

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14102

研究課題名(和文)STEM-HAADFによる固溶原子拡散の直接観察

研究課題名(英文)Direct observation of diffusion process of solute atoms by STEM-HAADF observation

研究代表者

貝沼 亮介(KAINUMA, Ryosuke)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：20202004

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：AlにAu, Re, Wを微量ドーピングした試料をアーク溶解により作製し、STEMのビームスキャン速度やビーム強度を変えた実験を行い、ドーパントのジャンプ頻度に関する系統的な実験を行った。その結果、原子ジャンプはAu>Re>Wの順に活発であること、また、その頻度は明らかに電子ビームのスキャン速度やビーム強度に依存することが判明した。Auはジャンプが速すぎ、Wはあまりジャンプ頻度が高くないので、ジャンプ頻度の追跡にはReドーピング材を用いることとした。[100]入射でSTEM像をスキャン毎ごとに取り込み、Re原子位置を示す各輝点の位置変化をスキャン像ごとに丁寧に追跡した。

研究成果の概要(英文)：For the dilute solid solution alloys A-X (X: Au, Re and W), the direct observation of jumping process of the solute atoms was carried out by STEM-HAADF observation in different several scanning beam conditions. It was confirmed that the frequencies of atomic jump for these alloy systems are higher in the order of Au>Re>W and depend on the scanning rate and the beam intensity. This means that the atomic jump is excited by incident electron beam, not due to the regular diffusion. By precise analysis for the jumping behavior in the Re-doped alloy, it was clarified that the jump is isotropic in direction of every nearest neighbor site. The evaluation of solubility limit of solute element Au was performed by counting all the atomic positions in a fixed frame of the HAADF-STEM image. The obtained result was consistent with that estimated by electric resistant measurement.

研究分野：金属材料学

キーワード：電子顕微鏡 拡散 状態図 アルミニウム

1. 研究開始当初の背景

走査透過型電子顕微鏡(STEM) - 高角環状暗視野(HAADF)法は、極限まで絞り込んだ電子ビームを結晶格子上で走査させることで原子番号に依存したZコントラストを用い原子カラム像を得る手法であり、析出物や規則相の原子配列の観察に利用されている。一方、ドーパされた固溶原子の観察は、従来の高分解能TEM法では困難であったが、Si中の重元素で初の観察例が報告されている。

近年、我々の研究グループは、Au, Re, Wを微量ドーパしたAl合金をSTEM-HAADFで観察したところ、Alの原子カラム中に数多くの輝点を見出した。無添加の試料には輝点は見られず、薄膜の厚みとドーパした溶質の濃度から算出したドーパ原子密度は輝点密度に一致した。さらに観察中、AuやReでは観察中に輝点が移動することを見出した。これは、明らかにドーパした原子が拡散していることを示している。

2. 研究の目的

そこで本研究では、AlにAu, Re, Wをドーパした試料について拡散過程をより詳細に観察し、その拡散現象の起源を解明すると共に、Al希薄固溶体中の析出物に対し、核生成過程のその場観察を試みる。具体的な目標は以下の2点である。

- (1) 原子の移動は、電子ビームによる励起エネルギーによるとも考えられる。そこで、原子ジャンプの起源を解明すると共に、観察された輝点一つひとつについてそのジャンプ過程を丁寧に追跡した上で拡散理論との比較を行う。
- (2) 時効により析出組織を形成させた上で、マトリクス中の輝点の密度を調べることで、析出物の固溶度が見積もれる。そこで、この手法によるppmオーダーの希薄固溶体の固溶度決定を試みるとともに、析出核の形成過程のその場観察を試みる。

3. 研究の方法

(1) 原子ジャンプの起源解明

原子ジャンプのその場観察: AlにAu, Re, Wを微量ドーパした試料をアーク溶解に

より作製し、STEMのビームスキャン速度やビーム強度を変えた実験を行い、ドーパントのジャンプ頻度に関する系統的な実験を行う。また、その結果を用いて、原子ジャンプが純粋に熱振動に起因するのか否かについて確認する。観察には、既存の走査型透過電子顕微鏡を利用する。原子ジャンプの起源解明: Auについては、高温域におけるAl中の不純物拡散データが報告されている。また、ReやWについては拡散活性化エネルギーに関する理論計算結果が報告されている。そこで、この様な既存の情報と観察結果を比較することで、原子ジャンプの起源について解明する

(2) 原子ジャンプ過程の観察と解析

ジャンプ頻度の追跡に最も適すると考えられるドーパ材を選び、原子位置を示す全輝点の位置変化を丁寧に追跡し、ジャンプが全隣接サイトに対し等方的か否かを明確にする。ジャンプが、空孔拡散機構により生じているとすれば、ジャンプ直後に後ろに残してきた空孔へ再ジャンプする頻度が高いため、ジャンプに異方性が生じる(相関因子)。そこで、実験結果を解析することで、理論的に予測されている相関因子の有無を明らかにし、その値を具体的に見積もる。

(3) 析出物固溶度の決定手法の開発

マトリクスの添加元素濃度の決定: AlにAuを適量ドーパした試料を作製し、既存の状態図を参考にして溶体化と時効熱処理を行う。その後、析出物の構造を同定した後、STEM原子像における輝点の密度を求め、マトリクスに溶け込むAu濃度(固溶度)を算出する。この時、膜厚はEELSや等厚干渉縞を用いて評価しておく。

4. 研究成果

(1) 原子ジャンプの起源解明

AlにAu, Re, Wを微量ドーパした試料をアーク溶解により作製し、STEMのビームスキャン速度やビーム強度を変えた実験を行い、ドーパントのジャンプ頻度に関する系統的な実験を行った。その結果、原子ジャンプはAu>Re>Wの順に活発であること、また、その

頻度は明らかに電子ビームのスキャン速度やビーム強度に依存することが判明した。一方、高温域での拡散係数や空孔形成エネルギー、空孔移動エネルギー等の報告値や理論計算を調査し、図1に示すように室温への外挿を行ったところ、これら Al 合金は室温では殆ど体拡散できないことが判明した。これらのことは、本研究で観察された溶質原子のジャンプは、純粋な格子拡散によるものではなく、入射電子ビームで励起されることにより生じる現象であることを意味している。

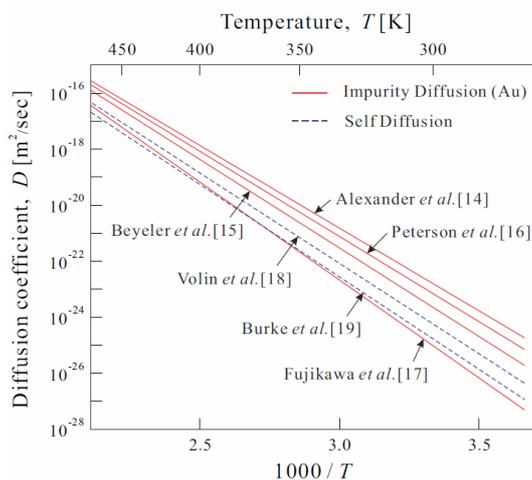


図1 自己拡散と Au 不純物拡散係数

(2) 原子ジャンプ過程の観察と解析

Au はジャンプが速すぎ、W はあまりジャンプ頻度が高くないので、ジャンプ頻度の追跡には Re ドープ材を用いることとした。[100] 入射で STEM 像をスキャン毎ごとに取り込み、Re 原子位置を示す各輝点の位置変化をスキャン像ごとに丁寧に追跡した。その結果、ジャンプは、図2に示すように全隣接サイトに対し、比較的等方的に生じていることを明確にした。しかし、一つ一つの原子の軌跡を確認したところ、同じ Re 原子であっても明らかにジャンプ頻度の高い原子と低い電子が共存していることが判明した。この様な奇異な拡散挙動について考察を試みてきたが、現在のところその起源は不明である。(そのために論文化が遅れている)

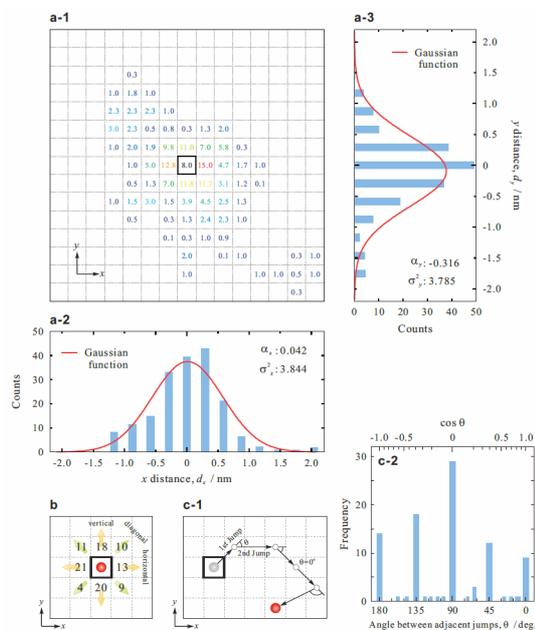


図2 Re 原子のジャンプに関する解析結果

(3) 析出物固溶度の決定手法の開発

STEM 原子像における輝点の密度を求め、マトリクスに溶け込む Au 濃度(固溶度)を算出した。この時、STEM 観察に用いられた薄膜の厚さが重要であるため、観察試料について FIB 加工を行い断面の直接観察により試料厚を計測した。得られた固溶度は、図3に示すように電気抵抗測定により報告されたものと良い一致が得られた。また、低温時効により予め析出させた GP ゾーンを観察したところ、析出物の消滅過程を観察することができた。

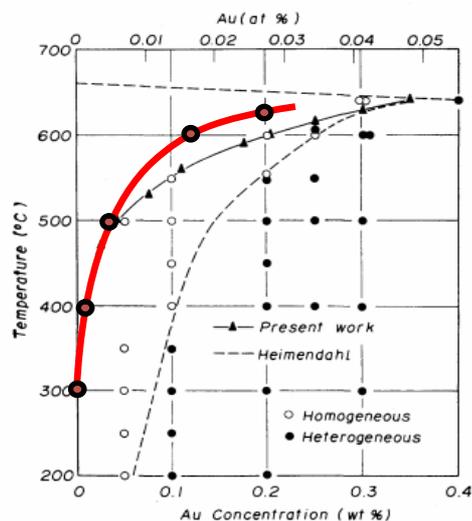


Fig.4 Al-rich side of the equilibrium phase diagram of Al-Au system determined by the present work, in comparison with that by Heimendahl.

図3 原子観察で得られた Au の固溶度

(4) その他

本研究で培った観察技術を用いて Ni_2MnIn 合金の逆異相界面に生じる In の偏析現象を解析することができた。

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1件)

K.Niitsu, K.Minakuchi, X.Xu, M.Nagasako, I.Ohnuma, T.Tanigaki, Y.Murakami, D.Shindo, R.Kainuma, “Atomic-resolution evaluation of microsegregation and degree of atomic order at antiphase boundaries in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{20}\text{In}_{30}$ Heusler alloy”, ACTA MATERIALIA, Vol.122 (2017) 166-177.

DOI doi: 10.1016/j.actamat.2016.09.035

[学会発表](計0件)

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他] 特になし

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

貝沼 亮介 (KAINUMA, RYOSUKE)

東北大学・大学院・工学研究科・教授

研究者番号: 20202004

(2) 研究分担者 (なし)

(3) 連携研究者

村上 恭和 (MURAKAMI, YASUKAZU)

九州大学・工学研究院・

教授

研究者番号: 30281992

大森 俊洋 (OMORI, TOSHIHIRO)

東北大学・大学院・工学研究科・

准教授

研究者番号: 60451530

長迫 実 (NAGASAKO, MAKOTO)

東北大学・大学院・工学研究科・

特別教育研究支援者

研究者番号: 30436167

(4) 研究協力者 (なし)