© 1989 ISIJ

特別講演

超高電圧電顕法とそれによる 新研究分野

藤 田 広 志*

Ultra-high Voltage Electron Microscopy and Its Applications to New Research Fields

Hiroshi FUJITA

1. は じ め に

錬金術から始まった金属材料は、現在、アモルファス固体を始めとする種々の非平衡相の創製、MBE とか異種原子（またはイオン）の打込みなど、まさにその原子設計が着実に実現されつつある。

一方、このような材料学の急速な発展を支えてきたものに材料の物理的・化学的評価法の発達があり、現段階で測定精度と再現性については信頼すべき結果が得られている。しかし、例えばX線法で液体とかアモルファス固体で現れるハローリングの強度分布は非常に高い精度で、しかも再現性よく得られるが、それから予測される原子構造は解析時の仮説に依存した無数の解となる。その原因は、情報が原子間距離に比して桁違いに広い領域での平均化であったり、さらにそれらの時間平均であったりするため、半導体材料における不純物濃度と物性の関係も局所的偏析の度合いに強く依存する。

従って、材料の評価法には光顕の尺度から原子尺度に至る情報が同時に得られる手法が望ましいが、それを可能とするのが電子顕微鏡（以下電顕）法であり、その中でも高電圧または超高電圧電顕法（以下HVEM法）と呼ばれるものが重要となる。特に材料学では、その性質を左右する格子欠陥に関する情報はもちろんのこと、後述のように材料に新機能を付加する目的にはナノメートル尺度の情報が不可欠となる。そのような目的には、HVEM法は他のいかなる手法より優れているといえる。以下に、このHVEM法の特徴およびそれによつて開かれた最近の新しい研究分野の一例について述べる。

2. 我が国の電顕技術を世界に押し上げた HVEM への挑戦

現在、材料学における電顕法の大きい寄与として、1)

回折コントラストの解釈、2) HVEM 法の確立、3) 高分解能構造像法の実用化が挙げられる。この中で、1) の項は格子欠陥の研究に新しい道を開いたが、その反面、電顕法では薄膜を使用せざるを得ないための危険性を経験した。それを受けて登場したHVEM法は、この電顕法の最大の欠点とも言ふべき試料を薄くしなければならぬことによる物性の変化をほぼ問題のない程度に抑制すると同時に、材料内で起こる現象を格子欠陥の立場で動的に研究することを可能とした画期的な手法である。しかも、電圧がある値以上となると、後述のようにプロッハウエイプ・チャンネルリング¹⁾²⁾ または電子チャンネルリング³⁾⁴⁾ と呼ばれる現象が現れ、新しい特性を発揮し始める。最後の3)の項は電顕の総合性能に依存するが、HVEM への挑戦によつて現在の原子尺度の情報が可能となった。

一般に、同一性能の電顕を製作する技術的困難度は、その加速電圧の3乗に比例する。電顕は1931年にドイツで試作され、1939年にはSiemens社から100kVのものが市販されたが、同じ1939年に我が国では電顕の本格的研究がやつと始まつており、この出発点の遅れはその後縮まらなかつた。ところが、世界がその効用に悲観的であつた500kV電顕（当時は150kVでも安定操業は困難だつた）への挑戦とその画期的な材料科学への効用の発見^{5)~7)}を契機に、電顕の性能においても我が国が世界のリーダーシップをとるに至つた。1963~65年のことである。このようにして、現在世界における電顕の占有率が過半数を遙かに超える我が国の電顕技術の基礎は、HVEMの挑戦によつて形成されたものであり、このことに最初から関係した者として大きい誇りを感じる。

昭和63年11月本会講演大会における浅田賞受賞記念特別講演 昭和63年12月12日受付 (Received Dec. 12, 1988)

* 大阪大学超高電圧電子顕微鏡センターセンター長 教授 (Professor, Director, Research Center for Ultra-high Voltage Electron Microscopy, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

Key words: high voltage electron microscopy; relativistic electron microscopy; *in situ* experiment; electron beam science and engineering; nano-block; ultra-fine particle.

3. 当初予想もできなかった HVEM の効用

電圧の上昇によつて、波長、球面収差、色収差、それらに関係した分解能、さらに制限視野回折の大きさなどの性能はすべて向上するし、高分子とか生物などでは観察中の試料損傷が抑制されると予測されていた。それにもかかわらず、1960 年頃には 500 kV 級の電顕でさえ製作することを躊躇した理由は、技術的な問題と同時に、当時各国で電顕学の指導的立場にあつた人達がすべて HVEM の効用に疑問を示した⁸⁾⁹⁾ ことによる。それらの人達の予測では、電圧を上昇しても上述以外の効用は期待できないばかりか、1) 電圧を無限大にしても観察される試料厚さは 100 kV 電顕の高々 3.3 倍にしかならない、2) 観察中に電子線照射損傷によつて試料は破壊される、3) 例え電子が試料を透過しても色収差のために試料の上の面近くの組織の像はばけてしまつて観察不能となる、などの問題が強調された。当時、仏のツールス/電子工学研究所では生物を生きたまま観察する目的で 1000 kV HVEM の試作が完了した直後であつたが、悪いことには、彼らの結果は後述の HVEM の新しい効用に気付かなかつたために前述の 1)~3) の悲観的予測を強く支持したし、ツールスへ確かに渡した人達の結果も同様であつた¹⁰⁾。ところが、金属学の研究で少しでも厚い試料を観察したいと念じていた筆者は、幸いにして金材技研に橋本宇一氏という理解者を得て、当時としては期待できる最高安定電圧 500 kV を狙つて島津製作所と HVEM 製作の口火を切つた⁷⁾。1963 年のことである。当時は悲観論者から無望と言われつつも、高電圧では困難とされていたパイロフェライトの 4.6 Å の交差した格子像が常時 500 kV で撮れるまでになり¹¹⁾、観察可能な最大試料厚さも誰もが信じていた当時の理論予想値を遙かに上回り、少なくとも 500 kV まではほぼ電圧に比例して増加することを確かめた⁷⁾。さらに目標としたバルクな試料の格子欠陥の挙動については、当時、転位の挙動に及ぼす厚さの影響は 0.1 mm 厚さ程度から顕著になると考えられていた関係上、数 μm 厚さの Al を変形した時にセル構造がバルク試料同様にしだいに形成された⁶⁾時は正に感激の一瞬であり、今も鮮明に筆者の心に強く焼き付いている。

このような発見がツールスではできなかった主な原因は、彼らが①同時反射によつて生ずる電子のチャネリング現象に気付かなかつたことと、②高電圧で質の同じ像を撮るためには、回折角の減少に比例して対物絞りを小さくしなければならないという当時の固定観念に固執したことにあつた。

これらに対して、筆者は、少なくとも転位像を対象とする場合には、それまでの常識とは逆に対物絞りを電圧とともに大きくすることによつて像の明るさは増加するばかりか、像の鮮明度も全く損なわれないことを見出し

た。次に、その理由について触れておく。

一般に電顕像のはけの総量を δ_T とすると、この値は回折収差 (δ_{diff})、球面収差 (δ_{sph}) および色収差 (δ_{chr}) に依存して、次の式で表される。

$$\delta_T = (\delta_{diff}^2 + \delta_{sph}^2 + \delta_{chr}^2)^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

ここで $\delta_{diff} \approx 0.6 \lambda / \alpha$, $\delta_{sph} = C_s \alpha^3$, $\delta_{chr} = C_c \alpha \Delta E / E$ であり、 λ , α , C_s , C_c , E および ΔE はそれぞれ電子線の波長、電子線の有効開き角、球面収差係数、色収差係数、電子のエネルギーおよびその変動である。なお、材料が結晶体の場合には $\alpha \approx 2 \theta_{hkl}$ (θ_{hkl} は hkl 反射のブラッグ角) とできる。ここで、 δ_{diff} の値は α に逆比例するのに対して δ_{sph} と δ_{chr} の値は α^3 および α に比例するので、 α を適当に選ぶことによつて δ_T を最小にすることができる。今、前述のように対象物 (例えば転位) の像を同じ解像度で観察する場合には δ_T は一定となるので、電圧が高いほどより高次の回折波まで対物絞りに入れて観察できることになる¹²⁾。この際、高電圧では多くの回折波が同時に励起され、低次の回折波を絞りの中に入れても高次の回折波によつて回折コントラストは明瞭に現れる。すなわち、電圧の上昇と共に大きい絞りを使用すれば、解像度 (δ_T) 一定の場合には像の明るさは絞りに入ってくる全回折波の強度に比例して明るくなるし、 α の値を適当に選べば明るさを失わずに解像度¹³⁾を上げることができる。これが“対物絞り効果”であり、HVEM の効用を利用する最も重要な手法である。

ここで注目すべきことは、電圧を上げることによる λ と電子の質量 (m) に及ぼす相対論効果である。Fig. 1 はこの関係を示したもので、 λ の減少度は約 2 MV (2000 kV) より相対論効果によつて鈍くなる。これに対して m/m_0 (m_0 は電子の静止質量) は電圧に比例し

Fig. 1. Voltage dependence of the wave length (λ) and relativistic mass (m) of electrons. m_0 shows the static mass of electrons.

て増加し、2 MV で既に 4.5 にも達している。一方、電圧を上げることによって強く現れる現象に電子のチャネリングがあり、その起こる度合いは次式で現される^{3,4)}。

$$\left. \begin{aligned} A_a &= 4mZ_1Z_2e^2/h^2Nd^2 \\ A_p &= 4m|V_h|/h^2b_h^2 = 4mZ_2e^2N/\pi h^2b_h^2 \end{aligned} \right\} \dots (2)$$

この A_a および A_p を軸チャネリング係数および面チャネリング係数と呼び、 $Z_1 = 1$ 、 Z_2 は結晶原子の原子番号、 e 、 h 、 N 、 d 、 V_h 、および b_h はそれぞれ電子の電荷、プランク常数、原子密度、電子線の透過する方向の結晶軸に沿った原子間距離、結晶ポテンシャルのフーリエ係数、および逆格子ベクトルである。これら A_a および A_p の値が 1 より大きくなると電子のチャネリングは顕著となる。このことは、結晶中に多数の波が同時に励起されると共に互いに干渉し合う結果、電子がその入射方向にあたかも 1 個の粒子のごとくエネルギーを伝播することに対応する。したがって、 A_a および A_p が少なくとも 1 より大きくなることで相補的な同時反射が盛んとなり、電子は物質を透過しやすくなる。ところが、この現象は (2) 式で分かるように m に比例するために電圧とともに増加する。したがって、高い電圧では、単一回折波の時に問題となる λ の飽和現象の代わりに、新たに多波励起による電子のチャネリング

現象を利用できることとなる。

Photo. 1 は Al の $\{111\}$ 撓曲縞 (Bend contour) を 2 MV ($A_p \cong 2.2$) で撮影した時の一例⁴⁾で、左は (111) と $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 撓曲縞の明視野像、右は (111) 反射の暗視野像を示す。この写真では、低電圧で暗いコントラストを示す 2 本の縞状帯の中央に新たにビッチの細かい明るい帯状コントラストが現れている。この明視野の中央部(撓曲の対称中心線)は挿入図から分かるように試料表面に電子線が垂直 (000 方向) に入射しており、その方向に透過する電子線の強度が増加していることが分かる。この中央部に細かい絞りをを入れて撮影した回折図形では、右上に示すように多くの強い回折斑点が現れ、これらの現象が同時反射によることを示している。

ここで、この電子のチャネリング現象は電顕像の明るさとその鮮明度に重要な役割を果すが、それには対物絞りの中に入ってくる電子線の強度を考えねばならない。その強度は、 A_p および A_a の値とともに (1) 式の α の値と物質の原子番号にも強く依存する。この問題を正確に記述するのは困難であるが、第 1 近似として次のことが結論される。a) 電圧の低い場合の電子は後方散乱を含めて入射方向以外へ散乱されるものが多いが、電圧の増加とともに Photo. 1 に示したように入射方向へ流れる電子線の強度は増加する¹¹⁾。この際、回折波の数および強度は電圧とともに増加し、互いに助け合つて入射方向への強度を増強し合い、低指数ほど回折強度は急増する。b) 原子番号が大きくなるほど入射方向以外への散乱度は大となるため、 α を一定とした場合に明るさの同じ像を得るには、原子番号の小さい物質に比して大きい物質は大きい A_a および A_p を必要とする。この際、 A_a および A_p は m に比例するので、電圧を上げることによって容易に目的は達成できる。c) 同時反射が強く励起される場合は、(1) 式の α を大きくして絞り

Photo. 1. Electron channeling induced by the systematic reflection of 111 in an aluminum crystal at 2 MV. An inserted figure in bright field image (BF) shows relationships between the beam direction and local crystal orientations.

Fig. 2. Effects of accelerating voltage and effective aperture on the maximum observable thickness for the dislocation images in crystalline materials.

の中に多くの回折波を入れても、絞りで遮られる波の総強度が入射波の約 15% 以上になると原理的にはコントラストは判別できる。Fig. 2 で斜線を入れた曲線は観察対象を転位像とし、 δ_T の値を 0.5 nm として α を電圧とともに増加させた観察可能な最大試料厚さと電圧の関係を示したもの¹²⁾で、Al, Fe および Fe 基合金, Cu および Cu 基合金, Mo, Ag, W, Au などの測定値はいずれも斜線の中に含まれる。最下部に書いた飽和曲線は理論曲線と呼ばれたもので、 $\alpha \equiv 0$ に相当するが、 α を大きくすると斜線の曲線に近づき、若しも δ_T の値に無関係に像のコントラスト (例えば S/N = 15%) を一定とすれば最大観察厚さの電圧依存性は直線状となることが期待される。この議論には、入射電子が物質内電子と相互作用をすることで起こる非弾性散乱の効果も加味しなければならない⁷⁾が、原子番号の小さい物質では α 中に入る弾性散乱波の数が少ない反面、個々の波の非弾性散乱波は強くなり、原子番号の大きい物質はその逆となるので、上述の議論は第一近似としては十分成立すると考えられる。

今一つの問題は、観察対象物に依存する因子である。既述のように、材料の性質は格子欠陥の挙動によって左右されるため、十分厚い材料本来の性質と、格子欠陥の関係を動的に研究できれば、正に画期的な手法となる。そのためには、使用する試料厚さは少なくとも現象に関係している格子欠陥の平均自由行程より厚いことが必要であり、その値は一般にほぼ $3\mu\text{m}$ となる^{7,9)}。したがって、観察される試料の最大厚さがこの $3\mu\text{m}$ より厚い HVEM を使用すれば、その場実験法によって格子欠陥

の挙動、すなわち現象の本質を動的に研究できることになる。Table 1 は目的に必要な最低電圧をこのような最大観察厚さから求めたもの⁹⁾で、3~3.5 MV の電圧ではほぼすべての物質について物質本来の性質を格子欠陥の立場から動的に研究できること、および Fe とか Cu のように工業的に重要な材料のその場実験には少なくとも 1.5 MV HVEM が必要なが分かる。

以上のことから、電子の相対論効果によるチャネリング現象を利用すれば、目的に応じた対物絞りの選択によって試料の最大観察厚さを著しく増加せしめるとともに、解像度を高めることもできる。そこで、この電子のチャネリングを用いて物質本来の性質を原子尺度で観察する手法を“相対論 (効果を用いた) 電顕法 (Relativistic electron microscopy)”と呼び、数多くの対象物に対してこの手法が使用できる電圧 (実用的は少なくとも 1.5 MV 以上) の電顕を相対論電顕 (Relativistic electron microscope) と呼ぶこととする。この呼称は、後述のごとく電子の粒子性を利用する場合に更に適合性がよい。

この相対論電顕の立場から、第 3 章の初めに述べた三つの問題点について考えてみる。まず、1) の観察試料厚さの問題については、Fig. 2 で分かるように、電子のチャネリングによって解決される。また 2) の損傷の問題も、この電子のチャネリングが (2) 式から分かるように方位に著しく依存することを利用して大幅に抑制することができる¹⁴⁾。すなわち、電顕像観察には A_p および A_a の小さい高次の反射を用いることによって観察中の照射損傷を桁違いに少なく抑制でき、しかも高解

Table 1. Accelerating voltages and applications of HVEM. Applications are limited to four subjects in materials science.

Accelerating voltage (MV)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
① In-situ experiments		(Mg, Al etc.)	Si, Ti etc.	(Cu, Fe etc.)	Co, Ni, Nb, Mo, Ag, Sn, Cd, Ta, etc.		(U, Au, Pt, W etc.)	
② Pressure of atmosphere in environmental cell			1 kgf/cm ² (760 Torr)				3 kgf/cm ²	
③ Electron irradiation effects			(Pb, Cd, Ag, Mo, Nb etc.)	(U, Au, Pt, W, Ta etc.)				
④ Formation of non-equilibrium phases				(Pb, Cd, Ag etc.)			(U, Au, Pt W, Ta etc.)	

像度で観察できることになる。さらに、HVEMでの像観察には通常像輝度増強管を用いて数桁弱い強度の電子線を用いるため、その場実験などにもほとんど支障のない条件にできる。最後の3)での像のぼけの条件は、電子線を遮蔽することによるコントラスト (Amplitude contrast) についてのみ成立する。ところが、透過電顕法で一般に現れる像は回折コントラストであり、このコントラストは回折波が一種類の場合をとると二つの波動ベクトル k_1 および k_2 の差 $|k_1 - k_2|$ によつて決まる。これらの波の非弾性散乱によるベクトルの変化 Δk_1 と Δk_2 はほぼ等しくなるため、 $|(k_1 - \Delta k_1) - (k_2 - \Delta k_2)| \approx |k_1 - k_2|$ となり、非弾性散乱による色収差の増加は極めて小さく、通常無視できる大きさとなる。しかも、(1)式の色収差で分かるように、電圧に比例して E は増加するのに対して、非弾性散乱によるエネルギー損失 ΔE は試料厚さ一定の場合には減少する。そのために色収差は電圧とともに著しく減少し、相対論電顕では焦点直下での転位の挙動も容易に観察することができる⁹⁾。

以上の他に、今一つ、予想以上に効果的であつたHVEMの効用に結晶の構造因子の迅速決定法¹⁵⁾がある。これは電圧を変化させるとある電圧で回折波の強度が零となることから、その回折波を励起している結晶面の構造因子を迅速に求める手法であり、これも我が国で見出されたHVEMの新しい効用の一つである。

4. 相対論電顕によつて開かれた新しい研究分野

上述のHVEMの効用、特に相対論電顕の効用を有効に利用するために、種々の電顕内試料処理装置のほか、専用の0.18~2 MVのイオン照射装置なども次々と開発され、現在では我々が日常経験しているほとんどすべての実験が電顕内で行えるようになってきている⁹⁾¹⁴⁾。一例を挙げると、温度範囲は液体He温度から2300 Kまたはそれ以上で、単純引張り、交番応力負荷、一定応力負荷、さらに材料とか生物試料を液体または圧力0.3 MPaまでのガス中で処理したり、各種放射線照射下の物性を始め、これらの条件を組合せた複合条件下での物性をも研究できる段階にきている。この他に、EELS、EPMAを始め、オーグメント電子分光¹⁴⁾とかSTMなどとの組合せで、その応用範囲は急速に広がりがつあり、新しい研究分野が次々と開拓されている。

ここでHVEM、特に相対論電顕で開拓される新しい研究分野は、[I]電顕法としての観察と測定、[II]物質との相互作用による種々の電磁波の励起、[III]物質内原子を変位または異種原子を注入することによる物性変換、[IV]原子間または分子間結合を直接切断することによる固体-液体-気体間の反応制御、および[V]超微細加工、に大別される。この中で[II]については、原子核の周りでの電子軌道の急変を利用したSOR型放

射光発生も含まれるが、[I]~[V]を総合することによつて高エネルギー電子線による“電子線理工学”と呼称すべき新手法が生まれ、後述のように他手法に比して優れた種々の特性を発揮している。

これら新しい研究分野の中で、[I]の分野で特に画期的手法と考えられるその場実験法⁹⁾¹⁴⁾について示すと次のようになる。

A) 金属材料の機械的性質と転位の挙動：①降伏現象を支配する転位の増殖とそれに伴う諸現象、②加工硬化と転位の挙動、③転位の挙動に及ぼす結晶構造、積層欠陥エネルギー、不純物、変形温度、放射線損傷などの影響、などの広範な研究が行われ、個々の現象の機構は定性的にはほぼ解明されている。また④機械的性質に及ぼす結晶粒界、結晶粒度を始め、析出物、介在物などの影響とその機構についても転位の尺度で解明されている。

B) 金属材料の変形双晶およびマルテンサイト変態の形成機構：これらの現象は転位以上に試料厚さに敏感なためにその場実験が最も困難とされていたが、相対論電顕によつてその形成過程がしだいに明らかにされている。

C) セラミックス材料の強靱化機構：種々の機能で新素材として注目を浴びるセラミックス材料の最大の欠点は靱性の欠除であるが、相対論電顕を用いて ZrO_2 について塑性変形のみならず、衝撃力をも緩和する変形双晶の発生と消滅による擬弾性を見出し、強靱化に関する根本的対策も可能となりつつある。

D) その場加熱および冷却実験の話題：この分野も①各種粉体の焼結過程、②再結晶核および結晶核形成、③粒界移動による気孔(Pore)および空孔(Void)の除去、④超伝導材料と格子欠陥の関係を始めとするその場冷却実験など、この分野にも話題は多い。

E) 雰囲気試料筒を用いたその場実験の話題：この分野も、 Zr_3Al の水素および酸素によるアモルファス化、内部酸化、液体構造の決定、生または生きたままの生物の観察、など、相対論電顕によつて開拓された新しい研究分野が多い。

F) 照射効果のその場実験についての話題：この分野は①結晶のアモルファス化、②異種原子の固体内注入など、新素材開発の先端技術としての電子線理工学の他、原子力エネルギーとか核融合などの新エネルギー開発に伴う諸問題など、相対論電顕の高エネルギー電子線を利用した新しい研究分野が続出している。

以上のように、その場実験(現象の動的研究)に限定しても非常に多くの成果があり、限られた紙面でその全体を紹介することは難しい。そこで、得られた個々の結果の詳細については参考文献⁹⁾¹⁴⁾を参照していただくこととし、上述の電子線理工学の大きいトピックスの一つである組織の超微細化とそれに伴う諸現象について以下に取り上げる。

5. 安定な最小の結晶といえる“核”とその臨界寸法

最近、筆者らは Photo. 2¹⁴⁾ のように 3 MV 相対論電顕を用いて電子線照射で多くの金属間化合物をアモルファス (固体) 化することに成功している。一般的に物質にはエネルギーを与えるほど取り得る状態数は増加し、それに比例して所望の機能を選択する自由度は増加する。その手法で最も有効なものはガス体よりの固体化、次いで液体より、最後に固体内熱処理となるが、いずれも従来のものはその制御が困難であった。これに対して、高エネルギー電子線を用いる手法では試料および照射条件が極めて精密に制御できるばかりか、原子尺度のピンセットのように、局所的に所用の高エネルギーを正確に与えることができるために、極めて精度の高い処理が可能となる。また、この手法に類似のものにイオン注入法とかイオン・ミキシング法があるが、電子線を用いる手法はこれらに対して試料損傷、温度上昇、非平衡になる度合い、いずれも優れており、今後の広範な利用が期待される。一例として、Fig. 3 は Al-Zr 合金のアモルファス化について液体急冷 (LQ) と電子線法 (○印) で可能な組成の範囲を示したものの¹⁶⁾ で、電子線法の優れて

いることが理解される。筆者らは、このように正確に過程が制御できる電子線法を用いて既に 60 種類を超える金属間化合物についてアモルファス化の可否を調べているが、その結果に基づいてアモルファス化の共通原理を解明して、正確な予測のできる段階に到達している¹⁷⁾。

ところで、Photo. 2 は形状記憶で有名な NiTi 合金のアモルファス化の過程を示したもので、写真 (a)~(c) はアモルファス化直前、一部アモルファス化、完全にアモルファス固体となつた時の高分解電顕写真で、電子線照射は 2 MV で行つた。これらの写真で明または暗に現れている個々の点は試料面に直垂な方向に並んだ原子列像を示しているが、注目すべきはこれらの点が周期的に配列した領域が写真 (b) では島状になっていることである。しかも、このように原子列像が周期構造 (結晶に対応) を示す領域の大きさには物質固有の臨界値があり、その寸法以下の領域では周期構造を示すことはない。この臨界寸法は Photo. 2 では約 3 nmφ であるが、原子間結合力の強いほど小さくなる。このように、物質が前述のアモルファス化の条件を満足している場合にはその場合実験によつて臨界寸法は容易に決定でき、金属間化合物の場合には Table 2 のように 3~5 nmφ となる。これ

Photo. 2. Crystalline $\rightarrow$ amorphous transition induced by electron irradiation in a Ni-50 at%Ti alloy. Each corresponding optical diffraction pattern is shown at the lower left corner of the micrograph.

Fig. 3. Crystalline $\rightarrow$ amorphous transition of Al-Zr alloys. Open circles and mark LQ show amorphization induced by electron irradiation and by liquid quenching, respectively.

Table 2. Effect of bonding mode on the critical size.

Critical size (nm φ)	Bonding mode of material
20~10	Metallic bonding and ionic bonding
5~3	Intermetallic compound
3~1	Covalent bonding and diamond bonding

に対して、結合力が弱く、かつ稠密な構造をとる金属とカイオン結合体では一般にこの臨界寸法を直接決定することは難しいが、ダイヤモンド構造とともに、その原子間結合力から推測してそれぞれ Table 2 のような値をとることが予測される。

次に、この臨界寸法の物理的意味について考えてみる。一般に、結晶核は次式の総自由エネルギー (E_T) が負となることで形成される¹⁷⁾。

$$E_T = \Delta E_V + E_S + E_L + \alpha \Delta V \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 ΔE_V , E_S , E_L , および $\alpha \Delta V$ はそれぞれ周囲の地に対する体積自由エネルギー差 (一般に負である)、表面エネルギー、結晶化にともなう格子歪み、および周囲との体積差に比例する項である。さらに

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_V &= 4/3 \cdot \pi r^3 \Delta \varepsilon_V \\ E_S &= 4\pi r^2 \varepsilon_S \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4)$$

であり、 E_L および $\alpha \Delta V$ はそれぞれ核形成および成長時に重要となる。なお、(4) 式の r , $\Delta \varepsilon_V$, および ε_S は、それぞれ結晶を球とした時の半径、単位体積自由エネルギー差、および単位表面エネルギーを表す。今 (4) 式の $\Delta \varepsilon_V$ および ε_S を r に無関係に一定だとすると、ある寸法以下では $E_S > |\Delta E_V|$ となり、結晶核が形成されるためには 10^8 eV 以上の活性化エネルギーを必要とするために、核形成の可能性はほとんどなくなる。

しかし、再結晶核形成で確かめられた¹⁸⁾ ように、実際には $\Delta \varepsilon_V$ および ε_S は r の関数であり、常に ΔE_V の絶対値が E_S より大きい状態で核形成は行われる。Fig. 4 は溶体から結晶核が形成される過程を図示¹⁷⁾ したもので、上段は原子の分布状態 (ただし、溶体中の原子は

全くでたらめに分布すると仮定している) を、下段に対応するエネルギー関係を示している。上段の図(a)で、各原子は温度の低下とともに熱振動エネルギーを失い、2個、3個と分子のように短い原子鎖を形成し始め、局所的な電荷の移動を生ずる。その結果、これら分子状原子鎖は相互に作用し合つてしだいに凝集し始め、その ΔE_V は下段のごとく凝集領域の中央部で低く、周辺部では零となる。この際の ε_S は $\Delta \varepsilon_V$ の場所的変化の関数となるので、 ΔE_V の一次微分で近似すると、図の口唇型図形の上の部分のようになる¹⁷⁾。ここで注目すべきことは、①この凝集領域の原子構造は周囲の地と連続的につながっており、界面に相当する部分は図のごとく幅広く広がっていること、② E_S は ΔE_V によって決定され、常に $E_S < |\Delta E_V|$ の条件の時だけ (b)→(c) の状態へと進行することである。この凝集領域の中央部では (b) 図のようにしだいに周期構造が形成されるが、(c) 図のように凝集領域全体の原子がすべて周期構造を形成しても $E_S \leq |\Delta E_V|$ の条件が満足されると明確な界面が形成され、成長可能な結晶核が形成される。

この模型で Photo. 2 のアモルファス化を考えると、電子線照射によつて結晶が b の状態まで細分化された場合には、寸法がそれ以下になるか、ブロックの中に点欠陥のような格子欠陥が導入されて $|\Delta E_V|$ が減少すると、原子の周期構造はブロックの周辺部よりくずれて (b)→(c) の過程をとることになる。この際、原子の周期構造のくずれは周囲の地と円滑につながるように起こるために、Fig. 4 (b) のように中央部と周辺部では異なる。Fig. 5 はこの状態を示したもので、各原子は高分子のそれのごとく、一方ではジグザグに原子間距離を縮めて強力に結合するが、それらジグザグ原子鎖同士は弱い結合をするため、全体としては高分子と同じく結合ポテンシャルが浅い状態となる¹⁷⁾。この局所的電荷移動による“結晶の局所的分子化”は、電子のバンド構造を始めとする諸物性を大幅に変化させ、超電導性を含む電子工学的性質を始め、物理的、化学的性質にしばしば新し

Fig. 4. Nucleation process of a crystalline material in a liquid [9]. The upper series shows formation process of a periodic array of atoms, and the lower series shows the corresponding relationships between the volume free energy difference (ΔE_V) and the surface one (E_S). Each spot and connecting links show a composite atom and tight bonding respectively.

Fig. 5. Atomistic structure (a) and the corresponding bonding potential (b) of the atom chains in an ultrafine block [9]. The bonding potential is quite strong along the zigzag atom chain, but weak among the atom chains.

い機能を付加する。

6. 超微細組織 (ナノ・ブロック) と非平衡相

最近, 材料の新機能付加として注目されるものに非平衡相の創製がある。これには大別して (1) 化学組成の変化のない処理と, (2) 異種原子の注入によつて化学成分を変化させる手法とがある。(1)の手法の極端な場合がアモルファス固体であり, (2)のそれにはイオン注入, イオン・ミキシング, 電子線照射誘起異種原子注入 (EII-FAI)¹⁹⁾ などの粒子線利用の他, 電子線やレーザーなどを用いた溶解とその後の超急冷を組み合わせた手法がある。これらの中で, ここでは (1) の手法で, 特に組織を既述の結晶核の臨界寸法より小さくした場合について考えてみる。

ここで, 非平衡相としては, 回折コントラストが消えてハローパターンが現れる (ただし稠密構造の物質ではいずれも現れにくい) アモルファス化が判別しやすいので, これを中心に取り上げる。前述のごとく, 筆者らの示したアモルファス化の一般原則¹⁷⁾ はどのような手法・過程の場合にも成立するし, 従来提案されていた結晶構造の複雑さ, 構成原子の原子径の差, 変態温度, 電気陰

性度の差なども, この一般原則を満足する場合には限定された範囲で成立する。一方, このアモルファス化を平衡状態図を用いて説明しようとする試みがあり, 谷の深い共晶点近傍の組成の合金はアモルファス化が容易であることが提案²⁰⁾ されている。筆者らの金属間化合物¹⁶⁾ とセラミックス²¹⁾ の結果もこの条件と密接に関係すると考えられるが, その熱力学的説明も, 筆者らの示した一般原則 (それらの個々についてはほぼその物理的理由は解明されている¹⁷⁾) との相関についても必ずしも明確ではない。

Fig. 6 はイオン性のほぼ等しい Al_2O_3 と ZrO_2 の混合体を液体から超急冷した場合のアモルファス化の組成域と, それらアモルファス固体を加熱した場合の結晶化過程の一例²²⁾ を示している。下の電顕写真から分かるように, 状態図上で共晶点を狭んで約 30 wt% ZrO_2 から約 60 wt% ZrO_2 の範囲の組成でアモルファス化が起こる。これらを結晶化させると, Al_2O_3 および ZrO_2 の融点にはかなりの差があるにもかかわらず, それらの結晶化温度は共晶点からの組成の差にほぼ比例して増加し, 共晶組成のものが最も高い。この現象を式 (3), (4) の関係を使って考察してみる。

Fig. 6. Effect of chemical composition on amorphization of Al_2O_3 - ZrO_2 composites. Right series of micrographs show crystallization and successive growth of the composites.

まず、液体状態における各原子は、個々の原子間結合力と温度によつて決定される短い原子鎖を形成して相互に作用し合っているものと考えられる。温度がゆつくり下がる場合には、Fig. 4 に示した過程を経て、例えば A 成分主体の α および B 成分主体の β 相の共晶ではそれぞれ成分に応じて α または β 相の結晶核がまず形成され、最終的には $(\alpha + \beta)$ 相の共晶が形成される。ところが、この核形成の初期では、式(3)および(4)のところで述べたように、 E_S の寄与が大きく、 $|\Delta E_V|$ は十分大きくなっていないために、 E_T は非常に小さくなる。通常、平衡状態で使用される固相の自由エネルギーは E_S が無視できるほどに大きく成長したものに对应するが、上述の理由によつて寸法の減少とともにその絶対値は減少し、結晶核の臨界寸法以下になるとその値は急減する。いま、第一近似としてすべての相で配位数を同一であると仮定して、このように臨界寸法以下の大きさでエントロピー項を加味した固相の自由エネルギー曲線を Fig. 7 の F_{Si} ($i=1, 2, 3$) で表し、 $i=1, 2, 3$ はそれぞれ T_1, T_2, T_3 に対応して $T_1 > T_2 > T_3$ であるとする。また、図で F_l は液相の自由エネルギー曲線を、 a_i および b_i はそれぞれ A および B 成分 100% の点を表し、 $T_1 \sim T_3$ の範囲では F_l の形を変えずに液相と固相との関係は固相の曲線を相対的に変位させて表してある。

共晶点の谷の深いことは単相の融点に対して低温まで液体が安定であることを意味し、A-A および B-B 結合が高温ではできにくく、A-B 結合 (Fig. 6 では Al-Zr 結合が関係) の方が優先される場合に相当する。その場合には A または B 原子の単独分布は起こりにくく、エネ

ルギー的にも Fig. 7 で示されるように A-A および B-B 結合は起こり難いと考えられる。このような条件での α および β 相の固体化を考えると次のようになる。まず x 成分の液相を急冷した場合には、① F_{S1} の温度で A または B 原子クラスターが a_1 または b_1 に近い成分で形成される。これらクラスターは、Fig. 4(b) のようにそれぞれ A または B 原子のジグザグ原子鎖であり、その周囲は更にジグザグな A-B 原子鎖で取り囲まれる。② これらクラスターは、液相より遙かに高いエネルギー状態にあるために A-B 原子鎖の密度は大きく、そのために周期配列を必要とする α および β 相の結晶化は非常に困難である。③ A または B 原子クラスターの純度が高いために、 α または β 相の成長には x 成分からの長距離拡散を要する。そのため、急冷の場合の各クラスターはそれぞれ相手原子のクラスターで取り囲まれ、同種原子のクラスターへの拡散を妨害する。④ $|\Delta E_V|$ の小さい異種クラスターが互いに接触する時は、互いにエピタキシャル成長時の下地の作用と同様に相手の原子配列を自分のそれに近づけようとする。この傾向は温度が下がって全体が固体化するほど強くなるため、互いの成長を強く阻害する。以上のように、共晶点の谷が深い場合には、急冷によつて拡散が容易に抑制される条件にあるため、各 A, B 原子クラスターは Fig. 4(b) の状態で F_{S2} の共晶点に到達し、超微細な固相は更に細かい $(\alpha + \beta)$ 混合相で取り囲まれる。そのため、それ以後の冷却においても互いに包囲された固相は低界面エネルギーと拡散抑制のために成長できず、低温においても十分安定な超微細相の集団として存在する。すなわち、この条件下では急冷によつてアモルファス固体は形成されやすいことが結論される。

なお、Fig. 7 で F_{S2} および F_{S3} の曲線はそれぞれ Fig. 4(b) の状態に対応し、A, B 原子ブロックの中央部では既に結晶化し始めているが、界面エネルギーのために周辺部ではその配列が乱れ、全体としてはエントロピー項が勝っていることを表している。この際、界面を中心とした微細ブロック (ナノ・ブロック) では、全体として格子が弛緩した状態にあるため、ちょうど点欠陥が多く含まれたのと同様の影響をうけて a_1-b_1, a_2-b_3 および a_3-b_3 のいずれのエネルギーレベルとも十分結晶が成長した時に比べて高くなっている。以上の考えは、多種の金属間化合物が状態図上で隣接する場合にも同様に成立し、Fig. 7 にしたがって $F_{S1} \sim F_{S2}$ の状態が低温まで保持されやすいことになる。

一方、共晶点の谷の深い場合にも徐冷によつて温度 T_3 では $a_3'-b_3'$ における曲線で示したように成長した α および β 相が得られる。この場合も、電子線照射のような外的作用で組織を超微細化することによつて、自由エネルギー曲線は容易に F_{S3} の状態になる。この際、原子半径が互いに異なる構成原子同士が非平衡に混り合

Fig. 7. Temperature dependence of the free energy of solid and liquid phases in an alloy with a deep eutectic point.

う場合には、大きい原子の近傍には原子空孔が、逆の場合には格子間原子がそれぞれ形成されやすく、構成原子の変位とともにその自由エネルギー・レベルを同じ温度 T_3 の a_3 - b_3 まで高め、容易に急冷時と同様な状態となる。

以上のように、共晶点の谷の深い場合には、どのような手法でもアモルファス化しやすい条件にある。

なお、上述の議論で、自由エネルギーから見るとアモルファス固体は不安定となるが、既述のようにアモルファス状態では高分子のように原子が局所的に強く結合して分子化している。したがって、アモルファス固体は非平衡ではあるが熱的に不安定と呼ぶのは適当ではない。事実、アモルファス固体は局所的な濃度ゆらぎにもかかわらず結晶化温度は非常に鮮明で、その約 50 K 以下に保つた場合には長時間加熱しても結晶化は起こらない。すなわち、全自由エネルギーは低くなくてもアモルファス固体は十分安定に存在する。また、上述のようにナノ・ブロックが互いに接触し合うアモルファス固体では、ジグザグ原子鎖が界面で互いに拘束されるためにその相互移動は拘束される。その結果、強度は原子間結合の強い部分で支配される反面、速い変形に対する可塑性は減少する。

7. ナノ・ブロックと焼結機構

Fig. 4 および 5 から予測されるように、結晶核より小さいナノ・ブロックではその原子構造に依存して電子のバンド構造の変化とか原子鎖間の変位の容易さ、などの特異な機能が期待される¹⁷⁾。ここではその一例として、それらの焼結機構に及ぼす効果について取り上げる。

焼結法は今までも粉体の造形手法として利用されているが、超微粒子が容易に製作できるようになったばかりか、ある意味では超微粒子の利用といえるスパッタリングとかゾル・ゲル法で新素材が形成されるようになると、全く新しい局面を迎えたともいえる。

一般的にナノ・ブロックは次の特性をもつ。①Fig. 5 で示したように、原子鎖間の結合力が弱いために単一ブロックの場合には外部からのわずかな力に対してブロック全体が容易に変形でき、臨界寸法より小さくなるほど液体のように振る舞うことができる。②Fig. 4 から分かるように、ブロックは臨界寸法以上になると結晶として平衡状態をとるため、互いに合体して結晶化しようとする。この際、①の効果によってブロックの併合 (Coalescence) はブロックの原子構造 (結晶方位に対応) にはほとんど無関係に進行する。③以上の結果、ナノ・ブロック集合体の結晶化温度は極めて低くて常温以下ともなり、しかも一度結晶化するとその周囲のナノ・ブロックを急速に併合するため、その成長速度は速い。また、適当な下地結晶を用いれば、併合は下地に垂直方向に促進されるため、良質な単結晶が迅速に、しかも低温で得

られることになる。具体的には、各材料について Table 2 の臨界寸法より小さい超微粒子を用いればすべて上述の効用が利用でき、良質な結晶が低温で迅速に得られることになる。

粉体の寸法が臨界寸法より大きくなると、焼結は互いの結晶方位に依存し始め、焼結速度は拡散律速となるために急速に減少する。ただし、粉末寸法が 0.1 μm 尺度またはそれ以下の場合にはサブグレイン併合 (Subgrain grouping²²⁾ または Subgrain coalescence²³⁾) と類似の微粉体併合 (Particle coalescence)、およびエピタキシャル再結晶 (Epitaxial recrystallization)²⁴⁾ の過程が支配的となり、粉体の方位は容易に一致する。これらの過程の推進力は、表面エネルギーと内部に含まれる格子欠陥による蓄積エネルギーとであり、いずれも拡散律速である。まず前者は、再結晶におけるサブグレイン回転²²⁾²³⁾²⁵⁾と同様に、隣接する両粉体の異方向 (Misfit angle) θ を減少させるように拡散は起こり、原子空孔と格子間原子が協力的に移動する。この際、粉体場合には周囲に接触する粒の数 (n) が少ないために、回転はより容易となる。この時の駆動力は次式²⁵⁾で表される。

$$\sum_1^n \ln(\theta_m / \theta) d\theta < 0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 θ_m は粒界エネルギー E_S が最大となる異方位を示す。

これに対して、エピタキシャル再結晶の場合には、格子欠陥を含みにくい微細な粉体が種結晶となり、より多くの格子欠陥を含む周囲の粉体の方位を粒界移動によって再結晶させる過程で、粒界の曲率半径を r とすると次式²⁶⁾の駆動力 (F) によって進行する。

$$F = \Delta\rho_{i-j} \cdot \Gamma - \frac{E_S}{r} \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、格子欠陥が転位の場合に $\Delta\rho_{i-j}$ は界面の両側における転位密度差、 Γ は転位の線張力である。

以上の結果、0.1 μm 尺度までは比較的迅速に粉体間の結晶方位は一致するが、その後は通常の粒界反応律速へと移向する。

8. お わ り に

紙面の都合上、相対論電顕の効用については数例を述べるに止まつたが、この手法では非常に正確に、しかも動的に、原子尺度に至る広範な倍率での場所情報が得られるばかりか、電子線理工学としての広範な応用、SOR 型放射光源など、正に夢多い手法である。しかも、今後、オージェ電子分光法、STM、その他の電子に関する情報を得る手法と組み合わせることによって、自然科学、特に材料科学におけるその効用は更に飛躍的に広がることを期待される。正にこの手法は、夢を見出し、それを育てる科学の旗手であり得る。幸いにして、相対

論電顕を始めとする HVEM 学において、我が国はすべての面で世界の先端を歩んでいる。我が国が従来不得手とした原理発見、未来技術の開発の分野においても、この手法によって他国に知的財産を分配できる立場になることを念ずるしだいである。なお、本稿に記載できなかった結果については文中の文献⁹⁾¹⁴⁾を参照願えれば幸甚である。

終わりに、本稿をまとめるに当たって協力願った阪大・超高電圧電顕センターのスタッフ、特に熱力学取扱について協力願った森博太郎氏に謝意を表する。

文 献

- 1) A. HOWIE: *Phil. Mag.*, **14** (1966), p. 223
- 2) C. J. HUMPHREYS, L. E. THOMAS, J. S. LALLY and R. M. FISHER: *Phil. Mag.*, **23** (1971), p. 87
- 3) F. FUJIMOTO, S. TAKAGI and K. KOMAKI, H. KOIKE and Y. UCHIDA: *Radiation Effects*, **12** (1972), p. 153
- 4) H. FUJITA, N. SUMIDA and T. TABATA: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **35** (1973), p. 224
- 5) H. FUJITA, T. TAOKA and NRIM-500 kVEM Group: *J. Electron Microscopy, Jpn.*, **14** (1965), p. 307
- 6) H. FUJITA: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **5** (1966), p. 729, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21** (1966), p. 1605
- 7) H. FUJITA, Y. KAWASAKI, E. FURUBAYASHI, S. KAJIWARA and T. TAOKA: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **6** (1967), p. 214
- 8) P. B. HIRSCH: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17** (1962) Suppl. B-II, p. 143
- 9) H. FUJITA: *J. Electr. Microsc. Technique*, **3** (1986), p. 243
- 10) H. HASHIMOTO: *J. Appl. Phys.*, **35** (1964), p. 277
- 11) H. FUJITA, T. TAOKA, N. IWASA and K. KANAYA: *Appl. Phys. Letters*, **8** (1966), p. 325
- 12) H. FUJITA, T. TABATA, N. SUMIDA and K. YOSHIDA: *Proc. the 3rd Int. Conf. on HVEM, Oxford* (1973), p. 426
- 13) H. HASHIMOTO: *Jernkont. Ann.*, **155** (1971), p. 479
- 14) H. FUJITA: *Proc. Int. Symp. on "Behavior of Lattice Imperfections in Materials-In Situ Experiments with HVEM"*, Osaka (1985), p. 1
- 15) D. WATANABE, R. UYEDA and M. KOGISO: *Acta Crystall.*, **A24** (1968), p. 249
- 16) H. MORI and H. FUJITA: *Proc. JIMIS-5, Suppl. Trans. JIM*, **29** (1988), p. 93
- 17) 例えば H. FUJITA: *J. Electr. Microsc. Technique*, **3** (1986), p. 45, *Proc. Special Symp. on Advanced Materials, Tokyo, 新材料創製討論会* (1988), p. 35
- 18) H. FUJITA: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **16** (1961), p. 397, **26** (1969), p. 1437
- 19) H. FUJITA and H. MORI: *Proc. JIMIS-5, Suppl. Trans. JIM*, **29** (1988), p. 37, *Proc. the 2nd International New Materials Conference, Osaka* (1988), p. 274
- 20) T. B. MASSALSKI: *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai*, **1** (1981), p. 203
- 21) 小松正雄, 藤田広志, 吉久一志: *日本セラミックス協会学術論文誌*, **97** (1989), p. 302
- 22) H. FUJITA: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **16** (1961), p. 396
- 23) H. HU: *Trans. AIME*, **224** (1962), p. 75
- 24) H. FUJITA and K. YOSHIDA: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **37** (1974), p. 986
- 25) J. C. M. LI: *J. Appl. Phys.*, **33** (1962), p. 2958
- 26) H. FUJITA, K. TOYODA and H. HINO: *Trans. JIM*, **21** (1980), p. 325