〔最近の研究から〕

電子線照射による金属クラスターの“構造ゆらぎ”

新技術開発事業団 飯 島 澄 男*

Sumio Iijima : Structural Fluctuation of Metal Clusters Under the Electron Beam Irradiation.

The gold clusters, less than 50 Å in diameter, became structurally unstable under the electron beam irradiation (10^5 electrons/Å². sec) and continually changed their shapes; single, twinned and multiply-twinned crystals. Two possibilities for causing the instability can be thought; specimen temperature rise or surface charging due to secondary electron emission. Electron microscope observation utilizing a fine-focused electron beam favors to the surface charging effect. Reorganization of atoms in the clusters, often undergoing in the twin deformation, was caused by a shear stress due to a coulomb force arising from the positive surface charges.

1. はじめに

固体のサイズ効果として、結晶学的には多重双晶粒子の発生が知られている¹⁻³⁾。このような微粒子に特有な形は、Curie-Wulffの結晶成長理論のフレームワークの中で、井野⁴⁾や最近では Marks⁵⁾によって論じられている。

最近になって、粒径50Å以下の金属クラスターの高分解能電子顕微鏡による詳細な観察が行われた⁶⁾。この実験によると、Au クラスターは電子線照射下で、その形が単結晶、双晶、正二十面体多重双晶粒子、五角十面体多重双晶粒子などに次々と変わることが明らかにされた。

金属クラスターの形が変化する（構造のゆらぎ）原因として、電子線照射による試料温度の上昇⁷⁾、および二次電子放射によるクラスターの表面帯電が考えられる⁸⁾。

本稿では、金属クラスターの構造のゆらぎの原因と考えられる、試料温度の上昇と帯電効果に関する実験結果を紹介する。またクラスターの変化機構の一つとして、双晶変形を提案する。

2. 実 験

金属クラスターは真空蒸着によって作成した。クラスターの支持物質には、球状の結晶性シリコン超微粒子、 γ -アルミナ、 α -Fe₂O₃、グラファイト、スパッター炭素被膜などを用いた。シリコンの超微粒子は、いわゆるガス中蒸発法で生成したもので、粒径は直径数百Å以下で、粒子の表面は薄い SiO₂ 層 (10-30Å) で覆われている^{9,10)}。蒸着当初の金属クラスターは、10Å程度のサイズであるが、電子線照射により粒成長する。これを利用し、電子線の強度及び照射時間を変えることによって、粒径を10-100 Åに調整した。検鏡する場合には、球状粒子の縁に付着したクラスターを選び、粒子のプロファイル像と伴に観察した。

*現在、日本電気・基礎研究所

使用した電子顕微鏡（分解能 $2.3 \text{ \AA}$ ，加速電圧 120 kV ）には，高感度 TV カメラを装着し，クラスターの動的挙動を VTR に記録した．試料の汚れ防止のため，超高真空排気装置が備えられ，真空度は $3 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ であった．本稿に掲げる電子顕微鏡写真は，全て VTR テープの一画面から再生されたものである．

3. 実験結果

3.1 クラスター構造のゆらぎ

シリコンの微粒子上に蒸着した，粒径 $20 \text{ \AA}$ 程度のクラスターを 100 万倍に拡大して，電子顕微鏡のルーペを通して観察すると，これらの粒子は絶え間なく，その形を変えていることが判った．第 1 図に掲げる一連の写真は，約 5 分間にわたって記録された VTR から選び出したものである．TVR 記録の解析から，これらの粒子はおおよそ $1/10$ 秒の時間間隔で，変形を繰り返していることが判った．変形とともに粒子の回転や横方向の移動 ($30\text{--}60 \text{ \AA}$)

第 1 図 不安定構造を示す約 460 箇の原子からなる Au クラスターの連続電子顕微鏡写真
クラスターの構造変化は電子線照射によって生じる．八・八面体 (c, e, f, j)，双晶 (a, d, i)，正二十面体多重双晶粒子 (b, h) が見られるが，五角十面体多重双晶粒子は現われない．

も同様に伴った．動き回る粒子同士が，互いに衝突して融合し，粒成長する過程も観察された．後述するように，粒子の変形には，粒子内部の構造変化も伴い，単結晶になったり，双晶粒子になったりする．粒子サイズが大きくなると，変形は緩慢になり， $100 \text{ \AA}$ 以上の粒子では，こうした変化は認められなかった．

クラスターの動きは電子線の強度 ($1.3 \times 10^5 \text{ 電子}/\text{\AA}^2/\text{sec}$) を増すと速くなり，強度が $10^3 \text{ 電子}/\text{\AA}^2/\text{sec}$ 以下では，変化はほとんど認められなかった．粒子の動きは，粒子が下地に接する面積が小さいほど速くなった（粒子の接点は各々の写真の下側に見られる）．また電気伝導率の高い下地ほど遅くなる傾向があり， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ やグラファイトでは粒子の変化は見られなかった．以上の実験結果はクラスターの構造のゆらぎは，粒子サイズあるいはその粒子および周辺の電荷のゆらぎに関係しているようである⁶⁾．

3.2 クラスターの晶癖

第1図 c, e, f, j に見られる Au クラスターは、よく発達した晶癖をもつ八・八面体である。これを第2図 a に模式的に示した。第1図 j の粒子には、Au の結晶格子像 $d_{111} = 2.35 \text{ \AA}$ が二方向に見られる。縞の数からこの八・八面体の大きさは、垂直方向に $8 \times$

第2図 いろいろな形の金属クラスターのモデル

(a)八・八面体, (b)双晶八・八面体, (c)正二十面体多重双晶粒子, (d)面取り五角十面体多重双晶粒子。

$2.35 \text{ \AA} = 18.8 \text{ \AA}$ であることが判る。この粒子を理想的な八・八面体とすると、粒子の構成原子数は 459 個になり、その $\{100\}$ 面は 3×3 個の Au 原子の大きさである (第3図)。

第1図 a のクラスターの上部に見られる凹角は、 $\{100\}$ と $\{111\}$ 面で囲まれた、fcc 金属の典型的な双晶によるものである (第2図 b)。双晶粒子は、その $\{111\}$ 結晶格子面が、 140° 方向を変えることから、確認される (第1図 a, d, i)。多くの場合、粒子の変形には双晶面や積層欠陥の発生や消失を伴うこと、粒子内及び表面の原子が協調的に動くことが観察されている。双晶については後で述べる。

Au クラスターは、ときどき正二十面体多重双晶粒子にも変わることが判った。第1図 b, h の六角形の粒子は、正二十面体多重双晶粒子の三回対称軸方向から見たものに相当する (第2図 c)。

第1図 h のクラスターは、第1図 g の粒子が現われてから20秒後に現われたものである。井野の計算によると、正二十面体多重双晶粒子は、粒径が $100 \text{ \AA}$ 以下のとき最も安定な形である。理想的正二十面体多重双晶粒子は、20個の四面体が稠密に詰まったもので、その粒子に含まれる原子の数は $N = 3^{-1}(10n^3 - 15n^2 + 11n - 3)$ の関係で表せる。ここで、 $n = \text{整数}$ で、 $N = 1, 13, 55, 147, 309, 561, \dots$ となる¹¹⁾。上に述べたクラスターは $N = 561$ に近い。

比較的大きな粒子では、五角十面体多重双晶粒子 (第2図 d) が現われた。粒径 $30 \text{ \AA}$ のクラスター (約 1000 個の原子からなる) の連続写真を第4図に示した。五角十面体多重双晶

第3図 図1 j に現われた 459 箇の原子からなる八・八面体クラスターのモデル

第4図 約1000箇の原子からなるAuクラスターの δ -連続電子顕微鏡写真
粒形はいろいろに変わり、五角十面体多重双晶粒子も現われている。
八・八面体(a, c, f) 双晶八・八面体(b, h), 五角十面体多
重双晶粒子(d), 正二十面体多重双晶粒子(g)。

粒子は、5個の四面体が一つの $\langle 110 \rangle$ 稜を共有するように、5個の双晶面が成長したものである(第4図d)。不完全な形は、粒子と下地の界面の影響と思われる。粒径100 Å以下のfcc金属粒子の安定性は、五角二十面体多重双晶粒子、単結晶、正十面体多重双晶粒子の順序で悪くなることが報告されているが⁴⁾、五角十面体多重双晶粒子が、他の粒形より現われ難いことと一致するようである。しかし、粒子サイズを一定とした条件で、どの粒子形が現れ易いかについては、VTR像の観察からは確認されなかった。

五角十面体多重双晶粒子が $\{100\}$ で面取りされることは予測されていたが⁵⁾、実験的に示されたのは初めてである⁶⁾。ここで紹介した構造ゆらぎは、他のfcc金属Pt, Rh, Ni, Ag等でも観察されたことを付記しておく。

3.3 クラスターの温度に関する実験

二つの実験を紹介する。初めはBiクラスターで、この粒子を先のAuクラスターと全く同じ条件で観察した。その結果、Biクラスターは、明瞭な結晶格子像を示した。この事実は、電子顕微鏡で観察中の下地粒子の温度は、Biの融解点(271°C)以下ということになる。サイズ効果のため融点降下があれば、更に低い温度になっている。

次に、電子線による試料加熱効果を調べるため、電子線のビームサイズを変えて、Auクラスターを観察した。通常の観察法ではビームサイズは数千Åで、クラスターを支持するシリコン粒子全体が、電子線で照射されることになり、クラスター温度上昇の原因となる。一方、マイクロビームを用いた実験では下地のシリコンは電子線で照射されることなく、検鏡しようとするクラスターだけを照射し観察することができる。

第5図aとbは通常モードで撮影されたものであるが、それぞれ単結晶と五角十面体多重双晶粒子が現われている。TV画面を通し、粒子構造がゆらいでいることを確認した後、電子顕微鏡をマイクロビームモード(電子線プローブの大きさは55Å)に切り換えた。第5図c, d, e, fは、その結果である。これら四つの写真で、粒子の外形と、格子像の方向がそれぞれ異なっていることが認められ、粒子が変形していることが判る(TV画面では、ク

第5図 不安定構造を示す粒径40ÅのAuクラスターの連続電子顕微鏡写真(a, b)通常の高分解電子顕微鏡写真(a)単結晶, (b)五角十面体多重双晶粒子. (c, d, e, f) マイクロビームによる電子顕微鏡像, (c d, e, f) 粒子の外形および内部の原子配列が変化している. 格子像はシリコンの格子面 $d_{111}=2.35 \text{ Å}$ で, (d)の明暗のバンドは双晶面である.

ラスターが依然として変化し続ける様子が明瞭に認められた). 白黒の帯状のコントラスト(第5図dに示した矢印)は双晶によるものである. 更に小さい35Åのプローブを用いると, クラスターの動きは多少ゆっくりするが, 粒子の動きは依然として観察された⁹⁾.

3.4 原子の再配列機構

ここでクラスターの構造ゆらぎを理解するための手掛かりとして, クラスターの変形機構について述べる. Au クラスターの連続観察写真を第6図に掲げた. 最後の写真(第6図d)は最初の写真(第6図a)から1秒後に撮られたものである. このクラスターは正確に[110]方向から見たもので, 黒い点はAu原子のカラムを見ていることになる. 写真から得られた, 粒子の結晶構造を第7図a, b, cにそれぞれ示した. これらのクラスターには, 二つの双晶面が粒子を横切っている(矢印で示す). ところが, 第7図bに示した双晶面は, 一原子層だけシフトしており, 第7図cでは双晶面の一つが消失していることが判る¹²⁾.

双晶面が消失した後では, 第6図dと7cに示したように, クラスターの上半分の結晶方位が, 時計方向に回転していることに留意したい. 双晶面を取り去るために, クラスターは, せん断変形を蒙ったことになる. せん断変形を起こすためには, 双晶転位がクラスターを横切らなければならない. 第6図bに丸印で示した部分の, 格子像がぼやけているのは, この双晶転位を示しているようである. 同じような結晶格子の異常は, 第1図fに示したクラスターにも認められる. その拡大写真を第8図に示した. 丸印で囲んだ部分の原子配列は, hcp構造になっているようである. この構造も, 双晶変形で説明できるであろう. 双晶変形の原因となるせん断応力の起源として, 粒子の帯電によるクーロン力の可能性については後で述べる.

第6図 $[110]$ 方向から見た Au クラスターの δ 連続電子顕微鏡写真
 (a) 2つの双晶面の間は $3 \times d_{111}$ だけ離れている. (b) 0.5 秒後. 双晶面間隔は $4 \times d_{111}$ になる. (c) さらに 0.5 秒後. 双晶面の一つは消失し, クラスターの上半分にせん断変形が生じた. 格子配列の異常 (丸印で示す) は, 双晶転位によるものであろう.

第7図 第6図 a, c, d から直接得られたクラスターの原子配列モデル.

第8図 (a)第1図jに現われたAuクラスターに見られる格子配列の異常. hcp構造の原子配列がクラスターの一部に見られる(丸印の部分).
(b)そのモデル

4. 考 察

4.1 試料温度の算定

前章で述べたように、電子顕微鏡で観察中の試料温度は、Auクラスターが融けるほど高温にはならないようである。観察中の試料温度は、電子線照射による非弾性散乱過程から生じる熱と、下地を通して伝導で失う熱のバランスによって決まる。微小領域の温度を直接測ることは困難であることから、ここでは、実験条件に近いモデルについて、試料温度のおおよその推定を試みた。

Auクラスターは、 SiO_2 で覆われたシリコン粒子の鎖の終端に置かれ、Auクラスターだけが収束された電子線で照射されている。クラスターと下地の温度差 δT は、式 $\delta T = K^{-1} e^{-1} J_b t (dE/dZ)_0$ で与えられる。ここで、 t はクラスターの厚さ、 J_b は全電流、 K は試料と下地の形状、熱伝導度で決まる定数である。 $(dE/dZ)_0$ はBetheの高速電子にたいする阻止能である。この式に、Auのサイズ $20 \text{ \AA}$ および実験パラメータを入れると、温度差はほとんど生じないこと、すなわち粒子温度は室温に近いことが判った¹¹⁾。

4.2 クラスターの帯電現象

クラスターを電子線で照射すると、プラズモンや内核電子が励起される。これらの励起は二次電子の放出を伴うため、クラスターが電氣的に十分に接地されていないと、正に帯電することになる。強い電子線で照射されている金属クラスターが、多重イオン化する可能性について、オージェ電子放出のカスケード過程で、二次電子放出がより促進され、そのため短時間クラスターが帯電することが提案されている¹³⁾。絶縁体 SiO_2 表面上のクラスターが動き回るのは、短時間帯電したクラスターのクーロン反発力が原因していると考えられる。クラスターの帯電・放電を裏付ける現象は他にも観測されている。なお、金属クラスターが多重にイオン化する場合、その表面にコンタミネーションがあれば、その部分が局所的にイオン化されることも有り得ることである。

4.3 クラスターのせん断変形と帯電

ここではクーロン力による、fcc金属クラスターのせん断変形について考えよう。いま、半径 R の球状クラスターが、一個の正電荷を帯びているものとする。この電荷は距離 R 離れ

た下地上にある，もう一つの正電荷との間に反発力を及ぼしあう．このときのクーロン力 F は，第8図に示したように接線成分 F_t をもつ．さらに，このクラスターは，下地にしっかり固定されているものとする．そのため，このクラスターは下地上の電荷による反発力にもかかわらず，遠のくことができない．したがって，クラスターには接線成分 F_t の，せん断応力を課すことになる．粒径 R を $20\text{\AA}$ とすれば，クーロン力 F は $6 \times 10^{-6} \text{ dyn}$ となり，接線成分 F_t は $1/2 (3/4)^{1/2} F$ であるから， $2.6 \times 10^{-6} \text{ dyn}$ となる．転位を動かすために要する最小応力を，ヤング率の $1/10$ 程度とすれば，Au の場合には，この最小応力は $3 \times 10^{-5} \text{ dyn}$ となる．この大きさは，粒径 $20\text{\AA}$ のクラスターに課せられるクーロン力と同じオーダーになる．したがって， $50\text{\AA}$ 程度の Au クラスターは，容易に変形されることになる．

第9図 帯電したクラスターに働くクーロン力．一価に帯電したクラスターが下地上の電荷とクーロン反発力を及ぼし合う結果，クラスターはせん断変形される．

せん断変形による，双晶面や積層欠陥の出現消失は，クラスター内原子の協調的な再配列機構の説明にもなるであろう（せん断ベクトルは欠陥面内に平行）．多重双晶粒子（第3図 b, h）は，複数列の互いに平行でない双晶面をもつ粒子であるが，この粒子を変形するためには，粒子の動径方向に働く，せん断応力が必要である．そのような力はクラスターの多重インオ化によって，発生するかもしれない¹⁴⁾．

5. 結 論

冒頭で述べたように，熱平衡状態にある結晶形は，表面エネルギー（ $\int \gamma(n) dS$ ）を最小にする，いわゆる Curie-Wulff 理論で論議される．ここで， $\gamma(n)$ はある結晶面の単位面積当たりの表面エネルギーである．この考えには，クラスターの稜や頂点のような，特異点にある原子の役割は無視している．粒径が小さくなると，こうした原子の存在はもはや無視できないであろう．この意味では，本実験は，微粒子の晶癖を説明するのに，古典的な考え方がどの程度適応できるかを知る上に，一つの目安を与えるであろう．粒径 $20\text{\AA}$ の Au クラスターが，よく発達した晶癖をもつことは，古典的議論がこの程度のクラスターにまで，適応できることを示している．十数個以下の原子から成るクラスター構造については，量子力学の第一原理に基づいた計算が盛んであるが¹⁵⁾，この論文で扱った数百個の原子から成る，比較的大きなクラスターの構造についても，理論的研究が望まれる．

金属クラスターの電子線照射によって生じる構造のゆらぎは，単純に試料温度の上昇だけの現象でないことを述べた．クラスターの変形機構は，双晶によるせん断変形でよく説明できるが，そのドライビングフォースは，粒子に働くクーロン力が有力である．すなわち，電子線照射中のクラスターは，頻繁に帯電と放電を繰り返していると考えられる．

文 献

- 1) K. Mihana and Y. Yasuda: J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 1166. (1966).
- 2) J. G. Allpress and J. V. Sanders: Surf. Sci. **7**, 1. (1967).
- 3) S. Ogawa, S. Ino, T. Kato and H. Ota: J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 1963. (1966).
- 4) S. Ino: J. Phys. Soc. Jpn. **27**, 941. (1967).
- 5) L. Marks: Phil. Mag. A **49**, 816. (1984).
- 6) S. Iijima and T. Ichihashi: Phys. Rev. Lett. **56**, 616. (1986).
- 7) D. J. Smith, A. K. Petford-Long, L. R. Wallenberg and J. O. Bovin: Science (1986) in press.
- 8) S. Iijima: Proc. Xlth Int. Cong. on Electron Microscopy, Kyoto, p. 87. (1986).
- 9) S. Iijima and T. Ichihashi: Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L125. (1985).
- 10) S. Iijima: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 357. (1987).
- 11) A. L. Mackay: Acta. Cryst. **15**, 916. (1962).
- 12) S. Iijima and T. Ichihashi: Submitted to Surface Science.
- 13) A. Howie: Nature **320**, 684. (1986).
- 14) S. Iijima: in *Microclusters* ed. by Sugano. Springer-Verlage.
- 15) S. Saito and S. Ohnishi: in *Microclusters* ed. by Sugano *et al.* Springer-Verlage.