

Title	合金ナノ粒子における構造ゆらぎの時間分解超高圧電 子顕微鏡観察
Author(s)	佐藤,和久;保田,英洋
Citation	顕微鏡. 2018, 53(2), p. 80-84
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/89416
rights	◎ 2018 公益社団法人 日本顕微鏡学会
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文 PDF の寄贈に当たって

この度は公益社団法人日本顕微鏡学会が発行する機関和文雑誌「顕微鏡」にご寄稿賜り厚く御礼申し上げ ます.ご寄稿への御礼としまして,貴論文のPDFを寄贈させていただきます.

つきましては、以下の諸点につきまして、充分ご留意いただきますようお願い致します.

貴論文は,「顕微鏡」誌掲載に当り著作権を公益社団法人日本顕微鏡学会に譲渡されています.論文(一点 ずつの Fig・写真含めて)の転用・転載に当りましては,必ず所定の転載許可をお取り下さい.

論文 PDF の寄贈は、これまでの印刷体別刷 25 部の寄贈に替わるものです. ご利用につきましては、くれ ぐれも著作権・版権の侵害となりませぬようご注意下さい.

公益社団法人日本顕微鏡学会

合金ナノ粒子における構造ゆらぎの時間分解超高圧電子顕微鏡観察

Structural Fluctuation in Alloy Nanoparticles Revealed by Time-Resolved High-Voltage Electron Microscopy

佐藤和 久^{*}, 保田 英洋 Kazuhisa Sato and Hidehiro Yasuda

大阪大学超高圧電子顕微鏡センター

要 旨 高エネルギー電子照射下での Co-Pt 合金ナノ粒子における L1₀ 型規則格子形成過程を,電子直接検出型カメラを用いて高速その場 観察した.573 K にて1 MeV 電子照射(ドースレート: 8.9×10²⁴ e/m²s)により,ナノ粒子内に規則格子が形成され, c 軸の配向が 2.5 ms 間隔で時間変動していることが明らかとなった.動画を解析した結果,573 K での拡散係数は3×10⁻¹⁷ m²/s であると推測され, この値はバルク合金における外挿値よりも 10¹³ 倍大きいことが判明した.規則化が観察された温度(573 K)は,速度論的規則化温 度(800 K)よりも著しく低い.このような低温での規則格子形成は,高エネルギー電子照射により導入された過剰空孔(熱平衡時 の 10⁶ 倍)を介した高速原子拡散に起因すると考えられる.電子直接検出型カメラを用いた時間分解観察は,規則化をはじめ固体 反応の素過程を実空間で直接観察する手法として有用である.

キーワード:超高圧電子顕微鏡,電子直接検出型カメラ,時間分解観察,高速その場観察,照射促進規則化

1. はじめに

FePt, CoPt などの強磁性 L1。型規則合金ナノ粒子は次世 代超高密度磁気記録材料として注目を集め,その磁気特性と 規則構造について多方面から研究がなされてきた^{1,2)}.これ らの合金は1次の規則-不規則相変態を示し,変態温度(熱 力学的規則化温度)以下で規則相が安定である.しかしなが ら,真空蒸着やスパッタリングを用いて合成されるナノ粒子 では,成膜時の気相急冷により高温相が凍結される(準安定 不規則相).規則化過程は原子拡散を伴うことから,熱処理 により規則格子が形成される.そのため,規則化温度の低減 がプロセス上の大きな研究課題となってきた³⁾.

磁気的な観点では、L1₀型規則合金の高い結晶磁気異方性 エネルギーはその規則構造に由来することから⁴⁾、ナノ粒子 内での規則格子形成が硬磁気特性発現に不可欠であるが、規 則化の動的過程を実空間において原子レベルで直接捉えた例 はない.協力現象である規則化は熱処理により瞬時に進行す るが、加熱観察時の温度変化に起因する試料ドリフト等によ り、既存のTV レートカメラ(30 frames/s(fps))による原 子分解能観察が困難なためである^{5~7)}.例えば、Co-Pt 合金 ナノ粒子では、約800 K 以上での熱処理により規則化が急速 に進行する(速度論的規則化温度)⁸⁾.試料温度を一定に保 持することにより、観察時の試料ドリフトを無視しうる程度

〒 567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 7-1 TEL: 06-6879-7941; FAX: 06-6879-7942 *E-mail: sato@uhvem.osaka-u.ac.jp 2018 年 4 月 24 日受付, 2018 年 5 月 21 日受理 に抑えることが可能であるが、Co-Pt 合金ナノ粒子の例に見 るように固体拡散にはある程度の高温(目安として、融点の 約40%以上)が必要であり、多くの場合、試料ドリフトが その場観察の妨げとなる.この限界を超える手法として、近 年急速に普及しつつある電子直接検出型 CMOS カメラを用 いた動的観察が挙げられる.電子直接検出型カメラでは、従 来の CCD カメラとは異なり電子-光子変換が不要であるこ とから、高解像度と高 S/N 比が実現され、さらに読出し速 度の高速化によりマイクロ秒スケールでの連続画像取得も可 能となっている⁹⁾.後者の特長を活かして、最近、著者の一 人(保田)はアモルファスナノ粒子の結晶化を1600 fps で捉 え、材料科学分野における高速観察の有用性を示した¹⁰⁾.

一方,試料温度を一定に保持したまま規則化させる方策として,照射促進規則化(radiation-enhanced ordering)の利用 が考えられる.この現象の起源は,弾き出し損傷による不規 則化と,熱散逸過程としての規則化が競合し,そのバランス が温度に依存することにある^{11,12)}.すなわち,規則化には下 限温度(臨界温度 Tc^*)が存在し,速度論的な規則化温度以 下の温度においても照射により規則化が進行することが特徴 である^{11,13,14)}.電子照射下での規則度の温度依存性を示す模 式図を図1に示す(2次変態の場合)¹¹⁾.準安定不規則相 (S = 0)に臨界温度 Tc^* 以上で電子照射を行うと規則化する (S > 0).ドースレートの増加に伴い Tc^* は高温側にシフト する.Tcは熱力学的規則化温度(平衡状態図上に合金組成 に対して図示されている)である.照射促進規則化では,到 達しうる規則度は電子照射時の試料保持温度Ti($Tc^* \leq Ti \leq Tc$)により決まることを図1は示している.



図1 電子照射下での合金の長範囲規則度(S)の温度依存性 を示す模式図.

上記のような背景のもと、本稿では、準安定不規則相を有 する等比組成 Co-Pt 合金ナノ粒子を対象に、電子直接検出型 CMOS カメラを搭載した超高圧電子顕微鏡を用いて、高エ ネルギー電子照射下における規則化の微視的過程の一端を明 らかにした著者らの最近の研究結果について述べる.

2. 実験方法

Co-Pt 合金ナノ粒子の作製には高周波マグネトロンスパッ タリング法を用いた. 成膜チャンバーの真空度は2×10⁻⁶ Pa である. 成膜基板には単結晶 NaCl (001) 劈開面を用い、成 膜時の基板保持温度は 620 K とした(ナノ粒子の方位配向を 促進させるため). Co-Pt 合金ナノ粒子を成膜後, 真空チャ ンバー内でナノ粒子表面をアモルファスカーボン薄膜で覆っ た. 成膜条件は高純度Arガス圧1.33 Pa, Arガス流量 35 cm³/min, 投入電力 80 W (Co, Pt), 45 W (C) である. 成 膜後, 蒸留水中で NaCl 基板を溶解除去し, 試料薄膜のみを ♦3 mm Mo マイクログリッド(高温対応)に掬い取り、透過 電子顕微鏡(TEM)観察用試料とした.作製した試料薄膜 を大阪大学に設置の物質・生命科学超高圧電子顕微鏡(IEOL JEM-1000EES,加速電圧1MV,点分解能0.16 nm)を用い て加熱その場観察した. 観察には2軸傾斜試料加熱ホルダー を用い、電子直接検出型 CMOS カメラ(Gatan K2 IS)を用 いて画像を記録した(フレームレート: 400 fps). 観察時の 試料保持温度は 573 K. 電子照射時のドースレートは 8.9 × 10²⁴ e/m²s である. 本研究で用いた K2 IS カメラは, 時間を遡っ た記録開始機能(Look-back 機能)を有することから、電子 照射による規則化の開始タイミングを逸することなく動画記 録が可能となっている.図2にLook-back機能の模式図を示 す. 本研究では Look-back 時間を1sとした.

3. 実験結果

図3に作製したCo-Pt合金ナノ粒子分散膜のTEM像と制限視野電子回折(SAED)図形を示す. 粒径10nmサイズのCo-Pt合金ナノ粒子が分散している様子がわかる.また,







図3 Co-Pt 合金ナノ粒子の TEM 像と SAED 図形.

SAED 図形から,高温相である不規則相が形成されているこ と,Co-Pt 合金ナノ粒子が(001)配向していることがわかる. エネルギー分散 X線分光法(EDS)による組成分析の結果, ナノ粒子の平均組成は Co-45at% Pt であった.以前の研究に より,Co-Pt 合金ナノ粒子の速度論的規則化温度は約800 K であることが判明している⁸⁾.そこで以下では,この準安定 不規則相に高エネルギー電子を照射した際に生じる規則化過 程の微視的特徴について述べる.

図4にその場観察結果から抽出した6枚の連続した格子 像を示す.各画像の左下挿入図はそれぞれ粒子全域から得た 高速フーリエ変換(FFT)図形である.観察温度は573 K, 各画像間の時間間隔は2.5 ms (= 1/400 s),画像サイズは 1920 pixel × 1792 pixel (0.022 nm/pixel)である.まず,図4 (a)では、直交した {200} 格子縞(面間隔:0.19 nm)と粒 子全域から得たFFT図形(左下)から、ナノ粒子は面心立 方構造(不規則相)であることがわかる.図4(a)の画像 から2.5 ms後に撮影した図4(b)では、〇印で囲んだ2領 域(areal, area2)内にL1₀型規則相による倍周期の(001) 格子縞(面間隔:0.37 nm)が観察され(規則化領域の拡大 像を図中に示す),対応したFFT図形にも001規則格子反射 が現れている(矢印).図4(c)(5 ms後)では、粒子右側



図4 フレームレート 400 fps で観察した規則化初期過程での格子像とフーリエ変換図形.

の規則化領域内で規則格子の c 軸の向きが 90 度回転し,左 下の領域が不規則化していることがわかる. 図4(d)(7.5 ms 後)で一旦規則格子が消え,図4(e)(10 ms後)では粒子 右側の領域(area3)と左下の領域(area4)で c 軸の向きが 90 度異なっている.図4(f)(12.5 ms後)では,粒子右側 の領域にのみ規則格子が観察される.このように,2.5 ms 間 隔で規則格子が出現・消滅を繰り返し, c 軸の向きが時間変 動していることが判明した.そこで,125 ms 間の観察で得 られた c 軸配向変化を観察時間に対してプロットした結果を 図5(a)に,L1₀型規則構造の模式図を図5(b)に示す.

図5(a) では規則格子の c 軸の向きをパラメーター η を 用いて表している. $\eta = \pm 1$ はそれぞれ c 軸が面内で母相の [010], [100] に沿って配向した規則化ドメインに対応して いる. また, $\eta = 0$ は不規則構造を表している. この図から, 2.5 ms 間隔で規則化と不規則化を繰り返し,また,規則格子 の c 軸の向きが時間変動していることがわかる. 図中の矢印 はナノ粒子内で c 軸の向きが異なる規則格子ドメインが共存 していることを示している.

規則格子形成の有無の判定には、電子線入射方位の晶帯軸 からの傾きが影響する.すなわち、高い規則度を有するナノ 粒子を数度程度傾斜して観察すると、見かけ上、規則格子反 射強度が弱くなり、不規則相と混同する恐れがある¹⁵⁾.像シ ミュレーションの結果、このような効果は試料厚さに敏感で



図5 (a) c 軸配向の時間変化, (b) L1₀型規則構造の模式図.

あり,特に粒径3nm程度の極微細粒子において顕著である ことが判明している¹⁶.本実験で用いたナノ粒子は方位配向 しており,容易に方位調整を行うことが可能である.したがっ



図6 連続した6枚のTEM像(図4(a)-(f))を積算した画像 とそのフーリエ変換図形.

て、格子像とFFT図形の双方から規則格子形成の有無を明確 に判定することが可能であり、晶帯軸からの外れによる規則 格子反射強度の変化による観察結果への影響は除外しうる.

本研究では、合計 10 個の粒子について図 4、5 に示した 結果と同様の結果を得たが、いずれの場合も観察開始から約 10 s 経過後に規則化が検知された.したがって、規則化開始 にはおよそ 10^{26} e/m² の電子線量を要することになる.この 値は、等比組成 Fe-Ni 合金における電子照射下での L1₀型規 則構造形成に関する Reuter らの報告値と近い(583 K、ドー スレート: 6×10^{24} e/m²s、規則化開始までの時間: 60 s、トー タルドース: 3.6×10^{26} e/m²)¹⁷.

図6は、図4(a)~(f) に示した連続した6枚のTEM像 を積算した画像である.時間分解TEM観察とは異なり、 12.5 ms間の画像積算により、ナノ粒子内に規則格子のc軸 が面内配向した2種類のドメイン構造(a,bドメイン)が見 られる.FFT 図形には、これらaドメインおよびbドメイ ンによる2種類の直交した001規則格子反射(矢印)が現れ ている.ナノ粒子中心部に格子縞が不明瞭な領域があるが、 これはドメイン境界形成のような規則化の中間段階に起因す ると考えられる.このようなドメイン構造は、従来のTEM 観察で多数観察されてきたが^{5,7,18)}、その形成初期過程におい て c軸の向きが時間変動していることを、本研究において初 めて捉えることができた¹⁹⁾.

4. 考 察

L1₀型規則構造では、図5(b)に示すように最隣接原子間 で空孔を介した Co と Pt との置換により、不規則化あるい は c 軸配向の 90 度回転が可能である.したがって、ナノ粒 子内における微細な規則化領域の形成には、長距離の原子拡 散は必要無い.本研究では 2.5 ms 間隔で c 軸配向の変化が 観察されたことから、最隣接サイトへのジャンプを仮定して 拡散係数を見積もったところ、約 3×10^{-17} m²/s が得られた. この値は、観察温度 573 K における推算値(バルク Co-Pt 合 金で報告されている拡散の活性化エネルギーと頻度因子²⁰⁾ から推算)の 10^{13} 倍であり、この拡散係数に相当する温度 を逆算すると 1160 K となった.すなわち、拡散係数のオー ダーの観点からは、573 K での 1 MeV 電子照射下での規則 化は、熱処理による 1160 K での規則化に相当することにな る.この温度はバルク合金における熱力学的規則化温度 1100 K の直上である²¹⁾.

そこで、空孔形成エントロピー $S_{\rm f}$ と空孔形成エネルギー $E_{\rm f}$ をそれぞれ $S_{\rm f}$ = 1.5 $k_{\rm B}$, $E_{\rm f}$ = 1.5 eV と仮定して^{22,23)}, 1160 K と 573 K での空孔濃度 $C_{\rm v}$ を算出し比較したところ, $C_{\rm v}$ (1160 K) / $C_{\rm v}$ (573 K) ~ 10⁶ となった. したがって, 1 MeV 電子照射 で導入された過剰空孔が、速度論的規則化温度 (= 800 K) 以下での高速規則化に寄与していると推察される.

念のため、電子照射による温度上昇の可能性について理論 式²⁴⁾を用いて検討したが、無視しうる程度(約1K)である ことが判明した.理論式は均質な連続膜を前提としており、 グラニュラー構造を有する本試料とではその形態が異なるも のの、観察中に面間隔の変化が見られないこと、試料ドリフ トが生じないことからも、1 MeV 電子照射による有意な温 度上昇は無いと判断した.

加速電圧 1 MV での弾き出しエネルギー閾値の文献値は、 Co と Pt についてそれぞれ 22 eV、33 eV である^{25,26)}. 一方、 1 MeV 電子による最大伝達エネルギー²⁷⁾ は Co が 73.6 eV、 22.2 eV である. また、弾き出しエネルギーの閾値を用いて、 McKinley-Feshbach の式²⁸⁾ を用いて弾き出し断面積を計算し たところ、弾き出し加速電圧の閾値として、Co で 0.42 MV、 Pt で 1.3 MV という値が得られた. したがって、加速電圧 1 MV での電子照射下では、Co の弾き出しが生じる. 電子照 射下での規則化に関する Schulson のレビュー²⁹⁾ によると、 照射により生成した空孔の熱活性化による拡散が電子照射に よる規則化の支配因子であると報告されており、概算した過 剰空孔濃度の導入と定性的に一致する.

本稿冒頭で述べた通り、電子照射下での規則化は弾き出し 損傷による不規則化と、熱散逸過程としての規則化が競合し、 そのバランスが温度に依存することに起因する.本研究で観 察された規則化は、従来のRadiation-enhanced orderingの概念 で説明が可能と考えられるが、本研究で初めて捉えた 2.5 ms の時間スケールでの規則格子の時間変動は、規則化の素過程 を明らかにする上で重要なステップになると期待される¹⁹.

電子直接検出型カメラを用いた高速観察における今後の課題として、大容量データの取り扱いと低 S/N 画像からの情報抽出の2点が挙げられる.例えば、本稿で紹介した2k×2kのTEM 画像の容量は1枚当たり7.3 MB であり、これを400 fps で7秒間録画したとすると、そのデータサイズは

20 GB になる. 複数視野について同様の動画撮影を繰り返し た場合,1日の観察でデータサイズがTB オーダーに達する ことから,従来に無い大容量データの日常的な転送・保存方 法の確立が必要となってくる. さらに,フレームレートが高 くなるにつれ,個々の画像の画質(S/N比)は低下する.ノ イズを多数含む画像から有意な情報を抽出する手法の開拓も 重要となる.

5. 結 論

本研究では、粒径 10 nm サイズの Co-Pt 合金ナノ粒子における電子照射下での規則化過程を、電子直接検出型カメラを 用いて、1/400 s の時間スケールでその場観察した.得られた知見は以下の通りである.

- 1. 電子直接検出型カメラを用いた高速観察の結果,573 K においてナノ粒子内で2.5 ms 間隔で規則格子の c 軸の 向きが変化する様子を捉えることができた.
- 照射誘起規則化の速度は573 Kにて10⁻¹⁷m²s⁻¹のオーダー であり、これはバルク拡散とは大きく異なる(10¹³ 倍).
- 本研究で観察された比較的低温での規則化は、高エネル ギー電子照射により導入された過剰空孔(熱平衡の10⁶ 倍)を介した高速拡散に起因すると考えられる。

謝 辞

超高圧電子顕微鏡観察に際し,お世話頂きました日本電子 株式会社 大崎暁弘氏,我妻祐介氏,高桑禎將氏,大田繁正 博士,大崎光明氏に厚く御礼申し上げます.また,電子照射 下での規則-不規則相変態について種々ご教示頂いた大阪大 学超高圧電子顕微鏡センター特任教授 森博太郎先生(大阪 大学名誉教授)に深く感謝致します.なお,本研究の一部は, 科学研究費補助金(JP26286021, JP16K13640)の助成を受 けて実施した.

文 献

- Sato, K., Konno, T.J. and Hirotsu, Y.: Advances in Imaging and Electron Physics, 170, 165–225 (2012)
- Andreazza, P., Pierron-Bohnes, V., Tournus, F., Andreazza-Vignolle, C. and Dupuis, V.: *Surf. Sci. Rep.*, 70, 188–258 (2015)
- 3) 北上 修, 島田 寛:まてりあ, 40, 786-790 (2001)

- 4) Sakuma, A.: J. Phys. Soc. Jpn., 63, 3053-3058 (1994)
- Sato, K., Bian, B., Hanada, T. and Hirotsu, Y.: Scripta Mater., 44, 1389–1393 (2001)
- Alloyeau, D., Langlois, C., Ricolleau, C., Le Bouar, Y. and Loiseau, A.: Nanotechnology, 18, 375301-1–375301-6 (2007)
- Sato, K., Kovács, A. and Hirotsu, Y.: *Thin Solid Films*, 519, 3305– 3311 (2011)
- Sato, K., Kosaka, T. and Konno, T.J.: J. Ceramic Soc. Jpn., 122, 317–321 (2014)
- 9) 宮崎直幸, 村田和義: 顕微鏡, 48, 57-60 (2013)
- (R田英洋: 顕微鏡, 52, 108–111 (2017) / Yasuda, H.: Cryst. Growth Des., 18, 3302–3306 (2018)
- 11) Banerjee, S. and Urban, K.: Phys. Stat. Sol. (a), 81, 145-162 (1984)
- 12) Matsumura, S., Müller, S. and Abromeit, C.: Phys. Rev. B, 54, 6184–6193 (1996)
- 13) Zee, R. and Wilkes, P.: Philos. Mag. A, 42, 463–482 (1980)
- 14) Hameed, M.Z., Smallman, R.E. and Loretto, M.H.: *Philos. Mag. A*, 46, 707–716 (1982)
- Blanc, N., Tournus, F., Dupuis, V. and Epicier, T.: *Phys. Rev. B*, 83, 092403-1–092403-4 (2011)
- 16) 佐藤和久, 今野豊彦, 弘津禎彦:まてりあ, 53, 471-478 (2014)
- Reuter, K.B., Williams, D.B. and Golstein, J.L.: *Metall. Mater. Trans.*, 20A, 711–718 (1989)
- 18) Bian, B., Sato, K., Hirotsu, Y. and Makino, A.: *Appl. Phys. Lett.*, 75, 3686–3688 (1999)
- Sato, K. and Yasuda, H.: Appl. Phys. Lett., 110, 153101-1–153101-4 (2017)
- 20) Iijima, Y. Taguchi, O. and Hirano, K.: Trans. Jpn. Inst. Met., 21, 366–374 (1980)
- Massalski, T.B., Okamoto, H., Subramanian, P.R. and Kacprzak, L. (Ed.), Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park, Ohio, 1226 (1990)
- 22) Simmons, R.O. and Balluffi, R.W.: Phys. Rev., 129, 1533-1544 (1963)
- 23) Johnson, R.A.: Phys. Rev., 152, 629–634 (1966)
- 24) Jencic, I., Bench, M.W., Robertson, I.M. and Kirk, M.A.: J. Appl. Phys., 78, 974–982 (1995)
- 25) Urban, K.: Phys. Stat. Sol. (a), 56, 157-168 (1979)
- 26) Jung, P., Chapkin, R.L., Fenzl, H.J., Reichelt, K. and Wombacher, P.: *Phys. Rev. B*, 8, 553–561 (1973)
- 27) Thompson, M.W.: Defects and Radiation Damage in Metals, Cambridge University Press, Cambridge, 123 (1969)
- Corbett, J.W.: Electron Radiation Damage in Semiconductors and Metals, Academic Press, New York, 20 (1966)
- 29) Schulson, E.M.: J. Nuclear Mater., 83, 239-264 (1979)