

サファイヤにおける菱面双晶の形成メカニズム

栃木 栄太^{*,**} 苗 斌^{***1)} 中村 篤智^{**,****}

柴田 直哉^{***2),*****1)} 幾原 雄一^{***2),*****2),*****}

1. 緒 言

変形双晶は結晶性材料の代表的な塑性変形メカニズムの一つであり、荷重負荷により結晶内部に鏡面对称もしくは2回回転対象の組織が形成されるものである。fccの{112}双晶のような単純な双晶モードの場合、双晶の結晶学的対称性は隣接する結晶面を順次一方方向に変位させることにより満たされることから、双晶の形成は一般的に転位(双晶転位)の逐次的な運動によるものと説明される⁽¹⁾⁻⁽³⁾。しかし、六方晶の{1102}双晶のようなやや複雑な結晶系・双晶モードにおいては、単一方方向の変位のみでは双晶の対称性は満たされず、各々の原子が異なる方向へ変位するシャッフリングと呼ばれる現象が必須である⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。つまり、変形双晶のメカニズムの理解には、双晶転位の移動に伴うシャッフリング現象の解明が重要な研究課題と言える。そこで本研究では、代表的構造用セラミックスであるサファイヤ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)の主要な変形モードの一つである{1102}<1101>菱面双晶⁽⁶⁾⁽⁷⁾におけるシャッフリング機構を明らかにすることを目的として、透過型電子顕微鏡(TEM)による母相/双晶界面の原子構造観察ならびに第一原理分子動力学法による双晶界面の移動に関するシミュレーションを実施した⁽⁸⁾。

2. 実験・計算方法

アルミナ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)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-2010HC, JEOL社製, 200 kV)を用いインデンテーション実験を行い、菱面双晶を誘起した。母相/双晶界面の原子構造観察のため、Arイオン研磨によりさらに試料を薄膜化し、走査型TEM(STEM; ARM-200F, JEOL社製, 200 kV)により環状明視野法(ABF)⁽⁹⁾にて観察した。

母相/双晶界面のSTEM観察結果に基づいて界面ステップ構造の原子構造モデル(640原子, 4.121 nm × 2.849 nm × 0.4727 nm)を構築した。VASPコード⁽¹⁰⁾を用いた第一原理計算により構造緩和計算を行い安定構造を得た。計算条件として、交換相関ポテンシャル: GGA/PW91⁽¹¹⁾, カットオフエネルギー: 500 eV, k点メッシュ: Γ 点のみ, 構造最適化の収束条件: 0.01 eV/Åを選択した。次に界面ステップ構造の移動に伴う原子の動的挙動をシミュレートするため、VASPコードによる第一原理分子動力学計算を実施した。初期構造モデルは先の計算により得たスーパーセルを[1120]方向に2倍し, [1101]方向に2%のせん断ひずみを加えたものとした。目標温度: 100 K (Nosé-Hoover 熱浴),

* 東京大学生産技術研究所; 准教授(〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1)

** 科学技術振興機構さきがけ; 研究員

*** 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構; 1) 研究員 2) 教授

**** 大阪大学大学院基礎工学研究科; 教授

***** 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) 主幹研究員

***** 京都大学 元素戦略構造材料研究拠点; 拠点教授

Formation Mechanisms of Rhombohedral Twinning in Sapphire; Eita Tochigi^{*,**}, Bin Miao^{***}, Atsutomo Nakamura^{**,****}, Naoya Shibata^{***,*****} and Yuichi Ikuhara^{***,*****,*****} (*Institute of Industrial Science, the University of Tokyo, Tokyo. **Precursor Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency, Kawaguchi. ***Institute of Engineering Innovation, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo. ****Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka. *****Nanostructures Research Lab, Japan Fine Ceramics Center, Nagoya. *****Elements Strategy Initiative for Structural Materials (ESISM), Kyoto University, Kyoto)

Keywords: sapphire, twinning, TEM/STEM, in situ nanoindentation, first-principles calculations

2022年7月27日[doi:10.2320/materia.61.856]

タイムステップ：0.5 fs とし、1000ステップの計算を行った。

3. 結果および考察

図1はTEM内インデンテーション実験中に取得されたTEM像である。インデントチップは図面下方から上方に挿入されている。試料とインデントチップの接点付近より長さ約1 μmほどのくさび形の組織が形成されていることが分かる。界面はほぼ(11̄02)面と並行かつ[1̄101]方向に成長していることから、これは菱面双晶であることがわかる。また、双晶がくさび状であることより、界面は(11̄02)面と完全には並行ではなく、いわゆるステップ-テラス構造となっていることを示唆している。従って、界面上には双晶転位に対応する多数のステップ構造が存在していると考えられる。

双晶界面上のステップ構造の原子構造を同定するため、STEM観察を行った。図2(a)は双晶のABF-STEM像である。図中央部に双晶が形成されている。母相/双晶界面は破線で示しており、それらが不連続となる位置にステップ構造が存在していることがわかる。図2(b)はステップ構造の高倍率ABF-STEM像である。図上の構造モデルに示したように暗いコントラストが原子カラム位置に対応している。ステップ構造は図中央部に位置している。幾何学的な解析により、ステップ高さは{11̄02}面の面間隔(=0.348 nm)と等しく、バーガースベクトルは $\mathbf{b}_t = 1/21.6[1̄101]$ であることがわかった。

ステップ構造の観察結果に基づいて原子構造モデルを構築し、第一原理計算により安定構造を得た。理論構造と実験像を比較したところ、両者はよく一致することが確認された⁽⁸⁾。本構造モデルを元に第一原理分子動力学計算を実施した結果を図3に示す。図3(a)-(c)はモデル全体の時間経過を示している。本スーパーセルは周期的境界条件を適用するため、対応する2つのステップ構造を含んでいる。時間経過に従って、2つのステップ構造が接近し結合、界面が直線状となっている。このことより、本シミュレーションは界面

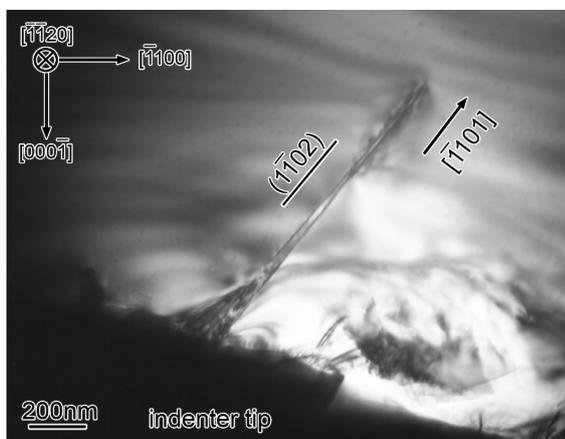


図1 ナノインデンテーション実験中に取得したTEM明視野像。くさび形の組織が形成されている⁽⁸⁾。

ステップ構造の移動による双晶の成長が再現できていると言える。

図4は、図3の左のステップ構造を拡大したものに对应しており、ステップ構造の移動に伴う原子変位の時間経過を示している。ステップの移動に関与する原子はハイライトされており、それらの変位方向は矢印で示されている。50 fs-150 fsにおいて、上からO, Al, Al, O原子がそれぞれ右([1̄101̄]), 左([1̄101̄]), 右, 左方向へ、やや右に位置するO原子(三角で示している)は図面手前方向([1̄120])に変位することで、最終的にステップ構造が1/6[1̄101̄]ベクトル分移動している。150 fs-250 fsにおいては、先の原子の隣に位置する5つの原子が同様に変位し、ステップ構造がさらに1/6[1̄101̄]ベクトル分移動している。ただし、三角で示されているO原子については、先とは反対に図面奥行方向([11̄20])へと変位している。ステップ構造の移動は正味1/3[1̄101̄]となり、これは双晶方向の並進ベクトルと等価である。つまり、ステップ構造の移動はこのような5原子からなる原子グループ毎の協調的な運動に関連付けられ、このシャッフリング挙動がサファイヤにおける菱面双晶の素過程であると言える。

次に5原子グループのシャッフリング挙動を原子結合の観点から考察する。図5はシャッフリングに関連する2つのAl原子(Al₁, Al₂)とその周りのO原子(O₁-O₁₀)の位置関係の時間経過を図示したものである。原子結合はAl-O間距離の閾値を0.22 nmとして描かれている。また、それぞれ

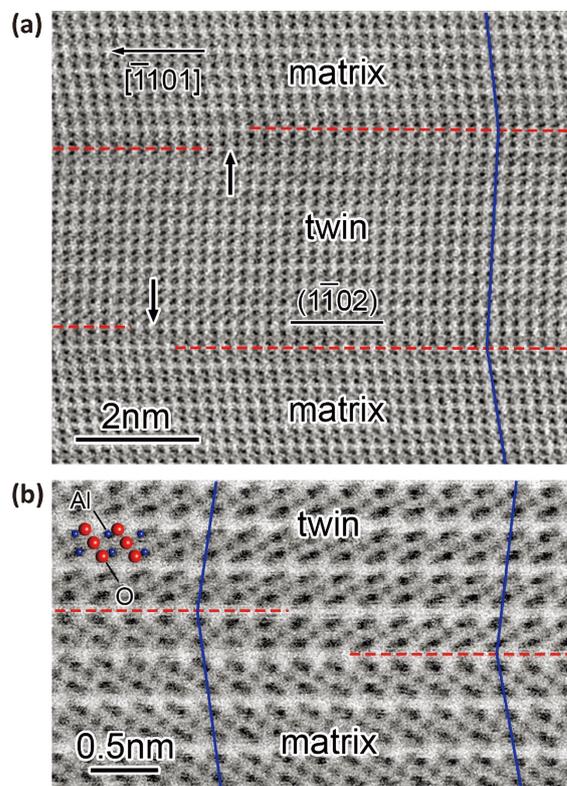


図2 母相/双晶界面のABF-STEM像⁽⁸⁾。(a)界面上にステップ構造が形成されている。(b)ステップ構造の拡大像。

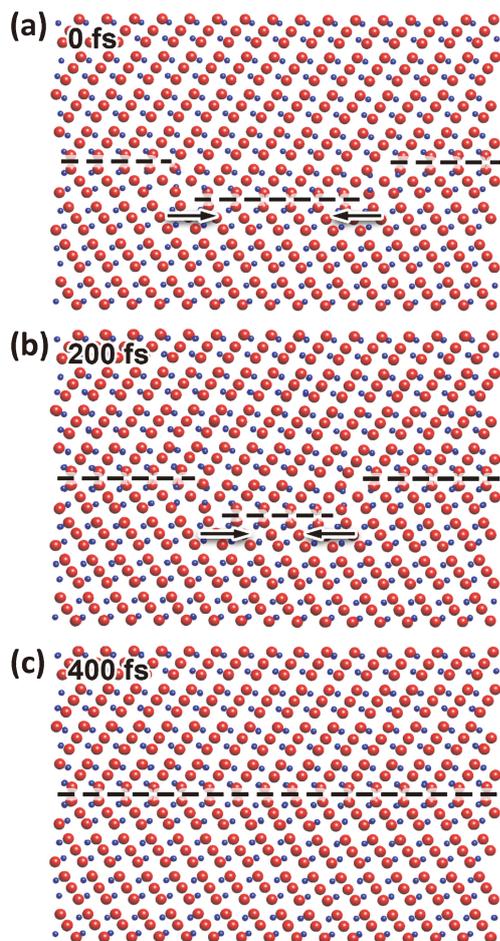


図3 ステップ構造の移動をシミュレートした第一原理分子動力学計算結果⁽⁸⁾. 破線は界面位置を示している.

の Al-O 間距離と時間経過との関係を図6に示す. 図6中の破線はバルク内の Al-O 結合間距離の範囲に対応している. 図5および図6より, シャッフリングの進行とともに Al₁-O₆ 結合が引き延ばされ, 200 fs-300 fs の間で切断されることがわかる. また, Al₁-O₈ および Al₂-O₁₀ は接近し, 300 fs-400 fs の間でそれぞれ結合が生じていることがわかる. その他の Al-O 結合についてはほぼバルク内の結合間距離を保っている. つまり, このシャッフリング現象に伴って再構成される Al-O 結合はわずか3本であるということである. このことより, 各原子は原子間結合の再構成を極力少なくするなパスを辿って協調的に変位していると考えられる. 恐らくそのようなシャッフリングモードがエネルギー的に優位であり, 結果として双晶モードを決定づけているものと考えられる. シャッフリングモードとエネルギーとの相関性を探求することが変形双晶のさらなる理解に重要であると思われる.

4. 結 言

サファイヤの{1 $\bar{1}$ 02}<1101>菱面双晶の界面原子構造を観察し, 双晶転位に対応するステップ構造を同定した. 第一原

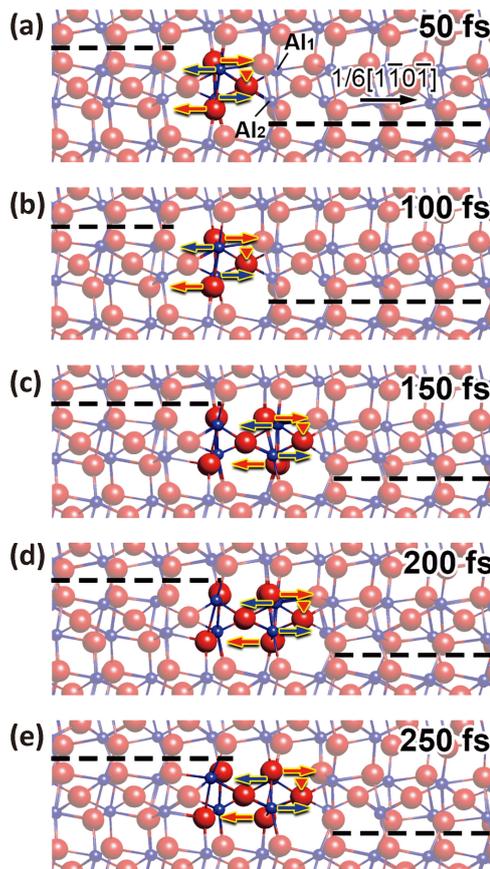


図4 ステップ構造の移動に対応する原子変位⁽⁸⁾. 赤球は酸素原子, 青球はアルミニウム原子に対応している. 各原子の変位方向は矢印で示しており, また, 三角は図面前後方向の変位を示している.

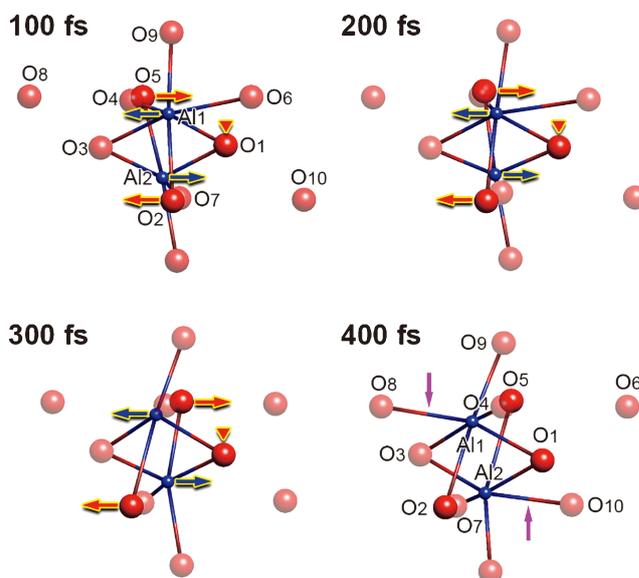


図5 シャッフリング中の Al-O 結合の変化⁽⁸⁾. Al₁ および Al₂ の位置は図4(a)に示している.

理分子動力学計算の結果, 5 原子からなる原子グループの協調的な運動によりステップ構造の移動が生じることが明らかとなった. この原子グループの協調的な運動は原子結合の再

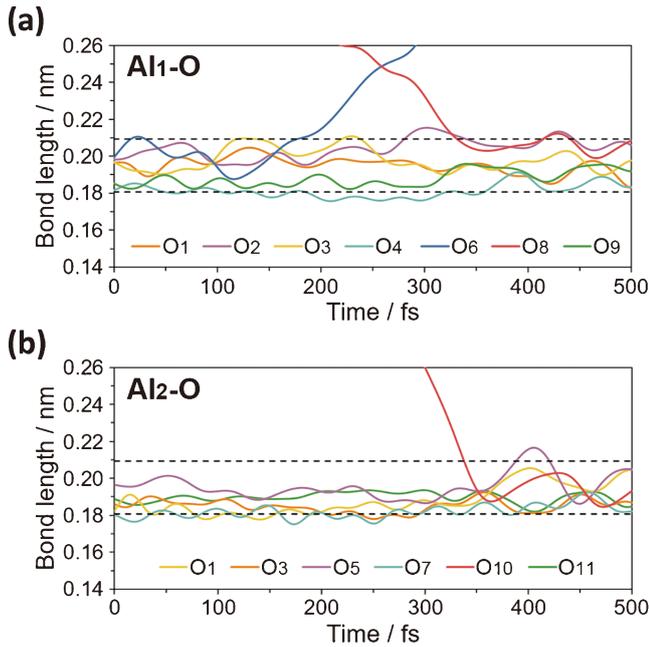


図6 Al-O 間距離の時間経過⁽⁸⁾. (a) Al₁-O, (b) Al₂-O.

構成を少なくするよう生じていることが示唆された. このような原子グループのシャッフリングが変形双晶の素過程であると言える.

本研究は文部科学省・構造材料元素戦略研究拠点 (JPMXP0112101000), 東京大学マテリアル先端リサーチインフラ事業 (No. JPMXP1222UT0094), 日本学術振興会・科学研究費助成事業 (JP17H06094, JP19H05788, JP20H02421, JP22H04960), 科学技術振興機構・さきがけ「ナノ力学」(JPMJPR1999)の支援を受けて行われた.

文 献

- (1) A. H. Cottrell and B. A. Bilby: Lond. Edinbergh Dublin Philos. Mag. J. Sci. **42**(1951), 573-581.
- (2) J. P. Hirth and J. Lothe: Deformation twinning in Theory of dislocations, 2nd ed., Krieger, Malabar, FL, (1992).
- (3) J. W. Christian and S. Mahajan: Prog. Mater. Sci., **39**(1995), 1-157.
- (4) B. A. Bilby and A. G. Crocker: Proc. Roy. Soc. A, **288**(1965), 240-255.
- (5) 吉永日出男: 稠密六方晶金属の変形双晶, 内田老鶴圃(2007).
- (6) A. H. Heuer: Philos. Mag., **13**(1966), 379-393.
- (7) T. Geipel, K. P. D. Lagerlöf, P. Pirouz and A. H. Heuer: Acta Metall. Mater., **42**(1994), 1367-1372.
- (8) E. Tochigi, B. Miao, A. Nakamura, N. Shibata and Y. Ikuhara: Acta Mater., **216**(2021), 117137.
- (9) S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Appl. Phys. Lett., **95**(2009), 191913.
- (10) G. Kresse and J. Furthmüller: Mater. Sci., **1**(1996), 15-50.
- (11) J. P. Perdew and Y. Wang: Phys. Rev. B, **45**(1992), 13244.

★★

栃木栄太

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 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構 助教
 2021年10月 現職
 専門分野: 結晶格子欠陥, 力学特性, 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.

★★



栃木栄太 苗 斌 中村篤智 柴田直哉 幾原雄一