

雑誌番号 甲第 3753 号

# 点欠陥集合体の揺らぎの研究

荒河一渡



①

点欠陥集合体の揺らぎの研究

荒河 一渡

名古屋大学 工学研究科 結晶材料工学専攻

1997

## 目次

項目	頁		頁
第 1 章 序論	1		
1.1. 序	1		
1.2. 基礎事項	1		
1.2.1. 点欠陥と点欠陥集合体	1		
1.2.2. 電子照射下における点欠陥反応	9		
1.3. 背景と目的	11		
1.4. 論文構成	12		
第 2 章 透過型電子顕微鏡法	20		
2.1. 序	20		
2.2. TEM における結像の原理	20		
2.3. 透過型電子顕微鏡法による格子欠陥観察の実際	23		
2.3.1. 試料作製	23		
2.3.2. 弱ビーム暗視野法	25		
2.3.3. ステレオ観察法	26		
2.3.4. 超高压電子顕微鏡法	27		
第 3 章 電子照射下における積層欠陥四面体サイズの時間的揺らぎ	37		
3.1. 序	37		
3.2. 実験手順	37		
3.2.1. HVEM による電子照射・その場観察	37		
3.2.2. SFT サイズ計測	38		
3.3. 実験結果	39		
3.4. 解析と考察	41		
3.4.1. SFT の成長・縮小モデル	41		
3.4.2. SFT の欠陥吸収量の時間変動の時間相関	42		
3.4.3. SFT サイズ揺らぎ速さ	42		
3.5. 結論	44		
第 4 章 電子照射下における転位ループ成長の時間的揺らぎ	56		
4.1. 序	56		
4.2. 実験手順	57		
4.2.1. HVEM による電子照射	57		
4.2.2. 適切な結晶方位と結像条件	58		
4.3. 実験結果	58		
4.3.1. 原子ステップの発生と移動の検出	58		
4.3.2. 原子ステップ発生頻度	59		
4.4. 解析と考察	60		
4.4.1. ループ成長の原子モデル	60		
4.4.2. 原子ステップの TEM 像解釈	61		
4.4.3. 原子ステップのループ角での発生要因	62		
		4.4.4. 原子ステップ発生頻度の温度依存	63
		4.4.5. 原子ステップ発生揺らぎ	63
		4.5. 結論	65
		第 5 章 点欠陥集合体分布の空間的揺らぎ	77
		5.1. 序	77
		5.2. 解析方法	77
		5.3. 結果と考察	78
		5.3.1 電子照射誘起格子間原子型転位ループの空間分布	79
		5.3.2 中性子照射により生成した SFT の空間分布	80
		5.4. 結論	81
		第 6 章 総括	90
		参考文献	93
		謝辞	97
		論文発表	98
		国際会議報告	99
		国内学会報告	100

## 第 1 章 序論

### 1.1. 序

結晶は、分子または原子が周期的に配列したものである。しかし実在の結晶は、一般に完全ではなく、様々な規則性の乱れ、すなわち格子欠陥 (lattice defect, lattice imperfection) を含む。結晶中に存在する格子欠陥はその結晶のいろいろな性質を左右する。例えば、金属中の格子欠陥は伝導電子を散乱するから電気抵抗の増大をもたらす。その増加の割合は、多くの純金属においては最大数パーセント程度であるが、合金の場合には数十パーセントにおよぶこともある。また、ある種の格子欠陥は、極くわずかに存在するだけで、結晶の強さを何百分の一または何千分の一に弱くしてしまう (永宮, 久保 1966)。さらに、イオン結晶の着色、拡散によって起こる諸現象などは格子欠陥そのものに依存し、その他の諸性質も格子欠陥によって大きな変化をする場合が多い。そのため結晶を取り扱う際に、格子欠陥についての知識は不可欠であるといえる (鈴木 1978)。

このような巨視的な物性変化をもたらす格子欠陥の単位ともいべき最小の格子欠陥は、空孔あるいは格子間原子といった点欠陥である。何らかの原因によって大量の点欠陥が結晶中に導入された場合、点欠陥同士が結合することによって 2 次的な欠陥である点欠陥集合体がしばしば形成される。

本研究は、点欠陥同士の結合による点欠陥集合体の生成や、点欠陥の吸収による点欠陥集合体の成長・縮小・消滅といった点欠陥集合体の挙動に着目し、その形成・成長・縮小過程について透過型電子顕微鏡法を用いて調べたものである。

### 1.2. 基礎事項

本研究では、高エネルギー粒子照射下における金属中での点欠陥集合体の振る舞いに着目した<sup>[1]</sup>。ここでは、本研究に関わりのある基礎的事項を挙げ、解説する。

#### 1.2.1. 点欠陥と点欠陥集合体

ここでは、本研究で使用した面心立方 (face centered cubic: FCC) 金属における典型的な格子欠陥について簡単に解説する (Damask and Dienes 1963, Dederichs, Lehmann, Schober, Scholz and Zeller 1978, Hirth and Lothe 1982, Schilling 1978, 大川 1977, 石野 1979, 木村, 堂山, 大川, 矢津 1979, 鈴木 1967, 橋口, 近角 1969, 橋口, 吉田 1966, 藤田 1980, 山下, 鈴木 1968)。

<sup>[1]</sup> 高エネルギー粒子線照射による格子欠陥の生成は照射損傷 (radiation damage) と呼ばれる。

a) 点欠陥 (point defect)

点欠陥は最も単純な格子欠陥であり、空孔 (vacancy)・格子間原子 (interstitial)・異種原子がこれに属する (図 1.1)。

空孔とは、原子によって占有されていない孤立した格子点である。逆に、格子間原子は周りの原子を押し退けて存在している余分な原子である。極低温粒子線照射実験が 1950 年代から多く行われ、被照射試料の焼鈍による回復実験において複数の回復段階が観測された。その解釈をめぐって、1955 年頃から二つのモデルが提出され議論されてきた。その議論は、1970 年代におこなわれた X 線散漫散乱等の実験により一応の決着が付けられた。その結果、格子間原子は、あらゆる温度において、二つの原子で一つの格子点位置を占める dumbbell (または split と称す) 原子配置をとるとされた (図 1.2)<sup>(1)</sup>。なお最近、従来の転位論の枠組みでは考えられなかった転位ループの往復運動が発見され、それを契機として、もう一つの格子間原子配置のモデルである crowdion 原子配置の可能性がふたたび議論されている (Kiritani, Kato, Satoh and Arai 1997, Arai, Satoh, Arakawa and Kiritani 1997)。Crowdion とは、余分な原子による歪が最密原子列方向<sup>(2)</sup>に原子列全体で緩和された原子配置である。これら点欠陥は、周りの原子を変位させ、結晶体積を変化させる。ポテンシャル計算によると、この変位による体積変化は、空孔の場合は 1 個当たりせいぜい -0.5 原子体積程度、格子間原子の場合は 1 個当たり +1.5 原子体積程度である。このため格子間原子は、空孔に比べてより強い歪源であり、他の歪源との弾性的相互作用が大きいと考えられる。異種原子には正規の原子位置にある置換型 (substitutional type) のものと原子間位置にある侵入型 (interstitial type) のものがある。点欠陥は諸々の巨視的な物性の変化をもたらす。このことを利用して点欠陥に関する情報を得ることができる。点欠陥測定の方法を表 1.1 に示した。

一定量の点欠陥は、熱平衡状態においても存在する。その存在量は、完全結晶に対する結晶の自由エネルギー増加分  $\Delta G$  極小の条件から以下のように計算できる。いま、点欠陥を 1 個作るには、空孔の場合は 1 個の原子を格子点から取り出して結晶表面に付けるという操作を、格子間原子の場合には表面の原子を 1 個取り格子間に押し込むという操作を考えることにする。このとき、原子のスケールで見れば多数の凹凸が表面にはあるため、原子の出入りがあっても表面の全面積は一定であり、したがって全表面エネルギーは変化しないと考える。絶対温度:  $T$ 、圧力:  $p$  一定の下で、 $N$  個の格子点位置 (空孔が存在し得る場所) に対して、 $n$  個の空孔が存在する状況を考える。まず、 $n$  個の空孔形成による内部エネルギーの上昇は、空孔形成エネルギーを  $E_v^f$  (eV) としたとき、 $n E_v^f$  である。空孔の周りの格子振動の変化によるエントロピー変化に起因する自由エネルギー増加分は、 $\Delta S_v^f$  (eV/K) を空孔の形成エントロピーとし

<sup>(1)</sup> Dumbbell の軸は、FCC 金属の場合は  $\langle 100 \rangle$  方向に平行で、体心立方 (body centered cubic: BCC) 金属の場合は  $\langle 110 \rangle$  方向に平行である。

<sup>(2)</sup> 最密方向は、FCC の場合は  $\langle 110 \rangle$  方向、BCC の場合は  $\langle 111 \rangle$  方向である。

て、 $-T n \Delta S_v^f$  である。空孔  $i$  個の導入につき、結晶内部に  $\Delta v$  の体積変化がある場合、空孔が外圧  $p$  に抗しておこなう仕事は  $p n \Delta v$ 。  $N$  個の格子点に  $n$  個の空孔を配置する場合の数  $W$  は  $N! / (N-n)! n!$ 。混合のエントロピー:  $\Delta S_{mix} = k \ln W$  ( $k$ : Boltzmann 定数、 $8.62 \times 10^{-5}$  (eV/K)) であるから、

$$\Delta G = n (E_v^f - T \Delta S_v^f + p \Delta v) - k T \ln W \quad (1.1)$$

が成り立つ。 $N \gg 1$ ,  $n \gg 1$  として Stirling の式を用い上式を変形する。極小の条件、 $\partial \Delta G / \partial n = 0$  より、

$$E_v^f - T \Delta S_v^f + p \Delta v - \ln ((N-n)/n) = 0 \quad (1.2)$$

が得られる。 $n \ll N$  とすると、格子点数に対する空孔数の割合、すなわち空孔の濃度  $C_v$  (dimensionless) は、

$$C_v = n/N = \exp(- (E_v^f - T \Delta S_v^f + p \Delta v) / k T) \quad (1.3)$$

となる。常圧下では  $p \Delta v$  の寄与は小さく、また  $\exp(\Delta S_v^f / k)$  の値はおおよそ 1 ~ 10 程度である。 $C_v$  の温度依存性は  $\exp(- E_v^f / k T)$  によって決まるため、温度が高くなると指数関数的に空孔濃度が増大する。格子間原子の格子点数に対する割合、格子間原子濃度:  $C_i$  も同様に計算され、 $\sim q \exp(- E_i^f / k T)$  となる ( $q$ : 一つの格子点当たりの格子間原子の在り方の数<sup>(1)</sup>、 $E_i^f$ : 格子間原子の形成エネルギー)。主要な純金属および半導体における点欠陥の基本的性質に関わる諸々のパラメータを表 1.2 に示した。格子間原子は、その形成エネルギーが大きいため、空孔に比べて熱平衡濃度が圧倒的に小さい。例えば Cu の場合は、室温において  $C_v \sim 10^{-20}$ 、 $C_i \sim 10^{-17}$ 、融点直下では  $C_v \sim 10^{-3}$ 、 $C_i \sim 10^{-8}$  である。これらの点欠陥は、結晶表面・粒界・転位等により供給される。<sup>(2)</sup>

点欠陥は、熱的非平衡の状態においても導入される。結晶性固体を粒子線により照射したとき、照射粒子が結晶構成原子と衝突する際に原子に与えるエネルギーがあるしきいのエネルギー (弾き出しエネルギー (displacement energy); 通常 25 eV 程度) 以上であれば、この原子は、正規の格子位置から格子間位置に弾き出され ( $\sim 10^{-14}$  sec)、弾き出された原子位置は空孔となる (Urban 1975)。このようにして生成された格子間原子と空孔の対は Frenkel pair

<sup>(1)</sup> 定数  $q$  は、格子間原子が dumbbell 構造をとる場合、FCC では 3、BCC では 6 となる。

<sup>(2)</sup> この空孔の多さを反映し、多くの金属では高温で熱平衡の空孔が移動することにより自己拡散が起こる。

と呼ばれる。一方、熱平衡点欠陥のように単独で生成される点欠陥は Schottky defect と呼ばれる。

電子照射においては、電子の質量が小さいために（表 1.3 参照）電子により弾き出された原子（1 次弾き出し原子；primary knock-on atom: PKA）のエネルギーが低く<sup>11)</sup>、一つの電子による弾き出しは唯一つの Frenkel 対を生成すると考えられる。また電子は、原子との衝突断面積が小さいために透過能が高く<sup>12)</sup>、透過型電子顕微鏡（transmission electron microscope: TEM）試料程度の厚さ（数 nm ～ 数 100 nm）を持つ試料中では、ほぼ一様に弾き出しを起こすとされている。<sup>13)</sup>

一方、イオンや中性子等の重粒子照射においては、それらの質量が大きいため PKA のエネルギーが高く<sup>14)</sup>、PKA が 2 次弾き出し原子を作る。更に連鎖的に弾き出しを引き起こし（カスケード衝突；collision cascade）、一つの重粒子による弾き出しによって数 100 から数 1000 の Frenkel 対が作られる（ $\sim 10^{-12}$  sec）。分子動力学（molecular dynamics: MD）に基づいた計算によると、カスケード衝突により発生した点欠陥は局在しており、更に高濃度の空孔を格子間原子が取り囲んだ分布になっている。なお中性子の場合、原子との衝突断面積が小さいため透過能が高く<sup>15)</sup>、1 次弾き出しは、TEM 試料中ではほぼ一様に起こると予想される（図 1.3 参照）。

塑性変形によっても点欠陥は導入される。この導入の機構は、転位の非保存運動や逆符号の刃状転位の相互消滅（螺旋転位の切り合いもこれに含まれる）によるものとされてきたが、最

<sup>11)</sup> 1 MeV 電子照射の場合、最大 PKA エネルギーは約 200 eV、平均の PKA エネルギーは数 eV 程度である。

<sup>12)</sup> 1 MeV 電子照射の場合、Cu 程度の密度をもつ金属中に、入射電子が運動エネルギーを失って止まるまでに侵入する深さ（飛程）は 0.5 mm 程度である。

<sup>13)</sup> 厳密には、電子による原子の弾き出しは、試料中で完全に一様に起こるのではない。電子による弾き出し密度の試料深さ依存性には、結晶中を電子が通過することにより励起される Bloch 電子波密度の試料深さ方向における非一様性が反映されるであろう（Urban and Yoshida 1979, Suehiro, Yoshida and Kiritani 1981, Matsumoto, Satoh and Kiritani 1997）。また、弾き出し密度の電子入射方位による違い（Yoshida and Urban 1980）や、置換衝突連鎖（入射電子により弾き出された原子は隣の原子を順次変位していく。そのような変位連鎖の最終段階で止まった原子位置に格子間原子、最初に弾き出された原子位置に空孔が形成される。）による空孔と格子間原子の発生深さの違い（Suehiro et al. 1981）も考えられる。

<sup>14)</sup> 14 MeV 単色中性子照射の場合、最大 PKA エネルギーは約 2000 keV、平均の PKA エネルギーは約 300 keV 程度である。

<sup>15)</sup> 14 MeV 中性子照射の場合、Cu 程度の密度をもつ金属中での入射中性子の飛程は数 cm 程度である。

近あらたに、転位によらない点欠陥生成機構が提案された（Kiritani, Arakawa, Ogasawara, Simomura, Satoh and Arai 1996）。さらに、高温からの急冷によって熱平衡濃度以上の原子空孔が導入されることが知られている。

これらの点欠陥は、ポテンシャルの山を越えることによって隣のサイトへジャンプする。この過程は熱活性化過程であり、格子振動数： $\nu$  (/sec)、移動の活性化エネルギー： $E_{v,gr}$  (eV)（ $V, I$  の指標はそれぞれ空孔、格子間原子の物理量であることを表す）、ポテンシャルの山と谷での点欠陥の周りの原子の格子振動数変化によるエントロピーの差： $\Delta S_{v,gr}$ 、体積の差  $\Delta v$  の下で、ある  $I$  方向へのジャンプ頻度： $M_{v,gr,I}$  (/sec) は次式により与えられる。

$$M_{v,gr,I} = \nu \exp(-[E_{v,gr} + T \Delta S_{v,gr} + p \Delta v] / k T) \quad (1.4)$$

形成の時と同様に  $p \Delta v$  の寄与は小さい。また  $\exp(\Delta S_{v,gr} / k)$  は 1 ～ 10 程度の値をとる。式 (1.4) から、 $M_{v,gr}$  の温度依存性は  $\exp(-E_{v,gr} / k T)$  によって決まり、温度が高くなると指数関数的にジャンプ頻度が増大することがわかる。表 1.3 に示したように、通常  $E_{v,gr}$  は  $E_v$  に比べて小さい。そのため、格子間原子のジャンプ頻度は空孔のジャンプ頻度に比べて極めて大きい。例えば、 $\nu = 10^{13}$  (/sec)、 $\exp(\Delta S_{v,gr} / k) = 1$  とすると、Cu の場合室温において、 $M_v = 10^4$  (/sec)、 $M_i = 10^{11}$  (/sec) である。

点欠陥は、互いに結合し合って、複空孔 (di-vacancy) ・三重空孔 (tri-vacancy) ・複格子間原子 (di-interstitial) 等の複合体 (complex) を形成する。複合体は、単一の点欠陥より一般に動きにくいだが、FCC においては単一空孔より複空孔が動き易いとされている。更に大きな複合体は点欠陥集合体 (point defect cluster) と呼ばれる。点欠陥集合体のうち、格子間原子から形成されているものは格子間原子型点欠陥集合体と呼ばれ、空孔から形成されているものは空孔型点欠陥集合体と呼ばれる。固体内部にある孤立した点欠陥の動的挙動を直接観察することは現在のところ出来ない。しかし点欠陥の振る舞いは、点欠陥集合体の生成・成長・縮小・消滅・移動等の挙動から推測することが出来る。次に、代表的な点欠陥集合体について解説する。

#### b) 転位ループ (dislocation loop)

まず、転位の概念を説明しておく。結晶の塑性変形は、主として結晶の滑り変形によって起こることが知られている。この滑りは、滑り面上の原子全体が一度に剛体的に動くことにより起こるのではなく、床に敷かれた絨毯を移動させるのに、一部に襷をつくりその襷を移動させるかのように局所的に進行するとされている。この襷、すなわち滑り面上で既に滑った部分と未だ滑っていない部分との境界である線状の格子欠陥を転位 (dislocation) と称する。転位の性質は、転位によるずれを表すベクトルである Burgers vector と転位線方向によって規定される。Burgers vector と転位線方向が垂直である転位部分を刃状転位 (edge

dislocation)、平行である転位部分を螺旋転位 (screw dislocation) という。Burgers vector が結晶の単純格子ベクトルであるものは完全転位 (FCC の場合  $(1/2)\langle 110 \rangle$ 、BCC の場合  $(1/2)\langle 111 \rangle$ )、そうでないものは不完全転位と呼ばれる。転位の概念図を図 1.4 に示した。また転位線方向を表すベクトルと Burgers vector で張られる面は滑り面と呼ばれる。転位の滑り易さ (材料の軟らかさに結びつく) は上に述べた点欠陥や以下に述べる諸々の点欠陥集合体によって大きな影響を受ける。転位が滑り面以外の面で運動することを上昇運動 (climbing) という。これは、点欠陥の吸収あるいは消滅を伴う非保存運動である。また螺旋転位の端点が結晶表面にある場合、結晶成長は速くなることが知られている (spiral growth)。

転位は、点欠陥とは異なり熱平衡状態では存在しない。それは転位に固有のエネルギー不利が桁違いに大きいためである (転位線に垂直な 1 格子面当たり数 eV の程度)。それにも関わらず、3 次元的にある程度以上の広がりを持つ結晶においては通常転位が存在する (極めてよく制御して作られた結晶においては  $10^8 / \text{cm}^2$  程度、通常の熱処理がされた結晶においては  $10^6 / \text{cm}^2$  程度、強加工された結晶においては  $10^{10} \sim 10^{12} / \text{cm}^2$  程度)。これは、転位が動くことによって、転位同士が力学的に安定な配置を取るためである。これら転位の起源は液体状態から凝固した際に凍結された液体状態 (結晶構造が乱れた状態) の部分あるいは表面、または次に述べる転位ループ等 であるとされている。

FCC における転位ループについて説明する。転位ループとは、 $\{111\}$  面上に空孔あるいは格子間原子が円盤状に集まり、 $\{111\}$  面に垂直に原子配置が緩和した構造を持つ格子欠陥である (実際の生成の過程はこのような経過を必ずしも経ない)。このとき円盤の内側は原子面の積まれ方が狂った面状の格子欠陥である積層欠陥となり、その周縁は刃状転位となる。この転位は、その Burgers vector が  $(1/3)\langle 111 \rangle$  である不完全転位であり、Frank 不動転位と呼ばれる。またこのループは、Frank loop あるいは積層欠陥を持っているため faulted loop、または不完全転位に囲まれているため不完全転位ループと呼ばれる。空孔型の Frank loop は intrinsic loop、格子間原子型の Frank loop は extrinsic loop とも呼ばれる。(図 1.5)

これに対し積層欠陥を生じないように緩和した構造を持つループは円盤の周縁が、その Burgers vector が  $(1/2)\langle 110 \rangle$  である完全転位となり、完全転位ループと呼ばれる (図 1.6)。完全転位ループは  $\{111\}$  面だけでなく、複数の種類の面に乗る。完全転位ループは Frank loop から転じて生ずる場合がある。このときは Frank loop 内に Shockley 半転位 (Burgers vector が  $(1/6)\langle 211 \rangle$  の転位) の輪ができて、これが広がり Frank 不動転位と

$$(1/3)[-1 -1 1] + (1/6)[-1 2 1] \rightarrow (1/2)[-1 0 1] \quad (1.5)$$

のような反応をすることによりループを囲む不完全転位が完全転位化する。この過程は、積層欠陥の解消 (unfaulting) と呼ばれる。またこの完全転位ループが成長した場合、転位線に変換することがある。ある程度以上の大きさを持つループについては、TEM 像の回折コントラスト

トを利用してその型を決定することができる。

格子間原子型転位ループは、粒子線照射により生成した格子間原子の集合によって生じる。一方、空孔型転位ループは、高温からの急冷による過剰空孔の集合や塑性変形による転位同士の相互作用によって直接 (Loretto, Clarebrough and Segall 1965) 生じる。ただし粒子線照射下においても、次に挙げる積層欠陥四面体に変換した空孔型の完全転位ループが見られることがある。また急冷においても、結晶中に熱膨張率の異なる介在物や析出物が存在すると、急冷によって局所的に大きな歪が発生し、これによって格子間原子型転位ループが生じることがある。この現象は、punching effect によるループ形成と呼ばれる。

格子間原子型転位ループは格子間原子を吸収することにより成長し、空孔を吸収することにより縮小する。また空孔型転位ループは空孔を吸収することにより成長し、格子間原子を吸収することにより縮小することが知られている。これまで、このような点欠陥の吸収による転位ループの成長・収縮は、ループが、転位のあらゆる場所で、場所によらず同じ確率で点欠陥を吸収することにより進行すると考えられてきた (Kiritani, Yoshida, Takata and Maehara 1975)。

#### c) 積層欠陥四面体 (stacking fault tetrahedron: SFT)

SFT は、FCC 金属・合金において見られる立体的な構造をした空孔型 (Hardy and Jenkins 1985, Kojima, Satoh, Taoka, Ishida, Yoshiie and Kiritani 1989, Ogasawara, Satoh, Arai and Kiritani 1997, Kizuka, Satoh, Arai and Kiritani 1997) の点欠陥集合体である。その構造は、Silcox and Hirsch (1959) によって TEM 観察で明らかにされた。その構造を説明しておく (図 1.7)。ある  $(111)$  面上に、各辺が  $\langle 110 \rangle$  方向に平行な正三角形となるように空孔が集まったとする。この空孔板上に乗った原子面を底面とする四つの  $\{111\}$  面で囲まれた正四面体中の原子全体を、四面体の四つの表面上に等しい厚さの隙間ができるように、空孔板を圧縮する方向に  $(111)$  空孔板に垂直に変位させる。その後、それぞれの表面にできた隙間を埋めるように周りの原子配置を緩和したものが SFT である。よって、SFT を形成するのに費やされた空孔数は、SFT の 1 枚の面に等しい大きさの空孔型 Frank 転位ループを形成するのに要する空孔数に等しい。SFT のそれぞれの面は  $\{111\}$  面上に乗った空孔型の積層欠陥となっており、それらの変位ベクトルは  $(1/6)\langle 211 \rangle$  である。また、四面体のそれぞれの稜は stair rod 転位と呼ばれる刃状転位であり、それらの向きは  $\langle 110 \rangle$  方向に平行で、それらの Burgers vector は  $(1/6)\langle 110 \rangle$  である。

Silcox et al. (1959) は、次のように空孔型 Frank 転位ループが変換することにより SFT は形成されるとした。図 1.8 のように、 $(111)$  面上に、三つの  $\langle 110 \rangle$  方向に平行な 3 辺で囲まれた正三角形の空孔型 Frank 転位ループを設定する。この各辺から Shockley 半転位が発生し、これが三角形の面と交わる三つの  $\{111\}$  面 ( $(-111)$ ,  $(11-1)$ ,  $(1-11)$ ) 上を成長して、新たに 3 面の空孔型の積層欠陥を作れば、すなわち次のような転位反応を経れば、

$$\begin{aligned}
(1/3)[1\ 1\ 1] &\rightarrow (1/6)[0\ 1\ 1] + (1/6)[2\ 1\ 1] \quad ((-1\ 1\ 1)\text{面上}) \\
(1/3)[1\ 1\ 1] &\rightarrow (1/6)[1\ 1\ 0] + (1/6)[1\ 1\ 2] \quad ((1\ 1\ -1)\text{面上}) \\
(1/3)[1\ 1\ 1] &\rightarrow (1/6)[1\ 0\ 1] + (1/6)[1\ 2\ 1] \quad ((1\ -1\ 1)\text{面上})
\end{aligned}
\tag{1.6}$$

SFT と成る。

これに対し実際には、空孔集合体は、極めて小さな段階で既に SFT になっているとされている。例えば、de Jong and Koehler (1963) は、SFT の核は 4 重空孔でありこれが複空孔と結合した 6 重空孔は SFT の形態をとっているとした。さらに、そのような微小 SFT が存在することは TEM 観察によって確認されている (Ogasawara et al, 1997, Kizuka et al, 1997)。

SFT は、過剰な空孔存在の下では空孔を吸収し成長する。現在までに提案された SFT の成長機構について簡単に説明する。図 1.9 は、ledge による SFT の成長の過程を示したものである (de Jong et al, 1963)。図 1.9 (a), (b) は (1 1 1) 面上での原子の並びを真上から見たもので、図における各球は原子を意味する。図 1.9 (a), (b) における黒球は SFT の中に入っている原子で、今の場合は図 1.9 (c) の底面を形成している。白球は、正規の格子位置にある原子を表す。図 1.9 (a) のように SFT に空孔が吸着され、灰白色の球連の中から原子が一つ抜けた状態になったとき、灰白色の球が全て図 1.9 (b) のような  $(1/6)\langle 2\ 1\ 1 \rangle$  の変位をすると、図 1.9 (c) に示してある形状から図 1.9 (d) に示してある形状に SFT は変わる。図 1.9 (d) において、ひさしの様に突き出た部分は ledge と呼ばれる。このようにして SFT が空孔を 1 個 吸収する毎に、この ledge は図 1.9 (d) における山頂に向かって 1 原子長さ分ずつ上昇する。これが ledge による SFT 成長機構モデルである。後にこのモデルは改良され、弾性論に基づく ledge 形成エネルギー値の計算から、SFT 成長は、図 1.10 (b) に示してある様な I-ledge によってではなく、図 1.10 (a) に示してある様な V-ledge により進行するとされた (Kimura, Kuhlmann-Wilsdorf and Maddin 1963)。また de Jong et al, (1963) は、弾性論による SFT と複空孔の相互作用エネルギー値の計算から、SFT が空孔をトラップする場所 (吸収サイト) は SFT の四つの角であると仮定し、急冷した Au ワイヤの電気抵抗の焼鈍曲線を説明した。

焼鈍による SFT 縮小のモデルについて説明する。SFT が空孔を放出することにより縮小するモデルについては、ledge による縮小は不可能であるとするもの (Kimura et al, 1963) と、縮小は I-ledge によるもの (Cotterill and Doyama 1964)、縮小は V-ledge によるもの (Kuhlmann-Wilsdorf, Kimura and Maddin 1964, Kuhlmann-Wilsdorf 1965) とがある。これに対し、SFT は空孔を放出できずに、Frank ループ (あるいは完全ループ (Kuhlmann-Wilsdorf 1965)) に変換する (変換したループは、SFT よりは熱的に不安定で空孔を自発的に放出する) とするもの (Yokota and Washburn 1967) と、空孔放出による縮小のみ可能とするもの (Jossang and Hirth 1966, Segall, Clarebrough and Loretto 1966, Jain and Siegel 1972, Fraser, Loretto and Smallman 1973) がある。特に Fraser et al, (1973) は、SFT

の Frank ループへの変換は熱活性化過程ではなく、ハンドリングによる応力や転位の動きによるものであるとした。

ここに挙げた SFT の形成・成長・縮小のモデルは未だ決定的に確認されておらず、確立したものではない。加えて、SFT の格子間原子吸収は SFT 縮小をもたらすということはわかっているものの、その吸収の仕方 (吸収サイト等) については未だ何れもわかっていない。

SFT は高温からの急冷・塑性変形・粒子線照射等により生成された空孔の集合によって、あるいは空孔型転位ループからの変換によって FCC 金属・合金において形成される主要な格子欠陥の一つである。なお SFT は、積層欠陥エネルギーの大きな Al においては形成されないとされてきたが、最近極めて過剰な空孔存在の下では形成されることが明らかにされた (佐藤、荒河、西山、下村、桐谷 1996)。

#### d) void

Void は、空孔の集合体であり 3 次元的な広がりを持つ空洞である。その FCC における通常の構造は、8 つの [111] 面で囲まれたものとなっている (図 1.11)。Void は、 $(0.3\sim 0.5)T_g$  ( $T_g$ : 融点) で強照射された試料において一般に生じ、巨視的な材料の膨張 (void swelling) をもたらす。また高温からの急冷においても void は観察され、集積化素子 VLSI の Al 通電細線における断線の要因でもある。このように void は主要な格子欠陥の一つであるにも関わらず、その生成・成長の機構は未だに不明である。

超高圧電子顕微鏡による電子照射下で SFT が void に変換する様子が観察されたことがある (Kojima, Sano, Yoshiie, Yoshida and Kiritani 1986)。これは、文字どおりの変換ではなく、void の核生成にとって SFT が適した場所であったためとして解釈された。

#### 1.2.2. 電子照射下における点欠陥反応

本研究では、超高圧 (透過型) 電子顕微鏡 (high voltage (transmission) electron microscope: HVEM) による電子照射下での点欠陥集合体の挙動に着目した。電子照射下で発生した点欠陥は移動して、表面で消滅したり、ほかの欠陥と結合することにより点欠陥集合体の形成・成長・縮小・消滅を促す (図 1.12)。これら点欠陥の振る舞いは反応論を用いて理解されている。ここでは、点欠陥反応論の概要を説明する。

点欠陥の熱的生成が無視できる温度で試料を電子照射し、電子による原子の弾き出しが試料中で一様に起きている状態を想定する。試料中での位置を 3 次元位置ベクトル  $\mathbf{x}$  で表すことにする。試料中における  $C_v = C_v(\mathbf{x}, t)$ ,  $C_i = C_i(\mathbf{x}, t)$  の時刻  $t$  による変化は、主な反応を考慮すると次のように記述できる。

$$dC_v(\mathbf{x}, t)/dt = P(1 - C_v(\mathbf{x}, t)) - Z_{IV}(M_i + M_v)C_i(\mathbf{x}, t)C_v(\mathbf{x}, t) + D_v \nabla^2 C_v(\mathbf{x}, t) \tag{1.7}$$

$$dC_i(\mathbf{x}, t)/dt = P(1 - C_v(\mathbf{x}, t)) - Z_{IV}(M_i + M_v)C_i(\mathbf{x}, t)C_v(\mathbf{x}, t) + D_i \nabla^2 C_i(\mathbf{x}, t) \tag{1.8}$$



式 (1.7), (1.8) の右辺第 1 項は点欠陥の生成の項であり、 $P$  は 格子点当たりの Frenkel pair の生成率 (/sec) (通常  $10^{-2} \sim 10^{-1}$  (/sec)) で、 $1 - C_V(\mathbf{x}, t)$  は空孔位置では弾き出しが起らないことを考慮したものである。第 2 項は空孔と格子間原子の相互消滅を、第 3 項は点欠陥の拡散を表す。 $Z_{IV}$  は格子間原子が空孔との (あるいは逆に空孔が格子間原子との) 結合領域 (格子間原子と空孔が自動的に結合する領域、図 1.13 参照) に入る経路数であり、500 程度とされている。 $D_V, D_I$  はそれぞれ空孔、格子間原子の拡散定数で  $D_{V \text{ or } I} = \frac{1}{6} Z_{V \text{ or } I} \delta_{V \text{ or } I}^2 M_{V \text{ or } I}$  ( $V, I$  の添え字はそれぞれ空孔、あるいは格子間原子の物理量であることを示す。 $z$  はそれぞれの種の点欠陥のジャンプ方向数、 $\delta$  はそれぞれの種の点欠陥の無次元化された跳躍距離) である。ところで、試料表面は乱れた構造をしており、いったん試料表面に到達した点欠陥は、直ちに表面層の周りの原子と同等な配置をとる、すなわち点欠陥としての資格を失うと考えられる。よって境界条件として、試料表面では点欠陥濃度は 0 とする。

定常状態においては、式 (1.7), (1.8) の右辺が 0 になり、空孔、格子間原子何れに付いても  $z, \delta$  が同一の値をとるとすると、 $C_V = C_V^s(\mathbf{x}), C_I = C_I^s(\mathbf{x})$  は

$$M_V \nabla^2 C_V^s(\mathbf{x}) = M_I \nabla^2 C_I^s(\mathbf{x}) \quad (1.9)$$

となる。式 (1.10) は、 $f(\mathbf{x}) \equiv M_V C_V^s(\mathbf{x}) - M_I C_I^s(\mathbf{x})$  と置くと、ラプラス方程式

$$\nabla^2 f(\mathbf{x}) = 0 \quad (1.10)$$

に変形できる。試料表面で  $f(\mathbf{x}) = 0$  であること及びラプラス方程式の解の一意性を用いれば、試料内部においても

$$f(\mathbf{x}) = 0 \quad (1.11)$$

すなわち

$$M_V C_V^s(\mathbf{x}) = M_I C_I^s(\mathbf{x}) \quad (1.12)$$

が成り立ち、空孔と格子間原子の移動効率 (点欠陥濃度とジャンプ頻度の積) は互いに等しくなる。定常状態において、拡散による点欠陥の移動に比べて相互消滅が支配的であるような深さの領域では、式 (1.7), (1.8) の右辺が 0 であるとした式において点欠陥拡散項を無視できる。この式に式 (1.12) を代入すると、 $1 - C_V^s(\mathbf{x}) = 1$  の近似が成り立つような場合は、移動効率  $\rho$  について

$$\rho = \left( \frac{PM_V}{Z_{IV}} \right)^{1/2} \quad (1.13)$$

の関係が得られる。式 (1.13) における  $\rho$  の  $P, T$  依存性は、電子照射下での転位ループ径増大速度の計測等によって確認されている (Kiritani et al. 1975)。

### 1.3. 背景と目的

点欠陥の生成や移動<sup>11)</sup>、点欠陥同士の結合による点欠陥集合体の生成、点欠陥との結合による点欠陥集合体の成長・縮小・消滅、またそれらに伴う点欠陥の消滅等の様々な固体内点欠陥反応の結果は、巨視的には物性 (電気抵抗・比熱・格子定数等、表 1.1 参照) の変化として検出される。これらの巨視的な測定においては、個々の点欠陥反応が識別して検出されるのではなく、その総和による変化のみが検出される。試料の特定の領域からの情報を、選別して得ることができる透過型電子顕微鏡法についてもこのような事態は当てはまる。例えば、これまで点欠陥の吸収・放出による転位の上昇運動の観察においては、多くの点欠陥反応の結果である転位の平均の移動距離のみが捕らえられていた。これは個々の点欠陥反応の時間的・空間的スケールに比べて観測のスケールが極めて大きいためである。これに対し、観測のスケールを素反応のスケールに近付けることにより、個々の反応の時刻・場所による差異に起因する現象の「揺らぎ」が検出されることが予想される。<sup>12)</sup>

実際、電子顕微鏡技法の改良に伴い、1987年に超高圧 (透過型) 電子顕微鏡法による Cu の電子照射下での空孔と格子間原子の移動効率が釣り合った定常状態において、微小 SFT が、定常的に増加あるいは減少しない状態で発生と消滅を繰り返す様子、すなわち SFT 数密度の揺らぎが観察された (Yoshie and Kiritani 1987)。この揺らぎは、電子衝突による点欠陥の生成、主たる点欠陥反応である格子間原子-空孔の相互消滅、次の 1 ジャンプで SFT に吸収される場所にある点欠陥の挙動 (その SFT に吸収されるか否か)、SFT からの空孔の自発的放出等の何れもが確率過程であることに起因するとされた。

本研究では、このような点欠陥集合体の挙動の時間的・空間的揺らぎに着目し、固体材料内部の局所的な構造変化を捕らえ得る透過型電子顕微鏡法を用いて揺らぎを検出・解析することによって、点欠陥集合体の生成・成長・縮小・消滅過程に関する新たな知見を得ることを目的とした。

<sup>11)</sup> 点欠陥の移動の過程も、点欠陥反応と呼ばれているものの一つである。

<sup>12)</sup> バルク材料の表面、超微粒子の界面については、数個の原子による反応が既にほぼ直接的に観察されている。例えば、結晶表面におけるステップの移動 (Iijima and Ichihashi 1985) や界面の動き (Iijima 1986) が透過型電子顕微鏡法により原子レベルで観察されている。

1.4. 論文構成

本論文は 6 章から成っている。

第 1 章において、本研究の目的と研究を進める上で必要な基礎的事項について解説した。

第 2 章において、本研究で使用する実験法である TEM の特徴、結像の原理と本研究における実際の使用技法について説明する。

第 3 章においては、1.3. で挙げた Yoshiie et al. (1987) の研究を発展させ、HVEM による電子照射下での定常状態における個々の SFT のサイズの時間的揺らぎを調べた。ここではビデオを用いて 1/30 sec の時間間隔で現象を記録し、画像処理を用いて各時刻における SFT サイズを計算した。得られた時系列データの解析により、SFT の成長・縮小機構に関する知見が得られた。さらに成長・縮小の揺らぎの速さの温度依存について調べた。

第 4 章においては、FCC に限らずあらゆる材料において存在するという意味で SFT より主要な格子欠陥である転位ループに着目した。ここでは特殊な条件での HVEM 観察によって、格子間原子型 Frank 転位ループが、その縁での原子ステップの発生・移動によって成長することを明らかにした。また原子ステップの発生時間間隔の揺らぎ（ループ成長の時間的揺らぎ）について調べた。さらに従来のループ成長機構理論の修正をおこなった。

第 5 章においては、従来定性的にしか論じてこられなかった点欠陥集合体の空間分布を定量的に調べることにより、点欠陥集合体生成過程に関する知見を得た。これは点欠陥集合体空間分布の最も単純な場合であるランダム分布からのずれ、すなわち空間的揺らぎに着目したものであり、現象の揺らぎに着目したという点で、第 3 章、第 4 章と通じた課題である。

第 6 章においては、第 2 章から第 5 章までを総括し、本研究の成果をまとめて示す。

表 1.1. 点欠陥測定方法  
(石野 1979)

表 7.2.1 点欠陥の測定に用いられる種々の物性(必要な欠陥量の概略と得られる情報の特徴)

物 性	必要な点欠陥濃度の下限	得 ら れ る 情 報 の 特 徴
電気抵抗	$\geq 10^{-6}$	各欠陥の電気抵抗寄与率と濃度の積の総和が測られる。欠陥分布状態に比較的鈍感であるので空間的に平均化された情報が得られる。
比熱(蓄積エネルギー放出)	$> 10^{-4}$ (mJ/g 以上)	(他の手段で濃度をきめると)欠陥の形成エネルギーや結合エネルギーの情報が得られる。
格子定数( $d/a$ )	$\geq 10^{-4}$	} 両者を組み合わせると V と I の濃度差がわかる。 } $C_V - C_I = 3(d/l - d/a)$
長さ( $d/l$ )	*	
弾性定数	$\geq 10^{-6}$	(共鳴周波数の変化を通して)欠陥の対称性
X線散漫散乱	$\geq 10^{-4}$	Huang 散乱, あるいはブラッグピークの間の散漫散乱の強度変化から欠陥の対称性
冷中性子散乱	$> 10^{-1}$	得られる情報の種類は上記と類似 実験の可能性は核的性質に依存
点欠陥の内部摩擦	$\geq 10^{-5}$ 望ましくは $> 10^{-4}$	異方的歪場をもつ欠陥にのみ適用される。欠陥の対称性, 回転モード, 拡散モード
磁気緩和	$\geq 10^{-5}$	磁性体における異方的欠陥に限られる。得られる情報は内部摩擦と類似
転位の内部摩擦		転位のピン止めを利用し点欠陥の長距離移動を検出できる。非常に敏感で $\rho_{it} \sim 10^{11} \text{ n/cm}^2$ くらいで変化が観測できる
応力・歪曲線, 臨界剪断応力		$\rho_{it} \sim 10^{14} \text{ n/cm}^2$ くらいから検出可能
メスバウアー効果		メスバウアー核と点欠陥との対形成の検出, "線源実験" であるので非常に敏感だが不純物効果であるうえ, 核種に限られる
陽電子消滅(寿命, $\gamma$ - $\gamma$ 角相関, ドップラ幅測定)	$10^{-5}$	空格子点型欠陥, マイクロボイドなどが観測にかかる
チャネリング	$\geq 10^{-3}$	オフ・チャンネルの欠陥(格子間原子など)
電界イオン顕微鏡		表面に限られる。表面の電場の影響をうける。アトムプローブ(飛行時間法質量分析器)併用で原子の元素分析可能。
透過電子顕微鏡		直径 $\sim 20 \text{ \AA}$ 以上の集合体, HVEM による欠陥形成のその場観察可

表 1.2. 主要な純金属および半導体の点欠陥の性質に関する諸々のパラメータ  
(石野 1979)

表 2.3.2 主要な純金属および半導体の自己拡散の活性化エネルギーと空格子点, 格子間原子の形成および移動エネルギー<sup>a)</sup>

結晶系	物質	$Q_{SD}(eV)$	$E_{IV}(eV)$	$E_{MV}(eV)$	$E_{I1}(eV)$	$E_{M1}(eV)$
FCC	Al	1.28*	0.67	0.62	3.2±0.5	0.115
	Cu	2.07*	1.28	0.71	2.2±0.7	0.117
	Ni	2.88*	1.60	1.28†	—	0.15
	$\gamma$ -Fe	2.95	—	—	—	—
	Ag	1.76*	1.13	0.66	—	—
	Au	1.76*	0.95	0.83	—	?
	Pt	2.96	1.51	1.43	3.5±0.6	0.063
	$\alpha$ -Th	3.32	—	—	—	—
BCC	Li	0.521*	0.34	0.18†	—	—
	Na	0.365*	0.42	—	—	—
	$\alpha$ -Fe	2.49	—	—	—	0.3
	V	2.93*	—	—	—	—
	Nb	3.62*	—	—	—	0.115
	Mo	4.00	3.2	1.3	—	—
	Ta	4.07*	—	—	—	0.033
	W	6.08	3.6	1.7	—	0.054
	$\beta$ -Ti	1.35*	—	—	—	—
	$\beta$ -Zr	1.20*	—	—	—	—
HCP	Be	1.71/c 1.63 Lc 3.84/c 3.62 Lc	—	—	—	—
	$\alpha$ -Hf	—	—	—	—	—
	$\alpha$ -Ti	1.26	—	—	—	—
	$\alpha$ -Zr	0.95, 2.24(?)	—	—	—	0.26
ダイヤモンド型	C	6.2†	(4.2)	(2.0)	—	—
	Si	5.02	—	0.18±0.02(V <sup>-</sup> ) 0.33±0.03(V <sup>+</sup> )	—	—
	Ge	2.97	—	—	—	—

\*  $D_{SD}$  のアレニウスプロットが曲りを示すものに \* を付した。

( ) は計算値。

† (2.3.10) 式より求めた値。

<sup>a)</sup> 主として Proc. Conf. "Properties of Atomic Defects in Metals", J. Nucl. Materials, 69/70(1978) の Peterson, Siegel, Balluffi, Young, Schilling らの総説より。

表 1.3. 弾き出し過程を特徴づける諸々のパラメータの照射粒子による違い  
(Kiritani)

粒子の種類	質量 (ターゲット原子との相対値)	エネルギー	衝突の断面積	衝突で与えるエネルギー	一回の衝突での弾き出し数	装置の例	粒子束密度
電子	1/10,000	1 MeV	.50 barns	< 50 eV	1	超高压電子顕微鏡	$10^{20}/cm^2 s$
核分裂中性子	1/50	1 MeV	0.1 barns	< 100 keV	2,000	原子炉	$10^{14}/cm^2 s$
核融合中性子	1/50	14 MeV	2 barns	< 500 keV	10,000	核融合中性子源	$10^{12}/cm^2 s$
軽イオン	1/10	1 MeV	100,000 barns	< 50 keV	1,000	V de G 加速器	$10^{11}/cm^2 s$
重イオン	1	0.1 MeV	1,000,000 barns	< 100 keV	2,000	静電型加速器	$10^{12}/cm^2 s$

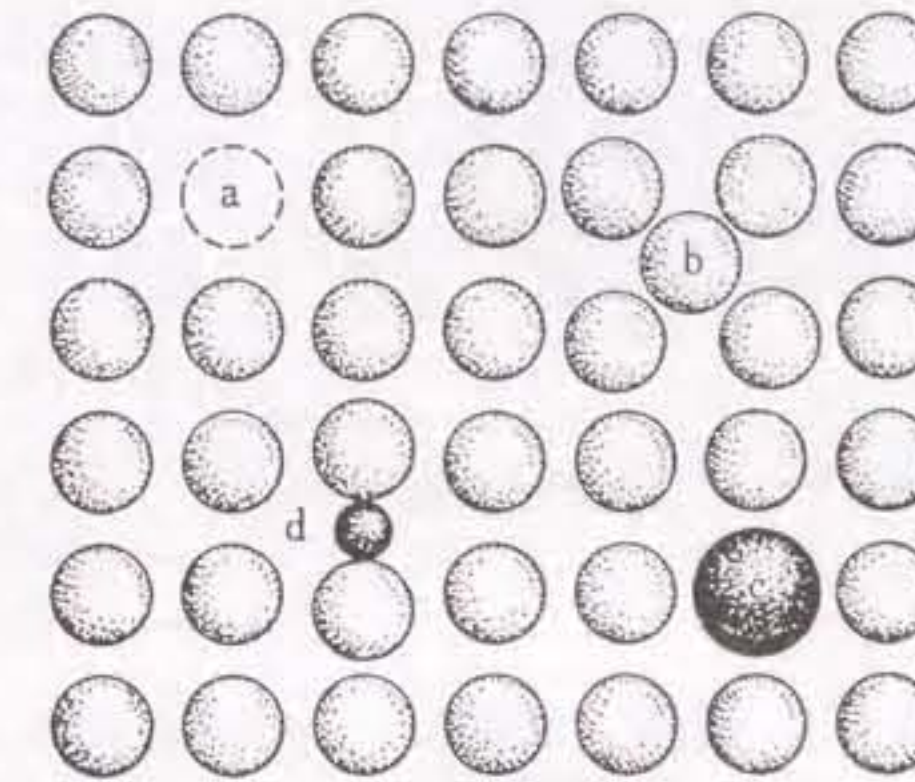


図 2.1 単体の結晶格子中の点欠陥  
a : 原子空孔, b : 格子間原子,  
c : 置換不純物原子, d : 格子間不純物原子

図 1.1. 点欠陥 (a: 空孔, b: 格子間原子, c: 置換型異種原子, d: 侵入型異種原子)  
(藤田 1980)

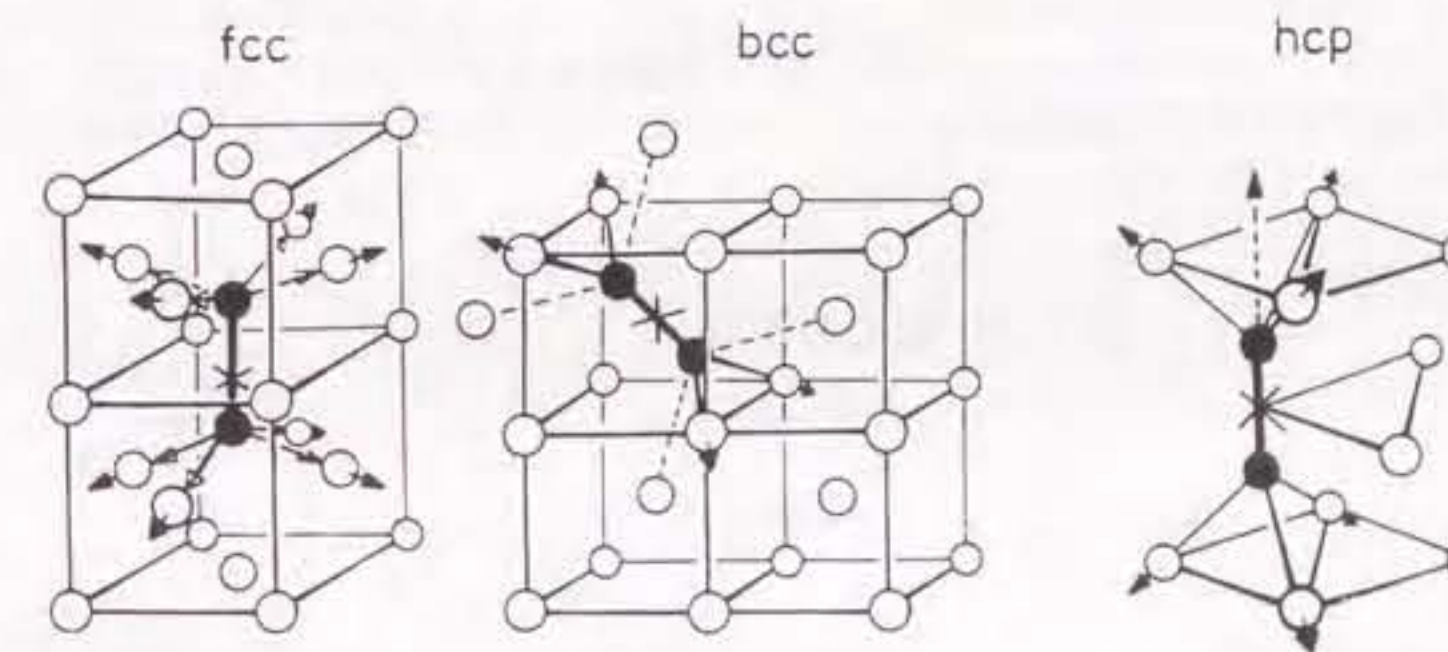


Fig. 2. Configuration of SIAs in fcc metals (Al, Cu and Ni), bcc metals (Fe and Mo) and for hcp Zn. For clarity, the two dumbbell-atoms are shown differently from the surrounding atoms. The open arrows (shown only for the  $\langle 100 \rangle$ -dumbbell in the fcc structure) represent the forces exerted by the dumbbell atoms on their neighboring atoms. The solid arrows represent the displacements of the neighboring atoms.

図 1.2. dumbbell 型格子間原子  
(×は、dumbell を成す二つの原子の中心にある正規の格子点位置を表す。)  
(Schilling 1978)

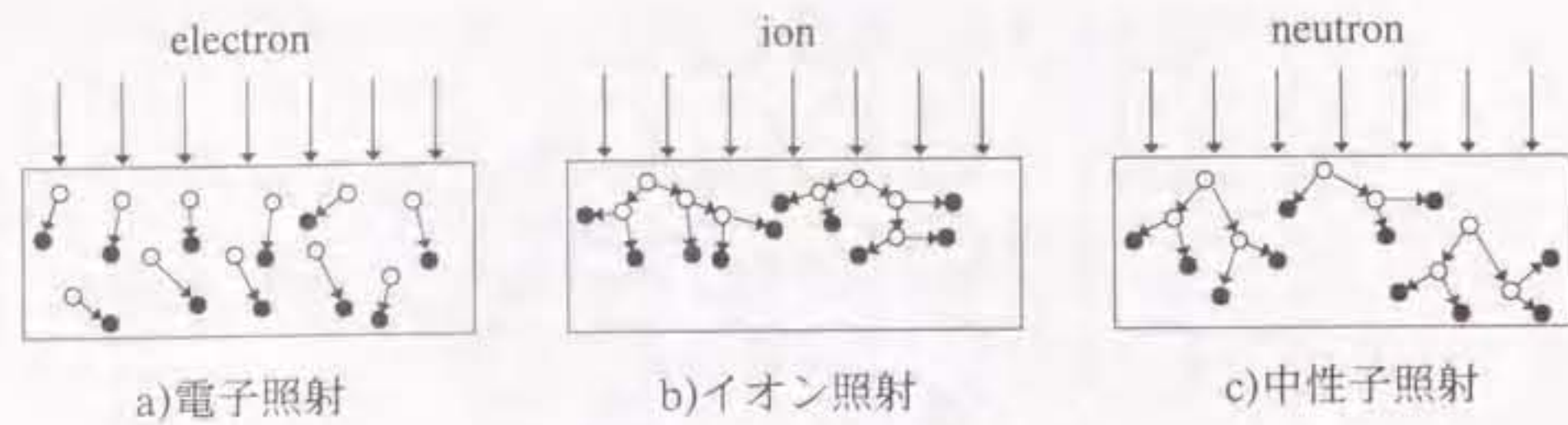


図 1.3. 粒子による弾き出し過程の違い

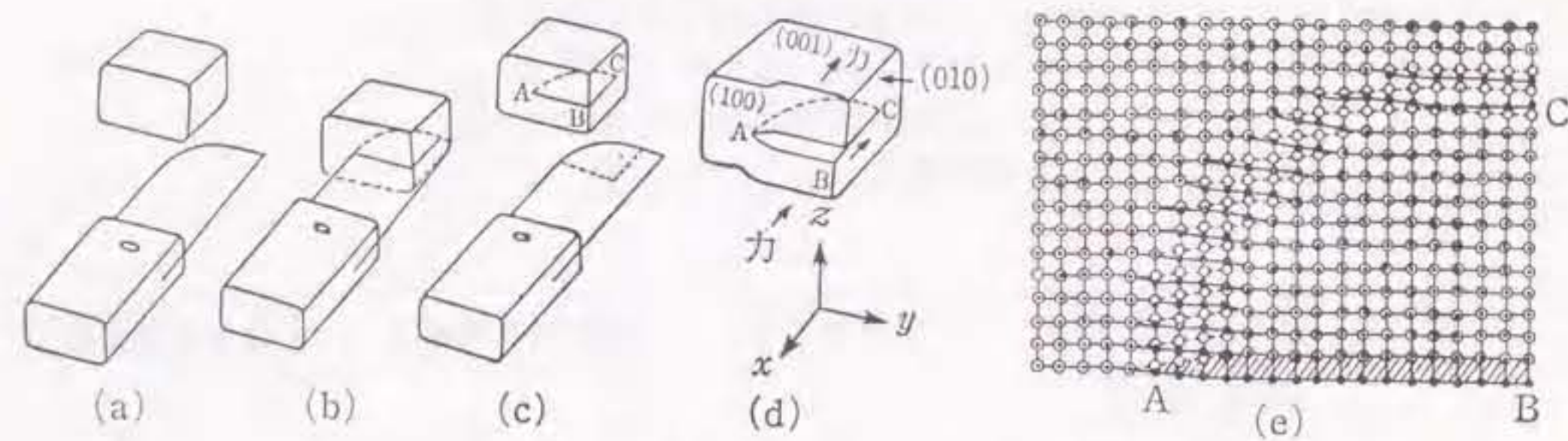


図 2.2.2 転位の“作り方”とでき上がった転位

結晶に切込みをつけ (a)→(c) 切れ目によってパーガースベクトル  $b$  だけずらして上下をくっつけると弧  $\widehat{AC}$  にそってみだれが集中している。 $\widehat{AC}$  が転位線である。C のところを右側からみれば図 2.2.1 の (d) のように刃状転位になっている。また A のところは結晶面がらせん階段状になっているのでらせん転位という。

図 1.4. 転位の概念 (石野 1979)

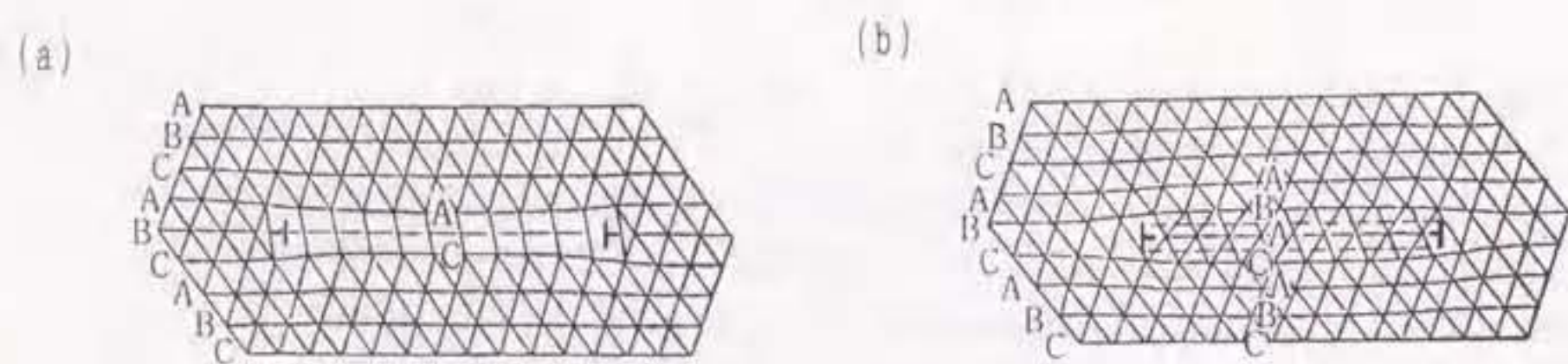


図 1.5. Frank 転位ループ (a) intrinsic type, (b) extrinsic type (石野 1979)

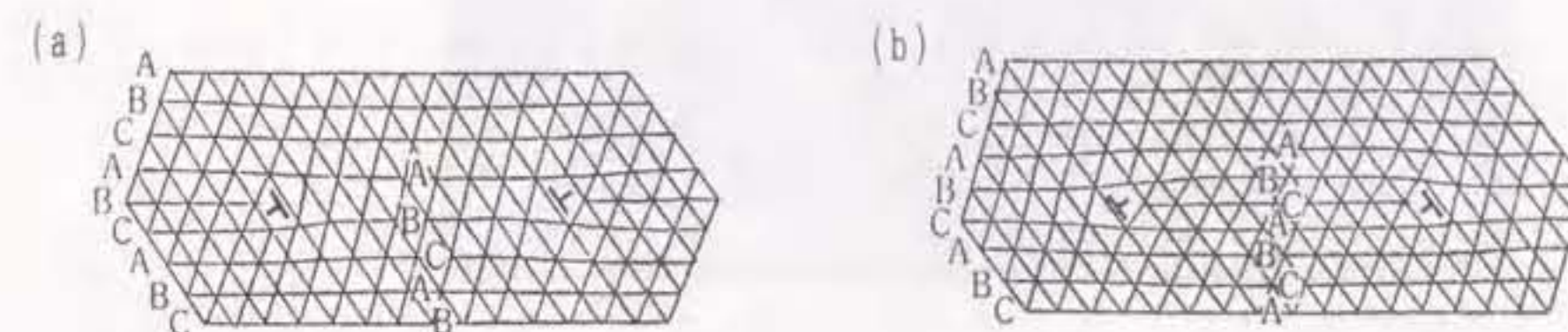


図 1.6. 完全転位ループ (a) vacancy type, (b) interstitial type (石野 1979)

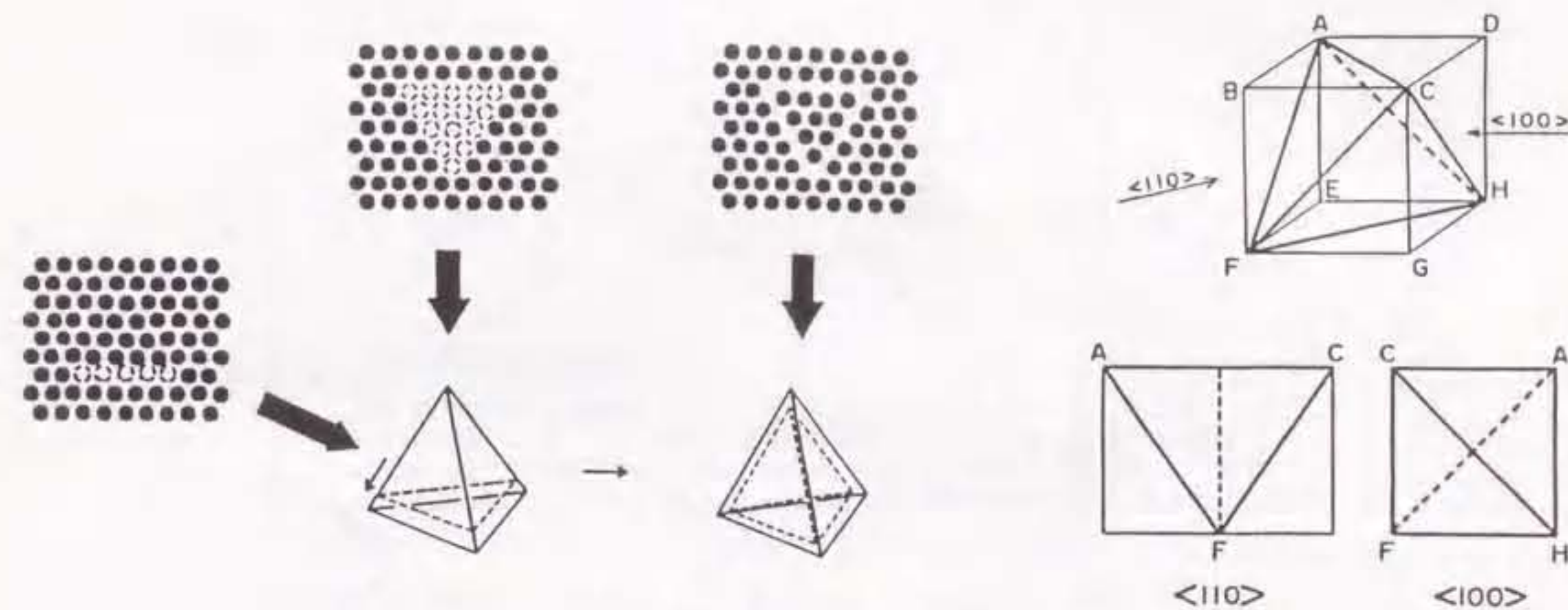


図 1.7. 積層欠陥四面体

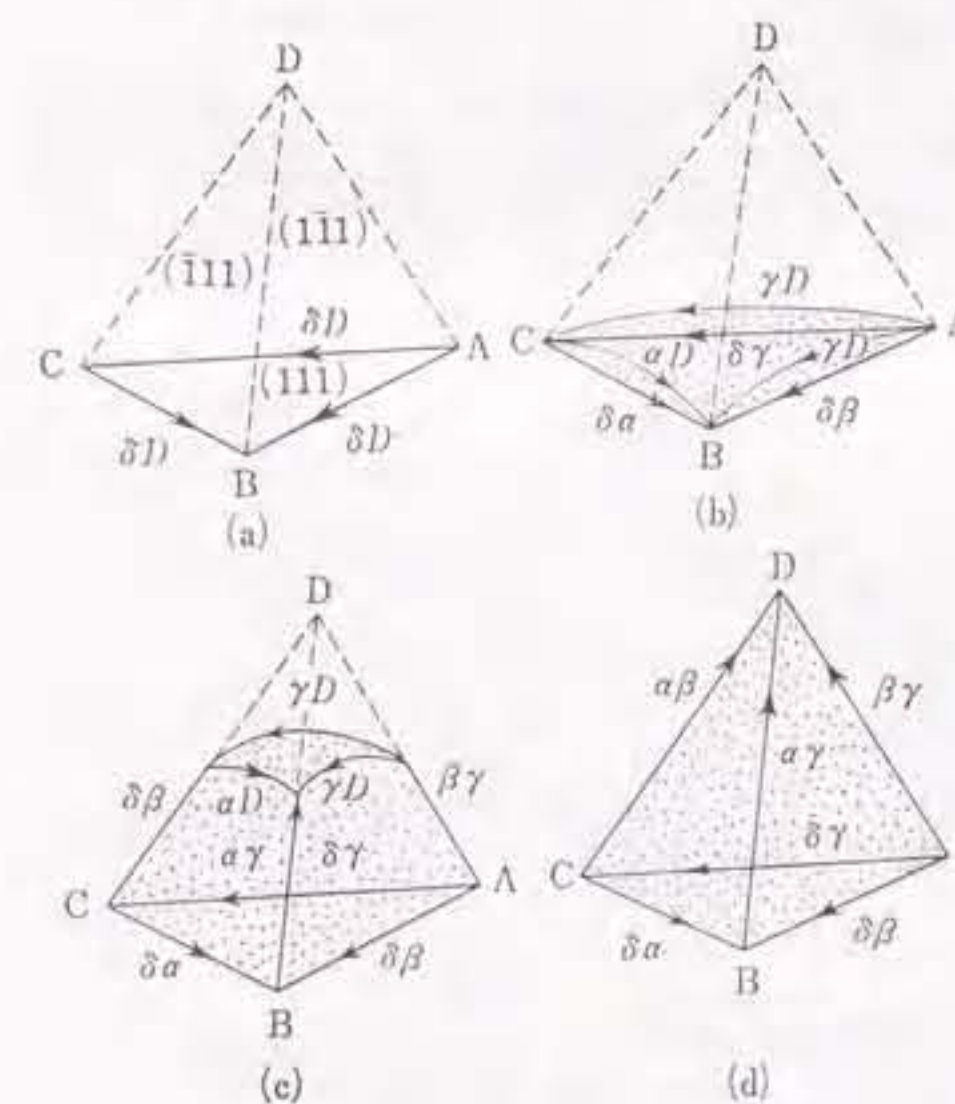


図 1.8. Frank 転位ループから SFT への変換 (木村、堂山、大川、矢津 1979)

図 2-86 積層欠陥四面体のでき方<sup>118)</sup>

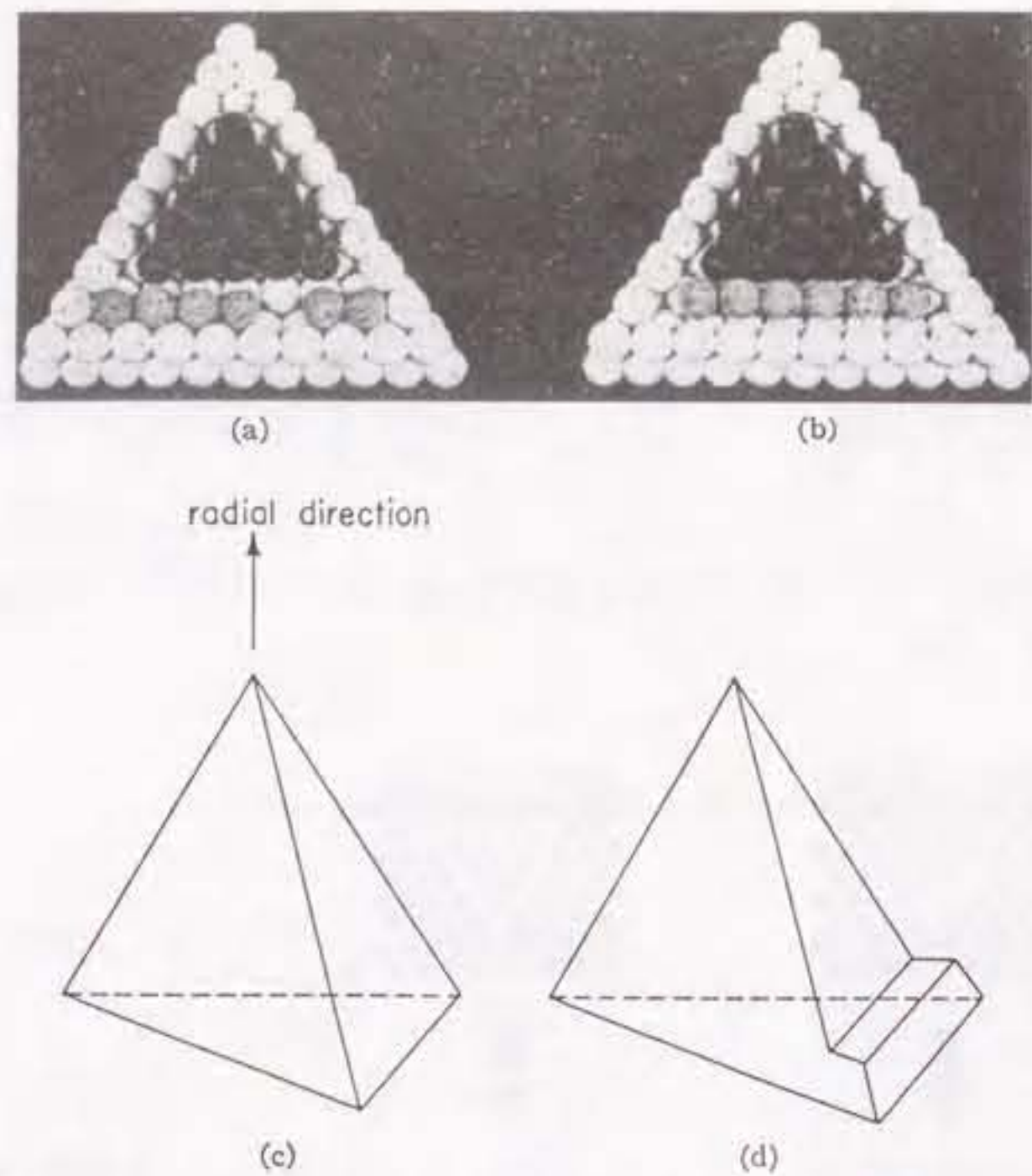


FIG. 7. (a) and (b) Configuration of the atoms adjacent to the edge of a tetrahedron (black balls), before and after absorption of a vacancy (missing atom in the uncolored row of cork balls). (c) and (d) Schematic drawing of the shape of the tetrahedron before and after absorption of a vacancy.

図 1.9. SFT の ledge による成長 (de Jong and Koehler 1963)

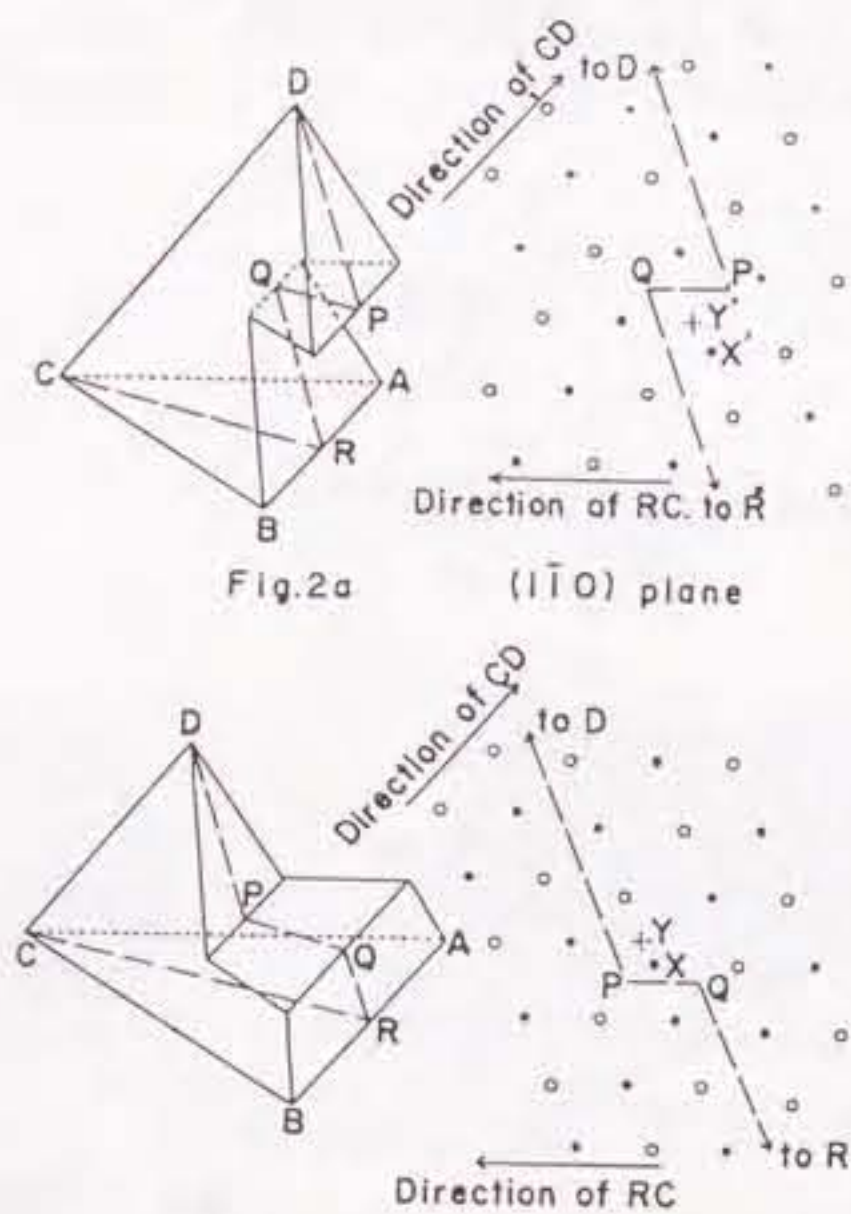
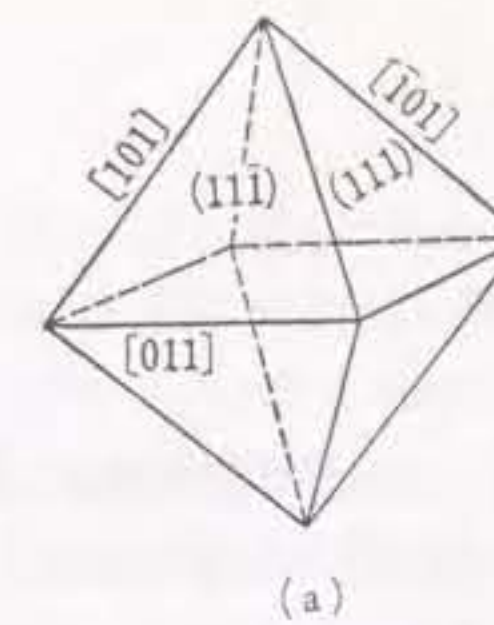


Fig. 2. Arrangement of atoms around (a) a  $70.5^\circ$  ledge and (b) a  $109.5^\circ$  ledge.

図 1.10. SFT の ledge (a) V-ledge (b) I-ledge (Kimura, Kuhlmann-Wilsdorf and Maddin 1963)



(a) 最も単純な空洞の形状は {111} 面で囲まれた正八面体

図 1.11. void (橋口、近角 1969)

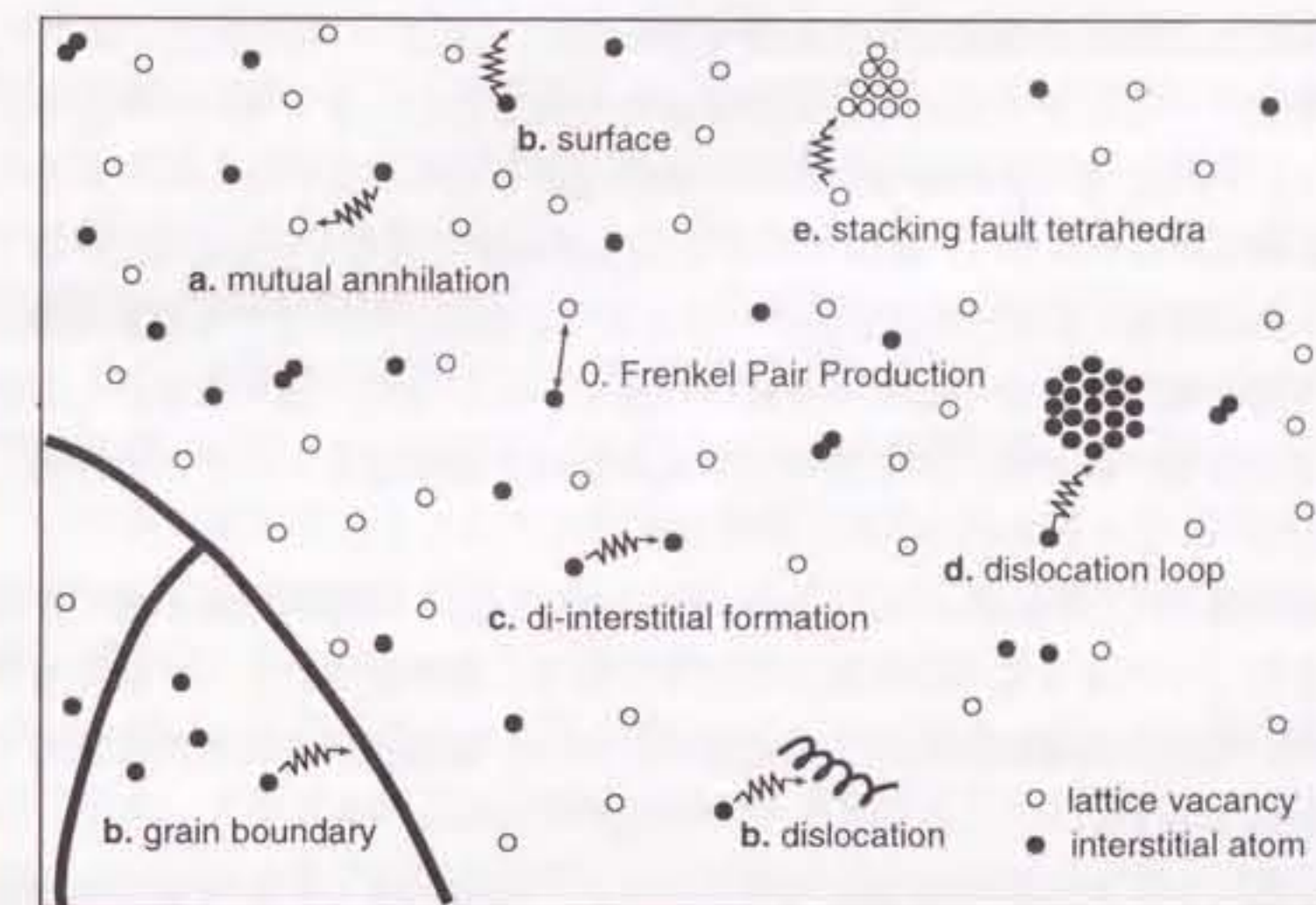


図 1.12. 電子照射下での点欠陥の振る舞い

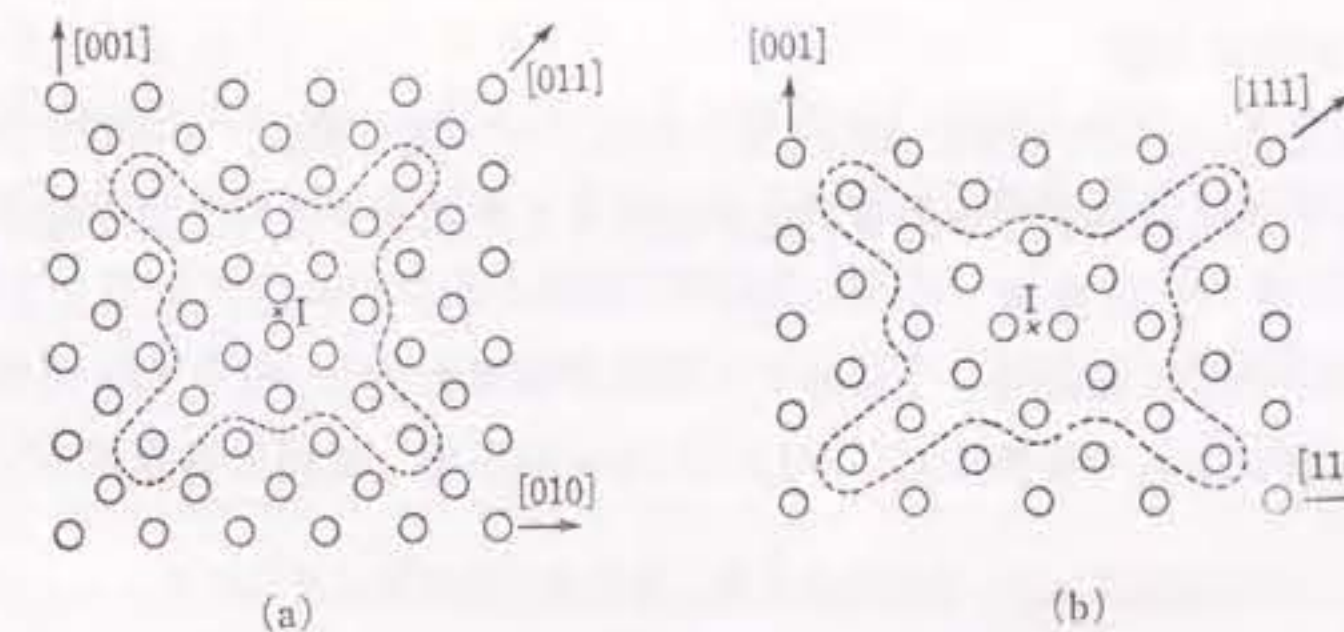


図 6.4.1 (a) 銅(100)面で示した再結合体積, (b) 鉄(110)面で示した再結合体積 [(a)は Gibson ら<sup>6-10</sup>, (b)は Erginsoy ら<sup>6-10</sup>による] I は面心型格子間原子を示し, 点線内の領域にある格子点が空格子点となるとフレネル結は不安定である.

図 1.13. 格子間原子と空孔の再結合体積 (石野 1979)

## 第2章 透過型電子顕微鏡法

### 2.1. 序

17世紀に発明され、以後改良されてきた光学顕微鏡は、光の波長の長さ ( $> 0.2 \mu\text{m}$ ) に制約され、その分解能 (二つの物点間の識別し得る最短距離) がサブミクロンのオーダー ( $> 0.1 \mu\text{m}$ ) にしかならない。これに対し、電子の物質波の波長は十分短い (200 keV 電子の場合  $0.00251 \text{ nm}$ ) ため、光の代わりに電子を使い、光学レンズの代わりに電子レンズを使った電子顕微鏡ならば、オングストローム・オーダーの分解能を得ることが原理的に可能である<sup>1)</sup>。X線管・Braun管等に関連した電子幾何光学の知識と機器製造技術に裏付けられ、1931年 Ruska と Knoll が初めて電子レンズの製作に成功し、電子顕微鏡が誕生した。以後電子顕微鏡は電気回路技術、微細加工技術等の発展により改良が続けられ、1950年代半ばには今日の TEM が有する構成要素が一応出揃った。電子顕微鏡はその後主に、より高い分解能を目指し改良が続けられ、また同時に電子回折理論に基づく結像理論も進歩していった。このような過程の中で 1956年には Hirsch らが Al 薄膜中の転位の直接観察に成功し、Menter が銅フタロシアニン結晶の格子像の観察に成功した。さらに 1970年代には原子サイズの分解能が達成された。現在においても電子顕微鏡の様々な改良が続けられている。なお、電子顕微鏡の範疇には TEM のほかに透過型走査電子顕微鏡や表面観察用の走査型電子顕微鏡も入るが、一般的には電子顕微鏡といえば TEM のことを指す。

透過型電子顕微鏡法 (transmission electron microscopy) は固体内部の構造を原子レベルで直接観察することができる数少ない方法の一つであり、材料研究にとっては欠かせない道具である。本研究における実験は TEM のこの特徴を利用し、結晶内部の局所的な構造不整を観察することにより行った。

本章においては、TEM の結像の原理と本研究における実験に際しての実際の使用技法について説明する。(Hirsch, Howie, Nicholson, Pashley and Whelan 1965, Cowley 1981, 石黒, 高木 1987, 藤田 1980, 堀内 1988)

### 2.2. TEM における結像の原理

まず、TEM の結像光路について簡単に説明する (図 2.1)。電子源は、本研究の実験で用いた TEM ではフィラメントからの熱電子の静電界加速を利用した熱電子放出型電子銃が採用されている。また、電子レンズには磁界レンズが用いられている。これは、磁場によって生ずる Lorentz 力による電子の屈折を利用したもので、光学レンズの凸レンズと同じ役割を果たす。試料を出た電子は対物レンズの後焦点面に Fraunhofer 回折像 (試料の静電ポテンシャル場の

<sup>1)</sup> 解像限界を表す指標の一つである Scherzer 分解能は  $0.65 C_s^{1/4} \lambda^{3/4}$  ( $C_s$ : 対物レンズの特性を表すパラメーターの一つである球面収差係数、 $\lambda$ : 電子の波長) である。

Fourier 変換) を形成する。これをそのまま拡大したものが図 2.1(b) の回折像であり、この対物レンズの後焦点面での Fraunhofer 回折像自身の Fraunhofer 回折像が図 2.1(a) の拡大像である (この表現は、後に述べる回折コントラスト法については厳密には当てはまらない)。対物レンズの後焦点面には対物絞りが挿入可能であり、特定の回折波による情報だけで拡大像を得ることができる。また、対物レンズの像面には制限視野絞りが挿入可能であり、特定の領域からの回折像を得ることができる。

TEM による像コントラストの形成機構としては、大きく分けて位相コントラストと散乱コントラストによるものの二つがある。位相コントラストは、透過波と回折波の干渉から成り、その像強度は回折振幅に比例する。これは構造像 (試料中のポテンシャルの平面投影分布を直接反映した像。ポテンシャルの高い位置、すなわち (原子番号の大きな) 原子のある位置は像強度が低くなる。) や格子像 (ポテンシャルの周期性を反映した像。実例を写真 2.1 に示した。) の形成要因である。一方、散乱コントラストは電子が試料を透過する過程で散乱された電子が対物絞りで止められ、その散乱量に応じて生じる像コントラストである (この場合、試料にあたかも吸収がある様に見えるが、この吸収は光の場合のような真の吸収ではないため、散乱吸収と呼ばれる)。結晶性試料において、透過波のみあるいは一つの回折波のみが対物絞りを通過した場合、試料内の回折状況を反映したコントラストが現れる (透過波のみで結像された像は明視野像、一つの回折波のみで結像された像は暗視野像と呼ばれる<sup>1)</sup>)。図 2.2、写真 4.1 参照)。これは散乱コントラストの特別の場合であり、回折コントラストと呼ばれる。回折コントラストによる像強度は回折振幅の 2 乗に比例する。構造像や格子像は、薄い試料の微細構造観察 (構造像の場合  $5 \text{ nm}$  以下、格子像の場合せいぜい  $30 \text{ nm}$  以下) には適した方法であるが、高倍率での、すなわち狭い視野の観察のみ可能である。よって、本研究での実験における場合のように、やや厚めの試料の観察や激しく運動する対象の観察または TEM 像からの格子欠陥の数やサイズ分布等の統計的なデータの取得を目的とする用途等には構造像や格子像は不向きである。これに対し、明視野像や暗視野像は、微細構造観察という点では構造像や格子像に引けを取るものの、本研究でおこなう実験には適している。また、後に述べるように暗視野法は明視野法より微細な構造変化の観察に適しているため、本研究の実験では暗視野法を用いた。よって以降、回折コントラストについて説明する。

話を理解し易くするために、試料中で 1 度散乱された電子波は 2 度と散乱されず、かつ試料中での入射波の強度の減衰は無視できるという仮定 (この仮定は一般の衝突の問題では Born 近似と呼ばれるが、回折の問題では運動学的回折と呼ばれる) の下に説明を進める。また、試料は結晶とし、回折波は一つのみが励起されると仮定する。いま、結晶に波数ベクトル  $\mathbf{k}$  (そ

<sup>1)</sup> 「明視野像」・「暗視野像」の用語は格子像・構造像の観察において別の意味で使われることもあるが (Hashimoto, Kumao, Hino, Endoh, Yotsumoto and Ono 1973)、本論文では上に挙げた意味でのみ使うことにする。

の向きは電子波の進行方向に等しく、大きさは電子波の波長  $\lambda$  の逆数の平面波が入射し、結晶中で  $\mathbf{k}'$  方向に弾性散乱されるとする。結晶下面での点 P における散乱波の振幅は、図 2.3 のように散乱波の進行方向に円筒状のコラム（円の半径は  $3\sqrt{\lambda r}$  程度）を設定し、このコラム内の全ての点からの寄与の和をとることにより得られる。コラム内の結晶表面に水平な面 A から点 P への散乱波の寄与は、結晶上面への入射波の振幅が 1 であるとすると、

$$\exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n) i q \exp(2\pi i \mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)) = i q \exp(-2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_n) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.1)$$

である。ここで、 $i$  は散乱されたことによる波の  $\pi/2$  の位相ずれを表す。 $q$  は散乱の強さを表すパラメータで、 $q = n\lambda F_g / \cos\theta$  ( $\mathbf{g}$ : 励起された回折波の逆格子ベクトル、 $F_g$ : 回折波  $\mathbf{g}$  の結晶構造因子、 $n$ : 結晶表面に平行な面について単位面積当たりの単位胞数) である。また、 $\mathbf{u} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  であり、これは反射ベクトルと呼ばれる。 $\mathbf{u} = \mathbf{g}$  のとき Bragg 条件が成立し、 $\mathbf{g}$  の回折波が強く励起される。一般的には Bragg 条件は成立せず、 $\mathbf{u} = \mathbf{g} + \mathbf{s}$  ( $\mathbf{s}$ : ずれベクトル (excitation error)) であり、

$$\exp(-2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_n) = \exp(-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_n) = \exp(-2\pi i s z) \quad (2.2)$$

が成り立つ (図 2.4)。ここで、 $z$  は  $\mathbf{r}_n$  の  $z$  成分である。したがって、点 P における全散乱振幅  $\phi_g$  は、 $s \neq 0$  において

$$\begin{aligned} \phi_g &= (i\pi/\xi_g) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \int_0^t \exp(-2\pi i s z) dz \\ &= (i\pi/\xi_g) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \exp(-\pi i t s) \sin(\pi t s) / (\pi t s) \end{aligned} \quad (2.3)$$

となる。ここで、 $t$  は結晶の厚さである。また  $\xi_g = \pi\lambda/q = \pi\lambda \cos\theta / \lambda F_g$  であり、これは消衰距離 (extinction distance) と呼ばれるパラメータである。このとき、回折強度  $I_g$  について

$$I_g = \phi_g \phi_g^* = (\pi/\xi_g)^2 \sin^2(\pi t s) / (\pi t s)^2 \quad (2.4)$$

が成り立つ。この式は  $s$  の絶対値がある程度大きい場合の、回折波  $\mathbf{g}$  により結像された暗視野像の強度の厚さ依存性を与える。式 (2.4) より、その強度は厚さに対して正弦的に変動し、その変動の周期と振幅は  $s$  の絶対値が大きくなる程小さくなるのがわかる。

試料中に格子欠陥がある場合、 $\mathbf{r}_n$  は格子欠陥による変位ベクトル  $\mathbf{R}(z)$  により  $\mathbf{r}_n + \mathbf{R}(z)$  と修正され、式 (2.2) は

$$\exp(-2\pi i \mathbf{u} \cdot (\mathbf{r}_n + \mathbf{R}(z))) = \exp(-2\pi i s z - 2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}(z)) \quad (2.5)$$

となる。よって式 (2.3) は、

$$\phi_g = (i\pi/\xi_g) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \int_0^t \exp(-2\pi i s z) \exp(-2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}(z)) dz \quad (2.6)$$

と修正される。式 (2.6) を用いて、多くの格子欠陥の像コントラストが説明できる。例えば、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}(z) = 0$  が満たされるとき、格子欠陥のコントラストは現れない。これは転位の Burgers vector の決定等に利用されている。一方、明視野の像強度は  $1 - I_g$  で与えられる。このとき複数の  $\mathbf{g}$  からの影響が入ってしまうため、暗視野像に比べてシャープな像を得るのは難しく、 $\mathbf{R}$  の空間的広がりが小さい格子欠陥は写真撮影に適したコントラストを持たないことがある。これに対し、明視野法は、得られる像が明るく短い露出時間で写真撮影できるため、 $\mathbf{R}$  の空間的広がりが大きい格子欠陥を対象とする場合は暗視野法より適していることがある。

ここまで運動学的回折理論の下に回折コントラストの説明をしてきたが、大きな  $s$  では  $I_g > 1$  となり、この理論は破綻する。より正確には、散乱は 1 度だけではなく何度でもおこり、かつ透過波の強度は常に一定ではなく回折波の振幅と連動して変動するという仮定 (動力学的回折) の下で電子波の振る舞いを記述する必要がある。透過波と一つの回折波のやりとりだけを考える 2 波近似の下では

$$\begin{aligned} d\phi_0/dz &= (i\pi/\xi_0) \phi_0 + (i\pi/\xi_g) \phi_g \exp(2\pi i s z + 2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}(z)) \\ d\phi_g/dz &= (i\pi/\xi_0) \phi_g + (i\pi/\xi_g) \phi_0 \exp(-2\pi i s z - 2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}(z)) \end{aligned} \quad (2.7)$$

と記述できる。完全結晶では、

$$I_g = (\pi/\xi_g)^2 \sin^2(\pi t s') / (\pi t s')^2 \quad (2.8)$$

となる。ここで  $s' = \sqrt{s^2 + \xi_g^{-2}}$  であり、 $s=0$  では像強度は厚さに対し消衰距離  $\xi_g$  の周期で正弦的に変動する。これは結晶の厚さを見積もるのに用いられる。更に正確な記述をするには、多数の回折波どうしの振幅のやりとりを計算する必要がある (多波近似)。

## 2.3. 透過型電子顕微鏡法による格子欠陥観察の実際

### 2.3.1. 試料作製

TEM で結晶を観察するには、試料を薄くし、さらに表面を平滑かつ清浄にする必要がある。TEM 試料の厚さは、電子の非弾性散乱による回折波 (あるいは透過波) の強度の減衰に主に規定される。暗視野像を撮影するにはせいぜい 150 nm 以下、明視野像を撮影するにはせいぜい 400 nm 以下の膜厚とする必要がある。加えて、HVEM による電子照射下での格子欠陥の挙動を観察

する場合は、目的とする現象の発現が可能な厚さとしなければならない。ここでは、本研究における実験で使用した材料の TEM 試料作製法を説明する。

#### (a) Cu

本研究における実験では、ベースとなる材料として Cu を採用した。これは Cu における点欠陥の性質が比較的よく知られているためである。

まず、Cu ロッド（純度 99.999%、Johnson Mathey Chemicals 社製）を 0.1 mm の厚さに冷間圧延し、直径 3 mm のディスク状に打ち抜く。次に、試料の歪を取り除きある程度大きな結晶粒を得るため、 $10^{-4}$  Torr の真空度で 900 °C で 1 時間焼鈍する。

次に、試料の薄膜化・表面平滑化・表面清浄化のため、ディスクの電解研磨をおこなう。これにはジェット研磨と仕上げ研磨の二つの過程が含まれる。ジェット研磨は TENUPOL 2（図 2.5）を用いておこなう。これは + に帯電させたディスクに - に帯電させた研磨液のジェット水流を吹き付けることによりディスク中央に小穴をあけ穴の周縁を薄くするものであり、穴の周縁部分では試料断面は楔型となる。ジェット研磨液は蒸留水 500 ml、磷酸 250 ml、エタノール 250 ml、プロパノール 50 ml、尿素 5 mg の混合液である。また液温は 0 °C 程度、印可電圧は 5 V、電極間に流れる電流は 80 mA 程度である。次に、試料表面を平滑にし目的とする厚さを得るため、仕上げ研磨をおこなう。仕上げ研磨は、図 2.6 に示したように、- に帯電した研磨液に + に帯電したディスクを浸し試料を研磨するものである。仕上げ研磨液はメタノール 50 ml と硝酸 100 ml の混合液である。液温は -40 °C 程度、印可電圧は 20 V、電極間に流れる電流は 100 mA 程度、研磨時間は 5~10 sec 程度である。転位ループの存在しない領域での SPT の挙動の観察を目的とする場合は、研磨時間を短くし試料を薄くする。一方、転位ループの挙動の観察を目的とする場合は、研磨時間を長めにし試料をやや厚めにする。ジェット研磨・仕上げ研磨、何れの場合にも研磨後は直ちに蒸留水で、続けて清浄なメタノール（研磨液と同程度の温度にしておく）で試料を洗浄し、研磨液を洗い落とす。この際、試料に歪が入らないように注意が必要である。なお、蒸留水を含んでいない研磨液を使う場合は蒸留水での洗浄は必要ない。洗浄後はドライヤーで試料に乾燥風を吹き付け、試料表面に残ったメタノールを揮発させる。さらに、 $10^{-4}$  Torr 程度の真空度で数日間保存し、試料表面を乾燥させる。

なお、このディスクはそのまま TEM 試料ホルダーにマウントすることができ、TEM 観察では穴の周縁部（楔の先端付近部分）を使うことになる。

#### (b) Al

まず Al 塊（純度 99.999%、住友化学社製）を冷間圧延し、0.05 mm 厚の板にする。この板から 1 cm x 2 cm 角程度の大きさに試料を切りとる。焼鈍は、大気圧中で 500 °C で 1 時間おこなう。Al は、このように大気圧中で焼鈍しても内部までは酸化されない。Al 研磨は、ジェット研磨法ではなく window 法にておこなう。Al の場合は、角状の試料を Al 薄棒に取付

け、図 2.7(a) のようにベンゼンで溶かしたスチレンを塗り試料の窓 (window) を作る。これを、Cu の場合の仕上げ研磨時の装置に浸し、研磨する。このとき Al 薄棒が仕上げ研磨の際の白金ピンセットの役割を果たす。この方法は、ジェット研磨法より面倒な方法ではあるが、研磨の進行具合を観察しながら、つまり研磨条件を調整しながら研磨できるという長所を持つ。研磨液はメタノール 80 ml と過塩素酸 20 ml の混合液である。研磨は、液温 0 °C 程度でおこなう。まず 15 V 程度の電圧を印可し、Al 表面の酸化物膜が剥がれ落ちるのを確認した後、印可電圧を 7 V 程度に下げ、図 2.7(b) の様な状態に試料になるまで、研磨液を攪拌しながら（研磨むらを防ぐ）研磨する。研磨後は洗浄・乾燥の後、研磨部分を切り出し銅製のダブル・メッシュに閉じこめ、直径 3 mm の TEM 試料とする。

#### (c) Ag

Ag 板（純度 99.999%、Johnson Mathey Chemicals 社製）を冷間圧延し、0.05 mm 厚の板にする。焼鈍は  $10^{-4}$  Torr にて 840 °C で 1 時間おこなう。Al の場合と同様に window 法で研磨をおこなう。研磨液はメタノール 90 ml、過塩素酸 10 ml、グリセリン 10 ml である。研磨は液温 -60 °C でおこなう。印可電圧は 20 V 程度である。Ag は研磨途中で酸化し易いため、適宜研磨を中断し酸化膜付着の如何を調べる。

### 2.3.2. 弱ビーム暗視野法

2.2. 節で述べた考え方を基にした計算によれば、転位等  $\mathbf{R}$  の空間的広がりの大きい格子欠陥を観察すると、その TEM 像はかなり広がったコントラストを持っており（例えば、100 nm の幅）、しかもコントラスト最大の位置は必ずしも正確に格子欠陥の位置を示さない（例えば、10 nm のずれ）。弱ビーム暗視野法と呼ばれる手法によれば、より鮮明な、正確に格子欠陥に対応した像を得ることが可能である。図 2.8(a) の様に、 $|\mathbf{g}| > 0$  にて刃状転位を観察する場合を考える。この場合、例えば AB 部分と CD 部分とが Bragg 条件にかなり速くすなわち  $|\mathbf{g}| > 0$  であり、転位芯付近の BC 部分は反射面の大きな曲がりのため極めて Bragg 条件に近くすなわち  $|\mathbf{g}| = 0$  となっている。ABCD を通るコラムでは、膜の上面 A から B までは、図 2.8(d) の左側部分（あるいは図 2.8(b) の実線部分）のように  $|\mathbf{g}| > 0$  のため回折強度は極めて弱い。しかし BC 部分では、 $|\mathbf{g}| = 0$  のため図 2.8(c) のように回折強度は大きく変化する。強度レベルは図 2.8(d) の右側のように大きく跳ね上がる。C を過ぎるとふたたび  $|\mathbf{g}| > 0$  となるので、大きな消衰効果はなくなり、C までに達した強度レベルは図 2.8(d) の右側のようにほぼ保たれる。一方、転位から離れた AA' を通るコラム部分では、 $|\mathbf{g}| > 0$  のため強度レベルは図 2.8(d) の破線のようになり、結局図 2.8(d) の D レベルと A レベルの差が転位のコントラストとなって現れる。転位の周りの Bragg 条件と格子の湾曲との関係は極めて厳密で狭いから、得られる TEM 像は幅の狭い鮮明なものとなる。これが、弱ビーム暗視野法の概要である。加えてこの方法によると、HVEM 照射の際に、1.2.2. で触れた Frenkel pair 生成率の深さによる



非一様性の影響を少なくすることができる。

実際の暗視野・明視野像観察においては、結像に使用する回折波の系列に属する回折波のみを励起（例えば、回折波  $g$  を使って結像する場合、系列とは  $g, 2g, 3g, \dots$  のこと）し、 $g$  の値を調整するのに回折像における回折スポット・パターンと菊池図形（結晶中での電子波の非弾性散乱波の散乱により生成される。菊池バンドはステレオ三角形を形成する。図 2.9 参照）との位置関係が利用される。また実際の暗視野像撮影は、対物レンズの取差による影響を抑えるため、収束レンズ偏向コイルによりビームを傾けて試料に入射させ、結像させる回折波を対物レンズに垂直に入射させておこなう（図 2.2 参照）。

#### \* Bragg 条件からのずれ

Bragg 条件からのずれは、ずれベクトル  $s$  により通常表される（図 2.4）が、本論文では、別の表記を便宜上もちいる。この表記による Bragg 条件からのずれは回折図形から直ちに求められる。 $g$  の回折波のみが対物鏡を通過する場合を考える。入射波の波数ベクトル  $k$  と反射波の波数ベクトル  $k'$  によって形成される Ewald 球上に逆格子点  $ng$  があれば、すなわち Bragg 条件を  $ng$  が満たした状況ならば、 $g$  に属する菊池バンド（ $g$  方向に垂直）の中心は  $(n/2)g$  の位置にある。このとき Bragg 条件からのずれを  $n$  と表す。簡単な計算によって、 $n$  は  $s$  に変換することができる（Sato, Taoka, Kojima, Yoshie and Kiritani 1994）。

#### 2.3.3. ステレオ観察法（桐谷 1981）

TEM 像は、3 次元的な広がりを持った試料からの情報を平面に投影したものと得られる。ところで図 2.10 のように異なる 2 方向から 2 物体を観察すると、その相対的な位置関係のずれ（視差）から 2 物体の深さ方向の距離が得られる。これがステレオ観察法の原理であり、これを利用して観察対象物の 3 次元的な配置の情報が TEM 写真から得られる。

結晶性物質のステレオ観察は、相異なる二つの試料傾斜での観察を極めて同一に近い電子回折条件でおこなう必要がある。これは、二つの試料傾斜で写される写真をほぼ同じ画質とするためである。そのため、二つの試料傾斜での観察を、回折を起こしている面がほぼ同一の状態、同一の反射ベクトルで、同一のずれベクトルでおこなう必要がある。これらの条件は、回折スポットパターンと菊池図形の位置関係を利用して実現できる。

ステレオ写真からの観察対象物の深さ（視差）定量測定法を図 2.11 に示した。図のように、平面鏡  $M_1$  と  $M_2$  の中央部を半透明鏡とし、左右の豆ランプ  $L_1, L_2$  からの光を極小点スリット  $S_1, S_2$  を通して反射鏡  $M_1'$  と  $M_2'$  に導き、観察する左右の眼に別々に入射させる。眼から  $S_1$  および  $S_2$  迄の距離（正確には光路差）を写真までの距離と同一にすることにより、眼の焦点を写真と極小点スリットとに同時に合わせられるように設定する。写真 A と B は  $xy$  平面上（眼でみている向きを  $z$ 、図面の左右方向を  $y$ 、手前方向を  $x$  とする。すなわち、写真は  $xy$

面上にある）で回転することなく自由に平行移動できるようにし、写真対を移動して、まず写真 A 上の第 1 観察点に  $S_1$  の像を重ねる。次にランプとスリット  $S_2$  の一体化した部分を上下（ $z$  方向）に微細に移動させ、写真 B 上の第 1 観察点に  $S_2$  の像を重ねる。第 2 観察点についても同一の操作をおこない、第 1 観察点の場合との  $S_1$  の位置移動距離を測るとこれが第 1、第 2 観察点間の視差となり、こうして深さの差を算出することができる。ランプ  $L_1$  とスリット  $S_1$  の移動距離はマイクロメーターにより正確に測定され、歪計と直結してデジタル直読できる様になっている。

ここで説明した深さ測定は、写真上の近接した二つの対象物間の深さの差の測定としてはほぼ正確であるが、試料の（写真上の）離れた位置にあるもの同士の比較としては見かけ上の値を示すに過ぎない。その第 1 の理由は、良質のステレオ写真を取るためやむを得ないのであるが、ステレオペア写真は試料を必ずしも電子線に対して垂直な平面から左右対称に入射したものと限らないということである。このため、生の深さデータに対し、見かけ上の試料の傾きの効果を取り除いた場合、観察対象物は最小幅の分布を示すという立場の下に処理をおこなう。すなわちこの処理は、試料薄膜の中心面を未知のものとして仮定し、この面からの観察対象物までの深さ方向の距離の差の総和が最小になるように（最小自乗法を用いて）中心面を決定し、この中心面を用いて、各対象物の中心面からの距離を求めるものである（例：図 2.12）。

#### 2.3.4. 超高压電子顕微鏡法

超高压電子顕微鏡法 (high voltage electron microscopy) は、点欠陥集合体の揺らぎを観察する手法として極めて有用であると考えられる。ここに、照射損傷研究の方法としての超高压電子顕微鏡法の特徴のいくつかを挙げておく。HVEM による電子照射においては、ほかの照射装置に比べて Frenkel pair 生成率（最大  $10^{12}$  /sec）が高く（表 1.3 参照）、照射誘起点欠陥の相互作用により、多彩な欠陥構造が形成される。また HVEM により、その欠陥構造の変化の動的過程をその場観察することができる。さらに、照射強度・温度・結晶方位等の実験変数を比較的正確にかつ容易に変えることができる。これらの特徴を利用して、広範囲にわたる欠陥微細構造の発達過程の研究がおこなわれ、点欠陥の基本的性質等が明らかにされてきた。（Kiritani 1991）

本研究の実験で用いた HVEM は名古屋大学超高压電子顕微鏡室の H-1250ST（日立製）である。H-1250ST の代表的特徴を挙げておく。まず H-1250ST は最高加速電圧が 1000 kV であり、3 段収束レンズを有し、走査透過型電子顕微鏡としても使用可能である（従来型 TEM モードでは第 1・第 3 収束レンズが使われる）。ビーム径は試料上で  $0.5 \mu\text{m}$  まで絞ることが可能で、この状態に対応した最大の電子ビーム電流は  $10^{15}$  e/m<sup>2</sup>・sec 程度である。試料の電子ビームに対する傾斜角は、2 軸傾斜ホルダーによって互いに垂直な 2 方向の回転軸を中心に  $-15^\circ \sim +15^\circ$  の範囲で変えることができる。電子ビーム電流は、投影レンズと蛍光板の間にファラデー・カップを挿入することによって測定することができる。H-1250ST には加熱装置も備わっ

ており、試料温度は試料付近に設置された熱電対により計測できる。また、H-1250STの粒子分解能は 0.2 nm 以下である。加えて、H-1250ST では、イメージ・シフト・システムを使って、試料の機械的な移動を伴わずに観察視野を移行することができる。すなわち、ある視野を、その出現直後の時点からドリフトの影響なしで撮影することができる。さらに、H-1250STにはビデオ・システムが装着してあり、蛍光板上に写った像を高感度カメラ管を通して 1/30 (/sec) の時間周波数で VHS ビデオに記録することができる。

\*) ビデオ・システムの特徴

フィルムに現像による黒化はハロゲン化銀の銀への還元によるもので、銀原子が数個集まれば現像により黒化される潜像が形成される。TEM フィルム (7.5 x 9 cm<sup>2</sup>) の感光材料の乳剤の粒度は 0.1~数 μm であるので、TEM フィルムは少なくとも 10<sup>10</sup> 画素から成る。一方、本研究における実験で使用したビデオ・システムの画像信号は一般的に使われている NTSC (National Television System Committee) 信号である。NTSC 信号は水平走査周波数 15.734 kHz、垂直走査周波数 59.940 Hz、1 周期の垂直走査で描く水平走査線数は 267 本 ( = 15.734x10<sup>3</sup> / 59.940 ) で、2 枚のフィールド像で 1 枚のフレーム像 (形成時間は 1 / 59.940 x 2 = 1/30 sec) を形成する。よって、フレーム像は約 500 の水平走査線から成る。水平方向にも垂直方向と同程度の解像度があるとすれば、1 フレーム は約 250,000 画素より成ると考えられる。また、感度の幅 (像強度の量子化レベル数) は TEM フィルムの場合には現像段階で銀原子は 10<sup>6</sup>~10<sup>10</sup> 倍に増幅されるので、対数スケールで 4 程度である。一方、ビデオの場合には対数スケールで 2 程度である。このように写真撮影は空間的分解能、感度の点においてビデオ記録より優れている。これに対し、通常の TEM 写真撮影では 0.5~15 sec の露光時間が必要となる。一方、ビデオ記録は画像の取り込み間隔が 1/30 sec である。このようにビデオ記録は写真撮影に比べ時間分解能の点において優れている。実験においてはそれぞれの記録装置の利点を生かし、場合によって使い分ける必要がある。

H-1250ST のビデオ・システムにおいては、図 2.13 に示したように、TEM 像はビデオカメラ用の蛍光板 (ガラス板に蛍光体が塗布されたもの) に投影され、蛍光像が高感度カメラ (静電誘導トランジスタ (static induction transistor: SIT) 管: C-1000、浜松ホトニクス社製) に取り込まれる。続いて、カメラからの出力画像は、ビデオカメラ・コントロール・ユニットによってコントラスト強調された後、ビデオに記録される。ビデオ画像での 1 画素が画像の取り込みに要する時間は約 0.13 μsec ( = (1/30 sec) / (500 x 500) ) である。一方、蛍光体の 10% 残光時間は約 0.1~0.2 μsec である。よって、蛍光体の発光時間はビデオによる画像取り込み時間より長く、ビデオカメラは蛍光体による発光を捕らえているといえる。

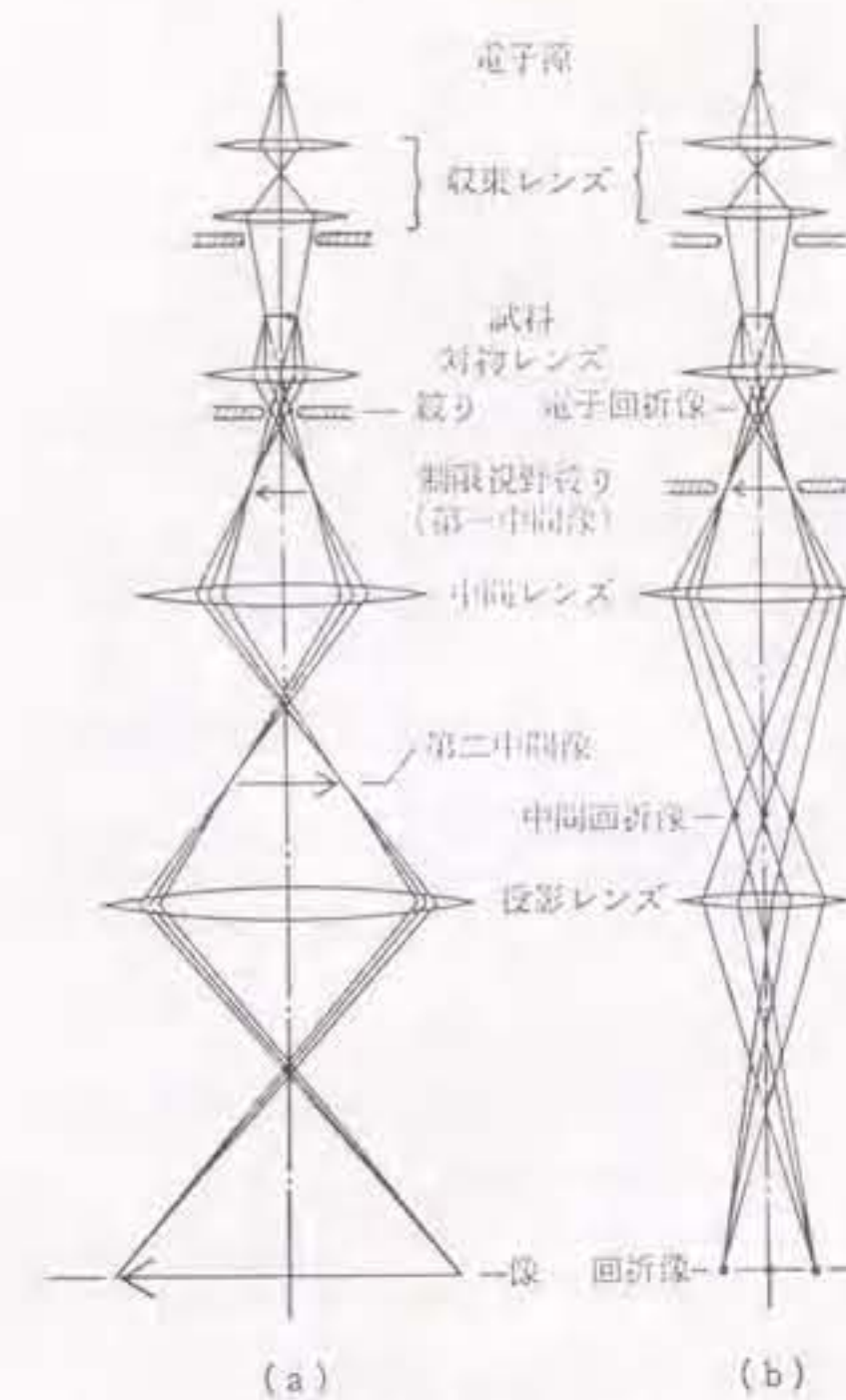


図 2.1 結像光路  
(a) 顕微鏡像  
(b) 制限視野電子回折像  
(中間レンズより上では、両者の光路は本質的に同じである)

図 2.1. TEM の結像光路 ((a) 拡大像、(b) 回折像) (堀内 1988)

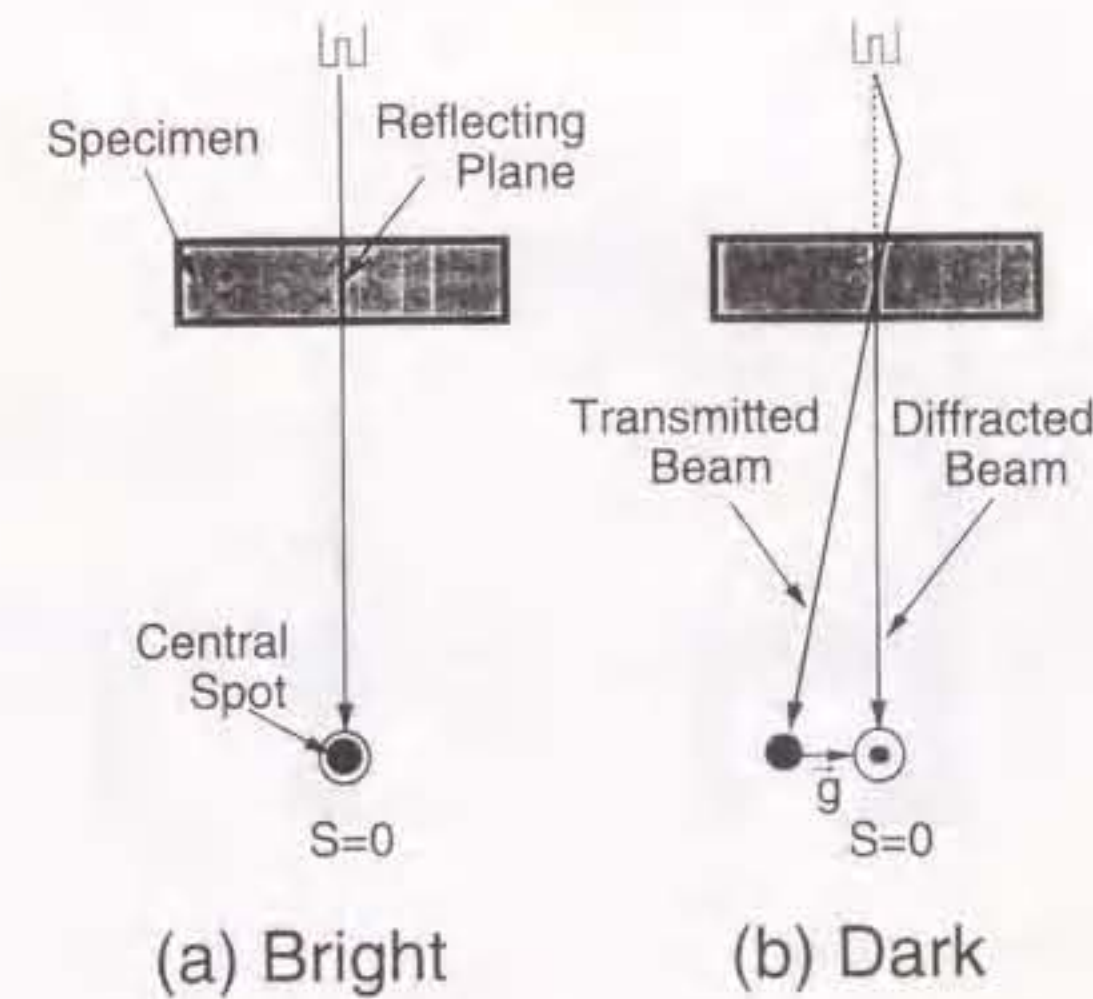


図 2.2. 明視野法、暗視野法の結像光路

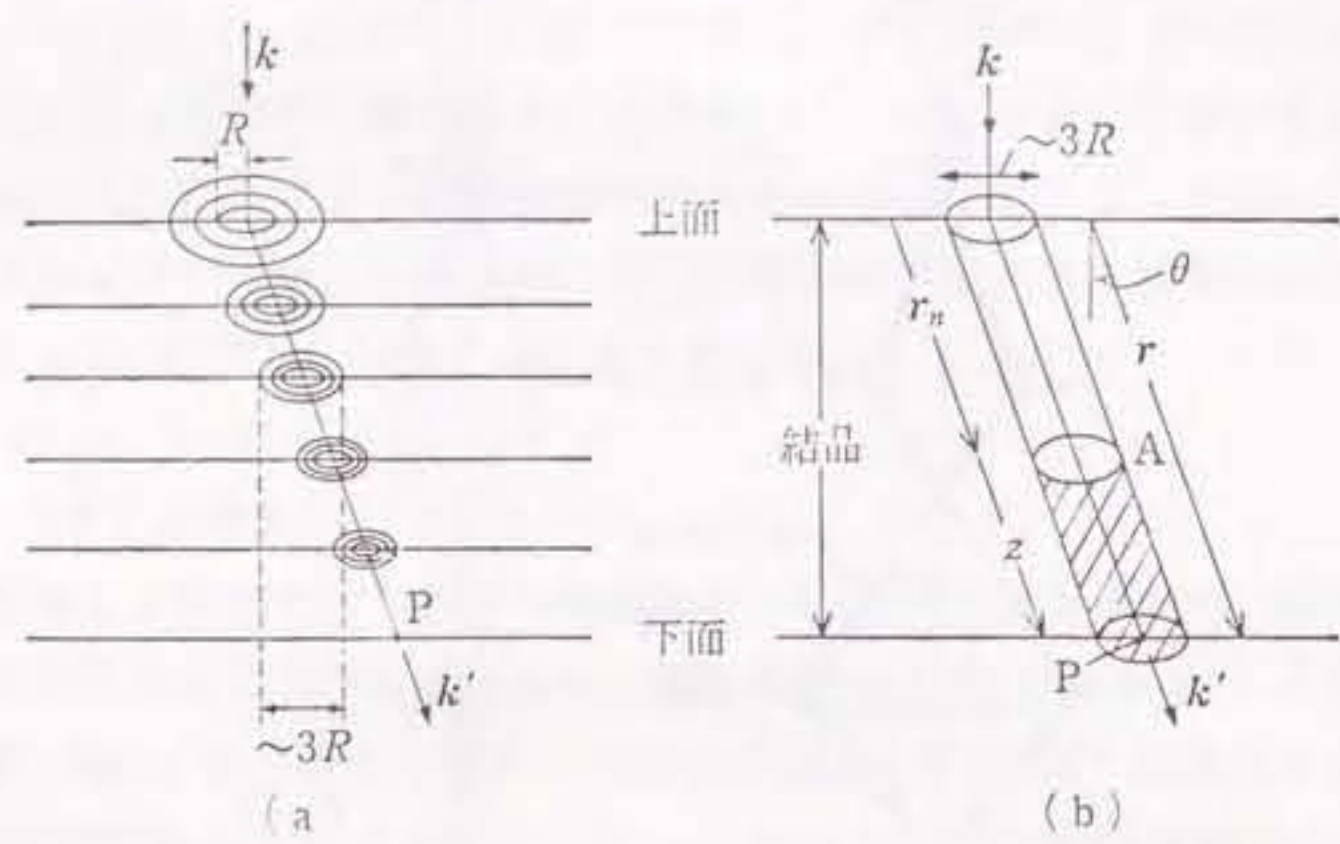


図 5.12 結晶下面における回折強度を求めるための作図<sup>1)</sup>  
 (a) 各層の Fresnel 輪帯  
 (b) コラムの大きさ

図 2.3. 結晶下面における回折強度の求め方  
 (堀内 1988)

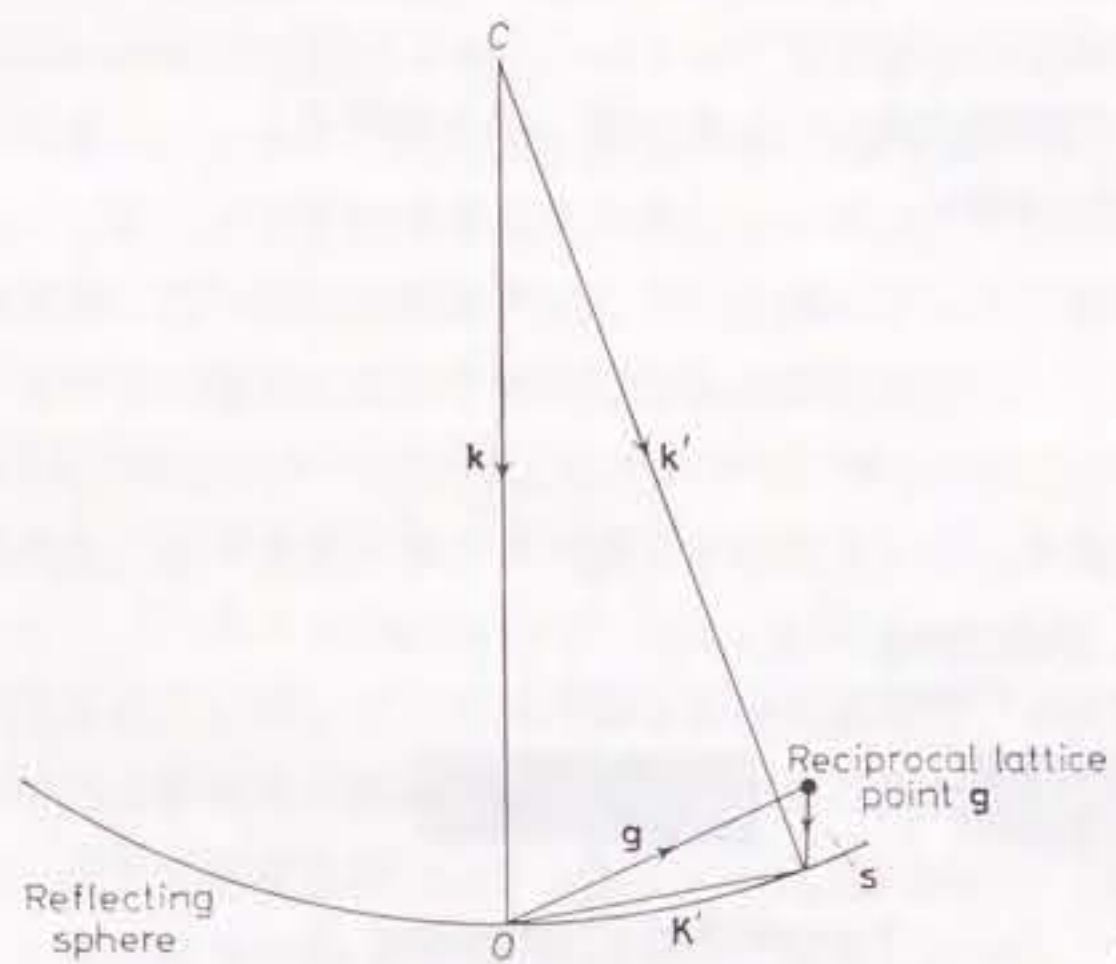


Figure 7.4. Deviation parameter  $s$

図 2.4. ずれベクトル  $s$  ( $k'$  は本文中での  $u$  に当たる。)  
 (Hirsh, Howie, Nicolson, Pashley and Whelan 1965)

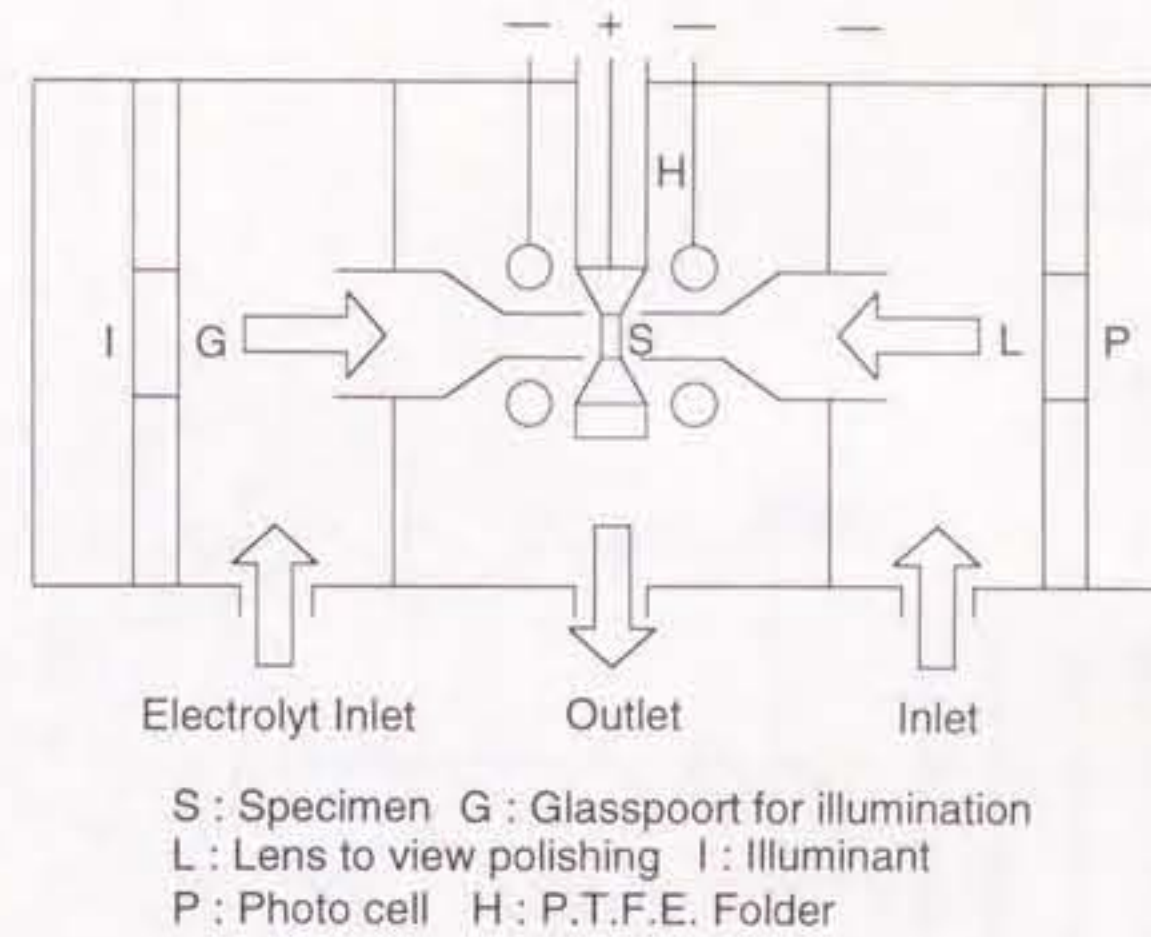


図 2.5. ジェット研磨 (TENUPOL 2)

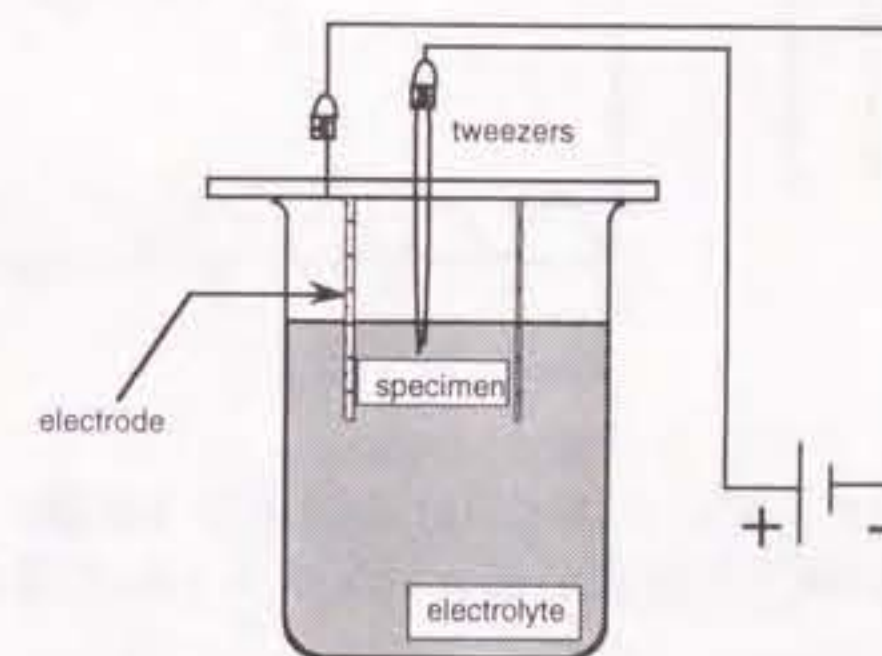


図 2.6. 仕上げ研磨

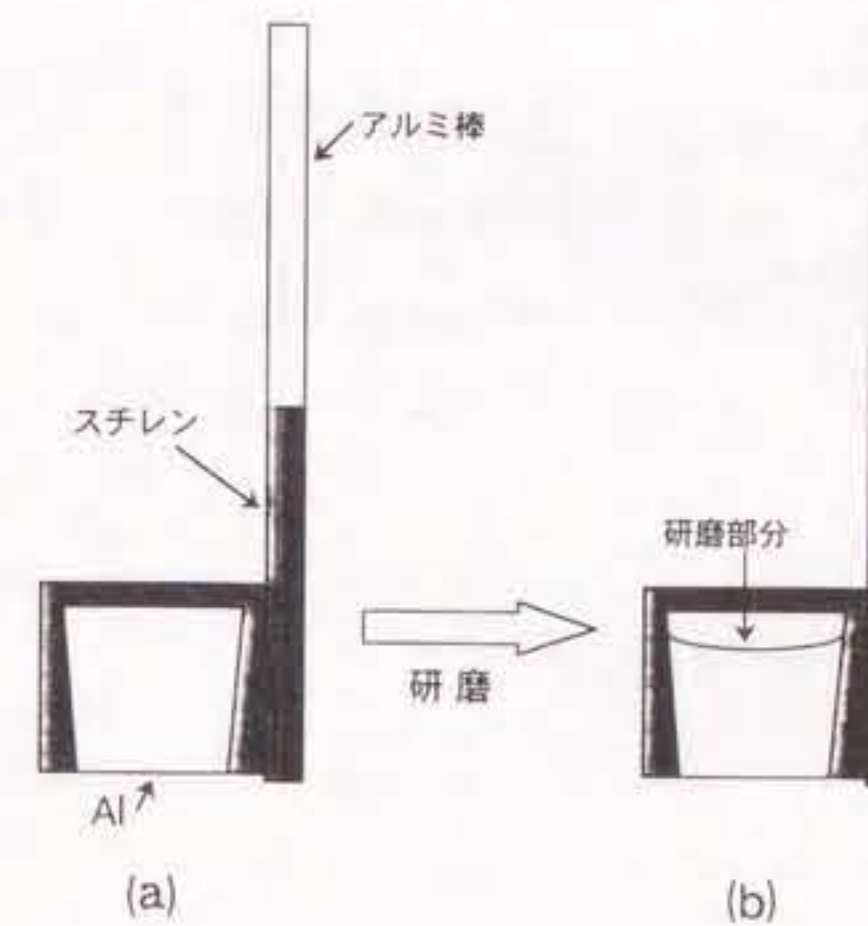


図 2.7. Al window 法 ((a) window の作製、(b) 研磨後の window)

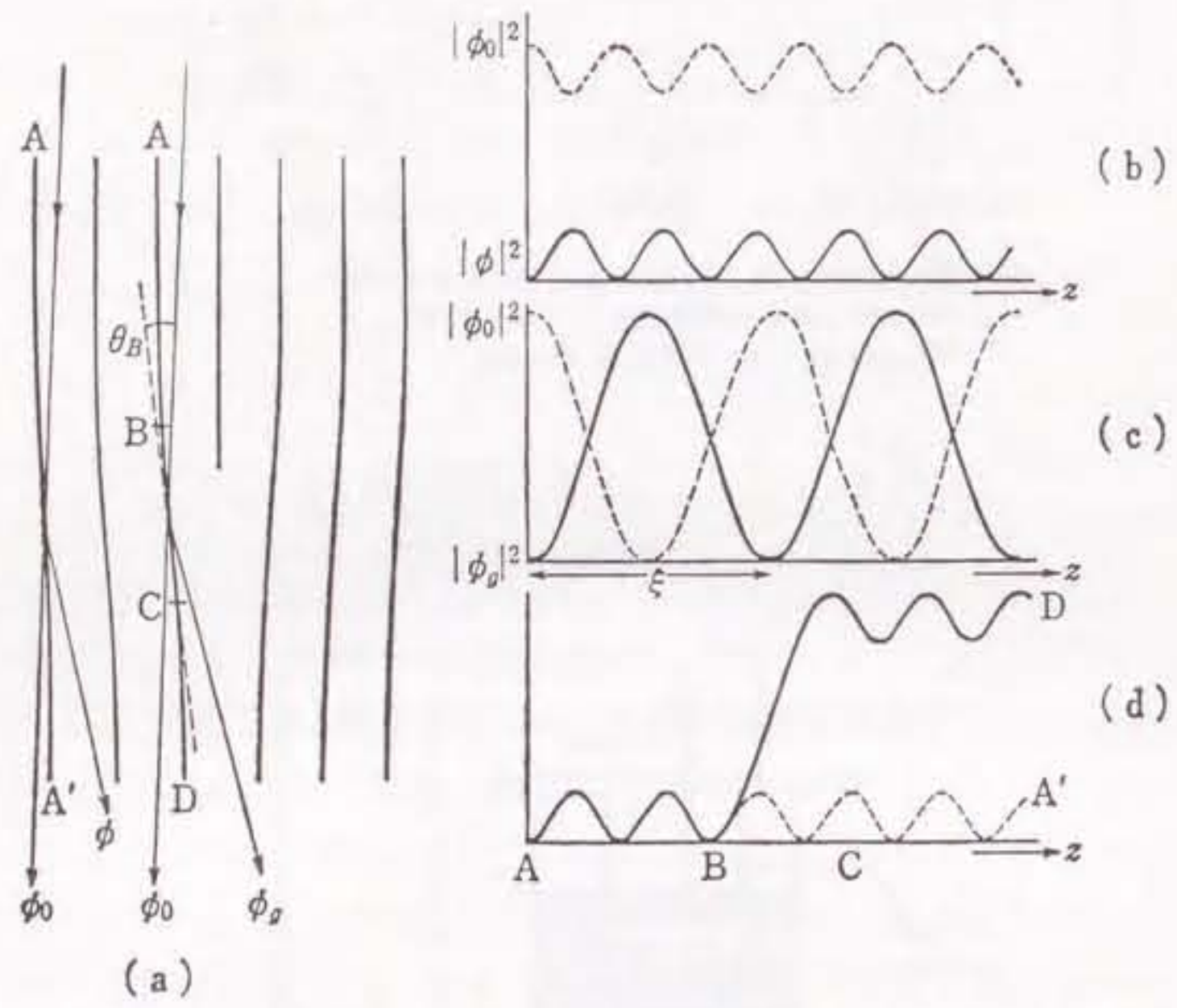


図 9.12 ウィーク・ビーム法における透過波（破線）と回折波（実線）および転位の像コントラストの成因の説明図

図 2.8. 弱ビーム暗視野法による刃状転位の観察 (藤田 1980)

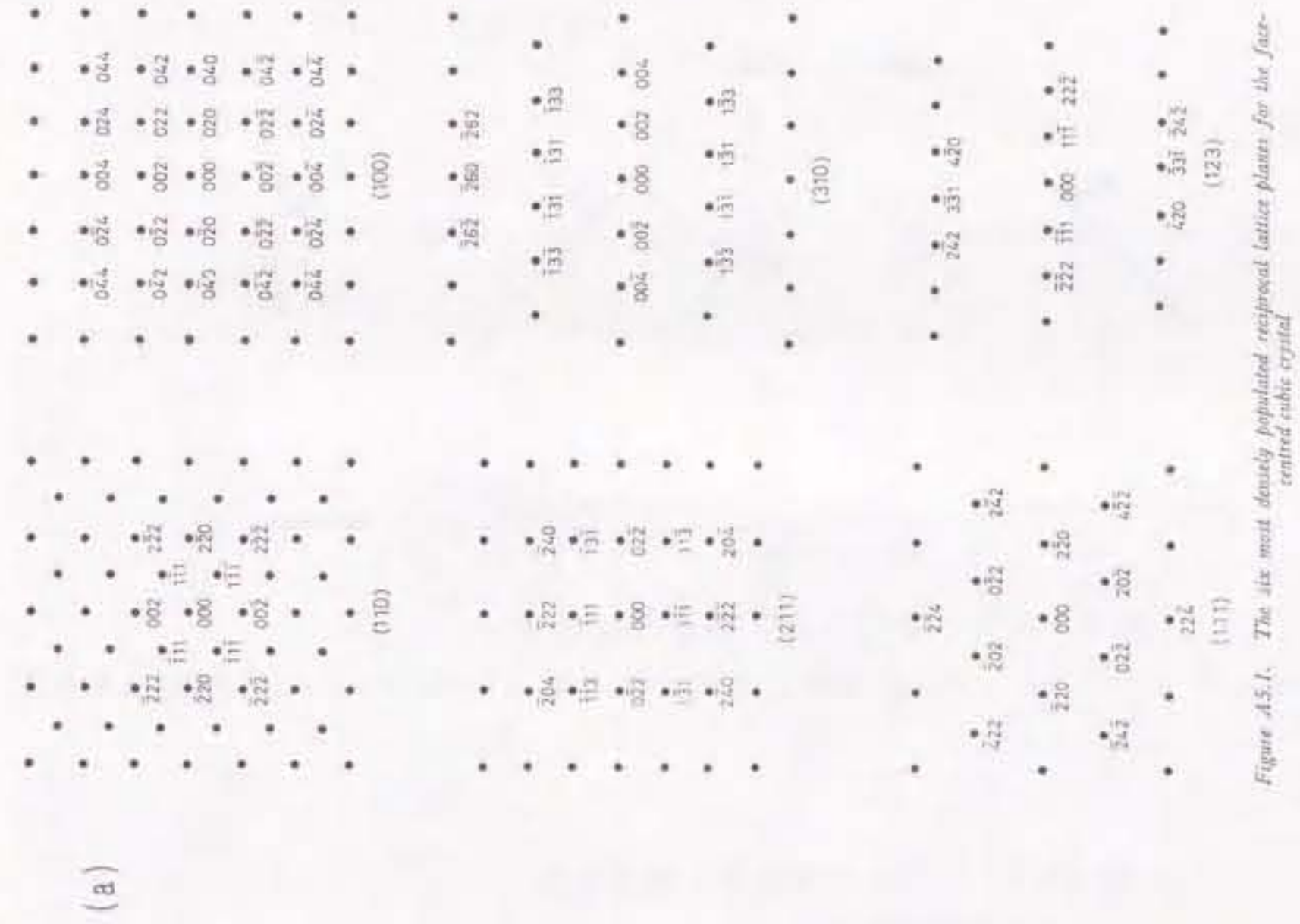


Figure A5.1. The six most densely populated reciprocal lattice planes for the face-centered cubic crystal.

図 2.9. 回折図形 ((a) 回折スポット、(b) 菊池バンド) (Hirsh, Howie, Nicolson, Pashley and Whelan 1985)

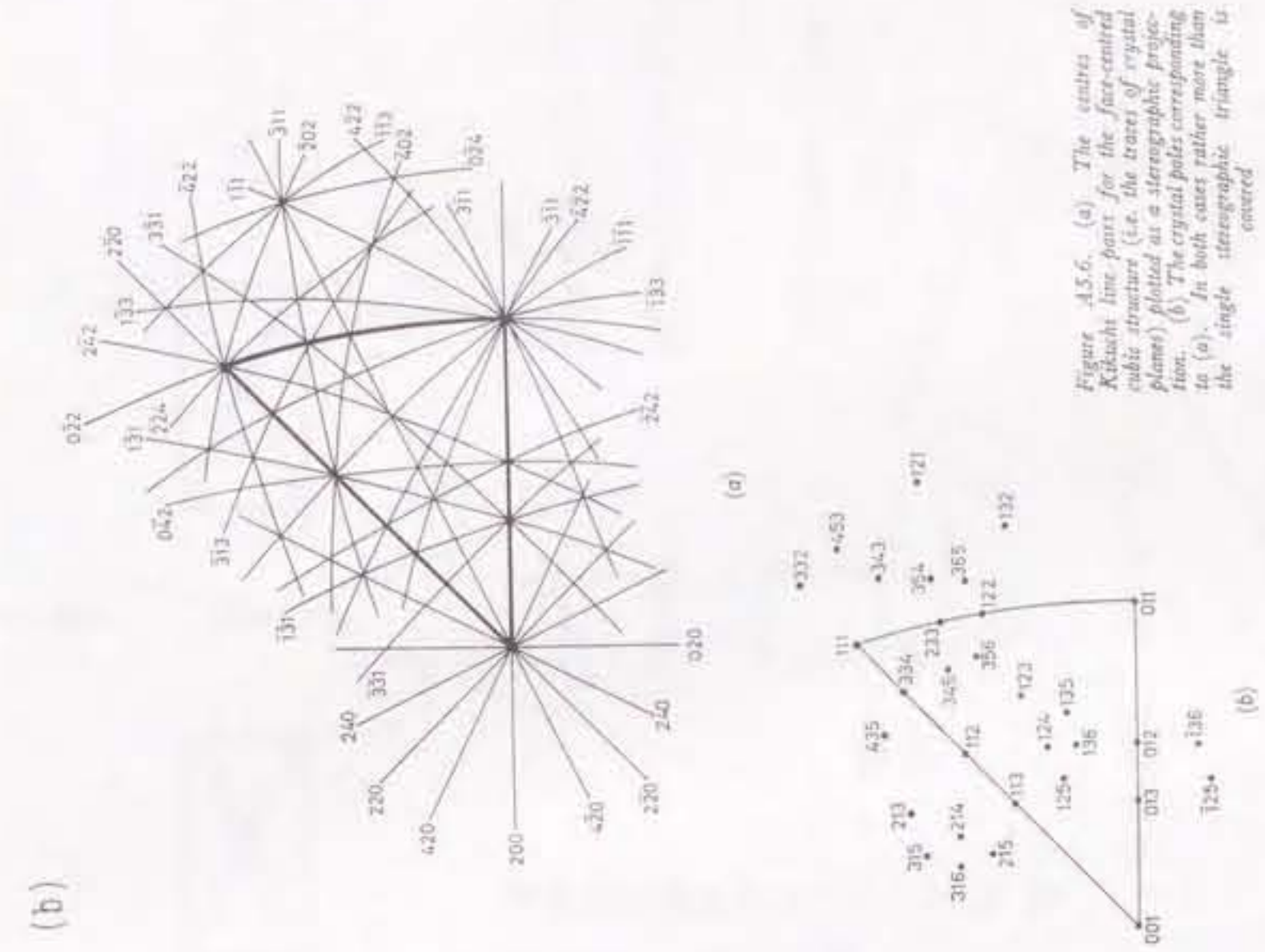


Figure A5.6. (a) The centers of Kikuchi line pairs for the face-centered cubic structure (i.e. the traces of crystal planes) plotted as a stereographic projection. (b) The crystal pairs corresponding to the Kikuchi lines in (a), in both cases the stereographic triangle is covered.

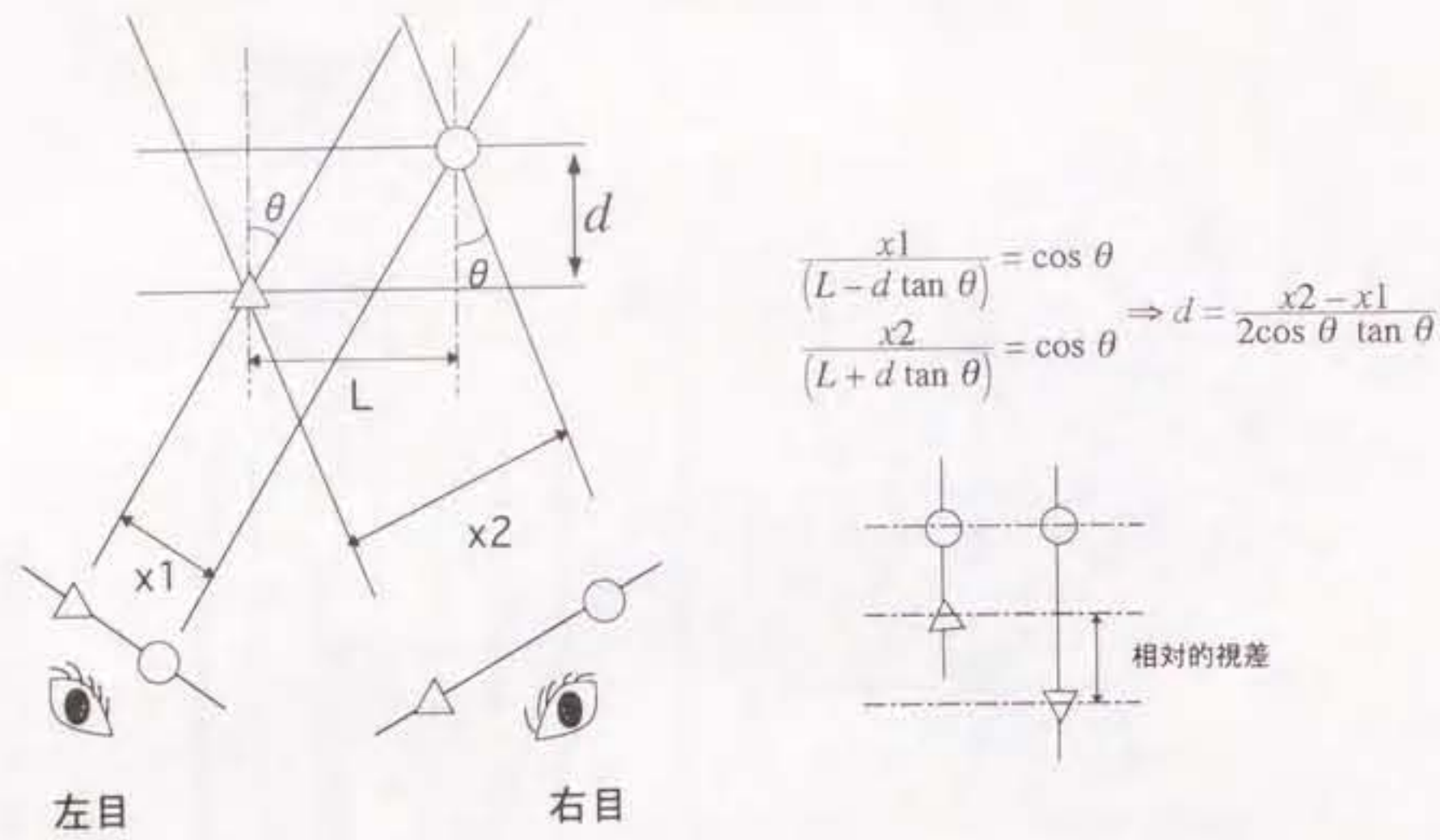


図 2.10. ステレオ観察法の原理  
(桐谷 1981)

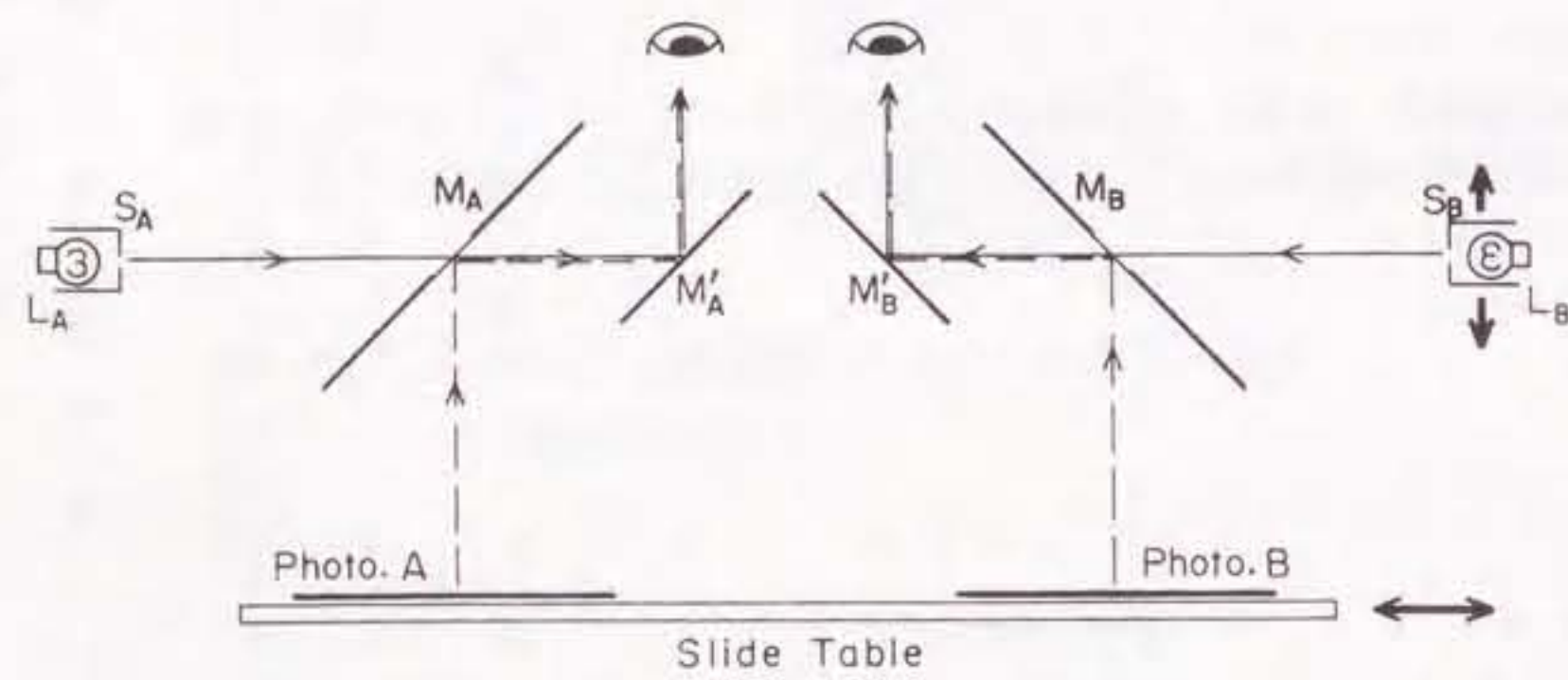


図 9 ステレオ深さ測定装置の原理図  
観察対象点 (A, B 一対) に二つの点光源をそれぞれ一致させるための点光源の移動位置から深さを計測する。

図 2.11. ステレオ観察深さ測定装置  
(桐谷 1981)

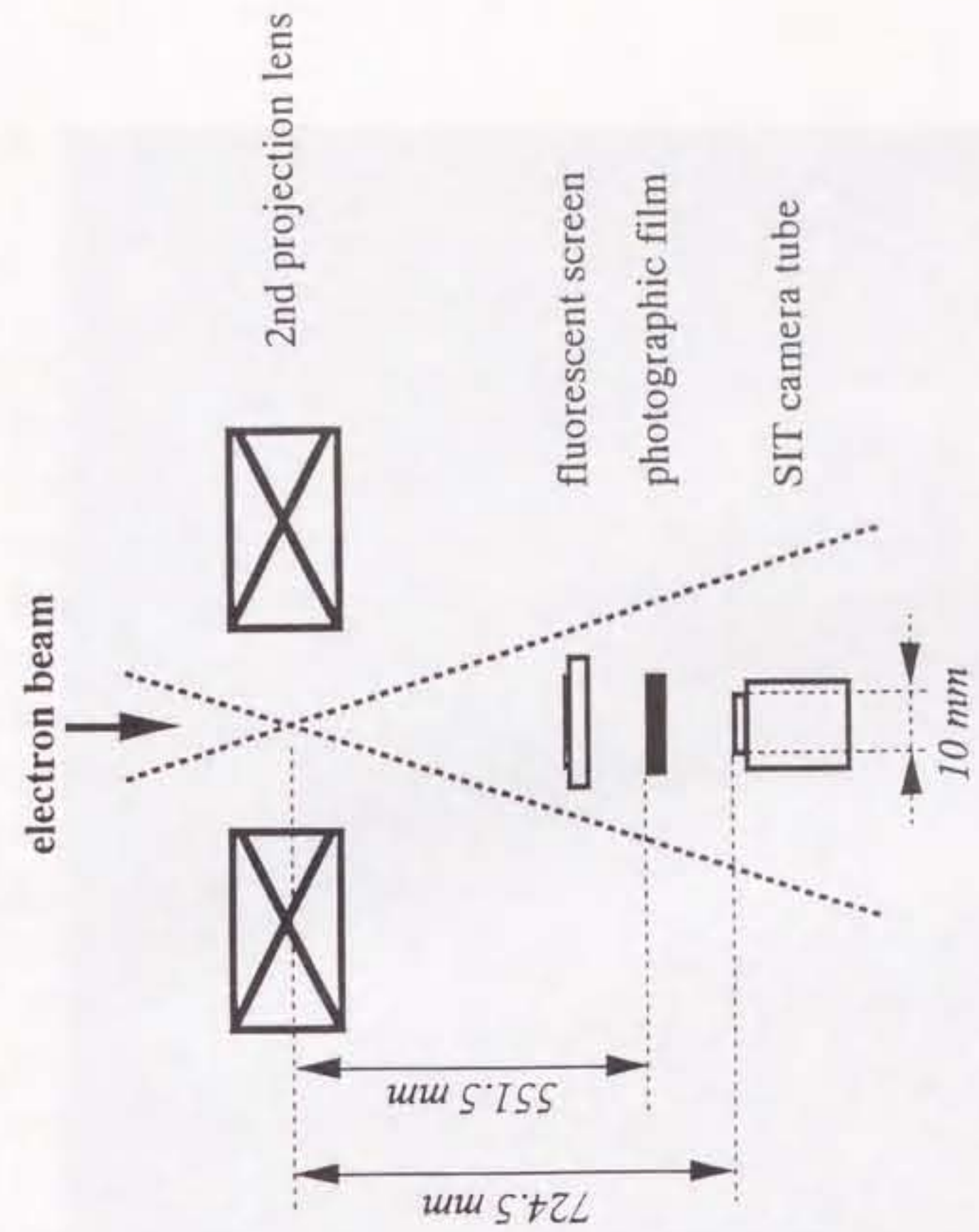


図 2.13. H-1250ST におけるフィルムと SIT カメラの配置

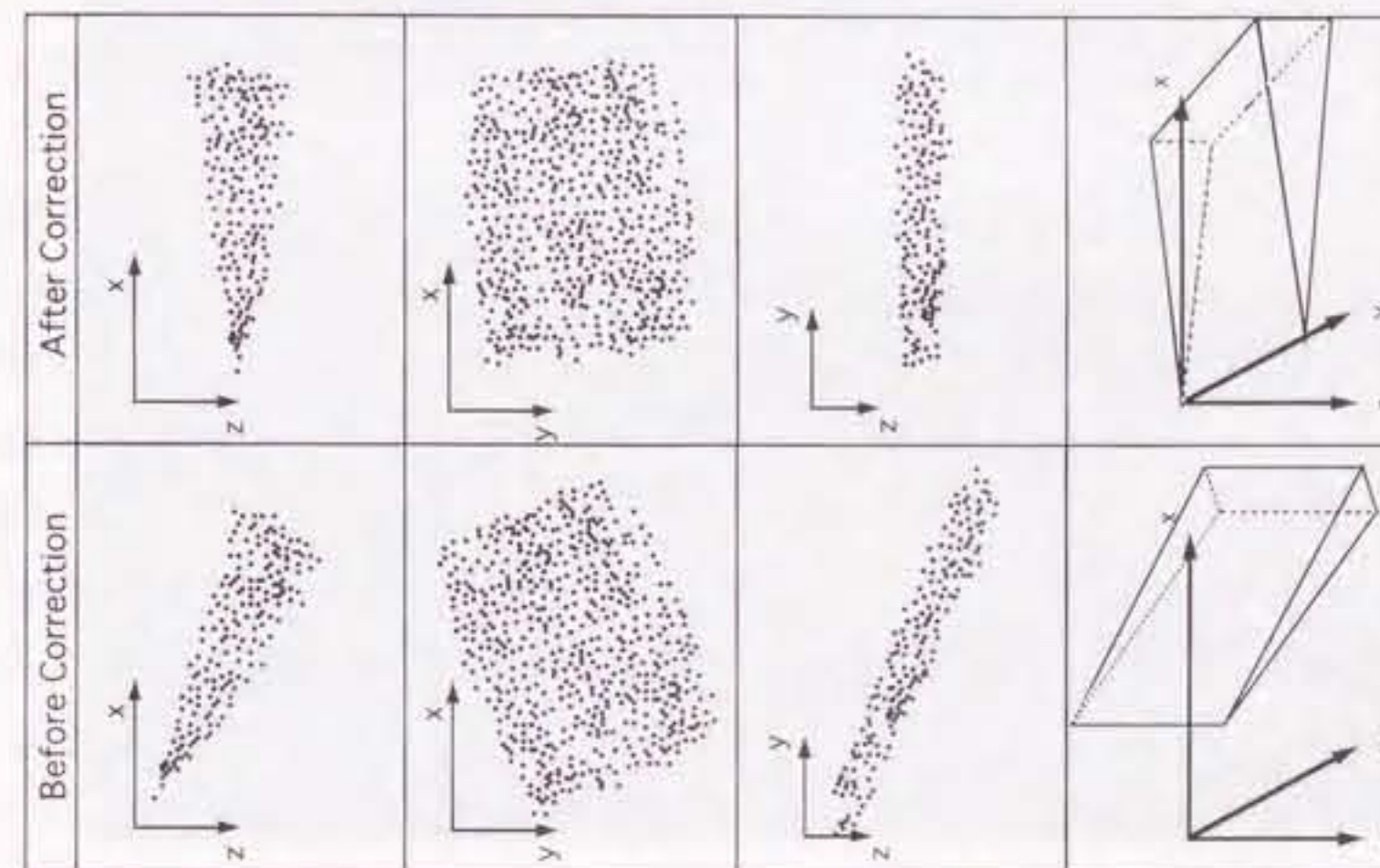


図 2.12. ステレオ観察法における観察対象物空間分布による試料傾き補正

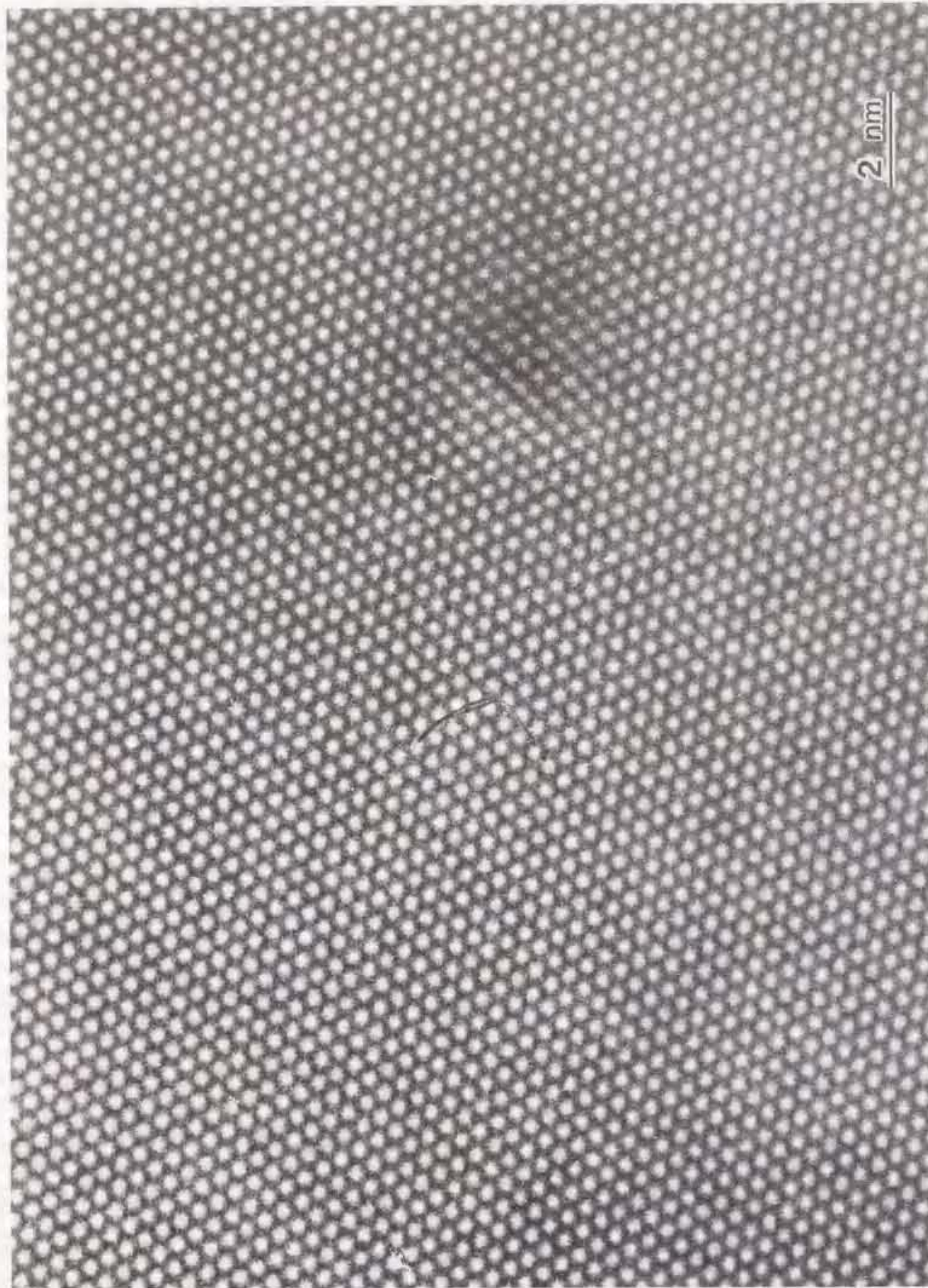


写真 2.1. Au - 0.05 at. % Sn の格子像 (3 角形状の隙は SFT の像)

### 第 3 章 電子照射下における積層欠陥四面体サイズの時間的揺らぎ

#### 3.1. 序

1.3. で挙げたように、HVEM による電子照射下での空孔と格子間原子の移動効率が釣り合った定常状態において SFT の数密度揺らぎが観察され、これは点欠陥反応の揺らぎによるものと考えられている (Yoshiie et al. 1987)。本章ではこの研究を進展させ、HVEM による電子照射下での空孔と格子間原子の移動効率が釣り合った定常状態における個々の SFT のサイズの時間的揺らぎを調べた。ここではビデオを用いて 1/30 sec の時間間隔で現象を記録し、画像処理を用いて各時刻における SFT サイズを計算した。サイズ揺らぎデータ取得の対象としたものは微小 SFT である。この微小 SFT は、少しの点欠陥の流入によりそのサイズが顕著に変わると期待されるため、点欠陥吸収量の揺らぎそのものを検出するのに適していると考えられる。また、1.2. で説明したように、SFT は主要な格子欠陥の一つであるにも関わらず、未だにその成長・縮小機構が明かではない。そこで、得られた時系列データの解析により、SFT の成長・縮小機構に関する知見を得た。さらに、SFT 成長・縮小の揺らぎの速さの温度依存性について言及する。

なお、ここでいう SFT の「サイズ」とは通常 SFT の 1 稜の長さの意味で使われる術語であるが、本章では SFT の 1 稜の長さ、あるいは 1 面分の面積の両方の意味で使う。両者を区別する必要のあるときは、前者を「長さサイズ」、後者を「面積サイズ」と称することにする。

#### 3.2. 実験手順

HVEM による電子照射下での FCC 金属における SFT の数密度揺らぎ・サイズ揺らぎを複数の照射条件でその場観察した。SFT の挙動は写真記録あるいはビデオ録画し、SFT のサイズはデジタル画像処理を用いて計測した。以下に、その手順を説明する。

##### 3.2.1. HVEM による電子照射・その場観察

電子照射は、その点欠陥の性質が比較的よく知られている Cu についておこなった。電子照射・その場観察には HVEM H-1250ST を用いた。照射の際の加速電圧は 1000 kV、電子ビーム照射強度は  $2 \times 10^{24} \sim 2 \times 10^{25} \text{ e/m}^2 \cdot \text{sec}$ 、温度は室温以上 70 °C 以下である。本実験における TEM 観察には、微小な点欠陥集合体の観察に適している弱ビーム暗視野法を用いた。また、結像に用いる回折波は SFT 観察に経験的に向いているとされている  $g=200$  (Sato et al. 1994) とし、ほかの系列の反射の TEM 像に与える影響を減らすため、[110] 方向より [100] 方向に 10° 程度傾いた方向から観察をおこなった。Bragg 条件からのずれは  $n=17$  程度とした。この条件の下で、SFT は暗い背景上に白い二等辺三角形として観察される。試料から TEM フィルムへの観察倍率は通常  $200 \times 10^3$  倍とした。

### 3.2.2. SFT サイズ計測

デジタル画像処理では、ある特定の画像に対し、ある特定の処理をおこなえば、何時におこなっても同一の結果が必ず得られる。本実験では、SFT サイズ計測を常に同一の基準でおこなうために SFT サイズ計測にデジタル画像処理を用いた。ここに、その概要を示す。

実験によって得られたビデオ画像はアナログ-デジタル変換し、パーソナル・コンピュータ(PC-9801, NEC 社製)に備え付けられたフレーム・バッファ(DIG-98, デイテクト社製)に1フレーム毎に蓄積した。デジタル化された画像の標本点(画素)数は512 x 512であり、各画素の画像濃度(輝度)の量子化レベルは256(0 ~ 255)である。またバッファ・メモリのサイズは512 x 512 x 8 x 3(RGB) x 64 bitsである。TEMにより得られる画像は白黒画像であり、R, G, B各1フレームの計3フレームは画像処理結果の蓄積等に使用されるため、バッファは189(3 x (64 - 1))フレーム蓄積することができる。次に、バッファ・メモリに蓄積した各フレームのうち、サイズ計測の対象とするSFTを含んだ小領域の画像データを光磁気ディスクにバイナリー・ファイルとして保存した。その後、保存データから、次に説明する計算法によりSFT面積サイズを計測した。ただし面積計測の対象としたのは、ほかの欠陥と離れて存在しある程度のコントラストを持っているSFTのみであり、ほかの欠陥と重なり合っているSFTや大きすぎて積層欠陥によるfringeのコントラストを持っているSFTは計測不可能のため計測の対象としなかった。

SFTの面積サイズ計測に先んじて、まず画像のノイズを除去するためメディアン・フィルターによる平滑化をおこなった。ここで用いたメディアン・フィルターは、座標(i, j)の画素の8近傍領域((i-1, j-1), (i-1, j), (i-1, j+1), (i, j-1), (i, j), (i, j+1), (i+1, j-1), (i+1, j), (i+1, j+1))の濃度値の中央値(メディアン)で画素(i, j)の濃度値を置き換えるものである(長谷川、奥水、中山、横井 1986)。

一般に、ある対象物の面積は次のような各画素の濃度値の2値化を経て計算される(長谷川ら 1986)。

$$g_{ij} = \begin{cases} 1 & (; f_{ij} \geq t) \\ 0 & (; f_{ij} < t) \end{cases} \quad (3.1)$$

ここで $f_{ij}$ は画素(i, j)の濃度、 $g_{ij}$ は画素(i, j)の2値化濃度、 $t$ はある画素がSFT像に属する画素であるか、背景に属する画素であるかのしきい値を表し、 $f_{ij} \geq t$ ならば画素(i, j)はSFT像に属していると見なされる。このときSFTの面積Ndは、SFTを囲む小領域の全(i, j)についての $g_{ij}$ の和に1画素当たりの面積値(定数)rを掛け合わせたものとして計算される。しかし本実験において、背景からSFT像への各画素の濃度値の移り変わりは連続的であり、一意的にしきい値を設定するのは困難であった。よって、各SFTの面積計測における計測基準を統一するため、次のようなフィルターによって濃度値を変換した(図3.1)。

$$g_{ij} = \begin{cases} 1 & (; f_{ij} \geq C_1) \\ (f_{ij} - C_1) / (C_2 - C_1) & (; C_1 > f_{ij} \geq C_2) \\ 0 & (; f_{ij} < C_2) \end{cases} \quad (3.2)$$

ここで、 $C_1$ と $C_2$ はSFTを囲む小領域の濃度ヒストグラム(図3.1)における背景のピークとSFT像のピークのそれぞれの裾の濃度値である( $C_1 < C_2$ )。このような濃度値変換をおこなったのち、次式によってNdを計算した。

$$Nd = \sum g_{ij} \times r \quad (3.3)$$

試料からTEMフィルム上への観察倍率が $200 \times 10^4$ 倍のとき、試料からSITカメラの画像取り込み面への拡大倍率は約 $260 \times 10^2$ (=  $724.5 / 551.5 \times 200 \times 10^2$ , 図2.13参照)倍である。SITカメラの画像取り込み面は10 mm x 10 mmの正方形で、その面積は $38 \text{ nm} \times 38 \text{ nm}$ (=  $10 \text{ mm} / 260 \times 10^2 \times 10 \text{ mm} / 260 \times 10^2$ )に対応する。よって、デジタル画像の1画素は試料での $5.5 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$ (=  $38 \text{ nm} / 512 \times 38 \text{ nm} / 512$ )に対応する。これは1/8原子分の大きさであり、デジタル画像の取り込みそのものは原子サイズの分解能でおこなわれているといえる。

なお、SFTは転位ループよりもその歪場が小さいためTEM像においてSFT像は比較的シャープにSFTの形を反映し、SFT本体と背景との境界部分が転位ループの場合より小さいと考えられる。よって、上記のような面積計測にはSFTは転位ループより適していると考えられる。

### 3.3. 実験結果

電子照射による比較的広い領域での試料損傷構造を写真3.1に示した。写真3.1は通常の写真撮影によって得たものである。3角形の白いコントラストを持つものがSFTの像である。照射開始後数十秒たつと、長さサイズが5 nm程度ある巨大なSFTが<100>方向に並んだarrayが見られた。この現象は、SFT同士の弾力的な相互作用によるものであり、ある程度大きなSFTが、それ自体の持つ歪場が無視できなくなるほど大きくなって、動くことのできる空孔群を<100>方向の一定距離離れた場所に引きつけ新たなSFTの形成とその成長を促進したことの結果として理解される(Yoshida and Kiritani 1975, Kubin, Rocher, Rualt and Jouffry 1976)。また、転位ループの近傍でも巨大なSFTの生成・成長が見られた。これは、ループが格子間原子型のFrank転位ループであるとすると、その内側に圧縮の歪場が形成されているためそこではそれ自体膨張の歪場を持つ空孔の量が過剰になることによって、空孔集合体であるSFTの形成・成長が促進された結果であると考えられる(Satoh 1989)。

本実験で揺らぎの計測の対象としたSFTはそのように安定に成長したSFTではなく、その寿命の短さの故に写真3.1には十分な像強度を持って写らなかった、あるいは点状にしか写ら

なかった微小な SFT である (写真 3.1 の撮影には 4 ~ 5 sec 要した)。写真 3.2 にビデオ像より抽出した SFT の生成・成長・縮小・消滅の繰り返しの様子を示した。写真 3.2 から、長さサイズが 3 nm 以下の微小な SFT の数・サイズが揺らいでいる様子が見取られる。図 3.2 は、同一温度での、複数の照射強度による電子照射下での同一視野における SFT 数のカウント結果である。図より、SFT の数は一定照射条件下では定常的に増加・減少すること無くほぼ一定値のまわりで揺らいており、また SFT の時間平均数と SFT 数揺らぎの振幅は照射条件のみに規定されている、つまりこの現象には履歴がないことがわかる。このような状態は、転位ループの歪場の影響が少ない試料厚さ 30 nm 程度以下のやや薄い領域において、照射開始後 30 sec から 1 min 程度で現出した。この状況下では、空孔と格子間原子の移動効率がバランスした定常状態がほぼ成り立っているものと考えられる (式 (1.13) 参照)。このような定常状態は永久に持続するものではなく、大抵の場合長時間照射すると、一部の SFT は大きなサイズにまで成長するのに成功した。このとき上述したように、それらの SFT は他の空孔群を引きつけるため、空孔と格子間原子の移動効率のバランスが壊されてしまう。この巨大な SFT の形成は、電子照射の継続による試料のコンタミネーション (汚れ) や転位ループ形成による SFT 成長の促進作用の結果、あるいは空孔と格子間原子の移動効率のバランス下で SFT が確率的に空孔をより多く吸収した結果であると考えられる。

揺らいている SFT ははっきりした 3 角形を常に保っているのではなく、しばしば部分的に円みを帯びた崩れた 3 角形になった。また、それらはたびたび転位ループに変換し、移動し、元のあるいは別の場所に SFT を形成したり、またはほかの SFT と合体し、より大きな SFT を形成したり、カメラ視野外へ消えたりした (1/30 ~ 3/30 sec)。

図 3.3 は、同一照射強度での電子照射による定常状態において、その発生から消滅まで SFT であり続けた空孔集合体の寿命を各温度で調べた結果である。この SFT であり続けたという条件は、後述するような SFT による空孔型欠陥の吸収と格子間原子型欠陥の吸収の効果のみを抽出するためのものである。寿命の計測はビデオ (AG-7355, Panasonic 社製) を用いて、ビデオ・フレームのコマ送り・フレームカウント (1/30 sec 単位) の読み取りにより行った。ここでは、35 sec 以上の寿命を持つ SFT は存在しなかった。これは、そのような長い寿命を持つ空孔集合体は途中で転位ループに変換してしまったためである。そのような制限が付いた上での平均寿命が図に点線で示してある。図より、寿命分布はピークを持った形になっており、温度が高いほど制限付きの平均の寿命が小さくなっている、すなわち分布が小さい方へずれていく傾向があることがわかる。

図 3.4 は、電子照射による定常状態における SFT サイズの時間変動計測結果である。ここでは、SFT の 1 面分の面積が SFT を形成するのに費やされた空孔数に対し単調増加の関係にあることを利用して、SFT 面積サイズが SFT を形成するのに費やされた空孔数に変換してある。なお、ここでも寿命計測の場合と同様に、着目した SFT が SFT であり続けた期間のみに付いてサイズを計測した。図から、ほぼ原子レベルでの SFT サイズの揺らぎがはっきりと認められ

る。一方、図 3.5 は、予め導入しておいた SFT を再度電子照射にした直後の SFT サイズ時間変動の計測結果である。図 3.5 においては、SFT が縮小する反応が支配的になっていることがわかる。これは、電子照射開始直後は格子間原子の移動効率が空孔のそれに比べて大きくなっており、格子間原子の SFT による吸収反応が空孔の吸収反応に比べて優位な状況になっているためであると考えられる。

#### 3.4. 解析と考察

過去に行われた被電子照射 Cu の焼鈍実験により、Cu における SFT は 150 °C 以下においては熱的に安定であることがわかっている (Yoshie et al., 1987)。よって、本実験での温度範囲では、SFT の縮小過程について SFT からの空孔の自発的放出は無視できると考えられる。つまり、SFT は空孔型あるいは格子間原子型の欠陥の吸収によってのみ成長・縮小すると考えてよい。以下、この前提の下に、SFT のサイズ揺らぎに関する解析・考察を進めた。

##### 3.4.1. SFT の成長・縮小モデル

図 3.6 は、図 3.4 のような電子照射による空孔と格子間原子の移動効率が釣り合った定常状態下での SFT サイズ時間変動に付いての、SFT 面積サイズ時間差分の SFT 面積サイズ依存を示すものである。ここでは、SFT 面積サイズ時間変動データにおける各サイズ計測時点 (時刻) での SFT サイズを調べ、そこでの時間差分が正值か負値かで区別して、サイズごとの時間差分平均値が算出してある。ここで面積サイズは SFT を形成するのに費やされた空孔数に変換してある。時間差分は 1/30 sec 間に SFT に吸収された { (空孔数) - (格子間原子数) } を 1/30 sec で割ったものであり、欠陥吸収反応の頻度を象徴するものと考えてよい。

図 3.6 において、+・- 両側で時間差分値の絶対値がほぼ同じ値を持っていることがわかる。つまり、空孔と格子間原子の、単位時間における SFT への吸収量が互いに釣り合っているといえる。

また、サイズ値に依らず、時間差分値の値がほぼ一定であることがわかる。よって、SFT の欠陥吸収サイト数は SFT サイズに依らないと考えられる。SFT による欠陥吸収サイトの候補としては、面・稜・角・ledge が挙げられる。このうち、面・稜・ledge は SFT が成長するに伴い大きくなる (ledge の場合は、その平均長さが大きくなる) が、角の数は SFT サイズには依らない。すなわち、SFT の欠陥吸収サイトは四つの角であると考えられる。SFT の欠陥吸収サイトに関する過去の研究例としては、de Jong et al. (1963) のものがある。彼らは、弾性論に基づく SFT の各部位と複空孔の相互作用エネルギーの計算によって、SFT の空孔吸収サイトは 4 つの角であろうと仮定した。本研究における SFT の欠陥吸収サイトに関する考察結果は、空孔に付いては de Jong et al. (1963) の考察結果を支持するが、格子間原子に付いては逆に否定するものである。ところで、SFT の成長・縮小が ledge の形成とその面上での走過によるならば、ledge の形成が SFT の成長・縮小を律速すると予想できるため、SFT が ledge



を持っていない状態、すなわち SFT の長さサイズが 1 原子直径の整数倍である様な状態が最も観察される期間が大きであろう。しかし図 3.6 からは、SFT の長さサイズが 1 原子直径の整数倍のところでは SFT 面積サイズ時間差分値が落ち込むというような、SFT 成長・縮小の ledge モデルを支持する結果は得られなかった。もちろん、これは ledge モデルを直ちに否定するものではなく、観測の時間的・空間的分解能を更に向上させればそのような結果が得られる可能性はあると考えられる。

### 3.4.2. SFT の欠陥吸収量の時間変動の時間相関

SFT と両種欠陥の反応の時間的変動の性質を調べるため、面積サイズ時間変動の時間差分の自己共分散関数(日野 1977)を計算した。その結果が図 3.7 に示してある。図 3.7 が、約 5 Hz の振動成分を除けば  $\delta$  関数の形状をしていることから、SFT の 1/30 sec 間での { (空孔吸収量) - (格子間原子吸収量) } の時間変動は、本実験の観測分解能である 1/30 sec 以上の間隔については、時間的相関を持たないといえる。なお、5 Hz 程度の振動成分の原因は現在のところ不明であるが、おそらくこれは SFT 像の取り込みの段階で生じたものであって、SFT のサイズ揺らぎそのものに起因するものではないと思われる。

### 3.4.3. SFT サイズ揺らぎ速さ

SFT サイズ揺らぎの速さすなわち欠陥吸収の頻度を評価するために、本実験の測定時間分解能では SFT サイズ時間差分揺らぎに時間相関が現れないという前項の結果を積極的に利用し、SFT サイズ揺らぎを Brown 運動と見なして、解析した。簡単のため、SFT の成長・縮小は空孔・格子間原子の吸収によっておこると仮定すると、3.4.1. の結果より、ある SFT について、その SFT を形成するのに費やされた空孔数  $S(t)$  の時刻  $t$  による微分は、

$$\begin{aligned} dS(t)/dt &= p(t) - m(t) \\ p(t) &\equiv \sum \delta(t-t_i), \quad m(t) \equiv \sum \delta(t-t_j) \\ \langle p(t) \rangle &= 4ZM_V C_V \equiv p, \quad \langle m(t) \rangle = 4ZM_I C_I \equiv m \end{aligned} \quad (3.4)$$

と表される。ここで  $p(t)$  は空孔の吸収による SFT の 1 原子分の成長を、 $-m(t)$  は格子間原子の吸収による SFT の 1 原子分の縮小を表す。式 (3.4) の 2 行目の式は、空孔・格子間原子の吸収がパルス的に起こることを示したものである。3 行目の式の、係数 4 は SFT の欠陥吸収サイト(角)が 4 つであることによるもの、 $Z$  は一つの角当たりの空孔・格子間原子に対する吸収の経路数、 $M$  は点欠陥のジャンプ頻度、 $C$  は点欠陥の濃度 ( $V, I$  の添え字はそれぞれ空孔、格子間原子についてのパラメータであることを示す) である。また、 $\langle \rangle$  はアンサンブル平均の意味である。本実験の測定時間分解能では

$$\begin{aligned} \langle p(t)p(0) \rangle &= p^2 + p\delta(t), \quad \langle m(t)m(0) \rangle = m^2 + m\delta(t) \\ \langle p(t)m(0) \rangle &= pm, \quad \langle m(t)p(0) \rangle = mp \end{aligned} \quad (3.5)$$

である。

$$S(t) = \int_0^t (p(\tau) - m(\tau)) d\tau \quad (3.6)$$

とすると、式 (3.4), (3.5) より

$$\langle S(t)^2 \rangle = (p-m)^2 t^2 + (p+m)t \quad (3.7)$$

が成立する。式 (3.7) は

$$p = m \quad (3.8)$$

の下では、

$$\langle S(t)^2 \rangle = 2pt = 2mt \quad (3.9)$$

となる。すなわち、式 (3.9) を使って  $p, m$  の大きさを見積もることができる。

実験結果についての  $\langle S(t)^2 \rangle$  の計算は、 $S = S(t)$  の定常性を仮定して、

$$\langle S(i\Delta t_0)^2 \rangle = \sum_{k=0}^{N-i-1} \langle (S((i+k)\Delta t_0) - S(k\Delta t_0))^2 \rangle / (N-i) \quad (0 \leq i \leq N-1) \quad (3.10)$$

としておこなった。ここで  $\Delta t_0$  は  $S(t)$  の計測時間間隔 (1/30 sec) で、 $S(t)$  は時刻  $t=0$  から  $t = (N-1)\Delta t_0$  で計測されている (データ数は  $N$ ) ものとする。図 3.8 は計算結果の一例である。図より、 $\langle S(t)^2 \rangle$  vs.  $t$  の形状は原点付近では式 (3.9) と矛盾しない直線状になっている。一方、ある程度  $t$  が大きなところでは  $\langle S(t)^2 \rangle$  vs.  $t$  の形状は直線関係からずれてやや波打っていることがわかる。

このことを検討するため、計算機により発生される乱数によって式 (3.4), (3.5) に基づき SFT サイズ揺らぎを模擬し、模擬結果に付いての  $\langle S(t)^2 \rangle$  を計算した。SFT のサイズ揺らぎを模擬するにあたり、特定時間内の  $p(t)$  の積算値 (SFT による空孔吸収の起こる回数) は Poisson 分布に従うと考えて良い。このため、吸収の起こる時間間隔 すなわち式 (3.4) から得られる  $\tau = t_{j+1} - t_j$  についての確率密度関数  $p(\tau)$  は、指数分布  $p(\tau) d\tau = p \exp(-p\tau) d\tau$  に従う (フェラー 1960)。このことを利用して、

$$r = -(\ln R) / p \quad (3.11)$$

によって  $p(t)$  を作成した (津田 1977)。ただし、 $R$  は  $0 \sim 1$  の値を取る一様乱数である。 $m(t)$  についても同様の方法で  $p(t)$  と独立に作成した。 $p=1 \text{ sec}^{-1}$ ,  $m=1 \text{ sec}^{-1}$  としたときの SFT サイズ揺らぎの模擬結果とそれに対する  $\langle S(t)^2 \rangle$  vs.  $t$  の計算結果を図 3.9 に示した。尚ここでは、 $\langle S(t)^2 \rangle$  を計算する際の  $S(t)$  の値の取り込み時間間隔  $\Delta t_0$  が  $5 \text{ sec}$  に設定してある。図より、 $\langle S(t)^2 \rangle$  vs.  $t$  の形状について、原点付近では直線関係が成り立っているものの、 $t$  の大ききなところでは直線関係からずれているところがあることがわかる。 $t$  の大ききなところでの  $\langle S(t)^2 \rangle$  vs.  $t$  の形状の直線関係からのずれは、式 (3.10) において  $i$  が大きいほど少数のデータ ( $(N-1)$  個) から  $\langle S(i\Delta t_0)^2 \rangle$  を計算していることを反映したものと考えられる。これに対し、 $t$  の小さいところは、多数のデータによる計算結果であるため、式 (3.9) が成り立つのであろう。図 3.10 は、図 3.9 に示した SFT サイズ揺らぎから、複数の  $\Delta t = n \Delta t_0$  ( $n$ : 自然数) に対し、 $\langle S(t)^2 \rangle$  vs.  $t$  についての  $\langle S(\Delta t)^2 \rangle / \Delta t$  の値を  $\Delta t$  に対してプロットしたものである。図からわかるように、 $\Delta t = 0$  に外挿した  $\langle S(\Delta t)^2 \rangle / \Delta t$  の値  $\langle S(\Delta t = 0)^2 \rangle / \Delta t$  は期待される値  $p + m = 2$  (/sec) となっている。

実験で得られた SFT 面積サイズ時間変動の測定結果に付いても、図 3.10 の場合と同様の処理をおこなった。その結果が図 3.11 に示してある。図 3.11 において、 $0.1 \text{ sec}$  程度の所で  $\langle S(\Delta t)^2 \rangle / \Delta t$  vs.  $\Delta t$  曲線が折れ曲がっていることがわかる。ここでは、原点付近での  $\langle S(\Delta t)^2 \rangle / \Delta t$  の値は蛍光体の残光等による影響やビデオの特性による影響を含んでいると考え、 $\Delta t$  のより大きい側からの曲線を  $\Delta t = 0$  に外挿することによって得られる値を  $p + m$  の値であるとした。各温度で得られた  $p + m$  の値を温度に対して、プロットした結果を図 3.12 に示した。図より  $p + m$  の値は温度が高くなるほど大きくなる傾向がある。これは式 (3.4) の  $p$ ,  $m$  の表式より、すなわち式 (1.13) から

$$p = m = 4ZQ \exp(-E_v^m / 2kT) \quad (3.12)$$

となることにより理解される。ここで、 $E_v^m$  は空孔の実効的な移動の活性化エネルギー、 $T$  は絶対温度、 $k$  は Boltzmann 定数である。また、3.3. で述べた SFT 寿命分布 (図 3.3) の温度依存も同様に理解される。図 3.12 から式 (3.4) の  $Z$  の値を評価することができる。 $E_v^m = 0.60 \text{ eV}$ ,  $Z_{17} = 84$  (Kiritani et al. 1975) とすると、式 (1.13), (3.12) より  $Z$  は  $100$  程度の値と見積もられた。

### 3.5. 結論

Cu の HVEM による電子照射下での SFT のサイズ揺らぎを観察し、ビデオ記録・画像処理を用いて  $1/30 \text{ sec}$  毎に SFT サイズを測定することにより以下の結論が得られた。箇条書きで記

しておく。

- 試料のやや薄い領域 (厚さ:  $< 30 \text{ nm}$ ) において、電子照射開始後  $30 \text{ sec} \sim 1 \text{ min}$  程度で、空孔と格子間原子の移動効率が釣り合った定常状態が現出し、特定の視野内に存在する SFT 数が揺らいでいる様子や、個々の微小 SFT のサイズが揺らいでいる様子が観察された。
- SFT は、常にはっきりとした 3 角形の形状を保ったままでそのサイズが揺らぐのではなく、部分的に丸みを帯びることがあることがわかった。また、SFT がたびたび転位ループに変換し、移動し、ふたたび SFT を形成したりする様子が観察された。
- 電子照射による定常状態下における SFT を形成するのに費やされた空孔数である面積サイズの時間差分の面積サイズに対する関係を調べた。その結果、欠陥吸収の頻度を表す時間差分の絶対値は、+ 側 - 側でほぼ等しく、更に面積サイズに依らずほぼ一定であった。これらのことから、単位時間当たりの空孔吸収量は格子間原子吸収量に等しく、SFT の欠陥吸収サイト数はサイズに依らず一定であるといえる。すなわち SFT の欠陥吸収サイトは四つの角であり、各角での点欠陥に対する反応の経路数は空孔側・格子間原子側についてほぼ同じ値をとると結論づけられた。
- SFT サイズ揺らぎの時間差分の自己共分散関数を調べたところ、SFT サイズ揺らぎに固有の時間相関は認められなかった。このことから、SFT の欠陥吸収量の時間変動は実験の観測分解能  $1/30 \text{ sec}$  以上の時間間隔に付いては相関を持たないといえる。
- 電子照射による定常状態下での SFT サイズ揺らぎを Brown 運動とみなして、これに Brown 運動に対する解析方法を適用し、SFT サイズの揺らぎの速さを特徴付けた。その結果、温度が高いほど揺らぎの速さが大きいことが明らかになった。これは、SFT の欠陥吸収の頻度が点欠陥の移動効率量に比例する、すなわち熱活性化型の関数  $\exp(-E_v^m / 2kT)$  に比例するためであると考えられる。
- その発生から消滅まで SFT であり続ける空孔型欠陥の寿命を測定した。温度が高いほど、制限付きの SFT 寿命平均は小さくなる、すなわち寿命分布が小さい方へずれることが明らかになった。これは、SFT の欠陥吸収の頻度が点欠陥の移動効率量に比例する、すなわち熱活性化型の関数  $\exp(-E_v^m / 2kT)$  に比例するためであると考えられる。

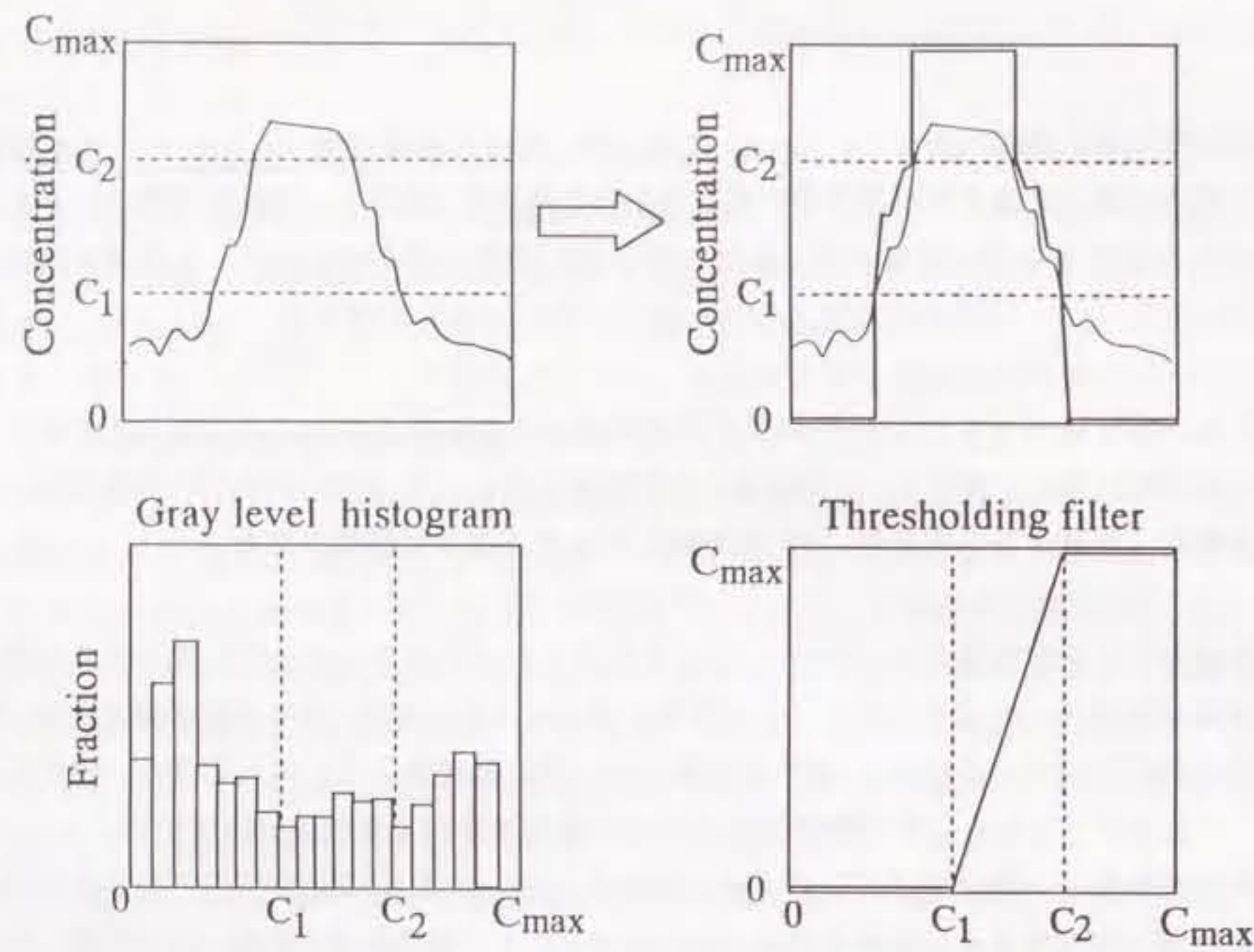


図 3.1. 濃度値変換のフィルター

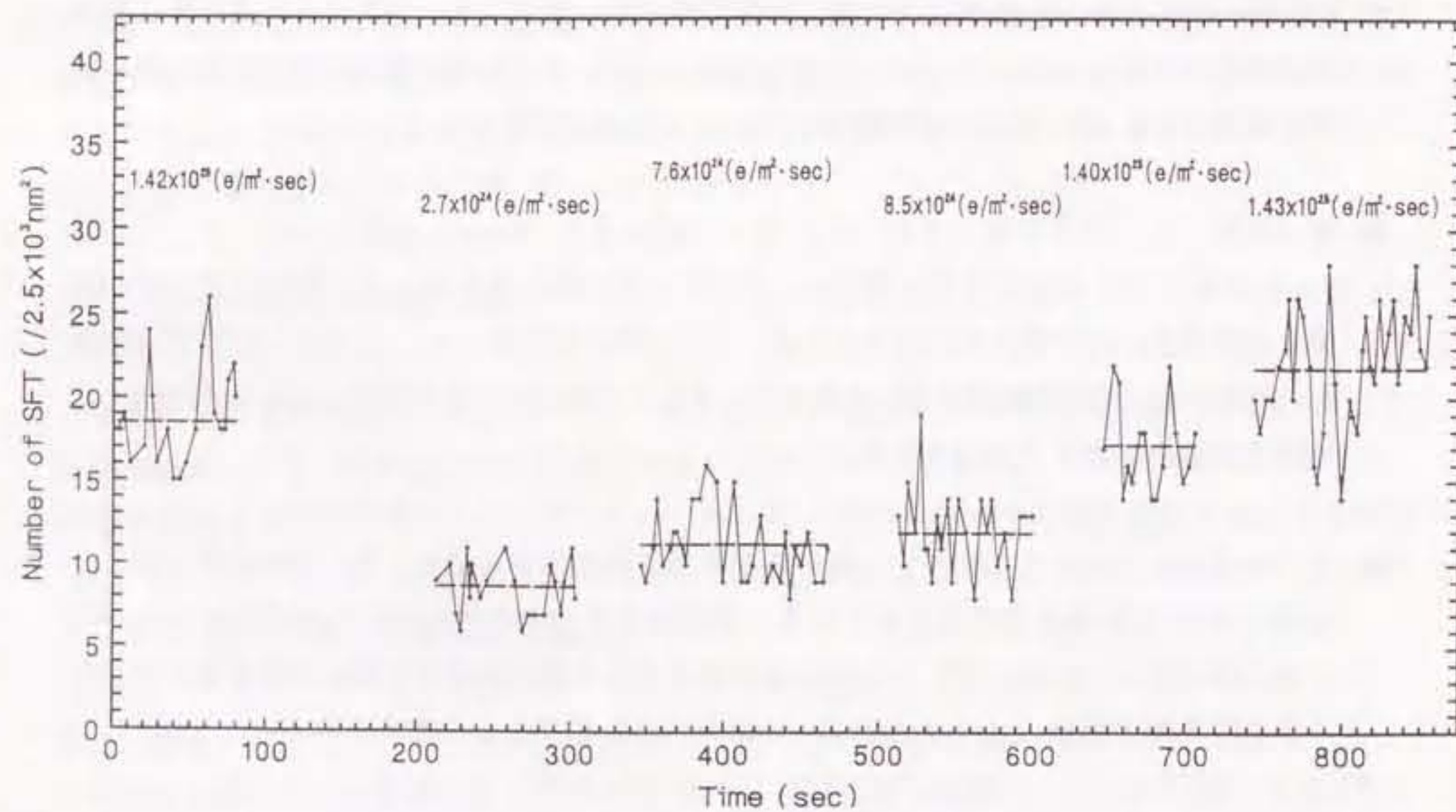


図 3.2. 電子照射下での定常状態における同一視野での SFT 数密度の時間変動 (Cu, 1000 keV, 30 °C)  
電子ビーム電流密度は  $e/m^2 \cdot sec$  の単位で示してある。

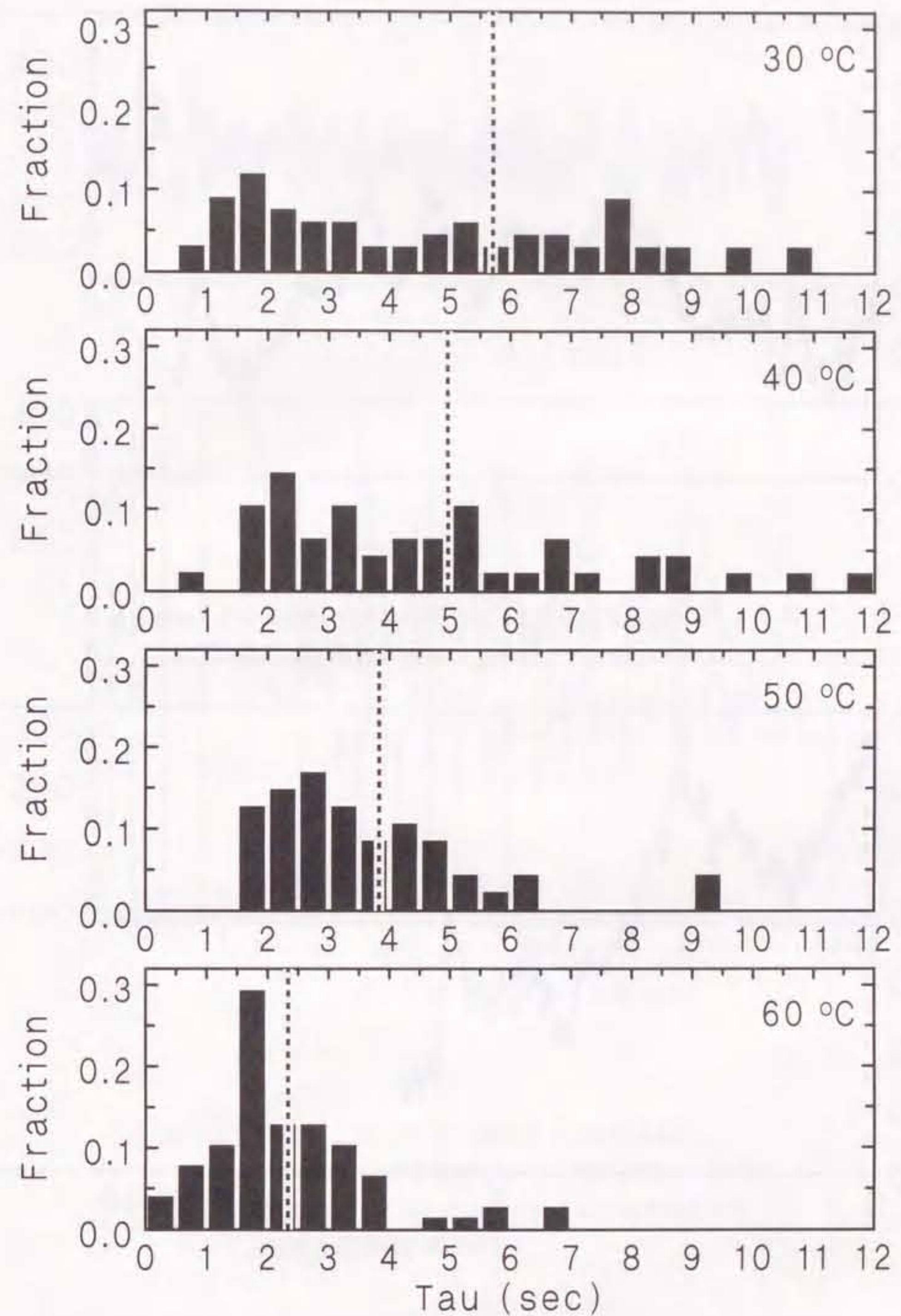


図 3.3. SFT 寿命分布 (Cu, 1000 keV,  $1.0 \times 10^{14} e/m^2 \cdot sec$ )  
平均寿命が点線で示してある。

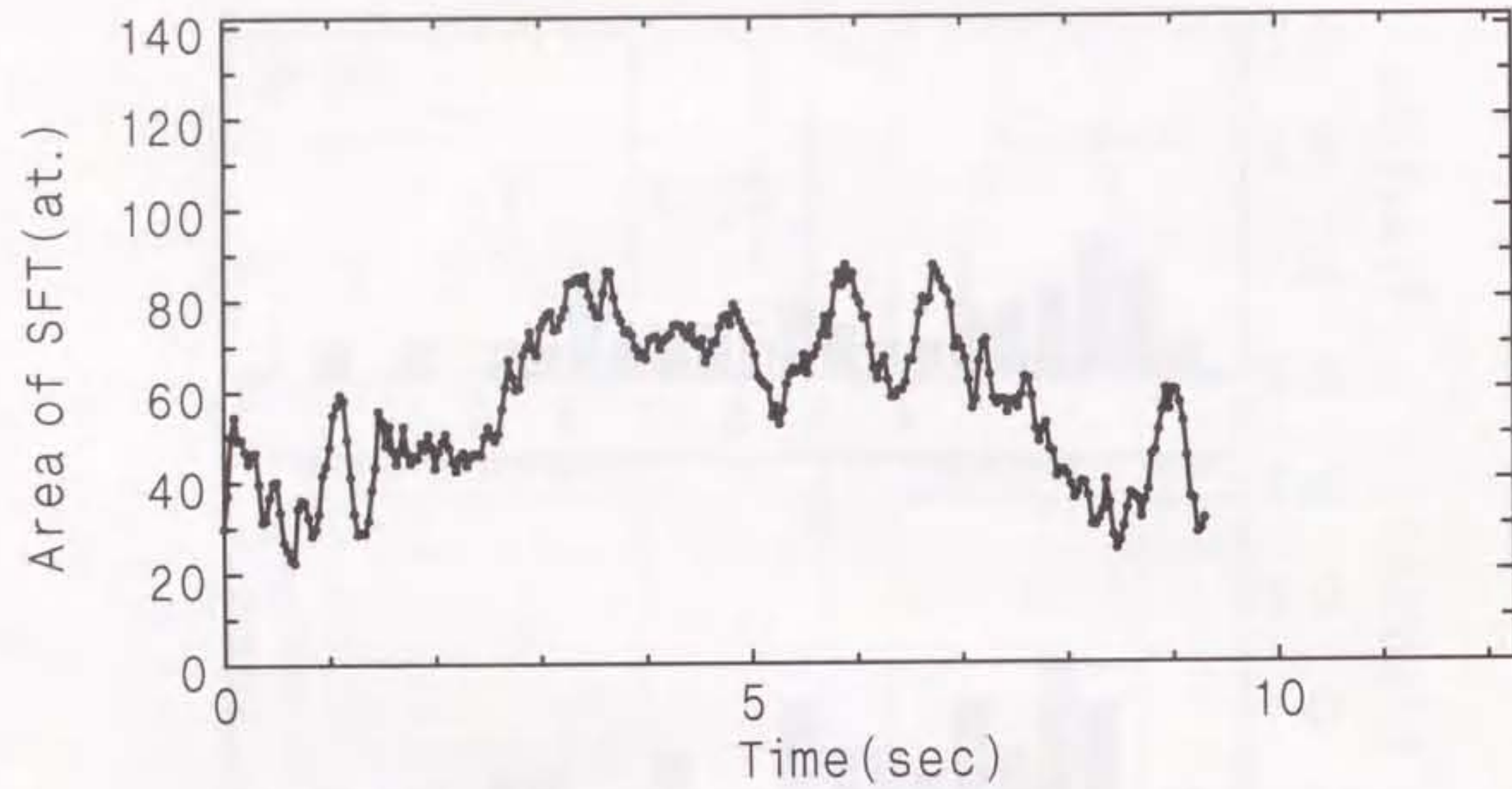


図 3.4. 電子照射下での定常状態における SFT 面積サイズの時間変動  
(Cu, 1000 keV, 30 °C,  $1.4 \times 10^{25}$  e/m<sup>2</sup>·sec)

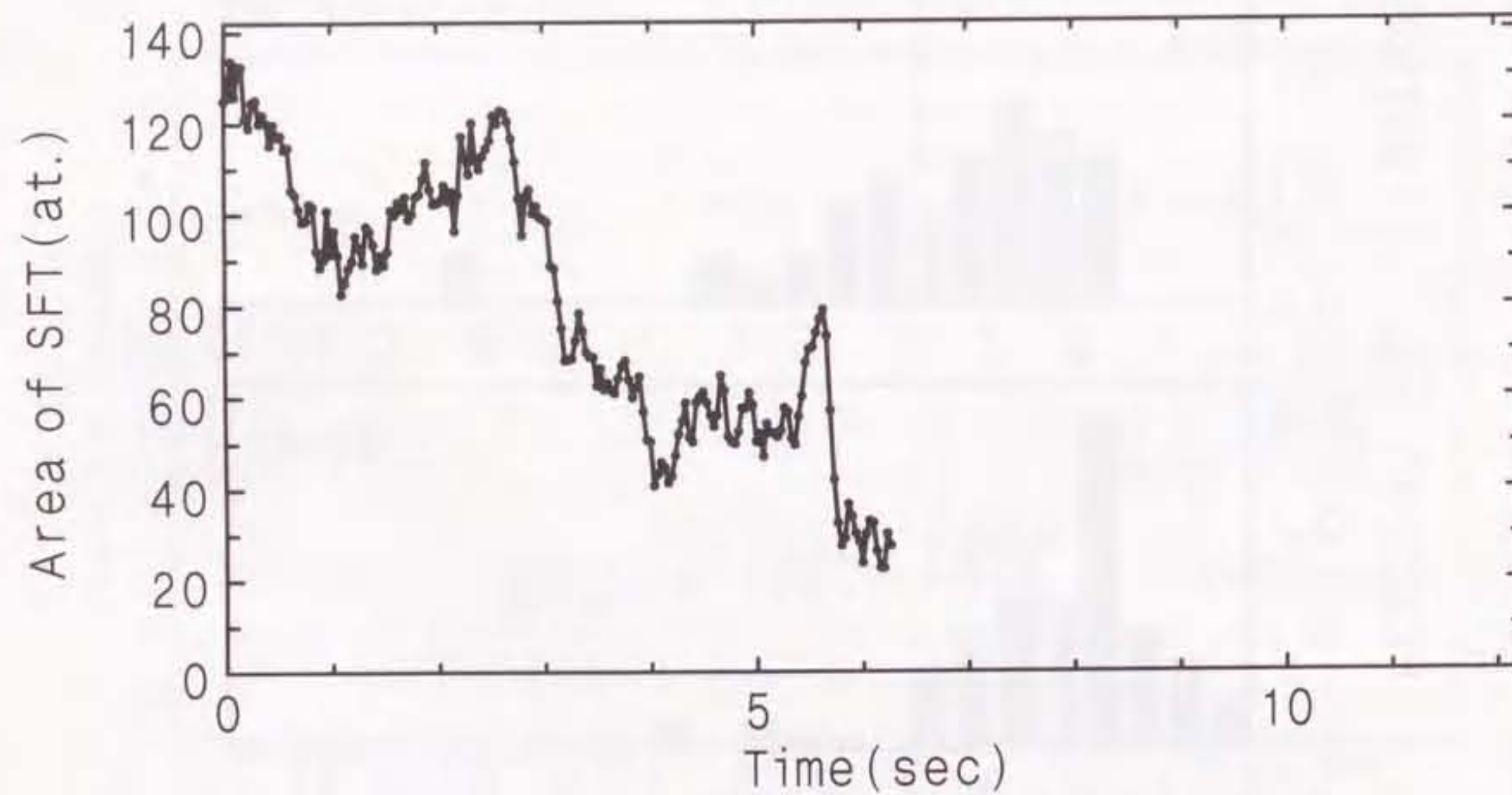


図 3.5. 電子照射下での点欠陥反応遷移状態における SFT 面積サイズの時間変動  
(Cu, 1000 keV, 70 °C,  $1.4 \times 10^{25}$  e/m<sup>2</sup>·sec)

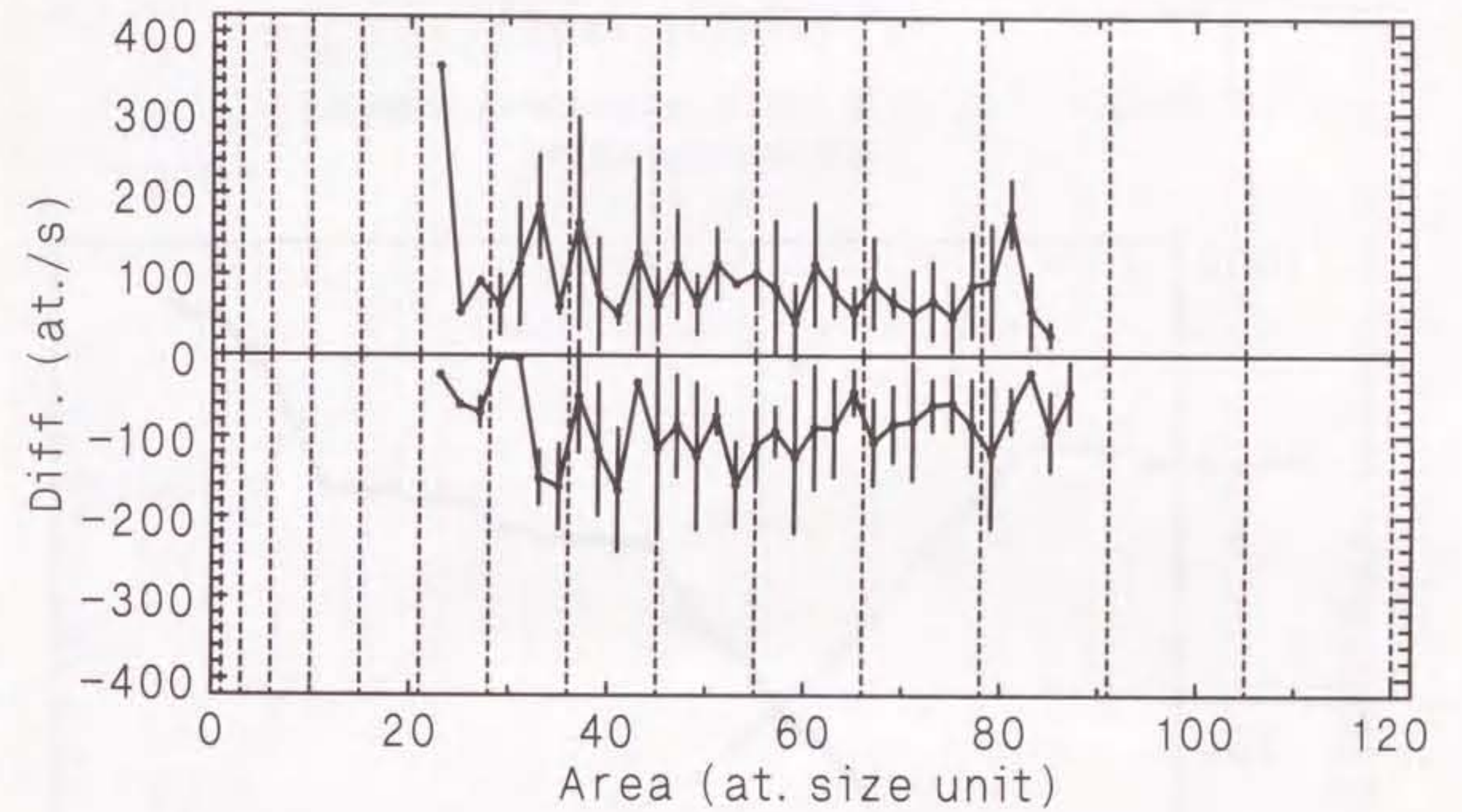
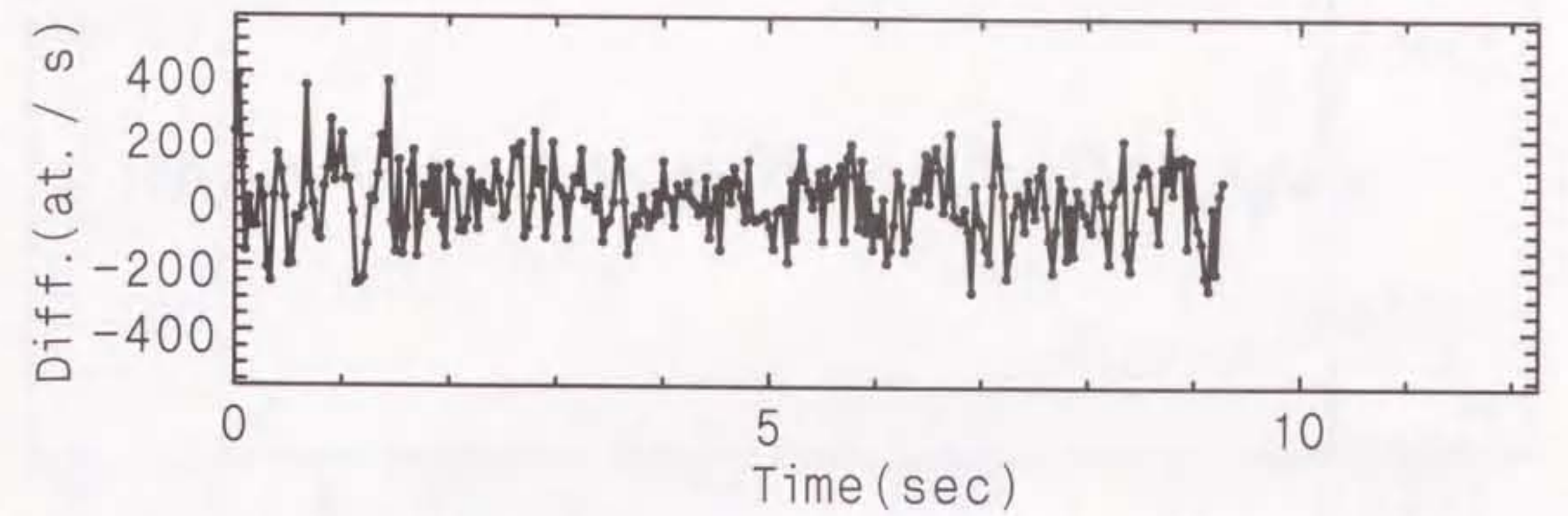


図 3.6. 図 3.4 に示した SFT 面積サイズ時間変動の、  
SFT 面積サイズ時間差分とその SFT 面積サイズ依存  
(点線で示してあるのは長さサイズが原子直径の整  
数倍となる面積サイズ)

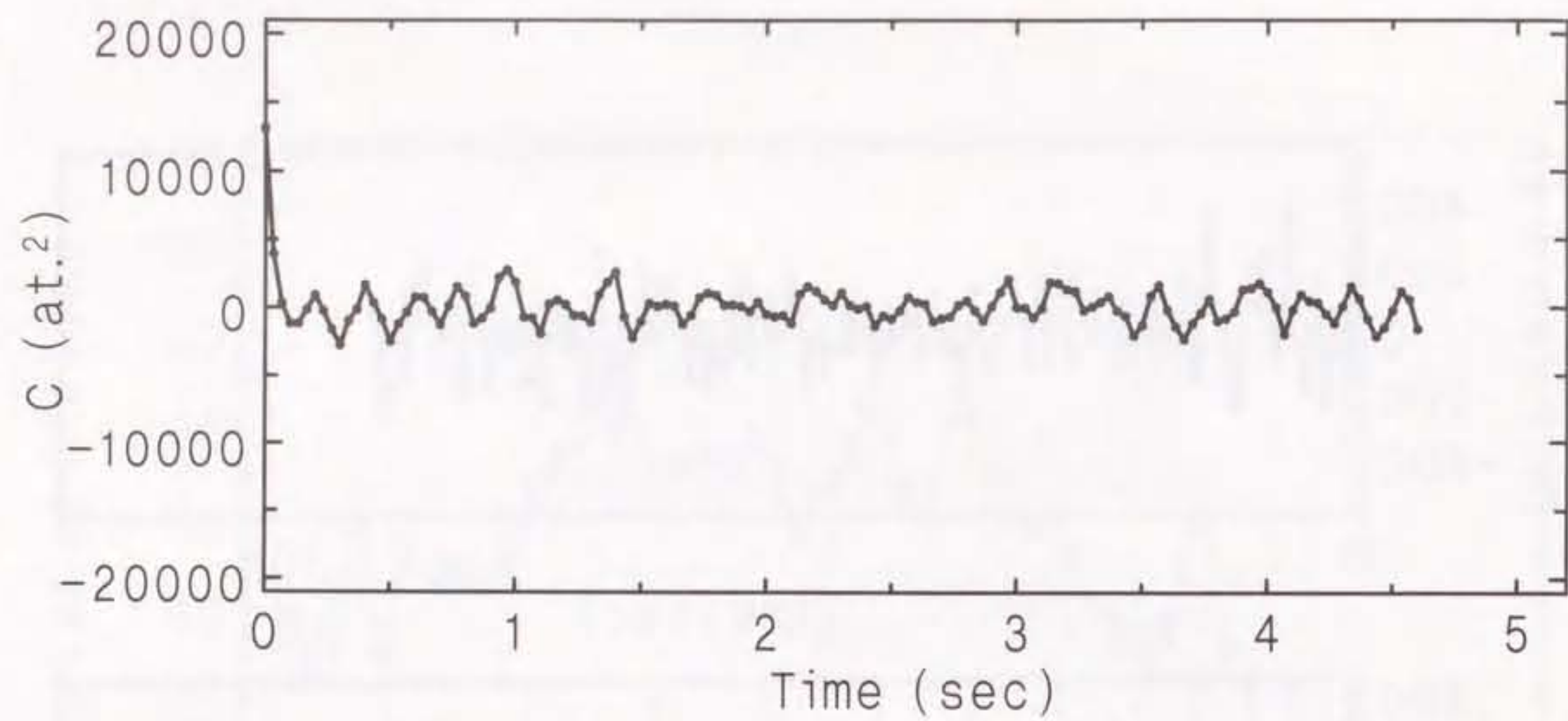


図 3.7. 図 3.6 に示した SFT 面積サイズ時間差分の  
時間変動の自己共分散関数

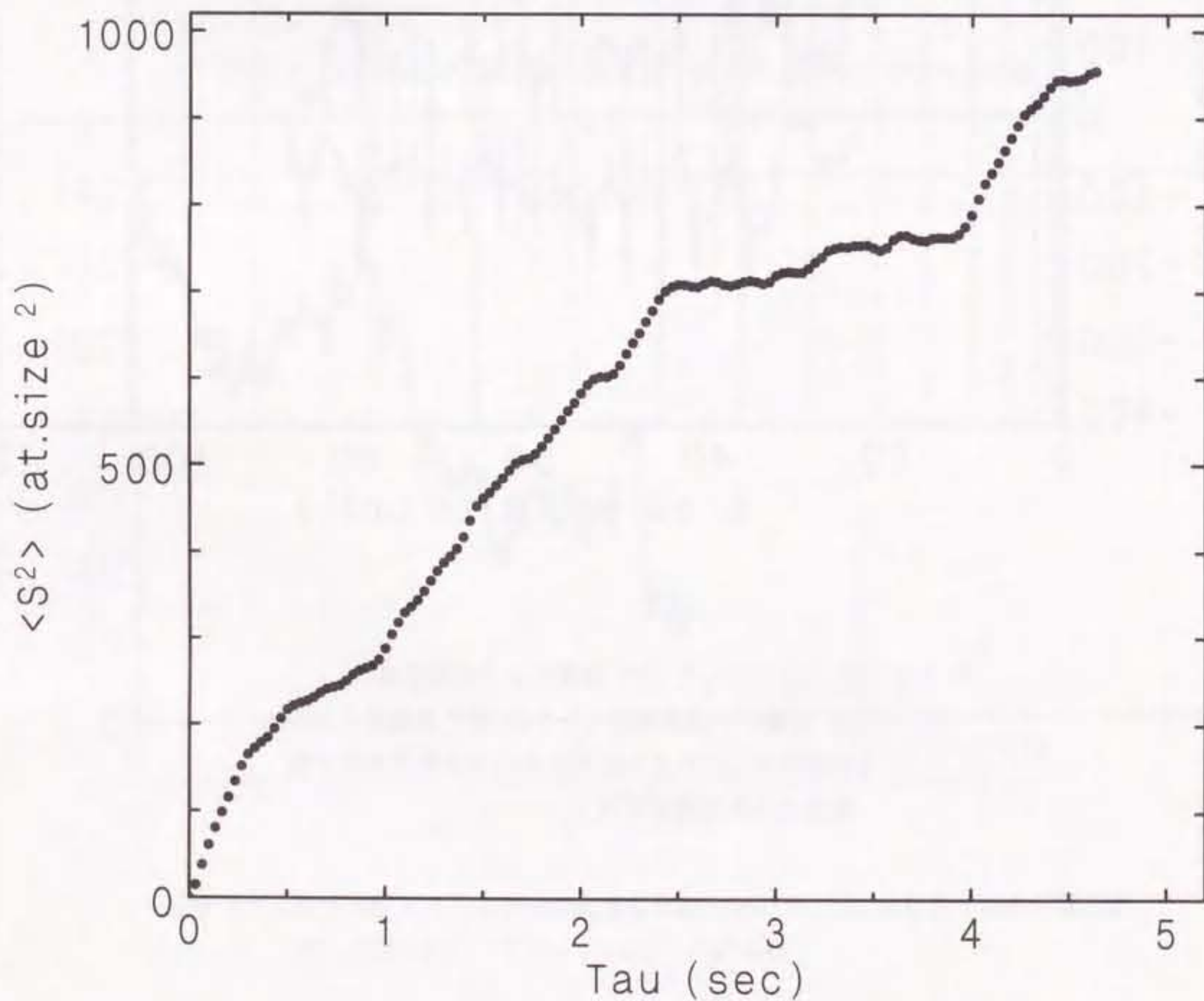


図 3.8. 図 3.4 に示した SFT 面積サイズ時間変動に  
付いての  $\langle S(t)^2 \rangle$  の時間依存

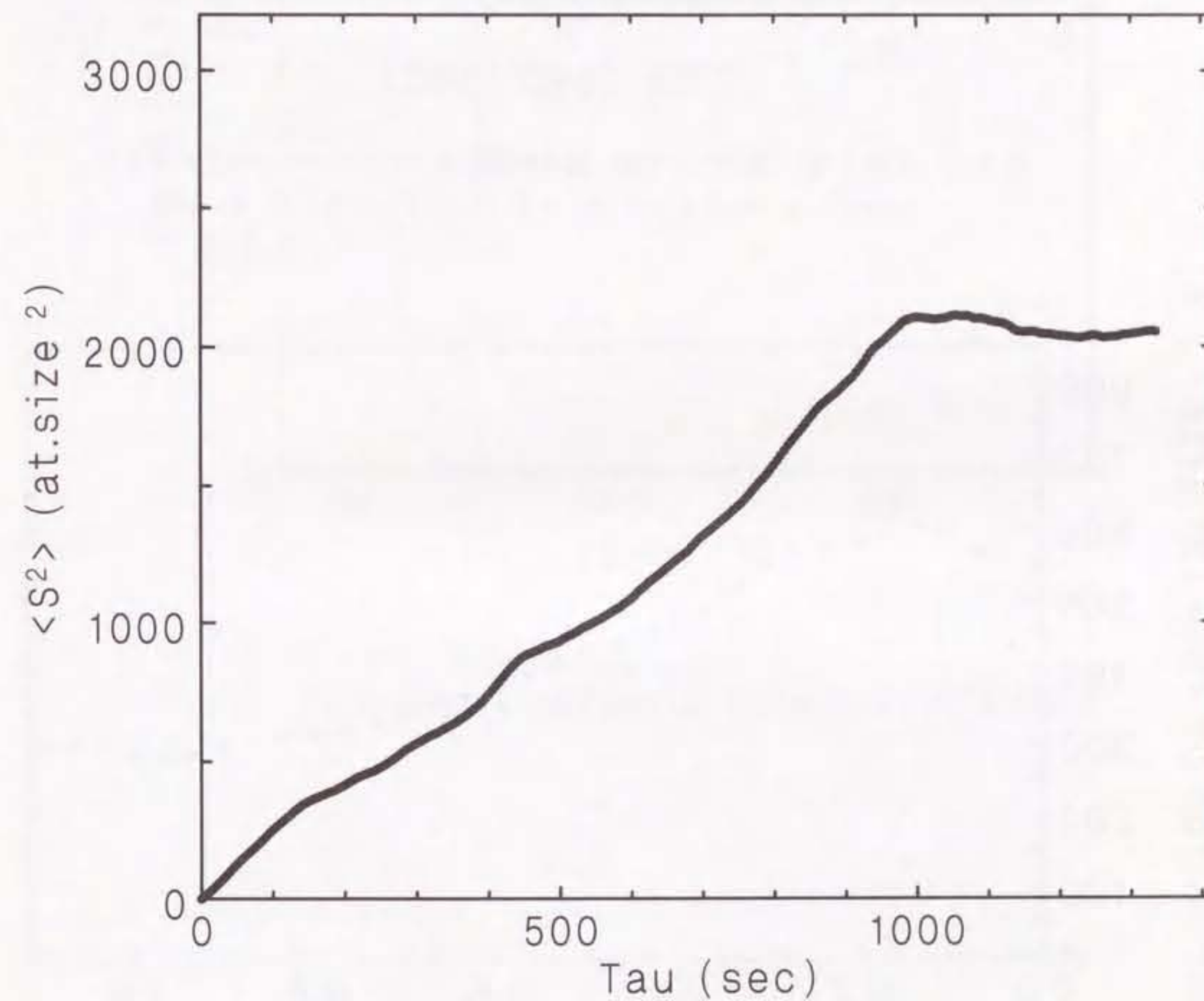
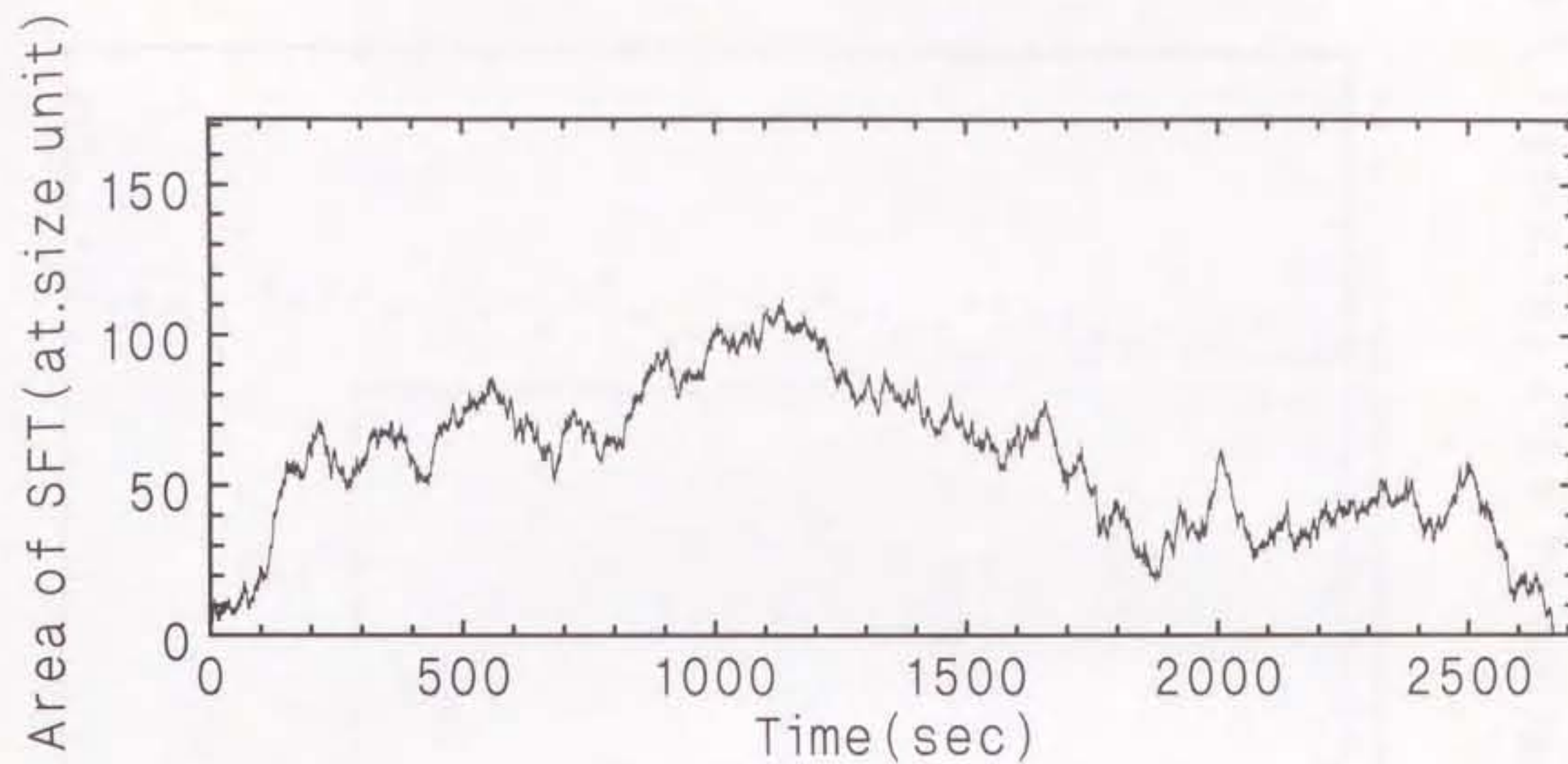


図 3.9. 乱数を用いた SFT の成長・縮小模擬結果と  
この結果に対する  $\langle S(t)^2 \rangle$  の時間依存  
模擬は、 $p = m = 1$  (/sec) としておこなった。

Inclination of  $\langle S^2 \rangle$  (at.size<sup>2</sup> / s)

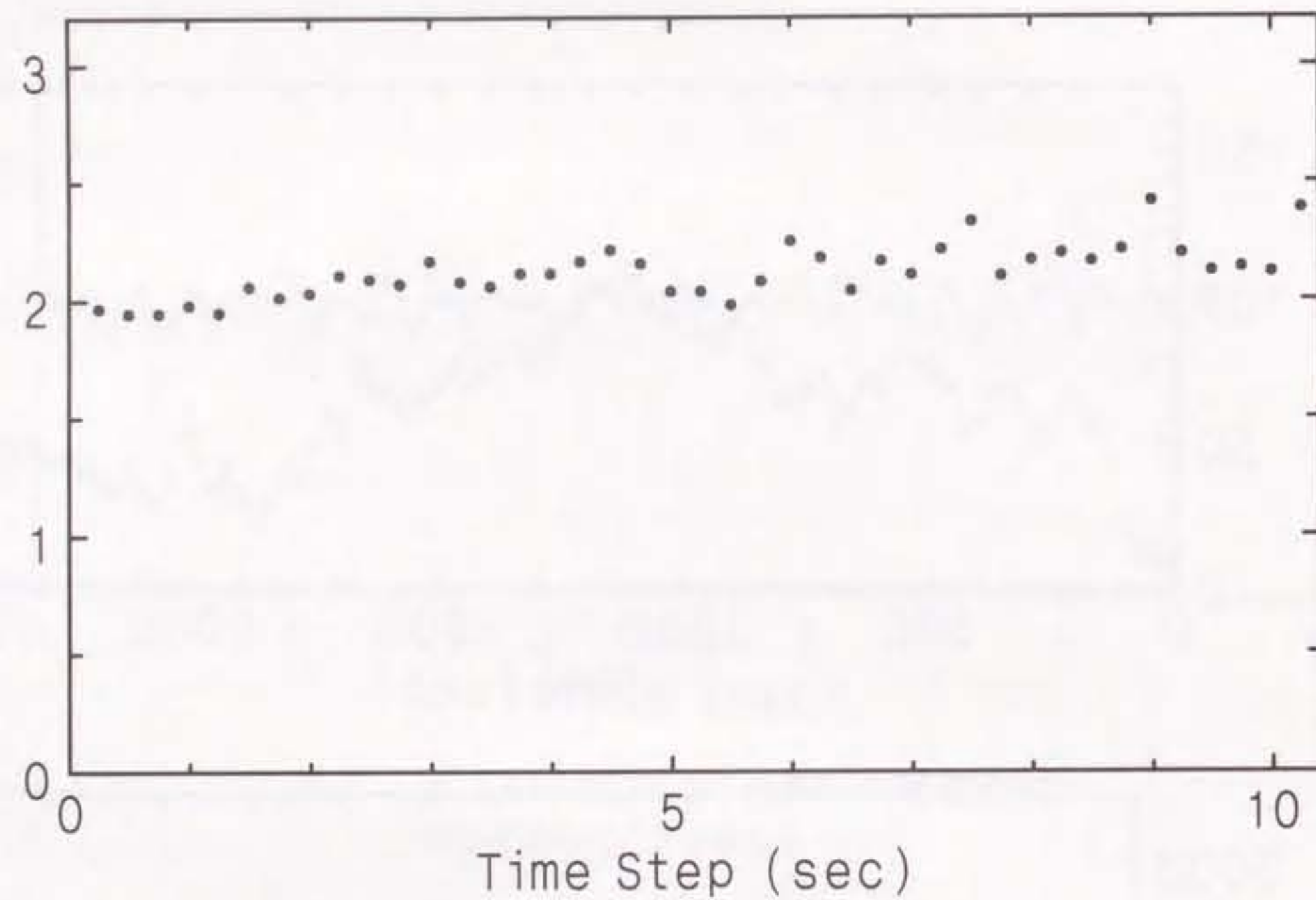


図 3.10. 乱数を用いた SFT の成長・縮小模擬結果 ( $p = m = 1$  /sec) に対する  $\langle S(t)^2 \rangle$  vs.  $t$  の  $t = 0$  での傾き  $\langle S(\Delta t)^2 \rangle / \Delta t$  の  $\Delta t$  依存

Inclination of  $\langle S^2 \rangle$  (at.size<sup>2</sup> / s)

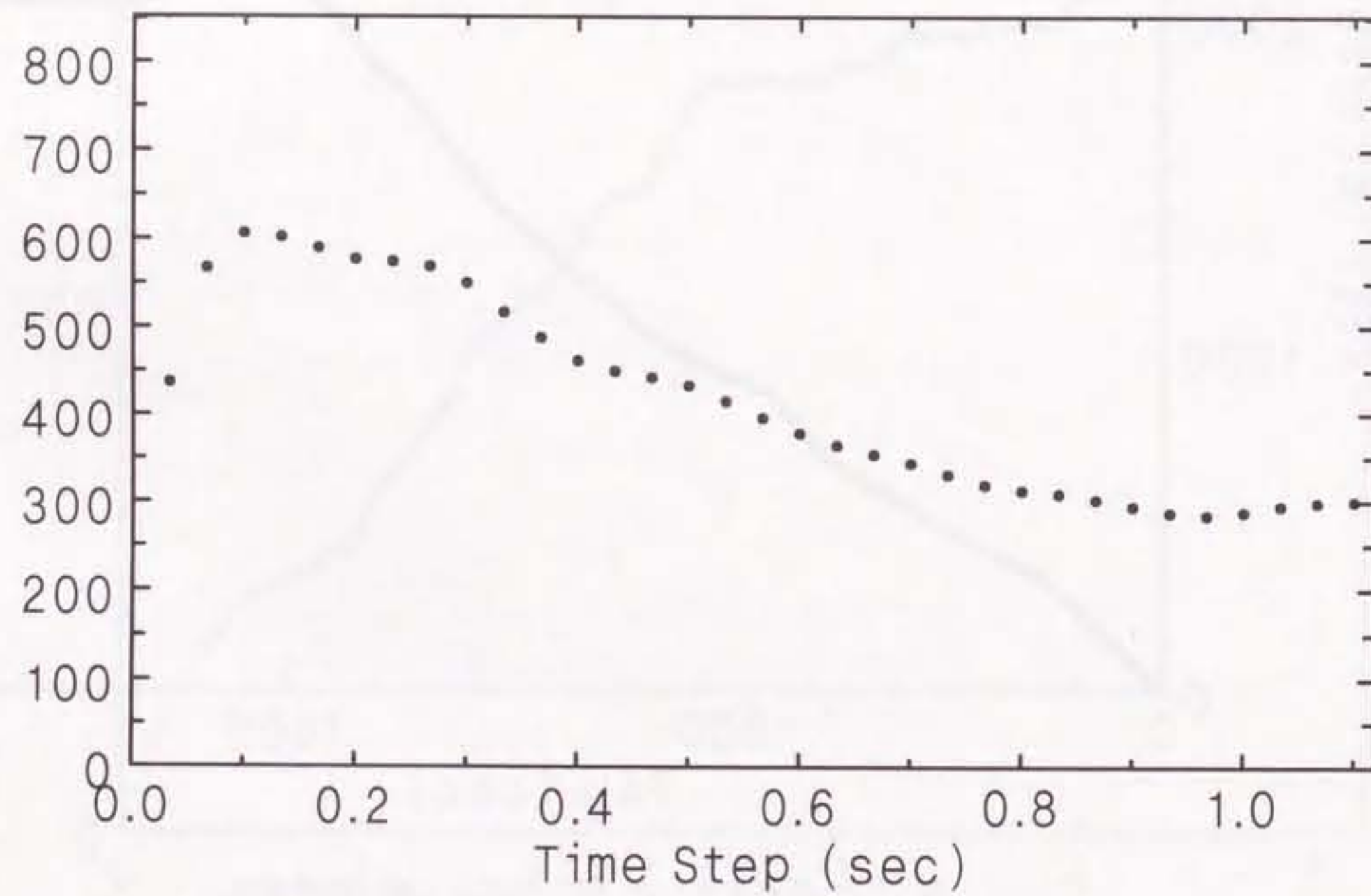


図 3.11. 図 3.4 に示した SFT 面積サイズ時間変動に付いての  $\langle S(t)^2 \rangle$  vs.  $t$  に対する  $t = 0$  での傾き  $\langle S(\Delta t)^2 \rangle / \Delta t$  の  $\Delta t$  依存

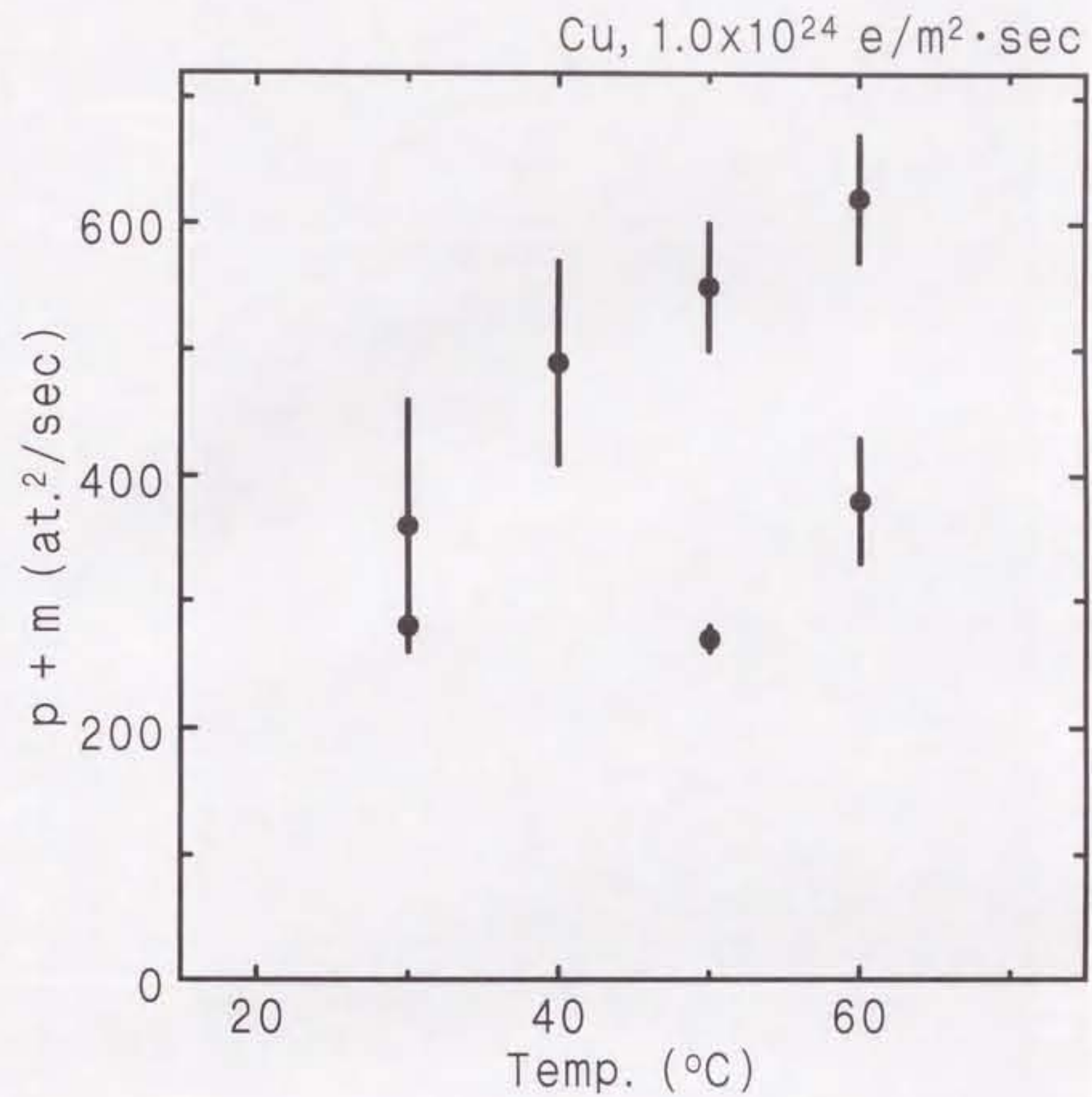


図 3.12.  $p + m$  の温度依存 (Cu, 1000 kV,  $1.0 \times 10^{25}$  e/m<sup>2</sup>·sec)



写真 3.1. 電子照射下での SFT の生成・成長

写真右上が試料の端で、干渉縞に直交して左下にいくほど厚くなっている。

(Cu, 1000 keV, 30 °C,  $2.0 \times 10^{25}$  e/m<sup>2</sup>·sec)

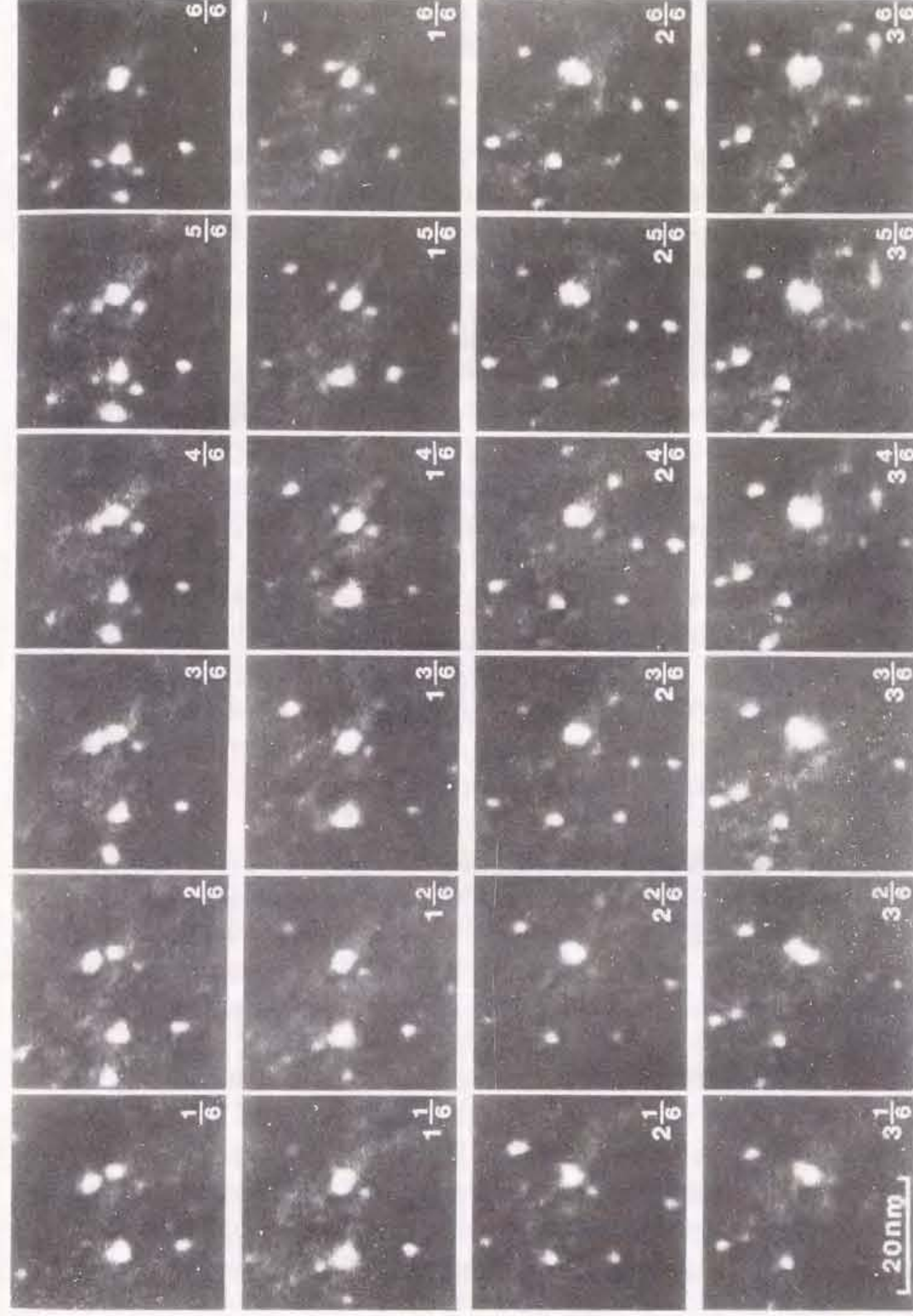


写真 3.2. 電子照射下での定常状態における SFT の発生・成長・縮小・消滅の繰り返し

(Cu, 1000 keV, 30 °C,  $1.4 \times 10^{24}$  e/m<sup>2</sup>·sec)

経過時間が sec の単位で示してある。

## 第4章 電子照射下における転位ループ成長の時間的揺らぎ

### 4.1. 序

本章では、HVEMによる電子照射下での空孔と格子間原子の移動効率が釣り合った定常状態が近似的に成立した状態における格子間原子型 Frank 転位ループの成長の時間的揺らぎの検出と解析をおこなった。固体内反応の揺らぎを検出するのに、転位ループ成長に着目した理由の一つは、ループの定常成長を観察できる温度範囲が前章で述べた SFT の数・サイズ揺らぎのそれに比べて広いということである。もう一つは、ループ成長機構は SFT のそれよりはよく理解されている (Kiritani et al. 1975) ということである。

ここで、Kiritani et al. (1975) の研究結果に付いて簡単に説明しておく。空孔が動ける高温での HVEM による電子照射において、格子間原子型 Frank 転位ループが成長する様子がその場観察された。TEM 写真を使ったループ径の測定によると、定常電子照射下では一定の速さでループ径  $L$  が増大していた。また、ループ径の平均増大速さ  $\dot{L}$  の温度依存関係は、

$$\dot{L} \propto \exp\left(-\frac{E_v^m}{2kT}\right) \quad (4.1)$$

であった。ここで、 $E_v^m$  は空孔の実効的な移動の活性化エネルギー (単空孔だけでなく、複空孔の影響も加味したもの)、 $T$  は絶対温度、 $k$  は Boltzmann 定数である。これらの実験結果は次のように理解された。「ループは格子間原子と空孔を転位のあらゆる場所で等確率で吸収し、その吸収量の差に応じて成長する」とする。このとき、ループを形成するのに費やされた格子間原子数は  $L^2$  に比例し、点欠陥吸収サイト数は  $L$  に比例するため、

$$d(L^2)/dt \propto L(Z_{II}M_I C_I - Z_{VI}M_V C_V) \quad (4.2)$$

の関係が成り立つ。ここで  $Z_{II}$ 、 $Z_{VI}$  は一つの吸収サイト当たりの格子間原子・空孔に対する吸収の経路数である。ここでは、 $Z_{II} > Z_{VI}$  とされた。 $M$  は点欠陥のジャンプ頻度、 $C$  は点欠陥の濃度 ( $V$ ,  $I$  の添え字はそれぞれ空孔、格子間原子についてのパラメータであることを示す) である。式 (4.2) より、

$$\dot{L} \propto Z_{II}M_I C_I - Z_{VI}M_V C_V \quad (4.3)$$

となる。点欠陥のジャンプ頻度と濃度の積  $M_I C_I$ 、 $M_V C_V$  は移動効率と呼ばれるものである。1.2. に示したように、空孔の動ける高温での電子照射による定常状態では、空孔と格子間原子の移動効率は互いに等しく、移動効率は空孔のジャンプ頻度  $M_V$  の 1/2 乗に比例する。よって、このとき  $\dot{L}$  は一定となり、式 (4.1) が成立する。

上記の解析は電子照射下でのループ成長をうまく説明し、このような実験はあらゆる材料に付いておこなわれ、 $E_v^m$  の測定等に用いられてきた。しかし、このような平均的なループの挙動の観察では、原子レベルでの点欠陥-ループ相互作用についての知見は得られなかった。

本章では、より直接的に転位ループ成長過程を観察し、点欠陥の吸収によるループ成長の微視的機構を解明することを目的とした。

### 4.2. 実験手順

(211) 表面を持つ Cu TEM 試料において電子照射により導入した格子間原子型 Frank 転位ループを写真 4.1 に示した。Frank ループは FCC 金属では四つの {111} 面に乗る。Frank ループの TEM 像は積層欠陥とそれを囲む転位から成る。黒白の縞は積層欠陥によるものであり、それを取り囲む線は転位によるものである。縞の間隔は TEM 試料表面に対するループ面の傾き角と、結像に寄与する反射の Bragg 条件からのずれ量により変わる。すなわち、ループ面と試料表面との為す角 (この角を  $\theta$  と定義しておく) が小さいほど、また TEM 観察時の Bragg 条件からのずれ量が小さいほど、積層欠陥による縞の間隔はより幅広になる (Hirsh et al. 1965)。

本実験では、適切な試料表面の結晶方位と回折条件の下での積層欠陥像の利用により、電子照射下でのループ成長をループ周縁でのブライト・スポットの発生と移動という形で観察し、ビデオ記録した。このブライト・スポットは、後述するように「原子ステップ」の像である。本章では、このブライト・スポットの発生と移動に着目した。この現象の観察のための実験条件を以下に説明する。

#### 4.2.1. HVEM による電子照射

HVEM は H-1250ST を使用し、加速電圧は 1000 keV とした。電子照射・その場観察のための試料としては Cu を選んだ。その理由の一つは Cu においては点欠陥の性質がよく知られていること、もう一つは Cu における電子照射誘起転位ループは写真 4.1 に見られるように角張った形をしているということである。Cu におけるループは通常 6 角形であり、4 角形や 3 角形等のこともある。また、ループを囲む転位線は  $\langle 110 \rangle$  方向に全て沿っている。後述するように、ループが角張った形状をしていることはブライト・ステップ観察のための必要条件である。

TEM 観察の対象とするループは、約 150 °C でループ同士が干渉しないよう、まばらに導入した。このような高温でのループ導入によって、ループ付近での SFT の形成を避けることができる。また、鮮明なループ像が得られるような厚すぎない領域にループを形成するため、収束レンズ絞りを外して、高照射強度 ( $10^{21}$  e/m<sup>2</sup>·sec) で導入した。

電子照射下でのループ成長のその場観察をする際は、像質を損ねない限度内での強い照射強度 ( $1 \times 10^{21} \sim 5 \times 10^{24}$  e/m<sup>2</sup>·sec) の電子ビームを用いた。また実験は、ループに対するほかの欠陥の影響を除くため、SFT がループ付近に形成されなくなる温度 (140 °C 程度) から、大きな成長



速さを持つループの特定の 1 部分を TEM の試料微動装置による試料の機械的移動によりビデオカメラ・フレームに保持し得る限界の高温 (220 °C 程度) 迄の温度範囲でおこなった。この照射条件では、電子照射開始後、格子間原子と空孔の移動効率が釣り合った定常状態が瞬時に実現すると考えられる (Kiritani et al. 1975)。

#### 4.2.2. 適切な結晶方位と結像条件

原子ステップの発生・移動をブライツ・スポットの発生・移動として観察するための条件を説明する。ここで制御の対象となるのはループの試料内での位置関係と観察時の回折条件である。

まず第 1 に、積層欠陥による縞に対しほとんど平行であるループ辺が存在する必要がある。これは、縞に対し大きな角でループ辺が交わっているならば、現象を観察できる時間が極めて短くなってしまふからである。ループ辺は  $\langle 110 \rangle$  方向に平行であるので、試料表面は  $\langle 110 \rangle$  晶帯軸の晶帯面に属していなければならない。加えて、角  $\theta$  が小さ過ぎてはならない。 $\theta$  が小さ過ぎる場合、縞の間隔は広過ぎる状態になり、ブライツ・スポット像が高コントラストで得られなくなるためである。加えて、 $\theta$  は大き過ぎてもならない。 $\theta$  が大き過ぎる場合、ループ成長に伴い試料表面付近にループ辺は直ちに到達する。このとき、試料表面と競合してループは点欠陥を吸収することになるため、点欠陥のループへの供給が減り、ループ成長が鈍ることになるからである。

このような幾何学的制約の下において、経験上、微細構造変化を観察するのに適しているとされる反射の一つ  $g = 111$  を選ぶことができる。この場合、試料表面の結晶方位は  $\{211\}$  面付近となる。このとき、ブライツ・スポットは四つの異なる  $\{111\}$  面に乗っているもののうち、最も幅広の縞を持つループの縞に平行な辺において観察される。

観察法としては、ループ辺における微細歪の検出のため弱ビーム暗視野法を用いた。写真 4.2 は  $g = 111$  に付いての Bragg 条件からの 3 種類のずれ  $n$  におけるそれぞれのループ像を示したものである。 $n$  が小さ過ぎる場合、ブライツ・スポットの背景像に対する明るさの違いは小さくなる。これに対し、 $n$  が大き過ぎる場合は像全体の明るさが低下する。よって、 $n \sim 11$  程度とした。この条件下で、ブライツ・スポットの発生・移動は試料厚さ約 150 nm 以下の領域で観察された。

観察した像はビデオ記録した (取り込み時間間隔: 1/30 sec)。また、試料から TEM フィルムへの観察倍率は  $50 \times 10^4 \sim 100 \times 10^4$  倍とした。

### 4.3. 実験結果

#### 4.3.1. 原子ステップの発生と移動の検出

上記の電子照射・観察条件において、ループ成長中にループ縁でのブライツ・スポットの発

生・移動を観察することができた。写真 4.3 はループの 1 角を拡大して示すもので、本写真においてループ縁におけるブライツ・スポットの動的挙動が現れている。組写真におけるそれぞれの小写真は 0.1 sec 毎にビデオ画像より抽出したものである。写真に示されているように、ブライツ・スポットは通常ループ角において発生し、向かいの角に向かって辺上を移動していった。ブライツ・スポットが辺上を 1 回走過すると、ループは 1 原子層分だけ成長した。実例を挙げておこう。試料から TEM フィルムへの倍率が  $100 \times 10^4$  倍で、ビデオ像からデジタル変換された画像において、試料での  $0.14 \text{ nm} \times 0.14 \text{ nm}$  の大きさに 1 画素が対応するとき (画像のデジタル化にあたっては、第 3 章で使用した装置と同じものを使用した (3.2.2. 参照))、4 回のブライツ・スポットの走過で、走過された辺は  $0.86 \text{ nm}$  厚くなった。ここで、本観察におけるループの結晶学的配向を考慮すると、 $[110]$  ループ辺に垂直な方向に 4 原子層分ループサイズが増大したことに対応するループ辺の厚みの増大は  $0.83 \text{ nm}$  と見込まれる。よって、両者は実験誤差を考慮すると一致しているといえる。すなわち、ループ辺でのブライツ・スポット 1 回の走過は 1 原子層分のループ成長をもたらすのである。よって、このブライツ・スポットの成因がループ成長を司っていると考えられる。以降このブライツ・スポットの成因を後述するように結晶成長理論になぞらえて、原子ステップと称することにする。

#### 4.3.2. 原子ステップ発生頻度

原子ステップ発生の機構に関する情報を得るために、同一ループの同一角での原子ステップ発生時刻を計測した。ここで、原子ステップの発生時刻の測定はビデオ (AG-7355, Panasonic 社製) を用いて、ビデオ・フレームのコマ送り・フレームカウント (1/30 sec 単位) の読み取りによりおこなった。図 4.1 は、同一照射強度での四つの温度における同一ループの同一角での原子ステップの発生頻度の時間変動を示す。ここで、棒線は、その立っている時刻に原子ステップが発生したことを示し、その高さは原子ステップの発生頻度  $1/\tau$  を表す。これは、その原子ステップの発生時刻と一つ前の原子ステップの発生時刻の間隔  $\tau$  の逆数として定義したものである。ただし、下向きの線は、向かいの角で発生した原子ステップが、着目している角の方へ移動してきてビデオ・フレーム内に出現した時刻を表すものである (ビデオ・フレームには一つのループ角しか通常おさまらないため、向かいの角におけるステップ発生時刻は正確には知ることができない)。図 4.1 には、原子ステップが長い間発生していない期間が見られるが、これはステップの周りの像コントラストがループ成長と共に周期的に変化するために、ステップが観察できなかった期間である (実際には、この期間にもステップ発生は起こっていると考えられる)。図 4.1 から、同一照射条件下においてさえ、同じ間隔で原子ステップの発生は起こるのではなく、発生間隔には揺らぎがあることがわかる。また、より高い温度において、棒線の高さ  $1/\tau$  は平均としてより大きくなる、すなわち原子ステップ発生頻度がより大きくなることがわかる。

なお、ここで述べた角での原子ステップ発生のカウントはループ辺での原子ステップの移動

速度の測定や第3章で述べた SFT サイズの計測に比して、より計測誤差の少ない確実な方法である。これは、そのようなカウントには1か0かの判断のみが必要であるからである。

原子ステップの移動速さも発生頻度と同様に一定ではなく、揺らぎを伴う様子が観察された。極端な場合は一時的なステップの逆戻りも観察された。原子ステップの移動は平均としては、より高温ではより速くなった。格子間原子吸収速さで考えると、原子ステップ移動速さは原子ステップ発生頻度の約500倍であった。一つの例として、155°Cでの電子照射で原子ステップ発生頻度が  $1/\tau=0.74\pm 0.41$  (/sec) のとき、ステップ移動速さは  $99\pm 43$  nm/secであった。これは1sec当たり  $400\pm 170$  原子距離(原子ステップの吸収サイトにおいて吸収された格子間原子数)の移動に対応し、原子ステップ位置における格子間原子吸収頻度はループ角における吸収頻度の  $540\pm 380$  倍大きいことになる。

#### 4.4. 解析と考察

##### 4.4.1. ループ成長の原子モデル

観察結果を踏まえて、図4.2に示したようなループ成長の新しいモデルを提案したい。本図は(111)面に乗ったループを[111]方向より眺めたものであり、図における黒丸は格子間原子を、白丸は空孔を表し、格子間原子の集合体は格子間原子型 Frank 転位ループの1部分を表す。ループ角における格子間原子の優先的な吸収により1原子高さのステップが形成され、ステップが格子間原子を吸収することによりステップは向かいの角へ向かい移動する。また、この原子ステップが辺上を1回走過すると、ループは1原子層分成長する。この原子ステップは観察されたブライツ・スポットに対応するものである。ステップの速い移動によるループ成長は結晶成長のBCF(BCF: Burton, Cabrera and Frank)モデル(大川1977)で説明されている沿面成長(lateral growth)と同一の原理に基づくと考えられる。ループ角での原子ステップの発生は直ちに理解できることではない。これについては後に考察結果を述べる。また、角における原子ステップ発生頻度に比べて原子ステップ位置における格子間原子の吸収頻度の方が大きいのは、ループ角は凸構造であり格子間原子との接触部分が小さいため吸着された格子間原子との結合が弱いに対して、原子ステップは凹構造であり格子間原子との接触部分が大きいため吸着された格子間原子との結合が強いことに起因すると考えられる。

上述したようなループの成長機構は、従来のループ成長機構と矛盾するものである。それにもかかわらず、従来のループ成長モデルが4.1.に挙げた実験結果を説明できた原因について考察した。従来、ループは、ループを形成する転位の全ての原子サイトで点欠陥を吸収することによって成長すると考えられていた。この仮定の下では、4.1.節で説明したように、定常電子照射による定常状態ではループの点欠陥吸収サイト数が一定速さで増大するためにループ径は一定速さで増大する。これに対し、本観察結果において、一旦発生したステップの移動速さは大きいことから、ループ成長速さはステップ発生に律速されていることが明らかになった。

つまり、原子ステップ発生サイト数の不変性がループ径の増大速さを一定に保っていたのであるといえよう。

なお、ループ周縁が平坦でない円いループにおいてはこのような原子ステップの観察は困難であると思われる。なぜなら、円いループの周縁は元々原子レベルでの凹凸のある構造となっており、転位の全ての原子サイトが格子間原子を吸収する可能性をほぼ等しく有していると考えられるからである。ただし、転位が円形を保つために、吸着された格子間原子の転位上での拡散(パイプ拡散)は起こるのである。

次に挙げる現象は原子ステップの実在を如実に示す一例であると考えられる。ループが極めて大きく成長したとき、ループ辺が写真4.4に示されているように階段状になることがあった。これは、以下のように原子ステップの存在によって説明できる。まず、ループが成長していったとき、ループ辺が試料表面に近づく。このとき、4.2.2.で前述したように、試料表面付近のループ辺への格子間原子の供給は減少する。そして、途中まで移動してきた原子ステップが、着目した辺におけるある場所で移動できなくなり、次の原子ステップもこの停止場所付近で移動できなくなる。このような過程が複数回繰り返されると、原子ステップが積み重ねられることになる。このような積み重ねが辺上の複数の場所で起これば、ついには写真で示されているような階段が辺上に形成されるであろう。これらの階段の先端においても、原子ステップの発生が起こる様子がまれに観察された。

##### 4.4.2. 原子ステップのTEM像解釈

原子ステップは1原子高さのjogである。このような極めて微細な構造不整が写真4.3.に示されているブライツ・スポットのような高コントラストを生み出し得るのかという問題が原子ステップ周りでの原子配列計算とそのTEM像計算によって既に検討されている(Satoh 1996)。

###### (a) 原子ステップ周りの原子変位計算

原子ステップの付近での原子変位は弾性論で計算することはできないため、原子ステップ周りでの原子配列を計算するには適切な原子間ポテンシャルが必要となる。Finnis and Sinclair (1984)はBCC金属について経験的な多体相互作用ポテンシャルを得るための単純な方法を開発した。それから、Ackland, Tichy, Vitek and Finnis (1987)はその方法をFCC金属に適用することに成功した。ここでは彼らの方法を用いて、原子ステップ周りでの原子変位が計算された。

###### (b) 像計算

与えられた原子配置に対するTEM像計算は動力学的な多波回折理論に基づくコラム近似(Hirsh et al., 1965)によりおこなわれた。図4.3はその計算結果を示すものである。図4.3

(a) は平坦なループ辺の像であり、図 4.3 (b) は原子ステップを持つループ辺の像である。図 4.3 において、それぞれの画素の像強度（濃度値）は黒円の大きさと表されており、最高強度に対する百分率で像強度が 5% 大きくなる毎に円の大きさは段階的に大きく描かれている。図 4.3 より、原子ステップは、平坦なループ辺の同じ部分より数十% 明るくなっていることがわかる。これは、原子ステップが写真 4.3 に示されているようなブライト・スポットとして見え得ることを示唆している。

#### 4.4.3. 原子ステップのループ角での発生要因

原子ステップの発生は、ループの平坦な辺でなく角において起こる様子が観察された。4.4.1. 節で述べたような格子間原子との結合の強さという観点から考えれば、ループの平坦な辺の方が角より格子間原子を吸収しやすいと考えられる。しかし、ループ角での格子間原子の吸収は、ループ角の周りでの歪場による格子間原子に対する強い吸引作用によって起こり得る。弾性論によると連続体中の体積変化率  $\delta V/V$  は、

$$\delta V/V = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} \quad (4.4)$$

で与えられる。ここで、 $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{yy}$ ,  $\epsilon_{zz}$  はそれぞれ (x, y, z) デカルト座標系における歪テンソルの xx, yy, zz 成分である。等方弾性体では、

$$\epsilon_{xx} = (\sigma_{xx} - \nu(\sigma_{yy} + \sigma_{zz}))/E \quad (4.5)$$

等が成立し、

$$\delta V/V = ((1-2\nu)/E)(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (4.6)$$

が成り立つ (Hirth et al. 1982)。ここで、 $\nu$  は Poisson 比、 $E$  は Young 率である。正六角形の格子間原子型 Frank 転位ループの周りでの体積変化率  $\delta V/V$  を式 (4.6.) に基づいて計算した。ここで、ループを形成する曲がった転位周りでの  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{zz}$  は Yoffe (1960) の方法にしたがって計算した。

図 4.4 は、ループ面上での一つの角の周りでの計算結果を示したものである (Kiritani and Yoshida 1973)。図 4.4 には、等体積変化率曲線を描き、 $\delta V/V$  の値を記した。ループの外側には膨張の歪場が形成されており、格子間原子はそれ自体圧縮の歪場を持つため、ループの外側からより膨張した部分へ、すなわち転位部分へ流れ込んでくると考えられる。このとき、格子間原子はこの膨張歪場の勾配に沿って流れを形成する、すなわち、等体積変化率曲線に直交した流線に沿って、流れ込んでくるであろう。図からわかるように、格子間原子がループの外

側から転位のそれぞれの部分に流れ込んでくる体積は、平坦な部分に対するそれより角に対するそれの方が大きい。これらの体積の量的な違いは比較のための転位線セグメントの長さで転位からの影響の及ぶ距離を定義すれば評価することができる。セグメントの長さを 1 原子直径に、影響の及ぶ距離をループサイズと同程度 ( $\sim 100$  nm) と仮定すれば、この体積の比は 10 程度となる。一方、転位近くでのループの外側での歪場の勾配は転位から同距離のところでは角における方が平坦な辺におけるより小さいが、その違いはわずか (比は 0.6 程度) である。すなわち、格子間原子のループへの吸着と吸収は平坦な辺におけるよりも角のような尖った角においてより多く起こると考えられる。この現象は、結晶成長における尖った場所での優先的な粒子の吸収 (Berg 効果) (大川 1977) に似ている。

#### 4.4.4. 原子ステップ発生頻度の温度依存

原子ステップ発生の頻度の照射条件依存の解析は、この現象の機構の解明に役立つと考えられる。ここでは、その温度依存を調べた。

図 4.5 は  $\tau$  の平均値の逆数  $1/\langle\tau\rangle$  の対数を絶対温度の逆数  $1/T$  に対しプロットしたものである。図 4.5 における同一種類の点は同一のループの同一角に対する同一の照射強度での結果であることを表す。  $\log(1/\langle\tau\rangle)$  の  $1/T$  に対する直線関係はステップ発生が熱活性化過程

$$1/\langle\tau\rangle \propto \exp(-E/kT) \quad (4.7)$$

であることを示す。この図から得られた活性化エネルギーは  $E = 0.32 \pm 0.01$  eV であった。このエネルギー値について考察した。空孔の動ける高温での電子照射による定常状態では空孔と格子間原子の移動効率は互いに等しく、移動効率は空孔のジャンプ頻度  $M_v$  の 1/2 乗に比例する (Kiritani et al. 1975)。Cu においては、単空孔の移動の活性化エネルギーは 0.72 eV であるとされている (Balluffi 1978)。ここで得られた活性化エネルギー  $E$  は単空孔の移動の活性化エネルギーの 1/2 値 0.36 eV よりわずかに小さい。これは複空孔による寄与であると考えると、 $2E$  は空孔の実効的な移動の活性化エネルギーに等しいと見なせる。このことは、原子ステップ発生頻度  $1/\tau$  が母相中での点欠陥移動効率に比例することを示唆する。

ここで得られた  $1/\langle\tau\rangle$  の温度依存性は従来のループ成長モデルにおけるループ径増大速さの温度依存性 (4.1) と類似しているが、式 (4.1) は原子ステップ移動が十分速いことのために、巨視的な時間的・空間的スケールでの観測という制限の下で成立したものと考えられる。

#### 4.4.5. 原子ステップ発生揺らぎ

原子ステップ発生間隔とステップ移動速さは、4.3.2. 節で述べたように常に一定ではなく揺らぐ。この揺らぎは、点欠陥吸収サイトに到達して吸収される点欠陥量の揺らぎに由来すると考えられる。点欠陥到達量の時間変動は最も単純にはランダムであると期待される。もしル

成長挙動にランダムネスからのずれがあれば、それからループの点欠陥吸収過程に関する情報が得られるであろう。ここでは、原子ステップ発生の時間変動のランダムネスからのずれを解析した。

#### (a) 原子ステップ発生の時間相関

本実験で得られた原子ステップ発生の時間変動の解析法としてはスペクトル解析は不適である。なぜなら、本実験では 4.3.2. 節で述べたように長期間の連続したステップ発生データを得るのは困難であったからである。そのため、ここでは原子ステップ発生時間間隔  $\tau$  分布を理想的なランダム分布である指数分布  $p(\tau)d\tau = \langle \tau \rangle^{-1} \exp(-\tau/\langle \tau \rangle) d\tau$  (フェラー 1960) と比較することにした。

図 4.6 は、図 4.1 に示したデータから算出した発生時間間隔分布を示すものである。図 4.6 において、黒い長方形は図 4.1 のステップ発生時間変動結果に対する  $\tau$  分布における度数を、網が掛けてある長方形は理想的なランダム分布における度数を表す。また、SDr は実験分布の標準偏差の理想ランダム分布のそれに対する比である。ここで、理想ランダム分布は  $\tau$  に対し単調減少となっているのに対し、実験分布は平均値付近で盛り上がり最濃値を持つ形になっていることがわかる。加えて、分布の幅を示す標準偏差は実験分布におけるものの方が理想的なランダム分布におけるものより小さい。これらの結果によると、原子ステップ発生の時間変動は完全にはランダムでない。原子ステップが発生したとき次のステップは全く確率的にランダムに発生するのではなく、ある待ち時間 (dead time) の後に発生する傾向があるといえる。

#### (b) 原子ステップ発生に要する待ち時間の要因

前節でその存在を明らかにしたステップ発生の待ち時間の要因について考察した。原子ステップがループ角付近に存在するとき、原子ステップ位置での優先的な格子間原子吸収により、ステップ位置への格子間原子の流れが生じ、角の周りで格子間原子が不足するであろう。この場合、原子ステップの発生は原子ステップ発生後のある期間は抑制されると考えられる。

このステップ発生抑制機構の正当性を実験結果から検討した。いま、この抑制期間を原子ステップ発生からそのステップが辺上を走過し終える時間とし、それを移動時間と定義する。図 4.7 は四つの温度での同一ループの同一角における原子ステップ発生の待ち時間と移動時間の関係を示したものである。ここで、待ち時間  $\tau_0$  は  $\tau$  分布から次のように決定した。 $\tau$  分布における度数の総和を 1 にするように分布を基準化すれば、時刻  $\tau = 0$  にステップが発生してから、次のステップが時刻  $\tau + d\tau$  に発生する確率  $f(\tau)d\tau$  が得られる。いま、時刻  $\tau + d\tau$  にステップが発生する確率  $J(\tau)d\tau$  を

$$J(\tau) = 0 \quad (0 \leq \tau < \tau_0)$$

$$= J_0 \quad (\tau_0 \leq \tau) \quad (4.8)$$

と設定した。このとき、

$$f(\tau) = J(\tau) \exp\left(-\int_0^\tau J(t) dt\right) \quad (4.9)$$

であるから、

$$\begin{aligned} f(\tau) &= 0 \quad (0 \leq \tau < \tau_0) \\ &= J_0 \exp(-J_0(\tau - \tau_0)) \quad (\tau_0 \leq \tau) \end{aligned} \quad (4.10)$$

となる。これから

$$\begin{aligned} \langle \tau \rangle &= \tau_0 + 1/J_0 \\ \langle \tau^2 \rangle &= 2(\tau_0^2 + \tau_0/J_0 + 1/J_0^2) \end{aligned} \quad (4.11)$$

が得られる。よって

$$\tau_0 = \langle \tau \rangle - (\langle \tau^2 \rangle - \langle \tau \rangle^2)^{\frac{1}{2}} \quad (4.12)$$

が成り立つ。 $\tau_0$  は、式 (4.12) を用いて決定した。また、ステップ移動時間はステップ移動速さの逆数とループの着目した辺の長さの積である。辺の長さは平均的な値として 100 nm と設定した。図 4.7 を見ると、待ち時間と移動時間はオーダー的には等しいといえる。すなわち、原子ステップの存在によって新しい原子ステップの発生が抑制されるということがいえた。

#### 4.5. 結論

Cu の HVEM による電子照射下での格子間原子型 Frank 転位ループの成長を、特定の条件を満たす試料において、適切な照射・観察条件により、原子ステップの発生・移動として捕らえることができた。それにより以下の結論が得られた。箇条書きで記しておく。

- (211) 付近の試料表面を持つ試料において、4 種類の格子間原子型 Frank 転位ループのうち最も試料表面に平行に近い面に乗っているループにおいて、ブライツ・スポットがその角で発生し向かいの角へ向かって素速く移動する様子が観察された。
- 角ばったループの成長が、原子ステップの角での発生と原子ステップの辺上での移動によ

り進行するというモデルを提唱した。また、このモデルを従来のループ成長モデルと比較検討した。

- ブライト・スポットがループ辺上を 1 回走過するとループ辺は 1 原子層分成長すること、ブライト・スポットの像強度と TEM シミュレーション像とが対応することによりブライト・スポットは「原子ステップ」の像であると結論づけられた。
- 原子ステップの発生は同一の条件での電子照射下においても常に一定の間隔で起こるのではなく揺らぎを伴うことが明らかとなった。また、辺上での原子ステップの移動速度も常に一定ではなく揺らぎを伴うことが明らかとなった。
- 原子ステップの移動速さから算出したステップの格子間原子吸収頻度はループ角でのステップ発生頻度の約 500 倍であった。このことから、一旦発生した原子ステップは素速く移動し、ループの成長は原子ステップの発生に律速されるといえる。
- 原子ステップがループ角で発生するのは、角への格子間原子流入のための見込み体積が平坦な辺へのそれに比して大きいために、格子間原子の流入量が多いことによると考えられる。
- 同一のループの同一の角における同一の照射強度による電子照射での原子ステップ発生時間間隔平均  $\langle \tau \rangle$  の逆数と温度の関係は  $1/\langle \tau \rangle \propto \exp(-E_v^*/2kT)$  となっている。このことから、原子ステップの発生頻度はループ角周りでの点欠陥移動効率を比例的に反映していることがわかった。
- 定常電子照射下での同一ループ角での原子ステップ発生間隔の揺らぎの性質を、実験の発生間隔分布と理想的なランダム間隔分布の比較によって調べた。その結果、原子ステップの発生は時間的に完全にランダムに起こるのではなく、あるステップ発生後ある待ち時間を経て次のステップは発生する傾向があるということが明らかになった。
- 原子ステップ発生の待ち時間は、ループ角の付近に原子ステップが存在する期間は原子ステップが格子間原子を優先的に吸収し、ステップ位置への格子間原子の流れが生じるためループ角の周りで格子間原子が不足することによって生じると考えられる。すなわち、ステップが存在する期間がステップ発生の待ち時間に相当すると結論できる。

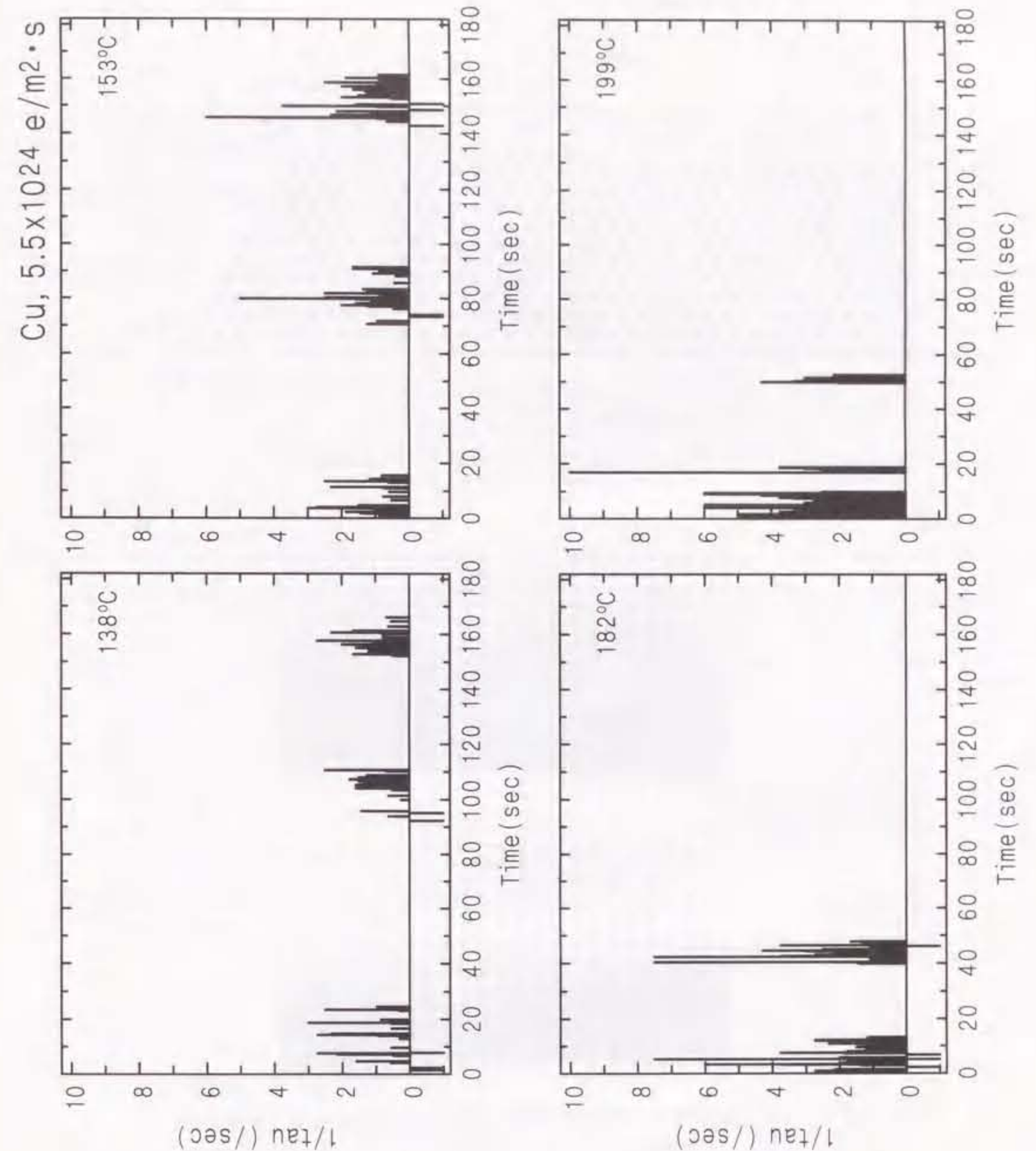


図 4.1. Cu 中のループの同一の角における複数の温度での原子ステップ発生頻度の時間変動 (1000 keV,  $5.5 \times 10^{24}$  e/m<sup>2</sup>·sec) それぞれの原子ステップ発生頻度  $1/\tau$  は、着目したステップの発生時刻と前回のステップ発生時刻との間隔  $\tau$  の逆数として定義される。下向きの線はビデオ・フレームに向かいの角側から移動してきたステップが出現したことを示す。

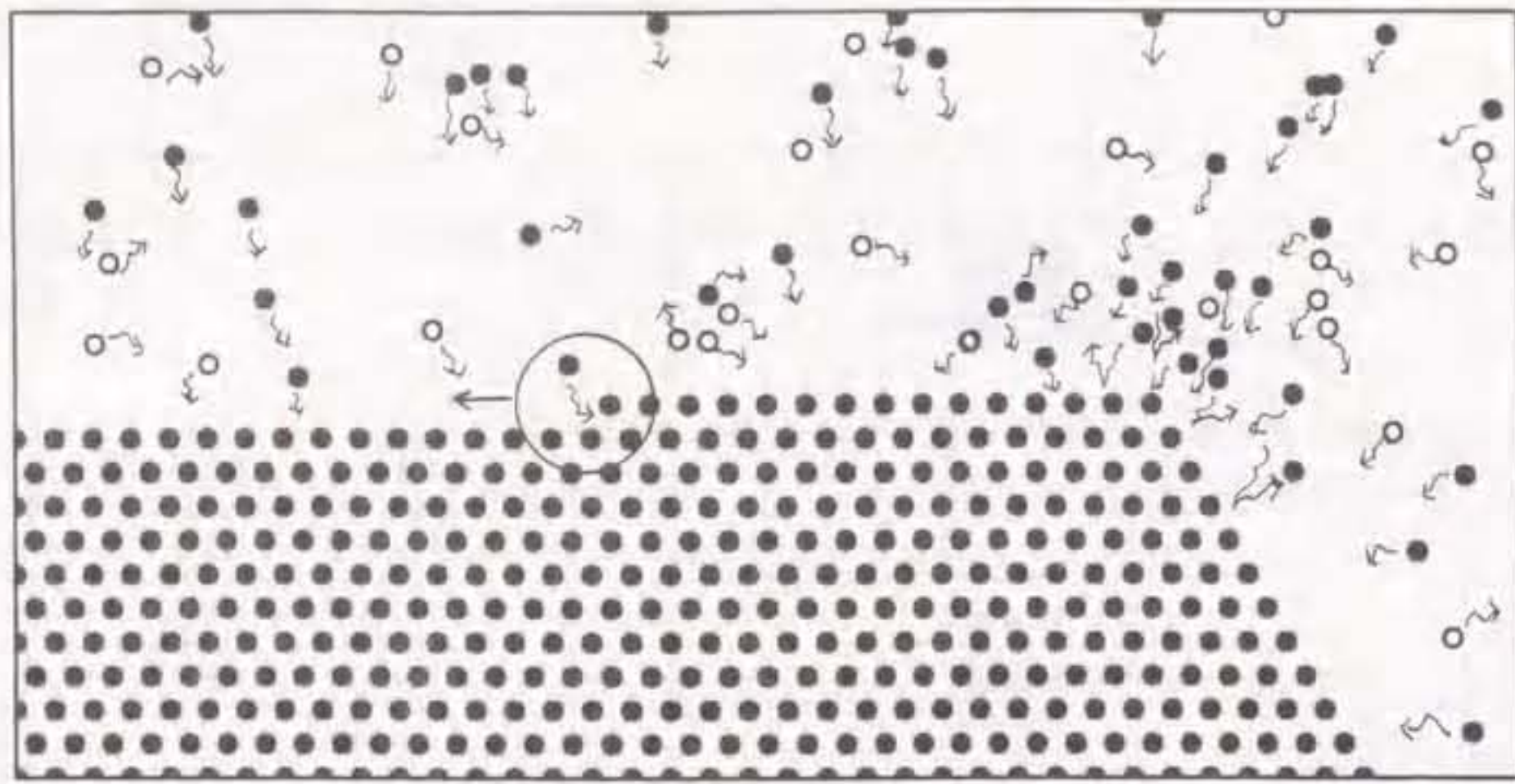


図 4.2. 格子間原子型 Frank 転位ループにおける原子ステップの概念図  
 黒丸は格子間原子を、白丸は空孔を示す。  
 円で囲まれた領域内の jog が原子ステップである。

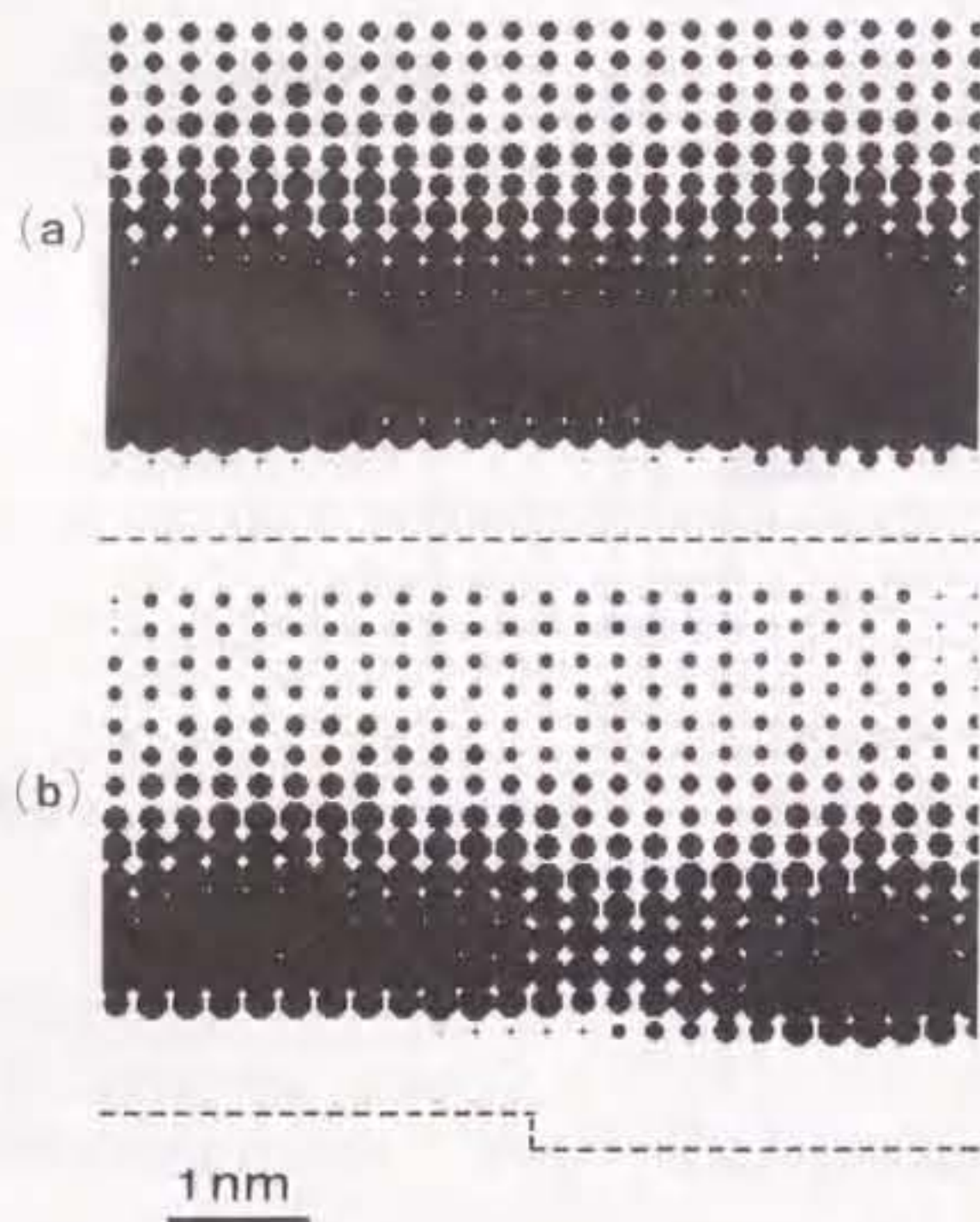


図 4.3. Cu における格子間原子型 Frank 転位ループの TEM シミュレーション像 (Sato 1996)

(a) 原子ステップを持たない平坦な辺を持つループ

(b) 一つの原子ステップを持つループ

(原子配列は Ackland potential により計算された。

TEM 像計算は多波の動力学回折理論に基づくコラム近似により計算された。)

黒円の大きさはそれぞれの画素の強度を表し、強度が 5% 増す毎に段階的に大きくなっている。

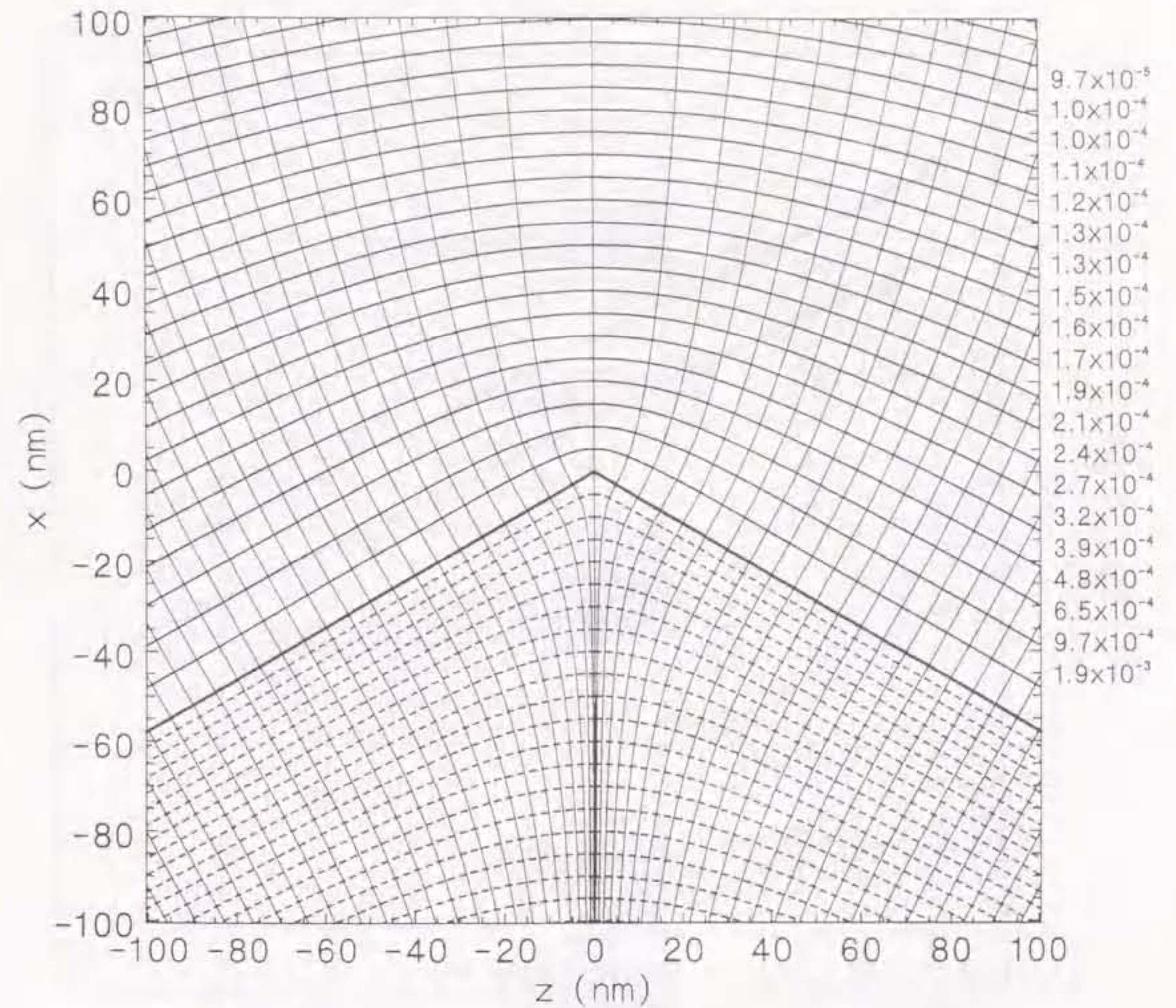


図 4.4. Cu 中での正 6 角形の格子間原子型 Frank 転位ループのループ面上における角の周りでの膨張歪場  
 等体積変化率曲線を描き、体積変化率の大きさ  $\delta V/V$  を記した。またこれらの曲線に垂直に交わるように流線が描いてある。

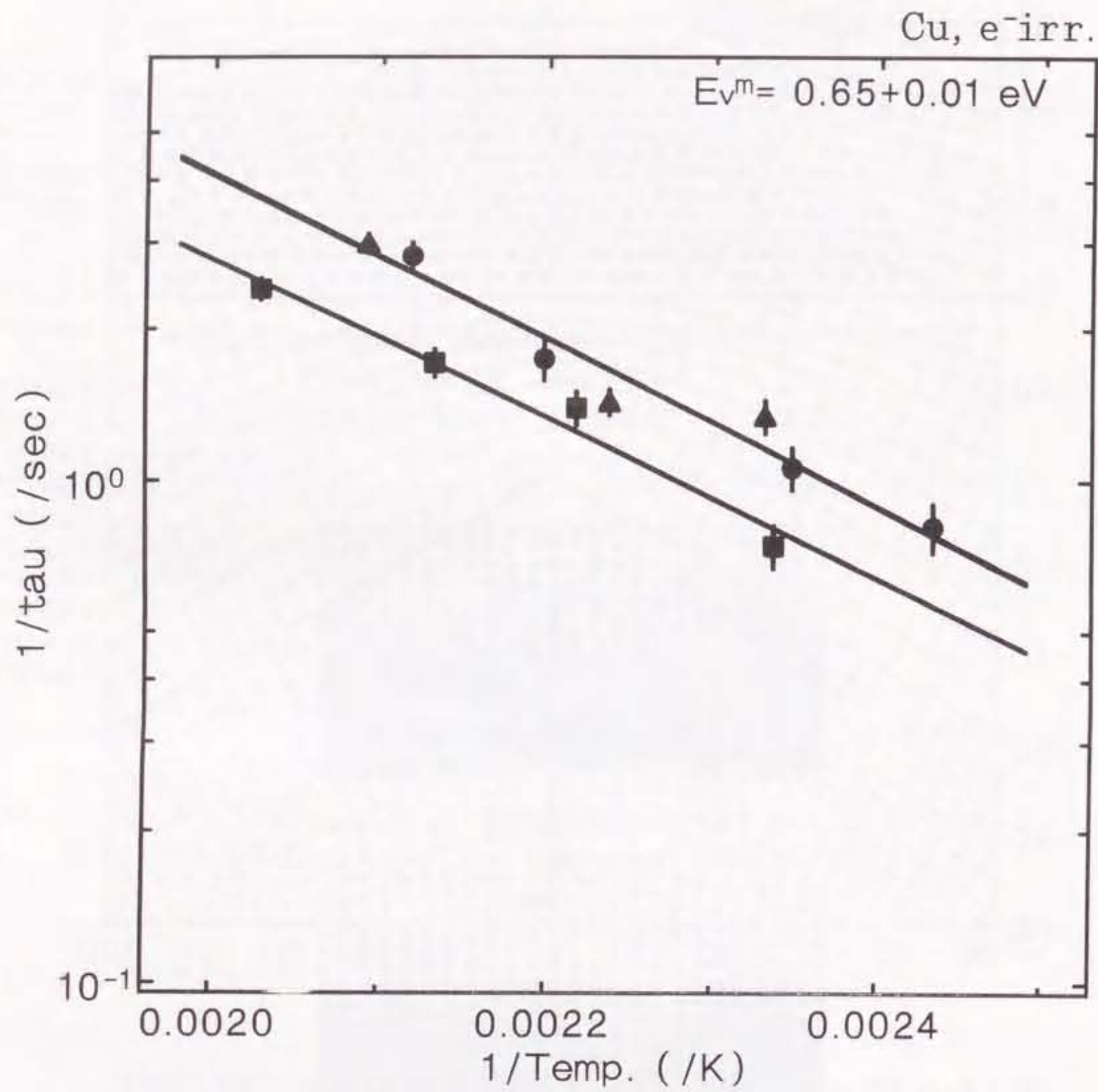


図 4.5.  $1/\langle\tau\rangle$  の絶対温度の逆数に対する依存関係 (1000 keV)  
 同一種類の点は同一のループの同一角に対する同一の照射強度  
 での結果であることを表す。(誤差棒は  $1/\langle\tau\rangle$  の標準誤差を表す。)  
 それぞれの照射強度は、丸点 ( $5.5 \times 10^{24} \text{ e/m}^2 \cdot \text{sec}$ ), 三角点 ( $2.8 \times 10^{24} \text{ e/m}^2 \cdot \text{sec}$ ),  
 四角点 ( $2.0 \times 10^{24} \text{ e/m}^2 \cdot \text{sec}$ ) である。

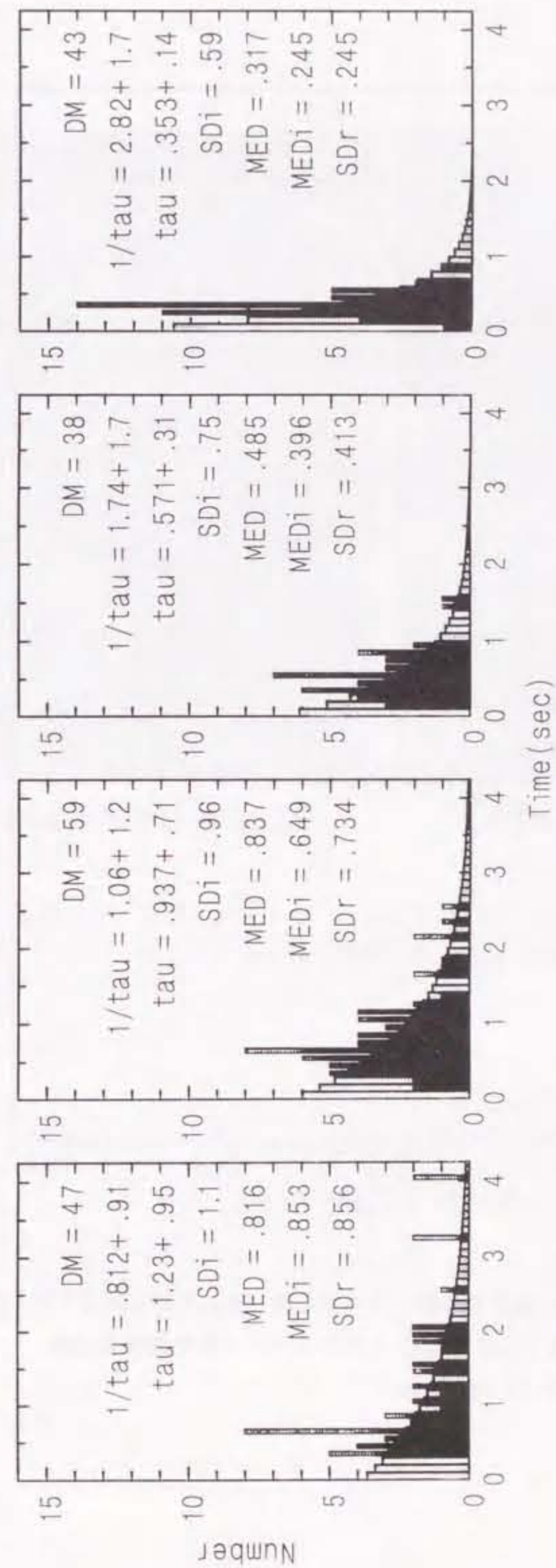


図 4.6. Cu 中での同一ループの同一角におけるステップ発生間隔  $\tau$  の度数分布  
 (1000 keV,  $5.5 \times 10^{24} \text{ e/m}^2 \cdot \text{sec}$ )  
 黒い長方形は図 4.2. のステップ発生結果に対する  $\tau$  分布における度数を、  
 網が掛けた長方形は理想的なランダム分布における度数を表す。SDr  
 は、実験分布の標準偏差の理想ランダム分布のそれに対する比である。

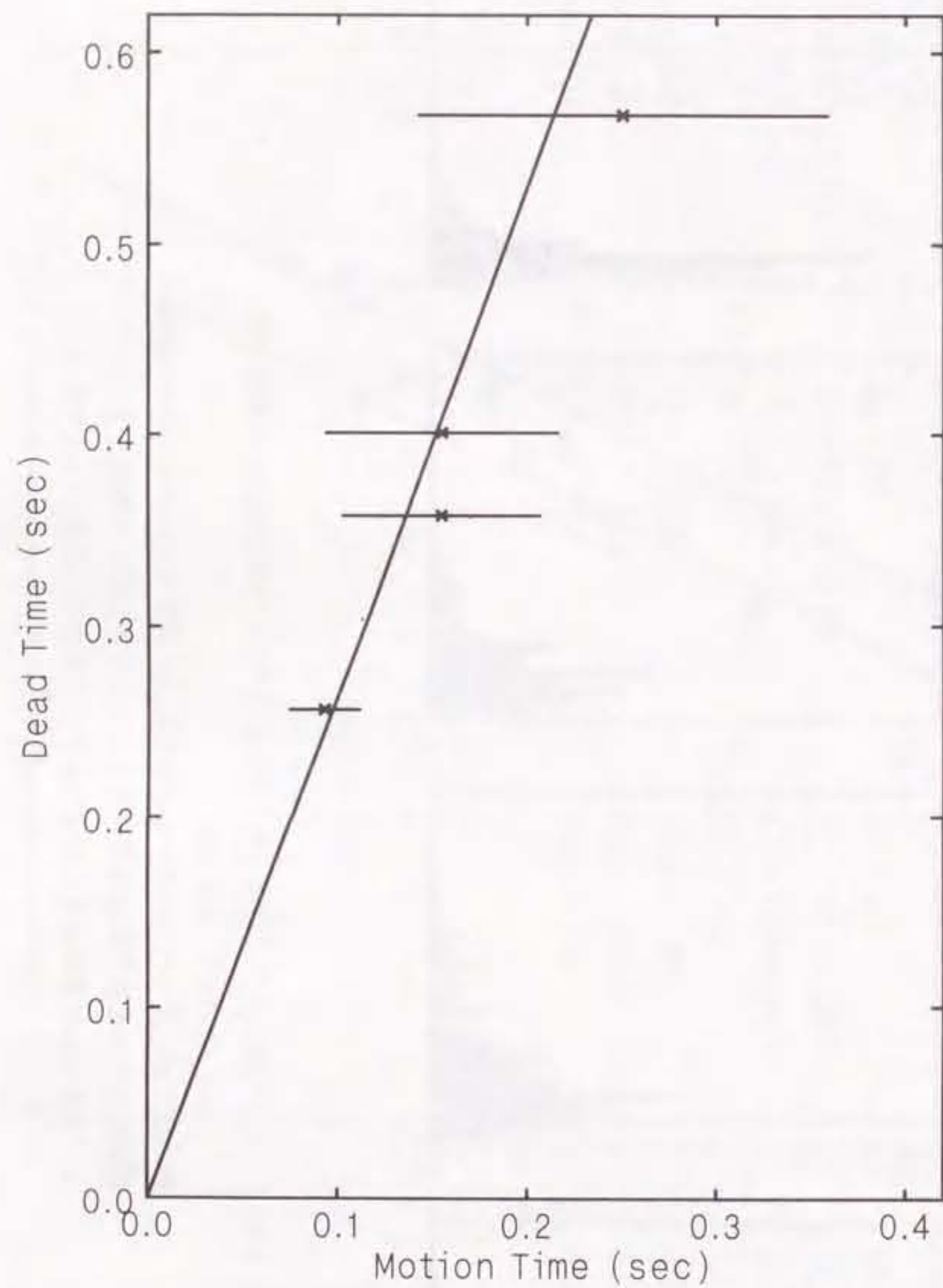
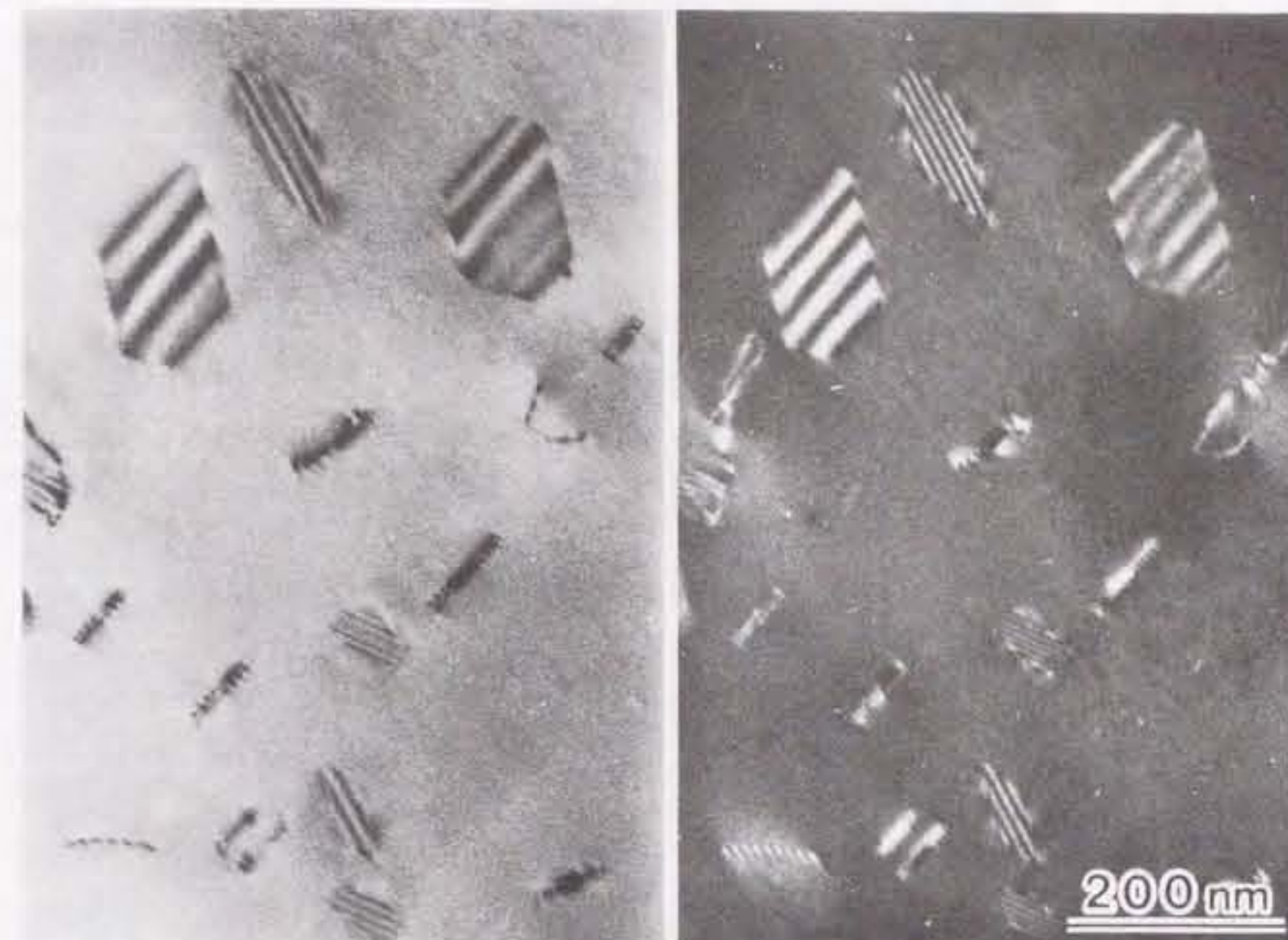


図 4.7. Cu 中での四つの温度での同ループの同一角における原子ステップ発生の待ち時間 (dead time) と原子ステップ移動時間の関係 (1000 keV,  $2.0 \times 10^{24}$  e/m<sup>2</sup>·sec)



Bright-field Image

Dark-field Image

写真 4.1. (211) 表面を持った Cu 中での四つの {111} 面に乗った電子照射誘起格子間原子型 Frank 転位ループ (1000 keV,  $3 \times 10^{24}$  e/m<sup>2</sup>, 150 °C)



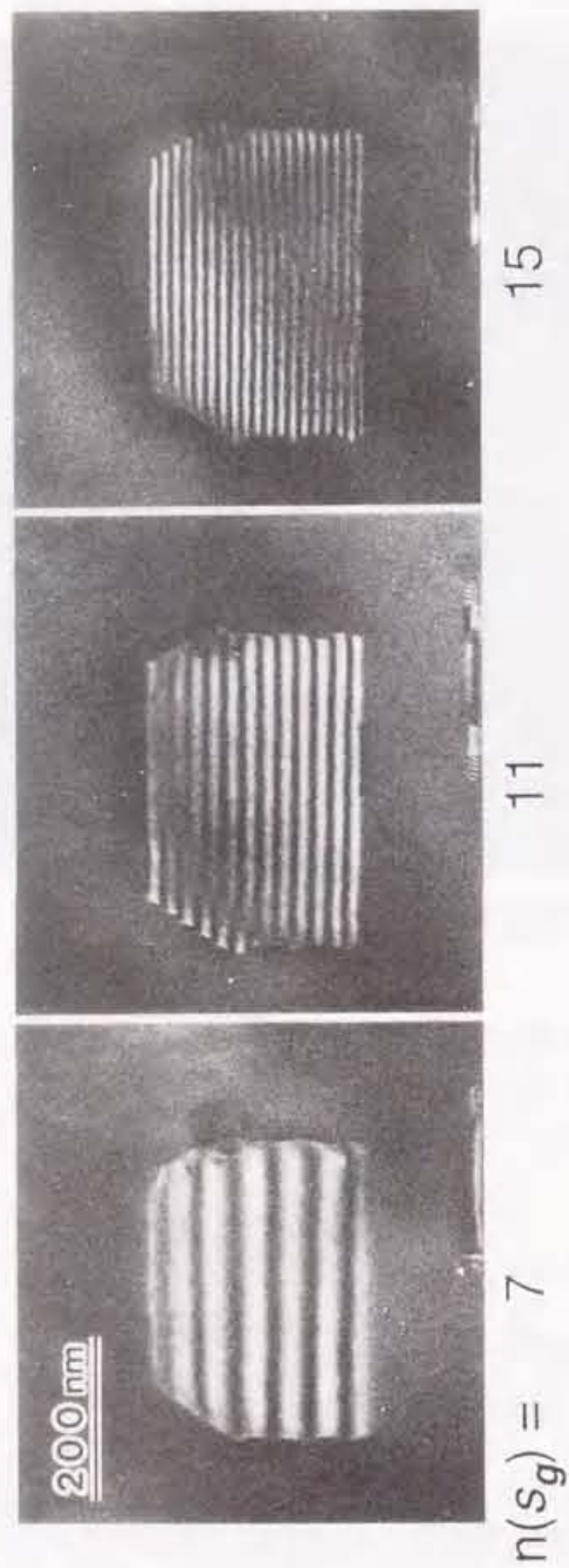


写真 4.2. Cu における格子間原子型 Frank 転位ループ像の  
Bragg 条件 ( $g = 111$ ) からのずれ量  $n$  依存  
(1000 keV,  $1 \times 10^{21}$  e/m<sup>2</sup>, 150 °C)

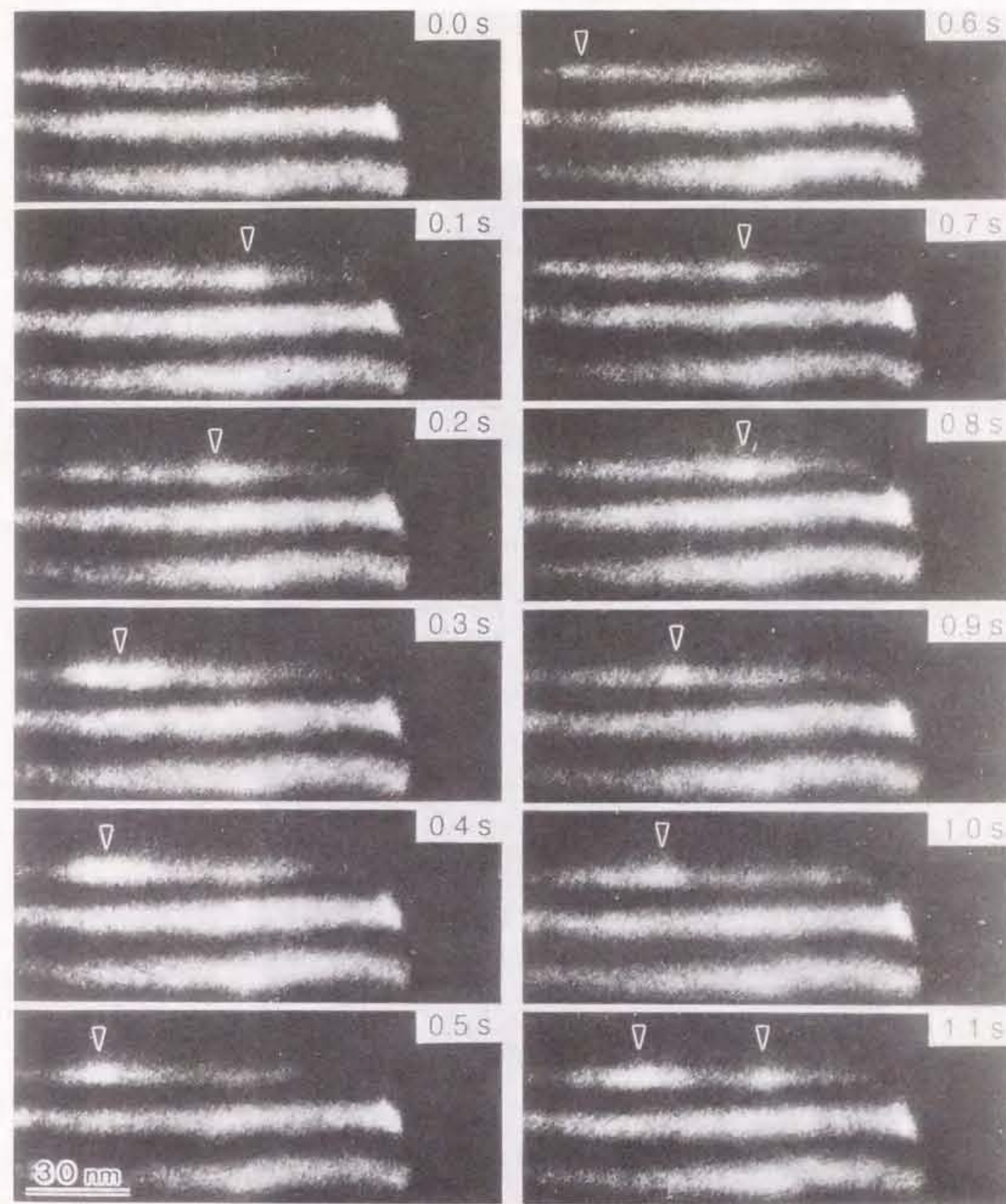


写真 4.3. Cu における格子間原子型 Frank 転位ループでの  
ブライツ・スポットの発生と移動  
(1000 keV,  $1.5 \times 10^{24}$  e/m<sup>2</sup>·sec, 150 °C)

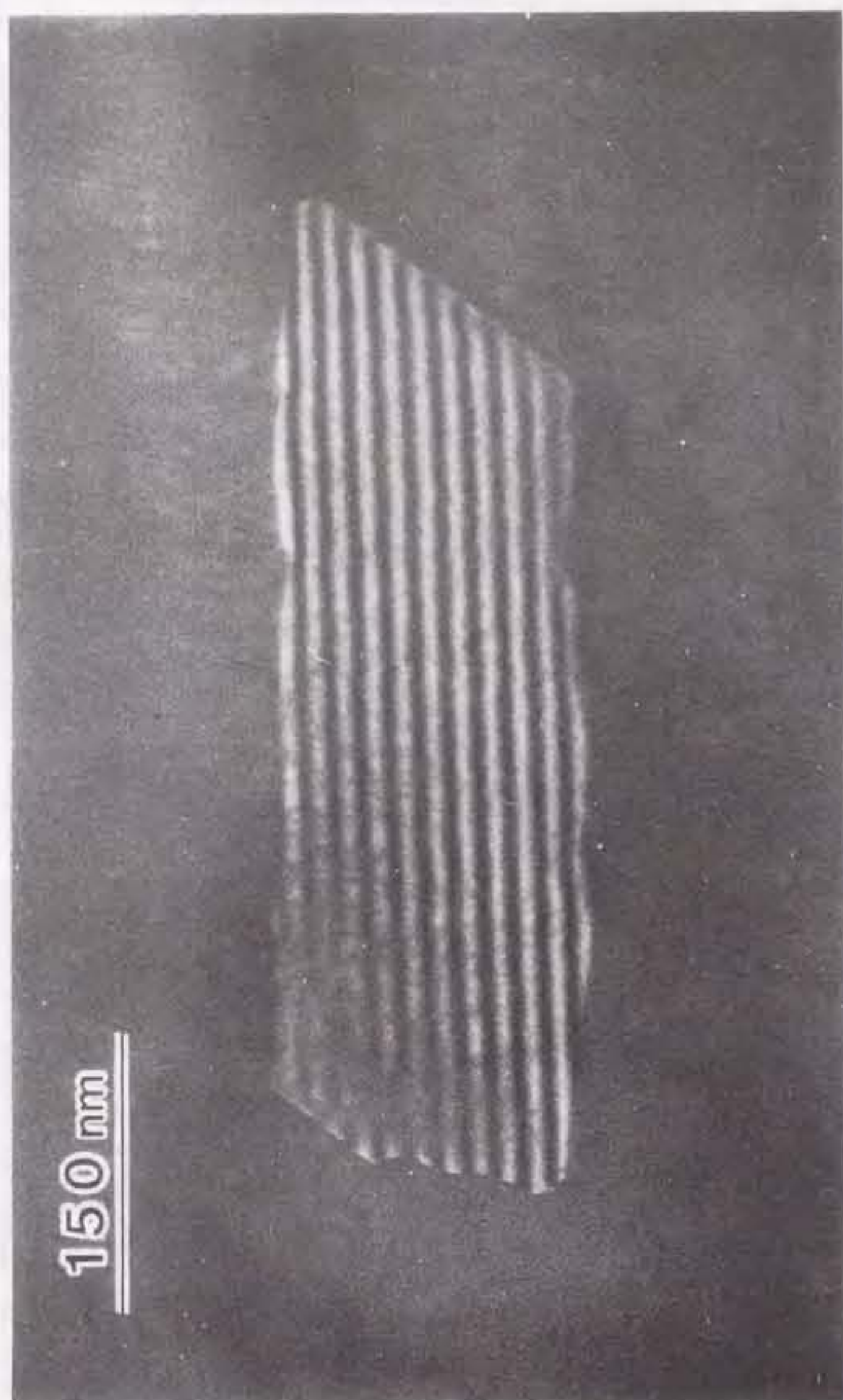


写真 4.4. 辺が段状になった巨大格子間原子型 Frank 転位ループ  
(Cu, 1000 keV,  $2 \times 10^{17}$  e/m<sup>2</sup>, 160 °C)

## 第 5 章 点欠陥集合体分布の空間的揺らぎ

### 5.1. 序

高エネルギー粒子による材料の照射下で、入射粒子の衝突による点欠陥生成位置は最も簡単にはランダムであることが期待される。さらに、衝突によって生成された点欠陥の、拡散経路とほかの欠陥との結合反応の如何もまたランダムであると予想される。よって、照射誘起点欠陥集合体の生成は空間的にランダムに起こると期待される。しかし、実際の照射誘起点欠陥集合体の空間分布は、点欠陥生成の偏在性や点欠陥集合体とほかの欠陥の間の相互作用等の様々な理由により修正されると考えられる。点欠陥集合体空間分布がランダムか否か調べることにより、照射による微細損傷構造発達過程に付いての知見が得られるであろう。例えば、中性子照射された Au における空孔型集合体の平面投影分布は複数の集合体がグループ状に固まっている状態であることが 2 次元動径分布関数を用いて確認されている。これは中性子カスケード衝突によるものとされた (Yoshiie, Kojima, Shimomura, Guinan and Kiritani 1986)。

本章では、二つの場合について点欠陥集合体の 3 次元空間分布を調べた。一つはランダムに Frenkel pair が導入されると考えられる電子照射下で生成した格子間原子型点欠陥集合体について、もう一つはカスケード衝突により局所的に高密度の点欠陥が生成されると考えられる高エネルギー中性子照射による空孔型点欠陥集合体の生成についてである。

本章においては、従来定性的にしか論じてこられなかった点欠陥集合体の空間分布を定量的に調べることにより、点欠陥集合体生成過程に関する知見を得た。これは、点欠陥集合体空間分布の最も単純な分布であるランダム分布からのずれ、すなわち空間的揺らぎに着目したものであり、現象の時間的揺らぎに着目した第 3 章、第 4 章と通じた課題である。

### 5.2. 解析方法

点状物体の空間分布の特徴をランダム分布からのずれによって特徴づけることができる。ずれの一つの方向は反発分布へ向かうものである。もう一つの逆の方向は凝集分布へ向かうものである。ここで、ランダム分布とは点状物体が確率的にランダムに配された分布である。反発分布は、それぞれの点状物体が、その最隣接の点状物体の付近に存在する確率が小さくなっている分布である。また、凝集分布は複数の点状物体が小さなグループの中に配されている分布である。

本実験では TEM ステレオ観察により点欠陥集合体の空間分布を得、その空間分布を評価するために二つの解析方法を用いた。一つは動径分布関数であり、もう一つは第 1 隣接距離分布のランダム分布との比較による方法 (Nagaya, Orihara and Ishibashi 1995) である。

動径分布関数や第 1 隣接距離分布の計算のための領域は、図 5.1 のように断面が楔型の TEM 試料中に直方体のブロック状に設定した。このブロック (体積:  $v$ ) の中で、点欠陥集合体空間分布は

$$N(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_c} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (5.1)$$

と与えられるものとする ( $N_c$ : ブロック内での集合体総数)。

このとき、動径分布関数  $G(r)$  を

$$G(r) dr = \frac{1}{N_c} \sum_{i \neq j, r \in [r_j, r_i] \cap [r, r+dr]} (N(\mathbf{r}_j) / v_i(r-r+dr)) dr \quad (5.2)$$

として計算した。ここで、 $v_i(r-r+dr)$  は図 5.2 のように、点  $\mathbf{r}_i$  に存在する集合体を中心とした半径  $r-r+dr$  の球殻のブロックの境界によって切りとられる部分を除いた体積である。よって、 $G(r)$  は点欠陥集合体から距離  $r$  離れたところでの点欠陥集合体の平均の体積密度を表す。このような動径分布関数を使うことによって、空間分布変化に対する各  $r$  での寄与の大きさを定量的に評価することができる。

一方、第 1 隣接距離分布  $\rho(r)$  を計算する際には、 $\rho(r)$  に対するブロック境界付近の集合体からの影響の処理は、式 (5.3) における動径分布関数の計算の際の  $v_i(r-r+dr)$  計算の様な方法によってはできない。また周期境界条件を使うと、 $r=0$  付近で誤差が大きくなる。そのため、ここでは与えられたブロックに殻と中身(直方体)を設定し、中身に含まれる集合体に付いての第 1 隣接距離を求めた。この方法によると、サンプル数は減るが空間分布の特徴を視覚的に捕らえ易い。なお、理想的なランダム分布の第 1 隣接距離分布  $\rho(r)$  は Poisson 分布を元にして、

$$\rho(r) dr = 4\pi r^2 \frac{N_c'}{V'} \exp\left(-\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{N_c'}{V'}\right) dr \quad (5.4)$$

と得られる (Nagaya et al. 1995)。また、このときの第 1 隣接平均距離  $d$  は

$$d = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \left(\frac{N_c'}{V'}\right)^{-1/3} \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) \quad (5.5)$$

となる。ここで、 $N_c'$ 、 $V'$  はそれぞれ設定した「中身」に付いての集合体総数と体積を表す。

### 5.3. 結果と考察

点欠陥集合体の空間分布の型は集合体の 3 次元配置の測定によってのみ決定される。よって、欠陥構造の TEM 観察は、鮮明な像が得られる限度内で可能な限り厚い領域で、ステレオ観察法によっておこなった。それからステレオ TEM 写真を基に集合体の空間配置を測定し、集合体空間分布を解析した。

#### 5.3.1 電子照射誘起格子間原子型転位ループの空間分布

電子照射下で Al 中に導入される格子間原子型転位ループの空間分布を調べた。Al は、はじき出しのしきいエネルギーが低いため、通常の 200 keV TEM によっても電子照射損傷が起こる。電子照射は TEM, JEM 200CX (JEOL) により室温でおこなった。電子照射の際の電子加速電圧は 200 kV、電子照射強度は  $5 \times 10^{17} \text{ e/m}^2 \cdot \text{sec}$  とした。200 keV での電子照射は逐次中断し、加速電圧を損傷の起こらない 120 kV に下げることにより点欠陥集合体のステレオ観察を室温でおこなった。このときの観察方法は弱ビーム暗視野法、観察方向は  $\langle 100 \rangle$  方向、反射は  $g = 200$ 、Bragg 反射からのずれは  $n = 4$  とした。なお、このように連続的ではなく間歇的に照射をしたことによる効果は無視できるとされている (Arai, Morita, Arakawa and Kiritani 1995)。

写真 5.1 は、同一の照射条件での同一の場所における格子間原子型転位ループの連続した三つの段階をステレオ・ペア写真で示したものである。ループは、小さいものは白点として、成長したものは白い豆形として見えている。ループは、照射開始後数 10 秒で生成しはじめ次第に成長した。図 5.3 は、同一の場所でのループ数の経時変化を示したものである。図 5.3 に示したように、ループの成長を伴うループ数増加の後、ループ数は 1 部のループの縮小・消滅により次第に減りやがて定常に達した。

図 5.4(a) は、照射開始後 120 sec の照射初期段階におけるループの空間分布を示したものである。表示法としては第 3 角法を用いた (大西 1984)。解析の対象としたブロックは点線で示した。図 5.4(b) は、図 5.4(a) で示した分布に対する第 1 隣接距離分布 (黒い長方形) と理想的なランダム分布の第 1 隣接距離分布 (網がかけてある長方形) を表示したものである。図 5.4(b) では、図 5.4(a) で与えられた分布に対する第 1 隣接平均距離を太実線で、理想ランダム分布に対する第 1 隣接平均距離を細実線で表した。図 5.4(c) は、図 5.4(a) で与えられた分布の動径分布関数を示したものである。図 5.4(c) における縦軸はある集合体からの距離  $r-r+dr$  における集合体の平均体積密度を意味する。図 5.5(a), (b), (c) は図 5.3 に見られるループ数がピークを成した段階 (照射開始後 450 sec) における図 5.4 の場合と同一視野でのループ数空間分布とその解析結果を示したものである。さらに、図 5.6(a), (b), (c) はループ数が定常に達した段階 (照射開始後 1800 sec) での、図 5.4 の場合と同一視野でのループ数空間分布とその解析結果を示したものである。

図 5.4(b), 図 5.5(b), 図 5.6(b) からループの空間分布は次のように特徴づけられる。照射初期段階でのループ空間分布は殆どランダムである (図 5.4(b))。ループ数の増加に伴い、空間分布はランダム分布から反発分布へずれていく (図 5.5(b))。ループ数の定常状態においてもループ空間分布は反発分布であり続ける (図 5.6(b))。図 5.5(b), 図 5.6(b), 図 5.6(c) より、ループ間に見かけ上働く斥力の有効半径は 20 nm 程度であるといえる。

図 5.7 は、連続した二つの段階での動径分布関数の各  $r-r+dr$  での値の変化量すなわち各  $r-r+dr$  での体積密度の変化量を示したものである。図 5.7(a) では、図 5.5(c) と図 5.4

(c) の差を、図 5.7 (b) では図 5.6 (c) と図 5.5 (c) の差が示してある。図 5.7(a) において、その値は  $r$  が大きくなるほど大きくなっている傾向があることがわかる。このことからループの生成は全くランダムに起こるのではなく、既に存在するループの付近では抑制されるといえる。図 5.7(b) において動径分布関数値変化量は  $r$  によらず殆ど一定であることがわかる。このことからループ消滅は、ループ生成とは対照的に、ほぼランダムに起こるといえる。

空間分布の変化の要因については以下のようにいえる。まず、照射初期におけるループの核生成はランダムである。ループ数の増大に伴い、空間分布は既に存在するループ付近での新たなループの核生成の抑制によって反発分布の方向へずれていく。これは、既に存在するループがその大きな歪場により格子間原子を優先的に吸収することにより、ループ付近での格子間原子濃度が減少することに起因すると考えられる。

### 5.3.2 中性子照射により生成した SFT の空間分布

中性子照射によって Ag に導入された空孔型点欠陥集合体である SFT の空間分布を調べた。中性子照射は、電解研磨により前もって薄膜化された試料に付いておこなわれた。これはカスケード衝突により直接生成された空孔型点欠陥集合体の自由移動格子間原子との反応による消滅を避けるための処置である (Kiritani 1985)。中性子照射は Lawrence Livermore 国立研究所の D-T 核融合中性子照射装置 RTNS-II (rotating target neutron source II) による 14 MeV D-T 中性子により、温度 20 K、照射量  $1.0 \times 10^{21} \text{ n/m}^2$  でおこなわれた。照射後の試料の TEM 観察は、JEM 200CX (JEOL) により加速電圧 200 keV で室温において行われた。

写真 5.2 は、照射された試料の弱ビーム暗視野像のステレオ・ペアである。写真における白い点は SFT の像である。図 5.8(a) は SFT の空間分布、図 5.8(b) は図 5.8 (a) で与えられた分布の第 1 隣接距離分布、図 5.8 (c) は図 5.8 (a) で与えられた分布の動径分布関数を示したものである。図 5.8 (b)、図 5.8 (c) から、分布が完全にランダムではなく凝集分布へずれていることが明白である。

カスケード衝突を引き起こすような、原子に大きなエネルギーを与える中性子の衝突は空間的にランダムに起こると期待される。ここで観察された凝集分布の起源は一つのカスケード衝突からの空間的に密集した複数の SFT の生成、すなわち一つの子カスケード当たりの一つの SFT 形成にあると考えられる。もし SFT のグループの大きさがカスケード衝突の広がりであるとみなされるなら、この場合のカスケードの平均サイズは半径 15 nm、すなわち 30 nm 程度であるといえる。

なお、Cu や Ni 等のより軽い金属に付いては、サブカスケード間の距離が大きいと見込まれるため、カスケード衝突の広がりを見積もるのにはここで使われたような解析方法は適していないと考えられる。

### 5.4. 結論

照射誘起点欠陥集合体の 3 次元空間分布を TEM ステレオ観察法により測定し、ランダム分布からのずれにより分布を特徴付けることにより以下の結論が得られた。箇条書きで記しておく。

- Al における室温での電子照射下での格子間原子型転位ループの空間分布を照射開始後の複数の段階で調べた。その結果、照射初期は空間分布はランダムであり、ループ数が増大するにつれ、反発分布の方向へずれていくことがわかった。それぞれの段階間での動径分布関数の各  $r$  での変化量から、ループ生成はランダムに起こるのではなく既存のループ付近では抑制されることがわかった。これはループが格子間原子を優先的に吸収することにより、その周りで格子間原子濃度が減少するためであると考えられる。この様な効果の及ぶ距離は 20 nm 程度と見積られる。また、ループの消滅は空間的にほぼランダムに起こることがわかった。
- Ag における中性子照射により発生する SFT の空間分布を調べた。SFT の空間分布は完全なランダム分布ではなく凝集分布へずれていた。これは、一つのカスケード衝突から発生した複数の SFT がグループを形成しているためであり、このグループの大きさをカスケード衝突の広がりともみなすとその大きさは 30 nm 程度と見積られる。

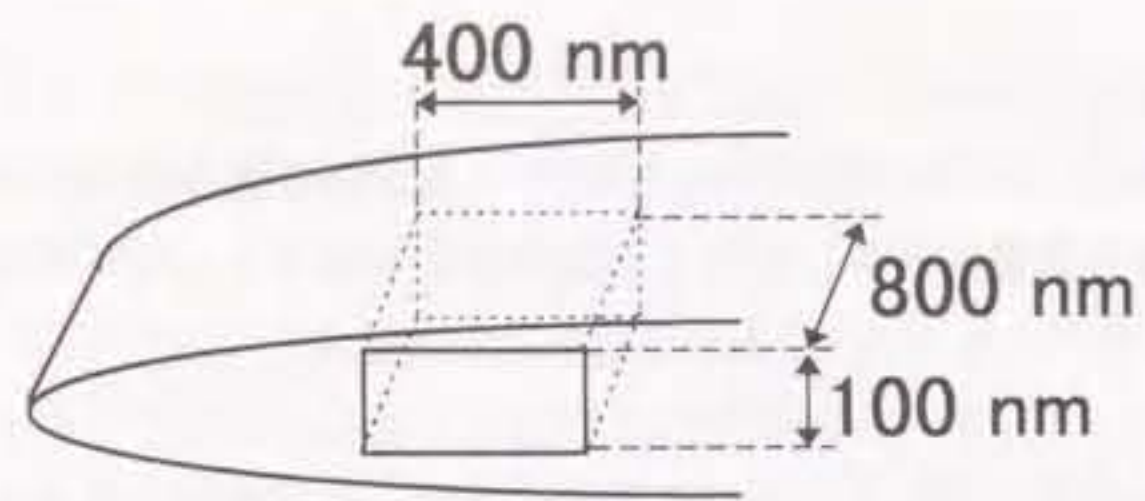


図 5.1. 点欠陥集合体空間分布解析のためのブロックの設定

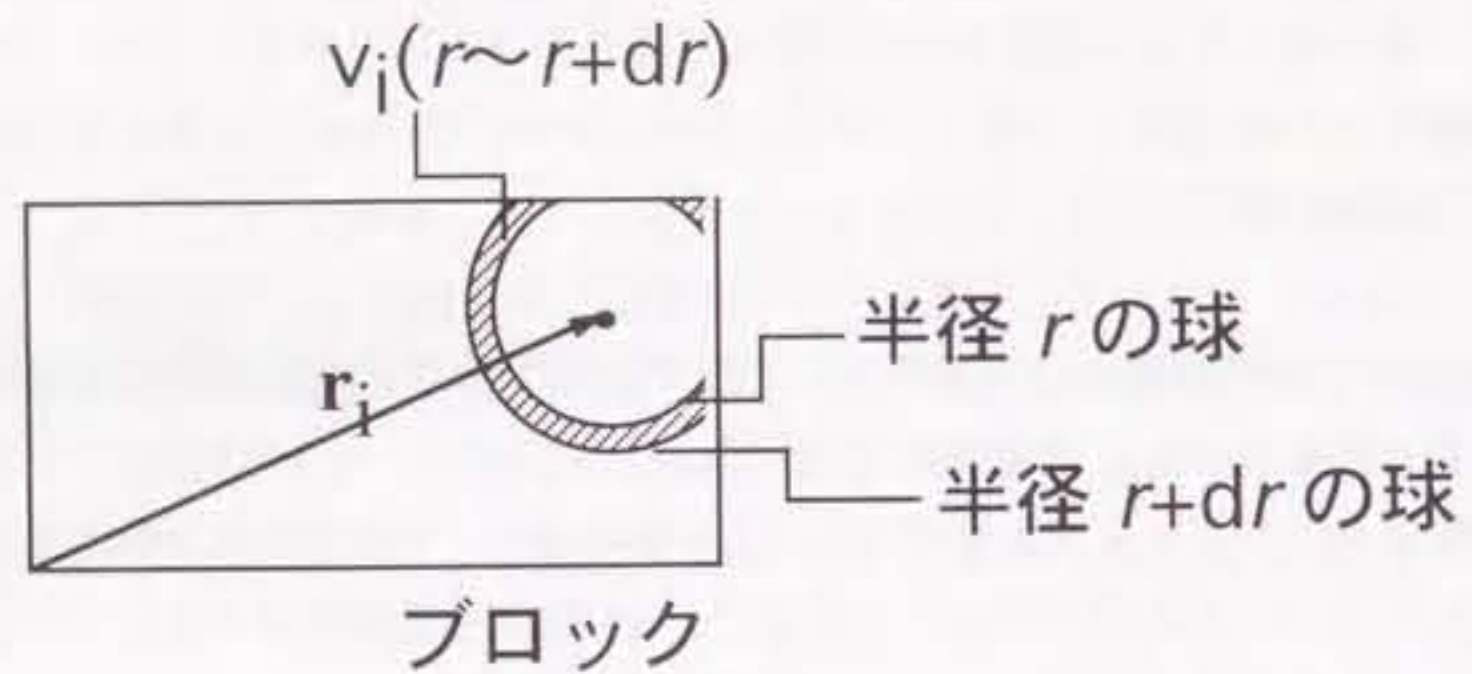


図 5.2.  $v_i(r \sim r+dr)$  の説明

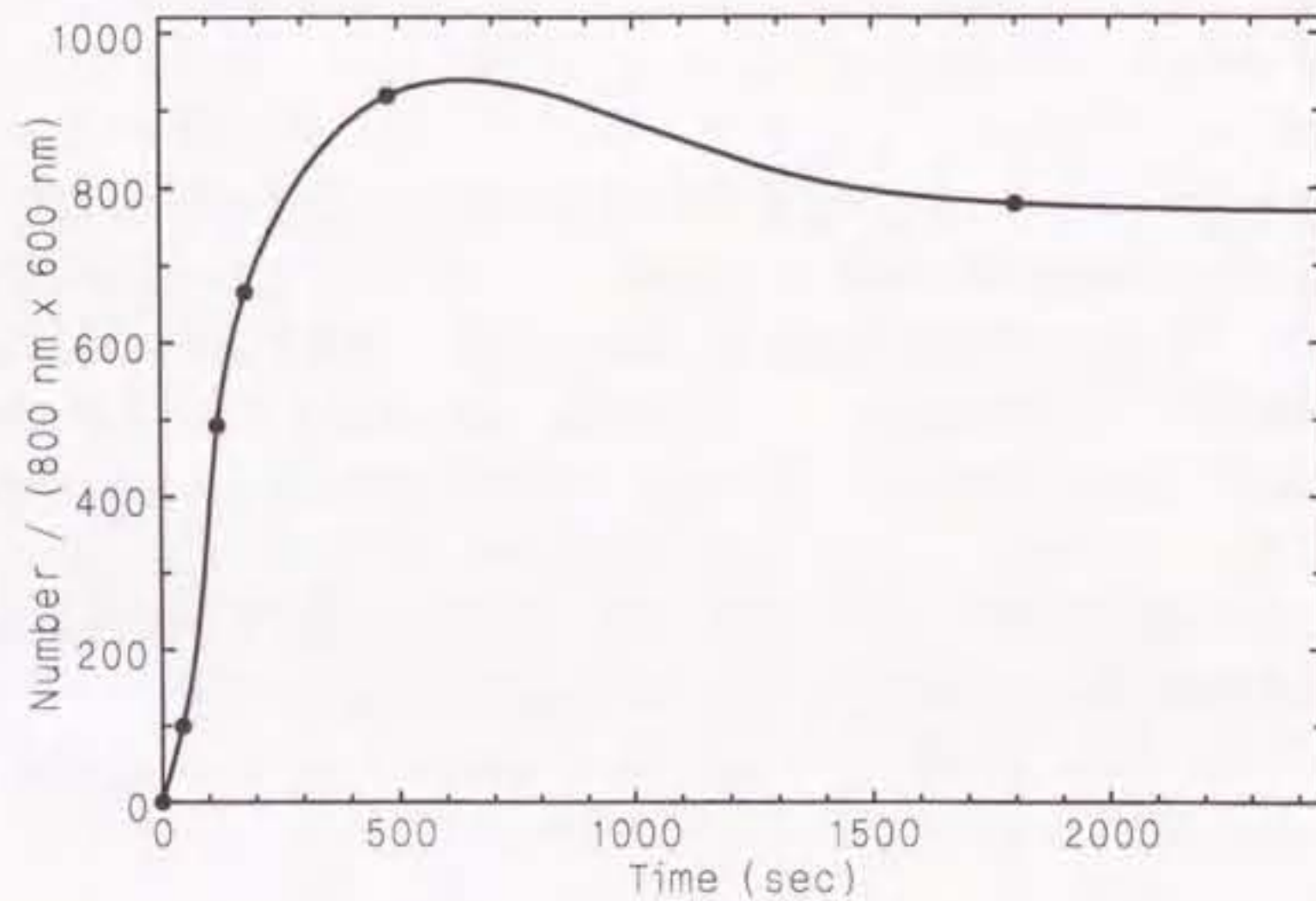


図 5.3. Al の電子照射下での格子間原子型転位ループ数の経時変化  
(200 keV, R.T.,  $5 \times 10^{23} \text{ e/m}^2 \cdot \text{sec}$ )

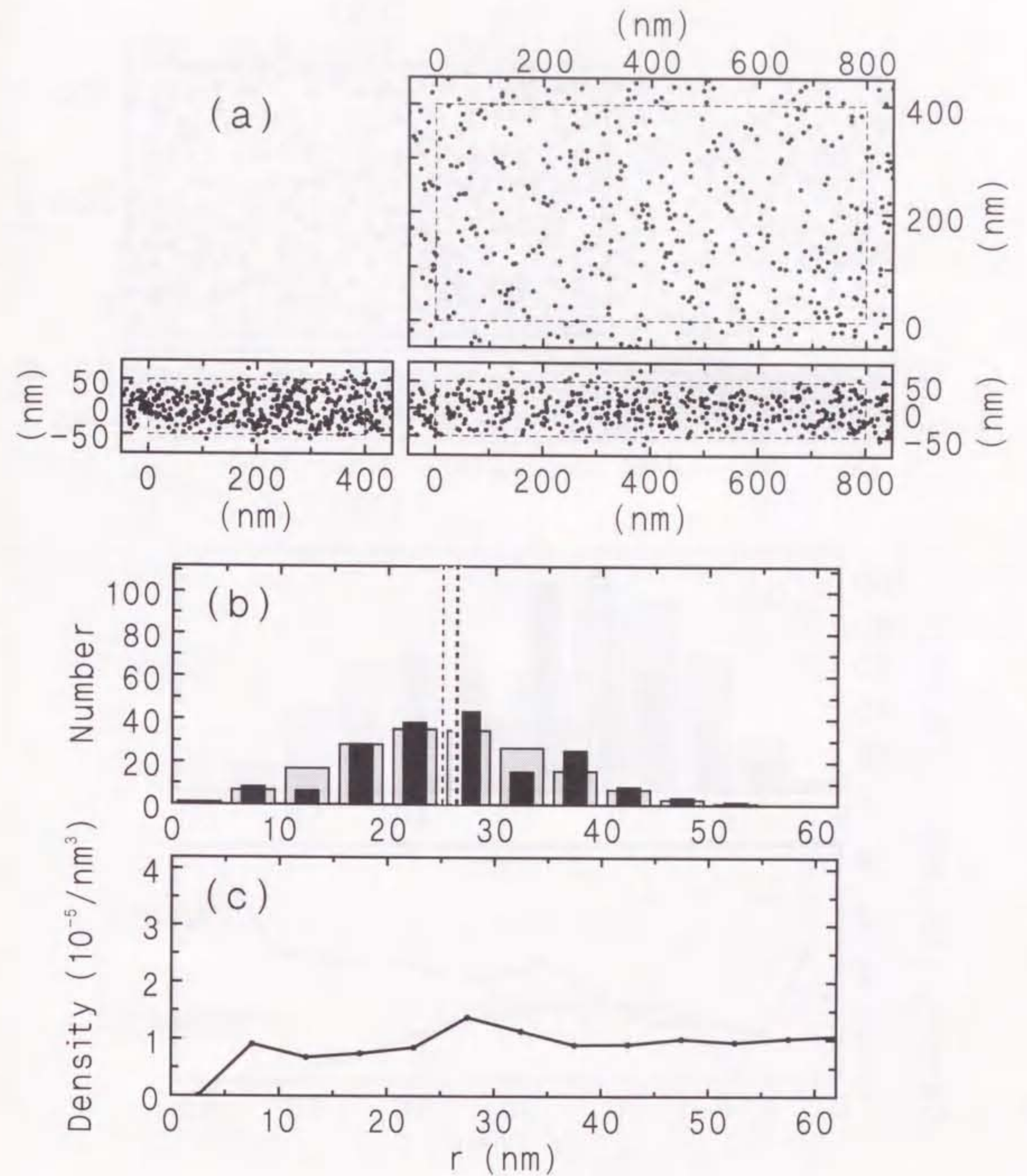


図 5.4.

- (a) Al 電子照射開始後 120 sec における格子間原子型転位ループの空間分布  
(200 keV, R.T.,  $5 \times 10^{23} \text{ e/m}^2 \cdot \text{sec}$ )
- (b) (a) で与えられた分布の第 1 隣接距離分布
- (c) (b) で与えられた分布の動径分布関数

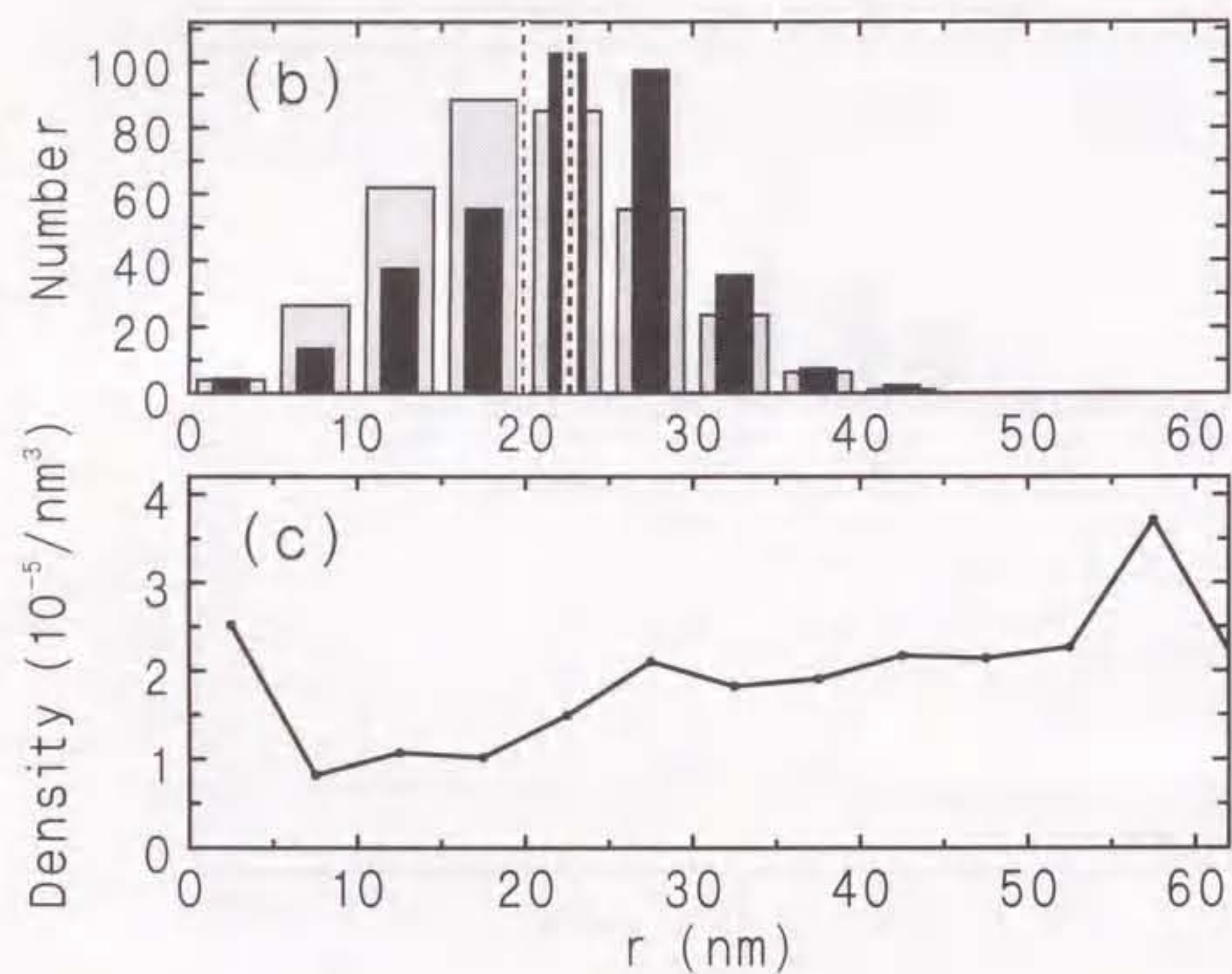
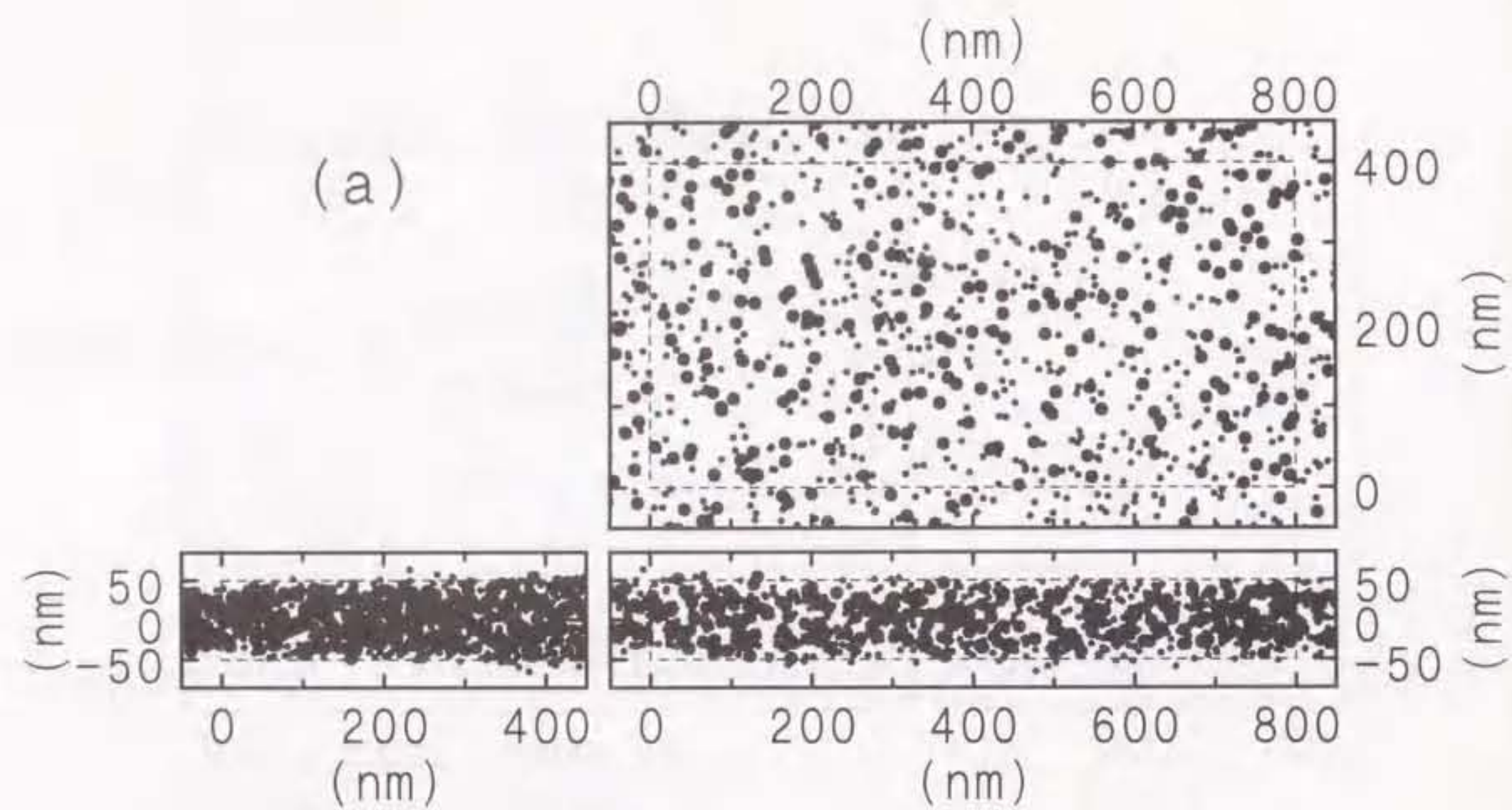


図 5.5.  
 (a) Al 電子照射開始後 450 sec における格子間原子型転位ループの空間分布  
 (200 keV, R.T.,  $5 \times 10^{23}$  e/m<sup>2</sup>·sec)  
 (b) (a) で与えられた分布の第 1 隣接距離分布  
 (c) (b) で与えられた分布の動径分布関数

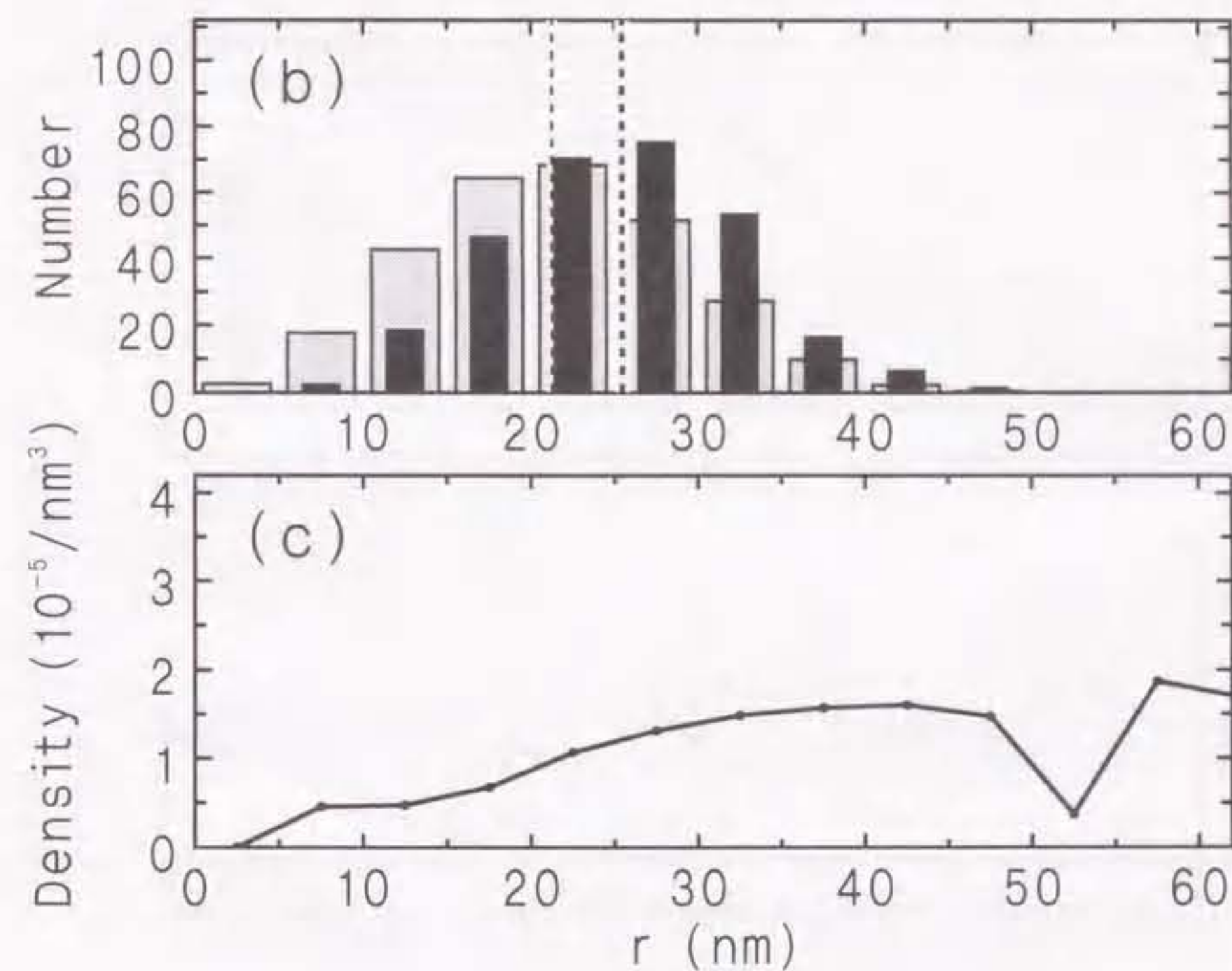
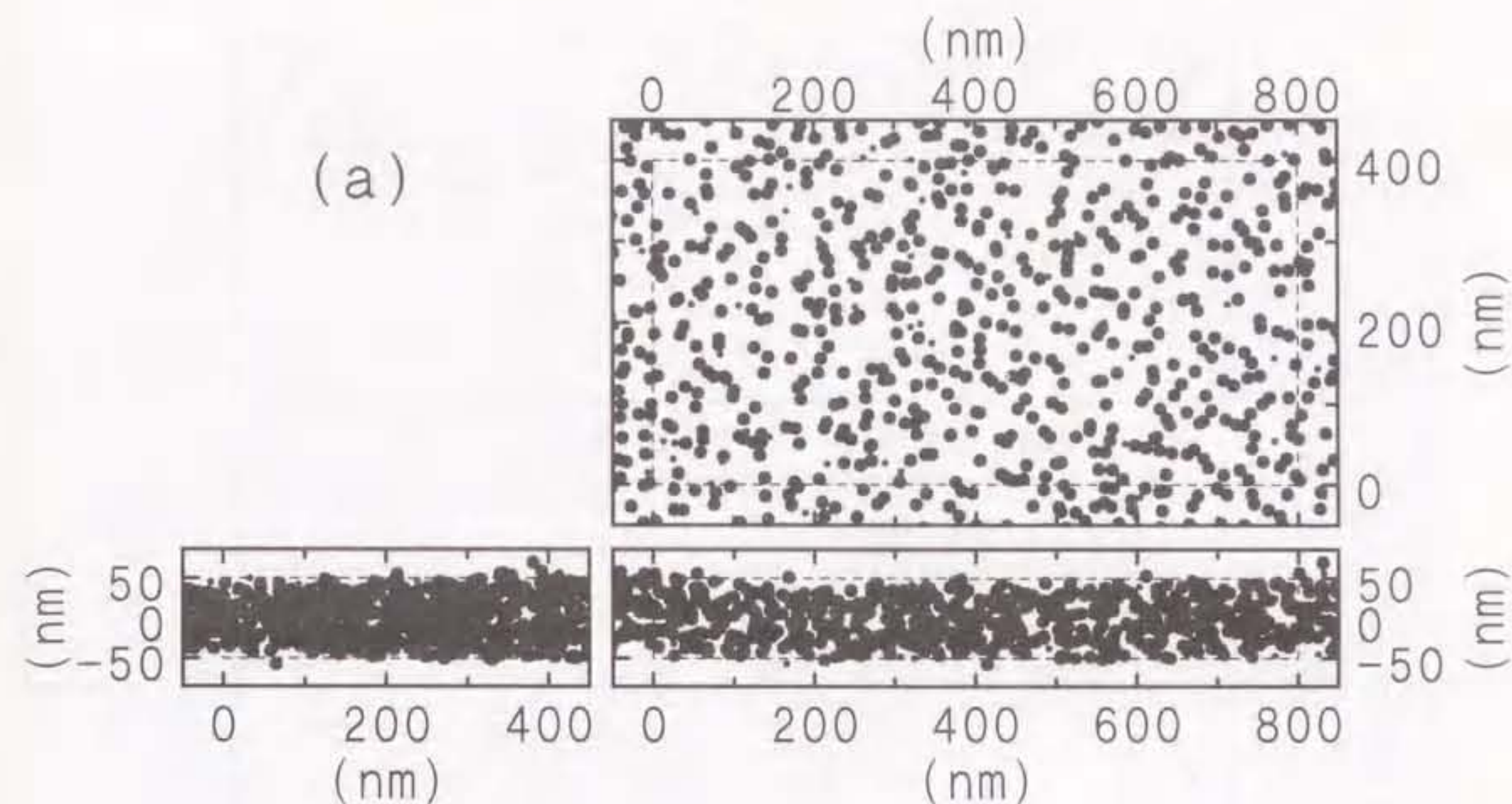


図 5.6.  
 (a) Al 電子照射開始後 1800 sec における格子間原子型転位ループの空間分布  
 (200 keV, R.T.,  $5 \times 10^{23}$  e/m<sup>2</sup>·sec)  
 (b) (a) で与えられた分布の第 1 隣接距離分布  
 (c) (b) で与えられた分布の動径分布関数

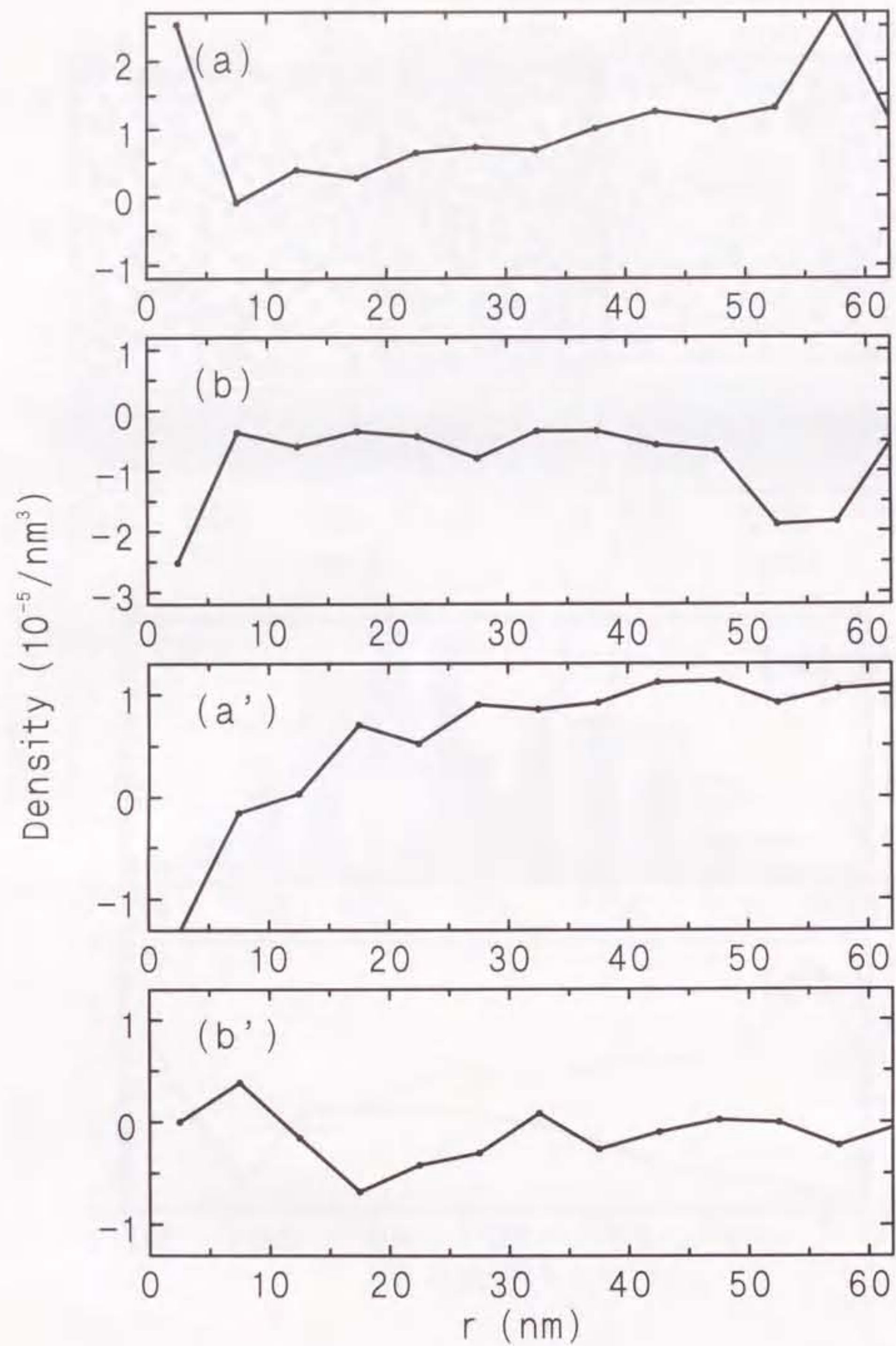


図 5.7. 動径分布関数の差異

(a) 図 5.5 (c) と図 5.4 (c) の差異

(b) 図 5.5 (c) と図 5.6 (c) の差異

(a'), (b') はほかの視野に付いての同等の段階間での差異を示す。

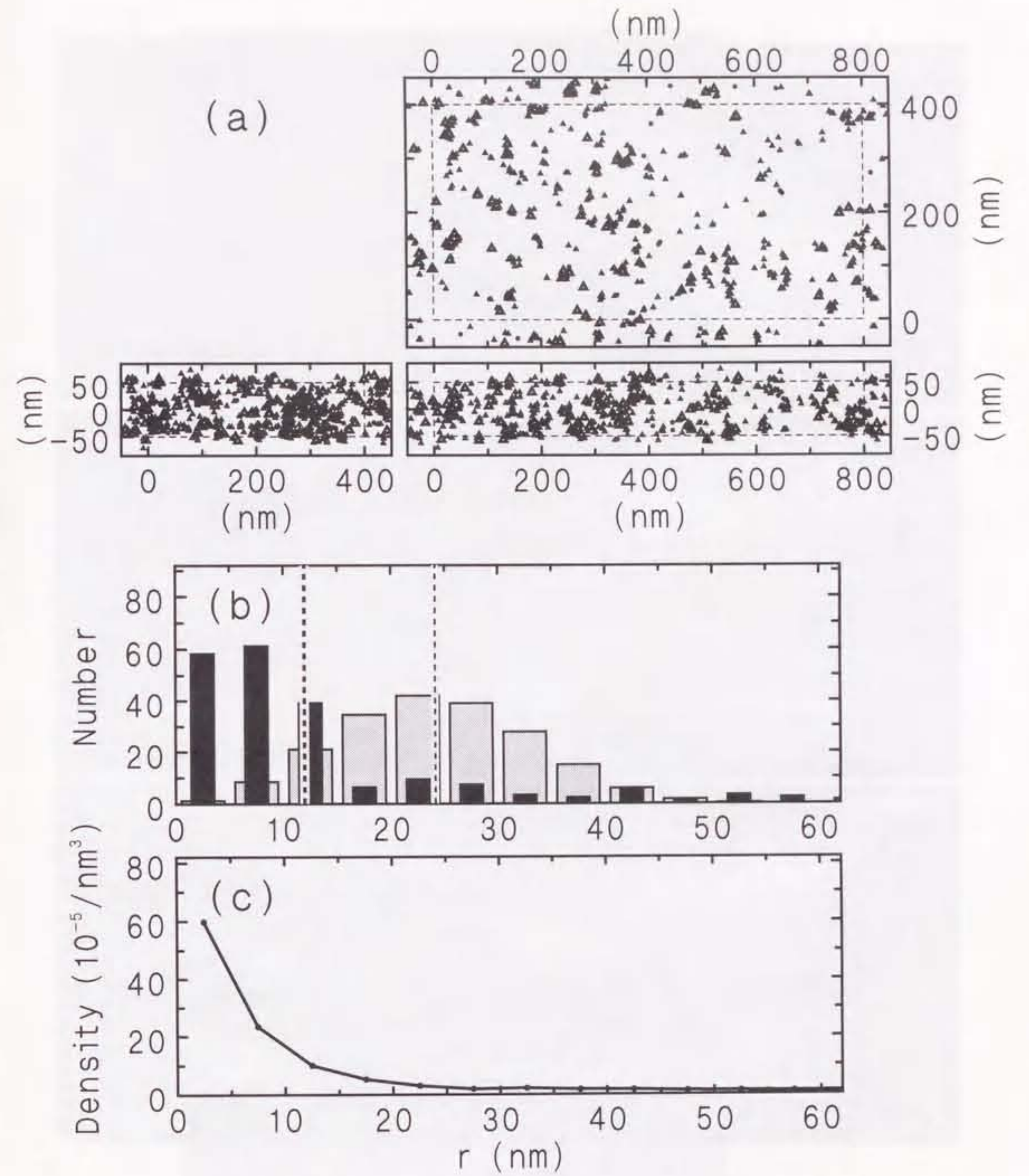


図 5.8.

(a) 14 MeV D-T 中性子照射された Ag における SFT の空間分布  
(20 K,  $1.0 \times 10^{21} \text{ n/m}^3$ )

(b) (a) で与えられた分布の第 1 隣接距離分布

(c) (b) で与えられた分布の動径分布関数

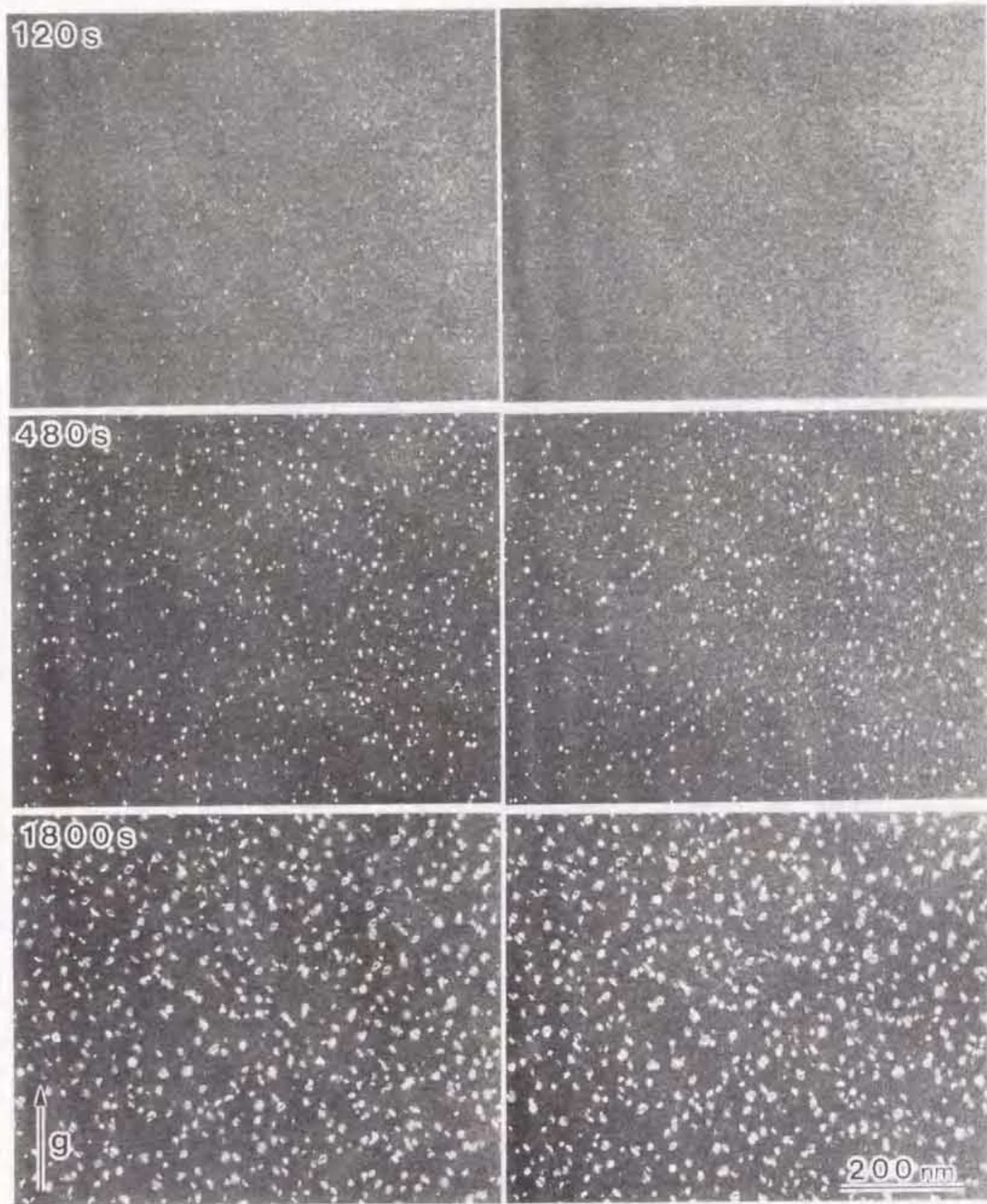


写真 5.1. Al の同一条件による電子照射下での同一場所の弱ビーム暗視野像のステレオ・ペアの経時変化  
 (200 keV, R.T.,  $5 \times 10^{13} \text{ e/m}^2 \cdot \text{sec}$ )

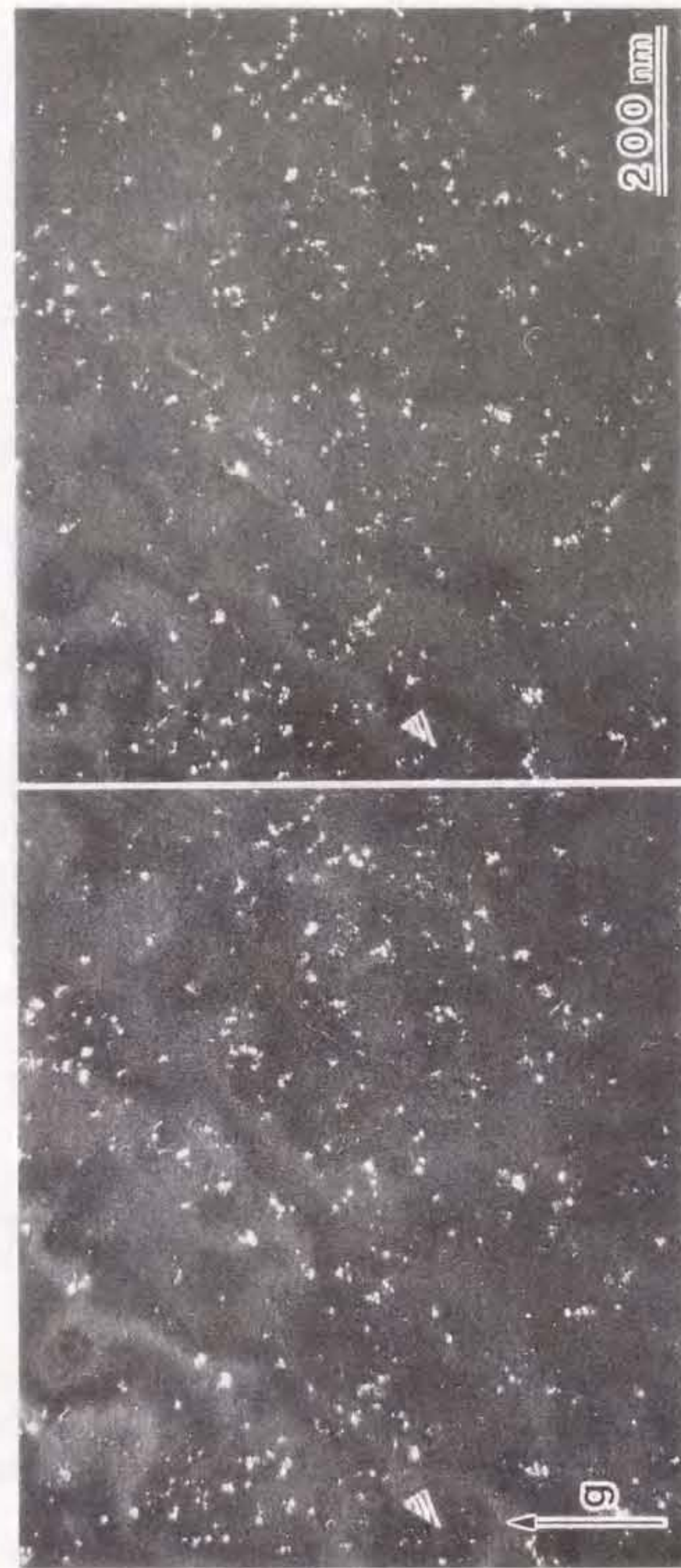


写真 5.2. 14 MeV D-T 中性子照射された Ag の弱ビーム暗視野像のステレオ・ペア  
 ( $20 \text{ K}$ ,  $1.0 \times 10^{21} \text{ n/m}^2$ )



## 第6章 総括

本研究では、固体内点欠陥集合体の挙動の時間的・空間的揺らぎに着目し、固体材料内部の局所的な構造変化を捕らえ得る透過型電子顕微鏡法により揺らぎを検出・解析することによって、点欠陥の吸収による点欠陥集合体の生成・成長・縮小・消滅過程に関する新たな知見を得た。以下に項目毎に、その成果を箇条書きで記しておく。

### (1) 電子照射下における積層欠陥四面体サイズの時間的揺らぎ

Cu の HVEM による電子照射下での SFT のサイズの時間的揺らぎに着目し、またビデオ記録・画像処理を用いて SFT サイズを 1/30 sec 毎に測定することにより以下の知見が得られた。

- 試料のやや薄い領域 (< 30 nm) において、電子照射開始後 30 sec ~ 1 min 程度で空孔と格子間原子の移動効率が釣り合った定常状態が現出し、視野内の SFT の総数、個々の SFT のサイズが揺らぐ様子が観察された。
- SFT は、常にきちんとした SFT の構造を保ったままそのサイズが揺らぐのではなく部分的に崩れた構造をとることがある。また、SFT はたびたび転位ループに変換し、移動し、ふたび SFT を形成したりする。
- SFT の欠陥吸収サイト数はサイズに依らず一定である、すなわち SFT の欠陥吸収サイトは四つの角である。また、各々の角への空孔・格子間原子の吸収経路数は互いにほぼ同一の値をとる。
- SFT の欠陥吸収量の時間変動は 1/30 sec 以上の相関を持たない。
- SFT サイズ揺らぎの 2 乗平均は点欠陥吸収頻度に比例する。
- SFT サイズ揺らぎの速さは温度が高いほど大きい。これは、SFT の欠陥吸収頻度が点欠陥の移動効率に比例する、すなわち熱活性化型の関数  $\exp(-E_a/2kT)$  に比例するためであると考えられる。
- 発生から消滅まで SFT であり続ける空孔型欠陥の寿命は温度が高いほど小さくなる。すなわち寿命分布が小さい方へずれる。これは SFT の欠陥吸収の速さが点欠陥の移動効率に比例する、すなわち熱活性化型の関数  $\exp(-E_a/2kT)$  に比例するためであると考えられる。

### (2) 電子照射下における転位ループ成長の時間的揺らぎ

Cu の HVEM による電子照射下での格子間原子型 Frank 転位ループの成長を、特定の条件を満たす試料において、適切な照射・観察条件により原子ステップの発生・移動として捕らえることに成功し、以下の知見が得られた。

- 角ばったループの成長は、結晶成長理論での BCF 理論におけるステップによる結晶成長と類似して、原子ステップの角での発生と原子ステップの辺上での素速い移動により進行する。
- このような原子ステップの発生・移動の様子は、(211) 付近の試料表面を持つ試料において、4 種類の格子間原子型 Frank 転位ループのうち最も試料表面に平行に近い面に乗っているループにおいて、ブライト・スポットの発生・移動として観察される。
- 原子ステップの発生は、同一の条件での電子照射下においても常に一定の間隔で起こるのではなく揺らぎを伴う。また、辺上での原子ステップの移動速度も常に一定ではなく揺らぎを伴う。
- 原子ステップの格子間原子吸収頻度はループ角でのステップ発生頻度の約 500 倍である。つまり、一旦発生した原子ステップは素速く移動するため、ループの成長は原子ステップの発生に律速されるといえる。
- 原子ステップがループ角で発生するのは、角への格子間原子流入のための見込み体積が平坦な辺へのそれに比して大きいことのために、格子間原子の流入量が多いためであると考えられる。
- 原子ステップの発生頻度はループ角周りでの点欠陥移動効率を比例的に反映する。
- 原子ステップの発生は時間的に完全にランダムに起こるのではなく、あるステップ発生後はステップ発生がしばらく抑制される。これは、ループ角の付近に原子ステップが存在する期間は原子ステップが格子間原子を優先的に吸収するので、ステップ位置への格子間原子の流れが生じ、ループ角の周りで格子間原子が不足するためであると考えられる。すなわち、このステップが存在する期間がステップ発生の待ち時間に相当すると結論できる。このような待ち時間は SFT においても例えば ledge の形成過程に存在すると考えられるが、現象の時間スケールが観測の時間分解能より短いために観測できなかったものである。

(3) 点欠陥集合体分布の空間的揺らぎ

照射誘起点欠陥集合体の 3 次元空間分布を TEM ステレオ観察法により測定し、ランダム分布からのずれにより分布を特徴付けることにより以下の知見が得られた。

- Al における室温での電子照射下での格子間原子型転位ループの空間分布は、照射初期はランダムであり、ループ数が増大するにつれ反発分布の方向へずれていく。ループ生成は、ランダムに起こるのではなく既存のループ付近では抑制される。これはループが格子間原子を優先的に吸収することにより、その周りで格子間原子濃度が減少するためであると考えられる。この様な効果の及ぶ距離は 20 nm 程度である。一方、ループの消滅は空間的にはほぼランダムに起こる。
- Ag における中性子照射により発生する SFT の空間分布は凝集分布になっている。これは、一つのカスケード衝突から発生した複数の SFT がグループを形成しているためであり、このグループの大きさはカスケード衝突の大きさに相当すると考えられる。その結果、カスケード衝突の空間的広がり大きさは 30 nm 程度と見積もることができる。

以上、本研究で用いた実験手法より、二つの種類の点欠陥集合体の生成・成長・縮小・消滅過程に関する新たな知見が得られた。ここで得られた知見は、従来の巨視的な観測によっては得られなかったものである。

参考文献

- ACKLAND, G. J., TICHY, G., VITEK, V., and FINNIS, M. W., 1987, *Phil. Mag.*, 56, 735.  
ARAI, S., MORITA, C., ARAKAWA, K., and KIRITANI, M., 1995, *J. Electron Microsc.*, 44, 1.  
ARAI, S., SATOH, Y., ARAKAWA, K., and KIRITANI, M., 1997, to be published.  
BALLUFFI, R. W., 1978, *J. Nucl. Mater.*, 69 - 70, 240.  
BARTELT, N. C., GOLDBERG, N. C., EINSTEIN, T. L., and WILLIAMS, E. D., 1993, *Phys. Rev. B*, 48, 15453.  
BAUER, E., MUNDSHAU, M., SWITCHE, W., and TELIEPS, W., 1989, *Ultramicroscopy*, 31, 49.  
BERG, W. F., 1938, *Proc. Roy. Soc.*, A164, 79.  
BURTON, W. K., CABRERA, N., and FRANK, F. C., 1951, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A243, 299.  
COTTERILL, R. M. J., and DOYAMA, M., 1964, *Appl. Phys. Lett.*, 4, 26.  
COWLEY, J. M., 1981, *Diffraction Physics 2nd Ed.* (Amsterdam: North Holland).  
DAMASK, A. C., and DIENES, G. J., 1963, *Point Defects in Metals* (New York: Gordon and Breach).  
DEDERICHS, P. H., LEHMANN, C., SCHOBBER, H., R., SCHOLZ, A., and ZELLER, R., 1978, *J. Nucl. Mater.*, 69 - 70, 176.  
DE JONG, M., and KOEHLER, J., S., 1963, *Phys. Rev.*, 129, 49.  
DE LA RUBIA, T., D., and GUINAN, M., W., 1991, *Proc. Int. Conf. Physics of Irradiation Effects in Metals* (Siofok).  
DIMITROV, C., BENKADDOUR, A., DIMITROV, O., CORBEL, C., and MOSER, P., 1987, *Mater. Sci. Forum*, 15-18, 1275.  
FINNIS, M. W., and SINCLAIR, J. E., 1984, *Phil. Mag. A*, 50, 45.  
FRASER, H. L., LORETTO, M. H., and SMALLMAN, R. E., 1973, *Phil. Mag.*, 28, 1043.  
HALBWACHS, M., and YOSHIDA, N., 1981, *Phil. Mag. A*, 43, 1125.  
HARDY, G. J., and JENKINS, M. L., 1985, *Phil. Mag. Lett.*, 52, L19.  
HASHIMOTO, H., KUMAO, A., HINO, K., ENDOH, H., YOTSUMOTO, H., and ONO, A., 1973, *J. Electron Microsc.*, 22, 123.  
HASHIMOTO, H., KUWABARA, M., TAKAI, Y., TSUBOKAWA, S., and YOKOTA, Y., 1989, *J. Electron Microsc. Tech.*, 12, 180.  
HIRSCH, P. B., HOWIE, A., NICHOLSON, R. B., PASHLEY, D. W., and WHELAN, M. J., 1985, *Electron Microscopy of Thin Crystals* (London: Butterworths).  
HIRTH, J. P., and LOTHE, J., 1982, *Theory of Dislocations 2nd Ed.* (John Wiley &

Sons).

HSU, T., 1983, *Ultramicroscopy*, 11, 167.

IIJIMA, S., and ICHIHASHI, T., 1985, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24, L125.

IIJIMA, S., 1986, *Proc. XI th Int. Cong. Electron Microscopy (Kyoto)* 1487.

JAIN, K. C., and SERIGEL, R. W., 1972, *Phil. Mag.*, 26, 747.

JOSSANG, T., and HIRTH, J. P., 1966, *Phil. Mag.*, 13, 657.

KIMURA, H., KUHLMANN-WILSDORF, D., and MADDIN, R., 1963, *Appl. Phys. Lett.*, 3, 4.

KIRITANI, M., 1973, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 35, 95.

KIRITANI, M., 1985, *J. Nucl. Mater.*, 133-134, 85.

KIRITANI, M., 1991, *Ultramicroscopy*, 39, 135.

KIRITANI, M., ARAKAWA, K., OGASAWARA, Y., SIMOMURA, R., SATOH, Y., and ARAI, S., 1997, to be published.

KIRITANI, M., KATO, T., SATOH, Y., ARAI, S., 1997, to be published.

KIRITANI, M., and TAKATA, H., 1978, *J. Nucl. Mater.*, 69-70, 277.

KIRITANI, M., YOSHIDA, N., TAKATA, H., and MAEHARA, Y., 1975, *J. Phys. Soc. Japan*, 38, 1677.

KIRITANI, M., and YOSHIDA, N., 1973, *J. Phys. Soc. Japan*, 35, 306.

KOJIMA, S., SANO, Y., YOSHIIE, T., YOSHIDA, N., and KIRITANI, M., 1986, *J. Nucl. Mat.*, 141-143, 763-766.

KOJIMA, S., SATOH, Y., TAOKA, H., ISHIDA, I., and KIRITANI, M., 1989, *Phil. Mag. A*, 59, 519.

KOJIMA, S., YOSHIIE, T., HAMADA, K., SATORI, K., and KIRITANI, M., 1992, *J. Nucl. Mater.*, 191-194, 1155.

KUHLMANN-WILSDORF, K., 1965, *Acta Metallurgica*, 13, 257.

KUHLMANN-WILSDORF, K., KIMURA, H., and MADDIN, R., 1964, *J. Appl. Phys.*, 35, 2557.

KIZUKA, Y., SATOH, Y., ARAI, S., and KIRITANI, M., 1997, *Phil. Mag.*, to be published.

KUBIN, L. P., ROCHER, A., RUAULT, M. O., and JOUFFREY, B., 1976, *Phil. Mag.*, 33, 293.

LORETTO, M. H., CLAREBROUGH, L. H., and SEGALL, R. L., 1965, *Phil. Mag.*, 11, 459.

MATSUMOTO, T., SATOH, Y., and KIRITANI, M., 1997, to be published.

MARKS, L. D., and SMITH, D. J., 1983, *Nature*, 303, 316.

NAGAYA, T., ORIHARA, H., and ISHIBASHI, Y., 1995, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 64, 78.

OGASAWARA, Y., SATOH, Y., ARAI, S., and KIRITANI, M., 1997, *Rad. Eff.*, to be published.

SALDIN, D. K., and WHELAN, M. J., 1979, *Proc. R. Soc. Lond.*, A 292, 513.

SATOH, Y., 1989, *Doctoral Dissertation (Hokkaido University)*.

SATOH, Y., 1996, *Personal Communication*.

SATOH, Y., TAOKA, H., KOJIMA, S., YOSHIIE, T., and KIRITANI, M., 1994, *Phil. Mag. A*, 70, 869.

SCHWARZENTRUBER, B. S., MO, Y. W., KARIOTIS, R., LAGALLY, M. G., TUNG, R. T., and SCHERY, F., 1989, *Phys. Rev. Lett.*, 63, 1277.

SCHILLING, W., 1978, *J. Nucl. Mater.*, 69 & 70, 465.

SEGALL, R. L., CLAREBROUGH, L. M., and LORETTO, M. H., 1966, *Phil. Mag.*, 14, 53.

SHIMOMURA, Y., KIRITANI, M., YOSHINAKA, A., and YOSHIDA, S., 1966, *Sixth International Congress for Electron Microscopy (Kyoto, Maruzen)*.

SILCOX, J., and HIRSCH, P. B., 1959, *Phil. Mag.*, 4, 72.

SUEHIRO, M., YOSHIDA, N., and KIRITANI, M., 1981, *Proc. Int. Conf. Point Defects and Defect Interactions in Metals (Kyoto, Univ. of Tokyo Press 1982)* p. 795.

URBAN, K., 1975, *Proc. 4th Int. Conf. High Voltage Electron Microscopy (Toulouse)* p. 159.

URBAN, K., and YOSHIDA, N., 1979, *Rad. Eff.*, 42, 1.

WEBBS, M. B., 1990, *Phys. Rev. Lett.*, 65, 1913.

YOFFE, E. H., 1960, *Phil. Mag.*, 5, 161.

YOKOTA, M. J., and WASHBURN, 1967, *Phil. Mag.*, 16, 459.

YOSHIDA, N., and KIRITANI, M., 1973, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 35, 1418.

YOSHIDA, N., and KIRITANI, M., 1975, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 38, 1220.

YOSHIDA, N., MURAKAMI, H., and MUROGA, T., 1985, *Int. Symposium on In Situ Exp. with HVEM (Osaka Univ.)*, p. 225.

YOSHIDA, N., and URBAN, K., 1980, *Phys. Lett.*, 75, 231.

YOSHIIE, T., and KIRITANI, M., 1987, *Mater. Sci. Forum*, 15-18, 889.

YOSHIIE, T., KOJIMA, S., SHIMOMURA, Y., GUINAN, M. W., and KIRITANI, M., 1986, *J. Nucl. Mater.*, 141-143, 860.

石黒 浩三、高木 佐知夫、1967、*光学・電子工学 I (朝倉書店)*。

大川 章哉、1977、*結晶成長 (裳華房)*。

大西 清、1984、*JIS にもとづく標準製図法 (理工学社)*。

石野 栞、1979、*照射損傷 (東京大学出版会)*。

木村 宏、堂山 昌男、大川 章哉、矢津 健三、1979、*金属物性基礎講座 第 7 巻 格子欠陥 (日本金属学会編 丸善)*。

桐谷 道雄、1981、*電子顕微鏡*、16、71。

佐藤 裕樹、荒河 一渡、西山 好信、下村 義治、桐谷 道雄、1996、*日本物理学会講演概要集*

1996 年秋の分科会 2。

佐島 浩太郎、1992、修士論文（名古屋大学）。

下村 零、1996、修士論文（名古屋大学）。

鈴木 秀次、1967、転位論入門（アグネ）。

鈴木 秀次 編、1978、実験物理学講座 11 格子欠陥（共立出版）。

津田 孝夫、1977、モンテカルロ法とシミュレーション（改訂版）（培風館）。

永井 涉、1996、修士論文（名古屋大学）。

永宮 健夫、久保 亮五 編、1966、固体物理学 第 2 版（岩波書店）。

橋口 隆吉、近角 聡信 編、1969、結晶格子欠陥（朝倉書店）。

橋口 隆吉、吉田 綱 ら、1966、続・格子欠陥と金属の機械的性質（日本金属学会）。

長谷川 純一、興水 大和、中山 晶、横井 茂樹、1986、画像処理の基本技法<技法入門編>（技術評論社）。

林 主税、上田 良二、田崎 明 編、1988、超微粒子 - 創造科学技術 -（三田出版会）。

日野 幹夫、1977、スペクトル解析（朝倉書店）。

藤田 英一、1980、格子欠陥（朝倉書店）。

フェラー、W., 河田 龍夫 監訳、1960、確率論とその応用 I（紀伊國屋書店）。

堀内 繁雄、1988、高分解能電子顕微鏡 - 原理と利用法 -（共立出版）。

三間 稔之、1994、修士論文（名古屋大学）。

山下 次郎、鈴木 平 ら、1968、金属の物理的性質（日本物理学会編、裳華房）。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、温かい御指導、御鞭撻を下さいました著者の元指導教官である広島工業大学工学部 桐谷 道雄 教授 に心から感謝の意を表し、御礼の言葉を申し上げます。

本研究の過程において、丁寧に御指導、御鞭撻下さいました著者の指導教官である名古屋大学工学部 石橋 善弘 教授 に心から感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり、誠に親切に御指導下さいました名古屋大学工学部 折原 宏 助教授 に心から御礼の言葉を申し上げます。

本研究の過程において、様々な御協力、御指導を下さいました名古屋大学工学部 森田 健治 教授、辻 利秀 教授、水谷 宇一郎教授、安田 幸夫教授 に深く感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり、たびたび有益な御助言を頂いた名古屋大学工学部 石政 勉 助教授 に深く感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり、いろいろと御助言を下さいました広島大学工学部 佐藤 裕樹 博士 に深く感謝の意を表します。

実験をするにあたり便宜を計って頂き、また実験技術について厳しく御指導下さいました名古屋大学 100 万ボルト電子顕微鏡室 荒井 重勇 技官 に深く感謝致します。

本研究を進めるにあたり、いろいろと御指導下さいました名古屋大学工学部 井関 道夫 助教授、京都大学原子炉実験所 義家 敏正 教授、東京工業大学 小島 聡 博士 に深く感謝致します。

本研究の過程において、原子配列計算に用いるポテンシャルについて教えて下さいました九州大学応用力学研究所 蔵元 英一 教授 に感謝致します。

本研究の過程において、いろいろとお世話になりました名古屋大学工学部 小畑 直巳 助教授、故 松井 尚之 助教授、柴田 敏之 技官、堀木 幹夫 技官、名古屋大学 100 万ボルト電子顕微鏡室 森田 千明 技官、畔柳 友章 技官 に深く感謝致します。

本研究を進めるにあたり様々な面でお世話になりました名古屋大学原子核工学科事務、結晶材料工学専攻事務の皆様へ感謝致します。

本研究を進めるにあたり、3 年間金銭的な援助をして下さいました 日本学術振興会 に深く感謝の意を表します。

最後に、本研究の過程において、様々な有形、無形の協力をして下さいました先輩の木塚優子さん、同輩の小笠原 宜紀 君、林 幸寿 君、藤吉 智司 君、三間 稔之 君、後輩の飯吉 栄輔 君、加藤 哲弥 君、河内 拓己 君、霜島 隆則 君、下村 零 君、永井 涉 君、前野 克弘 君、松本 健巳 君、元山 雅史 君をはじめとした旧桐谷研究室の皆様、岩田 真 博士、藤田 一彦さん、田尻 浩三さん、菅谷 賢 さんをはじめとした石橋研究室の皆様、また 岩下 充成 君、安井 勝広 君をはじめとした辻研究室の皆様へ心から感謝の意を表します。

論文発表

- (1) Time- and space- wise stochastic fluctuation of point defect reaction in high energy particle irradiated metals  
K. Arakawa, K. Satori, S. Arai and M. Kiritani  
Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., vol 16A, (1994) pp.365-370.
- (2) Improvement and application of intermittent electron irradiation technique with a high voltage electron microscope  
S. Arai, C. Morita, K. Arakawa and M. Kiritani  
J. Electron Microsc., 44 (1995) 1-7.
- (3) Fluctuation of point defect reactions observed during the growth of dislocation loops under electron irradiation  
K. Arakawa, Y. Satoh, S. Arai and M. Kiritani  
Philos. Mag., to be submitted.
- (4) Spatial distribution of nucleation of point defect clusters in irradiated metals  
K. Arakawa and M. Kiritani  
J. Nucl. Mater., in press.
- (5) Anomalous generation of point defects by high speed ultra-heavy deformation of metal thin films  
M. Kiritani, K. Arakawa, Y. Ogasawara, R. Simomura, Y. Satoh and S. Arai  
in preparation.

国際会議報告

- (1) Time- and Space- wise stochastic fluctuation of point defect reaction in high energy particle irradiated metals  
K. Arakawa, K. Satori, S. Arai and M. Kiritani  
Advanced Materials '93, Tokyo, Japan, Oct., 1993.
- (2) Spatial distribution of nucleation of point defect clusters in irradiated metals  
K. Arakawa and M. Kiritani  
7th International Conference on Fusion Reactor Materials, Obnisk, Russia, Sept., 1995.
- (3) Homogeneous, random and heterogeneous distribution of the nucleation of point defect clusters in high energy particle irradiation  
K. Arakawa and M. Kiritani  
Japan(JIM)/US(MRS) joint meeting, Hawaii, Dec., 1995.

国内学会報告

- (1) 点欠陥反応の確率的揺らぎの照射条件による変化と材料によらない一般性  
荒河 一渡、小島聡、荒井重勇、桐谷道雄  
日本金属学会、1993 年 10 月、名古屋。
- (2) 電子照射誘起転位ループによる点欠陥反応揺らぎの検出と解析  
荒河 一渡、桐谷道雄  
日本物理学会、1995 年 4 月、横浜。
- (3) 点欠陥集合体空間分布の一様性、無秩序性及び偏在性  
荒河 一渡、桐谷道雄  
日本物理学会、1995 年 9 月、大阪。
- (4) 転位ループ成長中における点欠陥反応の無秩序性からのずれ  
荒河 一渡、桐谷道雄  
日本金属学会、1996 年 3 月、千葉。
- (5) 超塑性変形した $\alpha$ 鉄薄膜の微細構造  
下村零、荒河 一渡、荒井重勇、桐谷道雄  
日本金属学会、1996 年 3 月、千葉。
- (6) 金属薄膜の高速超塑性変形による点欠陥の異常発生  
桐谷道雄、荒河 一渡、小笠原宜紀、下村零、佐藤裕樹、荒井重勇  
日本金属学会、1996 年 3 月、千葉。
- (7) アルミニウムの超塑性変形による積層欠陥四面体型原子空孔集合体の形成  
佐藤 裕樹、荒河 一渡、西山 好信、下村 義治、桐谷 道雄  
日本物理学会、1996 年 10 月、山口。

