

連携共同利用設備群  
超高压電子顕微鏡連携ステーション（第Ⅱ期）

平成 22 年度成果報告書

平成 23 年 6 月 1 日

大阪大学

連携研究機関

国立大学法人：北海道大学、名古屋大学、大阪大学、九州大学

連携共同利用設備群  
超高压電子顕微鏡連携ステーション（第Ⅱ期）  
平成 22 年度成果報告書

— 目次 —

1. はじめに	1
2. 研究成果	2
2-1 共同利用・共同研究として実施した研究課題	2
2-1-1 北海道大学	6
2-1-2 名古屋大学	12
2-1-3 大阪大学	18
2-1-4 九州大学	26
2-2 構成 4 大学における主な研究成果	32
2-2-1 北海道大学	33
2-2-2 名古屋大学	37
2-2-3 大阪大学	43
2-2-4 九州大学	52
3. 活動報告	56
3-1 構成大学が開催した国際研究集会	56
3-2 広報記事	62
参考資料	68
構成大学が印刷公表した主要な研究論文	70

1. はじめに

平成 23 年 3 月 11 日に東日本を襲った大地震・津波については歴史的な大災害になっております。被災された方々に心からお見舞い申し上げますとともに、大学等の研究活動や教育活動については、本連携ステーションも必要に応じて最大限の協力をさせていただく所存です。

我が国の超高压電子顕微鏡群を“All Japan”的観点から活用し、また次世代の研究・開発要素を策定する超高压電子顕微鏡連携ステーションは第 I 期が平成 18 年度に北海道大学、名古屋大学（事務幹事校）、大阪大学、九州大学および生理学研究所によって設立され、4 年の期間に「次世代装置の策定と改修計画の立案」、「装置群の全国共同利用」、「国際ワークショップ等の活動を行ってきました。その検討に基づき平成 22 年度末には名古屋大学に“Only one”の装置として“反応科学超高压走査透過電子顕微鏡”が更新整備されました。

連携ステーションは現在第 II 期(平成 22 年度-27 年度)に入っております。第 II 期におきましては、「今後のわが国の超高压電子顕微鏡の改修・更新計画の策定」、「将来世代超高压電子顕微鏡要素技術の共同開発研究」および「新鋭・高性能機による共同利用・共同研究」の活動を推進しています。「改修・更新計画の策定」については、大阪大学の 300 万ボルト超高压電子顕微鏡の時間分解能の向上、電子エネルギー分光、電子線の光軸の精密化、10 K 以下の極低温観察、厚い試料の高速自動観察に加えまして、設置後 16 年の経過にともない劣化してきた基本性能の向上を目的とした改修計画を最重要課題として検討しております。また「将来世代超高压電子顕微鏡要素技術の共同開発研究」につきましては、レーザー励起との結合、入射電子線のパルス化、スピン偏極化、らせん化などの機能を備えたものの研究を行っております。さらに「新鋭・高性能機による共同利用・共同研究」につきましては、各機関に特徴的な超高压電子顕微鏡ならではの研究課題 20 件が実施され、成果があげられました。

本連携ステーションが、我が国ならびに世界の超高压電子顕微鏡研究の発展を先導するように今後も努力を続けてまいります。

平成 22 年度 超高压電子顕微鏡連携ステーション長

名古屋大学 教授 田中信夫

## 2. 研究成果

## 2-1 共同利用・共同研究として実施した研究課題

4 大学法人では、「超高压電子顕微鏡連携ステーション」の経費を用いて次の具体的な研究課題について共同利用・共同研究を実施しました（これらは、4 ページに示す各機関における利用件数表の機関外からの利用数のなかに内数として含まれています）。こうした研究課題の中から、連携によってはじめて可能となった成果が得られています。

## 2-1-1 北海道大学

研究課題名 (研究代表者)
粒界制御Ni基合金の耐照射特性評価 (日本原子力研究開発機構・山下真一郎)
316 ステンレス鋼におけるHVEM 照射下ボイド無形成帯に基づく欠陥有効濃度の定量評価 (日本原子力研究開発機構・関尾佳弘)
Be <sub>12</sub> Ti 合金の照射効果 (日本原子力研究開発機構・中道勝)
W/NiTe-SiC/SiC 複合材料の接合界面の高分解能観察 (室蘭工業大学・岸本弘立)
原子炉圧力容器鋼モデル合金の応力下でのループの成長 (九州大学・渡辺英雄)

## 2-1-2 名古屋大学

研究課題名 (研究代表者)
化学法で作製した金属微粒子の構造解析 (北海道大学・米澤徹)
シリコンの歪状態のその場観察 (名古屋工業大学・神谷庄司)
実用光触媒材料の超高压電子顕微鏡観察 (JFCC・吉田健太)
Siプラットフォーム上のGe-MOSトランジスタ技術(コバレントシリコン(株)・竹内正太郎)
金属切削クズの微細構造観察 (西島(株)・刈賀雅孝)

## 2-1-3 大阪大学

研究課題名 (研究代表者)
Fe-9Cr-2W 合金における照射誘起欠陥の熱的安定性 (島根大学・小野興太郎)
化合物半導体薄膜の電子照射・励起効果 (神戸大学・新田紀子)
HVEM-MeV電子照射誘起アモルファス化を利用した合金の組織観察 (秋田大学・仁野章弘)
超高压電子顕微鏡用フォトカソードの検討 (理化学研究所・西谷智博)
超高压電子顕微鏡を用いた細胞組織像からの多階層生体機能シュミレーション基盤構築と実証研究 (東京慈恵会医科大学・佐々木博之)
超高压電子顕微鏡によるInGaN/GaNの厚片試料の観察(九州大学・桑野範之)

2-1-4 九州大学

研究課題名 (研究代表者)
加工された鉄鋼材料の転位と微細析出粒子の解析 (JFE-スチール・山田克美)
レーザー光照射効果に関する超高压電子顕微鏡”その場”観察・解析(北海道大学・渡辺精一)
超高压電子顕微鏡法によるシリカメソ多孔体の三次元構造解析(大阪府立大学・阪本康弘)
SiCエピ表面の欠陥構造の解析(産業技術総合研究所・松畑洋文)

各超高压電子顕微鏡施設における利用研究課題数の一覧を下表に示します。

平成 22 年度各超高压電子顕微鏡施設利用研究課題数

施設名	件数		
	機関内	機関外	計
北海道大学工学研究院エネルギー・ マテリアル融合領域研究センター 超高压電子顕微鏡研究室	71	29	100
名古屋大学エコトピア科学研究所超 高压電子顕微鏡施設	60	36	96
大阪大学超高压電子顕微鏡センター	75	38	113
九州大学超高压電子顕微鏡室	76	30	106

(2011 年 3 月 31 日現在)



## 2-1-1 共同利用・共同研究として実施した研究課題

(平成22年度)

北海道大学



# 粒界制御 Ni 基合金の耐照射特性評価

日本原子力研究開発機構 山下真一郎

## 1. 研究の背景・目的

1970年代に開始された軽水炉による原子力発電は、現在の日本の電力供給の一躍を担っている。原子力発電のさらなる発展のためには、原子力発電の高効率化、より高い安全性の確保が必要であり、そのためには次世代型原子炉の開発が重要になってくる。それに伴い、材料に求められる性能はよりシビアになるため、ステンレス鋼と比較して優れた耐照射特性を持った Ni 基合金が注目されている。ただし、Ni 基合金では、PWR 一次冷却水中での粒界型 SCC の発生や、高温での照射による脆化相の粒界析出など、粒界に起因した問題が存在する。最近、ステンレス鋼では粒界制御により粒界の耐食特性が向上することが明らかになった。Ni 基合金においても同様のことが言えれば、より高い安全性の確保へとつながる。ここで本研究では、粒界制御 Ni 基合金の開発を見据えて、照射下特有の粒界偏析現象(照射誘起偏析)の粒界性格依存性を明らかにすることを目的とした。

## 2. 結果

電子線照射前の試料では、粒内に直径 10nm 程度の  $\gamma'$  相が微細に分散していた。一方、一部の粒界上には炭化物の析出がみられた。電子線照射を行うことにより、粒界近傍では Ni の濃縮、Cr および Fe の枯渇が認められた。これは、ステンレス鋼における照射誘起粒界偏析挙動と一致する。粒界ごとに偏析量を比較すると、ランダム粒界で最も顕著な偏析が生じており、 $\Sigma 9$  対応粒界、ステップ状非対称  $\Sigma 3$  対応粒界、対称  $\Sigma 3$  対応粒界の順に偏析量は低下した。特に、対称  $\Sigma 3$  対応粒界においては照射誘起粒界偏析がほとんど見られなかった。これは、対称  $\Sigma 3$  対応粒界が他の粒界に比べ、エネルギー的に非常に安定であることに起因し、粒界制御したステンレス鋼においても同様の結果が得られている。一方、Al および Ti の偏析挙動は単純ではなく、ランダム粒界では濃化、対応粒界では枯渇する傾向が示された。サイズ因子からは Al および Ti は粒界で枯渇することが予想されるため、ランダム粒界では異なる偏析メカニズムが働いていることが示唆される。

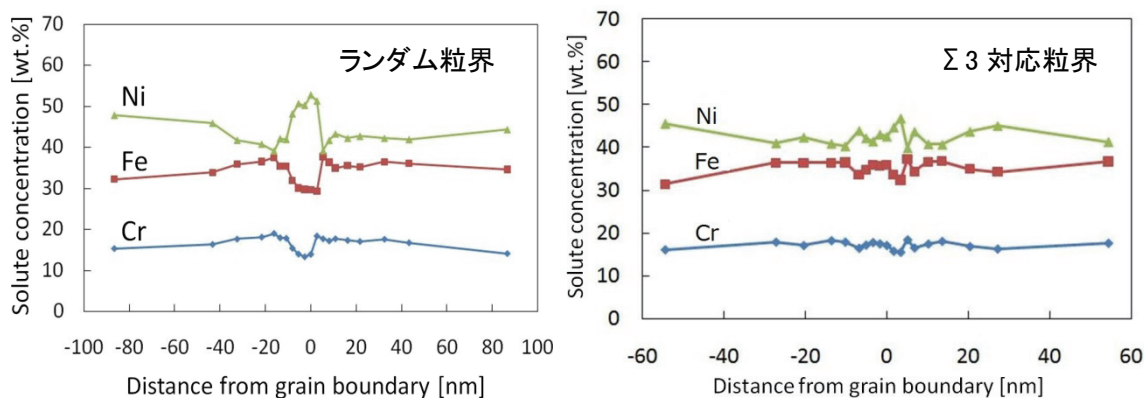


図 1. 電子照射した Ni 基合金の各種粒界近傍での照射誘起偏析挙動

## 3. 今後の課題

Ni 基合金における照射誘起偏析について、主要合金元素はサイズ因子に従う偏析挙動を示したが、微量添加元素についてはランダム粒界と対応粒界で異なる挙動が示された。特にランダム粒界では Ni とともに Al、Ti の濃化が認められることより、粒界における  $\gamma'$  相の照射誘起析出が生じた可能性がある。今後、照射下における粒界析出挙動を高分解能その場観察により明らかにする予定である。

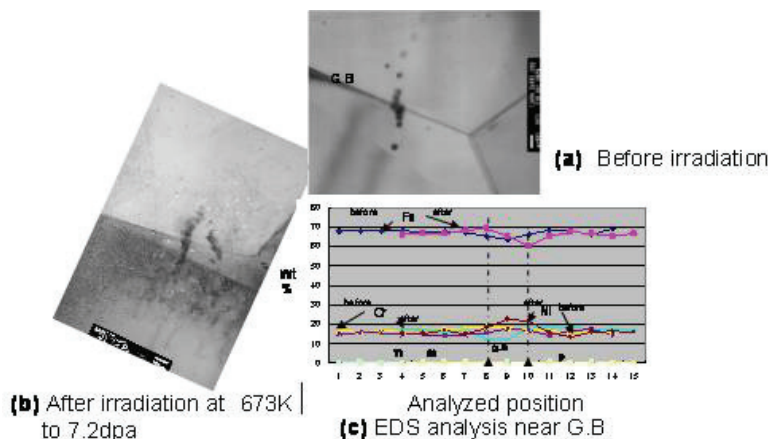
# 316 ステンレス鋼における HVEM 照射下ボイド無形成帯に基づく 欠陥有効濃度の定量評価

日本原子力研究開発機構 関尾佳弘

## 1. 研究の背景・目的

将来の低炭素社会におけるエネルギー源として、最も期待されているのが、現在稼動している軽水炉に加え高速炉、及び核融合炉の開発急務の課題である。これら原子エネルギーを利用した各種先進原子炉の開発にあたっての炉構成材料的課題は、中性子照射下における耐照射損傷材料開発である。近将来、軽水炉に代わる炉として、高速増殖炉の実用化のための研究が展開されており、中性子照射中に導入される欠陥挙動の定量的解析とその制御因子の解明が重要な因子である。特に高速炉に用いられる 316 系ステンレス鋼における照射欠陥集合体であるボイド形成抑制のための材料学的パラメーターを的確に抽出するためには、照射プロセスで導入される有効点欠陥濃度と材料因子との相関評価が不可欠である。こうした背景から、導入照射欠陥濃度の中で実際に材料特性に影響する照射欠陥濃度の定量的評価を目的に、照射欠陥挙動に関する理論解析をベースとして超高圧電子顕微鏡を利用した電子線照射実験により、点欠陥濃度の評価を試行した。

## 2. 結果



Fe-15Cr-15N モデルステンレス鋼を試料として、超高圧電子顕微鏡（1000KV）により、損傷速度  $2 \times 10^{-3} \text{dpa/s}$ 、温度 673K で電子線照射した結果、結晶粒界に沿って、ボイド無形成帯(VDZ)が形成された。また、この VDZ 領域を EDS 分析した結果、Ni の濃化と Cr の枯渇傾向が確認された(図 ; a,b,c)。

上図は電子線照射前後の粒界組織と分析結果を示す。673k で 7.2dpa 照射後に明らかに粒界に沿って VDZ が形成され、また、この領域で照射後に Ni が濃化し、Cr の枯渇傾向が認められる。平均の VDZ 幅は 150nm であった。また VDZ 幅  $r$  と空孔拡散係数  $D(=8 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s})$ 、有効空孔濃度  $C$ 、損傷速度  $G(1 \times 10^{-3} \text{dpa})$  は速度式から、 $r = (2DC/G)^{1/2}$  の関係が求められ、この式から、有効原子空孔濃度  $C$  が評価できることから、この式に実験で得られた平均 VDZ 幅  $r = 150 \text{nm}$  を用い、 $C$  は約  $1.42 \times 10^{-2}$  と評価され、この値は中性子照射の場合より数桁高く、電子線照射では照射が加速されていることを示している。

以上、電子線による照射その場実験から、VDZ の幅を計測することにより、種々の温度、ならびに異なる材料における、有効な原子空孔濃度の評価が可能であることを明らかにした。

## 3. 今後の課題

耐ボドスエリング材料開発のために今後、有効原子空孔濃度を低下させるべく材料因子を定量的に抽出し、合金組成と組織を制御した材料について同様の研究を系統的に行うことより、従来の照射研究で評価できなかった欠陥濃度の定量的評価を行うことが重要である。

# Be<sub>12</sub>Ti 合金の照射効果

日本原子力研究開発機構 中道勝

## 1. 研究の背景・目的

ベリリウム金属間化合物は、純ベリリウムより高融点且つ高強度であることからDEMO炉以降の中性子増倍材として期待されている。しかしながら、ITERより高い使用温度でかつHe生成量が20,000appmと過酷な条件が想定されているため、機械的特性と密接な関係があるスエリングや点欠陥の蓄積による微細組織の変化を十分に明らかにする必要がある。DEMO炉ブランケットを構成する中性子増倍材として材料設計と選定をするためには必須である。現在、実験室規模からパイロットプラント規模での製造がBA活動で検討されている。そこで本研究では、大量製造に向けパイロット製造したベリリウム金属間化合物について機械的強度や延性に重要な影響を及ぼすスエリング特性や点欠陥の挙動についてDEMO炉環境を模擬した高温における超高压電子顕微鏡によるHe/電子線同時照射や加速器によるイオン照射を行い点欠陥形成による微細構造変化を明らかにすることを目的とした。

## 2. 結果

マルチビーム超高压電子顕微鏡を利用して Be<sub>12</sub>Ti の電子線/He 同時照射を室温で行い、照射欠陥の形成微細組織変化のその場観察を行った。鉄換算で約7 dpa 相当の照射、約50appm/dpa を目標値としてデュアルビーム照射した。今回の実験条件の範囲では、ドット状の欠陥や転位ループは観察できなかった。図1の(b)に示すようなTEM薄膜が歪んでいるようなコントラストが観察できた。これは、照射による原子配置のずれによるTEM薄膜のバックリングによるものではないかと考えている。図3に、電子線/He同時照射したベリリウム金属間化合物の高分解能TEM像を示す。電子回折図形は、照射後ディフューズしてリング状になりつつある。これは、金属間化合物の規則性が失われつつあること関係があると考えている。

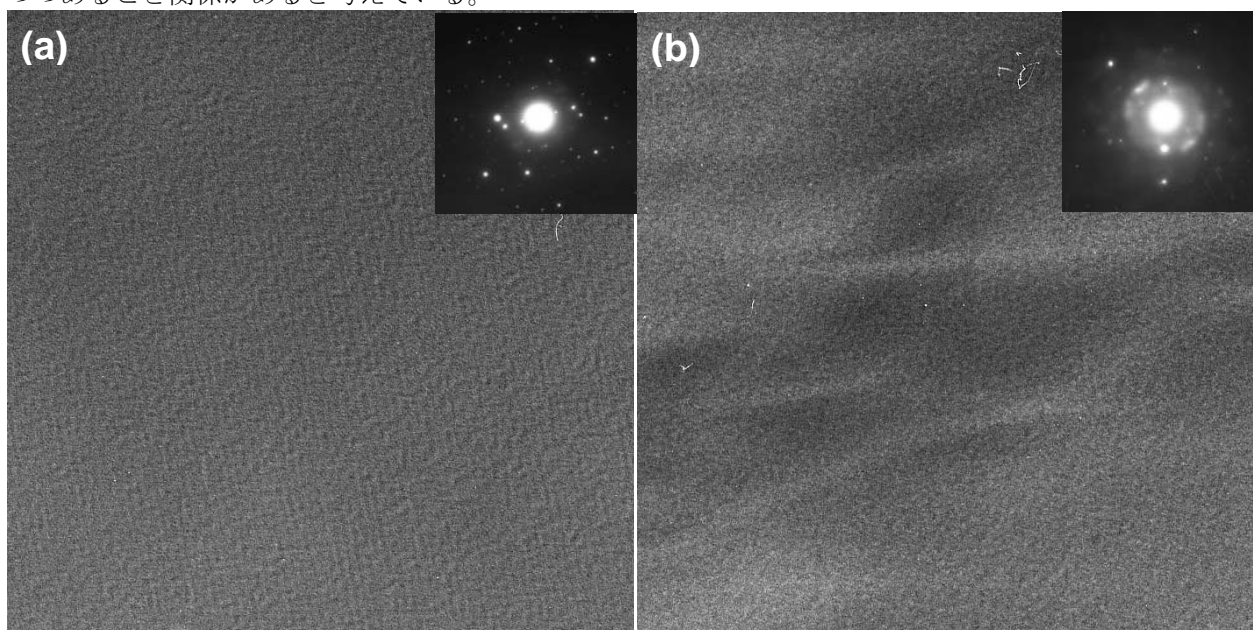


図1. 電子線/He同時照射したベリリウム金属間化合物の高分解能TEM像

## 3. 今後の課題

本研究は、「核融合エネルギーの研究分野におけるより広範な取り組みを通じた活動の共同による実施に関する日本国政府と欧州原子力共同体との間の協定」により独立行政法人日本原子力研究開発機構と国立大学法人北海道大学を中心にした研究コンソーシアムによる共同研究の一部を補完する目的で行っています。今後、照射温度と照射量やHe/dpa比の効果について検討を継続して行う予定である。

## W/NITE-SiC/SiC 複合材料の接合界面の高分解能観察

室蘭工業大学 岸本弘立

### 1. 研究の背景・目的

SiC/SiC複合材料は、耐酸化特性や高温強度に優れることから高温ガスタービンや航空宇宙の耐熱タイルとして期待されており、最近ではガス冷却高速炉を始めとする第IV世代原子炉の炉心構成材料としても注目されている。また、SiCは誘導放射能の減衰能が高いことから低放射化材料としても注目されており、その特性を更に生かすためにW等の高融点金属との接合も研究が進められている。特に核融合炉ブランケットには、LiPbとHeの2種類の冷却材を使用し熱交換とトリチウム回収を行うDCLL/FCIの設計が進められておりSiCは流路を構成する機能材料としても期待されていることからその接合が技術開発の鍵となっている。そのため、NITE-SiC/SiCとWの接合部照射下における組織発達と機械的特性の変化について検討しており、接合強度は接合界面の微細構造と密接な関係があることからそれらを明らかにすることが重要な課題である。そこで、本研究では、北海道大学のマルチビーム超高压電子顕微鏡で接合界面の高分解能観察を原子レベルでの構造を明らかにすることを目的とした。

### 2. 結果

室蘭工業大学のOASIS/FEEMA施設のホットプレスを用いて $\alpha$ -SiCと真空溶解W板(99.99%)及びUDタイプのNITE-SiC/SiC複合材料と焼結W(99.9%)を接合したTEM薄膜を作製した。接合は、1軸のホットプレスを用いて加圧条件20MPa、接合温度1300~1700°C、接合時間30分~1時間であった。

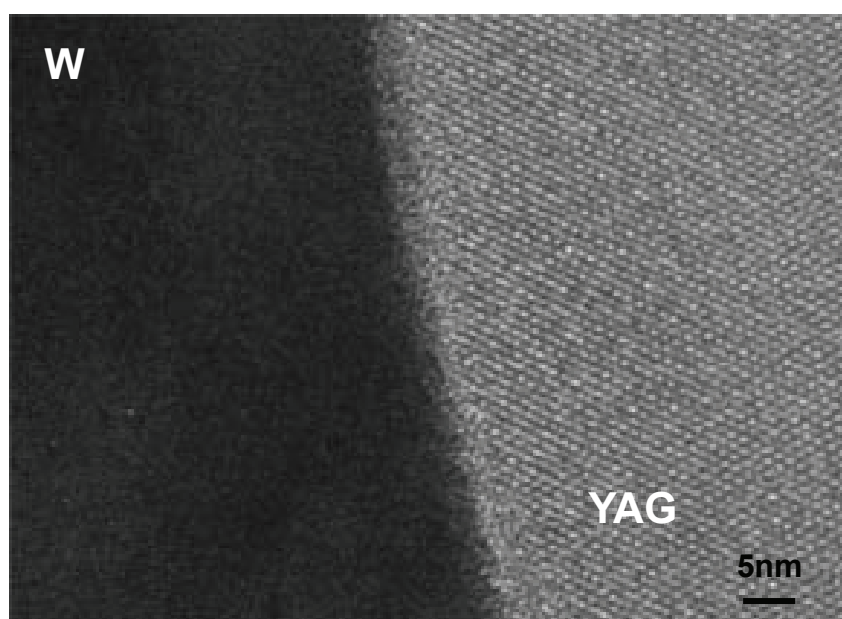


図1. 接合界面の高分解能TEM像

図1にマルチビーム超高压電子顕微鏡で観察した接合界面の高分解能像を示す。NITE-SiC/SiCには若干の助剤が添加されておりWとの界面において高分解能像の格子縞から比較的整合良く接合していることが初めて明らかになった。

### 3. 今後の課題

今後は、超高压電子顕微鏡を利用した照射効果の研究に取り組みたい。

# 原子炉压力容器鋼モデル合金の応力下でのループの成長

九州大学 応用力学研究所 渡辺英雄

## 1. 研究の背景・目的

現存の原子力発電所における一つの大きな問題として、原子炉の高経年化が挙げられる。特に PWR 型原子炉では、運転時に約 16(MPa)の応力が压力容器に負荷されており、高経年化に伴う材料劣化を考える上で、応力の影響を無視することはできない。中性子の影響により材料の硬化が進む現象を照射脆化と呼んでいる。これまでの低合金鋼の照射による脆化のメカニズムの解明には3次元アトムプローブ法<sup>(1,2)</sup>、あるいは陽電子消滅法、TEM(Transmission Electron Microscope)観察<sup>(等)</sup>の手法を用いて、照射脆化の原因となる照射欠陥としては、点欠陥集合体や Cu 析出物の存在が報告されてきたが、PWR 压力容器胴部に負荷されている応力は考慮されていない。正確な脆化機構を知るためには、応力も加味した損傷発達機構を考える必要がある。そこで本研究では、超高压電子顕微鏡を用いて応力下でのその場観察を実施した。

## 2. 結果

電子線の照射には、九州大学及び北海道大学設置の超高压電子顕微鏡を用いた。加熱引張ホルダーの最大引張可動範囲は 0.0~2.0(mm)、引張速度は 0.9( $\mu\text{m/s}$ )である。シャフト部をモーターで回転させることにより試験片に荷重が負荷される仕組みになっている。電子顕微鏡試験片設置部にある白金・白金 13%ロジウム熱電対にて起電力を計測することによって試験片温度を観測した。

荷重は歪ゲージの出力電圧と荷重との関係を実測することにより求めた。変位も同様に出力される電圧と変位との関係性から校正を行った。試験片に用いた原子炉压力容器モデル合金として、これまでの研究から脆化への寄与が顕著である Mn を添加した Fe-1.4(mass%)Mn を用いた。試験片の寸法は縦: 2.0(mm) 横: 7.5(mm)、幅: 0.12(mm)の短冊状試料を用いた。熱処理は真空中で行い、条件は、1273(K)-24(h),1027(K)-1(h), 1027(K)後は空冷した。

応力が転位ループの成長に与える影響を正確に評価するために、変位量を変え、すべて同一箇所に照射を行った結果について図 1 に示す。573(K)における[111]方向からの応力下でのその場観察結果について示す。応力の負荷により、転位ループサイズの成長が促進されていることが確認された。変位量 0.3(mm)を境に転位ループの成長速度に変化が生じていることが確認された。図 2 に転位ループ 10 個を選び、その成長を追った結果について示す。転位ループの選別方法としては、表面の効果の大きな薄膜部の転位ループ、近くに隣接するものがある転位ループは個々の成長を正確に測定することができないため除外した。転位ループの成長が 0.3(mm)に入ることによって顕著になり、照射途中から発達してきた転位ループを測定することによって、転位ループのサイズの違いによって応力の影響がないことが明らかになった。

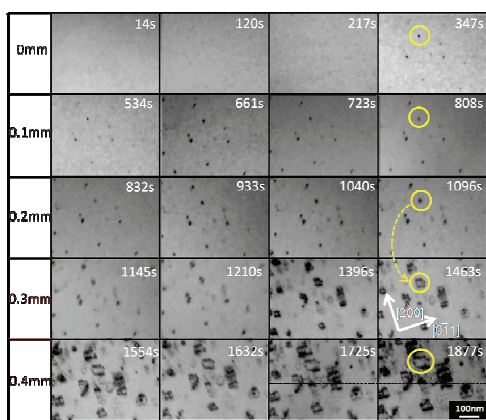


図 1 内部組織の変位依存性

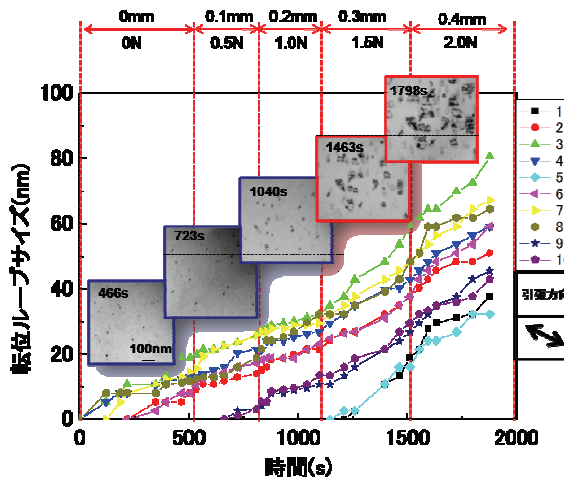


図 2 ループサイズの時間変化

## 2-1-2 共同利用・共同研究として実施した研究課題

(平成22年度)

名古屋大学

# 化学法で作成した金属微粒子の構造解析

北海道大学 大学院工学研究院 米澤 徹

## 1. 研究の背景・目的

私たちはこれまで様々な手法で合成した金属微粒子の構造とその物性について検討を重ねてきた。<sup>1,2</sup> 例えば、特有の波長に大きな吸収をもち、鮮やかな色を示す微粒子、常温で蛍光を発する微粒子<sup>3,4</sup>や低温で焼結できる微粒子、表面が酸化しにくい銅微粒子<sup>5,6</sup>などを検討してきた。その中でも、化学法によって作成した微粒子では、さまざまな機能、特性を有する微粒子を合成できることが明確となってきた。また、私たちはその大量合成法の確立などについても尽力してきた。そこで、こうして得られる金属微粒子の微細構造や高温構造変化などを検証するために、本共同研究を行うこととした。

## 2. 結果

本研究では、化学法で得られた金属微粒子の微細構造を観察することとした。今回は新しいナノ粒子の合成法として、白金ナノ粒子をエッチング法で得た。エッチング法とは、合金から一方の金属を溶出させ、他方の金属のみを残し、微粒子とする方法である。この方法によって、一般には、貴金属であって、容易に溶解しにくい白金をのこし微細粒子とすることとした。

実験では、用いる合金板を1cm角程度に切り出し、電解液に浸漬したのち、電気化学的に一方の金属を溶解させた。得られた白金クラスターを持つ表面を取り出し、白金微粒子として得ることに成功した。こうして得られた白金微粒子の微細構造観察をすることとした。

X線の手法では、こうして得られた微粒子は白金のみを含有していると推測された。そこで、微粒子表面の高分解観察をしたところ、白金に対応する間隔の格子縞が得られ、白金ナノ粒子が得られることが明らかとなった(図1)。

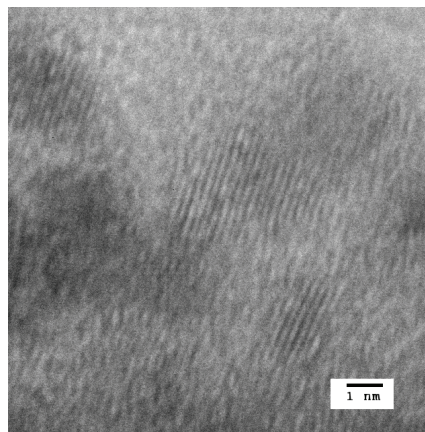


図1 エッチング法で作成した白金微粒子のTEM像

## 3. 今後の課題

今後、こうした微粒子の高温挙動を観察し、ナノ粒子の融点低下や、触媒の凝集課程の直接的観察を行っていきたい。

## 成果発表

[1] 日本金属学会、平成23年度北海道支部夏季発表会発表予定。

## 参考文献

- 1) N. Toshima and T. Yonezawa, *New J. Chem.*, **22**, 1179-1201, 1998, .
- 2) T. Yonezawa and N. Toshima, *Adv. Funct. Mol. Polym.*, **2**, 65-86 (2001).
- 3) Y. Shishino, T. Yonezawa, S. Udagawa, K. Hase, and H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 703-705 (2011).
- 4) Y. Shishino, T. Yonezawa, K. Kawai, and H. Nishihara, *Chem. Commun.*, **46**, 7211-7213 (2010).
- 5) M. Tomonari, K. Ida, H. Yamashita, and T. Yonezawa, *J. Nanosci. Nanotech.*, **8**, 2468-2471 (2008).
- 6) T. Yonezawa, S. Takeoka, H. Kishi, K. Ida, and M. Tomonari, *Nanotechnology*, **19**, 145706/5 pages (2008).

# シリコンの歪状態のその場観察

名古屋工業大学機能工学専攻 神谷庄司

## 1. 研究の背景・目的

シリコンは単結晶・多結晶を問わず疲労破壊する。近年発展著しい MEMS (Micro Electro-Mechanical Systems) の機械構造の多くはシリコンで製作されており、その長期信頼性の確保には疲労寿命の定量評価が不可欠であるが、繰返し負荷によるシリコンの疲労のメカニズムは未だ不明である。本研究では環境ガスの影響をも調査可能とする反応科学超高压電子顕微鏡の特徴を生かし、シリコンの疲労過程における歪状態や結晶欠陥形成を世界に先駆けてナノレベルで連続的にその場観察するべく、当該透過電子顕微鏡のサンプルホルダに搭載可能な超小型材料試験デバイスを設計し、MEMS 技術により作製することを試みた。

## 2. 研究内容と作製デバイス

最近、シリコンの結晶転位核生成の活性化エネルギーが圧縮応力によって大きく下がることが予測されている[1]。これは常温でもインデンテーション直下に転位が発生する事実[2]と符合し、初期欠陥からの疲労損傷の蓄積に圧縮応力が密接に関与している可能性を示唆している。そこで本研究では、応力振幅の圧縮側で起きている可能性が高いと推察される結晶欠陥形成の過程を引張側で試料を破断させることなく詳細に観察して疲労機構解明に資するべく、応力比を任意に制御しつつ高速な共振試験を可能とする疲労試験デバイスの設計・製作を行った (図 1)。本デバイスには外部からの初期変位により平衡点のシフトを可能とする機構が組込まれており、疲労試験中の平均応力を圧縮から引張りまでの広範囲に任意に設定できる。また高サイクル疲労試験を行うため、静電駆動アクチュエータによる構造の共振を利用して、高い周波数の繰返し負荷を重畳することが可能となっている。製作には SOI ウェハ (通常のシリコンウェハのハンドル層に酸化膜を挟んで薄いシリコン単結晶の活性層を貼付した半導体デバイス用ウェハ) を使用し、ハンドル層を共振デバイスとし活性層を疲労試験片とする新しい構造を採用した。

## 3. 今後の課題

現在、試験デバイスをサンプルホルダへ組込むための装置を引続き開発中である。今後は図 2 に示すように平衡点シフト用ピエゾアクチュエータと荷重評価用ロードセルを実装し、さらに環境ガス導入のためのラインを併せて設置する。これにより、反応科学超高压透過電子顕微鏡内で疲労試験を実施して疲労過程をナノレベルで連続観察・解析し、損傷の累積メカニズムと応力状態・環境の影響、さらに疲労寿命との関連を定量的に解明することを目指す。

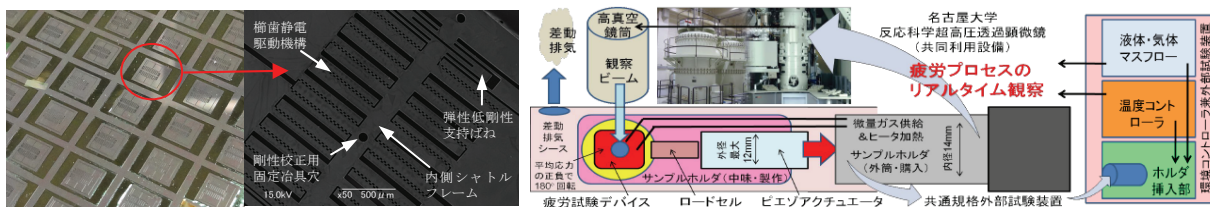


図 1 任意応力比共振疲労試験デバイス 図 2 サンプルホルダ組込みデバイス駆動・試験装置

## 参考文献

[1] Reaction pathway analysis for dislocation nucleation from a sharp corner in silicon: glide set versus shuffle set, K. Shima, S. Izumi, S. Sakai, J. Appl. Phys., 108 (2010), 063504.  
 [2] In-situ TEM observation of transformation of dislocations from shuffle to glide sets in Si under super saturation of interstitials, H. Saka, K. Yamamoto, S. Arai, K. Kuroda, Phil. Mag. 86(2006), 4841-4850.



# 実用光触媒材料の超高压電子顕微鏡観察

(財) ファインセラミックスセンター 吉田健太

## 1. 研究の背景・目的

不均一触媒材料において、ナノ構造に起因する触媒反応メカニズムを正しく理解するためには、触媒ナノ粒子の結晶構造、触媒ナノ粒子と酸化物粒子担体界面などの原子レベルの構造に加えて、体表面上の触媒ナノ粒子の分散性や担体のサイズ・形態などのサブミクロンオーダーの構造まで正確に評価・測定する必要がある。しかし、実用触媒開発の現場では、助触媒として機能する Pt ナノ粒子の平均粒径が 2nm 以下にコントロールされる一方で、担体酸化物は数百ナノメートルと非常に大きい。例えば、本研究で使用したアナターゼ  $\text{TiO}_2$  の平均粒径は 150nm であり対象とする Pt クラスタよりも 100 倍以上大きい。また焼結後、溶液法により Pt クラスタを担持しているため、表面には数ナノメートルオーダーのラフネスが存在すると考えられる。このような粉体試料の凸凹した表面上で、Pt 単原子やクラスタの存在を検証することは、200kV-300kV 級の汎用透過電子顕微鏡では非常に困難である。

そこで本共同研究では、前述の実用光触媒 Pt/ $\text{TiO}_2$  について、触媒分野で必要とされている Å から  $\mu$  メートルオーダーの幅広いスケールでの実空間構造解析を実現するために、電子線エネルギー 1MeV の高い透過能を期待し、超高压透過電子顕微鏡法を利用した。

## 2. 結果

図 1 には AC-TEM (200keV) および Ultra High-Voltage TEM 像 (1MeV) を示す。これまで、透過電子顕微鏡を用いて観察できなかった複数の粒子が重なった厚い領域を観察することができた。

次に、図 2 にはアナターゼ  $\text{TiO}_2$  [1, 1, 1] 入射の Pt/ $\text{TiO}_2$  の Ultra High-Voltage TEM 像を示す。

トモグラフィーによって、黒矢印 (i) および (ii) で示される 2 地点における、酸化チタン八面体粒子の投影方向への厚さはそれぞれ 13nm, 258nm と大きく異なる。このようなナノ構造体をほぼ同一のフォーカス条件で結像したことによって、白矢印に示されるような階段状の表面構造が明らかになった。このような、アナターゼ {101} 面から成る数ナノメートルのステップ構造の全体が観察されたのは本研究がはじめてである。この Pt/ $\text{TiO}_2$  を光触媒として利用する場合、“ナノステップ”が光励起した電子と正孔の拡散過程を支配していると考えられるので、この観察は触媒機構のより詳しい理解に役立つだろう。

## 3. 今後の課題

200keV の電子エネルギーにおけるプラズモン吸収の平均自由行程  $\Lambda_p$  は、100-150nm 程度である [1]。しかし、電子エネルギーを 1MeV にすることで、前述の  $\Lambda_p$  は 200-300nm に増加する。このため、図 7(b) に示されるような複数の  $\text{TiO}_2$  粒子が接合する界面を正確に視覚化し、 $\text{TiO}_2$  粒子の表面・界面を区別して Pt ナノ粒子を定量することが可能になった。ぜひ、超高压 3 次元電子顕微鏡に挑戦したい。

## 成果発表

[1] 吉田健太, 荒井重勇, 齋藤晃, 田中信夫, “80kV-1MV 電子顕微鏡を用いた不均一触媒材料の研究”, 顕微鏡, 46, 11-16 (2011)

## 参考文献

1) Reimer L.: Transmission Electron microscopy, Springer-Verlag, Berlin, 1985, p162-169

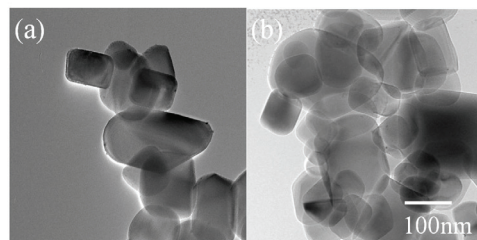


図 1 : Pt/ $\text{TiO}_2$  の (a) AC-TEM と (b) UHV-TEM (1MV)

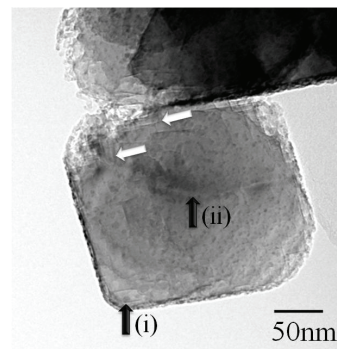


図 2 : Pt/ $\text{TiO}_2$  の Ultra High-Voltage-TEM (1MV), [1,1,1] 入射

# Si プラットフォーム上の Ge-MOS トランジスタ技術

コバレントシリコン株式会社 竹内正太郎

## 1. 研究の背景・目的

シリコン超々大規模集積回路は、その基本回路素子である相補型 MOS(CMOS)の微細化により高性能化、低消費電力化、高集積化が図られてきた。しかしながら、Si-CMOS の微細化は 2020 年前後にゲート長 10nm 程度となる<sup>1)</sup>。これは Si-CMOS の微細化限界に到達することを意味している。すなわち Si-CMOS の性能向上には、単なる微細加工技術の発展のみならず、新材料、新プロセス、新デバイス構造にわたるすべての領域で技術革新が必要となっている。近年、Si-CMOS 技術への新材料導入の観点から、Si を超えるキャリア輸送特性を持つ材料として、一軸圧縮歪ゲルマニウム(Strained-Ge)が注目されている。一方で、Strained-Ge チャネル形成のためには、MOSFET のソース/ドレイン領域に Ge よりも格子定数の大きな IV 族系半導体ストレッサの導入が必須となる。我々は、ストレッサ材料として Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>に着目し、Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>/Ge 界面の結晶欠陥制御と不純物ドーピング技術の開発に注力してきた。本報告書に、これまでに得られた結果を記す。

## 2. 結果

分子線エピタキシー法を用いて、Ge(001)基板の上に膜厚 200nm の Ge<sub>0.920</sub>Sn<sub>0.080</sub>層を形成後、加速電圧 30kV、面密度 10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup> で B をイオン注入し、400°C で 1 分間の活性化熱処理を施した。成長直後、B 注入後、熱処理後の Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>層の断面 TEM 像を Fig. 1 に示す。成長直後の Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>層においては、膜中に貫通転位は観察されない。XRD 測定から、この Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>層は Ge 基板の上に Pseudomorphic に成長しており、イオン注入後および熱処理後も Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>層の歪は緩和しない事を確認した。B 注入後の試料では、Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>層表面のアモルファス層の下部に、結晶欠陥に由来するコントラストが観察される。一方、熱処理後の場合、Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>層の再結晶化と多数の転位の形成が観察される。B 注入時に形成された点欠陥が転位発生を誘発すると考えられる。

これら転位発生の抑制には、不純物導入時の点欠陥導入の抑制が効果的と考え、Ge<sub>0.965</sub>Sn<sub>0.035</sub>層成長時に Ga を照射する *in-situ* ドーピングを試みた。Ga を *in-situ* ドープした試料の断面 TEM 像を Fig. 2 に示す。蒸気圧から予想される 2×10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup> の Ga をドープした場合、Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>層は多結晶となった。一方、Ga のドープ量を 2×10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup>にした場合、多結晶化が抑制され、歪を内包した単結晶 Ga doped Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>層を実現できた。

## 3. 今後の課題

今後、高 Ga ドープ量で Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>層の多結晶成長を抑制しつつ、歪を内包した単結晶 Ga doped Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>層の実現が課題となる。

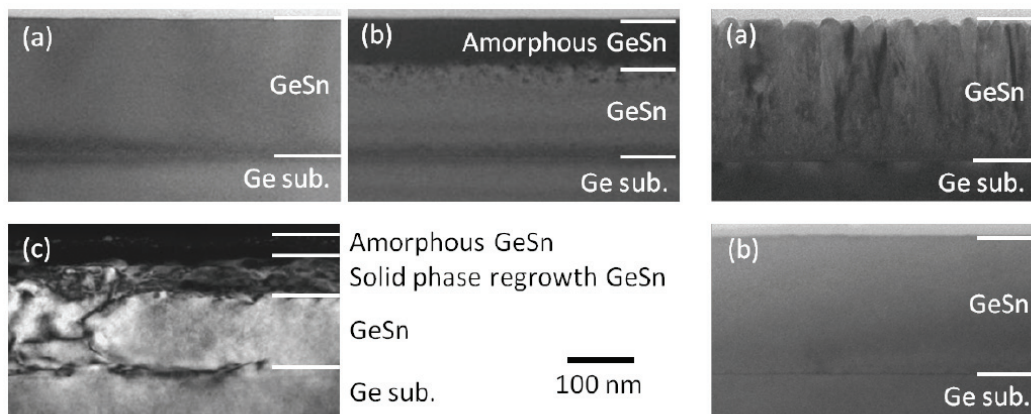


Fig. 1. Cross-sectional TEM images of Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> layers. (a) as-grown, (b) as-B implanted, (c) after annealing.

Fig. 2. Cross-sectional TEM images for the *in-situ* Ga doped Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> layers. The targets of Ga concentration are (a) 2×10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>, (b) 2×10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup>.

## 成果発表

- [1] S. Takeuchi *et al.*, 218<sup>th</sup> ECS Meeting, Las Vegas, Nevada, USA, 2010 (Invited talk).
- [2] S. Takeuchi *et al.*, 5<sup>th</sup> International SiGe Technology and Device Meeting, Stockholm, Sweden, 2010 (Invited talk).
- [3] Y. Shimura *et al.*, Solid State Electronics **60**, 84-88, 2011.
- [4] S. Takeuchi *et al.*, Solid State Electronics **60**, 53-57, 2011.

## 参考文献

- 1) International Technology Roadmap on Semiconductors 2009 Edition, <http://www.itrs.net/>

## 金属切削クズの微細構造観察

西島株式会社 刈賀雅孝

### 1. 研究の背景・目的

近年、精密機器の増加により装置を作製する機械加工精度はミクロン単位の精度を必要としているが、このような超精密加工を行って出てくる切削クズの微細構造を観察した例はこれまでほとんどない。本研究の目的は、精密加工を行った際に出てきた切削クズの微細構造を観察することにより、実際にミクロン単位の精密加工が行われているかを検証する。

### 2. 結果

切削する材料は鉄を用い、精密加工旋盤により切削する精度は $1\mu\text{m}$ を目標として加工を行った。図1と図2にSEMによる低倍率像を示す。比較のため、図2には人間の毛髪も同時に試料台に取り付け撮影した。黒いものが毛髪、丸まったものが切削クズであり、両者とも $100\mu\text{m}$ 程度の直径を有している。表面にはバイトで削った跡の $20\sim 30\mu\text{m}$ 程度の周期的な凸凹模様が観察でき、切削クズは直径方向にカールし長さはほぼ $1\text{mm}$ 程度に揃っていた。

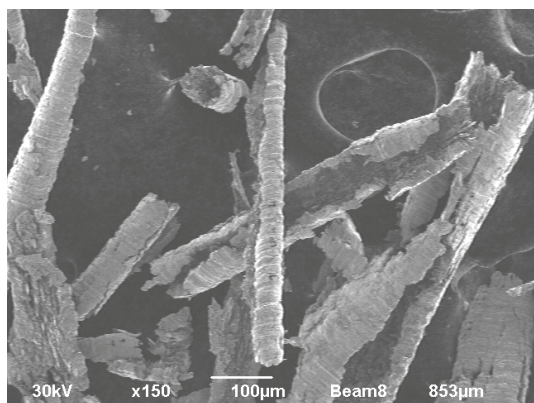


図1. 切削クズのSEMの低倍率像

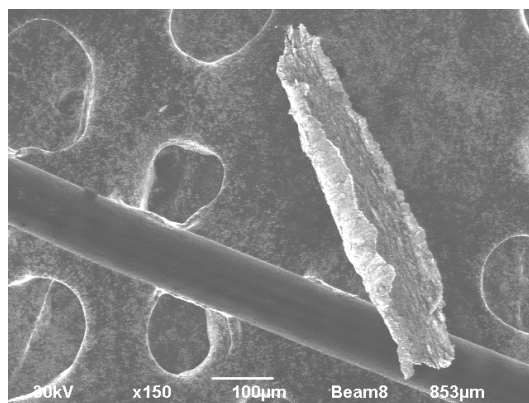


図2. 切削クズと髪の毛の比較像

図3に切削クズの断面拡大SEM像を示す。この像から幅 $1\sim 2\mu\text{m}$ 、長さ $5\mu\text{m}$ 程度の削りカスが寄り集まって切削クズが出来ていた。また内部には空洞が多くみられた。

以上の観察によって切削クズは単純な鉄のリボンではなく、数 $\mu\text{m}$ サイズの要素からなる多重構造であることが判明した。この微細構造はSEMでは解析できないため厚い試料を透過可能な超高压電子顕微鏡での観察が必要になると思われる。

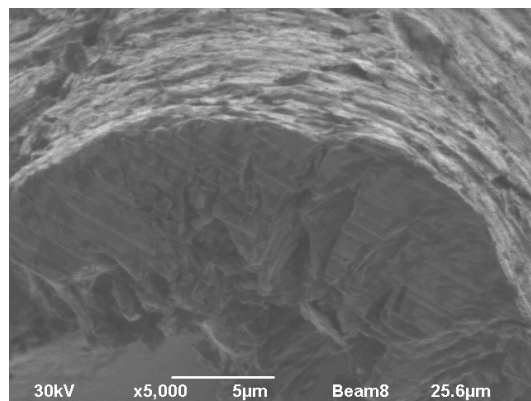


図3. SEM拡大像。幅 $1\sim 2\mu\text{m}$ 、長さ $5\mu\text{m}$ 程度の削りカスが集積している

### 3. 今後の課題

本来この切削クズをFIB装置でTEM用試料に加工し、切削クズの超微細構造を超高压電子顕微鏡で観察する予定であったが、材料が非常に脆くFIB加工が困難であることが判明した。脆い材料のTEM用試料の新しい作製法を考案し断面試料を作製して集積された個々の切削クズの大きさを計測する。またバイトの刃先の凸凹が深さ方向にどこまで影響しているか観察する予定である。

### 成果発表

TV番組による放送を予定（放送日等は未定）

### 2-1-3 共同利用・共同研究として実施した研究課題

(平成22年度)

大阪大学

# Fe-9Cr-2W 合金における照射誘起欠陥の熱的安定性

島根大学総合理工学部 小野興太郎

## 1. 研究の背景・目的

Fe-9Cr-2W フェライト鋼は、核融合炉で使用される低放射構造材料の有力候補材である。核融合炉環境においては、高速中性子による照射誘起欠陥とともに、(n, α)、(n, p)核変換生成物、あるいはプラズマから漏洩する水素同位体などが材料内に蓄積し、機械的性質を劣化させることが懸念されている。このため、この材料の適正評価や寿命予測のために多くの照射損傷の研究がなされてきたが、重水素や、ヘリウムの効果を分離抽出して比較できるような知見は少ない。

そこで、本研究では、Fe-9Cr-2W 合金に対して、電子線、重水素、ヘリウムを同一欠陥レベルに達するまで照射し、形成された格子間原子型転位ループの昇温による消滅過程を電子顕微鏡観察し、転位ループの熱的安定性に対するヘリウムや重水素の効果を抽出することを目的とした。

## 2. 結果

図1. は、Fe-9Cr-2W 試料に、超高压電子顕微鏡で 1 MeV 電子線を室温で  $1.2 \times 10^{26} (e^-/m^2)$  照射後、昇温したときの転位ループの消滅温度依存性を示す。これから 500K 付近から消滅を始め、800K 付近でほぼ全て消滅することが分かる。この消滅過程は、合金元素の転位への偏析の影響を受けながら、比較的低温では熱応力によるスリップ、高温側では、熱原子空孔の吸収によるものと考えられる。

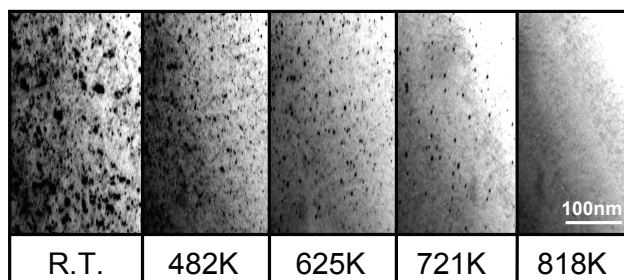


図1. 電子線照射によって形成された転位ループの消滅温度依存

図2. は、5keV の He<sup>+</sup> イオンを  $2.0 \times 10^{21} (He^+/m^2)$ 、5keV の D<sup>+</sup> イオンを  $1.0 \times 10^{21} (D^+/m^2)$ 、1 MeV の e<sup>-</sup> を  $1.2 \times 10^{26} (e^-/m^2)$  それぞれ室温で照射し、その後昇温したときの転位ループの密度とサイズの変化の温度依存性を示している。ヘリウム照射の場合には、ヘリウムバブルによる強いピン止効果によって高温まで消滅しないことが分かった。

一方、重水素の照射によって形成された転位ループは、400K 付近の低温で既に消滅が始まっていることが分かる。このことは、転位芯付近に偏析した重水素が、添加合金元素による偏析ピン止効果を軽減する働きをしていることを示唆していると思われる。加工転位（スクリュウ転位）の場合には、水素によるシールド効果が見られることが報告されているが、似たような効果がこの場合にも作用しているようだ。新しい知見である。

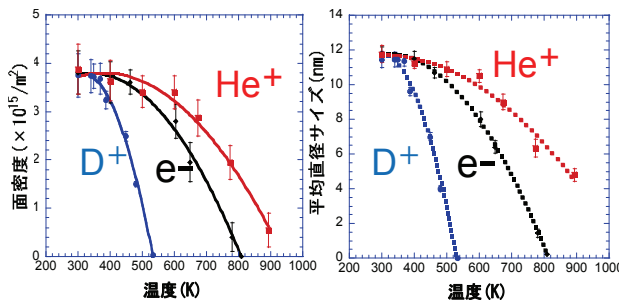


図2. 電子線、重水素、ヘリウムによって形成された転位ループの昇温による密度、サイズの変化

## 3. 今後の課題

TDS のデータ、電顕観察のデータを精査して論文としてまとめる予定である。

# 化合物半導体薄膜の電子照射・励起効果

神戸大学大学院工学研究科 新田紀子

## 1. 研究の背景・目的

材料に電子を照射すると、原子の弾き出しや電子励起などが起こることが知られている。こうした照射効果は、原子移動や欠陥生成などの現象を誘起する。本研究では、共有結合性の化合物である InSb において、高エネルギーおよび低エネルギー電子照射による構造変化の有無とそれに及ぼす弾き出しと電子励起効果に関する知見を得ることを目的とした。

## 2. 結果

試料には InSb(001) 単結晶ウエハを用い、3 mmφに打ち抜き、厚さ 100 μm まで機械研磨し、中心部をディンプレーで 20 μm まで研磨した。その後片面を単孔メッシュで覆い、イオンミリングにより透過型電子顕微鏡で観察可能な薄膜試料を作製した。低エネルギー電子照射と観察は H-7000 を用い、加速電圧 125 kV、電子線強度  $2 \times 10^{21} \text{ e/m}^2 \cdot \text{s}$ 、試料温度 293 K および 473 K、真空度  $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  で行った。一方、高エネルギー電子照射は H-3000 を用い、加速電圧 2 MV、電子線強度  $2 \times 10^{24} \text{ e/m}^2 \cdot \text{s}$ 、試料温度 473 K、真空度  $3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  で行った。

図 1 は電子エネルギー 2 MeV で試料温度を 473 K に保持した薄膜の照射前およびドーズ量電子照射後の変化を示している。電子の入射方向は [001] である。照射前においては BFI 中には明瞭なコントラストは観察されず、SAED 中には [001] 晶帯軸の回折斑点のみが現れる。照射後の BFI 中においては二次欠陥の導入によるコントラストが現れるが、対応する回折図形は照射前と同じ [001] 晶帯軸の回折斑点のみであり、著しい構造変化は起こっていないことが明らかになった。

図 2 は電子エネルギー 125 keV で試料温度を 473 K に保持した薄膜の照射前およびドーズ量  $4.8 \times 10^{24} \text{ e/m}^2$  電子照射後の変化を示している。BFI においては、等厚干渉縞の変化に加えて、挿入図に示すように 10 nm 程度の微小なコントラストが観察される。SAED 中には、照射前に観察される [001] 晶帯軸の回折斑点に加えて新たなそれが観察された。図 2(b') 中に円で囲んだ回折斑点は、InSb の直交した 2 種類の  $\langle 011 \rangle$  晶帯軸の回折斑点として指数付けされ、その他の回折斑点は 2 重回折によって説明される。一部、酸化による  $\text{In}_2\text{O}_3$  のデバイシェラーリングも観察される。 $\langle 011 \rangle$  晶帯軸の回折斑点による DFI は図 2(a) 中に観察される BFI 中の微小なコントラストの領域に一致する。母相中の結晶方位の異なる微小なドメインは、電子励起によって {111} 面上を部分転位が運動し、結晶方位が回転した結果形成されたものと考えられる。

以上の結果から、電子エネルギー 2 MeV および 125 keV の電子照射による InSb 薄膜の構造変化に対する応答は全く異なり、弾き出しと電子励起のいずれが支配因子になるかによって大きく異なることが示唆される。

## 3. 今後の課題

III-V 族化合物において普遍性があるかどうかについて実験を進める。

## 成果発表

- [1] N. Nitta, T. Hasegawa, H. Yasuda, Y. Hayashi, T. Yoshiie, M. Taniwaki and H. Mori, Materials Transactions, **51** (2010) 1059.  
 [2] N. Nitta, E. Taguchi, H. Yasuda, H. Mori, Y. Hayashi, T. Yoshiie and M. Taniwaki, Philosophical Magazine Letters, **91** (2011) 223.

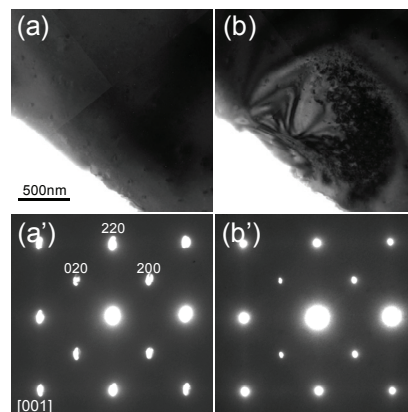


図 1. InSb 薄膜の電子照射効果、電子エネルギー 2 MeV、試料温度 473 K、(a)(a') 照射前、(b)(b') ドーズ量  $2.4 \times 10^{27} \text{ e/m}^2$ .

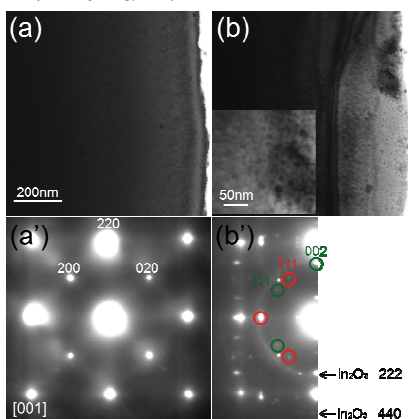


図 2. InSb 薄膜の電子照射効果、電子エネルギー 125 keV、試料温度 473 K、(a)(a') 照射前、(b)(b') ドーズ量  $4.8 \times 10^{24} \text{ e/m}^2$ .

## HVEM-MeV 電子照射誘起アモルファス化を利用した合金の組織観察

秋田大学工学資源学部材料工学科 仁野章弘  
大阪大学超高压電子顕微鏡センター 永瀬文嗣  
物質・材料研究機構 馬越佑吉

### 1. 研究の背景・目的

ある種の金属間化合物に MeV 電子照射を行うと、固相アモルファス化が発現することはよく知られている。この現象は、アモルファス・金属ガラス材料の基礎研究に有用なだけでなく、結晶材料の組織観察にも極めて有効である。各相における照射誘起アモルファス化に対する感受性の差違を利用することで、コンポジット組織中の特定結晶相の体積率、粒径分布および分散の空間的情報の詳細な解析が可能となる。本研究では、Fe-Nd 二相金属材料における HVEM-MeV 電子照射誘起アモルファス化を利用した組織観察を試みた。

### 2. 結果

図 1 は、 $\alpha$ -Fe と  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  金属間化合物からなるナノコンポジットの組織写真を示している。MeV 電子照射前(a)では、 $\alpha$ -Fe と  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  を分離・識別することができない。一方、MeV 電子照射後(b)では、 $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  金属間化合物のみがアモルファス化し、アモルファスマトリックス中に  $\alpha$ -Fe が分散した組織が観察される<sup>1)</sup>。これは、 $\alpha$ -Fe と  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  のアモルファス化感受性の違いによるアモルファス化発現・非発現に起因するものである。このため、MeV 電子照射により、Fe-Nd 合金中の  $\alpha$ -Fe の体積率、粒径分布および分散の空間的情報の詳細な解析が可能となった。

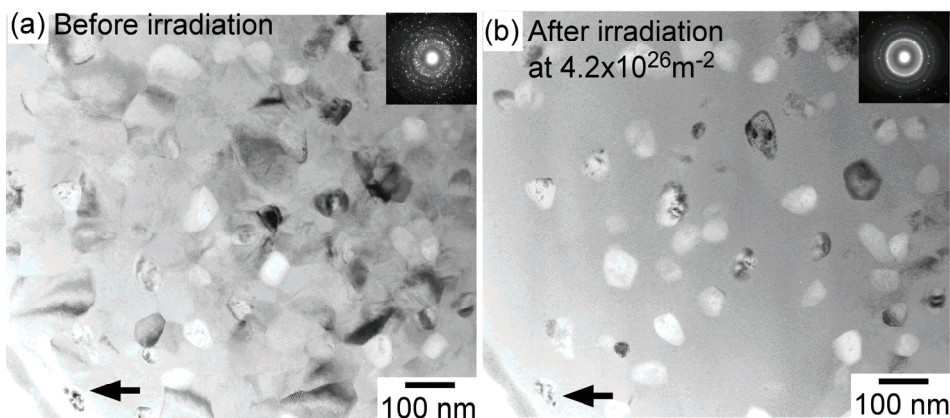


図 1. HVEM-MeV電子照射法による  $\alpha$ -Fe/ $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  ナノコンポジット組織観察

### 3. 今後の課題

同様の手法は、近年硬質磁性材料として注目されている Nd-Fe-B 合金系における  $\alpha$ -Fe と Nd-Fe-B 系金属間化合物コンポジット組織の観察にも応用が可能である<sup>2)</sup>。今後は、本手法を、他の実用合金の観察へと応用展開していく予定である。

### 成果発表

- [1] T. Nagase, A. Nino and Y. Umakoshi: J. of alloys and compounds, in press.
- [2] T. Nagase, A. Nino and Y. Umakoshi: "Microstructure Observation by Use of MeV Electron Irradiation Induced Amorphization" 17th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM2010), (July 2010).

### 参考文献

- 1) A. Nino, T. Nagase and Y. Umakoshi: Mater. Trans., **48** (2007) 1659.
- 2) T. Nagase, A. Nino and Y. Umakoshi: Mater. Trans., **49** (2008) 265.

# 超高圧電子顕微鏡用フォトカソードの検討

理化学研究所 西谷智博

## 1. 研究の背景・目的

物質科学においてダイナミクスを可視化するためには、原子拡散のジャンプ頻度である  $10^8 \text{sec}^{-1}$  程度からデバ依振動数  $10^{13} \text{sec}^{-1}$  を分解可能とするナノ秒からサブピコ秒オーダーの時間分解能が必要である。こうした高い時間分解は、物質の相転移、化学反応、タンパク質のたたみ込み、あるいは、材料科学、化学、バイオの融合領域等に関する研究に重要となる。電頭にレーザーフォトカソードを搭載して超短パルス電子ビームによる高時間分解型電子顕微鏡を開発し、物質のダイナミクスを実格子および逆格子空間でその場観察する方法を確立する研究が注目されている。本研究では、汎用電頭ならびに超高圧電頭に搭載可能なパルス電子源を試作するために必要な技術的な課題の検討と予備実験を行い、その可能性について提案する。

## 2. 結果

現在、パルス電子源はターゲットにパルスレーザーを照射し、光電効果によって放出される光電子を利用するレーザーフォトカソードが主流である。フォトカソードとなるターゲットの種類とレーザーの波長（励起エネルギー）、パルス幅によって、その性能が決定される。金属カソードの電子励起用レーザーには紫外領域が不可欠となるが、半導体カソードの電子励起用レーザーは、半導体材料の選択によって紫外-可視-赤外領域の幅広い波長領域が可能である。金属カソードは耐久性能に優れるが、光電子放出効率が低いためレーザーの高出力化の問題がある。一方、半導体カソードは、表面保持のため超高真空環境を要するが、励起光源の波長領域が幅広いだけでなく、光電子放出効率が高い。特に NEA (Negative Electron Affinity) 表面を持つ GaAs 半導体は半導体カソードの中でも高い光電子放出効率を持つ高スピン偏極電子源として知られているが、近年光電子のエネルギー分散が極めて小さい高輝度電子ビーム源としても注目されている。こうした超短パルス電子ビームによる高時間分解型電頭開発にあたって、超高速プローブとしての電子の物理現象に関する空間電荷効果やベルシュ効果が課題となり、いずれもエネルギー幅、パルス幅、電子パルスの空間的コヒーレンスへ影響をおよぼす要因となる。その解決のために、電子ビームの非焦点化、高出力、高周波数で駆動する大面積のフォトカソード、フォトカソードから試料までの飛行時間の低減を行うとともに、光電子放出に寄与するフォトカソードの電子状態の制御もふくめて開発が必要である。また、超高圧電頭は相対論効果による電子質量の増大によって、エネルギー幅やパルス幅が広がる問題を改善できる可能性をもっていると考えられる。

今年度は、以下の結果を得た。

- (1) 予備実験として、名古屋大学 VBL 田淵研究室と共同開発した AlGaAs 超格子フォトカソードにより、加速電圧 15kV、繰り返し周波数 1kHz、パルス幅 30ns、ピーク電流  $88 \mu\text{A}$  のパルス電子ビームの発生を確認した (図 1)。
- (2) 200kV 汎用電子顕微鏡の改良により GaAs 基板に NEA 処理可能なプリチャンバーを有するレーザーフォトカソードの開発を開始した (図 2)。
- (3) 超高圧電頭に搭載可能な 2MeV-フォトカソード RF 電子銃の検討と設計を行い、その組み込みの準備を開始した。

## 3. 今後の課題

結果中の (1)～(3) について順次研究を進行する。

### 成果発表

[1] 西谷智博ら、日本顕微鏡学会 66 回学術講演会、(指定講演)。



図 1. AlGaAs 超格子フォトカソードにより発生した電子ビームのパルス幅

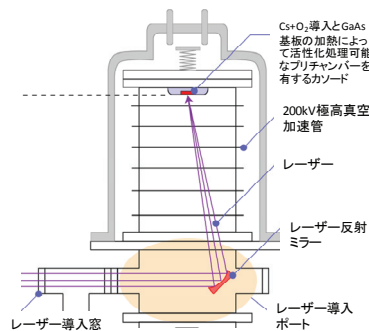


図 2. 200kV 汎用電頭に搭載可能な NEA-GaAs フォトカソードの模式図



# 超高圧電子顕微鏡を用いた細胞組織像からの 多階層生体機能シミュレーション基盤構築と実証研究

東京慈恵会医科大学共用研究施設  
大阪大学臨床医工学融合研究教育センター  
佐々木博之

## 1. 研究の背景・目的

透過電子顕微鏡(TEM)はナノスケールレベルでの材料科学や生物学の研究分野における有力な観察・分析装置として広く利用されている。TEM では試料を透過した電子で 2 次元の透過像を観察するため、その空間分解能は 0.1 nm 前後と極めて高い。一方、試料の厚み方向の情報を精度よく求めることは困難であった。そこでこの欠点を補うために、最近では Computed Tomograph (CT) 法の原理を応用した TEM-CT 法が一般化し、多様な研究分野で応用が広まりつつある。

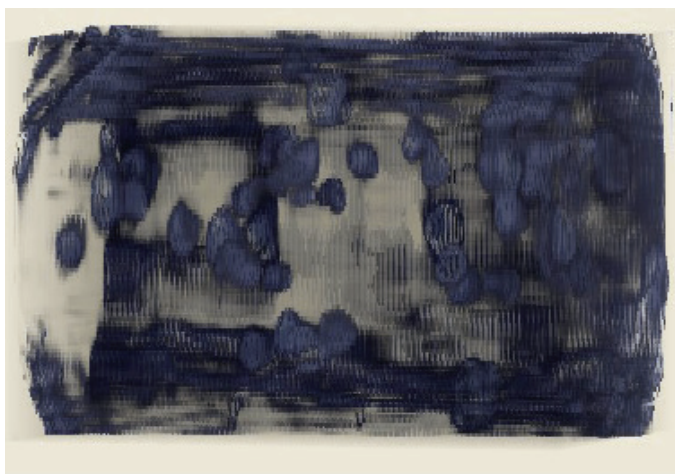
我々は細胞や組織レベルでの計測(実像)をデータベースとして用いて細胞・組織計算機内 (*in silico*) 構築を行うことを目的とし、特殊染色を施し電子密度を増強した細胞や組織の構造解析を超高圧電子顕微鏡 (HVEM) で行っている。HVEM と 3 次元 TEM-CT 法の併用により、電子顕微鏡観察レベルのナノスケールで試料を 3 次元観察することが可能になり、様々な組織・細胞あるいは材料への応用がなされている。しかしながら、HVEM と TEM-CT の併用による計算機内構築を行うためには、生物試料では試料作製過程での変形や破壊等を極力避けなければならない。

細胞・組織を HVEM で観察するためには従来、樹脂包埋試料の厚切り切片法や全載標本の臨界点乾燥法などが用いられてきたが、我々はグリッド上でメチルセルロース包埋した単離細胞や培養細胞を whole mount (全載) にて HVEM で観察する手法、特に単離心筋細胞内のミトコンドリア、筋小胞体および T 管システムの可視化を試みた。

## 2. 結果

材料としてラット単離心筋細胞を用い、Angermüller の方法によりチトクローム *c* 酸化酵素を酵素化学的に検出したミトコンドリアの細胞内分布の可視化を行った。

メチルセルロースが電子線を遮る事はなく、グリッド上に程よく分散した単離心筋細胞が観察された。心筋細胞内では、A 帯、I 帯、H 帯および Z 線が識別され、高電子密度に染色されたミトコンドリアが心筋細胞質内に分散している状態が良好に観察された。しかしながら、アクチン繊維やミオシン繊維を観察出来る程の分解能は得られなかった。



ラット単離心筋細胞ミトコンドリアの三次元分布像

## 3. 今後の課題

高分解能での微細構造観察には試料作製法のさらなる工夫が必要と思われたが、今回試みたメチルセルロース包埋全載観察法はミクロンスケールでの細胞小器官の観察には有用な方法と思われた。今後、心筋細胞の興奮伝達に関わる分子群の局在と構造連関の解明に向けて、この手法を利用していく予定である。

## 成果発表

[1] 菊地恵美、村田実千代、荒井久子、斉藤英希、関 啓子、西田 倫希、長谷川 紀昭、佐々木博之。透過型電子顕微鏡による whole mount 試料作製法の試み。医学生物学電子顕微鏡技術学会第 26 回学術講演会および総会 (ポスター発表)、2010 年 5 月。

# 超高压電子顕微鏡による InGaN/GaN の厚片試料の観察

九州大学 産学連携センター 桑野 範之  
九州大学 総理工 堀上禎悟、桑原崇彰、前田真典

## 1. 研究の背景・目的

III 族窒化物結晶である AlN-GaN-InN はエネルギーギャップの値が  $E=6.2\sim 0.7$  eV という広い範囲をカバーする直接遷移型半導体であり、発光素子(LED)、レーザ素子(LD)、受光素子やパワーデバイスとして重要な素材である。また、多くの場合ウルツ鉱型結晶構造(P6/3mc)をとり、対称中心を持たないこと(すなわち、結晶極性)に起因して大きな圧電性を呈する。この特性を圧力センサーとして応用できるが、一方、光デバイスでは電場勾配に対してエネルギーバンドが歪む(confined quantum Stark effect)などの影響がある。これを避けるために、結晶極性の影響が少ない方位をもつ薄膜の成長が試みられている。しかしながら、このような結晶方位に成長させた薄膜結晶には欠陥を多く含むことが知られている。欠陥の発生機構や伸展過程を詳細に解析し、良質薄膜成長条件の確立が重要である。

本研究では、加工サファイア基板上に GaN を半極性面である  $(11\bar{2}2)$  面が上面になるように成長させた上に、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(x=0.10, x=0.24)$ 、以下、InGaN と略記) をさらに成長させた試料(山口大学の只友一行教授・岡田仁成准教授研究グループとの共同研究)を用いた。InGaN/GaN 界面での欠陥発生や InGaN 層での微細組織が問題となる。InGaN 層は GaN 層上に成長しているため、InGaN 層内微細組織は GaN から伸展してきた転位に大きな影響を受ける可能性がある。したがって、界面に平行な平面観察では、界面から InGaN 上面近傍を含む厚い試料での欠陥組織を解析しなければならない超高压電子顕微鏡の利用が必要となる所以である。

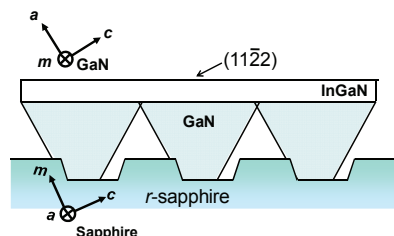


図1 InGaN/GaN 試料

## 2. 結果

図2に InGaN/GaN 界面を含む平面観察結果の一例を示す。ただし、試料は $[1\bar{1}00]$ 軸を中心に数度傾斜した。この観察から明らかのように、 $[1\bar{1}00]$ 方向に平行に界面転位が配列しており、積層欠陥と転位が絡まって伸展しているもの(白三角印)や2本が対になっている転位が観察される。この転位のバーがスペクトルは  $B=[11\bar{2}0]/3$  という報告<sup>1)</sup>があるが、 $[11\bar{2}3]/3$  の可能性が高い。これとは別に切片試料を貫く転位も観察される。

このほか、回折条件がややずれている領域には $[11\bar{2}3]$ 方向にも筋状のコントラスト(矢印)が見える。これは今回初めて見出された欠陥組織であり、切片試料を貫く転位が配列したものであることがわかった。

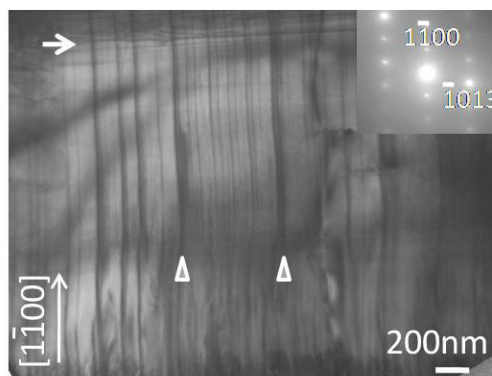


図2 InGaN/GaN 界面を含む平面観察

## 3. 今後の課題

今回の観察で、試料全体の大略の欠陥組織、伸展状況および欠陥同士の相互関係を把握することができた。個々の欠陥組織の詳細は、別途に観察・解析を行う計画である。

## 成果発表

[1] 桑原崇彰、藤田智彰、桑野範之、栗栖彰宏、岡田成仁、只友一行、第58回(2011年春期)応用物理学関係連合学術講演会(口頭発表)

## 参考文献

1). E. C. Young, et al.,; Appl. Phys. Exp., 3(2010), 011004.



## 2-1-4 共同利用・共同研究として実施した研究課題

(平成22年度)

九州大学

## 加工された鉄鋼材料の転位と微細析出粒子の解析

九州大学 超高压電子顕微鏡室 松村 晶、安永和史、大尾岳志  
JFE-スチール（株） 山田克美、仲道治郎

### 1. 研究の背景・目的

超高压電子顕微鏡の大きな特徴として試料の透過能に優れ、200 kV クラスの汎用の透過電子顕微鏡では観察が難しい厚い試料の内部組織観察の可能性が拡がること挙げられる。九州大学の超高压電子顕微鏡はインコラム型のオメガフィルターを装着しており、それによる非弾性散乱電子の除去あるいは特定のエネルギーロスをした非弾性散乱成分のみを結像に使うことで、観察可能な試料厚さの範囲がさらに拡大される。本研究では、バルクの鉄鋼材料の中で生ずる様々な挙動を、超高压電子顕微鏡がもつ優れた透過能を活用して観察・解析する可能性を追究している。今年度は、特に微細析出粒子と転位の相互作用に関する理解を深める目的での超高压電子顕微鏡の可能性について検討を行った。加えて、図1に示すように、インターネットを介した遠隔操作機能を活用した共同実験の試みを行った。

### 2. 結果

図2は厚さが900 nm のフェライト系ナノハイテン鋼を、弾性散乱電子のみを選択して観察した結果である。転位が母相中に分散した多くの微細析出粒子と共存している様子が鮮明に観察される。試料厚みが十分でない、観察される粒子や転位が少なく、両者の相互作用の解析を進めるには1 μm 程度の厚さは必要であり、超高压電子顕微鏡の有用性が示された。図3は、引っ張りホルダーを使用して、試料に荷重をかけながら転位の運動を観察した例である。このとき図1の遠隔操作機能を活用して意見交換を十分に行いながら実験を進めた。析出粒子にピン留めされた転位が荷重の増加によって張り出してくる様子が観察できる。滑り面の方位関係を考慮することによって転位の張り出し角度を見積もることができた。

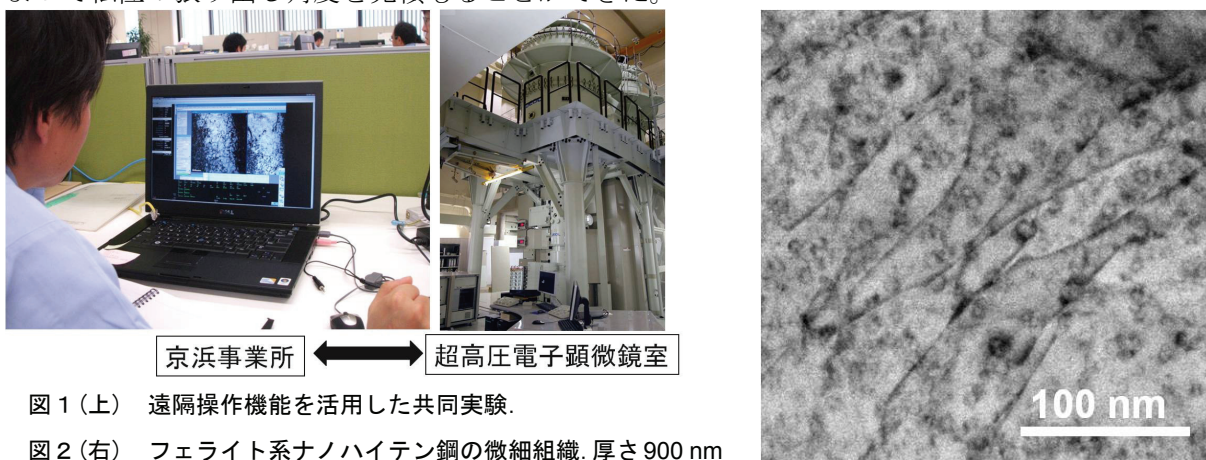


図1 (上) 遠隔操作機能を活用した共同実験.

図2 (右) フェライト系ナノハイテン鋼の微細組織. 厚さ900 nm

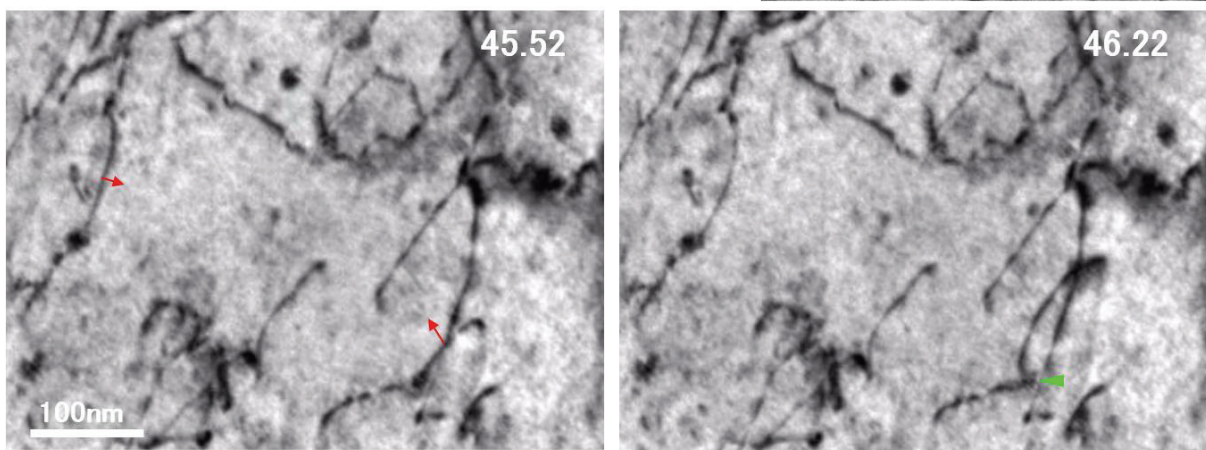


図3 引っ張りホルダーを活用した転位の張り出しの観察 (矢印). 厚さ900 nm

# レーザー光照射効果に関する 超高压電子顕微鏡” その場 ” 観察・解析

九州大学超高压電子顕微鏡室 大尾岳史, 松村 晶  
北海道大学工学研究院 渡辺精一, 谷津茂男, 大久保賢二

## 1. 研究の背景・目的

九州大学の超高压電子顕微鏡 JEM-1300NEF には 2008 年度にレーザービーム照射装置が付加された。これは試料の局所領域にレーザービームを照射する事によって試料の電子励起や格子励起とそれともなう材料の状態変化や構造変化をその場観察するためのものである。図 1 に示すように試料水平面から 44 度傾斜した方向からビームを照射する様に設計されている。照射ビームの波長と、照射光の出力は変えることができる。実験を進める上で試料位置での照射ビームのピーク位置、ビーム強度および二次元強度分布を知る必要がある。そこでフォトセンサーを利用したレーザービーム強度測定ホルダーを北海道大学のグループと共同で試作した。

ホルダー： 超高压電子顕微鏡用加熱ホルダーフレームを使用

応答波長範囲： 532～1064 nm

応答出力範囲： 数ミリワット～数百ミリワット

フォトディテクター： 半導体ディテクターは近赤外線帯に吸収端があるので 1064nm にも対応する様に PIN 方フォトダイオード（浜松フォトニクス社製）を採用

## 2. 結果

九州大学のレーザーの波長の 1064 nm, 532 nm に対応し、実験を行う 100 mW 以下の出力に適したダイオードとして HAMAMATSU Si PIN フォトダイオード S5971 を選定した（表 1）。ホルダーの加熱炉体の部分を改造してフォトダイオードを取り付け、既存の熱電対用の配線を出力端子として使用した（図 2）。

表 1 フォトダイオード S5971 の仕様

型名	感度波長範囲	受光感度 S	受光面サイズ	応答速度
S5971	320～1060 nm	0.44 A/W	φ1.2 mm	100 MHz

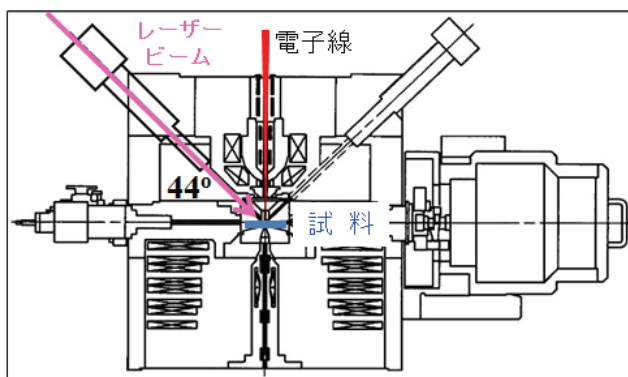


図 1 超高压電子顕微鏡試料室断面図



図 2 レーザービーム強度測定ホルダー

フォトダイオードの出力信号はデジタルオシロスコープで読み取る。5～6 ns の半値幅レーザーをガウシアン近似にて 2 ns の立ち上がり時間を歪みなく観測するためにテクトロニクス社 DPO7254 を準備した。

現在、ホルダー出力端子とデジタルオシロ間に挿入するための増幅器の検討・調整中である。

## 3. 今後の課題

増幅器の調整取り付けが終わり次第、システムの校正を行い、顕微鏡内でのレーザー光の出力および 2 次元強度分布を測定する予定である。

# 超高压電子顕微鏡法による シリカメソ多孔体の三次元構造解析

大阪府立大学 ナノ科学・材料研究センター 阪本康弘

## 1. 研究の背景・目的

規則性多孔質材料のひとつであるシリカメソ多孔体は、その構造中に規則的に配列したメソ孔（細孔径：2nm～50nm）を持ち、メソスケールでは周期構造、原子スケールではアモルファスという構造上の特異性から、従来の X 線を用いた原子座標を精密化して行くような構造評価法は十分な威力を発揮しない。一方、透過電子顕微鏡（TEM）法は、実空間と逆空間の構造情報を実験的に直接与えるため、シリカメソ多孔体の構造評価を行う上で非常に有力な手法となっている。また、シリカメソ多孔体などのシリカ系規則性多孔材料は、電子線照射によるダメージを容易に受け構造が劣化する。劣化を低減するためには照射量を極力減らすとともに、より高加速電圧での観察が効果的である。そこで本研究課題では、超高压電子顕微鏡（JEOL 1300NEF, 加速電圧 1300kV）を用い球状シリカメソ多孔体[1]の構造中に空いたメソ孔（細孔径：約 6nm）が形成する三次元ネットワーク構造を明らかにすることを目的とする。

## 2. 結果

実験は、倍率 20k～30k, ±70°（ステップ幅 2°）の範囲で試料を傾斜させ合計 71 枚の像を取得した。また、試料への電子線照射によるダメージを軽減するため画像当たり 1000 カウント程度（Gatan SP450HV, 1330 x 1330 ピクセル, ピクセルサイズ 18 μm x 18 μm）になるように、照射量と露光時間を最適化した。本実験では、3000 カウントを超えると電子線照射によるダメージが顕著になり、データ取得中に球状シリカメソ多孔体の収縮やメソスケールの周期性の劣化などが観察された。図 1 に球状シリカメソ多孔体を傾斜し撮影した一連の透過電子顕微鏡像の一部を示す。この一連の電子顕微鏡像を三次元再構築用ソフトウェア（JEOL TEMography）を用い解析し、シリカメソ多孔体の三次元構造を明らかにした。その結果、シリカの壁で区切られたメソ孔が三次元ネットワークを組み球状のメソ構造を形成していることが明らかになった。

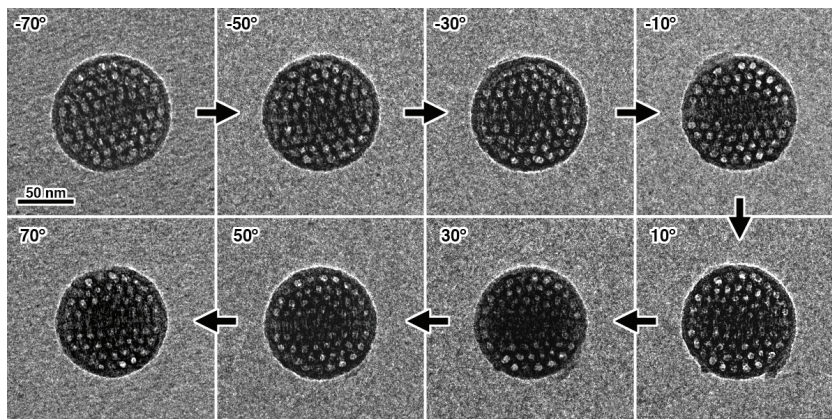


図 1 球状シリカメソ多孔体の一連の透過電子顕微鏡像。

## 3. 今後の課題

データの取得条件（傾斜角, ステップ幅, 照射量, 露光条件, フォーカス条件等）を検討し最適化することにより分解能を改善し、メソ孔の微細構造評価を行う。

### 成果発表

[1] Y. Sakamoto, P. C. A. Alberius, O. Terasaki, in preparation.

### 参考文献

[1] N. Andersson, P. C. A. Alberius, J. S. Pedersen, L. Bergstrom, *Micropor. Mesopor. Mater.* 72 (2004) 175.

# SiC エピ表面の欠陥構造解析

産業技術総合研究所 松畑 洋文

## 1. 研究の背景・目的

SiC 電力素子を用いた、電力変換および電力制御技術は、電力損失を低減し、地球温暖化を抑制する新しい技術として期待されている。しかしながら現在の SiC 電力素子は、歩留まり、信頼性、性能などに改善が求められている。この原因のひとつに 4H-SiC 結晶中に多量に存在している各種欠陥や、最適化されていないデバイスプロセスなどが上げられている。我々は、SiC 電力素子の、歩留まり、信頼性の向上を目的として、4H-SiC エピ膜表面やエピ膜中に出現する各種の欠陥を正しく分類し、発生原因、電力素子に対する影響を調べている。図 1 に示すようなエピ膜中に頻繁に出現するダウンフォールと呼ばれる欠陥は電力素子の歩留まりに多大な影響を及ぼす欠陥の一つであることが分かっている。さらに、ダウンフォールが存在するとその周囲に三角欠陥や、8H 構造の積層欠陥などが形成されることがカソードルミネッセンス法(CL)で調べられている。また、ダウンフォールが存在していないところにも、類似の欠陥構造が存在することが調べられており、それらの欠陥の構造や発生原因を明確に分類していくことは重要である。加速電圧 200kV の電子顕微鏡での解析では、透過能が不足して、巨大な欠陥構造の全貌および生成点を観察する事が困難である。九州大学の  $\Omega$  型電子分光装置付き超高压電子顕微鏡 JEM-1300NEF を利用して欠陥構造の生成点近傍の観察を試みた。

## 2. 結果

4H-SiC 結晶の[-1100]方向からの断面観察試料を FIB を用いて作製し、[-1100]方向の近傍、[-12-10]方向の近傍、[-2110]方向の近傍で、0004 反射、11-20 反射、10-10 反射などの明視野、暗視野ウイークビーム像等の観察を行った。図 2 に観察結果の一例を示す。加速電圧 200kV の場合に比べると、超高压電子顕微鏡の透過能は優れており、数倍厚い試料の観察が可能であった。また、 $\Omega$  フィルターで非弾性散乱電子の大部分を除去するので、厚い試料でも鮮明な像が観察された。詳細な観察の結果、今回は狙った欠陥の一部は見る事が出来たが全体を把握する事はできなかった。

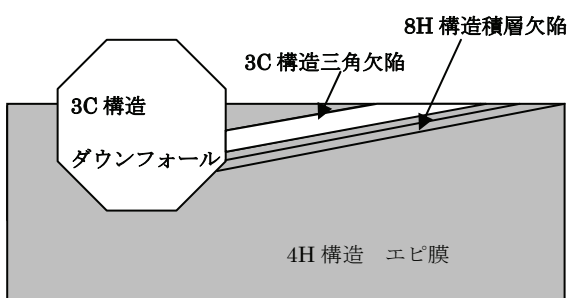


図 1. SiC エピ膜中の欠陥構造の模式図

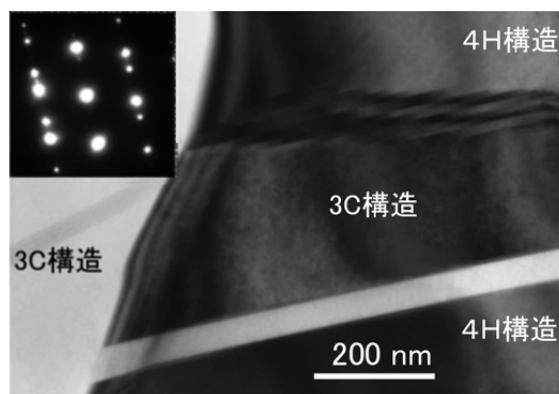


図2.  $g=-1010$ 反射で観察される欠陥構造の生成点近傍の像

## 3. 今後の課題

本研究は、超高压電子顕微鏡を利用してサイズの大きな欠陥構造の生成の起点の解析が可能かどうかの検討のため行われた。今回観察した試料はFIBによる試料作製の位置の特定が適切でなく、生成の起点の全貌を捕らえる事が困難であった。FIBによる試料作製法にさらなる改良が必要であることが分かった。また、通常の加速電圧の透過型電子顕微鏡と比較すると、超高压電子顕微鏡では、欠陥構造の生成の起点近傍の形態が、より広い範囲に渡り観察することが可能であることが分かった。試料作製法をさらに改良することを計画している。





## 2-2 構成4大学における主な研究成果

## 北海道大学超高压電子顕微鏡による研究成果

—レーザー超高压電子顕微鏡によりナノドット一斉配列のリアルタイム観察に成功—

北海道大学大学院工学研究院 エネルギー・マテリアル融合領域センター

超高压電子顕微鏡研究室

渡辺精一，柴山環樹

### 1. はじめに

北大の特徴であるマルチビーム超高压電子顕微鏡を用いた成果を中心に報告する。今年度はこれまで開発を進めてきたレーザー敷設型の北大超高压電子顕微鏡を利用によるレーザー誘起ナノドット形成その場観察とセラミックス・金属系の異種材料接合界面の HVEM 高分解能観察についてその研究成果を紹介する。

### 2.1 レーザー超高压電子顕微鏡によるナノドット一斉配列のリアルタイム観察

北海道大学超高压電子顕微鏡室では、日立製作所、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) による研究グループとの共同研究により、レーザー照射によるシリコン表面のナノドット自己組織化配列の現象を発見、およびその様子を初めて独自開発したレーザー超高压電子顕微鏡によってリアルタイムで観察することに成功したので、その概要を超高压連携ステーションの研究成果としてここに報告する。

研究背景は、強いレーザー光によって材料表面にリップス (LIPSS) と呼ばれるレーザー波長間隔で周期構造 (レーザー誘起周期表面構造) ができることは50年近く前から知られていたが、光の波長よ

りも短くパターン配列する現象が世界各国で見つかっており、その原因が長い間謎となっていた。

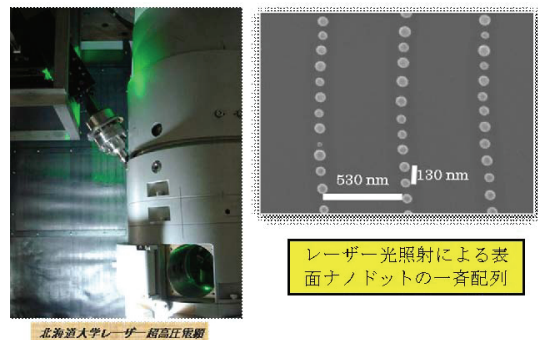


図2-1 レーザー超高压電顕とLIPSS ドット

そこで北大・日立・KEK の共同研究チームは、波長、位相が揃った高強度の短 (時間) パルスレーザー光をシリコンの表面に照射すると、半導体シリコン表面上に10-100 ナノメートル (nm: 100 万分の1mm) サイズの表面ドット列がパルスレーザー照射を行うにつれ、一斉にレーザー波長よりも短く周期的に配列形成されることを初めて見出した (図2-1)。さらに、その様子を観察するため、短パルスレーザー光を入射できる超高压電子顕微鏡 (レーザー超高压電子顕微鏡: 図2-1) を2007年に北大超高压電顕研究チームが開発し、それを用いてレーザー照射しながらリアルタイムで観察確認することに成功 (図2-2)、自己組織化によるレー

レーザー照射下での安定構造をとるために起こる非平衡現象であることをつきとめることができた。ナノレベルでの自己組織化（ボトムアップ的アプローチ）は制御が非常に難しいとされているが、これらのドットパターン様はレーザー照射条件（レーザーによるトップダウン的アプローチ）によって制御することが可能であること、材料によらずおこる普遍的な現象であることも見出しており、ナノテクノロジー・機能性デバイス材料開発への新たな道が拓くことができた。

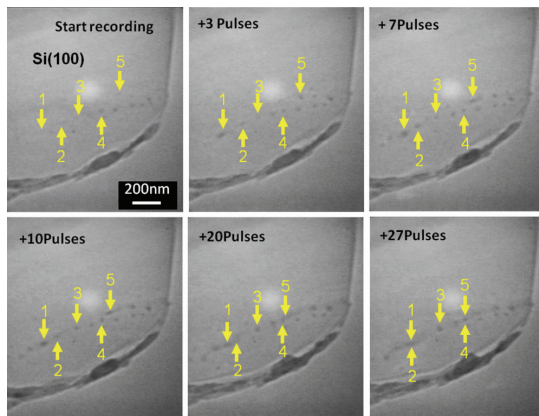


図2-2 レーザー超高压電子顕微鏡によるレーザー誘起ドット（LIPSS-Dot）形成のその場観察（参考文献1）。

#### 【実験手法】

ネオジウム・ヤグ（Nd:YAG）ナノ秒レーザー（ナノ秒は10億分の1秒：短時間パルス化レーザー光）を130万ボルト超高压電子顕微鏡に敷設し、試料（Si(100)）の上から直接照射する（ビーム径6mm）とレーザーの偏光方向（写真図の水平方向）に対して垂直に表面ドットが一定の間隔に整列化できることが判明。[写真は試料表面にレーザー光を大気中で500パルスの垂直入射した様子で、水平方向にレーザー波長間隔の530nmでそれに垂直（表面上）に130nm（波長の約4分

の1）の間隔でドット列が形成されている。]

#### 【研究成果】

開発したレーザー超高压電子顕微鏡によりレーザー照射のその場実験を行い、表面ドットの自己組織化列形成のビデオ観察に世界で初めて成功しました。また、照射の条件を変えて様々なドットパターンの形成が可能であることも確認し、本研究成果として、米国物理学会誌JOURNAL OF APPLIED PHYSICS (1) に掲載ならびに2件の共同特許出願を行なっている。

今後は、本研究で開発した簡便・安価な製造方法を用いて、材料表面のナノレベルの凹凸配列をコントロールすることが可能となり高機能性の材料デバイスが作製できる可能性が拓けた。将来的には、低消費電力性を有する未来のLSI要素素子、量子ドットの面密度の向上などによる量子ドット太陽電池の簡易作製法、生体材料量子ドットによる生体システムへの応用（癌などの蛍光化体製造技術）など、様々なグリーン・ナノテクノロジーとしての用途が期待される。

#### 参考文献

- 1) S. Watanabe, Y. Yoshida, S. Kayashima, S. Yatsu, M. Kawai, and T. Kato, "In situ observation of self-organizing nanodot formation under ns-pulsed laser irradiation on Si surface", *Journal of Applied Physics*, **108** (2010), 103510-1-103510-5  
*SELECTED IN Virtual Journal of Ultrafast Science December, 2010 Volume 9, Issue 12.*
- 2) Y. Yoshida, S. Watanabe, S. Yatsu, M. Kawai, and T. Kato, "Fabrication of Dot-like Nano-protrusions on Silicon Surfaces by Nanosecond Pulse Nd: YAG Laser Irradiation", *Transactions of The Japan*

Institute of Electronics Packaging **3**, 57-61 (2010)

その他成果：招待講演 2 件，特許 2 件，新聞報道 1 件

## 2.2 セラミックス・金属系の異種材料接合界面の高分解能観察

SiC/SiC 複合材料は、耐酸化特性や高温強度に優れることから高温ガスタービンや航空宇宙輸送機器の耐熱タイルとして期待されており、最近ではガス冷却高速炉を始めとする第 IV 世代原子炉の炉心構成材料としても注目されている。また、SiC は誘導放射能の減衰能が高いことから低放射化材料としても注目されており、その特性を更に生かすために W 等の高融点金属との接合も研究が進められている。特に、核融合炉ブランケットには、LiPb と He の 2 種類の冷却材を使用し熱交換とトリチウム回収を行う DCLL/FCI の設計が進められており SiC は流路を構成する機能材料としても期待されていることからその接合が技術開発の鍵となっている。そのため、マルチビーム超高压電子顕微鏡を利用して、接合界面における破壊挙動をその場観察できるナノメカニクス接合解析装置を用いた照射下におけるクラック進展評価に関する研究を実施してきた。昨年度は、SiC/SiC 複合材料の特性向上の鍵を握る強化繊維とマトリックス界面におけるせん断変形の様子をその場観察しその微小な変位・荷重を測定できるナノメカニクス接合解析装置について報告した。本年度は、マトリックスに SiC ナノ結晶と充填率を上げるために微量の YAG ナノ結晶を添加した材料を用い

た場合に W との接合強度が改善される傾向にあることからその要因について超高压電子顕微鏡の高い透過能を利用した接合界面の高分解能観察を行い原子レベルでの微細構造解析から明らかにすることを目的とした。



図 2-3.  $\alpha$ -SiC と W の接合界面

供試材は、六方晶の結晶構造を有する  $\alpha$ -SiC の Hexalloy と SiC を直接接合したものと立方晶の  $\beta$ -SiC の繊維とマトリックスを有する NITE-SiC/SiC 複合材料である。金属とセラミックスの接合界面の TEM 観察用試料作製には、FIB&ピックアップによるマイクロサンプリングと Ar イオンミリングを併用して行った。

200keV の FE-TEM では、SiC 側の格子像は観察できるものの原子番号が大きい W 側は不明瞭である。(図 2-3)

同様に NITE-SiC/SiC と W の接合界面近傍の TMM 像を図 2-4 に示す。

接合温度、時間等の接合条件を変化させた結果、従来の高い 100MPa を越える接合強度を示す条件を見出した。そこで、この試料の接合界面の高分解能観察をマルチビーム超高压電子顕微鏡の有する高い透過能と分解能を利用して試みた。

その結果、強度が高い場合は  $\alpha$ -SiC と W の接合界面の場合は、反応相が無く直接接合していること、 $\beta$ -SiC の場合は、助剤 (YAG) の相が接合時のサブマイクロスケールの凹凸などを自己修復的に充填しているのではないかと推測した。助剤 (YAG) との接合強度も高くなければ介在物として働くため強度低下の要因となることから、助剤 (YAG) との接合界面の高分解能観察を中心に進めた。

図 2-5 は、W と助剤 (YAG) との接合界面のマルチビーム超高压電子顕微鏡による HRTEM 像である。助剤は結晶質であること、W の格子定数と近い面が比較的良く整合して接合していることが初めて明らかになった。今後は、照射下での安定性や照射後のせん断強度やクラック進展経路等について系統的な研究を進めてゆく予定である。

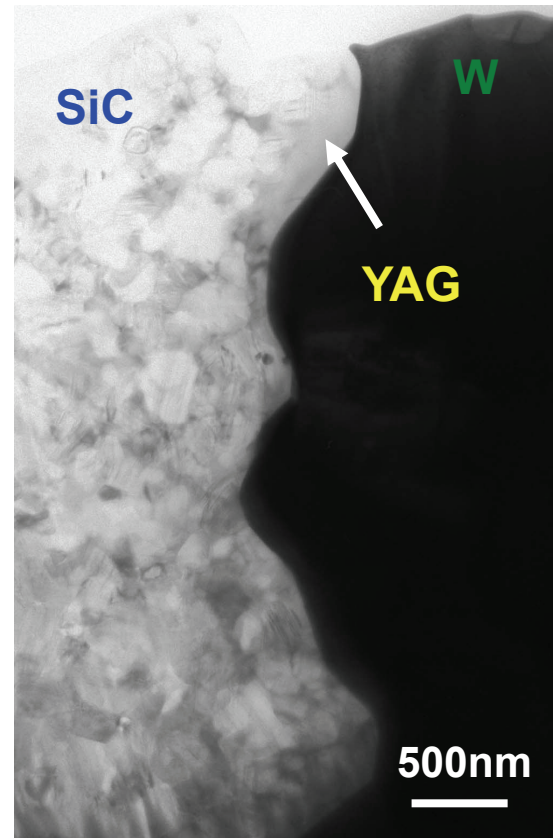


図 2-4 NITE-SiC/SiC と W の接合界面

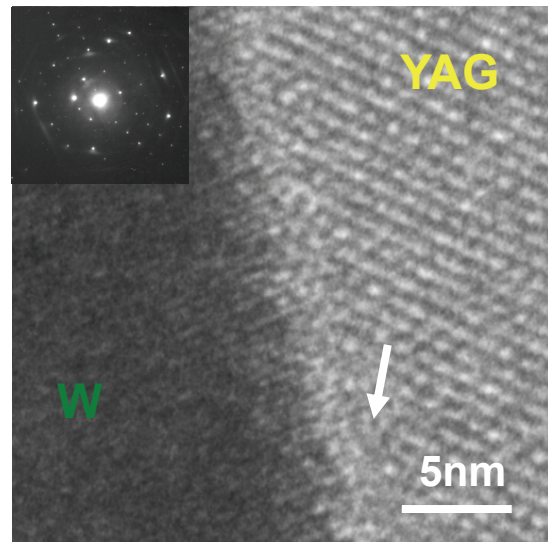


図2-5. マルチビーム超高压電子顕微鏡によるWとYAGの接合界面のHRTEM像

## 名古屋大学超高压電子顕微鏡による研究成果

名古屋大学エコトピア科学研究所 田中信夫

### 1. はじめに

平成22年3月に名古屋大学へ納入された反応科学超高压走査透過電子顕微鏡 (JEM-1000K RS) は当初よりガス環境その場観察を主要な目的として設計した超高压電子顕微鏡である。主なスペックは、最高加速電圧 1000kV、TEM 点分解能 0.15nm、STEM 分解能 1nm、EELS エネルギー分解能 1.5eV 以下、試料室付近の最高ガス圧力約 13,300Pa、完全片持ち試料ホルダーは3次元像観察を可能とするため最大試料傾斜角度を±70° (ガス環境時は±10°)とした。

また TV カメラは、観察室上部に広視野 CCD カメラ、カメラ室下部に高分解能用 CCD TV カメラ、EELS 部に EELS-Energy Filter 像用の高感度 CCD カメラ、の合計3台を設置した。基本性能を示した写真をいくつか紹介し、その後に研究成果例を報告する。

### 2 基本スペック

#### 2.1 TEM 高分解能像

図1は[110]入射条件でのシリコンの高分解能像であり、0.135nmのシリコン原子のダンベル像が白矢印で示したように黒いコントラストで撮影されている。図2は金の[100]入射条件での金の格子像とそのFFT像であり、FFT像には0.102nmのスポットが出現している (HV 1000kV) [1]。

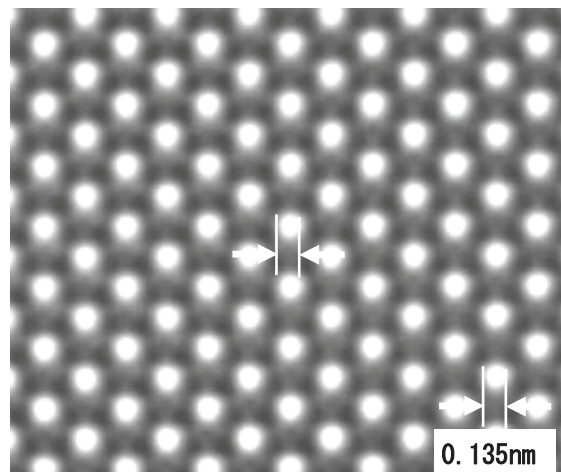


図1 シリコン[110]結晶の高分解能像  
黒いコントラストが Si 原子のダンベル像

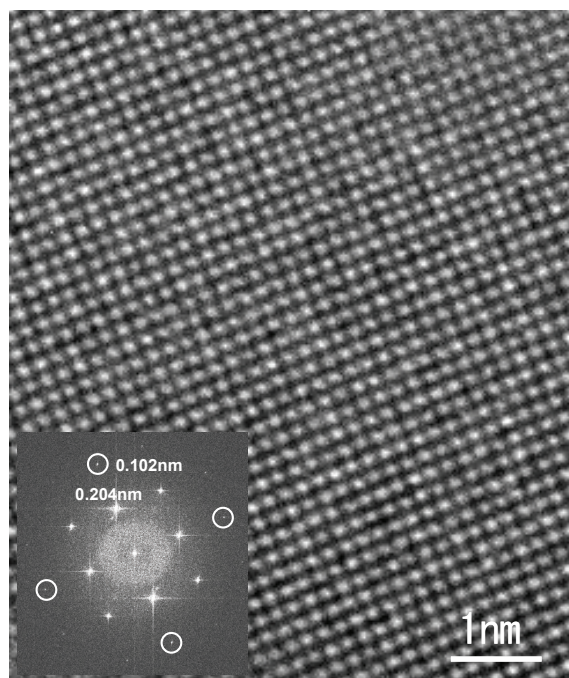


図2 金の格子像とそのFFT像  
FFT像中の白丸で囲んだ部分は0.102nmの間隔に対応するスポット

## 2.2 EELS

図3に加速電圧1000kV時のゼロロススペクトルを示す。このときの半値幅は0.87eVであった。

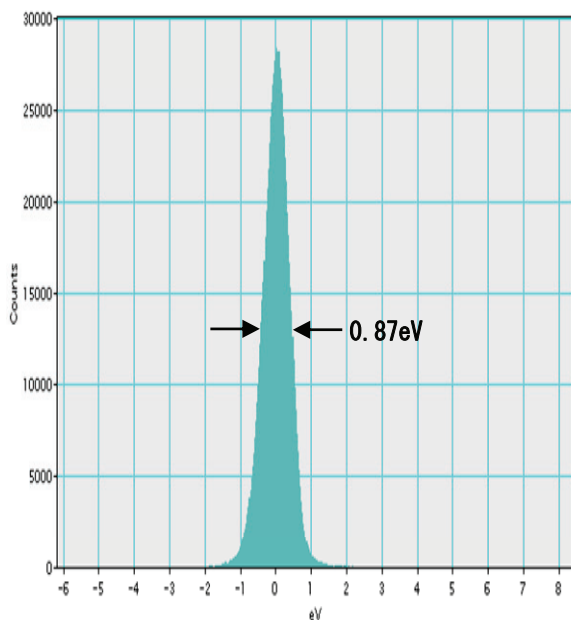


図3 EELS Zero Loss スペクトル

図4に酸化セリウム( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ )のEELS Mapping Imageを示す。図4-1はZero-loss Image、図4-2はOxygen *K* Core-loss Image (532eV)、図4-3はCerium *M* Core-loss Image (883eV)である。これらの画像は2k X 2kのCCDカメラで記録した[2]。

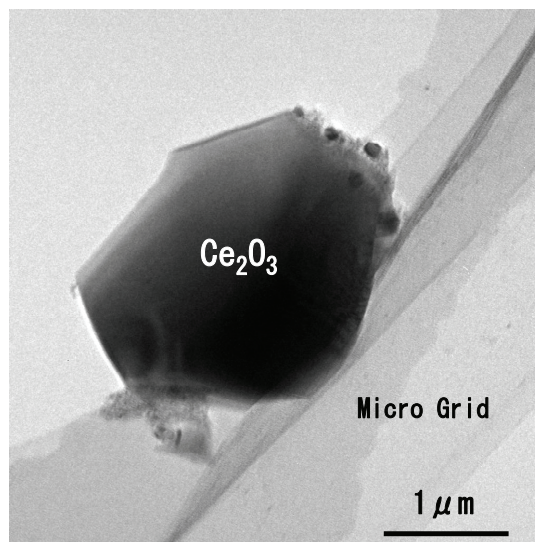


図4-1  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  Zero-loss Image

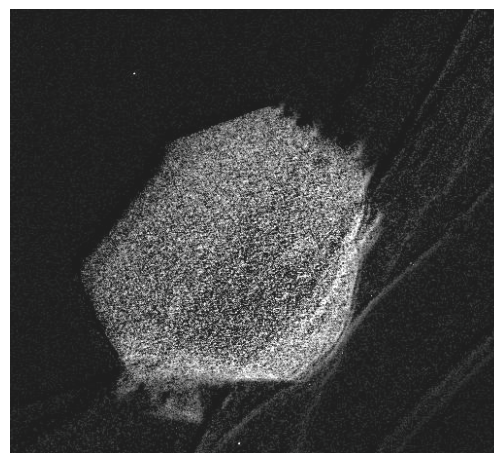


図4-2  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  Oxygen *K* Core-loss Image

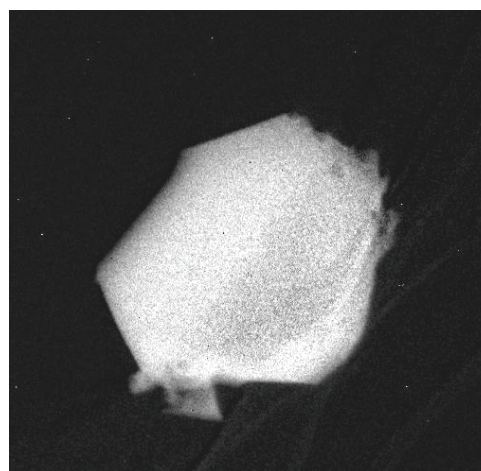


図4-3  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  Cerium *M* Core-loss Image



### 3. 研究成果例

#### 3.1 三次元観察

超高圧電子顕微鏡は高い透過能力を有するため、細胞の核などを丸ごと透過観察することができる。図5に細胞分裂中のサル腎臓細胞の核内にある染色体を捉えた立体構築像を示す。試料は±70度傾斜し立体像を構築した。重なった染色体や染色体周囲にある細かいクモの巣のようなフィラメントが明瞭に捉えられている[3]。



図5 サル腎臓細胞中の染色体の立体像

#### 3.2 ガス環境実験

反応科学超高圧電子顕微鏡は各種ガスを試料室に導入でき、試料室の上下にTMPを5台配置する差動排気型システムを有する。図6にスズの酸化実験その場観察結果を示す。スズを約250°Cまで加熱し液滴状態に保持した

あとに酸素ガスを導入した。その直後よりスズは酸化し始めると同時に固体化した ( $O_2$  Gas 圧  $5 \times 10^{-4}$  Pa)。酸化反応が一方向から始まったのは、メッシュに接触している部分の温度が高く、より酸化反応が進んだためと思われる[4]。

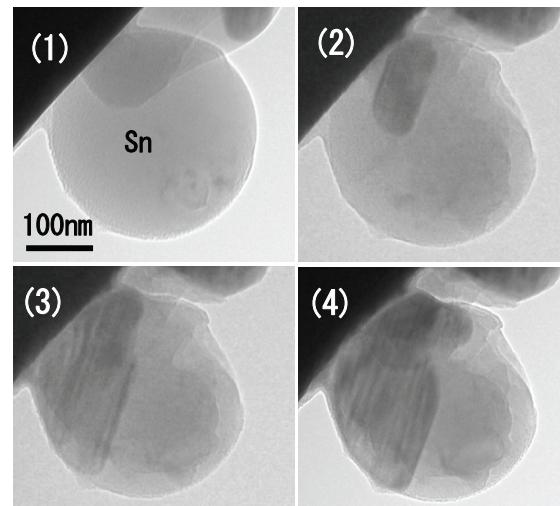


図6 スズの酸化その場観察

(1) 温度 250°C、真空度  $1 \times 10^{-5}$  Pa

(2)~(4)  $O_2$  Gas 真空度  $5 \times 10^{-4}$  Pa

図7にアルミニウムの還元雰囲気での加熱実験結果を示す。試料はFIBによるマイクロサンプリングを用い、金属試料表面より取り出した断面試料をフィラメントカセットの加熱ヒータ上へ固定した後、プラズマCVD膜で試料および加熱フィラメントを500nmの膜厚で覆い、融解した金属の蒸発を抑制させた。試料加工にはFB-2000とEnomoto A&V FIBホルダーを用い、試料には市販のアルミニウムを用いた。図7に示すように、Alの場合660°C近傍で刃状をした試料のエッジ側から融解が始まり、加熱電流を増加させると内部へ融解が進行し、

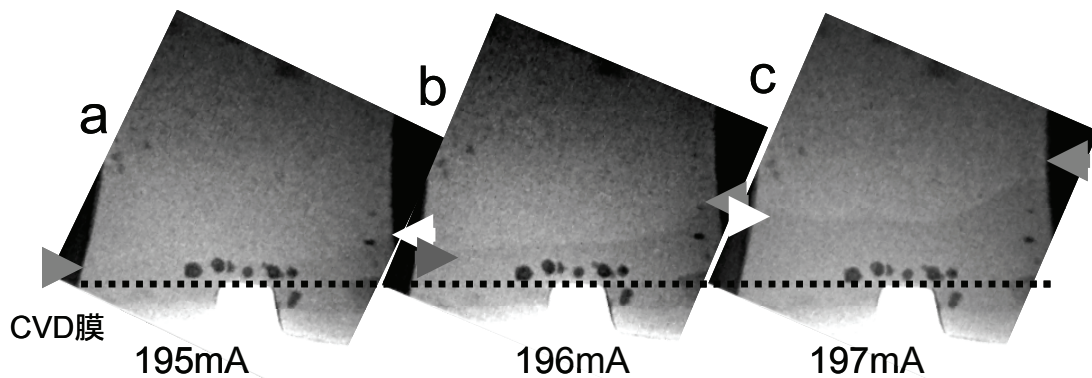


図7 アルミニウムの固液界面 (a) : 195mA、(b) : 196mA、(c) : 197mA の加熱電流

減少させるとエッジへ向かって凝固した。試料エッジから固・液界面の距離と過冷度の関係は熱力学的に求めることができ、試料温度の精密測定の可能性が示唆される[5]。

### 3.3 新超高圧電子顕微鏡における EELS 分析の有効性検証—非弾性散乱の非局在化—

名古屋大学の新超高圧電子顕微鏡の一つの特徴としてポストコラム型の EELS 分光器(エネルギーフィルター)が搭載されていることである。この組み合わせにおけるメリットについてはすでに紹介しているが[6], 一部実際の検証を行った。

古典粒子としての電子を考えると、原子核近くで非弾性散乱した電子ほど大きな散乱角で検出される。これはラザフォード散乱における衝突パラメータを想起すれば定性的に理解できる。また非弾性散乱イベントは運動量保存則とエネルギー保存則による制約を受けるので、非弾性散乱によるエネルギー損失の大きさによって散乱角の最大値(カットオフ角:  $\theta_c$ )が規定され、大きな損失エネルギーほど

$\theta_c$  は大きい。更に EELS 検出器の入射絞りの大きさ  $\beta$  によって、検出器に入る散乱角の範囲を定めることができる。以上から理論的解析を採用すれば、検出される電子が非弾性散乱を起こした原子のどの程度近くを通過してきたものを検出するかを  $\beta$  によって制御できることを示している。また逆に  $\theta_c$  は非弾性散乱イベントの局在化の程度を損失エネルギーの関数として表したものとなる。図8に加速電圧 100kV に対する非弾性散乱の非局在化を損失エネルギーの関数として評価したものを示す[7]。

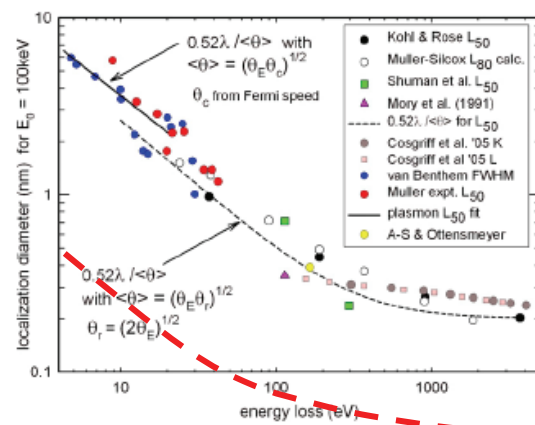


図8 損失エネルギーの関数としての非弾性散乱の非局在化[2]。黒点線は加速電圧 100kV, 赤破線は加速電圧 1MV の場合を示す。

これによると加速電圧 100kV の電子顕微鏡を使う限り、コアロスによるエネルギーフィルター像で得られる空間分解能は、たとえば 100eV の損失エネルギーを持つ吸収端を使うと、0.4-0.5nm が限界であることがわかる。

図 8 には赤い点線で、加速電圧 1MV の場合が示されている。すなわち超高圧電子顕微鏡とエネルギーフィルターの組み合わせによって、強度の強い低エネルギー側のコアロスを使って原子分解能の像が得られることが期待される。

図 9 に遷移金属酸化物多層膜の HAADF-STEM 像とその領域から HVEM において取得した Low-loss スペクトルを示す。

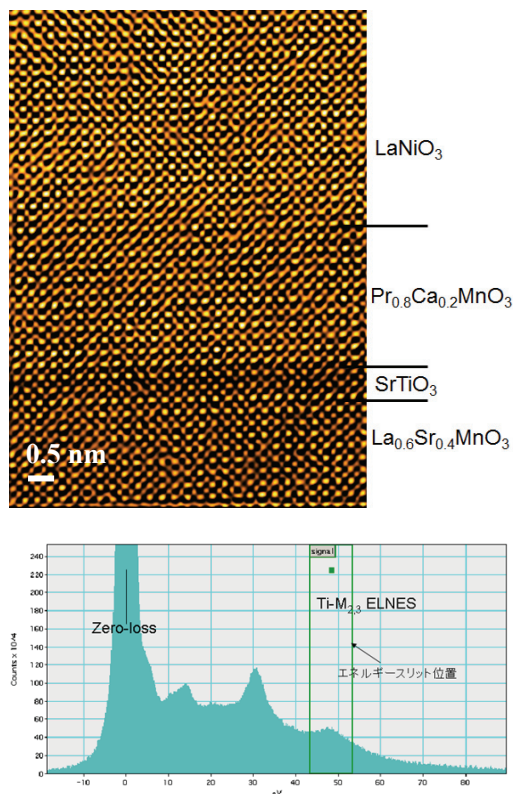


図 9 (上) 遷移金属-希土類酸化物多層膜の断面 HAADF-STEM 像 (下) 上記の場所の Low-loss スペクトル

多層膜中で SrTiO<sub>3</sub> 層は厚さ 0.7nm で Ti はこの層にだけ含まれているので、Ti-M<sub>2,3</sub> 吸収端 (図 9 下図参照) を用いて jump-ratio 法によるエネルギーフィルター像を取得した。

図 10 (a)にその結果を示す. 近くに Mn-M<sub>2,3</sub> 吸収端が存在するため SrTiO<sub>3</sub> 層の上の層も明るくなっているが (格子縞になっているのは干渉効果), およそ 0.5nm の空間分解能が出ていることがわかる。この結果は 300kV-Ω フィルターによる記録 (酸素 K 殻吸収端で 0.5nm[8]) を凌駕している。

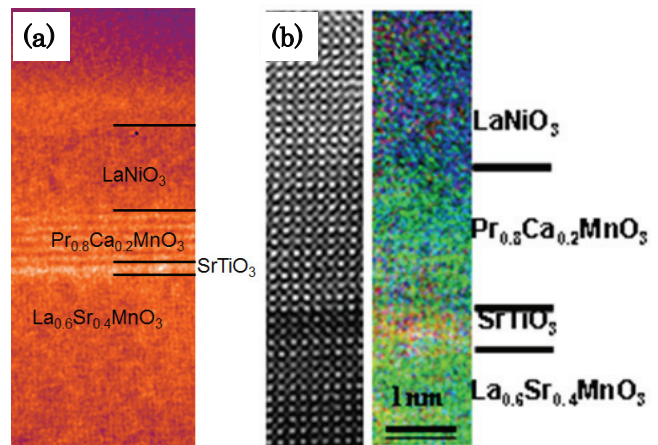


図 10 (a) 遷移金属-希土類酸化物多層膜の断面 HAADF-STEM 像 (b) 上記の場所の Low-loss スペクトル.

図 10 (b)は Ti- (赤), Mn- (緑), Ni-M<sub>2,3</sub> (青) 吸収端を利用したフィルター像を重ねたものである。

まだ EELS 検出器のさらなる調整が必要であり、今後理論上の空間分解能達成を検証したい。

#### 4. まとめ

反応科学超高压電子顕微鏡は設置から約1年が経ち、今回報告したようにその基本性能と、いくつかの応用例が得られている。本装置の特徴は「ガスその場観察」以外に、「3次元立体観察」や「EELS 元素マッピング」機能もあるので、引き続き実験成果の集積に努力を継続したい。また、平成24年度頃より、外国の研究者や地域の産業界への公開のためのシステムを整備することも意を払いたいと考えている。

#### 謝辞

反応科学超高压電子顕微鏡の設置・運営は超高压電子顕微鏡施設の方々（臼倉、楠、斎藤、丹司、武藤の各教授、佐々木、斎藤の各准教授、ならびに荒井、山本の各技術職員）の協力によって行われている。今回のデータをご提供下さった方々に感謝いたします。

#### 参考文献

1. 田中、臼倉、楠、黒田、斎藤（弥）、丹司、武藤、荒井「反応科学超高压電子顕微鏡の開発」顕微鏡学会2010, 名古屋、25p-B05-O
2. N. Tanaka, J. Usukura, M. Kusunoki, Y. Saito, T. Tanji, S. Muto, S. Arai : Development of high voltage electron microscope for reaction science, Int. Microscopy Congress-17(Rio de Janeiro, Brazil, 2010.9) I9-2
3. J. Usukura, S. Minakata, R. Hirashima, S. Arai, N. Tanaka : Spatial structure of cytoskeleton in whole mount cell and its changes during cell cycle revealed by high-voltage STEM, Int. Microscopy Congress-17(Rio de Janeiro, Brazil, 2010) L5-13
4. K. Sasaki, K. Kuroda, T. Tokunaga, S. Arai, C. Morita : In-situ Heating Experiment of the Micro-Sampled Specimen using Kamino-Saka Heating Holder, Int. Microscopy Congress-17(Rio de Janeiro, Brazil, 2010)
5. 佐々木勝寛、服部雅史、榎本 進、黒田光太郎「上野ホルダーを用いた FIB 断面試料の透過電子顕微鏡内その場加熱実験」、日本金属学会 2010 年秋季大会
6. 武藤俊介, 反応科学超高压走査透過型電子顕微鏡 JEM-1000K RS による分光分析の勧め, 名古屋大学・電子光学研究のあゆみ. 22, (2010) 67-70.
7. R. F. Egerton, Limits to the spatial, energy and momentum resolution of electron energy-loss spectroscopy, Ultramicrosc. 107 (2007) 575-586.
8. Y. Bando et al, : New 300 kV Energy-Filtering Field Emission Electron Microscope, Jpn. J. Appl. Phys., 40 (2001) L1193-L1196.

## 大阪大学超高压電子顕微鏡による研究成果

大阪大学 超高压電子顕微鏡センター

保田 英洋、荒河 一渡、永瀬 丈嗣

### 1. はじめに

大阪大学超高压電子顕微鏡センターでは、平成 22 年度も、超高压電子顕微鏡装置の開発研究、ならびに、超高压電子顕微鏡による材料科学分野・医学生物学分野の応用研究を展開した。本報告では、材料科学分野における研究の中から、「高純度タングステン中の自己格子間原子の活性化エネルギー」、「照射誘起相転移を利用した組織観察と構造評価」および「Pd ナノ粒子における MeV 電子照射誘起構造相転移」に関する研究例を紹介する。

### 2. 高純度タングステン中の自己格子間原子の活性化エネルギー [1]

近年、高エネルギー粒子照射下での金属中における欠陥蓄積過程のフルモデリングを目指した、コンピューター・シミュレーション研究が欧州を中心として盛んにおこなわれている [2]。これらの研究において、個々の点欠陥(自己格子間原子 (SIA) および空孔) や点欠陥集合体の動的挙動に関する正確な知見は極めて重要である。本研究では、高純度タングステン(W) において、SIA の移動頻度を決定づける、移動の活性化エネルギー  $E_m^I$  を超高压電子顕微鏡法 (HVEM) による新たな方法で評価した。

これまでに、極低温照射材の回復実

験により、多くの金属における  $E_m^I$  の値が、求められてきた [3]。回復実験では、SIA の蓄積量を反映する物理量の焼鈍温度依存性から、 $E_m^I$  の値が求められる。回復実験から求められた W の  $E_m^I$  の値のうち、最も確からしいのは、電界イオン顕微鏡法により求められた  $E_m^I = 0.085 \text{ eV}$  である [4,5]。

一方、ある種の物理量の照射温度依存性も、 $E_m^I$  の値を反映すると考えられる。例えば、初期損傷として孤立した SIA と空孔のみが生成される高エネルギー電子照射によって形成される格子間原子型転位ループ (SIA 集合体) の数密度は、そのような物理量の一つである。転位ループの数密度の照射温度依存性は、HVEM による電子照射一電子顕微鏡内観察法によって、ほぼ直接的に測定することが可能である。これまでに HVEM によって得られた W の  $E_m^I$  の値は、 $0.21 \text{ eV}$  [6] および  $0.15 \text{ eV}$  [7] である。これらの値は、回復実験による  $E_m^I$  の値 ( $0.085 \text{ eV}$ ) より顕著に大きい。これらの HVEM による実験値は、 $300\text{—}670 \text{ K}$  [6] および  $300\text{—}773 \text{ K}$  [7] の照射温度域での実験から得られたものである。これらの温度は、SIA の熱的移動に対応する回復ステージ I の温度が  $38 \text{ K}$  [5] であることを考慮すると、SIA 固有の性質を抽出するには、高過

ぎると考えられる。

そこで本研究では、ステージIを含む広い照射温度範囲において HVEM 実験をおこない、 $E_m^I$  の値の再評価をおこなった。このような低温域で W の弾き出しが生じる数居加速電圧は、約 1500 kV である [5]。そのため、本研究は、実質的に 2000 kV 級以上の超高圧電子顕微鏡、すなわち大阪大学 300 万ボルト超高圧電子顕微鏡によってのみ実行可能であると言える。

高純度 W (JX 日鉱日石金属社製、純度 99.9999 mass %) TEM 用薄膜試料に対し、超高圧電子顕微鏡 H-3000 内で高エネルギー電子照射をおこなった。加速電圧は 2000 kV、照射強度は  $3.0 \times 10^{22} \text{ e}^-/\text{m}^2\text{s}$  ( $1.3 \times 10^{-4} \text{ dpa/s}$ )、照射温度範囲は 16–291 K とした。これらの温度では、空孔の熱的移動は起こらない [3]。照射によって導入された微細組織の観察は、弱ビーム暗視野法により行った。

Fig. 2-1 は、電子照射によってタングステン中に導入された微細組織である。白い粒状のコントラストは、格子間原子型の転位ループによるものである。

これらの転位ループの数密度は、照射時間とともに増加し、やがてほぼ飽和した。各照射温度での転位ループの飽和数密度の温度依存性を Fig. 2-2 に示す。Fig. 2-2 より、転位ループの数密度は、照射温度に対して単純に減少するのではなく、3つのプラトーを有することがわかる。Fig. 2-2 に示すように、各温度領域を高

温側から、A, B, A', B', C, D と呼ぶことにする。Kiritani ら [8] は、不純物の影響も考慮した解析によって、このような複数の温度領域が現れることを予測した。その結果を考慮すれば、本実験で得られた最も低い温度領域 D および C の成因として、次の二つの場合が考えられる。

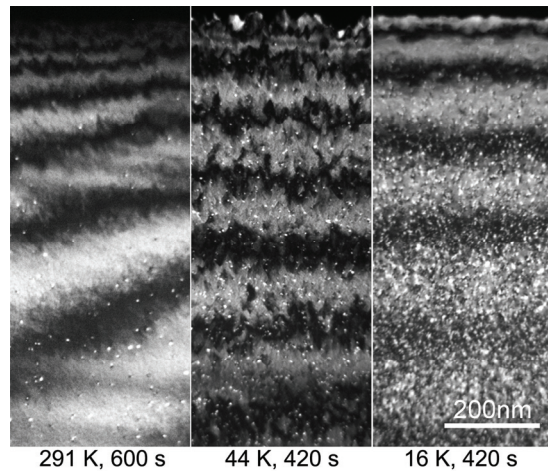


Fig. 2-1 高エネルギー電子照射による W 中の微細組織。

ケース (1): 転位ループは SIA の場合による均一核生成により主に生成される。このとき、転位ループの数密度の温度依存性は、SIA の移動頻度のそれを反映する。領域 D では、SIA は熱的には移動せず、照射誘起拡散 [9] によって移動する。従って、転位ループ数密度は温度によらない。一方、領域 C では、SIA が熱的に移動し、その移動頻度は温度に依存する。従って、転位ループの数密度は温度に依存することになる。

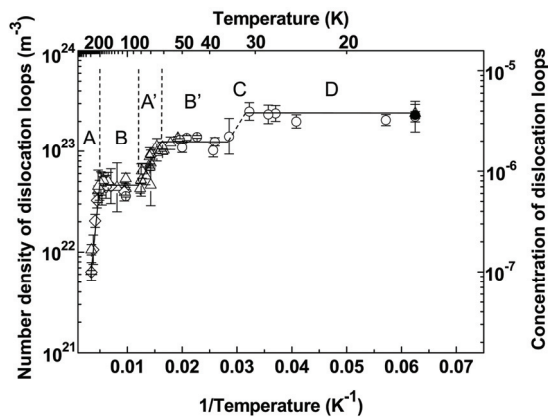


Fig. 2-2 転位ループの飽和数密度の照射温度依存性。

ケース (2) : 転位ループは、SIA と不純物原子の複合体をエンブリオとして生成される。領域 D では、エンブリオは熱的に安定であり、転位ループの数密度は不純物の濃度によって決まる。そのため、SIA の熱的移動の存否に関わらず、転位ループ数密度は温度に依存しない。一方、領域 C では、エンブリオが熱的に不安定である。したがって、転位ループの数密度は、エンブリオの解離頻度の温度依存性に依って、温度依存性を示すことになる。

これらの議論に基づいて、SIA の熱的移動が起こり始める温度は、ケース (1) の場合は、領域 C と D の境界温度  $T_{C-D}$  (32-35 K) であり、ケース (2) の場合は、領域 D の最低温度  $T_{D-min}$  (< 16 K) 以下と評価される。これらの温度において、SIA の熱的な移動による移動頻度と照射誘起拡散による移動頻度が互いに等しいという条件から、次の結果が得られた。

$$\begin{cases} 0.088 \text{ eV} \leq E_m^I \leq 0.096 \text{ eV} & \text{(case (1))} \\ E_m^I \leq 0.043 \text{ eV} & \text{(case (2))} \end{cases}$$

ただし、SIA の照射誘起拡散においては、入射電子から SIA に伝達する運動エネルギーは、散逸することなく SIA の移動に寄与すると仮定した。

ここで得られた  $E_m^I$  の値は、過去の HVEM 実験で得られた値 (0.21 eV [6] および 0.15 eV [7]) より顕著に低い。過去の HVEM 実験で得られた値は、不純物の効果を大きく含む実効的な値に過ぎないと考えられる。また、ケース (1) に対応する  $E_m^I$  の値は、回復実験で得られている値 0.085 eV と同程度である。一方、ケース (2) に対応する  $E_m^I$  の値は、最近の理論計算 [10] により得られている極めて低い値  $E_m^I = 0.0026 \text{ eV}$  と符合するものであり、興味深い。

本研究では、16–291 K の広い温度範囲において、高純度 W 中に電子照射により導入された転位ループの数密度の温度依存性を調べ、 $E_m^I$  の値を評価した。ここで得られた  $E_m^I$  の値は、従来の HVEM 実験で得られている値よりも顕著に低く、回復実験の結果や最近の理論計算の結果と符合した。本研究で得られた  $E_m^I$  の値にはまだ不確定さが残る。今後、転位ループの形成過程に関する HVEM 実験と kinetic Monte carlo シミュレーションの併用により、 $E_m^I$  のより精確な値の評価、および SIA に関するその他の性質の抽出が達成されることが見込まれる [11]。

### 3. 照射誘起相転移を利用した組織観察と構造評価 [12,13]

ある種の金属間化合物に MeV 電子照射を行うと、固相アモルファス化が発現することはよく知られている。この現象は、アモルファス・金属ガラス材料の基礎研究に有用なだけでなく、結晶材料の組織観察にも極めて有効である。Fig.3-1 は、 $\alpha$ -Fe と  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  金属間化合物からなるナノコンポジット組織写真を示している。MeV 電子照射前(a)では、 $\alpha$ -Fe と  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  を分離・識別することができない。一方、MeV 電子照射後(b)では、 $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  金属間化合物のみがアモルファス化し、アモルファスマトリックス中に $\alpha$ -Fe が分散した組織が観察される。このため、MeV 電子照射により、Fe-Nd 合金中の $\alpha$ -Fe および  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  金属間化合物の体積率、粒径分布および分散の空間的情報の詳細な解析が可能となる。同様の手法は、近年硬質磁性材料として注目されている Nd-Fe-B 合金系における $\alpha$ -Fe と Nd-Fe-B 系金属間化合物コンポジット組織の観察にも応用が可能である。本研究により、照射誘起アモルファス化に対する感受性の差違を利用した、多相結晶材料における構成相判別を可能とする新しい組織観察法が提案された[12]。

金属結晶に電子照射を行うと、格子間原子と空孔からなるフレンケルペアが導入される。一方、結晶構造を有しない金属ガラスに電子照射を行うと、Fig. 3-2 に示すように、自由体積とそのアンチ成分からなる密度ゆら

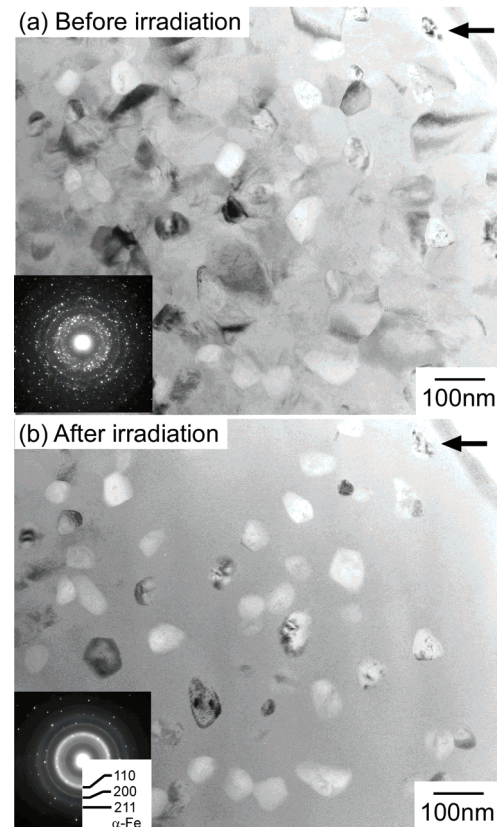


Fig. 3-1  $\text{Fe}_{89.5}\text{Nd}_{10.5}$ (at.%)急速凝固メルトスパンリボンにおける明視野像と暗視野像。(a) 電子照射前、(b) 電子照射後。電子照射条件:加速電圧 2.0MV、照射温度 104K、トータルドース  $4.2 \times 10^{26}\text{m}^{-2}$ 。

ぎが導入されると考えられる。いくつかの金属ガラスは、照射による密度ゆらぎの導入により結晶化する。Fig. 3-3 に、 $\text{Zr}_{80}\text{Pt}_{20}$  金属ガラスにおける照射誘起結晶化の温度依存性を示す。20K(b)では単相の Fcc 固溶体相が形成されるが、室温(a)では格子定数の異なる 2 種類の Fcc 相が形成される。この温度依存性は、金属ガラス中の自由体積とそのアンチ成分の移動の活性化エネルギーの違いによって説明できる可能性がある。自由体積とそのアンチ成分の移動の活性化エネルギーは、結晶に



おける格子間原子と空孔における関係と同様、大きな違いが存在すると考えられる。この n-type(volume-expanded region)欠陥と p-type(volume-condensed region)欠陥の移動の活性化エネルギーの違いに起因して、照射誘起結晶化挙動に温度依存性が現れた可能性がある。すなわち p-type 欠陥のみの移動が主である低温では単一の Fcc 相、p-type および n-type 欠陥のいずれもが移動する高温では2種類の Fcc 相が形成された、と考えることが可能である。金属ガラス中の欠陥構造には未解明な部分が多いが、本研究により、照射誘起結晶化挙動の温度依存性を通じて、金属ガラス中の欠陥構造に関する新たな知見が得られることが明らかとなった。[13]。

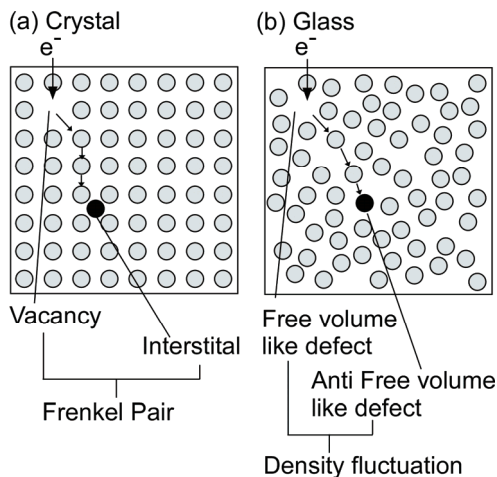


Fig. 3-2 金属結晶および金属ガラスにおける電子照射損傷の模式図。(a) 結晶、(b) ガラス。

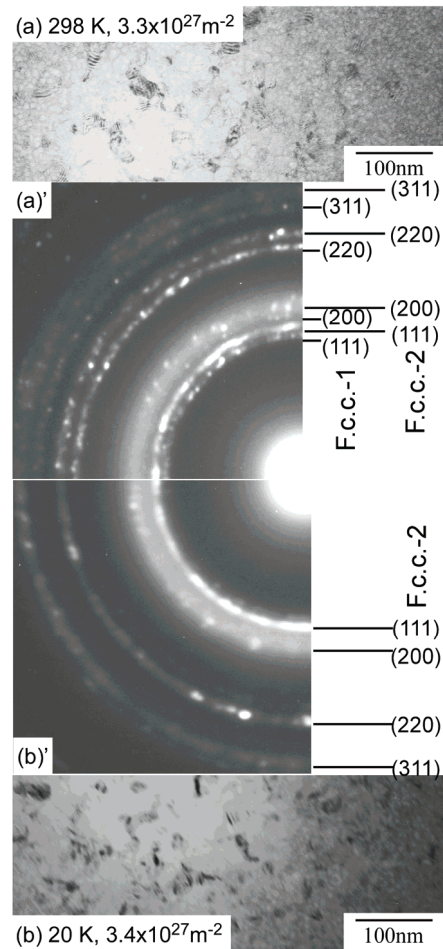


Fig. 3-3  $\text{Zr}_{80}\text{Pd}_{20}$ (at.%)メルトスパンアモルファスリボンの照射誘起結晶化挙動の温度依存性。(a)(a') 298K、(b)(b') 20K。電子照射条件:加速電圧 2.0MV、照射温度 20-298K、トータルドース  $3.3-3.4 \times 10^{27} \text{m}^{-2}$ 。

#### 4. Pd ナノ粒子における MeV 電子照射誘起構造相転移

3 章で報告したように、MeV 電子照射によって低温に保持した化合物中に点欠陥を導入すると、アモルファス化することが知られている。その機構として、高密度に欠陥が導入された結晶においては原子の静的な平均二乗変位が増大し、それとともに融点（共

晶点) 降下が起こり、もし試料温度がガラス転移点よりも低温にあるとき、結晶は融解せずにアモルファス化するというモデルが提案されている[14]。一方、我々のこれまでの研究によるとナノ粒子においてはサイズの減少とともに原子の平均二乗変位が増大し、化合物ナノ粒子においては所定のサイズ以下において結晶よりもアモルファスが安定になることが示されている[15, 16]。以上の背景から、純金属においてもナノ粒子中に高密度に点欠陥を導入・凍結すると、アモルファスに代表されるような不規則構造が生成されることが期待できる。

本研究においては、アモルファスを生成することが不可能であると考えられる純金属Pdをとりあげ、Pdナノ粒子を低温に保持した状態においてMeV電子照射して点欠陥を導入・凍結することによって、どのような構造変化が起こるかについて知見を得ることを目的として得た、プレリミナリーな結果を紹介する。

試料はアモルファスカーボン薄膜上にスパッタリング法によってPdナ

ノ粒子を生成した後にアモルファスカーボンを蒸着して作製したPdナノ粒子埋め込みアモルファスカーボン薄膜である。Pdナノ粒子の平均粒径は約15および5nmである。電子照射はH-3000超高压電子顕微鏡によって、試料温度20K、照射電子エネルギー2MeV、フラックス $7.3 \times 10^{24} \text{ e}^-/\text{m}^2\text{s}$ の条件で行った。電子照射にともなう形態と構造の変化をその場観察した。

Fig. 4-1は粒径約15nmのPdナノ粒子の電子照射による明視野像と制限視野電子回折図形の一例である。また、(a')-(d')の電子回折図形のプロファイル(e)を示す。照射前(a)(a')においては、明視野像中のナノ粒子には双晶のコントラストが観察され、制限視野電子回折図形はfcc構造のデバイ・シェラーリングを示す。240s間照射後(b)においては、ナノ粒子中の双晶のコントラストは消失し、矢印で示すように積層欠陥や格子歪みの導入による細かい縞状のコントラストが出現する。対応する電子回折図形(b')においては、fcc構造のデバイ・シェラーリングの200よりも高次の反

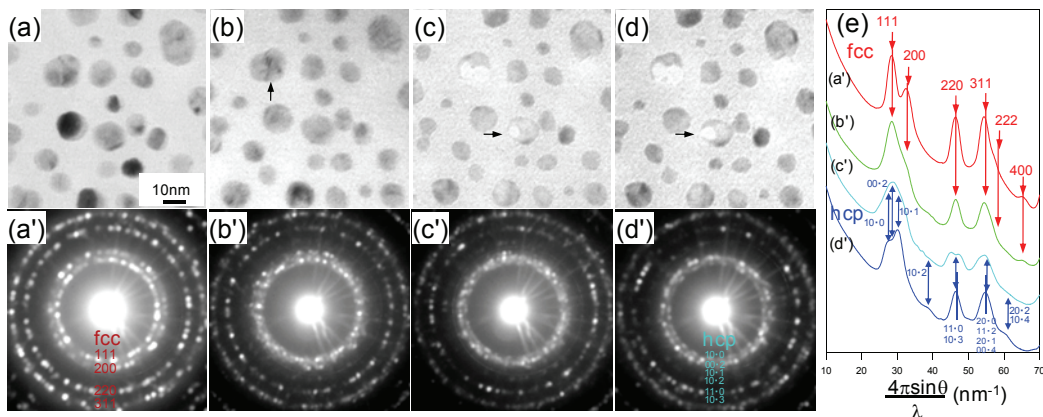


Fig. 4-1 粒径約15nmのPdナノ粒子の電子照射による構造変化

射の強度が弱くなり、原子の平均二乗変位の増大にともなう不規則化が進行していると考えられる。480s 間照射後 (c) においては、積層欠陥や歪みのコントラストは消失し、矢印で示すように一部の粒子中にボイドの形成が観察される。対応する電子回折図形 (c') においては、(e) 中に指数付けしたように hcp 構造の出現に起因したデバイ・シェラーリングが現れるが、ピーク強度比は完全結晶のそれとは異なり半値幅も広い。480s 間照射後に室温まで昇温後 (d) のナノ粒子中には、回折コントラストが強くなり、矢印で示すようにボイドサイズが若干増大する。対応する電子回折図形 (d') においては、(e) 中のプロファイルから明らかなように 10・1 反射の強度が増大し、完全結晶の hcp 構造に近づく。

Fig. 4-2 は粒径約 5nm の Pd ナノ粒子の電子照射による構造変化の結果の一例である。照射前 (a) において矢印で示す明視野像中のナノ粒子観察される双晶のコントラストは、240s 間照射後 (b) においては消失する。照

射前の制限視野電子回折図形中の fcc 構造のデバイ・シェラーリング (a') は、240s 間照射後 (b') においては極めてブロードになる。480s 間照射後 (c) においては、スパッターリングによる粒径の減少も観察されるが、回折コントラストは完全に消失する。対応する電子回折図形 (c') においては、(e) 中に指数付けしたように hcp 構造の出現に起因したデバイ・シェラーリングが極めてブロードになり、著しい不規則化が進行していることを示している。室温まで昇温後 (d) のナノ粒子中には、回折コントラストが強くなり、対応する電子回折図形 (d') においても、hcp 構造のデバイ・シェラーリングに起因した反射強度が増大する。

以上の結果から、純金属 Pd ナノ粒子において、MeV 電子照射を利用して低温で点欠陥を導入・凍結すると、積層欠陥の導入、格子歪みの蓄積によって原子の平均二乗変位が増大する可能性が示された。原子の平均二乗変位の増大によって、平衡状態の fcc 構造から非平衡状態 hcp 構造へ構造相転移

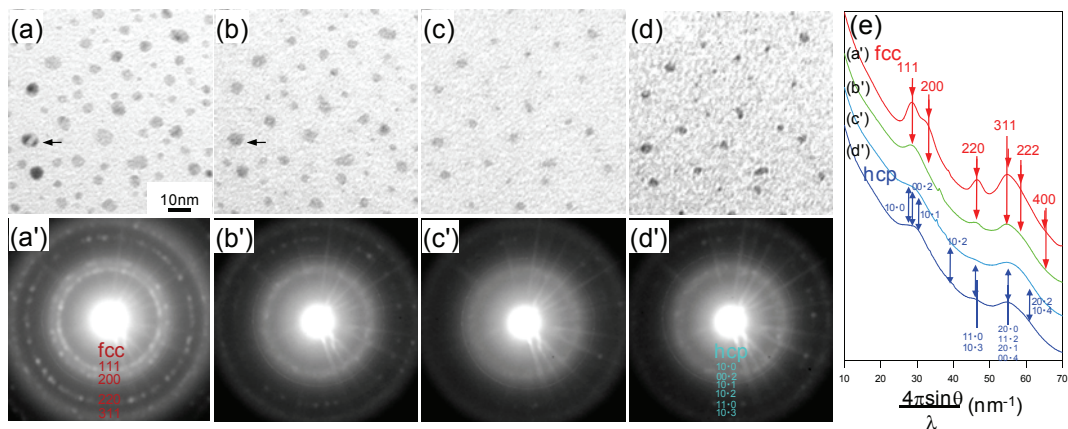


Fig. 4-2 粒径約 5nm の Pd ナノ粒子の電子照射による構造変化

を誘起する過程において原子配列が極めて不規則化した状態をとることが示唆される。fcc 構造をとる純金属において、共有結合等に見られるような結合方向の異方性は極めて小さいためにランダムな構造をとるよりもむしろ稠密構造をとる方向に常に原子の再配列が起こる。本実験事実によると Pd ナノ粒子においては点欠陥の導入によって形成される積層欠陥が hcp 構造に自己組織化する。自由エネルギー差が極めて小さい fcc 構造と hcp 構造が低温で共存することから、第 2 近接原子以上の長範囲の原子間相互作用が異なる 2 種類の配位構造が共存することになり、こうした配位の多様性が純金属中においても発現し、構造不規則化を誘起すると考えられる。

## 5. おわりに

ここでは、高エネルギー電子照射によって誘起される諸現象について今年度の研究例を紹介した。これらは、いずれも超高压電子顕微鏡法の中でも「その場観察法」を生かした研究である。

本センターでは、こうした応用研究に加えて、「その場観察法」を最大限に活用できるような次世代超高速超高压電顕の開発研究にも着手しており、今後、動的構造に基盤を置いた非平衡物質材料科学の新たな展開を目指していく予定である。

## 参考文献

1. T. Amino, K. Arakawa and H. Mori, *Phil. Mag. Lett.* 91 (2011) p. 86.
2. S. L. Dudarev, et al., *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) p. 1.
3. P. Ehrhart, P. Jung, H. Schultz and H. Ullmaier, *Atomic Defects in Metals*, Landolt–Boernstein New Series, Group III, Vol. 25, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
4. R. M. Scanlan, D. L. Styrus and D. N. Seidman, *Phil. Mag.* 23 (1971) p. 1439; *ibid.* 23 (1971) p. 1459.
5. F. Maury, M. Biget, P. Vajda, A. Lucasson and P. Lucasson, *Radiat. Eff.* 38 (1978) p. 53.
6. M. Kiritani, in *Proceedings of the International Conference on Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, Gatlinburg (1975)*, USERDA, 1976, Vol. II, p. 695.
7. S. Fukuzumi, T. Yoshiie, Y. Satoh, Q. Xu, H. Mori and M. Kawai, *J. Nucl. Mater.* 343 (2005) p. 308.
8. M. Kiritani and H. Takata, *J. Nucl. Mater.* 69–70 (1978) p. 277.
9. M. Kiritani, *J. Phys. Soc. Jpn.* 40 (1976) p. 1035.
10. S. P. Fitzgerald and D. Nguyen-Manh, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 115504.
11. T. Amino, K. Arakawa and H. Mori, in preparation.
12. T. Nagase, A. Nino and Y. Umakoshi, *J. of alloys and compounds*, in press (Available online 16 December 2010).

13. T. Nagase, T. Hosokawa and Y. Umakoshi, *Intermetallics*, 18 (2010) p. 767.
14. P. C. Liu, P. R. Okamoto, N. J. Zaluzec and M. Meshii, *Phys. Rev. B* 60 (1999) p.800.
15. H. Yasuda, K. Mitsuishi and H. Mori: *Phys. Rev. B* 64 (2001) p.094101.
16. J.-G. Lee, H. Mori and H. Yasuda, *Phys. Rev. B* 65 (2002) p.132106.

## 九州大学超高压電子顕微鏡による研究成果

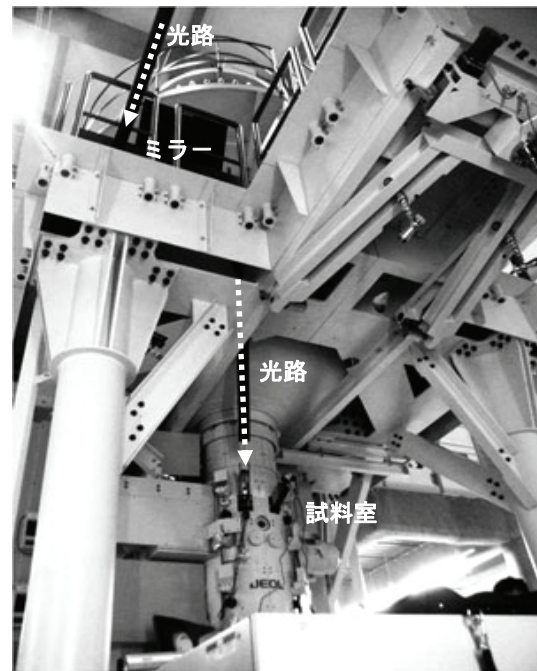
九州大学 超高压電子顕微鏡研究室

松村 晶

## 1. はじめに

金属ナノ粒子は、ステンドグラスやガラス工芸品の着色剤として古くから知られているように、粒子表面でのプラズモン励起に伴う特徴的な光学特性を示す。その中で、長軸が100 nm以下でアスペクト比が2~20の棒状のナノ粒子はナノロッドと呼ばれ、その形状異方性により球形の粒子とは異なる特性をもつ。例えば、金ナノロッドでは、通常金ナノ粒子が示すような可視光域での吸収に加えて近赤外域（波長 $\lambda > 700$  nm）にも強い吸収バンドが現れ、後者のピークはロッドのアスペクト比に強く依存する。さらに、強いパルスレーザー光を照射すると、球状や中央部が膨らんだ $\phi$ 形に、あるいは更に伸延するなど、粒子が多様な形態に変化することも知られている[1]。このような特徴的な光学特性や光励起挙動により、ナノロッドは高感度計測や記録媒体、生体内での近赤外プローブや機能性素子など様々な分野での応用が期待されている。このような金ナノロッドの形態や構造を理解するために電子顕微鏡観察は広く用いられているが、ロッド育成時やレーザー光照射後の形態やサイズ分布の確認の域を脱していない。

九州大学の超高压電子顕微鏡



YAG レーザー光発生装置：  
Quantel YG981C  
パルス幅：6-8 ns  
パルス頻度：10 Hz  
波長 $\lambda$ ：1064, 532, 266 nm

図1：九大HVEM（JEM-1300NEF）のレーザー光照射ライン。

(HVEM)には図1に示すように、観察試料にパルスレーザー光を照射する機能が整備されている。これを活用してレーザー光照射中の金ナノロッドを動的に観察することが可能になれば、ナノロッドと光との相互作用とそれに伴う挙動についての理解が飛躍的に進み、併せて様々な材料学的応用への途が大きく拓かれると期待される。

そこで本研究では、パルスレーザー照射装置を有する HVEM を用いて、レーザー照射下での金ナノロッドの状態とその変化をその場観察・解析するために必要な装置改良と実験技術の開発を進めた。

## 2. 試料調整

本研究で使用した金ナノロッド原料（大日本塗料（株）社製、Au-W4：平均長軸長 50 nm，平均短軸長 10 nm）は、凝集を抑制するために界面活性剤（臭化セチルトリメチルアンモニウム：Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide; CTAB）で被覆された状態で水溶液中に分散している。遠心分離機により金ナノロッドから界面活性剤 (CTAB) を分離・除去した後に、透過電子顕微鏡観察用支持膜に滴下、真空乾燥することにより固定した。遠心分離は 3 回行い、それぞれの加速度および処理時間の条件は 15000 G で 10 min、6000 G で 10 min、さらに 6000 G で 10 min である。遠心分離した金ナノロッド溶液をマイクロピペットで抽出して初期溶液量になるように水で希釈して TEM 観察用の試料支持膜に滴下し、真空乾燥して観察試料を得た。この際、支持膜上での金ナノロッドの凝集を抑えるために、支持膜の表面親水化処理を行った。表面親水化処理は、プラズマクリーナー(PC-2000, SOUTH BAY TECHNOLOGY)を用い、Ar を反応作業ガスとしてマイクログリッド表面を 15 分間プラズマに曝すことにより行った。

## 3. 顕微鏡外での照射実験

図2は、 $\lambda=1064$  nm のレーザー光を直径約 5 mm の領域に対して 500 mW の出力 ( $25 \text{ mW}/\text{mm}^2$ ) で照射したときの金ナノロッドの形態を観察した結果である。60 s 照射後の電子顕微鏡写真(a)を見るとわずかにロッド状の粒子が残っているが、ほぼ全てが球形に変形している。このような観察から、照射時間に対する球形粒子の割合を求めた結果を図4(b)に示す。照射前においても、球形の粒子が約 17% 含まれ

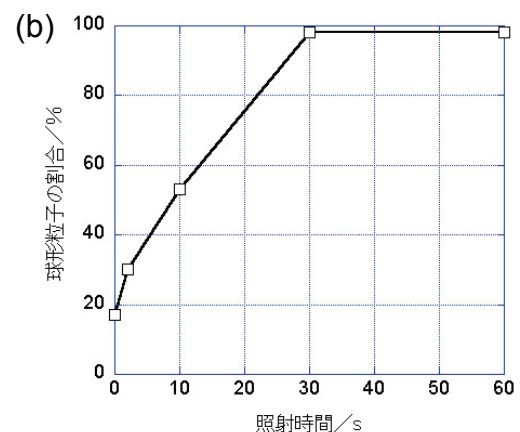
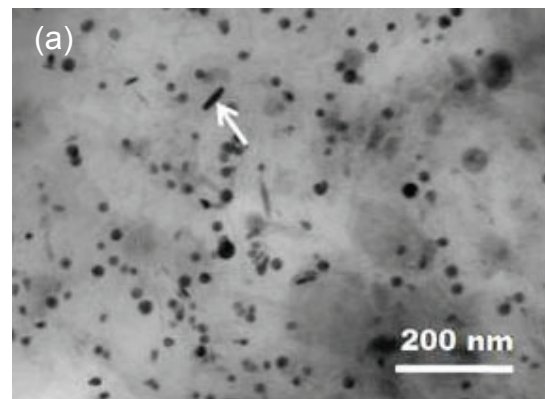


図2： $\lambda=1064$  nm のレーザー光を  $25 \text{ mW}/\text{mm}^2$  で 60 s 照射した後の金ナノロッド(a)と照射時間に対する球形粒子割合の変化(b).

ている。総合的な物性評価において形態的な不純物である球形粒子の存在は無視できないであろう。照射時間とともに球形への変形が連続的に進み、30 s の照射でほぼ全てが球状になることがわかる。この間のサイズ分布を測定したところ、未照射では、数 nm ~ 80 nm の広い範囲に分布しており、最多の範囲は 20~24 nm であった。これが全体の約 46% を占めていた。レーザー光を照射すると、比較的大きな粒子が減少し、最多範囲は 16~20 nm とわずかに縮小化した。後述するように、レーザー光は HVEM 内の試料上で直径 0.2 mm に絞られる。このような顕微鏡外での実験結果から、光励起による形態変化過程を HVEM でその場観察して、その挙動を明らかにするとともにメカニズムなどの解明を行うためには、レーザー光の出力を mW オーダーに設定することが適切であると結論される。

#### 4. HVEM 内レーザー光照射条件の調整と照射その場実験

レーザー光は発生装置から図3に示すような経路をたどってHVEM鏡体内にある試料に到達する。最後は対物レンズポールピース内に挿入された細管(1.2 mmφ, 55 mm長)を通り、試料上では約0.2 mm径に絞られる。そのため、レーザー光の経路には極めて高い位置精度と安定性が求められる。近赤外光 ( $\lambda=1064$  nm) と可視光 ( $\lambda=532$  nm) それぞれについて経路調整を行い、試料室内にレーザー光が到達した様子を試料室上部に

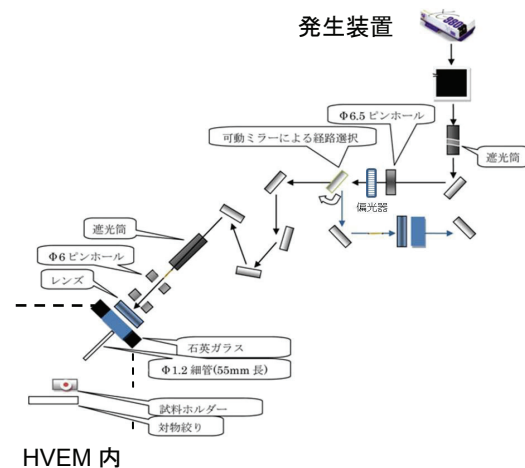


図3：レーザー光の経路。

取り付けられた CCD カメラによって確認した。

前述のように、金ナノロッドは可視光域に加えて近赤外光にも吸収バンドをもつことが特徴であり、応用の上からも近赤外光による励起過程の解明は重要である。本装置では近赤外光として $\lambda=1064$  nmのレーザー光を発生することができるが、その強度は上述の可視光と比べて通常2桁程高く、如何にしてその強度を抑えるかが大きな課題となった。まず発生装置の Q-スイッチを調整することによって出力を mW レベルに抑える試みを行ったが、2~15 mW の範囲で時間的に大きく揺らいでしまい、安定な実験ができなかった。そこで、光学系に吸収型減光フィルターを付加することにより近赤外レーザー光の低出力領域での安定化をはかった。使用した減光フィルターは、シグマ光機製、ANDY-50S-05 であり、950~1150 nm の波長域で 5% の透過率を示す。この減光フィルターを挿入して 4 mW (127



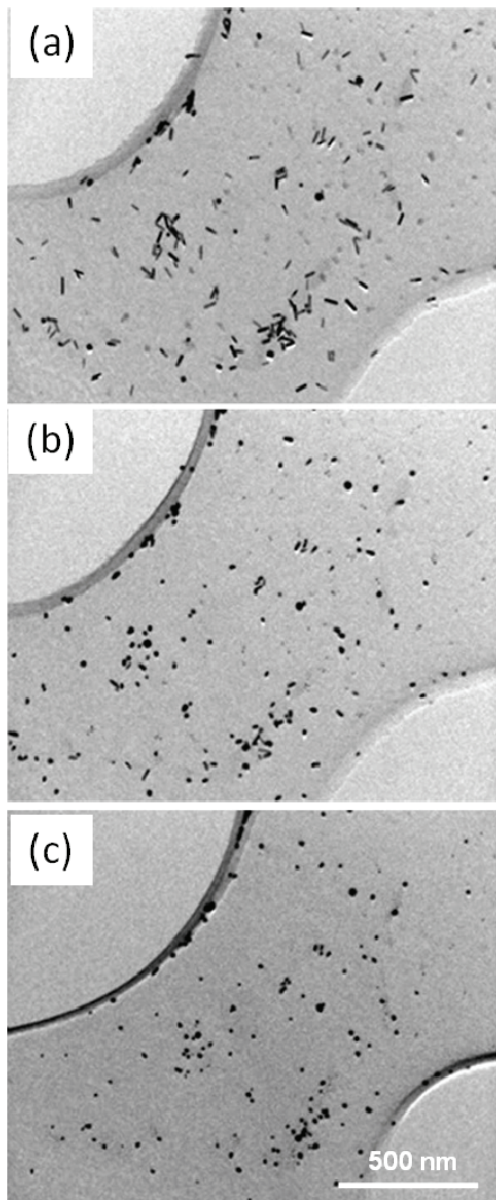


図4：近赤外レーザー光 ( $\lambda=1064\text{ nm}$ ,  $127\text{ mW/mm}^2$ ) 照射による金ナノロッドの形態変化のその場観察。(a) 照射前, (b) 5 s, (c) 33 s.

$\text{mW/mm}^2$ ) の安定した強度で HVEM 内の試料に近赤外光 ( $\lambda=1064\text{ nm}$ ) 照射し、その変化をその場観察した結果を図4に示す。レーザー光照射中でもこの倍率では像は安定しており、撮像時間  $0.05\text{ s}$  で鮮明に画像記録ができています。金ナノロッドは  $5\text{ s}$  の照射で多く

の粒子がほぼ球状に変化しており、 $33\text{ s}$  では完全に球状に変化するとともにサイズの収縮している。蒸発も誘起されていることがわかる。一方、下地の炭素支持膜は照射により図4(c)において僅かに収縮しているが、この照射時間内では比較的安定である。このように近赤外光でも安定したその場観察が可能になった。しかし、金ナノロッドの形態変化が秒単位の短時間で進んでいる。そこで、さらに線量率を下げる目的で、試料上の照射域を  $0.5\text{ mm}$  径まで拡大するべく光学系の変更を行った。

さらに、レーザー光の偏光方向を任意に設定できるように、図3中に示すように  $\phi 6.5$  ピンホールと可動ミラーの間に偏光装置を設置した。この装置は光路上に挿入された  $1/2$  波長板を回転することによって偏光軸を任意の方向に変更する。HVEM への入射ポートの  $\phi 6$  ピンホールの直前に、入射ポートに対して垂直方向に検光子とその背面に強度測定用のパワーメーターを挿入して、偏光装置の  $1/2$  波長板を回転させたところ、偏光面が入射ポートに対して平行（挿入した検光子に対して垂直）になったときに消光状態となり、偏光方向が試料上で任意に変えられることを確認した。

### 謝辞

本研究は、安永和史博士（日本電子）、大尾岳志技術職員の協力によって進められた。

### 参考文献

- [1] Y. Niidome, *et al.*: *Langmuir*, **24** (2008), 12026-12031.

### 3-1 構成大学が主催した国際研究集会等

(平成22年度)

## 名古屋大学「反応科学超高压走査透過電子顕微鏡」オープニングセレモニー報告

名古屋大学は、平成 22 年 10 月 29 日に野依記念学术交流館において、「反応科学超高压電子顕微鏡」オープニングセレモニーを開催し、学内外の関係者約 240 名が参加して記念式典、国際ワークショップ及び祝賀会を挙行了しました。

この装置は、世界トップレベルの超高压電子顕微鏡装置を常時国内に保有していくことを目的として、平成 18 年度に北海道大学、大阪大学、九州大学、自然科学研究機構生理学研究所と共に設立した連携共同利用設備群「超高压電子顕微鏡連携ステーション」における十分な議論や国際的研究調査のもとにして、3 年以上の月日と多額の国費を使って立案・開発されたもので、平成 22 年 3 月に超高压電子顕微鏡施設に納入完了し、検査を受けたものであります（図 1, 2, 3）。



図 1 超高压電子顕微鏡の建屋外観



図 2 反応科学超高压走査透過電子顕微鏡  
1 階の鏡筒・観察部



図 3 反応科学超高压走査透過電子顕微鏡  
2 階の高電圧タンク部

記念式典は、高井 治エコトピア科学研究所長のオープニング挨拶で始まり、濱口道成名古屋大学総長の式辞に引き続き、戸渡速志文部科学省官房審議官、廣川信隆社団法人日本顕微鏡学会会長が祝辞を述べられました（図4）。



図4 記念式典 戸渡審議官の祝辞

続いて、本学と共同して同装置の開発にあたった日本電子株式会社に対し濱口総長から感謝状と記念品が贈呈され、さらに田中信夫超高压電子顕微鏡施設長から、ガス環境下で各種反応の「その場観察」が可能、厚い試料の立体観察が可能、および元素や電子状態マッピングが可能である同装置の概要説明が行われました（図5）。

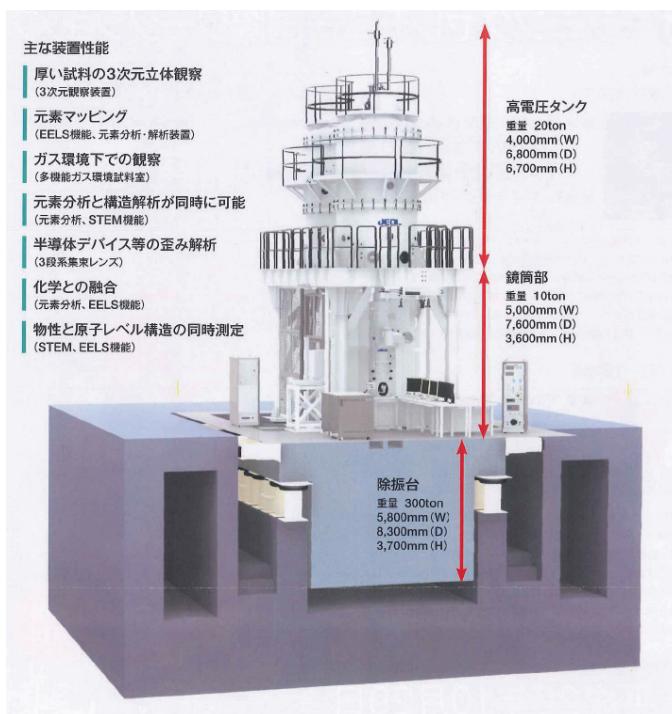


図5 反応科学超高压走査透過電子顕微鏡の全体図

式典後に行われた国際ワークショップでは、小型の高分解能透過電子顕微鏡を使用し、1995年にゲルマニウムの結晶化を動的にその場観察した最初の研究者として世界的に有名なロバート シンクレア スタンフォード大学教授による「材料の界面反応の高分解能その場電子顕微鏡観察と将来展望」と題した講演と、本学で学位を取得され、1980年代にアハラノフボーム効果を実験的に証明した実績により一躍ノーベル賞候補になられた外村 彰 株式会社日立製作所フェロー・独立行政法人理化学研究所グループディレクターによる「電子の波は微小世界を開く」と題した講演が行われました。（図6，7）

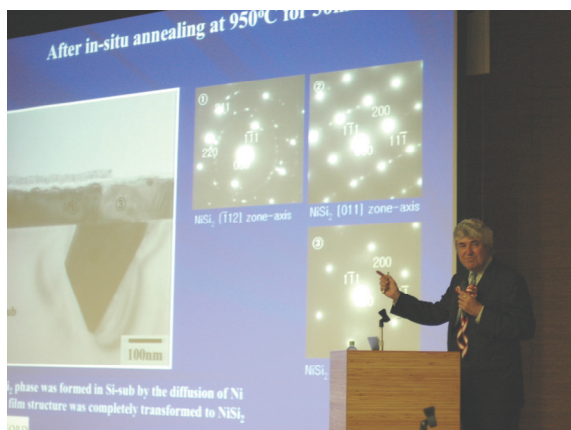


図6 ロバート シンクレア先生の講演

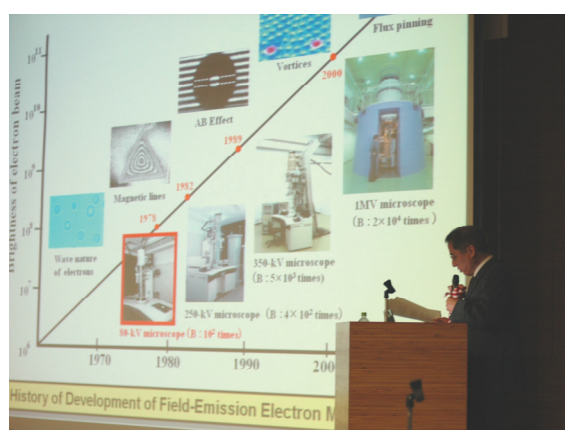


図7 外村 彰先生の講演



図8 森 博太郎先生の祝辞



図9 祝賀会の様子

その後、希望者に対し施設見学会が行われた後、祝賀交流会が催され、エコトピア科学研究所が設置されるまでの間、電子顕微鏡施設の教育・研究に携わり、現在も協力関係にある鈴置保雄工学研究科長の挨拶で会が始まり、ロバートシンクレア教授と森 博太郎大阪大学超高压電子顕微鏡センター特任教授・超高压電子顕微鏡連携ステーション長から祝辞があった後、同装置の設置計画の段階からご尽力いただいた平野眞一独立行政法人大学評価・学位授与機構長（前名古屋大学総長）の発声で乾杯し交流会が始まりました（図8，9）。懇談においては、今後、本反応科学超高压電子顕微鏡が全国のユーザーに順次開放されることにより、一層の研究開発が進み、わが国の科学技術の発展に寄与していくことを期待する声が数多く聞かれ、盛会のうちにすべての式典行事は終了しました。

#### 謝辞

本装置が完成するまでには文部科学省研究振興局学術基盤課の方々、および名古屋大学本部の方々、平野前総長、松井エコトピア科学研究所所長をはじめとする多くの方々にお世話になりました。ここに改めて感謝申し上げます。もとより本装置は平成19年度から始まった超高压電子顕微鏡連携ステーションの枠組みの中で予算申請し認められたものです。この期間、種々のご援助をいただいたステーション長の森大阪大学教授（現特任教授）に感謝いたします。

（田中信夫、荒井重勇）

[大阪大学]

## The Workshop on Radiation Effects in Materials

(材料照射効果に関するワークショップ)

日時： 平成23年1月28日

場所： 大阪大学超高压電子顕微鏡センター

共催： 超高压電子顕微鏡連携ステーション

大阪大学超高压電子顕微鏡センター

超高压電子顕微鏡法は、高エネルギー粒子照射による材料内微細組織変化およびその観察手法として、極めて有用である。本ワークショップでは、超高压電子顕微鏡研究の今後の展開を探るための一助として、超高压電子顕微鏡連携ステーションの枠内外の研究者による、照射効果研究および関連研究の現状と将来像についての発表と議論が行われた。

発表された内容は多岐にわたる（次頁のプログラム参照）。照射手法の観点から眺めると、高エネルギー電子照射、イオン照射、中性子照射、およびレーザー照射が取りあげられ議論された。一方、観測手法の観点からは、超高压電子顕微鏡、低加速電圧走査透過電子顕微鏡と電子エネルギー損失分光法、パルス透過電子顕微鏡、陽電子消滅法、アトムプローブ法、および走査トンネル顕微鏡が扱われ議論された。また、超高压電子顕微鏡による気体・液体雰囲気中での試料観察の展望も述べられた。海外からの唯一の招待講演者で、照射効果のシミュレーション研究の世界的権威である Francois Willaime 博士 (フランス CEA-Saclay) は、金属中の微小欠陥に関する最先端の研究成果を紹介した。本ワークショップでは、各発表者の持ち時間の 1/3 程度は議論に充てられ、様々な視点からの充実した議論が繰り広げられた。



## Programme

---

9:00-9:10 **Opening Remarks**

*Hidehiro Yasuda (Osaka University)*

---

Chair: *Seiichi Watanabe (Hokkaido University)*

9:10-10:10 **Energy Landscape of Radiation Defects in Metals from Ab Initio Electronic Structure Calculations**

*Francois Willaime (CEA/Saclay)*

10:10-10:50 **3D Atom Probe Field Ion Microscopy and Positron Annihilation**

**—Complementary Use for Study of Irradiation Effects in Materials—**

*Yasuyoshi Nagai (Tohoku University)*

---

Chair: *Francois Willaime (CEA/Saclay)*

11:00-11:40 **Radiation-Induced Sublattice Instability in Ceramic Materials**

*Syo Matsumura (Kyushu University)*

11:40-12:20 **In Situ TEM/HVEM Study of Dynamic Behaviors of Radiation-Produced Defects in Metals**

*Kazuto Arakawa (Osaka University)*

---

Chair: *Syo Matsumura (Kyushu University)*

13:30-14:10 **Interactions between Energetic Ions and Solids —Fundamental Study and Their Application to the Modification of Magnetic Properties of Materials—**

*Akihiro Iwase (Osaka Prefecture University)*

14:10-14:50 **Atomic Displacements Induced by Radiation Causing Electronic Excitations**

*Koji Maeda (University of Tokyo)*

14:50-15:30 **Laser-HVEM and In-Situ Radiation Experiments**

*Seiichi Watanabe (Hokkaido University)*

---

Chair: *Hidehiro Yasuda (Osaka University)*

15:40-16:20 **Research Direction of Environmental HVEM on Nano Materials**

*Nobuo Tanaka (Nagoya University)*

16:20-17:00 **Single Atom Spectroscopy at Graphene Edges**

*Kazutomo Suenaga (AIST)*

17:00-17:10 **Closing Remarks**

*Nobuo Tanaka (Chair of Collaborative Research Station of High-voltage Electron Microscopy)*

---

## 3-2 広報記事

(平成22年度)



年月日	10 11 16	ページ	27	No.	067
-----	----------	-----	----	-----	-----

# ナノドット安く作製

シリコンにレーザー照射、配列制御

北大などが新手法

北海道大学と日立製作所、高エネルギー加速器研究機構の共同グループ

は、シリコン表面にレーザーを照射してナノメートル寸法(ナノは10億分の1)のドットを自己組織的に配列する手法を開発した。さらに、高圧の電子顕微鏡を使ってその様子をリアルタイムで観察した。ナノドットを安く作る簡便な製法として、次世代の低消費電力LSIや量子ドット太陽電池などの高機能素子の開発に役立てる。

研究グループは、波長と位相がそろった高強度の短パルスレーザー(ネオジウム・ヤグのナノ秒レーザー)光をシリコンの表面に照射するだけで、10ナノメートル寸法のナノドット配列を制御できることを発見した。

た。ビーム径を6ミクロンに絞って当てると、レーザーの偏光方向に対して垂直にドットが一定の間隔を持って表面に並ぶ。

さらに、短パルスレーザー光を入射できる130万ボルトの超高压電子顕微鏡を北大が開発し、レーザーを照射しながら顕微鏡内でその様子をリアルタイムで観測した。ドットが自己組織化によって整列する様子を動画で観察したのは世界で初めてという。照射の条件を変えることで、さまざまなドットパターンを形成できることも確認した。

米物理学会誌「チャーナル・オブ・アプライド・フィジクス」に成果を発表した。

平成 22 年 10 月 30 日 中日新聞 配信

**通風筒**

◇…百万円の高電圧を使って物質が化学反応する様子を、原子レベルで観察できる世界初の巨大電子顕微鏡が名古屋大で完成し、二十九日、報道陣に公開された写真。

◇…車や地震などあらゆる振動を除く地下の除振台まで含めると

◇…百万円の高電圧を使って物質が化学反応する様子を、原子レベルで観察できる世界初の巨大電子顕微鏡が名古屋大で完成し、二十九日、報道陣に公開された写真。

◇…車や地震などあらゆる振動を除く地下の除振台まで含めると



平成 22 年 11 月 2 日 日刊工業新聞 配信

圧鏡  
高顕  
超電

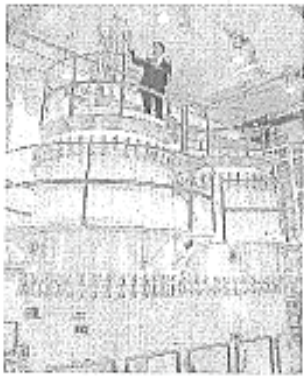
## ナノ領域の化学反応観察 名大が来年度開放

【名古屋】名古屋大学は学内に導入した、ナノメートル（ナノは10億分の1）領域の化学反応過程を観察できる大型電子顕微鏡「反応科学超高压

電子顕微鏡Ⅱ写真」を2011年度から企業など学外に開放する。6月から学内の研究用として稼働しており、11年度からは企業や大学、研究機関との共同研究にも利用する。同顕微鏡は厚みのある試料の化学反応過程を観察できる世界的にも珍しいもので、各種触媒などの研究開発で力を発揮するといふ。

同顕微鏡は地上約10メートル、地下約4メートルという大型設備。24億円を投じて設置した。通常は真空にしなければならぬ試料室に各種ガスを注入できるようにするため、試料とガスとの化学反応過程を観察できるのが特徴。

また通常の電子顕微鏡は観察できる試料の厚みが100ナノメートル程度が限度とされるが、この顕微鏡は超高压をかけて電子線を加速させるため厚み5ミクロン（マイクロは100万分の1）まで観察できる。



同顕微鏡は地上約10メートル、地下約4メートルという大型設備。24億円を投じて設置した。通常は真空にしなければならぬ試料室に各種ガスを注入できるようにするため、試料とガスとの化学反応過程を観察できるのが特徴。

## 名大に最先端顕微鏡

記念式典 半導体開発などに活用

名古屋千種区の名古屋大学エレクトロニクス研究所の超高压電子顕微鏡施設に最先端の反応科学超高压電子顕微鏡が設置されたのを記念した式典が29日、同大学野依記念学術交流館で行われ、関係者約200人が参加した。

反応科学超高压電子顕微鏡は、同大学と精密機器メーカーの日本電子（東京）が共同開発した。従来、数十万ボルトの電圧をかけた電子を使って、細胞などの試料を観察していたが、新顕微鏡では100万ボルトの超高压をかけた電子を使うため、試料の厚さを約10倍の数百・材（1割・材は1000分の1ミ）にすることが出来るようになった。このほか、これまで真空の状態でしか観察できなかった原

子レベルの化学反応も真空でない環境でも観察できる

ようになった。  
半導体や材料、医療技術などの開発に役立てたい考えだ。約24億円をかけ、今年3月に設置された。  
式典では浜口道成学長（59）が「世界最高水準の装置が開発できた。これからも産学官の連携拠点として、最先端研究の推進と社会貢献をしていきたい」とあいさつした。

平成22年11月5日

配信



2010年(平成22年)11月5日(金曜日)

# ナノ欠陥の衝突・合体 超高圧電顕でその場観察 —荒河・大阪大准教授ら成功—

鉄、銅、アルミニウムといった金属の強さを決めているのは、転位と呼ばれる線状の原子配列の乱れ(欠陥)の振る舞いだ。大阪大学超高圧電子顕微鏡センターの荒河一渡准教授、森博

太郎名誉教授らの研究グループは、超高圧電子顕微鏡による高エネルギー電子照射によって、高純度鉄結晶の中に、ナノメートルサイズの転位の輪「転位ループ」を導入し、転位ループが加熱下で示す一次元酔歩運動の特性を研究していた。その結果、個々の転位ループの挙動だけでなく、それらの相互作用もまた重要であることを突き止め、こうした転位ループ同士が衝突・合体する過程を電子顕微鏡によって初めて捉えることに成功した。

荒河准教授によると、超高圧電子顕微鏡および汎用電子顕微鏡を両者の利点を最大限に活かしながら組み合わせることにより、固体中の欠陥反応過程を動的にナノスケールで可視化した点があると研究成果のポイントを指摘する。転位は、転位芯近傍での原子変位に対応するバースベクトルと呼ばれる重要な物理量を持つ。今回、研究グループは、バースベクトルの異なるナノサイズの転位ループ同士が衝突する過程を直接観察することで、ナノサイズの転位ループでは異なる転移同士が衝突することによって起こるジャンクシヨンの形成後も更に反応が進行し、最終的には、一方の転位ループが他方の転位ループを吸収してしまうことを世界に先駆けて明らかにした。こうした転位ループの反応はエネルギー論的にも妥当であるとしている。

原子炉材料・核融合炉材料といった耐放射線材料は、放射線を浴びることによってポイド(空洞)および転位ループといった欠陥が形成され、それらの欠陥の蓄積が原因となって材料が脆くなってしまう現象が起る。今回の研究は、結晶転位論の基礎としてだけでなく、炉材料の寿命を予測したり耐放射線特性を向上させたりするための応用研究の成果としても重要視され、注目を集めている。

荒川准教授の話「金属や半導体中の微小な欠陥の構造および動的挙動には、重

要でありながら明らかにされていなかった問題が数多く残されている。電子顕微鏡その場の観察技法の高度化を通じて、それらを解明するための研究を展開している」