ナノ構造の形成プロセスと特異な性質 電子照射プロセス】
低エネルギー電子励起効果による Ⅲ-V化合物半導体ナノ粒子の 形態および相制御
保田英洋\*森博太郎\*

## 1. はじめに

電子励起による原子移動の研究は,従来から基礎研究とし て扱われてきた絶縁体や有機分子に加えて,半導体の特性劣 化を起こす原因解明としても進められている.一方,ナノス ケールの物質・材料創製の観点から電子励起効果を利用した プロセッシングが近年注目されつつある.こうした現象に関 わる材料挙動を理解するためには,電子励起状態のダイナミ クスに着目し,電子-格子相互作用による欠陥生成と原子移 動のメカニズムを解明することが重要である.最近,Ⅲ-V 族化合物ナノ粒子を低エネルギー電子照射すると構造相転移 が起こることが電子顕微鏡内その場観察法によって明らかに された.ここでは GaSb 粒子をとりあげ,電子励起による形 態変化や相生成について紹介する.

# 2. 電子励起誘起ポーラス化(1)

430K に保持された平均粒径 20 nm の GaSb 粒子を,エネ ルギー25 keV,フラックス  $1.0 \times 10^{20}$  em<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> で電子照射 したときの変化を図1に示す.照射前(図1(a)および1(a')) において,ナノ粒子は閃亜鉛鉱構造をとる.60秒間(6.0×  $10^{21}$  em<sup>-2</sup>)照射後の同じ領域の明視野像と回折図形を,それ ぞれ,図1(b)および(b')に示す.図1(a)中に四角で囲まれ た部分を拡大した挿入図 I<sub>a</sub>, II<sub>a</sub> と図1(b)中の挿入図 I<sub>b</sub>, II<sub>b</sub>の比較から明らかなように,照射後のナノ粒子内部に は、明るいコントラストのボイドが観察されるとともに、粒 径は約15%膨張した.対応する回折図形は閃亜鉛鉱構造を とることを示しているが、励起前に比べて格子定数は約 1.9%増大した.この結果から電子照射により GaSb 粒子が ポーラス化することが明らかになった.

### 3. 電子励起誘起相分離とアモルファス化<sup>(2)</sup>

前述と同様のサイズの 423K に保持した GaSb 粒子におい



図1 430K に保持した GaSb 粒子を 25 keV 電子照射 したときの変化. (a) (a') 照射前, (b) (b')  $6.0 \times 10^{21}$  em<sup>-2</sup> 照射後.

てエネルギーを75 keV にあげてフラックス $5.0 \times 10^{21}$  em<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>で電子照射したときの変化を図2に示す. 閃亜鉛鉱構造 をもつナノ粒子(図2(a)および2(a'))を180秒間( $9.0 \times 10^{23}$  em<sup>-2</sup>)照射後の同じ領域の明視野像を図2(b)に示す. 図 2(a)と(b)中の挿入図の比較から,照射後のナノ粒子内部に は暗いコントラストをもつコアと明るいコントラストをもつ シェルが認められる. 対応する回折図形(図2(b'))中には Sb 結晶のデバイ・シェラーリングに重畳して Ga 液体から のハローリングが現れる. この2相分離したナノ粒子は Sb 結晶のコアと Ga 液体のシェルからなることを暗視野法によ り確認した. 以上の結果から,GaSb 粒子は75 keV 電子照 射によってコア・シェル構造のナノ粒子に相分離したことが 明らかになった. 25 keV 電子照射においても照射を続ける と同様に相分離する.

電子のエネルギー,フラックスおよび線量をそれぞれ75

<sup>\*</sup> 大阪大学教授; 超高圧電子顕微鏡センター(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 7-1) Controls of Morphologies and Phase Formations by Low Energy Electronic Excitation in III-V Compound Nanoparticles; Hidehiro Yasuda\*, Hirotaro Mori\*(\*Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University, Ibaraki) Keywords: *nanoparticle, electronic excitation effect, III-V compound, phase formation, porous material* 2010年2月26日受理







フラックスと相分離速度の関係.

 $\boxtimes 2$ 423K に保持した GaSb 粒子を 75 keV 電子照射したときの変化. (a)(a')照射前, (b)(b') 9.0×10<sup>23</sup> em<sup>-2</sup> 照射後.



keV, 1.5×10<sup>21</sup> em<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, 3.6×10<sup>23</sup> em<sup>-2</sup> に固定して電子 照射したときの変化を温度とサイズのマップとして図3に模 式的にまとめた. サイズの増大や温度の上昇とともに相転移 は起こらなくなる.温度を下げると平均粒径が10nmまで 小さくなるとアモルファス化する.サイズと温度の低下とと もに、GaとSbに分離した2相、アモルファス相あるいは 化合物相が競合的に出現するような相転移における非線形応 答が確認された. こうした相転移は励起エネルギーをあげる と起こらない<sup>(3)</sup>. また図4に示すように, 相分離効率はフラ ックスの増加とともにインキュベーションを経て急に増大し て一定値に達するような非線形のふるまいをする. この事実 は相分離が電子励起に起因し、励起密度や励起寿命をはじめ とする諸要因の協力現象によるものであることを示唆してい  $Z^{(4)}$ .

### 電子励起誘起相転移メカニズム<sup>(1)</sup> 4.

25 keV 電子励起による GaSb 粒子の変化に基づき,その メカニズムを電子系と格子系からの寄与に分けて考察する. 25 keV の1次励起エネルギーは GaのK 殻エネルギー10.4 keVのほぼ2倍に相当するが、Sbのそれ 30.5 keV よりも 小さい. また, Ga および Sb の L 殻エネルギーは 1.1~4.7 keVの範囲にあり、1次励起エネルギーよりも約1桁小さい ので共鳴励起条件を満たす GaK 殻の励起が最大の励起断面 積をもち、その緩和過程の約1/2がオージェ遷移である. Ga原子はオージェ終状態で価電子帯にクーロン反発力を持 つ2正孔が生成された励起状態となり、その緩和過程でボ ンド切断により点欠陥が生成される.構成原子数の少ないナ ノ粒子においては、価電子帯頂上や欠陥準位の状態密度がバ ルク結晶に比べて低くなり,電子散乱による励起状態の寿命 が延びることと、格子軟化による原子間ポテンシャルの低下 によって点欠陥形成と原子移動が容易になる.

欠陥として導入され対消滅しない原子空孔と Ga 格子間原 子はシンクとなる表面方向に拡散して消滅するが、格子間原 子の圧縮歪場と表面張力の引張歪場がちょうど相殺するた め、その傾向は原子空孔より格子間原子のほうが大きい。こ の結果は図5に模式図としてまとめられる.表面に拡散でき ずに過飽和になった原子空孔は、空孔クラスターからボイド



図 5 GaSb 粒子の中心から表面における点欠陥の移動 と濃度変化にともなう構造変化の模式図.

を形成し、格子間原子の表面偏析は2相分離を誘起する. 75 keV 励起では Ga と Sb 原子の両方が励起されるが, 励 起効率は低くなり導入される点欠陥密度の低下と対消滅の増 大により、ボイドが形成されることなく相分離する.また、 室温でのアモルファス化は、導入された点欠陥が熱的な移動 度の低下により凍結されて起こると考えられる.

#### 5. おわ りに

ナノ粒子においては、電子励起により原子間結合を変化さ せると安定構造が変化する.こうした配位制御に基づくナノ 材料の形態や相生成制御の新たな展開を期待したい.

#### 文 献

- (1) H. Yasuda, et al.: Phys. Rev. Lett., 100(2008), 105506-1-4.
- (2) H. Yasuda, et al.: Phys. Rev. Lett., 92(2004), 135501–1–4.
- (3) H. Yasuda, et al.: Phys. Rev. B, 70(2004), 214105-1-5.
- (4) H. Yasuda, et al.: Euro. Phys. J. D, 37 (2006), 231-235.

