

電子顕微鏡による酸化ジルコニウム表面の高温その場観察

In Situ High-Temperature Transmission Electron Microscopy of Zirconium Oxide Surfaces

筑波大 ○菊池 章吾, 寺澤 知潮, 手面 学, 木塚 徳志

Univ. Tsukuba, °Shogo Kikuchi, Tomo-o Terasawa, Manabu Tezura, Tokushi Kizuka

E-mail: kizlab@ims.tsukuba.ac.jp

金属酸化物微粒子が焼結体や触媒などのセラミックス基礎原料として用いられるとき、微粒子の形状、表面の組成および表面原子拡散等が、最終的に形成される材料の構造と組織を決め、発現する機能に影響を与える。こうした金属酸化物を主原料とする耐熱セラミックスや高温反応触媒セラミックスの使用温度は年々高くなり、その中でも酸化ジルコニウム系セラミックスの耐熱温度は 800 K を超えている。こうした材料組織の制御を高め設計を効率的にするためには、高温におけるセラミックス表面の原子的挙動を明らかにする必要がある。高温その場透過電子顕微鏡法 (TEM) は、こうした調査に最も有効な手法である。最近、我々は 2000 K 級の試料加熱が可能なるその場高温 TEM を開発した[1]。本研究では、この手法を用いて高温における酸化ジルコニウム微粒子表面の構造を原子レベルで観察した。

透過型電子顕微鏡の試料室内で酸化ジルコニウム微粒子を通電方式で加熱しながらその場観察し、得られた高分解能像を電荷結合素子カメラを用いて記録した。このときの試料室内の圧力は 10^{-5} Pa であった。観察された格子縞の間隔と面間交差角から試料の結晶構造や電子線の入射方向を同定した。また、高分解能像をマルチスライス法によって計算し、原子配列を同定した。こうした解析結果をもとに、観察した酸化ジルコニウム微粒子表面の 3 次元的形状と原子配列モデルを作成した。

酸化ジルコニウム微粒子を 1200 K に加熱したときの結晶構造は単斜晶であった。この温度では、微粒子表面に原子高さのステップ-テラス構造が観察され、ステップの位置とテラスの幅は変動した。テラスの変動幅は 1~2 原子幅程度であり、テラス自体が消失したり、拡張し続けることはなかった。このため微粒子全体には、明確な晶癖が観察中に現れていた。テラスの変動の特徴から、安定な表面と嶺を推定し、結晶の対称性を考慮し、この微粒子表面の三次元モデルを構築した。温度を常温に下げると、テラス幅の変動は停止し、明確な晶癖は消失した。これらの結果は、高温では原子拡散が活性化され、エネルギーカuspの浅い表面や稜が現れやすくなっていることを示している。

1) T. Terasawa, S. Kikuchi, M. Tezura, and T. Kizuka: J. Nanosci. Nanotechnol. **17**, 2848 (2017).