

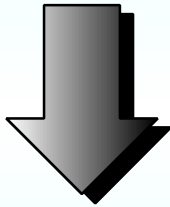
核材料工学 2013

結晶格子と照射欠陥

秋吉 優史

中性子照射による材料への影響

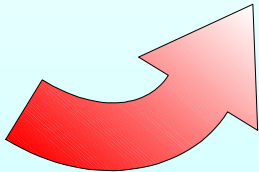
Neutron Irradiation



微構造変化

照射欠陥構造

点欠陥(格子間原子, 空孔)
クラスター, 転位ループ,
積層欠陥, ボイド,
バブル, 粒界クラック



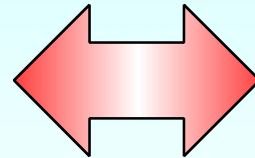
巨視的物性変化

- ・ スエリング
- ・ 熱伝導率
- ・ 機械的強度
- ・ 絶縁性
- ・ 耐酸化性
- etc . . .

発現

材料の様々な角度からの評価

材料物性



微構造

材料がどのような微構造から成り立っているか
を知ることは極めて重要

肉眼で見ることができるとような
不均一性を持つ材料

光学顕微鏡で特徴的な構造を
観察できる材料

原子レベルの像を観察できる電子顕微鏡
で微構造の乱れを検出できる材料

顕微鏡では観察できない点欠陥

構造の空間的スケールは様々であり、それぞれのスケールの
構造によって発現する物性もまた異なる

結晶状態の評価

- 結晶粒外形の評価
 - 物性評価
 - 光学的性質評価
 - 電子状態評価
 - X線回折
- 透過電子顕微鏡観察(TEM)
 - 陽電子消滅法

結晶粒外形の評価

- ・光学顕微鏡
- ・走査型電子顕微鏡 (SEM) など

→ 結晶粒の粒径、異方性などを評価する。

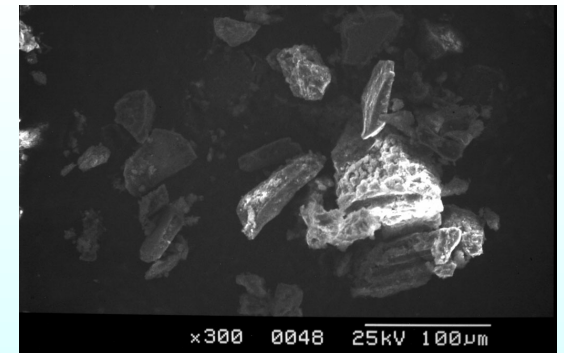
- ・バルク試料の内部や断面観察
→ 切断、研磨といった機械加工が必要
- ・結晶粒外形の観察
→ 結晶粒界を浮きだたせるためのエッチング処理が必要
- ・セラミックスなど絶縁試料の SEM 観察
→ 導電性の物質をコーティングする必要

◎ 試料調整により観察される像の品質は大きく異なる。

外形だけでなく、偏光顕微鏡 (金属顕微鏡) や、最新の走査型電子顕微鏡などでは、結晶粒内の結晶方位に関する情報も知ることができる。

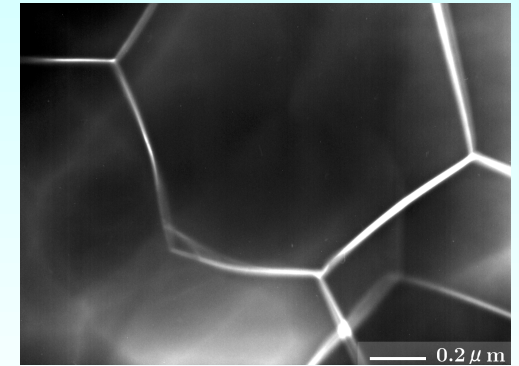


走査型電子顕微鏡 (SEM)



密度評価

完全結晶である場合の真密度と、
実際の材料の見かけの密度の差から、
結晶粒の充填状態を知ることができる。



照射により粒界クラックの発生した
AlN の TEM 写真

焼結体などでは焼結条件により完全に結晶粒が密に充填していない場合がある。
また、材料に照射を行って欠陥を導入する場合は、結晶粒内に歪みが入ることで
結晶粒自体の密度が変化する(スエリング)し、異方性スエリングなどが生じる場合
は、異なる方向を向いた結晶粒の集合体である試料内部に歪みが生じて粒界クラ
ックが発生し、大きな密度変化を生じる場合がある。

マクロな密度変化と、後述する X 線回折測定によるミクロな格子変化と合わせて、
結晶状態がどのように変化したかを相補的に知ることが出来るため、非常に重要
な評価である。

光学的性質評価

透光性のある結晶の場合、波長による光の透過率の違いによって結晶状態を評価できる。

また、波長の短い光や放射線を当てることで励起された結晶構造が脱励起することにより特定の波長の光が放出される場合があり、その波長や強度から結晶構造を知ることができる。



天然の黄色(右)と他は照射トパーズの色
(Museum of Gems より)

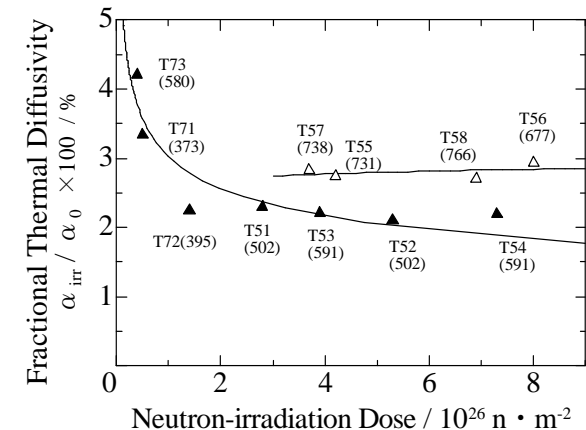
特定の波長の光を色中心 (color center) の生成などによって吸収するようになると、着色して見えるようになる。

ダイヤモンドやサファイア、トパーズなど一部の宝石では照射により着色処理を行っている物がある。

さらに、反射光の波長が入射光の波長からシフトする、ラマン散乱を測定することで、結晶の振動準位や回転準位、電子準位を知ることができる(ラマン分光法)。

熱、電気物性評価

セラミックスの場合、結晶粒内の欠陥の導入状態によって熱伝導率が異なる。
金属試料では照射により電気伝導度が大きく変化することが古くから知られている。



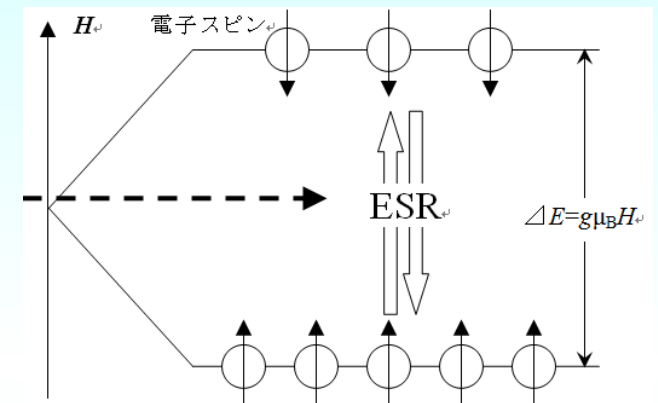
中性子照射に伴う AlN の熱拡散率変化

金属などでは自由電子が熱の輸送を行うため、結晶構造変化に余り影響を受けないが、絶縁体であるセラミックスの熱伝導率にもっとも重要な寄与をなす要因は、格子振動すなわちフォノンの寄与である。

広い温度領域にわたって重要なフォノン-フォノン相互作用に加えて、さらに種々の格子欠陥のために非調和性を生じてフォノン-格子散乱が起き、それがさらに平均自由行程を減少させ、熱伝導率に影響する

電子状態評価

ESR (electron spin resonance) 測定や、誘電率、電気伝導度などの測定により、結晶中の電子の分布状態を知ることが出来る。



ゼーマン分裂および電子スピン共鳴(ESR)の概念図

ESR 測定は物質中にある不対電子の量と、その置かれている環境を知る測定方法であり、その対象は磁性体、金属や半導体、有機物中のラジカル、固体中の点欠陥など様々な分野にわたる。

試料中には不対電子が存在する必要があるが、電子が対になっている場合は、電子が二つあることにより効果を打ち消しあってしまうため、信号は得られないため、測定可能な試料は限られる。

X線回折

Laue や Bragg らによって確立された X線回折によって、結晶構造状態評価を行う上で無くてはならない非常に重要な格子面間隔の情報を得ることが出来る。

格子定数 × 空間群 → ある面指数の面

どのような対称性を持てばどのような面間隔を持つ格子面が存在しうるか
→ 230の空間群（結晶構造の対称性をまとめた集合）

様々な組成の結晶に対してこの格子定数と空間群をデータベース化
→ 測定されたスペクトルからどのような結晶であるかを知ることが出来る。

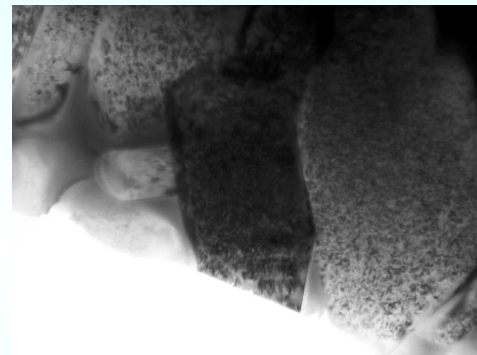
それぞれの回折ピークの詳細な解析（半値幅の変化やピークシフト、相対強度変化など）によって、結晶粒の分布状態や、特定の方向に歪みがかかるなどの応力状態を知ることなども可能となる。

透過電子顕微鏡観察(TEM)

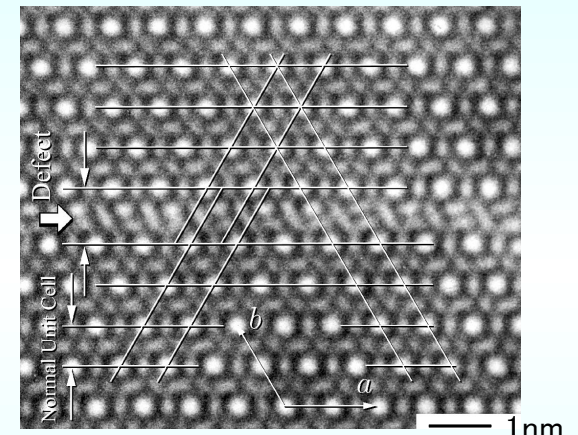
高倍率で結晶状態を観察可能であり、高分解能観察(HREM)では原子の配列状態を直接的に視覚的に知ることが出来る。



日立 H-9000 型 300kV TEM



0.5 μm
中性子照射した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の
明視野(Bright Field)像



1nm
中性子照射した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中の
格子欠陥構造高分解能像 (HREM)

ただし、本質的に原子の「規則的な配列状態」を視覚化する装置であり、個別の格子間原子や空孔を検知することは困難であり、アモルファス構造などは捉えることが出来ない。
また、試料調整が決定的に重要な役割を果たしており、いかに試料を電子線が透過しうる nm オーダーまで薄膜化するかが目的の観察を行えるかどうかの鍵を担っている。

陽電子消滅法

陽電子と電子とが対消滅を起こすと、2本の 511keV γ 線が反対方向に放出されるが、そのエネルギーは消滅時の陽電子と電子の運動量の分だけ 511keV からずれている。

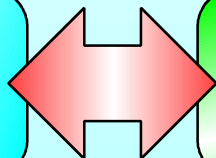
これをドップラーシフトと言い、物質中での電子状態を知る有効な手段として広く利用されている。

物質中に入射された陽電子が電子と対消滅するまでの寿命は、物質に依存するが 100ps~1ns のオーダーであり、消滅相手の電子の密度に大きく影響する。

材料が均一ではなく、陽電子が空孔やその集合体に捕獲されたとき、陽電子の寿命はこれらの欠陥のない試料に比べて長くなる。

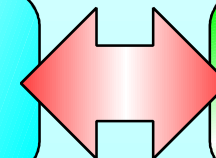
これは、局所的に欠陥のところで電子密度が低くなるためである。

空孔サイズ



陽電子寿命

欠陥の数



長寿命成分
の強度

結晶の欠陥導入状態評価

スエリング

点欠陥, ボイド, バブル,
転位ループ, 粒界クラック
などの複合的発現

XRD

点欠陥, 転位ループ
などによる格子歪み
(異方性の検出可)

熱拡散率

フォノン伝導が主の
セラミックスでは
点欠陥, 特に空孔濃度
を選択的に反映

相補的な測定による 欠陥導入状態評価

透過電顕観察

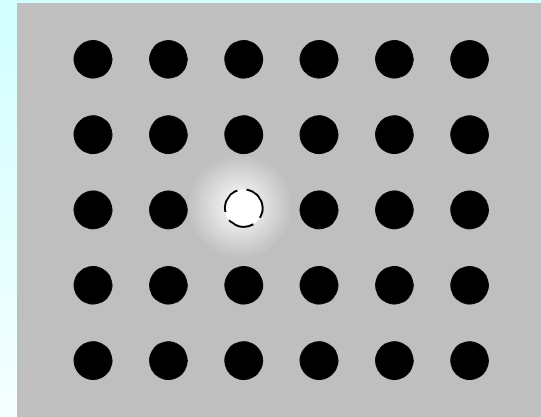
ある程度の空間的広がりを持つ
構造か, 規則的な周期構造と
して配列した格子を観察可能
(点欠陥は見る事が出来ない)

陽電子消滅寿命

主に空孔やその集合体の
導入状態を評価可能。

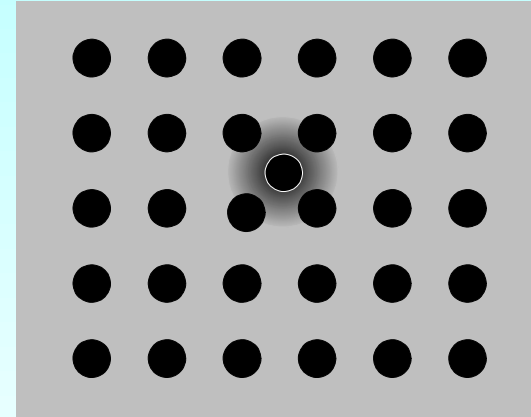
主な登場キャラクター

空孔 Vacancy

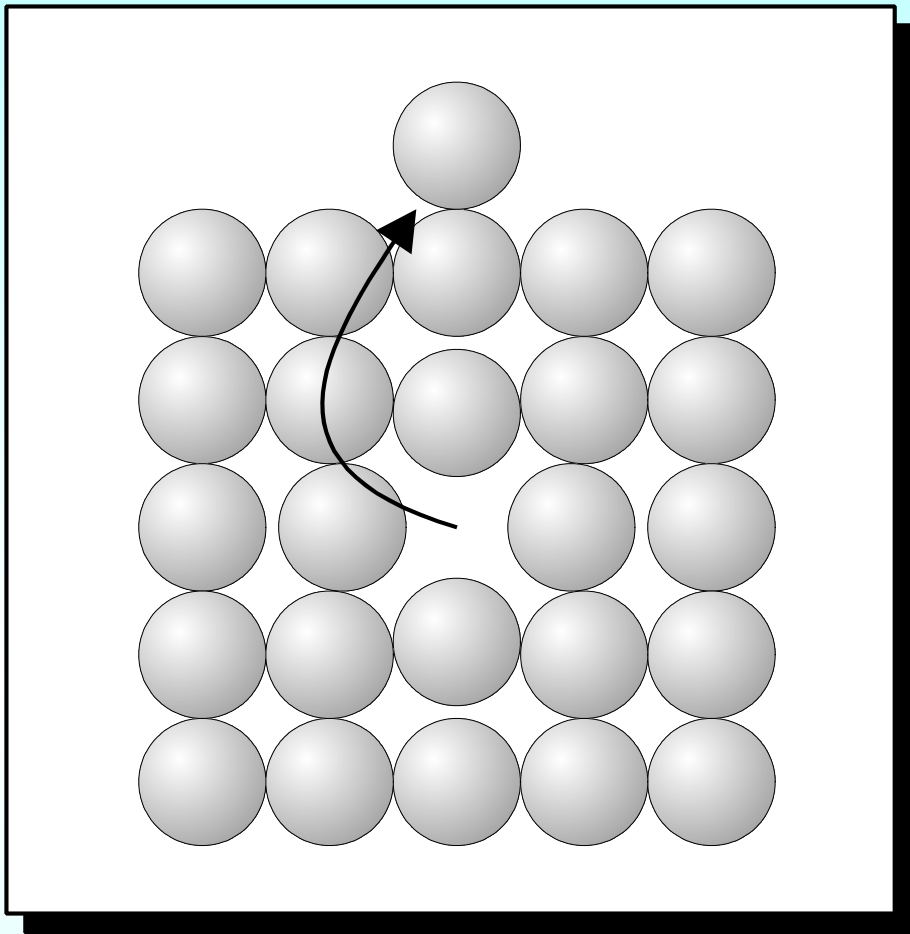


- ・最も基本的な格子欠陥の一つ。結晶格子を構成する原子がはじき飛ばされてあるべき格子点に原子がない状態となった欠陥。
- ・空孔そのものは基本的に結晶格子間隔を縮小する(縮める)方向に作用する。ただし、イオン結晶に於いては静電的反発力により、逆に膨らむ方向に作用する。
- ・空孔は高温にならないと余り移動しない。セラミックスに於いては概ね1000°C前後で動き始めると考えられている。
- ・原子レベルの像を捕らえることができる高分解能透過電子顕微鏡観察(HREM)でも、単一の空孔を観察することはできない。
- ・セラミックスはフォノンにより熱を伝達しており、空孔が導入されるとこのフォノンを散乱するため熱が伝わりにくくなる。

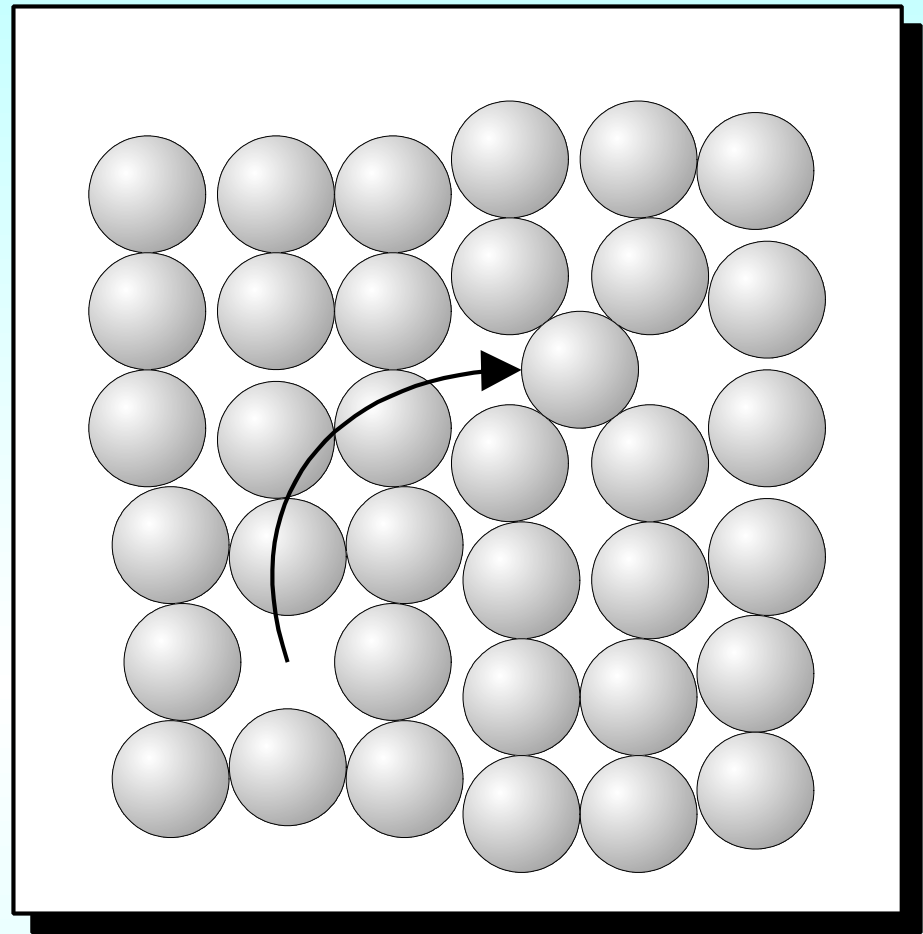
格子間原子 Interstitial atom



- ・空孔と共に最も基本的な格子欠陥の一つ。結晶格子を構成する原子の間に原子が入り込んだ欠陥。
- ・格子間原子は結晶格子間隔を拡大する。
- ・格子間原子は比較的低温でも移動する。セラミックスに於いては概ね400°C前後で動き始めると考えられている。
- ・空孔同様に高分解能透過電子顕微鏡観察(HREM)でも、単一の格子間原子を観察することはできない。
- ・空孔とは異なり、格子間原子は原子が密に充填した状態となるため、熱伝導に与える影響は空孔ほど大きくはないと考えられている。

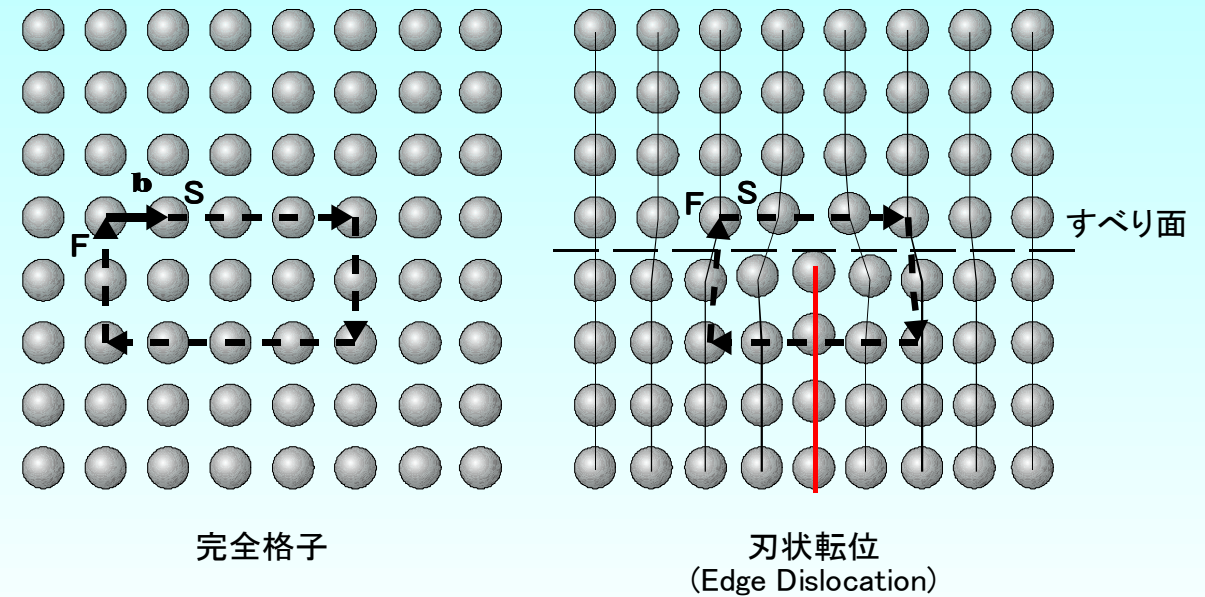


フレンケル欠陥

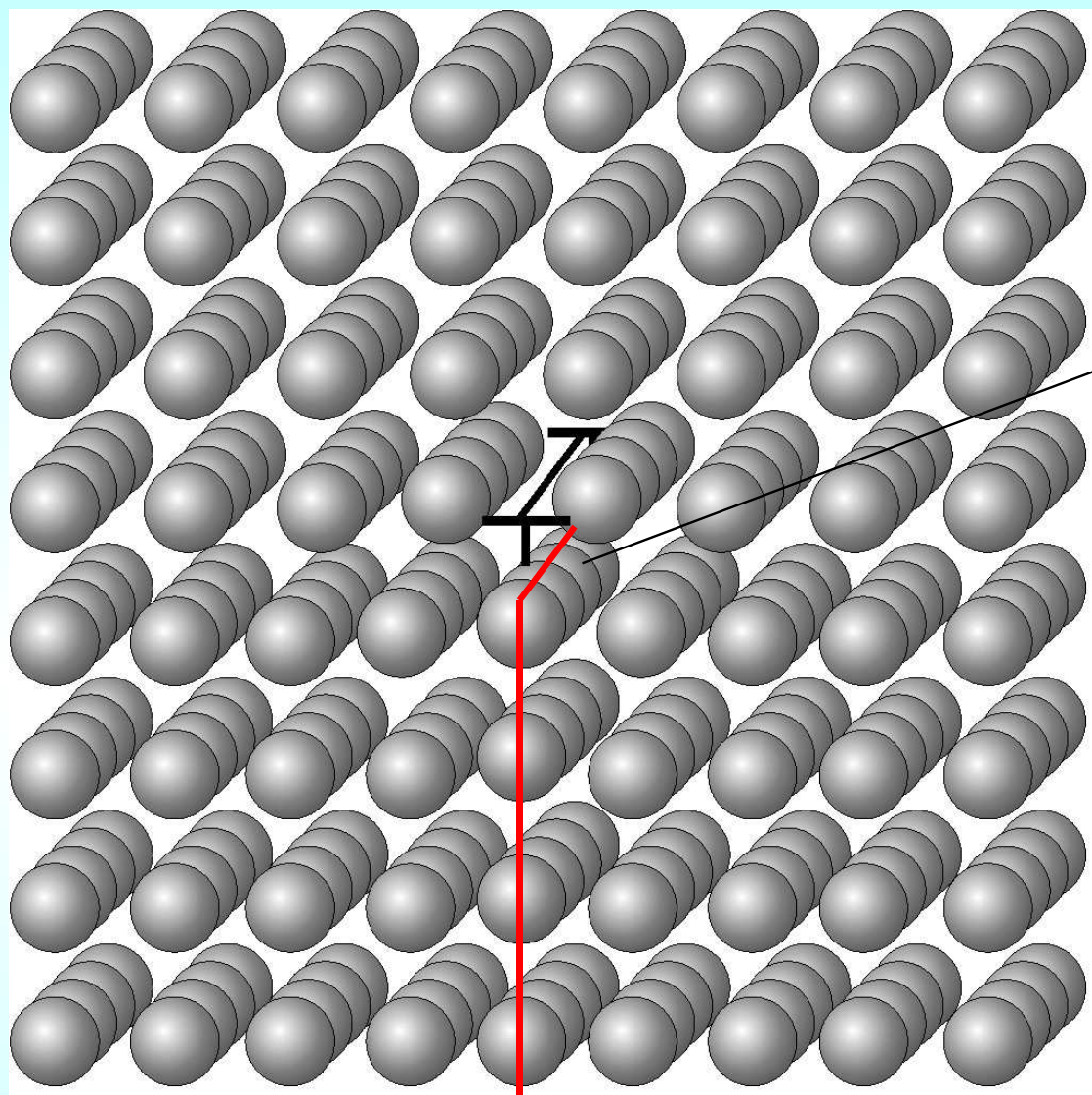


ショットキー欠陥

転位 Dislocation



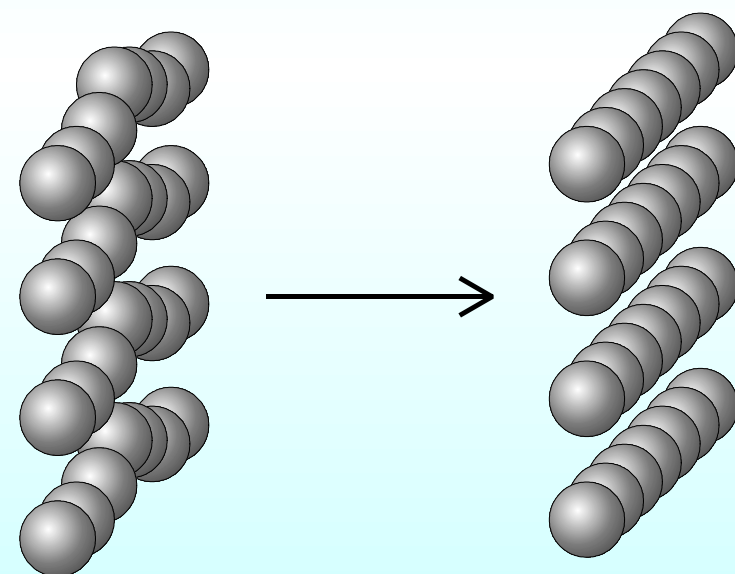
- ・格子面が一層余分に入ったり抜けたり、面内でずれたりする欠陥で、刃状転位とらせん転位、及びその混合転位がある。
- ・格子間型の刃状転位を例にとると、一層余分に入ったエッジの部分以外は歪みは緩和されており、完全格子となっている。このため、空孔・格子間原子が0次元の点欠陥であるとする、転位は一次元の線欠陥であると言える。
- ・格子間型の刃状転位は結晶格子間隔を拡大する。ただし、孤立した格子間原子が与える歪みの和よりも、集合欠陥である転位が与える歪みは小さい。
- ・金属では挿入された面に垂直な、すべり面上ですべり変形が起こり、マクロな変形の原因となるが、セラミックスではすべり変形は出来ず、単に欠陥のシンクとして働く。



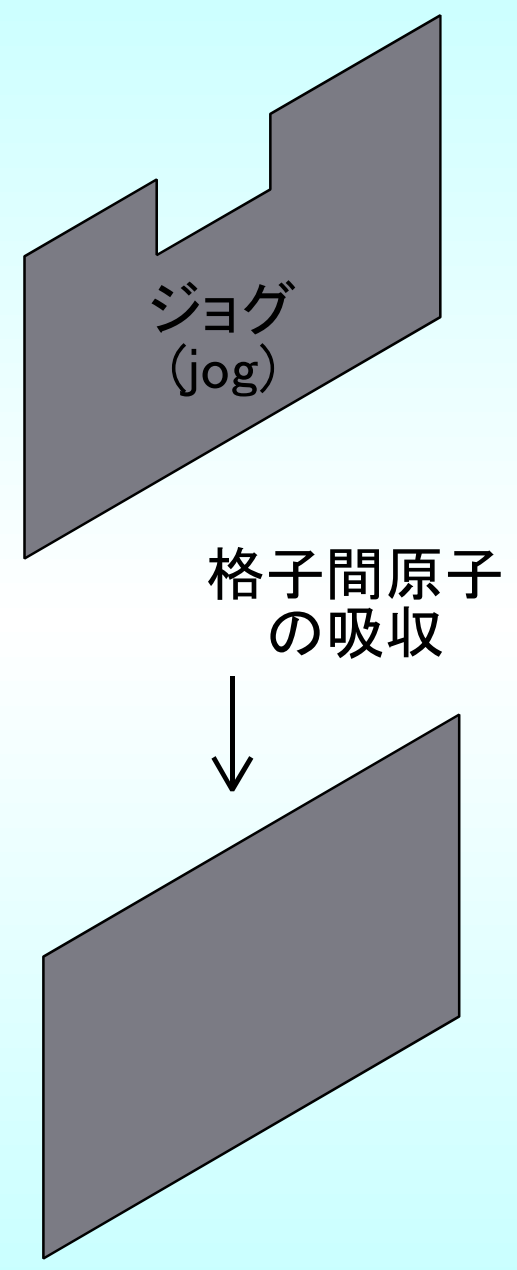
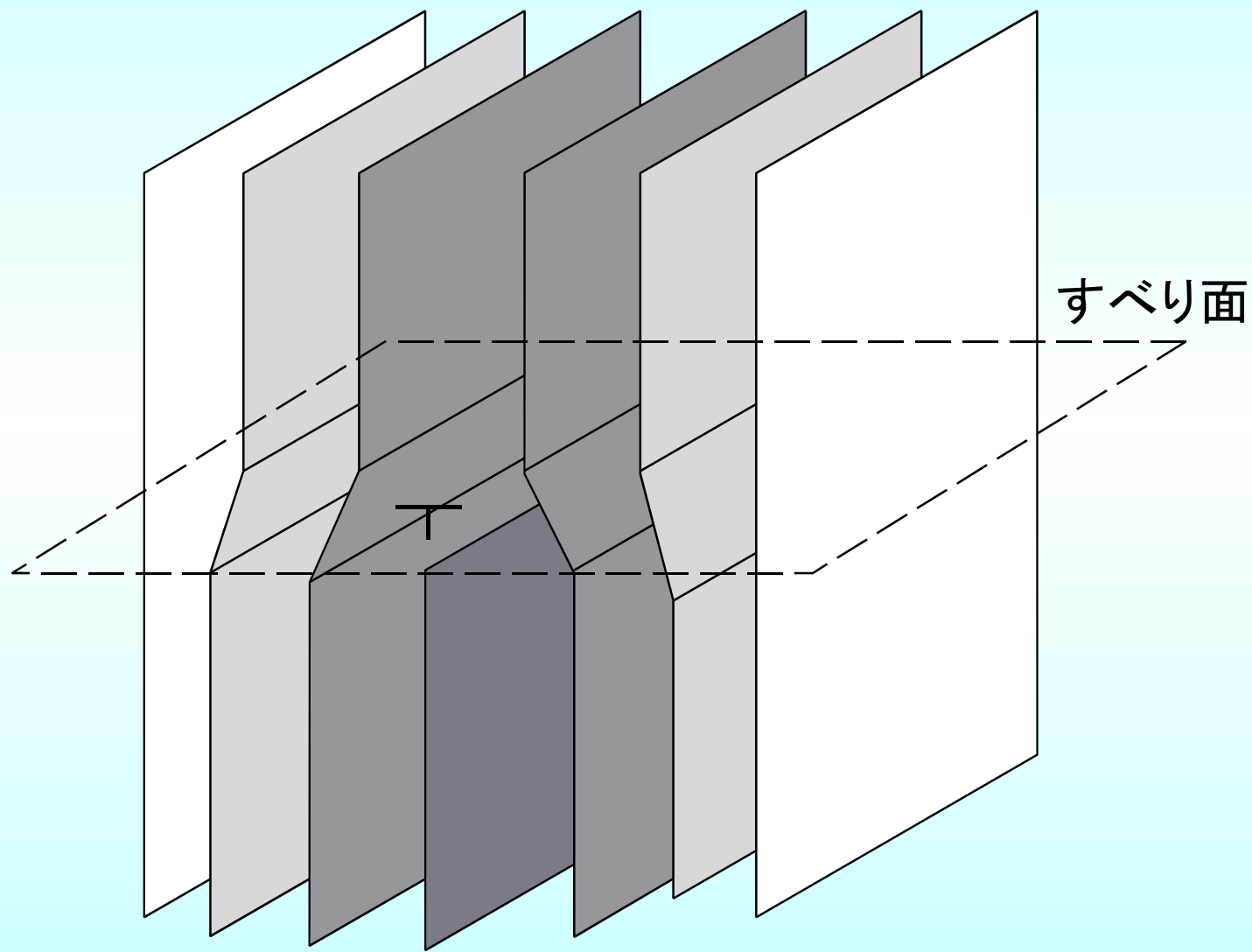
転位線

直線的に配列
しようとする
↓
転位線の張力

転位線の褶曲

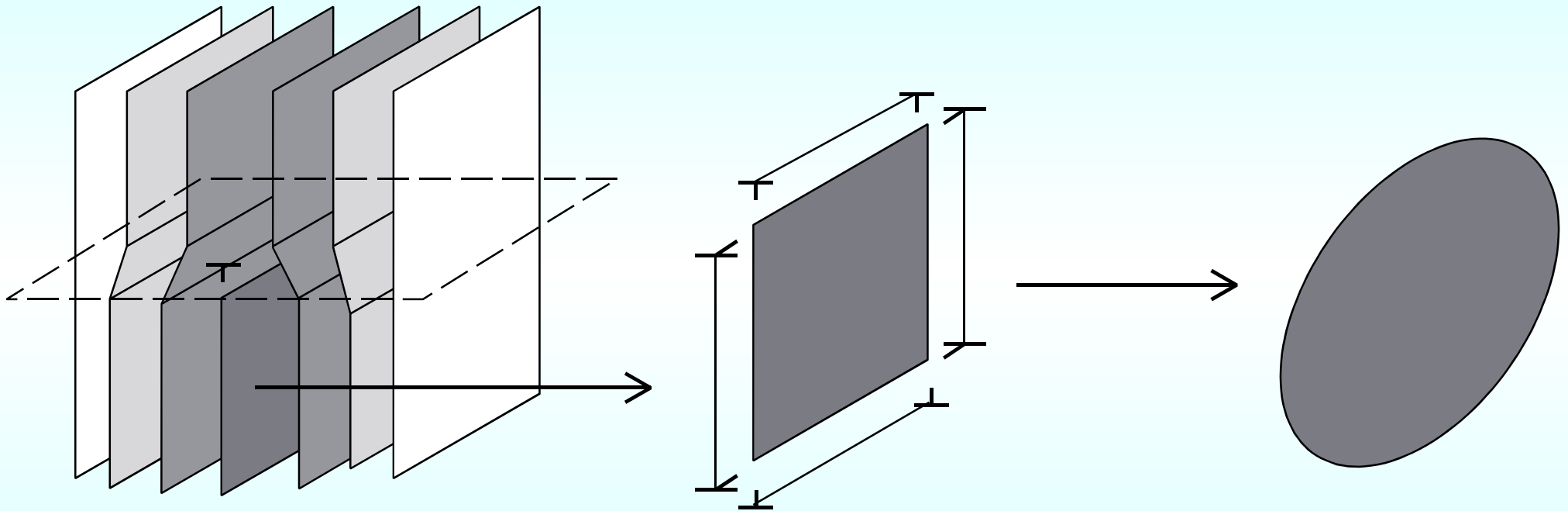


転位面



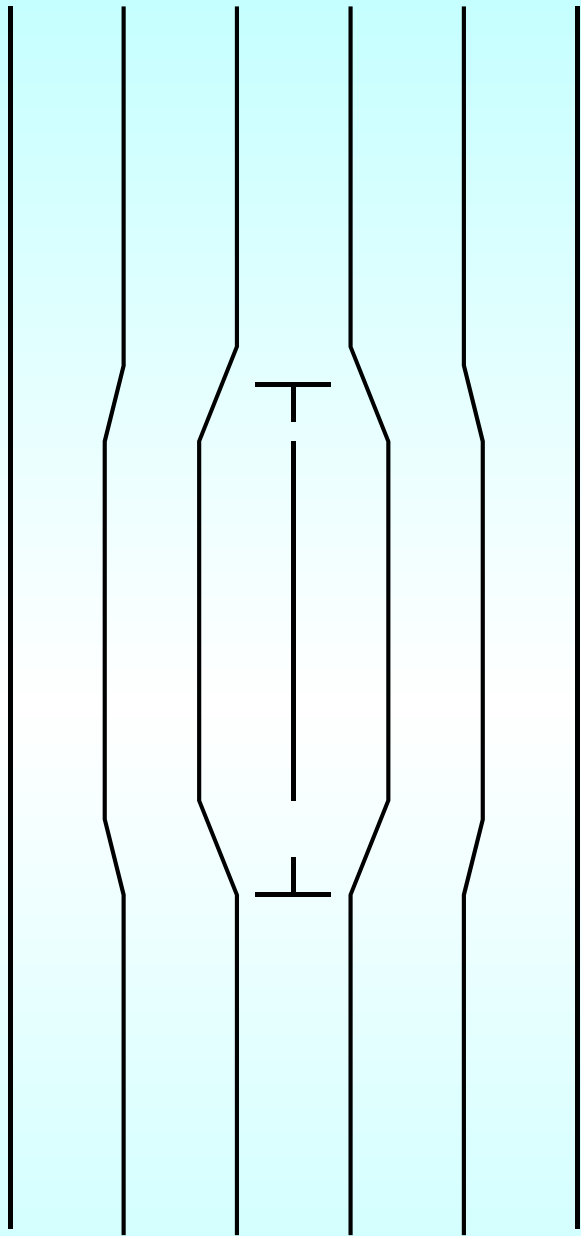
転位線が結晶内部で無限に続いているのではなく、有限の長さである場合

転位ループ Dislocation Loop

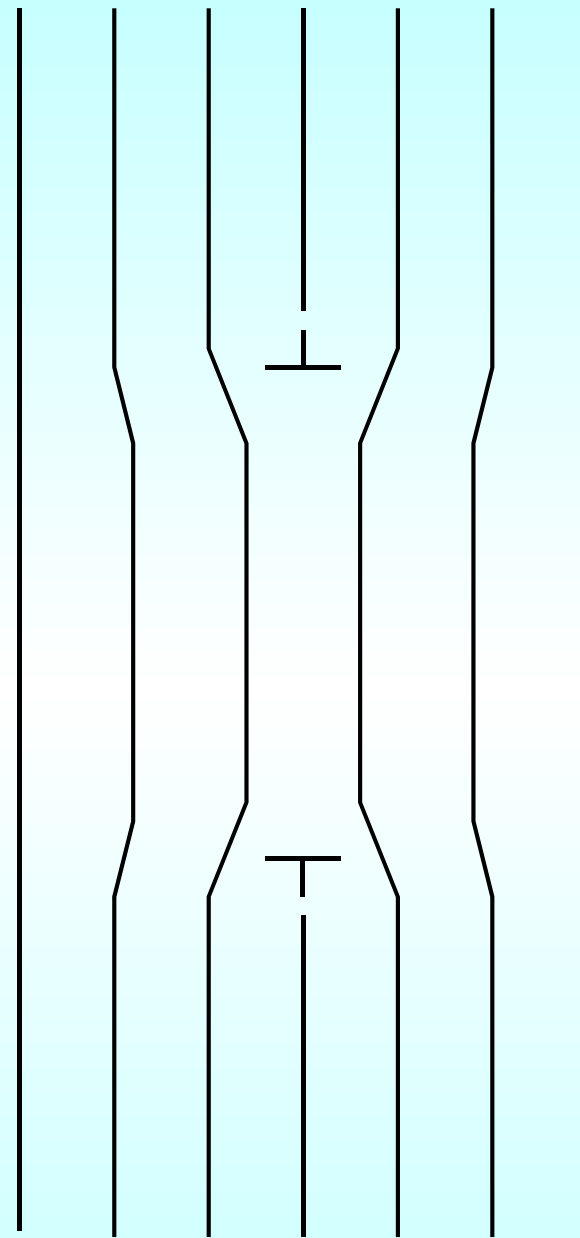


余分に挿入された面の全周が転位線となる。

転位線に働く張力により、
転位線が丸いループ状となる。
→ 二次元の面欠陥



格子間型転位ループ
(Extrinsic Dislocation Loop)

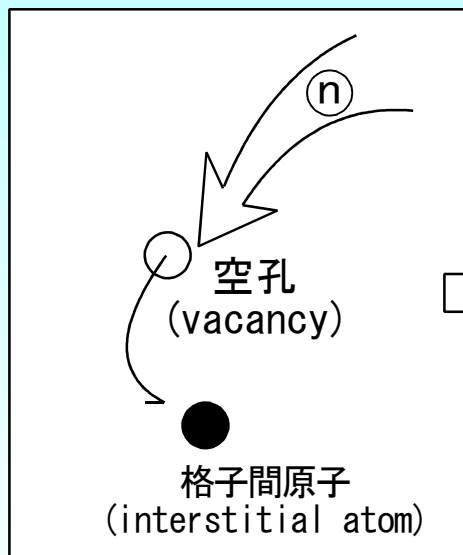


空孔間型転位ループ
(Intrinsic Dislocation Loop)

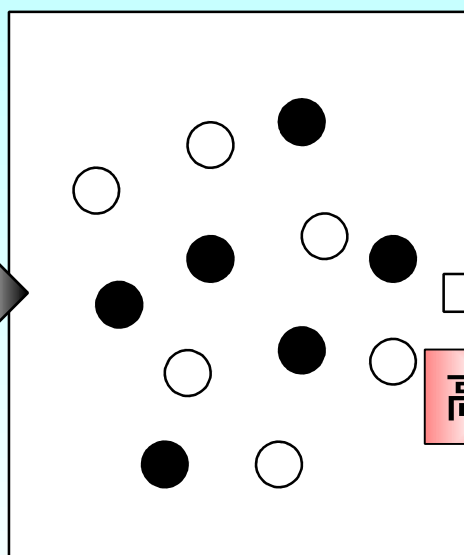
ボイド
Void

バブル
Bubble

- ・空孔が3次元的に集合して形成される欠陥がボイドであり、中には何も入っていない。
- ・それに対してヘリウムなどのガス原子が集まって出来た泡がバブルであり、中にガスが入っているかどうか分からない空隙はキャビティなどと呼ばれたりする。
- ・ボイドは弱い格子収縮効果があるが、個別の空孔が与える寄与の合計よりも小さい。格子間原子の寄与と差し引くと、プラスとなってしまう場合が多い。
- ・バブルはガス圧により弱い格子膨張作用がある。
- ・低温での照射直後には存在せず、アニールにより1000°C以上で生成する場合があるが、結晶中に残っていた空孔をかき集めただけなので量は少ない。1000°C以上の高温で照射した場合次々に生成する空孔のシンクとなるため、大量に生成する。

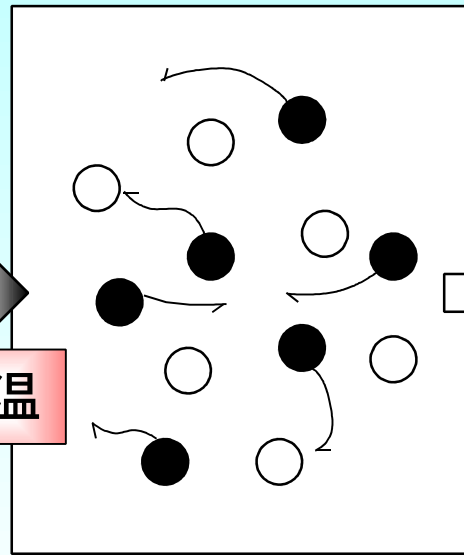


高速中性子による格子原子のはじき出し

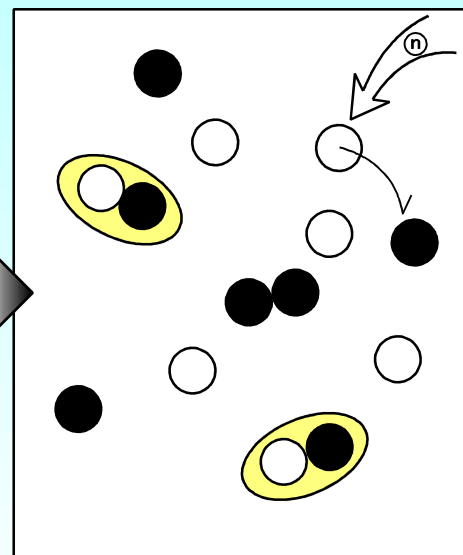


空孔-格子間原子対の蓄積

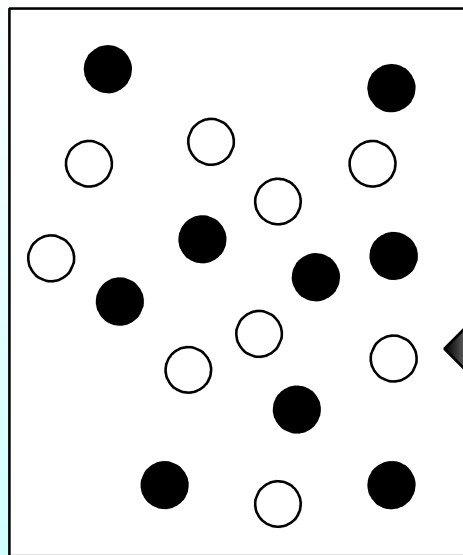
高温



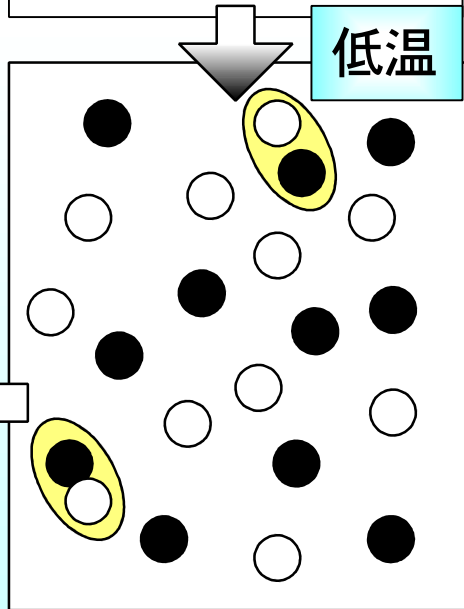
格子間原子の移動度が大きくなる



対消滅と対生成が次々と起こる一方、格子間原子同士の対が形成される

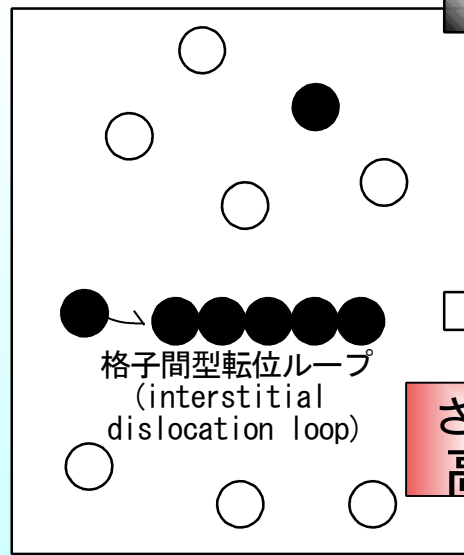


温度により決まる一定の点欠陥濃度で安定



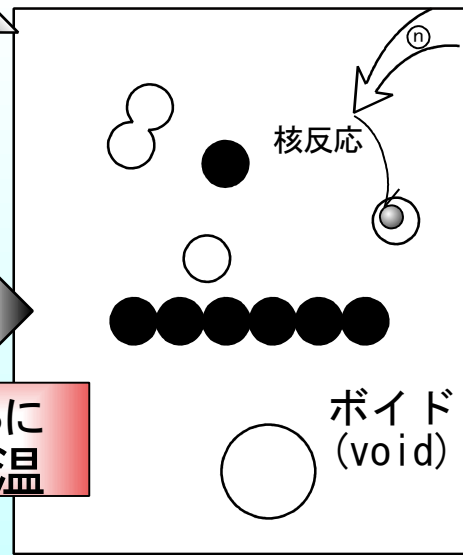
再結合半径以内に生成した格子間原子-空孔の対消滅

低温



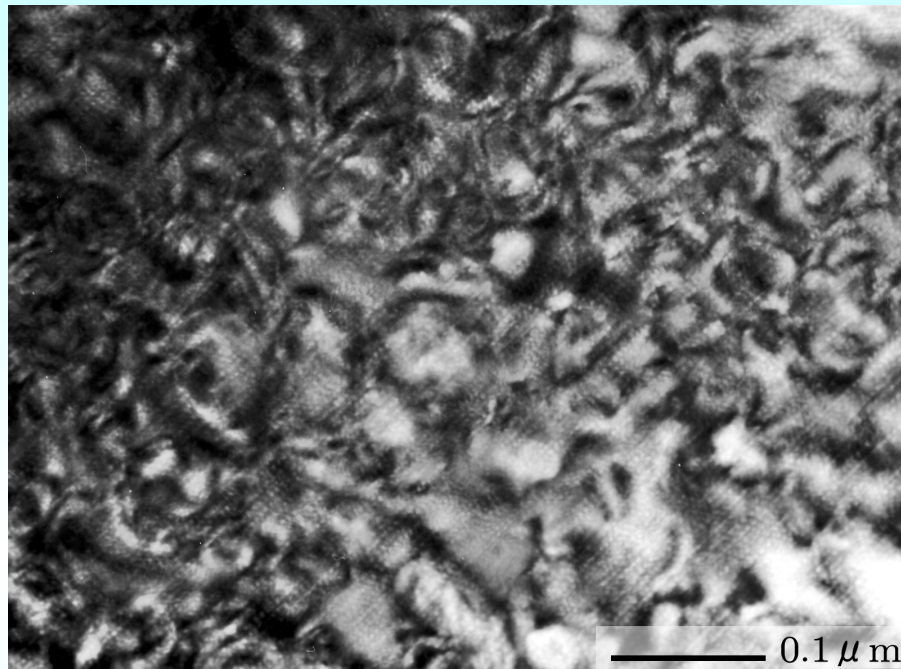
格子間原子対は移動せず次々と格子間原子を吸収して転位ループを形成する

さらに高温

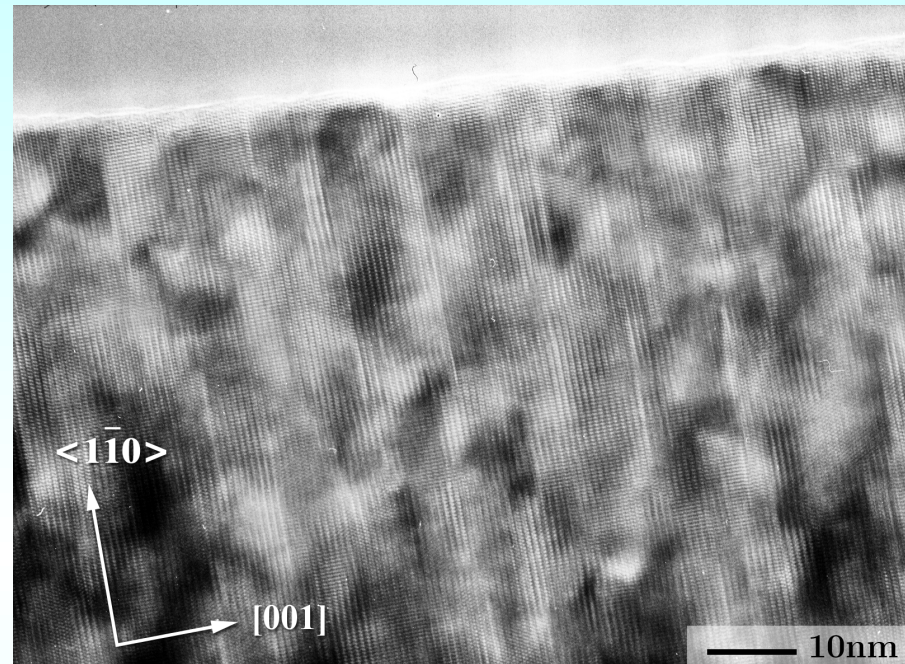


空孔同士が集合し空孔対やボイドを形成する

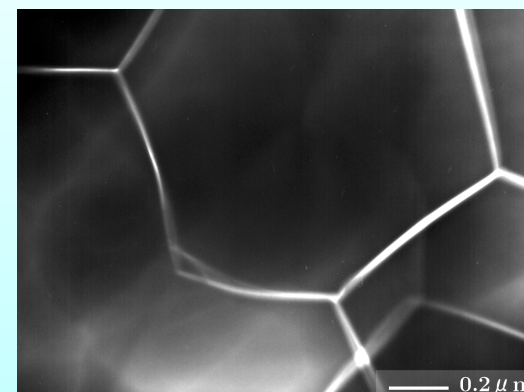
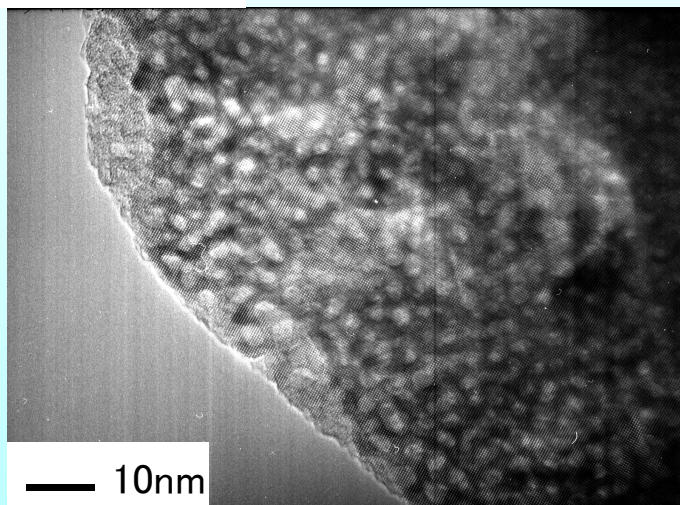
TEM 観察例

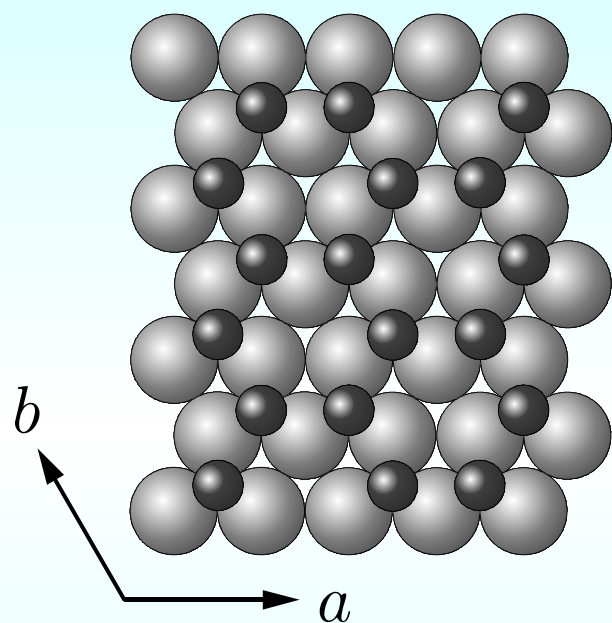


α - Al_2O_3 に導入された転位ループ
とボイド

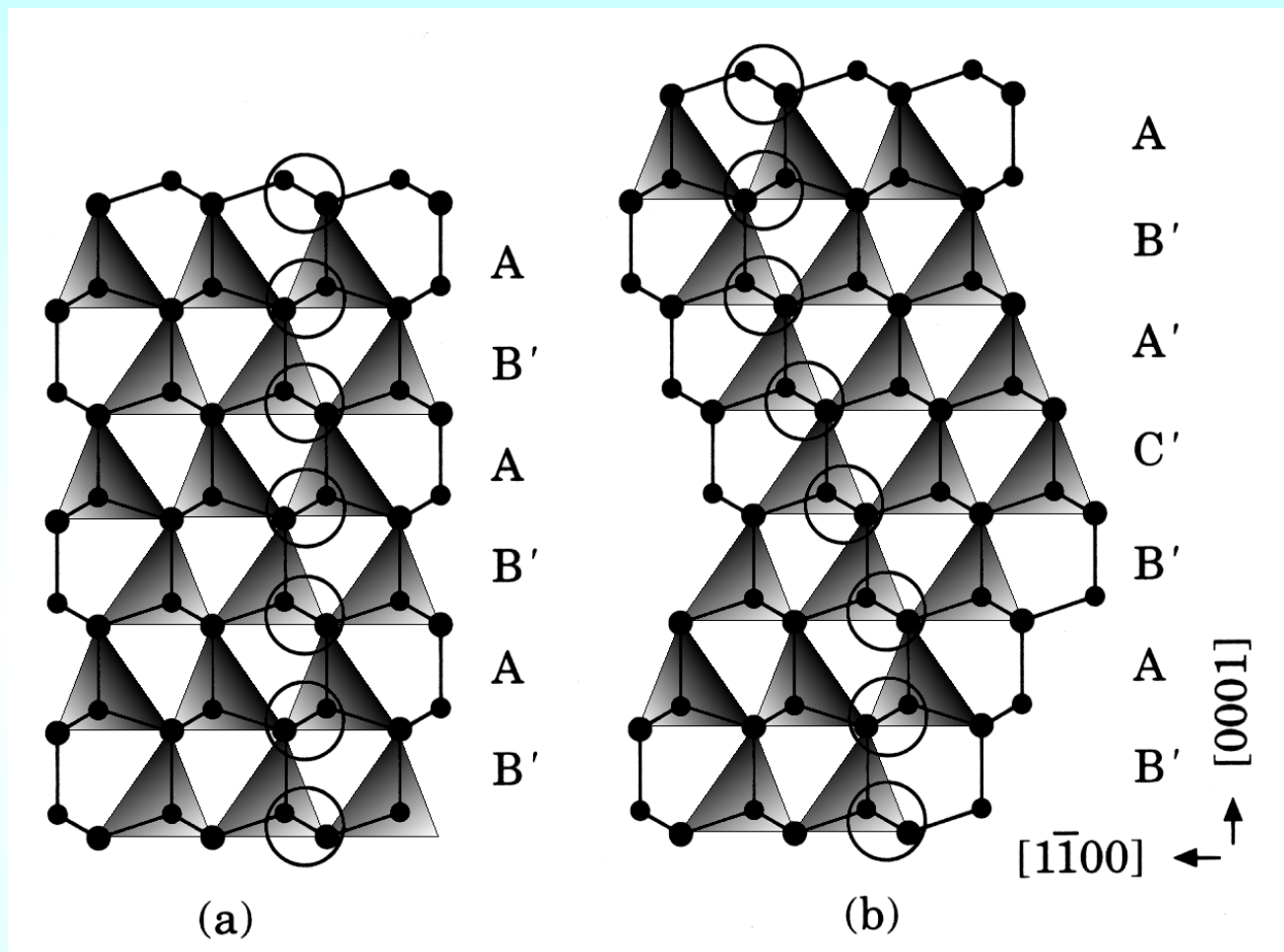


AlN に導入された転位ループ
(観察面は $\{100\}$ 面)と粒界クラック



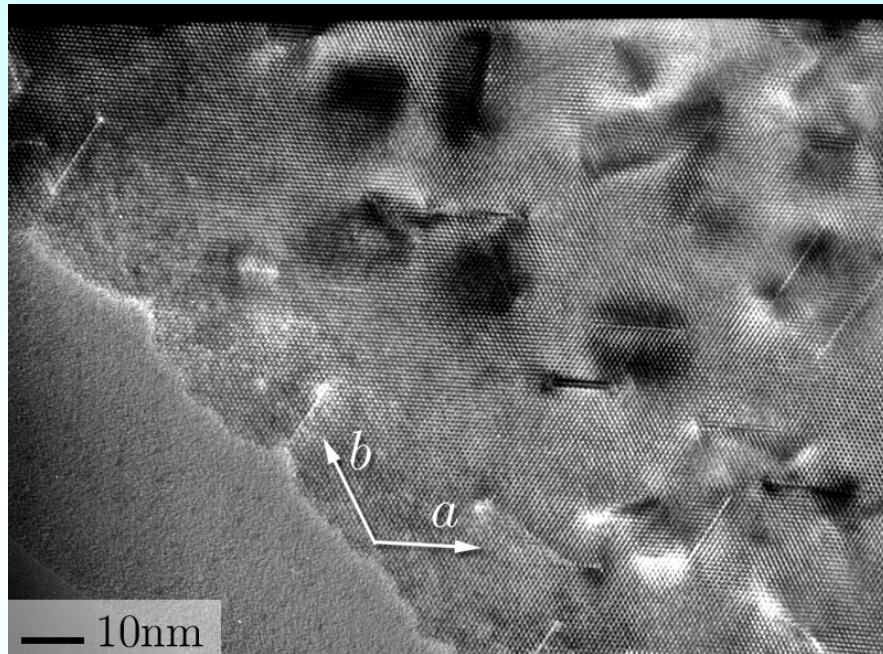


$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造 (001)面投影図
 大きい明るい玉は O^{2-} を、
 小さい暗い玉は Al^{3+} を表わし、
 O^{2-} が六方最密充填した構造の
 六配位位置の $2/3$ に Al^{3+} が配置
 された構造となっている。

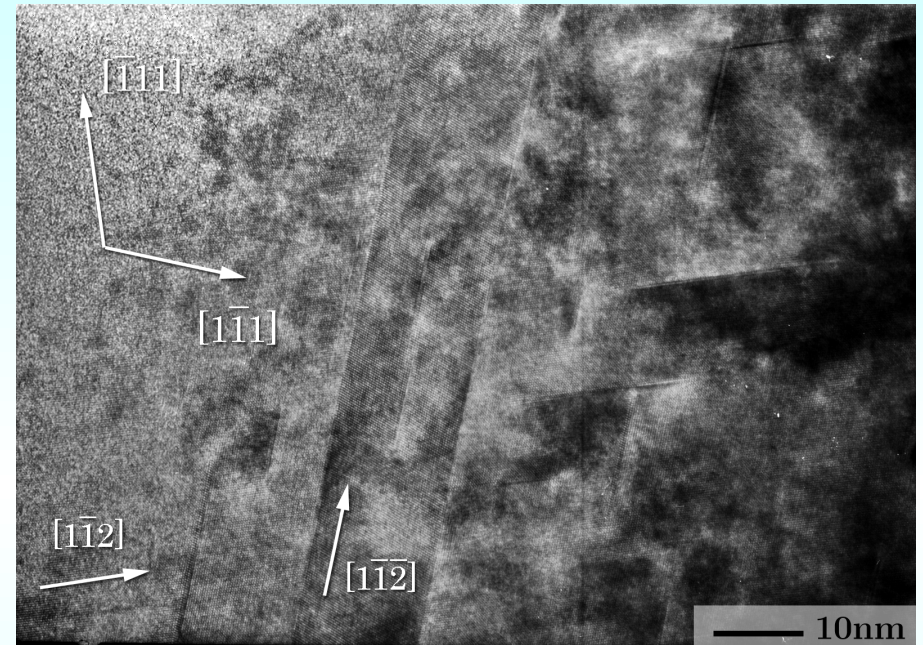


AlN の結晶構造 (1120)面投影図
 AlN_4 四面体中心がAl、頂点がNを表わす。
 左が完全結晶、右がC'層が入り積層不正となった
 欠陥構造。

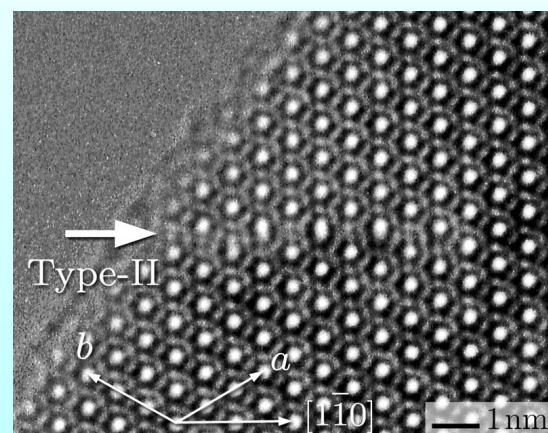
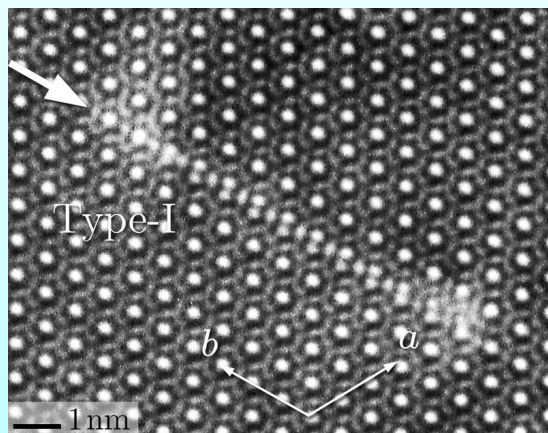
TEM 観察例

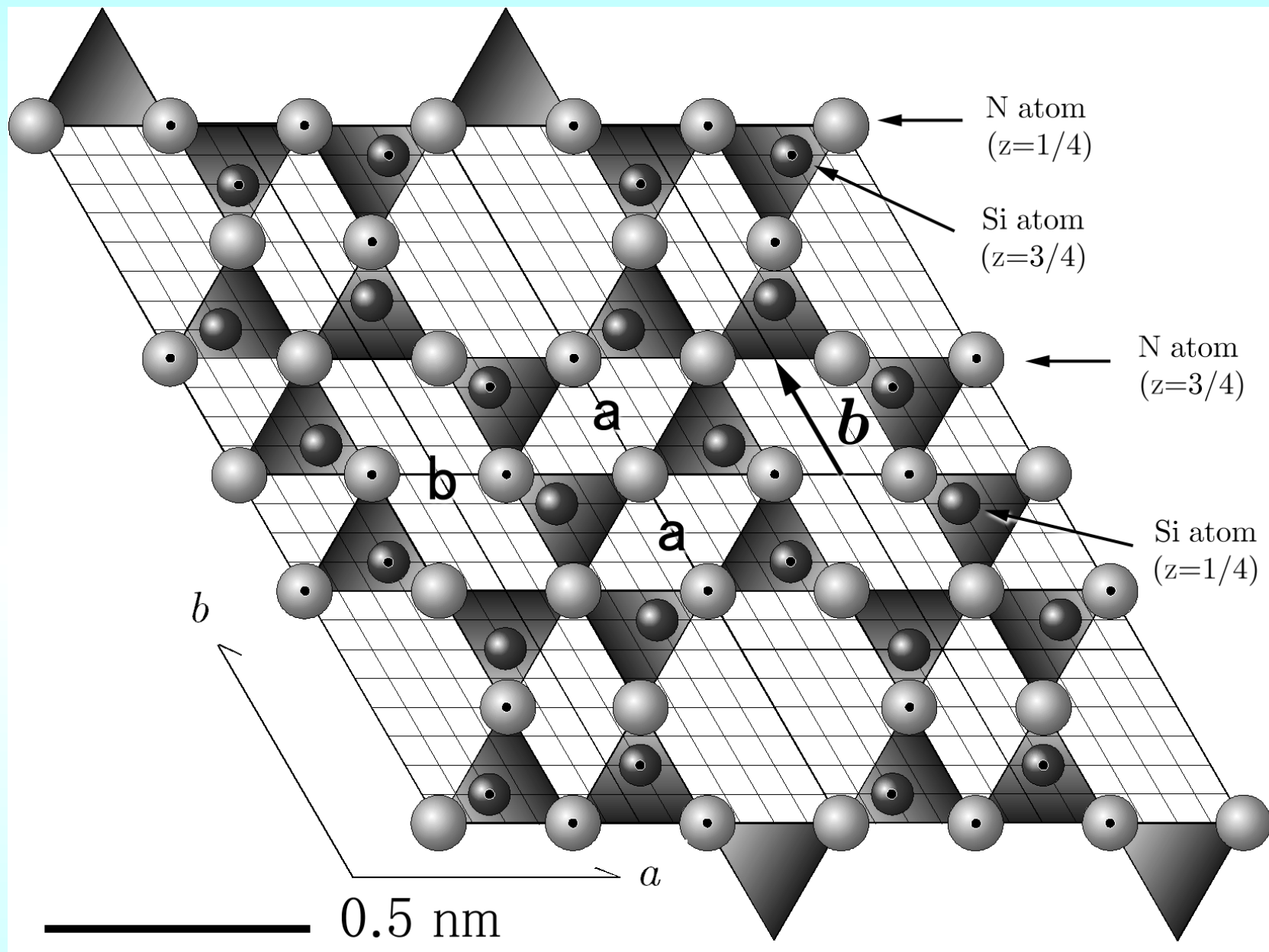


β - Si_3N_4 に導入された転位ループ
(観察面は(001)面)



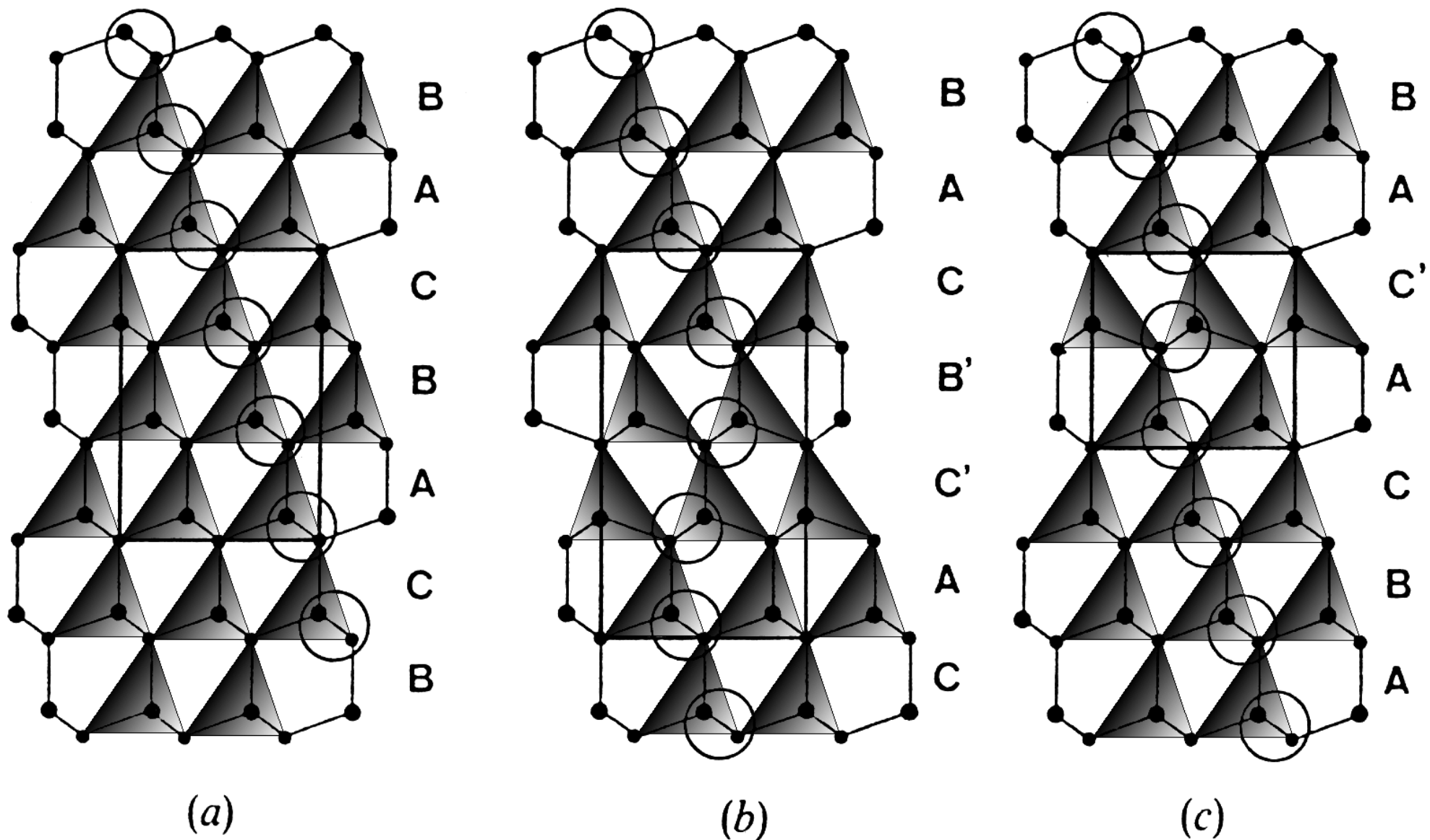
β - SiC に導入された転位ループ
(観察面は(001)面)





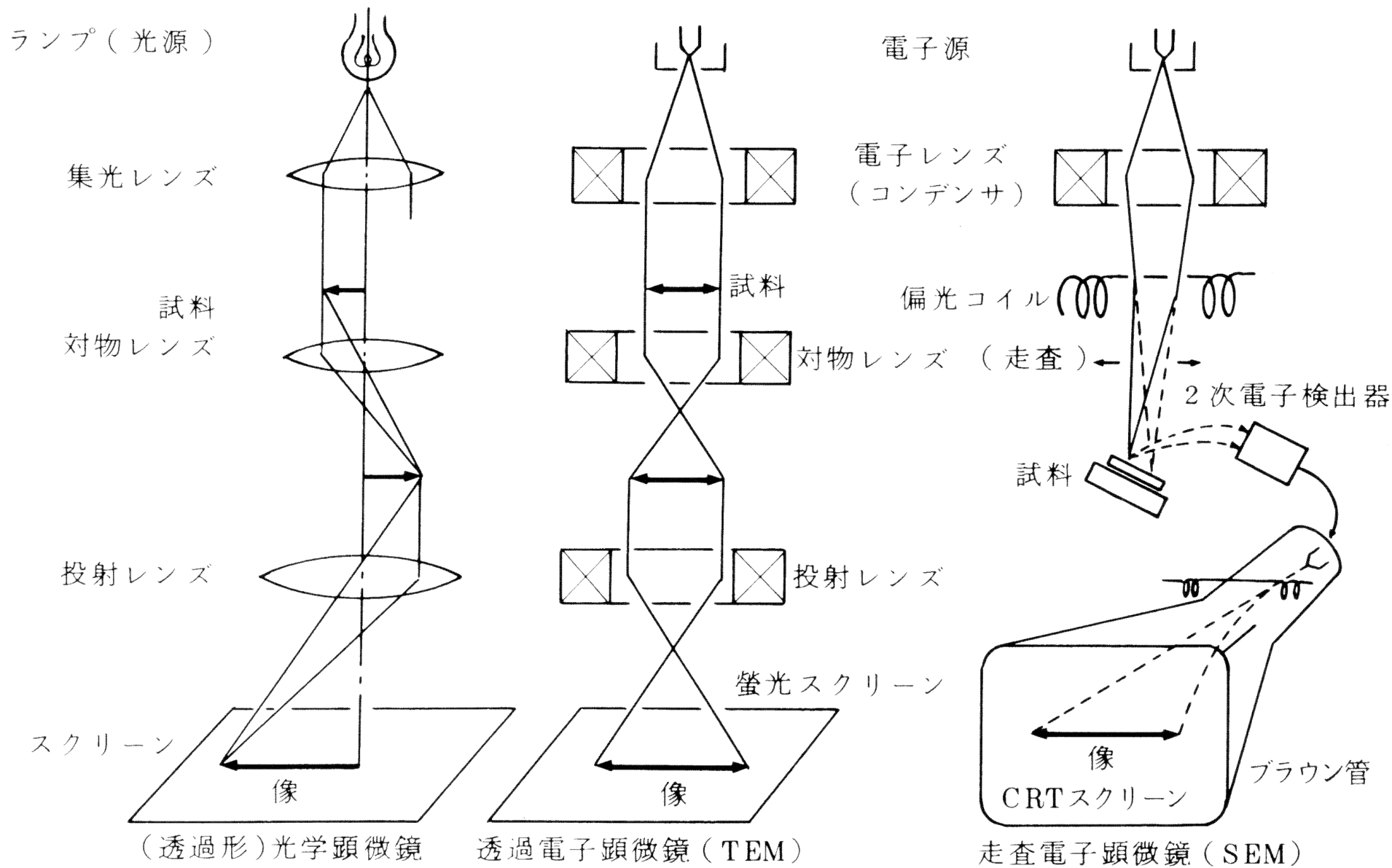
β - Si_3N_4 の欠陥構造 (001)面投影図

大きい明るい玉はNを、小さい暗い玉はSiを表わし、通常は SiN_4 四面体がリング状に6個繋がった物が平面上に繋がり、 c 軸方向に垂直にスタックしているが、 SiN_4 四面体が一層余分に入った構造となっている。



β -SiC の結晶構造 (110)面投影図
 SiC_4 四面体中心がSi、頂点がCを表わす。
 左が完全結晶、真ん中、右は積層不正を含んだ欠陥構造。

様々な顕微鏡の対比

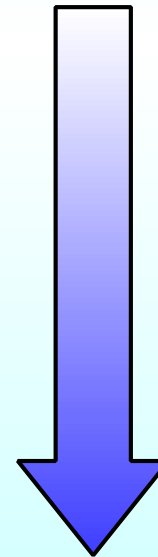


透過電子顕微鏡観察

結晶の微構造観察を行うために、電子線を物質波として用いて物質との相互作用で像を得る透過電子顕微鏡 (TEM) が広く用いられている

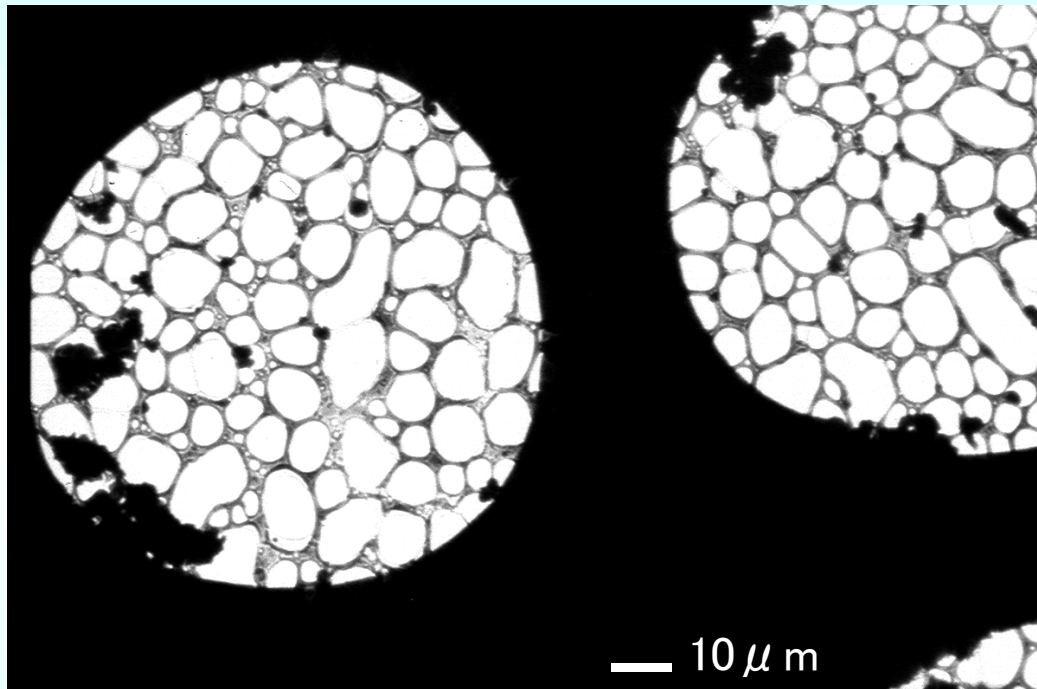
観察を行う倍率によって支配的となる効果が異なる

- 吸収・散乱コントラスト
(MB像) ~ 1万倍
- 回折コントラスト
(明視野・暗視野像) ~ 30万倍
- 位相コントラスト
(HREM像) ~ 100万倍

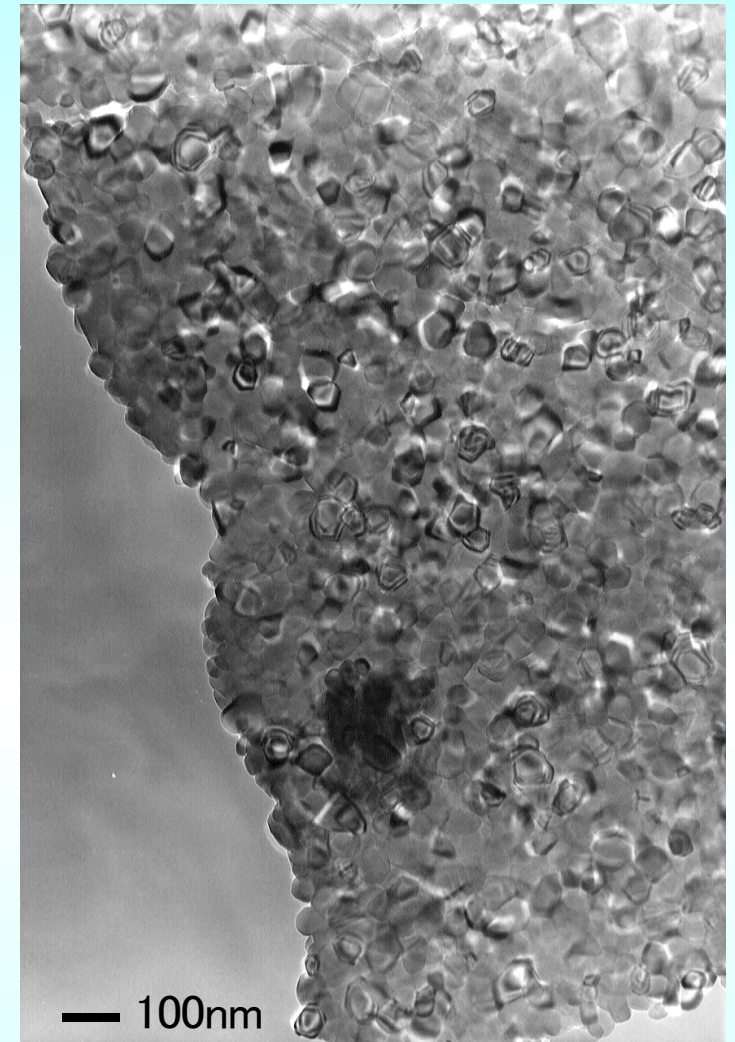


高分解能
観察条件難

吸収・散乱コントラスト



Cu マイクログリッド。Cu メッシュの中に
コロジオンのメッシュが貼られてその上に
粉末試料が乗っている



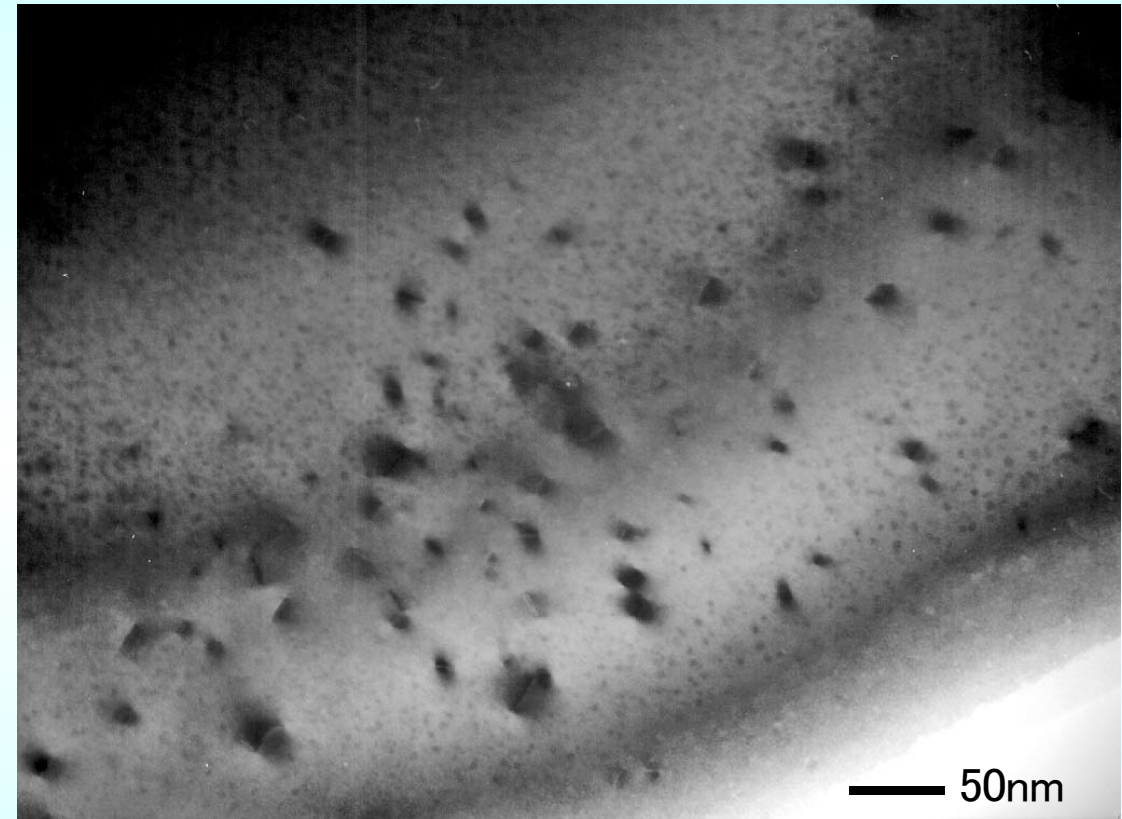
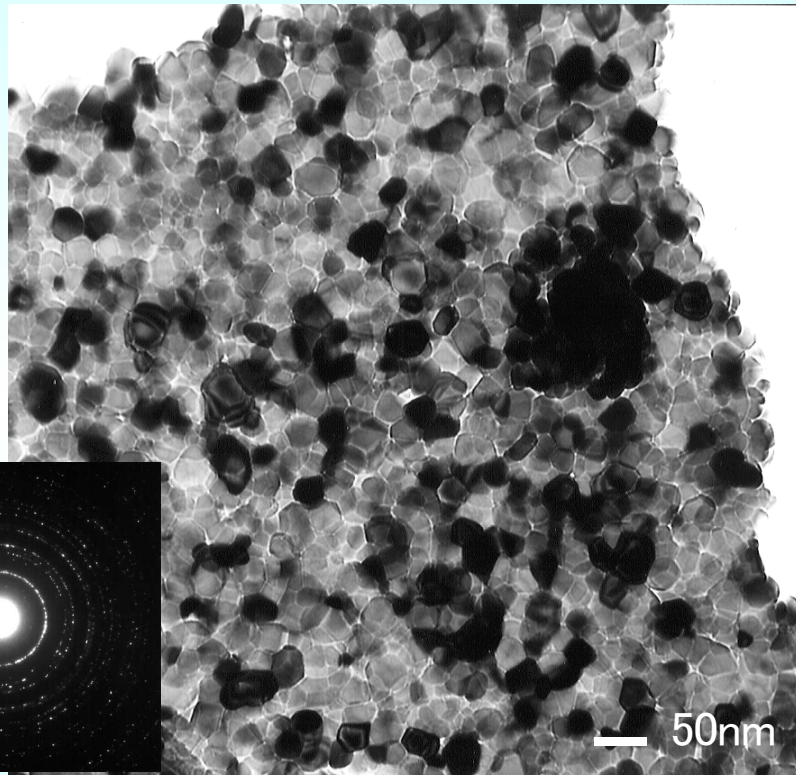
ブルーマイカの Many Beam 像

試料の厚さや、材質の差による透過波強度の差による、影絵。
デフォーカス量の違いによりコントラストが着く場合がある。

回折コントラスト

中性子照射した β - Si_3N_4 中の転位ループによる
Black and White コントラスト(明視野像)

ブルーマイカの明視野像

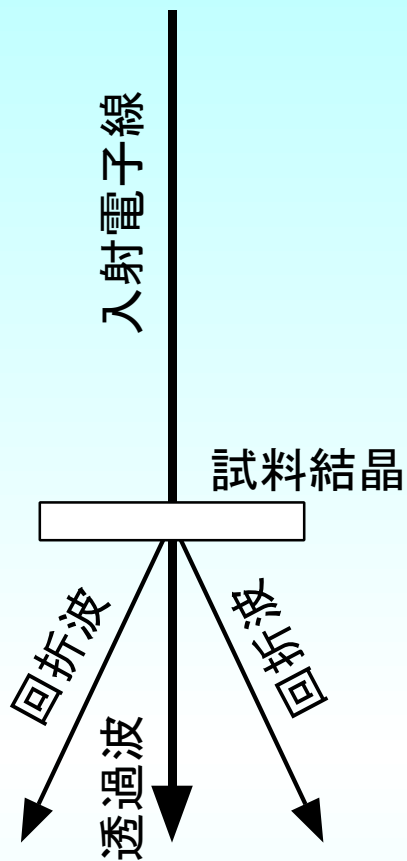


特定の方位に回折された電子波が対物絞りによってカットされて生じるコントラスト。

○ 透過波のみを用いた像 → 明視野像

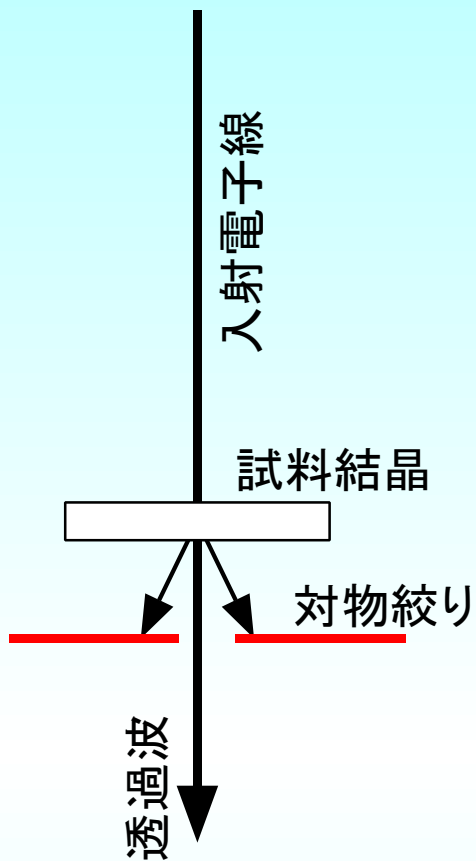
○ 特定の回折波のみを用いた像 → 暗視野像

結晶粒子内に導入された欠陥周辺の格子のゆがみにもコントラストが生じる。



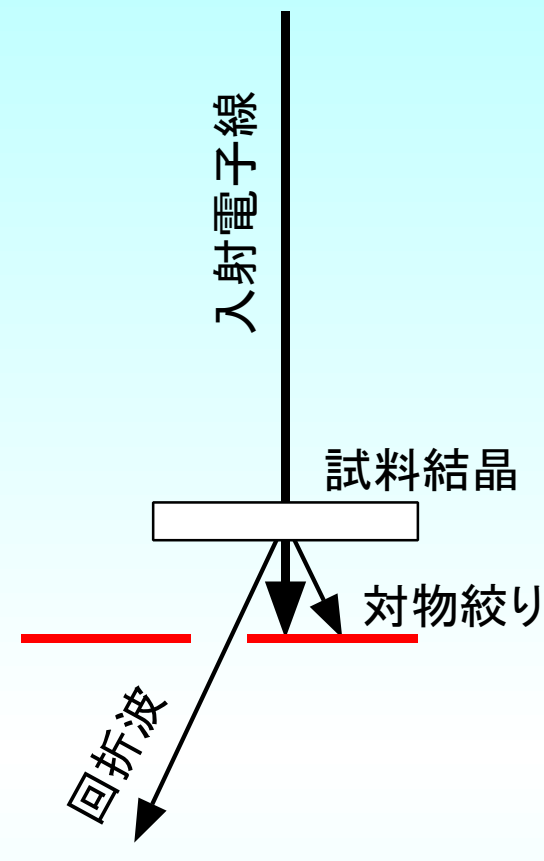
Many Beam 像

高分解能観察を行う際などに
対物絞りを入れずに、多数の
回折波で結像する。



明視野像

対物絞りで透過波のみを選
択して結像させる。
回折条件を満たす結晶粒は
黒く見える。



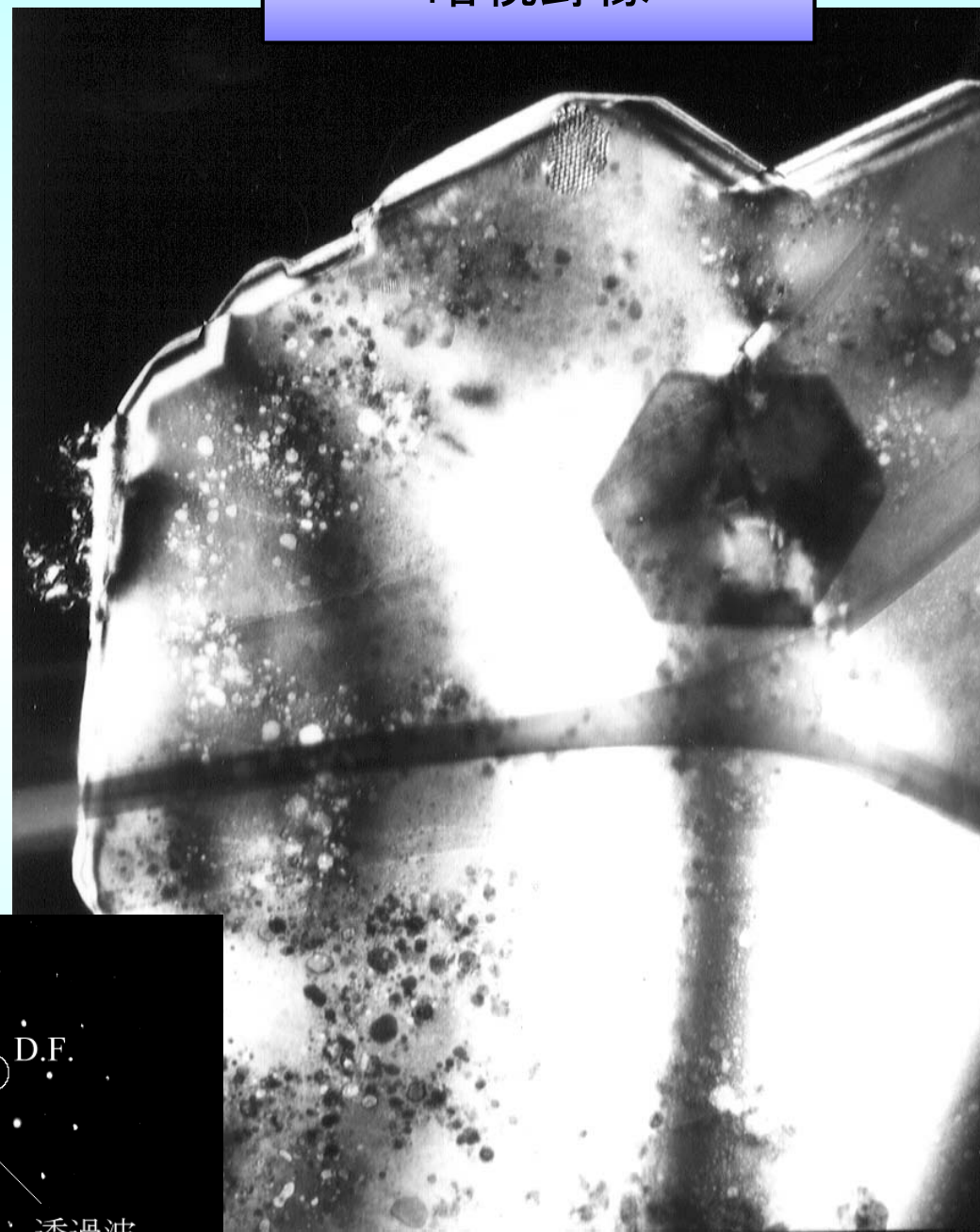
暗視野像

対物絞りで特定の回折波の
みを選択して結像させる。
回折条件を満たす結晶粒の
みが白く見えて残りの部分は
黒く見える。

明視野像



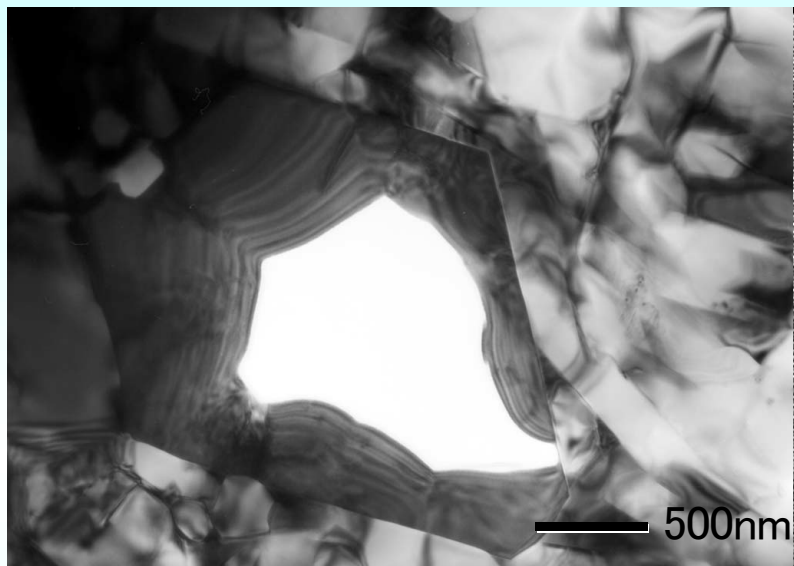
暗視野像



— 100nm

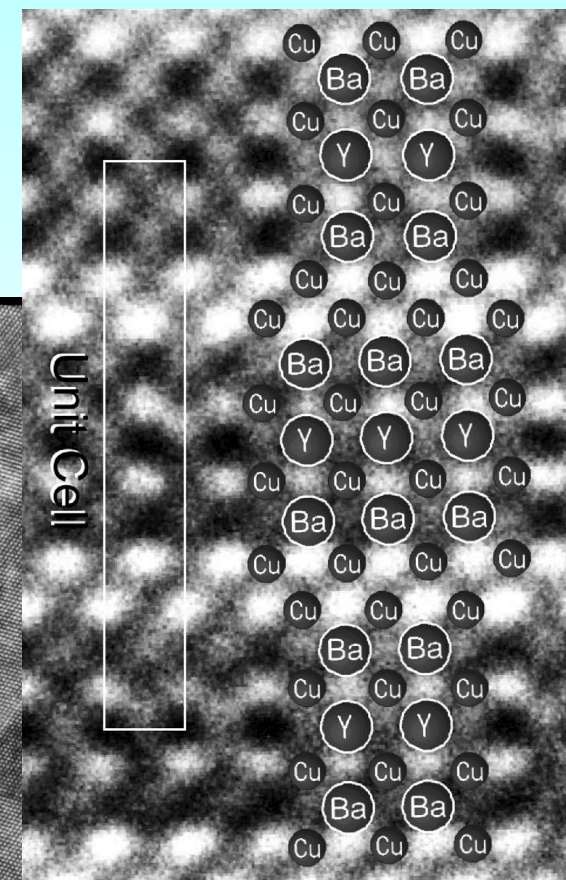
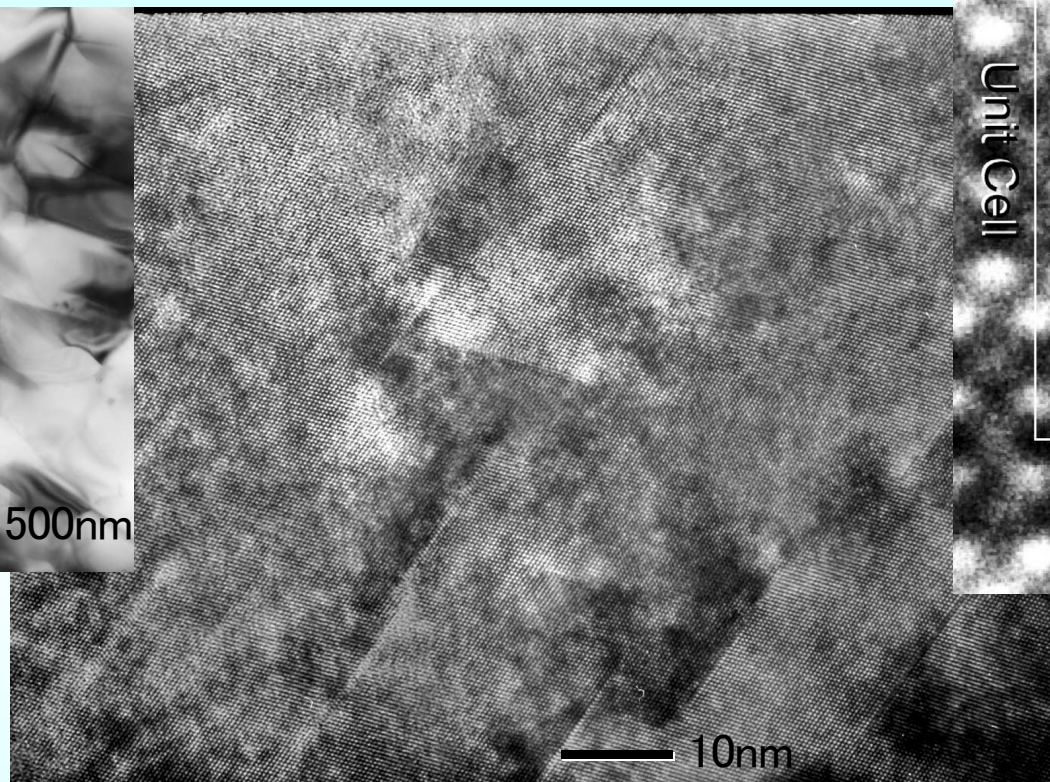
— 100nm

位相コントラスト



↑ β - Si_3N_4 試料に見られた等厚干渉縞

中性子照射した β -SiC 試料の格子像 →



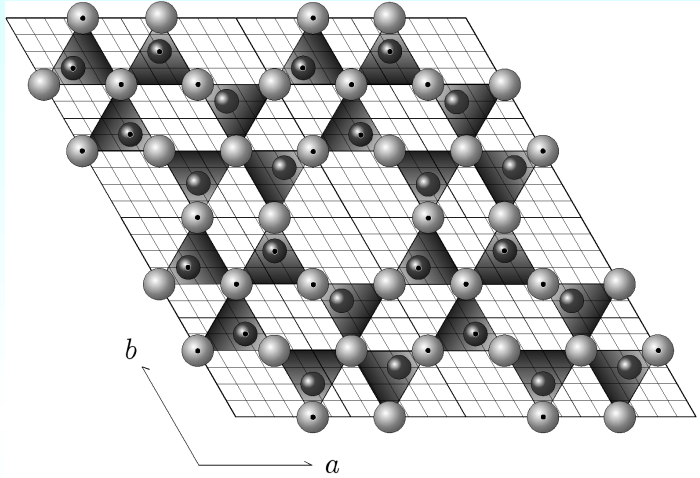
↑ $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 超伝導体の格子像と原子配置模式図

透過波と回折波が干渉し合った結果生じるコントラスト。

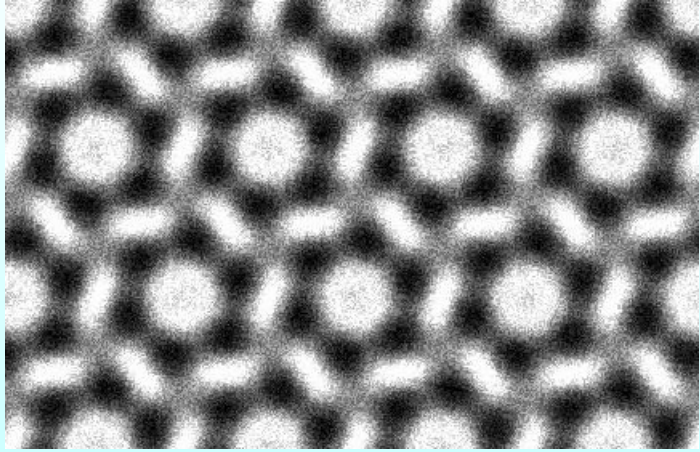
TEM の照射ビームはエネルギーが厳密に揃えられており、開き角が小さいため強い干渉性を持っており、薄膜試料では位相コントラストが支配的になる。

位相コントラストから得られる像は、等厚干渉縞、等傾角干渉縞など低倍率でも見られる物もあるが、格子縞、講師像、構造像と高分解能観察で主体となる。

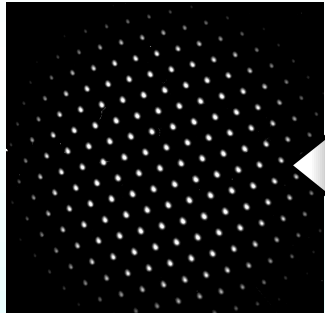
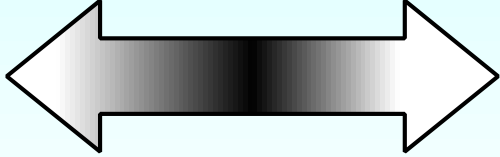
HREM による構造像観察



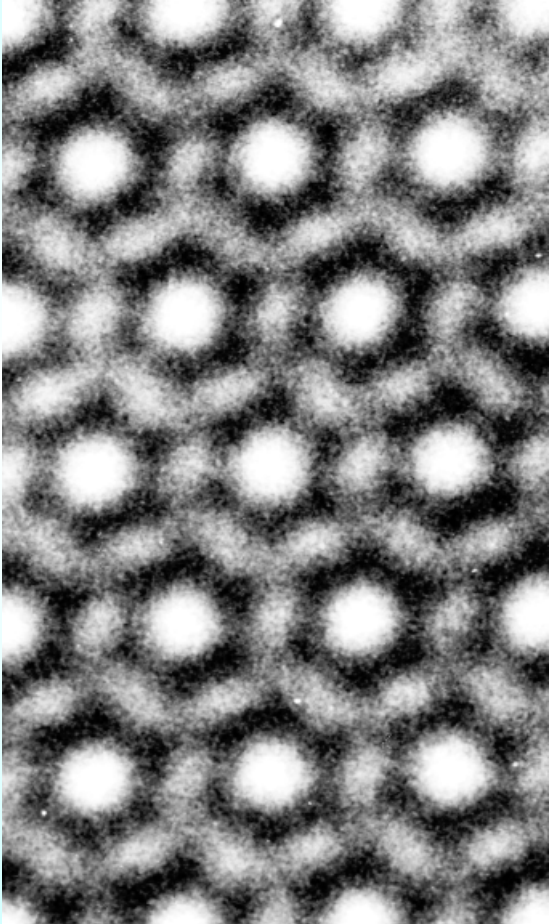
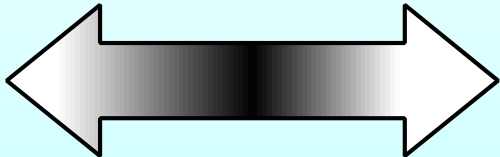
二次元投影結晶モデル



シミュレーション像



電子線回折図形



高分解能の構造像



TEM 観察試料作成

分散法:

試料をそのままの状態であるいは粉碎した後、溶媒中に分散し、分散液をマイクログリッドに滴下する

マイクローム法:

ダイヤモンドナイフを用いて、試料を薄く切断し、100nm 前後の薄片を作製する。柔らかい試料(例えばポリマー)は液体窒素で冷却する

電解研磨法:

電解液の中に電圧をかけた金属試料薄片を入れることで表面を溶かして試料作成する。両側から電解液を吹き付けるツインジェット法が一般的

イオンミリング法:

機械的に加工し厚みを数 $10\mu\text{m}$ まで薄くしてから、最後に Ar^+ イオンを照射してスパッタリングにより薄片化する

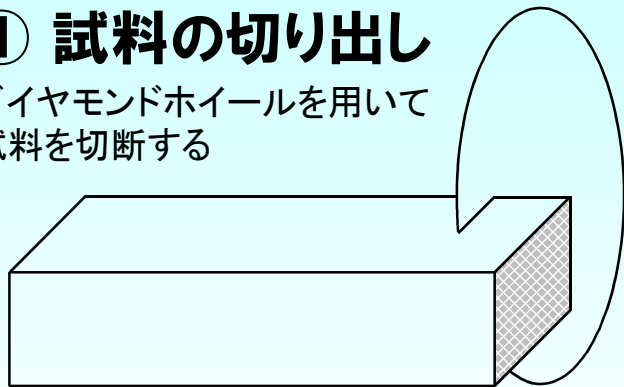
FIB 法:

SEM などで観察しながら、目的箇所にも Ga イオンを鑿のように垂直に照射して微細加工を行い、極めて小さい試料を作成する

イオンミリング法による TEM 観察試料薄膜作成手順

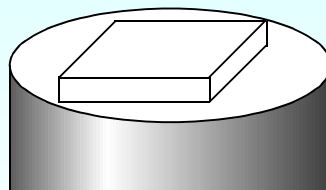
① 試料の切り出し

ダイヤモンドホイールを用いて試料を切断する

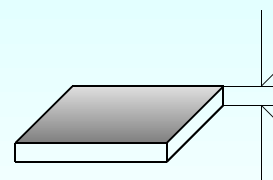


② 平面研磨

試料台に熱可塑樹脂を用いて試料を張り付け、平板状に研磨する。

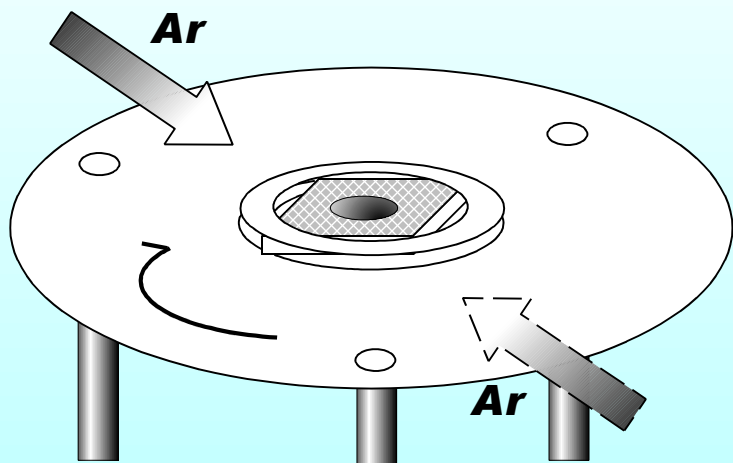


100 μm 程度の厚さになるまで研磨を行う。ホットプレートで加熱して試料台から剥がし、アセトンで洗浄する。

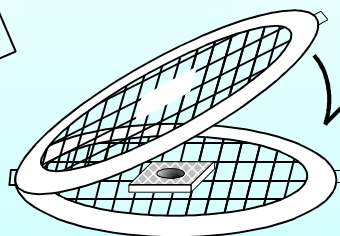
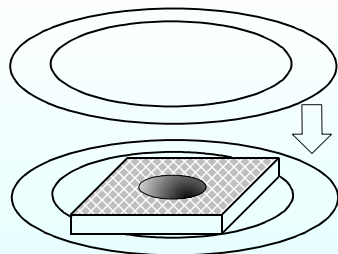


⑤ イオンミリング

5kV 程度の Ar ビームを斜めから入射するイオンミリングを行い、中央に極小さい穴が空き、穴周辺が鋭い楔状となっている試料薄膜を完成させる



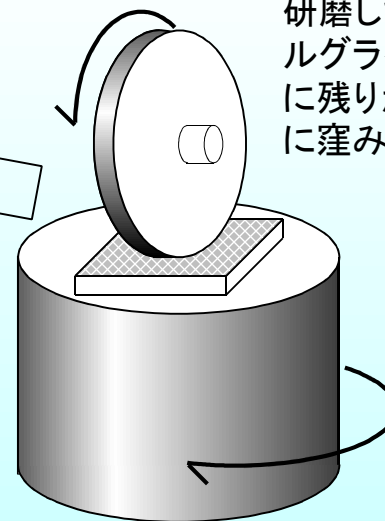
④ メッシュの貼り付け



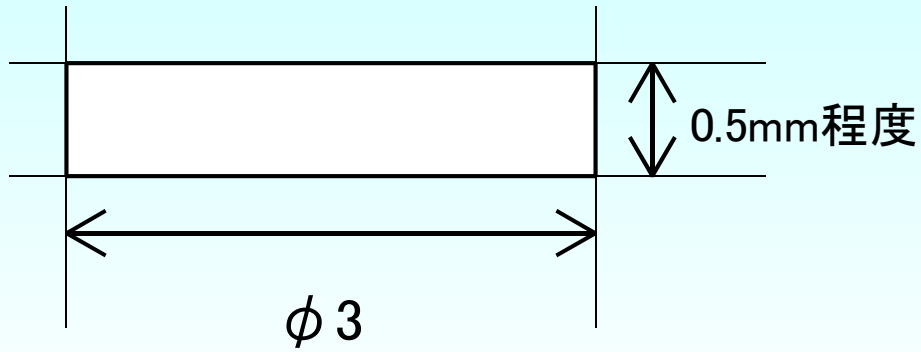
試料の補強・支持が必要な場合、ガードリング(単孔メッシュ)を張り付ける。
さらに試料が小さい場合はダブルメッシュで挟む。

③ デンプルグラインダー

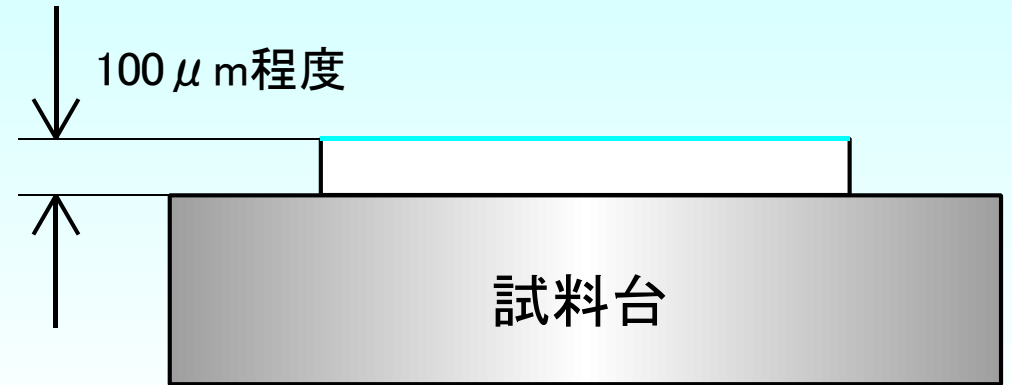
研磨した面を下にしてデンプルグラインダーにより試料中央に残りが 30 μm 程度になるように窪みを付ける。



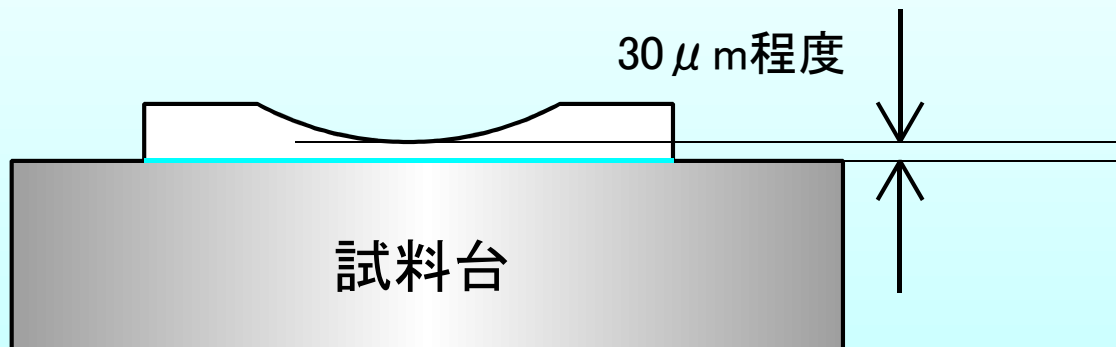
切り出し、円板打抜き後



平面研磨後



ディンプルグラインダー研磨後



イオンミリング後完成試料

