

Title	電子ビームで拓くナノ物質材料科学の新領域：ナノ キャラクターゼーションからナノプロセッシングへ
Author(s)	保田, 英洋
Citation	大阪大学低温センターだより. 2010, 152, p. 6-13
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/11727
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」

拠点リーダー：掛下 知行（工学研究科）

事業推進者

氏名	所属・役職	GCOEでの役割
掛下 知行	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	拠点リーダー、拠点形成計画の総括、先進材料に関する教育プロジェクト、研究プロジェクトの総括
荒木 秀樹	工学研究科附属原子分子イオン制御理工学センター・教授	教育企画・実施担当、原子分子レベルでの構造欠陥の物理的評価法の確立と信頼性向上のための最適材料設計
宇都宮 裕	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	広報企画・実施担当、加工プロセスによる材料の高機能化法確立
桐原 聡秀	接合科学研究所附属スマートプロセス研究センター・准教授	研究企画担当、光造形法によるフォトニッククリスタルおよびフラクタルの創製
白土 優	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・助教	広報企画・実施担当、磁性先進材料デザイン法の構築
節原 裕一	接合科学研究所（加工システム研究部門）・教授	運営企画担当、新しい加工エネルギー源ならびに高度プロセス制御法の開発、材料創製への応用と高機能化
田中 敏宏	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	教育企画・実施総括、環境調和型材料の開発とリサイクル・再資源化プロセスの構築
土谷 博昭	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・助教	教育企画・実施担当、構造・機能融合型表面創製に向けた電気化学ナノ加工プロセスの構築
寺井 智之	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・助教	自己点検・評価担当、先進磁性材料の高機能化
中嶋 英雄	産業科学研究所第2研究部門（材料・ピーム科学系）・教授	研究企画担当、材料のポーラス化による高機能化
永瀬 丈嗣	超高压電子顕微鏡センター・講師	自己点検・評価担当、超高压電子顕微鏡を用いた照射損傷に関する研究
中谷 亮一	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	教育企画・実施担当、高集積磁気記録用材料の設計・開発とデバイス化
中野 貴由	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	運営企画担当、ナノ組織制御による先進構造材料・生体再建用構造材料の開発と信頼性評価
平田 好則	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	自己点検・評価担当、プラズマ・レーザを用いた新規電子デバイスの創製
廣瀬 明夫	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	広報企画・実施総括、構造・機能先進材料の実用化プロセスの開発と高機能化
福田 隆	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・准教授	運営企画担当、相変態を用いた新規機能性材料・デバイスの創製
藤井 英俊	接合科学研究所（機能評価研究部門）・教授	研究企画担当、構造・機能先進材料の摩擦攪拌接合技術の確立
藤本 慎司	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	運営企画総括、構造・機能材料の耐環境性評価と表面改質、生体再建用材料の生体適合性の電気化学的検討
藤原 康文	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	研究企画総括、光デバイス用材料の設計・開発とデバイス化
望月 正人	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	運営企画担当、溶接構造物・鉄鋼材料などの構造化デザインと破壊特性評価
保田 英洋	超高压電子顕微鏡センター・教授	自己点検・評価担当、最先端電子顕微鏡技術によるナノ粒子材料物性の解析と新規学問体系の樹立
安田 秀幸	工学研究科（知能・機能創成工学専攻）・教授	自己点検・評価総括、磁場を用いた材料生産プロセスの構築
安田 弘行	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・准教授	教育企画・実施担当、電子線・磁場を用いた材料評価法の確立と信頼性評価

印：本号で紹介する研究者及び研究グループ関係者
 太字：低温センターから支援を受けている事業推進者

電子ビームで拓くナノ物質材料科学の新領域

- ナノキャラクタリゼーションからナノプロセッシングへ -

超高圧電子顕微鏡センター 保田 英洋 (内線7941)

E-mail: yasuda@uhvem.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

物質のナノスケール化にともない発現する特異物性には臨界サイズ効果が存在し、そのサイズ以下のナノブロックを構成要素とする物質材料の創製が進められている。ナノ構造と物性との関係を理解するためには、構成原子の「どこに、なにが、どのように、すなわち、原子構造、化学組成および電子状態とその時間変化であるダイナミクスを明らかにするキャラクタリゼーションが重要である。電子顕微鏡（電顕）法はこうしたキャラクタリゼーションに極めて有効であるが、視点をかえると、電子ビームは原子や電子系に選択的にエネルギーを付与することで物質と相互作用し、物質に特徴的な状態変化を引き起こす。近年、ナノスケールの物質・材料創製の観点から、電子ビームによる照射効果を利用したプロセッシングが注目され、それによって拓かれるナノ物質材料科学の新たな領域が期待される。

本稿では、キャラクタリゼーションとしての電顕法の応用例としてナノ粒子の特異な構造物性について、また、1次荷電粒子線としての電子ビームを利用したナノプロセッシングの研究の一例として化合物ナノ粒子における電子照射による形態変化や相生成について紹介する。

2. ナノ粒子の急速な自発的合金化とその駆動力

ナノ粒子の組成を変化させるためには、純物質のナノ粒子に溶質原子を添加していくことが一つの方法である。TEM内で蒸着法によって室温に保持した支持膜上にナノ粒子を生成し、これに溶質原子を蒸着した後、支持膜を加熱することによって合金ナノ粒子を生成することを試みたところ、加熱することなく室温でも合金粒子が得られた。このようにナノ粒子の反応がバルクのそれに比べて著しく速いことがはじめて明らかにされ、これを「自発的合金化」と名付けた^[1,2]。

図1に示すように、自発的合金化は一定の温度に保持されたナノ粒子の溶質濃度の増加にともなう合金化反応として観察することができる。

一例として、Auナノ粒子中へのSn原子の自発的合金化をとりあげ、合金化によって組成とサイズを変化させた。また、加熱によって相平衡の温度変化を観察した。バルクAu-Sn系においては、Au高濃度側のSnの固溶限は最大6.8at%であり、Sn濃度が増大すると2相領域をへてAu₅Sn(Au-16.7at%Sn)

およびAuSn (Au-50at%Sn) の2種類の金属間化合物が存在する。ここでは、Auナノ粒子中へのSn原子の自発的合金化による相変化と合金化の駆動力について述べる。

図2は室温に保持した粒径5 nm程度のAu粒子中へのSn原子の自発的合金化によりSn濃度を増加させたときの高分解能像の変化を示す。組成は で囲んだ領域からのEDSによる測定値である。

図2(a)の5回対称の多重双晶粒子はfcc構造をもつが、組成はバルクの最大固溶限6.8at%Snに比べて著しく高い18at%Snである。バルクにおいては16.7at%SnまではAu固溶体とAu₅Snからなる2相が共存するはずであるが、ナノ粒子においては固溶度が著しく増大するとともに合金生成熱が小さいAu₅Snは出現しない。図2(b)および(c)は、いずれもバルクではAu₅SnとAuSnからなる2相領域に相当する

32at%Snおよび40at%Snの組成をもつが、ナノ粒子においては結晶のコントラストは観察されず、固相状態でランダムな原子配列をとるときに現れる「salt-and-pepper」模様のコントラストが認められる。電子回折にはハローリングが現れ、アモルファスが生成していることを示している。さらに、Sn濃度が増大すると格子定数 $a=0.432$ nm、 $c=0.552$ nmのB8₁構造をもつAuSn粒子が生成し(図2(d)(e))、化学量論組成から数%~10%Sn程度変動した非化学量論組成においてもAuSn化合物として存在できることが明らかになった^[3]。

種々の2成分系において室温での自発的合金化の可否をサイズと合金生成熱について調べた結果、自発的合金化は負の合金生成熱をもつ(発熱反応の)系およびわずかに正である系においては起こるが、著しく大きな正の値を示す(吸熱反応の)系においては起こらない。合金生成熱がわずかに正である系においてはエントロピー変化の寄与が自由エネルギーを負にできる範囲でのみ起こると考えられる。また、自発的合金化が起こるために必要なサイズの臨界値は合金生成熱の増大とともに大きくなる。この結果はプロセスの駆動力が系の化学的自由エネルギーの減少に直接関係していることを示唆している。一般的に、バルク物質が反応するためには大きなポテンシャル障壁を超えるために熱エネルギーの寄与が必要になる。しかし、ナノ粒子においてはポテンシャル障壁の低下によって熱エネルギーの大きな寄与なくして反応が坂道を滑り降りるように進行する。自発的合金化は、系の自由エネルギー変化そのものが原子移動を極端に低い温度から誘起させて、その工

種々の2成分系において室温での自発的合金化の可否をサイズと合金生成熱について調べた結果、自発的合金化は負の合金生成熱をもつ(発熱反応の)系およびわずかに正である系においては起こるが、著しく大きな正の値を示す(吸熱反応の)系においては起こらない。合金生成熱がわずかに正である系においてはエントロピー変化の寄与が自由エネルギーを負にできる範囲でのみ起こると考えられる。また、自発的合金化が起こるために必要なサイズの臨界値は合金生成熱の増大とともに大きくなる。この結果はプロセスの駆動力が系の化学的自由エネルギーの減少に直接関係していることを示唆している。一般的に、バルク物質が反応するためには大きなポテンシャル障壁を超えるために熱エネルギーの寄与が必要になる。しかし、ナノ粒子においてはポテンシャル障壁の低下によって熱エネルギーの大きな寄与なくして反応が坂道を滑り降りるように進行する。自発的合金化は、系の自由エネルギー変化そのものが原子移動を極端に低い温度から誘起させて、その工

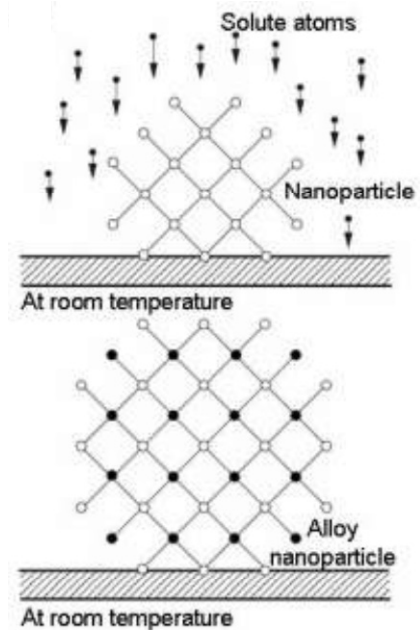


図1. 自発的合金化の模式図。

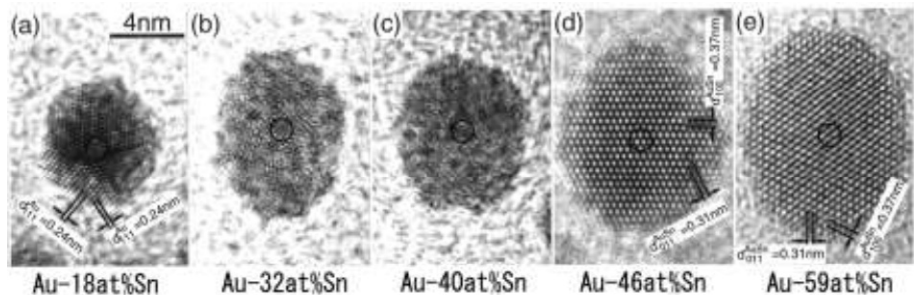


図2. 室温に保持したAu粒子中へのSn原子の自発的合金化による構造変化。

エネルギー減少を達成する特異な例であると考えられる^[4,5]。

3. ナノサイズ系の特異な相平衡

図2で生成したアモルファス粒子が平衡相であるかどうかを調べるために、サイズの影響をバルクの2相領域に相当する約40at%Sn合金のナノ粒子の構造を調べた結果を図3に示す。粒径6nmのナノ粒子は前述のようにアモルファス構造をとるが(図3(b))、粒径15nmのナノ粒子は、バルクと同様にAu₅SnとAuSnからなる2相に約1:1の体積比で分離する(図3(a))。個々のナノ粒子の結晶構造とEDSにより分析した組成をサイズの関数として図4に示す。2相分離したナノ粒子についてはそれぞれの化合物の組成を分けて直線で結んでいる。粒径8nmより大きなナノ粒子は2相分離するが、小さなナノ粒子はアモルファスとなる。こうしたアモルファス粒子が平衡相であるか否かを評価するために室温から加熱昇温した結果、アモルファス粒子は液体状態になった後、再び室温まで冷却すると、アモルファス粒子に変化することがわかった。ここで観察される固液相転移は状態変化が連続的で、あたかも2次相転移のように振る舞うことが明らかにされた^[6,7]。Au-Sn合金粒子においては、粒径8nmの臨界サイズ以上でバルクと同様の結晶構造をもつ

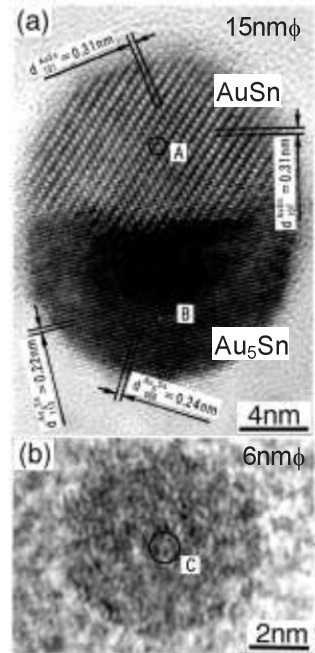


図3. Au~40at%Sn合金粒子のサイズによる構造変化。

化合物からなる2相構造が安定であるが、それ以下ではアモルファスが平衡相となる。

こうしたサイズによる相境界の変化も、系の自由エネルギー変化によって解釈できる。系の全自由エネルギーは原子間の化学的相互作用エネルギー、原子サイズの差に起因する格子歪エネルギーおよび異相界面の存在による界面エネルギーの和で表される。ナノ粒子においては構成原子に対して自由表面を占める原子の

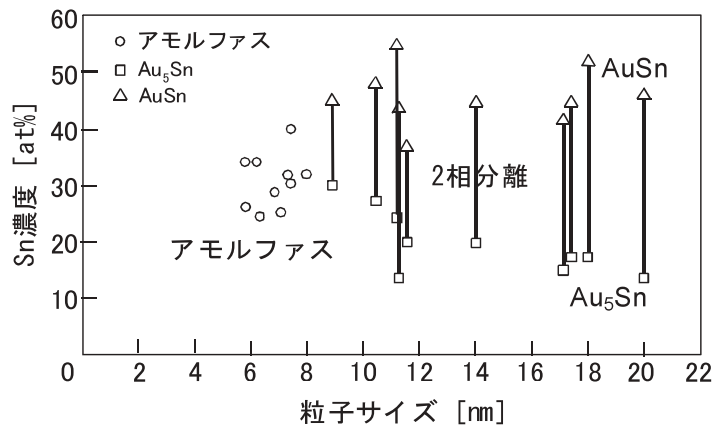


図4. Au~40at%Sn合金粒子のサイズ変化における構造と組成の関係。2相分離したナノ粒子についてはそれぞれの化合物の組成を分けて直線で結んでいる。

割合が大きいため、格子歪は容易に開放される。また、ナノ粒子内部の異相界面は、それを占める原子の割合が大きくなり界面エネルギーを増加させるために、その形成が抑制される。すなわち、ナノ粒子においては格子歪や界面エネルギーの寄与は小さくなり、原子の化学的な環境を優先した構造が安定な平衡構造となると考えられる^[8]。

4 . 電子励起によって誘起されるナノポーラス構造

ナノ粒子においては、化学的自由エネルギーの減少そのものが原子移動の駆動力になるとともに原子の化学的な環境を優先した構造が平衡構造になることが明らかにされた。原子移動と構造を人為的に操作するためには化学的自由エネルギーを変化させる、すなわち、原子間結合を変化させると可能となり、その一つの方法として電子励起状態を利用できる。TEMにおいては一般的に200 keV以上のエネルギーの電子ビームで観察を行っており、そのエネルギーは物質内電子の結合エネルギーにくらべて著しく高いために電子励起断面積は極めて低いが、より低いエネルギーで照射すると励起断面積を上げることができる。ここでは、電子励起効果が期待される共有結合性のIII-V 族化合物であるGaSb粒子を取りあげ、25 ~ 75 keVの低エネルギーの電子励起効果による原子移動について述べる。

図5は430 K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 $1.0 \times 10^{20} \text{em}^{-2} \text{s}^{-1}$ で電子照射したときの变化を示す。照射前(図5(a)および5(a'))において、ナノ粒子は閃亜鉛鉱構造をとる。60秒間($6.0 \times 10^{21} \text{em}^{-2}$)照射後の同じ領域の明視野像と回折図形を、それぞれ、図5(b)および(b')に示す。図5(a)中に四角で囲まれた部分を拡大した挿入図 I_a 、 II_a と図5(b)中の挿入図 I_b 、 II_b 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ポ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GaSb粒子がポーラス化することが明らかになった^[9]。

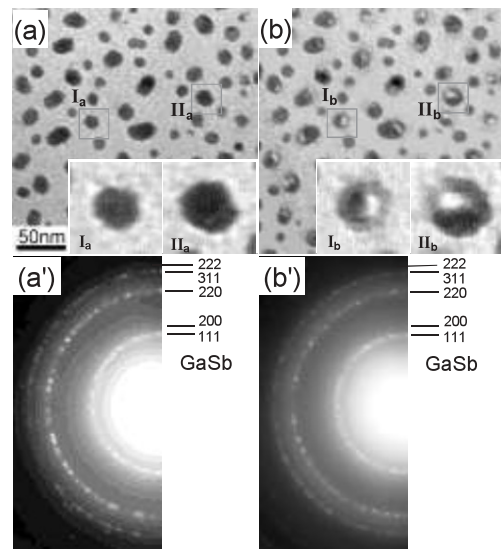


図5 . 430 Kに保持したGaSb粒子を25 keV電子照射したときの变化。(a) (a') 照射前、(b) (b') $6.0 \times 10^{21} \text{em}^{-2}$ 照射後。

5 . 電子励起誘起構造変化の非線形応答

前述と同様のサイズの423 Kに保持したGaSb粒子においてエネルギーを75 keVにあげてフラックス $5.0 \times 10^{21} \text{em}^{-2} \text{s}^{-1}$ で電子照射したときの变化を図6に示す。閃亜鉛鉱構造をもつナノ粒子(図6(a)および6(a'))を180秒間($9.0 \times 10^{23} \text{em}^{-2}$)照射後の同じ領域の明視野像を図6(b)に示す。図6(a)と(b)中の挿入図の比較から、照射後の

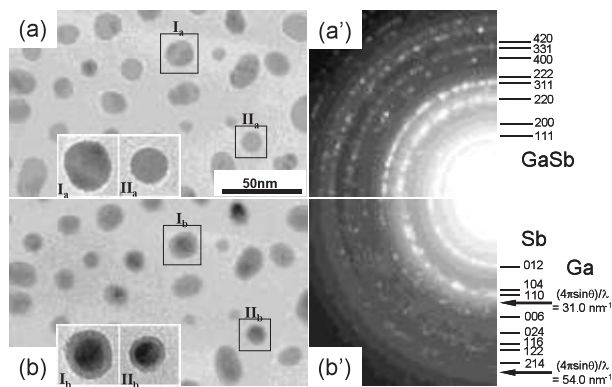


図6 . 423 Kに保持したGaSb粒子を75 keV電子照射したときの变化。(a) (a') 照射前、(b) (b') $9.0 \times 10^{23} \text{em}^{-2}$ 照射後。

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 6 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 keV、 $1.5 \times 10^{21} \text{e}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、 $3.6 \times 10^{23} \text{e}^{-2}$ 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 7 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10 nm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^[10, 11]。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。また図 8 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る^[12]。

6 . 電子励起誘起相転移メカニズム

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

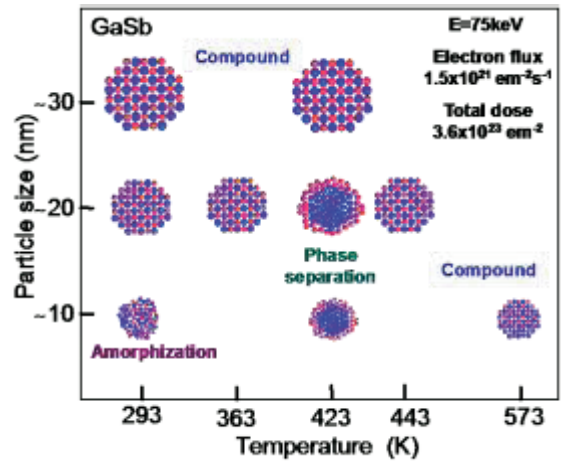


図 7 . 条件を固定して電子励起したときの構造変化を示す温度とサイズのマップ（励起エネルギー75 keV、フラックス $1.5 \times 10^{21} \text{e}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、電子線量 $3.6 \times 10^{23} \text{e}^{-2}$ ）。

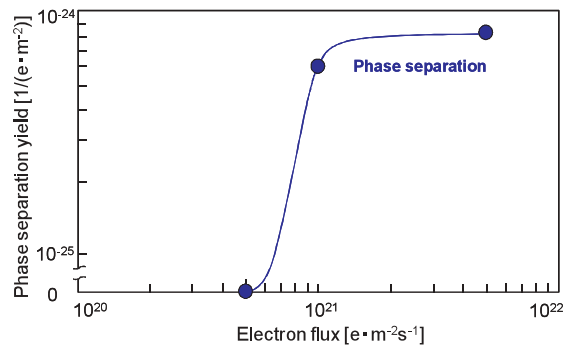


図 8 . 75 keV電子励起におけるフラックスと相分離速度の関係。

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

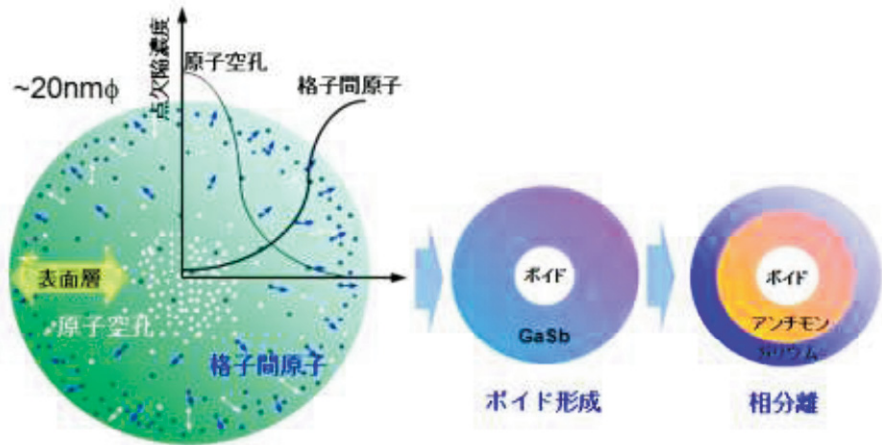


図9 . GaSb粒子の中心から表面における点欠陥の移動と濃度変化にともなう構造変化の模式図

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9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を形成し、格子間原子の表面偏析は2相分離を誘起する^[9]。

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。

7 . おわりに

その場観察法を用いた原子レベルでの構造解析および構造変化のダイナミクスの解析を通して明らかにされたナノ粒子の反応性、相平衡、電子励起誘起構造変化について紹介した。構成原子数が少ないナノ粒子においては、溶質原子の添加や原子配置の変化により系の自由エネルギーが大きく変化するため、原子の化学的環境が構造におよぼす影響はバルクに比べて極めて敏感になり、系の自由エネルギーの減・そのものが原子移動の駆動力となり、構造変化を通じてそれを達成することがわかった。また、電子励起状態を利用して系の化学的自由エネルギーを変化させると安定構造が変化し、ナノ粒子の配位制御に基づく構造制御の可能性を示した。電子ビームによる照射・励起効果を利用したプロセッシングによって拓かれるナノ物質材料科学が展開していくことを期待する。

参考文献

- [1] H. Mori *et al.*: Phil. Mag. Lett. 63, 173 (1991)
- [2] H. Yasuda and H. Mori: Phys. Rev. Lett. 69, 3747 (1992)
- [3] H. Yasuda and K. Furuya: Euro. Phys. J. D 10, 279 (2000)
- [4] H. Yasuda and H. Mori: Z. Phys. D 31, 131 (1994)
- [5] H. Yasuda *et al.*: J. Appl. Phys. 73, 1100 (1993)
- [6] J. G. Lee *et al.*: Phys. Rev. B 65, 1321061 (2002)

- [7] J. G. Lee *et al.*: Phys. Rev. B 66, 0121051 (2002).
- [8] H. Yasuda *et al.*: Phys. Rev. B 64, 94101 (2001).
- [9] H. Yasuda *et al.*: Phys. Rev. Lett. 100, 105506 (2008).
- [10] H. Yasuda *et al.*: Phys. Rev. Lett. 92, 135501 (2004).
- [11] H. Yasuda *et al.*: Phys. Rev. B 70, 214105 (2004).
- [12] H. Yasuda *et al.*: Euro. Phys. J. D 37, 231 (2006).