The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	高エネルギー電子照射による金属結晶のアモルフォス化
Author(s)	森, 博太郎; 藤田, 広志
Citation	大阪大学低温センターだより. 1989, 65, p. 1-4
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/12554
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

研究ノート

高エネルギー電子照射による金属結晶のアモルファス化

超高圧電顕センター　森　博太郎、藤田　広志（吹田４１３１）

1. はじめに

超高圧電子顕微鏡（以下電子顕微鏡を電顕）センターでは超高圧電顕の新しい応用分野を開拓する目的で、「超高圧電顕内電子照射を利用した非平衡相の創製」をテーマの一つに取り上げて研究を進めており、これまでに2.0 ～2.5 MeV 電子線を用いて（ｉ）金属間化合物を中心とする各種結晶のアモルファス化[1]と（ii）所要原子の固体内打ち込み（recoil implantation）[2]の２つの手法を確立した。これらの手法ではいずれの場合にも、イオンなど他の粒子線を用いる場合に比べて、①電子線の強い透過力を充分に活用できる、②電子ビームの径や位置を電磁場によって容易に制御できるので“nano” fabrication も可能である、③ビーム加熱を極めて低く抑えることができる　等の実用上の利点がある上に、非平衡相の生成プロセスをその場で電顕法によって解析できる研究上の特長があり、一つの新しい材料開発の手法となっている。本稿では（ｉ）の手法に焦点を合わせて、その成果の概略を報告する。

2. 歴史的背景

金属結晶の照射誘起アモルファス化に関する研究の歴史は比較的新しく、fission fragments を用いた Bloch や Bethune のウラン合金における研究を除くと、1970年代に行われた Walker によるU_3Siのイオン照射、HoweとRainvilleによるZr_3Alのイオン照射がその研究の源であるといえる。その後、金属結晶におけるアモルファス化の研究は主に金属間化合物を対象として進められ、NbNi，MoNi，NiTi などの化合物で次々とイオン照射によるアモルファス化が確かめられた。これらの集大成として、最近Brimhallは16種類の金属間化合物について系統的な研究を行い、その結果に基づいて、固溶度の小さい化合物ほど、すなわち状態図上で直線として表される化合物ほど、イオン照射によってアモルファス化しやすいという、solubility criterionを提案している。

一方1980年代の初頭に、MeV オーダーの高エネルギー電子の低温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、当センターの研究グループ（NiTi等において）ならびにG.E.社のグループ（Fe_3Bにおいて）によって、それぞれ独立にいずれも超高圧電顕法を用いて発見された。図１はその一例として、Zr_2Ni化合物の2 MeV電子照射によるアモルファス遷移を示したものである。照射温度は空孔が熱的には不動の160 Kとし、またフラックスは $1.1\times10^{24}\,e/m^2s$ を用いた。(a)は照射前の状態を示す明視野像と対応する電子回折図形である。また(b)および(c)はそれぞれ１分および２分間照射後の(a)と同一視野を対応する回折図形とともに示す。矢印は同一箇所を示すマーカーである。(a)～(c)に見られるように、照射の進行とともに結晶材料に特有な等傾角消衰縞が次第に消滅すると同時に回折図形はスポットからハローに変化し、この照射によって

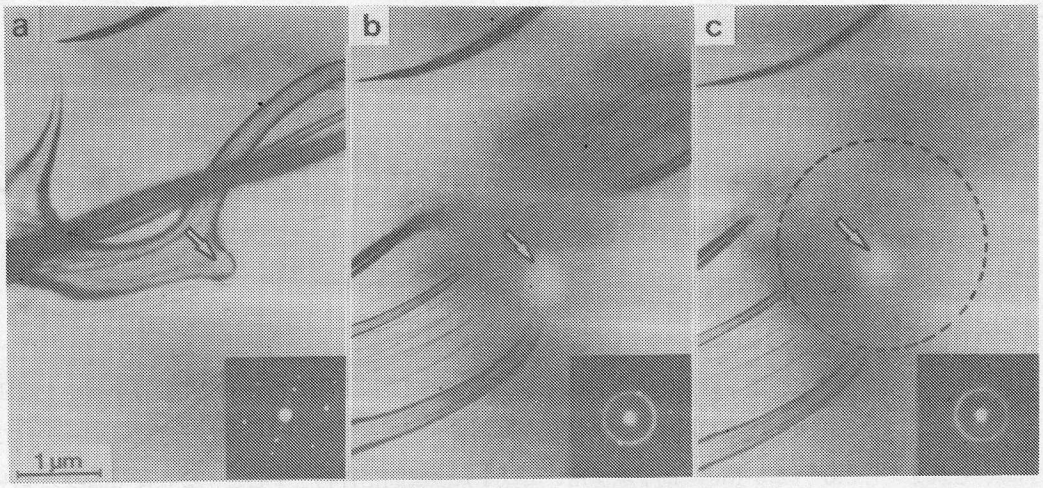

図１　金属間化合物の電子照射によるアモルファス化を示す一例。材料はC16構造のZr_2Ni、加速電圧、フラックス、照射温度はそれぞれ、200万ボルト、$1.1\times10^{24}e/m^2s$、160 K. (a)は照射前の状態を、また(b)および(c)はそれぞれ１分および２分間照射後の同一視野を示す。挿入写真は対応する電子回折図形。矢印は同一箇所を示す。

Zr_2Niが結晶からアモルファスに変化したことが判る。一般に、このような数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１個あるいは多くとも２個はじき出しをうけるのみであり、イオン照射の場合のようなカスケードは形成されない。従って、この発見は、カスケードの形成は照射誘起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して重要である。事実、この発見を契機として、照射誘起結晶－アモルファス遷移を原子的な尺度でとらえなおそうとする計算機実験が多数行われはじめている。[3] この超高圧電顕内電子照射の手法においては、上述のように導入される損傷が単純であることに加えて、①イオンあるいは中性子照射の場合とは異なり不純物の混入がない、②アモルファスの生成プロセスや得られるアモルファス自身さらにはそれと母相とのつながり具合などを直接その場で種々の電顕法を駆使して解析できる、などの他の手法では得難い研究上の利点がある。従って、この手法によれば照射誘起アモルファス遷移を最も単純な実験条件下で多面的に研究することができ、その解析からアモルファス形成の一般法則やさらには固体内の原子配列を支配する因子に関する情報を抽出することも可能となる。このような観点から、当センターのグループでは前述の発見以降、この手法を用いて系統的な金属結晶のアモルファス化に関する研究を行ってきた。

3.　金属間化合物のアモルファス化

これまでに、系統的に選んだ合計59個のアルミニウムと遷移金属の化合物ならびに遷移金属同士の化合物について、アモルファス化の有無（照射条件：T=160 K, E=2 MeV, $\phi\sim10^{24}e/m^2s$)を調べた。59個のうち計31個の化合物でアモルファス化が観察され、この現象が高い普遍性を持つことが明らかになった。具体的な結果は、紙面の都合で、アルミニウムと遷移金属の化合物についてのみ表１の２番目のコラムに示す。次に、どのような化合物がアモルファス化しやすいかを調べる目的で、結晶構造（３番目のコラム）、変態温度（４番目のコラム、ここで変態温度は化合物の融点あるいは包析、包晶温度を意味する）、固溶範囲（５番目のコラム）など

の因子とアモルファス化の有無との対応を調べたが、いずれも直接的な相関はみられず、このような化合物のアモルファス化傾向はこれまでにイオン照射の結果に基づいて提案されている諸々のcriteriaでは整理できないことが判った。ところで、アモルファス金属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合金の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。これを参考にして、金属間化合物の照射誘起アモルファス化傾向を状態図の上で検討した一例を図2に示す。この図に示すように、Al－V 2元系にはAl側から順に$Al_{10}V$, $Al_{45}V_7$, $Al_{23}V_4$, Al_3V, Al_8V_5の計5個の化合物が存在するが、このうち前の3者はアモルファス化する（○印で表示）のに対して、後の2者は結晶を保つ（×印で表示）。これらのアモルファス化する3個の化合物はいずれも、Vの融点からAlの融点に向かって大きく低下する液相線が形作る液相の深い谷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準結晶やアモルファスが形成される組成範囲(LQ)とほぼ一致している。同様の相関は調べたアルミニウム－遷移金属の2元系および遷移金属同士の2元系のすべてにおいて認められる。すなわち、一連の実験から、金属間化合物の照射下におけるアモルファス化傾向は当該化合物の状態図上での位置と密接に関連しており、液相の深い谷近傍に位置する化合物ほど強

表1　各種の金属間化合物における電子照射誘起アモルファス化の有無。

Compound	C→A transition	Crystal structure or Crystal system	Transformation temp. (K)	Composition phase field(at%)
Al_3Ti	no	DO_{22}	1613	1
$Al_{10}V$	yes	cubic	943	1
$Al_{45}V_7$	yes	monoclinic	961	0
$Al_{23}V_4$	yes	monoclinic	1009	0
Al_3V	no	DO_{22}	1633	0
Al_8V_5	no	cubic	1943	1
Al_7Cr	yes	monoclinic	1063	1
Al_5Cr	yes	monoclinic	1213	2
Al_4Cr	yes	monoclinic	1303	1
Al_9Cr_4	no	cubic	1443	3
Al_8Cr_5	no	rhombohedral	1398	4
Al_6Mn	yes	D2h	983	0
Al_4Mn	yes	orthorhombic	1303	1
Al_3Mn	no	orthorhombic	1275	3
$Al_{11}Mn_4$	no	triclinic	1168	0
AlMn (γ_2)	no	hexagonal	1261	15
Al_3Fe	yes	monoclinic	1433	1.5
Al_5Fe_2	no	orthorhombic	1444	2
Al_2Fe	no	triclinic	1426	1
Al_9Co_2	yes	monoclinic	1216	0
Al_5Co_2	no	$D8_{11}$	1443	1
Al_3Ni	no	DO_{20}	1127	0
Al_3Ni_2	no	$D5_{13}$	1406	4.5
AlNi	no	B2	1911	13
$AlNi_3$	no	$L1_2$	1668	4
Al_2Cu	no	C16	1137	1
AlCu (η_2)	no	orthorhombic	833	1
Al_3Zr	no	DO_{23}	1853	0
Al_2Zr	yes	C14	1918	0
Al_3Zr_2	yes	orthorhombic	1868	0
AlZr	yes	Bf	1523	0
Al_4Zr_5	yes	hexagonal	1800	0
Al_3Zr_4	yes	hexagonal	1300	0
Al_2Zr_3	yes	tetragonal	1753	0
$AlZr_2$	yes	C16	1523	0
$AlZr_3$	no	$L1_2$	1248	0
$Al_{12}Mo$	no	cubic	979	0
Al_8Mo_3	no	monoclinic	1843	1
$Al_{12}W$	no	cubic	970	0
Al_2Au	no	C1	1333	0

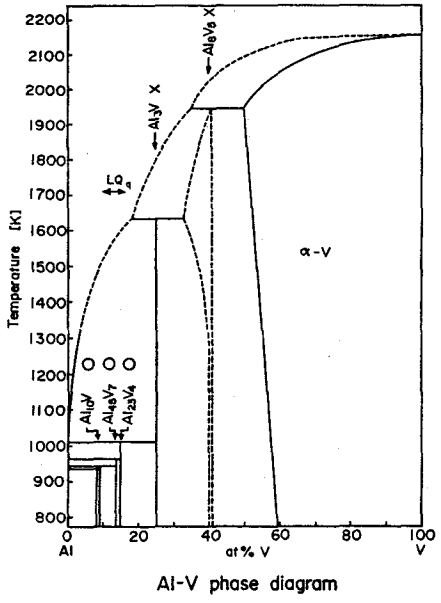

図2　Al－V 2元系状態図と中間相のアモルファス化傾向。

いアモルファス化傾向を持つことが明らかになった。こうした観察結果は、金属間化合物の照射誘起アモルファス化能は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、それぞれの構成原子の間にどれほど多様な配位が許されるかという、いわば構造化学的な因子によって支配されていることを示している。

最近、当センターの研究グループでは研究対象を金属結晶から半導体やセラミックスにまで広げつつあるが、今日までに得られている結果に対してはいずれも上述の整理が可能である。[4] これらの広範なデータに基づいて結晶のアモルファス化に対する一般法則を確立したいと考えている。

参考文献

1) H. Mori and H. Fujita, *Proc. Int. Symp. on Non-equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys*, 1988, p.93.

2) H. Fujita and H. Mori, *ibid*, p.37.

3) 例えば、Y. Limoge *et al.*, J. Non-Cryst. Solids **99** (1988) 75.

4) H. Inui, H. Mori and H. Fujita, Acta Met., **37** (1989) in press.