

報告番号 ^{*} 甲 第 2197 号

主論文の要旨

題名 In-Situ High Resolution Electron
Microscopy Observation of the
Interphase Interfaces

(異相界面の高分解能電子顕微鏡法によるその場観察)

氏名 佐々木 勝寛

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

佐々木 勝 寛

工業材料の物性の多くは、固-液界面、固-固体界面などの異相界面により決定される。透過電子顕微鏡法は界面の観察に幅広く用いられてきた。特に最近の高分解能電子顕微鏡法の発展により、界面を原子レベルで観察することが可能となり、多くの材料内での界面の原子的構造の決定に用いられている。しかし、これまでの界面の高分解能観察には、次の二点で不十分であり、界面に関するより有用な情報を得るには、これらの問題点を解決した新しい観察法が必要となる。

1) 高分解能電子顕微鏡像は、基本的には二次元的情報しか含んでいない。界面の三次元的情報を得るには、少なくとも二方位よりの高分解能像を得る必要がある。

2) 材料の特性を制御するには、相変態や塑性変形などにもなう界面の運動の機構を理解することが必要である。また、固-液界面を観察するには、一般には、試料を加熱してその場観察する必要がある。しかし、これまで運動している界面や固-液界面を、原子レベルでその場観察する試みはなされてこなかった。

これら二つの観察法を実現させるためには、多くの技術的問題がある。本研究の目的は、これらの技術的問題を解決することにより新しい観察法を開発し、この方法を界面における材料科学的な実際問題に適用することである。

本論文は5章からなり、第1章は諸論として上述の内容についての記述である。以下、各章ごとにその要旨をまとめる。

第2章においては、気-固相反応法により作成した α - Si_3N_4 ウイスカーの内部の面欠陥を同定した。

すなわち、まず従来の透過電子顕微鏡法を用い、ウイスカーの形状、成長方位、内部欠陥の関連を調べたうえで、このウイスカーの内部に含まれる面欠陥の変位ベクトルを決定した。

従来、面欠陥などの変位ベクトルは、回折コントラスト実験を用いて決定されてきた。しかし、 α - Si_3N_4 ウイスカーのような、格子定数が大きく結晶構造が複雑な材料にこの方法を適用することは非常に困難である。その理由は二つある。一つは、格子定数が大きいため、回折パターン中での回折スポット間の間隔が非常に小さく、回折パターン中から一つの回折スポットを選び出すことができるような小さな直径を有する対物絞りを作ることが技術的に困難であるという点であ

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

佐々木 勝寛

り、もう一つは、回折コントラスト実験を行うための、二ビーム条件を作り出すことが非常に困難であるという点である。そこで、高分解能電子顕微鏡法を用い、 α - Si_3N_4 ウィスカー中の同一の(0001)面欠陥を複数の方位より観察することにより、その変位ベクトルを直接決定することを試みた。まず、面欠陥をedge-onコントラストを示すように保ち、(1 $\bar{1}$ 00), (2 $\bar{1}\bar{1}$ 0)と(10 $\bar{1}$ 0)方位より観察した。得られた高分解能像において、欠陥面を横切った格子縞のずれを解析することにより変位ベクトルを $\vec{R}=0.7a\langle 10\bar{1}0 \rangle$ と決定した。次にこの結果をもとに、 α - Si_3N_4 の結晶構造モデルより(0001)面欠陥の原子構造を決定し、変位ベクトルを推定した結果は $\vec{R}=3a/5\langle 10\bar{1}0 \rangle$ となり、観察結果 $0.7a\langle 10\bar{1}0 \rangle$ と非常によい一致を示した。これより、 α - Si_3N_4 ウィスカー中の(0001)面欠陥の変位ベクトルは、 $\vec{R}=3a/5\langle 10\bar{1}0 \rangle$ であると結論した。

第3章では、高温超電導セラミックス $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 中の、加熱および冷却過程における正方晶/斜方晶の相変態挙動のその場観察を行った。この際、セラミックス材料の熱伝導度が低いことを利用し、電子ビームにより試料を局所的に加熱することにより、相変態過程における正方晶/斜方晶相界面の構造を格子像レベルでその場観察することに成功した。加熱および冷却における、斜方晶相から正方晶相へ、あるいは、正方晶相から斜方相晶への相変態にともなって、双晶界面が消失・再生する過程を観察した。両相の界面において、不連続的な界面や転位などの欠陥が観察されなかったことより、正方晶相と斜方晶相は完全に整合な相界面を形成していることを示した。

この斜方晶/正方晶相界面を高分解能観察し、格子定数比 a/b の変化を、界面の両側における(100)面と(010)面の格子縞間の角度 θ の変化より求めた。斜方晶相と正方晶相の界面を横切る部分で、 a/b 値は急激な変化を示さず、約50nmの幅をもって両相間の遷移領域を横切り、正方晶領域の0.995から斜方晶領域の0.985へ緩やかに減少していた。この $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の正方晶/斜方晶間の相界面の高分解能電子顕微鏡観察結果は、MalisとGleiterにより BaTiO_3 中の立方晶相と正方晶相間の相界面について提唱されたモデルとよい一致を示した。

第4章においては、Alマトリックス中に分散されたIn粒子における固-液界面の運動を格子像レベルでその場観察することを試みた。これまで固-液界面を格

主 論 文 の 要 旨

報告番号	※ 甲 第	号	氏 名	
				佐々木 勝寛
<p>子像レベルでその場観察しようとする試みは、加熱過程や融解にともなって起きる試料形状の大きな変化のため成功しなかった。本実験では、試料ホルダーに内蔵されているヒーターによる加熱と、電子ビームによる試料の局所的加熱を組み合わせることにより、融解の起きる部分を極めて狭い領域に限定し、さらには、低融点金属であるInをAlマトリックス中に微粒子として分散することにより、融解における形状変化を最小限に抑えることにより、融解の全過程を格子像レベルで観察することに世界で初めて成功した。また、融解過程で形成される相界面の界面エネルギーを、界面の接触角を直接測定することにより決定した。</p> <p>微粒子の形状は、{111}面上と{100}面上にあるAl/In界面に囲まれた十四面体であり、その融解過程は以下の五段階に分割された。</p> <p>すなわち、1段階において融解は{100}面よりはじまり、第2段階において融解部分は{100}面に接した<100>辺に沿って拡張した。第3段階において、融解したInは半球状の界面を形成し、固相In内へ拡大していった。第4段階において{100}固-液界面を持った馬蹄形をした固相が溶け残り、第5段階において、この残った固相In部分が{100}固-液界面の移動にともなって融解した。</p> <p>相界面エネルギー間の関係を、融解過程において測定された相界面間の接触角から次のように決定した。</p> $\begin{aligned} \gamma_{\text{In(s)}-\text{In(l)}} &= 0.115 \gamma_{111} \\ \gamma_{\text{Al(s)}-\text{In(l)}} &= 1.10 \gamma_{111} \\ \gamma_{\text{Al(111)}-\text{In(l)}} &= 1.06 \gamma_{111} \end{aligned}$ <p>ここで、γ_{111}は、固体のAlとIn間の{111}面上の界面の、$\gamma_{\text{In(s)}-\text{In(l)}}$は、Inの固-液界面の界面エネルギーを示す。また、AlとIn間の{111}面上の界面は、Inが融解後も保持されることから、固体Alと液体In間の界面エネルギーを、Alの{111}面上の界面の界面エネルギー$\gamma_{\text{Al(111)}-\text{In(l)}}$と、それ以外の面上にある界面の界面エネルギー$\gamma_{\text{Al(s)}-\text{In(l)}}$に分類した。また、第1、第2、第4および第5段階における自由エネルギー変化を、それぞれ以下のように決定した。</p> $\begin{aligned} \Delta G_{\text{stage1}} &= -0.019L_1^3 \Delta G_m \\ \Delta G_{\text{stage2}} &= -0.019L_1^3 \Delta G_m \end{aligned}$				

主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名	佐々木 勝寛
$\Delta G_{stage4} = 0.19L_1^3 \Delta G_m$ $\Delta G_{stage5} = 0.29L_1^3 \Delta G_m$				
<p>ここで、ΔG_mはInの融解にともなう自由エネルギー変化、また、L_1はIn微粒子とAlマトリックス間の、向かい合う二つの{100}界面の間隔である。これらの結果より、第一段階は融解過程における擬核生成段階に対応しており、ひとたびこの段階のエネルギー障壁が乗り越えられると、融解の進行はInの固-液界面の運動により支配されることが分かった。</p> <p>また、高分解能電子顕微鏡像より、固相から液相への遷移領域の厚さを測定した。(100)面と(110)面上の固-液界面の厚さはそれぞれ1.2nmと4.3nmであった。これらの実験結果は、Temkinによって導入された固-液界面の多準位モデルとよい一致を示した。</p> <p>第5章は、以上の総括である。</p> <p>上記のように、本研究において異相界面の新しい高分解能観察法を開発することにより、異相界面の研究に新境地を開くと同時に、この方法を2、3の典型的な材料科学の問題に応用し、従来得られなかった新しい知見を得ることが出来た。</p>				