

走査型透過電子顕微鏡を用いた
セラミックス粒界のキャラクタリゼーション

(Characterization of Grain Boundaries by STEM)

研究員・理博

金子賢治

科学技術振興事業団・国際共同研究事業
セラミックス超塑性プロジェクト

(〒456-8587 名古屋市熱田区六野2-4-1、
ファインセラミックセンター内)

キーワード

TEM、STEM、セラミックス、粒界、
EDS、ELNES、分子軌道計算

1. はじめに

20世紀後半の材料科学の進展に果たした透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy ; TEM)の役割については、今更とりあげる必要もないと思われる。分解能で0.1nmを切り原子コラムの一つ一つを分離して観察をすることが可能な高分解能像観察が可能となり、まさに原子的尺度での構造解析が可能となってきている。分析電子顕微鏡に目を転じると、ナノ・プローブ技術や本稿で述べる走査型専用透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscopy ; STEM)の開発により、プローブ径を1.0nm以下に集束させた電子ビームを用いたエネルギー分散型特性X線分析(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ; EDS)や電子エネルギー損失分光(Electron Energy-Loss Spectroscopy ; EELS)が可能となった。とくにEELSは、平行同時計測器の開発により、従来よりも飛躍的に高いシグナル/ノイズ比とエネルギー分解能での計測が可能となり、元素分析のみならず、電子状態や化学状態の局所分析手段として注目を集めている。これらの電子顕微鏡は微細組織の制御を主にした最近の材料開発には無くてはならない存在である。本稿では、セラミックス超塑性プロジェクトに導入されたSTEM専用機(英国製VG-HB601UX)を利用したセラミックス粒界の局所分析の成果について述べる。

多結晶セラミックスは通常粉末材料を焼結し作製するため、必ず粒界が存在する。この多結晶セラミックスに単結晶にはみられない機能が発現するのは、その粒界における原子配列の乱れや不純物の偏析や粒内における固溶に起因する特異な性質が、単結晶固有の性質に重畳するためである。機能性材料としてはZnOバリスタやBaTiO₃のPTC(Positive Temperature Coefficient)サーミスターなどが、この粒界の機能をうまく利用した代表例である。構造材料では、破壊靱性や超塑性などの性質が、やはり粒界の存在なしには議論できない。粒界がこのようにセラミックスの巨視的なふるまいを決定していることについては古くから指摘があるが、それがマイクロやナノのスケールでの原子あるいは電子において実際に何が起きているのかという点には、未だほとんど手がつけられていないのが現状である。新しいセラミック材料を的確に開発するためには、このような尺度での情報が不可欠であることは明らかであり、試料作成法の充実もさることながら、高分解能TEMや分析電子顕微鏡等の道具立てがそろった今こそ、この分野の大きな進歩が期待できる。

2. STEM専用機の特徴

STEM(図1)という名が示すとおり、STEMは走査型電子顕微鏡と透過型電子顕微鏡の双方の性格を兼ね備えている。この中には走査機能をTEMに組み込んだタイプとSTEM専用機と呼ばれるタイプが存在し、VG-HB601UXは後者である。STEMには、電子源径が小さく且つ十分な輝度を持つ電子源が必要であるため、電界放射型の電子銃を用いることが有利である。表1にもまとめてあるが、VG-HB601UXには冷陰極電界放射(cold-FE)型の電子銃が備えられており、エネルギー分解能はゼロ・ロス・ピークで0.3~0.4eVである。電界放射型の電子銃は一般にホウ化ランタン(LaB₆)型エミッターを用いた熱電子放射銃に比べてエネルギー分布が小さく、得られる電子線は干渉性が良好であり、しかも高輝度であるため、これら

の性能が特に必要とされる電子線ホログラフィ用電子顕微鏡にも使用されている。

電子源の種類	W	LaB ₆	ZrO/W	W
			Thermal	Cold FE
電子銃先端径 (mm)	50	10	1	<0.01
仕事関数 (eV)	4.5	2.4	2.7	4.5
電子源径 (nm)	—	1000	20	3
カソード温度 (K)	2700	1800	1800	300
エネルギー分解能	3.0	1.0	0.6	0.3

表1、通常、電子顕微鏡に用いられる電子銃の種類

また、本装置は電子プローブ径をサブナノメートル(装置としての理論値は電子プローブ径0.22nm)まで絞ることが可能である。実効的な空間分解能の議論に当たっては、電子ビームの試料内での拡がりに対する考慮が必要ではあるが、本装置の場合、厚さ約50nmの試料から得られる情報のうち、90%以上が直径約1.0nm未満の局所領域からの化学組成および電子状態に関する情報と考えても良い。実際にはIBM-Watson研のBatson⁽¹⁾が、同様の装置(VG-HB501)を用いたEELS分析によりシリコン/SiO₂界面でSi⁰からSi⁴⁺に変化する様子を原子カラム毎で直接観測することに成功している。

TEMとSTEMは電子結像的には類似しており(相反定理、図2)、その結果、TEMとSTEMにより得られた像には電子顕微鏡像としての様々な似通った特徴があるため、同じ理論のもとに得られた像の解釈を行う事が可能となる⁽²⁾。通常モードのTEMでは、空間分解能をあげるために、できるだけ平行に近い電子線で試料を照射する。この電子線が試料を透過した後、対物レンズにより拡大される。これに対しSTEMでは電子源から出る電子がコンデンサーレンズ(集光レンズ)により収束され、サブナノメートルの微細な電子プローブが形成される。収束された電子線は偏向コイルを用いることにより試料上を走査され、その時点で発生する特定の角度範囲の散乱した電子を収集する事によりブラウン管上に像を作り出すのである。

STEM専用機のもう一つの特徴として、高角環状暗視野法(High-Angle Annular Dark-Field Method)による構成元素の原子番号に強く依存したコントラスト(Zコントラスト)像が0.2nm程度の空間分解能で得られることがあげられる。HAADF法では通常のTEMによる観察とは異なり、原子核により高角度散乱(熱拡散散乱やラザフォード散乱)された電子を用いて結像する。原子番号に強く依存した像コントラストが得られる理由は、高角度散乱された電子の散乱振幅が原子番号Zに強く依存するためである。Zコントラスト像はTEMの高分解能像のようにフォーカスや試料厚さに依存したコントラストの変化が起きないため、得られた像から直接原子コラムを判別することが可能である。この結果、局所における原子配置を決定することが可能であり、粒界観察⁽³⁾や準結晶の構造解析⁽⁴⁾の方法の一つとして注目されてきているが本稿では詳細はふれない。

3. 分析方法

3.1 EDSの解釈

試料から発生した特性X線を半導体検出器で波高分析する技法をEDSという。電子線が試料を通過するとき、原子と互いに干渉して様々な減少が起こる。そのひとつは、軌道電子(内側から順にK、L、M、・・・)と衝突してこれをはじき出したときである(図3a)。その結果、原子は内殻電子を励起してイオン化状態となる。この準位に電子が落ち込み、基底状態に遷移する際に、当然軌道間のエネルギー準位の差が余るので、このエネルギーをX線として放出するのである。このX線エネルギーは元素固有の値であり、これを観測することで元素分析(定性分析及び定量分析)が可能となる。

VG-HB601UXにはオックスフォード社製の超薄膜窓(UTW)型のEDS検出器を用いており、Cからの軽元素の分析が可能である。この型は厚さがサブミクロンの有機膜や無機膜にAlを蒸着した超薄膜を入射窓に用いている。実際に実験を行う場合、様々な補正(吸収補正や蛍光補正)が必要となるが、これらはEDS検出器を操作するソフトウェアに組み込まれている。また、偽ピーク(サムピークやエスケープピーク)が観察されることもあるが、やはりソフトウェアを用いることで、除去が可能となっている。

Cold-FE型の電子銃が備えられていることも有り、電子線を約1.0nmまで細く絞った状態でも十分なプローブ電流が確保でき、従来は困難であったナノメートル領域の分析が可能となった。また、検出器は低角度取り出し方式を用いることによって高感度を得る事が可能となっている。

3.2 EELS/ELNESの解釈

EELSは、同様に分析電子顕微鏡に装備されるEDSよりもはるかにエネルギー分解能が高いため、元素分析だけでなく詳細な状態分析が可能という大きな特長を持つ。EELSにはプラズモンやバンド間遷移によるロー・ロス領域と内殻励起によるコア・ロス領域に大別できるが、後者は吸収端のエネルギーが元素によって大きく異なるため、その面積強度が定量的な元素分析に用いられる。またコア・ロスの吸収端近傍の0~30eVでのスペクトルの形状をELNES(Energy-Loss Near-Edge Structures)と呼ぶ。ELNESは電子線により励起された原子近傍の結合状態や局所構造を反映したものである。

一般にTEMやSTEMで行うように、入射電子線からの散乱角が極めて小さい条件下では、内殻軌道から非占有軌道への電気双極子遷移によってELNESとEXELFS(Extended Energy-Loss Fine Structures)が生じる。これはX線吸収スペクトルでの吸収端近傍X線吸収微細構造(Xray Absorption Near-Edge Structures; XANES)と同様である。内殻軌道は化学結合の影響を受けずに縮退しているため、非占有軌道での注目している原子の選択則を満足する軌道成分についてのPDOSに関する情報が与えられる。いま考えているような、電気双極子遷移についての選択

則は方位量子数 l について $\Delta l = \pm 1$ となるので、たとえばO-K殻励起端の場合、内殻がO-1s軌道であり、O-2p、(3p、4p・・・)軌道成分の非占有部分でのPDOSが、O-K殻励起端ELNESに相当する。ここで括弧内の軌道成分は、基底状態での価電子状態を記述するために必要な最低限の軌道(最小基底)以外の基底関数である。

ELNESの解析には、既知のスペクトルと照合する指紋法がしばしばとられてきた。しかし、粒界や三重点のように未知の構造については、信頼できる理論計算が必要不可欠となる。このような理論計算には標準的な手法が確立されておらず、現在までの方法は、1)多重散乱法⁽⁵⁾と2)非占有電子状態計算法⁽⁶⁾に大別される。これらは一見全く異なったアプローチに見えるが、物理的には同一のものである。前者は、EXAFSの解析に用いられる電子の散乱理論を多重散乱に拡張したものである。しかし、計算に経験的な情報が必要なこと、セルフコンシステント計算になっていないことや化学結合の情報と結びつけにくいという問題も指摘されている。後者については、様々な分子軌道計算法やバンド計算法が使われてきた。この場合、スペクトルに見られる各ピークの起源となる局所電子状態が直接理解できるという大きな利点がある。我々の研究においては、非経験的な分子軌道法の一つであるDV-X α クラスター法を用いた計算によってELNESの解釈を行っている。この手法では、内殻電子を含むすべての原子軌道を基底関数として取り入れており、少ない基底関数で正確な計算ができること、周期表の全元素を同じ精度で取り扱えること、また内殻空孔を導入した上で、セルフコンシステント計算が可能であること、などの特長を有しており、ELNESの解釈には極めて有用な計算法である。

4. 局所領域からのEELS/ELNES測定

局所領域からのEELS/ELNES測定には、収束した電子線で分析する1点のみからスペクトルを得る方法(点分析法)と、電子線を少し広げる、あるいはSTEMで一定面積内(面分析法)及び一定の線上(線分析法)に電子線を走査させて局所領域を含む広い領域からのスペクトルを得る方法がある。点分析法の場合は、電流密度が高くなり試料の材質によっては顕著な照射損傷や極端な場合は試料に穿孔する場合がある(後述)。これに対して面分析法では、スペクトルが局所領域のものとその周辺からのものとの重畳したものとなるため、図3bのように差スペクトルを求めることが必要となる。この差スペクトルをとる手法をとくに差分EELS(SD-ELNES)法と呼ぶ場合がある⁽⁷⁾。スペクトルの引き算にあたっては、差分因数を多変量解析法⁽⁸⁾などで決定し、負のピークや人工的なピークを作らないように十分に注意する必要がある。

また、EELS分析のための試料作成にはHRTEM用の試料作成と同様に最大限の注意を払う必要がある。EDS法では厚さが約100nmの試料でも十分なシグナルが得られるが、EELS分析のための試料の最適な厚さは電子の平均自由行程の2分の1程度であり、厚さが約50nm以下の薄い試料が必要となる。厚い試料を用いた場合、スペクトルの空間分解能は極端に低下しないが、電子が多重散乱を起こし、回収率が損なわれ、スペクトルを解析することは困難となる。

5. セラミックスへの適用例

5.1 アルミナ(Al_2O_3)粒界に偏析したSiの価数⁽⁹⁾

焼結助剤の粒界での残存や微量不純物の偏析によって、セラミックス焼結体の巨視的な特性が決定されている場合は非常に多い。典型的な例は窒化珪素(Si_3N_4)セラミックスであり、出発原料に含まれる1原子%オーダーのシリカ(SiO_2)が焼結後も粒界に厚さ1.0nm程度のガラス薄層として残存することが、最近10年程度の間にはっきりと確認された⁽¹⁰⁾。さらに不純物が共存することでこのガラス層の性質は変化し、その結果、焼結体の高温強度や室温での破壊靱性のような機械的特性や、熱伝導度などの特性が大きく影響されることが近年の研究で解明されてきている。

珪素質のセラミックスに限らず、セラミックス中では SiO_2 は代表的な添加物あるいは不純物であり、高いガラス形成能を持つことから、多くの焼結体の粒界で Si_3N_4 の場合と同様のガラス薄層を形成していると考えられていた。Clarke⁽¹¹⁾は、コロイドとの類推から、このガラス薄層の厚みが主に粒間のファンデルワールス力とガラス層中での立体障害とのバランスで決定されていることを提唱し、これは粒界ガラス層の平衡厚みの理論として知られている。しかし、セラミックスの粒径が小さい場合や、 SiO_2 量が少ない場合には、明らかに粒界に SiO_2 層が均一に存在することができない。たとえば直径1 μm の球状粒子の表面を SiO_4 の分子で被い尽くすためには、体積分率でおよそ0.15%程度の SiO_2 が必要となり、これが直径0.1 μm の球状粒子となると1.5%程度の SiO_2 が必要となる。従って、これよりも SiO_2 量が少ない場合には、 SiO_4 単位のガラス・ネットワークが均一に分布することができない。このように SiO_2 量が少ない場合に粒界でSiがどのような結合状態をとり、またそれが巨視的な特性にどのような影響を及ぼすかについては極めて興味深いのが、現在までのところ、 SiO_2 量を低減させた焼結体についての系統的な研究は数少ない。また分析電子顕微鏡のテーマとしても高い空間分解能と検出感度が要求されるため、測定例はほとんどなかった。

本研究で対象としたのは、 Al_2O_3 に0.01%(100ppm)のSiを添加して1673Kで焼結させた試料である。以前のLeeとKroeger⁽¹²⁾の直流導電率の測定の結果、 Al_2O_3 中のSiの固溶度は、1773Kで220ppm、1873Kで300ppm程度と報告されている。従って本研究で用いた試料は、焼結時で固溶限付近にあるもので、冷却時には偏析の駆動力をもつ系である。

この試料の粒界を高分解能TEM法で観察した結果、粒界や三重点に SiO_2 ガラス相が観察される場合もあるが、粒界ではガラス薄層の存在は認められなかった(図4)。また、このようなガラス薄層の見られない粒界について約1.0nm径の電子線を3.0nm間隔で走査させEDS法によって線分析を用いた結果、図5に示すようにSiが粒界に偏析していることが明らかとなった。SiのEDSの線分析での半値幅は約5nmであるが、EDS検出器の取り込み角(15度)を考慮すると、試料内での電子線の広がり約5.5nmとなりSi偏析領域の厚みは最大1.0nmと見積もられる。Si濃度が100ppmの微量Siについての実験結果ゆえに、これらの数字には比較的大きな誤差が含まれるが、重要なことは、高分解能像観察でガラス層の見られない粒界で、偏析の結果、固溶限をはるかに超える多量のSiが Al_2O_3 相内から検出されていることである。このSiはどのように周囲原子と結合しているのだろうか？

Si 酸化物には多くの多形が存在するが、ガラス相も含めて常圧下で作成され

た場合はすべてのSiが酸素を4配位とすることがよく知られている。6配位で存在するSi酸化物は、結晶では高压相のスティショバイトだけであり、またガラス相でも地球の下部マントルのような高压条件下でのみ6配位をとると考えられている。Al₂O₃中ではAlは酸素に対し6配位しているのも、もし、Al₂O₃相内に単純にSiがAlを置換して固溶すれば、Siは酸素に6配位されることとなり、結晶化学的にきわめて例外的な状況が出現していることになる。このことを実際に検討するために、EELS法を用いてSiの偏析領域でのO-K殻ELNES測定を行い、理論計算と比較検討した。Siの結合状態を調べるためにはSiの励起端でのELNESを測定するのが有利であるが、Si-L殻ELNESはAl-L殻ELNESと重複してしまうため、またSi-K殻ELNESはエネルギーが高く強度が極端に低いため詳細な解析は困難であった。

EELSスペクトルは通常20~30nmの試料厚さの場所から得、多重散乱電子に起因するスペクトルおよびバックグラウンドの除去を行った。まず電子線を絞る粒界を点分析したところ、約531eV付近に鋭いピークが出現した(図6)。これはSi無添加材では見られなかったものであるが、検討の結果、電子線照射損傷により酸素ガス(バブル)が発生したことによるピークであることが判明した。すなわちAl₂O₃の粒界はSi偏析によって電子線照射損傷に対する抵抗が大きく低下したのである。このような電子線照射損傷は電子線穿孔効果(hole drilling effect)⁽¹³⁾として知られている現象であるが、局所領域の測定に際しては、たとえ明視野像や暗視野像として穿孔効果が見られなくとも、細心の注意が必要である。このような電子線照射損傷の影響をできるだけ小さくするために、電子線のプローブ径を少し広げることで、電流密度を低下させた測定を行った。その結果を図7a、bに粒内と粒界でのO-K殻ELNESを比較して示した。両者に一見した限りでは顕著な差は見られないが、差スペクトルを得ると図7cに示すように、メインピークの約3.5eV低エネルギー側にピークYが存在することが判明した。

このピークYの起源を知るためにDV-X α 分子軌道法によるクラスター計算を行った。まず最初に、構造が既知で酸素が4配位の α -石英と酸素が6配位のスティショバイトについて実験結果⁽¹⁴⁾と理論計算との比較を行った(図8a-d)。計算には(Si₅O₁₆)¹²⁻と(Si₁₁O₄₄)⁴⁴⁻クラスターを点電荷から構成されるマーデルング場の中に埋めたものを用い、O1s殻に0.5個の空孔を入れたスレーターの遷移状態での計算を行った。計算の結果は、遷移エネルギーの絶対値でも誤差は1%であり、ピークの特徴をよく再現するものであった。

同様の計算をAl₂O₃とこれにSiが固溶したのものについてのモデルクラスターを構築し、計算した結果が図8eと8fである。計算の結果、SiがAlサイトを単純に置換し酸素を6配位とすることでO-K励起端に新たに出現するピークは、図中でZと付されたものであり、これはAl₂O₃で予想されるメインピークのエネルギーよりも3.5eVエネルギーが低いものである。このピークを形成する分子軌道の成分はSiが69%、Alは0.2%であり、確かにSiに配位した酸素に起因するものである。このピーク位置は、図7cに示した差スペクトルでのピークYとよく符合している。計算ではSi不純物周囲の原子の緩和や粒界固有の原子配置の影響を取り入れていないため、定量的なピーク位置の一致は偶然かもしれないが、定性的にはピークYとピークZは同じ起源、つまりSi不純物に6配位した酸素によるものと考えても良さそうである。

以上に述べたようにSiが偏析したAl₂O₃の粒界では、ガラス相を形成していない場合にはSiがAlサイトを置換して酸素が6配位になっているという常圧下としてはきわめて特異な状態になっている兆候が実験的にはじめて見いだされた。粒内に比

電子線による照射損傷抵抗がSiが偏析した粒界でのみで顕著であることも、このSiの環境と因果関係があると思われる。この系については今後、実験・理論両面からの更なる検討が必要である。

5.2 Al₂O₃粉末に1000ppmのZrを微量不純物として添加した場合⁽¹⁵⁾

セラミックスは耐熱性や耐酸化性に優れていることから高温構造用材料としての使用が期待されている。粉末焼結法によって作製される多結晶セラミックスは緻密化を促進するため、原料粉末に焼結助剤が添加されることが多い。それら焼結助剤には焼結過程中に蒸発する成分もあるものの、大部分の助剤が粒界に第二相あるいは偏析物として残留するか、マトリックス粒内に固溶することになる。特に助剤が粒界や三重点に残留した場合、助剤そのものが示す高温軟化現象に加えて物質移動(拡散)のための加速経路となることから、セラミックスが本来もつべき高温強度が損なわれる結果となる。このように、多結晶セラミックスの高温特性はにおける焼結助剤の性質に強く影響されることが知られている。

特殊な粒界として知られるΣ11傾斜粒界は共同研究の相手でありドイツ(Stuttgart)に在するマックスプランク金属研究所において電子顕微鏡(高分解能及び分析)を用いて集中的に観察されていることが知られている。人工的に作られた双結晶を用いることで、Höcheら⁽¹⁶⁾は原子分解能TEMを用い粒界構造を可視的に観察し、MülleiansとFrench⁽¹⁷⁾はプラズモン-EELSを用いた光学的特性の計算、Bruley⁽¹⁸⁾はELNESを用いた局所の化学結合の解明、またMülleiansら⁽¹⁹⁾はELNESを用い界面における内殻励起の解明、これらの実験の結果を用いKenwayら⁽²⁰⁾はΣ11傾斜粒界のモデルを構築した。このように長年及び多数の研究者の集中した研究の蓄積が有って、漸く一つの粒界の見識を得ることが可能となるのである。しかしながら多結晶セラミックスの観察においては、このような特殊な粒界のみに因する物性を論じることが不可能である。

実験に用いた試料は高純度α-Al₂O₃粉末に1000ppmのZrを微量不純物として添加し、1673Kで焼結したα-Al₂O₃である。マックスプランク金属研究所の超高分解能TEM(原子分解能TEM、JEOL-ARM1250、点分解能0.1nm未満)を使った観察(図9)では、粒界近傍に原子が約0.3nm未満の幅で不規則に配列していることが解るが、若井らの結果⁽²¹⁾に反し粒界に第二相(結晶及び非結晶)が存在しないことが確認された。若井らの結果⁽²¹⁾はどの様にして得られたのであろうか?また、若井ら⁽²¹⁾によれば、粒界や三重点に小孔が存在したとされるが、同じ試料を観察及び分析したにも関わらず、この実験からは観察されなかった。これらの小孔は試料作成時のダメージと思われる。図9からは助剤がどのように偏析、固溶しているか判別が不可能であるため、EDS分析やEELS分析を行った。

それぞれ図10aは約1.0nm径の電子プローブを3.0nm間隔で走査させた場合のEDS線分析、図10bと10cはそれぞれSTEM暗視野像とEDS面分析した結果である。線分析の結果、Zrが粒界近傍の約10nmの幅で偏析していることはきわめて明らかである。また、面分析の結果、粒界の性格に関わらずどの粒界においても同様にZrが一様に偏析していることが認められる。現分析においては試料厚みによる電子線の拡がり(考慮に入れていないが、EDS分析に有効とされる約100nmの試料厚さ)においては、Al₂O₃の場合電子線の拡がり(約10nm)である。粒界におけるZrとAlの比

は、Cliff-Lorimerの関係⁽²²⁾(式1)を用いることで、定量評価が可能であり、それらは約1:60で有ることが解った。

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad \text{式1}$$

C_A 、 C_B はそれぞれの試料の濃度、 k_{AB} は比例定数でB元素の特性X線に対するA元素の特性X線の発生割合であり、 k 因子(またはCliff-Lorimer因子)として知られ、 I_A 、 I_B はそれぞれの元素のEDS強度である。ここで k 因子は物理定数ではなく、加速電圧や検出効率に依存した装置定数である。

また、粒界におけるO-K殻ELNES及びAl-L殻ELNES解析を行った。解析に使用したスペクトルは20~30nmの厚さの場所から得られたもので、あらかじめフリーエ比率法を用い多重散乱電子に起因するスペクトルの除去や、バックグラウンド除去も施してある。粒内と粒界においてのAl-L殻ELNES(図11a、b)及びO-K殻ELNES(図12a、b)には顕著な差こそ発現しないが、粒界部分と粒内部分の差分スペクトルを得ることによりその違いが現れる。特にAl-L殻差分ELNES(図11c)では低エネルギー側では70.6eV(X_1)と76.8eV(X_2)、高エネルギー側では85eV(Y)と103eV(中Z)におけるピークの出現があげられる。同様な違いはO-K殻ELNESでも発現している(図12c)。特に76.8eV(X_2)は $\Sigma 11$ 粒界に於いても観察されている。滝川ら⁽²³⁾によれば、O-K殻ELNESに化学シフトが存在し、それがクリープ速度の変化に起因するとの事ではあったが、この実験では化学シフトは観察されていない。

また、上述の X_1 、 X_2 、Y、Zピークの出現であるが、これらの起源を知るためにDV-X α 分子軌道法によるクラスター計算を行った。まず最初に、構造が既知である Al_2O_3 、c-ZrO₂と Al_2O_3 にZrイオン(Zr^{4+})を添加したクラスターを作り実験結果と理論計算との比較を行った(図13a、b)。計算には $(Al_8O_{33})^{42-}$ と $(Zr_{13}O_{56})^{60-}$ 、 $(ZrAl_7O_{33})^{41-}$ クラスターを点電荷から構成されるマードリング場の中に埋めたものを用い、O1s殻に0.5個の空孔を入れたスレーターの遷移状態での計算を行った。計算の結果は、遷移エネルギーの絶対値でも誤差は約1.0%であり、ピークの特徴をよく再現するものであった。

計算の結果、Al-L殻ELNES及びO-K殻起端に新たに出現するピークは、これは Al_2O_3 で予想されるそれぞれのメインピークのエネルギーよりもエネルギーが低いものである。計算ではZr不純物周囲の原子の緩和や粒界固有の原子配置の影響を取り入れていないため、定量的なピーク位置の一致は偶然かもしれないが、定性的にはピーク X_1 とピークY及びピーク X_2 とピークZは同じ起源と考えても良さそうである。

この試料は若井ら⁽²⁴⁾によって変形応力試験が行われた試料と同様のものであるが、若井ら⁽²⁴⁾の報告によれば助剤無添加の $\alpha-Al_2O_3$ に比べZrを添加した試料の方が変形応力が増大し、クリープ速度が遅くなったことが確認されており、その原因は上述の高分解能TEM観察、EDS分析及びEELS分析をふまえ、Zrが粒界に偏析することで、その結果、粒界における電子構造を乱したことに起因していると考えられる。また、若井ら⁽²⁴⁾はZrO₂粒子が粒界に分散・偏析したとの報告をしているが、今回ZrO₂粒子は粒界や三重点からは検出されていない。

5.3 助剤無添加 β -SiC-拡張粒界モデル⁽²⁵⁾

代表的な共有結合性セラミックスである炭化珪素(SiC)は窒素珪素(Si_3N_4)とともに共有結合性が強い(約87%が共有結合である)ため難焼結性の材料として知られており、純粋なSiC粉体を理論密度までの緻密化を促進するためにさまざまな焼結助剤が添加されるのが一般的である。しかしながら、ガラスカプセル法による熱間静水圧プレス(HIP)により、分解昇華を抑え、粒界拡散あるいは体拡散が十分起こる高温で焼結を行うと、焼結助剤を添加しなくても100%近く完全に緻密化した焼結体を得ることが可能である⁽²⁶⁾。この様にして得られた焼結体は、高温強度低下の主因となる粒界第二相の形成がなく、極めて優れた高温強度特性を示すことが知られている⁽²⁷⁾。

ところで、SiCが難焼結性である原因として、猪俣らはSiCの粒界エネルギーが極めて高いためであると推察している⁽²⁸⁾。たしかに、共有結合性が高く、原子結合がrigidな材料の粒界エネルギーが高いことは容易に推測できる。しかし、猪俣らの説が正しいければHIP焼結によっても緻密化は起こらない筈である。この謎を解く鍵が粒界の構造にある。

助剤無添加でHIP焼結されたSiCの場合には、高温強度が優れていることから、粒界には焼結助剤や不純物を主体とする粒界相の形成はないと当初は推測していた。しかしながら、実際に多数の粒界を観察してみると、高分解能像で見える限り、酸化物系の焼結助剤が添加されたSiCによく見られるような粒界相と類似した非晶質状の層が存在している場合がある。SiCと同様に難焼結性の Si_3N_4 でもHIP法により助剤無添加で緻密化させることができるが、粒界には必ずと言って良いほど SiO_2 の非晶質相が存在し、その粒界相の厚みは粒界をはさむ結晶粒の相対方位関係によらず約1.0nmの平衡厚みをもつことが報告されている⁽²⁰⁾。これに対し、助剤無添加SiCで観察された粒界層の幅は、結晶粒の相対方位関係に依存し、粒界エネルギーが比較的低いと考えられる $\Sigma 9$ 粒界や低指数面粒界では粒界層は全く観察されない。ただし、対応方位関係から少しづつ方位がずれていくと、次第に粒界構造には乱れが生じ、粒界層が存在するようになってくる。

また、助剤無添加SiCに観察されるものと同様な粒界層がBとCを同時に添加したSiCにも観察されている。B+C添加SiCも高温強度の著しい低下を示さないことから、幾原らは、観察された粒界層は助剤や不純物を主体とする第二相ではなく、高い粒界エネルギーを低下させるために、異方性のない非晶質状の層へ構造緩和したものであるという説を提唱している。転位が部分転位に拡張することによりエネルギーを下げることからの類推で、このような粒界を拡張粒界と呼んでいる⁽²⁹⁾。その後、連川らによって粒界層のEELS分析が行われ、粒界層にはSiおよびC以外の元素は確認されていないことから、彼らは拡張粒界説の正当性を主張している⁽²⁶⁾。

そこで、助剤無添加HIP焼結SiCに観察された粒界層(図14)について、EDS分析およびEELS分析を用いて化学組成と原子結合状態の分析を試みた。EELS分析の結果、酸素の偏析は認められるものの(図15)、それ以外の不純物の偏析は認められなかった。また、図16に示したように、O-K殻励起端ELNESでは約5eV低エネルギー側への化学シフトがみられており、これは酸素周囲の化学的な環境が SiO_2 ガラスの場合と大きく異なることの証拠となっている。図17におけるSi-L殻励起端では、粒界層からのスペクトルは粒内のSiC結晶からのスペクトルともわずかに異なっている。粒内と粒界との差スペクトルをみると、粒界成分はSiC結晶に比べて約2eV高

エネルギー側への化学シフトがあり、さらにピークの立ち上がりに膨らみがあることがわかる。

さらに、粒界層の化学組成を酸素及びCのSiに対する割合としてEELS法で定量評価(式2)⁽³⁰⁾を行った結果、Cと酸素の原子数比は10:1程度であることが判明した。

$$\frac{N_O}{N_{Si}} = \frac{I_{OK}(\beta, \Delta_a)}{I_{SiL}(\beta, \Delta_b)} \cdot \frac{\sigma_{SiL}(\beta, \Delta_b)}{\sigma_{OK}(\beta, \Delta_a)} \quad \text{式2}$$

ここで、 N 、 I 、 σ 、 β および Δ は、それぞれO-K殻ELNESやSi-L殻ELNESの面密度、面積強度、部分断面積、散乱角およびエネルギー幅である。すなわち助剤無添加SiCで観察される粒界層はSiO₂ガラスではなく、SiとCが主体となったアモルファスである。これはB+C添加SiCに観察される粒界層とよく類似しているが、助剤無添加SiCの場合には粒界層に酸素が固溶している。このCと酸素の原子数比を用い、理論計算を行うことで、粒界のモデルも構築したが、これらDV-X α 分子軌道法によるクラスター計算及び粒界モデルの詳細はこの実験に関する論文⁽²⁵⁾を参照されたい。

なお、拡張粒界への酸素の偏析の有無、すなわち化学的性質の相違により、粒界拡散性や耐粒界腐食性が著しく異なることが観察されており⁽³¹⁾、今後は様々な粒界偏析による粒界の電子状態の変化と粒界の諸性質との関連を系統的に研究していく必要があると思われる。

最後に、何故難焼結性のSiCが、焼結助剤を加えなくともHIP焼結によって緻密化が可能であるのかという問いに対する回答は以下の通りである。高い粒界エネルギーが難焼結性の原因と考えられていたが、実際には、粒界近傍において酸素等の不純物により構造緩和が起こり拡張粒界が形成されることにより粒界エネルギーが下がる。したがって、静水圧を加えることにより、分解昇華を抑え、表面拡散に比べ粒界拡散や体拡散が優先的に起こる温度で焼結を行えば緻密化が起こると考えられる。

5.4 シリコンオキシカーバイド(SiC_xO_y)材の実験⁽³²⁾

ポリカルボシランを前駆体とするSi-C-O系繊維(ニカロン)はセラミックス基複合材料の強化繊維として使用されている。ニカロンは非晶質のオキシカーバイド相(SiC_xO_y)、微結晶の β -SiC及び遊離炭素の微細複合体である。SiC_xO_y相は高温において熱力学的に不安定である。不活性雰囲気ガス中で1500K以上に加熱するとニカロンは一酸化炭素及(CO)び一酸化珪素(SiO)の両ガスを発生しながら β -SiCへ結晶化する。 β -SiC結晶の粗大化と気孔の生成はニカロンの強度を著しく低下させる。従って繊維中の酸素即ちSiC_xO_y相の低減は熱安定性の向上に有効であることが知られている。

共同研究相手のマックスプランク研究所・粉末冶金研究室に派遣されていた柿本研究員のSiC_xO_y材試料を高分解能TEM及びELNESを用いて観察した。Cを含まないSiO₂ガラスに比べて、ゾル-ゲル法を用いて作製されるSiC_xO_yは格段に機械的特性が良いため、最近になって注目を浴びつつある。SiC_xO_yはSiが酸素を4配位とするSiO₂に対して、これらの酸素の代わりに幾つかのCが入っている形を取って

る。このSi-Cの結合が加わることによりSiO₂より強固な機械的特性を得られるようになると考えられている。また、極端な例ではあるが、Siのまわりの全ての酸素がCと置換された場合、それはSiCとなるのである。ほとんどの場合はこれらの代替炭素の含有率が20%未満であるが、この含有率を超えると遊離炭素が非晶質のSiC_xO_y中に析出し始め、黒色化する事となる。一般的に、SiC_xO_yを作製する方法として、以下の2ルートが挙げられる。

第一はSiO₄のユニットをCH₄系のユニットで置換し、次にゲル化の後、乾燥し均一な前駆体を作り、不活性ガスの雰囲気中にて熱処理を行う事によりSiC_xO_yが作製される。この様にして得られたSiC_xO_yの微構造は1600K位に熱処理をしても、X線やTEM観察の結果は非晶質を示す。しかし、それ以上の高温で熱することで、SiC特有のX線ピークが出現したり、TEM観察においても、SiC、アモルファスや遊離炭素の混合した微構造が観察されるようになる。

第二の手法はSi-C-Siというネットワークに加熱しながら酸素を加えていく方法である。これはSiO₂(Si-O-Si)にCを添加していく方法に対して全く逆のプロセスである。この様にして出来た、ニカロンファイバーには約13%の酸素が含まれる。柿本ら⁽³³⁾はポリカルボシランから出発する方法を用いてxとyの異なるSiC_xO_yを作製した。酸素の濃度は8%から30%、Cの濃度は34%から20%の濃度分布である。この濃度分布はゾル-ゲル法を用いて作製されるSiC_xO_yに比べ酸素の濃度が低く、またCの濃度が高い。つまり、ゾル-ゲル法を用いて作製されるSiC_xO_yよりも格段と機械的特性が優れていることが予想される。この前駆体から作製するケースではSiに対して4配位に結合しているCがSi-Oの結合によって置換されているためである。この結果、遊離炭素を形成する量においても違いが起こる。

前駆体から作製されたSiC_xO_yの微構造は既にTEM以外でも様々な方法で観察されている。その結果、SiC_xO_yの構造はSiC、遊離炭素及びSiC_xO_yガラスの混合体で有ることが解っている。つまり微構造はSiC_xO_yからSiCへの途中の過程に有ると考えられる。この過程は高温において不安定であるものの、温度変化によるSiC_xO_yの構造安定性や酸素量による影響などは詳細に論じられていない。今回の実験では高分解能TEM及びEELSを用いることでナノスケールの前駆体から作製されたSiC_xO_yの構造に対する酸素濃度の影響を調べた。用いたサンプルの原子比は表2に示される。

	Si (wt%)	C (wt%)	O (wt%)	possible composition
PCS6	57.2	33.4	8.5	SiC _{1.36} O _{0.26}
PCS8	54.8	29.4	13.1	SiC _{1.25} O _{0.45}
PCS10	54.4	23.6	20.9	SiC _{1.02} O _{0.68}

表2、前駆体から作製されたSiC_xO_yの原子比。

試料作成方法は柿本ら⁽³³⁾の論文、また、実験方法は既にセクション5.1から5.3に書かれているものを参考にされたい。PCS_x(x=6, 8, 10)試料は粉末試料での観察であったため、SiC質乳鉢及び乳棒を用い粉碎した。十分に粉碎された試料を

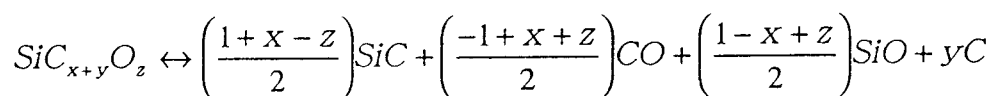
エタノール中に混ぜ、マグネティックスターラーを用いて攪拌し、カーボン補強されたマイクログリッドにて掬いTEM試料を作製し十分に薄い場所を観察した。この試料作成法は特にイオン研磨によりダメージが起こり試料の状態を変化させてしまう試料などに有効である。高分解能TEMの結果であるが、PCS6試料(図18)、PCS8試料(図19)、PCS10試料(図20)それぞれについて個々に述べることにする。

PCS6試料においては、明らかなSiC相とアモルファス相の分離が見られる。これは他のPCSx試料に比べ酸素量も少なく特にSiC化が進んでいる試料である。観察された β -SiCの平均粒径は10nm程である。また、時折、グラファイト(ターボストラティック)も観察される。PCS8試料ではPCS6試料と同様にSiC相とアモルファス相の分離が観察されるが、SiCの平均粒径はPCS6試料に比べ小さく、数nm程である。PCS10試料では、相分離がおきておらず、アモルファスとして観察される。このPCS10試料は相分離が進行の過程で有ると考えられ、ゾル-ゲル法を用いて生成される SiC_xO_y や前駆体法を用いて1500K未満で生成される SiC_xO_y と近似している。

ELNESの結果であるが、それぞれの吸収端を元に話を進めていく。Si-L殻ELNES、(図21)、は価数の変化に敏感であることが知られているが⁽¹⁾、それぞれのPCSx試料で、オンセット及びピークにシフトがおきていることが解る。SiO₂の場合は価数が4であり、オンセットが104eV、ピークは108及び115eVであることに對して、SiCの場合は、オンセットが99eV、ピークは102eVである事は知られており、PCSx試料では酸化度によりピーク位置及びオンセット値がSiCとSiO₂の間の値や形状を変化しつつ取っている。ピーク的位置はそれぞれPCS6試料では104.5eV、PCS8では二つのピークが出現しつつあり、一つはPCS6試料と同様に104.5e、もう一つのピークは107eVである。PCS10試料においては108eVでありSiO₂の場合とほぼ同一である。この様にピークの化学シフトもさることながら、形状の変化においても酸化度が効いていることが、明らかである。

C-K殻ELNES、(図22)、では他の炭化物試料に比べ、 π^* ピーク(~284eV)及び σ^* (~291eV)ピークの有無やこれらのピークの強弱などが比較検討されたが、矢張り酸化度の違いにより形状に変化が起きていることは明瞭である。酸素の環境がCに影響を及ぼすと考えられ、その結果、酸素量の増加と共にグラファイトや非晶質炭素等が増えていくと考えられる。O-K殻ELNES、(図23)、では酸素濃度が増えるとともに、ピークのエネルギー値が537eVから539eVへと移行しつつあり、また、スペクトルの形状が鋭くなっていくことが解る。最終的に全てのSi-C結合がC-Oに置換されれば、SiO₂のO-K殻ELNESと同様の結果になることは自明である。

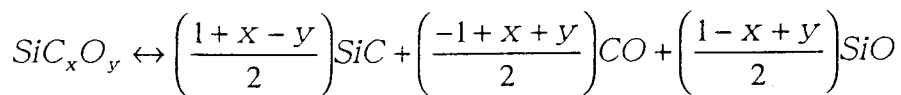
現在までに様々な研究者達が SiC_xO_y の微構造には生成されるまでの温度過程が多分に寄与していると論じている⁽³⁴⁻³⁶⁾。1600K以上の温度で起こる相分離は、 SiC_xO_y ガラス量の減少の結果、 β -SiC量の増加とCOガス及びSiOガスの放出、及び遊離炭素の生成(式3)がおこると考えられ、以下の様な相分離プロセスが複雑に絡み合っていると思われる。



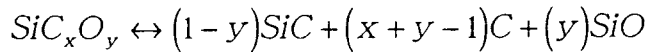
$$x, y, z > 0$$

$$> 1700\text{K}$$

式3



$x, y > 0$
 $> 1700\text{K}$



$x, y > 0$
 $< 1700\text{K}$

今回のTEM像観察及びSTEM-EELS分析では、1573Kで生成されたPCS_x試料のみにおける実験では有ったが、酸素量が多い試料(PCS10)においては結晶化が余り進んでいないことが観察された。これは過剰なSi-O結合がポリカルボシラン前駆体の加熱+酸化過程によりに大量に生成された結果、SiC_xO_y相でセラミックスとして安定し、SiCへの進行が遮られたと考えられる。

ELNESを用いた分析では電子線の照射されている一定の場所における化学結合状態の解析が可能である。更に化学シフトやピーク形状を観察することで、単一原子(Si、O及びC)がそれぞれがどのような環境におかれまたどの様に結合しているかも判別が可能である。その結果、ピークの形状からSiC_xO_yにおけるx、y及びzを逆算することも可能となるであろう。これから、様々な組成のSiC_xO_yが必要となるにつれ、ELNESは特にその組成を簡単に分析・解析する手法となると思われる。

6. まとめ

以上、セラミックス粒界やマトリックスのマイクロ及びナノスケールでの局所組成、化学結合および電子状態を分析する装置としての分析専用のSTEMと分析例を紹介した。STEMによる観察や分析結果だけでなく、それらを高分解能TEM及び理論計算等と組み合わせることで粒内、粒界及び三重点を詳細に分析することにより粒界の挙動や巨視的な物性の変化の因果関係などの新しい知見が得られるだろう。諺に「木を見て森を見ず」とあるが、小さなマイクロ及びナノスケールの観察や分析がマクロスケールでの物性に直接的には寄与して居ると思われることから、「森も木から」、「塵も積もれば山となる」といった諺的にこの様なナノスケールの観察や分析を地道に続けることが今後の材料開発に役立つものと信じている。

・謝意

イギリス留学の後、日本に帰国してから約4年間にわたる科学技術振興事業団・国際共同研究事業・セラミックス超塑性プロジェクトでの研究を推進するにあたり様々な方々のご協力を賜った。科学技術振興事業団・柿本健一さん、永野孝幸さん、堀江珠紀さん、名古屋工業大学・本多沢雄・助手、ファインセラミックセンター・平山司さん、楠美智子さん、斉藤智浩さん、鈴木俊之さん、菅原義弘さん、加藤丈晴さん、室蘭工業大学・佐々木眞・助教授、京都大学・田中功・助教授、吉矢真人さん、東北大学・連川貞弘・助教授、渡邊忠雄・教授、田中通義・教授、小池淳一

さん、寺内正己・助教授、東京大学・幾原雄一・助教授、佐久間健人・教授、宮沢薫一・講師、高木佐知夫・名誉教授、大阪工業技術研究所、田中孝治さん、香山正憲さん、玉利信幸さん、名古屋工業技術研究所・種村榮・所長、近藤直樹さん、無機材質研究所・三友護さん、木本浩司さん、金属材料研究所・平賀啓二郎さん、森田孝治さん、目義男さん、鈴木達さん、名古屋大学・故上田良二・名誉教授、加藤範夫・名誉教授、田中信夫・教授、黒田光太郎・教授、坂公恭・教授、室岡義栄・助手、九州大学・吉永日出男・名誉教授、友清芳二・教授、中島英治・助教授、松村晶・教授、京都工業繊維大学・ペッツォッティ・助教授、東京工業大学・高木ミエ・名誉教授、愛知工業大学・井村徹・名誉教授、岡山理科大学・橋本初次郎・名誉教授、海外においてはブリストル大学・故フランク・名誉教授、ラング・名誉教授、ステイーズ・教授、マイルズ・教授、ケンブリッジ大学・ミッジレイ・助教授、ハンフリー・教授、オックスフォード大学のハッチンソン・教授、コケイン・教授、ウィーラン・名誉教授、ウプサラ大学・ソーンダース・助教授、カリフォルニア大学のキャノン博士、またこのプロジェクトの推進を助けて下さった、科学技術振興事業団本部の諸兄、そして最後に常に精神的に支えてくれた家族、特に妻・靖子に謝意を献じます。

(順不同及び敬称略)

・文献

- (1) P. E. Batson: Nature, 366 (1993) 727.
- (2) Z. L. Wang: Elastic and inelastic scattering in electron diffraction and imaging, Plenum, New York and London, (1995) 241.
- (3) N. D. Browning, S. J. Pennycook, M. F. Chisholm, M.M. Mcgibbon, and A. J. McGibbon: Interface Science, 2 (1995) 397.
- (4) K. Saitoh, K. Tsuda, M. Tanaka, K. Kaneko and P. Tsai: Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) L1400.
- (5) D. D. Vvedensky, D. K. Saldin and J. B. Pendry. Comp. Phys. Commun., 40, (1986) 421.
- (6) J. C. Fuggle and J. E. Inglesfield: Unoccupied Electronic States, Springer-Verlag, Berlin (1992).
- (7) J. Bruley: Microsc. Microanal. Microstruct., 4 (1993) 23.
- (8) J. M. Titchmarsh and S. Dumbill: Inst. Phys. Conf. Ser., No. 147 (1995) 43.
- (9) K. Kaneko, I. Tanaka and M. Yoshiya: Appl. Phys. Lett., 72 (1998) 191.
- (10) H-J. Kleebe, M.K. Cinibulk, R. M. Cannon, and M. Rühle: J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993) 1969.
- (11) D. R. Clarke: J. Am. Ceram. Soc., 70 (1987) 15.
- (12) C. H. Lee and F. A. Kröger: J. Am. Ceram. Soc., 68 (1985) 92.
- (13) S. D. Berger, I. G. Salisbury, R. H. Milne, D. Imeson, and C. J. Humphreys: Phil. Mag. B., 55 (1987) 341.
- (14) R. Sharp, Z. Wu, F. Saifert, B. Poe, M. Doerr, and E. Paris: Phys. Chem. Miner, 23 (1996) 17.
- (15) K. Kaneko, T. Gemming, I. Tanaka and H. Müllejans: Phil. Mag. A, 77

- (1988) 1255.
- (16) T. Höche, P. R. Kenway, H - J. Kleebe, M. Rühle, and P. A. Morris: *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994) 339.
- (17) H. Müllejans, and R. H. French: *J. Phys. D: Appl.*, 29 (1996) 1751.
- (18) J. Bruley: *Microsc. Microanal. Microstruct.*, 4 (1993) 23.
- (19) H. Müllejans, J. Bruley, R. H. French, and P. A. Morris: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 332 (1994) 169.
- (20) P. R. Kenway: *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994) 349.
- (21) F. Wakai, T. Nagano, and T. Iga: *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 2361.
- (22) G. Cliff and G. W. Lorimer: *J. Microsc.*, 103 (1977) 203.
- (23) Y. Takigawa, Y. Ikuhara, and T. Sakuma: *Materials Science Forum*, 243 - 245 (1997) 425.
- (24) F. Wakai, T. Iga, and T. Nagano: *J. Ceram. Soc. of Japan*, 96 (1988) 1206.
- (25) K. Kaneko, M. Yoshiya, I. Tanaka and S. Tsurekawa: *Acta Materialia*, 47 (1999) 1281.
- (26) S. Tsurekawa, S. Nitta, H. Nakashima and H. Yoshinaga: *Interface Science*, 3 (1995) 75.
- (27) 川原浩一, 連川貞弘, 中島英治: *日本金属学会誌*, 62 (1998) 246.
- (28) 猪俣吉三: 「二つのSiC結晶の接合」 *窯業協会誌*, 90 (1982) 242.
- (29) 幾原雄一, 栗下裕明, 吉永日出男: *窯業協会誌*, 95 (1987) 638.
- (30) R. Egerton: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in Electron Microscope*, Plenum, New York and London, Chapter 5, (1996) 301.
- (31) 連川貞弘, 川原浩一: 私信
- (32) K. Kaneko and K. Kakimoto, *J. Non-Crystalline Solids*, to be published.
- (33) K. Kakimoto, F. Wakai, J. Bill, and F. Aldinger, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, (1999) 2337.
- (34) E. Bouillon, F. Langlais, R. Pailler, R. Naslain, F. Cruege, J. C. Sarthou, A. Delpuech, C. Laffon, P. Lagarde, M. Monthieux, and A. Oberlin, *J. Mater. Sci.*, 26, (1991) 1333.
- (35) E. Bouillon, D. Mocaer, J. F. Villeneuve, R. Pailler, R. Naslain, M. Monthieux, A. Oberlin, C. Guimon, and G. Pfister, *J. Mater. Sci.*, 26, (1991) 1517.
- (36) O. Delverdier, M. Monthieux, D. Mocaer and R. Pailler, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 12, (1993) 27.

・その他、参考文献：

- D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, pub. by Plenum (1996)
- M. Loretto, *Electron Beam Analysis of Materials*, pub. by Chapman & Hall (1994)
- P. Buseck, J. Cowley and L. Eyring, *High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*, pub. by Oxford Science Publications

(1992)

J. C. H. Spence and J. M. Zuo, Electron Microdiffraction, pub. by Plenum

(1992)

J. C. H. Spence, Experimental High-Resolution Electron Microscopy, pub. by Oxford University Press (1988)

D. C. Joy, Principles of Analytical Electron Microscopy, pub. by Plenum Press (1989)

D. B. Williams, 1984, Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science pub. by Philips Electronic Instruments, Inc. (1984)

宗宮重行, 猪俣吉三: 炭化珪素セラミックス, 内田老鶴圃(1988)

三友護, 宗宮重行: 窒素珪素セラミックス2, 内田老鶴圃(1990)

・ 図の説明

図1 走査型透過電子顕微鏡(STEM: VG 601 UX)の光路図、電子エネルギー損失分光器及びX線検出器を含む。

図2 TEM(左)とSTEM(右)の相似性。相反定理として知られ、電子結像的には類似している。

図3a エネルギー分散型X線分光法と電子エネルギー損失分光法の仕組み

図3b 差分EELS(SD-ELNES)法とその原理。差分EELS/ELNES法、 I_t は全カウント数、 I_a は粒内から得られたカウント数、 I_b は粒内から得られたカウント数 f は差分係数、粒界付近(粒界を含む)から粒内部のEELSを取り除くことにより粒界部分のEELSが得られる。EDSに応用も可能である。

図4 Al_2O_3 にSiを100ppm添加した場合の粒界を高分解能TEM法で観察した結果。

図5 Siを100ppm添加した Al_2O_3 の粒界近傍におけるSiのEDSプロファイル。

図6 電子線照射損傷による酸素ガス(バブル)が発生したことによるピーク。電子線穿孔効果の出現。

図7 O-K殻電子励起スペクトル、(a)粒内、(b)粒界及び(c)差分ELNES法を用いたEELSスペクトル強度の比較。

図8 DV- $X\alpha$ 分子軌道法によるクラスター計算、実験結果と理論計算との比較。Si酸化物系で4配位構造を取る α quartzとstishoviteの分子軌道法計算の結果(それぞれa, b)とEELS実験結果(それぞれc, d)。計算結果が実験結果を近似していることがわかる。(e) Al_2O_3 の状態密度、と(f)6配位結合した場合のSiを Al_2O_3 に導入させた場合の状態密度を分子軌道法により得られた計算結果。

図9 超高分解能TEMを使った観察、粒界近傍に原子が約0.3nm未満の幅で不規則に配列していることが解る。

図10 a) 約1.0nm径の電子プローブを3.0nm間隔で走査させた場合のEDS線分析、b)とc)はそれぞれSTEM暗視野像とEDS面分析した結果。b)STEM暗視野像及び(c)EDSによる組成分布像、両者を比べる事により粒界にZrが偏析していることがわかる。

図11 Al-L殻ELNES、(a)粒内、(b)粒界及び(c)差分ELNES法を用いたEELSスペクトル強度の比較。

図12 O-K殻ELNES、(a)粒内、(b)粒界及び(c)差分ELNES法を用いたEELSスペク

トル強度の比較。

図13 DV-X α 分子軌道法によるクラスター計算を用い、実験結果と理論計算との比較。

図14 高分解能TEMを用いて助剤無添加HIP焼結SiCに観察された粒界層、一見アモルファス層が存在しているように見える。

図15 O-K殻励起端を用いたEELS線分析の結果、酸素の偏析が認められる。

図16 O-K殻励起端、粒界層と粒内及び差分のスペクトル

図17 Si-L殻励起端、粒界層と粒内及び差分のスペクトル

図18 高分解能TEM及び制限視野電子回折の結果、PCS6試料

図19 高分解能TEM及び制限視野電子回折の結果、PCS8試料

図20 高分解能TEM及び制限視野電子回折の結果、PCS10試料

図21 PCS試料から得られたSi-L殻ELNESの結果。

図22 PCS試料から得られたC-K殻ELNESの結果

図23 PCS試料から得られたO-K殻ELNESの結果

・文中に於ける略号

cold-FE : cold field emission, 冷陰極電界放射(電子銃のタイプ)

EDS : energy dispersive X-ray spectroscopy, エネルギー分散型特性X線分析

EELS : electron energy loss spectroscopy, 電子エネルギー損失分光

ELNES : energy-loss near-edge structures, エネルギー損失吸収端近傍構造

EXAFS : extended X-ray absorption fine structures, X線吸収広域微細構造

HAADF : high-angle annular dark-field, 高角環状暗視野

HIP : Hot-Isostatic-Press, 熱間等方圧プレス

LaB₆ : Lantan Hexaboride, ホウ化ランタン(電子銃のタイプ)

MSA : multivarianle statistical analysis, 複可変統計分析法

PDOS : partial density of states, 部分状態密度

PTC サーミスター : positive temperature coefficient, 電気抵抗が正の温度係数を持つ半導体セラミックス

STEM : scanning-transmission electron microscopy, 走査型専用透過電子顕微鏡

TEM : transmission electron microscopy, 透過型電子顕微鏡

XANES : X-ray absorption near edge structures, 吸収端近傍X線吸収微細構造

・事業団に於ける業績(論文)

1. K. Kaneko, T. Gemmings, I. Tanaka and H. Muellejans (1997)
Characterization of Random Grain Boundaries of Zr doped sintered α -Al₂O₃
Philosophical Magazine A, 77, 1255 - 1272

2. K. Kaneko, I. Tanaka and M. Yoshiya (1997)
Six-fold coordinated Si at grain boundaries of sintered α -Al₂O₃
Applied Physics Letters, 72, 191 - 193

3. K. Saitou, K. Tsuda, M. Tanaka, K. Kaneko and P. Tsai (1997)
Structural Study of an Al₇₂Ni₂₀Co₈ Decagonal Quasicrystal by the High-Angle Annular Dark-field Method, Japanese Journal of Applied Physics, 36, L1400.
4. K. Kaneko and I. Tanaka (1998)
Electron microscopic characterization of doped sintered α -Al₂O₃
The Electron, ed. A. Kirkland and P. D. Brown, pub by The Cambridge Press, 404 - 410
5. K. Kaneko, S. Honda, T. Saitoh, T. Nagano and S. Tsurekawa
Analytical characterization of both pre- and post-deformed Al-doped sintered β -SiC
Material Science Engineering A, Accepted
6. K. Kaneko, M. Yoshiya, I. Tanaka and S. Tsurekawa (1999)
Chemical bonding of oxygen in intergranular amorphous layers of high-purity β -SiC ceramics
Acta Materialia, 47, 1281-1287
7. M. Kusunoki, T. Suzuki, K. Kaneko and M. Ito (1999)
Formation of Self-Aligned Carbon Nanotube Films by Surface Decomposition of Silicon Carbide
Philosophical Magazine Letters, 79, 153-161
8. M. Yoshiya, I. Tanaka and K. Kaneko, H. Adachi
First Principles Calculations of Chemical Shifts in ELNES/NEXAFS of Titanium Oxides
Journal of Physics: Condensed Matter, 11, 3217-3228
9. K. Kaneko and K. Kakimoto
Nano-structural Characterization and Nano-chemical Analysis of Polycarbosilane-derived Si-C-O ceramics.
Journal of Non-Crystalline Solids, in press.
10. K. Kaneko, M. Kawasaki, T. Nagano, N. Tamari and S. Tsurekawa
Determination of the chemical width of grain boundaries of boron- and carbon-doped hot-pressed β -SiC by HAADF imaging and ELNES line-profile.
Acta Materialia, in press.
11. K. Kaneko, T. Nagano, N. Tamari, and S. Tsurekawa
Nano-chemistry and nano-structures of spark plasma sintered (SPS) SiC
Journal of American Ceramic Society, submitted.

12. T. Kato, K. Nunome, K. Kaneko and H. Saka
Formation of α phase at an interface between an Fe substrate and a molten
0.2 mass % Al-Zn during galvannealing
Acta Materialia, accepted.
13. N. Kondo, K. Kaneko, Y. Suzuki and T. Oji
Middle Stage Heat Treatment for Microstructure Control of Reaction-Bonded
Silicon Nitride-Silicon Carbide Composite
Journal of Ceramic Society Japan, submitted.
14. M. Kusunoki, T. Suzuki, T. Hirayama, K. Kaneko and N. Shibata
Surface Decomposition Mechanisms on SiC {0001} Faces
Philosophical Magazine Letters, submitted.
15. K. Kaneko and N. Kondo
CTEM and HRTEM studies of reaction-bonded $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites
Scripta Materialia, submitted.
16. T. Nagano, K. Kaneko, G. D. Zhan, and M. Mitomo
The Effect of atmosphere on the Weight Loss of Sintered Silicon Carbide
during Heat Treatment
Journal of American Ceramic Society, submitted
17. T. Nagano, K. Kaneko, S. Honda, and H. Kodama
Sintered β -Silicon Carbide with the addition of Al at Elevated Temperature
Journal of American Ceramic Society, submitted
18. T. Nagano, K. Kaneko, G. D. Zhan, and M. Mitomo
Superplasticity of Liquid-Phase Sintered β -SiC with the Addition of Al_2O_3 -
 Y_2O_3 -AlN
Journal of American Ceramic Society, submitted

・ プロシーディング

19. K. Kaneko, T. Gemming and I. Tanaka (1997)
Analytical Investigation of Grain Boundary of polycrystalline alumina by
STEM
Proceedings of Electron Microscopy and Analysis 1997, Institute of Physics
Conference Series No 153 (Bristol: Institute of Physics), 307 - 310
20. T. Nagano, K. Kaneko and H. Kodama (1998)
Tensile Ductility of Al-Doped β -Silicon Carbide at Elevated Temperature
The Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and

Processing; Vol: II. 1897 - 1902

21. K. Kaneko, T. Saitoh and S. Tsurekawa (1999)
Determination of grain boundary structure by EELS of Al-doped sintered β -SiC
Proceeding of IIB'98, Material Science Forum, 294-296, 269-272

22. K. Kaneko, J. Yuan, M. Yoshiya, I. Tanaka and S. Tsurekawa (1999)
Structure determination of silicon oxycarbide film at the interface of SiC and graphite in HIPed non-sintered SiC
Proceedings of Electron Microscopy and Analysis 1999, Institute of Physics Conference Series, in press.

23. T. Nagano, K. Kaneko, G. D. Zhan, and M. Mitomo
Superplasticity of Liquid-Phase Sintered β -SiC
MRS Fall Meeting (1999) in press.

・日本語

24. 金子賢治(1998)
英国放浪記
セラミックス(Bulletin of the Ceramic Society of Japan), 33, 204-205

25. 金子賢治(1998)
”走査透過電子顕微鏡によるセラミックス材料の評価”
第9回電顕サマースクール「電子顕微鏡基礎技術と応用1998」学際企画, 86-92

26. 金子賢治、田中功、連川貞弘(1998)
”走査型電子顕微鏡を用いたセラミックス粒界のキャラクタリゼーション”
日本金属学会誌'まてりあ'、37、938-944

27. 金子賢治(1999)
”英国への大学留学ガイドと教育制度(副題：留学体験記)”
日本金属学会誌'まてりあ' 38、436-439

28. 金子賢治(1999)
”分析電顕の最新の応用(工業材料) セラミックス”
第15回分析電子顕微鏡討論会、60-67

・招待講演/依頼講演

・金子賢治（平成9年6月18日）

材料評価のための走査型透過電子顕微鏡

招待講演

室蘭工業大学・室蘭市

・K. Kaneko（平成9年10月28日）

Application of Analytical Electron Microscopy on Precursor Derived Ceramics

Max-Planck Institute, Metallforschung, PML

Stuttgart, Germany

・金子賢治（平成9年12月19日）

Al添加の β 型炭化珪素、粒界からの γ 型アルミナの検出

東北大学セミナー

東北大学・仙台市

・金子賢治（平成10年1月16日）

Al添加の β 型炭化珪素、粒界からの γ 型アルミナの検出

東京大学セミナー

東京大学・東京都

・K. Kaneko（平成10年2月18日）

Analytical Investigations of Grain Boundaries of Ceramics by STEM

Naval Postgraduate School Seminar

Monterey, California, USA

・金子賢治（平成10年8月6日）

走査透過電子顕微鏡によるセラミックス材料の評価

電顕サマースクール

久留米大学医学部・久留米

・金子賢治（平成10年10月8日）

セラミックス粒界からのELNES

大阪工業技術研究所・池田市

・金子賢治（平成10年12月18日）

走査型透過電子顕微鏡によるセラミックス材料評価

九州大学、第100回材料科学談話会・HVEM研究会

九州大学・福岡

・金子賢治（平成11年2月2日）

STEMによるセラミックス粒界のキャラクタリゼーション

第35回ナノ構造材料研究会

金属材料研究所・つくば市

・金子賢治（平成11年9月16日）
分析電顕の最新の応用(工業材料) セラミックス
第15回分析電子顕微鏡討論会
工学院大学・東京

・金子賢治（平成11年12月8日）
走査型透過電子顕微鏡を用いたセラミックス粒界の分析
東京大学・応用マテリアル学科、学部3年生を対象にした特別講義
東京

口頭発表(主著のみ記載)

・平成8年度

・金子賢治、連川貞弘
Analytical Investigation of Grain Boundary by STEM
アジア学術セミナー(九州大学電子顕微鏡室20周年記念)
九州大学

・金子賢治、若井史博、H. Muellejans
走査型透過電子顕微鏡を用いてのジルコニウムを添加したアルミナの粒界分析
日本金属学会・春期大会シンポジウム
東京理科大学・東京

・平成9年度

・K. Kaneko, I. Tanaka
Electron microscopic characterization of doped sintered α -Al₂O₃.
International Centennial Symposium on the Electron
Cambridge, U.K.

・K Kaneko, T. Gemming and I. Tanaka
Analytical Investigation of Grain Boundary of polycrystalline alumina by
STEM
EMAG '97
Cambridge, U.K.

・K. Kaneko, Isao Tanaka, Masato Yoshiya
Electron microscopic characterization of doped sintered α -Al₂O₃
Gordon Conference
New Hampshire, U.S.A.

・金子賢治

走査型透過電子顕微鏡を用いた粒界の観察
結晶性材料の高温強度研究会
長野県飯田市

・ K. Kaneko
Application of Analytical Electron Microscopy on Precursor Derived
Ceramics
MPI-PML seminar
Stuttgart, Germany

・ 金子賢治、本多沢雄、斎藤智弘
Alを添加したシリコンカーバイドの界面からのガンマアルミナの検出
日本金属学会・春期大会シンポジウム
工学院大学・東京

・ 金子賢治
Detection of γ -Alumina from grain boundaries of Al-doped β -SiC
東北大学セミナー
東北大学・仙台

・ 金子賢治
Detection of γ -Alumina from grain boundaries of Al-doped β -SiC
東京大学工学部・東京

・ K. Kaneko
Analytical Investigation of Grain Boundaries of Ceramics by STEM
Naval Postgraduate School Seminar
Monteley, California, U.S.A.

・ 平成10年度

・ K. Kaneko, T. Saitoh and S. Tsurekawa
Determination of grain boundary structure by EELS of Al-doped sintered β -
SiC
IIB '98
Pragh, Czech Republic

・ 金子賢治、吉矢真人、田中功、連川貞弘
助剤無添加 β 炭化珪素-拡張粒界モデルのEELS分析
日本金属学会・春期大会シンポジウム
東京工業大学・東京

・ K. Kaneko, T. Saitoh, S. Tsurekawa
Determination of grain boundary structure of Al-doped sintered β -SiC by

EELS
ICEM-14

・ K. Kaneko, M. Yoshiya, I. Tanaka and S. Tsurekawa
Trace of oxygen, analytical studies at grain boundaries of undoped
polycrystalline β -SiC
TARA '98

・ 平成11年度

・ 金子賢治、袁 俊、吉矢真人、田中功
助剤無添加 β 炭化ケイ素内の炭化ケイ素-グラファイト異相界面の微構造及びEELS
分析
日本電子顕微鏡学会
名古屋国際センター・名古屋

・ 金子賢治
助剤無添加 β 炭化ケイ素内の炭化ケイ素-グラファイト異相界面
日独ワークショップ
MPI-PML, Germany

・ 金子賢治
助剤無添加 β 炭化ケイ素内の酸素の役割
日独終了シンポジウム
KKR-竹橋・東京

・ K. Kaneko、永野孝幸、玉利信幸
SPS焼結した炭化ケイ素のナノ組成及びナノ構造
Composites at Lake Louise II
Lake Louise, Canada

・ K. Kaneko、袁 俊、吉矢真人、田中功
TEMとSTEMを用いたSPS焼結した炭化ケイ素のナノ組成及びナノ構造の解
析
EMAG 99
Sheffield, U.K.

・ 金子賢治
STEMのセラミック材料への応用、その有効性
HVEM-STEM研究会(名古屋大学)「超高压電子顕微鏡の新しい流れ」
名古屋大学・名古屋

・ 金子賢治、永野孝幸、連川貞弘、玉利信幸
SPS焼結したAl-B-C炭化ケイ素の観察

日本金属学会・秋期大会シンポジウム
金沢工業大学・金沢

・金子賢治、袁 俊、吉矢真人、田中功
助剤無添加 β 炭化ケイ素内の炭化ケイ素-グラファイト異相界面の微構造及びEELS
分析
日本金属学会・秋期大会シンポジウム
金沢工業大学・金沢

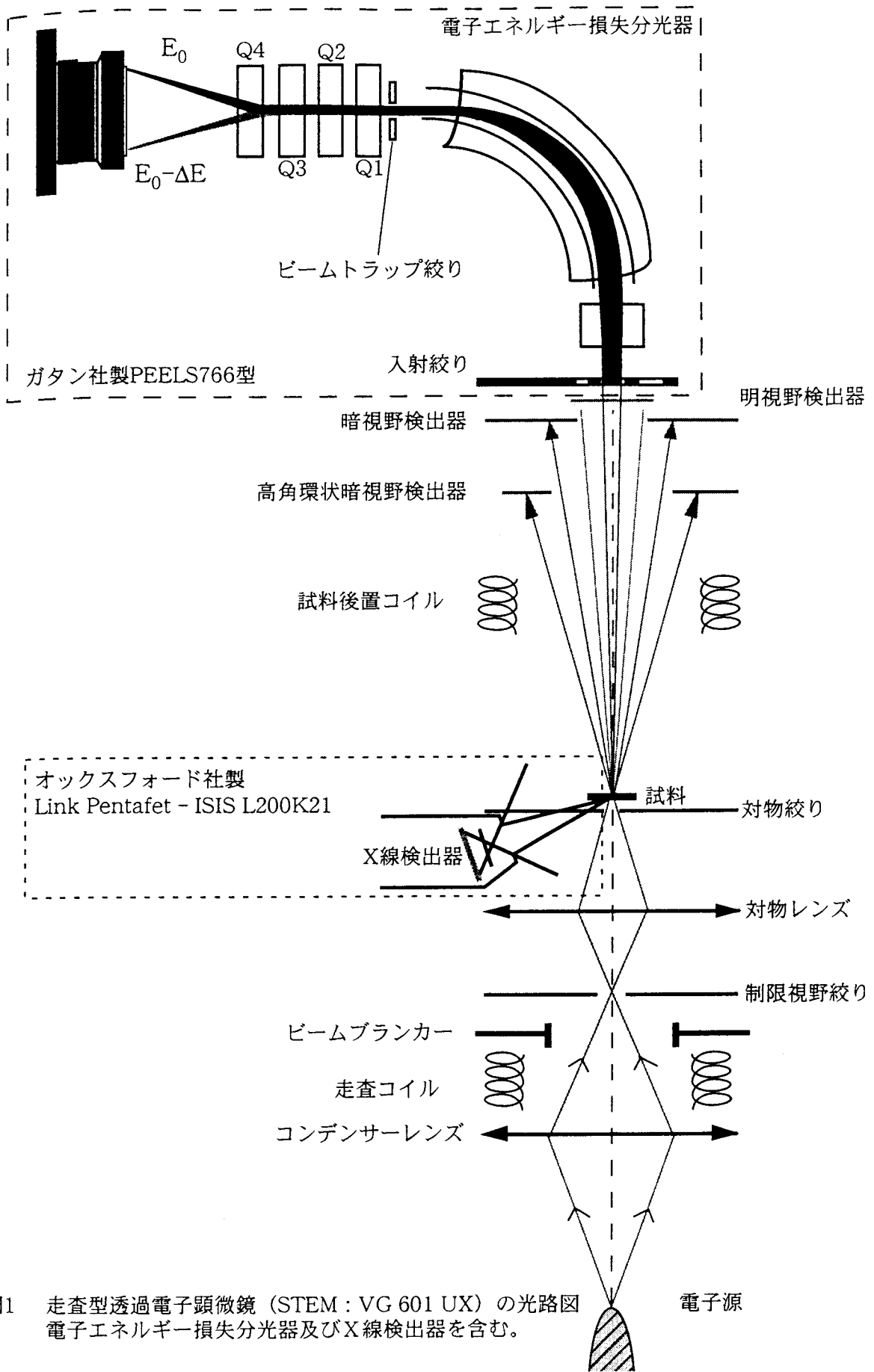


図1 走査型透過電子顕微鏡 (STEM: VG 601 UX) の光路図
電子エネルギー損失分光器及びX線検出器を含む。

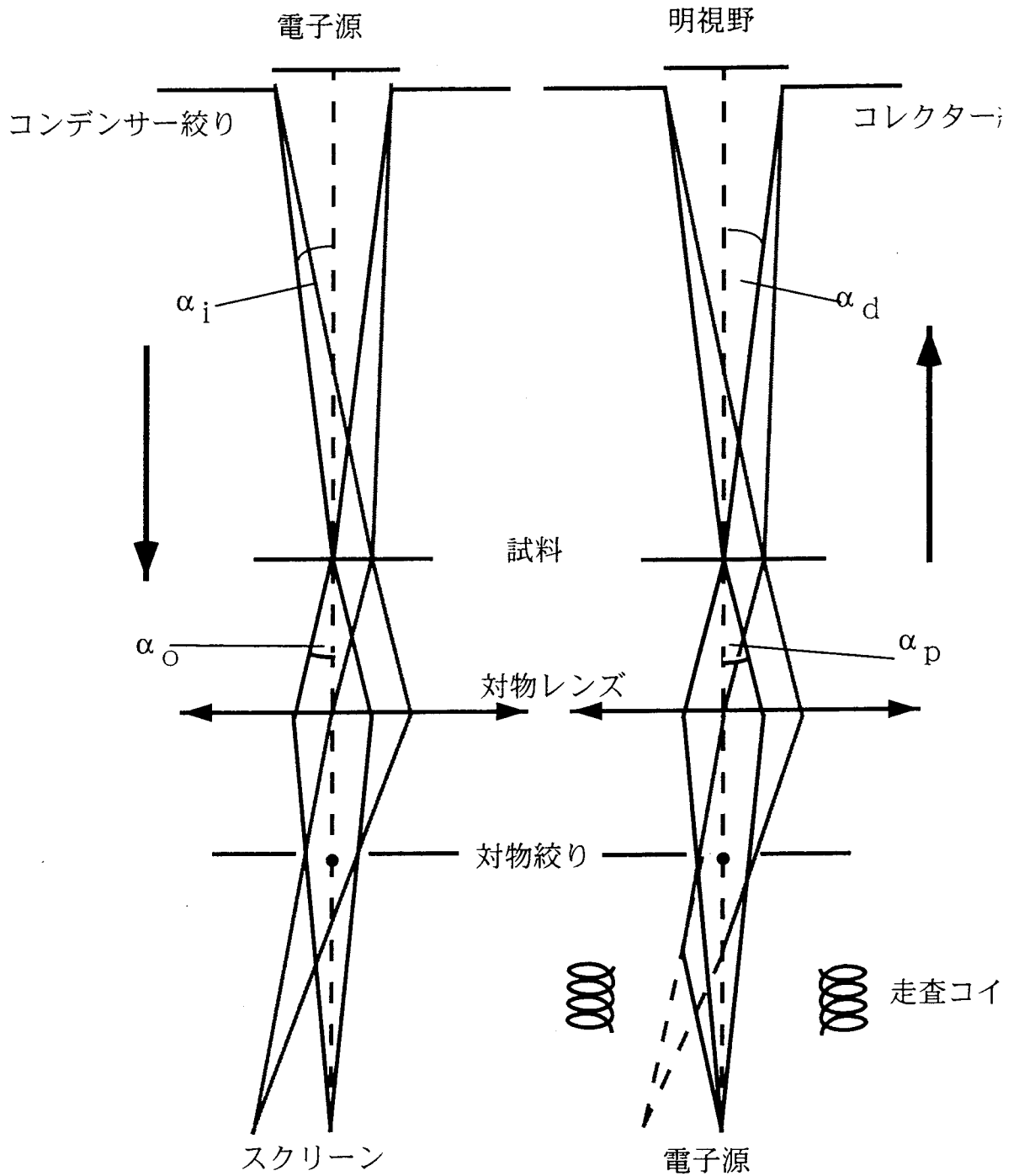


図2 TEMとSTEMの相似性

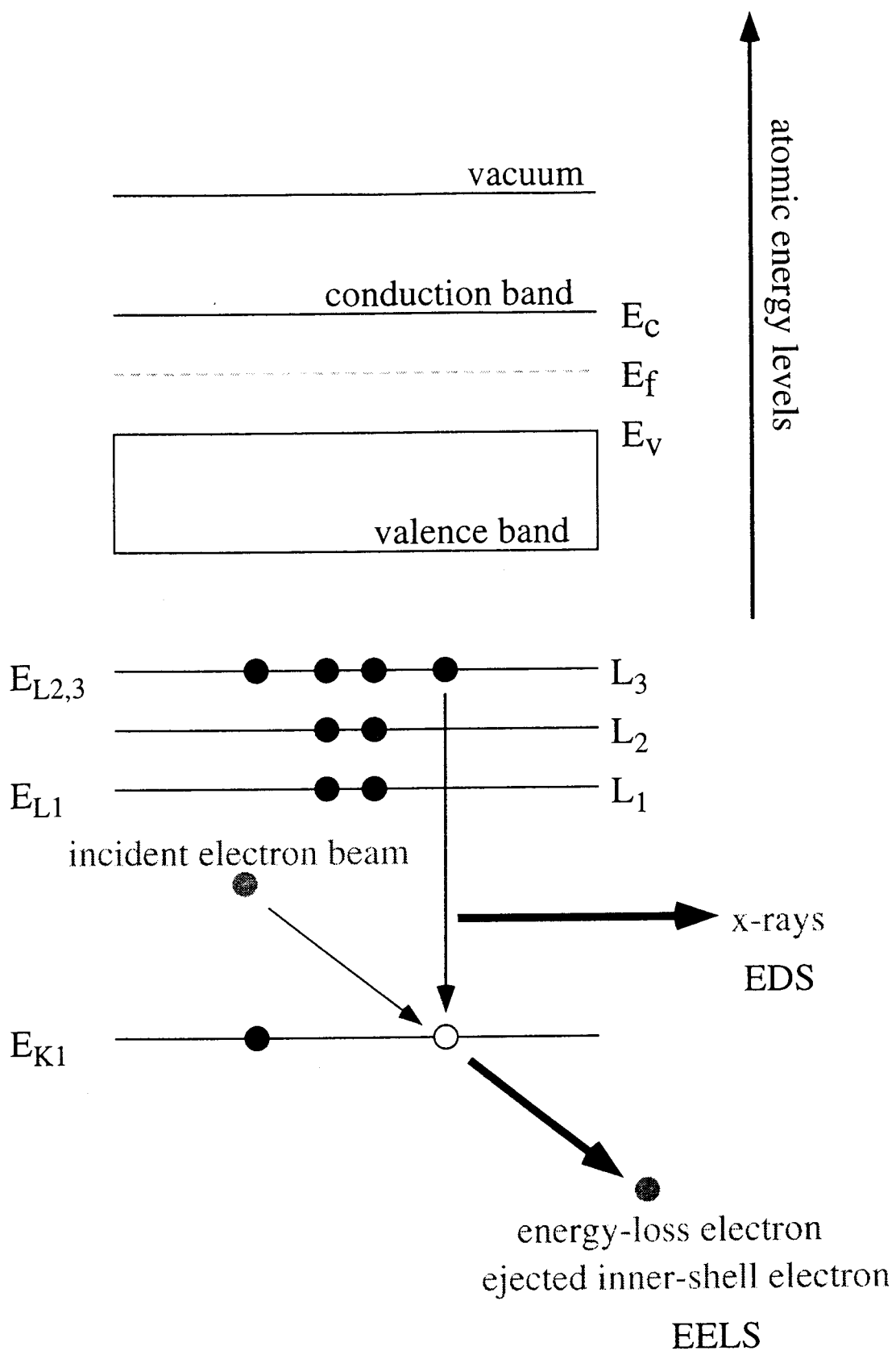


図3a エネルギー分散型X線分光法と電子エネルギー損失分光法の仕組み

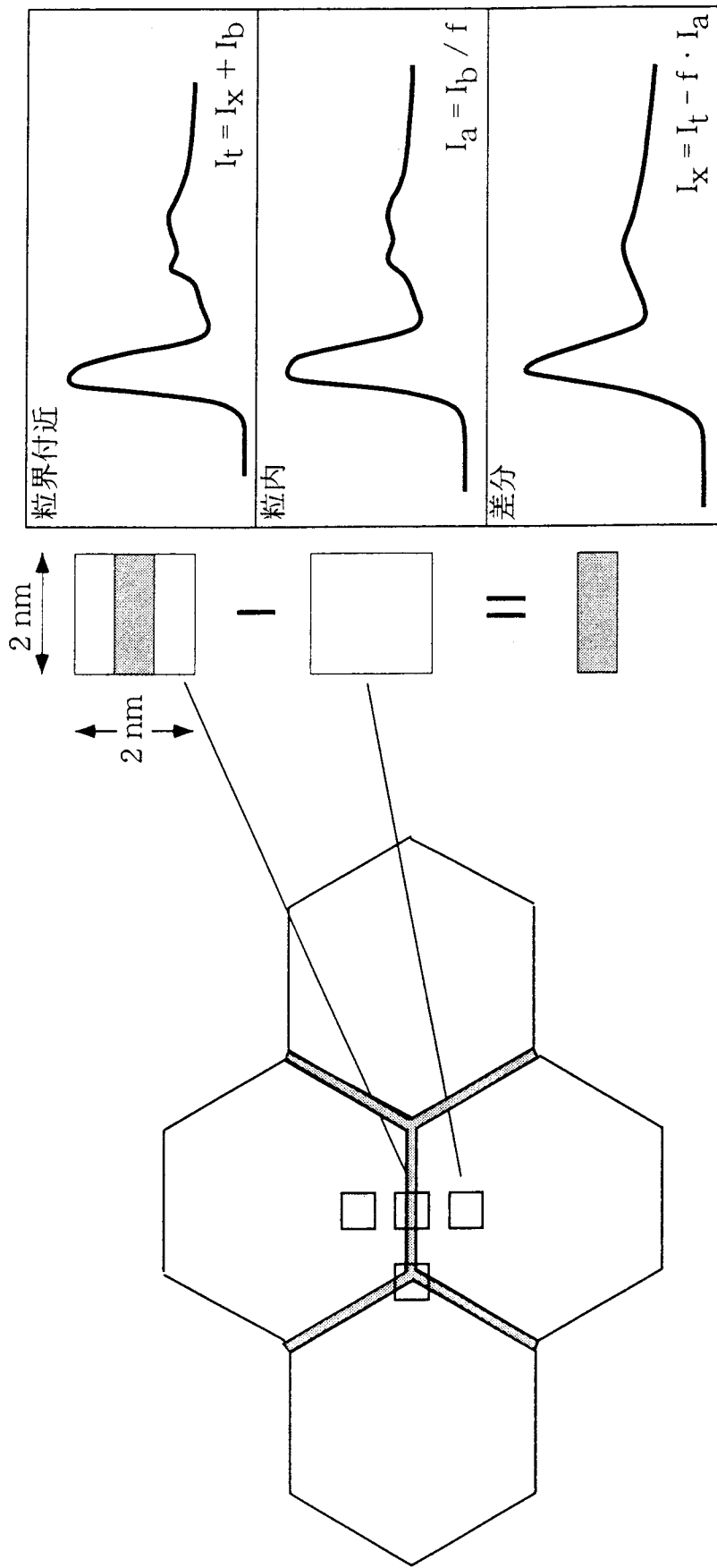
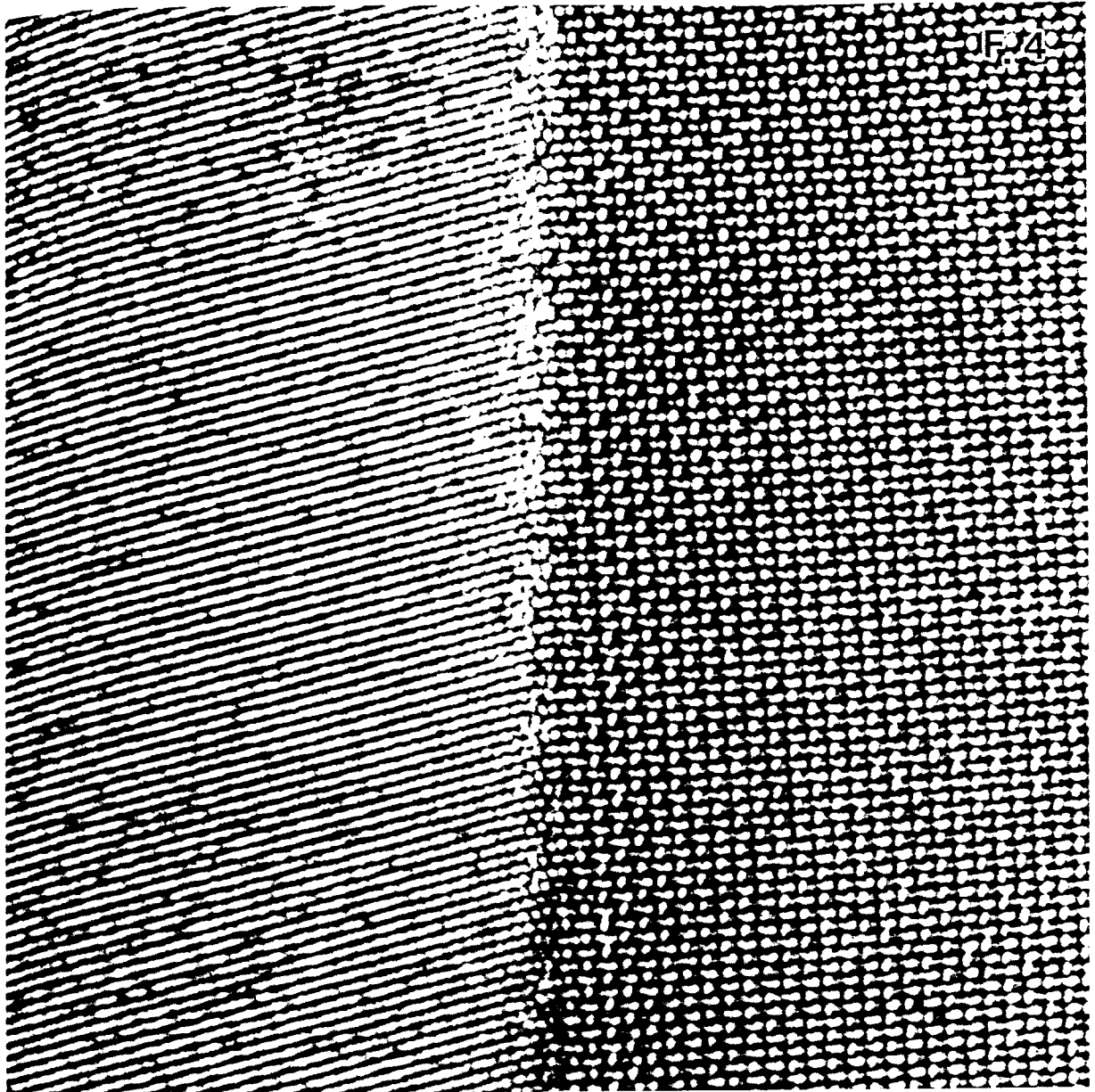


図3b 差分EELS/ELNES法、 I_t は全カウント数、 I_a は粒内から得られたカウント数、 I_b は粒内から得られたカウント数、 f は差分係数、粒界付近（粒界を含む）から粒内部のEELSを取り除くことにより粒界部分のEELSが得られる。



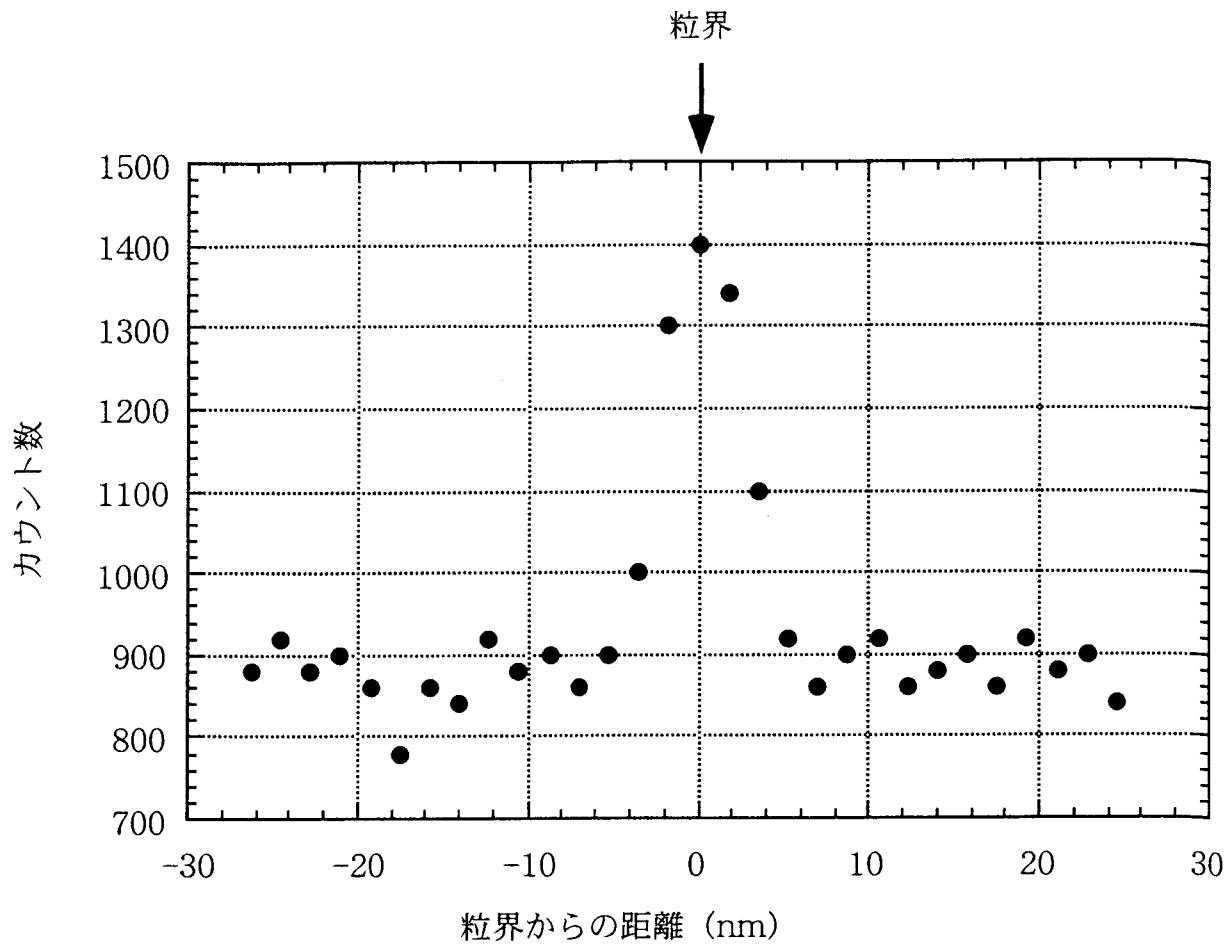


図5 シリコン100 ppm 添加アルミナの粒界近傍におけるシリコンのEDSプロファイル。

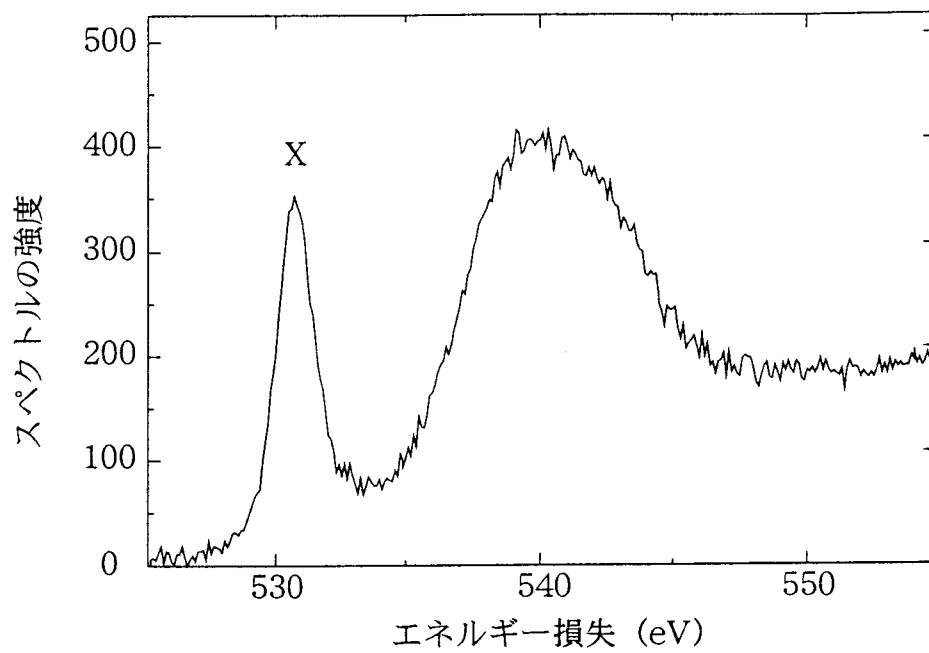


図6 電子線穴掘り効果、電子ビーム損傷により酸素ガス（バブル）が発生した事による結果。

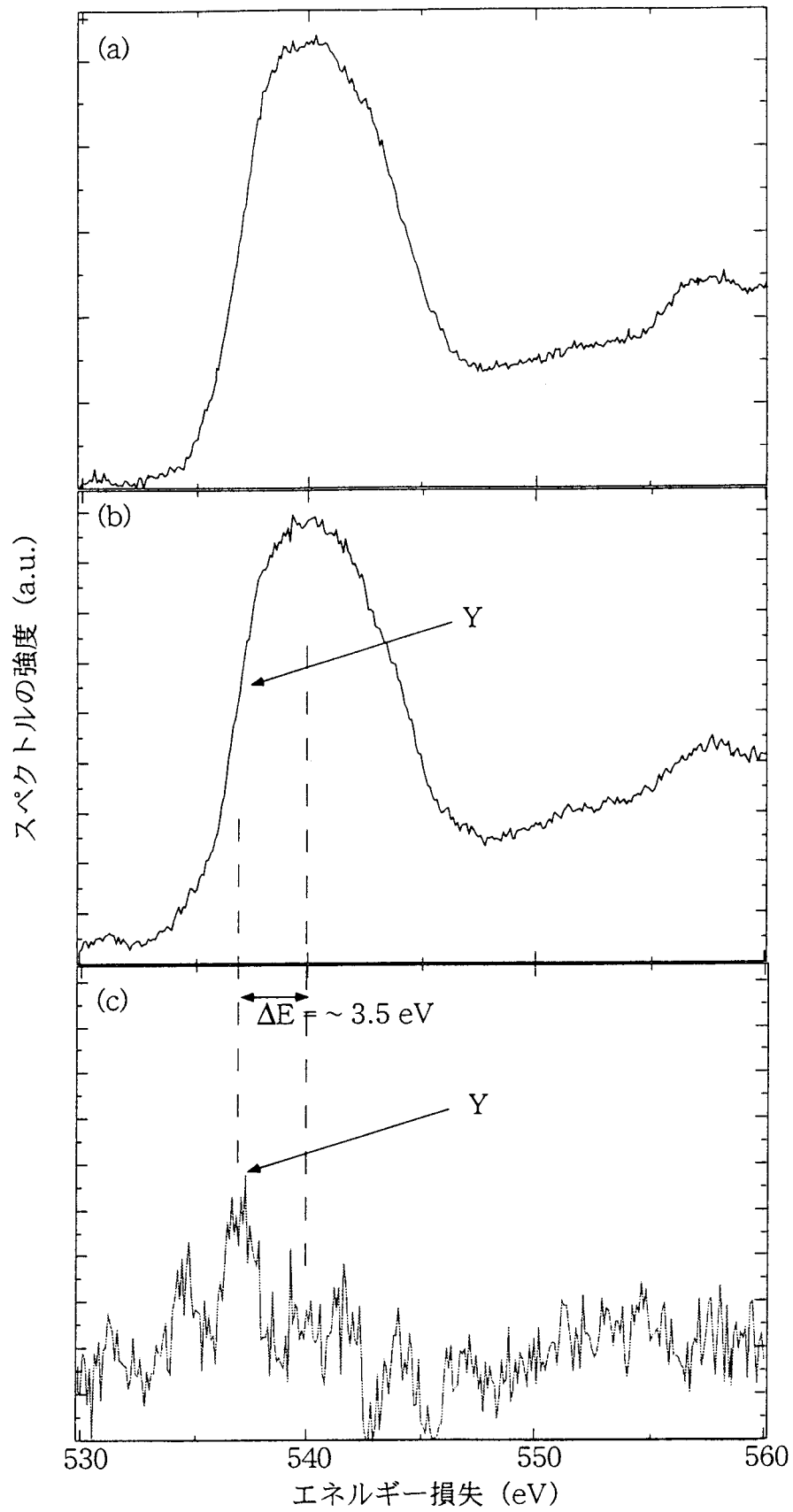


図7 酸素K-殻電子励起スペクトル、(a) 粒内、(b) 粒界及び(c) 差分ELNES法を用いたEELSスペクトル強度の比較。

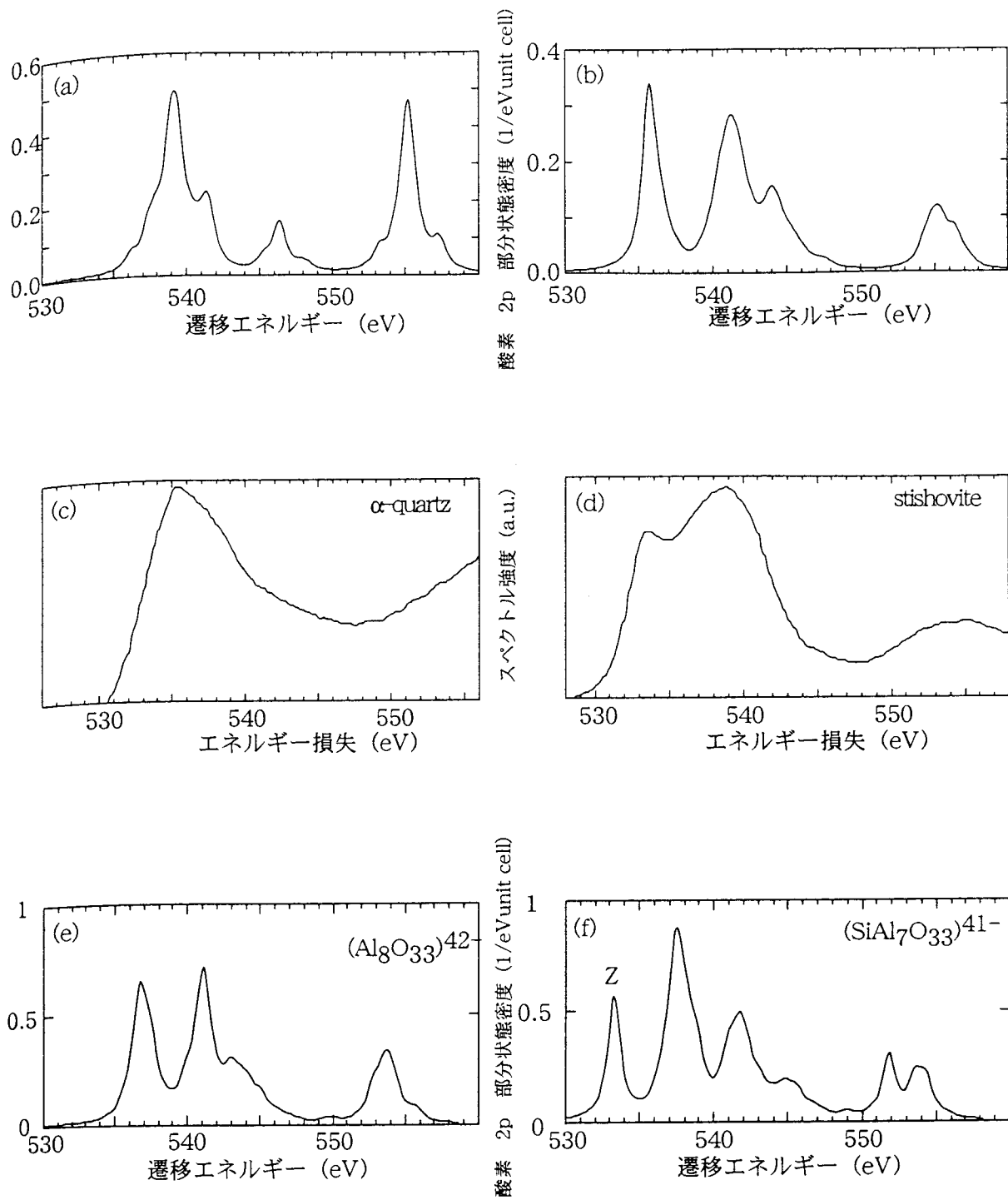
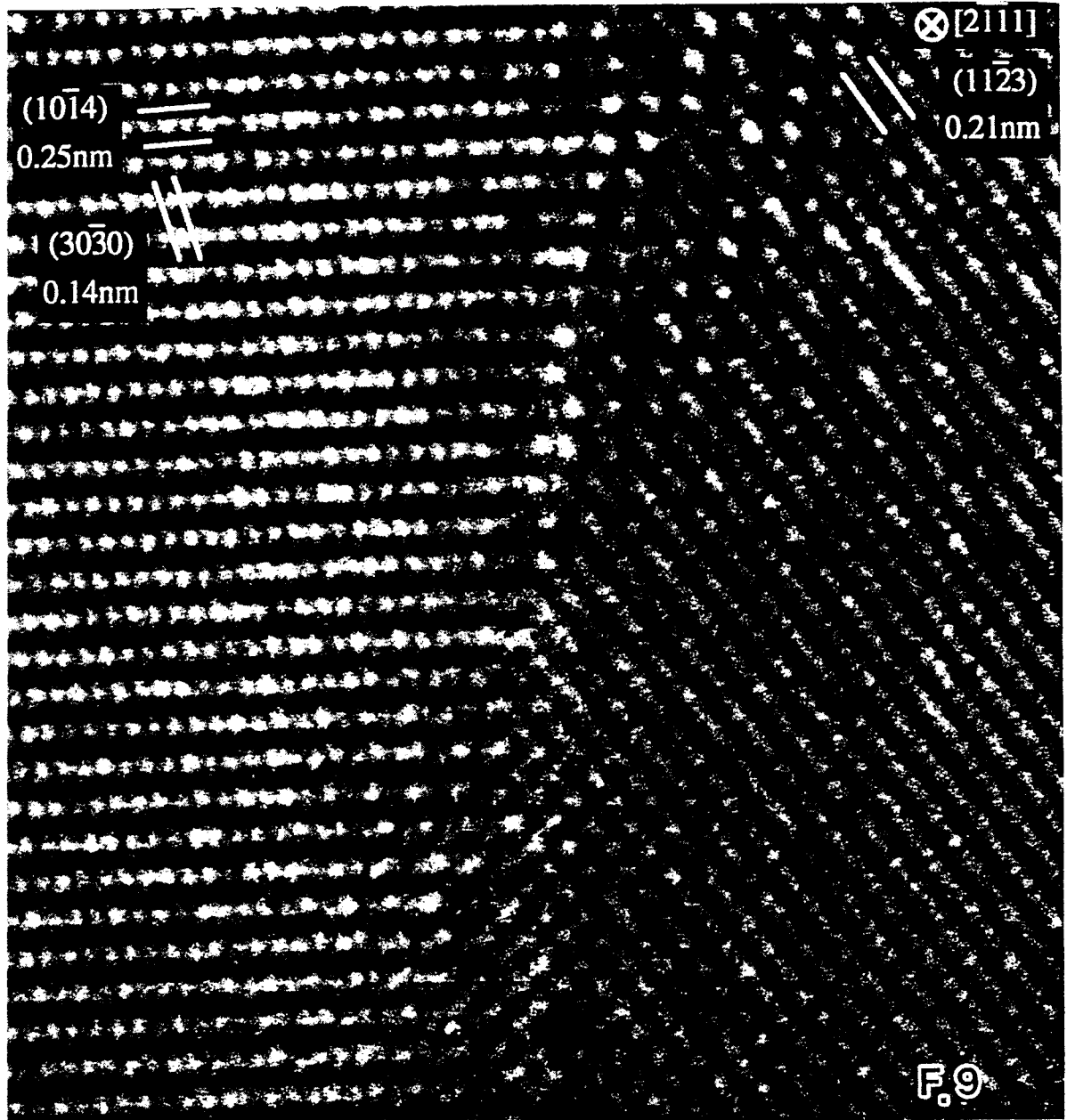
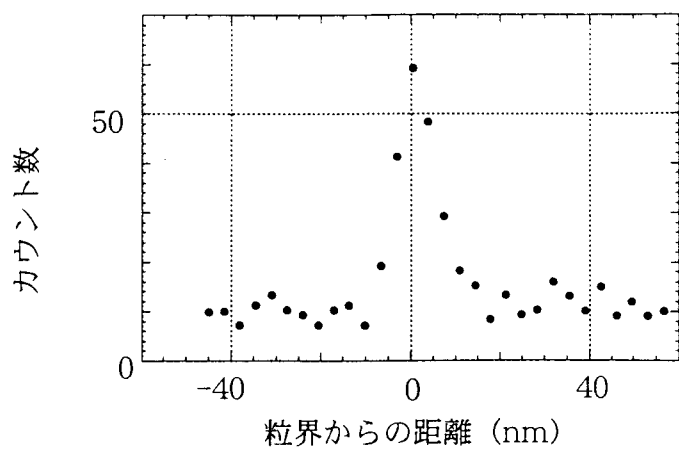
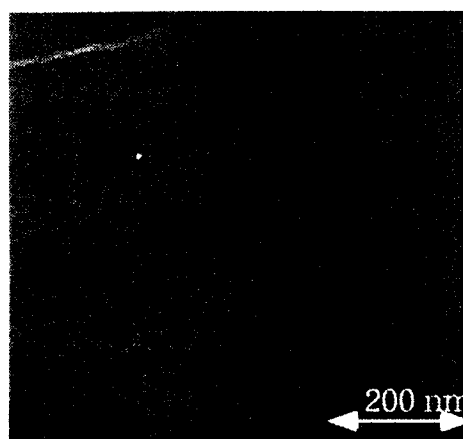


図8 シリコン酸化物系で4配位構造を取る α -quartzとstishoviteの分子軌道法計算の結果(それぞれa, b)とEELS実験結果(それぞれc, d)。計算結果が実験結果を近似していることがわかる。(e) Al_2O_3 の状態密度、と(f) 6配位結合した場合のシリコンを Al_2O_3 に導入させた場合の状態密度を分子軌道法により得られた計算結果。

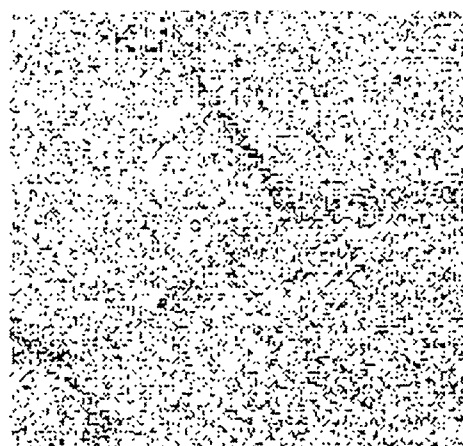




(a) ジルコニウム添加アルミナの粒界近傍におけるジルコニウムのEDS線分析



(b)



(c)

(b) STEM暗視野像及び (c) EDSによる組成分布像、両者を比べる事により粒界にジルコニウムが偏析していることがわかる。

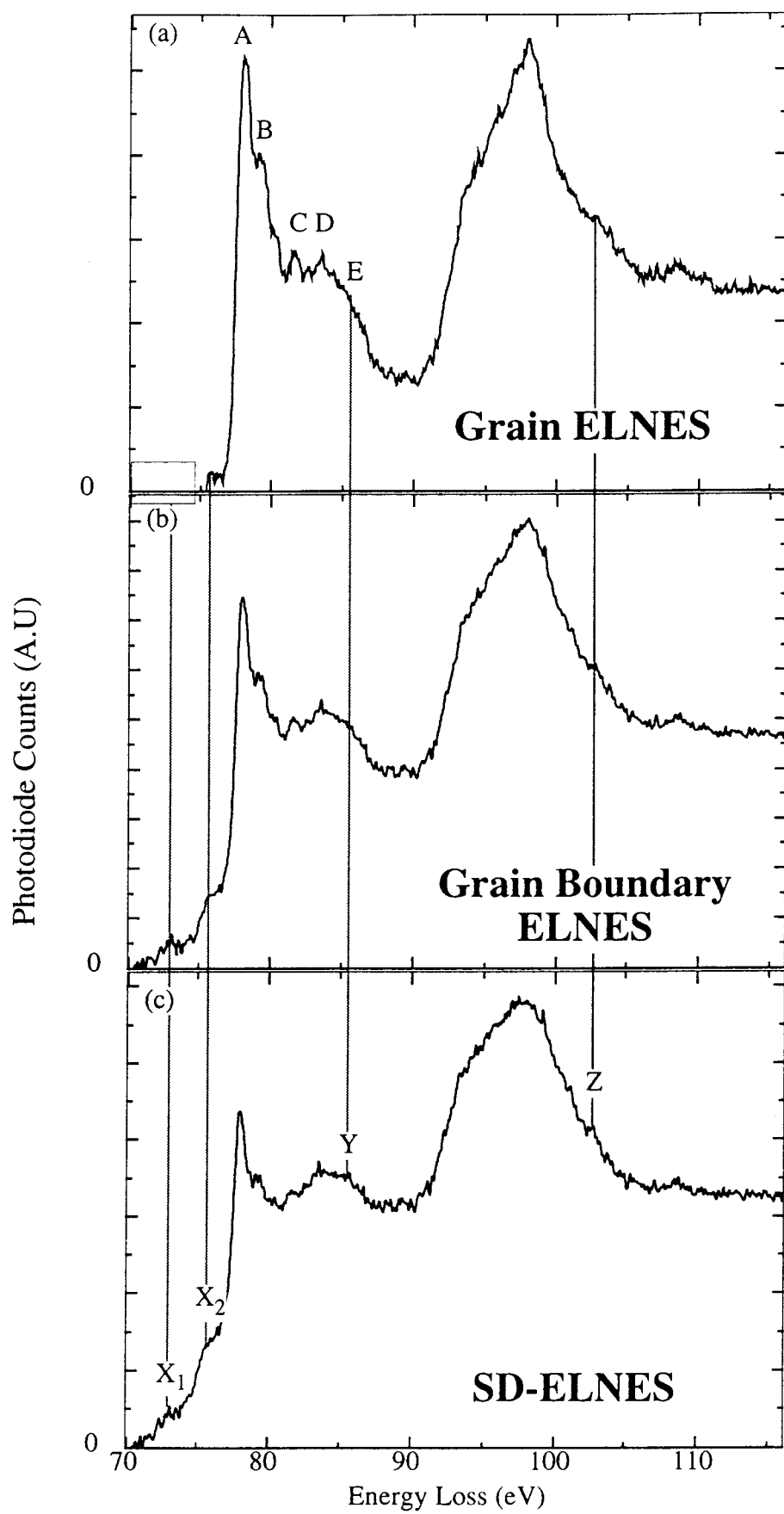


图11 Al-L壳ELNES

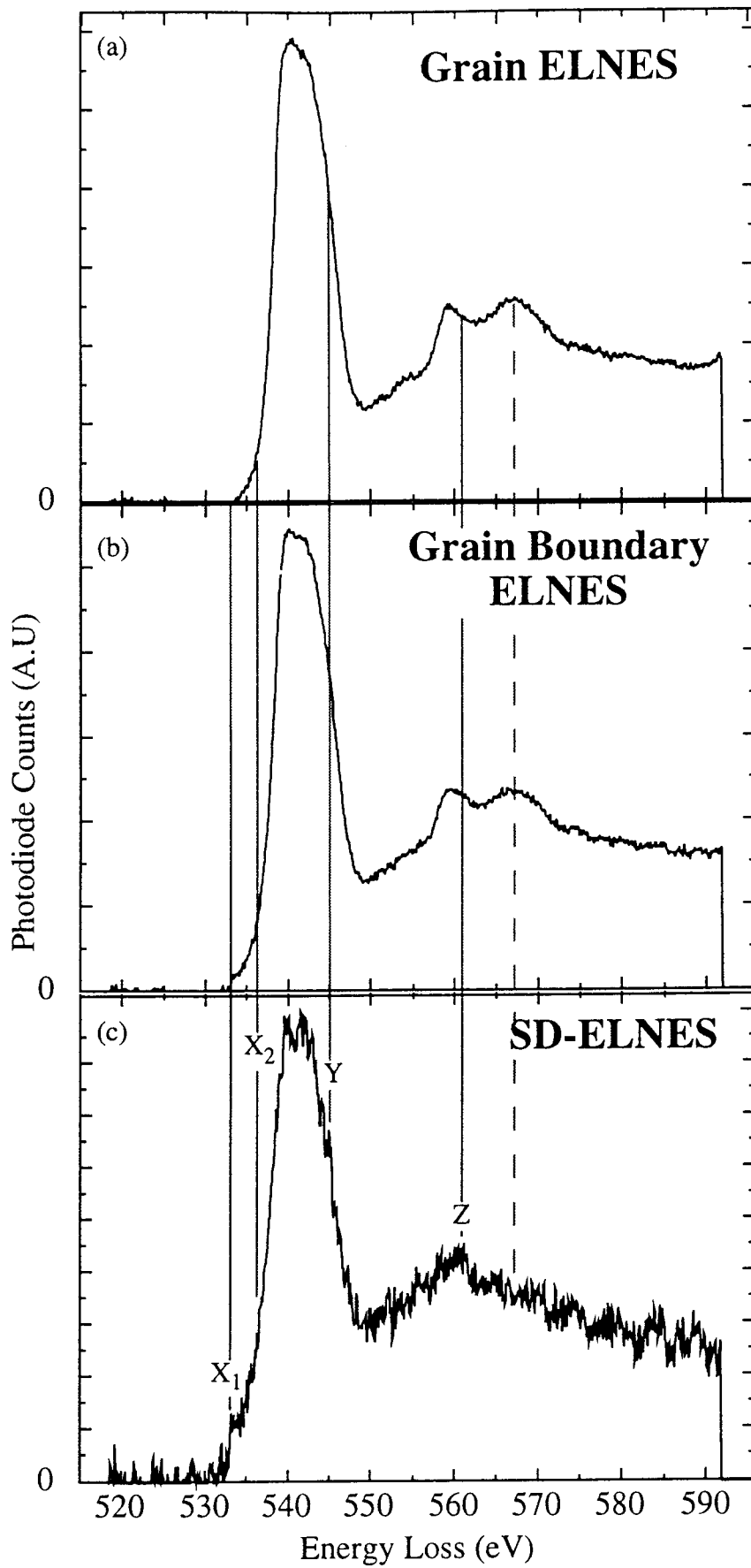


図12 O-K殻ELNES

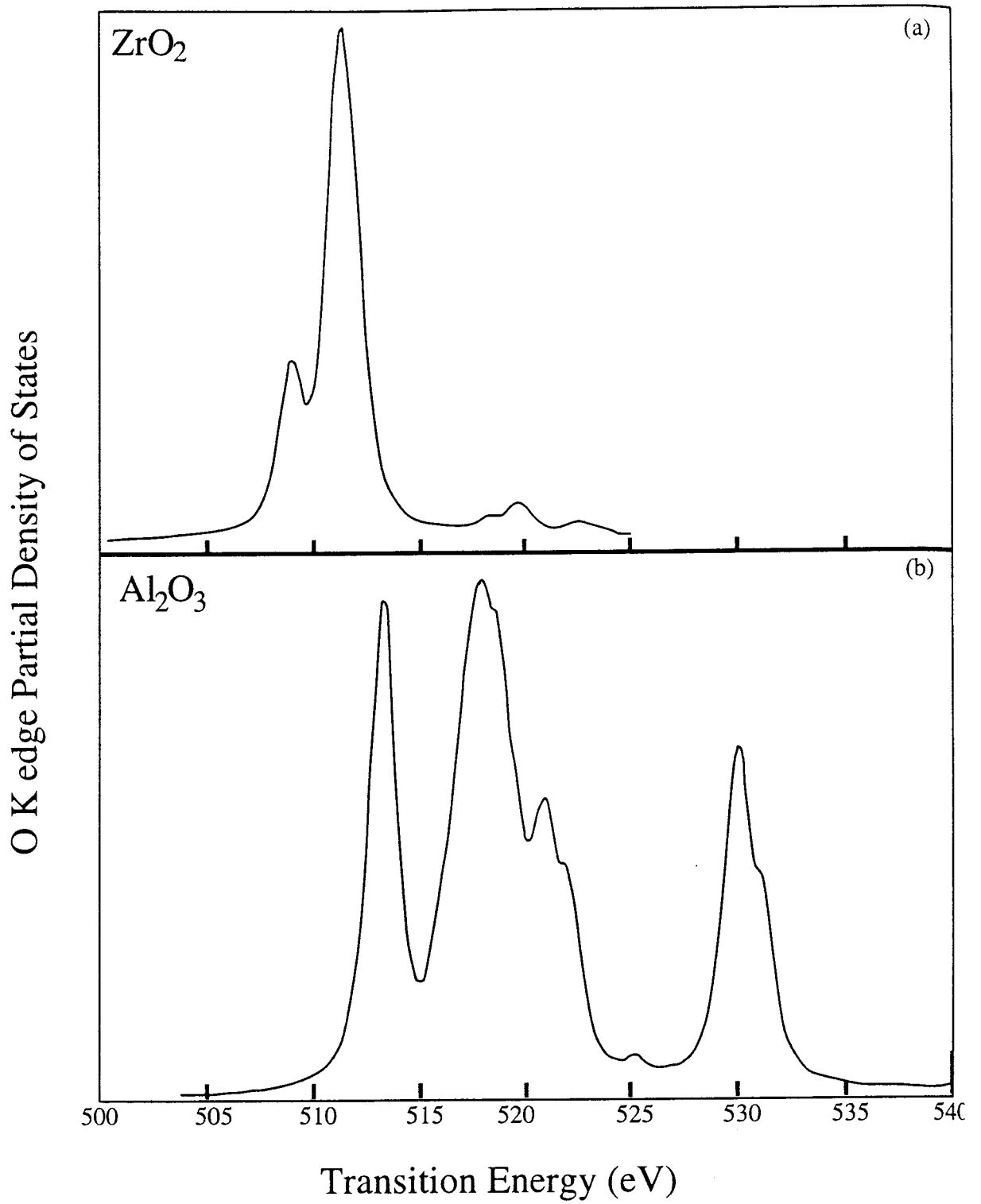
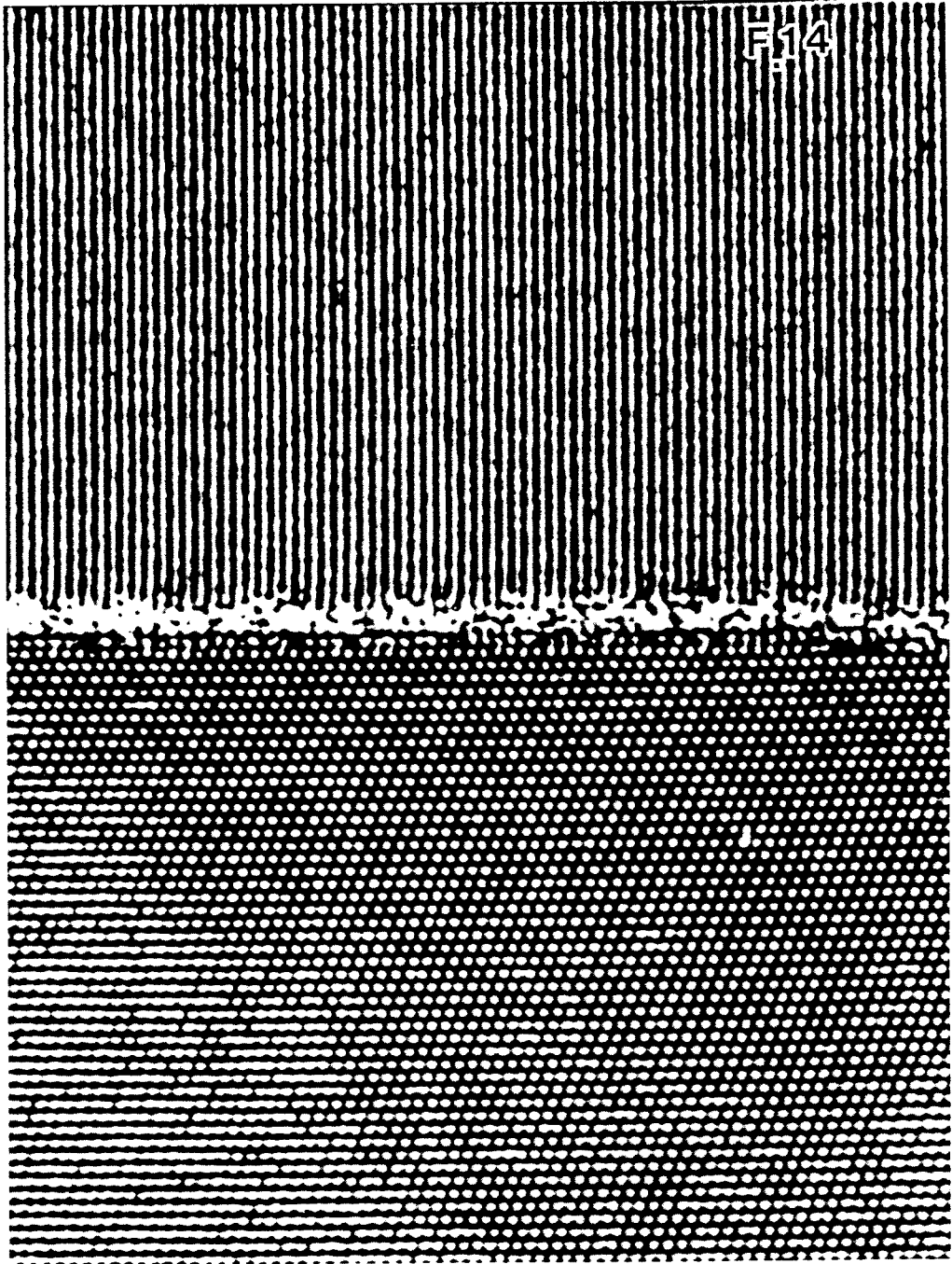


図13 DV-X α 法を用いて計算したO-K殻ELNES



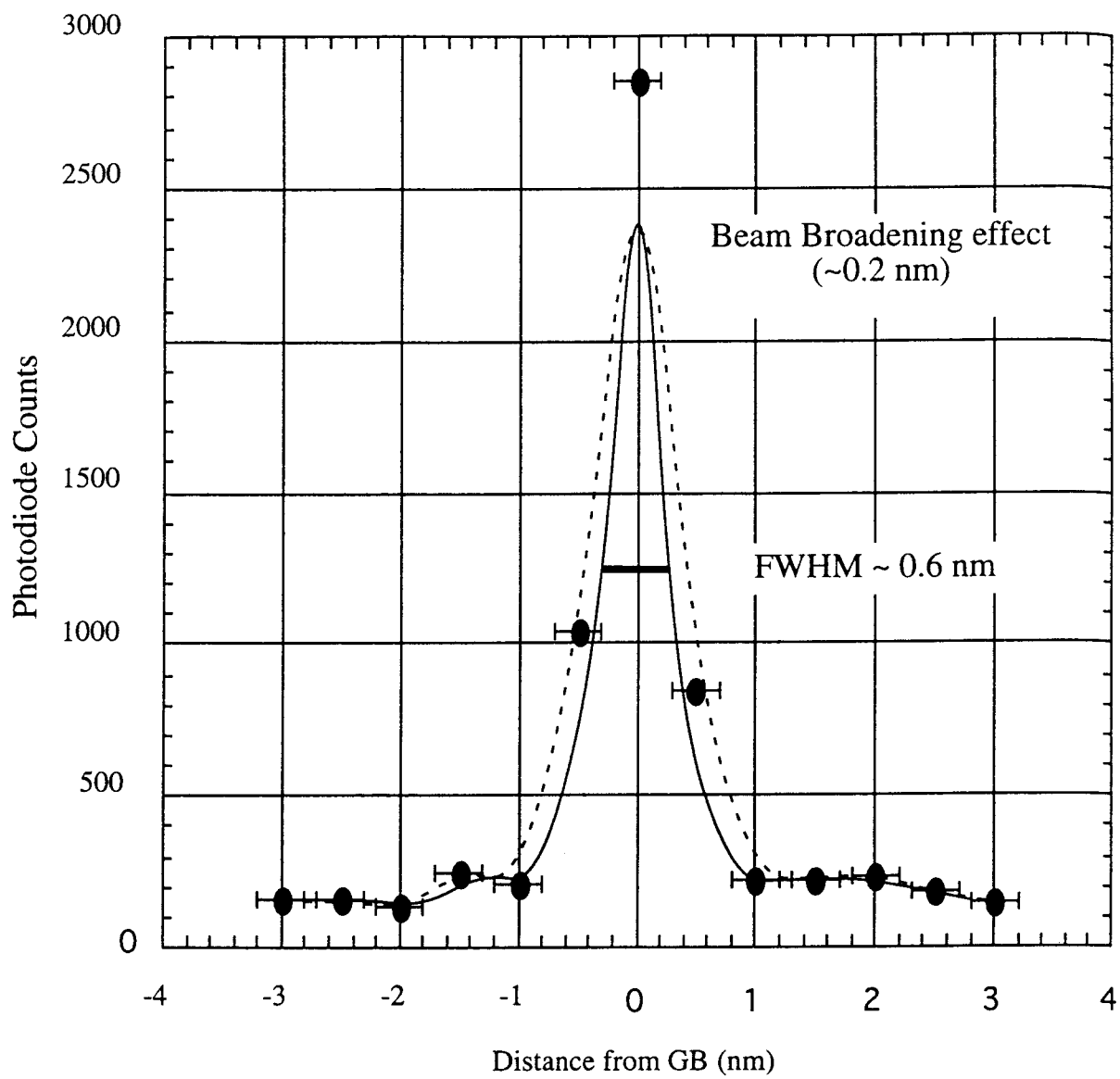


図15 O-K殻ELNES線分析

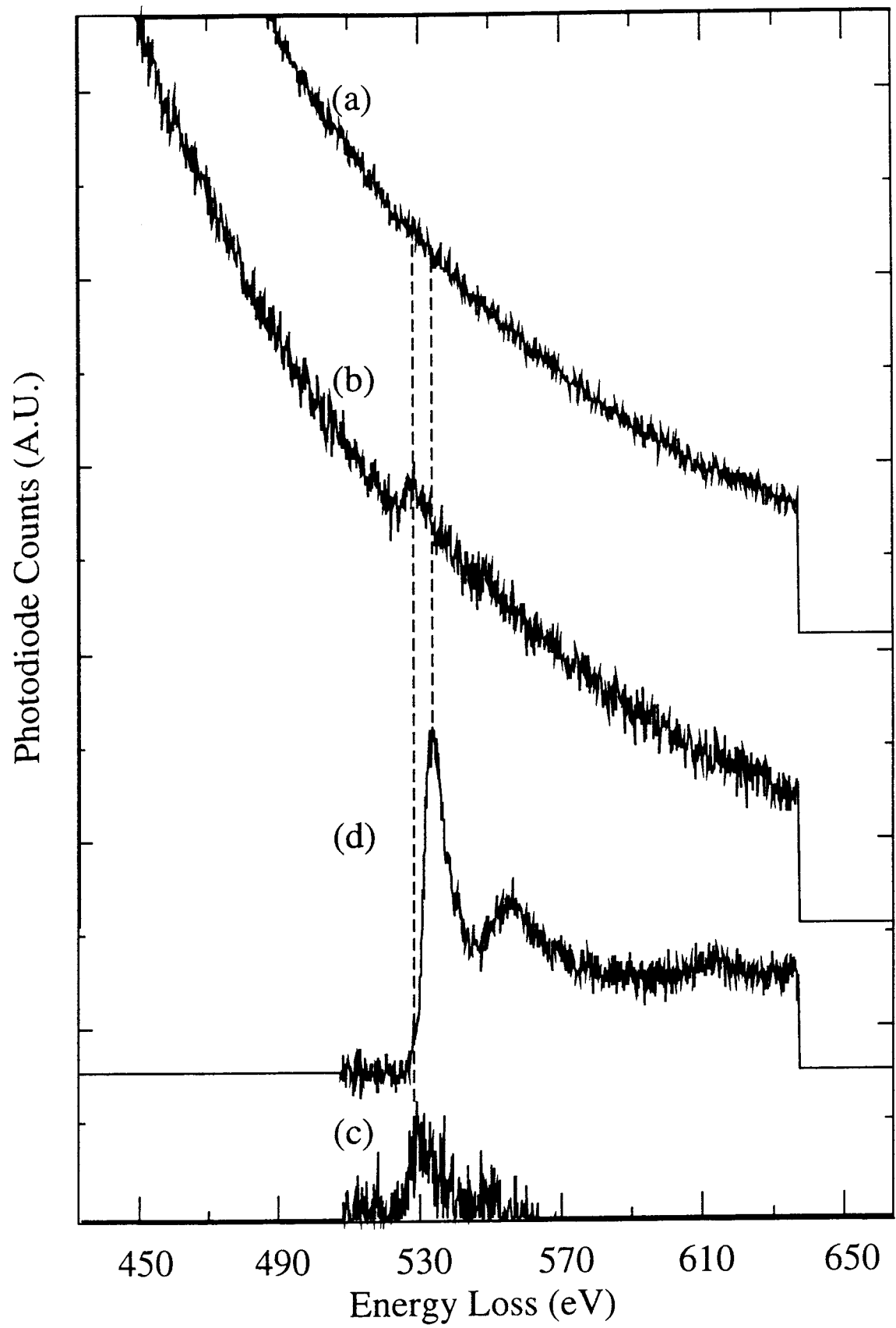


図16 O-K殻ELNES

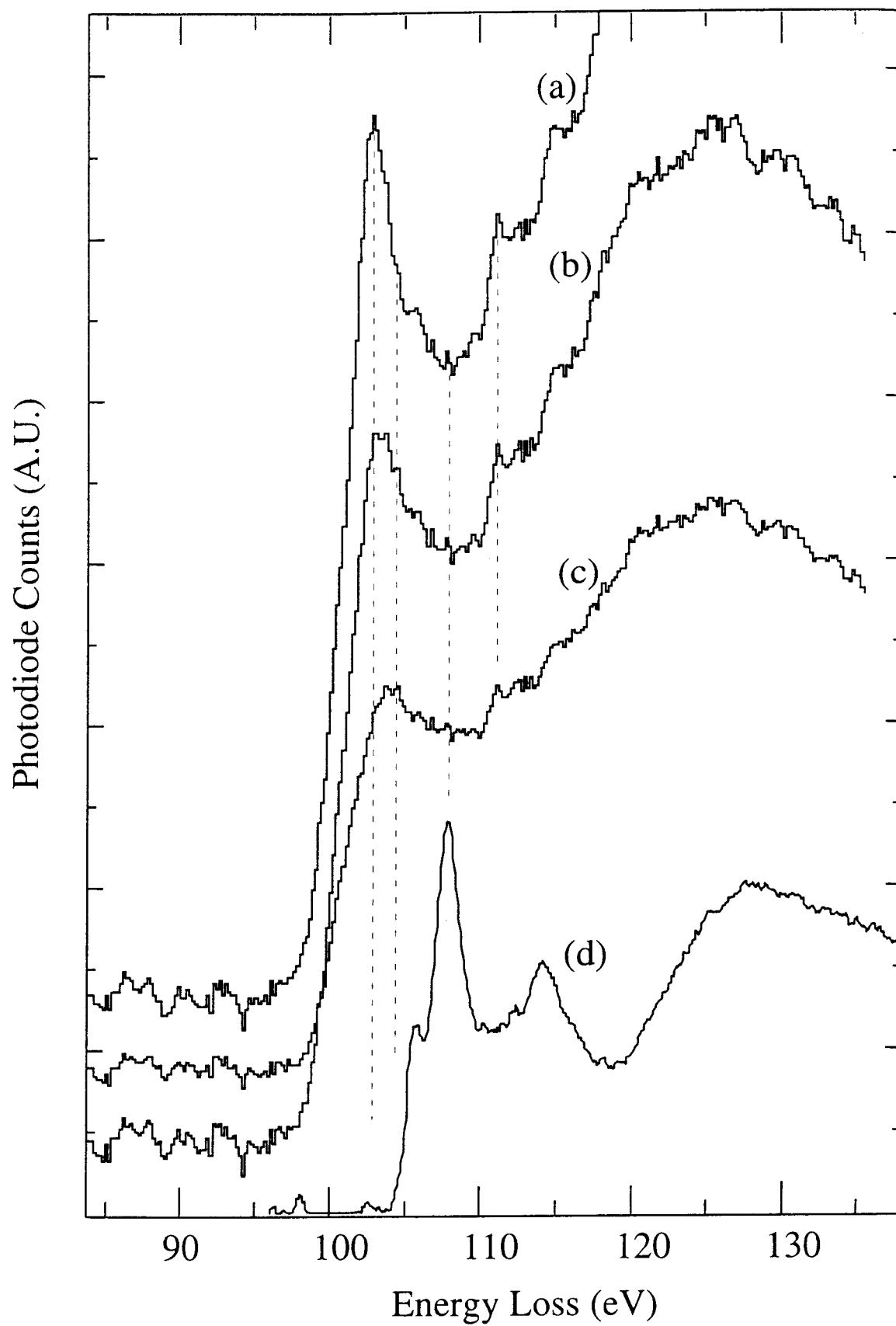
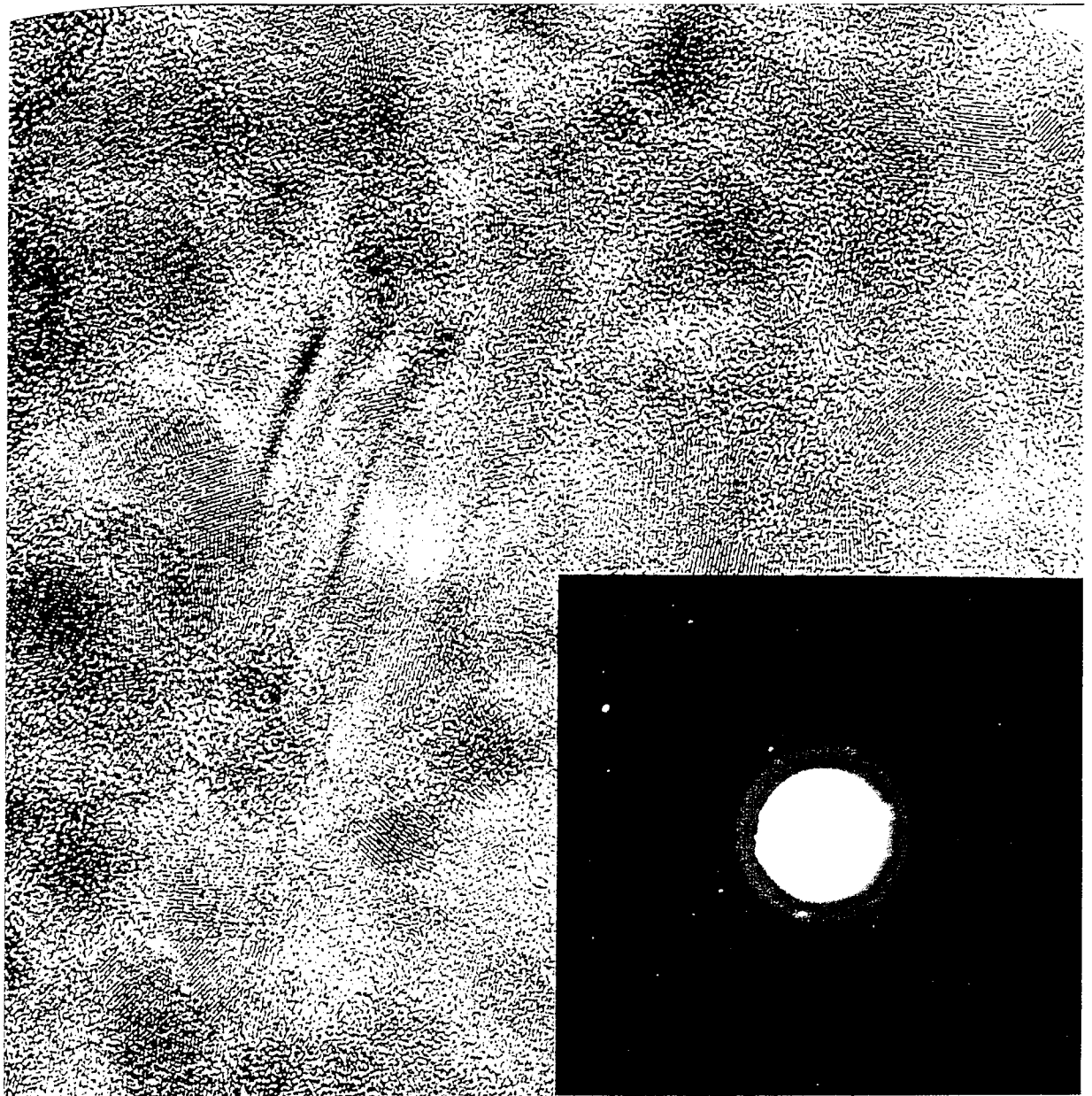
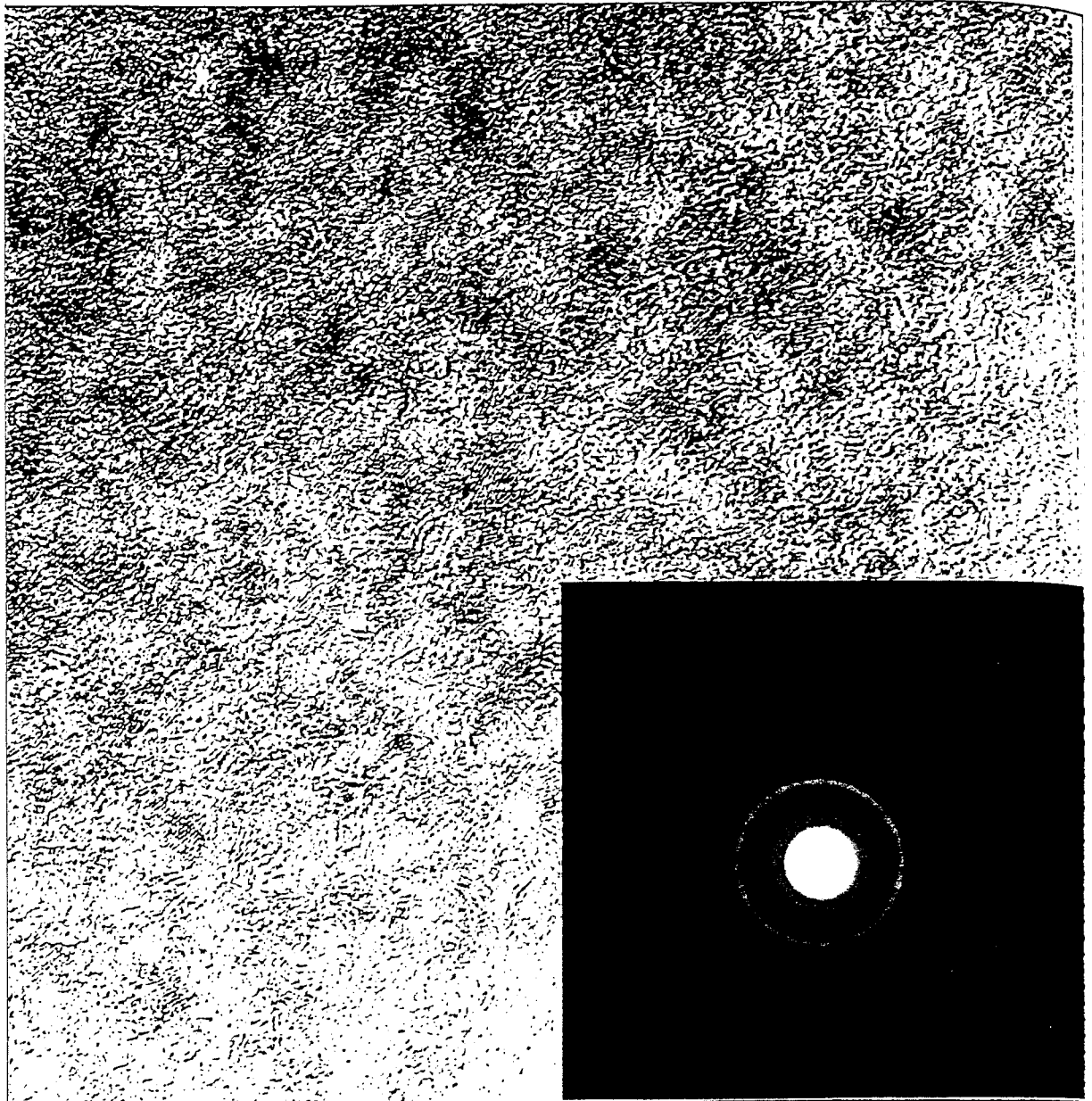


图17 Si-L壳ELNES



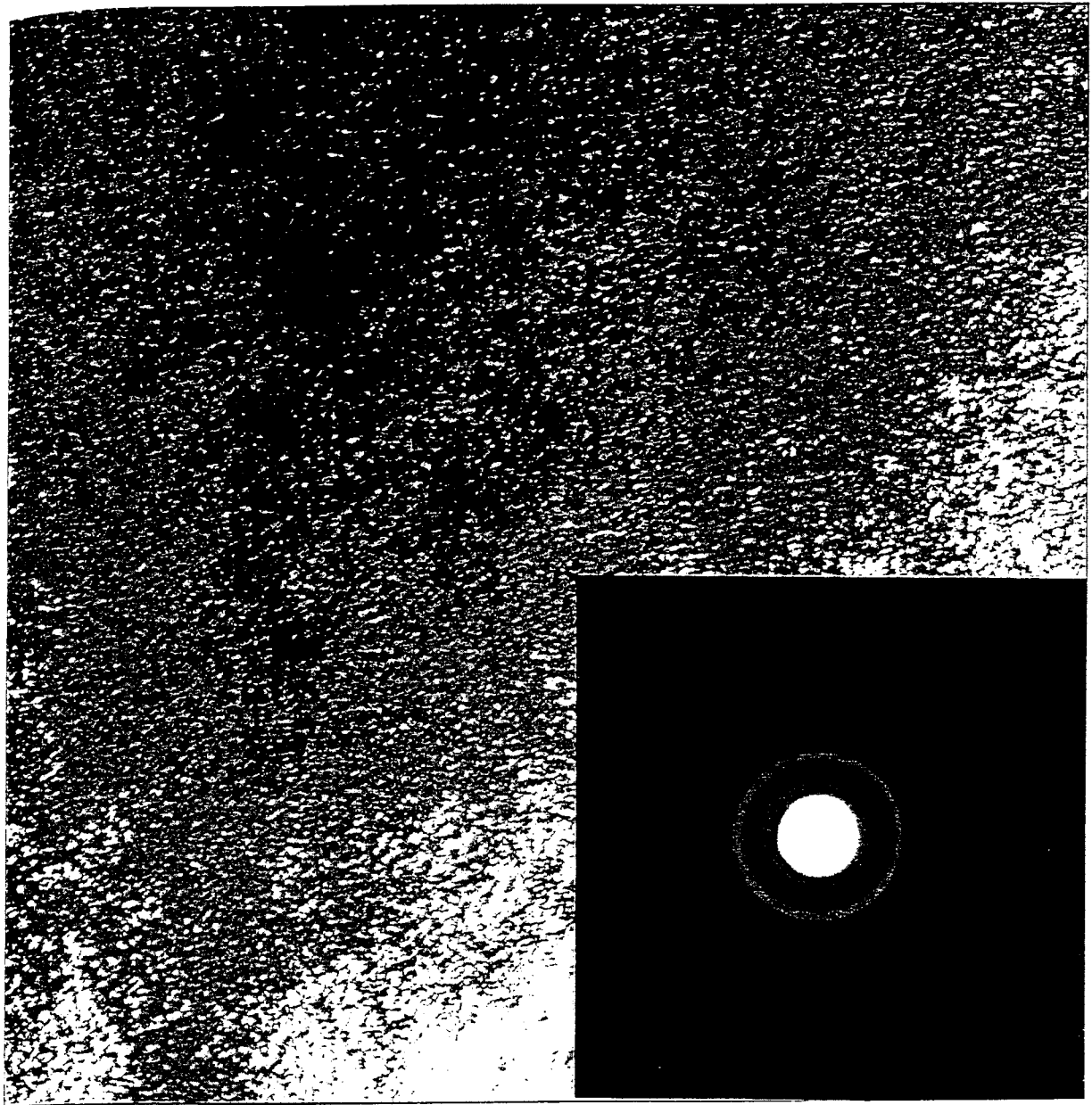
10 nm

図18 高分解能TEM及び制限視野電子回折の結果、
PCS6試料



10 nm
↔

図19 高分解能TEM及び制限視野電子回折の結果、
PCS8試料



10 nm

図20 高分解能TEM及び制限視野電子回折の結果、
PCS10試料

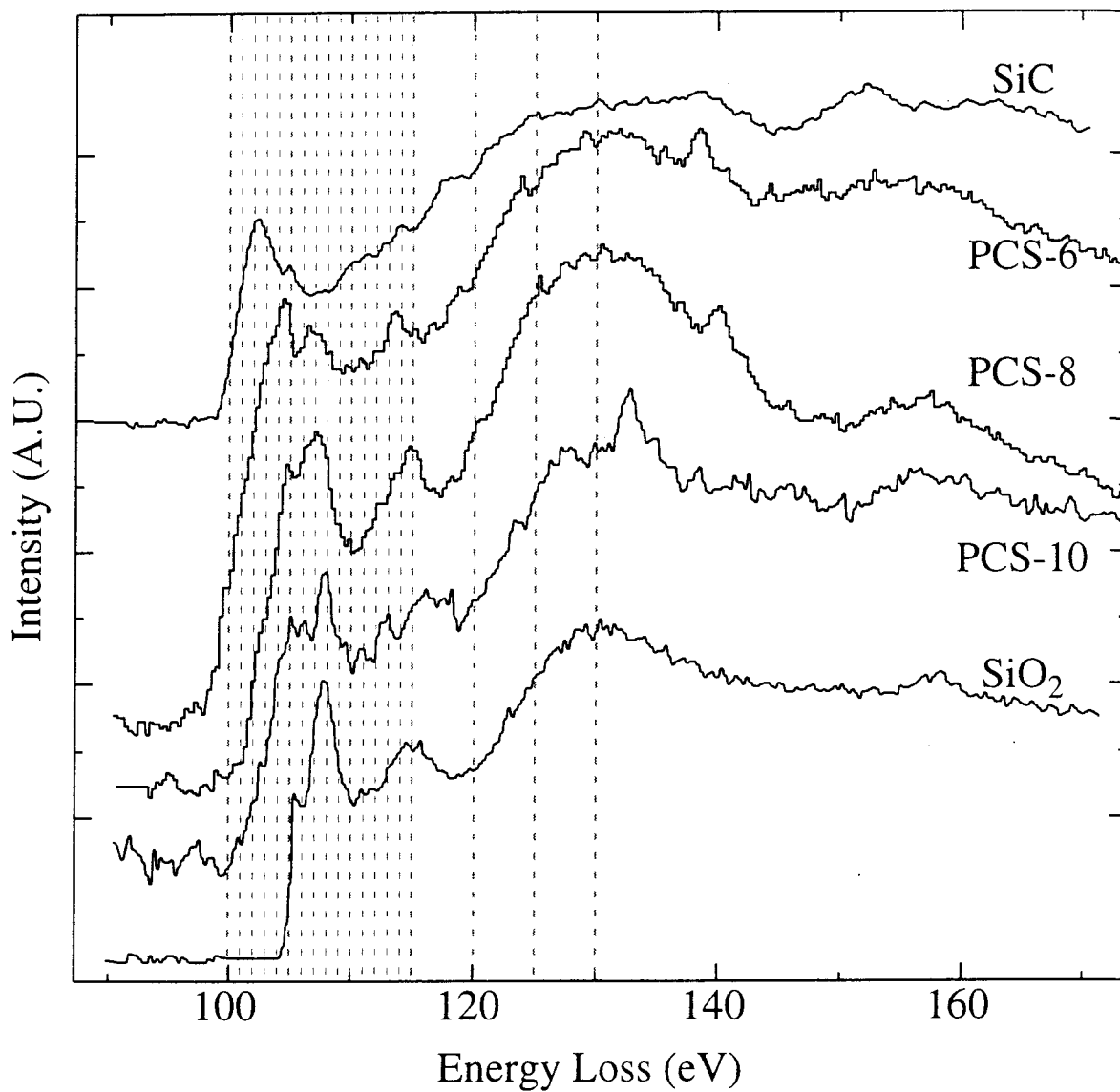


図21 P C S 試料から得られシリコン-L 殻 E L N E S の結果

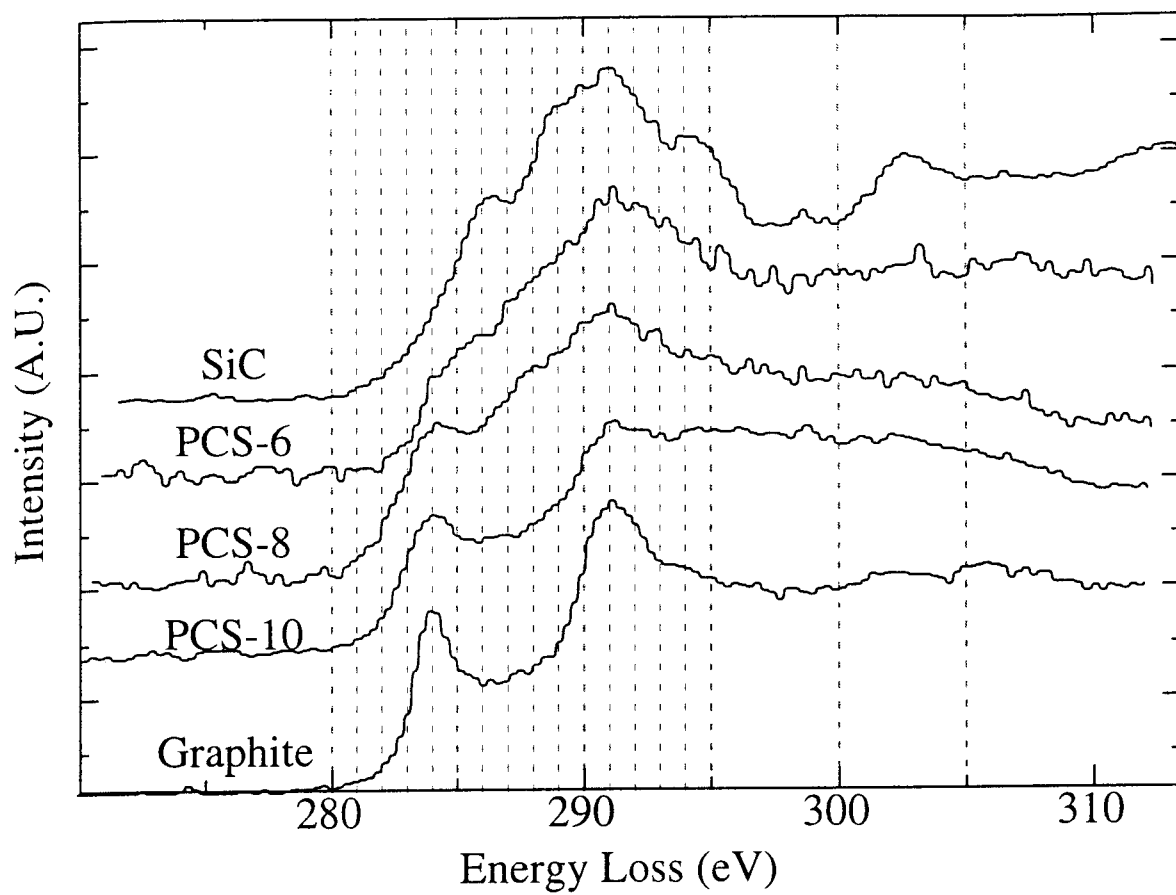


図22 P C S 試料から得られた炭素-K殻ELNESの結果

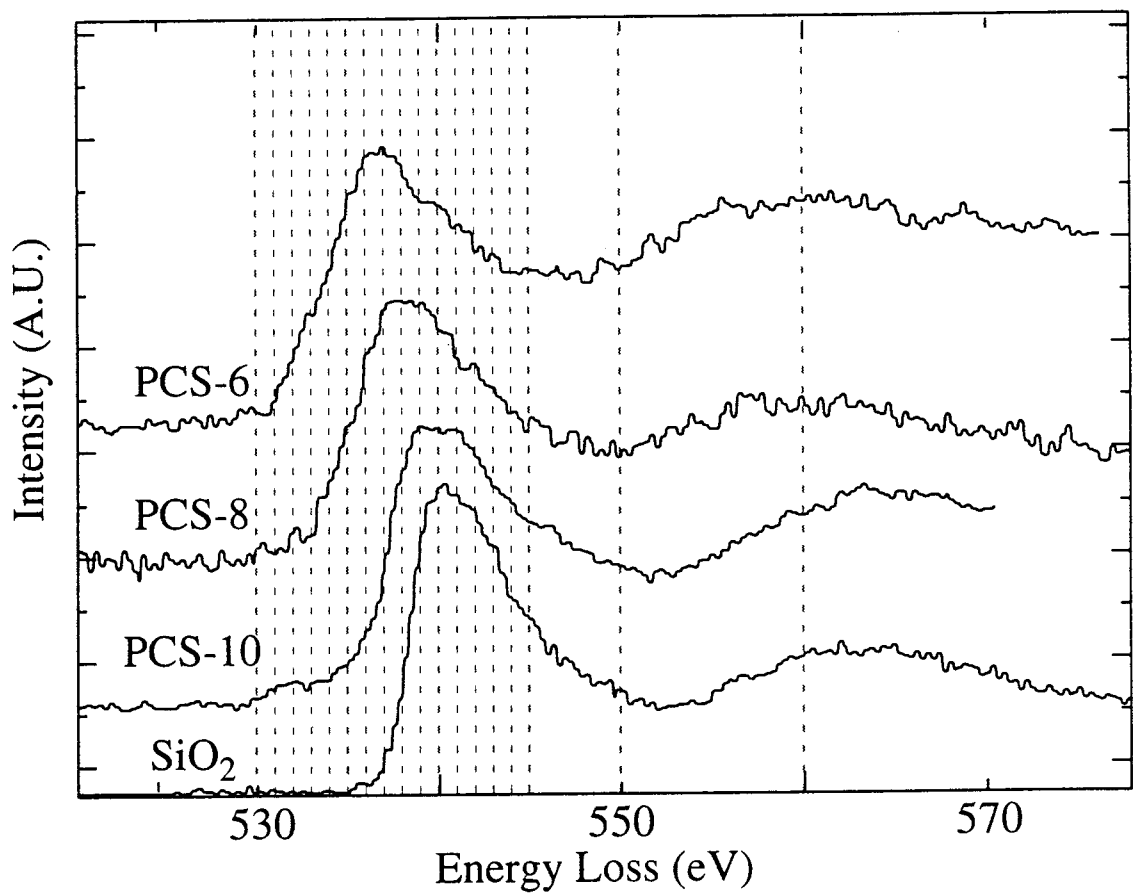


図23 PCS試料から得られ酸素-K殻ELNESの結果