

原子分解能電子顕微鏡法を用いた セラミックス粒界溶質偏析機構の解明

馮 斌*

1. はじめに

粒界はセラミックスや金属多結晶材料に普遍的に存在し、実用デバイスの機械特性、電気特性やイオン輸送特性など、様々な物性と密接に関係している⁽¹⁾。また粒界付近では不純物や添加元素が濃化する傾向にあり(粒界偏析)、材料の巨視的な特性を劇的に変える事も報告されている⁽²⁾⁽³⁾。このような粒界局所に偏析する添加元素の性質と機能発現メカニズムを詳細に理解・制御する事は、今後の高機能材料開発を行う上で重要となる。

近年、原子分解能を有する走査透過型電子顕微鏡(Scanning transmission electron microscope, STEM)技術のブレイクスルーにより、原子スケールにて添加元素の偏析サイト及びその粒界偏析構造の可視化が可能となった。さらに第一原理計算などの理論手法を組み合わせることで、粒界偏析現象に対する理解がより深まり、粒界偏析による機能発現メカニズムの解明にも成功しつつある⁽³⁾。しかしこれまでの研究は主に不純物偏析を対象として議論されてきた。この場合、添加元素は結晶粒内に固溶せず、粒界のみに偏析している。そのため、粒内と粒界において添加元素の濃度差が大きく、粒界では明確な添加元素の像コントラストやスペクトルが得られる⁽¹⁾。一方、添加元素が結晶粒内にも固溶する溶質偏析に関しては、その現象自体は確認されているものの⁽⁴⁾、粒内と粒界における溶質元素の濃度差が極めて小さいため、粒界局所濃度分布を原子分解能にて可視化する事が困難であった。また、添加元素は粒内のアニオンとも結合していることから、アニオンの分布情報も溶質偏析現象を理解する上では重要な要素となる。通常、アニオンサイトは軽元素で構成されているため、その定量検出も技術的に困難であった。以上のことから、粒界溶質偏析に関する実験的知見は十分に得られて

おらず、溶質偏析メカニズムは未だに不明であった。

筆者らは、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)粒界に着目し、近年進展が目覚ましい超高感度エネルギー分散型X線分光法(EDS)を用いて、粒界における組成解析を行ってきた。本稿では、粒界の元素分布について、ナノスケールから原子スケールまでの直接観察結果を紹介し、粒界溶質偏析のメカニズムについて議論する。

2. 実験方法

本研究では、まずバイクリスタル法を用いて、系統的に五つのYSZモデル粒界を作製した。 $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 5$ (310)、 $\Sigma 5$ (210)、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 13$ 粒界を研究対象とした(ここで Σ 値は粒界の整合性を示す指標である)。具体的には、特定方位に切り出したYSZ単結晶2枚を1600°C、15時間、大気中にて熱拡散接合することにより、粒界を含むバイクリスタルを作製した。この手法を用いると、単結晶の方位を制御する事で、粒界の性格を様々な制御する事が可能となる。得られた粒界部分を切り出し、機械研磨及びイオンミリングによってTEM観察試料を作製し、STEM-EDSを用いて組成解析を行った。

3. 粒界における組成分布

図1に各モデル粒界における高角散乱環状暗視野(HAADF)-STEM像を示す。明るいコントラストはカチオン原子カラムの位置に対応しており、粒界構造は粒界性格に依存している事がわかる⁽⁵⁾。

図2に各粒界のEDSマッピングデータおよび強度プロファイルを示す。一見すると、粒界ではZrとOの強度が低下し、Yの強度が上昇する結果になる。しかしながら、一般

* 東京大学工学系研究科総合研究機構；助教(〒113-8656 東京都文京区弥生 2-11-16)
Solute Segregation Behavior in Ceramic Grain Boundaries Investigated by Atomic-Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy; Bin Feng(Institute of Engineering Innovation, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)
Keywords: atomic-resolution STEM, EDS, grain boundary, segregation, YSZ
2019年3月29日受理[doi:10.2320/materia.58.576]

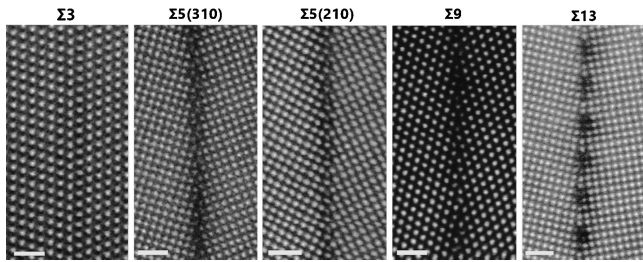


図1 各モデル粒界におけるHAADF-STEM像. スケールバーは1 nm.

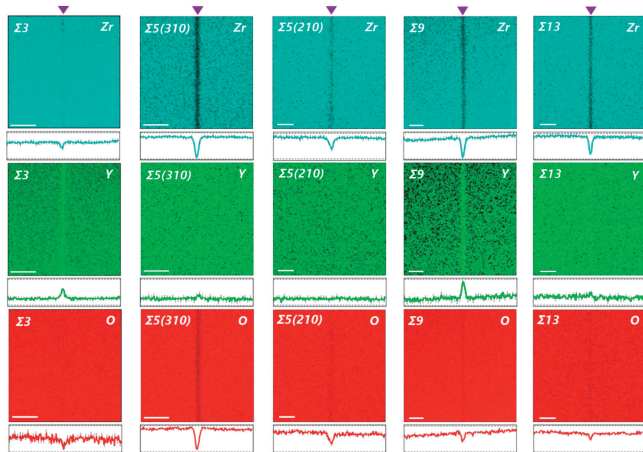


図2 各モデル粒界におけるEDS強度マッピング及び強度プロファイル. スケールバーは10 nm.

的な粒界は原子構造が乱れているために、その原子密度は粒内の完全結晶に比べ低下する事が知られている⁽⁶⁾。そのため、粒界における各元素の強度変化は必ずしも各元素の濃度変化に対応するとは限らない⁽⁵⁾。つまり粒界におけるEDS強度プロファイルから元素濃度を議論する事は困難である。そこで、各粒界における濃度分布を計算した結果を図3に示す。すべての粒界において、図2と同様にZrの濃度は低下し、Yの濃度は上昇する結果となり、この結果は、過去の報告とも一致する⁽⁹⁾。一方Oの濃度はΣ3粒界以外、すべての粒界において上昇する傾向が観察された。ここで注意すべきポイントとして、粒界などの欠陥は周期性が乱れた構造を有しているため、STEM-EDS解析を行う際にはアーティファクトが生じることである。本研究ではこれらの影響を考慮したうえで、上記の結論に至った(詳細は文献(7)を参照して頂きたい)。これらの結果により、一般的な傾向として、粒界においてYとO濃度は上昇している事が明らかになった。

4. 一般粒界におけるY偏析メカニズムの検討

前項までに述べた結果をもとに、溶質偏析機構について検討する。YSZの様なイオン結晶粒界では、イオン間の相互作用が重要となる。まずは粒内のイオン間相互作用について考える。YSZの粒内では、Yイオンの第二近接酸素サイト

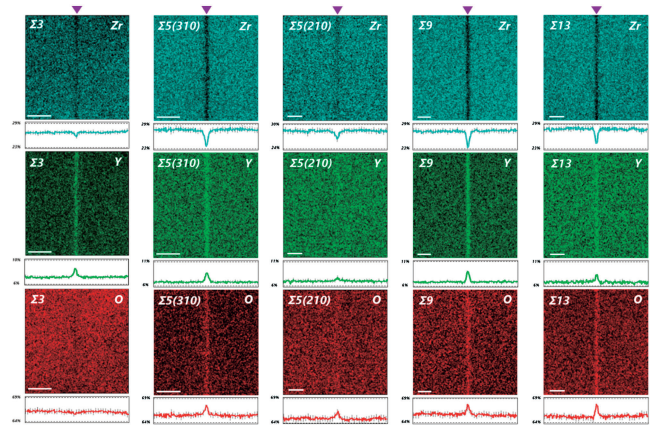


図3 各モデル粒界における元素濃度マッピング及び強度プロファイル. スケールバーは10 nm.

に酸素空孔(V_o)が占有する事で、最安定な欠陥配置が形成される⁽⁸⁾。この原因としてまず、3価のYイオンが4価のZrサイトを置換し負に帯電するため、正に帯電する V_o が近くに配置する事で、電気的中性条件が維持しやすいこと、またYのイオン半径はZrよりも大きいため、YがZrを置換した際には格子ひずみを伴い、同じく格子ひずみを伴う V_o とは反発し、遠ざかる傾向にあること、この二つの相互作用のバランスにより、上記の最安定配置が形成される⁽⁸⁾。

次に粒界について考える。先行研究により二つの異なる偏析駆動力が提案されているものの、未だその支配的な偏析メカニズムについては議論中である⁽⁹⁾。一つ目の考え方として、弾性相互作用による偏析駆動力が提案されている。この理論では、粒界コアにおけるダングリングボンドや配位欠損サイトに起因した局所歪に注目している。Yが偏析する事により、そのような粒界局所ひずみが緩和され、より安定な粒界構造となるという考え方である。添加元素が粒内に固溶しない不純物粒界偏析に関しても、同様の偏析機構がしばしば提案されている⁽³⁾。またこの際、粒界の局所的な電気的中性条件を保つために、 V_o はYの近傍に配置する傾向が認められ、不純物粒界偏析と同じように V_o も粒界コアに偏析する。すなわち酸素濃度は粒界コアにおいて低下する⁽⁴⁾。図4(a)にこのモデルで予測される欠陥濃度分布を示す。このようなイオン結晶粒界における3価イオンの粒界偏析は、添加ZrO₂、CeO₂を対象としたTEMによる解析や理論計算にて多数報告されている⁽⁴⁾⁽¹⁰⁾。

二つ目の考え方として、静電相互作用に基づいた粒界偏析駆動力も提案されている。これは電荷のバランスを考慮したスペースチャージモデルとして知られている⁽⁹⁾。一般的な酸化物では、粒内と比較して粒界や界面における酸素空孔の形成エネルギーが低下する。そのため、この理論では、まず粒界コアに酸素空孔($V_{o(GB)}$)が濃化していると仮定する。この $V_{o(GB)}$ は、粒内の V_o とは異なり、粒界コアに固定していると考えられている⁽⁹⁾。この結果、 $V_{o(GB)}$ は正に帯電しているため、粒界コアが正に帯電する事になる。そこで負に帯電するYイオンは静電相互作用により粒界コアに偏析するが、正に帯電する V_o は粒界コアから反発される。その結

果、粒界コア近傍の粒内では厚さ数ナノメートルの V_o 空乏層が形成される。すなわち粒界コア近傍の酸素濃度が上昇する事になる。この場合、粒界における電気的中性条件は、粒界コアを含めた数ナノの範囲にて、帯電する粒界コア、Yの偏析層、そして V_o の空乏層により保たれる。図4(b)にこの理論による欠陥濃度分布を示す。また V_o は酸素イオン伝導のキャリアであるため、粒界近傍の粒内で V_o 濃度が低下する事は、粒界近傍のイオン伝導が低下する事を示唆している。一連の推測は過去のインピーダンス測定結果とも一致しており⁽⁹⁾、粒界近傍における V_o の空乏が粒界イオン伝導抵抗の起源として認識されている。以上のように、二つのモデルにおいてYは粒界に偏析するものの、酸素濃度の変化は逆となり、支配的な偏析機構については未だに議論中である。

図4(c)に $\Sigma 9$ 粒界を代表例として、本研究で得られた粒界欠陥濃度分布を示す。粒界近傍においてO濃度の上昇(V_o 濃度は低下)、およびY濃度の上昇は、図4(b)に示されるスペースチャージモデルの欠陥分布と非常に類似している。しかし粒界コアのO分布については、図4(b)と異なる結果が得られている。STEM-EDSでは $V_{o(GB)}$ と V_o を区別する事は出来ないが、実験では粒界コアを含めた数ナノメートルの領域においてO濃度が一様に上昇している事から、スペースチャージ理論で予測される $V_{o(GB)}$ の偏析は観察されなかった。本章最初の議論により、 V_o はYに近寄る傾向があり(つまりOはYから遠ざかる傾向にある)、粒界近傍におけるO濃度とY濃度の同時上昇は、正に帯電した粒界コアによる長距離クーロン作用の結果であるとも考えられる。しかし本実験の結果を考慮すると、少なくとも粒界コアの帯電起源は $V_{o(GB)}$ ではないことが示唆される。粒界コアの帯電起源について、筆者らは現時点では明確な結論に至る事は出来ていないが、本研究を通して以下のような考察が考えられる。

ここで重要なポイントとしては、粒界近傍の欠陥濃度分布に関して唯一例外的な挙動を示す $\Sigma 3$ 粒界の原子構造が粒界コア帯電起源のヒントを与えていることである。図3の $\Sigma 3$ 粒界における欠陥濃度分布はスペースチャージモデルとは異なり、図4(a)のモデルと非常に類似している。改めて各粒界の構造(図1)に着目すると、 $\Sigma 3$ 粒界は他の粒界より配位欠損サイトの密度が低く、構造の整合性が非常に高い。粒界や転位などの欠陥における結晶構造の乱れや組成の不定比性は、欠陥局所における電荷分布の対称性を崩す原因と提案されており⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、筆者らはこのような理由で粒界が帯電する

と考えている。より詳細な解釈は今後の研究の進展が期待される。

5. $\Sigma 3$ 粒界におけるY偏析メカニズム

前章で述べたように、 $\Sigma 3$ 粒界における欠陥濃度分布は他の粒界と異なる挙動を示しており、特有の偏析機構が考えられる。本章では、原子レベルにてYの偏析構造を直接観察する事により、 $\Sigma 3$ 粒界におけるY偏析メカニズムについて議論する。

図5(a),(b)に原子分解能STEM-EDSを用いたZrとYマッピングの結果を示す⁽¹³⁾。図5(a),(b)から粒界直上にてYが特徴的な偏析構造が形成されている事が分かる。詳細な偏析構造を調べるため、粒界を跨ぐ方向のEDS強度分布を同時に示す。まずYの強度が上昇している原子層では、Zrの強度が低下している事から、Yは、粒界においてZrサイトを置換することが確認できる。次に、粒界面(対称面)直上においては、Yの濃度が低いものの、粒界面両側の第一近接原子面にYがより強く偏析している事が確認できる。また粒界面から粒内にわたって、Yの強度分布が原子レベルで濃淡を繰り返す規則的な構造が形成されていることも明らかとなった。更に、粒界面両側における偏析の強度が若干異なる非対称な偏析挙動も認められる。このようなY偏析は粒界面直上から粒内の約5, 6原子層まで進展している。

このような偏析現象を理解するために、原子サイト交換モンテカルロ計算による理論解析を行った⁽¹³⁾。この理論解析では粒界を含めた計算セルのY濃度を徐々に上昇させることで、偏析過程についての知見を得ることができる。図6に各Y濃度における最安定粒界構造を示す。まず図6(a)に無添加ZrO₂の粒界構造を示すが、粒界直上では体積が膨張しており、L1層のZrサイトは配位欠損サイトとなっている。Yが偏析する際にはまずこの配位欠損サイトに偏析する傾向がある(図6(b))。YがL1層に偏析すると同時に、 V_o はL1層の第二近接サイトであるr1層とl2層に偏析する。つまり粒界における欠陥配置は、先章で述べた粒内中の欠陥と同じ傾向を示している。更に偏析が進行すると、r1, r2層の V_o が構造緩和され一つの面になり、Yは V_o -Yの最安定配置を

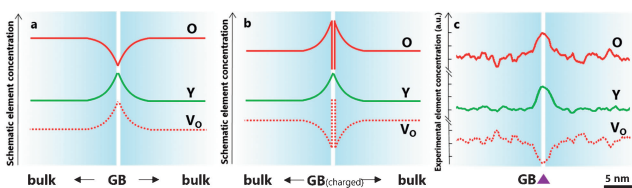


図4 各モデルにおける粒界元素濃度分布(a)弾性相互作用による偏析機構(b)静電相互作用(スペースチャージモデル)による偏析機構(c)本研究で得られた欠陥濃度分布。

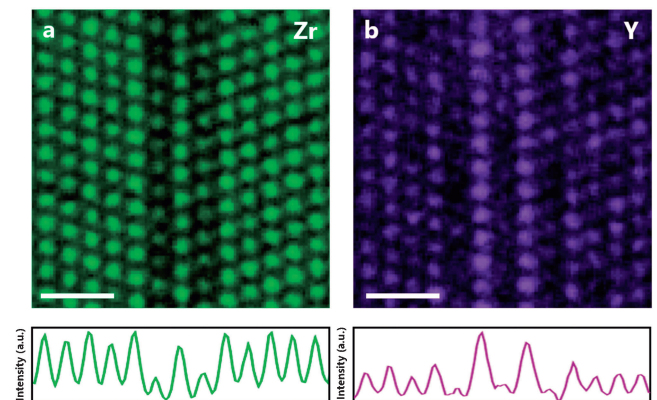


図5 $\Sigma 3$ 粒界における偏析構造。(a)Zrマッピング(b)Yマッピング。スケールバーは1 nm。

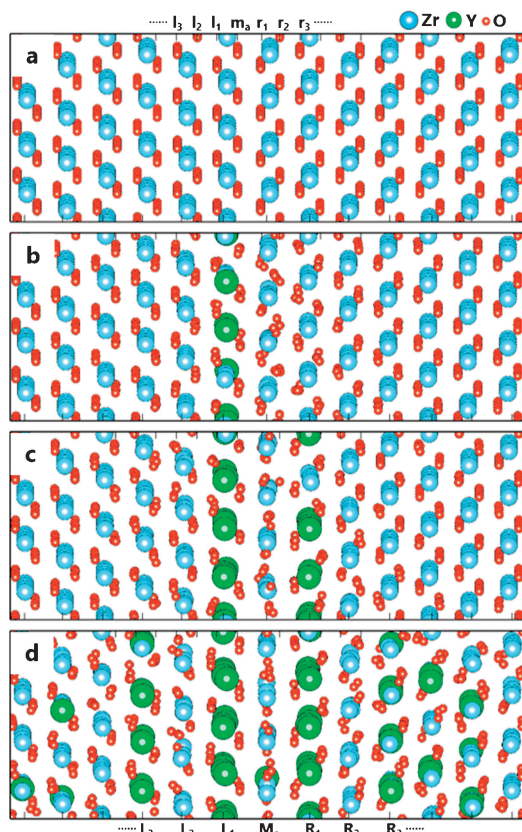


図6 各Y濃度における最安定粒界構造。

保ちながら、粒界面の逆側 R1 に偏析する。上記の偏析過程が繰り返され、最終的には実験像と一致した規則構造が形成される(図6(d))。たとえば粒界コアが帯電しなくても、周期性が乱れた原子構造に起因する弾性相互作用が、粒界偏析の駆動力となりうるのである。その結果、粒界構造、Y、V_oの相互作用によって最安定な粒界偏析構造が形成される。粒界コアにおける原子構造は、常に完全結晶の原子構造と異なる。そのため、このような弾性相互作用による偏析は、前章で述べたケースも含めて一般的に存在するはずであり、粒界偏析の支配的な要因ではないと考えられる。

ところで、このような規則偏析構造は、一般的なY添加ZrO₂焼結体では安定化できないパイロクロア型結晶構造と類似した構造を有していることが分かっている⁽¹⁴⁾。粒界という周期性が乱れた特殊な環境下にて、その構造が実現したと考えられる。粒界溶質偏析を制御する事ができれば、従来手法では作製する事ができない新規結晶相を材料中に作り込める可能性も期待できる。

6. おわりに

本稿では、原子分解能STEM-EDSを用いたYSZ粒界におけるY偏析機構についてこれまでに得られた知見を紹介させていただいた。粒界の偏析駆動力は主に静電相互作用に

支配されるが、弾性相互作用も影響するべきと考えられる。今後さらなる実験技術、計算機性能の発展に伴い、粒界帯電起源の解明や粒界偏析の定量化などが期待できる。また粒界溶質偏析現象に関する基礎的知見を蓄積するとともに、物性との相関性を検討していく必要がある。

昨年日本金属学会奨励賞を戴き、またこの度研究紹介の機会を戴きましたこと、改めて関係者の皆様に深く御礼申し上げます。本稿で述べた研究は、東京大学・幾原雄一先生、柴田直哉先生、Nathan Lugg博士、大阪大学・吉矢真人先生、名古屋大学・横井達矢先生、日本電子株式会社・熊本明仁博士との共同研究により遂行され、ここに深く感謝申し上げます。本研究は科学研究費補助金特別推進研究(17H06094)、若手研究(18K13982)の支援を受けて行われた成果の一部である。また本研究の一部は文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォームに参画する東京大学微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施されました。

文 献

- (1) Y. Ikuhara: J. Electron Microsc., **60**(2001) (Supplement 1), S173-188.
- (2) G. Duscher, M. Chisholm, U. Alber and M. Ruhle: Nature Materials., **3**(2004), 621-626.
- (3) J. Buban, K. Matsunaga, J. Chen, N. Shibata, W. Ching, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Science, **311**(2006), 212-215.
- (4) N. Shibata, F. Oba, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Philos. Mag., **84**(2004), 2381-2415.
- (5) B. Feng, N. Lugg, A. Kumamoto, Y. Ikuhara and N. Shibata: ACS Nano., **11**(2017), 11376-11382.
- (6) T. Oyama, M. Yoshiya, H. Matsubara and K. Matsunaga: Phys. Rev. B., **71**(2005), 224105.
- (7) B. Feng, N. Lugg, A. Kumamoto, N. Shibata and Y. Ikuhara: Ultramicroscopy., **193**(2018), 33-38.
- (8) M. Zaccate, L. Minervini, D. Bradfield, R. Grimes and K. Sickafus: Solid State Ionics., **128**(2000), 243-254.
- (9) X. Guo and R. Waser: Progress in Materials Science., **51**(2006), 151-210.
- (10) Y. Lei, Y. Ito, N. Browning and T. Mazane: J. Am. Ceram. Soc., **85**(2002), 2359-2363.
- (11) S. Graser, P. Hirschfeld, T. Kopp, R. Gutser, B. Andersen and J. Mannhart: Nature Physics., **6**(2010), 609-614.
- (12) N. Shibata, M. Chisholm, A. Nakamura, S. Pennycook, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Science., **316**(2007), 82-85.
- (13) B. Feng, T. Yokoi, A. Kumamoto, M. Yoshiya, Y. Ikuhara and N. Shibata: Nature Communications., **7**(2016), 11079.
- (14) L. Minervini, R. Grimes and K. Sickafus: J. Am. Ceram. Soc., **83**(2000), 1873-1878.



馮 斌

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2014年10月 東京大学大学院工学研究科博士課程修了
 2014年11月 東京大学大学院工学系研究科, 日本学術振興会特別研究員(DC2)
 2015年4月 東京大学大学院工学系研究科, 特任研究員
 2017年7月- 現職
 専門分野: セラミックス界面
 ◎原子分解能透過型電子顕微鏡を用いた結晶界面の構造解析に関する研究に従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★