

機関番号：12601

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2008 ～2010

課題番号：20686042

研究課題名（和文）

先進電子顕微鏡法に基づくセラミック界面機能発現メカニズムの解明と設計

研究課題名（英文）

Understanding and design of ceramic interfaces by advanced electron microscopy

研究代表者

柴田 直哉（SHIBATA NAOYA）

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：10376501

研究成果の概要（和文）：

本研究では、セラミック界面に形成され機能と直結する局所構造の機能発現メカニズムを解明し、その積極的な制御に基づく新規材料創製のための基礎学理の構築を目指した。近年進展の目覚ましい収差補正走査型透過電子顕微鏡（STEM）法、理論計算手法、そしてモデルセラミック界面材料を高度に融合することにより、原子・電子スケールからの界面機能メカニズム及び偏析を利用した界面制御に関する新たな知見を得た。また界面を原子レベルで3次元的に観察する手法を開発した。

研究成果の概要（英文）：

In this study, we used advanced electron microscopy technique to understand the origin of unique interface properties in ceramic materials. We found dopant segregation can be used to control ceramic interfaces from the atomic-scale. In addition, we develop a method to directly characterize atomic-scale structures of buried interfaces by scanning transmission electron microscopy.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2009年度	11,600,000	3,480,000	15,080,000
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	18,700,000	5,610,000	24,310,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：セラミックス、界面、STEM、原子・電子構造

## 1. 研究開始当初の背景

セラミック材料は優れた機械的、電氣的、磁氣的特性を有し、現代社会を支える基盤材料としてその重要性がますます高まっている。セラミック材料の機能特性は、材料内部に存在するナノスケールの微細組織・界面構造（粒界、異相界面、転位、点欠陥など）と密接に関連している。例えば、電子素子とし

て広く応用されているセラミックスバリスタやコンデンサは、粒界に形成されるポテンシャル障壁が機能の起源であると考えられている。また、セラミックスの強度や寿命は材料中の微細界面における優先的な変形・破壊に起因するものと予測されている。さらに、セラミック材料と金属微粒子とを組み合わせた触媒材料では、金属微粒子-セラミック

界面が触媒活性に重要な役割を果たしていることが示唆されている。しかしながら、こうしたセラミック界面の特異な現象の根本的な起源に関しては、未だ基礎的な理解が不十分であるのが現状である。これは対象とする界面機能が、これまでの経験則や他の物質とのアナロジーでは議論できないサブナノスケールの局所量子構造と密接に関連しているためであると考えられる。

これまでの研究により、セラミック界面には、完全結晶では存在し得ない規則（配位多面体）構造が存在し、界面機能の発現と密接に関連していることが明らかになりつつある。もし、こうしたセラミック界面の局所構造の機能を自在に制御できれば、高機能・高性能セラミック材料の創製に新たな道が開ける可能性があると考えに至った。このような材料機能と直結するサブナノ構造を制御し材料開発に活かそうという発想は、従来の経験的・試行錯誤的な手法による材料開発の閉塞感を打破する有力な材料設計指針として期待されているが、未だ学問分野としての成熟段階には至っておらず、更なる基盤研究の進展が強く望まれる。

## 2. 研究の目的

本研究では、セラミック界面に形成され機能と直結する特異な局所構造の機能発現メカニズムを解明し、その積極的な制御に基づく新規材料創製のための基礎学理の構築を目指す。近年世界的に進展の目覚ましい収差補正走査型透過電子顕微鏡（STEM）法、理論計算手法、そしてモデルセラミック界面材料を高度に融合することにより、原子・電子スケールからのセラミック界面機能の横断的且つ本質的な理解を目標とする。

## 3. 研究の方法

本研究では、まず STEM 観察に最適なモデルセラミック界面を作製することからスタートした。高温で2つの単結晶を接合することにより、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、STO などのバイクリスタルを作製した。さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  バイクリスタルに関しては、Y、Zr、La、Lu などの希土類酸化物を界面部に添加し、偏析粒界を人工的に作製する技術を確認した。さらに、金属微粒子/セラミック界面のモデルサンプルを薄膜法により作製した。これらの界面に対して、収差補正 STEM 法、第一原理計算による理論アプローチ、TEM 内その場変形試験などを行い、界面の原子レベルの構造と機能に関して調査した。

## 4. 研究成果

図1にYを添加した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒界のHAADF-STEM像を示す。2つの像はそれぞれ同一粒界を直交する2方向から断面観察した結果に対応して

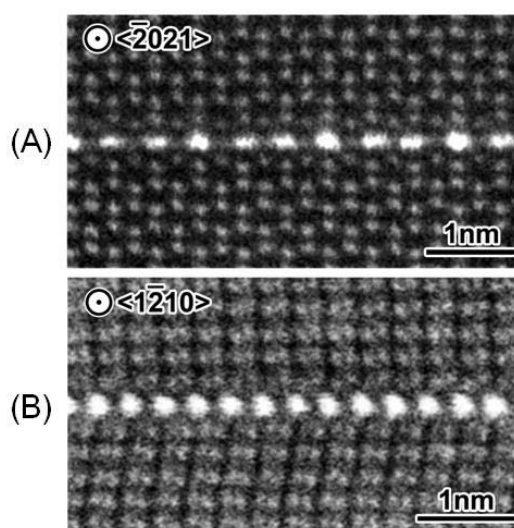


図 1 : Y 添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\Sigma 13$  粒界の STEM 像。(A)  $\langle\bar{2}021\rangle$  方向入射、(B)  $\langle 1\bar{2}10\rangle$  方向入射。

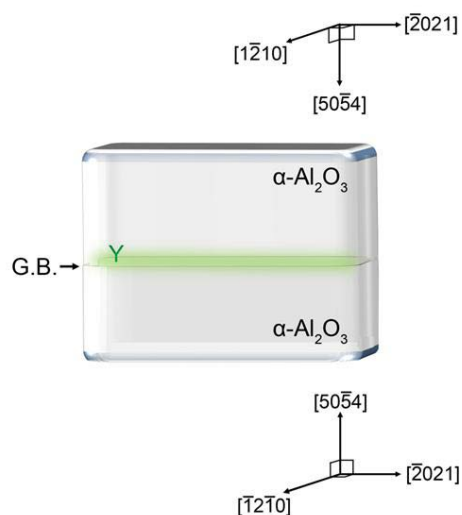


図 2 :  $\Sigma 13$  粒界の結晶学的方位関係。

いる。この粒界は図2に示すような幾何学的方位関係を有しており、これは対応格子理論から $\Sigma 13$ の方位関係にある粒界である。像中の明るい輝点はAlの原子カラムに直接対応しているが、界面直上部に非常に強いコントラストで輝点が観察されていることがわかる。これは、界面に添加したY原子のコラムに対応しており、Y原子は $\Sigma 13$ に於いて1原子レイヤーの規則化した偏析構造を形成する傾向にあることが明らかとなった。更に他の元素をドーブし、観察を行った結果、偏析原子構造はドーバント種に依存して大きく変化することが明らかとなった。具体的には2原子層構造や更に複雑な3次元偏析構造を形成する元素や、また全く偏析しない元素が存在し、元素の価数が重要な役割を果たしていることが示唆された。これは、粒界の原子

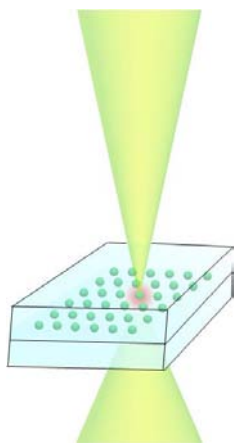


図 3 : 界面原子平面観察の模式図.

レベルの構造を偏析元素により制御できる可能性を示している。

次に、Y 添加した  $\text{Al}_2\text{O}_3 \Sigma 13$  粒界の原子構造を 3 次元的に直接観察することを目的として、界面と垂直方向から観察する平面観察を原子レベルで行った。図 3 にその模式図を示す。電子線チャンネルングの弱い結晶方位から観察することによって、アルミナ界面直上の Y 原子 1 個 1 個の直接観察に成功した(図 4)。この結果は、粒界上の Y 原子 1 個 1 個が 2 次元的に規則化している様子を世界で初めてとらえることに成功している。また規則位置からずれた局所的に不規則なサイトに入る Y 原子の検出にも成功した。このような局所不規則化は界面の特性を理解する上で極めて重要であるが、従来の投影観察では捉える事が極めて難しかった。本結果は、STEM を用いることにより材料内部の構造を原子レベルで 3 次元観察する道を開くとともに、材料界面研究に新たな展開をもたらす可能性がある。

また、最近開発された ABF-STEM 法を用いて

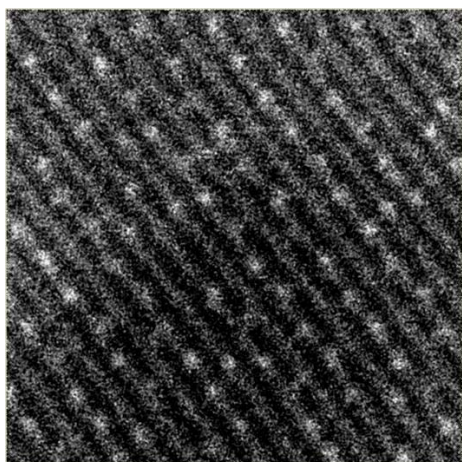


図 4 : Y 添加  $\Sigma 13$  粒界の平面 STEM 観察像. 像中の明るいコントラストが界面上の 1 個 1 個の Y 原子に対応.

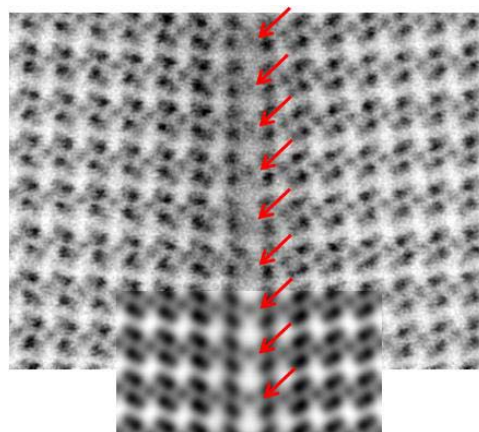


図 5 :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \Sigma 13$  粒界の ABF STEM 像. 界面の酸素サイトを矢印で示す.

$\text{Al}_2\text{O}_3 \Sigma 13$  粒界を観察した結果、粒界の酸素構造まで同定することに成功した(図 5)。粒界の酸素位置は第一原理計算で予測される構造と良く一致しており、今後 ABF-STEM 法はセラミックス界面構造を決定する上で非常に有力な手法になると考えられる。

また、セラミックスの異相界面に関する STEM 構造解析を行い、 $\text{TiO}_2$  表面を HVEM/STEM を用いて表面と平行方向から観察することにより、その複雑な表面緩和構造を解明することに成功した。また、Au- $\text{TiO}_2$  界面についても Au ナノ粒子のサイズ変化に伴い大きく原子構造が変化することを見出している。

このように、本研究では、STEM を用いたセラミックス界面の原子レベルの構造解析法を確立し、3 次元原子構造解析、酸素構造解析などこれまで困難であった観察にもブレークスルーを与えることに成功した。また、このような最新の手法を用いることにより、セラミックス界面偏析の原子メカニズム、ドーパント依存性、ドーパント添加指針に新たな知見を得た。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 39 件)

1. S. Azuma, N. Shibata, S.D. Findlay, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "HAADF STEM observations of a  $\Sigma 13$  grain boundary in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  from two orthogonal directions," *Philos. Mag. Lett.*, **90**, 539-546 (2010). (査読有)
2. N. Shibata, S.D. Findlay, S. Azuma, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Atomic-scale imaging of individual dopant atoms in a buried interface," *Nature Materials*, **8**, 654-658 (2009). (査読有)

3. S.D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo and Y. Ikuhara, "Robust atomic resolution imaging of light elements using scanning transmission electron microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 191913 (2009). (査読有)
4. N. Shibata, A.Goto, K. Matsunaga, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Interface structures of gold nanoparticles on TiO<sub>2</sub> (110)," *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 136015 (2009). (査読有)
5. N. Shibata, A.Goto, S.-Y. Choi, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Direct imaging of reconstructed atoms on TiO<sub>2</sub> (110) surfaces," *Science* **322**, 570-573 (2008). (査読有)

他 34 件 (すべて査読有)

[学会発表] (計 28 件)

1. N. Shibata, Y. Sato, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Atomic structure, segregation and properties of ceramic interfaces," 3rd international congress on ceramics (ICC3), Osaka, 2010. 11. 17.
2. N. Shibata, Y. Sato, S.D. Findlay, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Atomic Structures and Properties of Ceramic Interfaces - Combination of Cs-corrected STEM and First-principles Calculations -," Microscopy and Microanalysis 2010, Portland, Oregon, 2010.8.4.
3. N. Shibata, S.D. Findlay, A. Goto, T. Mizoguchi, K. Matsunaga, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, " Atomic-scale imaging of surfaces and interfaces in TiO<sub>2</sub> based materials using aberration-corrected scanning transmission electron microscopy," 7th International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX-VII) Echigo-Yuzawa, Japan, 2010.1.14.
4. N. Shibata, S.D. Findlay, T. Mizoguchi, A. Goto, S. Azuma, K. Matsunaga, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Atomic-scale imaging of surfaces and interfaces by aberration-corrected STEM," FEMMS 2009, Huis Ten Bosch (Sasebo), September 28 2009.
5. 柴田直哉、S.D. Findlay、東慎也、後藤明、溝口照康、山本剛久、松永克志、幾原雄一「収差補正STEMによるセラミック界面・表面の原子構造解析」日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム(愛媛大学) 2009.9.17.
6. 柴田直哉、幾原雄一「収差補正STEMによる結晶界面の原子構造解析」日本顕微鏡学会 第 64 回学術講演会、京都

2008.5.22.

他 22 件

[図書] (計 1 件)

1. 幾原雄一、柴田直哉(分担執筆)「窒化ケイ素系セラミックス新材料 最近の展開」日本学術振興会第 124 委員会編、内田老鶴圃(2009).

[新聞発表等]

1. セラミックス「世界初!材料中の原子 1 個を 3 次元観察する顕微鏡法—ナノテクノロジー・材料開発に拍車—」**44**, 646(2009).
2. 東京新聞「結晶内の不純物原子見えた 東京大 新素材開発に期待」2009.8.4
3. 日経産業新聞「原子配置を 3 次元観察 東大など電子顕微鏡で新技術」2009. 6.22.
4. 日刊工業新聞「東大、材料中の 1 原子を 3 次元観察できる顕微鏡手法を開発」2009. 6.22.
5. 化学工業日報「東大グループ、STEM を使い原子 1 個を 3 次元観察」2009. 6.22.

[その他]

<http://crystalinterface.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柴田直哉 (SHIBATA NAOYA)

研究者番号: 10376501

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし