ナノスケールアトムダイナミックスの *in-situ* 観察

透過電子顕微鏡による融解・凝固の その場観察

坂 公 恭* 荒 井 重 勇**
着 本 享*** 佐々木 勝 寛****

1. はじめに

現在使用されているほとんど大部分の材料は液体からの凝固によって作製されている。例えば、金属材料は勿論のこと、半導体の Si も液体から単結晶が育成されている。セラミックスは焼結で製造されることが多いが、それも液相焼結が大部分である。従って、製造される固体の材料の特性は液体から固体へ変態する凝固の段階ではほぼ決定されているといっても過言ではない。固体-液体間の相変態即ち、凝固・融解過程をその場観察しようとする試みは光学顕微鏡⁽¹⁾、X線トポグラフィ⁽²⁾⁽³⁾、透過電子顕微鏡⁽⁴⁾⁽⁵⁾などで行われてきた。分解能の観点からは透過電子顕微鏡内でのその場観察が圧倒的に優れている。しかしながら、透過電子顕微鏡の高い分解能を最大限に発揮するためには、加熱によるドリフトも馬鹿にならない。なによりも透過電子顕微鏡内その場観察の最大の泣き所は、液体の薄膜試料をいかに作製するかという点である。

これらの問題点は完全ではないが、解決されてきており、今や、融解・凝固過程を原子レベルで観察できるようになってきた。ここではそのいくつかを紹介し、最後に将来への展望について述べる。

2. 加熱ホルダー

電子顕微鏡内加熱実験の最大のキーポイントは試料加熱ホ

図1 直接通電式試料加熱ホルダー。

ルダーである。これに求められる特性は、到達温度、早い加熱速度、温度安定性、測温法の他に、ドリフトが少ないことが必要である。従来型の加熱ホルダーではこれらの問題点をクリアすることは困難であったが、最近、上野によってユニークな試料加熱ホルダーが開発された⁽⁶⁾⁽⁷⁾。図1はその概略図である。基本的には螺旋状のタングステンの細線に直流電流を通電することによって加熱する方式である。試料は粉末、フレーク状のものをい用い、フィラメント上に振り掛けて装着する。懐中電灯のスイッチを on/off するのを思い浮かべて頂きたい。この方式だと、加熱エレメントの熱容量が小さいため、最高加熱温度は 2273 K に達し、加熱、冷却速度も極めて速いのみならずドリフトも極めて小さい。この加熱ホルダーを用いることにより、多くの材料の融解・凝固過程を高分解能で観察することが可能となった。

3. アルミナの固液界面⁽⁸⁾

図2(a)は 2270 K 近傍に加熱したアルミナの粉末の低倍の写真である。表面に土筆のようににょきにょきと伸びた結晶

* 名古屋大学教授；大学院工学研究科量子工学専攻(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

** 名古屋大学技官；理工科学総合研究センター

*** 名古屋大学大学院生

**** 名古屋大学講師；大学院工学研究科量子工学専攻

In-situ TEM Observation of Melting and Solidification Processes; Hiroyasu Saka*, Shigeo Arai**, Susumu Tsukimoto***, Katsuhiro Sasaki****(*,****Graduate School of Engineering, Department of Quantum Engineering, Nagoya University, Nagoya. **CIRSE, Nagoya University, Nagoya. ***Graduate Student, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: *in-situ* observation, melting, solidification, solid-liquid interfaces, high resolution electron microscopy; HREM, electron energy loss spectroscopy; EELS

1999年3月25日受理

図2 (a), (b) アルミナ粉末を 2270 K 近傍まで加熱したときの表面の形態。

が観察される。図 2(b)はこの土筆の先端部の写真で、先端部には球状の液滴が存在している。このような表面形態の形成の機構は不明であるが、おそらく表面融解のためと思われる。まず、固液界面が結晶学的な面に平行でファセットを形成していることが分かる。図 3 は結晶成長(即ち、凝固)中の固液界面の挙動を示したもので、固液界面の一部に雲状の島が形成され、それが横方向に広がっていくことによって固液界面が前進していることが分かる。

4. アルミニウムの固液界面⁽⁹⁾

図 4(a), (b)は融解前後の純 Al の粒子の写真で、(a)は結晶、(b)は液体である。(a)では等厚干渉縞が観察され、回折図形からも単結晶であることが分かる。これに対して、(b)は特別なコントラストを示すことなく、回折図形のハローリングのみが現れており、液体であることが分かる。図 5 は Al 粒子の融解過程を示す組写真で、等厚干渉縞が見えて

図3 結晶成長中のアルミナの固液界面の挙動。矢印で示した個所に新しい結晶層が形成されている。

図4 融解前後の Al 微粒子。(a)は固体、(b)は液体状態。

図5 融解中のAl微粒子。融解は表面から開始している。

図6 Al-Si合金の固液界面。

いる部分が結晶である。これから明かなように、融解は表面で開始し結晶内部へと伝播していく。アルミナとは対照的に固液界面はファセットを形成していない。

図7 (a) Al-Si合金の固液界面の高分解能写真と(b)そのコントラストプロファイル。

図8 結晶成長中のAl-Si合金中の固液界面の挙動。矢印は固液界面の最前線を示す。

5. Al-Si合金の固液界面⁽¹⁰⁾

図6はAl-Si合金の固液界面を示す高分解能電子顕微鏡写真で、図7(a)はそれを更に拡大したものである。固液界面はSiの{111}面に平行でファセットを形成している。図7(b)は固液界面を横切る方向のコントラストプロファイルで固体と液体の間に中間層が存在していることが分かる。図8は結晶成長(凝固)中の固液界面の挙動を示す高分解能写真

図9 図8のコントラストプロファイル。①と②の間は固体と液体が混合した状態であると思われる。

で、図9はそのコントラストプロファイルを示す。図6, 7で示した停止状態の固液界面に見られた1 monolayerの中間層が相当な幅にわたって存在することが分かる。即ち、この中間層が先行してその後に固液界面の本隊がフォローする。

6. 問題点と今後の展開

問題点の第1は図1で記述した加熱ホルダーでは粉末あるいはフレーク状の試料しか使用できない点である。熱容量の観点からは若干不利にはなるが、通常のTEM試料を用いて固液界面をその場観察したいという要望が生じるのは当然であろう。これについては日高ら⁽¹¹⁾は、この要望に添う新しい試料加熱ホルダーを開発している。

問題点の第2は液体を薄膜状にいかにか保持するかという点である。出発試料が薄膜や粉末であっても、融解に際して表面張力のため丸くなったり、加熱エレメントの上に広がったりして観察不能になることが多い。上で述べてきた例はこれらの難点を偶然回避できた例であり、一般性、普遍性に乏しいという恨みはぬぐえない。より一般性を持たせるためには、出発試料に炭素を蒸着して薄膜の形状を保持することがこれまでも試みられ、ある程度の成功を収めている。しかし、最近、ハイドロカーボンの重合膜を適用することによって、この問題はかなり解決されるめどがついた。実際、この重合膜を適用することによって熔融亜鉛と鉄めっき反応をその場観察することに成功している⁽¹²⁾。亜鉛の蒸気圧は高いため、通常の炭素の蒸着膜では亜鉛の蒸発を抑えることがで

図10 固体および液体AlからのEELSスペクトル。

きないが、この重合膜では亜鉛の蒸発をある程度阻止できる。

今後の展望としては、EELSの適用がある。図10は固体および液体の純AlからのEELSスペクトルで、両者には歴然とした差が認められ、液体のEELSによる分析が有意であることが分かる⁽¹³⁾。高温ではEDX分析は使用できないため、EELSが元素分析が可能な唯一の方法であろう。高分解能観察とEELSの組み合わせにより、液体中の元素分析が可能となり、組成的過冷却などの液体中の不純物の偏析の検出が可能になる日も近い。Siなどの半導体材料中の不純物の偏析を検出するのも夢ではなくなるかもしれない。

本研究の多くは科学研究費補助金(基盤研究A)によるものである。

文 献

- (1) K. A. Jackson, D. R. Vhlmann and J. D. Hunt: J. Cryst. Growth, **1**(1967), 1.
- (2) O. Nitttono, T. Ogawa, S. K. Gong and S. Nagakura: Jpn. J. Appl. Phys., **23**(1984), L581.
- (3) T. Imura, H. Saka, T. Kobayashi, N. Kawabe, A. Sasaki and H. Suga: Memoirs Fac. Engg, Nagoya Univ., **38**(1987), 195.
- (4) M. F. Glicksman and C. L. Vold: Acta metall., **15**(1967), 1409.
- (5) J. Watanabe, S. Sugawara and A. Funato: Trans. JIM, **27**(1986), 939.
- (6) T. Kamino and H. Saka: Microsc. Microanal. Microstruct., **4**(1993), 127.
- (7) T. Kamino, K. Sasaki and H. Saka: Microsc. Mmicroanal., **3**(1997), 393.
- (8) K. Sasaki and H. Saka: MRS Symp. Proc., **466**(1997), 185.
- (9) S. Arai, S. Tsukimoto and H. Saka: Microsc. Mmicroanal., **4**(1998), 264.
- (10) S. Arai, S. Tsukimoto, H. Miyai and H. Saka: J. Electron Microscopy, 印刷中
- (11) 日高貴志夫, 上野武夫, 浮穴基英, 富田正弘: まてりあ, **38**(1999), 154.
- (12) T. Kato, K. Nunome, Y. Moromoto, K. Nishimura, N. Kato and H. Saka: Proc. Galvatech '98(1998), ed. by N. Masuko, ISIJ, p. 803.
- (13) H. Saka, S. Arai, S. Tsukimoto, M. Konno and T. Kamino: Electron Microscopy 1998, Proc. ICEM 14, 1998, Vol. III, p. 487.