

# ナノ構造粒子を用いた結晶・準結晶の構造と相転移に関する系統的研究

城戸 修

ガス中蒸発法を用いて作製した結晶・準結晶ナノ構造粒子の構造と相転移機構について、透過型電子顕微鏡法を用いて明らかにした。一つのナノ粒子を電子顕微鏡中で加熱しながら観察する手法を発展させ、ナノ粒子における新たな構造分析手法として確立した。

ガス中蒸発法で作製したMnナノ粒子には、3つの晶癖と構造が存在することが報告されており、それぞれ三四面体、菱形十二面体、ロッド状である。しかしロッド状粒子の構造は明らかにされていなかった。このロッド状ナノ粒子の構造について高分解能電子顕微鏡法を用いて解析し、菱形十二面体 $\beta$ -Mnナノ粒子が[110]方位で接合した $\alpha$ -相と $\beta$ -相の混合相であることを実証した。この中には $\beta$ -相を基にしたインコメンシュレイト構造も見られた。さらにリンデマンの融解公式を用いて、ロッド状ナノ粒子が菱形十二面体 $\beta$ -Mnナノ粒子の接合成長によって生成したことを明らかにした。また、 $\alpha$ -Mnは室温で安定相であるが、 $\beta$ -Mnは700°C以上で安定な構造であり、室温では準安定相である。 $\beta$ -Mnナノ粒子を電顕中で加熱し、粒子の構造変化を調べた。その結果、500°C以上に加熱することによって、完全に $\alpha$ -Mnに転移することを明らかにした。その際、粒子の形態変化は起こらず、菱形十二面体のままであった。また、 $\alpha$ -Mnについても同様の実験を行い、バルクの転移温度と同じ700°Cで $\beta$ -Mnに転移することを明らかにした。

ガス中蒸発法でCrナノ粒子を作製すると、バルクの構造とは異なるA-15型構造の $\delta$ -Crナノ粒子が生成する。様々なサイズの $\delta$ -Crナノ粒子を電子顕微鏡中で加熱し、それぞれの相転移温度を系統の実験から決定した。その結果、粒子のサイズが小さくなるほど相転移温度が高くなることが分かり、粒子サイズと転移温度の関係を示す実験式を導くことができた。この式を用いることによって、粒子サイズから $\alpha$ -Crへの相転移温度を見積もれることを示した。また、以前から問題となっている、 $\alpha$ -Crナノ粒子に含まれる酸素不純物についても調べ、 $\alpha$ -Crナノ粒子を加熱することによって粒子表面に生成する酸化膜層の体積から、 $\alpha$ -Crナノ粒子内部には全原子数の20-30パーセントの酸素原子が含まれていることを見出した。

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を2000°C以上の高温加熱した蒸発源から蒸発させると、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に覆われた $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ粒子が生成することを見出した。この酸化鉄ナノ粒子は特異な相転移機構を示し、バルクよりも200°C高い650°Cで完全に $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ粒子に転移することを明らかにした。さらに、バルクでは不可逆転移であるが、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が残っている状態から室温にもどすと $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の一部が $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に可逆的転移を起こすことが分かった。

Al蒸着膜上に堆積させたMn蒸着膜を加熱すると、準結晶が生成するが、順序が逆の試料では準結晶は生成しない。この機構を調べるために、ナノ粒子-蒸着膜の実験法を用い界面反応から準結晶の成長を議論した。その結果、AlからMnへの拡散が重要な因子であることを示し、斜方晶-Al<sub>6</sub>Mn結晶の成長条件が準結晶の成長に必要なことを見出した。

アドヴァンスドガス中蒸発によって創製したAl-Mn準結晶ナノ粒子やAl-Cr準結晶ナノ粒子は、シングルグレインとして存在し室温では準安定相である。これらの粒子を創製し電子顕微鏡中で加熱することによって、それぞれの相転移機構を調べた。その結果、これまで報告されていた準結晶試料の相転移温度よりも、1.4-2倍ほど高いことが分かった。

