受賞記念講演：平成30年度研究進歩賞

フラッシュ焼結の学理構築と革新的焼結技術への展開

山本 剛久^{1*}, 吉田 英弘²

¹名古屋大学大学院工学研究科材料デザイン工学専攻, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町.

²東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1.

Science of Flash-sintering and Innovation to Sintering Technology

Takahisa YAMAMOTO^{1*} and Hidehiro YOSHIDA²

¹Dept. Materials Design Innovation Engineering, School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan.

²Dept. Materials Science and Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan.

Received May 11, 2020; Accepted June 12, 2020

ABSTRACT

When the ceramic green compacts are heated with electric fields, the specimen electric current increases steeply at a certain critical furnace temperature. This phenomenon is called a flash event, and along with this phenomenon, sintering process complete immediately. Flash sintering is a new sintering method that uses this flash event. Various kinds of researches have been reported since Raj et al. found the flash sintering. In addition, some new phenomena induced by the application of electric fields have been pointed out, for example, the change in the point defect configuration due to electric fields. Recently, photo luminescence emission has been found, which is closely related to point defects generated by electric fields during flash event. In this report, we would like to summarize the outline of flash sintering method and to review our recent researches.

KEY WORDS

sintering, flash sintering, FAST, zirconia, photo luminescence

1 はじめに

フラッシュ焼結法は、2010年に米国コロラド大学のRajらの研究グループによって開発された新しい焼結法である¹⁾。この焼結法を用いると、例えば部分安定化ジルコニアの場合には、炉温850°C、大気中、無加圧下において僅か数秒で緻密体を得ることができる。この驚異的な緻密化速度が注目され、Rajらの報告以降、多くの研究グループがこの分野に参画し、新たな研究分野が形成されつつある^{2,3)}。当初は、主に酸化物セラミックスを対象としたフラッシュ焼結法の適用例に関する研究が多くを占めていたが、最近では、フラッシュ焼結中に生じる電界誘起に起因した現象に注目した研究へとシフトしつつあるようにも見受けられる。本稿では、我々の研究グループでこれまでに取り組んできたフラッシュ焼結法に関する研究成果について概説させて頂く。

2 フラッシュ焼結法の概要

フラッシュ焼結法は、電界を利用して焼結を促進させる電場支援焼結法(Field Assisted Sintering Technology; FAST)の範疇に含まれる。しかしながら、昇温過程で生じる急峻な試料電流の増加現象(フラッシュ現象)を利用するという点において、一般的なFASTとは区別されている。Fig. 1は、フラッシュ焼結法における電界(E)、電流(I)、および、相対密度(ρ)の推移を模式的に示している。一般的なフラッシュ焼結法では、一定の電界が印加された状態で圧粉体を昇温していく。その状態で炉温が臨界温度に到達すると、電流が急峻に増加するフラッシュ現象が現れる¹⁻³⁾。フラッシュ焼結法の最大の特徴は、このフラッシュ現象とともに、従来では考えられないような速度で緻密化が生じることである。この過程での電界、電流等の制御には安定化電源が用いられ、フラッシュ現象が生じる温度(以下、フラッシュ温度)までは電圧制御モードのもとで印加される電界が制御され、フラッシュ温度において、電流制御モードへと移行させて、それ以降は一定電流で推移させる。フラッシュ温度において圧粉体

* Corresponding author, E-mail: yamamoto_takahisa@material.nagoya-u.ac.jp

の抵抗値が大きく減少するため、制御されている電界はフラッシュ現象後に減少する。従って、圧粉体に投入される電力はフラッシュ現象時に最大となり、それ以降は減少することとなる。およそその傾向としては、印加電界が増加するほどフラッシュ温度は低下するため、炉などの外部から受ける熱量が少なくなる。そのため、同じ収縮量を得るためには印加電界が高いほど、より多くの電力（電界が一定の場合にはより高い制限電流）が必要となる。

Fig. 1 に示すような一連の工程は、昇温初期から急峻な緻密化が生じるまでの過程、フラッシュ現象が生じている過程、そして、そのフラッシュ現象が収束して以降の過程に大まかではあるが区別することができる。ここでは、定温保持中に生じる類似の現象に対して Raj らが付した名称に従い、それぞれを Stag I~III として区別する⁴⁾。各過程の区別は必ずしも厳密には定義されていないが、少なくとも、それぞれに特徴的な現象が現れる。Stag I で重要な点は、フラッシュ現象が現れる直前までに生じるゆるやかな緻密化である。この緻密化は電流値の僅かな増加とともに生じる。その電流の増加量は印加された電界に依存し、電界が小さい場合に増加する傾向が認められる。これは、印加電界が小さくなるとフラッシュ温度が高くなることと関係する。さらに印加電界を小さくしていくと、フラッシュ現象が現れることなく、Stage I のまま緻密化が終了するまで推移することとなる。これは、従来の FAST と同様な挙動である。このことから、Stage I で生じる緩やかな緻密化過程のことを、しばしば

FAST 領域と呼称することもある⁵⁾。フラッシュ焼結で得られる最終的な収縮量は、Stage I と Stage II において生じる収縮量の合計程度となる。電界が大きい場合には、Stage I で得ることのできる収縮量がほぼ存在しないために、同じ収縮量を得るためには、Stage II においてより多くの収縮量が必要となる。これらを勘案すると、炉温と電界とのバランスを適切に調整することもフラッシュ焼結法において重要な点であることに気づく。Stage II では、フラッシュ現象時の最大到達電力に注意を払わなければならない。この電力が高すぎると、電極や配線の溶解、試料内での放電の誘発、結晶粒の粗大化、異常粒の生成などが生じてしまう。最大電力への配慮は、一般的な焼結法における焼結温度への配慮と類似している。最大電力は、電界の印加方法や制限電流の制御法などで調整することができる。Stag III は、大きく密度が上昇したのちの過程であるので、フラッシュ焼結という観点からは一見面白みのない過程と思われがちである。事実、より低温、より短時間で緻密化を完了させることに、フラッシュ焼結の醍醐味があるため、一般には Stage III に時間をかけることは少ない。しかしながら、この領域においては後述するように電界印加に関わる非常に興味深い現象が散見されている。

フラッシュ焼結法が開発された初期においては、一定電界の印加、フラッシュ温度以降は一定電流制御への移行、のような単純な工程が用いられていた。しかしながら、近年では様々な工夫がなされている。例えば、昇温初期から電界を印加するのではなく、ある温度まで上昇させてから電界を印加する isothermal flash sintering (以下、IFS) 法⁴⁾、放電などを抑制するために、フラッシュ現象が発現する直前の温度で電流を一定とする constant current consolidation (以下、CCC) 法⁶⁾、試料電流を段階的に増加させていく multi-step flash sintering (以下、MSFS) 法^{7,9)}、などが報告されている。IFS 法の優位な点は、必要な電界を適切な炉温の時に印加することである。焼結初期段階を緩やかに経過させてから必要な電力を投入できる。CCC 法は、電界印加によって誘起される過剰酸素空孔量を低下させ、不要な放電を抑制できる利点があるものの、収縮速度はフラッシュ焼結法と比較して大きく低下する。MSFS 法は、フラッシュ現象時に生じる急激すぎる収縮速度を適切に制御して、焼結体の組織的な均一性を向上させることを目的とした方法である。制御方法は、電界の初期設定を一定にして制限電流を段階的に増加させるか、制限電流を一定として電界を段階的に増加させてもよい。この方法の発展形として、電流値を段階的に増加させるだけではなく、温度に対して線型、指数、対数などの種々の関数で制御させて変化させる方法も報告されている⁷⁾。IFS 法と組み合わせても構わない。この MSFS 法では、投入する電力量を一般的なフラッシュ焼結法よりも低減させることができる。投入電力量を制限できることは、焼結体の組織形成を制御できるという点において有利となる。通常のフラッシュ焼結法では、熱が籠りやすい焼結体内部において結晶粒径が増大する傾向にあるため、焼結体の内部と外周近傍部では粒径に差が生じる。これに対して MSFS 法では、焼結体の内部、外周

Fig. 1 A schematic illustration showing variations of electric field (E), electric current (I) and relative density (ρ) during flash sintering process. In conventional flash sintering, current increases steeply at flash temperature (T_F) (a flash event) and relative density increases largely with the steep increase in current. Electric field decreases with the occurrence of the flash event. In case of constant current consolidation (CCC), current is controlled at the value below the flash temperature and sintering process proceeds under the constant current. In case of isothermal flash sintering (IFS), electric field is applied above the flash temperature.

部における粒径差が小さくできることが報告されている⁷⁾。

フラッシュ焼結法に関する研究初期においては直流電界が用いられていた。この最大の理由は、フラッシュ現象発現時の電流制御が容易だからである。ところが、すでに既報の解説にも述べているが、直流 (DC) 電界印加時には一定方向の電界印加で誘起されるイオン拡散がしばしば大きな問題となる^{10,11)}。多くの酸化物ではこの DC 電界によって強還元状態が誘起される。例えば、森崎らは DC 電界印加によって 3YSZ が強還元状態になり過剰酸素空孔が形成され、黒色化が生じることを報告している^{12,13)}。さらには、その現象が顕著となると大気中においても窒化現象が生じ、3YSZ の組織中に ZrN や Zr(O,N) が形成されることを見出している。このような DC 電界印加にともなう強還元化は古くから報告されている現象^{14,15)}ではあるが、フラッシュ焼結法が開発されて以降再び注目され、最近幾つかの報告が提出されている¹⁶⁻¹⁹⁾。これらの報告の中で Biesuz らは非常に興味深い結果を報告している¹⁸⁾。彼らは、フラッシュ中に生じる還元現象を CCD カメラを用いて in-situ で記録を行った。フラッシュ現象が生じると負極側から黒色化が生じ、正極方向へ広がっていく様子や、電界方向を逆転させると黒色化が逆方向へ移動する様子が克明に記録されている。このような DC 電界の欠点は交流 (AC) 電界を用いることで解決される。最近では AC 電界が主流となりつつあり、その報告例も増加してきた^{7-9,20-26)}。例えば、Kurachi らは、AC 電界の印加によって試料内部の黒色化が消失すること、DC 電界時に生じる ZrN 形成などが生じないことを、STEM-EELS や X 線回折法によって確認し、さらには、AC 電界を用いることで DC 電界よりも緻密化が進行されることを実験的に明らかにしている²⁷⁾。一方、AC 電界の場合には、その周波数にも配慮しなければならないことも指摘されている。周波数に依存して生じる電極過電圧の問題である。低周波の場合には、電極過電圧が生じ、そのために還元状態が発生してしまうこと、投入した電力が電極部でより多く消費されるために、効果的に緻密化に寄与しないこと、などが指摘されている。この電極過電圧に関係する周波数帯域は、いわゆる Cole-Cole 計測から見積もることができる。ところで、AC 電界の場合にはフラッシュ現象発現時の電流制御が根本的に難しいことを理解しておく必要もある。常に極性が変化している AC 電界において、急峻に増加する電流値を制御することは基本的に技術上難しいのである。この他にも、印加する電界の波形自体に工夫をする方法なども報告されている²⁸⁾。フラッシュ焼結においては、焼結現象に関する知見とともに、電界波形やその制御法に関する理解も求められる。電気工学的な観点からの技術開発も今後必要となっていくものと思われる。これまでもフラッシュ焼結法に関するレビュー論文や解説などが多数報告されているので、参考にして頂きたい^{2,3,10,11,29)}。

3 SrTiO₃ 単結晶を用いたフラッシュ現象の解析

フラッシュ焼結は、フラッシュ現象の発現で特徴づけられていることは述べた通りである。ところがこのフラッシュ

現象が発現する理由については未だ不明な点が残されている。多くの酸化物では高温になると電気伝導度が増加する。一定の電界を印加しながら昇温させると、この電気伝導度の増加とともに電流が増加するため、試料の実温度も上昇する。この実温度の上昇は、さらなる電気伝導度の増加をもたらすため、最終的には熱暴走状態へと移行し、フラッシュ現象が現れる。これが、フラッシュ現象が発現することへの基本的な理解である³⁰⁻³⁴⁾。熱暴走が生じるためには、少なくとも電力によるジュール熱量 Q_J が試料からの放射熱量 Q_r よりも大きくなる必要がある。Raj らは、この関係を詳細に検討した^{35,36)}。その結果、 $Q_J > Q_r$ の状態が成立しない条件下においても、フラッシュ現象が現れる場合が存在する事を指摘している。

Fig. 2 は、SrTiO₃ 単結晶における電流密度温度特性の印加電界依存性を示している。単結晶の場合にも、圧粉体を用いた場合と同様にフラッシュ現象が現れ、そのフラッシュ温度は電界が高いほど低温となることが確認できる。ただし、SrTiO₃ 単結晶では、印加電界が高い場合には特有の挙動が現れる。300 V/cm および 500 V/cm のデータに一部矢印で示すように、昇温過程において電流の不規則な増加 (サージ) が認められる。このサージ点を過ぎると、再びそれまでの電流増加曲線に沿ってフラッシュ点へと推移していく。この挙動についての詳細はいまだ不明だが、単結晶内部で生成する電導フィラメントの不規則な成長・消失過程が関与しているものと予想している。Fig. 3 は、Fig. 2 に示した電流密度から見積もった電気伝導度のアレニウスプロットを示している。このプロットでは、ジュール熱量と放射熱量から単結晶の実温度を見積もり、その逆数に対して電気伝導度を示している。100 V/cm、150 V/cm の挙動を確認すると、電流密度が小さく計測値が不安定である低温領域を超えると、いずれも同じ傾きとなる領域が現れ (矢印 A)、その後、その傾きから大きく逸脱して増加していく (矢印 B) 挙動が確認される。

Fig. 2 Plots of electric currents of SrTiO₃ single crystals against furnace temperature under respective electric fields from 100 V/cm ~ 500 V/cm. The limiting current was set to be 12 mA/mm². The arrows indicate current surges which occurs below flash temperature.

一方, Fig. 2 において電流密度にサージが認められた 300 V/cm においても, 上述した A および B の領域が認められる。ただし, サージ点においても電流密度の挙動は, 領域 A の傾きに沿っていることが興味深い。500 V/cm においてもサージ点での挙動や領域 A が現れることは同様であるが, 他の電界で認められたような領域 B は現れていない。この傾きが一定となる領域 A での活性化エネルギーは 0.6~0.7 eV, 領域 B は 4.2~4.7 eV と見積もられた。SrTiO₃ の伝導キャリアの活性化エネルギーは, ホールの場合に 0.4~0.8 eV^{37,38)}, 電子の場合に 0.8~1.2 eV³⁷⁾ と報告されている。このことから領域 A での主たる伝導キャリアはホールではないかと予想される。また領域 B での活性化エネルギーは, SrTiO₃ のバンドギャップ~3.2 eV を大きく超えているので, 少なくとも伝導キャリア種が変化したのではなく, その密度が増加したものと考えることが妥当であろう。すなわち, 100 V/cm~300 V/cm ではフラッシュ温度近傍において, 伝導キャリアの大きな増加が生じているのである。この現象は Raj の熱量解析結果にも現れる。Fig. 3 に示したデータを用いて, Raj らの熱量解析法に従って解析を行った結果を Fig. 4 に示す。既報でも説明させて頂いているので¹⁰⁾, ここではその詳細については省略させて頂くが, Fig. 4 において, $S \frac{d\theta}{dr} > 0$ の範囲では $Q_j > Q_0$, $S \frac{d\theta}{dr} < 0$ の範囲は $Q_j < Q_0$ にそれぞれ対応する。前者の条件では, 単純な熱暴走が可能であるが, 後者では, 投入される熱量よりも放射熱量が大きくなるという熱量的な取り扱いとしては不可能な状態である。つまり, 後者の条件においてフラッシュ現象が発現するためには, 単なる熱暴走ではない, 何か, が原因となっていることが示唆される。Fig. 4 を確認すると, 500 V/cm の場合のみ熱暴走可能領域に存在するが, それ以外の電界条件では少なくとも熱暴走条件でフラッシュ現象が発現しているわけではないことが分かる。Fig. 3 に示したように, この熱暴走条件から逸脱する電界が印加されている単結晶では, 電流密度が一定の傾きから逸脱して大きく増加する現象が現れている (領域 B)。電界で誘起された過剰伝導キャリアの生成がフラッシュ温度での熱暴走を誘発していると予想される。ここで興味深いことは, 電界が最も大きい 500 V/cm 印加ではこの現象が現れていないことである。この事実は, 電界が大きくても, ある程度の温度域にならないと過剰伝導キャリアが誘発されないことを示唆している。

ここで述べたように, フラッシュ現象の発現がジュール加熱と電気伝導度の負の温度依存性との関係で生じる単純な熱暴走と考えることは, Raj らも指摘しているように, 早計かもしれない。Raj らの解析がフラッシュ現象を正しく著しているか否かについては, 未だ議論すべき内容が残されているものの, 次節で紹介するように, フラッシュ中には他にも電界印加に起因する幾つかの興味深い現象が散見されている。

4 電界印加によって誘起される現象について

これまでに数多くのセラミックにおいてフラッシュ現象の

Fig. 3 Alenius plots of electric currents derived from Fig. 2 as a function of calculated specimen temperature. The respective specimen temperatures were estimated by Joule heats and black body radiations. In Arrhenius curves at 100 V/cm, 150 V/cm and 300 V/cm, linear-like behaviors appear as indicated by A and B. Apparent activation energy of regime A and B are estimated to be around 0.6~0.7 eV, and 4.2~4.7 eV.

Fig. 4 Relationships between heating rate, $S \frac{d\theta}{dr}$, and standardized parameter, θ . The respective parameters are explained in Ref. 10, 35 and 36.

発現が確認されてきたが, 純粋なアルミナではフラッシュ現象が現れない³⁹⁾。ところが, MgO を僅かに添加すると他の事例と同様にフラッシュ現象が現れる。この結果から, 当初より点欠陥形成がフラッシュ現象と深く関わっていることが指摘されてきた。Lebrun らは, 3 mol% イットリア安定化ジルコニア (3YSZ) を電流制御状態となる Stage III において保持すると, 擬立方晶が現れることを放射光を用いた X 線 in-situ 計測から見出した。さらに, 電界印加の有無に対応して, 擬立方晶が出現, 消失することも報告している⁴⁰⁾。蒸着した Pt の熱膨張から正確に実温度を計測し, 少なくとも熱平衡的には立方晶が現れない温度であることを確認している。Francis らは, フラッシュ現象には潜伏期間が存在する

ことを実験的に明らかにしている⁴⁴⁾。フラッシュ現象が発現しない電界のもとでも、潜伏期間を経たのちに電流が急峻に増加する現象が現れる。電界によって誘起された点欠陥が潜伏期間後に雪崩（アバランシュ）発生する現象として彼らは結論付けている。また、NakagawaらはCCC条件下で昇温させると、初期から中期にかけての緻密化は無電界時よりも促進されるが、最終的には抑制されてしまい到達密度が制限されることを報告している⁶⁾。緻密化途中で電界を除去すると、収縮曲線は通常焼結の時の挙動へと漸近し、最終的には、CCC条件よりも高密度化するのである。これについて彼らはTEM-EELSによる粒界部の電子状態解析を実施し、CCC条件下において粒界近傍が還元状態となっていることを突き止めている。電界誘起により粒界部に過剰酸素空孔が形成されるため、物質拡散に関わる陽イオン空孔の量が低下し、拡散量自体が制限されてしまうと結論付けている。電界印加に伴う物質移動量の変化は、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ セラミックの結晶粒成長に関しても報告されている⁴²⁾。また、Stage IIIにおいて焼結体の変形する例も存在する。Fig. 5は3YSZ圧粉体について100 V/cm, 制限電流 300 mAの条件でフラッシュ焼結を実施し、そのフラッシュ状態を1時間保持したのちの焼結体の外観および相対密度の時間推移を示している。この条件下では770°Cでフラッシュ現象が発現するものの、緻密化は緩やかに進行する。この過程において、焼結体が大きく変形する現象が現れる。これは、電界印加によって結晶粒界での滑りが大きく促進された、換言すると、粒界部の軟化が生じたことを示唆している。

上述したこれらの現象は、フラッシュ中に何らかの点欠陥形成、換言すると、非平衡状態での点欠陥構成の変化が生じている可能性を示唆するものである。点欠陥構成の変化は、しばしばバンドギャップ内に局在化した準位を形成する。Rajらのグループは、Stage IIIにおいて試料から発せられる発光を計測している⁴³⁻⁴⁵⁾。発光スペクトル中には明瞭な二つのピークが確認され、これらのピーク位置は温度によって変

化しないことを確認している。この挙動は、温度依存である一般的な黒体放射のものとは異なることから、熱せられた焼結体からの単純な熱放射では理解しえない現象である。この事実から彼らは電界印加に起因したエレクトロルミネッセンス、すなわち、電子-正孔対のエキシトン放射であると結論付けている。同様な現象として、フラッシュ焼結体において光励起による蛍光（Photoluminescence; PL）特性が現れることが、我々の研究グループで見いだされている。次節では、この蛍光現象について紹介させて頂く。

5 フラッシュ焼結体で認められる蛍光現象について

フラッシュ焼結体における電界印加効果で青色の蛍光強度が大きく増加することは、吉田らが Y_2O_3 フラッシュ焼結体において最初に見出した現象である⁴⁶⁾。このようなPL発光の電界依存性は、ジルコニア多結晶体においても認められている⁴⁷⁾。Fig. 6は、通常フラッシュ法および1000°C~1200°CにおいてそれぞれIFS（isothermal flash sintering）法で作製した3YSZについて得られた結果を示している。Fig. 6に示したPL写真は、簡易型の紫外線ライト（UVライト、波長は365 nm）下でのPL発光を示している。通常フラッシュ焼結体ではPL発光が不均一であるが、IFS法で焼結させると、均一かつ明瞭なPL発光が現れていることが確認できる。

ここで、PL発光とは異なるが、IFS法の利点について少し触れておきたい。一般的なフラッシュ焼結ではいわゆるdog-bone形状の圧粉体を使用されることが多い¹⁾。このdog-bone形状は、収縮を担う細いゲージ部と、その両端にゲージ部よりも径が大きい円板状の電極部から構成されている。フラッシュ焼結に伴う収縮量は、ゲージ部分の収縮量で議論されている。このdog-bone形状には二つの利点が存在する。一つは、収縮に寄与するゲージ部分へ均一に近い電界を印加しやすいことである。もう一つは、ジュール加熱で高温となるゲージ部が、電極部分から離れているため、電極部分に熱的な余裕が生じることである。これに対して我々の研究グルー

Fig. 5 Relative density and voltage behaviors during conventional flash sintering as a function of time. The flash event occurs at 770°C under the present flash condition. The inset photograph is showing an appearance of the sintered 3YSZ polycrystal. It is noted that 3YSZ polycrystal deforms largely after keeping stage III. Experimental setup is described in Ref. 12.

Fig. 6 Furnace temperature dependencies of relative density of 3YSZ during conventional flash sintering and isothermal flash sintering (IFS) at 1000°C~1200°C. The inset photographs are PL photos under ultra violet light⁴⁷⁾.

プでは、より一般的な直方体形状の圧粉体を用いてきた。この形状では、電極に用いる金属が、高温となる圧粉体と直に接しているため、焼結時に投入できる最大電力は dog-bone 形状の場合よりも制限されることとなる。Fig. 6 を見てみると、IFS 法と同じ電界を用いた時の一般的なフラッシュ焼結では、到達密度が大きく減少していることが確認される。この到達密度を向上させようとして、電力量を増加（制限電流値を大きく）させると、電極に用いた Pt が溶解してしまうのである⁴⁸⁾。このような場合には、IFS 法が有利となる。同じ電力でも、より適切な炉温で印加することができるからである。フラッシュ焼結法としてはやや高温とはなるものの、1200°C において僅か数分という条件で緻密な 3YSZ 多結晶体を得ることができている。

さて、ジルコニアの PL については、これまでも数多くの研究が報告されてきた。Tm, Ti, P, あるいは不純物で混入した C などの PL 発光を誘起するいわゆる PL 不純物が添加されたものでは、その種類にも依存するが、おおよそ 450 nm 近辺に PL が認められている^{49,50)}。これらの PL 不純物が添加されていないジルコニアについては、純粋なジルコニア、部分安定化/安定化ジルコニアに関して、粉末状、微細結晶、単結晶など種々の形態や作製方法など数多くの研究が報告されてきた。ところが、室温において UV ライト等の出力の弱い励起光下でも明瞭な PL が認められるのは、純粋なジルコニア粉末のみであり、それ以外については PL 強度が非常に弱く、多くの場合にはレーザーによる励起か低温での計測例となる。特に多結晶体の場合には、結晶粒界が消光の原因となることが指摘されており、未だ、室温における PL に関する報告例は少ない。ジルコニアでの PL 発光については幾つか議論はあるものの、1 価にチャージアップした酸素空孔 F^+ センターに起因するとの考えが大勢を占めている⁵¹⁻⁵³⁾。Iwasaki らは純粋なジルコニア粉末を高温下で熱処理し、酸素空孔量増加に伴う格子膨張を X 線回折で確認したのちに、その PL 強度が増加することを議論している⁵⁴⁾。一方、イトリア添加ジルコニア (YSZ) に関しては、Petrik らが過去の研究報告やデータ解析などを詳細に取りまとめ、以下のような結論に達している⁵¹⁾。彼らは、レーザー励起による PL 準位の確認、時間減衰過程やその温度依存性について検討し、YSZ における PL に関与する局在準位は、酸素空孔に最近接配位する陽イオン種に依存することを指摘している。YSZ におけるこの配位環境は、Zr-Vo-Zr, Zr-Vo-Y, Y-Vo-Y の三種類が存在し、それぞれ、460 nm (2.69 eV), 550 nm (2.25 eV), 600 nm (2.07 eV) の PL 発光に対応すると結論付けている。これら三種類の遷移過程は、 F^+ , F_A^+ , そして F_{AA}^+ センターにそれぞれ対応する。

Fig. 7 は、Fig. 6 に示した IFS 法による 3YSZ 多結晶体（以下、IFS 多結晶体）の PL 励起スペクトル (PLE) および PL スペクトルを、Iwasaki らによる純粋なジルコニア粉末、および、Paje らによって報告されている 90 K における 2YSZ, 8YSZ 多結晶体の PLE/PL と比較して示している。また、Petrik らによる 3 種類の遷移過程での PL 位置についても

Fig. 7 PLE/PL spectra of (a) isothermal flash sintered 3YSZ shown in Fig. 6, (b) pure ZrO_2 powders derived from Ref. 54 and (c) 2YSZ and 8YSZ polycrystals at 90 K derived from Ref. 52. The wavelengths at PL1, PL2 and PL3 are showing PLs due to transitions reported by Petrik et al.⁵¹⁾

それぞれ PL1~PL3 として示している。Fig. 7 (b) に示した Iwasaki らの結果では、1400°C において熱処理を行った粉末では、PL 強度が明瞭に増加していることが確認できる。これは酸素空孔量が、熱処理によって増加したことに起因している。この PL スペクトルは Petrik らが指摘している F^+ センターに近い位置、つまり、Y イオンが介在しない酸素空孔と同様な位置に現れている。一方、Fig. 7 (c) に示す Paje らの報告を見てみると、Y 量が増加すると PL 位置は PL3 から PL1 の方へブルーシフトしていることが確認される。これは、Y 量が少なくなること、Y イオンが酸素空孔に最近接配位する確率が低下することと符合する。これらの PL 位置に対応する PLE の位置を、IFS 多結晶体の PLE と比較すると、ピーク A, B は、純粋なジルコニアや多結晶体の PLE と近いが、ピーク C はいずれとも異なる位置に確認できる。また、IFS 多結晶体の PL 位置は ~420 nm といずれの PL 位置とも整合していないのである。このように、フラッシュ焼結で認められる PL 発光は、従来考えられてきたものとは異なる遷移過程で生じているであろうことが予想される。この詳細な機構については、今後さらなる研究が必要である。最後に PL バンドの Y_2O_3 濃度依存性について Fig. 8 に示す⁵⁵⁾。 Y_2O_3 添加量が増大すると PL 波長は低波長側へシフト（ブルーシフト）する。フラッシュ焼結での PL バンドは、添加 Y_2O_3 量で制御できる可能性が示唆されている。PL は極微量の不純物によって現れることはよく知られている事実である。ここで述べた PL 特性に関しても不純物の観点からの検討を今後確認

Fig. 8 PL photos of isothermal flash sintered YSZ polycrystals under UV light. Y_2O_3 contents were ranged from 2 mol% to 10 mol%⁵⁵⁾.

していく必要がある。しかしながら、少なくとも、電界を印加することによってPL強度が増加する事実は明らかである。

6 おわりに

フラッシュ焼結法が開発されて早くも10年が経過しようとしている。当初は数少なかった研究例がここ数年で大きく増加している。電界印加によって緻密化が促進されるという現象自体も興味深い。一方、電界印加に起因したこれまでに認知されていなかった現象が種々見出され始めていることも非常に興味深い。フラッシュ焼結に関わる研究は、単なる焼結現象の解明という視点から、電界印加下で生じる物理現象を理解するという方向へと広がりつつあるように思われる。これまでそれほど注目されてこなかった、強電界下の現象、という新たな研究領域が今後大きく進展することを期待している。

ここに紹介させて頂いた研究の一部は、JST研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP: JPMJTS1617)、戦略的創造研究推進事業 (CREST: JPMJCR1996)、および、新学術領域研究界面機能コア解析 (JP19H05788) の支援を受けて実施された。また、実験に際しては山田康暉氏 (名古屋大学) に尽力いただいた。ここに謝意を表する。

文 献

- 1) M. Cologna, B. Rashkova, R. Raj: J. Am. Ceram. Soc., **93** (2010) 3556-3359.
- 2) M. Yu, S. Grasso, R. Mckinnon, T. Saunders, M. J. Reece: Adv. Appl. Ceram., **116** (2017) 24-60.
- 3) C. E. J. Dancer: Mater. Res. Express., **3** (2016) 102001.
- 4) J. S. C. Francis, R. Raj: J. Am. Ceram. Soc., **96** (2013) 2754-2758.
- 5) H. Yoshida, Y. Sakka, T. Yamamoto, J. M. Lebrun, R. Raj: J. Euro. Ceram. Soc., **34** (2014) 991-1000.
- 6) Y. Nakagawa, H. Yoshida, A. Uehashi, T. Tokunaga, K. Sasaki, T. Yamamoto: J. Am. Ceram. Soc., **100** (2017) 3843-3850.
- 7) K. H. Christian, H. Charalambous, S. K. Jha, T. Tsakalakos: J. Euro. Ceram. Soc., **40** (2020) 436-443.
- 8) H. Charalambous, S. K. Jha, K. H. Christian, R. T. Lay, T. Tsakalakos: J. Euro. Ceram. Soc., **38** (2018) 3689-3693.
- 9) K. Taguchi, S. Takahashi, Y. Yamashita, T. Tokunaga, T. Yamamoto: Inter. J. Adv. Micros. Theor. Calc., **6** (2019) 166-167.
- 10) T. Yamamoto, T. Kobayashi, H. Yoshida: J. Jpn. Powder Metal., **65** (2018) 646-653.
- 11) T. Yamamoto, H. Yoshida: Materia, **57** (2018) 373-380.
- 12) N. Morisaki, H. Yoshida, K. Matsui, T. Tokunaga, K. Sasaki, T. Yamamoto: Appl. Phys. Lett., **109** (2016) 083104.
- 13) N. Morisaki, H. Yoshida, T. Kobayashi, T. Tokunaga, T. Yamamoto, J. Am. Ceram. Soc., **101** (2018) 3282-3287.
- 14) D. A. Wright, J. S. Thorp, A. Aypar, H. P. Buckley: J. Mater. Sci., **8** (1973) 876-882.
- 15) R. E. W. Casselton: J. Appl. Electrochem., **4** (1974) 25-48.
- 16) C. A. Grimley, A. L. G. Prette, E. C. Dickey: Acta Mater., **174** (2019) 271-278.
- 17) M. Biesuz, R. Sedláč, T. Saunders, A. Kovalčíková, J. Dusza, M. Reece, D. Zhu, C. Hu, S. Grasso: J. Euro. Ceram. Soc., **39** (2019) 1932-1937.
- 18) M. Biesuz, L. Pinter, T. Sauders, M. Reece, J. Binner, V. M. Sglavo, S. Grasso: Mater., **11** (2018) 1214.
- 19) K. Kobayashi, T. S. Suzuki: Jpn. J. Appl. Phys., **59** (2020) SIIG04.
- 20) D. Liu, J. Liu, Y. Gao, F. Liu, K. Li, J. Xia, Y. Wang, L. An: Ceram. Inter., **42** (2016) 19075-19079.
- 21) H. Charalambous, S. K. Jha, J. Okasinski, T. Tsakalakos: Mater., **6** (2019) 100273.
- 22) D. Yang, H. Conrad: Scripta Mater., **63** (2010) 328-331.
- 23) R. Muccillo, E. N. S. Muccillo: J. Euro. Ceram. Soc., **33** (2013) 515-520.
- 24) W. Qin, H. Majidi, J. Yun, K. Benthem: J. Am. Ceram. Soc., **99** (2016) 2253-2259.
- 25) S. G. M. Carvalho, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo: Phys. Sta. Sol. A, **215** (2018) 1700647.
- 26) X. Su, Y. Jia, C. Han, Y. Hu, Z. Fu, K. Liu, Y. Yu, X. Yan, Y. Wang: Ceram. Inter., **45** (2019) 5168-5173.
- 27) T. Kurachi, Y. Yamashita, T. Tokunaga, H. Yoshida, T. Yamamoto: J. Am. Ceram. Soc., **103** (2020) 3002-3007.
- 28) R. Umemura, T. Tokunaga, T. Yamamoto: Abstract of autumn meeting of Jpn. Soc. Pow. Pow. Metal., **124** (2019) 2-62A.
- 29) H. Yoshida, T. Yamamoto: Ceramics, **53** (2018) 591-594.
- 30) R. I. Todd, E. Z. Solvas, R. S. Bonilla, T. Sneddon, P. R. Wilshaw: J. Euro. Ceram. Soc., **35** (2015) 1865-1877.
- 31) J. G. P. Silva, H. A. A. Qureshi, F. Keil, R. Janssen: J. Euro. Ceram. Soc., **36** (2016) 1261-1267.
- 32) M. Biesuz, V. M. Sglavo: J. Euro. Ceram. Soc., **36** (2016) 2535-2542.
- 33) Y. Zhang, J. Il Jung, J. Luo: Acta Mater., **94** (2015) 87-100.
- 34) E. Bichaud, J. M. Chaix, C. Carry, M. Kleitz, M. C. Steil: J. Euro. Ceram. Soc., **35** (2015) 2587-2592.
- 35) R. Raj: J. Euro. Ceram. Soc., **32** (2012) 2293-2301.

- 36) R. Raj: J. Am. Ceram. Soc., **99** (2016) 3226-3232.
- 37) K. K. Adepalli, J. Yang, J. Maier, H. L. Tuller, B. Yildiz: Adv. Funct. Mater., **27** (2017) 1700243.
- 38) G. Choi, H. Tuller: J. Am. Ceram. Soc., **71** (1988) 201-205.
- 39) M. Cologna, J. S. C. Francis, R. Raj: J. Euro. Ceram. Soc., **31** (2011) 2827-2837.
- 40) J. M. Lebrun, T. G. Morrissey, J. S. C. Francis, K. C. Seymour, W. M. Kriven, R. Raj: J. Am. Ceram. Soc., **98** (2015) 1493-1497.
- 41) K. S. Naik, V. M. Sglavo, R. Raj: J. Euro. Ceram. Soc., **34** (2014) 4063-4067.
- 42) K. S. Naik, V. M. Sglavo, R. Raj: J. Euro. Ceram. Soc., **34** (2014) 2435-2442.
- 43) J. M. Lebrun, R. Raj: J. Am. Ceram. Soc., **97** (2014) 2427-2430.
- 44) K. Terauds, J. M. Lebrun, H. H. Lee, T. Y. Jeon, S. H. Lee, J. H. Je, R. Raj: J. Euro. Ceram. Soc., **35** (2015) 3195-3199.
- 45) S. K. Jha, K. Terauds, J. M. Lebrun, R. Raj: J. Ceram. Soc. Jpn., **124** (2016) 283-288.
- 46) K. Nambu, H. Hayasaka, T. Yamamoto, H. Yoshida: Appl. Phys. Exp., **12** (2019) 075504.
- 47) Y. Yamashita, T. Kurachi, T. Tokunaga, H. Yoshida, T. Yamamoto: J. Euro. Ceram., **40** (2020) 2072-2076.
- 48) Y. Yamashita, T. Kurachi, T. Tokunaga, H. Yoshida, T. Yamamoto: J. Ceram. Soc. Jpn., **127** (2019) 849-851.
- 49) T. Nakamura, S. Okamura, H. Nishida, H. Usami, Y. Nakano, K. Wakanayashi, T. Sekino, H. Yatani: Dent. Mater. J., **37** (2018) 1010-1016.
- 50) S. V. Nikiforov, A. A. Menshenina, S. F. Konev: J. Lumines., **212** (2019) 219-226.
- 51) N. G. Petrik, D. P. Taylor, T. M. Orlando: J. Appl. Phys., **85** (1999) 6770-6776.
- 52) S. E. Paje, J. Llopis: J. Phys. Chem. Solid., **55** (1994) 671-676.
- 53) S. Ashraf, M. Irfan, D. Kim, J. H. Jang, W. T. Han, Y. D. Jho: Ceram. Inter., **40** (2014) 8513-8518.
- 54) K. Iwasakia, Y. Takahashia, N. Terakado, N. Onoue, T. Shinozaki, T. Fujiwara: Ceram. Inter., **44** (2018) 12929-12933.
- 55) Y. Yamashita, A. Itoh, T. Tokunaga, H. Yoshida, T. Yamamoto: Appl. Phys. Exp., **13** (2020) 035506.