ニッケルホウ化物の電子照射誘起アモルファス化

坂田 孝夫・森 博太郎・藤田 広志

(大阪大学超高压電子顕微鏡センター, 565 吹田市山田丘)

Electron Irradiation Induced Amorphization of Nickel Borides

Takao SAKATA, Hirotaro MORI and Hiroshi FUJITA

(Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University, Yamada-oka, Suita-shi, Osaka 565)

The electron irradiation induced crystalline to amorphous (C-A) transition was examined in the Ni-B binary system by ultra-high voltage electron microscopy. The seven equilibrium phases (i.e., Ni_3B , Ni_2B , Ni_4B_3 , $\text{o-Ni}_4\text{B}_3$, $\text{m-Ni}_4\text{B}_3$, NiB , and B) in the system were all irradiated with 2 MeV electrons at a fixed temperature of 4.2 K, and the tendency towards the C-A transition has been compared among the phases. Of the seven, only Ni_2B and $\text{o-Ni}_4\text{B}_3$ compounds undergo a complete C-A transition by the irradiation while the other five do not. Analysis of the results shows that the amorphization tendency under electron irradiation is best correlated with the position of the materials in the corresponding temperature-composition phase diagram. Namely, those compounds whose position in the diagram is close to the bottom of a deep valley of liquidus in the diagram have a strong tendency towards the C-A transition, while those away from such a valley do not exhibit the C-A transition.

[Received October 20, 1988; Accepted December 15, 1988]

Key-words : Nickel boride, Amorphization, Electron irradiation, Radiation effects, Coordination, HVEM

1. 緒 言

近年, 新しい機能を備えた材料を開発する目的で, いわゆる非平衡状態にある物質の創製とその構造ならびに物性に関する研究が活発に行われている. その典型例の一つにアモルファス物質の研究があげられる. これまでにアモルファス物質の作製法としては, 現在最も一般的に用いられている液体急冷法の他に, スパッタリングや化学気相凝縮法などの気相急冷法, 固相-固相反応や固相-ガス反応を利用する固相反応法, さらに高エネルギーの粒子線を標的物質に照射する粒子線照射法などが考案されている. 最近, 著者らのグループは, 超高電圧電子顕微鏡 (以下電子顕微鏡を電顕と略記) 法を用いて, 高エネルギー電子線の照射効果を利用する新しいアモルファス作製法を開発した^{1)~5)}. この方法は, 対象とする結晶をしきい電圧以上の電圧で加速された電子線で照射して, 各原子を変位させることによってアモルファス化するものであり, 手法の上からは上述の粒子線照射法の範疇に属する. しかし, この新しい方法においては, 導入される損傷の主な形態は結晶格子欠陥の中で最も単純な形態をとる点欠陥であり, 従来のイオン照射や中性子照射の場合のようなカスケード損傷は形成されない. このカスケード損傷の内部では, 激しく励起された原子の集団が 10^{-12} 秒程度の間に室温に冷却される一種の“急冷効果”が生じており⁶⁾, このようなカスケード領域の重畳によってアモルファス化が生じる場合には, その機構は本質的に液体急冷法のそれと同一視できる. した

がって, アモルファス化機構の観点からは, この電子線照射法はむしろ固相反応法に近いと考えることができる. この電子線照射法においては, 他の固相反応法では不可能な, 組成の変動を全く伴わない単純条件下での固相から固相へのアモルファス遷移を実現できる利点があり, これを活用すれば, その遷移の解析を通して固体内の原子配列を支配する因子に関する情報やアモルファス形成の一般法則に対する知見を得ることが可能となる. このような観点から, 著者らのグループでは一連の金属および非金属化合物を対象としてその電子照射誘起アモルファス化に関する系統的な研究を行っている^{7), 8)}. 本研究では, ホウ化物セラミックスのアモルファス化に関する研究の一環として, ニッケルホウ化物の電子照射誘起アモルファス化能を調べた. すなわち, Ni-B 二元系に存在するすべての化合物 (Ni_3B , Ni_2B , $\text{o-Ni}_4\text{B}_3$, $\text{m-Ni}_4\text{B}_3$ および NiB の 5 個の化合物) ならびに純物質の Ni と B を試料として選び, それらのアモルファス化能を超高電圧法によって調べるとともに, 得られた結果を相互に比較・解析した.

2. 実験方法

2.1 試 料

純度 99.99 % の Ni と純度 99.9 % の B を用いて, アーク・メルト法により, Ni-31 at % B, Ni-42 at % B および Ni-47 at % B の三種類の組成の合金を溶製した. 溶解にあたっては, アーク炉内の酸素分圧を低下させる

目的で、あらかじめジルコニウムを溶解して熔融状態に 300 秒間保持した。雰囲気ガスとしては 1 気圧の高純度アルゴンを用い、各合金とも約 5 グラムのボタンを作製した。これらのボタン状合金に 1173 K, 86.4 ks の焼鈍を施して、Ni-31 at % B 合金は Ni_3B と Ni_2B を含む二相合金に、Ni-42 at % B 合金は $\text{o-Ni}_4\text{B}_3$ の一相合金に、また Ni-47 at % B 合金は $\text{m-Ni}_4\text{B}_3$ と NiB を含む二相合金にそれぞれ変態させて試料とした。純物質の Ni と B についてもそれぞれ約 5 グラムのボタンを溶製して試料とした。電顕観察用の薄膜試料は、これらのボタン状試料を放電加工機もしくは水冷高速カッターにより板状に切断した後、機械研磨と電解研磨を用いて作製した。機械研磨は SiC 研磨紙を用いて、また電解研磨は硝酸、メチルアルコール混液によるジェット研磨と過塩素酸、メチルアルコール混液による仕上げ研磨を併用して、それぞれ行った。なお純物質 B については、機械研磨後イオン・シンニング法を用いて薄膜を得た。

2.2 電子線照射

電子線照射は日立 HU-3000 型超高压電顕を用いて、加速電圧 2 MV, 照射強度 $1.3 \times 10^{24} \text{ e/m}^2 \text{ s}$ で行い、照

射の進行に伴う組織と構造の変化をそれぞれ明視野像と電子回折図形によってその場観察した。照射には直径約 $2 \mu\text{m}$ の収束ビームを用いた。また照射温度は、これらの化合物における点欠陥の高い易動度を勘案して 4.2 K とした。

3. 結 果

Ni-B 系に存在する 5 個の化合物に純物質の Ni および B を加えた合計 7 種類の相の中で、 Ni_2B と $\text{o-Ni}_4\text{B}_3$ は約 2400 秒の照射によって完全にアモルファス化する。一方、 $\text{m-Ni}_4\text{B}_3$ と NiB では回折図形にアモルファス特有のいわゆるハローリングが見れるものの、その強度は 10^4 秒以上の重照射後もなお微弱であり、完全なアモルファス化は生じない。残りの Ni_3B ならびに純物質の Ni および B は結晶を保つ。以下にこれらの詳細を順に示す。

3.1 Ni_2B および $\text{o-Ni}_4\text{B}_3$ における結晶-アモルファス遷移

図 1 は Ni_2B におけるアモルファス化過程を連続的に観察した結果の一例であり、(a), (b) および (c) は、

Fig. 1. Successive stages of the amorphization of Ni_2B by 2 MeV electron irradiation with corresponding diffraction patterns. Irradiation temperature T and flux ϕ are 4.2 K and $1.3 \times 10^{24} \text{ e/m}^2 \text{ s}$, respectively. (a) Before irradiation, (b) after 600 s irradiation, (c) after 2.4 ks irradiation. The circle in (a) depicts the size and position of the irradiated area.

それぞれ照射前, 600 秒および 2400 秒照射後の同一か所の明視野像を示す。ここで図 1 (a) 中の破線は照射領域を示している。図 1 (a'), (b') および (c') は, それぞれ図 1 (a), (b) および (c) に対応する制限視野回折図形であり, 照射領域の中央部 (一例を図 1 (c) に破線の円で示す) に制限視野絞りをセットして撮られたものである。照射を開始すると, 図 1 (b) に示すように, 照射領域内の等傾角消衰縞 (bend contour) は次第にコントラストを失いはじめ, 照射量の増加とともに, この現象は徐々に進行する。そして最終的には図 1 (c) に示すように照射領域から等傾角消衰縞をはじめすべてのブラッグ反射のコントラストが消滅するに至る。これに対応して, 回折図形においては, 照射の初期にアモルファス特有のハローリングが Ni_2B の網状スポット図形に重畳して現れる (図 1 (b'))。その後, 照射の進行と共に Ni_2B の回折斑点ならびにハローリングの強度はそれぞれ消衰ならびに増大を続け, 最終的にはすべての回折斑点が消滅してハロー図形に変化する (図 1 (c'))。以上の観察結果から, Ni_2B 化合物は 2400 秒程度の照射によって完全にアモルファス化すると結論される。o-

Ni_4B_3 においても同様な結晶-アモルファス遷移が観察された。

3.2 m- Ni_4B_3 ならびに NiB の照射損傷挙動

m- Ni_4B_3 の照射損傷挙動を図 2 に示す。図 2 (a)~(c) は, それぞれ照射前, 2700 秒 および 10800 秒照射後の同一か所の明視野像であり, 図 2 (a) 中の破線は照射領域を示す。図 2 (a')~(c') は, それぞれそれらに対応する電子回折図形であり, いずれも図 1 の場合と同様に照射領域の中央部に制限視野絞りをセットして撮影されたものである。図 2 の明視野像から明らかなように, 照射にとまってまず無数の black spot defects が形成され (図 2 (b)), それらは照射の進行と共に成長する (図 2 (c))。一方, 回折図形においては, 照射の進行と共にハローリングが出現しはじめ (図 2 (b')), その強度は徐々に増大する (図 2 (c'))。しかし, 10^4 秒以上の重照射を施したこの時点においてもなおその強度は低く, 当初から存在する m- Ni_4B_3 の $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}6)$ 回折図形の方が高次の回折斑点の強度は全般に低下しているもののむしろ優勢である (図 2 (c'))。以上の観察から, m- Ni_4B_3 化合物は 10^4 秒を越える長時間の照射によっても

Fig. 2. In-situ irradiation sequence showing defect aggregation and partial amorphization in m- Ni_4B_3 . $E=2$ MeV, $T=4.2$ K, $\phi=1.3 \times 10^{24}$ e/m² s. (a) Before irradiation, (b) after 2.7 ks irradiation, (c) after 10.8 ks irradiation.

完全にはアモルファス化せず、結晶状態が高い安定度を有することがわかる。なお、ここで形成される black spot defects の本性については現在別途に研究中であり、それらが微小なアモルファスゾーンであるのか、転位ループであるのか、あるいはその他の2次欠陥であるのかについては未だ結論を得ていない。

NiB についてもほぼ同様な損傷挙動が観察された。

3.3 Ni₃B, Ni および B における照射損傷挙動

Ni₃B の損傷挙動を図3に示す。図3(a)~(c) および (a')~(c') は、それぞれ照射前, 1800 秒, 3600 秒照射後の明視野像およびそれらに対応した制限視野回折図形を示す。図3(a)中の破線で描かれた円は照射領域の位置と大きさを示している。図3から明らかなように、照射によって高密度の微小な2次欠陥が形成されるものの(図3(b), (c)), 回折図形には変化はなく(図3(b'), (c')), 結晶-アモルファス遷移の兆候は全く認められない。

純物質の Ni と B⁸⁾ においてもアモルファス化の兆候は全く認められない。

4. 考 察

今回の実験によってニッケルホウ化物の中で Ni₂B と o-Ni₄B₃ の二種類の化合物が電子照射によって完全にアモルファス化することが明らかになった。著者らのグループではさらに B₄C 化合物が電子照射によって同様にアモルファス化することを明らかにしており⁸⁾, 今回の実験および Mogro-Campero らによる Fe₃B の結果⁹⁾ と総合すると、高エネルギー電子線の照射によって誘起される結晶-アモルファス遷移は、金属元素同士の金属間化合物⁷⁾のみならず、遷移金属ホウ化物を含むホウ化物セラミックスにおいても生じる普遍性の高い現象であることがわかる。

次に Ni-B 二元系に存在する合計7種類の相の中で Ni₂B と o-Ni₄B₃ だけがアモルファス化する、換言すれば強いアモルファス形成傾向を示す点について考察を加える。これは、各相のアモルファス形成傾向がどのようなパラメーターによって左右されているのかを明らかにすることが、アモルファス形成の一般法則を導く上での糸口となるためである。緒言にも述べたように、粒子線照射によって結晶をアモルファス化する手法は主にイオ

Fig. 3. In-situ irradiation sequence showing defect aggregation in Ni₃B. $E=2$ MeV, $T=4.2$ K, $\phi=1.3 \times 10^{24}$ e/m² s. (a) Before irradiation, (b) and (c) after 1.8 ks and 5.4 ks irradiation, respectively.

Table 1. Crystal stability under electron irradiation of all phases in the Ni-B binary system. Various physical parameters for the phases are also included.

compound	responce	crystal system	crystal structure	n/unit cell	extent of solubility(at%)
Ni	X	cubic	Al	4	none
Ni ₃ B	X	ortho-rhombic	DO ₁₁	16	none
Ni ₂ B	○	tetragonal	C16	12	none
o-Ni ₄ B ₃	○	ortho-rhombic	D _{2h} ¹⁶	28	none
m-Ni ₄ B ₃	X	monoclinic	C _{2h} ⁶	28	none
NiB	X	ortho-rhombic	Bf	8	none
B	X	hexagonal	D _{3d} ⁵	324	none

ン照射によって開発、発展させられてきた経緯がある関係上、イオン照射による結晶のアモルファス化の難易に対してはこれまでにいくつかの判断基準 (criterion) が提唱されている。ここではまずそれらの判断基準がニッケルホウ化物の電子線照射の場合にも適用できるかを検証したあとで、新しい基準を提案する。この考察に資する目的で各相の諸物性を、アモルファス化の有 (完全にアモルファス化するものを有とし、○印) 無 (×印) と共に表 1 にまとめて示す。

Matzke と Whitton は一連の非金属化合物のイオン照射実験を行い、対称性の悪い結晶ほどアモルファス化しやすく、対称性のよい例えば立方晶結晶はアモルファス化しにくいという、いわゆる structure-type criterion を提案している¹⁰⁾。表 1 の第 3 列目はこの基準を調べるために各相の結晶系を示したものである。実験結果は、例えば対称性の高い Ni₂B がアモルファス化する一方で、より対称性の低い Ni₃B や m-Ni₄B₃ が結晶を保つことを示しており、この基準は電子照射によるアモルファス化に対しては成立しないことがわかる。

表 1 の第 4 列目並びに第 5 列目は、それぞれ結晶構造 (あるいは空間群) 並びに単位胞当たりの原子の数を示したものである。これらはいずれも結晶構造の複雑さを表すパラメーターと考えられる。Takayama らは、イオン照射法の場合も含めて、一般的に結晶構造の複雑な化合物はアモルファス化しやすいとしている¹¹⁾。しかし、今回調べた 7 種類の相の中で Ni と ζ -CrB 構造の NiB 以外はいずれも単位胞中に 10 個以上の原子を含む複雑な構造をとっており、アモルファス化した Ni₂B と o-

Ni₄B₃ だけが特に複雑な構造を有しているわけではない。このことから、結晶構造の複雑さという観点に基づいてアモルファス化傾向を予言することは困難であると考えられる。

最近、Brimhall らは、状態図上で固溶範囲の小さな金属間化合物ほどイオン照射によって容易にアモルファス化するという solubility criterion を提案している¹²⁾。この基準を検討する目的で表 1 の第 6 列目には各相の固溶範囲の大きさをあげたが、いずれの相も固溶範囲はほとんどなく、この基準によって今回観察されたアモルファス化の難易を分類することは困難である。

以上のほかに、Naguib と Kelly は、非金属化合物の場合、イオン化度が 0.47 以下の化合物ならばイオン照射によってアモルファス化するという bond-type criterion¹³⁾を、また Giessen は液体急冷法によってアモルファスを得るためには構成原子の半径比は 1.25 以上でなければならないとする判断基準¹⁴⁾を、それぞれ提案している。しかし、これらのパラメーターは、系を決めれば一義的に決まるパラメーターであり (例えば Ni-B 系の場合イオン化度は 0.01、原子半径比は 1.42 と定まる)、これらだけによって一つの系に存在する化合物の間のアモルファス化傾向の相違を予言することは本質的に不可能である。このように、今回の観察結果はこれまでに提案されている判断基準によっては整理することが困難である。ところで、アモルファス合金作製法として現在最も一般的に用いられている液体急冷法においては、温度-組成平衡状態図の形状がアモルファス形成能に対する有用な情報を与えることが知られている^{15), 16)}。

Fig. 4. Ni-B phase diagram. Marks ○ and × labelled on each phase represent the presence and absence of the crystalline to amorphous transition induced by electron irradiation, respectively. The composition range over which amorphous materials can successfully be obtained by rapid liquid quenching is indicated (L. Q.).

すなわち、共晶組成近傍の合金は大きなアモルファス形成能を持つことが報告されている。これを参考にして、ニッケルホウ化物の電子照射誘起アモルファス化傾向を平衡状態図上で検討した結果を図4に示す。この図で相の名前に付した○および×印は、アモルファス化の有(表1の定義による)および無を示す。図4からわかるように、アモルファス化する Ni_3B と $\text{o-Ni}_4\text{B}_3$ の2個の化合物はいずれも、BおよびNiの融点から大きく低下する2本の液相線が形作る液相の深い谷の近傍に位置しており、それらの化合物の組成は液体急冷法によってアモルファスが形成される組成範囲(LQ)¹⁷⁾に含まれている。同様の相関は、これまでにアルミニウム-遷移金属の二元系および遷移金属同士の二元系においても認められており⁷⁾、今回の結果はこうした相関が金属元素同士の化合物に限らず、ホウ化物を含む広範囲の化合物にわたってみられる一般性の高いものであることを示している。従来、液体急冷法によって共晶組成近傍の合金がアモルファス化しやすい理由は、①融点とガラス遷移点との温度差が小さい上に¹⁸⁾、②結晶状態にある非平衡単相への遷移が困難なため、結晶化に際して相分離を起こすことが必要となるが、そのための原子の長距離拡散に要する時間が結晶核の形成を遅らせることによる¹⁵⁾、とされている。しかし、今回のように、液体の急冷という過程を全く含まない手法、すなわち電子線照射による原子のはじき出し損傷の導入・蓄積という手法によって形成されるアモルファスもまた、液相が深い谷を形作る組成範囲に位置する化合物で優先的に生成される事実は、上述の

①や②の因子がこの組成範囲の合金が持つ強いアモルファス形成能力の本質的な原因ではないことを示している。この点に関連して著者の一人は構成原子の間にどれほど多様な配置が許されるかという配置の多様性こそがアモルファス形成傾向を左右する本質的な因子であるとするモデルを提案している⁵⁾が、今回の実験結果も、表1にあげたようなパラメーターによってではなく、むしろこのような観点からの整理が必要であると考えられる。この整理の結果については稿を改めて報告する。

5. 結 言

ホウ化物セラミックスのアモルファス化に関する研究の一環として、ニッケルホウ化物の電子照射誘起による結晶-アモルファス遷移を調べた。すなわち、Ni-B二元系に存在するすべての化合物(Ni_3B 、 Ni_2B 、 $\text{o-Ni}_4\text{B}_3$ 、 $\text{m-Ni}_4\text{B}_3$ および NiB の5個の化合物)ならびに純物質のNiとBを試料として選び、これら7種類の相の電子線照射によるアモルファス化を超高圧電顕法によって調べた。得られた結果は以下のように要約される。

(1) 加速電圧2 MV, 照射温度4.2 K, 電子線強度 $1.3 \times 10^{24} \text{ e/m}^2 \text{ s}$ の一定条件下で、 Ni_2B と $\text{o-Ni}_4\text{B}_3$ は約2400秒の照射によって完全にアモルファス化する。一方、 $\text{m-Ni}_4\text{B}_3$ と NiB では回折図形にアモルファスの存在を示すハローリングが現れるものの、その強度は 10^4 秒以上の重照射後もなお微弱であり、完全なアモルファス化は生じない。 Ni_3B ならびに純物質のNiとBは結晶を保つ。

(2) 7種類の相の中で Ni_2B と $\text{o-Ni}_4\text{B}_3$ だけが強いアモルファス形成傾向を示す理由は、従来からイオン照射誘起による結晶-アモルファス遷移の難易を分類するために用いられてきた結晶系、結晶構造、単位胞内の原子数、固溶度、原子半径比、イオン化度などのパラメーターでは整理できない。

(3) 電子照射誘起アモルファス化の難易はむしろ平衡状態図上での当該化合物の存在位置と強い相関が認められる。

文 献

- 1) H. Mori and H. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21, L 494-96 (1982).
- 2) G. Thomas et al., *Scripta Met.*, 16, 589-92 (1982).
- 3) H. Mori, H. Fujita and M. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22, L94-96 (1983).
- 4) H. Fujita, H. Mori and M. Fujita, Proc. 7th Int. Conf. on HVEM, Lawrence Berkeley Lab., Univ. of California, Berkeley (1983) pp. 233-38.
- 5) H. Fujita, *J. Electron Microscopy Tech.*, 3, 45-56 (1986).
- 6) P. Ziemann, *Mat. Sci. and Eng.*, 69, 95-103 (1985).
- 7) H. Mori and H. Fujita, Proc. 5th Japan Inst. Metals Int. Symp. on Non-equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys, Japan Inst. Metals, Sendai (1988) pp. 93-96.

- 8) H. Inui, H. Mori and H. Fujita, *Scripta Met.*, **22**, 249-54 (1988).
 - 9) A. Mogro-Campero et al., *Metastable Materials Formation by Ion-Implantation*, N-H, New York (1982) pp. 203-10.
 - 10) H.J. Matzke and J.L. Whitton, *Can. J. Phys.*, **44**, 995-1010 (1966).
 - 11) S. Takayama, *J. Mater. Sci.*, **11**, 164-85 (1976).
 - 12) J.L. Brimhall, H.E. Kissinger and L.A. Charlat, *Rad. Eff.*, **77**, 237-93 (1983).
 - 13) H.M. Naguib and R. Kelly, *Rad. Eff.*, **25**, 1-12 (1975).
 - 14) B.C. Giessen, *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Eds. T. Masumoto and K. Suzuki, Sendai (1981) pp. 213-16.
 - 15) T.B. Massalski, *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Sendai (1981) pp. 203-08.
 - 16) D.E. Polk and B.C. Giessen, *Metallic Glass*, American Society for Metals (1978) pp. 1-35.
 - 17) A. Inoue, A. Kitamura and T. Masumoto, *Trans. JIM*, **20**, 404-06 (1979).
 - 18) N.E. Cusack, *The Physics of structurally disordered matter*, Adam Hilger, Bristol (1987) pp. 360-94.
-