

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02421

研究課題名(和文) 直接観察に基づいた変形双晶の原子論的メカニズムの解明

研究課題名(英文) Atomistic study of deformation twinning based on direct observations

研究代表者

栃木 栄太 (Tochigi, Eita)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：50709483

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：変形双晶は結晶性材料の主要な塑性変形モードの一つであり、荷重負荷によりある結晶面に対して鏡面あるいは180°回転対称の組織ができる現象である。変形双晶は双晶転位と呼ばれる線状欠陥の運動により成長するものと考えられているが、その詳細については未だ明らかにされていない点が多い。本研究では、研究代表者が前身となる科研費プロジェクトにて収集した知見をもとにアルミナセラミックスにおける変形双晶のメカニズムを解析し、その素過程を明らかにした。また、新規の透過型電子顕微鏡用その場荷重負荷システムの開発研究を進め、変形双晶の形成・成長過程の原子分解能直接観察を実施できる実験系を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、アルミナセラミックスにおける変形双晶の素過程は、双晶転位の運動に伴い1原子2個、0原子3個からなる原子集団が互い原子間結合の組み換えを最小限に保ちながら協調的に運動するというものであることが明らかとなった。このような原子集団の協調的な運動は化合物結晶における変形双晶に共通した現象である可能性が高く、変形双晶メカニズムを検討する上で重要な知見と言える。また、新規に開発した透過型電子顕微鏡用その場荷重負荷試験システムは変形双晶の成長過程を原子レベルにて観察できる性能を有しており、今後、変形双晶に関する実験的研究の進展が期待される。

研究成果の概要(英文)：Deformation twinning, the formation of a domain with the mirror or two-fold rotation symmetry by applied load, is one of the primary plastic deformation modes of crystalline materials. It is known that deformation twins are formed by slip of twinning dislocations. However, little is known about the detailed behavior of twinning dislocations. In this study, the mechanisms of deformation twinning in alumina ceramics were further examined based on findings obtained by a former research project conducted by the principal investigator. In addition, a new in situ loading experimental system for transmission electron microscopes was developed. This system makes it possible for us to directly observe the nucleation and propagation processes of deformation twins in the atomic resolution.

研究分野：材料科学

キーワード：変形双晶 アルミナ TEM/STEM その場観察 分子動力学計算 シャッフリング

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

結晶性材料は我々の社会を形作る基盤材料として様々な用途に用いられている。例えば、鉄鋼をはじめとする構造用材料、Si 半導体などの電子デバイス用材料、Li 二次電池や太陽電池に使われるエネルギー関連材料が挙げられる。こういった実用材料は、使用環境下において静荷重や繰返し荷重、衝撃、熱応力といった様々な力学的負荷に晒され変形し破壊に至る。材料の変形や破壊は材料機能の喪失を招くため、結晶性材料を利用するにあたっては結晶性材料の力学的負荷に対する応答を理解し、変形や破壊の抑制を図ることが重要である。

結晶性材料は低温での変形や高速（高ひずみ速度）での変形において脆く破壊しやすい傾向にある。このような条件において変形された結晶の微細組織には亀裂とともに変形双晶と呼ばれる変形組織が観察される。変形双晶は結晶性材料に共通して見られるものであり、変形双晶の形成は結晶性材料の破壊現象に密接に関わる極めて重要な変形モードであると言える。

変形双晶はある結晶面に対し鏡面もしくは 180° の回転対称性を有する組織である。結晶学的には、変形双晶はある結晶面（双晶面）を境界として原子が特定の方向（双晶方向）に一樣に変位していくことにより形成されると考えられている(Fig. 1) [1,2]。この形成モデルは fcc や bcc といった単純な結晶系においては成立し得るが、より複雑な結晶の場合には一樣な原子変位では双晶の方位関係が満足されず、個々の原子が双晶の方位関係を満たすようにそれぞれ異なる方向への移動するシャッフリング機構が必須であることが指摘されている[1]。しかしながら、こ

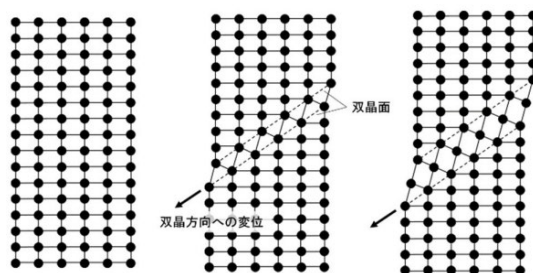


Fig. 1. 変形双晶の原子モデル. 左から完全結晶, 2層, 3層と双晶が順次成長している過程を示している。

のような双晶の形成に関わる原子の複雑な変位については未だ不明な点が多いのが現状である。

研究代表者らはこれまで代表的な構造用セラミックスであるアルミナ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)における菱面双晶の形成に関する研究を進めてきた。透過型電子顕微鏡(TEM)による微細組織観察やその場 TEM ナノインデンテーション実験の結果、菱面双晶に伴う双晶転位の挙動や母相/双晶界面の構造が明らかとなった。一方、双晶転位の移動に伴う原子挙動やシャッフリングについては十分に検証ができていなかった。

また、変形双晶の原子論的メカニズムを探究するためには双晶形成過程の原子レベル直接観察が極めて有効と考えられる。力学的負荷に伴う結晶微細組織の観察にはその場 TEM 機械試験法が用いられるが、実験機器の制約からその空間分解能はナノオーダーに制限され、原子分解能観察は困難であった。研究代表者らは原子分解能その場 TEM 機械試験法の実現を目指し、微小電気機械システム(MEMS)デバイスを用いた新たな実験システムの開発研究を継続的に行ってきた。本実験システムを確立することができれば、双晶形成過程の原子レベル直接観察実験が実施可能となることが期待される。

2. 研究の目的

本研究では、第一にアルミナにおける菱面双晶に関してこれまで得られている知見をもとにさらに解析を進め、双晶転位の移動に伴う原子挙動を明らかとし、変形双晶の素過程の原子論的メカニズムを探究する。第二に MEMS デバイスを用いたその場 TEM 荷重負荷装置並びに制御システム、ソフトウェアの開発を進め、原子分解能観察下にて試料に安定的に荷重負荷を行うことが可能な実験システムを確立し、双晶形成過程の原子レベル直接観察実験を実現することを目的とする。

3. 研究の方法

- ・ アルミナセラミックスにおける双晶転位の移動に伴う原子挙動の解析

TEM ナノインデンテーション法によりアルミナ単結晶中に微小な菱面双晶を導入した。その後、原子分解能走査型 TEM (STEM) により母相/双晶界面の原子構造観察を行った。得られた原子像を元に、双晶転位を含んだ母相/双晶界面の原子構造モデルを作成し、第一原理計算による構造緩和を行い理論構造モデルを得た。さらに、双晶面{1-102}面に対し双晶方向である<-1101>方向に2%のせん断ひずみを与えたスーパーセル(1280原子)を初期構造として、第一原理分子動力学計算を実施し、双晶転位の移動に伴う原子挙動を解析した。この際、目標温度は100Kとし、計算ステップ0.5fsにて1000ステップの計算をおこなった。

- ・ MEMS デバイスを用いた原子分解能 TEM 荷重負荷システムの開発

リソグラフィ、深堀エッチングなどにより SOI ウェハを加工し、TEM 用 MEMS デバイスを製作した。また、本デバイスを制御するための電源、コントローラ、通信系、各種アプリケーションソフトウェアの選定、開発などを進め、適宜動作試験を行い、原子分解能 TEM 用荷重負荷試験システムを構築した。評価試験を行うとともに、Fcc 金属結晶を対象とし、本システムを用いて STEM 内 (ARM-200F, 200kV, JEOL) にてその場荷重負荷試験を実施した。

4. 研究成果

- ・ アルミナセラミックスにおける双晶転位の移動に伴う原子挙動の解析

Fig. 2 はアルミナ単結晶中に形成された{110-2}<-1101>菱面双晶の環状明視野 STEM 像である。図中赤破線で示した母相/双晶界面には処々にステップ構造(矢印部)が形成されていることがわかる。このステップ構造が双晶転位に対応するものであり、これらが母相/双晶界面上を移動することにより双晶の成長が生じることが示唆された。

ステップ構造の移動に伴う原子挙動を明らかにするため、Fig. 2 の実験像に基づいてステップ構造を含む母相/双晶界面の原子構造モデルを構築し、{1-102}面に対し<-1101>方向へのせん断ひずみを与え、第一原理分子動力学シミュレーションを実施した。Fig. 3 にシミュレーション結果を示す。50fs~150fs の間にステップ構造が $1/6[1-101]$ のベクトル分移動していることが分かる。この際、青および赤矢印で示したように、2 個の Al 原子と 2 つの O 原子がそれぞれ左右に移動し、また赤三角で示した O 原子は紙面奥行方向に移動している。このような 5 個の原子集団の協調的な運動(シャッフリング)によりステップ構造の移動が実現されているということである。ステップ構造をさらに $1/6[1-101]$ ベクトル分移動する際には、150fs のフレームが示している通り、隣の 5 原子の集団が同様に運動する。なお、赤三角で示した O 原子は先とは反対に紙面手前方向に移動する。つまり、アルミナにおける菱面双晶の素過程は 5 原子の集団によるシャッフリングであることが明らかとなった。

Fig. 4 にシャッフリングの際の各原子の位置関係(a-d)と原子間距離の時間経過(e,f)を示す。(e)および(f)のプロットはそれぞれ Al_1/Al_2 原子とその周囲の O_n 原

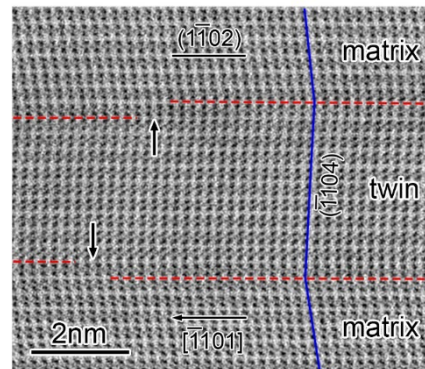


Fig. 2. アルミナセラミックスにおける母相/双晶界面の ABF-STEM 像^[1].

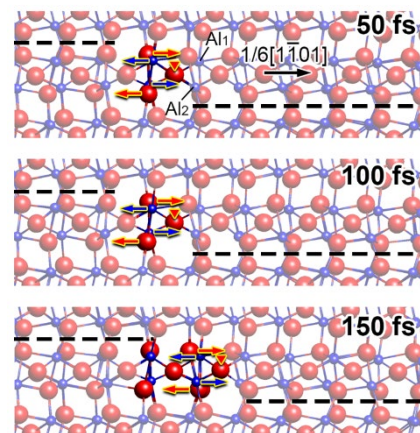


Fig. 3. 双晶転位の移動に伴う第一原理分子動力学シミュレーション結果^[1]. 青球が Al, 赤球が O に対応している.

子の距離を示しており、各原子の記号は(a-d)のそれと対応している。図中の破線で示した範囲はバルク中の Al-O 原子間の距離に対応しており、この範囲内にある Al-O 結合はバルク中の原子環境と大きな差はないと解釈できる。(e)のプロットより、250fs 前後で Al₁-O₆ の結合が破断し、Al₁-O₈ の構成されていることがわかる。また、(f)のプロットより、当初構成されていなかった Al₂-O₁₀ の結合が 350fs 前後で構成されていることが分かる。(d)に構成された結合を矢印にて示している。以上より、5 原子の集団のシャッフリングによる原子変位は比較的複雑であるものの、原子間結合の観点からは 3 つの結合の組み換えにより実現されていることが分かる。このような原子結合の組み換えを極力少なくするようなシャッフリングモードはエネルギー的に安定であると考えられる。換言すれば、アルミナにおいては結晶構造上、上記のようなエネルギー的に安定なシャッフリングモードが存在するため、菱面双晶という双晶モードが発現していると解釈できる。今後、変形双晶のメカニズムに関する理解を深めるためには、シャッフリング時の各原子の相対的な位置関係やエネルギーの評価といったシャッフリングモードの解析が重要になると考えられる。

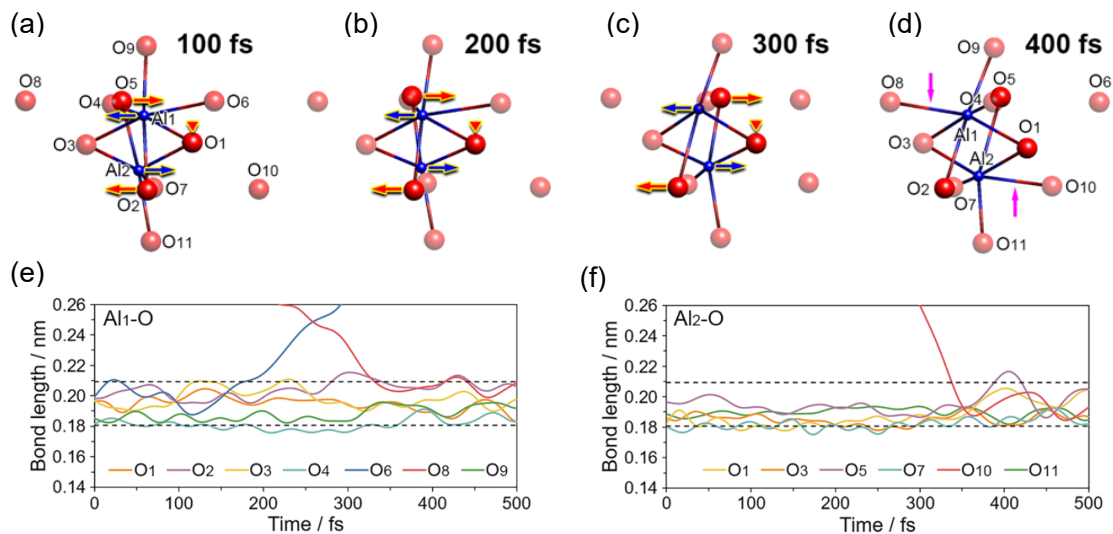


Fig. 4. 第一原理分子動力学シミュレーションにより得られた(a-d)シャッフリングに関連する原子変位、および(e, f)原子間距離の経過^[3]。点線はバルク中の Al-O 間距離に対応している。

MEMS デバイスを用いた原子分解能 TEM 荷重負荷システムの開発

Fig. 5 に製作した TEM 用荷重負荷 MEMS デバイスの写真を示す。本デバイスは 2 本の梁を有しており、電極に電圧を負荷することにより静電アクチュエーターとして機能する。試料は 2 本の梁の交点付近に設置する。試料サイズは数 μm スケールであるため、微細加工可能な集束イオンビーム装置(FIB)にて試料を作製した。

高角度環状暗視野 STEM 法(HAADF-STEM)にて MEMS デバイス上に作製したテスト用試験片を観察し、原子像が得られることを確認した。次いで荷重負荷を行ったところ、明瞭な原子像を取得することができ、本システムが期待される性能を有することが分かった。

Fcc 金属結晶を対象とし、その場荷重負荷実験を実施したところ、 $\{111\}\langle 1-10\rangle$ 双晶の形成が確認された。より詳細な観察の結果、 $1/6\langle 211\rangle$ 双晶転位が 1 本ずつ各々の $\{111\}$ 面上をすべることにより双晶が成長していく様子が捉えられた。この現象は、いわゆる layer-by-layer の双晶の成長過程に対応しており、過去に提唱されてきた変形双晶の形成メカニズムと符合するものである[1]。また、前項にて述べたアルミナにおける菱面双晶のようなシャッフリングを伴う双晶モードと相違点があると言える。今後は本実験システムを活用し、種々の材料系を対象として双晶が形成される際のひずみ状態や局所原子構造といった点を探究していきたいと考え

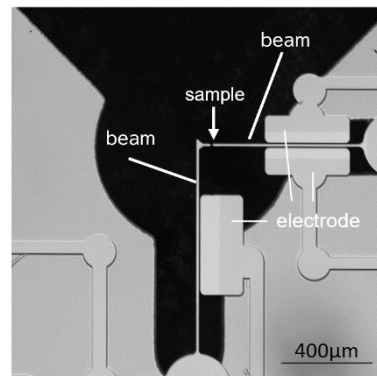


Fig. 5. TEM 用荷重負荷 MEMS デバイス

ている。

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] E. Tochigi, Bin Miao, Atsutomo Nakamura, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara, “Atomic-scale mechanism of rhombohedral twinning in sapphire”, *Acta Mater.* (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Eita Tochigi, Bin Miao, Atsutomo Nakamura, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara	4. 巻 216
2. 論文標題 Atomic-scale mechanism of rhombohedral twinning in sapphire	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 117137 ~ 117137
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2021.117137	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 Minjian Cao, Eita Tochigi, Ryusuke Imamura, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara	4. 巻 129
2. 論文標題 Ultraviolet light induced hardening in gallium nitride	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 329 ~ 331
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.21049	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 Hiroaki Nakade, Eita Tochigi, Bin Feng, Ryo Ishikawa, Hiromichi Ohta, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara	4. 巻 105
2. 論文標題 Effect of annealing on grain growth and Y segregation behavior in tetragonal ZrO ₂ thin film	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 2300 ~ 2308
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.18217	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 Eita Tochigi, Takaaki Sato, Naoya Shibata, Hiroyuki Fujita, Yuichi Ikuhara	4. 巻 26
2. 論文標題 Atomic-scale Analysis of Mechanical Response of SrTiO ₃ by MEMS-based in Situ STEM Mechanical Testing	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Microscopy and Microanalysis	6. 最初と最後の頁 1838-1840
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1017/S1431927620019558	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

1. 著者名 Minjian Cao, Eita Tochigi, Ryusuke Imamura, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara	4. 巻 -
2. 論文標題 Ultraviolet light induced hardening in gallium nitride	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 栃木 栄太, 苗 斌, 近藤 隼, 佐藤 隆明, 柴田 直哉, 藤田 博之, 幾原 雄一	4. 巻 60
2. 論文標題 その場ならびに原子分解能透過型電子顕微鏡法による変形・破壊現象の解析	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本金属学会会報「まてりあ」	6. 最初と最後の頁 35-39
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/materia.60.35	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 該当する

〔学会発表〕 計22件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Eita Tochigi
2. 発表標題 In situ TEM studies of deformation phenomena in ceramic materials
3. 学会等名 European Materials Research Society 2021 spring meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Eita Tochigi
2. 発表標題 In situ and atomic-scale investigations of mechanical responses in oxide crystals
3. 学会等名 Materials Science & Technology (MS&T 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 栃木栄太
2. 発表標題 サファイヤにおける菱面双晶変形の原子論的メカニズムに関する研究
3. 学会等名 第31回 格子欠陥フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 栃木栄太、苗斌、中村篤智、柴田直哉、幾原雄一
2. 発表標題 第一原理分子動力学法によるサファイヤ菱面双晶の原子変位解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会 秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 栃木栄太
2. 発表標題 変形・破壊を担う格子欠陥の形成過程と原子挙動に関する研究
3. 学会等名 日本金属学会2022年春季講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2022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 SrTiO ₃ 結晶における亀裂進展過程の原子分解能解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会学術講演会
4. 発表年 2021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荷重負荷試験による 局所格子ひずみの解析
3. 学会等名 日本機械学会M&M2021材料力学カンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroaki Nakade, Eita Tochigi, Bin Feng, Hiromichi Ohta, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara
2. 発表標題 Direct observation of martensitic phase transformation of yttria stabilized zirconia induced by crack propagation
3. 学会等名 8th International Congress on Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 曹 旻鑒, 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 HRTEMその場観察法による金単結晶変形素過程の直接観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 曹 旻鑒, 栃木 栄太, 佐藤 隆昭, 中村 篤智, 松永 克志, 柴田 直哉, 藤田 博之, 幾原 雄一
2. 発表標題 原子分解能TEMその場観察法による積層構造変化の直接観察
3. 学会等名 日本機械学会M&M2021材料力学カンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 曹 旻鑒, 栃木 栄太, 柴田 直哉, 幾原 雄一
2. 発表標題 HRTEMその場観察法による金単結晶の双晶変形過程の直接観察
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 曹 旻鑒, 栃木 栄太, 柴田 直哉, 幾原 雄一
2. 発表標題 STEMその場観察法による金単結晶の双晶成長と回復過程の直接観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 曹 旻鑒, 栃木 栄太, 柴田 直哉, 幾原 雄一
2. 発表標題 STEMその場観察法による金における双晶転位の集団的運動の直接観察
3. 学会等名 日本金属学会2022年春期講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Eita Tochigi
2. 発表標題 TEM investigation of dislocation structures and twinning behavior in oxide crystals
3. 学会等名 TimeMan Seminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Eita Tochigi
2. 発表標題 Atomic structure analysis of dissociated dislocations in alumina
3. 学会等名 Electronic Materials and Applications 2021 (EMA2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 栃木 栄太
2. 発表標題 サファイヤにおける菱面双晶形成に伴うシャッフリング機構の解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2021年年会
4. 発表年 2021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挙動のダイナミクス観察
3. 学会等名 細構造解析プラットフォームワークショップ2020 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 栃木 栄太
2. 発表標題 結晶格子欠陥における力学的応答の原子レベル解析
3. 学会等名 物質・材料研究機構 講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 曹 旻鑒, 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 その場TEM機械試験用荷重負荷MEMSデバイスに供する試料作製法の検討
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 曹 旻鑒, 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 荷重負荷MEMSデバイスによる金単結晶の変形挙動のTEMその場観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 曹 旻鑒, 栃木 栄太, 佐藤 隆昭, 中村篤智, 松永 克志, 柴田 直哉, 藤田 博之, 幾原 雄一
2. 発表標題 STEMその場観察法による積層欠陥の変形過程の直接観察
3. 学会等名 日本金属学会2021年春季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 曹 旻鑒, 栃木 栄太, 佐藤 隆昭, 中村篤智, 松永 克志, 柴田 直哉, 藤田 博之, 幾原 雄一
2. 発表標題 STEMその場観察法による金単結晶変形素過程の直接観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Eita Tochigi, Bin Miao, Shun Kondo, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 24
3. 書名 Chap. 7: TEM Characterization of Lattice Defects Associated with Deformation and Fracture in -Al2O3. In: Tanaka, I., Tsuji, N., Inui, H. (eds) The Plaston Concept.	

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京大学 生産技術研究所 栃木研究室 https://sites.google.com/g.ecc.u-tokyo.ac.jp/nanoscale-strength

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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------