

無機半導体材料の力学特性に及ぼす 光環境効果のマルチスケール計測

中村 篤智¹⁾ 大島 優²⁾ 松永 克志³⁾

1. はじめに

光環境が半導体材料の電気的性質に影響することは広く知られている。これは内部光電効果によるもので、太陽電池や光センサーに利用されている基礎的物理現象である。一方で、光環境が材料の力学的性質に及ぼす影響についてあまり理解されていない。かつて、1960年代から70年代にわたって、半導体系材料において光が変形応力に作用することが報告され(Photoplastic effect)、研究が進められた⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。その当時の技術水準で適用可能な実験がなされ、光が転位の挙動に及ぼす影響が調査されたが、当時の入手可能な材料の限界ならびに評価技術の限界のため、大きな広がりにならず、一旦そうした研究はほぼ忘れられてしまっていた。

これに対して、最近著者らは、**図1**に示すように、無機半導体材料の1つ硫化亜鉛結晶(ZnS)が暗闇の中において異常に大きな室温可塑性を発現することを見出した⁽⁵⁾。可塑性は

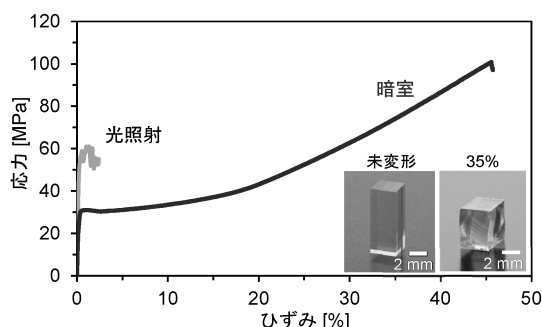


図1 光照射下と暗室下における ZnS 結晶の応力-ひずみ曲線。

材料の加工性に直結する特性であり、従来脆いと思われていた半導体材料が実は室温で金属並みの変形が可能であるという点で大きな注目を集めている。ZnSの興味深い点は、光照射下では「双晶変形」を生じ、従来知られているような、脆性的な性質を示すことが確認された一方で、暗闇の中では「すべり変形」を伴う延性的で壊れにくい性質を示すことである。この特徴に関連して、光環境制御による様々な無機化合物材料の可塑性の向上の可能性が期待されるとともに、無機半導体材料の転位挙動に及ぼす光環境効果について今一度再検討することが求められている。

光環境が可塑性に及ぼす影響の程度やそのメカニズムを理解していくにあたって、現状では大きな課題が2点残されている。1点目は、そもそも光が転位の挙動にどのようにして影響を与えているのか、その電子・原子スケールからのメカニズム解明が不十分であることである。光のフォトンエネルギーが転位に影響を及ぼす可能性があるとともに、光励起で生じた電子やホールが転位と相互作用していると考えられるが、その詳細なメカニズムは不明なままである。その1つとして、我々は電子やホールが転位コア構造を変化させ、その結果として転位の運動性が変化しうることに着目している⁽⁶⁾。もう1点目は、先進無機半導体材料の多くにおいて、従来型の力学試験を適用可能なミリメートルサイズの大型結晶を得られないことである。つまり、**図1**に示したような、ミリメートルサイズの大型結晶(3×3×7.5 mm³)で実験を行うこと自体が困難な材料が少なくない。そのため、多くの材料において大型結晶を用いたバルク変形試験を適用できないことがもう1つの課題である。

そこで、2019年10月開始のさきがけ「ナノ力学」領域研究(代表：中村分)において、光環境制御下において薄基板や

* 名古屋大学大学院工学研究科；1)准教授，科学技術振興機構；さきがけ「ナノ力学」研究者 2)大学院生，日本学術振興会特別研究員 3)教授，ファインセラミックスセンター；客員研究員(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)
Multiscale Analysis for Understanding the Effect of Light Environment on Mechanical Properties of Inorganic Semiconductors; Atsutomo Nakamura*, Yu Oshima* and Katsuyuki Matsunaga*(*Department of Materials Physics, Nagoya University, Nagoya)
Keywords: *plasticity, dislocations, inorganic semiconductors, nanoindentation, photoplastic effect*
2020年9月28日受理[doi:10.2320/materia.60.30]

薄膜等に対応可能なナノスケールの力学試験システムを新たに構築し、マクロスケールのバルク変形試験と実験結果を比較検討することを1つの目標としている。これにより、それぞれの手法のメリット・デメリットを理解すると同時に、光が無機半導体材料中の転位挙動に及ぼす影響を効率的に解明していく。力学特性のマルチスケール計測手法を確立することができれば、マクロな計測が困難な先進材料においても、ナノスケールの力学試験により転位挙動に及ぼす光環境効果を抽出することが可能となる。つまり、本研究の目的は、対象材料のサイズに関わらず、その力学特性を理解する手法を確立することにある。なお、本研究に先だって発見された暗室下の異常な可塑性や現状理解できていないメカニズム等については別途解説記事が「応用物理」に近く掲載予定である⁽⁷⁾。

2. 実験方法

(1) マクロスケールのバルク変形試験

ミリメートルサイズのブロック状の単結晶を光環境制御下にて一軸圧縮変形させる。図2に試験機の設置状況を示す。変形試験法として、ひずみ速度一定の応力-ひずみ曲線を取得する手法と荷重一定のクリープ曲線を取得する手法を併用している。現状、マクロスケール変形試験は室温でのみ行っている。これは光環境制御と温度制御の組み合わせが容易でないためである。

光環境制御のため、圧縮試験機そのものを暗幕で覆い、暗室化している。その上で、外部に設置したキセノン光源から光ファイバーを経由して試料に光を照射する。光照射の際に



図2 暗幕に囲われた圧縮試験機。

は最適なバンドパスフィルター(特定波長のみ透過するフィルター)およびNDフィルター(光の強度と調整するフィルター)を用いて、照射光の強さと波長を制御している。なお、光源の強度は時間経過により低下していくため、試験毎に実際に試料に照射されている光の強度測定が不可欠である。そこで、試料が配置される箇所に直接光評価装置をセットして、精緻に光環境の制御を行っている。

変形試験終了後には、すべり線等の表面観察を丁寧に行い、活動したすべり系を確認している。また、半導体結晶を変形させると、変形により発色が変わることがある。そこで、しばしば、変形試験後には、分光光度計や蛍光光度計等を用いて吸収特性や発光特性の評価を行う。このような表面観察および光物性評価の後に、透過型電子顕微鏡法により内部転位組織の解析を行う。なお、電子顕微鏡用試料作製に当たっては、精密切断機、精密研磨機、イオンミリング装置等を利用している。

(2) ナノインデンテーション試験

先進材料では、材料合成難度の高さから大型結晶を得られないことが多く、小さな結晶の力学特性を評価する手法を確立する必要がある。そうした手法として代表的なものには、基板状の平面試料に対してシャープな圧子を打ち込むインデンテーション試験とピラー状に加工した試料を圧縮するピラー圧縮試験がある。それぞれ一長一短であるが、現在、著者らは光環境制御に当たってナノインデンテーション試験(図3)を利用している。ピラー試験の場合に試料作製の際に形成される表面加工層が光遮蔽や転位生成の抑制をもたらす可能性があることと、ナノインデンテーション試験の実験効率および解析効率がコンピューター制御の進歩で急激に改良されたことが理由である。

なお、光環境制御下の試験を行うに当たっては、電子顕微鏡内のその場試験が必ずしも適切とならない。電子線そのものが材料の力学特性に大きく影響することが知られており⁽⁸⁾⁽⁹⁾、光照射と電子線照射のどちらの効果が転位の挙動に影響しているか分からなくなるためである。

転位挙動評価のためのナノインデンテーション試験におい



図3 暗幕に覆われたナノインデンテーション試験機。

て重要となるのは、転位の発生に対応した pop-in 現象を捉えた荷重-変位曲線を確実に検出し、それらを統計処理により比較検討することである。pop-in 荷重は試験毎のバラツキが大きいため、少数の荷重-変位曲線を比較対象としても正しい検討とはならない。また、負荷荷重が大きすぎると、相変態やき裂が発生し、それらを転位の生成と誤認する恐れがある。著者らは、光環境制御下のナノインデンテーション試験において、従来報告よりはるかに小さい μN オーダーで転位が発生することを見出している。

3. 現状の結果と考察

(1) 室温クリープ試験⁽¹⁰⁾

ひずみ速度一定の一軸圧縮試験では、変形量に対する応力の変化が出力データとして得られる。一方、クリープ試験では、一定荷重負荷下のひずみの変化を得ることができる。転位運動の数式として有名なオロワンの式⁽¹¹⁾で示されるように、ひずみ速度は可動転位の密度と速度の積を含む関係式で表すことができる。つまり、クリープ曲線の方が簡単に転位の運動と関連付けることができる。そこで、最近、我々は転位の運動の理解にクリープ試験を利用して研究を行った。なお、過去に無機半導体結晶の室温クリープ試験の結果は見当たらない。そもそも室温で塑性変形すると思われていなかったためである。暗室下において室温でも大きな可塑性を示すことを見出した結果として、室温クリープ試験を実現可能となった。

図4(a)と(b)に、ZnS結晶における、暗室下のクリープ曲線と、光照射下で荷重負荷を開始し、その後光照射を中止した場合に得られたクリープ曲線を示す。暗室下(a)において

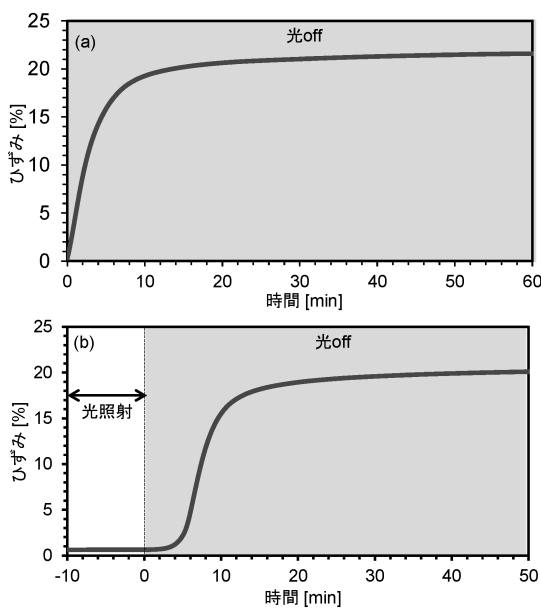


図4 初期荷重60 MPaを荷重された場合の室温クリープ曲線。(a)暗室下、(b)光照射(365 nm, $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$)下で荷重負荷、途中から光照射停止。

は、すみやかに変形が進行し、変形量約20%で変形が飽和していくことが認められる。これは、荷重一定の圧縮クリープであるため、試料形状の変化に伴い真応力が低下するからである。一方、(b)の結果から分かるように、光照射環境においては、塑性変形がほとんど進行しない。光照射を停止し、暗闇におくと、数分の滞留時間の後に、変形が開始される。変形開始後は徐々に、暗室下の変形(a)の曲線に近づき、最終的には変形量約20%で変形量は飽和する。

これらのクリープ曲線から分かるように、室温であってもZnSのクリープ試験を行い、その変形挙動を解析することは十分可能であることが明らかとなっている。興味深いのは、光照射環境で荷重負荷を開始した場合、光照射停止後もすぐに変形が開始するのではなく、数分程度の滞留時間が存在することである。ZnSは蓄光特性を有していることで知られ、光照射による内部光電効果で発生した電子やホールがすぐには消失しないという特徴がある。光照射停止により速やかに変形が開始しないのは、光そのものではなく光照射により発生した電子やホールが塑性変形に影響していることを示唆している。なお、室温クリープ変形によって試料表面にはすべり線が形成されるとともに、内部組織の透過型電子顕微鏡観察によって転位が多数導入されていることが確認されている⁽¹⁰⁾。つまり、室温クリープ試験でも、塑性変形は転位のすべり運動により生じている。したがって、光照射時の変形が進行しないのは、電子やホールが転位の運動を妨げていたと言える。

そこで、どのような波長もしくは強さの光が転位の運動に影響しているのかという点についてクリープ試験を用いて調査することにした。図5に、暗室下で荷重負荷開始後、波長を短い光から順番に照射した場合のクリープ曲線を示す。図から分かるように、波長365 nm および436 nm の光照射の場合、クリープ変形が停止する。一方、490 nm の光を照射した場合は、一定の滞留時間の後、クリープ試験が再開することが確認できた。この結果から、短い波長では転位の運動が抑制され、一方で長い波長では転位の運動が可能であることが分かった。これは波長の短い光ほど高いエネルギーを持ち、光励起により発生する電子やホールの数が増えることと対応している。これについては、光照射下の電気伝導測定に

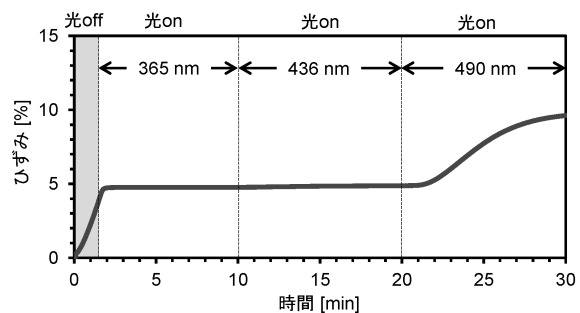


図5 暗室下で荷重負荷開始し、試験途中で異なる波長の光を照射した場合に得られたクリープ曲線。照射光の強度はいずれも $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。

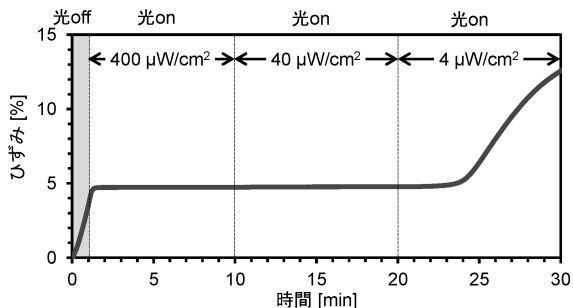


図6 暗室下で荷重負荷開始し、試験途中で異なる強度の光を照射した場合に得られたクリープ曲線。照射光の波長はいずれも365 nm。

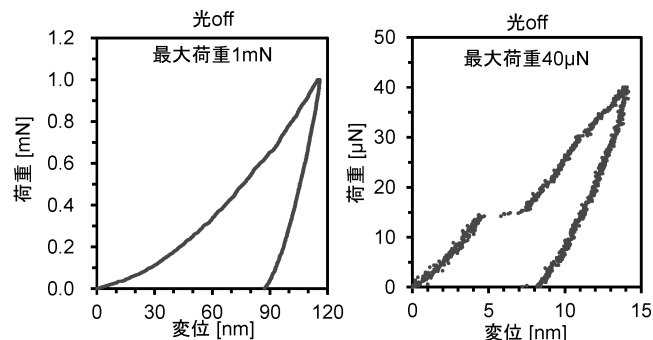


図7 ナノインデンテーション試験機を用いて、ZnSの(001)面で得られた荷重-変位曲線。(a)大きめの最大荷重の一例、(b)小さめの最大荷重の一例。いずれも、室温かつ暗室下で取得された。

より、490 nm の光では ZnS にはほとんど電子やホール等のキャリアが発生しないことが明らかとなっている。つまり、低エネルギーの光照射の場合、キャリアが十分発生しないためクリープ変形が開始されると理解できる。

次に、図6に、暗室下で荷重負荷開始後、波長を365 nmのまま照射光強度を下げていく実験を行った。図から分かるように、照射光強度が $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ および $40 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の場合、クリープ変形が停止する。その一方で、 $4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の光の場合は、クリープ変形が開始する。これについても、光照射強度を変えつつ電気伝導特性評価を行った結果から、光照射強度に依存して、発生するキャリアの量が減少していくことが、転位運動が可能になった理由と考えられる。

このように、クリープ試験を利用することで、光が転位の運動に及ぼす影響を評価できることが分かった。クリープ曲線ではひずみ速度を導出することができ、そこから転位の運動速度に及ぼす光の効果を見出すことができる。そうした解析から、暗室下でのすべり変形中に光を照射すると、速やかに転位の平均運動速度が1000分の1以下まで低下することが明らかとなっている⁽¹⁰⁾。つまり、転位の運動に光は我々が想像する以上に影響しており、様々な材料において光の影響を再検討していくことが不可欠である。従来の Photoplastic effect 研究では、結晶性や材料純度の限界のため、多くの内容が不明のまま残されていた。本研究で分かるように、ZnS ですら、未だ光照射効果は未だ十分評価できていない。世の中には多種多様な材料が存在するため、今後さらに光環境の影響の調査を行っていく必要がある。

(2) ナノインデンテーション試験⁽¹²⁾⁻⁽¹⁶⁾

圧子打ち込み試験としてビッカース硬さ試験が有名であるが、これに対してナノインデンテーション試験はナノスケールの圧子を打ち込み、負荷荷重制御下での変位をリアルタイムに検出する手法である。得られた荷重-変位曲線は、一見、応力-ひずみ曲線と似ている。転位の解析に利用する場合は、変位バースト、いわゆる pop-in 現象を精緻に検出することが不可欠となる。pop-in 現象は表面近傍からの転位の生成だけでなく、相変態やき裂発生の場合も生じる。したがって、最近では、転位の発生に対応していることを最先端

の透過型電子顕微鏡法により確認することも重要となっている。

ナノインデンテーション試験では、負荷荷重が大きいほどひずみ速度が速くなるという実験原理上の特徴がある。同時に、時間当たり取得できるデータには限界がある。したがって、荷重が大きすぎる場合、低荷重で生じる pop-in 現象を捉えることができなくなる。図7に ZnS 結晶で得られた荷重-変位曲線の一例を示す。荷重が大きい場合は pop-in 現象が認められないが、荷重が小さい場合は pop-in 現象が生じていることが確認できる。この実験で用いた圧子の先端半径は80-100 nm 程度であり、転位発生に対応する pop-in 現象が、数 μN 程度から生じることが明らかとなった。同時に、断面 TEM 観察により、表面極近傍での転位発生も確認している。

ナノインデンテーションによる pop-in 現象に関する光照射の効果については現在論文投稿中のため詳細を記述できない。簡単にご紹介すると、ZnS 結晶の場合、転位の発生には光の効果小さく、転位の運動には劇的な効果があることが実験データとして得られている。なお、pop-in 荷重の評価には各条件で100回以上の有効データを取得し、それらを統計処理することにより行っている。また、転位の運動評価には、インデンテーションクリープの手法⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾を利用している。この方法では、pop-in 荷重より少し大きな荷重を一定時間負荷し、その間の変位の変化を取得する。この場合、10回以上の有効データを取得し、その平均の比較検討を行うことが必要となる。

過去に報告されている無機半導体材料の pop-in 報告には、しばしば mN レベルのものが含まれる。それらについて、転位の発生荷重として大きすぎる可能性がある。今後、様々な半導体について、pop-in 現象が転位の発生に対応しているか否かを含めて再検討していく必要があると考えている。なお、無機半導体材料では、研磨技術が非常に進歩しており、ナノメートルスケールでフラットな表面を実現できるため、高精度に圧子押し込みを行うことができる。

4. まとめと今後の展望

現状、我々は ZnS 結晶等の無機半導体材料を中心に光が転位に及ぼす影響を実験・理論の両面から検討しているところである。光が全くない暗闇では可塑性が大きく、光に対する感度は想像以上に大きい。可塑性についてはマクロスケールの変形後の試料写真が分かりやすいため、ミリメートルサイズの結晶が入手可能な場合には、我々はマクロスケール試験も行っている。一方で、新材料などマクロスケールの結晶が得られない場合に転位運動の光環境依存性を理解できるように、ナノスケールの実験を現在実施している。最近のナノインデンテーション装置は自動化が進んでおり、一晩で数百回の力学試験を行うことが可能となっている。現状、ナノインデンテーション試験を有効利用していくことが光環境効果の評価およびメカニズム解明に有効であると考えている。

なお、光が材料の力学特性に及ぼす影響は半導体に限らない。暗闇での異常な可塑性については我々が初めて報告したが、変形応力の変化に関しては様々なイオン結合性結晶で知られている。その上、金属材料であっても最表面はしばしば酸化されており、光環境が表面近傍の力学特性に影響している可能性がある。また、近年では、メタマテリアルなどのナノ構造体の強度への関心が高まっており、光環境が材料強度に及ぼす影響を理解する重要性がますます増大している。さらには、最近の新材料開発の急激な進行により、研究対象となる材料も増える一方である。現在、光環境効果の評価を行っているのは世界的に数グループ存在するが、照射光の強度や波長を完全に制御した実験を行っているグループは残念ながら現状は我々のみである。これは、力学試験が得意な研究グループが光照射システムや光物性に詳しいとは限らないためかもしれない。一方で、光環境が影響する可能性のある材料は多種多様であるため、数グループのみで実験を網羅することは不可能であり、ご興味をお持ちの方は関連研究にご参入いただくと幸いです。

本研究の一部は、JST PRESTO (JPMJPR199A) および JSPS 科研費 (19H05786, 17H06094, 18H03838, 18H03840, 19K22050) の補助を受けて行われた。

- (1) L. Carlsson and C. Svensson: Solid State Commun., **7**(1969), 177-179.
- (2) C. N. Ahlquist, M. J. Carroll and P. Stroempl: J. Phys. Chem. Solids, **33**(1972), 337-342.
- (3) Y. A. Osip'yan and V. F. Petrenko: Soviet Physics JETP, **36**(1973), 916-920.
- (4) Y. A. Osip'yan, V. F. Petrenko, A. V. Zaretski and R. W. Whitworth: Adv. Phys., **35**(1986), 115-188.
- (5) Y. Oshima, A. Nakamura and K. Matsunaga: Science, **360**(2018), 772-774.
- (6) K. Matsunaga, S. Hoshino, M. Ukita, Y. Oshima, T. Yokoi and A. Nakamura: Acta Mater., **195**(2020), 645-653.
- (7) 中村篤智, 大島 優, 松永克志: 応用物理, in press.
- (8) G. Vanderschaeve, C. Levade and D. Caillard: J. Microscopy, **203**(2001), 72-83.
- (9) H. Hirakata, K. Sano and T. Shimada: Appl. Phys. Lett., **116**(2020), 111902.
- (10) Y. Oshima, A. Nakamura, K. P. D. Lagerlöf, T. Yokoi and K. Matsunaga: Acta Mater. **195**(2020), 690-697.
- (11) 例えば, 竹内 伸: 結晶塑性論, 内田老鶴圃, (2013).
- (12) C. A. Schuh, J. K. Mason and A. C. Lund: Nature Mater., **4**(2005), 617-621.
- (13) L. Zhang and T. Ohmura: Phys. Rev. Lett., **112**(2014), 145504.
- (14) M. A. Lodes, A. Hartmaier, M. Göken and K. Durst: Acta Mater., **59**(2011), 4264-4273.
- (15) O. Prach, C. Minnert, K. E. Johanns and K. Durst: J. Mater. Res., **34**(2019), 2492-2500.
- (16) X. Fang, K. Ding, S. Janocha, C. Minnert, W. Rheinheimer, T. Frömling, K. Durst, A. Nakamura and J. Rödel: Scripta Mater., **188**(2020), 228-232.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

中村篤智

2003年 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了

2005年4月～ 大阪市立大学講師

2012年4月～ 現職

2019年10月～ さきがけ「ナノ力学」研究者兼職

専門分野: 非金属無機材料の強度と力学物性

©最先端の透過型電子顕微鏡や原子間力顕微鏡, ナノインデンテーション試験等を用いた, 電子・原子スケールからの結晶欠陥の構造・機能評価と材料物性開拓に従事.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



中村篤智



大島 優



松永克志