

「変形・破壊現象の原子スケール解析」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：栃木 栄太

1. 研究のねらい

結晶性材料の荷重負荷に伴う変形・破壊現象は、転位や双晶、亀裂といった格子欠陥の形成と伝播に関連付けられることが知られている。さらに、そういった格子欠陥挙動の素過程は原子の変位や原子結合の破断に帰着される。従って、変形・破壊現象を本質的に理解するためには荷重負荷中の原子挙動を明らかにすることが必須である。

結晶性材料の格子欠陥の解析には透過型電子顕微鏡法(TEM)が有効な実験手段である。本手法は薄膜試料に電子線を照射し、出射される透過電子や散乱電子を種々の検出器にて結像に用いるものであり、マイクロ～ナノレベルの微細構造、原子構造、電子線回折図形などの情報を得ることができる。荷重負荷用試料ホルダーを用いることにより、試料の変形や破壊に伴う微細構造変化を観察する、いわゆるその場荷重負荷事件も実施可能である。しかしながら実験システム上の制約により、原子分解能でのその場荷重負荷試験は実現できていなかった。そこで研究者らは微小電気機械システム(MEMS)技術により作製した小型かつ精密な荷重負荷デバイスを用いたTEM用その場観察実験システムを構築することにより、上記の課題を解決することを着想した。

本研究では、MEMSデバイスを利用した原子分解能その場TEM荷重負荷試験法を確立し、結晶性材料の変形・破壊現象を原子レベルで直接観察することで、変形・破壊の素過程に関する原子論的メカニズムを明らかにすることを主目的とする。具体的な研究内容として(i)新規実験システム並びに原子分解能その場TEM荷重負荷試験法の開発、(ii)金属結晶における変形素過程の原子レベル解析、(iii)イオン性結晶における亀裂形成・伝播挙動の原子レベル解析を実施する。本研究によりナノ力学の学術基盤を形成する上で重要な力学的負荷状況下で生じる原子スケールの諸現象を明らかとし、結晶性材料がどのように変形・破壊するのかという普遍的かつ本質的な問いへの解答を導くことにより、当該さきがけ領域の目標とする「ナノスケールの力学学理の展開と多様な特性解明への解析評価技術の確立」への貢献を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

主要な研究成果が認められた研究テーマとして、(A)新規実験システム並びにその場荷重負荷試験法の開発、(B)イオン性結晶における亀裂形成・伝播挙動の解析の(C)金属結晶における塑性変形挙動の素過程の解析、(D)原子分解能像に基づいた局所原子変位・ひずみ解析法の開発の4つが挙げられる。(A)においては、デバイス制御用ソフトウェア、デバイス制御系と撮像系の通信・連携システム等を開発し、MEMS荷重負荷デバイスを用いた原子分解能その場TEM荷重負荷システムを確立した。また、新規荷重負荷デバイスを開発し、動作試験を行った。(B)では、イオン性結晶である SrTiO_3 において荷重負荷に伴う亀裂の形成と伝播過程

の直接観察を行った。本実験においては亀裂破面は $\{110\}$ 面に並行に形成され、破面原子構造は SrTiO 面が等分される形で形成されたものと考察された。この場合、両破面は原子構造的に等価かつ電氣的に中性となり、エネルギー的に安定であると考えられる。このような亀裂形成メカニズムはイオン性結晶に共通のものであることが期待される。(C)では、fcc 金属である Au の変形に伴い $\{111\}$ 面の積層欠陥構造が原子レベルにて捉えられた。観察された構造変化は ABCABCA (完全結晶) \rightarrow ABC/B/ABC (extrinsic 型積層欠陥) \rightarrow ABCA/CAB (intrinsic 型積層欠陥) という、これまで検討されてこなかった過程である。また、これまで不動転位とされてきた $b=1/3\langle 110 \rangle$ ステアーロード転位が荷重負荷により $1/6\langle 112 \rangle$ 部分転位へと分解し可動転位となる現象が観察された。これらは fcc 金属の変形素過程に関する新たな知見として重要と考えられる。(D)では、荷重負荷中に取得された一連の原子像より原子カラム位置を精密に解析し試料内のひずみ分布を算出する手法を開発した。現状のその場観察実験では $\pm 2\%$ 程度の精度にてひずみマップを得られることが分かった。

(2) 詳細

○研究テーマ A「新規実験システム並びにその場荷重負荷試験法の開発」

図 1 にその場 TEM 荷重負荷実験システムの概要を示す。本実験システムは主に TEM 本体、二軸傾斜電圧印可ホルダー、荷重負荷デバイスおよび各制御装置から構成されている。本研究における実験システムの開発に関連する部分を図中赤色にて示している。

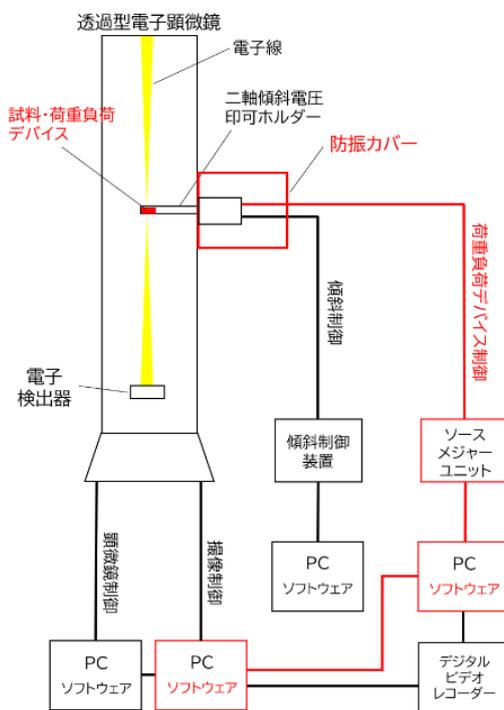


図 1. 原子分解能その場荷重負荷実験システムの概要

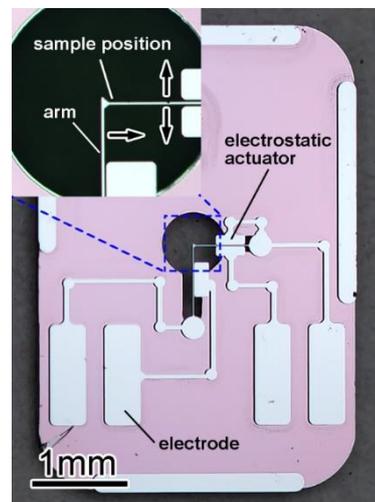


図 2. 実験に用いた MEMS 荷重負荷デバイスの一例.

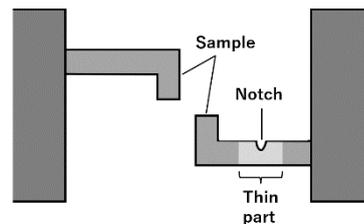


図 3. 試験片の模式図.

TEM 本体は走査型 TEM (STEM; ARM-200F, 日本電子製) を用い、原子分解能のイメージング手法として高角度環状暗視野法 (HAADF) を採用した。その場荷重負荷試験においては、荷重負荷時のデバイス制御パラメータを取得像のデータとともに記録する必要があるため、撮像用ソフトウェア (Digital Micrograph, Gatan 社製) のスクリプティング機能を用い、撮像、デバイス制御パラメータ取得、データ記録を一括して行える機能を実装した。

MEMS 技術により作製した荷重負荷デバイス (図 2) は本研究における原子分解能その場観察実験におけるコア技術である。本デバイスは静電アクチュエーターを 3 基搭載しており、ソースメジャーユニットを用い電極部に電圧を印可することで、図中垂直の梁は右方向、水平の梁は上下方向に駆動する。試料は直交する 2 本の梁の交点付近に設置し荷重負荷実験を行う。試料形状は様々検討した結果、図 3 に示すように L 字型に加工した後、電子線透過能を付与するため部分的に薄膜化、応力集中部を形成するための切欠きを付与したものが適することが分かった。一連の加工は集束イオンビーム装置 (Helios G4 UX, Thermo Fisher Scientific 製) により行った。

その他、デバイス制御系と撮像系の通信・連携システム、各種防振・ノイズ対策、その場観察実験中のシステムの制御方法などに関わる課題解決に取り組み、総合的なその場 TEM 荷重負荷システムが確立されるに至った。

○研究テーマ B「イオン性結晶における亀裂形成・伝播挙動の解析」

本項目では、イオン性結晶の亀裂形成・伝播のメカニズムを明らかとするため、 SrTiO_3 単結晶に対しその場荷重負荷試験を実施した。本実験においては、イメージング手法として高分解能 TEM (HRTEM) を採用した。図 4 にその場荷重負荷試験により得られた一連の HRTEM 像を示す。荷重負荷方向は切欠きに対してほぼ平行方向となっている。図 4(a) は無荷重時の HRTEM 像であり、 $\{110\}$ 面に対応する格子パターンが観察されている。図 4(b) は荷重負荷時、亀裂形成直前に得られた HRTEM 像である。図 4(a) と比較し切欠きの開口が増大していることが分かる。その後、極性面である $\{110\}$ 面を破面とした亀裂が形成し試料内部へと伝播している様子が捉えられた (図 4(c,d))。同様の実験を繰り返し実施し、詳細な解析を行った結果、 $\{110\}$ 面の亀裂は SrTiO_3 面が 2 分割される形で破面が形成されることが明らかとなった。このような亀裂破面は原子構造的に等価かつ電気的に中性となることから、エネルギー的に安定であると考えられる。従って、この 2 点を満足するような亀裂破面の形成挙動はイオン性結晶に共通の現象である可能性が示唆される。

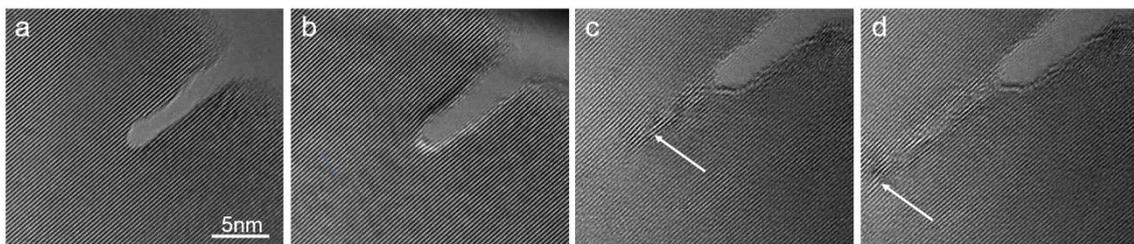


図 4. SrTiO_3 における亀裂進展過程のその場観察. (a) 無荷重時, (b) 荷重負荷時, 亀裂進展直前, (c) 亀裂形成直後, (d) 亀裂進展中. 図中の矢印は亀裂先端位置を示している。

○研究テーマ C「金属結晶における塑性変形挙動の素過程の解析」

本項目では結晶性材料の変形素過程を原子レベルから明らかにするため、安定な fcc 金属である Au 単結晶を用いて原子分解能荷重負荷試験を実施した。基本的な実験手順は研究テーマ B のそれに準じた。主要な成果として、積層欠陥並びにステアーロッド転位の形成に関する研究結果について報告する。

(i) 転位すべりに伴う積層欠陥の形成過程の解析

Au 単結晶を用いて{111} < 110 > すべりが誘起されるような方位関係にて原子分解能 STEM 荷重負荷試験を実施した結果、{111}面の積層構造変化が観察された。まず、完全結晶の{111}面の積層構造は...ABCABC...と記述できる。荷重負荷に伴い{111}面の< 112 >方向へのすべりが生じ、...ABC/B/ABC...と記述される extrinsic 型の積層欠陥(e-SF)の形成が確認された。さらなる荷重負荷により、この欠陥構造が...ABCA/CAB...の積層構造を取る intrinsic 型の積層欠陥(i-SF)へと変化する様子が捉えられた。なおこの際、試料端がすべり方向に移動していることから、変形が進行しており回復現象は生じていないことが明らかとなった。従って、本結果は Au 単結晶における(111)面すべりによる変形現象の素過程を捉えたものに相当している。従来の議論では、(111)面の積層構造の変化は ABCABCA(完全結晶)→ABCBABC(e-SF)→ABCBABC(3-layer twin)と進行するものと考えられてきた。つまり、e-SF は双晶へと成長し、回復過程以外では i-SF が生成することは考えられて来なかった。従って、本実験結果は(111)すべりを伴う変形の初期過程においては e-SF→i-SF という進行があり得るということを示したものであると言える。

(ii) ステアーロッド転位の分解過程の直接観察

fcc 金属の主すべり系は{111} < 101̄ >であり、 $\mathbf{b} = 1/2 < 101̄ >$ すべり転位は $1/6 < 211̄ >$ と $1/6 < 112̄ >$ の 2 本の部分転位の形に分解して活動することが知られている。塑性変形中には複数の等価なすべり系が活動するために、種々の $1/6 < 211̄ >$ 部分転位が生成し、それらの転位反応が生じる。その中で{111}面と{111̄}面の交線において、

$$\frac{1}{6} < 112̄ > + \frac{1}{6} < 112 > \rightarrow \frac{1}{3} < 110 > \quad (2)$$

の反応式に従い、 $1/3 < 110 >$ 転位が生じる。この転位はすべり面上にないため、ステアーロッド型不動転位と呼ばれ、fcc 金属の強度特性との相関が指摘されている。

原子分解能 STEM 荷重負荷試験により、金単結晶内に形成された $1/3 < 110 >$ ステアーロッド転位に対し荷重を負荷しながらその構造変化を観察したところ、 $1/3 < 110 >$ ステアーロッド転位は式(2)の逆反応の形で部分転位へと再分解する様子が観察された。つまり、ステアーロッド転位は力学的負荷に対し必ずしも不動ではないことを示している。次に負荷荷重を減少させたところ、2 本目の $1/6 < 112̄ >$ 部分転位は後退し、1 本目の $1/6 < 112̄ >$ 部分転位は $1/6 < 112 >$ 部分転位と再結合し、結果的に $1/3[110]$ ステアーロッド転位が残留した。以上より、ステアーロッド転位は荷重負荷により部分転位へと再分解し得ることが明らかとなった。

○研究テーマD「原子分解能像に基づいた局所原子変位・ひずみ解析法の開発」

本項目では、原子像より荷重負荷時における試料の局所的なひずみ状態を可視化する手法の開発を試みた(文献 1,2)。SrTiO₃ 単結晶をモデル試料として、原子分解能走査型 TEM(STEM; ARM-200F, 200kV, JEOL)内にてその場荷重負荷試験を実施した。イメージング法には高角度環状暗視野法(HAADF)を採用した。荷重負荷方向は[110]方向とほぼ水平である。

図 5(a)は無荷重時に試料の切欠き加工部周辺を撮影した HAADF-STEM 像である。各輝点が原子カラムに対応しており、良好な原子像が得られていることが分かる。図 5(d)は荷重約 6μN にて取得した HAADF-STEM 像であり、荷重負荷時においても無荷重時と同程度の品質の原子像が得られていることが分かる。HAADF-STEM 像においては輝点位置が原子カラム位置に一意に対応することを踏まえ、各輝点に対して以下のガウス関数によるパラメータフィッティングを行い、原子カラム位置を推定した。

$$I(x,y) = A \exp\left(-\frac{(x-u_x)^2}{2\sigma_x^2} - \frac{(y-u_y)^2}{2\sigma_y^2}\right) + C \quad (1)$$

ここで、6 つの未知パラメータを効率的に探索するため、Markov chain Monte Carlo 法—Metropolis-Hasting アルゴリズムを採用した。図 5(b,c)は図 5(a)に対応するひずみマップ(ϵ_{xx} , ϵ_{yy})、である。観察領域の全体にわたって $\pm 2\%$ 程度のひずみ分布が現れており、これが本実験における計測精度であると考えられる。計測精度に最も影響を与える要因として取得像の解像度が挙げられる。但し、高解像度の原子像の取得には実験システムのノイズ低減や安定性向上を要するため、より精密なひずみ分布計測には実験システムの総合的な性能向上を含めて検討していく必要がある。図 5(d)に対応するひずみマップ(ϵ_{xx} , ϵ_{yy})を図 5(e,f)に示す。全体的に赤色を呈しており、荷重負荷により引張ひずみが負荷されていることがわかる。また、切欠き底部に $\epsilon_{xx} \sim 10\%$ 程度の強い引張ひずみが確認できる。セラミックス結晶のバルク材の破断ひずみは一般に 1%にも満たないが、本結果から、亀裂の形成に要する局所的なひずみはかなり大きいことが示唆される。

本研究項目では、原子分解能その場 STEM 荷重負荷試験により局所的なひずみ分布を得る手法を確立させた。本手法を他の材料や初期欠陥を含む試料等に適用することで、荷重負荷時において変形や破壊が生じる際の原子挙動をひずみ分布の観点から議論できるものと期待される。

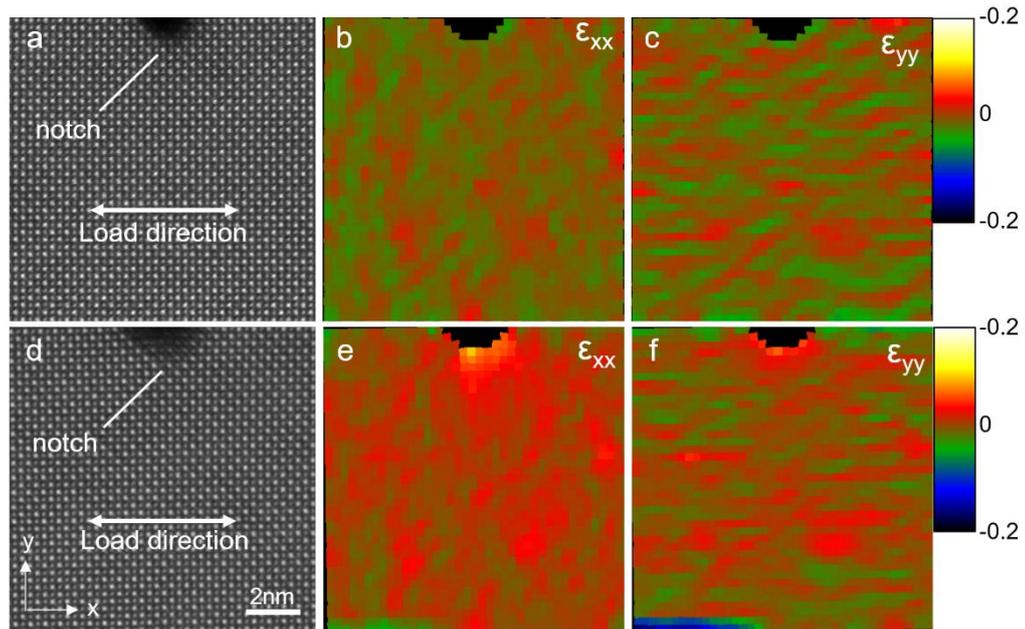


図 5. その場荷重負荷試験により得られた原子像とひずみマップ. 無荷重時の (a)HAADF-STEM 像, (b)水平方向のひずみマップ (ϵ_{xx}), (c)垂直方向のひずみマップ (ϵ_{yy}). 負荷荷重約 $6\mu\text{N}$ 時の (d)HAADF-STEM 像, (e)水平方向のひずみマップ (ϵ_{xx}), (f)垂直方向のひずみマップ (ϵ_{yy}).

3. 今後の展開

結晶性材料の力学的特性は転位-転位や粒界-転位といった格子欠陥同士の相互作用に強く依存することが知られている。本研究においては単結晶試料を対象としたため、個々の格子欠陥の形成や伝播の観察研究が主となった。今後は研究対象を予ひずみを与えた試料や多結晶試料へと広げることで、格子欠陥の相互作用を原子レベルにて解明していきたいと考えている。

また、低温から高温までの変形・破壊現象を原子レベルにて探究するため、本研究にて確立した原子分解能でのその場荷重負荷試験を広い温度域において実施できるように拡張させることが重要と考えられる。そのためには、例えば冷却しながら荷重負荷デバイスを駆動できる TEM ホルダーの開発研究や試料加熱機構を備えた荷重負荷デバイスの開発研究の推進が想定される。

4. 自己評価

本研究において原子分解能その場荷重負荷試験システムならびに原子像データの解析手法を確立させたこと、応用研究としてイオン性結晶における亀裂進展挙動や金属結晶の変形素過程に関して新規の学術的知見を得ることができ、主要な研究目標については達成できたと評価している。但し、研究期間内に論文公表を行えていない部分があったことについては至らなかった点であり、早期の執筆・公表に努めたい。

原子レベルでの変形・破壊挙動の解析は学術的にも重要である一方、近年ナノレベルまで微細化している半導体デバイスやエネルギー関連材料における各種界面の設計や大型構造体の力学挙動に関する諸問題といったことに深く関連するものである。従って、研究者、技術者が簡便に実

施できる環境を構築することは一定の社会需要を満たすものと考えられる。現状の実験システムをプロトタイプと捉え、これをユーザーフレンドリーな実験システムへと洗練させ広く普及させることを目指した取り組みを進める。これにより、当該分野におけるより高度な解析環境を提供し、将来的な科学技術イノベーションに繋げていきたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 11件

1. Eita Tochigi, Takaaki Sato, Naoya Shibata, Hiroyuki Fujita, Yuichi Ikuhara, “In situ STEM Mechanical Experiments at Atomic-Resolution Using a MEMS Device”, *Microsc. Microanal.* 25, S2 pp. 770-771 (2019).

SrTiO₃ 単結晶をテスト試料として、MEMS 荷重負荷デバイスを用いた原子分解能 STEM その場荷重負荷試験を実施した。荷重を負荷するとともに HAADF-STEM 像を取得したところ、良好な原子像が得られた。荷重負荷中に取得した原子像に対して Geometrical Phase Analysis 法を適用し局所ひずみを解析したところ、切欠き部を中心に広がる引張ひずみ領域が可視化された。しかしその精度は十分とは言えず、実験像の取得方法および原子像に基づいたひずみ解析手法の検討が課題となった。

2. Eita Tochigi, Takaaki Sato, Naoya Shibata, Hiroyuki Fujita, Yuichi Ikuhara, “Atomic-scale Analysis of Mechanical Response of SrTiO₃ by MEMS-based in situ STEM Mechanical Testing”, *Microsc. Microanal.* 26, S2 pp. 1838-1840 (2020).

文献 1 において課題とされた点を踏まえ、原子分解能その場 STEM 荷重負荷試験により得られた原子像より精度よくひずみ分布を得る手法を検討した。良好な S/N にて取得した原子像中の各原子カラムに対してガウス関数を仮定して Markov chain Monte Carlo 法によるパラメータフィッティングを行った。この際、アルゴリズムとして Metropolis-Hasting 法を採用した。この解析により原子カラム位置の特定精度が向上し、±2%程度の精度のひずみマップが得られた。

3. Eita Tochigi, Bin Miao, Atsutomo Nakamura, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara, “Atomic-scale mechanism of rhombohedral twinning in sapphire”, *Acta Materialia* 216, 117137 (2021).

代表的な構造用セラミックスである α -Al₂O₃ は液体窒素温度から 1000°C 程度の広い温度域において温度域において菱面双晶による塑性変形が生じることが知られている。本研究では、その場 TEM 荷重負荷試験、母相/双晶界面の原子分解能観察、第一原理分子動力学計算により、菱面双晶の成長過程を原子レベルにて解析した。結果、Al 原子 3 つ、O 原子 2 つ

からなる原子グループが協調的に変位する現象(シャッフリング)が菱面双晶の素過程であることが明らかとなった。

(2) 特許出願

該当なし。

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. Eita Tochigi, “Investigation of local mechanical responses in ceramic materials based on in situ TEM observations”, MS&T 2022, Pittsburg, USA, Oct., 12, 2022, (国際会議招待講演).
2. Eita Tochigi, “Atomic-scale investigations of deformation and fracture behavior of ceramic materials”, CIMTEC 2022, Perugia, Italy, Jun. 18, 2022, (国際会議招待講演)
3. Eita Tochigi, “In situ and atomic-scale investigations of mechanical responses in oxide crystals”, MS&T 2021, Online, Oct. 22, 2021, (国際会議招待講演)
4. Eita Tochigi, “In situ TEM studies of deformation phenomena in ceramic materials”, European Materials Research Society 2021 spring meeting, Online, May 31, 2021, (国際会議招待講演)
5. 栃木栄太、「原子分解能その場 TEM 荷重負荷試験による結晶格子欠陥挙動の直接観察と機械特性評価に関する研究」、日本セラミックス協会 2022 年秋季シンポジウム、徳島大学、徳島県、2022 年 9 月 16 日(国内会議招待講演)