

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2016

課題番号：16K14414

研究課題名(和文)電子注入によるセラミックス結晶の室温脆性改善の可能性

研究課題名(英文) Enhancement of room-temperature ductility of ceramic single crystals

研究代表者

中村 篤智 (NAKAMURA, ATSUTOMO)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20419675

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)：セラミックス材料は室温ですべり変形を起こしにくく、脆性破壊を起こしやすい材料であることが知られている。これは、塑性変形を担う「転位」の運動に必要な力、いわゆるパイエルス力が大きいためとしばしば説明される。しかし、パイエルス応力が高くなれば脆性となるという考え方は必ずしも正確ではない。本研究は、セラミックスにおいても転位と点欠陥や電子との相互作用を制御することにより脆性が改善できる可能性の期待から開始された。数種類の半導体結晶において、点欠陥および電子構造の制御に伴う変形挙動の変化を調査した。その結果、半導体結晶では、転位と各種欠陥との相互作用制御により室温脆性が改善されることを発見した。

研究成果の概要(英文)：Most ceramics are brittle at room temperatures. This is believed to be because large translation vectors in crystal structures leads to the large Burgers vector of dislocations, resulting in the large Peierls stress. In contrast, strontium titanate single (SrTiO<sub>3</sub>) crystals exhibit ductility even at room temperature if they are deformed at slow strain-rate although SrTiO<sub>3</sub> is a ceramic with the large translation vector. In this study, therefore, uniaxial deformation tests were conducted for SrTiO<sub>3</sub> single crystals with different chemical compositions, in order to reveal the influence of point defects on room-temperature plastic deformation of SrTiO<sub>3</sub>. It was found that SrTiO<sub>3</sub> single crystals grown from the powder with a particular Sr/Ti ratio exhibited lower deformation stress and larger failure strain, as compared to SrTiO<sub>3</sub> crystals with the other ratio. It is remarkable that room-temperature ductility of ceramic crystals is dependent on the introduced point defects.

研究分野：結晶格子欠陥

キーワード：格子欠陥 結晶塑性 低温脆性 セラミックス 電子構造制御

## 1. 研究開始当初の背景

一般に、セラミックス材料は室温ですべり変形を起こしにくく、脆性破壊を起こしやすい材料であることが知られている。これは、塑性変形を担う「転位」の運動に必要な力、いわゆるパイエルス力が大きいためとしばしば説明される。実際、理論計算等により見積もられるセラミックスのパイエルス応力は金属より高い傾向にある。一方で、立方晶系セラミックスにおいては、室温延性を示すことがある。例えば、チタン酸ストロンチウム結晶 ( $\text{SrTiO}_3$ ) では、ゆっくりとした変形速度であれば、室温付近の温度領域でもわずかにすべり変形を起こすことが報告されている[1]。しかしながら、 $\text{SrTiO}_3$  の理論計算結果[2]によると、すべり面に沿った積層欠陥エネルギーが非常に高く (約  $1.0 \text{ J/m}^2$ )、結果的にパイエルス応力も高い。したがって、パイエルス応力が高くなれば脆性となるという考え方は必ずしも正確ではない。

一方、セラミックス転位の運動において、転位と点欠陥の単純な相互作用だけでは説明が付かないメカニズムが存在する可能性がある。セラミックス結晶の転位近傍ではイオン結合性のため電荷の乱れが生じているため、転位の運動には電荷の運動を伴うことに注目する。この場合、電子伝導性の向上は転位の運動に伴う電荷の移動を緩和しうる。転位運動の障壁となりうる電荷移動が緩和されると、転位の可動性が変化しうる と推察できる。逆に、電子の存在は転位の局所電子構造と相互作用し、電子のコットレル雰囲気を作り、転位の運動を妨げる可能性もある。

## 【参考文献】

- [1] D. Brunner et al, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 1161-1163, (2001).  
 [2] P. Hirel et al, *Acta Materialia*, **58**, 6072-6079, (2010).

## 2. 研究の目的

セラミックスは高い降伏応力、高融点、優れた化学的安定性を持ち、構造材料として有用な性質を示すにも関わらず、室温における脆性的性質ゆえに塑性加工や構造材料としての利用が困難となっている。この脆性的性質は、セラミックスがイオン結合や共有結合を有していることに起因する。その一方、 $\text{MgO}$  や Alkali Halides,  $\text{SrTiO}_3$  はイオン結合性の強い結晶にも関わらず圧縮変形によりすべり変形可能であり、これらの結晶の機械的特性は大変興味深い。とりわけ、 $\text{SrTiO}_3$  単結晶は 78 K - 1800 K において、78 K から 1050 K の広い温度域において一軸圧縮変形試験によりすべり変形可能である。さらに、ひずみ速度が  $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  程度の低速であれば室温においてすべり変形できることが知られている。また、温度依存性やひずみ速度依存性について圧縮変形試験により調査され、降伏応力は温度上昇によって減少する傾

向が確認された。最近では、ナノインデンテーションにより、 $\text{SrTiO}_3$  単結晶の微視的なすべり変形のプロセスを直接観察されている。

$\text{SrTiO}_3$  中の転位近傍の原子構造はバルク中とは異なり、ユニークな構造を有することが知られている。STEM による転位コア構造の観察により、Sr-rich 芯と Ti-rich 芯の 2 種類の転位芯が存在していることが明らかになっている。また、転位の分解により、Ti が近接した積層欠陥が形成されることも観察されている。さらに、これらの転位構造に起因して、転位近傍の歪み場には過剰な酸素空孔や Sr の欠損、Ti 過剰に伴う多数の欠陥種が存在していることが確認された。しかしながら、転位近傍の構造や点欠陥と転位の相互作用が  $\text{SrTiO}_3$  単結晶のすべり変形挙動に与える影響はいまだに明らかにされていない。

本研究は、電子注入もしくは点欠陥制御を通じた、電子構造制御によるセラミックス結晶の低温脆性改善の可能性を調査し、延性セラミックス材料の実現を目指すものである。点欠陥制御  $\text{SrTiO}_3$  結晶のすべり変形メカニズムの調査を行うと伴に、還元雰囲気熱処理や酸化雰囲気熱処理の影響も調査する。さらには、電子注入のための微量の異種元素を添加したセラミックス単結晶の変形挙動変化を明らかにする。

## 3. 研究の方法

変形試験には、ベルヌーイ法によって育成された  $\text{SrTiO}_3$  単結晶を用いた。粉末時組成比  $\text{Sr/Ti} = 1.00$  および  $1.04$  の 2 種類の  $\text{SrTiO}_3$  単結晶を用意した。 $\text{SrTiO}_3$  は Sr のショットキー欠陥が形成されやすいことが知られている。粉末時組成比  $\text{Sr/Ti} = 1.00$  では Sr 欠陥が生じると考えられる。一方、 $\text{Sr/Ti} = 1.04$  ではよりストイキオメトリ組成に近い状況が得られると予想される。

図 1 に本研究で用いた試験片形状と荷重方向 [001] 軸に対して作用するすべり系の模式図を示す。試験片形状は  $3 \times 3 \times 7.5 \text{ mm}^3$  の直方体であり、シュミット因子が 0.5 となる 4 つのすべり系が主すべり系として作用する。また、変形中の応力集中を低減すると伴に、変形後の表面観察を容易にするために、試料表面には鏡面研磨が施されている。室温大気中において、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  から  $1.0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  の一定ひずみ速度下にて一軸圧縮変形試験を行った。

次に、圧縮変形をひずみ  $\epsilon = 3\%$  で止め、試験片から薄板を主すべり面に平行に切り出し透過型電子顕微鏡 (TEM) 用の薄膜試料を作製した。作業手順は以下の通りである。まず薄膜を  $50 \mu\text{m}$  程度に研磨加工した後、デンプリング処理によって中心部の厚みが約  $10 \mu\text{m}$  となるように加工した。その後 Ar イオンを用いたイオンミリング処理を行い、転位組織観察用試料とした。観察には、透過型電子顕微鏡 (Hitachi H-800) を用いた。

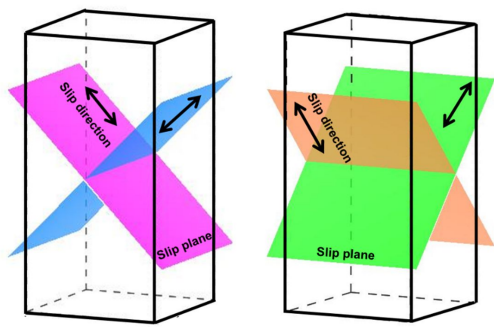


図 1. [001]圧縮試料の模式図

本研究では、機械的変形試験を室温にて行うことにより、セラミックスの変形挙動を表す応力-ひずみ曲線を取得し、その形状からセラミックス材料の機械的特性を評価する。研究対象とした材料は、主として SrTiO<sub>3</sub> であるが、一部では ZnS 単結晶についても行った。材料中の電子構造制御のため、Sr/Ti 比の調整以外にも、還元処理による酸素空孔導入やドナー元素添加による電子注入を行った。一部では周囲の光環境の制御も行った。

#### 4. 研究成果

図 2 に [001] 方向の室温圧縮試験により得られた応力-ひずみ曲線を示す。(a) および (b) はひずみ速度  $1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  の結果であり、一方 (c) はひずみ速度  $1.0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  と高速に変形させた結果である。また、(a) のみ粉末時組成比が Sr/Ti=1.00 となっている。いずれの応力-ひずみ曲線も明瞭な降伏点現象は認められず、降伏後は緩やかな加工硬化を生じた。

図 2 から明らかに分かる結果として、Sr/Ti=1.00 試料より Sr/Ti = 1.04 の試料の方がより大きなひずみ量まで変形が可能となっていた。つまり、Sr/Ti = 1.04 の試料は延性的になっている。また、Sr/Ti = 1.04 の試料は高速に変形させても変形ひずみ量は大きく変化しないことが分かった。なお、Sr/Ti = 1.04 の試料においては、ひずみ速度を  $10^4$  倍速くすることで、 $\epsilon = 3\%$  時の変形応力は約 20% 大きくなり、Sr/Ti = 1.00 ではひずみ速度を  $10^4$  倍速くすることで、 $\epsilon = 3\%$  時の変形応力は約 31% 大きくなっていった。

このように、Sr/Ti = 1.04 の場合、降伏応力がより小さく、破壊ひずみおよび破壊応力はより大きい。SrTiO<sub>3</sub> においては、Sr のショットキー欠陥が形成されやすいことが知られている。Sr/Ti = 1.00 の結晶は必然的に Sr のショットキー欠陥が多数形成されていると予測される。一方、Sr/Ti = 1.04 ではそうした点欠陥の密度が少ないため転位と点欠陥の相互作用が小さい。その結果として、Sr/Ti = 1.04 の試料の場合は、降伏応力が小さくなり、高速なひずみ速度  $1.0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  においてすら、10% を超える大きなひずみ量まで安定した変形が可能となっていると考えられる。

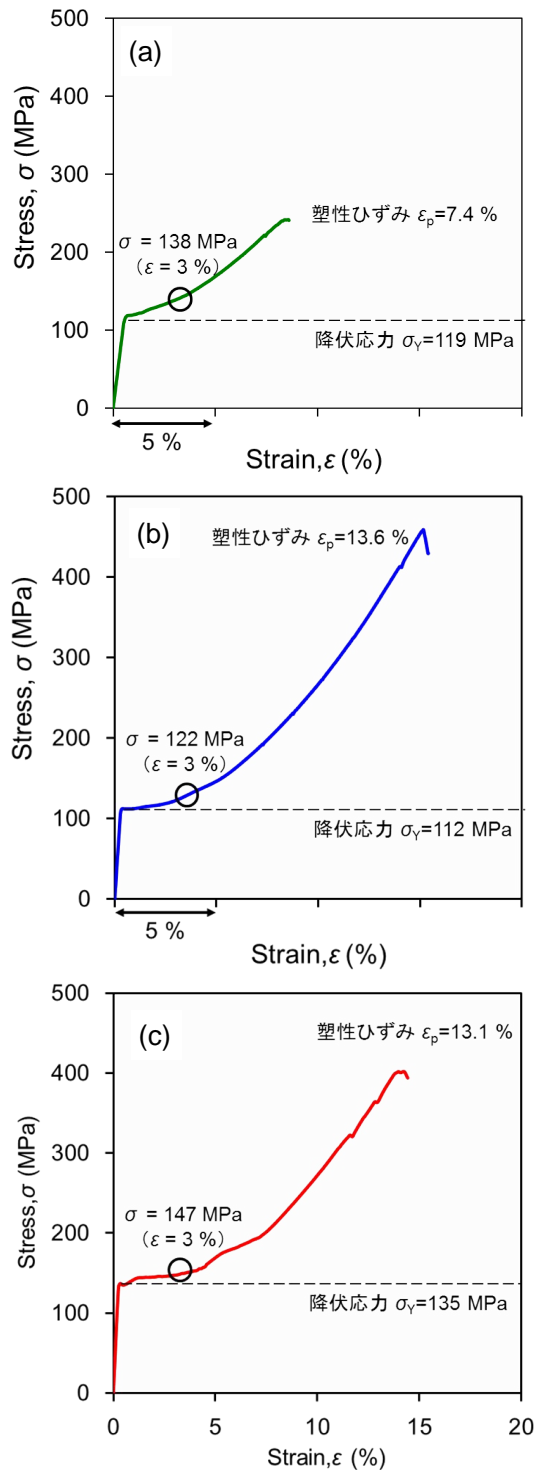


図 2. 応力-ひずみ曲線。(a) は Sr/Ti 比が 1, (b) は Sr/Ti 比が 1.04, (c) は Sr/Ti 比が 1.04 の結晶を、変形速度 1 万倍にて変形させている。

ここで、Sr/Ti = 1.04 において、変形速度増加に伴う変形応力の増加量が小さい理由について考察する。通常、変形速度の増加に伴って、変形応力は増加すると考えられている。代表的な酸化物セラミックスの一つである Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶を例に挙げると、高温域における変形で変形速度を 10 倍速くすることでその降伏応力は約 130% 大きくなる。Sr/Ti =

1.04 の場合は、変形速度増加に伴い、 $\varepsilon = 3\%$  時の変形応力は約 20 %大きくなり、Sr/Ti = 1.00 では約 31 %大きくなっていた。ここで、転位のすべりに関して転位論に基づいた定量解析を行う必要がある。転位のひずみ速度  $\dot{\gamma}$  とすべり転位密度  $\rho$ 、すべり転位の運動速度  $\bar{v}$  には次の式で示されるような等号が成り立つことが知られている。

$$\dot{\gamma} = \rho b \bar{v}$$

$b$  はバーガースベクトルの大きさを表す。この式から、変形速度が増加すると、 $\rho$  あるいは  $\bar{v}$  が増加することが分かる。したがって、すべり転位が十分に存在していなくても、すべり転位の運動速度が速ければ変形が可能となる。TEM による転位組織の観察結果から、すべり転位の密度が変形速度により変化しないことが分かっている。こうしたことから、変形速度の増加に伴って、転位の運動速度も速くなることが予想される。

また、すべり転位の運動速度  $\bar{v}$  と変形の際に働く変形応力  $\tau$  の間には、

$$\bar{v} = \text{const} \times \tau^m$$

の等号が成り立つ。 $m$  は応力指数を表し、 $m$  の値は材料により異なる。この式から、同一の変形応力の場合、 $m$  値が大きくなるにつれて転位の運動速度が速くなる。つまり、 $m$  値が大きい材料では、すべり転位の可動速度が速くなる傾向がある。以上のことから、実質的にストイキメトリックな組成である Sr/Ti = 1.04 が Sr/Ti = 1.00 と比較して、 $m$  値が大きく、すべり転位の可動速度がより速い。このため、変形速度を  $10^4$  倍しても変形可能となっていると考えられる。このように、セラミックスの延性制御のカギの 1 つが、点欠陥制御にあることが分かった。

なお、異種元素添加については、延性向上効果は見られなかった。これはコットレル効果により加工硬化を起こすためと考えられた。一方、還元による電子注入については、延性向上効果が発現しているように見える状況にあるが、具体的な発表にはさらなる検討が必要である。その他の電子注入法については、現在も継続して実験を行っている。

本研究の現時点での最大の成果は、酸化物結晶が室温で高速に変形できることを世界初で実証した点にある。これまでセラミックスは脆いと考えられており、室温で高速変形が可能であることは知られていなかった。点欠陥や電子構造制御により、脆性が克服できたため、高速変形が可能となったと考えている。今後、電子構造の観点から、さらなる検討を加えて、現実的な延性セラミックスの開発に繋げていく予定である。

## 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 6 件)

Room-temperature deformation behavior

of SrTiO<sub>3</sub> single crystals with different chemical compositions, A. Nakamura, K. Yasufuku, Y. Furushima, K. Toyoura, K. Matsunaga, AMTC Letters, 5, 184-185, 2016, 査読有。

First-principles calculations on slip system activation in the rock salt structure: electronic origin of ductility in silver chloride, A. Nakamura, M. Ukita, N. Shimoda, Y. Furushima, K. Toyoura, and K. Matsunaga, Philosophical Magazine, 97, 1281-1310, 2017, 査読有。

Dislocation structures and electrical conduction properties of low angle tilt grain boundaries in LiNbO<sub>3</sub>,

Y. Furushima, A. Nakamura, E. Tochigi, Y. Ikuhara, K. Toyoura, K. Matsunaga, Journal of Applied Physics, 120, 142107, 2016, 査読有。

Atomic structure characterization of stacking faults on the {1100} plane in  $\alpha$ -alumina by scanning transmission electron microscopy, E. Tochigi, S. D. Findlay, E. Okunishi, T. Mizoguchi, A. Nakamura, N. Shibata, Y. Ikuhara, AIP Conference Proceedings, 1763, 050003, 2016, 査読有。

Atomic structure and energy of {001}<110> edge dislocations in AgCl and NaCl: A first principles study, M. Ukita, K. Toyoura, A. Nakamura, K. Matsunaga, AMTC Letters, 5, 126-127, 2016, 査読有。

Experimental and Theoretical Investigation of the Stacking Fault on the (0001) Plane in Alumina, E. Tochigi, T. Mizoguchi, A. Nakamura, N. Shibata, Y. Ikuhara, AMTC Letters, 5, 178-179, 2016, 査読有。

\* その他、本件関係の投稿中論文は 3 本。

[学会発表](計 8 件)

Electric conductivity along lattice defects in lithium niobate, A. Nakamura, Y. Furushima, E. Tochigi, Y. Ikuhara, K. Toyoura, K. Matsunaga, THERMEC 2016 (Graz, Austria), 29 May - 3 June 2016, Invited talk.

Structures and properties of low angle grain boundaries in lithium niobate, A. Nakamura, European Conference on Fracture (ECF21), 20 - 24 June 2016, Oral.

Room Temperature Deformation Behavior of SrTiO<sub>3</sub> Single Crystals, A. Nakamura, K. Yasufuku, Y. Furushima, K. Toyoura, K. Matsunaga, The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), 1 - 5 Aug. 2016, Oral.

SrTiO<sub>3</sub> 小角粒界における [012] 転位の形成, 古嶋佑帆, 荒川 祐樹, 中村篤智, 栃木栄太,

松永克志, 日本セラミックス協会 2017 年会, 2017 年 3 月, 口頭.

NaCl および AgCl における刃状転位とらせん転位の転位コア構造に関する第一原理解析, 浮田昌也, 横井達矢, 中村篤智, 松永克志, 日本金属学会 2017 年春期(第 160 回)講演大会, 2017 年 3 月, 口頭.

岩塩型結晶における  $1/2\langle 110 \rangle$  転位の構造とエネルギーに関する第一原理解析, 浮田昌也, 豊浦和明, 中村篤智, 松永克志, 日本機械学会 M&M2016 材料力学カンファレンス, 2016 年 10 月, 口頭.

MgO 小傾角粒界における Nd 元素の転位偏析構造, 中村篤智, 澤田康佑, 栃木栄太, 幾原雄一, 豊浦和明, 横井達矢, 松永克志, 日本金属学会 2017 年春期(第 160 回)講演大会, 2017 年 3 月, 口頭.

マグネシアの(110)/[001]小傾角粒界における転位偏析挙動, 澤田康佑, 中村篤智, 栃木栄太, 豊浦和明, 幾原雄一, 松永克志, 日本機械学会 M&M2016 材料力学カンファレンス, 2016 年 10 月, 口頭.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://designmt.mp.pse.nagoya-u.ac.jp/hp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中村 篤智 (NAKAMURA, Atsutomo)  
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 20419675

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

なし