



# 原子スケールで材料を見る

山本 雅彦\*

## Atomic Scale Observation of Materials

**Key Words** : Atom Probe Field Ion Microscopy, Scanning Tunneling Microscopy, Ni-based Alloy, Intermetallic Compound, Surface Relief

### 1. はじめに

材料の創製技術は日進月歩で発達し、今日、原子スケール制御するまでに立ち到った。それに伴って材料の評価技術もまた原子スケールでの精度が要求されている。原子スケールでの評価技術には、例えば、アトムプローブ・フィールドイオン顕微鏡 (APFIM, アトムプローブと略記)、走査型トンネル顕微鏡 (STM)、高分解能電子顕微鏡 (HREM) のような局所領域を観察する手段と、例えば、XPS, メスバウア効果, 陽電子消滅などのように比較的広領域から原子スケールの情報を取り出す手段とがある。ここでは、我々の研究室で行っている研究のうち、ボロンをドーパしたニッケル基合金の超微視的構造のアトムプローブによる観察<sup>1)</sup>、相変態によっておこる表面起伏のSTMによる観察<sup>2,3)</sup>の例を紹介する。

### 2. ボロンをドーパしたニッケル基合金のアトムプローブによる観察<sup>1)</sup>

始めにアトムプローブについて説明しよう。アトムプローブはフィールドイオン顕微鏡と質量分析器を組み合わせた装置で、原子スケール

の像観察と、原子一つ一つの質量分析が可能で、原子スケールの構造を明らかにすることが出来る<sup>4-6)</sup>。装置については文献をご覧頂きたい<sup>7)</sup>。一旦試料をセットすると、後はコンピュータによってコントロールして、装置の操作、データの解析が出来るようになっている。

ニッケル基合金は超耐熱合金として知られ、Ni<sub>3</sub>Al基の合金はジェット機のエンジンなどに利用されている。この合金はかつて加工性が

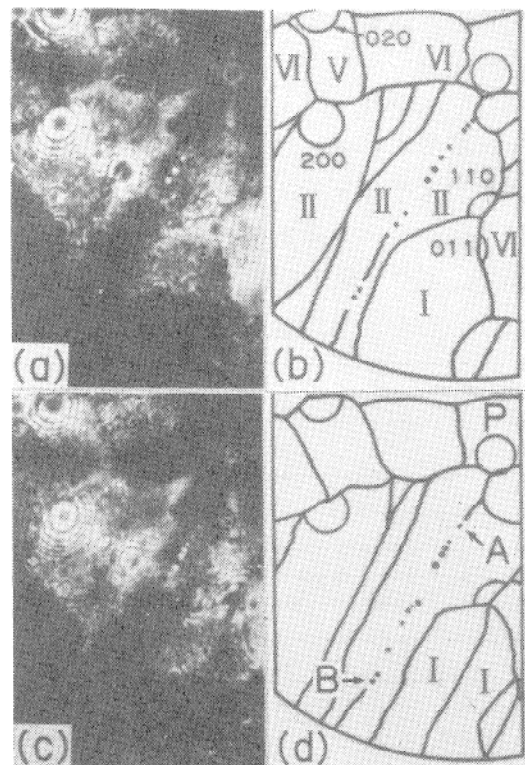
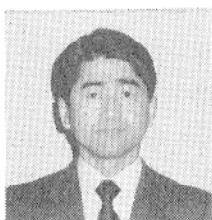


図1 Ni<sub>4</sub>Mo合金に0.5at%のボロンを添加した合金のフィールド・イオン顕微鏡像((a), (c))とその説明図((b), (d)). ドメイン境界にボロン原子が存在している。

\*Masahiko YAMAMOTO  
1943年8月24日生  
1968年大阪大学大学院工学  
研究科修了  
現在、大阪大学工学部材料  
物性工学科、教授、工学博  
士、材料物性、  
TEL 06-877-5111  
FAX 06-876-4729



悪く、その改善が課題であったが、ボロンをドーピングすることにより改善されることが見いだされた。そして今日、なお一層の改善のため、Ni基合金においてボロンの果たす役割が研究課題である。

Ni<sub>4</sub>Mo合金に0.5at%のボロンを添加した合金のフィールドイオン顕微鏡像を図1に示す<sup>1)</sup>。この合金では6種類のドメインが互いに入り組んで存在している。系の自由エネルギーが小さくなるように極めて結晶学的にうまく配列している。

電界蒸発という物理現象を利用して、結像させている電圧より印加電圧を高くすると、表面から原子を順次取り出すことができる。このようにして像を深さ方向に見ていくと、原子スケールの三次元の構造を見ることが出来る。図1(a)より少し電界蒸発して表面原子を取り去り撮影した像が図1(c)である。

ドメインの配列の様子は、この合金の規則化変態が進むとともに変化している。規則化初期では、6種類のドメインが等しい比率で存在しているが、後期になると4種類だけでモザイク構造のようになっている。

ボロン原子は、図1に示すように、多くはドメイン境界に存在している。ドメイン境界上でのボロン原子の分布は、図2に示すように、原子スケールでマッピングすることが出来る。その結果、ボロン原子は例えば逆位相境界という

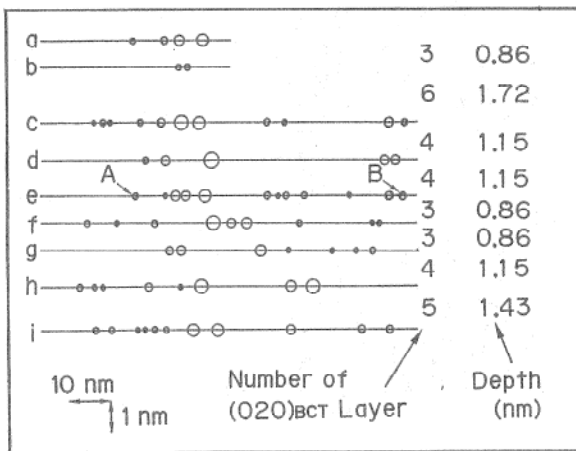


図2 逆位相境界というドメイン境界に存在するボロン原子の分布。eのA, Bは図1(d)のA, Bに対応している。

ドメイン境界上では1.5から3ナノメートル間隔を保っていることが最も多いことが分かる。また、構造の異なるドメイン境界が3種類あるが、ボロンの存在はドメイン境界の種類によって変わるし、同じドメイン境界でも規則化変態の進行とともに変わることも分かった。さらに、ドメイン境界のノード部でボロンが存在する場合がしばしば見られた。ボロンが存在する場合が最も多いノード部の種類も明らかになった。

質量分析すると、ボロン原子は、一部はボロン単体イオンで検知されるし、他の一部はNi原子あるいはMo原子との化合物イオンとして検知される。従って、ボロン原子はNi原子、Mo原子のどちらとも親和することが分かった。

### 3. 相変態によっておこる表面起伏のSTMによる観察<sup>2,3,8)</sup>

STMはBinnigとRohrer(1986年度ノーベル物理学賞受賞)によって発明された顕微鏡で、原子スケールからマイクロメートル・スケールまで幅広く表面構造を観測できる。試料と探針の間に電圧をかけ、トンネル電流を流して像を得ている。トンネル現象を利用するという原理に関する点はアトムプローブと同じである。STMの手法によって、表面電子状態も観測できるようになったこと、原子単位で表面の加工が出来るようになってきたこと、探針と試料原子との間の原子間力や磁気力などを利用したSPM(Scanning Probe Microscope)も開発され更に応用が増したこと、などのために研究分野が広がっている。

固体の相変態には拡散による変態と拡散によらない変態がある。拡散によらない変態はシェアーによって変態し、マルテンサイト変態と呼ばれている。この変態が起こると表面に起伏が起こる。固体においてどのような変態をするか原子スケールで機構を解明することは、材料の機能性を解きあかす上で重要な課題である。

機能性材料の一つに、形状記憶合金がある。チタンとニッケルの合金であるニチノールと銅系の合金がよく知られている。銅系の合金の一つにCu-Al-Ni合金がある。この合金は、変態する前(母相)は立方構造で、変態後(マル

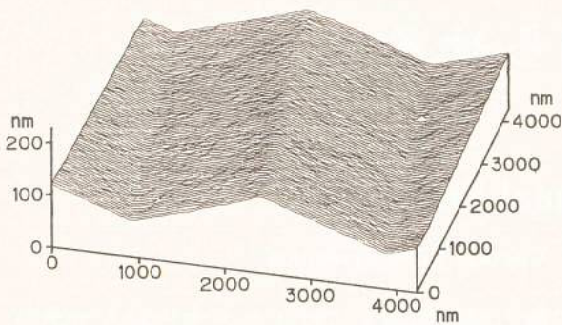


図3 Cu-Al-Ni合金における変態後の表面起伏のSTM立体像

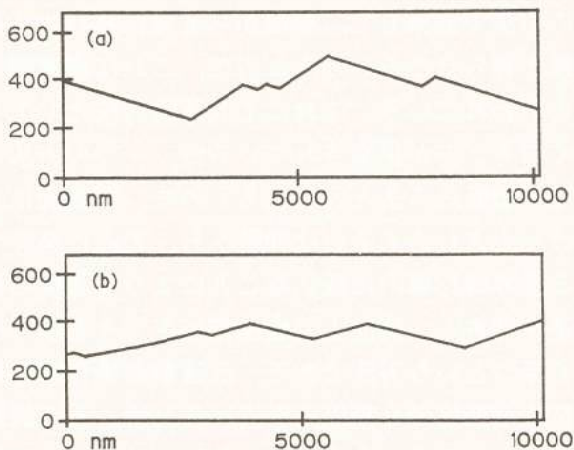


図4 Cu-Al-Ni合金における変態後の表面起伏のSTM断面図

テンサイト相)は斜方構造をしており、いずれも規則構造である。母相とマルテンサイト相は一定の方位関係をとる。方位関係の取り方は24種類あって、それぞれが双晶によって成り立っている。実際には、合金全体として系のエネルギーが最も小さくなるように24種類の内の幾つかを選んで配列している。

Cu-Al-Ni合金の変態後に起こった表面起伏をSTMで観察した立体像を図3に示す。表面起伏の様子を鮮やかに描き出すことが出来た。相変態した各領域の立体像よりSTM断面図を求めると、図4のようになっている。一つ一つの斜面はマルテンサイト兄弟晶一つ一つに対応している。斜面は曲面的ではなく平面的である。一つの領域は二つの斜面より成っており、双晶関係にある二つの兄弟晶より構成されている。

STM断面図より表面起伏の角度を求めることが出来る。一方、完全にマルテンサイト変態

した時の表面起伏の角度は理論計算することができ、STM観察結果と比較すると、両者はよく一致した。このようにSTMによって表面起伏をナノメートルスケールで定量的に観測することにより、Cu-Al-Ni合金の変態が完全にマルテンサイト変態であることを実証することが出来た。

部分安定化ジルコニアは高強度を持つセラミックスとして期待されている。しかし、大気中で400-550Kの温度に保つと劣化してしまう。この温度に保っている間に正方構造から単斜構造に変態する。この変態についてもSTMによって表面起伏を調べた結果、部分安定化ジルコニアの構造のうちカチオンで構成された骨格はマルテンサイト変態していることがわかった<sup>3)</sup>。

Cu-Al-Ni合金の場合も部分安定化ジルコニアの場合もマルテンサイト変態の細かな構造について現在検討中である。

#### 4. おわりに

アトムプローブやSTMなどによって原子スケールでの構造の観察が益々進展するだろう。それらの結果は原子スケールでの材料創製に大いに役立つこととなるだろう。

現在、通産省関連の特殊法人、新エネルギー・産業技術総合開発機構で三次元イオン解析装置を基本設計中で、既に国家予算も内定しており、原子スケールで材料の観察をする研究が更に発展することが期待されている。

#### 参考文献

- 1) M. Yamamoto et al. : Surface Science (1992) in press.
- 2) M. Yamamoto et al. : Surface Science (1992) in press.
- 3) M. Yamamoto et al. : Ultramicroscopy (1992) in press.
- 4) 山本雅彦: 化学と工業 62 (1988) 216.
- 5) 山本雅彦: 化学と工業 62 (1988) 270.
- 6) 山本雅彦: セラミックス 26 (1991) 531.
- 7) M. Yamamoto et al.: J. de Physique 48 (1987) 367.
- 8) 山本雅彦: 金属 61 (1991) 9.