

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22246088

研究課題名（和文） 雰囲気応力環境下原子直視法の開発とセラミックスへの応用

研究課題名（英文） Development of microscopic observation under atmospheric and stress environment and its application to ceramics

研究代表者

幾原 雄一 (IKUHARA YUICHI)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：70192474

研究成果の概要（和文）：

実際に材料を使用する外的な刺激の下における構造および特性の相関性を明らかにすることが実用材料の本当の構造—特性の相関性を理解することにつながる。本研究プロジェクトでは、外的な刺激を加えながら観察を行うその場電子顕微鏡法の開発およびその材料への応用を目的として研究を行った。応力を加えた際のセラミックス中の転位の運動・双晶界面の形成などを直接観察した他、圧電材料でのドメイン移動を直接観察することに成功したなどの成果が得られた。

研究成果の概要（英文）：

In order to truly understand the structure-property relationship of materials, structure under external stimuli must be investigated. In this research project, we have developed in-situ electron microscopy under external stimuli such as mechanical stress and electric field, and we have applied these techniques to some ceramic materials. The achievement includes direct observations of the dislocation motion and twin formations under mechanical stresses and the direct observations of domain movement in piezoelectric materials, and so on.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	18,800,000	5,640,000	24,440,000
2011 年度	11,400,000	3,420,000	14,820,000
2012 年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
年度			
年度			
総計	36,000,000	10,800,000	46,800,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：強度・靱性・破壊・疲労・クリープ・応力腐食割れ・超塑性・摩耗

1. 研究開始当初の背景

材料の物理的な特性は言うまでもなくその構造に由来する。したがって、構造—特性の相関性を理解するための材料研究が広範に行われている。しかしながら実際に材料を使用する際には、材料に何らかの外的な刺激

を加えながら使用する場合が殆どである。したがって、本当の意味での構造—特性の相関性を明らかにするためには、外的な刺激下での材料構造ならびに材料の刺激に対する応答を詳細に理解しなければならない。材料に外的な刺激を加えながら構造を解析する「そ

の場」実験および観察は手法的に確立されているものが少ない。したがって、動的環境下における構造の理解は乏しいと言わざるを得ない。特に、透過型電子顕微鏡法 (Transmission Electron Microscopy: TEM) は空間分解能が高い、材料内部の構造が可能である、さらに界面・転位などの格子欠陥の観察が容易であることなどの手法的なアドバンテージがある。したがって、その場 TEM 観察をルーティーン的に行えるように方法論を確立することは材料科学ならびに実用化促進等の観点から非常に大きな意義がある。

2. 研究の目的

前項に述べた背景を受けて、本研究プロジェクトでは、①その場 TEM 観察の手法を確立することならびに②確立した手法をセラミック材料に適用して材料の動的環境下での構造についての知見を得ることを主な目的として研究を執り行った。

①その場 TEM 観察手法の確立は数種類の外的な刺激環境下で観察が行えるようにすることを目的とした。具体的には・応力印加条件下・ガス雰囲気環境下・電界印加条件下の各環境下での観察手法を確立することを目的とした。

次に、手法が確立されたものについては、セラミック材料を用いてその場 TEM 観察実験を行った。特に、応力印加実験は代表的な構造用セラミックスの1つであるアルミナ (Al_2O_3) に適用した。実験結果からセラミックスにおける機械変形挙動の素過程に関する知見を得ることを狙った。また、低温で塑性変形をする特異なセラミックスであるチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) においても同様の実験を行い、機械変形挙動に関する知見を得ることを目的とした。また、電圧を印加する実験を代表的な圧電単結晶として知られる PMN-PT ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$) 単結晶に適用した。本実験では、結晶内に形成されるドメイン構造の電界に対する応答を理解し、圧電特性発現の機構を理解するための知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 応力印加その場 TEM 観察

図 1 (a) に応力印加その場 TEM 観察実験の模式図を示す。TEM 観察中に試料に微小プローブを押し当てて応力を印加する。応力印加時の試料の挙動は TEM 像ならびに動画に記録できる。このような実験を行うため、専用の TEM 試料ホルダーを用いて、最適な形状に加工した試料を用いた (図 1 (b))。図 1 (c) に実際に観察を行った時の TEM 像を示すが、薄片化処理した TEM 試料に微小プローブを押し当てている様子が分かる。

応力印加の TEM 観察実験は Al_2O_3 ならびに SrTiO_3 試料について実験を行った。観察は主に TEM 明視野および暗視野像観察で行い、TEM 像の観察ならびに動画の取得を行った。また、TEM 観察には日本電子製 JEM-2010HC を加速電圧 200kV で使用した。

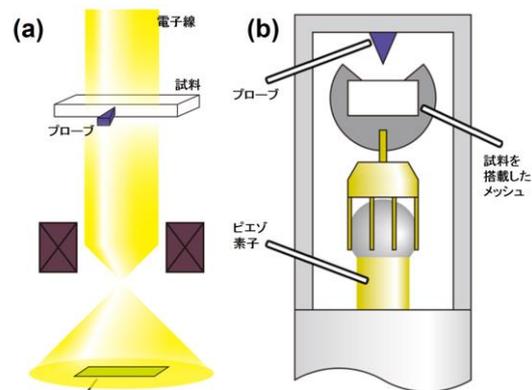


図 1. 応力印加その場 TEM 観察実験 (Kondo *et al.*, APL 2012). (a) その場 TEM 観察の模式図。 (b) 専用の TEM 試料ホルダーならびに観察用試料の模式図。

(2) 電界印加その場 TEM 観察

図 2 (a) に電界印加その場 TEM 観察実験の模式図を示す。TEM 観察中に試料の両端に形成した電極に電界を印加する。前項の実験と同様に、電界印加時の試料の挙動は TEM 像ならびに動画に記録できる。実験には市販の TEM 試料ホルダー (図 2 (b)) を用いて、それに適するように試料を最適な形状に収束イオンビーム (Focused Ion Beam: FIB) 装置を用いて微細加工した。実際に用いた試料の写真を図 2 (c) に示す。試料両端の銅製の箔は導線の役割をする。銅箔は真ん中で2つに分かれており、両端に電圧を加えることで試料に電界を加えることができる。試料の中央下部に FIB 加工した微細試料が付けてあり、銅箔と接続されている。試料の中央部分は TEM 観察ができるように薄片化されている。実験は PMN-PT 単結晶試料について行い、TEM 像の観察および動画の記録を日本電子製 JEM-2010HC を加速電圧 200kV で用いて行った。なお、これらの観察手法を確立したことも本プロジェクトの重要な成果であることをここに付記しておく。

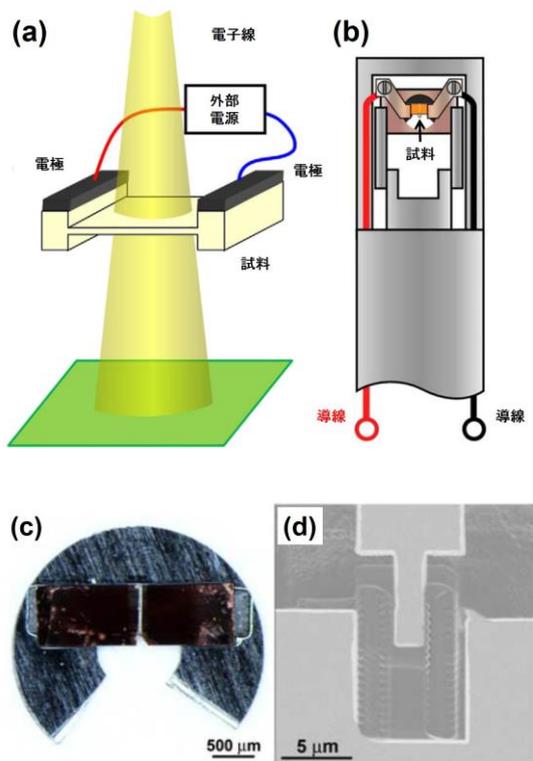


図2. 電圧印加その場 TEM 観察の説明図. (a) その場 TEM 観察の模式図. (b) 観察に用いた試料ホルダーの模式図. 試料抑えが導線の役目を兼ねており、黒および赤で示す導線を外部電源に接続して、TEM 観察時に電圧を印加できる. (c) 実際に観察に用いた試料の写真. (d) (c)の中央下部に FIB による微細加工で PMN-PT 単結晶を張り付けた. PMN-PT 単結晶の中央部分は TEM 観察が可能なように薄片化されている.

4. 研究成果

(1) 応力印加その場 TEM 観察

本研究プロジェクトで得られた成果の一部を紹介する(Kondo *et al.*, APL 2012). SrTiO₃ 単結晶に応力を印加する直前の写真を図3 (a)に示す. プローブを上方にある試料に押し当てて応力を印加する. 14 秒後の像において (b), 図面横方向に転位が導入される様子が確認された. 解析からこれは[011](0-11)のすべり系を持つらせん転位の運動であることが明らかとなった. また, さらに応力を印加し続けると 38 および 57 秒後に別の種類の転位が導入された (図3 (c), (d)). これらは別のすべり系の転位 ([101](011)および[-101](101)) である. I-III のタイプのすべり系はいずれも <110>{1-10}のすべり系に属するもので, これが室温における主すべり系であると考えられる.

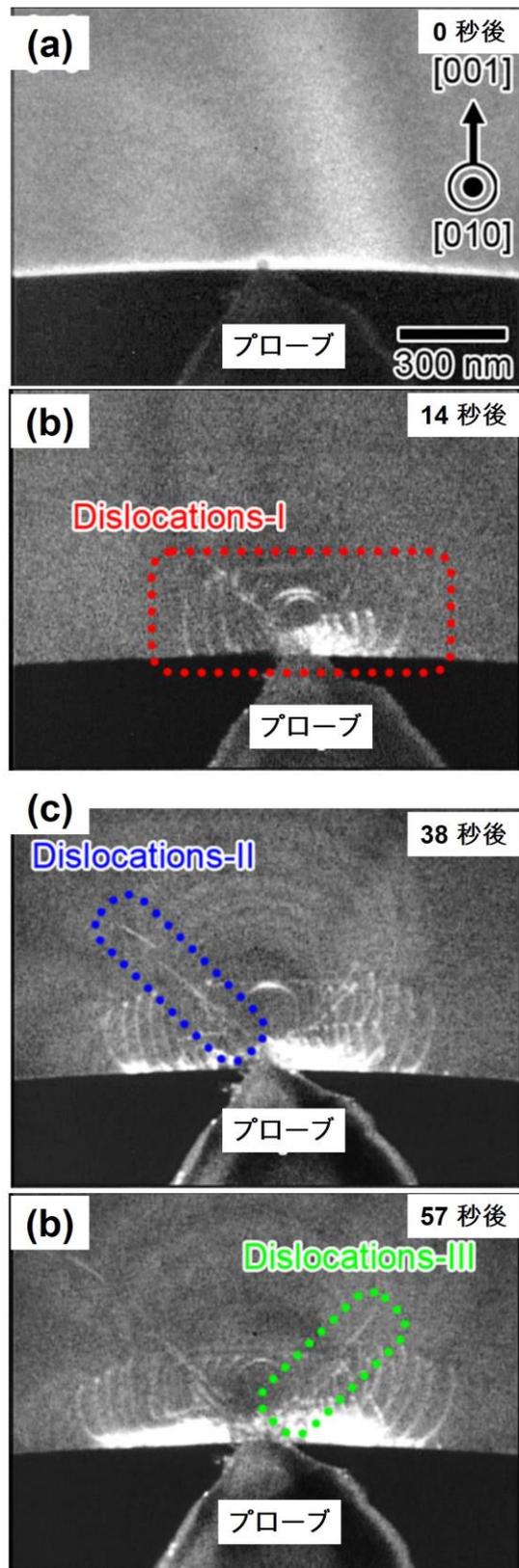


図3. (a) 応力印加直前の SrTiO₃ 単結晶試料の TEM 像(Kondo *et al.*, APL 2012). 応力印加開始からそれぞれ(b) 14 秒後, (c) 38 秒後, および(d) 57 秒後の TEM 像.

(2) 電界印加その場 TEM 観察

巨大な圧電特性を示す PMN-PT 単結晶におけるドメインの電界に対する応答を調べるため、電界印加その場 TEM 観察を行った。

図 4 (上) に電圧印加前のドメイン構造を示す。視野中に 3 つのマイクロドメイン (a~c) が存在し、各マイクロドメインの内部はさらに微細なラメラ上のナノドメインで構成されている。

高い強度の電界を印加すると、ドメインが即時に応答し、図 4 (下) の状態になることが直接観察された。ドメインの応答はマイクロドメインウォールの移動とナノドメインの方位変化が協調的に起こるものであることがこの実験から初めて明らかとなった。また、この応答は電界の印加および解放に関して可逆的であり、電界を解放すると再び図 4 (上) の状態に回復する。これはこの材料の電界—ひずみ曲線にヒステリシスが少ないこととよく一致している。この実験からナノドメインの方位変化が電界印加時の主要な応答の 1 つであることが明らかとなった。これは高い圧電特性の起源を理解するうえでの重要な知見となった。

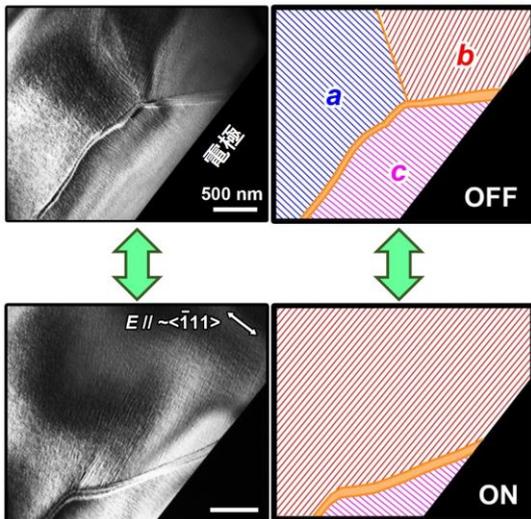


図 4. PMN-PT 単結晶の TEM 像 (左) および対応するドメイン構造の模式図 (右). 上に電圧印加前, 下に電圧印加中のものを示す. 電界は $[-111]$ 方向に印加し, 24.4 kV/cm の電界強度である.

(3) まとめ

セラミックスにおける材料の動的な挙動をその場 TEM 観察により直接観察することに成功した. SrTiO_3 単結晶では室温でのすべり変形を担う転位の運動が観察され, PMN-PT 単結晶では圧電応答の鍵を握るナノドメインの電界に対する応答が可視化された. これらはいずれも材料の動作中における

構造を明らかにしたもので, 材料科学の進展ならびに材料特性の向上につながる. さらに同様の手法を様々な材料に適用することにより, 多くの知見が得られると期待される. 本研究プロジェクトは平成 24 年度で終了となったが, 今後, さらに研究を進めたい.

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 77 件)

- ① H. Yoshida, K. Matsui, Y. Ikuhara, Low-Temperature Superplasticity in Nanocrystalline Tetragonal Zirconia Polycrystal (TZP), *Journal of the American Chemical Society*, 査読有、95 巻、2012、1701-1708
DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05150.x
- ② S. Kondo, N. Shibata, T. Mitsuma, E. Tochigi, Y. Ikuhara, Dynamic observations of dislocation behavior in SrTiO_3 by in situ nanoindentation in a transmission electron microscope, *Applied Physics Letters*, 査読有、100 巻、2012、181906-1-3
DOI: 10.1063/1.4710558
- ③ Y. Sato, T. Hirayama, Y. Ikuhara, Evolution of nanodomains under DC electrical bias in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$: An In-situ transmission electron microscopy study, *Applied Physics Letters*, 査読有、100 巻、2012、172902-1-3
DOI: 10.1063/1.4705418
- ④ T. Sasaki, N. Shibata, K. Matsunaga, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, Direct observation of the cleavage plane of sapphire by in-situ indentation TEM, *Journal of The Ceramic Society of Japan*, 査読有、120 巻、2012、473-477,
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj2/120/1407/120_JCSJ-P12128/_article/-char/ja/
- ⑤ E. Tochigi, Y. Kezuka, N. Shibata, A. Nakamura, Y. Ikuhara, Structure of screw dislocations in a (0001)/[0001] low-angle twist grain boundary of alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), *Acta Materialia*, 査読有、60 巻、2012、1293-1299
DOI: 10.1016/j.actamat.2011.11.027
- ⑥ Y. Sato, T. Hirayama, Y. Ikuhara, Real-Time Direct Observations of Polarization Reversal in a Piezoelectric Crystal:

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Studied via In Situ Electrical Biasing Transmission Electron Microscopy, *Physical Review Letters*, 査読有、107 巻、2011、187601-1-5
DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.187601

〔学会発表〕(計 147 件)

- ① Y. Ikuhara, The Relationship between High Temperature Grain Boundary Sliding, Bonding, and Atomic Structures, Ceramics, Solid State Studies in New Insights and New Paradigms for Fracture and Deformation; Gordon Research Conferences [招待講演]、August 16, 2012, South Hadley, MA, USA
- ② Y. Sato, T. Hirayama, and Y. Ikuhara, Domain response by electric fields in PMN-PT: An in-situ transmission electron microscopy study, The 9th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics (KJC-FE09) [招待講演], 2012. 8. 10, University of Ulsan, Ulsan, Korea.
- ③ 近藤隼, 三津間侑, 栃木栄太, 柴田直哉, 幾原雄一, TEM ナノインデンテーション法を用いた SrTiO₃ における粒界・転位相互作用の動的観察、日本金属学会 2011 年秋季(第 149 回)大会、2011 年 11 月 7 日、沖縄
- ④ E. Tochigi, N. Shibata, A. Nakamura, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, In situ-TEM nanoindentation study of {1 1 0 2}<1 1 0 1> twin formation in α -Al₂O₃, International Microscopy Congress (IMC17), September 20, 2010, Brazil.

〔その他〕

新聞報道:

・日刊工業新聞 平成 23 年 10 月 31 日
「圧電セラのナノ領域応答 即時直接観察に成功」

・日刊工業新聞 平成 23 年 11 月 7 日
「圧電材料の分子観察」

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

幾原 雄一 (IKUHARA YUICHI)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号: 70192474

(2) 研究分担者

山本 剛久 (YAMAMOTO TAKAHISA)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 20220478

溝口 照康 (MIZOGUCHI TERUYASU)
東京大学・生産技術研究所・准教授
研究者番号: 70422334

柴田 直哉 (SHIBATA NAOYA)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号: 10376501

着本 享 (SUSUMU TSUKIMOTO)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・講師
研究者番号: 50346087
(H22~H23)

佐藤 幸生 (SATO YUKIO)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号: 80581991

(3) 連携研究者

なし