

令和 6 年 5 月 21 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H04618

研究課題名(和文)閃亜鉛鋅型半導体結晶の光硬化現象と転位量子構造

研究課題名(英文) Photo-plastic effect of zincblende semiconductor crystals and its relationship with quantum structures of dislocation cores

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) 32,800,000円

研究成果の概要(和文)：閃亜鉛型結晶構造を有するII-VI族もしくはIII-V族化合物半導体結晶が示す光照射による硬化・軟化現象の起源を解明するため、第一原理計算および実験検証を行った。光照射による電子・ホールが生成されると、転位コアにおける静電場と相互作用し、転位コアの原子配列が変化することが判明した。この微視的メカニズムにより、半導体中の転位の移動度が変化し、結晶の効果・軟化が発現することを指摘した。また半導体単結晶をもちいた圧縮試験による実験検証も行い、同現象を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

硫化亜鉛単結晶は、通常の白色光下では数%の塑性歪みを示したのち急激な破壊を示す(光硬化現象)のに対し、暗室下では10倍以上の塑性歪みを示す。この申請者らの成果により、従来から脆いと考えられてきた無機結晶であっても、光環境を変えることで、機械的性質を大きく制御できる可能性が広がったといえる。本研究は、この現象の起源を電子・原子レベルで解明した。半導体やセラミックスの無機結晶は、その結晶構造および化学結合性により硬くて脆いと考えられてきた。その常識を覆す成果に対する基本原理を提示したという点で、学術的意義は大きいといえる。

研究成果の概要(英文)：First-principles calculations and experimental mechanical tests were performed for II-VI group and III-V group compound semiconductors, in order to clarify a physical origin of their photo-plastic effect. It was found that glide-dislocation cores of II-VI group semiconductors have localized electrostatic fields and can interact with excess electrons and holes excited by external light. Moreover, the glide dislocations underwent atomic reconstruction at their cores due to excess carriers. Such reconstructed cores may result in reduced mobility of glide dislocations, which should result in hardening of the systems under external light. Experimental mechanical tests for ZnTe supported this argument. In contrast, glide dislocations in GaP were found to undergo structural transformation from reconstructed to unreconstructed structure in the presence of excess carriers. It can be expected that GaP crystals show softening under light illumination unlike II-VI group semiconductors.

研究分野：計算材料科学

キーワード：転位 光照射 電子構造

様式 C - 19、F - 19 - 1 (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「脆さ」が、その応用に際しての最大の障害となっている。室温等の低温において塑性変形が困難なため、特定の結晶面でのへき開や粒界破壊による即時破壊が起こる。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。一方、これまでのセラミックス材料研究では、粒子サイズ制御や複合化、ナノ組織化などの組織制御により、強度や靱性の向上が試みられてきた。しかし脆性改善の根本的な解決には至っていない。セラミックスの「脆さ」は、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、その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、申請者らの研究グループは、化合物半導体として知られる硫化亜鉛 (ZnS) 単結晶が、光環境制御により巨大な塑性変形能を示すことを見出した。室温で ZnS を圧縮変形したところ、通常の白色光下では、数%の塑性歪みを示したのち急激な破壊を示すのに対し、暗室下では 10 倍以上の塑性歪みを示した。この成果により、従来から脆いと考えられてきた無機結晶であっても、光環境を変えることで機械的性質を制御できる可能性が大きく広がったといえる。半導体やセラミックスなどの、製造・利用・加工の分野における新展開につながるものと期待できる。

上述の ZnS の変形挙動については、その後実験的・理論的に検討を進めたところ、暗室下での塑性変形時には、ZnS 結晶中に多数のすべり転位が導入されていることを実験的に確認した。すべり転位は、塑性変形の担い手である。したがって、上述の実験事実は、光照射によるすべり転位の運動性変化を示唆している。特に「光照射下で脆性的挙動」は、「光照射による顕著な転位移動度低下」に依るものと推察される。この点について、第一原理計算の結果から、ZnS 中のすべり転位コア近傍に局在静電場が生じていること、転位コアの局所静電場が光励起されたキャリアと相互作用すること、さらには転位コアがキャリアを捕獲後、転位コアの原子配列が再構成すること、などを解明してきた。このような転位近傍の静電場によるキャリア捕獲と再構成した原子配列という特殊な転位量子構造が、同現象の起源であることを指摘してきた。

このように ZnS 結晶で見出された同現象が、ZnS 特有なものなのか、他の II-VI 族化合物半導体でも生じるのか、III-V 族化合物半導体や IV 族半導体ではどうか、という点は判然としていないのが実情である。

2. 研究の目的

本研究では、II-VI 族および III-V 族化合物半導体結晶におけるすべり転位を第一原理計算により系統的に解析することを目的とした。本研究では、すべり転位の結晶学的因子を同一とするため、閃亜鉛鉱型結晶構造を有する ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、GaP を研究対象とした。これらの各結晶における、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調べ、光硬化現象の起源となる転位量子構造の発現因子の解明を目指した。さらに検証実験も行うことを目的とした。

3. 研究の方法

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。ZnS と同じ閃亜鉛鉱構造もしくはウルツ鉱構造をもつ ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、GaP について検討し、理論的観点で暗室もしくは光照射下での脆性・延性の可能性を検討した。さらに、圧縮試験が可能な大型の高純度単結晶が得られる ZnTe や GaP について、室温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 法を用いた。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 $\{111\}\langle 110 \rangle$ 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。

「光環境制御下での室温塑性変形挙動の実験検証」

本研究では、ZnTe および GaP について、室温における圧縮試験を行い、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、暗室の 3 条件を検討した。

4. 研究成果

「第一原理計算による転位計算」

Fig. 1 に、ZnSe 結晶における 30° 部分転位の第一原理計算結果を示す。第一原理計算によるスーパーセルの全エネルギーから得られる転位形成エネルギーから、転位コアにおける安定原子レベル構造を調べた。その結果、系に過剰キャリアが存在しない基底状態では、(a)および(b)に示すような、転位線に沿って低配位数の原子が並んで配列している未再構成構造が最安定となった。しかし、過剰な電子（ホール）が存在したとき、(c)および(d)に示すような、転位線に沿って隣り合う低配位数原子が新たに結合ペアを形成するような再構成構造をとることで最安定となることが判明した。これらは、既報の ZnS 結晶における同転位と同じ結果である。また、II-VI 族化合物半導体 ZnTe でも同様な結果が得られた。

しかし一方、CdS、CdSe、CdTe 結晶では、アニオンコアでは ZnS と同様に再構成構造で最安定となったが、Cd コアにおいては過剰キャリア存在下でも未再構成構造が最安定となった。これは、Cd イオンの最外殻軌道のエネルギーが伝導帯近くのエネルギー的に非常に浅い位置に存在するためであると考えられる。

以上のように、Zn 系および Cd 系 II-VI 族化合物半導体においては、光照射により生じると考えられる過剰キャリアの存在下では、転位コアの原子配列の再構成が起こる。すべり転位がすべり面を移動する際、このような再構成構造は一旦未再構成構造へと変化しなければならない。すべり転位移動後に、結晶の周期原子配列が保たなければならないためである。よって、過剰キャリア存在下（光照射下に相当）では、再構成構造をとることにより転位のすべり運動抵抗が大きくなると推察される。

一方で、GaP 結晶において同様な計算解析を行ったところ、過剰キャリア無しの場合、GA コアおよび P コアともに再構成構造で最安定となり、過剰キャリア存在下では未再構成構造が最安定となった。上述の Zn 系、Cd 系の II-VI 族化合物半導体とは異なる結果となった。電子状態の詳細な解析の結果、GaP の転位コアにおいては、低配位数原子が対電子を持つダングリングボンドが存在しており、再構成することでダングリングボンドが解消されることで、転位コアが安定化されていることがわかった。これに対し、過剰キャリアが存在すると、再構成原子ペアにキャリアが捕獲されたとき、再構成結合を不安定化させることがわかった。よって、GaP 結晶では、光照射により転位のすべり運動抵抗が小さくなると予測される。

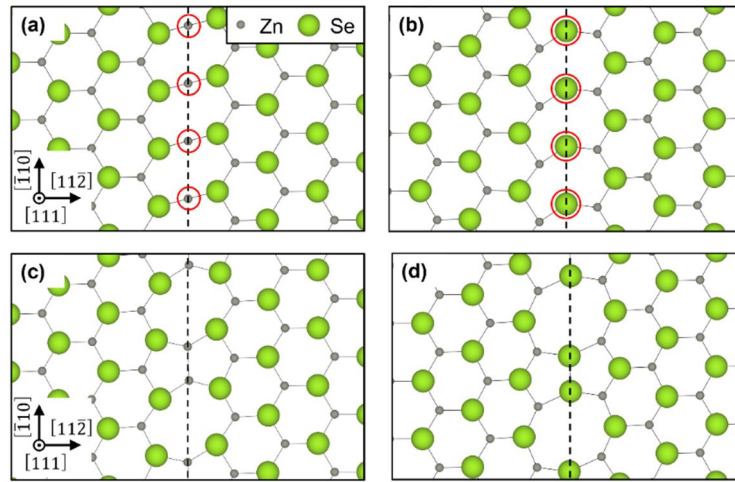


Fig. 1 ZnSe 結晶における 30° 部分転位の最安定構造
(a), (b) : 過剰キャリア無しの場合、(c), (d) : 過剰キャリア無しの場合

「光環境制御下での室温塑性変形挙動の実験検証」

高純度 ZnTe 結晶についての室温圧縮試験を行ったところ、ZnS と同様に、白色光および紫外光照射下では、材料降伏後の変形応力の上昇が見られた。つまり、光照射による硬化現象が確認できた。これは、ZnS および ZnTe を含む II-VI 族化合物半導体結晶中のすべり転位に対する結果と良く対応した結果といえる。

一方、GaP 結晶については、これまで実験してきた ZnS や ZnTe と比較して、降伏応力が非常に大きく、光環境に関係なく脆的な挙動を示した。従来研究で GaAs でも同様な挙動が報告されており、室温より少し高い温度で試験するなど、新たに実験条件の検討が必要であることがわかった。また、実験に必要な光環境条件についてデータを獲得できたので、今後の研究展開には非常に有用であった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2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 S. Hoshino, Y. Oshima, T. Yokoi, A. Nakamura, K. Matssunaga	4. 巻 7
2. 論文標題 DFT calculations of carrier-trapping effects on atomic structures of 30 ° partial dislocation cores in zincblende II-VI group zinc compounds	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 13603
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.7.013603	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 -

1. 著者名 Hoshino Sena, Yokoi Tatsuya, Ogura Yu, Matsunaga Katsuyuki	4. 巻 131
2. 論文標題 Electronic and atomic structures of Shockley-partial dislocations in CdX (X = S, Se and Te)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 613 ~ 620
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.23055	査読の有無 無
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4件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 星野聖奈, 小椋優, 横井達矢, 松永克志
2. 発表標題 GaPにおける転位コア量子構造に関するDFT計算
3. 学会等名 日本金属学会 2023年秋期(第173回)講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Katsuyuki Matsunaga
2. 発表標題 Electronic and atomic structures of glide dislocations in inorganic semiconductors relevant to their light-illumination dependent mechanical behavior
3. 学会等名 The 11th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM11) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 星野聖奈, 大島優, 横井達矢, 中村篤智, 松永克志
2. 発表標題 化合物半導体 ZnX(X = S, Se, Te)における転位コア再構成に関する DFT計算
3. 学会等名 日本金属学会 2022年秋期(第171回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Katsuyuki Matsunaga
2. 発表標題 Electronic and atomic structures of crystal defect cores determining peculiar materials properties
3. 学会等名 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021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
---------	---------