

合金・化合物ナノ粒子の相生成と電子励起効果

Phase formations and electronic excitation effects in alloy or compound nanoparticles

保田 英洋^{1*}

Hidehiro Yasuda^{1*}

¹神戸大学大学院工学研究科

¹Kobe University

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バルクと異なる構造物性の発現が期待される。多成分系ナノ粒子の自由エネルギーを支配する原子間の化学的相互作用エネルギー、原子サイズ差による格子歪エネルギー、表面・界面エネルギーのいずれが優先的な役割を果たすかによって構造は変化し、それらを人為的に操作すれば、その制御も可能になる。講演では、電顕内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合金・化合物ナノ粒子の相生成と電子励起効果について述べる。

ナノ粒子においては、対応するバルク固体には見られない特異な構造や性質をもつことがこれまでに明らかにされてきた。その一つとして、ナノ粒子においては対応するバルク固体とは比べものにならない程急速な合金化が起こることが明らかにされ、これを「自発的合金化」と名付けた。これは、室温に保持した支持膜上に物質1を蒸着して所定粒径のナノ粒子1を作製し、次に、この同じ支持膜上に物質2(溶質原子2)を逐次蒸着すると、溶質原子が急速にナノ粒子1中に溶け込んで合金ナノ粒子が生成される現象である。電顕内その場双源蒸着装置によって、Au粒子中へのSn原子の急速合金化プロセスについて調べた。室温に保持した粒径5nm程度のAu粒子中へのSn原子の自発的合金化によりSn濃度を逐次増加させると、Au-18at%Sn合金粒子は5回対称の多重双晶からなるfcc構造をもつが、組成はバルクの最大固溶限6.8at%Snに比べて著しく高くなる。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は出現せず、アモルファスが生成した。さらにSn濃度が増大するとB81構造をもつAuSn粒子が生成するが、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。以上の結果から、自発的合金化はナノ粒子自身がその特徴的な格子軟化に誘起されて、それぞれの化学組成においてできるだけ自由エネルギーの低い状態へと構造を逐次変化させることであり、化学的自由エネルギーの減少そのものが原子の移動を極端に低い温度から誘起させて系のエネルギー低下を達成する固体中の原子移動プロセスの一つの特異な例であること、また、合金ナノ粒子においては原子の化学的な環境を優先した構造が出現するという新たな知見を得た。

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。次に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、25keV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示す。平均粒径20nmのGaSb粒子を423Kで電子励起すると $6.0 \times 10^{21} \text{em}^{-2}$ の電子線量までの励起によってナノ粒子内部に明るいコントラストのポイドが観察される。さらに $4.8 \times 10^{22} \text{em}^{-2}$ の電子線量まで励起を続けると、ナノ粒子内部のポイドは大きさと形状を変化させながらSb結晶のコアと液体Gaのシェルからなるナノ粒子に相分離

する。本実験においては、内殻準位の電子励起の緩和過程であるオージェ遷移の終状態で価電子帯に生成される2正孔状態がボンド切断と原子変位による点欠陥生成の駆動力となる。導入される欠陥は原子空孔とGa格子間原子であると考えられ、これらが可動であり再結合によって消失しないとき、欠陥クラスターが成長する。これらの欠陥は、シンクとなる表面方向に拡散して消滅するが、その傾向は原子空孔より格子間原子のほうが大きい。その理由は、格子間原子の圧縮の歪場と表面張力の引張りの歪場がちょうど相殺するからである。表面に拡散できずに内部で過飽和になった原子空孔は、歪エネルギーを下げるために原子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。

ナノ粒子の作製、観察ならびに電子励起を同時に行うことができる電顕内双源蒸着装置を用いたその場観察法によって明らかにされたナノ粒子の相生成、電子励起効果に関して紹介した。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るため、系の自由エネルギーの減少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し、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することがわかった。こうした性質を利用して、ナノ粒子の配位制御に基づき構造を制御できる可能性がある。

キーワード:ナノ粒子,合金相生成,結晶成長,電子励起

Keywords: nanoparticle, alloy phase formation, crystal growth, electronic excitation