

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360260

研究課題名(和文) 金属ガラスの電子線イメージング

研究課題名(英文) Electron beam imaging of 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・准教授

研究者番号：90350488

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では金属ガラスの構造ゆらぎに関連した中距離秩序構造を明らかにするため、透過電子顕微鏡を用いたイメージング技術の検討を行った。具体的には、極小の集束絞りを使得電子線を0.4nm以下に絞り、その電子線を走査することにより金属ガラスの各局所領域からの電子回折パターンを取得した。得られたデータを解析することによって中範囲秩序領域の広がり、形状、構造の特徴などが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this study we studied an imaging technique to reveal medium-range order in metallic glasses, which is presumably related to structural heterogeneity, by means of transmission electron microscopy. We prepared a fine electron probe smaller than 0.4 nm using a small condenser aperture and then acquired dataset of electron diffraction patterns from each local area of metallic glasses by scanning the electron probe. The information about size, shape, and structure feature of the medium-range order was successfully obtained from the dataset.

研究分野：材料科学

キーワード：金属ガラス 局所構造 電子回折 中距離秩序構造

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。これら金属ガラスの原子配列は、並進対称性を示さないため、X線および中性子線回折曲線には結晶の場合のブラッグ反射の代わりに、ブロードなハローパターンのみが現れる。このパターンを用いて、平均的な局所構造(原子間距離、配位数など)の解析が長い間行われてきた。例えば、国内では、京都大学の松原ら、福永ら、東北大学の才田らによって精力的に研究がなされてきている。一方で、これら平均構造情報に加え、局所規則構造や構造揺らぎも議論されており、透過電子顕微鏡では大阪大学の弘津ら、小角X線散乱では京都大学の奥田らによって研究がなされている。このような構造の揺らぎは、最近、京都大学の市坪・松原ら、東北大学の Liu・Chen らにより報告されている弾性など機械物性の局所的不均一性と何らかの関係がある可能性が考えられる。また、過冷却液体状態の動的不均一性についても長年議論がなされてきている。このような不均一性の起源を知るためにも、局所構造やその空間的な揺らぎを明らかにすることは重要である。

我々は、これまで透過電子顕微鏡を用いた金属ガラスの局所構造観察を行ってきており、さらに最近、極小の集束絞りを取り付けた走査型透過電子顕微鏡を用い、準平行な極微細電子線を作製することによって、3~4オングストロームの領域から電子回折を得ることに成功し、原子クラスターレベルの構造情報を得ている [Hirata *et al.*, *Nature Mater.* **10**, 28 (2011)]。この手法を発展させ、局所電子回折の空間分布をマッピングすることで、上述した構造ゆらぎに関係した中範囲秩序構造の検出を試みようと考えた。

2. 研究の目的

金属ガラスの構造不均一性と、弾性などの不均一性さらには変形メカニズムなどの関わりは、金属ガラスの機械物性を理解する上で非常に重要なポイントである。本研究では、電子線構造マッピングを、像シミュレーションも含め、手法として確立し、それらを

用いて金属ガラス構造の実空間における可視化を目指す。特に、通常の回折手法で検出の難しい、構造の不均一性や局所構造の空間分布に注目していく。

3. 研究の方法

観察を行う金属ガラス試料には高いガラス安定性を有する Pd-Cu-Ni-P 系等を用い、電子顕微鏡用試料は電解研磨法を用いて作製した。局所構造観察には、5 μm 径の集束絞りを取り付けた日本電子製 JEM-2100F 走査型透過電子顕微鏡を用いた。また、電子回折マップの取得は、STEM モードにおいて Gatan STEM Diffraction Imaging を用いて行った。

4. 研究成果

これまで我々が行ってきた原子クラスター(短範囲秩序構造)の観察を基に、構造揺らぎに関係すると思われる中範囲秩序構造の観察について検討を行った。このような空間的に広がりのある中範囲秩序構造を観察するには、STEM のスキャン機能を生かした回折マッピング法が有効である。我々は Gatan の STEM Diffraction-Imaging を用いて、非晶質合金からの回折マップの取得を試みた(図1)。具体的には、試料の薄い領域から 6

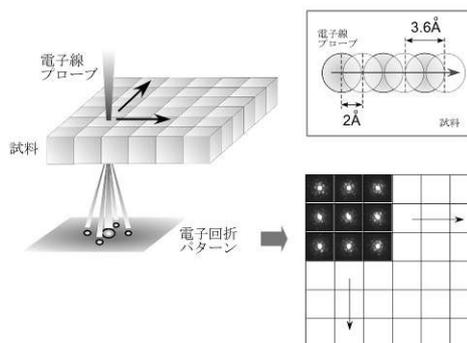


図1 電子回折マップの模式図。

~8nm 四方の領域に対し、電子回折パターンを1領域あたり1000~1500枚程度取得した。取得ステップはビーム径の約半分の0.2nmである。得られた電子回折パターン中の第一ハローリングに相当する領域を部分的に選択し、電子回折マッピングを構築すると、1~2nm程度の大きさを有する領域が明るいコントラストとして観察された。このコントラストの意味は、ある特定の方向の回折波を生む構造がその範囲内に存在するというものであり、コントラストのサイズはその構造(中範囲秩序構造)の相関長を表しているものと考えられる。図2には様々な回折波から再構築された回折マップを示す。すべてのマップにおいて1~2nm程度の明るいコントラスト領域が見られ、それぞれに共通する部分と共通しない部分が観察される。また、

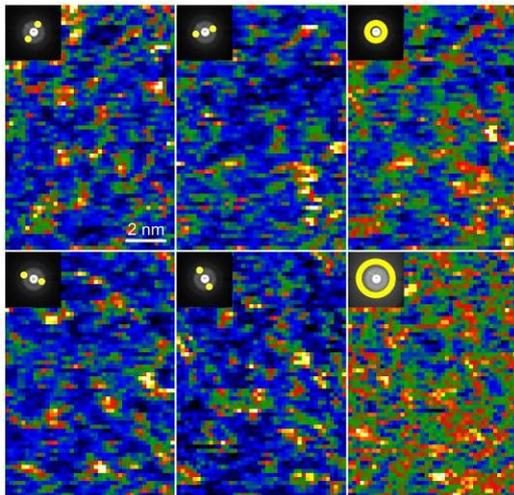


図 2 Pd-Cu-Ni-P 金属ガラスから得られた電子回折マップの例。

たとえハローリング全体から像を再構築しても(図2の右段)多くの暗いコントラスト領域が残存することから、厚さ方向に off-axis (強い回折を示さない方位)の原子クラスターしか存在しない領域も数多くあることがわかる。これは3次元の球面的に分布する回折波の2次元断面のみを見ているためである。

上述のように、回折マップでは1~2nm程度の大きさの同一の回折波を持つ構造領域が存在することが示された。これはどのような構造から得られるものなのかをここで考察する。例えば、図3に示すような類似の原子クラスターが連結されている状況を考えてみると理解できる。強い回折スポットを示す on-axis 原子クラスターは回折波と垂直な擬格子面を作っているが、原子クラスター同士がある程度の方角関係を持って連結している場合には、図3のように擬格子面も連続して保持される。このような場合に、同一の回折波を作り出す領域が広がりを持つことが可能であり、回折マップに明るいコントラ

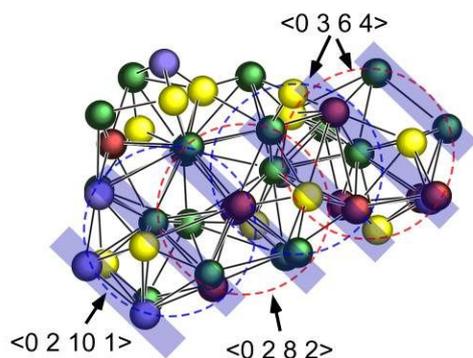


図 3 擬格子面を作り出す中範囲秩序構造のモデル例。

スト領域として観察されるものと思われる。この領域の大きさは個々の原子クラスターの特徴に関係すると予想されるが、この点については今後の課題である。また、得られた電子回折パターンのセットを再現するような構造モデルの作製についても現在取り組んでいるところである。

本研究によって、金属ガラスから信頼性の高い回折マップを取得することが可能となった。今後は多くの情報を含む電子回折マップからいかにガラス構造に関する重要な知見を引き出すかに焦点を当て、数理的な手法も取り入れながら解析手法の開発を行っていきたいと考えている。

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 3 件)

1. J. Yamasaki, M. Mori, A. Hirata, Y. Hirotsu, N. Tanaka, Depth-resolution imaging of crystalline nanoclusters attached on and embedded in amorphous films using aberration-corrected TEM, Ultramicroscopy 151, 224-231 (2015). (査読有)

DOI:10.1016/j.ultramic.2014.11.005

2. A. Hirata and M. W. Chen, Angstrom-beam electron diffraction of amorphous materials, Journal of Non-Crystalline Solids 383, 52-58 (2014). (査読有)

DOI:10.1016/j.jnoncrsol.2013.03.010

3. A. Hirata, L. J. Kang, T. Fujita, B. Klumov, K. Matsue, M. Kotani, A. R. Yavari, M. W. Chen, Geometric frustration of icosahedron in metallic glasses, Science 341, 376-379 (2013). (査読有)

DOI:10.1126/science.1232450

〔学会発表〕(計 5 件)

1. 平田 秋彦、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、顕微鏡学会・次世代顕微サイエンス若手研究部会・若手討論会、淡路夢舞台国際会議場、2014年11月4日、兵庫。

2. A. Hirata, L. J. Kang, T. Fujita, B. Klumov, K. Matsue, M. Kotani, A. R. Yavari, M. W. Chen, Origin of long-range disorder in metallic glasses, Gordon Research Conference, Structural Nanomaterials, The Chinese University of Hong Kong, July 20-25, 2014, Hong Kong, China.

3. 平田 秋彦、藤田 武志、陳 明偉、オングストロームビーム電子回折による非晶質物質の局所構造解析、放射光・中性子によるセラミックス原子相関解析研究会、慶応義塾大学、2014年3月17日、神奈川。

4. 平田 秋彦、藤田 武志、陳 明偉、STEM電子回折を用いた金属ガラスの局所構造解析、日本顕微鏡学会 第38回関東支部講演会、日本女子大学、2014年3月8日、東京。

5. 平田 秋彦、藤田 武志、陳 明偉
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
JAIST-Spring-8 連携講座シンポジウム、北陸先端科学技術大学院大学、2014年3月4-5日、石川。

〔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〕

ホームページ等

http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/chen_lab/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・
准教授
研究者番号：90350488

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

藤田 武志 (FUJITA, Takeshi)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・
准教授
研究者番号：90363382