

電子照射による元素・電子軌道・サイト・方位選択的原子操作

保田 英洋*

1. はじめに

近年、種々の量子ビームの照射効果を利用した材料のプロセッシングに関する研究が試みられている。ナノプロセスを目的として原子移動を操作する手法には、熱的、力学的、電子的手法の3つに大別される。中でも電子的手法において、電子照射は一つの有効な手法である。原子間結合を担う価電子や内殻電子を励起することにより結合状態のバランスを変え、非平衡構造へと原子を再配列させることができる。また、原子の弾き出し効果を利用すると、運動量の伝達により力学的にも原子の移動方向を操作できるメリットもある。これらを利用すると、特定の元素、電子軌道、サイト、および、方位を選択的に電子励起や弾き出し効果によって操作できる可能性がある⁽¹⁾。

ここでは、電子照射効果によって原子移動を操作するナノプロセスについて、付与されたエネルギーがどのような過程で原子を移動させるかに着目する。特に、系のサイズがナノスケールの一例としてGaSb化合物半導体ナノ粒子を、また、構造欠陥等により局所的に共有結合の中にイオン結合が支配的な領域が導入される一例としてSiC多形構造を取りあげ、それらの特徴を利用して、元素、電子軌道、サイト、および、方位を選択的に原子操作した研究例を紹介する。

2. サイズ効果を利用してナノ粒子中の原子を操作できるか？

ナノ粒子においては、表面効果に起因した原子間ポテンシャルの低下により反応が容易に起こることが知られている。図1(a)は負の生成熱を持つ2元系における反応前後の自由エネルギー変化と活性化エネルギーのサイズ効果について模式的に示している。バルクにおいては、反応の活性化エネルギーが大きいために、反応を進行させるためには加熱する必要がある。一方、ナノ粒子においては原子間ポテンシャルの低下により活性化エネルギーも小さくなり、反応はバルクに

比べて低い温度においても起こりうる。こうした基底状態において成り立つ熱力学的なふるまいも、図1(b)に示すように、励起状態において、系の自由エネルギーを上昇させた場合に、どのようなことが起こるかは明らかではないが、系の自由エネルギーが下がる方向に反応が進行することが期待される。

電子励起によって原子移動が起こるメカニズムを、原子間ポテンシャルと配位座標により図2に模式的に示す。基底状態において、原子は平衡位置 Q_0 に位置する。励起状態においては、原子間ポテンシャルが赤い曲線で示すように上昇し、 Q_0 が平衡位置から変化する。励起状態の原子はポテンシャル表面をエネルギーの低い方向に移動してエネルギーを緩和するが、その寿命は短く、脱励起により基底状態のポテンシャル表面に戻る非熱的なプロセスをとる。このとき基底状態に戻った原子は、緩和中に得た ΔE のエネルギーをもつ。緩和で利得したエネルギー ΔE と熱エネルギー kT の和が移動に必要なエネルギー障壁 E_b よりも大きいとき、すなわち、 $\Delta E + kT > E_b$ を満足するとき、原子は移動可能な近接位置へジャンプする。

しかしながら、この電子励起原子移動のメカニズムは、必ずしもナノ粒子に限ったものではない。ナノサイズ効果によって、こうした原子移動は促進されるのであろうか？

第一には、ナノ粒子においては移動のエネルギー障壁 E_b がバルクに比べて低いために、前述の式を満足しやすい。図3はナノ粒子の格子振動(a)と原子間ポテンシャルエネルギーの模式図(b)であり、バルクに比べて浅いポテンシャル表面が格子振動による原子変位を大きくしていることを示している。(c)は、一例として、Auナノ粒子のデバイ・ワラー因子の温度およびサイズ依存性を示している。デバイ・ワラー因子は原子の平均二乗変位の関数であり、その値が大きいほど、原子間ポテンシャル障壁が低いことを示している。室温において、サイズが約5 nm程度のAuナノ粒子は、バルクに比べて平均二乗変位は約20%程度大きくなる。

第二に、ナノ粒子においては励起状態の寿命がバルクに比べて長いために、脱励起前の緩和過程で利得するエネルギー

* 大阪大学教授；工学研究科(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘7-1)
Element-, Electronic Orbital-, Atomic Site- and Crystalline Orientation-Selective Atomic Controls by Electron Irradiation; Hidehiro Yasuda (Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University, Ibaraki)
Keywords: electron irradiation, atomic control, electronic excitation, knock-on displacement
2014年6月5日受理[doi:10.2320/materia.53.524]

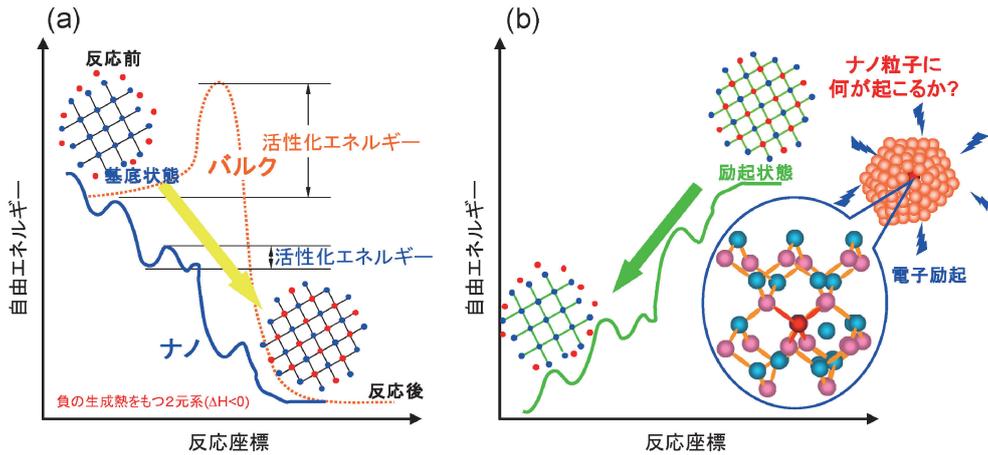


図1 負の生成熱をもつ2元系における活性化エネルギーのサイズ効果, および, 反応前後の自由エネルギー変化の基底状態と励起状態における模式図.

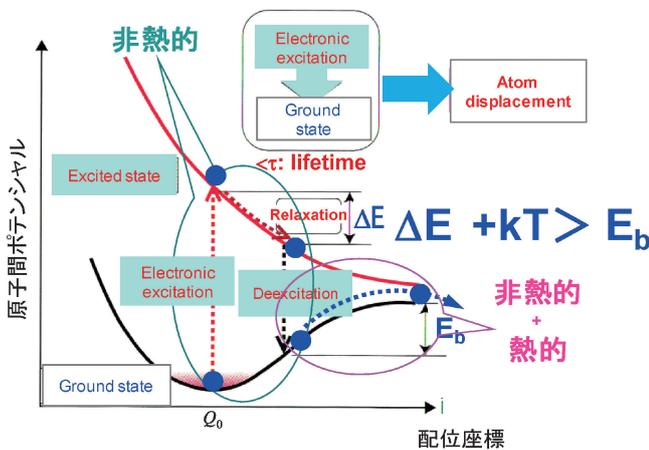


図2 電子励起によって原子移動が起こるメカニズムを示す模式図.

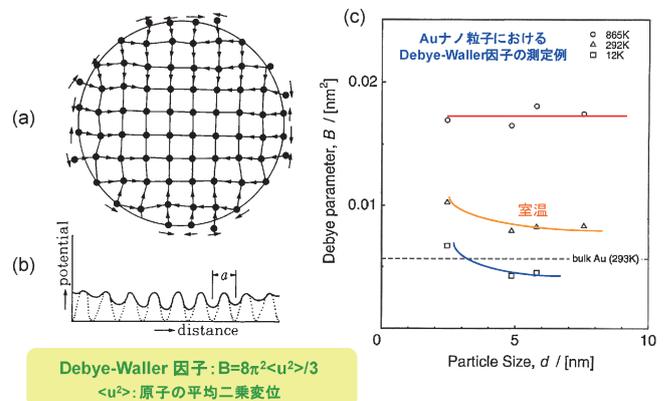


図3 (a) ナノ粒子の格子振動と (b) 原子間ポテンシャルエネルギーの模式図, および, (c) Au ナノ粒子のデバイ・ワラー因子の温度およびサイズ依存性.

ΔE が大きくなり, 前述の不等式を満足しやすい. 図4はナノ粒子における励起状態の寿命の測定の一例である. 干渉型時間分解2光子光電子分光法により, 非占有単位に励起した電子の状態密度の時間変化から, 励起状態のエネルギー緩和時間を測定することができる. (a)にその原理を模式的に示している. フェルミ単位(E_F)以下にある価電子帯の電子を, 例えば, 3.15 eVのエネルギー, 8.5 fsのポンプパルスレーザーで E_F より上の励起状態に1光子励起すると, 水色で示した状態の電子が励起状態となる. この励起状態の電子は, 時間とともに電子-電子散乱により緩和し, 橙色の状態へと変化していくが, 時間遅延を与えたプローブパルスレーザーで再び励起し, 電子を光電子放出させることで, 励起状態においてエネルギー緩和した電子の状態密度を測定することができる. 励起状態に保持される時間と励起状態のエネルギーを変化させて励起状態の寿命を決定する. (b)に示すようにサイズ分散の小さい銀ナノ粒子において, 励起状態の寿命(エネルギー緩和時間)を測定した結果を(c)に示す. サイズが約3 nmの銀ナノ粒子において, 励起状態の寿命は, バ

ルクに比べて2~5倍ほど長くなるのがわかる.

ナノ粒子に固有の低い原子移動のエネルギー障壁と長い励起寿命が, 電子励起により原子移動を促進させる要因である.

3. GaSb ナノ粒子の元素・電子軌道選択的原子操作

GaSb ナノ粒子において, 特定の元素を選択的に電子励起, 特に内殻電子を励起して原子移動を操作する手法について紹介する. GaおよびSbのK殻(1s軌道)の束縛エネルギーは, それぞれ10.4 keVおよび30.5 keVである. L, M, N, O殻の束縛エネルギーは, 1~5 keVの範囲にある. TEMにより電子励起と観察を同時に行うことが可能な加速電圧の条件において, L, M, N, O殻の束縛エネルギーは電子ビームのエネルギーに比べて著しく小さいため, その励起断面積は極めて小さい. 一方, 1s軌道は比較的大きな束縛エネルギーをもつために, TEM観察における電子のエネルギーによる励起効率を最適化できる条件にある. TEMの電子エネ

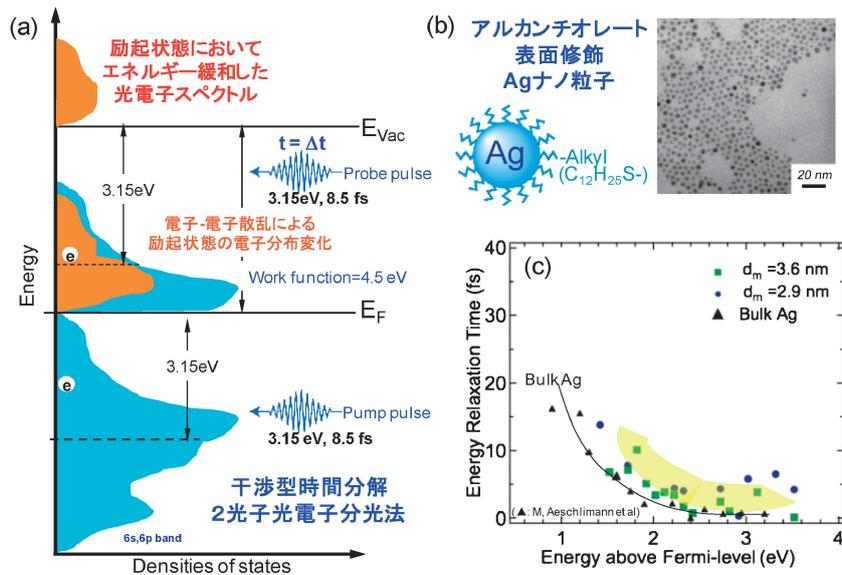


図4 ナノ粒子における励起状態の寿命測定．(a) 原理の模式図，(b) Ag ナノ粒子の TEM 像，(c) 励起状態の寿命の励起準位依存性．

ルギーを 25 keV にすると，Ga1s 軌道は励起できるが，Sb1s 軌道は励起することはできない．また，電子エネルギーを 75 keV にすると，Ga および Sb の両方の 1s 軌道を励起できる．このように，電子軌道を選択的に電子励起することで，励起する元素の種類も選択できる．

図 5(a) は 430 K に保持された平均粒径 20 nm の GaSb 粒子において，エネルギー 25 keV，電子線量 $4.8 \times 10^{22} \text{ em}^{-2}$ で，Ga1s 軌道のみを励起後の変化を示している．閃亜鉛鉱構造をもつ GaSb ナノ粒子は，I と II に示されるように，内部に明るいコントラストのボイドが観察されるとともに，Sb コアと Ga シェルからなるナノ粒子に相分離することが明らかになった．

一方，図 5(b) は 430 K に保持された平均粒径 20 nm の GaSb 粒子において，エネルギーを 75 keV にあげて電子線量 $3.6 \times 10^{23} \text{ em}^{-2}$ で，Ga および Sb の両方の 1s 軌道を励起後の変化を示している．ナノ粒子は，ボイドを含まないコア・シェル構造のナノ粒子に相分離 (I' と II') することが明らかになった．

一般的に，内殻電子励起は蛍光放射とオージェ電子放射によって緩和するが，この系において緩和過程の約 50% がオージェ電子放射による．オージェ遷移の終状態においては 2 正孔が生成する．こうした電子励起状態において図 2 に示すように，原子間ポテンシャルは変化し，基底状態で安定エネルギー位置にあった原子は不安定な状態になる．

Ga 原子のみを内殻励起した場合，オージェ遷移の終状態で Ga 原子に局在する 2 正孔のクーロン反発力により Ga 原子はボンド切断されて原子変位し，格子間原子と原子空孔が形成される．Ga 格子間原子は圧縮歪みをもち，ナノ粒子の表面張力と相互作用して表面に移動する．引っ張り歪みをもつ原子空孔と表面張力との相互作用は大きくないため，ナノ

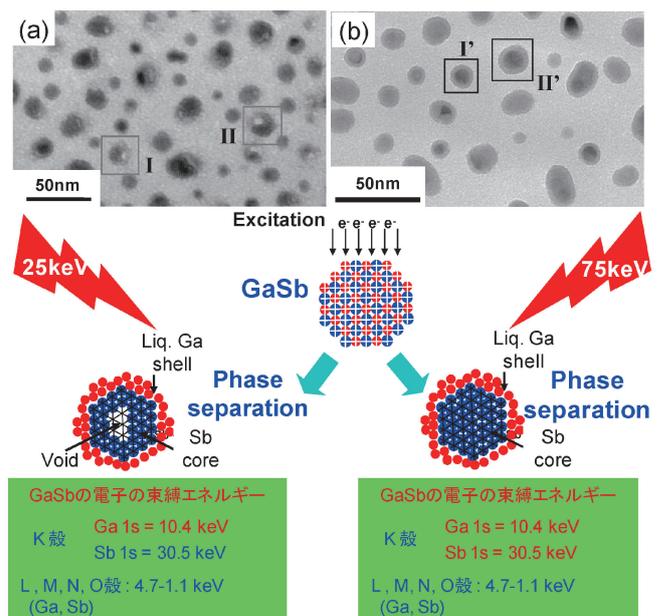


図5 GaSb ナノ粒子の電子励起誘起相分離．(a) 25 keV 励起によるボイド生成をともなう相分離，(b) 75 keV 励起によるボイドを含まないコア・シェル構造への相分離．

粒子内部でクラスタリングすることによりボイドを形成し，その後，相分離する．一方，Ga と Sb 原子を内殻励起した場合，これらの原子の格子間原子と原子空孔が生成する．単一原子の励起に比べてこれらの生成確率は約 2 倍になり，格子間原子と原子空孔との対消滅の確率も増える．こうした状態における全ての原子の拡散の促進により，表面エネルギーの低い Ga 原子がナノ粒子表面に偏析し，ボイド形成を経ずに相分離すると考えられる⁽²⁾⁽³⁾．

