



最近の研究と技術

電子直接検出型カメラによるアモルファスアンチモンナノ粒子結晶化の超高压電子顕微鏡内高速その場観察

Fast In Situ UHVEM Observation of Crystallization in Amorphous Antimony Nanoparticles by Direct Electron Detection Camera

保田 英洋

Hidehiro Yasuda

大阪大学超高压電子顕微鏡センター

要旨 電子直接検出型カメラを利用した高速その場観察の材料科学研究への有効性を、アモルファスアンチモンナノ粒子の結晶化プロセスを取り上げて示した。結晶化は臨界サイズ以下の結晶核の生成と消失を経て、サイズが臨界値を超えるとナノ粒子全体にわたり進行する。結晶化速度はナノ粒子のサイズが小さくなるとともに速くなる。結晶化の活性化エネルギーを越える駆動力は核生成にもなうアモルファス母相に及ぼす弾性相互作用であると示唆される。

キーワード：高速その場観察、アモルファス、ナノ粒子、結晶化、電子直接検出型カメラ

1. はじめに

電子顕微鏡内その場観察法は、材料の相変態の研究には必要不可欠であり、機構解明を目的とした基礎研究のみならず、相変態を利用した記録用材料の研究開発にも重要な役割を果たす。これまで、その場観察法は30フレーム/秒のビデオレートでの記録が一般的であるが¹⁾、最近、高時間分解能の電子顕微鏡法が開発されている。例えば、超短パルスの電子線を利用すると、フェムト秒からナノ秒の時間間隔でその場観察をすることができるようになる。アメリカ・ローレンス・リバーモア国立研究所においては、ナノ秒の時間分解能での電子回折やイメージングによりダイナミックな現象の観察を行い、材料科学に関して、高速の相変態や化学反応の遷移状態などに関する多くの応用研究が進められている。例えば、アモルファスゲルマニウム薄膜や金属ガラスの結晶化²⁾、アル

ミニウム薄膜の凝固³⁾、Al/Ni-V合金多層膜の反応⁴⁾等の研究に応用されてきている。

一方、連続の電子線を用いてマイクロ秒の時間分解能、かつ原子スケールの空間分解能でその場観察できるシステムが、電子直接検出カメラによって構築されてきた。これは、2次元ピクセル配列した電子検出器による高感度のカメラと大容量の記憶装置からなるシステムである。このシステムによって、1600フレーム/秒、すなわち625マイクロ秒の時間間隔で、汎用的にその場観察が可能となっている。

本稿では、超高压電子顕微鏡と電子直接検出型カメラを組み合わせた高速その場観察法、および、その応用例としてアモルファスナノ粒子の結晶化プロセスを時空間のスケールで解明した最近の研究を紹介する。

2. 高速その場観察における電子直接検出型カメラの役割

高速その場観察には、単位時間・単位面積当たりの電子線量ができるだけ高いことが必要である。短時間に高い電子線量を得るために、レーザー・フォトカソードが開発されてきた。しかし、汎用的に利用するにはその取扱いが難しい。一方、電子直接検出型カメラは高感度の特徴を活用すると、汎用の電子顕微鏡においても短時間での像記録を可能にする。この場合、電子顕微鏡本体の空間分解能を維持したまま、時間分解能を向上させることができる。

米国カリフォルニア工科大学の故Zewail博士は、図1に示すように、電子顕微鏡による超高速イメージングの重要性を著書「4D Electron Microscopy」において述べている⁵⁾。電子直接検出型カメラは、高い空間分解能を有する現在の電子顕微鏡の時間分解能を向上させ、赤い★印で示す超高速イメージングを達成させることを可能にしている。

3. アモルファスアンチモンナノ粒子の結晶化速度の計測

アモルファス-結晶相変態による光の反射率等の差を利用した相変化型光記録用材料の成分の一つとして用いられているアンチモンは、それ自身においてもアモルファス-結晶相変態をする。記録容量と記録速度の向上は重要な課題であるが、ナノスケールにおける相変態速度の詳細やその機構は明らかではない。ここでは、ナノスケールにおけるアモルファスの結晶化に関する知見を得るために、アモルファスアンチモンナノ粒子をとりあげて、高速その場観察により結晶化速度を計測した。室温で結晶化を誘起するために、高エネルギー電子照射を利用した。

アモルファスアンチモンナノ粒子の試料は、アモルファスカーボン支持膜上に蒸着法によって作製した。室温に保持した支持膜上のナノ粒子を、超高压電子顕微鏡JEM-1000EES内において加速電圧1MV、フラックス $10^{24} \text{ em}^{-2} \text{ s}^{-1}$ のオーダーで電子照射し、結晶化過程を電子直接検出型カメラK2-ISによって625 μs /フレームで動画撮影した。

サイズ約60nmのナノ粒子の結晶化過程の明視野像を、625 μs の時間間隔で図2に示す。図2(a)に矢印で示した

〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘7-1
TEL: 06-6879-7941; FAX: 06-6879-7942
E-mail: yasuda@uhvem.osaka-u.ac.jp
2017年4月28日受付, 2017年6月19日受理

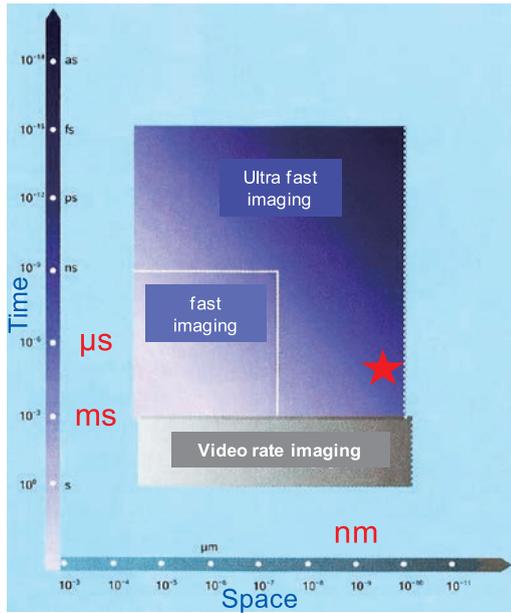


図1 電子顕微鏡の空間分解能と時間分解能⁵⁾において、電子直接検出型カメラにより達成できる領域

表面が、結晶核生成位置である。図2 (b) において、2つの矢印はアモルファスと結晶相との界面がナノ粒子表面を交差する位置を示す。図の左下に挿入された模式図のように結晶化が進行していることから、図2 (a) 中に示される核生成位置を予測した。図2 (b) から (k) において、2つの矢印で示された界面の位置は、ナノ粒子の上部右側に見られる暗いブラッグコントラストからわかるように、右から左へ移動する。図2 (k) においては、挿入された模式図に示されるようにナノ粒子のほとんどが結晶化し、図2 (l) で完了する。この場合、界面の移動速度は、約 $5 \mu\text{m s}^{-1}$ であると評価される。アモルファスナノ粒子の結晶化は、ナノ粒子表面の核生成サイトから単一の結晶の連続的な成長によって起こることが示された。

図3は、結晶核生成後の核生成位置から界面までの距離 d を、時間の関数として示している。アモルファスに生成・成長する結晶核の直径 d は、 $d = \sqrt{Dt}$ により評価される。ここで、 D は拡散係数、 t は時間である。この式を用いると0~3125 μs までのデータをフィッティングできる。その結果、 D は $5.2 \times 10^{-13} [\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$ になる。母相が無限大の場合には、この曲線の延長として結晶が成長するが、有限サイズの系であるため、結晶化した領域がナノ粒子の体積の約1/2を超えた段階で結晶化速度は加速する。2つの方向から同様にフィッティングができるが、中間の時間領域ではこの式によるフィッティングはできない。一方、過去の文献から、バルクアンチモンの自己拡散係数 D_{Bulk} は、 $D_{\text{Bulk}} = 2.21 \times 10^{-3} \exp(-2.37 \times 10^4/T)$ によって計算され、ここで、 T は温度である⁶⁾。この式を室温 300 K に外挿すると、 $1.08 \times 10^{-37} [\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$ の値が得られる。以上の2つの値を比較すると、アンチモンナノ粒子の結晶化における原子の自己拡散は、バルクにおける値に比べて 10^{24}

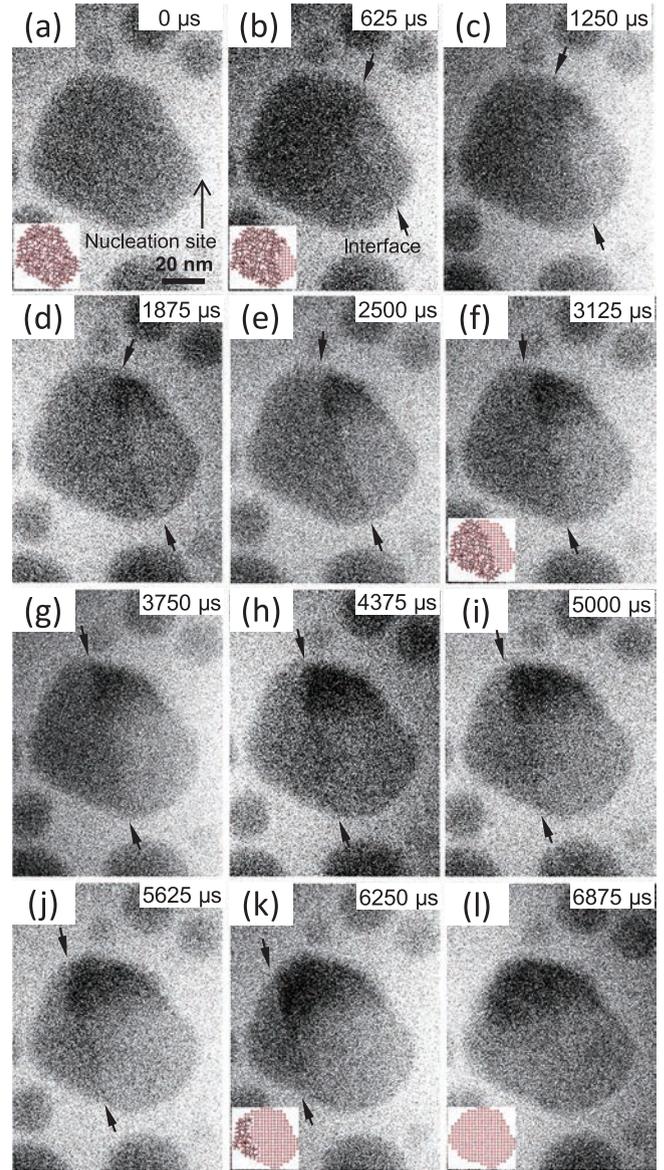


図2 サイズ約60 nmのアモルファスアンチモンナノ粒子の結晶化過程の明視野像

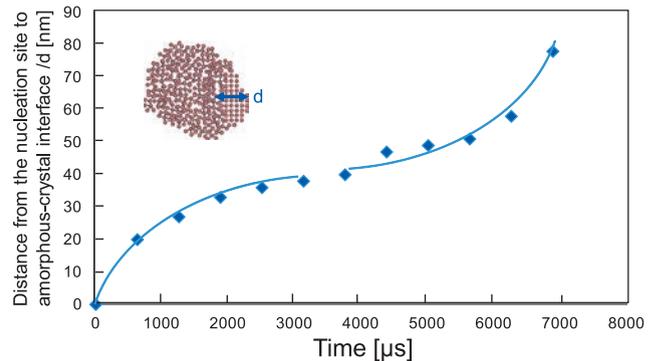


図3 結晶核生成後の核生成位置から界面までの距離 d の時間 t による変化

と著しく大きいことが示される。この大きな拡散係数は、純物質のアモルファスナノ粒子における結晶化が長距離の原子拡散によって起こるのではなく、短距離の原子変位によって起こることを示唆している。

4. 結晶化の核生成・成長過程のミクロな描像

結晶化の核生成から成長に至る過程の詳細を明らかにするために、原子スケールでの高分解能観察を行った。図4はサイズ約20 nmのナノ粒子の結晶核生成過程の高分解能像のスナップショットをシリーズで示す。図4(a)に示すように、結晶化前のアモルファスナノ粒子には、不規則なコントラストが観察され、ナノ粒子からのFFTパターン中には、

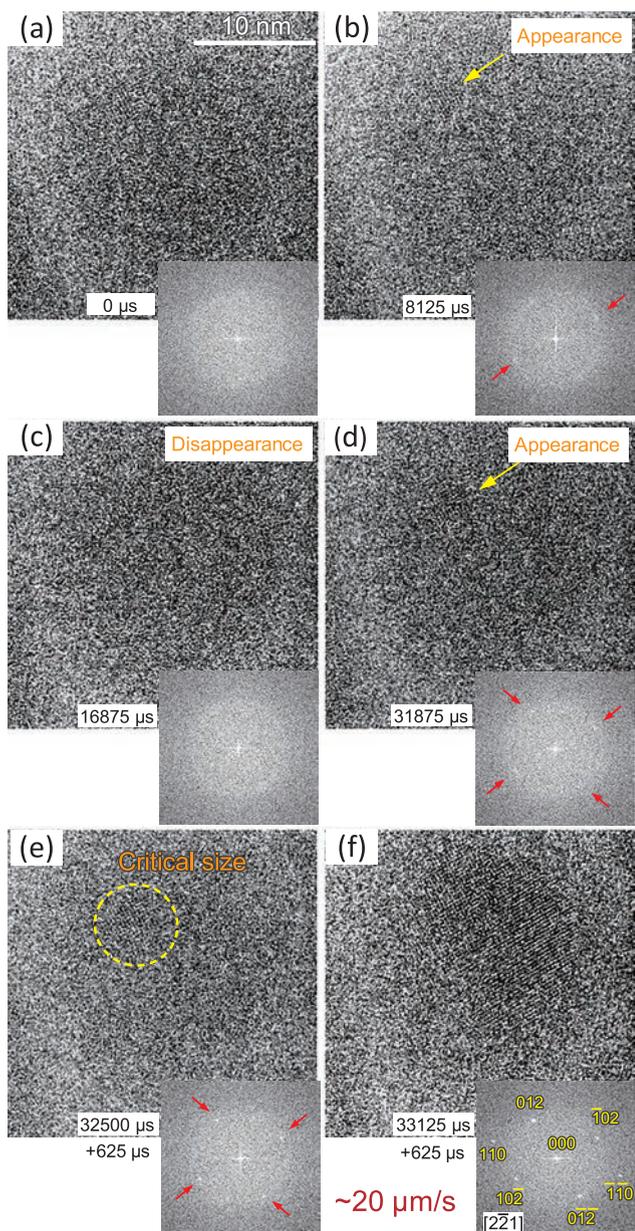


図4 サイズ約20 nmのナノ粒子の結晶核生成過程の高分解能像の時間変化

アモルファス構造を示すハローリングが認められる。図4(b)～(d)中のナノ粒子は、それぞれ、電子照射中の8125 μs, 16875 μs, 31875 μs後の同一粒子と、それらに対応するFFTパターンを示す。高分解能像中に黄色い矢印で示すように、サイズ約2 nmの結晶核が生成と消失を不規則な時間間隔で繰り返す。対応するFFTパターン中には、赤い矢印で示されるように、結晶核の存在を示す2つ、あるいは4つの弱いスポットがハローリングに重畳して、同様に出現と消滅を繰り返す。図4(e)においては、黄色い破線の円で囲んだ領域に結晶核が約5 nmまで成長し、その後、図4(f)に示すように、ナノ粒子全体にわたって結晶が成長する。対応するFFTパターンにおいても、図4(e)中の4つの弱いスポットが、図4(f)においては、明瞭なネットパターンに変化し、格子定数 $a_0 = 0.43$ nm, $c_0 = 1.13$ nmの六方晶構造のアンチモン結晶の $[2\bar{2}1]$ 晶帯軸の回折図形として指数付けされる。図4(e)から(f)の結果から、サイズ約20 nmのナノ粒子において、約5 nmの臨界サイズの結晶核が生成された後、粒子全体への結晶化が進行し、その速度は約 $20 \mu\text{m s}^{-1}$ であると評価される。この結果を図2の結果と比較すると、結晶化速度は粒子サイズに依存し、この観察からわかるように、粒子サイズが小さいほど速くなることを示している。

5. アモルファスアンチモンナノ粒子の結晶化機構

アモルファスの結晶化は、核生成と成長によって起こる。古典的な均一核生成理論によると、結晶核サイズが臨界サイズよりも小さいときには、結晶核は不安定になり生成と消滅を繰り返す。臨界サイズよりも結晶核のサイズが大きくなったときのみ、結晶核は安定に成長すると言われている⁷⁾。ここに示された実験結果は、古典的な均一結晶核生成理論によって説明されるような結晶核の生成と消滅が観察されているように思われるが、ナノサイズの系における自由エネルギー変化は、結晶核生成のような局所的な構造変化に極めて敏感である。結晶核界面近傍のアモルファス母相は、結晶界面とエピタキシャルに結晶成長しようとする傾向にある。その結果、アモルファス母相中に広い範囲で誘起される弾性相

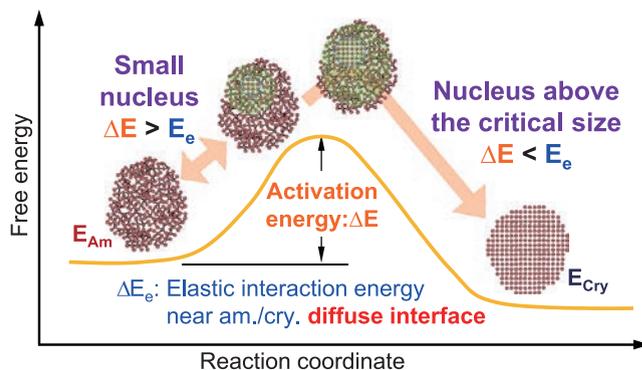


図5 自由エネルギーと反応座標系において示された結晶核生成と成長過程の模式図

相互作用が原子の協力的相互作用として働き、結晶核生成と同時に進行する結晶成長の駆動力になっていることが示唆される。アモルファスにおいて、結晶化の活性化エネルギー ΔE は、核生成の潜伏期間と結晶成長過程において、同じ原子拡散機構によって支配されている可能性が高い⁸⁾。特にアモルファス純物質の結晶化における原子拡散については、前述したように短距離の原子変位が支配的であることから、核生成と成長は同時に進行すると考えられる。

図5は、結晶化過程における自由エネルギー変化を反応座標に関して示した模式図である。アモルファス相の自由エネルギー E_{Am} は、結晶相のそれ E_{Cr} よりも大きい。結晶化の活性化エネルギーを越えるための駆動力は、ナノ粒子中の結晶核-アモルファス界面近傍の長距離の弾性相互作用エネルギー ΔE_e によって与えられる。短距離の原子変位によって生成した結晶核の大きさが臨界サイズよりも小さいとき、図中に緑色でハッチングしたように、弾性相互作用は結晶核周辺にのみ局在化する。結晶核のサイズが増大すると、弾性相互作用はナノ粒子全体に影響を与える。弾性相互作用エネルギー ΔE_e が結晶化の活性化エネルギー ΔE よりも大きくなると、結晶核の成長が短距離の原子変位によって結晶核とエピタキシャルに、ドミノ倒しのように進行すると考えられる。

6. おわりに

電子直接検出型カメラは、高速その場観察を汎用的に可能とした。高分解能観察による相変態の研究に有効であり、従来観察できなかった短時間の現象を明らかにできる。また、STEM観察においても、電子回折像を1フレーム当たり短時間に取得することができる。取得後にBF-STEM像や

HAADF-STEM像を自在に再構築することにより、その時間変化の研究にも利用されることが、将来期待される。

謝 辞

物質・生命科学超高压電子顕微鏡の製作において、多大なご協力をいただきました日本電子(株)の大田繁正、大崎暁弘、我妻祐介、高桑禎将、大崎光明氏、ならびに物質・生命科学超高压電子顕微鏡プロジェクトメンバーの皆様へ感謝申し上げます。

文 献

- 1) Jacobsson, D., Panciera, F., Tersoff, J., Reuter, M.C., Lehmann, S., Hofmann, S., Dick, K.A. and Ross, F.M.: *Nature*, 531, 317-322 (2016)
- 2) Nikolova, L., LaGrange, T., Reed, B.W., Stern, M.J., Browning, N.D., Campbell, G.H., Kieffer, J.-C., Siwick, J. and Rosei, F.: *Appl. Phys. Lett.*, 97, 203102-1-3 (2010)
- 3) Kulovits, A., Wiezorek, J.M.K., LaGrange, T., Reed, B.W. and Campbell, G.H.: *Philos. Mag. Lett.*, 91, 287-296 (2011)
- 4) Kim, J.S., LaGrange, T., Reed, B.W., Taheri, M.L., Armstrong, M.R., King, W.E., Browning, N.D. and Campbell, G.H.: *Science*, 321, 1472-1475 (2008)
- 5) Zewail, A. and Thomas, J.: "4D Electron Microscopy", Imperial College Press, London, (2010)
- 6) Gilifalco, L.A.: "Atomic Migration in Crystals", Blaisdell, Waltham, MA, (1964)
- 7) Abraham, F.F.: "Homogeneous nucleation theory", Academic Press, NY, (1974)
- 8) Varshneya, A.K.: "Fundamentals of Inorganic Glasses", Academic Press, (1994)