高圧力下におけるグルコースイソメラーゼ結晶表面の超微細構造変化の速度論的研究

徳島大・工　鈴木良尚、東北大・金研　佐崎元、中嶋一雄

1. はじめに

タンパク質の分子構造解明には結晶構造解析が必要であるが、タンパク質は結晶化が困難な物質であり、新規タンパク質の結晶化はいまだに試行錯誤で行われている。一方、グルコースイソメラーゼ（以下GI）は高圧力下で顕著に結晶化が進むタンパク質であり、この促進機構の解明は、未結晶化タンパク質の結晶化に役立つと期待される。

我々は H16 年度の共同研究の成果として、AFM による表面ステップ高さの観察により、GI 結晶の成長単位が四量体であると推定した。また、成長単位の特定により、結晶面の成長速度の速度論的解析によって得られた表面自由エネルギーとマクロボンドとを直接議論することができるようになった。しかし、面成長速度のみでは、二次元核生成頻度とステップ前進速度の結晶化促進への寄与を分離できなかった。そこで、今年度は佐崎らが開発したレーザー共焦点微分干渉顕微鏡システム（LCM-DIM）とその場観察用高圧光学セルを組み合わせて、高圧力下における結晶表面の微細構造の直接観察を行い、加圧による結晶化促進における二次元核生成頻度とステップ前進速度の寄与を分離することを目的とした。

2. 研究経過

まず高圧力下で共焦点微分干渉顕微鏡が使用出来る高圧その場観察セルをテラメックス（株）とともに共同開発し、高圧力下における結晶表面の単位ステップ観察を行った。また、より正確な値を求めるべく、速度論的解析に必要不可欠な溶解度データを、ステップの前進・後退速度の温度依存性によって取り直すこととした。また、その値を使って、ステップ前進速度、二次元核生成頻度の速度論的解析を試みた。

3. 研究成果

高圧セルの観察窓となる 1.0 mm のサファイヤ窓上に GI 結晶を成長させた後、50 MPa において{101}面上の単位ステップの観察に世界ではじめて成功した。観察された結晶ステップは直線的で、{101}面上で菱形の二次元 island を形成しており、高圧力下でもその形状に変化はなかった。また、ステップ前進・後退速度の温度依存性から、0.1, 25, 50 MPa における溶解平衡温度を、昨年度よりも精密に決定できた。

高圧力下における上記の溶解度データを用い、ステップ前進速度および二次元核生成頻度の速度論的解析を行った。具体的には、両方とも濃度 5 $mgml^{-1}$、26.4 ℃で 0.1, 25, 50 MPa の 3 つの圧力下で測定した。その結果、ステップ前進速度、二次元核生成頻度共に、加圧により速度論的に増加した。このことから GI 結晶の加圧による結晶化促進は、ステップ前進速度および二次元核生成頻度の両者の速度論的な促進によるものである事が明らかになった。

更なる解析の結果、加圧によるステップ前進速度の増加から、ステップ上のキンク位置への分子取込みの活性化エネルギーの加圧に伴う減少が示された。一方、加圧による二次元核生成頻度の増加には、活性化エネルギーと表面エネルギーの寄与が混在しており、現段階では両者の分離には成功していない。それらの分離の為には、各圧力下における二次元核生成頻度の過飽和度依存性の詳細な測定が必要である。

4. ま と め

1) 世界ではじめて、高圧力下（50 MPa）のタンパク質結晶表面の単位ステップのその場観察に成功した。
2) 高圧力下のステップ前進・後退速度の温度変化から溶解平衡温度を求める事で、従来の手法よりもより精密な高圧力下のタンパク質の溶解度を測定できた。
3) ステップ前進速度と二次元核生成頻度をそれぞれ直接測定した結果、ともに加圧により速度論的に増加した。このことから、加圧による GI の結晶化の速度論的な促進が、ステップ前進速度・二次元核生成頻度両方の速度論的な促進による事が明らかになった。
4) ステップの前進速度の解析結果から、キンクへの分子取込みの活性化エネルギーの加圧よる減少が明らかになった。

今後は、各圧力下での二次元核生成頻度の過飽和度依存性をより詳細に明らかにする予定である。これにより、二次元核生成に関係する活性化エネルギーおよび表面エネルギーの寄与をはっきりと分離できる。更にステップ前進速度・二次元核生成頻度の一定過飽和度における温度依存性から活性化エネルギーの絶対値を求め、その絶対値の圧力変化からより詳細な結晶化メカニズムの解明を行う予定である。

ここまでの結果は、現在原著論文として投稿準備中である。

5. 発表（投稿）論文

1) 鈴木良尚、佐崎元、松本雅光、永澤眞、中嶋一雄、田村勝弘、高圧力下の生物科学、さんえい出版、印刷中

結晶成長にともなう粒界生成の機構解明とその制御

名大・理　上羽牧夫　　慶応大・理工　齋藤幸夫
東北大・金研　中嶋一雄、宇佐美徳隆、藤原航三

1．　はじめに

通常の結晶成長では無欠陥単結晶が目的とされるが、近年、太陽電池の効率化の追求のため、意識的にマイクロメーターあるいはそれ以下のサイズでの非一様な構造や多結晶構造を作り、その特性を活用することが試みられている。われわれはこれをミクロ分散構造と名づけたが、このような構造を制御しようと思えば、核生成や拡散を含む多結晶生成の機構を深く理解することが不可欠である。
われわれは太陽電池材料として重要な SiGe 系を中心に、その構造形成のメカニズムを理論的に解明するため研究を行ってきた。結晶粒界制御のための具体的な問題として、Si 結晶成長での粒界分裂機構の解明と粒界と界面形状の決定機構の解明を行う。

2．　研究経過

1) Si 結晶の融液成長のその場観察実験により、Si 結晶の(111)面と(001)面が成長方向となるよう種結晶を接合して融液中で成長させると、(001)面は分裂して成長の遅い(111)面の段丘構造に変わり、すべての面が(111)面で囲まれた形になるように見える。また二つの結晶の粒界には V 字型の谷が生まれ、粒界面は成長方向にある角度をなして進む。この(001)面の分裂と段丘構造発達の機構を研究した。また粒界面の進む方位が決定される機構と、それが過冷却度によってどのように変化するかを調べた。
2) Si 単結晶を(001)面に垂直な面で切断し一方を回転させて張り合わせたのち、これを種として[001]方向に成長させると、Σ5 粒界を持った結晶が成長する。この張り合わせる角度をずらすと生成される人工粒界は成長に伴ってΣ3 粒界を生成する。この粒界生成の機構を検討し、成長速度とΣ3 粒界生成率の関係を調べた。

3．　研究成果

1) Si 結晶の融液成長のその場観察実験により、結晶成長時の過冷度を変化させることによって、ファセットーデンドライト成長機構が発現する条件を見出した。このファセットーデンドライト結晶は成長方向が特定の方向（[112]方向または[110]方向）に限定されることが判った。また、これらのデンドライト結晶の中央部にはΣ3 双晶が存在し、この双晶がデンドライト結晶の成長機構に大きく影響を及ぼしていることが示唆された。
2) この知見を実際の太陽電池用の Si バルク多結晶の成長に応用し、バルク多結晶の組織制御を成長に取り入れるという斬新なデンドライト利用キャスト成長法を開発し、Si バルク単結晶に近い品質の Si バルク多結晶を初めて実現した。

4．　まとめ

本共同研究における実験および実験結果の解析・討論により、太陽電池用の高品質 Si 系バルク多結晶の成長に有効な結晶成長メカニズムを見出すことができた。この知見により、新たな成長方法が考案・開発され、実際に高品質 Si バルク多結晶を実現できた。ファセットーデンドライト結晶の成長シミュレーションや成長機構の解明は今後の課題である。

5．　発表論文

[1] “Growth of Structure-Controlled Polycrystalline Silicon Ingot for Solar Cells by Casting”,
K. Fujiwara , W. Pan, N. Usami, K. Sawada, M. Tokairin, Y. Nose, A. Nomura, T. Shishido and K. Nakajima, Acta Materialia, in press

関連論文

[1] “Growth Modes in Two-Dimensional Heteroepitaxy on an Elastic Substrate”,
H. Katsuno, H. Uemura,M. Uwaha and Y. Saito, J. Cryst. Growth 275 (2005) e-283-288.
[2] “Drift-induced step instabilities due to the gap in the diffusion coefficient
M. Sato, M. Uwaha and Y. Saito, J. Cryst. Growth 275 (2005) e129–e134.
[3] “Step interaction on a 3D elastic substrate”
Y. Saito, J. Cryst. Growth 275 (2005) e61–e66
[4] “Fractal aggregation growth and the surrounding diffusion field”
S. Miyashita, Y. Saito, M. Uwaha, J. Cryst. Growth 283 (2005) 533–539
[5] “Three-dimensional elastic lattice model of heteroepitaxy”,
Y. Saito, Surf. Sci. 586 (2005) 83–95
[6] “Evaporation and impingement effects on drift-induced step instabilities on a Si(001) vicinal face”
M. Sato, M. Uwaha and Y. Saito, Phys. Rev. B 72, (2005) 045401-1-9

（110）面基板上 Si/Ge 薄膜の歪み解析

東北大・金 研　　宇佐美徳隆、中嶋一雄
山梨大・大学院医工総合　有元圭介、中川清和

１．　はじめに

IV 族半導体デバイスは、素子サイズを微細化することにより性能を向上させてきた。しかしながら、MOSFET（金属-酸化膜-半導体電界効果トランジスタ）においては、ゲート長が 50nm を下回るレベルの素子が作製されており、これ以上の微細化が困難となってきている。また、短チャネル効果（ゲート長が短くなることによって起こる特性劣化）を防ぐ為には SOI（Si on Insulator）基板や、マルチゲート・トランジスタ構造の利用が必要となりつつある。このように、微細化の進行によって素子構造の根本的な変更が必要となってきている。

一方、ヘテロ構造を利用して Si 薄膜に応力を印加し、キャリア移動度を向上させる歪み Si 技術についての研究も精力的に進められている。この方法を用いると、微細化によらず性能向上を図ることができるので、現行のプロセス技術との整合性が良い、という利点がある。また、最近 Si(110)面をチャネルに用いると、正孔移動度が従来の約２倍まで向上することが分かり、注目を集めている。前述のマルチゲート・トランジスタにおいても、チャネルを(110)面すると、より高い電流駆動力が得られる、という報告もある。以上のことから、歪みの効果と面方位の最適化を融合した(110)面上 IV 族半導体歪みヘテロ構造が次世代の電子デバイス用材料として有力であると考えられる。これを実現するためには、Si(110)面上への Si/Ge 層の形成過程および歪み緩和機構に関する知見が欠かせない。特に、歪み率・緩和率が面内異方性を持つと、電気伝導特性に大きな影響を及ぼすことが予想される。そこで我々は、Si(110)基板上に形成された歪み Si/SiGe 構造における結晶構造の異方性と電気伝導特性との関係を明らかにすることを目的として研究を行っている。平成 17 年度の共同研究では、ガスソース MBE 法を用いて作製した試料について、X 線回折逆格子マッピングおよびラマン分光測定を用いて結晶構造の異方性や空間分布を調べた。

２．　研究経過

試料は金属材料研究所のガスソース分子線エピタキシー（MBE）装置を用いて作製した。図１に試料構造を示す。バッファ層には傾斜組成バッファを用いた。結晶構造の解析は次のようにして行った。まず、X 線回折逆格子マッピングによって SiGe 層の組成および歪み緩和率を求めた。次に、偏光を制御した空間分解ラマン分光法によって最表面 Si 層の歪み率の異方性および空間分布を調べた。

図１　試料構造

３．　研究成果

図 2・図 3 に、ガスソース MBE 法で作製した試料の逆格子マップを示す。図 2 から、SiGe 層の結晶格子は[$\bar{1}$10]方向の弾性歪みを緩和している事が分かる。ところが、図 3 では SiGe 層からの回折 X 線強度は逆格子空間中で[001]/[00$\bar{1}$]方向に帯状に分布しており、そのピークは帯状回折強度分布の両端付近に分裂していることが分かった。これらの実験結果から、図 4 のように SiGe 層の結晶格子が[001]/[00$\bar{1}$]方向に約 0.5° 回転したような構造を持っていることが分かった。このような構造が発現するメカニズムに関しては今のところ不明である。図 3 のような現象は高温で成膜した場合にしか見られないことから、高温下で glide による転位の導入が容易になることと関連していると推測されるが、これについては今後電子顕微鏡を用いた詳細な研究を行う予定である。逆格子マップと EDX 測定の結果から、この試料の Ge 組成は 37%、歪み緩和率は[$\bar{1}$10]方向・[001]方向ともほぼ 100%であることが分かった。

次に、空間分解ラマン分光法を用いて最表面 Si 層の格子歪みを測定した。図 5 は、測定されたラマン・スペクトルからフィッティングによって最表面歪み Si 層からのラマン散乱ピーク波数の分布を視覚化したものである。この図から、歪み率の空間分布が顕著であり、[001] 方向の歪み率の変動が[$\bar{1}$10]方向のそれ

と比較して大きい事が分かる。さらに、偏光を制御して異なる光学フォノン・モードによる散乱スペクトルを観測することにより、[$\bar{1}$10]方向と[001]方向の歪み率を求めた。このうち[$\bar{1}$10]方向の歪み率の解析結果を図 6 に示す。図 5 に対応して、歪み率が特に[001]方向に大きく変動している事が分かる。この結果は、SiGe 層の結晶格子の回転と対応している。歪みの異方性や空間分布の起源に関しては、電子顕微鏡を用いた今後の実験で明らかにしていく考えである。また、今回ラマン分光法の解析で用いた手法は、波数分解能・空間分解能、測定系の機械的安定性、フィッティングの成否によって大きく影響されるため、現段階では誤差が大きく、さらなる測定精度の向上が必要である。この点も今後の課題となっている。

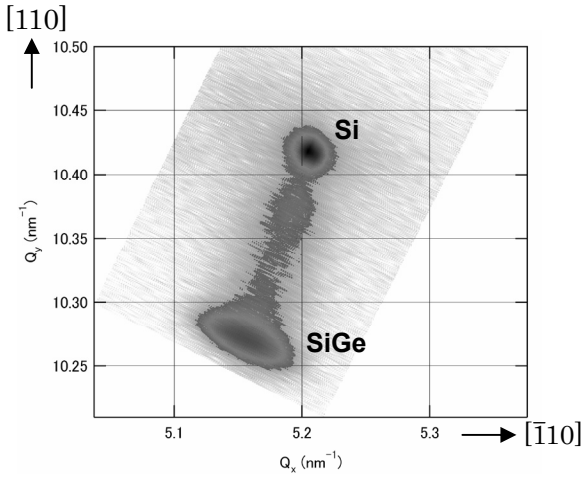


図 2　逆格子マップ（(260)面回折）

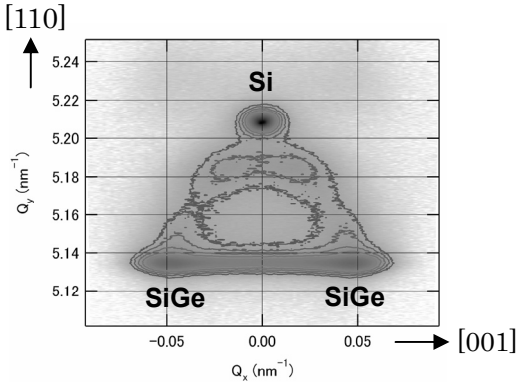


図 3　逆格子マップ（(220)面回折）

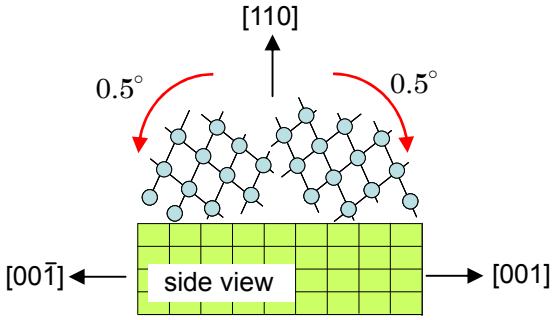


図 4　結晶格子

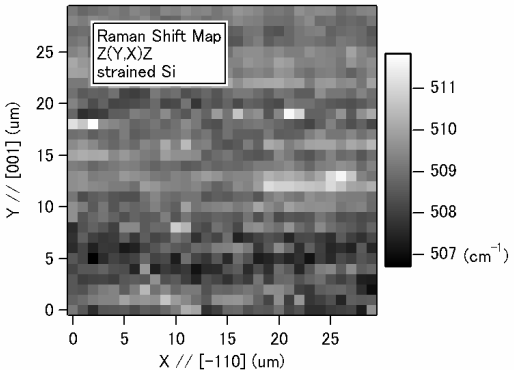


図 5　ラマン分光測定の実験結果

4．　ま と め

ガスソース MBE 法により作製した歪み Si/SiGe/Si(110)構造に関して、XRD 回折逆格子マップおよびラマン分光法を用いて歪みパラメータ解析を行った。その結果、SiGe 層の結晶格子は[001]/[00$\bar{1}$]方向に回転した構造を有しており、これに対応して最表面 Si 層の歪み分布が[001]方向に大きく変動している事を明らかにした。

5．　発表（投稿）論文

“Determination of lattice parameters of SiGe/Si(110) heterostructures”, Keisuke Arimoto, Junji Yamanaka, Kiyokazu Nakagawa, Kentarou Sawano, Yasuhiro Shiraki, Shinji Koh and Noritaka Usami, Thin Solid Films (to be published)

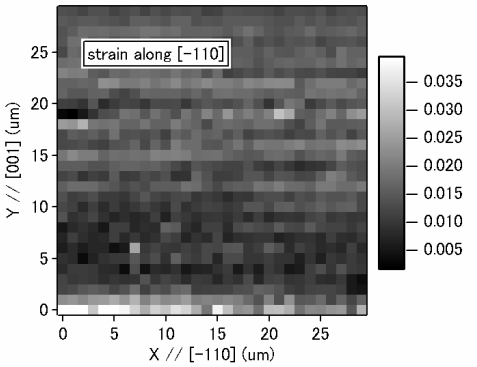


図 6　[$\bar{1}$10]方向の歪み率の空間分布

高品質・低欠陥密度単結晶育成に向けた結晶中の欠陥分布・転位挙動・各種特性評価

信州大学教育学部　　千川圭吾、太子敏則
東北大学金属材料研究所　　米永一郎

１．はじめに

携帯電話や自動車、コンピュータ機器など我々の生活の至るところに、ニオブ酸リチウム（$LiNbO_3$）、タンタル酸リチウム（$LiTaO_3$）、サファイア（Al_2O_3）等の機能的酸化物単結晶が用いられている。これらの結晶の主な成長方法は引き上げ（CZ）法であるが、結晶の需要や結晶直径、デバイスとして使う際の形状によっては垂直ブリッジマン（VB）法や EFG 法等の別の方法で結晶を成長し、低コスト化を図ることが想定される。一般的にマクロな欠陥のない酸化物単結晶の成長速度は数 mm/h であり、成長速度を速くすると結晶中に気泡、異相などの欠陥が現れることが知られているが、結晶成長方法が変わっても高品質で低欠陥の結晶が求められることには変わりはない。

本研究では、SAW デバイス用圧電結晶として、また近年高温燃焼圧センサー用結晶として注目されているランガサイト（$La_3Ga_5SiO_{14}$）について、CZ 法よりも低コストな VB 法で成長し、結晶中の欠陥分布を X 線トポグラフィにより評価した。今回は、結晶が高抵抗となるよう酸素を含まない Ar 雰囲気で成長を試み、Ga 成分の蒸発や結晶中の組成ずれに伴う異相の晶出や欠陥の発生について検討した。

２．研究経過

結晶育成は高周波誘導加熱式 VB 炉にてカーボン発熱体を用いて Ar 雰囲気で行った。白金るつぼを使用し、成長方位は X 方位(100)、実験炉内の固液界面近傍の温度勾配は 10～12℃/cm、成長速度 1mm/h、るつぼ回転 2rpm として結晶成長を行った。成長した結晶を成長面と平行に切断し、両面研磨後の厚さ 0.3mm のウェハを X 線トポグラフィにより評価した。

３．研究成果

VB 法で成長して得られた結晶は、一般的に知られている橙色ではなく無色透明であった。図 1 は、成長した結晶の種子づけ界面に近い部分から切り出したウェハの X 線トポグラフ写真である。回折ベクトルは $g = 300$ とした。トポグラフにはウェハ研磨によるスクラッチが見られるが、同一の回折条件でウェハ全体を撮影することができたことから、ウェハ面内での結晶面の大きな傾きがなく、異相や析出物などを含まない良質な単結晶が今回実施した成長条件で得られることが確認できた。また、最終固化部を含む結晶全体に異相やクラックを生じていないことから、Ar 雰囲気での成長による組成ずれは起こらず、VB 法がランガサイト単結晶を低コストで成長するための有効な手段であることを示すことができた。

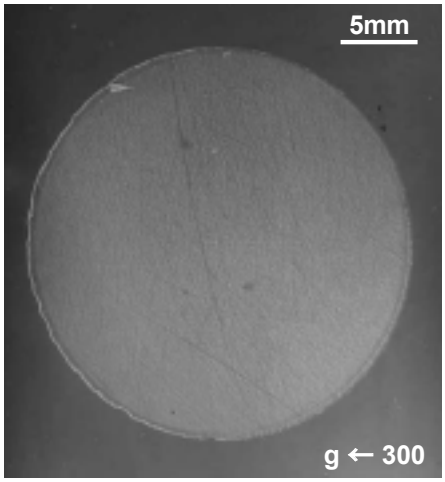


図1　VB法によりAr雰囲気で成長したランガサイト結晶から得た(100)ウェハのX線トポグラフ写真

（$MoK_{\alpha 1}$ 47.5kV, 250mA）

４．まとめ

低コスト化、高抵抗化を目標に、VB 法により Ar 雰囲気でランガサイト単結晶を成長し、X 線トポグラフィにより評価した結果、異相等を含まない良質な単結晶であることを確認した。今後、ランガサイト以外の酸化物単結晶を VB 法で成長して同様の評価を行い、VB 法が安価で良質な酸化物単結晶を成長するために適する方法であるかを検討する予定である。

II-VI 族化合物半導体中の格子欠陥に関する研究

宮崎大・工　松尾整、吉野賢二、東北大・金研　米永一郎

1．　はじめに

半導体デバイスを作成する上で、エピタキシャル成長技術は必要不可欠な技術の１つである。エピタキシャル成長表面には、特徴的な形状の欠陥がしばしば観察され、それらの欠陥は、構造的に特定の結晶方位としてなんらかの相関を持つことが多い。さらに、エピタキシャル結晶の完全性は、その成長方法と技術および材料の組み合わせに大きく依存し、評価の対象は、薄膜とヘテロ接合、基板との格子整合の度合いなどであり、それぞれに合わせた工夫が必要になる。

本研究では、青・紫色発光素子あるいは光検出器として期待される II-VI 族化合物半導体基板（特に ZnO）において、X線トポグラフにより基板中の転位や積層欠陥を調べ、基板からの発生か新たな発生かを判別し、良質なエピタキシャル膜の成長の最適化条件を得ることを目的とする。

2．　研究経過

X線トポグラフの測定に用いた試料は、水熱合成法で育成したZnO単結晶である。試料は、高抵抗であり、エッチピット密度は、100 cm^{-2}以下である。測定は透過法で、単結晶の（0001）面からX線を照射した。また本実験では、異常透過現象（ボルマン）効果を利用し、厚さ 0.3 mmの単結晶を測定した。さらに、試料の一部にインデントをつけ、酸素雰囲気中で熱処理を行い、フォトルミネッセンス（PL）との関係を調べた。

3．　研究成果

図１に測定したX線トポグラフの写真を示す。インデントは、0.5 mm 間隔で 500g 重のプレスで試料の上半分につけた。異常透過現象（ボルマン）効果を利用しているので、転位は黒っぽく観察される。熱処理温度を大きくするにつれて、転位が広がっているのが確認できる。図２に、低温での PL スペクトを示す。2.4 eV 付近に観察されたピークが、熱処理温度とともに減少している。このことは、インデントされていない試料でも観察されるが、発光強度は小さく、2.8 eV 付近に新しいピークが観察されている。この 2.8 eV の発光の起源は、あきらかではないが、インデントをつけた試料では観察されていない。転位によって、この発光センターが減少し、非輻射遷移が増加したと推測される。

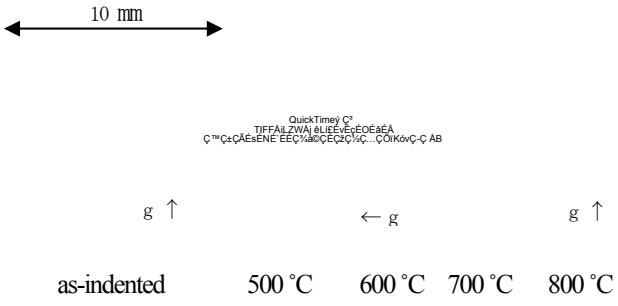


図１　ZnO（0001）単結晶のX線トポグラフ

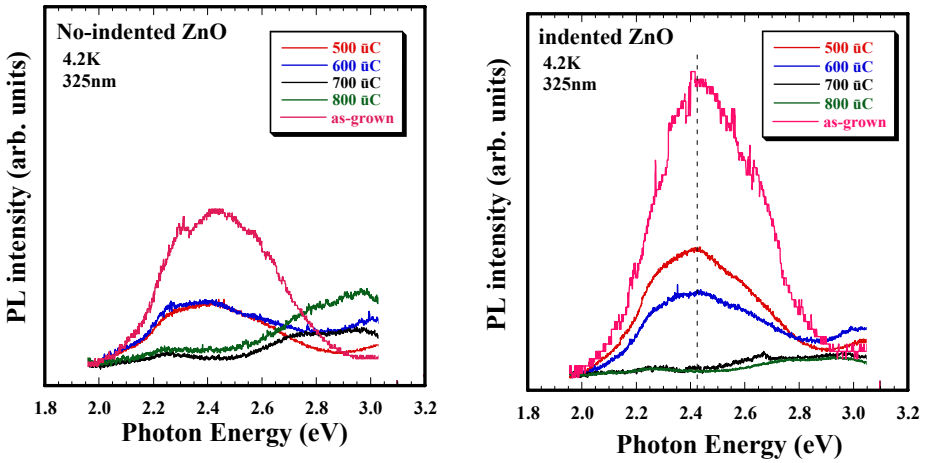


図２　フォトルミネッセンススペクトル

フラックスエピタキシー法による機能性単結晶基板の開発

東工大・応セラ研　松本祐司、
東工大・総理工　小畑拓真、阿部孝寿
東北大・金研　川崎雅司

１．　はじめに（１から５まで１０ポイント）

シリコン、GaAs をはじめ、ナノテクノロジーをベースにした電子・光機能デバイスの開発に、高品質単結晶基板材料は不可欠である。新しい電子材料として、基礎的にも応用的にも急速に関心が高まっている窒化物(GaN 等)や酸化物（ZnO、ペロブスカイト）薄膜、デバイス開発についても基板の重要性は強く認識されている。しかし、未だ満足すべき結果が得られていないのが現状である。本共同利用研究では、フラックスエピタキシーという新しい方法を提案し、本手法を用いた高機能性単結晶基板製造プロセスの確立を目的とした。

結晶成長を促進するフラックスとともに、目的とする薄膜材料を気相法、もしくは固相法により基板に堆積することで、一致溶融・分解溶融を問わず、単結晶薄膜を育成できる。バルクプロセスでは、育成が困難な単結晶や原料コストのかかる結晶材料を、既存の商品化された単結晶基板上に安価に育成できる画期的な方法である。

２．　研究経過

そこで、本共同利用では、p型ZnO薄膜の実現へのカギとなった格子整合基板材料である$ScAlMgO_4$(SCAM)に注目した。SCAMはバルク単結晶の育成が困難で、かつ希少なScを含むためコスト高である。それに対し、薄膜ではそのようなコストの問題は解決できるが、これまでにSCAMを薄膜化できた、という報告例は皆無である。実際、パルスレーザー堆積（PLD）法により、800～900℃で薄膜化を試みても多結晶的なものすらできないことがこれまでに分かっている。我々は、この原因として反応のための活性化エネルギーが高いためであり、フラックスを触媒的に機能させれば、SCAM合成反応を進行させることができるのではないかと考え、フラックスエピタキシー法による薄膜化について検討を行った。SCAM 薄膜堆積にはパルスレーザー堆積法を用い、基板はc面サファイア基板、フラックスはBi_2O_3を用い、SCAMターゲットに混合することで同時供給を行った。

３．　研究成果

図１に、基板温度 840℃、酸素圧 6Torrの条件で堆積したときのXRDパターンを示す。通常のSCAMターゲットを用いて堆積すると、(a)のようにまったく不純物のX線回折ピークすら検出されない。それに対し、Bi_2O_3を含むSCAMターゲットで薄膜を堆積すると、わずかながらスピネルの不純物相に帰属される回折ピークが観測されるが、それよりも強度の強いc軸配向したSCAMに帰属される回折ピークが高次まで観測された。このことからBi_2O_3はSCAMとスピネル相、両方の生成に触媒的に作用しているものと考えられる。またスピネルとSCAMの生成の割合の基板温度依存性は、成長温度が低くなるにつれて、速度論的にスピネルの生成が優勢となる傾向が見られた。SCAM（0003）ピークのロッキング半値幅は 0.052°と結晶性は比較的良好であった。４軸X線回折によるφスキャンの結果を図２(a)に示す。サファイア基板に対して、c軸配向したSCAM薄膜が２ドメイン構造でエピタキシャル成長していることが分かる。

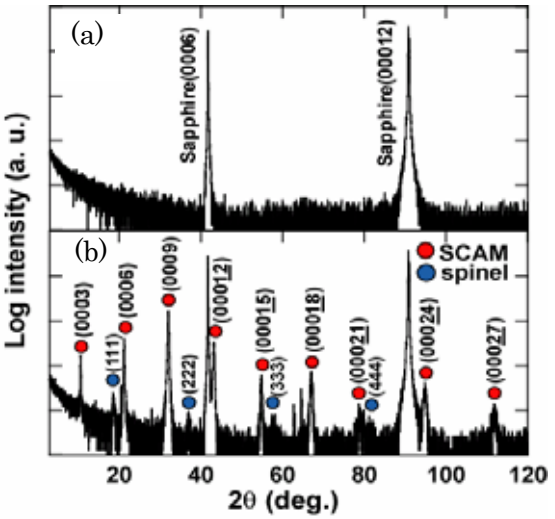


図１：c 面サファイア基板上への SCAM 薄膜の堆積。(a)SCAM ターゲットを用いて堆積、(b)Bi2O3 を含む SCAM ターゲットで堆積した SCAM 薄膜の XRD パターン

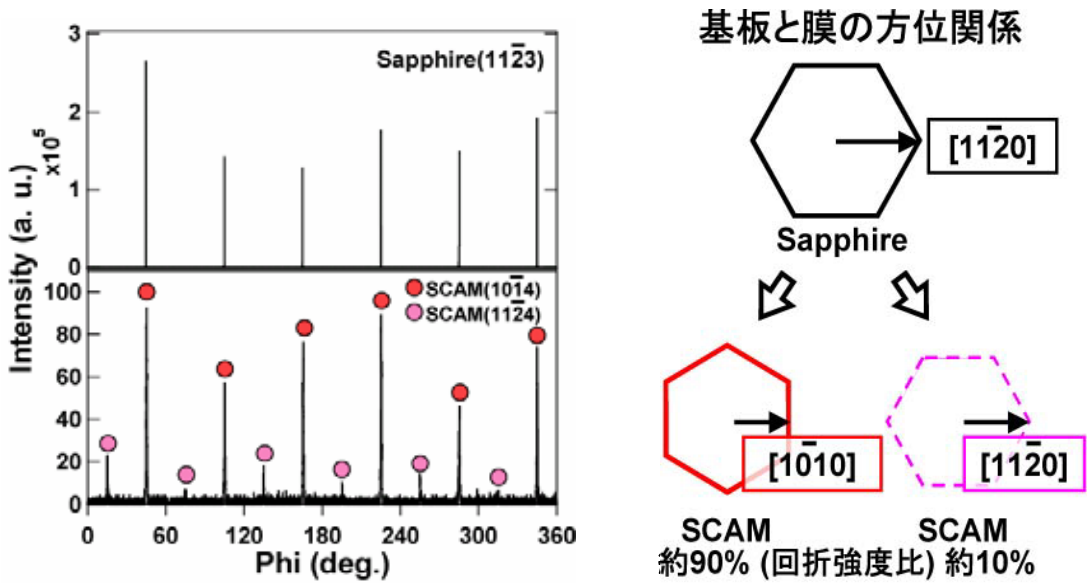


図２：SCAM 薄膜の４軸 X 線回折による φ スキャンと配向関係模式図

その配向関係は、図２(b)に示すように、
SCAM[10-10]//sapphire[11-20]
　と
SCAM[11-20]//sapphire[11-20]
である。この関係は、サファイア基板上の Zn0 薄膜のそれとまったく同じである。これら２つの配向の起りやすさの違いは、基板と薄膜との格子不整合性で説明できる。すなわち、前者では 18%であるのに対し、後者は 31.8%と大きく、熱力学的に不安定な配向であり、そのため前者の配向関係が優勢となるものと考えられる。

４．　ま と め

フラックスエピタキシーにより、世界で初めてSCAMエピタキシャル薄膜の成長に成功した。本研究で用いたBi_2O_3フラックスは、SCAM薄膜成長に対し触媒的に作用していると考えられる。今後は、フラックスの組成のさらなる改良、製膜条件の最適化により、高品質な単結晶性のSCAM薄膜の作製を目指す。

５．　発表（投稿）論文

“Epitaxial $ScAlMgO_4$(0001) films grown on sapphire substrates by flux-mediated epitaxy”, T. Obata, R. Takahashi, I. Ohkubo, M. Oshima, K. Nakajima, T. Chikyow, H. Koinuma and Y. Matsumotoi: Jpn. J. Appl. Phys. To be submitted

多元・複雑組成系酸化物単結晶の成長機構に関する研究

信州大学教育学部　　千川圭吾、太子敏則
東北大学金属材料研究所　　宇田　聡、黄　新明

１．はじめに

ランガサイト($La_3Ga_5SiO_{14}$: 以下 LGS)は融点が約 1470℃の橙色の圧電結晶であり、この温度まで相転移点を持たない。近年、SAW デバイスなどのフィルタ材料に広く用いられるとともに、高温用圧力センサ材料としても期待されている。LGS を用いた自動車エンジン用燃焼圧センサの開発も進んでおり、相転移点が高く、高抵抗な LGS はこのセンサ材料としての条件を概ね満たしているが、高温でも温度によらずさらに高抵抗である圧電材料が要求されている。LGS 結晶の成長は一般的にチョクラルスキー(CZ)法で行われており、融液からの Ga_2O_3 の蒸発およびるつぼ材として用いる Ir の酸化を防ぐために Ar に数%の酸素を混合した雰囲気で育成されることが通例となっている。それに対して本研究では、CZ 法よりも低コストな結晶成長を目指して垂直ブリッジマン(VB)法にて LGS 単結晶の成長を試み、大気中および Ar 雰囲気で成長した結晶の抵抗率の評価を行った。

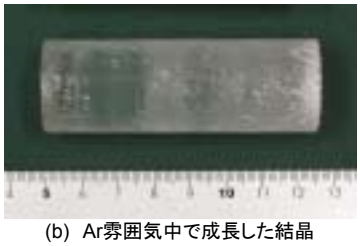
２．研究経過

内径 1 インチの茶筒型白金るつぼに X 方位の LGS 種子結晶と、固相反応させた原料棒を充填した。原料となる La_2O_3、Ga_2O_3、SiO_2 の組成は、LGS の化学量論組成近傍の VB 法に適した比[1]とした。大気中では抵抗加熱式 VB 炉を用い、Ar 雰囲気中ではカーボン発熱体を用いた高周波加熱式 VB 炉を用いた。固液界面近傍の温度勾配は 10～12℃/cm とし、引き下げ速度 1mm/h、るつぼ回転 2rpm として育成を行った。得られた結晶から 5×7×0.5mm の試料を切り出して両面研磨し、大気中 1000℃でアニールを行った後に、白金電極をつけて絶縁抵抗計により 100℃および 300℃で抵抗率を測定した。

３．研究成果

大気中および Ar 雰囲気中で成長した結晶を図 1(a)、(b)に示す。ともにクラックフリーであり最終固化部以外に異相を含まない単結晶が得られた。結晶の色は大気中成長では橙色に対して、Ar 雰囲気では無色透明となった。図 2 は得られた結晶の大気中 1000℃でのアニール時間と抵抗率の関係を示している。as-grown での抵抗率は Ar 雰囲気成長結晶の方が 10～50 倍大きいが、大気中 1000℃のアニールを 5 時間以上行うことにより Ar 雰囲気成長結晶は橙色を呈し抵抗率はほぼ一定になった。この結果から、ランガサイトは酸素含有雰囲気での成長やアニールにより酸素過剰となって橙色を呈し、抵抗率が低下することが示唆された。同時に、Ar 雰囲気での成長により過剰酸素が少ない高抵抗の結晶が得られることが示された。

(a) 大気中で成長した結晶



(b) Ar雰囲気中で成長した結晶

図1 VB法により成長したLGS単結晶
（左：種子結晶側、右：最終固化側）

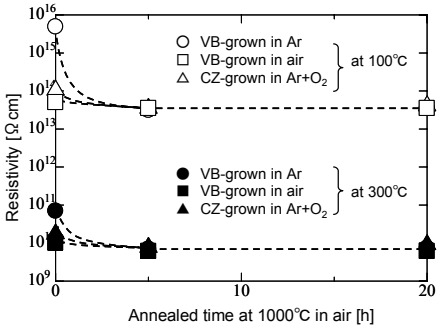


図２ 大気中1000℃での熱処理時間によるLGSの抵抗率の変化

４．まとめ

VB 法にて大気中および Ar 雰囲気で LGS 単結晶の成長を行い、大気中では橙色、Ar 雰囲気では無色透明の LGS 単結晶を得ることに成功した。as-grown では、Ar 雰囲気で成長した結晶の抵抗率は大気中で成長した結晶に比べて高く、過剰酸素が少ないことが考えられる。

参考文献

[1] S. Uda, H. Inaba, J. Harada and K. Hoshikawa: “Growth of langasite via Bridgman technique along [0001], [2110] and [0111] for piezoelectric applications” J. Cryst. Growth **271** (2004) 229-237.

周期双晶四ホウ酸リチウム結晶の育成と真空紫外域波長変換への応用

東京大学　大学院工学系研究科　　近藤高志
中央大学　理工学部　　庄司一郎
東北大学　金研　　黄晋二　宇田聡

１．　はじめに

近年、波長 200nm以下の真空紫外域全固体レーザ光源開発への強い要望がある。これは、電気・光エネルギー変換効率が低く、煩雑なメンテナンスを必要とするエキシマレーザの代替として、高エネルギー効率・小型・メンテナンスフリー・優れたコヒーレンスを有する全固体レーザが望まれているためであり、中でも、YAGレーザ（1.064μm）の第 6 高調波光源（波長 177nm）の実現が期待されている。波長 177nmの全固体レーザは、極微細化が進む半導体リソグラフィーやレーザ検査・加工、および、高分解の原子・分子分光測定において極めて重要な光源となる。この第 6 高調波光は、第 2 高調波発生などの 2 次非線形光学効果を利用した波長変換で発生させるが、177nmで透明な 2 次非線形光学結晶（ボレート系結晶や水晶）のうち、第 6 高調波波長において複屈折位相整合を達成することができる実用的な結晶は無い。よって、第 6 高調波発生における位相整合を達成するためには、結晶の対称性を周期的に反転させた構造による擬似位相整合（QPM）を行う必要がある。しかし、ボレート系結晶は常誘電体であるために、強誘電体の$LiNbO_3$で行われている、電圧印加による分極反転（ポーリング）を利用したQPM構造の作製ができない。そこで、本研究では、QPMボレート結晶を作製するために、融液から結晶を育成する際に成長界面へ外部電場を印加し、周期的な双晶を内包する結晶を作製する手法を提案する。本研究では、ボレート系結晶として、四ホウ酸リチウム（$Li_2B_4O_7$：以後LB4 と記す）を使用する。LB4 結晶は、吸収端が 160nmであり、かつ一致融解する（コングルエント）結晶であるためチョクラルスキー（CZ）法などの結晶育成法によって大型結晶を育成することができる。

本研究の目的は，「結晶育成時に成長界面へ外部電場を印加することによって四ホウ酸リチウム（LB4）結晶内に周期的双晶構造を形成する技術を開発し、真空紫外光発生用波長変換素子に応用する」ことである。本研究では、外部電場印加による双晶形成技術について基礎的な実験を行い、高い制御性を有する双晶結晶形成技術の開発を目標としている．

２．　研究経過

本年度は，結晶成長界面への外部電場印加に先立ち，まず，結晶成長自体が有する内部電場について詳しく調べることを第一目標とした．イオン性融液からの酸化物結晶成長では，イオンの分配によって結晶成長界面にイオンチャージが蓄積し，結晶化電場が形成されることが報告されている．実際，我々は，マイクロ引き下げ成長法を用いた内部電場測定によって，$LiNbO_3$（LN）結晶成長界面に～5mV程度の結晶化電場が存在していることを確認している．今回は，同様の実験手法を用いてLB4 結晶成長界面における内部電場について詳しく調べた．

３．　研究成果

成長速度を変化させた内部電場測定実験をLB4について行ったところ, LNにおいて観測された結晶化電場が，すべての成長速度についてLB4 では観測されなかった（図 1）．これは，LB4 の結晶成長では，イオンを含めたすべての融液構成要素について平衡分配係数k_0が 1 に等しいことを示す結果である．すべての融液構成要素についてk_0が 1 となることによって， LB4 の結晶成長においては，LNで見られるような成長界面におけるイオンの蓄積が形成されないため，結晶化電場が生じないのである．

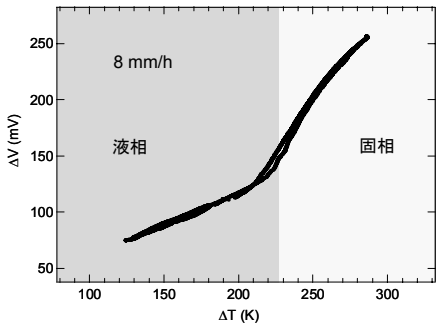


図 1：LB4 結晶成長界面近傍のポテンシャル分布.

４．　ま と め

上記の結果は，調和融解組成と化学量論組成が一致する LB4 の相関係が深く関与する現象であり, イオン性融液からの結晶成長における成長メカニズムを考える上で，非常に重要な結果であると考えている．また，結晶化電場が存在しない LB4 の結晶成長に対して，何らかの形で数 mV 程度の外部電場を印加できれば，結晶成長自体が大きく変化する可能性があることを示唆する結果でもあると考えている．

５．　発表（投稿）論文

第 53 回応用物理学関係連合講演会
「マイクロ引き下げ法を用いた結晶成長界面における内部電場の測定」
23p-ZD-9,　黄晋二，西田雅宏，我妻幸長，国吉幸浩，黄新明，宇田聡