OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	超高圧電子顕微鏡による2,3の化合物の電子照射誘起アモルファス化の研究
Author(s)	坂田, 孝夫
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3075238
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

超高圧電子顕微鏡による２、３の化合物の電子照射誘起アモルファス化の研究

坂田　孝夫

超高圧電子顕微鏡による２、３の化合物の電子照射誘起アモルファス化の研究

坂田孝夫

目次

第1章　序論　1

1.1節　緒言　1

1.2節　高分解能電子顕微鏡法の概略　2

1.3節　従来の電子照射誘起アモルファス化に関する研究の概観　5

1.4節　本研究の目的　6

参考文献　7

第2章　ニッケル硼化物の電子照射誘起アモルファス化　9

2.1節　緒言　9

2.2節　試料および実験方法　10

2.3節　実験結果　10

2.3.1項　Ni_2Bおよび$o\text{-}Ni_4B_3$におけるアモルファス化　11

2.3.2項　$m\text{-}Ni_4B_3$ならびにNiBの照射損傷挙動　13

2.3.3項　Ni_3B, Niおよび Bにおける照射損傷挙動　15

2.4節　考察　16

2.5節　結言　20

参考文献　21

第3章　コバルト硼化物の電子照射誘起アモルファス化　23

3.1節　緒言　23

3.2節　試料および実験方法　23

3.3節　実験結果　24

3.3.1項　Co_3BおよびCo_2Bの電子照射によるアモルファス化　24

3.3.2項　CoB、コバルトおよび硼素における照射損傷挙動　26

3.4節　考察　27

3.5節　結言　33

参考文献　34

第4章　遷移金属硼化物の電子照射誘起アモルファス化　35
4.1節　緒言　35
4.2節　試料および実験結果　35
4.3節　実験結果　36
4.3.1項　Mn_4B, Fe_3B, Fe_2BおよびTa_2Bの電子照射による
アモルファス化　36
4.3.2項　Mn_2B, TaB_2, Mnおよび Feにおける照射損傷挙動　40
4.4節　考察　41
4.5節　結言　44
参考文献　46

第5章　Co_3B化合物における電子照射誘起アモルファス化および結晶化　47
5.1節　緒言　47
5.2節　試料および実験方法　48
5.3節　実験結果　49
5.3.1項　電子照射によるアモルファス化とその温度依存性　49
5.3.2項　電子照射による結晶化とその温度依存性　51
5.3.3項　非照射下における結晶化　54
5.4節　考察　56
5.4.1項　アモルファスが安定である温度領域　57
5.4.2項　結晶が安定である温度領域　57
5.5節　結言　58
参考文献　59

第6章　ボロンカーバイトにおける電子照射誘起アモルファス化の
高分解能電子顕微鏡観察　61
6.1節　緒言　61
6.2節　試料および実験方法　62
6.3節　実験結果　63

6.4節　考察　67
6.5節　結言　68
参考文献　69

第7章　電子照射によりアモルファス化したNiTi合金の結晶化過程　70
7.1節　緒言　70
7.2節　試料および実験結果　70
7.3節　実験結果　71
7.3.1項　照射誘起アモルファスの結晶化過程　71
7.3.2項　結晶化過程の高分解能観察　75
7.4節　考察　80
7.5節　結言　82
参考文献　83

第8章　電子照射によりアモルファス化したシリコンカーバイドの結晶化　84
8.1節　緒言　84
8.2節　試料および実験方法　85
8.2.1項　試料　85
8.2.2項　電子照射　85
8.2.3項　焼鈍実験　85
8.3節　実験結果　86
8.3.1項　β-SiCのアモルファス化　86
8.3.2項　電子照射により形成されたアモルファスSiCの結晶化　88
8.4節　考察　92
8.4.1項　電子照射誘起アモルファス化　92
8.4.2項　a-SiCの結晶化　92
8.5節　結言　93
参考文献　95

第9章　金を注入されたアモルファスSiCの結晶化　96
9.1節　緒言　96
9.2節　試料および実験方法　96
9.3節　実験結果　98
9.3.1項　超高圧電顕による注入過程の連続観察　98
9.3.2項　金を注入されたアモルファスSiCの結晶化　99
9.4節　考察　104
9.5節　結言　106
参考文献　107

第10章　白金を注入されたアモルファスSiCの結晶化　108
10.1節　緒言　108
10.2節　試料および実験結果　108
10.3節　実験結果　109
10.3.1項　超高圧電顕による注入過程の連続観察　109
10.3.2項　白金を注入されたアモルファスSiCの結晶化　110
10.4節　考察　114
10.5節　結言　115
参考文献　115

第11章　総括　116

本論文に関係する論文　120

謝辞　124

第1章　序論

1.1節　緒言

科学技術の目覚ざましい発展に伴ない、その根幹となる材料に対する要求は益々厳しくなり、従来にない新しい機能を具備したいわゆる新素材の開発が急務とされている。現在、このような新材料の創製の流れの中で、これまでに知られていない特性を示す可能性のある非平衡相が特に注目されており、種々の作成方法によって非平衡相が作成されると共にその構造ならびに性質が調べられている。

こうした研究の典型例の一つに、優れた機械的、磁気的、ならびに化学的特性を示すアモルファス固体の研究[1)]があげられる。これまでにアモルファス固体の作成法としては、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、さらには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[2)]。この粒子線照射法の範疇に属するものの一つとして、最近、大阪大学超高圧電子顕微鏡センターでは、超高圧電子顕微鏡法を用いて、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成法が開発された[3)-7)]。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、結晶構成原子を変位させる（弾き出す）ことによってアモルファス化するものである。この方法においては、①一次粒子線として質量の小さな電子を用いる関係上原子の変位（弾き出し）を極めて単純な実験条件下で行いうる上に、②アモルファスの生成プロセスやアモルファスと母相とのつながり具合などを直接その場で種々の電子顕微鏡法を用いて解析できる優れた特徴がある。

本研究は、このような利点を備えた超高圧電子顕微鏡内電子照射の研究手法を用いて、①電子照射によって誘起される結晶のアモルファス化の普遍性を明らかにすると共に、その支配因子を考察する、②得られるアモルファスの高分解能電子顕微鏡観察を行い、原子的な尺度での構造を明らかにする、③得られ

るアモルファスの熱的安定性を明らかにする、ことを目的として行った。

1.2節　　高分解能電子顕微鏡法の概略[8)-10)]

本節では、上述の研究、特に目的②および③に述べた観察を行う上で必須となる高分解能電子顕微鏡法を概説する。

高分解能電子顕微鏡像には格子像（図1-1）と結晶構造像（図1-2）がある。

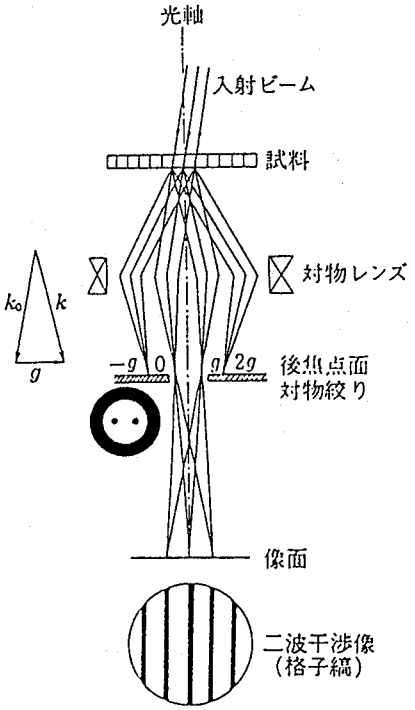

図1-1　二波干渉像，対称入射法

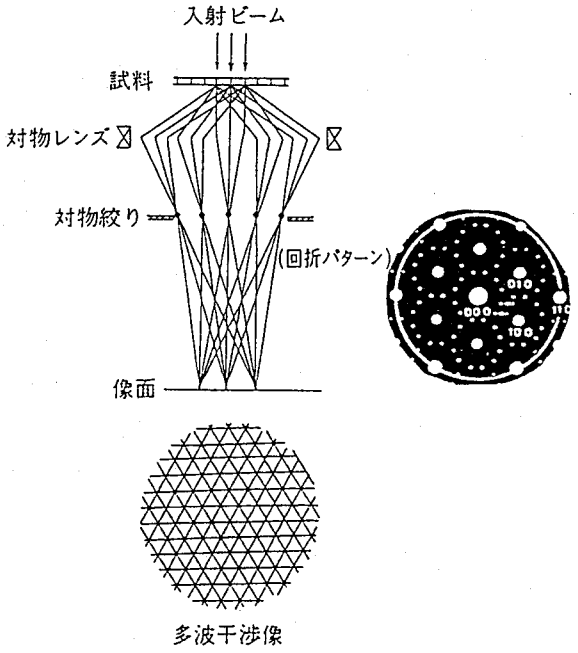

図1-2　多波干渉像：電子回折模様は結晶の透過関数 $q(x,y)$ のフーリエ変換であり，その逆変換が多波干渉像となる

格子像とは、透過波と一つの回折波の二つの電子波を対物絞りにて取り出しこの二つの波の干渉によって形成された像をいい、一般に結晶内の逆位相境界やあるいは粒界の観察に用いて、格子面の連なり方や湾曲などを調べることを目的としている。しかし得られた格子像は結晶中の原子配列そのものを表したものではない。一方、結晶構造像は透過波と多くの回折波の干渉によって形成された像で二次元格子像とも呼ばれ、それぞれの面間隔を周期とする格子縞が重なり合った多波の干渉像である。対物レンズの後焦点面に形成される電子回折斑点を多く用いて電子顕微鏡像を結像させれば、理想的には結晶構造そのものを直接的に知ることができ結晶の構造解析を行うことが可能である。

高分解能像のコントラストは位相コントラストである。この位相ずれは、(1)試料に入射した電子波が試料を通過する間に試料の構成原子と相互作用して生じるもの（原子配列の投影ポテンシャルによるもの）と（図1-3参照）、(2)結

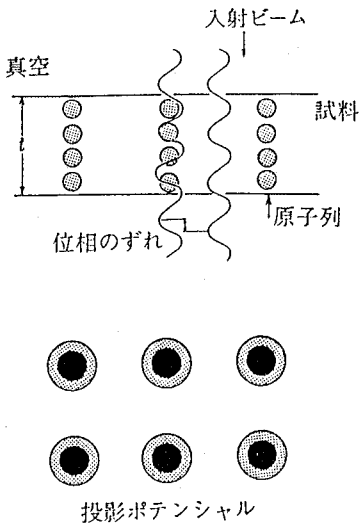

図1-3　結晶内の原子列に沿って走る電子波は真空中を通る波より位相が遅れる。薄い試料の像には投影ポテンシャルが写し出される。

像レンズを通過するために生じるものとに分けられる。後者は、さらにレンズの球面収差に起因するものと焦点はずれ(defocus)に起因するものとに大別される。これらの要因によって生じた位相のずれが最終的には重畳した形で位相コントラストを形成する。したがって、結晶中の原子配列の投影ポテンシャルを正しく反映した結晶構造像を得るためには、次のことに注意する必要がある。

(1)結晶内の特定の軸上に並んだ原子列が入射電子ビームに対して厳密に平行であること。

(2)試料が充分に薄いこと。

(3)対物レンズの位相コントラスト伝達関数が正しく考慮されていること。

ここで(1),(2)項は容易に理解されるが(3)項について少し説明を加える。

対物レンズを通過する電子波が受ける位相のずれは、通常、光軸（レンズの中心）からの距離(u)（一般に空間周波数という）の関数として次式で表される。

$$\chi(u)=\pi/\lambda\ \{\Delta f\cdot u^2\cdot\lambda^2-0.5Cs\cdot u^4\cdot\lambda^4\}$$

$$u=1/d$$

ここで、d;反射にあずかる結晶面の面間隔、Cs;対物レンズの球面収差、λ;電子波の波長、⊿f;対物レンズの焦点はずれ量(defocus)をそれぞれ表す。

この結果、対物レンズを通過した後の回折波には、透過波に比べて、exp•i{π/2+χ(u)}だけの位相項が加わることになる。この位相項exp•i{π/2+χ(u)}は対物レンズの位相コントラスト伝達関数と呼ばれる。この関数の実数部のcos{π/2+χ(u)}の一例を図1-4に示す。この図から判るように、位相コントラスト伝達関数は大きな値の空間周波数の領域では激しく振動するが、空

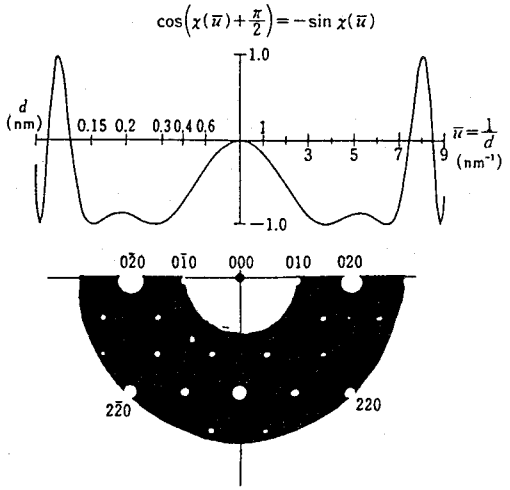

図1-4　対物レンズの位相コントラスト伝達関数，
U=1000kV，λ=0.00086nm，Cs=2.6mm，⊿=55nm
（シェルツアー条件）；電子回折図形との対比から同心円環内の回折波はほぼ同位相であることが判る。

間周波数u=2.5～7nm^{-1}(d=0.4～0.14nm)の範囲では位相のずれχ(u)は、ほぼπ／2の一定値をとる。このため黒く塗り潰された領域を通過する電子波の位相のずれは殆ど等しくなる。回折波の位相項がほぼ－1となるこの条件では、各波のレンズを通過することによる位相のずれは省略して考えることができるので、像面における電子波の強度分布は、試料の原子配列の投影ポテンシャルをほぼ忠実に反映したものとなる。このように、χ(u)=π／2の範囲が最も広くなるように選んだ焦点はずれ量(defocus)⊿fをScherzerの焦点はずれ量という。

実際に電子顕微鏡によって得られる像には、この他に、(1)加速電圧の不安定性が対物レンズの焦点距離をある量だけふらつかせることによる像のぼけ（色収差によるぼけ）や(2)電子ビームを試料に収束して照射する場合に生じる電子

波間の干渉性の低下による位相コントラストの低下、などが含まれる。これらの点についても注意を払う必要がある。

1.3節　従来の電子照射誘起アモルファス化に関する研究の概観

高エネルギー粒子線の照射によって誘起される結晶－アモルファス遷移の研究は、MatzkeとWhittonによる一連の非金属化合物のイオン照射実験に始まると言える。彼らは、得られた実験結果に基づいて、結晶構造の対称性がアモルファス化能を左右する重要な因子であるとしている[11]。

この研究以降、金属並びに非金属化合物を対象として、結晶の照射誘起アモルファス化に関する幾多の研究[12)-18)]が主にイオン照射法を用いて積み重ねられている。

一方、最近、MeVオーダーの高エネルギー電子の照射によっても同様な結晶－アモルファス遷移の起こることが発見され[3)4)19)]、その後金属[20)]ならびに非金属結晶[21)-23)]を用いて超高圧電子顕微鏡による研究が続けられている。一般に、MeV程度のエネルギーの電子照射によっては、被照射材中の原子は、電子との1回の衝突当り1個あるいは2個弾き出しを受けるのみであり、イオン照射の場合にみられる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急速に冷却される一種の液体（もしくはガス）の急冷凝固に似た過程が生じていると考えられている[24)]が、電子照射の場合にはそうした急冷効果は一切含まれない。従ってこの発見は、急冷効果の存在は粒子線照射による結晶のアモルファス化の必要条件ではないことを初めて実証したものといえる。アモルファス固体を作製する上で急冷過程が必ずしも必要でないことは、例えば固相反応法によってもアモルファス状態が得られる[25)]ことから明らかであるが、高エネルギー電子照射法においては、こうした他の手法による場合とは違って、組成の変化を全く伴わない単純条件下で単相から単相へのアモルファス遷移が達成される特徴を備えている。従って、この手法による場合には、結晶－アモルファス遷移を構成原子間の配置の変化（もしくは配位の変化）という最も単純な観点から解析すること

が可能であり、そのような整理を通してアモルファス形成の難易や、さらにはその支配因子に関する情報を得ることができる。

このような観点から、森らは金属元素同士から成る金属間化合物についてその電子照射誘起アモルファス化能を調べ、得られた結果に基づいてアモルファス形成傾向の解析を行っている[26]。これまでに、電子照射下でのアモルファス化傾向は当該合金系の状態図と密接な関連があり、液相の深い谷の底近傍にある化合物ほどアモルファス化しやすいことが指摘されている。同様の傾向は、一部のセラミックスにおいても認められている[27]。しかし、金属元素ー非金属元素から成る金属間化合物における傾向は不明である。さらに、電子照射によって得られるアモルファスの原子的なスケールでの構造やその熱的安定性に関する知見もまだ充分ではない。

1.4節　　本研究の目的

本研究は、1.3節に述べた背景に基づいて、次の三点を目的として行った。

①金属元素ー非金属元素から成る金属間化合物の典型として一連の遷移金属硼化物を取り上げ、電子照射誘起アモルファス化の有無を明らかにすると共にその支配因子を検討する。

②電子照射によって形成されるアモルファスを高分解能電子顕微鏡観察して、原子的なスケールでの構造を明らかにする。

③電子照射によって形成されるアモルファスの熱的安定性を明らかにする。

目的①に対する研究の成果は、第2章～第5章に述べられている。則ち、第2章および第3章では、それぞれ、ニッケル硼化物およびコバルト硼化物の電子照射誘起アモルファス化について述べた。第4章ではマンガン、鉄およびタンタルの硼化物におけるアモルファス化も含めて、遷移金属硼化物のアモルファス化傾向を議論した。第5章ではCo_3Bを取り上げて、電子照射によって誘起されるアモルファス化と結晶化を統一的に議論した。

目的②に対する研究の成果は、第6章に述べられている。則ち、ボロンカーバイドにおける電子照射誘起アモルファス化の各段階を、高分解能電子顕微鏡法

によって系統的に追跡した。

目的③に対する研究の成果は、第7章～第10章に述べられている。則ち、第7章では、金属間化合物NiTiを照射して得られるアモルファスの結晶化過程を明らかにした。第8章では、セラミック結晶SiCを照射して得られるアモルファスの結晶化過程を追跡した。また第9章および第10章では、それぞれ、金および白金を注入されたアモルファスSiCの結晶化過程を明らかにした。

総括は第11章に記されており、本研究の結果をまとめた。

参考文献（第1章）

1) 例えば T.Masumoto, Proc. 4th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals (eds. T.Masumoto and K.Suzuki), Japan, Inst. Metals, Sendai, 1982, p5

2) 増本健：アモルファス金属の基礎、オーム社、1982

3) G.Thomas H.Mori, H. Fujita and R.Sinclair, Scr. Metall. 16, 589 (1982)

4) H.Mori and H.Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. 21, L494(1982)

5) H.Mori, H.Fujita and M.Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. 22, L94(1983)

6) H.Fujita, H.Mori and M.Fujita, Proc. 7th Int. Conf. on HVEM, Lawrence Berkeley Lab., Univ. of California , Berkeley, 233(1983)
7) H.Fujita, J. Electron Microscopy Tech. 3, 45(1986)
8) 堀内繁雄：高分解能電子顕微鏡--原理と利用法、共立出版（株）、1988
9) 先端材料評価のための電子顕微鏡法、日本電子顕微鏡学会関東支部編、朝倉書店、1991
10) 回折結晶学と材料科学-仙台スクール40年の軌跡－、アグネ技術センター 1993
11) Hj.Matzke and J.L.Whitton, Can. J. Phys. 44, 995(1966)
12) H.M.Naguib and R.Kelley, Rad. Eff. 25, 1(1975)
13) D.G.Walker, J. Nucl. Mater. 37, 48(1970)
14) J.M.Howe and R.H.Rainville, J. Nucl. Mater. 68, 215(1977)
15) M.D.Rechtin et al., Scr. Metall. 12, 639(1978)
16) J.L.Brimhall et al., Scr. Metall. 13, 217(1979)
17) P.Moine et al., Nucl. Instr. Meth. 209/210, 267(1983)
18) J.L.Brimhall et al., Rad. Eff. 77, 237(1983)
19) A.Mogro-Campero et al., Metastable Materials Formation by Ion-Implantation (N-H, New York 1982) P.203
20) H.Mori et al., Scr. Metall. 18, 783(1984)
21) H.Inui and H.Fujita, Proc. 11th Int. Cong. on EM, Kyoto, 1135(1986)
22) C.Kinoshita et al., Proc. 11th Int. Cong. on EM, Kyoto, 1097(1986)
23) H.Inui, H.Mori and H.Fujita, Scr. Metall. 22, 249(1988)
24) P.Ziemann, Mat. Sci. and Eng. 69, 95(1985)
25) R.B.Schwarz and W.L.Johnson, Phys. Rev. Lett. 51, 415(1983)
26) 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, 93(1988)
27) H.Inui. H.Mori and H.Fujita, Acta Metall. 37, 1337(1989)

第2章　ニッケル硼化物の電子照射誘起アモルファス化

2.1節　緒言

最近、大阪大学のグループは、超高圧電子顕微鏡（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成法を開発した[1)-5)]。この方法は、結晶を構成する原子に高エネルギー電子を衝突させて原子を格子点から弾き出すことによって対象とする結晶をアモルファス化するものである。この方法においては、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、液体（もしくはガス）状態にまで励起された原子の集団が急速に室温まで冷却される一種の急冷現象が生じている[6)]。このため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。これとは対照的にMeV電子照射ではカスケード損傷は形成されないので、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、組成の変動を伴わない単純条件下で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アモルファス形成の一般法則に対する新しい知見を得ることも可能となると考えられる。このような観点から、森らは金属元素同士から成るいくつかの金属間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)]。しかし、金属元素ー非金属元素から成る金属間化合物についての系統的な研究はまだ無い。本章に述べる研究では、そのような研究の一環として、ニッケル硼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, o-Ni_4B_3, m-Ni_4B_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圧電顕法によって調べると共に、得られた結果を相互に比較・解析した。

2.2節　試料および実験方法

試料は、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－31at.%B, Ni－42at.%BおよびNi-47at.%Bの3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、予めジルコニウムを溶解して溶融状態に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1173K, 86400秒の焼鈍を施して、Ni-31at.%B合金はNi_3BとNi_2Bを含む二相合金に、Ni-42at.%B合金は$o\text{-}Ni_4B_3$の一相合金に、またNi-47at.%B合金は$m\text{-}Ni_4B_3$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。

電子照射は日立 HU-3000 型超高圧電顕を用いて、加速電圧2ＭＶ、照射強度$1.3\times10^{24}e/m^2s$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3μm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4.2Kとした。

2.3節　実験結果

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は約2400秒で$o\text{-}Ni_4B_3$は約600秒の照射によって完全にアモルファス化する。一方、$m\text{-}Ni_4B_3$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。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。

2.3.1項　Ni_2Bおよび$o\text{-}Ni_4B_3$におけるアモルファス化

図2-1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、それぞれ照射前、600秒および2400秒照射後の同一箇所の明視野像を示す。ここで図2-1(a)中の破線は照射領域を示している。図2-1 (a'),(b')および(c')は、それぞれ図2-1(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2-1(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2-1(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

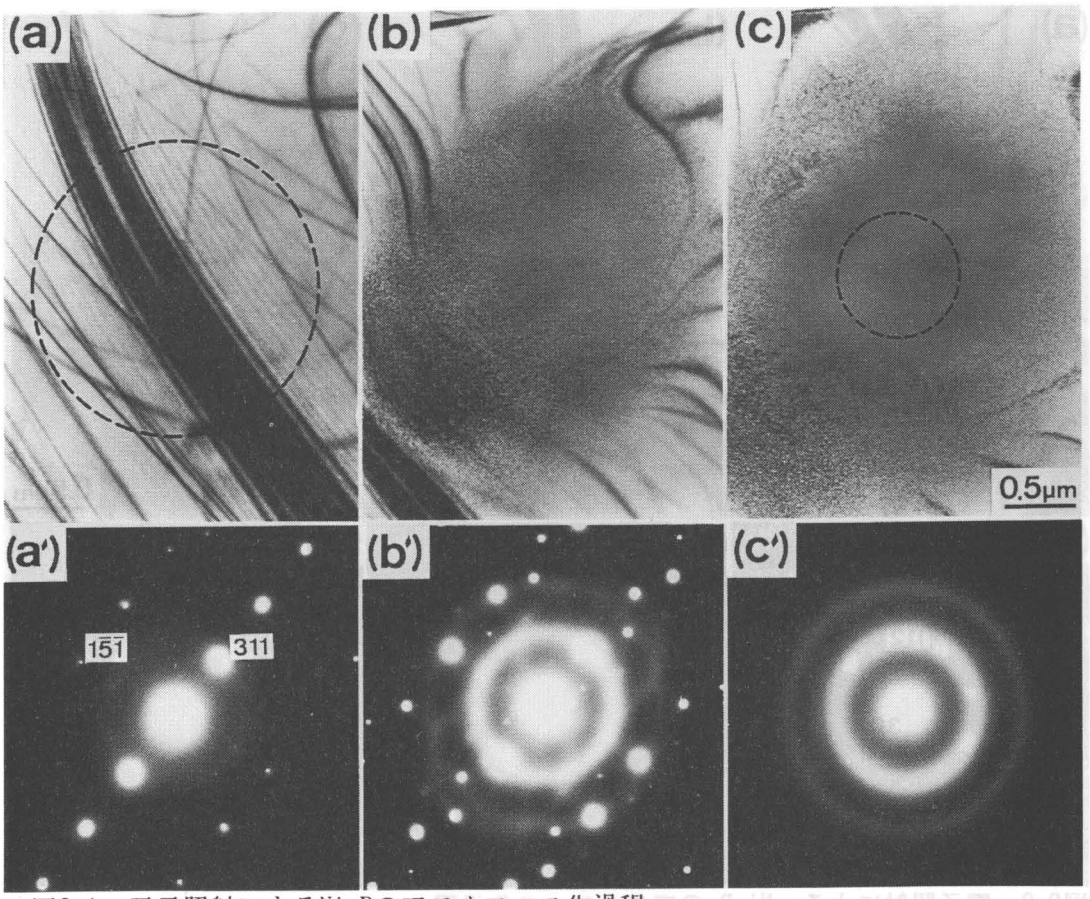

図2-1　電子照射によるNi_2Bのアモルファス化過程
(a)～(c)はそれぞれ照射前,600s,2.4ks照射後の明視野像で、(a')～(c')はそれらに対応した回折図形を示す。照射条件は2MV,4.2K,$1.3\times10^{24}e/m^2s$

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2-1(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われる（図2-1(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2-1(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、その遷移過程を図2-2に示す。o-Ni_4B_3は4.2Kにおいて600秒程度の照射によって完全にアモルファス化する。

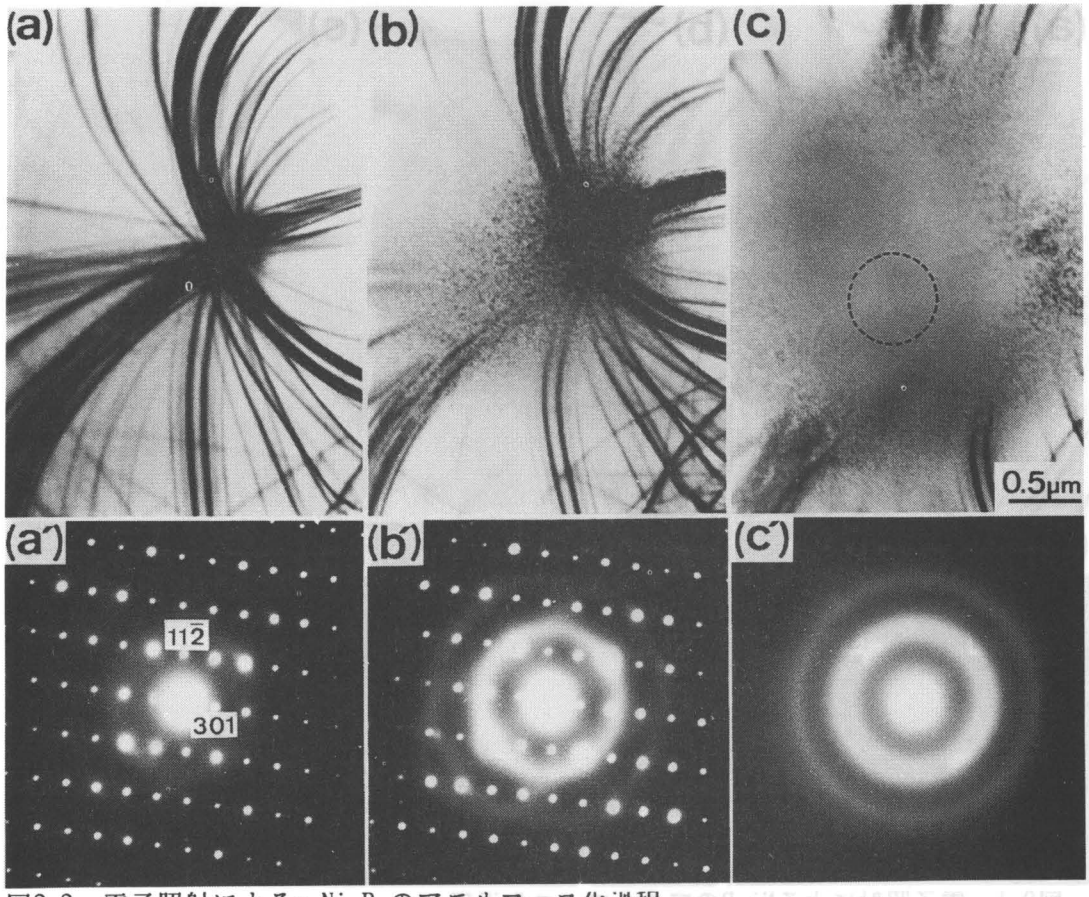

図2-2　電子照射によるo-Ni_4B_3のアモルファス化過程
(a)～(c)はそれぞれ照射前,300s,600s照射後の明視野像で、(a')～(c')はそれらに対応した回折図形を示す。照射条件は2MV,4.2K,$1.3\times10^{24}e/m^2s$

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2-3(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判る。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、あるいはその他の二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、その損傷過程を図2-4に示す。この図から判るように4.2Kに温度で9000秒の長時間照射したにも拘らず完全なアモルファス化は起こらなかった。

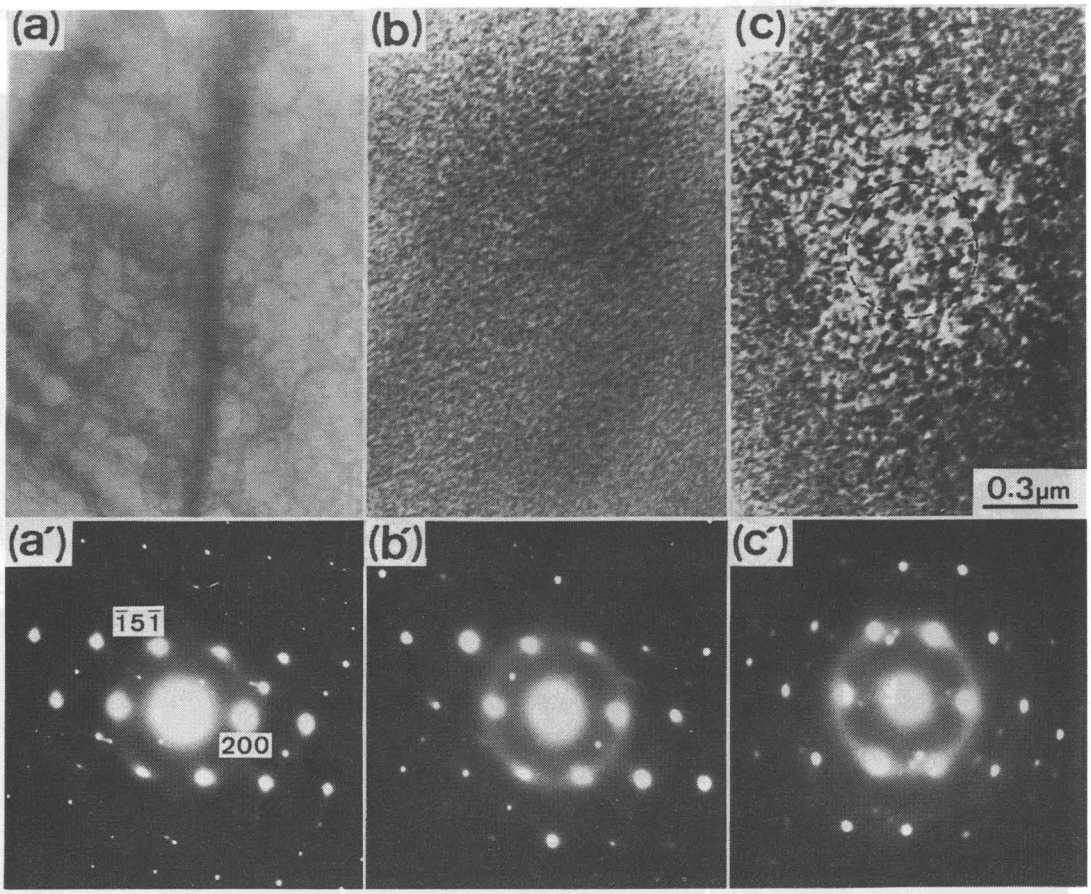

図2-4　NiBにおける電子照射損傷過程
(a)～(c)はそれぞれ照射前,3.6ks,9ks照射後の明視野像で、(a')～(c')はそれらに対応した回折図形を示す。照射条件は2MV,4.2K,1.3×10^{24}e/m^{2}s

2.3.3項　Ni_3B、NiおよびBにおける照射損傷挙動

Ni_3Bの損傷挙動を図2-5に示す。図2-5(a)～(c)および(a')～(c')は、それぞれ照射前、1800秒,5400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2-5(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2-5から明らかなように、照射によって高密度の微小な二次欠陥が形成されるものの（図2-5(b),(c)）、回折図形には変化はなく（図2-5(b')(c')）、結晶－アモルファス遷移の兆候は全く認められない。

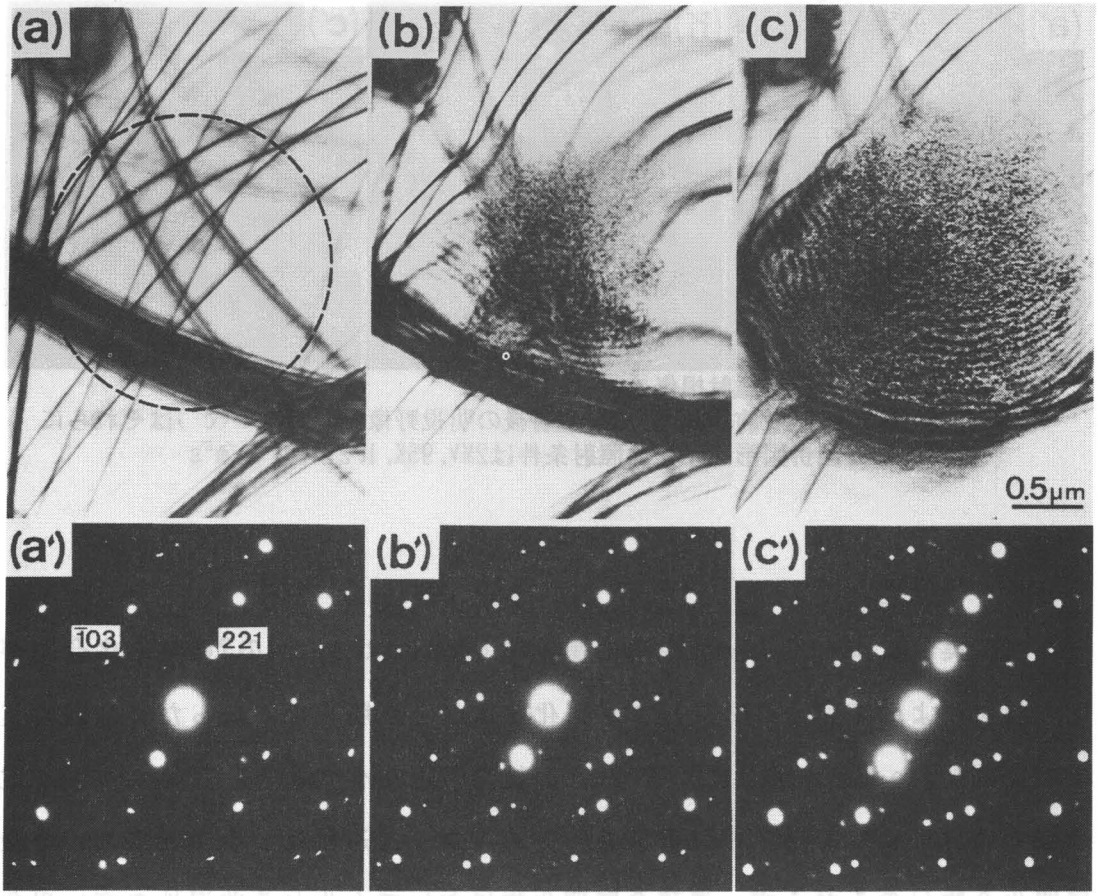

図2-5　Ni_3Bにおける電子照射損傷過程
(a)～(c)はそれぞれ照射前,1.8ks,5.4ks照射後の明視野像で、(a')～(c')はそれらに対応した回折図形を示す。照射条件は2MV,4.2K,$1.3\times10^{24}e/m^2s$

純物質のNiとBにおいてもアモルファス化の兆候は全く認められない。Niは図2-6に示すような損傷挙動を示す。

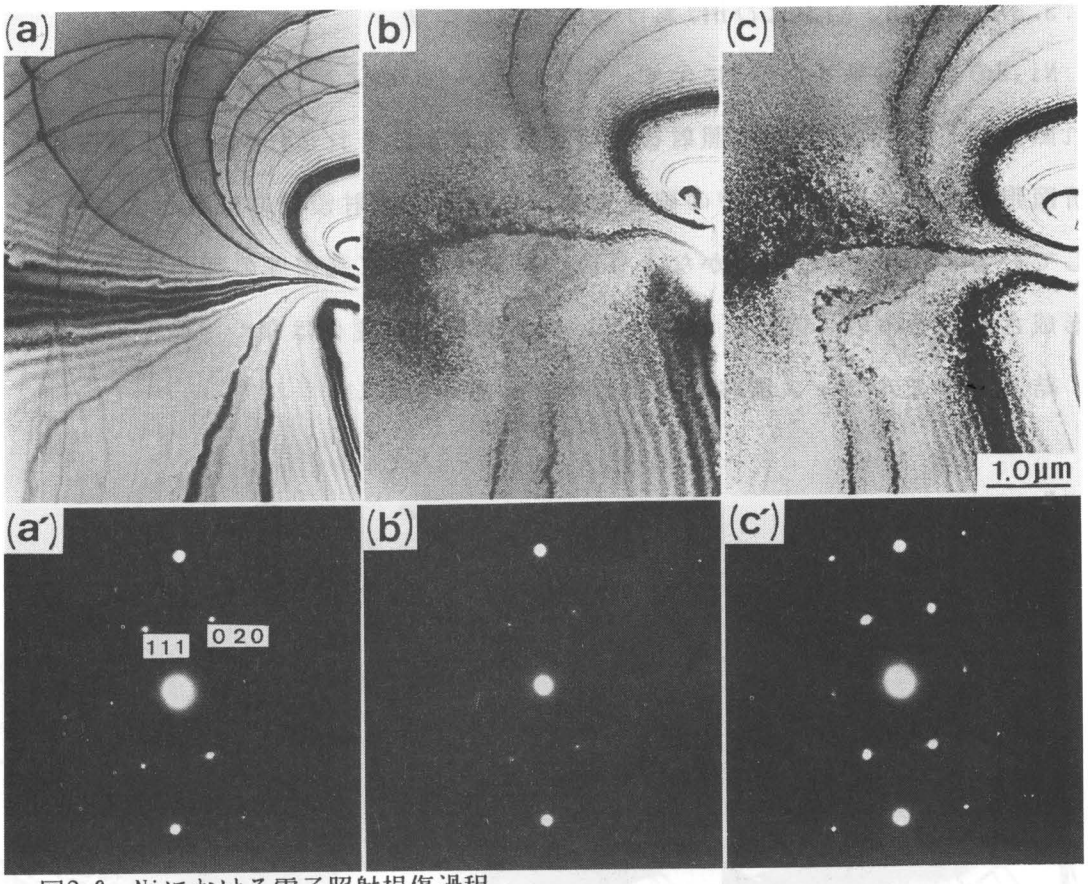

図2-6　Niにおける電子照射損傷過程
(a)～(c)は照射前,900s,1.8ks照射後の明視野像で、(a')～(c')はそれらに対応した回折図形を示す。照射条件は2MV,95K,1.2×10^{24}e/m^{2}s

2.4節　考察

今回の実験によってニッケル硼化物の中でNi_2Bと$o\text{-}Ni_4B_3$の2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。今回の実験およびMogro-Camperoらによる Fe_3B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、遷移金属硼化物においても生じる普遍性の高い現象であることが判る。

次に$Ni\text{-}B$二元系に存在する合計7種類の相の中でNi_2Bと$o\text{-}Ni_4B_3$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硼化物の電子線照射の場合にも適用できるか否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2-1にまとめて示す。

compound	response	structure type	n / unit cell	extent of solubility (at%)
Ni	×	A1	4	none
Ni_3B	×	DO_{11}	16	none
Ni_2B	○	C16	12	none
o-Ni_4B_3	○	ortho-rhombic	28	none
m-Ni_4B_3	×	monoclinic	28	none
NiB	×	B_f	8	none
B	×	hexagonal	324	none

表2-1　Ni-B二元系化合物のアモルファス化傾向と種々の性質の比較

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易く、対称性のよい例えば立方晶結晶はアモルファス化し難いという、いわゆる対称性判断基準(structure-type criterion)を提案している[10]。表2-1の第3列目はこの基準を調べるために各相の結晶構造（あるいは結晶系）を示したものである。実験結果は、例えば対称性の高いNi_2Bがアモルファス化する一方で、より対称性の低いNi_3Bやm-Ni_4B_3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

立しないことが判る。

表2-1の第4列目は、単位胞当りの原子の数(n)を示したもので、結晶構造の複雑さを表すパラメータであると考えられる。また第3列目は、第4列目同様に結晶構造の複雑さも表すパラメータと考えられる。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易いとしている[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Ni_2Bとo-Ni_4B_3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固溶度判断基準(solubility criterion)を提案している[12]。この基準を検討する目的で表2-1の第5列目には各相の固溶範囲の大きさを挙げたが、いずれの相も固溶範囲は殆どなく、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。

以上の他に、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結合様式判断基準(bond-type criterion)[13]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は、系を決めれば一義的に決まるパラメータであり（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]。

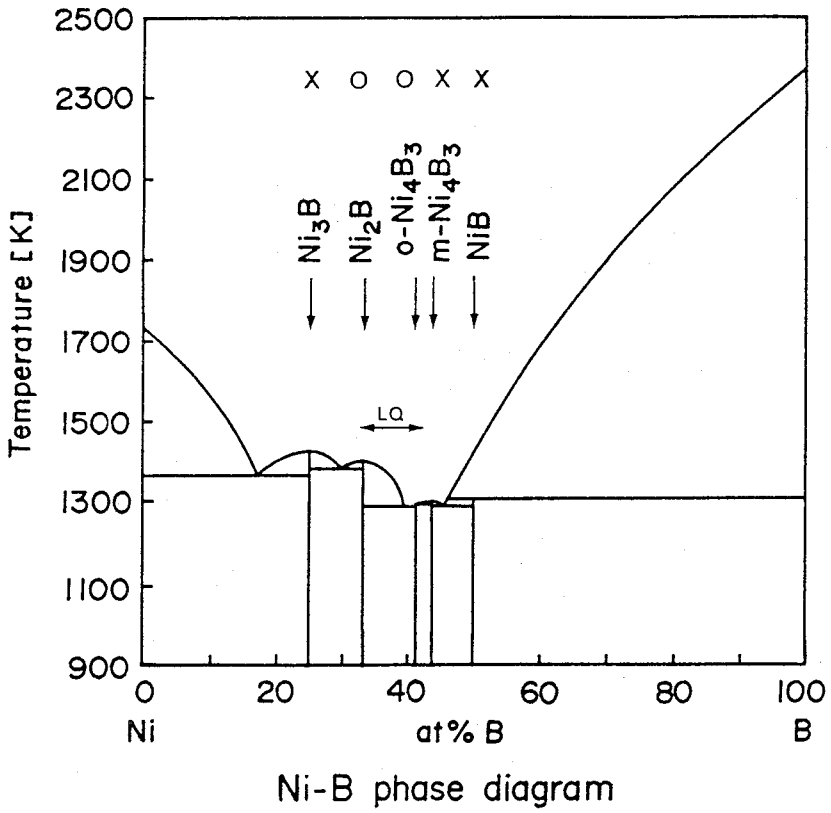

図2-7　Ni-B二元系平衡状態図。
各固相に付した○および×印はそれぞれアモルファス化の有無を示す。
LQは液体急冷法によってアモルファスが形成される領域を示す。

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、ニッケル硼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2-7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2-1の定義による）および無を示す。図2-7から判るように、アモルファス化するNi_2Bと$o\text{-}Ni_4B_3$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、硼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易い理由は、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弾き出し損傷の導入・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、最近、「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」とするモデルが提案されている[5]が、今回の実験結果も、表2-1に挙げたようなパラメータによってではなく、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。

2.5節　結言

金属元素－非金属元素から成る金属間化合物における電子照射誘起アモルファス化の研究の一環として、ニッケル硼化物の結晶－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、o-Ni_4B_3、m-Ni_4B_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能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2MV、照射温度4.2K、電子線強度$1.3\times10^{24}e/m^2s$の一定条件下で、Ni_2Bは約2400秒でo-Ni_4B_3は約600秒の照射によって完全にアモルファス化する。一方、m-Ni_4B_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われるものの、その強度は10^4秒以上の重照射後も微弱であり、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o-Ni_4B_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。すなわち、液相が深い谷を形作る組成範囲に位置し、液体急冷法によってもアモルファスが得られる組成の化合物(Ni_2Bとo-Ni_4B_3)は電子照射下でも容易にアモルファス化するが、そのような組成範囲をはずれるものは、アモルファス化し難い。

参考文献（第2章）

1) H.Mori and H.Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. 21, L494(1982)

2) G.Thomas H.Mori, H. Fujita and R.Sinclair, Scr. Metall. 16, 589 (1982)

3) H.Mori, H.Fujita and M.Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. 22, L94(1983)
4) H.Fujita, H.Mori and M.Fujita, Proc. 7th Int. Conf. on HVEM, Lawrence Berkeley Lab., Univ. of California , Berkeley, 233(1983)
5) H.Fujita, J. Electron Microscopy Tech. 3, 45(1986)
6) P.Ziemann, Mat. Sci. and Eng. 69, 95(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, 93(1988)
8) H.Mori, H.Fujita, M.Tendo and M.Fujita, Scr. Metall. 22, 249(1988)
9) A.Mogro-Campero et al., Metastable Materials Formation by Ion-Implantation P.203(N-H, New York 1982)
10) Hj.Matzke and J.L.Whitton, Can. J. Phys. 44, 995(1966)
11) S.Takayama, J. Mater. Sci. 11, 164(1976)
12) J.L.Brimhall, H.E.Kissinger and L.A.Charlot, Rad. Eff. 77, 237 (1983)
13) H.M.Naguib and R.Kelly, Rad. Eff. 25, 1(1975)
14) B.C.Giessen, Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, (eds. T.Masumoto and K.Suzuki), Japan Inst. Metals Sendai, 213 (1981)
15) T.B.Massalski, Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, (eds. T.Masumoto and K.Suzuki), Japan Inst. Metals Sendai, 203 (1981)
16) D.E.Polk and B.C.Giessen, Metallic Glass, American Society for Metals, 1(1978)
17) A.Inoue, A.Kitamura and T.Masumoto, Trans. JIM, 20, 404(1979)
18) N.E.Cusack, The Physics of Structurally Disordered Matter, Adam Hilger, Bristol, 360(1987)

第3章　コバルト硼化物の電子照射誘起アモルファス化

3.1節　緒言

前章に引き続き、金属元素ー非金属元素から成る金属間化合物における電子照射誘起アモルファス化の研究の一環として、コバルト硼化物のアモルファス化能を調べた。すなわち、Co-B二元系に存在する全ての化合物（Co_3B, Co_2BおよびCoBの3個の化合物）ならびに純物質のコバルトと硼素を試料として選び、それらのアモルファス化能を超高圧電子顕微鏡法（以下電子顕微鏡を電顕と略記）によって明らかにすると共に、得られた結果に対して考察を加えた。

3.2節　試料および実験方法

試料は、純度99.5at.%のコバルトと純度99.9at.%の硼素を用いて、アークメルト法により、Co-5at.%Bおよび Co-40.7at.%Bの2種類の組成の合金を溶製した。溶解に当たっては、アーク炉内の酸素分圧を下げる目的で、予めジルコニウムを溶解して液体状態に300秒間保持した。試料溶解時の雰囲気ガスとしては、1気圧の高純度のアルゴンを用い、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1173K, 86400秒の焼鈍を施して、Co-5at.%B合金はコバルトとCo_3Bの二相合金に、また Co-40.7at.%B合金はCo_2BとCoBの二相合金に、それぞれ変態させて試料とした。純物質のコバルトと硼素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から放電加工機によって0.4mm厚の板状試片を切り出した後、これに機械研磨と電解研磨を施して作製した。機械研磨はSiC研磨紙を用いて手研磨により行ない、50μm厚の薄板を得た。電解研磨は硝酸、メチルアルコールの混合液によるジェット研磨と酢酸、過塩素酸の混合液による仕上げ研磨を併用して行なった。

電子照射は日立HU-3000型超高圧電顕を用いて、加速電圧2MV、照射強度$1.5\times10^{24}e/m^2s$、試料温度100～110Kの一定条件下で行ない、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制限視野回折図形によってその場観察した。

照射には直径約3μmの収束ビームを用いた。ビーム加熱による試料の温度上昇が考えられるため、予備実験として試料上に島状のインジュウムを蒸着して、このインジュウムの溶解温度からビーム加熱の効果を評価する実験を行なった。その結果約10Kの温度上昇が認められた。そこで、本章に示す実験結果においては、試料温度の測定値に10Kを加算した値を照射温度として表示した。なお、使用した電顕の試料室は常に5×10^{-5}Pa以上の真空度に保たれており、照射実験中の試料のコンタミネーションは特に問題とはならなかった。

3.3節　実験結果

Co-B二元系平衡状態図には、Co_3B, Co_2B及びCoBの3個の化合物に純物質のコバルトと硼素を加えた合計5種類の固相が存在する。この中で、Co_3BとCo_2Bは電子照射によって完全にアモルファス化するが、残りのCoB,コバルトおよび硼素は結晶を保つ。以下にこれらの結果を詳述する。

3.3.1項　Co_3B及びCo_2Bの電子照射によるアモルファス化

最初に、Co_3Bにおけるアモルファス化過程を連続的に観察した結果を図3-1に示す。図3-1(a),(b),(c),および(d)は、それぞれ照射前、60秒、120秒および240秒照射後の同一箇所の明視野像を示す。各写真中、白い矢印は同一箇所を指すマーカーである。照射領域の位置ならびに大きさは、図3-1(a)に破線の円で示されている。図3-1(a'),(b'),(c')および(d')は、それぞれ図3-1(a),(b),(c)および(d)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3-1(d)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3-1(b)に示すように、照射領域内の等傾角消衰縞（bend contour）は次第にそのコントラストを弱めはじめ、照射量の増加とともに、この現象は徐々に進行する。これに対応して、回折図形においては、Co_3Bの網状スポット図形に重畳してアモルファス特有のハロー図形が現われ（図3-1(b')）、その強度は照射量の増加と共に強くなる一方、スポット図形の強度は減衰する（図3-1(c')）。そして、さらに照射を続けると、最終的には図3-1(d)に示すよ

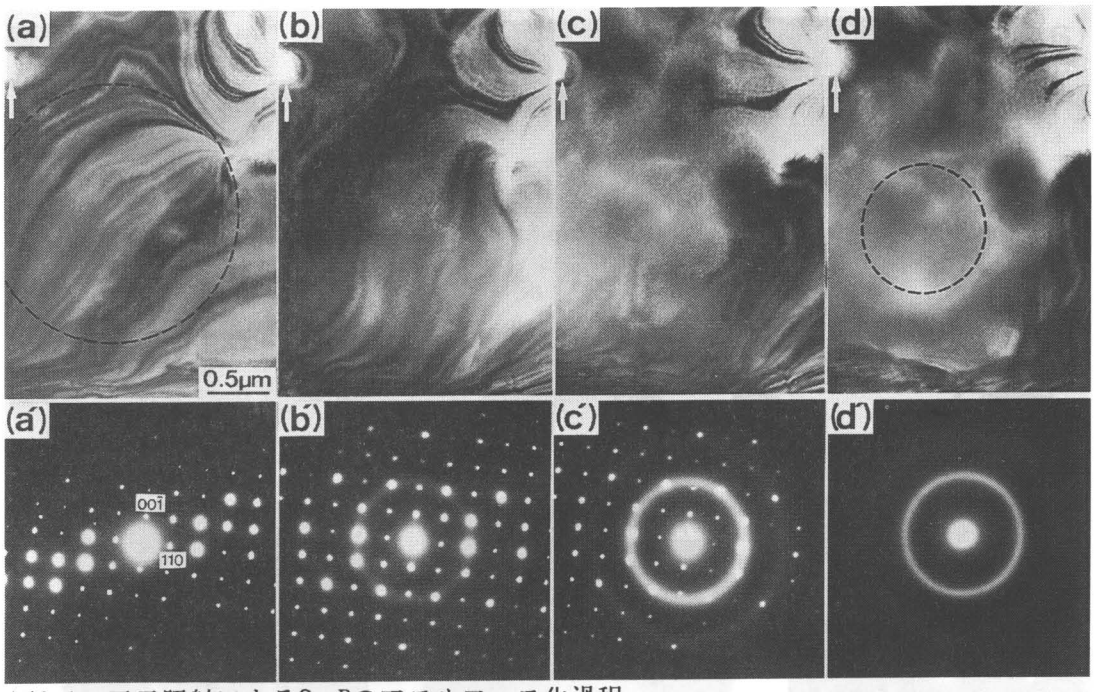

図3-1　電子照射によるCo_3Bのアモルファス化過程
(a)～(d)はそれぞれ照射前,60s,120s,240s照射後の明視野像で、(a')～(d')はそれらに対応した回折図形を示す。照射条件は2MV,120K,$1.5\times10^{24}e/m^2s$

うに照射領域から等傾角消衰縞をはじめとする全てのブラッグ反射のコントラストが消滅すると同時に、回折図形においても全ての回折斑点が消滅してハロー図形に変化する（図3-1(d')）。以上の観察から、Co_3B化合物は240秒程度の電子照射によって完全にアモルファス化すると結論できる。

図3-2はCo_2Bにおけるアモルファス化過程をその場観察した結果の一例であり、(a),(b)及び(c)は、それぞれ照射前、300秒および1800秒照射後の同一箇所を明視野像にて観察したものである。図3-2(a)中、破線の円は照射領域を示す。図3-2(a'),(b')および(c')はそれらの各照射段階に対応した回折図形であり、照射領域の中央部（一例を図3-2(c)に破線で示す）に制限視野絞りをセットして撮影したものである。この図から、Co_2Bを電子照射すると、図3-1に示すCo_3Bの場合と同様に、明視野像においては最終的に照射領域から全てのブラッグ反射コントラストが消滅する（図3-2(c)）と同時に、回折図形はスポット図形（図3-2(a')）からハロー図形（図3-2(c')）に変化することが判る。以上の結果から、Co_2Bは1800秒程度の電子照射によって完全にアモルファス化すると結論される。

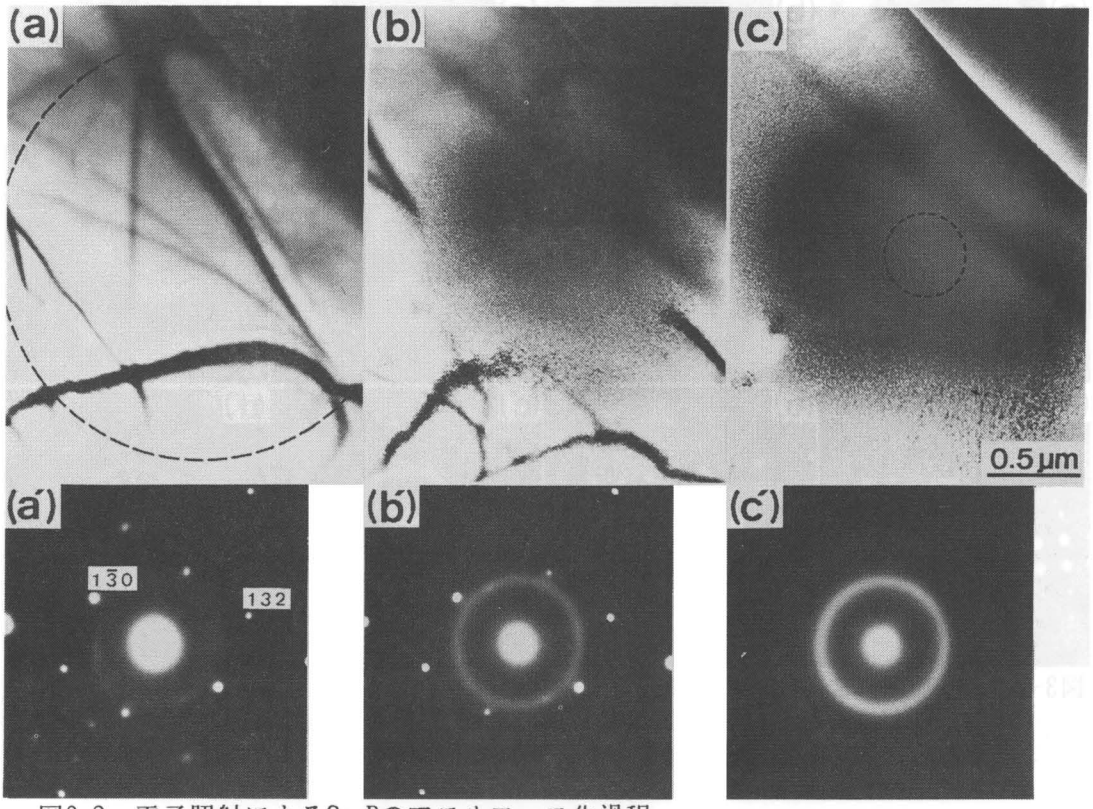

図3-2　電子照射によるCo_2Bのアモルファス化過程
(a)～(c)はそれぞれ照射前,300s,1.8ks照射後の明視野像で、(a')～(c')はそれらに対応した回折図形を示す。照射条件は2MV,110K,$1.5\times10^{24}e/m^2s$

3.3.2項　CoB、コバルトおよび硼素における照射損傷挙動

CoBの照射損傷挙動を図3-3に示す。図3-3(a),(b)および(c)はそれぞれ照射前、1200秒および3600秒照射後の明視野像であり、図3-3(a'),(b')および(c')はそれらに対応した制限視野回折図形を示す。図3-3(a)中の破線の円は照射領域を示す。また、図3-3(a)～(c)中の矢印は同一箇所を指すマーカーである。図3-3(b)から判るように、照射を開始すると照射領域全域にわたって微小な二次欠陥が高密度に形成される。さらに照射を続けると、図3-3(c)に見られるように、これらの二次欠陥はそのサイズを増大させる。しかしながら、この間回折図形に変化は見られず（図3-3(b')(c')）、結晶ーアモルファス遷移の兆候は全く認められない。

純物質のコバルトと硼素においてもアモルファス化の兆候は全く認められなかった。

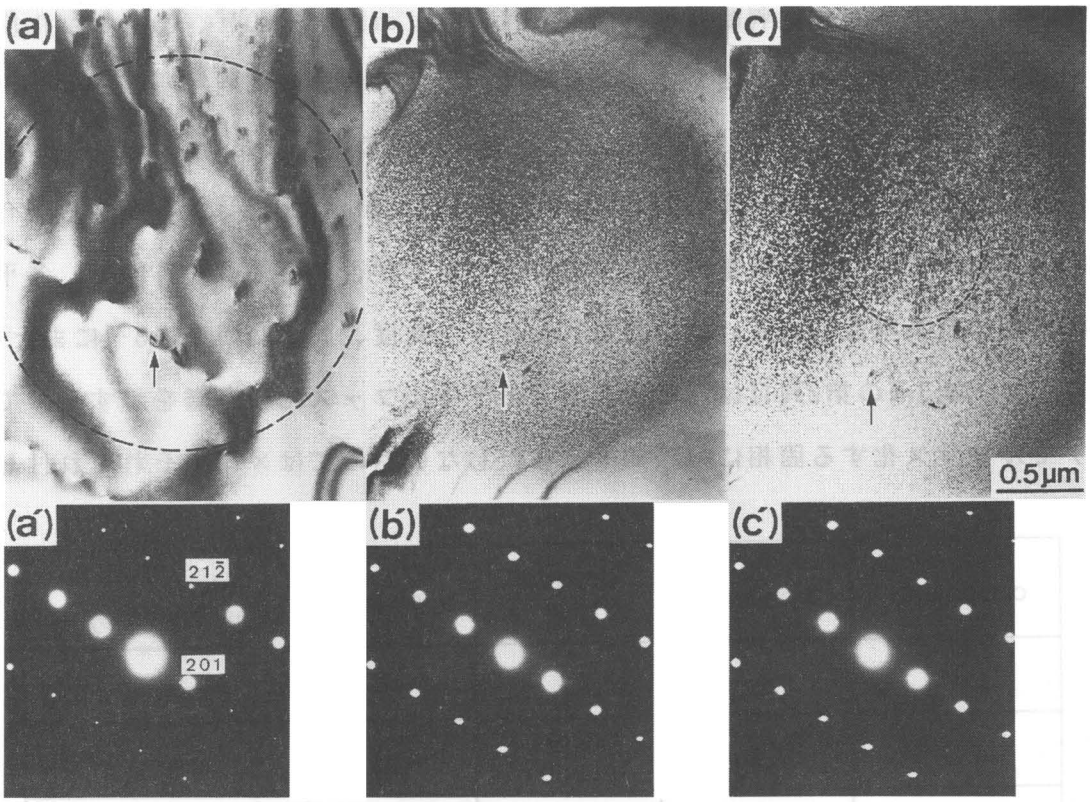

図3-3　CoBにおける電子照射損傷過程
(a)～(c)はそれぞれ照射前,1.2ks,3.6ks照射後の明視野像で、(a')～(c')はそれらに対応した回折図形を示す。照射条件は2MV,110K,1.5×10^{24}e/m^{2}s

3.4節　考察

前章でニッケル硼化物の電子照射誘起アモルファスを調べて、平衡相として存在する5種類のニッケル硼化物の中で、Ni_2Bと$o\text{-}Ni_4B_3$の2種類の化合物がアモルファス化することを述べた。これに続く本章での実験では、3種類のコバルト硼化物の中でCo_3BとCo_2Bの2種類の化合物が同様にアモルファス化することが判明した。

ここで、Co-B二元系に存在する5種類の平衡固相、すなわち、Co,Co_3B,Co_2B,CoBおよびBの中で、Co_3BとCo_2Bだけがアモルファス化する点について考察を加える。前章にも述べたとおり、結晶の照射誘起アモルファス化に関する研究は従来主にイオン照射法を用いて進められてきた歴史があり、イオン照射時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)が提案されている。その代表的なものを列挙すると、①結晶構造の対称性の悪いものほどアモルファス化し易く、対称性のよい例えば立方晶結晶はアモルファス

化し難いとする対称性判断基準(structure-type criterion)[1]、②イオン化度が0.47以下の化合物はアモルファス化し易いとする結合様式判断基準(bond-type criterion)[2]、および③状態図上で固溶範囲の小さな化合物ほどアモルファス化し易いとする固溶度判断基準(solubility criterion)[3]、等がある。今回の結果がこれらの判断基準によって整理できるか否かを調べる目的で、各平衡固相の結晶構造（あるいは結晶系）、イオン化度、固溶範囲を表3-1にまとめて示す。表3-1の第2列目は電子照射下でのアモルファス化の有無を示すもので、アモルファス化する固相には○印を、またしないものには×印をそれぞれ付し

compound	response	structure type	ionicity	extent of solubility (at%)
Co	×	A3	——	none
Co_3B	○	ortho-rhombic	0.01	none
Co_2B	○	C16	0.01	none
CoB	×	B27	0.01	none
B	×	hexagonal	——	none

表3-1　Co-B二元系化合物のアモルファス化傾向と種々の性質の比較

た。上述の対称性判断基準および結合様式判断基準は、本来非金属化合物に対する判断基準であることもあって、表3-1から判るように、今回の結果はこれらの基準によっては説明できない。すなわち、アモルファス化するCo_3BとCo_2Bの二つの化合物は他の固相に比べて特に対称性の低い結晶構造を有するわけでもなく、またイオン化度が低い訳でもない。さらに、五つの固相とも固溶範囲は殆ど零であり、固溶度判断基準も成立しない。したがって、本研究で明らかになったコバルト硼化物のアモルファス形成傾向は従来の判断基準では整理することが困難である。

そこで次に、前章のニッケル硼化物の場合と同様に、アモルファス形成能を平衡状態図上での各固相の位置の関数として整理することを試みた。得られた

結果を図3-4に示す。図中、各相に付した○および×印は、アモルファス化の有および無をそれぞれ示す。図3-4から判るように、5種類の固相の中でアモルファス化するCo_3B及びCo_2Bはいずれも、コバルトおよび硼素の融点から下降する2本の液相線が形作る液相領域の深い谷の底近傍に位置しており、こ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[4]（図中、L.Q.と表示）に含まれるかもしくは極めて近接している。こうした電子照射下のアモルファス形成能と当該化合物の平衡状態図上での位置との相関、則ち、液相領域の深い谷近傍に位置する化合物ほど容易にアモルファス化する傾向は、前章に示したNi-B二元系においても認められる。この事実から、結晶の照射下におけるアモルファス化能を議論するためには、表3-1に挙げたような単一のパラメータを用いるのでなく、状態図の形やその中での位置のような、構成原子

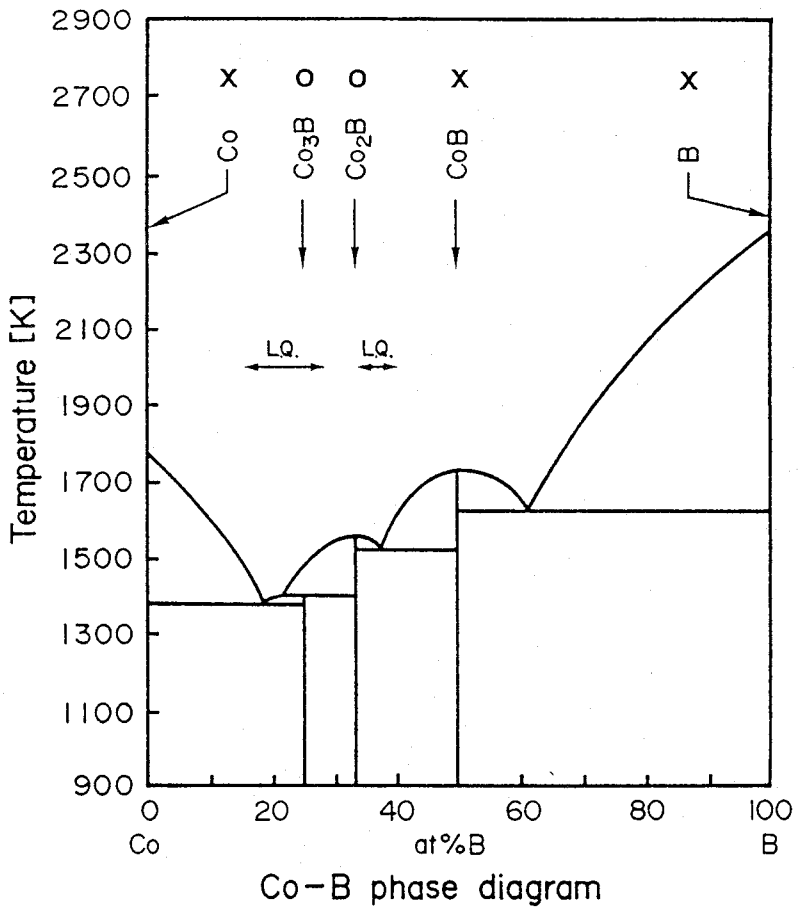

図3-4　Co-B二元系平衡状態図。
各固相に付した○および×印はそれぞれアモルファス化の有無を示す。
LQは液体急冷法によってアモルファスが形成される領域を示す。

間の相互作用に関するより総合的な情報を包含したパラメータを用いる必要のあることが判る。

ここで電子照射による結晶のアモルファス化はどのような原子的な過程を経て生じるのかについて検討する。図3-5は、今回アモルファス化することの判明したCo_3B化合物の結晶構造を模式的に描いたもので、白丸印はコバルト原子をまたハッチングを入れた丸印は硼素原子をそれぞれ表す。この図から、Co_3B化合物中では、硼素原子のまわりのコバルト原子の配置は三角プリズム型6配位をとることが判る（例えば、図中右下の太線で描いた三角プリズムを参照のこと）。

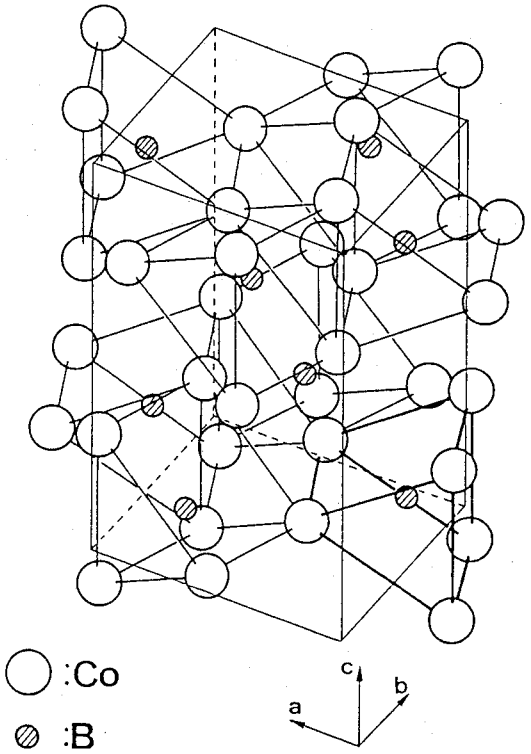

図3-5　Co_3Bの結晶構造

Co_3B化合物の敷居変位エネルギー（結晶中の構成原子を正規の格子位置から弾き出すために必要な最低のエネルギー）はこれまでに測定例がなく不明であるが、いま仮にこれが同一構造をとるFe_3B化合物の鉄に対して求められた値の22 eV[5]に等しいと仮定すると、今回の電子照射条件下では毎秒およそ10^{-2}dpa（原子当たりの変位頻度：displacement per atom）の割合でCo_3B中の構成原子の弾き出しが生ずることになる。これは丁度、1秒間に、結晶を構成する原子の

100個に1個が弾き出しを受ける割合に相当する。このように弾き出しを受けた原子は、空孔が熱的に移動できる高温では一般に容易にそれぞれの副格子点に戻る[6]ことが可能であり、したがって元のCo_3B化合物の結晶構造は保持される。しかし、今回の照射温度（～110K）のような低温では空孔は熱的には不動であり、弾き出し損傷を受けた副格子の修復、したがって元のCo_3B化合物の結晶構造の維持は困難となる。この点をいま少し具体的に考えてみよう。電子との衝突によって弾き出しを受けたコバルト原子は格子間原子に、またそれが占めていた元の格子点は空孔にそれぞれ変化するが、このような弾き出し損傷は、必然的に、関与した原子の配位数の変化をもたらす。すなわち、格子間原子となったコバルト原子はもちろん、これに隣接するコバルト原子ならびに硼素原子、さらには形成された空孔に隣接する構成原子はいずれも配位数の変化を受ける。このような配位数の変化は、配位にあずかる原子間の平衡距離を伸縮させると同時に平衡結合角を変化させ[7]、その結果局所的に結晶格子の周期性を乱す。殊に、硼素、リン、シリコン、ゲルマニウム等の化合物においては、これらのメタロイドがその置かれている原子的な環境に合わせて自己の原子容を大きく変化させうる特性を備えている[8]関係上、こうした損傷に基づく局所的な原子間距離ならびに結合角の変化は格段に顕著となり、結晶格子を大きく歪ませるに至る。則ち、例えば先に述べた三角プリズムのコーナーに位置するコバルト原子が弾き出しを受けて硼素原子が5配位に変化したとすると、当該三角プリズムの外形の大略は保存されるとしても、格子間原子となったコバルト原子やそれに近接する構成原子は互いに局所的に安定な結合を起こして単位胞内の他の原子との相対位置にずれを生じる。その結果、原子配列の周期性に乱れを生じるに至る。空孔が熱的に不動となる低温照射では、このような、配位数が局所的に変化した状態が効率よく凍結されるために、それに付随する格子の乱れもまた照射量の増加とともに漸次蓄積されて、遂には結晶格子の長範囲にわたる周期性が失われてアモルファス化するものと考えられる（予備実験によってCo_3B化合物は160K以上の高い照射温度ではアモルファス化せずに結晶を保つことを確かめた）。従来、結晶の電子照射損傷の研究は、二次欠陥の形成・成長

挙動の観察に基づいて点欠陥の生成やその移動特性を明らかにすることに主眼が置かれており[9]、そこでは個々の点欠陥は結晶格子中を熱的にランダムに拡散すると共にそのような拡散を通して相互に離散集合することが前提条件となっている。しかし、電子照射によるアモルファス化という損傷は、上に述べた一つのモデルからも判るように、そのような個々の点欠陥の単なる離散集合を規定する因子によってではなく、より構成原子の多体間の相互作用を強く反映したいわば構造化学的な因子によって支配されていると考えられる。最後に、Co-B二元系のCo_3BとCo_2Bがそうであるように、平衡状態図上で液相領域の深い谷近傍に位置する化合物は電子照射で容易にアモルファス化する傾向について考察を加える。平衡状態図は各相の自由エネルギーの温度変化を反映したものであり、上述の傾向は、化合物の照射下でのアモルファス形成能が自由エネルギーという一つの状態変数によってある程度整理できることを示している。一般に、固相の自由エネルギーは温度の低下とともに同一組成の液相のそれに対して相対的に低下するが、液相領域の谷近傍に位置する化合物は他の高い融点をもつ化合物に比べてより低温度（ほぼその融点に近いと考えてよい）にて液相と等しい自由エネルギー値をとった後、さらに低温の照射温度に至る。したがって、同一の照射温度で比較すると、これらの化合物は高い融点の化合物に比べてより液相（過冷液相）の自由エネルギーに近い自由エネルギーを持つことになる。先に述べたアモルファス化の原子的な機構のモデルからも明らかなように、結晶の周期性の乱れは、局所的には安定な結合（場合によっては結晶相本来の結合よりも安定な結合）を生むにしても、系全体としては自由エネルギーの上昇を不可避的にもたらす。従って、いま、化合物の自由エネルギーが照射量と共にこのような周期性の乱れによって漸増し、遂に液相（過冷液相）のそれに等しくなった状態をアモルファス化の完了した状態と定義するならば、液相の谷近傍に位置する化合物ほど固相と液相（過冷液相）の自由エネルギー差が小さいために、容易にアモルファス化することが考えられる。一般に非平衡相が平衡相に移る遷移の難易に対しては、大きく分けて、自由エネルギー差を実体とする遷移の駆動力に係わる因子と、具体的な原子の移動を律速する速

度論的因子の二つが重要なパラメータであると認められている。今回の実験のように、平衡相（化合物結晶）を非平衡相（アモルファス）に遷移させる場合も、このような駆動力（この場合自由エネルギー差は正となる）に係わる因子と速度論的因子の二つの因子によって遷移の難易が規定されるとすると、上に得た結論は前者、則ち駆動力の大小が基本的に重要な因子であることを示している。

アモルファス化の難易と当該化合物の状態図上での位置が何故高い相関を示すのかを明らかにする目的で、ここでは一つの自由エネルギー的な議論を行なった。

3.5節　結言

コバルト硼化物の電子照射誘起による結晶ーアモルファス遷移を超高圧電顕法によって調べた。則ち、Co-B二元系に存在する全ての化合物（Co_3B, Co_2BおよびCoB)ならびに純物質のコバルトと硼素を試料として選び、それらが2MeV電子の低温(～110K)照射によってアモルファス化するか否かをその場観察した。得られた結果は以下のように要約される。

(1) 上述の5種類の平衡固相の中で、Co_3Bは約240秒またCo_2Bは約1800秒の照射（電子線強度$1.5\times10^{24}e/m^2s$）によってそれぞれ完全にアモルファス化する。しかし、CoBと純物質のコバルトおよび硼素は結晶を保つ。

(2) Co_3BとCo_2B化合物だけが強いアモルファス形成傾向を示す理由は、従来イオン照射下でのアモルファス化能に対して提唱されている判断基準(criterion)によっては説明できない。これら二つの化合物は、ニッケル硼化物の場合と同様に、いずれも平衡状態図上で液相領域が深い谷を形作る組成範囲内に位置する特徴を備えている。

参考文献（第3章）

1) Hj.Matzke and J.L.Whitton, Can. J. Phys. 44, 995(1966)

2) H.M.Naguib and R.Kelley, Rad. Eff. 25, 1(1975)

3) J.L.Brimhall, L.A.Charlot and R.Wang, Scr. Metall. 13, 217(1979)

4) A.Inoue, A.Kitamura and T.Masumoto, Trans. JIM. 20, 404(1979)

5) A.Audouard et al., Rad. Eff. 62, 161(1982)

6) S.Banerjee and K.Urban, Phys. Stat. Sol.(a). 81, 145(1984)

7) H.Fujita, J. Electron Microscopy Tech. 3, 45(1986)

8) D.Turnbull, Scr. Metall. 15, 1039(1981)

9) N.Yoshida and M.Kiritani, J. Phys. Soc. Japan 35, 1418(1973)

第4章　遷移金属硼化物の電子照射誘起アモルファス化

4.1節　緒言

高エネルギー電子(MeV)の照射による金属結晶のアモルファス化は、1982年にNiTi[1,2]とFe_3B[3]の両金属間化合物において最初に見い出された。これより先、1978年に、CarpenterとSchulson[4]はZr_3Alが電子照射下でアモルファス化すると報告している。しかし彼らの論文には、アモルファス化している領域は格子欠陥に沿った領域のみであり欠陥のないマトリックス中にはアモルファスの領域はないことが述べられている。最近、大阪大学のグループが行なった実験により、Zr_3Al単体ではアモルファス化は起こらないが、水素あるいは酸素を不純物としてZr_3Al中に導入し、この状態で高エネルギー電子照射を行うと容易にアモルファス化することが判った[5]。この実験事実は、CarpenterとSchulsonの観察したZr_3Alのアモルファス化が、Zr_3Al自身の固有の現象ではないかも知れないことを示唆するものである。

1982年の発見以降、大阪大学のグループは2MVの超高圧電子顕微鏡を用いて電子照射による金属間化合物のアモルファス化に関する系統的研究を行っている。金属元素同士から成る金属間化合物については一応の成果が得られている[6,7]が、金属元素と非金属元素から成る金属間化合物におけるアモルファス化傾向は未だ明らかでない。遷移金属硼化物のアモルファス化の研究の一環として、本章では、Mn-B系のMn_4BとMn_2B、Fe-B系のFe_3BとFe_2B、Ta-B系のTa_2BとTaB_2の合計6種類に及ぶ化合物を試料として選び、それらのアモルファス化能を超高圧電子顕微鏡法（以下電子顕微鏡を電顕）によって調べた。得られた結果は、第2章および第3章で得られたニッケル硼化物およびコバルト硼化物の結果と統合して総合的に解析した。

4.2節　試料および実験方法

実験に用いた試料はMn-B系、Fe-B系及びTa-B系の化合物で、Mn_4B, Mn_2B, Fe_3B, Fe_2B, Ta_2BおよびTaB_2の合計6種類である。三つの系のうちでFe-B系の化合物は、

液体急冷法により作製されたFe-25at.%Bのアモルファスリボンを焼鈍により結晶化して得た。Mn-B系及びTa-B系の化合物については、まず、アークメルト法によりMn-4.9at.%B, Mn-33.3at.%BおよびTa-5at.%Bの3種類のボタン状合金を溶製した。次に、Mn-B系のボタン状合金については、725K, 86400秒の真空焼鈍を行い、Mn-4.9at.%B合金からはMnとMn_4Bの二相合金を、Mn-33.3at.%BからはMn_2Bの単相をを得た。Ta-B系のボタン状合金については1273K, 1hrの真空焼鈍を行いTaとTa_2Bの二相合金を得た。電顕用薄膜は、これらのボタン状試料から放電加工機によって0.4mm厚の板状試片を切り出した後、これらに機械研磨と電解研磨を施して作製した。

電子照射の条件は、日立HU-3000型超高圧電顕を用いて、加速電圧2MV、照射強度約$1.0 \sim 1.5 \times 10^{24} e/m^2 s$、照射温度95K～100Kの一定条件下で行い、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制限視野回折図形によってその場観察した。

4.3節　実験結果

Mn-B系、Fe-B系およびTa-B系の化合物の中でMn_4B, Mn_2B, Fe_3B, Fe_2B, Ta_2BおよびTaB_2の合計6種類の化合物を電子照射した。この内でMn_4B, Fe_3B, Fe_2BおよびTa_2Bの4種類の化合物はアモルファス化するが、残りのMn_2BとTaB_2の2種類の化合物は結晶を保つ。以下にこれらの結果について詳しく述べる。

4.3.1項　Mn_4B, Fe_3B, Fe_2BおよびTa_2Bの電子照射によるアモルファス化

最初に、Mn_4Bにおけるアモルファス化過程を連続的に観察した結果を図4-1に示す。図4-1(a)～(c)は、それぞれ照射前、600秒および1800秒照射後の同一箇所における明視野像を示す。写真中におけるMn_4Bの粒は長方形状であり、その周囲を純物質のMnで囲まれている。図4-1(a')～(c')は、それぞれ図4-1(a)～(c)に対応する制限視野回折図形であるが、Mn_4B粒の照射領域の中央部（一例を図4-1(c)に破線の円で示す）に制限視野絞りをセットして撮ったものである。照射を開始すると、図4-1(b)に示すように照射前にみられた等傾角消衰縞

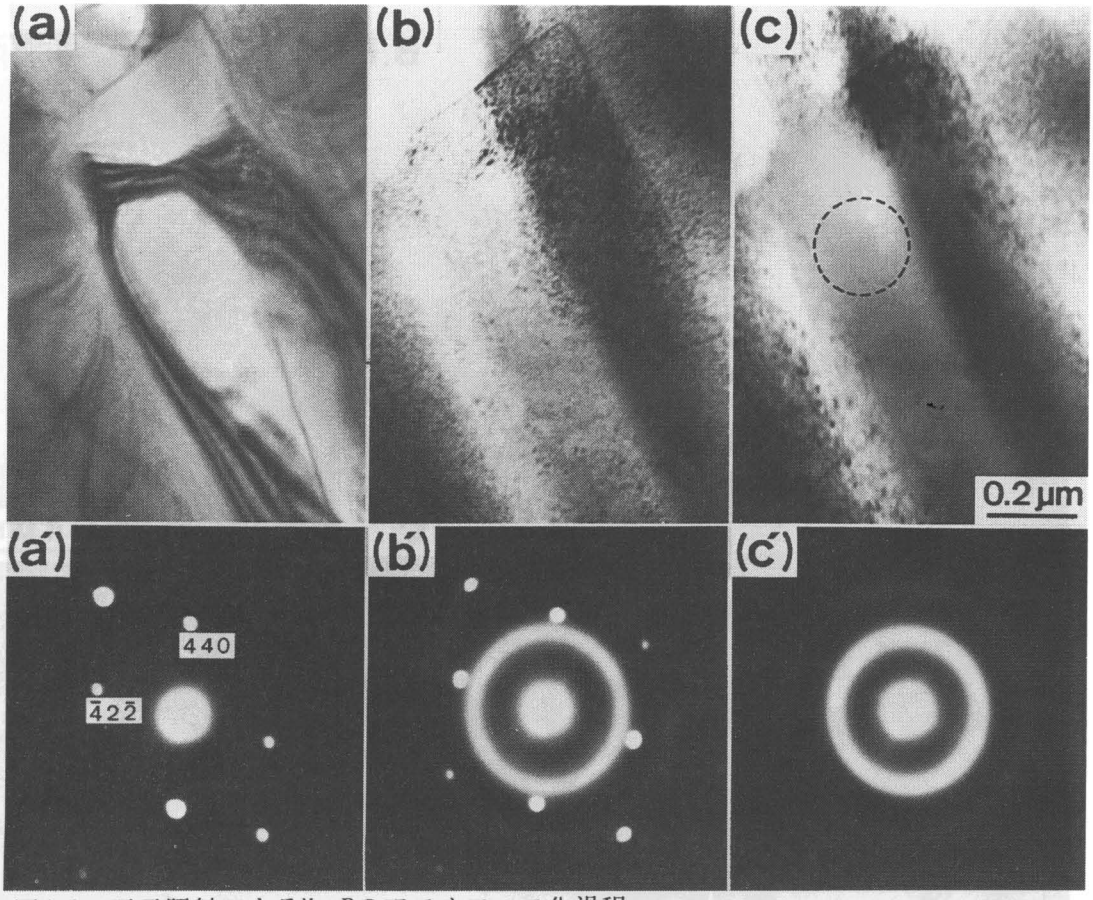

図4-1　電子照射によるMn_4Bのアモルファス化過程
(a)から(c)はそれぞれ照射前,600s,1.8ks照射後の明視野像で、(a')から(c')はそれらに対応した回折図形を示す。照射条件は2MV,100K,$1.5\times10^{24}e/m^2s$

(bend contour)のコントラストは次第に低下すると共に無数の照射による欠陥が現れる。さらに照射量を増すと、照射中心部は、最終的には図4-1(c)の破線の円の領域に見みられるように均一なコントラストの領域となる。これに対応して回折図形においては、網状スポット図形に重畳してアモルファス特有のハローが現われ(図4-1(b'))、照射量の増加により、最終的には図4-1(c')で見られるように、全ての回折斑点が消滅してハローのみの図形に変化する。以上の観察結果から、Mn_4B化合物は1800秒程度の電子照射によって完全にアモルファス化すると結論できる。

図4-2は、Fe_3Bにおけるアモルファス化過程をその場観察した結果の一例である。図4-2(a)および(b)は照射前および120秒照射後の明視野像で、図4-2(c)は120秒照射後の暗視野像である。図4-2(a')および(b')はそれぞれ図4-2(a)およ

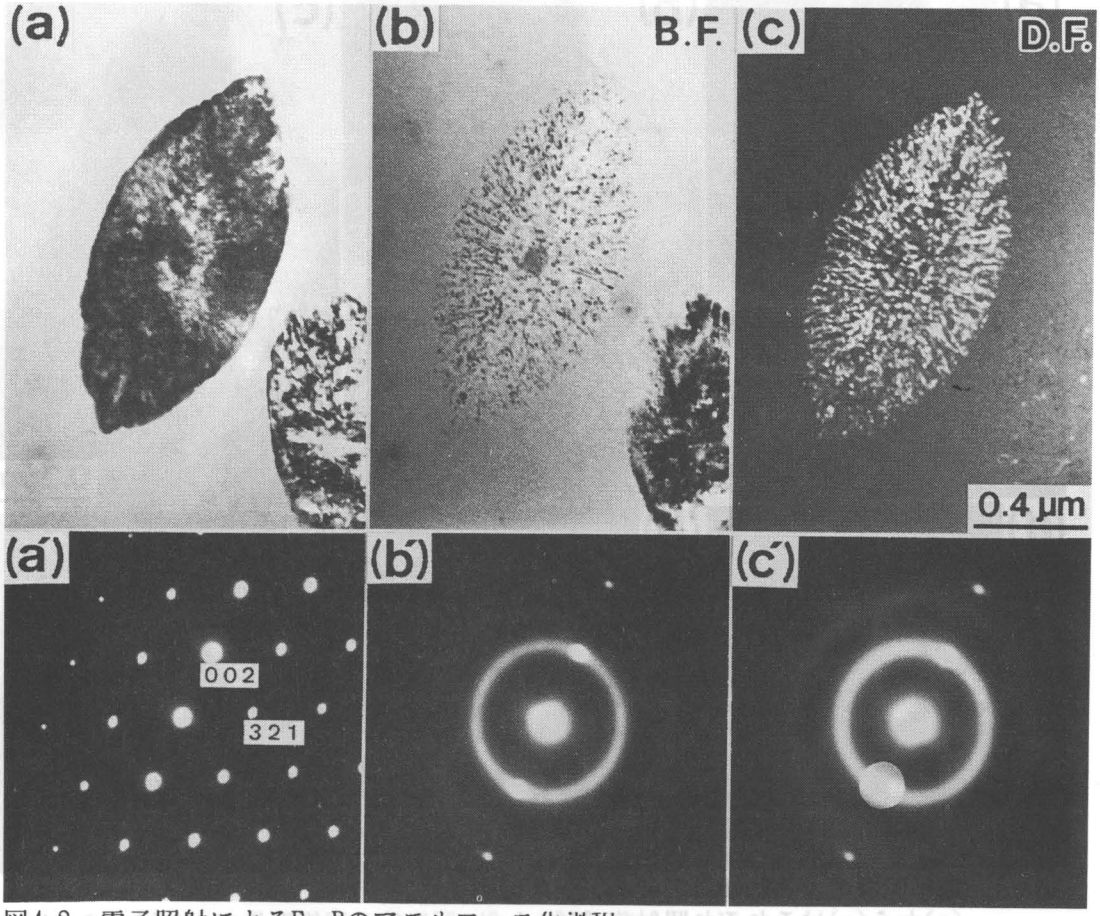

図4-2　電子照射によるFe_3Bのアモルファス化過程
(a)および(b)は照射前,120s照射後の明視野像で、(a')および(c')はそれらに対応した回折図形である。(c)は120s照射後の暗視野像であり、(c')は暗視野像を得た回折斑点を示す。照射条件は2MV,100K,$1.5\times10^{24}e/m^2s$

び(b)に対応した回折図形であり、木の葉状の結晶領域から制限視野絞りをセットして得られたものである。図4-2(c')は、暗視野像を得るために使用した対物絞りの大きさとその位置を示したものである。Fe-25at%B組成のアモルファスリボンを結晶化すると、図4-2(a)中にに見られるような木の葉状の結晶領域が現れてくる。この結晶領域を電子照射すると、周囲のアモルファス相に似たコントラストを示す領域と放射状に存在する微結晶が混在した状態に変化する。それに対応した回折図形（図4-2(b')）を見ると、結晶を示す回折スポットにアモルファス特有のハローリングが重畳したものになる。この回折スポットを用いた暗視野像（図4-2(c)）を見ると、微結晶が明るい輝点である。これらの結果から、木の葉状結晶はα FeとFe_3Bが混在したもので、120秒間の電子照射をする

とFe_3Bは完全にアモルファス化するがαFeは結晶を保つことが判る。

図4-3は、Fe_2Bにおけるアモルファス化過程をその場観察したもので、図4-3(a)～(d)が照射前、3600s、10800秒および16200秒照射後の明視野像を示し、図4-3(a')～(d')がそれぞれ図4-3(a)～(d)に対応する制限視野回折図形を示している。図4-3(d)中の破線の円は制限視野絞りの大きさを表わす。絞りは、照射領域の中央部にセットしてそれぞれの制限視野回折図形を得た。Fe_2B化合物を電子照射すると前に述べたMn_4BおよびFe_3Bと同様に明視野像においては、最終的に照射領域から全てのブラック反射コントラストが消滅（図4-3(d)）すると同時に、回折図形はスポット図形（図4-3(a')）からハローパターン（図4-3(d')）へと変化する。したがって、Fe_2Bは少なくとも16200秒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。

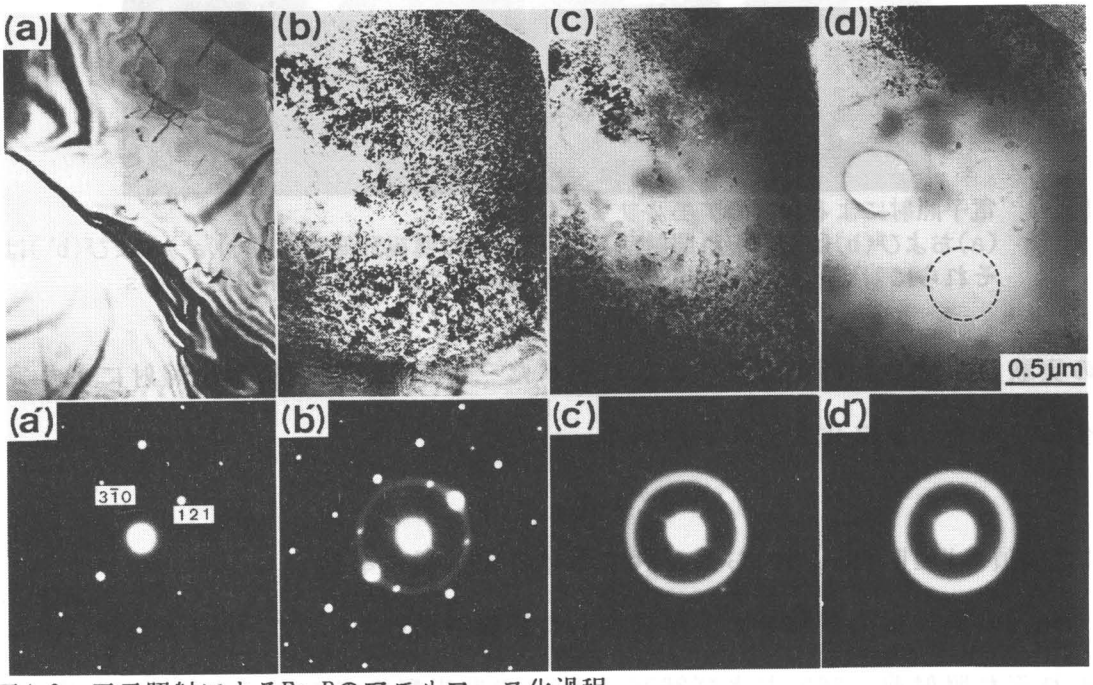

図4-3　電子照射によるFe_2Bのアモルファス化過程
(a)から(d)はそれぞれ照射前, 3.6ks, 10.8ks, 16.2ks照射後の明視野像で、(a')から(d')はそれらに対応した回折図形である。照射条件は2MV, 100K, $1.5\times10^{24}e/m^2s$

図4-4は、Ta_2Bにおけるアモルファス化過程をその場観察したものであり、図4-4(a)および(b)は照射前および420秒照射後の明視野像である。また、図4-4(a')および(b')はそれぞれ図4-4(a)および(b)に対応した回折図形を表わす。こ

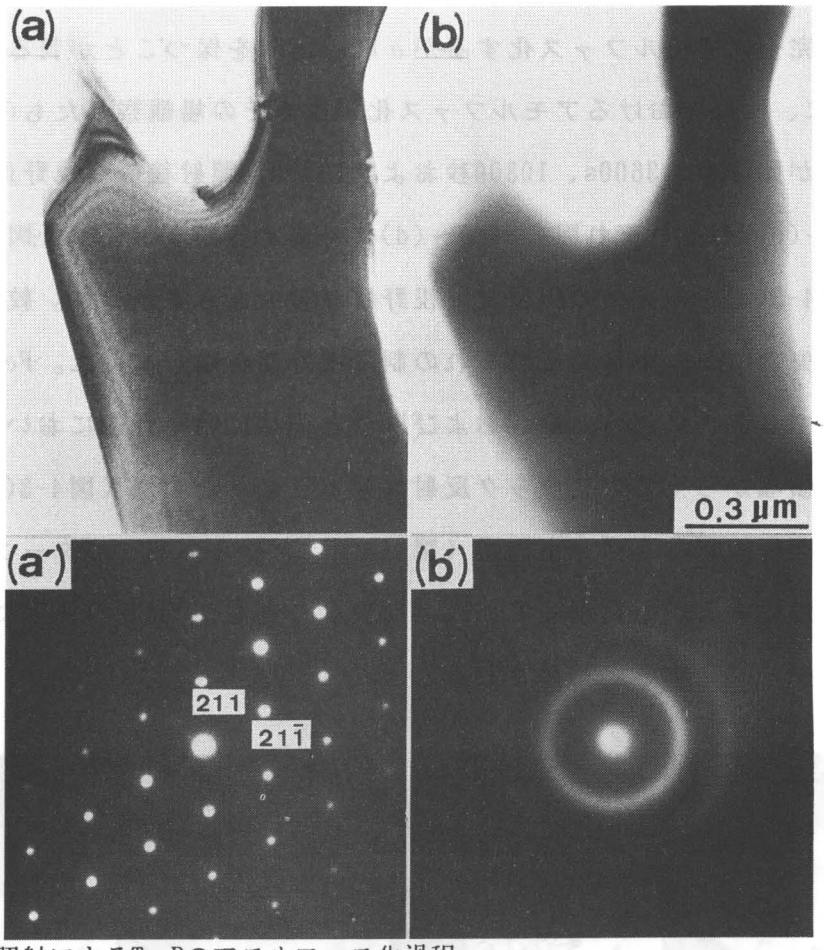

図4-4　電子照射によるTa$_2$Bのアモルファス化過程
(a)および(b)はそれぞれ照射前,420s照射後の明視野像であり、(a')および(b')はそれらに対応した回折図形である。照射条件は2MV,95K,1.2×10^{24}e/m^{2}s

の実験結果からTa$_2$B化合物は、前に述べた三つの化合物同様電子照射により完全にアモルファス化することが判る。

4.3.2項　Mn$_2$B,TaB$_2$,Mn,およびFeにおける照射損傷挙動

Mn$_2$Bの照射損傷挙動をその場観察した結果を図4-5に示す。図4-5(a)～(c)はそれぞれ照射前、360sおよび3600s照射後の明視野像であり、それらに対応した制限視野回折図形を図4-5(a')～(c')に示す。図4-5(b)から判るように、照射を開始すると照射領域全域にわたり微少な二次欠陥が高密度に形成され、照射の進行と共にこのような二次欠陥がそのサイズを増大させる。しかしながらこれらの明視野像に対応した制限視野回折図形には変化がなく（図4-5(b'),(c')）、結晶ーアモルファス遷移の兆候は全く認められない。残りのTaB$_2$[8]および純物

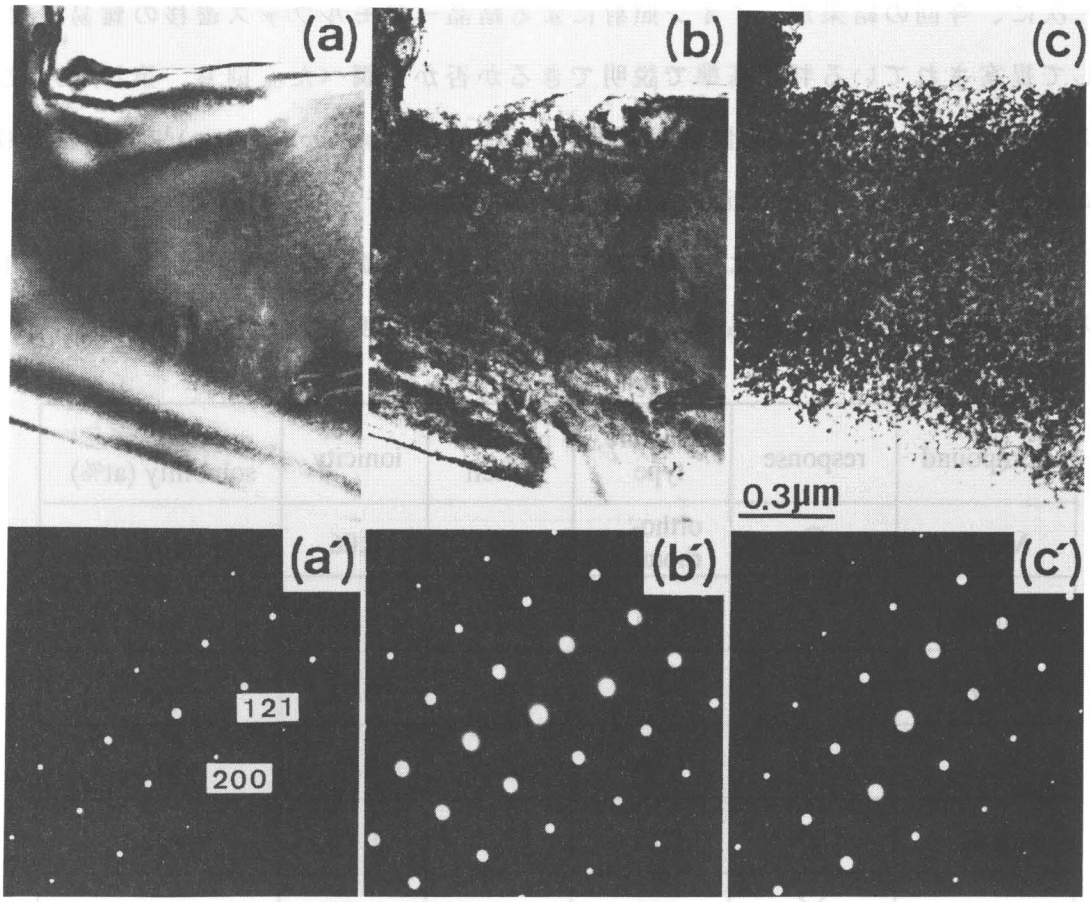

図4-5　Mn_2Bにおける電子照射損傷過程
(a)から(c)はそれぞれ照射前,360s,3.6ks照射後の明視野像で、(a')から(c')はそれらに対応した回折図形である。照射条件は2MV,100K,$1.2\times10^{24}e/m^2s$

質のMn,およびαFeにおいてもアモルファス化の兆候は全く認められなかった。

4.4節　考察

第2章および第3章において、遷移金属硼化物の電子照射誘起アモルファス化に注目してそれに関する系統的な研究を行い、Ni-B系およびCo-B系の化合物の中でNi_2B,o-Ni_4B_3,Co_2BおよびCo_3Bがアモルファス化することを明らかにした[9,10]。今回の実験において、Mn_4B,Fe_2BならびにTa_2Bがアモルファス化することが新たに確認された。このことから、電子照射による結晶ーアモルファス遷移は金属元素同士からなる金属間化合物だけでみられるものではなく、遷移金属硼化物においても高い頻度で観察される普遍性の高い現象であることが改めて判る。

次に、今回の結果が、イオン照射による結晶ーアモルファス遷移の難易に対して提案されている判断基準で説明できるか否かを調べた。則ち、第2章および第3章でも述べた、①対称性判断基準(structure-type criterion)[11],②結合様式判断基準(bond-type criterion)[12],③固溶度判断基準(solubility criterion)[13],等の判断基準によって整理できるか否かを調べる目的で、各平衡固相の結晶構造（あるいは結晶系）、イオン化度、固溶度を表4-1にまとめた。

compound	response	structure type	n / unit cell	ionicity	extent of solubility (at%)
Mn_4B	○	ortho-rhombic	48	0.06	none
Mn_2B	×	C16	12	0.06	none
Fe_3B	○	ortho-rhombic	16	0.01	none
Fe_2B	○	C16	12	0.01	none
Ta_2B	○	C16	12	0.06	none
TaB_2	×	C32	3	0.06	8

表4-1　硼素化合物のアモルファス化傾向と種々の性質の比較

表4-1の第1列目は化合物を示し、第2列目はそれらの平衡固相が電子照射によってアモルファス化するか否かを示したもので、アモルファス化した固相には○印を付し、しなかったものには×印を付した。今回の実験結果を各パラメータを用いて調べても、Ni-B系およびCo-B系の場合の結果と同様に従来からのイオン照射におけるアモルファス遷移の判断基準では電子照射によるアモルファス遷移の形成傾向をうまく説明できないことが判る。則ち、アモルファス化するMn_4B, Fe_3B, Fe_2B, Ta_2Bの化合物が他の固相に比べて特に対称性が低く複雑な結晶構造を有する訳でもなく、またイオン化度が低い訳でもない。そのうえ、固溶範囲の大きな違いがある訳でもない。以上より、遷移金属硼化物のアモルファス形成傾向は、従来提案されている判断基準では整理できないと結論される。

そこで、次に、これまでに得られたNi-B系およびCo-B系の硼化物も合わせた

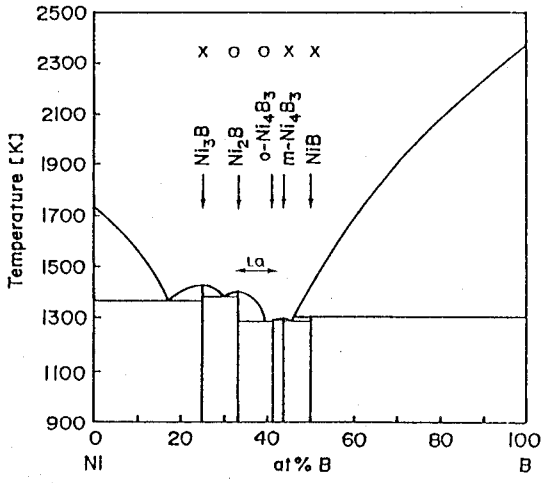

図4-6　Ni-B二元系平衡状態図

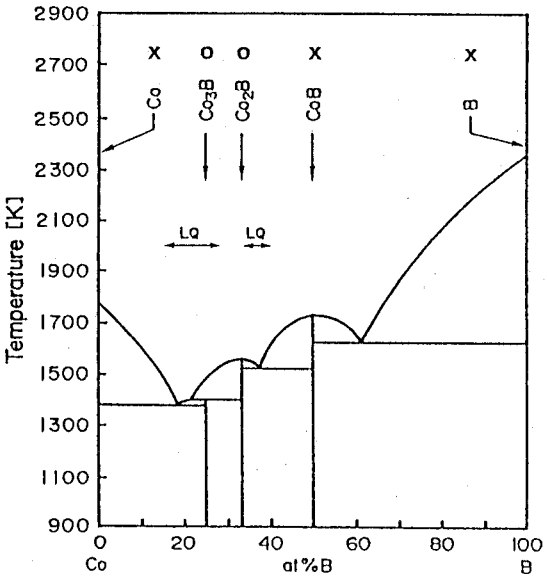

図4-7　Co-B二元系平衡状態図

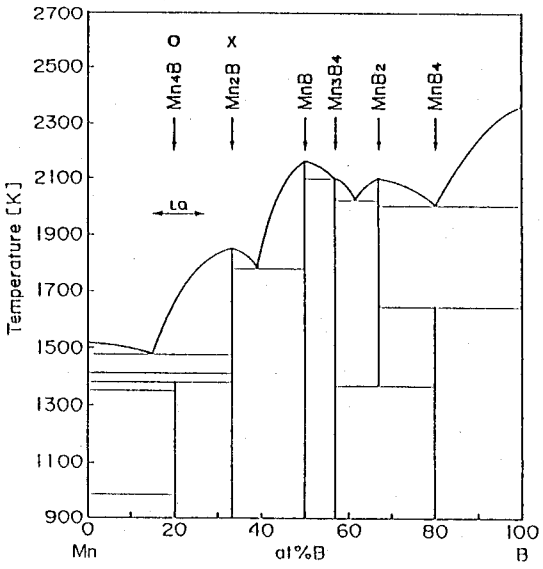

図4-8　Mn-B二元系平衡状態図

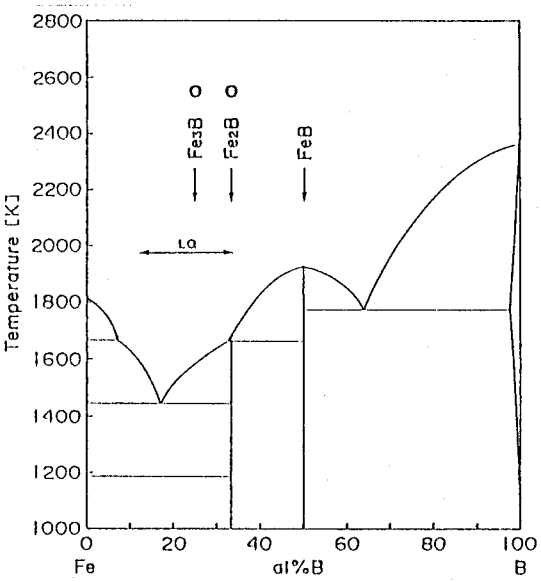

図4-9　Fe-B二元系平衡状態図

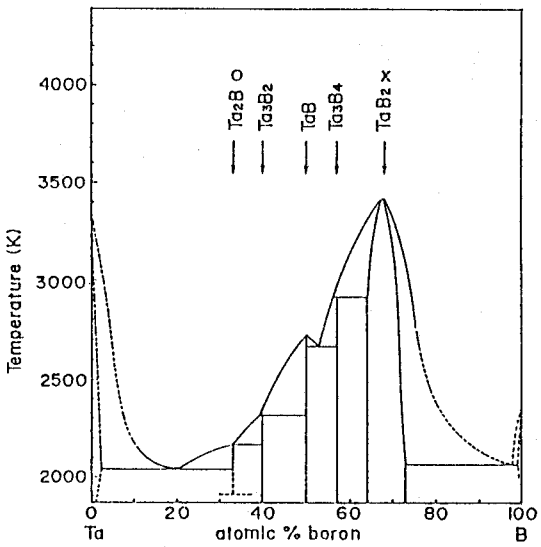

図4-10　Ta-B二元系平衡状態図

遷移金属硼化物について、それぞれの硼化物を含む平衡状態図の中でアモルファス化傾向を調べた。つまり、電子照射下におけるアモルファス形成傾向を平衡状態図上での各固相の位置の関数として検討を加えた。得られた検討結果を図4-6～図4-10に示す。それぞれの図中における各相に付けた○および×印は、アモルファス化の有無をそれぞれ示し、L.Q.と表わしたもの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[14)-17)]を示している。今回得られた結果の図4-8～図4-10から判るように、○印の付けられたアモルファス化する化合物はいずれも、下降する二本の液相線が形作る液相領域の深い谷近傍に位置しており、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に含まれるか、もしくは極めて近接している。このように、電子照射によるアモルファス化の形成傾向が当該化合物の平衡状態図上での位置と強い相関をもつことは、これまでに遷移金属同士の二元系や遷移金属ーアルミニウム二元系の化合物においても広く認められる[7)]。このことから、電子照射による結晶ーアモルファス遷移の形成傾向を議論するためには、従来から提案されている判断基準を用いるのでなく、平衡状態図の形状ならびにその中での化合物の位置のような、構成原子間の多体相互作用をより忠実に反映したパラメータを用いる必要のあることが判る。

4.5節　結言

超高圧電顕法によって遷移金属硼化物の電子照射による結晶ーアモルファス遷移を調べた。すなわち、Mn-B系のMn_4BおよびMn_2B、Fe-B系のFe_3BおよびFe_2B、Ta-B系のTa_2BおよびTaB_2の合計6種類に及ぶ化合物を試料として選び、これらの化合物が2MeVの高エネルギー電子の低温（～100K）照射によってアモルファス化するか否かをその場観察した。この結果と、前述のNi-B系およびCo-B系の合計8種類の化合物の結果を合わせてアモルファス形成傾向を検討した。その内容は以下のようにまとめられる。

（1）上述の6種類の化合物の中で、Mn_4B, Fe_3B, Fe_2BならびにTa_2Bは完全にアモルファス化する。しかし、Mn_2BおよびTaB_2は結晶を保つ。

(2) 14種類の遷移金属硼化物における電子照射によるアモルファス化の傾向は、従来イオン照射下でのアモルファス化傾向に対して提唱されている判断基準では整理できず、むしろ当該化合物の平衡状態図上での位置と強い相関をもつことが判った。則ち、液相が深い谷を形作る組成範囲に位置し、液体急冷法によってもアモルファスが得られる組成に位置する化合物は電子照射下でもアモルファス化するが、そのような組成範囲をはずれる化合物は結晶を保つ。このような相関は、これまでに、遷移金属同士の化合物や遷移金属アルミナイドでも確認されていることから、アモルファス形成能を決定する本質的な要因と直接関係するものと考えられる。

参考文献（第4章）

1) G.Thomas, H.Mori, H.Fujita and R.Sinclair, Scr. Metall. 16, 489(1982)

2) H.Mori and H.Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. 21, L494(1982)

3) A.Mogro-Campero, E.L.Hall, J.L.Walter and A.J.Ratkowski, in S.T. Picraux and W.J.Choyke(eds.), Metastable Materials Formation by Ion-Implantation,(N-H, New York 1982) p.203

4) G.J.C.Carpenter and E.M.Schulson, J. Nucl. Mater. 23, 180(1978)

5) H.Mori, M.Nakajima and H.Fujita, Proc. 11th Inter. Congr. on Electron Microscopy, Tokyo, 1101(1986)

6) H.Mori, H.Fujita, M.Tendo and M.Fujita., Scr. Metall. 18, 783(1982)

7) H.Mori and H.Fujita, Proc. Int. Symp. Non-Equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys, Kyoto, Japan, March 14-17, 1988, (Japan Inst. Metals, Sendai, 1988,) p.93

8) 乾晴行, 博士論文, 大阪大学(1987)

9) 坂田孝夫,森博太郎,藤田広志,日本セラミックス協会学術論文誌 97, 295(1989)

10) 坂田孝夫,森博太郎,藤田広志,日本セラミックス協会学術論文誌 97, 1379(1989)

11) Hj.Matzke and J.L.Whitton, Can. J. Phys. 44, 995(1966)

12) H.M.Naguib and R.Kelley, Rad. Eff. 25, 1(1975)

13) J.L.Brimhall, L.A.Charlot and R.Wang, Scr. Metall. 13, 217(1979)

14) A.Inoue, A.Kitamura and T.Masumoto, Trans. JIM, 20, 404(1979)

15) K.Shirakawa, K.Fukamichi, S.Abe, K.Aoki and T.Masumoto, Sci. Rep. RITU A-32, 168(1985)

16) T.Nakajima, I.Nagami and H.Ino, J. Mat. Sci. Lett. 5, 60(1986)

17) 水谷 宇一郎, 星野 善樹, 山田 裕, アモルファス合金作成の手引（アグネ技術センター,1986）

第5章　Co_3B化合物における電子照射誘起アモルファス化および結晶化

5.1節　緒言

1982年、Mogro-Camperoらは、超高圧電子顕微鏡（以下電子顕微鏡を電顕）を用いてFe_3Bの1MeV電子照射実験を行い、この化合物は、①130Kにおいては1dpa以下の損傷量において完全にアモルファス化する、②しかし、室温では数dpaの損傷を与えても結晶－アモルファス遷移（本章では、以下C-A遷移）は起こらないことを見い出した[1]。同じ年、この研究とは独立に、大阪大学のグループは、NiTi結晶が2MeV電子の低温照射によってアモルファス化することを発見した[2,3]。こうした電子照射による結晶のアモルファス化の研究は、その後、照射条件を変えた研究[4)-6)]や、系を変えた研究[7)-9)]へと発展した。この研究の中で、大阪大学の研究グループは、Cu_4Ti_3化合物を用いて、C-A遷移を起こすのに必要な電子の照射量の温度依存性を詳しく調べた[10]。その結果、その温度以上ではいくら電子照射してもC-A遷移が起こらないような臨界温度(Tc(C-A))の存在を見つけた。

一方、アモルファス合金を高エネルギー電子で照射すると結晶化が促進されることはよく知られている[11]。例えば、桐谷らは$Au_{35}Si_{65}$ならびに$Fe_{75}B_{25}$アモルファス合金の結晶化に及ぼす2MeV電子の照射効果を調べ、①$Au_{35}Si_{65}$アモルファス合金の結晶化温度は照射下では200K近くも低くなる、②$Fe_{75}B_{25}$アモルファス合金においても著しい結晶化の促進が認められることを明らかにしている[11]。また著者自身のグループも$Fe_{83}B_{17}$アモルファス合金に2MeV電子を照射すると、熱的結晶化温度より著しく低い約170Kにおいても結晶化が生じることを確認している[12]。これらの実験事実は、電子照射によって誘起されるアモルファス－結晶遷移（本章では、以下A-C遷移と略記）の存在を明らかに示している。

上述のように、高エネルギー電子照射は合金においてC-A遷移およびA-C遷移を誘起する。しかしながら、これまでこの二つの遷移は異なった合金において調べられているだけであり、両者の統一的な解釈は得られていない。本章では、

この両遷移を一つの合金において調べてその相互関係を明らかにする目的で、Co_3B化合物を試料として選び、アモルファスと結晶の照射下における安定性を照射温度をパラメータにして調べた。すなわち、一方で、C-A遷移を起こすのに必要な電子の照射量（本章では以下、トータルドースと記す）を照射温度の関数として測定した。もう一方で、照射により作成したアモルファス$Co_{75}B_{25}$を用いて、結晶化を起こすために必要なトータルドース（A-C遷移を起こすために必要なトータルドース）を照射温度の関数として測定した。その結果、2MeVの電子照射は、160K以下ではC-A遷移を、また310K以上ではA-C遷移を、それぞれ誘起することが分かった。

5.2節　試料および実験方法

99.5mass%のコバルトと99.9mass%のボロンをアルゴン雰囲気中でアーク溶解してボタン状のCo-5at.%B合金を得た。このボタン状合金に1173K,86400秒の焼鈍を施して、Co_3BとCoの二相組織を得た。Co_3B相はCo地相に分散していた。Co_3Bの粒径は5～10μmの大きさであった。焼鈍炉内の真空度は6.7×10^{-4}Pa以上に保たれた。焼鈍後、このボタン状合金から放電加工機を用いて板状試料を切り出した。この試料を手研磨にて50μmまで薄くした。電顕用薄膜はジェット研磨法と仕上げ研磨法を組み合わせた電解研磨法によって作製した。

電子照射実験は、日立HU-3000型超高圧電顕を用いて加速電圧2MVで行った。C-A遷移およびA-C遷移を起こすために必要な電子のトータルドースを温度の関数として測定するために、試料温度は77Kから573Kまで変化させた。77K～293Kの温度範囲は加熱用ヒーター付き$LiqN_2$ステージを用いて、293K～573Kの温度範囲は加熱ステージを用いて、それぞれ制御した。電子照射は明視野像と制限視野回折図形を得るために種々の間隔で中断した。電子照射に用いた電子ビームの径は約3μm、照射強度ϕは約$1\times10^{24}e/m^2s$であった。超高圧電顕内の真空度は常に8×10^{-5}Pa以上に保たれた。

著者の知るかぎり、Co_3B内のCoとBに関する原子変位（原子のはじき出し）の敷居エネルギーはまだ報告されていない。損傷量の目安を得るために、コバル

トの敷居エネルギー22eV[13]をそのまま用いると、散乱断面積σ(2MeV)はOenの表[14]から大体90barnsと計算される。これによれば、今回の照射強度の下では、はじき出しの頻度割合($\phi\sigma$)は9×10^{-3}dpa/sとなる。

5.3節　実験結果

5.3.1項　電子照射によるアモルファス化とその温度依存性

図5-1は110KにおけるCo_3BのC-A遷移の一例を示す。図5-1(a)は照射前の明視野像を示し、図5-1(b),(c),(d)はそれぞれ60秒,90秒,240秒照射後の明視野像を示す。明視野像にある矢印は同一箇所を示し、図5-1(a)における四角形の枠は制限視野絞りの位置と大きさを示す。また図5-1(d)における破線の円は照射中心領域を示す。電子のトータルドースが増加するに伴ってベンドコンターのコントラストが徐々に減衰し（図5-1(b)と(c)）、最終的に照射中心領域から全てのコントラストが消滅する（図5-1(d)）。明視野像に対応した制限視野回折図形（図5-1(a')～(d')）を見ると、照射の進行と共にアモルファスに起因するハ

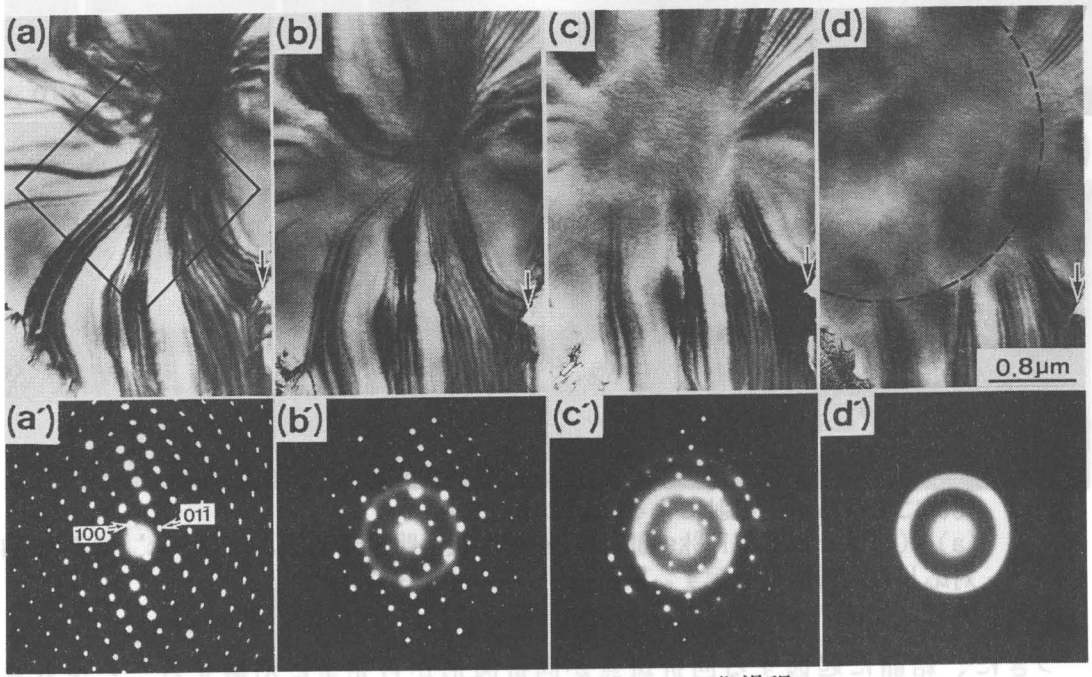

図5-1　110Kにおける電子照射によるCo_3Bのアモルファス化過程
(a)～(d)はそれぞれ照射前,60s,90s,240s照射後の明視野像で、(a')～(d')はそれらに対応した回折図形を示す。照射条件は2MV,1×10^{24}e/m^{2}s

ローの強度は徐々に強くなり、反対に結晶に起因する網状スポット図形の強度は減衰する。そして240秒後には完全にハローリングだけになる。これは、これまでに報告されている他の化合物の挙動と本質的に同じものである[2,3,5,7,10,15]。

図5-2は160KにおけるCo_3Bの損傷挙動の一例を示す。図5-2(a)～(c)は明視野像を示し、図5-2(c)中の白枠は照射中心領域を示す。図5-2(a')～(c')は各々に対応した回折図形である。図5-2(c')から判るように、6300秒の長時間照射後にも制限視野回折図形には結晶を示す回折斑点が残っており、Co_3B結晶が完全にはアモルファス化していないことを示している。

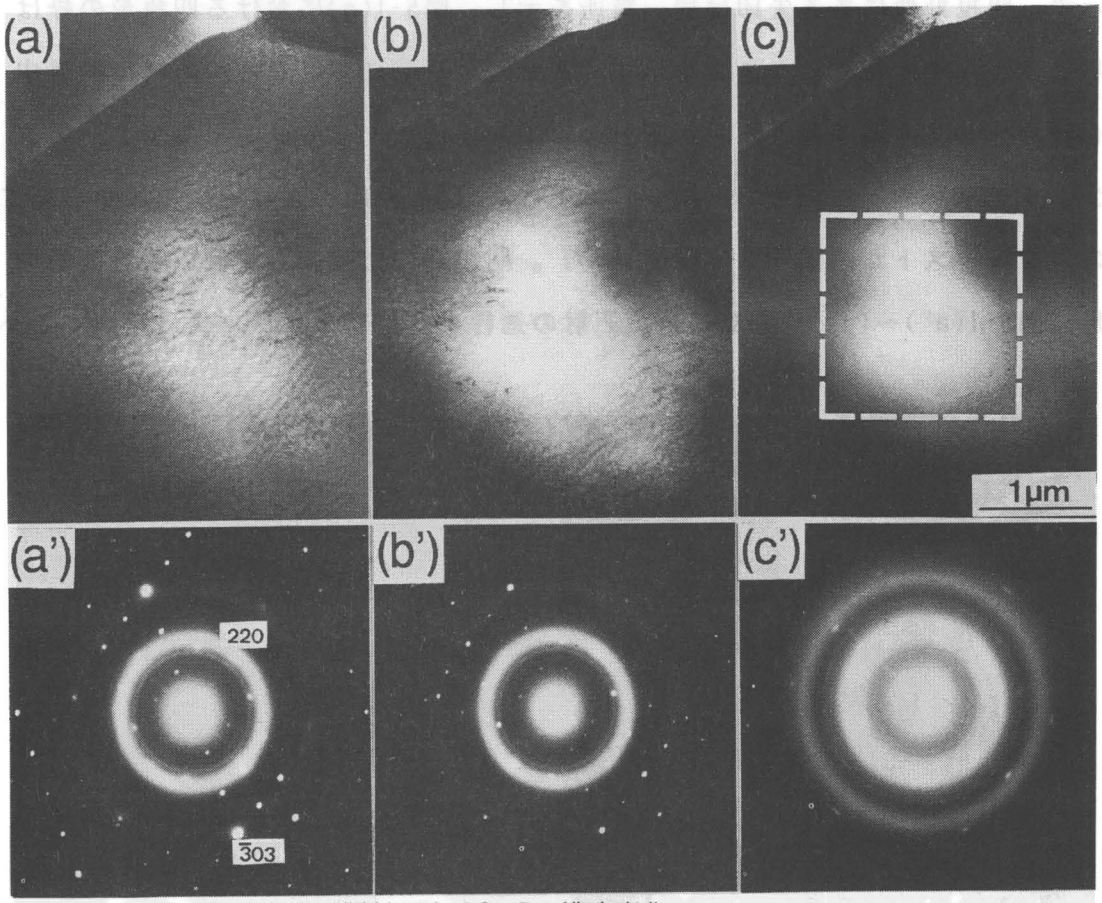

図5-2　160Kにおける電子照射によるCo_3Bの構造変化
(a)～(c)はそれぞれ1.8ks,3ks,6.3ks照射後の明視野像で、(a')～(c')はそれらに対応した回折図形を示す。照射条件は2MV,$1\times10^{24}e/m^2s$

つぎに、結晶に起因する回折斑点が回折図形から完全に消滅することをもってアモルファス化が完了すると定義した上で、アモルファス化の完了に必要な

電子のトータルドースを照射温度の関数として測定した。得られた結果を図5-3に示す。図中の○印は測定値を示す。また×印は、そのトータルドースでは未だアモルファス化は完了していないことを示す。この実験結果から、Co_3BのC-A遷移には、それより高温では遷移の生じない臨界温度Tc(C-A)が存在すること、そのTc(C-A)は約160Kであることが判る。

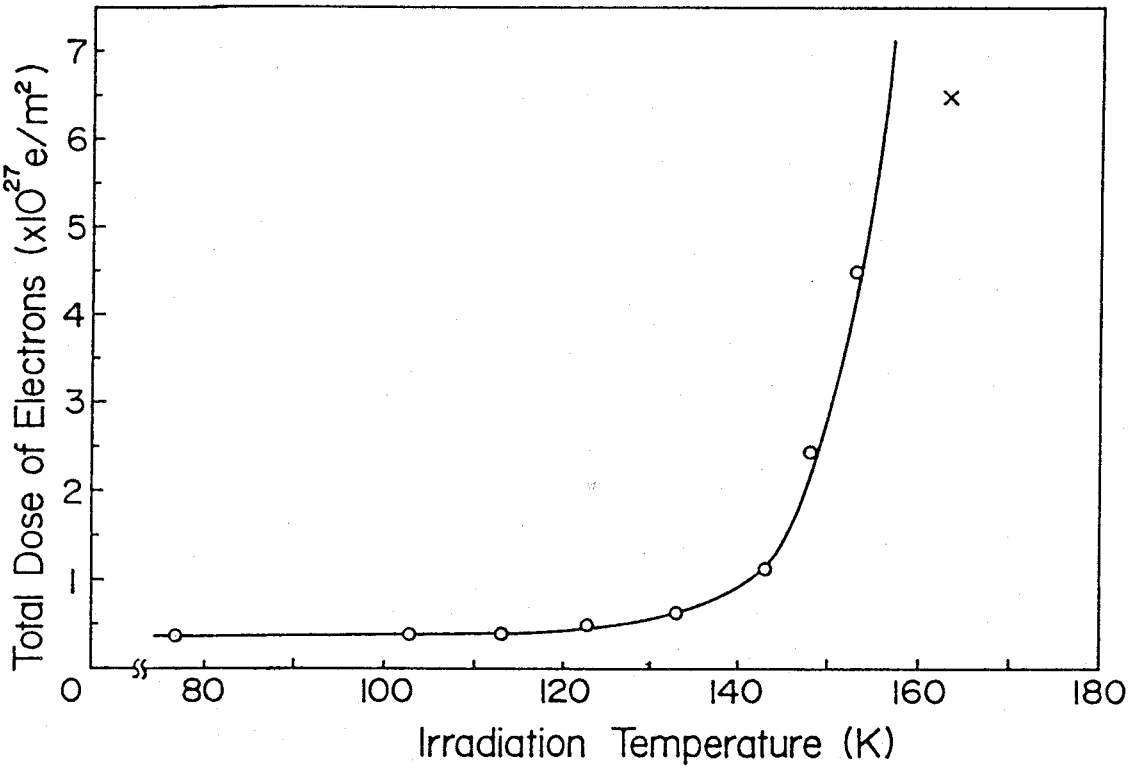

図5-3　Co_3Bの結晶ーアモルファス遷移に要する電子線量の照射温度依存性
照射条件は2MV, $1\times10^{24}e/m^2s$

5.3.2項　電子照射による結晶化とその温度依存性

図5-4は熱的結晶化温度以下の温度における、電子照射によって誘起される結晶化を連続的に観察した典型的な例である。図5-4(a)は100Kでの2MeV電子照射によって得られたアモルファス$Co_{75}B_{25}$の明視野像を示す。この写真は373Kで得られたものである。左下には制限視野回折図形を示す。明視野像にも、またこの回折図形にも373Kに加熱したことによる熱的結晶化の兆候はみとめられない。破線で示した円は照射の中心領域を示す。図5-4(b)は、373Kにおいて2MeV電子を300秒間（照射強度は$1.0\times10^{24}e/m^2s$で、同図に示す実験中は一定）照射した

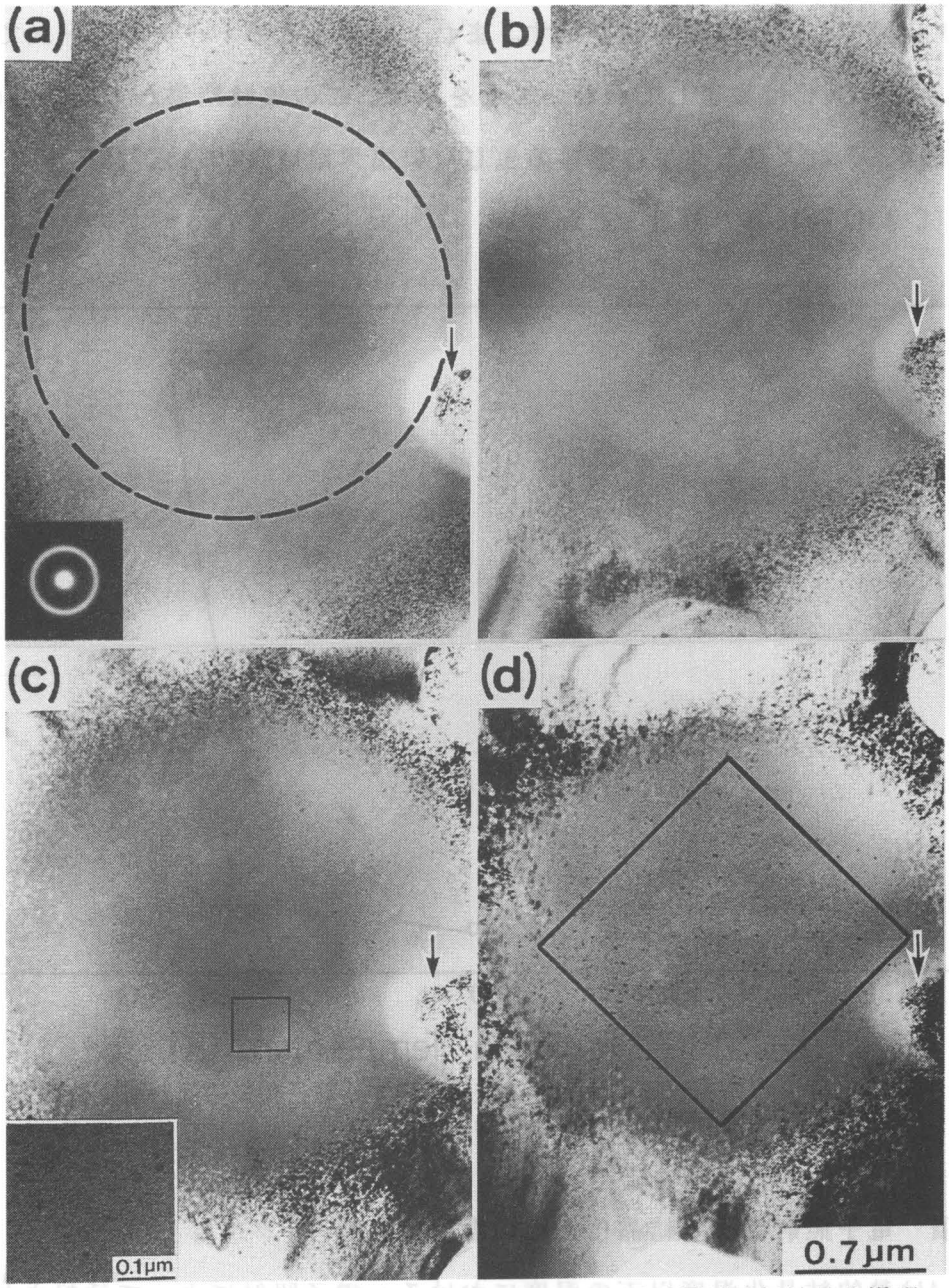

図5-4　電子照射により形成されたアモルファスの電子照射誘起結晶化過程
(a)～(d)はそれぞれ照射前, 300s, 600s, 1.8ks照射後の明視野像を示す。
照射条件は2MV, 373K, 1×10^{24}e/m^{2}s

後の同一視野を示す。図5-4中の矢印は同一箇所を指すマーカーである。数万倍のこの倍率でみる限り、微細構造に変化はみとめられない。図5-4(c)は、同じ373Kにおいて2MeV電子を600秒間照射した後の同一視野を示す。これだけの電子線量（トータルドース）を与えると、無数の黒い斑点がアモルファス領域内に

現れてくる。枠部分の拡大を写真左下に示す。黒い斑点のサイズは、典型的には10～15nmである。さらに照射量をますと、図5-4(d)に示すように、これらの斑点のサイズと数密度が増大する。図5-5は図5-4(d)のワクで囲った部分から撮った回折図形を示す。ここに表れているデバイリングはすべてCo_3Bのそれとして指数付けが可能であり、その一部を図中右側に記した。このことから、図5-4(d)にみられる斑点はCo_3B微結晶であると結論される。このことから、図5-4

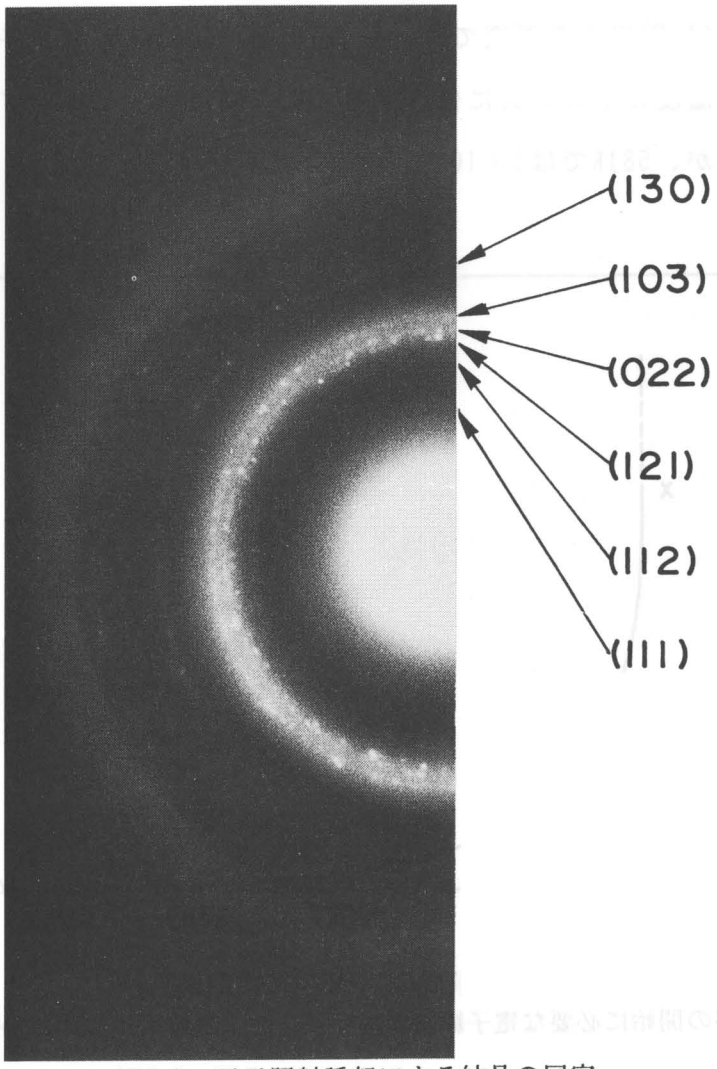

図5-5　電子照射誘起による結晶の同定

(c)の斑点はアモルファス地相中で核形成した直後のCo_3B微結晶であると考えられる。いま、図5-4(c)にみられるような直径10nm程度の大きさの微結晶をアモルファス中に形成するために必要な電子の照射量をもって「A-C遷移の開始の必

要な電子線量（トータルドース）」と定義すると、図5-4の結果から、373Kにおけるそのドースは$6\times10^{26}e/m^2$($1.0\times10^{24}\times600e/m^2$)となる。

図5-4と同様の観察を種々の温度にて行い、A-C遷移の開始に必要な電子線量（トータルドース）を加熱温度の関数として測定した。得られて結果を図5-6に示す。黒丸印は測定値を示す。×印は、その電子線量ではA-C遷移の開始は認められなかったことを示す。図5-6から、310K以下の温度では事実上A-C遷移は起こらなくなることが判る。この温度をA-C遷移が起こるための臨界温度Tc(A-C)と定義する。Tc(A-C)以上の温度では、A-C遷移の開始に必要な電子線量（トータルドース）は温度の上昇と共に低下する。例えば323Kではそのドースは$1.6\times10^{27}e/m^2$であるが、581Kでは$1\times10^{26}e/m^2$以下に低下する。

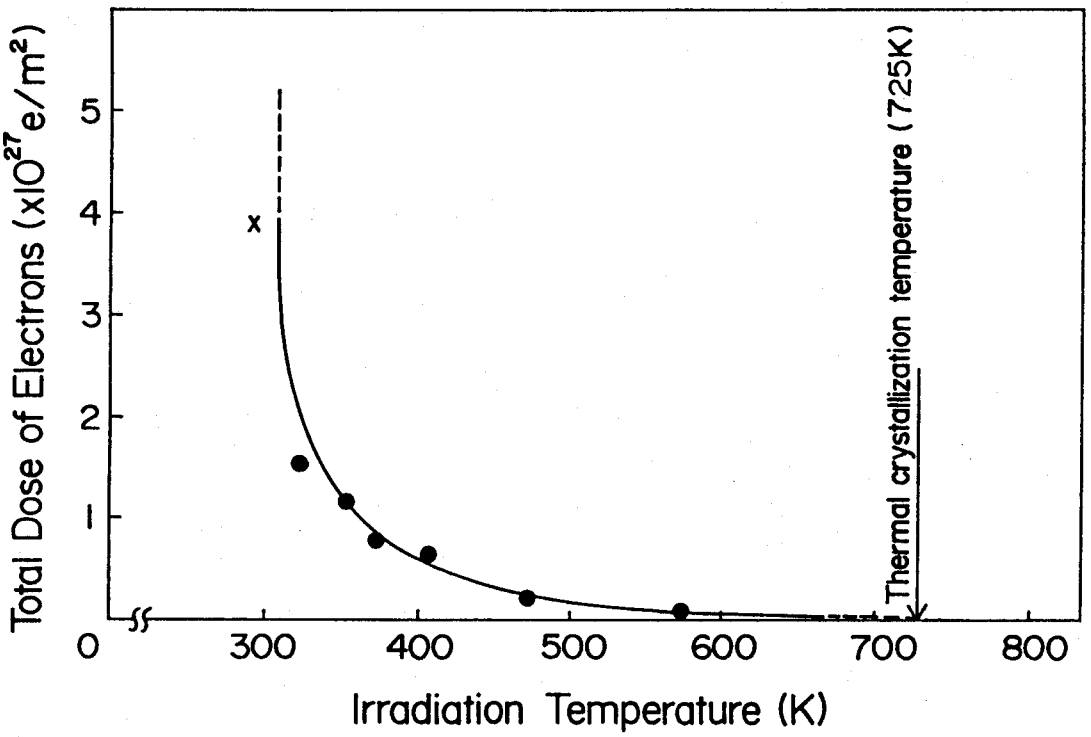

図5-6　A-C遷移の開始に必要な電子線量の温度依存性　照射条件は2MV, $1\times10^{24}e/m^2s$

5.3.3項　非照射下における結晶化

電子照射によって得られるアモルファス$Co_{75}B_{25}$の熱的結晶化を調べた。図5-7にその一例を示す。図5-7(a)は、約100Kの低温電子照射によって得たアモル

ファス領域を示す。図5-7(a)のほぼ中央部が照射の中心部に対応する。この明視野像は室温で得たものである。中央部から得た回折図形（右下に挿入）はハローパターンを呈している。この試料をまず一気に600Kまで加熱したあと600Kから25Kずつ昇温した。各温度に5分間保持した後に結晶化の有無を写真撮影して調べた。検鏡には2MV超高圧電顕を用いた。写真撮影時以外はビームをオフにした。703Kにおける観察結果を図5-7(b)に示す。図5-7において、矢印は同一箇所を指している。この温度まで加熱すると、アモルファス領域と結晶領域の境界に発生した結晶粒（例えば結晶粒AやB）が、照射中心部をとり囲むまでに成長してくる。（この熱的結晶化の初期プロセスについては次章に詳述する）さらに725Kまで昇温すると、図5-7(c)に示すように、これらの結晶粒は完全にアモルファス化していた照射中心部にまで成長して、結晶化は完了する。ここでは、このように結晶化が完了する温度を熱的結晶化温度と定義し、Tcryと表示する。Co_3BにおけるTcryは725Kである。これを図5-6中に記入した。

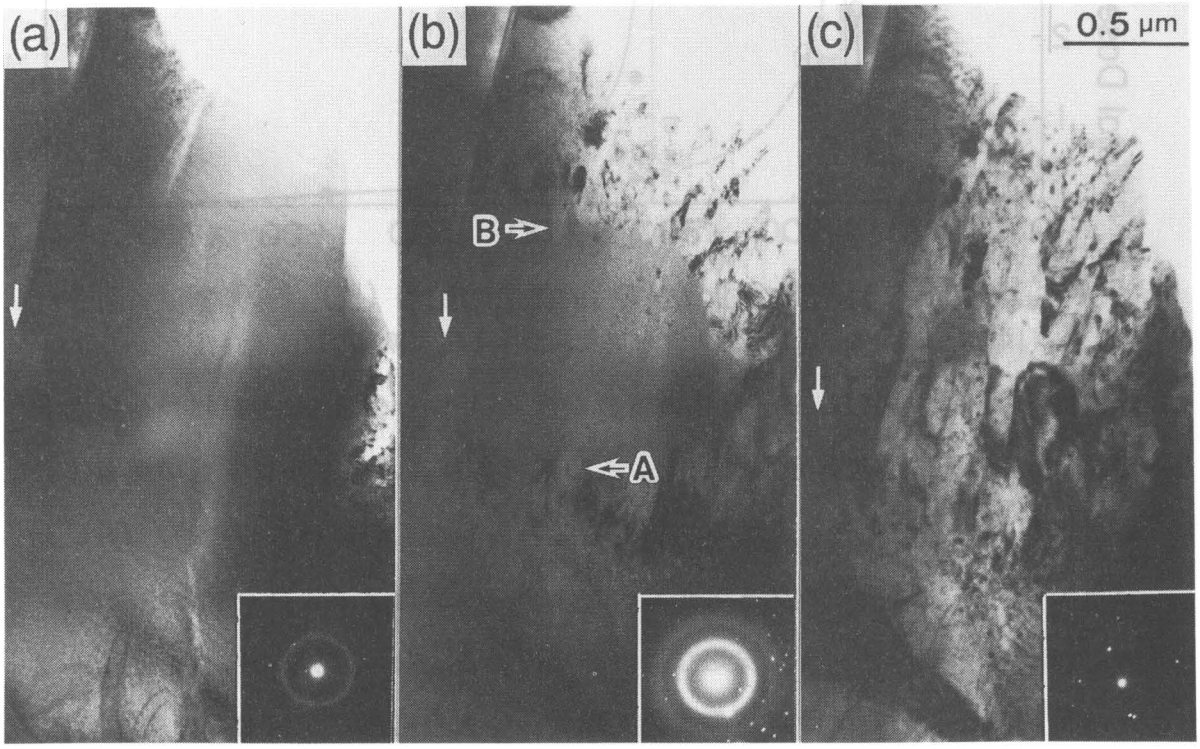

図5-7　電子照射により形成されたアモルファスの焼鈍による結晶化過程
(a)～(c)はそれぞれ室温，703K，725Kでの明視野像を示す。

5-4節　考察

本研究では、電子照射によって誘起されるC-A遷移と、同じく電子照射によって誘起されるA-C遷移とを、一つの金属間化合物Co_3Bにおいて調べた。前者のC-A遷移を起こすのに必要な電子のトータルドースの温度依存性は図5-3に、また後者のA-C遷移に対するそれは図5-6に、それぞれ示されている。図5-8はこの両図をまとめて一つの温度軸上に表示したものである。図5-8には、C-A遷移の臨

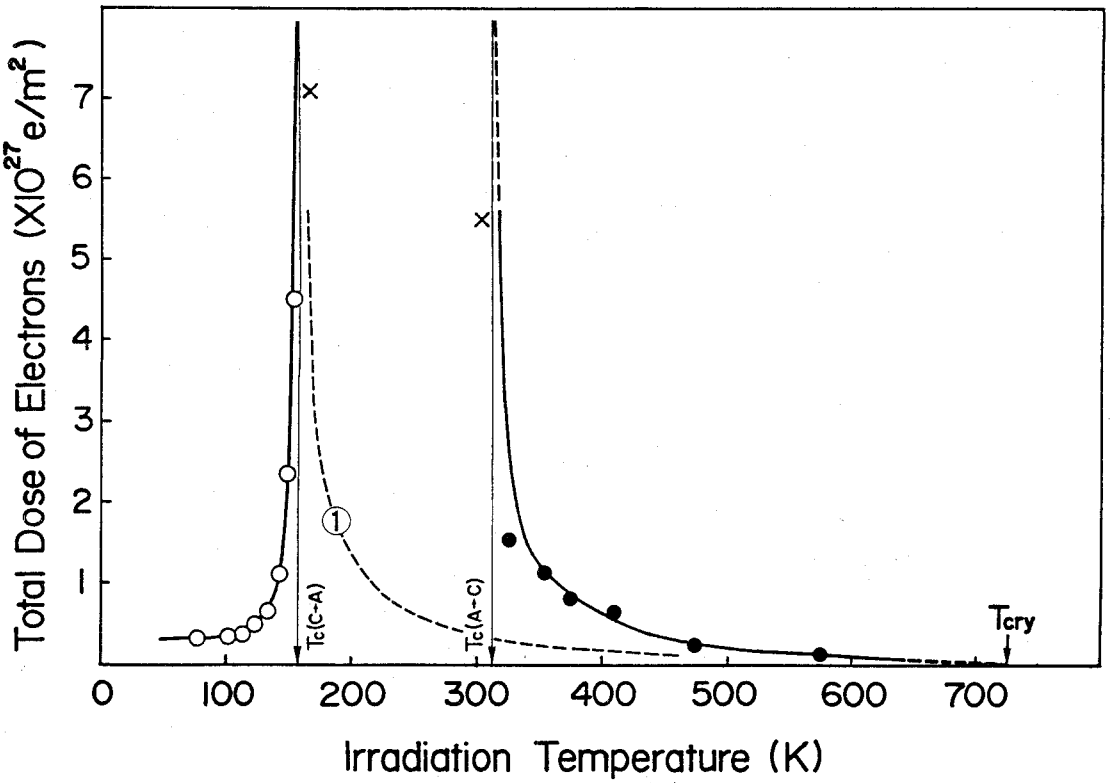

図5-8　結晶化およびアモルファス化に要する電子線量の温度依存性

界温度Tc(C-A)(=160K)、A-C遷移の臨界温度Tc(A-C)(=310K)ならびに熱的結晶化温度Tcry(=725K)も記入されている。この図は、結晶とアモルファスの照射下における相対的な安定性を温度の関数として表示したものに他ならない。Tc(C-A)以下では、結晶はアモルファス化し、アモルファスはアモルファスの状態を保つ。つまりアモルファスが安定な温度領域である。Tc(A-C)以上では、アモルファスは結晶化し、結晶は結晶の状態を保つ。つまり結晶が安定な温度領域である。Tc(C-A)とTc(A-C)の間では、アモルファスはアモルファスの状態を保ち、結晶は結晶の状態を保つ。

5.4.1項　アモルファスが安定である温度領域

大阪大学の研究グループは、先に、Cu_4Ti_3を用いた研究によって、Tc(C-A)は照射下における化学的不規則化の臨界温度に一致することを報告している[10]。すなわち、Cu_4Ti_3を2MeV電子で照射するとTc(C-A)以下では、まず化学的不規則化が起こりその後にアモルファス化が生じる[10]。これに対して、Tc(C-A)以上では、生じる化学的不規則化の程度は極わずかであり、アモルファス化は起こらない[10]。このようなTc(C-A)と化学的不規則化の臨界温度との一致は、この他に、$CuTi_2$[16]やNiTi[17]においても認められていることから、今回用いたCo_3Bにおいても、Tc(C-A)は同じ要因によって決められていると考えられる。すなわち、Tc(C-A)は、それ以上の温度でははじき出されたコバルト原子ならびにボロン原子が熱的拡散によってそれぞれコバルト副格子およびボロン副格子に戻り斜方晶のCo_3B結晶を維持できるが、それ以下の温度ではそれぞれの副格子に戻ることができない、そのような臨界の温度に対応するものと考えられる。Co_3B中の原子拡散に関する情報がないため、コバルト原子とボロン原子のいずれの拡散がTc(C-A)に対応するものか不明であるが、少なくとも一方の構成原子は160Kという低温においてすでに移動できる事実は興味深い。

5.4.2項　結晶が安定である温度領域

上述のとおり、Tc(C-A)以上の温度では、照射下においても結晶相は本来の構造を維持できると考えられる。このため、もしTc(C-A)以上の温度でアモルファス中に結晶が核形成されるなら、その微結晶はアモルファス地相中で安定に存在しうると考えられる。すなわち、アモルファス中での原子移動がTc(C-A)直上というような比較的低い温度においても充分速く起こる系の場合には、Tc(C-A)直上において結晶相の核形成・成長が可能となる。そのような系の場合には、A-C遷移の開始に必要な電子線量（トータルドース）の温度依存性は図5-8中の曲線①のようになると考えられる。則ち、そのドースはTc(C-A)で或る大きな値をとるが温度上昇と共に単調に低下し、その系における熱的結晶化温度で0とな

る。この場合、Tc(C-A)はTc(A-C)に一致すると考えられる。事実NiTiではTc(A-C)はTc(C-A)よりもわずかに50Kしか高くないことが観察されている[18]。

一方、Tc(C-A)直上というような比較的低い温度においてはアモルファス中の原子移動が遅く結晶核が形成されない系の場合には、Tc(A-C)はTc(C-A)よりも高温に位置し、当然ドース対温度の曲線も高温側へシフトする事になる（例えば図5-8中で曲線①から今回の実測値の曲線へのように）。この場合には、Tc(C-A)とTc(A-C)との間に一つの中間温度領域が現れ、この領域においては、照射下で結晶は結晶状態を、またアモルファスはアモルファス状態を保つことになる。今回調べたCo_3Bでは、このような中間温度領域の存在が確認された。照射下で結晶化が促進された理由としては、これまでに、①アモルファス中へ“欠陥”が導入され、その“欠陥”が原子移動を促進する、とする考え方[19]と②原子移動自身が入射電子との衝突によって促進される、とする考え方[20]とが提案されている。このうち後者の②が主因の場合には、中間温度領域は存在する必要がないと考えられる。このことから、Co_3Bにおいては、両機構のうちでは前者の①が結晶化が促進される理由として有力である。

5.5節　結言

Co_3B化合物を用いて、電子照射によって誘起されるC-A遷移ならびにA-C遷移を統一的に調べた。得られた結果は次のようにまとめられる。

(1)それより高温ではC-A遷移の生じない臨界温度Tc(C-A)が存在する。Tc(C-A)は160Kである。また、それより低温ではA-C遷移の生じない臨界温度Tc(A-C)が存在する。Tc(A-C)は310Kである。アモルファス$Co_{75}B_{25}$の熱的結晶化温度は725Kである。

(2)照射下における$Co_{75}B_{25}$合金の安定性は上述の２つの臨界温度を境界とする３つの温度領域にわけて考えると合理的である。Tc(C-A)以下では結晶はアモルファス化し、アモルファスはアモルファスの状態を保つ。則ちアモルファスが安定な温度領域である。Tc(C-A)とTc(A-C)

の間では、アモルファスはアモルファスの状態を保ち、結晶は結晶の状態を保つ。Tc(A-C)以上では、アモルファスは結晶化し、結晶は結晶の状態を保つ。則ち結晶が安定な温度領域である。(この領域の上限は熱的結晶化温度725Kと考えるのが妥当である)

参考文献(第5章)

1) A. Mogro-Campero, E.L. Hall, J.L. Walter and A.J.Ratkowski, Metastable Materials Formation by Ion Implantation (edited by S.T. Picraux and W.J. Choyke) p.203, North-Holland, New York, 1982.

2) G. Thomas, H. Mori, H. Fujita and R. Sinclair, Scr. Metall. 16, 489(1982).

3) H. Mori and H. Fujita, Japanese J. Appl. Phys. 21, L494(1982).

4) H. Mori, H. Fujita and M. Fujita, Japanese J. Appl. Phys. 22, L94 (1983)

5) H. Fujita, H. Mori and M. Fujita, Proc. 7th Int. Conf. on HVEM (edited by R.M. Fisher, R. Gronsky and K.H. Westmacott), p.233, Berkeley, CA., USA, 1983,

6) H. Mori and H. Fujita, Dislocations in Solids (Proc. Yamada Conf. IX on Dislocations in Solids), (edited by H. Suzuki, T.

Ninomiya, K. Sumino and S. Takeuchi), p38, The University of Tokyo Press, Tokyo, 1984.

7) H. Mori, H. Fijita, M. Tendo and M. Fujita, Scr. Metall. 18, 783 (1984).

8) K. Urban, N. Moser and H. Kronmuller, Phys. Stat. Sol. (a)91, 411 (1985)

9) J. Mayer, K. Urban and J. Fidler, Phys. Stat. Sol. (a)99, 467(1987)

10) D.E. Luzzi, H. Mori, H. Fujita and M. Meshii, Acta Metall. 34, 629 (1986)

11) M. Kiritani, T. Yoshiie and F.E. Fujita, Proc. 5th Int. Conf. on HVEM, (edited by T. Imura and H. Hashimoto) p.619, Japanese Soc. Electron Microscopy, Tokyo (1977).

12) T. Sakata, N. Matono and H. Fujita, Proc. 39th Meeting of Japanese Soc. Electron Microscopy, Nagoya, p.275, 1983.

13) K. Urban, Phys. Stat. Sol. (a)56, 157(1979).

14) O.S. Oen, Cross Sections for Atomic Displacement in Solids by Fast Electrons, Oak Ridge National Laboratory, No.4897(1973).

15) D.E. Luzzi, H. Mori and H. Fujita, Scr. Metall. 18, 957(1984).

16) D.E. Luzzi, H. Mori, H. Fujita and M. Meshii, Beam-Solid Interactions and Phase Transformations (edited by H. Kurz, G.L. Olson and J.M. Poate), p.479, MRS, Pittsburgh, (1986).

17) 森博太郎：未発表

18) 坂田孝夫：未発表

19) J.L. Brimhall, J. Mater. Sci. 19, 1818(1984)

20) M. Kiritani, T. Yoshiie and F.E. Fujita, Proc. 3rd Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, Brighton, Metals Soc., London, 2, 308(1978)

第6章　ボロンカーバイトにおける電子照射誘起アモルファス化の高分解能電子顕微鏡観察

6.1節　緒言

第2章から第5章において、電子照射によって誘起される結晶のアモルファス化を超高圧電子顕微鏡法（以下電子顕微鏡を電顕）を用いて調べてきた。その結果、この結晶ーアモルファス遷移は、金属元素同士から成る金属間化合物のみならず金属元素ー非金属元素から成る金属間化合物においても高頻度にみられる普遍性の高い現象であることが明らかになった。これらの研究において、結晶のアモルファス化が起こったか否かの判定は、主に、回折図形がハローのみとなるか否かによって行ってきた。しかし、これまでに例えば市野瀬らは、分解能を上げて組織を観察すると、たとえ回折図形がハローのみであっても、nmスケールの小さな結晶がアモルファス地相中に存在する場合がしばしばあることを報告している[1)]。則ち、回折図形がハローのみであっても、アモルファス地相中には種々の割合で微結晶が存在しうることを報告している。そこで、電子照射によって得られるアモルファスの構造を明らかにするためには、是非とも高分解能電顕法による観察を行うことが必要になる。このような観点から、非金属結晶を代表する試料としてボロンカーバイド(B_4C)を、また金属結晶を代表とする試料としてNiTiを、それぞれ選び、電子照射によって作られるアモルファスの高分解能電顕観察を行った。これらの化合物を高分解能観察用の試料として選定した最大の理由は、これらの化合物においては高分解能観察を行う上で必須となる良質の薄膜試料を容易に作製することが出来るためである。これらの観察の結果、ボロンカーバイドにおいてもまたNiTiにおいても、電子照射によって作られるアモルファス中には、微結晶と同定される領域は存在しないことが確かめられた。

本章では、ボロンカーバイドにおける研究結果を述べる。則ち、非照射の結晶領域から充分照射されたアモルファス領域までの広い範囲を高分解能観察し、照射損傷組織の微構造を電子の照射量（トータルドース）の関数として追跡し

た。NiTiにおける結果は、アモルファスNiTiの結晶化を調べた研究の一部として第7章に述べる。

6.2節　試料および実験方法

試料としては、ホットプレスされた3mmφ,約10mm長のボロンカーバイト(B_4C)を用いた。このボロンカーバイドは電気化学工業K.K.から購入した。水冷高速切断機にて約500μm厚の円板を切り出した後、機械研磨にて50μm厚さまで薄くした。その後イオンシンニング法にて中央部に小孔を持つ電顕用薄膜を作製した[2)]。これらの試料を日立HU-3000型超高圧電顕にセットし、小孔に隣接する試料端部に半円形のアモルファス領域を電子照射により作製した。そのようにして作製した半円形のアモルファス領域の一例を図6-2(1)に示す。照射条件は、

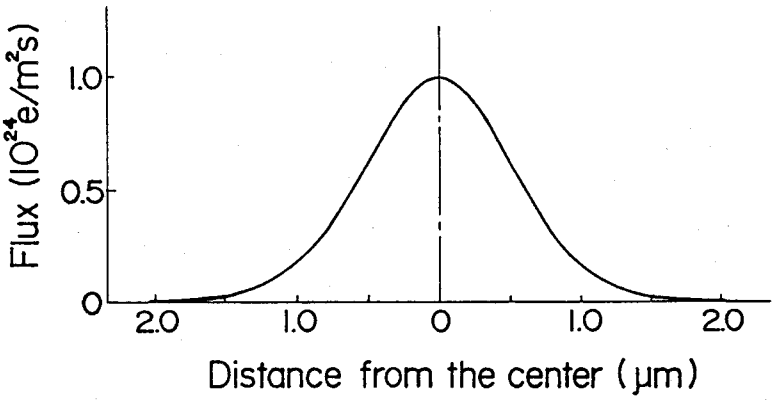

図6-1　電子ビームの強度分布

電子のエネルギー2MeV,照射温度106K,照射時間14.4×10^3秒とした。用いた電子ビームの強度プロファイルを図6-1に示す。このプロファイルはほぼガウス分布であり、最大強度は1.0×10^{24}e/m^{2}sである。電子ビームのこのような強度プロファイルのために、局所的なdpa（原子当りの変位頻度あるいは弾き出し頻度）は照射中心からの距離の増加に伴って単調に減少する。このために、100%結晶質の領域（つまり、非照射領域）と100%アモルファスの領域（充分照射された領域）とをつなぐ遷移領域が半円形のアモルファス領域のまわりに形成されていることになる。したがって、この遷移領域を横断して高分解能写真を撮影すると、アモルファス化の進行過程を追跡することが可能となる。高分解能像は、

±10度の傾斜ができる傾斜装置をもつ日立H-9000型高分解能電顕を用いて、加速電圧300kV,球面収差係数Cs=0.9mmの条件で観察した。撮影は、軸上照射法を用いて最適条件(Scherzer focus条件)に近い条件で行った。この条件下では、点分解能0.19nmが期待される。対物絞りの大きさは20μmで、ボロンカーバイトの第1と第2ハローリングが充分入る大きさである。

6.3節　実験結果

図6-2(1)は2MeV電子の照射によって作られたアモルファス領域とその周辺を示す低倍率写真である。この写真において、楔型薄膜試料のエッジに位置する、破線で囲まれた均一なコントラストの半円状の領域が最も強く照射された領域である。この領域から撮った制限視野回折図形にはハローのみが認められ（図6-2(2)）、この領域がアモルファス化していることを示している。図6-2(1)中の四角形の枠で現わされる領域a,b,cおよびdにおいて撮影した高分解能像を、それぞれ、図6-3,図6-4,図6-5および図6-6に示す。この領域a,b,cおよびdは、それぞれ非照射の結晶領域(a)、結晶領域に隣接する結晶ーアモルファス遷移領域(b)、アモルファス領域に隣接する結晶ーアモルファス遷移領域(c)、およびアモルファス領域(d)にそれぞれ対応する。以下に図6-3から図6-6までの説明を順に記す。

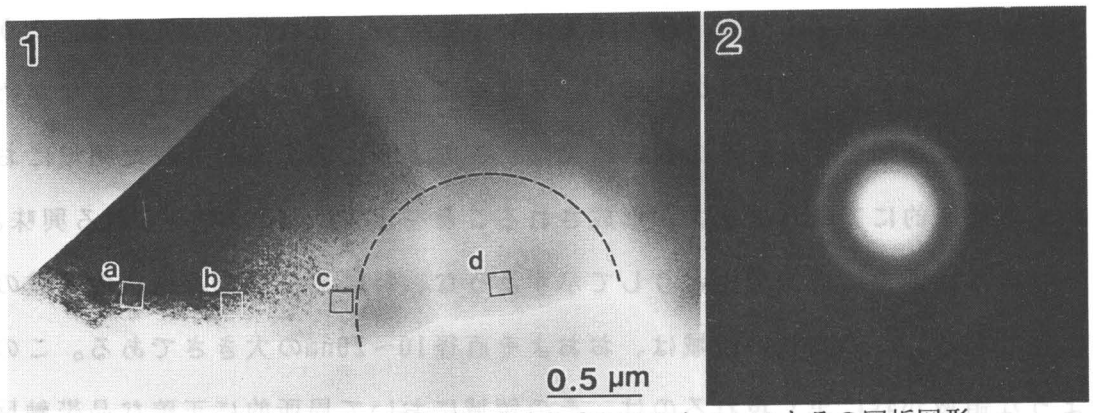

図6-2　電子照射によって形成されたB$_4$Cのアモルファスとその回折図形
照射条件は2MV,106K,1×10^{24}e/m^{2}s

図6-3は非照射領域において撮影したB$_4$C結晶の高分解能像であり、ビーム方向は[$11\bar{2}0$]方向である。B$_4$C構造のa-軸に平行な低密度のチャンネル[3]（原子の

存在密度の低いコラム）がはっきりと描き出されている。写真中には、そのようなチャンネルを含む$(0\bar{1}11)$面（その間隔は0.45nm）のトレースを表示した。

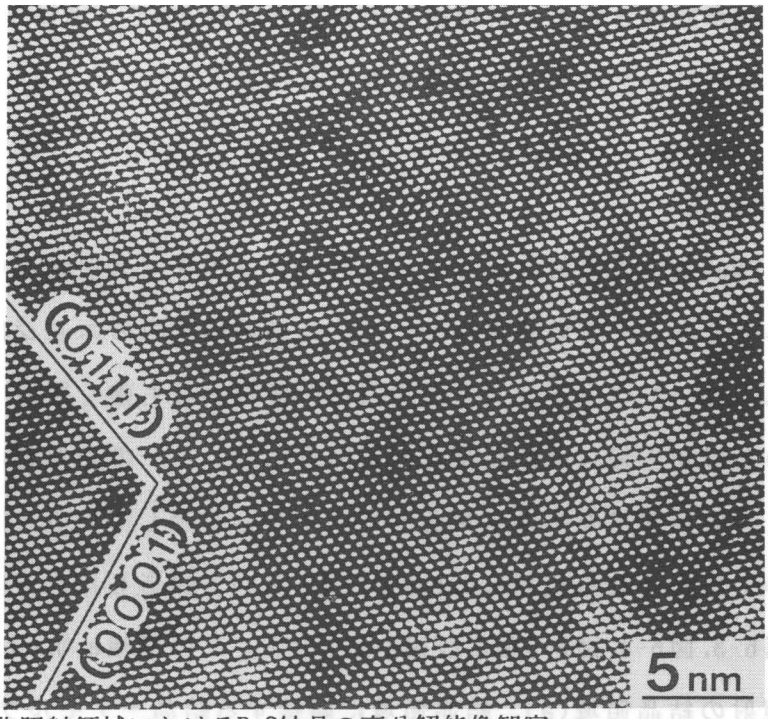

図6-3　非照射領域におけるB_4C結晶の高分解能像観察
ここに示される領域は、図6-2(1)中のａ領域を拡大したものである。

図6-4は、非照射領域に隣接する遷移領域から得た高分解能像の一例である。格子フリンジは所々で曲げられたり、あるいはアモルファス構造のコントラストをもつ領域によって分断（例えば矢印で示す部分）されたりしている。こうした格子フリンジの連続性の欠如は、写真を紙面にほぼ平行な角度からながめると容易に認知できる。この観察結果は、このように弱く照射された領域においても局所的にアモルファスが形成されることを示す。図6-4にみられる興味ある特徴は、図中に白線で枠どりして示すような、特に黒く現れる島状の領域の存在である。この島状の領域は、おおよそ直径10～20nmの大きさである。このような領域が特に黒く現れるのは、その領域において局所的に正確な晶帯軸反射条件が満たされるためである。そのような条件が局所的に満たされるのは、試料が局所的に湾曲しているためであると考えられる。このような局所的な湾曲は、部分的に生じるアモルファス化による歪みに起因するものと考えられる。

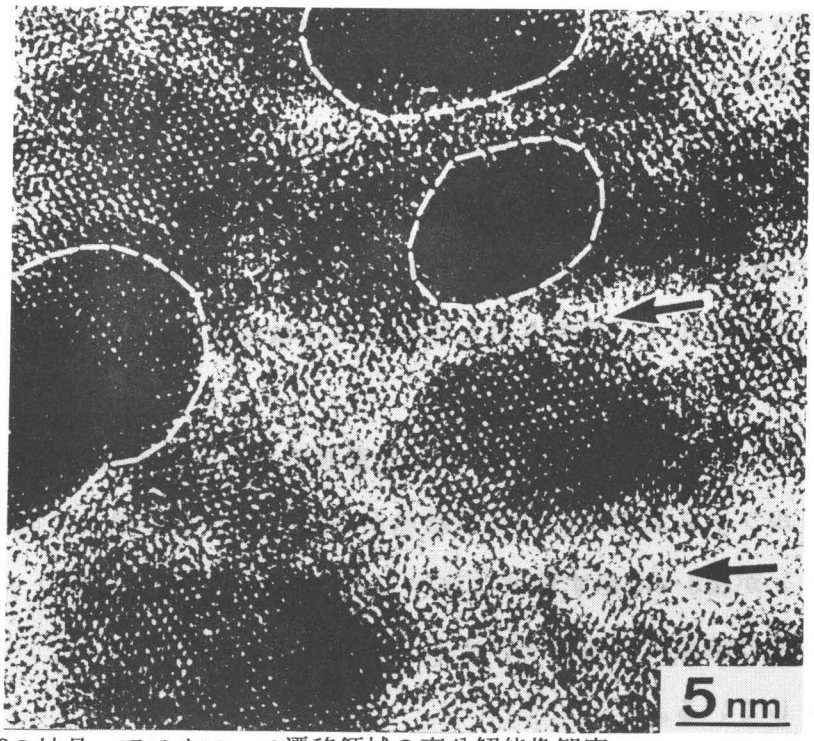

図6-4　B_4Cの結晶－アモルファス遷移領域の高分解能像観察。
ここに示される領域は、図6-2(1)中のｂ領域を拡大したもので、構造像としての結像条件を満足する島状の領域がフチ取りにより示されている。

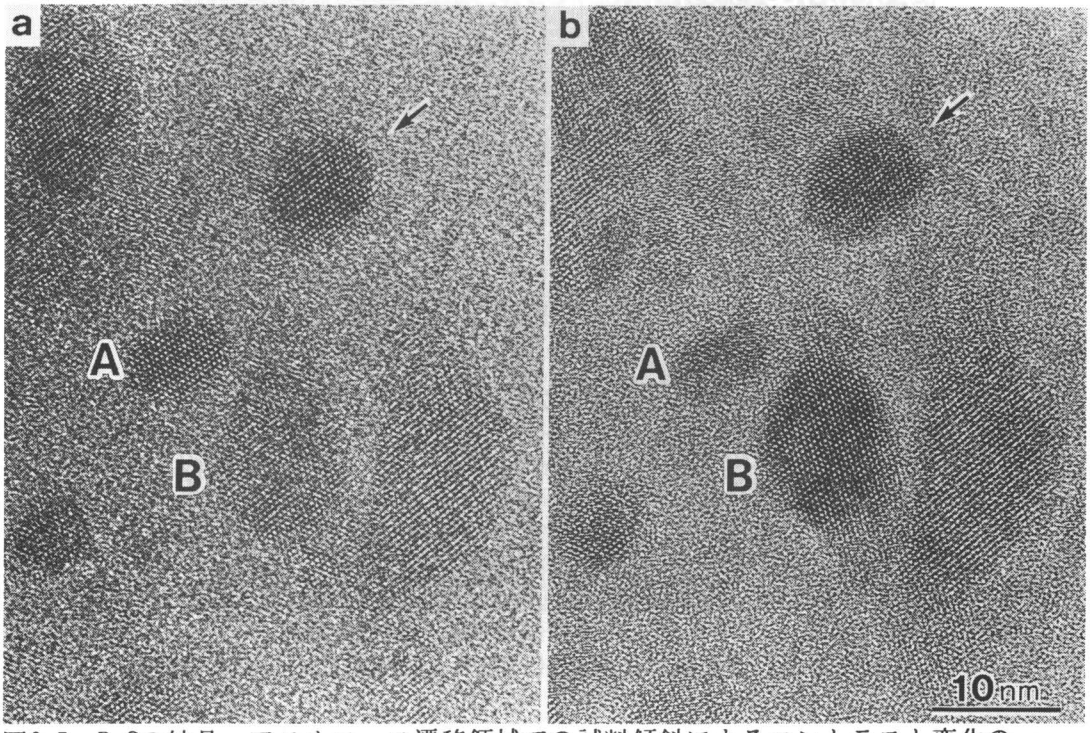

図6-5　B_4Cの結晶－アモルファス遷移領域での試料傾斜によるコントラスト変化の
高分解能像観察。(a)および(b)はそれぞれ試料傾斜前、試料2度傾斜後を示す。

このようなアモルファス領域によって湾曲あるいは分断された結晶のミスフィットの大きさを調べる目的で、試料を種々の角度傾斜しながら同一箇所の高分解能像を得る実験を行った。結果の一例を図6-5に示す。矢印は同一場所を示すマーカーである。(a)では結晶Aがほぼ晶帯軸反射条件を満たしているが、約2度傾斜した後に撮った(b)では今度は結晶Bがほぼ晶帯軸反射条件を満足している。こうした観察から、分断された結晶の間には数度のミスフィットがあることが判る。

図6-6は、アモルファス領域に隣接した遷移領域から得た高分解能像の一例である。アモルファス地相中に島状の結晶が分散している。電子の照射量（トータルドース）が図6-4に示す領域に比べて多いため、このアモルファス中に埋め込まれた島状の結晶は、同図中のそれらに比べて、小さくなっていると共に数密度も減少している。

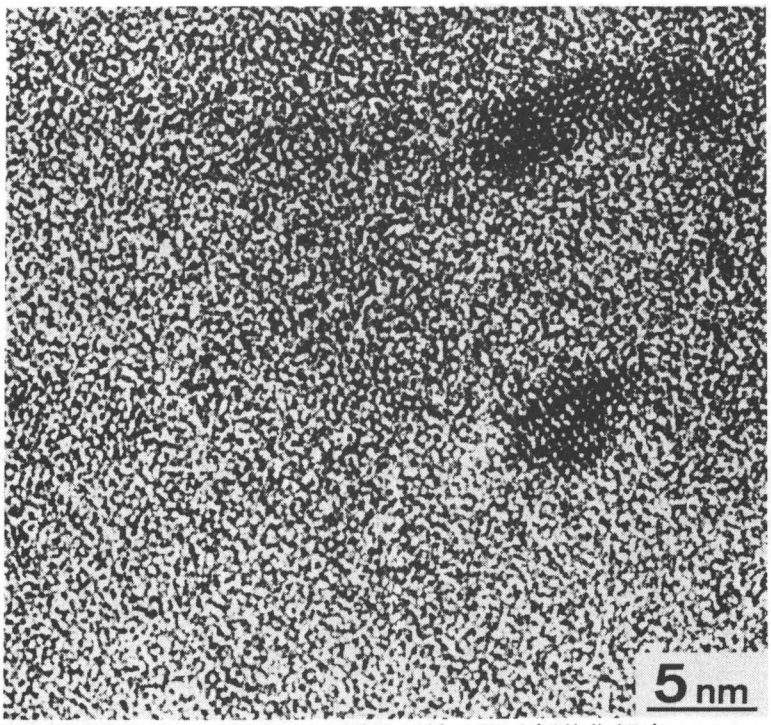

図6-6　B_4Cの結晶ーアモルファス遷移領域の高分解能像観察
ここに示される領域は、図6-2(1)中のｃ領域を拡大したものである。

図6-7は、アモルファス領域から得られた高分解能像の一例である。格子フリンジは全く認められず、アモルファス構造特有のソルト・ペッパー・コントラ

ストだけが見られる。光回折による回折図形（写真左下に挿入）においても回折スポットは認められない。これらの事実より、アモルファス中に微結晶と同定される領域は含まれないと結論される。

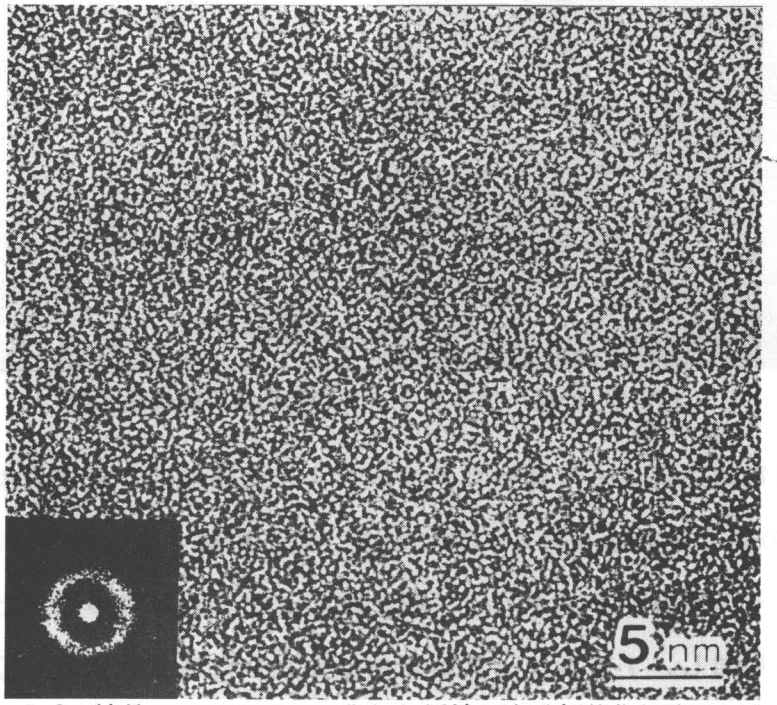

図6-7　B_4Cの結晶のアモルファス化した領域の高分解能像観察。
ここに示される領域は、図6-2(1)中のｄ領域を拡大したものである。

6.4節　考察

ボロンカーバイドにおける電子照射誘起アモルファス化を、電子の照射量（トータルドース）の関数として高分解能観察した。

非照射領域では、B_4C結晶の構造に忠実に対応すると考えられる高分解能像が得られた（図6-3参照）。照射損傷を含まないこの状態を模式的に表した図を図6-8(a)に示す。結晶領域に隣接する遷移領域では、局所的にアモルファスが形成される（図6-4参照）。このような局所的に形成されるアモルファスのために、結晶は局所的に湾曲させられたり分断されたりする。この状態を模式的に表した図を図6-8(b)に示す。この状態では、結晶部分の三次元的なつながりは保たれていると考えられる。アモルファス領域に隣接する遷移領域では、アモルファス地相中に孤立した島状の結晶が分散している（図6-6参照）。この状態を模

式的に表した図を図6-8(c)に示す。アモルファス領域の状態を模式的に表した図を図6-8(d)に示す。

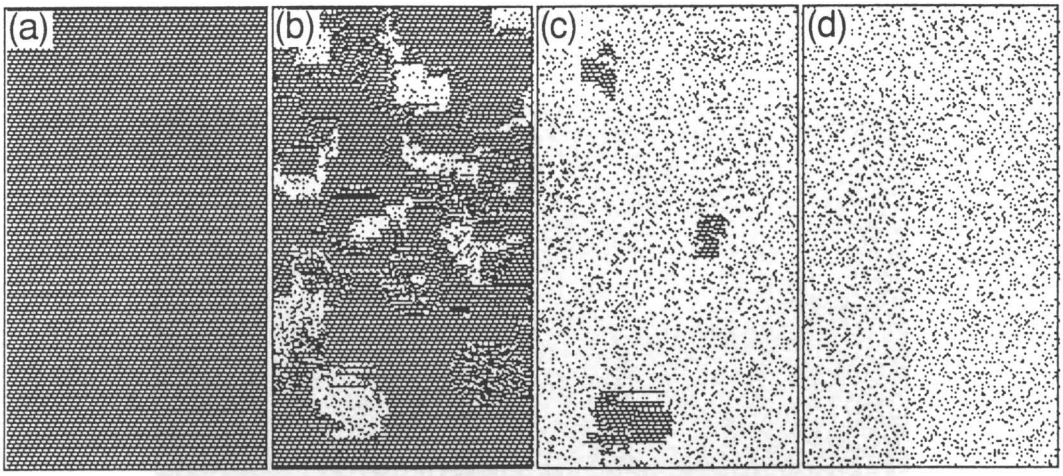

図6-8　結晶ーアモルファス遷移領域の構造模式図

高分解能電顕法によって調べたアモルファス化過程は、上述のように、模式的に図6-8の如くまとめられる。すなわち、電子照射するとまず結晶中に局所的なアモルファス領域が形成される（図6-8(b)）が、照射量の増大とともにその体積分率は増加し、アモルファス地相中に孤立した島状の結晶が分散する状態（図6-8(c)）を経て、照射領域全体がアモルファス化する（図6-8(d)）。

このようにして最終的に得られるアモルファスの中には、図6-7に関して述べたように、微結晶と同定される領域は認められない。従って、緒言で述べた市野瀬[1)]の報告と比較すると、電子照射によって形成されるボロンカーバイドのアモルファスは、液体急冷法によって作成される一般的にアモルファスに比べて、微結晶が含まれていない点でアモルファス度が高いと考えてよさそうである。

6.5節　結言

ボロンカーバイドの電子照射誘起結晶ーアモルファス遷移を高分解能電顕法を用いて調べた。得られた結果は次のようにまとめられる。

(1)電子照射するとまず結晶中に局所的なアモルファス領域が形成される。

(2)照射量を増すと、そのようなアモルファス領域の体積分率が増大し、アモ

ルファス地相中に島状の結晶領域が分散した状態が得られる。

(3)最終的に、照射領域全体がアモルファスとなる。

(4)アモルファス中には微結晶と同定される領域は認められないことが分かった。

参考文献（第6章）

1) 市野瀬英喜：日本金属学会会報、25, 24(1986)

2) H. Inui, H. Mori and H. Fujita, Scr. metall. 22, 249(1988).

3) M.L. Miller and I.D.R. Mackinnon, Novel Refractory Semiconductors, edited by D. Emin, T.L. Aselage and C. Wood (Pittsburgh: Mater. Res. Soc.), P.133(1987).

第7章　電子照射によりアモルファス化したNiTi合金の結晶化過程

7.1節　緒言

これまでの章において、電子照射によって誘起されるアモルファス化について、その過程、その支配因子、得られるアモルファスの構造を調べてきた。本章および次章では、このようにして得られるアモルファスの熱的安定性を超高圧電子顕微鏡法（以下電子顕微鏡を電顕）と高分解能電顕法を併用して調べる。電子照射によって作成されるアモルファスの結晶化については、これまでに予備的な研究[1)]が成されているだけであり、充分な知見は得られていない。特に、結晶化の過程を原子的な尺度で観察した研究は皆無である。試料としては、①高分解能観察を行う上で必須となる良質の薄膜試料を容易に作成できる条件と、②結晶化温度がさほど高くないために焼鈍時の雰囲気からの汚染を心配する必要がない条件との両者を満足する物質の中から、NiTi化合物とシリコンカーバイド(β-SiC)を選んだ。本章では、NiTi化合物の結果を示す。シリコンカーバイド(β-SiC)の結果は次章に記す。

7.2節　試料および実験方法

試料のNi-48.7at.%Ti合金は、塊状Niとスポンジ状Tiを高周波真空溶解炉で溶解して作製した。インゴットから切断された小さな試料片を300μmの厚さまで冷間圧延し、1173Kに1200秒保持した後水冷した。その板状試料を機械研磨で約100μmまで薄くしたのち3mmφの円板に整形し、テヌポールによる電解研磨で電顕観察用薄膜にした。

試料の一部分のアモルファス化は、日立HU-3000型超高圧電顕を用いて163Kに保持した試料をエネルギー2MeV,強度0.9×10^{24}e/m^{2}sの電子で300秒間照射して行った。このようにして得られたアモルファスの一例を図7-1に示す。(a)は照射前の明視野像、(b)は照射後の同一視野の明視野像である。照射領域における等傾角干渉縞の消失が特徴的である。

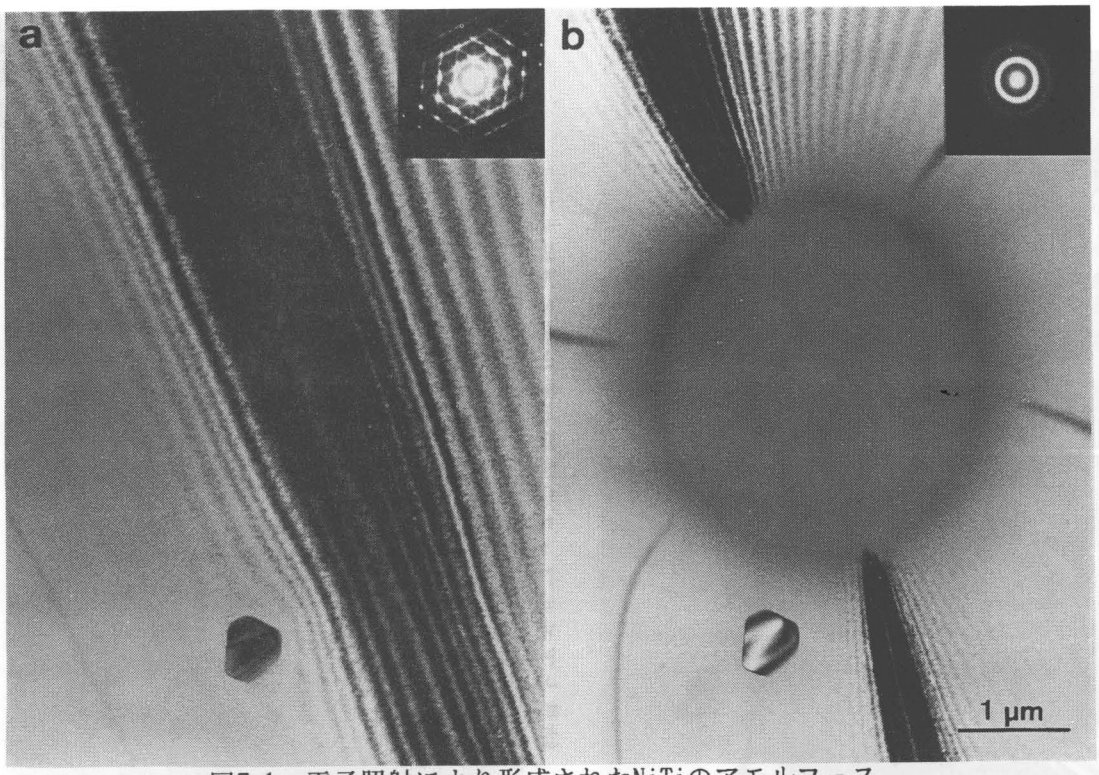

図7-1　電子照射により形成されたNiTiのアモルファス。
照射条件は、2MV, 163K, 0.9×10^{24}e/m^{2}s

結晶の一部分をアモルファス化させた薄膜試料は室温まで昇温の後加熱試料ホルダーに移し、超高圧電顕内で焼鈍しながらアモルファスの結晶化過程を連続観察した。さらに、結晶化過程の各段階における組織変化を、日立H-9000型高分解能電顕を用いて原子的な尺度で観察した。高分解能像は電子線の入射方向を結晶領域の晶帯軸方位（通常は膜の垂線に近い〈111〉方向）に合わせ、加速電圧300kVで軸上多波干渉結像法にて観察した。

7.3節　実験結果

7.3.1項　照射誘起アモルファスの結晶化過程

一部分をアモルファスにした試料を超高圧電顕内で焼鈍し、照射領域とその境界の結晶化過程を連続観察した結果を図7-2と図7-3に示す。

電子照射した領域と照射していない領域の境界は図7-2(a)に見られるように幅が広く不鮮明である。照射領域のアモルファスの暗いコントラストがその周

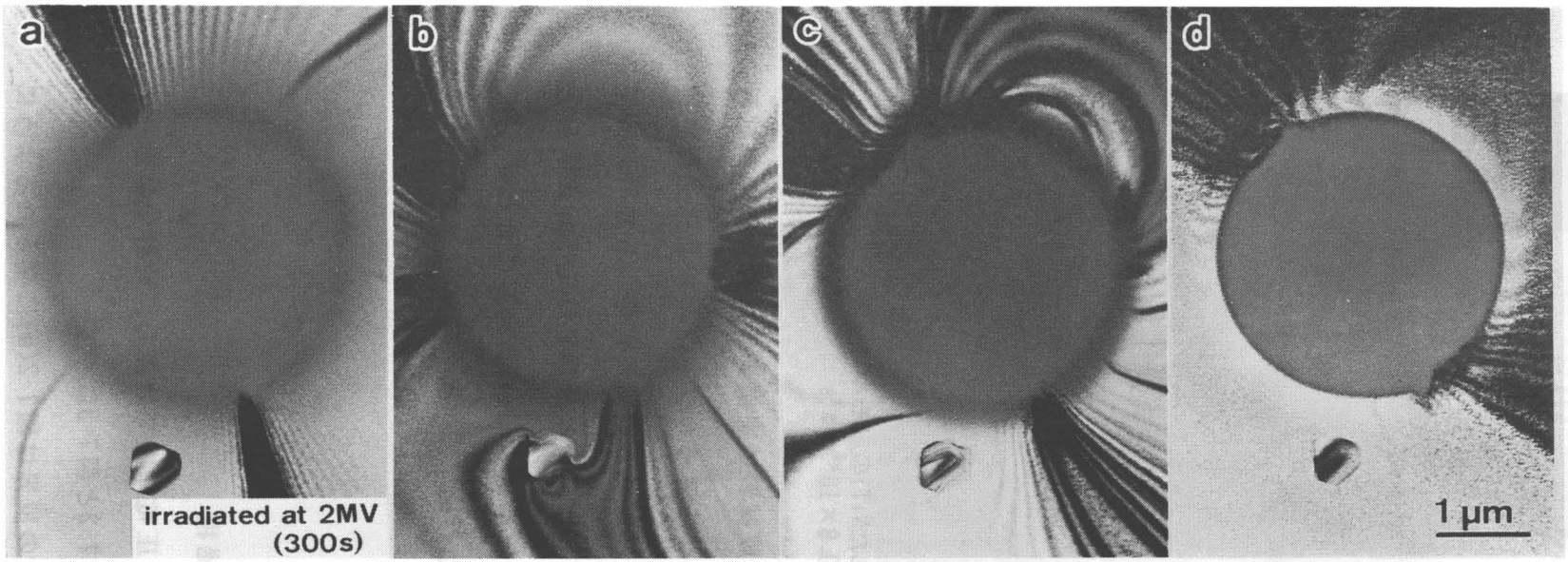

図7-2　電子照射により形成されたアモルファスNiTiの結晶化過程。
(a)～(d)は、各々163K, 293K, 373K, 473Kにおける明視野像で、結晶とアモルファスの境界が変化する過程を示す。

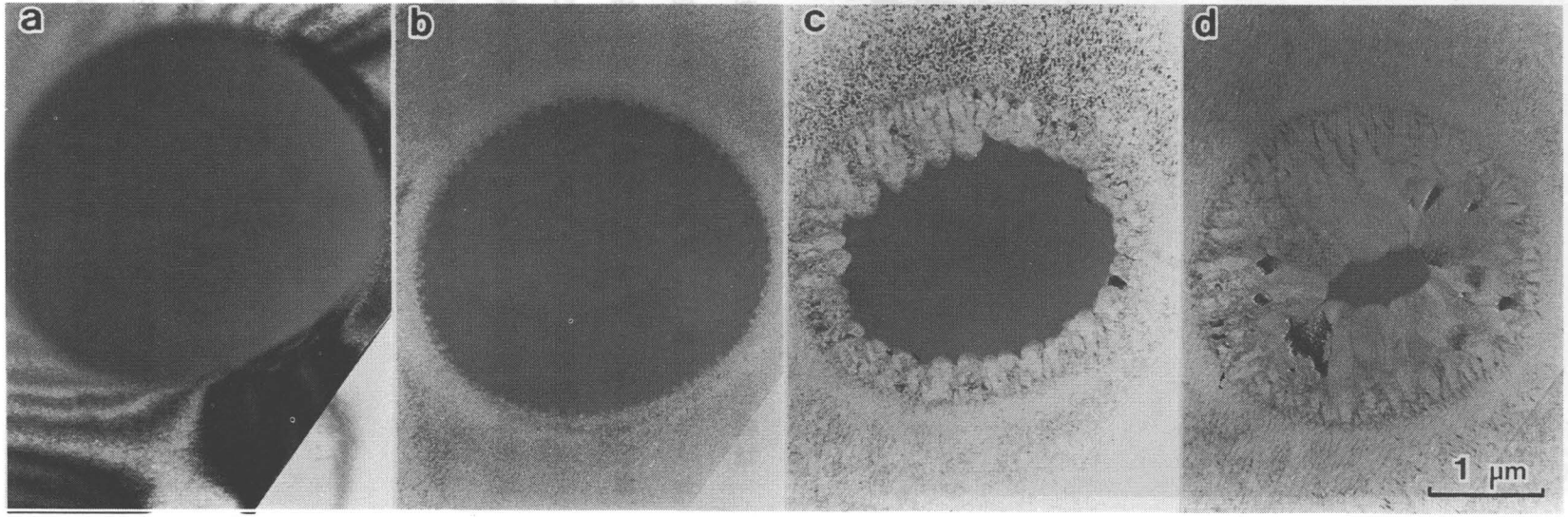

図7-3　電子照射により形成されたアモルファスNiTiの結晶化過程。
(a)～(d)は、各々373K, 613K, 618Kの1.16ks, 618Kの2.4ksにおける明視野像で、アモルファス内への結晶化過程を示す。

辺で徐々に消失し、それに伴い等傾角干渉縞のコントラストが鮮明になってる。境界領域におけるこのコントラスト変化は境界領域でアモルファスと結晶が混在することを示唆する。幅広い境界領域は図7-2(b)～(c)に示したように、293Kまで昇温しただけで少し鮮明になり、焼鈍温度を上げると幅広い境界が徐々に狭くなる。さらに温度をあげ473Kで焼鈍すると、図7-2(d)に示すように境界領域は一層急峻となる。この境界領域の焼鈍挙動は部分的にアモルファス化された領域の原子が再配列してアモルファス化されなかった結晶領域に合体した結果であると考えられる。

613Kに焼鈍温度を上昇させると、図7-3に示すような特徴的な結晶化が進行する。急峻になった境界近傍で成長した多数の小さい結晶は、焼鈍温度及び焼鈍時間の増加と共に合体する。合体したうちのいくつかの結晶が照射領域（アモルファス領域）の中央部に向かって成長して最終的にアモルファス領域全体が結晶化する。境界からアモルファス領域の中央部へ成長した個々の結晶の間には、図7-3(d)で認められるように明白な粒界が存在するが、これらの結晶粒の方位は制限視野回折像の比較から周囲の結晶方位と高々数度異なっているに過ぎない。

アモルファスと結晶の境界の急峻化とそれに続く結晶粒の生成について詳細に調べるために、幅広い境界領域内に存在する析出物を基準にして結晶化過程をその場観察したものが図7-4である。各写真にある四角形はNiTi酸化物の析出物で、その中にある矢印は同じ位置を示す。図7-4(a)の幅広いアモルファスと結晶の境界領域には等傾角干渉縞と多数の微小斑点のコントラストが共存する。その微小斑点の数はアモルファス領域に近ずくにつれて減少し、矢印の先端付近でほとんど認められなくなる。473Kまで焼鈍温度を上昇させると境界領域に分布する微小斑点の数は減少し、それに伴って矢印の位置で明瞭にアモルファスと結晶を分ける急峻な境界となる。さらに焼鈍温度が高くなると、図7-4(d)に示すように急峻な境界近傍のアモルファス領域内に新たな小さい結晶が生成され、図7-4(e)や(f)のようにそれらが照射領域の中央部に向かって成長することがわかる。

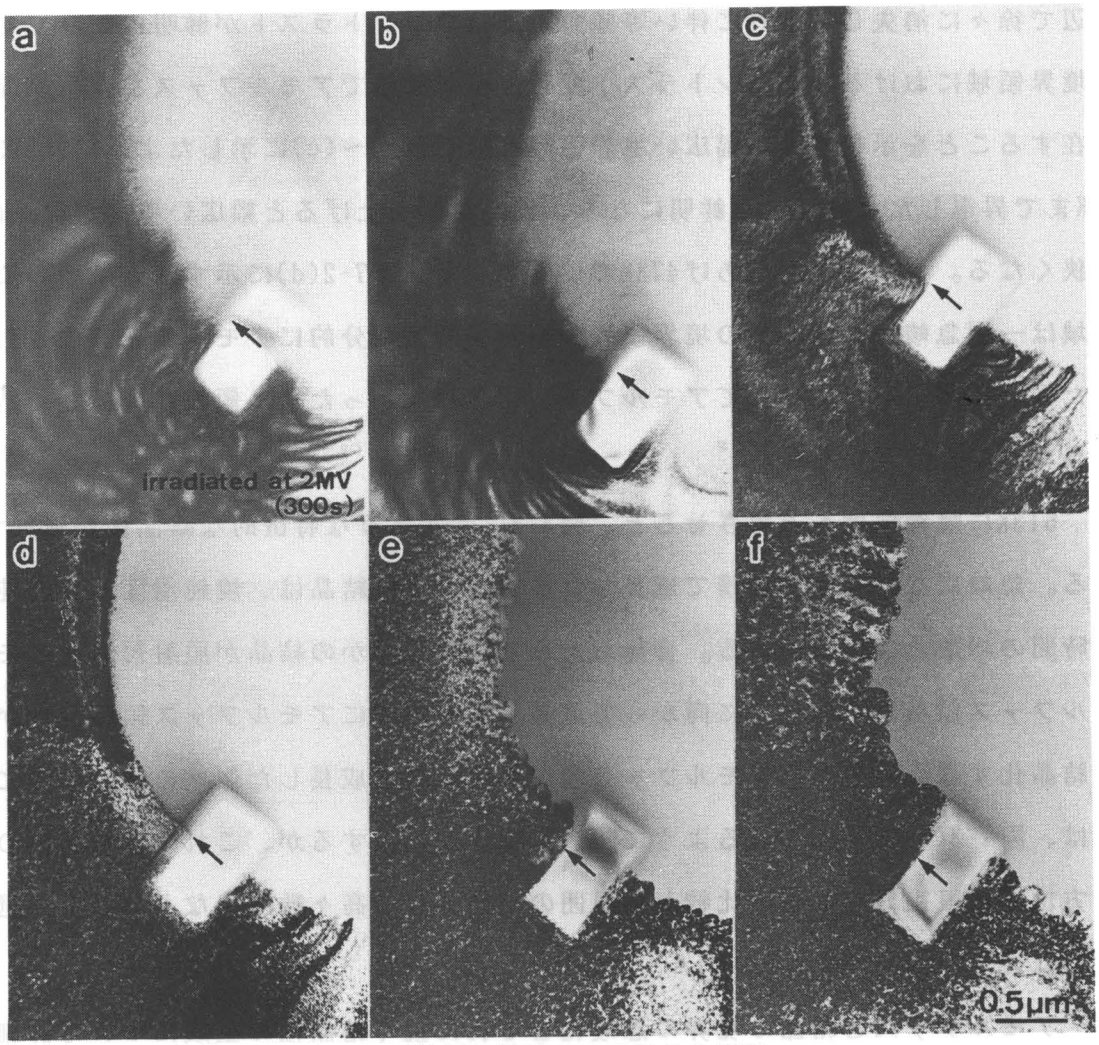

図7-4　NiTiの結晶ーアモルファス境界の焼鈍による結晶化過程。
(a)～(f)はそれぞれ293K, 373K, 423K, 473K, 573K, 603Kに焼鈍した時の明視野像を示し、境界領域を拡大して焼鈍温度による変化を観察した。矢印は同一箇所を示す。

これらの観察結果をまとめると、高エネルギー電子照射により結晶の一部分をアモルファスにした試料の結晶化過程は3つの特徴的な段階に分けられる。低温の焼鈍で結晶とアモルファスが混在すると考えられる幅広い境界領域のアモルファスがアモルファス化されなかった結晶部分を核にして結晶成長してほぼ元の結晶方位と同じ結晶になりかつ境界が急峻になる。ここで核となる結晶部分は、前章の図6-8(b)に相当すると考えられる。続いて急峻になった境界近傍のアモルファス領域内で生成された多数の小さい結晶が合体し、その内のいくつかがアモルファス領域全体に成長する。

7.3.2項　結晶化過程の高分解能観察

前項で示したような結晶化過程を原子的な尺度で詳しく調べるため、結晶化の各段階における結晶とアモルファスの境界の変化を高分解能電顕で観察した。薄膜の端を電子照射によりアモルファス化した試料を室温まで昇温の後、高分解能電顕で観察したものが図7-5と図7-6である。図7-5(A)と(B)は図7-5(1)に示した領域Aと領域Bについての高分解能像である。領域Aは照射領域の中央部の領域であり、領域Bはアモルファスと結晶の不明瞭な幅広い境界領域である。領域Aの高分解能像は、典型的なアモルファスであると言われている蒸着カーボン膜の位相コントラストと類似した無秩序な粒状コントラストであることが判る。この結果は、第6章に示したアモルファスボロンカーバイドの結果と一致している（図6-6参照のこと）一方、図7-5(B)に示した領域Bの高分解能像では、右側の結晶に対応する格子像の部分がアモルファス領域（左側）に近づくに連れて徐々に減少し、アモルファス特有の無秩序な粒状コントラストの部分が増加している。

境界領域における各部分の結晶とアモルファスの量を定性的に調べるために、図7-5(A)と(B)の写真中にそれぞれ四角で囲んだaとb,c,dから光回折図形を得た。図7-6(a)～(d)にそれぞれの部分の拡大した高分解能像と光回折図形を示す。図7-6(a)の像はアモルファスであることを示す無秩序な粒状コントラストであり、その光回折図形は散漫な回折環を示す。一方、図7-6(d)ではほぼ完全な格子像が観察され、当然の事ながら光回折図形には格子縞に対応する回折斑点が得られる。結晶領域に近い領域cに対応する図7-6(c)の像では、格子縞とみなせる規則的に配列した粒子像とアモルファスとみなせる無秩序な粒状コントラストが認められる。光回折図形ではそれぞれに対応して斑点と散漫な回折環が混在している。しかしアモルファス領域に近い図7-5(B)中の領域bに対応する図7-6(b)の像は全体が一見するとアモルファスのようで格子縞は殆ど認められず、ところどころの微小部分にある秩序をもった粒子像が観察されるに過ぎない。しかし、その光回折図形には強度は弱いけれども明らかに図7-6(c)や(d)と同じ回折斑点が出現している。これは、領域bでもアモルファス化は完全でなく、元の結

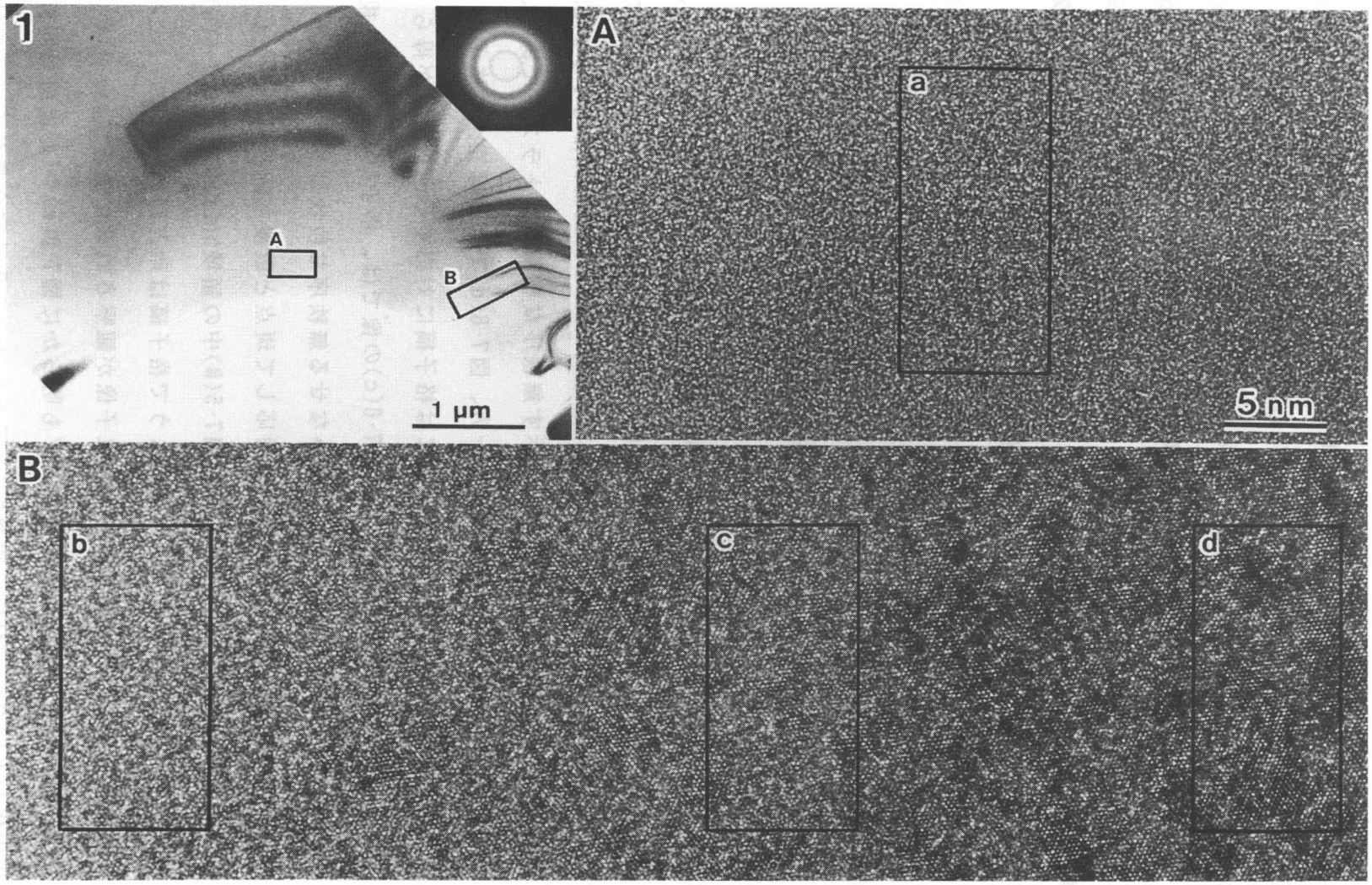

図7-5　NiTiの結晶とアモルファスの境界領域における高分解能像観察。

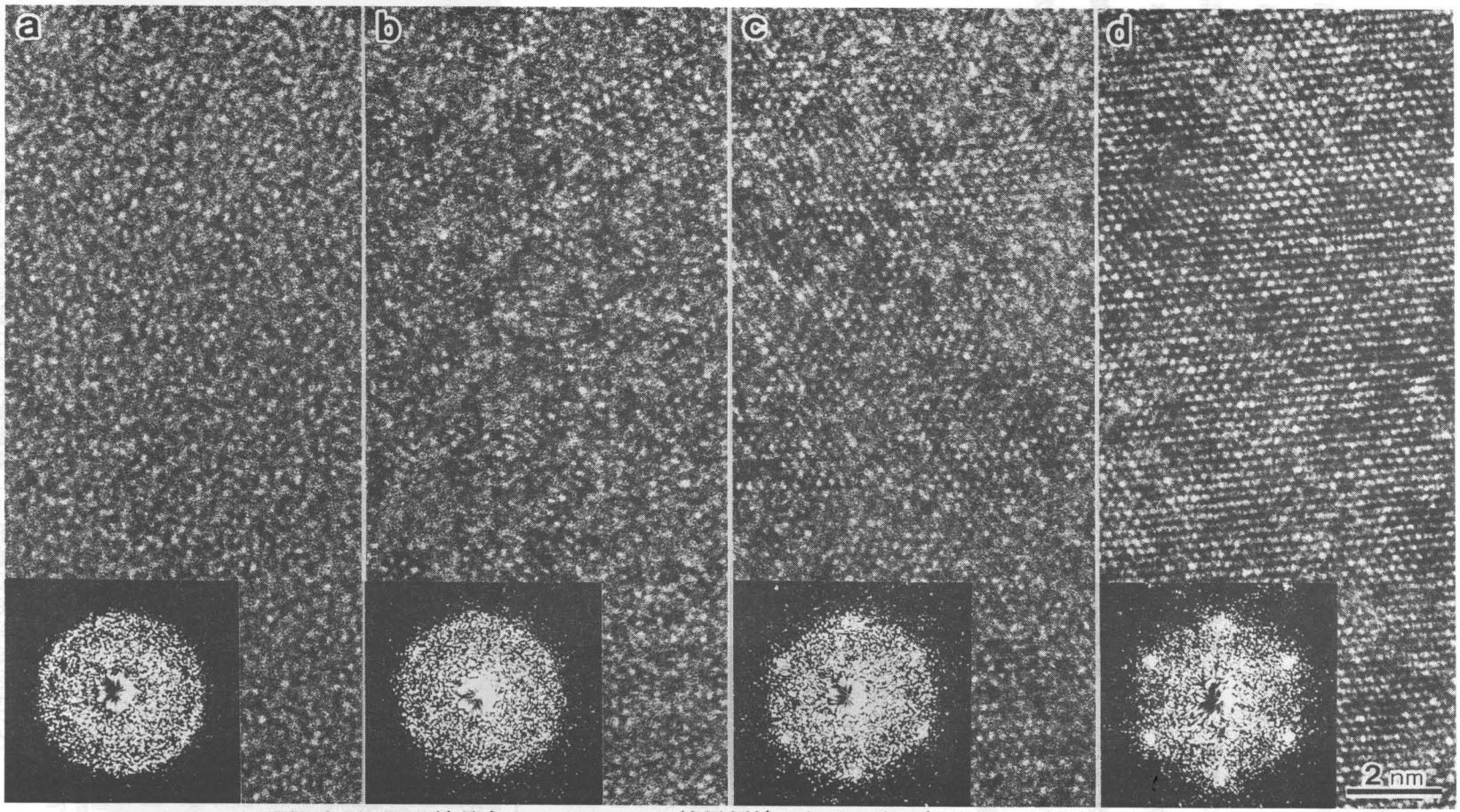

図7-6　NiTiの結晶とアモルファスの境界領域における高分解能像および光回折図形
ここに示された領域は、図7-5中に枠取された(a)～(d)の領域の拡大図である。

晶と同じ方位をもつ微結晶がわずかながら残っていることを示している。

図7-5や図7-6の高分解能像観察は、幅広い不明瞭な境界領域が(1)結晶とアモルファスの混在で構成されており、(2)結晶領域からアモルファス領域に近づくに連れてアモルファスの量が多くなることを明らかにした。この結果は、前章の図6-8に示した模式図とも一致する。ところで、この境界は図7-2や図7-4に示したように焼鈍と共に鮮明かつ急峻になり、境界領域はほぼ元の方位の結晶になる。この段階をへた境界領域を観察した結果が図7-7である。観察倍率が低い図7-7(a)を見ると、境界は急峻であるけれどもジグザグしており、境界先端付近のアモルファス領域に小さい結晶が点在している。図7-7(b)に示したその部分の高分解能像では、アモルファス領域と結晶領域を明確に区別できる。

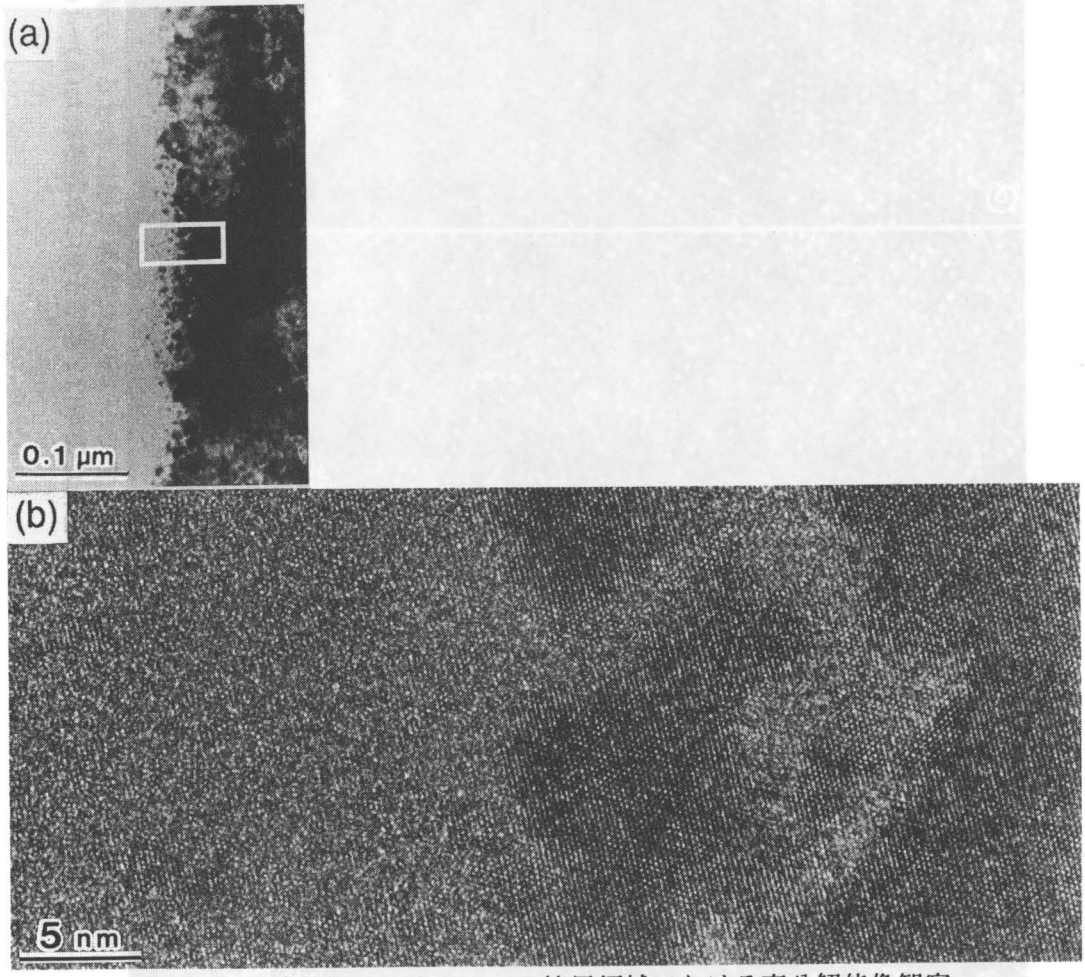

図7-7　NiTiの結晶とアモルファスの境界領域における高分解能像観察。
(a)は573Kにおける境界領域の明視野像を示し、
(b)は四角形の白枠で示した領域の高分解能像を示す。

さらに、右側の境界領域はほぼ完全に元の結晶の格子縞と同じである。したがって、この観察結果は低温の焼鈍で境界領域のアモルファスが結晶化したことを原子的な尺度で裏付けたことになる。図7-7(a)で観察された境界先端近傍の小さい結晶は、図7-7(b)のアモルファス領域内で格子縞が観察されるいくつかの小さい領域に相当する。その領域のサイズは10nmのオーダーである。それらの縞の間隔や方位はほぼ元の結晶のそれと同じであることから急峻になった境界近傍の小さい結晶の方位も照射前の結晶方位とほぼ同じであるといえる。しかし、この小さい結晶が照射によりアモルファス化できなかった微結晶が成長したものか、アモルファス領域内で新たに核生成されたものかを実験的に決定することはできなかった。

焼鈍温度をさらに上げると、急峻な境界近傍のこれらの小さい結晶はそれらの方位がほぼ同じであるから容易に合体し、かつ成長しながら図7-3(c),(d)に示したようにアモルファス領域の中央部へ向かって成長する。この結晶が充分に成長した後にその結晶とアモルファスの界面を高分解能像観察したものが図7-8Aである。これに対応する低倍率の明視野像を図7-8Bに示す。この段階における結晶とアモルファスの界面の高分解能像(図7-8A)では、アモルファス領域内に結晶であることを示すコントラストは見られず、界面が原子的尺度で急峻であることを示す。この観察結果は結晶の成長段階では新たな結晶の核生成は起こらないことを示す。しかし、境界近傍に出現した多数の小さい結晶は成長過程で方位差が小さいもの同士で合体し、大きいものは他の成長を妨げたりする。この成長の過程は境界近傍で成長を停止したいくつかの結晶粒と中央部まで大きく成長した結晶粒が観察される図7-3(d)で明らかである。これらの大きく成長した個々の結晶は境界近傍で成長した小さい結晶が合体を繰り返し、その内のいくつかが中央部まで大きく成長したものである。それらの方位は回折図形を観察すると、非晶質になる前の結晶粒の方位〈111〉と無秩序に数度異なっていることが判る。したがって、この個々の結晶の方位は元の方位〈111〉といろいろな方向に僅かに異なっている小さい結晶が成長した結果であると考えられる。

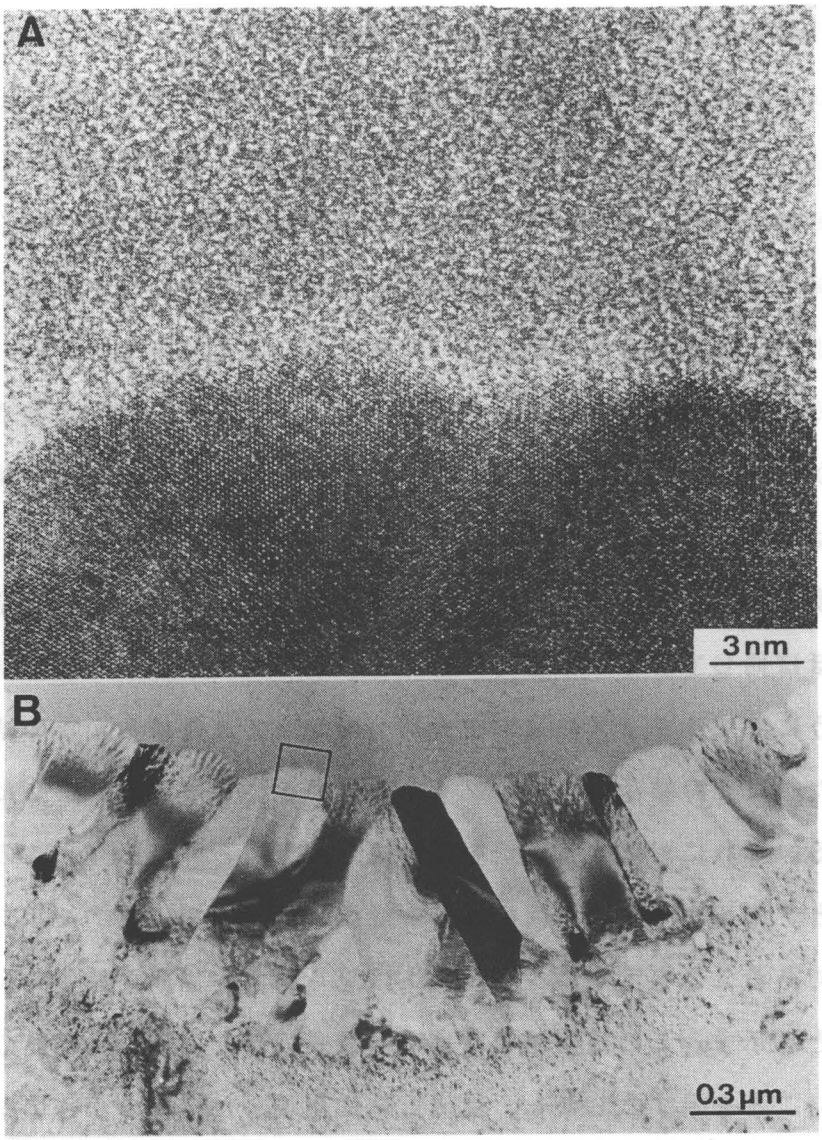

図7-8　620KにおけるNiTiの結晶とアモルファスの境界領域における高分解能像観察(A)とその明視野像(B)

7.4節　考察

低温で高エネルギー電子を照射して試料の一部分をアモルファス化すると、図7-2(a)に示したようにアモルファス化した領域と結晶の間に幅広い境界が形成される。この境界領域には図7-5(B)に示した高分解能像で明らかなように、結晶とアモルファスが混在している。しかも結晶の大きさとその数はアモルファス領域に近づくに連れて小さくかつ減少している。この幅広い不明瞭な境界の形成は照射電子ビームの強度分布に起因すると考えられる。図7-9は用いた電

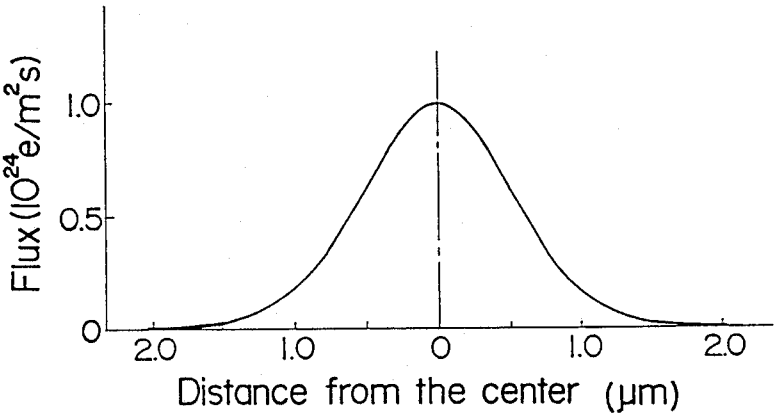

図7-9 電子ビームの強度分布

子ビームの強度分布を測定した結果[2]である。図7-2(d)や図7-3(b)の境界が急峻になった状態でアモルファス領域の直径を測定すると3μmである。図7-9に示す強度分布によれば直径3μmは強度が最高値の約1/50に減少し、それより外側に向かって非常に緩やかに減少し始める点である。ところで、照射誘起アモルファス化は照射量に比例する[3]ので、照射時間と共にアモルファス化した領域の増大が観察されている。したがって、300秒間照射した直後に観察される幅広い不明瞭な境界領域は弱い電子線の非常に緩やかな分布によりアモルファス化過程の色々な段階が実現された領域に相当していると考えられる。

図7-2や図7-4に示したように473Kまでの低温の焼鈍で幅広い不明瞭な境界は鮮明かつ急峻となり、境界領域はほぼ元の方位と同じ結晶になる。急峻になった境界近傍の高分解能像では図7-7(b)のように焼鈍前に存在した境界領域内のアモルファスはほぼ消失し、元の結晶と同じ格子縞が観察される。すなわち、この観察結果は幅広い境界の全域が焼鈍後に元の結晶だけで構成されていることを原子的な尺度で裏付けている。焼鈍前の境界領域部分には図7-5(B)のように元の結晶と同じ結晶方位をもつ色々な大きさの結晶がアモルファスと混在していたのだから、この境界領域での結晶化はアモルファス中の原子が僅かに変位して近接する結晶部分にエピタキシャル成長する過程であると考えられる。J.M. Pelletierら[4]は液体急冷法で作成した$Ni_{35}Ti_{65}$アモルファス合金の結晶化過程を電気抵抗で調べ、結晶化の前に急峻な電気抵抗の増加を観測した。彼

らはこの結晶化前駆現象はアモルファスの構造緩和に起因すると結論しているが、この結果は結晶化の前段階でアモルファス中の原子が微小量移動できることを示唆している。また、幅広い不明瞭な境界領域を室温で電子照射すると、境界領域は鮮明かつ急峻になる。薄膜金属の電子照射では試料の温度を殆ど上昇させないので、この実験結果は照射による原子変位で容易に結晶化することを示す。従って、低温焼鈍による境界領域の結晶化はその領域内でアモルファス化されなかった結晶部分とアモルファスの界面にある原子が極小変位でその結晶部分を核として結晶成長したものと結論される。

境界が急峻になった後、境界近傍のアモルファス領域に出現したほぼ〈111〉方位の小さい結晶が照射領域の中央部に向かって成長する。この小さい結晶はアモルファス化されずに残った微結晶が成長したものか、アモルファスから核生成したものかを実験的に判定することはできなかった。

充分に成長した結晶とアモルファスの境界は図7-8に示したように原子的尺度で急峻であり、微結晶の存在を示すコントラストは得られなかった。これは、本合金においては照射量が多い中央領域では結晶の核生成が著しく困難であることを示している。また、中央領域に近づくと結晶の成長速度が減少することや試料を室温から618Kまで急速加熱しても結晶化はやはり境界から起こった実験事実とも考え合わせると、照射強度の異なる照射中央領域と周辺領域の原子配列の差がこの結晶化過程に重要な役割を果たしていると考えられる。

7.5節　結言

NiTi合金を用いて、2MeV電子照射によって形成されたアモルファスの領域ならびにアモルファスと結晶の境界領域における結晶化挙動を、超高圧電顕法と高分解能電顕法によって調べた。得られた結果を要約すると次のようになる。

(1)照射領域の中央部に形成されるアモルファスの高分解能像は無秩序な粒状コントラストを呈するのみであり、微結晶の存在は認められない。この結果は、非金属結晶の例として第6章に取り上げたボロンカーバイドの結果と一致している。

(2)アモルファスと結晶の不明瞭な幅広い境界は、アモルファスとアモルファス化されずに残留する結晶を含む領域である。加熱すると、この境界領域がまず結晶化して、まわりの結晶と一体化する。これに伴い、アモルファスと結晶との境界は急峻となる。

(3)さらに加熱すると、急峻な境界近傍のアモルファス領域内に元の結晶方位に近い方位をもつ10nmオーダーの結晶が現われて、これらがアモルファス領域に向かって成長する。

(4)充分成長した結晶には明瞭な粒界が存在するが、その結晶方位差は高々数度である。

(5)アモルファス領域の中央部における微結晶の核形成は困難である。

参考文献（第7章）

1) D.E. Luzzi, H. Mori and H. Fujita, Scr. metall. 18, 957(1984)

2) 吉田清和：私信

3) H. Mori and H. Fujita, Japanese J. Appl. Phys. 21, L494(1982)

4) J.M. Pelletier, F. Fouquet and J. Hillairet, Phys. Stat. Sol. 93, 703(1986)

第8章　電子照射によりアモルファス化したシリコンカーバイドの結晶化

8.1節　緒言

本章では、電子照射によりアモルファス化したシリコンカーバイドの結晶化を調べる。この研究の背景は以下の通りである。

SiCはケイ素と炭素が極めて強固な共有結合を形成した材料であり、優れた化学的安定性と小さな中性子捕獲断面積とを兼ね備えているために、核融合炉第一壁材の候補の一つとして注目されている。こうした事情から、これまでにさまざまな高エネルギー粒子を用いてその照射損傷挙動が調べられてきた。例えばPrice[1)]は種々の温度で中性子照射されたβ-SiCの電子顕微鏡（以下電子顕微鏡を電顕と略記）観察を行い、1273K以下の照射では二次欠陥はフランク転位ループであるが、1523K以上の照射では四面体ボイドが形成されることを見いだしている。このようなボイドの形成は、照射線量の増加に伴う連続的な体積膨張をもたらすことが明らかにされている。また、北條と出井[2)]は300Kにて30keV Heイオンで照射されたα-SiCを電顕法で調べて、その表面層がアモルファス化していることを明らかにしている。同様なアモルファスの形成はEdmondら[3)]によっても確認されている。さらに、HudsonとSheldon[4)]およびHφnstvetら[5)]の研究グループは、カスケード損傷が導入されないために実験条件を大幅に単純化できる利点を備えた電子照射の手法を用いて、SiCの変位エネルギーを求めることに成功している。一方、最近、木下らのグループ[6)]および乾らのグループ[7)]は、α-SiCがMeVオーダーの電子によってもアモルファス化することを超高圧電顕法を用いて見出している。これらの観察は、カスケード損傷の導入はα-SiCのアモルファス化のための必要条件ではなく、アモルファス化は単純な原子的尺度の欠陥の導入によっても充分誘起されることを初めて明らかにした点で重要である。

これまでに、このような電子照射によって形成されたアモルファスシリコンカーバイドの結晶化は乾ら[8)]によって調べられている。彼らは電子照射によって得られるアモルファスの加熱実験を行い、結晶化の結果β-SiCが現れてくる

ことを明らかにしている。これは明視野像と回折図形を解析して得られた知見であり、原子的な尺度での観察は行われていない。

このような背景から、本研究では、SiCの多形の一つであるβ-SiCを試料として選び、電子照射によって形成されたアモルファスの結晶化を超高圧電顕法と高分解能電顕法を有機的に組み合わせる研究手法を用いて調べた。

なお、第2章～第5章に述べた遷移金属硼化物におけるアモルファス化と比較する見地から、β-SiCのアモルファス化自身についても追跡した。

8.2節　試料および実験方法

8.2.1項　試料

試料としては、化学的蒸着法により育成された[100]方位のβ-SiC単結晶を用いた。この単結晶は、シャープ（株）中央研究所より提供されたものである。この結晶の育成方法については文献(9)に述べられている。電顕用薄膜は、Si基板から化学腐食法によって剥離された厚さ約5μmのβ-SiC単結晶をイオン研磨して作製した。イオン研磨は3keVのアルゴンイオンを用いて、照射角20度で行った。

8.2.2項　電子照射

電子照射は日立HU-3000型超高圧電顕を用いて加速電圧2MV,照射強度1×10^{24} e/m^{2}s,照射温度170Kの一定条件下で行った。照射には直径約3μmの収束ビームを用いた。照射の進行に伴う組織と構造の変化はそれぞれ明視野像と制限視野回折図形によってその場観察した。使用した超高圧電顕の試料室は、常に5×10^{-5}Pa以上の真空度に保たれており、照射中の試料の汚染は特に問題とはならなかった。

8.2.3項　焼鈍実験

電子照射によって形成されたアモルファスの結晶化挙動を調べる目的で、真

空焼鈍炉（真空度1×10^{-4}Pa以上）を用いて照射試料の等時焼鈍実験を行った。焼鈍時間は180秒とし、焼鈍温度は1173Kから1273Kまで変化させた。各焼鈍後に試料を日立H-9000型高分解能電顕に移して、結晶化挙動を原子的な尺度で追跡した。ここで、結晶化の観察は専ら照射領域の中央部でのアモルファスに焦点を合わせて行った。その理由は、第7章に述べたように、非照射部の結晶との境界領域では、アモルファス化されずに残留する結晶相が結晶化を支配するため、本来の意味のアモルファスの結晶化挙動をとらえ難いためである。観察は加速電圧300kVでScherzer条件に近い条件下で行った。なお、この電顕の球面収差係数は0.9mmである。

8.3節　実験結果

8.3.1項　β-SiCのアモルファス化

β-SiCは、α-SiCと同様、2MeV電子の照射によってアモルファス化する。このアモルファス化過程を連続的に観察した結果を図8-1に示す。図8-1(a),(b),(c)および(d)は、それぞれ照射前、45秒、70秒、および120秒照射後の同一箇所の明視野像を示す。各写真中、白い矢印は同一箇所を明示するためのマーカーである。図8-1(a'),(b'),(c')および(d')は、それぞれ図8-1(a)～(d)に対応する制限視野回折図形であり、照射領域の中央部（例を図8-1(a)および(d)に円で示す）に絞りをセットして撮影されたものである。図8-1(a)には等傾角消衰縞（bend contour）が幅広く拡がりほぼ視野全面を覆っている様子が示されている。照射を開始すると、図8-1(b)に見られるように、各系統反射の消衰縞は幅を狭めて照射の中心部で交差すると同時に次第にそのコントラストを失い始め、ついには照射中心部で完全に途切れるに至る（図8-1(c)）。これに対応して、回折図形においては、まずβ-SiCの[100]ネットパターンに重畳してアモルファス特有のハロー図形が現われる（図8-1(b')）。照射の進行と共にその強度は増加する一方、ネットパターンの強度は低下する（図8-1(c')）。 そして、最終的には図8-1(d)に示すように照射領域の中央部から全てのブラッグ反射コント

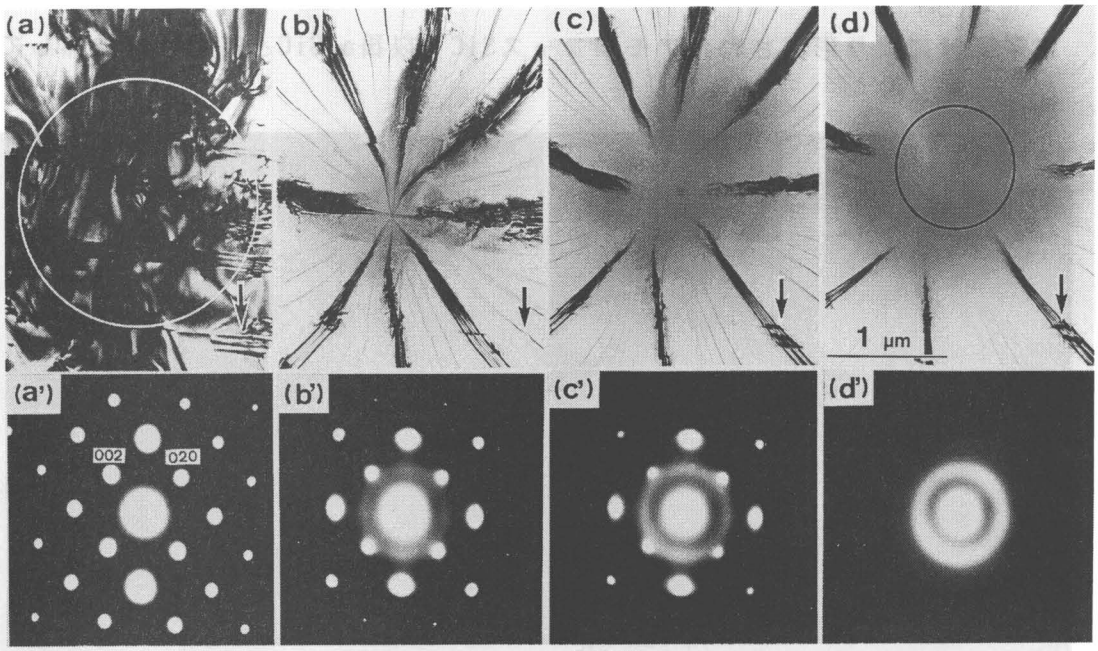

図8-1　電子照射によるβ-SiCのアモルファス化過程
(a)～(d)はそれぞれ照射前, 45s, 70s, 120s間照射後の明視野像で
(a'), (b'), (c')および(d')は各々照射領域から得られた制限視野回折像を示す。
照射条件は2MeV, 170K, $1X10^{24}e/m^2s$.

ラストが消滅すると同時に、回折図形もハローのみに変化する（図8-1(d')）。こうした観察より、β-SiCはこの照射条件下では120秒程度の電子照射によって結晶からアモルファスに遷移すると結論される。図8-1にみられるβ-SiCのアモルファス化過程は、α-SiC[6,7]および第2章～第5章に述べた遷移金属硼化物のそれと一致している。なお、図8-1(b)に見られた等傾角消衰縞の幅狭まりと交差は、アモルファス化に伴う体積膨張によって薄膜試料が照射の中心部を頂としてドーム状に湾曲した結果生じたものと考えられる。

図8-1に関して、いま一つ次の事実に注目したい。それは、3C構造を有するβ-SiCの規則格子反射である200反射と基本格子反射である220反射の両者の間で照射の進行に伴う反射強度の低下速度を比較すると、前者の強度は後者のそれよりもより迅速に低下している点である。これは、図8-1(b')および(c')を順次図8-1(a')と比較すると明らかである。この事実は、アモルファス化する直前のβ-SiC結晶内ではSi副格子とC副格子の間で化学的不規則化が生じていることを示している。この点は考察でもう一度触れる。

8.3.2項　電子照射により形成されたアモルファスSiCの結晶化

電子照射により形成されたアモルファスSiC（以後a-SiCと略記）を加熱して

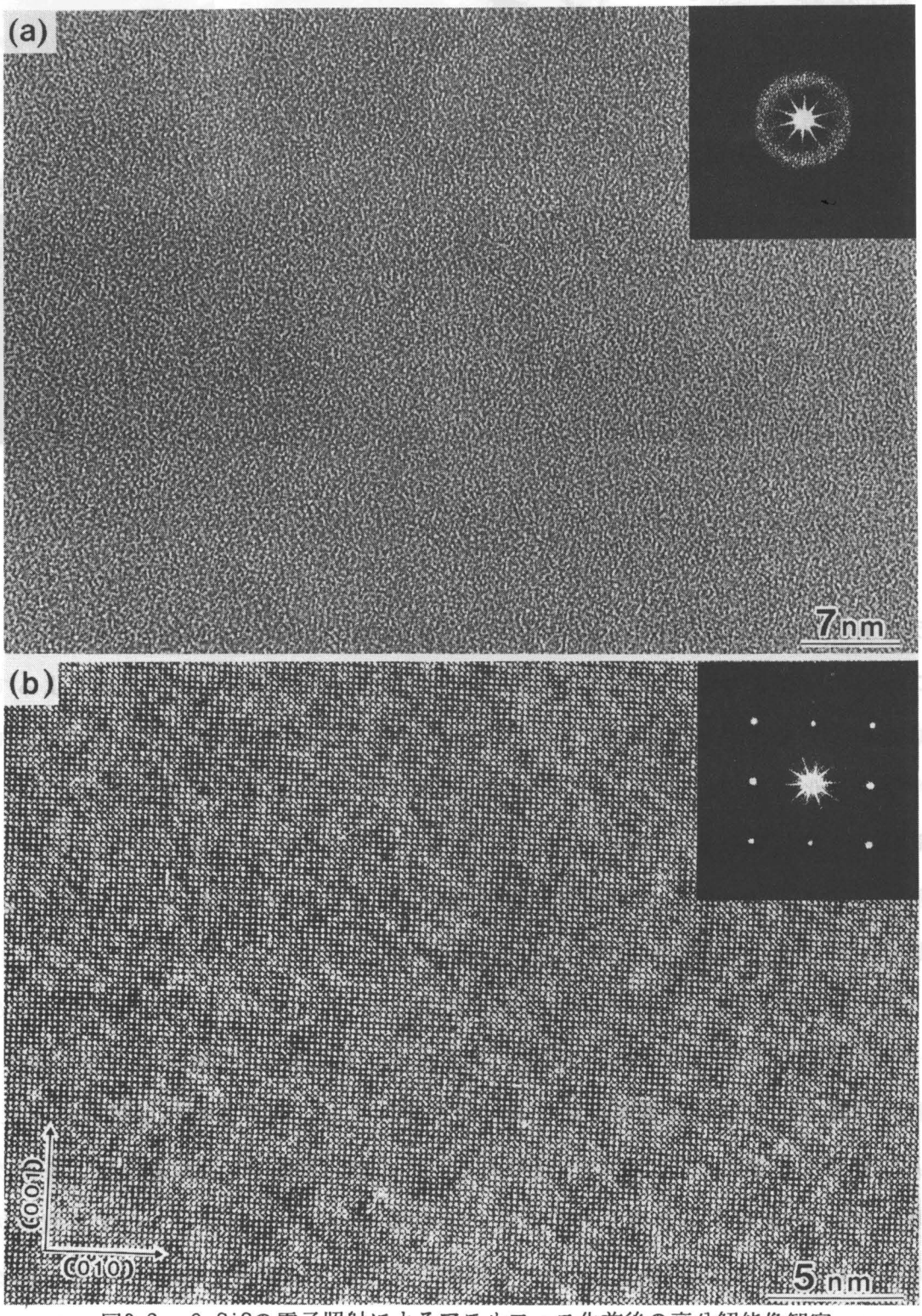

図8-2　β-SiCの電子照射によるアモルファス化前後の高分解能像観察
(a)はアモルファス化したSiC、(b)は[100]面方位の結晶SiC

その結晶化過程を高分解能電顕を用いて調べた。まず、形成されたままの、加熱前のa-SiCの高分解能像を図8-2(a)に示す。図8-2(b)に示す電子照射前のβ-SiC単結晶の高分解能像（[100]方位の像）と比較すると明らかなように、図8-2(a)には結晶性の残存を示す格子フリンジは認められず、典型的なソルト・ペッパー・コントラストが見られるのみである。結晶性の痕跡は図8-2(a)の右上に挿入した光回折図形にも認められない。これらの観察から、電子照射により形成されたa-SiCは、第6章および第7章で述べたアモルファスボロンカーバイドやアモルファスNiTi同様、極めて不規則性の高いアモルファスであることが分かる。このようなアモルファスは、液体急冷法で作製されたアモルファス合金にしばしば見られるような、nmスケールの微結晶を多量に含むアモルファス[10]（”×線的アモルファス”と呼称されている。）とは異質のものであるといえる。

次に、1223Kで180秒間焼鈍したa-SiCの高分解能像を図8-3に示す。

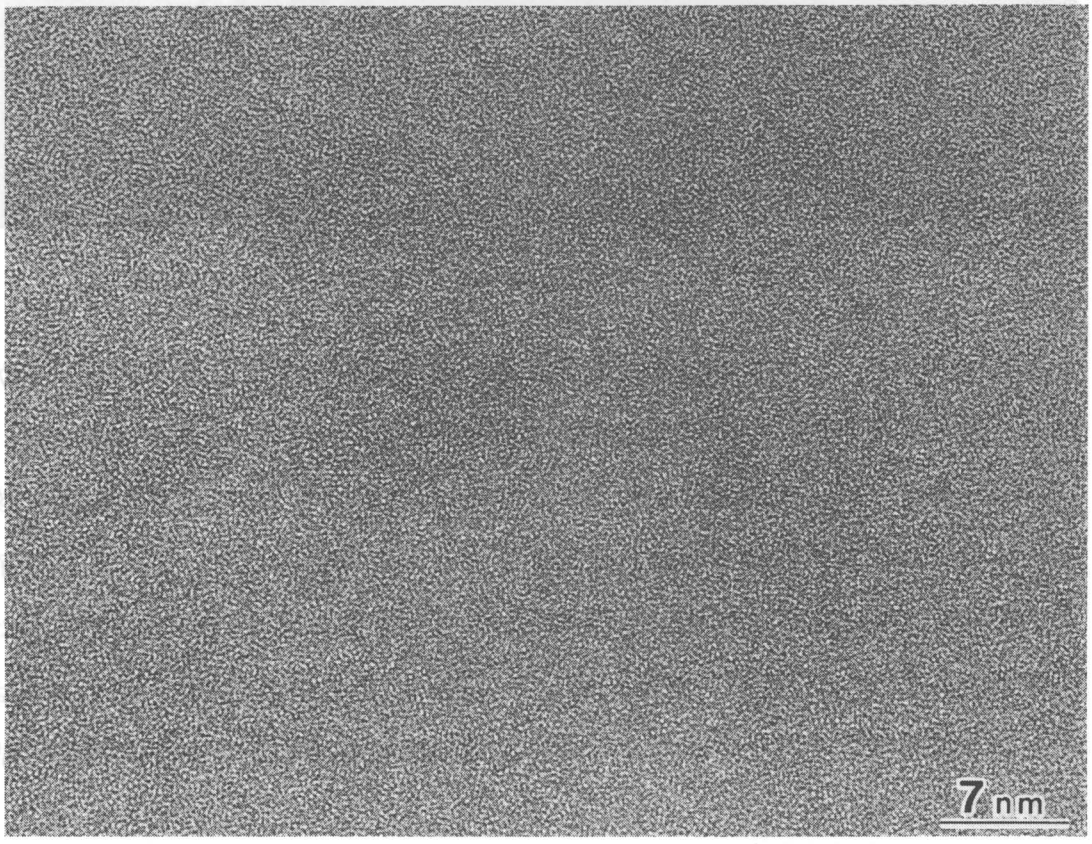

図8-3　1223Kにおけるアモルファスsicの高分解能像観察

この焼鈍後も、格子フリンジが少なくとも1nm以上の拡がりをもつ領域にわたって現われている箇所は認められない。すなわち、高分解能電顕法でみる限り、結晶化の兆しは見られないと云える。

次に、1243Kで180秒間焼鈍したa-SiCの高分解能像を図8-4に示す。

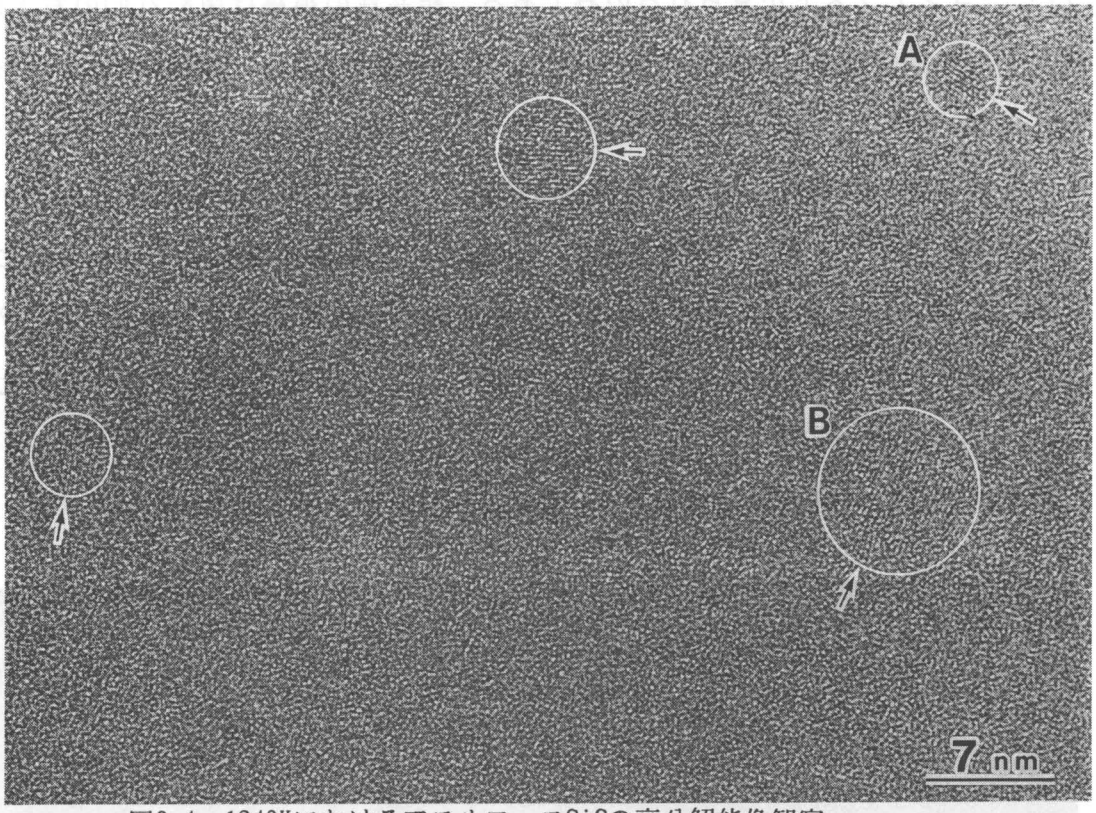

図8-4　1243Kにおけるアモルファスの高分解能像観察
白丸で示す円は、微結晶が核生成された領域を示すものである。

ソルト・ペッパー・コントラストを呈する一様な地相の中に、格子フリンジが数本（例えば図8-4中(白い円で囲まれた領域)A）から多いもので20数本（図8-4中同B）連なった領域が認められる。これらは1223Kから1243Kの間の温度で核形成・成長した直径数nmの微結晶に対応するものと考えられる。これらの格子フリンジのうち間隔の最も粗いものについてその値を求めると0.25nmであった。この値はβ-SiCの(111)面間隔に一致している。これらの(111)格子フリンジは様々な方向を向いており、これらの微結晶は元の結晶方位とは全く無関係に結晶化したことが分かる。

さらに焼鈍温度を上げて、1273Kで180秒間熱処理を行ったa-SiCの高分解能像

を図8-5に示す。極く希に直径数nmの微結晶（例えば図8-5中のC）が見られるものの、大半の結晶は100nmのオーダーにまで成長していることが分かる。

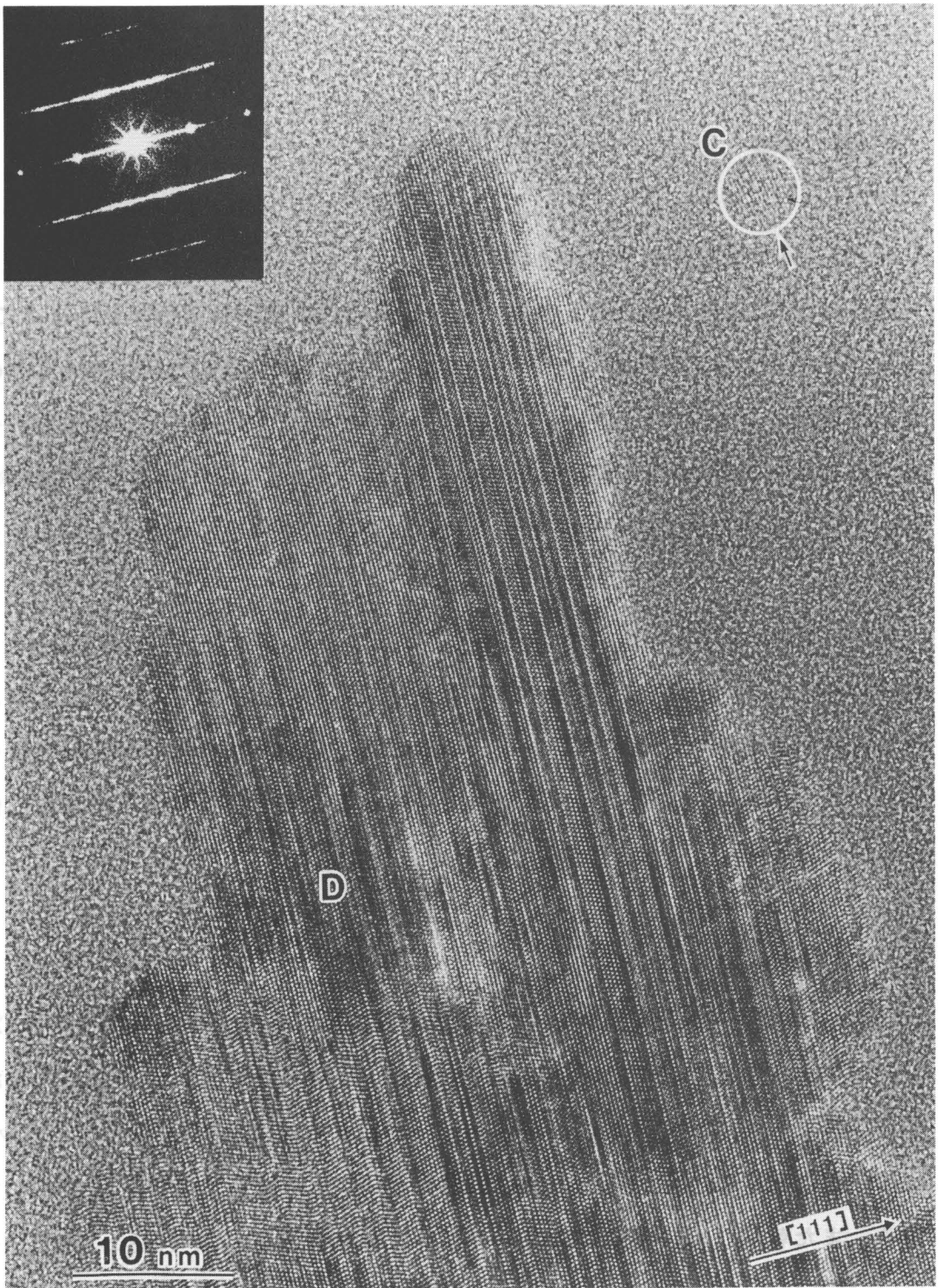

図8-5　1273Kの焼鈍によりアモルファスSiC中に結晶成長した[110]面方位のβ-SiC結晶の高分解能像観察

図8-5中のDはこのように大きく成長した結晶の一例を示すもので、像の解析ならびに左上に挿入した光回折図形の解析から、この結晶は入射電子線の方向が[110]方位に一致したβ-SiCであり(111)面上に多数の積層欠陥を含むことが分かる。

8.4節　考察

8.4.1項　電子照射誘起アモルファス化

図8-1に示した結果から明らかなように、β-SiCは2MeV電子の照射によってアモルファス化する。乾らは、先に、アチソン法で作製したα-SiCがやはり2MeV電子の照射によってアモルファス化することを報告している[7,8]。従って、今回の結果から、SiCの電子照射誘起アモルファス化は、多形の種類やまた試料の製法によらずに生じる現象であり、材料に固有の内因的な特性であることが分かる。

図8-1(b')および(c')に関連して述べたように、アモルファス化直前のβ-SiC結晶内ではSi副格子とC副格子の間で化学的不規則化が生じている。このような化学的不規則化はアモルファス化の起こらない290K以上の高温照射では生じないことから、アモルファス遷移の直接的なトリガーは化学的不規則化に伴う自由エネルギーの上昇[11]であると考えられる。

8.4.2項　a-SiCの結晶化

図8-3および図8-4の結果から、180秒の等時焼鈍で結晶化の起こる温度は1233±10Kであることが分かる。さらに図8-4および図8-5の結果から、現われる結晶は3C構造のβ-SiCであることが分かる。これまでに、井上ら[12]はスパッター法で作製したa-SiCを加熱すると約1273Kでβ-SiCに結晶化することを報告している。また乾ら[8]は、電子照射でα-SiC中に作製したa-SiCが1148±25Kでβ-SiCに結晶化することを報告している。さらにCarterら[13]は、イオン照射でβ-SiC単結晶の表面に形成されたa-SiCは、1873Kよりも低い温度で基板のβ-SiC

に固相エピタキシャル成長することを報告している。これらの報告における結晶化温度と今回求められた結晶化温度との一致は必ずしもよくないが、これは結晶化温度の定義が異なる他、試料の純度や結晶化のモード（核形成・成長型かエピタキシャル成長型か等）が異なるためと考えられる。しかし、結晶化によって現われる相がβ-SiCである点はいずれの研究においても一致している。これは、常圧下のSiCの平衡相は1873K以下の温度においてはβ相であることの帰結であると考えられる。なお、図8-5に関連して述べたように、結晶化したβ-SiCの内部には多量の積層欠陥が含まれている。これは、SiCが非常に多くの多形を持つことからも判るように、この結晶においては(111)面の積層欠陥エネルギーが極めて低いために、結晶化に際して、必ずしも積層順序の完全な秩序化を伴わずにダングリング・ボンドの消滅そのものが最優先されて結晶化が進行する結果であると考えられる。

先に第7章において、図7-3(d)および図7-8に関連して述べたように、NiTiの場合には、結晶化が結晶との境界領域から始まってアモルファス領域の中央部にまで進展する様式で生じる。このため、アモルファス領域の中央部での結晶核の形成・成長を観ることはできなかった。今回のSiCの場合には、これとは対照的に、アモルファス領域の中央部における結晶化をとらえることができた。（この相違は、結晶の核形成と成長の相対的容易さが両物質で異なることによる。しかし、その理由は現時点では不明である。）ここで、a-SiC中に核形成・成長してきた結晶はランダムな方位を持つものであった。この事実は、アモルファスの中に例えばアモルファス化されずに残った微結晶のような元の結晶の方位情報を含む領域は存在しないことを示すものであり、図8-2(a)の結果とよく一致する。

8-5節　結言

β-SiC単結晶の一部を電子照射して得られたアモルファスSiCの熱的結晶化を超高圧電顕法と超高分解能電顕法を併用して調べた。結果は以下のように要約される。

(1) 電子照射により形成されたアモルファスSiCの結晶化温度は1233±10Kである。則ち、この温度で、アモルファスの地相中に元の結晶方位とは全く異なる方位を有する直径数nm～十数nmのβ-SiC微結晶が現われる。

(2) 核形成後100nmのオーダーまで成長した結晶の内部には高密度の積層欠陥が存在する。

参考文献（第8章）

1) R.J. Price, J. Nucl. Mater., 48, 47(1973)

2) K. Hojou and K. Izui, J. Nucl. Mater., 133/134, 709(1985)

3) J.A. Edmond, R.F. Davis, S.P. Withrow and K.L. More, J. Mater. Res., 3, 321(1988)

4) B. Hudoson and B.E. Sheldon, J. Microsc., 97, 113(1973)

5) I.A. Hϕnstvet, R.E. Smallman and P.M. Marquis, Phil. Mag. A, 40, 201(1980)

6) C. Kinoshita, K. Miyata, N. Nishi, K. Nakai and S. Kitajima, Proceedings of the XI th International Congress on Electron Microscopy, edited by T. Imura, S. Maruse and T. Suzuki,(Tokyo: Japanese Society of Electron Microscopy), 1097(1986)

7) H. Inui and H. Fujita, Proceedings of the XI th International Congress on Electron Microscopy, edited by T. Imura, S. Maruse and T. Suzuki,(Tokyo:Japanese Society of Electron Microscopy), 1135(1986)

8) H. Inui, H. Mori and H. Fujita, Phil. Mag. B, 61, 107(1990)

9) A. Suzuki, K. Furukawa, S. Harada and T. Inoguchi, J. Cryst. Growth, 70, 287(1984)

10) H. Ichinose and Y. Ishida, Trans. JIM, 24, 405(1983)

11) D.E. Luzzi, H. Mori, H. Fujita and M. Meshii, Acta Metall., 34, 629(1986).

12) S. Inoue, K. Yoshii, K. Yasutake and H. Watanabe, In Situ Experiments with HVEM(Osaka University Press), 153(1985)

13) C.H. Carter, R.F. Davis and S.R. Nutt, J. Mater. Res., 1, 811(1986)

第9章　金を注入されたアモルファスSiCの結晶化

9.1節　緒言

前章では電子照射によって形成されたアモルファスSiCの結晶化を調べた。その中で、このアモルファスSiCにおいては、照射領域の中央部のアモルファス領域を観察すると、結晶の核形成・成長による結晶化を追跡できることが分かった。これは第７章に述べたアモルファスNiTiや、また、これまでに報告されている金属元素同士からなる金属間化合物のアモルファス[1]には見られない特徴であり、残存する元の結晶の影響を受けない実験条件下で結晶化を調べられる点で貴重である。そこで、この長所を利用して、アモルファスSiCの結晶化挙動が第３元素の存在下ではどのように変化するかを次に調べた。第３元素としては、加熱時の雰囲気からの汚染（例えば酸化など）を極力避ける目的で貴金属の金と白金とを選んだ。これらの貴金属をアモルファスSiC中に導入する方法としては、ここでは、大阪大学のグループによって開発されたMeV電子の照射効果を利用する原子注入法[2)-6)]を採用した。

この手法は、注入しようとする標的電子からなる第２相を予め基板の表面にセットしておき、これをMeV電子によって照射して所要の標的原子を第２相から弾き出して基板中に強制注入するものである。この手法は、カスケード損傷の導入を伴わない単純な条件下で標的原子の注入が可能である優れた特徴を持つ上に、原子注入のプロセスや注入領域の構造変化を直接その場で種々の電子顕微鏡法（以下電子顕微鏡を電顕と略記）を用いて解析できる利点がある。

本章では、この電子照射の手法によって金を注入されたアモルファスSiCについて、その結晶化過程を調べた結果を記す。金の注入過程自身についても、結晶化前の初期条件を明らかにする上で必要と考えられる範囲で記述した。なお白金を注入されたアモルファスSiCの結晶化については次章に述べる。

9.2節　試料および実験方法

基板としては[0001]方位のα-SiC単結晶を用いた。アチソン法によって作製

された厚さ約2mm,縦横約10mmの結晶の塊から機械加工により厚さ約100μm、直径3mmφのディスクを切り出した。このディスクにディンプル加工を施した後、イオンシンニングを行い電顕用の厚膜試料（約3μm厚）を得た。この基板の片側表面に、真空蒸着法により金を厚さ約15nm蒸着して金（標的原子）/SiC（基板）複合試料を作製した。図9-1(a)はこの複合試料の断面を模式的に示したものである。

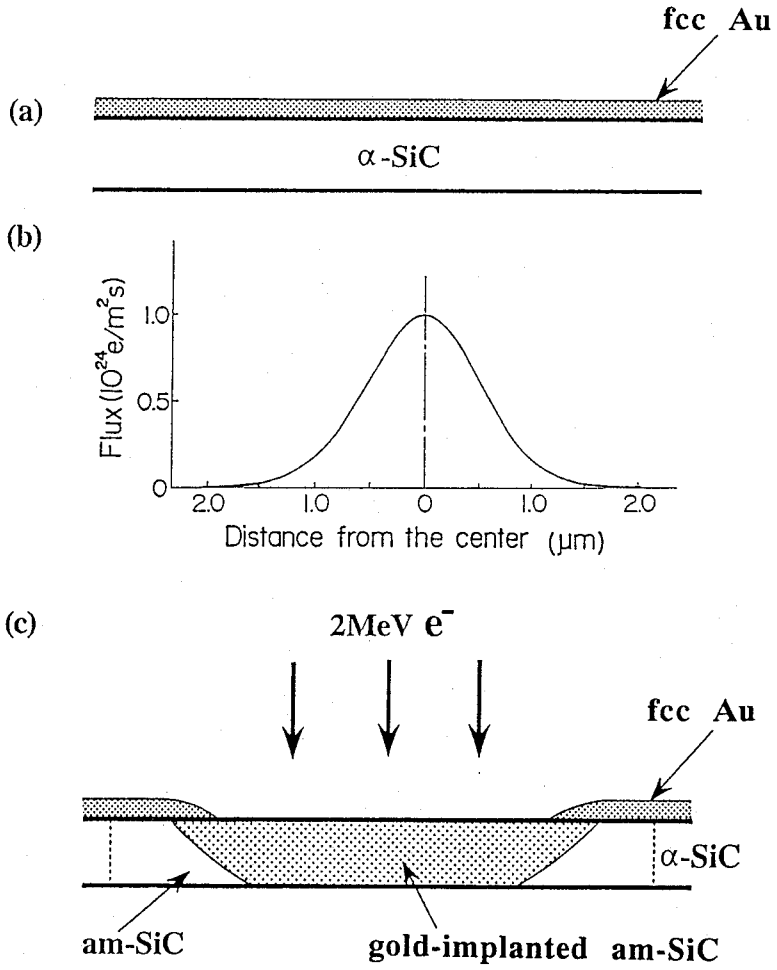

図9-1　電子照射された金(Au)/α-SiC二層膜の断面からみた模式図
(a)は照射前、(c)は照射後を示す。入射ビームの方向は金側からで、その強度分布を(b)に示す。

電子照射は、日立HU-3000型超高圧電顕を用いて、加速電圧2MV,照射温度170Kの一定条件下で行った。図9-1(b)は、照射時の電子ビームの強度分布を示したもので、中心部分の最大値は1.0×10^{24}e/m^{2}sである。電子照射による金の強制

注入は、このような強度分布を持つ電子ビームを金蒸着層側から入射して行った。図9-1(c)は、金が強制注入された状態を示す模式図である。

金を強制注入されたアモルファスSiCの結晶化挙動を調べる目的で、真空焼鈍炉を用いて等時焼鈍実験を行った。焼鈍時間は300秒とし、焼鈍温度を1023Kから1373Kまで50～100Kずつ変化させて行った。真空焼鈍炉の真空度は1×10^{-5}Pa以上に保たれた。焼鈍中の試料の汚染（コンタミネーション）は殆ど認められなかった。結晶化挙動は、各温度で焼鈍された試料を日立H-9000型高分解能電顕に移して原子的な尺度で調べた。高分解能観察は加速電圧300kVでScherzer条件（点分解能0.19nm）に近い条件にて行った。なお、対物絞りの直径は、アモルファスSiCの第1ハローが充分入る大きさ(30μmϕ)のものを選んだ。

9.3節　実験結果

9.3.1項　超高圧電顕による注入過程の連続観察

図9-2は、超高圧電顕により金の注入過程を連続観察したものである。

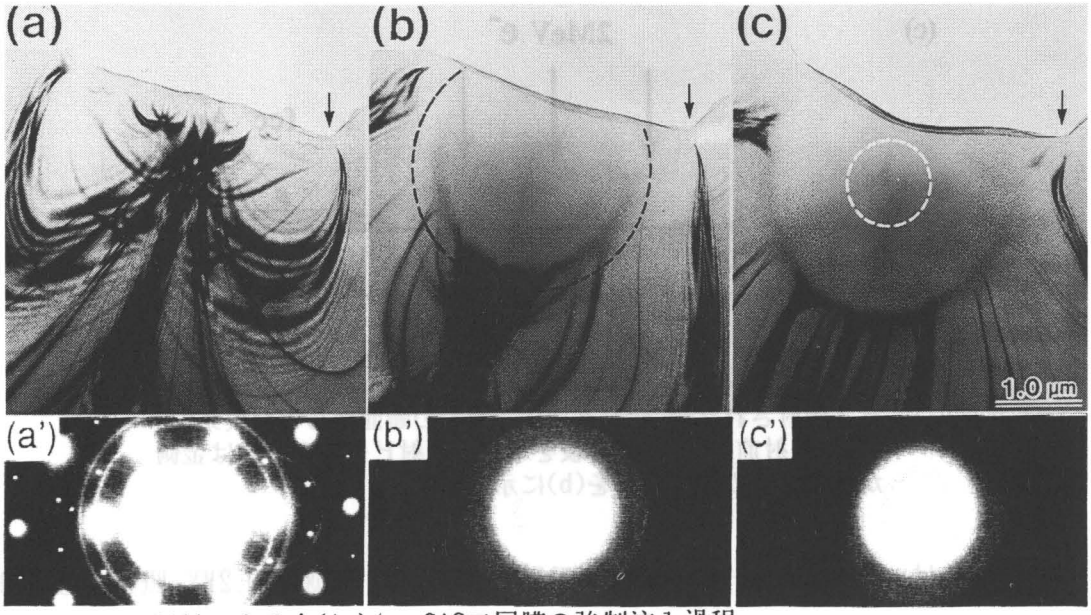

図9-2　電子照射による金(Au)/α-SiC二層膜の強制注入過程
(a)～(c)はそれぞれ照射前, 0.9ks, 2.7ks照射後の明視野像を示し、(a')～(c')はそれらに対応した制限視野回折図形を示す。照射条件は、2MV, 170K, 1×10^{24}e/m^{2}s

図9-2(a)は、照射前の状態を示す明視野像であり、基板のα-SiCの結晶性を示す等傾角消衰縞（ベンドコンター）が帯状に、また金の蒸着粒子が島状にそれぞれ黒く現れている。図9-2(a')は対応する電子回折図形であり、α-SiCの[0001]ネットパターン上に、fcc結晶である金のデバイシェラーリングが重畳して現れている。図9-2(b)は900秒照射後の(a)と同一視野を示す。この図において、照射領域は黒の破線で示す領域である。照射領域においては、基板のα-SiC結晶のベンドコンターは消失しているが、島状の金粒子は残っている。照射領域の中心部から得られる電子回折図形（図9-2(b'))には、アモルファスSiCのハローと金のデバイシェラーリングが重畳して現れている。これらの事実は、この照射量の下では、基板のα-SiCはアモルファス化するが、金はまだ注入されないか若しくは注入されるにしても一部分であることを示している。図9-2(c)は2700秒照射後の(a)と同一視野を示す。照射の中心部分では、白の破線で囲む領域にみられるように、金の島状粒子は消失している。この領域から得た電子回折図形（図9-2(c')）には金のデバイシェラーリングは認められず、ハローのみが現れている。この事実は、900秒以後2700秒までの照射中に金がアモルファスSiC中に注入されたことを示唆している。このような注入挙動は、著者らのグループが以前に行った観察結果[7]と一致している。

9.3.2項　金を注入されたアモルファスSiCの結晶化

焼鈍実験に先立ち、金を注入されたままのアモルファスSiCの高分解能像を観察した。得られた結果を図9-3(a)に示す。図9-3(b)は、比較のために撮影した金を含まないアモルファスSiCの高分解能像である。いずれの像にも格子フリンジは認められず、典型的なソルト・ペッパー・コントラストが見られるのみである。このことから、アモルファスSiC中に注入された金はfccの微結晶としてではなくむしろ原子状に注入されていることが判る。しかしながら、金を注入されたアモルファスSiCの像（図9-3(a)）には、金を含まないアモルファスSiC（図9-3(b)）にはみられない数nmスケールで変動する濃淡が現れている。この

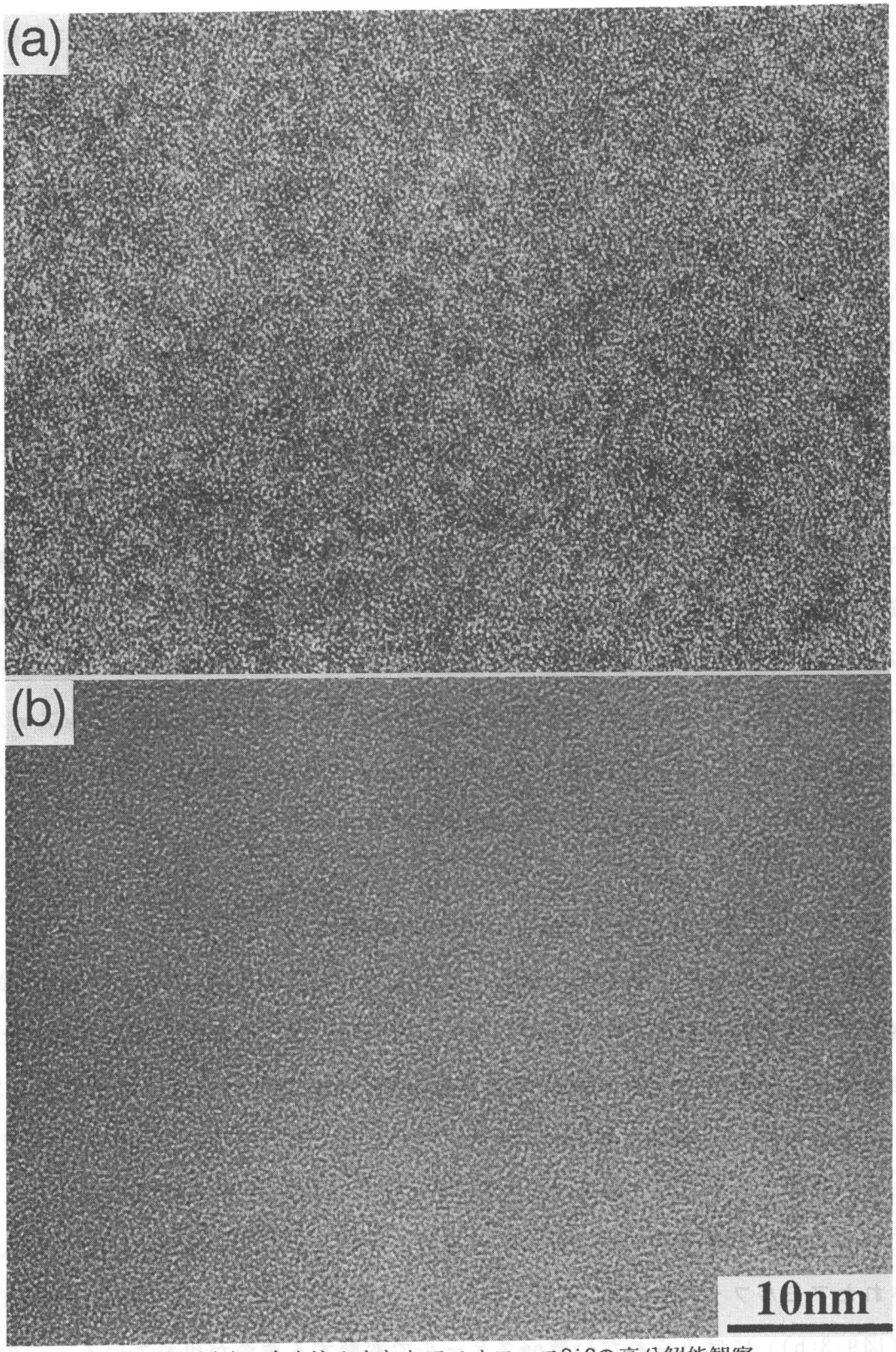

図9-3(a)　金を注入されたアモルファスSiCの高分解能観察
(b)　アモルファスSiCの高分解能観察

画像上の濃淡は、デフォーカス条件を変化させてもその位置が変化しない。このことから、アモルファスSiC中には金の濃度揺らぎが存在しており、画像上の濃淡はこの揺らぎに対応するものであると考えられる。

次に、この金を注入されたアモルファスSiCに1023K、300秒の焼鈍を加えた後の状態を図9-4に示す。この高分解能像にも、結晶領域の存在を示す格子フリンジはみとめられない。一方、金の濃度揺らぎに対応すると考えられる濃淡のコントラストは、図9-3(a)に比べて、幾分濃淡の差が大きくなると共に“濃”の部分の割合が増している。濃淡の周期（間隔）は数nmのスケールのままである。

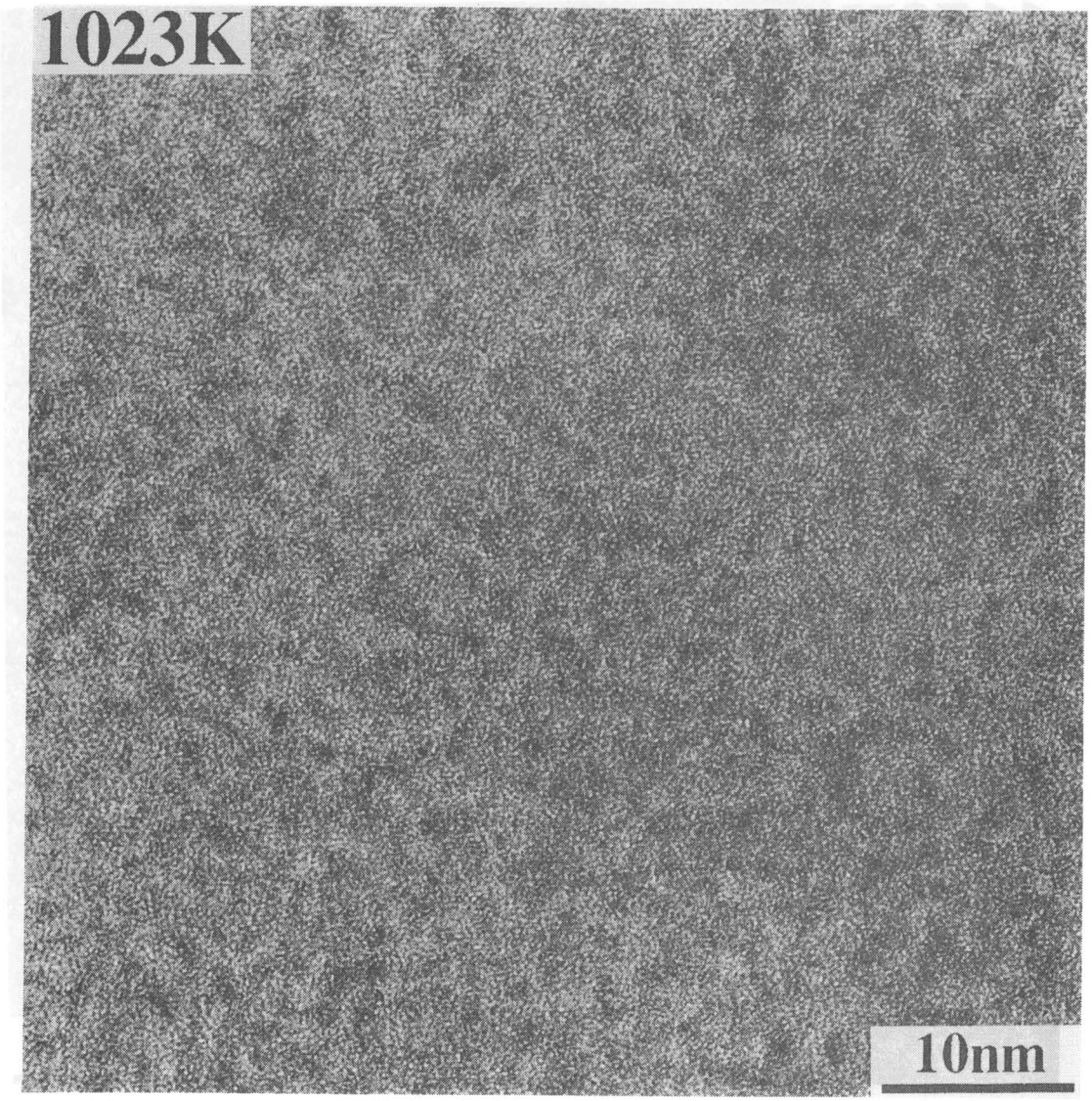

図9-4　1023K,300s間焼鈍後の金を注入されたアモルファスSiCの高分解能観察

金を注入されたアモルファスSiCに1173K、300秒の焼鈍を加えた後の状態を図9-5に示す。金の濃度揺らぎに対応すると考えられる濃淡のコントラストは、図9-4に比べて濃淡の差が著しく大きくなると同時に、濃淡の周期も長くなっている。さらに、“淡”の部分には随所に明瞭な格子フリンジがみとめられる。この格子フリンジの間隔はいずれも0.252nmであり、これはβ-SiCの(111)面間隔に一致する。fccの金に対応する格子フリンジはみとめられない。このことから、1173Kにおける焼鈍によって金の濃度の低い部分でまず結晶化が起こり、β-SiCが形成されたと考えられる。

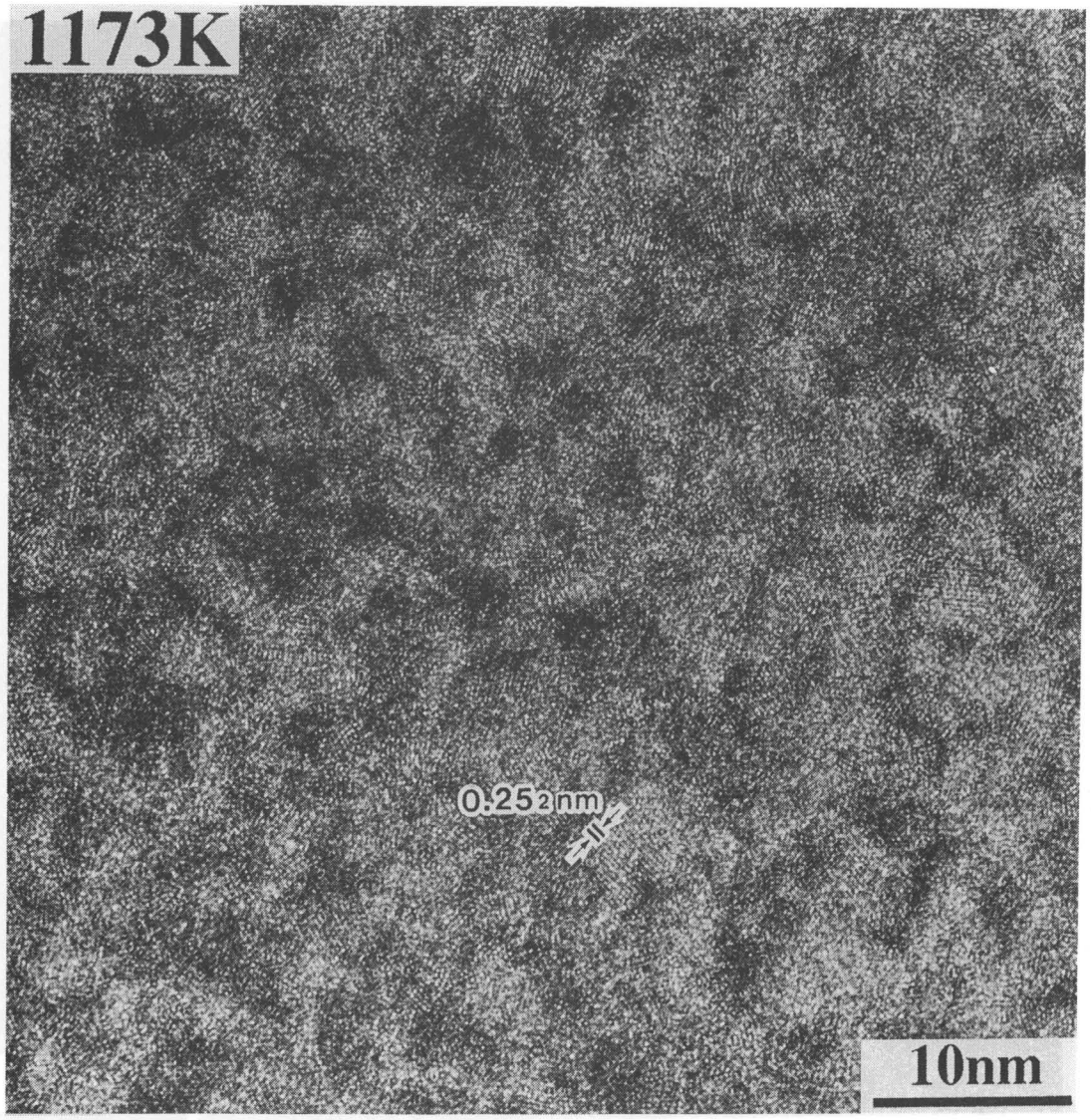

図9-5　1173K, 300s間焼鈍後の金を注入されたアモルファスSiCの高分解能観察

金を注入されたアモルファスSiCに1373K、300秒の焼鈍を施した後の状態を図9-6に示す。図9-5に比較して、濃淡の差および周期ともいずれも増大しており、大規模な原子の移動が生じたことを示している。“淡”の部分には、図9-5の場合と同じくβ-SiCの(111)格子フリンジがみとめられる。また、“濃”の部分には、間隔0.23₆nmの格子フリンジがみとめられる。これは、fccの金の(111)格子フリンジに一致する。

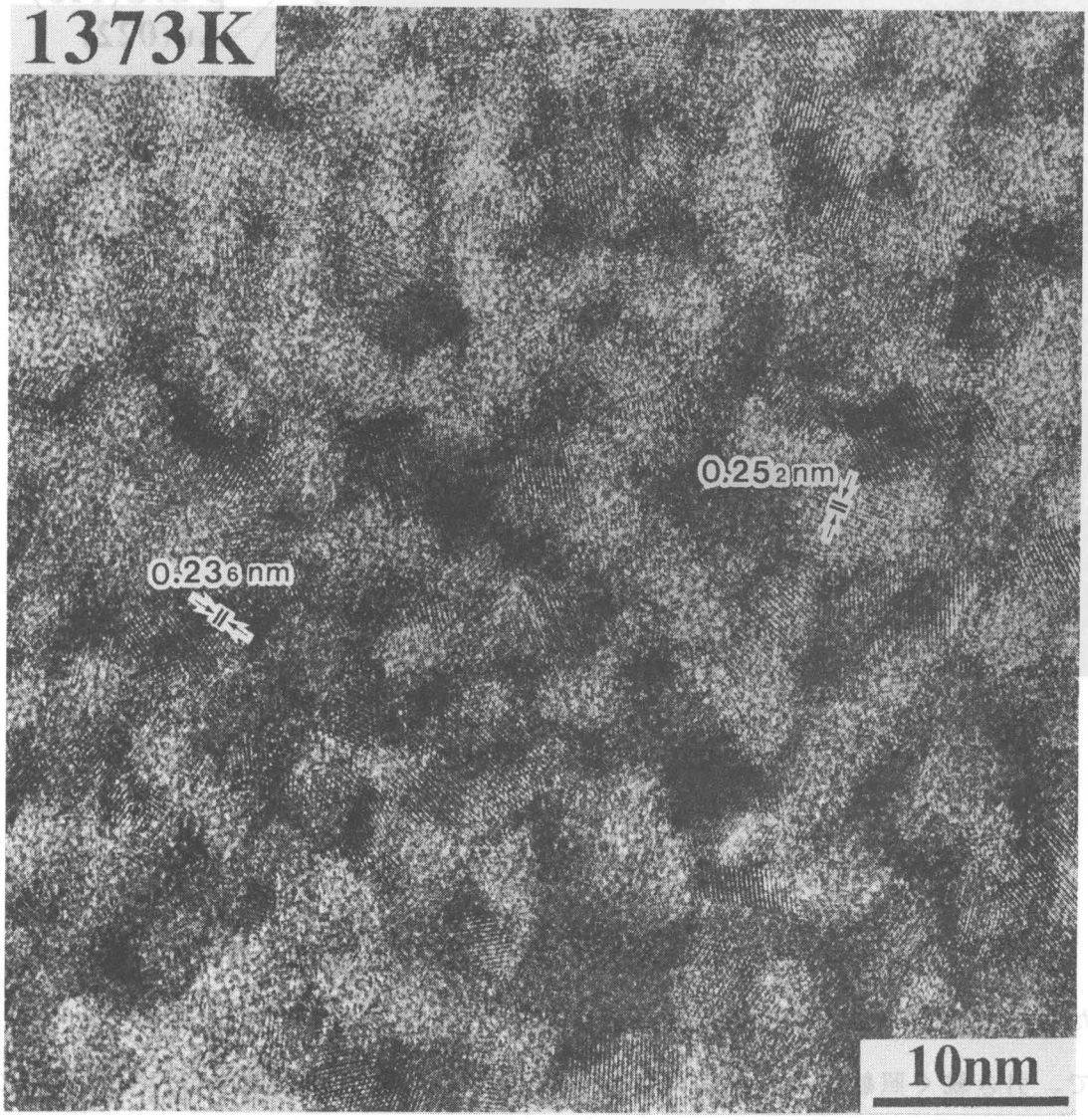

図9-6 1373K, 300s間焼鈍後の金を注入されたアモルファスSiCの高分解能観察

また、図9-6の組織に対応する電子回折図形を図9-7(b)に示す。アモルファスのハロー（図9-2(c')を拡大した図9-7(a)参照）は完全に消滅し、デバイシェラーリングのみの図形となっている。これらのデバイシェラーリングはすべて立

方晶のβ-SiCおよびfccの金のそれとして指数付けが可能である。これらの事実から、金を注入されたアモルファスSiCは、1373Kの焼鈍によって、fccの金とβ-SiCとに分離して結晶化が完了することが分かる。

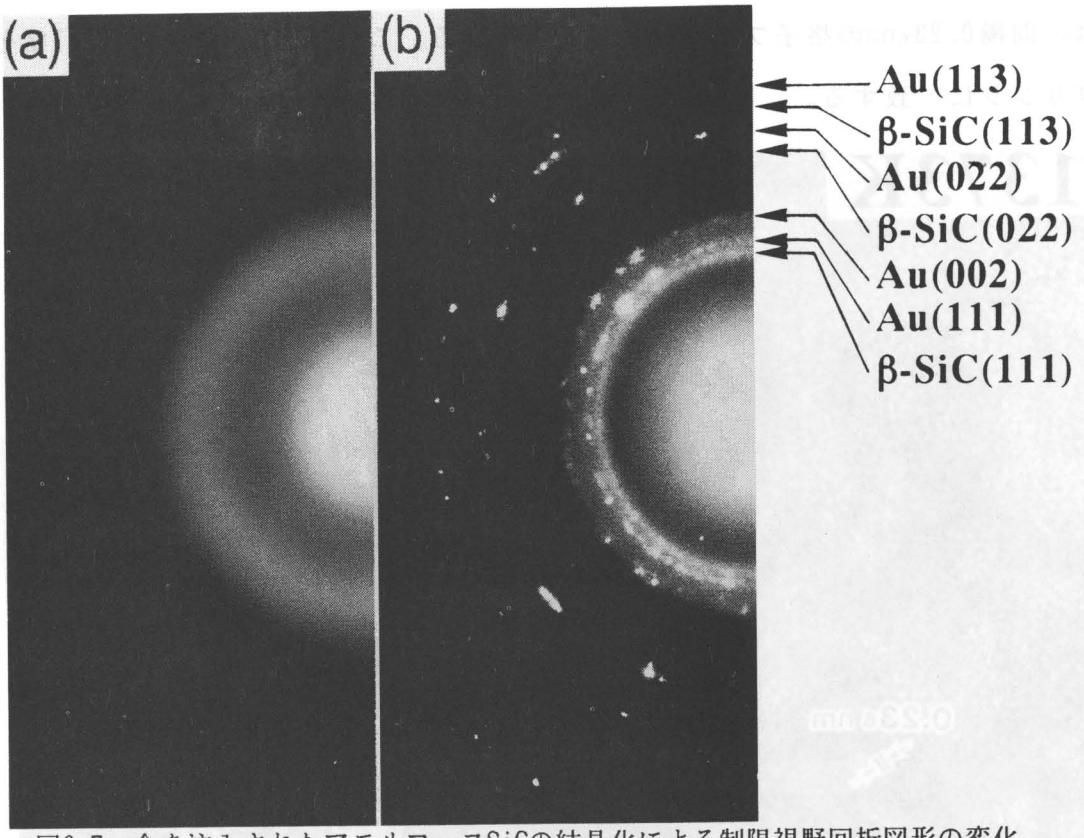

図9-7　金を注入されたアモルファスSiCの結晶化による制限視野回折図形の変化
(a)は図9-2(c')の拡大した制限視野回折図形を示す。
(b)は図9-6の領域を含んだ領域から得た制限視野回折図形とその指数を示す。

9.4節　考察

本研究では、まずはじめに、超高圧電顕法により金の注入過程を連続観察した。その結果、電子照射により、まず基板のα-SiCがアモルファス化し、ついで、引き続く照射により、このアモルファスSiC中に金が強制的に注入されることが明らかになった。これは、著者らの以前の観察結果[7]と一致している。

著者らの研究グループは、これまでに、アモルファスSiCに注入された金はシリコンと優先的に結びつき、金－シリコンの新しい結合状態を形成していることを明らかにしている[7]。これは、シリコンの価電子状態をオージェ電子分光

法によって解析して得た知見であり、必ずしも、アモルファスSiC中の金（微）結晶の存在を否定するものではなかった。しかし、今回、金を注入されたままのアモルファスSiCの高分解能電顕観察を行い（図9-3(b)）、金はアモルファスSiC中で結晶とはなっていないことを確かめた。このことから、金原子はアモルファス中にほぼ原子状に注入されており、隣接のシリコン原子と結合状態を形成していると考えられる。ただし、この高分解能電顕像には、金を含まないアモルファスSiCの像にはみられない濃淡が明瞭にみとめられることから、金の濃度は一定ではなく、場所的に揺らいでいると考えられる。この金の濃度揺らぎが、照射時（則ち170Kの照射時）に生じたものか、それとも高分解能観察を行うために室温にまで昇温する間に生じたものかは不明である。揺らぎの成因を明らかにする観点からも、今後、この点の解明に向けた実験を行いたいと考える。

金を注入されたアモルファスSiCの結晶化過程を高分解能電顕法によって調べた。低温側から順次等時焼鈍を施してゆくと、まず、結晶化に先立ってアモルファスSiC中の金の濃度に場所的な不均一が生じることが分かった。この不均一化は、室温にまで昇温されただけの状態において既にみられる金濃度の揺らぎが強調される様式で生じる。このような組織がみられる典型的な温度は1023Kである。後述のように結晶化が完了するのは1373Kであるので、それより300K以上低い温度ですでに金がアモルファスSiC中を移動していることになる。これはアモルファスSiC中の不純物拡散を考える上で貴重なデータになるものと考えられる。

1173Kまで加熱すると、金の濃度揺らぎは一層成長すると共に、金低濃度領域にβ-SiCの微結晶が析出する。金高濃度領域はアモルファス状態を保つ。以前、乾ら[8]はα-SiCを電子照射して得られるアモルファスは、1148±25Kでβ-SiCに結晶化することを報告している。β-SiCの微結晶が1173Kへの加熱によって現れる今回の観察はこの報告と一致する。

さらに、1373Kまで加熱すると、アモルファスの領域は消滅し、fccの金微結晶とβ-SiCの2相混合組織となって結晶化が完了する。金高濃度領域の結晶化が

遅れる原因は、以前に報告した金－シリコン間に形成される準安定な結合状態の存在[7]によるものと考えられる。則ち、アモルファス構造中に形成される金－シリコン間の結合のネットワークにより、アモルファスが安定化されるためと考えられる。

結晶化によって現れる相が3Cの構造のβ-SiCである理由は、常圧下のSiCの平衡相は1873K以下ではβ-SiCであることによるものと考えられる。

9.5節　結言

金を注入されたアモルファスSiCに等時焼鈍を施して、その結晶化過程を高分解能電顕法によって調べた。結果は以下のように要約される。

(1)金を強制注入されたアモルファスSiC中には金の濃度揺らぎが存在する。しかし、金の結晶はみとめられない。このことから、金はアモルファスSiC中にほぼ原子状に注入されていると考えられる。

(2)金を注入されたアモルファスSiCを焼鈍すると、まず、結晶化に先だって、金の濃度揺らぎが成長する。

(3)1173Kまで加熱すると、金低濃度領域にβ-SiC微結晶が現われる。金高濃度領域はアモルファス状態に保たれる。

(4)1373Kまで加熱すると、アモルファスの領域は消滅し、fccの金微結晶とβ-SiC微結晶の2相混合組織となって結晶化が完了する。

(5)金高濃度領域の結晶化が遅れるのは、金－シリコン間に形成される結合のネットワークによりアモルファス構造が安定化されるためと考えられる。

参考文献（第9章）

1) D.E. Luzzi, H. Mori and H. Fujita, Scr. metall. 18, 957(1984)

2) H. Fujita, In Situ Experiments with HVEM, Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University, 1(1985)

3) N. Sumida and H. Fujita, In Situ Experiments with HVEM, Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University, 477(1985)

4) H. Fujita and N. Sumida, U.S. Patent #4668527(1987)

5) H. Mori and H. Fujita, U.S. Patent #4670291 (1987)

6) H. Fujita and H. Mori, Proc. JIMIS-5, Suppl. Trans. JIM, 29, 274 (1988)

7) H. Mori, H.Yasuda, T.Sakata and H. Fujita, Radiation Effects and Defects in Solids, 124, 51(1992)

8) H. Inui, H. Mori and H. Fujita, Phil. Mag. B, 61, 107(1990)

第10章　白金を注入されたアモルファスSiCの結晶化

10.1節　緒言

本章では、白金を注入されたアモルファスSiCの結晶化を電子顕微鏡法（以下電子顕微鏡を電顕）で調べた。研究のポイントは次の2点である。前章で、金を注入されたアモルファスSiCの場合、金高濃度領域の結晶化は約200K高温側へずれることが明らかになった。これはシリコンと安定な結合を作る金の存在によるものと考えられる。このような考え方が妥当であれば、やはりシリコンと安定な結合を作る白金の場合にもアモルファスの安定化が予測される。（金ーシリコン系化合物の生成熱；約-40KJ/モル原子[1]、白金ーシリコン系化合物の生成熱；約-60KJ/モル原子[2]）この確認がポイントの一つである。いま一つのポイントは、白金の析出過程である。

なお、白金の注入過程自身についても、結晶化前の初期条件を明らかにする上で必要と考えられる範囲で記述した。

10.2節　試料および実験方法

9.2節に述べたのと同様な手順によって、白金(標的原子)/α-SiC(基板)複合試料を作製した。

電子照射は、日立HU-3000型超高圧電顕を用いて行った。照射温度は170Kとし、2MeV電子を白金層側から照射することによって白金を注入した。用いた電子ビームの強度分布は図9-1(b)に示すものと同一である。

このようにして得られた白金を注入されたアモルファスSiCの結晶化過程を調べるために、1.5×10^{-5}Pa以上の真空度に保たれた焼鈍炉で等時焼鈍実験を行った。加熱に伴う微細構造の変化は、超高圧電顕法ならびに高分解能電顕法により調べた。高分解能観察は日立HU-9000型高分解能電顕を用いて、加速電圧300 kV(Cs=0.9mm)にて行った。

10.3節　実験結果

10.3.1項　超高圧電顕による注入過程の連続観察

図10-1は超高圧電顕により白金の注入過程をその場観察した結果を示す。図10-1(a)～(c)はそれぞれ照射前,1800秒,5400秒照射後の明視野像であり、(a')～(c')はそれらに対応した制限視野回折図形である。図10-1(c)中の白い破線の円は制限視野領域の大きさを表す。また図10-1(a)～(c)中の矢印は同一箇所を指すマーカーである。図10-1(a)の明視野像にはα-SiCの結晶性を示す等傾角消衰縞（ベンドコンター）と白金の微細な島状粒子がみられる。これに対応する図10-1(a')の制限視野回折図形には[0001]ネットパターンとfcc結晶である白金のデバイシュラーリングが重畳して現れている。電子照射を始めると、最初の

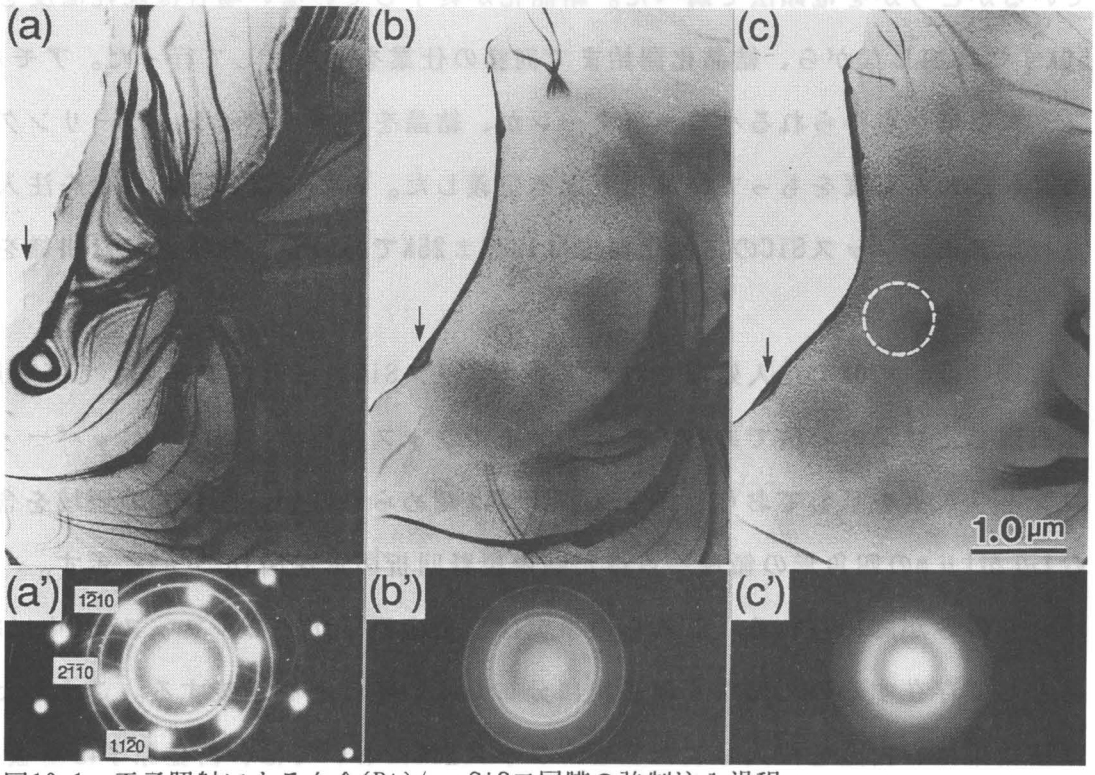

図10-1　電子照射による白金(Pt)/α-SiC二層膜の強制注入過程
(a)～(c)はそれぞれ照射前,1.8ks,5.4ks照射後の明視野像で、(a')～(c')はそれらに対応した制限視野回折図形を示す。照射条件は2MV,170K,1×10^{24}e/m^{2}s

約180秒の照射で基板のα-SiCがアモルファス化する。1800秒まで照射した後にも白金の微細な島状粒子のコントラストは存在する（図10-1(b)参照）。それに対応する制限視野回折図形（図10-1(b')）には、アモルファスのハローとfcc結晶の白金のデバイシュラーリングが現れている。このことから、白金の注入は起こっているとしても未だ一部分であることが判る。5400秒照射後の明視野像（図10-1(c)）をみると、照射の中心領域では白金の島状粒子のコントラストが消失している。また白い破線で示した領域から得られた制限視野回折図形（図10-1(c')）にはハローのみがみられる。こうした結果は、5400秒までの照射によって白金がアモルファスSiC中へ注入されたことを示唆している。

10.3.2項　白金を注入されたアモルファスSiCの結晶化

白金を注入されたアモルファスSiCを最初に973Kで300秒間焼鈍し、結晶化しているかどうかを電顕法で調べた。結晶化が終了していない場合は焼鈍温度を50Kずつ増加しながら、結晶化開始まで同様の仕業を繰り返して行った。アモルファス領域から得られるハローパターンが、結晶を表すデバイシュラーリングに置き換わる温度をもって結晶化温度と定義した。これによれば、白金を注入されたアモルファスSiCの結晶化温度は1348±25Kであった。観察された組織を以下に示す。

図10-2は、170Kで注入処理されたアモルファスSiCを室温まで昇温して高分解能観察した結果の一例である。全体がアモルファス特有のソルト・ペッパー・コントラストを呈しており、格子フリンジは認められない。図10-2の領域を含む1辺が1μmの四角形の領域から得た制限視野回折図形を図10-3(a)に示す。ハローのみが認められる。これらの事実は、白金原子がアモルファスSiC中に結晶として存在するのではなく原子状に分布していることを示唆する。こうした観察結果は、白金を注入されたアモルファスSiCにおいては、白金原子は基板構成原子の一つであるシリコンと新しい結合状態を形成することを明らかにした以前の結果[3)]と一致する。図10-2を第9章の図9-3(b)と比較すると明らかなように、白金を含むアモルファスSiCの像には、第3元素を含まないアモルファス

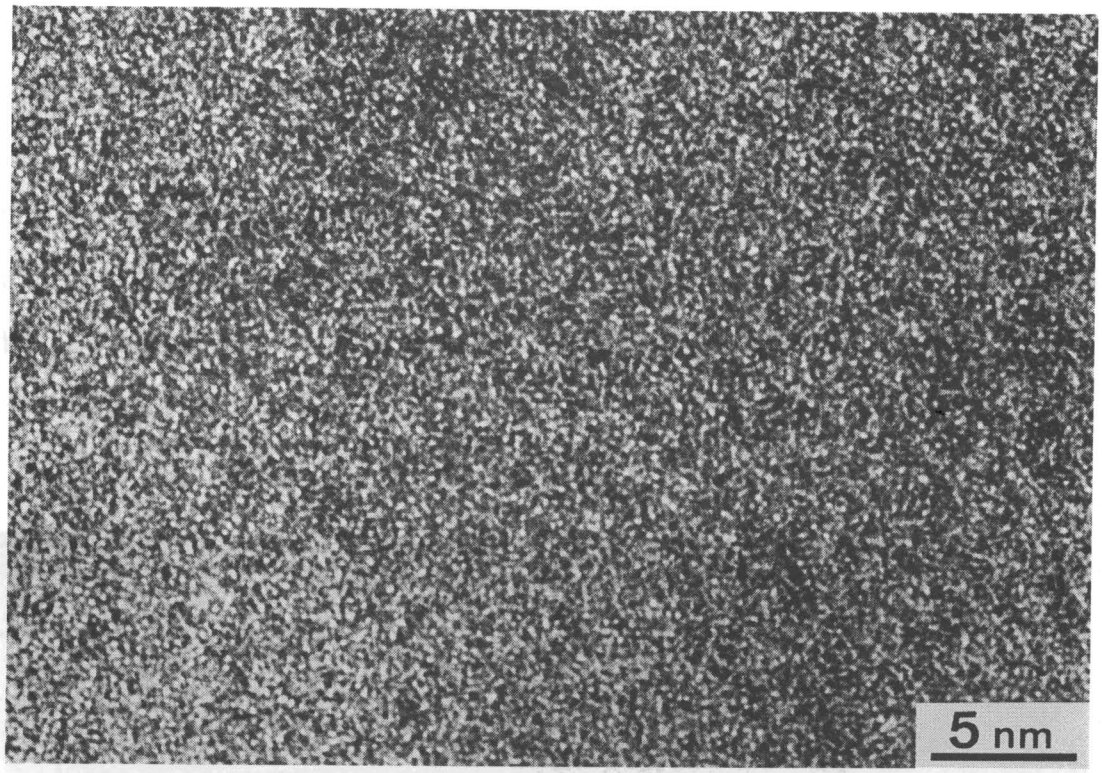

図10-2　白金を注入されたアモルファスSiCの高分解能観察

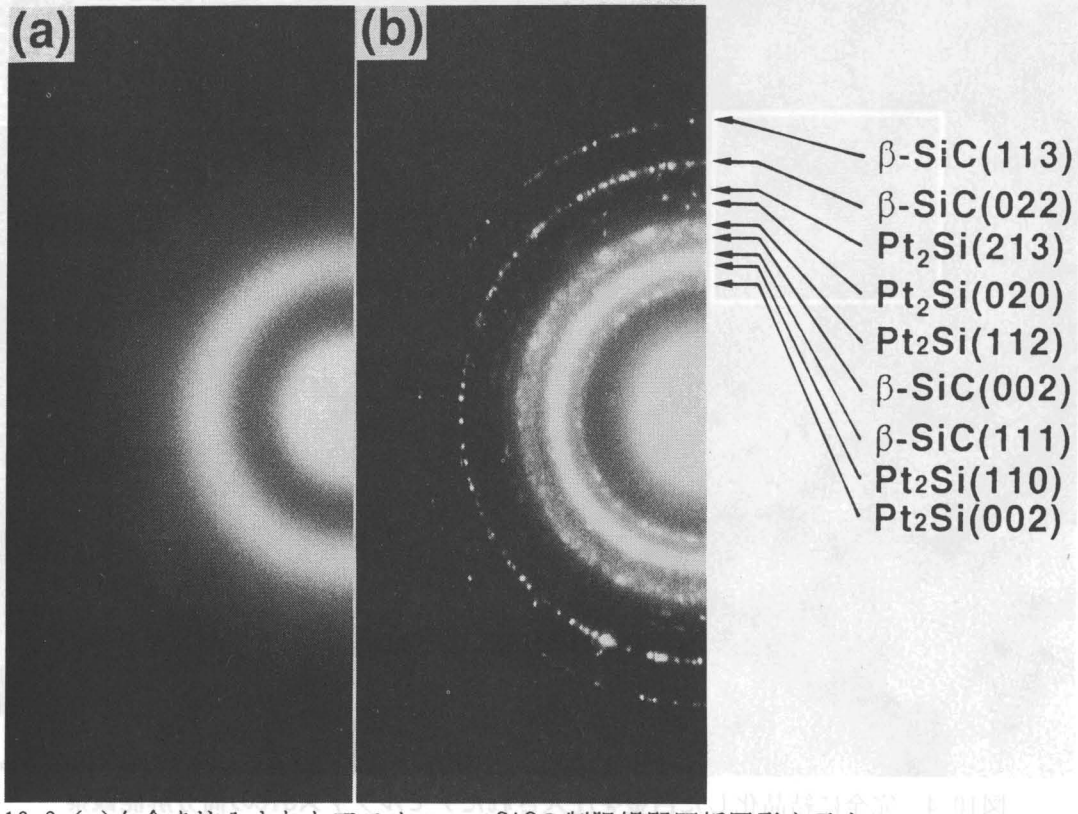

図10-3 (a)白金を注入されたアモルファスSiCの制限視野回折図形を示す、
(b)完全に結晶化した白金を注入されたアモルファスSiCの制限視野回折図形を示す。

SiCにそれには見られない濃淡が存在する。このことから、第9章に述べた金の場合と同様、白金の場合にもその濃度は空間的に一様ではなく、揺らぎが存在するものと考えられる。

図10-4は1373K,300秒間の焼鈍を行った後に得られた高分解能像である。この領域を含む一辺が約1μmの四角形の領域から得た制限視野回折図形を図10-3(b)に示す。図10-3(a)の回折図形と比較すると判るように、ハローは消滅し、それに替って結晶を表すデバイシュラーリングが現れている。このデバイシュラー

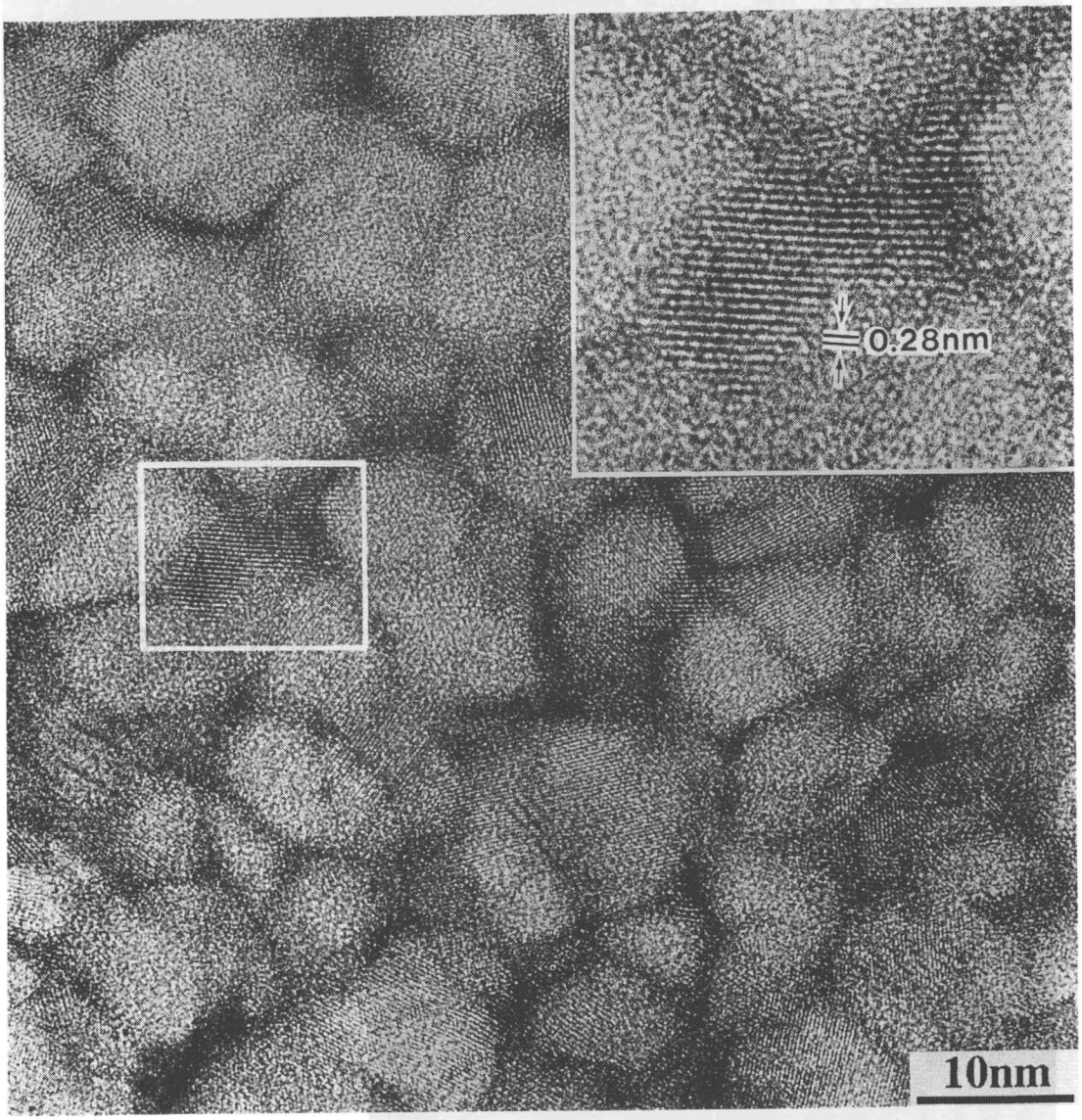

図10-4　完全に結晶化した白金を注入されたアモルファスSiCの高分解能観察
右上図は白枠で囲まれた領域を拡大したものである。

リングは、図10-3(b)の右半分に示すように、全てβ-SiCならびにPt_2Siのそれとして指数付けができる。このことから、白金を注入されたアモルファスSiCは1348±25Kにおいて結晶化し、β-SiCとPt_2Siの2相組織になると結論される。図10-4の高分解能像にある格子フリンジを解析すると、幾らか明るく見える領域はβ-SiCの結晶に対応し、その間にある暗い領域がPt_2Siに対応することが判った。図10-4の右上部の挿入写真は、そのような解析の例として白線で囲まれた領域を拡大したものである。ここに見られる格子フリンジの間隔は0.28nmであり、これはPt_2Siの(110)面間隔に一致する。図10-5は図10-4に示された領域より少し厚い領域から得られたステレオ写真である。これから判るように、Pt_2Siは約10nmサイズであるβ-SiCの結晶粒界に沿って存在している。

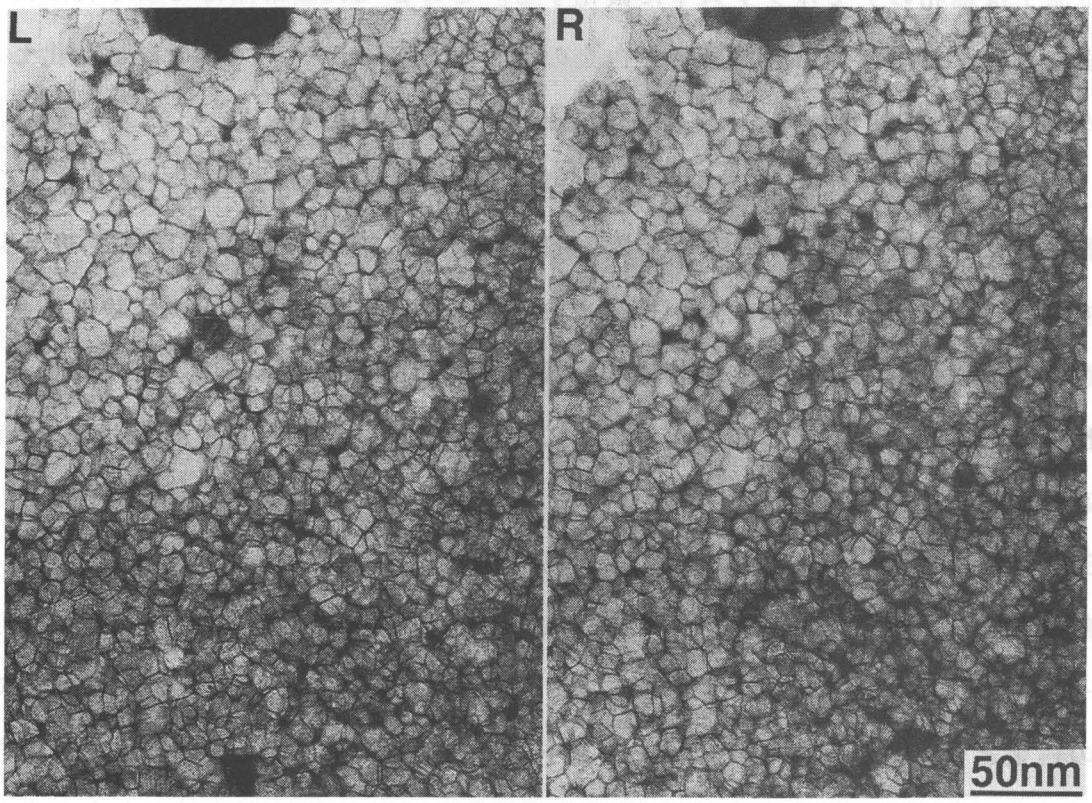

図10-5　完全に結晶化した白金を注入されたアモルファスSiCのステレオ観察

10.4節　考察

白金を注入されたアモルファスSiCの結晶化温度は、上述のように、1348±25Kであった。9.4節で記したように、第3元素を含まないアモルファスSiCの結晶化温度は1148±25K[5]である。したがって、第9章に述べた金の場合と同様に、白金が含まれる場合にもアモルファスの安定化が生じたと考えられる。則ち、アモルファス構造中に形成される白金ーシリコン間の結合のネットワークにより、アモルファスが安定化されると考えられる。

図10-5のステレオ写真に示すβ-SiCとPt_2Siの三次元的配列に基づいて考えると、結晶化の過程は次のようであろうと思われる。加熱してゆくとまずβ-SiCの結晶が核形成される。この微結晶は、焼鈍の進行と共に成長する。この成長に伴って、β-SiC微結晶からは固溶度のない白金原子が連続的に放出され、白金原子は地相のアモルファス中に濃化する。このβ-SiC微結晶はおよそ10nmにまで成長する。焼鈍の最終段階で白金の富化したアモルファス領域が結晶化し、β-SiCとPt_2Siに分かれる。これで結晶化は完了する。

多数の白金シリサイドの中で何故Pt_2Si相が出現するのかを次に考察する。これまでに、遷移金属とシリコンの2元系反応拡散対に対しては、界面に最初出現する結晶相を予言する経験則が提案されている[4]。このWalserらの経験則によれば、界面に最初に出現する相は、当該状態図の最も低い共晶に隣接する化合物のうち融点の高い方の相である[4]。この経験則に従うと、白金ーシリコン2元系で最初に出現する相はPt_2Siとなる。この相が実際に最初に現れることはPt-Si反応拡散対の実験でも確認されている[4]。ところで、白金シリサイドの生成熱はおよそ-60KJ/モル原子[2]であり、この値はSiCのそれ（およそ-34KJ/モル原子[6]）に比べて相当に大きい。そこで、もし、白金を含むアモルファスSiC中での白金とシリコン間の相互作用を白金ーシリコン2元系におけるそれで近似できるとすると、今回観察されたPt_2Siの出現はWalserらの経験則に従ったものとして理解できる。

結晶化によるPt_2Siの出現は、一方で炭素が過剰となることを意味している。この過剰炭素の存在形態に関する実験的な情報は、現在のところ何もない。

10.5節　結言

白金を注入されたアモルファスSiCの結晶化挙動を超高圧電顕法と高分解能法を用いて調べた。得られた結果をまとめると以下のとおりである。

(1) 電子照射により白金原子はアモルファスSiC中へほぼ原子状に注入されると考えられる。

(2) 白金が注入されたアモルファスSiCは1348±25Kの温度で、β-SiCとPt_2Siの2相に結晶化する。

(3) Pt_2Siは10nmサイズのβ-SiC結晶の粒界に沿って形成される。

参考文献（第10章）

1) A.R. Miedema, F.R. de Boer and R. Boom, Calphad, 1, 341(1977)

2) F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M Mattens, A.R. Miedema and Niessen, Cohesion in Metals, 1, 631(1988)

3) H. Yasuda T. Sakata and H. Mori, Ultramicroscopy, 39, 321(1991)

4) R.M. Walser and R.W. Bene, Appl. Phys. Lett., 28, 624(1976)

5) H. Inui, H. Mori and H. Fujita, Phil. Mag. B, 61, 107(1990)

6) O. Kubaschewski and C.B. Alcock, Metallurgical thermochemistry, Oxford, Pergamon Press (1979)

第11章　総括

本研究は、超高圧電子顕微鏡内電子照射の研究手法を用いて、①電子照射によって誘起される結晶のアモルファス化の普遍性を明らかにすると共に、その支配因子を考察する、②得られるアモルファスの高分解能電子顕微鏡観察を行い、原子的な尺度での構造を明らかにする、③得られるアモルファスの熱的安定性を明らかにする、以上のことを目的として行ったものである。

本研究の結果明らかになった事項を要約すると以下の通りである。

(1)系統的に選んだ一連の遷移金属硼化物を用いて、電子照射誘起アモルファス化の有無を調べた結果、次のことが明らかになった。

(a) Ni-B二元系の平衡固相（常圧下）は純Ni、Ni_3B、Ni_2B、o-Ni_4B_3、m-Ni_4B_3、および純Bの6種類である。この中で、Ni_2Bとo-Ni_4B_3はアモルファス化するが、m-Ni_4B_3とNiB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われるものの、完全なアモルファス化は生じない。Ni_3Bならびに純物質のニッケルと硼素は結晶を保つ。

(b) Co-B二元系の平衡固相（常圧下）は純Co、Co_3B、Co_2B、CoBおよび純Bの5種類である。この中で、Co_3BとCo_2Bはアモルファス化するが、CoBと純物質のコバルトおよび硼素は結晶を保つ。

(c) Mn-B系のMn_4BとMn_2B、Fe-B系のFe_3BとFe_2B、Ta-B系のTa_2BとTaB_2の合計6種類の化合物のアモルファス化能を調べた。この中でMn_4B、Fe_3B、Fe_2BならびにTa_2Bはアモルファス化するが、Mn_2BおよびTaB_2は結晶を保つ。

(d) これらの観察から、電子照射によるアモルファス化は従来知られていた例のように金属元素同士から成る金属間化合物だけでみられるものではなく、遷移金属硼化物においても高い頻度で観察される普遍性の高い現象である。

(e) (a)～(c)に述べた14種類の遷移金属硼化物におけるアモルファス化傾向は、従来イオン照射下でのアモルファス化傾向に対して提唱されて

いる判断基準では整理できず、むしろ当該化合物の平衡状態図上での位置と強い相関をもつ。則ち、液相が深い谷を形作る組成範囲に位置し、液体急冷法によってもアモルファスが得られる組成に位置する化合物は電子照射下でもアモルファス化するが、そのような組成範囲をはずれる化合物は結晶を保つ。このような相関は、これまでに、遷移金属同士の化合物や遷移金属アルミナイドでも確認されていることから、アモルファス形成能を決定する本質的な要因と直接関係するものと考えられる。

(2)Co_3B化合物を用いて、電子照射によって誘起される結晶－アモルファス(C-A)遷移ならびにアモルファス－結晶(A-C)遷移を統一的に調べた。その結果次の点が明らかになった。

(a) それより高温ではC-A遷移の生じない臨界温度Tc(C-A)が存在する。Tc(C-A)は160Kである。また、それより低温ではA-C遷移の生じない臨界温度Tc(A-C)が存在する。Tc(A-C)は310Kである。アモルファス$Co_{75}B_{25}$の熱的結晶化温度は725Kである。

(b) 照射下における$Co_{75}B_{25}$合金の安定性は上述の２つの臨界温度を境界とする３つの温度領域にわけて考えると合理的である。Tc(C-A)以下では結晶はアモルファス化し、アモルファスはアモルファスの状態を保つ。則ちアモルファスが安定な温度領域である。Tc(C-A)とTc(A-C)の間では、アモルファスはアモルファスの状態を保ち、結晶は結晶の状態を保つ。Tc(A-C)以上では、アモルファスは結晶化し、結晶は結晶の状態を保つ。則ち結晶が安定な温度領域である。(この領域の上限は熱的結晶化温度725Kと考えるのが妥当である)

(3)ボロンカーバイドにおける電子照射誘起アモルファス化を高分解能電顕法で調べた結果、次のことが明らかとなった。

(a) 電子照射するとまず結晶中に局所的なアモルファス領域が形成される。

(b) 照射量を増すと、そのようなアモルファス領域の体積分率が増大し、アモルファス地相中に島状の結晶領域が分散した状態が得られる。

(c) その後、最終的に、照射領域全体がアモルファスとなる。

(d) このアモルファス中には微結晶と同定される領域は認められない。

(4)電子照射によって形成されるアモルファスNiTiの熱的安定性、則ち結晶化挙動を調べた結果、次のことが明らかになった。

(a) 照射領域の中央部に形成されるアモルファスの高分解能像は無秩序な粒状コントラストを呈するのみであり、微結晶の存在は認められない。この結果は、非金属結晶の例として取り上げたボロンカーバイドの結果と一致している。

(b) アモルファスと結晶の不明瞭な幅広い境界は、アモルファスとアモルファス化されずに残留する結晶を含む領域である。加熱すると、この境界領域がまず結晶化して、まわりの結晶と一体化する。これに伴い、アモルファスと結晶との境界は急峻となる。

(c) さらに加熱すると、急峻な境界近傍のアモルファス領域内に元の結晶方位に近い方位をもつ10nmオーダーの結晶が現われて、これらがアモルファス領域に向かって成長する。

(d) 充分成長した結晶には明瞭な粒界が存在するが、その結晶方位差は高々数度である。

(e) アモルファス領域の中央部における微結晶の核形成は困難である。

(5)β-SiCを電子照射して得られるアモルファスSiCの熱的結晶化を調べた結果、次の点が明らかになった。

(a) 電子照射によって得られるアモルファスSiCの結晶化温度は1233±10Kである。則ち、この温度で、アモルファスの地相中に元の結晶方位とは全く異なる方位を有する直径数nm～十数nmのβ-SiC微結晶が現われる。

(b) 核形成後100nmのオーダーまで成長した結晶の内部には高密度の積層欠陥が存在する。

(6)金を注入されたアモルファスSiCの結晶化過程を調べた結果、次のことが明らかになった。

(a) 金を注入されたアモルファスSiC中には金の濃度揺らぎが存在する。しかし、金の結晶は認められない。このことから、金はアモルファスSiC中にほぼ原子状に注入されていると考えられる。

(b) 金を注入されたアモルファスSiCを焼鈍すると、まず、結晶化に先だって、金の濃度揺らぎが成長する。

(c) 1173Kまで加熱すると、金低濃度領域にβ-SiC微結晶が現われる。金高濃度領域はアモルファス状態に保たれる。

(d) 1373Kまで加熱すると、アモルファスの領域は消滅し、fccの金微結晶とβ-SiC微結晶の2相混合組織となって結晶化が完了する。

(e) 金高濃度領域の結晶化が遅れるのは、金－シリコン間に形成される結合のネットワークによりアモルファス構造が安定化されるためと考えられる。

(7)白金を注入されたアモルファスSiCの結晶化挙動を調べて次の所見を得た。

(a) 白金を注入されたアモルファスSiC中には白金の濃度揺らぎが存在する。白金原子はアモルファスSiC中へほぼ原子状に注入されていると考えられる。

(b) 白金を注入されたアモルファスSiCは1348±25Kの温度で、β-SiCとPt_2Siの2相に結晶化する。

(c) Pt_2Siは10nmサイズのβ-SiC結晶の粒界に沿って形成される。

本研究に関係する発表論文

(1) Dynamic Study of Stacking Fault Tetrahedra Induced by Electron Irradiation in Copper Crystals

H. Fujita, T.Sakata and H. Fukuyo

Jpn. J. Appl. Phys. 21, L235-36(1982).

(2) ニッケル硼化物の電子照射誘起アモルファス化

坂田孝夫、森博太郎、藤田廣志

日本セラミックス協会学術論文誌、97, 295-301(1989)

Electron Irradiation Induced Amorphization of Nickel Borides

J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed., 97, 289-94(1989).

(3) 電子照射によるコバルト硼化物のアモルファス化

坂田孝夫、森博太郎、藤田廣志

日本セラミックス協会学術論文誌、97, 1379-85(1989)

Crystalline to Amorphous Transition of Cobalt Borides under Electron Irradiation

J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed., 97, 1382-88(1989).

(4) High-Resolution Electron Microscope Studies of Irradiation Induced Crystalline-to-Amorphous Transition in Boron Carbide

H. Mori, T. Sakata, H. Fujita and H. Inui

Phil. Mag. Lett., 61, 49-53(1990)

(5) 電子線照射により非晶質化したNiTi合金の結晶化過程

坂田孝夫、角田直人、藤田廣志

日本金属学会誌、54, 495-501(1990)

(6) 高エネルギー電子照射によるβ-SiC単結晶のアモルファス化と結晶化

坂田孝夫、森博太郎、藤田廣志、鈴木彰

日本金属学会誌、54, 955-61(1990)

(7) Electron Irradiation Induced Crystalline Amorphous Transition in a $Co_{75}B_{25}$ Alloy

T. Sakata, H. Mori and H. Fujita

Acta Met., 39, 817-27(1991)

(8) Structure and Valence Electron Analysis of Electron Irradiation Induced Foreign Atom Implantation by a Combination of UHVEM and AES.

H. Yasuda, T. Sakata and H. Mori

Ultramicroscopy, 39, 321-28(1991)

(9) Electron-Irradiation-Induced Gold Atom Implantation into Silicon Carbide

H. Mori, H. Yasuda, T. Sakata and H. Fujita

Radiation Effects and Defects in Solids, 124, 51-59(1992)

(10) Bond Formation in Hafnium Atom Implantation Induced by High Energy Electron Irradiation

H. Yasuda, H. Mori, T. Sakata, M. Naka and H. Fujita

Phil. Mag. B, 65, 1001-09(1992)

(11) Crystallization of Platinum-Implanted Amorphous SiC

T. Sakata, H. Mori, H. Yasuda and H. Fujita

J. Electron Microscopy, 41, 186-190(1992)

(12) Electron-Irradiation-Induced Crystalline-to-Amorphous Transition in Transition Metal Borides

H. Mori and T. Sakata

Journal of Alloys and Compounds, 194, 381-87(1993)

(13) Implantation and Migration of Gold Atoms in Silicon Induced by MeV Electron Irradiation

H. Mori, T. Sakata, M. Maeda and H. Yasuda

Defect and Diffusion Forum, 95-98, 973-76(1993)

(14) Implantation of Gold Atoms into Silicon by MeV Electron Irradiation
H. Mori, T. Sakata, M. Komatsu and H. Yasuda
Microscopy, Microanalysis, Microstructures 4(1993)

(15) 電子照射によるSiO_2中への異種原子強制注入
前田将克、森博太郎、坂田孝夫、保田英洋
日本金属学会誌、掲載決定

(16) High Resolution Electron Microscopy Study on Crystallization of Gold-Implanted Amorphous SiC
H. Mori and T. Sakata
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, submitted for publication

(17) Effect of MeV Electron Irradiation on Gold Atom Implantation into Silicon Carbide and Silicon Nitride
H. Mori, T. Sakata, H. Yasuda and M. Maeda
Journal of Vacuum Science and Technology B, submitted

参考文献

(18) HREM Study of Electron Irradiation-Induced Amorphous Phase in NiTi Alloy
T. Sakata, H. Fujita and N. Sumida
Proc. XIth Int. Cong. on Electron Microscopy, Kyoto, 1545-46 (1986)

(19) Crystallisation of Electron-Irradiation-Induced Amorphous Phase in NiTi Alloy
T. Sakata, H. Fujita and N. Sumida
EMAG 87(Conf. Ser. No.90, IOP), 171-74(1987)

(20) Electron Irradiation Induced Crystalline to Amorphous Transition in Quartz Single Crystals

H. Inui, H. Mori, T. Sakata and H. Fujita

J. Non-Cryst. Solids., 116, 1-15(1990)

(21) High-Resolution Electron Microscopy Study of Electron-Irradiation-Induced Crystalline-to-Amorphous Transition in α-SiC Single Crystals

H. Inui, H. Mori and T. Sakata

Phil. Mag. B, 62, 737-48(1992)

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文を纏めるにあたり、終始懇切な御指導ならびに御鞭撻を賜りました大阪大学工学部教授 山根壽己先生に心から御礼申し上げます。

本論文の作成にあたり、有益な御教示、御助言を賜りました大阪大学工学部教授 佐分利敏雄先生、大阪大学工学部教授 山本雅彦先生ならびに産業科学研究所教授 川合知二先生に深く感謝の意を表します。

本研究の計画、遂行にあたり、終始適切な御指導と有益な御討論を戴きました大阪大学超高圧電子顕微鏡センター助教授 森博太郎先生、大阪大学工学部助教授 角田直人先生に厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、御協力を賜りました大阪大学超高圧電子顕微鏡センター技官 吉田清和氏、小松正雄氏ならびに大阪大学工学部助手 保田英洋氏、同技官 田口英次氏に心から御礼申し上げます。