超高压電子顕微鏡で点欠陥の挙動を探る

桐 谷 道 雄*

はじめに

超高压電子顕微鏡による電子照射損傷を利用して、金属・合金の格子欠陥に関する研究を行なう場合の大きな特徴は、欠陥を導入するために照射される高エネルギー粒子と欠陥構造の変化を観察するために用いる電子が全く同一同時であることにあり、この特徴は有効に生されなければならない。点欠陥の反応によって発生または変化する観察可能な欠陥の変化は、必ず点欠陥の個々の性質を反映している筈である。このような基本的立場から超高压電子顕微鏡によって格子欠陥の挙動に関する研究が行なわれている。

この方法には実験条件の設定が極めて容易なことや、実験が迅速に行ない得ることなど実験技術的な特徴がある。ここではこの方法で大事にした利点を簡単に述べておこう。まずこの方法では電子照射により発達変化するそれぞれの欠陥が、格子間原子の反応によるものか原子空孔のそれによるものかを常に判定しながら現象の進行を見守ることができる。これにより現象解釈の上でのとんでもない間違いをすることが大部分避けられることになる。またこの方法では観察可能な欠陥の成長や消滅の過程を、その欠陥の置かれているまわりの環境を適確に把握しながら実験条件の関数として追跡することが可能なため、他の実験方法では避けることの難しい同一試料内での地域的

時間的な現象のばらつきからくる現象把握の不確定さを避けることができる。

格子間原子のふるまい

純金属を電子照射すると一般に写真1にみられるごとく転位ループが発生成長する。電子顕微鏡法では欠陥の種類の判定はお手のもので、これらは格子間原子が平板状に集合したものと判定される。図1(1)のように試料中に分散して発生した格子間原子から(3)のように偏在した集合体が発生するためには、当然(2)のように格子間原子の長範囲の移動拡散が必要である。すなわち写真1のような変化がみられたことから、この条件のもとで格子間原子が熱活性化による十分な拡散移動度を持っていたと結論できる。

写真1 原子空孔の動かない低い温度(室温)での電子照射により、くさび状に厚さの変化する試料の端付近に発生した格子間原子集合体。

* 大阪大学助教授；基礎工学部物性物理工学科
Approach to Point Defects—Application of High Voltage
Electron Microscopy; Michio Kiritani (Department of
Material Physics, Faculty of Engineering Science, Osaka
University, Osaka)
1978年3月16日受理

温度をかえて照射してみると、発生する格子間原子集合体の数は図2のように温度がひくいほど多くなることがわかる⁽¹⁾。格子間原子の動きがおそいほど試料内に格子間原子がたまりやすく、したがってより多くの集合体が発生すると理解しておこう。この考え方で図2の観察結果をみると、格子間原子は鉄の場合を除いてすべて温度が低いほどおそく動き、この性質は液体ヘリウム温度近

図1 電子照射すると、(1)原子空孔と格子間原子が同数発生し、(2)格子間原子が動きまわって、(3)集合し転位ループを形成する。(4)照射後これを昇温すると空孔が移動して転位ループを消しもとにもどる。

図2 電子照射によって発生する格子間原子集合体欠陥(転位ループ)数密度の低温における温度依存。

傍まで存続している。格子間原子がかなりの低温(専門的には低温照射回復の stage I)から温度に依存して連続的に増加する移動度を持っていると考えられるこの観察結果は、格子間原子の移動の性質に関する長年の論争に結末を与える。すなわち格子間原子は低温ではクラウディオ構造(1次元異方性の極端に強い構造)をとり1次元的な運動のみを行ない、それぞれの金属の原子空孔が熱活性化により移動し得る程度的高温になってはじめて格子間原子が長範囲無秩序拡散を行なうという two-interstitial モデルを否定し、低温から格子間原子は普通の拡散を行なうという one-interstitial

モデルを積極的に支持するものである⁽²⁾⁽³⁾。

鉄においては約 100 K 以下で欠陥発生数がほとんど変化していない。この温度範囲では鉄の格子間原子は熱活性化により長範囲の移動をすることができないが、連続して照射される電子にコツコツたかれて移動(電子照射励起拡散と呼ぶ)結合し集合体となったものである。この温度依存性のみられない限界の温度は鉄の回復のいわゆる stage I とよく対応しており、それ以上の温度では格子間原子が熱活性化により拡散することがわかってきた。

格子間原子の動きの速さとその集合体発生数の関係がわかれば、実験で観察される集合体発生数の温度依存から格子間原子の移動の活性化エネルギーが求められる。図3に照射開始直後からの両種点欠陥の増減のシミュレーションの一例を示したが、これは2つの格子間原子が結合して複格子間原子となると、それが集合体の核となり格子

図3 電子照射開始後の格子間原子濃度 C_I と原子空孔濃度 C_V の変遷。 C_L は集合体密度。(0.01 eV/原子 $\approx$ 1 kJ/mol)

間原子を吸収成長することを想定したものである。照射初期の格子間原子濃度のピークが存在する間に集合体の核形成が行なわれ、その間の核形成を積算したものが、われわれの観察する転位ループになる。解析的な方法によれば⁽²⁾、集合体の数密度(number density: 単位体積当りの数)が点欠陥の導入率 P (実験的には電子照射強度に比例する量)と格子間原子の移動度 M_I (単位時間当りのジャンプ数)の積の平方根に比例する($N_L = \alpha P^{1/2} M_I^{1/2}$)。ここで格子間原子の移動度 M_I は温度の関数($M_I = \nu \exp(E_m^I/kT)$)であるため、試料温度による格子間原子集合体発生数の変化を実測すれば

格子間原子の移動の活性化エネルギー E_m^I を求めることができる。

格子間原子集合体発生数が電子照射強度の平方根に比例することは多くの金属で確かめられ、これは複格子間原子が核となって集合体が形成されるという考え方が正しいことを示している。図4はあまり低くない温度での格子間原子集合体発生数の温度依存測定結果で⁽³⁾、格子間原子の移動の活性化エネルギー E_m^I は図中の各直線の傾きの k (ボルツマン定数) 倍で与えられるエネルギーの2倍(集合体発生数が $M_1^{1/2}$ に比例するため)として求められる。また集合体欠陥数密度の式中の α は大略1であるため、 M_1 の絶対値を評価することも可能である。

格子間原子集合体の形成に対する不純物の効果を広い温度範囲で系統的に観察測定することから、格子間原子と異種原子との相互作用を定量的

図4 格子間原子集合体発生数の温度依存。格子間原子の移動度がわかる。

に抽出することができるが、このことについては文献(1), (4), (5)を参照されたい。

ここに説明した格子間原子の移動度の測定法が従来多く試みられてきた他の測定法と異なる大きな特徴は、欠陥の変化を電子顕微鏡で動的に追跡しているということではない。他の方法ではほとんど例外なく格子間原子が動かない低温で点欠陥の導入を行ない、温度をゆるやかに上昇させて格子間原子をゆっくり動かし、その結果として起る事象の測定を行ってきた。これに対して、ここに述べた方法では格子間原子が非常に活発に移動する高温そのもので欠陥の導入および測定を行ない得るという点に注目しなければならない。

原子空孔があまり活発に動かなければ測定が可能で、実験中の格子間原子の拡散速度は毎秒 $10^8 \sim 10^9$ ジャンプにも達している。

原子空孔の動きに関する情報

純金属を原子空孔が十分移動できる高温で電子照射すると、写真2のように形の明瞭な転位ループが大きく発達成長するが、これらはすべて格子

写真2 原子空孔の動ける高温での電子照射により発生した格子間原子型転位ループ。

間原子の集合体である。したがってこの電子照射による欠陥構造の観察からは原子空孔の性質を知ることにはできない、というのでは実りが無い。表面に現われない隠れた存在である原子空孔も、その活動の有無およびその程度によって一見格子間原子によって起っている現象を変化させている筈である。このような考えで現象をみたときに空孔の性質を知り得る例を3つ説明しよう。

まず原子空孔が動かない低い温度では照射の進行とともに試料内に原子空孔がどんどん蓄積されていく。その結果連続して導入される格子間原子の内、原子空孔に到達して消滅するものの割合が増加し、成長しつつある格子間原子集合体に到達できるものの割合はどんどん下っていく。すなわち照射の進行と共に集合体の成長速度は連続的に低下していく。これにたいして原子空孔も活発に拡散できる高温では両種点欠陥の消し合いの結

果、照射開始後わずかの時間で点欠陥の間の一種の釣合いが達成され(図3参照)、発生した集合体欠陥は一定環境下での成長、すなわち定速度成長を行なう。この定速度成長をする下限の温度が空孔が活発に動きはじめる温度で、空孔の移動の有無の判定に有効に利用できる⁽⁶⁾。

定常照射のもとで二種点欠陥が釣合った場合、釣合のレベルを各点欠陥の濃度 C とそれぞれの移動度 M との積(それぞれの点欠陥の拡散効率ともいわれるべき量)として考えると、その量は両者共に空孔の移動度 M_V と欠陥の導入率 P との積の平方根に比例し($M_1 C_1 = M_V C_V = (PM_V/Z)^{1/2}$, Z は二種点欠陥の相互消滅断面積)、格子間原子が空孔より極めて速く拡散する限りその移動度 M_1 には関係しないことが導かれる。これは成長しつつある集合体欠陥への点欠陥の流入速度が空孔の移動度の平方根に比例した一定値を保つことを示している。すなわち成長速度の温度依存をみれば空孔の移動の活性化エネルギーを求めることができる。図5は鉄の転位ループ成長速度の温度依存で、傾きが示すエネルギーの2倍が空孔の移動を制御している過程の活性化エネルギーである。多くの種類の金属について同種の実験が行なわれたが結果については個々の報告を見られたい⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

原子空孔の動きを調べる方法の2番目の例は、照射中に試料内にたまった空孔の照射後の移動反応を調べるものである。原子空孔の動き得ない比較的低い温度で電子照射を行なった場合、照射の終了時における試料内部での原子空孔の蓄積量は、図1(3)にみられるごとく照射途上に発達した格子間原子型転位ループに集まった格子間原子の総数と全く同等の筈である。そこで照射後試料温度を上昇させ蓄積された空孔を移動させると、図1(4)のごとく格子間原子集合体に到達してこれを消滅させ照射前の状態にもどる。すなわち照射後の焼鈍による格子間原子集合体の消滅の程度を観察すれば空孔の移動量を定量的に把握することができる。図6は純鉄に発生した格子間原子型転位ループ群が、照射後の焼鈍により変形消滅する度合いを観察した結果で、現象の進行速度の温度依存から空孔移動の活性化エネルギーが、空孔が消滅する位置の割合、すなわち sink 濃度と現象の進行速度との関係から絶対ジャンプ数(空孔

が隣接格子点に移動する頻度)が評価できる⁽⁵⁾。

原子空孔の移動度測定に関する第3の例は、あらかじめ何らかの方法で試料内に空孔を蓄積しておくと、電子照射によって導入される格子間原子

図5 高温領域における鉄の格子間原子型転位ループ成長速度の温度依存。原子空孔の移動度がわかる。(0.01 eV/原子 $\approx$ 1 kJ/mol)

図6 電子照射により鉄に発生した格子間原子型転位ループの照射後の焼鈍による消滅。空孔の移動度がわかる。

が、これに食われて、その集合体を形成し得ないことを利用するものである。写真3(a)は純鉄を室温で疲労変形させたもので、電子で強照射しても既存の転位が上昇運動するだけで、転位の全くない場所でも何らの変化が現われない。これは疲労によって備蓄されていた空孔と、照射で導入された格子間原子とが結合し消滅してしまうからである。疲労変形後に焼鈍を行なうと蓄えられ

ていた空孔が消滅して普通の鉄に回復するから、これに電子を照射すると(b)のように転位ループが発生するようになる。焼鈍温度とその時間の関数としてもとの試料への回復の度合いを測ると図6と全く同じ結果が得られ、塑性加工によって導入された原子空孔が照射によって導入されたものと全く同じふるまいをすることが確かめられる。この過飽和原子空孔量を格子間原子集合体発生数から求める方法は、高温からの急冷や種々の粒子線照射により導入される空孔についても有効に適用することができる。

写真3 鉄を疲労変形したままの状態で電子照射しても何も現われない(a)。これを焼鈍した後に照射すると格子間原子集合体が発生し、もとの鉄にもどっている(b)。

点欠陥に関するその他の話題

電子照射励起拡散：点欠陥を含む試料を電子で連続的に照射すると、点欠陥が熱活性化では動き得ない低温でも照射の効果のみで移動し、点欠陥の電子照射励起拡散 (electron radiation induced diffusion; 照射によって点欠陥が導入され、それらの熱活性化による移動で拡散現象が加速される electron radiation enhanced diffusion とは区別すべきもの) と呼ばれる。この現象は、格子間原子の場合には格子間原子自身が、また原子空孔の場合にはそのまわりの原子が電子の衝突により、それぞれの熱活性化移動に要する程度のエネルギーを与えられたときに起ると考えられる⁽⁷⁾。この電子照射による点欠陥の非熱活性化拡散の現象は、照射条件をかえることにより任意に制御できるもので、点欠陥移動の際の原子的過程の追求に役立て得る。格子間原子と原子空孔の両者にそれぞれ変

化に富んだ現象が観察されてきている⁽⁸⁾。

自己拡散の測定：空孔の熱拡散が盛んな高温で照射すると、試料内に空孔を蓄積することなく大きな格子間原子型転位ループを導入することができる。この格子間原子型転位ループの照射終了後の焼鈍による消滅は、試料中に発生した熱平衡の空孔の拡散流入によるもので、縮小消滅速度は自己拡散速度に比例し、自己拡散係数の測定に有効に利用できる。これは従来多くの観察研究が行われてきた、自ら空孔を放出することにより縮小消滅する急冷により導入された原子空孔型転位ループの場合とは全く異なる過程であることに注目したい。またこの方法による自己拡散エネルギーの測定には、放射性同位元素の必要がないばかりでなく、測定精度を高め得ることも示されており有望である⁽⁵⁾⁽⁹⁾。

お わ り に

簡単な純金属を超高圧電子顕微鏡内で電子照射した際に現われる欠陥構造の変化をみつめることから、点欠陥の基礎的性質を抽出する可能性について例示したが、この方法は最初に述べた特徴の故にまだまだ広く深い可能性を擁している。超高圧電子顕微鏡は図体が大きいだけに、簡単なやりっぱなしの研究が多くなり勝ちであるが、無駄使にならないようその特徴を生かした多くの成果が現われることを望むものである。

文 献

- (1) M. Kiritani : *Proc. Int. Conf. Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals*, Gatlinburg 1975, (US-ERDA 1976), p. 695.
- (2) N. Yoshida and M. Kiritani : *J. Phys. Soc. Japan*, **35** (1973), 1418.
- (3) M. Kiritani and N. Yoshida : *J. Phys. Soc. Japan*, **36** (1974), 613.
- (4) N. Yoshida, M. Kiritani and F. E. Fujita : *J. Phys. Soc. Japan*, **39** (1975), 170.
- (5) M. Kiritani and H. Takata : *Int. Conf. Properties of Atomic Defects in Metals*, Argonne 1976, *J. Nuclear Materials*, **69 & 70** (1978), 277.
- (6) M. Kiritani, N. Yoshida, H. Takata and Y. Maehara : *J. Phys. Soc. Japan*, **38** (1975), 1677.
- (7) M. Kiritani : *J. Phys. Soc. Japan*, **40** (1976), 1035.
- (8) M. Kiritani and H. Takata : *Proc. Fifth Int. Conf. High Voltage Electron Microscopy*, Kyoto, (1977) (*J. Electron Microscopy*, in press).
- (9) A. Sato, M. Kiritani and S. Yoshida : *Trans. JIM*, **9** (1968), 566.