



その場電子顕微鏡法によるイオン照射・注入析出物の原子レベル解析

古屋一夫
Kazuo Furuya

科学技術庁 金属材料技術研究所
精密励起場ステーション 総合研究官

Atomic Scale Analysis of Ion Irradiation Effects and Ion-implanted Precipitates with In-situ Transmission Electron Microscopy

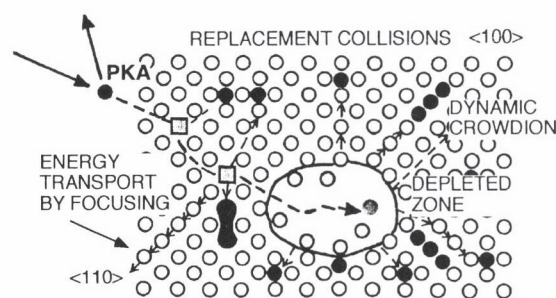
1 はじめに

イオン注入による材料の組織・特性の制御は半導体産業とともに発展し、今では不純物量の微妙な制御にはなくてはならない技術となっている。近年、金属材料の分野でもイオン注入により構造材料の表面層を硬化・改質したり、材料中に非平衡の物質を生成して新たな機能材料を創製しようとする研究開発が活発化している¹⁾。イオンは電荷を持つため容易に加速でき、指向性の良い「ビーム」として取り出せ、かつ電荷の量から容易に「定量化」できる。このため極めて制御性が高い反面、エネルギーを持ったビームによる損傷が問題となる。照射下でのイオンと固体の相互作用は、「電荷」を持つことによる「クーロン相互作用」と「エネルギーを持った原子」としての「弾性的(力学的)相互作用」である。金属材料では前者の電子的な効果は小さく、後者の「はじき出し」は、イオンの質量数に依存するため、重イオンでは極めて大きな効果を持つ。これは物質中におけるイオンエネルギーの減衰過程で生じるものであるが、もう一つイオン注入で重要な点は、照射後にイオンが「原子」となって物質中に止まる点であり、このためイオン注入下あるいは注入後に様々な組織変化が引き起こされる。

Fig. 1 は結晶性の固体にイオンが注入されたときに予想される構造・組織変化を模式的に示したものである。上段は1958年にSeegerによって提案された単一粒子(イオンや中性子)照射による結晶の構造変化過程である²⁾。照射粒子と材料原子の弾性衝突で1次ノックオン原子(PKA)が生成し、PKAが集束置換衝突などで周辺の原子をカスケード的に変位させ、中央部に欠乏領域が生成する。これらの過程は 10^{-12} から 10^{-9} 秒で起こるため直接観察することは難しく、その後カスケード圧潰(cascade collapse)を経て、種々の結晶欠陥形成されると考えられている。下段にはそ

れらの結晶欠陥を模式的に示した。イオン照射の特徴は、転位ループや積層欠陥、ボイト等の結晶欠陥が生成するのみならず、欠陥と注入原子の反応による複雑な析出物や相変態が誘起される点である。

以上述べたイオン照射による構造変化は、物質に原子レベルの変化を与え、構造や結合状態に著しい影響を持つため、材料科学上極めて重要な研究課題である。透過型電子顕微鏡を用いて、イオン照射下での材料挙動を明らかにする研究は、視覚的に結晶欠陥の生成・成長・消滅を捕らえようとする研究として行われてきた³⁻⁶⁾。しかしながら、イオン照射に伴う構造変化を原子レベルから解き明かそうとする研究はこれまでにほとんど行われておらず、結晶欠陥と注入原子とが関与する現象の全体像は明らかでない。



High-resolution TEM

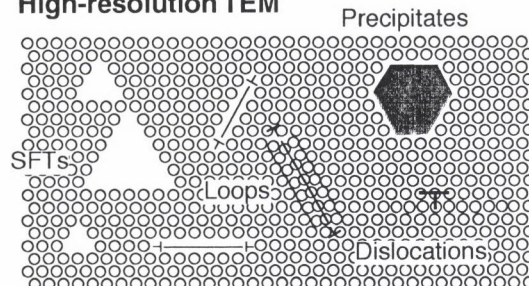


Fig. 1 A schematic drawing of radiation damage processes, and of resultant defect clusters and precipitates.

2 イオン照射下での 高分解能透過型電子顕微鏡法

イオン照射により、物質の内部で起こる原子配列変化を視覚的に観察するためには、透過型電子顕微鏡法が最適である。しかも、その分解能は近年0.1nmに達し、原子を容易に識別できる段階に達している^{7,8)}。しかしながら、この方法にはこれまで大きな問題が存在した。原子レベルの分解能を達成するため、ポールピース状の磁界レンズが、試料の極めて近傍に配置され、試料位置には1 Tを越える静的な磁場が存在する。この状態の試料に外部からイオンを導入するためには、ポールピースのギャップを広げて導入を容易にするか、ビーム導入口を機械加工するか、しなければならない。しかし、対物ポールピースの形状が主要な分解能決定因子であることから、この改造は一般的に分解能を低下させる。またイオン照射装置を外部に取り付けると、顕微鏡全体のバランスを欠き、機械的な振動が生じ、分解能が低下する。さらに、これら機器から発生する電氣的ノイズが観察を妨げる場合も多い。従って、これまでの実験のほとんどは、「原子レベルの分解能」を放棄し、低倍率の観察・評価を行うものであった^{4,5)}。

以上の研究の現状を踏まえ、筆者らはイオン・電子ビームの照射・注入を行いながら、あくまでも電子顕微鏡の性能(分解能)を犠牲にしないという基本的な考え方をとり、

技術開発を行った。このためにイオンビームの導入と両立する電子光学系の設計、機械的・電氣的安定性の極限までの追求を行い、新たなイオン照射型高分解能超高压電子顕微鏡を製作した。

開発したシステム(ION/HVEM)は0.13nmの空間分解能を持つ1000kV超高压透過型電子顕微鏡と、これと組み合わせて使用する200kVと30kVの二重イオン注入システムから成り、その断面模式図はFig. 2に示した^{9,10)}。電子顕微鏡本体は10mを越える高さで約30トンの重量であるが、外部からの振動を除去するために、200トンの空気式除振台上に設置されている。これに対してイオンビームラインの主要な真空排気系はイオンポンプと磁気浮上型ポンプを採用し、かつ電子顕微鏡本体に対して除振してある。試料近傍のビームインターフェイスの模式図をFig. 3に示した。電子ビームと2本のイオンビームは約45度の角度を保ち、電子顕微鏡の対物ポールピース中の導入路を直進する構造である。ビーム導入口は機械加工したが、ポールピース形状変化による分解能の変化をあらかじめコンピュータシミュレーションし、分解能が低下しない位置と導入口の直径を決定した。また、イオンビームと磁界レンズの相互作用を最小にするため、試料直前までシールドされる構造とした。この結果、原子レベルの分解能を維持したままイオン照射することができた。

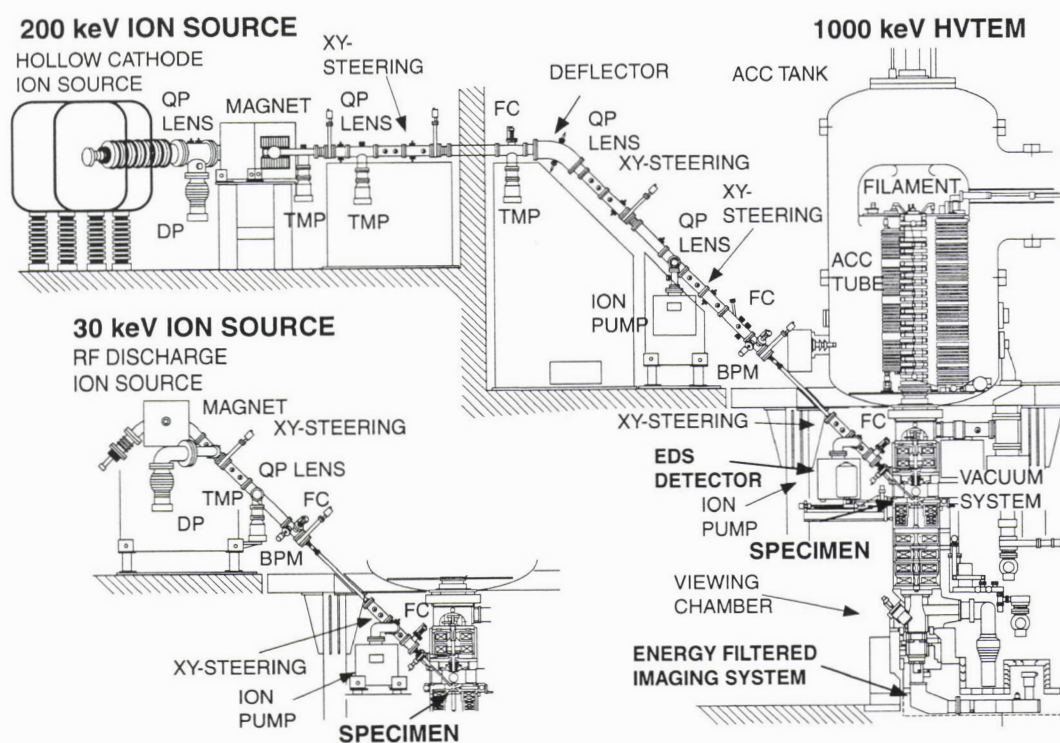


Fig. 2 A cross-sectional drawing of the ION/HVEM system, consisting of a high-resolution high-voltage transmission electron microscope (HVEM, JEM-ARM1000), and 200 and 30 keV dual ion implanters.

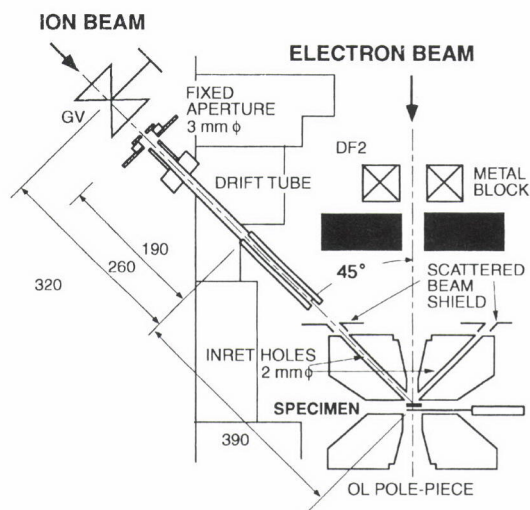


Fig. 3 A schematic drawing inside the specimen chamber of the HVEM, showing the configuration of ion and electron irradiation.

3 はじき出し損傷に誘起されたステンレス鋼の相変態

イオン照射によるはじき出し損傷で材料中には過飽和の格子間原子と原子空孔とともに、種々の欠陥集合体が生成すると考えられる。これらは比較的低温でも容易に材料中拡散し、材料の組織変化や相変態を促進する。ここでは照射に誘起される相変態の例として、オーステナイトステンレス鋼に室温で重イオン(Xeイオン)を照射したときの結果を示す。オーステナイト鋼の加工誘起マルテンサイト変態は多くの研究者により、古くから研究され、その現象論的理解は確立しているかに見える¹¹⁾。しかし、オーステナイト鋼が原子力分野の照射環境で構造材料として多用されているにもかかわらず、室温付近でのイオン注入時における相変態に関する報告はあまり多くない¹²⁻¹⁴⁾。試料は市販のSUS304鋼であり、これに100keVのXe⁺イオンを、室温で 2.3×10^{17} ions/m²sの速度で 1.0×10^{21} ions/m²まで照射し、組織変化を原子レベルで高分解能観察した。

Fig. 4は高分解能観察に先立って行った明/暗視野観察の結果である。Fig. 4 a)からオーステナイト母相中に異なったコントラストを持つ5~50nmの領域が形成されていることがわかる。また、対応する[011]方向からの制限視野回折像(SAD)(Fig. 4 b)では、FCC母相のスポットの他に多くのエクストラスポットが観察され、析出や相変態が起こっていることがわかる。1つの特徴は母相の200スポットの内側に動径方向に観察される幾つかのスポットであり、他の1つは111スポットの左右に現れたものである。Fig. 4 b)のEとFの2つの異なったスポットで暗視野観察

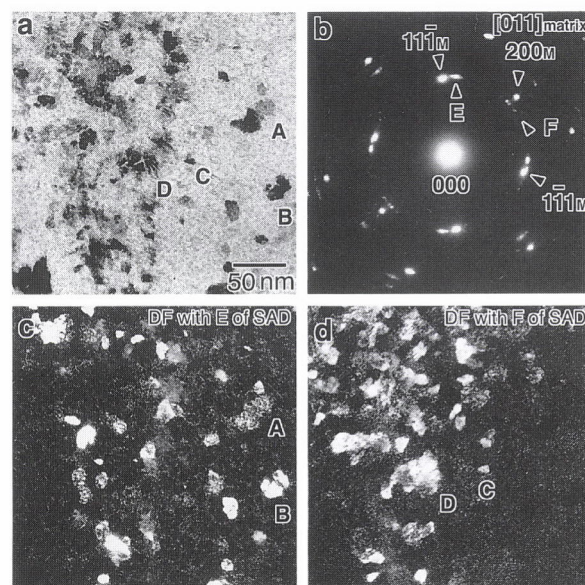


Fig. 4 A set of TEM micrographs of 304 austenitic stainless steel ion-implanted with 100keV Xe ions to a dose 1×10^{21} ions/m² at room temperature. a) a bright field image, b) selected area diffraction (SAD) pattern, c) and d) dark-field images obtained with spots E and F in b), respectively.

した結果をFig. 4 c)とd)に示した。両者を比較すると、スポットEとFに対応する領域は異なっており、異なった種類の相変態か、あるいは相変態のバリエーションが異なっていることが分かる。SUS304鋼の加工誘起相変態を例にすると、KS(Kurdujmov-Sachs)関係で知られる $\gamma \rightarrow \alpha$ 相変態とSN(Shoji-Nishiyama)関係で知られる $\gamma \rightarrow \epsilon$ 相変態が考えられる。両関係ともオーステナイト母相の{111}面と平行して、bcc相の{110}面とhcp相の{0001}面が形成されることを示しており、SAD上ではオーステナイトの111スポットを共有する形でパターンが生成される。Fig. 4 b)のスポットFの面間隔は母相の200との比較から0.208nmであり、KS関係を満たすbcc相からの反射であると考えられる。また、スポットEは母相の111と同じ面間隔を持つが、SN関係を満たすものではない。

明/暗視野観察した領域の高分解能観察(HRTEM)結果をFig. 5に示した。オーステナイト相の格子縞の他に2種類の方向と間隔の異なる格子縞が観察されたが、図にはそれらの境界領域を示した。[011]方向からの観察では、相変態した領域と母相との境界は不明瞭であった。Fig. 5 b)の相変態領域の格子縞の間隔と角度は α 相の{110}面の間隔と角度に一致しており、 γ 相の $\langle 110 \rangle$ 方向と α 相の $\langle 111 \rangle$ 方向が平行するKS関係を示しており、Fig. 4 d)に示す領域の1つを観察していると考えられる。しかし、Fig. 5 a)の相変態領域の格子縞の間隔と角度はそれぞれ0.204nmと80.5度であり、NS関係から予測されるものとは一致しない。

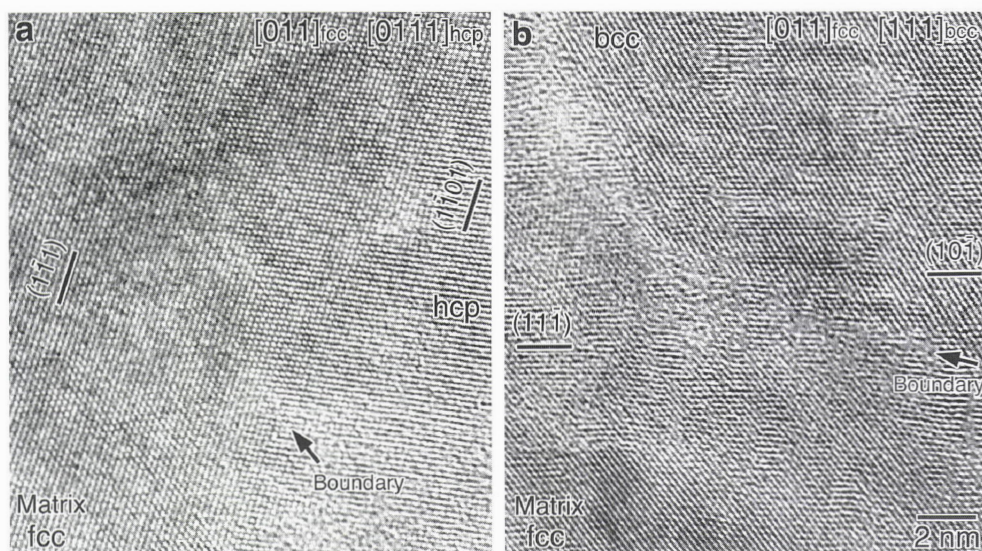


Fig. 5 High-resolution TEM (HRTEM) micrographs of Xe implanted 304 austenitic stainless steel, showing two different crystallographic orientation relationships between matrix and phase transformed regions.

Fig. 4 b)のSADと比較して考えると、相変態領域の最も有望な結晶構造と方位はhcp相であり、 γ 相の $\langle 111 \rangle$ とhcp相の $\langle 1\bar{1}01 \rangle$ 方向が平行する方位である。

Johnsonら¹²⁾は316鋼のXeやArイオン照射による誘起相変態を明/暗視野観察で調べ、KS関係ではなく、 γ 相の $\langle 111 \rangle$ と α 相の $\langle 211 \rangle$ 方向が平行するNW(Nishiyama-Wassermann)関係を満たす相変態が起こること、 α 相の前駆段階、あるいは α 相によるひずみの緩和のために生成する ϵ 相は観察されないことを報告している。その理由として、照射損傷により高密度の欠陥集合体が生成し、熱的に拡散・移動することを取り上げ、エネルギー的に安定な最終生成物である α 相が直接形成されるとしている。Fig. 5 a)の結果はこの報告とも一致しない。詳細な解析結果は別に報告するが¹⁵⁾、イオン照射による材料の構造変化を原子レベルで観察することで、これまでは得られなかった新たな情報が得られる1例であると考えられる。

4 AlへのXeイオン注入によるナノ結晶の生成

イオン照射は同時にイオン注入を意味し、注入された原子が直接・間接に材料の組織変化に著しい影響を与える。ここでは互いに溶解・反応しない二元系物質をイオン注入により作製した例として、AlへのXeイオン注入によるナノ結晶の生成について述べる。材料中の不活性ガス粒子の研究は原子力材料開発において極めて重要であり、これまで30年以上にわたり研究されてきた課題であるが¹⁶⁻¹⁹⁾、不活性ガス粒子の構造や安定性に関しては明らかにされてい

ない。試料は高純度のAlであり、30~50keVのXe⁺を室温で最大 3×10^{20} ions/m²イオン注入し、生成するナノ結晶の高分解能観察を行った。

試料のエッジ近傍で、比較的膜厚の薄い場所を明視野観察した結果をSADとともにFig. 6に示す。電子線の入射方向は試料の $[011]$ 方向である。図では、析出物がAlの2つの $\{111\}$ 面と1つの $\{100\}$ 面で囲まれる六角形の形状に析出しているのが明瞭に観察される。またSADにはAlの基本反射の内側にエクストラスポットが観察され、結晶化していることが予測される。析出物の大きさは1~10nmであり、従来からの報告¹⁶⁻¹⁹⁾と一致している。比較的大きな析出物にはFresnelフリッジが認められ、母相との境界が急峻であることが予想される。

低指数方位の軸上照射でのHRTEMでは、母相とXe粒子の両者がブラッグ条件を満たすため、ナノ結晶のみを浮き立たせて結像させることは困難であった。そこで試料をわずかに傾けて、ブラッグ条件からずらし、ナノ結晶の回折波だけを強調させることを試みた²⁰⁻²¹⁾。Fig. 7 a)はこの結像条件でのXeナノ結晶の高分解能写真であり、b)はその時の制限視野回折像である。電子線を $[011]$ 方向からわずかに傾けると、Xeナノ結晶のみの格子縞が観察され、Alの格子縞は観察されていない。ナノ結晶の格子間隔はこれまでの観察結果同様Alのほぼ1.5倍である。最も注目すべきことは、輪郭が明瞭に現れていることであり、その形状を容易に理解することができる。2次元画像で見ると、ナノ結晶は4つの $\{111\}$ 面と2つの $\{100\}$ 面によって囲まれた六角形をしており、Fig. 6 a)からの予想と一致した。また、別途行ったイメージシミュレーションともよく一致した²²⁾。

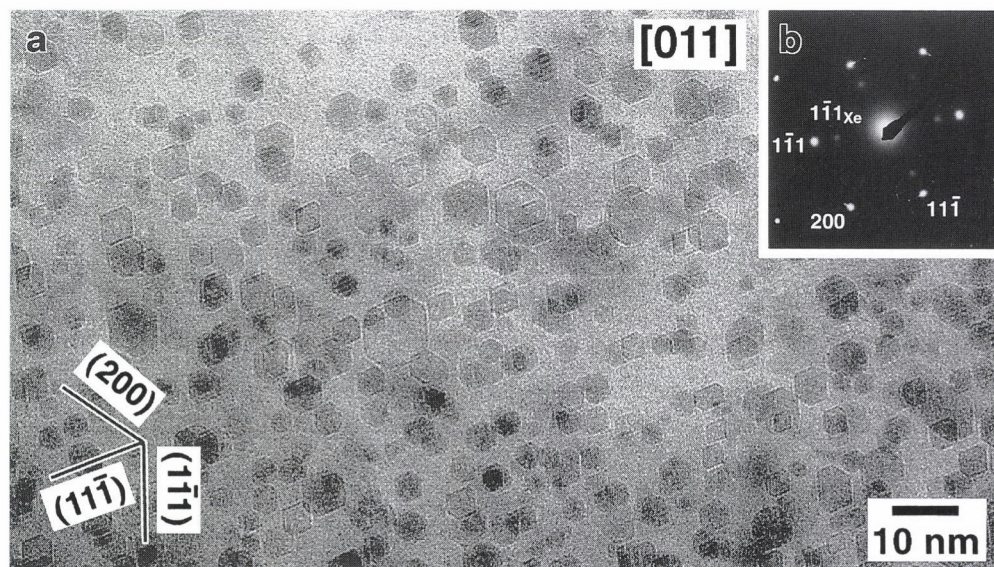


Fig. 6 A bright-field (BF) image and selected area diffraction (SAD) pattern of the TEM specimen implanted with 50 keV Xe to a dose of 4×10^{19} ions/m² at room temperature.

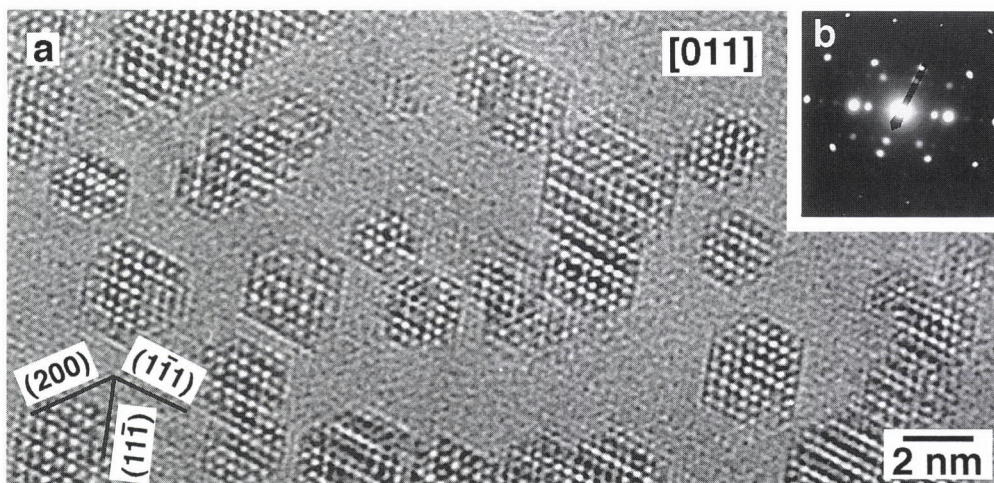


Fig. 7 A HRTEM image of Xe nanocrystals embedded in Al matrix.
a) an off-Bragg HRTEM image and b) a SAD pattern. The images were taken along tilted [011] direction. The defocus of the microscope was chosen to produce Xe atom column images in white.

AlとXeの格子常数は大きく異なっているにもかかわらずナノ結晶が高い完全結晶性を持っていることは注目すべき点である。XeがFCC完全結晶を保ちながらも、ガスクラスターとして振舞うと考えて安定性を見積もった。電顕画像から測定したXeの格子常数は0.595nmであり、1モル当たりの体積は $3.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ となる。Andersonら²³⁾による固体Xeの圧力測定結果を常温まで延長した場合の圧力(P)は、 $4.65 \times 10^8 \text{ Pa}$ となる。ナノ結晶を球状と近似すると、表面張力 γ ($\gamma = PD/4$, D:直径)は0.1~0.5N/mであり、Alの表面エネルギー1.03N/mより小さい。Xeが結晶化する理由の1つは、この表面エネルギーによると考えられる。

オフブラッグ法を用いると、Alの中に埋め込まれたXe

ナノ結晶の形状と原子構造をオンラインでその場観察できることがわかった。そこで、電子線照射下での安定性を評価するため、電子線強度を $1 \times 10^{24} \text{ electrons/m}^2 \text{ s}$ に増大させ、照射欠陥の生成速度を増加した実験を行った²⁴⁾。Fig. 8はナノ結晶内に欠陥が導入され、その後緩和する過程の連続写真である。Fig. 8 a)は導入直後であり、白矢印の位置に積層欠陥が導入され、ショックレー部分転位が形成されている。その後この欠陥は、Xeの一層ごとの自己回復により、次第に結晶の外に押し出されている。その速度は極めて遅く、全体で約23秒かかっている。また欠陥の原子変位を詳細に測定すると、ナノ結晶内部で大きく、Alとの界面では小さかった。これは、Xeナノ結晶がファンデルワール

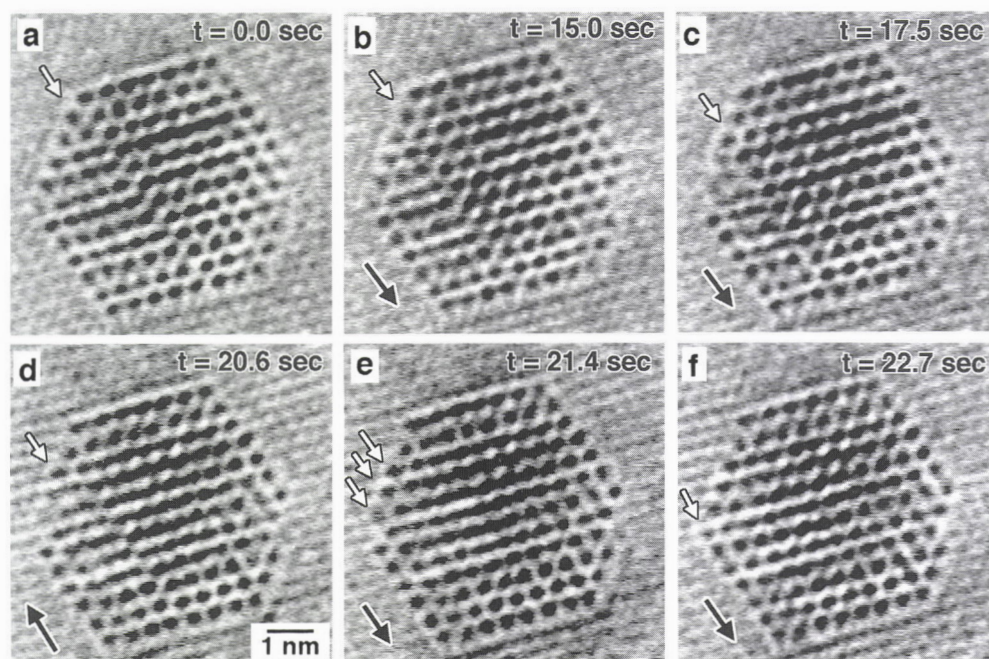


Fig. 8 The successive images of a defect recovery in a Xe under the strong electron irradiation at 1×10^{24} electrons/m²s at room temperature. The white arrow indicates the layer in which the recovery occurred, and the black arrow indicates the direction of the movement.

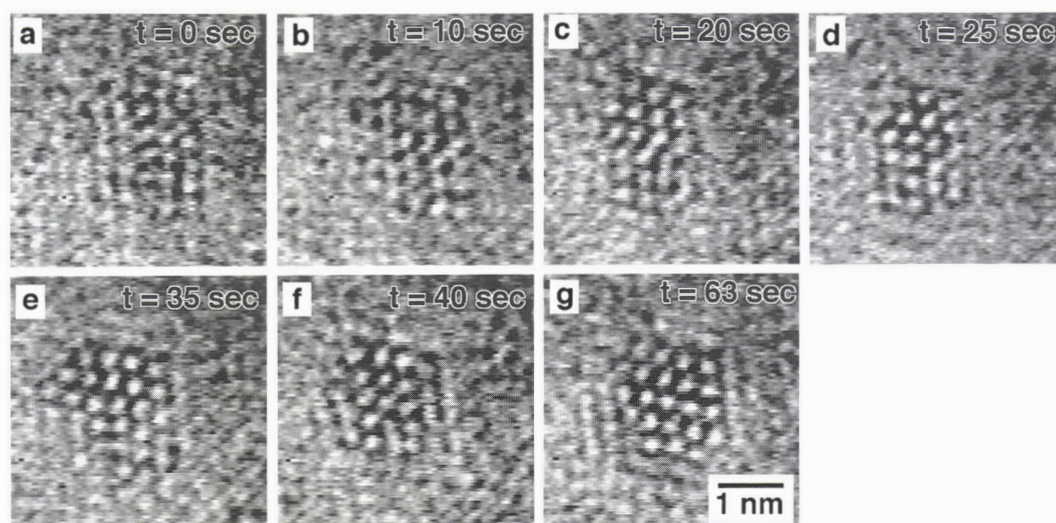


Fig. 9 The successive images of the fluctuation of a Xe nanocrystal under 50 keV Xe⁺ ion implantation at room temperature. The dose rate is 1×10^{15} ions/m²s.

a) corresponds to the dose of 1×10^{19} ions/m². a) to d) atomic alignment inside a nanocrystal, e) shape change to an equilibrium structure and f) fluctuating structure.

ス結晶であるにも関わらず、外側のAlと弱い相互作用を持っていることを暗示している。この自己修復的な挙動の原因は、Al原子でリジッドに周囲を固定されたナノ結晶内にショックレー部分転位が導入されたときに発生したひずみの不均一分布によると考えられた。

この観察方法のもう一つの利点は、観察とオンラインである点であり、上述のような観察結果を動的にビデオ収録することができる。Xeイオン照射下におけるナノ結晶の生

成過程の観察に初めて成功した例をFig. 9に示す²⁵⁾。注入温度は室温、注入量は 1×10^{19} ions/m²、注入速度は 1×10^{15} ions/m²sである。時間経過に従って、最初不明瞭であったXeの結晶のイメージが次第に明瞭になり、Fig. 9 g)では平衡状態の形状である14面体になっているのがわかる。このときのXe原子数は約80個であり、100個以下の原子クラスターでも観察は可能であった。また、この構造は照射下では安定ではなく、やがてFig. 9 a)の状態に戻り、再度a)か

らg)の過程を繰り返して成長していた。以上の結果から、Xe析出物は生成の初期段階から結晶して出現し、形状変化を示しながら成長することがわかった。XeはHeと同様に空孔と結合して安定化すると考えられるが、過剰な空孔の合体で初期段階のXeがガス化することはないと結論できる。

5 おわりに

「イオンと固体の相互作用を原子レベルで可視化して観察してみよう」という考えで始まった筆者らの研究の幾つかの結果について述べた。イオン照射・注入は固体中に「照射欠陥」と「照射誘起析出物」の2種類の構造変化を引き起こすが、イオンと材料の組み合わせは、ほとんど無限と考えられるほど多くの種類があり、組織・構造変化は千差万別である。その全体像はもちろんのこと、基礎過程はいまだ明らかではない。今後、「材料損傷の解明と新物質の合成」の両方の観点から、原子レベルまで遡った研究がますます活発化することを期待して止まない。

ここで述べた研究は科学技術庁、国立機関原子力試験研究費研究において実施されたものである。また、実験は宋明暉、三石和貴博士、謝国強氏、チャールズ・アレン氏、ロバート・バーチャー氏、ステファン・ドネリ氏と共同で行ったものであり、ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 山田 公：まてりあ，38 (1999)，98.
- 2) A. Seeger：Proc. 2nd United Nations Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, vol. 6, (1958)，250.
- 3) N. Ishikawa and K. Furuya：Ultramicroscopy, 56 (1994)，211.
- 4) C. W. Allen：Ultramicroscopy, 56 (1994)，200.
- 5) T. Takeyama, S. Ohnuki and H. Takahashi：J. Nucl. Mater., 133/134 (1985)，571.
- 6) K. Arakawa, T. Tsukamoto, K. Tadakuma, K. Yasuda and K. Ono：J. Electron Microsc., 48 (1999)，399.
- 7) A. Seeger：J. Electron Microsc., 48 (1999)，301.
- 8) O. L. Krivanek, N. Dellby and A. R. Lupini：Ultramicroscopy, 78 (1999)，1.
- 9) K. Furuya, K. Mitsuishi, M. Song and T. Saito：J. Electron Microsc., 48 (1999)，511.
- 10) K. Furuya, M. Piao, N. Ishikawa and T. Saito：Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 439 (1997)，331.
- 11) 西山善次：マルテンサイト変態，丸善，東京，(1971)
- 12) E. Johnson, U. Littmark and A. Johansen：Philos. Mag., A45 (1982)，803.
- 13) I. Sakamoto, N. Hayashi, B. Furubayashi and H. Tanoue：J. Appl. Phys., 68 (1990)，4508.
- 14) E. Johnson：Defect and Diffusion Forum, 57/58 (1988)，241.
- 15) 古屋一夫，謝国強，宋明暉，三石和貴：鉄と銅，(投稿予定，2000)
- 16) R. J. Cox, P. J. Goodhew and J. H. Evans：Acta Metall., 35 (1987)，2497.
- 17) C. Templier, H. Garem and J. P. Riviere：Philos. Mag., 53 (1986)，667.
- 18) R. C. Birtcher and W. Jager：Ultramicroscopy, 22 (1987)，267.
- 19) C. Templier, H. Garem, J. P. Riviere and J. Delafond：Nucl. Inst. and Meth., B18 (1986)，24.
- 20) N. Ishikawa, K. Furuya, R. C. Birtcher and C. W. Allen：Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B127/128 (1997)，123.
- 21) K. Furuya, N. Ishikawa and C. W. Allen：J. Microsc., 194 (1999)，152.
- 22) M. Awaji, N. Ishikawa and K. Furuya：Nanostructured Mater., 8 (1997)，899.
- 23) M. S. Anderson and C. A. Swenson：J. Phys. Chem. Solids., 36 (1975)，145.
- 24) K. Mitsuishi, M. Song, K. Furuya, R. C. Birtcher, C. W. Allen and S. E. Donnelly：Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 504 (1998)，417.
- 25) K. Furuya, K. Mitsuishi, M. Song and T. Saito：IEEE Transactions, (in printing, 1999)

(1999年12月27日受付)