

ニッポン放送賞

暗室環境下で発現する
半導体結晶の異常な可塑性

—既存材料の新たな可能性—

名古屋大学大学院 工学研究科 物質科学専攻
博士後期課程 2年

大島 優

1. 緒言

1.1 研究の背景

構造物や自動車、家電、スマートフォンなど私たちの周りに存在する数多の製品は、全て「材料」から生み出されている。一口に「材料」といっても、木、金属、ガラス、プラスチックなどその種類は多岐にわたるため、その製品の使用目的や製造工程などに合わせた最適な材料の選択が不可欠である。その際の判断基準の一つが、硬さや変形のしやすさ、壊れやすさといった材料の「機械的性質」であり、ものづくりをする上で耐久性や信頼性に密接に関係する重要因子である。

多くの材料は、構成原子が規則的に配列した結晶性材料であり、結晶性材料の変形は、基本的に「転位」の運動により生じる。転位とは、図1に示したような線状の格子欠陥であり、その構造的特徴として中心部(コア)に結合欠損列が存在し、その周囲には局所ひずみ場が形成されている。転位に関する研究は、その概念が提唱された1934年[1-3]以降、主に金属材料を中心に盛んに行われ、結晶性材料の変形機構を理論的に説明する「転位論」という基礎学問分野として確立されてきた[4-6]。

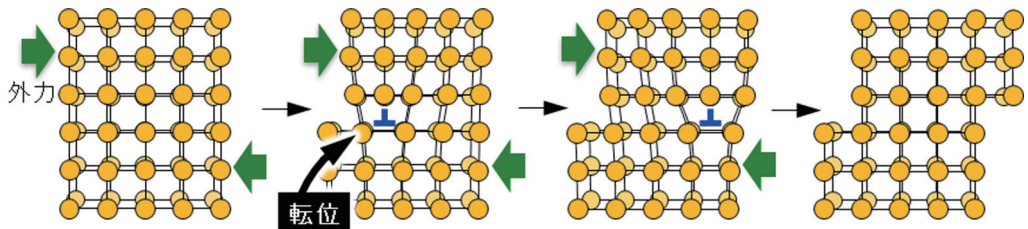


図1 転位の模式図。規則的に配列している原子の位置が、外力によりずれる。この原子配列の乱れが転位である。転位が結晶中を移動していくことで、原子位置のずれが伝搬し、材料は変形する。

結晶性材料の変形しやすさは転位の動きやすさと密接に関係している。例えば、金属材料が大きく変形できるのは、金属材料中に転位が多数生成でき、かつ容易に運動できるためである。逆に、共有結合やイオン結合に基づく強固な原子間結合と複雑な結晶構造を有する半導体結晶では、転位の生成や運動が生じにくいと考えられている。そのため、「半導体結晶＝脆性材料(加えられた外力に対し、変形が生じる前に破壊に至る脆い材料)」と認識されており、金属材料のように大きく変形させたり、複雑な加工を施すことは困難であると考えられてきた。

半導体結晶の基本的な物性として、光を照射することで、結晶中に電気伝導の担い手となる電子やホールが発生し、その電気特性が大きく変化することが知られている。さらに、半導体結晶の機械的性質においても、光照射が転位の運動性に影響を及ぼすという報告がある[7,8]。しかしながら、逆に、光のない環境における半導体結晶の機械的性質を追及した研究例は過去に存在しない。これは、材料の機械的性質が光によって大きく左右されるはずがない、という固定観念のもと、機械的性質の測定が光環境下で行われることが通常であるためと推察される。そこで、光のない環境では、半導体結晶が従来と異なる変形特性を示す可能性があることに着目した。

1.2 研究の目的

光が存在しない完全暗室下において半導体結晶がどのように変形し、どのように破壊に至るのか全く不明であった。また、その結果として、光照射が半導体結晶の変形特性に及ぼす影響についても十分には理解されていない。そこで本研究では、光が全くない環境下における半導体結晶の機械的性質、ならびに光照射が機械的性質に及ぼす影響を解明するために、暗室を用いて半導体結晶の機械的変形試験を実施した。

2. 変形特性の評価

2.1 材料選択と試験手法

半導体は、私たちの暮らしを支える電子機器に欠かせない材料である。半導体材料としては、単元素半導体であるシリコン (Si) 結晶が長らく主流であったが、近年では、シリコンに代わってより高耐圧かつ省電力を実現可能な化合物半導体が注目されつつある。化合物半導体は、その構成元素により I-VII 族 (CuCl, AgI)、II-VI 族 (ZnS, ZnO, CdS)、III-V 族 (GaAs, GaN, InP)、IV-IV 族 (SiC, SiGe) 等に分類される。このように、半導体材料といっても様々な種類が存在するが、本研究では、機械的変形試験に適した大型の結晶を高純度で作製可能な硫化亜鉛 (ZnS) 結晶をモデル材料として選択した。

図2の機械試験機を用いて、ZnS 結晶に圧縮方向の外力を加え、結晶の変形挙動および破壊に至るまでの挙動を観察した。室内光の影響を排除するために試験機を暗幕で覆い、照度 0.01lx 以下の暗室環境を実現した。

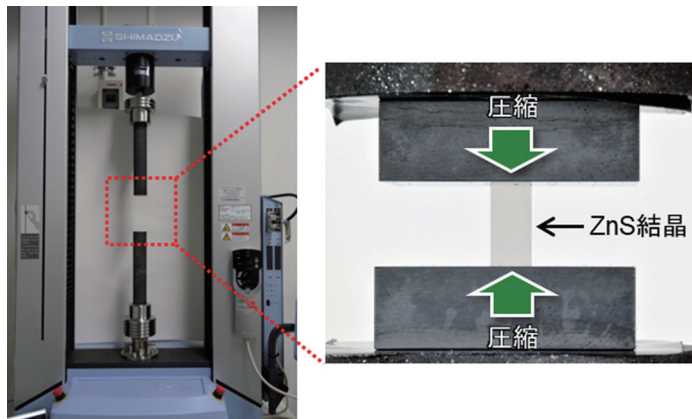


図2 (左図) 機械試験機 (Shimadzu, AG-10kNXplus)。上下から圧縮方向の外力を加え、その際の変形量を記録する。(右図) ZnS 結晶の設置状態。

2.2 光環境が変形挙動に及ぼす影響

図3に、室温において光環境下または光のない暗室下で ZnS 結晶を変形させた際の応力—ひずみ曲線を示す [9]。また図4に、光照射下および暗室下で変形後の ZnS 結晶の光学写真を示す。光照射下では、外力を加えた直後に破壊が生じ、ほとんど変形しなかった。この挙動は、一般的に知られる半導体結晶の脆い性質と一致する。一方で、暗室下では、ひずみ量 45% という大変形が可能であった。つまり、脆く壊れやすいとされている半導体結晶にも関わらず、暗室下であれば室温でも金属材料のような大変形が可能であり、壊れにくくなっていることが明らかになった。また、暗室下では、光環境下で破壊する際よりも小さな外力で変形が開始した。これは、周囲を完全に暗くするだけで結晶が柔らかくなり、その形状をより容易に変化させられることを意味している。

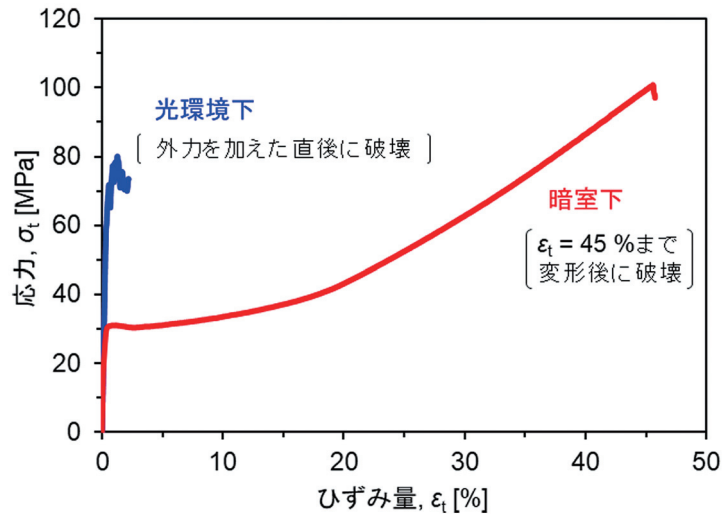


図3 光環境下および暗室下における機械的変形試験により得られた応力—ひずみ曲線 [9]。ひずみ量は変形量を示す。また、応力は結晶が変形（もしくは破壊）するために必要な外力の大きさを示す。

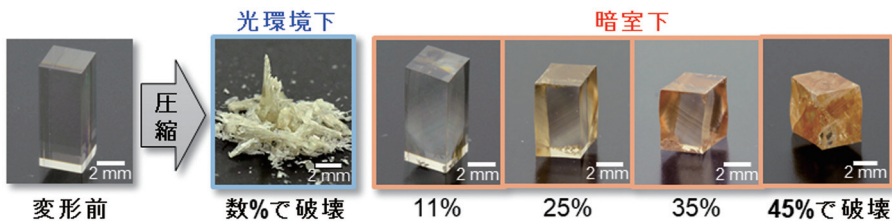


図4 光環境下および暗室下における変形試験前後の ZnS 結晶の光学写真。

また図5に、暗室下で変形試験を開始し、途中で光を当てた際の応力—ひずみ曲線を示す。結晶に光を当てた後、直ちに応力が増加し、すぐに破壊に至った。つまり、暗室下で発現する延性的な変形が、光照射によって脆性的な変形へと即座に変化することがわかった。これは、光環境を変化させることで半導体結晶の機械的性質を自在に制御できる可能性を示唆する結果である。

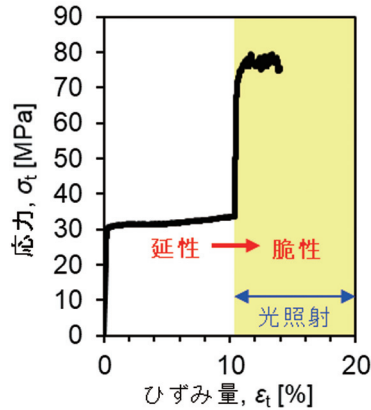


図5 応力—ひずみ曲線。暗室下において試験を開始し、結晶がひずみ量10%程度まで変形したところで光を照射した。

3. 変形機構の解析

3.1 実験的手法

【1. 表面形状の観察】

図6、図7に、暗室下および光環境下で変形後の結晶の表面写真を示す。いずれの結晶でも、「すべり線」が表面に形成されていた。ここで、すべり線は、結晶性材料における変形の痕跡である。暗室下で変形させた結晶表面(図6)には、細かいすべり線が均一に形成されている。そのため、暗室下では均一で滑らかな変形が生じていると考えられた。一方、光環境下で変形させた結晶表面(図7)では、顕著なすべり線が局所的に観察されたことから、変形が局所で突発的に生じていると推察される。このようにして、光照射の有無により、ZnS結晶の変形挙動が大きく異なることが明らかになった。



図6 レーザー顕微鏡(Keyence、VK-X100)を用いて得られた、暗室下で変形させた結晶の表面観察像。

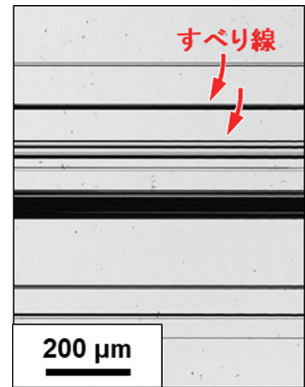


図7 光環境下で変形試験を実施し、破壊の直前で試験を止めた結晶の表面観察像。

【2. 内部組織の観察】

光環境による変形挙動の違いについて詳細に調査するため、変形後試料について電子顕微鏡を用いて結晶内部の微細構造を観察した。まず、暗室下で変形後のZnS結晶では、転位の生成が確認された(図8(b)、(c)参照)。また、その密度は変形量の増加に伴って上昇し、ひずみ量35%まで変形後の結晶内部には金属並みに高密度な転位が生成していた。つまり、半導体結晶であるにもかかわらず、暗室下であれば転位が多数生成し、容易に運動することがわかった。一方で、光照射下で試験後のZnS結晶では、転位がほぼ存在しなかった。これらの結果から、光に転位の生成や運動を抑制する効果があることが推察される。

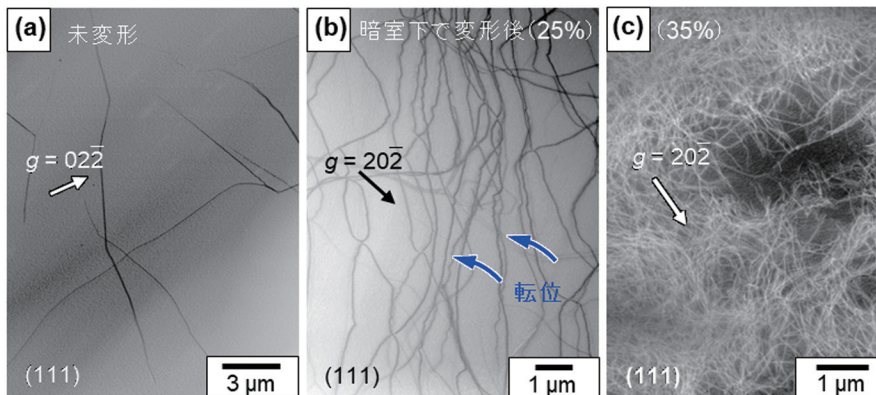


図8 電子顕微鏡 (JEOL, JEM-1000KRS, 1000kV) 観察により得られた結晶内部の微細構造。(a) 変形前の結晶。転位密度は $10^7/\text{cm}^2$ 以下。(b) 暗室下でひずみ量25%まで変形後の結晶。転位密度は約 $5 \times 10^8/\text{cm}^2$ 。図中に青矢印で示した黒い線が、変形によって導入された転位である。(c) 暗室下でひずみ量35%まで変形後の結晶。転位密度は $10^9/\text{cm}^2$ 以上。図中の白い線が、変形によって導入された転位である。(なお、転位のコントラストが(b)と(c)で異なるのは観察条件の違いによるものである。)

また、図9に、光環境下で変形後の結晶について、さらに高倍率で観察を行った像を示す。規則的に配列する原子列中において、数原子層の幅を持った構造の乱れが各所で観察された。数原子層にわたって構造が乱れたこのような領域を「双晶」領域といい、こうした領域の生成を伴って生じる変形を「双晶変形」という。つまり、光環境下でみられるわずかな変形は双晶変形により生じていることが明らかになった。光照射によって転位の生成や運動が困難になるために、変形機構が、転位の運動が担う「すべり変形」から「双晶変形」に変化すると考えられる。なお、一般的に、双晶変形は不安定な変形であり、応力の上昇に起因して突発的に発生することが知られている [4]。これは、先で述べた表面形状の特徴から推察した変形挙動と合致する。また、双晶の形成は破壊を誘起しうると考えられている [4]。光環境下において ZnS 結晶に外力を加えた際には、転位の運動によるすべり変形ではなく、双晶変形が主に生じるために、脆性的な性質を呈すと考えられる。

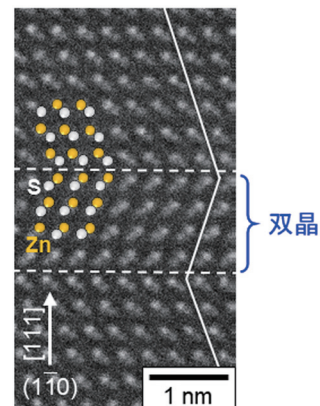


図9 光環境下で変形後の結晶について、電子顕微鏡 (JEOL, JEM-ARM200F, 200kV) 観察により得られた結晶内部の微細構造。

【3. 光吸収特性評価】

暗室下の変形では、ひずみ量の増加に伴って結晶の色が無色透明からオレンジ色へと変化した (図4)。これは、変形により結晶のバンドギャップ (半導体の重要な基礎物性) が変化することを示唆する。このようなバンドギャップの変化を定量的に評価するため、分光光度計 (Jasco, V-570) を用いた光吸収特性の測定を行った。

図10 (a)に、変形前の結晶および暗室下で変形後の結晶についての光吸収エネルギー曲線を示す。未変形結晶における光学的バンドギャップは3.52eVであった。それに対し、ひずみ量35%まで変形させた結晶の光学的バンドギャップは2.92eVであり、暗室下における変形により光学的バンドギャップが0.6eV低下していることが分かった。ひずみ量と光学的バンドギャップとの関係を図示化すると(図10 (b))、変形とともに光学的バンドギャップが低下することは明らかである。変形量の増加とともに結晶中の転位の密度が増加するため、こうした光学的バンドギャップの低下は転位に起因するものと考えられる。つまり、転位近傍において、転位のないバルク領域と異なる電子構造が形成されている可能性が示唆された。

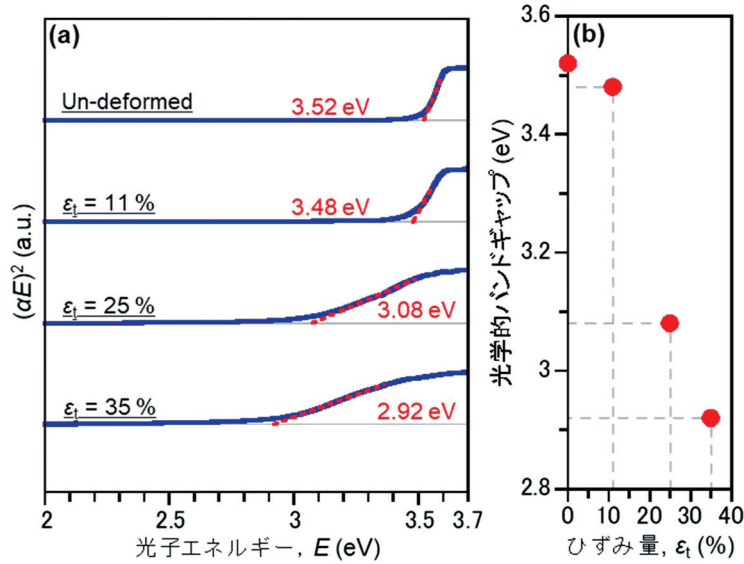


図10 (a) 変形前の結晶および暗室下で変形後の結晶における光吸収特性。 α は吸収係数、 E は光子エネルギーを示す。ZnSは直接遷移型半導体[10]であるため、直線部分の外挿線と横軸との交点から光学的バンドギャップを算出できる。(b) 変形に伴う光学的バンドギャップの変化。

3.2 第一原理による理論計算 — 転位の電子構造解析 —

上述のようにZnS中の転位は、バルク(結晶内部において転位が存在しない領域)と全く異なる電子構造を有する可能性がある。そこで、第一原理計算を用いて、転位の原子・電子構造を調査した(詳細な計算手法については、[9,11,12]を参照)。さらに、それらが転位の運動性とどのように関係しうるかを考察する。

図11に、計算により得られたZnSバルクおよび転位における部分電子状態密度曲線を示す。それぞれのバンドギャップはZnSバルクで2.72eV、転位で1.88eVであり、転位においてバンドギャップが0.84eV低下することが明らかになった。したがって、転位において、バルクよりも小さなバンドギャップをもつ特異な電子構造が形成されているために、転位密度の増加に伴って結晶の色が変化していると考えられる。

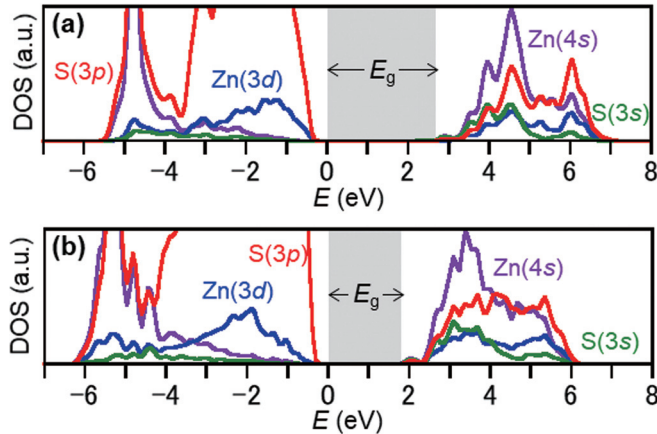


図11 第一原理計算により求めた部分電子状態密度曲線。(a) ZnS バルク。(b) 転位。 E_g はバンドギャップを示す。なお、計算により求めたバンドギャップ (E_g) は、光吸収測定により算出された光学的バンドギャップ (図10) よりも小さい値となっている。これは、用いた計算手法の一般的な特徴としてバンドギャップ値が過小評価されるためであるが、相対的な大小関係が変化することはない。

また、転位近傍の静電ポテンシャル場を計算により求めたところ、上述したような特異な電子構造に起因し、転位において電子やホールがエネルギー的に安定になることが明らかになった。これは、光照射によって結晶中に電子やホールが発生している際に、転位がキャリアを吸って帯電することを意味する。そこでさらに、転位が帯電した際の転位構造を計算により詳細に調査したところ、帯電していない状態では存在しない新たな結合が生じ、その結果、転位近傍の原子配列が変化する傾向にあることが分かった。転位の運動は、原子間の結合を一度切り、新たな原子と結合しなおすことの繰り返しにより生じる (図1)。そのため、転位における原子間結合数の増加は、転位の運動性の低下に繋がりをうる。光環境下では、このようにして転位の運動が生じにくくなり、その結果として双晶変形へ変形機構が変化すると考えられる。

4. 本研究のまとめ

光環境制御下において、ZnS 結晶の機械的変形試験を実施した [9,13]。その結果、光環境下では双晶変形を伴って脆性的に破壊した。一方、暗室下では45%という非常に大きなひずみ量まで安定的に変形が可能であることがわかった。また、暗室下で変形後の結晶内部には多数の転位が認められた。これらの結果から、暗室下では転位の運動が容易に生じると考えられる。光照射時には、結晶中に電子やホールが発生する。理論計算 [12] によると、ZnS 結晶中の転位は、電子やホールを吸って帯電しやすい性質を持つ。また、帯電した転位は新たな原子間結合を誘起し、転位の運動性を低下させる。このようなメカニズムを経て、転位の運動が抑制され、双晶変形が生じると考えられる。一方で、暗室下では、余分な電子やホールが存在しないために転位が容易に運動でき、大変形が可能と考えられる。このようにして、光の影響を受けない完全暗室下においては、ZnS 結晶が金属材料のような大きな可塑性 (形

状変化能力)を示すことが発見された。通常、材料の機械的変形試験を行う際には、光がある環境で行うことが普通である。そのため、光を排除したときに生じる ZnS 結晶本来の柔らかい性質は隠されたままであったといえる。

5. 今後の展望

上述の通り、光環境に依存して変形機構が変化し、暗室下であれば ZnS 結晶が異常な可塑性を示すことが明らかになった。これは、光環境を変化させることで結晶の機械的性質を自在に制御できる可能性を示唆する結果である。これまで確立されてきた「転位論」について、本論文で述べたような電子論的観点を組み込んで刷新していくことで、既存材料への新たな機械的性質の付与や、革新的な製造・加工技術の開発に繋がると期待される。

また、ZnS 結晶中に転位を導入することで結晶自体の光学的バンドギャップを変化させることが明らかになった。そもそも、転位が有する特異な機能特性に関しては、例えば、転位由来の発光スペクトルの発見[14]や転位線に沿った電気伝導性の発現[15]など、いくつかの報告がなされている。一方で、転位の導入が結晶のバンドギャップという半導体の基礎物性そのものにまで顕著な影響を与えることは知られていなかった。転位は、ほとんどの結晶性材料中で存在する。さらに、構成元素以外の添加物を加えたり、高温で熱処理を行ったりとといった過程を経ることなく、単純な変形試験で導入することができる。そのため、転位の特異な物性を効果的に利用することが可能になれば、転位を利用して既存材料に新たな物性を付与する新規の材料開発分野を創出できると考えられる。そこで、そのための土台として、変形により導入された転位が半導体結晶の各種基礎物性に及ぼす影響について現在調査中である。

謝 辞

本研究は、JSPS 科研費 (JP16K14414, JP17H06094, JP19H05786, JP18H03838, JP18H03840, JP19J10851)、共晶八田基金の支援を受けて遂行されました。この場を借りて感謝申し上げます。

参考文献

- [1] G. I. Taylor, The mechanism of plastic deformation of crystals. Part I. -Theoretical, Proc. Roy. Soc. 145, 362-387 (1934).
- [2] E. Orowan, For crystal plasticity. III, Z. Phys. 89, 634-659 (1934).
- [3] M. Polanyi, About a grid disturbance, which could make a crystal plastic, Z. Phys. 89, 660-664 (1934).
- [4] P. M. Anderson, J. P. Hirth, J. Lothe, Theory of Dislocations (Cambridge Univ. Press, Cambridge, ed. 3, 2017).
- [5] F. R. N. Nabarro, Ed., Dislocations in Solids, (North-Holland, Amsterdam, 1980), vol. 5.
- [6] 鈴木秀次, 転位論入門 (アグネ, 1986).
- [7] D. B. Holt, B. G. Yacobi, Extended Defects in Semiconductors: Electronic Properties, Device

- Effects and Structures (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2014).
- [8] Y. A. Osip'yan, V. F. Petrenko, A. V. Zaretskiĭ, R. W. Whitworth, Properties of II-VI semiconductors associated with moving dislocations. *Adv. Phys.* 35, 115-188 (1986).
 - [9] **Y. Oshima**, A. Nakamura, K. Matsunaga, Extraordinary plasticity of an inorganic semiconductor in darkness. *Science* 360, 772-774 (2018).
 - [10] U. Rössler, Ed., II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds (Springer, Berlin, 1999).
 - [11] M. Ukita, R. Nagahara, **Yu Oshima**, A. Nakamura, T. Yokoi, K. Matsunaga, Theoretical Calculations of Characters and Stability of Glide Dislocations in Zinc Sulfide. *Materials Transactions* 60, 99-104 (2018).
 - [12] K. Matsunaga, M. Ukita, S. Hoshino, **Y. Oshima**, T. Yokoi, A. Nakamura, submitted for publication.
 - [13] **Y. Oshima**, A. Nakamura, K. P. D. Lagerlöf, T. Yokoi, K. Matsunaga, submitted for publication.
 - [14] I. Yonenaga, Y. Ohno, T. Yao, K. Edagawa, Optical and electrical properties of dislocations in plastically deformed GaN. *J. Cryst. Growth* 403, 72-76 (2014).
 - [15] Y. Furushima, A. Nakamura, E. Tochigi, Y. Ikuhara, K. Toyoura, K. Matsunaga, Dislocation structures and electrical conduction properties of low angle tilt grain boundaries in LiNbO₃, *J. Appl. Phys.* 120, 142107 (2016).