

収束電子線回折法によるアルミナ双結晶界面
の高精度ひずみ測定FCRA シナジー研 ○齋藤智浩 河本 洋
東京大学 山本剛久 幾原雄一

1 緒 言

セラミックスは優れた機械・電気・光学特性をもち、広い分野で使用されている材料である。これらの特性をさらに高度化するには、その微細構造を制御する必要がある。特に、構造用セラミックスは一般に高強度・耐熱部材として使用されており、微小な欠陥や残留応力がその機械的強度や高温特性に大きな影響を及ぼす。また、セラミックス材料は一般に焼結によって作製される多結晶材料である。この多結晶材料の機械的強度や特性は材料自身の持つ性質だけでなく、材料中に存在する粒界によっても大きく影響される。しかしながらセラミックス材料の粒界についてはまだまだ明確になっていないことが多い。本研究ではアルミナ双結晶粒界モデルを用いて、粒界の原子レベルでの高分解能観察および粒界近傍の残留応力をTEM-CBED法によりナノオーダーで測定し、粒界極近傍に局在する格子ひずみの高精度測定を行った。

2 実験方法

2.1 アルミナ双結晶の作製 高純度アルミナ単結晶ブロックを所望の接合方位となるよう切り出し、接合面を機械研磨の後メカノケミカル研磨にて表面粗さ $R_{\text{ma}} < 1\text{nm}$ に鏡面研磨、アルミナ単結晶の研磨面同士を拡散接合によって接合した。拡散接合の条件は 1500°C 、 10h 、大気中とした。アルミナ双結晶接合方位関係の模式図を図1に示す。本実験に用いたアルミナ双結晶の接合方位は対称傾角とし、小傾角粒界モデルとして $2\theta = 2.0^{\circ}$ および Σ 粒界モデルとして $\Sigma 21$ ($2\theta = 21.8^{\circ}$) の2試料を観察に供した。

2.2 収束電子線回折法 (CBED法) の条件検討 収束電子線回折法で重要となるパラメータとして、TEMの加速電圧、電子線入射方向、試料厚さ等がある。両試料の粒界原子構造や格子ひずみ分布の比較を行うには同じ方位から観察するのが

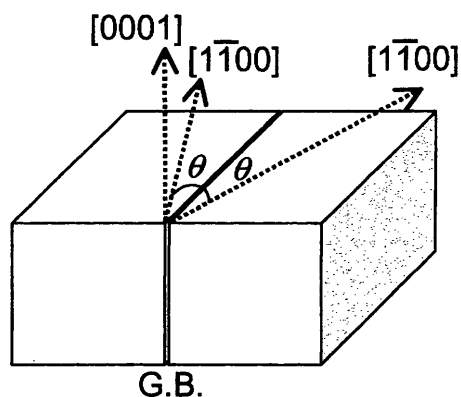


Fig.1 Schematic of [0001] symmetrical tilt grain boundary, indicate the tilt angle 2θ .

望ましい。本実験で用いるアルミナ双結晶の接合方位から、両試料共通に観察可能な[0001]入射で観察することとした。[0001]入射における $120\sim 200\text{kV}$ の範囲のCBEDパターンをコンピュータシミュレーションにより検討した結果、HOLZ線が明瞭に観察できる 200kV での観察を行うこととした。試料厚さは、薄片化によるひずみ緩和・開放の影響を低減するため、電子線が透過しかつHOLZ線が明瞭に観察できる範囲で厚い部分とした。TEM試料は粒界部分を超音波打ち抜き機で円盤状に打ち抜いた後、機械研磨・イオンシニングにより作製し、断面観察用試料とした。TEM観察にはトプコン製EM-002B (加速電圧 200kV 、球面収差係数 $C_s = 0.4\text{mm}$) を用いて高分解能観察、 $\phi 4.2\text{nm}$ の電子線プローブを用いて収束電子線回折を行った。

3 結果と考察

3.1 粒界の高分解能観察 小傾角粒界モデル ($2\theta = 2.0^{\circ}$)、 $\Sigma 21$ 粒界モデル ($2\theta = 21.8^{\circ}$) の粒界部分の高分解能観察を行った。図2に小傾角粒界モデル ($2\theta = 2.0^{\circ}$) の高分解能像を示す。粒界にはアモルファス相や第2相は存在せず、結晶同士が直接接合しており、拡散接合により非常にクリーンな粒界が形成されていることが確認できる。図中矢印で示した部分は界面に転位が導入されている箇所である。転位は周期的に導入されていることから、この転位を導入することによ

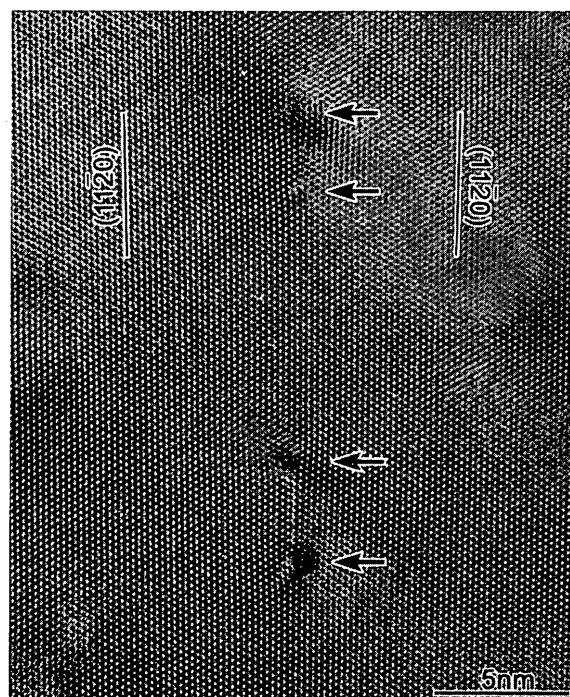


Fig.2 HREM image of the $2\theta = 2.0$ degree symmetrical tilt grain boundary.

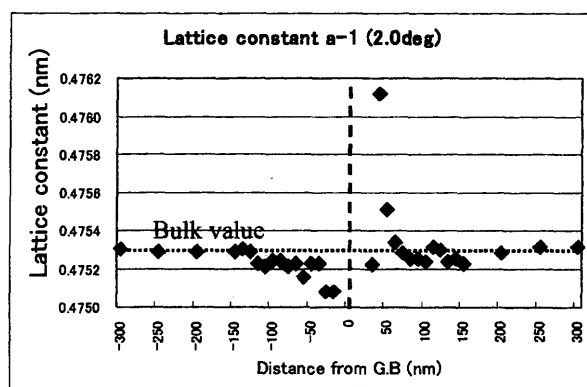


Fig.3 Distance from grain boundary dependence of local lattice constant for the $2\theta = 2.0$ degree symmetrical tilt grain boundary.

り界面でのミスマッチを緩和しているものと考えられる。Σ21 粒界においても、粒界にアモルファス相、第2相は観察されず、結晶同士が直接接合していた。Σ21 粒界においては、粒界およびその近傍に転位は観察されず、粒界部分で1~3原子層ほどの原子配列の乱れたコントラストが観察された。

3.2 粒界近傍の格子ひずみ測定 TEM-CBED 法により小傾角粒界モデルおよびΣ21 粒界モデルの粒界近傍の格子ひずみ測定を行った。図3に小傾角粒界モデルの粒界近傍の測定結果を示す。横軸が粒界からの距離、縦軸が格子面間隔である。粒界の接合は対称傾角であるにもかかわらず、格子ひずみ分布は非対称となっていることがわかる。格子ひずみは、粒界に対して平行に近い方向で変動が大きく、粒界に対して垂直に近い方向ではほとんど変動は観察されなかった。また、格子ひずみが最大となっているのは粒界直上ではなく、粒界から10nm程度離れた部分で約0.17%の格子の伸びが観察されている。最も変動の小さかった方向では約0.02%と非常に小さなひずみとなっていた。Σ21 粒界モデルの場合も、格子ひずみは非対称になっており、粒界と49.1°の角度をなすa

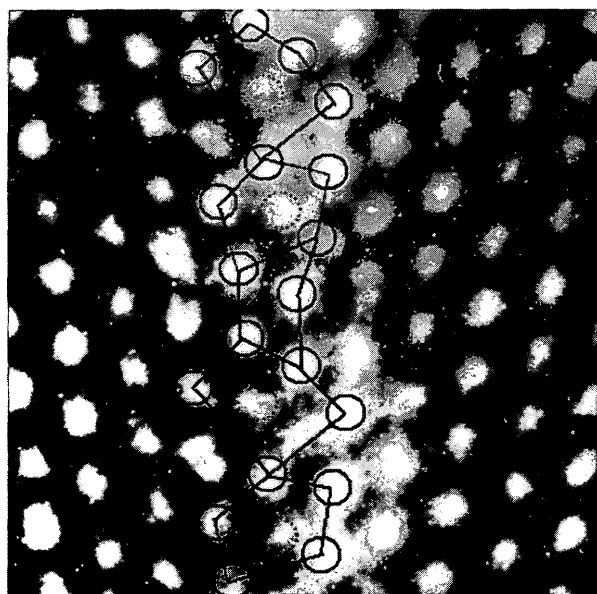


Fig.4 HREM image and the theoretical image for the Σ21 symmetrical tilt boundary.

面間隔の変動が最も大きく、約0.07%の格子の縮みが観察された。また、変動が最も小さかったのは粒界に対して垂直に近いa面となっており、変動量は約0.01%と非常に小さな値となっていた。両試料共に格子ひずみは粒界近傍300nm程度の範囲に局在していた。

3.2 Σ粒界の原子構造と格子ひずみ 図4にΣ21 粒界の高分解能像と計算により求めた粒界構造ユニットを示す。この構造ユニットは Static Lattice Calculation により安定原子位置を考慮したものである。図でわかるように、粒界高分解能像で観察される白いコントラストで示される原子位置と計算により求められた構造ユニットの原子位置は非常に一致を示している。今回観察されたΣ21 粒界は、この構造ユニットを形成することにより安定な粒界を構成している。粒界ユニットは図に示すように左右非対称な形状であることから、これに接している結晶格子に与える格子ひずみ分布も非対称となっていると考えられる。この非対称を形成する要因となっているのは、粒界と平行な方向の結晶の並進によるものである。

4 結 言

アルミナ双結晶粒界モデルを用いた透過型電子顕微鏡による粒界高分解能観察および TEM-CBED 法による観察から以下のことが明らかとなった。

- 1) ナノプローブを用いた TEM-CBED 法により極微小領域の格子ひずみ測定が可能である。
- 2) アルミナ双結晶粒界近傍の格子ひずみは両試料で観察された。格子ひずみは粒界近傍約300nm程度の範囲に局在しており、粒界に対して左右非対称な分布を示していた。また、粒界に対し平行に近いa面間隔の変動が大きかった。
- 3) 粒界近傍の格子ひずみの非対称性は粒界に形成される構造ユニットや転位・積層欠陥などの非対称性によるものと考えられる。

謝 辞

本研究は経済産業省産業技術環境局が推進する産業技術基盤研究開発プロジェクト「シナジーセラミックスの研究開発」の一環として、ファインセラミックス技術研究組合が新エネルギー・産業技術総合開発機構より委託を受け、シナジーセラミックス研究体に所属する著者らによって行われたものである。著者の齋藤智浩、河本洋はシナジーセラミックス研究体に所属している。

参考文献

- 1) Y.Tomokiyo, S.Matsumura, N.Kawano, M.Kominami, T.Okuyama and K.Oki, J.Electron.Microsc. 35, 359 (1986).
- 2) T. Saito, Y. Doke, Y. Sakaida and Y. Ikuhara, Jpn. J. Appl. Phys. 34, 3198 (1995).
- 3) M. Tanaka, M. Terauchi, "Convergent Beam Electron Diffraction", (1985) JEOL, Tokyo.
- 4) M. Tanaka, M. Terauchi and T. Kaneyama, "Convergent Beam Electron Diffraction II", (1988) JEOL, Tokyo.
- 5) 齋藤智浩, 河本洋, 山本剛久, 幾原雄一, 材料, 51, 604, (2002).