

セラミックスの作製法に新たな指針

——添加元素（鼻薬）が形成する特殊な粒界構造とその役割を原子レベルで解明——

1. 発表者：

幾原 雄一（東京大学 大学院工学系研究科附属総合研究機構 教授）
柴田 直哉（東京大学 大学院工学系研究科附属総合研究機構 教授）
石川 亮（東京大学 大学院工学系研究科附属総合研究機構 特任准教授）
二塚 敏洋（東京大学 大学院工学系研究科附属総合研究機構 博士課程）

2. 発表のポイント：

- ◆ 原子分解能を有する最先端走査透過型電子顕微鏡（STEM）と第一原理計算を併用し、価数の異なる複数元素の添加によるセラミックス粒界の構造変化とその役割を原子レベルで明らかにしました。
- ◆ 価数の異なる複数元素の組み合わせにより、添加元素によるサイズ効果とクーロン反発（電気的な相互作用）のバランスを最適化し、新たな粒界原子構造の形成が明らかになりました。
- ◆ 今回提案した価数の異なる複数元素の添加により、添加元素の選択幅が広がり、「粒界構造制御」に立脚した新規高機能セラミックス材料創成に向けた展開が期待されます。

3. 発表概要：

東京大学大学院工学系研究科附属総合研究機構の幾原雄一教授、柴田直哉教授、石川亮特任准教授、および二塚敏洋大学院生のグループは、最先端の走査透過型電子顕微鏡（STEM）法（注1）と第一原理計算（注2）を併用し、微量添加した価数の異なる元素が粒界で規則的に配列し、新たな粒界構造へ転移（構造が変化すること）する起源を原子レベルで初めて明らかにしました。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （アルミナ）セラミックスは耐熱部材、電子回路の基板、碍子、触媒などに広く用いられている代表的な構造用セラミックスですが、その材料強度や機能特性などのマクロな物性は、結晶粒子の接合界面である結晶粒界（注3）の原子構造に支配されています。これらの物性は、微量の添加元素（現場では鼻薬と言われている）により大きく変化しますが、その原因は粒界に偏析（添加元素が粒界に集まること）した添加元素により誘発される構造転移と関係していることが指摘されてきました。しかし、結晶粒界における複数の添加元素を識別し、その原子配列を決定することは困難であり、添加元素と粒界構造の関係性はこれまで不明でした。本研究では、原子分解能を有するSTEMを用いた元素種まで含む原子配列の直接観察法と粒界構造の安定性を理論的に評価する第一原理計算を組み合わせることにより、アルミナに微量添加したCaとSiの2種類の価数の異なる元素（Caは2価、Siは4価）が3次元的に規則配列した複雑な粒界原子構造を形成していることを初めて明らかにしました。このような規則構造が発見されたことにより、複数の添加元素を組み合わせることで、粒界の原子配列を

自在に制御できる可能性が示唆され、「粒界構造制御」に立脚した高性能セラミックス材料の創成が期待されます。

本研究成果は、2022年9月15日（英国夏時間）に英国科学誌「Nature Communications」のオンライン版に掲載されました。

4. 発表内容：

<研究の背景と経緯>

アルミナセラミックスは、耐熱部材、電子回路の基板、碍子、触媒など広く用いられている重要な構造用セラミックスですが、粉末を焼結して作製されるため、無数の結晶粒界が材料中に導入されます。したがって、セラミックスの材料強度や機能特性の向上には粒界構造の制御が極めて重要です。粒界における元素の添加は古くから用いられる有力な方法ですが、添加元素の選択には幾つかの制約があります。添加元素は、(1) 構成元素である Al (3 価) と価数が等しいこと、(2) イオン半径が同程度であることが挙げられます。例えば、2 価である元素を添加しようとする、クーロン反発（価数が異なるために生ずる電氣的な相互作用）によるエネルギー損失が大きく、かつ Al と比較するとイオン半径が極めて大きいため、粒界に添加することは困難と考えられてきました。これに対し、本研究グループは、電氣的中性条件とイオンサイズの効果を最小化するように、2 価と 4 価の 2 種類の元素を同時に粒界へ添加し、新たな粒界構造の制御方法を提案しました。しかし、仮に粒界への複合元素の添加に成功したとしても、何らかの方法で直接観察し証明する必要があります。そこで、元素種の識別が可能な原子分解能 STEM 法とスーパーコンピュータによる大規模な第一原理計算を併用し、2 種類の価数の異なる元素の偏析に伴う粒界構造転移とその起源を原子レベルで明らかにすることを試みました（図 1）。価数の異なる元素の添加が実現すれば、添加元素の選択幅は広がり、優れた特性を有するセラミックス材料の創成が期待できます。

<研究の内容>

今回、本研究グループは、アルミナ結晶粒界を対象とし、Ca (2 価) と Si (4 価) の共偏析（同時に粒界に集まること）に伴う粒界構造転移の解明に取り組みました。図 2 に無添加および Ca/Si 共偏析したアルミナ粒界から得られた環状暗視野像（注 4、白い輝点が原子位置に対応）を示しますが、Ca/Si を添加することにより、広い空間を持つ粒界構造へと変化していることが分かります。環状暗視野像では、粒界における原子配列を決定できるものの、原子番号が隣り合う Al (原子番号: 13) と Si (原子番号: 14) を区別できません。そこで、図 3 に示すように、原子分解能を有するエネルギー分散型 X 線分光法（注 5）を用いることにより、Ca と Si がそれぞれ緑と赤で示す原子位置を占有していることを明らかにしました。このように、2 価と 4 価の価数の異なる元素が隣接することにより電氣的中性条件（平均して 3 価になる条件）が極めて狭い粒界領域で実現され、特殊な構造へ転移したことが明らかになりました。続いて、粒界構造転移の起源を明らかにするため、スーパーコンピュータを用いた理論計算を行いました。Ca/Si 添加により形成された粒界構造は、アルミナの原子構造から類推される粒界とは大き

く異なっており、通常の構造探索法では再現できません。そこで、添加元素を無視し、アルミニウムと酸素のみから構成される粒界構造を網羅的に探索し、実験により観察された粒界構造を理論的に再現しました。しかし、添加元素が存在しない場合には、エネルギー的に不安定であることが分かりました。一方、Ca と Si を観察された原子サイトに添加すると、エネルギー利得が極めて大きく、添加により粒界構造転移が誘起されたことが理論計算により明らかになりました。さらに、理論計算では、Ca と Si の様々な配置を検討でき、電子顕微鏡の観察方向に沿って Si がジグザグに配列した 2 倍周期の超構造を形成していることが明らかとなりました（図 4）。Ca²⁺のイオン半径は 100 pm (=1 Å) と Al³⁺ (53.5 pm) のおよそ 2 倍程度であり、大きな空間（サイズ効果）を必要とします。一方、Si⁴⁺ (40 pm) は Al³⁺のイオン半径と近いいため、Ca と隣接することにより、電気的中性条件を実現する重要な役割を担っています。このように、サイズ効果とクーロン反発の絶妙なバランスにより、複雑な粒界構造への転移が実現したことが分かります。

<社会的意義・今後の展望>

本研究では、複数の添加元素の組み合わせにより、これまで困難であった結晶粒界への異価数元素の添加に成功しました。サイズ効果とクーロン反発のバランスを考慮した適切な組み合わせにより、添加元素の選択肢を大幅に広げることが可能となります。すなわち、目的の材料物性に必要な機能を有する元素を自在に添加することが可能となります。また、今回対象としたアルミナでは、添加元素が粒界に局在し電気中性条件が実現されるため、特徴的な構造転移が観察されました。このことは、添加元素の選択幅を広げることにより、従来の経験から予想される性質とは全く異なる結晶粒界の設計が可能となり、「粒界構造制御」に基づく次世代の高機能セラミックス創成へと繋がることが期待されます。

<謝辞>

本研究は、日本学術振興会（JSPS）の科学研究費補助金である基盤研究 S「ナノダイナミックス観察に基づいた材料強度発現メカニズムの基盤的学理開拓」（研究課題番号：22H04960）および新学術領域研究「界面機能コア解析」（研究課題番号：19H05788）の助成を受けて実施されました。また、本研究は東京大学大学院工学系研究科附属総合研究機構「次世代電子顕微鏡法社会連携講座」および文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」（研究課題番号：JPMXP1222UT246）事業の支援を受けて実施されました。

5. 発表雑誌：

雑誌名：Nature Communications

論文タイトル：Grain boundary structural transformation induced by co-segregation of aliovalent dopants

著者：Toshihiro Futazuka, Ryo Ishikawa, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara

DOI：10.1038/s41467-022-32935-4

6. 問い合わせ先：

東京大学 大学院工学系研究科附属総合研究機構
教授 幾原 雄一（イクハラ ユウイチ）

東京大学 大学院工学系研究科附属総合研究機構
教授 柴田 直哉（シバタ ナオヤ）

東京大学 大学院工学系研究科附属総合研究機構
特任准教授 石川 亮（イシカワ リョウ）

<報道担当>

東京大学 大学院工学系研究科 広報室

7. 用語解説：

注1：走査透過型電子顕微鏡法（STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy）

0.1 nm 以下に収束した電子線を試料上で走査し、試料を透過・散乱した電子線の強度分布から原子配列を直接観察する手法。今世紀に入り収差補正技術が開発され、現在の空間分解能は 0.04 nm にまで達している。現時点では、東京大学が世界最高空間分解能の記録を有している。

注2：第一原理計算

実験から得られたパラメータに依存することなく、原子構造や電子状態を計算する手法。量子力学に基づいた計算手法で、観測された原子レベルでの現象解明に有効な計算手法。

注3：結晶粒界

結晶方位の異なる二つの結晶が接合する際に形成される面上の格子欠陥。焼結体などの多結晶体は無数の結晶粒が接合されており、接合領域には結晶粒界が存在している。粒界は格子欠陥であるため、結晶内部とは異なる原子配列を有しており、特有の物性を示す。

注4：環状暗視野法

格子振動による熱散漫散乱により非弾性散乱された電子を用いた結像手法。空間分解能は、電子プローブのサイズと同程度である。得られる像強度は $Z^{-1.7}$ (Z : 原子番号) 程度であり、重元素は明るく結像される。上述の例では、Ca サイトがやや明るく結像されている（図2）。

注5：エネルギー分散型 X 線分光法

電子線照射により試料中の原子の内殻電子が励起される。生成された電子空孔は外殻電子により補われるが、その際に乗余分のエネルギーに対応した X 線が発光する。このエネルギーは原子固有であるため、元素種が特定できる。STEM では、プローブサイズが 1 Å 以下であるため、原子分解能での X 線分光が可能となる。

8. 添付資料：

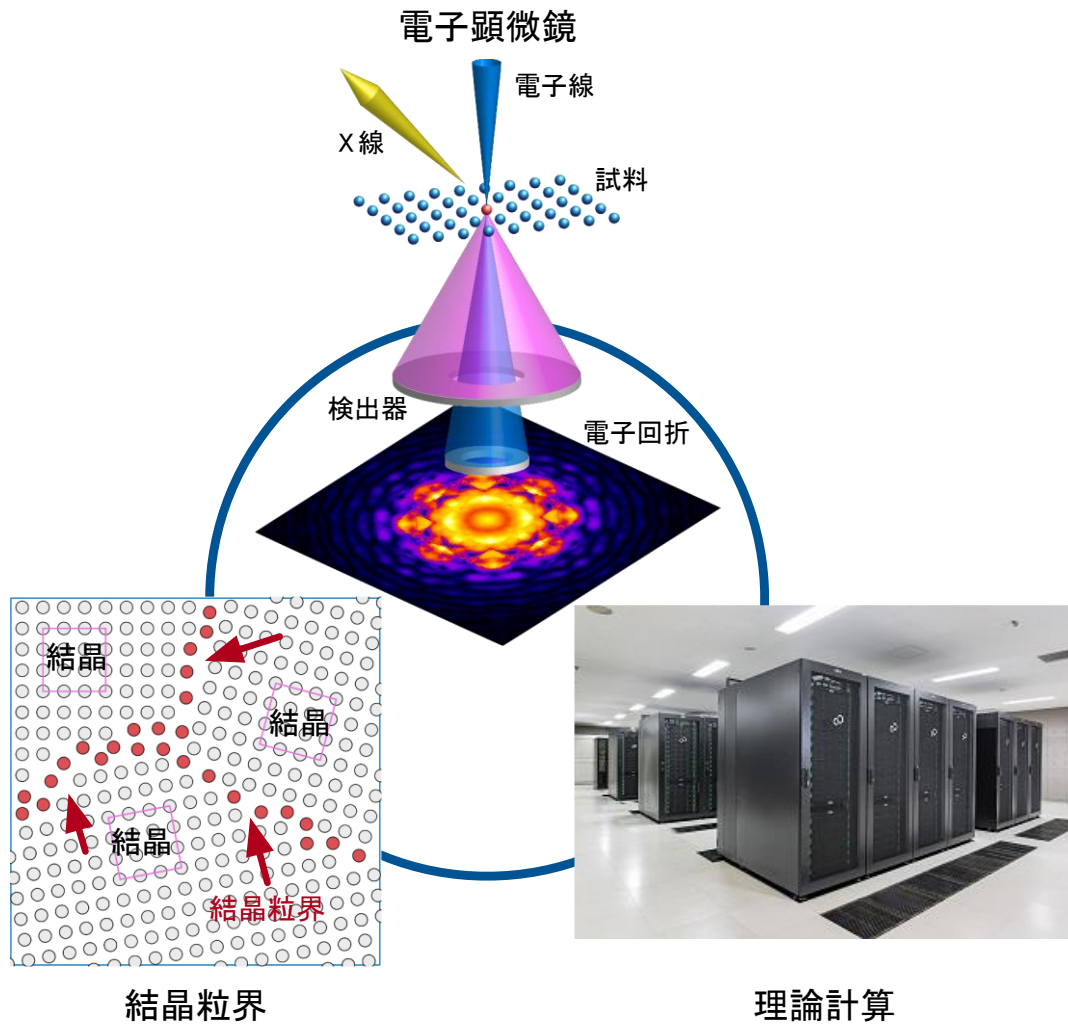


図1. 研究方法の概要

本研究では、結晶方位と添加元素の濃度を精密に制御した結晶粒界を作成し、原子分解能を有する走査透過型電子顕微鏡 (STEM) により結晶粒界の原子構造を直接観察した。さらに、本研究で観察された粒界構造転移の原子論的起原を明らかにするため、スーパーコンピュータを用いた理論計算を行った。

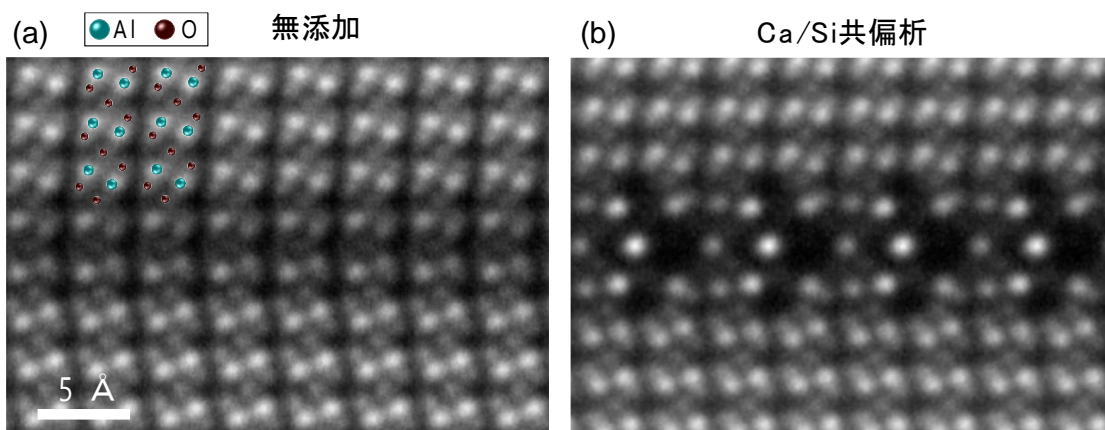


図 2. 環状暗視野法による結晶粒界の原子構造観察

(a)無添加のアルミナ結晶粒界、(b)Ca/Si を添加したアルミナ結晶粒界。白い輝点が原子位置に対応し、結晶内のアルミニウム（青）および酸素（暗赤）をモデルで示す。原子像だけでは粒界内部の非常に明るい輝点などの元素種を識別できない。

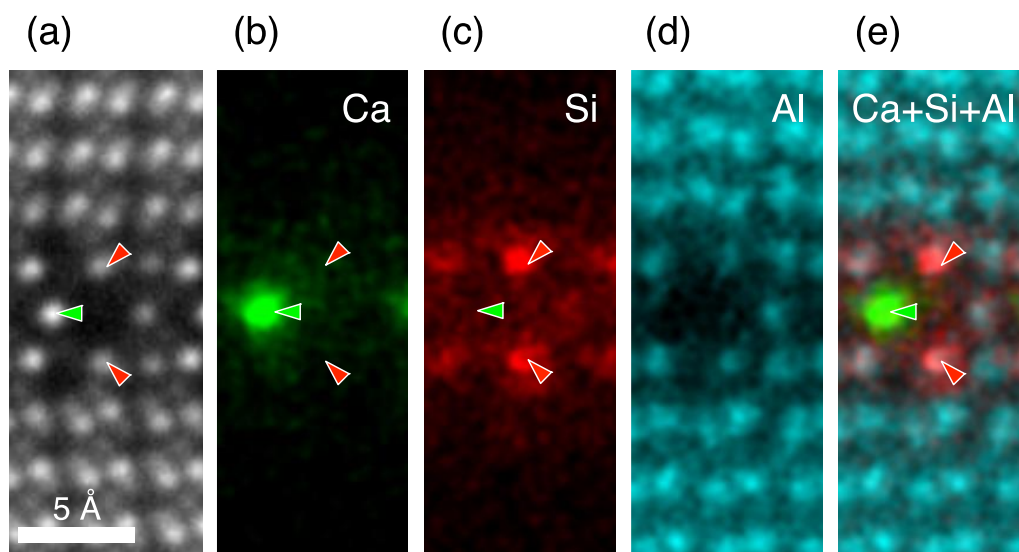


図 3. 原子分解能 X 線分光による添加元素分布の決定

Ca/Si を添加したアルミナ粒界から得られた(a)環状暗視野像、(b)Ca 元素マップ、(c)Si 元素マップ (d)Al 元素マップ、(e)Ca+Si+Al 元素マップ。Ca, Si に対応する位置をそれぞれ緑、赤の矢印で示す。

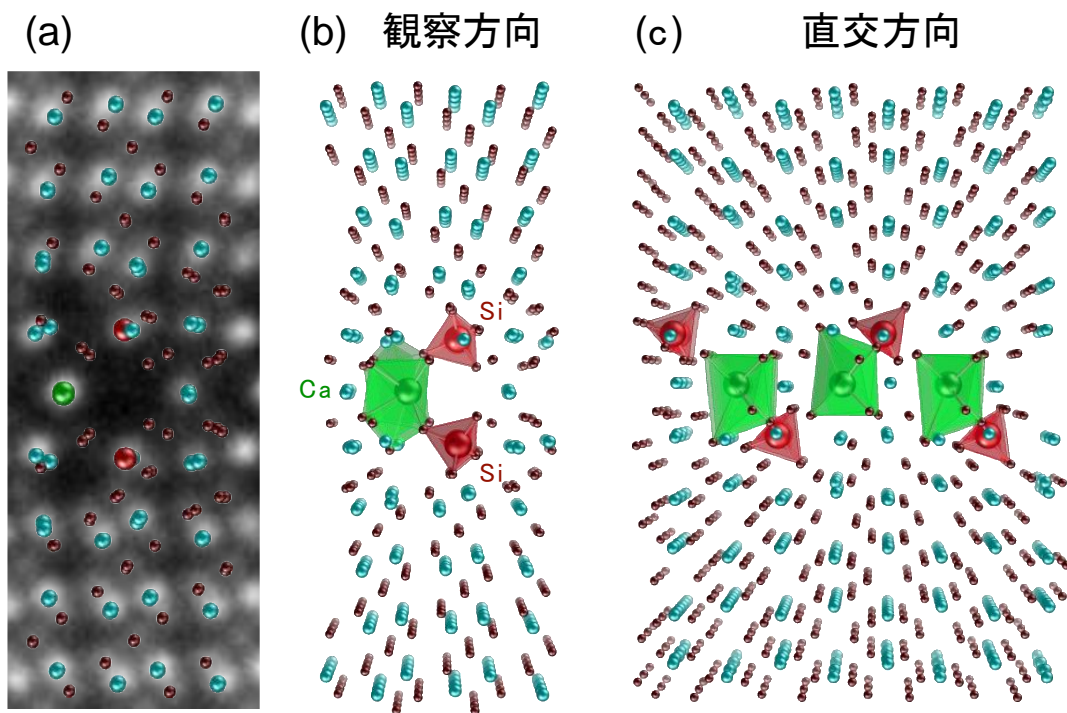


図4. 理論計算による最安定3次元粒界構造

理論計算により得られた最安定構造を示す (Ca: 緑、Si: 赤)。(a)環状暗視野像に重ねた構造モデル、(b)電子顕微鏡による観察方向に投影した粒界構造モデル、(c)観察方向と直行する方向 (横方向) に投影した構造モデル。