

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：17102

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(B)）

研究期間：2018～2020

課題番号：18KK0134

研究課題名（和文）材料界面の複合顕微解析 結晶構造と電磁気特性の多元定量解析技術の開発と応用

研究課題名（英文）Electron Microscopy Analysis for Materials Interfaces &amp;#8211;Development and Applications of Multidisciplinary Quantification Techniques for Atomic Structures and Electromagnetic Properties

研究代表者

赤嶺 大志（Akamine, Hiroshi）

九州大学・総合理工学研究院・助教

研究者番号：40804737

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：TiPd形状記憶合金のマルテンサイト自己調整構造に含まれる双晶について、界面近傍のひずみを透過電子顕微鏡により原子スケールで評価した結果、双晶界面分岐点に導入される複合双晶界面の近傍に大きなひずみと転位が観測された。このことは緩和しきれない変態ひずみが集中する領域があることを示している。間接強誘電体の強誘電ドメイン構造を走査電子顕微鏡により可視化することに成功した。YMnO<sub>3</sub>においては低エネルギーの二次電子、(Ca,Sr)<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>では表面に微量のビーム誘起コンタミネーション層を堆積することで可視化可能であることがわかった。これらの成果は界面と特性または界面の可視化に関わる重要な知見である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

TiPd形状記憶合金における双晶界面近傍のひずみ分布の評価は、広く実用化されているTi-Ni系形状記憶合金においても長年未解明であった「ひずみはどこに蓄積しているのか」という問いに関して重要な知見を与えるものであり、今後の合金設計の改良にあたり重要である。Ti-Cu合金の析出挙動も同合金の高温化での内部組織変化を体系的にまとめたもので、実用Ti-Cu合金の信頼性を支える重要な知見である。SEMによる強誘電ドメイン可視化技術の進展は従来のプローブ顕微鏡ベースの手法以外にもドメイン構造を可視化する選択肢を提示するものであり、今後の強誘電体分析技術の進展に寄与する重要な成果である。

研究成果の概要（英文）：The strains in the vicinity of the interfaces of three types of twins in the martensitic self-aligned structure of TiPd shape memory alloys were evaluated on an atomic scale by transmission electron microscopy. As a result, large strains and dislocations were observed in the vicinity of the compound twin interface introduced at the bifurcation point of the other types of twin interfaces. This indicates that there is a region where unrelaxed transformation strain is concentrated, which is an important finding for alloy design. Next, the ferroelectric domain structure of indirect ferroelectrics was visualized by scanning electron microscopy (SEM), including low-energy secondary electrons in YMnO<sub>3</sub> and a small amount of beam-induced contamination layer on the surface of (Ca,Sr)<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. These results are important for the visualization of interfaces and their properties.

研究分野：材料組織学，電子顕微鏡学

キーワード：形状記憶合金 強誘電体 ひずみ解析 透過電子顕微鏡 走査電子顕微鏡 走査透過電子顕微鏡 界面

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

材料の機能発現には内部組織に含まれる界面が大きな役割を果たす。界面の性質は界面近傍の原子構造や化学状態というミクロ構造だけでなく、広域的に見たマクロ形態、すなわち形状や密度などが強く関連している。このような界面を評価するためには、界面のマルチスケール評価が不可欠である。

代表的な機能性合金材料である形状記憶合金の超弾性や形状記憶特性は、熱弾性マルテンサイト変態と呼ばれる構造相変態を通して、外力による形状ひずみが可逆的に緩和されることによって発現する。この緩和過程は微視的にみると、母相とマルテンサイト相間の界面（晶癖面）や結晶方位の異なるマルテンサイト相間の界面（方位バリエーション界面）の運動によって進行する。これらの界面は、結晶学的には無ひずみとなるように選択的に形成され、さらに複数の界面が組み合わさり自己調整構造を形成することによって効率的に相変態に伴うひずみを緩和している。しかし、実際のマルテンサイト組織では多数の方位バリエーションが互いに影響を及ぼしあうため必ずしも無ひずみとならない。このような界面のマクロ形態に起因する形状ひずみが大きい場合には、全体として十分にひずみが緩和されず、転位などの不可逆変形が生じることによって形状記憶特性悪化の原因となる。しかしながら、マルテンサイト組織中のどこにどのようなひずみが蓄積されているのかは未だ明らかとなっておらず、より明確な合金設計指針の確立に向けて解明が求められている。

間接強誘電体材料である  $\text{YMnO}_3$  や  $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  は強誘電デバイスへの応用が期待される物質であるが、物質中の格子欠陥と強誘電ドメインが結びついて特殊なドメイン構造を呈することが知られている。最近、これらの酸化物において強誘電ドメインの分域境界における特異な電磁気特性が  $\text{Oh}$  らの報告などにより見出された。この強誘電ドメインの分域壁は反位相境界や双晶境界などの面欠陥にトラップされていることが報告されており、これは面欠陥に由来する界面の特殊な原子構造が特異な電磁気特性を引き起こしていることを示唆している。したがって、マクロなドメイン構造とともに界面構造を明らかにすることが求められている。この目的のために、マクロなドメイン構造については圧電応答顕微鏡法(PFM)や導電性原子間力顕微鏡法(C-AFM)が用いられてきたが、広域的かつ多様な情報を同時取得するためにより簡便なイメージング法が求められている。

### 2. 研究の目的

本研究では、形状記憶合金などの合金材料や間接強誘電体材料という機能性材料の界面のミクロ・マクロ構造に着目し、界面と材料特性の関係に関する知見を獲得することを目的とする。そのために、高分解能での原子変位評価技術を有するベルギー・アントワープ大学の電子顕微鏡チーム EMAT との国際共同研究を行う。第一に、近年発展した走査透過電子顕微鏡法(STEM)の高角度環状暗視野(HAADF)による原子カラムの直接観察手法に着目する。STEM-HAADF 像は従来の位相コントラストを利用した高分解能像(HRTEM)とは異なり、非弾性散乱電子の信号強度によりコントラストを得るため、原子カラムの直接的な可視化が可能である。このため、STEM-HAADF 像と画像解析技術を応用することにより、界面近傍の原子変位(ひずみ)の評価が可能である。本研究では Ti-Pd 形状記憶合金ならびに特徴的な介在物を含む構造用 Ti-Cu 合金を対象とし、界面近傍のひずみ評価を実施する。これにより界面形態が材料の力学特性に及ぼす影響を明らかにする。第二に、走査電子顕微鏡(SEM)による間接強誘電体材料の強誘電ドメイン構造の観察法の確立を目的とした研究を遂行する。代表者らは最新の SEM のインレンズ型検出系を利用することで強誘電ドメインの簡便な可視化が実行できる可能性を見出している。SEM ベースのドメイン構造解析が可能となれば、化学分析や結晶方位解析など多様な分析装置との同時解析が実施可能となる。第三に、SEM ベースで特徴付けられた強誘電ドメイン構造の分域壁に関して、STEM-HAADF 観察および電子線ホログラフィーによる界面近傍の電磁場評価を実施する。また、モデル界面を有する間接強誘電体薄膜を作製し、そのデバイス化に向けた電気特性評価と界面観察を実施する。

### 3. 研究の方法

アーク溶解により作製した Ti-50 at.% Pd 合金ならびに Ti-2 wt.% Cu 合金に関して、九州大学およびアントワープ大学 EMAT の収差補正(S)TEM を用いて HRTEM および STEM-HAADF 観察を実施した。撮影した像について Geometrical Phase Analysis (GPA) および Peak Pair Analysis (PPA) を用いたひずみ評価を実施した。また、浮遊帯熔融法により作製した  $\text{YMnO}_3$  単結晶および  $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  単結晶について、最適なドメイン構造観察条件を探索するため、加速電圧、作動距離、電子ドーズ量等の観察条件を変化させながら SEM 観察を実施した。また、必要に応じて C-

AFM 観察を実施した。

#### 4. 研究成果

##### (1) Ti-Pd 合金の双晶界面近傍のひずみ評価

TiPd 合金中のマルテンサイト自己調整構造は多数の内部双晶を含んでおり、これらの双晶は 3 種に分類される。すなわち、Type I, Type II, Compound 双晶である。これらの双晶は変態ひずみの緩和のために導入されるが、緩和しきれない変態ひずみがどの双晶界面近傍に蓄積しているかについては明らかとなっていない。そこで各双晶界面近傍のひずみ評価を試みた。Fig. 1 に 3 つの双晶界面近傍の HRTEM 像と GPA によるひずみ評価結果を示す。Type I 双晶近傍では双晶変形に対応した剪断ひずみ(格子不変変形)のみが観測され、それ以外の顕著なひずみ(弾性ひずみや転位)は認められなかった。Type II 双晶界面近傍についても明確なひずみは観測されなかった。一方で、Type I 双晶界面と Type II 双晶界面の分岐点となる双晶三重重点および分岐に生じる Compound 双晶界面近傍では弾性ひずみの蓄積や複数の転位が観察された。以上の結果は、双晶界面分岐点近傍に緩和しきれない変態ひずみが蓄積し、応力集中が生じることにより転位が導入された可能性を示唆する。このような転位の導入は不可逆な塑性変形であるので、可逆的な熱弾性マルテンサイト変態により発現する形状記憶効果・超弾性効果のサイクル特性(疲労特性)に影響を及ぼすと考えられる。今後、本成果をベースとして格子定数チューニングなどによる自己調整構造の最適化による合金設計が期待される。

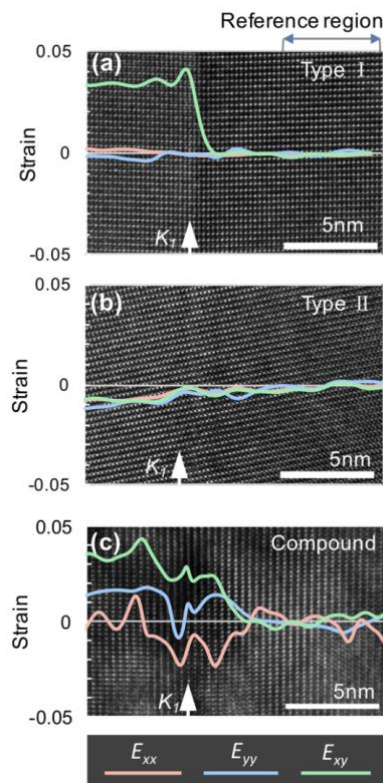


Fig. 1 双晶の HRTEM 像とひずみ分布

##### (2) Ti-Cu 合金中析出物の晶癖面変化とひずみ評価

Ti に微量の Cu を過飽和に添加した Ti-Cu 合金では、 $Ti_2Cu$  析出物が形成することが知られている。一方で、この析出物は準安定状態から安定状態へ遷移する事が指摘されている。しかしながら、その遷移過程は未だ明らかでない。本研究では、STEM-HAADF 観察による析出物の形態評価と界面近傍のひずみ評価によりその遷移過程ならびに力学特性へ及ぼす影響について検討した。種々の温度で時効処理を行った Ti-2 wt.% Cu 合金の組織観察を行なったところ、400 度程度の低温域では準安定相のみが析出し、450 度以上の温度域においては準安定相と安定相が同時析出する事が確認された。TEM 観察では観察領域が限られるため、SEM による析出物の統計的解析を実施した。ただし、準安定相と安定相はその晶癖面が  $\{1-101\}$  と  $\{1-103\}$  とわずかに異なる以外の違いがなく、判別が困難であるという課題があった。そのため、SEM-EBSD 法により取得した結晶方位データと SEM 像上で取得した晶癖面トレースの情報をもとに準安定相と安定相を自動分類するプログラムを構築し、十分なサンプル数の析出物を用いた粒度分布の取得に成功した。その結果をもとに、Time-Temperature-Precipitate ダイアグラムを構築した。次に、2 段階時効熱処理(時効温度を途中で 400→600 度に変更)また、界面近傍の STEM-HAADF 観察では準安定相が安定相へと連続的に変化して V 字状の形態を形成する過程が明らかとなった。このような過程は等温時効では生じず、2 段階時効でのみ生じることから本合金の熱処理プロセス設計における重要な知見である。また、界面近傍のひずみ評価を行なった結果、V 字状の形態の両翼間で格子回転が生じている事が見出され、変態ひずみの緩和が示唆された。

##### (3) $YMnO_3$ 単結晶の強誘電ドメイン構造の SEM 観察

より簡便なドメイン観察手法を確立するため、SEM によるドメイン観察法について検討した。 $YMnO_3$  単結晶の  $\{0001\}$  面を観察したところ、従来型の電子検出器である E-T 検出器や反射電子検出器ではドメイン構造を観察することは困難であったが、インレンズ型(TTL 型)の二次電子(SE)検出器を用いることで明瞭に強誘電ドメイン構造を可視化することに成功した。ドメイン構造のコントラストの成因を調査するため、加速電圧、作動距離等の観察条件を種々に変化させながら観察を実施したところ、低エネルギー二次電子の寄与が示唆された。また、視野によっては電子線の電荷によるドメイン壁の移動が観察され、電子線によるドメイン制御も可能である可能性が示唆された。また、 $HoMnO_3$  単結晶の  $\{1-100\}$  面を観察したところ、ドメイン壁が可視化でき

るだけでなく、Charged Domain Wall(電荷が中性に保たれていないドメイン壁)が可視化できる事が明らかとなった。以上のように従来 PFM や C-AFM でしか可視化できなかったドメイン構造を検出系と観察条件を最適化することにより明瞭に可視化できることを明らかにした。

#### (4) $(\text{Ca, Sr})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 単結晶の強誘電ドメイン構造の SEM 観察

SEM による  $(\text{Ca, Sr})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  酸化物単結晶のドメイン観察手法についても検討を行なった。 $(\text{Ca, Sr})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  は  $\text{YMnO}_3$  と同条件では観察が困難である事が明らかとなった。これは試料の導電性や表面電位などの条件が異なるためである事が示唆される。このため、新たに手法を検討した結果、ビーム誘起コンタミネーション(BIC)層を堆積させるとドメイン構造が可視化可能であることを見出した。BIC 層は主に有機分子で構成されているが、BIC 層中の伝導電子が試料表面の分極に応じて移動し、層内の電子濃度分布がドメイン構造に対応したパターンを形成したためではないかと考えられる。このように表面に導電性膜を堆積させて強誘電ドメイン構造を可視化した例はなく、新たな観察手法として期待される。

#### (5) $\text{HfO}_2$ 強誘電薄膜の作製と構造解析

$\text{YMnO}_3$  等の薄膜試料作製は高温での基板加熱を要するため、本研究ではその前段階として、近年注目される室温で成膜可能な  $\text{HfO}_2$  強誘電薄膜の作製を試みた。バルク  $\text{HfO}_2$  は室温で単斜晶構造をとり強誘電性を示さないが、10 nm 以下まで薄膜化することで強誘電性を示す直方晶相が安定化することが報告されている。本研究では、 $\text{HfO}_2$  を  $\text{TiN}$  などの金属層で挟み込んだ Metal-Insulator-Metal 構造を作製した。電気特性評価を実施したところ、 $\text{HfO}_2$  膜 20 nm では強誘電性が見られなかったが、6 nm では強誘電特性が確認された。膜内の相分布を明らかにするため、STEM-HAADF 観察ならびにナノビーム電子回折(NBD)による解析を実施した。その結果、電子回折により単斜晶と直方晶の判別に成功した。さらに空間分布を取得するため、電子線を走査させながら NBD を取得する手法を適用し、観察が難しかった結晶粒のサイズについても解析に成功した。 $\text{TiN}$  との界面近傍でのみ直方晶が安定化していると予想されていたが、実際には膜厚よりも大きな結晶粒が生成しておりバンブー組織のような分布となっていた。この結果は、界面ひずみ以外にも直方晶相安定化の要因があることを示唆している。

#### (6) 周期構造の SEM 観察におけるモアレ縞の解析

多くの材料においてはしばしば周期的な構造(濃度変調, 双晶構造, 積層欠陥など)が組織中に現れる。このような周期構造を SEM により解析する場合にはモアレ縞が出現することがある。しかしながら周期性の成因は組成や起伏など様々であり、どのような条件下でどのようなモアレ縞が出現するかを体系的に理解する必要がある。本研究では、形状記憶合金の自己調整構造中に導入される周期的双晶帯,  $\text{Nb-TiCo}$  擬二元系合金において相分解により出現する周期的濃度変調, 収束イオンビームで導入した Si 基板上の人工格子など種々の周期構造に関してどのようなモアレがどのような条件下で観察されるかを体系的に調査した。その結果、チャネリングコントラストや組成コントラストにおいても顕著にモアレが観察されることを示し、またモアレ縞のパターンは電子線の走査速度や走査方向にも依存することを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 赤嶺大志	4. 巻 54
2. 論文標題 走査電子顕微鏡による表面の強磁性・強誘電性ドメインの観察	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 セラミックス誌	6. 最初と最後の頁 107-110
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 無
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 赤嶺大志	4. 巻 57
2. 論文標題 走査電子顕微鏡による強磁性体材料の表面磁区構造観察	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 まてりあ	6. 最初と最後の頁 106-108
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 無
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 H. Akamine, M. Mitsuhashi, M. Nishida, V. Samaee, D. Schryvers, G. Tsukamoto, T. Kunieda, H. Fujii	4. 巻 52
2. 論文標題 Precipitation behaviors in Ti-2.3 wt.%Cu alloy during isothermal and two-step aging	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Metallurgical Materials Transactions A	6. 最初と最後の頁 2760-2772
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 該当する

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 赤嶺 大志, 猪俣 茜, 西田 稔
2. 発表標題 周期的組織のSEM観察において現れるモアレ縞の特徴
3. 学会等名 第74回日本顕微鏡学会学術講演会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 赤嶺 大志, 吉岡 秀樹, Cho Youngji, 堀部 陽一, 村上 恭和, 西田 稔
2. 発表標題 SEMによるマルチフェロイックHoMnO3の強誘電ドメイン観察
3. 学会等名 第74回日本顕微鏡学会学術講演会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 Hiroshi Akamine, Akane Inomata, Minoru Nishida
2. 発表標題 Interpretation of moire fringes in SEM observations for periodic microstructures
3. 学会等名 19th International Microscopy Congress (IMC19) (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 小佐々周也, 田嶋哲人, 赤嶺大志, 板倉賢, 西田稔, 村上恭和, 堀部陽一
2. 発表標題 SEMによる間接強誘電体(Ca,Sr)3Ti2O7の強誘電ドメイン観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第76回学術講演会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 小佐々周也, 田嶋哲人, 赤嶺大志, 板倉賢, 西田稔, 村上恭和, 堀部陽一
2. 発表標題 SEMによる間接強誘電体(Ca,Sr)3Ti2O7の強誘電ドメイン観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第76回学術講演会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 赤嶺大志
2. 発表標題 複数検出器を併用した合金組織の多元的SEM解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会SEM分科会（招待講演）
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 赤嶺大志
2. 発表標題 金属および酸化物のSEM観察試料作製 ～実例をもとに～
3. 学会等名 第35回分析電子顕微鏡討論会（招待講演）
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 吉岡 秀樹, 赤嶺 大志, 板倉 賢, 西田 稔, 堀部 陽一, 中島 宏, Cho Youngji, 村上 恭和
2. 発表標題 SEMを用いたHoMnO3および(Ca,Sr)3Ti2O7マルチフェロイック酸化物の強誘電ドメイン観察
3. 学会等名 日本金属学会第163回秋期講演大会
4. 発表年 2018年～2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究 分担者	山本 圭介  (Yamamoto Keisuke)  (20706387)	九州大学・総合理工学研究院・助教   (17102)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究分担者	村上 恭和  (Murakami Yasukazu)  (30281992)	九州大学・工学研究院・教授    (17102)	
研究分担者	西田 稔  (Nishida Minoru)  (90183540)	九州大学・総合理工学研究院・教授    (17102)	

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			
ベルギー	アントワープ大学			