

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K20959

研究課題名(和文) セラミックス粒界における原子結合強度とドーパント添加効果の解明

研究課題名(英文) Investigation of strength and dopant effects at grain boundaries of ceramic materials

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)： α -Al₂O₃中の小傾角粒界に種々の元素を添加し、粒界原子構造をTEMにより解析した。粒界には転位が配列しており、添加元素は転位の引張ひずみ領域に選択的に偏析することが明らかとなった。また、偏析分布は元素のイオン価に相関が見られたことから、イオン性結晶における偏析現象は弾性的相互作用に加え電気的相互作用に強く依存することが示唆された。

高精度TEMその場機械試験の実現を目指し、駆動機構を有するMEMSデバイスを設計し性能評価を行った。また、本デバイスに用いる微小試料片の作製方法を検討した。デバイス性能は良好であったが、試料作製方法についてはさらなる改善を要することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)： Low-angle grain boundaries of α -Al₂O₃ with different dopant atoms were investigated by transmission electron microscopy. The grain boundaries were found to consist of a periodic dislocation array. It was revealed that the dopant atoms segregated into the tensile strain region of each dislocation core. In addition, the dopant distributions were related to the valence state of the dopant atoms. Therefore, it was suggested that the dopant segregation behavior in ionic crystals is dependent on not only the elastic interaction but also electrostatic interaction.

To develop a new in-situ TEM mechanical testing system, we designed a MEMS device with an actuator and performed device test in situ. Furthermore, sample preparation methods for experiments using this device were considered. The device performance was up to our expectations. However, it was found that improvements need to be made in the sample preparation.

研究分野：材料科学

キーワード：粒界 破壊 セラミックス ドーパント 透過型電子顕微鏡 その場j観察

1. 研究開始当初の背景

構造用セラミックス材料は高強度、耐熱性、耐腐食性といった優れた特性を有する一方、延性に乏しく脆性的に破壊に至ることが重大な問題となっている。多結晶体における破壊現象は結晶粒同士の継ぎ目である結晶粒界に起因する(粒界破壊)ことが多く、粒界構造と粒界強度の相関性を明らかにすることが重要である。また、一般的に構造用セラミックスでは、材料強度特性の向上を目的として、希土類元素を中心とした添加剤を付与したものが使用に供される。このような添加元素(ドーパント)は粒界に選択的に濃化(偏析)する傾向が強く、ドーパント偏析により生じる新たな原子結合状態が粒界強度特性に密接に関連していると考えられる。

近年では透過型電子顕微鏡(TEM)をはじめとした原子構造解析技術の進展により、粒界の原子構造やドーパントの偏析サイトの可視化が可能となっている。粒界特性を総合的に理解する上では、直接観察に基づいた原子構造評価を系統的に進めることが重要である。また、個々の粒界の強度特性を議論するにあたり、その原子構造に関する情報のみでは十分とは言えず、個々の粒界の力学的応答を直接評価することが望まれている。とりわけ、微視的レベルにおいて粒界が破壊に至る過程を観察することは極めて興味深い研究課題である。しかし、実験的な困難が多く、そのような観察例は極めて限られているのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、結晶粒界の原子構造に対するドーパント添加効果を探求するため、高度に制御された粒界を作製するとともにドーパント添加を行い、その粒界原子構造の直接観察を行う。また、単一粒界の微小領域における破壊現象の直接観察を目指し、高精度TEM その場機械試験法の開発を行う。

3. 研究の方法

(1)高精度に方位制御された一組の単結晶を熱拡散接合することにより単一粒界を有する双結晶を作製した。この際、単結晶表面に種々のドーパントをスパッタコーティングすることにより、双結晶の作製と同時に粒界へのドーパント添加を行った。本試料をTEM観察用薄膜へと加工し、原子分解能を有する走査型TEM(STEM)にて粒界原子構造を解析した。

(2)静電アクチュエーターを搭載した微小電気機械システム(MEMS)を用い、TEM内その場機械試験法の開発を行った。具体的には、既存の電圧印加TEM試料ホルダーへ搭載可能なMEMSデバイスの開発並びに性能評価、TEM観察用薄膜化法の検討を行った。

4. 研究成果

(1) α - Al_2O_3 小傾角粒界におけるドーパントの偏析構造の直接観察

α - Al_2O_3 において、 $\{11\cdot20\}$ 面を粒界面、 $\langle 1\cdot100 \rangle$ 方向を回転軸とした $\{11\cdot20\}/\langle 1\cdot100 \rangle$ 小傾角粒界には $b=1/3\langle 11\cdot20 \rangle$ 転位が周期的に配列することが知られている[1]。 $1/3\langle 11\cdot20 \rangle$ 転位は2本の部分転位に分解し、それぞれの部分転位コア構造は等価ではなく、上部の部分転位コアはAl過剰、下部の部分転位コアはO過剰であることが報告されている[2]。本研究では、これらの部分転位とドーパントとの相互作用を検討した。

図1は Ni^{2+} (イオン半径:69pm)、 Er^{3+} (89pm)、 Zr^{4+} (72pm)をそれぞれ添加した $\{11\cdot20\}/\langle 1\cdot100 \rangle$ 小傾角粒界中に見られた $1/3\langle 11\cdot20 \rangle$ 転位コアの高角度環状暗視野(HAADF)-STEM像である。転位は2本の部分転位に分解しており、それぞれの部分転位コアは図中矢印で示している箇所が存在している。HAADF-STEM像においては原子番号の大きい元素ほど明るく結像されるため、図中の明るいコントラストがドーパントに対応していると解釈できる。いずれのドーパントも部分転位コアの下側、つまり引張りずみの領域に選択的に偏析していることが分る。また、HAADF-STEM像の下に示しているグラフは、青、赤それぞれに対応した位置の横方向の像強度のプロファイルであり、部分転位コア近傍においてピークが見られることから転位コアとドーパントが強く相互作用していることが示唆される。

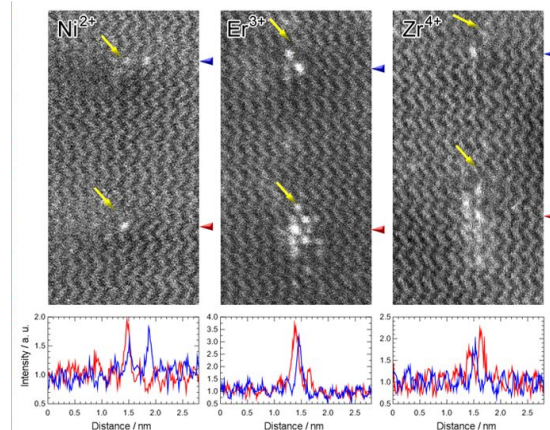


図1 Ni^{2+} 、 Er^{3+} 、および Zr^{4+} を添加した $\{11\cdot20\}/\langle 1\cdot100 \rangle$ 小傾角粒界に形成された転位構造

まず、バルクのカチオンである Al^{3+} (54pm) と同一のイオン価を有する Er^{3+} のケースに着目すると、上部の部分転位コアよりも下部の部分転位コアに多くの Er^{3+} が偏析していることがわかる。小傾角粒界におけるひずみ場の解析より、下側の部分転位の方がより強い引張りずみ場を有していることが分った。このことより、 Er^{3+} の非対称の偏析分布は弾性的相互作用に因るものであることが示唆される。

弾性的相互作用はイオン価に依存しないと考えられるため、いずれのドーパントにおいても下側の部分転位コアにより多く偏析する傾向にあるはずである。しかしながら、 Ni^{2+} のケースにおいては上下の部分転位にほぼ均一に偏析している。また、ほぼ同程度のイオン半径をもつ Zr^{4+} は下側の部分転位に強く偏析している。これらの偏析分布は弾性的相互作用のみでは説明することは難しい。ここで、電気的相互作用を検討する。 Ni^{2+} は Al^{3+} よりもイオン価が小さいため、Al サイトを置換した場合、負の正味電荷を持つこととなり、正の電荷に引き寄せられると考えられる。一方、 Zr^{4+} は逆に負の電荷に引き寄せられると考えられる。従って、上部の部分転位が正、下部の部分転位が負の電荷を持つと仮定すれば Ni^{2+} および Zr^{4+} の偏析分布をよく説明できる。部分転位コア構造の直接観察では、上部の部分転位コアは Al 過剰、下部の部分転位コアは O 過剰であった[2]。原子の欠損のない剛体モデルを仮定する限り、上部の部分転位は正、下部の部分転位は負の電荷を持つと考えられ、転位の電荷に関して本実験結果と同様の結論を与える。

以上より、イオン性結晶におけるドーパントの偏析は弾性的相互作用に加え電気的相互作用に強く依存することが示唆された。また、イオン性結晶において、転位をはじめとするある種の格子欠陥は電荷を有していると考えられる。従って、個々の格子欠陥の電荷状態を解析することはドーパントとの相互作用を検討する上で極めて重要であると考えられる。上記の結果は国際学術誌にて発表された。[雑誌論文-3]

(2) MEMS デバイスによる TEM 内その場機械試験法の開発

TEM その場観察法は、試料内の微視的組織変化を直接観察する上で非常に有効な手法である。TEM その場機械試験においては、インデンテーション試料ホルダーや引張試料ホルダーが実用化されている。しかし、一般にこれらのホルダーにおいては傾斜機構が一軸であり組織観察の自由度が制限される、また、比較的大きな駆動部を有するため安定性に限界があるというのが現状である。本研究ではこれらの問題点を踏まえ、MEMS を用いた高精度その場機械試験システムの開発に着手した。図 2 は TEM その場機械試験用 MEMS デバイスの SEM 像である。静電アクチュエーターにより上下に延びる梁は右方向、左右に延びる梁は上下方向に駆動する。両梁の交点付近を切断加工し、機械試験用デバイスとして用いる。本デバイスは 2 軸傾斜機構を有する電圧印加 TEM 試料ホルダーに装着できるよう設計されている。

本デバイスの性能評価試験を行った結果、二軸傾斜機構、梁の駆動ともに良好に機能することが分かった。デバイスの駆動機構並びに性能評価試験の詳細は国際学術誌にて報

告している[雑誌論文-5]。

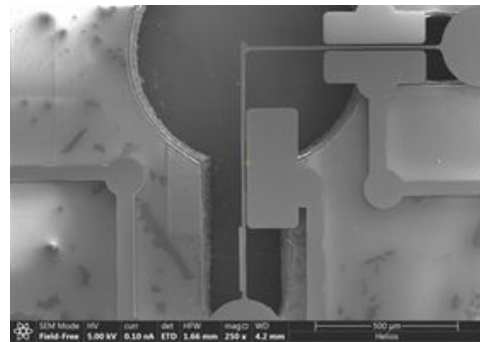


図 2 TEM その場機械試験用 MEMS デバイス

TEM 観察においては試料厚みはナノメートルオーダーである必要がある。本デバイスの試料保持部は $10\mu\text{m}$ 程度と非常に小さく、機械研磨やイオン研磨といった通常の試料作製方法は適用できない。そこで、ナノメートルオーダーでの微細加工が可能な収束イオンビーム装置(FIB)を用い、試料作製方法を検討した。図 3 は FIB により TEM 観察用試料を形成した MEMS デバイスの TEM 像である。テスト試料として Si 製の梁の部分に直接観察用薄膜を形成している。この像においてはコントラストの明暗はおおよそ試料厚みに対応しており、像中央やや右の明るい領域が観察位置となる想定である。本試料では右の梁を上方向に駆動させることで、曲げ変形試験を行うことを意図している。

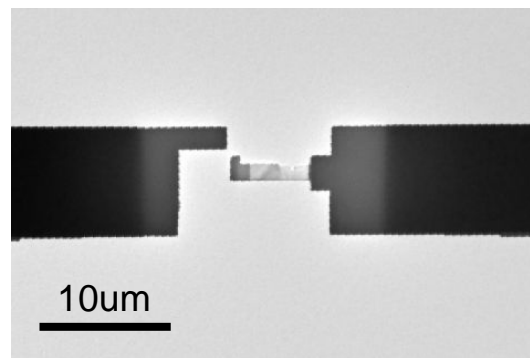


図 3 MEMS デバイスの TEM 像。テスト試料として梁の部分に直接観察用薄膜を形成している。

図 4 は薄膜部分の TEM 明視野像である。試料は変形試験に伴う組織変化を観察できる程度まで薄膜化されていることがわかる。変形試験により変形の開始点を制御するため、薄膜部分には切欠き加工を施している。像コントラストより切欠き部から下方の領域は局所的に薄くなっており、急峻な溝状になっていると判断できる。このような試料形状では変形試験時に狭い領域に応力が集中すると考えられ、試料形状に支配的な変形機構となることから、適切な形状ではないと言える。FIB による加工手順や条件を変更することにより、試料厚み方向に均一な形状と

なるよう最適化が必要である。

今後は本研究での知見を踏まえ、任意の試料片を MEMS デバイス上に固定、上記のような加工を施し、TEM その場機械試験を実施する。さらに、粒界をはじめとする格子欠陥をターゲットとし、局所領域での変形・破壊現象を探求していく予定である。

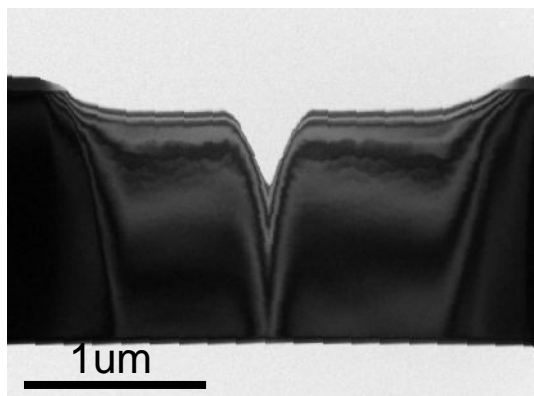


図 4 MEMS デバイスの TEM 明視野像。テスト試料として梁の部分に直接観察用薄膜を形成している。

<参考文献>

- [1] A. Nakamura et al., *Philos. Mag.* **86**, 4657-4666 (2006).
[2] N. Shibata et al., *Science* **316**, 82-85 (2007).

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 14 件)

- [1] E. Tochigi, A. Nakamura, N. Shibata, Y. Ikuhara, "Dislocation structures in low-angle grain boundaries of alpha-Al₂O₃", *Crystals* **8**, p. 133-1-14 (2018) DOI: 10.3390/cryst8030133 査読有り
[2] E. Tochigi, T. Mizoguchi, E. Okunishi, A. Nakamura, N. Shibata, Y. Ikuhara, "Dissociation reaction of the 1/3<-1101> edge dislocation in alpha-Al₂O₃", *Journal of Materials Science* **53**, p. 8049-8058 (2018) DOI: 10.1007/s10853-018-2133-7 査読有り
[3] E. Tochigi, Y. Kezuka, A. Nakamura, A. Nakamura, N. Shibata, Y. Ikuhara, "Direct Observation of Impurity Segregation at Dislocation Cores in an Ionic Crystal", *Nano Letters* **17**, p. 2908-2912 (2017) DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b00115 査読有り
[4] E. Tochigi, S. D. Findray, E. Okunishi, T. Mizoguchi, A. Nakamura, N. Shibata, Y. Ikuhara, " Atomic Structure Characterization of Stacking Faults on the {1-100} plane in alpha-Alumina by Scanning Transmission Electron

Microscopy", *AIP Conference Proceedings* **1763**, p. 50003 (2016) DOI:

10.1063/1.4961356 査読有り

- [5] T. Sato, E. Tochigi, T. Mizoguchi, Y. Ikuhara, H. Fujita, "An experimental system combined with a micromachine and double-tilt TEM holder", *Microelectronic Engineering* **164**, p. 43-47 (2016) DOI: 10.1016/j.mee.2016.06.018 査読有り

[学会発表] (計 33 件)

- [1] 栃木 栄太, "走査透過型電子顕微鏡法と理論計算による積層欠陥の解析", 日本金属学会春期講演大会, 千葉工業大学、千葉県 (2018)
[2] E. Tochigi, A. Nakamura, N. Shibata, Y. Ikuhara, "Characterization of Dislocation Structures in alpha-Al₂O₃ by Atomic-resolution STEM", ACTSEA 2017, Kaohsiung, Taiwan, (2017).
[3] E. Tochigi, A. Nakamura, T. Mizoguchi, N. Shibata, Y. Ikuhara, "Atomic-resolution TEM Characterization of Dislocation Core Structures in Alumina Ceramics", 80th Annual Session of the Indian Ceramic Society, Hyderabad, India, (2016).
[4] E. Tochigi, A. Nakamura, T. Mizoguchi, N. Shibata, Y. Ikuhara, "TEM study of dislocations and stacking faults in low-angle grain boundaries of alumina", THERMEC2016, Graz, Austria, (2016).
[5] E. Tochigi, A. Nakamura, T. Mizoguchi, N. Shibata, Y. Ikuhara, "TEM Characterizations of Low-angle Grain Boundaries of alpha-Al₂O₃", FMS2015, Tokyo, Japan, (2015).

[その他]

ホームページ等

<http://interface.t.u-tokyo.ac.jp>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

栃木 栄太 (TOCHIGI EITA)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号 : 50709483

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし