

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22246090

研究課題名(和文) 超高压電顕 - 分光結像法によるニアバルク結晶中の欠陥構造解析と破壊力学物性研究

研究課題名(英文) Structure analysis of lattice defects in near bulk specimens combining high-voltage electron microscopy and electron energy loss spectroscopy.

研究代表者

東田 賢二 (Higashida, Kenji)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70156561

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,800,000円、(間接経費) 10,740,000円

研究成果の概要(和文)：結晶性材料の破壊物性研究を革新する鍵は、亀裂とその先端近傍の微小空間に広がった応力集中影響領域での結晶格子欠陥(特に転位)集団構造を高精度に可視化し、それをモデル化することにある。当研究では高い電子線透過能と分解能を兼備した分光結像 - 超高压透過電子顕微鏡法にトモグラフィーを融合し、従来域を超えた厚さ5ミクロン以上のnear-bulk試片中のTEM結晶構造解析を可能とした。本研究は、亀裂 - 転位間相互作用という微視的観点から理解するマイクロ・フラクチャーメカニクスの発展に貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：The key to break through the study on fracture physics in crystalline materials is visualizing and modeling the structures of the large number of lattice defects (mainly dislocations) around the area with large stress intensified such as a crack tip. We succeeded to develop a three-dimensional TEM analysis of dislocation structures in the specimens with the thickness more than 5 μ m, combining high-voltage electron microscopy and electron energy loss spectroscopy. This work contributes to the development of micro-fracture mechanics which take into account the interaction between a crack and dislocations.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：転位 破壊 超高压電子顕微鏡 結晶塑性

1. 研究開始当初の背景

本研究の理論的背景は 1980 年代に登場した破壊物理のコンセプトに遡る¹⁾。その理論的定式化により初めて、材料の「破壊靱性」というマクロな破壊力学特性値が「亀裂と結晶格子欠陥との相互作用」というミクロな材料科学的見地から取り扱える物性値となった。この理論を検証し破壊靱性の物理的本質を明かすには、亀裂先端構造の直接観察が不可欠である。そのためには、解析対象となる増殖した転位群が、出来る限りバルクに近い厚い試料中にそのまま存在することが重要である。しかし、その観察要求に応えるには、次の3つの問題解決が必要である：(1)厚い膜の観察を可能にする高い電子線透過能、(2)厚い膜中で3次元的に複雑に入り組んだ転位線の位置情報の正確な把握、(3)厚い膜中で顕在化する非弾性散乱による像分解能の低下の克服、である。

2. 研究の目的

本研究では、超高压電顕法の可能性を最大限に駆使し、5 μm 超える膜厚で亀裂近傍の増殖転位群の3次元像を高い解像度を持って構築する。また可視化された亀裂転位増殖過程を、離散型転位動力学、結晶塑性理論によりモデル化し、巨視的破壊靱性を、マイクロ破壊メカニクスの観点から理解することを目的とする。

3. 研究の方法

板面(001)の Si 単結晶ウェハーを用いた。膜厚評価のための亀裂を圧痕法によって室温にて導入した。なお、圧痕導入条件は荷重 200g、保持時間 5s で圧痕の角から発生する亀裂の亀裂面と進展方向がそれぞれ{110}、<110>となるように、圧痕を導入する方位を制御した。この試料を 600°C 以上の温度で加熱することによって亀裂先端から圧痕付与による残留応力を駆動力とした転位を導入した。試料は手研磨の後イオンミリングを用いて薄膜を行った。

膜厚の決定は、試料傾斜時の亀裂面の投影幅より求めた。まず、亀裂面が edge on になるように電子線を入射し、その時の回折パターンから亀裂面の面方位を正確に求めた。ここから試料を θ 度傾斜させ、亀裂進展方向に垂直な亀裂面の投影幅を測定する(図 1)。測定された投影幅を y μm とすると、亀裂面の幅(z)は膜厚に相当し次式で与えられる。

$$z = \frac{y}{\tan \theta}$$

また、観察時に試料が傾斜している場合、見かけの膜厚(電子線が透過する試料厚さ)は増大する。傾斜角度を θ とすると傾斜時の膜厚 z_t は、傾斜角度 0° における膜厚を z₀ として次式で与えられる。

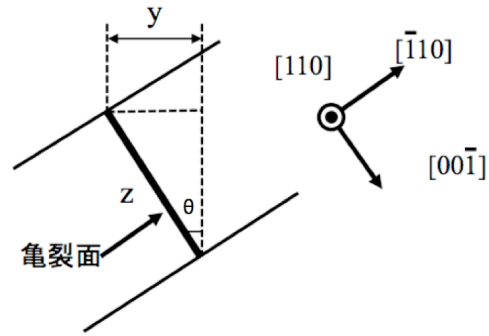


図 1 試料傾斜時の見かけの膜厚

$$z_t = \frac{z_0}{\tan \theta}$$

ここで、膜厚 100nm 以下の薄い試料の場合は、精度の問題で上式が用いることが出来ないために、Log-ratio 法²⁾によって膜厚を決定した。

4. 研究成果

図 2 に g=220 の二波励起において取得した種々の膜厚とその時の電子エネルギー損失スペクトルを示す。なお、縦軸は最大値で規格化している。試料が厚いために何れのスペクトルも広域に分散している。膜厚が 3.3 μm である試料でのスペクトルの広がりや 700eV 程度であるのに対し、膜厚が 10 μm に達するでは 3000eV 程度まで広く分布している。膜厚が 3.3 μm までは二つのピークを示すが、それ以上の膜厚ではピークの数は一つとなった。また、ゼロロスピークは膜厚の増加と共に減少し、膜厚が 4 μm 以上になるとほぼ消失した。更に膜厚が増加するに伴い、最も強度が高くなるエネルギー損失値は、高エネルギー側へ変化した。

膜厚とエネルギーロスの値が最も高くなる値には相関があり、エネルギー損失ピークを p(eV)、膜厚を d(μm) とすると、

$$p = 4.36d^2 + 88.9d$$

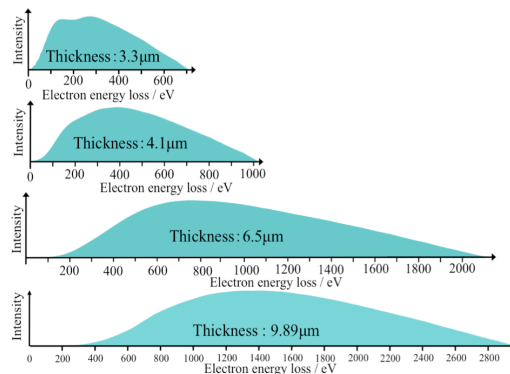


図 2 膜厚とエネルギー損失スペクトルとの関係

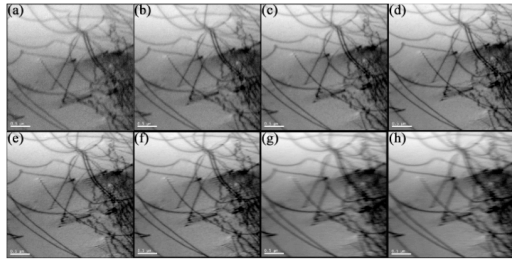


図3 エネルギースリット幅と像質の関係

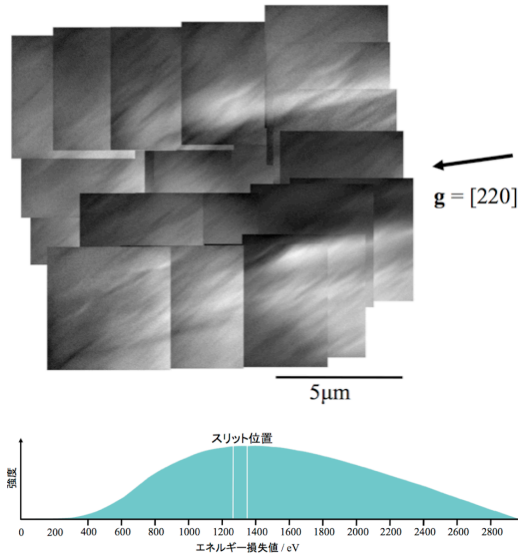


図4 膜厚 $10\mu\text{m}$ の試料における亀裂先端近傍における明視野(フィルター無し)とエネルギー損失スペクトル.

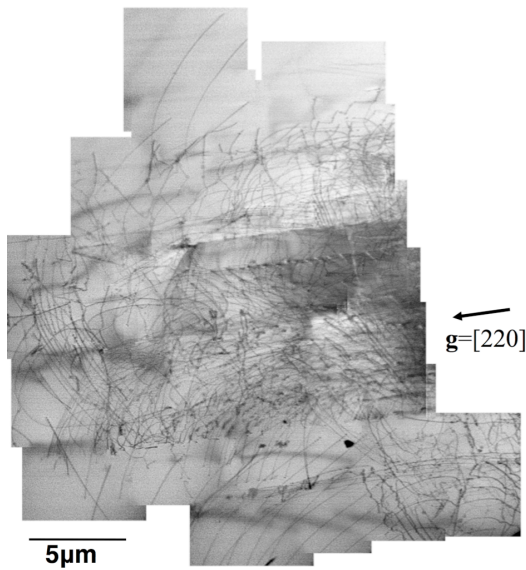


図5 膜厚 $10\mu\text{m}$ の試料における亀裂先端近傍における明視野(フィルター有り)

と近似できることが明らかとなった. エネルギー損失スペクトルから膜厚を計算する方法は, 先に述べた Log-ratio 法が良く用いられるが, ゼロスピークが消失するほどの厚い膜では適用できないため, 本近似式を用いることで膜厚の測定が可能となる.

ピークを示すエネルギーロス値の周辺は透過する電子線量が最も高いため, このエネルギーロス値を中心にスリットを挿入する事で高い像質が得られると期待される. そこで次にエネルギースリット幅の最適化を行った. なお, 観察は膜厚が $6.5\mu\text{m}$ の試料でエネルギーロス値 700eV にスリットの中心が来るようにして行った.

図 3(a)~(f)にスリット幅をそれぞれ 20, 30, 40, 50, 80, 150, 250, 350eV とし, 回折ベクトルを $\mathbf{g}=[220]$ としたときの明視野像を示す. ここで観察された転位の半幅幅を測定することによって像のシャープネスを評価した. その結果, スリット幅が $50\text{eV}\sim 150\text{eV}$ の時に最もシャープな像が得られる事が明らかとなった. 実際の観察では, これらのスリット幅の中で, 露出時間も考慮して最適な値を選ぶことになる.

上記の手法を用いて膜厚が $10\mu\text{m}$ に達する試料中に発生した転位の観察を行った. 図 4 にエネルギーフィルターを使用せずに観察した亀裂先端近傍の明視野像と電子エネルギー損失スペクトルを示す. エネルギー分散幅は約 2800eV となり, エネルギー損失強度は 1300eV 周辺で最大値を取っていることが分かる. 試料厚さが $10\mu\text{m}$ に達すると, 色収差の影響が強くなる像のぼけがひどく解析は不可能である. そこで, エネルギー損失強度 1300eV の位置に幅 80eV のスリットを挿入して観察した同じ領域の像を図 5 に示す. 図 4 と比べて明らかに転位一本一本の分解能をもって観察可能である. このように超高压電子顕微鏡法と電子分光結像法を組み合わせることによって, 従来不可能であった $10\mu\text{m}$ に達する試料中の転位観察が可能となった. 今後, この手法を用いてバルク材料に近い試料中の格子欠陥の構造を明らかにする事が可能となるため, 材料の破壊メカニズムが明らかになることが期待される.

【参考文献】

- 1) R. Thomson, "Physics of fracture" in: F. Seitz and D. Turnbull (Eds.), Solid State Physics, vol. 39, Academic Press, INC., Orlando, San Diego, New York, Austin, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 1986, p. 1.
- 2) T. Malis, S.C. Cheng and R.F. Egerton: *Journal of Electron Microscopy Technique* **8** (1988), 193.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- [1] M. Tanaka, S. Sadamatsu, H. Nakamura, K. Higashida, "The Early Stage of Dislocation Process around a Crack Tip Observed by HVEM-Tomography in Silicon Single Crystals", Mater. Trans., 52, (2011), pp. 352-357.
- [2] M. Tanaka, S. Sadamatsu, G. Liu, H. Nakamura, K. Higashida, I. M. Robertson, "Sequential multiplication of dislocation sources along a crack front revealed by high-voltage electron microscopy", Journal of Materials Research, 26, (2011), pp. 508-513.
- [3] 東田賢二, 田中将己, "亀裂-転位相互作用にもとづく脆性-延性遷移の理解", 鉄と鋼, 97, (2011), pp. 195-200.
- [4] S. Hata, H. Miyazaki, S. Miyazaki, M. Mitsuhashi, M. Tanaka, K. Kaneko, K. Higashida, K. Ikeda, H. Nakashima, S. Matsumura, J. S. Barnard, J. H. Sharp, P. A. Midgley, "High-angle triple-axis specimen holder for three-dimensional diffraction contrast imaging in transmission electron microscopy", Ultramicroscopy, 111, (2011), pp. 1168-1175.
- [5] K. Higashida, M. Tanaka, "Mechanism behind brittle-to-ductile transition understood by the interaction between a crack and dislocations", ISIJ Int., 52, (2012), pp. 704-709.
- [6] M. Tanaka, T. Onomoto, T. Tsuchiyama, K. Higashida, "Brittle-to-ductile transition in nickel-free austenitic stainless steels with high nitrogen", ISIJ Int., 52, (2012), pp. 915-921.
- [7] K. Maeno, M. Tanaka, N. Yoshimura, K. Shirahata, K. Ushioda, K. Higashida, "Change in dislocation mobility with Ni content in ferritic steels and its effect on brittle-to-ductile transition", Tetsu-to-Hagané, 409, (2012), pp. 667-674.
- [8] M. Tanaka, T. Onomoto, T. Tsuchiyama, K. Higashida, "Brittle to ductile transition in nickel free high nitrogen austenitic stainless steels", Inter. Heat Treat. Sur. Eng., 6, (2012), pp. 99-102.
- [9] G. S. Liu, S. Hous, J. Kacher, M. Tanaka, K. Higashida, I. M. Robertson, "Electron tomography of dislocation structures", Mater. Charact., 88, (2014), pp. 1-11.
- [学会発表] (計 27 件)
- [1] 定松直, 中村拓人, 井上誠介, 田中将己, 東田賢二, "超高圧電子線トモグラフィによるシリコン単結晶中の亀裂先端転位群の三次元構造解析", 日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会, 福岡国際会議場, 福岡市, 5 月 2011.
- [2] M. Tanaka, S. Sadamatsu, H. Nakamura, S. Inoue, K. Higashida, 5th Meeting of the International Union of Microbeam Analysis Societies (IUMAS-V), Seoul Olympic Parktel, Seoul, Korea, 2011, p. May 23 - May 27.
- [3] 古庄千紘, 辻井健太, 前野圭輝, 田中将己, 東田賢二, 土山聡宏, 小野本達郎, "Ni フリー高窒素オーステナイト鋼における脆性-延性遷移の Cu 添加による影響", 平成 23 年度日本鉄鋼協会・日本金属学会・軽金属学会九州支部合同学術講演大会, 九州大学筑紫キャンパス, 春日市, 6 月 2011.
- [4] 古庄千紘, 吉見勇祐, 田中将己, 東田賢二, 土山聡宏, 小野本達郎, "Ni フリー高窒素オーステナイト鋼における Cu 添加による脆化抑制機構の解明", 日本鉄鋼協会第 162 回秋季講演大会, 講演論文集「材料とプロセス」Vol. 24 (2011) No. 2, 9 月 2011.
- [5] 田中将己, 東田賢二, 定松直, 中村拓人, 井上誠介, "超高圧電子線トモグラフィによる亀裂先端転位群の三次元構造解析", 日本顕微鏡学会 第 27 回分析電子顕微鏡討論会, 幕張メッセ, 千葉市, 9 月 2011.
- [6] 田中将己, 東田賢二, "超高圧電子顕微鏡を用いた転位群の三次元構造解析", 日本顕微鏡学会 第 55 回シンポジウム, かがわ国際会議場, 高松市, 10 月 2011.
- [7] 井上誠介, 中村拓人, 定松直, 田中将己, 東田賢二, "Si 単結晶における亀裂先端近傍の HVEM-トモグラフィ観察と転位発生プロセス", 日本金属学会 2011 年秋期大会 (第 149 回), 沖縄コンベンションセンター, 宜野湾市, 11 月 2011.
- [8] 田中将己, 東田賢二, "超高圧電子顕微鏡による転位の観察と破壊靱性", 日本鉄鋼協会高温プロセス部会若手フォーラム,

- 京都工芸繊維大学, 京都府, 11月 2011.
- [9]田中将己, 東田賢二, "Soloute effects on toughness", 日本鉄鋼協会 i-s フォーラム, 関西セミナーハウス, 京都府, 11月 2011.
- [10]古庄千紘, 田中将己, 東田賢二, 土山聡宏, 小野本達郎, "Ni フリー高窒素オーステナイト鋼における Cu 添加による脆化抑制機構の解明", 第72回(平成23年秋季)日本熱処理技術協会講演大会, 九州大学, 福岡市, 12月 2011.
- [11]井上誠介, 中村拓人, 定松直, 田中将己, 東田賢二, "Si 単結晶における亀裂先端近傍の HVEM-トモグラフィ観察と転位源増殖機構", 第53回日本顕微鏡学会九州支部学術講演会, 熊本大学, 熊本市, 12月 2011.
- [12]S. Sadamatsu, H. Nakamura, S. Inoue, M. Tanaka, K. Higashida, International Symposium on Role of Electron Microscopy in Industry ~Toward Genuine Collaboration Between Academia and Industry~, Nagoya University, Nagoya, Japan, 2012, p. Jan. 19 - 20.
- [13]M. Tanaka, K. Higashida, Workshop on the collaboration of application of electron microscopy, Universiti Teknologi Malaysia, Kuala Lumpur, Malaysia, 2012, p. May 9 - 10.
- [14]M. Tanaka, ium K. Higashida, The 3rd International Symposon Steel Science (ISSS2012), Kansai Ceminar House, Kyoto, Japan, 2012, p. May 27-30.
- [15]M. Tanaka, T. Onomoto, T. Tsuchiyama, K. Higashida, International Symposium on Materials Science and Engineering, Kyushu University, Fukuoka, Japan, 2012, p. June 7-8.
- [16]田中将己, 東田賢二, "超高压電子顕微鏡による亀裂先端転位の3次元構造解析", 日本機械学会 M&M2012 材料力学カンファレンス, 愛媛大学, 松山市, 9月 2012.
- [17]田中将己, 東田賢二, "超高压電子顕微鏡による転位の観察と破壊靱性", 第61期第3回日本材料学会分子動力学部門委員会, 神戸国際会議場, 神戸市, 10月 2012.
- [18]田中将己, 定松直, 東田賢二, "HVEM-トモグラフィによる転位の3次元構造解析", 日本顕微鏡学会 平成24年度「マテリアル電子線トモグラフィ研究部会」講演会, 九州大学, 福岡市, 3月 2013.
- [19]定松直, 田中将己, 東田賢二, "エネルギー分光器搭載 HVEM を用いた厚膜シリコン単結晶中の転位観察", 日本金属学会第152回春期講演大会, 東京理科大, 東京都, 3月 2013.
- [20]田中将己, 東田賢二, "超高压電子顕微鏡による格子欠陥の3次元構造解析", 日本鉄鋼協会 第165回春季講演大会「高温非平衡微細組織の高精度制御手法の発展」フォーラム 東京電気大, 東京都, 3月 2013.
- [21]定松直, 田中大樹, 田中将己, 松村晶, 東田賢二, " Ω フィルター搭載超高压電子顕微鏡法による極厚膜 Si 結晶試料中の転位観察", 日本顕微鏡学会第69回学術講演会, ホテル阪急エキスポパーク, 吹田市, 5月 2013.
- [22]田中大樹, 定松直, 田中将己, 森川龍哉, 東田賢二, "HVEM を用いた亀裂先端近傍における転位ネットワークの初期形成過程の解明", 平成25年度日本鉄鋼協会・日本金属学会・軽金属学会九州支部合同学術講演大会, 熊本県民交流館パレア, 熊本市, 6月 2013.
- [23]M. Tanaka, K. Higashida, The 8th Pacific RIM International Congress on Advanced Materials and Processing (PRICM8), Wailoloa, Hawaii, USA, 2013, p. Aug. 4-9.
- [24]田中大樹, 定松直, 田中将己, 森川龍哉, 東田賢二, "超高压電子顕微鏡を用いた亀裂先端近傍における転位ネットワークの初期形成過程の解明", 日本金属学会2013年秋季講演大会(第153回), 金沢大学角間キャンパス, 金沢市, 9月 2013.
- [25]田中将己, 田中大樹, 定松直, 東田賢二, "HVEM-Tomography による亀裂先端転位増殖機構の解明", 日本機械学会 M&M2013 材料力学カンファレンス, 岐阜大学, 岐阜市, 10月 2013.
- [26]M. Tanaka, K. Higashida, Electron Microscopy & Multiscale Modeling 2013 (EMMM2013), Kyoto University, Kyoto, Japan, 2013, p. Nov. 10-13.

[27]M. Tanaka, K. Higashida, The International Union of Materials Research Societies - International Conference in Asia 2013 (IUMRS-ICA-2013), Indian Institute of Science, Bangalore, India, 2013, p. Dec. 16-20.

[その他]
ホームページ等

<http://defra.zaiko.kyushu-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

東田賢二 (Kenji HIGASHIDA)

研究者番号 : 70156561

(2) 研究分担者

田中將己 (Masaki TANAKA)

研究者番号 : 40452809

森川龍哉 (Tatsuya MORIKAWA)

研究者番号 : 00274506

(3) 連携研究者

大橋鉄也 (Tetsuya OHASHI)

研究者番号 : 80312445

松村晶 (Syō MATSUMURA)

研究者番号 : 60150520