

論文の内容の要旨

論文題目 アルミナ界面の原子構造と不純物効果

氏名 石原 佐季

第一章 緒言

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (アルミナ) は高温で高強度かつ化学的安定性が高く、絶縁特性にも優れるため、高温構造材料、集積回路基板など幅広い用途で用いられている。これらの多くは、焼成によって得られる多結晶体の形で用いられており、その内部には結晶粒間の界面である粒界が無数に存在している。多結晶体の焼成の際に意図的に加えた、もしくは材料に内在する不純物元素は粒界に偏析する傾向にあり、アルミナ多結晶体の粒成長に大きな影響を与える。例えば、Ti は粒成長を促進し、Si は一部の結晶粒が顕著に成長してしまう異常粒成長を引き起こすことが知られている。しかし、その詳細なメカニズムについては未だ不明である。

異常粒成長は粒界構造と相関があることが知られている。正常粒成長においては、一般的に粒界は曲面となり、原子密度の低い粒界面で構成されている。一方、異常粒成長が起きている焼結体中では、原子密度の高い粒界面が現れる傾向にあり、このような構造は粒界ファセットと呼ばれる。Si が焼結体中に存在する場合には、(0001) ファセットが現れる傾向にある。粒界ファセットの形成は異常粒成長の原因の一つであると考えられており、その形成メカニズムを理解することが非常に重要である。そのためには、不純物が偏析している粒界の構造を原子レベルで解明する必要がある。

本研究では、不純物元素が粒界構造の変化を引き起こすメカニズムを原子レベルから解

明することを目的とした。研究手法として、方位関係を制御した単結晶同士を接合することで粒界性格や添加元素を制御した単一のモデル粒界を作製することのできるバイクリスタル法を用いて、無添加および不純物を添加したモデル粒界を作製し系統的な研究を行った。作製したバイクリスタルを走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用いて直接観察し、粒界偏析構造を原子レベルで明らかにし、不純物の効果を解明した。

第二章 無添加アルミナ粒界の粒界原子構造

本章では、 $[1\bar{2}10](10\bar{1}4)\Sigma 13$, $[1\bar{2}10](10\bar{1}0)\Sigma 3$, $[10\bar{1}0](1\bar{2}16)\Sigma 11$ 対称傾角粒界をモデル粒界として選択した。第二章においては選択した三つのモデル粒界の無添加の場合の粒界構造を STEM 観察と理論計算を組み合わせることで解明した。

$[1\bar{2}10](10\bar{1}4)\Sigma 13$ 対称傾角粒界に関しては、これまでも多くの先行研究が行われてきており、大気中でバイクリスタルを接合した場合の粒界構造が明らかになっている。本研究で、還元ガス雰囲気中で接合されたバイクリスタルの粒界構造解析を行ったところ、二種類の粒界構造が形成されていることが明らかになった。一方の構造は、先行研究では報告されていない構造であり、理論計算で最安定と予測される粒界構造とよく一致していることがわかった。以上より、粒界の原子構造は、粒界形成時の焼結雰囲気にも影響されることがわかった。

$[1\bar{2}10](10\bar{1}0)\Sigma 3$ と $[10\bar{1}0](1\bar{2}16)\Sigma 11$ 粒界に関しては、これまでに、高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) を用いた研究がなされてきているが、粒界原子構造の同定には至っていなかった。本研究では、STEM 法を用いて、粒界原子構造を直接観察した。さらに、理論計算を実施し、実験により観察された構造が理論計算で予測された安定構造と良く一致することを明らかにした。

第三章 Ti添加アルミナ粒界の原子構造

第三章では、粒界ファセットの形成には関与しないと考えられる、Ti を添加したバイクリスタルを作製し、Ti の粒界偏析が粒界原子構造に与える影響について調査した。モデル粒界として、 $[1\bar{2}10](10\bar{1}4)\Sigma 13$ 対称傾角粒界を選択し、バイクリスタルを接合する前の一方の単結晶表面に Ar スパッタリング装置を用いて Ti を約 5 nm 堆積することで、Ti 添加モデル粒界を作製した。STEM 法と EDS (エネルギー分散型 X 線分光) 法および EELS (電子エネルギー損失分光) 法を組み合わせることで、粒界の原子構造、Ti 分布および Ti 価数を実験的に計測した。

STEM 観察の結果、作製したバイクリスタルには無添加の周期構造とほぼ等しい大きさの周期構造をもつ構造 (一倍周期の構造) と無添加の粒界構造のおよそ三倍の周期を持つ構造 (三倍周期の構造) の二種類が存在していることがわかった。また、粒界コアの原子構造に違いはあるものの、どちらの粒界構造も、 $(10\bar{1}4)$ 面をマイクロな界面とする平坦な粒界構造を形成することがわかった。

さらに、STEM-EDS 法による組成分析を行った結果、粒界には意図的に添加した Ti のみならず、バイクリスタル作製中に混入したと考えられる少量の Si も存在しており、どちらも粒界に偏析していることがわかった、また、Ti の偏析量に関しては、観察された二種類の構造間で大きな違いはない一方で、Si の不純物量に関しては、三倍周期の構造のほうが一倍周期の構造よりも多くなっており、Si 偏析濃度の違いが、異なる原子構造が形成された原因であると推測される。また、STEM-EELS により Ti 価数を調査したところ、一倍周期の構造では三価で、三倍周期の構造では四価で存在していることがわかった。電荷中性条件を考慮すると、 Ti^{3+} は Al^{3+} サイトを Al 空孔の形成などを伴わずに置換することができる。したがって、Si 不純物の濃度が小さく、Ti が三価で存在している一倍周期の構造は、 Ti^{3+} が粒界近傍の Al サイトを置換することで形成された構造であると考えられる。一方で Si の偏析量の多い三倍周期の構造は、STEM 観察においてコントラストの低下しているサイトが周期的に存在しており、カチオン空孔が形成されていることが示唆される。これらは、 Si^{4+} と Ti^{4+} が Al サイトに置換した際に、電気的な偏りを補償するために導入されたものであると考えられる。三倍周期の構造では、 Si^{4+} 、 Ti^{4+} と Al 空孔が新たな構造骨格を構成することで複雑な粒界偏析構造が形成されていると考えられる。

第四章 Si添加アルミナ粒界の原子構造

アルミナ多結晶の焼成において、Si 不純物が存在する場合には、(0001) 面などの粒界ファセットが形成されることが報告されているが、そのメカニズムに関しては明らかになっていない。第四章では、Si がこれらの粒界ファセットを誘起するメカニズムを明らかにすることを目的として、第二章にて議論した、三種類のモデル粒界、 $[1\bar{2}10](10\bar{1}4)\Sigma 3$ 、 $[1\bar{2}10](10\bar{1}0)\Sigma 3$ 、 $[10\bar{1}0](1\bar{2}16)\Sigma 11$ 粒界に Si を導入し、それらの原子構造を STEM により観察した。幾何学的観点において、選択したモデル粒界は不純物偏析により粒界ファセットを形成する可能性を有する粒界である。

Si 添加 $\Sigma 13$ 粒界を含むバイクリスタル中には、双方の結晶が原子レベルで接合した領域と第二相（アルミナとシリカの化合物であるムライト相またはシリカガラス）を含む領域が共存していた。第二相を含まない粒界領域の一部では、(0001) 面と $(10\bar{1}1)$ 面のナノスケールの粒界ファセットで構成されるジグザグの界面構造が形成されており、無添加の粒界構造と全く異なる原子構造が形成されていた。このジグザグの粒界について、STEM-EDS および、STEM-EELS により更に詳細な解析を進めた。原子分解能 STEM-EDS 分析を行ったところ、Si は (0001) 端面のカチオンサイトに強く偏析していることがわかった、さらに、STEM-EELS により O-K 端のスペクトルを粒界領域から取得した結果、無添加の粒界においては、アルミナバルクと類似した特徴をもつスペクトルが得られたのに対して、Si が偏析したジグザグの粒界では Si 酸化物に類似した特徴を示すスペクトルが得られた。以上より、(0001) 端面のサイトに偏析した Si 原子は Si 酸化物中で形成されているような、 SiO_4 四面体構造を形成していることが示唆される。(0001) 面端面の Al 原

子サイトは、Al 原子に配位している三つのO原子の三回対称の中心軸上に存在しており、このサイトに Si が置換すると、わずかな構造変化で 安定なSiO₄ の四面体構造を形成できる。端面の Al サイトが三回対称の中心軸上に存在しているアルミナの安定面は (0001) 面のみであり、Si 原子は (0001) 面のカチオンサイトに偏析することで安定化し、その結果 (0001) ファセットを誘起していると考えられる。

また、 $\Sigma 13$ 粒界中のアルミナとガラスの界面や $\Sigma 3$ および $\Sigma 11$ 粒界のアルミナとムライト界面においても (0001) 面ファセットが観察された。STEM による原子構造観察から (0001) 端面の原子構造は $\Sigma 13$ 粒界中のジグザグの粒界の (0001) 端面の構造によく類似した構造であることが示唆され、同様のメカニズムで (0001) 面ファセットが誘起されていると考えられる。

第五章 総括

本研究では、不純物元素が粒界構造の変化を引き起こす原子レベルメカニズムの解明を目的として、無添加および、Ti 添加および Si 添加のモデル粒界をバイクリスタル法により作製し、その粒界構造を STEM により原子レベルで調査した。Ti 添加の場合は置換偏析で説明できるような比較的単純な構造変化が見られたのに対して、Si 添加では、粒界ファセットが形成される大きな構造変化が生じた。さらに、Si による粒界構造変化には、Si が界面に形成する特徴的な原子構造が密接に関係していることが示唆された。粒界ファセットの形成は、異常粒成長の原因の一つであると考えられており、本研究の結果は多結晶体の微細構造を精密に制御する上で極めて重要な知見であると考えられる。