

令和 6 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H04532

研究課題名（和文）固体物質の塑性変形挙動に及ぼす光照射効果のメカニズム解明

研究課題名（英文）The effect of light irradiation on the plastic deformation behavior of solid materials

研究代表者

中村 篤智（Nakamura, Atsutomo）

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：20419675

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 33,000,000円

研究成果の概要（和文）：光が固体物質の強度や脆性に影響を与える現象は、まだ体系的に解明されておらず、どの材料がどの程度光の影響を受けるかは不明である。本研究では、様々な固体材料に光を照射し、その強度特性の変化を系統的に調べた。特に、結晶中の転位に着目し、転位の挙動に及ぼす光の影響を評価した。その結果、様々な化合物材料において想定外の光環境効果が見出された。特に、結晶の構造的特徴と力を加える方向との関係によって、光環境効果が大きく変化することが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属以外の無機固体物質の多くは、脆性的で容易に破壊するため、その応用が限定的となっていた。最近、光が材料の強度特性に顕著に影響することが確認されたので、本研究では異なる元素、構造を有する各種固体物質に対して、光環境制御下で力学試験を実施した。その結果、固体物質がどのように変形しどのように壊れていくのかという材料強度の基礎研究において、光という環境が変わるだけで想定外の強度特性を示すことがあらためて確認された。今後、国際連携を行いつつ現象をより深く理解することで、材料の用途拡大に繋げることが可能と考えられる。

研究成果の概要（英文）：The phenomena by which light affects the strength and brittleness of solid materials have not yet been systematically elucidated, and it is unclear which materials are affected by light and to what extent. In this study, we irradiated various solid materials with light and systematically investigated changes in their strength properties. In particular, we focused on dislocations in crystals and evaluated the effect of light on the behavior of dislocations. As a result, unexpected light environment effects were found in various materials. In particular, it was confirmed that the light environmental effect varies significantly depending on the relationship between the structural features of the crystal and the direction in which the force is applied.

研究分野：ナノ材料物性

キーワード：材料強度 転位 光環境 塑性 電子顕微鏡

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属以外の無機固体物質の多くは、脆性的で容易に破壊するため、その応用が限定的となっていた。しかしながら近年、申請者らは無機材料の1つ硫化亜鉛の結晶が暗闇の中で異常に高い室温可塑性を示す現象を発見している。可塑性は、固体材料の柔軟性や加工性と直接関連する特性である。したがって、脆く壊れやすいと考えられていた無機材料が室温で延性的となる現象は広く注目されることとなった。この硫化亜鉛の室温変形における興味深い特徴は、光照射下では双晶変形を起こし脆性的である一方で、暗闇下ではすべり変形主体へと変わり、可塑性が向上することである。すなわち、固体結晶内部の塑性変形モードが、外部の光環境の変化だけで顕著に変化してしまう。そうした点から、さまざまな固体材料の力学特性について、光という一種の外部場の環境でどのように変化するのかを再評価していく必要がある。

一般に、光環境が材料の電気的性質に影響を与えることはよく知られている。これは内部光電効果と呼ばれる物理現象によるもので、太陽電池や光学センサーに応用されている。一方、光環境が固体物質の力学特性に及ぼす影響についての理解はあまり進んでいない。申請者らは、硫化亜鉛結晶について、室温クリープ試験にも挑戦しており、光照射により転位の運動速度が1000分の1以下になることを報告している。また、過剰な電子やホールが転位の原子スケール構造に影響を与えることも報告している。光が材料の変形挙動に影響する原因は、まさに転位と光の相互作用によると考えられている。しかし、現状、研究が硫化亜鉛などの一部の固体物質に限定されている。固体を構成する元素が異なれば、光環境による力学性能への影響も大きく異なることが予想される。そこで、さまざまな固体材料に共通する光と力学的性質との相互作用をより広い視点から俯瞰的に理解するために、本研究では様々な無機固体物質の塑性変形挙動に及ぼす光照射の影響を解明することを目的とする。

### 2. 研究の目的

光が固体物質の強度特性と脆性に影響を与える現象は未だ系統的に調査されておらず、どのような材料がどのような光にどの程度影響されるのかが多くが未解明である。そこで、本研究では、様々な固体材料に対して光を照射し、強度特性の変化を系統的に調査する。特に、結晶内の転位に着目し、転位の挙動に及ぼす光の効果を評価する。また、透過型電子顕微鏡により、転位の組織および構造を解析して、光照射がナノスケールの転位挙動にどのような影響を与えるかを解析する。これにより、固体物質の塑性変形挙動に及ぼす光照射の影響について、より体系的な理解を得ることを目指す。

### 3. 研究の方法

固体物質中では、原子間の結合の性質が材料によって大きく異なり、例えばイオン結合、共有結合、金属結合など様々な結合がある。さらに、結合性は結晶構造や欠陥の状態によっても大きく変化する。したがって、材料の選択が非常に重要となる。本研究では比較対象としての硫化亜鉛やそれに類似する酸化亜鉛に加えて、様々な酸化物材料、ガラス材料、金属材料などに対して実験を行った。ここでは、論文公表済の硫化亜鉛と酸化亜鉛に対して実施した内容を中心に報告する。

室温でのバルク変形試験を行う際には、主として定ひずみ速度での単軸圧縮により試験を行った。図1に、この変形試験に使用される変形試験機と設置された試料の状況の一例を示す。試料と治具の間には、試料端部に生じる摩擦を軽減するために、鏡面研磨されたSiCブロックを使用した。試験中、機械試験機には暗幕をかけ、適切に試料に光を照射することで光環境を制御した。この場合、光を照射しない場合には、暗幕内の照度は $0.01lx$ 以下に保つことができる。なお、光が試料に残留する影響を排除するため、試験開始前に、試料を試験機に入れ遮光状態で半日以上安置している。

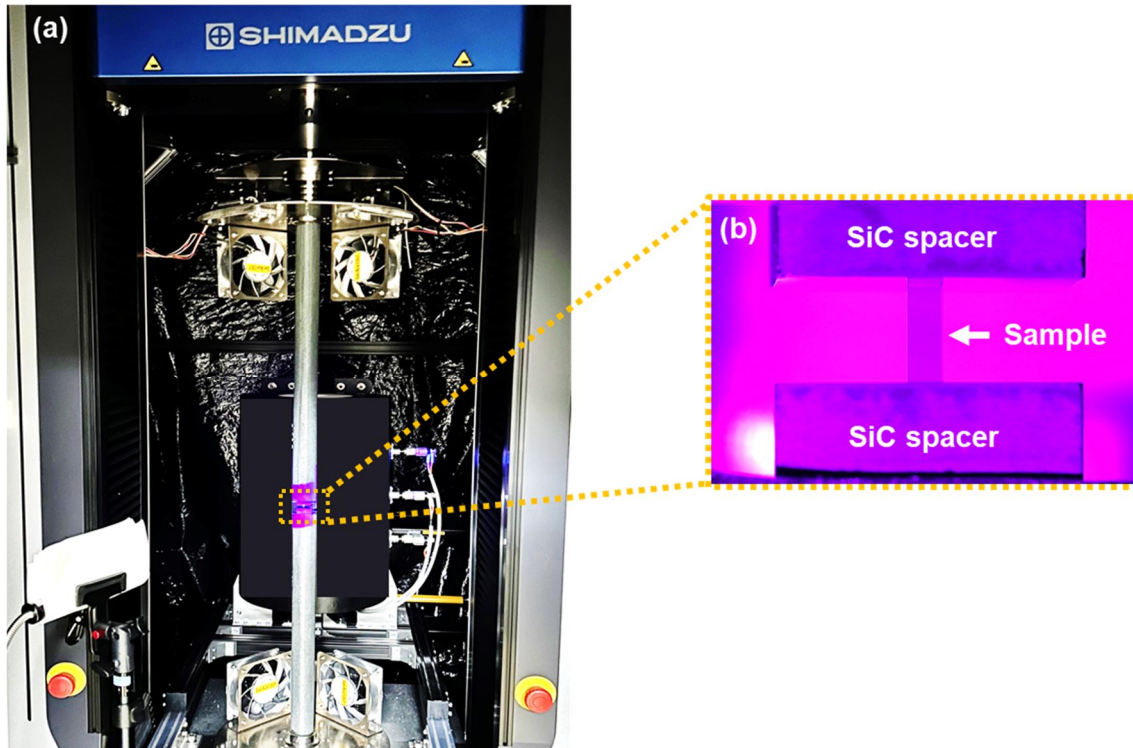


図 1. (a)光環境制御下のバルク変形試験の状況 . (b) 光照射された試料の様子 .

また、バルク変形試験に加えて、ナノインデンテーションによる実験も行っている。光の影響は一般に表面に近いほど強くなる。例えば、光電効果では、金属表面において特に光と強い物理的相互作用を起こす。加えて、最先端の半導体材料などでは、製造上の問題から、マクロスケールの変形試験に必要とされる大きさの材料を得ることができない。そうしたことから、ナノインデンテーション試験は、材料における光環境効果の理解にあたって有効となる。申請者は、以前に、光環境制御下でのナノインデンテーション試験プラットフォームを開発している。このプラットフォームを利用してナノインデンテーション試験も実施した。なお、試験後には、圧子下の塑性域について断面の透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。

#### 4 . 研究成果

##### 「硫化亜鉛の変形におけるひずみ速度の効果」

暗闇および 365 nm 光を利用して、3 つの異なるひずみ速度の下で硫化亜鉛に対してナノインデンテーション試験を実施した。試料には 3 つの異なるひずみ速度で最大荷重 60  $\mu\text{N}$  まで荷重が印加した。このとき、得られたデータを弾性論に基づいて解釈することにより、最初のポップイン時の圧子下の最大せん断応力を推定できる。異なるひずみ速度での最初のポップインにおける最大せん断応力の累積確率を図 2 に示す。(a)は完全な暗闇での結果であり、(b)は 365 nm 光照射下での結果である。黒、赤、青のプロットは、それぞれひずみ速度 0.637 /s、0.193 /s、0.064 /s に対応する。図 2(a)と(b)をみて分かるように、3 つのひずみ速度での広がり非常に近く、ひずみ速度依存性が弱いことがわかる。ひずみ速度 0.064 /s での分布は、他の 2 つのひずみ速度での分布よりわずかに広がっている。一方、同一のひずみ速度下では、光照射の有無によらず、累積確率分布は類似しており、転位核生成に対応するポップインについて、光の影響がほとんどないことが分かる。また、小さいひずみ速度での分布が、高いひずみ速度での分布よりもわずかに広いことが見て取れる。

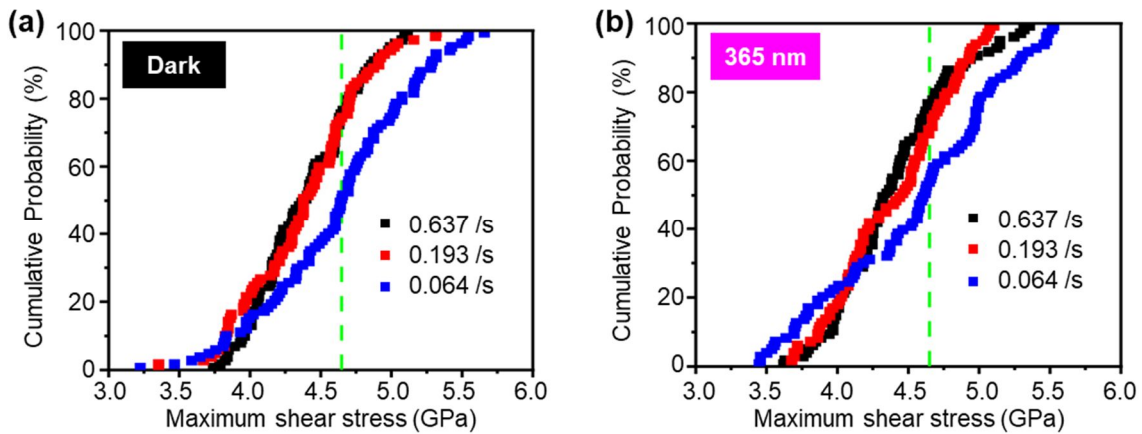


図2. 最初のポップイン時の最大せん断応力に関するひずみ速度依存性 . (a) 暗闇下および (b) 365 nm 光照射下 .

「酸化亜鉛(0001)面に対するナノインデンテーション試験」

ナノインデンテーション試験中に得られた変位について調べると、暗闇下での変位が光照射下の変位よりも大きいことを確認された。すなわち、図3(a)に示すように、405 nm 光は転位のすべり運動を抑制する。なお、FIBを使用して圧子直下の断面のTEM観察を行ったところ、形成された転位は主に錐面転位であることが確認できた。本研究では保持荷重は300 uNと小さく、この場合は主として錐面転位が形成されることが明らかとなった。15mNという大きな荷重を負荷すると、底面転位と錐面転位がとも形成されることが従来から知られている。一方、本研究のように小さな荷重を選択することで、初期の塑性は錐面転位の活動に支配されていることが初めて理解された。さらには、図3(b)と(c)を比較することで、暗闇下では転位が深さ300 nmまで形成されており、光照射下における深さ230 nmの転位形成位置よりも深いところまで転位が存在していた。いずれも錐面転位が形成されていたことから、光照射が錐面転位の活動性を抑制していると言える。

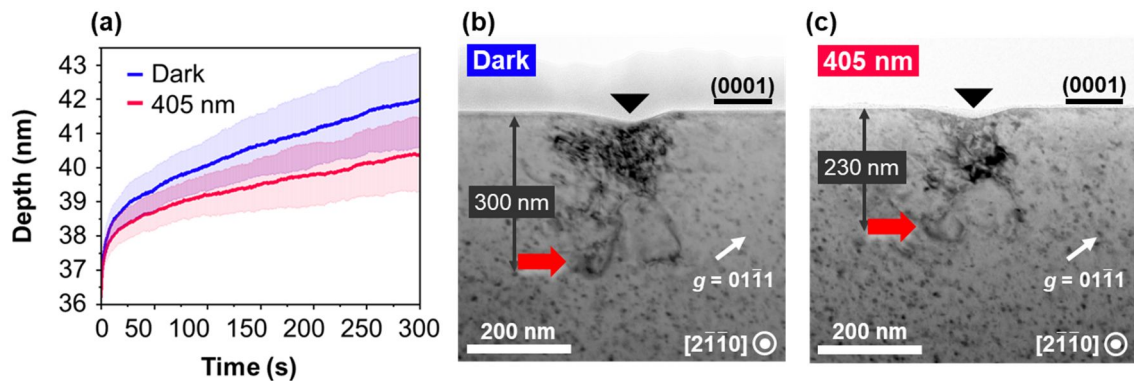


図3. (a) 異なる光環境下でのナノインデンテーションクリープ曲線 . (b) 暗闇および(c) 光照射の環境で形成された転位組織の断面 TEM 像 .

「酸化亜鉛結晶のバルク変形試験」

酸化亜鉛結晶に対して大型の結晶を得ることができたことから、様々な方位からバルク変形試験を実施した。その結果、ウルツ鉱型結晶の変形挙動について、従来知られていない「方位依存性」、「転位すべりの特徴」、「予想外の可塑性」が見つかった。これらについて、同様の構造を有する他材料でも特異な現象が発現することが見えてきた。これらについては、今後も慎重に検討していく予定である。

このように、本研究では数多くの元素、構造の異なる固体材料に対して、光環境制御下で力学試験を実施した。すでに論文成果としていくつも公表したが、同時に未だに無数の課題があることが明らかとなってきた。材料の基本的な特性の1つである、材料の力学的性質、すなわち、固体がどのように変形しどのように壊れていくのかという基礎研究において、光という環境が変わるだけで未知の現象が多く生まれることがあらためて理解できたと言える。今後も国際協力を行いつつ本研究をさらに発展させていく必要がある。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Kitou Shunsuke, Oshima Yu, Nakamura Atsutomo, Matsunaga Katsuyuki, Sawa Hiroshi	4. 巻 247
2. 論文標題 Room-temperature plastic deformation modes of cubic ZnS crystals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 118738 ~ 118738
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2023.118738	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Porz Lukas, Scherer Michael, Muhammad Qaisar Khushi, Higuchi Kimitaka, Li Yan, Koga Shuhei, Nakamura Atsutomo, Rheinheimer Wolfgang, Fromling Till	4. 巻 105
2. 論文標題 Microstructure and conductivity of blacklight sintered TiO <sub>2</sub> , YSZ, and Li <sub>0.33</sub> La <sub>0.57</sub> TiO <sub>3</sub>	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 7030 ~ 7035
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.18686	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Li Yan, Fang Xufei, Tochigi Eita, Oshima Yu, Hoshino Sena, Tanaka Takazumi, Oguri Hiroto, Ogata Shigenobu, Ikuhara Yuichi, Matsunaga Katsuyuki, Nakamura Atsutomo	4. 巻 156
2. 論文標題 Shedding new light on the dislocation-mediated plasticity in wurtzite ZnO single crystals by photoindentation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science & Technology	6. 最初と最後の頁 206 ~ 216
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmst.2023.02.017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 NAKAMURA Atsutomo, FANG Xufei, MATSUBARA Ayaka, OSHIMA Yu, MATSUNAGA Katsuyuki	4. 巻 68
2. 論文標題 Photoindentation: A Method to Understand Dislocation Behavior of Inorganic Semiconductors in Light at the Nanoscale	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 469 ~ 475
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2497/jjspm.68.469	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 中村 篤智、大島 優、松永 克志	4. 巻 56
2. 論文標題 外部場に伴う無機半導体材料の室温塑性変形挙動の変化	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 顕微鏡	6. 最初と最後の頁 110 ~ 115
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11410/kenbikyo.56.3_110	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Li Yan, Oguri Hiroto, Matsubara Ayaka, Tochigi Eita, Fang Xufei, Ogura Yu, Matsunaga Katsuyuki, Nakamura Atsutomo	4. 巻 131
2. 論文標題 Strain-rate insensitive photoindentation pop-in behavior in ZnS single crystals at room temperature	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 685 ~ 689
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.23064	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Oguri Hiroto, Li Yan, Tochigi Eita, Fang Xufei, Tanigaki Kenichi, Ogura Yu, Matsunaga Katsuyuki, Nakamura Atsutomo	4. 巻 44
2. 論文標題 Bringing the photoplastic effect in ZnO to light: A photoindentation study on pyramidal slip	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of the European Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 1301 ~ 1305
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.09.060	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 A. Nakamura
2. 発表標題 Control of Dislocation Behavior to Improve Low Temperature Plasticity of Ceramic Materials
3. 学会等名 CIMTEC 2022 - 15th International Conference on Modern Materials and Technologies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsutomu Nakamura
2. 発表標題 Room-temperature deformation behavior of semiconducting crystals
3. 学会等名 WCCM-APCOM (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsutomu NAKAMURA
2. 発表標題 An Experimental Study of Light Effects on Dislocation Behavior in Inorganic Semiconductor Materials
3. 学会等名 ICMR2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsutomu Nakamura
2. 発表標題 Behavior and functionality of dislocations in inorganic crystals
3. 学会等名 TimeMan Seminar (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村 篤智
2. 発表標題 無機材料における転位挙動と機能発現
3. 学会等名 日本金属学会2024年春季(第174回)講演大会(招待講演)
4. 発表年 2024年



〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	栃木 栄太  (Tochigi Eita)  (50709483)	東京大学・生産技術研究所・准教授    (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
ドイツ	ダルムシュタット工科大学	カールスルーエ工科大学	