

## ナノ及び原子的尺度における微構造の変化の電子顕微鏡による解析

### EM Analyses for the Change of Microstructures in Nano and Atomic Scales

井村 徹\*, 高木 誠\*, 岩田 博之\*\*  
Toru IMURA, Makoto TAKAGI, Hiroyuki IWATA

*Abstract : Notable advancement of EM techniques has been made in recent years particularly in the field of analysis of atomistic processes of dynamic phenomena. In this note, some applications of those advanced techniques to the studies of deformation, ion-irradiation induced fracture and crystal growth are to be illustrated and reviewed briefly.*

#### 1. はじめに

動的な現象の原子的過程の解析の分野で、近年電子顕微鏡解析技術の目覚ましい進歩がなされてきた。この報告では、著者のグループの仕事とそれに関連を持つ研究に見られる、変形や、イオン照射誘起剥離、結晶成長などに関する研究成果の幾つかを示し、簡単な評論を加えることにする。

電子顕微鏡法は、材料の微細構造、特にナノ乃至原子的尺度における構造解析には欠かすことのできない手段である。今日、私共は発展した色々のタイプの電子顕微鏡と付帯分析装置の恩恵を受けているが、動的現象の研究においては、著者の一人(井村)により1967年に世界で初めて超高圧電子顕微鏡法に導入されたTV-VTR観察記録システムが普及し、今日ではほとんどの電子顕微鏡に付帯されるようになって来ている<sup>1) 2)</sup>。それに加えて、各種の直接観察用アクセサリや高分解能観察法が開発され、利用出来るようになって来<sup>3) 4) 5) 6)</sup>。これらの発展によって、電子顕微鏡内で各種の処理を直接試料におこない、それによって生じる試料の原子的構造の変化を動解析することが出来るようになって来た。

そこで、これらの発達した電子顕微鏡法を利用した私共の研究成果と、関連する周辺の研究成果の幾つかを取り上げて紹介することにした。

#### 2. $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 非晶質合金の超塑性挙動

単ロールを用いた超急冷法によって非晶質合金リボンがまず作製された<sup>7)</sup>。リボンの引張り変形は、 $5 \times 10^{-4} s^{-1} \sim 7 \times 10^{-1} s^{-1}$  の範囲内の種々の歪速度で温度673Kにおいて行なわれた。変形後、各リボンの表面が光学顕微鏡と走査電子顕微鏡を用いて観察されると共に、内部構造が透過電子顕微鏡により観察され、以下のことが判明した。

(a)  $(1.7 - 5) \times 10^{-2} s^{-1}$  より早い歪速度における変形の間はアモルファス構造が維持され、最大伸びとして345%が得られた。

(b)  $5 \times 10^{-3} s^{-1}$  の歪速度で引張り変形した試料は、326%伸びたが小さい結晶相が幾らか観察された。

(c)  $1.7 \times 10^{-2} s^{-1}$  の歪速度の引張り変形においては、結晶相が殆どの領域を占め、また、 $5 \times 10^{-4} s^{-1}$  では、全面積が結晶相で占められた。この何れの場合も伸びは、200%以下に減少した。

(d) 最も大きい伸び345%を示した試料の表面は極めて平滑であったが、歪速度が $5 \times 10^{-3} s^{-1}$  以下においては、引張り軸に垂直に伸びた唇状のクラックの発生が観察され、それらの寸法は、歪速度が遅くなる程増大した。

\* 愛知工業大学機械工学科(豊田市)

\*\* 愛知工業大学総合技術研究所(豊田市)

図1の(a)は、歪速度  $5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ 、図1(b)は、 $7 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  で共に温度 673K において変形した  $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$  合金の電子顕微鏡像を示し、(c)は、種々の変形温度Tにおける伸び  $\epsilon$  対歪速度  $\dot{\epsilon}$  の関係を示している。変形温度が高く歪速度が遅いと、変形中に結晶化が進行し、超塑性を示さなくなることを、これらの実験結果は示しており、均質な非晶質で起こった高速超塑性の一例である。

### 3. シリコン中への水素イオン注入と破壊の過程

n-タイプの(100)シリコンに対し[100]方向に並行に水素イオンの注入を行なった。注入線量は、80keVにおいて  $8 \times 10^{16} \text{H/cm}^2$  と100 eVにおいて  $1.0 \times 10^{17} \text{H/cm}^2$  で、室温で先ず行なわれた。3mmの円盤に切断され、機械研磨をした上で、円盤はデインプリングされ、次いで、アルゴンイオンを用いてイオン研磨することによって試料は作製された。図2(a)は、100kVで  $1.0 \times 10^{17} \text{H/cm}^2$  注入された試料の場合に出来た損傷の層を、(b)はその拡大図を示し、4種類の欠陥が観察される[(100)と(111)プレートレット、円形欠陥と転位]。次いで、試料が623Kで焼鈍されて欠陥の挙動が調べられた。(100)板状欠陥は拡張し始め、次第にマイクロクラックに変わって行った。648Kでの焼鈍後には、(111)プレートレットは消滅して行った。観察の結果次のようなことが分かった。(1)欠陥層の上縁の自由表面からの深さは、打ち込まれた水素イオンの増加とともに浅くなるが、欠陥層の下縁の深さはあ

まり変わらない。その結果として、欠陥層の中央部で格子欠陥の増大が観察された。(2)注入された水素イオンの増加に伴ない、欠陥の数が増大するが、寸法はあまり変わらない。(3)748Kまで試料が加熱されると、欠陥層の厚さは減少し、小さなクラックが発生するのが見られる。このような観察結果から、クラックの発生は次のように説明されるであろう。即ち、先ず水素イオンが加熱により  $\text{H}_2$  ガスとなり、その結果として生じるガス圧の増加がマイクロクラックを発生させ(100)に添うクラックを発生し、次第に近隣のとの融合を起こし、マクロクラックとなり、それが最終的には、欠陥密度最大の中央部で、欠陥層に添ったシリコンの破壊を引き起こすものと考えられる。温度条件を変化させての水素イオン注入による同様な実験が進行中である。

### 4. 固-液界面の原子的構造の観察

図3は、一番早く最初1985年に私共が直接観察した固-液界面の原子的構造を示す歴史的に重要な観察例を示している<sup>8) 9)</sup>。これはInSbの薄膜を電解研磨で作製し、超高圧電子顕微鏡を用いて523Kで”その場観察”して初めて得たものである。InSbは共晶系状態図を示すものであるから、真空中で加熱するとSbの蒸発が先ず起り、そのうち試料の組成変化にともない部分溶解が発生し、そこに固-液界面が形成され、その挙動と構造が観察できるようになる。紙面に垂直な(111)面の投影が、観察される格子縞であり、格子縞の方向は(111)面上の[110]

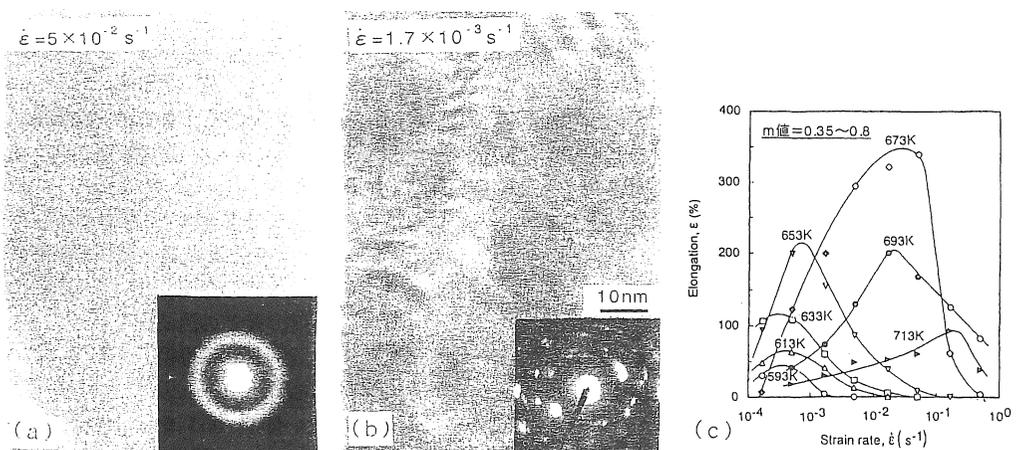


図1 歪速度 (a)  $5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ 、(b)  $1.7 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  で 温度673 K において変形した  $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$  非晶質合金の電子顕微鏡像と (c) 変形温度 T - 歪  $\epsilon$  - 歪速度  $\dot{\epsilon}$  の関係

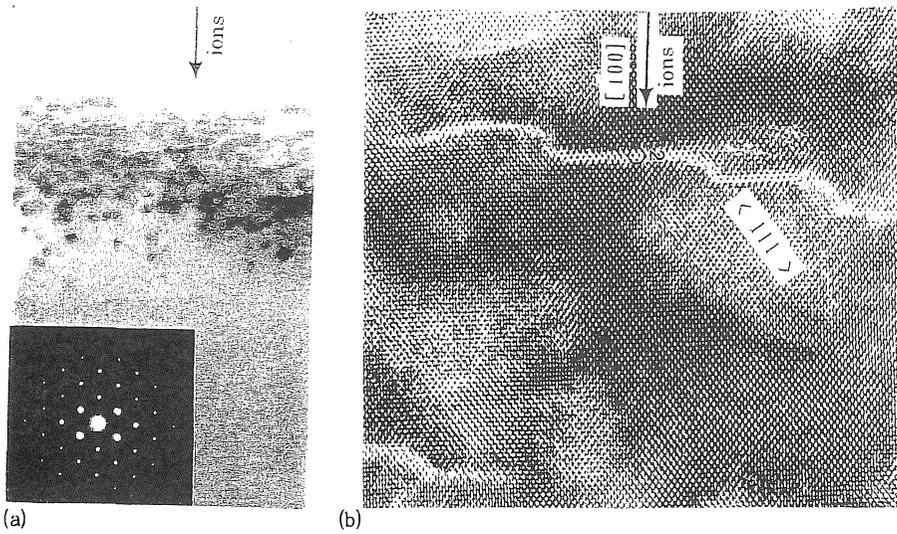


図2 線量  $1.0 \times 10^{17}$  H/cm<sup>2</sup> の水素注入で生じた欠陥層を示す電子顕微鏡像 (a) とその拡大像 (b)

方向に平行である。原子的に平滑な固-液界面が観察できる。この実験結果は、InSbのようなアルファパラメータが2より大きい場合には固-液界面が平滑になるとするJacksonの理論を支持する直接的結果を与えており、極めて重要な観察結果である。同様に、図4は、最近坂らによって観察されたAl-Si合金におけるシリコンの成長界面を示す同様な結果であり、原子的に平滑な界面がここでも見られる。

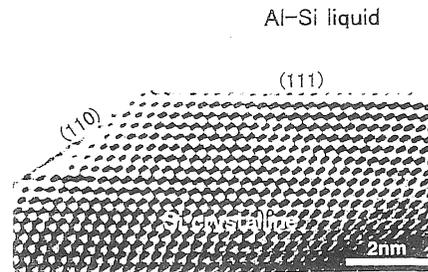


図4 透過電子顕微鏡で観察されたAl-Si合金(融液)中におけるSi(固体)との固-液界面

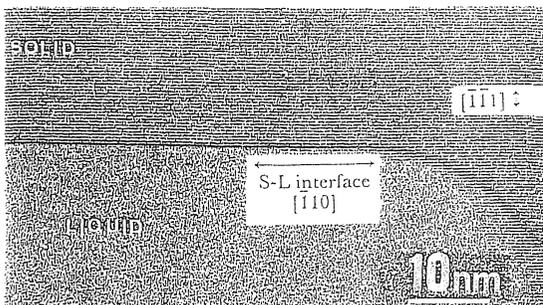


図3 電子顕微鏡で観察されたInSb中の固-液界面

### 5. カーボンナノチューブの変形の超高分解能観察

フラーレンに続き発見されたカーボンナノチューブの原子的尺度での変形過程の時間高分解能観察が田中、木塚らによって試みられている。図5は、その疲労変形過程を示す一例<sup>10)</sup>で、極めて高度な技術が開発され使用されている。また結論的な結果を得るにはには至っていないが、クラックの生成と伝播の様子を推察させる点で重要であり、この方面の研究の技術が極限に近付きつつあることを示しておきたい。

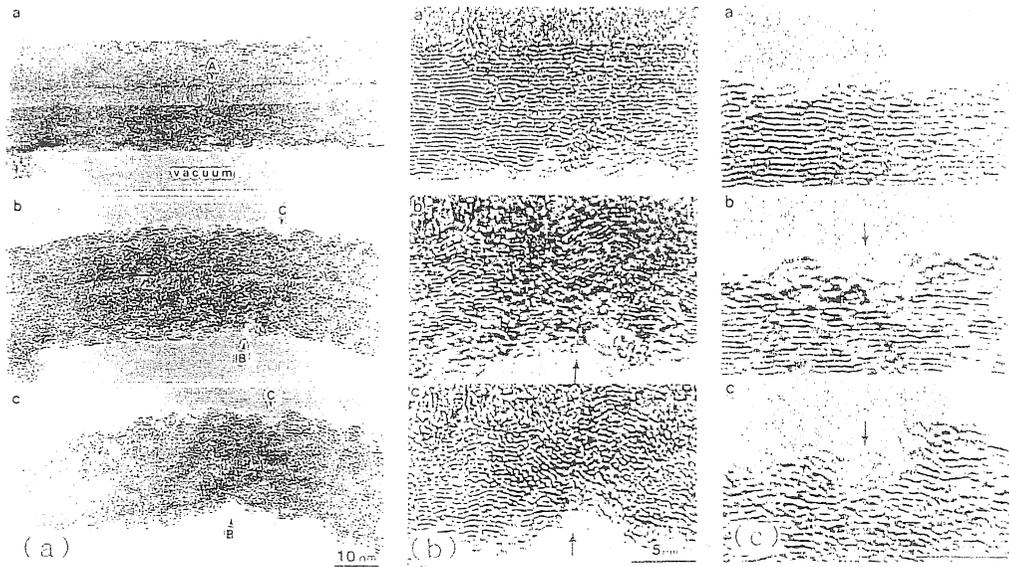


図5 カーボンナノチューブの疲労変形の時間経過高分解能電子顕微鏡像 (a) と窪み部分の拡大像 (b) 及び破壊口 (c)

#### 参考文献

- 1) T. Imura, "Image Intensifier for Electron Microscope", Solid State Physics, Vol. 4, pp. 208-218, (1967)
- 2) T. Imura, N. Yukawa and H. Saka, "A Direct Method to Investigate the Dynamic Properties of Dislocations based on HVEM", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 8, pp. 405, (1969)
- 3) H. G. F. Wilsdorf, "Metallurgical Applications of HVEM by Imura", Micron, Vol. 1, pp. 239, and "A System for Direct Intensification of the Electron Image and its Recording" Micron, Vol. 1, pp. 273, (1969)
- 4) T. Imura, "Dynamic Studies of Plastic Deformation by Means of HVEM", Electron Microscopy and Structures of Materials, ed. by G. Thomas, Univ. of California Press, pp. 104-133, (1971)
- 5) T. Imura, "A Study of Behavior of Lattice Defects by HVEM In Situ Experiments and Real Time X-ray Topography", Materials Transaction JIM., Vol. 32, pp. 793-806, (1991)
- 6) T. Kizuka, "Atomistic Visualization of Deformation in Gold", Phys. Rev. B, Vol. 57, (1998)
- 7) Y. Kawamura et al. "Superplastic Deformation of  $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ ", Scripta Mat., Vol. 37, p. 431, (1997)
- 8) H. Saka, T. Imura et al., "In Situ HREM Observations of Solid-Liquid Interface", Phil. Mag. Vol. 52, pp. 29-32, (1985)
- 9) H. Saka et al., "In Situ HRTEM of Solid-Liquid Interface of Alumina", MRS Sym. Proc., Vol. 466 pp. 185-190, (1998)
- 10) K. Hirahara, N. Tanaka, S. Deguchi, M. Naruse and T. Kizuka, "Direct Observation of Carbon Nanotubes by HRTEM", SSAM-4, International Symp. of Advanced Materials, ed. by T. Imura et al. pp. 31-34, (1998)

(受理 平成11年3月20日)