

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月21日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760499

研究課題名（和文） 金属ガラスにおけるアモルファス、準結晶、及び結晶の構造的相関

研究課題名（英文） Structural relationship among amorphous, quasicrystal, and crystal in metallic glasses

研究代表者

平田 秋彦（HIRATA AKIHIKO）

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：90350488

研究成果の概要（和文）：

金属ガラスにおけるアモルファス、準結晶、及び結晶の構造的相関に関して透過電子顕微鏡法を用いて調べた。まず、局所領域からの構造情報を得るために走査型透過電子顕微鏡を用いたオングストローム電子回折法の開発を行った。その結果、従来の約 1/10 程度の領域から電子回折パターンを撮影することに成功した。この手法を用いて、準結晶形成合金である Zr-Pt 系のアモルファス局所構造を調べた結果、観察された 20 面体的局所構造は、準結晶中に存在するものと比べ、非常に歪んだものであることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

A structural relationship among amorphous, quasicrystal, and crystal in metallic glasses was investigated by means of transmission electron microscopy. Angstrom-beam electron diffraction technique was first developed using a scanning transmission electron microscope to take local structural information from glass states. We examined local atomic structures of a quasicrystal-forming Zr-Pt glass using this technique and then found that the observed icosahedra in the glass state are distorted compared with those in the quasicrystal.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：金属物性

キーワード：金属ガラス・ナノ構造・ナノ結晶化・透過電子顕微鏡・複雑構造

## 1. 研究開始当初の背景

これまで金属・合金の固相状態においては多くの構造が見出されてきている。並進対称性を有する結晶状態は古くから知られており、ほとんどの金属・合金は通常的环境下ではこの結晶状態であることは周知の事実である。

しかしながら、これに加え、原子配列がほぼ無秩序である（アモルファス構造を有する）合金が、1960年代にアメリカの Duwez のグループにより Au-Si 系で発見された。この Au-Si 系は急冷によってのみ得られるものであったが、1990年代には東北大学の井上の

グループにより、多くの合金系で安定なアモルファス合金（金属ガラスと呼ばれる）を得る経験的法則が提唱され、それに基づいて実際に多くの金属ガラスが開発された。また、アモルファスと結晶の中間的な状態として、並進対称性と相容れない5回対称性を有する準結晶構造が Shechtman らにより発見された。金属ガラスと準結晶の構造的類似性についての系統的な研究が数多くなされてきており、金属ガラスと準結晶の局所構造にも関連性があることが示唆されているが、未だ不明な点が残されている。

## 2. 研究の目的

我々はこれまで、金属ガラスの局所構造および結晶化過程について、主に透過型電子顕微鏡を用いた研究を行ってきており、主にナノビーム電子回折法により”アモルファス→準結晶→結晶”構造変化を見出している。電子回折パターンの連続的な変化から、これらの構造間には密接な関係があることが予想される。本研究では、これまでに得られた結果を基に、原子クラスターとタイリングの観点から、金属ガラスにおけるアモルファス、準結晶、および結晶の構造的相関を明らかにし、合金で見られる多様な構造の包括的な理解を目指す。実験的な手法としては、走査型透過電子顕微鏡を用いて準平行で極微細な電子線を準備し、試料上を走査することにより局所電子回折パターンを得て、金属ガラスの局所領域の詳細な構造情報を得ることを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 実験方法

従来の研究より、直径1nm以下のコヒーレントな電子線を用いた電子回折法により、微小領域からの構造情報が2次元の離散的な電子回折パターンとして得られることが報告されている。図1左に収差補正STEMを用いて得た極微細電子線により、金属ガラス試料中の原子クラスター（短範囲秩序）からオンゲストロームビーム電子回折パターンを撮影するプロセスを示す。収差補正STEMを用いることにより、コヒーレントな極微細電子線を0.3~0.4nm程度まで正確に絞り込むことが可能である。具体的には、STEMの一般的なビーム調整法として知られるロンチグラム法を用い、ロンチグラムの形状を確認しながらビームを調整し、絞り込んでいく。通常のSTEM観察では、30 $\mu$ mのコンデンサー絞りを挿入し、0.1nm程度まで電子線を絞って観察する。しかし、その大きい集束角(25mrad)のため、得られる電子回折スポットは広がったディスク状になり、パターンを認識するのは困難である。そこで、準平行なビームを得るため、より小さいコンデンサー絞り(5 $\mu$ m)

を挿入し、各スポットが識別可能な電子回折パターンを得た。このときの電子線の集束角は3.3mradである。ビーム径はSTEM像の分解能とシミュレーションによって確認されており、原子クラスターのサイズを少し下回る0.36nmと見積もられた。原子クラスターからの電子回折パターンは、クラスターと同

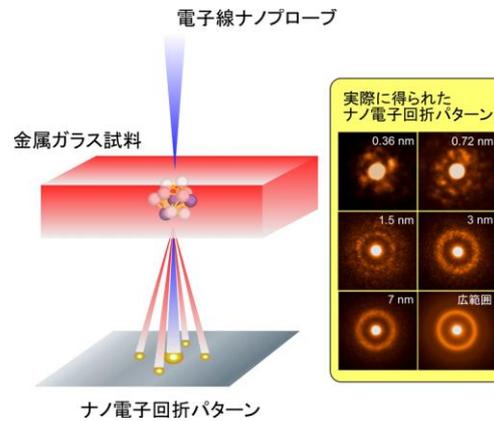


図1. 極微細電子線を用いた金属ガラスの局所構造解析

等なビームサイズにすることによって初めて得ることができるものである。また、局所構造からの電子回折パターンはテレビレートのCCDカメラを用いることで、多くの局所領域から連続的に撮影することが可能である。

金属ガラスから、様々なビームサイズを用いて得られた典型的な電子回折パターンを図1右に示している。この試料は高分解能像観察により、結晶性の領域が含まれない、純粋なアモルファス構造であることが確認されている。ビームサイズ約100nmの制限視野電子回折(SAED: Selected Area Electron Diffraction)中には、アモルファス構造を示すハローリングが観察されており、これはX線や中性子線回折で観測されるハローパターンと同等なものである。しかし、ビームサイズを徐々に小さくし、1nmを切ると、パターン中には回折スポットが現れてくる。また、ビームサイズを0.36nmまで絞ると、回折パターンにはあたかも結晶から得られるような離散的な対称パターンが見られる。このような明瞭なパターンを調べることによりアモルファス局所構造の解析が可能となる。

### (2) 試料厚さの影響について

電子顕微鏡用試料の厚さは、原子クラスターのサイズよりも大きい場合、試料厚さが電子回折パターンに与える影響を調べておく必要がある。まず我々は、試料の薄い部分が局所的にどの程度の厚みを持つか調べるため、

電子線エネルギー損失分光法 (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy) を用い、1nm 程度の微小領域からの試料厚さを見積もった。試料端からある程度内側に入った領域で、厚さは約 3-5nm と見積もられた。試料端からさらに離れるに従い、試料厚さは急激に増加していた。そこで、試料端近傍のほぼ同一厚み (3-5nm) の領域から多くの電子回折パターンを撮影した。厚さを 3nm、ビーム径を 0.36nm とすると、電子線が通過する領域の体積は原子約 20 個分程度 (クラスター 2 個程度) である。ビーム径は半価幅であり、実際にビームが当たっている領域はもう少し広いと思われるが、それを考慮してもクラスター 3~4 個分であろう。ここで注意したいのは、原子クラスターは特定の方位において強度の強いスポットを与えることである。実際、モデルから得られた原子クラスターを回転させて回折パターンを調べると、結晶の場合と同様に、強い回折スポットを与える入射とそうでない入射が存在する。また、クラスターから強い回折強度を得るには、ビームをクラスターの中心付近に一致させる必要がある。これらを考慮に入れると、試料厚さ 3nm、ビーム径 0.36nm の条件下であれば、1 個の原子クラスターの検出が十分可能なレベルと考えられる。一方、ビーム径を 1nm まで広げた場合には、その体積は原子約 140 個分にまで増加する。この条件では原子クラスターの検出は困難である。このことから、ビーム径を原子クラスターのオーダーまで絞る事の重要性が理解できる。(ちなみに、絞り径 100nm の SAED 中には、厚さが 3nm で均一であると仮定しても、150 万個程度の原子からの情報が含まれていることになる。実際、SAED では試料の厚い部分からの情報が多く含まれるため、その数倍の原子が含まれると考えられる。) また、実際に強い回折スポットを出す方位 (on-axis) の原子クラスターと方位がずれたもの (off-axis) を稠密ランダム充填 (DRP: Dense Random Packing) 構造の中に埋め込んだ、より現実的なモデルによってオングストロームビーム電子回折のシミュレーションを行った。図 2 に構造モデルの外観とモデルから計算で得られた電子回折パターンを示す。DRP 構造に on-axis 原子クラスターのみを埋め込んだモデルから得た回折パターン d は、全ての原子クラスターを埋め込んだモデルから得た回折パターン e とほぼ同じ特徴を示している。一方で、off-axis 原子クラスターのみを埋め込んだモデルからの回折パターン b 及び c は、ほとんど寄与していないことがわかる。このことから、3nm 程度の厚さの試料に対して 0.36nm の電子線ビームを用いた場合、原子クラスターの検出が可能であると思われる。

#### 4. 研究成果

(1) 金属ガラスの局所構造を調べるため、オングストロームビーム電子回折を用いた Zr 系金属ガラスの局所構造解析手法の確立を試みた。上述のように、収差補正走査型透過電子顕微鏡を用い、特注の小さい集束絞りをを用いることにより、ビーム径 0.3~0.4nm の準平行ビームを得ることができた。これによって、非常に狭い領域からの電子回折パターンを撮影することが可能となり、金属ガラスの有力なモデルとされる原子クラスター (原子 10 数個から成る) から得られる電子回折パターンに類似したパターンを実験で得ることに成功した。これにより、これまで試料全体から得られるハロー回折曲線 (平均構造情報) から推察していた金属ガラスの局所構造の特徴を、直接観察することができるようになったため、準結晶および結晶構造との相関を調べる上でも、非常に有効な方法である。

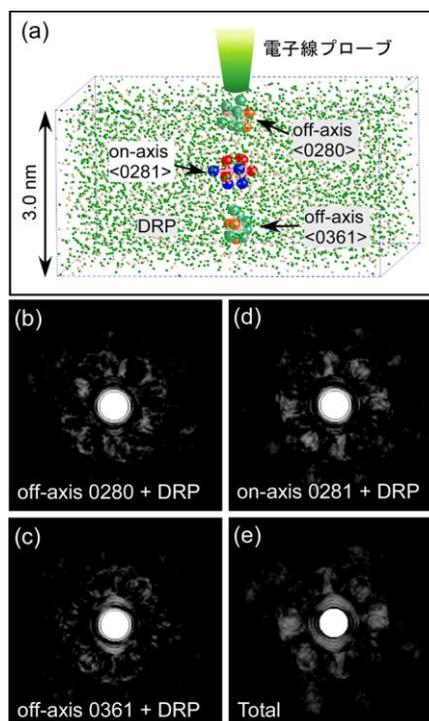


図 2. 電子線回折シミュレーションに用いた構造モデルと計算された回折パターン。

(2) 金属ガラスの局所構造と準結晶構造の相関を明らかにするため、特に準結晶析出系の Zr-Pt 合金に着目して構造解析を行った。用いた手法は、上述した「オングストロームビーム電子回折法」であり、金属ガラスの局所構造である原子クラスターと同等なサイズの領域から電子回折を取得することが可能である。解析の準備段階として、 $Zr_{80}Pt_{20}$  アモルファス合金の構造モデルを第一原理

分子動力学計算により作製した。得られた構造を調べたところ、大多数の原子クラスターは液体やガラス構造で重要とされる 20 面体構造に関係していることが判明した。そこで、この 20 面体原子クラスターの様々な方向から予想される回折パターンを計算した。実際の電子回折実験においては、20 面体に特徴的な 5、3、および 2 回軸パターンは得られるものの、非常に歪んだ不完全なものであった (図 3)。これは計算で得られたものと良い一致を示していた。また、もっとも高頻度で得られたパターンは単純なものであり、最密充填結晶である面心立方構造から得られたパターンに部分的に類似していた。解析の結果、このようなパターンは 5 回対称軸からわずかに傾けることによって得られるものである、歪んだクラスターに特徴的なものであることが明らかとなった。また、20 面体構造を歪ませることにより、容易に面心立方構造的な原子配置に変形できることがわかり、本合金の局所構造は歪んだ 20 面体構造が代表的なものであると思われる。さらに、同一組成の正 20 面体、歪んだ 20 面体、および面心立方構造の各 12 配位孤立クラスターのエネルギー計算をしたところ、この歪んだ 20 面体クラスターは正 20 面体よりも不安定ではあるものの、面心立方構造とほぼ同等であることが明らかとなり、このような歪んだクラスターが連続的に繋がることによりガラス構造全体のエネルギーを安定化させているものと推察できる。

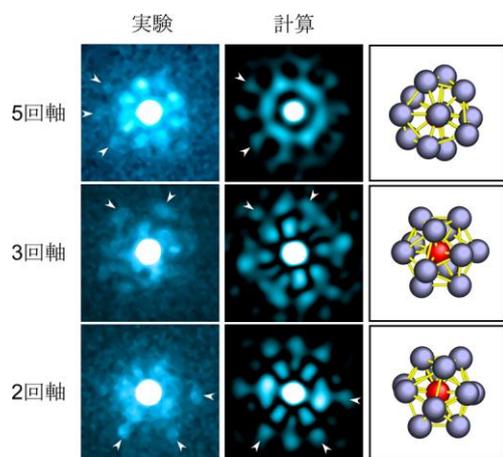


図. 3 構造モデル中に見られた 20 面体クラスターの 5、3、2 回軸から得られた電子回折パターンと実験で得られたパターンとの比較。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 8 件)

- ① P. F. Guan, T. Fujita, A. Hirata, Y. H. Liu, M. W. Chen, Structural origins of the excellent glass forming ability of  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ , Phys. Rev. Lett. 108, 175501 (2012). (査読有り)
- ② Y. H. Liu, T. Fujita, A. Hirata, S. Li, H. W. Liu, W. Zhang, A. Inoue, and M. W. Chen, Deposition of multicomponent metallic glass films by single-target magnetron sputtering, Intermetallics 21, 105-114 (2012). (査読有り)
- ③ Y.H. Liu, D. Wang, K. Nakajima, W. Zhang, A. Hirata, T. Nishi, A. Inoue, M. W. Chen Experimental Characterization of Nanoscale Mechanical Heterogeneity in a Metallic Glass, Phys. Rev. Lett. 106, 125504 (2011). (査読有り)
- ④ Akihiko Hirata, Pengfei Guan, Takeshi Fujita, Yoshihiko Hirotsu, Akihisa Inoue, Alain Reza Yavari, Toshio Sakurai, Mingwei Chen, Direct observation of local atomic order in a metallic glass, Nature Materials 10, 28-33 (2011). (査読有り)
- ⑤ 平田 秋彦、陳 明偉、収差補正 STEM を用いたオングストロームビーム電子回折による金属ガラスの局所構造解析、日本結晶学会誌 53, 326-331 (2011). (査読有り)
- ⑥ 弘津 禎彦、平田 秋彦、金属ガラスの電子線局所構造解析、顕微鏡 45, 250-256 (2011). (査読有り)
- ⑦ Akihiko Hirata, Yoshihiko Hirotsu Structure Analyses of Fe-based Metallic Glasses by Electron Diffraction, Materials 3, 5263-5273 (2010). (査読有り)
- ⑧ Akihiko Hirata, Yoshihiko Hirotsu, Kenji Amiya, Akihisa Inoue, Quasicrystal-like structure and its crystalline approximant in an  $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Ti}_2$  bulk metallic glass, Journals of alloys and compounds 504, S186-S189 (2010). (査読有り)

〔学会発表〕 (計 4 件)

- ① 平田 秋彦 オングストロームビーム電子回折を用いた金属ガラスの局所構造解析、日本金属学会 2012 年春期大会 2012 年 3 月 29 日 横浜国立大学 (横浜)
- ② Akihiko Hirata Local structure analysis of metallic glasses using Angstrom-beam electron diffraction,

The 10th Asia-Pacific Microscopy Conference (招待講演)2012年2月9日  
Perth Convention and Exhibition Centre (オーストラリア パース)

- ③ 平田 秋彦 オンゲストロームビーム電子回折を用いた金属ガラスの局所構造解析, 大阪大学産業科学ナノテクノロジーセンター「第3回若手セミナー」(招待講演) 2012年2月3日 大阪大学 (大阪)
- ④ Akihiko Hirata Local structure analysis of metallic glasses using Angstrom-beam electron diffraction, International workshop of phase-change materials and disordered materials-towards new functional materials (招待講演) 2011年11月12日 大阪科学技術センター (大阪)

[その他]

ホームページ等

[http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/chen\\_1abo/html-e/personal-Hirata.htm](http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/chen_1abo/html-e/personal-Hirata.htm)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

平田 秋彦 (HIRATA AKIHIKO)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号 : 90350488