

9 辰砂系釉薬の TEM カソードルミネッセンス観察

田辺栄司

TEM-Cathodoluminescence of flambe glaze by Vulcan

TANABE Eishi

Deep blue colored flambe glaze sintered in oxygen atmosphere and transparent colored flambe glaze sintered in nitrogen atmosphere were observed by TEM-Cathodoluminescence (CL), STEM-EDS element maps and EELS spectra. No localization of spectra and no bright line were observed in amorphous phase. Small crystals contained Cu and Ba were observed in a very few areas.

キーワード：辰砂釉，釉薬，カソードルミネッセンス，TEM，EELS

1 緒 言

辰砂系釉薬（以下、辰砂釉と略す）は酸化雰囲気での焼成で青色，還元雰囲気では赤色を示す。この色彩変化の原因として，透過電子顕微鏡（TEM）¹⁾や放射光を利用した X 線吸収微細構造（XAFS）²⁾の解析の結果から，

（1）銅の微粒子の酸化物⇄金属の変化³⁾，（2）銅微粒子の分散状態の変化⁴⁾，（3）銅酸化物の 2 価⇄1 価の酸化状態変化の三説が提案されている。一方で，辰砂釉は微細結晶を含むアモルファスを主体とした複数相で構成されているにも関わらず，各相の微細構造や価数の色彩や発光に対する寄与は，直接解析されていない。

本研究では TEM の付属装置で，電子線によって励起された紫外から可視光領域の光を集光し，そのスペクトルを測定するカソードルミネッセンス（以下 CL と略す）を使用し，発光スペクトルと微細構造の同時観察を試みた。また，CL とその他の手法で測定した微細構造の特徴を報告する。

2 実験方法

2.1 試料

試料は株式会社リガク熱分析装置 TG8120 を使用し，アルミナパンに新日本造形株式会社辰砂釉の粉末約 50mg を入れて，設定温度 1250℃・O₂ フロー200ml/分・1 時間の酸化雰囲気中で焼成した試料①と同・N₂ フロー200ml/分・4 時間の中性雰囲気中で焼成した試料②を作製した。試料①は深青緑色，試料②は透明であった。使用した辰砂は SEM-EDAX 分析の結果から Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Cu, Sn, Ba を含有し，粉末 X 線回折の結果から，結晶相の主な構成鉱物は炭酸バリウム (BaCO₃)，正長石 (KAlSi₃O₈)，α 石英 (SiO₂) であった。

TEM 用試料は，特級エタノールとともにメノウ乳鉢で

粉碎し，分散液を旧日本電子ハイテック製支持膜無 Mo マイクログリッドに滴下，乾燥させて作製した。

安全上の問題で，CO による還元ができなかったため，N₂+5%H₂ 混合ガスを還元剤として，焼成温度・時間・N₂ から混合ガスへの切替温度を変えた 5 種類の条件で還元を試みた。しかしながら，ほぼ全体が透明で赤色領域は 0.1mm 以下に限られ，その領域だけを採取し，TEM 用試料を作製することはできなかった。

2.2 観察方法

CL には米国 Gatan 製 Vulcan（集光立体角 7.2sr）を搭載した名古屋大学武藤研究室の電子分光走査透過電子顕微鏡日本電子株式会社 JEM-2100M（加速電圧 200kV）を使用し，TEM 像の観察，STEM-EDS 元素マップ及び EELS 測定にはひろしま産学共同研究拠点のショットキー型静電界放射透過電子顕微鏡 JEM-3000F（加速電圧 297kV）を使用した。CL には Gatan 製 Vulcan 専用ホルダーを，それ以外の観察には銅の正確な EDS 測定のため，日本電子株式会社一軸傾斜チップホルダーに Be チップを取り付けて使用した。

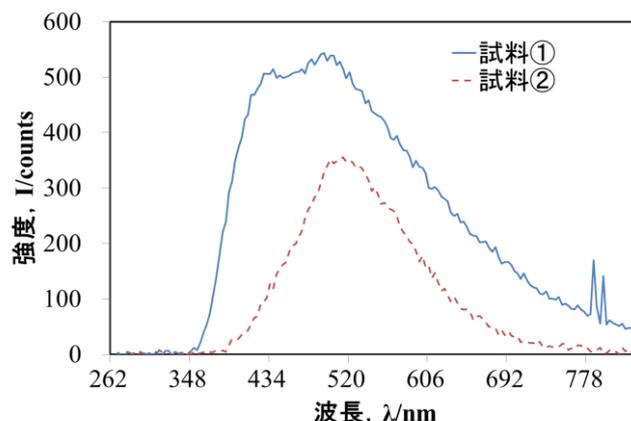


図1 カソードルミネッセンス (CL) のスペクトル

3 結果及び考察

3.1 カソードルミネッセンス (CL) 測定

図1に試料の大半を占めるアモルファス相の典型的な CL スペクトルを示した。試料①は波長 434nm と 492nm, 試料②は 513nm になだらかなピークトップを持ち、輝線や吸収は検出されなかった。なお、試料①の近赤外領域 800nm の2つのピークはノイズと推定される。

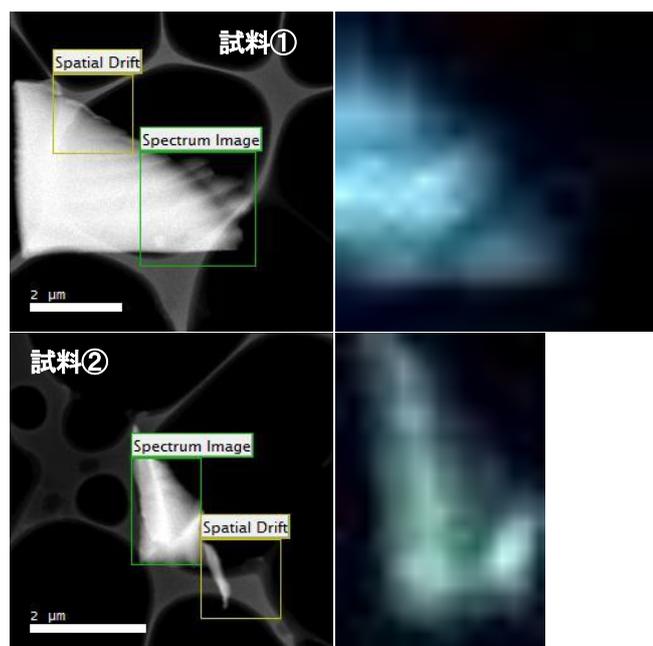


図2 アモルファス領域の暗視野 STEM 像と CL カラー像

図2の右に各 Pixel でのスペクトルを可視光の色彩と強度に変換した CL カラー像 (CL Ture Color Image) を示した。左は暗視野 STEM 像で Spectrum Image が右の撮影範囲を, Spatial Drift が空間ドリフト追跡の参照領域を示している。試料①より②の方がより長波長の緑色が強く、図1の結果に一致していた。また、発光の強度分布は暗視野 STEM 像の強度分布, すなわち、試料厚さに比例しており、いずれの試料も特定領域での顕著な発光は確認できなかった。なお、十分な CL の光量は得られたものの、撮影後の試料は電子線による激しい損傷を受けており、図1及び図2のスペクトル及びカラー像が損傷の影響を受けた可能性がある。

3.2 TEM 像観察及び STEM-EDS 元素マップ

釉薬の大半の領域は回折像にスポットやリングが見出せない、均一なコントラストのアモルファスであったが、極めて稀に結晶性の微粒子を含む領域が存在した。図3の左に試料①及び②の微粒子を含む領域の低倍 TEM 像, 右に高分解能電子顕微鏡像 (HREM) 及びその領域の FFT

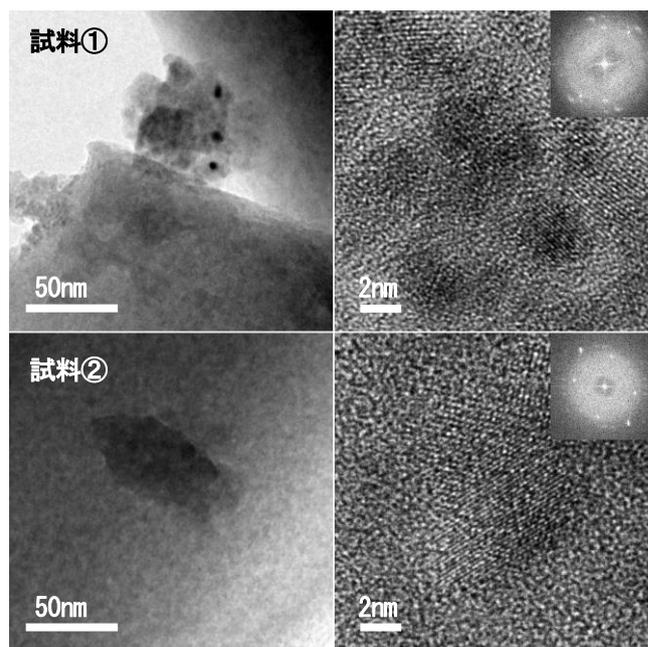


図3 微結晶を含むアモルファスの低倍 TEM 像と高分解能電子顕微鏡像 (HREM)

像を示した。試料が厚かったため、HREM 像には 90° ポストカラム型エネルギーフィルター (GIF) で色収差と非弾性散乱電子を取り除いたゼロロス像を使用した。

試料①の低倍では明瞭な結晶性コントラストを示す数 nm の微結晶が確認され、HREM 像では各微結晶に明瞭な格子縞が見られた。試料②の低倍ではアモルファス中に周囲とはコントラストが異なる約 100nm の領域が存在し、HREM 像では格子縞が見られた。

図4に図3の HREM 像と同一領域で測定した EELS スペクトルを示した。0.2eV/pixel で約 200eV のエネルギー領域毎に分割測定し、ゼロロスピーク及び 65, 265, 465, 665, 865eV の強度を基準にした相対強度を表示している。

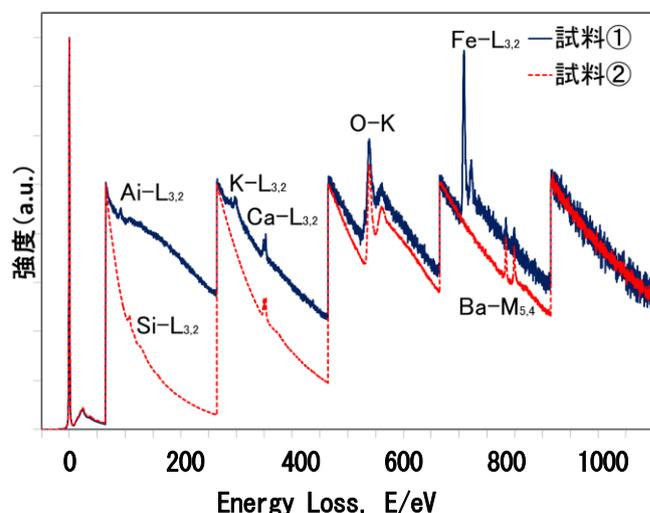


図4 図3の HREM 像の領域の EELS スペクトル

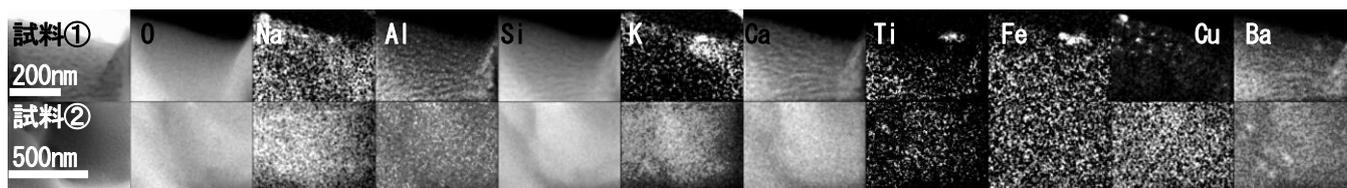


図5 微結晶を含むアモルファスの明視野STEM像とSTEM-EDS元素マップ

Ca-L_{3,2}, O-K, Ba-M_{5,4} 吸収端が両試料から検出され、さらに試料①からはAl-L_{3,2}, K-L_{3,2}, Fe-L_{3,2} 吸収端が、試料②からはSi-L_{3,2} 吸収端が検出されたが、931eV及び951eV付近のCu-L_{3,2} 吸収端はいずれからも検出されなかった。EELSは試料を透過した電子線の分光スペクトルであるため、EDSのような蛍光X線等の2次励起効果による周辺元素の影響は排除されており、吸収端が検出された元素は確実に存在していると言える。一方、Plasmonの裾野に位置するAl-L, Si-L 吸収端やエネルギー値の大きな吸収端の検出感度は低い。

図5にアモルファス中に微結晶が見られた領域でのSTEM-EDS元素マップを示した。電子線によって試料が損傷を受けたため、図3と図4とは異なる箇所を撮影した。像の明るさは、各pixelでの特性X線をNoran System Sixのスペクトラマップ機能を使用し、近接ピークの分離及びバックグラウンドを除去したネット強度に比例している。特性X線に十分な強度がある場合ROIのマップに比べて、コントラスト及び信頼性は向上するが、強度が低い場合、当該特性X線が検出されない領域に不規則な粒状ノイズが生じる。図5の場合、試料①のNa, K, Ti, Fe, 試料②のTi, Fe, Cuのマップに見られる数Pixelの粒状の分布はこのノイズであると推定される。

これらの結果、試料①ではNa, K, Ti, Fe, Cu, Baが、試料②ではBaの微粒子が局在していたと考えられる。

色彩の原因とされるCuを含む微結晶が見いだされたが、EELSのCu-L_{3,2} 吸収端が検出されなかったため、酸化物か金属かは確認できなかった。また、図4と図5において試料①と②でアモルファス中の微粒子の組成は異なるが、同一試料においても図4と図5で微粒子の組成が異なることから、これらの違い原因は焼成雰囲気の違いよりも、試料の不均一性による寄与が大きいものと考えられる。

4 まとめ

(1) 釉薬の大半を占めるアモルファスのCLスペクトルに有意な分布及び輝線スペクトルは見出せなかった。

(2) アモルファス中にNa, K, Ti, Fe, Cu又はBaを含む微結晶が分布した領域が存在したが、極めて稀であった。

CL測定後に微結晶の存在が確認されたため、本研究では微結晶のCLスペクトルを測定することができなかった。微結晶の組成が粒子毎に大きく異なることから、アモルファスの組成や化学状態を測定し、その分布を検証する必要がある。STEM-EDS及びEELS測定等で、アモルファスの組成分布や状態分布を解析し、CL測定の対象を選定した上で、再度測定する必要があると考えられる。

謝 辞

本研究における電子分光走査透過電子顕微鏡JEM-2100MでのCL測定は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム、名古屋大学微細構造解析プラットフォーム事業の支援を受け、名古屋大学超高压電子顕微鏡施設長の武藤俊介教授に測定及び解析のご指導していただいた。ここに深く感謝します。

文 献

- 1) 上原他：第43回粘土科学討論会発表論文抄録(1999), 岡山
- 2) 白石他：日本セラミックス協会2012年年会講演予稿集(2012), 京都
- 3) P. Sciau: Nanoparticles in Ancient Materials - The Metallic Lustre Decorations of Medieval Ceramics, The Delivery of Nanoparticles, InTech (2012)
- 4) P.A. Cuvelier et al.: Appl. Phys. A, 106(2012)4, 915