HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | 水素・重水素イオン注入によるAlの組織変化 |
| Author(s) | 木下, 博嗣; 高橋, 平七郎 |
| Citation | 北海道大學工學部研究報告, 162, 109-116 |
| Issue Date | 1993-01-29 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/42340 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 162_109-116.pdf |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第162号（平成4年）

Bulletin of the Faculty of Engineering
Hokkaido University, No. 162 (1992)

# 水素・重水素イオン注入によるＡｌの組織変化

木下　博嗣　　高橋平七郎

（平成4年9月18日受理）

# Microstructural change of Al on Hydrogen or Deutrium ion implantation

Hiroshi KINOSHITA and Heishichiro TAKAHASHI

(Received September 18, 1992)

**Abstract**

Microstructural changes of Al on 30keV $H^+$ or $D^+$ ion implantation to fluence of 0.5～4×$10^{17}$ $H^+$ or $D^+/cm^2$ at room temperature were investigated by transmission electron microscopy (TEM). In the case of $D^+$ implantation, bubbles were formed with high number density and small mean size compared to the case of $H^+$ implantation.

At fluences greater than $4\times10^{17}H^+/cm^2$, tunnel structure and blisters were observed. When the elctron beam was focused around a blister, we recognized that some part of the bright region which is the tunnel structure, changed into dark contrast. It can be thought that the phenomena was the evidence for high pressure fluid motion of implanted $H^+$ atoms.

Tunnel structure was also formed at $4\times10^{17}D^+/cm^2$ implantation. When the electron beam was focuced on some tunnel structure, small defect clusters were formed only in the bright contrast region. It might be because of the sub-threshold electron irradiation damage caused by charged $D^+$ atoms.

## Ⅰ．緒　　言

これまで多くの金属についての，Heなどの不活性ガスイオン注入による損傷の研究が多々行なわれ，ガスイオン損傷特有の現象が報告されている。しかし，同じガス原子であってもHeの様な不活性ガスとは固体内での挙動が異なるＨイオン注入による損傷については比較的報告が少ない。また，高エネルギー水素イオンを注入後の水素原子の深さ分布は金属の種類により非常に異なっている。例えば，Al，Al合金では同時に導入される欠陥分布と同じ分布を示し，注入量の増加につれてバブルの形成，成長が認められ，さらにトンネル構造の形成，ブリスタリングが生じることが知られている[1]。これらの事は，Al中の空孔は室温近傍で動き得るため，水素注入に伴ってバブルの形成が容易となり，さらにその成長は空孔の吸収によるためと思われる。このような現象は，注入により導入された欠陥と水素との相互作用に深く依存し，これらのバブル中には高い圧力で水素が存在していると考えられる[2][3]。

金属化学研究施設　金属物理部門

このような観点から，本研究では，純 Al に水素およびその同位体である D（重水素）を加速器を用いて注入し，両者の注入よる損傷組織形成過程を比較検討する事を目的とした。

## II．実験方法

試料は0.1mm 厚の純度99.99％の Al 板を用い，直径 3 mm の電子顕微鏡用ディスクに打ち抜き後，6 ×$10^{-5}$Pa の真空中において，673K で 3 時間溶体化処理を行った。熱処理後テヌポール電解研磨装置を用いて電子顕微鏡観察用に電解研磨した。その際の研磨液は過塩素酸とエチルアルコール（$HClO_4$：$C_2H_5OH$＝2：8）を使用した。

水素・重水素注入は加速器により，加速電圧30keV で $H_2^+$ または $D_2^+$ を室温で注入した。注入量は0.5～4×$10^{17}H^+$ or $D^+/cm^2$ であった。この際の注入量はフラックスを一定として，注入時間により調節した。フラックスは 3 ×$10^{13}H^+$ or $D^+/cm^2$ であった。また，一部の試料では注入の際に注入面に銅のメッシュを密着させ，同一結晶粒内で注入・未注入領域両方が観察できるように試みた。注入後の試料を室温中に放置すると試料中から水素が放出する事が予想されるため，所定量注入後ただちに液体窒素中に浸漬し，電子顕微鏡観察を行うまで保存した。

また，イオン注入により試料の温度が上昇する事が考えられるため，その温度上昇を測定するために，試料の注入面の裏側に熱電対を銀ペーストで固定して注入中の温度変化の測定も行った。

所定の量注入後の電子顕微鏡観察は，日立の H-700および日本電子の2000-FX を用いた。Al のはじき出しの threshold energy は，16～17eV[2] であり，これは電子顕微鏡の加速電圧の168～178 kV に相当するため[3]，観察中の電子線による損傷を低減するために，電子顕微鏡観察を H-700のでは175kV，2000FX 使用の場合は160kV の加速電圧で行なった。

## III．実験結果および考察

### III-1　イオン注入中の試料の温度上昇

イオン注入を行う事により，注入中に試料の温度が時間により大きく変化する事になると，観察される現象が注入量のみならず，温度にも依存して変化する事が予想される。したがって，注入中の試料温度変化を把握する事は重要であると思われる。そこで，実際の注入に先立ち温度測定実験を行った。その結果，注入前の試料の温度は23.8°C であったが，注入直後には7°C 高い31.8°C となった。その後時間とともに徐々に上昇し，1 時間後には40.9°C，以後 3 時間までの測定では 1 °C 程度の増加が認められた。照射直後から 3 時間までの温度上昇は約10°C で，この程度の温度変化が水素の挙動に与える影響は小さいものと考えられる。

### III-2　水素・重水素注入による組織変化

Fig. 1(a)～(d)に，水素を 1 ～ 4 ×$10^{17}H^+/cm^2$ 注入した時の組織変化を示す。また，Fig. 2(a)～(c)には，水素と同様に 1 ～ 3 ×$10^{17}D^+/cm^2$ まで重水素を注入した時の組織を示す。写真より分かるように水素注入の場合は，1 ×$10^{17}H^+/cm^2$ でバブルの形成が観察され，注入量の増加とともに数密度・平均径ともに増大する。さらに注入量が増加すると，Fig. 1(c)，(d)に見られるように，トンネル構造が形成される。このトンネル構造は，バブルがある程度以上の大きさになると，バブルの深さ分布が最も密な所で，近接したバブルが合体する事により形成されると考えられる[1]。

このような，トンネル構造中にはかなりの高い圧力で注入水素が存在していると考えられ，その圧力がある程度以上に高くなると，トンネル構造より表面に近い部分が外部に膨れて，Fig. 3の楕円状の黒いコントラストとして見られるような，ブリスターが形成されることが知られている[1]。

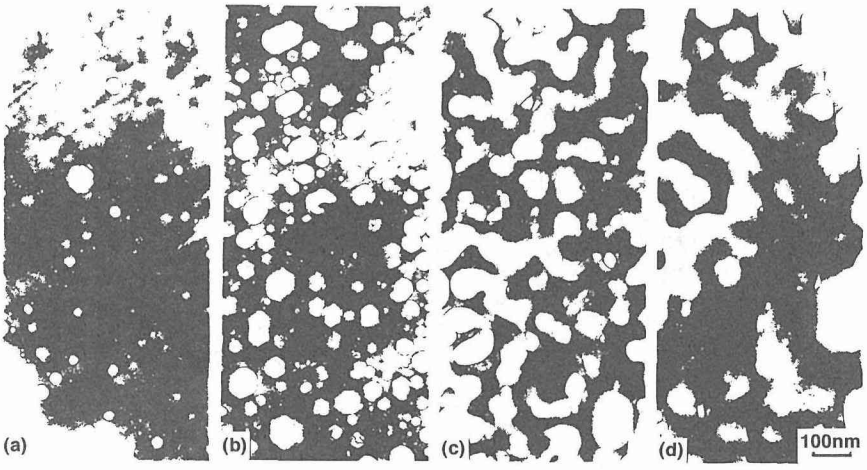


**Fig. 1**　室温で水素注入した時の注入組織変化。
(a) $1\times10^{17}H^+/cm^2$, (b) $2\times10^{17}H^+/cm^2$, (c) $3\times10^{17}H^+/cm^2$, (d) $3\times10^{17}H^+/cm^2$

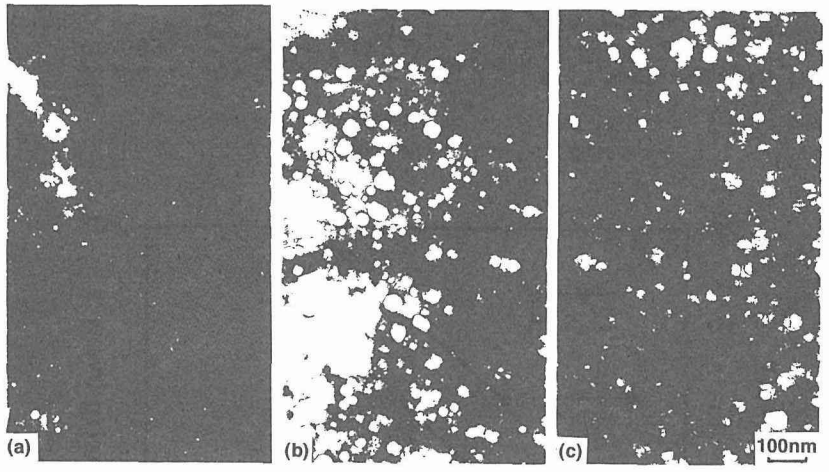


**Fig. 2**　室温で重水素注入した時の注入組織変化。
(a) $1\times10^{17}D^+/cm^2$, (b) $2\times10^{17}D^+/cm^2$, (c) $3\times10^{17}D^+/cm^2$

この場合の注入量は $4\times10^{17}H^+/cm^2$ である。

それに対して重水素の場合は，バブル形成，成長は水素の場合とほぼ同様の傾向を示す事が Fig. 2 から分かる。しかし，同じ注入量で比較すると，重水素注入の場合，数密度は高く，平均径は小さくなっている。また，重水素では $3\times10^{17}H^+$ or $D^+/cm^2$ 注入しても，トンネル構造の形成が認められなかった。以上の結果をグラフにまとめたものを Fig. 4, Fig. 5 に示す。Fig. 4 は，1，$2\times10^{17}H^+$ or $D^+/cm^2$ 注入した時の，注入量に対するバブル数密度と平均径との関係を示したものである。図から明らかなように，水素および重水素の場合，注入量の増加につれて平均径・数密度ともにほぼ同様に増加する傾向が認められる。数密度については，$1\times10^{17}H^+$ or $D^+/cm^2$ 注入の

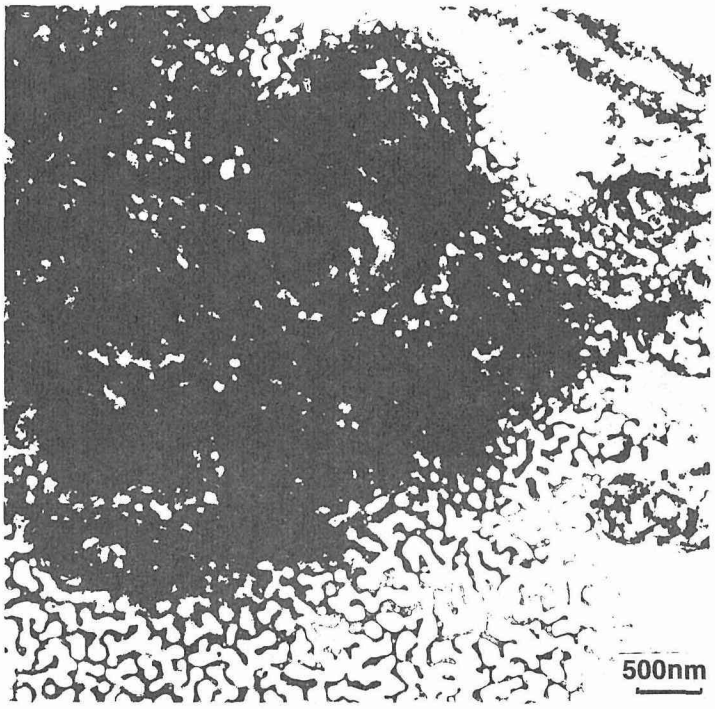


**Fig. 3** $4\times10^{17}H^+/cm^2$ 注入した時に形成されたトンネル構造(白いコントラストの部分)と，ブリスター（黒い楕円状のコントラスト)。

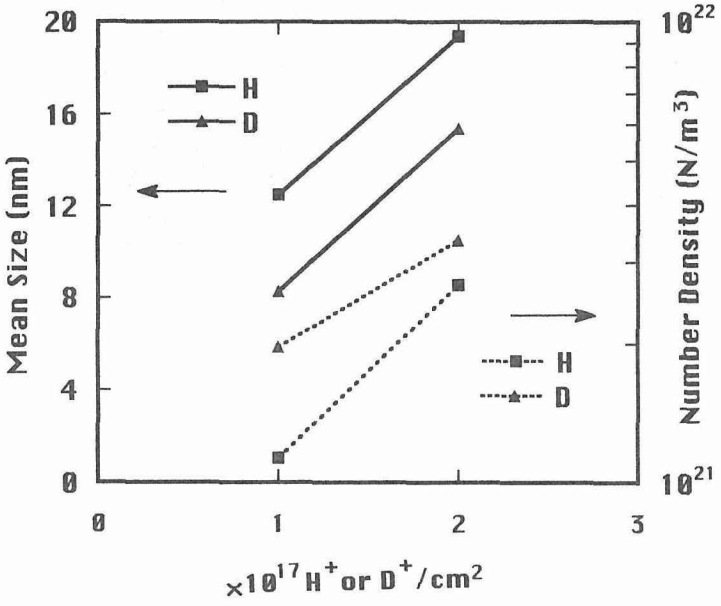


**Fig. 4** 1，$2\times10^{17}H^+$ or $D^+/cm^2$ 注入した時の，バブル数密度と平均径の注入量依存。

場合には重水素注入の方が約2倍程度となっている。

Fig. 5 は，バブルの直径に対するバブルの数のヒストグラムを表したものである。いずれの場合も，同じ体積中に存在するバブルについて比較をしたものである。図より，両者とも直径が2.5～5 nm のところにピークがあり，さらにバブル径が大きくなると徐々に数が減少していくことが明らかである。しかし，重水素注入ではほとんどのバブルは20nm 以下であり，最大でも30nm であるのに対して，水素注入の場合では50nm の大きさまで成長している。このことは，重水素は水素に比較してバブルの核形成が容易であり，そのために数密度が高くなると思われる。したがって，個々のバブルの成長が抑えられ，平均径が小さくなることが考えられる。

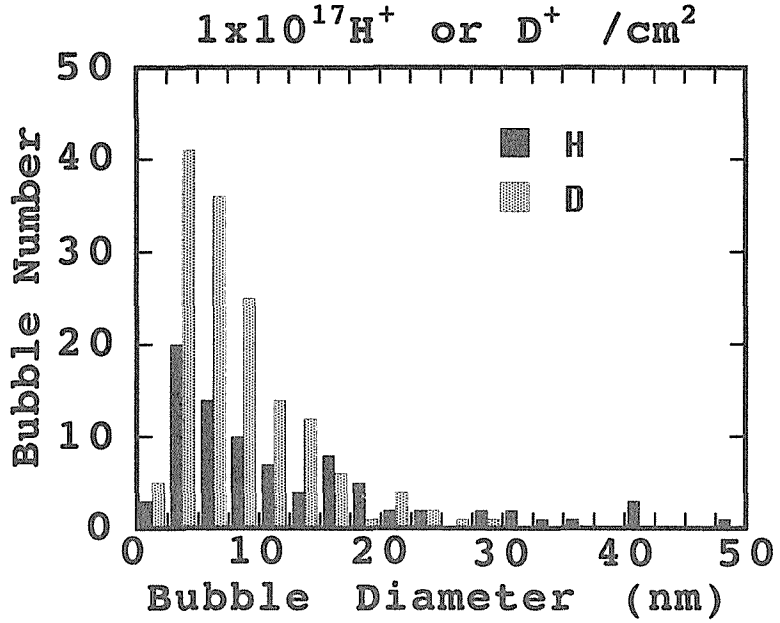


**Fig. 5**　$1\times10^{17}H^+$ or $D^+/cm^2$ 注入した時の，バブルの直径とバブル数のヒストグラム。

### III-3　トンネル構造中に存在する水素および重水素

バブル中にはかなりの高圧で水素イオンが存在していると考えられる[(1)]。したがってトンネル構造中にも，かなりの高い圧力で水素および重水素が存在していることが予想される。そこで，試料観察中に電子顕微鏡のビームを広げた状態から，トンネル構造あるいはブリスターの近傍で絞り込んだ状態で観察を行った。Fig. 6 は，水素 $6\times10^{17}H^+/cm^2$ 注入後のブリスター近傍の組織を示したものである。写真の中で白いコントラストの組織部分がトンネル構造で，右側の円弧の黒いコントラストの部分がブリスターの縁に相当する。ブリスターの直径は約0.8$\mu$m であり，ビームを絞った時のビーム直径は約 2 $\mu$m であった。Fig. 6(a) はビームを絞る前で，(b) (c) (d) はビームを絞った後の写真である。写真より，時間の経過とともにトンネル構造の部分のコントラストが変化しているのが分かる。観察中試料の傾斜は一定とし変化させていないので，試料の傾斜によるブラグ条件の変化による，コントラスト変化は考えられない。このコントラスト変化が速いために，鮮明な写真撮影はできなかったが，変化が明確な部分の一例を矢印で示す。Fig. 6(a) では白いコントラストになっているが，(b) では少し色が濃くなり，マトリックスとほぼ同様なコントラストとなっている。ところが(c)では，再び白くコントラストが変化し，(a) と同じコントラ

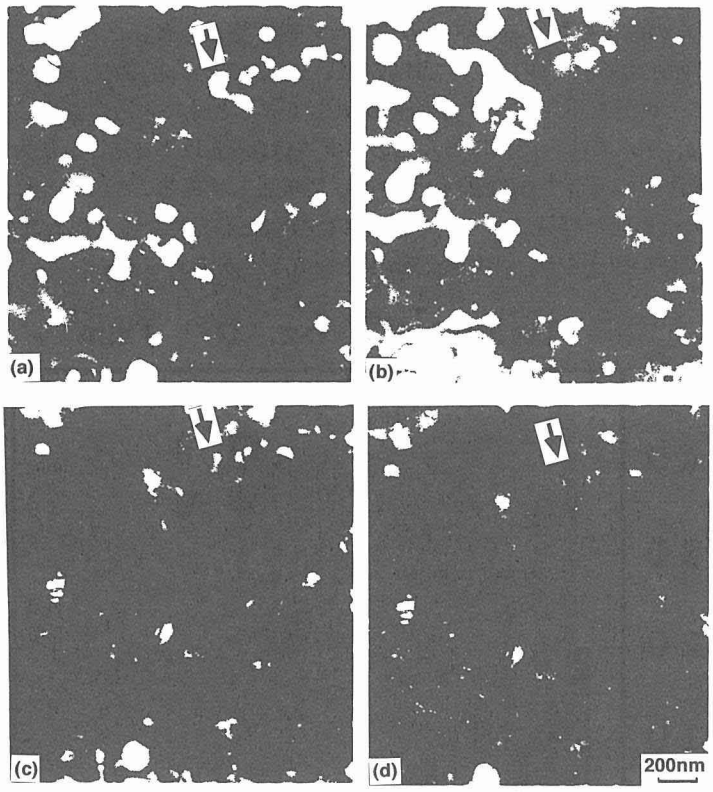


**Fig. 6** 水素を$6\times10^{17}H^+/cm^2$注入後形成されたブリスター近傍で，電子顕微鏡のビームを絞った時に観察された組織変化。

ストに戻っている。矢印で示した以外の所でも数カ所で同様の現象が認められる。

この様な現象の生じる原因は，トンネル構造内の高圧の水素に起因すると思われる。すなわち，ビームを絞ることにより，ビームによる加熱あるいは水素原子のイオン化等なんらかの理由により，トンネル内の水素の内圧が変化，または水素気体が流動する可能性がある。このような現象が起こると，トンネル構造部分で歪あるいは応力の緩和が生じ，その部分のみのブラグ条件が変化し，白いコントラストから黒へ，黒からまた白いコントラストへと変化するものと考えられる。また，この様なコントラスト変化は，ブリスター近傍でのみ認められたことから，明らかにブリスター近傍のトンネル構造内に高圧の水素が存在することを示唆している。

Fig. 7 は，重水素を$5\times10^{17}D^+/cm^2$注入した試料のトンネル構造部分に，前述の水素注入の場合と同様に，ビームを絞った時に観察された組織である。白いコントラストとして見える部分はバブルおよびトンネル構造部分である。写真中で，多数の小さな黒い点の集まりとして認められる組織は，ビームを絞った直後に形成された新たな相である。この部分のディフラクションパターンを見ると，回折斑点が同心円上に分布していることから多結晶が形成されたことが分かる。また，その面間隔は純アルミのものにほぼ一致した。水素注入した試料では，長時間の同一場所の観察による電子線の照射で，照射領域にブラックドット状のループの形成は認められるが，重水素で観察されたような多結晶形成は認められなかった。写真より明らかなように，このような多結晶の形成場所が，トンネル構造の部分のみに限られ，マトリックス中には認められないこと

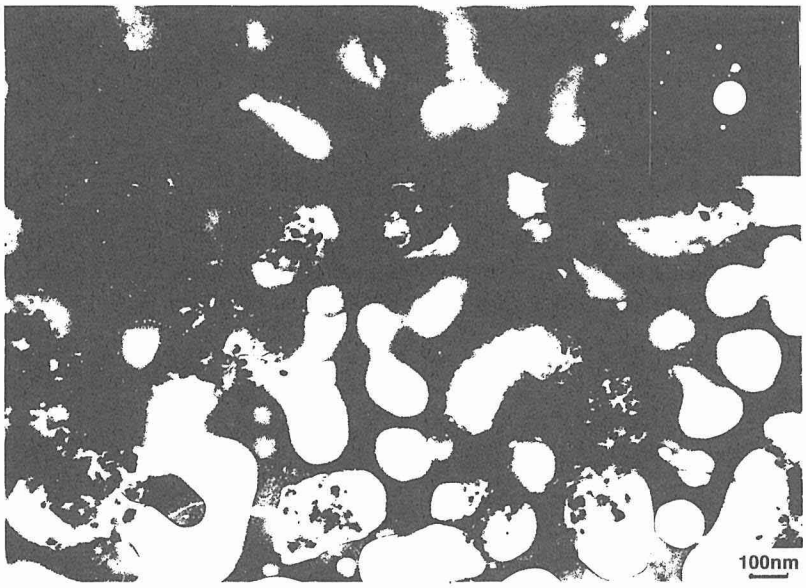


**Fig. 7**　重水素を$5\times10^{17}D^{+}/cm^{2}$注入した試料で，トンネル構造部分で電子顕微鏡のビームを絞った時に観察された組織。

から，この現象はトンネル構造内の重水素に起因するものと考えられる。

このような多結晶形成の理由は明かではないが，一つの考えとして，sub-threshold 電子線照射損傷がある[4]。これは，マトリックス中に H，C などの軽い不純物が存在すると，はじきだしの threshold energy 以下の電圧でも損傷が起こる現象である。一例として Al の場合では，はじきだしの threshold energy は16～17eV で，電子顕微鏡の加速電圧で168～178keV に相当し，これ以下の加速電圧では損傷は起こらない。しかし，水素が Al 中に存在すると，電子による水素のはじき出しが最初に起こり，続いて水素と Al の衝突が起こる二段階プロセスにより，threshold energy 以下の加速電圧でも損傷が形成される可能性がある。G. M. Bond らによると[5]，80keV 以下の加速電圧でも欠陥が形成されることが報告されている。

たとえば，電子顕微鏡の加速電圧120keV の場合は，10.9eV に相当するので Al 原子のはじきだしは起こらない。しかし，水素を媒介とした二段階衝突プロセスでは，最大 Al に292.6eV のエネルギーを与えることができる[5]。すなわち，Al 原子のはじき出しが可能となる。このように threshold energy 以下でも Al 原子がはじき出されることにより，水素注入の試料で認められたように，ループの形成，さらに長時間の電子線照射ではボイドのような欠陥が形成されることは考えられる。しかし，微細な多結晶形成の理由は明かではなく，現在検討中である。

## 結　　論

水素・重水素注入によりマトリックス中にバブルが形成される。さらに注入量が増加すると，トンネル構造が形成される。重水素注入により形成されるバブルは，水素注入によるものよりその数密度は高く，平均径は小さい。

水素注入試料に形成されたブリスター近傍を電子線照射すると，トンネル構造中に存在する水素の内圧の変化に起因すると思われるコントラスト変化が認められた。

重水素注入試料中のトンネル構造部分を電子線照射することにより，sub-threshold 照射損傷が原因と思われる，微細な多結晶形成が認められた。

## 参考文献

(1) K. Kamada, A. Sagara, H. Kinoshita and H. Takahashi Radiation Effects, Vol. 103, 119-133 (1987)
(2) K. Kamada, A. Sagara, H. Kinoshita and H. Takahashi Radiation Effects, Vol. 106, 219-227 (1988)
(3) K. Kamada, A. Sagara, H. Kinoshita and H. Takahashi Scripta Met. Vol. 22, 1281-1284 (1988)
(4) Iseler, G. W., Dawson, H. I., Mehner, A. S. and Kauffman, J. W. Phys. Rev. Vol. 146, 468 (1966)
(5) G. M. Bond, I, M, Robertson, F. M. Zeides ans H. K. Birnbaum Phil. Mag. A, Vol. 55 669-681 (1987)