

平成30年 4月29日現在

機関番号：17104

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14393

研究課題名(和文)イオン照射アルミナにおける特異な準安定相形成機構の解明

研究課題名(英文)Abnormal metastable-to-stable phase transformation in ion irradiated alumina

研究代表者

石丸 学 (ISHIMARU, Manabu)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：00264086

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：ジルコニウム(Zr)イオン照射を施した  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (コランダム型構造)の熱処理に伴う構造変化を透過電子顕微鏡法およびX線回折法により調べた。イオン照射試料表面には、コランダム安定相と隣接して立方晶スピネル準安定相が形成されていた。この試料に熱処理を施すと、1073Kから1273Kの温度範囲で安定相から準安定相への構造変化が起こることが確認された。一方、1473K以上の熱処理では、通常のスピネルコランダム相変態が誘起されるとともに、ZrがZrO<sub>2</sub>として析出した。高分解能像観察およびナノビーム電子回折実験の結果、このZrO<sub>2</sub>は圧相と同じ結晶構造を有することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Thermally-induced structural changes of zirconium (Zr) ion irradiated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corundum type structure) was examined by transmission electron microscopy (TEM) and x-ray diffraction. A cubic spinel metastable phase was formed adjacent to the corundum stable phase at the topmost layer of the ion irradiated specimen. It was confirmed that the structure change from the stable phase to the metastable phase occurs at temperatures ranging from 1073 K to 1273 K. On the other hand, ordinary spinel-to-corundum phase transformation was induced at >1473 K, and Zr was precipitated as ZrO<sub>2</sub>. High resolution TEM observations and nanobeam electron diffraction experiments revealed that the ZrO<sub>2</sub> has the same crystal structure as the high-pressure phase.

研究分野：回折結晶学

キーワード：準安定相 イオン照射 構造解析 アルミナ ジルコニア 透過電子顕微鏡

### 1. 研究開始当初の背景

酸化アルミニウム(アルミナ、 $Al_2O_3$ )は優れた材料特性を有しており、研磨材、被覆材、触媒担体、レーザー素子、半導体基板等、様々な産業分野で実用化されている。材料の物理的性質は原子配列に強く依存するが、アルミナには様々なポリタイプ(多形)が存在する。いずれの場合も酸素イオンは最稠密構造を取り、稠密六方配列(hcp)と面心立方配列(fcc)に大別される。一方、Alイオンは酸素副格子の4面体隙間あるいは8面体隙間の一部を占有する。コランダム型構造を有する $\alpha-Al_2O_3$ は熱的安定相であり、一旦この相が形成されると、熱処理では逆変態が起こらないと考えられている。

我々は、ジルコニウム(Zr)イオン照射により $\alpha-Al_2O_3$ マトリクス中に準安定相を形成し、熱処理に伴う構造変化を調べたところ、安定相から準安定相への構造変化が起こることを最近見いだした(Nucl. Instrum. Meth. B 358, 136 (2015))。この結果はこれまでの常識を覆すものであり、本物質における準安定相の形成メカニズムを明らかにする必要がある。また、イオン照射により過飽和に注入されたZrは熱処理に伴い $ZrO_2$ として析出するが、基板に拘束されたナノ結晶であるために、バルク状態とは結晶構造が異なる可能性がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、 $\alpha$ 相から他の準安定相への構造変化のメカニズムを明らかにするため、Zrイオン照射 $Al_2O_3$ の熱処理に伴う構造変化を、透過電子顕微鏡法およびX線回折法により調べることを目的とした。加えて、熱処理に伴い析出する $ZrO_2$ ナノ結晶の構造を高分解能電子顕微鏡法およびナノビーム電子回折により明らかにし、その形成過程について考察する。

### 3. 研究の方法

サファイア(0001)単結晶基板に、室温にて175 keVのZr<sup>+</sup>イオンを $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 照射した。この試料に大気中あるいはアルゴンガス雰囲気中で熱処理を施した。イオン照射試料は、米国テネシー大学ノックスビル校のKurt E. Sickafus教授より提供いただいた。

試料をトライポッドポリッシャーによる機械研磨とイオンミリングにより薄片化し、透過電子顕微鏡(TEM)用試料に加工した。試料の評価には、高分解能透過電子顕微鏡JEOL JEM-3000F(九州工業大学工学部)を用い、加速電圧300kVで観察を行った。

### 4. 研究成果

断面TEM観察の結果、基板表面から深さ150 nmに渡ってイオン照射による損傷領域が形成されていることが確認された。高分解能像およびナノビーム電子回折図形より、基板表面の結晶層には $\alpha-Al_2O_3$ (コランダム)が

$\gamma-Al_2O_3$ (スピネル)によりサンドイッチされており、両者の間には

$$\begin{aligned} &(0001)_{\text{Corundum}} // (111)_{\text{Spinel}} \\ &[10-10]_{\text{Corundum}} // [0-11]_{\text{Spinel}} \end{aligned}$$

の方位関係が有ることが確認された。また、制限視野電子回折図形から基板と表面損傷領域に存在する $\alpha-Al_2O_3$ は同じ方位関係にあることが分かった。このことは、表面結晶層はアモルファスの再結晶化により形成したものではなく、イオン照射により $\alpha \rightarrow \gamma$ の直接的な相変態によって形成されたことを示している。表面結晶層に残存する $\alpha-Al_2O_3$ には照射により多量の(0001)面欠陥が導入されていた。

準安定 $\gamma$ 相の熱的安定性を調べるために、大気中で熱処理を行った。図1は、熱処理試料の断面明視野像と電子回折図形である。電子回折図形は、直径80 nmの電子ビームを用いて結晶表面から撮影した。973 Kで熱処理を施した試料の明視野像(図1(a))では基板内部にはアモルファスが残り、それに隣接して照射損傷を受けた結晶が存在することが分かる。表面結晶層の内部には回折コントラストが黒い領域が存在するが、これは $\alpha-Al_2O_3$ に相当している。実際、図1(a')の電子回折図形においても、コランダム型構造によるブラッグ反射に加えて、スピネル型構造による反射が見られる。一方、1073 Kで熱処理を施した試料の明視野像(図1(b))では、表面結晶層は均一なコントラストを呈している。高分解能像観察および図1(b')の電子回折図形より、コランダム相が消失していることが明らかとなった。このことは熱処理により $\alpha \rightarrow \gamma$ 相変態が起こったことを表している。同様な構造変化はアルゴンガス雰囲気中の熱処理においても起こり、雰囲気依存しないことが確認された。

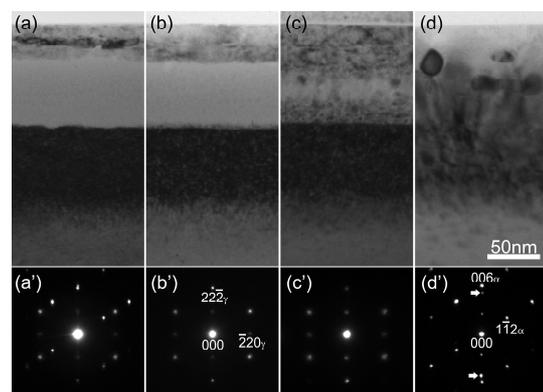


図1. Zrイオン照射 $Al_2O_3$ の熱処理に伴う構造変化。明視野像(上段)と電子回折図形(下段)。熱処理条件:(a, a') 973 K、1時間、(b, b') 1073 K、0.5時間、(c, c') 1273 K、0.5時間、(d, d') 1473 K、0.5時間。

コランダム型構造は、一旦形成されると通常の熱処理では他の構造に変化しないと考えられており、我々が知る限り熱処理による $\alpha \rightarrow \gamma$ 相変態はこれまで報告されていない。今回見出された構造変化の原因として、(1)

Zr の存在による $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の安定化、(2) 照射欠陥による自由エネルギーの変化、(3)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  への引張応力の負荷が考えられる。Zr は $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の安定化元素であり、1~2 at%の添加により $\gamma$   $\alpha$ 相変態温度が上昇することが報告されている。モンテカルロシミュレーション(SRIM-2008)の結果、今回のイオン照射条件では表面損傷領域には1 at%程度のZrが存在することが予想され、これにより $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が安定化されている可能性がある。また、イオン照射試料の表面結晶層に残存する $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中には(0001)面に平行な面欠陥が多量に導入されていることが高分解能像観察の結果確認され、 $\alpha$ 相がエネルギー的に不安定になっている可能性がある。更に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ではアモルファス化により20%の体積膨張(スエリング)が生じるため、表面結晶相は引張応力を受ける。これらの因子により、安定相である $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ コランダムが熱処理により準安定相である $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルに変化したと考えられる。

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の熱的安定性を調べるため、更に高温で熱処理を行った。図1(c)は、1273 Kで熱処理を施した試料の断面明視野像である。アモルファス層は完全に再結晶化していることが分かる。図1(c')の電子回折図形中には、スピネル型構造によるブラッグ反射が存在している。一方、1473 Kの熱処理ではスピネル相は消失し、通常の $\gamma$   $\alpha$ 相変態が誘起されていることが確認された(図1(d, d'))。すなわち、準安定 $\gamma$ 相は1273 Kまで安定に存在することが明らかとなった。

図1(d)の明視野像では、表面付近にナノ結晶が析出している。エネルギー分散型X線分光測定の結果、この析出物は $\text{ZrO}_2$ であることが明らかとなった。このことは、過飽和に注入されたZrが酸化されて析出したことを示唆している。本試料では、大別して2種類の形態の析出物が存在していた。1つは丸型、もう1つは長方形型である。図2は、1673 Kで0.5時間熱処理した試料で観察された丸型析出物の構造解析の結果である。マトリックスはコランダム型構造の $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ である。マトリックスと析出物は輝点がネット状に規則正しく配列しており、いずれも晶帯軸入射を満たしている。図2(b)は、マトリックスと析出物を含む電子回折図形である。強い反射は $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の[210]入射のパターンに相当している。シミュレーションの結果(図2(c))、弱い反射はOrtho-I相(空間群:Pbca (No. 61))で説明できることが確認された。図2(a)の四角で囲んだ領域から得られたフーリエパワースペクトルを、図2(e, f)に示す。これらはそれぞれ、コランダム型構造の[210]およびOrtho-I型構造の[012]入射のパターンと一致する。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ マトリックスと丸型 $\text{ZrO}_2$ 析出物の間には、以下の方位関係が存在する。

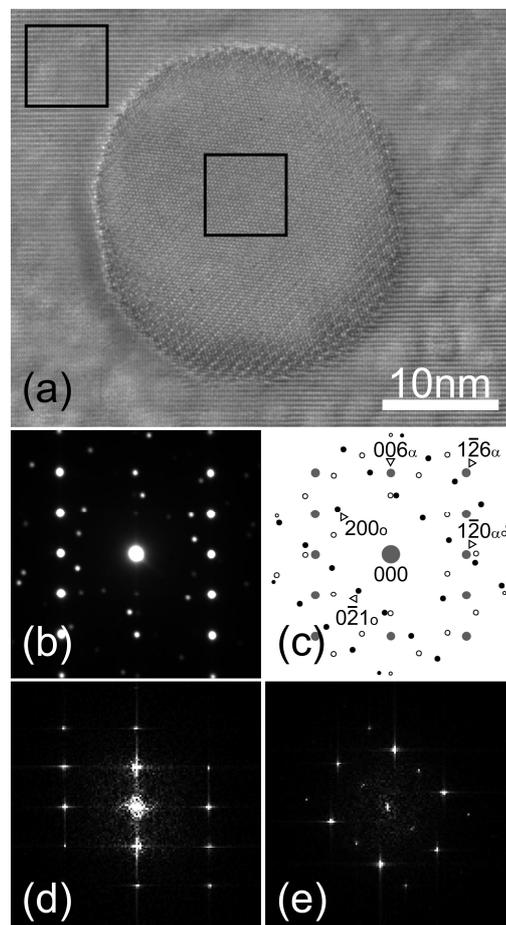
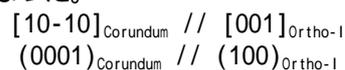


図2 1673 Kで0.5時間熱処理した試料の構造解析。(a)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に囲まれた丸型 $\text{ZrO}_2$ 析出物の高分解能像。(b) 電子回折図形と(c)シミュレーション結果。(d)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ マトリックスおよび(e) $\text{ZrO}_2$ 析出物のフーリエパワースペクトル。

図3は、長方形型 $\text{ZrO}_2$ 析出物の構造解析の結果である。電子線は、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ マトリックスに対して[10-10]方向から入射している。図3(a)の高分解能像から、析出物には長手方向に沿って2倍周期が存在することが分かる。マトリックスと長方形型析出物を含む電子回折図形を、図3(b)に示す。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の[10-10]入射に相当する強い反射に加えて、 $\text{ZrO}_2$ による弱い反射が存在する。シミュレーションの結果(図3(c))、これらの弱い反射はOrtho-I型 $\text{ZrO}_2$ の[001]入射のパターンと一致することが明らかとなった。図3(a)の析出物から得られたナノビーム電子回折図形およびフーリエパワースペクトルを、それぞれ図3(d)および(e)に示す。いずれの結果もOrtho-I型構造の[001]入射のパターンと一致している。電子回折実験および高分解能像観察の結果、マトリックスと長方形型析出物の間には、以下の方位関係があることが明らかとなった。



この方位関係は、他の長方形型析出物においても確認された。

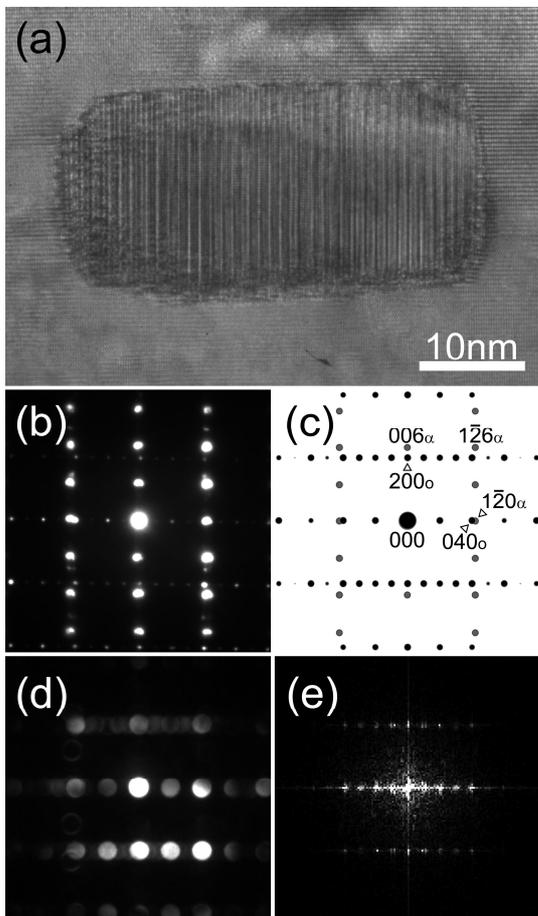


図3 . 長方形型 ZrO<sub>2</sub> 析出物の構造解析。(a)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に囲まれた長方形型 ZrO<sub>2</sub> 析出物の高分解能像。(b)電子回折図形 と(c)シミュレーション結果。析出物から得られた(d)ナノビーム電子回折図形および(e)フーリエワースペクトル。

電子回折より見積もった ZrO<sub>2</sub> ナノ結晶の格子定数は  $a = 5.0 \text{ \AA}$ 、 $b = 10.1 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.2 \text{ \AA}$  であり、従来報告されている値 ( $a = 5.0910 \text{ \AA}$ 、 $b = 10.0861 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.2615 \text{ \AA}$ ) に近い。今回見出された Ortho-I 相は、ZrO<sub>2</sub> の準安定相の 1 つであり、高圧下で生成されることが報告されている。例えば、単斜晶 ZrO<sub>2</sub> に圧力を印加すると 3~8GPa で Ortho-I 相に相変態する。我々の試料匂いて ZrO<sub>2</sub> は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> マトリックスに埋め込まれているため、拘束応力が発生している可能性がある。高温から低温に冷却する際に熱応力が発生する。しかしながら、ZrO<sub>2</sub> および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の熱膨張係数は、それぞれ  $12.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  および  $8.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  であるため、ZrO<sub>2</sub> は圧縮応力よりもむしろ引張応力を受けることになる。このため、熱応力は Ortho-I 相形成の原因ではない。

別の要因として高温からの冷却に際して誘起される相変態によって Ortho-I 相が生成した可能性が考えられる。ZrO<sub>2</sub> の結晶構造は温度により変化し、常圧の場合、単斜晶 (<1478 K)、正方晶 (1478-2650 K)、立方晶 (2650-2983 K) が存在する。今回観察された Ortho-I ZrO<sub>2</sub> は 1473 K 以上の熱処理で形成されていたが、この温度領域では正方晶が

安定相として存在する。一旦形成された正方晶は、室温までの冷却時に単斜晶に変態すると考えられる。この正方晶 単斜晶相変態の際には約 4%の体積膨張が生じる。ここで、等方的な  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> マトリックス中に球状の単斜晶 ZrO<sub>2</sub> が析出したと仮定する。等価介在物法を基に歪み場を計算したところ、ZrO<sub>2</sub> 析出物は  $\sigma_{11} = 3.89 \text{ GPa}$ 、 $\sigma_{22} = 4.46 \text{ GPa}$ 、 $\sigma_{33} = 3.28 \text{ GPa}$  の圧縮応力を受けることが示唆された。これらの応力は Ortho-I 相を誘起するのに十分な大きさである。以上より、正方晶 単斜晶変態に付随した体積変化により発生する拘束歪みが、本研究で見出された Ortho-I ZrO<sub>2</sub> を形成する重要な駆動力になっていると考えられる。

## 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 2件)

N. Oka, M. Ishimaru, M. Tane, Y. Sina, C. J. McHargue, K. E. Sickafus, E. Alves, Formation of metastable phases in Zr-ion-irradiated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> upon thermal annealing, Microscopy, 査読有り, 66, 388-396 (2017)

DOI:10.1093/jmicro/dfx028

石丸 学、透過電子顕微鏡法による照射誘起構造変化の解析、顕微鏡、査読有り、52、24-28 (2017)

〔学会発表〕(計 2件)

岡 直正、石丸 学、Zr イオン照射サファイアの熱処理に伴う準安定相の形成(口頭)、第 58 回日本顕微鏡学会九州支部学術講演会、2016 年 12 月 3 日、産業医科大学(北九州)、**優秀発表賞(口頭)**

風間裕貴、石丸 学、内田紀行、原子層堆積法により作製したアモルファス Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の構造解析(ポスター)、日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部平成 29 年度合同学術講演会、2017 年 6 月 11 日、熊本大学(熊本)

〔その他〕

石丸 学、公益社団法人日本顕微鏡学会第 61 回学会賞(瀬藤賞)(応用研究(非生物)部門)、「照射場と材料の相互作用を利用した構造制御に関する研究」、2016 年 6 月 15 日

## 6 . 研究組織

(1)研究代表者

石丸 学 (ISHIMARU, Manabu)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 00264086