Osaka University Knowledge Archive

Title	非晶質合金の電子線局所構造解析手法とその応用に関する研究
Author(s)	大久保, 忠勝
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3184340
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

非晶質合金の電子線局所構造解析手法とその応用に関する研究

2000年

大久保 忠勝

非晶質合金の電子線局所構造解析手法とその応用に関する研究

2000 年

大 久 保　忠 勝

目次

第１章 序論 1

1.1. 本研究の背景 1

1.1.1. 非晶質合金研究の展開 1

1.1.2. 非晶質合金構造に関する従来の研究 2

1.1.2.1. 短範囲規則構造と中範囲規則構造の定義 2

1.1.2.2. X線、中性子線回折による研究 3

1.1.2.3. EXAFS による研究 4

1.1.2.4. メスバウワー分光、NMR、磁気測定による研究 5

1.1.2.5. 高分解能電子顕微鏡観察、電子回折による研究 5

1.2. 本研究の目的 6

1.3. 本論文の構成 7

第２章 電子線局所構造解析手法の非晶質構造解析への適用 11

2.1. 緒言 11

2.2. 高分解能電子顕微鏡観察法 11

2.2.1. 従来の方法 11

2.2.1.1. デフォーカス法による非晶質合金の高分解能電顕観察 11

2.2.1.2. 高分解能電子顕微鏡像シミュレーション 13

2.2.1.3. 非晶質合金構造モデルのの計算機シミュレーション 17

2.2.2. 問題点 18

2.2.3. 非晶質構造の多様性と結像に関する検討 18

2.2.3.1. 構造モデル 18

2.2.3.2. 計算条件 20

2.2.3.3. 計算結果及び考察 21

2.3. 電子回折強度解析 25

2.3.1. 従来の電子線動径分布解析法 25

2.3.1.1. 電子回折精密強度測定 25

2.3.1.2. 非弾性散乱強度の除去 25

2.3.1.3. 干渉関数と動径分布関数 26

2.3.2. 問題点と解析手法の開発 29

2.3.2.1. 動径分布解析法 29

2.3.2.2. 多重散乱の考慮 31

2.4. ナノビーム電子線動径分布解析法と適用範囲 32
2.4.1. 実験方法 32
2.4.2. deconvolution 法の理論 32
2.4.3. 結果と考察 34
2.4.3.1. 非弾性散乱強度の影響 34
2.4.3.2. 電子線照射角と輝度およびスポットサイズの関係 35
2.4.3.3. deconvolution の効果 35
2.4.3.4. ビーム径の影響 36
2.4.4. まとめ 38
2.5. リバースモンテカルロ(RMC)計算による構造解析 39
2.5.1. 計算方法 39
2.5.2. 問題点とその解決法 41
2.6. Voronoi 多面体解析法 42
2.6.1. Voronoi 多面体の定義 42
2.6.2. 問題点とその解決法 42
2.7. 結言 42

第 3 章 非晶質合金ナノスケール相分離構造の解析 45

3.1. 緒言 45
3.2. Pd-Si 合金におけるナノスケール相分離構造の RMC 解析 45
3.2.1. 実験方法 45
3.2.2. Pd-Si 合金の中範囲規則構造 45
3.2.3. 回折強度の解析 47
3.2.4. モデリングと RMC 計算 47
3.2.4.1. 初期構造モデル 47
3.2.4.2. RMC 計算 48
3.2.5. 結果と考察 48
3.2.5.1. 非晶質 $Pd_{82}Si_{18}$ 合金構造 48
3.2.5.2. 非晶質 $Pd_{75}Si_{25}$ 合金構造 50
3.3. Fe-Zr-B 合金におけるナノスケール相分離構造の RMC 解析 52
3.3.1. 実験方法 52
3.3.2. 結果と考察 52
3.3.2.1. 高分解能電子顕微鏡観察 52
3.3.2.2. RMC 計算 52
3.4. 結言 54

第 4 章 非晶質合金の結晶化過程における局所構造変化の解析 57

4.1. 緒言 57
4.2. $Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金におけるナノスケール相分離の発達と結晶化 57
4.2.1. 実験方法 57
4.2.2. 結果と考察 58
4.2.2.1. 結晶化過程と X 線回折強度プロファイル 58
4.2.2.2. TEM 観察 59
4.2.2.3. ナノプローブ EDS による結晶化に伴う母相の組成変化と化合物析出 60
4.2.2.4. 電子回折による結晶化過程の母相構造解析 63
4.2.2.5. 構造解析結果からのナノ結晶生成・安定化機構 64
4.3. Fe-Zr-B-Cu 合金の結晶化過程での構造変化 66
4.3.1. 実験方法 66
4.3.2. 結果と考察 66
4.3.2.1. DSC 測定 66
4.3.2.2. 結晶化過程と X 線回折強度プロファイル 67
4.3.2.3. TEM 像観察及びナノ元素分析 67
4.3.2.4. HREM 及び NBD 観察 69
4.4. 結言 71

第 5 章 バルク金属ガラスの超塑性発現と過冷却液体の構造解析 73

5.1. 緒言 73
5.2. $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金の熱的安定性 73
5.3. 超塑性発現と構造変化 74
5.3.1. 実験方法 74
5.3.2. 結果と考察 75
5.3.2.1. 高温引張試験 75
5.3.2.2. 引張試験後の TEM 観察 77
5.4. 過冷却液体温度域でのその場電子線動径分布解析 78
5.4.1. 実験方法 78
5.4.1.1. 電子回折その場観察と動径分布解析 78
5.4.1.2. MD 法による初期構造の作成と RMC 計算 78
5.4.2. 結果及び考察 79
5.4.2.1. 高分解能電子顕微鏡観察 79
5.4.2.2. 電子回折強度解析 80
5.4.2.3. MD 加熱シミュレーション 83

5.4.2.4. RMC 計算による構造解析 85
5.4.2.5. Voronoi 多面体解析 86
5.5. 結言 88

第６章 分子動力学法による非晶質合金の形成過程 91

6.1. 緒言 91
6.2. モデルと計算方法 91
6.3. 結果と考察 92
6.3.1. 体積変化 92
6.3.2. ２体分布関数 92
6.3.3. Voronoi 多面体解析 93
6.3.4. MRO 構造の形成と成長 95
6.4. 結言 95

第７章 総括 97

第1章 序論

1.1. 本研究の背景

ここでは、これまで行われてきた非晶質合金に関する研究の展開を述べ、本研究で特に関係する非晶質合金の原子配列に関する従来の研究、問題点を述べる。

1.1.1. 非晶質合金研究の展開

1960 年に原子配列に長周期規則性を持たない非晶質性の合金（アモルファス合金）の存在が米国の Duwez ら[1]によって見出されて以来、40 年が経過しようとしている。構造に異方性のない非晶質合金は磁気的性質が優れており、Fe-P-C 合金[2]などについて最初に研究が進められた。日本においても 1971 年には$(T_xM_{1-x})_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}$ 合金（T：Fe、Co、M：遷移金属）の磁性の研究[3]が行われている。本格的な物性、応用化の研究は、1971 年に増本ら[4]が液体急冷法を考案し、幅広の非晶質合金リボン試料作製法が確立された後に始まった。液体急冷非晶質合金リボンは優れた機械的、磁気的、電気的、化学的性質を持ち、社会的な注目を浴びるようになり、特に高強靭性、高軟磁性、高耐食性などにおいて、次々と優れた特性が明らかにされ、新材料としての応用の期待が高まった。また一方で、液中紡糸法[5]による非晶質細線の作製や、高圧ガスアトマイズ法による非晶質粉体の作製法が開発され、応用の範囲が拡大していった。液体急冷法以外の作製法の開発も 1980 年代以降盛んに行われ、メカニカルアロイング法[6]、水素吸蔵により非晶質化する方法[7]、化学反応を利用した電解メッキ法[8]などが開発された。冷却速度が大きいスパッタ法によって作製された薄膜は、優れた磁性材料として実用化された[9]。

非晶質合金の熱的安定性については長年この種合金の問題点であったが、非晶質合金の熱処理によって析出する強磁性粒子を積極的に利用し、熱的にも安定な磁性材料が 1988 年に開発された。吉沢ら[10]は Fe-Si-B-M（M：Nb、V、Zr、Hf など）非晶質合金に微量の Cu を添加し熱処理を行うことによって、約 10nm の α-Fe を高密度分散させ、優れた軟磁気特性を示すことを見出した。また、鈴木、牧野ら[11]は Fe-M-B（M：Zr、Nb、Hf など）で同様の現象を見出し各種軟磁性材料として実用化されている。

非晶質合金を作製するには、一般に高い冷却速度（10^5K/s 以上）を必要とし、得られる材料の寸法、形状は種々の制約があった。しかし、1970 年代始めに臨界冷却速度が 10^3K/s 以下の Pd-Cu-Si 合金等が見出されバルク金属ガラスの可能性が示された[12]。東北大の井上らのグループは、その後、ガラス遷移温度と結晶化温度間に過冷却液体温度域を有する Mg-Ln-Cu 合金などを見出し[13]、それ以来、Mg 基、希土類金属（Ln）基、Zr 基、Fe 基、Pd 基、Co 基

などのバルク金属ガラスについて一連の研究がなされ[14-17]、優れた超塑性挙動[18]、及び機械的性質を示すことで世界的に大きな注目を集め、多くの研究がなされ始めている[19]。

以上示した様に非晶質合金の研究は

(1) ナノ粒子軟磁性材料

(2) バルク金属ガラス

へと展開し、更に多くの注目を浴びる時代に入ってきているが、構造的観点からすると、

(1) 原子レベルの構造が十分理解されていない

(2) 熱処理過程の構造変化が解明されていない

(3) バルク金属ガラスにおいて過冷却液体とは何かが明確にされていない

などの未解決問題を有しているのが現状であり、詳細な研究が待たれている。

1.1.2. 非晶質合金構造に関する従来の研究

非晶質合金の構造解析は、特に 1970 年代において、X線、中性子線回折による構造解析が種々の合金についてなされ、構造モデルについての検討が行われた結果、Dense Random Packing(DRP)モデルに短範囲規則（SRO）モデルを加味したモデルが定着した。この時代の非晶質合金の構造モデル（DRP モデル、SRO モデル、微結晶モデル、転位モデルなど）に関係した解説記事、解説書は 1970 年代後半から 80 年頃に多く見られる[20-25]。その後、局所構造解析手法の発展と精密化が進むに連れて、最隣接原子以遠の原子間相関の議論が盛んになってきた。最近では、非晶質合金構造も非晶質半導体の構造と同様に原子の中範囲規則が少なからず関与した構造であるとする論文が増えており、用語的にも「Medium Range Order」や「Short and Medium Range Order」の表現が頻繁に見られるようになっている。

以下、非晶質合金構造を解析する上で特に重要な「**局所構造**」すなわち、**短範囲規則構造(SRO)、中範囲規則構造(MRO)、および、それらに関連した構造形態**の従来の研究について述べる。

1.1.2.1. 短範囲規則構造と中範囲規則構造の定義

非晶質相の局所構造の議論で、原子の周りの最隣接原子が作る環境構造（短範囲構造と呼ばれる）には結晶相に類似した規則性があり、この短範囲構造の規則化は短範囲規則(Short Range Order: SRO) の名で呼ばれている。原子種は問わず原子サイトのみを考えた場合の SRO を特に幾何学的短範囲規則（Topological SRO: TSRO）と呼び、また、異種原子間の相関が強く現れる SRO は化学的短範囲規則（Chemical SRO: CSRO）と呼んでいる。さらに、SRO 形成に止まらず、原子相関が最隣接原子以遠に及ぶ原子配列が局所構造として形成される場合、これを中範囲規則（Medium Range Order: MRO）と呼ぶ。個々の MRO の空間的広がりは最大 2~3nm 程度のものであり、DRP 構造の場合と同様なハロー回折強度を与える程度の広がりに

限られる。SRO の定義については上述の定義のほかに、第２，３隣接位置くらいまでの環境構造を含めた定義も見かけるが、MRO 構造が議論され始めてからは、特に第３隣接以遠に及ぶ環境構造はむしろ MRO の守備範囲に含める傾向にある。非晶質物質に関する SRO と MRO の明確な定義は、Elloitt が特に共有結合物質について行っている[26,27]。非晶質金属系で議論されている 20 面体クラスターや bcc、fcc クラスター、および三角プリズム配列のクラスターなどは、規模によって中範囲 MRO、長範囲 MRO と呼び分けることができる。

1.1.2.2. X線、中性子線回折による研究

非晶質合金が Ni-P 系、Au-Si 系などで最初に見出されたこともあり、構造解析データが豊富なのは金属－非金属系についてである。特に 1970 年代に入り部分相関関数を求める手法が発達してから、SRO の具体的な構造の知見が得られるようになった[22,23,26,28]。Fe-B、Ni-B、Co-P、Pd-Si 合金などを代表とする遷移金属(M)—非金属(N)系の非晶質合金（組成：$M_{80}N_{20}$ 周辺）の X 線、中性子線回折による部分構造解析結果によれば、SRO 構造としては、これらの合金の結晶固体で見出される化合物相の一般的な構成単位、すなわち、中心に非金属原子（N）を置いた M_6N 三角プリズムや、さらにその側面に 3 つの capping M 原子がついた形の M_9N 構造を基本とした、DLC (defined local coordination)モデル[29]、図1-1に示す chemical twinning モデル[30]等の多くのモデルが提案されている。また、化合物相に原子変位を与えた擬結晶モデル[31,32]により動径分布関数(RDF)の説明が試みられている。中性子非弾性散乱を利用した格子振動状態密度の測定からも、三角プリズム原子配置の存在を示唆する結果[33]や、稜共有三角プリズムの集団運動の励起が指摘されている[34]。図1-2(a)、(b)はそれぞれ、AB_6 プリズム構造の capping

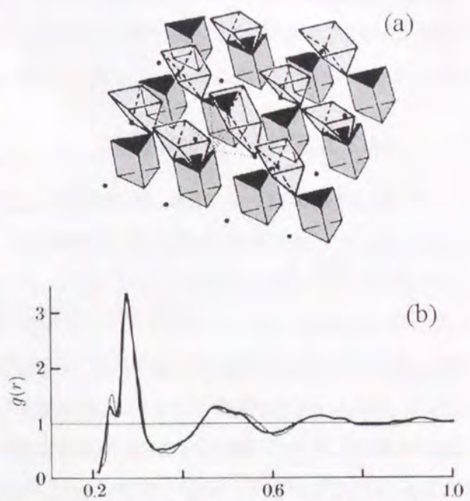


図1-1 (a) M_6N プリズム配列のドメインモデル（chemical twinning モデル）の例[30]。
(b) (a)のモデルにより計算した２体分布関数と実験２体分布関数との比較。

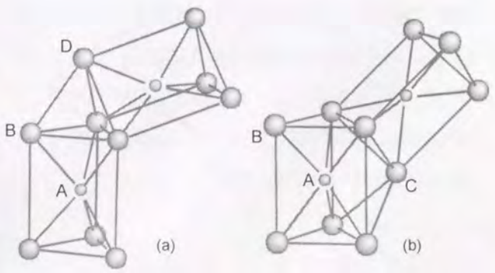


図1-2 AB_6 プリズム構造の Capping 原子、４面体原子を介してのＭＲＯ構造形成[26]。A:プリズム中心原子、B:プリズム６配位構成原子。C,D はそれぞれ Capping 原子、４面体原子を示す。

原子、４面体原子を介してのＭＲＯ構造形成の様子を示しており、いずれも稜共有プリズム構造が展開されている。Ｘ線異常分散法では配位数、CSRO についての研究がなされている[35]。その他にも、Ｘ線回折[36]、中性子回折[37-40]による非晶質合金構造については、多くの報告があり SRO、MRO の議論がなされている。

非晶質合金の濃度や密度のゆらぎを知ろうとする試みも 1970 年代から始められており、X 線小角散乱により非晶質合金中に数 nm サイズの密度揺らぎが存在することが報告されている[41-45]。小角散乱や CSRO 構造などのデータを基にした「phase-separation」の議論が 1980 年代からなされ始め[46]、「micro-phase separation」のモデルが Cunat ら[47]、Hermann-Mattern[48]により提唱されている。これは特に、Fe-B 系などの金属－非金属系非晶質合金（共晶組成付近）に関するものであり、本論文でもこのモデルに従って詳細な構造解析を行っている。

1.1.2.3. EXAFS による研究

X 線吸収端の高エネルギー側に現れる微細構造は EXAFS(extended X-ray absorption fine structure)と呼ばれ、これを用いた構造解析は、軌道放射光強力Ｘ線源が利用できるようになって急速に普及した。非晶質合金に適用した場合、構成原子それぞれのＸ線吸収スペクトルのフーリエ変換により、各構成原子の環境構造が知られ、多元系非晶質合金の詳細な SRO、MRO 構造の解析が可能となる。また、この手法では、隣接原子間距離の解析精度が回折法によるよりも高いのが特徴である。但し、解析プロセスは複雑であり、デバイ因子、位相因子などが結果に大きく影響する[49]。EXAFS 法による非晶質合金の局所構造の解析は、対応する結晶相の EXAFS データとの比較の形で行われる場合が多い。

金属－非金属系については、非晶質合金の原子配置が化合物相のものに類似していることが報告されている[50,51]。X 線データとの比較により、非金属原子環境構造の解析から三角プリズムからなるクラスターの存在とその成長も見出されている[52]。また、micro-phase separation モデルとの対応が検討されている[53-55]。金属—金属系合金についての EXAFS 実験は 1980 年頃から積極的に進められた。金属－金属系においても、やはり結晶相の原子配置に近い局所構造が実現されているとするデータが、非晶質 $Cu_{66}Ti_{33}$[56]（以下“a-”は非晶質を示す）、a-$Ni_{66}Y_{33}$、a-$Cu_{60}Zr_{40}$[57]、a-$Mg_{70}Zn_{30}$[58]、a-$Ni_{1-x}Ti_x$(x=0.30-0.68)[59]などで得られている。

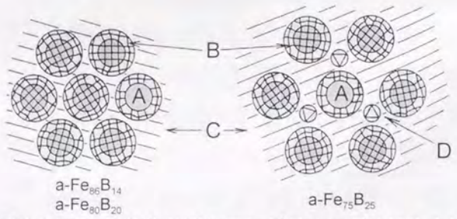


図1-3 a-Fe-B 合金の結晶エンブリオモデル[65]。A:bcc 構造を持つエンブリオ芯、B:エンブリオの表面領域、C:DRP マトリックス、D:Fe_3B 型構造クラスター。

1.1.2.4. メスバウワー分光、NMR、磁気測定による研究

メスバウワー分光法では、Fe 系非晶質合金についての内部磁場の解析から bcc-Fe 的構造のクラスター[60,61]や化合物の極微結晶[62-64]が既に急冷状態で発達していることが報告されている。また、Oshima-Fujita[61]は a-$Fe_{75}B_{25}$ 合金では Fe_3B 化合物クラスターと固溶体型(bcc)クラスターが共存することを示し、Fujita らは a-Fe-B 合金についての結晶 embryo モデル（図 1-3:約 1nm サイズの結晶性クラスターが DRP 構造に埋められた構造モデル）を提唱し[65]、構造モデルに従う動径分布関数が実際のものと良く一致することを示している[66]。

NMR では核周囲の電界の対称性、四重極相互作用、ナイトシフト、内部磁場測定などから局所原子配置の解析がなされ、結晶や化合物相に類似の構造の存在が示唆されている[67-69]。

また、磁気測定により a-Fe-B、a-Co-B 合金の磁気モーメントμB ならびにキュリー点 Tc の組成依存性が Hasegawa らにより調べられており[70,71]、共晶組成近くでの a-$Fe_{1-x}B_x$ 合金は bcc-Fe に近い構造であり、x=0.2 組成以上では化合物的構造に近づくと述べている。

1.1.2.5. 高分解能電子顕微鏡観察、電子回折による研究

高分解能電子顕微鏡法(HREM)による非晶質合金の局所構造の研究は 1970 年代中頃から始まった[72]。Stobbs-Smith、Gaskell ら[73-75]は軸上照射条件で a-Fe-Ni-B、a-Pd-Si 合金の HREM 観察を行い、1nm あるいはそれ以上に広がるフリンジ像の領域を見出している（当時は MRO 構造であるとの断定は避けている）。我が国では Fukamachi ら[76]が 1970 年代の終わりにが a-$Pd_{60}Ni_{20}Si_{20}$ リボンの高分解能暗視野像、制限視野回折(SAED)強度を調べ、fcc 微結晶モデルを提案している。次いで HREM を利用し、Ichinose ら、Fujita ら、Imura らによる種々の非晶質合金リボン[77-79]やスパッタ膜[80]、Watanabe らによるメッキ膜[81]の観察が始まり、多くの合金系で極微結晶的な局所構造が観察された。Hirotsu-Akada[82]は bcc-Fe クラスターの周辺を DRP-Fe 原子で囲んだ非晶質構造モデルを作り、最大コントラストの軸上照射クラスター像が得られる観察条件を計算した。計算に従う最適観察条件下で得られた a-$Fe_{84}B_{16}$ リボン試料の HREM 像中の交差格子縞領域における格子縞間隔、交差格子縞角度より、bcc-Fe クラスターが映し出されて

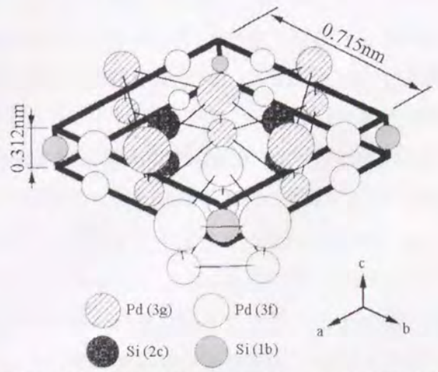


図1-4 MRO 構造の電子線ナノビーム構造解析例[91]。a-$Pd_{75}Si_{25}$ 薄膜試料のナノビーム解析により得られた MRO 構造の単位胞（hex-Pd_2Si 型）

いると判断している。この結果は先に述べた共晶組成 a-Fe-B 合金のメスバウワー分光や磁気磁性のデータを良く説明する。Hirotsu-Uehara ら[83]は同様な手法で共晶 a-Pd-Cu-Si、また、Anazawa-Hirotsu ら[84,85]は a-Pd-Si 合金を観察し、fcc-Pd(Si)クラスターの存在を見出した。また、Hirotsu らのグループによって、このような局所構造は、液体急冷条件（冷却速度 R、急冷時の液体温度 Tq）に密接に関係し、R が速いほど、Tq が低いほどクラスターサイズ、観察頻度は減少することなどが調べられた[83,85,86]。また、化合物組成 a-Pd-Si 合金での化合物的 MRO 構造の観察[87,88]や、多元系 a-$Fe_{90}Zr_7B_3$[89]、a-$Fe_{79}Nb_8B_{13}$[90]での MRO の観察なども報告されている。なお、共晶組成 a-Pd-Si の MRO(fcc-クラスター)の In-situ 観察より、MRO がα相（fcc）の Pd 結晶（α-Pd）に成長する様子が観察された[84]。Matsushita-Hirotsu らは、a-$Pd_{75}Si_{25}$ についてエネルギーフィルターと IP を用いた電子回折強度の精密強度測定を行い、電子線においても高精度の動径分布解析が可能であることを示した[88]。また、彼らはナノビーム回折を初めて MRO 構造解析に適用し、図1-4に示すように、a-$Pd_{75}Si_{25}$ 中の MRO 領域の構造を明らかにした[91]。

1.2. 本研究の目的

長周期の規則性を持たない非晶質合金は機械的・電気的・磁気的性質などが結晶性合金の場合と異なり、種々の優れた特性を持つことが知られており[92,93]、その構造の詳細を知ることは、非晶質合金の更なる特性向上、新機能の発現を目指す上で非常に重要である。1.2 章に示したように、これまで多くの研究がなされ、その詳細は次第に明らかにされつつある。しかしながら、このランダム構造の詳細を知るには、さらに種々の問題を解決していかなければならない。

その一つの課題は、X 線、中性子線回折実験からしばしばその存在が示唆される 3 角プリズムのランダム配列的な構造の存在と、高分解能電子顕微鏡像で観察される中範囲規則領域の存在を、矛盾無く説明しうる構造モデルを構築することである。また、材料開発の上で非晶質物質の局所領域について構造解析の要求も高まっているおり、局所構造解析手法の確立が求められている。

電子顕微鏡は、同一視野で高分解能電子顕微鏡像、回折パターン、組成情報、電子状態等が検出可能な非常に優れた装置であり、非晶質合金の構造解析において大変有効である。近年、電子顕微鏡に関連する技術が急速な発展を遂げている。物質の局所構造解析の面で言えば、電界放射型電子銃から得られる高輝度高干渉性電子源はナノビーム電子回折やナノ領域組成分析に極めて重要であり、エネルギーフィルター、IP は定量的な強度解析には必須のものである。これらの最新技術を駆使することにより解析可能な領域は益々拡大しているが、同時に解析手法の確立も大変重要である。

本研究では、電子線を用いた構造解析並びに観察手法を非晶質構造に適用する場合の問題

点の検討を行い、これらを改善し、より精度の高い非晶質構造の解析・観察手法を確立することを主たる目的としている。具体的には、(1)現実的なモデルを用いた高分解能電子顕微鏡像計算を行い、その高分解能非晶質像解釈上の問題点、可能性を探ること、(2)精密な電子線強度解析手法を確立し、構造因子や動径分布関数が十分な精度で得るようにすること、(3)リバースモンテカルロ(RMC)法を用いた構造モデルの作成手法を確立すること、などである。よって、本研究ではこれらの解析手法を確立した後、種々の非晶質合金について、その急冷状態、結晶化過程の構造解析への応用を試みている。

1.3. 本論文の構成

本論文は以下に示す 7 章で構成されている。

第 1 章「緒言」では、本研究の研究背景、特に従来の構造解析の研究について述べ、次いで本研究の目的、構成について記述している。

第 2 章「電子線局所構造解析手法の非晶質構造解析への適用」では、まず、非晶質合金の高分解能像解釈を行う上で、従来の defocus 法による高分解能電子顕微鏡観察に加え、より具体的なモデルの像計算から、試料条件の像への影響について明らかにした結果を述べ、次いで動径分布解析の精度向上を目指して、電子線強度解析をより精密にするための手法や、多重散乱の影響について検証する。さらに、RMC 計算による構造モデル作成法の非晶質合金構造解析への応用と、ボロノイ多面体解析による局所原子配列評価について述べる。

第 3 章「非晶質合金ナノスケール相分離構造の解析」では、非晶質 Pd-Si 系合金、Fe-Zr-B 合金の急冷試料について、電子線による構造解析を行い、RMC 計算によるナノスケール相分離構造の検証を行った。

第 4 章「非晶質合金結晶化過程における局所構造変化の解析」では、非晶質 Fe-Zr-B 合金および Fe-Zr-B-Cu 合金の結晶化過程について、高分解能電子顕微鏡観察、制限視野回折、ナノビーム電子回折強度の解析を行うと共に、RMC 計算によるモデル化を行い、Cu 添加の効果について解析を行った結果を述べる。

第 5 章「バルク金属ガラスの超塑性発現と過冷却液体の構造解析」では La-Al-Ni 合金の過冷却温度域での超塑性挙動と、その場加熱観察による電子線構造解析、RMC 計算を利用した、過冷却温度域での構造モデルについて述べる。

第６章「分子動力学法による非晶質合金の形成過程」では２元系 Pd-Si 液体の急冷シミュレーションを行い、非晶質化するまでの構造変化について得られた結果を述べる。

第７章「総括」では、本研究を総括するとともに今後の課題について検討を行う。

参考文献

[1] P. Duwez, R. Willens and W. Klement Jr.: J. Appl. Phys. 31 (1960) 1136.

[2] P. Duwez and S.C.H. Lin: Appl. Phys. 38 (1967) 4096.

[3] K. Yamauchi and Y. Nakagawa: Jpn. J. Appl. Phys. 10 (1971) 1730.

[4] T. Masumoto and R. Maddin: Acta Met. 19 (1971) 725.

[5] 井上明久、増本健：軽金属、42 (1992) 299.

[6] A. Yermakov, Y. Yurchikov and V. Barinov: Phys. Met. Metall. 15 (1981) 31.

[7] S. Malik and W. Wallece: Sol. State Comm. 24 (1977) 283.

[8] T. Watanabe, A. Mitsuo and S. Katsumata: Suppl. Trans. JIM 29 (1988) 431.

[9] 高橋：ITEJ Technical Rep. 2 (1988) 1.

[10] Y. Yoshizawa, S. Ogura and K. Yamauchi: J. Appl. Phys. 64 (1988) 6044.

[11] K. Suzuki, A. Makino, N. Nataoka, A. Inoue and T. Masumoto: Trans. JIM 32 (1991) 93.

[12] H.S. Chen and B.K. Park: Acta Met. 21 (1973) 395.

[13] A. Inoue, J. Saida and T. Masumoto: Metll. Trans. 19A (1988) 2315.

[14] A.Inoue: Mater. Trans. JIM 36 (1995) 866.

[15] 井上明久： 応用物理　第 67 巻, 第 10 号 (1998) 1176.

[16] A. Inoue, T. Nakamura, T. Sugita, T. Zhang and T. Masumoto: Mater. Trans. JIM 34 (1993) 351.

[17] 河村能人, 増本健, 井上明久, 井村徹: まてりあ　第３７巻, 第２号 (1998) 133.

[18] H. Okumura, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans. JIM 32 (1991) 593.

[19] T. Ohkubo, T. Hiroshima, Y. Hirotsu, S. Ochiai and A. Inoue: Proceedings MRS, 1998 Fall Meeting Symp. on "Bulk Metallic Glasses", (Boston, 1998) vol. 554, p69-74.

[20] G.S. CargillⅢ: Structure of Metallic Alloy Glasses, Solid State Physics. Vol.30, Academic Press, New York (1975) p227.

[21] 特集／非晶質金属の特性：日本金属学会報、15 巻 3 号 (1976).

[22] 特集／非晶質：日本結晶学会誌、22 巻 1 号 (1980).

[23] Y. Waseda: Structure of Non-Crystalline Materials; Liquids and Amorphous Solids, McGraw Hill (1980) 第２章.

[24] 増本 健、深道和明 編、アモルファス合金、アグネ(1981) 2 章.

[25] 増本 健 編、アモルファス金属の基礎、オーム社(1982) 2 章.

[26] S.R. Elliott: Physics of Amorphous Materials, Longman Scientific & Technical, Essex (1990) 3.3, 3.4 章.

[27] S.R. Elliott: Nature 354 (1991) 445.

[28] C.N.J. Wagner: X-ray and Neutron Diffraction, Microscopic Methods in Materials,

Springer-Verlag (1986) 5 章.

[29] P.H. Gaskell, J. Non-Cryst. Solids 32 (1979) 207.

[30] J.M. Dubois, P.H. Gaskell and G.Le Caer: Proc. Roy. Soc. Lond. A402 (1985) 323.

[31] P.P. Gardner and N. Cowlam: J. Phys. F, Met. Phys. 15 (1985) 2553.

[32] G. Faigel and E. Svab: Proc. 5th Inter. Conf. on Rapidly Quenched Metals, vol.1, (1985) 487.

[33] N. Lustig, J.S. Lanninand and R. Hasegawa: Phys. Rev. B 34 (1986) 6725.

[34] K. Suzuki, K. Shibata and H. Mizuseki: J. Non-Cryst. Solids 156-158 (1993) 58.

[35] Y. Waseda: Progress in Materials Science, Pergamon Press Vol.26 (1981) 1.

[36] M. Matsuura, H. Wakabayashi, T. Goto, H. Komatsu and K. Fukamichi: J. Phys. Condens. Matter 1 (1989) 2077.

[37] C.N.J. Wagner and D. Lee: J. de Physique 41 (1980) C8-242.

[38] H. Ruppersberg, D. Lee and C.N.J. Wagner: J. Physics F 10 (1980) 1645.

[39] T. Fukunaga, N. Hayashi, K. Kai, N. Watanabe and K. Suzuki, Physica 120B (1983) 352.

[40] 福永俊晴：日本金属学会会報、26 (1987) 481.

[41] J.F. Sadoc, and J. Dixmier: Mater. Sci. Eng. 23 (1976) 187.

[42] J.L. Walter, D.G. Legrand and F.E. Luborsky: Mater. Sci. Eng. 29 (1977) 161.

[43] E. Nold, S. Steeb and P. Lamparter: Z. Naturforsch a35 (1980) 610.

[44] K. Osamura, K. Shibue, R. Suzuki, Y. Murakami and S. Takayama: J. Mater. Sci. 16 (1981) 957.

[45] K. Shild, F. Frisius, P. Lamparter and S.Steeb: Z. Naturforsch 40a (1985) 551.

[46] H. Warlimont: Z. Metallkunde 75 (1984) 679.

[47] C. Cunat, M. Notin, M. Herz, J. Dubois and G. LeCaer: J. Non-Cryst. Solids 55 (1983) 45.

[48] H. Hermann and N.Mattern: J. Phys. F: Metal Phys. 16 (1986) 131.

[49] 例えば、宇田川康夫 編：X線吸収微細構造－EXAFS の測定と解析－日本分光学会・測定法シリーズ 26、学会出版センター.

[50] P. Lagarde, J. Rivory and G. Vlaic: J. Non-Cryt. Solids 57 (1983) 275.

[51] J. Wong and H.H. Liebermann: Phys. Rev. B29 (1984) 651.

[52] G. Cocco, S. Enzo, A. Balerna, S. Mobilio and J.M. Dubois: Phys. Rev. B36 (1987) 4734.

[53] E. Zschech, W. Blau, K. Kleinstuck, H. Hermann, N. Mattern, M.A. Kozlov and M.A. Sheromov: J. Non-Cryst. Solids 86 (1986) 336.

[54] E. Zschech, W. Blau, V.K. Fjodorov and M.A. Sheromov: Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. A282 (1989) 586.

[55] J. Piller and P. Haasen: Acta Met. 30 (1982) 1.

[56] D. Raoux, J.F. Sadoc, P. Lagarde, A. Sadoc and A. Fontaine: J. de Phys. C8 (1980) 207.

[57] A. Sadoc, D. Raoux, P. Lagarde and A. Fontaine: J. Non-Cryst. Solids 50 (1982) 331.

[58] A. Sadoc, R. Krishnan and P. Rougier: J. Phys. F: Met. Phys. 15 (1985) 241.

[59] P. Chartier, J. Mimault, T. Giradeau, M. Jaouen and G. Tourillon: J. Alloys and Comp. 194 (1993) 77.

[60] E. Fujita, T. Masumoto, M. Kitaguchi and M. Ura: Jpn. J. Appl. Phys. 16 (1977) 1731.

[61] R. Oshima and E. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) 1.

[62] I. Vincze, D.S. Boudreaux and M. Tagze: Phys. Rev. B19 (1979) 4896.
[63] T. Kemeny, I. Vincze, B. Fogarassy and S. Arajs: Phys. Rev. B20 (1979) 476.
[64] M. Koshimura, Y. Abe, M. Takahashi, S. Inawashiro and S. Katsura: Proc. 4th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, vol. II (1982) 1113.
[65] F.E. Fujita: Proc.4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Vol.I, Japan Inst. Met. (1982) 301.
[66] T. Hamada and F.E. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 249.
[67] P. Panissod, D.A. Guerra, A. Amamou, J. Durand, W.L. Johnson, W.L. Carter and S.J. Poon: Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 1465.
[68] J. Durand and P. Panissod: J. Mag. Mag. Mater. 31-34 (1983) 1567.
[69] H.J. Eifert, B. Elschner and K.H.J. Buschow: Phys. Rev. B25 (1982) 7441.
[70] R. Hasegawa and R.Ray: J. Appl. Phys. 49 (1978) 4174.
[71] R. Hasegawa and R. Ray: J. Appl. Phys. 50 (1979) 1586.
[72] B.G. Lewis and H.A. Davis: Mat. Sci. Eng. 23 (1976) 179.
[73] W.M. Stobbs and D.J. Smith: Nature 281 (1979) 54.
[74] P.H. Gaskell, D.J. Smith, C.J.D. Catto and J.R.A. Cleaver: Nature 281 (1979) 465.
[75] P.H. Gaskell and D.J. Smith: J. Microscopy 119 (1980) 63.
[76] M. Fukamachi, K. Hoshimoto and H. Yoshida: Scripta Met. 13 (1979) 807.
[77] H. Fujita, K. Hashimoto and T. Tabata: Mater. Sci. Eng. 45 (1980) 221.
[78] H. Ichinose and Y. Ishida: Trans. JIM 24 (1983) 405.
[79] T. Imura and M. Doi: Trans. JIM 24 (1983) 360.
[80] H. Ichinose and Y. Ishida: Seisan Kenkyu 32-33, 114 (1980) 395.
[81] T. Watanabe and Y. Tanabe: Trans. JIM 24 (1983) 396.
[82] Y. Hirotsu and R. Akada: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) L479.
[83] Y. Hirotsu, M. Uehara and M. Ueno: J. Appl. Phys. 59 (1986) 3081.
[84] K. Anazawa, Y. Hirotsu and Y. Inoue: Acta Met. 42 (1994) 1997.
[85] Y. Hirotsu: Mater. Sci. Eng. A179/A180 (1994) 97.
[86] 弘津禎彦、上原雅史：日本金属学会誌、52 (1988) 129.
[87] Y. Hirotsu, N. Imai and T. Hirahara: Proc. Int. Sym. on Non-Eq. Solid Phases of Metals and Alloys, Suppl. Trans. JIM 29 (1988) 131.
[88] M. Matsushita, Y. Hirosu, K. Anazawa, T. Ohkubo and T. Oikawa: Mater. Trans. JIM 36 (1995) 822.
[89] Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue, A. Makino and T. Sakurai: Acta Mater. 44 (1996) 1497.
[90] M. Nakamura, Y. Hirotsu, K. Anazawa, A. Makino, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng. A179/A180 (1994) 487.
[91] M. Matsushita, Y. Hirotsu, T. Ohkubo and T. Oikawa: J. Electron Microsc. 45 (1996) 105.
[92] 特集／非晶質金属の特性：日本金属学会報、15 巻 3 号 (1976).
[93] 増本 健 編：アモルファス金属の基礎、オーム社 (1982) 2 章.

第2章 電子線局所構造解析手法の非晶質構造解析への適用

2.1. 緒言

電子顕微鏡によって構造解析を行う場合には、その特性を理解し、最適な条件で撮影を行う必要がある。HREM 像は、デフォーカス条件、試料厚さの影響すなわち多重散乱の効果などによって大きく変化することから、構造モデルを作成しその HREM 像シミュレーション結果と比較検討を行う必要がある。また、回折強度の解析においても、多重散乱の他に、非弾性散乱の影響を正確に見積もる必要があり、局所領域の構造解析を行うには、更にビーム径と照射角、輝度などを考慮し最適な条件を明らかにしなければならない。そして測定されたデータから、必要としている構造情報を得るための手段、解析方法の高度化も必要である。

本章では、これら電子線局所構造解析を行う上で問題となる以上の課題に対して、基礎的な知見を得るための方法と結果について述べる。また、従来の方法の問題点とその改良の試みについて述べ、非晶質合金構造解析手法の高度化を試みるとともに、その適応範囲の可能性について言及する。

2.2. 高分解能電子顕微鏡観察法

従来、非晶質合金の HREM 観察は、非晶質構造中の局所規則化領域（中範囲規則）を格子像法で捕らえる手法であるデフォーカス法[1-3]によって行われてきた。また、HREM 像は特に試料厚さ、フォーカスによって大きく変化するので、構造モデルを作成し像計算を行い、撮影像との比較を行う必要がある。ここではデフォーカス法の概要と、代表的な像計算の手法であるマルチスライス法、ならびに、計算機シミュレーション手法について記述し、次いで、種々の現実的構造モデルについての像計算結果を述べる[4]。

2.2.1. 従来の方法

2.2.1.1. デフォーカス法による非晶質合金の高分解能電顕観察

HREM 法は、局所構造の原子レベル観察を可能にする優れた手法である。しかしながら HREM 像は、試料厚さや、球面収差関数、デフォーカス量などの光学パラメータに大きく依存するため、MRO 構造の HREM 像の解釈については、適当な原子間ポテンシャルによる構造モデルの作成と、それによる像計算が必要である。最近の計算機技術の発展によりこれらは容易になり、MRO 像の結像条件の詳細[5]が調べられてきた。

HRTEM 像中で明瞭な MRO 像を得るためのデフォーカス条件は、面間隔と光学パラメータ（波長：λ、球面収差係数：Cs）に依存する。球面収差および焦点外れによる位相変化χ(u)は

$$\chi(u)=0.5\pi C_s\lambda^3u^4-\pi\Delta f\lambda u^2 \qquad (2\text{-}1)$$

で示される。ここで u は空間周波数(u=1/d, d: 格子面間隔)、λは電子線の波長、また、Δ*f*は慣例によりアンダーフォーカス側へのずれを正としたデフォーカス量である。

また、試料が十分薄く弱位相物体近似が成立する場合、像強度 $I(\mathbf{r})$は、

$$I(\mathbf{r})\approx 1+2\sigma V(\bar{\mathbf{r}})*\mathscr{F}[\sin(\chi(\mathbf{u}))] \qquad (2\text{-}2)$$

で表される。ここでσは相互作用係数、$V(\bar{\mathbf{r}})$は投影ポテンシャル、*はコンボリューション、$\mathscr{F}$[ ]は[ ]内のフーリエ変換を意味する。従って、像強度 $I(\mathbf{r})$は sinχ(u)=±1 となる条件

$$\chi(u)=\pi(2n+1)/2 \qquad (2\text{-}3)$$

で大きな値をとる。n は整数であり、Δ*f*と格子面間隔 d の逆数 u の関係を図2-1の Thon ダイヤグラム[6]に示す（200kV, Cs=0.5mm の場合）。なお、デフォーカスを変化させた場合（スルーフォーカス）において、sinχ(u)が+1、-1 と変化すると、像コントラストは白黒の間を交互に変化する。

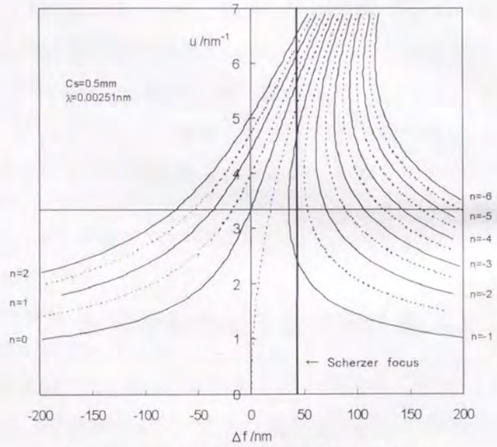


図2-1 Thon Diagram (200kV, Cs=0.5mm)

(2-1)式と(2-3)式から、非晶質合金における MRO 像形成において、最大コントラストを与える最適なデフォーカス（Δf）は(2-4)式で表せる。

$$\triangle f_n(u)=[C_s\lambda^3u^4-(2n+1)]/(2\lambda u^2) \qquad (2\text{-}4)$$

さらに、MRO の格子面間隔 d_0 が約 0.25nm 以下の場合、(2-4)式の最適デフォーカス条件は、$u_0(=1/d_0)$において(2-1)式に示す位相χ(u)の変化 $d\chi(u_0)/du$ がわずかである場合に限定される。

これまでの HREM 像計算と実験結果との対比などから、次の最大クラスターコントラストに関する経験的な不等式(2-5)によって MRO 格子像の高いコントラストを与える最適なデフォーカス条件を選択することが可能である。

$$|d\chi(u_0)/du| \leqq 3\ (\mathrm{nm}) \qquad (2\text{-}5)$$

また、部分干渉波の包絡関数(E_β)は

$$E_\beta=\exp[-\pi^2(\beta/\lambda)^2|d\chi(u)/du|^2] \qquad (2\text{-}6)$$

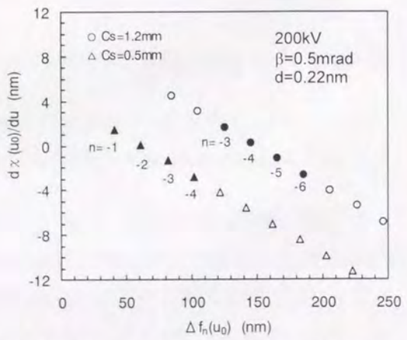


図2-2デフォーカスによるχ(u₀)の傾きの変化

によって与えられる[7]。ここでβはビーム収束角である。よって、(2-4)式のもとで(2-5)式を満たすことは d_0^{-1} の位置で包絡関数が大きな値を持つこと、つまり高いコントラストで d_0 間隔の周期を観察することに対応する。図2-2は MRO の格子縞間隔 d_0=0.22nm、について計算された $d\chi(u_0)/du$ のデフォーカス△f に関する変化を示す。計算は 200kV 電顕、Cs=1.2、0.5mm の場合についてのものである。黒丸と黒三角は(2-5)式を満足し、(2-4)式による n の値も共に示す。また、最適条件から 3~4nm ずれた条件でもほぼ同様な像コントラストが得られている。図2-3は(a)は Scherzer focus である△f=43nm、(b)は△f=80nm（Cs=0.5mm、200kV、β=0.5mrad）条件での位相伝達関数と、色収差、ビームの広がりによる包絡関数、およびそれらの関数の積（実効位相伝達関数）を示す。(a)中に示した sinχは、図2-1に示した Thon Diagram における Scherzer focus 条件での空間周波数軸に沿った位相伝達関数の虚数部の変化である。格子縞間隔が d_0=0.22nm(u_0=4.55nm^{-1})の場合、(a)、(b)いずれの場合も実効位相伝達関数は、u_0=4.55nm^{-1} の位置である程度の値を持っているので、格子縞は結像されるが、格子縞間隔がより狭くなった場合には、実効位相伝達関数が遠方まで延びている Δf=80nm の方が有利になる。また、Δf=80nm の場合は、u=3.7nm^{-1} 付近で伝達関数がゼロになるため、観察したい u=4.5～5nm^{-1} 付近の情報のみを残す Window の役割を果たし、格子像が明瞭になる。

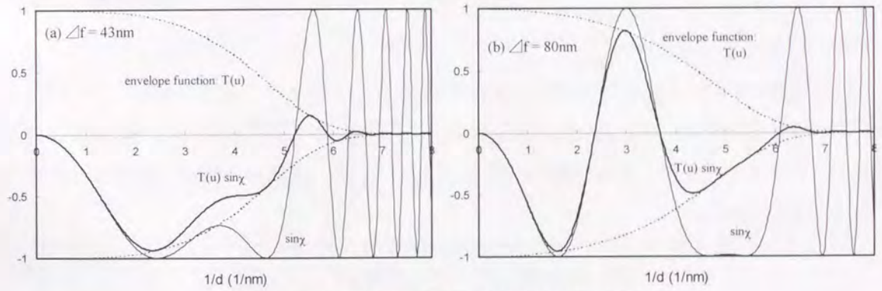


図2-3 Envelope 関数を考慮した実効位相伝達関数。
(a)⊿f = 43nm、(b)⊿f = 80nm アンダーフォーカス。

2.2.1.2. 高分解能電子顕微鏡像シミュレーション

電子顕微鏡の試料厚さが数ｎｍ以上になれば多重散乱が生じ始め、散乱波の位相が厚さとともに変化し、回折強度、像強度に影響を及ぼし、運動学的な取り扱い（１回散乱）の弱位相物体近似で計算した強度とは異なってくる。非晶質構造の様に周期性を持たない場合には、多重散乱を考慮した動力学的方法の中で、１層ずつ透過関数を変えることが容易であるマルチスライス法は簡便である。以下、本論文で使用したマルチスライス法[8]について説明する。また、高分解能透過電子顕微鏡像観察、解釈の解説書、文献として[9 - 17]をあげる。

•伝播関数、マルチスライス計算

物体を n 枚の薄い層（slice）に分割し、各 slice 中で電子が伝播するとき（図2-4）、slice が十分薄く、かつ散乱角が十分に小さければ、この経路上のポテンシャル V により位相のみが変化し、その変化を z 方向の関数として表すことができる。その位相変化を与えるポテンシャルは、ひとつの slice 内（厚さΔz）の全ポテンシャルを電子線方向に沿って投影したポテンシャル $V_p(x,y,z)=V(x,y)$であり、その位相変化は、先に述べた透過関数 $q_j(x,y)$によって表される。また、$p_j(x,y)$は伝播関数とよばれ電子波の散乱による光路の増分に対応して位相が変わることを表す関数である。ここではスライス中のポテンシャルをスライス上面に投影することにする。

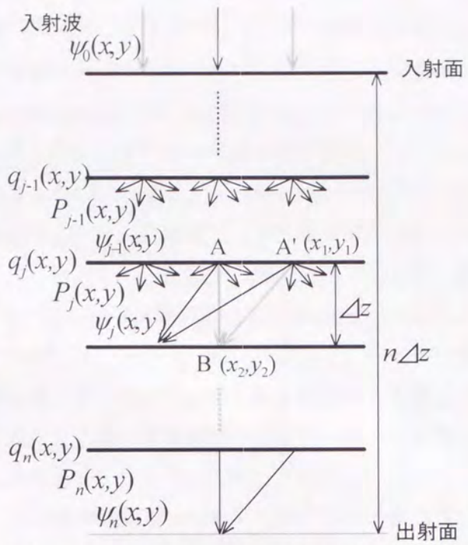


図2-4 マルチスライス法による波の伝播

今、j 番目のスライス上の点 B(x_2,y_2) に注目する。この点に入射する波は、1つ上の j-1 番目のスライスからの B(x_2,y_2) 点に向かうすべての散乱波（各散乱点からの球面波）の合成であり、により j-1 スライスの座標の代表を A(x_1y_1) とし、簡単のために x 成分のみを考えると次式で表現される。

$$\psi(x_2) = -iK\int_{x_1}\frac{e^{2\pi iK|x_2-x_1|}}{|x_2-x_1|}\psi(x_1)dx_1 \tag{2-7}$$

$$A'B = (AB^2 + AA'^2)^{1/2} = \left\{\Delta z^2 + (x_2-x_1)^2\right\}^{1/2} = \Delta z\left\{1+\frac{(x_2-x_1)^2}{\Delta z^2}\right\}^{1/2} \tag{2-8}$$

近軸近似より　$(x_2-x_1) << \Delta z$　　$\because A'B = \Delta z + (x_2-x_1)^2/2\Delta z = |x_2-x_1|$

$$1/\Delta z = 1/|x_2-x_1|$$

(2-8) 式で第2項が1項に対して無視できない場合の回折を Fresnel 回折と呼ぶ。
従って、B 点に到達する波は、

$$\begin{aligned}\psi_j(x_2) &= -\frac{iK}{\Delta z}e^{2\pi iK\Delta z}\int_{x1}[q_j(x_1)\psi_{j-1}(x_1)]P_j(x_2-x_1)dx_1 \\ &= -\frac{iK}{\Delta z}e^{2\pi iK\Delta z}[q_j(x_2)\psi_{j-1}(x_2)]*P_j(x_2)\end{aligned} \tag{2-9}$$

となる。但し、ここで　$P_j(x_2-x_1) = e^{\frac{\pi iK(x_2-x_1)^2}{\Delta z}}$　(2-10)

を伝播関数(propagation function)と呼ぶ。（$\frac{iK}{\Delta z}e^{2\pi iK\Delta z}$ の項を含めて呼ぶこともある。）

すなわち、電子波 $\Psi_{j-1}(xy)$が厚さΔz の slice に入射し、伝播した後の波 $\Psi_j(xy)$は、

$$\psi_j(xy) = [q_j(xy)\,\psi_{j-1}(xy)]*P_j(xy) \quad (j=1,2,\cdots,n) \tag{2-11}$$

と表すことができる。これがマルチスライス法の基本式となる。
したがって、n 枚の原子面からなる厚さ z（$=n\Delta z$）の平板結晶から出射される波 $\Psi_n(xy)$は、

$$\psi_n(xy) = \left(q_n(xy)\cdots\left[\left(q_2(xy)\left[\left(q_1(xy)\psi_0(xy)\right)*P_1(xy)\right]\right)*P_2(xy)\right]\cdots\right)*P_n(xy) \tag{2-12}$$

となる。次に、後焦平面での振幅を求めるが,このとき、実際の計算では、演算速度を速めるため実空間と逆空間の計算を交互に行うことによりコンボリューションを避け、以下の計算を FFT（高速フーリエ変換）により行う。

（2つの関数 G と R のコンボリューションはフーリエ変換に対し次式が成り立つ）

$$\text{参考；}\mathscr{F}[G*R] = \mathscr{F}[G]\mathscr{F}[R] \tag{2-13}$$

$$\Psi_n(hk) = \mathscr{F}\left[q_n(xy)\mathscr{F}^{-1}\left(\cdots\mathscr{F}\left[q_2(xy)\mathscr{F}^{-1}\left(\mathscr{F}\left[q_1(xy)\mathscr{F}^{-1}\left(\Psi_0(hk)\right)\right]p_1(hk)\right)\right]p_2(hk)\cdots\right)\right]p_n(hk) \tag{2-14}$$

ここで、$p_j(hk)$ は実空間での伝播関数のフーリエ変換で

$$p_j(hk) = -\frac{iK}{\Delta z}\int e^{-i\pi K\frac{(x^2+y^2)}{\Delta z}}e^{-2\pi i(hx+ky)}dxdy \text{ であり、} a^2 = \frac{\pi K}{\Delta z}、\int_{-\infty}^{\infty}e^{-iX^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{2}}(1-i)$$

などを用いると　$p_j(hk) = e^{2\pi i\zeta(hk)\Delta z}$　(2-15)

ここで　$\zeta(hk) = \frac{\lambda}{2}(h^2+k^2)$　(2-16)

は、Dynamical Theory の用語では励起誤差(excitation error)と呼ばれる量である。対称入射条件下では、

$$h^2+k^2 = (1/d_{hk0})^2 \tag{2-17}$$

また、非対称入射下では、

$$\zeta(hk) = \frac{\lambda}{2}\frac{1}{d_{hk0}}\left(\frac{1}{d_{hk0}}-\frac{1}{d_{h'k'0}}\right) \tag{2-18}$$

となる。但し、このときは $h'k'0$ 反射が励起される。

さらに、実効位相コントラスト伝達関数（$E_{bc}(hk)$、$E_c(hk)$、$A(hk)$を含んだ）$T_{eff}(hk)$を乗じてフーリエ変換すれば像空間での振幅、強度が求められる。

$$\begin{aligned}\psi(\overline{xy}) &= \mathscr{F}\left[\Psi_n(hk)T_{eff}(hk)\right] \\ &= \sum_h\sum_k\Psi_n(hk)T_{eff}(hk)e^{2\pi i(hx+ky)}\end{aligned} \tag{2-19}$$

$$I(\overline{xy}) = \psi(\overline{xy})\psi^*(\overline{xy}) = |\psi(\overline{xy})|^2 \tag{2-20}$$

•マルチスライス計算フローチャート

以上に示した計算手順で実際に計算機シミュレーションを行う。フローチャートを図2-5に示す。

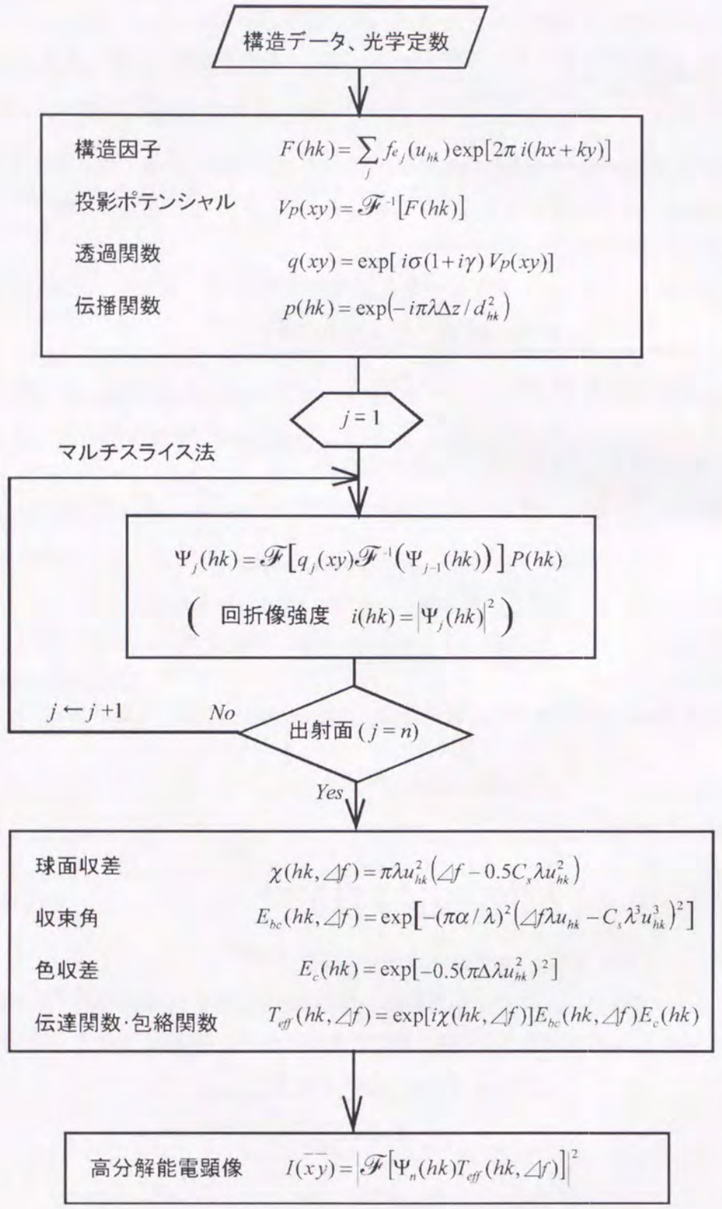


図2-5　マルチスライス法による高分解能像計算のフローチャート

2.2.1.3. 非晶質合金構造モデルのの計算機シミュレーション

非晶質固体及び非晶質合金構造モデルの作成は、このようなランダム構造を理解する上で非常に重要な手法である。計算機を使用する前には Bernal ら[18]によって行われた剛体球による手作業によるモデル作成が有名である。その後、計算機とシミュレーション手法の発展に伴い、図2-6に示すように研究手法は移り変わってきている。初期の 1970 年代に行われた研究は静的な構造モデル作成で、剛体球を仮定した Dense Random Packing（DRP）モデル[19]の作成や、少し遅れて開始された L-J ポテンシャル[20]、Morse ポテンシャル[21]などのソフトコアポテンシャルを使いポテンシャルエネルギーが最小になるような静的構造緩和の方法によるモデル計算で、実験で得られた動径分布関数との比較検討が行われた。1980 年代になると、モンテカルロ（Monte-Carlo : MC）法[22]、分子動力学（Molecular Dynamics : MD）法[23]による研究報告が増加している。MC 法は適当な原子間相互作用を仮定して、与えられた圧力・温度条件での平衡状態を計算する方法であり、非晶質構造の温度依存性、圧力依存性などが報告されている。MD 法は、各原子に対するニュートン方程式を時間積分することによって動的な構造変化が追跡可能であるため、準安定であるランダム構造の計算に適しており、実験では得ることが困難な原子レベルでの動的な構造情報や拡散挙動などの貴重な情報を得ることが可能である。しかしながら、計算可能な時間がピコ秒のオーダーであることが短所である。また、MC 法、MD 法とも仮定した原子間相互作用に大きく依存するので、その点は注意が必要である。現実に以上の各シミュレーション手法では、作成したモデルから動径分布関数や、回折強度を算出し、実験値との比較を行うことによりモデルの良否を判断するが、逆のアプローチとして、実験値とシミュレーションで得られた値との差が最小になるように、確率過程で原子配置を決定するリバースモンテカルロ(Reverse Monte-Carlo : RMC)法[24]が提案され、それまでの MC シミュレーションに代わり、近年、報告数が増加している。RMC 法は、局所的な異方性を持つような構造や、相分離構造などへの適用には注意が必要であるが、原子間相互作用には依存しないので、精密測定された実験値との比較により、構造モデルを作成するには有効な方法である。また、非晶質合金と同じ原子種と組成を持つ対応結晶を選び、構成原子に適当な変位を与えて、実験での RDF 解析結果を再現するような構造を電算機で作り出す方法が考えられている[25,26]。この方法で得られるモデルは quasi-crystal(擬結晶) model、paracrystal model、disordered crystal model などと呼ばれる。

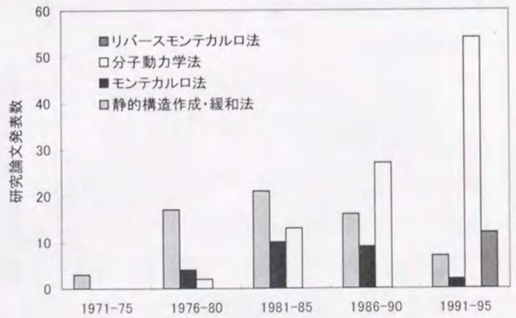


図2-6 アモルファス固体及びアモルファス合金構造シミュレーションに関する研究論文発表数の推移

2.2.2. 問題点

2.1 章で述べたような、HREM 像観察によって、非晶質合金中の MRO 構造の存在が明らかになってきた。Anazawa らはデフォーカス法によって決められる最適条件で撮影を行うとともに、非晶質合金の構造モデルを作成し、マルチスライス法により計算された像と比較を行うことにより、デフォーカス法の有効性を示した[27]。しかしながら、DRP 構造の像と MRO 像の差異、MRO 領域の体積分率、サイズ、重なりの効果などは十分には検討されていない。そこで本研究では、種々の構造モデルを作成し MRO 構造と HREM 像の関係について調べ、最適な観察条件の検討を行った。

2.2.3. 非晶質構造の多様性と結像に関する検討

2.2.3.1. 構造モデル

非晶質合金の局所構造の電子顕微鏡、電子回折法による詳細な解析を行うには、構造モデルの HRTEM 像、電子回折強度計算を行い、実験との比較を行わなければならない。ここでは、a-$Pd_{82}Si_{18}$ 合金のモデルとして、(1)局所規則領域を含まない場合にアーティファクトとしての規則的な格子縞が観察されるかどうかを確認するための稠密無秩序充填（Dense Random Packing: DRP）構造のモデル、(2)中範囲規則領域に相当する領域が与える HREM 像、回折像への影響を調べるために、fcc クラスターを仮定し、その体積分率を 20、40%にした場合の構造モデルなどを作成した。

fcc-MRO 領域を含んだ構造モデルを作成する場合、単純な２体ポテンシャルによる分子動力学(MD)計算では、DRP 構造の作成は容易であるが、実際に観察されているようなα相構造のクラスターを含む構造を作り出すことは困難である。そこで、非晶質合金構造中にランダム方位のクラスター領域を容易に作り出すために、静的なエネルギー緩和により歪んだ fcc-クラスターを作成し、適当な体積分率で DRP 構造の一部をこれらクラスターと置換、再緩和する方法を用いた。

•ＤＲＰ構造モデル

基本となる DRP 構造モデルとしては、合計 5000 原子からなる $Pd_{82}Si_{18}$ 組成のものを作成した。周期境界条件のもと圧力・温度一定[28,29]の分子動力学法により、温度調整を行い融点以上の高温で保持し液体状態にした後 10^{13}K/s の冷却速度で急冷シミュレーションを行い、冷却の過程で a-$Pd_{82}Si_{18}$ 合金の密度 10.0g/cm^3 にほぼ等しい体積になった時点（4.2 x 4.2 x 4.2 nm^3）でシミュレーションを終了し非晶質構造モデルとした。原子間相互作用ははL-J ポテンシャルで Duboi らによって与えられたパラメータ[30]を基に融点が再現されるように修正し使用した。

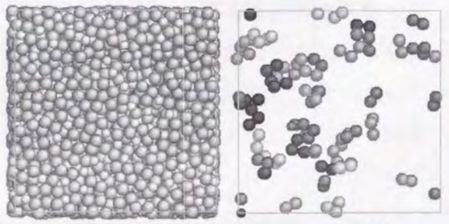


図2-7 MD シミュレーションによって得られたアモルファス $Pd_{82}Si_{18}$ (a)モデルの側面図、大きい球が Pd 原子、小さい球が Si 原子 (b)クラスター解析結果。同一色の原子は同じクラスターに属する

図2-7(a)に作成した非晶質 DRP モデルを示す。図2-7(b)はこのモデルおいて、hcp、fcc 構造中で頻繁に見つかるボロノイ多面体が見出されたため、hcp、fcc 原子配置のボロノイ多面体の中心に位置する原子のみを抽出し、クラスター解析（第１隣接距離に位置する原子を同一の集団=クラスターと見なす解析）[31]を行った結果を示す。２、３原子からなるクラスターは存在するが、それ以上わたって連携した領域は存在せず、作成された非晶質構造は DRP 構造となっていることが確認された。

•ＭＲＯ構造モデル

Anazawa らによる a-$Pd_{82}Si_{18}$ 合金の HREM 観察の結果では、しばしば 1～2nm の交差格子縞領域が観察されているので、直径数 nm の fcc クラスター（MRO に相当）が膜中に存在しているものと思われる。この HREM 像と対応するモデルを作成するために、Si を侵入型(9at%)および置換型(9at%)原子として含む直径 2nm の fcc-$Pd_{82}Si_{18}$ 原子クラスターを DRP モデル中に埋め込み、構造モデルを作成した。作成の手順としては直径 2nm の fcc-Pd クラスターを作成し、Pd 原子をランダムに選択し Si 原子との置換を行い、また fcc-Pd の８面体サイトの中心をランダムに選択し Si 原子を挿入しクラスター全体で設定の組成になるようにした。作成されたモデルは大きな歪みを持っているために分子動力学法ではシミュレーションができないので、系のポテンシャルエネルギーが最小になるように原子を繰り返し変位させる静的な構造緩和シミュレーションを実施した。作成された fcc－$Pd_{82}Si_{18}$ クラスターを図2-8(a)に示す。

このようにして作成された fcc クラスターをランダムな方位で DRP 構造モデル中に埋め込む。原子の重なりが生じた部分では、DRP 構造モデルの原子を摘出しすることによって、原子集団の置き換えを行い、体積分率 20、40%で fcc 構造が埋め込まれている中範囲（MRO）構造モデルを作成した。図2-8(b)は作成した MRO 構造モデルの断

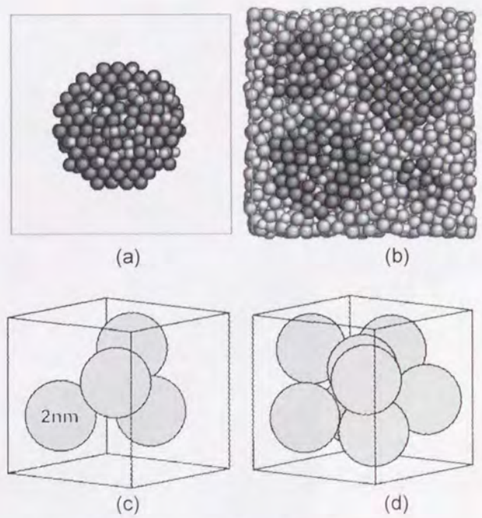


図2-8 アモルファス $Pd_{82}Si_{18}$ の MRO モデル
(a) fcc－$Pd_{82}Si_{18}$ クラスター (b) MRO モデルの断面図 (c) fcc クラスターを埋め込む領域（20vol%） (d) fcc クラスターを埋め込む領域（40vol%）

面図である。濃い色の部分が fcc 構造になっている。

2.2.3.2. 計算条件

実際にはまず構造パラメータ、原子散乱因子用のパラメータを用意する。また、計算に先立ち、位相物体近似が成り立つスライス厚さと計算に必要十分な散乱波の数を決める必要がある。

•スライス厚さの影響

1スライスの厚さΔt が厚くなると位相物体近似が成立しないので、近似が成立する範囲を確認する必要がある。図2-9にΔt と焦点はずれ量Δf をアンダーフォーカス側に変えて像計算を行った結果を示す。確認のために使用したモデルは、fcc-Pd クラスターの<110>及び<100>晶帯軸が入射電子線方向に一致するように fcc-Pd クラスターの方位を調節し埋め込んだ。構造モデルの厚さは 4.2nm である。Δt=4.2nm と 0.84nm で得られた像は、特にΔf=70nm の場合に差異が認められたが、Δt=0.84nm と 0.42nm では、いずれのフォーカス条件においてもほとんど違いが認められず、従って、本構造においては 0.84nm 以下のΔt において位相物体近似が成立していることが確認できる。よって以下の計算では1層の厚さを 0.84nm とした。なお、試料が厚くなり透過波の振幅に対して散乱波の振幅が大きくなる場合や、散乱波間の散乱角

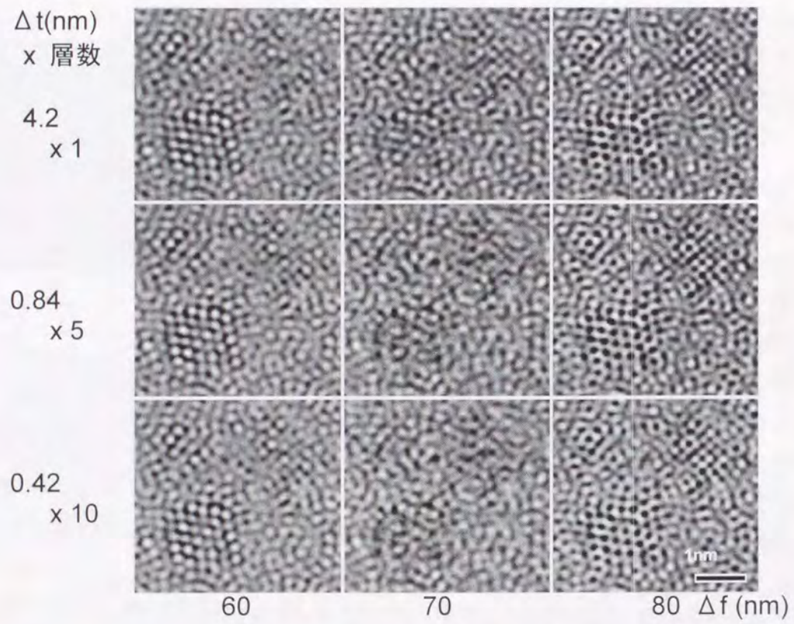


図2-9　HREM 像へのスライス厚さの影響

が近接（逆格子点が接近）している場合には、電子波同士の干渉に関するより高い近似の結像理論[32]を用いる必要がある。この時の散乱波間の干渉度を表す関数として、相互透過係数(Transmission cross coefficient)が用いられる[10,32]。本計算では、当研究に用いた電子顕微鏡が高干渉電子源を有さないことを考慮し、上述の高い近似の計算は行っていない。

•散乱波数の影響

次に計算に用いる散乱波の数（実空間でのサンプリング数）は多くするほど正確な計算が可能となるが、計算時間の増大、使用メモリの増加などの問題があり必要最小限にするのが望ましい。この散乱波の数を決定するために、波の数を変えて像計算を行った結果を図2-10に示す。計算はスライス厚さの確認で用いたものと同じモデルで行った。像のサイズは 4.2nm x 4.2nm でフォーカス条件は fcc-Pd クラスターの<110>及び<100>ビーム入射の場合に格子縞が共にコントラストが強く確認できる条件であるΔf=80nm(アンダーフォーカス)を選択した。(a)に示すように波の数が、64x64、128x128、256x256 の場合について計算し、それぞれの波の数によって得られた像を(b)、(c)、(d)に示す。(b)の 64x64 と(c)の 128x128 と比較すると明らかに 64x64 の像では実空間での分解能が不足していることがわかる。(c)の 128x128 と(d)の 256x256 の像を比べるとその差異はほとんど認められないが、以下の計算では散乱波の数（実空間でのサンプリング数）を 256x256 として計算を行った。

ただし、以上のスライス厚さ、散乱波の数の検討は HREM 像に対して行ったもので、回折強度の評価を厳密に行う場合には、スライス厚さを厚くすると誤差が非常に大きくなるので、可能な限り薄くした方がよい。また散乱波の散乱角については、構造に依存するが還元干渉関数の振幅がなくなるまで計算すれば十分である。

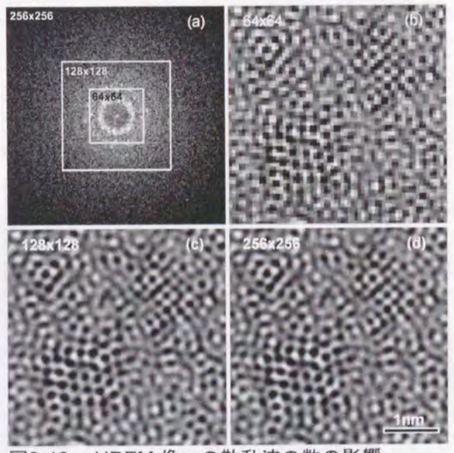


図2-10　HREM 像への散乱波の数の影響
(a) 電子回折パターン上での選択範囲 (b) 64x64 で計算された像 (c) 128x128 (d) 256x256

2.2.3.3. 計算結果及び考察

α相構造クラスターの結像に関するサイズ効果、重なりの効果、クラスターが試料入射面近傍にある場合と出射面近傍にある場合の HREM 像に与える効果（トップ－ボトム効果）、方位の効果、体積分率の効果などについて調べた結果を以下に示す。光学パラメータは JEM-2010（200kV、LaB6 フィラメント）を想定し、Cs=0.5mm、エネルギー幅(⊿)=7.5nm、ビーム開き角(β)=0.5mrad を用いた。

•サイズ効果

図2-11はｉに示すような異なるサイズ、方位のfccクラスターを含む構造モデルのスルーフォーカス像（a～h）である。各デフォーカス値を右下に示す。モデルの縦x横x厚さは4.2x4.2x3.3nmである。[110]に配向したクラスターの{111}面に対して最適なデフォーカスは40nm、60nm、80nm、100nm近傍であり、これらの条件下で2.0nmと1.5nmのクラスターからの格子縞が明瞭に観察されるが、1nmのクラスター（27原子）による格子縞は、この様な薄い場合でも確認できない。この点は、像観察上、注意すべき点である。

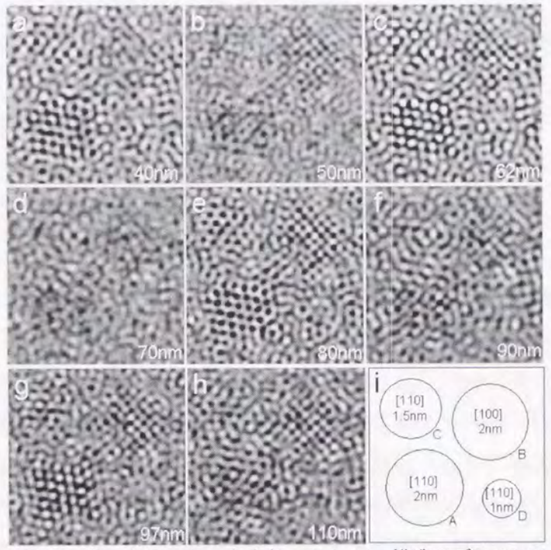


図2-11　fcc クラスターを含む a-$Pd_{82}Si_{18}$ 構造モデルのスルーフォーカス HREM 像（200kV,Cs=0.5mm）

•重なり効果

結晶性クラスターがビーム進行方向に沿って重なって存在する場合の計算結果について図2-12に示す。モデルのサイズは4.2 nm x4.2 nm x4.2nmである。異なる方位に配向したクラスターを重ねて埋め込んだ場合、クラスターCの格子縞が最も明瞭に観察され、次いでA、Bの順に不鮮明になっていき、Dによる縞は確認できなかった。クラスターが重なっている場合においてもデフォーカス条件を選択することによって面間隔の狭い{200}面なども観察可能であることがわかる（図2-12(b)）。また、高指数方位に配向したクラスターが低指数方位クラスターと重なった場合、前者はほとんど結像に関与しないことがわかった。

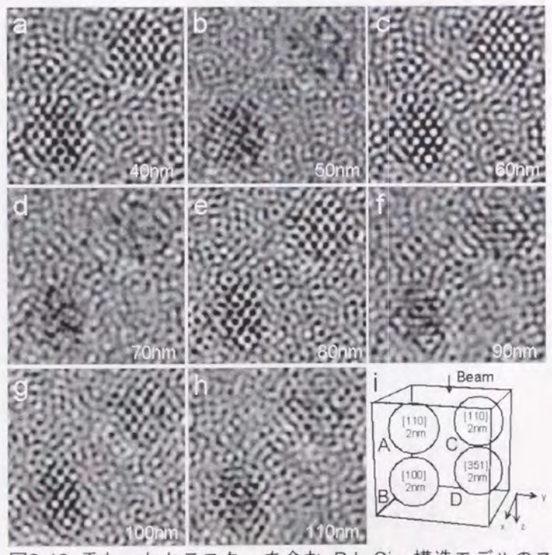


図2-12 重なったクラスターを含む $Pd_{82}Si_{18}$ 構造モデルのスルーフォーカス HREM 像（200kV,Cs=0.5mm）

• Top Bottom 効果

クラスターの位置による像への影響を調べるため、膜厚が8.4nmのモデルを作成し、その上面又は下面近傍に直径2nmのクラスターを置いて像計算を行った結果を図2-13に示す。下面近くにある場合において格子縞領域が高コントラストで観察された。また、クラスター格子の最適結像条件のデフォーカス量がクラスターの位置の違いに対応してシフトすることが見出された。

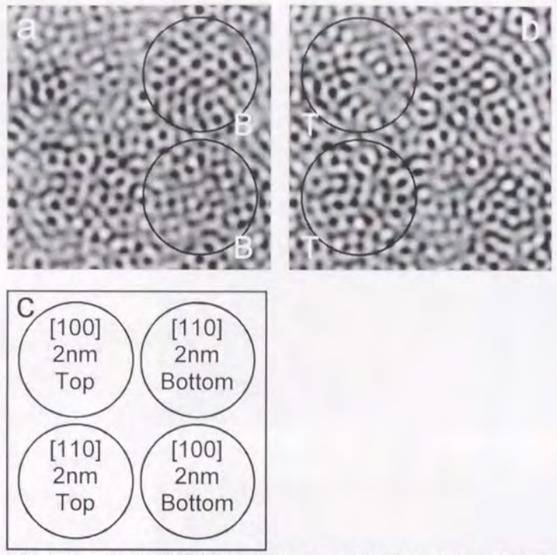


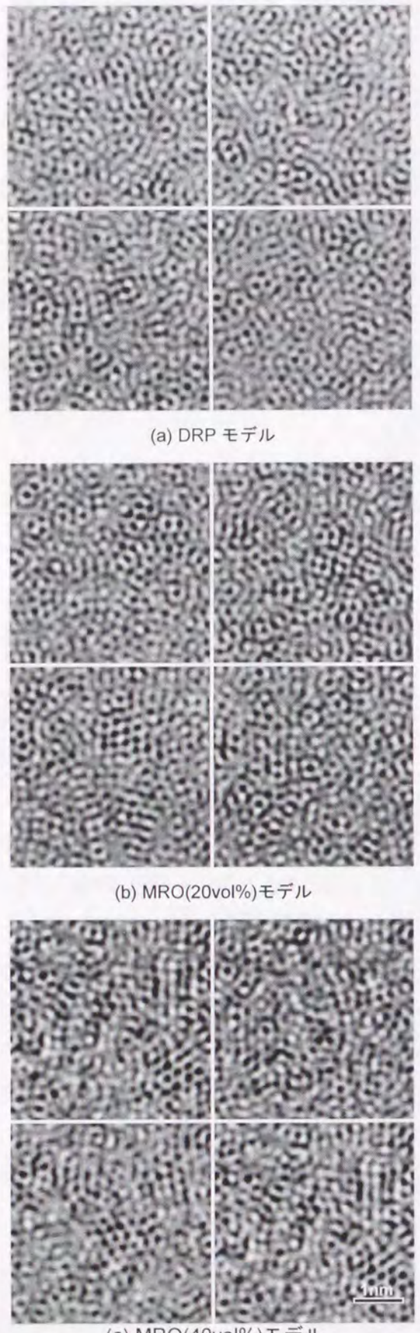
図2-13 [110],[100]晶帯軸入射の fcc-MRO クラスターを表面及び出射面近傍に含む(c) $Pd_{82}Si_{18}$ 構造モデル(size: 4.2x4.2x8.4nm)の HREM 像(a) Δf=80nm, (b) Δf=86nm (200kV,Cs=0.5mm)

•クラスターの体積分率と HREM 像及び回折強度

fccクラスターの体積分率を見積もるために、HREM 像及び回折強度の計算を行った。

MRO（20%、40%）構造モデルは、4.2nm x 4.2nm x 4.2nm サイズのセル中に各4個および8個の2nm径のfcc-Pd（Si）クラスターをランダム方位で選択してDRP構造中に挿入して作成した。次いで、類似のこの様な構造を2つ重ねて、Total の試料厚さは8.4nmとし、構造モデルとした。DRP構造モデルも同様の原子のモデルを作成した。各モデルにおいてHREM 像計算を行った結果を図2-14に示す。(a)の DRP モデルの場合には、実際の HREM 像で見られるような1nmを越えるような格子縞領域は観察されず、ランダム構造だけでは格子縞の像は作り得ないことがわかった。よって、a-Pd-Si 合金などで実際に見出されている1～2nmに広がる格子縞領域はα相構造クラスター(MRO)に起因すると考えられる。(b)の体積分率20%のMROモデルでは、所々に1nmを越える範囲に渡り明瞭な格子縞領域が観察された。また、(c)の40%になると格子縞領域の観察頻度が若干増加することが確認された。しかしながら、HREM 像からだけでは、20%と40%の構造モデルどちらが実際の像に対応する構造なのかの判断は困難であるため、電子回折パターンの比較を行った。

これらのモデルから計算された電子回折パターンを図2-15に示す。DRP 構造中で規則化領域が増加するに従い第2ハローリングの幅が広がる傾向が確認された。図2-16は図2-15で示した電子回折像の強度プロファイルと、スパッタ法により作製された $Pd_{82}Si_{18}$ 薄膜から IP によ

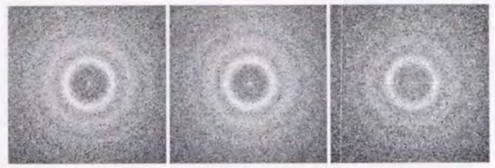


(a) DRP モデル

(b) MRO(20vol%)モデル

(c) MRO(40vol%)モデル

図2-14 DRP、MRO モデルより計算された HREM 像（Δf=80nm、膜厚 8.4nm）



(a) DRP モデル　(b) MRO(20%)モデル　(c) MRO(40%)モデル

図2-15 DRP、MRO モデルより計算された回折パターン（膜厚 8.4nm）

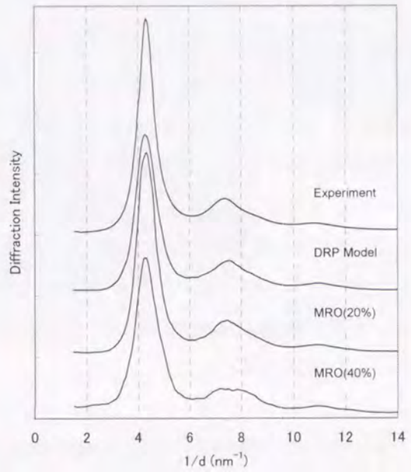


図2-16 IP によって測定された $Pd_{82}Si_{18}$ アモルファス合金薄膜の回折強度と各モデルから得られた計算値の比較

って測定された電子回折強度からダイレクトビームのバックグラウンドを差し引いたプロファイルを示した。MRO(40vol%)モデルの場合、第１ハローピークの強度の減少、第１、第２ハローピークの幅が広がり、第２ハローの分裂が観察されており、実験プロファイルとは大きく異なっていることがわかる。DRP モデルにおいては第１ハローピークの強度が低く、MRO モデルよりもブロードになり、第２ハローピーク位置の高散乱角側への僅かなシフトが確認された。MRO(20vol%)モデルでは、第１・２ハローピークの強度、形状ともに実験プロファイルとよい一致を示していた。以上の計算結果から、スパッタ法により作製された

$Pd_{82}Si_{18}$ 薄膜の構造モデルとして、体積分率 20%程度の fcc クラスターを含む構造モデルが妥当であると考えられる。これはX線・中性子線小角散乱実験[33,34]やメスバウワー分光等の結果から提案されている、化合物組成に近い構造と平衡相の純物質相（多くの場合α相）構造から成る“Microphase Separation”モデル[35]に対応する可能性がある。このモデルについては第３章で RMC 計算により更に詳細な検討を行う。

2.3. 電子回折強度解析

高速電子回折では、その短い波長により、非晶質合金の構造情報を得るのに十分な大きさの散乱ベクトルに至るまでの強度分布が得られ、X 線回折などで問題となる打ち切り効果の影響を受けない。また、入射ビームを絞ることによって、局所領域の回折情報を得ることも出来る利点がある。しかしながら、電子回折強度に含まれる非弾性散乱強度は電子線による定量的な強度解析を阻害する大きな要因であった。Matsushita らは、PEELS による非弾性散乱強度の見積もりや、弾性散乱電子のみを選択できるポストコラムタイプのエネルギーフィルター(GIF)を使用し、また、記録媒体としてダイナミックレンジが非常に大きく、入射電子強度に対して、感度・線形性に優れた記録特性を持つ IP を用いることにより、非晶質物質の電子回折においても定量的な動径分布解析が可能であることを示した。

ここでは電子回折強度解析手法の概略について延べ、その精度を高めるための手法などについて解説する。また、もう一つの阻害要因である多重散乱の影響について、モデルの作成と回折強度計算から見積もりを行った結果について述べる。さらに、今後ますます重要になると思われるナノ領域の電子回折強度解析の可能性についても検討を行った。

2.3.1. 従来の電子線動径分布解析法

2.3.1.1. 電子回折精密強度測定

メージングプレート(IP)[36]は 10^{-14} から 10^{-9}C/cm^2 という幅広い範囲の電子ドーズ量に対して検出信号強度が直線性を示す。これにより、十分高い散乱角まで電子回折強度の定量的な測定が可能となっている。散乱ベクトル $Q=4\pi\sin\theta/\lambda=250\mathrm{nm}^{-1}$ 程度までの測定が十分可能であり、回折実験で問題となる打ち切り効果の影響を極力避けることができる。

2.3.1.2. 非弾性散乱強度の除去

電子エネルギー損失スペクトル（EELS）における（弾性散乱強度 I_0／全散乱強度 I_T）比の散乱角依存性の利用や、インコラム（Ω型）またはポストコラム（GIF）タイプのエネルギーフィルターを用いることにより、弾性散乱波のみによる回折強度の解析が可能になった。

特にインコラム型は高散乱角まで回折強度測定が可能なため、構造解析には非常に有効である。エネルギーフィルターによって非弾性散乱波を除去するにはゼロロス電子のみが透過するようにフィルターを入れることになるが、フィルターの幅が大きすぎるとプラズモンの影響を受けることになる。逆に小さすぎると強度の減少と、フィルターの収差による情報の欠落が起きるので注意が必要である。本論文のΩ型エネルギーフィルターによる実験では10～20eVのスリットで実験を行っている。図2-17に a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金薄膜を試料とし、Ω型エネルギーフィルターを有する200kV TEMにより、得られたSAED強度プロファイルならびに、弾性散乱波強度プロファイルを示す。第1ハロー強度ピークより低散乱角側で大きな非弾性散乱の寄与が確認できる。

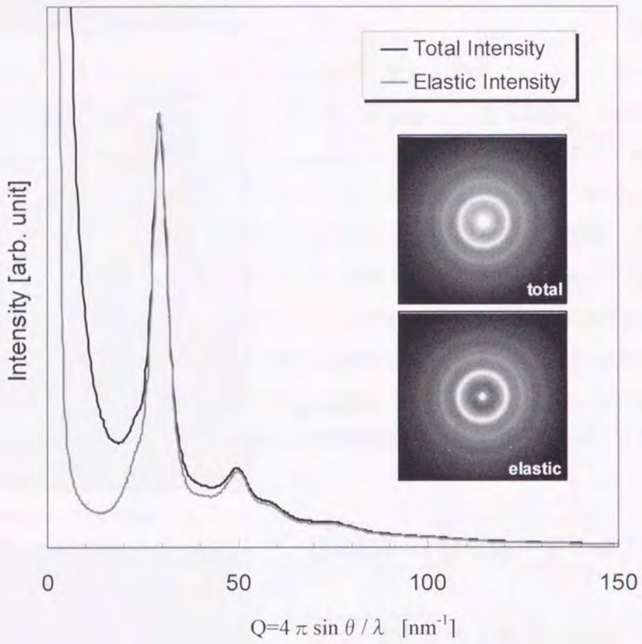


図2-17 a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金薄膜の全散乱強度と弾性散乱強度
(200kV, Ω filter)

2.3.1.3. 干渉関数と動径分布関数

このように測定された回折強度から、干渉関数、動径分布関数を決定する上で、散乱強度曲線の基準線の正確な決定もまた大変重要である。基準線が正しければ干渉関数のフーリエ変換によって求められる還元動径分布関数の r ～0近傍での直線性が良いことを根拠に、逆に基準線を引き直す操作を直線性が良くなるまで繰り返し行い、基準線を正確に決定できる。精度の高い電子線強度解析を行うには、多重散乱の影響が少ない薄膜から十分高散乱角側まで弾性散乱強度を精密測定し、適切な基準線を決定することが重要である。

以下に、IPによって測定された回折強度データから動径分布関数を求めるまでの解析手順を示す。IP上の座標(x,y)に記録された情報は、IPリーダー（Fuji FDL-5000）によって14bit（0～16383）のデータ $D(x,y)$として読み出され、次式により強度 $I(x,y)$に変換される。

$$I(x,y)=10^{\frac{D(x,y)-8191}{4096}} \tag{2-21}$$

次に、回折強度 $I(x,y)$を以下の式を用いて、IP上におけるダイレクトスポットからの距離 r を求め、各 r 点の強度につき平均化処理を行い r の関数$\langle I(r)\rangle$に変換する。

$$r=\sqrt{(x-x_0)^2+(y-y_0)^2} \tag{2-22}$$

ここで(x_0,y_0)はダイレクトスポットの座標である。また、逆空間における距離を $1/d$、電子線の波長を λ（加速電圧200kVでは0.0025079 nm）、散乱角を θ、カメラ長を L とすると、これらは r と(2-23)式、(2-24)式のような関係にあり、これらより散乱ベクトル Q を求め、$\langle I(r)\rangle$を $I(Q)$に変換することが出来る。

$$dr\left\{1-\frac{3}{8}\left(\frac{r}{L}\right)^2\right\}=L\lambda \tag{2-23}$$

$$Q=\frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}=\frac{2\pi}{d} \tag{2-24}$$

カメラ長 L は、TEM試料の位置と対物レンズ電流値、カメラ長などが同一のもとで撮影された多結晶Au薄膜試料の回折リングによって校正を行った。（参考までに測定強度の散乱ベクトル範囲はバルク金属ガラスの $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金などの場合は $Q\leq160nm^{-1}$、共晶組成の2元系金属－非金属のa-Pd-Si、a-Fe-B合金では $250nm^{-1}$、そしてa-SiN_x では $300nm^{-1}$ 程度の範囲まで有意な情報を読み取ることが可能であった。）

このようにして決定された強度 $I(Q)$から次式によって干渉関数 $i(Q)$を求める。

$$i(Q)=\frac{I(Q)-N\langle f^2(Q)\rangle}{N\langle f(Q)\rangle^2} \tag{2-25}$$

ここで N は規格化定数、$f(Q)$は電子線に対する原子散乱因子、$\langle f(Q)\rangle^2$ は原子散乱因子の平均の2乗、$\langle f^2(Q)\rangle$は原子散乱因子の2乗の平均であり、それぞれ、m 元系の各元素の組成を C_i[at.%]、原子散乱因子を $f_i(Q)$ [37]とすると、次式で与えられる。

$$\langle f(Q)\rangle^2=\left[\sum_{i=1}^{m}C_i f_i(Q)\right]^2 \tag{2-26}$$

$$\langle f^2(Q)\rangle=\sum_{i=1}^{m}C_i f_i^2(Q) \tag{2-27}$$

得られた $i(Q)$に Q を乗じた還元干渉関数 $Qi(Q)$ (図2-18)を次式に従いFourier変換し、還元動径分布関数 $G(r)$ (図2-19)を求める。[38]

$$G(r)=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty Qi(Q)\sin(Qr)dQ \qquad (2\text{-}28)$$

また、２体分布関数 $g(r)$ (図2-20)は $G(r)$と次式の関係にある。

$$g(r)=\frac{G(r)}{4\pi r\rho_0}+1 \qquad (2\text{-}29)$$

ここで、ρ_0は平均数密度である。(2-28)式において、還元干渉関数を Fourier 変換する際、理想的には $0\leq Q\leq\infty$の範囲で積分する必要があるが、実際には有限の範囲しか強度を測定できない。そこで有意なデータの取れている範囲で積分を行い、Fourier 変換の打ち切り効果を軽減するために $Qi(Q)$に窓関数として

$$\frac{1}{1+\exp\left(\frac{Q-a}{b}\right)} \quad (\text{a,b：定数}) \qquad (2\text{-}30)$$

をかけて Fourier 変換を行う。また、動径分布関数は、

$$4\pi r^2\rho_0 g(r) \qquad (2\text{-}31)$$

で与えられ、図2-21に示した。

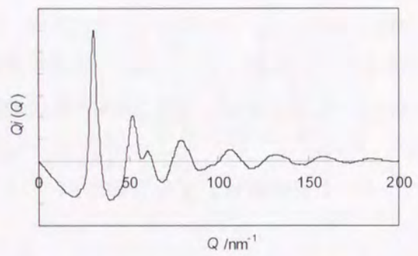


図2-18 還元干渉関数 $Qi(Q)$の例（a-$Fe_{90}Zr_7B_3$）

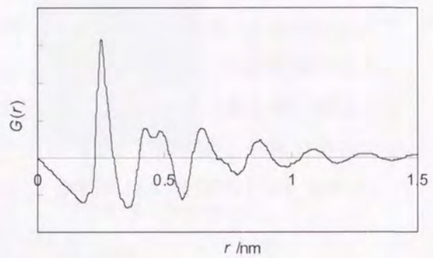


図2-19 還元動径分布関数 $G(r)$の例（a-$Fe_{90}Zr_7B_3$）

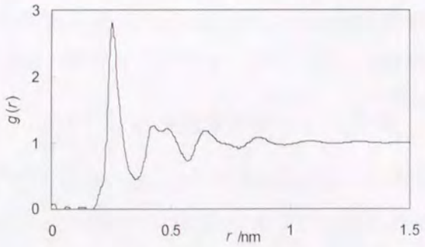


図2-20 ２体分布関数 $g(r)$の例（a-$Fe_{90}Zr_7B_3$）

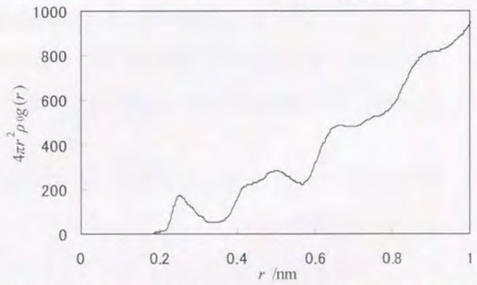


図2-21 動径分布関数 $4\pi r^2\rho_0 g(r)$の例（a-$Fe_{90}Zr_7B_3$）

2.3.2. 問題点と解析手法の開発

2.3.2.1. 動径分布解析法

実際に測定された強度 $I(Q)$には多重散乱などの影響があり、そのバックグラウンドは $\langle f^2(Q)\rangle$に完全には比例しない。そこで実際の手順としては、$N\langle f^2(Q)\rangle$の代わりに求められた $I(Q)$の中心を通るなめらかな線 $I_{BG}(Q)$（$I_{BG}(Q)$はバックグラウンドに相当する）をキュービックスプライン関数によって決定する。(図2-22)

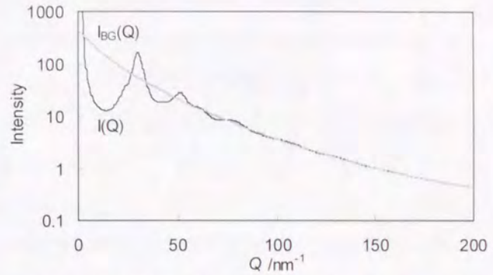


図2-22 回折強度プロファイル I(Q)及びバックグラウンド曲線 $I_{BG}(Q)$の例（a-$Fe_{90}Zr_7B_3$）

また、$\langle f^2(Q)\rangle$と$\langle f(Q)\rangle^2$の比を求めることにより、(2-25)式は以下の式に書き換える。

$$i(Q)=\frac{I(Q)-I_{BG}(Q)}{I_{BG}(Q)\dfrac{\langle f(Q)\rangle^2}{\langle f^2(Q)\rangle}} \qquad (2\text{-}32)$$

図2-23に示すように$\langle f(Q)\rangle^2/\langle f^2(Q)\rangle$が Qによらずほぼ一定で１にほぼ等しい場合、次式が得られる。

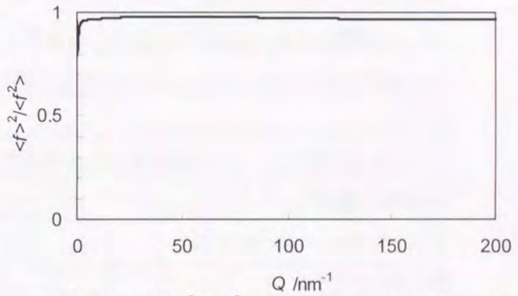


図2-23 $\langle f(Q)\rangle^2/\langle f^2(Q)\rangle$の散乱ベクトル Q 依存性の例（a-$Fe_{90}Zr_7B_3$）

$$i(Q)\cong\frac{I(Q)}{I_{BG}(Q)}-1 \qquad (2\text{-}33)$$

(2-29)式において、r が最小原子直径(d_m)より小さい領域では $g(r)=0(r\leqq d_m)$であり、

$$G(r)=-4\pi r\rho_0 \qquad (2\text{-}34)$$

となり、(2-29)式は $G(r)$が$-4\pi r\rho_0$の傾きをもつ直線であることを示している。しかしながら、バックグランド曲線が正しくないと $Qi(Q)$が不正確になり直線にならない。この領域の誤差が大きいと動径分布関数を正確に求めることができず、それから求められる配位数にも大きな誤差を含むことになる。よって、$g(r)=0$ のときの $G(r)$がより直線に近くなるような $Qi(Q)$を求めることが必要となる。

具体的には、図2-24に示すようにリップルが存在する $r\leqq d_m$ の領域の $G(r)$を直線に置き換え、この $G'(r)$を(2-35)式によりもう一度 Fourier 変換することにより、$Qi'(Q)$を求める(図2-25)。

$$Qi'(Q)=\int_0^\infty G'(r)\sin(Qr)dr \qquad (2\text{-}35)$$

この $Qi'(Q)$を得るため $I_{BG}(Q)$がスムーズな曲線でない場合、$Qi'(Q)$は最終的な $Qi(Q)$として

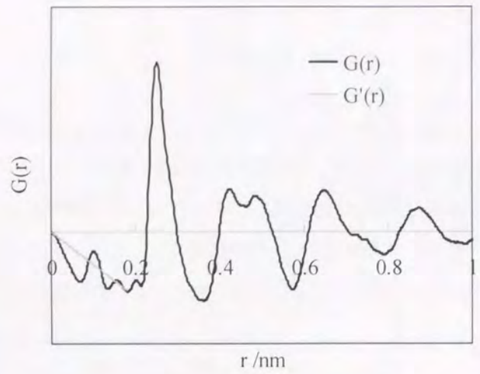


図2-24 還元動径分布関数 $G(r)$の補正（a-$Fe_{90}Zr_7B_3$）

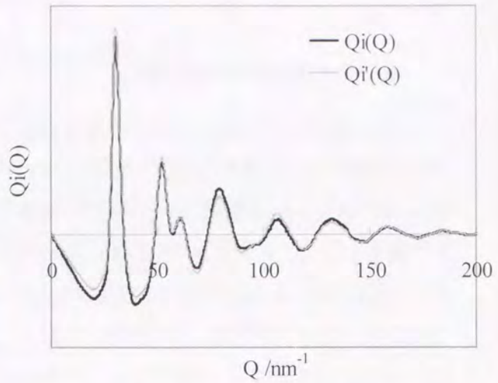


図2-25 還元干渉関数の補正（a-$Fe_{90}Zr_7B_3$）

は採用されないが、正しい $I_{BG}(Q)$を得るための指針となる、もともとの $Qi(Q)$が $Qi'(Q)$に近づくように $I_{BG}(Q)$を引き直し $G(r)$を求める。そして、$G(r)$の $r \leqq d_m$ の範囲が、リップルの無い-4 $\pi r \rho_0$ の傾きをもった直線に収束するまでこの操作を繰り返し行うことにより、精度の高い $g(r)$を求めることができる。以上の解析手順をフローチャートにしてまとめたものを図2-26に示す。

以上の手順によって回折強度から干渉関数、２体分布関数を求めることができる。これらの処理を効率よく行うために、Microsoft Excel を利用し回折強度プロファイルから動径分布関数を求めるまで１つのワークシート上で全ての計算ができるようなファイルを作成した。

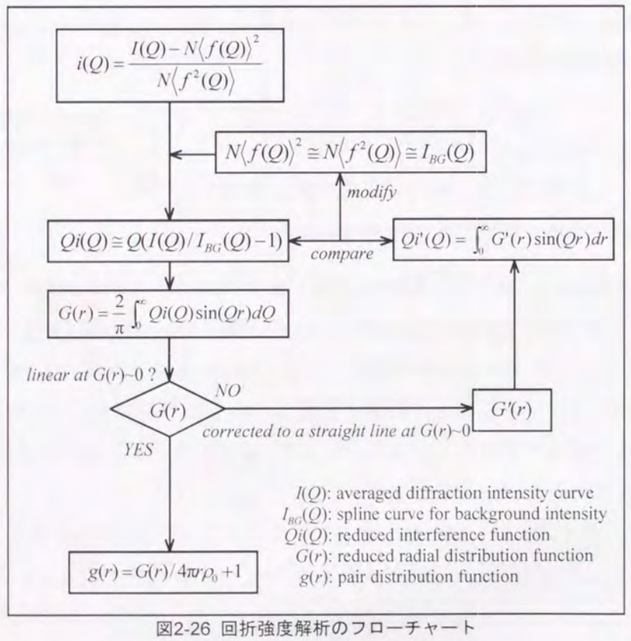


図2-26 回折強度解析のフローチャート

2.3.2.2. 多重散乱の考慮

電子線による構造解析を行うには、精密に強度を測定することと同時に、多重散乱を極力抑える必要がある。その多重散乱の寄与は原子散乱因子、ポテンシャル分布に依存するが、結晶の場合、一般に膜厚が数 nm 以上になると、膜厚増加と共に反射強度が周期的に変動し、回折強度、高分解能電子顕微鏡像に変化を引き起こす。非晶質構造の場合においても、精密な電子回折強度解析を行うには、多重散乱が試料厚さと共にどの程度強くなり、どの程度散乱強度に影響を及ぼすかについて検討しておく必要がある。

そこで、本研究では a-$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$、a-$Pd_{82}Si_{18}$、a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ の構造モデルを作成し、マルチスライス法による回折強度計算を行った。a-$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 構造モデルによる還元干渉関数－試料厚さの関係の計算機シミュレーション結果を図2-27に示す。約 10nm 程度の厚さまでは強度分布への多重散乱の影響は非常に少なく、運動学的強度分布に従った強度の散乱角依存性が見られた。また、a-$Pd_{82}Si_{18}$ 構造モデルと a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 構造モデルを用いた計算では、多重散乱の影響の目安として第１ハローと第２ハローピークとの強度比を調べた。その結果を図2-28に示す。その結果、試料厚さ約 10nm 以下では、その影響はほとんど無いことがわかった。

後の章で使用する a-Pd-Si 薄膜試料については膜厚モニターによって厚さ 10nm で成膜している。また、リボン試料から薄片化した a-$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$、a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 試料のエッジ近傍について、EELS 測定によって得られる非弾性散乱強度とゼロロス強度比から求めた推定膜厚は、およそ上記の範囲内であり多重散乱の影響は非常に少ないと考えられる。

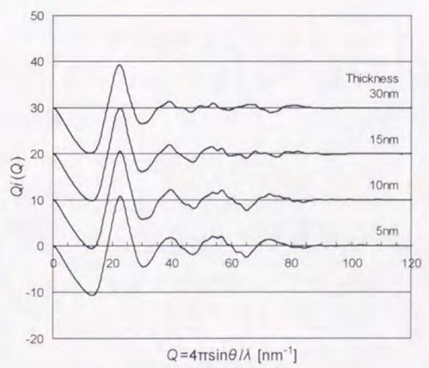


図2-27 マルチスライス法によって計算した a-$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金の還元干渉関数 $Qi(Q)$に対する厚さ影響

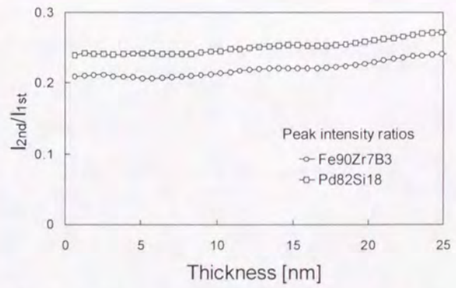


図2-28 マルチスライス法によって計算された a-$Pd_{82}Si_{18}$、a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 構造モデルの厚さによる第１ハローリング強度と第２ハローリング強度比の変化

2.4. ナノビーム電子線動径分布解析法と適用範囲

近年の機能性デバイスの開発において、微小領域の構造を調べることは非常に重要であり、新しい解析手法が必要とされてきている。電子顕微鏡関連では、電界放射型電子銃の利用により、ごく微小領域からの電子回折（ナノ電子回折）や元素分析（ナノ EDS）が可能となり局所構造の立場から材料評価がなされているが、定量的な構造解析については未だ行われていないのが現状である。

従来非晶質の構造解析には X 線、中性子線、電子線を用いた動径分布解析が用いられ、平均構造情報から非晶質構造を議論してきた。しかし上記の分野、例えば LSI に用いられる非晶質薄膜やナノ結晶軟磁性材料などでは、極微領域（~数十 nm）の構造が重要であり、従来の広い領域からの動径分布解析からは局所構造を議論することができない。そこで、ここではナノビーム電子回折（NBD）を用いたハロー回折強度解析（動径分布解析）手法について述べるとともに、LSI のキャパシタに用いられる a-SiN_x 薄膜について、動径分布解析を試み、この手法の可能性について考察を行った[39]。a-SiN_x 試料を用いた理由は、軽元素からなる試料のため、多重散乱の影響を考慮をしないですむこと、構造が安定しており、ナノビームに対して試料汚染が少なくこのような実験に適していることなどである。

2.4.1. 実験方法

試料は CVD 法により Si 基板上に蒸着された厚さ約 140 nm の SiN_x 薄膜を用いた。ディンプリングおよびイオン研磨法により断面 TEM 試料を作製し、加速電圧 200 kV の高分解能電子顕微鏡（JEM-2010）により、制限視野電子回折（SAED）およびナノビーム電子回折（NBD; ビーム径 3~25 nm、集束レンズ絞り直径 10 μm）を行った。この電子顕微鏡では、αセレクタをα1、α2、α3、・・・と選択することにより試料上へのビーム照射角を変えることが可能であるので、その影響についても実験を行った。本実験で使用した制限視野領域の大きさは約 110 nm ϕ である。非弾性散乱強度については EELS より散乱角ごとの弾性散乱強度／全散乱強度を求め補正を行った。NBD ではビームを極細束にしぼるので、ビームの convergence による回折効果を考慮しなければならない。そこで Wiener filter[40]を用いた deconvolution 法により回折強度を補正した。

2.4.2. deconvolution 法の理論

ビームが完全に coherent（干渉性）ビームの場合、観測される強度は

$$i_{obs}^{coh}(\boldsymbol{K}) = \left| f(\boldsymbol{K}) * \psi(\boldsymbol{K}) \right|^2 \qquad (2\text{-}36)$$

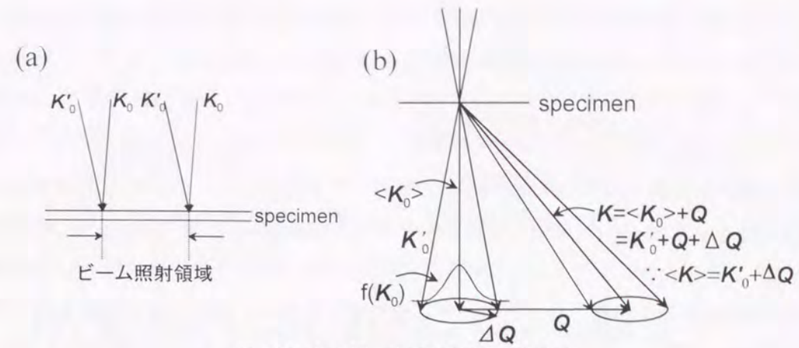


図2-29 ナノビーム電子回折の模式図

と記述される。ここで $f(\boldsymbol{K})$ は波数 $\boldsymbol{K}$ の強度分布、$\Psi(\boldsymbol{K})$ は波動関数を表す。この場合、convolution 操作が絶対値の中に含まれているので deconvolution 法を用いても $|\Psi(\boldsymbol{K})|^2$ を求めることは不可能である。本実験で用いた電子顕微鏡は LaB_6 フィラメントの熱電子放射型であるので、ナノビームは coherent なビームではなく、むしろ incoherent（非干渉性）な成分を多く含んでいる。そこでビームを完全な incoherent ビームであると仮定するとその強度は

$$\begin{aligned} i_{obs}^{incoh}(Q) &= \int \left|\psi'(\boldsymbol{K}_0+\boldsymbol{Q})\right|^2 f(\boldsymbol{K}_0)\,d\boldsymbol{K}_0 \\ &= \int \left|\psi'(\Delta\boldsymbol{Q}+\boldsymbol{Q})\right|^2 f(\Delta\boldsymbol{Q})\,d\Delta\boldsymbol{Q} \\ &\quad (\because \boldsymbol{K}_0 = <\boldsymbol{K}_0> + \Delta\boldsymbol{Q} \rightarrow f(\boldsymbol{K}_0) = f(\Delta\boldsymbol{Q})) \qquad (2\text{-}37) \\ &= \left|\psi'(\boldsymbol{Q})\right|^2 * f(\boldsymbol{Q}) \\ &= i(\boldsymbol{Q}) * f(\boldsymbol{Q}) \end{aligned}$$

と記述される。ここで $\psi'(\boldsymbol{K}_0+\boldsymbol{Q})$ は電子線照射領域からの散乱振幅を表し、$f(\boldsymbol{K}_0)$ は散乱ベクトル $\boldsymbol{K}_0$ をもつ入射波の強度分布を表す。(2-37)式について図2-29を使って説明する。図2-29(a)はビームの照射領域だけに色々な波数をもつ波が入ってくることを示している。図2-29(b)は散乱の様子を示したものであるが、$f(\boldsymbol{K}_0)$ は $\boldsymbol{K}_0$ の強度分布を表しており、もっとも分布の多い波数ベクトルを $<\boldsymbol{K}_0>$ とする。散乱ベクトル $\boldsymbol{Q}$ の位置では、$<\boldsymbol{K}_0>$ の波数ベクトルをもつ波の $\boldsymbol{Q}$ という散乱ベクトルでの強度と、$\boldsymbol{K}'_0$ の波数ベクトルをもつ波の散乱ベクトル $\boldsymbol{Q}$ から $\Delta\boldsymbol{Q}$ だけずれたところの強度との足し合わせが実際には観測されていることになる。(2-37)式はまさにさまざまな $\boldsymbol{K}_0$ ベクトルをもつ波の強度の足し合わせを表している。

次に実際の解析方法を述べる。強度分布 $f(\boldsymbol{Q})$ には NBD の中心強度プロファイルを用いた。(2-37)式に示したように、観測強度は強度分布 $f(\boldsymbol{Q})$ と真の強度プロファイル $i(\boldsymbol{Q})$ の convolution で表される。それぞれ小文字の関数のフーリエ変換を大文字で表すと、(2-37)式をフーリエ変換することによって積の形で表される。

$$I_{obs}(\boldsymbol{r}) = F(\boldsymbol{r}) \cdot I(\boldsymbol{r}) \qquad (2\text{-}38)$$

$$\therefore \quad I(\boldsymbol{r}) = I_{obs}(\boldsymbol{r}) / F(\boldsymbol{r}) \qquad (2\text{-}39)$$

よって真の強度プロファイルは(2-39)式のように単純な式になる。しかし $F(\boldsymbol{r})=0$ のとき発散してしまうので、それを防ぐためのパラメータを分母に導入する。

$$I(\boldsymbol{r})=\frac{I_{obs}(\boldsymbol{r})\cdot F(\boldsymbol{r})}{F^2(\boldsymbol{r})+\delta} \qquad (2\text{-}40)$$

(2-40) 式が Wiener filter と呼ばれるものである。このようにして求まった $I(\boldsymbol{r})$ をフーリエ逆変換することにより $i(Q)$を求め、こちらから２体分布関数 g(r)が計算できる。δに物理的な意味はないが、その値が小さすぎると $i(Q)$に余分な波が重なる場合がある。また、大きすぎると deconvolution の効果が無くなるので、不必要な波が現れない範囲で小さな値を選択する。SAED パターンが得られている場合は、その強度プロファイルと $i(Q)$が一致するようにδを決定する。

2.4.3. 結果と考察

2.4.3.1. 非弾性散乱強度の影響

図2-30は SAED の全散乱強度(total)と弾性散乱強度(elastic)から得られた還元干渉関数

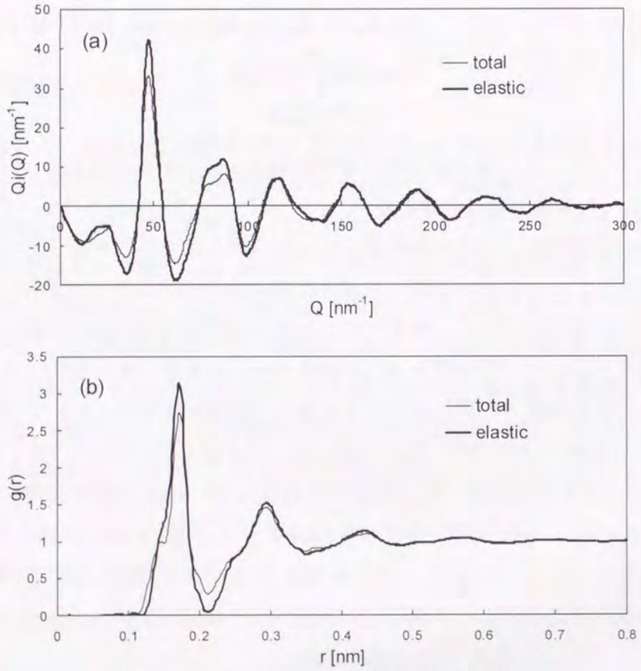


図2-30 電子回折強度への非弾性散乱強度の影響
(a)還元干渉関数 $Qi(Q)$、(b)２体分布関数 $g(r)$

(a)$Qi(Q)$および(b)２体分布関数 $g(r)$である。非弾性散乱によって特に第１、第２ハローピーク近傍のバックグランド強度が大きくなる為、$Qi(Q)$の振幅は小さくなっていることが分かる。その結果、非弾性散乱強度を含む場合の g(r)において、ピーク位置などの変化は見られないものの、その振幅は小さくなり、配位数などの構造情報には大きな誤差が含まれる可能性がある。試料が厚い場合は、より遠方の Q まで非弾性散乱強度の寄与が残存することも確認している。よって、非弾性散乱は試料の厚さによらず回折強度に大きく影響しており、定量的な解析を行うには、必ずその影響を取り除く必要がある。

2.4.3.2. 電子線照射角と輝度およびスポットサイズの関係

NBD の実験に先立ち、実際のビーム照射領域を実測した結果、本実験条件ではスポットサイズの設定と実際の照射ビームの直径（半値幅）は、ほぼ一致していた。NBD モードにおいて各スポットサイズでの照射角を測定した結果を図2-31に示す。その結果、照射角はスポットサイズには依存せず、αセレクタのみに依存することがわかった。次にスポットサイズ 25μm の場合の輝度とαセレクタの関係を図2-32に示す。αが大きくなるにつれて輝度が高くなることがわかる。

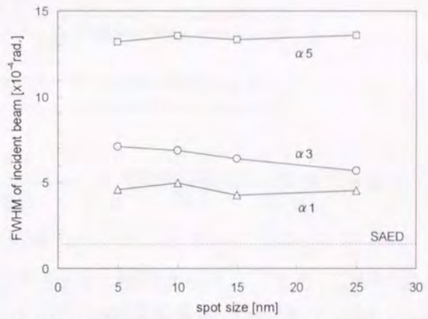


図2-31 スポットサイズ、αセレクタと照射角の関係

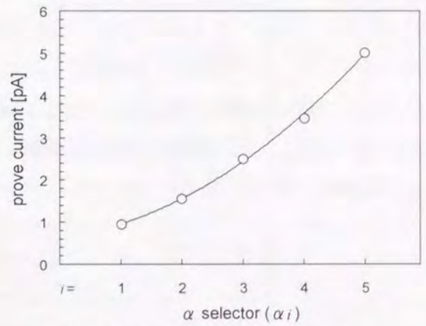


図2-32 照射角の変化とビームの輝度

ナノビーム回折実験を行ううえで、照射角の増大は回折強度のボケにつながる。また、実際の撮影は、試料のドリフト、汚染を避けるため出来る限り短時間の方が良い。これは矛盾する要求であり、試料の状況に応じて最適な撮影条件を選択する必要がある。

2.4.3.3. deconvolution の効果

図2-33はα5、スポットサイズ 25nm、IP 上に露出時間 22s で撮影された回折強度から得られた還元干渉関数 $Qi(Q)$である。試料の撮影直後に、ビーム条件を変えず試料からビームを外して撮影したダイレクトスポットのプロファイルを $f(Q)$とした。deconvolution を行うことによって、SAED のプロファイルに近づいていることがわかる。αセレクタを変えて同様な実験を行った結果、照射角が大きくなるほど、deconvolution 前後の差は大きく現れるが、α5を越える場合には deconvolution をしても SAED のプロファイルにあまり近づかない傾向があることを確認した。

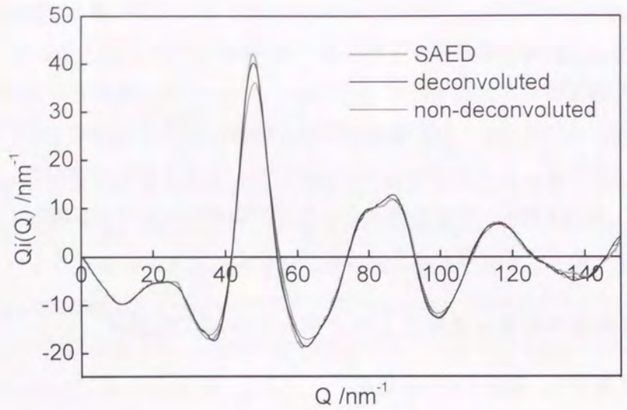


図2-33 deconvolution の効果（α5, 25nm, 22s）

2.4.3.4. ビーム径の影響

α5 でビーム径（スポットサイズ）を変えた測定データから得られた還元干渉関数 *Qi*(*Q*)を図2-34に、また、2体分布関数 g(r)を図2-35に示す。露出時間は IP 上で 22s である。いずれのデータも、非弾性散乱強度の補正、deconvolution による補正をしてある。スポットサイズが 10nm 程度までは、SAED 回折強度から求めたプロファイルとほぼ一致しているものの、スポットサイズが小さくなるにつれてその差が大きくなっていた。*Qi*(*Q*)では高散乱角側で振幅が小さくなり、その影響で g(r)の第 1 ピークの強度が減少していることがわかる。露出時間を 90s まで長くすると（図2-36）、5nm、3nm でも SAED のプロファイルに近づくことが確認された。しかし、長時間露出を行う場合、局所領域構造解析については、試料ドリフトに十分な注意が必要である。

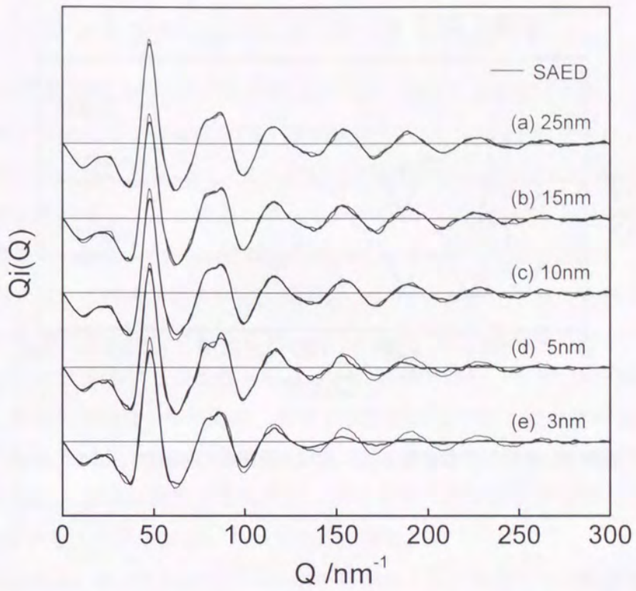


図2-34 スポットサイズによる還元干渉関数 Qi(Q)の変化(α5, 22s)

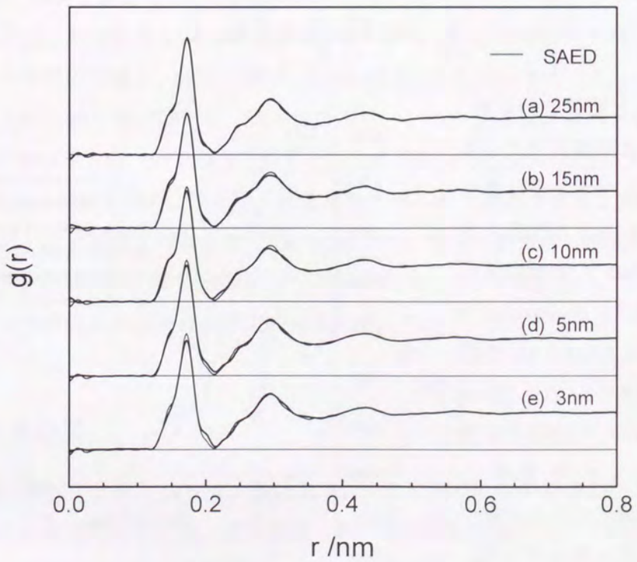


図2-35 スポットサイズによる 2 体分布関数 g(r)の変化(α5, 22s)

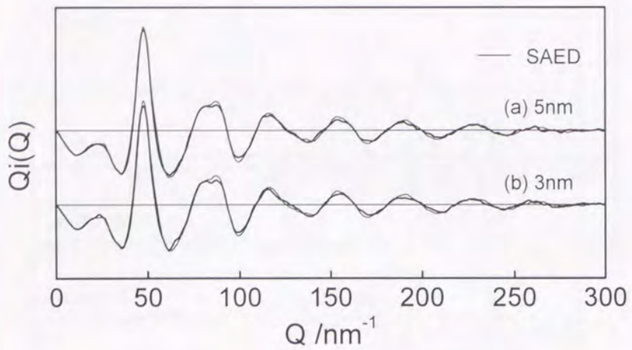


図2-36 長時間露光で得られた還元干渉関数 Qi(Q)の変化(α5, 90s)

2.4.4. まとめ

NBD 強度解析から得られた２体分布関数 $g_{NBD}(r)$と、SAED の結果 $g_{SAED}(r)$の平均２乗偏差 χ^2を次式で定義し、結果の優劣について評価した結果を図2-37に示す。

$$\chi^2 = \sum_r^N \frac{(g_{NBD}(r) - g_{SAED}(r))^2}{N} \qquad (2\text{-}41)$$

これを見ると照射角の影響、deconvolution の効果がスポットサイズの変化とどのような関係にあるかがはっきりと理解できる。例えば 25nm の領域の解析をする場合には、deconvolution の補正を必要としないα3 で撮影した方が簡便でよいが、10nm の場合には、α3 では輝度が足りないためα5 で撮影し deconvolution 補正をする必要がある。それ以下のサイズでは、試料のドリフト、汚染に十分注意し長時間の露出を行うことになる。

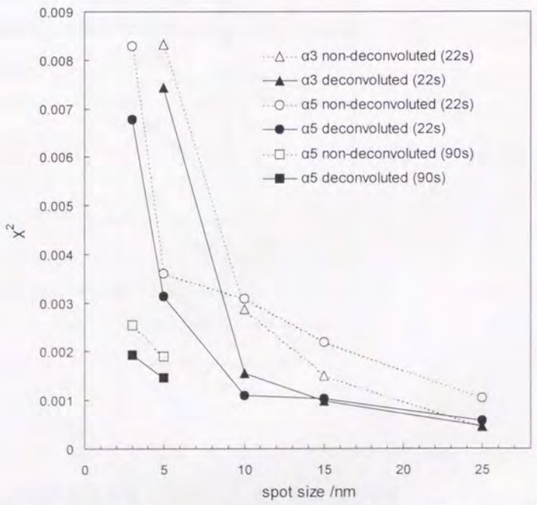


図2-37 $g_{NBD}(r)$と $g_{SAED}(r)$の平均２乗偏差 χ^2による NBD 強度解析の精度評価

2.5. リバースモンテカルロ(RMC)計算による構造解析

非晶質合金構造解析の１つのアプローチとしては、2.2.1.3 節で述べたように結晶に歪みを導入して、動径分布関数等との比較を行う擬結晶法や、ポテンシャルを仮定して確率的に平衡状態を導く MC 法、同じくポテンシャルを使って運動方程式を逐次的に解いていく MD 法などによりモデルを作成し、その構造を調べる方法がある。以上のようなシミュレーションを行い、干渉関数や、動径分布関数を実験で得られたプロファイルと比較し、現実の構造を予測する方法がしばしば採用されている。実際に MD シミュレーションを行うと、仮定したポテンシャルの影響、モデルのサイズ効果、シミュレートできる時間スケールの影響などにより、実験とよく一致するような結果を得ることは困難である。一方、回折実験からのアプローチとして、動径分布関数の解析から、原子相関距離および配位数などの SRO 構造を決定する方法[41]がある。しかしながら、このような一次元情報をもとにした単純なフィッティングだけでは、空間的な原子座標など求めることができず、物性研究上重要な SRO の連携、MRO 構造を決定することができないという欠点がある。

RMC 法は McGreevy ら[42]が回折データ解析の手法として開発したもので、具体的に与えた構造モデル中の原子を任意に選択し、その原子座標の変位を確率過程で選択し、実験データ（回折強度分布あるいは動径分布）に合うように変化させて行く方法である[43]。リバースとは、「逆問題」を解く意味でつけられた用語である。この方法は、ポテンシャルを仮定する必要がなく、また、具体的な 3 次元構造情報が得られるといった優れた方法で、上述の２つのアプローチの中間に位置し、SRO の連携、MRO 構造の検討などを行うことができる。中性子回折データとの比較計算[44,45]や、同一合金系についての逆モンテカルロ法とモンテカルロ法計算との比較実験[46]、分子動力学計算との比較実験[47]などが行われている。

しかしながら、これまでに、電子回折強度測定で得られた結果を使った RMC 計算は他に報告されていない。本研究では前の章で述べたように、電子回折強度の精密解析により、精度の高い干渉関数、または、動径分布関数などが求めることが可能になったことから、RMC 法によりモデルを構築し非晶質合金構造の解析を行った。

2.5.1. 計算方法

RMC 計算の参照データとしては、逆空間のデータである干渉関数または還元干渉関数や実空間の情報である動径分布関数、還元動径分布、２体分布関数からいずれかの関数を用いることになる。場合によっては逆空間から１つ、実空間から１つを選択する方法もあり精度の向上が期待できるが、計算時間は長くなる。また、部分相関関数が求まっていればそれも同時に比較することにより、信頼度の向上を計ることができる。ここでは、全２体分布関数

と部分２体分布関数を参照データとした３元系モデルの場合の計算方法について説明する。

RMC 計算の基本的な考え方はモデルの２体分布関数が、実験で得られた２体分布関数に近づくように原子を移動させることである。ここで、実験で求めた２体分布関数を g(r)、計算で求めた全２体分布関数を $g^{cal}(r)$とすると、実験と計算の差分を表すパラメータχ^2は、

$$\chi^2 = \sum_r^{r\max}\left[g(r) - g^{cal}(r)\right]^2 / \sigma(r) \qquad (2\text{-}42)$$

となる。σ(r)は誤差の大きさを示し、重み関数として使用する。ここでは、計算方法の例として、A、B、Cの３元系で、部分２体分布関数もあわせてフィッティングする方法を説明する。部分２体分布関数をそれぞれ、$g_{A\text{-}A}(r)$, $g_{A\text{-}B}(r)$, $g_{A\text{-}C}(r)$, $_{B\text{-}B}(r)$, $g_{B\text{-}C}(r)$, $g_{C\text{-}C}(r)$とし、同様にχ^2を求め、最終的に実験値と計算値の差分 D は次式のように表せる。

$$D = \chi^2 + \chi^2{}_{A\text{-}A} + \chi^2{}_{A\text{-}B} + \chi^2{}_{A\text{-}C} + \chi^2{}_{B\text{-}B} + \chi^2{}_{B\text{-}C} + \chi^2{}_{C\text{-}C} \qquad (2\text{-}43)$$

但し、下付 i-j の付いているものは i-j 部分２体分布関数でのχ^2を示す。実際の手順としては、まず、ランダムに１つの原子を選択し、その原子を x,y,z 方向それぞれ微小範囲だけ変位させる。これによって差分（部分相関を考慮する場合は D、しない場合はχ^2）の値が減少するときのみ原子位置を更新し、それ以外のときはもとの場所に原子を戻す。この操作を終了判定を満たすまで（差分値が変化しなくなるまで、または規定の回数が終了するまで）繰り返し行う。原子計算手順の概略を図2-38に、フローチャートを図2-39に示す。

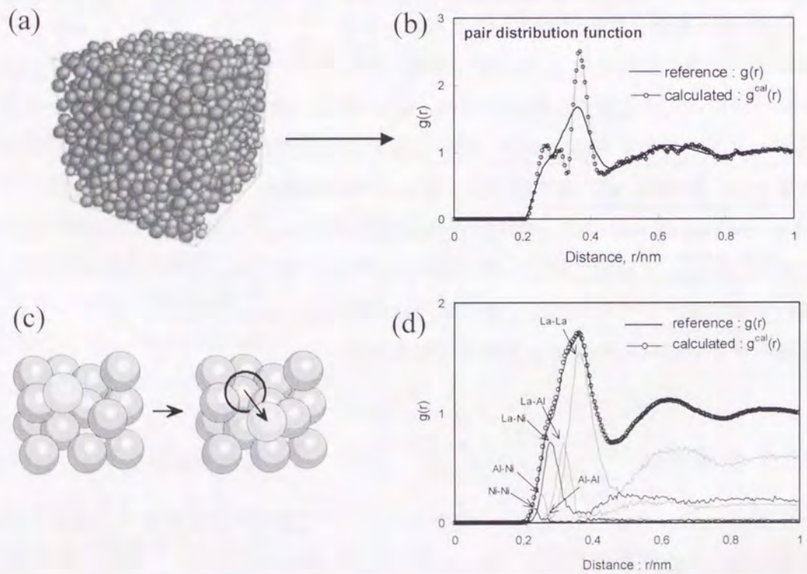


図2-38 RMC 計算手順の概略：(a)初期構造モデル、(b)２体分布関数の実験値と計算値
(c)無作為に選択した原子を移動、(d)最終的に得られた２体分布関数
(例:a-$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金)

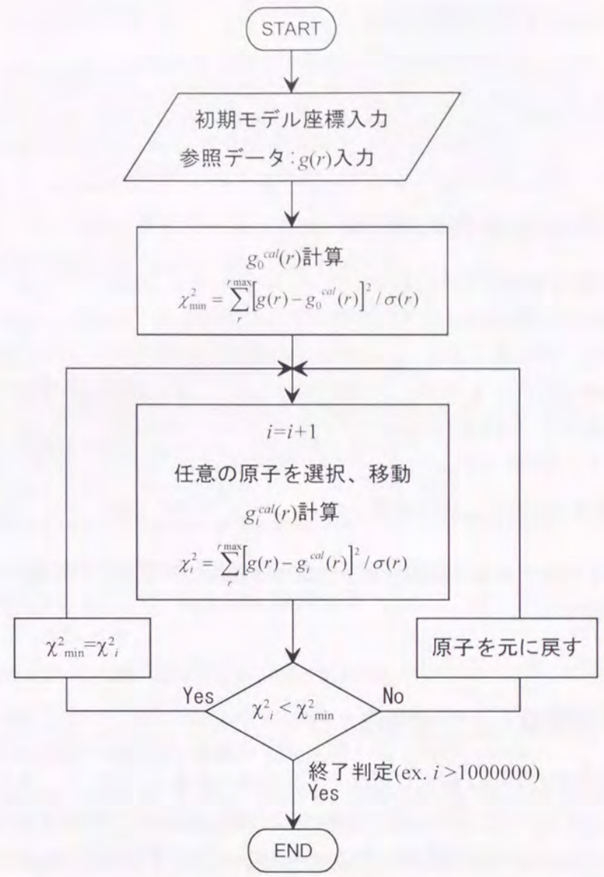


図2-39 RMC 計算のフローチャート

2.5.2. 問題点とその解決法

RMC 計算にも問題点が存在する。原子の重なりがすでにほとんど存在していないような初期構造から出発して RMC 計算を行った場合、原子の試行的な移動は、かなり短い距離に限定されることになる。なぜならば、仮に原子のジャンプを許したとしても、原子の行き先には、ほとんどの場合すでに原子が存在しているため、結局元に戻ってしまうからである。このような理由により最終構造は初期構造に大きく依存することになる。多元系合金中で原子がランダムに混ざり合っているような場合には問題ないが、CSRO が発達し、濃度揺らぎが存在する場合には注意が必要である。このような場合には、適当なポテンシャルを仮定した MD シミュレーションによって濃度揺らぎを持った初期構造を作成しておき、RMC 計算によって実験のプロファイルに合うように構造モデルを微調整するという方法が有効であると考えられる。

2.6. Voronoi 多面体解析法

計算機シミュレーションで得られたモデルに対して、原子配置の幾何学的特徴[48]をみるにはボロノイ多面体（Voronoi polyhedron）の解析を行うことは非常に有効である[49]。

2.6.1. Voronoi 多面体の定義

空間内に原子配置が与えられている時、ある原子 i に着目して、他の原子より原子 i に近い領域をボロノイ領域という。この領域は多面体となり、まわりの原子の個数だけの多面体に分割される。言い換えると、ある原子 i のまわりの原子がつくる２等分面を境界として、i に近い側の領域が原子 i のボロノイ多面体である。原子配置の特徴は、ボロノイ多面体の面の数、面を構成する多角形の種類とその数によって表される。そこで、$n_\alpha(\alpha=3,4,5,\cdots)$を$\alpha$角形の個数とし、index は$(n_3,n_4,n_5,\cdots)$によって表される。$\alpha$が多くなると $n_\alpha=0$ になるので、適当なαで表記を打ち切る。面の総数fは、$f=\sum_\alpha n_\alpha$ で与えられ、ボロノイ多面体を作成するときに、考慮する原子相関の範囲を第２隣接原子相関の内側までの距離にすれば、fは最隣接の配位数と一致する。

2.6.2. 問題点とその解決法

与えられた座標から、厳密にボロノイ多面体を決定していくと、実に多く異なる種類を持った index が得られることになる。構造的には非常に近いものでも僅かなノード（ボロノイ多面体の頂点）の位置の違いにとって index が変わってくる。これは隣接して存在するノードを１つにまとめることにより、ある程度防ぐことが出来る。計算では範囲を規定し（例えば 0.01nm 程度）、その範囲内に別のノードが存在する場合は、１つを削除することになる。この範囲を大きくしすぎると良くないのは明らかであり、本研究では試行錯誤によりその値を決定した。

2.7. 結言

高分解能電子顕微鏡によって非晶質合金中の局所構造を解析する場合、最適なデフォーカス条件において観察することが重要である。本研究ではより具体的な構造モデルの作成し、その高分解能電子顕微鏡像シミュレーションから、異なる方位に配向したクラスターからの結像、重なりの効果、クラスター位置の影響などについて明らかにした。

電子回折強度解析では、より精度の高い動径分布関数を得るための、新しいデータ解析手法の提案を行った。また、従来ほとんど議論されていなかった電子回折強度に対する多重散乱の影響について、定量的な検討を行い、非晶質合金の場合、一般的に 10nm 程度の厚さで

はその影響は僅かであることを示した。

a-SiN_x 試料を用いてナノビーム電子線動径分布解析の基礎実験を行い、10nm 程度のビーム径による解析は十分可能であることを示した。また、deconvolution 補正の必要な範囲、最適な照射角の選択など解析を行う上で必要な指針を与えることが出来た。

電子回折実験結果から具体的な構造モデルを作成するための優れた方法として RMC 計算のプログラムを作成した。また、計算で得られたモデルの構造解析手法として優れたボロノイ多面体解析法について問題点を指摘し、解決法を提案した。

参考文献

[1] P.H. Gaskell, D.J. Smith, C.J.D. Catto and J.R.A. Cleaver: Nature 281 (1979) 465.

[2] Y. Hirotsu and R. Akada: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) L479.

[3] Y. Hirotsu, M. Uehara and M. Ueno: J. Appl. Phys. 59 (1986) 3081.

[4] Y. Hirotsu, T. Ohkubo and M. Matsushita: Microsc. Res. Tech. 40 (1998) 284.

[5] K. Anazawa, Y. Hirotsu and Y. Inoue: Acta Met. 42 (1994) 1997.

[6] F. Thon: Z. Naturforsch. 20a (1965)154; 21a (1966) 476.

[7] J. Frank: Optik, 38 (1973) 519.

[8] J. M. Cowley and A. F. Moodie: Acta Cryst. 10 (1957) 609.

[9] J.C.H. Spence: Experimental High-Resolution Electron Microscopy, (Oxford Univ. Press, 1980)

[10] 堀内繁雄：高分解能電子顕微鏡－原理と利用法－、共立出版、1988.

[11] P. Buseck, J. Cowley and L. Eyring (Edited): High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques, (Oxford Science Pub., 1992).

[12] 進藤大輔、平賀賢二：材料評価のための高分解能電子顕微鏡法、共立出版、1996.

[13] 飯島澄男： 電子顕微鏡、10 (1975) 35.

[14] 橋本初次郎： 電子顕微鏡、17 (1982) 41; 17 (1983) 243.

[15] 長倉繁麿： 日本金属学会報、22 (1983) 579.

[16] 田中信夫： 日本結晶学会誌、 39 (1997) 393.

[17] 松井良夫： 日本結晶学会誌、 40 (1998) 141.

[18] J.D. Bernal: Nature 183 (1959) 141.

[19] P. Mrafko and P. Duhaj: Phys. Status Solidi A 23 (1974) 583.

[20] J.A. Barker, M.R. Hoare and J.L. Finney: Nature 257 (1975) 120.

[21] S.N. Khanna and F. Cyrot-Lackmann: Phys. Rev. B21 (1980) 1412.

[22] S. Basak, R. Clarke and S.R. Nagel: Phys. Rev. B20 (1979) 3388.

[23] F.H. Stillinger and T.A. Weber: J. Chem. Phys. 68 (1978) 3837.

[24] R.L. McGreevy and L. Pusztal: Mol. Simulation 1 (1988) 359.

[25] G. Faigel, W.H.de Vries, H.J.F. Jansen, M. Tegze and I. Vincze: Proc. Conf. on Metallic Glasses: Science and Technology, (Budapest, 1980) vol.1, p275.

[26] S. Aur, T. Egami and I. Vincze: Proc. 4th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, (1982), vol. I,

309.
[27] Y. Hirotsu, K. Anazawa and T. Ohkubo: Mater. Trans. JIM 31 (1990) 573.
[28] H.C. Andersen: J. Chem. Phys. 72 (1980) 2384.
[29] S. Nose and F. Yonezawa: J. Chem. Phys. 84 (1986) 1803.
[30] J.M. Dubois, P.H. Gaskell and G.L. Caer: Proc. R. Soc. London A402 (1985) 323.
[31] T. Ohkubo and Y. Hirotsu: Mater. Sci. Eng. A217/218 (1996) 388.
[32] K. Ishizuka: Ultramicroscopy 5 (1980) 55.
[33] J. F. Sadoc and J. Dixmier: Mater. Sci. Eng. 23 (1976) 187.
[34] Y. Waseda: The Structure of Non-Crystalline Materials, Liquids and Amorphous Solids. McGraw-Hill, New York (1980) 87.
[35] J. M. Dubois and G. Le Caer: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 199 (1982) 307.
[36] T. Oikawa, N. Mori, N. Takano and M. Ohnishi, J. Electron Microsc. 39 (1990) 437.
[37] J.A. Ibers and W.C. Hamilton: *International Tables For X-ray Crystallography Vol.IV Kynoch* (1974).
[38] Y. Waseda: Structure of Non-Crystalline Materials; Liquids and Amorphous Solids, McGraw Hill (1980) 2 章.
[39] T. Ohkubo, Y. Hirotsu and M Sugiyama: to be submitted.
[40] N. Wiener: Extrapolation, Interpolation, and Smoothing of Stationary Time Series (MIT Press, Cambridge, MA, 1942).
[41] B.E. Warren, X-ray Diffraction, Addison-Wesley Pub., Reading, Massachusetts(1969); 再版, Dover, New York (1992).
[42] R. McGreevy and L. Pusztal: Mol. Simulation 1 (1988) 359.
[43] 例、白川善幸、田巻 繁：日本金属学会報、33(1994), 400.
[44] P.A. Duine, J. Sietsma and B.J. Thijsse: Phys. Rev. B50 (1994) 13240.
[45] L. Pusztai, J. Sietsma and B.J. Thijsse: Phil. Mag. B 71 (1995) 383.
[46] L. Pusztai and O. Gereben: Mater. Sci. Eng. A179/A180 (1994) 433.
[47] B.J. Thijsse and J. Sietsma: Mater. Sci. Eng. A179/A180 (1994) 438.
[48] J.D. Bernal: Nature 185 (1960) 68.
[49] 上田顯：コンピュータシミュレーション、朝倉書店 (1990).

第3章 非晶質合金ナノスケール相分離構造の解析

3.1. 緒言

非晶質合金についてのX線および中性子回折実験の結果から、三角プリズム的な局所構造の存在と、その連携を示唆する結果が数多く報告されていることは第1章で述べた。一方では、X線小角散乱による解析から濃度揺らぎの存在が示され、電子顕微鏡観察ではSAEDパターンがハローリングを示しているにもかかわらず、高分解能電子顕微鏡像中に、中範囲規則領域の存在が確認されている。

このような一見矛盾する実験結果を包括的に説明するモデルとして“microphase separation model”、“結晶エンブリオモデル”が提案されていることも第1章で述べた。しかしながら、その体積分率などの定量的な議論はこれまでなされていない。

本章では a-$Pd_{82}Si_{18}$ と a-$Pd_{75}Si_{25}$ 合金および a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金の急冷状態の構造においてナノスケールの相分離構造(“microphase separation”に相当)の可能性を調べるために、電子回折によって得られた2体分布関数に対応する構造モデルの作成をRMC計算で行い、モデル構造を解析した結果[1,2]について述べる。

3.2. Pd-Si 合金におけるナノスケール相分離構造の RMC 解析

3.2.1. 実験方法

Arビームスパッタ法でNaCl上に成膜された厚さ約10nmの a-$Pd_{82}Si_{18}$ 及び $Pd_{75}Si_{25}$ 合金試料の解析を行った。成膜中の基板温度は室温以下に保持された。組成は標準のPd-Si合金を用いてEDXにより測定している。 HREM観察はJEM-2010(200kV)とJEM-3000F(300kV, field-emission gun)によって行った。ナノビーム電子回折はスポットサイズ0.5nmでJEM-3000Fにより行った。回折強度の測定はIP[3]を使用しJEM-2010で行った。回折強度の解析において、散乱角毎の非弾性散乱強度の見積もりは、EELS(Gatan-PEELS Model666)を用いた[4]。

3.2.2. Pd-Si 合金の中範囲規則構造

図3-1に示すように a-$Pd_{82}Si_{18}$ 合金のSAEDパターン(b)は、ハローリングを示すものの、HREM像(a)中では、しばしばα相(fcc)のPd結晶(α-Pd)に対応した約1～1.6nmに広がる中範囲規則構造が観察されている。前章で行ったPd-Si DRP構造(厚さ3.3nm)中に埋め込まれたfcc-Pd(Si)クラスタ

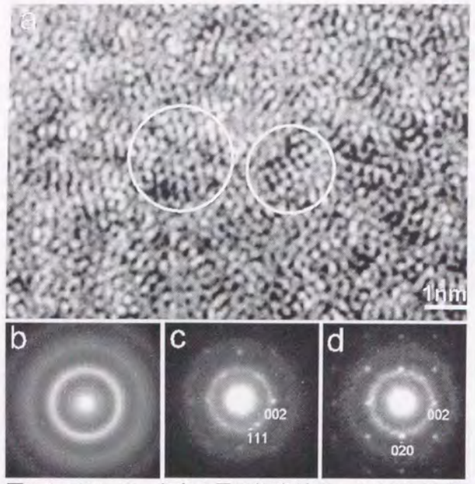


図3-1 a-$Pd_{82}Si_{18}$ 合金の電顕観察結果：(a)HREM 像 (b)SAED パターン、(c)(d)NBD パターン

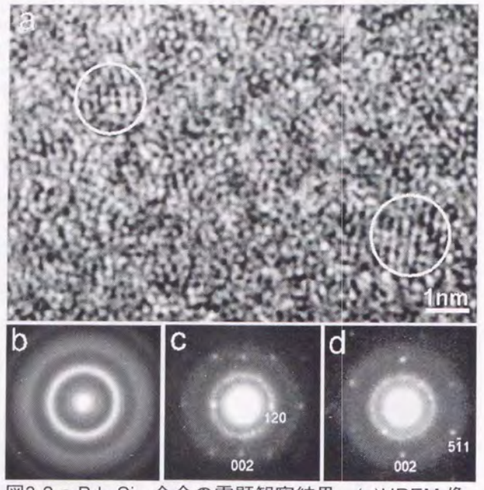


図3-2 a-$Pd_{75}Si_{25}$ 合金の電顕観察結果：(a)HREM 像、(b)SAED パターン、(c)(d)NBD パターン

一の HREM 像計算の結果、直径 2nm のクラスターは周囲の DRP 構造による像の乱れにより約 1.5nm の大きさで観察された。従って、本 a-$Pd_{82}Si_{18}$ 薄膜中の中範囲規則領域のサイズは 1.5nm～2nm 程度であると考えられる。図3-1(c)(d)には中範囲規則領域の NBD パターンの観察例を示す。これらのパターンは HREM 像中で観察された格子縞間隔（面間隔）、角度に一致しており、(c)、(d)は fcc の[110]、[100]晶帯軸入射にそれぞれ対応している。これら中範囲規則領域の平均的な格子定数は 0.402nm であり、α-Pd の 0.389nm よりも僅かに大きい。これは、Si を侵入型原子として含んでいる可能性を示唆している。

一方、a-$Pd_{75}Si_{25}$ 合金の NBD パターンの解析から MRO 構造は六方晶 Pd_2Si タイプの構造(斜方晶 Pd_3Si タイプではなく)であることが知られている[5]。(Pd_2Si 型構造は 3 列の 3 角プリズム列を c 軸に沿って並べたものである)

今回観察した試料においても、図3-2(a)に示すように中範囲規則領域の面間隔、角度とも a-$Pd_{82}Si_{18}$ の場合とは異なっていた。その領域のサイズも約 1～1.4nm で a-$Pd_{82}Si_{18}$ よりも僅かに小さかった。NBD パターン(c)、(d)は、それぞれ Pd_2Si 型構造の[210]、[150]晶帯軸入射に対応していた。いくつかの晶帯軸入射のパターンから求めた格子定数は a=0.711、c=0.288nm であり、報告されている結果[5,6]とほぼ等しい値であった。

3.2.3. 回折強度の解析

図3-3(a)及び(b)は、それぞれ a-$Pd_{82}Si_{18}$ と a-$Pd_{75}Si_{25}$ 試料から得られた回折強度をもとにして計算された 2 体分布関数である。いずれの関数においても 0.2nm 以下の部分がほぼ直線になっていることからバックグランド曲線が適切に決定されていると考えられる。組成の違いによって第 1 ピークの左側約 0.24nm に現れる Pd-Si 相関の大きさに僅かではあるが差異が認められる。これらの 2 体分布関数は X 線回折[7]及び中性子回折[8]から得られたものとよく一致しており、以下の RMC 計算で参照データとして使用した。

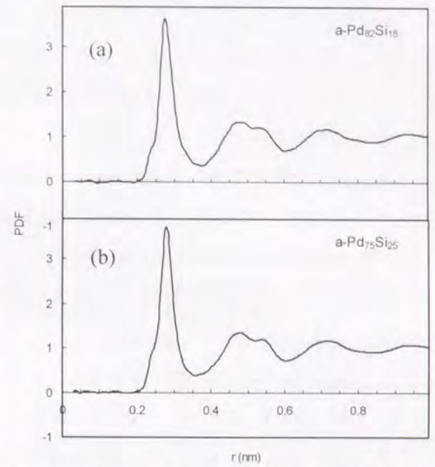


図3-3 (a)a-$Pd_{82}Si_{18}$ と (b)a-$Pd_{75}Si_{25}$ 試料の 2 体分布関数

3.2.4. モデリングと RMC 計算

3.2.4.1. 初期構造モデル

HREM、SAED、NBD による結果から a-$Pd_{82}Si_{18}$ 、a-$Pd_{75}Si_{25}$ 合金試料では、ナノメータースケールでの相分離の可能性を示唆している。RMC 計算によってこのような相分離構造モデルを作成するために、第 2 章で述べたような DRP 母相中に結晶性のクラスターを埋め込んだモデルを、初期構造として準備した。金属－非金属非晶質合金において X 線、中性子線回折で論じられている SRO（3 角プリズム）とそのネットワーク構造については、簡便化のため無視しているが、RMC 計算の結果として母相の DRP 構造中で出現する可能性がある。結晶性クラスターのサイズ、全体に対する割合、Si 組成は重要であるので、種々のモデルを作成し計算を行った。

a-$Pd_{82}Si_{18}$ の初期構造モデルとして、Pd-Si DRP 構造中にランダム方位、ランダム分布した fcc Pd-Si クラスターを埋め込んだモデルを作成した。モデル中のクラスターの割合は、原子割合 A_f（全クラスターの原子数／モデル中の全原子数、ほぼ体積分率に等

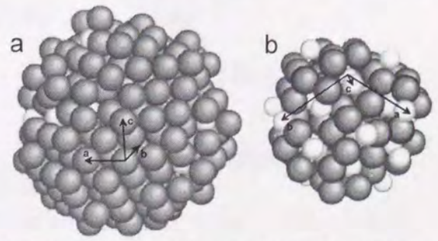


図3-4 RMC 計算の初期構造に使用したクラスターの原子配置 (a)a-$Pd_{82}Si_{18}$ 中の fcc-Pd(Si)、(b)a-$Pd_{75}Si_{25}$ 中の六方晶 Pd_2Si 型クラスター、小さな白い球は Si 原子

しい）で示し、A_f=0 (DRP model)、0.1、0.2、0.3 のモデルを準備した。クラスター中の Si 組成は 9at%、及び 18at%を選択した。構造モデル(3.305 nm × 3.305 nm × 3.305 nm)は 2.2.3.1 節と同様の方法にて作成した。

図3-4(a)に構造緩和後の fcc クラスター（直径（最外殻原子中心までの直径）:2.0nm, Si 組成: 9at%）を示す。緩和後の格子定数は 0.400～0.407nm であり、NBD パターンによる測定値とほぼ一致している。密度（10.61g/cm^3）は非晶質 Pd-Si 合金の実験値[8]から外挿して決定した。全モデルの原子数は 2500 である。

a-$Pd_{75}Si_{25}$ の構造では、Matsushita らの報告[9]により、六方晶 Pd_2Si 型の MRO 領域が見出されているので、本研究においても、図3-4(b)に示すように結晶性のクラスターとして六方晶 Pd_2Si 型の構造（サイズ:1.2nm）を仮定した。その格子定数は NBD で測定された値（a=0.711、c=0.288nm）とした。クラスター中の Si 組成は、充填率を変えることにより 25at%Si (Pd_3Si) と 33at%Si (Pd_2Si)のモデルを作成した。これを構造セル中に埋め込み、全原子数が 2500 になるように隙間を Pd と Si 原子で充填し、L-J ポテンシャルにより全体をエネルギー緩和した。このときの密度は a-$Pd_{82}Si_{18}$ の場合と同様に実験値から外挿した値（9.80 g/cm^3）[8]になるようにセルの大きさ（3.326nm x 3.326nm x 3.326nm）を決定した。

3.2.4.2. RMC 計算

この RMC 計算において、結晶性クラスターに含まれる原子の位置は固定され、母相の原子のみ位置を更新した。最小原子間距離として 0.245nm（Pd-Pd）、0.200nm（Pd-Si、Si-Si）を設定し、それよりも近づいた場合には原子を元の位置に戻した。１回の移動の最大距離は 0.023nm とし、実験で得られた２体分布関数との比較を $0 < r \leq r_{max}$ (r_{max} =1.25nm、Δr=0.05nm、N= $r_{max}/\Delta r$）の範囲で行った。DRP モデルにおいて、原子移動が採択される確率が約 7%になった段階の計算 PDF は、実験 PDF を求める際の誤差を考慮すると、実験 PDF に対して誤差範囲以内となったので、他のモデルについても同一の基準で計算を打ち切り、計算終了後の χ^2 の値でモデルの妥当性を検討した。計算回数（原子を選択し移動する回数）はモデルによって異なるが、55,000～80,000 回であった。

3.2.5. 結果と考察

3.2.5.1. 非晶質 $Pd_{82}Si_{18}$ 合金構造

図3-5は、異なる A_f(0.1 および 0.3)の構造モデルから RMC 計算で得られた PDF と実験の PDF を示している。クラスター中の Si 組成は共に 18at%である。A_f=0.1 の場合には、広範囲に渡り実験 PDF と非常によく一致している。一方、A_f=0.3 の場合は、0.1 の場合に較べて一致はよくない。Si 組成、A_f の変化と $\chi^2=\Sigma(g_{exp}(r)-g_{cal}(r))^2/N$ の関係について結果を図3-6に示

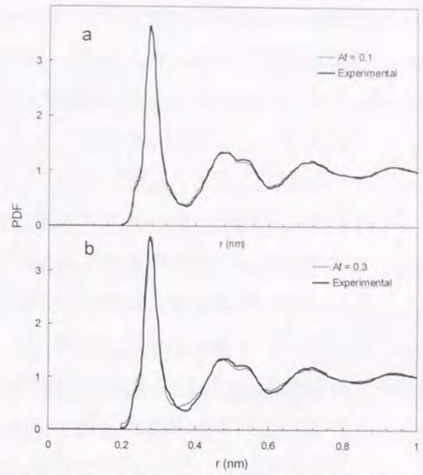


図3-5 RMC 計算によって得られた a-$Pd_{82}Si_{18}$ 構造モデルの２体分布関数。太線は実験値

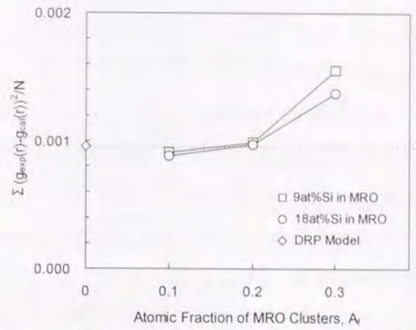


図3-6 a-$Pd_{82}Si_{18}$ 構造モデルの RMC 計算後の χ^2 に与える A_f、Si 組成の影響

す。DRP モデル（A_f=0)の最終的な結果についても共に示す。４個のモデル(Si in MRO: 9at%, A_f=0.1, 0.2) , (Si in MRO:18at%, A_f=0.1, 0.2)は DRP モデルと同等かむしろ良い結果が得られた。最も良くフィットされたモデルは Si 組成 18at%、A_f=0.1 の場合であった。

図3-6の結果と図3-1の HREM 観察の結果から、a-$Pd_{82}Si_{18}$ 合金は 20%以下の割合で fcc 中範囲規則領域を含んでいると判断できる。Si を含み大きな歪みを持つことと中範囲規則領域の

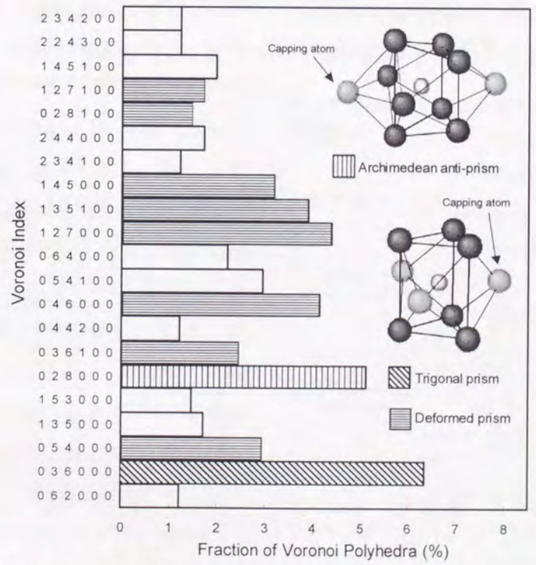


図3-7 a-$Pd_{82}Si_{18}$ 構造モデル母相領域の Si を中心とした Voronoi 多面体の分布。2 つの Capping 原子を持つ Archimedian anti-prism と 3 つの Capping 原子を持つ Trigonal prism を図中に示す。

体積分率が少ないことは、良いフィッティング結果を得るのに重要な要因である。A_f の範囲は、自由エネルギー関数に基づいて[10]、非晶質相（DRP 構造に相当）と初相である α 相の相平衡を考慮すれば、α 相クラスターの A_f の最大値は 0.28 となり、ここでの可能な A_f の値 $A_f \approx 0.1 \sim 0.2$ は妥当性のある範囲である。

母相領域の局所構造を調べるために、最終モデルのボロノイ多面体の解析を行った。図3-7はクラスターの Si 組成が 18at%、A_f=0.1 のモデルで確認された、母相中の Si 原子を囲む多角体構造の分布を示している。構造モデル中の中心 Si 原子と配位する原子を調べた結果、母相の約 90%の原子が 3 個の Capping 原子（3 角プリズムを構成する側面 4 角形を底面とする 4 角錐の頂点原子：図3-7参照）を有する 9 配位の 3 角プリズムや、2 個の Capping 原子（この場合は、正 4 角錐頂点原子：図3-7参照）を持つ 10 配位の Archimedian anti-prism に関連した構造であった。このようなプリズム局所構造の存在は、X 線および中性子回折研究の結果とよく一致している。

3.2.5.2. 非晶質 $Pd_{75}Si_{25}$ 合金構造

RMC 計算による PDF と実験の PDF のプロファイルは、図3-8に示すようにクラスターの体積分数が小さい場合には、非常に良く合っている。これらモデルのクラスター中の Si 組成は 33at%(Pd_2Si)である。図3-9には、様々な構造モデルに対する χ^2 の値を、MRO 中の Si 組成、A_f の関数として示している。DRP モデル（A_f=0)の最終的な結果についても共に示す。Si 組成 25at%(Pd_3Si)と比較して、33at%(Pd_2Si)の構造モデルは、よりよい結果が得られた。この濃度変動は、また、a-$Pd_{75}Si_{25}$（Pd_3Si 組成）合金中の“ナノスケール相分離”を示唆する結果である。DRP 母相中に埋め込まれた A_f=0.1 近くの六方晶 Pd_2Si 型のクラスターから成る構造モデルは、この合金の妥当なモデルであると考えられる。なお、a-$Pd_{75}Si_{25}$ 合金結晶化の初相は長周期性を持つ六方晶 Pd_2Si に近似した構造であることを確認している。また、Canali らの a-Si／Pd 積層膜の界面反応の実験[11]では、最初に Pd_2Si 化合物が出現し、追加加熱によって Pd_3Si 化合物が形成されることが報告されている。すなわち、a-$Pd_{75}Si_{25}$ 合金では、低温安定型の Pd_2Si(hex.)構造を有するクラスターが DRP 的なマトリックス（Pd_3Si 組成よりも Pd-rich）中に分布し、ナノスケールの相分離を起していると考えられる。

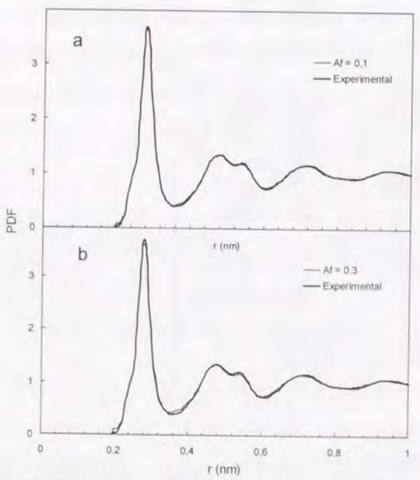


図3-8 RMC 計算によって得られた a-$Pd_{75}Si_{25}$ 構造モデルの２体分布関数。太線は実験値

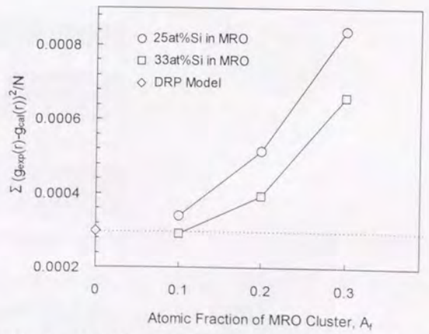


図3-9 a-$Pd_{75}Si_{25}$ 構造モデルの RMC 計算後の χ^2 に与える A_f、Si 組成の影響

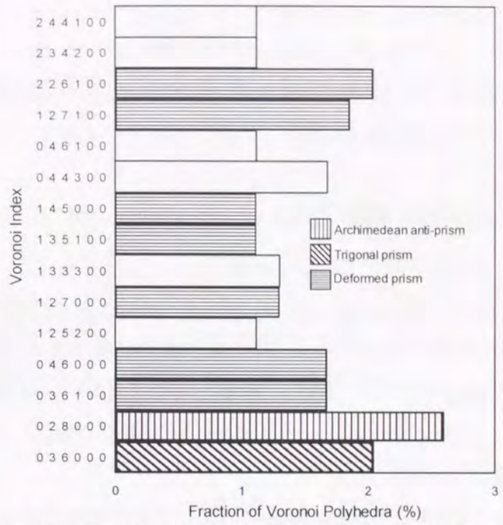


図3-10 a-$Pd_{75}Si_{25}$ 構造モデル母相領域の Si を中心とした Voronoi 多面体の分布

作成された構造モデルの母相領域における局所構造を調べるため、Voronoi 多面体の解析を行った。図3-10はクラスターの Si 組成が 33at%(Pd_2Si)、A_f=0.1 のモデルで確認された母相中の Si 原子を囲む配位多角体構造の分布を示している。この場合も a-$Pd_{82}Si_{18}$ と同様に 3 角プリズムや Archimedian anti-prism に関連した構造が多く確認された。

表3-1 に RMC で得られたモデルの動径分布関数から計算された a-$Pd_{82}Si_{18}$ 構造および a-$Pd_{75}Si_{25}$ 構造モデル中の Pd-Pd、Pd-Si、Si-Pd の原子間距離及び配位数を示す。比較のために、中性子回折から求められた値[8]を共に示す。Si-Pd 配位数は a-$Pd_{82}Si_{18}$、a-$Pd_{75}Si_{25}$ ともに 9 に近く、3 つの Capping Pd 原子を持つ 3 角プリズムが支配的な短範囲構造であることを示している。中性子データの 6.6 は Capping 原子位置の Si 中心からの距離が若干長いため、Capping 原子を除いていると思われる。a-$Pd_{82}Si_{18}$ と a-$Pd_{75}Si_{25}$ の差違は Pd-Si 配位数及び、Pd-Pd 配位数にある。後者は Si が多く存在するために Pd-Pd 距離が開き Pd-Si 配位数が増加している。

表 3-1　RMC 計算によって得られた原子間距離、配位数

		Atomic Distance / nm	Coordination Number
$Pd_{82}Si_{18}$	Pd-Pd	0.275	12.1
	Pd-Si	0.242	2.0
	Si-Pd		9.1
$Pd_{75}Si_{25}$	Pd-Pd	0.279	11.0
	Pd-Si	0.248	2.9
	Si-Pd		8.8
*$Pd_{80}Si_{20}$	Pd-Pd	0.280	10.6
	Pd-Si	0.242	1.6
	Si-Pd		6.6

*: neutron diffraction data [8]

3.3. Fe-Zr-B 合金におけるナノスケール相分離構造の RMC 解析

3.3.1. 実験方法

試料は単ロール法で作製された a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金リボン（アルプス電気（株）に作製、幅約 15mm、厚さ約 20μm）を用いた。試料密度（7.27g/cm^3）はアルキメデス法により求めた。冷却ホルダーを使用した Ar イオン研磨装置により TEM 観察試料を作製し、組成は EDS によって確認を行った。HREM 観察は JEM-2010 と JEM-3000F を用い、回折強度の記録は IP を使用し JEM-2010 で行った。非弾性散乱強度の除去にはポストコラム型のエネルギーフィルター(GIF)を使用した。

本試料の HREM 観察試料並びに回折強度測定領域の膜厚については、EELS の非弾性散乱強度の測定によって見積もりを行った結果、約 12nm であることを確認した。回折強度は散乱ベクトル Q=220nm^{-1} まで測定できており、打ち切りの効果などは無視できる。

3.3.2. 結果と考察

3.3.2.1. 高分解能電子顕微鏡観察

図3-11は a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ リボン試料から撮影された最適デフォーカスのもとでの HREM 像と SAED パターンである。この a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ の場合も a-$Pd_{82}Si_{18}$ の場合と同様に、ハローパターンを示しているものの、像中では約 1nm の小さな格子縞領域が観察された。図中の領域AおよびBは、それぞれ、面間隔および角度から bcc-Fe の[100]、[111]晶帯軸入射に対応している。この結果は、a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 試料においてもナノメータースケールで相分離が生じていることを示唆している。

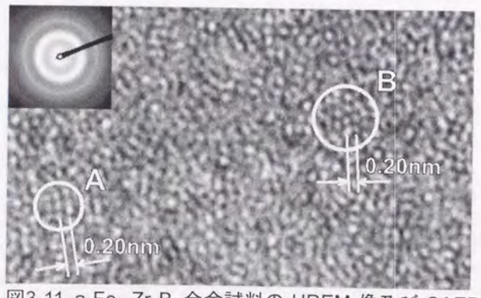


図3-11 a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金試料の HREM 像及び SAED パターン

3.3.2.2. RMC 計算

a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金の HREM 像で観察された bcc 格子縞領域は 1nm 程度と小さく、a-Pd-Si 系に較べ完全度も低いため、RMC 計算の初期構造モデルとしては DRP 構造を準備した。完全

度が低い理由は明らかではないが、α 相の構造が Pd では fcc という最密構造をとるのに対して、Fe の bcc 構造は充填率が低いことが影響している可能性が考えられる。結晶モデルの構造緩和は L-J ポテンシャルを使用し、原子間距離および融点が再現されるようにフィッティングしたポテンシャルパラメータを用いた。モデルのセルサイズは 3.192nm x 3.192nm 3.192 x nm、計算で使用される原子数は 2500 である。

a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ の RMC 計算で得られた PDF 及び部分 PDF を図3-12に示す。実験 PDF と良く一致していることがわかる。Voronoi 多面体の解析から、"060800"、"052600"、"054400"および"036400"のインデックスを持った bcc-Fe および歪んだ bcc-Fe クラスターは、RMC でシミュレートされた構造モデルの中で観察された。それらの多面体を構成する原子のみを抜き出して図3-13に示す。a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ のモデル構造中の bcc 構成原子数は約 40%である。また、bcc 構造は揺らぎを持って存在し、揺らぎの幅は、1nm 程度であることがわかる。ボロノイ多面体の解析から Zr 原子は 15 以上の配位数を持ち、Laves 相で確認されるような多面体が多く存在していた。また、B 原子のまわりでは、三角プリズム、および Archimedian anti-prism が数多く確認された。

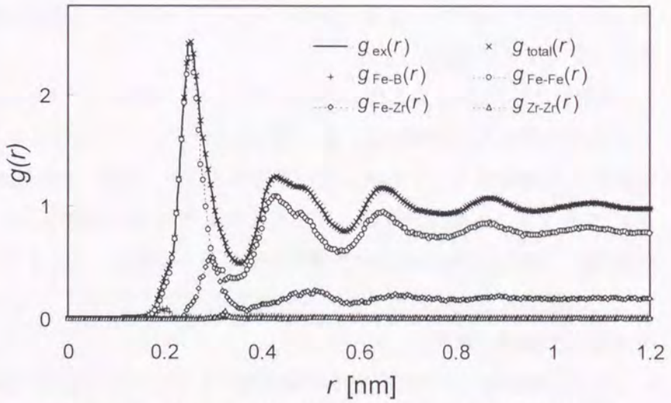


図3-12 a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ の RMC 計算で得られた PDF 及び部分 PDF

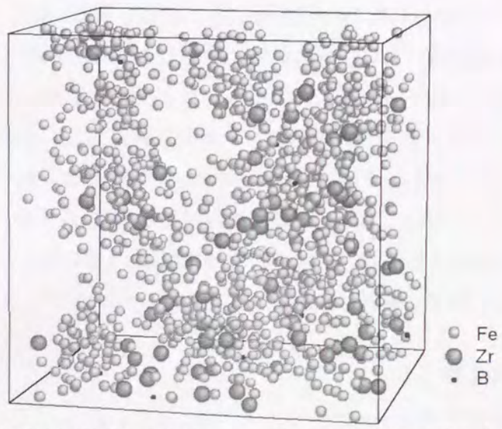


図3-13 RMC でシミュレートされた構造モデル中の bcc-Fe および歪んだ bcc-Fe クラスターを構成する原子

3.4. 結言

a-$Pd_{82}Si_{18}$ および a-$Pd_{75}Si_{25}$ 薄膜のいずれの場合も、SAED パターンがハローリングを示しているにもかかわらず、HREM によって中範囲規則構造が観察された。NBD による解析から、a-$Pd_{82}Si_{18}$ および $Pd_{75}Si_{25}$ 構造中の中範囲規則領域の原子配列は、それぞれ fcc-Pd および六方晶 Pd_2Si 型の構造であると確認された。これらの実験で得られた構造的特徴について包括的に説明するため、ナノスケールでの相分離構造のモデルを提案し、これらの合金に当てはめた。Pd と Si の DRP 構造に埋め込まれた結晶性（α相構造）の原子クラスターを持った現実的な構造モデルが、実験の PDF を十分に説明することができることが RMC 計算を行うことにより判明した。すなわち、急冷状態でナノメータースケールの相分離がこれらの非晶質合金で起きていることが実証された。

得られた a-$Pd_{82}Si_{18}$ および a-$Pd_{75}Si_{25}$ クラスター構造モデルの双方とも、母相である 3 角プリズム的な構造の体積割合は、80～90%と大きい。それは明らかに X 線または中性子回折のための主な散乱体として寄与していると考えられ、従来、共晶組成 a-Pd-Si 合金の構造解析で常に 3 角プリズム配位が報告されてきているのもこの理由による。一方、結晶性のクラスター領域は、10%～20%の僅かな体積であることが判明したが、このような少ない体積分率であっても、原子あるいは 3 角プリズムの規則化が生じていれば HREM 像では格子像として観察できる事が確認された。

$Pd_{82}Si_{18}$ 組成合金の 727℃での平衡状態のもとではα-Pd 相の存在比が 28%、プリズム構造を基本構造とする Pd_3Si が残りの 72%である。非平衡状態の非晶質構造においてもナノメートルオーダーで相分離が進行していると仮定すると、α-Pd 相は 28%まで存在してもよいことになる。今回示した 20%程度以下のα相構造 MRO 領域の存在は、熱力学的にも妥当であり、本非晶質合金において急冷状態で既にミクロな相分離が進行していることが指摘される。

a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ の RMC 計算では bcc および歪んだ bcc-Fe クラスターの不均一な分布が確認され、a-Pd-Si と同様、ナノスケール相分離構造がこの場合も実現されている事が判明した。これらのクラスターを構成する原子は全体の約 40%であった。クラスター周辺のマトリックス構造については、ボロノイ多面体の解析から Zr 原子周囲では、Laves 相で確認されるような多面体が多く存在し、B 原子のまわりでは、a-Pd-Si 系の場合と同様に三角プリズムに関連する構造が数多く確認された。

参考文献

[1] T. Ohkubo, Y. Hirotsu and M. Matsushita: J. Electron Microsc. 48 (1999) 1005.

[2] T. Ohkubo, H. Kai and Y. Hirotsu: Mater. Sci. Eng. in press.

[3] N. Mori, T. Oikawa, Y. Harada and J. Miyahara: J Electron Microsc. 39 (1990) 433.

[4] M. Matsushita, Y. Hirotsu, K. Anazawa, T. Ohkubo and T. Oikawa, Mater. Trans. JIM 36 (1995) 822.

[5] M. Matsushita, Y. Hirotsu, T. Ohkubo and T. Oikawa: J. Electron Microsc. 45 (1996) 105.

[6] Y. Hirotsu, M. Matsushita, N. Hara and T. Ohkubo, NanoStructured Mater. 8 (1997) 1113.

[7] Y. Waseda: The structure of metallic glasses, In *The Structure of Non-Crystalline Materials, Liquids and Amorphous Solids.* McGraw-Hill, New York (1980) 87.

[8] T. Fukunaga and K. Suzuki: Sci. Rep. RITU A29 (1981) 153.

[9] M. Matsushita, Y. Hirotsu, T. Ohkubo and T. Oikawa: J. Electron Microsc. 45 (1996) 105.

[10] U. Mizutani: Electronic structure of metallic glasses, Progress in Materials Science Vol.28, Pergamon Press (1983) 97.

[11] C. Canali, L. Silvestri and G. Celotti: J. Appl. Phys. 50 (1979) 5768.

第4章 非晶質合金の結晶化過程における局所構造変化の解析

4.1. 緒言

a-Fe-Zr-B 合金は、１次結晶化の際に高い体積分率で α-Fe ナノ粒子が生成し、優れた軟磁気特性を示すことが知られている[1]。この高密度に分散し、熱的に安定な α-Fe の生成機構および成長の抑制機構についての詳細は十分には理解されていない。

また、a-Fe-Zr-B 合金系に対し、様々な元素(Cu、Ag、Au、etc.)の微少量添加による軟磁気特性の向上への効果が調べられてきている[2]。その中でも、最も効果的な添加元素の一つとして挙げられる Cu は、わずか 1at.%程度添加しただけで、α-Fe ナノ粒子がより微細化して高密度に分散し、さらなる軟磁気特性の向上が見られることが報告されている[3-5]。また、アトムプローブ電界イオン顕微鏡（Atom Probe Field Ion Microscope ; APFIM）により Cu クラスターの存在が確認され、核生成サイトとの関連性が指摘されている[6]。しかしながら、結晶化初期過程における Cu 添加の効果についての詳細はまだ明確にされていない。

そこで、本章では HREM 観察、ナノ領域元素分析、SAED・NBD パターンの精密強度解析、RMC シミュレーション等の手法による平均的および局所的構造解析手法により a-Fe-Zr-B、a-Fe-Zr-B-Cu 合金の結晶化過程における構造変化、および結晶化における Cu 添加の影響について解析を行った結果について述べる[7-10]。

4.2. $Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金におけるナノスケール相分離の発達と結晶化

4.2.1. 実験方法

図4-1は Suzuki らによって測定された a-$Fe_{91}Zr_7B_2$ 合金リボンの DTA 曲線である[11]。DTA 曲線には２段階の発熱ピークが観察され、第１ピークは微細 α-Fe の析出、第２ピークは化合物相（Fe_3Zr 及び Fe_2Zr）の析出によるものであり、第１ピークと第２ピーク間で微細 α-Fe が安定に存在することが知られている。そこで、この結晶化過程に対応する試料を準備した。

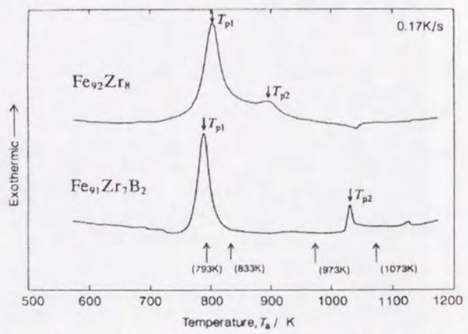


図4-1 a-$Fe_{92}Zr_8$ 及び a-$Fe_{91}Zr_7B_2$ 合金の DTA 曲線[11]

試料は 3.3 節で使用したもので、真空中

（2.0×10^{-7}Torr）にて 693、713、733、753、773、813、853、923、973、1023K - 1h の熱処理を行った。結晶化過程の概要を調べるために、DSC（理学電機社製、DSC 8230B）および X 線回折強度の測定（理学電気社製、RAD-RB）を行った。TEM の低倍観察、HREM 観察、NBD 観察は JEM2010 と JEM3000F を使用した。像および回折パターンの記録媒体には IP を用いた。試料は機械研磨後、Ar イオン研磨装置（TECHNOORG 社製、IV3-type）を用いイオンミリングを行い薄片化し、TEM 試料とした。急冷試料および結晶化初期過程にあると思われる試料は、研磨時の試料の温度上昇を極力抑える目的で液体窒素冷却による研磨を行った。

電子回折強度測定においては、ポストコラム型エネルギーフィルター(GIF-200)と制限視野電子回折(JEM-2010F)とを併用し、また、加速電圧 200 k V の Ω 型フィルター電顕(JEM-2010FEF)も併用した。回折強度測定の試料には薄片化した急冷および熱処理試料（693、733K）を用い、多重散乱効果を避ける目的で、厚さ約 10nm 以下の試料領域について回折強度の測定を行った。なお、電子回折は、急冷試料のように試料全体がアモルファス構造の場合は通常の SAED 法により行い、アニールによる結晶化過程での母相アモルファス構造を調べる場合には、結晶粒を避けたナノビーム電子回折によって行った。ナノビーム径は 10 nm とし、この時のビーム照射角（実測）は 5×10^{-4}rad であった。

4.2.2. 結果と考察

4.2.2.1. 結晶化過程と X 線回折強度プロファイル

図4-2に X 線回折の結果を示す。急冷試料では、非晶質相の特有のハローピークが観察された。また、693K 熱処理試料から α -Fe 110 反射のピークがわずかに見られ、733K 以降アニール温度の上昇に伴い α -Fe のピークが鋭くかつ強くなっていることから、結晶化が進行していることが確認された。この結果から、$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金が、DSC 測定で確認された結晶化温度（～780K）よりも低い温度で既に結晶化が進行していることを示している。

923K では Fe_3Zr のピークが見られ、973K では、Fe_3Zr に加えて Fe_2Zr のピークも出現した。さらに、1023K 熱処理試料では、Fe_2Zr のピークが小さくなる一方、Fe_3Zr のピークが大きくなる傾向があることが確認された。熱処理方法は異なるが、Suzuki らも Fe_2Zr が Fe_3Zr に置換することを X 線回折実験で確認している[12]。これらの結果から、$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金では従来言われてきたように、アニールに伴い

amorphous→ amorphous+ α -Fe→amorphous+ α -Fe+Fe_2Zr+Fe_3Zr

と構造変化していることが分かった。

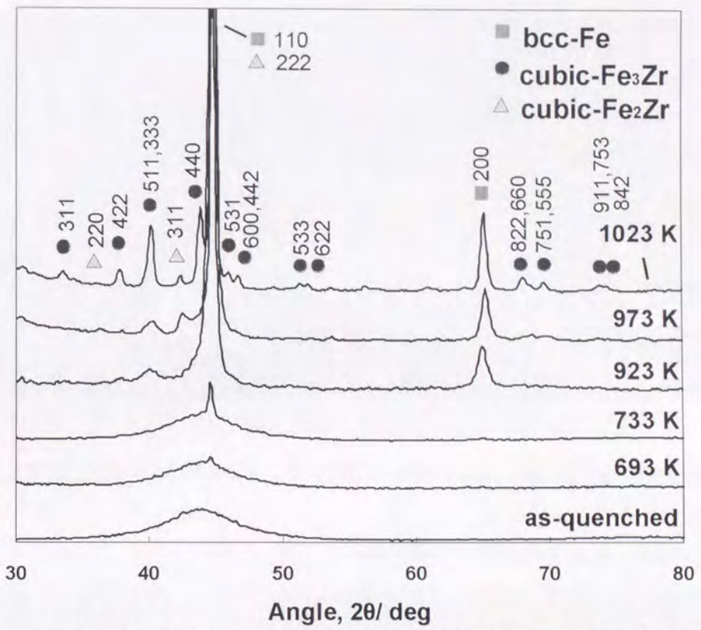


図4-2 熱処理に伴うアモルファス $Fe_{90}Zr_7B_3$ の X 線回折プロファイルの変化

4.2.2.2. TEM 観察

• Plan-view TEM 観察

図4-3にTEM観察による(a)急冷試料から(b)693、(c)733、(d)923K 熱処理に伴う組織変化を示す。733K 熱処理により 5～10nm 程度の α-Fe 粒子の析出が観察され、DSC 測定で得られた結晶化温度よりも低温の熱処理で微細な α-Fe の結晶化が開始していることが確認された。この結果は X 線回折結果とも一致している。a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金の軟磁気特性に対して最適な熱処理温度と言われている 923K の熱処理試料では、結晶が 20nm 以上に成長していることが確認され

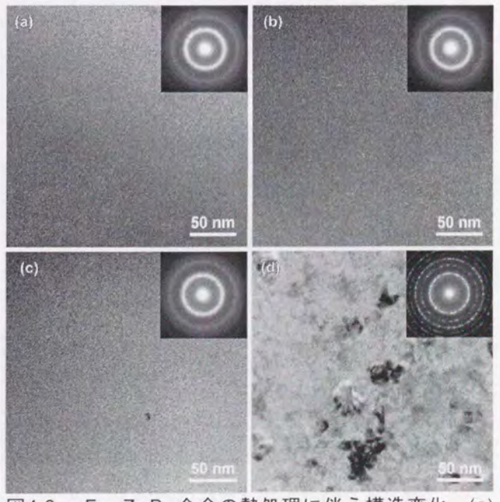


図4-3 a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金の熱処理に伴う構造変化 (a)急冷試料、(b)693K、(c)733K、(d)923K-1h 熱処理試料

図4-4 a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金の HREM 像　(a)急冷試料、(b)693K-1h 熱処理試料

た。また結晶化がかなり進行しているにも関わらず、アモルファス相も残留していることが確認された。

急冷試料及び 693K 熱処理試料の低倍像と SAED パターン（図4-3(a),(b)）ではいずれも非晶質構造を保っているが、HREM 観察の結果（図4-4）から、急冷状態で 1nm 程度の格子縞領域（中範囲規則領域）が存在し（図4-4(a)）、熱処理によって成長することがわかった（図4-4(b)）。これらの格子縞は α-Fe の<111>及び<100>晶帯軸入射にそれぞれ対応している。

4.2.2.3. ナノプローブ EDS による結晶化に伴う母相の組成変化と化合物析出

急冷試料及び熱処理過程での濃度変動について調べるため、特に Zr に注目し、ナノプローブ EDS（ビーム径：1.2 nm）により元素分析を行った。測定点を示した図4-5(a)HREM 像と

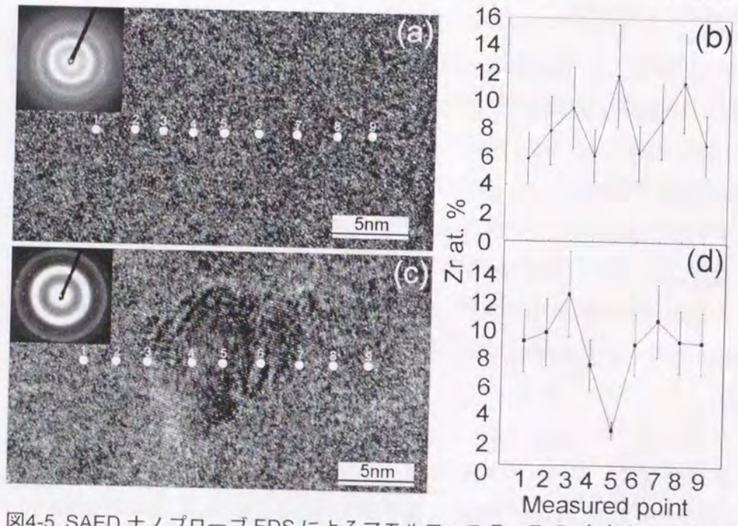


図4-5 SAED ナノプローブ EDS によるアモルファス $Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金中の Zr 濃度分析結果　(b)、(d)はそれぞれ (a)急冷試料、(c) 733K-1h 熱処理試料の HREM 像中スポットに対応する Zr 濃度分布

各点の(b)Zr 濃度プロットを示す（エラーバーは相対誤差）。(b)に示すように急冷状態で既に Zr の濃度変動は観察され、HREM 像で観察された中範囲規則領域の存在と密接な関係があるものと考えられる。図4-5(d)に示すように、733K の HREM 観察とおよび局所元素分析により α-Fe 粒子の成長初期過程において α-Fe 粒子周辺の非晶質母相中に Zr の高濃度領域が存在し、α-Fe 粒子から Zr が排出されることが確認された。このような Zr-rich 領域母相の存在は母相非晶質相の安定化に寄与し、結晶粒の粗大化に対して抑制効果を保ちつつ粒成長が進行し 1 次結晶化に至るものと考えられる。

1 次結晶化と 2 次結晶化の中間である 923K で熱処理した試料では粒径 20nm 以上の α-Fe 粒子が高密度に成長し（図4-3(d)）、Fe_2Zr、Fe_3Zr 化合物の析出も見出された（図4-6）。973K 熱処理試料では、図4-7に示すように、確認された Fe_2Zr、Fe_3Zr の多くは α-Fe 粒子に挟まれた領域に存在していたが、これは α-Fe 成長過程で Zr 原子が母相中に排出され、特に α-Fe 粒子間で化合物組成にまで Zr が高濃度になったために、組成変化を伴わず非晶質構造から化合物構造への変態が進行する Polymorphic 反応によると考えられる[13,14]。923 K 以上で熱処理し

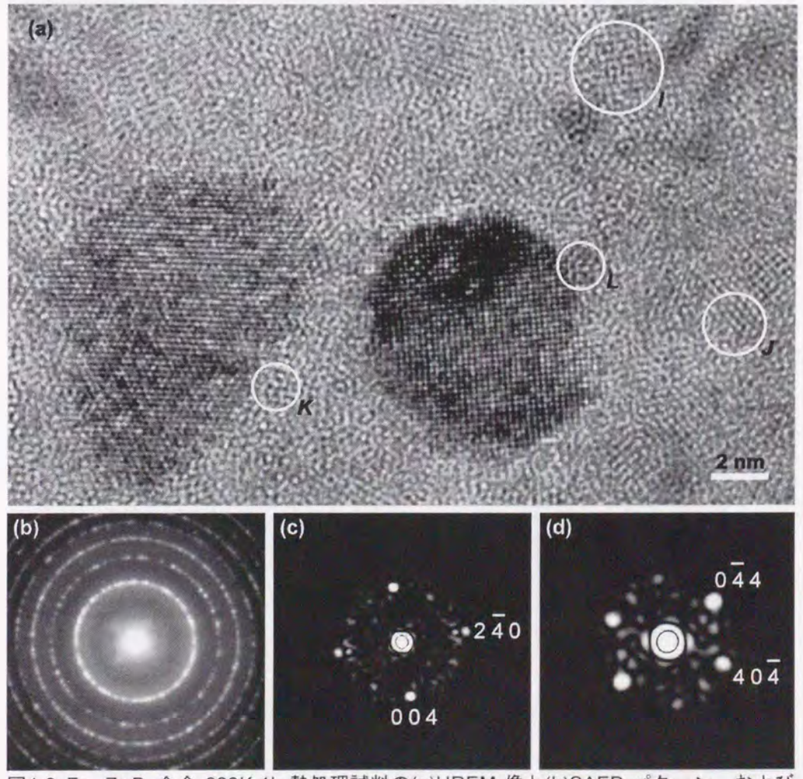


図4-6 $Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金 923K-1h 熱処理試料の(a)HREM 像と(b)SAED パターン、および(c) 、(d)は(a)中 *I*、*J* のフーリエ変換像

た場合に結晶粒径に大きな相違が見られなかったのは、Zr と B が高濃度化することによるアモルファス母相の安定化、および、α-Fe 粒子間での Fe-Zr 化合物析出により、α-Fe 粒子同士の合体による粒成長が抑制されたためであると考えられる。この抑制効果はα-Fe 粒子、Fe-Zr 化合物粒子の粒成長が観察されている２次結晶化まで継続する。このように、Zr が高濃度化することによる非晶質母相の安定化がナノ結晶の成長を抑制することは従来から指摘されてきたが、より具体的にその構造情報を得ることができた。

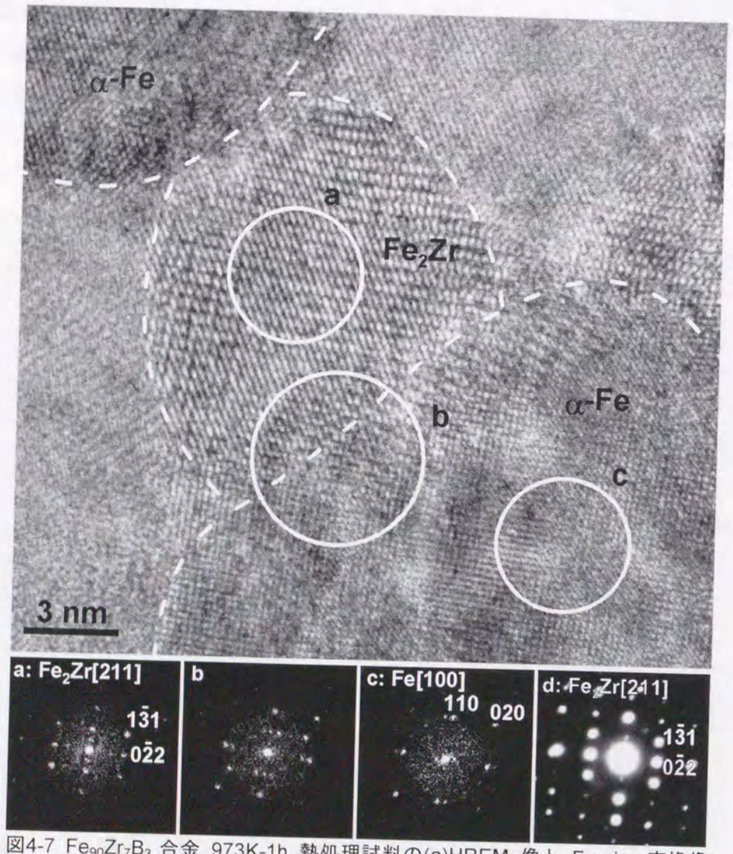


図4-7 $Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金 973K-1h 熱処理試料の(a)HREM 像と Fourier 変換像(a),(b),(c)及び Fe_2Zr の NBD パターン

4.2.2.4. 電子回折による結晶化過程の母相構造解析

•結晶化過程の母相構造変化の電子回折強度解析

エネルギーフィルター電顕と IP を併用し非弾性散乱強度を除外した電子回折精密強度測定を行い、残存非晶質領域の２体分布関数の変化を調べた。微細結晶の析出が確認された 733K 熱処理試料についてはプローブ径約 10nm のナノビーム電子回折、急冷試料及び 693K 熱処理試料については制限視野電子回折を行った。図4-8に熱処理に伴う a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金の還元干渉関数と２体分布関数を示す。還元干渉関数は Q=250nm^{-1} まで測定されている。このようにIPを用いることによって打ち切り効果の影響を受けないような散乱角まで情報を得ることが可能である。急冷試料と 693K 熱処理試料から得られた還元干渉関数、２体分布関数ではその差はわずかであるが、733K 熱処理試料においては、Fe-Fe 原子間距離に対応する第１ピーク(図4-8(b)1)の外側の(2)Fe-Zr と(3)Zr-Zr 原子間距離に対応する位置に小さなピークが確認された。なお、733K 試料の場合、電子回折はα-Fe 析出物間の母相領域におけるナノビーム（径約 10nm）回折により行い、強度プロファイルについてのビーム開き角に関する deconvolition 補正を行っている。

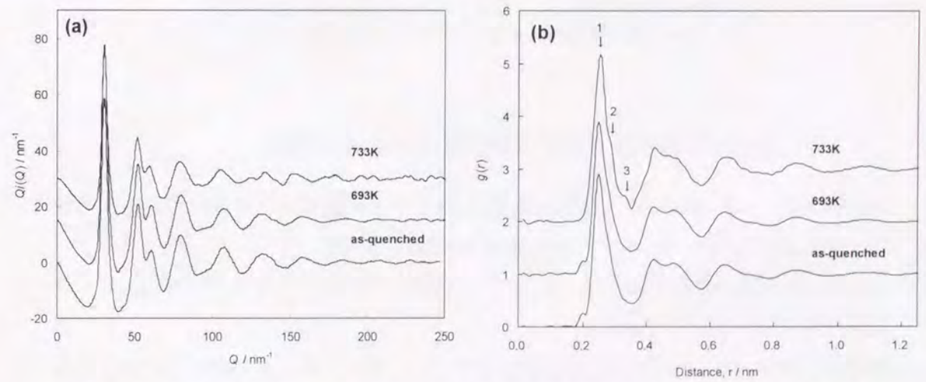


図4-8 熱処理に伴う a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金の(a)還元干渉関数 $Qi(Q)$及び(b)２体分布関数の変化

• 結晶化過程の母相構造変化の RMC 解析

RMC シミュレーションにより電子回折測定で得られた２体分布関数を再現する構造モデルの構築を行った。シミュレーションは、実験で得られている密度に一致するように、L-J ポテンシャルを用いた静的構造緩和(DRP)モデルを初期構造モデルとし、2500 原子からなる

a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金について行った。図4-9は Zr-Fe 相関の原子間距離、配位数の熱処理に伴う変化をまとめた。非晶質領域における Zr-Fe 原子間距離および配位数がアニールに伴いそれぞれ Fe_2Zr および Fe_3Zr 化合物の値(いずれも原子間距離 $r_{Zr\text{-}Fe}$=0.293nm、配位数 $N_{Zr\text{-}Fe}$=12)に近づくことが確認され、アニールに伴う非晶質母相がより安定な化合物構造に向かって構造変化しているものと考えられる。

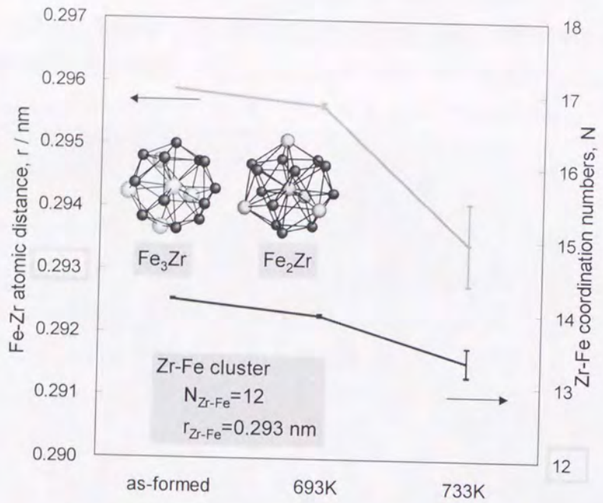


図4-9 RMC 計算によって得られた a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金中の
Fe-Zr 原子間距離および Zr 周りの Fe 配位数の変化

4.2.2.5. 構造解析結果からのナノ結晶生成・安定化機構

以上の結果から熱処理に伴う a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金のナノ結晶成長およびその安定化機構についてまとめた結果を図4-10に示す。as-formed から順に述べる。

(1) a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金の急冷状態では、3.3 章および図4-4で示されたように、数 nm サイズの中範囲規則領域が存在している。

(2) 熱処理に伴い DSC で確認される結晶化温度よりも低い温度（約 733K）で 10nm 程度の微細な α-Fe の析出が始まる。析出に伴い α-Fe からは Zr が排出され α-Fe 周辺に Zr 高濃度領域を形成する。これにより Fe-Zr 相関が強まり α-Fe に向かう Fe 原子拡散が抑えられ、α-Fe ナノ粒子の成長を抑制すると考えられる。Fe-Zr 相関の増大に伴い、母相中の Zr 周りの短範囲構造は化合物 Fe_2Zr、Fe_3Zr の Zr 周りの配位構造に近づく。

(3) α-Fe が高密度に析出する１次結晶化の後は、α-Fe 周辺の Zr 高濃度化により非晶質母相が安定化し、α-Fe の粒成長は、この段階においても抑制される。

(4) 熱処理温度の上昇により、２次結晶化前の段階で、α-Fe 粒子間の Zr 高濃度領域において化合物ナノ結晶（Fe_2Zr、Fe_3Zr）が生成する。これもまた、α-Fe 粒子の成長を抑制する効果があると思われる。

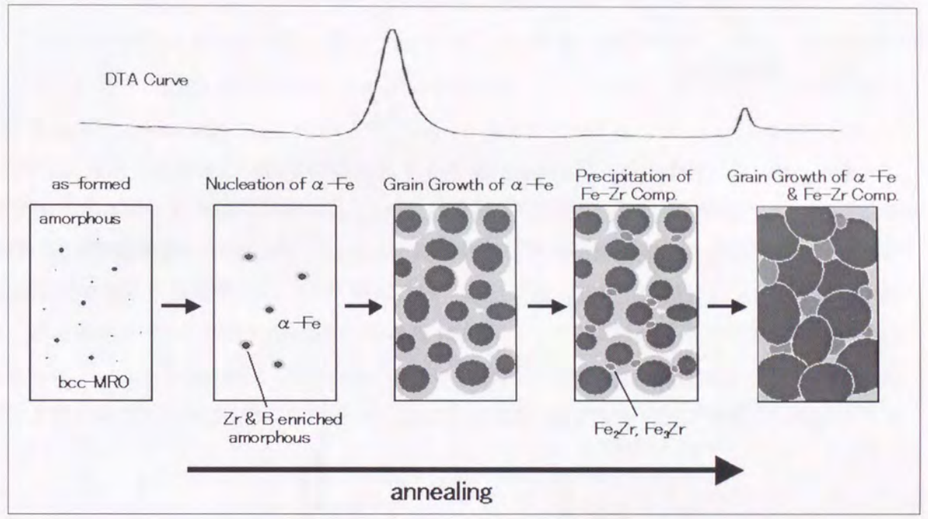


図4-10熱処理に伴う a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金のナノ結晶成長およびその安定化機構

4.3. Fe-Zr-B-Cu 合金の結晶化過程での構造変化

4.3.1. 実験方法

試料の a-$Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ 合金リボン（幅約 15 mm、厚さ約 20 μm）は単ロール法によりアルプス電気（株）にて作製された。a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金との比較のために、両合金につき真空中(2.0 $\times 10^{-7}$ Torr)にて 693、713、733、753、773、813、853、923、973、1023 K－1h の熱処理を行った。これらの合金の結晶化温度とその概略を調べるため、DSC 測定（理学電機社製、DSC 8230B）および X 線回折測定（理学電気社製、RAD-RB）を行った。試料は、$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金と同様の手順で薄片化し TEM 試料とした。TEM 観察は JEM2010、JEM3000F を使用した。記録媒体には IP を用いた。また、熱処理試料の NBD パターンは、JEM3000F においてデジタルビデオを用いて撮影した。ナノ EDS 測定は JEM2010F を用い、693K 熱処理試料に対して行った。

4.3.2. 結果と考察

4.3.2.1. DSC 測定

図4-11に DSC 測定の結果を示す。測定は Ar ガス雰囲気中で 5 K/min の昇温速度で行った。比較のために $Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金の結果と併せて示した。$Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ 合金の結晶化温度は約 760 K であり、$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金に 1at.%の Cu を添加しただけで結晶化温度が約 20 K 低下することが確認された。また、発熱ピークの形状から、この結晶化の終了温度は両試料ともほぼ同じであることもわかった。この結果は、Cu の添加が結晶化の初期過程に影響していることを示唆している。また、いずれの DSC 曲線も結晶化温度より低温側から発熱量が緩やかに上昇していることから、$Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ 合金も、$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金と同様に結晶化温度より低温側で既に微細な結晶が析出し始めていることが考えられる。

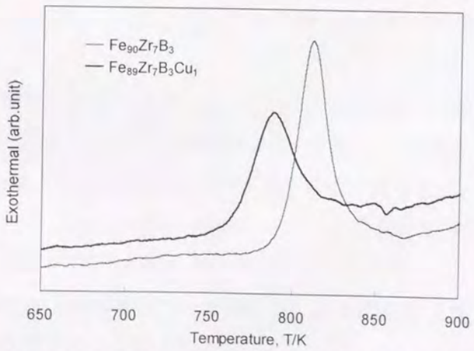


図4-11 a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金及び $Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ 合金の DSC 曲線（昇温速度 5K/min）

4.3.2.2. 結晶化過程と X 線回折強度プロファイル

X 線回折の結果を図4-12に示す。$Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ 合金急冷試料では、非晶質相によるブロードなピークが見られ、$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金の結晶化開始温度よりも低温である 693K からは α-Fe 110 反射のピークが確認された。923 K 熱処理試料では Fe_3Zr が析出し、973 K 熱処理試料では、Fe_3Zr に加えて Fe_2Zr が析出していることが確認された。さらに、1023 K 熱処理試料では Fe_2Zr のピークの一部が下がり Fe_3Zr のピークが大きくなることが確認された。これらの結果についても $Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金と同様であり、$Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ 合金でも従来報告されてきたように[12]、アニールに伴い

amorphous→amorphous+α-Fe→amorphous+α-Fe+Fe_2Zr+Fe_3Zr

と構造変化していることが分かった。なお、923K 以上における $Fe_{90}Zr_7B_3$、$Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ 合金の X 線回折プロファイルには差異が見出されれず、このことからも Cu 添加は特に結晶化過程の初期段階に影響を及ぼすことが示唆された。

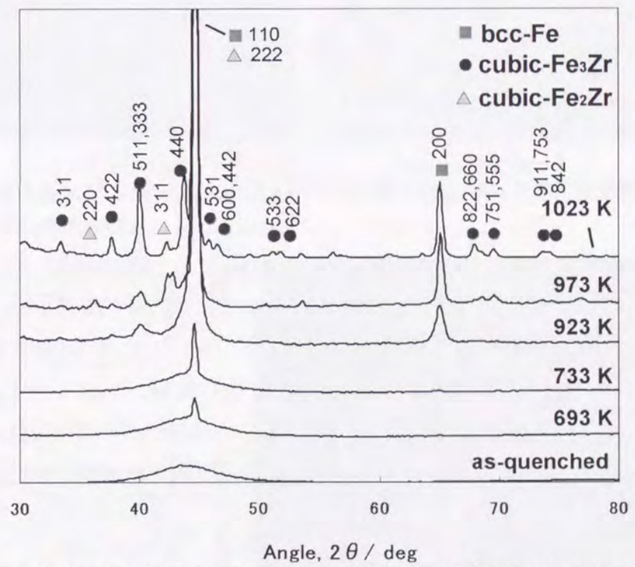


図4-12 熱処理に伴う $Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ 合金の X 線回折プロファイルの変化

4.3.2.3. TEM 像観察及びナノ元素分析

$Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ 合金の結晶化初期段階の TEM による明視野像観察結果を比較のために $Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金の観察結果とともに図4-13に示す。693K 熱処理において、$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金では、非晶質構造を保っていたが、$Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ 合金では 5nm 程度の α-Fe 粒子の析出がまばらに認められた。$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金で α-Fe の析出が開始する 733K において、$Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ では $Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金に比べ析出物が高密度で観察された。

$Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ 合金において α-Fe 粒子析出が開始する 693K 熱処理試料の α-Fe 粒子の HREM 像と、Nano-EDS（スポットサイズ 0.7nm）による α-Fe 粒子およびその周辺の局所元素分析の結果を図4-14に示す。図中に示した線に沿って Zr、Cu についての濃度分布を調べた結果、

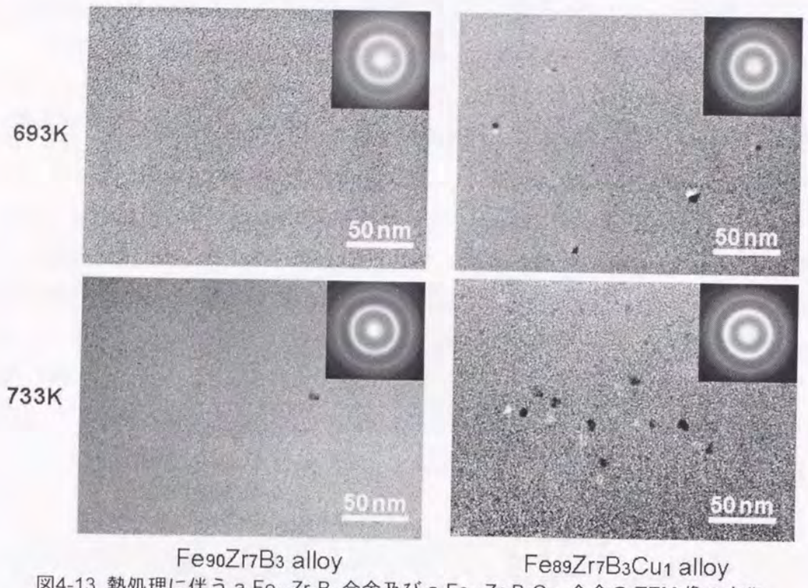


図4-13 熱処理に伴う a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金及び a-$Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ 合金の TEM 像の変化

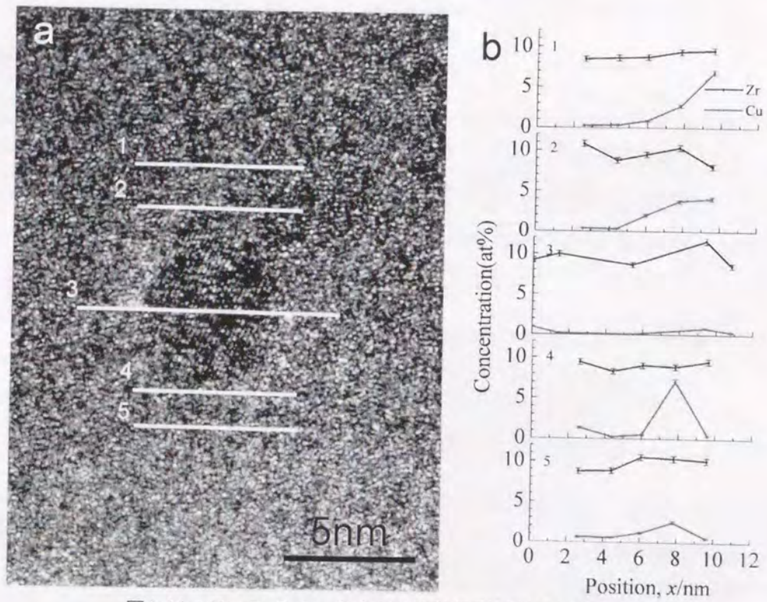


図4-14 a-$Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ 合金 693K 熱処理試料で観察された
(a) α-Fe 析出粒子近傍の(b)Zr 及び Cu 元素の分布

α-Fe 粒子周辺で Zr、Cu の顕著な濃度変動が見られ、特に α-Fe 粒子の右上部分に隣接した領域で Cu の濃度が局所的に高い領域が存在することから、3 次元アトムプローブ（3DAP）の結果[10]でも示唆されているように Cu クラスターに隣接して Fe クラスターが生成していると考えられる。

4.3.2.4. HREM 及び NBD 観察

Fe 基非晶質合金中に微量の Cu を添加した場合、Fe との混合エンタルピーが正である Cu は最初に析出し、α-Fe の核生成を助長することは $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ alloy [14,15]における 3DAP による解析によって示されている。また、EXAFS による実験[16,17]からも、結晶化温度以下で fcc 構造の Cu クラスターが生成することが示唆されている。ここではより具体的に、Cu クラスターの構造及び析出形態、α-Fe ナノ結晶析出メカニズムとの関連について考察を行うために、HREM 及び NBD 観察を 300kVFE-TEM（JEM-3000F）により行った。NBD 観察は試料汚染防止のため、CCD ビデオシステムに接続したデジタルビデオカメラによって撮影された。

図4-15は 693K 熱処理試料で観察された Cu 析出物の HREM 像と NBD パターンである。Cu は(a)積層欠陥を持つものや、(b)多重双晶粒子の形態をとるものが観察され、それらのサイズは約 5nm であった。これらの構造は Cu が、非晶質母相中の等方的な拘束力の下で成長したことを示している。これらの Cu クラスター周辺においては、3DAP の解析[10]によって、Fe 及び Zr の高濃度領域は認められていない。

また、Cu ナノ結晶に隣接した Fe 粒子がいくつか確認された。図4-16は 693K 熱処理試料で観察された HREM 像と対応する NBD パターンである。Fe の格子縞は一部明瞭ではないが、その輪郭のコントラストから α-Fe 粒子は Cu 粒子と隣接し、Kurdjumov-Sachs の方位関係（$(011)_{Fe}//(111)_{Cu}$、$[11\bar{1}]_{Fe}//[10\bar{1}]_{Cu}$）を有していることがわかった。他の領域では NBD パターンから Nishiyama-Wasserman の方位関係（$(1\bar{1}0)_{Fe}//(\bar{1}11)_{Cu}$、$[110]_{Fe}//[110]_{Cu}$）が確認された（図4-17）。この場合は HREM 像中に Cu に対応する格子像は確認されなかったが、NBD 中の Cu からの反射が非常に弱いことから、そのサイズが

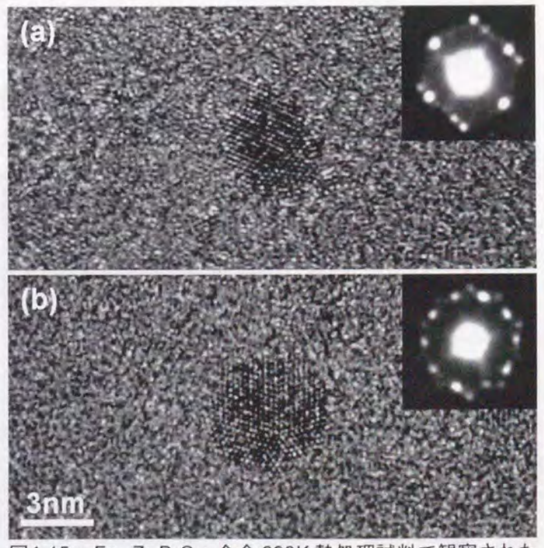


図4-15 a-$Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ 合金 693K 熱処理試料で観察された
(a)積層欠陥、(b)多重双晶構造を有する fcc-Cu クラスターとその NBD パターン

非常に小さく像中では確認できなかったと思われる。図4-18は 733K 熱処理試料で観察された fcc-Cu とそれに隣接したα-Fe の HREM 像、およびそれらに対応する NBD パターンである。この場合 Nishiyama- Wasserman の方位関係に近い($(110)_{Fe}//(111)_{Cu}$、$[1\bar{1}3]_{Fe}//[10\bar{1}]_{Cu}$)の方位関係が確認された。なお、Cu 薄膜上に Fe をスパッタした場合にも、同様に Cu-Fe 間に K-S、N-W といった方位関係を持ちながら Fe がエピタキシャル成長することが報告されている[18]。以上のように明確な方位関係を持った隣接する fcc-Cu とα-Fe の存在は、3DAP で示されたように最初に析出した Cu ナノ結晶あるいは Cu クラスターを核形成サイトとして、α-Fe がエピタキシャル成長したことを裏付けるものである。

図4-16 a-$Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ 合金 693K 熱処理試料で観察された隣接する fcc-Cu とα-Fe ナノ結晶の HREM 像と NBD パターン

一方、TEM 観察の結果は、隣接する Cu と Fe が常に存在することはなく、図4-19に示すように孤立したα-Fe ナノ結晶がしばしば観察された。3DAP の結果[10]では、多くの Cu クラスターが存在しているにも関わらず、TEM 観察の結果では Cu 結晶はそれほど見いだされなかった。図2-11における HREM 像シミュレーションの結果によれば、サイズが 1nm 程度の結晶クラスターでは、晶帯軸入射下で、試料膜厚が 3nm 程度の極薄膜中に位置する場合においても格子縞の結像は困難であることが示された。ここでの場合、膜厚の正確な測定は行っていないが、試料エッジ近傍では 10nm から 20nm 程度であると考えられる。また、晶帯軸からのずれも格子縞の結像を阻害する。よって、TEM 観察の結果、多くの Cu ナノ結晶が観察されなかったことは、3DAP の結果を否定するものではなく、Cu ナノ結晶の数 nm というサイズと晶帯軸からのずれに起因するものと考えられる。

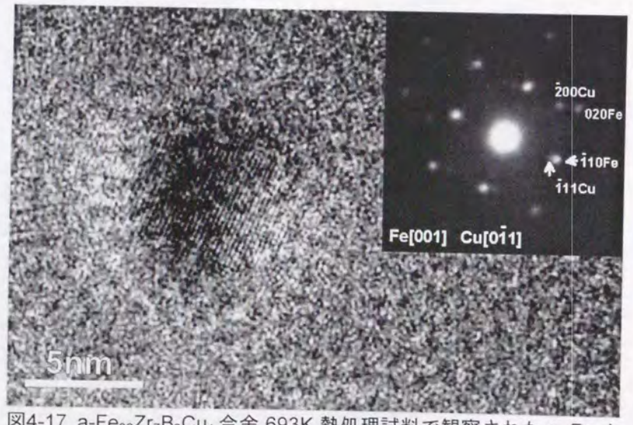


図4-17 a-$Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ 合金 693K 熱処理試料で観察されたα-Fe ナノ結晶の HREM 像と NBD パターン

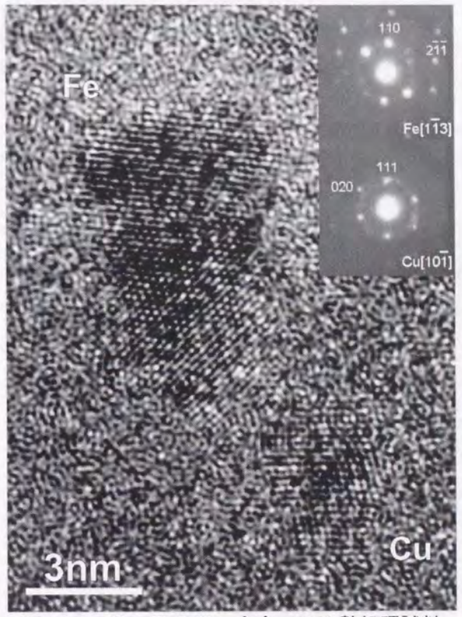


図4-18 a-$Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ 合金 733K 熱処理試料で観察されたα-Fe および Cu ナノ結晶の HREM 像と NBD パターン

図4-19 a-$Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ 合金 693K 熱処理試料で観察されたα-Fe ナノ結晶の HREM 像と NBD パターン

4.4. 結言

a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金の熱処理に伴い、高密度に分散析出する α-Fe の生成機構、安定化機構については、原子レベルでの詳細な解析はなされていなかった。本研究では、HREM 観察、ナノ領域元素分析、SAED・NBD パターンの精密強度解析、RMC シミュレーション等による局所的構造解析手法によって、α-Fe 的中範囲規則領域の急冷状態での存在、アニール時の α-Fe 析出に伴う非晶質母相組成変動と SRO 構造の変化、Fe-Zr 化合物析出による α-Fe の安定化機構について、新たな知見を得ることが出来た。

3DAP による元素マッピングの結果から示唆されているような、初期的な Cu クラスター形成（fcc-Cu ナノ結晶析出）が a-$Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ 合金においても、HREM 及び NBD 観察で確認された。さらに、fcc-Cu とα-Fe ナノ結晶との間には明らかな方位関係（Nishiyama-Wassermann、Kurdjumov-Sachs 方位関係など）の存在が確認された。これは Cu ナノ結晶が α-Fe に不均一核生成サイトを供給し、α-Fe がエピタキシャル成長したことを示す初めての直接的な証拠である。

[1] K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans. JIM 31(1990) 743.

[2] L. K. Varga, A. Lovas, L. Pogany, L. F. Kiss, J. Balogh and T. Kemeny: Mater. Sci. Eng. A226-228 (1997) 740.

[3] M. Kopcewicz, A. Grabias and P. Nowicki: Mater. Sci. Eng. A226-228 (1997) 515.

[4] A. Makino and A. Inoue: Mater. Trans. JIM 37 (1998) 479.

[5] A. Makino, T. Bitoh, A. Inoue and T. Masumoto: J. Appl. Phys. 81 (1997) 2736.

[6] Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue and T. Sakurai: Scripta Mater. 34 (1996) 1705.

[7] N. Hara, Y. Hirotsu, T. Ohkubo, A. Makino, T. Oikawa and M. Matsushita: Proc. Pacific RIM (1988) 2063.

[8] H. Kai, T. Ohkubo, Y. Nakata, Y. Hirotsu and A. Makino: Proc. JIMIC-3 (1999) 1223.

[9] T. Ohkubo, H. Kai, A. Makino and Y. Hirotsu: Mater. Sci. Eng. A (in press)

[10] T. Ohkubo, H. Kai, D.H. Ping, K. Hono and Y. Hirotsu, Scripta Materialia (in press)

[11] K. Suzuki, A. Makino, A.-P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng. A179/A180 (1994) 501.

[12] K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans. JIM 32 (1991) 93.

[13] U. Herold, U. Koster: Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, the MetalsSociety 1 (1978) 281.

[14] K. Hono, Y. Zhang, A. Inoue and T. Sakurai: Mater. Trans. JIM 36 (1995) 909.

[15] K. Hono, D.H. Ping, M. Ohnuma and H. Onodera: Acta Mater. 47 (1999) 997.

[16] J.D. Ayers, V.G. Harris, J.A. Sprague and W.T. Elam: IEEE Trans. Mag. 29 (1993) 2664.

[17] M. Sakurai, M. Matsuura, S.H. Kim, Y. Yoshizawa, K. Yamauchi and K. Suzuki: Mater. Sci. Eng. A179/A180 (1994) 469.

[18] Y. Ando, H. Bouzar and D. J. Dingley: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 934.

第5章 バルク金属ガラスの超塑性発現と過冷却液体の構造解析

5.1. 緒言

a-$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金は、1.1 章で述べたバルク金属ガラスの一つで、ガラス転移温度(Tg)と結晶化温度(Tx)の間の過冷却液体温度域(ΔTx)と呼ばれる温度域が広く[1]、この温度域で超塑性現象が見出されている[2]。また、この過冷却液体での構造変化は速度論的な現象であり、ガラス遷移および結晶化は、加熱速度[3]や保持時間[4]に依存する。このような超塑性挙動を解明するには、温度依存性やひずみ速度依存性、さらには微細構造の変化との関係を調べる必要がある。しかしながら、これまで原子レベルでの詳細な研究は十分には行われていない。

一般に、非晶質合金の構造解析には X 線、中性子線、電子線回折を用いた回折強度解析による動径分布解析が用いられている。しかし、超塑性発現の起源となる過冷却液体構造を解析する場合、通常の X 線や中性子線回折のように 1 回の測定に長時間を要する方法では、測定中の構造変化のために正確な情報を得ることは困難である。従って、過冷却液体中の構造変化については、ほとんど研究がなされていない。電子回折法は露出時間が数秒という短時間で撮影が可能であり、電顕像観察を併用することにより、同一領域で逆空間・実空間の両方の情報が得られるという利点もある。

本研究では、第 1 に a-$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金の超塑性変形挙動と微細構造変化の関係について調べるため高温引張試験を行い、引張後の試料についての TEM 観察から、変形中の構造変化について推察した。また、第 2 に a-$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金の過冷却液体温度域での構造変化について調べるために、試料を電子顕微鏡内で加熱し、各温度における HREM 観察を行い、電子回折強度測定から動径分布解析、ならびに RMC 計算による構造解析結果を行った[5-7]。

5.2. $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金の熱的安定性

この合金の熱的安定性を調べるため、示差走査熱量計（理学電機社製、DSC 8230B）を用いて DSC 測定を行った。なお、試料東北大井上研究室より単ロール法で作製したリボン材（厚さ 60 μ m、幅 10mm）を入手した。測定は Ar ガス雰囲気中で、室温から 573K までの範囲を 10K/min の昇温条件で測定を行った。図5-1に DSC 曲線を示す。460K 付近に明瞭なガラス遷移温度（Tg）が見られ、結晶化温度は約 520K であることがわかった。

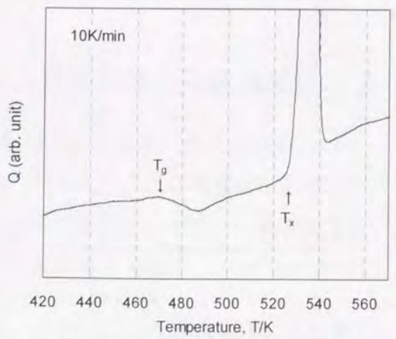


図5-1 a-$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金 DSC 測定結果（昇温速度 10K/min）

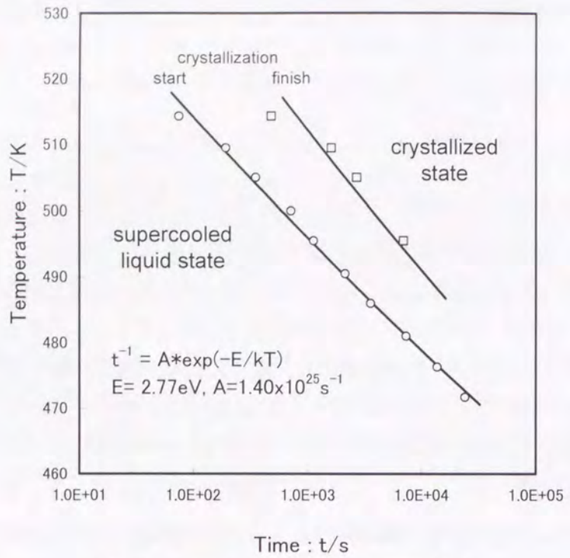


図5-2 a-$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金結晶化 TTT 線図

また、ΔT_xは約 60K であった。

また、結晶化の TTT 図を作成するために、DSC 中で昇温（10K/min）し、過冷却液体温度域の各温度で等温保持し、結晶化が始まるまでの時間を測定した。図5-2は、得られた結晶化の TTT 図である。一般に、結晶化開始の温度 Tと時間 t の関係は、次式で表される[8]。

$$t^{-1} = A\exp(-E/kT) \qquad (5\text{-}1)$$

ここで、A は係数、E は結晶化の活性化エネルギー、k はボルツマン定数である。この場合、結晶化の活性化エネルギーE は 3.0eV となった。バルク金属ガラスについては、いくつかの系で自己拡散係数の活性化エネルギーが求められている。、$Zr_{55}Al_{10}Ni_{10}Cu_{25}$ 合金における Ni 原子の場合は 3.76eV[9]、$Zr_{41.2}Ti_{13.8}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ 合金における Be 原子では 4.47eV[10]という値が得られており、これらの値より小さな値をとっていた。

5.3. 超塑性発現と構造変化

a-$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金の超塑性変形挙動と微細構造変化の関係について調べるため、オイルバス中で高温引張試験を行った。延び、降伏応力と歪み速度の関係を調べ、引張後の試料についての破断箇所とチャック付近の TEM 観察から、変形中の構造変化について考察を行った。

5.3.1. 実験方法

試料は、DSC 測定と同一の試料を用い、これを幅 4mm に切り出した。これを２枚のセラ

ミックの板上に乗せ、セメント（Sauereisen Cement No.1 Paste）で両端を固定し、引張試験片とした。なお、セメントはできるだけ薄く塗り、完全に乾燥させてからさらに上塗りをし、これを繰り返すことによって割れを防いだ。

引張試験機はインストロン型（TOYO BALDWIN UTM-1T）を用い、試料の温度が均一になるようにシリコンオイルバス中で行った。さらに、オイルバス中でバブリングを行いながら引張試験を行うことによってオイルバスの温度を均一に保った。試験温度は過冷却液体温度域である 478K、488K、498K、513K で、$8.3\times10^{-4}s^{-1}$～$8.3\times10^{-1}s^{-1}$ のひずみ速度で行った。なお、引張試験片は、オイルバスが目的の温度に達してからバス中に浸し、５分後に引張試験を開始した。

引張試験後の試料について、TEM 観察（JEM-2010、JEM-3000F）を行った。TEM 試料は破断箇所はそのまま観察し、チャック近傍の試料は、イオン研磨装置(TECHNOORG 社製 I V3-type)により、液体窒素で冷却しながら作製した。

5.3.2. 結果と考察

5.3.2.1. 高温引張試験

図5-3にそれぞれ 478K、488K、498K、513K で引張試験による歪み速度と伸びの関係を示す。488K において、ひずみ速度 $3.3\times10^{-3}s^{-1}$ で 1115%という最大伸びが観察された。また、図5-4に各温度におけ降伏応力の歪み速度依存性を示した。引張変形応力σは、

$$\sigma \propto \dot{\varepsilon}^{m} \qquad (5\text{-}2)$$

で表現され、このときの m は歪み速度感受性指数（m 値）と呼ばれている。これより 478K、488K、498K、513K の各温度で m 値はそれぞれ、0.88、0.45、0.56、0.50 であった。

一般に、超塑性材料は数 100%の伸びと 0.3 以上の大きな m 値を示すが、本研究において

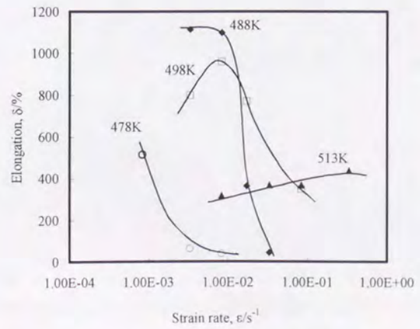


図5-3 a-$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金高温引張試験における延びと歪み速度の関係

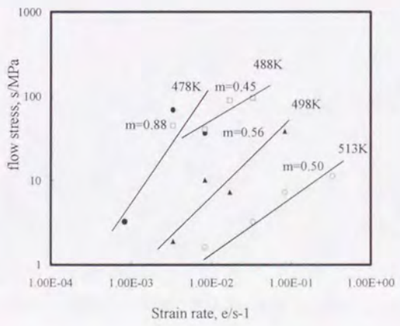


図5-4 a-$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金高温引張試験における降伏応力の歪み速度依存性

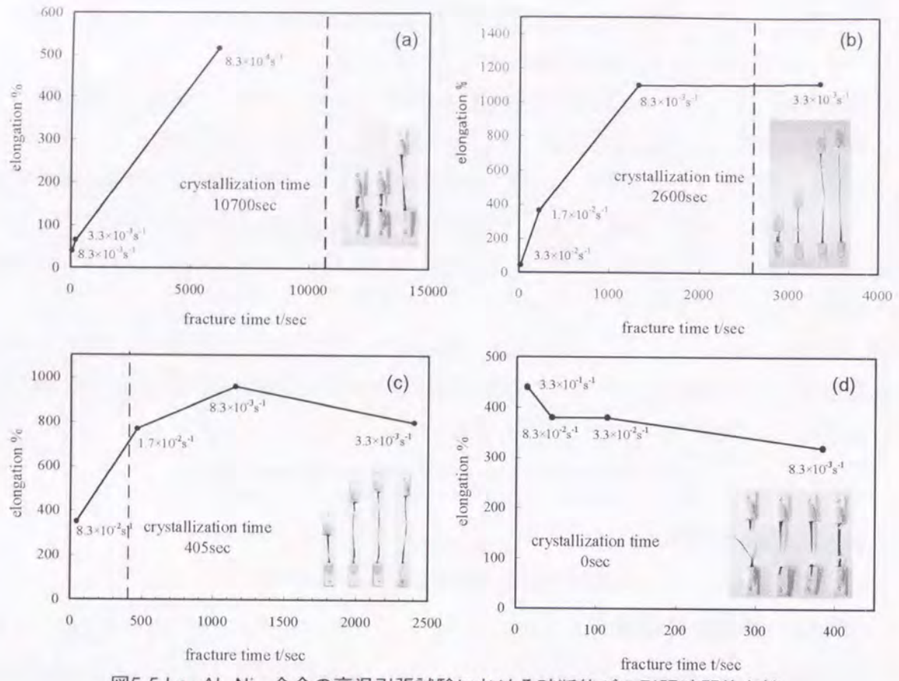


図5-5 $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金の高温引張試験における破断伸びの引張時間依存性
(a)478K、(b)488K、(c)498K、(d)513K

も、0.3 以上の大きな m 値が確認された。さらに、$1\times10^{-2}s^{-1}$ 以上の歪み速度で現れる超塑性は「高速超塑性」と呼ばれているが、本研究においても高速超塑性が確認された。

次に、図5-5にそれぞれ(a)478K、(b)488K、(c)498K、(d)513K における破断伸びの引張時間依存性を示す。図中に示されている点線は、結晶化開始時間で、これは図5-2に示した結晶化の TTT 図から求めたものである。478K では、引張時間に対して結晶化時間は 10,700 秒と十分長く、小さな歪み速度であるほど破断伸びが大きくなっている。488K についても小さな歪み速度であるほど破断伸びが大きくなっているが、$3.3\times10^{-3}s^{-1}$ の歪み速度では、引張時間が結晶化時間である 2,600 秒よりも長く、破断伸びがほとんど増加しなかった。次に、498K では、同様に低歪み速度ほど破断伸びが大きくなり、結晶化時間を超えた $3.3\times10^{-3}s^{-1}$ では破断伸びが減少した。最後の 513K においては、引張試験を始める前にすでに結晶化が始まっており、低歪み速度、つまり時間をかけて低速で引っ張るほど破断伸びが減少する傾向にあった。図5-5(b)、(c)に示す 488K、498K では、結晶化開始時間を過ぎても破断伸びの増加が観察された。これは残留する過冷却液体領域の粘性流動によるものと考えられる。以上より、加熱による経時的な結晶化が進行すると破断伸びは小さくなり、結晶化開始時間より短い時間では、小さな歪み速度で引張るほど大きな破断伸びが得られることがわかった。すなわち、図5-3に示す各ピークの低歪み速度側の延びの減少は結晶化の進行によるものである。

5.3.2.2. 引張試験後の TEM 観察

引張試験後の破断した試料について TEM 観察を行った結果、歪速度が速く伸びが僅かであった試料については非晶質状態であった。図5-6は 498K で歪速度 $8.3\times10^{-2}s^{-1}$、伸び 350%の試料について、それぞれ、試料のチャック付近の低倍像(a)、HREM 像(b)、破断部の低倍像(c)、HREM 像(d)である。それぞれの SAED パターンも示す。チャック付近は非晶質状態であるが、先端部では微結晶が析出していることがわかる。析出した結晶は SAED パターンおよび NBD パターンの解析から β-La 微結晶であることをわかった。この温度と試験時間では、TTT 図から判断すると結晶化が起こらない領域であるが、試料先端ではチャック付近よりも歪み（変形量）が大きく、歪誘起による動的な結晶化が起こっていると考えられる。これは、変形量が大きい領域ほど、応力により誘起された原子拡散により構造の再配列が促進され、結晶化しやすくなることによるものと思われる。

図5-5中に示した点線（結晶化開始時間）に近いまたは越えた時間で試験を行った試料については、チャック付近、破断部とも非晶質中に β-La 微結晶の析出が観察された。

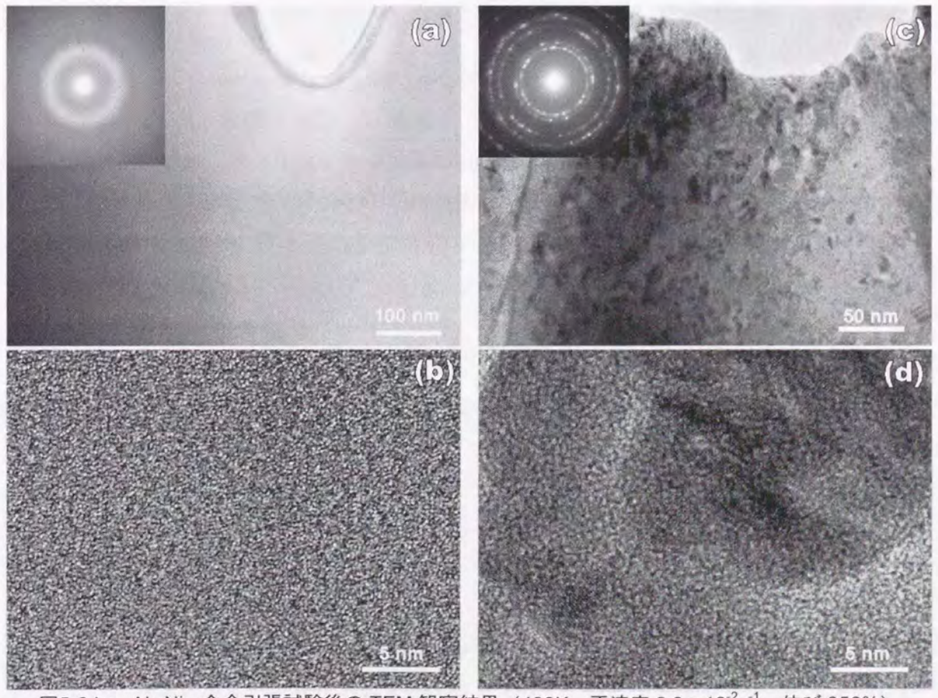


図5-6 $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金引張試験後の TEM 観察結果（498K、歪速度 $8.3\times10^{-2}s^{-1}$、伸び 350%）
試料のチャック付近の低倍像(a)、HREM 像(b)、破断部の低倍像(c)、HREM 像(d)

5.4. 過冷却液体温度域でのその場電子線動径分布解析

a-$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金の過冷却液体温度域での構造変化について調べるために、急冷状態と過冷却液体状態の HREM 像による比較を行った。また、露出時間が数秒という非常に短い時間の回折パターンの撮影が可能である電子回折法の利点を生かし、“その場”電子回折実験を行った。実験は試料を電子顕微鏡内で加熱し、各温度における電子回折強度を IP により精密に測定した。EELS で弾性散乱強度と非弾性散乱強度の割合を見積もる方法は、測定時間がかかり、刻々と構造が変化する過冷却液体には不向きであるため、ここではインコラムタイプのエネルギーフィルターを用いることによって、より精密な動径分布解析を行った。MD シミュレーションによって作成したモデルを初期構造とし、実験で得られた動径分布関数を参照データとして、RMC 計算による構造モデルの作成とボロノイ多面体の解析を行い、過冷却液体温度域における原子相関の変化などの構造変化について考察を行った。

5.4.1. 実験方法

5.4.1.1. 電子回折その場観察と動径分布解析

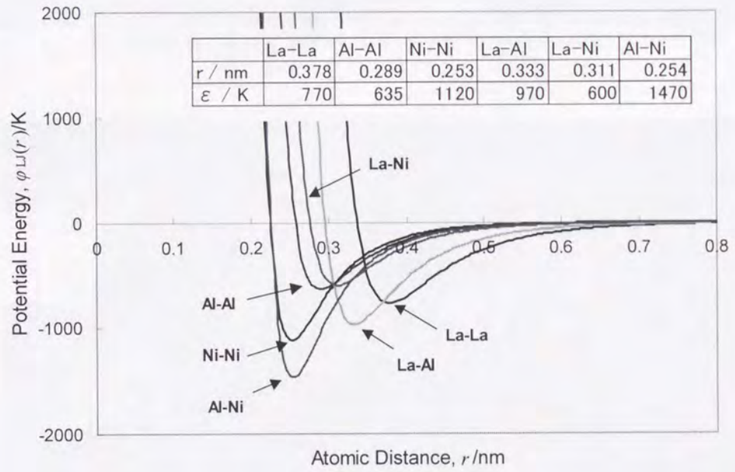
試料は単ロール法により作製された厚さ 20 μ m、幅 1.1mm の a-$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ リボン（東北大井上研究室より入手）をイオンミリングにより薄膜化し TEM 試料とした。これをΩエネルギーフィルタ TEM（JEM-2010FEF）内で試料加熱ホルダーを用いて、室温から結晶化温度(510K)まで加熱し、各温度での制限視野電子回折図形を IP を用いて撮影した。なお、電子回折図形撮影時の露出時間は 11 s で、各温度での保持時間は約 5 分であった。HREM 観察は JEM-2010 を使用した。

5.4.1.2. MD 法による初期構造の作成と RMC 計算

過冷却温度域での拡散を伴う構造変化を再現するために、RMC 計算の初期構造は分子動力学（MD）法による加熱シミュレーションによって作成した。ポテンシャルは L-J ポテンシャルを用い、La、Al、Ni の各結晶の加熱シミュレーションにより、格子定数、融点が、実験値を再現するように、ポテンシャルパラメータ（原子間距離：$r_{La\text{-}La}$、$r_{Al\text{-}Al}$、$r_{Ni\text{-}Ni}$、結合エネルギー：$\varepsilon_{La\text{-}La}$、$\varepsilon_{Al\text{-}Al}$、$\varepsilon_{Ni\text{-}Ni}$）をフィッティングした。その後、AlLa、AlNi、LaNi の各化合物（1:1 組成）に対して同様の計算とフィッティングにより全てのパラメータ（$r_{La\text{-}Al}$、$r_{La\text{-}Ni}$、$r_{Al\text{-}Ni}$、$\varepsilon_{La\text{-}Al}$、$\varepsilon_{La\text{-}Ni}$、$\varepsilon_{Al\text{-}Ni}$）を決定した。得られた各ポテンシャルを図5-7に示す。特徴的なことは Al-Ni 相関が最も強い結合エネルギーを持ち、La-Ni 相関が最も弱い結合エネルギーを持つことである。これらのポテンシャル関数を用いて MD の加熱シミュレーションを行った。モデルは、$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ の組成をもつ 2346 個の原子で構成され、初期構造は原子をランダム配置した後、静的な構造緩和したものを用いた。この構造について周期境界条件のもと昇温速度 $2x10^{12}$K/s

で加熱シミュレーションを行った。このようにして得られた構造モデルを、初期構造として使用して RMC 計算を行った。

なお、L-J タイプのようなペアポテンシャルの他に、多体力効果をもつポテンシャルとして原子埋め込み法(Embedded Atom Method)などがよく用いられるが、異種原子間のパラメータ決定されていない場合が多く、また、パラメータ数も多いため、各パラメータの影響が理解しにくい面がある。



	La-La	Al-Al	Ni-Ni	La-Al	La-Ni	Al-Ni
r / nm	0.378	0.289	0.253	0.333	0.311	0.254
ε / K	770	635	1120	970	600	1470

図5-7 a-$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金の MD 加熱シミュレーションで使用した L-J ポテンシャル

5.4.2. 結果及び考察

5.4.2.1. 高分解能電子顕微鏡観察

図5-8に(a)急冷状態および(b)過冷却液体温度域(468K)での HREM 像を示す。丸で囲んだ領域に格子状のコントラストも確認できるが、それは 2 元系合金などに比べて不明瞭である。これは、このような 3 元系バルク金属ガラスにおいて、サイズの異なる原子が混ざり合うことにより、2 元系非晶質合金などに比べてよりランダムな構造を取っている可能性を示している。また、急冷状態と過冷却温度域での HREM 像の間に明確な差は認められなかった。

更に温度を上げると結晶化が開始する。図5-9は 528K まで昇温した後室温に戻して撮影した HREM 像である。5nm から 10nm のサイズの微細な結晶が観察されそれらは SAED パターンの解析から、引張試験後の試料でも確認された β-La であることがわかった。

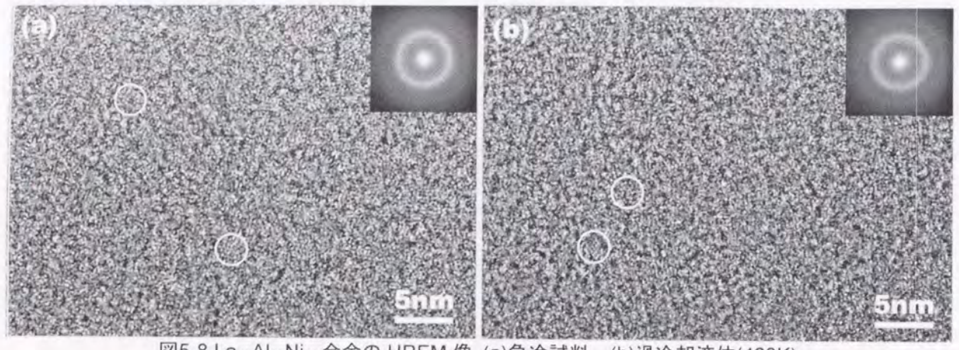


図5-8 $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金の HREM 像 (a)急冷試料、(b)過冷却液体(468K)

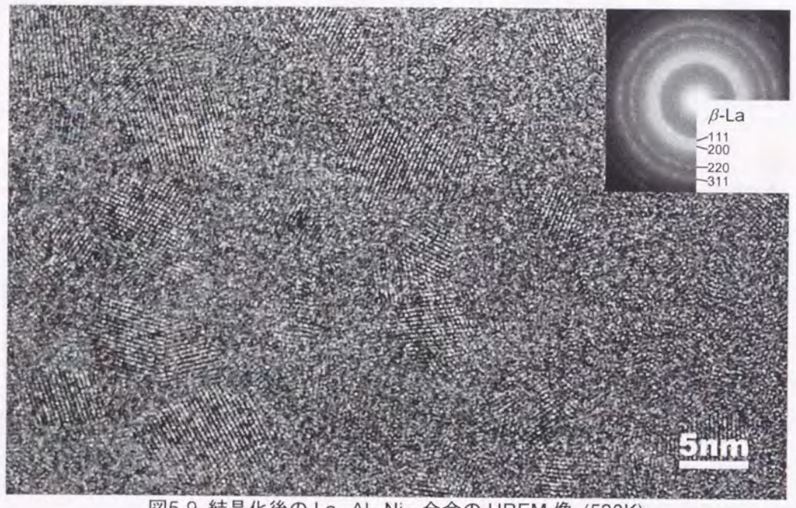


図5-9 結晶化後の $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金の HREM 像 (528K)

5.4.2.2. 電子回折強度解析

その場加熱実験で撮影された回折強度から還元干渉関数 $Qi(Q)$を求めた結果を図5-10に示す。その場観察において、437K 付近で試料の大きなドリフトが観察された。これはガラス遷移によるものと考えられる。また、491K を越えた温度では、結晶化が確認された。よって、437K が T_g 近傍で、そこから 491K の間が過冷却液体温度域 ΔT_x であると言える。$Qi(Q)$では、ΔT_x 内に入ると第１ピークが低散乱角側にわずかにシフトし、ΔT_x の後半では、逆に高散乱角側へのシフトが見られた。また、ΔT_x の中心付近である 465K では高散乱角側のピークの振幅が大きくなっていた。

また、これらの $Qi(Q)$のフーリエ変換によって求められる２体分布関数 $g(r)$を図5-11に示す。$g(r)$においては特に第一ピークの位置や形状が昇温に伴って変化している。ΔT_x に入ると第１ピークが二つに分離する傾向にあり、465K を境にまた戻る傾向が確認された。そして、

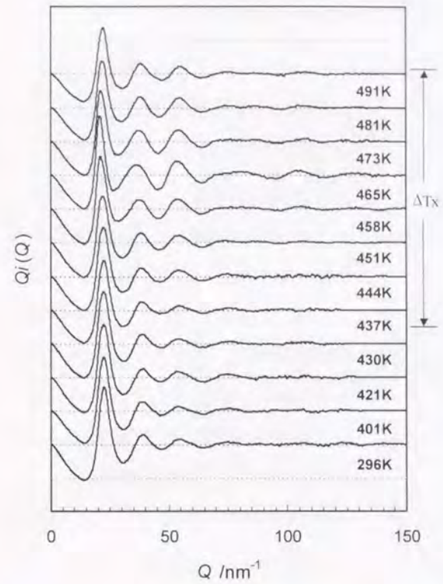


図5-10 $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金その場加熱観察における還元干渉関数の変化

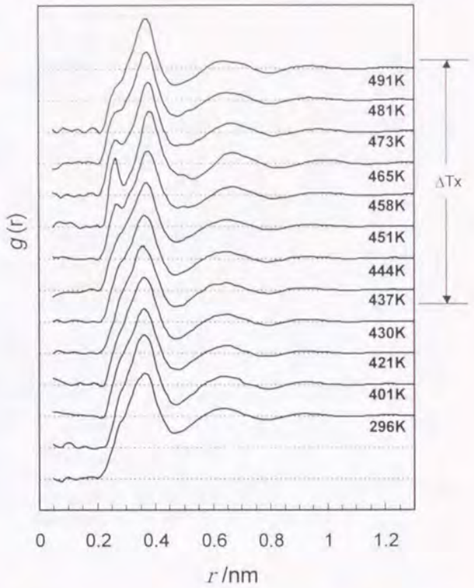


図5-11 $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金その場加熱観察における２体分布関数の変化

結晶化直前の 491K ではピークが僅かに高くなっていた。このような２体分布関数の変化から、ΔT_x において特に SRO の大きな変化が示唆される。

なお、本実験では、他の視野及び試料について測定しており、いずれの実験に置いても ΔT_x 中でピークの分裂を確認しており、異なる試料においても同じような構造変化が起こっていることが確認された。

次に、得られた２体分布関数の変化についてその概要を理解するために Gaussian 関数によるフィッティングを T_g 近傍の 437K と ΔT_x でピーク分離が観察された 465K について行った。フィッティングにおいて、各原子相関の距離は結晶および化合物中での距離を参考にした。また、Al-Al、Al-Ni、Ni-Ni 原子相関は、ほぼ重なるためにまとめて１つのピークを仮定した。結果を図5-12に示す。(a)437K から(b)465K へと温度の上昇に伴い、La-La 原子間距離の増大、La-Ni 相関の減少と Al-Ni（Ni-Ni、Al-Al）相関の増加が起きていることがわかる。均一に原子が混ざり合っている場合は(b)のような、Al-Ni（Ni-Ni、Al-Al）相関の大きさを取り得ないことは、原子をランダム分布させたモデルの２体分布関数を計算し確認した。すなわち、この Al-Ni（Ni-Ni、Al-Al）相関の増加は、強い CSRO の発達により不均一な局所構造に変化していることを示唆している。また、(b)465K から(c)491K への温度上昇では、La-La 原子間距離の減少が確認され、サブピーク消滅の原因であると考えられる。原子相関の増減は 437K から 465K への温度変化した場合と比較して顕著ではなく、CSRO の発達は ΔT_x 前半の温度域で起きている可能性が高い。

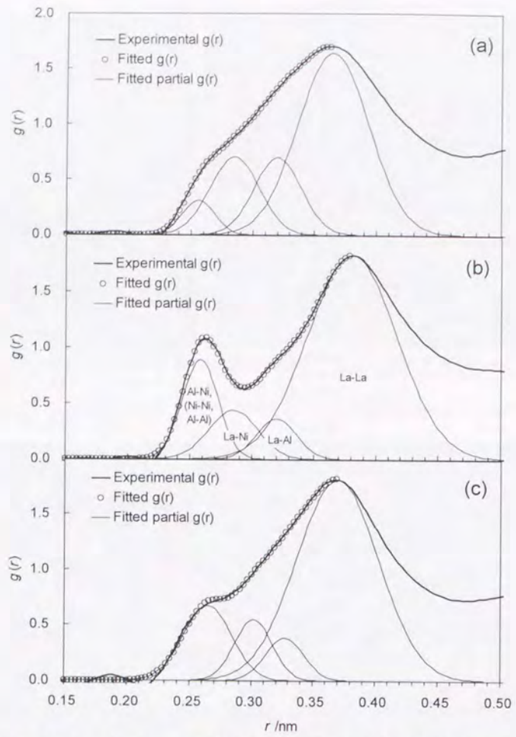


図5-12 $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金過冷却液体の２体分布関数の変化と Gaussian 関数によるフィッティング結果 (a)437K、(b)465K、(c)491K

また、図5-13は La-La 原子間距離に対応する２体分布関数第１ピークをフィッティングから正確に求め、そのピーク位置の変化を示したものである。ΔT_x 内に入ると大きく増加し、ΔT_x 後半では減少している。本合金の主たる構成元素である La 原子間距離の増大が粘性流動の原因である可能性が高いと考えられる。後半の原子間距離の減少は結晶化に向かった構造再配列が起きていることを示唆している。

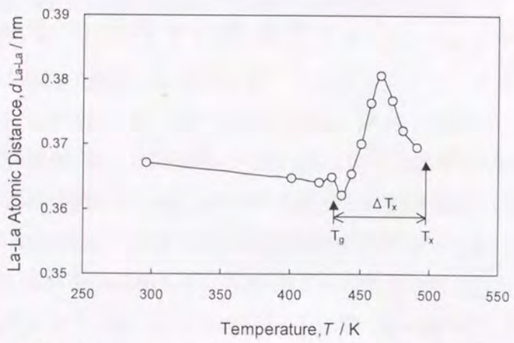


図5-13 $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金の La-La 原子間距離の変化

5.4.2.3. MD 加熱シミュレーション

MD 加熱シミュレーションで得られた体積変化率の温度変化を図5-14に示す。変化率の変化が単調に変化せず、振動を繰り返しながら増加しているのは、モデルのサイズが小さいために体積変動が大きく観測されるためである。約 500K において体積変化率が大きくなっている。このシミュレーションでは、実験で観察されているような結晶化は確認されなかった。これは、昇温速度が非常に高速であることに起因している。

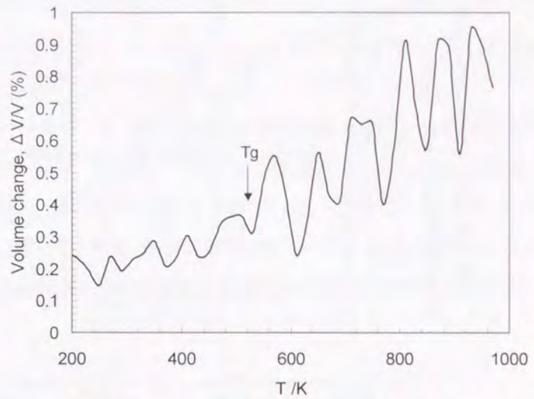


図5-14 $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金 MD 計算で得られた体積変化率の温度依存性

自己拡散係数 D は (5-3)式で与えられ[11]、各原子の固有振動周期よりも十分に長い時間間隔 t(ここでは 2.5×10^{-11}s)で算出した平均２乗変位から求めることができる。ここで $\mathbf{r}_i$ は各原子の位置座標である。

$$D \approx \frac{<(\mathbf{r}_i(t_0+t)-\mathbf{r}_i(t_0))^2>}{6t} \qquad (5\text{-}3)$$

一般に実験では各温度で等温保持状態下での拡散を観察しているのに対して、本研究での計算は、超高速加熱シミュレーションを行っているので、極短時間過程における拡散を観察しており、実験値と定量的に比較することはできないが、参考までに拡散係数を算出した。図5-15に La、Al、Ni 各原子の極短時間過程における自己拡散係数のアレニウスプロットを示す。約 500K において各原子の自己拡散係数温度依存性の傾きが変化しており、この温度がガラス遷移温度 T_g に対応すると考えられる。10K/s で昇温した場合の T_g は図5-1に示したように約 470K であるので、これは良い一致を示していると言える。

バルク金属ガラスに関する拡散実験は、Zr 系合金でいくつかの報告[10,12,13]があり、ガラス遷移温度 T_g 近傍でのDは 10^{-19}～10^{-20} m^2/s^{-1} の値が得られている。これらの値と本研究で得られた自己拡散係数を比較すると計算結果では非常に大きな値が得られている。実際の拡散実験では、秒単位（以上）で拡散距離を測定し、その時間内でどのような経路を経て原子が拡散してきたかについては考慮されていない。これに対して、計算ではピコ秒単位で拡散距離を算出している。原子がランダムウォークしているとすれば、計算ではこのランダムウォークを含めた平均２乗変位を求めている可能性が高く、実験値よりも大きな値が得られることになる。また、T_g 前後の活性化エネルギーを図5-15の勾配より求めると、非晶質固相では

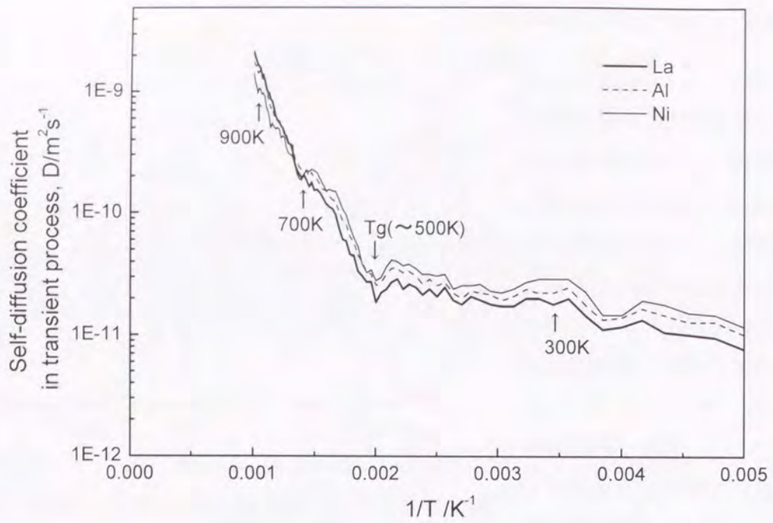


図5-15 $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金 MD 計算で得られた構成原子自己拡散係数のアレニウスプロット

0.02eV、過冷却液体では 0.2eV の値が得られた。この値は一般にバルク金属ガラスの実験で得られる値（3～4eV）や他の等温保持の分子動力学計算[14]よりも非常に小さい値である。また、原子サイズによる拡散定数の変化も、実験[13]に較べて僅かである。

図5-15中に矢印で示した各温度の構造モデルについて図5-16に示す。(a)300K は非晶質固体、(b)700K と(c)900K は液体（あるいは過冷却液体）に対応すると考えられる。温度の上昇と共に Al と Ni が次第に凝集しており（すなわち CSRO が発達している）、特に自己拡散係数でもわかるように Ni の移動が顕著に起きていることがわかる。これは、図5-7を見ればわかるように、La-Ni 相関の結合エネルギーは小さく、Al-Ni 相関の結合エネルギーが非常に大きいことに起因すると思われる。このような不均一構造が、図5-12(b)に示したような２体分布関数の形状変化の原因である可能性が高い。

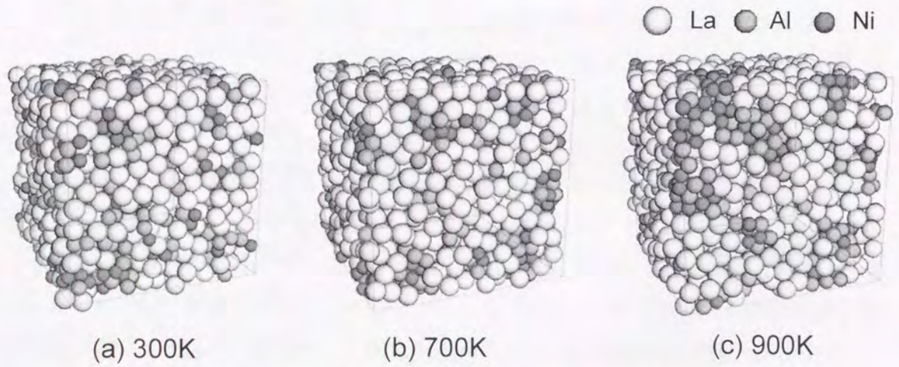


図5-16 $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金 MD 計算で得られた構造モデル　(a)300K, (b)700K, (c)900K

5.4.2.4. RMC 計算による構造解析

MD ミュレーションで作成した構造モデルの複数を初期構造モデルとし、実験で求めた動径分布関数を参照データとして RMC 計算を行った。例として T_g 近傍の 437K と ΔT_x 内においてピーク分離が観察された 465K の温度で得られた実験 RDF に、最もよくフィッティングできた計算 RDF の最終的な結果について図5-17に示す。(a)、(c)は 437K の実験 RDF 及び計算 RDF と得られた構造モデル、(b)、(d)は 465K の RDF と得られた構造モデルである。437K では、ほぼ均一に原子が混合している構造、465K では Al と Ni の CSRO が発達した構造が、実験結果を最もよく再現している。この合金の１次結晶化では図5-9に示したように微細な β-La が析出する。RMC 計算で決定されたこの不均一構造は第１結晶化の準備段階である可能性が高い。

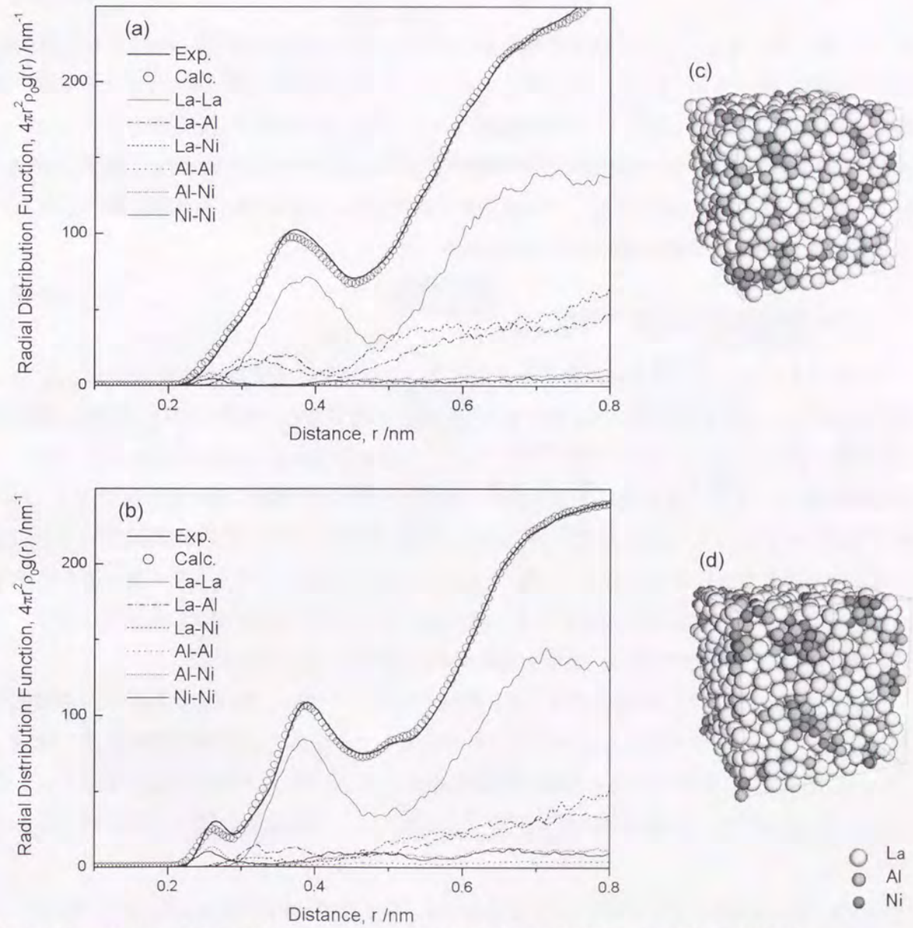


図5-17 $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金の RMC 計算によって得られた動径分布関数、部分動径分布関数および構造モデル (a), (c) 437K, (b), (d) 465K

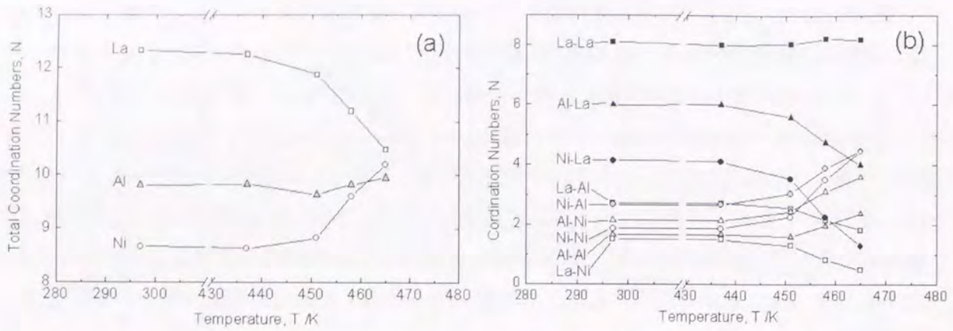


図5-18 $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金の RMC 計算で得られた(a)全配位数および(b)各相関の配位数

次に配位数の変化について調べた結果を図5-18に示す。(a)は全配位数、(b)は各相関毎の配位数で、例えば Al-La の表記は Al を中心とした La 配位数を示す。急冷状態で周囲に原子半径の小さい Al、Ni が多く配位していた La は、ΔT_x に入ると周囲の Al、Ni が減少するために、全配位数は減少していく。逆に原子サイズの小さな Ni は、周りにあった La の変わりに Al、Ni が増加し全配位数は増加する。やや原子サイズの大きい Al の場合も同様の傾向がある。この結果も CSRO の発達を裏付けるものである。

5.4.2.5. Voronoi 多面体解析

RMC 計算によって作成された構造モデルについてボロノイ多面体の解析を行った。なお、解析の際のカットオフ距離は、La 原子については La-La 2 体分布関数の第 1 ピークと第 2 ピークの極小値をとり、Al 原子、Ni 原子についてはそれぞれ La-Al、La-Ni の極小値をとった。例として 437K での結果を図5-19に、465K の結果を図5-20に示す。それぞれ(a)は La、(b)は Al、(c)は Ni を中心とした多面体の index と中心原子の全体の原子に対する割合を示している。

La 中心の多面体に注目すると、437K では Laves phase で見つかるような 5 角形面の数が多く、また配位数が 1 4 以上の多面体が多く見つかっているが、465K では、配位数の減少、周辺の Al、Ni 原子の減少に伴い、出現する多面体の多様性も減少していた。

Al と Ni を中心とする多面体では、逆に配位数の増加に伴い、出現する多面体の多様性が増加していた。いずれの場合も 3 角プリズムに関連した多面体と、20 面体構造は多く出現していた。437K での 3 角プリズム配位の割合は非常に多い。465K ではその割合が減少し、配位数の多い多面体や deformed-fcc 配位が増えており、より金属間化合物的 CSRO 構造に近づいている。

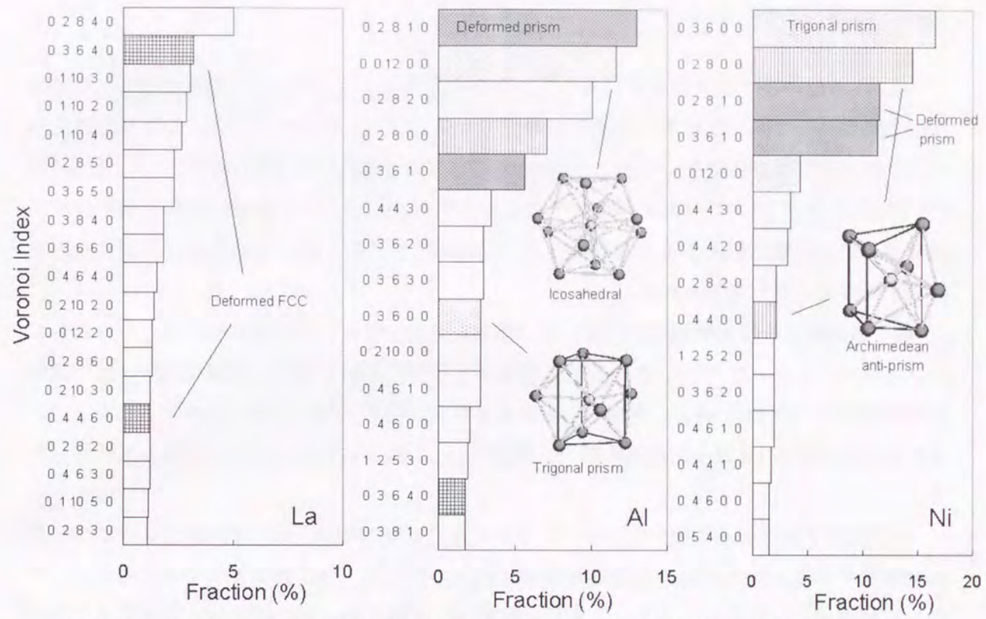


図5-19 $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金の RMC 計算で得られた構造モデルのボロノイ多面体解析結果（437K）

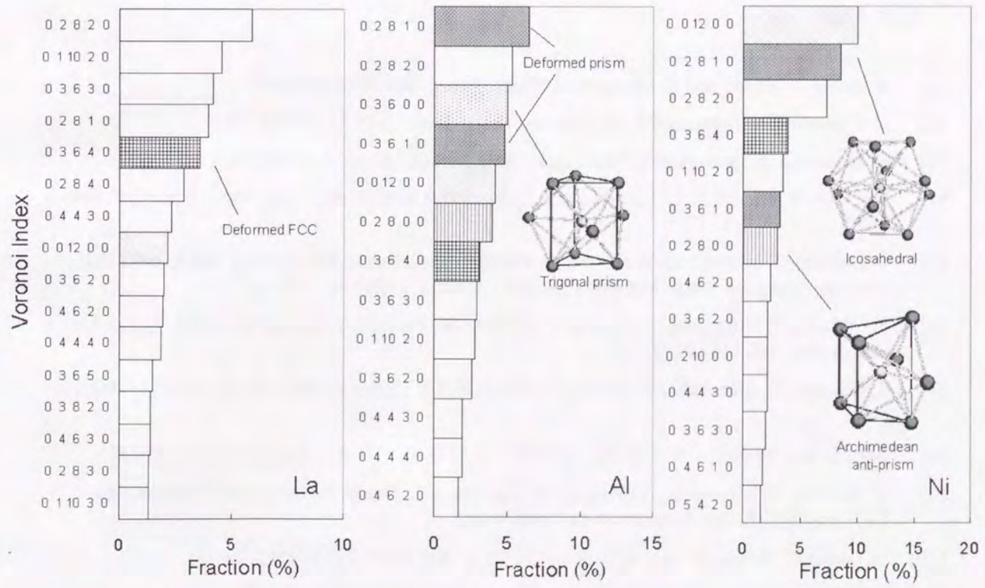


図5-20 $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 合金の RMC 計算で得られた構造モデルのボロノイ多面体解析結果（465K）

5.5. 結言

$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$バルク金属ガラスに対して、その過冷却温度域で高温引張試験を行い、超塑性変形挙動について調べた結果、結晶化が進行するまでは、引張時間が長い、つまり歪速度が小さいほど破断伸びは大きくなることがわかった。また、破断部の TEM 観察により、歪み（変形）誘起によって動的に結晶化が進行することが明らかになった。超塑性変形は過冷却液体状態での粘性流動に起因すると思われるが、経時的な結晶化と動的な結晶化は超塑性変形を阻害する要因として考えられる。

電子顕微鏡その場加熱観察の結果では、HREM 像では明確な差異は認められなかったものの、エネルギーフィルターと IP を使用した電子回折強度解析の結果、過冷却液体状態で化学的短範囲規則（CSRO）構造の発達を示唆する２体分布関数の変化が認められた。また、主たる構成元素である La 原子間距離の増大が観察され、これが粘性流動の原因であると考えられる。

分子動力学法による加熱シミュレーションでは、ガラス遷移以後の液体状態において、その場観察で示唆された CSRO の発達が観察された。そして、分子動力学法で作成されたモデルを初期構造としたリバースモンテカルロ計算は、実験で得られた動径分布関数をよく再現し、CSRO の発達を裏付けることができた。また、配位数、ボロノイ多面体の解析から、局所構造変化について検討を行った。

参考文献

[1] A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: Mater. Trans. JIM 30 (1989) 965.

[2] H. Okumura, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans. JIM 32 (1991) 593.

[3] H. Okumura, A. Inoue and T. Masumoto: Acta Metall. Mater. 41 (1993) 915.

[4] Y.J. Kim, R. Busch, W.L. Johnson, A.J. Rulison and W.K. Rhim: Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 1057.

[5] T. Ohkubo, T. Hiroshima, Y. Hirotsu, S. Ochiai and A. Inoue: Proceedings MRS, 1998 Fall Meeting Symp. on "Bulk Metallic Glasses", (Boston, 1998) vol. 554, p69.

[6] T. Ohkubo, T. Hiroshima, S. Ochiai, Y. Hirotsu, W. Fujitani, Y. Umakoshi and A. Inoue: Mater. Sci. Forum 304-306 (1999) 361.

[7] T. Ohkubo, T. Hiroshima, Y. Hirotsu, A. Inoue and T. Oikawa: Mater. Trans. JIM 41 (2000) in press.

[8] 河村能人、増本健、井上明久、井村徹: まてりあ　第３７巻, 第２号(1998) 133.

[9] K. Nonaka, Y. Kimura, K. Yamauchi, H. Nakajima, T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto: Defect and Diffusion Forum 143-147 (1997) 837.

[10] U. Geyer, S. Schneider and W.L. Johnson: Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 2364.

[11] 上田顯、コンピュータシミュレーション、朝倉書店(1990) 第４章.

[12] F. Wenwer, K. Knorr, M.-P. Macht and H. Mehrer: Defect and Diffusion Forum 143-147 (1997) 831.

[13] E. Budke, P. Fielitz, M.-P. Macht, V. Naundorf and G. Frohberg: Defect and Diffusion Forum

143-147 (1997) 825.

[14] H. Teichler: Phys. Rev. B59 (1999) 8473.

第6章 分子動力学法による非晶質合金の形成過程

6.1. 緒言

一般に非晶質構造の分子動力学(MD)計算法としては周期的境界条件のもと、N 個原子からなる系を高温で液体状態にした後、圧力一定の下で冷却する計算が行われている。この計算は、計算機の処理能力上、現実と異なる急冷速度（~10^{12}-10^{13}K/s）および限定された原子数のもとでの計算ではあるが、相関関数、拡散係数、粘性係数および局所構造形成の動的な変化を追跡できるのが特徴である。

MD法は 1970 年代から積極的に非晶質物質の構造予測に取り入れられ、２体ポテンシャルの計算[1-3]、電子密度を考慮した多体ポテンシャルの計算[4-6]によって３角プリズム、正 20 面体の形成、臨界冷却速度の組成依存性などが議論されてきた。

非晶質合金では、急冷状態で既にナノスケールの相分離構造をとることは第３章で述べた。このような相分離は急冷時に進行すると考えられるため、その間の構造変化を実験的に確認することは非常に困難である。MD 法はこのような高速な構造の経時変化を解析するには最も適した手法である。しかしながら、ナノスケールの相分離構造に注目したシミュレーションは、ほとんどなされていない。

よって、本章では Pd-Si を想定した２元系モデル構造で MD 法による急冷シミュレーションを行い、組成、急冷速度の変化と急冷過程での構造変化に注目し、ナノスケールの相分離構造の可能性について述べる[7]。

6.2. モデルと計算方法

モデルは a-Pd-Si 合金を想定した 2 元系で、組成を純 Pd から Pd_3Si 化合物の間で変えて作成した。（Pd、$Pd_{95}Si_5$、$Pd_{91}Si_9$、$Pd_{82}Si_{18}$ および $Pd_{75}Si_{25}$）。これらのモデルの全原子数は、それぞれ 864、808、843、936 および 1024 個である。

MD シミュレーションは、Anderson による圧力制御の方法[8]で圧力を一定に保ち、Nose による温度制御法[9]によって一定時間間隔で設定温度を変えて行った。ポテンシャルは L-J タイプの原子間力を使用した。ポテンシャルのパラメータは Dubois ら[10]によって示された原子間距離と結合エネルギーを元にし、fcc-Pd と Pd_3Si 合金の融点を再現するように修正して使用した。ポテンシャルのカットオフ（相関を考慮する範囲）は 0.5nm、設定圧力は周期的境界条件のもと Pd 結晶の格子定数が、室温において実験値を等しくなるように選択し、time step は 5.0×10^{-15} 秒とした。

モデルは一度液体状態にした後、急冷しその構造変化について解析を行った。

6.3. 結果と考察

6.3.1. 体積変化

fcc-Pd の加熱シミュレーションと冷却シミュレーションで観察された体積変化を図6-1に示す。Pd の融解による体積増加は、実際の融点（1823K）とほとんど等しい 1800K 付近で見られた。2000K で液体にした後、0K に向かって 2.0×10^{12}K/s および 5.0×10^{12}K/s で急冷したときの体積変化もいっしょに示す。より遅い冷却速度(2.0×10^{12}K/s)の場合、結晶化に起因する体積減少が約 1000K で観察された。一方の急冷条件では、体積の単調な減少が見られたものの、その勾配は 600K 以下で結晶の勾配とほぼ等しくなった。従って、600K 近傍でガラス遷移したものと考えられる。

次に組成を変えた場合の体積変化について図6-2に示す。急冷速度は 2.0×10^{12}K/s である。$Pd_{91}Si_9$ では 800～700K で体積変化の勾配が変化しており、この温度域でガラス遷移している。一方、$Pd_{95}Si_5$ では約 700K でやや不連続な体積変化が確認された。これは Si 組成が少ないために結晶化したものと考えられる。

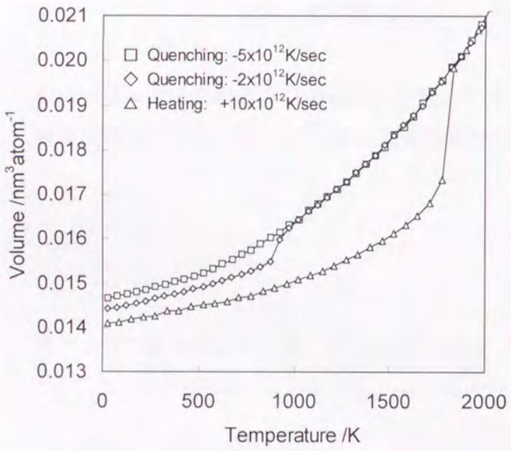


図6-1 Pd100 の加熱と冷却 MD シミュレーションで得られた体積変化

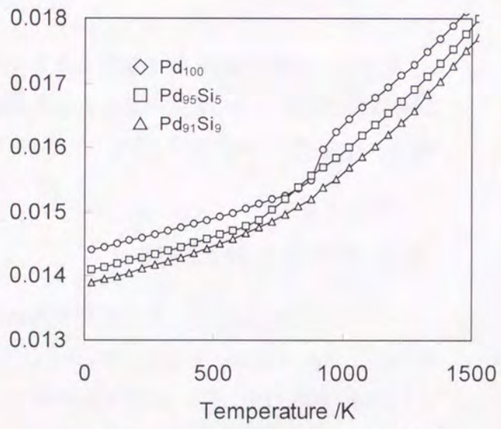


図6-2 Pd_{100}, $Pd_{95}Si_5$, $Pd_{91}Si_9$ の MD 冷却シミュレーションで得られた体積変化(2×10^{12}K/s)

6.3.2. 2体分布関数

2体分布関数は室温(300K)まで冷却したモデルで計算を行った。図6-3は全て 5.0×10^{12}K/s で冷却した場合の2体分布関数で組成の依存性を示している。Si 組成の減少に従い、0.24nm

の Pd-Si 相関減少し、0.27nm の Pd-Pd 相関の増大が観察された。さらに、約 0.45nm～0.55nm の第2ハローピークは Si が減少すると分裂する傾向が見られた。図6-4には $Pd_{95}Si_5$ モデルから得られる2体分布関数の急冷速度依存性を示す。この場合、急冷速度が遅くなると、約 0.47nm にあるピークが鋭くなる。これは結晶化の進行を意味している。

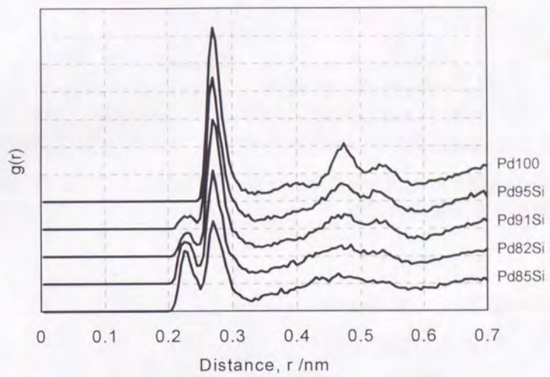


図6-3 2体分布関数の組成依存性
(5×10^{12}K/s、at 300K)

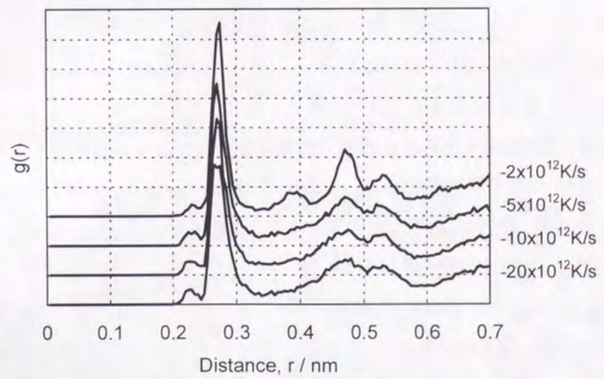


図6-4 $Pd_{95}Si_5$ モデルから得られた2体分布関数の急冷速度依存性 (at 300K)

6.3.3. Voronoi 多面体解析

体積変化、2体分布関数だけでは3次元局所構造の変化を調べることは困難である。そこで、Voronoi 多面体の解析を行った。ここでは以下の index に注目した。

(0 5 2 6), (0 4 4 6), (0 6 0 8), (0 3 6 6), (0 4 4 7), (0 5 2 8).

これらの多面体は、結晶化した Pd 中で Pd 液体及び Pd-Si 液体中の頻度の2倍以上見つか

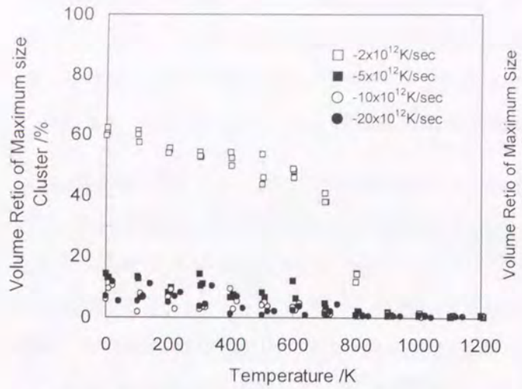


図6-5 $Pd_{95}Si_5$モデル中で確認された最大クラスターの体積比の温度変化と急冷速度の関係

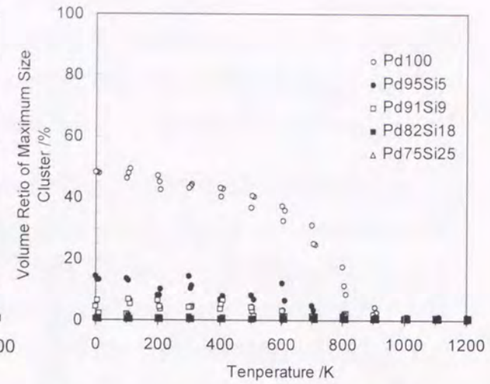


図6-6 $5x10^{12}$K/s で急冷された各モデル最大クラスターの体積比の温度変化と組成の関係

ったものである。本研究では、上記の index を持った多面体の中心原子が、隣接して存在する場合をクラスターと定義する。クラスター解析は Sakamoto ら[11]のアルゴリズムよって行った。

図6-5に急冷速度の違いによる$Pd_{95}Si_5$モデル中で見つかった最大クラスターの体積比（モデル中の最大のクラスターを構成する原子数／全体の原子数）を算出し、その温度変化を示した。急冷速度が $2x10^{12}$K/s では、約 800K から体積比は急激に増加し、300K において 50%以上が結晶性の構造であった。これは図6-4の $2x10^{12}$K/s において、ピークがシャープになっていることに対応している。

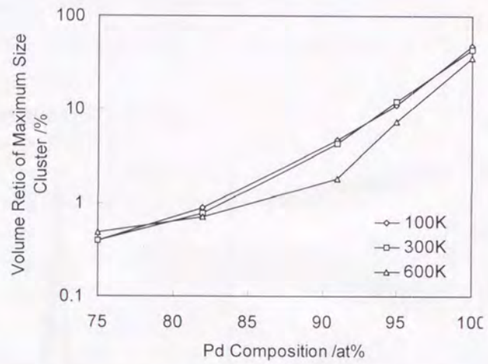
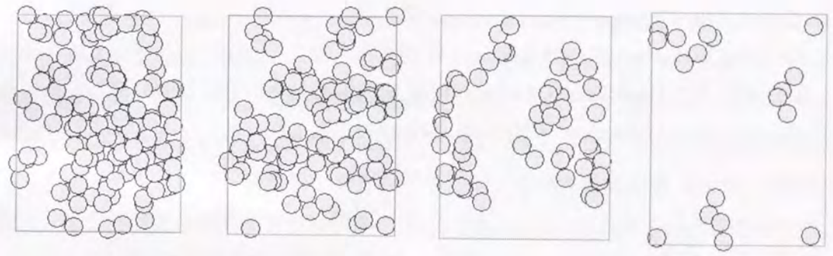


図6-7 冷却速度 $5x10^{12}$K/s で急冷時の 100, 300, 600K における最大クラスターの体積比の組成依存性

図6-6は $5x10^{12}$K/s で急冷された各モデル中の最大クラターの割合について、その温度変化と組成との関係について示した。Pd_{100} で見られる 800K 付近からの急激な増加は結晶化によるものである。また、図6-7はその急冷時の 100、300、600K における最大クラスター体積比の組成依存性を示したものである。結晶の配置を持った原子構造は、Si 組成の減少に従って大きく増加することが注目される。

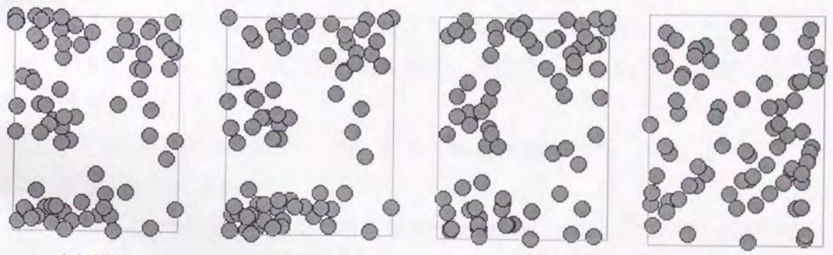
6.3.4. MRO 構造の形成と成長

$Pd_{91}Si_9$ 合金が 800K 以下に急冷される場合に、結晶性の index を持つ原子クラスターの増加は観察された。図6-8はそれらの結晶性多面体の中心原子のみを抜き出して示したもので、これらは全て Pd 原子であり、温度の低下とともにクラスターが成長することがわかった。図6-9(a～d)は図6-8(a～d)のモデルと同じ構造中の Si 原子位置を示したものである。結晶性の Pd クラスターは Si 原子の少ない領域で形成されている。そして、温度が低下し過冷却温度域に入ると Pd クラスターは大きく成長し、それに対応して Si の不均一性も増している。これはすなわち、急冷過程の中範囲規則構造は、濃度揺らぎと関連して生成し、過冷却温度域でナノスケールの相分離が進行していることを示唆している。



(a) 300K (b) 600K (c) 900K (d) 1400K

図6-8 結晶性ボロノイ多面体の中心に位置する原子の分布 ($Pd_{91}Si_9$、冷却速度 $2.0x10^{12}$ K/s)



(a) 300K (b) 600K (c) 900K (d) 1400K

図6-9 図6-8に対応する構造モデル中の Si 原子の分布

6.4. 結言

本章では、非晶質合金の急冷状態で存在しているナノスケールの相分離構造に注目し、その形成過程を明らかにするため、Pd-Si 系を想定した２元系構造モデルを作成し、分子動力学法による急冷シミュレーションを行った。その結果、組成と急冷速度は中範囲規則構造の形

成に対して大きな依存性を持つことが示された。また、ボロノイ多面体の解析により、Pd-rich(90at%Pd 以上)合金では 10^{12}K/s の冷却速度下においても結晶性 Pd クラスターが出現し、その生成と成長が過冷却液体温度領域で進行することを見出した。この結果は 3 章の実験で得られた a-Pd-Si 合金のナノスケール相分離構造の形成を支持している。

参考文献

[1] M.R. Hoare: J. Non-Cryst. Solids 31 (1978) 157.

[2] R. Yamamoto, and M. Doyama: J. Phys. F 9 (1979) 617.

[3] S. Nose and F. Yonezawa: J. Chem. Phys. 84 (1986) 1803; 固体物理 23 (1988) 22.

[4] C. Hausleitner and J. Hafner: Phys. Rev. B47 (1993) 5689.

[5] C. Hausleitner, J. Hafner and C. Becker: Phys. Rev. B48 (1993) 13119.

[6] M. Shimono and H. Onodera: Trans. Mater. Res. Soc. Japan 20 (1996) 803.

[7] T. Ohkubo and Y. Hirotsu: Mater. Sci. Eng. A217/218 (1996) 388.

[8] H. C. Anderson: J. Chem. Phys. 72 (1984) 2384.

[9] S. Nose: J. Chem. Phys. 81 (1984) 511.

[10] J.M. Dubois, P.H. Gaskell and G.Le Caer: Proc. Roy. Soc. Lond. A402 (1985) 323.

[11] S. Sakamoto and F.Yonezawa: 固体物理, 24 (1989) 219.

第7章 総括

長周期の規則性を持たない非晶質合金の局所構造については、そのランダム性が障害となり、他の結晶構造などに比較して十分な研究がなされていなかったが、最近の解析技術の進歩、実用面からの要請などがあり、徐々にその研究が進んできた。このランダム構造を理解するには多面的な解析が必須である。従来行われてきた X 線、中性子線回折による解析からしばしば報告されるプリズム構造の存在は、非晶質合金局所構造の一つの側面であり、高分解能電子顕微鏡で観察される α 相構造を持つ 1 ～ 2 nm の規則構造（中範囲規則構造）の存在も一つの側面である。

このような多面性を矛盾無く説明しうるモデルはいくつか提案されている。一つは Dubois により提案された金属－非金属系非晶質合金の microphase separation モデルである。また、Fujita らによる結晶 embryo モデルは急速凝固過程での局所構造に力点を置いた microphase separation の別な表現と見なすことができる。

しかしながら、これまで、実際の実験と比較した具体的な検証はなされていなかった。本研究では非晶質合金局所構造の本質に迫るべく、主に電子顕微鏡を用いた解析を行った。電子顕微鏡は、同一視野で高分解能電子顕微鏡像、回折パターン、組成等の原子レベルの情報を得ることができるという多面的解析に優れた装置である。これは非晶質合金の構造解析において大変有効であるが、定量的な解析をするには、非弾性散乱強度の除去、多重散乱の見積もり、高分解能電子顕微鏡像の解釈等の多くの解決しなければならない問題がある。

そこで本研究では、電子線を用いた構造解析並びに観察手法を非晶質構造に適用する場合の問題点を明らかにし、これらを改善し、より精度の高い非晶質構造の解析・観察手法の検討を行った。これらの解析手法を確立した後、種々の非晶質合金について、これらの手法をその急冷状態、結晶化過程、そして過冷却液体の構造解析へ応用した。本論文はこれらの結果についてまとめたものである。

第 1 章では、本研究の研究背景、特に従来の構造解析の研究について述べ、次いで本研究の目的、構成について記述した。

第 2 章では、(1)非晶質合金の高分解能電子顕微鏡観察において、最適な撮影条件を決定するために、構造モデルを作成し、その高分解能電子顕微鏡像シミュレーションを行った。その結果から、異なる方位に配向したクラスターからの結像、重なりの効果、クラスター位置の影響などについて明らかにした。(2)電子回折強度解析で、より精度の高い動径分布関数を得るための、データ解析手法の提案を行った。また、従来ほとんど議論されていなかった電子回折強度に対する多重散乱の影響について、定量的な検討を行い、非晶質合金の場合、10nm 程度の厚さではその影響は僅かであることを示した。(3)a-SiN_x 試料を用いてナノビーム電子線動径分布解析の基礎実験を行い、10nm 程度の解析は十分可能であることを示した。また、deconvolution 補正の必要な範囲、最適な照射角の選択など、解析を行う上で必要な指針を示

した。(4)電子回折実験結果から具体的な構造モデルを作成するための方法として初めて RMC 計算を非晶質構造解析に応用した。また、計算で得られたモデルの局所構造解析手法として優れているボロノイ多面体解析法の問題点を指摘し、解決法を提案した。

第３章では、非晶質 Pd-Si 系合金、Fe-Zr-B 合金の急冷試料について、電子線による構造解析を行い、リバースモンテカルロ計算によるナノスケール相分離構造の検証を行った。その結果、Pd-Si 系の場合、Pd-Si の DRP 構造に埋め込まれていた結晶性の原子クラスターを持った構造モデル（すなわち、相分離モデル）が、実験の２体分布関数を最もよく説明できることを示した。a-$Fe_{90}Zr_7B_3$ の TEM 観察、RMC 計算結果から、bcc-Fe クラスターに関連した不均一構造の分布が確認された。これもまたナノスケール相分離構造の存在を示唆している。

第４章では、(1)非晶質 $Fe_{90}Zr_7B_3$ 合金の結晶化過程について、制限視野回折、ナノビーム電子回折、ナノ領域元素分析、RMC 計算等を行い、α-Fe 析出に伴う非晶質母相の構造変化と組成変動、化合物析出による α-Fe の安定化機構について、新たな知見を得ることが出来た。(2)a-$Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ 合金では、HREM 及び NBD 観察により、析出 fcc-Cu ナノ結晶と方位関係（Nishiyama-Wassermann、Kurdjumov-Sachs 方位関係など）を持つα-Fe ナノ結晶を確認した。これは Cu ナノ結晶が α-Fe ナノ結晶に不均一核生成サイトを供給し、α-Fe ナノ結晶がエピタキシャル成長したことを示す初めての直接的な証拠である。

第５章では(1)La-Al-Ni 合金の過冷却温度域での超塑性挙動を調べた結果、結晶化が起こらない時間内では歪速度が小さいほど破断伸びは大きくなることを示した。また、破断部の TEM 観察により、変形誘起による動的結晶化の進行を明らかにした。(2)その場加熱観察による電子線構造解析とリバースモンテカルロ計算から、過冷却温度域で化学的短範囲規則（CSRO）構造の発達を示唆する２体分布関数の変化を明らかにし、それに対応する構造モデルの作成を行い局所構造を明らかにした。

第６章では Pd-Si 系を想定した２元系構造モデルの分子動力学急冷シミュレーションから、非晶質化するまでの構造変化を解析し、中範囲規則構造の形成に対する組成と急冷速度の依存性について明らかにした。また、ボロノイ多面体の解析により、Pd-rich(90at%Pd 以上)合金では 10^{12}K/s の冷却速度下においても結晶性 Pd クラスターが出現し、その生成と成長が過冷却液体温度領域で進行することを見出した。

本論文の内容に関する発表論文

1. Molecular Dynamics Simulation of Local Atomic Structure in Amorphous Pd-Si Alloys
   T. Ohkubo and Y. Hirotsu
   Mater. Sci. Eng. A217/218 (1996) 388-391

2. In-situ electron diffraction study of structural change in the super-cooled liquid region in amorphous La-Al-Ni alloy
   T. Ohkubo, T. Hiroshima, Y. Hirotsu, S. Ochiai and A. Inoue
   Proceedings MRS, 1998 Fall Meeting Symp. on "Bulk Metallic Glasses", (Boston, 1998) vol. 554, p69-74.

3. Local structural change of amorphous Fe-Zr-B alloy in the course of crystallization studied by modern electron microscope techniques
   N. Hara, Y. Hirotsu, T. Ohkubo, A. Makino, T. Oikawa, M. Matsushita
   Proc. Pacific RIM (1988) 2063-68.

4. Study of amorphous alloy structures with medium range atomic ordering
   Y. Hirotsu, T. Ohkubo and M. Matsushita
   Microsc. Res. Tech. 40 (1998) 284-312

5. Microphase separation in amorphous Pd-Si alloys studied by electron diffraction and HREM,
   T. Ohkubo, Y. Hirotsu and M. Matsushita
   J. Electron Microsc. 48 (1999) 1005-1013.

6. Nanostructure Analysis of Amorphous Fe-Zr-B(-Cu) Alloys in the Early Stage of Crystallization
   H. Kai, T. Ohkubo, Y. Nakata, Y. Hirotsu and A. Makino
   Proceedings of the International Conference on Solid-Solid Phase Transformations '99(JIMIC-3) Edited by M. Koiwa, K. Otsuka and T. Miyazaki, The Japan Institute of Metals (1999) 1223-1226.

7. Superplastic behavior and microstructure in amorphous $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ alloy
   T. Ohkubo, T. Hiroshima, S. Ochiai, Y. Hirotsu, W. Fujitani, Y. Umakoshi and A. Inoue
   Mater. Sci. Forum 304-306 (1999) 361-366.

8. In-situ electron diffraction study of bulk amorphous $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ in the supercooled liquid region
   T. Ohkubo, T. Hiroshima, Y. Hirotsu, A. Inoue and T. Oikawa
   Mater. Trans. JIM 41 (2000) in press.

9. Structural change of amorphous $Fe_{90}Zr_7B_3$ alloy in the primary crystallization process studied by modern electron microscope techniques
   T. Ohkubo, H. Kai, A. Makino and Y. Hirotsu
   Mater. Sci. Eng., in press.

10. Structural modeling of Pd-Si and Fe-Zr-B amorphous alloys based on the microphase separation model
    T. Ohkubo, H. Kai and Y. Hirotsu
    Mater. Sci. Eng., in press.

11. Mechanism of heterogeneous nucleation of a-Fe nanocrystals from $Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ amorphous alloy
    T. Ohkubo, H. Kai, D.H. Ping, K. Hono and Y. Hirotsu
    Scripta Materialia, in press.

本論文に関するその他の論文および解説記事

1. High Resolution Electron Microscope Observation of Medium Range Atomic Ordering in an Amorphous Pd-Si Alloy
   Y. Hirotsu, K. Anazawa and T. Ohkubo
   Mater. Trans. JIM 31 (1990) 573-581.

2. Local atomic structural changes on structural relaxation in $Pd_{82}Si_{18}$ amorphous alloy
   K. Anazawa, T. Ohkubo and Y. Hirotsu
   Mater. Sci. Eng. A179/A180 (1994) 573-581.

3. Crystallization and Fractal Formation in Annealed a-Ge/Au Bilayer Films
   B. Bian, T. Ohkubo and Y. Hirotsu
   J. Electron Microsc. 44 (1995) 182-190.

4. Electron Diffraction Intensity Analysis of Amorphous $Pd_{75}Si_{25}$ Alloy Thin Film with Imaging-Plate Technique
   M. Matsushita, Y. Hirotsu, K. Anazawa, T. Ohkubo and T. Oikawa
   Mater. Trans. JIM 36 (1995) 822-827.

5. Structure Analysis of Amorphous $Pd_{75}Si_{25}$ Alloy by Electron Diffraction and High-resolution Electron Microscopy
   M. Matsushita, Y. Hirotsu, T. Ohkubo, T. Oikawa and A. Makino
   Mater. Sci. Eng. A217/218 (1996) 392-396.

6. Molecular Dynamics Simulation of Electromigration in Nano-Sized Metal Lines
   T. Ohkubo, Y. Hirotsu and K. Nikawa
   Mater. Trans. JIM 37 (1996) 454-457.

7. Application of Nano-Diffraction to Local Structure Analysis of Amorphous $Pd_{75}Si_{25}$ Alloy Thin Films
   M. Matsushita, Y. Hirotsu, K. Anazawa, T. Ohkubo and T. Oikawa
   J. Electron Microsc. 45 (1996) 105-112.

8. Average and Local Structures of Amorphous $Pd_{75}Si_{25}$ Alloy Analyzed by Modern Electron Diffraction Techniques
   Y. Hirotsu, M. Matsushita, T. Ohkubo, A. Makino and T. Oikawa
   Mater. Sci. Eng. A226-228 (1997) 274-279.

9. Structure analysis of amorphous alloys by modern electron diffraction techniques
   Y. Hirotsu, M. Matsushita, N. Hara and T. Ohkubo
   NanoStructured Mater. 8 (1998) 1113-1119.

10. Plan-view and cross-sectional TEM observation of reaction and fractal formation in a-Ge/Au films
    B. Bian, T. Tanaka, T. Ohkubo, Y. Hirotsu
    Phil. Mag. A 78 (1998) 157-170.

11. Molecular dynamics simulation of electromigration under electric field
    T. Ohkubo, Y. Hirotsu, K. Nikawa
    AIP Conf. Proc. 418 (1998) 335-340.

12. アモルファス合金の中範囲規則構造,
    弘津禎彦、大久保忠勝
    まてりあ 37 (1998) 684-693.

13. アモルファス合金構造のシミュレーション
    大久保忠勝、弘津禎彦
    高温学会誌 24, 1, (1998) 18-23.

謝 辞

本論文は、弘津研究室での学生時代、また、助手として採用されて以来の長きに渡る研究の集大成です。本研究の遂行と本論文の作成にあたり、終始懇切なご指導とご鞭撻を賜りました大阪大学産業科学研究所教授 弘津禎彦先生には、言葉では言い尽くせぬほどのお世話になりました。心より感謝の意を表します。

また、本論文の作成にあたり、ご多忙中にもかかわらず有益なご教示と懇篤なご高閲を賜りました大阪大学工学部教授 馬越佑吉先生、大阪大学超高圧電子顕微鏡センター教授 森博太郎先生、大阪大学産業科学研究所教授 中嶋英雄先生に厚く感謝の意を表します。馬越先生には、実験装置使用の面でも便宜を図って頂きました。深くお礼を申し上げます。

お会いするたびに貴重なご意見と励ましのお言葉を頂きました東京工業大学名誉教授・長岡技術科学大学名誉教授 長倉繁麿先生に心よりお礼を申し上げます。

助手になって以来、日本電気（株）二川清博士には奨学寄付金としてご支援を頂きましたことを深く感謝いたします。

本研究では各所の研究機関から試料をご提供して頂きました。La-Al-Ni 試料は東北大学金属材料研究所所長 井上明久先生からご提供を頂きました。Fe-Zr-B(-Cu)試料はアルプス電気（株）（現 秋田県立大学教授）牧野彰宏先生にご助力を頂きました。SiN 試料は新日本製鐵（株）杉山昌章博士からご提供頂きました。心から感謝を申し上げます。

本研究で行った実験の一部は、共同研究として行われ、各所の研究機関にご協力頂きました。エネルギーフィルター電子顕微鏡による実験は、東北大学素材工学研究所教授 進藤大輔先生、同助手 村上恭和先生、池松陽一先生、日本電子（株）及川哲夫博士、井部克彦氏、奥西栄治氏、卜部正章氏、向井智昭氏のご協力を賜りました。La-Al-Ni 試料の高温引張試験では、大阪大学工学部馬越研究室技官 藤谷渉氏にご指導頂きました。Fe-Zr-B(-Cu)試料のナノビーム分析はアルプス電気（株）大湊和也氏にご協力頂きました。Fe-Zr-B-Cu 試料の実験では、科学技術庁金属材料技術研究所 宝野和博博士から有益なご教示を頂きました。同研究所 Dehai Ping 博士には 3DAP 解析でご助力を頂きました。皆様には深く感謝いたします。

多くの有益なご助言とご支援を頂きました弘津研究室の旧スタッフの皆様、現大阪女子大学理学部長 唯木次男先生、現いわき明星大学助教授 中田芳幸先生、現 Carnegie Mellon 大学卞波博士には、心より感謝を申し上げます。また、弘津研究室及び電子顕微鏡室の現スタッフの皆様、石丸学助教授、花田剛助手、佐藤和久助手、石橋武技官には研究の遂行にあたり多くのご支援を頂きました。深くお礼を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、弘津研究室の多くの学生諸氏にご協力頂きました。Pd-Si 関係では穴澤一則博士、松下光英博士、SiN、Fe-Zr-B 関係では原尚之氏、La-Al-Ni 関係では廣島崇氏、Fe-Zr-B(-Cu)関係では甲斐はる香さんにお世話になりました。また、在学生の安坂幸師氏、高木隆氏、阪本辰顕氏には種々の実験でご支援して頂きました。皆様ありがとうございました。

長岡技術科学大学弘津研究室の先輩、Manuel E. Brito 博士、住谷圭二氏、小林信昭氏には電子顕微鏡観察手法を、村田雄三氏には HREM 像計算についてご教示して頂きました。また、悩めるときに励まし合った長倉・弘津研究室同期生の秋葉貴氏、安藤政明氏、冨岡修氏、プログラミングの基礎を教えて頂だいた長岡技術科学大学同期生 飯島智浩氏とキャノン（株）根岸真人氏に深くお礼を申し上げます。

いつも激励してくださった大阪大学産業科学研究所教授 豊田順一先生に厚くお礼を申し上げます。

最後に、長年に渡り支え続けてくれた妻と子供達、いつも応援してくれた母と姉兄、そして亡き父に心より感謝いたします。ありがとうございました。

2000 年 11 月

大久保忠勝