

研究課題別評価

1. 研究課題名 :セラミックスの超微細秩序構造と機能発現

2. 研究者氏名 :幾原雄一

3. 研究の狙い :

セラミックスの機能特性は超微細秩序構造と密接に関係している。本研究では、特に粒界性格および転位配列を制御した超微細秩序構造と機能特性の相関性を明らかにし、新しい高機能セラミックス材料を設計することを目的として行った。試料としては、構造材、機能材の典型的なセラミックスとしてジルコニア系およびアルミナ系セラミックスを対象にした。まず、形成可能な超微細組織全体を把握するために、プロセス要素すなわち組成や熱処理条件を系統的に変えたモデル材の作製を行った。さらに人工的に格子欠陥を導入するために、バイクリスタルを用いた粒界性格制御試料、高密度転位を含む高温加圧試料など特殊試料の作製をあわせて行った。また、モデル試料、特殊試料ともイオン伝導度や電気抵抗を評価し、プロセス要素や導入欠陥と機能特性との関係を把握した。さらに、サブナノ電子プローブを用いた局所組成分析(エネルギー分散型X線分光法)、状態分析(電子エネルギー損失分光法)、高分解能電子顕微鏡法による評価を行い、各試料の粒内秩序構造、粒界電子状態を系統的に解析した。これら微細構造解析について得られた結果を、分子軌道法、分子動力学法を駆使して定量的に解釈し、格子欠陥を含む超微細秩序構造と機能特性との相関性を明らかにした。これより、プロセス要素による超微細秩序構造の設計指針を得るとともに、粒内秩序構造および粒界原子・電子構造を制御した新規な高機能セラミックデバイス創出への展開をはかった。

4. 研究結果 :

本研究の主な成果は、粒界性格制御技術、転位配列制御技術とイオン伝導特性、転位配列制御技術と高密度量子細線の形成の3つに分けることができる。

粒界性格制御は、c-ZrO₂のバイクリスタルを作製することによって行った。バイクリスタルの作製は高温加圧接合法を用いて行い、[110]および[100]軸を有する傾角粒界を系統的に作製した。さらに作製した全ての傾角粒界の原子構造解析を高分解能電子顕微鏡法と像シミュレーションを用いて解析した。また、格子静力学と分子軌道法を併用して各粒界の原子構造を定量的に評価・解析した。その結果、粒界の原子構造は幾つかの種類の構造ユニットで構成されること、粒界偏析は粒界に沿った配位数欠損密度と相関性があること、小角粒界では部分転位が形成されることなど新しい知見を得た。さらに、粒界エネルギーは構造ユニットのひずみによって決まること、粒界に沿ったイオン伝導度は構造ユニットのサイズと粒界の自由体積および配位数欠損密度のバランスによって決まることなどをはじめ明らかにした。これら一連の結果より、3粒界が最もイオン伝導度が高いこと、すなわち3粒界においてそのバランスが最も良くなることを見出した。これより、薄膜中やバルク中に3粒界を多数導入することによって、低温高イオン伝導体の作製可能なことを示した。

転位配列制御技術とイオン伝導特性の研究については、高温圧縮試験法により一次元配向高密度転位を導入したc-ZrO₂の単結晶を系統的に作製し、その構造評価とイオン伝導特性を評価

した。高温圧縮条件を検討することで、転位密度 $6 \times 10^8 / \text{cm}^2$ の転位を一方向に導入した c-ZrO₂ 試料を得た。本試料は、転位導入前の c-ZrO₂ に対して約 20% のイオン伝導度の向上を示した。また、そのイオン伝導機構を詳細に解析した結果、転位線が酸素に対する高速イオン拡散経路として有効に作用することが判明した。さらに、 $10^8 / \text{cm}^2$ オーダーの転位密度では 10 ~ 20% のイオン伝導度の向上が最大であるが、転位密度を 10^{12} 程度まで高めた場合、そのイオン伝導度は約 300 倍となることが予測された。これはセラミックスイオン伝導体の新しい設計指針を提案したものであり、高密度転位の導入により低温高イオン伝導体の作製が可能であることをはじめて示したものである。

転位配列制御技術と高密度量子細線の研究については、高密度量子細線の作製を意図して、転位芯にそって種々の金属元素の拡散を行った。本研究の 2 年目までに $10^9 / \text{cm}^2$ の高密度転位をサファイヤ中に導入したが、さらに 2 段階高温圧縮法を開発しその 3 倍の $3 \times 10^9 / \text{cm}^2$ の高密度転位を導入することが可能となった。さらにこの転位束にそってチタンを拡散することによってこれまで最高の密度を有する高密度量子細線の作製に成功した。AFM を用いた電気特性評価の結果、サファイヤ中に埋め込まれた量子細線においてはサファイヤの約 10^{15} 倍の顕著な電気伝導を示すことが確認された。また、HREM およびナノプローブ EELS 計測を行い、量子細線の原子構造と電子状態を定量的に評価し、高密度の量子細線が固体中に形成可能なことをはじめて示した。この結果は、Nature Materials 誌に掲載されるとともに国内外の多数の報道機関で大きくとりあげられた。

5. 自己評価 :

本研究では、粒界性格および転位配列制御といった新しい着眼点から高機能セラミックス材料の設計および開発を行った。特に、粒界原子構造、エネルギー、偏析挙動と粒界性格の相関性の解明は「粒界工学」という新しい分野に基礎的知見を与えることができたと考えている。また、これまでは構造解析を主として行っていたが、本プロジェクトを機会にプロセスの研究に着手し、次元配向高密度転位を導入したセラミックス素子を設計し、実際に開発できたことは大きな意義があるものと思っている。プロセスの研究としては、c-ZrO₂ 次元配向高密度転位素子の設計・開発とイオン伝導特性評価、c-ZrO₂ 粒界素子の設計・開発とイオン伝導特性評価、サファイヤ次元配向量子細線束の設計・開発と電気伝導特性評価を行ったが、これを基に高密度転位量子細線束デバイスおよび新機能単一粒界デバイスといったこれまでに無い全く新しいタイプの材料設計指針を提案することができた。これらの手法を用いることで、ナノスケールの超微細構造形成技術やそのプロセスに革新的な展開がもたらされることが期待できる。

本研究において、「高密度転位を次元に直線上に配列させた単結晶材料、該単結晶材料を用いた機能デバイスおよびそれらの作製方法 (特願 2002-117629)(2002)」の基本的特許を取得することができたことも評価に値するものと考えている。しかし、具体的なデバイス系、工業製品、周辺技術などについては未開拓の領域であり、今後の展開として大いなる製品市場が存在するものと思われる。プロジェクト期間内にこれら周辺技術を全ては抑えきれなかったことは悔いが残るが、たとえば、量子細線束を利用した種々の機能デバイス、超高速大容量デバイス、高速イオン伝導デバイスなどの新産業や新製品の創出につながる大きな可能性があるものと考えている。

一方、本研究で得られた一連の成果を基盤として、転位配列や粒界の周期性を積極的に利用した新しい工学・学問大系に近い将来は実現できるものと期待している。すなわち本研究

成果は、デバイスなどのものづくりにおいて、転位工学(Dislocation Technology)あるいは粒界工学(Grain Boundary Engineering)といった新しい分野を切り開く可能性を示したものと考えている。

6. 研究総括の見解：

粒界性格および転位配列制御といった新しい着眼点から高機能セラミックス材料の設計および開発を目標とした研究であり、精力的な実験をもとに定量的評価とシミュレーションを加えて粒界性格制御、転位配列制御とイオン伝導特性、転位配列制御と高密度量子細線の形成に係わる基本的な技術を確認しており、成果が Nature Materials 誌に掲載されるとともに国内外の多数の報道機関で大きくとりあげられたことは高く評価できる。さらに、本プロジェクトを通じてプロセスの研究にも着手し、一次元配向高密度転位を導入したセラミックス素子を設計し、開発している。これらは転位工学あるいは粒界工学といった新しい分野を切り開いていく先駆的な挑戦であって、今後の活躍が大きく期待できる。

7. 主な論文等：

発表論文

1. A.Nakamura, K.Matsunaga, J.Tohma, T.Yamamoto and Y.Ikuhara, "Conducting nanowires in insulating ceramics", Nature Materials, Vol.2., July, 453-456 (2003)
2. N.Shibata, F.Oba, T.Yamamoto, T.Sakuma and Y.Ikuhara, "Grain-boundary faceting at a $\theta=3$, $\{110\}/\{112\}$ grain boundary in a cubic zirconia bicrystal, Phil.Mag., Vol.83 No.19, 2221-2246 (2003)
3. Yuichi Ikuhara, Hitoshi Nishimura, Atsutomo Nakamura, Katsuyuki Matsunaga, Takahisa Yamamoto and K. Peter D. Lagerlof, "Dislocation Structures of Low-Angle and Near- $\theta=3$ Grain Boundaries in Alumina Bicrystals", J.Am.Ceram.Soc., Vol.86, No.4, 595-602 (2003)
4. Hitoshi Nishimura, Katsuyuki Matsunaga, Tomohiro Saito, Takahisa Yamamoto and Yuichi Ikuhara, "Atomic Structures and Energies of $\theta=3$ Symmetrical Tilt Grain Boundaries in Alumina Bicrystals", J.Am.Ceram.Soc., Vol.86, No.4, 574-580 (2003)
5. K.Matsunaga, H.Nishimura, H.Muto, T.Yamamoto and Y.Ikuhara, "Direct measurements of grain boundary sliding in yttrium-doped alumina bicrystals", Appl.Phys.Let., Vol.82, No8, 1179-1181 (2003)
6. Kazuya Otsuka, Akihide Kuwabara, Atsutomo Nakamura, Takahisa Yamamoto, Katsuyuki Matsunaga and Yuichi Ikuhara, "Dislocation-enhanced ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia", Appl.Phys.Let., 82, 877-879 (2003)
7. Y.Ikuhara, N.Shibata, T.Watanabe, F.Oba, T.Yamamoto and T.Sakuma, "Grain Boundary Characters and Structures in Structural Ceramics", Ann. Chim. Sci. Mater., 27, S21-30 (2002)
8. A.Kuwabara, J.Katamura, Y.Ikuhara and T.Sakuma, "Influence of Interaction between Neighboring Oxygen Ions on Phase Stability in Cubic Zirconia", J.Am.Ceram.Soc., 85, 2557-2561(2002)
9. N.Shibata, F.Oba, T.Yamamoto, Y.Ikuhara and T.Sakuma, "Atomic structure and solute segregation of a $\theta=3$ $\{110\}/\{111\}$ grain boundary in an yttria-stabilized cubic zirconia bicrystal,

- Phil.Mag.Let., 82, 393-400 (2002)
10. Tsuyoshi Watanabe, Hidehiro Yoshida, Yuichi Ikuhara, Tateto Sakuma, Hiroyuki Muto and Mototsugu Sasaki, "Grain Boundary Sliding and Atomic Structures in Alumina Bicrystals with [0001] Symmetric Tilt Grain Boundaries "; Mater.Trans., 43, 1561-1565 (2002)
 11. Yuichi Ikuhara, "Towards New Transmission Electron Microscopy in Advanced Ceramics "; J.Ceram.Soc.Jpn., 110, 139-145 (2002)
 12. A.Nakamura, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Direct Observation of Basal Dislocation in Sapphire by HRTEM "; Acta. Mater., 50[1], 101-108 (2002)
 13. N.Shibata, M.Morishige, T.Yamamoto, Y.Ikuhara and T.Sakuma, "Stacking-fault formation in [001] small-angle symmetric tilt grain boundaries in cubic zirconia bicrystals "; Phil.Mag.Let., 82, 175-181 (2002)
 14. Naoya Shibata, Takahisa Yamamoto, Yuichi Ikuhara and T.Sakuma, "Structure of [110] tilt grain boundaries in zirconia bicrystals, "J.Electro.Microscopy., 50, 429-433 (2001)
 15. Y.Ikuhara, H.Yoshida and T.Sakuma, "Impurity effects on grain boundary strength in structural ceramics "; Mater.Sci.Eng., A3190321, 24-30 (2001)
 16. Y.Ikuhara, T.Yamamoto, A.Kuwabara, H.Yoshida and T.Sakuma, "Structure and chemistry of grain boundaries in SiO₂-doped TZP "; Sci.Tech.Adv.Mater., 2, 411-424 (2001)
 17. Y.Ikuhara, "Grain Boundary and Interface Structures in Ceramics "; J.Ceram.Soc.Jpn., 109, S110-120 (2001)
 18. N.Shibata, J.Katamura, A.Kuwabara, Y.Ikuhara and T.Sakuma, "The instability and resulting phase transition of cubic zirconia "; Materials Science & Engineering A, Vol.312, 90-98 (2001)

特許

1. 幾原雄一、山本剛久 特願2002-117629 高密度転位を一次元に直線上に配列させた単結晶材料、該単結晶材料を用いた機能デバイスおよびそれらの作成方法 (2002)

招待講演 (国際会議)

1. Y.Ikuhara, "Grain boundary character and atomic structures in oxide ceramics "; The 11th Internatinal Symposium on High Temperature Materials Chemistry (HTMC-XI), Tokyo (2003.5.19-23)
2. Y.Ikuhara, "Bicryatal Studies on Oxide Ceramics "; Annual Meeting & Exposition, The American Ceramics Society, Nashville, TN, USA (2003.4.27-30)
3. Y.Ikuhara, "Grain boundary quantum structures in oxide bicrystals "; First Kyoto Workshop on Computational Materials Science "; Kyoto (2003.3.2-4)
4. Y.Ikuhara, "Grain Boundary Character and Structures in Oxide Ceramics "; The 2nd Inter.Symp.Adv.Ceram.(2nd ISAC), Shanghai, China (2002.11.19-22)
5. Y.Ikuhara, "Grain Boundary Structures and Properties in Ceramics "; Korea Ceramics Society, Suncheon, Korea (2002.10.18)
6. Y.Ikuhara, "Grain Boundary Characters and Atomic Structures in Oxide Ceramics "; Annual Meeting & Exposition, The American Ceramics Society, St.Louis, USA (2002.4.28-5.1)

7. Y.Ikuhara, "HREM and AEM Characterization of Grain Boundaries in Ceramics ", Formal Seminar of National Center for Electron Microscopy, Lawrence National Lab., Berkeley, USA (2002.4.25)
8. Y.Ikuhara, "Atomic Structures in Alumina Bicrystals ", International Symposium on "Science and Technology of Alumina ", Max-Planck-Institute, Stuttgart , Germany (2002.3.17-22)
9. Y.Ikuhara, "HREM and AEM Characterization in Ceramics ", 7th International Symposium on Advanced Physical Fields (APF-7), Tsukuba (2001.11.12-15)
10. Y.Ikuhara, "High Resolution Transmission Electron Microscopy Study of Zirconia Bicrystals ", Pac Rim IV: An International Conference on Advanced Ceramics and Glasses, , The American Ceramics Society, Wailea, Maui, Hawaii(2001.7.11)

受賞

1. 2002年4月 :フルラス賞 (米国セラミックス学会)
2. 2001年3月 :日本金属学会功績賞
3. 2001年5月 :日本セラミックス協会学術賞