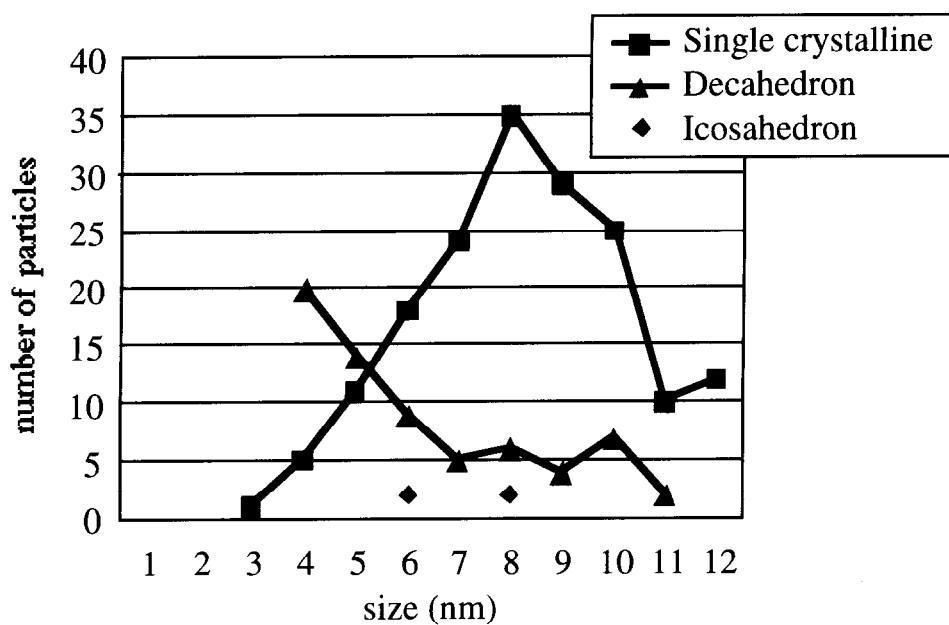


図4.6 各構造のヒストグラム

定理より、[101]方位からの粒子像から、 $\gamma_{100} = 1.14\gamma_{111}$ が得られ、[110]方位からの粒子像から、 $\gamma_{001} = 1.25\gamma_{111}$ が得られる。ここで γ_{hkl} は正方晶粒子における(hkl)面の表面エネルギーである。(101)面は粒子サイズに関わらず2、3原子間距離程度の幅しか見られない。このことは、このファセットは稜にある原子が欠けてできていることを示しており、(101)面の表面エネルギーは相当高いと思われる。従って、以後の議論では(101)面のファセットは無視した。

図4.7(c)、(d)は、それぞれ(a)、(b)の像をフーリエ変換して得られたパターンであり、それぞれ格子縞に対応したスポットが現れている。このスポット間の角度測定より、互いに交差する{111}格子縞のなす角は、[101]方位からみた像(図(a))では73度であり、[110]方位からみた像(図(b))では67度であった。これは、 ± 0.5 度の範囲でバルクIn結晶の値と一致する。

図4.8は、サイズ10 nm以上のInナノ粒子の[101]方位からの高分解能像である。このような大きいサイズの粒子では、たいがい図中に矢印で示す[111]方位に伸びた形状をしていたことから、この[111]方位が成長方向と考えられる。従って、この粒子の形状は、図4.6の粒子のように対称的ではなく、成長形と考えられる。室温におけるInナノ粒子の動的観察では、サイズ10 nm以上のInナノ粒子では方位揺動や構造揺動がほとんど見られなかった。そのため、成長中の形状が、冷却後もそのまま残ったと言える。一方、室温で方位揺動や構造揺動を起こしていたナノ粒子は、冷却によって、安定構造に落ち着いたと考えられる。

図4.9は、立方晶の場合、および、正方晶の場合の高分解能像の見え方の違いを示した図である。図(a)は、立方晶粒子を[110]方位からみた像であり、互いに交差する{111}格子縞のなす角度は、70.5度である。図(b)は、正方晶粒子を[110]方位からみた像であり、互いに交差する{111}格子縞のなす角度は、66.6度である。図(c)は、正方晶粒子を[101]方位からみた像であり、互いに交差する{111}格子縞のなす角度は、72.6度である。図(d)は、c/a値と{111}格子縞のなす角度の関係を示した図である。太線は、[101]方位からみた像における角度であり、斜線は、[110]方位からみた像における角度である。矢印で示した値は、左よりそれぞれ立方晶、室温でのバルクIn結晶、120 KでのバルクIn結晶のc/a値を示す。室温では、 $a=0.460$ nm、 $c=0.495$ nmより $c/a=1.076$ であり、120 Kでは、 $a=0.456$ nm、 $c=0.494$ nmより $c/a=1.083$ になる。正方晶と立方晶では{111}格子縞のなす角度には2度あるいは4度の違いがある。サイズ3 - 11 nmの単結晶粒子について{111}格

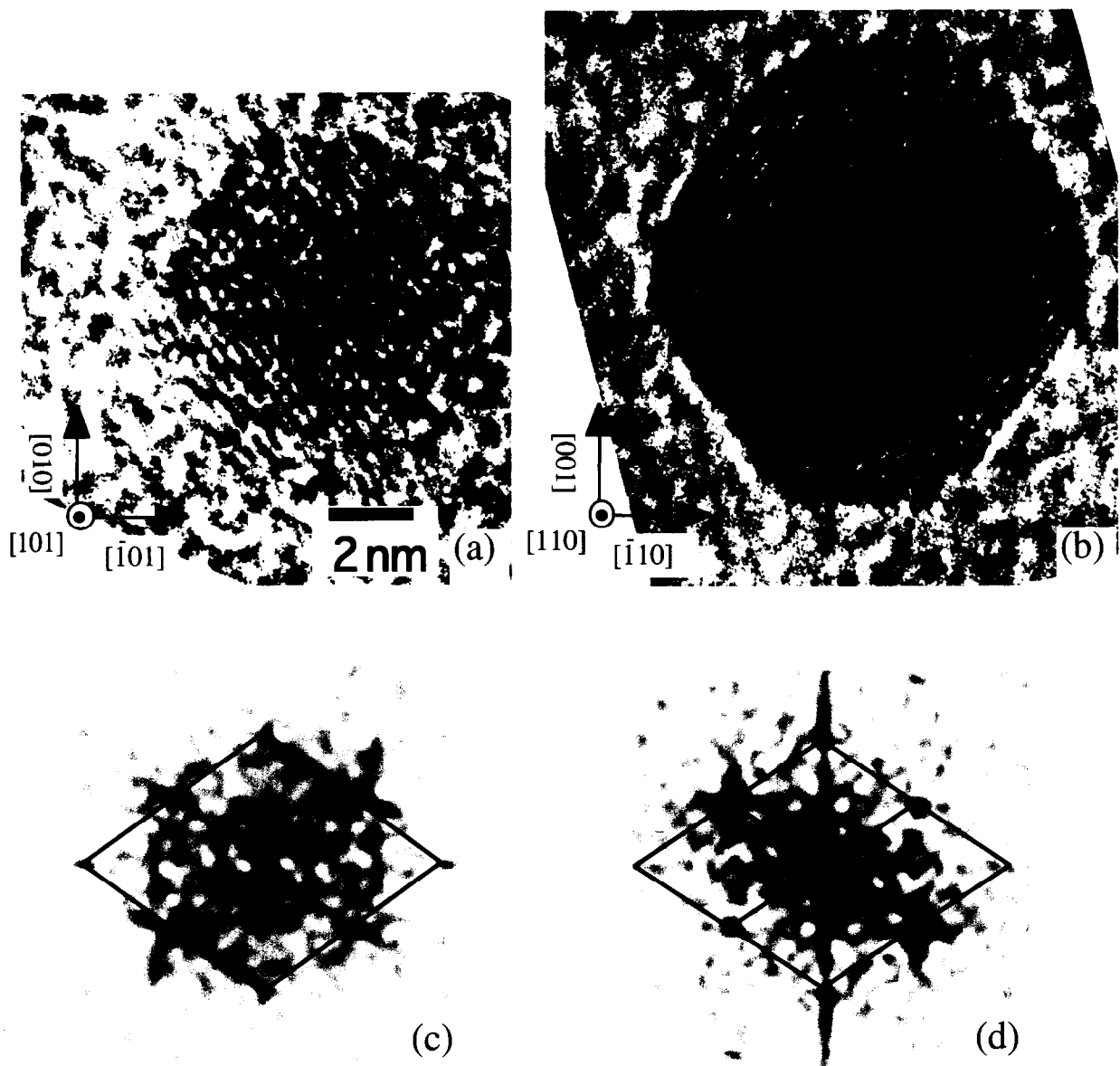


図4.7 正方晶In粒子の高分解能TEM像.

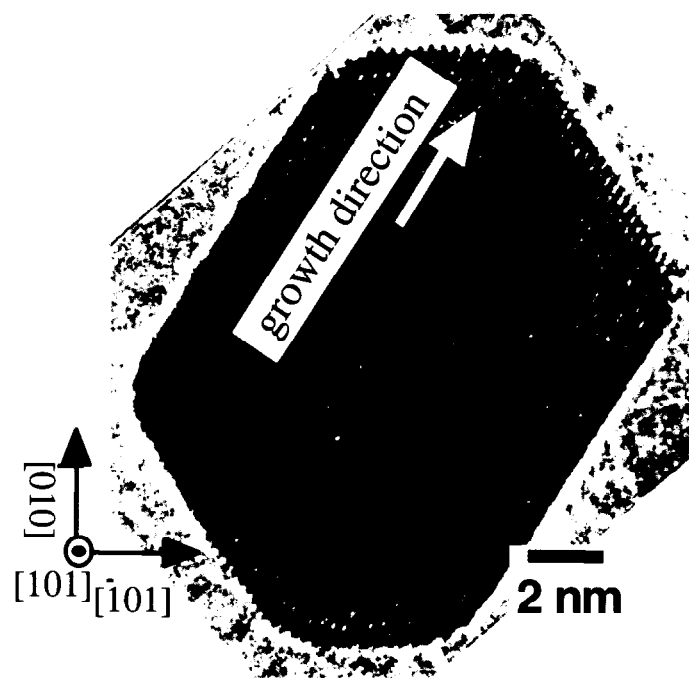


図4.8 対称的でない形状をもつ大きい粒子の観察例

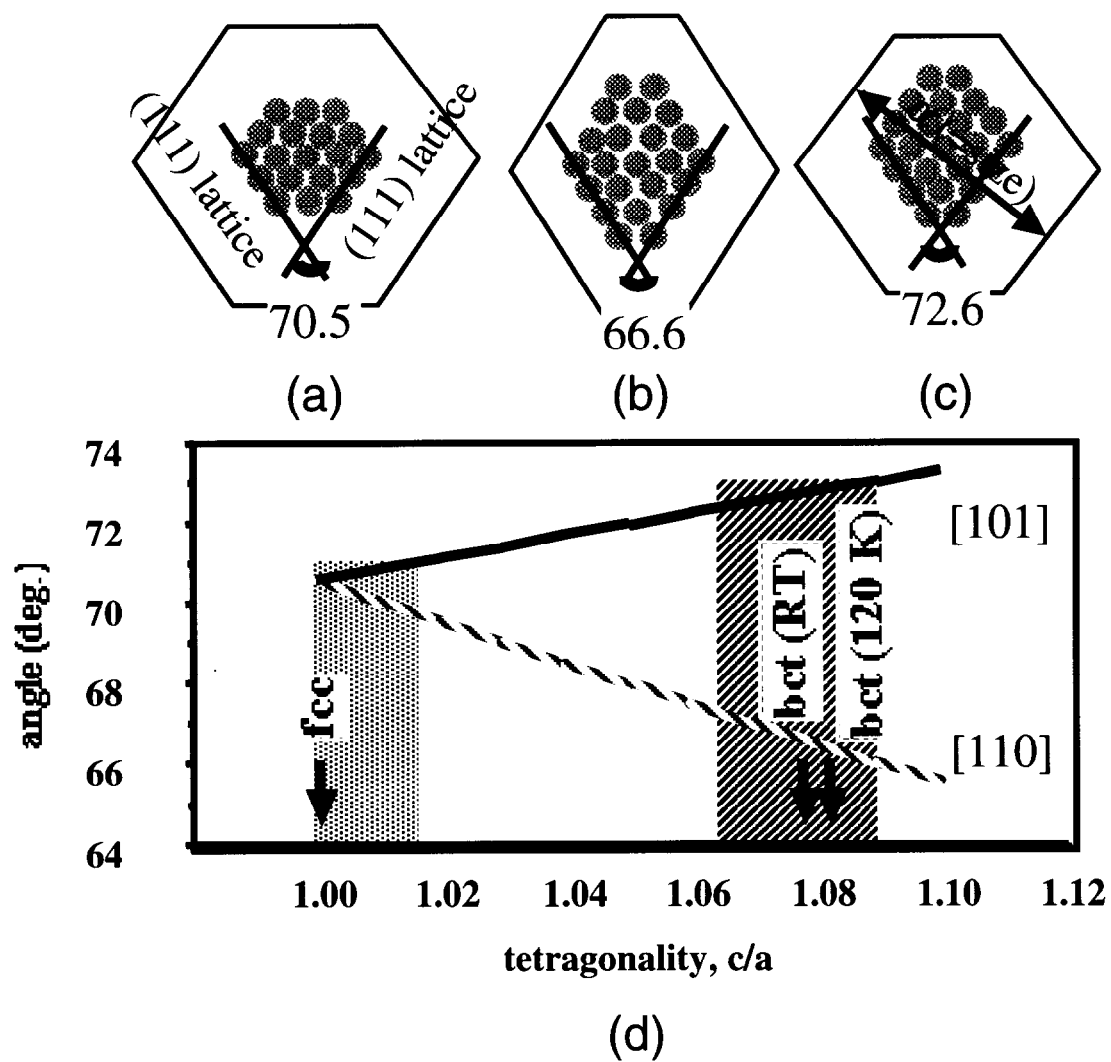


図4.9 正方晶および立方晶In粒子の高分解能像の見え方

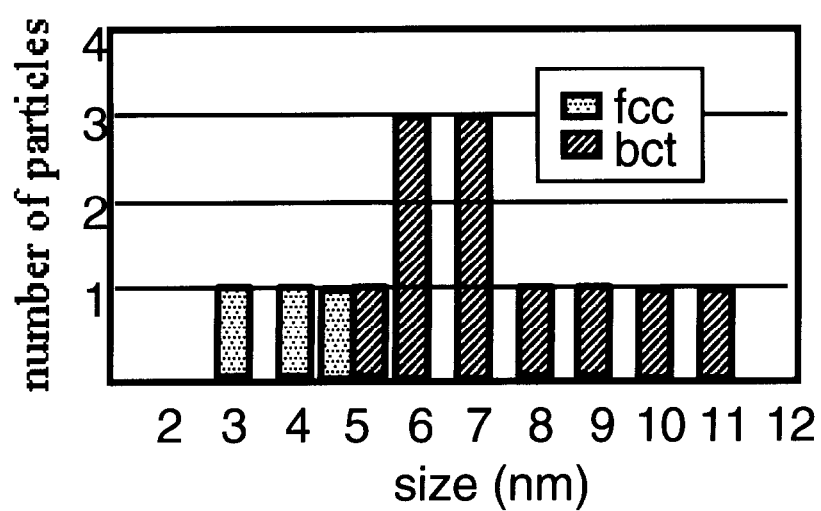


図4.10 正方晶および立方晶粒子のヒストグラム

子縞のなす角度から、すべての粒子が図 5.8(d)のグラフに示した灰色および斜線の領域に相当する角度をもっておらず、 c/a 値は少なくとも 1.02 から 1.06 の間の値をとらないことがわかった。このことは、In ナノ粒子が、バルクと同じ c/a 値をもつ正方晶になるか立方晶になることを意味する。また、この結果より測定誤差が ± 0.5 度程度であると見積もることができた。図 4.10 は、各サイズにおける立方晶粒子と正方晶粒子の数を示したヒストグラムである。粒子サイズは、図 4.9(c)に示したように向かい合った(111)ファセット間の距離で測定しているため、(111)格子縞の整数倍で表される。従って、粒子サイズは離散的な数値になる。ここではこの値を四捨五入して、粒子サイズを 1 nm 刻みで表示した。この図より、粒子サイズ 5 nm 以下において立方晶になることがわかる。つまり、In ナノ粒子は、粒子サイズ 5 nm 以下では立方晶粒子であり、粒子サイズ 5 nm 以上ではバルクと同じ c/a 値をもつ正方晶粒子であること、そして、この構造変化は臨界サイズ 5 nm で急峻に起こると結論づけられる。

図 4.11(a)、(b)は、それぞれサイズ 5 nm、および、4 nm の In ナノ粒子の高分解能像である。また、図 4.11(c)、(d)は、それぞれ図(a)、(b)をフーリエ変換したパターンである。これらのパターンには、格子縞に対応したスポットが現れており、スポット間の角度より、(111)格子縞の交わる角度がそれぞれ 70.0° と 70.8° であった。また、この図から、立方晶粒子の形状が正方晶粒子と異なることがわかる。すなわち、ウルフの定理より、 $\Gamma_{100} = \Gamma_{001} = \Gamma_{111}$ であった。ここで、 Γ_{hkl} は立方晶粒子における(hkl)面の表面エネルギーである。この立方晶粒子における表面エネルギーの等方性は、この粒子の外形は球が内接するような多面体であり、体積に対する表面積の大きさが最も小さい多面体形状をもつことを示す。図 4.12(a)、(b)は、それぞれ正方晶粒子と立方晶粒子の形状を模式的に示した図である。

Yokozeki らは、緩やかに立方晶粒子になると結論している点異なる。彼らは、アルゴンガス中の In ナノ粒子を観察しているのに対し、本研究では、超高真空内でアモルファスカーボン膜上にできた In ナノ粒子を観察しているなど実験条件が異なるため、相違があると考えられる。

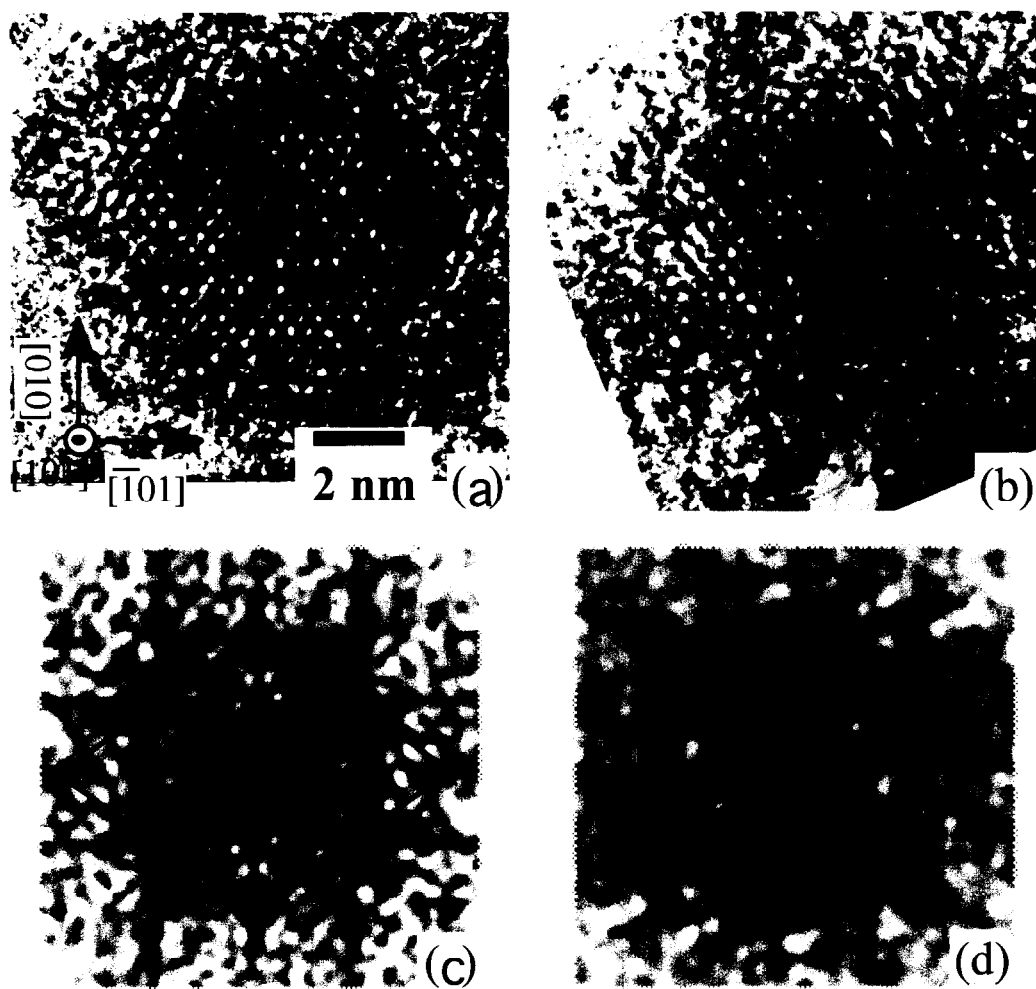


図4.11 立方晶粒子の高分解能像

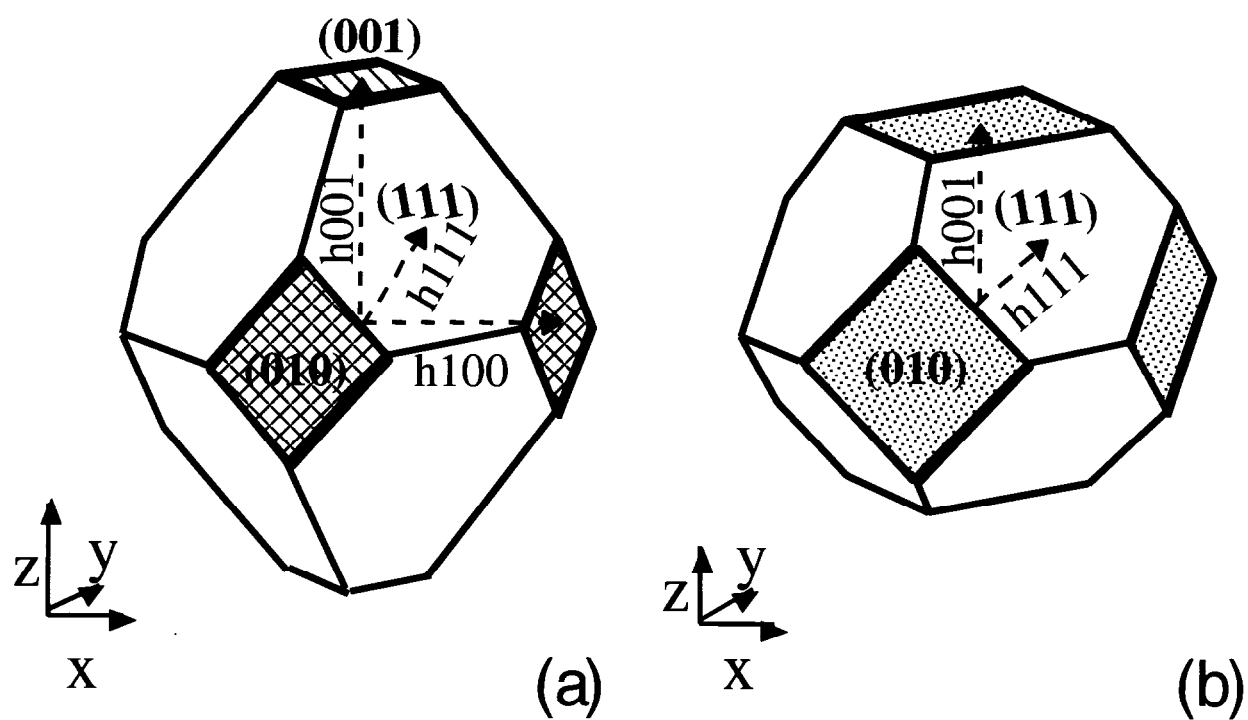


図4.12 正方晶および立方晶粒子の形状の模式図

第4章

4.3 立方晶 In ナノ粒子の安定性

正方晶粒子と立方晶粒子の臨界サイズは、5nm であり、急峻であった。このことをギブスの自由エネルギーを求めて、理論的に検討した。気相から正方晶粒子へ凝縮した場合と、立方晶粒子へ凝縮した場合のエネルギー差 ΔG を考える。正方晶粒子の体積が V 、立方晶粒子の体積が $V + \Delta V$ とする。温度 T における正方晶粒子と立方晶粒子の自由エネルギーの差は、

$$\Delta G = \Delta E_s V + \Delta A_s V^{\frac{2}{3}} - T \Delta S \quad (4-1)$$

で表される。ただし、 ΔE_s は、立方晶と正方晶の格子変化に伴う単位体積あたりの歪みエネルギーであり、 ΔA_s は、単位表面積あたりの正方晶粒子と立方晶粒子の平均の表面エネルギー差であり、 ΔS は、正方晶粒子と立方晶粒子のエントロピーの差である。式(4-1)において、正方晶粒子と立方晶粒子の体積変化分 ΔV は、全体積 V の高々0.02%程度であるので、この変化分による表面積の変化は無視した。

正方晶から立方晶へ変化する際の歪みテンソルは、

$$e_{xx} = e_{yy} \quad (4-2)$$

$$e_{zz} = \frac{a}{c}(1 + e_{xx}) - 1 \quad (4-3)$$

となる。そこで、歪みエネルギーは、

$$\Delta E_s = \frac{1}{2} C_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2) + C_{12} e_{xx} e_{yy} + C_{13} e_{zz} (e_{xx} + e_{yy}) + \frac{1}{2} C_{33} e_{zz}^2 \quad (4-4)$$

である。ここで、室温において面心正方晶を単位胞にとった場合のインジウムバルク結晶の弾性定数 C_{ij} は、体心正方晶にとった場合の値を変換して、

$$C_{11} = C_{22} = 4.81 \times 10^{11} \text{ dyns/cm}^2$$

$$C_{12} = 3.59 \times 10^{11}$$

$$C_{13} = 4.05 \times 10^{11}$$

$$C_{33} = 4.44 \times 10^{11}$$

$$C_{44} = 0.655 \times 10^{11}$$

$$C_{66} = 0.86 \times 10^{11}$$

となる[114]。式(4-2)、(4-3)、(4-4)より ΔE_s を最小にするような値を求めると、

$$\Delta E_s = 6.20 \times 10^7 \text{ erg/cm}^2$$

第4章

$$e_{xx} = 2.41\%, \quad e_{zz} = -4.78\%$$

が得られた（本来は、 ΔG が最小になるように e_{xx} を決めるべきである。しかし、 $T\Delta S$ の項が $\Delta E_s V$ の項に比べて十分に小さいこと、および、 e_{xx} と ΔA_s の関係が明らかでないため、 ΔE_s を最小にするような e_{xx} を求めた）。この場合、立方晶の格子定数 $a'=0.471$ nmになる。Yokozekiらは、In ナノ粒子が0.47 nmの格子定数をもった立方晶になると報告しており、この解析結果と一致している。

次に、表面エネルギーの項、

$$\Delta A_s = (\Gamma_{111} S_{111}^c + \Gamma_{100} S_{100}^c) - (\gamma_{111} S_{111}^i + \gamma_{100} S_{100}^i + \gamma_{001} S_{001}^i) \quad (4-5)$$

を計算した。ここで、 S_{hkl}^i と S_{hkl}^c は、それぞれ正方晶粒子、立方晶粒子における(hkl)面の面積を $V^{2/3}$ で規格化した際の係数である。正方晶粒子の係数は、 $S_{111}^i = 4.21$ 、 $S_{100}^i = 0.82$ 、 $S_{001}^i = 0.27$ となり、立方晶粒子の係数は、 $S_{111}^c = 3.15$ 、 $S_{100}^c = 2.10$ となる（詳細な導出については Appendix Bを参照のこと）。前節で求めた、 $\gamma_{100} = 1.14\gamma_{111}$ 、 $\gamma_{001} = 1.25\gamma_{111}$ 、 $\Gamma_{100} = \Gamma_{001} = \Gamma_{111}$ を用いると、

$$\Delta A_s = 5.25\Gamma_{111} - 5.48\gamma_{111} \quad (4-5')$$

と表される。

次に、体積変化によるエントロピーの変化分、

$$T\Delta S = 3gk_B T \left(\frac{\Delta V}{V} \right), \quad (4-6)$$

を計算する。ここで、 g はグリューナイズン定数であり、金属に対しては約2である[115]。また、 k_B は、ボルツマン定数である。これより、120 Kで、

$$T\Delta S = (0.155 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3) \times V$$

になる。以上より、

$$\Delta G = 6.05 \times 10^7 V + (5.25\Gamma_{111} - 5.48\gamma_{111}) V^{\frac{2}{3}} \quad (4-7)$$

である。

次に、粒子サイズ、 d 、と体積 V の関係を求めた。前節で述べたように、粒子サイズ、 d 、は、向かい合った(111)ファセット間の距離で定義している。従って、図 5.11(a)の形状より、

$$V = 0.778d^3 \quad (4-8)$$

となる（導出については Appendix Bを参照のこと）。従って、サイズ $d=5$ nmの粒子の体積 $V=97.28 \times 10^{-21}$ erg/cm³となる。式(4-7)において、臨界サイズ5 nmにおいて $\Delta G = 0$ になることから、

$$\frac{\Gamma_{111}}{\gamma_{111}} = 1.04 \quad (4-9)$$

が求まる。ただし、 $\gamma_{111} = 1.02 \times 10^3 \text{ erg/cm}^2$ である。

このことは、正方晶から立方晶へ構造変化することによって、(111)面の表面エネルギーが、式(4-9)に示したように4%増加するのに対し、(100)面や(001)面の表面エネルギーは、

$$\frac{\Gamma_{100}}{\gamma_{100}} = \frac{1.04}{1.14} = 0.91 \quad (4-10)$$

$$\frac{\Gamma_{001}}{\gamma_{001}} = \frac{1.04}{1.25} = 0.83$$

とそれぞれ約9%、17%減少することになる。つまり、格子が歪むことによって表面エネルギーの増減があり、各ファセット面の表面エネルギーが等しくなっている。立方晶インジウム粒子の表面は、正方晶粒子における最安定な(111)面より少なくともエネルギーの高い表面であるにも拘わらず、立方晶インジウム粒子が存在する理由は、異なるファセット面の表面エネルギーが等しくなっているため、球形をとることによって、粒子全体の全表面積を最小にすることが出来るためである。

インジウム粒子が立方晶をもつメカニズムをまとめると、最安定な(111)表面の表面エネルギーが大きくなるにもかかわらず、全表面積が最小になるように形状が球状になることで、全表面エネルギーを得することと言える。そして、この構造変化を実現するには、結晶の対称性の上昇が重要となる。

4. 4 多重双晶構造 In ナノ粒子の安定性

図 4.13 は、観察した多重双晶粒子の典型的な高分解能像である。In ナノ粒子の場合、面心立方金属のナノ粒子と異なり、正十面体構造がほとんどであった。そこで、インジウム多重双晶粒子が一様に歪んでいることを仮定して、それぞれ Decahedron、Icosahedron の弾性エネルギーを求めた。

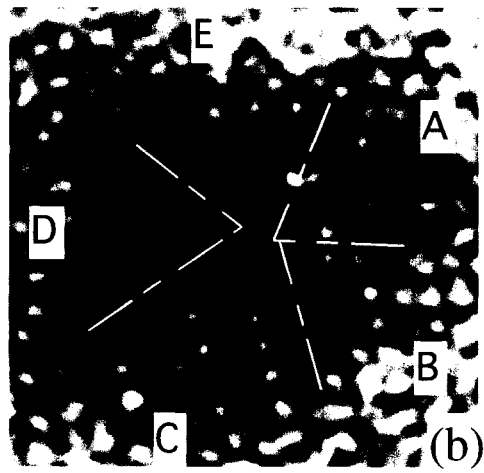
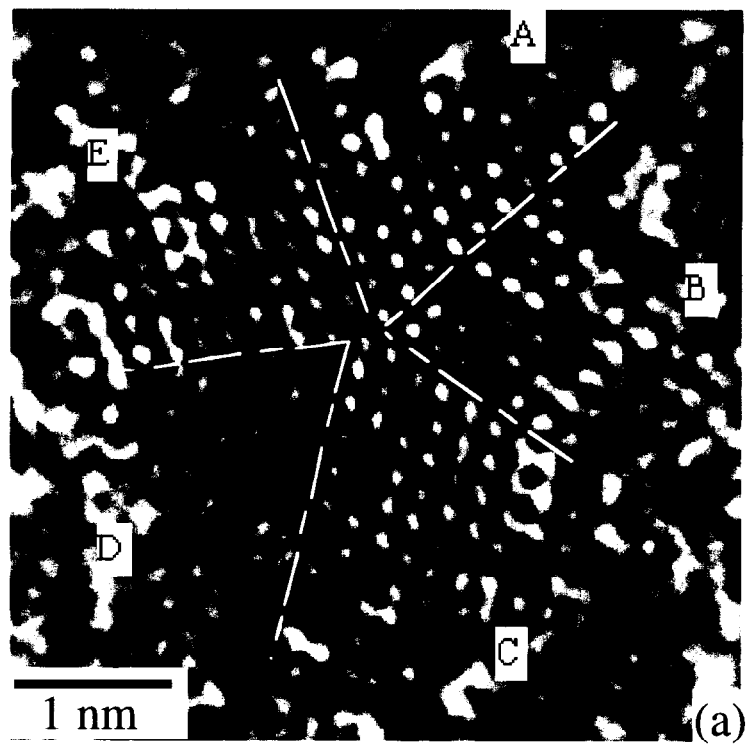


図4.13 In正十面体粒子の高分解能像
波線は双晶面を示す。

第4章

4.4.1 Decahedron の解析

インジウムの四面体の各三角形は、 $c/a=1.076$ より、2つの長辺 ($L=\sqrt{a^2+c^2}$) と1つの短辺 ($l=\sqrt{2a^2}$) からなる二等辺三角形になっている。この正四面体を5つ組み合わせて5回軸をもつ Decahedron をつくるには、対称性よりこの二等辺三角形の長辺を5回軸にし、この四面体を変形することによって面 $A'C'D'$ ($B'C'D'$) が隣り合う面と双晶境界をつくるように組み合わせればよい。

図 4.14 に示すように、A と B 及び C と D が $[001]$ 軸に対しそれぞれ対称になるように四面体 ABCD を配置する。各座標は、

$$\begin{aligned} A: & \left(a, -\frac{a}{2}, \frac{c}{2} \right), \quad B: \left(a, \frac{a}{2}, -\frac{c}{2} \right), \quad C: \left(0, -\frac{a}{2}, -\frac{c}{2} \right) \\ D: & \left(0, \frac{a}{2}, \frac{c}{2} \right), \quad G: (a, 0, 0) \end{aligned}$$

となる。最初に考慮する点は、四面体 $A'B'C'D'$ において、 A' と B' 及び C' と D' が $[001]$ 軸に対しそれぞれ鏡面对称な点になることである。つまり、 G' は、 $[001]$ 軸上になければならない。歪みテンソル $\{e_{xx} \ e_{yy} \ e_{zz} \ e_{yz} \ e_{zx} \ e_{xy}\}$ を用いると座標 G' は、 $(a(1+e_{xx}), ae_{xy}, ae_{zx})$ と表されることより、

$$e_{xy} = e_{zx} = 0 \quad (4-11)$$

であることがわかる。従って、各座標 $A'B'C'D'$ は、

$$\begin{aligned} A': & \left((1+e_{xx})a, -(1+e_{yy})\frac{a}{2}+e_{yz}\frac{c}{2}, -e_{yz}\frac{a}{2}+(1+e_{zz})\frac{c}{2} \right) \\ B': & \left((1+e_{xx})a, (1+e_{yy})\frac{a}{2}-e_{yz}\frac{c}{2}, e_{yz}\frac{a}{2}-(1+e_{zz})\frac{c}{2} \right) \\ C': & \left(0, -(1+e_{yy})\frac{a}{2}-e_{yz}\frac{c}{2}, -e_{yz}\frac{a}{2}-(1+e_{zz})\frac{c}{2} \right) \\ D': & \left(0, (1+e_{yy})\frac{a}{2}+e_{yz}\frac{c}{2}, e_{yz}\frac{a}{2}+(1+e_{zz})\frac{c}{2} \right) \end{aligned}$$

になる。

Decahedron を形成する四面体 $A'B'C'D'$ の幾何学的条件として、 $A'B' \perp C'D'$ と、 $\angle A'OG'=36^\circ$ があげられる。前者より、

$$\{(1+e_{yy})a+e_{yz}c\} - \{(1+e_{yy})a+e_{yz}c\} + \{e_{yz}a+(1+e_{zz})c\} - \{e_{yz}a+(1+e_{zz})c\} = 0 \quad (4-12)$$

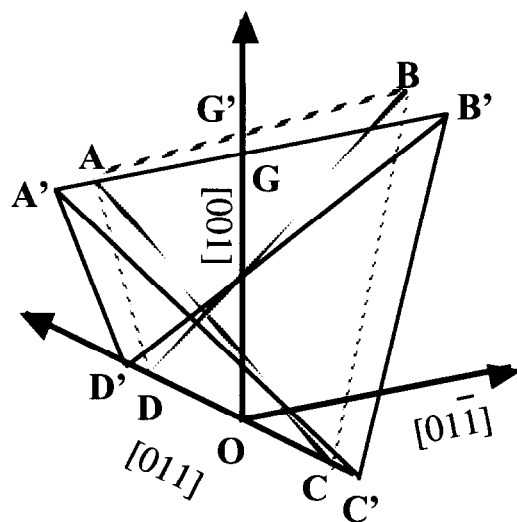


図4.14 Decahedronを構成する際のインジウム四面体の変形

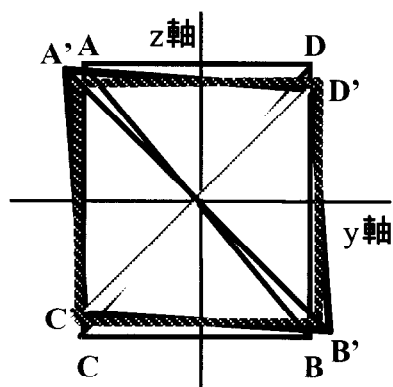


図4.15 図4.14のインジウム四面体を[001]方向から見た模式図

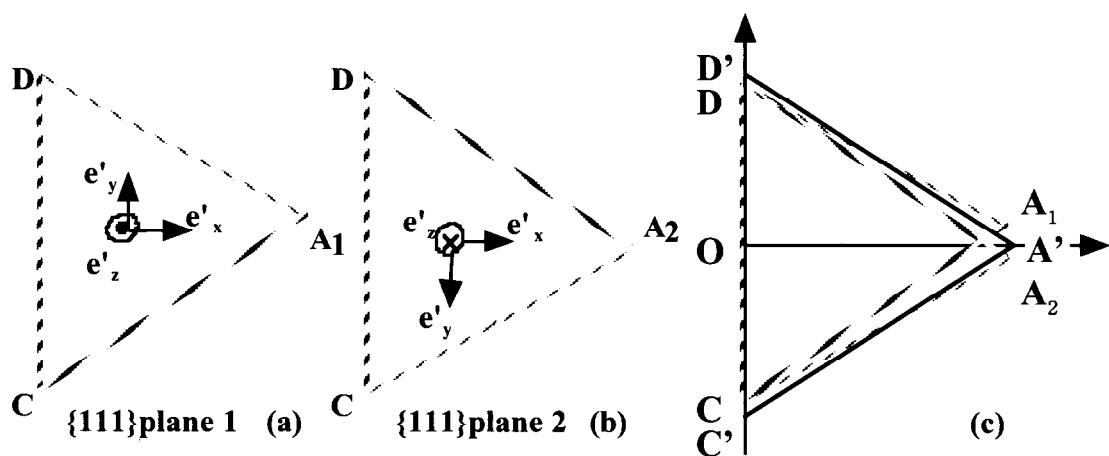


図4.16 双晶境界における2つの(111)面の関係

第4章

の関係式が得られる。また、後者より、

$$(l^2 - 1)(1 + e_{xx})^2 a^2 + \frac{l^2}{4} \{-(1 + e_{yy})a + e_{yz}c\}^2 + \frac{l^2}{4} \{-e_{yz}a + (1 + e_{zz})c\}^2 = 0 \quad (4-13)$$

である。ただし、 $l = \cos 36^\circ$ である。

図 4.15 は、[001]方向より四面体を投影した図である。この図より、歪みテンソル各成分を定性的に調べた。y 軸と z 軸の交点が O であり、長方形 ADBC は a:c 比をもっている。斜線の正方形は、立方晶になる時の長方形 ACBD の変形を示す。Decahedron を構成する四面体は、C'D' が 5 回対称軸になることから、A'B' が斜線の正方形の対角線より長くなり、C'D' が対角線より短くなる必要がある。従って、

$$e_{yy} > 0, \quad e_{zz} < 0, \quad e_{yz} > 0$$

である。

さらに、四面体 A'B'C'D' の双晶面における力の釣り合いを考慮しなければならない。つまり、図 4.16 にあるように互いに双晶な関係にある plane1 と plane2 のそれぞれの張力の和が 0 にならなければならない。面 A₁CD の法線ベクトル $\mathbf{n}_1$ は、

$$\mathbf{n}_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 & -\frac{a}{c} \end{bmatrix} = [0.591 \quad 0.591 \quad -0.549] \quad (4-14)$$

となる。また、応力テンソル $\{\sigma_{xx} \quad \sigma_{yy} \quad \sigma_{zz} \quad \sigma_{yz} \quad \sigma_{zx} \quad \sigma_{xy}\}$ は、

$$\sigma_{xx} = C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{13}e_{zz} \quad (4-15)$$

$$\sigma_{yy} = C_{21}e_{xx} + C_{11}e_{yy} + C_{13}e_{zz}$$

$$\sigma_{zz} = C_{13}e_{xx} + C_{13}e_{yy} + C_{33}e_{zz}$$

$$\sigma_{yz} = 2C_{44}e_{yz}, \quad \sigma_{zx} = 2C_{66}e_{zx}, \quad \sigma_{xy} = 2C_{66}e_{xy}$$

より、 $\mathbf{T}(\mathbf{n}) = (\sigma_{ij}n_j)\mathbf{e}_i$ の式を用いて、張力 $\mathbf{T} = [T_x \quad T_y \quad T_z]$ は、

$$\begin{aligned} T_x &= 0.591\sigma_{xx} + 0.591\sigma_{xy} - 0.549\sigma_{xz}, \\ T_y &= 0.591\sigma_{xy} + 0.591\sigma_{yy} - 0.549\sigma_{yz}, \\ T_z &= 0.591\sigma_{zx} + 0.591\sigma_{yz} - 0.549\sigma_{zz} \end{aligned} \quad (4-16)$$

になる。この張力を図 4.16 に示すように

$$\mathbf{e}'_x = k_x \begin{bmatrix} 2 & -1 & \frac{c}{a} \end{bmatrix} = [0.806 \quad -0.403 \quad 0.434] \quad (4-17)$$

$$\mathbf{e}'_y = k_y \begin{bmatrix} 0 & 1 & \frac{c}{a} \end{bmatrix} = [0 \quad 0.681 \quad 0.733]$$

$$\mathbf{e}'_z = k_z \begin{bmatrix} 1 & 1 & -\frac{a}{c} \end{bmatrix} = [0.591 \quad 0.591 \quad -0.549]$$

の各成分 T'_x 、 T'_y 、 T'_z に分解すると、

$$T'_x = 0.476\sigma_{xx} - 0.238\sigma_{yy} - 0.238\sigma_{zz} + 0.477\sigma_{yz} - 0.186\sigma_{zx} + 0.238\sigma_{xy}$$

$$T'_y = 0.402\sigma_{yy} - 0.402\sigma_{zz} + 0.059\sigma_{yz} + 0.433\sigma_{zx} + 0.402\sigma_{xy}$$

$$T'_z = 0.349\sigma_{xx} + 0.349\sigma_{yy} + 0.301\sigma_{zz} + 0.698\sigma_{xy} - 0.648\sigma_{yz} - 0.648\sigma_{zx}$$

となる。面 A_2CD に対する張力の各成分も、この T'_x 、 T'_y 、 T'_z と同じ結果を得ることができる (図 4.16(b))。面 A_2CD の $\mathbf{e}'_z$ は紙面の向こう側になるため、2つの面が向かい合った時、 T'_y 、 T'_z の成分はお互いに打ち消しあい、 $T'_x = 0$ が、釣り合いの条件になることがわかる。故に、

$$T'_x = 0.471e_{xx} - 0.400e_{yy} - 0.093e_{zz} + 0.625e_{yz} = 0 \quad (4-18)$$

を満たすべきである。(4-12)、(4-13)、(4-18)の条件を満たし、歪みエネルギー

$$\Delta E_s = \frac{1}{2}C_{11}(e_{xx}^2 + e_{yy}^2) + C_{12}e_{xx}e_{yy} + C_{13}e_{zz}(e_{xx} + e_{yy}) + \frac{1}{2}C_{33}e_{zz}^2 + C_{44}e_{yz}^2 \quad (4-19)$$

を最小にすることで歪みテンソルを求めた。

その結果、

$$e_{xx} = -2.30\%$$

$$e_{yy} = 4.75\%$$

$$e_{zz} = -2.66\%$$

$$e_{yz} = 4.38\%$$

単位体積当たりの弾性エネルギー： $W = 4.22 \times 10^8$ (erg/cm³)

を得ることができた。得られた歪みテンソルの値は、面心立方晶金属に比べて大きい、5%以内であるため物理的に不可能な値ではない。Decahedron 粒子は、少なくとも安定構造になることが示唆できる。しかし、この弾性エネルギーは、インジウム正方晶が立方晶に変形する時の単位体積当たりの弾性エネルギー 0.62×10^8 erg/cm³ と、インジウムと弾性定数が非常に近い鉛の Decahedron における弾性エネルギー 0.60×10^8 erg/cm³ [36] の和に比べると高い値である。このような大きい弾性エネルギー以上に表面エネルギーを得することはサイズ 5 nm 程度の粒子では難しいと思われる。仮に、双晶面における張力の釣り合い条件を考えなければ、弾性エネルギーは、 1.1×10^8 (erg/cm³) 程度で最小値となるが、双晶面

第4章

内の動径方向に力が残る（図 4.16 にて、双晶面に残る力の成分は常に T_x' であることがわかる）。ナノ粒子ではサイズ 5 nm 程度以下で粒子表面のボンドが数%短くなることが報告されている[77]。このことから、サイズ 5 nm 程度以下のナノ粒子では、粒子内の歪みは一様でなく、動径方向に沿った歪み分布が生じていることも考えられる。この動径方向の歪み分布を考慮することで Decahedron 粒子の弾性エネルギーがより低くなる可能性がある。

4.4.2 Icosahedron の解析

図 4.17 に示すように、四面体 OABC が変形して、Icosahedron の四面体 OA'B'C' となったと考える。

元の四面体 OABC の頂点の座標は、

$$A: (0, a, c), \quad B: (a, 0, c), \quad C: (a, a, 0)$$

であり、OC と AB が短辺になっている四面体である。この四面体が Icosahedron を構成する四面体になるためには、三角形 ABC が正三角形になり、この面 ABC の法線ベクトルが [111] になること、そして、正三角形 ABC の重心を G' としたとき、

$$\frac{A'B'}{OG'} = 1.051462 \text{ を満たす必要がある。}$$

図 4.17 において、対称性より歪みテンソルは、

$$e_{xx} = e_{yy}, \quad e_{zx} = e_{yz} \quad (4-20)$$

でなければならない。従って、各座標は、

$$A': (e_{xy}a + e_{zx}c \quad (1+e_{xx})a + e_{zx}c \quad (1+e_{zz})c + e_{xx}a)$$

$$B': ((1+e_{xx})a + e_{zx}c \quad e_{xy}a + e_{zx}c \quad (1+e_{zz})c + e_{xx}a)$$

$$C': ((1+e_{xx} + e_{xy})a \quad (1+e_{xx} + e_{xy})a \quad 2e_{zx}a)$$

$$G': \frac{2}{3}((1+e_{xx} + e_{xy})a + e_{zx}c \quad (1+e_{xx} + e_{xy})a + e_{zx}c \quad (1+e_{zz})c + 2e_{xx}a)$$

と表すことが出来る。

A'B'=B'C' より、

$$\{e_{xx}a - (1+e_{zz})c\}^2 + 2(e_{xy}a - e_{zx}c)((1+e_{xx})a - e_{zx}c) - (1+e_{xx} - e_{xy})^2 a^2 = 0 \quad (4-21)$$

が成り立つ。また、OG'//[111] より、

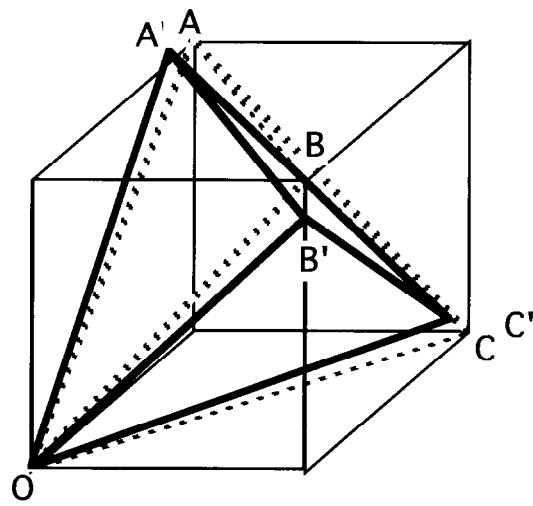


図4.17 Icosahedronを構成するインジウム四面体の変形

第4章

$$(1 + e_{xx} + e_{yy})a + e_{xz}c = (1 + e_{zz})c + 2e_{zx}a \quad (4-22)$$

が成り立つ。さらに、

$$\frac{A'B'}{OG'} = \frac{(1 + e_{xx} - e_{yy})a}{\frac{2}{\sqrt{3}}\{(1 + e_{xx})c + 2e_{zx}a\}} = 1.051462$$

$$\therefore (1 + e_{xx} - e_{yy})a = 0.911\{(1 + e_{xx})c + 2e_{zx}a\} \quad (4-23)$$

が成り立つ。

さらに、双晶面での張力の釣り合いを考えた。面 OAB、面 OBC の法線ベクトル $\mathbf{n}_1$ 、 $\mathbf{n}_2$ は、

$$\mathbf{n}_1 \parallel \begin{bmatrix} -1 & -1 & \frac{a}{c} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{n}_2 \parallel \begin{bmatrix} 1 & -1 & -\frac{a}{c} \end{bmatrix}$$

故に、それぞれの張力は、面 OAB に対し、

$$T_x = -4.96e_{xx} - 2.39e_{zz} - 1.02e_{xy} + 0.72e_{zx}$$

$$T_y = -4.96e_{xx} - 2.39e_{zz} - 1.02e_{xy} + 0.72e_{zx}$$

$$T_z = 4.45e_{xx} + 2.44e_{zz} - 1.55e_{zx}$$

面 OBC に対し、

$$T_x = 4.96e_{xx} + 2.39e_{zz} - 1.02e_{xy} - 0.72e_{zx}$$

$$T_y = -4.96e_{xx} - 2.39e_{zz} + 1.02e_{xy} - 0.72e_{zx}$$

$$T_z = -4.45e_{xx} - 2.44e_{zz}$$

となる。面 OAB と面 OBC では、張力が異なるが、面 OAB どうしが向かい合って双晶を形成する場合と面 OAB と面 OBC が向かい合って双晶を形成する場合があるため、それぞれの面の張力は、それぞれの面の法線方向に平行になること、そして、それぞれの張力の大きさが等しいことが釣り合いの条件となる。しかし、(4-21)、(4-22)、(4-23)の条件にさらにこの釣り合いの条件が3つ加わると、4つの変数に対し6つの条件式があるため、解を得ることが出来なかった。実際の実験では、Icosahedron を2つしか観察できなかった。もし、Icosahedron が存在するならば、粒子内の歪みが一様でないという仮定が必要となる。

4.4.3 In 多重双晶粒子の安定性について

古屋らは、Decahedron 粒子を構成する各四面体ブロックの構造が均一ではないと結論している[112]。しかし、各双晶面における各ブロックの張力の釣り合

第4章

いを考えると疑問が残る。本実験で得られた TEM 像では各ブロックの構造に明確な違いを見るに至らなかった。彼らの観察した粒子は、安定構造ではないことが考えられる。彼らの粒子はサイズ 10 nm 程度であり、本研究の結果より、単結晶構造が安定構造と考えられるからである。

Decahedron 粒子は、双晶面での張力の釣り合いを考慮した計算より、やや大きい歪みテンソルと弾性エネルギーをもつことがわかった。ただし、その弾性エネルギーは、面心立方金属のうち最も弾性係数が近い Pb に比べ 4 倍程度大きいため、臨界サイズ 5 nm が理解されたとは言い難い。この弾性エネルギーは、動径方向に等方的でない歪み分布をもつと仮定すると、下がる。従って、Decahedron 粒子の臨界サイズを説明するには、この仮定が成り立つ必要があると思われる。一方、Icosahedron 粒子では、双晶面での張力の釣り合いを考慮すると弾性エネルギーを求めることができず、安定構造であることすら説明できなかった。インジウム粒子の MTP 構造が面心金属の MTP と異なる点は、動径方向に等方的でない歪み分布をもつ可能性があることである。

4.5 まとめ

超高真空・透過型電子顕微鏡を用いてサイズ 3 から 12 nm の In ナノ粒子を観察した。

- (1) 室温にて方位揺動や構造揺動を起こしていたサイズ 10 nm 以下の粒子は、120K では構造が止まった。
- (2) サイズが小さくなるにつれて正十面体構造が多く見られるようになった。
- (3) 単結晶構造の粒子は、サイズ 5 nm 以下で面心立方晶になり、形状は球形をしていた。
- (4) 正方晶粒子の表面エネルギー比は $\gamma_{111} : \gamma_{100} : \gamma_{001} = 1 : 1.14 : 1.25$ であった。
- (5) 立方晶粒子の表面エネルギー比は $\Gamma_{111} = \Gamma_{100} = \Gamma_{001}$ と等方であった。
- (6) 自由エネルギーの解析から、立方晶粒子の表面エネルギー Γ_{111} 、 Γ_{100} は正方晶粒子の(111)面より 4%増加した。
- (7) 解析より、立方晶への変化において、a 軸に 2.4%伸び、c 軸に 4.8%縮み、それとともに表面エネルギーが 4–17%変化していることがわかった。

第4章

- (8) 立方晶粒子が正方晶粒子より安定となる理由は、各表面エネルギーが等方になって、全表面積が最小な形状になるためである。
- (9) サイズ 5nm 以下では安定に存在した Decahedron 粒子について、等方的な弾性を仮定した計算より、単位体積当たりの弾性エネルギーは 4.22×10^8 (erg/cm³)と見積もられ、臨界サイズ以下にて安定構造になる可能性があった。
- (10) Icosahedron 粒子は、等方的な弾性を仮定した場合、歪みテンソルの解を得ることができず、安定構造として存在することを説明できなかった。

第5章

第5章 ビスマスナノ粒子の構造変化

5.1 Biナノ粒子に関する従来の研究

ビスマスは、半金属であること、電子の平均自由行程が長いなど電子物性的には特異な特性をもつ[116,117]。半金属であるため、価電子帯、伝導帯のバンド分散が方向によって大きく異なることになる。従って、電気伝導などの方位異方性が特徴となる。また、平均自由行程が長いことから、Bi 薄膜を用いて初めて量子サイズ効果が見いだされている[118,119]。図 5.1 にビスマスの結晶構造を示す。ビスマスは、青色で示した 2 つの原子を単位構造とした稜面体格子($a=0.475$ nm, $\alpha=57^\circ 13'$)になっている。バルク Bi 結晶の高圧相転移は、よく調べられており、印可する圧力が大きくなるにつれて稜面晶から歪んだ立方晶に転移し、さらに、歪んだ体心立方晶になることが見いだされている[120]。

一方、ビスマスナノ粒子の構造に関する研究は、電子線回折と TEM 観察によるものがある。Yokozeki らは、電子線回折法により、粒子サイズが 5 nm 以下になると、 c/a が徐々に減少していることを観察した (図 5.2) [90]。また、TEM 観察によりビスマスナノ粒子が広い(110)面をもつことが観察されている (図 5.3) [91]。

本研究では、サイズ 2-16 nm の Bi ナノ粒子の高分解能観察を行い、ナノ粒子に構造変化が現れるか否かを調べることを目的とした。

5.2 Biナノ粒子構造のサイズ依存性[121]

ビスマスナノ粒子には、3つの構造がサイズに依存して観察できた。サイズ 9 nm 以下では、主に稜面晶あるいは立方晶粒子が観察できた。特にサイズ 5 nm 以下になると立方晶粒子になった。サイズ 9 - 12 nm では、主に後で述べるように面欠陥を含んだ構造をもつ粒子が観察できた。サイズ 12 nm 以上では、ほぼバルクと同じ格子をもつ稜面晶粒子が観察できた。本節では、サイズ 9 nm 以下やサイズ 12 nm 以上で観察できた単結晶構造粒子についての結果を示す。なお、ビスマス単位胞は、図 5.1 に示すように稜面体の 3つの軸を基本ベクトルとしている。従って、高分解能像を得る時の電子線の入射方向は、[100]、[110]など結

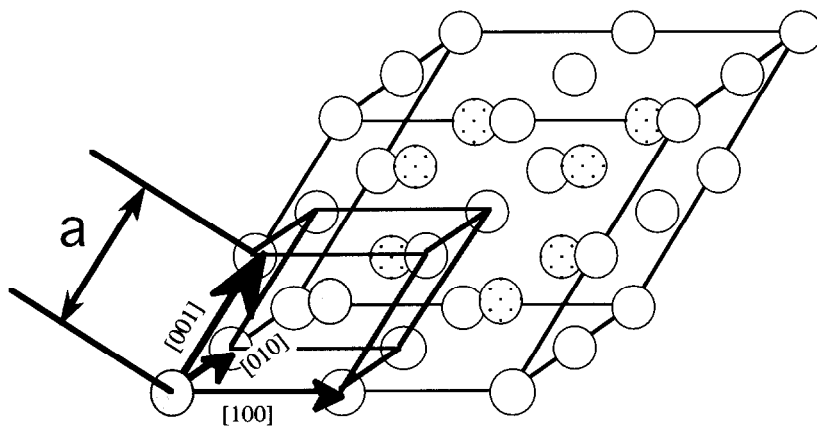


図5.1 ビスマスの結晶構造

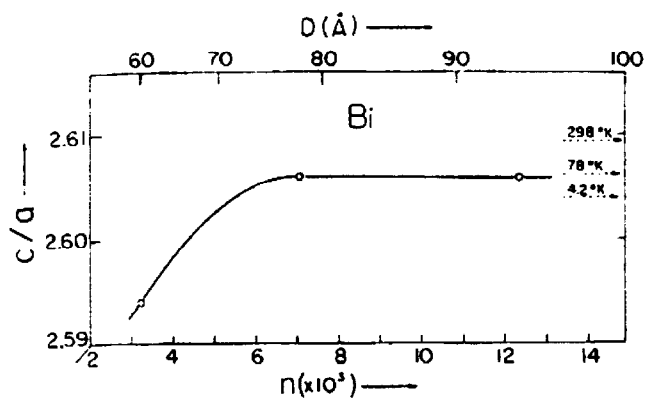


図5.2 Biナノ粒子構造のサイズ依存性

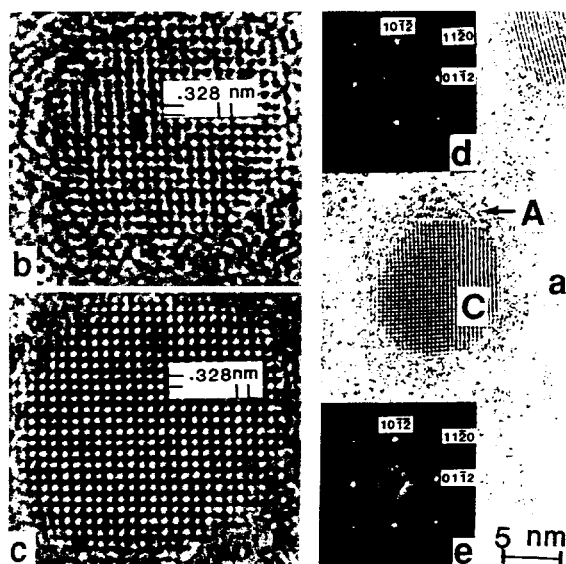


図5.3 Biナノ粒子の高分解能観察

晶軸に平行な方向であるため、入射方向と結晶格子面は互いに垂直ではない。

図 5.4(a)はサイズ 12.8 nm、(b)はサイズ 15.7 nm の Bi ナノ粒子の高分解能像である。図 5.4 (a)は、ほぼバルク結晶に近い格子定数をもつ稜面晶であり、この TEM 像を見る限り、格子歪みは見られない。表面原子の配列も粒子内と同じであり、再配列構造をとっていない。図 5.4(b)の粒子は、(a)に比べ非対称的な形状ではあるものの、ほぼバルク結晶に近い格子定数をもつ稜面晶をもつ。しかし、表面近傍をよく見ると、(011)面や(101)面の中央付近に(図 5.4 中に矢印で示す)、わずかであるが格子歪みを観察することができる。このような格子歪みは、大きい粒子ではたびたび観察された。大きい粒子では、観察中、方位揺動や構造揺動を見せることはなかった。

サイズが 8 nm 以下になると、Bi ナノ粒子の方位揺動がよく観察されるようになる。この方位揺動は、サイズが小さいほど頻度が高くなり、同じ粒子でも、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方位からの格子像と $[1\bar{1}0]$ 方位からの格子像を観察できた。

図 5.5(a)は、サイズ 5.3 nm の粒子を $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方位から見た像であり、図 5.5(b)は、サイズ 6.9 nm の粒子を $[1\bar{1}0]$ 方位から見た像である。いずれの像においても、(110)格子に対応する間隔 0.328nm の格子縞が観察できる。ここで注意すべき点は、図(a)と(b)の格子像は、(110) と $(1\bar{1}0)$ 面に投影された原子配列にそれぞれ対応していることである。図 5.5(c)、(d)に、それぞれ $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方位から見た粒子と、 $[1\bar{1}0]$ 方位から見た粒子の外形と配列を示した。また、ウルフの定理より、 $\gamma_{110}:\gamma_{112}:\gamma_{1\bar{1}0}=1:1.15:1.19$ と $\gamma_{110}:\gamma_{111}:\gamma_{100}:\gamma_{112}=1:1:1.11:1.15$ という表面エネルギー比を得ることができた (γ_{hkl} は $\{hkl\}$ 表面のエネルギーを表す)。 $\{110\}$ 面と $\{100\}$ 面が最も安定な面であり、同じ表面エネルギーをもつ。図 5.5(c)において、灰色の円と白い円で示した原子の高さは異なる。図中央の長方形は単位胞であり、白い円で示した原子が単位胞の中央より左にわずかにずれている(0.025 nm)。図 5.5(d)において、図中央の斜方形が単位胞であり、灰色と白の円で示した原子は、同一平面上にないため分離して見えないが、原子間距離は 0.21 nm ある。従って、図 5.5(b)の電子顕微鏡写真に見えるように、灰色と白色原子がダンベルのようなコントラストで見える。格子像の解析から、Bi 粒子はバルクの稜面体構造をもつことが確認された。

図 5.6 は粒子形状を模式的に示した図である。外形は、6つの $\{110\}$ 面によって囲われた稜面体から頂点や稜を切り出した形をしており、6つの $\{110\}$ 面の他に、6つの $\{100\}$ 面、2つの $\{111\}$ 面、6つの $\{1\bar{1}0\}$ 面、6つの $\{112\}$ 面で囲われている。

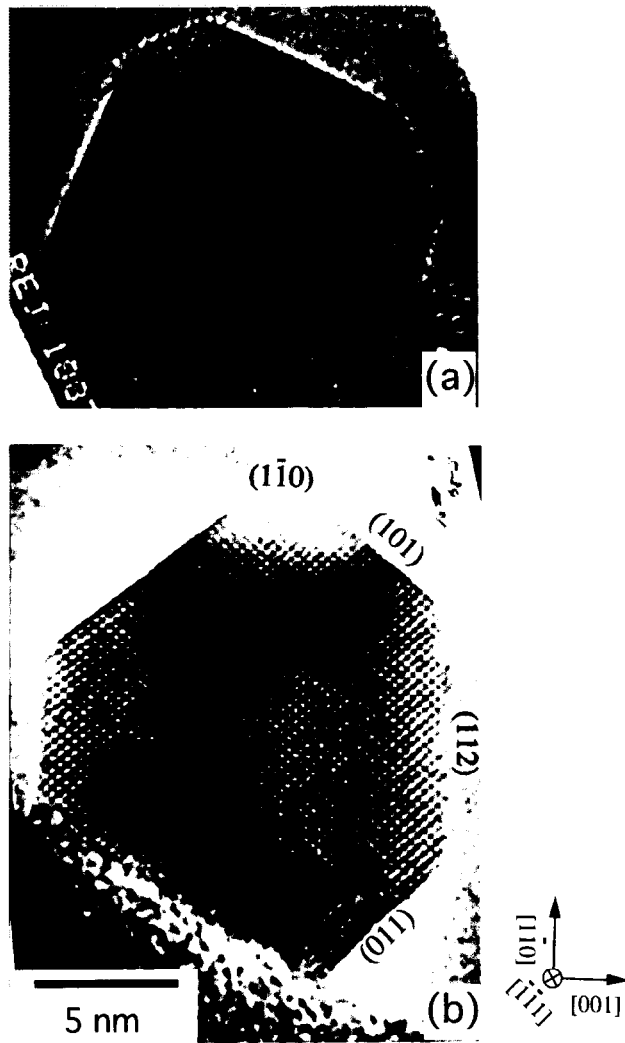


図5.4 大きい粒子の高分解能像
(a)12.8 nm、(b) 15.7 nm

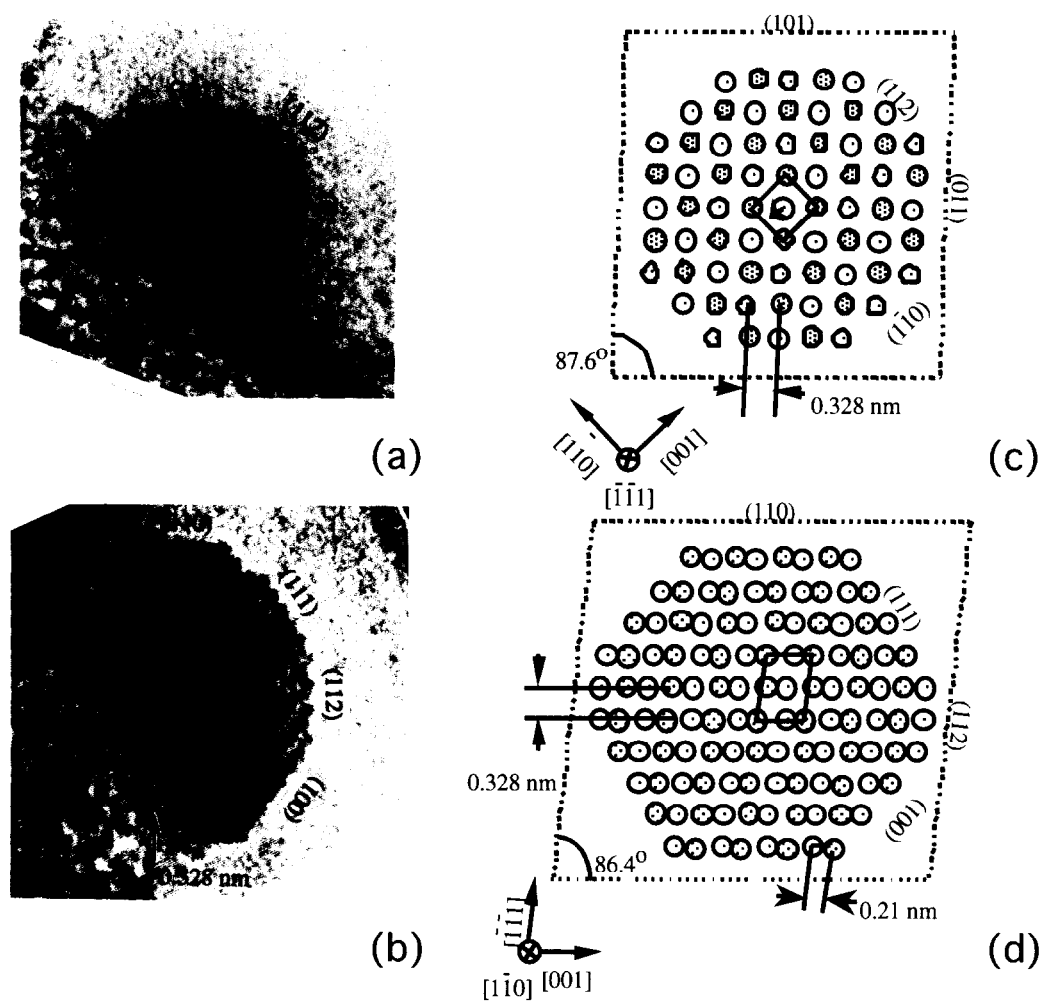


図5.5 (a) $[111]$ 方位からみたBi粒子、(b) $[110]$ 方位からみたBi粒子の高分解能像

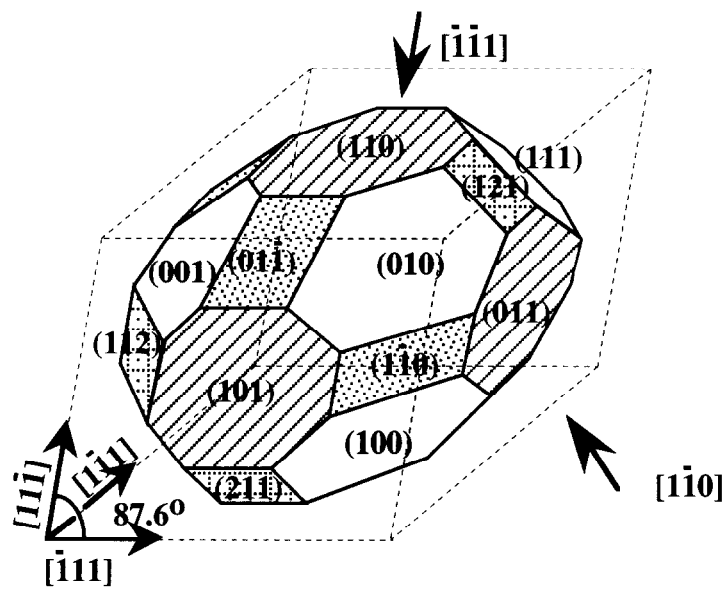


図5.6 Biナノ粒子の模式図

図 5.5 で示した粒子よりさらに小さい粒子では、しばしば立方晶粒子を観察することができた。図 5.7 は、サイズ 4.9 nm のビスマス粒子の高分解能像である。この像は、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方位の粒子像であり、2 方向の(110)格子縞が交差している。格子縞間の交差角は正方晶では 87.6° であるのに対し、この粒子では 89.5° である。もし、角度が正確に 90° であれば、立方晶であり、図 5.1 において青色で示した 2 つの原子の相対的な位置にもよるが、単位胞中心に 1 原子ある体心立方晶になると考えられる。図 5.8 に サイズ 2 から 17 nm の Bi ナノ粒子について調べた $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方位から見た粒子像における(110)格子縞間の交差角度の測定結果を示す。この図には、単結晶粒子の測定結果のみ示す。サイズ 8 nm 以上ではバラツキがあるものの 90° になることはないことがわかる。一方、サイズ 5 nm 程度より小さい粒子では、 90° になる傾向をもつ。この小さい粒子が必ずしも 90° の値をとらないのは、図 5.9 に示すように絶えず方位あるいは構造揺動をしているためと考えられる。

5.3 Bi ナノ粒子の面欠陥構造

サイズ 8 nm から 12 nm の Bi ナノ粒子では、単結晶粒子とは異なる粒子像を見せた。図 5.10 は、その代表的な粒子像であり(サイズ 8.4 nm)、原子配列より $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方位から見た像である。この粒子の特徴は、矢印で示したように{110}面の表面から 2、3 層入ったところに欠陥が生じていることである。これら欠陥を結んだ正方形領域(点線で示す)の内側と外側での違いを調べると、いずれのコーナー表面近傍における 2 つの{110}格子の交差角は $88^\circ - 89^\circ$ と鋭角であること、また、正方形領域における 2 つの{110}格子の交差角はほぼ 90° であることがわかった。図 5.5(c)より、2 つの{110}格子の交差角が鋭角になるコーナーは、(112)面であり、鈍角になるコーナーは、 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 面である。従って、図 5.10 の粒子に見られる 3 つのコーナーに現れている表面はいずれも(112)面と結論される。このことは、Bi ナノ粒子が単結晶ではないことを意味する。そこで、4 つの面が全て{112}表面で囲まれる粒子(図 5.10 で示した粒子像)のモデルとして図 5.11(b)を考えた。この粒子モデルを $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方位から見ると 4 つのコーナーが{112}面になっている。また、このモデルは、矢印で示した 4 つの刃状転位をもつ。この刃状転位が観察された欠陥に対応すると考えられ、このモデルが得られた粒子像



図5.7 小さいBiナノ粒子の高分解能像

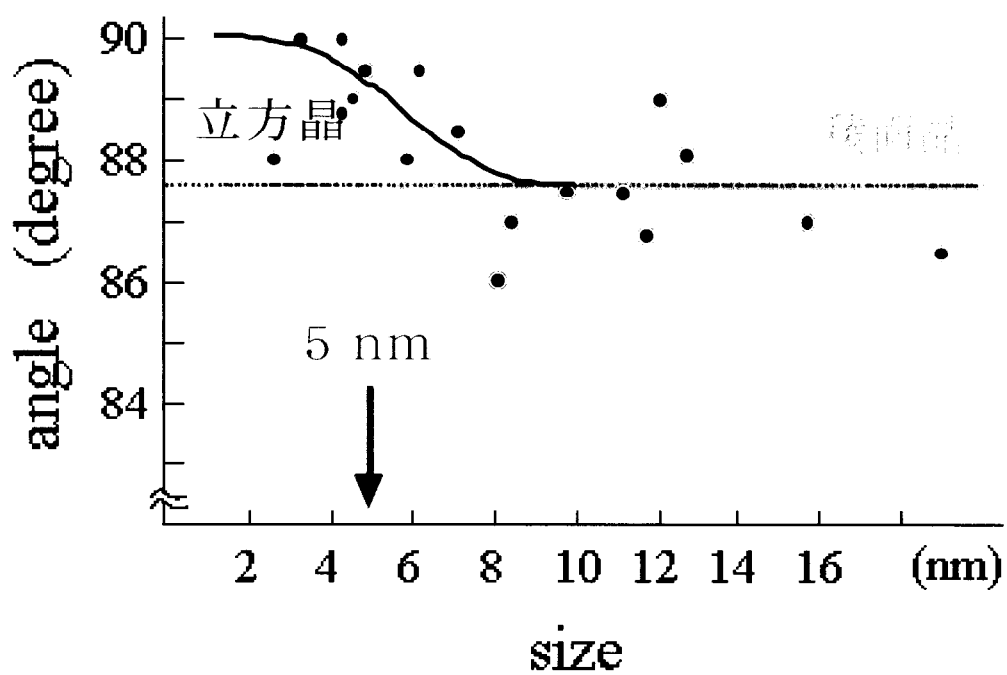


図5.8 [111]方位から見た粒子像における(110)格子間の交叉角のサイズ依存性

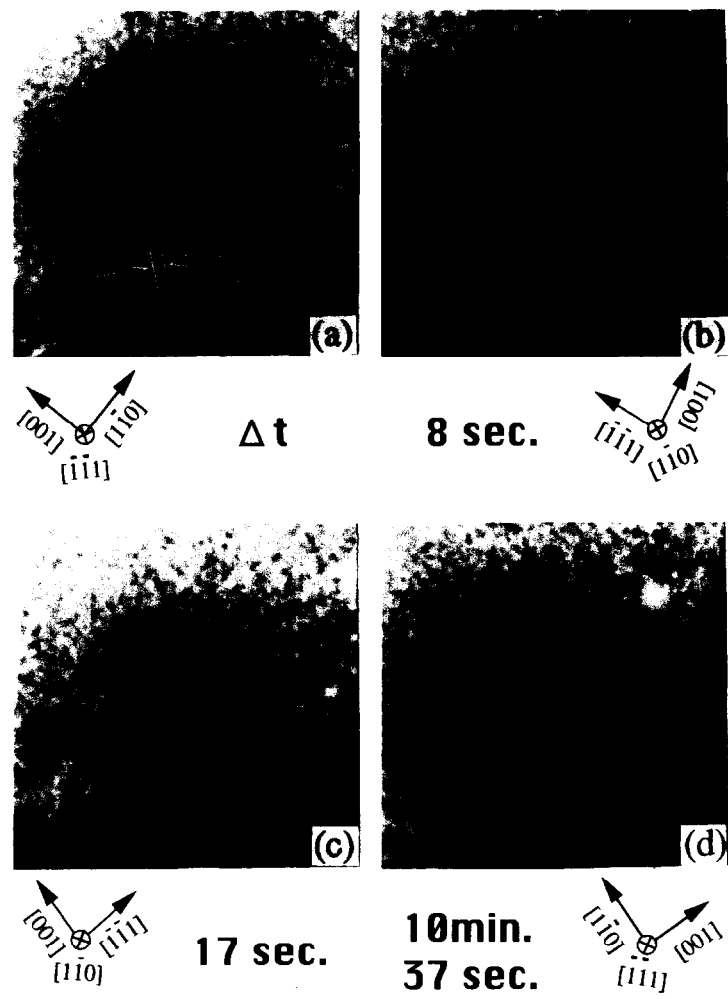


図5.9 小さい粒子の動的観察例

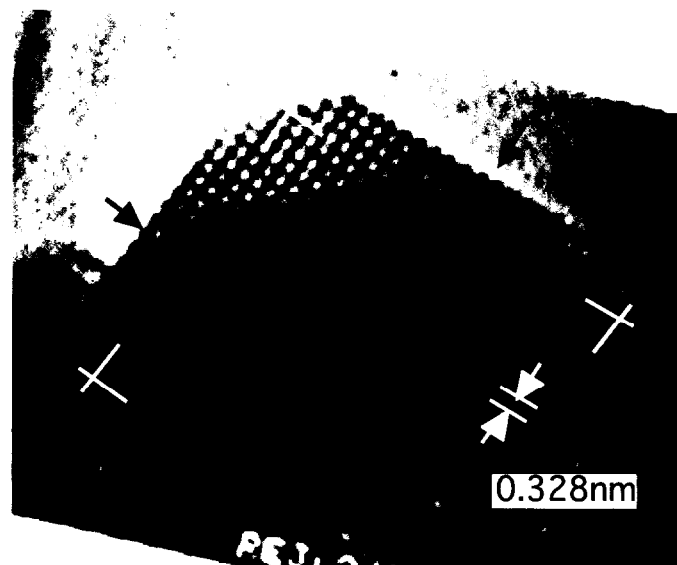


図5.10 面欠陥をもつBiナノ粒子の高分解能像
白線の交差は、 $\{110\}$ 格子の交差角を示す。

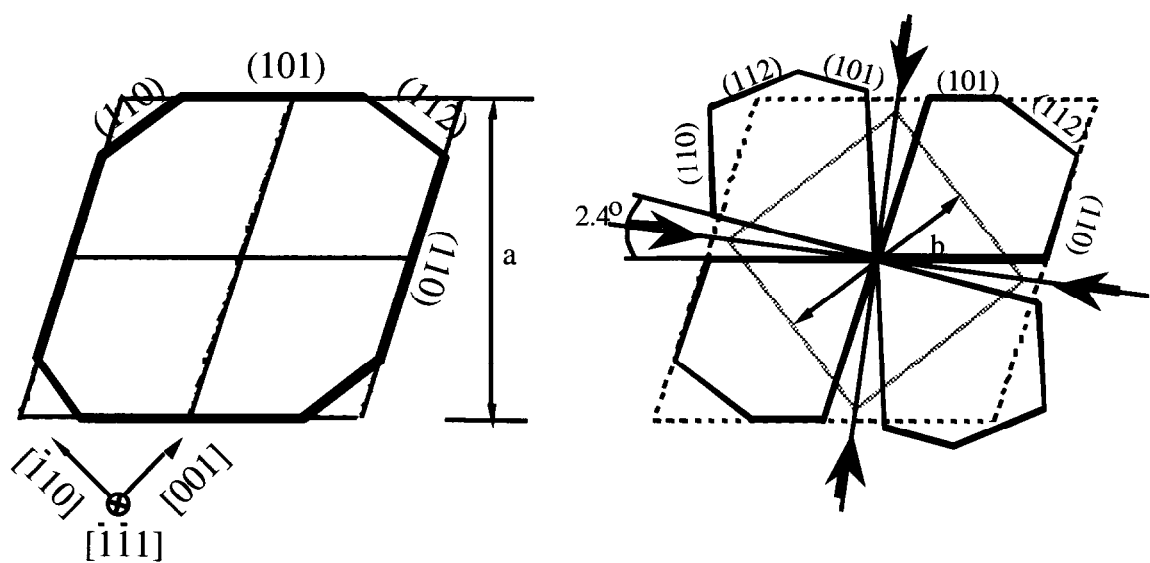


図5.11 $\overline{[111]}$ 方位から見た(a)単結晶構造粒子、および、
(b)面欠陥構造をもつ粒子の外形

をよく説明していることがわかる。

さらに、欠陥を結んだ正方形内のコントラストがその外側とは異なること、また、この正方形内において(110)格子縞の交差角がほぼ 90° であることから、この粒子内部の正方形領域は、立方晶と思われる。以上より、この Bi ナノ粒子の構造は、図 5.11 に示す立方晶 core (芯) と 8 つの稜面晶 Shell (殻) からなる構造 (core-shell 構造) と言える。図 5.12 の Bi ナノ粒子は、図 5.10 に比べて大きいサイズ (サイズ 9.5 nm) のものである。この粒子においても矢印で示したように(110)面のほぼ中央において表面近傍に欠陥をもつこと、3つのコーナーに対応する面が(112)面であること、中央部に異なるコントラストをもつ正方形領域があることから、core-shell 構造であると言える。

図 5.13 は、サイズ 2 – 15 nm の Bi ナノ粒子構造のサイズ依存性を示したグラフである[122]。このグラフの縦軸は正方形である core の一辺の長さ b である。

図中に示した $b = \frac{a}{\sqrt{2}}$ の一点斜線は、サイズ a の粒子がもつ最大の core の一辺の

長さを示す。この場合、欠陥が表面にあり、正方形の頂点が表面まで達していることになる。従って、この一点斜線と実験で得られた core 一辺の長さ (黒丸) の差が、原子面が入り込む厚さに対応している。この厚さはサイズに関わらずほぼ一定 ($=0.6$ nm) であった。

図 5.14 は、サイズ 8.5 nm (基板との接触面積が大きいと、粒子の幅を測定した) の粒子の動的過程を示す。図(a)は、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方位から見た粒子像であり、広い(011)面の左側に(112)面、右側に(110)面のファセットが見える。この粒子には、広い(011)面中央に格子の歪みが現れ (図(b))、矢印で示したように原子面が表面から 5 層程度深いところまで入り、欠陥を形成した (図(c))。その後、この欠陥はいったん解消されるが (図(d))、再び矢印のところに 2、3 層まで入った原子面が現れ (図(e))、再び欠陥を形成した後、この構造で落ち着いた (図(f))。最初、(110)面であった右側のファセットは、図(d)の時点で(112)面になっている。この一連の構造変化は、電子線照射によるものかもしれないが、図(f)以降も欠陥が入ったままであることから、この面欠陥構造は安定な構造であることが考えられる。しかし、この構造の安定性については理解できなかった。

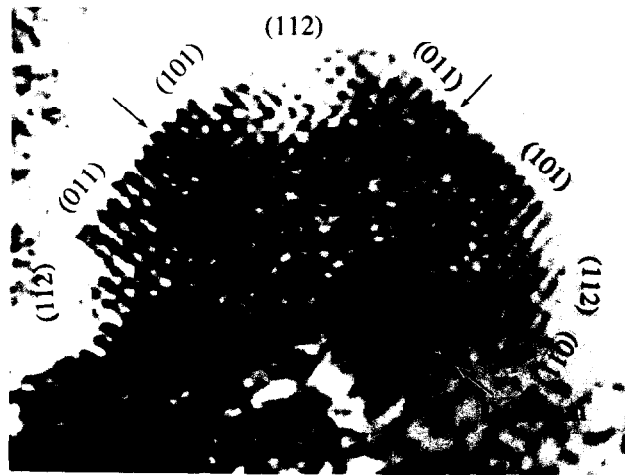


図5.12 面欠陥構造をもつBiナノ粒子の観察例

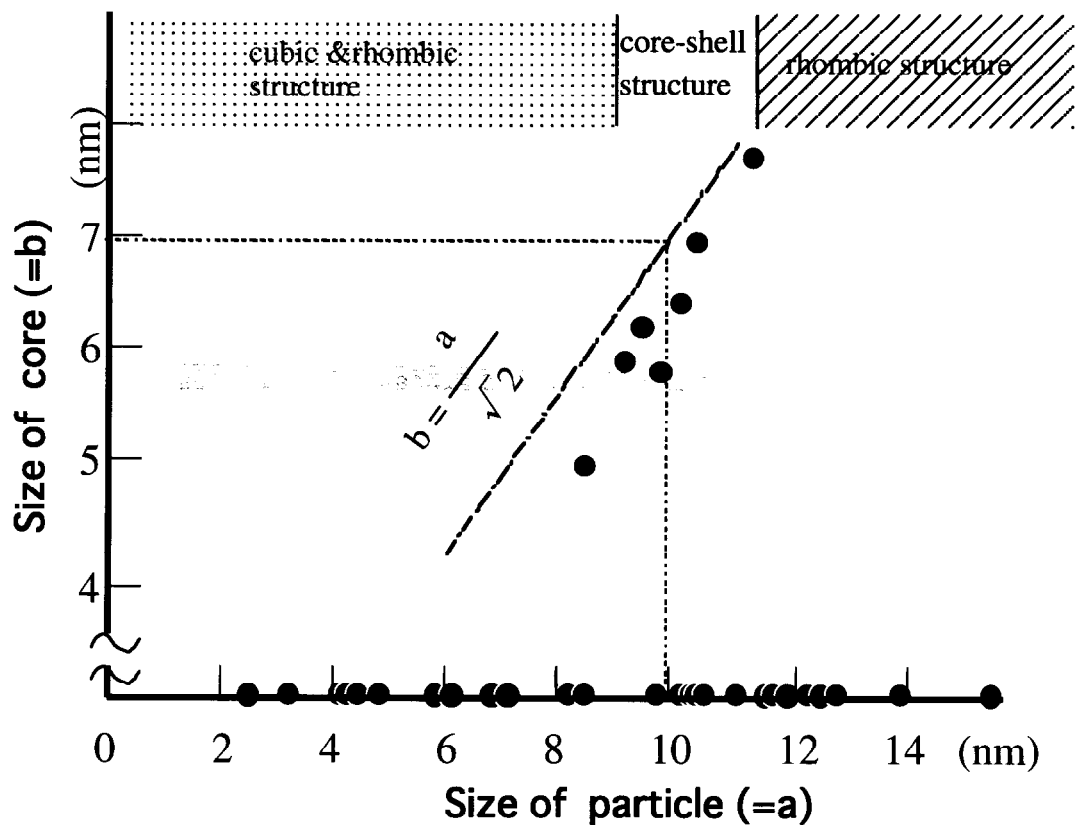


図5.13 Biナノ粒子構造のサイズ依存性

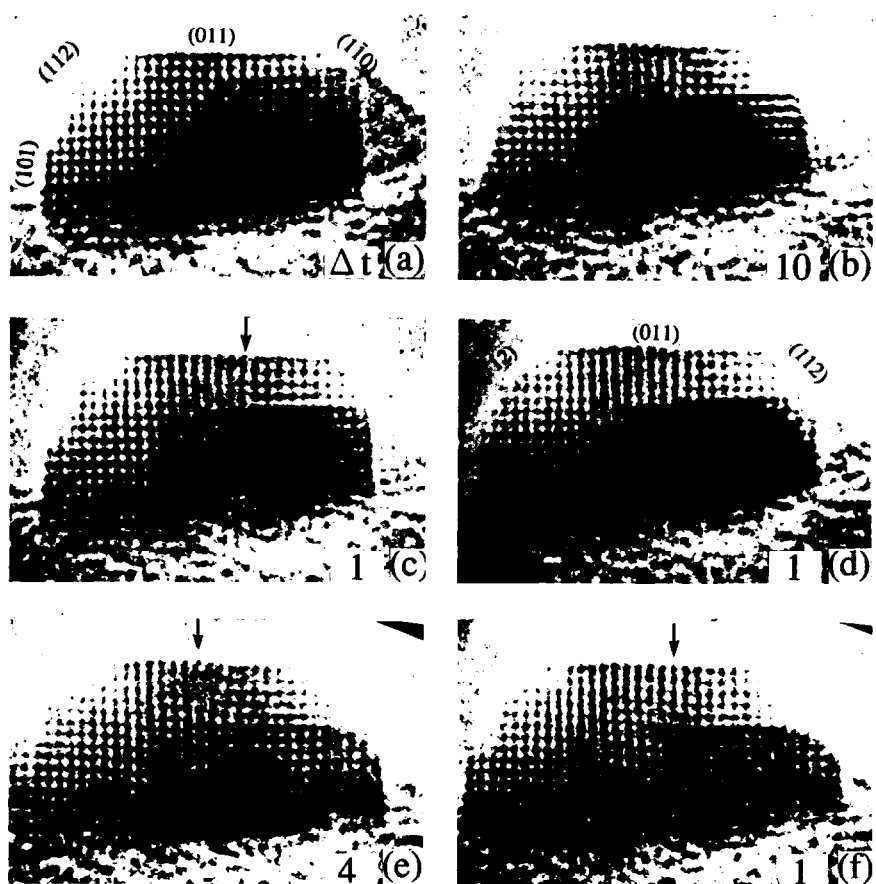


図5.14 サイズ8.5 nmのBiナノ粒子の動的観察

第5章

5.4 考察

本研究において、サイズ 5 nm 程度以下の粒子では、立方晶構造になることが観察された。Yokozeki らは、バルクでは $c/a=2.606$ （単位胞を六方格子にとっている）であった値が、サイズ 6 nm では $c/a=2.594$ になり、さらに小さくなるにつれて c/a が小さくなることを報告している[90]。仮に、立方晶構造の場合、 $c/a=\sqrt{6}=2.449$ であることから、彼らの結果も立方晶構造になりうることを示唆した結果といえる。ただし、この構造変化が急峻に起こるかについてはわからなかった。

立方晶粒子は、図 5.7 の粒子形状をみる限り、(112)面の表面エネルギーと(101)面の表面エネルギーがほぼ等しい。一方、稜面晶粒子の場合、図 5.5(a)の粒子形状からわかるように、(101)面のほうが表面エネルギーが低い。従って、インジウム粒子と同様に、粒子サイズが小さくなると、全表面積が最小になるような形状になることで、全表面エネルギーを得するメカニズムが働いていると定性的に考えることができる。また、全表面積が最小になるような形状を実現するためにより高い対称性の結晶構造に構造変化しているとも言える。

サイズ 9-12 nm の粒子において面欠陥を含んだ構造が観察できた。この場合、欠陥を導入して、粒子の芯が立方晶になっていた。この欠陥構造が安定構造になるかについては、定量的に示すことができなかったが、インジウムや錫などに比べ、面欠陥エネルギーがかなり低いと思われる。インジウムや錫などの粒子の場合、格子が歪むことによって全表面エネルギーを低下していたが、ビスマスの場合、この格子の歪みによって面欠陥が導入されている可能性がある。少なくとも、この面欠陥構造から、サイズが小さくなるとナノ粒子の格子が歪むことは明らかである。

5.5 まとめ

サイズ 2-16 nm の Bi ナノ粒子の構造について透過型電子顕微鏡を用いて観察した。

第 5 章

- (1) サイズ 12 nm 以上およびサイズ 5 – 9 nm では、稜面体格子をもつウルフ多面体になり、その表面エネルギー比は、
 $\gamma_{110} : \gamma_{111} : \gamma_{100} : \gamma_{112} : \gamma_{1\bar{1}0} = 1 : 1 : 1.11 : 1.15 : 1.19$ であった。
- (2) サイズ 5 nm 以下では、稜面体格子から立方晶格子に次第に変化していった。また、形状は球が内接する多面体に近づいた。
- (3) サイズ 9 - 12 nm では、立方格子の八面体を稜面体格子の領域が包む Core-Shell 構造であった。この構造は、面欠陥を有するものの、表面エネルギーが低い {110} や {111} 面に囲われることで安定化している。

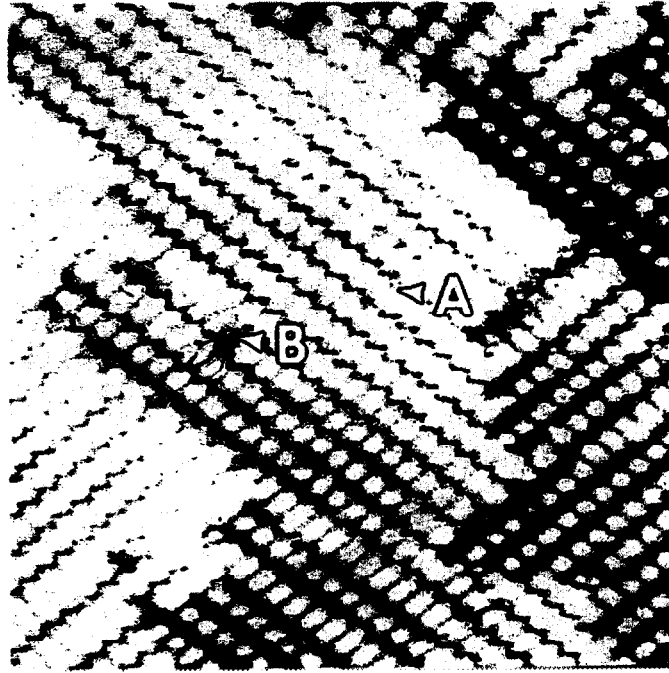
第 6 章 Si(001)上に自己組織化された Al クラスター配列の構造

6. 1 Si(001)上に自己組織化されたクラスター構造に関する研究

金属粒子がカーボン膜上に成長すると、Au, Ag, Sn, Cu, In, Bi などは 3 次元の粒子となる。このことは、金属とカーボンの結合が弱いためである。一方、金属がシリコン上に成長すると、(1)層状に成長したり (Frank-Van der Merwe ; F-M 成長)、(2)合金層を形成した後 2 次元的に成長したり (Stranski-Krastanov ; S-K 成長)、(3) 3 次元的に成長する (Volmer-Weber ; V-W 成長) などの様々な成長がおこる。この中で、III 族金属 (Al, Ga, In) は、Si(001)基板上に秩序配列したクラスターを形成することが走査型トンネル顕微鏡 (STM) により見出されている。しかし、これらの成長は S-K 成長であり [123,124]、クラスターは、金属-Si 2 次元膜の上に形成していると考えられている。こうした構造の複雑さもあって、構造に関する知見はあまり得られていない [125,126]。図 6.1(a),(b),(c)は、それぞれ Al /Si(001) [124]、Ga/Si(001) [127]、In/Si(001) [128]において STM 像で見出されたクラスター秩序配列である。クラスターの秩序配列は、アルミニウムの場合、 $c(4 \times 12)$ 構造、インジウムの場合、 4×3 構造、ガリウムの場合、 $n \times 8$ 構造である。本研究では、このクラスター秩序配列の一例として Al/Si(001)について研究した。

Al クラスターに関しては STM 法による報告 [124,125]や LEED 法による報告 [129]がある。図 6.3 は、LEED の実験によって得られた Si(001) 上の Al 吸着構造の相図である [129]。相図からこのクラスター配列構造は、基板温度 350°C 以上、吸着量 0.3ML ($1\text{ML}=6.8 \times 10^{14} \text{ atom/cm}^2$) 以上において現れている。Shimizu らの STM の実験は、基板温度 500°C 、吸着量 0.5 - 1.0ML でクラスター配列構造を確認している [124]。図 6.2 は、Shimizu らの実験より得られた Al クラスター秩序配列の模式図である [124]。この像より、 $[110]$ 方向に Si(001)表面の基本格子ベクトル ($\boldsymbol{a}$) の 4 倍毎に $(4\boldsymbol{a})$ 並んだクラスター列ができおり、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向にこのクラスター列が 6 倍周期に半位相のずれをもちながら並んでいることがわかる。Shimizu らは、一つのクラスターにはアルミニウムが 8 個程度含まれると見積もっている。この構造は、Si(001) $c(4 \times 12)$ -Al 構造と表記される。

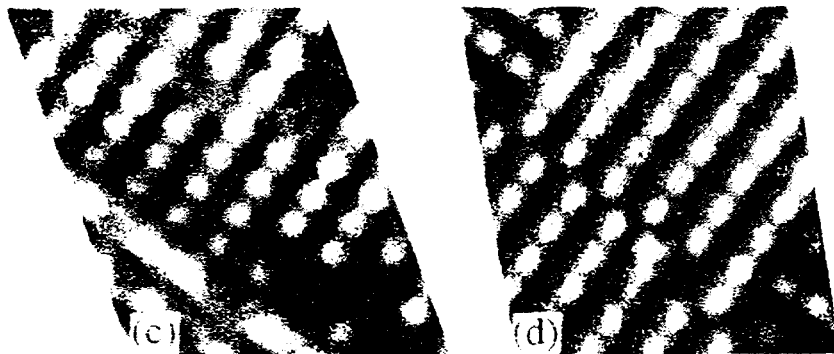
本研究では、クラスター配列構造の代表的な例である $c(4 \times 12)$ 周期に秩序配列した Al クラスターの構造を透過型電子線回折法および低温走査型トンネル顕微



(a) Al/Si(001)



(b) Ga/Si(001)



(c) In/Si(001)

図6.1 Si(001)上のIII族金属吸着構造によるクラスター秩序配列構造

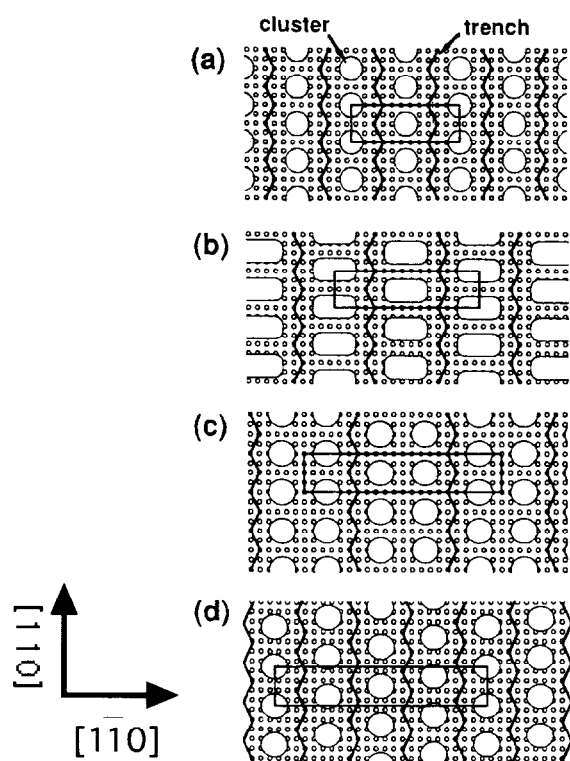


図6.2 STM像より得られたAlクラスター秩序配列の模式図
 (a) c(4x12)、(b) c(4x16)、(c) c(4x22)、(d) c(4x24)の秩序が観察されている。c(4x12)が最も広い領域で見られた。

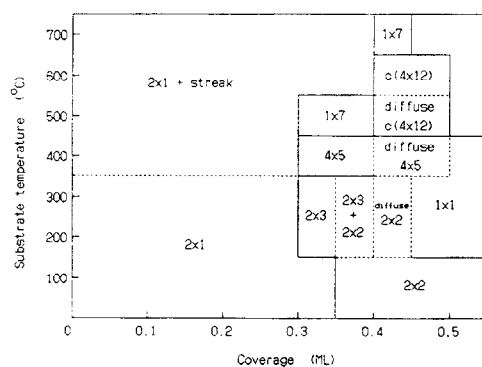


図6.3 LEED像より得られたAl/Si(001)の相図

第 6 章

鏡法により解明することを目的とした。また、クラスターが秩序的に配列する理由も検討した。

6. 2 実験手法

6.2.1 透過型電子線回折 (TED) 法

Si(001)基板は、ポロンドープの抵抗率 $2 - 3.5 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ のウエハーを使用した。Si 試料は、機械的にシニングした後、通電加熱ホルダーで約 1250°C にフラッシングして表面清浄化を行った。その後、試料は、約 1100°C にて薄膜化を行った。試料の温度は、パイロメーターで測定した。厚さ約 10 nm 程度になった Si(001)試料は、 2×1 再構成が出来ていることを確認した後、温度 $600 - 700^\circ\text{C}$ に保ち、アルミニウムを約 4 ML 蒸着した。この蒸着は、電子銃方式によって蒸着速度 0.05 ML/sec. 程度で行った。約 4 ML 蒸着した理由は、表面全域が Si(001) $c(4 \times 12)$ -Al 構造で覆われるようにしたかったためである。Shimizu らの STM 観察により、アルミニウムは、Stranski-Krastanov 成長であるため[124]、Si(001) $c(4 \times 12)$ -Al 構造が形成された後、余分なアルミニウムが 3 次元アイランドを所々に形成することがわかっており、余分なアルミニウムによって Si(001) $c(4 \times 12)$ -Al 構造が変化することはない。電子線回折パターンは、露光時間を変えて 3 枚のフィルムに撮影した。このフィルムをスキャナーで読み込み、回折強度を測定した。この際、バルク Si 結晶からのスポット近傍などでは、かぶりによるバックグラウンドが顕著に現れる。そこで、強度プロファイルにおいてバックグラウンド曲線を求め、ピーク値からバックグラウンド値を引くことで各回折強度とした。

6.2.2 低温走査型トンネル顕微鏡 (LT-STM) 法

低温 STM の観察は、現金属材料研究所の横山氏によって行われたものであり、以下の記述は、ref.130 の文献に基づいている。

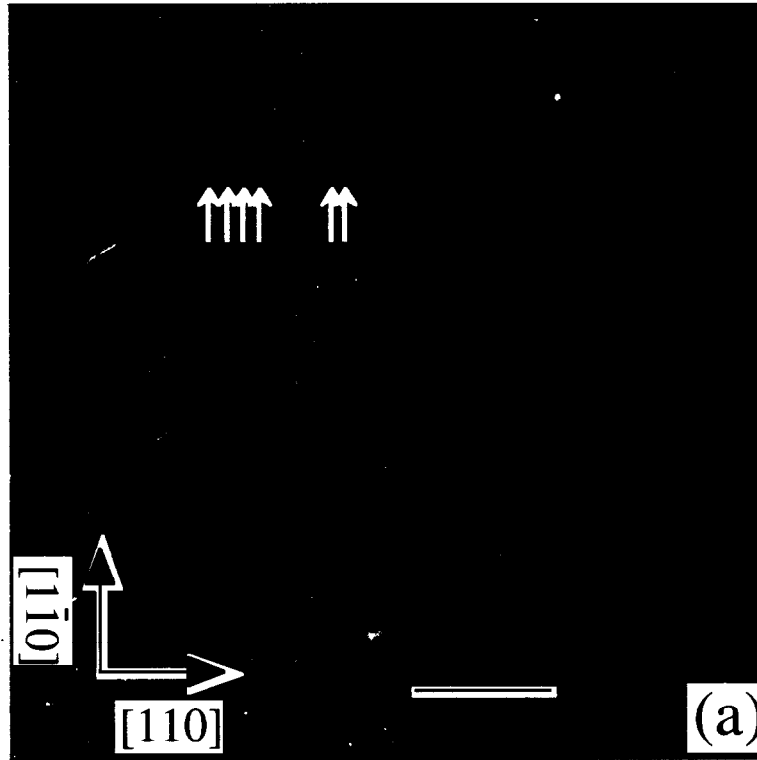
低温 STM 法は室温における STM に比べ、トンネル分光を得ることが出来たり、室温では見えにくいような構造が観察出来るなどの利点がある。STM チャ

ンバーの真空度は 4×10^{-9} Pa 以下であった。Si(001)基板は、アンチモンドープの抵抗率 $0.05 - 0.09 \Omega \text{ cm}$ のウェハーを使用した。サンプルは、 500°C で約 20 時間デガスした後、 1150°C にてフラッシングによる表面清浄化を行った。アルミニウムは、蒸着速度 0.001 ML/min. にて、 0.95 ML 蒸着した。この蒸着量によって 3 次元アイランドのない Si(001) $c(4 \times 12)$ -Al 表面 を形成した。STM 像は、定電流モードで、両バイアスで観察した。

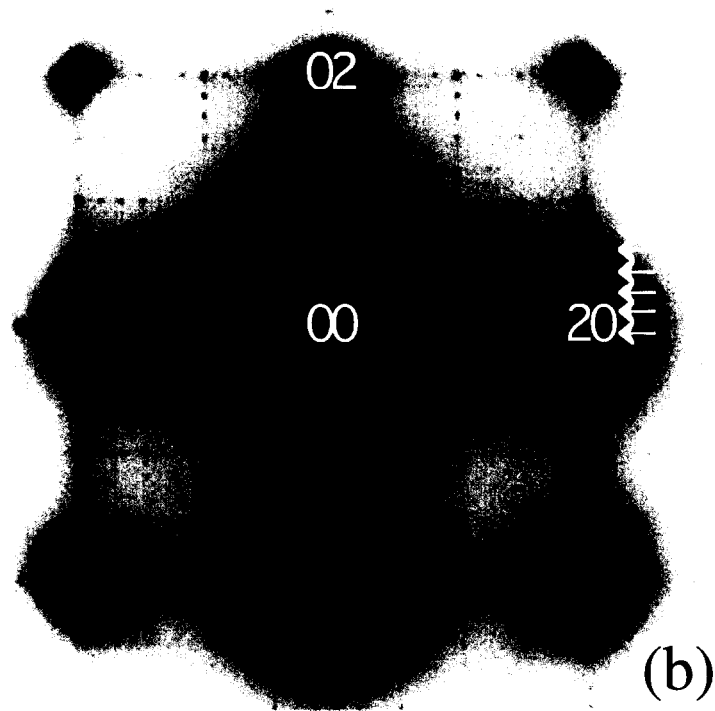
6. 3 透過型電子線回折像の解析[130]

図 6.4(a)は、Si(001) $c(4 \times 12)$ -Al 表面の明視野像を示す。この表面は、基板温度 600°C で得られた。 $c(4 \times 12)$ と $c(12 \times 4)$ ドメインがチェッカーボードのように形成している。初期の Si(001) 2×1 表面は平均して約 20 nm 幅のテラスを形成していたが、この表面は、ステップの多い表面になっている。格子縞の間隔は、たいがい $6a$ ($a=0.384 \text{ nm}$) であったが、中には黒い矢印で示した縞の間隔のように $8a$ あるいは $11a$ になるところもあった。これらの間隔は、STM 観察より見いだされた $c(4 \times 12)$ 構造以外の $c(4 \times 16)$ や $c(4 \times 24)$ の局所構造によるものと考えられる。図 6.4(b)は、図(a)と同一視野から得られた TED パターンである。この TED パターンにおいて、(20)、(02)と示したスポットは、バルク Si の(220)、 $(2\bar{2}0)$ スポットに相当する。白の矢印で示した $(h/4, k/12)$ 分数次反射は、 $h+K=\text{奇数}$ のスポットが消滅していることから、面心構造であることがわかる。 $-12 \leq h \leq 12$ 、 $-36 \leq k \leq 36$ の範囲にある $(h/4, k/12)$ スポットの回折強度を求めた。また、電子線入射条件なども依存する動力学的な効果を減らすため、 (h,k) 、 $(-h,k)$ 、 $(h,-k)$ 、 $(-h,-k)$ などの等価なスポット間で平均して (h,k) 回折強度を求めた[131]。

図 6.5 は、図 6.4(b)の TED パターンにおける $c(4 \times 12)$ ドメインからの回折強度を平均して得られた回折強度分布であり、円の面積が回折強度に比例している。図中の×で示したスポットは、 $c(4 \times 12)$ からの反射と $c(12 \times 4)$ からの反射が重なるため、強度測定を行っていない。また、斜線領域は強いバルクスポットがあるため強度測定ができなかった領域である。この強度分布の他に、この図 6.3(b) の TED パターンにおける $c(12 \times 4)$ ドメインからの強度分布、および、基板温度 700°C で得られた TED パターンの $c(4 \times 12)$ ドメインからの強度分布を求めた。これらのデータ間の回折強度分布は、 $h=0,4,8,12$ における $(h/4, k/12)$ スポット (黒の



(a) 明視野像



(b) TEMパターン

図6.4(a) Si(001) c(4x12)-Al表面のTEM/TED

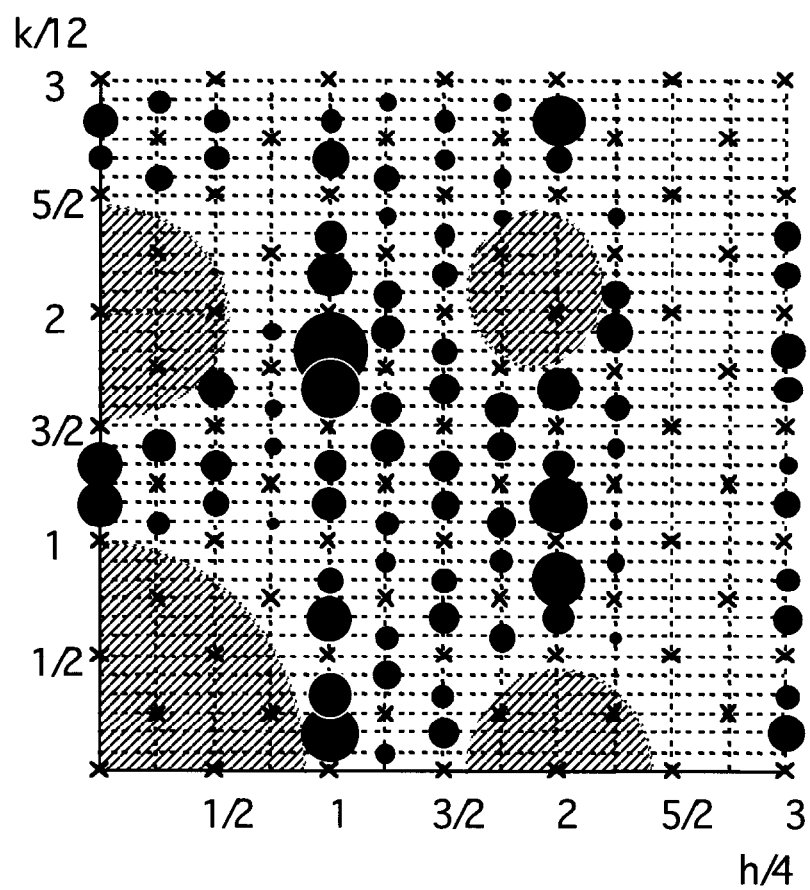


図6.5 実験より得られた回折強度分布

スポット)ではよく一致しており、信頼度因子(R-factor)は0.3ぐらいになる。一方、それ以外のスポット(灰色のスポット)ではあまり一致がよいくない。

図6.6に示すようにSTM像から様々な局所構造が観察されており、TEM像でもこれに対応する格子縞が観察できる。これらの局所構造の特徴を見ると、クラスターが4倍周期方向に秩序よく配列したクラスター列があり、このクラスター列間がある位相差をもって12倍周期方向に並んでいること、そして、このクラスター列間の位相差が場所によって π であったり(黒い矢印で示す)、 $\pm\pi/2$ であったりしている(白い矢印で示す)ことがわかった。

そこで、この12倍周期方向の位相の違いが回折強度にどのような影響を及ぼすかを調べた。図6.7(a)は、12倍方向に π 位相をもちながらクラスター列が並んだ $c(4 \times 12)$ 超格子構造である。一方、図(b)は、 $\pi/2$ 位相をもちながらクラスター列が並んだ場合で、 $c(4 \times 24)$ 構造になることがわかる。しかし、実際には、図(c)のようにクラスター列間の位相が一定ではない。この図の場合、1列目と2列目は、 π 位相ずれているが、2列目と3列目は、 $3\pi/2$ 位相ずれており、3列目と4列目は、 $\pi/2$ 位相ずれている。そこで、このクラスター列の12倍方向の配列と回折強度の関係を調べた。

クラスター列の構造因子を $F_c(h, k)$ 、 n 列目と $n+1$ 列目間の変位ベクトルを

$\mathbf{R}_n = (\alpha_n a \quad 6a)$ (位相差は $\frac{\alpha_n \pi}{2}$) とおくと、全系の構造因子は、

$$\begin{aligned} F(h, k) &= F_c(h, k) \left(1 + e^{i\pi(2\alpha_1 h + 12k)} + e^{i\pi(2(\alpha_1 + \alpha_2)h + 24k)} + e^{i\pi(2(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)h + 36k)} + \dots \right) \\ &= F_c(h, k) \sum_{n=0}^{\infty} e^{2\pi i \left(\sum_{m=0}^n \alpha_m h + 6nk \right)} \end{aligned}$$

となる。故に、

$$\begin{aligned} 12k = \text{even} \text{ に対し } F(h, k) &= F_c(h, k) \sum_{n=0}^{\infty} e^{2\pi i \sum_{m=0}^n \alpha_m h}, \\ 12k = \text{odd} \text{ に対し } F(h, k) &= F_c(h, k) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n e^{2\pi i \sum_{m=0}^n \alpha_m h} \end{aligned}$$

① $\alpha_n = 2$ の場合

$12k = \text{even}$ 、 $4h = \text{even}$ の時、 $F(h, k) = NF_c(h, k)$ 、

$4h = \text{odd}$ の時、 $F(h, k) = F_c(h, k) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n = 0$ 。

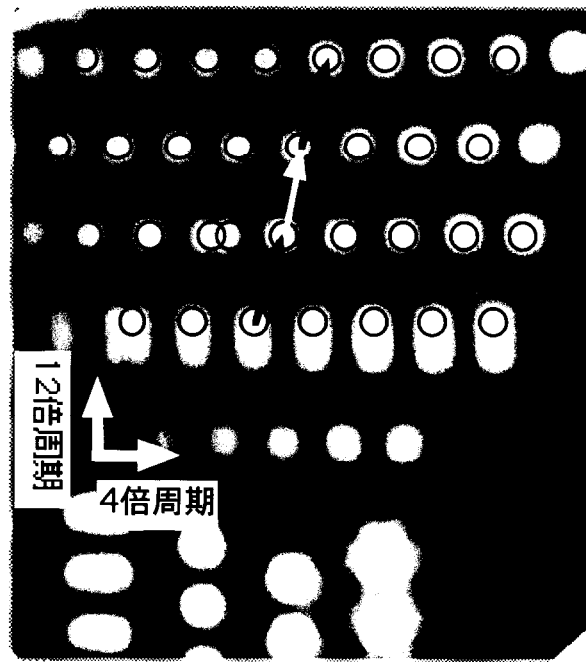


図6.6 STM像で観察される12倍周期方向のクラスター列の秩序乱れ

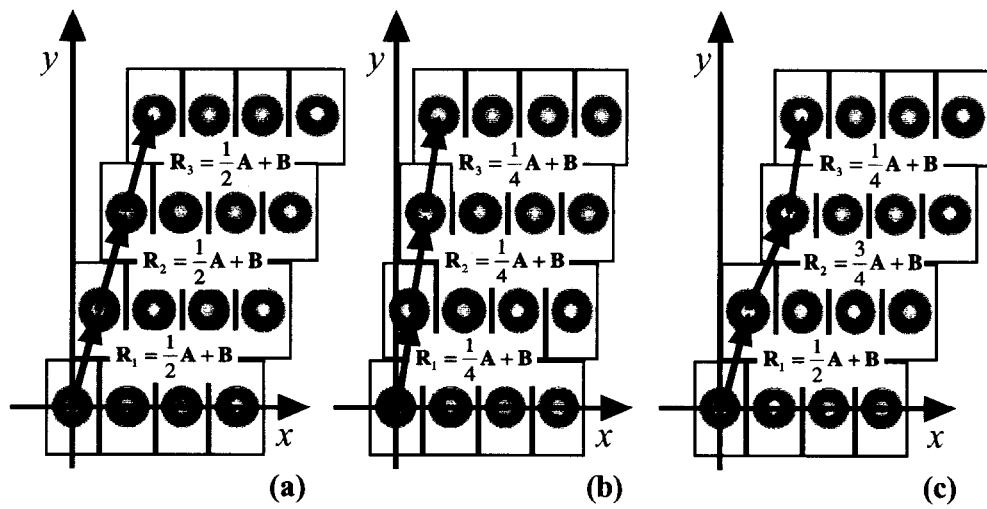


図6.7 12倍周期方向のクラスター列間の位相差

(a) π 位相差、(b) $\pm \pi/2$ 位相差、(c) 位相差が一定でない場合

第 6 章

$$\begin{aligned} 12k = \text{odd}, 4h = \text{even} \text{ の時、 } F(h, k) &= 0、 \\ 4h = \text{odd} \text{ の時、 } F(h, k) &= NF_c(h, k)。 \end{aligned}$$

② $\alpha_n = 1, 3$ の場合

$$\begin{aligned} 12k = \text{even}, 4h = 4N \text{ の時、 } F(h, k) &= NF_c(h, k)、 \\ 4h = 4N + 2 \text{ の時、 } F(h, k) &= F_c(h, k) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n = 0、 \end{aligned}$$

$$4h = \text{odd} \text{ の時、 } F(h, k) = F_c(h, k) \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n = 0。$$

$$\begin{aligned} 12k = \text{odd}, 4h = 4N \text{ の時、 } F(h, k) &= 0、 \\ 4h = 4N + 2 \text{ の時、 } F(h, k) &= NF_c(h, k) \\ 4h = \text{odd} \text{ の時、 } F(h, k) &= 0。 \end{aligned}$$

となる。

ここでわかることは、 $12k = \text{even}$ 、 $4h = 4N$ の時、 α_n の値に関わりなく $F(h, k) = NF_c(h, k)$ になることである。つまり、図(c)に示すように列間の位相差が一定でない領域があったとしても $12k = \text{even}$ 、 $4h = 4N$ をみたす回折スポット強度は、クラスター列を構成する 4×6 副単位胞（クラスター 1 つに対応する）における対応する回折強度に比例する。一方、他のスポットの強度は、 α_n の値に依存しており、 4×6 副単位胞における対応する回折強度とは比例しない。

回折強度を得た領域全体が $c(4 \times 12)$ 構造になっている理想の場合に比べ、実際の観察例のようにクラスター列間の位相の乱れがあった場合の強度変化は、次のようにまとめることができる。

$$\begin{aligned} 12k = \text{even}, 4h = 4N \text{ の時、同じ強度をもつ。} \\ 4h = 4N + 2 \text{ の時、強度が弱くなる傾向にある。} \\ 4h = \text{odd} \text{ の時、同じく消滅する。} \\ 12k = \text{odd}, 4h = 4N \text{ の時、同じく消滅する。} \\ 4h = 4N + 2 \text{ の時、わずかに強度をもつ可能性あり。} \\ 4h = \text{odd} \text{ の時、強度が弱くなる傾向にある。} \end{aligned}$$

この結果、 $h=0, 4, 8, 12$ における $(h/4, k/12)$ スポットの回折強度は、この 12 倍周期方向のクラスター列の並び方に依存せず、クラスターを一つ含む 4×6 副単位胞の構造によって決まることがわかった。一方、それ以外のスポットの回折強度

は、この 12 倍周期方向のクラスター列の並び方による。つまり、データ間で $h=0,4,8,12$ 以外の $(h/4, k/12)$ スポット強度が異なるのは、場所の違いによると理解できる。 $h=0,4,8,12$ である $(h/4, k/12)$ スポットの 33 個を用いてクラスターを一つ含む 4×6 副単位胞の構造を決めることにした。

図 6.8(a)は、33 個の $h=0,4,8,12$ である $(h/4, k/12)$ スポットから得られたパターンソンマップである。このパターンソンマップには、整数次の反射が含まれておらず、ピーク強度が相関ベクトルの数とは比例しない。群論より $c(4 \times 12)$ 単位胞は、 C_{1m} あるいは C_{2mm} の対称性をもち、また、このパターンソンマップは、 C_{2mm} をもつ。従って、図 6.8(a)のパターンソンマップに $4a \times 12a$ 単位胞の 16 分の 1 にあたる $a \times 3a$ 単位胞を示す。この $a \times 3a$ 単位胞内には、いくつかの相関ベクトルが見られるが、最初に A と B で示した 2 つの相関ベクトルに気づく。ベクトル A は、 $[0, 2a/3]$ にピークをもつことから、12 倍周期方向に平行なダイマーの原子相関に対応する。一方、ベクトル B は、 $[a/2, 5a/2]$ にピークをもち、2 原子層高さステップの上段と下段の原子相関に対応すると断定した。ベクトル B は、平坦な Si(001) 2×1 再構成表面においても、また、1 原子層高さステップの上段と下段の原子相関でも説明できない。群論より、 4×6 副単位胞は 12 倍周期方向に垂直な鏡面または 2 回対称軸をもつため、図 6.8(b)に示すように、 4×6 副単位胞は、12 倍周期方向に沿って、向かい合った 2 原子層高さステップが配置された構造になると考えられる。言い換えれば、 4×6 副単位胞は、12 倍周期方向に沿って、図 6.8(c)に示すようにテラスとトレンチが繰り返す形状が基本構造になる。

次に、パターンソンマップの A、B ピークを満足するために、テラスに適当なアドダイマーを置き、2 原子層高さステップ端に適当なリボンドアトムを置き、そして、トレンチに適当なダイマーを置いた (図 6.8(b)参照)。図 6.9 に示したように、 4×6 副単位胞内のアドダイマー (緑色) の数を A ($1 \leq A \leq 3$)、リボンドアトム (黄色) の数を $2R$ ($0 \leq R \leq 4$)、垂直ダイマー (赤色) の数を $2V$ ($2 \leq V \leq 4$) とし、このモデルを A-R-V で表示し、各モデルに対する信頼度因子 (R-factor) の計算を行うことにした。ただし、A、R、V の値に対して対称性および物理的な理由による制限がある。図 6.9 に示した矢印ライン上にある原子がもつダングリングボンドは、 $R+V=4$ にて飽和するため、リボンドアトムと垂直ダイマーの和は 4 を越えない ($R+V \leq 4$)。また、 4×6 副単位胞境界が映進面になっているため、垂直ダイマーの数は、 4×6 副単位胞の片側で 2 つ以下でなければならない ($V \leq 2$)。

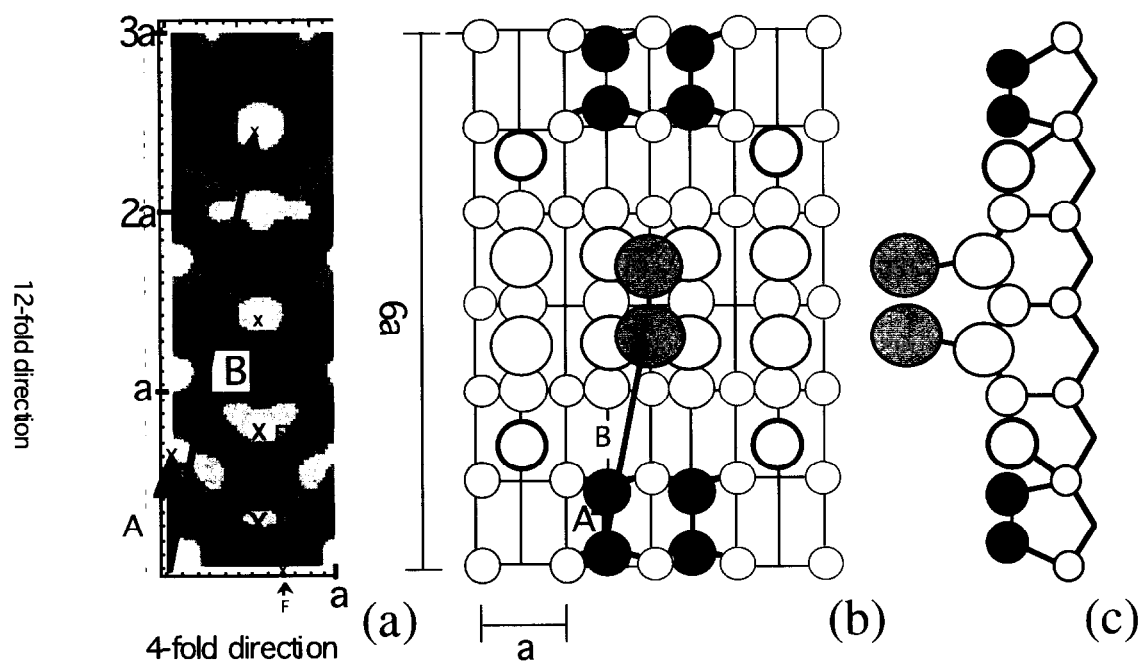


図6.8 (a)実験より得られたパターソンマップ、
(b)得られたモデルのtop view、(c)side view

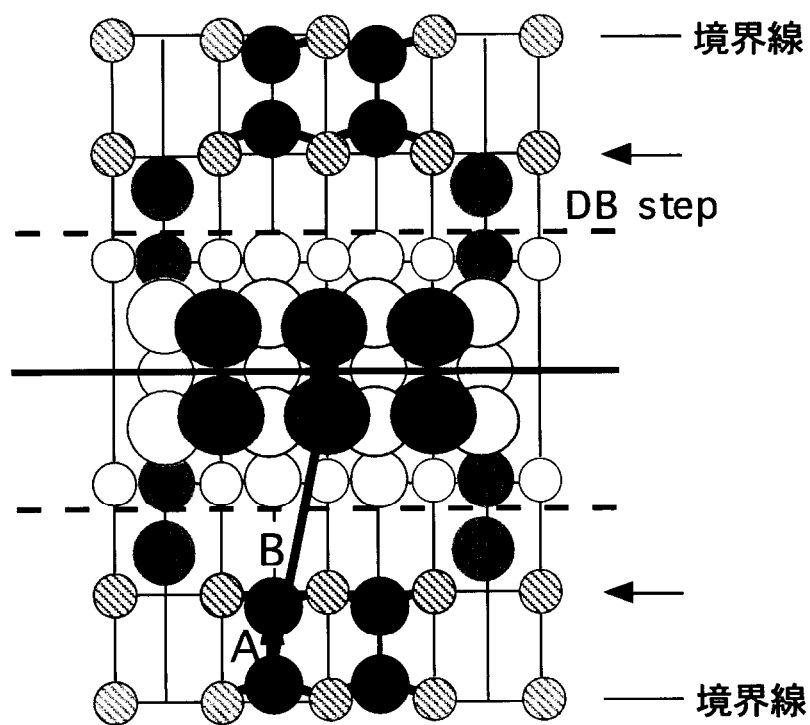


図6.9 A (Adatom) -R (Rebond) -V (Vertical) モデル

Si(001)2x1 表面における Si ダイマーの表面に射影した長さは、0.21 - 0.22 nm であること[132]、また、Si(001)2x2-Al 表面における Al ダイマーの表面に射影した長さは、0.26 nm である[133]。従って、この A-R-V モデルにおけるダイマー長は 0.19 nm と 0.26 nm の間の値をとること（この場合、リボンドアトムとエッジアトムの対をダイマーと見なす）、および、ダイマーが非対称にもなることを考慮して原子位置を動かした。その際、原子位置は 0.01 nm ステップで変位した。

表 6.1 に、各 A-R-V モデルに対する結果を示す。任意の R と V に対して、A=1 における R-factor は 0.45-0.54 であり、A=2 に対しては 0.53-0.62 であり、A=3 に対しては 0.56-0.65 であった。一方、任意の A と R に対して、V=1 における R-factor は 0.45-0.57 であり、V=2 に対しては 0.45-0.65 であった。このことから、A=1 かつ V=1 の時、つまり 1-R-1 モデルの R-factor が低くなる傾向があることがわかる。表より、1-2-1 モデルと 1-2-2 モデルが最も低い値 (0.45) をもった。ついで 1-1-1 モデルや 1-3-1 モデルの R-factor も 0.46 や 0.49 になった。そこで、これら 4 つのモデルに対して、ダイマーのバックボンドに結合している原子の変位も考慮して R-factor をより詳細に計算した。その結果、1-2-1 モデルが最も低い値 (R=0.41) をとった。1-1-1、1-2-2、1-3-1 モデルの R-factor は、それぞれ 0.44、0.45、0.45 だった。

1-2-1 モデルは図 6.10(a)のようになり、この単位胞内に 1 から 23 までの番号をつけた原子位置を表 6.2 に示す。図 6.10(b)は、横から見た構造である。この 1-2-1 モデルの構造は、互いに向かい合った 2 原子層高さステップによりテラスとトレンチが形成され、テラス上にアドダイマーが 1 対 (1-1') あり、ステップエッジにリボンドアトムが 4 つ (14、14'、15、15') あり、トレンチに垂直ダイマーが 2 対 (18-19、18'-19') ある。表面に射影したダイマーの長さは、アドダイマーと垂直ダイマーは、それぞれ 0.23 nm、0.25 nm であった。また、原子 2 と 3 などは、4 倍周期方向に変位し、ステップエッジに対し平行なダイマーを形成していることが新たにわかった。このダイマーの長さは、0.22 nm であった。従って、STM で観察されているクラスターは、1 つのアドダイマー (1-1') と 4 つの平行なダイマー (2-3、2'-3'、8-9、8'-9') によって形成していると考えられる。

図 6.8(a)のパターソンマップに見られる A、B 以外のピークと 1-2-1 モデル (図 4.8) における原子相関を比べると、 $[a/4, a/2]$ にあるピーク C は、原子 2-6 (あるいは、2-4、8-10、8-12 など) 間の相関ベクトルに対応する。 $[a/2, a/5]$ にあるピーク D は、原子 18-20 (あるいは、19-22 など) 間に対応する。 $[a/2, 4a/5]$ に

A-R-V

1. 0. 1. .555811	2. 0. 1. .603404	3. 0. 1. .639259
1. 0. 2. .555235	2. 0. 2. .639495	3. 0. 2. .668137
1. 1. 1. .570775	2. 1. 1. .626060	3. 1. 1. .666680
1. 1. 2. .576184	2. 1. 2. .667585	3. 1. 2. .710437
1. 2. 1. .521296	2. 2. 1. .610147	3. 2. 1. .687847
1. 2. 2. .550990	2. 2. 2. .657277	3. 2. 2. .726626
1. 3. 1. .495284	2. 3. 1. .582591	3. 3. 1. .678964

表6.1 各A-R-Vモデルに対するR-factor

Layer	Number	x	y	
1	1	(2.0)	2.70	ad-dimer
2	2	2.74	(2.5)	2a x 3a island
	3	3.32	(2.5)	
	8	1.26	(2.5)	
	9	0.68	(2.5)	
3	4	(2.5)	(3.0)	2a x 3a island
	5	(3.5)	(3.0)	
	6	(2.5)	(2.0)	
	7	(3.5)	1.94	
	10	(1.5)	(3.0)	
	11	(0.5)	(3.0)	
	12	(1.5)	1.94	
3	13	(0.5)	(2.0)	rebonded atoms
	14	(3.5)	1.26	
3	15	(1.5)	1.26	isolated dimer
	18	(2.5)	0.74	
4	19	(2.5)	0.08	trench
	16	0.06	0.94	
	17	0.94	0.94	
	20	(2.0)	1.06	
	21	(3.0)	1.06	
	22	(2.0)	(0.0)	
	23	(3.0)	(0.0)	

表6.2 1-2-1モデルの原子位置

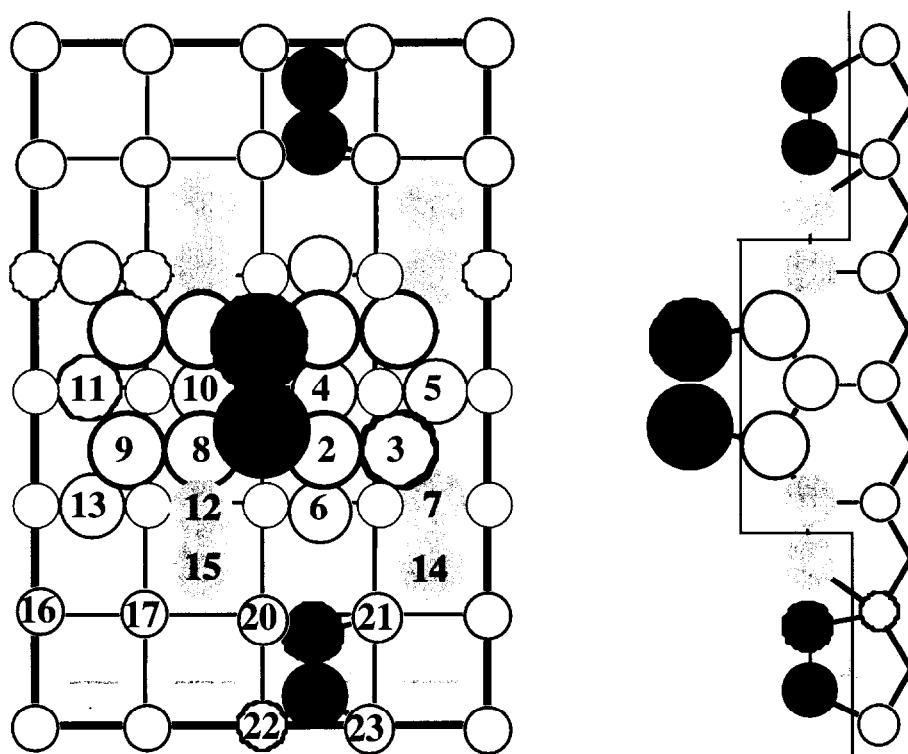


図6.10 1-2-1モデル

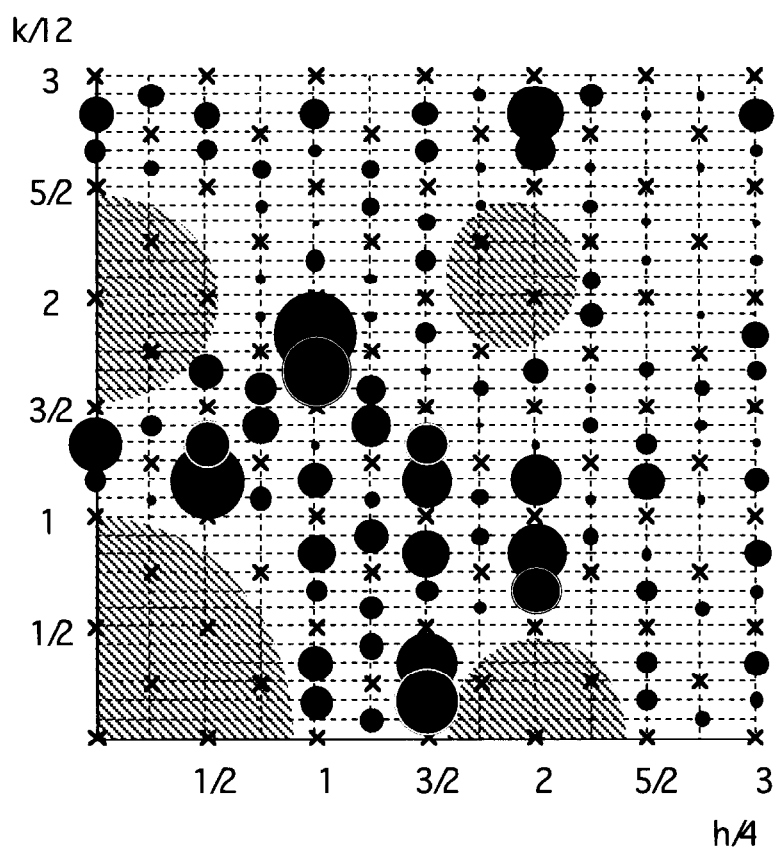


図6.11 1-2-1モデルの回折強度分布

あるピーク E は、原子 19-20 (あるいは、18-22 など) 間に対応する。そして、 $[\cdot, 2a/3, 0]$ にあるピーク F は、ステップエッジに対し平行なダイマーの原子相関に対応することがわかる。

図 6.11 に、1-2-1 モデルより得られた回折強度分布を示す。黒で示した $h=0,4,8,12$ である $(h/4, k/12)$ スポットの強度分布と、図 6.4 の実験結果の強度分布を比べると、 $h=12$ と $k=2$ にあるスポット以外は、相対的によく一致している。 $h=12$ と $k=2$ にあるスポットの強度が実験とモデルで若干異なっているのは、この Si(001) $c(4 \times 12)$ -Al 表面がもつ歪みにあると思われる。特に、 $h=12$ にあるスポット強度は、ダイマーのバックボンドの変化によって変わる。一方、図 6.11 で灰色で示した $h=0,4,8,12$ 以外の $(h/4, k/12)$ スポットの強度分布は、実験値と一致していない。図 6.5 と図 6.11 の比較より、モデルの場合は、 $h = 6/4$ 列のスポットなどが大きい強度をもつが、観察した回折パターンにおける対応するスポット強度は小さくなる傾向にある。このことは、クラスター列間の位相の乱れがあった時のスポットの強度変化と一致している。故に、観察した領域において、クラスター列間の位相差に乱れがあること、また、 $12k = \text{even}$ 、 $4h = 4N$ のスポットのみ用いて行った 4×6 副単位胞の構造解析の妥当性が示された。

4×6 副単位胞の 1-2-1 モデルを用いると $c(4 \times 12)$ 構造は、図 6.12(a) のようになる。灰色の長方形は 4×6 副単位胞を示し、太線の長方形が $c(4 \times 12)$ 単位胞を示す。アドダイマー ($1-1'$) は、4 倍周期方向に $4a$ の間隔で並び、このダイマーとその下の 4 つの平行ダイマーが、クラスターに対応することがわかる。一方、トレンチにおいては、孤立した垂直ダイマーが、4 倍周期方向にジグザグに配置しており、トレンチ中央ラインが映進対称をもつことがわかる。これは、トレンチの幅が $2a$ しかないため、構造の対称性を考慮すると、Si(001) 2×1 表面のような Si ダイマー列を形成できないからである。

$c(4 \times 12)$ 構造を構成する 4×6 副単位胞は、鏡映面をもっており、 C_{1ml} になる。一方、1-2-1 モデルの 4×6 副単位胞には、2 回軸をもつ構造がある。図 6.12(b) は、1-2-1 モデルにおいて 2 回軸をもつ 4×6 副単位胞によって構成した $c(4 \times 24)$ 構造を示す。灰色の長方形は 2 回軸をもつ 4×6 副単位胞を示し、太線の斜方形が $c(4 \times 24)$ 単位胞の一部を示す。

$c(4 \times 12)$ 構造をクラスター列の並び方として考えると、 $c(4 \times 12)$ 構造と $c(4 \times 24)$ 構造の違いは、クラスター列の並び方の相違によるものとして理解できる。つまり、テラス上のアドダイマーとトレンチにある垂直ダイマーの相関 (図 6.8(a))

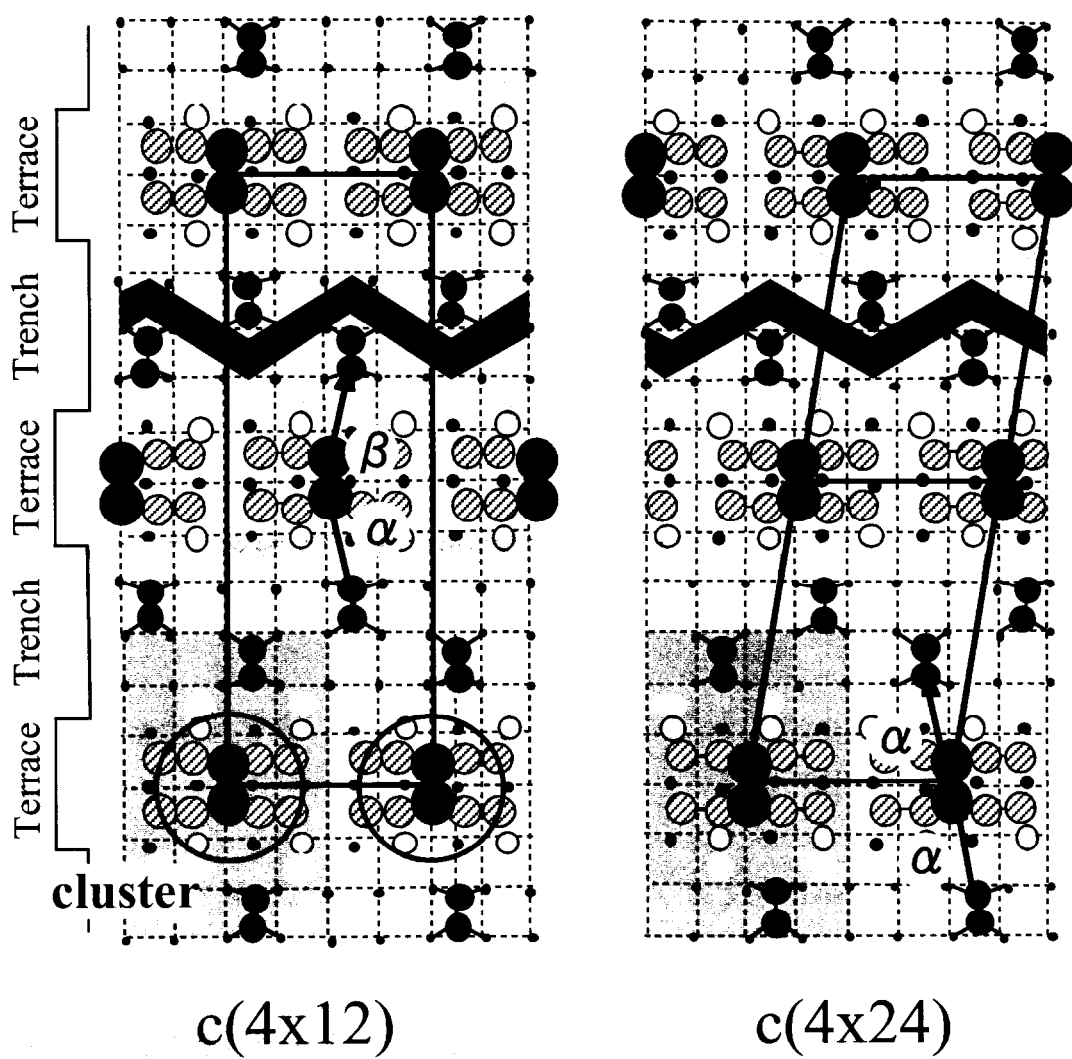


図6.12 $c(4 \times 12)$ および $c(4 \times 24)$ の構造

のベクトル B に対応する) には、図 6.12 に示すように、 $\alpha=[a/2, 5a/2]$ 、 $\beta=[-a/2, 5a/2]$ の 2 種類がある。c(4x12)構造では、12 倍周期方向にこのダイマー・ダイマー相関が $\alpha \beta \alpha \beta \alpha \beta \cdots$ と並び、一方、c(4x24)構造では、12 倍周期方向にこの相関が $\alpha \alpha \alpha \alpha \cdots$ (あるいは $\beta \beta \beta \beta \cdots$) と並んでいると言える。実際の Al 吸着表面は、STM で観察されているように c(4x12)や c(4x24)などが入りこんでいる。このこともダイマー・ダイマー相関 α 、 β の並び方の乱れとして容易に考えることができる。また、ここでは述べないが、STM で観察されている c(4x16)や c(4x22)の構造は、c(4x12)や c(4x24)と基本構造は同じであるが、テラス幅が広がることで説明できる。

6. 4 低温走査型トンネル顕微鏡像との比較

この節では、現金属材料研究所の横山氏が観察した低温 STM 像と本研究より得られたモデルの比較を行っている。

図 6.13 は、温度 78 K における STM 像であり、(a)は、サンプルバイアス-1.0 V で得られた filled state 像であり、(b) サンプルバイアス 1.5 V で得られた empty state 像である。4 倍周期方向に明るいドットが規則正しく並び、クラスター列を形成しており、このクラスター列が 12 倍周期方向に適当な相関をもって並んでいることがわかる。また、filled state 像では、クラスター列間に、図 6.12 に示した黒い帯状の領域に対応したジグザグのパターンが見いだされる。empty state 像では、このジグザグパターン内で 4 倍周期方向に $2a$ 間隔で小さい輝点が並んでいるのがわかる。この小さい輝点と明るいドットの相関は、 $[\pm a/2, 5a/2]$ ベクトルになっている。そこで、この STM 像に、4x6 副単位胞の構造を重ね合わせると、明るいドットの中央にアドダイマーがあり、小さい輝点に垂直ダイマーがあることになる。もし、垂直ダイマーの数がこれ以上あるとすると、この 4 倍周期方向に $2a$ 間隔で並んだ小さい輝点が説明できなくなる。また、アドダイマーの数も小さい輝点と明るいドットの相関が $[\pm a/2, 5a/2]$ であることから、一つでなければならない。従って、1-2-1 モデルは、STM 像をよく説明している。

図 6.14(a)は、Si(001) c(4x12)-Al 表面から得られた 走査型トンネル分光 (STS) である。-0.3eV と 1.3eV にピークがある。比較のため、Si(001)2x2 -Al 表面から

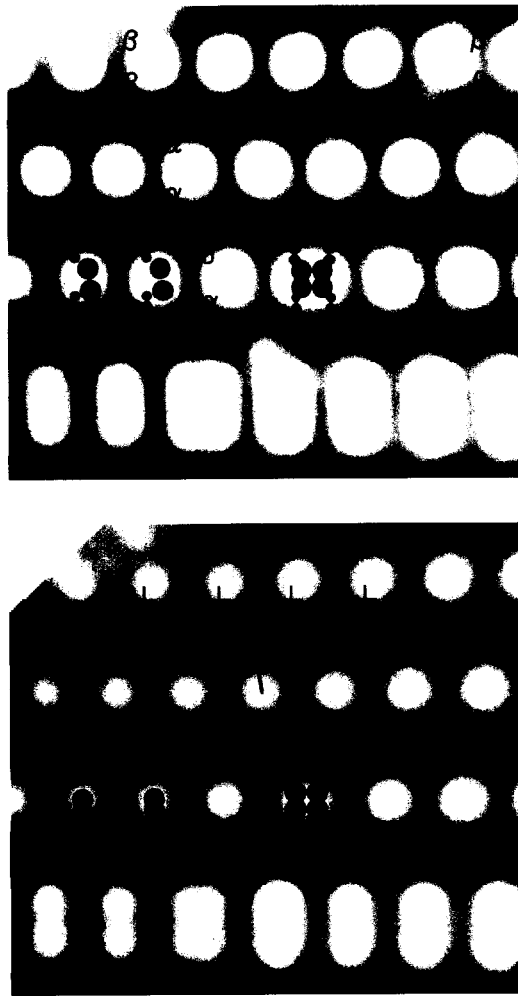


図6.13 78 KにおけるSTM像 (a) $V_S = -1.0\text{V}$ 、(b) $V_S = 1.5\text{V}$

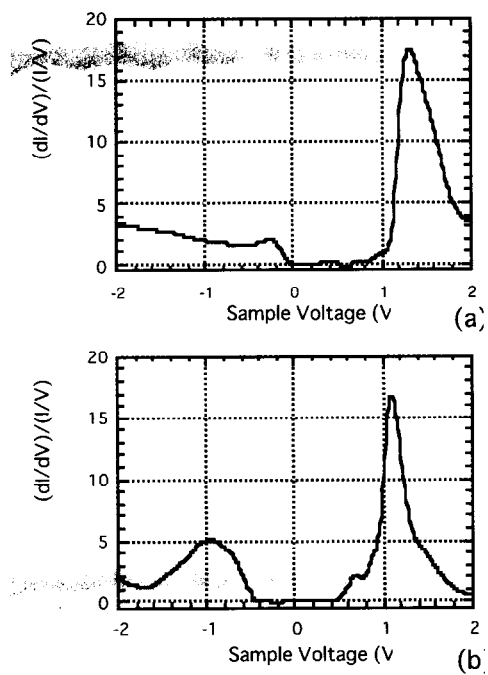


図6.14 78KにおけるSTS (a)Si(001) c(4x12)-Al、
(b)Si(001) 2x2 -Al

得られた STS を図 6.14(b)に示す。この STS では、-1.0eV と 1.1eV にピークがある。Si(001) 2x1 表面からの STS ピークは、-0.9eV と 0.3eV にあり[134,135]、また、低温相の Si(001) c(2x4)表面からの STS ピークは、-0.5eV、0.6eV と 1.3eV にある[136]ことが報告されている。ここで言えることは、Si(001) c(4x12) -Alの結果は、Si(001)2x2 -Alと似ており、この表面では、ダングリングボンドがないことが考えられる。一方、Si(001) 2x1 や Si(001) c(2x4)表面は、Si(001)2x2 -Al に比べてギャップが相対的に小さい。4x6 副単位胞に対して提案した 1-2-1 モデルは、仮にすべてが Si 原子と考えると 24 個のダングリングボンドがある。このモデルでは、2 つ以上のダングリングボンドをもつ原子は存在しないので、この 24 個のダングリングボンドは、約 1ML のアルミニウムによって原理的に解消できる。前回の実験では、Si(001) c(4x12) -Al の Al 吸着量は、0.5 - 1.0ML と見積もっている[124]。図 6.10 において、ダングリングボンドをなるべく解消することを考慮すると、アルミニウムである可能性がある原子として、1 (1'も含む。以下同じ)、3、9、6、13、14、15、18、19 等があげられる。

6. 5 まとめ

透過型電子線回折 (TED) 法および低温走査型トンネル顕微鏡 (LT-STM) 法により、Si(001)表面上に秩序配列したクラスターの構造を調べた。

- (1) 秩序配列した Al クラスターがステップの無い Si(001)表面に形成したとき、互いにステップで区切られた c(4x12)ドメインと c(12x4)ドメインが、チェッカーボードのように入り組んだ表面となった。
- (2) この表面は、4 倍周期は秩序が高いが、12 倍周期は秩序が低い。
- (3) TED、STM より求めたクラスター構造は、ダイマーが基本的構成要素となっていた。
- (4) クラスターは、アドダイマーとこのダイマーに近接する 4 つのダイマーによって構成されている。
- (5) 12 倍周期方向のクラスター列間には、アドダイマーから 2 原子層下がったトレンチがあり、このトレンチには、映進面をもつようにジグザグと配置した垂直ダイマーの列がある。

第 6 章

- (6) $c(4 \times 12)$ や $c(4 \times 24)$ の秩序配列をもつクラスターの配置は、アドダイマーと垂直ダイマー間の相関、 $\alpha=[a/2, 5a/2]$ と $\beta=[-a/2, 5a/2]$ の並び方によって決まる。

第7章 終章

7. 1 本研究の総括

本研究では、超高真空・透過型電子顕微鏡法により Sn、In、Bi ナノ粒子の高分解能観察を行い、ナノ粒子の構造や相転移について調べた。また、基板と相互作用することによって自己組織的に形成した Si(001)面上の Al-Si クラスター構造について透過型電子線回折法により調べた。

- (1) ナノメートルサイズの In、Sn 粒子が室温で見せた方位揺動や構造揺動は、120K に冷却することによって静止した。
- (2) サイズ 5 nm 以下の Sn ナノ粒子は、固相と液相の間に中間相をもつことがわかった。
- (3) サイズ 5 nm 以上の Sn ナノ粒子の融点は、表面融解があるとしたモデルで説明できる。
- (4) In ナノ粒子は、サイズ 5 nm で体心正方晶から面心立方晶に変化する。
- (5) 面心立方晶の In ナノ粒子は、各表面エネルギーが等方的になり、球を内接する多面体になることによって、自由エネルギーを下げる。
- (6) Bi ナノ粒子は、サイズ 5 nm 以下において稜面晶から立方晶に構造変化し、その形状は、球を内接する多面体だった。
- (7) Si(001)上に自己組織化された Al クラスターは、ダイマーを基本とする構造であった。
- (8) テラス上のアドダイマーとトレンチのダイマー間の相互作用により、クラスターが規則的な配列 $c(4 \times 12)$ 、 $c(4 \times 24)$ をもつことが説明できた。

以上、立方晶をもたない Sn、In、Bi 結晶のナノ粒子は、およそサイズ 5 nm 以下において、形状変化や構造変化が起きていることが明らかになった。直径が 5 nm の球形粒子を考えて、表面原子と内部原子の割合をみると、表面原子の割合は約 30% になっている。直径 5 nm 以下の In や Bi ナノ粒子の多面体では、球が内接するような多面体となった。簡単な幾何から判るように、直径が 5 nm 以下になると、多面体の各ファセット面が狭くなり、表面の一原子層分の増減によって大きな形状変化が（表面エネルギーに換算して約 7%）が引き起こされる。

表面原子の数が 30%になるナノ粒子が、ウルフ多面体の根底になる表面エネルギーの概念の適用範囲限界であるといえる。5 nm 以下の粒子のエネルギー安定性を原子レベルで考えるとき、対称性がより高く表面積が最小となる球形になるという実験結果は、金属ナノ粒子の触媒活性などが 5 nm を境として変化するという現象に対して一つの解答を与えていると思われる。

7. 2 今後の課題

本研究では、小さいサイズの金属ナノ粒子の構造や熱力学的な性質を明らかにした。この結果、サイズ 5 nm 以下において、ナノ粒子の構造や熱力学的な性質には、粒子表面原子の役割が大きく関与することを示唆できた。このことから、小さいサイズの金属ナノ粒子の電子的性質や磁氣的性質においても特有な性質が期待できると思われる。

APPENDX A 多重双晶粒子の安定性

井野によって示された多重双晶粒子の安定性に関する議論[36]を簡単に紹介する。

A.1 ギブス自由エネルギー

単結晶構造の粒子のギブス自由エネルギー E_o 、また、多重双晶構造 (MTP) の自由エネルギー E_M とすると、

$$U_w = -U_{wc} + U_{ws} \quad (A-1)$$

$$U_M = -U_{Mc} + U_{Ms} + U_e + U_i - T\Delta S \quad (A-2)$$

となる。ここで、 U_{wc} 、 U_{ws} は、それぞれ単結晶構造の凝集エネルギーおよび表面エネルギーであり、 U_{Mc} 、 U_{Ms} 、 U_e 、 U_i は、それぞれ多重双晶構造の凝集エネルギー、表面エネルギー、弾性エネルギーおよび双晶エネルギーである。また、 $T\Delta S$ は、構造変化に伴う体積変化によるエントロピーの変化分である。

A.1.1 単結晶粒子の自由エネルギー

単結晶粒子 (原子数 N 個) は、ウルフの多面体を形成する。図 1(a)に示すように r_w をとると、式(A-1)のギブス自由エネルギーは、

$$\begin{aligned} U_w(r_w) &= -V_w(r_w)E_c + S_w(r_w)\gamma_{111} \\ &= -\frac{\sqrt{2}}{3}(1-3\beta^3)r_w^3E_c + 2\sqrt{3}(1-3\beta^3)r_w^2\gamma_{111} \end{aligned} \quad (A-3)$$

となる。

A.1.2 正二十面体粒子 (Icosahedron) の自由エネルギー

Icosahedron に対するギブス自由エネルギーは、構成する正四面体の一辺を r_i とすると (図 1(b)参照)、

$$\begin{aligned} U_i(r_i) &= -V_i(r_i)E_c + S_i(r_i)\gamma_{111} + V_i(r_i)E_e + T_i(r_i)\gamma_i - T\Delta S \\ &= -\frac{5\sqrt{2}}{3}r_i^3E_c + 5\sqrt{3}r_i^2\gamma_{111} + \frac{5\sqrt{2}}{3}r_i^3E_e + \frac{15\sqrt{3}}{2}r_i^2\gamma_i - T\Delta S \end{aligned} \quad (A-4)$$

と表される。ここで、 S_i 、 V_i 、 T_i は、それぞれ、全表面エネルギーを単位表面

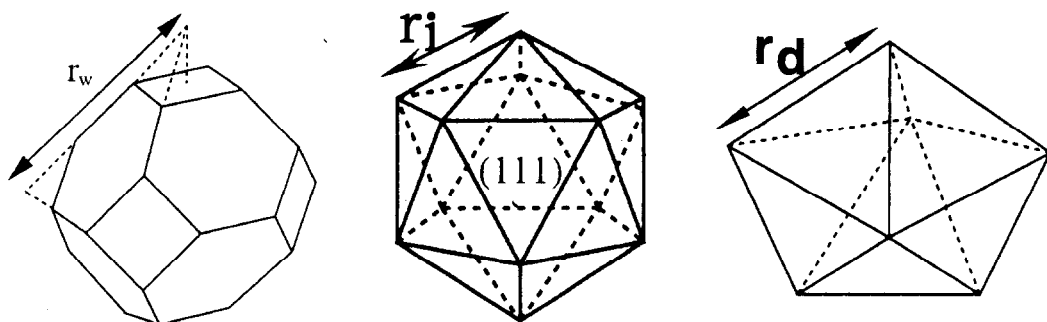


図1 (a)単結晶粒子、(b)Icosahedron、(c) Decahedronの形状

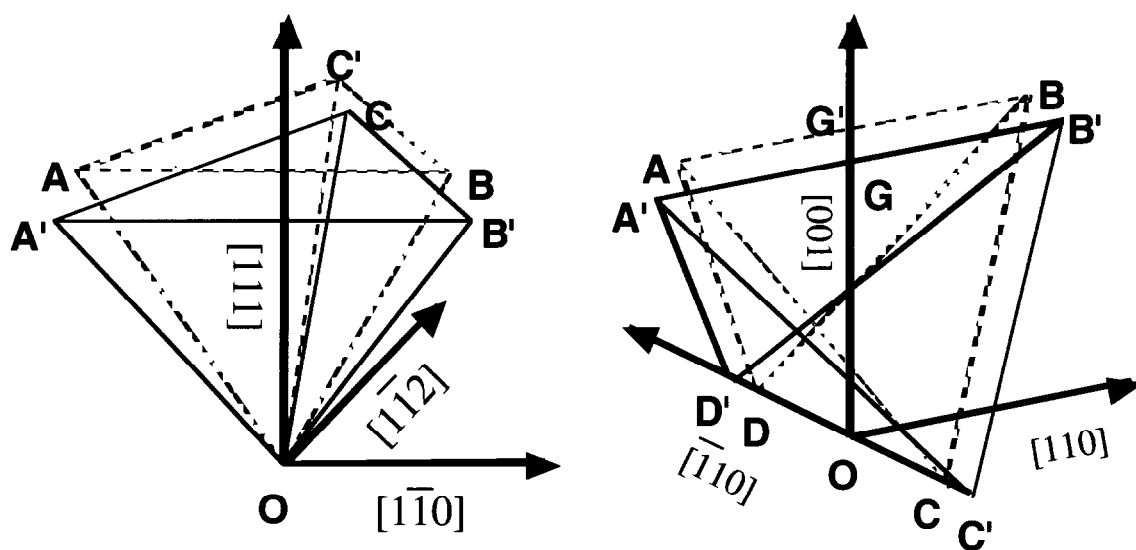


図2 (a)Icosahedron、(b) Decahedronにおける正四面体の変形

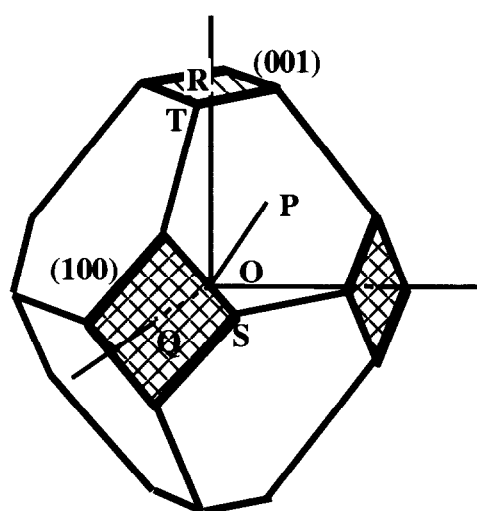


図3 正方晶インジウム粒子の形状

エネルギー γ_{111} で規格化した値、全体積、そして、双晶面の面積に対応する。

A.1.3 正十面体粒子 (Decahedron) の自由エネルギー

Decahedron に対するギブス自由エネルギーは、構成する正四面体の一边を r_d とすると (図 1(c)参照)、

$$\begin{aligned} U_d(r_d) &= -V_d(r_d)E_c + S_d(r_d)\gamma_{111} + V_d(r_d)E_e + T_d(r_d)\gamma_t - T\Delta S \quad (\text{A-4}) \\ &= -\frac{5\sqrt{2}}{12}r_d^3E_c + \frac{5\sqrt{3}}{2}r_d^2\gamma_{111} + \frac{5\sqrt{2}}{12}r_d^3E_e + \frac{5\sqrt{3}}{4}r_d^2\gamma_t - T\Delta S \end{aligned}$$

と表される。

単結晶粒子と Icosahedron あるそいは、Decahedron の臨界サイズは、それぞれ、体積一定であること、 $V_w(r_w) = V_i(r_i)$ あるいは $V_w(r_w) = V_d(r_d)$ を条件に求めることができる。

A.2 弾性エネルギー

A.2.1 Icoashedron の弾性エネルギー

Icoashedron をつくるためには、図 2(a)に示すように正四面体 OABC を正四面体 OA'B'C'に変形しなければならない。この場合、正四面体 OA'B'C'の形状は、幾何学的に、

$$\frac{A'B'}{OA'} = \sqrt{\frac{2}{5}(5 - \sqrt{5})} = 1.051462$$

が、条件になる。変位は対称性により、 $[111]$ 方向に圧縮し、 $[111]$ に垂直な面内は、均等に伸張する。つまり、 $[111]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 、 $[\bar{1}1\bar{2}]$ 方向の歪みテンソルを e'_{xx} 、 e'_{yy} 、 e'_{zz} とすると、

$$e'_{xx} = e'_{yy} = e'_{zz}, \quad e'_{ij} = 0 \quad (i \neq j)$$

となる。座標変換行列 $\{a_{ij}\}$ 、

$$\{a_{ij}\} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix},$$

を用いて、立方晶の弾性定数 $\{C_{ijkl}\}$ は、新しい座標では、

$$C'_{ijkl} = a_{ip} a_{jq} a_{kr} a_{ls} C_{pqrs}$$

と表すことができる。故に、

$$C'_{11} = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) \quad C'_{12} = \frac{1}{6}(C_{11} + 5C_{12} - 2C_{44})$$

$$C'_{13} = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} - 2C_{44}) \quad C'_{14} = \frac{\sqrt{2}}{6}(C_{11} - C_{12} - 2C_{44})$$

$$C'_{33} = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + C_{44}) \quad C'_{44} = \frac{1}{3}(C_{11} - C_{12} + C_{44})$$

$$C'_{66} = \frac{1}{6}(C_{11} - C_{12} + 4C_{44})$$

となる。ただし、1: xx , 2: yy , 3: zz , 4: yz , 5: zx , 6: xy である。

また、正四面体の(111)表面に垂直な方向の張力 $T(\mathbf{n}) = (\sigma_{ij} n_j) \mathbf{e}_i$ ($\mathbf{n}$: 法線ベクトル) は面に垂直であること、つまり、 $T(\mathbf{n}) \parallel \mathbf{n}$ でなければならない。このことから、

$$\sigma'_{xx} = \sigma'_{yy} = -\sigma'_{zz}, \quad \sigma'_{yz} = \sigma'_{zx} = \sigma'_{xy} = 0$$

が条件になる。この条件より、 $e'_{xx} = e'_{yy}$ と e'_{zz} の関係式が出てくる。よって、弾性エネルギーは、 e'_{xx} の関数となるが、この値も幾何学的な条件より一意に決まる。

A.2.2 Decahedron の弾性エネルギー

Decahedron をつくるためには、図 2(b)に示すように正四面体 ABCD を正四面体 A'B'C'D' に変形しなければならない。この場合、 $[\bar{1}10]$ 軸が 5 回対称軸になり、 $\angle A'OB'$ が 72 度になるという幾何学的な条件

$$\tan 36^\circ = \frac{A'G'}{OG'}$$

が与えられる。

正四面体 ABCD は、 $[110]$ 方向と $[\bar{1}10]$ 方向に伸張し、 $[001]$ 方向に圧縮していることから、 $[110]$ 、 $[\bar{1}10]$ 、 $[001]$ 方向の歪みテンソルを e'_{xx} 、 e'_{yy} 、 e'_{zz} とする。

$$\text{座標変換行列 } \{a_{ij}\} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{を用いて、立方晶の弾性定数 } \{C_{ijkl}\} \text{ は、新}$$

しい座標で、

$$C'_{ijkl} = a_{ip} a_{jq} a_{kr} a_{ls} C_{pqrs}$$

と表すことができる。故に、

$$C'_{11} = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) \quad C'_{12} = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} - 2C_{44})$$

$$C'_{13} = C_{12} \quad C'_{14} = \frac{\sqrt{2}}{6}(C_{11} - C_{12} - 2C_{44})$$

$$C'_{33} = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + C_{44}) \quad C'_{44} = \frac{1}{3}(C_{11} - C_{12} + C_{44})$$

$$C'_{66} = \frac{1}{6}(C_{11} - C_{12} + 4C_{44})$$

となる。

正四面体の(111)表面に対して張力 T は、前節のように垂直にならなければならないことから、 $\sigma'_{xx} + \sigma'_{zz} = 0$ 、 $\sigma'_{yy} = 0$

$$\sigma'_{yz} = \sigma'_{zx} = \sigma'_{xy} = 0$$

が導かれる。これらと幾何学な条件より、歪みテンソルは一意に決めることができる。

A.2.3 面心立方金属の弾性エネルギー

下のテーブルにあげる数値は、代表的な面心立方金属の Icosahedron と Decahedron における歪みテンソル、弾性エネルギー密度、応力テンソル（1成分）を示している。

	$e'_{xx}(\%)$	$e'_{zz}(\%)$	E_e (10^8erg/cm^3)	σ_{xx} (10^9dyn/cm^2)
Au	2.754	-4.889	16.69	32.10
Ag	2.930	-4.726	18.68	35.29
Cu	3.023	-4.640	30.87	57.78
Pb	2.833	-4.816	5.97	11.40
Al	2.866	-4.786	11.35	21.58
Si	3.255	-4.426	33.43	61.14

表1 Icosahedron の場合

	$e'_{xx}(\%)$	$e'_{yy}(\%)$	$e'_{zz}(\%)$	E_e (10^8erg/cm^3)	σ_{xx} (10^9dyn/cm^2)
Au	1.089	0.5270	-1.616	1.210	4.72
Ag	1.079	0.5453	-1.625	1.265	4.92
Cu	1.071	0.5619	-1.633	1.977	7.68
Pb	1.035	0.6323	-1.668	0.712	1.20
Al	1.290	0.1296	-1.420	1.583	6.54
Si	1.220	0.2682	-1.488	3.741	15.15

表2 Decahedron の場合

これらの図より、元素によっては Decahedron の弾性エネルギー密度が Icosahedron に比べ 1 桁も小さいことがわかる。

APPENDX B インジウムナノ粒子の形状

粒子サイズ、各表面の面積、粒子の体積の関係を示す。

B.1 ウルフ多面体粒子の表面エネルギー比と形状の関係

図 3 は、頂点が切り出された正 8 面体形状である。ここでは、粒子サイズと面積、および、体積の関係について明らかにする。

ウルフの定理より、粒子形状は表面エネルギーの異方性に依存する。従って、(111)、(100)、(001)表面のエネルギーをそれぞれ γ_{111} 、 γ_{100} 、 γ_{001} によって形状を決めることができる。

図中、点 P、Q、R は原点 O よりそれぞれ(111)、(100)、(001)面におろした垂線の足であり、点 S、T はそれぞれ正方形である(100)、(001)面の頂点の座標である。ただし、正方晶では、(111)面の法線ベクトルと[111]方位が平行にならないなど、計算が非常に複雑になるので立方晶と近似している。今、原点から(111)面までの距離 OP を a とおくと、

$$\text{座標 P } \left(\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}} \right), \text{ Q } \left(\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} a, 0, 0 \right), \text{ R } \left(0, 0, \frac{\gamma_{001}}{\gamma_{111}} a \right)$$

となる。P を含む(111)面の式は、

$$\frac{a}{\sqrt{3}} \left(x - \frac{a}{\sqrt{3}} \right) + \frac{a}{\sqrt{3}} \left(y - \frac{a}{\sqrt{3}} \right) + \frac{a}{\sqrt{3}} \left(z - \frac{a}{\sqrt{3}} \right) = 0$$

となる。つまり、この面上の点 (x, y, z) は

$$x + y + z = \sqrt{3}a$$

を満たす。故に、

$$\text{座標 S } \left(\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} a, \left(\sqrt{3} - \frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} \right) a, 0 \right), \text{ T } \left(\left(\sqrt{3} - \frac{\gamma_{001}}{\gamma_{111}} \right) a, 0, \frac{\gamma_{001}}{\gamma_{111}} a \right)$$

となる。以上より、各面の面積が求まる。

$$\begin{aligned} S_{111} &= \frac{\sqrt{3}}{4} (\sqrt{3}a \times \sqrt{2})^2 - 2 \times \frac{\sqrt{3}}{4} \left\{ \sqrt{2} \left(\sqrt{3} - \frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} \right) a \right\}^2 - \frac{\sqrt{3}}{4} \left\{ \sqrt{2} \left(\sqrt{3} - \frac{\gamma_{001}}{\gamma_{111}} \right) a \right\}^2 \\ &= \frac{\sqrt{3}}{2} \left\{ 3 - 2 \left(\sqrt{3} - \frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} \right)^2 - \left(\sqrt{3} - \frac{\gamma_{001}}{\gamma_{111}} \right)^2 \right\} a^2 \end{aligned}$$

Appendix

$$S_{100} = 2 \left(\sqrt{3} - \frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} \right)^2 a^2 \quad , \quad S_{001} = 2 \left(\sqrt{3} - \frac{\gamma_{001}}{\gamma_{111}} \right)^2 a^2$$

全表面積 S は、

$$S = \left[4\sqrt{3} \left\{ 3 - 2 \left(\sqrt{3} - \frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} \right)^2 - \left(\sqrt{3} - \frac{\gamma_{001}}{\gamma_{111}} \right)^2 \right\} + 8 \left(\sqrt{3} - \frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} \right)^2 + 4 \left(\sqrt{3} - \frac{\gamma_{001}}{\gamma_{111}} \right)^2 \right] a^2$$

である。また、全体積 V は、

$$\begin{aligned} V &= 8 \times \frac{a}{3} S_{111} + 4 \times \frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} \frac{a}{3} S_{100} + 2 \times \frac{\gamma_{001}}{\gamma_{111}} \frac{a}{3} S_{001} \\ &= \left[\frac{4\sqrt{3}}{3} \left\{ 3 - 2 \left(\sqrt{3} - \frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} \right)^2 - \left(\sqrt{3} - \frac{\gamma_{001}}{\gamma_{111}} \right)^2 \right\} \right. \\ &\quad \left. + \frac{8}{3} \frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} \left(\sqrt{3} - \frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} \right)^2 + \frac{4}{3} \frac{\gamma_{001}}{\gamma_{111}} \left(\sqrt{3} - \frac{\gamma_{001}}{\gamma_{111}} \right)^2 \right] a^3 \end{aligned}$$

となる。

B.2 正方晶インジウムナノ粒子

正方晶インジウムナノ粒子における表面エネルギー比は、

$$\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} = 1.14, \quad \frac{\gamma_{001}}{\gamma_{111}} = 1.25$$

となることから、

$$S_{111} = 1.789a^2$$

$$S_{100} = 0.702a^2$$

$$S_{001} = 0.464a^2$$

$$V = 6.226a^3$$

になった。ところで、解析時に定義した粒子サイズ、 d と a の関係は、

$$d = 2a$$

より、体積と d の関係は、 $V = 0.778d^3$ となる。

次に、体積 V の関数として、 S_{111} 、 S_{100} 、 S_{001} を表す。

Appendix

$a = 0.544V^{\frac{1}{3}}$ を代入して、

$$S_{111} = 0.528V^{\frac{2}{3}} \quad , \quad S_{100} = 0.207V^{\frac{2}{3}} \quad , \quad S_{001} = 0.137V^{\frac{2}{3}}$$

となる。各表面エネルギーは、

$$(111)\text{面} : \quad 8S_{111}\gamma_{111} = 4.22V^{\frac{2}{3}} \times \gamma_{111}$$

$$(100)\text{面} : \quad 4S_{100}\gamma_{100} = 0.93V^{\frac{2}{3}} \times \gamma_{100}$$

$$(001)\text{面} : \quad 2S_{001}\gamma_{001} = 0.27V^{\frac{2}{3}} \times \gamma_{001}$$

B.3 立方晶インジウムナノ粒子

立方晶インジウムナノ粒子における表面エネルギー比は、

$$\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} = \frac{\gamma_{001}}{\gamma_{111}} = 1.00$$

となることから、

$$S_{111} = 1.206a^2$$

$$S_{100} = S_{001} = 1.072a^2$$

$$V = 5.359a^3$$

になった。ところで、解析時に定義した粒子サイズ、 d と a の関係は、

$$d = 2a$$

より、体積と d の関係は、 $V = 0.670d^3$ となる。

次に、体積 V の関数として、 S_{111} 、 S_{100} 、 S_{001} を表す。

$a = 0.571V^{\frac{1}{3}}$ を代入して、

$$S_{111} = 0.394V^{\frac{2}{3}} \quad , \quad S_{100} = S_{001} = 0.351V^{\frac{2}{3}}$$

となる。各表面エネルギーは、

Appendix

$$(111)\text{面} : \quad 8S_{111}\gamma_{111} = 3.15V^{\frac{2}{3}} \times \gamma_{111}$$

$$(100)\text{面} : \quad 6S_{100}\gamma_{100} = 2.11V^{\frac{2}{3}} \times \gamma_{100}$$

((100)面と(001)面は等価である。)

参考文献

1. H.Frölich, Physica6 (1937) 406.
2. R.Kubo, J.Phys.Soc.Jpn.17 (1962) 975.
3. V.Novotny and P.P.M.Meinke, Phys.Rev.B8 (1973) 1284186.
4. Y.Volokitin, J.Sinzag, G.Schmid, H.Bonnemann and L.J.de Jongh,
Z.Phys.D40 (1997) 136.
5. S.Kobayashi and S.Katsumoto, J.Phys.Soc.Jpn.56 (1987) 2256.
6. F.E.Luborsky and P.E.Lawrence, J.Appl.Phys.32 (1961) 231S.
7. S.Matsuo, I.Nishida, K.Kimoto and S.Noguchi, J.Phys.Soc.Jpn.44 (1978) 1387.
8. S.Matsuo and I.Nishida, J.Phys.Soc.Jpn.49 (1980) 1005.
9. J.P.Bucher, D.C.Douglass and L.A.Bloomfield, Phys.RevLett.66 (1991) 3052.
10. D.C.Douglass, J.P.Bucher and L.A.Bloomfield, Phys.RevLett.68 (1992) 1774.
11. A.J.Cox, J.G.Louderback and L.A.Bloomfield, Phys.RevLett.71 (1993) 923.
12. T.Ida and K.Kimura, Z.Phys.D26 (1993) S140.
13. M.Respaud, J.M.Broto, H.Rakoto, A.R.Fert, L.Thomas, B.Barbara, M.Verelst,
E.Snoeck, P.Lecante, A.Mosset, J.Osuna, T.Ould Ely, C.Amiens and B.Chaudret,
Phys.Rev.B57 (1998) 2925.
14. L.Loizzi, M.Passacantando, P.Picozzi, S.Santucci and M.De Crescenzi,
Z.Phys.D26 (1993) S51.
15. M.Hirano and T.Uda, Surf.Sci.306 (1994) 87.
16. M.M.Alvarez, J.T.Khoury, T.Gregory Schaaff, M.N.Shafigullin, I.Vezmar and
R.L.Whetten, J.Phys.Chem.B101 (1997) 3706.
17. T.Zabel, M.E.Garcia and K.H.Bennemann, EurPhys.J.D7 (1999) 219.
18. P.W.Anderson, J.Phys.Chem.Solids11 (1959) 26.
19. T.G.Schaaff, M.N.Shafigullin, J.TKhoury, I.Vezmar R.L.Whetten W.G.Cullen,
P.N.First, C.Gutierrez-Wing, J.Ascensio and M.J.J-Yacaman,
J.Phys.Chem.B101 (1997) 7885.
20. S.-T.Yau, P.Mulvaney, W.Xu and G.M.Spinks, Phys.Rev.B57 (1998) R15124.
21. T.B.Bigioni, L.E.Harrel, W.G.Cullen, D.K.Guthrie. R.L.Whetten and P.N.First,
Eur.Phys.J.D6 (1999) 355.
22. S.E.Kubatkin, A.V.Danilov, H.Olin and T.Claeson, Phys.RevLett.84 (2000) 5836.
23. D.Davidovic and M.Tinkham, Phys.RevB61 (2000) R16359.

24. W.D.Knight, K.Clemenger, W.A.de Heer, W.A.Saunders, M.Y.Chou and M.L.Cohen, Phys.Rev.Lett.52 (1984) 2141.
25. I.Katakuse, T.Ichihara, Y.Fujita, T.Matuo, T.Sakurai and H.Matsida, Int.J.Mass Spectrom.Ion Phys.67 (1985) 229.
26. O.Echt, K.Sattler, and E.Recknagel, Phys.Rev.Lett.47 (1981)1121.
27. E.A.Rohlfing, D.M.Cox and A.Kaldor, J.Chem.Phys.81 (1984) 3322.
28. L.A.Bloomfield, R.R.Freeman and W.L.Brown, Phys.Rev.Lett.54 (1985) 2246.
29. L.J.Lewis, P.Jensen and J-L.Barrat, Phys.Rev.B56 (1997) 2248.
30. N.T.Wilson and R.L.Johnston, Eur.Phys.J.D12 (2000) 161.
31. H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl and R.E.Smalley Nature318 (1985) 162.
32. G.Wulff, Z.Krist.34 (1901) 449.
33. R.Uyeda, Prog.Mater.Sci.35 (1991) 1, and reference therein.
34. M.Arita and I.Nishida, Jpn.J.Appl.Phys.32 (1993) 1759.
35. T.Onozawa and K.Takayanagi, Surf.Sci.357-358, 228-232(1996)
36. S.Ino, J.Phys.Soc.Jpn.27 (1969) 941.
37. J.M.Soler, M.R.Beltran, K.Michaelian, I.L.Garzon, P.Ordejon, D.Sanchez-Portal and E.Artacho, Phys.Rev.B61 (2000) 5771.
38. P.Pawlow, Z.Phys.Chem.65 (1909) 1; 65 (1909) 545.
39. M.Takagi, J.Phys.Soc.Jpn.9 (1954) 359.
40. S.L.Lai, J.Y.Guo, V.Petrova, G.Ramanath and L.H.Allen, Phys.Rev.Lett.77 (1996) 99.
41. S.L.Lai, G.Ramanath, L.H.Allen and P.Infante, Appl.Phys.Lett.70 (1997) 43.
42. P.R.Couchman and W.A.Jesser, Nature269 (1977) 481.
43. G.L.Allen, R.A.Bayles, W.W.Gile and W.A.Jesser, Thin Solid Films44 (1986) 297.
44. R.Garrigos, P.Cheyssac and R.Kofman, Z.Phys.D12 (1989) 497.
45. F.Ercolessi, W.Andreoni and E.Tosatti, Phys.Rev.Lett.66 (1991) 911.
46. M-Y.Zhou and P.Sheng, Phys.Rev.B43 (1991) 3460.
47. S.Valkealahti and M.Manninen, Z.Phys.D26 (1993) 255.
48. Z.B.Guvencand J.Jellinek, Z.Phys.D26 (1993) 304.
49. H.S.Lim, C.K.Ong and F.Ercolessi, Z.Phys.D26 (1993) S45.
50. F.Celestini, R.J.-M.Pellenq, P.Bordarier, B.Rousseau, Z.Phys.D37 (1996) 49.

51. M.Schmidt, R.Kusche, W.Kronmuller, B.von Issendorf and H.Haberland,
Phys.Rev.Lett.79 (1997) 99.
52. C.Ozdogan and S.Erkoc, Z.Phys.D41 (1997) 205.
53. C.L.Cleveland, W.D.Luedtke and U.Landman, Phys.Rev.Lett.81 (1998) 2036.
54. C.L.Cleveland, W.D.Luedtke and U.Landman, Phys.Rev.B60 (1999) 5065.
55. S.Iijima and T.Ichihashi, Jpn.J.Appl.Phys.24 (1985) L125.
56. S.Iijima and T.Ichihashi, Phys.Rev.Lett.56 (1986) 616.
57. P.Williams, Appl.Phys.Lett.50 (1987) 1760.
58. S.Valkealahti and M.Manninen, Phys.Rev.B45 (1992) 9459.
59. M.Mitome, Y.Tanishiro and K.Takayanagi, Z.Phys.D12 (1989) 45.
60. L.D.Marks, P.M.Ajayan and J.Dundurs, Ultramicroscopy20 (1986)77.
61. P.M.Ajayan and L.D.Marks, Phys.Rev.Lett.60 (1988) 585.
62. P.M.Ajayan and L.D.Marks. Phys.Rev.Lett.63 (1989) 279.
63. R.S.Berry, J.J.Jellinek and G.Natanson, Phys.Rev.A30 (1984) 919.
64. J.Jellinek, T.L.Beck and R.S.Berry, J.Chem.Phys.84 (1986) 2783.
65. R.S.Berry and D.J.Wales, Phys.Rev.Lett.63 (1989) 1156.
66. J.P.K.Doye and D.J.Wales, Z.Phys.D40 (1997) 466.
67. L.D.Marks, Phil.Mag.A49 (1984) 81.
68. J.A.Ascencio, M.Perez and M.J-Yacaman, Surf.Sci.447 (2000) 73.
69. R.P.Andres, J.D.Bielefeld, J.I.Henderson, D.B.Janes, V.R.Kolagunta, C.P.Kubiak,
W.J.Mahoney and R.G.Osifchin, Science273 (1996)1690.
70. M.M.Alvarez, J.T.Khoury, T.G.Schaaff, M.Shaiullin, I.Vezmar and R.L.Whetten,
Chem.Phys.Lett.266 (1997) 91.
71. C.L.Cleveland, U.Landman, T.G.Schaaff, M.N.Shafigullin, P.W.Stephens and
R.L.Whetten, Phys.Rev.Lett.79 (1997) 1873.
72. I.L.Garzon, K.Michaelian, M.R.Beltran, A.Posada-Amarillas, P.Ordejon, E.Artacho,
D.Sanchez-Portal and J.M.Soler, Phys.Rev.Lett.81 (1998) 1600.
73. K.Michaelian, N.Rendon and I.L.Garzon, Phys.Rev.B60 (1999) 2000.
74. E.K.Parks and S.J.Riley, Z.Phys.D33 (1995) 59.
75. M.B.Gordon, F.Cyrot-Lackmann and M.C.Desjonqueres, Surf.Sci.80 (1979) 159.
76. A.Khoutami, B.Legrand, C.Mottet and G.Treglia, Surf.Sci.307 (1994) 735.
77. G.Api, J.F.Hamilton, J.Stohr and A.Thompson, Phys.Rev.Lett.43 (1979) 165.

78. K.Yagi, K.Takayanagi, K.Kobayashi and G.Honjo, *J.Cryst.Growth*28 (1975) 117.
79. J.C.Heyraud and J.J.Metois, *Surf.Sci.*128 (1983) 334.
80. S-W Wang, L.M.Falicov and A.w.Searcy, *Surf.Sci.*143 (1984) 609.
81. B.D.Hall, M.Flueli, R.Monot and J.-PBorel, *Z.Phys.D*12 (1989) 97.
82. M.F.Gillet and M.Brieu, *Z.Phys.D*12 (1989) 107.
83. D.Reinhard, B.D.Hall, D.Ugarte and R.Monot, *Phys.Rev.B*55 (1997) 7868.
84. Z.L.Wang, T.S.Ahmad and M.A.El-Sayed, *Surf.Sci.*380 (1997) 302.
85. Y.Wu, Q.Chen, M.Takeguchi and K.Furuya, *Surf.Sci.*462 (2000) 203.
86. D.Tomanek, S.Mukherjee, and K.H.Bennemann, *Phys.RevB*28 (1983) 665.
87. S.J.Oh, S.H.Huh, H.K.Kim, J.W.Park and G.H.Lee, *J.Chem.Phys.*111 (1999) 7402.
88. S.H.Huh, H.K.Kim, J.W.Park and G.H.Lee, *Phys.Rev.B*62 (2000) 2937.
89. O.Kitakami, H.Sato, Y.Shimada, ESato and M.Tanaka, *Phys.Rev.B*56 (1997)13849.
90. A.Yokozeki and G.D.Stein, *J.Appl.Phys.*49 (1978) 2224.
91. M.Treilleux, G.Fuchs, ESantos Aires, P.Melinon, A.Hoareau and B.Cabaud,
*Z.Phys.D*12 (1989) 131.
92. H.Reiss and I.B.Wilson, *J.Colloid Sci.*3 (1948)551.
93. C.R.M.Wronski, *Brit.J.Appl.Phys.*18 (1967) 1731.
94. Ph.Buffat and J.P.Borel, *Phys.Rev.A*13 (1976) 2287.
95. J.P.Borel, *Surf.Sci.*106 (1981) 1.
96. J.W.Frenken and J.F. van der Veen, *Phys.Rev.Lett.*54 (1985) 134.
97. A.W.Denier van der Gon, R.J.Smith, J.M.Gay, D.J.O'Connor and J.F. van der Veen,
*Surf.Sci.*227 (1990) 143.
98. R.Kofman, P.Cheyssac, A.Aouaj, YLereah, G.Deutscher, T.Ben-David,
J.M.Penisson and A.Bourret, *Surf.Sci.*303 (1994) 231.
99. K.Takayanagi, YTanishiro, K.Kobayashi, K.Akiyama and K.Yagi,
*Jpn.J.Appl.Phys.*26 (1987) L957.
100. M.Mitome, K.Takayanagi and YTanishiro, *Ultramicroscopy* 33 (1990) 255.
101. D.E.Gray Ed. *American Institute of Physics Handbook*, Third edirion (1972),
McGRAW-HILL, p.4-154.
102. D.E.Gray Ed. *American Institute of Physics Handbook*, Third edition (1972)
McGRAW-HILL, p. 4-160.
103. 真空ハンドブック(日本真空技術(株)編) (1992)、オーム社、 p. 133

104. 低温技術、小林俊一・大塚洋一著(1987)、東京大学出版会、p. 59
105. L.Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Second edition (1989)
Springer-Verlag, p.237.
106. T.Bachels, H-J.Guntherodt and R.Schafer, *Phys.Rev.Lett.*85 (2000) 1250.
107. J.-O.Malm and J.-O.Bovin, *J.Cryst.Growth*89 (1988) 165.
108. M.Mitome, Master thesis of Tokyo Institute of Technology (1990).
109. Y.Oshima and K.Takayanagi, *Z.Phys.D*27, 287-294 (1993).
110. Y.Oshima and K.Takayanagi, *Surface Review and Letters*3(1) 1199-1203 (1996).
111. S.I.Simak, U.Haussermann, R.Ahuja, S.Lidin and B.Johansson,
*Phys.Rev.Lett.*85 (2000) 142.
112. M.Tanaka, M.Takeguchi and K.Furuya, *Surf.Sci.*433 (1999) 491.
113. Y.Oshima, T.Nangou, H.Hirayama and K.Takayanagi,
*Surf.Sci.*476 (2001) 107-114.
114. D.E.Gray Ed. *American Institute of Physics Handbook*, Third edition (1972)
McGRAW-HILL, p. 2-54.
115. H.Ibach and H.Lüth, *Solid-State Physics*, Second edition (1996) Springer, p.93.
116. S.Mase, *J.Phys.Soc.Jpn.*13, 434 (1958).
117. S.Golin, *Phys.Rev.*176, 830 (1968).
118. C.A.Hoffman, J.R.Meyer, F.J.Bartoli, A.Di.Venere, X.J.Yi, C.L.Hou, H.C.Wang
and J.B.Kettersen, *Phys.Rev.*B48 (1993) 11431.
119. V.Yu.Kashirin and Yu.F.Komnik, *Phys.Rev.*B50 (1994) 16845.
120. J.H.Chen, H.Iwasaki, T.Kikegawa, K.Yaoita and K.Tsuji, *Prod.Intern.Cof.High
Pressure Science & Technology* (1994) p.421.
121. Y.Oshima, K.Takayanagi and H.Hirayama, *Z.Phys D*40 534-538(1997).
122. Y.Oshima, K.Takayanagi and H.Hirayama, *Proc. Electron Microscopy and
Analysis Conference* (1997) 233-236 (IOP publishing Ltd.).
123. N.Shimizu, H. Kitada and O.Ueda, *J.Cryst.Growth*150 (1995) 1159.
124. N.Shimizu, H.Kitada and O.Ueda, *Phys.Rev B*51 (1995) 5550.
125. C.Zhu, A.Kawazu, S.Misawa and S.Tsukahara, *Phys.Rev.*B57, 9760 (1999).
126. M.Shimomura, T.Nakamura, K.-S.Kim, T.Abukawa, J.Tani and S. Kono,
*Surf.Rev.Lett.*6 (1999) 1097.
127. A.A.Baski, J.Nogami and C.F.Quate, *J.Vac.Sci.Technol.*A8 (1990) 245.

128. A.A.Baski, J.Nogami and C.EQuate, Phys.Rev.B43 (1991) 9316.
129. T.Ide, T.Nishimori, T.Ichinokawa, Surf.Sci.209 (1989) 335.
130. Y.Oshima, T.Hiraya, T.Yokoyama, H.Hirayama and K.Takayanagi, Surface Science 465, 81-89 (2000).
131. Y.Tanishiro and K.Takayanagi, Ultramicroscopy27 (1989) 1.
132. H.Over, J.Wasserfall, W.Ranke, C.Ambiatello, R.Sawitzki, D.Wolf and W.Moritz, Phys.Rev.B55 (1997) 4731.
133. G.Brocks, P.J.Kelly and R.Car, Phys.Rev.Lett.70 (1993) 2786.
134. R.J.Hamers, Ph.Avoiris and F.Bozso, Phys.Rev.Lett.59, 2071 (1987).
135. J.J.Boland, Phys.Rev.Lett.67, 1539 (1991).
136. T.Yokoyama and K.Takayanagi. Phys.Rev.B59, 12232 (1999).

謝辞

本研究テーマは、高柳邦夫教授より与えて頂きました「Sn ナノ粒子の固相・液相相転移の高分解能観察」より始まりました。当時、一番驚いたことは、ほぼ毎週木曜日から金曜日にかけて超高圧電子顕微鏡 (1000kV) において徹夜で観察を行っていましたが、先生にたいがいつき合って頂いたということです（厳密には、こちらからお願いしたわけではないのですが）。私が仮眠から電顕室へ戻ると、いつも先生は蛍光板をじっと見ながら、フォーカスをカチャカチャと動かしていました。私がそばまで行きますと、先生は、「ほら非点がとれた」と言って、見せてくれました。まさに、「この先生はただものではない。」と思わせる瞬間でした。先生からは、透過型電子顕微鏡の操作や仕組みだけでなく、回折理論も直接教えていただきましたが、今改めて考えますと、この超電顕での出来事が一番教わったことではないかと思います。本当に感謝致します。

研究室では、先輩の三留正則さん（現：無機材研）や木村嘉伸さん（現：日立中研）から、超高真空電子顕微鏡やその周辺装置のしくみや操作を教えて頂き、感謝致します。

その後、約4年間、富士通研究所材料分析技術センターにお世話になりました。ここでも、多くの人から試料を頂いたり、ディスカッションをして頂いたりと、多くのサポートを受けました。感謝致します。

平成7年6月より東工大に戻り、高柳邦夫教授、平山博之助教授と一緒に仕事をさせて頂きました。平山先生の話の聞いていると、いかに自分が甘い人間であるかを痛感させられます。平山先生には、研究だけでなくそれ以外のことでもサポートを頂いており、本当に感謝致します。

第4章の実験は南郷智子さん（平成11年度材料物理科学専攻修士卒）と一緒に遂行しました。第6章の実験は平田卓也君（平成9年度材料科学専攻修士卒）と一緒に遂行しました。また、STM 実験は横山崇さん（現：金材研）に行って頂きました。本当に感謝致します。