トピックス (1)

微粒子の微細構造

飯島 澄 男

NEC 基礎研究所 〒213 川崎市宮前区宮崎 4-1-1

(1987 年 8 月 18 日受理)

Electronmicroscopic Observation of Ultrafine Particles

Sumio IJIMA

Fundamental Research Laboratories NEC Corporation
Miyazaki 4-1-1, Miyamae-ku, Kawasaki-shi 213

(Received August 18, 1987)

Methods for the production of fine particles which are suited for electronmicroscopic observation are briefly introduced. The usefulness of the ultra-high resolution electron microscopy for the study of fine particles is emphasized, in particular, in looking into the details of crystal structures, crystalline defects, morphologies and surface structures of small particles. As some examples, structural changes of metal clusters less than 100 Å in size which are caused by the electron beam irradiation in the microscope, structural details of spherical particles of Si and alumina, and surface coatings of small particles by carbon, are described.

1. はじめに

超微粒子あるいはクラスターは原子・分子とバルク状物質の中間に位置し、物理的あるいは化学的に特異な性質を持つことが期待され、理論的また実験的研究が成されてきた。しかしながら、超微粒子の物性研究また応用研究の基礎となる、超微粒子のミクロな形態、結晶構造、表面構造についての研究が盛んになったのは数年前からである。こうした最近の研究から、ここでは電子顕微鏡による超微粒子の原子レベルにおける観察結果を紹介する。

2. 電子顕微鏡観察用微粒子の生成

1) クラスター

粒径 50 Å 以下のクラスターは、適当な下地上に真空あるいはスパッタリング蒸着により生成することができる。他の方法としてクラスタービーム法がある。生成しようとする物質の蒸気を、キャリアガスと共に真空中に導き断熱膨張させて凝結固化し、クラスターをビーム状

に生成するものである。物質の蒸発方法としては、パルス状にしたキャリアガス中に試料を置き、赤外線レーザー光照射により瞬時に溶解蒸発させ再結晶させて、クラスターを生成する方法も開発されている。この方法は高融点の物質、たとえばカーボン等にも適用することができ、飛行時間型質量分析装置によるクラスタービーム実験の基本となっている¹⁾。得られる粒子サイズは単原子から数百個である。

2) 超微粒子

数百個以上の原子から成る微粒子はしばしば超微粒子と呼ばれる。この程度のサイズの粒子は物理的及び化学的方法で生成することができる。その生成方法は多様であるが、最も簡単な方法はガス中蒸発法と呼ばれるもので、不活性ガス中で物質を蒸発させ、ガス中で凝結固化させるものである。生成条件により粒径や晶癖が変わり、微粒子の結晶成長機構の研究に広く用いられている。Si と金属の超微粒子については後述する。

ガス中蒸発法の特徴の一つは、粒子成長時の冷却速度が大きいため幾つかの結晶相をもつ物質では準安定の相が生じ易い。この方法によって生成した γ -アルミナ (Al_2O_3)、アナターゼ (TiO_2)、 γ -酸化鉄

* この研究は、著者が新技術開発事業団 林 超微粒子プロジェクトにおいて行ったものである。

(Fe_2O_3) などは全て準安定相あるいは低温相の結晶である²⁾。この特長をより積極的に利用して、常温では存在しない $\gamma\text{-Fe}$ 超微粒子の生成に成功している。すなわち、通常の $\alpha\text{-Fe}$ 超微粒子を Ar のキャリアガス中に浮遊させた状態で、臨界温度以上に加熱し急冷する方法が考案されている³⁾。また強制急冷によってのみ生成される Mn-Al 合金等の準結晶微粒子も得られている⁴⁾。ガス中蒸発法では、結晶化の冷却温度は $10^4 \sim 10^5$ °C/sec にまでなっていると考えられる。

3. 超微粒子の構造解析

前節で述べたクラスタービームによる質量分析の実験では、粒子の形に関する情報は一般的には得られない。例えば、最近話題になっている炭素のクラスター C_{60} はサッカーボール状構造¹⁾と考えられているが、その原子配列(結晶構造)を実験的に決める研究はほとんど報告されていない⁵⁾。しかし、アルカリハライドのようなイオン結晶のクラスターの場合には、粒子の電荷の中性を保つ必要から、立方体や直方体結晶面を反映した離散的な質量スペクトルが得られ、およそその粒形が決められる場合もある⁶⁾。

微小結晶の結晶構造解析には粉末 X-線回折法や電子線回折法が一般的に用いられている。得られた結果は粉体全体の平均構造であり、粒子の形態や表面構造に関する知見は得られない。これらの欠点を補う方法として、個々の超微粒子の表面構造や結晶構造を、原子のレベルで調べる方法が開発されている。ここでの実験上のポイントとして、マイクロビーム電子回折図形と高分解能電子顕微鏡像が容易に得られることが重要である⁷⁾。また、特殊な目的であるが、電子顕微鏡に高感度の TV カメラを装着し、粒径 $10 \text{ \AA}$ 程度までの超微粒子の動的挙動

を、原子のレベルで観察する技術も可能になっている⁸⁾。電子顕微鏡観察においては、観察する試料は必然的に強い電子線に照射されることになるから、微粒子本来の特性と電子線の照射効果によって誘因される現象を区別しなければならない。この点については、十分な注意が必要であるが、よくコントロールされた条件下(超高真空、温度、ガス雰囲気等)で観察する研究が望まれる。

4. 電子顕微鏡による観察

1) 金属超微粒子

粒径 $100 \text{ \AA}$ 以下の Au, Ag, Pt 等の金属クラスターを、TV モニターを装着した高分解能電子顕微鏡で観察すると、その形が絶え間なく変形していることが観測された。粒形が小さいほど、また支持膜としてアルミナのような絶縁体物質を用いると、粒子の動きは活発になる。クラスターの変形は、粒子の構成原子が $1/10$ 秒の時間オーダーで、協調的に動いて再配列するもので、単結晶、双晶、多重双晶粒子等がしばしば現われた⁸⁾(Fig. 1)。また、しばしば積層欠陥や双晶の出現や消失を伴うことも認められた。こうした面欠陥の動きはせん断変形機構によってうまく説明できるようなのである。変形のドライビング力としては、電子線照射による粒子の表面帯電効果が重要な役割を果たしていると考えられる⁹⁾。我々の実験は 10^{-8} Torr の真空領域で行われたが、最近になって、更に高真空の電子顕微鏡による、金属微粒子の観察が報告されている¹⁰⁾。

粒形が $100 \text{ \AA}$ 以上になると、粒子全体にわたる変形は少なくなり、表面原子の活動のみが認められるようになる¹¹⁾。比較的大きな金属超微粒子の変形については、1960年代にイギリスの Bassett 等による蒸着膜の初期構造の研究の中で論じられている。彼等は、アルカリハ

Fig. 1 A series of electron micrographs of a gold cluster which changes its shape under the electron beam irradiation.

Fig. 2 An electron micrograph of a gold particle after coalescence of a decahedral multiply-twinned particle and a small single particle. The two particles from a $\Sigma 11$ coincidence high-angle grain-boundary indicated by the arrow.

ライド結晶の界面面上に蒸着された粒子が瞬間的に液体状になって結合する融点現象を観察している¹²⁾。同様の融合は我々の VTR による観察でも確認された。条件によってはゆっくり融合が進行する場合も観察されている。**Fig. 2** は 5 個の双晶面がつながっているいわゆる五角十面体多重双晶粒子である¹³⁾。写真は粒子に共通な $[110]$ 軸に平行な方向から撮影されたものである。この粒子には双晶面以外にもう一つのタイプの粒界が生じている (矢印で示した)。この粒界は $\Sigma 11$ と呼ばれる高角度の規則粒界である。粒子の右上の部分は、少し小さいもう一つの粒子が五角十面体粒子に融合したものである。この粒界は電子顕微鏡観察中に動いて粒子から消失することが認められた。粒界の原子レベルにおける観察は、非金属の γ -アルミナやシリコンの超微粒子にいても調べられている¹⁴⁾。こうした粒界の動きを原子レベルで観察することは、微粒子の焼結機構を理解する新しいアプローチになるものと期待される。

2) 非金属超微粒子

ガス蒸発法で超微粒子を生成する場合、生成条件を調整すると晶癖の良く発達した、単結晶が得られることはよく知られている。こうした結晶形態は Curie-Wulff の結晶平衡形理論で論じられる。ところが、低融点の金属、あるいは、アーク放電を熱源として生成した γ - Al_2O_3 、 TiO_2 、Si 等では、真球に近い球形の微結晶が得られる。高分解能電顕観察によれば、これらの粒子には、積層欠陥、双晶、小角度粒界、大角度粒界等の面状結晶欠陥を多く含んでいることが明らかになった。また低倍率の写真では球状に見えた粒子も拡大して見ると、粒子の表面は低指数面の結晶面から原子状のステップが生じていることが観測された。**Fig. 3** は γ -アルミナの電子顕微鏡

Fig. 3 An electron micrograph of a γ - Al_2O_3 fine particle showing a stacking fault and surface steps at a periphery of the particle.

写真である⁷⁾。

シリコン微粒子の場合にも、粒子の中心近くから放射状にのびる (111) 双晶や積層欠陥が発生する等の特徴が認められる。こうした面欠陥は、液滴として凝結した粒子が急冷され固化する過程で生じることが明らかにされた¹⁵⁾。アーク放電法では過飽和度が大きく、また冷却速度が大きいので、液滴がそのまま凍結され、真球状の微粒子が得られるものと考えられる。この粒子の中に **Fig. 2** に示したものと同一五角十面体多重双晶粒子が見つかった (**Fig. 4**)。五角十面体多重双晶粒子は 5 個の四面体が、一つの $[110]$ 軸を共有するように双晶成長したもので、7.5 度のミスギャップが本来的に存在する。このギャップを緩和するため、結晶格子に歪みが生じることになる。この歪みは、5 個ある四面体の中の 1 個に小角度粒界を導入することで、その四面体を塑性変形し、緩和されていることが判明した¹⁶⁾。しかし、粒子の中心部分は弾性的に変形している。**Fig. 2** の粒子では、粒径が小さいために弾性的に歪んでいる。

以上のように結晶欠陥を詳細に調べることから、自由空間における微粒子の結晶成長過程を知ることが出来る。

3) コーティングされた超微粒子

表面活性が大きいことは、超微粒子の特長であり、超微粒子の応用を考える際の一つのポイントになる。しかし、粒子表面がコンタミネーションや、異物質で被われていると、微粒子本来の特性が損なわれることも予想される。通常の微粒子は異物質で被われているのが普通である。例えば、Si 微粒子には厚さ 10-20 Å の自然酸化

Fig. 4 (a) A dark-field electron micrograph of a decahedral multiply-twinned particle of silicon and (b) its enlarged image of an enclosed area. An array of edge dislocations (arrowed) forms a small angle grain boundary, which releases the lattice strain.

Fig. 5 An enlarge electron micrograph of an edge part of a fine Si particle showing a 10 Å thick native oxide layer.

物層が生じている。その電子顕微鏡写真を **Fig. 5** に示す。したがって、超微粒子の物性測定では、微粒子表面を清浄に保つ工夫が不可欠である。

これとは逆に、超微粒子を高い表面活性から守ることも必要になることもある。例えば、金属微粒子は空気中で簡単に燃えてしまうため、除酸化処理が施される。この処理により表面に安定な酸化物層を形成させる。いずれの場合にも、微粒子の表面状態のコントロールは、微粒子の研究には欠かすことのできない問題である。

微粒子表面を積極的に改質する試みとして、炭素被膜による超微粒子のコーティング処理方法の研究が成されている。研究の目的は、超微粒子の表面活性を低下させ、経時変化を防ぐこと、あるいは、絶縁体の超微粒子の表面にグラファイトを形成し、導電性を持たせること、粒子に機械的潤滑性を付加すること、炭素被膜のカプセル化により薬剤担体としてその表面で重合反応が生

Fig. 6 An electron micrograph of a spherical Si particle of 560 Å diameter showing a 50 Å thick graphitic carbon-coated film.

じやすくさせる等々, いろいろ考えられる。

最も簡単な炭素被膜の形成方法は, コーティングを施そうとする試料を炭化水素ガス雰囲気中で加熱するものである。一例として, ベンゼン 10 Torr と, アルゴン 290 Torr のガス雰囲気中で, 1000°C で 30 分熱処理したシリコン超微粒子の電子顕微鏡写真を Fig. 6 に示した。粒子表面には厚さ約 50 Å のグラファイト化した炭素被膜が形成されている。粒子表面に平行に現われている格子縞は, グラファイトの C 面, ($d_{002}=3.4 \text{ \AA}$) に相当し, グラファイトは粒子表面に C 面が平行になるように成長する。

上記以外の物質として, Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 についても, 同様なグラファイト表面層が形成されることが確認された。金属の場合には, Ni 超微粒子について成功しているが, 処理温度は 400~500°C が最適であった。Fe の場合には炭素は Fe と容易に反応し, セメントタイトに変わるが, その表面にはグラファイト層が成長することがわかった。

終 り に

以上, 電子顕微鏡による微粒子のミクロな構造の観察について, 幾つかの具体例を紹介した。こうした情報が微粒子の物理, 化学, また微粒子の工業的応用研究の基礎として, 益々重要になるものと期待する。

文 献

- 1) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O' Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley: *Nature* **315**, 162 (1985).
- 2) S. Iijima: *Surface Sci.* **139**, 1003 (1985).
- 3) M. Kusunoki and T. Ichihashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L219 (1986).
- 4) Y. Saito: *Proc. XIth Int' l. Cong. on Elect. Microscopy*. Kyoto, 1986.
- 5) S. Iijima: *J. Phys. Chem.* **91**, 3466 (1987).
- 6) K. Sattler: "Microcluster" ed. Sugano et al. (Springer-Verlag 1987); 1st NEC Symposium, 1986.
- 7) S. Iijima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, L347 (1984).
- 8) S. Iijima and T. Ichihashi: *Phys. Rev. Lett.* **56**, 616 (1986).
- 9) S. Iijima: "Microcluster" ed. Sugano et al. (Springer-Verlag, 1987).
- 10) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, K. Kobayashi, K. Akiyama and K. Yagi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L957 (1987).
- 11) S. Iijima and T. Ichihashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L125 (1985).
- 12) G. A. Basset: *Proc. Europe Reg. Conf. EM. Delft 1960*, p. 240. De Nederlandse Vereniging vor EM, Delft 1960.
- 13) S. Iijima: *Surf. Science*, 1987 (in press).
- 14) S. Iijima: *J. Electron Micros.* **34**, 246 (1985).
- 15) S. Iijima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 357 (1987).
- 16) S. Iijima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 365 (1987).