

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K13981

研究課題名(和文) 変形双晶の形成に関わる双晶転位の動的挙動・原子構造および格子欠陥相互作用の解析

研究課題名(英文) Investigation of dynamic behavior and atomic structure of dislocations associated with deformation twinning

研究代表者

栃木 栄太 (Tochigi, Eita)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：50709483

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：走査透過型電子顕微鏡により、サファイヤにおける菱面双晶の母相/双晶界面の原子構造を観察した。界面はテラスとステップからなる構造を取ることが分かった。実験像に基づいてステップを伴う界面の原子構造モデルを構築し、第一原理分子動力学法により剪断ひずみ下におけるステップの移動現象を再現した。結果、ステップが界面に沿って移動する様子が認められた。原子位置の時間変化を解析したところ、ステップの移動に伴いステップ高さ内に含まれる2つのAl原子と3つのO原子が協調的に運動することが明らかとなった。このことにより、サファイヤにおける菱面双晶の素過程は5つの原子の協調的な運動によるものであることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

変形双晶は結晶性材料に共通した塑性変形モードであり、古くから研究が進められてきた。結晶学的な対称性による要請から、変形双晶の形成にはシャッフリングと呼ばれる原子集団の協調的な運動が生じるものと考えられているが、その詳細な機構は良くわかっていない。本研究においては、サファイヤ中の菱面双晶は、わずか5原子からなる集団の連鎖的なシャッフリングにより、形成・成長することが明らかとなった。本結果は、変形双晶の形成・成長に関する原子論的メカニズムの一端を解明したものであり、学術的に重要な成果であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The atomic structure of the rhombohedral twin in sapphire was observed scanning transmission electron microscopy. The interfaces were found to take the terrace-step structure. Based on the experimental observations, the interface structure model with the step was constructed, and the migration of the step was simulated by first-principles molecular dynamic calculations. It was revealed that the step migrates along the interface. The step migration is mediated by the cooperative motion of two Al and three O atoms located within the step height. It was concluded that the elementary process of the rhombohedral twinning in sapphire is associated with the cooperative motion of the five atoms.

研究分野：材料科学

キーワード：変形双晶 双晶転位 アルミナ 透過型電子顕微鏡 その場観察 分子動力学計算

1. 研究開始当初の背景

結晶性材料は力学的負荷に対し、ある結晶面に対して対称な組織の形成・成長を伴って塑性変形が進行する場合がある。この変形モードを双晶変形、形成される組織を変形双晶（機械的双晶）という。双晶変形は広範な結晶性材料に見られる現象であり、一次元欠陥である転位の運動に起因するすべり変形と並び、結晶性材料の本質的な塑性変形機構である。従って、双晶変形の詳細な形成メカニズムや格子欠陥との相互作用を明らかにすることは結晶塑性を理解する上で重要な研究課題である。

変形双晶は基本的に双晶面と双晶方向によって特徴づけられる。変形双晶の結晶学的な方位関係は、双晶面と平行な原子面を順次双晶方向に変位させることにより満たされる(Fig. 1)。原子面の変位は転位のすべり運動と関連づけられるため、一般的に変形双晶の形成は転位（双晶転位）の集団的なすべり運動により形成されると説明される[1,2]。

しかしながら、単純な双晶転位による変位では説明できない双晶モードも存在する。例とし

て、六方格子の $\{1102\}\langle\bar{1}101\rangle$ 双晶が挙げられる。この双晶モードでは、隣接する $\{1102\}$ 面それぞれに一方向の変位を与えるのみでは双晶の方位関係は満たされない。このため、一方向の変位に加えて、個々の原子が双晶の方位関係を満たすように異なる方向への短距離移動する「shuffling 機構」が必須であることが古くから指摘されている[1]。つまり、 $\{1102\}\langle\bar{1}101\rangle$ 双晶の形成には shuffling 機構を伴う双晶転位の生成と移動が関与していると解される。しかし、通常の転位運動は一様な原子変位が生じるのみであり、shuffling 機構が介在する余地は本来ない。従って、shuffling 機構を伴う双晶転位の実態ははっきりせず、実験的な検証も極めて限られているのが現状である。そして、そういった特徴的な転位がどのように変形双晶を形成・成長させるかということは未だ良く分かっていないのが現状である。従って、変形双晶メカニズムを理解する上では、shuffling 機構を伴う双晶転位の挙動や詳細な構造を明らかにすることが必須である。また、実際の材料においては、内在する粒界や転位との交錯が変形双晶の成長を妨げることや、応力集中の結果破壊の起点となるといったことが指摘されている。このような粒界および転位と変形双晶との相互作用を探求することは材料強度特性の観点から極めて重要である。

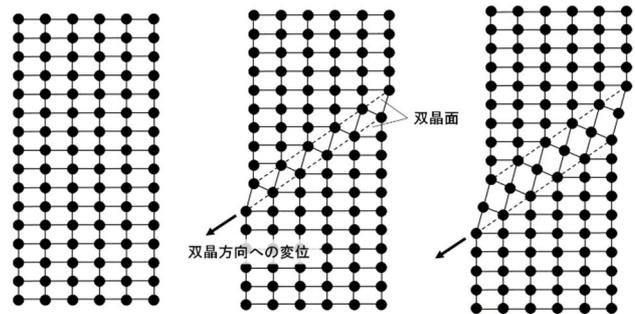


Fig. 1 変形双晶の原子モデル。左から完全結晶、2層、3層と双晶が順次成長している過程を示している。

2. 研究の目的

Shuffling 機構を伴う双晶転位の動的挙動を原子レベルから明らかとし、変形双晶形成メカニズムを検討する。さらに、変形双晶と粒界および転位との相互作用を実験的側面から探求することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) TEM ナノインデンテーション実験による変形双晶の導入と界面構造解析

本研究では代表的な構造用セラミックスであるサファイヤ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)を対象とした。サファイヤ

においては $\{1102\}\langle 1101\rangle$ 菱面双晶が広い温度域で活動することが知られている[3]。サファイヤ中の菱面双晶の挙動を直接観察するため、透過型電子顕微鏡(TEM)ナノインデンテーション法を採用した。サファイヤ単結晶を所定の方位に切り出し、機械研磨およびイオン研磨により薄膜化、TEMナノインデンテーション用試料を作製した。本試料をナノインデンテーションTEMホルダー(Nanofactory)に装着し、TEM(JEM-2010HC, JEOL, 200kV)内にてインデンテーション実験を行うことにより菱面双晶を導入した。さらに本試料をイオン研磨にて薄膜化した後、走査型TEM(STEM: ARM-200F, JEOL, 200kV)にて母相/双晶界面の原子構造解析を行った。

(2) 第一原理分子動力学計算による双晶転位の動的挙動の解析

(1)の実験により得られた母相/双晶界面の原子構造像に基づいて、双晶転位を含む界面の原子構造モデルを作製し、第一原理計算による構造緩和を行い安定構造を得た。その構造モデルに対し双晶方向に2%をせん断ひずみを与えたものを初期構造として、第一原理分子動力学計算を適用し、双晶転位の運動を原子レベルで解析した。

(3) TEMナノインデンテーション実験による変形双晶と転位との相互作用の検討

2つの結晶粒がわずかな角度差で接合する際に形成される小傾角粒界には転位が配列するか知られている。そこで、小角傾角粒界に双晶を作用させることで、双晶と転位との相互作用を解析することを試みた。双結晶法により $\{1100\}\langle 1120\rangle 2^\circ$ 小傾角粒界を有する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 双結晶を作製した。この双結晶より粒界を含む部分を切り出し、機械研磨並びにイオン研磨により薄膜化し、インデンテーション用TEM試料とした。TEM(JEM-2100HC, JEOL, 200kV)内において粒界近傍にインデンテーション圧子を挿入することにより菱面双晶を導入、粒界の位置する方向に双晶を成長させ双晶と粒界を交錯させた。この試料をイオン研磨にて薄膜化し、STEM(ARM-200F, JEOL, 200kV)を用い双晶並びに粒界の原子構造解析を行った。

4. 研究成果

(1) TEMナノインデンテーション実験による変形双晶の導入と界面構造解析

Fig. 2はその場TEMナノインデンテーション実験中に撮影されたTEM像である。インデンテーション圧子は図下部から上方向に挿入されている。図中央に平板上の組織が形成されていることがわかる。この領域から取得した電子線回折図形を解析した結果、この組織は(1-102)面を双晶界面菱面双晶であることが明らかとなった。

Fig. 3はSTEMを用いて撮影した菱面双晶界面の環状明視野(ABF)像である。暗いコントラストが原子カラムに対応している。界面は(1-102)面に並行であり、矢印の箇所においてずれが生じており、ステップ構造が形成されていることがわかる。このことより、ステップ構造が界面と平行方向に移動することにより双晶が成長するもの考えられる。また、ステップ高さは(1-102)面1面分に相当する0.394nmであることから、ステップ構造の移動に伴い、この範囲内に存在する複数の原子がshufflingすることが示唆される。

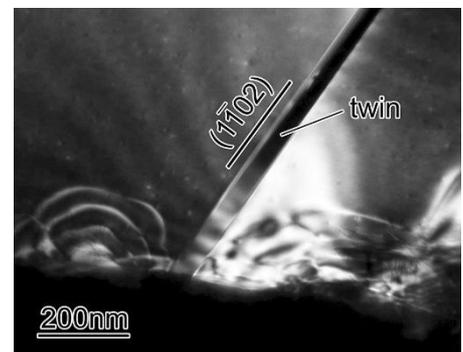


Fig. 2. ナノインデンテーション実験により導入された菱面双晶

(2) 第一原理分子動力学計算による双晶転位の動的挙動の解析

Fig. 4 は第一原理計算によって得られた菱面双晶界面におけるステップ構造の理論モデルである。Fig. 3 の実験像と同様に、(1-102)面 1 面分のステップ構造が再現されていることがわかる。原子カラム位置の詳細な比較の結果、理論構造は実験像と極めてよく一致していることが明らかとなった。この構造モデルに対し、水平方向に 2% のせん断ひずみを与え、初期構造として第一原理 MD シミュレーションを適用したところ、ステップ構造が双晶面に沿って移動していく様子が再現された。この際、ステップ高さ内に位置する 2 つの Al 原子と 3 つの O 原子 (Fig. 4 において緑枠で示している) が協調的に位置交換することで、ステップ構造が 1 ユニット分水平方向に移動することが分かった。このことより、サファイヤの菱面双晶の素過程はこの 5 つの原子集団の shuffling によるものであることが明らかとなった。本結果は shuffling を伴う変形双晶の原子論的メカニズムに関する基礎的知見を与えるものとして重要なものと言える。

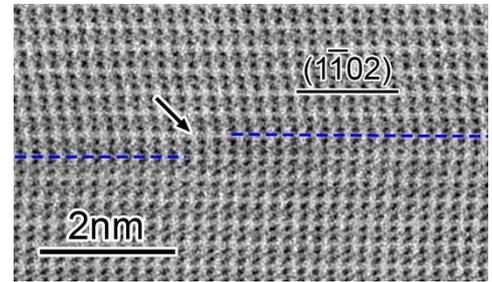


Fig. 3. 菱面双晶界面の ABF-STEM 像

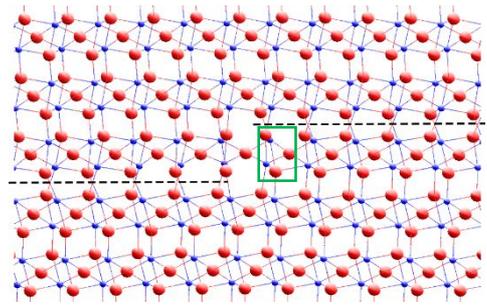


Fig. 4. 菱面双晶界面におけるステップ構造の理論モデル。青球が Al、赤球が O 原子に対応している。

(3) TEM ナノインデンテーション実験による変形双晶と転位との相互作用の検討

$\{1100\}/\langle 11\bar{2}0 \rangle 2^\circ$ α - Al_2O_3 小傾角粒界には $b = \langle 1100 \rangle$ 転位が周期的に配列することが知られている[4]。本試料においても同様の転位列が認められた。粒界近傍にインデンテーション圧子を挿入したところ、菱面双晶が形成し粒界方向へ成長していく様子が捉えられた。さらに圧子の挿入を続けたところ、双晶は粒界を乗り越えて成長を続けた。除荷後、双晶内部に一組部分転位の残存が確認された。本試料をイオン研磨にて薄膜化し、STEM により双晶中に残存した転位の構造解析を行った。結果、 $b = \langle 1100 \rangle$ 転位は双晶との相互作用の結果、 $b = 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 転位へと構造変化を起こすことが明らかとなった。このような変形双晶が関わる転位の構造変化に関する研究報告は極めて少なく、本結果は双晶 転位相互作用を検討する上で興味深いものである。

参考文献

- [1] J. W. Christian, S. Mahajan, "Deformation twinning", Prog. Mater. Sci. **39**, 1-157 (1995).
- [2] J.P. Hirth, J. Lothe, "Theory of dislocations 2nd edition," Krieger Publishing Company (1982).
- [3] A. H. Heuer, "Deformation twinning in corundum", Philos. Mag., 13, 379-399 (1966).
- [4] E. Tochigi et al., "Structures of dissociated $\langle 1100 \rangle$ dislocations and $\{1100\}$ stacking faults of alumina (α - Al_2O_3)", Acta Mater., 58, 208-215 (2010).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Bin Miao, Shun Kondo, Eita Tochigi, Jiake Wei, Bin Feng, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara	4. 巻 163
2. 論文標題 The core structure of 60° mixed basal dislocation in alumina (-Al ₂ O ₃) introduced by in situ TEM nanoindentation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 157-162
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2019.01.011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shun Kondo, Akihito Ishihara, Eita Tochigi, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara	4. 巻 10
2. 論文標題 Direct observation of atomic-scale fracture path within ceramic grain boundary core	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 2112
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-10183-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Young-Wook Kim, Eita Tochigi, Junichi Tatami, Yong-Hyeon Kim, Seung Hoon Jang, Srivani Javvaji, Jeil Jung, Kwang Kim, Yuichi Ikuhara	4. 巻 9
2. 論文標題 Carrier Depletion near the Grain Boundary of a SiC Bicrystal	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 18014
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-54525-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 6件/うち国際学会 9件）

1. 発表者名 Eita Tochigi, Bin Miao, Shun Kondo, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara
2. 発表標題 In situ TEM observations of mechanical twinning in sapphire
3. 学会等名 AsiaNano 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1 . 発表者名 Eita Tochigi, Bin Miao, Atsutomo Nakamura, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara
2 . 発表標題 Dynamic Behavior and Interface Structure of Rhombohedral Twinning in Sapphire
3 . 学会等名 6th Internaional Inventation Workshop (IIW6) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 Eita Tochigi, Bin Miao, Atsutomo Nakamura, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara
2 . 発表標題 Dynamic behavior and atomic structure of twinning dislocations in sapphire
3 . 学会等名 19th Internaional Microscopy Congress (IMC19) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 B. Miao, S. Kondo, E. Tochigi, J. Wei, B. Feng, N. Shibata, Y. Ikuhara
2 . 発表標題 Atomic structure of 60o basal dislocation dissociated along {1-100} plane in alumina (-Al2O3)
3 . 学会等名 International symposium on Atomistic Processes of Crystal Plasticity (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 B. Miao, E. Tochigi, S. Kondo, B. Feng, J. Wei, N. Shibata, Y. Ikuhara
2 . 発表標題 In situ TEM nanoindentation and STEM study on the atomic-scale plastic deformation mechanism in alumina (-Al2O3)
3 . 学会等名 The Third Sino-German Symposium. Advanced Electron Microscopy and Spectroscopy - Interface structure and Property of Materials (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1. 発表者名 B. Miao, E. Tochigi, S. Kondo, B. Feng, N. Shibata, Y. Ikuhara
2. 発表標題 Direct observation of rhombohedral twinning dislocation in alumina (γ -Al ₂ O ₃) at atomic resolution
3. 学会等名 JSPS Core-to-Core Japan Workshop 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Eita Tochigi
2. 発表標題 Investigations of dynamic behavior of lattice defects by in situ TEM mechanical tests
3. 学会等名 11th Korea-Japan Berkeley Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Eita Tochigi, Takaaki Sato, Naoya Shibata, Hiroyuki Fujita, Yuichi Ikuhara
2. 発表標題 In Situ STEM Mechanical Experiments at Atomic-Resolution Using a MEMS Device
3. 学会等名 Microscopy and Microanalysis 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Eita Tochigi, Bin Miao, Naoya Shibata, and Yuichi Ikuhara
2. 発表標題 The Atomic Structure and Dynamic Behavior of Twinning Dislocation of Rhombohedral Twinning in γ -Al ₂ O ₃
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 B. Miao, S. Kondo, E. Tochigi, J. Wei, B. Feng, N. Shibata, Y. Ikuhara
2. 発表標題 The interaction of deformation twinning with dislocations in a low-angle grain boundary of alumina (α -Al ₂ O ₃)
3. 学会等名 日本金属学会2019年春季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 栃木 栄太
2. 発表標題 PI-95 TEMインデンテーションシステムによる材料組織と力学的応答の解析
3. 学会等名 日本電子 ブルカー ナノインデンテーションワークショップ (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 栃木 栄太
2. 発表標題 アルミナ菱面双晶における双晶転位とシャッフリング機構
3. 学会等名 第1回材料機能特性のアーキテクチャー研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 栃木 栄太
2. 発表標題 Helios G4 UXによる 低加速Ga FIBを活用したTEM試料作製
3. 学会等名 サーモフィッシャーサイエンティフィック マテリアルサイエンス分析技術セミナー2018 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 栃木 栄太
2. 発表標題 その場TEM観察実験による結晶格子欠陥の動的挙動の解析
3. 学会等名 熊本大学 講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 栃木 栄太, 苗 斌, 近藤 隼, 中村 篤智, 柴田 直哉, 幾原 雄一
2. 発表標題 その場TEMナノインデンテーションと原子分解能STEMによるサファイヤにおける変形双晶に関する研究
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第61回シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 栃木 栄太, 苗 斌, 近藤 隼, 柴田 直哉, 幾原 雄一
2. 発表標題 サファイヤ{1-102}菱面双晶における双晶転位構造とシャッフリング機構
3. 学会等名 日本金属学会2019年春季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 栃木栄太, 佐藤隆昭, 柴田直哉, 藤田博之, 幾原雄一
2. 発表標題 原子分解能その場TEM機械試験法の開発と検証
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第75回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 栃木栄太, 佐藤隆昭, 柴田直哉, 藤田博之, 幾原雄一
2. 発表標題 MEMSデバイスを利用した新規その場TEM機械試験システムの構築と評価
3. 学会等名 日本機械学会 材料力学カンファレンス2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 栃木栄太
2. 発表標題 その場TEM機械試験によるセラミックスの変形・破壊挙動の直接観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 その場観察分科会 第1回(2019年)研究討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 栃木栄太
2. 発表標題 MEMSデバイスを利用した新規その場TEM機械試験システムの開発と検証
3. 学会等名 第2回 材料機能特性のアーキテクチャー研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 栃木栄太
2. 発表標題 その場TEM機械試験法による結晶格子欠陥の動的挙動の解析
3. 学会等名 第4回マルチスケール材料力学シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----