

光のない環境で結晶が壊れにくくなる現象を発見

－物質・材料の新しい可能性－

名古屋大学大学院工学研究科の松永 克志 教授、中村 篤智 准教授、大島 優 大学院工学研究科博士後期課程 1 年 の研究グループは、半導体結晶が光のない環境で異常に大きな可塑性^{注 1)}(形状変化能力)を示す現象を発見するとともに、そのメカニズムの解明に成功しました。

大きな可塑性を有し、壊れにくい物質・材料の発見および開発は、現代文明の発展に極めて重要な役割を果たしてきました。そのため、物質・材料に力が加わった際、どのように形を変えていくのか？どのように破壊するのか？といった基礎的現象の研究は、材料工学分野のみならず幅広い学術分野において不可欠な課題となっています。無機半導体材料^{注 2)}は、常温下では可塑性が非常に小さく、脆(もろ)く壊れやすい材料と考えられてきました。私たちは、光の全くない完全暗室下において無機半導体結晶が金属材料のように大きな可塑性を示し、破壊を生じにくくなる現象を発見しました。また、結晶を取り巻く光環境が無機半導体結晶の形状変化メカニズムを大きく変化させていることも明らかとなりました。メカニズムを詳細に調査・検討した結果、多くの物質・材料において類似の現象が起こりうると予想されます。この現象の発見により、これまで構築されてきた物質・材料の変形および破壊のメカニズムを電子構造というミクロな視点から再考することが必要となると同時に、半導体材料やセラミックス材料などの脆い材料の製造技術や利用法、塑性加工技術に革新をもたらすことが期待されます。

この研究成果は、平成 30 年 5 月 18 日付(米国東部時間)米国科学雑誌『Science』に掲載されました。

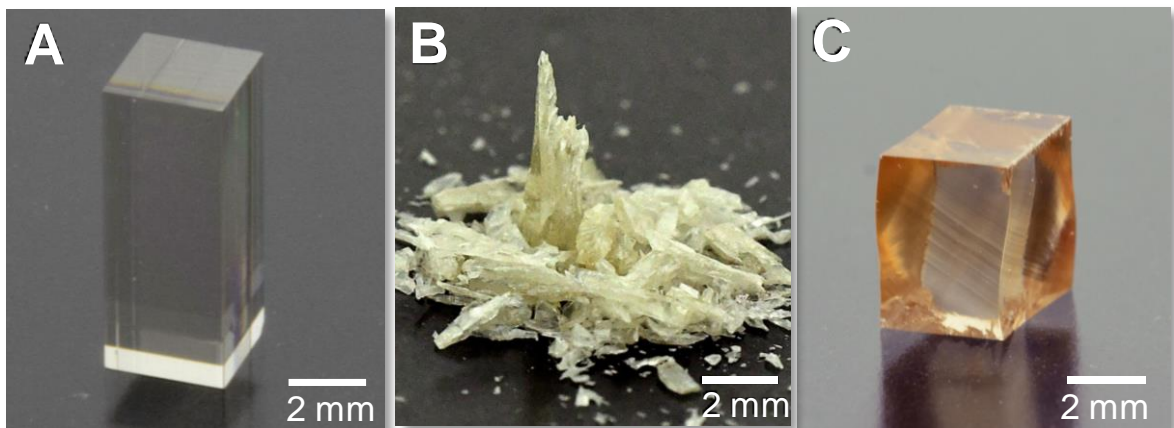
なお、本研究は特別推進研究(17H06094)および挑戦的萌芽研究(16K14414)をはじめとする日本学術振興会科学研究費助成事業ならびに池谷科学技術振興財団の支援の下で行われました。また、一部の実験では、文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」に支援を受けた名古屋大学超高压電子顕微鏡施設の反応科学超高压走査透過電子顕微鏡を利用いたしました。

【ポイント】

- 無機半導体の結晶が光のない暗室下で異常に大きな可塑性を示す現象を発見
- 光のある環境では、従来同様、壊れやすい性質を持つが、暗室下では金属のように壊れにくい性質を示す
- 暗室下の外力で、半導体物性の指標となるバンドギャップ^{注3)}を制御可能
- 光環境制御による結晶製造技術および脆い材料の利用法や加工技術の革新に期待

【背景・内容・意義】

光環境が半導体材料の電気的特性に影響することは広く知られていますが、機械的特性にどのような影響があるのかはほとんど理解されていませんでした。本研究では、無機半導体の1つである硫化亜鉛(化学式: ZnS)結晶について、常温での変形挙動を調べました。その結果、光のある環境下では双晶変形^{注4)}を生じ、従来どおり、脆性的^{注5)}な性質を示しました。一方、完全暗室下ではすべり変形^{注6)}による延性的^{注7)}で壊れにくい性質を示しました。暗室下における塑性変形量は真ひずみ 45%に達しており、半導体材料は脆いという従来の常識を覆すものでした。変形後の結晶を調査した結果、その原因は結晶内部に存在する転位^{注8)}の電子構造にあることが明らかとなりました。特定の転位が光の照射に誘発された電子やホール(正孔)^{注9)}と強く相互作用して不動状態となるため、変形メカニズムに違いが生じると考えられます。本結果から、半導体や絶縁体などのバンドギャップの存在する結晶において、光環境が変形メカニズムに強く影響することが分かりました。今後、光環境制御による結晶製造技術の革新ならびに脆性材料の利用法や加工技術の革新などが期待されます。



A: 変形前の結晶, B: 通常変形で破壊した結晶, C: 暗室下での変形後

【手法の概要】

- 変形試験: 島津製作所製 AG-10kNXplus を用いて、結晶の機械的変形試験を行いました。光環境制御のため暗幕を用いています。
- 光吸収測定: 日本分光製 V-570 を用いて変形前後の吸光を測定し、光学的バンドギャップの変化を評価しました。
- 理論解析: 転位コア近傍の理想せん断構造における電子状態を第一原理計算により解析しました。計算には大規模計算が可能な並列計算機を使用しました。
- 表面観察: 表面の微細構造解析が可能なレーザー顕微鏡(キーエンス製 VK-X100)を使用しました。

- 内部組織観察:超高压電子顕微鏡(JEOL JEM-1000kRS)による明視野・暗視野法、ならびに原子分解能電子顕微鏡(JEOL JEM-ARM200F)による高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡法(HAADF-STEM 法)を利用しました。

* 手法の詳細は、論文の Supplementary materials に記述されています

【用語説明】

- 1) 可塑性(かそせい):物を変形させた際、変形後の形状が保持される能力。言い換えると、物質・材料が形状を変化させる能力。可塑性が高いほど大きな形状変化に耐えることができ、壊れにくくなる。
- 2) 無機半導体:電気を通す金属と電気を通さない絶縁体との間の抵抗率を持つ物質を半導体と呼ぶ。その中で、共有結合もしくはイオン結合で各原子が結合している物質はしばしば無機半導体と呼ばれる。
- 3) バンドギャップ:物質中の電子エネルギー構造における、価電子帯の上部から伝導帯の下部までのエネルギーの差のこと。半導体や絶縁体の特性を左右する。
- 4) 双晶変形:特定方向に結晶構造が反転することで進む変形。転位の局所的な運動により生じる。
- 5) 脆性(ぜいせい):物質の脆(もろ)さの性質を表す専門用語。一般に物質は低温ほど脆く、破壊を生じやすくなる。
- 6) すべり変形:結晶の特定方向に沿ったズレが連続的に起きることで進む変形。転位の運動により生じる。
- 7) 延性(えんせい):物質に力を加えた際の変形する性質。本来、物質を引っ張った際に延びる性質のことを意味する。脆性と対になる用語として、物質の破壊を生じにくい性質を表すためにしばしば用いられる。この場合、可塑性と意味が類似する。
- 8) 転位:結晶における原子配列連続性の乱れの一種。1次元の結晶格子欠陥であり、結晶の塑性変形の担い手。結晶の可塑性を支配している。
- 9) 正孔:価電子帯の電子が1個抜けると、その抜けた穴は電子の電荷と等量で符号が反対の正の電荷をもつ1個の粒子とみなすことができる。これを正孔またはホールと呼ぶ。

【掲載誌, 論文名, 著者等】

- 掲載誌: Science
- 論文名: Extraordinary plasticity of an inorganic semiconductor in darkness
- 著者: Yu Oshima, Atsutomo Nakamura, Katsuyuki Matsunaga
- DOI: 10.1126/science.aar6035
- 研究室 Web: <http://designmt.mp.pse.nagoya-u.ac.jp/hp/>
- 論文公開:2018年5月18日午前3時(日本時間)/2018年5月17日午後2時(米国東部時間)