

報告番号	甲 第 12757 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 無機化合物中の結晶転位の  
構造と運動に関する第一原理計算  
(A first-principles study  
on atomic structures and motion  
of dislocations in inorganic compounds)

氏 名 浮田 昌也

## 論 文 内 容 の 要 旨

結晶性材料の基本的な機械的性質の理解は、実用上の加工性や製品強度として重要である。そのため、結晶性材料の塑性変形や破壊挙動を解明することが必要となる。一般に、結晶性材料における塑性変形は、一次元の格子欠陥である転位が結晶中をすべり運動をすることで進行する。結晶中を転位が運動しやすければその材料は塑性変形しやすく延性的性質を示し、運動が困難であれば塑性変形せずに破壊に至る脆性的性質を示す。つまり、材料の機械的性質を解明する上で、結晶中における転位の易動度を理解することが本質的に重要である。転位の易動度を支配するパイエルス応力は、転位コアの原子構造や化学結合状態によって決定される。半導体やセラミックス等の無機化合物材料では、転位コアの構成原子が共有結合やイオン結合で結びついているため、パイエルス応力が高くなる。その結果、多くの無機材料中では転位の運動が困難であり、脆性を示す。しかしながら、一部の無機化合物材料は、例外的に室温程度の低温においてさえ延性的性質を示す。例えば、岩塩型構造を持ちイオン結合性を有する塩化銀 (AgCl) が大きな延性を示す現象、ならびに閃亜鉛鉱型構造を持ち共有結合性を有する硫化亜鉛 (ZnS) 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などが挙げられる。これらの特異な塑性変形挙動を示す無機材料中の転位コアには、転位の運動を容易にするような未知の現象やメカニズムが隠されていると予想される。本研究では、AgCl および ZnS 結晶中の転位の原子・電子構造ならびに運動性について第一原理計算を用いて調査し、特異的な塑性変形挙動の物理的な起源を電子・原子レベルで解明することを目的とした。本論文は第 1 章から 6 章で構成され、以下に概要を示す。

第 1 章は序論であり、転位の基本的特性について概説し、代表的な無機化合物の示す塑性変形挙動に関する過去の報告をまとめるとともに、本研究の目的について述べる。また、本研究で用いた、Peierls-Nabarro（以下 P-N）近似と一般化積層欠陥（Generalized Stacking Fault、以下 GSF）エネルギーを組み合わせた各結晶のすべり変形抵抗の評価手法、および転位コアを直接計算するための四重極子配列モデルについて説明する。

第 2 章では、AgCl 中の各すべり系のすべり変形抵抗について、GSF エネルギーと P-N 近似に基づいて調査した結果について述べる。第一原理計算を用いて、AgCl 中のいくつかのすべり系について GSF エネルギーを算出し、P-N 近似に基づいて各すべり系のパイエルス応力を見積もった。また、比較対象として同じ岩塩型構造を有し脆性を示す塩化ナトリウム (NaCl) についても、同様の計算を行った。その結果、NaCl においては $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ すべり系のみが活動可能であるが、AgCl においては $\{001\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ 、 $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ および $\{111\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ の 3 つのすべり系が活動することを示唆する結果を得た。この結果は、NaCl および AgCl において実験報告されている低温での活動すべり系と一致するものであった。

NaCl と AgCl のすべり変形挙動の違いを電子レベルで解明するため、すべり面近傍の電子状態を解析した。主すべり系である $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ や $\{111\}$ 面におけるすべり変形過程において、接近する Ag-Cl 間に、Na-Cl 間と比較して高い共有結合的相互作用が存在することが明らかとなった。さらに、 $\{001\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ すべり系において、すべり変形過程で接近する Ag-Ag 間に結合性の混成軌道が形成されていることが明らかとなった。これらの Ag-Cl 間や Ag-Ag 間の結合的な軌道間相互作用によってすべり変形抵抗が低下し、AgCl 中の複数のすべり系が活動可能となると考えられる。

第 3 章では、四重極子配列モデルを用いて NaCl および AgCl 中の転位コアを直接計算した結果について述べる。既往実験報告によると、AgCl の延性的な塑性変形はらせん転位の運動によって支配されていると考えられている。そこで、 $\{1\bar{1}0\}$ 面をすべり面とするバーガースベクトル  $\mathbf{b} = 1/2\langle 110\rangle$  の刃状転位および  $\mathbf{b} = 1/2\langle 110\rangle$  のらせん転位について、第一原理計算を用いて転位コアの原子構造・電子状態の解析および自己エネルギーの評価を行った。得られた刃状転位の転位コア構造は、NaCl および AgCl 共に、 $\{1\bar{1}0\}$ すべり面に沿って拡張した原子配列を有していることがわかった。NaCl のらせん転位コアも同様に $\{1\bar{1}0\}$ 面に沿って拡張した原子配列をもつが、AgCl のらせん転位では特定のすべり面に沿った転位コアの拡張は見られなかった。また、転位コア領域の結合距離解析より、NaCl と比較して AgCl の転位コアでは Ag-Cl 間距離が大きく緩和されていることがわかった。これらの転位コア構造の違いは、第 2 章で得られた GSF エネルギーやすべり面の電子状態から理解することができ、転位コアにおいて Ag-Cl 間の共有結合的な電子状態が存在することを示唆している。実際に、転位コアの電子状態を調査した結果、NaCl と比較して AgCl の転位コアにおいて共有結合的な相互作用が顕著であることがわかった。

NaCl および AgCl 中の転位の安定性を調査するために、転位の自己エネルギーを見積もった。計算結果より、AgCl 中の転位は NaCl 中の転位よりもエネルギー的に安定であるこ

とがわかった。とくに AgCl 中のらせん転位は、顕著に小さい転位コアエネルギーを持つことに起因して、刃状転位よりもはるかに小さい自己エネルギーを有していることがわかった。このような低い自己エネルギーは、変形中にらせん転位の形成と増殖が容易であることを示唆している。すなわち AgCl が示す特異な塑性変形挙動は、転位コアにおける Ag-Cl 間の共有結合的な電子状態によって、らせん転位の形成が促進されるためであると考えられる。

第 4 章では、ZnS 中の{111}すべり面のすべり変形抵抗について、GSF エネルギーと P-N 近似に基づいて調査した結果について述べる。第一原理計算を用いて ZnS におけるすべり面として考えられる glide 面および shuffle 面における GSF エネルギーを算出し、P-N 近似に基づいてパイエルス応力を見積もった。GSF エネルギーより、glide 面上においてショックレーの部分転位へ分解した際に形成される積層欠陥がエネルギー的に非常に安定であることがわかった。反対に、shuffle 面上の積層欠陥はエネルギー的に不安定であり、shuffle 面において転位の分解は生じないと考えられる。shuffle 面上の完全転位は glide 面上の拡張転位と比較して小さいパイエルス応力を有しており、塑性変形中に shuffle 面上の完全転位がより運動しやすいことがわかった。このような傾向は、ZnS の塑性変形後の試料において高密度の拡張転位が観察されているという実験事実と矛盾する。このことから、ZnS における塑性変形はパイエルス応力のみでは説明することができないと考えられる。弾性論に基づいて自己エネルギーを算出した結果、glide 面上の拡張転位は shuffle 面上の完全転位よりも低い自己エネルギーを有することが明らかとなった。このような低い自己エネルギーは、変形中に shuffle 面上の完全転位と比較して glide 面上の拡張転位の形成および増殖が容易であることを示唆している。この結果として、暗室下での ZnS の塑性変形は glide 面上の拡張転位の運動によって支配されると考えられる。

すべり面近傍の電子状態を解析した結果、shuffle 面上の完全転位および glide 面上の部分転位コアにおいて、完全結晶よりも小さいバンドギャップを有することが明らかとなった。これは、塑性変形の進行によって試料の色が変化するという実験事実とよく一致する結果であった。それぞれの転位コアにおける電子状態の変化は、Zn と S の配位構造の変化を反映しており、面間隔が狭い glide 面上においてバンドギャップがより大きく変化していた。このような転位コアの特異な電子状態に起因した、光励起された電子や正孔と転位間の相互作用によって転位の易動度が低下することで、ZnS は光環境下で脆性を示すと考えられる。

第 5 章では、四重極子配列モデルを用いて ZnS 中の転位コアを直接計算した結果について述べる。第一原理計算を用いて、glide 面上の 90° および 30° 部分転位コアの原子構造と電子状態を調査し、転位コアの再構成について検討した。転位コアの再構成とは、転位コアのダンダリングボンド同士が再結合するように原子配列が再構成する現象であり、IV 族や III-V 族半導体中の転位コアにおいてよく知られている。転位コアの再構成することで、転位の易動度が低下すると考えられている。ZnS における転位コアの再構成を検討した結果、

すべての部分転位コアにおいて再構成が生じないことが明らかとなった。II-VI 族半導体である ZnS は、IV 族や III-V 族の半導体と比較してイオン結合性が強いいため、転位コアにおいて同種のイオン間 (Zn-Zn 間および S-S 間) の静電反発により再構成し得ないと考えられる。また、転位コア近傍には静電ポテンシャル場が存在し、それにより Zn コアは電子を引き寄せ、S コアは正孔を引き寄せることが示唆された。光励起された電子や正孔が転位コアの再構成に及ぼす影響を調査するために、計算セルの電子数を変化させた転位コアの計算を行った。その結果、 $90^\circ$  および  $30^\circ$  部分転位のすべての Zn コアおよび  $30^\circ$  の S コアにおいて再構成が生じることが明らかとなった。このときの再構成エネルギーは IV 族や III-V 族に匹敵するほど大きいことがわかった。光照射で生成された電子や正孔によって部分転位コアが再構成し、glide 面上の拡張転位の易動度が大きく低下すると考えられる。また、 $90^\circ$  と  $30^\circ$  では、 $30^\circ$  部分転位の再構成エネルギーが顕著に低かった。よって、 $90^\circ$  部分転位の方が高速にすべり運動することで、光環境下では ZnS 結晶中にナノ双晶が形成され、脆性的な破壊に至る可能性が示唆された。

第 6 章では総括として、本研究で取り組んだ AgCl および ZnS が示す特異な塑性変形挙動の起源について調査した結果を要約する。