

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

1. はじめに

小特集

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.

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.

保

田

英

洋*

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⁶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 ヘジャンプする.

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 Eb 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5nm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.

△E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,非占有準位に励起し 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.フェルミ準位(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 $E_{\rm F}$ 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3nm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倍ほど長くなることがわかる.

存性.

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.

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

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 軌道を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 4.8×10²² 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430Kに保持された平均粒径20nmの GaSb粒子において,エネルギーを75keVにあげて電子線 量 3.6×10^{23} 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 っ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⁾.



図6 閃亜鉛鉱構造をもつ化合物半導体における積層 欠陥導入とウルツ鉱構造の模式図.

格子のソフト化を利用して異方的に原子を操作で きるか?

化合物半導体における閃亜鉛鉱構造は、イオン度が増加す るにつれてウルツ鉱構造が安定になることが知られている. 図6に示すように、閃亜鉛鉱構造中に積層欠陥が導入されて 部分的にウルツ鉱構造をもつ場合、共有結合の中に部分的に イオン度が増加した領域が形成されていると考えられる.こ うした結合状態において、電子励起によりイオン度の高い部 分を優先的に励起状態とし、原子間ポテンシャルを不安定に したとき、付加的に力学的な刺激を与えると、その局所領域 の原子集団のみを異方的に操作できる可能性がある.

5. SiC 薄膜のサイト・元素・方位選択的原子操作

図6のような構造欠陥をもつ一例として、多形結晶である6H-SiC薄膜において、サイト・元素・方位選択的に原子移動を操作する手法について紹介する. SiCを電子照射したときに起こる原子の弾き出しのしきいエネルギーは、SiおよびC原子について、それぞれ、約250および約100keVである.

図7は、C原子のしきいエネルギー以上ではあるが、Si 原子のそれ以下であり、C原子のみの弾き出しが起こる200 keVのエネルギーにより、[1120]方向から室温において電 子照射したときの変化を示している.(a)中には[0001]方向 に6倍周期で規則構造が観察され、対応するFFT(a')は6H 構造のパターンを示す.3.6×10²⁷ e/m²照射後の(b)中には 周期構造が消失し、対応するFFTは丸で囲んだ立方晶系の 3C構造が生成したときに現れるパターンに相当する部分の 強度が増大し、6H 構造から3C構造への変化が起こったこ とがわかる.

図8は異なる電子エネルギーによって照射した後の状態の



図7 6H-SiC 薄膜において電子励起と C 原子のみの弾 き出しが起こる条件で, [1120]方向から電子照 射したときの変化.



 図8 6H-SiC 薄膜を電子のエネルギーを変化させて照 射したときの変化. (a) (a') 25 keV 電子照射,
(b) (b') 125 keV 電子照射.



図 9 6H-SiC において,積層欠陥領域において局所的 に存在する六方晶構造と結合のイオン度の増大.

比較である.(a)(a')に示すように,Si および C 原子のいず れの弾き出しも起こらず,電子励起効果のみが支配的である エネルギー 25 keV での照射後には,試料表面からの脱離は 観察されるが,電子回折図形に著しい変化はなく,照射前後 で 6H 構造を保持していることを示している.一方,(b) (b')に示すように,電子励起効果に重畳して C 原子の弾き 出しのみが起こる 125 keV での照射後には,電子回折図形 中の 6H 構造に起因する規則格子反射の強度が減少し,3C 構造が生成したときに現れるパターンに相当する部分の強度 が増大するとともに,一部のアモルファス化を示すハローリ ングが現れる.

6H 構造から 3C 構造への変化が、25 keV 電子照射によっ て起こらず、125 keV 照射によって初めて起こることから、 この構造変化は電子励起のみでは誘起されず、弾き出し効果 との相乗効果により起こることがわかる. 図9 に示すように、 6H-SiC において、積層欠陥領域において局所的に存在する 六方晶構造は、3C-SiC における立方晶構造よりも、結合の イオン度が高い.こうした若干イオン性の高い領域は、電子 励起効果が顕著になり、その結果、格子がソフト化しやすい と考えられる.

図10は 6H-SiC の c 軸に垂直方向からの模式図である. 6H 構造と 3C 構造における原子配列を,それぞれ,紫とピ ンク色で表している.この2つの構造の相違は立方晶構造 における{111}面上の部分転位の導入による結晶格子変位の 有無,すなわち,積層欠陥の有無と等価である.積層欠陥領 域においてイオン度が高いことに起因した励起状態での原子 間ポテンシャルの不安定化により,100 keV 以上のエネルギ ーによる電子照射においては C 原子が{111}面(六方晶構造 では{0001}面)内に優先的に弾き出されることよって部分転 位の運動のトリガーとなり,周期的に存在する積層欠陥が消 失すると考えられる.



図10 6H-SiC を c 軸に垂直方向からみた 6H 構造と 3C 構造における原子配列の変化の模式図.

6. おわりに

電子照射によって,原子を特定の元素,電子軌道,サイト,および,方位を選択的に操作して構造変化を誘起させた 例を紹介した.弾き出しと電子励起効果の相乗効果を利用し,平衡状態から非平衡状態に移行した不安定モードが系全体を組織化した状態に導くようなナノプロセスによって,物 質材料の改質・加工の新たな指導原理の確立が期待される.

文 献

- (1) H. Yasuda: Advanced Analysis of Defect Formations and Phase Transformations in Nanoparticles by In Situ Transmission Electron Microscopy, Progress in Advanced Structural and Functional Materials Design, Chapter 22, Springer, Tomoyuki Kakeshita (Ed.), (2013), 273–282.
- (2) H. Yasuda, et al.: Phys. Rev. Lett., 92(2004), 135501.
- (3) H. Yasuda, et al.: Phys. Rev. Lett., 100 (2008), 105506.

44	+++++	***********
	1985年3月	大阪大学大学院工学研究科博士前期課
The second second		程修了
Maria Co	2001年4月	神戸大学・教授
	2010年4月	大阪大学超高圧電子顕微鏡センター・
		教授
	2014年 2 月	現職
A	専門分野:材	料物性学
	◎超高圧電子	顕微鏡法と電子分光法の開発と応用に従
	事し,ナノ	構造,相転移,電子構造,励起状態,量
呆田英洋	子物性の研	究を進めている.
	*****	*****