

# その場ならびに原子分解能透過型 電子顕微鏡法による変形・破壊現象の解析

栃木 栄太<sup>1)</sup>,\*\* 苗 斌<sup>2)</sup> 近藤 隼\*\*\*  
 佐藤 隆明\*\*\*\* 柴田 直哉<sup>3)</sup>,\*\*\*\*\*<sup>1)</sup> 藤田 博之\*\*\*\*\*  
 幾原 雄一<sup>3)</sup>,\*\*\*\*\*<sup>2)</sup>,\*\*\*\*\*

## 1. はじめに

結晶性材料の塑性変形や破壊現象を理解するためには、転位や双晶、亀裂といった格子欠陥の力学的応答を解析することが必須である。透過型電子顕微鏡(TEM)は材料微細組織の観察に極めて有効なツールであり、長年に渡って格子欠陥の解析研究に活用されている。本装置は一般的に静的な構造観察に用いられるが、荷重負荷機構を組込んだ試料ホルダーを使用することにより、格子欠陥の力学的応答をその場観察することも可能である。本稿では、筆者らの研究グループにて近年遂行したその場 TEM 荷重負荷試験に関連した研究を紹介する。

## 2. アルミナにおける60° basal 転位のコア構造の解析

アルミナ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は高温構造用セラミックスとして広く実用に供されている。およそ1000 K以上の高温域においては{0001}1/3<1210> basal すべりが容易すべり系となることが知られている<sup>(1)</sup>。従って、アルミナにおける高温変形は**b**=1/3<1210> basal 転位の挙動に支配されると言え、basal 転位に関する研究が古くから進められてきた。これまで

TEMによる転位組織解析により、basal 転位は次式に従って2本の部分転位へと分解することがわかっている<sup>(2)</sup>。

$$1/3\langle 1\bar{2}10 \rangle \rightarrow 1/3\langle 1\bar{1}00 \rangle + 1/3\langle 0\bar{1}10 \rangle \quad (1)$$

さらに、刃状(90°)転位<sup>(3)-(5)</sup>、30°混合転位<sup>(5)</sup>、らせん(0°)転位<sup>(6)</sup>に関して詳細なコア原子構造の解析が行われており、刃状ならびに30°混合転位は式(1)に従って分解、らせん転位は分解しておらず完全転位の形で存在していることが明らかとされた。つまり、basal 転位の分解様式はその方位関係に依存し、すべり挙動に影響を与えていると考えられる。そこで本研究では、これまで解析がなされていない60°混合転位の分解構造を明らかとすることを目的とした<sup>(7)</sup>。

転位コアの原子構造観察には直線状の転位が必要であるが、マクロに高温変形させた結晶中の転位は一般に湾曲しており、解析対象となる転位を見出すことは容易ではない。そこで、その場 TEM ナノインデンテーション法により60°混合転位を選択的に導入することを試みた。アルミナ単結晶より小片を切り出し、半月状の支持メッシュ上に固定、機械研磨ならびに Ar イオン研磨により試料端部を電子線が透過する程度まで薄膜化した。ナノインデンテーション TEM ホルダー(Nanofactory 社製)および TEM(JEM-2100HC, JEOL 社製, 200kV)を用いインデンテーション実験を行った。インデンターとしてダイヤモンド製のくさび型チップを採用し

\* 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構; 1)助教 2)研究員 3)教授

\*\* 科学技術振興機構さきがけ; 研究員

\*\*\* チャルマース工科大学物理学専攻(瑞国); 研究員

\*\*\*\* ペンシルベニア大学機械工学・応用力学専攻(米国); 研究員

\*\*\*\*\* ファインセラミックスセンターナノ構造研究所; 1)客員研究員 2)主管研究員

\*\*\*\*\* 京都市大学総合研究所; 教授

\*\*\*\*\* 京都大学構造材料元素戦略研究拠点; 拠点教授

Deformation and Fracture Analysis by In Situ and Atomic-resolution Transmission Electron Microscopy; Eita Tochigi\*,\*\* , Bin Miao\*, Shun Kondo\*\*\*, Takaaki Sato\*\*\*\*, Naoya Shibata\*,\*\*\*\*\*, Hiroyuki Fujita\*\*\*\*\* and Yuichi Ikuhara\*,\*\*\*\*\* ( \*Institute of Engineering Innovation, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo. \*\*Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency, Saitama. \*\*\*Department of Physics, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden. \*\*\*\*Department of Mechanical Engineering and Applied Mechanics, University of Pennsylvania, Philadelphia, U.S.A. \*\*\*\*\*Nanostructures Research Lab, Japan Fine Ceramics Center, Nagoya. \*\*\*\*\*Advanced Research Laboratories, Tokyo City University, Tokyo. \*\*\*\*\*Elements Strategy Initiative for Structural Materials (ESISM), Kyoto University, Kyoto)

Keywords: TEM/STEM, dislocation, grain boundary, crack, indentation, MEMS

2020年10月12日受理[doi:10.2320/materia.60.35]

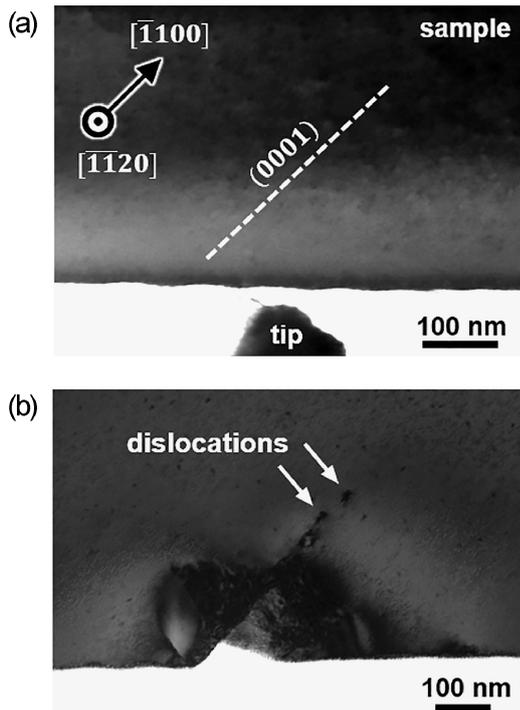


図1 アルミナ単結晶へのその場 TEM インデンテーション実験. (a) 圧子挿入前, (b) 挿入後.

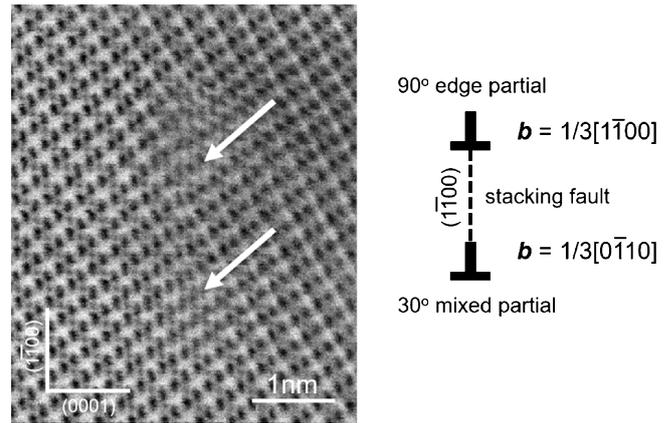


図2 60°混合転位の ABF-STEM 像とコア構造の模式図.

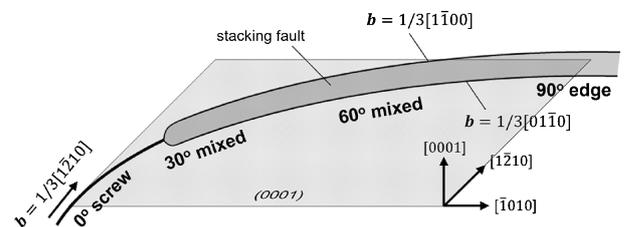


図3 basal 転位の分解構造の模式図.

た.

図1(a)にインデンテーション前の TEM 明視野像を示す. 図下部に試料端が位置しており, インデンターチップは図の下方から上方に向かって挿入される. 試料面を  $(\bar{1}\bar{1}20)$ , インデンテーション方向を  $(0001)$  面に対しておよそ  $45^\circ$  とすることで  $(0001)1/3[1\bar{2}10]$  すべりを選択的に活動させた. インデンテーション後の TEM 明視野像を図1(b)に示す.  $(0001)$  面に沿って線状のコントラストが現れており, その先端部分に2つの点状のコントラストが観察されている. これらはそれぞれが basal 転位に対応するものであると考えられる. 転位コアの原子分解能観察のため, Ar イオン研磨により本試料をさらに薄膜化し, 走査型 TEM (STEM: ARM-200F, JEOL 社製, 200kV) により解析した. 図1(b)に示した basal 転位の内, 一方のコア構造を環状明視野法 (ABF) により観察した像を図2に示す. ABF-STEM においては, 原子カラムは暗いコントラストとして結像され, 最も暗いコントラストは Al, やや弱いコントラストは O 原子カラムに対応している. パーガース回路による解析の結果, 図中矢印の位置に転位コアが存在しており, basal 転位は2本の部分転位へと分解していることが明らかとなった. パーガースベクトルはそれぞれ  $\mathbf{b} = 1/3[1\bar{1}00]$ ,  $\mathbf{b} = 1/3[0\bar{1}10]$  であり, 正味として本 basal 転位は  $\mathbf{b} = 1/3[1\bar{2}10]$  の  $60^\circ$  混合転位と同定された. 模式図に示すように, 2本の部分転位は異なる  $(0001)$  面上に垂直に位置しており, 部分転位間の  $(1\bar{1}00)$  面上に積層欠陥が形成されている. この分解形態は上昇分解と呼ばれている.

以上より,  $60^\circ$  混合転位についても式(1)に従って分解す

ることが明らかとなった. 刃状転位,  $30^\circ$  混合転位についてもその分解形態は上昇分解であることから, 湾曲した basal 転位の分解構造を模式的に示すと図3のようになる. basal 転位は基本的に帯状の欠陥構造であり, らせん部分において収縮し完全転位となっていると考えられる. 上昇分解により部分転位間に形成される積層欠陥はすべり面とは異なる面上に位置するため, 部分転位対のすべり運動の障害となると考えられる. 一方, 完全転位であるらせん部分は自由にすべり運動可能であり高い移動度を有するものと推測される.

### 3. セラミックス粒界における亀裂進展挙動の解析

構造用セラミックスは高温強度特性や化学的安定性に優れるが, 脆性を示すことが実用上の問題である. 工業用途においては, 原料粉末と種々の添加剤を焼結することにより得られる多結晶体が実用に供されている. 一般に添加元素は粒界に特徴的な偏析構造を形成し粒界強度特性の向上に寄与する<sup>(8)</sup>. 一方, 粒界はしばしば優先的な亀裂の進展経路となることも知られている. 従って, 粒界における構造と強度特性との相関を明らかとすることが重要な研究課題であるが, 未だ十分な検討が進んでいないのが現状である. そこで本研究では偏析構造を伴うモデル粒界を作製し, その破面原子構造を解析することにより, 粒界における亀裂進展挙動を原子レベルにて理解することを目的とした<sup>(9)</sup>.

本実験においては, アルミナの粒界に偏析し多結晶体の靱性を向上させる効果を持つ元素として知られる Zr を異種元素として選択した<sup>(10)</sup>. バイクリスタル法により Zr を添加し

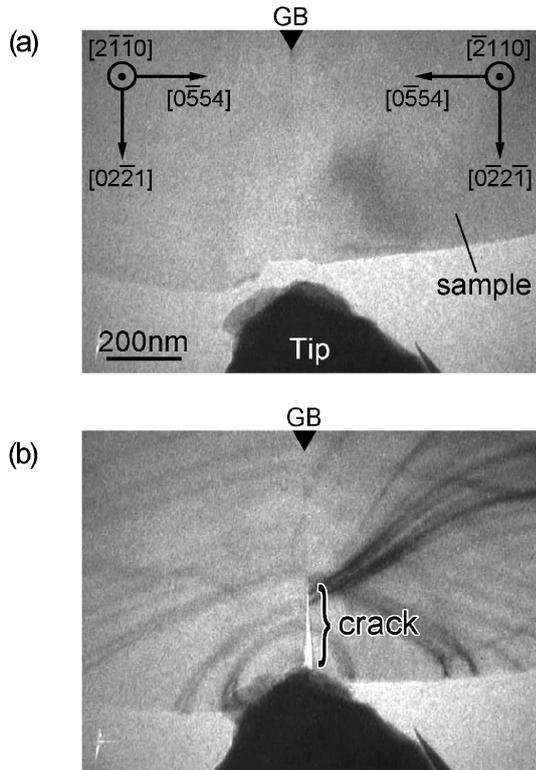


図4 その場 TEM インデンテーションによる粒界破壊実験.  
(a) インデンターチップ挿入前, (b) 挿入中

たアルミナ $\{01\bar{1}4\}/\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle\Sigma 13$ 対称傾角粒界を作製し、その場 TEM ナノインデンテーションにより粒界に亀裂を導入することで理想的な粒界破面を生成した。実験にはナノインデンテーション TEM ホルダー (Nanofactory 社製) および TEM (JEM-2010HC, JEOL 社製, 200kV) を用いた。インデンターとしてダイヤモンド製のくさび型チップを採用した。

図4(a)はインデンターチップ挿入前に取得した TEM 像である。粒界は図中央垂直方向に位置している。図4(b)はインデンテーション実験中に取得した TEM 像である。インデンターチップは粒界平行方向に挿入しており、亀裂が試料端部から粒界に沿って進行している様子が捉えられている。

インデンテーション実験の終了後、試料を直接 STEM (ARM-200F, JEOL 社製, 200kV) 内へと搬送し、高角度環状暗視野法 (HAADF) にて $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向から粒界部分を観察した。図5(a)は粒界の未破壊部の HAADF-STEM 像である。HAADF-STEM は原子番号の約2乗に比例した像コントラストを呈し、図中央の強い輝点は Zr 原子カラムに対応している。すなわち、アルミナ  $\Sigma 13$  粒界においては3原子層の Zr 偏析構造が形成されていることがわかる。粒界破面部の HAADF-STEM 像を図5(b)に示す。これは左側の結晶粒を観察したものであり、図の右部は真空部分に対応している。破面部には2原子層の Zr 偏析層が残留しており、最表面層の像コントラストがやや弱くなっている。このことより、亀裂は Zr 偏析層内を進行したと考えられる。また粒界の対称性を考慮すると、3原子層の Zr 層の内、中央の層の

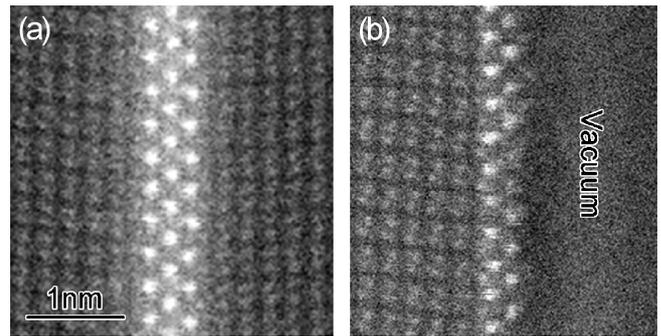


図5 Zr 添加アルミナ  $\Sigma 13$  粒界を $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向から観察した HAADF-STEM 像. (a) 未破壊部, (b) 粒界破面部

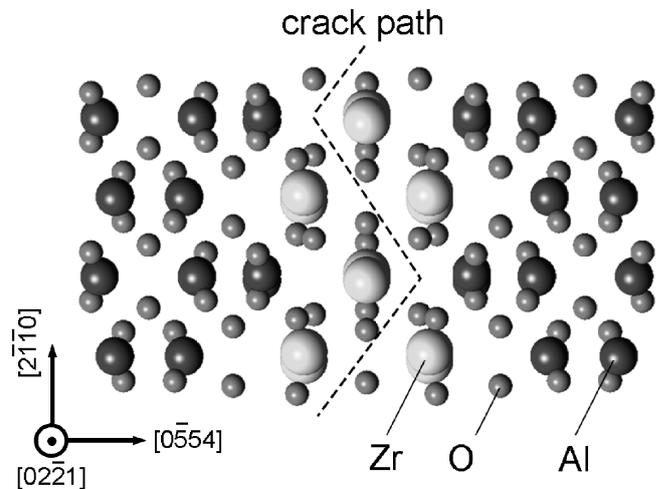


図6 粒界の原子構造モデルと想定される亀裂経路。

Zr は左右の結晶粒上に均等に分配されたものと推測される。

本結果を踏まえ亀裂経路を検討した。図6に本粒界の原子構造 (投影方向： $[02\bar{2}1]$ ) と亀裂経路のモデルを示す。このように $[02\bar{2}1]$ 方向にジグザグに亀裂が導入された場合、左右の粒の破面構造は等価、最表面層の Zr カラム密度は第2層の1/2となり、実験像の特徴と類似する。また、第一原理計算によりこの破面の緩和構造を得たところ、実験像とよく一致することが明らかとなった<sup>(9)</sup>。さらに Al-Zr 層間や Zr-Zr 層間の直線的な亀裂経路と比較検討した結果、実際の亀裂経路は Zr-O 配位環境を極力安定化するように選択されていることが示唆された<sup>(9)</sup>。

#### 4. MEMS デバイスを用いた原子分解能その場 TEM 荷重負荷システムの開発

これまで議論したように、変形や破壊に伴う格子欠陥の挙動はその原子構造と密接に関わっている。しかしながら、TEM 用荷重負荷ホルダーを用いた原子分解能観察は一般に困難であり、もっぱら除荷後の組織観察により解析が進められているのが現状である。変形・破壊現象を本質的に理解するためには、荷重負荷中での原子分解能観察技術の確立が不

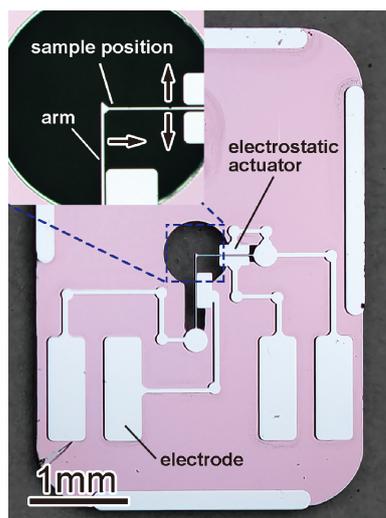


図7 その場 TEM 荷重負荷試験用 MEMS デバイス.

可欠と言える. TEM による原子分解能観察においては, 試料の観察方位を精密に制御する必要があるため, 二軸傾斜機構を有する試料ホルダーが使用される. しかし, 市販されている TEM 用荷重負荷ホルダーは複雑な駆動機構を搭載している関係上, 二軸傾斜機構を有していないものがほとんどである. 従って, 駆動機構を小型化し二軸傾斜機構と両立する荷重負荷ホルダーの開発が必須である. そこで我々は, 微小電気機械システム(MEMS)に着目し, 微小かつ精密なその場 TEM 観察用荷重負荷デバイスを開発, 動作試験を実施した<sup>(11)(12)</sup>.

図7に開発した荷重負荷用 MEMS デバイスを示す. 本デバイスは SOI (silicon on insulator) ウエハをエッチング加工することにより作製したものであり, 絶縁性の基板上に導電回路を構成している. 水平, 垂直の2本のアームとそれぞれに平行な位置に形成されている固定電極が駆動機構となる. この機構は外部安定化電源を用いてアーム-固定電極間に電圧を印可することにより, 静電アクチュエーターとして機能する. 駆動方向は, 水平のアームが上下方向, 垂直のアームが右方向となっている(左上図). 本図においては2本のアームは結合されている状態であるが, いずれかの位置にて切断することにより動作可能となる. 通常は左上図に示した試料位置付近を切断した上で試料片を設置し実験に供する. この加工にはナノオーダーの精度を要するため, 集束イオンビーム装置(FIB)を用いる. 駆動部の最大荷重荷重や変位幅といったパラメータは, アームの三次元形状に依存する剛性率(ばね定数), 固定電極の位置や大きさ等により決定され, 用途に応じて異なるパラメータのデバイスを用いる. 典型的には最大荷重荷重: 数十  $\mu\text{N}$ , 変位幅: 数  $\mu\text{m}$  程度となっている. なお, 本デバイスの基板サイズおよび制御用電極(4端子)は実験に供する市販の二軸傾斜電圧印可 TEM ホルダー(Aduro 300, Protochips 製)に基づいて設計されたものであり, 使用する TEM ホルダーの仕様に従って比較的容易に変更可能である.

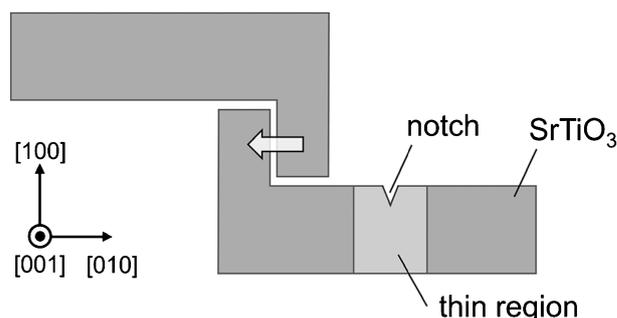


図8 試験片の模式図.

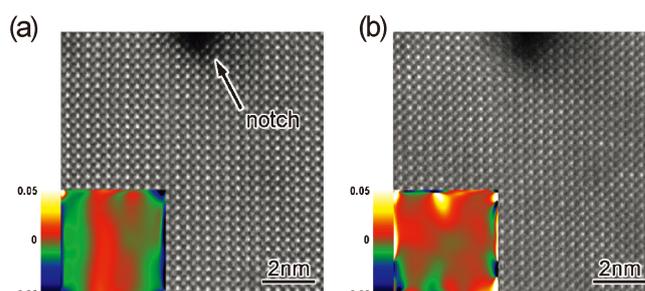


図9 その場荷重負荷実験中により取得した HAADF-STEM 像とひずみマップ( $\epsilon_{xx}$ ). (a)無負荷, (b)荷重荷重約15.4  $\mu\text{N}$ . 引張ひずみを正として図示している.

開発した MEMS デバイスの性能を評価するため, 原子分解能 STEM (ARM-200F, JEOL 社製, 200kV) 内にて荷重負荷試験を実施した.  $\text{SrTiO}_3$  単結晶試料を一对の L 字型に加工し, 一方に薄膜部およびノッチを形成した(図8). STEM 内にてデバイスを駆動し L 字部分をかみ合わせ, 荷重を負荷しながらノッチ先端付近を HAADF 法にて観察した. 図9(a)は無負荷時に取得した HAADF-STEM 像である. HAADF 像中の強い輝点は Sr カラム, 弱い輝点は Ti-O カラムに対応している. 左下に示したカラーマップは GPA (geometric phase analysis) 法により解析した水平方向のひずみ( $\epsilon_{xx}$ )に対応している<sup>(13)(14)</sup>. ひずみマップ中には±2%程度の揺らぎが現れている. これは試料そのもののひずみではなく, 機械的振動等に起因する STEM 像取得時の試料ドリフトに因るものと考えられる. 図9(b)は約15.4  $\mu\text{N}$  の荷重を負荷した際に取得した HAADF-STEM 像であり, 荷重負荷時においても原子分解能の像が得られていることがわかる. また, ひずみマップにおいてノッチ近傍に強い引張ひずみ領域が形成されており, 応力集中が生じていることが確認できる. 以上より, 本研究にて開発した実験システムにより原子分解能でのその場荷重負荷試験が実施可能であることが示された.

## 5. ま と め

TEM によるその場荷重負荷試験ならびに原子分解能観察は格子欠陥の解析に極めて有効な手法である. 今後は

MEMS デバイスを利用した原子分解能その場荷重負荷実験を積極的に推進し、結晶格子欠陥の力学的応答を原子レベルにて探求していきたいと考えている。

本研究は、科学技術振興機構・さきがけ「ナノ力学」(JPMJPR1999)、文部科学省・構造材料元素戦略研究拠点(JPMXP0112101000)、ナノテクノロジープラットホーム事業(No. JPMXP09A19UT0154)、日本学術振興会・科学研究費助成事業(JP17H06094, JP19H05788, JP20H02421), ならびに風戸研究奨励会の支援を受けて行われた。

## 文 献

(1) K. P. D. Lagerlöf, A. H. Heuer, J. Castaing, J. P. Rivière and T. E. Mitchell: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994), 385–397.  
 (2) T. E. Mitchell, B. J. Pletka, D. S. Phillips and A. H. Heuer: *Philos. Mag.*, **34** (1976), 441–451.  
 (3) A. Nakamura, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: *Acta Mater.*, **50** (2002), 101–108.  
 (4) N. Shibata, M. F. Chisholm, A. Nakamura, S. J. Pennycook, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: *Science*, **316** (2007), 82–85.  
 (5) A. H. Heuer, C. L. Jia and K. P. D. Lagerlöf: *Science*, **330** (2010), 1227–1231.  
 (6) E. Tochigi, Y. Kezuka, N. Shibata, A. Nakamura and Y. Ikuhara: *Acta Mater.*, **60** (2012), 1293–1299.  
 (7) B. Miao, S. Kondo, E. Tochigi, J. Wei, B. Feng, N. Shibata and

Y. Ikuhara: *Scripta Mater.*, **163** (2019), 157–162.  
 (8) J. P. Buban, K. Matsunaga, J. Chen, N. Shibata, W. Y. Ching, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: *Science*, **311** (2006), 212–215.  
 (9) S. Kondo, A. Ishihara, E. Tochigi, N. Shibata and Y. Ikuhara: *Nature Commun.*, **10** (2019), 2112.  
 (10) Y. Takigawa, Y. Ikuhara and T. Sakuma: *J. Mater. Sci.*, **34** (1999), 1991–1997.  
 (11) T. Sato, E. Tochigi, T. Mizoguchi, Y. Ikuhara and H. Fujita: *Microelectro. Eng.*, **164** (2016), 43–47.  
 (12) E. Tochigi, T. Sato, N. Shibata, H. Fujita and Y. Ikuhara: *Microanal. Microsc.*, **25** (2019), S2, 1884–1885.  
 (13) M. J. Hytch, E. Snoeck and R. Kilaas: *Ultramicrosc.*, **74** (1998), 131–146.  
 (14) Strain maps were obtained using the FRWRtools plugin for Gatan DigitalMicrograph written by C. T. Koch ([https://www.physics.hu-berlin.de/en/sem/software/software\\_frwrtools/](https://www.physics.hu-berlin.de/en/sem/software/software_frwrtools/)).



榎木栄太

★★  
 2011年3月 東京大学大学院工学系研究科博士課程 修了  
 2011年4月 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構 特任研究員  
 2011年7月 米国ローレンスバークレー国立研究所, 博士研究員 (日本学術振興会 海外特別研究員)  
 2013年4月- 現職  
 専門分野: 結晶格子欠陥, 電子顕微鏡解析, その場観察  
 ◎透過型電子顕微鏡法を中心として, セラミックス中の転位, 積層欠陥, 粒界・界面の解析研究に従事. 近年は原子分解能その場機械試験法の開発とその応用研究を進めている.  
 ★★★