

平成 28 年 5 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820288

研究課題名(和文)セラミックス材料のナノスケール変形ダイナミクスと原子構造解析

研究課題名(英文)Nanoscale deformation dynamics and atomic structure of ceramic materials

研究代表者

陳 春林 (Chen, Chunlin)

東北大学・東北大学原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：50614989

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：TEMその場ナノインデンテーション法、原子分解能STEMと理論計算を併用し、セラミックスにおける変形破壊ダイナミクスと原子構造の研究を行った。ナノインデンテーション法による4H-SiCの微細構造の変形を、TEMによりその場観察を行った。き裂先端の相変態が誘発されることをHRTEMにより観察した。電子線照射により相変態が誘起される性質を利用し、SrNbO_xヘナノピラーを導入する実験を行った。

研究成果の概要(英文)：Through a combined study of in-situ TEM nanoindentation, atomic-scale STEM observation and theoretical calculations, we studied the deformation dynamics and atomic structure of ceramic materials. The deformation microstructure of 4H-SiC was investigated by in-situ TEM observation. Deformation-induced phase transformation was observed by HRTEM. By using electron irradiation induced phase transformations, nanopillars were induced into SrNbO_x matrix.

研究分野：材料工学

キーワード：機能性セラミックス材料 転位 電子顕微鏡 ナノインデント 破壊

1. 研究開始当初の背景

セラミックスはエネルギー・環境・デバイスなど多岐にわたる分野において不可欠な実用基盤材料として、その重要性が社会的要求の多様化にともない広く認識されている。この材料信頼性の向上の実現には、特に金属材料に比べて脆性なセラミックス材料において強度や変形破壊に起因するダイナミクスの素因子を微細組織さらには原子構造や化学状態と関連づけて材料設計・プロセス技術を制御できるかが鍵となっている。

材料における変形破壊ダイナミクス(結晶粒界・内部へのき裂進展, マクロレベルき裂の進展拡張, 構造体損傷破壊)に関する研究は、「材料強度学」の一部として取り扱われてきた。具体的には、巨視的観点からは材料力学・構造強度学、さらに社会的観点で発展させた安全・信頼性工学も含まれ、一方の微視的観点から固体物理学、材料組織学が基軸となり、幅広い分野から構成される。しかし、さらなるダウンサイズ領域である原子・ナノ領域の極微視的「材料強度学」に至っては塑性変形機構程度であり、原子ナノレベルき裂発生からマクロレベル損傷破壊に至る変形破壊ダイナミクスの諸現象について学術と工学の両面からも十分に体系化されていない。その理由の一つは、原子・ナノオーダーでの材料力学計測技術の欠如であった。

TEM を用いた材料における様々な動的挙動のその場観察手法は、これまで数多くの研究が報告され、とりわけ日本が先導してきた研究分野である。材料力学挙動については、その歴史は中でも古く、1960年代後半より超高压電子顕微鏡を用いた金属材料の引張り変形における転位運動に関する研究(大阪大学や名古屋大学)であり、変形に伴う転位増殖・運動や転位間相互作用などが高い分解能で観察され、結晶転位論の確立に貢献した。しかし、セラミックス材料は金属材料と異なり脆性材料であることから塑性変形域が極

端に小さく、き裂先端が応力印加下で高速進展するため、従来のマイクロな制御手法では高分解能観察が困難であった。そこでナノレベルで試料位置制御が可能なピエゾ素子駆動による最新のナノインデンテーション法を用いることで、セラミックスにおける極微小域変形破壊のTEMその場観察が可能となった。

2. 研究の目的

本研究では、透過電子顕微鏡その場ナノインデンテーション法を用いて実用機能性セラミックス材料における極微視的な変形破壊ダイナミクスのリアルタイム(動的)計測を行い、巨視的な破壊に起因する様々な動的挙動「き裂進展・転位運動・格子欠陥形成・相転移や粒界相互作用」を理解する。同時に原子分解能走査透過電子顕微鏡観察と理論計算を併用した材料設計・信頼化プロセスの構築のため「セラミックスにおける変形破壊ダイナミクスと原子構造・電子状態の相関性」を調べ、原子構造・電子論を基軸とした「材料強度学」の新体系化と目標する。

3. 研究の方法

本研究では、TEMその場インデンテーション法(図1)を用いてセラミックス材料中の塑性域(応力集中域)「プロセスゾーン」を起源とする変形破壊ダイナミクスに関する諸現象「き裂生成進展・転位運動・応力誘起相転移・粒界相互作用」を探求していく。さらに原子構造計測と理論計算を駆使して、極微視的「材料強度学」の新学術体系化を目論む。

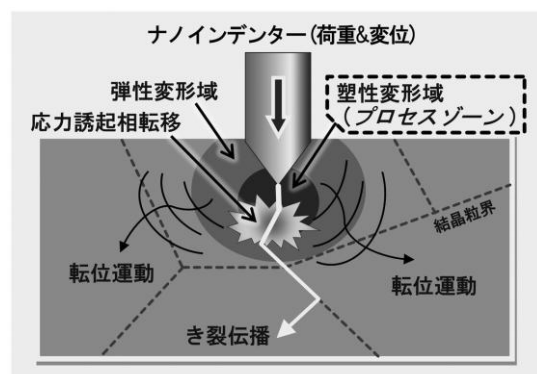


図1. ナノインデンテーション法によってセラミックス中に生じる変形破壊ダイナミクスの諸現象

4. 研究成果

(1). ナノインデンテーション法による4H-SiCの微細構造の変形を、TEMによりその場観察を行った。図2に示されるように、応力を印加する過程で明らかな塑性変形は見られなかった。これは4H-SiCなどのセラミックスは常温で脆性を示すためである。また、転位の放出も確認されなかったが、80秒間の応力印加後、微小き裂が生じた。さらに応力を加えると、き裂は直線状に進展した。き裂の進展方向は(0001)面に対し垂直であり、き裂は(0001)面内に生じたことが分かる。80秒後からの応力緩和の過程で、き裂の修復が起こった。

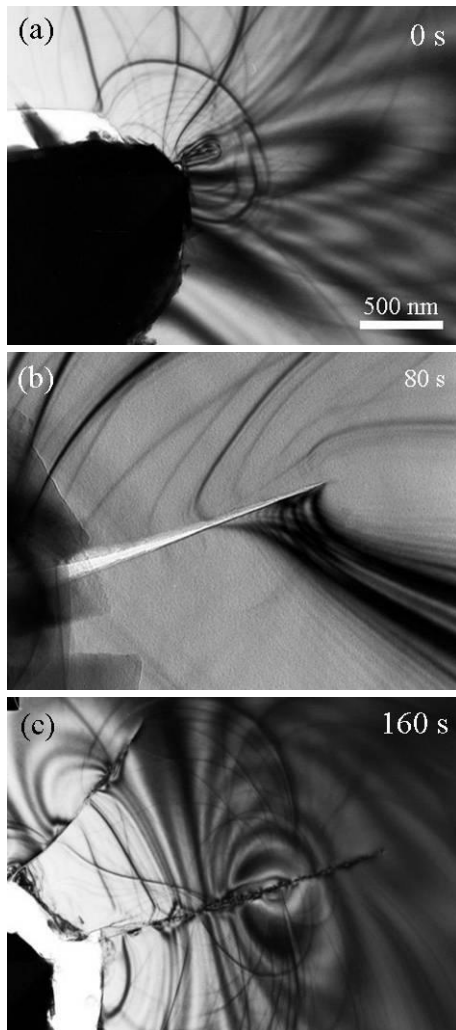


図2. ナノインデンテーション実験で撮影された明視野TEM連続画像。(a)-(b)応力印加によるき裂形成と伝搬過程。(c)応力緩和によるき裂修復過程

(2). き裂先端の相変態が誘発されることをHRTEMにより観察した。図3に示されるように、き裂先端部分のき裂進展方向に相変態が形成された。

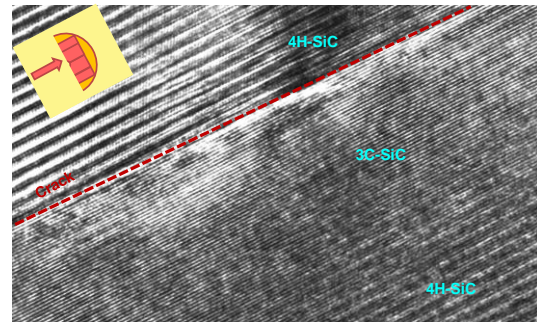


図3. ナノインデンテーション実験でき裂先端の相変態が誘発されることを観察した。

(3). 酸化物への電子線照射により相変態が誘起される性質を利用し、ニオブ酸ストロンチウム(SrNbO_x)へナノプローブ電子線を照射し、酸素配位数を原子レベルで制御し、磁性の異なるナノピラー(ナノサイズの原子の柱)を高密度に導入する実験に初めて成功しました。

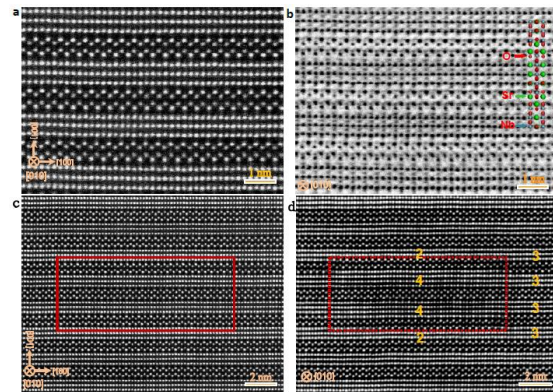


図4. $\text{SrNbO}_{3.4}$ の[110]晶帯軸による(a)暗視野(HAADF-STEM)像と(b)明視野(ABF-STEM)像。層構造を持ち、NbO6の平行層とジグザグな原子層が交互に配置している。(c)赤枠は電子線照射を行う領域(d)照射後の暗視野像。3層ずつ規則的に並ぶ原子配列が、2-4-4-2層に変化している。

まず理論計算により、 $\text{SrNbO}_{3.4}$ ($\text{Sr}_5\text{Nb}_5\text{O}_{17}$)のエネルギー的に安定な構造を探索しました。次に、試料を、最先端の超高分解能走査透過型電子顕微鏡により観察を行い、理論計算結果と比較することで各原子列の元素特定を行いました(図4a, b)。このとき超高分解能走査

透過型電子顕微鏡のプローブ (30pA) による相変態は誘起されませんでした。しかし、プローブ電流を400pAに上げるとSrNbO_{3.4}の構造が局所的にSrNbO_{3.3} (Sr₆Nb₆O₂₀) およびSrNbO_{3.5} (Sr₄Nb₄O₁₄) に変化することが確かめられました(図4c, d)。これより、高エネルギー電子線の照射により、酸素分布が局所的に変化し相変態を誘発したものと考えられます。

SrNbO_{3.3}の安定構造はこれまで報告されていませんでしたが、今回の実験で「局所的には安定的に存在できる」ということが分かりました。この時点では全体として酸素数は保存されていますが、さらにプローブ電流を700pAに上げると一部の酸素が除去されSrNbO₃への相変態が起こり、衣服のチャックを締めるような現象である原子ジッピング (atomic zipping) が観察されました(図5)。相変態が電子線照射によるものであることを確認するために、その場観察も併せて行い、確かに「電子線照射により相変態が起こり、新しくできた相は試料を貫通している」ということが分かりました。

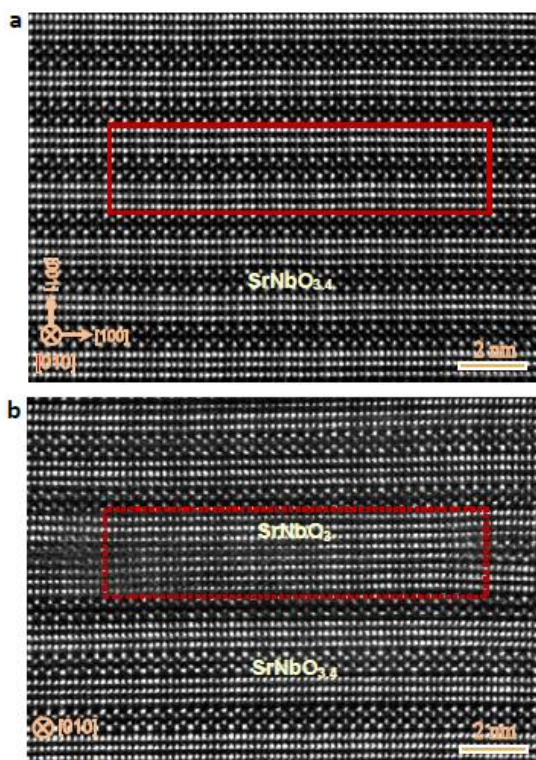


図 5. (a) SrNbO_{3.4} の [110] 晶帯軸による暗視野 (HAADF-STEM) 像。赤枠は電子線照射を行う領域 (b) 照射後の暗視野像

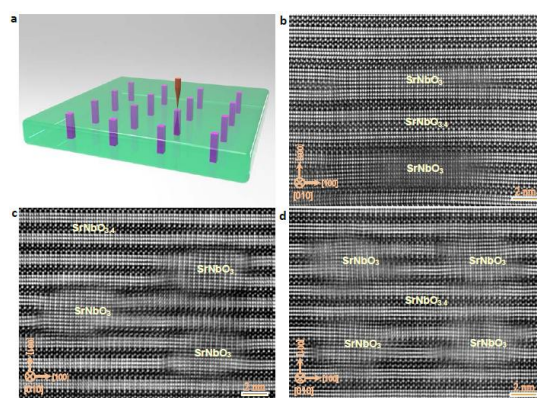


図 6. (a) 機能酸化物におけるナノピラー配列の模式図。赤矢印は STEM の電子プローブを示す (b-d) SrNbO_{3.4} に導入された SrNbO₃ ナノピラー暗視野像

この結果を応用することで、異相ナノピラーの導入を原子レベルの精度で制御することができます(図 6)。バルクの SrNbO_{3.4} は常温で反磁性を示すのに対し、SrNbO₃ ナノピラー相は常磁性を示します。昨今の大容量記憶デバイスは、磁気的性質の異なる領域をバルク中に周期的に配列することで実現されており、工業化されている記憶デバイスの磁気相間隔は 20nm 以上です。一方、本研究では異相ナノピラーを 5nm 程度の等間隔に配置することに成功しており、超小型大容量記憶デバイスへの応用を示唆しています。

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 5 件)

1. Chunlin Chen, Zhongchang Wang, Frank Lichtenberg, Yuichi Ikuhara, Johannes Georg Bednorz, “Patterning Oxide Nanopyllars at the Atomic Scale by Phase Transformation”, Nano Letters, 15, 2016 年, 6469-6474. 査読有, DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b01847
2. Chunlin Chen, Ziyu Hu, Yanfen Li, Limin Liu, Hirotarō Mori, Zhangchang Wang, “In-Situ High-resolution Transmission

Electron Microscopy Investigation of Overheating of Cu Nanoparticles”, Scientific Reports, 6, 2016年, 19545. 査読有, DOI: 10.1038/srep19545

3. Chunlin Chen, Zhongchang Wang, Takeharu Kato, Naoya Shibata, Takashi Taniguchi, Yuichi Ikuhara, “Misfit accommodation mechanism of the heterointerface between superhard diamond and cubic boron nitride”, Nature Communications, 6, 2015年, 6327. 査読有, DOI: 10.1038/ncomms7327.

4. Chunlin Chen, Shuhui Lv, Junjie Li, Zhongchang Wang, Xiaobin Liang, Yanxi Li, Dwight Viehland, Ken Nakajima, Yuichi Ikuhara, “Two-dimensional electron gas at the Ti-diffused BiFeO₃/SrTiO₃ interface”, Applied Physics Letters, 107, 2015年, 031601. 査読有, DOI: 10.1063/1.4926732

5. Chunlin Chen, Shuhui Lv, Zhongchang Wang, Kazuto Akagi, Frank Lichtenberg, Yuichi Ikuhara, Johannes Georg Bednorz, “Atomic and electronic structure of the SrNbO₃/SrNbO_{3.4} interface”, Applied Physics Letters, 105, 2014年, 221602. 査読有, DOI: 10.1063/1.4902970

[学会発表] (計 5 件)

1. Chunlin Chen, Frank Lichtenberg, Yuichi Ikuhara, Johannes Georg Bednorz, “Patterning Oxide Nanopillars at the Atomic Scale by Phase Transformation”, 日本セラミックス協会, 2016年03月16日, 早稲田大学 (東京都新宿区)

2. C. L. Chen, Z. C. Wang, T. Kato, N. Shibata, T. Taniguchi, and Y. Ikuhara,

“Misfit accommodation mechanism of the {111} diamond/cubic boron nitride interface”, The 2nd East-Asia Microscopy Conference (EAMC-2), 2015年11月27日, 姫路商工会議所 (兵庫県姫路市)

3. C. L. Chen, Z. C. Wang, T. Kato, N. Shibata, T. Taniguchi, and Y. Ikuhara, “Misfit accommodation mechanism and electronic property of the {111} diamond/cubic boron nitride interface”, 9th International conference on new diamond and nano carbons 2015 (NDNC2015), 2015年5月24日, 静岡グランシップ (静岡県静岡市)

4. Chunlin Chen, Zhongchang Wang, Takeharu Kato, Naoya Shibata, Takashi Taniguchi, and Yuichi Ikuhara, “Misfit accommodation mechanism of the interface between diamond and c-BN”, 日本顕微鏡学会, 2015年5月13日, 京都国際会館 (京都府京都市)

5. C. L. Chen, Z. C. Wang, Y. Ikuhara, N. Shibata, T. Taniguchi, “Microstructure and electronic property of diamond/cubic boron nitride interface”, 日本セラミックス協会, 2015年3月19日, 岡山大学 (岡山県岡山市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

陳 春林 (CHUNLIN CHEN)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構

・助教

研究者番号: 50614989