

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H03838

研究課題名（和文）転位量子構造に基づくイオン性無機結晶の大塑性変形機構の解明

研究課題名（英文）Extraordinary plastic deformation of ionic inorganic crystals based on dislocation quantum structures

研究代表者

松永 克志（Matsunaga, Katsuyuki）

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：20334310

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 34,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ZnS、ZnTe等におけるすべり転位を第一原理計算により解析し、これらの結晶が示す光環境に依存した大塑性変形の起源を解明することを目的とした。ZnS結晶中のすべり転位は、積層欠陥を介して部分転位に分解している。基底状態での部分転位コアは、未再構成構造となるが、過剰なキャリアの存在下で再構成することがわかった。転位コアの再構成は、転位の移動度低下をもたらすと考えられる。よって、転位コアによるキャリアトラップと原子配列再構成という転位量子構造こそが、同結晶の光照射による硬化現象の起源であると考えられる。また、ZnTe結晶も同様な結果となることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セラミックスは、他の材料にない優れた物性を持つ材料であるが、その脆い機械的性質がさらなる応用を阻んできた。しかし最近の研究で、光の有無によって、機械的性質が劇的に変化する無機結晶が存在することが判明した。本研究では、その代表例である硫化亜鉛結晶を主たる対象とし研究を進めたところ、その現象の起源がすべり転位という格子欠陥の局所的な電子状態にあることを明らかにした。この知見を活かした、材料合成や加工方法への応用とそれに伴う新たな展開が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, first-principles calculations were performed for glide dislocations in ZnS and ZnTe, in order to reveal a physical origin of experimentally observed light-dependent plasticity. It was experimentally reported that glide dislocations in ZnS are dissociated into two partial dislocations with stacking faults in between. The present calculations revealed that glide partial dislocations in ZnS tend to have unreconstructed core structures in their ground state. However, atomic structures of the glide dislocations can be reconstructed in the presence of carriers. Since atomic reconstruction of dislocation cores leads to decreased dislocation mobilities, the glide dislocations in ZnS can be strongly restricted in their motion when ZnS is exposed to external visible lights. It was also found that ZnTe also exhibits the similar results.

研究分野：材料科学

キーワード：転位 移動度 電子構造 すべり変形

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

多くのセラミックスは高強度、高い化学的安定性、特徴的な電磁氣的性質などを持つため、さまざまな産業分野への応用が期待されている。しかし、セラミックス系材料の応用に際しての最大の障害は、その「脆さ」にある。室温等の低温で塑性変形せず、特定の結晶面や結晶粒界でへき開や即時破壊が起こる。その結果、構造材料としてのみならず機能材料としての安全性・信頼性が低い。その「脆さ」は、セラミックスの素材となる無機結晶が本来持つ強固なイオン結合・共有結合のような化学結合状態、さらには複雑な結晶構造に由来しており、本質的な克服が困難と考えられてきた。

このような学術的背景の中、申請者らは、セラミックス系材料の機械的性質の起源を解明するため、さまざまな無機結晶中の転位の電子・原子レベル構造に関する以下のような研究に取り組んできた。

・閃亜鉛鉱構造 ZnS 結晶の室温大塑性変形 (Y. Oshima et al. Science(2018)): イオン性 ZnS 結晶は、通常の実験環境 (白色光) 下では脆性破壊するのに対し、暗室下では 10 倍以上塑性変形する現象を見出した。またこのとき、結晶中に多数のすべり転位導入を確認した。つまり、光による電子・ホール励起の無い暗室下では、極めて高い転位易動度 = 大塑性変形が発現すると考えられる。

・岩塩型 AgCl 結晶の延性発現における電子論的效果 (A. Nakamura et al., Phil. Mag.(2017)): 岩塩型イオン性 AgCl 結晶は、NaCl などのアルカリハライドとは異なり、低温でも延性を示すことが知られている。第一原理計算により、すべり変形過程において Ag-Cl 間のみならず Ag-Ag 間の共有結合が形成され、大きな塑性変形を可能にしていることを明らかにした。

以上の研究例より、脆性的と考えられるイオン性結晶でも、極めて大きな塑性変形を示す事例があることがわかる。これらを理解するには、従来の転位弾性論の枠に留まらず、転位のもつ特徴的な電子状態にまで立ち返ることが必要不可欠である。

結晶中における転位の運動しやすさ (移動度) は、原理的には、転位運動時のコア領域における原子間結合の切断・再結合過程のエネルギー利得によって決定される。したがって、注目している材料がなぜ脆性を示すのか、どのような条件下で塑性変形能が向上するのか、を解明する糸口は「転位コアにおける局在電子状態」=「転位量子構造」にあるといえる。しかし、弾性論においては、転位コアの数ナノメートル領域はひずみや応力の発散する非線形領域であり、そこでの原子配列や電子状態はブラックボックスとされてきた。その結果、転位コア領域の原子配列と電子状態に関する学問的基盤は決定的に欠如している。

### 2. 研究の目的

本研究では、ZnS、ZnTe などの各種無機化合物結晶における転位を第一原理計算により解析し、とくに転位コア領域における特異な電子状態と原子配列を系統的に調べ、大塑性変形の起源を解明する。さらに検証実験も行い、「転位量子構造」の学理構築を目的とする。

まずは ZnS 結晶の転位コアの電子状態解析を行い、実験的に確認している同結晶の光照射に依存した塑性変形能の起源を明らかにする。次に、ZnS 結晶と類似した結晶構造やバンドギャップを有する、アニオンを VI 族元素とする ZnTe についても計算解析する。さらに、方位制御した単結晶試料を用いて光環境制御下での圧縮変形試験と実験転位構造解析を行い、計算結果と比較検討した。

### 3. 研究の方法

すでに実験的に暗室環境で大塑性変形を示すことがわかっている ZnS 結晶について、第一原理計算による転位電子状態解析を行った。第一原理計算で得られる転位コアの局所的電子状態は、光励起前の基底状態のそれに相当する。転位コアの局所状態密度や局所バンドギャップの結果に基づいて、光照射時に励起される電子・ホールと転位コアとの相互作用について検討し、なぜ光照射時にすべり転位の移動度が著しく低下するかを検討した。研究期間後半では、ZnS と同じ閃亜鉛鉱構造もしくはウルツ鉱構造をもつ ZnTe 結晶についても検討し、理論的観点で暗室もしくは光照射下での脆性・延性の可能性を予測する。さらに、圧縮試験により実験検証した。

「第一原理計算による転位計算」

転位計算では、転位を含むスーパーセルを用い、3 次元周期境界条件下で第一原理計算した。第一原理計算には平面波基底 PAW 法を用いる。本手法は、酸化物中の格子欠陥の安定性や物性の研究に用いられるポピュラーな第一原理計算法として知られている。スーパーセル中の転位の配置は、転位間の弾性的相互作用が釣り合うように設定した。本研究では、対象とする各結晶

において最も容易に活動するすべり系 $\{111\}\langle\bar{1}\bar{1}0\rangle$ に着目し、そのすべり面およびバーガースベクトルをもつ転位を計算した。

「ZnTe 結晶の塑性変形挙動の実験検証」

本研究では、ZnTe についても圧縮試験および転位構造解析を行う。これにより、ZnS 結晶で観測された大塑性変形現象が普遍的なものであるのかどうかを検証した。市販の高純度単結晶を用い、容易すべり系に対するシュミット因子が最大となるように試験片を切り出した。研究室既設の圧縮試験機（島津 AG-10kNXplus）を用いて室温・大気条件下で圧縮変形試験を行った。光環境としては、白色光、紫外光（各結晶のバンドギャップが3~4eV程度であるため、基礎吸収波長に近い）、暗室の3条件を検討した。

4. 研究成果

まずは、ZnS 結晶におけるすべり転位の電子・原子構造を解析した。実験的に、ZnS 結晶中のすべり転位は完全転位でなく、積層欠陥を挟んだショックレー部分転位に分解していることがわかっている。そこで、積層欠陥幅を約 2 nm として、90° 部分転位ペアを取り扱った。また、ダイヤモンド型構造の Si 中での同部分転位は、転位コアにおいて原子配列の再構成が生じていることが報告されている。よって、ZnS 中の部分転位についても、未再構成コアと再構成コアを計算し、よりエネルギーの低い転位コア構造を求めた。

計算解析の結果、ZnS 結晶中の 90° 部分転位は、Si で報告されているような再構成転位コア構造はエネルギー的に高い状態にあり、未再構成転位コア構造がより安定であることがわかった（図 1(a)）。この原因は、転位コアの再構成構造における原子配列と、ZnS の化学結合性にあると考えられる。ZnS 結晶のすべり面である $\{111\}$ 面は極性面であるため、転位コアにおいて同種原子が接近する。このとき、転位コアにおいて Zn イオンが過剰となる場合（Zn コア）と S イオンが過剰となる場合（S コア）がある。さらに ZnS の化学結合は、Si のような完全な共有結合ではなく、電気陰性度差に由来するイオン結合性を多分に含む。転位コアにおける原子配列の再構成時には、同種原子が結合しなければならないが、イオン性による静電的反発相互作用のため、転位コアにおける原子配列の再構成は安定化されないと考えられる。

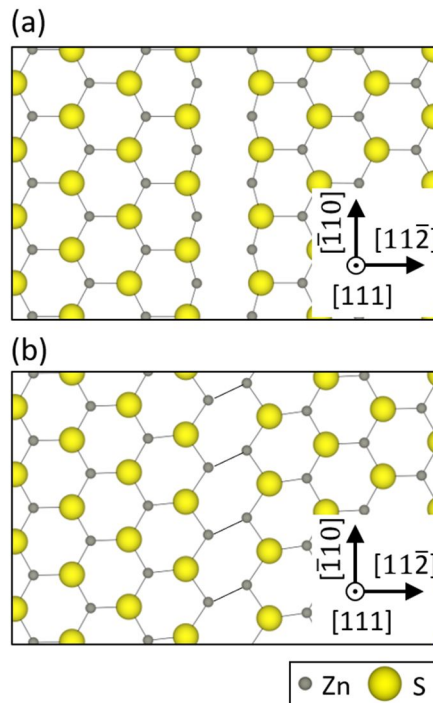


図 1. ZnS 中の Zn コア 90° 部分転位の安定構造  
(a)キャリア無し、(b)過剰電子の存在下

次に、転位コア構造に対する光励起キャリアの影響を検討した。ZnS は可視光の照射下では、光伝導する。したがって、通常の光環境においても、バンド間遷移による伝導電子および伝導ホールが形成されると考えられる。そこで、転位コア近傍に過剰な電子・ホールが存在することを想定し、転位を含むスーパーセルの電子数を増減させて、キャリア存在下での安定転位コア構造を調べた。

図 1(b)は、Zn コア 90° 部分転位に関する計算結果である。過剰な電子が存在すると、それらの電子はこの部分転位コアに捕獲されるように分布する。このことは、図 2 に示す Zn コア近傍の局所状態密度図において、バンドギャップ中に電子に占有された欠陥準位が存在することから確認できる。さらにこのとき、転位コアの Zn イオン同士が結合し再構成することで、未再構成構造より安定となることがわかった (図 1(b))。過剰な電子が転位コアに局在することによって、正の有効電荷をもつ Zn イオン間の静電反発相互作用を弱め、再構成構造が安定となったと考えられる。一方、S イオンが過剰な 90° 部分転位では、過剰なホールの存在によって転位コアにおける原子配列再構成が安定化されることがわかった。

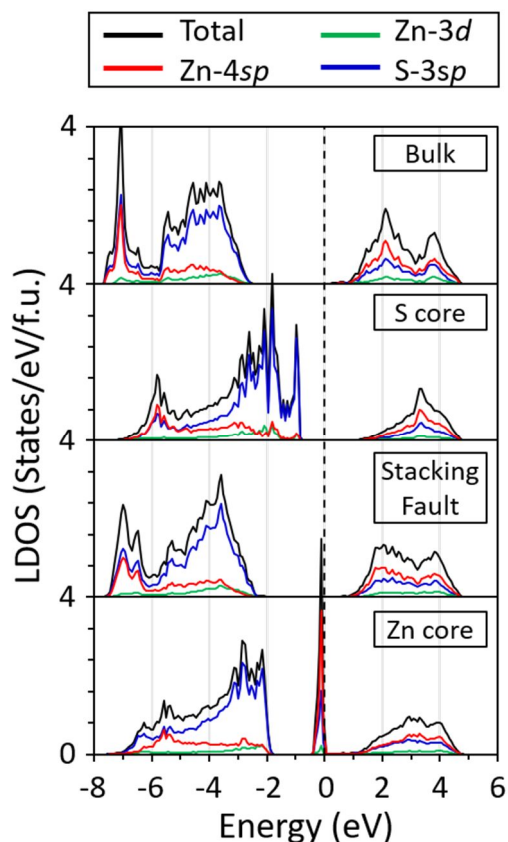


図 2. 過剰な電子が存在するときの、90° 部分転位コア、積層欠陥、バルクにおける状態密度横軸エネルギーが 0 eV 以下が電子に占有された電子準位を意味する。

Si や GaAs などの半導体結晶中のすべり転位では、基底状態で転位コア再構成が生じており、再構成によるエネルギー利得が、転位の移動度を決めると報告されている。したがって、ZnS においては、光が照射されている環境では、電子やホールにより転位コアが再構成し、低い移動度をもつと考えられる。一方、光の無い環境では、励起されるキャリアが存在しない。そのとき転位コアは、図 1 に示すような未再構成構造で安定化され、より高い移動度を示すと考えられる。この結果は、ZnS が、暗室下ではすべり転位の生成・増殖を伴いながら非常に大きな塑性変形能を示すのに対し、光環境下では変形応力の大きな増加とともにわずかな塑性変形しか示さないという実験結果に対応するといえる。

また本研究では、ZnS 以外の化合物半導体結晶の光照射による硬化現象を検証するため、ZnTe について室温での圧縮変形試験を行った。その結果、ZnS 結晶と同様に、暗室下ではより低い変形応力のもと、大きな塑性変形が可能であることがわかった。また、ZnTe 転位コアの計算解析から、キャリアの存在下で転位コアの再構成が生じることがわかった。ZnS 結晶と同様に、すべり転位とキャリアの相互作用による転位量子構造が、同現象発現のメカニズムになっているといえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 M. Ukita, R. Nagahara, Y. Oshima, A. Nakamura, T. Yokoi, Matsunaga	4. 巻 60
2. 論文標題 Theoretical Calculations of Characters and Stability of Glide Dislocations in Zinc Sulfide	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 99-104
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.M2018253	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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 松永克志
2. 発表標題 ZnSの転位ナノ構造と光照射硬化
3. 学会等名 日本金属学会 2021年春期講演大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松永克志
2. 発表標題 Electronic and atomic structures of dislocations and their related mechanical properties in II-VI group semiconducting materials
3. 学会等名 The International Conference on High-Performance Ceramics (CICC-11)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松永克志
2. 発表標題 イオン性無機結晶の転位量子構造と塑性
3. 学会等名 日本金属学会 2018年秋期（第163回）講演大会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松永克志、大島優、中村篤智
2. 発表標題 暗室環境下における硫化亜鉛結晶の大塑性変形能と転位構造
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第61回シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Matsunaga
2. 発表標題 Electronic Mechanism of Room-Temperature Large Plasticity of Inorganic Compounds
3. 学会等名 43rd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------