

# 分析電子顕微鏡による Cu-Au-Pd 3元規則合金の 原子配列の決定

森村 隆夫\*・羽坂 雅之\*  
内山 休男\*

## Determination of Atom Configuration in Cu-Au-Pd Ternary Alloy by Analytical Electron Microscopy

by

Takao MORIMURA\*, Masayuki HASAKA\*  
and Yasuo UCHIYAMA\*

In this paper, we employ new technique by use of an analytical electron microscope to determine occupation probabilities of atoms on the crystal lattice sites in multi-component ordering alloys. This technique consists of two measurements by Intersecting Kikuchi-line (IKL) method and ALCHEMI (Atom Location by Channelling Enhanced Microanalysis). The application of this new technique to  $(\text{CuAu})_{85}\text{Pd}_{15}$  ternary alloy with  $L1_0$ -type order structure is demonstrated. The occupation probabilities of constituent atoms on the crystal lattice sites have been given by these measurements. It was revealed from these results that the ordering interaction occurs between Cu and Au atoms, or Cu and Pd atoms and that the interaction between Cu and Pd is stronger than that between Cu and Au.

### 1. 緒言

2成分系結晶の原子配列の決定には X 線, 電子線, 中性子線による回折実験が広く用いられている。この場合, 回折波の強度分布から, 結晶構造とともに格子上の原子の配列の決定が可能となる。これに対して3元以上の多成分系の場合, 通常回折法によって原子配列についての情報を得ることは難しい。これは, 3元以上では原子配列を決定するためのパラメーターが複数個必要となり, 通常測定でこれらのパラメーターを同時に求めることができないためである。これを解決するためにいくつかの方法が試みられているが, どの方法も特殊な装置を必要とするため, 広く応用されているとは言い難い。このため, 実用的に重要な多成分系合金の原子配列はほとんど解明されていないのが現状である。

いのが現状である。

最近, 分析電子顕微鏡のエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) を利用して, 3元以上の多成分系の原子配列に関する情報を得る新しい方法が提案された<sup>1)</sup>。この方法は ALCHEMI (Atom Location by Channelling Enhanced Microanalysis) と呼ばれる。ALCHEMI は, 電子非弾性散乱により発生する特性 X 線の強度を回折条件を変化させながら測定し, その強度変化から原子配列についての定量的情報を得る方法である。最初, ALCHEMI の適用は化学量論組成の結晶における微量第3元素のサイト占有確率の決定に限定されていた<sup>2)</sup>。最近, この方法を発展させ, ALCHEMI の非化学量論組成の結晶への適用が報告された<sup>3)</sup>。ただし, この場合, 1種類の原子が特定のサイトを占有

平成2年10月1日受理

\*材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

するという仮定が必要であった。これに対して、3元以上の多成分系の原子配列を任意の組成で、一切の仮定なしに決定するために、ALCHEMIと結晶構造因子測定を併用するという方法が報告された<sup>4)</sup>。この報告において、結晶構造因子測定には電子線回折による菊池線交差法 (Intersecting Kikuchi-Line method; IKL) が用いられた。そのため ALCHEMI との同時測定により数10nmの局所領域での原子配列の決定が可能となった。

本研究では、この方法を Cu-Au-Pd 3元合金に適用し、その原子配列の決定を行った。この合金は歯科材料として使用されており、その重要な性質である耐食性、硬度はマイクロ組織に強く依存する<sup>5)</sup>。マイクロ組織は原子配列に依存するので、原子配列についての詳細な情報を得ることが強く望まれている。本研究では  $L1_0$  型規則構造をもつ (CuAu)<sub>85</sub>Pd<sub>15</sub>合金の原子配列の決定を行った。そして、過去に報告された (CuAu)<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub>における原子配列の結果<sup>6)</sup>と比較し、各種原子間の対相互作用について検討する。

## 2. 実験方法

純度99.99wt%の銅、金、パラジウムを原料として用いた。42.5at%Cu-42.5at%Au-15.0at%Pdの総量10gを真空封入し高周波溶解を行った。インゴットを1073K, 1hrの均質化処理した後、厚さ0.1mmまで冷間圧延し、打ち抜きにより直径3mmのディスク状試料を作製した。この試料を1073K, 1hrの溶体化処理後、573K, 48hrの焼鈍を行い十分に規則化させた。このディスク状試料をテスポールで電解研磨し、電顕観察用試料とした。この際、研磨液には酢酸クロム酸 (CrO<sub>3</sub>: 35g, CH<sub>3</sub>COOH: 200ml, H<sub>2</sub>O: 10ml)を用いた。

観察及び測定には、九州大学超高压電子顕微鏡室の

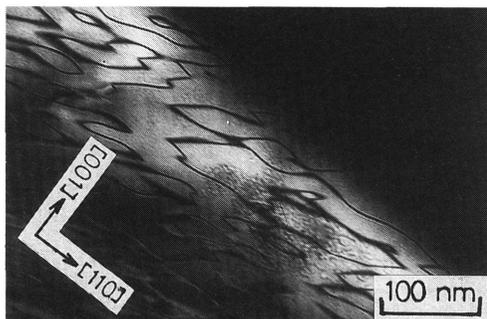


Fig. 1 110 dark field image of (CuAu)<sub>85</sub>Pd<sub>15</sub>.

Tracor Northern 製 EDX 分析装置 TN2000を装着した JEM-2000FX を使用した。Fig. 1 に本試料の110規則格子反射による暗視野像を示す。この試料で結晶粒の大きさは数100nm程度であった。ALCHEMI および IKL 実験を行う際には電子ビームを約100nmまで絞り、単一結晶粒からの情報を得た。ALCHEMI 実験では、110規則格子反射を励起させた条件 (動力学的回折条件)、および特定の低次の反射を避けた条件 (運動学的回折条件) で電子線を入射させ、非弾性散乱による特性 X 線強度を EDX により測定した。その際、加速電圧は160kVとし、動力学的回折条件における110系統列の高次の反射の励起を避けた。また、電子ビームの平行性を保つためにコンデンサ絞りは最小の20 $\mu$ mのものを用いた。IKL 実験では646, 647反射に同時に Bragg 条件を合わせ、収束電子線回折法によって646ディスク内の菊池線の分裂を観察した。この際には、加速電圧は200kVとした。熱振動の影響を抑えるために、両実験で、試料ホルダーとして液体窒素冷却ステージを用い試料を約110Kに保って測定、観察を行った。

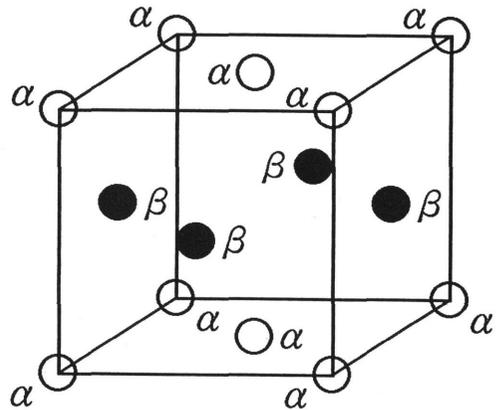


Fig. 2  $L1_0$ -type structure.

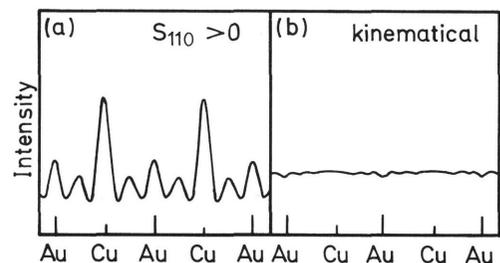


Fig. 3 Incident electron intensity profile in CuAu.

### 3. 結果および考察

#### (1) ALCHEMI

Fig. 2 に本試料の結晶構造である  $L1_0$  型規則構造を示す。この構造は図のように 2 種類のサイト  $\alpha, \beta$  からなる。 $L1_0$  型規則構造を有する Cu Au に電子線を入射させた時の結晶内での電子強度分布を固有値法で計算した結果を Fig. 3 に示す。(a)は、110規則格子反射を励起させ、励起誤差をわずかに正にとった条件で入射電子は Cu 原子位置（電子に対するポテンシャルの高いサイト）に集中する。(b)の運動学的回折条件では Cu と Au の原子位置での入射電子強度はほぼ等しくなっている。これら(a), (b)の条件で本試料 (Cu Au)<sub>85</sub>Pd<sub>15</sub>から測定した EDX スペクトルを Fig. 4 に示す。解析は、図中黒くぬりつぶしたピーク Cu  $K_{\alpha}$ , Au  $L_{\alpha}$ , Pd  $K_{\alpha}$ 線を用いて行った。各元素の特性 X 線強度は、各元素の原子位置での入射電子強度に比例する。EDX スペクトルをみると(b)よりも(a)における Au の特性 X 線強度が低くなっており、Fig. 3 (a), (b)での電子強度分布の変化と一致する。Pd の特性 X 線強度は(a)で低く、(b)で高くなっており Au と同じ変化を示している。従って、Au 原子と Pd 原子が同じサイトを占有する傾向が強いことが定性的にわかる。

各ピークの積分強度を測定すると原子配列に関する定量的情報を得ることができる。以前の報告<sup>2)</sup>で

は ALCHEMI 実験から、定量的情報を一切の仮定なしに取り出すために、相対規則度なる量が定義された。まず、各元素の規則度を Table 1 のように定義する。ここで  $S_i$  は  $i$  元素の規則度  $X_i$  は  $i$  元素の組成を示す。 $S_i$  が 1 (-1) のときは  $i$  原子の全てが  $\alpha(\beta)$ サイトを占有することを表し、 $S_i$  が 0 のときは不規則状態を表す。Au に対する Cu, Pd の相対規則度は次のように定義される。

$$\begin{aligned} P(\text{Cu, Au}) &= S_{\text{Cu}}/S_{\text{Au}}, \\ P(\text{Pd, Au}) &= S_{\text{Pd}}/S_{\text{Au}}. \end{aligned} \quad (1)$$

Table 1 Occupation probabilities defined with degrees of order  $S_i$ .

	$\alpha$ -site	$\beta$ -site
Cu	$X_{\text{Cu}}(1 + S_{\text{Cu}})/2$	$X_{\text{Cu}}(1 - S_{\text{Cu}})/2$
Au	$X_{\text{Au}}(1 + S_{\text{Au}})/2$	$X_{\text{Au}}(1 - S_{\text{Au}})/2$
Pd	$X_{\text{Pd}}(1 + S_{\text{Pd}})/2$	$X_{\text{Pd}}(1 - S_{\text{Pd}})/2$

ALCHEMI によって規則度  $S$  の値は求まらないが、相対規則度  $P$  を求めることができる。本試料に対して EDX スペクトルを10数回測定し、 $P$  の値を求めた。その平均値と標準偏差を示す。

$$\begin{aligned} P(\text{Cu, Au}) &= -1.43 \pm 0.16, \\ P(\text{Pd, Au}) &= 1.21 \pm 0.47. \end{aligned}$$

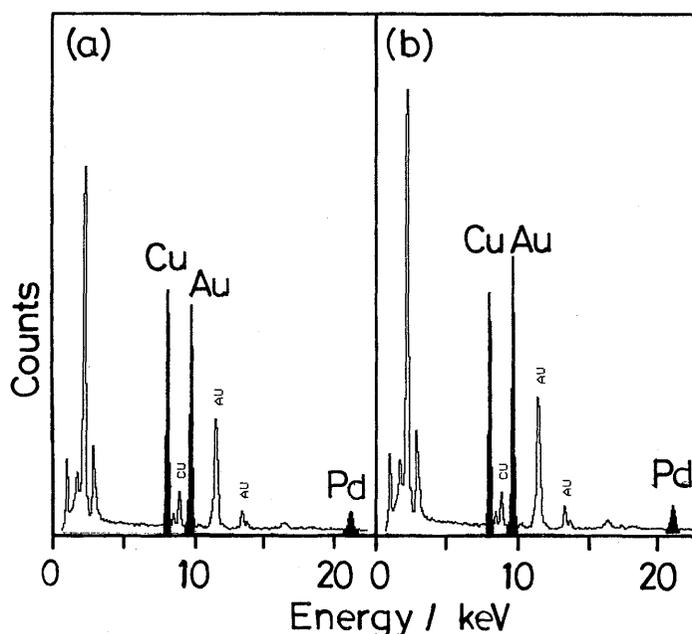


Fig. 4 EDX spectra of (CuAu)<sub>85</sub>Pd<sub>15</sub>. (a) dynamical two-beam condition with  $S_{110} > 0$ , (b) quasikinematical condition.

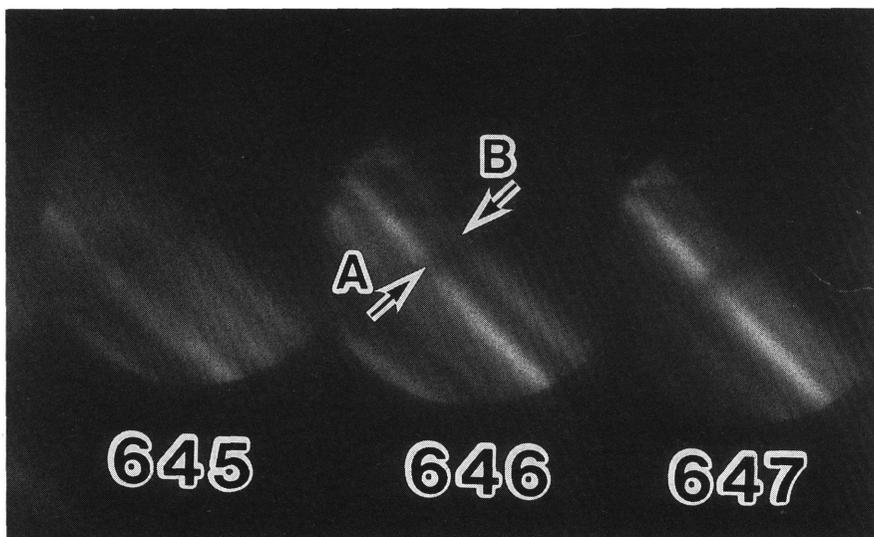


Fig. 5 IKL pattern of  $(\text{CuAu})_{85}\text{Pd}_{15}$ . 646 and 647 reflections are excited simultaneously at the exact Bragg position.

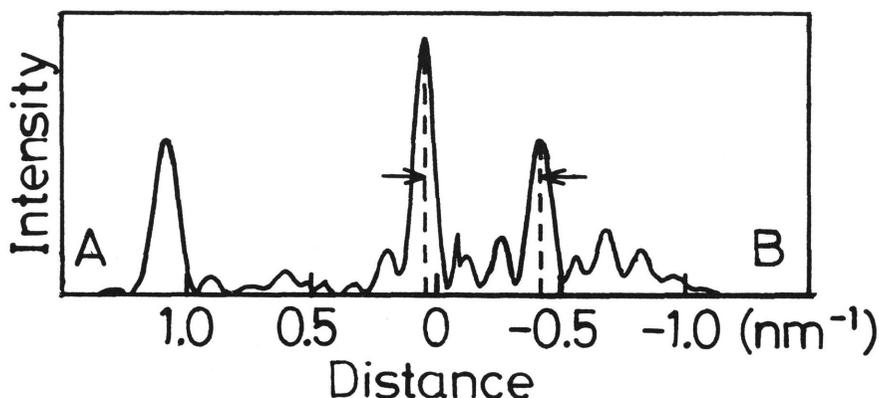


Fig. 6 Electron intensity profile in 646 disk calculated by many beams dynamical theory.

$P(\text{Cu}, \text{Au})$ は負、 $P(\text{Pd}, \text{Au})$ は正の値を示し、Cu原子とAu原子は異なるサイト、Pd原子とAu原子は同じサイトを占有する傾向が強いことがわかる。また、 $P$ の平均の絶対値は両方とも1より大きく、AuよりもCu、Pdのほうがより規則化しているものと考えられる。

## (2) 菊池線交差法

本試料より観察した収束電子線回折パターンをFig. 5に示す。ここで、646、647反射と同時にBragg条件を合わせている。この条件では、入射電子の多重散乱により646、647菊池線の001(両指数の差)反射によ

る分裂が観察される。菊池線の分裂間隔は001反射の結晶構造因子に強く依存するので、分裂間隔から結晶構造因子を決定することができる。Fig. 5における646ディスク中のAB間での電子強度分布を固有値法で計算した結果をFig. 6に示す。原子散乱因子にはDoyleとTurner<sup>7)</sup>による値(Pdに対してはSmithとBurge<sup>8)</sup>による値をDoyleとTurnerによる値に換算した)を、吸収パラメータにはHumphreysとHirsch<sup>9)</sup>による値を用いた。反射は75波を考慮した。図中の矢印間の距離が646菊池線の分裂間隔となる。ALCHEMIによって求めた $P$ の値を用いると、(1)式より $S_{\text{Cu}}$ 、 $S_{\text{Pd}}$ は $S_{\text{Au}}$ の関数となる。したがって、 $S_{\text{Au}}$

のみを与えるると結晶構造因子が決まり、Fig. 6の強度プロファイルを計算することができる。菊池線分裂幅の実測値は Fig. 5より $0.476\text{nm}^{-1}$ となった。この分裂幅の実測値と一致するように強度プロファイルの計算を行った結果、 $S_{\text{Au}}$ の値は0.62となった。この結果と  $P$  の値から求めた各元素の規則度は次の通りである。

$$S_{\text{Cu}} = -0.89 \pm 0.08,$$

$$S_{\text{Au}} = 0.62 \pm 0.08,$$

$$S_{\text{Pd}} = 0.75 \pm 0.21.$$

ここでそれぞれの誤差は、 $P$ の統計誤差と分裂幅の測定誤差の両方を考慮している。これらの規則度から求めたサイト占有確率を Table 2 に示す。本実験では占有率にして $\pm 1.6\text{at}\%$ の誤差となった。

Table 2 Occupation probabilities determined by the combined ALCHEMI-IKL technique.

	$\alpha$ -site(at%)	$\beta$ -site(at%)
Cu	$2.4 \pm 1.6$	$40.1 \pm 1.6$
Au	$34.4 \pm 1.6$	$8.1 \pm 1.6$
Pd	$13.1 \pm 1.6$	$1.9 \pm 1.6$

(3) 原子配列と原子間対相互作用

過去の実験で、本試料よりも Pd 組成の 5 at% 低い  $(\text{CuAu})_{90}\text{Pd}_{10}$  の規則度を同様の方法で求めた<sup>6)</sup>。その結果、規則度の平均値は

$$S_{\text{Cu}} = -0.89, S_{\text{Au}} = 0.66, S_{\text{Pd}} = 1.04$$

となった。 $(\text{CuAu})_{90}\text{Pd}_{10}$ 、 $(\text{CuAu})_{85}\text{Pd}_{15}$  いずれの試料も規則度の絶対値は Cu, Pd が高く、Au が低い値を示している。これらの試料の原子配列を模式的に示すと Fig. 7 のようになる。Au, Pd 原子のほとんどが  $\alpha$  サイトを、Cu 原子のほとんどが  $\beta$  サイトを占有する。これから、第一隣接原子間での規則化が Cu-Au 原子間および Cu-Pd 原子間で生じていることがわかる。さらにその中でも Cu-Pd 原子間の規則化が優先的に生じるため、Au 原子の一部が  $\beta$  サイトに追い出され、Au の規則度が低下したものと考えられる。

本試料  $(\text{CuAu})_{85}\text{Pd}_{15}$  では、 $(\text{CuAu})_{90}\text{Pd}_{10}$  に比べて Pd の規則度が低下している。 $(\text{CuAu})_{90}\text{Pd}_{10}$  で強い Cu-Pd 原子間相互作用によってほぼ完全に規則化していた Pd 原子が組成の増加によりこの強い相互作用を切って乱れを生じるという結果である。この規則度の低下によって、相互作用の定量的な評価が可能とな

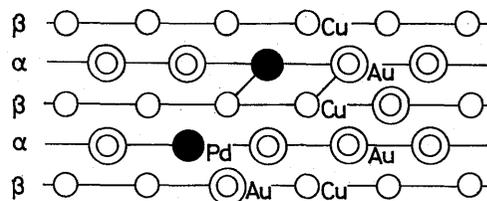


Fig. 7 Scheme of atom configuration in  $(\text{CuAu})_{90}\text{Pd}_{10}$  or  $(\text{CuAu})_{85}\text{Pd}_{15}$

るものと考えられる。これは本研究における今後の課題である。

4. 結言

分析電子顕微鏡を用いて、ALCHEMI と結晶構造因子測定 (IKL) を併用するという方法によって、 $(\text{CuAu})_{85}\text{Pd}_{15}$  の原子配列の決定を行った。測定の結果、 $\pm 1.6\text{at}\%$  の誤差でサイト占有率を求めることができた。また、この合金では Cu-Au および Cu-Pd 原子間で規則化が生じており、その中でも Cu-Pd 原子間の規則化の方が優先的に生じることが明らかとなった。

また、 $(\text{CuAu})_{90}\text{Pd}_{10}$  の結果との比較によって、Pd 組成の増加により Pd の規則度が低下することが明らかとなった。

参考文献

- 1) J. C. H. Spence and J. Tafto: J. Microsc., 130 (1983), 147.
- 2) J. Tafto: J. Appl. Cryst., 15 (1982), 378.
- 3) D. Shindo et al.: J. Electron Microsc., 35 (1986), 409.
- 4) S. Matsumura, T. Morimura and K. Oki: Proc. 12th Int. Congr. Electron Microscopy (1990), 488.
- 5) M. Ohta, T. Shiraishi and M. Yamane: J. Mater. Sci., 21 (1986), 529.
- 6) 森村隆夫, 田中広樹, 松村晶, 沖憲典: 日本金属学会講演概要, (1990, 4月), 172.
- 7) P. Doyle and P. Turner: Acta Cryst., A 24 (1968), 390.
- 8) G. Smith and R. Burge: Acta Cryst., 15 (1962), 182.
- 9) C. Humphreys and P. Hirsch: Phil. Mag., 18 (1958), 115.