

図・本館

報告番号	乙第	3552号
------	----	-------

ガス蒸発法における単体超微粒子
および二成分系超微粒子の成長

1030412

昭和63年12月

大野武久

目 次

緒言	1
第 I 部	单体金属超微粒子および二元合金系超微粒子の成長	
第 1 章	序 5
第 2 章	実験方法 8
2. 1	超微粒子の作製方法 8
2. 2	観察方法 13
2. 3	X線回折 14
第 3 章	单体金属超微粒子の成長 15
3. 1	He、Ar および Xe 中における Al の蒸発 15
3. 1. 1	Al の煙 15
3. 1. 2	粒径および粒子総重量 17
3. 1. 3	融合成長 21
3. 2	Fe、Co および Ni 超微粒子 23
3. 2. 1	鎖状連結粒子 23
3. 2. 2	晶癖 25
3. 3	酸素を含む雰囲気中における Mg 超微粒子の成長 30
3. 4	Mg 双晶超微粒子 34
3. 4. 1	双晶超微粒子の成長 34
3. 4. 2	双晶超微粒子の形態と構造 36

第4章	蒸気圧がほぼ等しい成分金属から成る	
	二元合金系の超微粒子 43
4.1	平均蒸発速度 43
4.2	Cu-Au系 43
4.2.1	Cu-Au超微粒子の組成 43
4.2.2	Cu-Au超微粒子の組成に関する考察 45
4.2.3	Cu-Au超微粒子の結晶構造と晶癖 50
4.3	Cu-Al系 51
4.3.1	Cu-Al超微粒子の成長 51
4.3.2	Cu-Al超微粒子の晶癖 55
第5章	蒸気圧が大きく異なる成分金属から成る	
	二元合金系の超微粒子 57
5.1	Cu-Zn系 57
5.1.1	Cu-Zn超微粒子の成長 57
5.1.2	単相から成るCu-Zn超微粒子 60
5.1.3	二相から成るCu-Zn超微粒子 64
5.2	Cu-Mg系 67
5.2.1	Cu-Mg超微粒子の成長 67
5.2.2	単相から成るCu-Mg超微粒子 69
5.2.3	二相から成るCu-Mg超微粒子 72
第6章	まとめ 76
6.1	合金超微粒子の成長 76
6.2	合金超微粒子の晶癖 77

第II部 アルカリハライド二成分系超微粒子の成長

第1章	序	80
第2章	実験方法	83
2.1	超微粒子の作製方法	83
2.2	捕集方法と観察方法	83
2.3	アルカリハライドの煙	85
第3章	単体超微粒子	87
3.1	NaCl型結晶の超微粒子	87
3.2	CsCl超微粒子	88
第4章	第1グループ超微粒子(全率固溶体系)	90
第5章	第2グループ超微粒子(二相分離系)	93
5.1	NaCl-KCl系	93
5.2	NaBr-KBr系	98
5.3	NaCl-NaBr系	98
5.4	第2グループ超微粒子の成長過程に関する考察	101
第6章	第3グループ超微粒子(共晶系)	105
6.1	第3グループ超微粒子の特徴	105
6.2	第3グループ超微粒子の成長過程に関する考察	105
第7章	第4グループ超微粒子(四元系)	109
7.1	NaCl-KBr系およびNaBr-KCl系	109

7. 2	NaCl-RbBr系、NaBr-RbCl系 およびCsCl-KBr系	1 1 2
7. 3	二つの煙の合流により成長する超微粒子	1 1 2
7. 4	第4グループ超微粒子の成長に関する考察	1 1 3
第8章	第5グループ超微粒子(CsCl型構造と NaCl型構造とから成る二成分系)	1 1 5
8. 1	第5グループ超微粒子に共通する特徴および考察	1 1 5
8. 2	第5グループ各系の超微粒子の特徴および考察	1 2 0
8. 2. 1	CsCl-KCl系	1 2 0
8. 2. 2	CsCl-RbCl系	1 2 2
8. 2. 3	CsCl-NaCl系	1 2 2
第9章	まとめ	1 2 7
9. 1	アルカリハライド二成分系超微粒子の特徴	1 2 7
9. 2	アルカリハライド二成分系超微粒子の成長過程	1 2 8
謝辞		1 3 0
付録A	煙の単位体積中における粒子総重量	1 3 1
参考文献		1 3 2
本研究に関する発表		1 3 9

緒 言

固体を低圧の不活性ガス中で加熱蒸発すると、蒸発した原子または分子は周囲の不活性ガスと衝突することにより冷却されて凝縮し、その結果、蒸発物質の微粒子から成る煙が生ずる。この微粒子作製法は“ガス蒸発法”¹⁾と呼ばれている。この方法による微粒子は、従来からの機械的粉碎法²⁾、物理化学的製粉法^{2, 3)}に比べて、一般に粒径が小さく、清浄表面を有し、しばしば明確な晶癖を示すという特徴をもっている。粒径はガス圧および蒸発温度等に依存し、通常100～10nm程度である。これらは光学顕微鏡では観察できない大きさであるため、超微粒子と呼ばれている⁴⁾。この超微粒子が明確な晶癖を示すことから、当初から結晶学的な関心がもたれた⁵⁾。また製法が単純で作製される超微粒子の起源がはっきりしておりかつ清浄であるため、超微粒子に特有な物性の研究に適した材料とされてきた。この他、ガス蒸発法は、宇宙物理学の分野においても星間塵をはじめ広く宇宙の誕生に関連して関心がもたれている^{6, 7, 8)}。

ガス蒸発法による超微粒子の作製は、赤外線吸収体の製法としてすでに1930年⁹⁾に試みられている。日本におけるガス蒸発法による超微粒子の作製の歴史は、1949年¹⁰⁾にさかのぼることができる。活発な研究が行なわれるようになったのは、1962年に久保理論¹¹⁾の発表があり、ガス蒸発法により作製される超微粒子がこの久保効果の検証¹²⁾に用いる試料として意図されたことによる。さらに超微粒子に特有な物性を調べる研究が広く行なわれるようになった。また、超微粒子の応用をめざして量産へ向けた生成法の開発も始まり、1958年に完成したプラズマフレーム加熱法¹³⁾をはじめとして、レーザ加熱法¹⁴⁾、特殊な通電加熱法¹⁵⁾、電子ビーム加熱法¹⁶⁾、

高周波加熱法¹⁷⁾、アークプラズマ・スパッタリング法¹⁸⁾および水素プラズマ法¹⁹⁾などの加熱・蒸発手段が考案されてきた。また、不活性ガスの代わりに、酸素、アンモニア、窒素あるいはメタンなどの活性なガス中で金属を蒸発する方法により、母金属の酸化物²⁰⁾、窒化物^{16, 21, 22)}あるいは炭化物¹⁵⁾の超微粒子を作製することも試みられている。

ガス蒸発法により作製される超微粒子の結晶学的な研究は、1960年代から今日に至るまで、上田および紀本を中心とした多くの研究者により精力的になされてきた。これは、一つには超微粒子の大きさが電子顕微鏡による観察に適している、ちょうどこの時代における電子顕微鏡のめざましい進歩に助けられたことによる。今までに30種類以上の元素について超微粒子の結晶構造および晶癖が調べられ、それぞれの結晶構造に特徴的な晶癖のあることが見い出されている^{1, 23)}。その中で、超微粒子に特有な結晶構造がいくつか報告されている。まず、バルクでbcc構造をとるCrの超微粒子にA-15型構造が発見され^{24, 25)}、その後MoおよびW超微粒子にも同様な構造が報告されている²⁶⁾。このA-15型構造は、bcc格子をもつ金属の粒径の小さいときに特有な構造であることが見い出されている²⁷⁾。これに対し、fcc格子をもつ金属の粒径の小さいときに特有な構造は、いわゆる多重双晶粒子であり、その粒径が数十nm以下で安定であることが示されている²⁸⁾。この構造は、はじめは真空蒸着粒子に発見され^{29, 30)}、ガス蒸発法による超微粒子ではAl、InおよびPbを除くfcc金属^{31, 32)}とGe^{33, 34)}に見い出されている。この他、Mn超微粒子には構造未知のものが発見され³⁵⁾、Ge超微粒子³³⁾にはダイヤモンド構造以外にも正方晶系の構造が存在することが見い出され、さらに単斜晶系のBe超微粒子³⁶⁾も報告されている。

バルクの場合の高温相が、室温の超微粒子に観察されている例も数

多くある。これらは f c c - C o⁵⁾、 β - M n³⁵⁾、 γ - F e^{32, 37, 38)}である。この他、T i 超微粒子³⁹⁾では、高温相の b c c 構造から低温相の h c p 構造へ、高温相の晶癖を保ったままマルテンサイト変態が起こるといふ例も報告されている。これらの超微粒子はいずれも、高温で生成された後、雰囲気ガスにより急冷されることにより焼入れされたものと考えられている。融点の低い S e および G a の超微粒子は非晶質であると報告されているが⁴⁰⁾、これら非晶質超微粒子も焼入れ効果によるものと考えられる。実際、蒸発法の工夫により結晶性の S e 超微粒子も生成されている⁴¹⁾。

ガス蒸発法における超微粒子の成長機構を明らかにするため、煙の巨視的な形態の観察が行なわれ、超微粒子の粒径・結晶構造・晶癖との対応が検討された。タングステンボートを用いて蒸発を行なった場合、ローソクの焰状の形態を示す典型的な煙は、主要な三つの成長領域から成ることが明らかにされ、それらは内側から順に、inner zone、intermediate zone および outer zone (以下、中央領域、中間領域、外部領域と記す) と名付けられている⁴²⁾。また煙の横断面で成長する超微粒子を同時に捕集する方法により、各成長領域に特徴的な粒径分布が認められている⁴²⁾。この結果をもとに、超微粒子の成長は、蒸発源近傍における過飽和蒸気の凝縮による核生成に始まり、雰囲気ガスの対流に乗って上昇する間の核同士の融合成長および核の気相成長の双方の機構によるものと解釈されている。その後、粒径ばかりでなく晶癖あるいは結晶構造も成長領域により異なり^{26, 32, 43)}、とりわけ、中間領域のうち中央領域寄りの場所で成長する f c c 金属および b c c 金属の超微粒子は熱平衡形であるウルフ多面体⁴⁴⁾を反映した晶癖を示すことが報告されている^{26, 27, 32)}。これらの晶癖は、雰囲気ガスの対流における流速と成長領域の温度分布とをもとにした考察から、ガス中を上昇するこの領域の超微粒子が、表面自由エネル

ギーを最小にするのに十分な時間と温度を与えられていることで説明されている²⁶⁾。

以上のように単体物質の超微粒子については、その粒径、結晶構造および晶癖が詳細に調べられ、それをもとに成長過程が論じられている。しかしながら、二成分系超微粒子の結晶構造および晶癖を調べた研究は少なく、特に二成分系超微粒子の成長過程についてはほとんどその報告がない。一方、工業材料の立場^{2, 45, 46, 47)}からは、単体物質よりむしろ化合物あるいは多成分系の超微粒子の方が今後さらに重要になると予想される。結晶成長の立場から例えば合金超微粒子の場合を考えると、成分金属の蒸発に差があったり、超微粒子の組成により結晶構造が異なったり、さらに一つの超微粒子内に二相が共存するといったことが起り得るため、単体金属超微粒子とは異なった形態が現われ、その成長過程も一層複雑になることが予測される。

本論文は、主として、二成分系超微粒子の形態観察をもとに、その成長機構を論ずることを目的としている。第I部においては、初めに、単体金属超微粒子の成長の例として、Al、Fe、Co、NiおよびMgの超微粒子について述べる。次に、Cu-Au系、Cu-Al系、Cu-Zn系およびCu-Mg系の4種類の二元合金系を成分金属の蒸気圧の差により二つのグループに分け、それぞれのグループ毎に合金超微粒子の成長について述べる。第II部においては、アルカリハライド二成分系超微粒子を作製し、観察された形態をもとに超微粒子の成長過程を検討する。この中で、二つのブロックから成るアルカリハライド二成分系超微粒子に特有な形態を見出し、この成長機構を合金超微粒子のそれと比較検討する。それらの結果を通じて、これら二成分系超微粒子の成長機構が、それぞれの平衡状態図をもとに議論することができることを示す。

第 I 部 単体金属超微粒子および 合金超微粒子の成長

第 1 章 序

ガス蒸発法において成長する超微粒子の粒径は、一般に、雰囲気ガスの圧力が高いほど⁴⁸⁾、かつ蒸発温度が高いほど大きくなることが系統的な実験により示されている⁴²⁾。また雰囲気ガスの種類による粒径の変化についても論じられている^{48, 49)}。ガス蒸発法においては、雰囲気ガスの対流が重要な役割を演じており、超微粒子から成る煙が三つの成長領域から成るのは、まさにその現れである。この煙の内部構造と関連して、Al および Mg の超微粒子の粒径が、煙の横断面に沿って調べられている^{42, 43)}。多くの超微粒子は単結晶であり、また結晶構造を反映した晶癖を示す^{1, 23)}。その中で、いくつかの金属超微粒子の晶癖は煙の成長領域により異なり、とりわけ、Mn 超微粒子の場合には、その結晶構造も煙の成長領域により異なることが報告されている⁴³⁾。このように、煙の成長領域により超微粒子の粒径、晶癖あるいは結晶構造が異なるのは、その領域における成長条件の差異を反映しているからである。

本研究の第 3 章においては、単体金属超微粒子の成長について述べる。最初は、Al 超微粒子を 3 種類の不活性ガス中で成長させ、雰囲気ガスの種類が超微粒子の粒径に及ぼす影響について調べた結果を、煙の成長領域とも関連させて述べる。次に、Fe、Co および Ni の超微粒子に対して、主に、煙の各成長領域における鎖状連結状態につ

いて調べた結果を述べ、また観察された超微粒子の晶癖についても述べる。次に、酸素を多量に含む雰囲気ガス中においてMgを蒸発した場合に、酸素が超微粒子の成長に及ぼす影響を、煙の成長領域との関連で調べた結果を述べる。最後に、hcp金属であるMgの超微粒子の中に観察された数種類の双晶超微粒子について、その双晶構造を明らかにすると共に、その成長過程について調べた結果を述べる。

合金超微粒子の成長については、最初、Au-Ni系、Fe-Ni系、Pd-Ni系およびPd-Ag系に関して報告があり⁵⁰⁾、その中で前3者については蒸発材料と同一組成の超微粒子が成長するのに対し、Pd-Ag系ではAgが先に蒸発したため組成が一定にならない、という結果が得られている。特にAu-Ni系では、高温相で生成された超微粒子が急冷される効果が指摘されている。次に、Fe-Pd系⁵¹⁾では、蒸発材料の組成よりわずかにFeの多い超微粒子が成長し、いずれも高温相の結晶構造を示すと報告されている。また、Cr-Ni系、Cr-Fe系、Cr-Co系およびCr-Ni-Fe系⁵²⁾の超微粒子では、 δ 相あるいは σ 相の発見により、それらの相図の修正が提案されている。このうちCr-Ni系では、成分金属の蒸発における顕著な差異はみられないことが確認されている。以上の報告においては、合金超微粒子の晶癖およびその成長過程についてはほとんど触れられていない。

一方、石政と深野は、V-Si系⁵³⁾、Cr-Si系⁵⁴⁾およびCr-Ni系⁵⁵⁾について二元系超微粒子を作製し、その組成、結晶構造および晶癖について調べている。その中で、Cr-Si系では、蒸発の進行に伴い超微粒子中のSi含有率が増大するが、他の系では蒸発材料とほぼ同じ組成の超微粒子が得られている。またV-Si系では、超微粒子内に二相が共存するものが観察され、その共存形態をもとに、この超微粒子が液滴からの凝固を経て成長すると結論されてい

る。これは、一つの蒸発源から合金材料を蒸発する方法により作製される二元系超微粒子に対して、その成長過程が論じられた唯一の例である。以上に述べた報告の他、二つの煙の合流により合金超微粒子が成長する例が報告されている^{56, 57)}。同じ方法で準結晶超微粒子が成長することも、最近、報告されている⁵⁸⁾。

本研究の第4章においては、成分金属の蒸気圧がほぼ等しい2種類の二元系(Cu-Au系およびCu-Al系)の超微粒子の成長について述べる。ここでは、主に、超微粒子の組成に関する一連の実験を行ない、ガス蒸発法における二元合金の蒸発に関する知見を得るのを目的としている。また、この合金超微粒子の晶癖を調べた結果についても述べる。

第5章においては、成分金属の蒸気圧が大きく異なる2種類の二元系(Cu-Zn系およびCu-Mg系)の超微粒子の成長について述べる。この二元系に対する合金超微粒子は、成分金属を接近した二つの蒸発源から温度差をつけて蒸発する方法により成長させた。ここでは、単相から成る超微粒子と二つの相から成る超微粒子の形態を調べ、さらに、煙の各成長領域における超微粒子の組成を調べることにより、これら超微粒子の成長過程について検討する。

最後に第6章においては、第一に、合金超微粒子の組成と成長過程についてまとめる。その結果、ほとんどの合金超微粒子は二元蒸気からの凝縮を経て成長し、その際の核生成が合金材料の蒸発に影響を及ぼすことを指摘し、さらに凝縮後の冷却過程における凝固過程あるいは析出過程についても検討する。第二に、合金超微粒子に特有な晶癖についてまとめ、主に、熱平衡形の観点からそれを検討する。

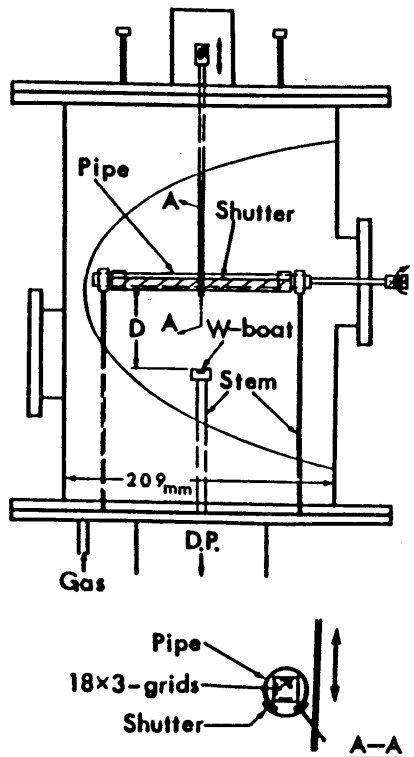
第 2 章

実験方法

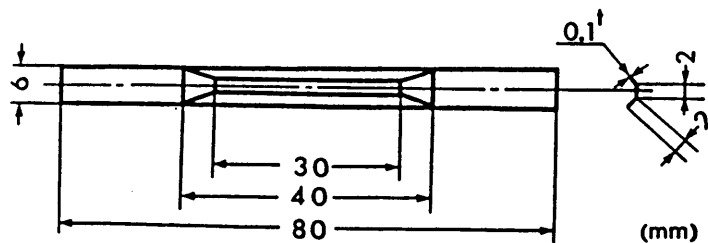
2.1 超微粒子の作製方法

Fig. 1 は本実験において用いた容積 14 リットルのステンレス製蒸発室の模式図を示す。蒸発室内を油拡散ポンプおよび油回転ポンプを用いて 3×10^{-6} Torr 以下まで排気してから主バルブを閉じ、直ちに不活性ガスを適当量導入した後、材料の蒸発を行なった。この蒸発室のリークおよびアウトガスによる洩れ量は 1×10^{-5} Torr · l/s 以下であった。Table 1 に本実験において使用した金属材料の純度と形状および不活性ガスの純度を示す。

最初に第 3 章の実験に関して述べる。不活性ガス中における金属材料の蒸発により作られる煙の巨視的構造はガス圧、蒸発源の温度および形状に強く依存する。本実験の主目的は煙の各領域において成長する超微粒子の構造および形態の変化を調べることにあるため、常に同一形状のタングステンボート (Fig. 2) を用いた。蒸発源温度 (T_s) は光高温計を用いて、観察用の窓を通して測定した。Table 2 に超微粒子の作製条件を示す。このうち Al と Mg の蒸発に対しては、不活性ガスの種類と圧力 (P) による影響を見るための実験を行なった。Al 超微粒子に対しては蒸発温度の差による粒径の変化をなくすために、 T_s を常に 1600°C とした。蒸発材料の量は一実験あたり通常 20 mg 一定とした。この場合、蒸発開始から終了するまでの時間 (τ) は 30 秒以内であった。電子顕微鏡観察用の試料超微粒子は、コロジオン膜を張りさらにカーボン蒸着により補強してある 150 メッシュの銅製の電顕グリッド上へ、直接捕集した。この場合に用



F i g . 1 . Schematic diagram of apparatus for gas= evaporation technique. A new device for collecting samples three times inter- mittently in the course of evaporation is also shown.



F i g . 2 . Geometry of heater used in the present experiment.

Table 1. Purity and form of metals and gases used in this experiment

Material	Purity (%)	Form
Al	99.99	sheet
Fe	99.99	wire
Ni	99.99	wire
Co	99.99	wire
Mg	99.9	granule
Cu	99.99	flake
Au	99.99	wire
Zn	99.999	wire
He	99.99	(gas)
Ne	99.99	(gas)
Ar	99.99	(gas)
Xe	99.99	(gas)

Table 2. Preparation conditions

Metal	Gas	P (Torr)	T _s (°C)	D (mm)
Al	He	50 - 250	1600	40
	Ar	5 - 50	"	"
	Xe	0.5 - 10	"	"
Fe	Ar	2 - 30	1650 - 1850	10 - 85
Ni	Ar	10	1700 - 1800	10 - 85
Co	Ar	10	1700 - 1800	10 - 85
Mg	He	20 - 100	1100 - 1500	10 - 85
	Air	3 - 20		
Mg	He	50 - 200	950 - 1450	40
	Ne	15 - 25	800 - 1150	"
	Ar	5 - 25	800 - 1500	"
	Xe	1 - 5	800 - 1300	"

いた捕集器具⁴²⁾には約3 mm間隔に合計18個の電顕グリッドが取り付けてあり、シャッターを操作することにより、煙の横断面で成長する各超微粒子を任意の短い時間において同時に捕集した。ここで煙の中心からの横断面上における捕集場所までの距離をLと記す。多くの場合、超微粒子の付着を助けるために、捕集器具を液体窒素により冷却した。またAl超微粒子の捕集の際には、その時期と時間(約1秒間)をできるだけ一定にした。Mg超微粒子に対しては、Fig. 1の図中に示された回転式捕集器具を用いて、蒸発中の任意の時期に3回捕集する方法も併用した。ここで煙が上昇し始めてからの捕集時刻をtで表す。この器具は本実験において考案したものである。蒸発源から捕集器具までの垂直距離(D)は多くの場合40 mmとした。

次に第4章の実験に関して述べる。蒸発用の合金材料は、真空のまま封じ切られた石英管内で成分金属を熔融する方法によりあらかじめ作製した。その組成はCu-Au系に対して、25、50および75 at% Auであり、Cu-Al系に対して、10、31、67および90 at% Alであった。蒸発は前記のタングステンボート上から、Arガス10 Torr中において行なった。蒸発中の熔融材料の温度と蒸発後のタングステンボートの温度は、それぞれ約1500℃および1700℃であった。一度の蒸発に用いた材料は80~150 mgであり、全蒸発時間τは材料の量と組成により大きく異なり、40~350秒の間になった。試料超微粒子はD=40 mmの場所で種々のLの位置で捕集した。超微粒子の組成変化を調べる目的で、捕集は常に回転式捕集器具を用いて蒸発中の任意の時刻に3~4回、間欠的に行なった。Cu-Al系に対してのみ、晶癖を調べるためにCuとAlとを近接した二つの蒸発源から蒸発する方法も用いた。

最後に第5章の実験に関して述べる。Cu-Zn系およびCu-Mg系とも、成分金属を二つの近接した蒸発源からArガス10~30

T o r r 中で蒸発する方法により合金超微粒子を成長させた。多くの場合、一方の蒸発源を他方の真下に4～20mmだけ離して平行に並べて置いた。蒸発源としては、CuとZnに対しては主に直径0.2mmまたは0.5mmのタングステン線をわずかにV形に曲げたものを用い、Mgに対してはタングステンボートを用いた。蒸発源温度は、Cu用に対しては1250～2000℃の範囲内で、Zn用およびMg用に対しては600～1350℃の範囲内で変化させた。成長した超微粒子は種々のLの位置で捕集した。上側の蒸発源から捕集器具までの垂直距離は多くの場合40mmとした。

2.2 観察方法

超微粒子の形態・結晶構造は電子顕微鏡を用いて調べた。第3章の超微粒子に対しては日本電子社製JEM-7型(加速電圧100kV)と日立製HS-7D型(同、50kV)を用い、第4章および第5章の超微粒子に対しては主に日本電子社製JEM-100S型(同、100kV)を用いた。ただし、Cu-Au超微粒子の格子定数は、HS-7D型を用いて撮影したデバイ環から求めた。広視野における形態観察は主に10,000倍で行ない、個々の超微粒子の形態は35,000から200,000の間で倍率で撮影した。晶癖の決定に際しては、種々の方位に相当する電子顕微鏡像を撮影し、制限視野回折法によりそれぞれの方位を確認し、さらに顕微鏡像に現れる等厚干渉縞や屈折効果による回折スポットの分裂をも考慮して、総合的に判断した。双晶構造の決定および二相共存形態の観察のために、暗視野法も併用した。

A1超微粒子の場合には粒径分布を調べるのが主目的であるので、

電顕用グリッドの中央部分にある穴のみを観察の対象にし、かつその穴の周辺部を避けて写真撮影した。これは煙の横断面における3 mm 毎の粒径分布を調べるためであり、また穴の周辺部を避けたのは液体窒素による冷却の影響で穴の周辺部における超微粒子の付着量が極端に多いためである。平均粒径は10,000倍のネガフィルムを4倍に引き伸ばした印画紙の上で超微粒子の直径を測定することにより求めた。

2.3 X線回折

第4章および第5章の実験においては、蒸発室の内壁や捕集器具のシャッター等に付着した超微粒子の結晶構造を粉末X線回折法により調べた。使用したX線回折装置は日本電子社製JDX-7E型であり、ゴニオメータを備えている。線源はCo-K α 線($\lambda = 0.179021$ nm)であり、ゴニオメータの走査速度は通常2度/分とした。

あらかじめ作製した蒸発用のCu-AuおよびCu-Al合金材料については、所定の合金相が形成されたことをX線回折法により確認した。

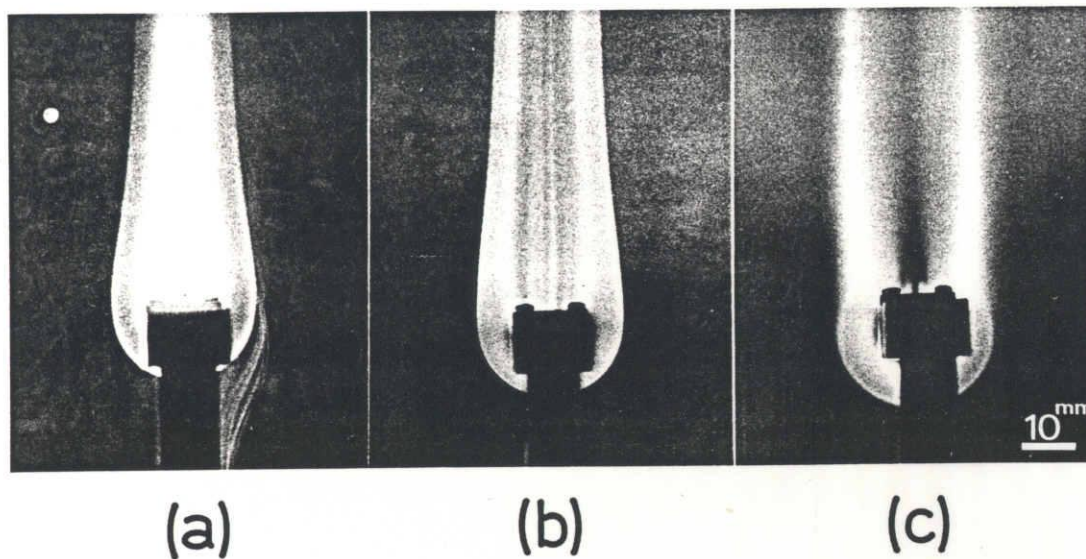
第 3 章 単体金属超微粒子の成長

3.1 He、ArおよびXe中におけるAlの蒸発

3.1.1 Alの煙

Fig. 3は、3種類の不活性ガス中でAlを蒸発させた場合に生ずる煙を示したものである。図からわかるように、この金属煙はろうそくの焰状の形状を示す。この煙の幅は不活性ガスの種類および圧力に依存し、原子番号の大きいガスほど、またガス圧が高いほど細くなる。Fig. 3には不活性ガスとしてHe、ArおよびXeを用いた場合に煙の幅がほぼ同じになるようその圧力を選んだ結果を示してあり、(a)のHeに対しては200 Torr、(b)のArに対しては10 Torrおよび(c)のXeに対しては1 Torrとなっている。

このように不活性ガスの種類と圧力とにより金属煙の幅が変化する理由は次のように考えられる。蒸発源から出た金属蒸気は蒸発室の壁に向かって進む。その途中で、金属蒸気は雰囲気ガスとの衝突によりはね返され、運動エネルギーの一部を失う。巨視的には金属蒸気が雰囲気ガスにより冷却されたことになる。こうして蒸発源近傍において金属蒸気の十分な過飽和が達成されると、核生成およびその後の気相成長が進行し、超微粒子の集団が形成される。一方、雰囲気ガスは蒸発源からの熱放射を受けて蒸発源近傍を下方から上方へ向かう対流を繰り返している。超微粒子の集団は雰囲気ガスの対流に乗って上方へ



F i g . 3 . Aluminum smokes formed in 200 Torr He (a),
10 Torr Ar (b) and 1 Torr Xe (c).
 $T_s = 1600^\circ\text{C}$.

運ばれ、その結果、ある幅の金属煙が作られることになる。金属蒸気と雰囲気ガスとの衝突において金属原子が受ける運動量変化は分子量の大きい雰囲気ガスに対して大きい。従って原子番号の大きい不活性ガス中ほど、金属原子はよりつよくはね返されて蒸発源のより近傍にとどまることになり、超微粒子の集団の形成も蒸発源のより近傍において起こることになる。また雰囲気ガスの圧力が高いほど、金属原子と雰囲気ガスとの衝突頻度が増すためによりはね返されやすく、上記と同様な結果となる。以上の推論から、同圧の下では原子番号の大きい不活性ガス中ほど金属煙の幅は細くなり、また同じ幅の煙を得るためには原子番号の大きい不活性ガス中ほどその圧力は低くてよいことになる。この推論は和田の報告⁴⁸⁾とも一致する。

F i g . 3 からわかるように、この金属煙は内部構造をもち、三つの領域、すなわち中央領域、中間領域および外部領域に分けられる。一般に中央領域と外部領域は中間領域と比べて暗く見えることが知られている⁴²⁾。(a)の煙の場合、中央領域は明るくみえるが、これはH e ガスの圧力が高いために煙が押しつぶされて、中央領域と中間領域との区別がつかなくなったことによるものである。それに対し、(c)の煙の場合には中央領域はあたかも超微粒子が存在しないかのように非常に暗く見える。このように金属煙に内部構造が見られる理由については次節において述べる。

3 . 1 . 2 粒 径 お よ び 粒 子 総 重 量

上述した煙の横断面における各部において捕集したA 1超微粒子は、いずれもほぼ球形の外形を示した。F i g . 4 は、A 1超微粒子の平均粒径が不活性ガスの種類と圧力および煙の横断面における捕集場

所しにより変化するのを示したものである。この図から、

〔1〕いずれの不活性ガスの場合もまたいずれの圧力の場合も、煙の中間領域において平均粒径は最大を示すこと、

〔2〕いずれの不活性ガスの場合も最大粒径はガス圧が上昇するにつれて大きくなること、

〔3〕同圧の下では、最大粒径は不活性ガスの原子番号の順に大きくなること、

〔4〕同圧の下では、中央領域における平均粒径はArガスに対して最大であること、

〔5〕中間領域の粒径に対する中央領域の粒径の比は、Heでおよそ $1/2 \sim 1$ であるのに、Xeではおよそ $1/10 \sim 1/5$ とかなり小さいこと、

が見い出される。

Fig. 5は、Al超微粒子の煙中の単位体積当たりの総重量を調べた結果を示したものである。ただしその絶対値そのもの(付録A)は実験条件の制御不足により実験毎に変化するので、各実験における煙の横断面における値についての相対値を示してある。この図から、

〔1〕中間領域の値に対する中央領域の値の比は、He、ArおよびXeに対してそれぞれ約 $1/2$ 、 $1/5$ および $1/10$ であり、原子番号の順に小さくなること、

〔2〕中央領域の値は、ガス圧の上昇に伴ってHeの場合は増加するのに対しXeの場合は減少し、特に、Xe 10 Torr中ではほとんど0になること、

が見い出される。

以上述べたように、金属煙が巨視的に内部構造をもち、そのために金属煙の横断面における各成長領域によって超微粒子の粒径および粒子総重量が変化した。金属煙が内部構造をもつ理由は、次のように推

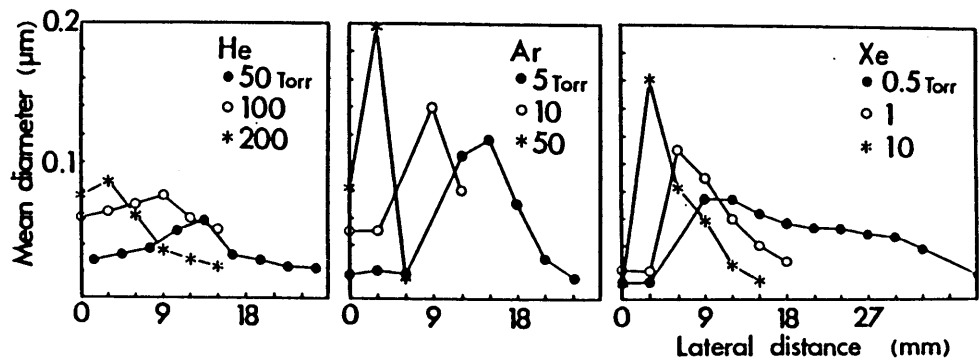


Fig. 4. Mean diameter of aluminum particles plotted against the lateral distance L from the center of a smoke. Vertical distance, $D = 40$ mm.

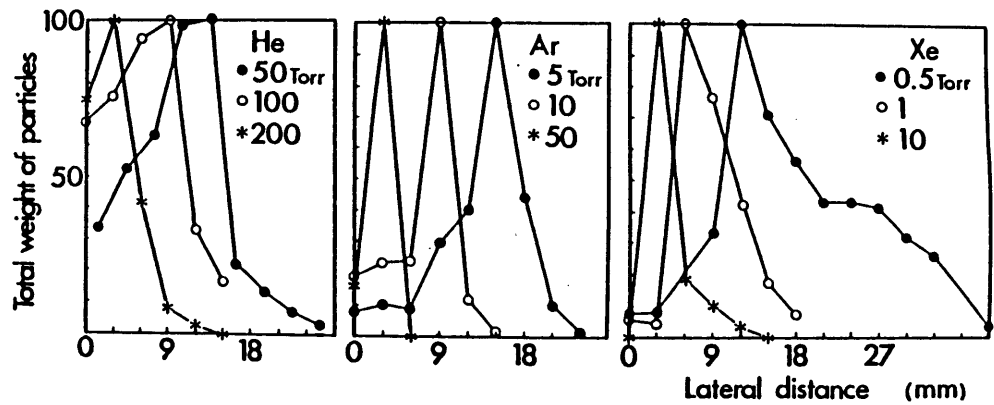


Fig. 5. Total weight of aluminum particles per volume plotted against L . The maximum value is normalized to 100 for each curve.

論できる。

本実験においては金属煙は多くの場合三つの領域に分けられたが、このような内部構造は蒸発源形状に強く依存している。本実験の場合には幅6 mmのボート状蒸発源を用いており、下方から上昇して来た雰囲気ガスはボート下面に当たって水平方向に向きを変えられて進み、ボートの縁から再び上昇する⁴²⁾。このため蒸発源から出た金属蒸気はボートの縁の所で急激に冷却され、その結果、この場所において金属蒸気の高い過飽和度が達成されて核生成とそれに続く気相成長および融合成長が盛んに行なわれ、結局より大きな結晶が成長することになりかつ粒子総重量も最大となる。煙の中間領域はこのようにして形成されたものと考えられる。煙の中央領域においては、金属蒸気は雰囲気ガスの対流による影響を直接的には受けなく、またこの領域の温度は蒸発源からの熱放射により比較的高く、したがって金属蒸気はゆっくり冷却される。このため核生成に必要な十分な過飽和度は蒸発源から離れた場所で達成されるが、そこでは蒸気密度も減少しており、核生成はあまり盛んでない。結局、比較的小さな結晶が成長することになり、粒子総重量も中間領域ほど多くなならない。煙の外部領域においては、拡散により到達した金属蒸気が雰囲気ガスの対流により冷却されて核生成が行なわれる。ここでは蒸気密度が低くて核生成は盛んでなく、また雰囲気ガスの温度が低いために融合成長は起りにくい。その結果、粒径は小さくかつ粒子総重量も少なくなる。以上の推論は、すでになされたHeガス中におけるAl超微粒子の粒径に関する考察⁴²⁾と一致している。

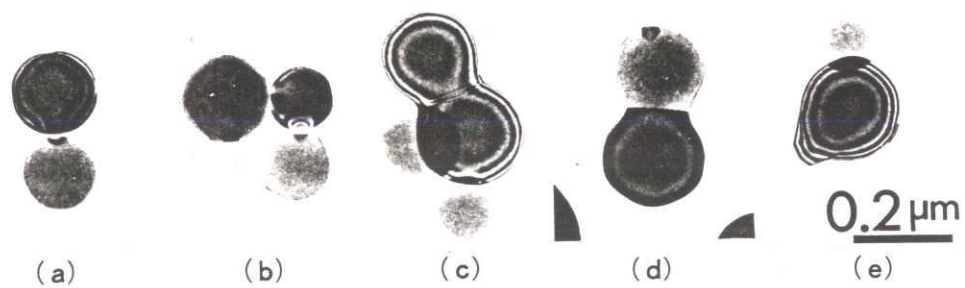
次に、不活性ガスの種類および圧力により粒径および粒子総重量が変化する理由を考える。煙の幅に関する考察で述べたように、原子番号の大きいガス中ほど、またガス圧が高いほど金属蒸気は蒸発源近傍に局在するため、核生成およびその後の成長がより盛んとなり、一般

に粒径は大きくなるものと考えられる。しかし、煙の内部構造を反映して、各成長領域におけるいくつかの特徴が認められる。中央領域においては、同圧の下での平均粒径は Ar ガス中に対して最大になった。これは、Al 蒸気が不活性ガスと衝突する際に受けるエネルギー損失が Ar に対して最大であること⁴⁹⁾により説明できる。また Xe ガス中に対して中央領域における粒径がかなり小さく、かつ粒子総重量が極端に少なくなる理由は、雰囲気ガス中における金属蒸気の拡散係数の差異により説明できる³²⁾。煙の幅が同じになる条件、すなわち He 200 Torr と Xe 1 Torr 中における Al 蒸気の拡散係数は、後者の方が約 100 倍大きい。したがって、この条件では Al 蒸気の拡散は Xe 中に対して著しく、中央領域における Al 蒸気は少なくなってしまう。このため Xe 中では中央領域の粒径は小さく、粒子総重量も極端に少なくなったものと考えられる。

3. 1. 3 融合成長

ガス蒸発法においては融合成長が大きく寄与することが指摘されたにもかかわらず、He ガス中で成長する Al 超微粒子には融合成長の途中段階と思われるものはほとんど観察されなかった⁴²⁾。本研究においては、Ar および Xe ガス中で成長する Al 超微粒子の中にそれが時々見いだされた (Fig. 6)。(a) および (b) は融合成長の初期段階であり、粒子対の接触部において融合が始まっている。(c) および (d) は中期段階であり、(c) では半ば融合した粒子対の結晶方位が同じであるのに、(d) では同じでない。(e) のコブをもつ球形の超微粒子は単結晶であり、融合はほぼ完了している。

Ar および Xe 中で成長する Al 超微粒子中に融合成長の途中段階のものがしばしば観察された理由は、He と比べて Ar および Xe の



F i g . 6 . Electron micrographs showing intermediate stages of coalescence growth for aluminum particles. For each micrograph, see text.

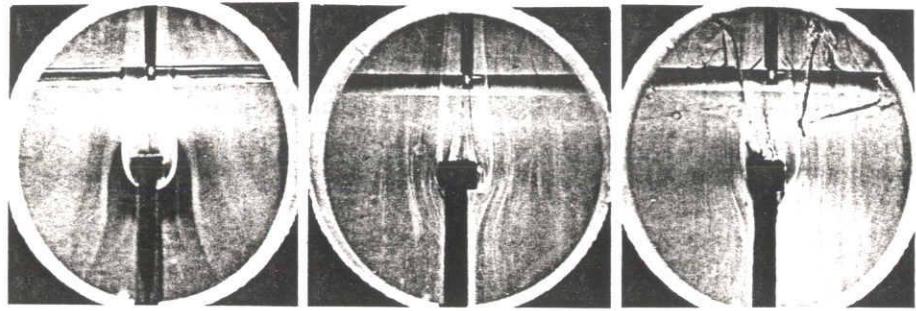
方が冷却能力が大きいことによる一種の急冷効果の現われである。後述の γ -Fe 超微粒子の出現頻度が Xe に対して大きかったという結果⁵⁹⁾ も同じ理由によるものと思われる。

3.2 Fe、CoおよびNi超微粒子

3.2.1 鎖状連結粒子

Fe、CoおよびNiの煙はいずれも蒸発源の近傍では赤色、上方で白色を呈した。また内部領域は暗く見えたが、中間領域と外部領域との区別ははっきりせず、その理由はわからない。Fig. 7はArgon 10 Torr中で生ずるFeの煙の時間的経過を示したものである。(a)は煙が上昇し始めた直後、(c)は約1分後の煙である。強磁性体超微粒子が互いに付着して、電子顕微鏡的に見て、長い鎖状を示すことが知られている⁵⁾。その鎖状超微粒子がベルジャーの中で対流により循環を繰り返すうちに互いにからみついて集合し、捕集器具等に付着した結果、(c)に示すように蜘蛛の巣状を呈したものと考えられる。

Fig. 8は、煙が蒸発し始めた直後に約1秒間シャッターを開いて捕集したFe超微粒子を示す。煙は巨視的には二つの領域に分かれているように見えたが、超微粒子の粒径および集合状態から三つの領域に分かれていることがわかる。中央領域(a)および外部領域(c)では比較的小さな超微粒子がすでに鎖状につながっているのに対し、中間領域(b)では大きな超微粒子が孤立して存在している。中間領域における孤立超微粒子は、Table 2に示した範囲内で捕集距離Dを変化させても常に観察された。したがって、煙の各成長領域による

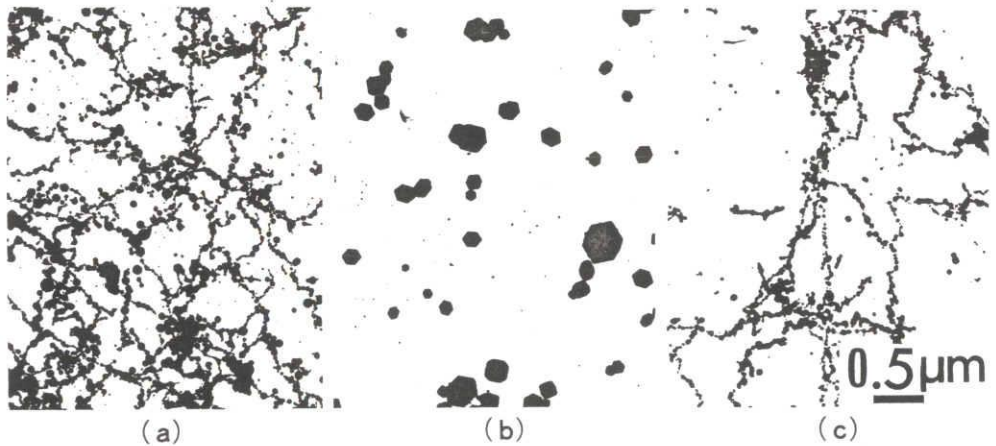


(a)

(b)

(c)

F i g . 7 . Iron smoke formed in 10 Torr Ar. The pictures (a), (b) and (c) were taken at $t = 1, 10$ and 60 sec, respectively. $T_s = 1700$ °C .



(a)

(b)

(c)

F i g . 8 . Iron particles collected in three zones. (a) Inner zone, (b) intermediate zone and (c) outer zone. $P_{Ar} = 30$ Torr, $T_s = 1750$ °C and $D = 10$ mm.

超微粒子の集合状態の相違は、成長の初期段階における何らかの成長条件の相違を反映しているものと考えられる。

C o 超微粒子の場合も、F e 超微粒子と同様な成長領域の特徴が見られた。N i 超微粒子の場合、中央領域における超微粒子の鎖状連結の度合は、F e 超微粒子およびC o 超微粒子のそれに比べて小さかった。この結果は、N i のキュリー温度が最も低いことを考慮すれば、キュリー温度との関連で強磁性体超微粒子の鎖状連結を論じている紀本ら⁴⁰⁾の報告に一致している。しかし、より温度が高いと思われる⁶⁰⁾中央領域における超微粒子が鎖状連結するのに対し、より温度が低いと思われる中間領域における超微粒子が孤立して存在することの理由は単にキュリー温度だけでは説明できない。中間領域において成長する超微粒子が鎖状連結しにくい結果は、粒径が大きいことあるいは対流の影響が強いことと関連しているかもしれない。

3. 2. 2 晶癖

F e 超微粒子の晶癖としては、菱形十二面体が知られている⁴⁰⁾。F i g . 9 および 10 は、本研究において観察された F e 超微粒子とその晶癖の模式図を示す。(a) は菱形十二面体を主要な 3 方向から見た場合に対応し、(b) および (c) は菱形十二面体が { 1 0 0 } 面で面取りされた多面体のそれに対応する。ここで面取り率 R として、面取りされていないときの多面体の稜に対する面取りされてなくなった稜の比をパーセントで表したものを定義する (F i g . 11)。上の結果から、F e 超微粒子は $R = 0 \sim 50\%$ *) の範囲内で面取りさ

*)その後、斉藤ら²⁶⁾は、鋭い辺・角をもつ超微粒子では $R = 10 \sim 60\%$ 、丸味のある角をもつものでは $R = 60.5 \pm 1.5\%$ と報告している。

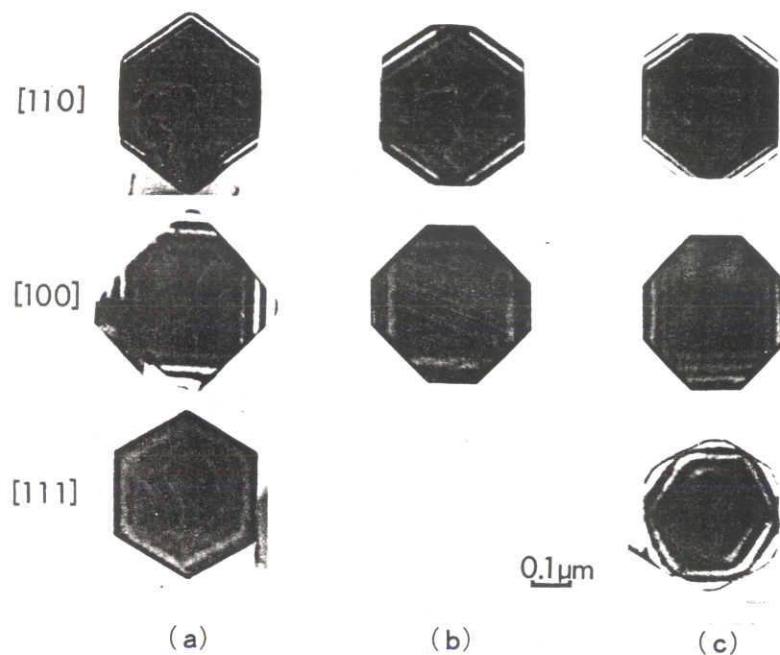


Fig. 9. Electron micrographs of truncated rhombic dodecahedra of iron particles, corresponding to Fig. I-10.

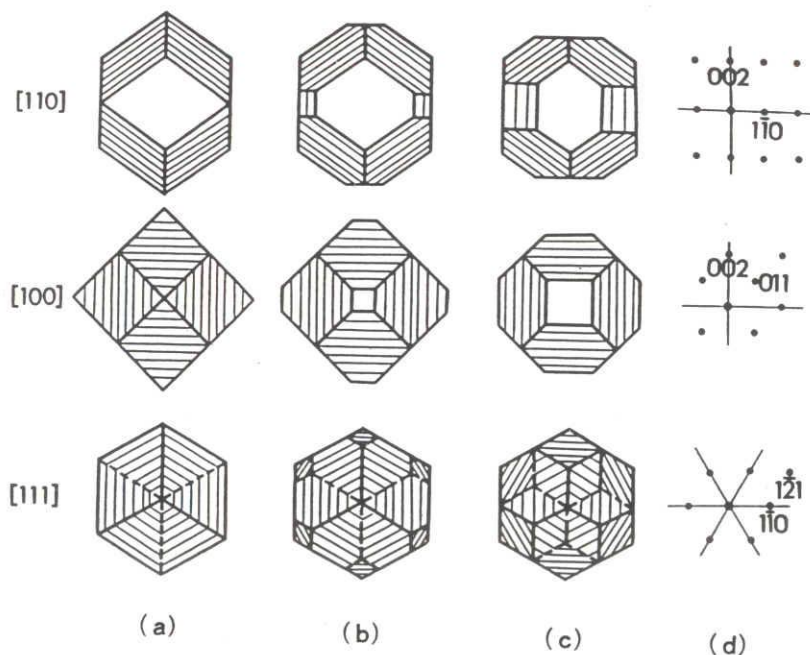
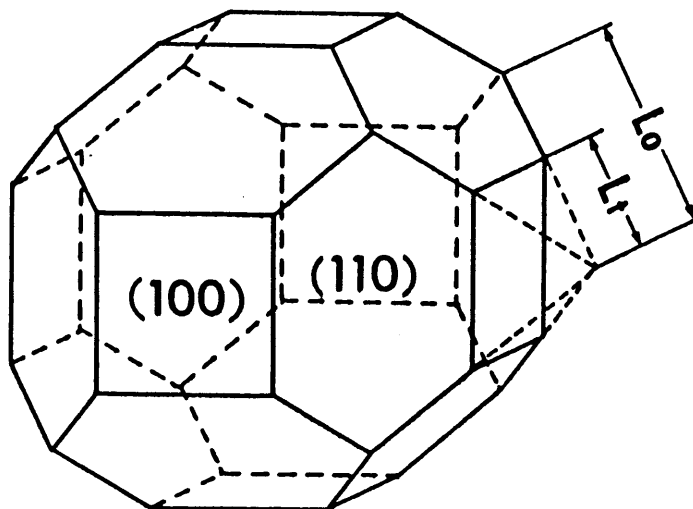


Fig. 10. Projections of rhombic dodecahedra truncated by $\{100\}$, and the corresponding diffraction patterns (d). Top, middle and bottom rows show projections along $[110]$, $[100]$ and $[111]$ directions, respectively. Columns (a), (b) and (c) correspond to degrees of truncation $R = 0, 25$ and 50 , respectively. Thin parallel lines indicate schematically equal thickness fringes.



F i g . 1 1 . Rhombic dodecahedron truncated by six {100} faces. Degree of truncation , R, is defined by $(L_t/L_0) \times 100$ (%)²⁶ .

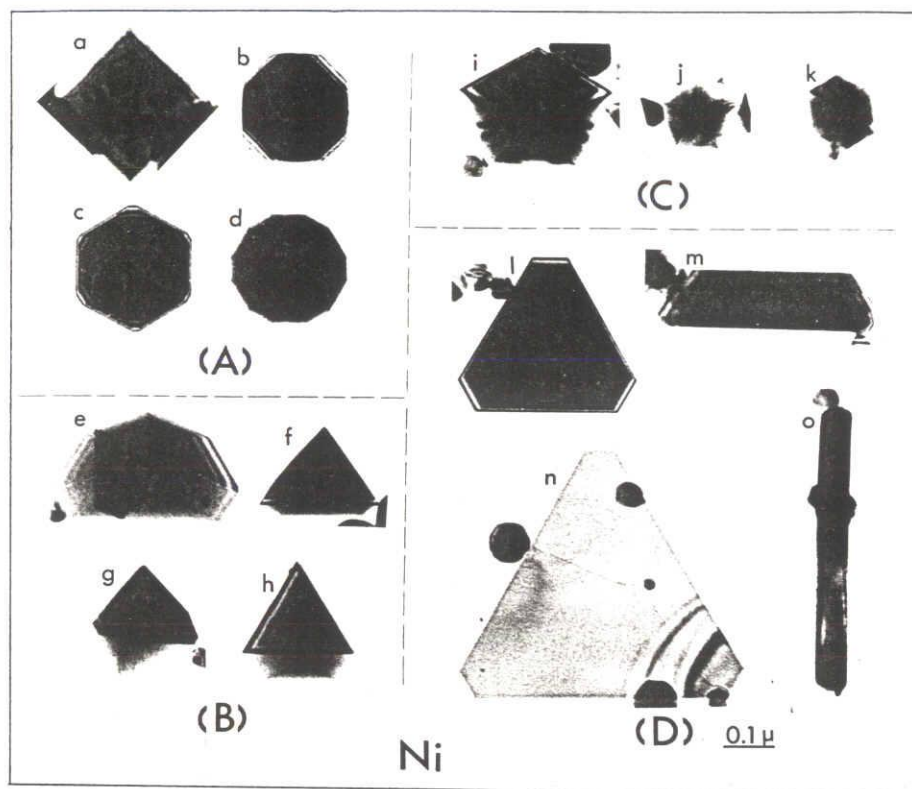
れた菱形十二面体の晶癖を示すことがわかる。

以上の晶癖の他に、fcc金属超微粒子に特有な三角板および五角十面体の晶癖をもつFe超微粒子も観察された^{37, 38)}。この超微粒子は、Feの高温相である γ 相が安定に存在する温度で超微粒子が生成された後、雰囲気ガスによる急冷によって焼き入れされたものであると考えられる。

Fig. 12は、Ni超微粒子に対して観察される晶癖を分類して示したものである。このうち、(A)だけが単結晶であり、(a)および(c)は正八面体⁶¹⁾、(b)および(d)は面取りされた正八面体である。(B)は面取りされた三角両錐体⁶¹⁾の外形をもつ双晶粒子である。(C)はいずれも多重双晶粒子であり、(i)および(j)は五角十面体^{30, 31)}、(k)は六角二十面体³⁰⁾の外形をもっている。(D)は板状の超微粒子であり板面に平行に双晶面を含む³²⁾。Co超微粒子もNi超微粒子と同じ晶癖を示した*)。

以上のうち、単結晶超微粒子(A)は煙の中間領域においてのみ成長した。面取された正八面体はfcc構造に対するウルフ多面体⁴⁴⁾として知られている外形であるので、本実験結果は、煙の中間領域ではほぼ熱平衡に近い状態で超微粒子の成長が起こっていることを示唆している。

*)その後の林との共同研究の結果³²⁾、以上の晶癖はNiとCo以外のfcc金属(Au、Cu、PdおよびAg)にも共通して見られることがわかった。



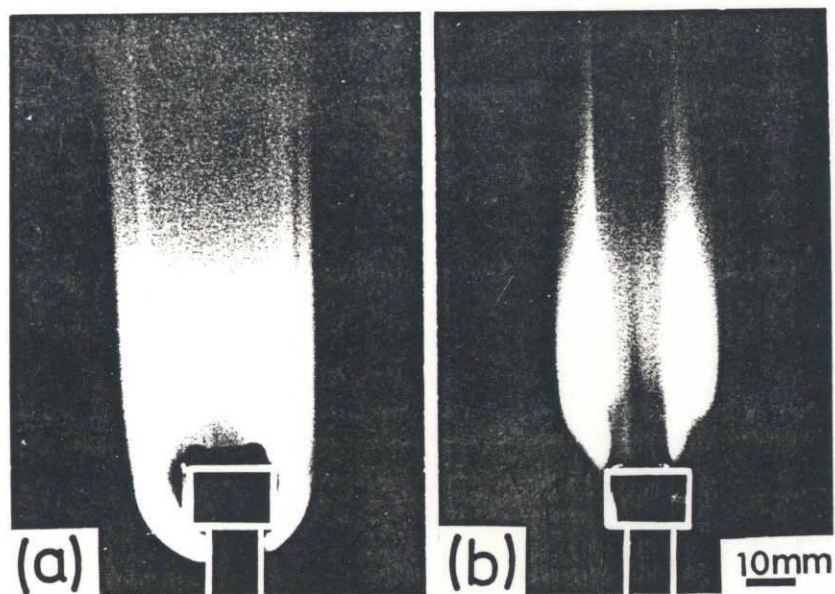
F i g . 1 2 . Nickel particles showing various crystal habits. (A) Octahedra (a,c) and truncated ones (b,d), (B) truncated triangular bipyramids, (C) multiply twinned particles showing pentagonal decahedra (i,j) and hexagonal icosahedron (k), and (D) truncated triangular plates.

3.3 酸素を含む雰囲気中におけるMg超微粒子の成長

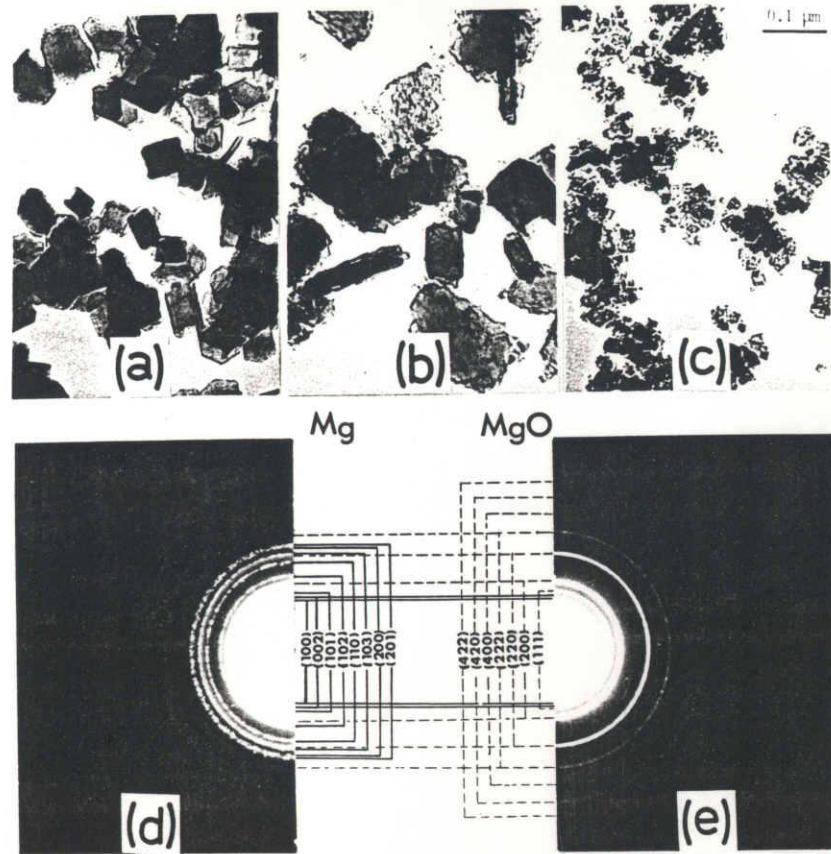
Fig. 13 (a) および (b) は、それぞれ He 45 Torr 中および He 40 Torr と空気 5 Torr の混合ガス中において Mg を蒸発した場合の煙を示したものである。(a) と (b) とを比較すると、

- [1] (a) の煙の方が幅が広いこと、
 - [2] (a) では蒸発源の下側の部分と煙の外部領域が白く明るく見えるのに対し、(b) では暗く見えること、
 - [3] (a) の煙の中央領域は (b) のそれより明るいこと、
- がわかる。このうち [1] の結果は、前で述べたように、同じガス圧の下では純粋 He 中においてより空気を混合した重いガス中においての方が、煙の幅が細くなることに対応している。

Fig. 14 は、上記 (b) の煙をその横断面で捕集したときの超微粒子の電子顕微鏡写真とその電子回折図形を示す。煙の中心で成長した超微粒子 (a) は、純粋 He 中において成長する Mg 超微粒子とほぼ同じ晶癖を示すが、その表面は荒れて見える。電子回折 (d) の結果をも考え合わせると、これらはわずかに酸化した Mg 結晶であることがわかった。表面の荒れは煙の外側に向かうほど著しくなり、酸化の度合も大きくなった。煙の最外部で成長した超微粒子 (c) は、立方体の晶癖を示し、電子回折 (e) の結果をも考え合わせると、ほとんど完全な MgO 結晶であることがわかった。煙の最外部で成長する MgO 超微粒子の粒径は小さく (20 nm 以下)、捕集距離 D を 1 cm から 8.5 cm の範囲内で変化させても常に一定であった。この結果から、Fig. 13 (b) で示した煙のうち蒸発源の下側と外部領域とが暗く見えた理由は、ここで成長する超微粒子の粒径が小さい



F i g . 1 3 . Magnesium smoke formed in 45 Torr He (a) and that in a mixture of 40 Torr He and 5 Torr air (b). $T_s = 1200\text{ }^\circ\text{C}$.



F i g . 1 4 . Electron micrographs of particles formed by evaporating magnesium in a mixture of 40 Torr He and 5 Torr air. The collection was carried out at $L = 0$ mm (a), 12 mm (b) and 15 mm (c). Selected area diffraction patterns for the particles shown in (a) and (c) are given in (d) and (e), respectively. $D = 20$ mm. $T_s = 1200$ °C.

ために蒸発源からの光をあまり散乱しないからであると考えられる。

以上の結果から、超微粒子の酸化の度合は煙の外側に向かうほど大きくなることがわかったが、この理由は次のように説明できる。蒸発源から出た金属蒸気と雰囲気ガスとは相互に拡散する。一方、雰囲気ガスは対流により蒸発源近傍を上方に向かって運動しており、このため煙の外部領域は常に多量の酸素にさらされている。したがって煙の外部領域へ拡散により到達した金属蒸気は酸化され、ここでは酸化物超微粒子が成長することになる。この酸化過程においてかなりの酸素が消費されるため、煙の中央領域においては低濃度の酸素中で結晶成長が起こる。その結果、わずかに酸化した金属超微粒子が成長することになる。すなわち、本実験においては蒸発した金属蒸気の凝縮過程において酸化が起こったものと結論される。これは、蒸発温度における金属相の蒸気圧が酸化物相のそれと比べて非常に高いためである。したがって本実験における酸化過程は、酸化物の蒸気圧が高い WO_3 および MoO_3 の場合に酸化物そのものが蒸発することにより酸化物超微粒子が成長するという報告⁶²⁾とは異なる過程である。

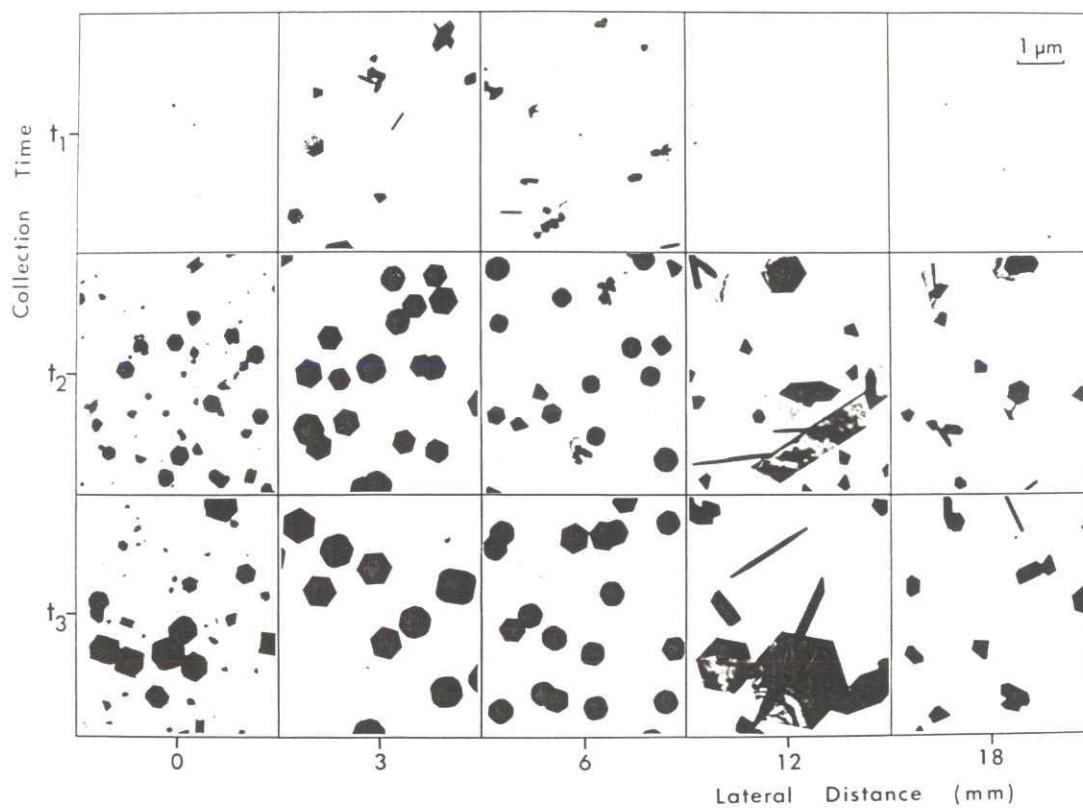
3.4 Mg 双晶超微粒子

3.4.1 双晶超微粒子の成長

Fig. 15 は、蒸発源の温度が一定値 T_s に達するまでの過渡的段階における、Mg 超微粒子の蒸発中の時間的变化を示したものである。試料超微粒子は Fig. 1 に示した回転式捕集器具を用いて、煙の横断面において、蒸発の進行と共に3回捕集された。この図から、〔1〕蒸発の進行に伴い煙の幅が広がり、平均粒径が増大すること、〔2〕蒸発初期 t_1 では煙に中間領域が見られず、蒸発温度が上がり煙が安定した t_3 では、煙は中央 ($L = 0 \text{ mm}$)、中間 ($L = 3 \sim 6 \text{ mm}$) および外部 ($L = 12 \sim 18 \text{ mm}$) の三つの領域から構成されるようになること、

〔3〕中央・中間領域では六回対称の多面体の晶癖をもつ単結晶超微粒子^{5, 43, 63)}が成長するのに対し、外部領域では種々の双晶超微粒子が成長すること、

がわかる。このうち〔1〕および〔2〕で述べた時間変化は、蒸発初期では蒸発源の温度が低くて材料の蒸発が十分に行なわれないのに対し、蒸発源温度が一定値 T_s に達すれば材料の蒸発が活発になり、かつ雰囲気ガスの対流が安定することによるものと考えられる。〔3〕で述べた煙の成長領域による Mg 超微粒子の構造および形態上の変化は、fcc 金属超微粒子の場合³²⁾と類似している。煙の中間領域において見られる六角多面体の単結晶超微粒子は、Mg 結晶に対するウルフ多面体に相当するものと考えられる。一方、煙の外部領域は温度が低く、ここで成長する超微粒子は核生成した際の晶癖をそのまま受け継いで気相成長したものと考えられる。したがって、双晶面の発生



F i g . 1 5 . Electron micrographs of magnesium particles collected three times at various lateral distances . Collection times $t_1 \doteq 1$, $t_2 \doteq 3$ and $t_3 \doteq 5$ sec, and total evaporation time $\tau \doteq 8$ sec. $P_{Ar} = 25$ Torr, $T_s = 1200$ °C and $D = 40$ mm.

は核生成の段階において起こったものと推察される。

3. 4. 2 双晶超微粒子の形態と構造

Fig. 16は、(a) Arガスおよび(b) Xeガス中において生じた煙の外部領域で成長したMg超微粒子を示す。よく見られる双晶超微粒子は4種類であり、その双晶面によりA、B、CおよびDの記号により区別してある。図中に示したそれぞれの下付の数字は、電子線の入射方向に対応して付けてある。超微粒子の形態そのものは、雰囲気ガスの種類と圧力を変えても顕著には変わらなかった。またA～Dの4種類のうち、Aで示した超微粒子が雰囲気ガスの種類と圧力とは無関係に常に最も頻繁に観察された。以下にこれら双晶超微粒子の形態の詳細を二つの例について述べる。

Fig. 17は、(10.1)双晶面をもつA超微粒子を示す。この場合、電子線が双晶面と平行に〔010〕方向から入射する条件で撮影されたため、回折図形(d)には2組のスポットが現れており、そのうちの1組は*印により区別されている。2組の回折図形は一方を56°回転すると他方と重なる関係にあり、これはMg結晶の(10.1)双晶構造と一致する。双晶面が超微粒子の対称面の所にあることは、暗視野像(b)および(c)から明らかである。また、二つの構成結晶のc軸がなす角度は明視野像(a)の上で56°であるが、これもやはり(10.1)双晶構造と一致する。この例では電子線がちょうど双晶面と平行に入射する条件で撮影されたが、試料傾斜をしない状態では超微粒子が支持膜上で安定して存在すれば、超微粒子はA₁、A₂あるいはA₃のように見える。

Fig. 18は、(11.1)双晶面をもつC超微粒子の例を示す。この場合も回折図形(e)には2組のスポットが現れており、それ

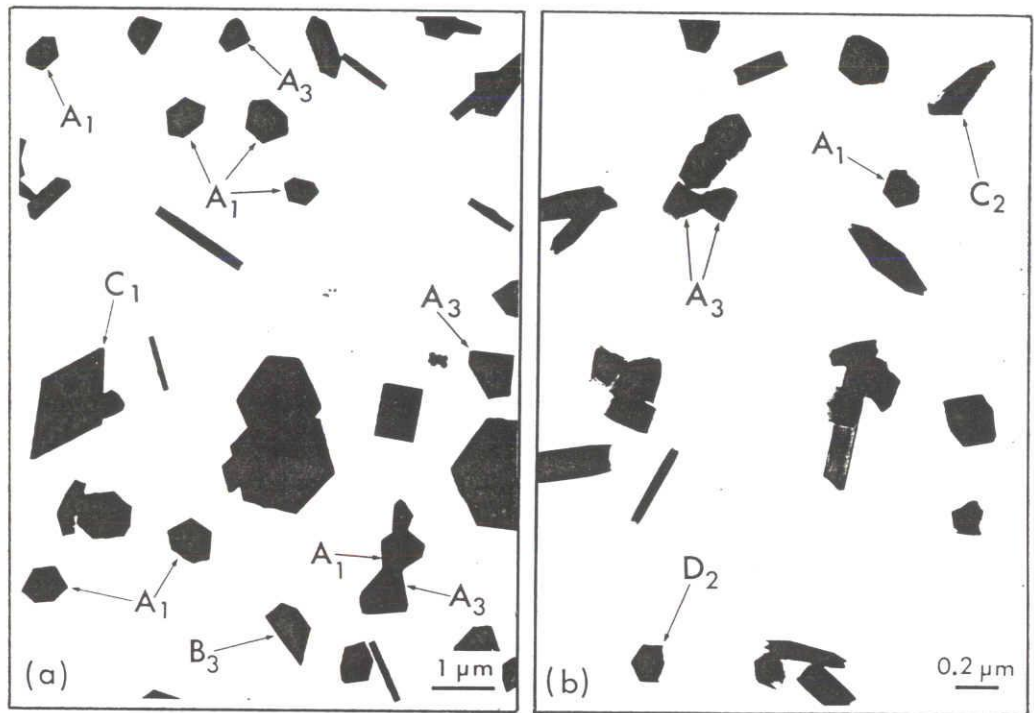


Fig. 16. Electron micrographs of magnesium particles grown in the outer zone of a smoke formed in Ar (a) and Xe (b).

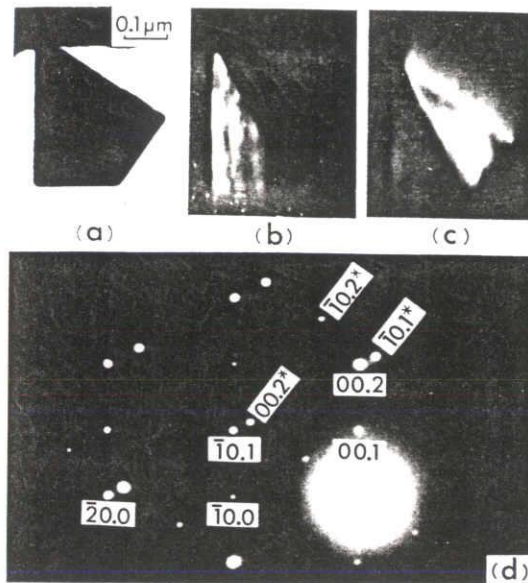


Fig. 17. Mg (10.1) twinned particle. (a) Bright field image, (d) selected area diffraction pattern taken in the $[010]$ direction, and (b) and (c) dark field images taken with 00.2 and $\bar{1}0.1^*$ reflections, respectively. The 00.1 spot is due to double reflection.

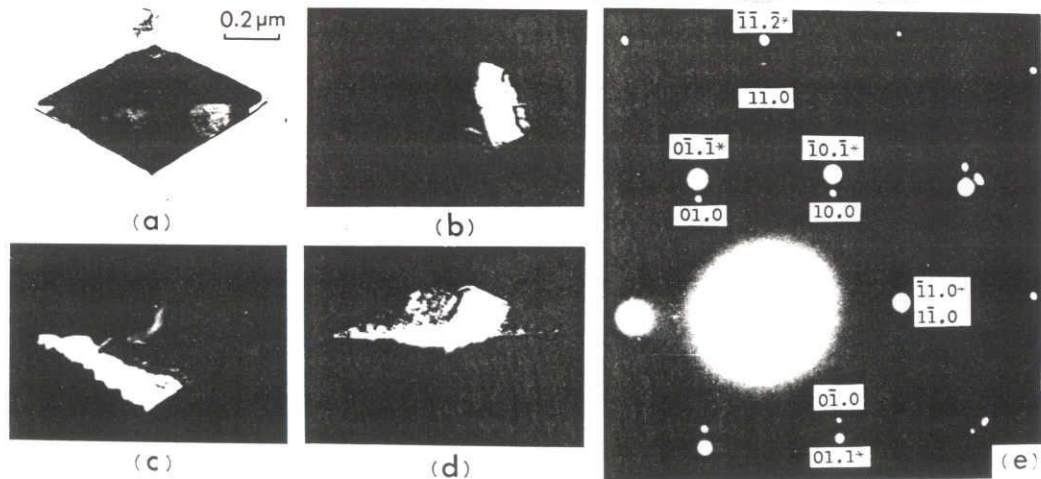


Fig. 18. Mg (11.1) twinned particle. (a) Bright field image, (e) selected area diffraction pattern taken in the $[00\bar{1}]$ and $[11\bar{1}]^*$ directions, and (b), (c) and (d) dark field images taken with $1\bar{1}.0$ (or $\bar{1}1.0^*$), 10.0 and $\bar{1}0.1^*$ reflections, respectively.

それぞれのスポットを用いて結像した暗視野像 (c) および (d) から、双晶面は菱形の対角線の所にあることがわかる。電子線の入射は明視野像 (a) の下側結晶に対して $[00\bar{1}]$ 、上側結晶に対して $[11\bar{1}]$ である。両入射方向は平行ではなく 2.6° の角度をなすが、板状結晶による逆格子点の伸びのために2組のスポットが同時に現れたものと考えられる。C超微粒子と同じ菱形板状の外形をもつ超微粒子の中に、双晶面が菱形の対角線からはずれた所に位置するものおよび双晶面が全く存在しないものが稀に観察された。

同様な解析を超微粒子BおよびDに対しても行なうことにより、その双晶面はそれぞれ (10.3) および (11.2) 面であることを見出した。以上の解析結果をもとに決定したA、B、CおよびDの4種類の双晶超微粒子の形態を Fig. 19 に示す。

以上とは異なる数種類の双晶超微粒子も観察された。Fig. 20 に示す六角薄板状結晶中には、双晶面を境界としてコントラストの差異が見られ、繰り返しの双晶になっていることがわかる。Fig. 21 は、fcc 金属特有な五角十面体多重双晶粒子を示唆するhcp構造の超微粒子を示す。その他、 γ -Fe に対して観察されている棒状の超微粒子²¹⁾ と類似したMg双晶超微粒子も見い出された。これらの観察はわずか一例のものが多く、構造の詳細な解析および生成条件についての検討はしていない。また、バルクのhcp金属を变形する際に生ずる (10.2) 双晶面⁶⁴⁾ は観察されなかった。

以上の結果をまとめると、主に4種類のMg双晶超微粒子が成長し、その双晶面は (10.1) 、 (10.3) 、 (11.1) および (11.2) であった。これらはいずれも接触双晶であり、その接合面は双晶面と一致していた。またいずれもMg単結晶超微粒子と同じ外形面、すなわち、 $\{10.0\}$ および (00.1) 面⁴⁰⁾ で囲まれていた。このうちA双晶超微粒子が常に最も優先的に成長した結果は、

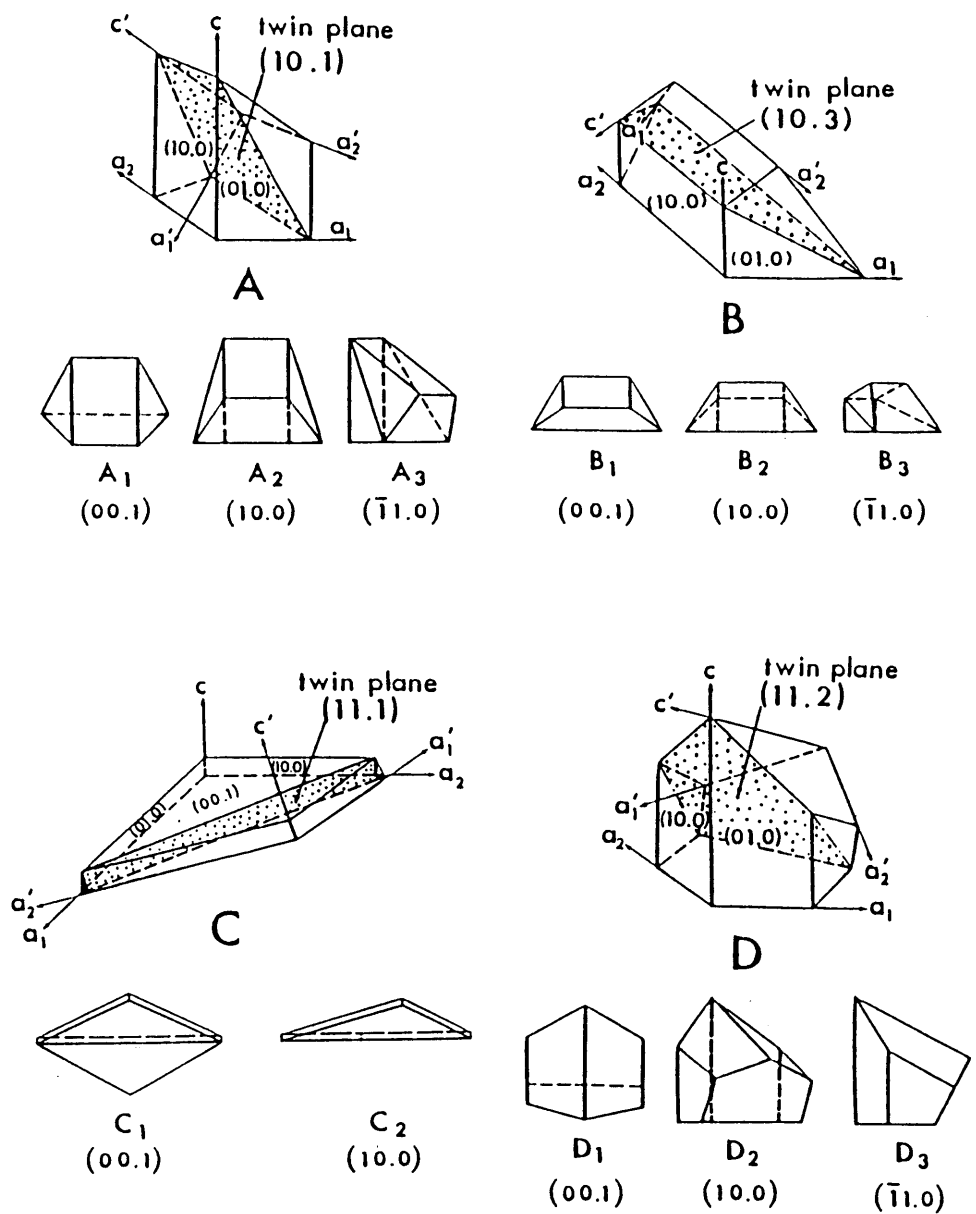


Fig. 19. Illustrating observed twin images of magnesium. Notations A, B, C and D indicate that the twin planes are (10.1), (10.3), (11.1) and (11.2), respectively. Suffices 1, 2 and 3 indicate that the projection planes are (00.1), (10.0) and ($\bar{1}1.0$), respectively.

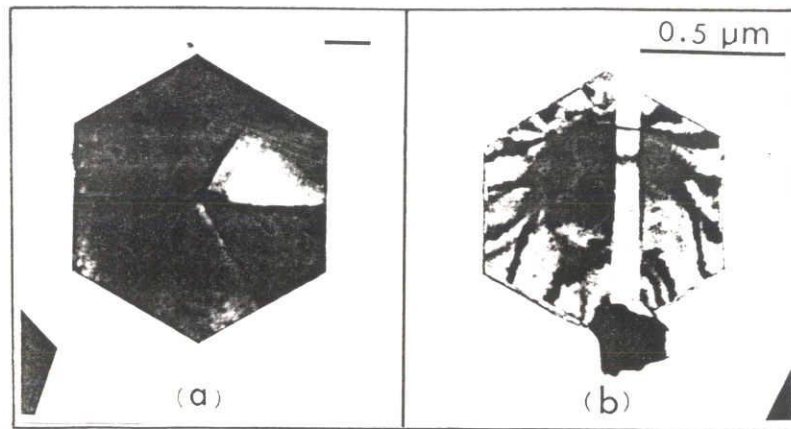


Fig. 20. Electron micrographs of repeatedly twinned Mg magnesium particles with the crystal habit of a hexagonal thin plate.

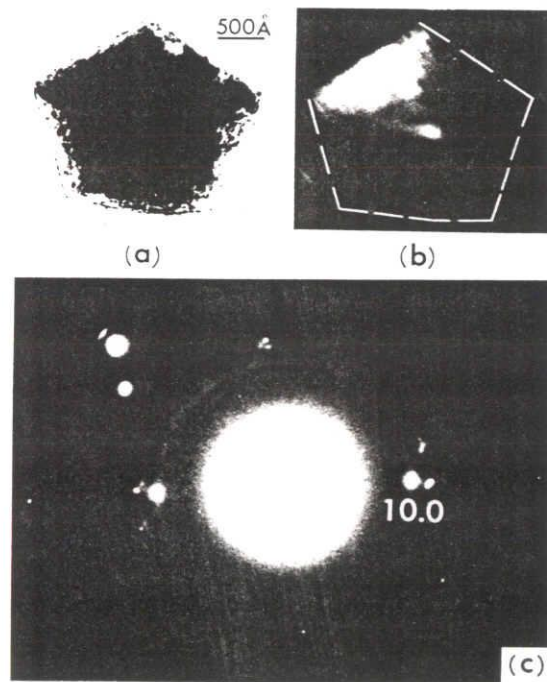


Fig. 21. Electron micrographs and diffraction pattern suggesting a multiply twinned particle of magnesium. (a) Bright field image, (b) dark field image taken with 10.0 reflection and (c) selected area diffraction pattern.

(10.1) 面における双晶化が最少のエネルギーで済むことを示唆している。この理由は今のところ明らかでない。

本実験結果から、4種類のhcp金属(Mg、Zn⁶⁵⁾、Cd⁶⁵⁾、Be^{40,43)}のうち、双晶超微粒子はMgに対して最も頻繁に成長すると言うことができる。この理由はよくわからないが、Table 3に示すように、融点における蒸気圧の大きいhcp金属ほど双晶超微粒子が成長しやすいという傾向が認められる。

Table 3. Melting point, T_M , the vapor pressure at T_M , P_M , and twin plane of fine particles

Metal	T_M (°C)	P_M (Torr)	Twin Plane
Mg	650	2×10^0	(10.1), (10.3), (11.1), (11.2)
Zn	419	2×10^{-1}	(11.2) ⁶⁵⁾
Cd	321	1×10^{-1}	(11.2) ⁶⁵⁾
Be	1285	4×10^{-2}	none ^{40,43)}

第 4 章 蒸気圧がほぼ等しい成分金属から成る

二元合金系の超微粒子

4.1 平均蒸発速度

Fig. 22 は、Ar ガス 10 Torr 中において $T_s = 1600$ °C の蒸発源から Cu-Au 合金材料および Cu-Al 合金材料を蒸発した場合の平均蒸発速度 $J = N / \tau S$ (N は蒸発材料のモル数、 S は蒸発面積、 τ は全蒸発時間) を示す。ただし蒸発材料は常にボート面に広がって存在するものとして $S = 1$ と仮定し、また縦軸は Cu の蒸発速度 J_{cu} により規格化してある。この図からわかるように、Cu-Au 系の場合、 J は Au の含有率が 50~80 at% であるときに最小になった。Au の方が Cu よりも蒸発しにくいはずなので⁶⁶⁾、より蒸発しやすい Cu を含む合金の方が Au のみの場合より蒸発速度が小さくなるのは興味を引く。Cu-Al 系の場合、 J は 60~70 at% Al の組成で最大となり、20~30 at% Al の組成で最小となった。この結果は、Cu-Al 系の相図⁶⁷⁾ において液相線が高いほど J が小さくなることと対応している。

4.2 Cu-Au 系

4.2.1 Cu-Au 超微粒子の組成

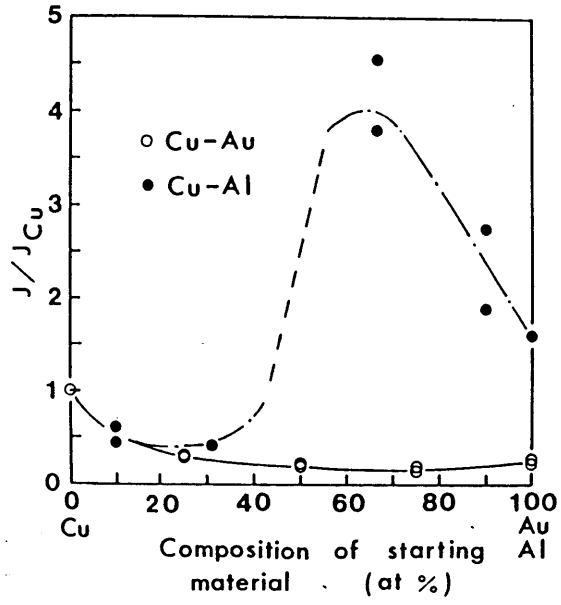


Fig. 22. Mean evaporation rate J of mother alloys, normalized that of pure copper, J_{Cu} .

$P_{Ar} = 10$ Torr. $T_s = 1600$ °C.

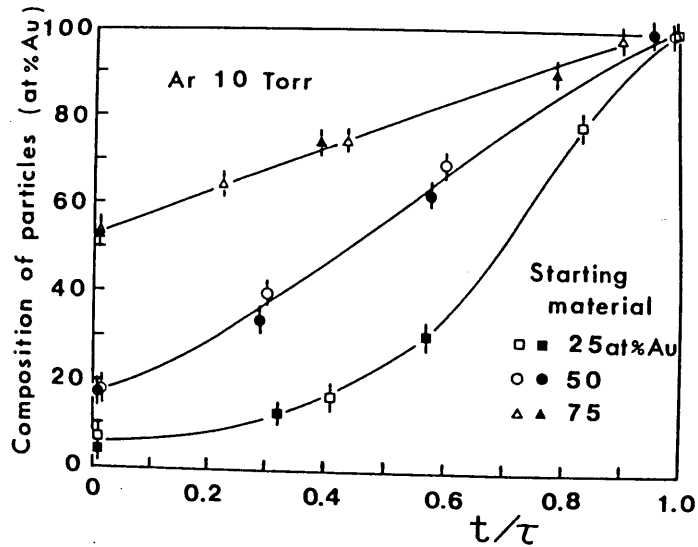


Fig. 23. Composition of Cu-Au particles collected at each collection time t . Two experimental results are shown for each starting material.

Cu-Au合金材料をArガス10 Torr中で蒸発した場合に生ずる煙の色および形状を観察することにより、蒸発材料の組成が蒸発の進行に伴ってCu寄りからAu寄りへと変化するのを、巨視的に確認することができた。そこで蒸発の進行における合金超微粒子の組成変化を調べる目的で、一度の蒸発に際して煙の横断面において時間の経過と共に3~4回試料超微粒子を捕集した。各時期に捕集した超微粒子の電子回折図形は、常に無秩序のfcc構造を示すシャープなデバイ環を与えた。Cu-50at%Au材料から成長した超微粒子の格子定数の測定結果をTable 4にまとめてある。この表からわかるように、各捕集時期とも煙の横断面における場所Lによる格子定数の差異は小さかった。したがって、超微粒子は空間的にはほぼ一様組成の二元混合蒸気から成長したとすることができる。一方、蒸発の進行に伴って格子定数はおおきく増大した。各捕集時期における格子定数の平均値をもとに、超微粒子の組成の概略値を推定⁶⁸⁾した結果が表の右欄に示してある。同様な解析を他の蒸発材料に対しても行ない、その結果がFig. 23にまとめてある。この図から、いずれの場合も、超微粒子の組成は蒸発の進行に伴いCu寄りからほぼ100at%Auまで単調に変化したことがわかる。この結果は、前述した煙の巨視的な特徴と一致する。また、成長した超微粒子全体のX線プロファイルには非常にブロードなピークが現れたが、これは上で述べたように、種々の組成の超微粒子が含まれていることで説明することができた。特に、蒸発初期(t=0秒)における超微粒子中のAu含有率は、蒸発材料がCu-25、50、75at%Auであるとき、それぞれ5.5%、17%、52%であった。Cu-Au合金超微粒子のこのような組成変化については次節において述べる。

4. 2. 2 Cu-Au超微粒子の組成に関する考察

Table 4. Lattice parameter (nm) and composition of alloy particles grown from Cu - 50 at% Au material, which were collected at different lateral distances L for various collection times t

t / τ	Lateral distances L (mm)			Mean value	Composition (at% Au)
	3	9	12		
0.01	0.370 ₃	0.370 ₀	0.371 ₀	0.370 ₄	17 \pm 3
0.29	0.379 ₆	0.377 ₇	0.379 ₇	0.379 ₀	34 \pm 3
0.58	0.391 ₁	0.391 ₈	0.393 ₂	0.392 ₀	62 \pm 3
0.96	0.407 ₉	0.406 ₁	0.407 ₃	0.407 ₁	99 \pm $\frac{1}{3}$

Fig. 24は、Fig. 23のCu-50at%Au材料に対する超微粒子の組成変化をもとに、蒸発源近傍におけるCuおよびAuの蒸気密度の時間変化を模式的に描いたものである。この図において、蒸発開始直後では蒸発源温度が低いので、蒸気密度は小さいはずである。蒸発源温度が一定値 T_s に達すれば、CuとAuの潜熱⁶⁹⁾はほぼ等しいので、単位時間当りに蒸発するCuとAuの合計のモル数はほぼ一定に保たれることになる。この図で示されるCu蒸気とAu蒸気の割合の時間変化は、次のように説明することができる。

一般に、A-B二元合金の温度Tにおける真空蒸発に関しては、次式⁶⁶⁾、

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{X_A}{X_B} \cdot \frac{P_A / \sqrt{M_A}}{P_B / \sqrt{M_B}} \quad - \quad - \quad - \quad (1)$$

(ただし、 n_A : 単位時間当りに単位面積から蒸発する成分
金属Aのモル数

X_A : 合金中のAのモル分率

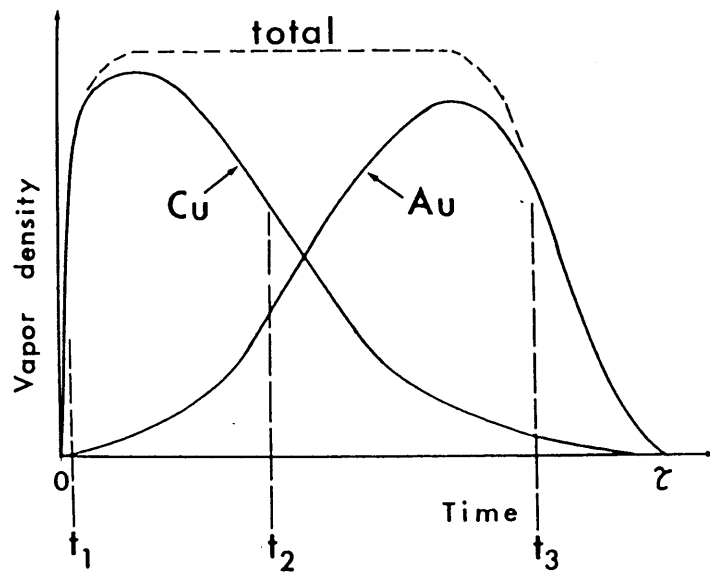
P_A : 温度TにおけるAの平衡蒸気圧

M_A : Aの原子量)

が成立する。すなわち、 P / \sqrt{M} の大きいものほど蒸発しやすい。本研究で扱ったAl、CuおよびAuと、比較検討のためのFe、Pd、Ni、Cr、VおよびSiに対する1500℃における P / \sqrt{M} の値⁶⁹⁾をまとめてTable 5に示す。ここで二元合金の成分金属に対する P / \sqrt{M} の比、

$$\rho = (P / \sqrt{M})_{\text{high}} / (P / \sqrt{M})_{\text{low}} \quad - \quad - \quad - \quad (2)$$

を定義する。Cu-Au系ではCuの方がAuより P / \sqrt{M} の値が大きく、 $\rho = 26$ である。よって、蒸発初期には蒸発材料の組成よりCuに富んだ超微粒子が成長し、Cuの消費に伴い次第にAuに富むようになる。このようにCu-Au超微粒子の組成変化は、定性的には



F i g . 2 4 . Variation of vapor densities of copper and gold around the evaporation source with the progress of evaporation, for the starting material of Cu-50 at% Au.

Table 5. Equilibrium vapor pressure (P)⁶⁹⁾ at 1500 °C, atomic weight (M) and P/√M for some elements

Element	P (Torr)	M	P /√ M
Al	6.8 x 10 ⁻¹	27	1.3 x 10 ⁻¹
Cu	2.5 x 10 ⁻¹	64	3.1 x 10 ⁻²
Au	1.7 x 10 ⁻²	197	1.2 x 10 ⁻³
Cr	4.4 x 10 ⁻²	52	6.1 x 10 ⁻³
Pd	1.6 x 10 ⁻²	106	1.6 x 10 ⁻³
Fe	1.1 x 10 ⁻²	56	1.5 x 10 ⁻³
Ni	6.2 x 10 ⁻³	59	8.1 x 10 ⁻⁴
Si	1.4 x 10 ⁻³	28	2.6 x 10 ⁻⁴
V	4.6 x 10 ⁻⁵	51	6.4 x 10 ⁻⁶

Table 6. Composition (at% Au) of Cu-Au particles ; C_{calc}, the value calculated from the ratio of P/√M at 1500 °C for Cu and Au, and C_{exp}(0) ; the experimental value for the particles grown at t ≈ 0

Starting material	C _{calc}	C _{exp} (0)	C _{exp} (0)/C _{calc}
Cu - 25 at% Au	1.27	5.5	4.3
Cu - 50 at% Au	3.74	17	4.5
Cu - 75 at% Au	10.4	52	5.0

(1)式を用いて説明することができる。しかし、Table 6に示すように、蒸発初期において成長する超微粒子中のAu含有率 $C_{exp}(0)$ は、(1)式から期待される値 C_{calc} より4~5倍大きい。この結果は、 ρ の大きいCu-Au合金を不活性ガス中において蒸発する場合、Cuの蒸発はより蒸発しにくいAuの存在により抑制されることを示唆している。実際、前述したように、Cu-Au合金の平均蒸発速度はAu含有率に対する下に凸の関数であった。高温で全率固溶体を形成する二元合金系のうち、 ρ の小さい($\rho \leq 2$)二元系であるAu-Ni系($\rho = 1.5$)、Fe-Ni系($\rho = 1.9$)、Pd-Ni系($\rho = 2.0$)⁵⁰⁾およびFe-Pd系($\rho = 1.1$)⁵¹⁾に対しては、これら合金材料の不活性ガス中での蒸発によりほぼ一定組成の合金超微粒子が成長すると報告されている。したがって、本実験結果から、(1)式は全率固溶体を形成する二元合金系の中でも ρ が1に近い組み合わせに限れば、ガス蒸発法の場合にも適用して良いと結論することができる。

4.2.3 Cu-Au超微粒子の結晶構造と晶癖

Cu-Au超微粒子の結晶構造は無秩序のfcc構造であり、規則構造は見られなかった。その晶癖はfcc単体金属超微粒子に対して観察されたものと同じであつが、晶癖の明確さの点において劣る傾向が認められた。Fig. 25は、Cu-75at%Au合金材料をArガス10Torr中で蒸発した場合に生ずる煙の中間領域において成長した超微粒子を示し、一度の蒸発に際して、(a)蒸発初期と(b)蒸発後期に捕集したものである。その組成は、(a)では約53at%Auであり、(b)では約98at%Auであった。(b)に見られる四角い超微粒子の外形は面取りされた正八面体($R \approx 40\%$

)であり、明らかに(b)の晶癖の方が明確である。

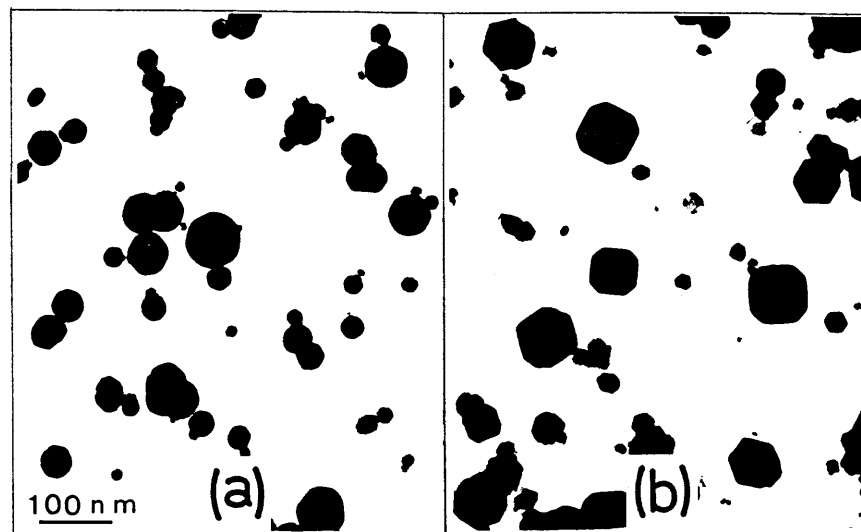
(b)の超微粒子の晶癖がより明確になった理由は、二つの観点から検討する必要がある。一つは、無秩序なfcc構造をもつ固溶体合金相は純粋なfcc金属相と比較して本質的に表面エネルギーの異方性が小さくなる、とみなす観点である。他の一つは、Arガス中におけるMgの蒸発に際して述べられているように⁷⁰⁾、金属蒸気が雰囲気ガス中に含まれる微量の酸素を除去するゲッターとして作用する、とみなす観点である。しかし、Cu蒸気やAu蒸気がゲッターとして作用するとは考えられないので、本実験結果は、前者の効果によるものと結論することができる。

約25at%Auの組成をもつCu-Au超微粒子を熱処理することにより、L1₂型の秩序構造へと変態⁶⁷⁾させることができた。この結果は、ガス蒸発法において成長するCu-Au超微粒子では高温相が焼き入れされたことを意味している。

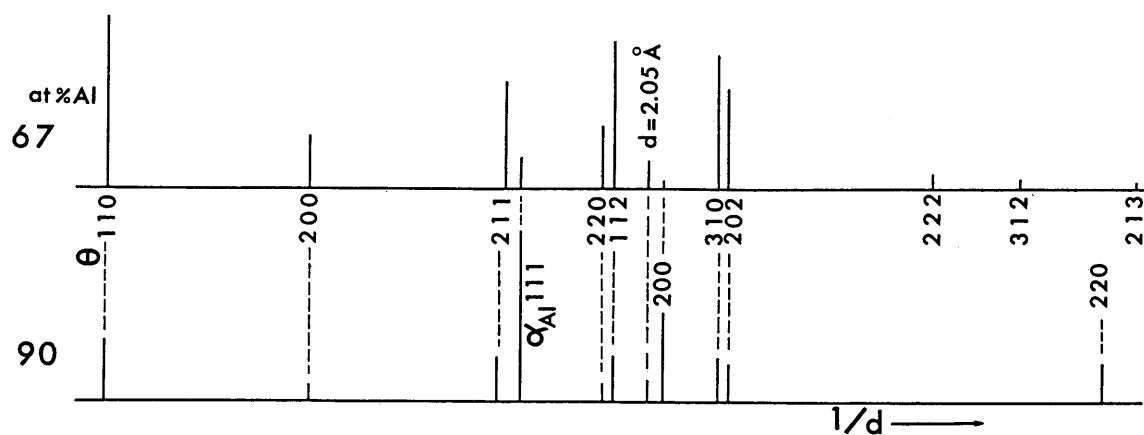
4.3 Cu-Al系

4.3.1 Cu-Al超微粒子の成長

Fig. 26は、Cu-67at%AlおよびCu-90at%Al材料から成長した超微粒子のX線プロファイルを示す。図中には、 θ 相(CuAl₂、正方晶、 $a = 0.606 \text{ nm}$ 、 $c = 0.487 \text{ nm}$)⁷¹⁾と α_{Al} 相(立方晶、 $a = 0.404 \text{ nm}$)によるピークの他に、 γ_2 相(Cu₉Al₄、立方晶、 $a = 0.870 \text{ nm}$)⁷²⁾の(330)反射に相当する $d = 0.205 \text{ nm}$ のピークの存在が認められた。Fig. 27は、Cu-67at%Al材料から成長した超微



F i g . 2 5 . Electron micrographs of alloy particles grown from Cu-75 at% Au material. $t/\tau = 0.01$ (a) and 0.90 (b), $\tau \cong 200$ sec. The composition of the particles is 53 (a) and 98 (b) at% Au.



F i g . 2 6 . X-ray analysis for alloy particles grown from Cu-67 at% Al (a) and Cu-90 at% Al (b) material.

粒子の電子顕微鏡法による解析例を示す。(a)は蒸発初期に成長した超微粒子であり、いずれも θ 相と α_{Al} 相の二つの相から成っていることが確認された。すなわち、蒸発初期においては蒸発材料の組成よりAlに富んだ超微粒子が成長した。(b)は蒸発後期に成長した超微粒子であり、 γ_2 相のみから成っていた。また、超微粒子の組成は、煙の横断面においてほとんど一様であるという結果を得た。このように電子顕微鏡法による解析の結果、Alの含有率が大きい蒸発材料に対しては、超微粒子中のAl含有率は蒸発初期では蒸発材料のそれより少し大きく、蒸発の進行に伴って約35at%まで減少することがわかった。Fig. 28は、種々組成のCu-Al蒸発材料に対して、蒸発の進行に伴う超微粒子の組成変化をまとめたものである。この図から、Alの含有率が小さい蒸発材料に対しては、Cuの方がAlより蒸発しやすいことがわかる。この傾向は真空蒸発の場合にも報告されている⁶⁶⁾。

以上のように、ガス蒸発法においてはCu-Al合金中の成分金属の蒸発は蒸発材料の組成に依存し、Alに富んだ蒸発材料では超微粒子中のAl含有率は蒸発材料のそれより多く、Cuに富んだ蒸発材料では逆であった。特に、蒸発後期では蒸発材料の組成にかかわらず、 γ_2 相の超微粒子が成長することがわかった。 γ_2 相超微粒子が常に蒸発の後期に成長した結果は、Cu-Al合金材料の平均蒸発速度が20~30at%で最小となったことと関連しているものと思われる。ところで、Cu-Al系の場合、Table 5からわかるように、Alに対する P/\sqrt{M} の値はCuのそれより大きく、その比 ρ は4.2である。本実験結果は、Cu-Al合金中の成分金属の蒸発速度は P/\sqrt{M} の値の大小からだけでは論じられないことを示している。事実、Cr-Ni系($\rho = 7.5$)^{52, 55)}、V-Si系($\rho = 41$)⁵³⁾の超微粒子の組成は、 ρ が1から大きくはずれるにもかかわらず、蒸発

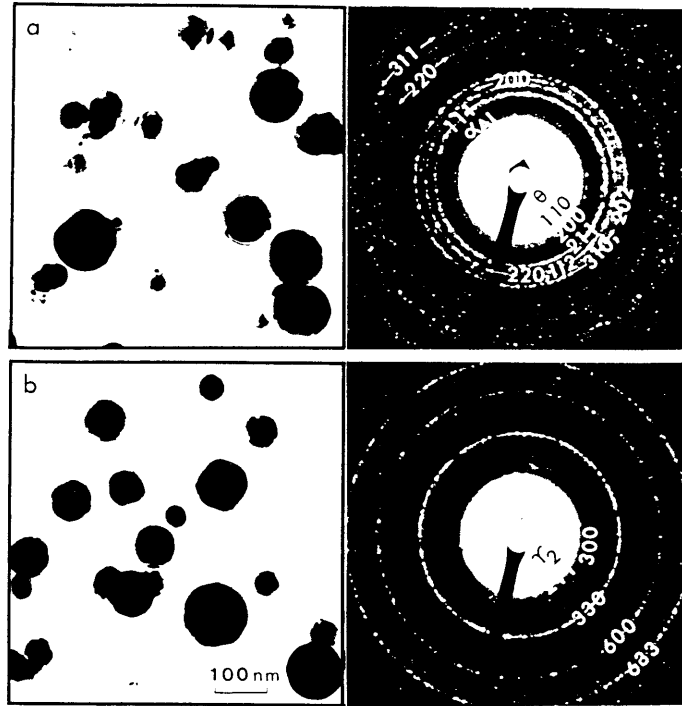


Fig. 27. Electron micrographs and electron diffraction patterns of alloy particles grown from Cu-67 at% Al material. $t/\tau = 0.04$ (a) and 0.96 (b), $\tau \cong 200$ sec.

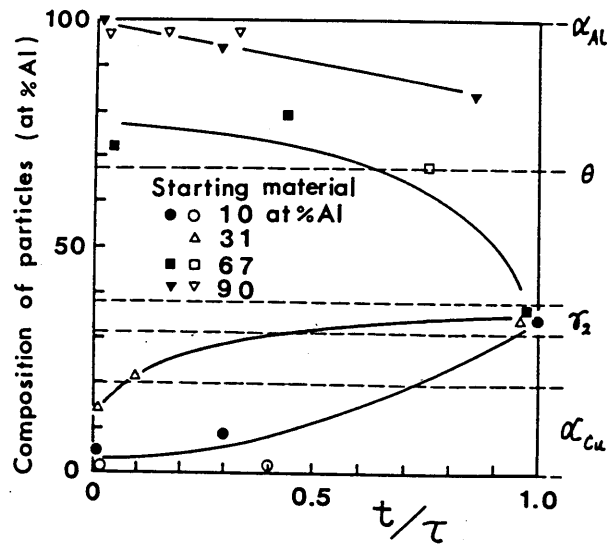
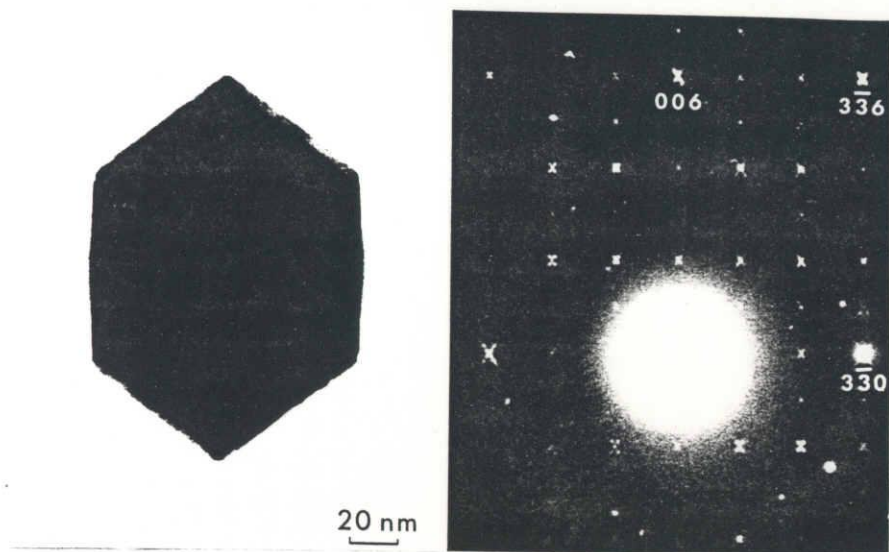


Fig. 28. Composition of Cu-Al particles collected at each collection time t .

材料の組成とほぼ同じであることが報告されている。したがって、これらの結果を考え合わせると、共晶反応あるいは包晶反応を示す二元系とか、金属間化合物を形成する二元系に対しては、ガス蒸発法により成長する超微粒子の組成は ρ の値だけからは論じられない、という結論を得る。

4. 3. 2 Cu - Al 超微粒子の晶癖

α_{Cu} 相超微粒子は、蒸発初期に成長し、その晶癖はfcc単体金属超微粒子のそれと同じであった。 γ_2 相超微粒子の晶癖は、Fig. 27 (b)で示したように、ほぼ球形であった。しかし、CuとAlとを別々に蒸発した場合に、蒸発初期に成長した γ_2 相超微粒子は、bcc構造に特有な菱形十二面体の晶癖を示した (Fig. 29)。通常の蒸発法により成長した γ_2 相超微粒子が明確な晶癖を示さなかった理由としては、その成長時期が常に蒸発後期 ($t \geq 100$ 秒) であり、この間における蒸発室への空気のリークによる表面汚染による効果が考えられる。つまり本実験結果から、Al蒸気はゲッター作用がMg蒸気⁷⁰⁾ほど強くない、そのためにリークによる酸素分圧の上昇の影響が強く現れたものと考えられる。 θ 相と α_{Al} 相の超微粒子は成長時期とは無関係にほぼ球形を示した。以上の結果から、Cu - Al超微粒子はAl含有率の増加に伴い明確な晶癖を示さなくなるとまとめることができるが、これはAl超微粒子が表面汚染に非常に敏感であることを反映している⁷³⁾。



F i g . 2 9 . Cu-Al particle of γ_2 phase with the crystal habit of a rhombic dodecahedron, which was prepared by evaporating Cu and Al metals separately from two sources. The diffraction pattern shows [110] incidence of electron beam for cubic structure.

第 5 章 蒸気圧が大きく異なる成分金属から成る

二元合金系の超微粒子

5.1 Cu-Zn系

5.1.1 Cu-Zn超微粒子の成長

Fig. 30は、上下に平行に張った2本のタングステン線を蒸発源としてZnとCuをそれぞれ蒸発した場合に生じた煙を示す。このように、Cu-Zn系の煙は二つの煙の重ね合わせのよう見え、Cuの煙がZnの煙により囲まれていた。Cuの煙は、Zn用蒸発源の付近で、その熱放射による対流の変化を反映して幅が広がっていた。Cu用蒸発源とZn用蒸発源の上下を逆にした場合、および二つの蒸発源を水平に10mm離して並べた場合にも、同様な煙が観察された。すなわち、いずれの場合にもZnの煙の中でCuが蒸発していたことになる。

Fig. 31は、上記の煙の横断面における各場所Lで成長した超微粒子の電子顕微鏡写真を示す。そのデバイ環を解析することにより、各超微粒子の結晶構造は、L=0mmでは η 相（ほぼ100at% Zn）⁷⁴⁾、L=6mmでは γ 相（約62at% Zn）^{75,76)}、L=9mmでは β 相（約50at% Zn）^{74,77)}と α 相（約30at% Zn）⁷⁴⁾の二相共存、L=18mmでは ϵ 相（約85at% Zn）⁷⁴⁾と η 相の二相共存、そしてL=24mmでは η 相であることがわかった。すなわち、Cu-Zn系⁶⁷⁾で知られているほとんどすべての

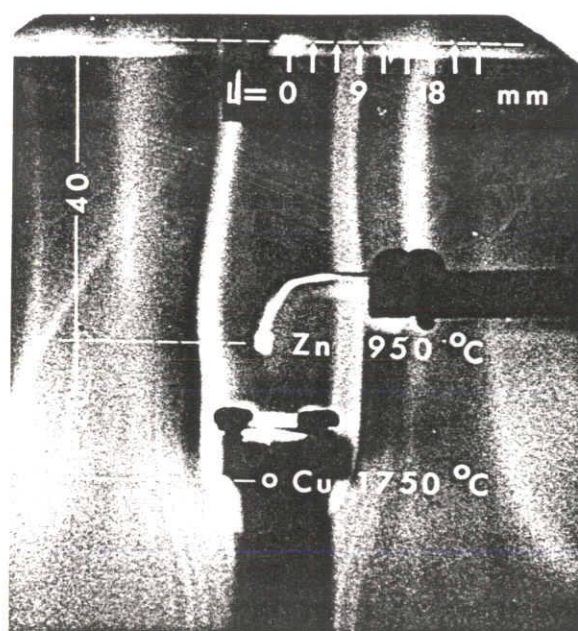


Fig. 30. Cu-Zn smoke formed in Ar 20 Torr. T_s was 950°C for Zn and 1750°C for Cu.

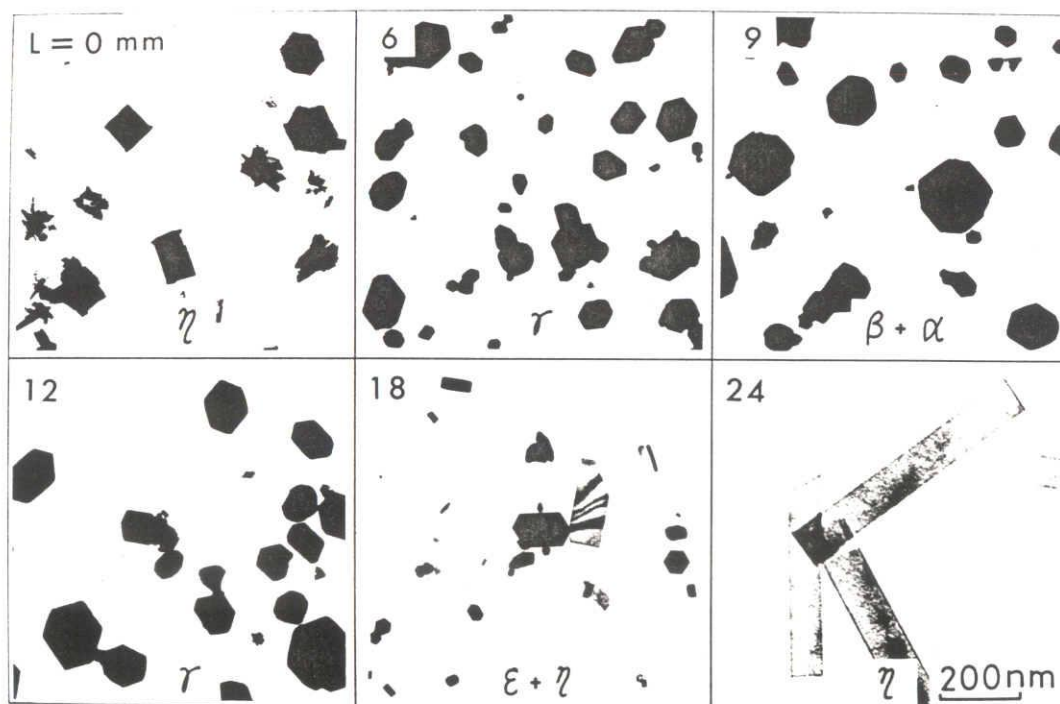


Fig. 31. Electron micrographs of Cu-Zn particles collected at various lateral distances L of the smoke shown in Fig. 30.

合金相の超微粒子が同時に成長していたことになる。その組成のLによる変化は、 $L = 9 \text{ mm}$ において最もCuの含有率が多かったことから、煙の観察結果と一致している。同じLの場所で成長した超微粒子を個々に制限視野回折法により解析した結果、いずれも同じ結晶構造であることがわかった。したがって、各成長領域における超微粒子の組成はそれぞれ一様であったとすることができる。

二つの蒸発源の温度を変化させることにより、超微粒子の組成を全体としてZn-richからCu-richまで自由に変えることができた。この場合においても、煙の内部構造を反映して煙の横断面における捕集場所により超微粒子の組成は異なったが、各捕集場所における超微粒子の組成は一様であった。さらに二つの蒸発源を水平に 10 mm 離して置き、 $D = 5 \text{ mm}$ の高さで捕集した粒径 10 nm 以下の超微粒子に対しても、上記と同じ合金相の存在が確認された。

Fig. 30に示した煙で指摘したように、Cu煙の内側でZnを蒸発したにもかかわらずZn煙がCu煙を取り囲んだ。この理由は、本実験条件におけるZnの平衡蒸気圧はCuのそれの3桁以上も高いため、Znの蒸気がCu煙の中を突き抜けることによるものである。事実、煙の最外部では非常に細長い長方形板状の η 相（ほぼ100% Zn）超微粒子が成長していた。また、煙の横断面上の各Lにおいて成長する超微粒子の組成は一様であった。さらに、蒸発源近傍において成長した非常に小さい超微粒子も合金相を示すことがわかった。したがって、二つの蒸発源からの成長においても、合金超微粒子は二元蒸気からの凝縮を経て成長していると言することができる。これは、Znの平衡蒸気圧が高く蒸気領域が広いため、Zn蒸気の中でCuが蒸発していると考えれば良い。つまり、本実験におけるCu-Zn超微粒子の成長に関する限り、最初に成長したそれぞれの純金属超微粒子のその後の融合成長によって合金超微粒子が生成されるという過程

56, 57) を経てはいない、と結論することができる。

5. 1. 2 単相から成る Cu - Zn 超微粒子

本研究において観察された単相から成る Cu - Zn 超微粒子の結晶構造と晶癖を、Table 7 にまとめて示す。

無秩序の f c c 構造をもつ α 相超微粒子は、Fig. 32 に示すように、著しく面取された正八面体 ($R \sim 37\%$) の晶癖を示した。この超微粒子は煙の中間領域に相当する場所で成長したものであり、その外形は中心対称性が良くかつ超微粒子は単結晶であった。したがって、ここで示した外形は、この合金相に対するウルフ多面体に対応するものと考えられる。

バルクの Cu - Zn 合金に対しては、室温では β' 相の方が β 相より安定であることが知られている⁶⁷⁾。本実験においては、高温相の β 相から成る超微粒子の方が β' 相のものより頻繁に成長した。 β 相、 β' 相および γ 相はいずれも b c c 構造であり⁷⁴⁾、それら超微粒子の晶癖はいずれも、b c c 構造に特有な菱形十二面体とそれを変形した2種類の多面体であった。その変形の第一は、Fig. 33 に示すような (1 1 2) 双晶超微粒子であった。この外形は、菱形十二面体を (1 1 0) 面に垂直に (1 1 2) 面で切断し、一方を 180° 回転させて張り合わせたものである。変形の第二は、Fig. 34 に示すように、菱形十二面体が (1 1 1) 方向に沿って縮んだ十二面体であった。

これら菱形十二面体の変形は、 β 相および γ 相に対してしばしば観察された。b c c 構造をもつ純金属に対しても (1 1 2) 双晶超微粒子が観察されたが、その頻度は小さかった⁷⁸⁾。これらの晶癖は明らかに成長形であり、このような成長形が合金相に対して頻繁に現れた

Table 7. Crystal structure and habit of Cu-Zn and Cu-Mg particles with single phase

System	Phase	Structure	Habit
Cu-Zn	α	Disordered fcc	Octahedra with heavy truncation by {100}
			Truncated triangular bipyramids
			Pentagonal decahedra
	β	Disordered bcc	Rhombic dodecahedra
			Dodecahedra shortened along [111]
β'	Ordered bcc (CsCl type)	Rhombic dodecahedra	
		Dodecahedra shortened along [111]	
γ	D8 ₂ -type, bcc (γ -brass type)	Rhombic dodecahedra	
		Dodecahedra shortened along [111]	
		Polyhedra with (112) twin	
η	hcp	Rectangular thin plate	
Cu-Mg	Cu ₂ Mg	C15-type, fcc	Polyhedra bounded by 12 {110}, 8{111} and 24 {113}
			CuMg ₂ Pseudo-hexagonal Dihexagonal prism with heavy truncation by {hk.l}

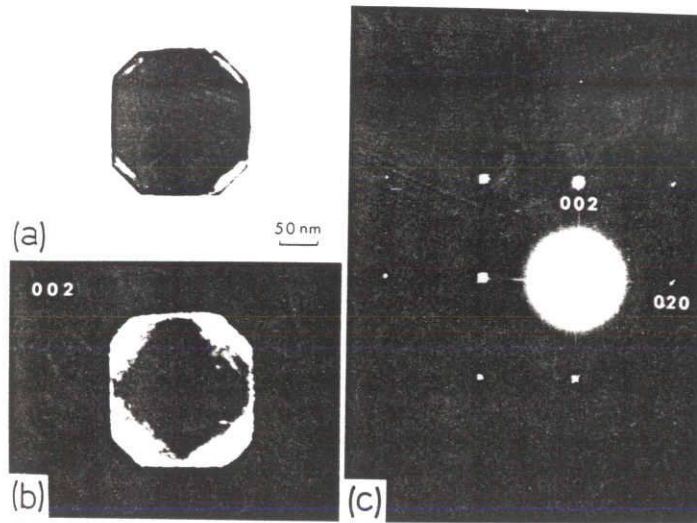


Fig. 32. Cu-Zn particle consisting of α -phase with the lattice parameter of 0.372 nm. The diffraction pattern shows $[100]$ incidence of electron beam for cubic structure. The crystal habit is a octahedron truncated by $\{100\}$ planes.

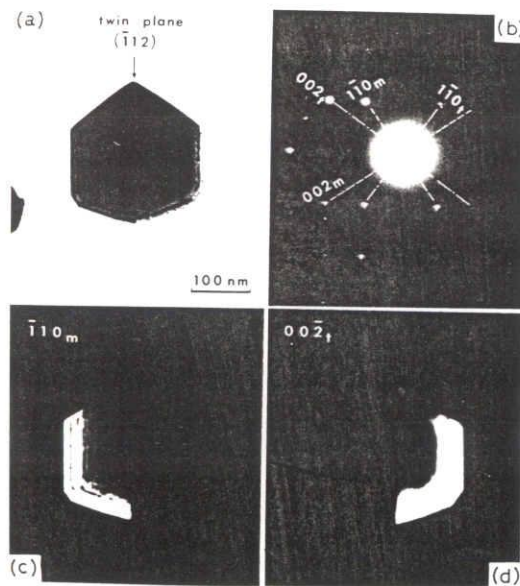


Fig. 33. Cu-Zn particle consisting of β -phase, twinned on (112) plane.

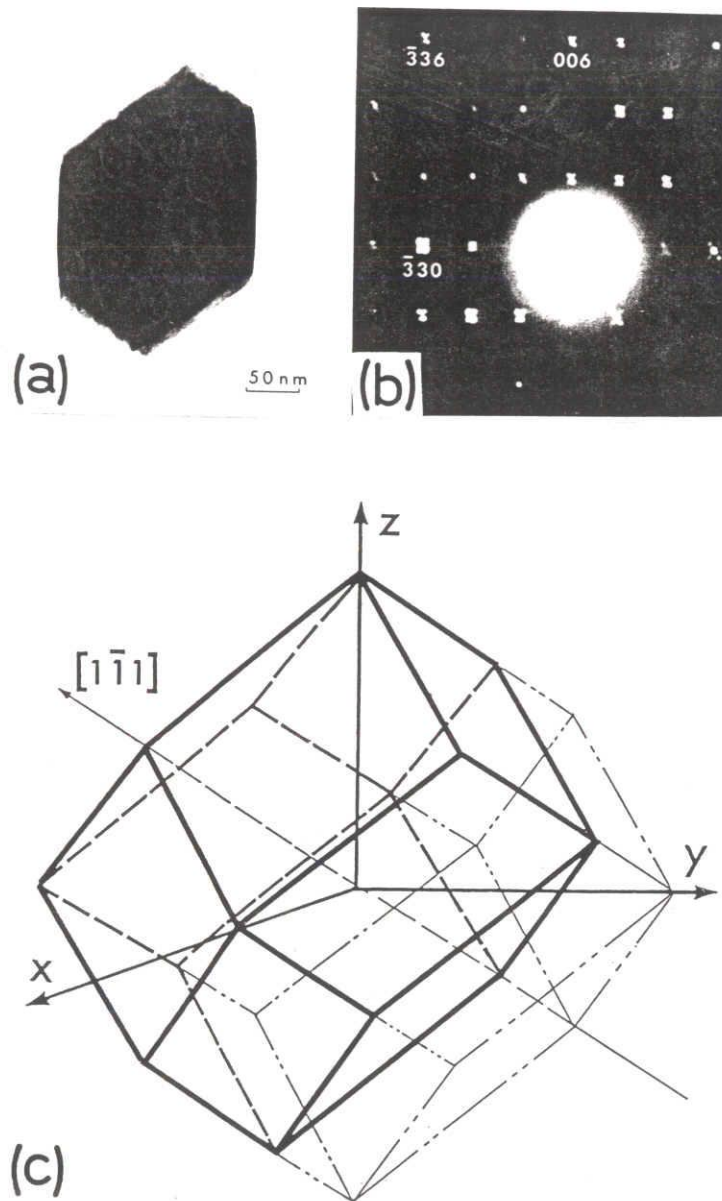


Fig. 34. Cu-Zn particle consisting of γ -phase with the crystal habit of a rhombic dodecahedron shortened along $[1\bar{1}1]$ direction. (a) Bright field image, (b) selected area diffraction pattern and (c) clinographic projection of the particle.

ことから、合金相においては単体金属と比べて結晶欠陥が生じやすく、その欠陥の所に双晶が発生したり、その欠陥の存在により成長速度に異方性が生じたものと推察される。

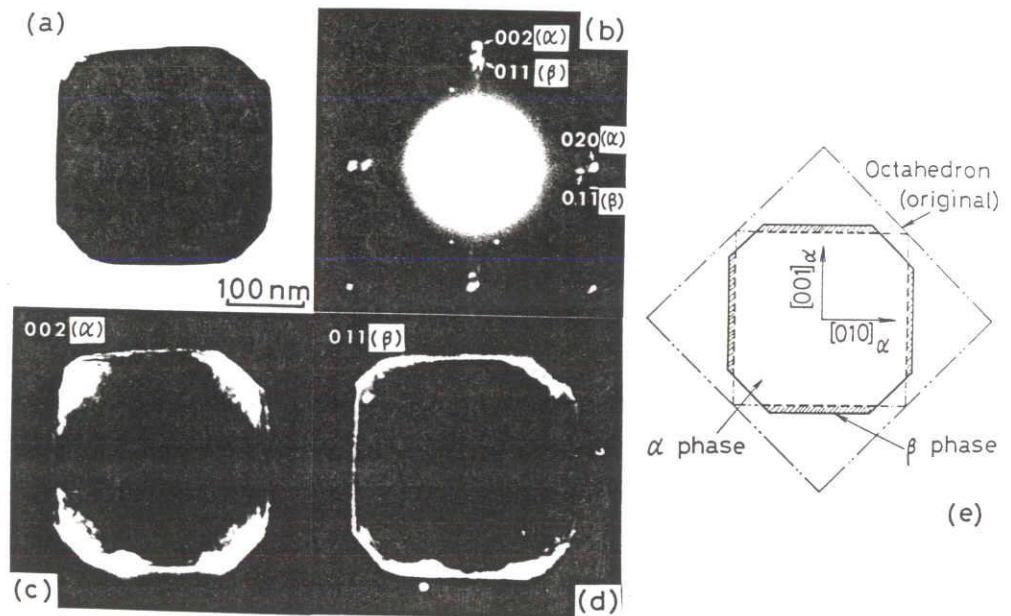
η 相超微粒子は、多くの場合、煙の中央領域と外部領域において成長したが、特に後者の超微粒子はc面を板面とする長方形薄板状の外形を示した。稀に、ひげ結晶状の非常に細長い長方形薄板結晶⁷⁹⁾も観察された。

5. 1. 3 二相から成るCu-Zn超微粒子

Fig. 35は、 α 相および β 相の二相から成る超微粒子を示す。両相の方位関係は(b)からわかるように、 $(100)[001]_{\alpha}$ // $(100)[011]_{\beta}$ であった。暗視野像からわかるように、 β 相は α 相の回りに存在しており、 α 相の体積の方が β 相の体積よりはるかに大きかった。 α 相内部が暗く見えるのは電子線の吸収効果のためである。超微粒子の外形は、一見すると角の丸くなった立方体のように見えるが、著しく面取りされた正八面体であった。この外形は、すでに α 相超微粒子に対して述べたものと同じである。

Fig. 36は、 β 相および γ 相の二相から成る超微粒子を示す。その外形は菱形十二面体の変形である。両相は平行方位関係を示し、 γ 相が二つの領域に別れて β 相の内部で析出していた。この超微粒子では、 β 相の体積の方が γ 相の体積よりかなり大きかった。

これら2種類の二相共存超微粒子においては、一方の相が他方の相の内部の中に存在しており、その外形は単相超微粒子の外形と一見して区別がつかなかった。このような二相共存形態は、二つの観点から検討する必要がある。一つは、表面エネルギーと界面エネルギーとの和を極小にするような形態が実現されたと見る、熱平衡論的な観点で



F i g . 3 5 . Cu-Zn particle consisting of α and β phases. Bright field image (a), selected area diffraction pattern (b), dark field images taken with 002 spot of α phase (c) and 011 spot of β phase (d), and the crystal habit projected along [100] direction (e).

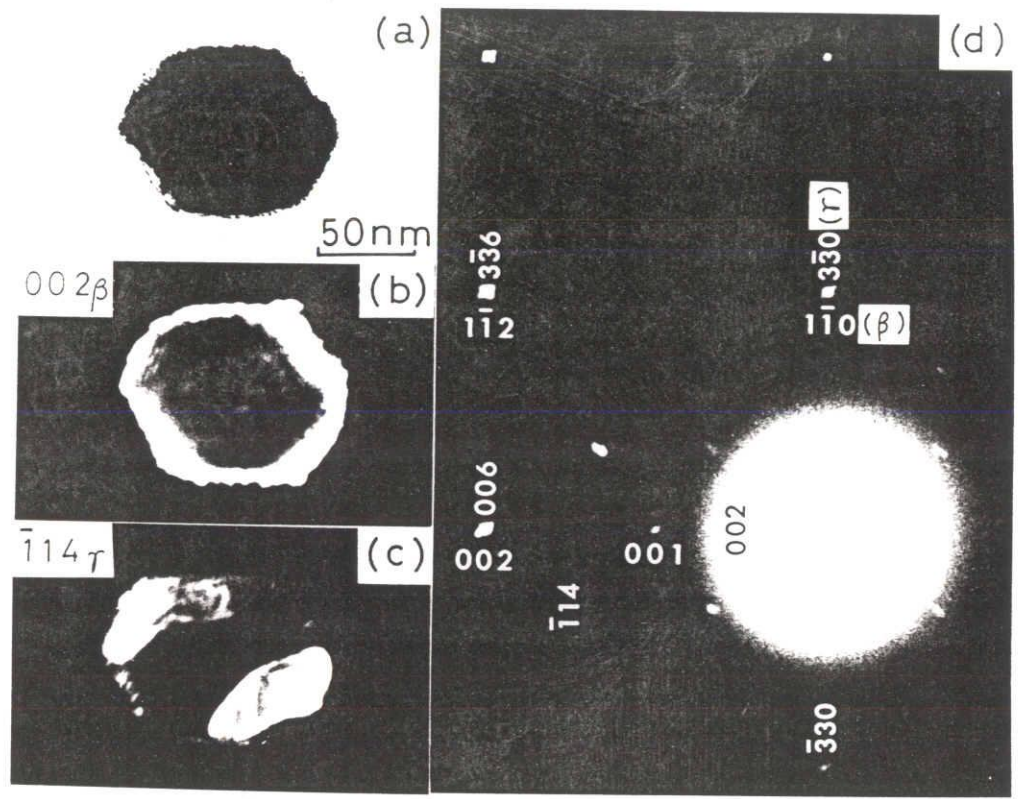


Fig. 36. Cu-Zn particle consisting of β and γ phases. Bright field image (a), dark field images taken with 002 spot of β phase (b) and $\bar{1}14$ spot of γ phase (c), and selected area diffraction pattern showing $[110]$ incidence (d).

ある。上記の例においては、その外形面は表面エネルギー極小の条件をほぼ満たしているように見える。なぜなら、その結晶構造に特有な晶癖を示しているからである。ただ、いずれも界面エネルギーが極小になっていない。なぜなら、境界面の面積が最小になっていないからである。

他の一つは、超微粒子の成長過程、とりわけ二元蒸気からの凝縮後の冷却過程における二種原子の相互拡散の観点である。Fig. 35 および Fig. 36 の超微粒子の組成は、それぞれ、Fig. 37 に示す相図⁶⁷⁾の中に描かれた線①および線②の付近である。いずれの超微粒子においても、二つの相の間には特定な方位関係が認められた。この結果は、高温で生成された単結晶からその後の冷却過程において他の相が析出したためであると考えられる。すなわち前者の超微粒子においては、高温において生成した α 相単結晶から、粒子の外部に向けて β 相結晶が析出したものと考えられ、この場合にはZn原子の拡散は粒子の外側に向かって行なわれたことになる。後者の超微粒子においては、 β 相単結晶から粒子内部において γ 相結晶が析出したものと考えられ、Zn原子の拡散の向きは前者の例とはむしろ逆である。バルクのCu-Zn合金におけるZn原子とCu原子の相互拡散の問題は調べられつつあるが⁸⁰⁾、本実験において得られた二相共存形態と比較検討できるような報告はまだなされていない。

5.2 Cu-Mg系

5.2.1 Cu-Mg超微粒子の成長

Cu-Mg系の場合も、近接した二つの蒸発源からMgとCuとを

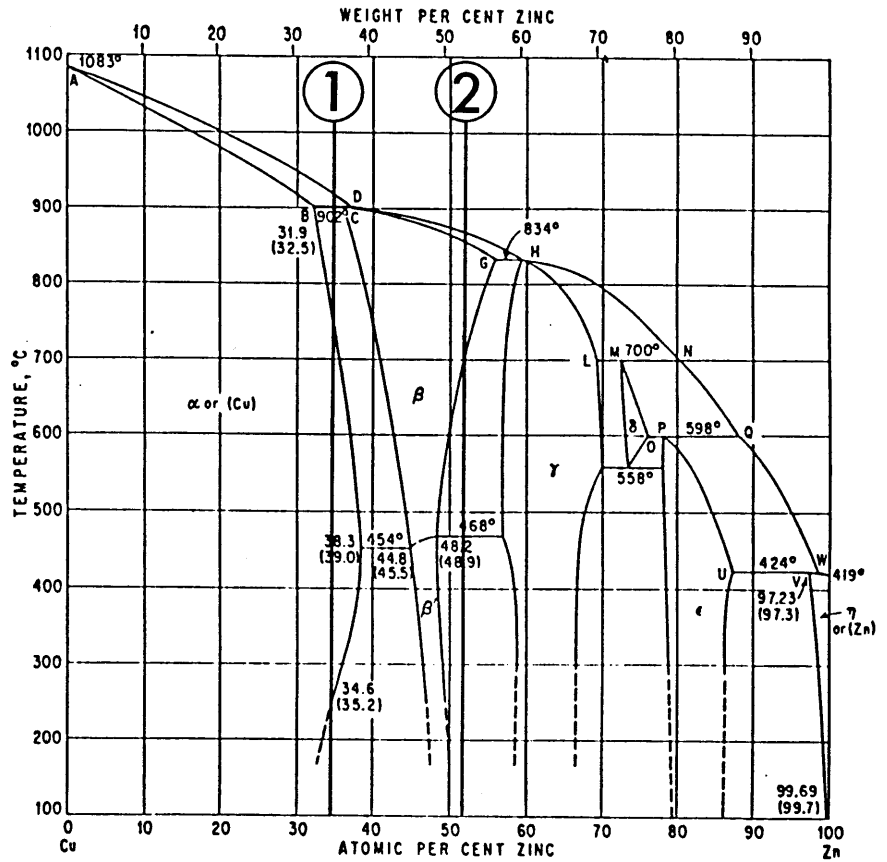


Fig. 37. Phase diagram for Cu-Zn system⁶⁷⁾. Lines ① and ② correspond to the composition of the particles shown in Fig. 35 and Fig. 36, respectively.

別々に蒸発したが、生じた煙は、Mgの煙がCuの煙を取り囲むという二重構造を示した。Fig. 38は、成長した超微粒子全体のX線回折法による解析結果を示す。Cu-Mg系⁶⁷⁾にはCu₂Mg相とCuMg₂相⁸¹⁾の二つの金属間化合物があり、これらとCuおよびMgとの間において3組の共晶反応が形成されることが知られている。ここで示したX線解析結果から、これら四つの相すべてが同時に成長したことがわかる。

5. 2. 2 単相から成るCu-Mg超微粒子

Cu₂Mg相超微粒子およびCuMg₂相超微粒子は共に、多くの場合、ほぼ球状の外形を示し、明確なファセットをもつ超微粒子は稀にしか観察されなかった。この結果から、これらの合金相に対するウルフ多面体は、大きな面指数をも含む多くの外形面により囲まれた多面体であると推察した。本実験においてその晶癖を検討できたのはわずか数例であり、その結果はTable 7にまとめてある。

Fig. 39は、Cu₂Mg相の超微粒子の電子顕微鏡像と、その輪郭の角度をもとに推定した外形の模式図を示す。Cu₂Mg相の超微粒子はほとんどの場合〔110〕方位を与え、その外形面として{110}面が最も優位であることがわかった。fcc構造をもつCu₂Mg相超微粒子の外形面として{110}面が優位であったという結果は、{110}面上の原子数密度が{111}面上のそれより大きく⁸²⁾、そのために{110}面の表面エネルギーが{111}面のそれより小さくなるからであると考えられる。また、Cu₂Mg相超微粒子には、fcc構造に特有な(111)双晶面がしばしば観察された。

Fig. 40および41は、CuMg₂相超微粒子に対して、電子

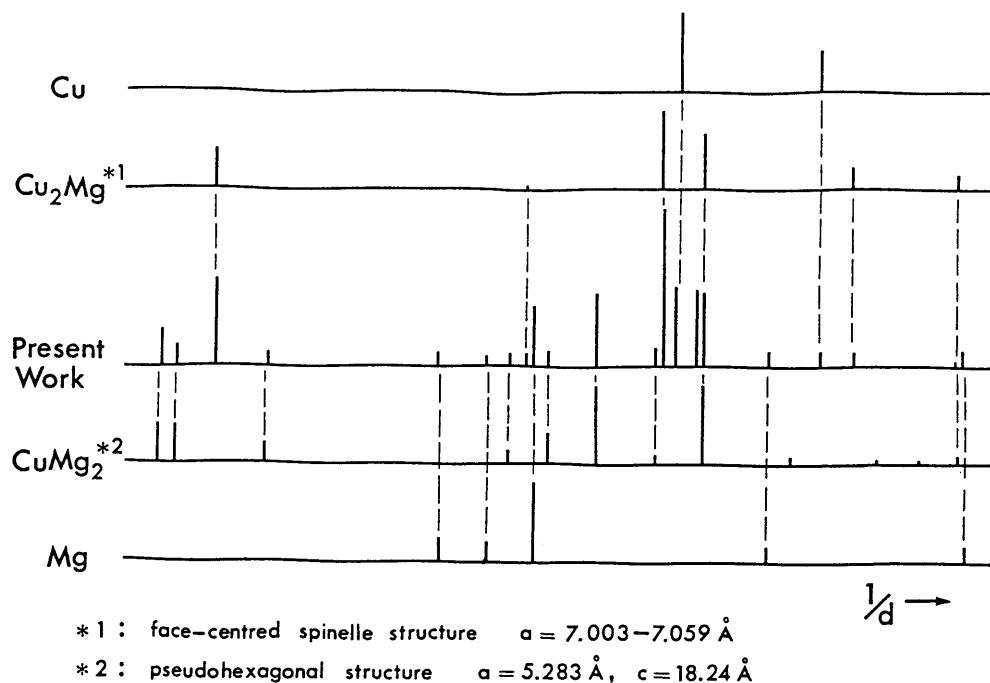


Fig. 38. X-ray analysis for Cu-Mg particles prepared by evaporating Cu and Mg metals separately from two sources in an atmosphere of Ar 20 Torr.

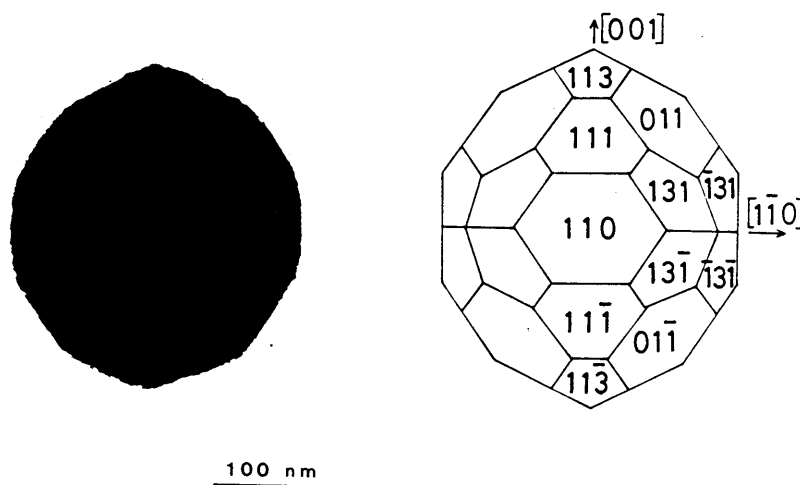


Fig. 39. Cu-Mg particle consisting of Cu_2Mg phase with the crystal habit of a polyhedron bounded by 12 $\{110\}$, 8 $\{111\}$ and 24 $\{113\}$ planes.

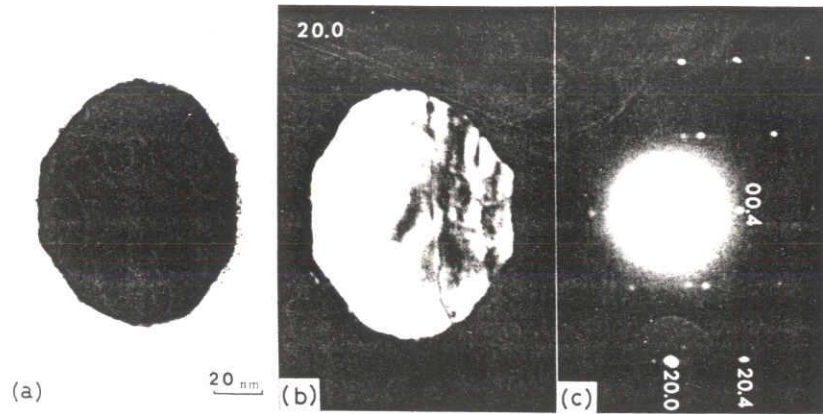


Fig. 40. CuMg_2 -phase particle. The diffraction pattern (c) shows $[010]$ incidence of electron beam for pseudo-hexagonal structure. The dark field images (b) was taken with 20.0 reflection.

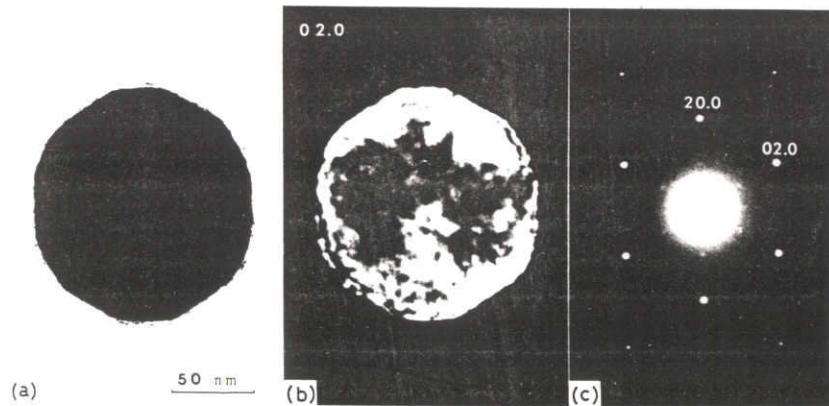


Fig. 41. CuMg_2 -phase particle. $[001]$ incidence.

線がそれぞれ、 $[010]$ および $[001]$ 方向から入射した場合における電子顕微鏡像および電子回折像を示す。Fig. 40からわかるように、 $[010]$ 入射の場合には、 (20.0) スポットによる暗視野像中に (00.1) 面間隔に対応する格子縞が局所的に見られた。また $[001]$ 軸に垂直な面欠陥を示すコントラストも見られた。この欠陥を反映して、回折斑点はストリーク状を呈していた。また、Fig. 41で示したように、 $[001]$ 入射の場合の超微粒子の輪郭から、 $\{11.0\}$ 面の方が $\{10.0\}$ 面より優位であることがわかった。これらの観察結果から、 CuMg_2 相超微粒子の外形は、2枚の $\{00.1\}$ 面、6枚の $\{10.0\}$ 面および6枚の $\{11.0\}$ 面で囲まれた十二角柱を $\{hk.1\}$ 面で面取りした多面体であると推定した。

5. 2. 3 二相から成る $\text{Cu}-\text{Mg}$ 超微粒子

Cu_2Mg 相と CuMg_2 相の二相から成る超微粒子に対しては、両相の方位関係および超微粒子の外形は、多くの場合、明らかにできなかった。そのなかに、 Cu_2Mg 相が粒子内部に存在し、両相の方位関係が $(110)[001]_{\text{Cu}_2\text{Mg}} // (00.1)[120]_{\text{CuMg}_2}$ であるような超微粒子が観察された(Fig. 42)。

CuMg_2 相および Mg 相の二相から成る超微粒子に対しては、次の2種類の形態が観察された。一つは、 Mg 板状結晶の外形面の一部が CuMg_2 相により囲まれているような形態である。Fig. 43に示した超微粒子では、 Mg 相は薄い円板状であり、その周囲を CuMg_2 相が $[010]$ ファイバー方位をもって取り巻いていた。この超微粒子は、煙の外部領域において成長した。したがって、この超微粒子においては、最初に成長した Mg の六角板状結晶の周辺部が Cu

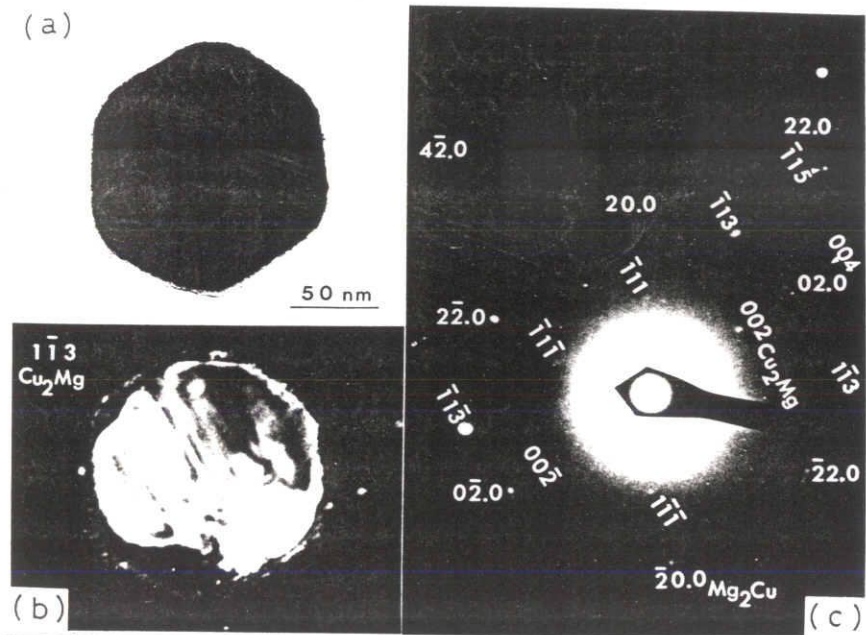


Fig. 42. Cu-Mg particle consisting of Cu_2Mg and CuMg_2 phases. The diffraction pattern (c) shows $[110]$ incidence for Cu_2Mg and $[001]$ for CuMg_2 . The dark field image (b) was taken with $11\bar{3}$ spot of Cu_2Mg .

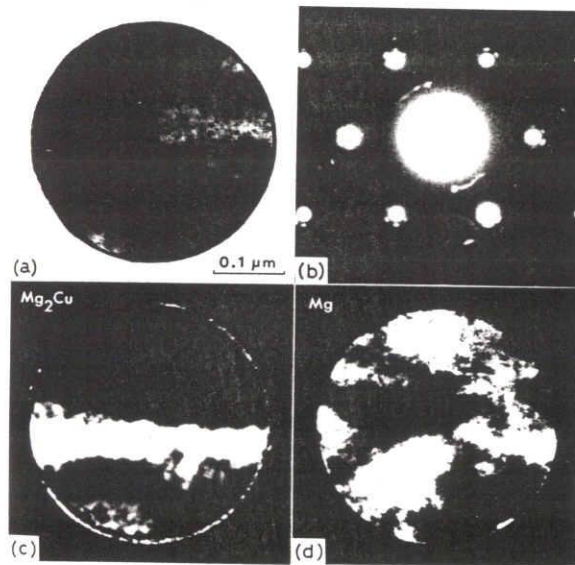


Fig. 43. Cu-Mg particle consisting of CuMg_2 and Mg phases. The diffraction pattern (b) shows $[001]$ incidence for Mg and $[010]$ fiber orientation for CuMg_2 . The dark field images (c) and (d) were taken with CuMg_2 and Mg spots, respectively.

の蒸気により合金化されることにより、円板状になったものと考えられる。この他に、Mg六角薄板の二つの辺だけにCu₂Mg相が付着したような超微粒子とか、Mg十二角薄板の周囲にCu₂Mg相が付着したような超微粒子も観察された。この種の超微粒子に対しては、二元蒸気からの凝縮を経てはいないと考えられ、本実験における例外的な成長過程とすることができる。

他の一つは、Mg六角厚板状結晶の一つの柱面側から、CuMg₂相がMg相の内部にまで食い込んでいるような形態である。Fig. 44はその典型的な例を示す。組成が異なる場合にも、Fig. 45に示すように、両相は二つの部分に別れて存在していた。いずれの超微粒子においても、図に示した電子顕微鏡写真においてコントラストのより黒い部分がCuMg₂相であった。特に注意すべき点は、両相の間にはバルクでよく見られるいわゆる共晶組織が認められなかったことである。この種の超微粒子では、Mg相に対して〔001〕入射の場合には、CuMg₂相に対して常に〔010〕入射を与え、さらに〔210〕_{Mg}方向と〔001〕_{CuMg₂}方向との間には、多くの場合、数度のずれが認められた。

バルクの相図⁶⁷⁾においてはCuMg₂相とMg相とは共晶反応を形成することが知られているにもかかわらず、この二つの相から成る超微粒子内には共晶反応を示唆するような組織は観察されなかった。ただ、二相間に特定な方位関係が認められたことは、これらの超微粒子が二元融液からの凝固を経て成長したことを示唆している。したがって、これらの超微粒子に対してはその粒径が小さいために、凝固に際して単に二つの部分に分離したものと考えられる。

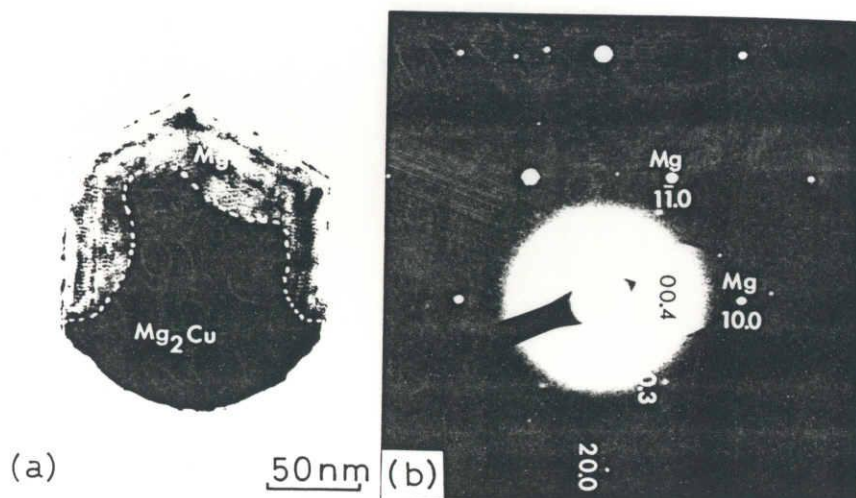


Fig. 44. Cu-Mg particle consisting of CuMg_2 and Mg phases. (a) Bright field image and (b) selected area diffraction pattern showing $[010]$ incidence for CuMg_2 and $[001]$ for Mg.

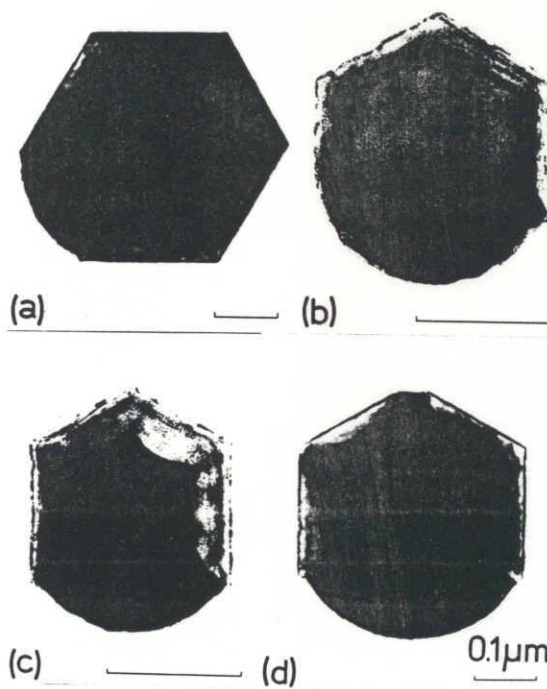


Fig. 45. Cu-Mg particle consisting of CuMg_2 and Mg phases. The Mg concentration becomes larger in the order, (a), (b), (c) and (d).

第 6 章 ま と め

6. 1 合金超微粒子の成長

本研究においては、Cu - Au系、Cu - Al系、Cu - Zn系およびCu - Mg系という4種類の二元合金系超微粒子の成長について調べた。このうち、Cu - Au系およびCu - Al系に対して、超微粒子の組成が煙の横断面においてほとんど一様であったという結果は、これら超微粒子が一様な二元蒸気からの凝縮を経て成長したことを意味している。この場合、ガス蒸発法において成長する超微粒子の組成について次の結論を得ることができる。

蒸発源から出た金属蒸気は、雰囲気ガスにより抑えられて蒸発源近傍に多く存在する。ここで凝縮が起こり、成長した超微粒子は雰囲気ガスの対流によって上方へ運ばれる。蒸発源近傍で結晶化が起こって蒸気が消費されると、新たに蒸発源から蒸気が供給されるという繰り返しをすることになる。したがって、2種類の金属蒸気の使用は、互いに相手の成分金属の蒸発に影響を及ぼす。特に、 P/\sqrt{M} の低い物質の使用は高い物質の蒸発を抑える方向に作用する。また共晶反応あるいは包晶反応を示したり、金属間化合物を形成するような二元系の場合には、 ρ の値よりむしろ反応そのものあるいは化合物の生成自体が、成分金属の蒸発速度を左右するものと考えられる。

Cu - Zn系においては、Cu煙の内部領域でZnを蒸発したにもかかわらず、Znの平衡蒸気圧が非常に高くその蒸気領域が広いため、Zn蒸気の中でCuを蒸発したことになった。結局、Cu - Zn合金超微粒子は、二元蒸気からの凝縮を経て成長したと考えた。した

がって、本実験で取り扱った4種類の二元合金系とも、Cu-Mg系で述べた一部の例外を除いて、二元蒸気からの凝縮を経て超微粒子が成長したことになる。

次に凝縮後の冷却過程についてまとめてみる。Cu-Au系では、常に高温相の無秩序構造をもつ超微粒子のみが成長し、室温で安定な規則構造は成長した超微粒子を熱処理してはじめて観察された。またCu-Zn系では、高温相である無秩序構造の β 相が室温相である規則構造の β' 相より多く観察された。したがって、ガス蒸発法においては高温相の超微粒子が成長し、そのまま急冷効果により焼入れされたと言っていることができる。事実、Au-Ni超微粒子⁵⁰⁾では、バルクで知られている二相分離はまったく起こらないし、Fe-Pd系⁵¹⁾では、高温相の超微粒子が成長する、と報告されている。

Cu-Zn系において、二つの相が共存する超微粒子では、両相の間には特定の方位関係が認められた。この結果は、高温で生成された一つの相から成る結晶から、その後の冷却過程において他の相が析出したためであると考えた。またCu-Mg系において、CuMg₂相とMg相とから成る超微粒子内には、共晶反応を示唆するような組織は観察されなかった。しかし、両相の間に特定の方位関係が認められたことから、超微粒子が二元融液からの凝固を経て成長し、超微粒子の粒径が小さいために、凝固に際して単に二つの部分に分離したものと考えた。

6.2 合金超微粒子の晶癖

本研究における4種類の合金超微粒子すべてについて、単体金属超微粒子^{1, 23)}と同様に、結晶構造を反映した晶癖が観察された。しか

し、合金相に特有ないくつかの結果も見い出されたので、それをまとめてみることにする。

晶癖について述べる際、まずは成長形か熱平衡形かを区別する必要がある。熱平衡形の場合には、与えられた体積に対して表面エネルギーが極小になるような外形面が現れることが知られている^{28,44)}。単体金属超微粒子に対しては、林ら³²⁾、斉藤ら^{26,83)}および美浜ら²⁷⁾によりすでに検討されているように、煙の中間領域で成長する超微粒子は熱平衡形を反映した晶癖を示すと考えられている。また外部領域で成長する超微粒子は成長形を示すものが多い^{32,43)}。ここでは、煙の中間領域に相当する場所で成長した超微粒子が示すような、対称性が良くかつ球形に近い外形⁴³⁾を仮に熱平衡形とみなして、主に熱平衡形についてまとめることにする。

〔1〕Cu-A1超微粒子は、A1含有率の増加に伴い明確な晶癖を示さなくなったが、これはA1超微粒子が表面汚染に非常に敏感であること⁷³⁾を反映しているものと考えた。

〔2〕Cu-Au系では、合金相よりほぼ純粋なAuの超微粒子の方が明確な晶癖を示したことから、合金化により表面エネルギーの異方性が減少すると結論した。

〔3〕Cu-Zn系の α 相超微粒子はfcc構造を示したが、その晶癖は著しく面取りされた($R \sim 37\%$)正八面体であり、この外形はこの合金相に対するウルフ多面体に対応するものと考えた。

〔4〕fcc構造のCu₂Mg相超微粒子において、外形面として{110}面が優位であった結果から、{110}面の方が{111}面よりも表面エネルギーが小さいと考えた。

〔5〕超微粒子内に二相が共存する場合、その晶癖は二相共存形態により大きく異なった。すなわち、Fig. 35、Fig. 36およびFig. 42に示した超微粒子の場合には、一つの相が他の相の内部

に存在したため、その外形は単相超微粒子の外形と一見して区別がつかなかったのに対し、Fig. 44 および 45 に示した超微粒子の場合には、二つの相の部分を外見的に区別することができた。このような二相共存形態は、熱平衡論的な観点と 2 種原子の相互拡散の観点とから検討する必要があると考えた。

〔6〕最後に、Cu-Zn 系に限って成長形について触れておく。 β 相および γ 相の超微粒子は、変形された菱形十二面体の晶癖を示し、また η 相超微粒子は、非常に細長い長方形板状の晶癖を示した。このような成長形が合金相に多く現れたことから、合金相に生じた結晶欠陥のために、双晶が発生したり、成長速度に異方性が現れたものと推察した。

第II部 アルカリハライド二成分系 超微粒子の成長

第1章 序

第I部においては、主に、二元合金超微粒子の成長を調べた。しかし、合金超微粒子の成長過程の解明にはいくつかの理由により困難を伴った。その理由とは、成分金属の蒸気圧の差異に起因する組成の問題、系によっては非常に多くの相が存在するために同定に不明確さが残る問題、種々の結晶構造を反映して晶癖が多様となる問題、あるいは急冷効果を強く受ける問題などである。

一方、アルカリハライドでは比較的簡単な相図を形成する二成分系が多く、その成分物質の平衡蒸気圧も同程度であり、また結晶構造もNaCl型とCsCl型の2種類しか存在しない。したがって二成分系超微粒子の成長過程を調べるのに適した材料であると予想される。

ガス蒸発法で作製されるアルカリハライド超微粒子に関する報告は全くない。本研究と多少とも関連すると思われる研究は、〔1〕アルカリハライド・クラスターに関する研究^{84, 85, 86}、〔2〕凍結真空乾燥法により作製されるNaCl微粒子に関する研究⁸⁷、〔3〕光吸収スペクトル法を用いたバルクのNaCl-KCl結晶の二相分離に関する研究⁸⁸、である。特に〔3〕においては、二相分離した結晶粒が小さいために分離形態そのものは明らかにされていない。

本研究においては、NaCl、NaBr、KCl、KBr、RbCl、RbBrおよびCsClの内の二つを成分とする、合計19種類

の二成分系について超微粒子を作製した。これら二成分系の相図は、多くの研究者⁸⁹⁻¹⁰⁴⁾により調べられている。本研究で扱った二成分系を、その特徴にしたがって五つのグループに分類してTable 1に示してある。第1グループは室温においても全率固溶体を形成するもの、第2グループは高温で全率固溶体を形成し、室温では二相分離するもの、第3グループは共晶反応を形成するもの、第4グループは4種類のイオンを含み、室温では全率固溶体を形成しないものである。第5グループはCsCl型構造とNaCl型構造とから成る二成分系である。以下の第4章から第8章においては、これらのグループ毎に超微粒子の形態等の特徴を述べ、それをもとに成長過程を検討する。最後に第9章において、アルカリハライド二成分系超微粒子の特徴をまとめ、さらにガス蒸発法におけるその成長過程全般についてまとめる。

Table 1. Classification of binary alkali halide systems investigated in this experiment and composition of starting materials

Group	Characteristics	System	References	Composition of starting materials
1	Complete solid solution	KCl-KBr	90,91,97,99,103	33,50,67 mol% KBr
		KCl-RbCl	89,90,96,97	10,50,90 mol% RbCl
		KCl-RbBr		33,50,67 mol% RbBr
		KBr-RbCl		33,50,67 mol% RbCl
		KBr-RbBr	90,94	33,50,67 mol% RbBr
		RbCl-RbBr	90,99	33,50,67 mol% RbBr
2	Phase separation	NaCl-KCl	88,90,96	20,33,40,50,60,67,80 mol% KCl
		NaBr-KBr	90,92,94,100,101	5, 10,17,33,50,67,90 mol% KBr
		NaCl-NaBr	90,92,93,99,102	10,20,33,50,67,80,90 mol% NaBr
3	Eutectic reaction	NaCl-RbCl	89,96,98	10,33,50,80,90,95 mol% RbCl
		NaBr-RbBr	90,94,100	10,20,33,40,50,67,90 mol% RbBr
4	Quaternary systems	NaCl-KBr		33,50,67 mol% KBr
		NaBr-KCl		33,50,67 mol% KCl
		NaCl-RbBr		33,50,67 mol% RbBr
		NaBr-RbCl		33,50,67 mol% RbCl, two boats
		CsCl-KBr		33,60,67 mol% KBr, two boats
5	CsCl-type and NaCl-type	CsCl-NaCl	89,96	20,33,50,67,80,90 mol% NaCl
		CsCl-KCl	89,90,96,98	10,33,50,67,90 mol% KCl
		CsCl-RbCl	89,90,95,96,104	10,33,50,67,70,80,90,95 mol% RbCl

第 2 章 実 験 方 法

2. 1 超微粒子の作製方法

超微粒子の作製に用いた蒸発装置および作製の手順は、第 I 部と全く同様である。本実験で用いた粉末状のアルカリハライド材料の純度と、それぞれの材料に対する 1000°C における P/\sqrt{M} の値^{69, 105}) を Table 2 に示す。この表からわかるように、本研究で取り扱う材料の P/\sqrt{M} の値はほぼ等しく、これらの二成分系においてはほぼ一定組成の超微粒子が成長するものと期待される。したがって、特別の目的がある場合を除き、蒸発は常に一つのタングステンボートから行なった。蒸発材料としては、Table 1 の右欄に示したような組成になるよう秤量して、2種類の粉末をよく混合したものをを用いた。蒸発源温度は、多くの場合、約 1000°C とし、雰囲気ガスは Ar ガス $10 \sim 20 \text{ Torr}$ とした。参考として、単体物質も同一条件で蒸発した。一度の実験においては約 200 mg の材料を蒸発したが、その場合、全蒸発時間 τ は 100 秒程度であった。NaBr-RbCl 系と CsCl-KBr 系の場合にのみ、アニオンとカチオンの交換を調べる目的で、水平に 10 mm だけ離してセットした二つの蒸発源から各成分塩を同時蒸発する方法も併用した。

2. 2 捕集方法と観察方法

電子顕微鏡観察用の試料超微粒子は、蒸発源からの垂直距離 $D = 4$

Table 2. Purity of alkali halides used in this experiment and the equilibrium vapor pressure (P) at 1000 °C, molar weight (M) and P/\sqrt{M} for them.

Material	Purity (%)	P (Torr)	M	P/\sqrt{M}
NaCl	99.99	9 ^{a)}	58	1.2
NaBr	99.99	23 ^{b, c)}	103	2.3
KCl	99.99	15 ^{a)}	75	1.7
KBr	99.99	22 ^{b)}	119	2.0
RbCl	99.9	23 ^{a)}	121	2.1
RbBr	99.999	28 ^{b, d)}	165	2.2
CsCl	99.99	54 ^{a)}	168	4.2

a) Ref. 69.

b) Ref. 105.

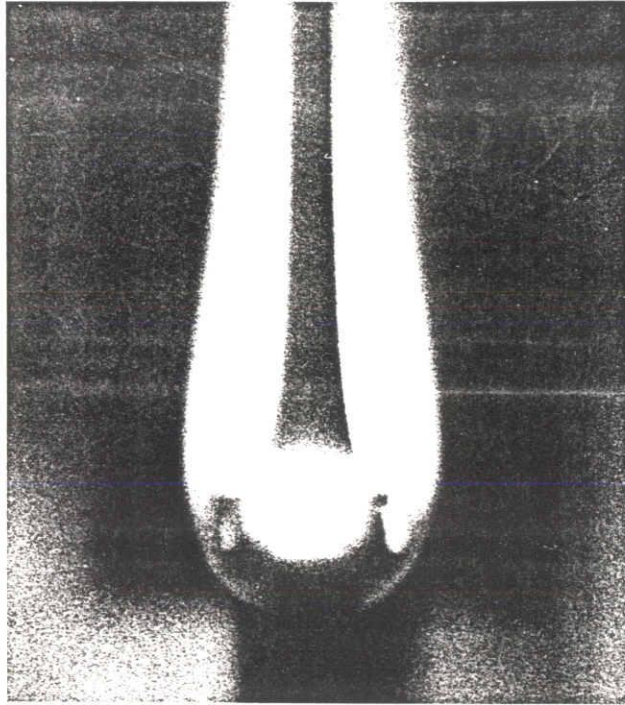
c) Temperature range 1138 ~ 1394 °C.

d) Temperature range 1050 ~ 1365 °C.

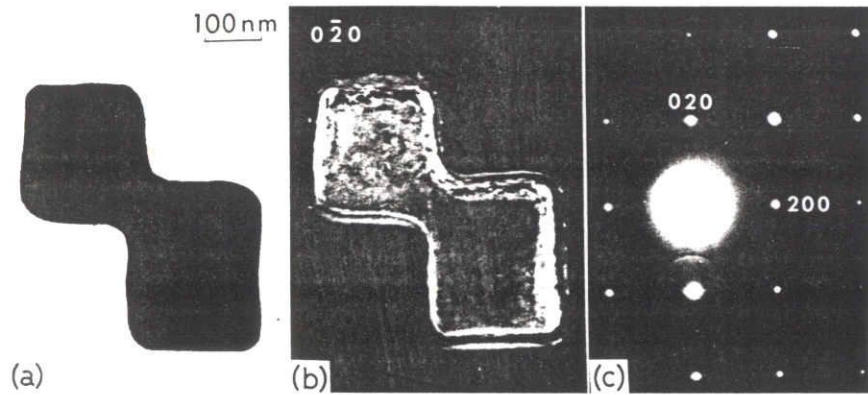
0～80 mmにおいて、煙の横断面における種々のLの位置で捕集した。超微粒子の組成変化を調べる目的で、一度の蒸発に際して蒸発の進行中に間欠的に3回捕集した。超微粒子はJEM-100S型電子顕微鏡（加速電圧100 kV）を用いて観察した。二相共存形態の観察には暗視野法も採用した。特に傾斜ステージ（±60°傾斜かつ360°回転）を用いることにより、超微粒子の三次元的外形の決定および二相間の境界面の形態観察を行なった。第1グループを除く各グループの超微粒子の組成については、電子顕微鏡観察から得られた外形をもとにチェックをした。また、第I部と同様に、成長した超微粒子全体の結晶構造と格子定数を粉末X線回折法（Co-K α 線）により調べた。

2.3 アルカリハライドの煙

Fig. 1は、NaCl-50 mol% KCl材料をArガス10 Torr中で蒸発した場合に生ずる煙を示す。煙は薄く見える中央部と濃く見える外部の二つの領域から成り、その色は白色であった。このような煙の形態および色は、二成分系の種類とか組成とかにより顕著には変わらなかった。また金属の煙ではしばしば三つの成長領域が肉眼で確認できたが、アルカリハライドの煙では三つの成長領域の明確な区別は、多くの場合、できなかつた。



F i g . 1 . Smoke formed by evaporating the starting material of NaCl-50 mol% KCl in an atmosphere of Ar 10 Torr. $T_s = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$.



F i g . 2 . KCl particle at the transient stage of coalescence growth. (a) Bright field image, (b) dark field image taken with $0\bar{2}0$ spot and (c) selected area diffraction pattern under $[001]$ incidence.

第 3 章 単体超微粒子

3.1 NaCl 型結晶の超微粒子

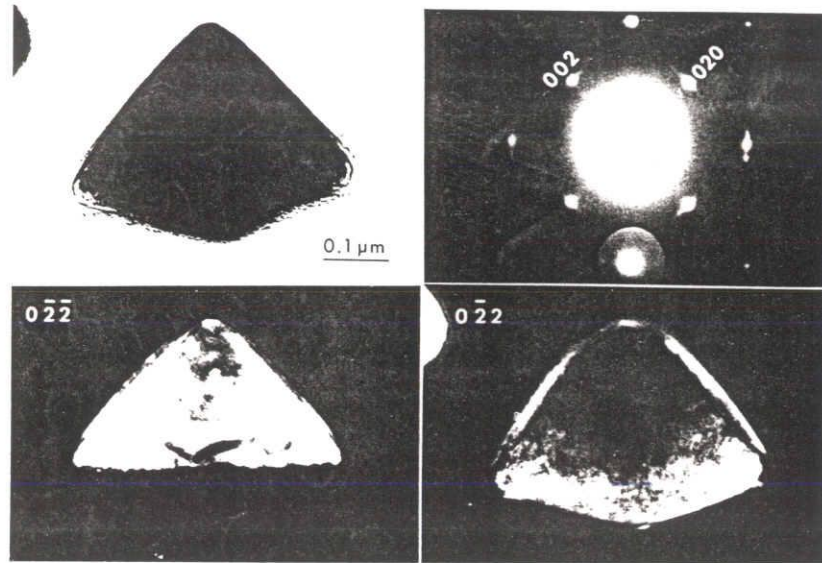
NaCl 型結晶 (NaCl、KCl、RbCl、NaBr、KBr および RbBr) の超微粒子は、バルク結晶と同じ格子定数をもつ通常の NaCl 型構造を示した。その粒径は、多くの場合、100~500 nm のであり、大きいものでは $1\ \mu\text{m}$ に達した。また、いずれの超微粒子も {100} 面で囲まれた立方体あるいは直方体の角が丸くなった外形を示した。この外形は、バルクのアルカリハライド結晶および凍結真空乾燥法により作製された NaCl 超微粒子⁸⁷⁾ の外形と同じである。

上記の超微粒子の他に、次のような特徴をもつ超微粒子も稀に観察された。Fig. 2 は、二つの直方体が互いの角のところで付着したような形態をもった KCl 超微粒子に対する、電子顕微鏡像と電子回折図形を示す。回折図形 (c) および暗視野像 (b) は、この超微粒子が全体として単結晶であることを示している。この種の超微粒子は融合成長の途中段階を与えるものであり、第 I 部において Al に対する例をすでに述べた。他にも、 InO_3 、 WO_3 ²⁰⁾ および Mg⁶³⁾ の超微粒子について報告されている。Fig. 3 は (111) 双晶面をもつ KCl 超微粒子を示す。同じ形態が Mg の燃焼により生ずる MgO 微粒子にも観察されている¹⁰⁶⁾。溶液から成長するバルクの KCl 結晶の場合には、双晶面としては (111) 面より (211) 面と (100) 面が優位であることが知られているが¹⁰⁷⁾、本実験で得られた KCl 超微粒子に対してそのような双晶面は観察されなかった。

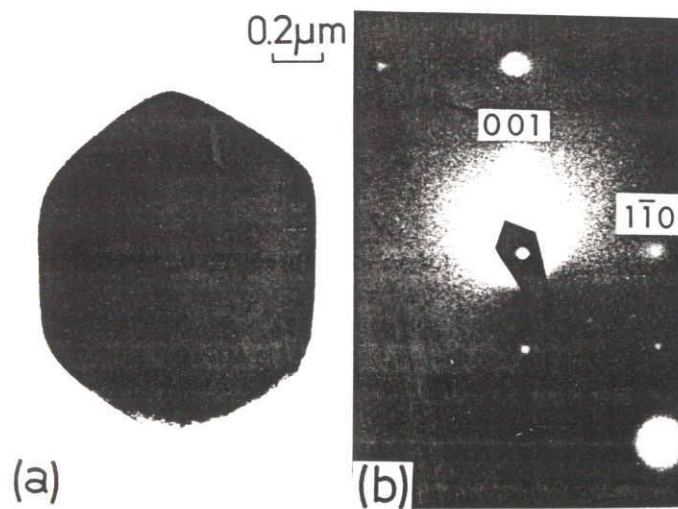
3.2 CsCl超微粒子

CsCl超微粒子はCsCl型構造(α -CsCl、低温相)を示し、その格子定数はバルク結晶と同じであった。その外形としては、bcc構造の超微粒子に特有な菱形十二面体が時々観察されたが(Fig. 4)、多くの超微粒子は球形を示した。球形の超微粒子が多く成長したのは、CsClの融点(646°C)と比べてかなり高い蒸発温度(約1000°C)に起因しているものと思われる³²⁾。

上記の超微粒子の他に、NaCl型構造(β -CsCl、高温相)¹⁰⁸⁾を示すCsCl超微粒子が稀に観察され、その外形は複雑な多面体であった。 β -CsCl構造の超微粒子の外形が複雑な多面体になったことに対する理由は、まだ明らかにされていない。



F i g . 3 . KCl particle twinned on (111) plane.



F i g . 4 . α -CsCl particle with the crystal habit of a rhombic dodecahedron.

第 4 章

第 1 グループ超微粒子 (全率固溶体系)

第 1 グループには、K C l - K B r 系、K C l - R b C l 系、K C l - R b B r 系、K B r - R b C l 系、K B r - R b B r 系および R b C l - R b B r 系の六つの二成分系が属しており、これらはいずれも室温において全率固溶体を形成する。その超微粒子は、通常の N a C l 型構造を示す単相から成っていた。F i g . 5 は、種々組成の蒸発材料から成長した超微粒子の格子定数をまとめたものである。この図からわかるように、いずれの場合も、格子定数の組成依存性は、ベガードの法則から正の側にずれる傾向を示した。一方、全率固溶体を形成するバルクのアルカリハライド二成分系結晶の場合、その格子定数はベガードの法則にほぼ従うことが知られている^{90, 91)}。超微粒子の格子定数が大きくなった理由としては、主に二つのことが考えられる。一つは、一般に二成分系超微粒子の組成は必ずしも一様でなく、したがって、蒸発材料の組成と一致しないことである。しかし、第 1 グループの二成分系の各成分に対する P / \sqrt{M} の値は、Table 2 に示すように、ほぼ等しく、したがって蒸発中ほぼ一様な組成の超微粒子が成長したと期待することができる。実際、これら超微粒子に対する X 線回折ピークはシャープであり、超微粒子の組成は一様であったと考えられるため、組成のずれによる影響は無視することができる。他の一つは、超微粒子内に存在すると思われる格子欠陥による影響である。本実験に関連するイオンの半径は、Table 3 に示すように、最大のもは最小のもの 2 倍以上あり、それらが固溶体を形成する際に何らかの格子欠陥を生ずる可能性が高い。事実、固溶体超微粒子の中には、F i g . 6 に示すように、非常に細長い直方体あるいは角や面の一部が欠けた直方体といった外形を示すものが観察され、これらは

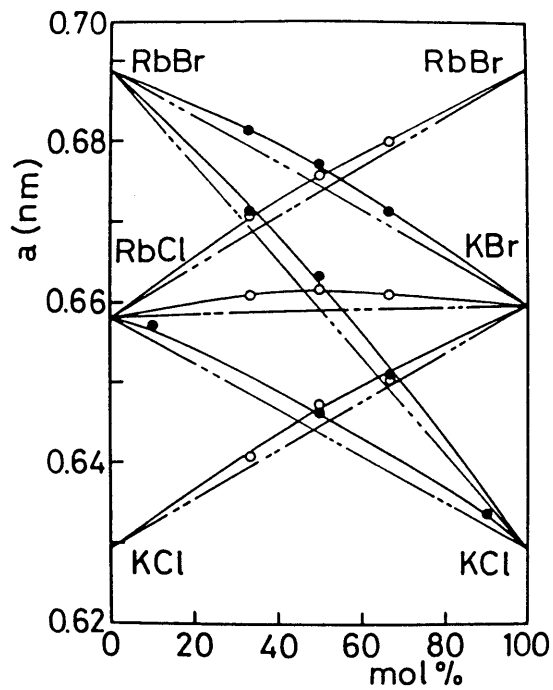


Fig. 5. Lattice parameter of fine particles belonging to the first group. The abscissa gives the composition of starting material in mol%.

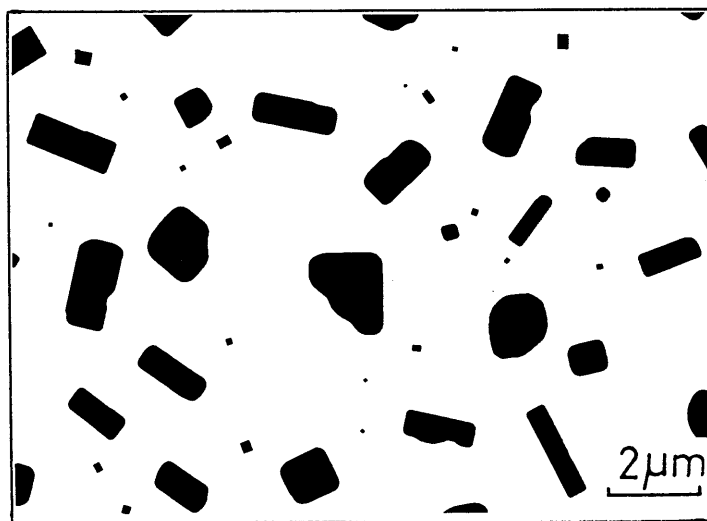


Fig. 6. Electron micrograph of KCl-50 mol% RbCl particles showing the crystal habit of a slender rectangular parallelepiped with imperfections.

結晶欠陥の存在の下で気相成長したことを反映している。また、後述するように、その他のグループの二成分系に対しても、固溶体相から成る超微粒子の電子顕微鏡像には、結晶欠陥を示すコントラストが観察された。欠陥の詳細については本実験では明らかにできなかったが、これら欠陥の存在が超微粒子の格子定数をわずかに増大させたものと考えられる。

T a b l e 3 . Ionic radius (Å)

Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	Br ⁻
0.95	1.33	1.48	1.69	1.81	1.95

第 5 章

第 2 グループ 超微粒子 (二相分離系)

第 2 グループには $\text{NaCl} - \text{KCl}$ 系、 $\text{NaBr} - \text{KBr}$ 系および $\text{NaCl} - \text{NaBr}$ 系の 3 種類の二成分系が属しており、これらはいずれも高温において全率固溶体を形成する。ここではまず、それぞれの系で成長した超微粒子の形態を述べ、次に三つの系に共通する特徴をもとに成長過程について考察する。

5.1 $\text{NaCl} - \text{KCl}$ 系

$\text{NaCl} - \text{KCl}$ 超微粒子は、粉末 X 線回折法による解析結果から、蒸発材料とほぼ同じ格子定数をもつ NaCl 相と KCl 相の二つの相から成ることがわかった。Fig. 7 は、 $\text{NaCl} - 50 \text{ mol} \% \text{KCl}$ 材料から成長した超微粒子の電子顕微鏡写真を示す。この図からわかるように、ほとんどの超微粒子は二つのブロックが組み合ったような形態を示した。その典型的な例が Fig. 8 に与えられている。制限視野回折像 (b) は、電子線が NaCl 相および KCl 相に対して共に $[001]$ 方向から入射したことを示し、また両相が平行方位関係を保って存在していることも示している。暗視野像 (c) および (d) を考え合わせると、この超微粒子は、(e) に示されるように、ほぼ立方体の KCl ブロックが NaCl ブロックの中に貫入しているような形態をもっていることがわかる。Fig. 7 の実験においては、 NaCl 単相あるいは KCl 単相の超微粒子は全く見いだされおらず、どの超微粒子においても NaCl と KCl のモル比は、蒸発材料の組成と同じく、ほぼ 1 : 1 であった。この結果は、超微粒子

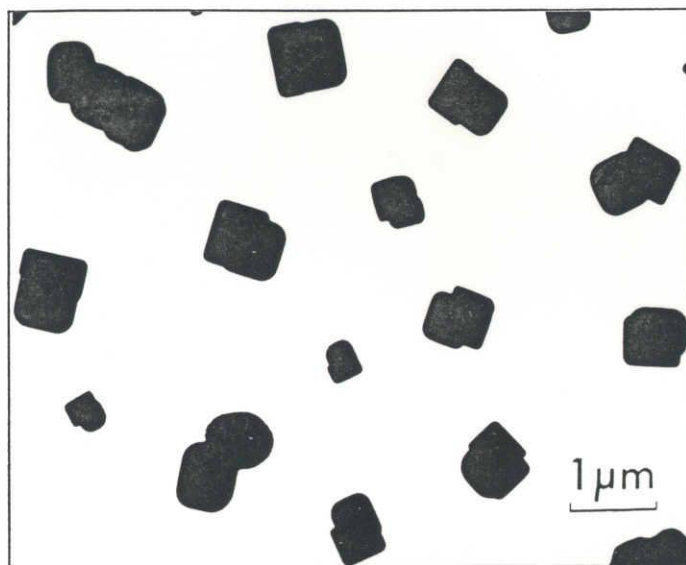


Fig. 7. Electron micrograph of fine particles of NaCl-50 mol% KCl.

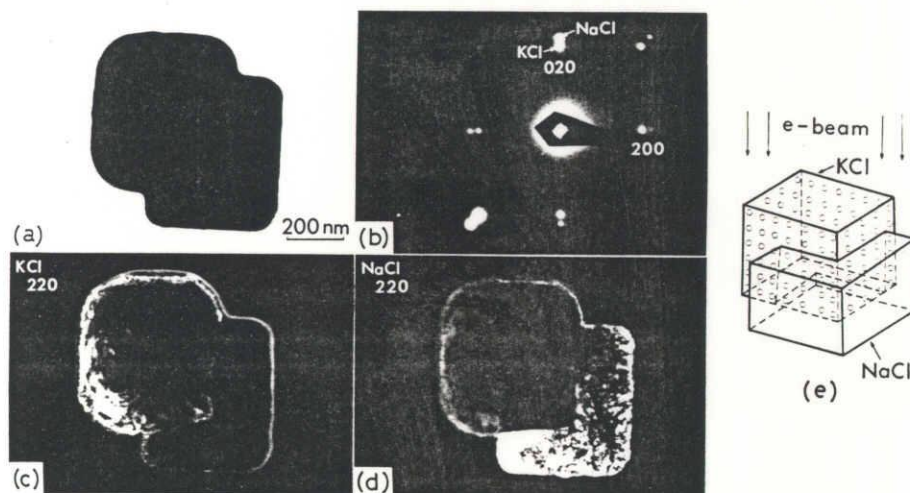


Fig. 8. Fine particle composed of two blocks of NaCl and KCl. (a) Bright field image, (b) selected area diffraction pattern taken with $[001]$ incidence for both NaCl and KCl. The dark field images (c) and (d) were taken with 220 spots of KCl and NaCl, respectively. The crystal habit is schematically shown in (e).

が一様な NaCl と KCl の二成分蒸気⁸⁶⁾からの凝縮を経て成長したことを意味している。Fig. 9 は NaCl - 20 mol % KCl 超微粒子を示す。この超微粒子においては、Fig. 8 のものとは反対に、立方体の NaCl ブロックの1つの角を取り囲むように KCl ブロックが存在していた。このように、NaCl - KCl 超微粒子の形態は組成により大きく変わることがわかった。

Fig. 10 は、時々観察されたハンマー形の超微粒子(組成は 50 mol %)を示す。いずれの超微粒子においても、ハンマーの柄に相当する部分が KCl 相であり、(a) の超微粒子では柄である KCl ブロックが頭である NaCl ブロックの中を貫くように存在していたのに対し、(b) の超微粒子では途中で止まっていた。このように、ハンマー形超微粒子では、KCl ブロックが非常に細長いのが特徴であった。また、(d) の暗視野像に示されるように、頭の中に入っている部分の柄は、外に出ている部分に比べて幾分細くなっていた。これら二つのブロックから成る超微粒子の成因については後述する。

以上のような二つのブロックから成る超微粒子の他に、次のような特徴をもつ超微粒子も稀に観察された。Fig. 11 に示す超微粒子の場合、その外形は少し形の乱れた直方体であり、全体として一つのブロックから成っているように見えた。その制限視野回折像は、互いに平行方位関係にある NaCl 相と KCl 相の間の二重回折を示していた。しかし、暗視野法を用いても、NaCl ブロックと KCl ブロックとの区別は明確にはできなかった。このことから、この超微粒子中には、入射電子線に対して上下方向にいくつかの NaCl ブロックと KCl ブロックが重なって存在したものと考えられる。また、Fig. 12 に示す超微粒子の場合、NaCl 相と KCl 相の 200 反射によるモアレ縞が超微粒子内の所々に観察された。このモアレ縞が見られる領域の大きさから推定すると、この超微粒子は、50 nm 以下

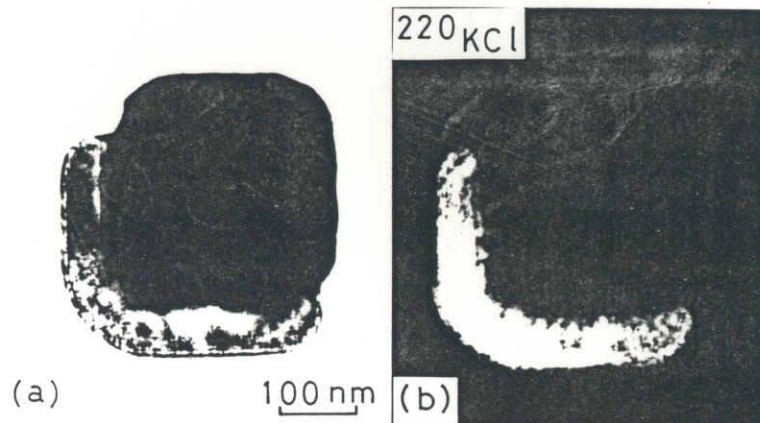


Fig. 9. Fine particle of NaCl-20 mol% KCl. (a) Bright field image. (b) Dark field image taken with 220 spot of KCl.

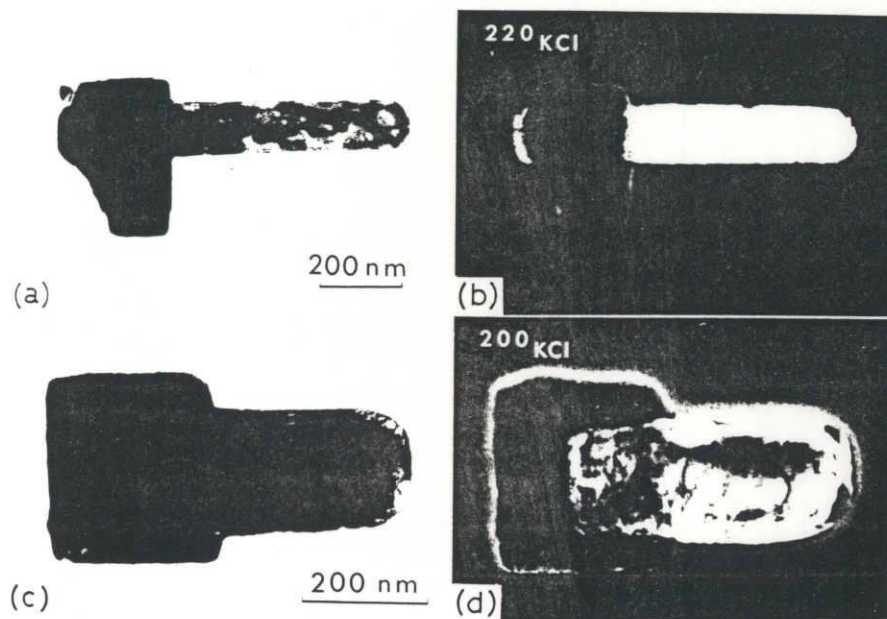
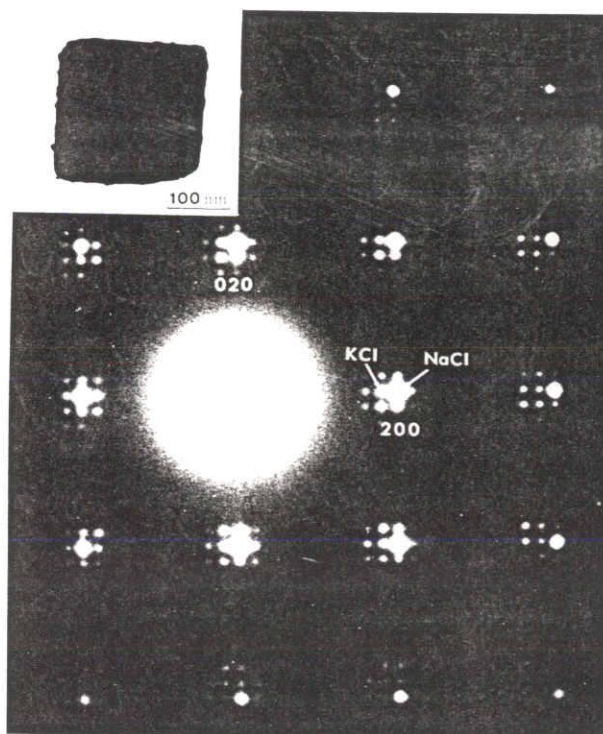
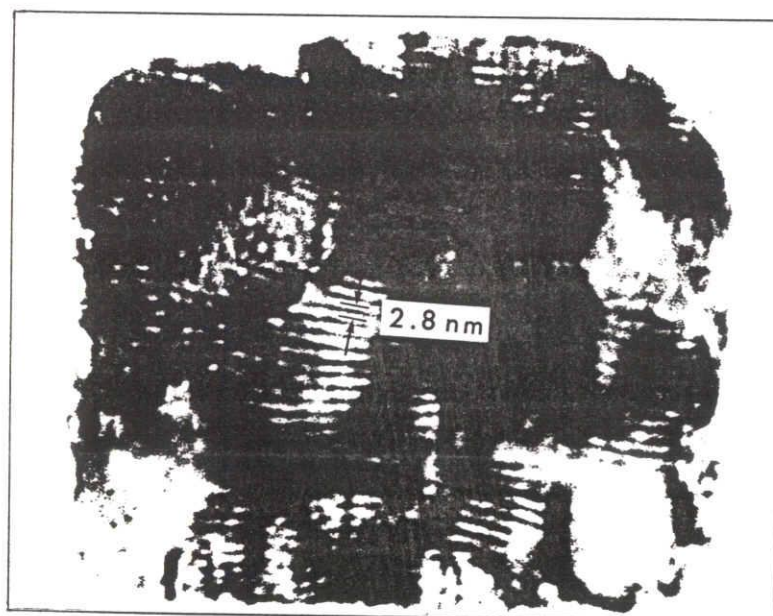


Fig. 10. NaCl-50 mol% KCl particle with hammer-shaped habit. (a), (c) Bright field images. (b), (d) Dark field images taken with KCl spot.



F i g . 1 1 . NaCl-50 mol% KCl particle and the corresponding diffraction pattern.



F i g . 1 2 . NaCl-50 mol% KCl particle showing moiré fringes with spacing of 2.8 nm due to 200 reflections of NaCl and KCl.

の大きさをもつ多くのNaClブロックとKClブロックの積み重ねにより構成されていたものと思われる。二つのブロックから成る超微粒子と違って、これらの多ブロック超微粒子は、その成長過程において急冷効果⁵⁰⁾により二つのブロックへの分離が完全にはなされなかったものと考えている。

5.2 NaBr-KBr系

NaBr-KBr超微粒子は、蒸発材料と同じ格子定数をもつNaBr相とKBr相の二つのブロックから成っており、両ブロックはいつも平行方位関係を示した。Fig. 13 (a) および (c) は、それぞれ33 mol% KBr および10 mol% KBr を含む超微粒子の電子顕微鏡像を示す。その暗視野像 (b) および (d) からわかるように、(a) の超微粒子では、KBr ブロックがNaBr ブロックの中に貫入しているような形態を示したのに対し、(c) の超微粒子では逆の形態を示した。すなわち、超微粒子の形態は (a) と (c) の組成により逆転しており、この事情は、NaCl-KCl 超微粒子の場合と全く同様である。(a) と (c) の中間の組成 (20 mol% KBr) をもつ超微粒子に対しては、二つのブロックの境界は滑らかでなく、どちらのブロックが貫入しているかの区別をつけられなかった。

5.3 NaCl-NaBr系

Fig. 14 はNaCl-50 mol% NaBr 超微粒子を示す。

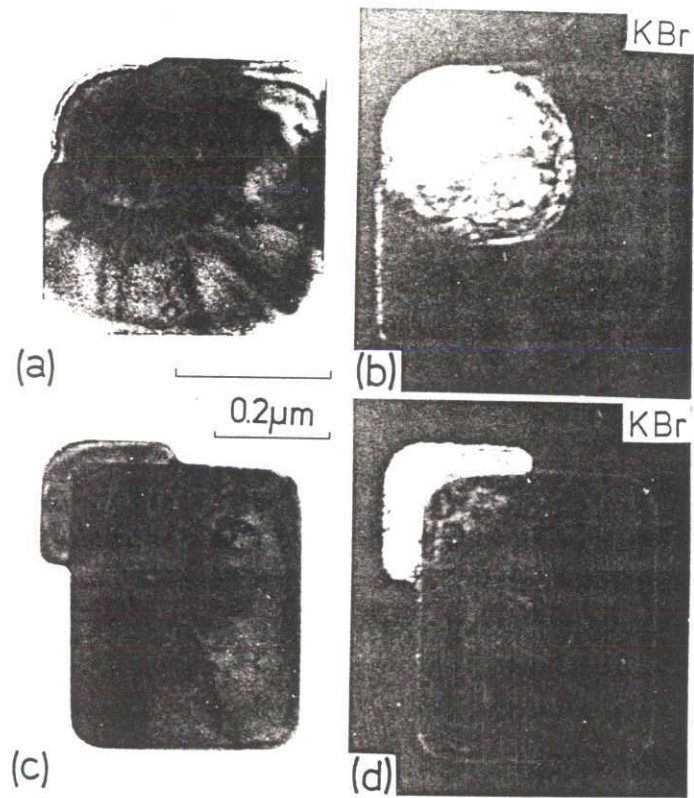
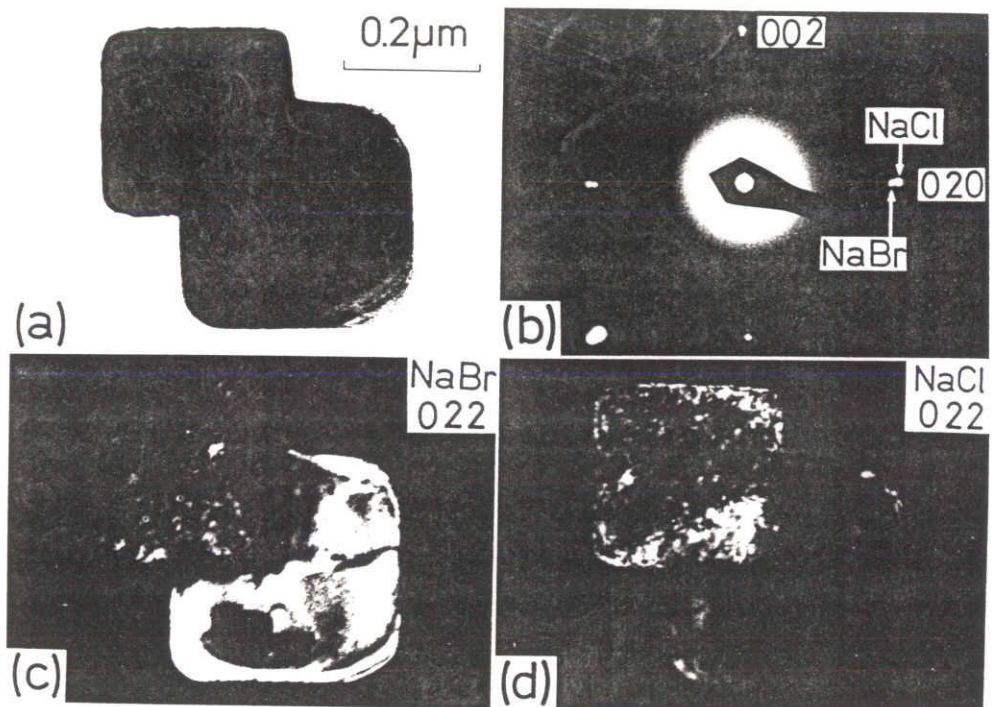


Fig. 13. Electron micrographs of NaBr-KBr particles containing about 33 mol% KBr (a) and 10 mol% KBr (c). The dark field images (b) and (d) were taken with 022 and 020 spots of KBr, respectively.



F i g . 1 4 . NaCl-50 mol% NaBr particle composed of two blocks of NaCl and NaBr phases. (a) Bright field image, (b) selected area diffraction pattern showing $[100]$ incidence for both the blocks. The dark field images (c) and (d) were taken with 022 spots of NaBr and NaCl phases, respectively.

この図からわかるように、この超微粒子も、上述の二つの系の超微粒子と同様に、互いに平行方位関係を示す NaCl 相および NaBr 相という二つのブロックから構成されていた。特に、暗視野像 (c) および (d) からわかるように、立方体状の NaCl 相ブロックが NaBr 相ブロックの中へ貫入していた。NaCl の含有率が 50 mol % 以上の超微粒子に対しては、このような二つのブロックから成る形態が観察された。一方、NaCl の含有率が 33 mol % 以下の超微粒子は NaBr 相というただ一つのブロックから構成されていたが、この結果は NaCl が NaBr 中によく溶け合うという事実⁸⁹⁾ と一致している。実際、暗視野像 (c) で示される NaBr 相ブロック中には、固溶体相に特有な結晶欠陥を示すコントラストが観察された。

5.4 第2グループ超微粒子の成長過程に関する考察

NaCl - KCl 超微粒子の形態がその組成により大きく変わった理由は、二相分離曲線の存在⁸⁸⁾ によって説明することができる。Fig. 15 は、NaCl - 50 mol % KCl 超微粒子の成長過程を模式的に示したものである。(a) に示した相図において、二相分離曲線の臨界点 C が 50 mol % 組成より NaCl 側に存在することに注目する必要がある。実験結果で述べたように、超微粒子は NaCl と KCl とから成る一様な二成分蒸気からの凝縮を経て成長したものと考えられる。こうして (b) に示すように、ある高温 T_1 において立方体の晶癖をもつ固溶体超微粒子が生成される。超微粒子が冷却されてその温度が T_2 になると、二つの相 M_1 および M_2 への分離が始まる。ここで、 M_1 相は KCl 中に NaCl が固溶したものであり、 M_2 相は NaCl 中に KCl が固溶したものである。臨界点 C が 50

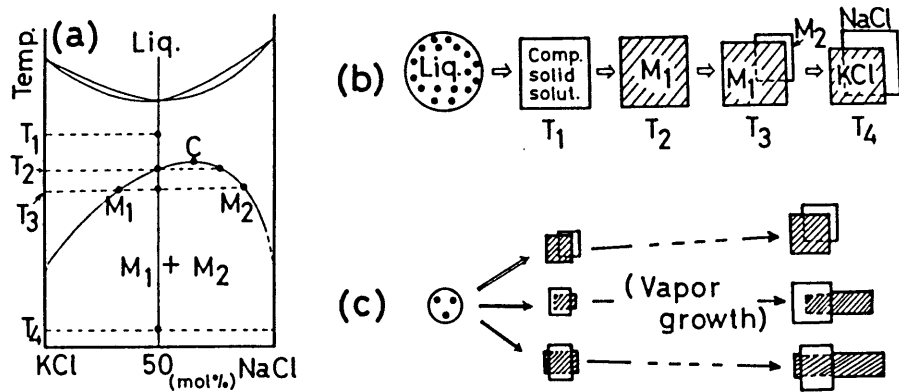


Fig. 15. (a) Schematic phase diagram of NaCl-KCl system. (b), (c) Growth process of NaCl-KCl particles.

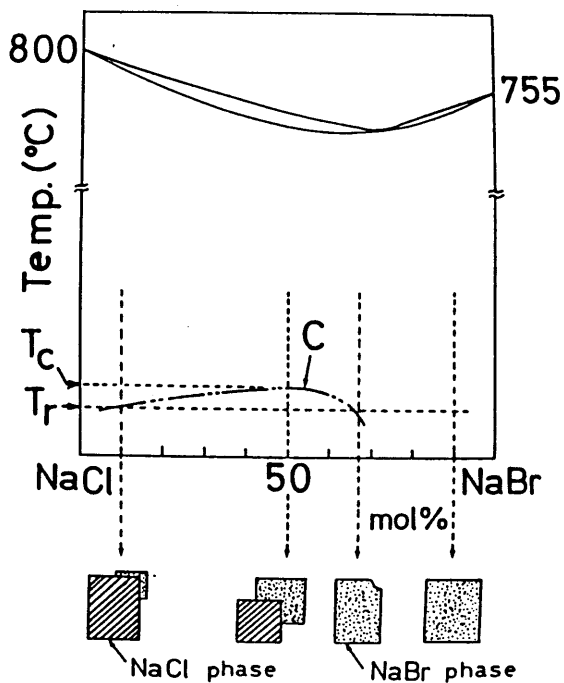


Fig. 16. Tentative phase diagram for NaCl-NaBr system and external shape of the particles with different compositions.

m o l % の組成より N a C l 側に存在するため、M₁ 相が母相となつて、M₁ 相から M₂ 相が析出するという二相分離が進行する。したがって、M₁ 相の形は立方体のまま保たれる。最後に室温に達すると、M₁ 相および M₂ 相はほとんどお互いを固溶しない K C l 相および N a C l 相となり、F i g . 8 に示したような超微粒子となったものと思われる。議論の要点は、本質的には M₁ 相から M₂ 相が析出することであり、そのために N a C l ブロックが立方体形の K C l ブロックの一部を取り囲むことになったものと考えられる。ハンマー形超微粒子の生成も上記の議論を裏付けている。すなわち、(c) に示すように、二つのブロックに分離したいろいろな超微粒子の“種”から、その後の気相成長により二つの相が混じり合うことなくそれぞれ成長したものと考えれば、非常に細長い K C l の“柄”の成因をうまく説明することができる。臨界点 C より N a C l 側の組成をもつ超微粒子は、ちょうど逆の形態を示したものと思われる。

以上の議論を参考にすると、N a B r - K B r 系および N a C l - N a B r 系の超微粒子に対して、次のことが推定される。N a B r - K B r 系は高温において全率固溶体を形成することが知られているので⁹²⁾、本実験結果とを考え合わせると、室温において二相分離曲線が存在し、その臨界点 C は 20 m o l % K B r 組成付近にあるものと推定される。

バルクの N a C l - N a B r 系は、25℃において全率固溶体を形成すると報告されている⁹³⁾。しかし、種々の組成をもつ超微粒子の電子顕微鏡観察の結果から、特定の組成範囲の超微粒子が N a C l 相と N a B r 相の二つのブロックから成ることが明らかにされた。したがって、この系の場合にも二相分離曲線が存在するはずである。F i g . 16 は、本実験において観察された種々組成をもつ超微粒子の典型的な形態を模式的に示し、さらにその結果をもとに推定した、この

二成分系に対する相図を模式的に示している。この図において、二相分離曲線の室温における NaCl 相側の固溶限は 10 mol % NaBr 以下の組成にあり、また、NaBr 相側の固溶限は 67 mol % NaBr 組成付近にあり、さらに、臨界点 C は 50 ~ 67 mol % NaBr の組成範囲に存在するものと推定される。

第 6 章 第 3 グループ 超微粒子 (共晶系)

6. 1 第 3 グループ 超微粒子 の 特徴

第 3 グループには $\text{NaCl}-\text{RbCl}$ 系および $\text{NaBr}-\text{RbBr}$ 系が属しており、これらは共晶反応を示す。Fig. 17 は、種々の組成をもつ $\text{NaCl}-\text{RbCl}$ 超微粒子の電子顕微鏡写真を示す。これらの超微粒子はいずれも、 NaCl および RbCl の二つのブロックから構成されていた。(b) の超微粒子の場合を除けば、その二つのブロックは互いに平行方位関係にあり、その境界面は常に $\{100\}$ 面であった。Fig. 18 は、 RbCl に富んだ超微粒子の一例を示す。このように、 RbCl ブロックは、 RbCl 単体超微粒子と同じく、立方体の外形を示したのに対し、 NaCl ブロックは RbCl ブロックの一部を取り巻くように存在しており、その表面は丸味を帯びていた。また、 NaCl に富んだ超微粒子は、これと全く逆の形態を示した。一方、ほぼ共晶組成をもつ超微粒子 (Fig. 17 (b)) の場合には、二つのブロックは一定の方位関係を示さなかった。Fig. 19 は、共晶組成の超微粒子に対する典型的な外形を、モデルを用いて示したものであり、このように、共晶組成の超微粒子では二つのブロックは互いにねじれた位置で接合していることがわかった。

$\text{NaBr}-\text{RbBr}$ 超微粒子の形態における振る舞いは、 $\text{NaCl}-\text{RbCl}$ 超微粒子の場合と全く同様であった。

6. 2 第 3 グループ 超微粒子 の 成長過程 に関する 考察

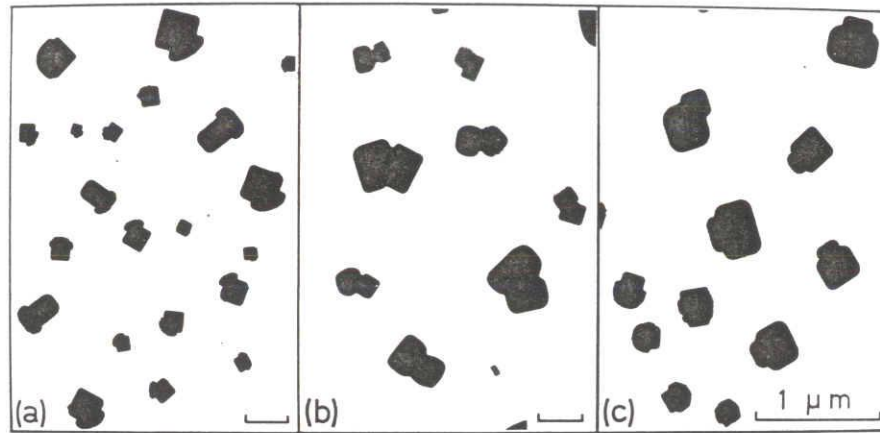


Fig. 17. Electron micrographs of NaCl-RbCl particles with various compositions. (a) 80, (b) 50 and (c) 10 mol% RbCl.

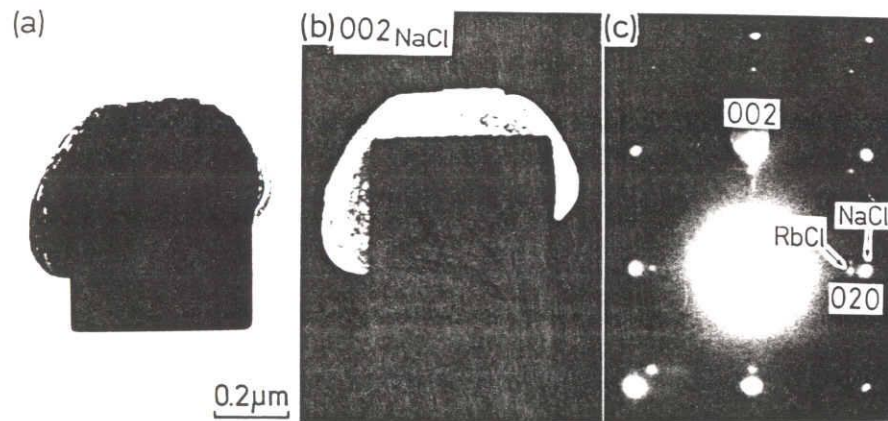
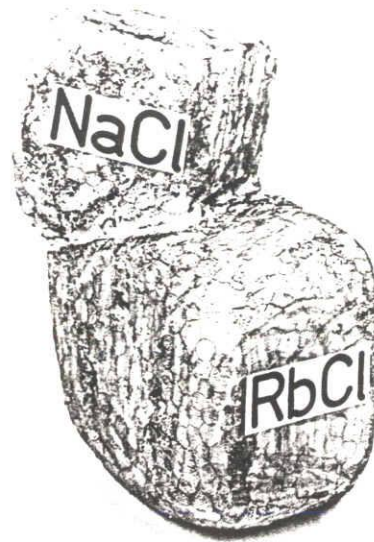
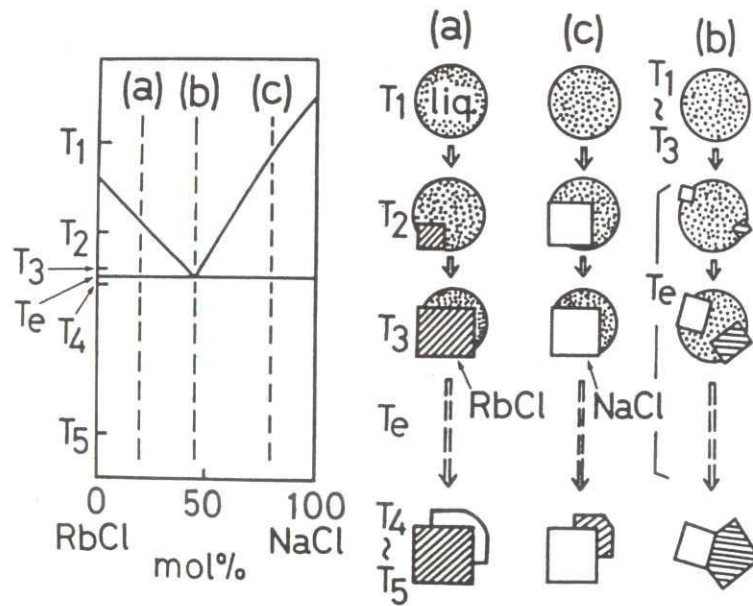


Fig. 18. NaCl-80 mol% RbCl particle. (a) Bright field image, (c) selected area diffraction pattern showing $[100]$ incidence for both NaCl and RbCl blocks, and (b) dark field image taken with 002 spot of NaCl.



F i g . 1 9 . Model showing three-dimensional shape of NaCl-RbCl particle with the nearly eutectic composition.



F i g . 2 0 . Schematic diagram showing growth process of NaCl-RbCl particles. See text.

第3グループの超微粒子の形態、とりわけ、超微粒子を構成する二つのブロックの方位関係の有無が組成に大きく依存した理由は、その成長過程と関連して次のように説明することができる。Fig. 20は、NaCl-RbCl超微粒子の成長過程を模式的に示したものである。すでに述べたように、ある高温 T_1 においてNaClとRbClの二成分蒸気からの凝縮が起こる。共晶組成からはずれた組成(a)あるいは(c)の場合、超微粒子の温度降下に伴い初晶の晶出が始まる。共晶温度の T_e に達すると、残っている融液からの供給を受けてさらに成長する初晶の上で、二次結晶が初晶を下地としてエピタクシャル的に成長する。したがって初晶と二次結晶とは常に平行方位関係を示す。Fig. 18に示した超微粒子において、NaClブロックが丸味を帯びていたのは、初晶のRbClブロックの回りに残った融液がそのまま凝固したことを反映しているものと思われる。一方、共晶組成付近の超微粒子(b)の場合、 T_e に達すると、NaCl結晶とRbCl結晶とが融液滴中の別々の場所で同時に凝固し始める。したがって、両ブロックは一般に特定の方位関係を示さないものと思われる。

第 7 章

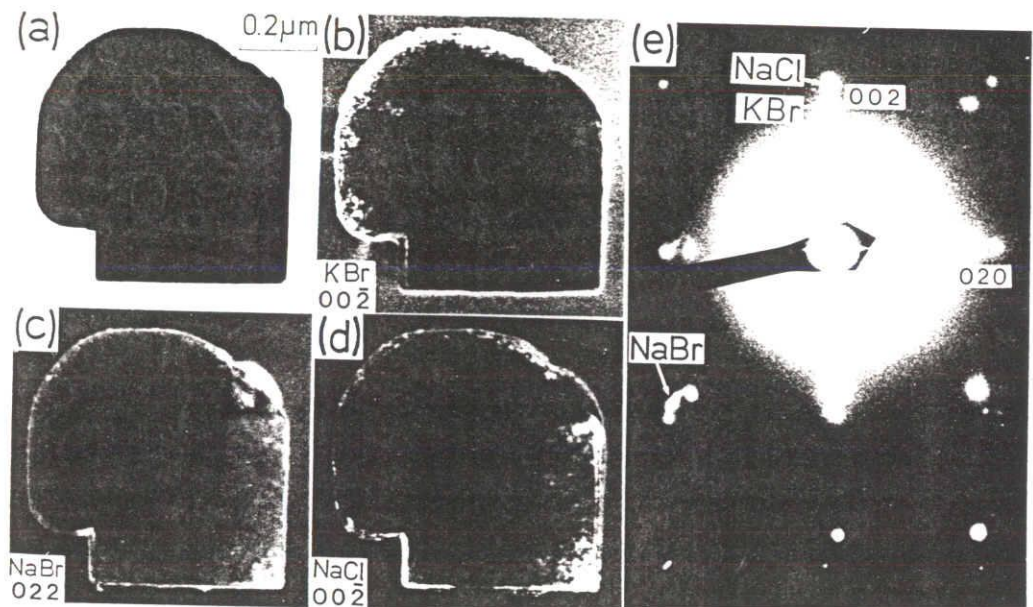
第 4 グループ超微粒子 (四元系)

第 4 グループには、4 種類のイオンを含み、かつ室温において全率固溶体を形成しない五つの系が属している。ここではこのグループを便宜的にさらに二つに分けて述べることにする。

7.1 NaCl-KBr 系および NaBr-KCl 系

NaCl-KBr 系において成長した超微粒子は、Fig. 21 に示すように、互いに平行方位関係にある KBr 相、NaBr 相および NaCl 相という三つのブロックから構成されていた。ただし、NaBr 相ブロックは他の二つのブロックと比較していつも小さく、超微粒子の肩にあたる部分に存在することが多かった。NaBr-KCl 超微粒子も同様な三つのブロックから構成されていた。すなわち、両系ともに KCl ブロックは観察されなかった。

Fig. 22 は、種々組成の NaCl-KBr 系 (—○—○—) および NaBr-KCl 系 (—●—●—) において成長した超微粒子の KBr 相と NaCl 相の格子定数を示す。この図から、NaCl-KBr 系の場合、両相の格子定数は共に KBr の含有率の増加に伴って大きくなることがわかった。これは NaCl と KBr との間で固溶体が形成されるためである。すでに述べたように、NaBr と KBr とは、NaCl と KCl と同様⁸⁸⁾、室温では互いにほとんど固溶しない。したがって、KBr 相は KBr 中に KCl が固溶したものであり、NaCl 相は NaCl 中に NaBr が固溶したものであると考えられる。すなわち、両相は蒸発材料のうちの一部のアニオン同士が交換



F i g . 2 1 . NaCl-33mol% KBr particle composed of three blocks of KBr, NaBr and NaCl phases. (a) Bright field image, (e) selected area diffraction pattern showing $[100]$ incidence for all of the three blocks, and (b), (c) and (d) dark field images taken with $00\bar{2}$ spot of KBr, $02\bar{2}$ of NaBr and $00\bar{2}$ of NaCl, respectively.

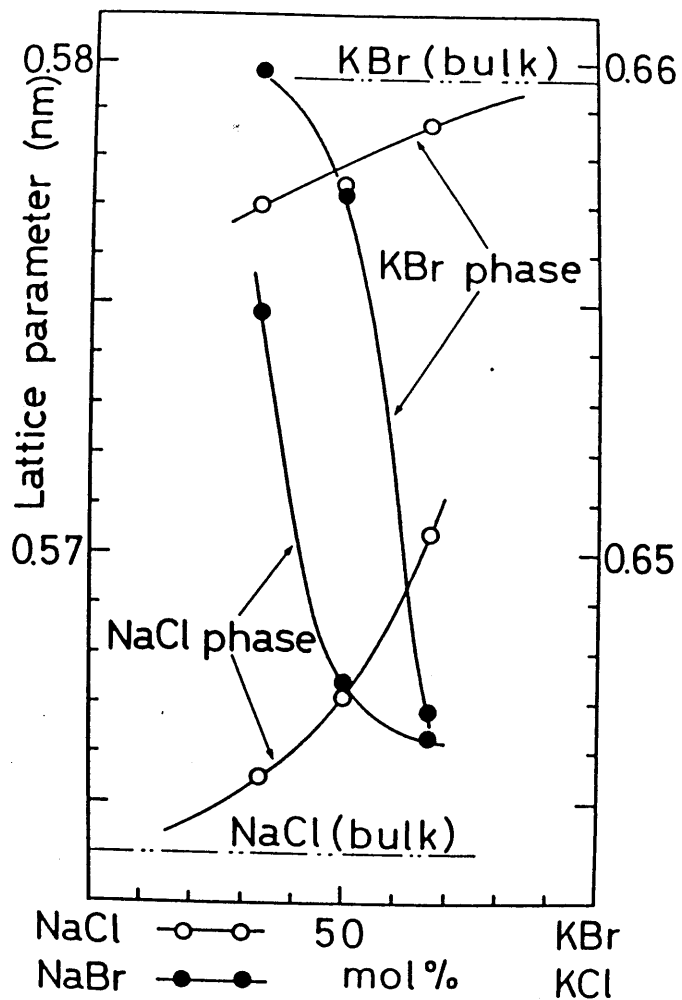


Fig. 22. X-ray analysis for fine particles grown from various starting materials of NaCl-KBr (—○—○—) and NaBr-KCl (—●—●—). The left and right ordinates show lattice parameters of NaCl and KBr phases, respectively. Faint X-ray peaks due to NaBr phase with lattice parameter of 0.585 nm are also confirmed to exist for the NaBr-33 mol% KCl particles, although the value is not plotted in the figure.

されたものであると考えられる。一方、 $\text{NaBr}-\text{KCl}$ 系の場合、両相の格子定数は共に KCl の含有率の増加に伴い逆に小さくなることがわかった。この場合、 KCl の格子定数は NaBr のそれより大きいので、上記の格子定数の変化は一見不合理に思える。この理由については後述する。

以上のような三つのブロックから成る超微粒子の他に、外形的には一つのブロックから成っているように見えても、内部が多くのブロックに分かれているような超微粒子も稀に観察された。

7.2 $\text{NaCl}-\text{RbBr}$ 系、 $\text{NaBr}-\text{RbCl}$ 系 および $\text{CsCl}-\text{KBr}$ 系

$\text{NaCl}-\text{RbBr}$ 系および $\text{NaBr}-\text{RbCl}$ 系において成長した超微粒子は、一般に RbBr 相および NaCl 相という二つのブロックから構成されていた。両相の格子定数の組成依存性は、Fig. 22に示したものと全く同様な傾向を示した。

$\text{CsCl}-\text{KBr}$ 系において成長した超微粒子は、 CsBr 相¹⁰⁹⁾および KCl 相という二つのブロックから構成されていた。

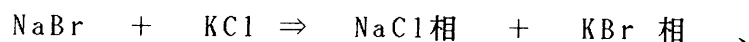
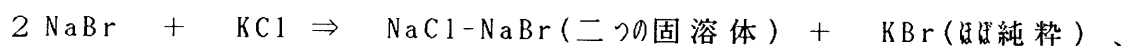
7.3 二つの煙の合流により成長する超微粒子

水平に並べた二つのタングステンボートから、 NaBr と RbCl （あるいは CsCl と KBr ）とをそれぞれ蒸発した場合、二つの煙が合流した領域においては、混合材料を一つの蒸発源から蒸発した場

合と全く同様な結晶構造および形態をもつ超微粒子が成長した。

7. 4 第4グループ超微粒子の成長に関する考察

NaBr-KCl系において、超微粒子を構成しているNaCl相とKBr相の格子定数の組成依存性は、次のように解釈することができる。蒸発材料がNaBr-33、50および67mol%KClである場合、それぞれ、



で与えられるような相が生成されるものと考えれば、その相の格子定数はKClの含有率の増加に伴って小さくなることが説明できる。すなわち、この系の場合、蒸発材料のほとんどすべてのアニオン同士が交換されたものと思われる。またKClブロックが観察されなかった理由は、KClがKBr中に完全に溶けたためである。

結局、NaBr-KCl系、NaBr-RbCl系およびCsCl-KBr系の場合には、超微粒子は蒸発材料のアニオン同士が交換された相から形成されていたことになる。これらの結果は、軽いアニオンは軽いカチオンと結合し、重いアニオンは重いカチオンと結合しやすいことを意味している¹¹⁰⁾。この組み合わせは、Table 4に示すように、格子エネルギーがより低いので合理的である。

以上のようなイオン交換は、一つの蒸発源からの混合材料の蒸発においては、溶融した材料が蒸発する段階ですでに起こっているものと想像される。しかし、7.3の結果は、二成分蒸気からの凝縮過程においても、イオン交換が起り得ることを意味している。

Table 4. Sum of lattice energy (kcal/mol) of component salts for binary alkali halide system¹¹¹⁾, which is assumed to be zero for free ions

Na, K / Cl, Br		Na, Rb / Cl, Br		Cs, K / Cl, Br	
NaCl-KBr	NaBr-KCl	NaCl-RbBr	NaBr-RbCl	CsBr-KCl	CsCl-KBr
-342.4	-339.9	-336.6	-335.2	-311.7	-311.5

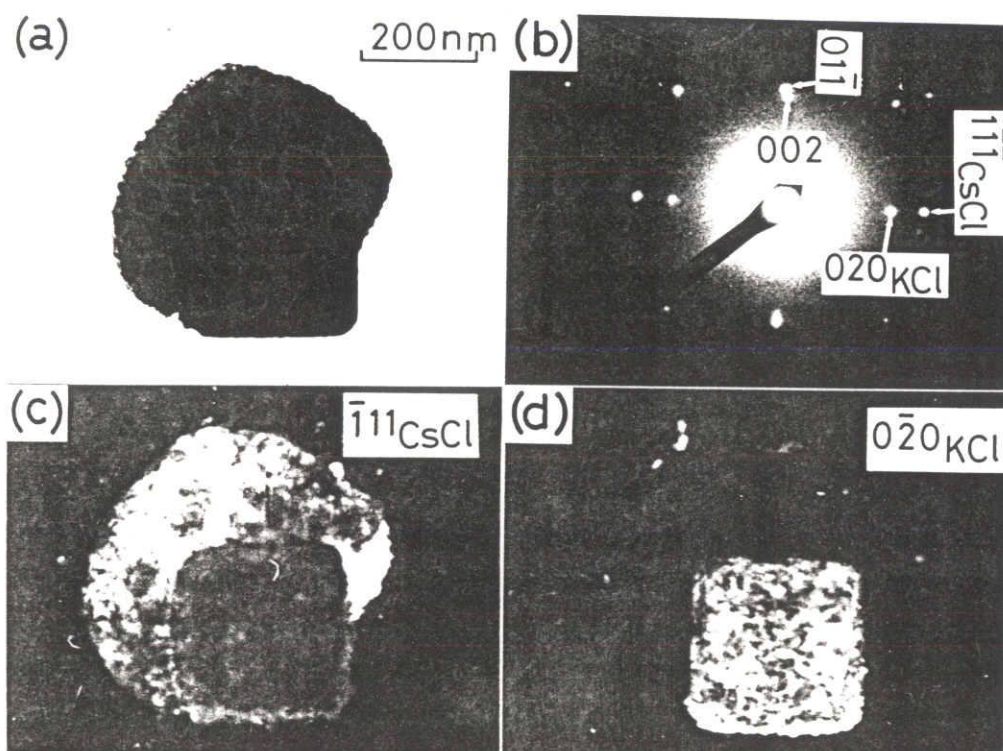
第 8 章 第 5 グループ超微粒子 (CsCl 型構造と

NaCl 型構造とから成る二成分系)

8.1 第 5 グループ超微粒子に共通する特徴および考察

第 5 グループの超微粒子は、通常 CsCl 型構造と NaCl 型構造の二つのブロックから構成されていた。Fig. 23 は、CsCl-KCl 系における典型的な超微粒子の一例を示す。この超微粒子は、半球状の α -CsCl ブロックが立方体状の KCl ブロックに付着しているような形態を示した。両ブロックの境界面は KCl に対して $\{100\}$ 面であり、 α -CsCl に対して (011) および (111) 面であった。このように、第 5 グループの超微粒子では、二つの相異なる結晶構造をもつブロックの間に特定な方位関係が認められることが多く、これらの方位関係を Table 5 にまとめて示してある。特に、CsCl-NaCl 系の場合、 $(001)[100]_{\text{NaCl}} // (001)[110]_{\text{CsCl}}$ という方位関係が最も頻繁に観察された。この方位関係は、Fig. 24 に示すように、両ブロックの境界面においてカチオンである Cs^+ あるいは Na^+ とアニオンである Cl^- とが最近接になるような配置となっており、クーロン相互作用の点から界面エネルギーが最小になる方位関係と考えられる。したがって、この方位関係が最も頻繁に観察されたのは妥当である。

Fig. 25 は、CsCl-67mol%KCl 材料の蒸発により生じた煙の横断面において、蒸発の進行と共に 3 回捕集したときの超微粒子を示す。ここで、 $L=6\text{mm}$ および 9mm は、それぞれ煙の中



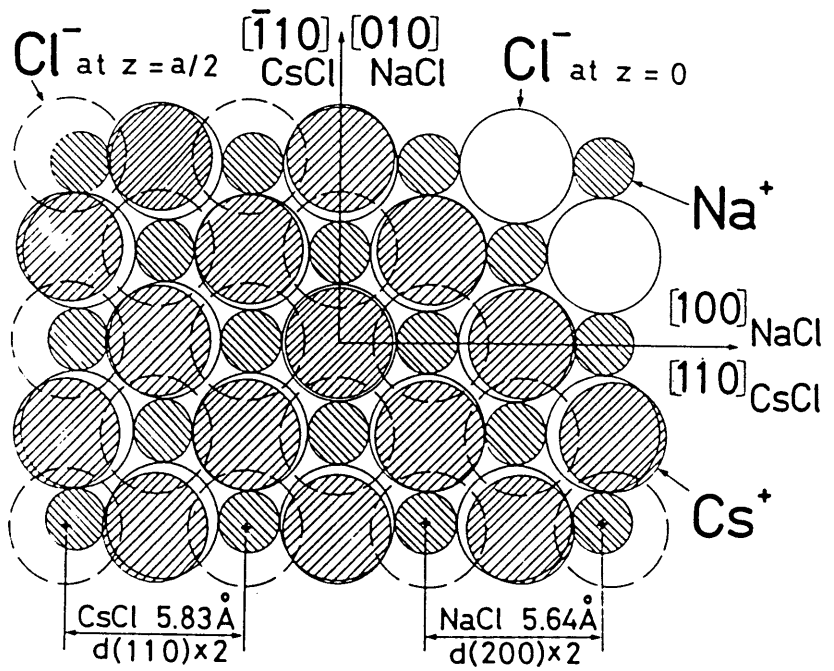
F i g . 2 3 . Particle composed of two blocks of α - CsCl and KCl. The corresponding diffraction pattern (b) shows $[211]$ incidence for α -CsCl and $[100]$ for KCl. The dark field images (c) and (d) were taken with $\bar{1}11$ spot of α -CsCl and $0\bar{2}0$ of KCl, respectively.

Table 5. Lattice relation between CsCl block and NaCl, KCl or RbCl block, which was observed in the composite particles

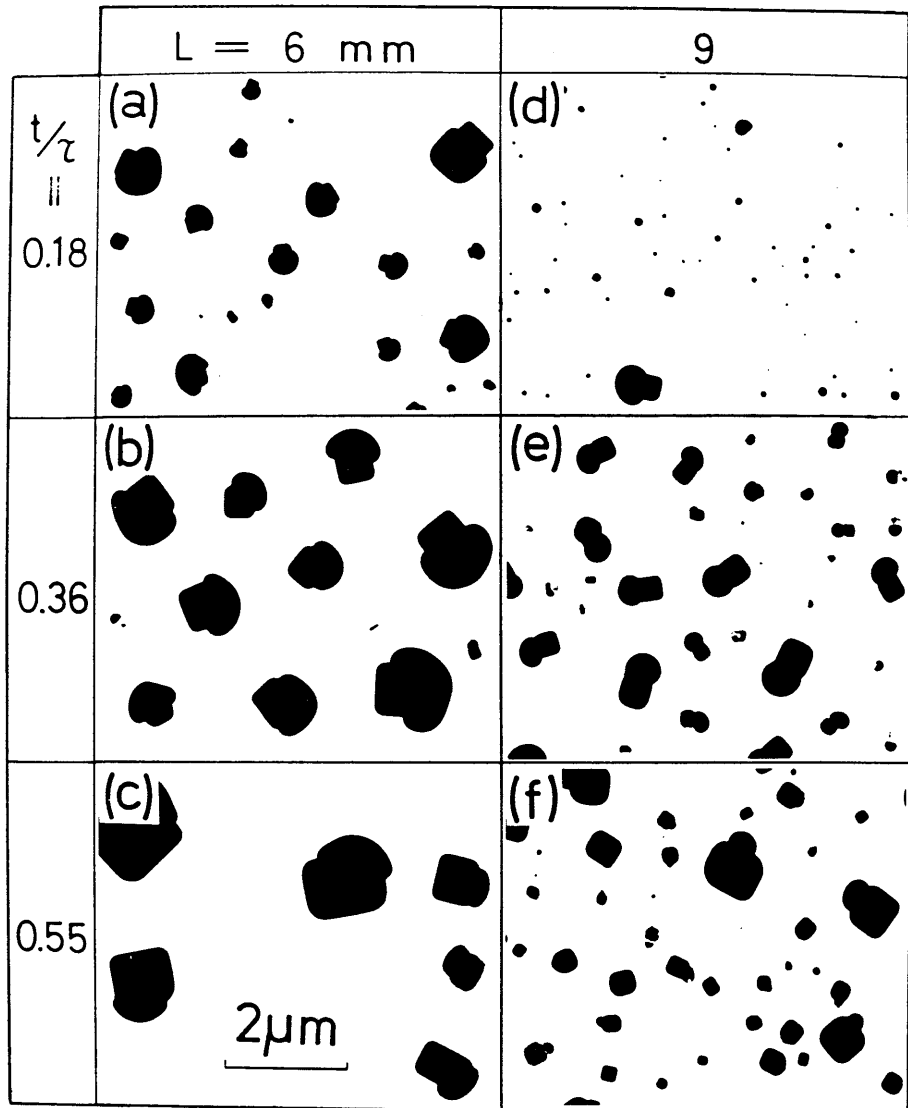
System	boundary plane	direction
CsCl-NaCl	$(001)_{\text{NaCl}} // (001)_{\text{CsCl}}$	$[100]_{\text{NaCl}} // [110]_{\text{CsCl}}$ ^{a)}
	$(001)_{\text{NaCl}} // (011)_{\text{CsCl}}$	$[100]_{\text{NaCl}} // [100]_{\text{CsCl}}$
	$(001)_{\text{NaCl}} // (112)_{\text{CsCl}}$	$[100]_{\text{NaCl}} // [\bar{1}11]_{\text{CsCl}}$
CsCl-KCl	$(001)_{\text{KCl}} // (011)_{\text{CsCl}}$	$[100]_{\text{KCl}} // [100]_{\text{CsCl}}$
	$(001)_{\text{KCl}} // (011)_{\text{CsCl}}$	$[100]_{\text{KCl}} // [\bar{2}11]_{\text{CsCl}}$
	$(001)_{\text{KCl}} // (001)_{\text{CsCl}}$	$[100]_{\text{KCl}} // [110]_{\text{CsCl}}$
	$(001)_{\text{KCl}} // (111)_{\text{CsCl}}$	$[100]_{\text{KCl}} // [\bar{1}1\bar{2}]_{\text{CsCl}}$
CsCl-RbCl ^{b)}	$(001)_{\text{RbCl}} // (011)_{\text{CsCl}}$	$[100]_{\text{RbCl}} // [\bar{1}11]_{\text{CsCl}}$

a) most frequently observed.

b) particular lattice relation between CsCl and RbCl blocks was hardly observed.



F i g . 2 4 . Schematic diagram showing the configuration of anions and cations at (001) boundary between NaCl and CsCl crystals.



F i g . 2 5 . Electron micrographs of fine particles grown from starting material of CsCl-67 mol% KCl. The samples were collected three times intermittently at L = 6 and 9 mm. The total evaporation time denoted by τ was 80 sec and the collection time after the smoke began to rise is denoted by t.

間領域および外部領域に対応していた。各時期に捕集した超微粒子中の K C l 含有率は、蒸発初期では蒸発材料のそれより小さく、蒸発の進行と共に増加する傾向が認められ、このことは超微粒子の形態に反映されていた。第 5 グループの他の二成分系、すなわち C s C l - N a C l 系および C s C l - R b C l 系においても同様な組成変化が認められた。この組成変化は、C s C l の蒸発速度が N a C l、K C l および R b C l のそれよりも大きいためであり、Table 2 に示した P/\sqrt{M} の値を比較すれば当然予想されることである。

8. 2 第 5 グループ各系の超微粒子の特徴および考察

8. 2. 1 C s C l - K C l 系

粉末 X 線回折法による解析結果は、C s C l - K C l 超微粒子が蒸発材料とほとんど等しい格子定数をもつ α -C s C l 相と K C l 相とから成ることを示した。したがって、C s C l と K C l とはほとんど互いに固溶していないとすることができる。大部分の超微粒子においては、すでに F i g. 23 および 25 で示したように、C s C l ブロックの外形は半球形であった。稀に、F i g. 26 に示すように、互いに平行方位関係を示す β -C s C l ブロックと K C l ブロックとから成る超微粒子も観察された。この種の超微粒子は、20~80 mol % K C l という広い組成範囲において観察された。バルクの系では、 β -C s C l 相と K C l 相とがある高温の温度範囲において共存することが知られている⁹⁸⁾。したがって、ここで得られた超微粒子は、高温相の急冷を経て成長したものと考えることができるであろう。しかし、K C l ブロックが β -C s C l ブロックにより取り囲まれる

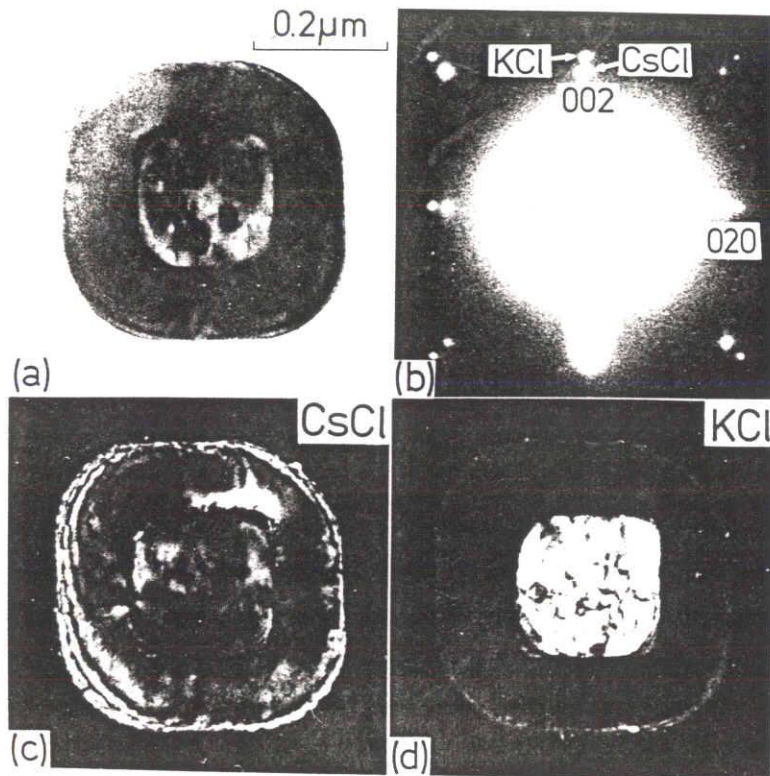


Fig. 26. Particle composed of two blocks of β - CsCl and KCl with the parallel lattice relation to each other. (a) Bright field image, (b) selected area diffraction pattern showing [100] incidence for both the blocks, and (c) and (d) dark field images taken with $00\bar{2}$ spots of β -CsCl and KCl, respectively.

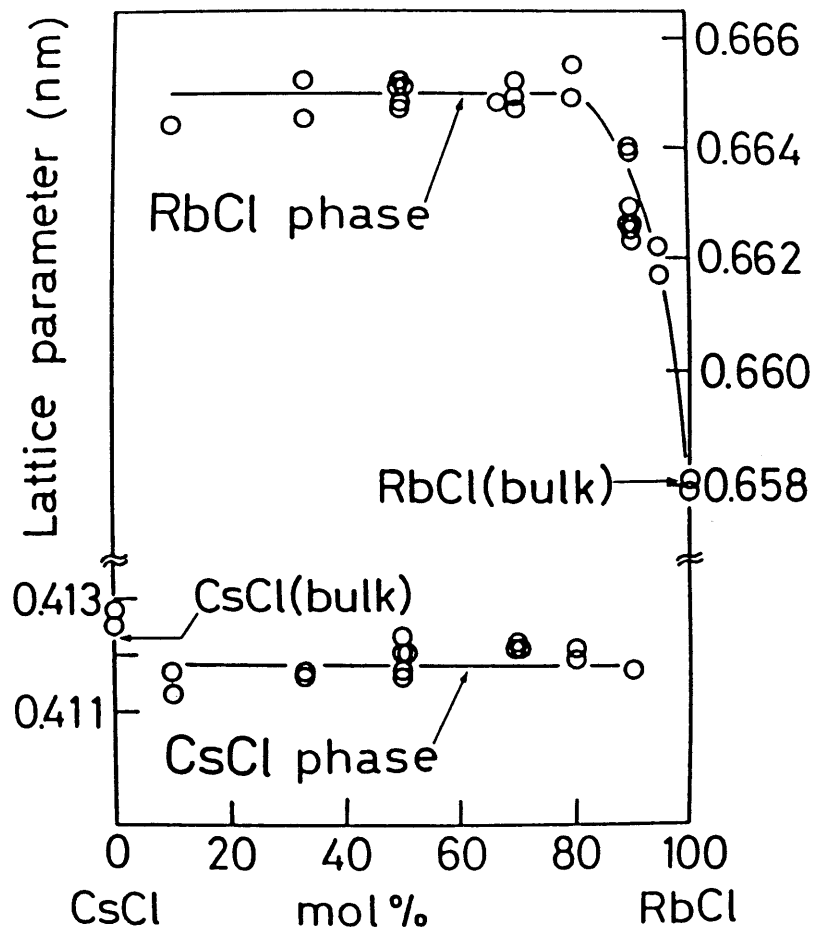
成長機構については、今のところ明らかでない。

8. 2. 2 CsCl-RbCl系

Fig. 27は、種々の組成のCsCl-RbCl材料から成長した超微粒子のX線回折結果をまとめたものである。この図からわかるように、CsCl相の格子定数は蒸発材料の組成とは無関係にほぼ一定であり、バルクのCsClよりわずかに小さい値を示した。このことは、CsCl中にわずかにKClが固溶していることによるものと解釈することができる。一方、RbCl相の格子定数は、CsClの含有率が20mol%に達するまで、CsClの含有率の増加に伴って大きくなっていった。したがって、RbCl中にはCsClが20mol%程度まで固溶可能であると推定される。これらの結果は、CsCl-RbCl系の相図^{95, 104)}とほぼ一致している。事実、CsCl-10mol%RbCl材料およびCsCl-90mol%RbCl材料から成長した超微粒子は、Fig. 28および29に示すように、前者では α -CsCl相とRbCl相の二つのブロックから構成されていたのに対し、後者ではRbCl相ブロックのみから構成されていた。特に、後者の超微粒子の角および内部には、Fig. 6あるいはFig. 14において指摘したように、固溶体相に特有な結晶欠陥が観察された。

8. 2. 3 CsCl-NaCl系

Fig. 30は、CsClに富んだCsCl-NaCl超微粒子の電子顕微鏡像を示す。暗視野像(b)に示される α -CsClブロックの外形面の大部分は、{100}面であった。このように明確なフ



F i g . 2 7 . Lattice parameter for CsCl-RbCl particles with various compositions.

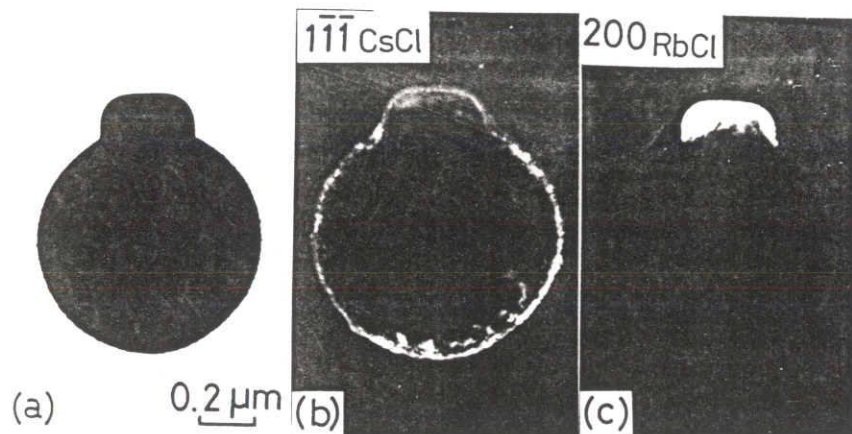


Fig. 28. CsCl-10 mol% RbCl particle. The dark field (b) and (c) were taken with $1\bar{1}\bar{1}$ spot of CsCl phase and 200 spot of RbCl phase, respectively.

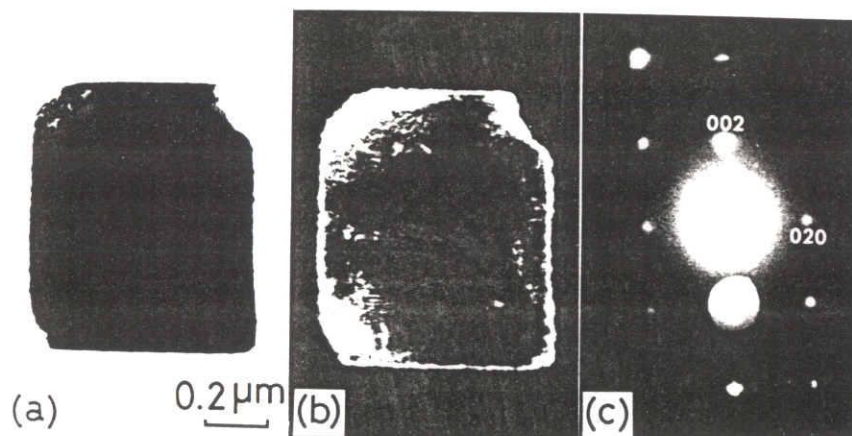


Fig. 29. (a) CsCl-90 mol% RbCl particle, (c) selected area diffraction pattern showing $[100]$ incidence for a single RbCl phase, and (b) dark field image taken with $00\bar{2}$ spot.

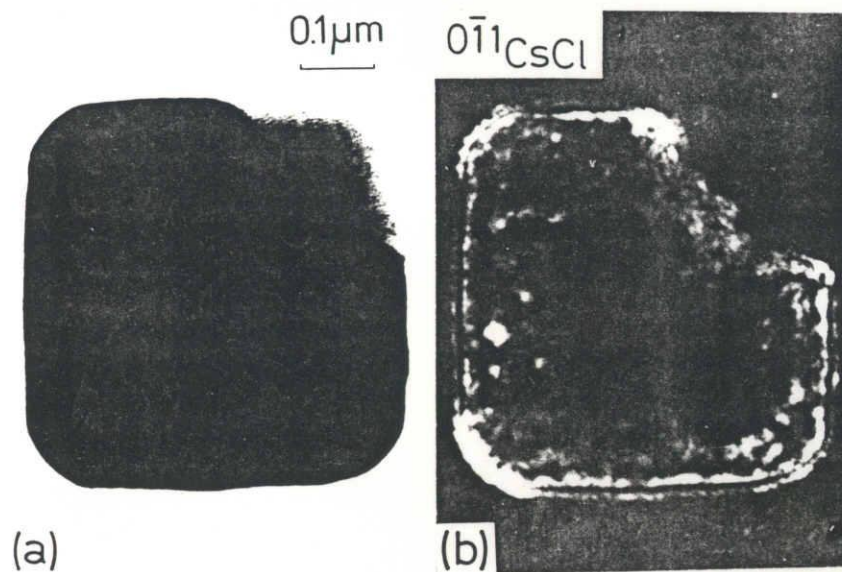


Fig. 30. CsCl-NaCl particle composed of two blocks of α -CsCl and NaCl. The dark field image (b) was taken with $0\bar{1}1$ spot of α -CsCl.

ァセットをもつ超微粒子は、第5グループの中では、CsCl-NaCl系に対してのみ観察された。ところで、純粋なCsCl超微粒子の外形はほとんど球形であり、稀に観察された明確な晶癖をもつCsCl超微粒子においても、その外形面は{110}面であった。したがって、ここで観察された超微粒子の晶癖は、CsCl-NaCl系において生ずる共晶反応後の β -CsClブロックが、その外形を保ったまま α -CsClに変態することによって成長したものと考えられる。

第 9 章 ま と め

9. 1 アルカリハライド二成分系超微粒子の特徴

本研究においては、19種類のアリカリハライド二成分系に対する超微粒子の結晶構造と晶癖を調べた。第1グループを除けば、ほとんどの超微粒子は二つのブロックから構成されていたのが第一の特徴である。また、ほとんどの超微粒子は、それぞれの相図を反映した結晶構造と晶癖を示した。換言すれば、急冷効果を強く受けて成長した超微粒子は稀にしか観察されず、これはAu-Ni合金超微粒子⁵⁰⁾とは対照的である。ところで、Cu-Zn系およびCu-Mg系をはじめとして、二相から成る合金超微粒子^{53, 57)}の場合、超微粒子内部は二つまたは数個のブロックに分かれているにもかかわらず、全体として一つのブロックから構成されているように見えるものが多い。アリカリハライド二成分系超微粒子と二元合金超微粒子との間のこのような結晶構造および晶癖における相違は、アリカリハライドの熱伝導率が金属より2桁ほど小さいこと^{105, 111)}に幾分は起因しているものと思われる。すなわち、アリカリハライド超微粒子はその成長過程において十分にゆっくりと冷却され、そのためにより安定な形態を示したものと考えられる。さらに、アリカリハライド二成分系の場合には、二つのブロックから成る超微粒子が多く生成されたという事実から、二相の境界エネルギーはアリカリハライド二成分系の方が二元合金系に比べて大きいものと推察される。その理由は、二相界面におけるアニオンとカチオンの不整合に由来するクーロン相互作用の増加によるものと思われる。

19種類の二成分系超微粒子は、その特徴によって五つのグループに分類することができた。ところで、Havighurstら⁹⁰⁾は、アルカリハライド二成分系について、それらが室温において全率固溶体を形成するか否かは成分塩の格子定数の差に依存することを報告している。本研究における第1グループと第2グループとの区別は、彼等の結論と一致している。ただ、NaCl-NaBr系についての彼等の記述はあいまいであった。本研究により、この系は室温において全率固溶体を形成しないことが明らかになったので、第2グループに属すると結論することができる。第2グループ超微粒子と第3グループ超微粒子の晶癖はよく似ていた。すなわち、二つの構成ブロックは、ほとんどの場合、互いに平行方位関係を保って付着していた。しかし、両超微粒子の成長過程は著しく異なる。なぜなら、第2グループ超微粒子は高温で生成された単一固溶体相からの二相分離を経て成長したものであるのに対し、第3グループ超微粒子は共晶反応を経て成長したものであるからである。第4グループ超微粒子は、その格子定数と晶癖において、第1グループ超微粒子と第2グループ超微粒子の両方に似た振る舞いを示した。

9.2 アルカリハライド二成分系超微粒子の成長過程

本研究の結果より、アルカリハライド二成分系超微粒子の成長過程は次のようにまとめることができる。

1. 超微粒子は二成分混合蒸気からの凝縮を経て生成される。凝縮相は液体であると推察される。なぜなら、アルカリハライドの融点は低く、かつ熱伝導率が小さいために急冷効果を受けることが少なく、液体の状態を保持できると考えられるからである。実際、液滴からの

凝固を反映したと考えられる形態が観察されている。4種類のイオンを含む系では、この段階までにアニオンとカチオンの組み合わせが決まる。

2. その後、温度降下に伴い、その液滴の凝固が始まり、進行する。超微粒子の基本的な形態は、この凝固過程により決まる。凝固の途中で、微結晶中に欠陥が導入される。その際、結晶欠陥は、同種電荷の異種イオンを多く含む固溶体相に対して形成されやすい。

3. 凝固が完了すると、微結晶がさらに冷却されることにより、相変態あるいは相分離が起こる。この結果、微結晶の形態の一部が変化する。各グループ毎に超微粒子の形態が異なるのは、凝固過程とそれに続くこの相変態あるいは相分離を反映するためであると考えられる。

4. 上記の各成長段階において、気相成長および融合成長が同時に起こっている³³⁾。そのために、超微粒子はさまざまな形態を示す。

ガス蒸発法においては、超微粒子は三次元自由空間中で成長するため、真空蒸着粒子と違って下地の影響を受けることがなく、またその粒径が小さいため、巨視的結晶と違って回りの結晶粒との粒界という制約を受けることが少ない。したがって、超微粒子中の二相共存形態は、超微粒子自身の成長機構あるいは安定構造を反映しているものと思われる。アルカリハライド二成分系の相図は比較的単純であり、かつその超微粒子は成長過程で急冷効果を強く受けない。このため、アルカリハライド二成分系超微粒子の成長過程は相図を参考にして討論できることが本研究により明らかにされた。

謝 辞

本研究の遂行ならびに本研究論文の作成にあたり、終始たゆまぬご指導を賜りました名古屋大学教授理学博士美浜和弘先生に衷心より謝意を表します。

名古屋大学教授工学博士岩間義郎先生ならびに名古屋大学助教授理学博士一宮彪彦先生には本論文の原稿を読んでいただき、有益なご教示をいただきました。ここに深く感謝致します。

本研究の多くは岐阜工業高等専門学校において行なわれたが、その過程で温かく励まして下さいました前校長工学博士古屋善正先生ならびに校長理学博士脇田仁先生に感謝致します。また日頃から温かくご支援下さいました機械工学科教授工学博士清水章先生をはじめ、岐阜工業高等専門学校の先生方にお礼申し上げます。本研究の多くは岐阜工業高等専門学校機械工学科卒業研究の一環として行なわれたものであることを記し、この研究にたずさわってもらった多くの卒業生諸君に感謝します。

本研究を遂行する上で何かとお世話をしていただいた名古屋大学美浜研究室の各位に厚くお礼申し上げます。また貴重なご助言をしていただきました名古屋大学名誉教授上田良二先生に深く感謝致します。

昭和63年12月 著者

付 録 A

煙の単位体積中における粒子総重量

煙の単位体積中に含まれるA1超微粒子の総重量は次の方法により求めた。

電子顕微鏡フィルムの面積は約 40 cm^2 ($7 \text{ cm} \times 5.4 \text{ cm}$) であるから、直接倍率1万倍における実際の視野 S は $S \approx 4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$ である。煙が対流によって上昇する速度 u は、二段に重ねたベルジャーの上下2つの窓を通過する煙の時刻を測定することにより求められ、その値は $u \approx 30 \text{ cm} / \text{sec}$ であった。超微粒子を1秒間だけ捕集した場合に、捕集に関与する全体積 V は $V = S \cdot u \approx 1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$ である。

一方、1万倍で撮影した電子顕微鏡像からの測定により、A1超微粒子の体積の総和はたとえば $\text{He } 150 \text{ Torr}$ 、 $T_s = 1600^\circ\text{C}$ の条件の下で生じた煙の *intermediate zone* において約 $4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$ であり、従って総重量 G は、 $G \approx 10^{-12} \text{ g}$ であった。よってこの例の場合、煙の単位体積中に含まれるA1超微粒子の総重量は

$$G / V \approx 10^{-7} \quad (\text{g} / \text{cm}^3)$$

と計算された。

参考文献

- 1) R. Uyeda: Crystallography of Metal Smoke Particles
(Terra Scientific Publishing Co., Tokyo, 1987) p.367.
- 2) 賀集誠一郎, 長瀬道夫: 金属材料 13 (1973) 85.
- 3) 加藤昭夫: 超微粒子-科学と応用 (学会出版センター,
1985) p 13.
- 4) 上田良二: 固体物理別冊特集号“超微粒子”(アグネ技術セ
ンター, 1975) p 1.
- 5) K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama and R. Uyeda: Jpn.
J. Appl. Phys. 2 (1963) 397.
- 6) 早川幸男: 固体物理・金属物理セミナー別冊特集号“超微粒
子”(アグネ技術センター, 1984) p 151.
- 7) 熊沢峰夫: i b i d. (1984) p 156.
- 8) 長谷川博一: i b i d. (1984) p 160.
- 9) A. H. Pfund: Rev. Sci. Inst. 1 (1930) 397.
- 10) 上田良二, 紀本和男: 応用物理 18 (1949) 76.
- 11) R. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn. 17 (1962) 975.
- 12) 小林俊一, 益田義賀: 固体物理別冊特集号“超微粒子”(ア
グネ技術センター, 1984) p 12.
- 13) N. Wada: Jpn. J. Appl. Phys. 8 (1969) 551.
- 14) M. Kato: Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 757.
- 15) Y. Ando, M. Ohkochi and R. Uyeda: Jpn. J. Appl. Phys.
19 (1980) L693.
- 16) S. Iwama, K. Hayakawa and T. Arizumi: J. Crystal
Growth 56 (1982) 265.

- 17) E. Fuchita, M. Oda and S. Kashu: Proc. 7th ICVM (1982) 973.
- 18) H. Oya, T. Ichihashi and N. Wada: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) 554.
- 19) 宇田雅広: 日本金属学会会報 22 (1983) 412.
- 20) C. Kaito, K. Fujita, H. Shibahara and M. Shiojiri: Jpn. J. Appl. Phys. 16 (1977) 697.
- 21) K. Yamauchi, S. Yatsuya and K. Mihama: J. Crystal Growth 46 (1979) 615.
- 22) 岩間三郎: 学位論文(名古屋大学, 1984年10月) p 43.
- 23) K. Kimoto: 日本結晶成長学会誌 6 (1979) 122.
- 24) K. Kimoto and I. Nishida: J. Phys. Soc. Jpn. 22 (1967) 744.
- 25) I. Nishida and K. Kimoto: Thin Solid Films 23 (1974) 179.
- 26) Y. Saito, K. Mihama and R. Uyeda: Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 1603.
- 27) 美浜和弘, 斉藤弥八: 金属物理セミナー 4 (1980) 253.
- 28) 井野正三: 薄膜・微粒子の構造と物性 (丸善, 1974) p 363.
- 29) K. Mihama and Y. Yasuda: J. Phys. Soc. Jpn. 21 (1966) 1166.
- 30) S. Ino: J. Phys. Soc. Jpn. 21 (1966) 346.
- 31) K. Kimoto and I. Nishida: J. Phys. Soc. Jpn. 22 (1967) 940.

- 3 2) T. Hayashi, T. Ohno, S. Yatsuya and R. Uyeda: Jpn. J. Appl. Phys. 12 (1973) 1675.
- 3 3) Y. Saito, S. Yatsuya, K. Mihama and R. Uyeda: Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 291.
- 3 4) Y. Saito, S. Yatsuya, K. Mihama and R. Uyeda: Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 1149.
- 3 5) I. Nishida: J. Phys. Soc. Jpn. 26 (1969) 1225.
- 3 6) Y. Fukano and K. Nakao: Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) 477.
- 3 7) Y. Fukano: Jpn. J. Appl. Phys. 13 (1974) 1001.
- 3 8) Y. Fukano:日本金属学会会報 15 (1976) 639.
- 3 9) M. Kobayashi, S. Yatsuya and K. Mihama: Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) 805.
- 4 0) K. Kimoto and I. Nishida: Jpn. J. Appl. Phys. 6 (1967) 1047.
- 4 1) C. Kaito and K. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 496.
- 4 2) S. Yatsuya, S. Kasukabe and R. Uyeda: Jpn. J. Appl. Phys. 12 (1973) 1675.
- 4 3) S. Kasukabe, S. Yatsuya and R. Uyeda: Jpn. J. Appl. Phys. 13 (1974) 1714.
- 4 4) B. E. Sundquist: Acta Metall. 12 (1964) 67.
- 4 5) 賀集誠一郎: 粉体と工業 8 (1976) 1.
- 4 6) 星山功, 米島暎朝: 日化, (1984) 1035.
- 4 7) 小田正明, 淵田英嗣, 林豊治: 応用物理 56 (1978) 395.
- 4 8) N. Wada: Jpn. J. Appl. Phys. 6 (1967) 553.

- 4 9) N. Wada: Jpn. J. Appl. Phys. 7 (1968) 1287.
- 5 0) Y. Fukano and K. Kimoto: J. Phys. Soc. Jpn. 23 (1967) 668.
- 5 1) A. Iga, Y. Tawara, T. Sakakibara and A. Tasaki: Jpn. J. Appl. Phys. 8 (1969) 1057.
- 5 2) N. Yukawa, M. Hida, T. Imura, M. Kawamura and Y. Mizuno: Met. Trans. 3 (1972) 887.
- 5 3) T. Ishimasa and Y. Fukano: Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 6.
- 5 4) T. Ishimasa and Y. Fukano: Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 1092.
- 5 5) T. Ishimasa and Y. Fukano: Sur. Sci. 156 (1985) 241.
- 5 6) C. Kaito and M. Shiojiri: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L421.
- 5 7) C. Kaito: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) 525.
- 5 8) Y. Saito, K. Mihama and H. S. Chen: Phys. Rev. B 35 (1987) 4085.
- 5 9) 深野泰茂: 私信.
- 6 0) C. Kaito, K. Fujita and M. Shiojiri: J. Appl. Phys. 47 (1976) 5161.
- 6 1) 上田耕司: 応用物理 44 (1975) 611.
- 6 2) C. Kaito: Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 601.
- 6 3) S. Kasukabe and K. Mihama: J. Crystal Growth 79 (1986) 126.
- 6 4) カリティ: X線回折要論 (アグネ, 1968) p 59.
- 6 5) 岡崎次男, 上田良二: 日本結晶成長学会誌 8 (1981) 173.

- 66) L. Holland: Vacuum Deposition of Thin Films (Wiley, New York, 1958) p182.
- 67) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, 2nd ed. (McGraw-Hill, New York, 1958) pp 85, 199, 595, 650.
- 68) C. S. Barret: Structure of Metals (McGraw-Hill, New York, 1952) p221.
- 69) 日本金属学会編：金属データブック (丸善, 1974) p 73.
- 70) 岡崎次男：日本結晶成長学会誌 14 (1987) 219.
- 71) ASTM Card No. 25 - 12.
- 72) ASTM Card No. 24 - 3.
- 73) K. Kimoto and I. Nishida: Jpn. J. Appl. Phys. 16 (1977) 941.
- 74) E. A. Owen and L. Pickup: Proc. Roy. Soc. (London) A 140 (1933) 179.
- 75) ASTM Card No. 25 - 1228.
- 76) A. J. Bradley and J. Thewlis: Proc. Roy. Soc. (London) A 112 (1976) 678.
- 77) ASTM Card No. 2 - 1231.
- 78) 齊藤弥八：私信.
- 79) 安藤義則：日本結晶成長学会誌 8 (1981) 19.
- 80) T. Yamane, N. Mori, Y. Minamino, Y. Miyamoto, M. Koizumi and T. Takahashi: Metal. Trans. A 19A (1988) 467.
- 81) G. Grime and W. Morris-Jones: Phil. Mag. 7 (1929) 1113.
- 82) R. W. G. Wyckoff: Crystal Structures, 2nd ed. (Wiley, New York) vol.1, p367.
- 83) 齊藤弥八：学位論文 (名古屋大学, 1980年1月).

- 8 4) T. P. Martin: Phys. Rep. 95 (1983) 167.
- 8 5) J. Diefenbach and T. P. Martin: Sur. Sci. 156 (1985) 234.
- 8 6) Y. Saito, K. Mihama and T. Noda: Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L179.
- 8 7) H. Motegi, T. Emoto, T. Ozaki and E. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 717.
- 8 8) E. Scheil and H. Stadelmaier: Z. Metallk. 43 (1952) 227.
- 8 9) S. Zhemchuzhnyi and F. Rambach: Z. Anorg. Chem. 65 (1910) 403.
- 9 0) R. J. Havighurst, E. Mack and F. C. Blake: J. Amer. Chem. Soc. 47 (1925) 29.
- 9 1) F. Oberlies: Ann. Phys. (Leipzig) 87 (1928) 238.
- 9 2) A. Bellanca: Periodico Mineral. 10 (1939) 18.
- 9 3) S. P. Gromakov and L. M. Gromakova: Zh. Fiz. Khim. 29 (1955) 746.
- 9 4) G. G. Diogenov and V. I. Ermachkov: Russ. J. Inorg. Chem. 12 (1967) 297.
- 9 5) Ng. B. Chanh and B. De Luzy de Pélissac: Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 91 (1968) 13.
- 9 6) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists 1969 Supplement (The American Ceramic Society, Ohio, 1969).
- 9 7) A. J. Darnell and W. A. McCollum: High Temp. Sci. 2 (1970) 331.
- 9 8) A. Tsubuki, S. Maezawa, K. Niki and T. Tomonari: High

- Temp. Sci. 5 (1973) 68.
- 9 9) V. A. Isaenko, N. A. Volchenkova and A. N. Kirgintsev:
Russ. J. Inorg. Chem. 21 (1976) 1577.
- 1 0 0) V. A. Isaenko, V. M. Paasonen and A. N. Kirgintsev:
Russ. J. Inorg. Chem. 24 (1979) 1582.
- 1 0 1) ASTM Card No. 26-914, 26-915, 26-916 and 26-917.
- 1 0 2) ASTM Card No. 24-717 and 24-1122.
- 1 0 3) ASTM Card No. 22-800.
- 1 0 4) Q. Zhang, S. Harada, H. Takahashi, M. Saito and
S. Tamaki: J. Materials Sci. 23 (1988) 2905.
- 1 0 5) E. W. Washburn: International Critical Table of
Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology
(McGraw-Hill Book Co., New York and London, 1928 -
1929) 3-214 and 5-217.
- 1 0 6) T. Hibi and T. Ogawa: J. Phys. Soc. Jpn. 9 (1954)
627.
- 1 0 7) H. Hattori: J. Crystal Growth 66 (1984) 205.
- 1 0 8) ASTM Card No. 4 - 0468.
- 1 0 9) ASTM Card No. 5 - 0588.
- 1 1 0) I. K. Tovmas'yan, T. M. Tsushba and A. G. Bergman:
Sov. Progr. Chem. 36 (1970) 27.
- 1 1 1) R. C. Weast: Handbook of Chemistry and Physics 51st
ed. (The Chemical Rubber Co., Ohio, 1970-1971) F-167
and E-4.

本研究に関する発表

論文発表

発表順	題 目	発 表 雑 誌	発 表 者 (*印: ファースト オナー)
1	Formation of Ultrafine Metal Particles by Gas-Evaporation Technique. III. Al in He, Ar and Xe, and Mg in Mixture of Inactive Gas and Air.	Jpn. J. Appl. Phys. <u>15</u> (1976) 1213-1217.	*T. Ohno S. Yatsuya R. Uyeda
2	Formation of Ultrafine Metal Particles by Gas-Evaporation Technique. IV. Crystal Habits of Iron and Fcc Metals, Al, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, In, Au and Pb	Jpn. J. Appl. Phys. <u>16</u> (1977) 705-717.	*T. Hayashi T. Ohno S. Yatsuya R. Uyeda
3	Magnesium Twinned Particles Grown in Inert Gases	Jpn. J. Appl. Phys. <u>20</u> (1981) 1385-1391.	*T. Ohno K. Yamauchi
4	Growth of Copper-Gold and Copper-Aluminum Particles by Gas-Evaporation Technique	J. Crystal Growth <u>64</u> (1983) 345-352.	*T. Ohno
5	Growth of Copper-Zinc and Copper-Magnesium Particles by Gas-Evaporation Technique	J. Crystal Growth <u>70</u> (1984) 541-545.	*T. Ohno
6	Morphology of Fine Particles of Sodium Chloride-Potassium Chloride System Prepared by Gas-Evaporation Technique	J. Crystal Growth <u>73</u> (1985) 263-267.	*T. Ohno
7	Growth of Fine Particles of Binary Alkali Halide Systems Prepared by Gas-Evaporation Technique	J. Crystal Growth <u>91</u> (1988) 576-586.	*T. Ohno

口頭発表

発表順	題 目	発 表 機 関	発 表 年 月 発 表 場 所	発 表 者 (* : 講演者)
1	ガス蒸発法で作製したFe, Co, Ni超微粒子の形態	日本物理学会 春の分科会	1974. 4. 金沢大学	* 大野武久・春日部進 八谷繁樹・上田良二
2	金属超微粒子の形態学	日本電子顕微鏡学会 第30回学術講演会	1974. 5.	八谷繁樹・春日部進 大野武久・* 上田良二
3	The Morphology of Fine Metal Particles	8th Int. Cong. Electron Microscopy	1974. 8. Canberra	S. Yatsuya, S. Kasukabe T. Ohno, *R. Uyeda
4	ヘリウム・空気混合ガス中におけるマグネシウムの蒸発	日本物理学会 第29回年会	1974. 10. 千葉工業大学	* 大野武久 八谷繁樹・上田良二
5	ガス蒸発法で作製したFe, CoおよびNi微粒子の形態	日本結晶学会 年会	1974. 11. 名古屋市科学館	* 大野武久 八谷繁樹・上田良二
6	He, ArおよびXeガス中におけるアルミニウムの蒸発	日本物理学会 第30回年会	1975. 4. 京都大学	* 大野武久 八谷繁樹・上田良二
7	ガス蒸発法により作製されたMg双晶微粒子	日本物理学会 第33回年会	1978. 4. 東北大学	* 大野武久 山内健治
8	ガス蒸発法における銅合金微粒子の結晶成長	日本物理学会 第35回年会	1980. 3 早稲田大学	* 大野武久 美浜和弘
9	ガス蒸発法による銅合金微粒子の成長 II	日本物理学会 第36回年会	1981. 3. 広島大学	* 大野武久 美浜和弘
10	ガス蒸発法による銅合金超微粒子の結晶成長	Grain Formation Work Shop III	1982. 2. 名古屋市愛知会館	* 大野武久
11	ガス蒸発法によるCu-Zn合金微粒子の成長	日本物理学会 春の分科会	1982. 4. 横浜国立大学	* 大野武久
12	ガス蒸発法による銅合金微粒子の成長 (Cu-Al系・Cu-Au系)	第19回結晶成長 国内会議	1982. 8. 筑波研究交流センター	* 大野武久

13	ガス蒸発法による銅合金微粒子の成長 III	日本物理学会 第37回年会	1982. 9. 北海道大学	* 大野武久
14	ガス蒸発法によるNaCl-KCl微粒子の成長	日本物理学会 秋の分科会	1983. 10. 岡山大学	* 大野武久
15	ガス蒸発法によるCu-Mg合金微粒子の成長	日本物理学会 第39回年会	1984. 4. 九州大学	* 大野武久 後藤申昌
16	Morphology of Fine Particles of NaCl-KCl System Prepared by Gas-Evaporation Technique	3rd Int. Symp. on Small Particles and Inorganic Clusters	1984. 7. Free University Berlin	* T. Ohno
17	Growth of Copper-Magnesium and Copper-Zinc Fine Particles by Gas-Evaporation Technique	6th Int. Conf. on Vapor Growth and Epitaxy	1984. 7. Atlantic City U S A	* T. Ohno
18	ガス蒸発法によるアルカリハライド微粒子の成長	日本物理学会 第40回年会	1985. 4. 京都大学	* 大野武久 榊原正巳
19	ガス蒸発法によるアルカリハライド微粒子の成長 II	日本物理学会 秋の分科会	1985. 10. 千葉大学	* 大野武久
20	ガス蒸発法におけるCsCl-NaCl微粒子およびRbCl-NaCl微粒子の成長	日本電子顕微鏡学会 関西支部昭和60年度学術講演会	1986. 2. 大阪大学(医)	* 大野武久 平瀬征基
21	ガス蒸発法によるCsCl-KCl微粒子およびCsCl-RbCl微粒子の成長	日本物理学会 第41回年会	1986. 3. 青山学院大学	* 大野武久 梅田直行 川添博道
22	Growth of Fine Particles of Binary Alkali Halide Systems Prepared by Gas-Evaporation Technique (1) RbCl-NaCl and CsCl-NaCl	XIth Int. Cong. on Electron Microscopy	1986. 9. 京都市	* T. Ohno
23	i b i d. (2) RbCl-KCl, CsCl-KCl and CsCl-RbCl	XIth Int. Cong. on Electron Microscopy	1986. 9. 京都市	* T. Ohno
24	ガス蒸発法によるアルカリハライド微粒子の成長 III	日本物理学会 第42回年会	1987. 3. 名古屋工業大学	* 大野武久・神戸勝啓 湯田義昭・横山 進
25	ガス蒸発法によるアルカリハライド二元系微粒子の結晶成長	第19回結晶成長国内会議	1987. 7. 東北大学	* 大野武久 安田 篤・横山 進