

シリカ系ガラス中の分相構造観察

1. 東京大学 生産技術研究所
2. 東北大学 多元物質科学研究所
3. AGC株式会社 商品開発研究所

中澤克昭¹, 宮田智衆², 安間伸一³, 溝口照康¹

Observation of phase-separated structure in silicate glass

K. Nakazawa¹, T. Miyata², S. Amma³, T. Mizoguchi¹

1. Institute of Industrial Science, The University of Tokyo
2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University
3. AGC Inc. New Product R&D Center

1. はじめに

多孔質ガラス, 結晶化ガラスなどの高機能ガラスを作製するために相分離現象が利用されている。ガラス中の相分離現象はこれまで主に回折法により調べられ, 試料全体の平均的な振る舞いが明らかにされてきた¹⁾。しかしながら, 回折法では相分離によって生じる組成の不均一分布を実空間で理解することが難しく, 局所的な濃度揺らぎを検出できないという問題があった。ガラス中の相分離組織やその形成過程での局所的な濃度揺らぎを高い空間分解能で検出できれば, 相分離現象の局所的な振る舞いが明らかになり, さらに相分離現象を活用したより高機能なガラスの開発につながると期待される。

そこで, 我々は相分離による局所的な組成の不均一分布を調べるために, 高い空間分解能を有する走査透過型電子顕微鏡 (STEM: scanning transmission electron microscope) を用いて観察を行った。STEM では試料に電子線を照射し, 透過した電子を検出して結像・分光を行うが, 結像に用いる電子の散乱角を変えることで異なった情報を得ることができる。たとえば, 散乱角の小さな電子をもちいて結像する明視野 (BF: bright field) 法は高分解能 TEM 像と等価な像を与える。また, BF 検出器の中心部を除いて検出する環状明視野 (ABF: annular bright field) 法では酸素や水素といった軽元素を可視化することができる。さらに, 高角側に散乱した熱散漫散乱電子を用いて結像する環状暗視野 (HAADF: high-angle annular dark field) 法では, 原子番号の約二乗に比例した像強度で結像するため, 重元素の可視化に向いており, 元素情報を得ることが可能となっている²⁾。さらに, 同装置では透過電子線をエネルギー損失量で分光する電子エネルギー損失分光法 (EELS:

〒153-8505
東京都目黒区駒場 4-6-1 東京大学生産技術研究所
E-mail: zawa@iis.u-tokyo.ac.jp, teru@iis.u-tokyo.ac.jp

electron energy-loss spectroscopy) を行うことで、膜厚測定や元素分析を行うことも可能である。HAADF 法は EELS よりも高速かつ低ダメージ量での観察が可能という利点を有している。従来 HAADF 法は結晶観察に多く用いられてきたが、最近ではガラスや液体の原子分解能計測にも利用されており、その利用範囲が急速に拡大している^{4,5,6,7,8)}。

今回は、HAADF 法により相分離組織を有するシリケートガラス中の数 nm レベルの組成分布を可視化し、さらに相分離機構とその進行度合(過程)を特定することに成功したため、これらの結果について報告する⁸⁾。

2. 試料作製および電子顕微鏡観察条件

本研究に用いるガラスの組成には、22.0 CaO-6.1 Al₂O₃-71.9 SiO₂ (mol%) を選択した。この試料は相図の非相溶性領域の端に位置し、母相の Ca-rich 領域と少数相の Si-rich 領域に分離することが知られている³⁾。ガラス試料は、従来の熔融急冷法によって作製した。はじめに、ガラス原料を Pt-Rh りつぽ内 1650 °C で溶解した後、水中で急冷することでガラスを得た。このガラスの一部を再度 Pt-Rh りつぽ中で熔融し、カーボン板上に流し出した後、大気中 900 °C で 900 分間アニールした。以降、再熔融する前の急冷した試料を「急冷試料」、900 °C で 900 分間アニールした試料を「900 分試料」と称する。TEM で観察するためには電子線が透過できるくらいに試料を薄く加工する必要がある。本研究ではイオン照射や温度上昇の影響を考え、粉碎法により TEM 試料を作製した。

STEM 観察には JEM-ARM200F (JEOL Ltd.) を使用した。電子線の収束角は 18.5 mrad, HAADF 像の検出角は 68~280 mrad に設定した。

3. 相分離構造の観察結果

900 分試料の BF 像と HAADF 像を図 1 に示す。BF 像では像内全域でコントラスト差が小

さく、試料端の位置を特定することすら難しい。一方で、HAADF 像では試料端が容易に可視化されている。また、HAADF 像では試料内部でコントラストが均一ではなく、直径 20~60 nm の島状の暗領域がはっきりと観察されている。明領域と暗領域の像強度を比較したところ、その比は 1.15~1.25 であった。さらに、明領域と暗領域の面積比は約 2.78 (明/暗) と測定された。

HAADF 像の強度は主に原子番号の約二乗に比例することが知られている。一方で、実際には試料の密度や厚さも HAADF 像の強度に影響を及ぼす。すなわち、1) 原子密度、2) 厚さ、3) 組成の違いの 3 つを HAADF 像中における明・暗領域間の強度の差の起源として考えることができる。その起源を調べるために

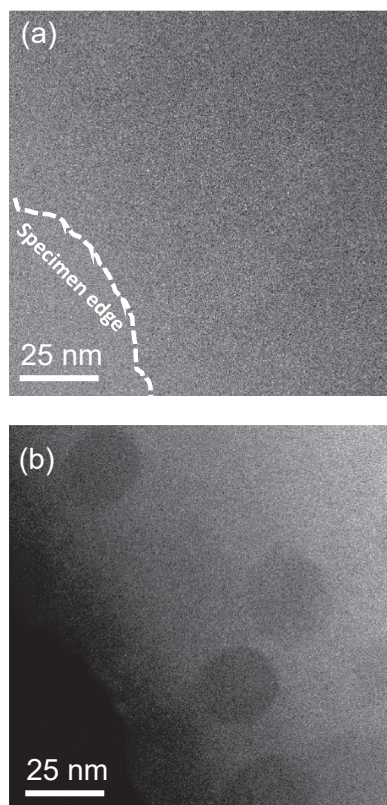


図 1 900 分試料の (a) BF 像、および (b) HAADF 像。図 (a) 中の白い点線は試料端を示しており、左下が真空領域、右上がガラス試料となっている。

HAADF 像強度をシミュレートした。HAADF 像シミュレーションにはマルチスライス法(Dr. Probe パッケージ)を使用し, 電子線焦点面はガラス構造の上表面とした⁹⁾。

その結果を図2 (a-c) に示す。まず, 今回実験で観察された HAADF 像強度比が原子密度のみによって生じている場合 (図2 (a)), 明領域には 3.94 GPa もの局所的な圧力がかかることになり, 均一な材料系にこのような局所的かつ急峻な応力集中が起きることは考えにくい。次に, 厚さのみによって像強度比が生じている

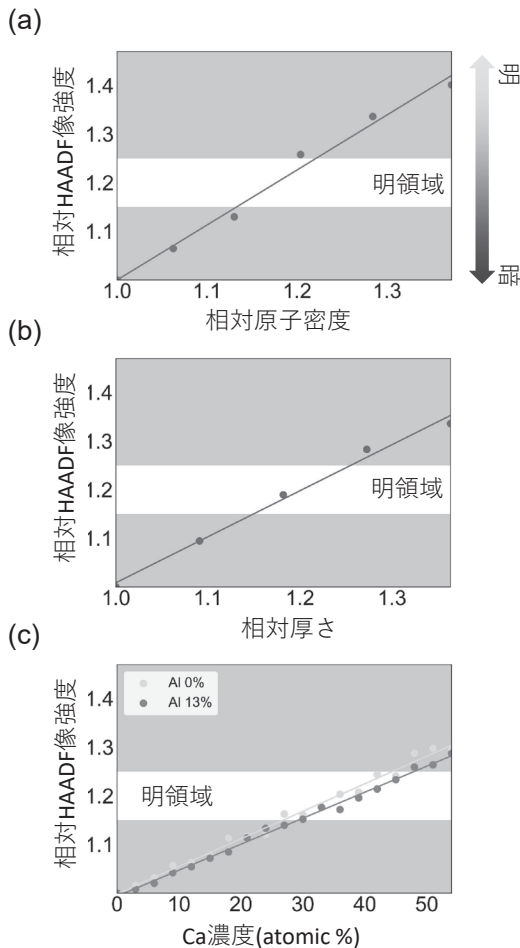


図2 HAADF 像強度と (a) 原子密度, (b) 厚さ, (c) Ca 濃度の関係を示したグラフ。基準となる原子密度, 厚さの時の HAADF 像強度を 1 とし, 相対強度でプロットした。濃度の場合では Ca が 0 % の時の HAADF 像強度を 1 とした。

場合 (図2 (b)), 明領域は暗領域に比べて 20 % ほど厚くなっている必要がある。しかし図3 (b) (c) に示すように, EELS によって測定された厚さの差は約 8.9 % であり, HAADF 像強度差が厚さによるものとは考えにくい。最後に, 組成差のみによって像強度差が生じている場合では (図2 (c)), 約 33 % の Si 原子を Ca 原子で置換する必要がある。HAADF 像強度に対する Al の影響についても検討を行ったが, Al の原子番号は Si と近い (Z_{Si} = 14, Z_{Al} = 13), ほとんど無視できることが分かった (図2 (c))。

以上の HAADF 像強度の解析結果を確認するために, EELS を用いて明領域と暗領域の組成を計測した。図3 (d) には, 図3 (a) に示す HAADF 像中の明領域および暗領域から得られた EELS スペクトルを示す。Ca および Si の信号は, それぞれ約 35 eV (Ca-M_{2,3} 端) と 110 eV (Si-L_{2,3} 端) に現れている。Ca と Si の両方が HAADF 像明領域で検出されたのに対して, 暗領域では Ca が検出されなかった。EELS から作成した Ca と Si の濃度分布を図3 (e), (f) に示すが, これらと図3 (a) を比較することで, HAADF 明領域が Ca-rich 相に, 暗領域が Si-rich 相に対応していることが明確にわかる。これは, Ca の原子番号が Si および Al の原子番号よりも大きいことによる結果であり, Si-rich 相が生じる組成分離は先行研究の相図とも一致している。Si-rich 相と Ca-rich 相の面積比が約 2.78 であること, および Si-rich 相が Ca を含んでいないこと (図3 (d)), さらに, 質量保存則を考慮することで, Ca-rich 相の平均組成は 30.4 CaO-8.36 Al₂O₃-61.2 SiO₂ (mol%) と算出される。この結果は HAADF 像シミュレーション (約 33 %) から推定した Ca 濃度とよく一致しているため, HAADF 像強度の差は主に組成差により形成されたと結論付けることができる。このことは, 像シミュレーションを組み合わせることでガラス内部の濃度分布を HAADF 像強度から定量できることを示している⁸⁾。

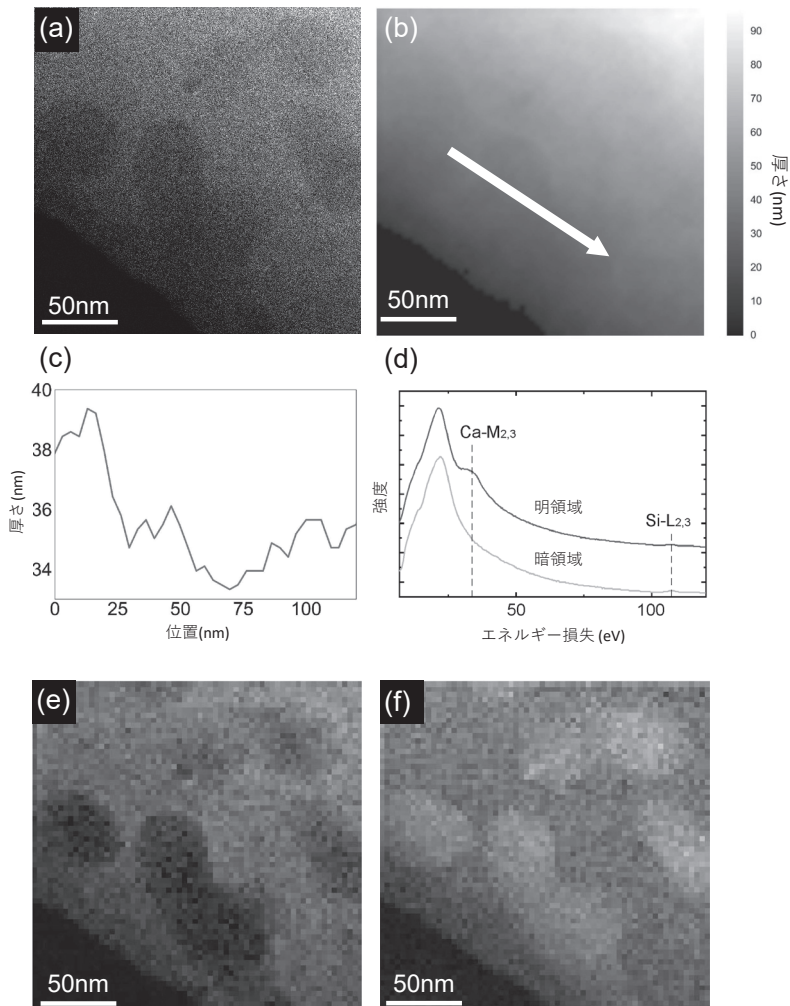


図3 (a)ガラス試料のHAADF像。(b)(a)の領域の厚さマッピング像。EELSと電子線の平均自由行程を用いて算出。(c)(b)の矢印に沿った厚さプロファイル。(d)HAADF像の明領域、暗領域から取得したEELSスペクトル。EELSの元素ピーク強度から作成した(e)Ca濃度分布および(f)Si濃度分布。

4. HAADF 像強度による相分離機構と相分離過程の決定

最後に、HAADF 像強度を用いて相分離機構と相分離過程の特定を試みた。相分離の機構にはスピノーダル型とバイノーダル型の二種類の機構が存在し、どちらの機構も3つの相分離過程に分けることが出来る。相分離が始まる初期、分離が進む中期、組成が二値化する終期過程である。そして、それぞれの機構と過程で特徴的

な元素濃度分布を有することが知られている。前節での解析から、HAADF 像の強度分布はCaの濃度分布と直接対応するため、HAADF 像から相分離機構と過程を決定することが可能である。

図4 (a) に急冷試料のHAADF 像を示す。900分試料(図4 (b))と同様に、急冷試料においても暗領域が観察され、明領域との像強度比は1.16(明/暗)であった。900分試料と同様の議論により、急冷試料のHAADF 像強度差

も組成差に由来していると考えられる。また、急冷試料の相分離は、試料作製において冷却した際に生じたと考えられる。急冷試料と900分試料のHAADF像強度のラインプロファイルを図4(c)に示す。ここから、急冷試料は正弦波状である一方で、900分試料では半球+平面の形状をとっていることが分かる。ここで図4(c)に、シミュレーションにより作成したスピノーダル・バイノーダル各機構の初期・終期過程における濃度分布のHAADF像強度プロファイルを示している。これらの相分離機構においては、初期過程と中期過程は同様の濃度分布形状を示し、また終期過程ではどちらの機構においても同じ状態（明確な相境界面を有する二値化濃度分布）に収束する。終期過程のシミュレーションでは、組成が二値化されており、Si-rich相の形状が島状（球状）であると仮定した。シミュレーションの結果、スピノーダル分解の初期および終期過程ではそれぞれ正弦波および半球+平面状のコントラストを示しており、これらは急冷試料と900分試料のラインプロファイルとよく一致している。ここから、急冷試料はスピノーダル型相分離の初期過程にあり、900分試料はスピノーダル相分離の終期過程にあること、すなわち本試料はスピノーダル型の相分離を起こしており、900℃、900分間の熱処理によって終期過程に達していることが明らかになった³⁾。

5. まとめ

本研究では、HAADF-STEM, STEM-EELS およびHAADF像シミュレーションを併用することで、22.0 CaO-6.1 Al₂O₃-71.9 SiO₂ (mol%) シリケートガラスのナノレベルの相分離構造を調べた。HAADF像シミュレーションにより、HAADF実験像中に観察された像強度の差は主にCa濃度差に起因していることが明らかとなった。さらに、HAADF像の強度分布のラインプロファイルをスピノーダル・バイノーダル型相分離の各分離過程における像強度シミュレ

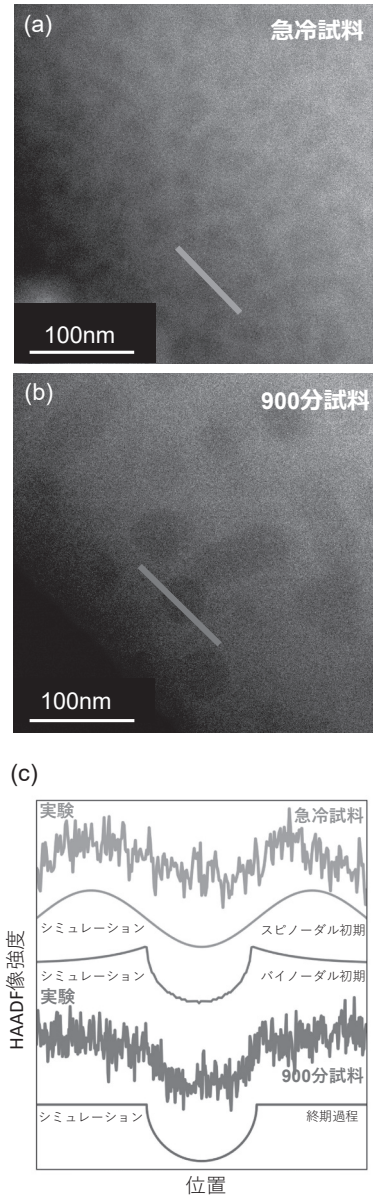


図4 (a)急冷試料のHAADF像。(b)900分試料のHAADF像。(c)図中の線に沿った強度プロファイルおよびシミュレーションにより作成した相分離構造の強度プロファイル。

ーションと比較することで、急冷試料および900分試料がそれぞれスピノーダル相分離の初期（もしくは中期）および終期過程にあること、すなわち本試料がスピノーダル機構の相分離を起こすことを特定した。以上の結果から、本手

法を用いることでガラス材料の相分離構造を定量的に調べることが可能であり、相分離構造の成長機構の解析においても非常に有用であることが明らかとなった。

現在、筆者らは同ガラスの高温下における相分離構造形成過程を HAADF-STEM を用いてその場観察しており、その時間的・空間的不均一性を明らかにしつつある。その結果についても近々報告予定である。

6. 謝辞

本研究は科学研究費補助金および JST-PRESTO のサポートにより行われた。また、STEM 観察は文部科学省「ナノテクプラットフォーム」事業の一環として国立研究開発法人物質・材料研究機構において実施された。ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) J. W. H. Cahn and E. John, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 258.
- 2) S. Pennycook and D. Jesson, *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 938.
- 3) T. Ohgaki, *et. al.*, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) J163.
- 4) M. Varela, *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 95502.
- 5) O. L. Krivanek, *et. al.*, *Nature* 464 (2010) 571.
- 6) T. Mizoguchi, *et. al.*, *ACS Nano* 7 (2013) 5058.
- 7) T. Miyata, *et. al.*, *Science Advances* 3 (2017) e1701546.
- 8) K. Nakazawa, *et. al.*, *Scripta Materialia* 154 (2018) 197.
- 9) J. Barthel, *Ultramicroscopy* 193 (2018) 1.