

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月 31日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560674

研究課題名（和文）粒界ナノストイキオメトリーに基づく複合酸化物の組織制御と機能発現

研究課題名（英文）Controlling of Microstructure and Function in Oxide Compounds through Grain Boundary Nano-stoichiometry

研究代表者

吉田 英弘（YOSHIDA HIDEHIRO）

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主幹研究員

研究者番号：80313021

研究成果の概要（和文）：酸化物多結晶体の粒界近傍ナノオーダーにおける構成カチオン比、すなわち粒界ナノストイキオメトリーを制御することにより、多結晶体の微細組織の制御および光学・電気伝導・力学特性の発現を図ることが可能となると考えられる。そこで、複合酸化物多結晶体において複合酸化物の粒界ナノストイキオメトリーの制御手法を確立すると共に、粒界ナノストイキオメトリーが多結晶体の微細組織および各種送現象に及ぼす影響を調べ、粒界ナノストイキオメトリーに基づいてこれらを制御する理論的指針を見出すことを目的とする。本研究目的を達成するためには、複合酸化物の粒界ナノストイキオメトリーを高度に制御する事と、粒界ナノストイキオメトリーと微細組織・各種輸送現象との相関を調査する事が必要である。また、各種特性の測定を併せて行い、粒界ナノストイキオメトリーと各種輸送現象との相関を明らかにしていく。

研究成果の概要（英文）：Stoichiometry in nano-scale, grain boundary area can determine microstructure and optical, conductive and mechanical properties of polycrystalline oxide compounds. The present study aims to establish controlling technique of grain boundary nano-stoichiometry in oxide compounds, and to investigate the effect of the nano-stoichiometry on various physical properties of the oxide compounds. Such experimental aspect will provide theoretical strategy of designing materials' function based on the grain boundary nano-stoichiometry. For this purpose, it is necessary to develop techniques to control nanostructure of grain boundaries and to measure matter transport phenomena in oxide compounds. The present investigation will provide new aspects regarding the relationship between the nano-stoichiometry and matter transport phenomena in the oxide compounds.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：セラミックス、機能・構造材料、粒界特性、輸送現象

1. 研究開始当初の背景
構造・機能セラミックスの多くは複合酸化物

であり、酸素イオンの最密充填の隙間にそれぞれ
の金属イオンが特定のサイトを占有し

てイオン格子を形成している。機能性複合酸化物の微細組織や機能特性が不定比性、すなわち構成金属カチオン比の定比からのズレに支配されることは良く知られている。また、スペースチャージ理論で指摘されている様に、粒界・粒内での酸素イオン・金属イオンの拡散速度の差に起因する結晶粒外縁部の（結晶粒中心部とは異なる）不定比性が機能特性を決定付けることが分かっている。

複合酸化物の不定比性と組織・特性に関する議論は、基本的には完全結晶構造と電気的中性条件に基づく点欠陥反応を前提としている。しかしながら、最近の酸化物系セラミックスに関する研究で、結晶粒界・界面における化学組成や原子構造が詳細に調べられる様になると、複合酸化物多結晶体の粒界・界面の局所領域におけるストイキオメトリーと、それが及ぼす微細組織への影響が徐々に明らかになってきた。すなわち、粒界における格子面一層分程度の領域で、過剰な構成金属イオンが粒界構造および粒界原子（空孔）拡散に多大な影響を与え、結果として多結晶体の粒組織を決定付けている。こうした現象を理解するためには、従来の完全結晶に対する点欠陥反応だけでなく、粒界に独特の原子配列構造や点欠陥生成エネルギーや粒界原子拡散、粒界エネルギーについての知見が求められる。

研究代表者は、自身が代表者である若手研究(A)（平成19～21年度）において、焼結助剤に依らない難焼結性 Y_2O_3 の劇的な焼結性向上に成功した。高純度酸化物粉末の放電焼結（応力場・電場の印加）によって、通常であれば 1600°C で緻密化する Y_2O_3 を 900°C 前後で緻密化させることに成功した（H. Yoshida *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (2008) 1707）。電子エネルギー損失分光（EELS）による調査では、放電焼結に伴う粒界ナノ領域での欠陥・ダングリングボンド形成が示唆された。粒界ダングリングボンドが酸化物における焼結性の大幅向上に寄与する結果は注目に値する。

2. 研究の目的

これら最近の研究成果をふまえると、複合酸化物多結晶体の粒界近傍ナノメートルオーダーにおける構成カチオン比、すなわち粒界ナノストイキオメトリーを極く僅か（0.1～1mol%程度）に変化することにより、添加物に依らず、多結晶体の微細組織の制御および光学・電気伝導・力学特性の発現を図ることが可能となると考えられる。そこで、複合酸化物多結晶体において複合酸化物の粒界ナノストイキオメトリーの制御手法を確立すると共に、粒界ナノストイキオメトリーが多結晶体の微細組織および各種輸送現象に及ぼす影響を調べ、粒界ナノストイキオメト

リーに基づいてこれらを制御する理論的指針を見出すことを目的とする。本研究目的を達成するためには、複合酸化物の粒界ナノストイキオメトリーを高度に制御する事と、粒界ナノストイキオメトリーと微細組織・各種輸送現象との相関を調査する事が必要である。また、各種伝導特性および力学特性の測定を併せて行い、粒界ナノストイキオメトリーと各種輸送現象との相関を明らかにしていく。

3. 研究の方法

概要：粒界ナノストイキオメトリー制御型複合酸化物を作製し、大気および雰囲気制御下での焼結および粒成長挙動を調べる。また、光学特性・電気/イオン伝導特性・力学特性と微構造および粒界ナノストイキオメトリーとの相関を検証し、粒界ナノストイキオメトリーに基づいた微細組織および各種特性の物理的描像を見出す。

(1) 試料作製 モデルサンプルとして、R203系（c-希土構造）およびAB204系スピネル（A/B: Si/Mg, Mg/Al）を採り上げる。 Y_2O_3 は耐熱材料・光学材料だけでなく、耐ハロゲンプラズマ性の高さから半導体製造プロセスにおけるチャンバー内材としても用いられているが、その焼結性は高くない（ナノ粒子径の高純度原料粉末を用いた常圧焼結でも 1600°C 以上の高温や、水素還元雰囲気が必要）が、SPSの成果などから粒界ナノストイキオメトリーの制御による焼結性向上が期待される。一方、スピネル構造複合酸化物は不定比性が顕著であり、電子材料・光学材料として実用化が急速に進められていることから、微細組織の制御理論・技術が今後重要となる。また、地球地殻の大部分がスピネルから構成されていることから天然資源としては豊富に存在するため、資源・環境の面からも価値が高い。

原料として市販の高純度原料粉末（酸化物および金属有機塩）を用い、構成金属イオンの比率を0.1mol%～1mol%のオーダーで変化させるよう調整する。焼結は温度 1100°C ～ 1800°C で行い、点欠陥反応・イオン価数制御を目的として、高温大気炉、真空炉および雰囲気制御炉を適宜使い分ける。また、焼結温度における試料の組織観察や粒成長挙動解析を目的とした熱処理には、既存の炉を利用したクエンチング処理を行う。

(2) 粒界ナノストイキオメトリーの状態分析

過剰カチオンの分布を定量評価するために、X線回折法による格子定数測定および微細組織観察を行う。微細組織観察にはSEM、透過型電子顕微鏡（TEM）、走査型TEM（STEM）および高分解能TEM（HRTEM）を用いる。全体的な微細組織・第二相の有無や結晶粒径の測定

には SEM 観察が有効であり、粒界面等の局所領域の観察には TEM・HRTEM が必要となる。粒界近傍ナノスケール領域での化学組成（カチオン比）を調査するためには、ナノプローブを用いた STEM-EDS による元素マッピングや HRTEM に附属のエネルギー分散形 X 線分光器（EDS）を用いた局所領域分析が有効である。さらに、EDS と同一の分析点について電子エネルギー損失分光器（EELS）による電子状態評価を行い、粒界の金属イオン欠陥やイオン価数変化等、粒界ナノストイキオメトリーに関する情報を得る（図 2）。こうした基礎データを試料作製プロセスにもフィードバックさせ、粒界ナノストイキオメトリー制御手法の確立を目指す。

(3) 各種特性測定 粒界における各種点欠陥やイオン価数変化は、原子拡散や電気伝導性といった各種輸送現象の支配的要因となる。レーザ変位計附属の高温雰囲気炉を用いた焼結緻密化挙動の解析、拡散対を用いた相互拡散実験を通して、粒界ナノストイキオメトリー制御型物質における粒界拡散係数を計測する。正常粒成長速度からも粒界物質輸送現象に関する情報を得る。また、作製した試料の光学特性、電気伝導性、力学特性を調査し、粒界ナノストイキオメトリーとの相関を探る実験的根拠を得る。光学特性は紫外～近赤外の透過・吸収・発光を測定する。イオン伝導測定には所属研究機関に現有のインピーダンスアナライザを用いる。絶縁体・半導体の電気伝導測定のためには、デジタル微少電流計および周辺機器（高抵抗測定用シールドボックス、分銅電極等）を新規に導入する。

上述の如く、粒界ナノストイキオメトリーの制御および測定技術を確立する一方、試料作製と共に光学・電気伝導特性および力学特性の測定を併せて続行し、粒界ナノストイキオメトリーと微細組織形成および各種輸送現象との相関を明らかにしていく。最終的に、粒界ナノストイキオメトリーに基づいて材料組織および特性を制御する理論的指針を見出す。

4. 研究成果

粒界ナノストイキオメトリー制御型複合酸化物のモデルサンプルとして、 AB_2O_4 系スピネル（A/B: Mg/Al, Mg/Si）不定比化合物を作製した。構成金属イオンの比率を 0mol%～4mol% で変化させ、温度 1100℃～1800℃ で焼結を行い、点欠陥反応・イオン価数制御を目的として、高温大気炉、真空炉および雰囲気制御炉を適宜使用した。サンプルの焼結緻密化挙動および粒成長挙動から、酸化物多結晶体の微構造発達過程に及ぼすストイキオメトリーの効果を検証した。その結果、例えば $MgAl_2O_4$ においては真空中での焼結がより焼

結性の向上に有効であり、また構成金属イオン比 1mol%～2mol% の変化によって焼結性、透光性ならびに粒成長挙動に差異が認められた。これは、点欠陥の生成・粒界におけるイオン置換に伴い、高温物質輸送現象に変化を生じたことが影響していると考えられる。またこれらの材料は微弱な蛍光発光を示すが、そこにもストイキオメトリーが関与していることを見出した。これらのファクターを同時制御することで、例えば微細結晶粒から成る $MgAl_2O_4$ を製造するなどのことが可能となる。一方、カチオンドーブと併せたナノストイキオメトリーの制御によって、 $MgAl_2O_4$ の蛍光特性に顕著な変化が認められた。特に Ti ドーブ $MgAl_2O_4$ では、レアメタルを含まないにもかかわらず白色に近い蛍光を得ることに成功した。これらは粒界固有の点欠陥と共に、外場印加またはカチオン添加による点欠陥・原子間相互作用の生成・制御が酸化物の高温物質輸送現象ならびに電子構造、各種物理特性に大きな影響を及ぼすことを意味しており、酸化物の組織制御および機能発現の上で重要な知見である。

また、 Y_2O_3 母相系/ Y_2O_3 添加系酸化物多結晶体におけるストイキオメトリーの焼結緻密化への効果についても同様に調査を進めた。特に電場/応力場印加に依存する点欠陥反応を示唆するデータならびに焼結性・粒成長をはじめとする微構造形成過程への影響が顕著であった。すなわち、電場/応力場の印加に伴い、粒界において単結晶および通常が多結晶とは異なる電子状態がナノストイキオメトリーの制御によって形成され、それが焼結緻密化速度の向上と相関があることが判明した。これを利用することで、電場/応力場の制御により 1050℃ で透光性（可視光域である波長 700nm で 68% の線透過率）の Y_2O_3 を製造することが可能となった。これは粒界固有の点欠陥のみならず、外場印加による点欠陥・原子間相互作用の制御が酸化物の高温物質輸送現象に有効に影響を及ぼすことを意味しており、酸化物の組織制御および機能発現の上で重要な知見が得られた。

これらの成果をふまえ、粒界ナノストイキオメトリー制御型の複合酸化物においては、ナノ領域での原子・欠陥輸送と共に電子状態がマトリックスから大きく変化し、そのことが材料の微細組織の形成過程や光学特性に顕著な影響を及ぼすことが明らかとなった。換言すれば、粒界ナノストイキオメトリーの制御は複合酸化物の組織制御および機能発現において有効な手法の一つであり、またマトリックスの極小さなカチオン比若しくは極微量の金属イオンのドーピングによる材料設計であるゆえ省資源という観点からも望ましいものと考えられる。

上述の研究成果は、国際欧文学術誌におけ

る学術論文（6件）および日本語による解説論文（3件）、また4件の招待講演（うち国際会議2件）を含む8件の学会発表を通して発信しており、積極的に国内外に科研費研究の成果として紹介に努めた。また、これらの出版物・学会発表の詳細はインターネットを介しホームページ上でも公開している。

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9件）

- ① H. Yoshida, B.-N. Kim, H.-W. Son, Y.-H. Han and S. Kim, Superplastic Deformation of Transparent Hydroxyapatite, Scripta Materialia, 査読有, Vol. 69, 2013, 155-158
- ② 吉田英弘, 曾我公平, 山本剛久, 機能元素によるイットリアセラミックスの焼結性向上, セラミックス, 査読有, Vol. 47, 2012, 510-514
- ③ 吉田英弘, 松井光二, 幾原雄一, ジルコニアセラミックスにおける微細組織形成過程とその制御, マテリアルインテグレーション, 査読無, Vol. 25, 2012, 65-70
- ④ 吉田英弘, 酸化物多結晶における高温物質輸送現象の制御と粒界構造, まてりあ, 査読有, Vol. 52, 2012, 552-560
- ⑤ J. H. Lim, B. N. Kim, Y. Kim, S. Kang, R. J. Xie, I. S. Chong, K. Morita, H. Yoshida and K. Hiraga, Non-rare earth white emission phosphor: Ti-doped MgAl₂O₄, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 102, 2012, 41278
- ⑥ H. Yoshida, M. Kodo, K. Soga and T. Yamamoto, Doping Effect on Sinterability of Polycrystalline Yttria: from the viewpoint of Cation Diffusivity, Journal of European Ceramic Society, 査読有, Vol. 32, 2012, 3103-3114
- ⑦ H. Yoshida, K. Matsui and Y. Ikuhara, Low-Temperature Super-plasticity in Nanocrystalline Tetragonal Zirconia Polycrystal (TZP), Journal of the American Ceramic Society, 査読有, Vol. 95, 2012, 1701-1708
- ⑧ H. Zhang, B. Kim, K. Morita, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka and J. Ballato, Fabrication of Transparent Yttria by High-Pressure Spark Plasma Sintering, Journal of the American Ceramic Society, 査読有, Vol. 94, 2011, 3261-3210
- ⑨ H. Yoshida, K. Morita, B. Kim, K. Hiraga, K. Yamanaka, K. Soga and T. Yamamoto, Low-Temperature Spark Plasma Sintering of Yttria Ceramics with Ultrafine Grain

Size, Journal of the American Ceramic Society, 査読有, Vol. 94, 2011, 3301-3307

〔学会発表〕（計8件）

- ① H. Yoshida, K. Soga and T. Yamamoto, Diffusion coefficient and its influence on sinterability in cation-doped yttria, The 5th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM-2012) (招待講演), 2012年11月5日, 豊橋
- ② 吉田英弘, 酸化物セラミックス多結晶における粒界構造と機能/組織制御, 国際サステナブル科学リーダー育成システム第9回広大サステナブル科学セミナー (招待講演), 2012年9月14日, 広島大学
- ③ H. Yoshida, Grain Boundary Nanostructure Control for the Improvement of High Temperature Ductility in Oxide Ceramics, International Conference on Strength of Materials (ICSMA16) (招待講演), 2012年8月19日, Bangalore
- ④ 吉田英弘, 高圧・高温プロセスによるナノ機能元素添加物質の創製, 機能元素のナノ材料科学最終成果報告会 (招待講演), 2012年6月8日, 東京大学
- ⑤ 吉田英弘, 河道正泰, 曾我公平, 山本剛久, イットリア多結晶の高温物質輸送現象に及ぼすカチオン添加効果, 日本セラミックス協会2012年年会, 2012年3月21日, 京都大学
- ⑥ 吉田英弘, 山中康平, 曾我公平, 山本剛久, 放電焼結によるイットリアの焼結性向上と粒界微構造, 日本金属学会2011年秋期(第149回)大会, 2011年11月8日, 沖縄コンベンションセンター
- ⑦ H. Yoshida, M. Kodo, K. Soga, T. Yamamoto, Effect of Divalent Cation Doping on Sinterability of Polycrystalline Yttria, International Conference on Sintering 2011, 2011年8月28日, 韓国
- ⑧ H. Yoshida, Masayasu Kodo, Kohei Soga, Takahisa Yamamoto, Doping Effect of Divalent Cation on Sinterability of Polycrystalline Yttria, 12th Conference of the European Ceramic Society, 2011年6月22日, スtockホルム

〔その他〕

所属研究機関のホームページに、研究者個人の研究業績が表示されている。

（日本語版）

http://samurai.nims.go.jp/YOSHIDA_Hideh

iro-j.html

(英語版)

http://samurai.nims.go.jp/YOSHIDA_Hidehiro-e.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 英弘 (YOSHIDA HIDEHIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主幹研究員

研究者番号：80313021

(2) 研究分担者

(なし)

(3) 研究連携者

(なし)