解 説

ガス中蒸発法を応用したナノ複合粒子の作製

大野 武久

岐阜工業高等専門学校専門基礎, 〒501-0495 岐阜県本巣郡真正町.

Preparation of Composite Nanoparticles by Gas-Evaporation Technique and Subsequent Vapor Condensation

Takehisa Ohno

Fundamental Sci., Gifu National College of Technology, Shinsei-cho Motosu-gun, Gifu 501-0495.

Received December 7, 1998

SYNOPSIS

X-Y composite nanoparticles, in which X are Al, Cu, Ge and Si, and Y are In, Zn and Mg, were prepared by the condensation of Y vapor onto flying X nanoparticles which were produced in advance by a gas-evaporation technique. The structural and morphological observation of these nanoparticles was carried out by means of a transmission electron microscope.

It has been found that each Al-In particle is composed of an Al sphere which is replaced in part by an In crystallite, where the Si-In particles are composed of Si spheres with In crystallites attached to the neck of necklace-like Si particles. A Cu-Zn particle or a Ge-Mg particle grown under the appropriate preparation conditions was also found to be composed of two phases of Cu-Zn alloy and Zn or Ge and Mg_2Ge , respectively, where the latter surrounds the former in both systems. Their morphological features are discussed in relation to the growth process with reference to their phase diagrams.

KEY WORDS

composite nanoparticles, binary systems, gas-evaporation technique, crystal growth, electron microscopy

1 緒 言

ナノメートルサイズをもつ超微粒子は巨視的結晶と比べて比表面積が格段に大きいために特異な物理化学的性質を示し、この特長を生かして、触媒、センサー、低温焼結剤、導電ペースト、生体関連材料など多方面で新しい工業材料として注目されている。ただ、超微粒子の分散性が悪くて作製後の取り扱い上での難点があり、また、純金属あるいは合金といった一様組成の超微粒子では、その用途に限界がある。そこで本研究では、この難点・限界を克服し、新規な工業材料としてますます多方面で実用化されることをめざして、ガス中蒸発法¹⁾を応用して超微粒子表面を他の材料で積極的にコーティングする手法を独自に開発した。本報告では最初にその作製装置の概要と作製手順を説明する。

ガス中蒸発法は超微粒子作製方法の一つとして知られおり、その特長は作製された超微粒子が清浄であることと超微粒子の粒径・粒子数密度の制御が容易なことである。用いるガスとしては多くの場合 Ar, He などの不活性ガスである。材料を

蒸発するとその蒸気が不活性ガスにより冷却されて凝縮し超微粒子として成長し、超微粒子からなる煙が発生する。この煙は作製条件を適当に選べばローソクの焰状となり、しかも、その内部、中間、外部の3つの領域において超微粒子の粒径、形態などが異なる^{2,3)}ことが知られている。その場合、粒径に大きく影響する作製条件は不活性ガスの圧力 P と蒸発源温度 T_s であり、ともに高くなるほど粒径が大きくなる^{2,4)}ことが報告されている。

次に、具体的な X-Y 複合粒子系として Al-In⁵⁾, Si-In⁷⁾, Cu-Zn⁹⁾ および Ge-Mg⁹⁾ 系のナノ複合粒子に関する成長について述べる。このうち、Al-In 系は高温において2液相が偏晶反応を示すが、室温で互いにまったく固溶しない。この系ではメカニカルアロイング法により Al 粉と In 粉を機械的に混合して合金化させた例¹⁰⁾が報告されている。Si-In 系では高温で Si がわずかに溶けた In 融液と Si 固体とが共存するが、室温では両者はまったく固溶しない。Cu-Zn 系は α 相, β 相, γ 相, δ 相, ϵ 相 および η 相の間で5組の包晶反応を示す。最後の Ge-Mg 系で

は金属間化合物 Mg_2Ge と Ge および Mg_2Ge と Mg との間に2組の共晶反応を示す。このようなバルク物質に対する熱平衡状態図を参考にするとともに、それぞれのナノ複合粒子の作製条件とを関連させて成長過程について検討する。

2 実験方法

2.1 ナノ複合粒子作製法

Fig.1は本研究において使用したナノ複合粒子の作製装置¹⁾を示す。本装置はガス中蒸発槽(直径165mm)、コーティング用の石英管(長さ500mm)および試料捕集部の3つから構成されている。そのうち、ガス中蒸発槽にはX材料加熱蒸発用のタングステンボートが取り付けられている。また、石英管の入口と出口には内径1mm、長さ13mmのノズルが取り付けられており、捕集部排気用のメカニカルブースターポンプ(M.B.P.)により差動排気されている。石英管中央部にはY材料用の石英ボート

があり、そのボートの位置を中心として長さ300mmの管状炉が石英管を覆うように設置してある。最後に、試料捕集部には電子顕微鏡用グリッドを隣り合わせに合計9枚まで取り付けるための板があり、その前面にある回転式のシャッターを操作して任意の時刻に任意の時間だけ粒子を捕集することが可能である。

ナノ複合粒子作製手順は次のとおりである。まずガス中蒸発槽内を真空排気した後、不活性ガスとしてArを所定圧力(P_{Ar})だけ導入する。タングステンボートを所定温度(T_s)で加熱してX材料を蒸発させるとXナノ粒子からなる煙が発生する。これがいわゆるガス中蒸発法である。この煙をパイプを経由してノズル1からArガスとともに石英管内へ噴出させる。石英管内は管状炉加熱により所定温度(T_F)になっている。その温度に応じた密度のY蒸気が存在しているので、その中をXナノ粒子が飛行する過程でX-Yナノ複合粒子として成長することが期待できる。最後に、ノズル2を経て捕集部に取り付けられている電子顕微鏡用グリッド上に粒子を直接捕集する。

2.2 試料および実験方法

ナノ複合粒子を作製する場合に、粒子の粒径および構造に大きく影響する作製条件は上述の P_{Ar} 、 T_s および T_F である。本研究において調べた4種類の系に対して、蒸発材料、作製条件、 T_s あるいは T_F における平衡蒸気圧をまとめてTable 1に示す。このうち P_{Ar} はガス中蒸発槽内に導入したArガス圧であり、これはピラニ真空計を用いて測定した値を絶対圧に校正したものである。石英管内は差動排気されていて、その内部のAr圧力は、 $P_{Ar}=1.3\text{kPa}$ および $P_{Ar}=2.7\text{kPa}$ の場合にそれぞれおよそ0.7Paおよび7Paであった。 T_s と T_F の測定にはそれぞれ光高温計とPR熱電対を用いた。一度の蒸発実験において使用した蒸発材料は数10mgから200mgほどであった。その

Fig.1 A schematic illustration showing experimental equipment used for the preparation of composite nanoparticles.

Table 1 Conditions for the preparation of composite nanoparticles.

System	Starting material			T_s	T_F	P_{Vapor}	P_{Ar}
X-Y		Purity (%)	Shape	(°C)	(°C)	(Pa)	(kPa)
Al-In	Al	99.999	granule	1150-1400		0.4-10	0.27-1.3
	In	99.99	granule		560-820	0.00004-0.1	
Si-In	Si	99.999	wafer	1700-1900		3-30	1.3-2.7
	In	99.99	granule		790-890	0.05-0.5	
Cu-Zn	Cu	99.99	sheet	1540-1670		70-300	0.27-2.7
	Zn	99.999	wire		300-420	0.3-10	
Ge-Mg	Ge	99.999	powder	1650		30	0.27-1.3
	Mg	99.9	granule		400-500	3-8	

1) T_F always contains room temperature.

2) P_{Vapor} means equilibrium vapor pressure of each element at T_s or T_F .

うち、Y材料については蒸発後の残量を測定したが、どの実験においても半量以上が残っていた。このことから、石英管内には蒸発実験中に常にY蒸気が存在していたことになる。

試料ナノ粒子の観察には透過型電子顕微鏡を用いた。本研究においてはナノ粒子の構造を調べるのが重要であるため、顕微鏡観察に際しては粒子の明視野像とともに電子回折図形を撮影し、さらに特定のブラッグ反射を用いて暗視野像を撮影した。また、電子顕微鏡に付属した試料傾斜ステージを利用して個々の粒子について種々の方位から観察した。

3 実験結果および考察

3.1 Al-In系¹¹⁾およびSi-In系

3.1.1 Al-In系

Alのみを $P_{Ar}=0.27\text{ kPa}$ 中で蒸発し、 T_F が室温の場合には平均粒径 20 nm の球形粒子が捕集されたが、 T_F が室温でないときには粒子は捕集されなかった。この結果は次のように理解することができる。まず、低圧のAr中で成長する粒子は小さくなる。本研究における T_F の温度範囲にバルクのAlの融点(659°C)があり、サイズ効果¹²⁾によりナノサイズAl粒子の融点はこれよりかなり低くなる。そのため石英管内における再加熱により粒子は再融解・再蒸発して消失したものと考えられる。

Alを蒸発しない場合、 T_F とは無関係に粒子は捕集されなかった。この結果は、石英管内においてIn蒸気だけでは粒子が成長しないことを示している。ガス中蒸発法において粒子として成長するための最低の蒸気圧は 10 Pa 程度である⁹⁾とされている。それに対して、本研究の T_F の温度範囲におけるInの平衡蒸気圧はその最低圧力以下であり、さらに、石英管内のAr圧力(およそ $0.7\sim 7\text{ Pa}$)も粒子生成に十分なだけ高くなかったためであると考えられる。

Fig.2はAlとInを同時に加熱蒸発させた場合に成長した粒子を示す。電子顕微鏡写真(a)に見られるすべての粒子は2種類のコントラストを示している。また、その電子回折図形(b)にはAl相とIn相による反射が認められ、Al-Inナノ複合粒子が成長していることがわかった。Alの蒸発温度 T_S を高くして

Fig.2 An electron micrograph (a) and an electron diffraction pattern (b) of Al-In composite nanoparticles grown under the preparation conditions of $T_S=1150^\circ\text{C}$, $T_F=810^\circ\text{C}$ and $P_{Ar}=1.3\text{ kPa}$.

大きく成長させた粒子(Fig.3)の観察によれば、球形のAl相の一部がIn相に置き換わった形態をしていることがわかる。電子顕微鏡写真に見られるコントラストの高い部分がIn相に対応するが、これはAl相に比べてIn相の方が電子散乱能が高いことによる。さらにFig.2とFig.3とを比較すると、前者の粒子の方がIn相の割合が大きいことがわかる。後者の粒子は T_S が高い条件で成長したために粒径は大きい、 T_F が前者の場合より 40° 低いためにIn蒸気密度が低くて、その結果、In相の割合が小さくなったのである。

以上の結果から、Al-Inナノ複合粒子の成長過程をまとめる。第1段階では、ガス中蒸発法によりAlナノ粒子が成長する。この際、粒径の大小を左右するのは主に P_{Ar} と T_S である。第2段階では、差動排気されている石英管内にAlナノ粒子が飛行してきて、管状炉加熱によるAlナノ粒子の再融解・再蒸発が生じ、より小さい粒子は消滅する。第3段階では、石英管中のIn蒸気がAlナノ粒子表面に凝縮し、高温時には両者は互いに溶けあって2液相が共存する。最後に、その後の冷却過程でAl相とIn相の2相に分離する。これは、この系が室温で互いにほとんど固溶しないためである。

3.1.2 Si-In系

T_F が 800°C 以下の場合に成長したナノ粒子にはIn相がほとんど認められなかった。この結果もInの平衡蒸気圧が低いことに起因している。Fig.4は $T_F=880^\circ\text{C}$ において成長したナノ粒子を示す。電子顕微鏡写真(a)において、球形の2つの粒子の

Fig.3 Electron micrographs showing an Al-In composite nanoparticle grown under the preparation conditions of $T_S=1400^\circ\text{C}$, $T_F=770^\circ\text{C}$ and $P_{Ar}=1.3\text{ kPa}$. (b) and (d) were taken for the particle tilting by 10° against those of (a) and (c). (a) and (b) are bright field images, (c) and (d) dark field images taken with 110 reflection of In phase and 200 reflection of Al phase, respectively.

ネック部に高いコントラストを示す物質が認められる。その電子回折図形(b)にはSi相とIn相の反射がある。それぞれの反射を用いて撮影した暗視野像(c)および(d)によれば、球形粒子がSi相でネック部がIn相であることになる。この例で示されるようにSi相とIn相とが共存する場合には、ほとんどのIn相はSi相ナノ粒子のネック部などの安定した場所に存在していた。

ここで観察されたSi-Inナノ複合粒子の形態から、その成長過程は次のように考えられる。石英管内に飛行してきたSiナノ粒子は再加熱を受けるが、同時にその表面にはIn蒸気が凝縮してくる。Si-In系には T_F の温度範囲においてSiがわずかに溶けたIn融液とSi固体とが共存するが、前者の溶解限度は数at%以下である。つまり、Si相とIn相とはほとんど溶解することがない。そのため、凝縮してきたIn蒸気はSiナノ粒子表面上で最も安定した位置まで移動した後に凝固したものと考えられる。

3.1.3 Al-In ナノ複合粒子と Si-In ナノ複合粒子の比較

Al-In系およびSi-In系はいずれも室温では固溶体を形成しない。本研究において、それらのナノ複合粒子の形態は大きく異なることが明らかになった。すなわち、前者ではAl球の一部がInで置き換わった形態であったのに対し、後者ではSi球同士の主にネック部にInが付着していた。この相違は十分なIn蒸気が存在する T_F の温度範囲において、前者は互いに溶解する2元系であるのに対して、後者はほとんど溶解しない2元系であることを反映したものである。

3.2 Cu-Zn系¹³⁾およびGe-Mg系

3.2.1 Cu-Zn系

Fig.5はガス中蒸発槽内に圧力 $P_{Ar}=2.7\text{kPa}$ のArを導入してCuを蒸発しないで、 $T_F=410^\circ\text{C}$ の温度でZnのみを蒸発した場合に捕集された粒子を示す。電子顕微鏡写真(a)には数10nmの粒子と数nmの粒子が観察される。その電子回折図形(b)は

これらがZn相であることを示している。この結果は、Znの T_F における平衡蒸気圧が10Paと高く、しかも、石英管内のアルゴンガス圧力も約7Paと高かったために、Zn蒸気だけでナノ粒子として成長したことによる。

Fig.6~8は、わずかに異なった P_{Ar} , T_S および T_F の条件の下で、CuとZnを同時に蒸発した場合に成長した粒子の典型的な例を示す。このうちFig.6は、より低い P_{Ar} (1.3kPa), より低い T_S (1540°C) およびより高い T_F (420°C) の条件下で成長した

Fig.5 An electron micrograph (a) of nanoparticles grown under the preparation conditions of $T_S=1540^\circ\text{C}$, $T_F=410^\circ\text{C}$ and $P_{Ar}=2.7\text{ kPa}$, without evaporating Cu. An electron diffraction pattern (b) shows that they are Zn particles.

Fig.6 A Cu-Zn nanoparticle grown under the preparation conditions of $T_S=1540^\circ\text{C}$, $T_F=420^\circ\text{C}$ and $P_{Ar}=1.3\text{ kPa}$. A dark field image (b) was taken with $\bar{1}14$ reflection of γ phase of Cu-Zn alloy.

Fig.4 An electron micrograph (a) and an electron diffraction pattern (b) of Si-In composite nanoparticles grown under the preparation conditions of $T_S=1900^\circ\text{C}$, $T_F=880^\circ\text{C}$ and $P_{Ar}=2.7\text{ kPa}$. (c) and (d) are dark field images taken with 111 reflection of Si phase and 101 reflection of In phase, respectively.

Fig.7 A Cu-Zn nanoparticle grown under the preparation conditions of $T_S=1670^\circ\text{C}$, $T_F=400^\circ\text{C}$ and $P_{Ar}=2.0\text{ kPa}$. A dark field image (b) was taken with $\bar{2}20$ reflection of α phase of Cu-Zn alloy.

ものである。電子顕微鏡写真(a)に見られる粒子の外形は変形した菱形12面体¹⁴⁾である。電子回折図形はCu-Zn系の γ -brass相に対する[110]入射を与えていて、その中の $\bar{1}14$ 反射を用いた暗視野像(b)から判断すると、この粒子全体が γ 相であることがわかる。この粒子の場合には、高い T_F のために石英管内に十分なZn蒸気が存在し、しかもCuナノ粒子が高温に再加熱されるため、Cuナノ粒子表面に凝縮したZn蒸気はその内部にまで入り込み、その結果、粒子全体が一様組成の合金になったものと考えられる。

次に、Fig.7は、より高い P_{Ar} (2.0kPa)、より高い T_S (1670°C)およびより低い T_F (400°C)の条件下で成長したものである。Fig.5と同様な解析をすると、この粒子はCu-Zn系の α 相であることがわかった。この粒子の場合には、 P_{Ar} と T_S がともに高いためにCuナノ粒子の平均粒径が大きくなるが、 T_F が低いためにZn蒸気密度が低く、そのために最もCuに富んだ α 相になったものと思われる。

最後に、Fig.8は、より高い P_{Ar} (2.0kPa)、より低い T_S (1540°C)およびより低い T_F (400°C)の条件下で成長したものである。電子回折図形(d)には γ -brass相に対する[110]入射に加えてZn相の反射が認められる。それぞれの反射を用いて撮影した暗視野像(b)および(c)から判断すると、この粒子は、 γ 相の周囲

をZn相が取り囲んだナノ複合粒子であることがわかる。この粒子が成長したときの作製条件は、Fig.6の場合と比べて T_F が20°C低い。これら3つの例を比較すると、Cu-Znナノ複合粒子として成長するかどうかは、 P_{Ar} と T_S の高低よりも主に T_F に関わっていると判断できる。

Fig.9はCu-Znナノ複合粒子が石英管内で成長する様子を模式的に示す。Cuナノ粒子がArガスの流れに乗って左側から右側に移動するにつれて、次に示す4つの段階を経て成長する。まず、Cuナノ粒子が管状炉により再加熱されて融解し、一部が再蒸発する。ここでも微粒子に対するサイズ効果¹²⁾が影響しているものと考えられる。次に、Zn蒸気がCuナノ粒子表面上に凝縮する。続いて、凝縮したZnは融解したCuナノ粒子表面上でCuとの間で合金相を形成する。最後に、引き続き合金ナノ粒子表面上へ凝縮してくるZn蒸気が凝固することによりナノ複合粒子となる。結局、3つの主要な作製条件 P_{Ar} 、 T_S 、 T_F の中でも特に T_F の高低のわずかな差により、ほとんどCu相のままの粒子であったり、全体が一様な合金相の粒子になったり、粒子内部と表面層とで相が異なるいわゆる複合粒子になったりする。

3.2.2 Ge-Mg系

$T_F=400^\circ\text{C}$ において成長したナノ粒子はGeだけを蒸発した場合に成長した粒子とほぼ同様な形態¹⁵⁾を示し、その電子回折図形にもMg相はほとんど認められなかった。一方、 $T_F=500^\circ\text{C}$ において成長したナノ粒子の電子顕微鏡写真(Fig.10(a))には、Ge相粒子とは大きく異なる形態を示す粒子が観察され、その電子回折図形(b)には Mg_2Ge 相の反射のみが認められた。したがって、この場合には粒子全部が Mg_2Ge 相として成長したことになる。その中でも大きな粒径をもつ粒子の1例をFig.11に示す。電子顕微鏡写真(a)に見られる粒子の電子回折図形(b)には Mg_2Ge 相の220反射が複数個現れた。それらを用いて撮影した暗視野像(c)および(d)から判断すると、この粒子は複数の Mg_2Ge 相ブロックがテトラポットの的に接合した形態をしていることがわかる。

Fig.12は $T_F=450^\circ\text{C}$ において成長したナノ粒子を示す。電子顕微鏡写真(a)に見られる粒子の表面はひどく荒れている。電子回折図形(c)にはGe相の111反射に加えて Mg_2Ge 相の220反射が観察される。前者の反射を用いて撮影した暗視野像(b)

Fig.8 A Cu-Zn nanoparticle grown under the preparation conditions of $T_S=1540^\circ\text{C}$, $T_F=400^\circ\text{C}$ and $P_{Ar}=2.0$ kPa. An electron diffraction pattern (d) shows the [110] incidence for γ phase of Cu-Zn alloy, containing {10.1} reflection of Zn phase. Dark field images (b) and (c) were taken with 112 reflection of γ phase and {10.1} reflection of Zn phase, respectively.

Fig.9 A schematic illustration showing the growth process of a Cu-Zn composite nanoparticle.

Fig.10 An electron micrograph (a) and an electron diffraction pattern (b) of Ge-Mg nanoparticles grown under the preparation conditions of $T_s=1650^\circ\text{C}$, $T_F=500^\circ\text{C}$ and $P_{Ar}=1.3\text{ kPa}$. The pattern (b) shows that the particles are of Mg_2Ge phase.

Fig.11 A Ge-Mg nanoparticle grown under the preparation conditions of $T_s=1650^\circ\text{C}$, $T_F=500^\circ\text{C}$ and $P_{Ar}=1.3\text{ kPa}$. The pattern (b) shows $\{220\}$ reflections of Mg_2Ge phase. The dark field images (c) and (d) were taken with 220 and 220^* reflections shown in (b), respectively.

を見ると、粒子内部だけが複雑なコントラストを示している。粒子表面が荒れていることを考慮すると、この粒子は内部がGe相で、表面層が Mg_2Ge 相である構造をもつ複合粒子であることがわかる。

Fig.13は $T_F=440^\circ\text{C}$ において成長したナノ粒子を示す。電子顕微鏡写真(c)および(d)は(a)の粒子を 20° だけ傾斜して観察したものである。(a)および(c)の場合にそれぞれ電子回折図形に現れたGe相の反射と Mg_2Ge 相の反射を用いて撮影した暗視野像(b)および(d)から、この粒子の場合にも、内部のGe相を取り巻くように角状の Mg_2Ge 相が存在していることがわかる。

Fig.12 A Ge-Mg nanoparticle grown under the preparation conditions of $T_s=1650^\circ\text{C}$, $T_F=450^\circ\text{C}$ and $P_{Ar}=1.3\text{ kPa}$. The pattern (c) shows 111 reflection of Ge and 220 reflection of Mg_2Ge phase. The dark field images (b) was taken with 111 reflection of Ge.

Fig.13 A Ge-Mg nanoparticle grown under the preparation conditions of $T_s=1650^\circ\text{C}$, $T_F=440^\circ\text{C}$ and $P_{Ar}=1.3\text{ kPa}$. (c) and (d) were taken for the particle tilting by 20° against that of (a) and (b). The dark field images (b) and (d) were taken with 111 reflection of Ge and 111 reflection of Mg_2Ge phase, respectively.

本研究で観察された Ge-Mg ナノ粒子の構造および形態は、特に T_F により大きく異なった。まず、 400°C 以下の場合には Mg はほとんど蒸発していなかった。次に、 500°C の場合には粒子全体が Mg_2Ge 相であった。いわゆるナノ複合粒子は $440\sim 450^\circ\text{C}$ 付近の狭い温度範囲において成長した。Ge-Mg 系は金属間化合物である Mg_2Ge との間で Ge- Mg_2Ge , Mg - Mg_2Ge という2組の共晶反応を示すことが知られている。そのうち本研究において観察されたナノ複合粒子の構造は Ge- Mg_2Ge であり、その場合の共晶反応温度は 680°C である。この温度は本研究において複合粒子として成長した T_F の温度範囲 ($440\sim 450^\circ\text{C}$) より 230°C も高い。理論計算¹²⁾によれば、Au ナノ粒子の場合に粒径が 10nm 程度よりも小さくなると融点が急激に下がりはじめ、 $1\sim 2\text{nm}$ の粒径では 300K にまで低下する。本研究においては平均粒径が数 $10\sim 200\text{nm}$ までの粒子が観察された。正確な検討はしていないが、バルク状態の Ge と比べて Ge ナノ粒子の融点がかなり低下しているものと考えれば、融解

したGeナノ粒子とMgとの間で Mg_2Ge 相が生成した可能性がある。

3.2.3 Cu-Zn ナノ複合粒子と Ge-Mg ナノ複合粒子の比較

Cu-Zn ナノ複合粒子は $T_F=400^\circ C$ の場合に成長し、Ge-Mg ナノ複合粒子は $T_F=440\sim 450^\circ C$ の場合に成長した。前者では γ -brass 相の周囲をZn相が取り巻いていたのに対し、後者ではGe相の周囲を Mg_2Ge 相が取り巻いていた。つまり、前者では合金相をY相が取り巻いていたのに対し、後者ではX相を金属間化合物が取り巻いていて、互いに逆の形態を示した。この相違が現れた理由を次のように考察した。まず、両者の場合ともサイズ効果を考慮して、管状炉加熱によりXナノ粒子が融解していることを前提とする。その一つの実験的根拠は、Al-In系において平均粒径20nm程度のAl粒子が管状炉加熱により再蒸発して完全に消失したことである。さて、前者は包晶反応を示す系であるために、融解しているCuナノ粒子表面に凝縮したZnがCuとの間で容易に合金相となり、その後Znがさらに凝縮して凝固したことを反映しているものと考えた。後者は共晶反応を示す系であるために、融解しているGeナノ粒子表面に凝縮したMgがGeとの間で表面層から徐々に金属間化合物を形成したことを反映しているものと考えた。

4 ま と め

ガス中蒸発法により生成したXナノ粒子が飛行している途中において、その表面にY蒸気を凝縮させる方法によりナノ複合粒子を作製した。得られた結果は次のとおりである。

- (1) ナノ複合粒子として成長するがしないかを左右する最も大きな条件は、ガス中蒸発法により生成されたXナノ粒子がY蒸気中を飛行する際の再加熱温度 T_F である。
- (2) 今回の4つの系のうち、Cu-Zn系をのぞけば、Y蒸気自体が凝縮して粒子として成長することは認められなかった。
- (3) Al-InおよびSi-In系のナノ複合粒子の形態には類似点があったが、それは室温で互いに固溶しないことを反映していた。前者では高温時にAlとInとが一度溶け合った2液が冷却に伴い2相分離したことを反映しており、後者では高温時においてもSiとInがほとんど溶け合わないために、Siナノ粒子表面上に凝縮したInが粒子表面上を安定な場所まで移動して凝固したことを反映していると考えた。
- (4) Cu-ZnおよびGe-Mg系のナノ複合粒子の形態には類似点があった。ただ、前者ではZn相がCu-Zn合金相を取り巻いていたのに対し、後者では Mg_2Ge 相がGe相を取り巻いていた。これらの成長過程を検討する上では、前提としてサイズ効果による融点降下を考慮し、さらに、前者では包晶反応系であること、後者では共晶反応系であることを参考にして、それらの形態を考察した。

謝 辞

最後に、本研究を進めるにあたり協力を頂いた本学卒業生 甲斐康弘氏、佐藤裕哉氏、森裕氏、および本校在校生田中大介氏に感謝します。本研究は文部省科学研究費(課題番号08650027)および社団法人粉体粉末冶金協会の萌芽的研究助成を受けて実施されたことを記し、謝意を表します。

文 献

- 1) R.Uyeda: "Studies of Ultrafine Particles in Japan: Crystallography ...", Progress in Mater. Sci., 35(1991)1-96.
- 2) S.Yatsuya et al.: "Formation of Ultrafine Metal Particles by Gas Evaporation Technique. I...", Jpn. J. Appl. Phys., 12(1973) 1675-1684.
- 3) S.Kasukabe et al.: "Ultrafine Metal Particles formed by Gas-Evaporation Technique. II...", Jpn. J. Appl. Phys., 13(1974) 1714-1721.
- 4) T.Ohno et al.: "Formation of Ultrafine Metal Particles by Gas-Evaporation Technique. III...", Jpn. J. Appl. Phys., 15(1976) 1213-1217.
- 5) T.Hayashi et al.: "Formation of Ultrafine Metal Particles by Gas-Evaporation Technique. IV...", Jpn. J. Appl. Phys., 16(1977) 705-717.
- 6) M.Hansen: Constitution of Binary Alloys, 2nd ed., McGraw-Hill, (1958)100.
- 7) M.Hansen: Constitution of Binary Alloys, 2nd ed., McGraw-Hill, (1958)860.
- 8) M.Hansen: Constitution of Binary Alloys, 2nd ed., McGraw-Hill, (1958)649.
- 9) M.Hansen: Constitution of Binary Alloys, 2nd ed., McGraw-Hill, (1958)765.
- 10) K.Uenishi et al.: "Microstructure of Mechanically alloyed Al-In Alloys", J. Mater. Sci., 29(1994)4860-4865.
- 11) T.Ohno: "Growth of Al-In Composite Nanoparticles Prepared by Gas-Evaporation Technique and Subsequent Vapor Condensation", Jpn. J. Appl. Phys., 34(1995)L1058-L1060.
- 12) N.Ichinose et al.: Superfine Particle Technology, Springer-Verlag, (1988)29.
- 13) 大野武久: "ガス中蒸発法によるCu-Znナノ複合粒子の作製", 粉体および粉末冶金, 44(1997)106-110.
- 14) T.Ohno: "Growth of Copper-Zinc and Copper-Magnesium Particles by Gas-Evaporation Technique", J. Crystal Growth, 70(1984)541-545.
- 15) Y.Saito et al.: "Formation of Ultrafine Particles by Gas-Evaporation Technique. V...", Jpn. J. Appl. Phys., 17(1978) 291-297.