

令和 4 年 5 月 5 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2021

課題番号：19K23567

研究課題名(和文)超重力場を用いた粒界組織制御とその原理解明

研究課題名(英文)Control of grain-boundary microstructure using super gravitational field and elucidation of the principle

研究代表者

徳田 誠 (Tokuda, Makoto)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：60849321

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：高温超重力場発生装置による100万Gレベルもの高加速度場は各原子に、その質量に依存した体積力として作用し、沈降現象や拡散現象の促進や構造変化を誘起する。100万Gレベルの高加速度場は固体材料内にナノスケールの不均一な構造歪みを引き起こすが、導入された不均一領域は十分に理解されていない。本研究では、高温超遠心機を利用して固体材料内に超重力場誘起の構造的歪みを導入し、その不均一性と構造評価を実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、「100万Gレベルもの重力場(加速度場)は材料科学においてどのような役割を持てるのか」を学術的「問い」に位置づけた。外場である重力場を利用し固体材料内に誘起されたナノスケールの不均一領域は未解明であり、その解析技術の開発は本研究の対象だけではなく、例えば放射線損傷による結晶構造の乱れ(メタミクト化)の解析など多くの構造的あるいは化学的な不均一領域をもつ材料の解析に応用できる。

研究成果の概要(英文)：The high acceleration fields of up to 1.0×10^6 G level in the high-temperature ultracentrifuge act on each atom as a mass-dependent volumetric force and induce sedimentation, diffusion, and structural changes in the material. High acceleration fields at 1.0×10^6 G level induce nanoscale inhomogeneous structural distortions within solid materials, but the inhomogeneous regions introduced are not well understood. In this study, we introduced ultracentrifuge-induced structural distortions in solid materials and evaluated the inhomogeneity and structure of the materials.

研究分野：物質プロセス

キーワード：超重力場 不均一性 平均構造解析 チタン酸ストロンチウム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

極限環境を生み出す技術は基礎科学から産業的応用まで幅広い分野に恩恵をもたらしてきた。温度や圧力の極限環境(超高温・極低温、超高压・超真空)は比較的扱いやすいために、基礎学的研究のみならず材料プロセスへの応用も早くに行われた。その一方で、電場・磁場・重力場の極限環境(強電場、強磁場、微小重力、超重力)の材料プロセスへの応用は近年に入ってからである。超重力場は固体中の原子の沈降・拡散の誘起あるいは不均一な構造・組織の形成に 응용でき、高压や高温とは全く異なる作用を物質に及ぼす。超重力場下では、直接的に作用する体積力が原子変位を誘起させることによる結晶構造の変化、あるいは重力ポテンシャルが化学ポテンシャルに打ち勝つことで重力誘起沈降(拡散)が生じる(図1)。超重力場下ではわずかな密度差から沈降現象が生じることを利用し、生体化学の分野で超遠心機を用いて液体試料を対象に溶質の分離が行われているが、超重力場を固体物質に適用した研究はほとんど行われておらず、超重力場を固体物質プロセスに適用した研究は世界的に見ても未開拓な分野である。超重力場という極限環境は学術的な興味だけではなく、機能性傾斜材料の作製・粒界組織の制御・不純物制御など物質内に組成的あるいは構造的な不均一性を導入する新規材料プロセスとしての応用が期待される。

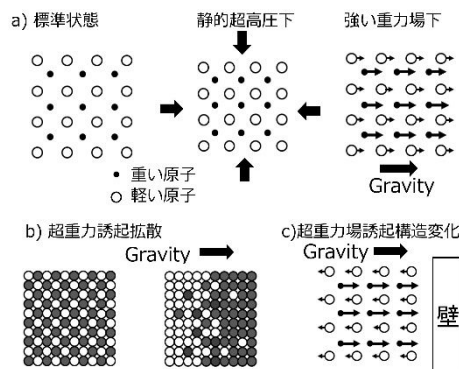


図 1. 強い重力場下にある物質のイメージ

2. 研究の目的

本研究課題の期間内に高温超遠心機の重故障し(図2)、復旧に多大な時間を要した。コロナ禍と装置の状況を鑑み、補助事業期間中での新たな高温超遠心処理の試料を作成することが困難と判断し、当初の「超重力場を用いた粒界組織制御とその原理解明」から「超重力場誘起の構造的不均一性の評価」へと方針を転換した。100万Gレベルの高加速度場により物質内に誘起された構造的・化学的なナノスケールの不均一領域は十分に理解されていない。本研究では高温超遠心機を利用して固体材料内に超重力場誘起の不均一な構造的な歪みを導入し、その評価を行う。外場である重力場を利用し固体材料内に誘起された構造歪みとその不均一性の評価は特性発現メカニズムの解明において重要な要素であると考えられる。その解析技術の開発は本研究の対象だけではなく、例えば放射線損傷による結晶構造の乱れ(メタミクト化)の解析など多くの構造的あるいは化学的な不均一領域をもつ材料の解析に 응용できる。



図 2. 故障後の高温超遠心機のタービン部(左)、焼き付いたセラミックボールベアリング(右)

3. 研究の方法

高温下での超遠心場処理による固体試料への構造歪みの導入と構造評価を主たる目的とする。本研究では、その目的のため、量子常誘電体 SrTiO_3 を対象に選んだ。 BaTiO_3 などの典型的な変位型強誘電体特有のソフトフォノンモードが SrTiO_3 にも存在するが、 SrTiO_3 は絶対零度においてもソフトモードが凍結せず、強誘電相転移を起こさない、いわゆる量子常誘電体と呼ばれる。ところが、 SrTiO_3 に不純物や格子歪みを加えることによって強誘電転移を起こすことができる。Haneiらは DyScO_3 基板(110)上に SrTiO_3 を成長させ、ある面内伸張性の格子歪みを与えることで室温でも強誘電転移することを確認した(Nature, 430, 752, 2004)。本研究では、 SrTiO_3 単結晶試料に対して、特定の結晶方位に対して平行に高温超遠心処理を行い、回収試料の偏光顕微鏡観察、ラマン分光スペクトル測定、単結晶平均構造解析、誘電特性(P-E, I-V 曲線)測定、を行った。

単結晶試料($3.0 \times 3.0 \times 1.0 \text{ mm}^3$)はクリスタルベース株式会社から購入した。 SrTiO_3 単結晶に対しては14万rpm(約 $0.72 \times 10^6 \text{ G}$)、 400°C 、2時間の超遠心場処理を行い、結晶面(110)に対して垂直に超重力場を印加した超重力場処理試料(重力試料)を作製した。

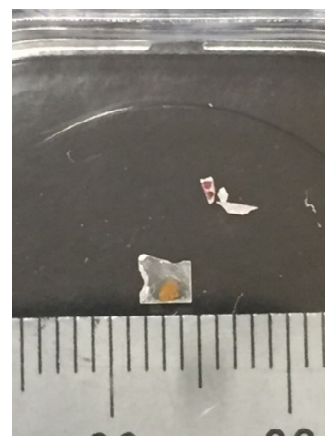


図 3. 超重力場処理した SrTiO_3 単結晶。紙面に対して垂直方向が[110]方向。

4. 研究成果

(1) 偏光顕微鏡観察

未処理試料はクロスニコルにした状態で試料を回転させても透過光の変化は観測されない(常に暗)。クロスニコル化で常に透過光がないことから、未処理試料の複屈折量は0であり、これは等軸晶系の光学的特徴と一致する。重力試料はクロスニコル状態で試料を回転させると、試料の一部領域において透過光の明暗が生じた(図 4f, 1h)。最も明るくなる対角位と、最も暗くなる消光位は45度の関係であり、重力試料の一部領域で複屈折量が0でない領域が存在することが分かった。

(2) ラマン測定

図 5 に未処理と重力試料のラマン分光スペクトルを示す。未処理試料は測定点ごとのスペクトルのバラツキは見受けられなかったが、重力試料においては測定点ごとのラマンピーク(158 cm⁻¹, 257 cm⁻¹)の僅かなシフトが観測された。特に 257 cm⁻¹ のラマンピークは TiO₆ 八面体の“tilting”に対応しており、試料内で Ti 原子の局所的環境構造が不均一に乱されていることが推測される。

(3) 単結晶平均構造解析

3次元の X 線回折データを収集し、回折角度から格子定数を、観測強度から平均構造モデルを検討した。未処理試料の回折線の指数付けは立方晶の P 格子で行い、その格子定数は 3.9039(1) Å であった。重力試料においても回折線は未処理試料と同様に立方晶の P 格子で指数付けができたが、格子定数は 4.0097(5) Å であり、8.3%の体積膨張が認められた。空間群 Pm-3m の立方晶ペロブスカイト型構造で平均構造モデルを立て、構造パラメータの精密化を行った。未処理試料において、測定から得られた構造因子と構造モデルから計算した構造因子との一致度を示す信頼度因子 R1 は 0.0092 と良い一致を示した。重力処理も同様の処理で構造精密化を行った結果、R1 = 0.0749 と、無機結晶の平均構造解析においては観測強度と構造モデルの一致はかなり悪い。特に、Ti 原子と O 原子の等方性原子変位パラメータ U_{iso} を未処理試料と比較すると U_{iso}^{initial}(Ti) = 0.00459(5) Å², U_{iso}^{gravity}(Ti) = 0.0198(12) Å² および U_{iso}^{initial}(O) = 0.00831(12) Å², U_{iso}^{gravity}(O) = 0.021(3) Å² であり、Ti 周囲の環境構造(TiO₆ 八面体)が乱れていることが分かる。このことはラマンスペクトルの結果とも整合的である。

未処理試料と重力試料の回折データから抽出した構造因子 F_{obs} を使い、二つの試料の差電子密度マップを下の式にしたがって差フーリエ変換することで作成した(図 3)。

$$\Delta\rho'_{\text{electron}}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \left\{ |F_{\text{obs}}^{\text{gravity}}(hkl)| - |F_{\text{obs}}^{\text{initial}}(hkl)| \right\} \exp[2\pi i \alpha_{\text{calc}}(hkl)] \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

図 6 は重力試料の電子密度から未処理試料の電子密度を差し引いた図である。Ti 原子に注目すると Ti 原子位置の中心が大きな負のピークとなっており、その周囲に正のピークがあることから、重力試料の Ti 原子はその正規の格子位置からずれるゆらぎを持つことが分かる。以上より、重力試料において、立方晶ペロブスカイト型構造は平均構造モデルとして妥当ではなく、低対称の構造あるいは構造中に不均一な領域が存在することが本解析から示唆された。

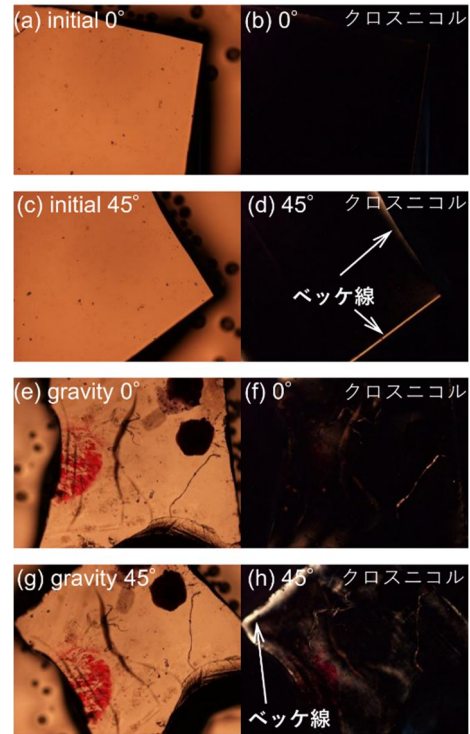


図 4. クロスニコル観察

超重力場処理後の SrTiO₃ 単結晶試料の一部領域に、試料の回転に伴う透過光の明暗が生じる。

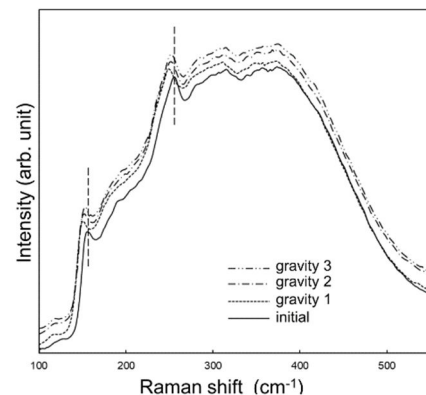


図 5. ラマン分光スペクトル

未処理試料と重力試料の比較。

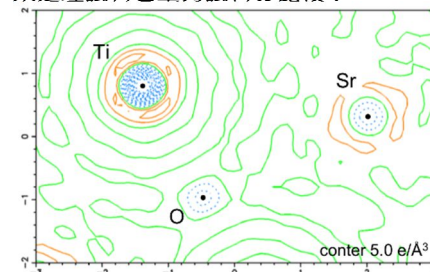


図 6. 差電子密度マップ

未処理試料と重力後試料の構造因子を逆フーリエ変換することで、電子密度の2次元コントラストマップを作成した。

(4) 誘電特性測定

強誘電測定装置を用いて測定した未処理試料と重力試料の分極 P の電場 E 依存性を図 7 に示す。未処理 SrTiO_3 はほぼ直線的な P - E 曲線であるが、重力試料は小さなヒステリシスループが観測された。典型的な強誘電体の BaTiO_3 の P - E 曲線と重力試料のものを比較すると 1 桁小さな分極である。重力試料の一部領域に格子歪み誘起された強誘電性のドメインが形成されていると考えられる。

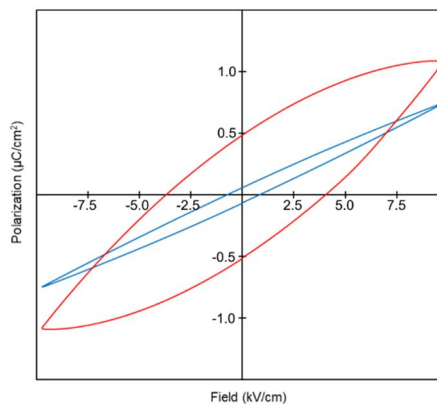


図 7. 分極 P の電場 E 依存性

未処理試料(青線)と重力試料(赤線)の比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------