

氏 名	むにっそ まりあ きあら <b>MUNISSO, MARIA CHIARA</b>
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	博 甲 第 4 9 8 号
学位授与の日付	平成 20 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 3 条第 3 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 材料科学専攻
学 位 論 文 題 目	<b>Micro-and nano-scale stress analysis of single-crystal and polycrystalline alumina</b> (アルミナ単結晶及び多結晶材料におけるミクロ/ナノスケール応力解析)
審 査 委 員	(主査) 教授 PEZZOTTI Giuseppe 教授 岡本泰則 教授 角野広平

## 論文内容の要旨

セラミックス材料の製造過程において、高品質の製品を製造するためには材料についての幅広い技術的な知見が要求される。特に製造後の結晶内に発生する局所的な残留応力の発生メカニズムを理解することは非常に重要である。一般的に残留応力は製造過程中的多結晶セラミックスで結晶の配向性や異方性の熱膨張の違いから材料内部に蓄積すると考えられている。残留応力は結晶粒径に依存し、材料内に蓄積した残留応力が大きい場合、マイクロクラッキングを発生させ機械的特性の低下につながるということが知られている。しかしながらアルミナやその他の多結晶セラミックスに発生する残留応力の存在は製品の品質を左右する重要な問題点を含んでおり、その評価法は現在でも限られている。これはミクロ/ナノスケールの結晶粒子レベルでの高分解能の残留応力測定が困難であるためである。本論文は多結晶セラミックスに発生した局所での残留応力の解析をピエゾスペクトロスコピック効果 (PS 効果) の概念を用いることにより行った。これは残留応力や外部応力によって結晶内に発生する格子ひずみに起因するルミネッセンスのスペクトルシフトをモニタリングすることで高分解かつ非破壊で解析できる新たな評価手法である。特に本論文ではサファイアや多結晶アルミナなどで発光したルミネッセンスのプロープ及び応力依存性について研究を行った。アルミナ結晶内に応力センサーとして作用する主に 2 種類のルミネッセンスの応力依存性について詳細に解析を行い、ナノスケールでの高空間分解能の残留応力測定を行った。アルミナを基盤する材料の光学的なスペクトルは 1950 年代後半に R-ライン (694nm 付近に R1, 692nm 付近に R2 が位置する) の波数変化を計測することによって広く研究された。R-ラインは  $\text{Cr}^{+3}$  の第一励起状態 ( $2\bar{A}$  や  $\bar{E}$  ダブレット) から基底状態 ( $4A_2$ ) への非フォノン放射遷移に起因する蛍光スペクトルであることが報告されている。また、蛍光スペクトルとは別に酸素欠損に起因するルミネッセンスが高エネルギー励起である紫外領域に観測される。これまでに 325nm (3.8 eV) 付近の  $\text{F}^+$  センターバンドと 415nm (3.0 eV) 付近のスペクトル強度の低い  $\text{F}^-$  センターバンドの 2 種類のルミネッセンスが存在する。アルミナを基盤とする材料の残留応力は蛍光励起ルミネッセンス発光 (R-ライン) による PS 挙動の解析により得られるが、アルミナの高い透明性によりプロープを容易には 10 $\mu\text{m}$  以下まで絞ることはできない。このことから本論文では理論的に蛍光励起フォトルミネッセンスに比べて 2 倍の分解能を有するカソードルミネッセン

ス技術を用いて高空間分解能の測定を行った。三方晶系であるアルミナの結晶構造は熱膨張係数が結晶方位に異なり、冷却過程で残留応力が生じる。残留応力は結晶粒界でマイクロクラックを生じさせたり、多結晶アルミナの微細構造内に進展したクラックを助長させたりする。多結晶アルミナのマイクロ/ナノスケールでの残留応力の測定は重要であるが、X線回折などの従来の測定手法では高空間分解能での残留応力測定は困難である。実際の残留応力分布は個々の粒子の形状や隣接した結晶方位や冷却過程での局所的な応力緩和の影響を受けるので新たな測定手法が必要となる。本論文では初めに単結晶アルミナの結晶方向について検量を行った。カソードルミネッセンス (CL) を用いて多結晶アルミナの  $F^-$  センターバンドを解析し、粒子に分布する応力を計測した。また、R-ラインや  $F^+$  センターのスペクトル解析を行いプローブの違いによる応力を比較した。さらにすべての単結晶の方位を決定するために電子後方散乱回折 (EBSD) を用いて多結晶アルミナを解析した。そして、EBSD と CL による PS 手法を組み合わせることで粒子や粒界での残留応力を多角的に評価した。

## 論文審査の結果の要旨

残留応力は製造過程中的多結晶セラミックスで結晶の配向性や異方性の熱膨張の違いから材料内部に蓄積すると考えられている。残留応力は結晶粒径に依存し、材料内に蓄積した残留応力が大きい場合、マイクロクラッキングを発生させ機械的特性の低下につながるということが知られている。しかしながら粒子内や粒界に発生した残留応力には高分解能な測定法が必要でことからこれまで詳細に研究されていなかった。本論文ではカソードルミネッセンス (CL) 測定にピエゾスペクトロスコーピック (PS) 法を導入することにより多結晶アルミナのR-ライン及び  $F^-$  センターバンドのスペクトルシフトから粒子に分布する残留応力をナノメートルスケールの高分解能で測定した。また、R-ラインと  $F^+$  センターのスペクトル解析からプローブの違いによる残留応力を比較した。電子後方散乱回折 (EBSD) を用いて多結晶アルミナの結晶方位を解析し、CL-PS 手法を組み合わせることで粒子や粒界での残留応力を多角的に評価した。

以上より学術的にも産業的にも有用であり高く評価できる論文であるといえる。本論文の基礎となった 12 編の学術論文はすべてレフェリー制度を有する学術論文に掲載または掲載予定である。また 12 編中 6 編は申請者が筆頭著者である。

### 【学位論文基礎となった論文】

1. M. C. Munisso, S. Yano, W. Zhu and G. Pezzotti, “Spatially resolved piezo-spectroscopic characterizations for the validation of theoretical models for stress fields developed at the notch root of ceramic materials”, accepted for publication in *Continuum Mechanics and Thermodynamics*.
2. A. Leto, M. C. Munisso, A. A. Porporati, W. Zhu and G. Pezzotti, “Stress dependence of paramagnetic point defects in amorphous silicon oxide”, accepted for publication in *Journal of Physical Chemistry A*.
3. G. de Portu, L. Micele, M. A. Roldán Gutiérrez, L. Puppulin, M. C. Munisso, C. Melandri and G. Pezzotti, “New method to measure thermal shock resistance in ceramics using a piezo-spectroscopic technique”, *Journal of American Ceramic Society*, in press, corrected proof.
4. M. C. Munisso, W. Zhu, A. Leto, and G. Pezzotti, “Stress Dependence of Sapphire Cathodoluminescence

- from Optically Active Oxygen Defects as a Function of Crystallographic Orientation”, *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 111, Issue 18, pp. 3526-3533 (2007).
5. G. Pezzotti, K. Hosokawa, M. C. Munisso, A. Leto and W. Zhu, “Stress Dependence of Optically Active Diamagnetic Point Defects in Silicon Oxynitride”, *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 111, Issue 34, pp. 8367-8373 (2007).
  6. L. Micele, G. de Portu, M. Gutiérrez, C. Melandri, M. C. Munisso, G. Pezzotti and L. Puppulin, “Piezo-spectroscopic technique for assessing thermal shock cracks in Alumina-Zirconia composites”, *10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of European Ceramic Society (ECERS-10)*, E-1132, published by the European Ceramic Society on a CD-ROM (2007).
  7. M. C. Munisso, A. Leto, A. A. Porporati, W. Zhu and G. Pezzotti, “Stress Dependence of Cathodoluminescence Arising from Optically Active Point-Defects in Sapphire”, *10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of European Ceramic Society (ECERS-10)*, E-587, published by the European Ceramic Society on a CD-ROM (2007).
  8. M. C. Munisso, S. Yano, W. Zhu and G. Pezzotti, “Surface stresses in Alumina-based material by scanning electron stress microscopy”, *10<sup>th</sup> Japan International SAMPE Symposium & Exhibition (JISSE-10)*, PS-P19, edited by S. Iwai, N. Takeda and H. Hatta, published on a CD-ROM (2007).
  9. S. Yano, M. C. Munisso, W. Zhu and G. Pezzotti, “A piezo-spectroscopic approach to stress intensity assessment in single-crystalline and polycrystalline ceramics”, *10<sup>th</sup> Japan International SAMPE Symposium & Exhibition (JISSE-10)*, MCCHA-4-1, edited by S. Iwai, N. Takeda and H. Hatta, published on a CD-ROM (2007).
  10. M. C. Munisso and G. Pezzotti, “Stress assessments in sapphire single-crystal using the optical activity of its oxygen defects”, *International Workshop on Designing of Interfacial Structures in Advanced Materials and their Joints (DIS’06)*, edited by M. Naka and T. Shibayanagi, pp. 47-52 (2006).
  11. G. Pezzotti, K. Wan, M. C. Munisso and W. Zhu, “Stress dependence of F<sup>+</sup>-center cathodoluminescence of sapphire”, *Applied Physics Letters*, Vol. 89, 041908 (2006).
  12. M. C. Munisso and G. Pezzotti, “Stress dependence of the oxygen-defect CL band of sapphire single-crystal”, *9<sup>th</sup> Japan International SAMPE symposium & Exhibition (JISSE-9)*, edited by T. Tanimoto and K. Kageyama, published on a CD-ROM, pp. 1243 (2005).