

垂直ブリッジマン法により成長した機能性酸化物単結晶の 結晶欠陥および機械的強度評価

研究代表者名

信州大学・工学部・番場教子

研究分担者名

信州大学大学院・工学系研究科・青木洋平

東北大学・金属材料研究所・太子敏則(現 信州大カーボン科学研究所), 大野裕, 米永一郎

1. はじめに

現在、ニオブ酸リチウム(LN)は大型結晶の成長に優れた融液からの引き上げ(CZ)法によって作製されているが、当研究グループでは安価で高品質な結晶成長が可能な垂直ブリッジマン(VB)法による結晶成長を試みている。CZ法で育成した結晶には線状欠陥(脈理)が存在し、この脈理はプリズム等の光学応用において散乱の原因となる欠陥であるため問題視されているが、その形成機構は明らかになっていない。一方、VB法において、これまでに様々な方位の種子結晶を用いてニオブ酸リチウム(VB-LN)結晶成長を試みた結果、Z, 128°Y, 135°Y方位については直径2インチの単結晶育成に成功している。しかし、光学材料として有用な161°Yについてはクラックが発生し、十分な単結晶を得るに到っておらず、方位による差異が見られた。そこで本研究では、優れた品質のLN単結晶を育成するために、VB結晶で問題となるクラックや異相等の欠陥に加え、脈理の発生原因解明につながる脈理の構造及び形態を評価することを目的とした。

2. 研究経過

VB法によるLN結晶育成では、原料組成を最適化することでいずれの方位でも異相のないVB-LN結晶を得ることに成功した。育成したVB-LN単結晶には、CZ法で育成した結晶(CZ-LN)に見られる脈理が存在しない、もしくは当該欠陥密度がCZ結晶よりも小さいことがこれまでにわかっており、これは特徴的な低熱応力下での育成環境がこの欠陥形成に影響していると予想している。しかしながら依然として、この欠陥の発生原因は不明である。そこで今回は脈理が比較的多い、CZ-LN単結晶を用いて脈理の形態を評価した。

3. 研究成果

161°Y方位のCZ-LN単結晶の脈理観察から、脈理は結晶のX面に沿って発生し、長いもので10~20mm程度になることがわかってきた。これまで、脈理は目視のみで確認していたため、研磨の善し悪しが脈理の見え易さに大きく影響することもあり、その構造や発生原因を調査することが難しかったが、今回脈理が存在するCZ-LN結晶に関して、脈理のある面をエッチングし、走査型電子顕微鏡(SEM)で脈理を観察することに成功した。図1にフッ化水素酸と硝酸を1:2で混合した液で2時間エッチングした試料のSEM写真を示す。約1 μ m間隔で規則正しく並んだ空洞の黒点部分と、その黒点からのびる模様が観察されたことから、脈理部分では、エッチング速度が異なることがわかった。エッチング速度の違いは、組成の違いまたは歪みに起因すると考えられるが、不純物による組成ずれがないことはEDXによる定性分析で確認できたことから、LiとNbのわずかな組成ずれや転位由来の欠陥の可能性が高い。黒点が転位によるエッチピットであるとしたら、脈理は転位が等間隔で並んだりネーჯ或小傾角境界であると考えられる。VB-LN結晶で観察される脈理については現在評価を行っているが、同様の結果が得られ、作製条件や結晶方位と脈理の有無(欠陥密度)及び形状との関係を示すことができれば、脈理の形成機構解明につながり、VB法のみならずCZ法でも脈理の発生が抑制された高品質なLN単結晶が期待できる。

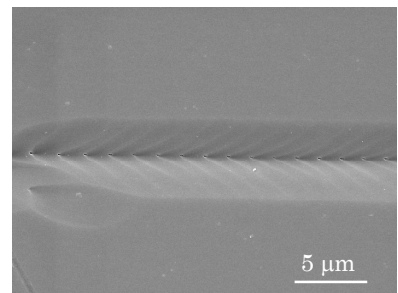


図1 エッチング後の脈理SEM像

4. まとめ

目視で有無のみを確認していた線状欠陥である脈理を、エッチング後にSEMにて観察することに成功した。この結果、脈理部分には転位由来の欠陥やそれに伴う歪みが存在している可能性が高いことが明らかになった。高品質なVB-LN単結晶を得るために、今後は更に結晶方位と脈理の関係を含め、詳細な検討を続ける。

無転位ゲルマニウム結晶成長と結晶中の酸素挙動解析

研究代表者名
信州大学工学部 干川圭吾

研究分担者名
東北大学金属材料研究所 太子敏則（現：信大カーボン研）
伊勢秀彰 村尾優 大澤隆亨 徳本有紀 大野裕 米永一郎

1. はじめに

近年、次世代向け高速電子デバイス材料、宇宙用高効率 III-V 族太陽電池の下地基板やボトムセルとしてゲルマニウム (Ge) が注目されている。結晶中の転位はキャリアキラーサイトとなるため、太陽電池用途では無転位であることが望ましい。しかし Ge は Si 結晶のような無転位成長が困難である。成長中に酸化ゲルマニウム (GeO_2 : 融点 1115°C) が形成され、Ge (融点 938°C) 融液に溶けずに表面に浮き、これが成長結晶に付着して転位が発生するためである。この問題に対して本研究は、 GeO_2 を捕捉する目的で酸化ホウ素 (B_2O_3) を Ge 融液に覆い、その融液からの低転位密度 CZ-Ge 結晶成長、および結晶中に混入しうる酸素不純物について検討した。

2. 研究経過

これまでの知見をもとに、結晶成長、試料加工、評価を以下のように確立した。東北大金研の小型結晶引き上げ装置を用いて、直径 1 インチの Ge 結晶を成長した。その際炉内は Ar ガス雰囲気 1atm とした。結晶のキャリア濃度はホール効果測定により、結晶中の酸素濃度は FT-IR により評価した。結晶中の転位は、選択エッチング後にエッチピットを光学顕微鏡で観察することにより評価した。

3. 研究成果

B_2O_3 の添加量が少ない場合、成長前の加熱において Ge 融液、 B_2O_3 、石英ガラスの相互のぬれ性の差異により B_2O_3 がるつぼ外周側に移動し、るつぼ中心に GeO_2 フリーの Ge 融液が形成された。そして、Ge 融液の一部を B_2O_3 で覆うことにより融液表面の GeO_2 が捕捉された。図 1(a)はその Ge 融液からの結晶成長中の写真、同図(b)は成長した結晶である。結晶成長中に、結晶側面への GeO_2 をはじめとする異物の付着は認められなかった。 B_2O_3 有無で成長した結晶のエッチピットを評価したところ、 B_2O_3 なしの場合の転位密度は 10^4cm^{-2} であったが、 B_2O_3 で融液の外周のみを覆って成長した結晶は無転位であることがわかった。この結晶は n 形であり、B および O 濃度は SIMS の検出下限以下であった。一方、 B_2O_3 を多量に添加し融液全面を覆い、かつ意図的に GeO_2 粉末を添加した場合に、結晶中の酸素濃度を 10^{17}cm^{-3} 以上に高めることができた。

4. まとめ

B_2O_3 で融液の表面の一部を覆う方法によって電気的特性に悪影響を及ぼすことなく、かつ特別な成長条件制御も必要なく、容易に無転位 Ge 結晶が成長できることを明らかにした。その際、 B_2O_3 は Ge 融液中にて触媒のような働きで、 GeO_2 の捕捉もしくは分解、還元剤として機能しており、さらに融液中に溶け出した酸素の蒸発を防ぐ液体封止剤としての働きも兼ねている。この結晶成長方法を発展させることにより、従来行われていなかった Ge 結晶中の酸素濃度制御の可能性を示すことができた。今後は、 B_2O_3 添加量 (融液被覆面積)、 GeO_2 粉末添加量と酸素濃度の関係を調べ、本実験系における酸素の輸送機構について検討する予定である。

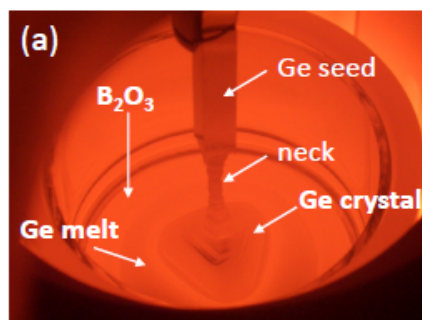


図 1 B_2O_3 を部分的に覆った Ge 融液からの (a) 成長中の写真、(b)成長後の結晶の写真