

令和 3 年 4 月 21 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K13982

研究課題名（和文）セラミックス粒界における溶質偏析構造の原子レベル解析

研究課題名（英文）Investigation of atomistic solute segregation at ceramic grain boundaries

研究代表者

馮 斌 (Feng, Bin)

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・特任准教授

研究者番号：20811889

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究ではイットリア安定化ジルコニア粒界に注目し、粒界における溶質偏析メカニズムの解明を目的とした。双結晶法を用いて多様な対称傾角粒界、非対称傾角粒界および小傾角粒界を系統的に作製し、原子分解能走査透過型電子顕微鏡法を用いて粒界偏析構造の直接観察を行った。その結果すべての粒界においてYは強く偏析しており、酸素もほとんどの粒界に偏析していることが観察された。さらに各粒界における原子レベルY偏析構造を解明した。以上の結果からYSZ粒界において、静電相互作用が粒界偏析の支配的な駆動力となり、同時に弾性相互作用も偏析に影響することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

粒界溶質偏析現象は実用セラミックス材料中に普遍的に存在している現象であり、材料やデバイスの巨視的な特性に大きな影響を及ぼしているが、その本質的なメカニズムは不明であった。本研究では粒界溶質偏析構造を原子レベルで直接観察することにより、電気的相互作用が粒界溶質偏析の主な駆動力であることを明らかにした。本結果は粒界溶質偏析メカニズムを解明したものであり、学術的に重要な成果であると考えられる。さらに今後、粒界溶質偏析制御に基づいた新規セラミックスの開発にもつながることが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aim to reveal the atomistic mechanisms of solute segregation at ceramic grain boundaries (GBs) using Yttria-stabilized zirconia (YSZ) as model materials. We have systematically fabricated different types of symmetric, asymmetric and small angle tilt YSZ GBs using bicrystal method, and the atomistic GB segregation structures were observed by atomic resolution STEM-EDS. It was found that Y segregated at all GBs, while O segregated at most of the GBs. Furthermore, atomistic GB segregation structures were confirmed. These results suggest that the GB solute segregations are mainly dominated by the long-range electric interactions between charged GB core and charged point defects, while elastic strain also affects the Y segregation in the GB.

研究分野：材料科学

キーワード：粒界溶質偏析 原子分解能電子顕微鏡 イットリア安定化ジルコニア STEM EDS

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

セラミックス材料は様々な優れた特性を有しており、エネルギー・環境や社会基盤等、幅広い分野において重要な役割を果たしている。実用セラミックスデバイスでは通常多結晶体が用いられ、その特性は結晶粒同士の界面(粒界)構造と密接に関連しており、溶質元素や不純物が濃化することにより、材料の巨視的な特性が劇的に変化することが報告されている。従って、セラミックス粒界偏析の詳細なメカニズムを明らかにすることは今後高性能セラミックス材料を設計する上で重要な研究課題となる。

近年、走査透過電子顕微鏡(STEM)技術の進展に伴い、添加元素の偏析原子サイトと粒界偏析構造が原子スケールにて実験的に可視化され、粒界偏析とその機能発現機構の解明に成功している(Buban et al., Science (2006)).しかしこれまでの研究は、主に不純物偏析を対象として研究されてきた。この場合、添加元素は結晶粒内に固溶できず、粒界のみに存在するため、粒界偏析に関して明確な実験像やスペクトルが得られる。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、溶質元素が粒内と粒界両方存在しているため、粒界/内における溶質元素の濃度差が極めて小さく、従来の顕微鏡技術ではこのような濃度分布を原子分解能にて可視化することが困難であった。そのため、粒界溶質偏析に関する研究は理論計算による予測に留まっており、本質的なメカニズムは不明であった。

2. 研究の目的

本研究ではイットリア安定化ジルコニア(YSZ)をモデルセラミックス材料として選択し、超感度エネルギー分散型X線分光器(EDS)を搭載した原子分解能STEMを用いて、粒界溶質偏析構造の直接観察を試みた。更に分子動力学計算およびSTEM-EDSシミュレーションと高度に融合することにより、粒界溶質偏析のメカニズムを明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、まず高温で2つのYSZ単結晶を接合することにより、単一モデル粒界を有するYSZ双結晶を作製した。単結晶同士の相対方位関係を制御することで、対称傾角粒界、非対称傾角粒界および小傾角粒界を系統的に作製した。得られた粒界に対して、原子分解能STEM-EDS(ARM-200F、JEOL、200kV)を用いて粒界偏析構造観察を行い、STEM-EDSシミュレーションと分子動力学計算を併用することで、溶質偏析メカニズムについて考察した。

4. 研究成果

(1) STEM-EDSシミュレーションによる粒界組成解析条件の検討

図1に $\Sigma 9$ 粒界の高角散乱環状暗視野(HAADF)-STEM像を示す。像中の明るいコントラストがカチオンカラムに対応する。このように、粒界などの欠陥は周期性が乱れた原子構造を有しており、STEM-EDS解析を行う際には電子線チャネリング条件が変化し、組成解析にアーティファクトが生じる問題がある。そこでシミュレーションにより、粒界におけるSTEM-EDSの定量性について検討した。本研究では格子静力学計算により得られた化学量論組成 ZrO_2 (Zr:O=1:2)粒界構造を用いてSTEM-EDSシミュレーションを行った。その結果、STEM-EDSで得られる粒界ZrとOの組成比は電子線の入射方位に依存することが明らかとなった。本結果はSTEMによる界面組成解析法に重要な知見を与えるものとして考えられる。さらにこれらの結果に基づいて、粒界組成解析における適切な実験条件を確立した。

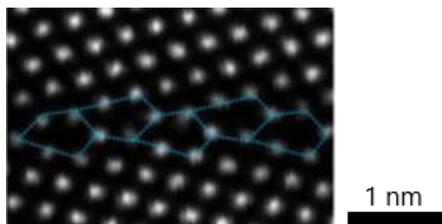


図1. $\Sigma 9$ 粒界におけるHAADF-STEM像

(2) 粒界における組成分布の解明

項目(1)を検討した上で各粒界における組成解析を行った。代表例として、 $\Sigma 13$ 粒界における各元素の濃度分布および強度プロファイルを図2に示す。粒界においてZrの濃度は低下し、YとOの濃度は上昇する結果となった。このようなZrとYの濃度変化傾向はすべての粒界にて

確認される一方、0の濃度は $\Sigma 3$ 粒界のみ減少する傾向が観察された。これらの結果により、一般的な傾向として、YSZ粒界においてYとO濃度は同時に上昇していることが明らかになった。

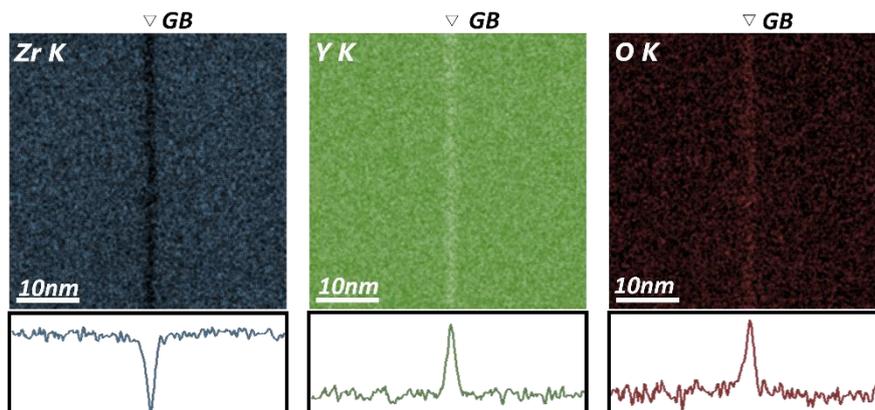


図2. YSZ $\Sigma 13$ 粒界における元素濃度マッピング及び強度プロファイル

(3) 粒界溶質偏析の原子構造解析

対称傾角粒界と非対称傾角粒界を系統的に比較した結果、Y原子は特定の粒界原子サイトに強く偏析する傾向を示すかどうかは粒界の性格に強く依存していることが分かった。より整合性の高い粒界において、より明瞭なY偏析サイトが観察される一方 (Feng et al. Nature Comm 2016)、整合性の低い粒界において、Yは特定の原子サイトに偏析せず、粒界上でランダムに分布していることが観察された ($\Sigma 13$ 粒界の結果を例として図3に示す)。またこれらの結果は分子動力学計算にて予測される偏析構造とも一致する。このように、粒界固溶偏析は粒界不純物偏析 (Buban et al., Science (2006)) と異なる挙動を示すことが明らかになった。

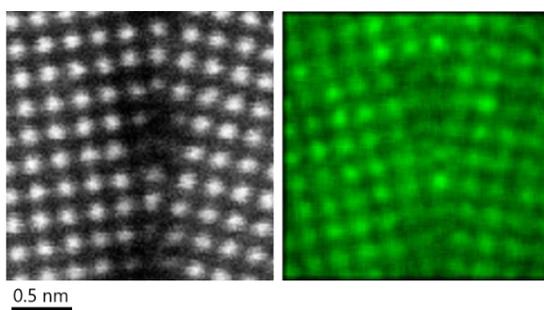


図3. YSZ $\Sigma 13$ 粒界におけるHAADF-STEM像およびYマッピング

(4) 粒界溶質偏析メカニズムの考察

以上の結果により粒界溶質偏析機構について考察する。これまでに、粒界におけるY偏析は弾性相互作用と静電相互作用の二つの駆動力が提案されている (Guo et al., Prog Mater Sci (2006))。前者では、粒界において配位欠損サイトが存在するため、Y偏析により粒界局所のひずみが緩和され、安定な構造をとる。この際、粒界の局所電気的中性条件を保つために、Oの濃度は低下すると予測される。一方静電相互作用に基づいたスペースチャージ理論では粒界が正に帯電し、負に帯電する Y_{Zr} は静電相互作用により粒界に偏析するが、正に帯電する酸素空孔は粒界コアから反発され、その結果O濃度は粒界で上昇する結果となる。本研究項目(2)の結果により、粒界の偏析駆動力は主に静電相互作用に支配されることが結論付けられ、(3)の結果から弾性相互作用も粒界偏析に影響することが示唆される。以上のように、粒界溶質偏析のメカニズムは本実験による直接観察により初めて明らかとなった。

(5) 転位溶質偏析の原子構造解析

図4にYSZ刃状転位の原子構造とSTEM-EDSによるY分布を示す。その結果、Yは転位の余剰半面の下側により強く偏析していることが明らかになった。HAADF-STEM像により転位近傍のひずみ分布を計算した結果、転位余剰半面の下側は強い引張応力場が存在している。Yのイオン半径はZrより大きいので、転位近傍の引張応力場により、Yが偏析する傾向にある。すなわち転

位は粒界と異なり、弾性相互作用が Y 偏析の駆動力となる。さらに本研究では、転位近傍のひずみ場、溶質偏析とイオン伝導度の相関性を解明した。これらの結果は高速イオン伝導体材料の開発に新たな展開をもたらす可能性がある。

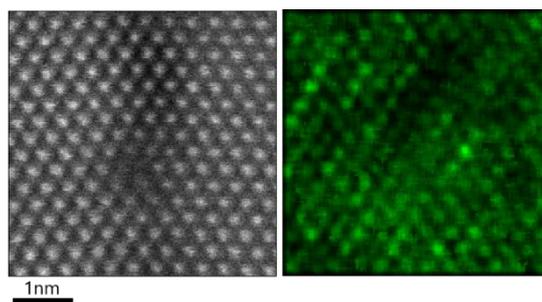


図4. YSZ 転位における HAADF-STEM 像および Y マッピング

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計23件（うち査読付論文 23件 / うち国際共著 12件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Feng Bin	4. 巻 58
2. 論文標題 Solute Segregation Behavior in Ceramic Grain Boundaries Investigated by Atomic-Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materia Japan	6. 最初と最後の頁 576 ~ 579
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/materia.58.576	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 B. Feng, N. Lugg, A. Kumamoto, N. Shibata and Y. Ikuhara	4. 巻 193
2. 論文標題 On the quantitiveness of grain boundary chemistry using STEM EDS: A ZrO ₂ / 9 model grain boundary case study	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 33,38
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultramic.2018.05.010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Bin Feng, Ryo Ishikawa, Akihito Kumamoto, Naoya Shibata and Yuichi Ikuhara	4. 巻 19
2. 論文標題 Atomic Scale Origin of Enhanced Ionic Conductivity at Crystal Defects	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 2162,2168
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.9b00506	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yang Chuchu, Feng Bin, Wei Jiake, Tochigi Eita, Ishihara Saki, Shibata Naoya, Ikuhara Yuichi	4. 巻 201
2. 論文標題 Atomic and electronic band structures of Ti-doped Al ₂ O ₃ grain boundaries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 488 ~ 493
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2020.10.018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wei Jiake, Feng Bin, Ishikawa Ryo, Yokoi Tatsuya, Matsunaga Katsuyuki, Shibata Naoya, Ikuhara Yuichi	4. 巻 -
2. 論文標題 Direct imaging of atomistic grain boundary migration	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41563-020-00879-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 B. Feng, N. Shibata, Y. Ikuhara
2. 発表標題 Atomic-resolution STEM-EDS study of solute segregation behaviour in ceramic grain boundaries
3. 学会等名 2019 Chinese electron microscopy society meeting (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 B. Feng, R. Ishikawa, A. Kumamoto, N. Shibata, Y. Ikuhara
2. 発表標題 Atomic scale origin of enhanced ionic conductivity at yttria-stabilized zirconia dislocation
3. 学会等名 The 6th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 B. Feng, N. Shibata and Y. Ikuhara
2. 発表標題 Direct observation of grain boundary chemistry in YSZ using atomic resolution scanning transmission electron microscopy
3. 学会等名 JSPS Core-to-Core 5th workshop on Solid Oxide Interfaces for Faster Ion Transport (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 馮 斌、柴田直哉、幾原雄一
2. 発表標題 原子分解能電子顕微鏡法を用いた粒界溶質偏析機構の解明（奨励賞受賞講演）
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋期大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 フウビン、柴田直哉、幾原雄一
2. 発表標題 The role of crystal defect cores on ionic conductivity in YSZ studied by atomic-resolution STEM
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋季講演大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関