超高電圧電顕法とその新しい応用

藤 田 広 志*

1. は じ め に

自然科学の世界でわれわれが日常経験している現象を超ミクロの尺度で動的に研究できるという画期的手法を可能とした超高電圧電顕法(以下 HVEM)は、それ以外の効用ともあいまって設置の気運は世界各地で急速に高まり、現在加速電圧 500 kV 以上の電子顕微鏡(以下電顕)は 60 台に近づきつつある。我が国でも各地区に 1 MV 級電顕が設置され、それを利用し得る機会が急速に増えてきた。この間、HVEM の性能はもちろんのこと、電顕内試料処理装置をはじめとする応用研究用周辺装置の開発、およびそれらを使用した自然科学での新しい研究分野の開拓も急速に発展してきた。そこで、今までにもいろいろと報告^{(1)~(8)}があるが、あらためて以下に HVEM による材料科学を中心とした新しい研究分野の動向について取り上げてみよう。

2. なぜ厚い物を観察することが必要か?

HVEM には種々の効用[†]がある^{(1)~(8)}が、その中で材料科学に最も重要なものは厚い試料が観察できることである。

一般に材料の性質は構造敏感といわれているが、それは材料で起こる諸現象の大半が格子欠陥に左右されていることによる。これら格子欠陥は例外なく周囲の結晶格子を歪ませているが、その歪場は試料の厚さが小さくなると急速に緩和される。そのために、薄膜ではこれら格子欠陥の原子構造とか挙動が厚いものに比べて著しく変化する。さらに問題なのは、材料の性質を本質的に左右する格子欠陥の相互作用については、試料が薄くなることによって、(1)個々の格子欠陥自体の歪場が緩和されることから著しく弱くなるとともに、(2)格子欠陥同志が出会う(その距離を“平均自由行程”と呼ぶ)より先に試

料の外に逃げ出してしまうことになる。これらのことを考慮すると、材料本来の現象を再現するためには、試料厚さは最低その現象に関係している格子欠陥の平均自由行程より大きいことが必要条件となる。この臨界厚さは材料の種類とか現象によって多少異なるが、実際には多くの場合に 3 μm 程度であることが確かめられている⁽⁹⁾⁽¹⁵⁾。従って、どの物質についても 3 μm 厚さ以上のものを観察できる電顕ができれば、材料本来の性質を格子欠陥の尺度で、直接眼で、しかも動的に確かめることができ、正に材料科学の研究に画期的な手法が確立されることになる。

では変形応力のように定量的な値はどのようになるのであろうか? 図 1 はこのことを調べた Al の短冊状試

図 1 99.99% 純度のアルミニウム平板試料の強度に及ぼす寸法効果。

† 加速電圧を高めることによって得られる効用の中で、電圧を上げることによって減少するものに電子線照射による試料の温度上昇⁽⁹⁾があり、逆に増加するものに同一場所からの同時反射の励起される度合がある。特に後者はこれによって対物絞り大きくすることで(a)像を明るくできるし⁽¹⁰⁾、最適の絞りの大きさを選ぶことによって(b)解像度を高める⁽³⁾ことができる。また(c)多結晶体では隣接する結晶で同時に励起される反射の数が増加することから、個々の結晶粒での微細構造を同時に観察することが可能となる⁽¹²⁾。(d)さらにこの現象によって、ブロッホウェイブ・チャンネルリング⁽¹³⁾とか電子チャンネルリング⁽¹⁴⁾と呼ばれる原子密度の高い方向および面に沿って電子線が異常に物質を透過する現象が現われる。このチャンネルリング現象は高分解能法での物質の原子位置の確認の外、強力X線の発生にも関係する重要な現象である。

* 大阪大学教授; 工学部および超高電圧電顕センター
New Applications of High Voltage Electron Microscopy
to Materials Research; Hiroshi Fujita (Research Center
for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka
Univ., Suita)
1982年10月18日受理

料の厚さと降伏応力の関係⁽¹⁶⁾を示した一例で、厚さが $10\ \mu\text{m}$ 程度から降伏応力の増加が目立ち始め、数 μm になると急激な増加の起こることが分かる。一方、転位構造と試料厚さとの関係⁽¹⁰⁾から、変形した時の材料内部における転位の分布を、試料厚さ方向に画いて見ると図2のようになる。ここで t_0 は転

図2 材料中の格子欠陥の分布と厚さとの関係。

位構造および転位密度が十分厚いもののそれと異なる臨界の厚さで、それより厚い部分では材料本来の転位構造を示しており、厚さ t_0 の両表面層と t_0 の内部構造から構成される。したがって t_0 より厚い試料では $2t_0$ と t_0 との比が異なるだけであり、セル構造とか亜結晶粒 (subgrain) などの転位構造については余り大きな差異はない。しかし材料の機械的強度のような定量的な値となると、 $2t_0$ と t_0 との比に強く依存するので、 $2t_0 \ll t_0$ となる十分厚い試料ではほぼ一定値を示すが、両者が1桁程度の差しかない薄い試料では、図1のように厚さの効果が顕著に現われる。以上のことを考えると、定量的な値についても、一度図1のような関係を求めておくと、均一な厚さの試料さえ用いれば定量的にも十分信頼できる値として取扱えることになる。

3. 世界における HVEM の動向

(1) 加速電圧の推移

厚い物質を電子線が十分透過するためには、電子をより速く加速してやるのが最も効果的である。また

図3 HVEM の進歩とその加速電圧。

HVEM の効用は電圧が高いほど一般に大きい⁽⁸⁾。そのため、世界における HVEM 設置の気運が高まると同時に、少しでも高い電圧の電頭を作製しようとする努力が重ねられた。図3はこの経過を示したもので、1965年に金材技研に設置された世界で初めて電頭の中で種々の条件を現出できる本格的な自然科学研究用の $0.5\ \text{MV}$ 電頭によって、材料科学の動的研究という画期的な効用⁽¹⁰⁾⁽¹⁷⁾が発見され、それを契機として HVEM は新しい段階に入ったことが分かる。その後の世界の動向は真ん中の経路をたどって $0.5\ \text{MV} \rightarrow 1.0\ \text{MV} \rightarrow 1.25\ \text{MV} \rightarrow 1.5\ \text{MV}$ と発展している。これに対して、現在量質ともに世界の先端を歩む我が国では、電頭メーカーがすでに $1\ \text{MV}$ 電頭に成功していたにもかかわらず、当時の一部専門家の超慎重論のために下段の経路をたどったことは残念であった。このような状態の中で、大阪大学(日立製)⁽¹⁸⁾と仏のツールーズ電子光学研究所⁽¹⁸⁾が世界の流れに先んじて、共に1970年に $3\ \text{MV}$ 級 HVEM を完成していることは、当時我が国では $1\ \text{MV}$ 電頭すら設置されていなかったことを考えると特筆すべきことである。

表1 加速電圧によって決定される HVEM の応用範囲。

加速電圧 / MV	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
①十分厚いものと同じ現象を動的に研究する手法		(Mg, Al) 等	(Si, Ti 等)	(Cu, Fe) 等	(Co, Ni, Nb, Mo, Ag, Sn, Cd, Ta 等)		(U, Au, Pt, W) 等
②雰囲気を変えられる装置での最大ガス圧			(0.1 MPa)				(0.3 MPa)
③電子線照射損傷			(Pb, Cd, Ag, Mo, Nb 等)	(U, Au, Pt, W, Ta 等)			

この中で①の手法に関しては後述の方法を用いることによってより高い電圧と類似の結果を得ることができる。

ここで目安のために、使用目的別に必要な電圧[†]の目安を示すと表1のようになる。

(2) 電顕および応用研究用周辺機器の性能

電圧の向上と相まって、電顕の性能も(1)高圧電源および昇圧回路における電圧変動制御、(2)加速管内への絶縁ガス漏洩の防止、(3)加速電極(特に3重点)対策、(4)加速管内の真空対策および(5)微少放電の抑制、外部よりの(6)変動電磁場および(7)機械的振動の対策、(8)HVEM用高輝度電子銃の開発、などについて急速な発達を遂げており、本格的な高性能HVEMへの改良とか製作が着々と行われている⁽¹⁹⁾。また高輝度電子銃にしても、高電圧化による輝度の増加の他に、100 kV級電顕と同じくポイント・フィラメント、LaB₆電子銃の実用化とともに、セラミックス加速管の登場を待ってFE電子銃の採用も夢ではなくなりつつある。

さらに、高分解能、極微小領域の分析、電子線照射によって生じた電子-正孔対の挙動の差によるEBICコントラストを利用した半導体の研究など、種々の目的でSTEM(透過型走査電顕)化が試みられている⁽¹⁹⁾。このSTEMではビームを数nm以下に絞るために変動電磁場および機械的振動は一層重要となり、上述の各項目の高性能化が大きく寄与している。また(1)コンピューターとか光回折法を用いた画像の処理および解析、(2)パルスビームによるストロボ撮影、(3)電子および励起X線のエネルギー分析とかエネルギーフィルターなどの諸装置も急速な発展をみせている⁽¹⁹⁾。これらの中で、(1)によってコントラストの増強はもちろんのこと、像のぼけ修正も可成り可能となり、(2)によって 10^{-6} s(SEMでは 10^{-12} s)より速い現象も十分追跡できるし、(3)によって各種の分析が可能となっている。

一方、既述のHVEMの効用を有効に利用するための応用研究用周辺装置⁽¹⁹⁾もますます充実しており、種々の電顕内試料処理装置⁽¹⁹⁾のほかに、大型の0.18~2 MVのイオン照射装置⁽¹⁹⁾なども次々と開発され、現在ではHVEMの中で我々が日常経験しているほとんどすべての試料処理が行えるようになっていく。例えばこれら装置によって、高温側は、2300 K またはそれ以上、低温側は液体He温度で、いずれも試料を約 10° まですべて

の方向に傾斜が可能。また外力を掛ける装置にしても、広い温度範囲で通常の引張を初め、負荷の方向を交互に変えられる疲労変形、一定応力下での高温クリープ変形なども可能である。さらに、材料および生物試料を液体または0.3 MPaまでのガス中で、しかも通常170 Kから1300 Kの温度範囲で研究できるし、各種放射線下の物性を始め上記の条件をいくつか組合せた複雑環境下での物性をも研究できる段階に来ている。

4. HVEMによって開かれた新しい研究分野

これに関しては(1)高分解能の世界⁽⁸⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、(2)応力下の世界⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽²³⁾⁽²⁴⁾、(3)2300 K またはそれ以上までの高温の世界⁽¹²⁾⁽²²⁾、(4)5 K 近くまでの低温での世界⁽²²⁾、(5)液体または密度の高いガス雰囲気中での世界⁽²²⁾⁽²⁵⁾、(6)電子線照射の世界⁽¹¹⁾⁽¹⁹⁾⁽²²⁾⁽²⁵⁾、(7)定量的研究⁽¹²⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁵⁾など、ありとあらゆる条件下で広範な研究が行われ、従来の電顕法では考えられなかった新しい研究分野が次々と開発されている。これらの個々については、紙面の都合上詳細に述べることは不可能なので、特に(1)については文献(21)を、(2)については文献(8)および(23)、(24)を、また観察時の電子線照射損傷抑制とも密接に関係する(6)については文献(8)および(19)をそれぞれ参考願ひ、本稿ではより複雑な条件下での現象の研究とか定量的研究に関する数種のトピックスについて述べることにする。

(1) 現象に対する寸法効果が著しく強い場合の対策

この代表的なものは、応力場が強くてその及ぶ範囲も広い転位に関するものであろう。既述のように材料本来の性質を観察するためには試料厚さを関係している格子欠陥の平均自由行程より大きくすることが必要条件である。積層欠陥エネルギーが極端に低くなく、かつ少々加工した場合の転位の平均自由行程は通常数 μm またはそれ以下であるからこの条件は比較的満たされ易い。しかし、降伏点またはそれ以前とか、積層欠陥エネルギーが低い場合の転位の平均自由行程は $10\mu\text{m}$ またはそれ以上となる。疲労とかクリープ現象の場合も応力は一般に降伏応力よりかなり低いので、例え積層欠陥エネルギーが高い場合(この場合には交叉すべりとそれによって形成される障害物のために転位の平均自由行程は短くなる)でも条件は同様なものとなる。また適度の応力集中を必要とする変形双晶とか相変態、さらに2次すべり系の励起などに関しても寸法効果は非常に強くなる。その結果、必要最小限の試料厚さが数十 μm 以上となると、特定な場合には転位のバーガース・ベクトルを試料表面に平行にすることなどによって平均自由行程を大きくすることもできるが、一般的には例え3 MV電顕でもそのような材料本来の性質を直接動的に研究することは不可

[†] ここで述べているものは、すべて材料本来の性質を現わす臨界厚さの試料を観察するための最低の電圧である。例えば、転位が単に動くという現象は100 kV以下の電顕でも観察できる極く薄い膜中でも起こる。しかし、その動きは日常我々が経験している十分厚いものの挙動とは全く異なっていることに注意する必要がある。この点を無視して薄い試料を用いた場合には、HVEMで100 kV級電顕とほとんど変わらない現象を観ていることになり、なまじHVEMを使用したが、誤った情報を他人に信じさせてしまう危険性を生ずることに留意しなければならない。

能となる。従来これらの現象に関する HVEM による研究の中で、信頼できる結果が極めて少ない理由がここにある。もしも上述の臨界厚さより薄い試料を用いた場合には、積層欠陥エネルギーの高い結晶でも、転位源の両端を固定しているボール転位の応力場が緩和されるために 1 個の転位源から多数の転位が増殖(十分厚い試料では高々 10 個以下⁽²⁶⁾)されたり、転位間の相互作用が極く接近した時しか起らないので転位の挙動が簡単となつてどの材料でもほとんど同じような動きをしたり、交叉すべりの頻度および 2 次すべり系の活性化が著しく抑えられたり、セル構造も形成されなかったり、またたとえ類似のものが形成されてもその転位構造は全く異なるものになったりする。現象自体がそのようになると変形応力なども著しく異なったものになり、既述のように HVEM を使用したことがむしろ弊害を生ずることになる。

では、このような現象を研究するためにはどのようにすればよいのか？ まず第 1 に考えられることは、より厚い試料が観察できる HVEM を開発するか、画像処理のようなもので解決するかであろう。後者は今後非常に有望になると考えられるが、前者については現在の方式を使用する限り加速電圧は高々 5 MV 止まりであり、これに代る方式として STEM 方式による明るさの増強とか、加速方式に線形加速管を用いることも考えられるが、何れも現時点ではこの目的に大きい期待は持てない。他方、加速電圧を上げることによって試料側に照射損傷とか、内部組織の重畳と非弾性散乱効果[†]による像の複雑化などもあり、X 線法などとの優劣も改めて検討することが必要となる。

ここでこれらに対する対策について考えると、(1) 試料の観察最大厚さが不変ならば格子欠陥の自由行程を短くすればよい、(2) 格子欠陥の密度とか分布に変化を与えない程度の厚さでは非常に広い領域が観察できることが多い、ことに気付く。したがって、この 2 つのことを基礎にして問題の解決を考えてみよう。

まず(1)の手法は、割れ易い Cu-Al 合金薄膜などでは予め僅かに変形して転位を導入しておくとか楽に動的に

観察できるのでしばしば利用されているものである。これを更に積極的に利用して、自分が使用している電顕での試料の最大観察厚さより、対象としている格子欠陥の平均自由行程を十分厚い試料での処理で小さくしてやることであれば、それ以後は現象の動的研究が可能となる。また、疲労とかクリープのようにいかに厚い試料で処理しても平均自由行程が十分短くならない場合でも、厚い試料と同一条件の処理を薄膜に与えたり加熱したりすることによって、例えば転位構造の性質とか微細な内部構造を知ることができる。

写真 1 および 2 はこのような目的で行った Cu 単結晶の疲労試験中に形成される“はしご状組織”と呼ばれる特異な転位構造の形成過程を調べた一例である⁽¹²⁾。この試料は容易すべり方位に振幅 0.2% で 5000 サイクル交番応力を掛けた後、約 3 μm 厚さの薄膜試料を切り出し、写真 1 ではそれに電顕内で同一方位に引張応力を掛け、写真 2 では (a) 疲労試験後の試料をそれぞれ 623 K で、(b) 1.08 ks および (c) 2.52 ks 間焼鈍したものである。まず写真 1 では、中央のはしご状転位構造を構成している転位はすべて主すべりの刃状転位であり、応力を掛けることによって主すべり転位のループがこれら転位組織から張り出して広がって行く。これに対して、この組織の両側にある複雑にからんだ転位集団では主すべり転位と同時に共役すべり転位も動くことが分かる。一方、写真 2 では、まずのはしご状組織内で正負刃状転位の合体による消滅が急速に起り、跡に僅かにプリズマティックループを残す。これと前後して、両側でも異符号転位の合体による消滅は進むが、この方の跡にはかなり多量なループを残すがそれらも、焼鈍が進むにつれてはしご状組織のそれと同様に次第に消滅して行くことが分かる。以上のことを他の結果とも照し合せて、はしご状組織は変形初期に形成されたすべり帯を核として形成されたものであると結論できる。すなわち、変形が進むにつれて最初形成された転位ループのような障害物は機械的な安定度が低く、しかも共役転位と作用する機会が少なかったために分解し易い⁽²⁸⁾。したがって、変形後期ではこれら障害物は分解して消滅するので、最初に形成されたすべり帯では後で形成された周囲の転位のからんでいる領域より主すべり転位の運動に対して抵抗は著しく小さくなる。そのためにこの領域では主すべり転位の動きが活発となり、異符号刃状転位間の相互作用によってはしご状転位組織が形成されると結論される。

ついで(2)の手法については、積層欠陥エネルギーの低い結晶の変形機構⁽¹²⁾とか不均一変形の著しい体心立方晶の $\langle 100 \rangle$ 方位の $0.2 T_m$ (T_m は融点) 以上での変形、広範な温度範囲での $\langle 110 \rangle$ 方位の変形⁽²³⁾、P-L 効果の著しい結晶の変形⁽²⁹⁾などに使用すると効果的で

† この効果は別名 Top-Bottom 効果⁽²⁷⁾と呼ばれ、試料の上部表面近くの組織の像は試料厚さと共に急速にぼけるとされている。しかし、転位像のような回折コントラストでは、コントラストは一般に波長および方向が少しずつ異なった 2 個の波の波長差(一種のうなり)によって決定されている関係上、個々の波が各々非弾性散乱の影響(エネルギー損失によって波長が長くなる)を受けても、その差ではお互いに消し合つて非弾性散乱の影響は少なくなる。事実転位像では、30 μm 程度の結晶を貫いて両表面に顔を出している場合でも転位線に沿う像の幅の変化(ぼけ)は非常に少ない⁽²⁸⁾⁽¹⁰⁾⁽¹⁵⁾。

写真1 疲労試験を行った Cu 単結晶の転位構造とその性質。十分厚い試料から切出したものに、疲労試験と同一方位に引張応力(T.A. の方向)を掛けた時の(a)はしご状組織と(b)その周辺のパッチと呼ばれる転位のからみの部分の転位の挙動で、共役および臨界の転位はすべて(b)の部分から動き始めていることが分かる。

量化のためにも威力を発揮するので、今後大いに活用すべき手法である。

なお、Al のように原子番号の若い金属では、3MV 電顕を用いると直接降伏点前後での転位の挙動が確かめられ、転位源が活性化される時は例外なく交差すべりを必要とし、そのために増殖された転位は初めから多数のジョグを持っていること⁽²⁶⁾とか、降伏点前にはほとんどすべての系の転位源が局所的に活性化されるが、そのように増殖された転位の移動距離はシュミット因子の小さいほど小さい⁽²⁾、などの興味ある現象が得られている。

(2) 電子線照射損傷における2,3の話題

電子線照射損傷の度合およびそのし

写真2 疲労試験を行った Cu 単結晶内転位構造の焼鈍による変化。写真1と同じ試料を623 Kでそれぞれ(a) 0 s, (b) 1.08 ks(18 min), (c) 2.52 ks(42 min) 焼鈍したもので、転位構造の変化がよく分かる。(a)の中央部にはしご状組織がある。

ある。一般に転位密度および分布が変化しないための試料厚さは1~2 μm 程度と考えてよいが⁽¹⁰⁾⁽³⁰⁾、そのような厚さの試料では厚さが比較的均一なものさえ作製すればHVEMでは多くの場合0.5~1 mm 平方の広い範囲が同時に観察できる。これぐらいの大きさだと光顕観察の結果との対応もよく、しかもHVEM法では内部の転位の分布に関する詳細な情報も同時に得られる。従って、この手法は見掛けより遙かに応用範囲が広く、すでにこの手法によってCu-Al合金などの変形機構も明らかにされている⁽¹²⁾。この手法に更に(1)の手法が加わると一層効果的であり、低い電圧の電顕でも試料の観察最大厚さが十分大きい高い電圧の電顕に近い成果を挙げることができる。またこの手法は、観察とか観測の定

きいエネルギーが結晶方位(結晶中の電子線の方向および反射の面指数)に強く依存して桁違いの差を生ずること、およびこの現象を利用すれば観察中の試料損傷を著しく抑制することができることなど、HVEMによってこの方面の研究は著しく進歩した。これら基本的なことについては文献(8)を参考願うこととして、ここではこれらと少しく種類の異なった成果について述べることにする。

まずその第1は応力下の照射損傷である。一般に原子炉材料などでは外力または自重による応力下で放射線照射を受けているが、この場合には(1)照射によって生じた点欠陥自体の拡散と(2)生じた2次欠陥の挙動とに及ぼす影響が考えられる。写真3はAl単結晶で行った多

重すべり方向に一定引張応力を掛けながら常温で電子線照射を行った一例⁽²²⁾で、写真(a)は無負荷、(b)は降伏応力の $\frac{1}{2}$ 程度の負荷状態で同一量照射した時の2次欠陥の状態を示している。なお写真 M_1 および M_2 はそれぞれ写真(a)および(b)中の枠で囲った部分の拡大である。これで分かることは、無負荷時には4個の $\{111\}$ 面にはほぼ均等に2次欠陥(格子間原子型フランク・ループ)が形成されているが、応力下では一種類の $\{111\}$ 面に集中して形成され、しかもその面上でのシュミット因子は最大で

ある。この現象はループの形成と消滅のかね合いによって生じたもので、シュミット因子最大の面ではループの拡大による消滅も多いが新しく形成される率が他の面に比して著しく高く、結果としてこの面上にループは優先して存在することになる。

第2は転位と照射によって形成された点欠陥との相互作用の一例である。写真4および5はそれぞれ刃状およびらせん転位と点欠陥との相互作用で、写真4はCu-3原子%Al合金を473 Kで電子線照射(2 MV)を、また

写真3 多重すべり方位のAl単結晶における応力下の電子線照射損傷。
写真で応力はT.A.方向に掛けられたが、(a)は無負荷時、(b)は負荷時の結果を示す。照射は423 K, 2 MVで電子線密度 $2.2 \times 10^{23} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ で行った。

写真4 Cu-3原子%Al中の刃状転位と電子線照射損傷。
写真中黒い矢印はバーガース・ベクトル、白い矢印は同一箇所を示しており、照射は473 K, 2 MVで電子密度 $2 \times 10^{23} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ で行った。

写真5はCuを室温で照射したものである⁽²⁵⁾。写真4で分かることは、刃状転位(太い矢印がバーガス・ベクトルの方向)の周囲では2次欠陥は形成されず、点欠陥はすべて転位に吸収されるために個々の転位は上昇運動を起している。これに対してらせん転位の写真5の場合には、らせん転位自体はヘリカル状になるが、2次欠陥は転位の極く近傍まで形成されている。これらのことから、点欠陥と各転位との相互作用が定量的に解明される

が、一方ではスウェリングの原因となる2次欠陥形成の防止には刃状転位の導入が非常に効果的であることが分かる。

第3はスウェリングの原因そのものであるボイドの消滅についてである。このボイドは格子空孔の集団である関係上熱的にも安定であり、その除去には苦勞するところであるが、高温における粒界移動を利用すると比較的簡単に除去することができる。写真6は照射で形成され

写真5 銅中のらせん転位と電子線照射損傷。
照射は室温、2 MV、電子密度 $2.5 \times 10^{22} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ で行った。なお、630 s の写真の右下隅の写真は部分拡大図を示す。

写真6 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の粒界移動とボイドの消滅。
加熱温度 2300 K。写真は VTR 録画から転写したもの。写真中白い丸状のものがボイドで、帯状組織はすべて粒界を示す。

たボイドではなく、焼結で形成された $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中のボイドであるが、この場合には 2300 K で加熱することによって矢印で示したボイドが次々と粒界に吸収されていることが分かる⁽³¹⁾。この手法はセラミックスの質の向上に非常に重要視されるが、照射によって生じたボイドにも同様に利用することができ、将来問題となる核融合炉用材料のボイド除去に効果的に利用できるであろう。なお、この過程での粒界の移動速度と粒成長は、加熱温度のみではなく、粒界エネルギーを固溶原子の加減によって制御する手法を採用すると比較的容易に制御することができる。

第4は放射線照射による体心立方結晶の照射軟化である。これも原子炉用材料にとっては大きい問題である。図4は $\langle 110 \rangle$ 方位の高純Wを変形中に、電圧を(a) 1 MV から(b) 2 MV へ、またその逆に 2 MV $\rightarrow$ 1 MV と変化させた時の同一視野での転位の易動度の変化を示したものである⁽¹²⁾。ここで、Wのしきい電圧は約 1.3 MV であるから、(a)は無損傷、(b)は損傷を受ける条件下での変形である。図で分かるように、損傷を受けた場合の転位は急速に運動速度を増すが、これは交叉すべりが容易に行われることに原因している。それと同時に(b)では転位の増殖が盛んになり、移動速度の増大とともに軟

化現象を生ずる。この現象はまた点欠陥と転位の相互作用としても興味あるものであり、方位依存性、温度の影響なども詳細に調べられている。

このほか、この範ちゅうに属するものとしては、析出⁽³²⁾とかアモルファス金属の結晶化⁽³³⁾と電子線照射、最近では形状記憶合金として有名な NiTi 合金の電子線照射による逆変態 $\rightarrow$ 不規則化 $\rightarrow$ アモルファス化⁽³⁴⁾を始め、次々と合金の電子線照射による非晶質化が確認されている。また電子線照射は次の項で述べる HVEM による定量的測定(a)および(c)にも大きい役割を果たしている。

(3) 雰囲気と材料

近年種々の雰囲気中での物性の研究が急速に重要となっている。この種の研究では気圧に敏感な化学反応が中心であり、内部酸化とか水素脆化の動的研究が最高 0.3 MPa 程度の圧力のもとで行われている⁽¹⁸⁾⁽²⁰⁾⁽²²⁾。また、雰囲気に敏感な Fe とか Cu などの粉体の焼結機構とか、その際 1 μm 程度またはそれ以下の極微細な粉末を少量加えることによって焼結がより低温でより完全に行われる原因の解明⁽³⁵⁾などに成功しているほか、結晶の液体構造の決定、その他酸化、還元、炭化、脱炭、窒化、脱窒など各種の固体-液体-気体間の化学反応と温度、液体を含む雰囲気とその圧力、電子線照射などとの関係、などの研究が広範に行われつつある⁽²⁰⁾⁽²²⁾。

写真7および8は、これら中での内部酸化に及ぼす大気圧の影響を示した一例⁽²²⁾である。試料は Ag-0.015 質量% Al 合金で、写真7の(a₁)および(a₂)は圧力 13.3 kPa、(b₁)~(b₃)は 1.3 Pa の低真空中で、また写真8は大気圧中(0.1 MPa)でそれぞれ試料を 623 K に加熱したものである。興味あることは、大気圧では容易に起る内部酸化が、低気圧では写真7のように地の Ag 自体が急速に損傷を受け、Al を主とした内部酸化は妨げられる。このことは形成される Ag の酸化物が大気圧に敏感であることを示しており、気圧の低いほど蒸気圧の高い酸化物(構造とか成分もかなり変化するであろう)が形成されることによると考えられる。同様のことが Ag-Cd 合金のほかでも確かめられており、ガスと固体の反応に及ぼす気圧の影響として興味深く、今後この方面の研究の発展が期待される。また液体中の物体の挙動の一例として、生物ではあるがすでに二十日鼠の血漿板を常温に保った食塩水に侵して、その運動と 0.3 μm 直径のラテックス球との相互作用を VTR に録画することに成功している⁽³⁶⁾。

(4) 定量的研究

すでに述べたように、電圧を上げることによって電顕法の精度が高くなると共に、現象の動的研究という画期

図4 $\langle 110 \rangle$ W 単結晶の電子線照射軟化。
1 MV での照射では損傷は起らないが、同一場所を 2 MV で照射(下図)すると転位の運動速度が急に増加することが分かる。
照射は室温で電子密度 $8 \times 10^{22} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ で行った。

写真7 低真空における Ag-0.015 質量 %Al 合金の内部酸化。

(a) および (b) のシリーズはそれぞれ 13.3 kPa および 1.3 Pa の低真空中で 623 K に加熱した時の試料の変化を示したもので、(a₁) および (b₁) はそれぞれ加熱前の状態を、以後のものは時間経過による試料の蒸発損傷を示している。

的な効用を得ることができ、電顕による定量的研究にも大きく寄与している。この両特性を利用したものには、(a) 2 次欠陥の成長と縮小を利用した各種結晶の格子間原子および格子空孔の移動エネルギーの決定⁽¹¹⁾⁽²⁰⁾⁽²²⁾⁽²⁵⁾、(b) 析出法による粒界および転位などの格子欠陥に沿う拡散速度の決定⁽¹¹⁾、(c) 電子線照射損傷を用いた局所的固溶濃度および拡散速度の決定とそれに及ぼす格子欠陥および応力の影響⁽²⁵⁾、(d) マルテンサイト現象を用いた拡散速度の決定⁽¹¹⁾、(e) 積層欠陥エネルギーの温度依存性⁽³⁷⁾、(f) 転位の平均自由行程の決定⁽²³⁾、(g) 外部応力の増減による内部応力場の決定⁽²³⁾、(h) バウシंगाー歪と結晶内転位の挙動との関係⁽²³⁾、(i) ステレオ法による種々の結晶内微細組織の立体分布の決定⁽¹⁹⁾、など数多くのものがある。

この分野で最近話題となったのは、超高純度鉄を用いた鉄の格子空孔の移動エネルギーの決定で、HVEM によって従来予想されていた値の約半分である 0.5 eV† 程度であることが確認されている⁽³⁸⁾。

† 1 eV $\approx$ 1.6×10^{-19} J

写真8 大気中における Ag-0.015 質量 %Al 合金の内部酸化。
(a₁) ~ (a₃) は同一場所での時間経過に伴う内部酸化の進行状態を示す。

5. お わ り に

以上は HVEM の電顕法としての応用を中心とした簡単な紹介であるが、このほかに HVEM では (a) 物質と電子線との相互作用による種々の放射線の中、強力 X 線発生とか新しい放射線の発生に関する分野、(b) 高速電子線照射またはそれを利用した異種原子の注入による物性を変化させる方面への活用、(c) すでに一部で研究が開始されているガス-液体-固体間の反応を促進または抑制する粒子線触媒とでも呼ぶべき分野、(d) 高エネルギー電子線による物質の微細な加工とか溶解への活用など、重要な分野があり、今後これらの分野への応用が大きいと期待される。

なお本稿の内容の細部については、紙面の都合と筆者の独断と偏見のためにより偏ったものになったが、個々の仕事は原論文を参照いただき、全体の動向を判読賜われば幸甚である。

文 献

- (1) 上田 良: (a) 金属物理, **8**(1962), 183; (b) 科学, **36**(1966), 114.
- (2) 藤田広志: (a) 日本金属学会会報, **5**(1966), 85; (b) 固体物理, **2**(1967), 29; (c) 応用物理, **41**(1972), 760; (d) セラミックス, **11**(1976), 43; (e) 電子顕微鏡, **12**(1977), 2 および (f) 電子顕微鏡, **16**(1982), 158.
- (3) 浜 清, 藤田広志, 裏 克己: 応用物理, **38**(1969), 734.
- (4) H. Hashimoto: *Proc. Stockholm Conf. on EM, Jernknot. Ann.*, **155**(1971), 479.

- (5) V.E.Cosslett : J. Microsc., **100** (1974), 233.
(6) R.Sandström, B.Lehtinen and R.Lagneborg : Scandinavian J. Mell., **4** (1975), 17.
(7) E.P.Butler : Rep. Prog. Phys., **42** (1979), 384.
(8) 藤田広志 : 金属物理セミナー, **5** (1982), 175.
(9) 例えば, S.B.Fisher : Radiat. Eff., **5** (1970), 239.
(10) H.Fujita, K.Kawasaki, E.Furubayashi, S.Kajiwara and T.Taoka : Jpn. J. Appl. Phys., **6** (1967), 214.
(11) H. Fujita, T. Tabata, N. Sumida and K. Yoshida : Proc. 3rd Int. Conf. on HVEM, Oxford ; *High Voltage Electron Microscopy*, Academic Press, London and New York, (1973), 426.
(12) 例えば, H.Fujita : Proc. 6th Int. Conf. on HVEM, Antwerp, (1980), 344.
(13) C.J.Humphreys, L.E.Thomas, J.S.Lally and R.M.Fisher : Phil. Mag., **23** (1971), 87.
(14) 例えば, F.Fujimoto and H.Fujita : Phys. Status Solidi (a), **11** (1972), K103.
(15) H.Fujita, T. Tabata, K. Yoshida, N. Sumida and S.Katagiri : Jpn. J. Appl. Phys., **11** (1972), 1522.
(16) 藤田広志 : 精密機械, **40** (1974), 317.
(17) H.Fujita : (a) J. Electron Microscopy, Jpn., **14** (1965), 307 ; (b) Jpn. J. Appl. Phys., **5** (1966), 729; (c) J. Phys. Soc. Jpn., **21** (1966), 1605.
(18) 例えば, Proc. 7th Int. Cong. on EM, Grenoble, **1** (1970).
(19) 例えば, M.Kiritani : Proc. 7th Int. Conf. on HVEM, Antwerp, (1980), 196.
(20) 例えば, Proc. 6th Int. Conf. on HVEM, Antwerp, (1980).
(21) 平林 真 : 日本金属学会会報, **20** (1981), 845.
(22) 例えば, Proc. 5th Int. Conf. on HVEM, Kyoto, (1977).
(23) 例えば, H.Fujita : Proc. 9th Int. Cong. on EM, Tronto, III (1978), 355.
(24) T.Imura : Proc. 6th Int. Conf. on HVEM, Antwerp, (1980), 280.
(25) 例えば, Proc. 4th Int. Conf. on HVEM, Toulouse, (1975).
(26) H.Fujita and H.Yamada : J. Phys. Soc. Jpn., **29** (1970), 132.
(27) H.Hashimoto : J. Appl. Phys., **35** (1964), 277.
(28) H.Fujita : (a) J. Phys. Soc. Jpn., **23** (1967), 1349; (b) **26** (1969), 331.
(29) T.Tabata, H.Fujita and Y.Nakajima : Acta Met., **28** (1980), 795.
(30) H.Fujita and H.Yamada : Trans. JIM, **9** (1968), 143.
(31) M.Komatsu, H.Fujita and H.Matsui : Jpn. J. Appl. Phys., **21** (1982), 1226.
(32) 例えば, 竹山太郎 : 電子顕微鏡, **11** (1976), 21.
(33) 例えば, M.Doi and T.Imura : Materials Sci., **15** (1980), 2867.
(34) H.Mori and H.Fujita : Jpn. J. Appl. Phys. Letters, **21** (1982), L 494.
(35) H.Fujita and K.Yoshida : J. Phys. Soc. Jpn., **37** (1974), 986.
(36) P.H. Hashimoto, T. Gotow, H. Takagi, M. Komatsu and H.Fujita : Proc. 9th Int. Cong. on EM, Toronto, II (1978), 16.
(37) H.Saka, Y.Sueki and T.Imura : Phil. Mag., **A37** (1978), 273, 291.
(38) 例えば, T. Tabata, H.Fujita, H.Ishii, K.Igaki and M.Isshiki : Scripta Met., **14** (1981), 1317.