HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	超高圧電子顕微鏡による照射場格子揺らぎ解析
Author(s)	渡辺, 精一
Citation	顕微鏡, 40(1), 59-62 https://doi.org/10.11410/kenbikyo2004.40.59
Issue Date	2005-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77011
Type	journal article
File Information	Kenbikyo 40(1) 59.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

超高圧電子顕微鏡による照射場格子揺らぎ解析

渡 辺 精 一

[a]北海道大学大学院工学研究科

キーワード：照射効果，その場観察，超高圧電子顕微鏡，金属ガラス，構造揺らぎ

1. はじめに

現在，ナノ材料研究は隆盛を極めているが，一般的にナノメートル程度の空間領域を扱う際，揺らぎ効果がキーファクターとなる場合があるので注意を要する．これは系サイズが小さくなると統計揺らぎ効果により，熱振動や場に特有な局所揺動効果が顕在化してくることに起因する．たとえマクロスコーピックでは平衡あるいは定常状態であっても，それはミクロスコーピックには状態間遷移に対して詳細釣合い条件が成立していると換言でき，原子レベルでは系状態が絶えず時間変動し，“揺らいで”いる．さらに，本研究で扱うような金属ガラスなどの固体材料中では，複雑系ゆえの多体効果に基づく非線形的非平衡揺らぎが出現する．本稿では，高分解能型超高圧電子顕微鏡を利用したその場照射実験結果[1]を中心に，機能性材料の代表として形状記憶・超弾性効果で有名な合金材料であるNiTi金属間化合物に関して，非晶質化過程の原子構造揺らぎについて紹介する．

2. 原子レベル構造揺らぎのその場観察と分子動力学計算シミュレーション[1]

2.1 高分解能型超高圧電子顕微鏡による非晶質化過程のその場電子線照射実験

合金試料は，室温域でB2相が安定なTi-51at.%Ni［Ms（マルテンサイト変態開始温度）：207K，Af（マルテンサイト逆変態終了温度）：255K］試料を使用し，直径3mmϕのディスク状試料を電気炉にて1273K，60minで真空溶体化処理を施しTEM用電子線照射観察試料とした．なお電解研摩装置Tenupol 5を用い電解液はCH_3COOH：$HClO_4$＝93：7，電圧が約20～30V，電解研磨液の液温は室温とした．電子線照射およびその場観察には，北海道大学マルチビーム超高圧電子顕微鏡（日本電子（株）JEOL JEM-ARM-1300，点分解能0.117nm）を用いて行った．

照射条件等は以下の通りである．

- 電子線照射条件：電子線加速電圧：1.25MV
- 損傷速度：1.0×10^{20}e/cm^{2}sec（5×10^{-3}dpa/sec）
- 照射温度：173K～523K

原子レベルその場観察は，CCD（Charge Coupled Device, Gatan Inc. 製）を用いてデジタルビデオで毎秒30フレームにて録画した．電顕画像処理は附属ソフトウェアDigital Micrographを用いて行った．一般に，電顕画像と回折パターンの同時撮影が極めて困難なことに加え，超高圧電顕での電子線照射中の回折パターンのビデオ録画はCCDの破損につながるので，連続観察像解析には高分解能画像からのFFTディフラクトグラムを使用した．

2.2 分子動力学（Molecular Dynamics）計算シミュレーション

本研究では，実際の電子線照射を想定した分子動力学（MD）法によるコンピュータシミュレーションを併せて行った．このシミュレーションには，MD計算コードのひとつであるDYNAMOを用い，Ni-Ti合金用の原子挿入法（Embedded-Atom Method: EAM）[2]による多体型ポテンシャルを導入した[3]．モデル系は2000個の原子（Ti：1000個，Ni：1000個）を含み，等温，等圧に保った．シミュレーションの始めに，系をB2型完全結晶の状態にし，10000time steps平衡に保った．（MD time step: $\Delta t=2\times10^{-15}$sec.）

超高圧電子顕微鏡（1.25MV）での電子線照射ではカスケード照射は無視できるので，損傷過程を模擬するため格子欠陥として単純にフレンケル対（Frenkel pair）のみを逐次形成させる．フレンケル対はランダムに原子を選択し，取り除いて空孔を作り，再びランダムに埋め込み格子間原子を作ることによって導入した．そして，様々な照射下における系の原子配置を保存した．なお，照射量はdpa（displacement per atom）で定義する．保存された系をそれぞれ20000time steps緩和させ，動径分布関数，非晶質化度，ポテンシャルエネルギー変化，体積および構造に関する情報などを算出した．比較のため，液体状態から急冷して生成させた固体非晶質状態の値も計算した．また，MD計算シミュレーションで得られた原子座標等の数値データを，電顕用像計算シミュレーションソフトMacTempas（Total Resolution, Inc.）を使用してマルチスライス法により，HREM像および回折パターンを算出しアモルファス化過程の調査に用いた．

3. 結果と考察

3.1 電子ビーム照射による非晶質化とナノ構造揺らぎ

図1（a）に室温照射での電子線照射その場観察の高分解能像とFFTパターンを示す．なお，ここでの高分解能像は高速フーリエ逆変換（inverse FFT: IFFT）を行いながらノイズフィルタリングしてある．高分解能像を見ると，照射初期

Seiichi Watanabe: HVEM study of radiation-induced structural fluctuation
[a]〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目
TEL: 011-706-6770; FAX: 011-706-6772
E-mail: watanabe@loam-ms.eng.hokudai.ac.jp
2005年2月14日受付

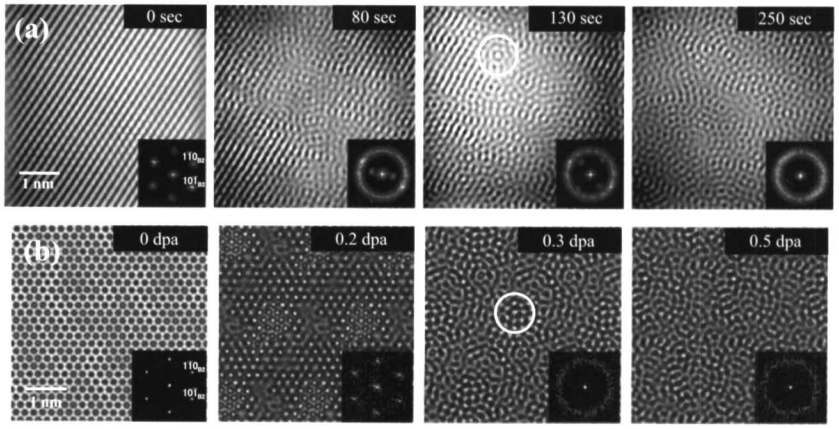


図1　(a) 電子線照射実験 (R.T.) における高分解能像と FFT パターンと (b) 計算シミュレーション結果 [111].

に結晶相 (B2 相 [111]) が確認できる. その後, 電子線照射が続けられることにより徐々に規則的な原子配列が崩れ, 130 秒後には, 全域に非晶質領域が形成されていることがわかる.

また, FFT パターン中に初期には存在しなかった extra-spot の出現が確認された. 非晶質の特徴であるハローリングが形成されていく間にもそのハローリングに被さるようにして, 基本反射スポットとは異なるスポットの形成も確認された. また, 非晶質領域中には丸で示したように特有の原子クラスターの環状像部位が現れる. 実際の動的観察においてはこれらの特異な原子クラスターのランダムな生成・消滅に伴い格子が揺らぐ様子が観察される.

次に, この揺らぎ効果を定量化するために, 非晶質化の度合いを示すパラメータ (非晶質化度)[1] を以下の手続きにより導入する. まず高分解能像の FFT ディフラクトパターンの初期結晶の基本回折スポットとハローリングの強度比をとり, 以下のように非晶質化度を求めた. 基本回折スポットの積算強度を I_F, ハローリングのそれを I_H とすると, 時間 t における基本回折スポットとハローリング上の積分強度比 $I(t)$ は,

$$I(t)=\frac{I_H(t)}{I_F(t)}$$

とおける.

ハローリングは, 基本回折スポットである {110} 上に重なるように現れるため, 完全結晶状態においては $I_H(t)=0$, 完全非晶質化状態においてはハローリングが一様な強度を持つと考えられるので $I_F(t)=I_H(t)$ となる.

よって, $I(t)$ は, 完全結晶状態において 0, 完全非晶質化状態において 1 と変化すると定義される. しかしながら, 実際の高分解能像からの FFT パターンにはバックグラウンドノイズが含んでいる. この影響を最小限に留めるため, 上式を直接用いるのではなく, 理想的には 0 であるはずの照射初期の結晶状態の強度比 $I(0)$ をバックグラウンド値とし, 下記の式を用いて非晶質化度 (Local Amorphization Parameter, LAP: P) として算出した.

$$P(t)=\frac{I(t)-I(0)}{1-I(0)}$$

$P(t)$ においても, $I(t)$ と同様に, 初期 ($t=0$) の完全結晶状態において 0, 完全非晶質化状態 $I(t)=1$ において 1 に変化する. この非晶質化度 P を照射量の関数としてプロットしたものが, 図2 (a) である.

通常, 巨視的観測の場合, 非晶質化は単調に進行すると考えられる[4,5]. しかし, 図2から明らかのように原子レベルでの観察・測定では, 非晶質化度の経時変化に, 巨視的な場合とは異なるナノ構造揺らぎが確認された. そして, この揺らぎは, 図1の高分解能像中に示したような微細なナノクラスターの生成・消滅による局所領域の原子構造変化に起因する揺らぎである.

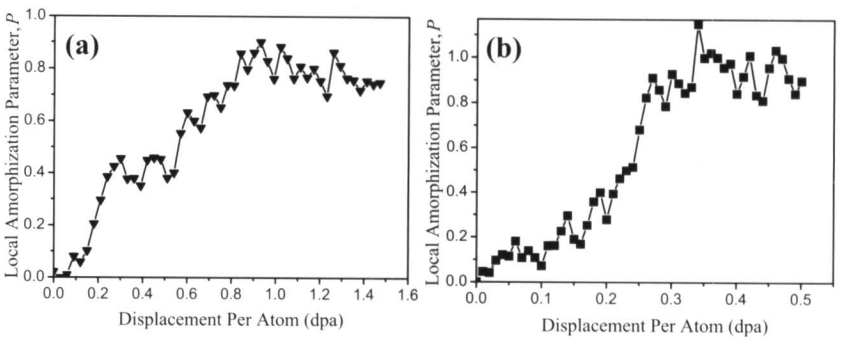


図2　LAP の照射量依存性の比較. (a) 電子線照射実験, (b) MD 計算シミュレーション.

3.2 分子動力学計算と電顕画像シミュレーションによる時空間揺らぎ解析

以下に分子動力学計算の結果から揺らぎ効果について再考察する．高分解能像および電子回折パターンより，B2 相（a=0.2998nm）からの非晶質化が確認された．**図1（b）**に照射シミュレーション（300K）から得られた計算高分解能像と計算電子回折パターンを示す．この像計算は，照射実験で用いた高分解能超高圧電子顕微鏡の諸パラメータを用いて行った．高分解能像より，0.2dpa 付近で位相コントラストが変化していることが確認された．この位相変化は 0.2dpa 付近で化学的不規則化（chemical disorder）が完了し，その後，幾何学的不規則化（topological disorder）が進行したことによる[1]．これらの計算電子回折パターンからの LAP 解析結果の**図2（b）**では**（a）**の照射実験（R.T.）同様，非晶質化過程で構造揺らぎが起こっていることがわかる．

途中に発生する固有原子クラスター（図1丸印）の詳細は現在精査中であるが，MD 計算結果に基づくボロノイ解析，動径分布関数，ならびに HREM 像の自己相関関数像[6,7]から，第2近接原子間距離 0.45nm 近傍のオーダリングを伴う多様体中距離秩序クラスターに関係していることが分かっている．これらはアモルファス特有の原子クラスターであり，エネルギー散逸過程で揺動されていると推察される．

3.3 電子線照射実験と計算シミュレーションにおける違い

照射シミュレーションの LAP 変化と室温（R.T.）照射の LAP 変化の両者を比較すると，実験結果のほうが，非晶質化に達する照射量が大きく，揺らぎの変動（dpa）周期も大きい．すなわち，実験のほうがシミュレーションよりも損傷量 dpa 換算で非晶質化現象に遅延が生じると言える．

これは，MD シミュレーションと照射実験との間にある損傷速度の違いと長距離拡散の有無に起因する．通常の照射実験では損傷速度は，5×10^{-3}dpa/sec（200秒で約1dpa）であり，非晶質化に要する時間は，数十秒～数百秒のオーダーである．しかしながら，MD による照射シミュレーションの場合，損傷速度は 2.5×10^{10}dpa/sec，すなわち，0.5dpa の照射が終了するまでの実時間は20ピコ秒（20×10^{-12}sec）とごく短時間であり，シミュレーションの場合，この照射に要する時間がごく短時間であるがゆえに，実際の実験で存在する熱的な長距離原子拡散という概念を考慮することができない．したがって，このような現象の遅延が生じるのである．低温照射での照射量依存性は計算と良く一致することは確認できている．

この他に実際の実験では，電子線のチャネリング効果による損傷速度低下，点欠陥が表面で消滅するなど薄膜効果による有効格子欠陥濃度減少の遅延要因が入ることも考えられる．ただし，これらは僅かに試料を傾斜してデチャネリング照射，また後者に対しては試料膜厚の増加により回避できることを実験で確認している．これとは別に，試料のドリフト，電子線によるビームヒーティング，電圧変動などの諸要因が現象に影響をおよぼしていることも考えられる．しかしながら，照射場における欠陥形成が系の構造揺らぎを引き起こしていることに関しては，次に述べるスケール普遍性の成立からも実験・計算の本質的な現象一致が見られる．

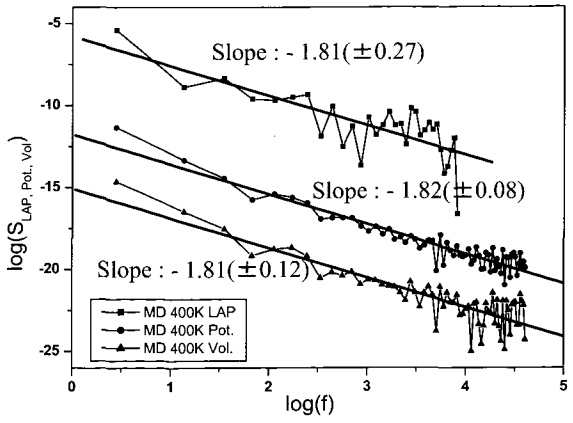


図3 （a）パワースペクトラム解析：MD-LAP，ポテンシャル，体積の揺らぎデータを使用．

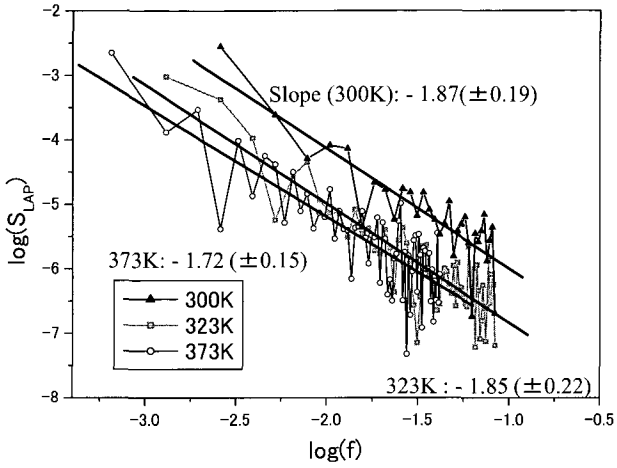


図3 （b）パワースペクトラム解析：各温度における照射実験データを使用．

3.4 1/f 型揺らぎの発現機構と時空間スケール則[1]

1/f 型揺らぎ（$1/f^{\alpha}$ で α は定数）とは，いわゆる時間に関するフラクタル現象のことであり，自然界の比較的多くの系で α: 0～2（$1/f^{0}$ ～ $1/f^{2}$）のべき値を持つ揺らぎが見出されている．本研究において系のトータルポテンシャルエネルギーと体積変化および LAP の時間変化で確認された揺らぎについて，FFT によるパワースペクトル解析を行った結果，この揺らぎのパワースペクトル強度も，スケール則にしたがっていることが判明し，$1/f^{\alpha}$ 揺らぎであることが明らかになった．

図3（a）に計算シミュレーションでの LAP，系のトータルポテンシャルエネルギー変化および体積変化のパワースペクトル解析結果を示す．両対数プロットの傾きの値は，LAP：−1.81，ポテンシャルエネルギー：−1.82，体積：−1.81

であり，ほぼ等しい．このことからもこれらの揺らぎ変化は，同一散逸揺動に起因していると考えられる．照射実験から得られたLAPのパワースペクトル解析結果，**図3 (b)** による各温度のLAP両対数プロットの傾きは，いずれも−1.8近傍である．

これらの結果から言えることは，照射シミュレーションから得られた揺らぎも，照射実験から得られた揺らぎも，両者の時間帯域の違いに関係なく，時間的スケール普遍性（べき乗数 α が約1.8）が成立し，本質的に等価な現象が発現している．

4. おわりに

本研究で確認された揺らぎは，一種の非平衡系での多体緩和現象と見なすことができる．ここでいう多体緩和現象とは，多様体クラスターからなる複雑物質系に外部から，熱やエネルギー的攪乱を加えて平衡状態からのずれを起こさせたとき，その系の多自由度に基づく内部運動によって系が平衡状態を取り戻そうとする現象をいう．また本研究では，電子線ビーム照射という形でエネルギー（揺動）を加えた散逸系として見ると，非平衡開放系[8,9]になっている．この場合，非晶質領域中にナノクラスターが形成されている系構造が緩和構造としてあらわれ，さらに，その多様性に基づき緩和時間も一定ではなく分布を持つようになる[1]．パワースペクトラム解析により得られた $1/f^{\alpha}$ 型の周波数データをさらにフーリエ変換すると時間的自己相関関数として緩和時間（τ）の分布が得られ，これがべき乗則 $\tau^{-(1+\alpha)}$ になっている[1]．

最後に，本稿で述べたように超高圧電子顕微鏡でのその場観察実験が非平衡開放系[9]という統計物理の最先端研究対象に貢献できる可能性を見出したことは意義が大きい．しかし，もともと，対象を原子レベルで考える学問（統計物理）と原子レベルで試料を扱う実験（電顕観察）が結びつくのは“自然”である．また照射効果に限っても，最近では，格子欠陥の揺らぎ運動[10]や表面ナノパターニング[11,12]なども報告されている．量子ビーム誘起による材料創製という観点からも当該研究の進展に期待されるところは大である．今後，電子顕微鏡のさらなる時・空間分解能向上化に伴い，その場観察研究分野で多岐に渡る新知見がもたらされるであろう．

謝　辞

本研究は，著者のアルゴンヌ国立研究所材料科学部門での滞在研究（2000年）を通じ，Nghi Q. Lam博士と北海道大学超高圧電子顕微鏡グループとの共同研究により実施された．研究に携わった学生諸氏ならびに研究室，同僚諸兄との議論に改めて感謝したい．また，日本顕微鏡学会『電子顕微鏡による照射効果研究部会（2001 ～ 2003）』の皆様との部会活動を通じた有意義な議論に負うところも大きい．日本学術振興会科学研究費（No. 15560569），米国エネルギー省（W-31-109-Eng-38.）ならびに風戸奨励財団より援助頂いたことを付記しておく．

文　献

1) Watanabe, S., Koike, T., Suda, T., Ohnuki, S., Takahashi, H. and Lam, N.Q.: *Phil. Mag. Lett.*, 81, 789–794 (2001) ; *Phil. Mag.*, 83, 2599–2619 (2003)
2) Daw, M.S. and Baskes, M.I.: *Phys. Rev. B*, 29, 6443–6453 (1984)
3) Sabochick, M.J. and Lam, N.Q.: *Mat. Res. Soc. Symp.*, 201, 387–392 (Materials Research Society) (1991)
4) Okamoto, P.R., Lam, N.Q. and Rehn, L.E.: *Solid State Physics*, 52, Academic Press, New York, 1999, p. 1
5) Mori, H., Fujita, H., Tendo, M. and Fujita, H.: *Scripta Metall.*, 18, 783–789 (1984)
6) Watanabe, S., Hoshino, M., Koike, T., Suda, T., Ohnuki, S., Takahashi, H. and Lam, N.Q.: *J. Electron Mircosc.*, 52, 33–40 (2003)
7) Watanabe, M., Koike, T., Suda, T., Ohnuki, S., Takahashi, H. and Lam, N.Q.: *Materials Trans.*, 45, 24–28 (2004)
8) 渡辺精一：材料開発ジャーナル『バウンダリー』, 8, 6–9 (2001)
9) 北原和夫：非平衡系の統計力学，岩波出版，1997
10) Arakawa, K., Satoh, S., Arai, S. and Kiritani, M.: *Phil. Mag. A*, 80, 2041–2055 (2000)
11) Niwase, K., Sigle, W., Phillipp, F. and Seeger, A.: *Phill. Mag. Lett.*, 74, 167–174 (1996)
12) 新田紀子他：日本金属学会誌，64, 1141–1145 (2000)