

主 論 文 の 要 約

論文題目 硫化亜鉛結晶の塑性変形挙動における
光環境効果と転位機能
(Plastic deformation behavior
under controlled light conditions and
dislocation-based functionality
in sphalerite ZnS crystals)

氏 名 大島 優

論 文 内 容 の 要 約

材料の各種物性は、熱や光、磁場、電場、圧力などといった外部刺激に応答してしばしば大きく変化する。例えば、半導体材料に光を照射すると、内部光電効果により電気伝導率が増加する。代表的な強誘電体材料の1つである LiNbO_3 では、電場印加により結晶内部の屈折率が変化する。形状記憶合金として知られる Ti-Ni 合金では、加熱や冷却により結晶構造や力学特性が大きく変化する。外部刺激により誘起されるこうした物理的現象は、センサーやアクチュエーター等のデバイスとして応用され、我々の暮らしに役立てられてきた。

また、材料物性は、材料に内在する点欠陥や転位、界面といった結晶欠陥に大きく影響を受ける。格子非整合領域である結晶欠陥は、完全結晶領域と異なる原子配列で構成されているため、その電子構造も完全結晶領域とは大きく異なる。そうした結晶欠陥特有の原子・電子構造が、バルクにない特異な材料物性を発現させることが知られている。近年では、結晶欠陥特有の機能的性質を積極的に利用した、従来にない新規な材料開拓も行われるようになっていく。

一方、外部刺激が各種結晶欠陥とどのように相互作用し、結果としてどのような物性をもたらすのかについて、これまであまり研究がなされてこなかった。例えば、外部刺激環

境下における、材料の力学的性質には未だ不明な点が多い。また、結晶欠陥は、その特有の原子・電子構造に起因して、外部刺激に対してバルクと全く異なる応答を示す可能性がある。つまり、外部刺激と結晶欠陥の相互作用を利用することで、既存材料においても新規な機能的性質の発現が期待される。

本研究では、代表的な化合物半導体の 1 つである硫化亜鉛 (ZnS) を用いて、結晶中の転位と光の相互作用が材料の力学的性質および機能的性質に及ぼす影響について評価を行った。転位は線状の結晶格子欠陥であり、結晶性材料における塑性変形の担い手として知られている。転位の中心部 (コア) には結合欠損が存在するため、局所的な組成のずれや構造的な電荷が生じている。そのため、転位は、電荷を有する自由電子やホールと相互作用しうる。また、半導体結晶に光を照射すると、内部光電効果により電子やホールが発生する。したがって、半導体中の転位が光励起電子やホールと相互作用することによって、光照射下において材料特性が大きく変化することが期待される。本研究では、こうした相互作用が、転位の運動性 (塑性変形特性) やキャリアの再結合過程 (光学特性) に及ぼす影響に着目した。

本論文は 5 つの章で構成されている。以下に、各章の概要を示す。

第 1 章では、序論として、転位の基本的な性質や半導体に光を照射した際の応答について概説した。また、化合物半導体中の転位の構造について説明するとともに、II-VI 族化合物半導体で知られている光塑性効果 (光照射により変形応力や硬さが上昇する現象) に関する過去の報告をまとめた。最後に、それらをもとに研究目的について述べた。

第 2 章および第 3 章は、ZnS 結晶について実施した光環境制御下における室温圧縮変形試験の結果に関する内容である。上述した光塑性効果に関する研究は、1970 年代から 1980 年代にかけて盛んに実施されたが、それ以降はあまり注目されてこなかった。この現象は、光励起されたキャリアと荷電転位の相互作用に端を発すると考えられているが、詳細なメカニズムは未解明のままである。また、当時の科学技術水準では、結晶の結晶性や純度、試料サイズ等に限界があったことから、光照射が II-VI 族化合物半導体結晶の可塑性に及ぼす影響についても不明であった。そこで、機械試験に適した大型の単結晶が入手可能であった閃亜鉛鉱型 ZnS 単結晶をモデル材料として使用し、光環境が結晶塑性に及ぼす影響を調査した。

第 2 章では、光環境制御下において定ひずみ速度の変形試験により変形特性評価を行った結果について述べた。まず、光照射下において ZnS 結晶を一定のひずみ速度制御により変形させたところ脆性的な挙動を示した。こうした挙動は、一般に知られる無機半導体結

晶の脆い性質と一致する．一方で，暗室下では，光照射時よりも低応力で降伏した後，ひずみ量 45%まで大変形した．このように，ZnS 結晶の可塑性が光環境に依存して劇的に変化し，暗室下であれば室温でも金属材料のように大変形可能であることが明らかになった．透過型電子顕微鏡を用いた変形後試料の組織観察から，光照射下では双晶変形が生じていることが確認された．一方，暗室下では，ショックレーの部分転位と積層欠陥からなる拡張転位の増殖がみられた．また，暗室下で変形後の試料では，転位の増殖により光学的バンドギャップの低下がみられた．これは，転位コアにおいて，バルクよりも小さなバンドギャップを有する特異なバンド構造が形成されるためである．転位コアにおいて，バルクと異なるバンド構造が形成されることから，転位は光励起された電子やホールと相互作用すると考えられる．その結果として，転位の運動が抑制され，変形応力の上昇や変形メカニズム変化が生じると考えられた．

第 3 章では，光環境制御下において一定荷重のクリープ変形試験を行った結果について述べた．これまで，光照射による転位運動の抑制について，定量的な評価が行われたことはなかった．そこで第 3 章では，光照射が ZnS 結晶中の転位の運動に及ぼす影響について定量評価を試みた．なお，転位の運動性が応力に大きく依存することから，荷重一定のクリープ変形試験を選択している．光環境制御と室温クリープ試験を組み合わせた実験例は過去に存在せず，本研究が初の試みであった．

初期応力 60 MPa に対応する一定荷重制御下において試験を実施したところ，暗室下では転位の増殖を伴ったクリープ変形を呈し，なおかつ，一定ひずみ速度の変形領域が存在した．一定ひずみ速度領域で波長 365 nm，放射照度 400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の光を照射したところ，光照射によりひずみ速度が約 1/1000 まで速やかに低下した．暗室下ですべて運動していた転位が，光照射により不動化もしくはその易動度を失ったと考えられる．また，光照射によるひずみ速度変化についてオロワンの式を適用することで，光照射により転位の運動速度が最大で約 1/1000 に低下することが算出できた．波長や放射照度の異なる他の光についても同様の実験を実施することで，光が転位の運動に及ぼす影響を定量的に比較可能である．一方で，照射光のフォトンエネルギーや放射照度が低い場合には，光照射下であってもクリープ変形を呈した．これは，転位の運動を抑制するためには，ある閾値以上のキャリア数が必要であることを示唆する結果である．また，光照射を停止したあと、クリープ変形が開始するまでに滞留時間が存在した．光励起された電子やホールが長寿命であるため，光照射を停止した後でも転位の運動が抑制されていると考えられる．滞留時間の存在によって，光そのものではなく，光照射により励起された電子やホールが転位運動を抑制

していることが確認された。

第 4 章では、塑性変形を施した ZnS 結晶について発光特性評価を行った結果について述べた。未変形試料では、波長 365 nm の励起下において白く弱い蛍光および燐光を示した。塑性変形を施すことにより、発光色は緑色へと変化し、なおかつ発光強度が増加した。変形前後の結晶について蛍光と燐光のスペクトル分布を測定したところ、スペクトルはいずれも中心波長 459 nm, 522 nm, 658 nm の発光ピークで構成されていた。この 3 つのピークは、それぞれ青色、緑色、赤色の発光に対応する。変形量の増加とともに、中心波長 522 nm の緑色の発光ピーク強度が増加した。また、変形前後の結晶について波長 459 nm, 522 nm, 658 nm を検出波長として蛍光励起スペクトルを測定した。検出波長 522 nm における蛍光励起スペクトルでは、塑性変形による半値幅の増大とピーク位置の長波長シフトがみられた。さらに、変形前後の結晶について、波長 459 nm, 522 nm, 658 nm を検出波長として燐光の時間変化を測定した。変形後試料において、燐光が長寿命化する傾向にあることが確認された。

変形試験は室温にて実施したため、変形前後において発光中心となりうる点欠陥濃度の増減はほぼ生じない。したがって、塑性変形による発光特性変化は導入される転位に起因すると考えられた。ここで、化合物半導体中の転位は、正の構造電荷を有するカチオンコア、負の構造電荷を有するアニオンコア、電氣的に中性ならせん転位コアの 3 つに大別することが可能である。透過型電子顕微鏡を用いて変形後の ZnS 結晶中の転位組織解析を行ったところ、転位線上においてコアの元素種が Zn（カチオン）コアから S（アニオン）コアへ切り替わる箇所が多数存在することが確認された。Zn コアは正の構造電荷を有するため、光励起された電子を静電的に引き寄せると考えられる。逆に、負の構造電荷を有する S コアは、光励起されたホールを引き寄せうる。したがって、Zn コアと S コアが切り替わる箇所においてキャリアが再結合し、波長 522 nm 付近の発光が生じると推察された。このようにして、転位を介した発光再結合のメカニズムが新たに提示された。

最後に、第 5 章において、各章の結果および考察について要約し、本論文の総括とした。