

金属ガラスの電子線局所構造解析

Local Structure Analysis of Metallic Glasses by HREM and Electron Diffraction

弘津 禎彦^a, 平田 秋彦^b

Yoshihiko Hirotsu and Akihiko Hirata

^a大阪大学産業科学研究所(大阪大学名誉教授, 現大阪大学グローニンゲン教育研究センター)^b東北大学原子分子材料科学高等研究機構

要旨 近年の電子顕微鏡技術の飛躍的な向上により、収差補正高分解能像法やナノ電子回折法を利用してアモルファス物質の局所構造情報を得ることが可能となった。さらに、エネルギーフィルター電子回折法を用いた精密な電子線動径分布解析も可能となっている。このため、金属ガラスなどのアモルファス物質中の同一領域について、局所構造解析と平均構造解析の双方を同時に行える時代となった。本稿では、それらの手法について解説したのち、実際に Pd および Fe 系金属ガラスに対して応用した例について紹介する。

キーワード：金属ガラス、電子線局所構造解析、収差補正高分解能法、ナノ電子回折法、電子線動径分布解析

1. はじめに

結晶性金属材料に比べて種々の優れた機械的、物理的性質を示す金属ガラス（アモルファス金属）が注目されてきたが、最近、明瞭なガラス転移を示しバルク形状のアモルファス構造が得られる金属ガラスが多く合金系で見出され、応用展開が期待されている¹⁾。金属ガラスの構造安定性や諸性質を理解するには、金属ガラス構造の詳細を知ることが不可欠であり、従来より、X線、中性子回折による短範囲構造（最隣接構造）に関する非常に多くの研究が行われてきている^{2,3)}。また、密度ゆらぎや組成ゆらぎを調べる研究もX線、中性子小角散乱実験により行われている⁴⁾。

通常の回折手法によるガラス構造解析は、短範囲構造解析が主体であり、あくまでも平均構造としての構造解析である。一方で、動径分布の議論から、中範囲規則（Medium Range Order, MRO）構造の存在は早くから指摘されたが⁵⁾、金属ガラスの具体的なMRO構造に関する研究は十分進展しておらず⁶⁾、密度や組成ゆらぎとMROとの関係や、ガラス形成能（安定性）とMROとの関係もまだ不明である。MRO構造や密度・組成揺らぎも含めた現実の構造はどのような構造であろうか。それを知るためには直接的に局所構造の観察が可能な先端の電子顕微鏡手法の導入、展開が必要である。

金属ガラスの構造情報を電子顕微鏡で得る際の最大のメリットは、実空間と逆空間の双方の情報を同一視野で得ることが可能なことである。実空間では、構造ゆらぎ（密度ゆらぎや組成ゆらぎと関係）を高分解能法や暗視野法で直視でき、

一方、逆空間では、電子回折法によりX線回折と同じ動径分布解析を広領域（制限視野回折）について行うことができる。さらに最近では、狭領域（数 nm 域）からの動径分布解析⁷⁾も、1 nm 程度の局所領域からのナノビーム回折もナノプローブにより可能である。特に、高分解能像法は、最近の球面収差補正電子顕微鏡の開発⁸⁾によって分解能が飛躍的な向上を遂げており、金属ガラスの局所的構造をより明瞭に観察する事が可能となっている。電子回折強度測定は定量性自体はX線や中性子回折には及ばないが、非弾性散乱を除去できるエネルギーフィルター装置の利用、高感度、高線形性の記録媒体であるイメージングプレートなどの利用によって、従来と比べて格段に精度の高い電子線動径分布解析が可能となった⁹⁾。電子顕微鏡の有するメリットを利用して、ガラス構造を種々の角度から調べることが可能な時代にすでに入っている。本稿では、最近行われた金属ガラスの高分解能観察（2章）、ナノ電子回折を含む電子線構造解析（3章）について紹介する。

2. 金属ガラスにおけるナノスケール相分離構造の観察

PdNiP 系の合金は、バルク状のガラス構造が容易に得られる（ガラス化の冷却速度 $\sim 1^\circ\text{C}/\text{sec}$ ）ことが1980年代から知られており¹⁰⁾、異常に高いガラス形成能の理由について興味をもたれていた。短範囲構造については、X線異常分散法¹¹⁾、EXAFS法¹²⁾により、P原子を中心を持つ三角プリズム構造が示唆されている。一方で、低温アニールによる1 nm 以下のサイズの相分離領域がSTEMにより観察されており¹³⁾、急冷状態で構造形態が興味を持たれていた。我々は、5 mm 径ロッドから得られたPd₄₀Ni₄₀P₂₀バルク金属ガラス試料を用いて急冷状態で構造観察を球面収差補正電子顕微鏡を用いて行った^{14,15)}。

^aOsaka University Groningen Centre for Education and Research
Zernikelaan 6, 9747 AA, Groningen, The Netherlands
E-mail: hirotsu@osaka-u-groningen.org
2010年9月13日受付

2.1 実験方法

入手したロッド状 PdNiP バルク金属ガラスは、冷却水中にて低速度カッターで切断し、研磨後、電解研磨（研磨液：過塩素酸-酢酸）、イオン研磨を施すことにより、高分解能観察試料とした。イオン研磨には Gatan-PIPS (2 kV, 視射角 3 度) を用い、仕上げ研磨には Technoorg-LINDA (200 V, 視射角 10 度) を用いた。イオン研磨による昇温やダメージが起きないことを確認するため、電解研磨のみによる試料を作製し、同様な高分解能像が得られることを確認した。試料密度はアルキメデス法により測定した。高分解能 TEM 観察は、球面収差補正装置を備えた JEM-2010C 型 TEM (200 kV) を用い、電子線強度解析にはエネルギーフィルタを備えた LEO-922D 型 TEM (200 kV) を用い、回折パターン記録にはイメージングプレート (IP) を、IP データ読み取りには IP リーダー (DITABIS-MICRON) を用いた。

2.2 結果と考察

球面収差補正 TEM 観察を実行する前に、予備実験として通常高分解能 TEM (300 kV) による観察を行い、以前観察した Pd-Si 金属ガラスと同様な fcc-Pd 的クラスター¹⁶⁾を観察した。このようなクラスター構造のより明瞭な観察が球面収差補正 TEM により可能かどうか非常に重要である。このため、アモルファス母相中に埋まった結晶性クラスターの球面収差補正 TEM 像のシミュレーションを行い、観察に最適な球面収差係数 Cs およびデフォーカス量 df を調べた。計算用構造モデルには、サイズ、方位の異なる fcc-Pd クラスターを 4 nm × 4 nm × 5 nm (5 nm = c, z 軸) の範囲内に (x, y, c/2) の位置に配置し、Pd, Ni, P からなる最密ランダム充填 (DRP) 構造で周辺を埋めた構造モデルを作製し、密度は実験密度に一致させた。構造はその後、レナード・ジョーンズ原子間ポテンシャルにより静的緩和を行った。図 1 (a) は電子線入射方向 (c 軸方向) から見たモデルを示し、クラスターサイズ、方位が示されている。異なる Cs 値, 0.1 mm, 0.002 mm のもとで df を変え、multi-slice 法で計算されたシミュレーション像をそれぞれ図 1 (b), (c) に示した。df 量はアンダーフォーカス値である。Cs がやや大きい Cs = 0.1 mm の場合、すべての df 下で、2 nm サイズのクラスターでは [100], [110]

方位いずれも 0.23 nm, 0.20 nm 間隔の格子縞が見られるが、アモルファス構造からのグラニューラー・コントラストがクラスター像のコントラストを低下させている。一方で、Cs = 0.002 nm の場合は、Gaussian focus に近い df = 5 nm あたりでアモルファス母相からのコントラストは抑えられ、[110], [100] 方位の 2 nm サイズのクラスターは明瞭に観察されることがわかる。つまり、fcc-Pd クラスター観察には、Cs ~ 0.002 mm, df = 3 ~ 5 nm あたりが最適な観察条件と言える (Cs = 0 mm, -0.002 mm でも同様のコントラストが得られるが、最適 df の範囲が狭まる)。このような情報を考慮し、実際に Cs = 0.002 mm に設定し、種々の df のもとで像を観察した。図 2 は、そのようにして観察した像の例であり、同一視野内での df ~ 1 nm (a), 5 nm (b), 9 nm (c) の場合についての像を示した。df ~ 1 nm ではほとんどクラスターの存在は確認できないが、df ~ 5 nm 付近では明瞭に 4 箇所でのクラスターが確認できる。df ~ 9 nm では、B 領域のクラスター像はほぼ消滅し、全体に背景ノイズレベルが上がり、クラスター像に影響している。以上の傾向は、シミュレーション結果とよく一致している。格子縞間隔と交差角から、領域 A, B はそれぞれ、[100] および [110] 方位の fcc-Pd クラスターと思われる。一方、C, D 領域は格子縞間隔は A, B 領域と類似するが、格子縞の交差角は B のものと 20° 程度異なり、fcc-Pd 構造では説明できず、むしろ Ni(Pd)-P 化合物クラスターとして説明できる。PdNiP 金属ガラスの急冷構造では、fcc-Pd クラスター、Ni(Pd)P 化合物クラスターがランダム構造的な母相中に混在した形態の「ナノスケール相分離的構造」¹⁶⁾を有することがこの段階で明確となり、高ガラス形成能との関連性に興味を持たれる。従来の Pd-Ni-P, Pd-Si 金属ガラス系の HREM 観察では、このような極微小クラスターの構造情報は全く検出ができなかった。これは球面収差補正 TEM の大きな利点と言える。

このような結晶性極微小クラスター構造を含む試料からのハロー回折図形 (制限視野は約 400 nm) を図 3 (a) に、その背景強度を除去して得られた干渉関数 $i(Q)$ を図 3 (b) (実線) に示した。Q は散乱ベクトル、 $Q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ (θ : 散乱角の半角, λ : 電子線波長) である。強度測定はエネルギーフィルター

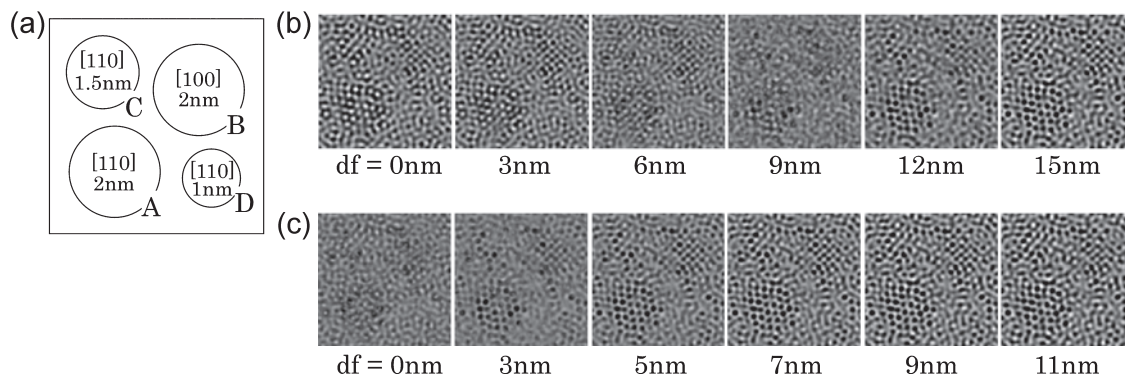


図 1 Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ バルク金属ガラス構造についての球面収差補正高分解能像シミュレーション。(a) シミュレーションに用いた構造モデル、(b) Cs = 0.1 mm および (c) Cs = 0.002 mm の場合のシミュレーション像。デフォーカス (df) 値はアンダーフォーカス値。

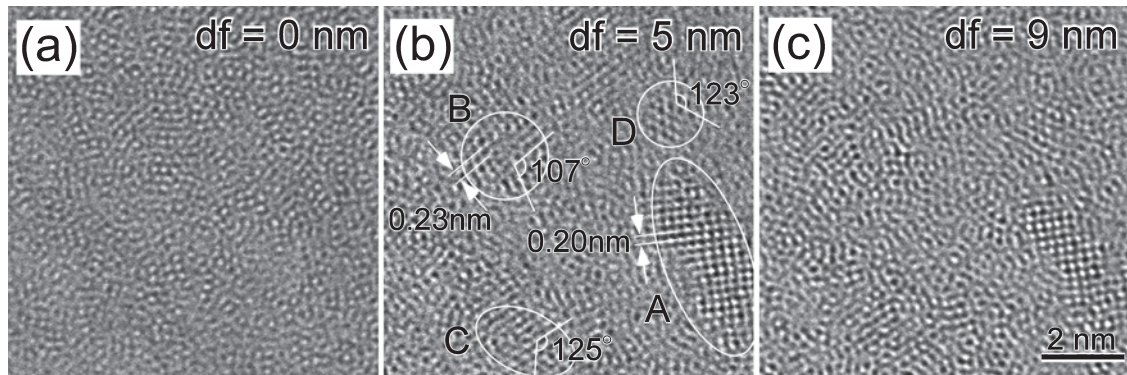


図2 Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ バルク金属ガラスから得られた球面収差補正高分解能像. 推定 df 値は (a) 0 nm, (b) 5 nm, (c) 9 nm である.

TEM を用い、回折図形は IP に記録した. $i(Q)$ のプロファイルの特徴は X 線で得られているもの¹¹⁾と同様である. これより、HREM 像で観察される結晶性極微クラスターは、ナノ結晶と言うよりもむしろ、アモルファス構造の構成要素として捉えるべきものであり、いわゆる MRO の発達した構造領域と言えるであろう. 我々は、実際に得られる干渉関数を正しく再現できる極微クラスター (fcc-Pd クラスターで代表) を含む構造モデルの作製を Reverse Monte-Carlo (RMC) 計算により試みた. 結果は、ランダム分布の PdNiP 構造に Ni, P を含んだ歪んだ極微クラスター (クラスター域体積分率 13%) が埋められた構造によって、還元干渉関数が正しく再現された. すなわち、HREM 観察で見られるクラスターは、歪んだクラスターでなければならず、母相のランダム構造 (配位

多面体同士の相関がどの程度発達しているかは不明)との境界がぼけた (diffuse interface) 規則構造領域といえる. 図 3 (c) は作製されたクラスターを含む構造モデルの断面図で、クラスター内の原子変位が大きいことがわかる (大白丸: Pd, 大黒丸: Ni, 小白丸: P). 図 3 (b) 中には実験 $i(Q)$ と計算 $i(Q)$ のフィッティングを示す. 図 3 (d) は構造モデルの計算高分解能電顕像である. クラスター体積分率 13% は、以前、Pd-Si 金属ガラスで予測された結晶クラスターの体積分率 (10 ~ 20%) に相当しており¹⁶⁾、逆に、ランダム構造域が 8 割 ~ 9 割存在することを意味する. このモデルでのランダム構造領域での配位多面体構造は、ボロノイ解析法¹⁷⁾によれば、P 中心の三角プリズム配位多面体構造の存在が圧倒的であり、これは、従来の Pd-P 系金属ガラスの X 線、中性子回折実験による P 周りの配位数から類推された三角プリズム配位多面体構造¹⁸⁾とは矛盾しない. このように、平均構造解析とも矛盾しない局所構造 (構造ゆらぎ) の詳しい解析が、超高分解能 TEM と電子回折を併用することで可能となった.

このほか、最近、高分解能 TEM 像観察を利用し、Fe₈₄Nb₇B₉ 系金属ガラスの高密度ナノ結晶組織形成の問題を扱った¹⁹⁾. この系統の金属ガラスは優れた軟磁気特性を示し²⁰⁾、その原因は、アニーリングにより微細な bcc-Fe ナノ結晶 (10-20 nm 径) が非常に高い体積分率で析出し、ナノ結晶間での磁気交換結合作用が生じることによるとされている. ところが、このナノ結晶の数密度は $10^{23} \sim 10^{24}$ 個/m³ にも達し、古典核生成理論では説明不可能 (5 桁も大きい) である. 我々はアニーリング過程での高分解能像観察を行い、bcc-Fe 核生成温度付近で、非常に高い頻度で bcc-Fe クラスター領域 (数密度は $\sim 10^{25}$ 個/m³) が形成され、これらが成長することを見出した. これらのマトリックス中での高密度 bcc-Fe クラスターが合体し、bcc-Fe ナノ結晶核を形成すること、高い核生成頻度は、ナノ結晶核/母相間の diffuse interface を考慮することで説明可能であることなどを提案した¹⁹⁾.

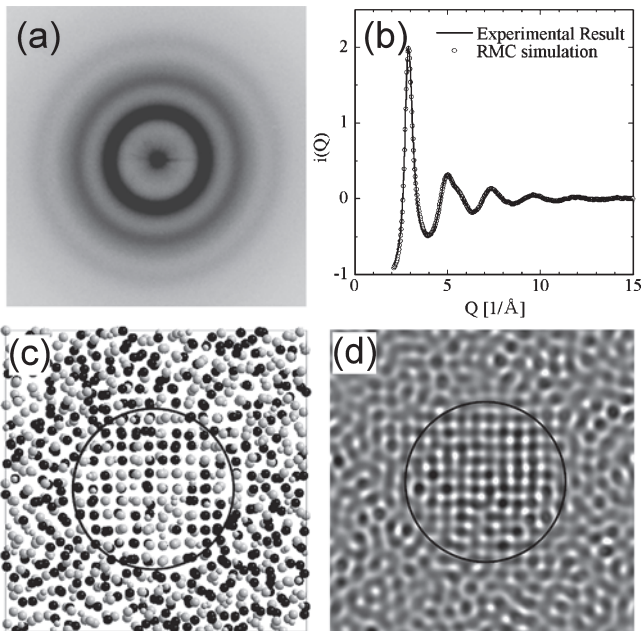


図3 Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ バルク金属ガラスの電子線強度解析と構造モデル. (a) ハロー電子回折図形, (b) (a) から得られた干渉関数と、構造モデルからの干渉関数の RMC フィッティング (小丸). (c) fcc-Pd (Ni, P) クラスターを含んだ構造モデル断面図, (d) 構造モデルの高分解能電顕像.

3. 電子回折法による金属ガラス構造の解析

我々は以上述べた高分解能電顕法に電子線動径分布解析法、ナノビーム回折法などを加え、磁性材料として重要な

Fe-B系の金属ガラスに注目し、系統的に研究を続けて来た。解析の精度確認も含め、その手始めとして、中性子回折などで信頼性の高い実験データの蓄積されているFe-B2元アモルファス合金に着手した。組成と構造の関連を調べるため、B組成を3種類変化させたFe₈₆B₁₄、Fe₈₃B₁₇、Fe₈₀B₂₀合金を用いた。HREM像での特徴は、せいぜい1nm程度に広がったbcc-Fe的なクラスター構造が観察されるが、クラスター像の広がり、観察頻度などで試料間の差異を見出すのは困難であった。しかしながら、電子線精密強度解析により、構造上の差異を見

出すことが出来た。それらの結果²¹⁾を以下に述べる。

エネルギーフィルター電子線回折で得られたハローパターンは、高感度のイメージングプレートに記録され、デジタルデータとして保存される。次に、ダイレクトビームから動径方向に強度プロファイルを得たのち、原子散乱因子の2乗に比例したバックグラウンドを作成する²²⁾。しかし、図4(a)に示すように、フォノン散乱や多重散乱を理由として高散乱角側でわずかに強度曲線からのずれを生ずるため、(b)に示すような若干の修正をバックグラウンドに施す。その結果得られた還元干渉関数 $Q_i(Q)$ をフーリエ変換することにより、より高い精度の2体分布関数 $G(r)$ を得ることができる。これにより、X線回折では得られないFe-B相関ピークも検出でき(図4(b)インセット $G(r)$ 中のピーク)、過去に行われた中性子回折実験²³⁾によるFe-Fe、Fe-B距離ならびに配位数との非常によい一致を見た。その後、電子線還元干渉関数にフィットさせたRMC計算を行い、これら3種類のFe-Bアモルファス合金のB組成の違いによる配位多面体の統計分布についての情報が得られた。RMC計算は、ランダム原子配置をスタートとして、個々の原子を平均数十~数百回位置移動させて、構造全体からの干渉関数(あるいは2体分布関数)を計算し、実験上の干渉関数(あるいは2体分布関数)と比較し、ベスト・フィットな原子座標を求めていく手法であり、非晶質の構造解析に頻繁に使われている。その解析の一例として、図5にはFe₈₀B₂₀合金のFe周り及びB周りに関する配位多面体分布を表すボロノイ多面体解析結果を示しており、Fe周り(a)にはbcc-Feに類似したクラスター、B周り(b)には三角プリズムが多く形成されていることが判明した。また、Fe-B組成を変化させた場合、B量の増加により、明らかに三角プリズム(Fe₃B化合物の構造単位)に関する配位多面体が多く見られ、B量の少ない場合は、bcc-Feクラスター的な配位多面体構造が増加する。これらの結果は、「Fe-B平衡状態図から予想される室温平衡相中の α 相(bcc-Fe相)、セメントイト相(Fe₃B)割合のB組成依存

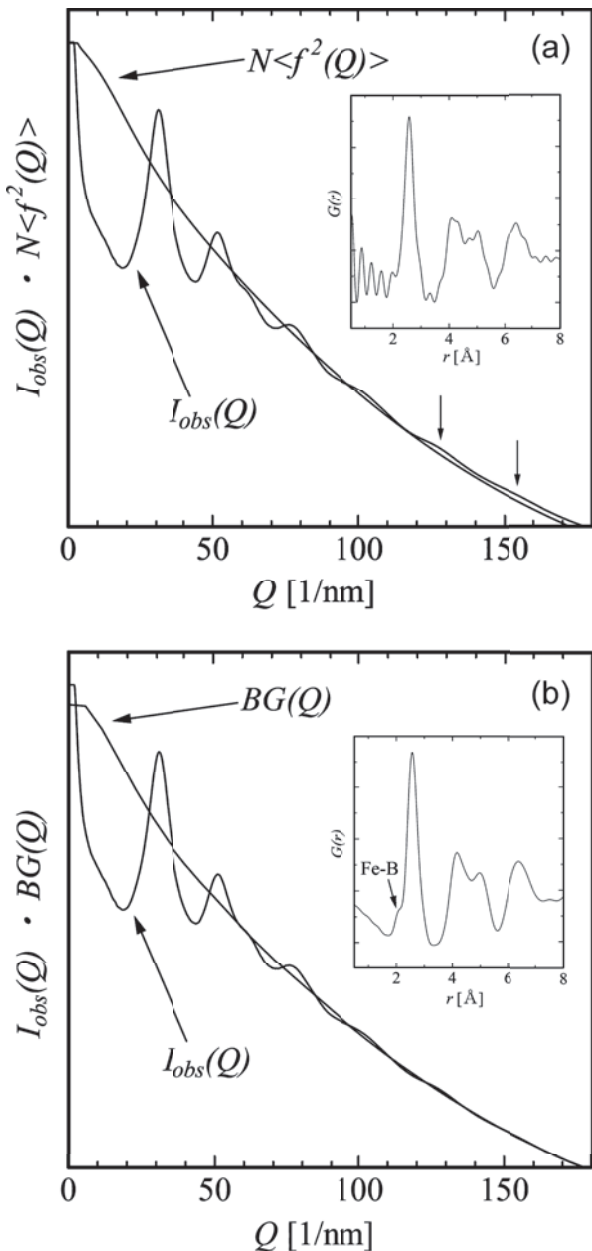


図4 Fe₈₀B₂₀金属ガラスから得られた電子線強度プロファイルとともに示した(a)原子散乱因子に比例したバックグラウンド及び(b)強度プロファイルに沿ってわずかに修正されたバックグラウンド。それぞれの挿入図にはバックグラウンドを差し引いた後、フーリエ変換を施すことで得られた還元2体分布関数を示す。(b)中にFe-B相関ピークを示した。

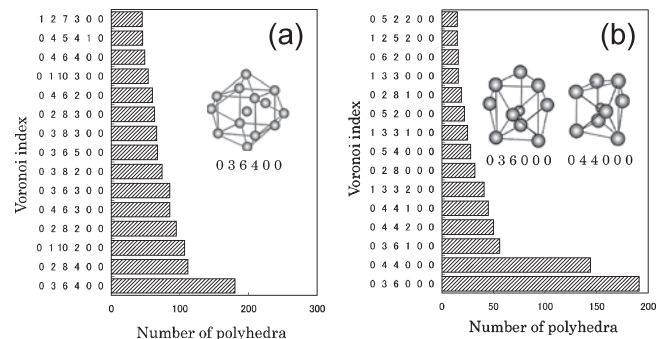


図5 Fe₈₀B₂₀金属ガラスの干渉関数を満たすRMC構造モデルに対して行ったボロノイ多面体解析の結果。(a)Fe原子及び(b)B原子を中心とする多面体を出現頻度の高い順に示す。指数は中心原子-隣接原子間垂直二等分面で囲まれる多面体の持つ面を示す:3角形面の数=0,4角形面の数=3,5角形面の数=6,6角形面の数=4,それ以外なし,の場合を(036400)のように示す。

性が、アモルファス構造では、これらの相の基本構造単位である bcc 的配位多面体、三角プリズムの配位多面体の存在割合の B 組成依存性に成り代わっている」ことを意味する。なお、いずれの組成の合金にも高配位数 (12 以上) クラスタが一部存在する。

上述のように、Fe-B2 元系に対して、精度の高い電子線構造解析が可能であることが示された。そこで我々は、さらに局所構造とガラス形成能の相関を調べるため、異なるガラス形成能を有する Fe-B(Nb) 系金属ガラスの局所構造観察、解析を行った。具体的には、前述した $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ に加え、Nb を添加した $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ 及び $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ のそれぞれの合金に注目した。特に $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ では明瞭なガラス転移が観察され、高いガラス形成能を有すると考えられる。この場合も RMC 計算により局所構造の推察を行っており、その最終構造の信頼度は、そこから得られる平均配位数と実験から得られる平均配位数の一致が良いことが目安である。実験で得られる配位数は X 線異常散乱や中性子線を利用した動径分布解析で可能ではあるが、せいぜい 3 元系までである。我々は、すでに X 線異常分散法で部分配位数が知られているガラス状態 (特に $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ 合金) の RMC 計算を行い、部分配位数が実験配位数にほぼ一致する構造モデルを得た²⁴⁾。ポロノイ多面体解析により、これらの金属ガラスの局所構造は、いずれも、bcc-Fe クラスタ、三角プリズム・クラスタ、化合物的多面体クラスタの 3 種類から構成されるナノスケール相分離的構造であることが判明している。各組成での解析を比較した結果、上述した 3 種類の多面体の割合が各組成によって異なることが明らかとなった。 $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ 合金は $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ に比べ、bcc-Fe クラスタの総和が少なくなっていることが見出された。図 6 に $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ 及び $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ の RMC 計算による構造モデルを示した。図より、 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ に比べ、 $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ 中の bcc-Fe クラスタの割合が減少している様子が見て取れる。また、bcc-Fe クラスタの隙間に三角プリズムや化合物的クラスタが存在し、ナノ相分離の構造を形成していることも理解でき、このような構造ゆらぎの差異はこれらの合金のガラス形成能や結晶化過程に大きな影響を与えたと考えられる。

また、局所構造解析に加え、我々はガラス形成能の違いを

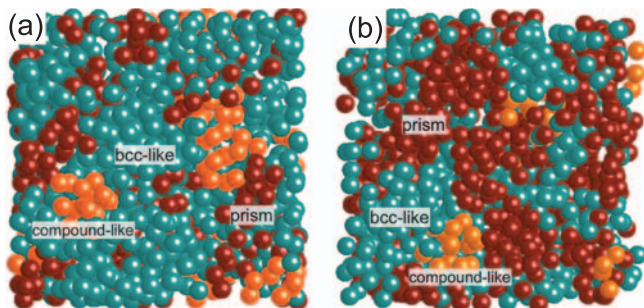


図 6 (a) $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ 及び (b) $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ 金属ガラスから得られた RMC 構造モデルの模式図。 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ に比べ、 $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ では bcc-like な領域が減少している様子が見て取れる。

結晶化過程の特徴から逆に理解しようという試みも行ってきた。上記の 2~3 元系合金に加え、バルク状金属ガラスの形成が可能な強磁性の多元系 $\text{Fe}_{72}\text{Nb}_4\text{Si}_4\text{B}_{20}$ 及び $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_4\text{B}_{20}$ 等についても観察を行った。その結果、バルク金属ガラスの形成が可能な 4 元系以上の Fe 合金と、形成が不可能な 3 元系以下の Fe 合金で次のような明確な違いを見出した (なお、 $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ 合金は明瞭なガラス転移を示すものの、バルク金属ガラスは形成できない)。それは、バルク形成が不可能な系では必ず化合物相よりも先に (或いは同時に) bcc-Fe 相が初期結晶相として出現するが、一方で、バルク形成可能な合金では、ガラス状態から直接複雑な結晶構造 (Fe_{23}B_6 構造 (cF112 Cr_{23}C_6 型) など) を持つ化合物相が形成される、という差異である。後者の一例として、 $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_4\text{B}_{20}$ ($\sim (\text{FeCoNbSi})_{23}\text{B}_6$ 組成) の結晶化過程に関して得られた結果²⁵⁾ を以下に示す。

この多元系合金では、直径が 4 mm のロッド状バルク金属ガラスが得られている。急冷構造は、HREM 観察からは、均質なガラス構造の形態を示し、MRO 構造の発達の程度は分からなかった。 $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_4\text{B}_{20}$ についてのガラス転移前後での電子回折強度 (干渉関数) 変化を図 7 に示す。当金属ガラスでは、直接、 Fe_{23}B_6 型の結晶相へ直接変態することが判り、その過程の詳細は興味を持たれるため、ナノビーム回折により追跡した。急冷状態のナノビーム回折図形では、第 1、第 2 ハローリング位置に強いスポットがしばしば出現し、中範囲の規則がすでに発達していることを意味する

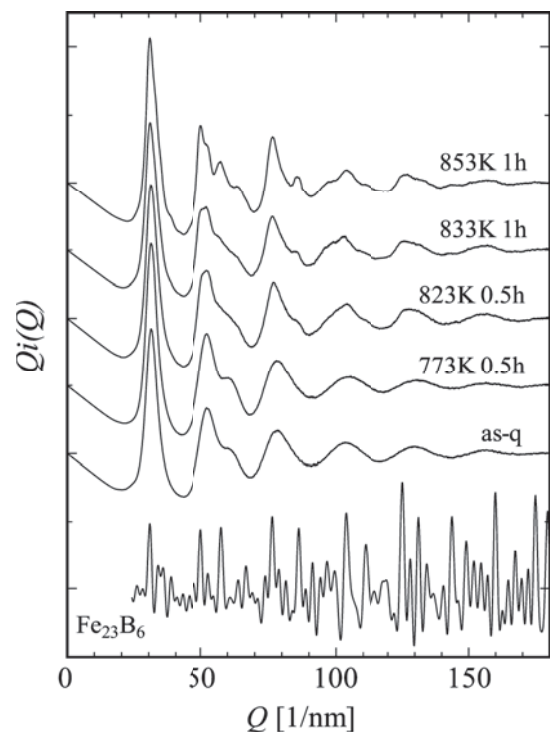


図 7 $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_4\text{B}_{20}$ 金属ガラスから得られた還元干渉関数の昇温変化。ガラス構造から直接安定相 M_{23}B_6 へと相変化している。

(図 8 (a)). 非常に多くの視野からのビデオ撮影後, ナノビーム回折図形を丹念に調べた結果, bcc-Fe 的なパターンも含め, 結晶性のパターンは全く得られなかった. ハローリング位置に現れる回折スポットより, ~ 1 nm 径ナノビームによっても結晶性のパターンを与えない程度の空間的広がりを持つ中範囲規則性 (原子間相関距離の長い MRO⁵⁾ に相当) が存在すると考えられる. 図 8 (b) は 873K でのアニールによる Fe₂₃B₆ 型の準安定結晶相からのナノビーム回折図形 ([110] 入射) を示し, (b') にその計算パターンを示した. 図 8 (c) は同試料から得られた Fe₂₃B₆ [110] 入射の図形に近いナノビーム図形を示す. これらの回折スポット位置 (矢印) に注目すると, 10 回対称のパターンを示しており, スポット 3 と 4 の Q 値の比は 1.62 であり, 準結晶を特徴づける黄金比 (1.618) に非常に近く, 通常の Fe₂₃B₆ 構造での比 (スポット 1 と 2) の 1.5 から大きくシフトしていることも明らかとなった. Fe 系金属ガラスにおいても, ガラス形成能の高い合金では, Zr 系金属ガラスで見出されている準結晶 (QC)²⁶⁾ に

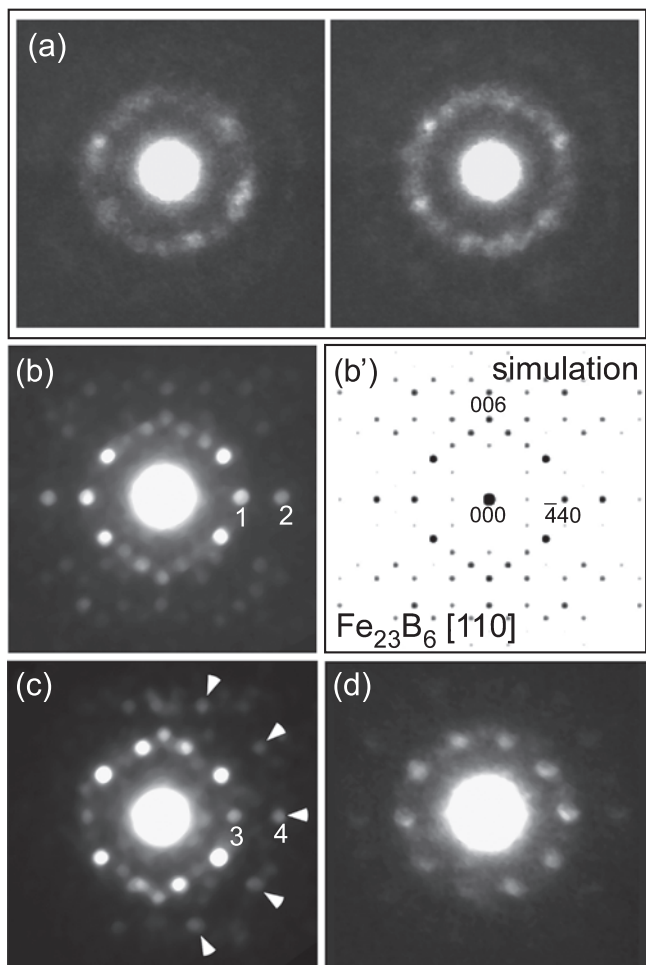


図 8 (a) Fe₃₆Co₃₆Nb₄Si₄B₂₀ 金属ガラスから得られたナノ電子回折パターン. 熱処理 (873K 1 時間) した Fe₃₆Co₃₆Nb₄Si₄B₂₀ 金属ガラスから得た (b) Fe₂₃B₆ 構造の [110] ナノ電子回折パターンと (b') そのシミュレーションパターン, (c) 擬 10 回対称を示す Fe₂₃B₆ 構造に類似したナノ電子回折パターン, 及び (d) ほぼ完全な 10 回対称を示す準結晶的ナノ電子回折パターン.

類似した局所構造を有することが明らかとなった. Fe 系で準結晶的局所構造が見出されたのはこの研究が最初である. このような準結晶的なナノビーム回折図形は, 結晶化温度が最も高い金属ガラスとして知られる FeCrMoTmCB 系でも見出し^{27,28)}、やはり, Zr 系金属ガラスで議論されているように, 安定な金属ガラス構造と QC 構造とは深い関係にあるようである.

ところで, Fe₂₃B₆ 構造は, 擬 10 回対称を示す [110] 入射からみると, 図 9 (c) に示すように 3 種類の特徴的なタイルに分類することができる. これらのタイルをうまく組み合わせることにより, 準結晶で見いだされる擬 10 回対称タイル

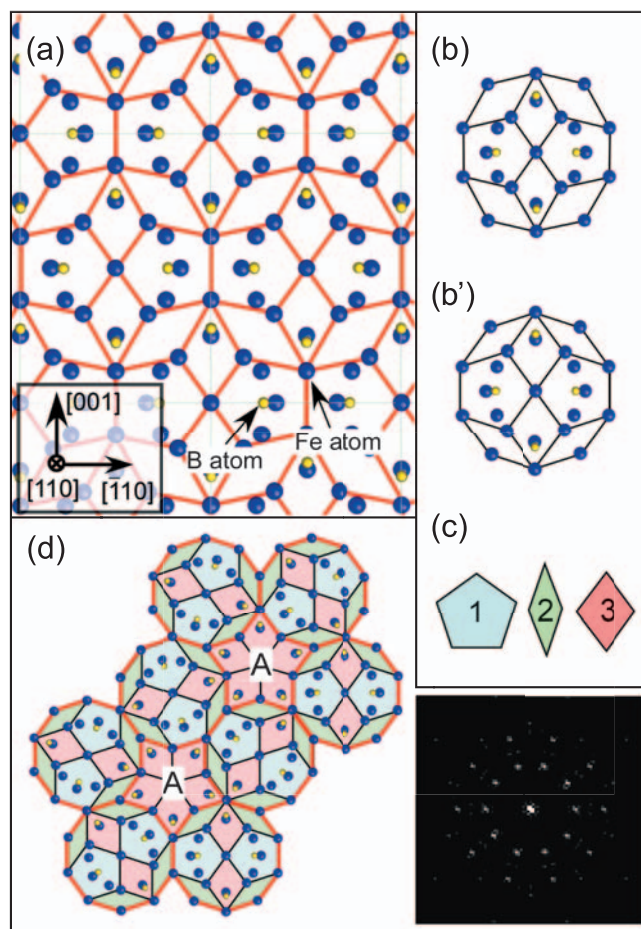


図 9 (a) Fe₂₃B₆ 構造の [110] 投影図, (b) (a) の投影図から得られる歪んだ 10 角形の形状を有する構造単位, (b') (b) の構造単位を正 10 角形の形状になるようわずかに変形したもの, (c) (b') の正 10 角形構造単位を分割することで得られる 3 種類の構造タイル, 及び (d) 図 8 (d) に示した 10 回対称パターンを再現する構造モデル. (c) に示す 10 角形の構造単位をそれぞれ独立に 0, 72, 144, 216, 288° 回転させ, 互いの辺を共有するように配置した. A で示される領域は 10 角形の構造単位のみでは空間を埋められないが, (c) の構造タイル “3” を利用することで隙間を埋めることができ, 結果として, (c) に示す 3 種類の構造タイルにより空間を完全に埋めることが可能である. 挿入図にはこの構造モデルから得られたフーリエ変換パターンが示されており, 図 8 (d) に示す実験で得られたパターンとの良い一致が得られる.

構造を形成させることが可能である。この様子を図9(d)に示した²⁵⁾。アニール時のFe₂₃B₆型結晶構造形成の原子移動過程で、安定ガラス構造と強い相関のある準結晶的なクラスター構造が中間的に安定化される可能性があり、Zr系バルク金属ガラスにおける準結晶中間相の形成と非常に類似した結果となっていることに注目する必要がある。

4. おわりに

本稿では、先端的電子顕微鏡法を利用した金属ガラスの局所構造解析法について説明し、Pd系、Fe系の金属ガラス局所構造の観察、解析例について示した。従来、ガラス構造の解析に関しては、X線、中性子回折に依存し過ぎた感がある。MRO構造の実態と密度・組成ゆらぎ構造との関係、ガラス転移や結晶化の過程での構造変化など、ガラスの強度や諸性質に密接に関係する局所構造についての理解は進んでおらず、重要な問題として残されている。結晶性物質の格子欠陥や微細構造の解析は電子顕微鏡の導入により格段と進展した。従来、観察・解析が困難とされていたガラスについても、電子顕微鏡が活躍する時代が到来しており、電顕関係者の今後の活躍が期待される。

5. 謝 辞

本研究は、主に科学技術振興調整費、文部省科学研究費補助金（特定領域研究）の支援により実施された。球面収差補正電顕観察では、名古屋大学・田中信夫教授、山崎 順助教、日本電子・澤田英敬博士、及川哲夫博士にお世話になった。また、東北大学・井上明久教授、牧野彰宏教授、テネシー大学・T.G. Nieh教授、京都大学・松原英一郎教授に試料提供を頂いた。また、計算機シミュレーションでは物材機構・大久保忠勝博士に御助力を頂いた。記して謝意を表します。

文 献

- 1) Inoue, A.: *Acta Materials*, **48**, 279–306 (2000)
- 2) 増本 健, 深道和明 (編): アモルファス合金, アグネ (1981), 2章
- 3) 増本 健 (編): アモルファス金属の基礎, オーム社 (1982), 2章
- 4) Nold, E., Steeb, S. and Lamparter, P.: *Z. Naturforsch.*, **a35**, 610–612 (1980)
- 5) Elliott, S.R.: *Physics of amorphous materials*, New York, John Wiley & Sons, 71 (1990)
- 6) 弘津禎彦, 大久保忠勝: まてりあ, **37**, 684–693 (1998)
- 7) Hirotsu, Y., Ishimaru, M., Ohkubo, T., Hanada, T. and Sugiyama, M.: *J. Electron Microsc.*, **50**, 435–442 (2001)
- 8) Haider, M., Rose, H., Uhlmann, S., Kabius, B. and Urban, K.: *J. Electron Microsc.*, **47**, 395–405 (1998)
- 9) 大久保忠勝, 弘津禎彦: まてりあ, **44**, 24–31 (2005)
- 10) Drehman, A.J., Greer, A.L. and Turnbull, D.: *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 716–718 (1982)
- 11) Park, C., Saito, M., Waseda, Y., Nishiyama, N. and Inoue, A.: *Mater. Trans. JIM*, **40**, 491–497 (1999)
- 12) Alamgir, F.M., Jain, H., Williams, D.B. and Schwarz, R.B.: *Micron*, **34**, 433–439 (2003)
- 13) Yavari, A.R., Hammer-Thbault, S. and Sinning, H.R.: *Scr. Metall.*, **22**, 1231–1234 (1988)
- 14) Hirotsu, Y., Nieh, T.G., Hirata, A., Ohkubo, T. and Tanaka, N.: *Phys. Rev. B*, **73**, 012205 1–4 (2006)
- 15) Hirata, A., Hirotsu, Y., Nieh, T.G., Ohkubo, T. and Tanaka, N.: *Ultramicroscopy*, **107**, 116–123 (2007)
- 16) Ohkubo, T. and Hirotsu, Y.: *Phys. Rev.*, **B67**, 094201 1–9 (2003)
- 17) Kondo, T. and Tsumuraya, K.: *J. Chem. Phys.*, **94**, 8220–8226 (1991)
- 18) Lustig, N., Lanninand, J.S. and Hasegawa, R.: *Phys. Rev.*, **B34**, 6725–6729 (1986)
- 19) Hirata, A., Hirotsu, Y., Matsubara, E., Ohkubo, T. and Hono, K.: *Phys. Rev.*, **B74**, 184204 1–6 (2006)
- 20) Makino, A., Inoue, A. and Masumoto, T.: *Mater. Trans. JIM*, **36**, 924–938 (1995)
- 21) Hirata, A., Hirotsu, Y., Ohkubo, T., Hanada, T. and Bengus, V.: *Phys. Rev.*, **B74**, 214206 1–9 (2006)
- 22) 詳しい最新電子線動径分布解析技術については文献9) 参照
- 23) Nold, E., Lamparter, P., Olbrich, H., Rainer-Harbach, G. and Steeb, S.: *Z. Naturforsch.*, **36A**, 1032–1044 (1981)
- 24) Hirata, A., Hirotsu, Y. and Matsubara, E.: *Mater. Trans.*, **46**, 2781–2784 (2005)
- 25) Hirata, A., Hirotsu, Y., Amiya, K., Nishiyama, N. and Inoue, A.: *Phys. Rev.*, **B80**, 140201R 1–4 (2009)
- 26) Takagi, T., Ohkubo, T., Hirotsu, Y., Murty, B.S., Hono, K. and Shindo, D.: *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 485–487 (2001)
- 27) Hirata, A., Hirotsu, Y., Amiya, K. and Inoue, A.: *Phys. Rev.*, **B78**, 144205 1–6 (2008)
- 28) Hirata, A., Hirotsu, Y., Amiya, K. and Inoue, A.: *Phys. Rev.*, **B79**, 020205R 1–4 (2009)