荷電コロイド粒子の電気泳動を用いた溶液成長結晶化モデル系の構築

研究代表者名 名古屋市立大学·大学院薬学研究科·山中 淳平

研究分担者名 名古屋市立大学・大学院薬学研究科・豊玉 彰子、 奥薗 透、大橋 良章

1. はじめに

サブミクロンサイズのコロイド粒子が液体媒体に分散した系は、粒子の空間配置に関して相転移を示す ことが知られている。剛体球粒子の分散系で粒子濃度を増加させると、濃度が約50体積%のとき、粒子が ランダムに配列した液体相から、規則正しく配列した結晶相へと相転移する。また、コロイド粒子が荷電 している場合は、粒子間の静電反発力により、より低濃度でも結晶化する。これらコロイド系の結晶 化は、原子・分子系の結晶化(融液からの結晶化)に類似しており、モデル系として検討されてきた が、結晶成長理論に基づいた研究は数少ない。本課題では、荷電コロイド粒子を直流電場により泳動 させて部分的に濃縮し、粒子濃度を増加させて結晶化する新規手法を検討する。光学顕微鏡法により コロイド粒子の運動と秩序化過程をその場・実時間観察する。本結晶化手法では、結晶相と非結晶相中 で粒子の濃度が大きく異なり、溶液からの結晶成長モデルに対応する。本申請の共同研究先である宇田 聡教授の研究室では、これまでに電場下における溶液からのタンパク質の結晶化を詳細に検討されて おり、大型単結晶試料の作成に成功されている。また、当該検討のために、直流電場印加装置を備え た光学顕微鏡を構築されているため、極めて有益な共同研究が期待される。なお本課題は24年度課 題として採択いただき、26年度も継続して検討予定である。本年度はディスカッションとセミナー実 施に加え、モデル系構築に一層有益なコロイド系の開発や装置の改良を実施した。

2. 研究経過

宇田教授研究室にて数回のディスカッション、セミナーを実施したほか、宇田教授、野澤助教に名 古屋市立大学へお越しいただき、実験装置や手法について打合わせを行った。これを受けて名古屋市 立大学で顕微鏡観察可能なポリスチレン粒子の合成とキャラクタリゼーション、結晶化相図の決定な どを行い、また顕微鏡観察セルを作製し顕微鏡観察試験に供した。一方、宇田教授とのディスカショ ンを通して、コロイド系をより意義のある結晶化モデル系とするためには、コロイド粒子間に引力が 作用する、2 相分離相図を持つ系の開発が重要であるとの結論に至った。このため、粒子間ポテンシ ャルを設計した新規コロイド系の開発に着手した。

3. 研究成果

(1) コロイド結晶化過程の顕微鏡観察を実施し、結晶化過程の一粒子像レベルでの観察に成功した ほか、結晶中に共存させた不純物粒子の排除過程の観察にも成功した。

(2)上記検討では、粒子間に電気的な反発力が作用するコロイド系を用いているが、上述のように 引力系のコロイド系を用いることで、一層有益な検討が可能となることが明らかになった。これまで に、イオン性界面活性剤の吸着の温度依存性を利用して、冷却により結晶化する荷電コロイド系(反 発系)を作製している。また、線状高分子を混合し、相分離による引力(depletion 引力)を発現さ せて引力を発現させる系を得ている。現在両者を併せて最適化検討中である。また、異方性の引力相 互作用を示す、正四面体の粒子クラスターを作製しており、これも候補系として検討予定である。

(3) 上記検討を来年度も継続し、共同研究として外部発表を予定している。本年度は、昨年度に宇田教授、野澤助教(当方は粒子の電荷数決定等で協力)が投稿された論文 Impurity partitioning during colloidal crystallization, by J. Nozawa, S. Uda, Y. Naradate, H. Koizumi, K. Fujiwara, A. Toyotama, J. Yamanaka. J. Phys. Chem. B, 117, 5289-5295 (2013) が印刷されたほか、当方でこれまで報告した関連論文をまとめた総説 Exclusion of impurity particles in charged colloidal crystals, by K. Yoshizawa, A. Toyotama, T. Okuzono, J. Yamanaka. Soft Matter, 2014 in press に、不純物排除に関する宇田教授、野澤助教への謝辞を記載させて戴いた。

4. まとめ

本年度はコロイド粒子合成・実験装置改良に加え、ディスカッションの結果をもとに、新規な引力 系コロイド試料の開発を開始した。次年度も開発を継続し、結晶成長の素過程を構成単位レベルで可 視化できるモデル系の構築を鋭意検討する。

1ミクロン帯発光量子ドットの作製と構造評価

研究代表者名 和歌山大学・システム工学部・尾崎 信彦

研究分担者名 和歌山大学大学院・システム工学研究科・家山 昂

1. はじめに

非侵襲な医療・生体断層イメージング技術である光コヒーレンストモグラフィー(OCT)が近年注目 され、様々な臨床分野への応用が期待されている。OCT は低コヒーレンス光の干渉を利用して生体組 織の断面を観察するため、分解能の向上や観察領域の拡大に最も重要となるのが光源である。生体透 過性が高い中心波長を持ち、かつ広帯域な発光を示す光源が求められる。我々はこの要求を満たすべ く、発光材料として自己組織化 InAs 量子ドット(QD)を用いた光源開発を進めている[1]。本研究では、 QD のサイズ制御技術によって、波長1ミクロン帯の広帯域光源の開発を目指した。

2. 研究経過

昨年度は、In-flush 法と呼ばれるサイズ制御技術によって InAs-QD を 1 ミクロン帯まで短波長化す ることに成功した[2]。今年度は、この手法により発光波長を制御した InAs-QD を複数層積層成長し、 発光スペクトルの広帯域化を図った。

MBE 法を用いて GaAs 基板上に InAs-QDを自己組織的に成長後、In-flush 法により高さを制御した QD を作製し た。図1に示すように、In-flush 時にキ ャップする GaAs 層の厚み (d_{cap})を様々 に変化させて QD 高さを制御するとと もに、キャップ後に基板温度を短時間で 上昇および下降させる (In-flush) 際の 上昇温度 (ΔT)を最適な値にすること で、発光強度が各層で均等になるように した。得られたサンプルは、図1に示す 通り、TEM サンプルとして加工し、断 面観察を行い、予定通り成長されている ことを確かめた。



 図1 In-flush 法により発光波長制御された QD3 層を 積層したサンプルの断面模式図と TEM 像

3. 研究成果

得られたサンプルからの室温での PL 測定結果 を図2に示す。中心波長が約1.09µm であり、発 光帯域は92nm であった。この中心波長は、生体 内のヘモグロビンや水による吸収が最小となる 波長帯であり、より深い浸透長を得られると考え られる。また、広帯域かつ単峰的な発光スペクト ルを示していることから、OCT 光源として用い た場合に、高分解能かつ低ノイズな画像取得が期 待できる。発光スペクトルをフーリエ変換して得 られるコヒーレンス関数から見込まれる分解能 は約5.7µm で、従来の OCT を超える性能が期待 できるものとなった。また、コヒーレンス関数に サイドローブはほぼ見られなかったため、OCT 画像の低ノイズ化も期待できる[3]。



4.まとめ

生体・医療 OCT の高性能化に寄与する光源開発を目指し、発光波長 1µm 帯かつ広帯域発光を示す InAs-QD 作製を行った。In-flush 法により 1µm 帯への発光波長制御を行った QD を積層したサンプル を作製し、TEM による構造評価および PL 測定による光学評価を行った。その結果、中心波長 1.09µm、 帯域 92nm の広帯域なスペクトルを実現した。OCT 光源として用いた場合に光軸方向分解能約 5.7µm が期待でき、高分解能かつ高到達深度 OCT 光源としての有用性が示された。

参考文献

[1] Nobuhiko Ozaki, Koichi Takeuchi, Shunsuke Ohkouchi, Naoki Ikeda, Yoshimasa Sugimoto, Hisaya Oda, Kiyoshi Asakawa, and Richard A. Hogg, Appl. Phys. Lett. **103**, 051121 (2013).

[2] Yuji Hino, Nobuhiko Ozaki, Shunsuke Ohkouchi, Naoki Ikeda, Yoshimasa Sugimoto, J. Crystal Growth **378**, 501 (2013).

[3] Nobuhiko Ozaki, Yuji Hino, Shunsuke Ohkouchi, Naoki Ikeda, and Yoshimasa Sugimoto, Phys. Status Solidi C **10**, 1361 (2013).

Sb ドープした SiGe 混晶中転位欠陥の運動に関する研究

研究代表者名

岡山大学・自然科学研究科・山 下 善 文

研究分担者名

岡山大学・自然科学研究科・伏 見 竜 也

1. はじめに

半導体中の転位の運動は、結晶の電気的性質の影響を受けることが古くより知られている。シリコンゲルマニウム SiGe 混晶薄膜中の貫通転位の運動に対しても、アンチモン Sb をドープして結晶を n 型にすると、転位運動が増大することを筆者らが見出したが、その効果の大きさは、バルク結晶から予想されるものより著しく大きく、これまでに提案されている運動促進機構では説明できない。一方、バルク半導体結晶中の転位は一般的には拡張していることが知られているが、低温変形した試料中では拡張していないことが知られている。このことが膜中の転位運動に対する Sb ドープの効果に関係している可能性が考えられる。そこで本共同研究では、透過電子顕微鏡観察により SiGe 膜貫通転位の転位芯の拡張状態を明らかにするとともに、さらに種々の Sb ドープ SiGe 膜中の転位速度を調べることにより、この効果の機構解明を目指した。

2. 研究経過

Si 基板上に作製した,Sb ドープおよびドープなしの SiGe 膜中の転位速度を岡山大学にて測定し,その 結果に基づき,転位速度測定温度領域である 450℃程度の低温で転位を運動させた試料,および,700℃程 度の高温で転位を運動させた試料を作製し,金研米永研究室にて貫通転位の観察を行った。そのうち,一 部の実験については,2014年1月に岡山大学より山下および伏見が金研に出張して,大野准教授の指導の もと共同で観察を行った。また,Ge 濃度や膜厚の異なる種々のSb ドープSiGe 膜試料について転位速度 測定を行い,試料によるSb ドープの効果の違いを調べた。なお,2013年11月には,これらの研究の途 中経過を金研ワークショップ「格子欠陥が挑戦する新エネルギー・環境材料開発」にて報告するとともに, 研究進捗状況と試料準備条件等の打ち合わせを行った。

3. 研究成果

700℃程度の高温で運動させた SiGe 膜中の転位の転位芯は、これまでに知られている通り、拡張してい ることが分かったが、450℃程度の低温で運動させた転位は拡張していないことが電子顕微鏡観察の結果明 らかとなった。しかしながら、拡張の有無は、Sb ドープの有無とは無関係であることも判明し、これが転 位速度増大に関係しているという可能性は小さくなった。この電顕観察実験の過程において、貫通転位の バーガースベクトル解析を行ったところ、ドープなしの試料中では貫通転位の 60° 成分がほとんど見られ ないのに対して、Sb ドープ膜中では、らせん成分も多いことが分かってきた。これは、Sb ドープによる 転位運動増速効果が転位のキャラクターにより異なることを意味している可能性がある。一方、種々の SiGe 膜中の転位速度を測定し、試料の違いを考慮してアレニウスプロットしたところ、活性化エネルギー の減少量はほぼフェルミレベルの高い順になっていることが明らかとなった。これらの結果を、2014 年第 61 回応用物理学会春季学術講演会結晶工学分科結晶評価・不純物・結晶欠陥セッションにて報告した (19p-F9-16)。

4. まとめ

今年度の共同研究においては、Sbドープによる SiGe 膜中転位運動増速効果についてその機構解明まで は至らなかったが、転位のキャラクターによる違いがありそうなことや、フェルミレベル効果をもう一度 見直してみる必要があることなど、効果の機構を解明する糸口が見つかった。今後、さらに電顕を用いた 顕微的実験を進めるとともに、SiGe 膜の組成・膜厚および Sb 濃度のさらに系統的な違いによって転位速 度がうける影響を明らかにし、効果の詳細な特徴と増速機構を明らかにしてゆく予定である。

機能性酸化物単結晶中の転位、析出物等の欠陥評価・解析

研究代表者名 信州大学工学部 太子敏則 荒浜智貴

研究分担者名

米永一郎

1. はじめに

本研究では、サファイアやニオブ酸リチウムなどの機能性酸化物単結晶、シリコンやゲルマニウムなどの半導体単結晶中の結晶欠陥、不純物などの評価・解析を行った。その中で本報告では、次世代向け高速 電子デバイス材料として、また高効率 III-V 族太陽電池の下地基板もしくはボトムセル[1]として注目され ているゲルマニウム(Ge)単結晶について言及する。ガリウム(Ga)を添加し垂直ブリッジマン(VB) 法と引き上げ(CZ)法で単結晶を育成し、結晶中のGa濃度分布からVB、CZ法におけるGaの偏析係数 について評価、検討した。

2. 研究経過

信州大学の VB/CZ 結晶育成装置を用いて、[111]方位の Ge 単結晶を VB 法および CZ 法で成長速度 5mm/h で育成した。このときるつぼに約 150g の Ge 原料とともに原料とともに Ga を添加し、報告されている Ga の平衡偏析係数 $k_0=0.087[2]$ を考慮し、結晶トップ位置(固化率 $g\sim0$)での Ga 濃度は 1×10¹⁸ cm⁻³ となるよう にした。結晶回転条件は極力 VB 法、CZ 法で同じになるようにした。得られた結晶を厚さ 1.5mm に切断 し、結晶のキャリア濃度(Ga 濃度とみなす)は東北大金研のホール効果測定により評価した。

3. 研究成果

図1に、VB法および CZ 法で育成した Ge 単結晶中の Ga 濃度の固化率依存性を示す。ともに、固化率gの増加 に伴って Ga 濃度 ($C_{s}(g)$)が増加している。その傾向は g<0.7 ではほぼ一致した。得られた結果を、ノーマルフ リージングの式 $C_{s}(g)=kC_{0}(1-g)^{k-1}$ [3]でフィッティング し、実効偏析係数 k を算出した。ここで、 C_{0} は融液中の 初期 Ga 濃度である。この結果、VB 法で育成した結晶に おける k は 0.107 となった。この値は、CZ 結晶で得られ た結果ともほとんど一致している。また、BPS 理論[4]か ら v と k_{0} を用いて計算される実効偏析係数は 0.102 とな り、非常に近い値となった。このことから、VB 法と CZ 法は異なる結晶成長方法であるが、成長条件を近づける と、類似な偏析現象をとりうることが示唆された。詳細 は現在検討中である。

4. まとめ

本共同研究にて様々な結晶の評価を行った中で、本報 告ではGa添加Ge単結晶育成における偏析現象について 示した。異なる成長方法にもかかわらず、非常に近い実 効偏析係数が得られた。これらの結果をもとに、さらに 実験、解析を進め、バルク単結晶成長における不純物偏 析の理解を深める。

参考文献

[1] W.Guter et al., Appl. Phys. Lett.94 (2009) 223504.

- [2] F. A. Trumbore, Bell. Syst. Tech. J. 41 (1960) 205.
- [3] W.G. Pfann, Trans. AIME 194 (1952) 747.
- [4] J. A. Burton et al., J. Chem. Phys. 21(1958) 1987.



図 1 VB 法および CZ 法で育成した Ga 添加 Ge 単結晶中の Ga 濃度の 固化率依存性

新規作製法によるシンチレータ単結晶の育成と結晶評価

研究代表者名

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・綿 打 敏 司

研究分担者名

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・田 中 功 山梨大学・大学院医学工学総合研究部・長 尾 雅 則 山梨大学・大学院医学工学総合教育部・小 野 智

1. はじめに

空港の保安検査場や医療現場やなどでは内部を非接触に調べる撮像装置が用いられている。その性能 と価格は、各撮像装置に用いられるシンチレータ単結晶の結晶性とその製造コストに大きく依存してい る。そのため、良質かつ安価なシンチレータ単結晶を製造することが極めて重要である。これまで多く のシンチレータ単結晶は、単結晶の大口径化による低コスト化が容易な引き上げ法で生産されてきた。 本研究で扱った Pr 添加 Lu₃Al₅O₁₂(以下 Pr:LuAG)もその一つである。この結晶がシンチレータとして機 能するには、PrをLuサイトに均一に固熔させる必要がある。しかし、Prの偏析係数は 0.06 と1比べ て著しく小さい。そのため、引き上げ法でこの結晶を育成すると、著しい Pr の偏析が生じる。 実際の量 産プロセスでは、育成結晶の中で Pr の濃度が許容範囲内となるように固化率を大きく制限している。つ まり、加熱溶融する坩堝中の原料のわずかしか結晶として生産していないため、結晶育成過程における 歩留まりが非常に悪い。これが撮像装置全体の性能と価格に大きな影響を及ぼしている。代表者が従事 してきた浮遊帯溶融法は偏析制御が原理的に可能で育成方向に均一組成の長尺結晶を育成できる方法で ある。しかし、これまでは、単結晶の大口径化が難しいため、シンチレータ単結晶の製造には用いられ てこなかった。最近、代表者は、加熱方法の工夫によって浮遊帯溶融法でも育成結晶を大口径化できる ことをルチルやシリコンの単結晶育成で示してきた。24年度、この大口径化技術を Pr:LuAG 単結晶に -適用し、Pr の偏析のない Pr:LuAG 単結晶の大口径化と長尺化の両立による低コスト化を目指した。24 年度のハロゲンランプを加熱光源とした赤外線集中加熱炉を用いた実験では、育成結晶の結晶性は、μ 引き下げ法で育成した結晶の結晶性よりも良いことはもちろん、引き上げ法で育成した結晶の結晶性と 同等以上であった。しかし、Pr:LuAG の融点が 2080℃程度と非常に高いことと育成結晶が比較的透明 であることに起因して、結晶育成可能な結晶径はせいぜい 6 mm 程度に過ぎないことに加えて、原料棒 の最初の溶融に必要とされるランプ出力は85%にも達し、結晶育成の進行とともに溶融帯の保持に必要 なランプ出力は一層増大した。育成長が15mm程度になるとランプ出力を最大としても溶融が困難とな り、育成結晶を長尺化することが困難であった。このことを踏まえ、25年度では、新たに利用可能とな った高融点物質の単結晶育成に適したキセノンランプを加熱光源とした赤外線集中加熱炉を用いて Pr:LuAG 単結晶の大口径化と長尺化を目指した。

2. 研究経過

高純度の Pr₆O₁₁、Lu₂O₃、*a*·Al₂O₃の粉末試薬(>99.99%)を出発原料として用いて、Pr:LuAG の多結 晶原料粉末と状態図に基づき共晶組成の溶媒粉末を調製した。Pr 仕込み量が原料粉末では 1at%、溶媒 粉末では 10at%となるように秤量し、エタノールを用いた湿式混合を行った。乾燥後、空気中で 1300℃、 12 時間と 1450℃、12 時間の焼成を 2 回行った。原料粉末については、焼成後、XRD を用いて炭層試料 となっているかを調べた。焼成後の原料粉末と溶媒粉末は粉砕後、ラバープレス法により、棒状に整形 した。このとき、棒の一端が 1.5 g の溶媒となるように工夫した。作製した原料棒は、空気中で 1500℃、 12 時間の焼結を行って、結晶育成の原料棒とした。結晶育成には、1 灯あたりの最大出力が 3 kW の キセノンランプを加熱光源とした四楕円鏡型赤外線集中加熱炉を用いた。育成速度は 1.0 mm/h、育 成雰囲気はアルゴン水素(Ar:H₂=96%:4%)で行った。結晶育成においては、回転楕円鏡の傾斜角度を 15°まで 5°ステップで変化させ、溶融帯形成に必要なランプ出力の依存性、溶融帯の安定性の変化を 調べた。育成結晶の中で気泡やクラックのない部分は、切断後、両面研磨し、シンチレーション特 性等の光学特性の評価と XRD による結晶性の評価を行った。

3. 研究成果

図1に回転楕円鏡の傾斜角度を0~15°の範囲で系統的に変化させた条件で育成した Pr:LuAG 結晶の 写真を示した。キセノンランプを加熱光源とした装置を用いて傾斜角度0°の育成では、わずか、30%程 度のランプ出力でも原料を溶融することができた。結晶育成の進行とともに溶融帯の保持に必要となる

ランプ出力は増大する点はハロゲンランプを加熱光源として 用いた 24 年度の実験と同様であった。しかし、25 年度の場 合、ランプ出力に余裕があることから、比較的大口径の原料 を溶融し、比較的長時間にわたって溶融帯を保持できたこと から、直径 15mm 程度で長さ 25mm 程度の比較的大型の結晶 を育成することができた。回転楕円鏡の傾斜効果については、 育成中の溶融帯の安定性にも系統的な効果が見られた。原料 の溶融や溶融帯の安定保持に必要なランプ出力は、傾斜角度 が大きいほど大きくなり、これまでルチル単結晶の育成で見 られていた傾斜効果と類似していることがわかった。また、 溶融帯として形成する融液は垂れにくくなるような傾向示し た。しかし、原料棒と育成結晶が接触しやすくなり、その接 触により育成結晶中にクラックが入りやすい傾向があること がわかった。クラックについては、Fig. 1(c), (d)に示した写真 からもその傾向を確認することができた。結晶育成時の溶融 帯の安定性と育成結晶のクラックの量から判断すると傾斜角 度 5°が最適と判断された。育成結晶に着目すると図1から わかるように育成時の傾斜角度によって育成結晶の色に変化 が見られた。Fig. 1(a)に示した傾斜角度が 0°の場合、育成結 晶の色は淡緑色で透明に近く、24年度取り組んだハロゲンラ ンプを加熱光源とした装置で育成した Pr:LuAG 結晶や引き 上げ法で量産されている Pr:LuAG 結晶に近かった。しかし、 Fig. 1 (b), (c), (d)に示した傾斜角度が 5°以上の場合、結晶の 色は淡褐色透明になった。この色の変化の直接の要因につい ては現時点では不明であるが、賦活剤として添加した Pr の価 数変化に起因しており、育成界面での温度勾配の違いによっ て引き起こされていると考えられる。

先に溶融帯の安定性の観点から最適と述べた 5°の条件で 育成した結晶でも Fig. 1 (b)に示したように育成結晶中には いくつかのクラックが確認できる。その多くは、結晶育成中 の溶融帯観察中には確認されなかったもので、結晶育成後得

冷却過程で生じていることがわかった。結晶育成終了後に時 AGA 間の与具(a)0,(b)3,(b)10,(d)13 間をかけ、切り離しを行うだけでなく、ランプ停止までの冷却速度を低減することでその発生を抑制で きることもわかった。加熱光源がキセノンランプの場合、ハロゲンランプと異なり、出力を徐々に低下 させ0とすることが困難である。点灯可能な最低出力まで徐々に出力を低下させることができるが、出 力を0とするには、最低出力から遮断しなければならず、育成結晶にとっては急冷となることはさけら れない。しかし、育成結晶の集中加熱中心から遠ざかるように継続的に移動させることで形成されるク ラックを大幅に低減できることがわかった。一層の低減には、育成後の冷却過程に工夫が必要であるこ とがわかった。

育成結晶の気泡やクラックの無い部分を終端 部分から切り出し、両面を鏡面研磨した後、透 過率測定をはじめとした光学特性を測定した結 果、24 年度の結晶と同じく、Pr の固溶にともな う吸収や発光が確認された。育成結晶の結晶性 を評価するためにロッキングカーブを測定した ところ、図 2 に示したように育成した結晶の半 値幅は 46.8 arcsec であり、引き上げ法で育成し た Nd:LuAG 結晶の報告値 58 arcsec と同等であ り、 μ -PD 法で育成した Nd:LuAG 単結晶の報告 値 194 arcsec より小さく、結晶性については、 キセノンを光源として育成した Pr:LuAG は十分 良好であることがわかった。





Fig. 1 様々な傾斜角度で育成したPr:Lu AG結晶の写真(a)0°, (b)5°, (c)10°, (d)15°



4.まとめ

キセノンを加熱光源とした赤外線集中加熱炉を用いた浮遊帯溶融法は良質な Pr:LuAG 結晶の製造コ ストの低減に寄与する有望な単結晶育成法であることがわかった。

フッ化物結晶を使ったデバイス応用の研究

研究代表者名

大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・猿倉信彦

研究分担者名

大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・山ノ井航平 大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・瀬戸慧大 大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・南 佑輝 大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・南 佑輝

1. はじめに

微細構造加工など、真空紫外領域におけるレーザーやアプリケーションに対する需要が高まってい る。一方、真空紫外領域の材料には現在、確立した物がない。フッ化物結晶は真空中や大気中で安定 であり、取り扱いが容易な上に、真空紫外領域の光を発する物が多い。マイクロPD法によりこれら のフッ化物結晶を製作し、その光学特性調査を行い、真空紫外デバイスへの応用を目指す。希土類イ オンをドープしたフッ化物結晶はすでに数多く報告されており、放射線計測のためのシンチレータな どに応用されている。また、Nd をドープした物では真空紫外域でのレーザー発振の報告もあり、新 たな光源として期待されている。さらに近年ではバンドギャップ計算により、直接遷移発光を持つフ ッ化物結晶の可能性が示唆されている。真空紫外域で直接遷移発光が観測されれば、これまでの GaN 系発光ダイオードよりも短波長域での発光ダイオード開発の可能性が拓ける。

2. 研究経過

マイクロ PD 法によって作成された Nd: LuLiF 結晶、Nd: LaF 結晶を TiS レーザーの3次高調波、 フッ素レーザーを用いて励起し、2光子吸収による発光の時間と波長に分解しての計測を、クライオスタ ットを使用し、低温での発光特性評価を行った。

3. 研究成果

本年度は引き続き、Nd:LuLiF 結晶、Nd:LaF 結晶等の希土類ドープフッ化物結晶からの発光の 観測を行った。特に本年度の新たに実施したテーマとしてはクライオスタットを導入し、低温での測 定である。低温での計測では発光の時間プロファイルが大きく変化し、この変化の原因について議論

を行ったところ、これは特徴的なバンド構造に 由来する可能性があることが示唆され、Nd 系 フッ化物がレーザー媒質として理想的な3準位 系のバンド構造をとりうることを示すことがで きた。また励起強度依存性評価もあわせて行っ た。レーザー条件によっては強い非線形性を示 す領域があり、強い発光を得やすいということ もわかった。

これらの成果については学会等において一部 報告を行い、データをまとめたものについては 論文を準備中である。

4.まとめ

本年度は、レーザー発振材料の候補である、種々 の希土類ドープ結晶の発光計測の結果をまとめ上 げ、学会発表・論文準備を行った。

今後の追実験次第では、真空紫外デバイス開発、 フッ化物結晶育成の分野における大きなインパク トを与える結果となる。



図:4.8Kと298K における発光中心 172 nm の時 間発展の比較

シリコン結晶中結晶粒界におけるキャリア物性の総合的理解

研究代表者名 宮崎大学・工学教育研究部・福山敦彦

研究分担者名 宮崎大学・工学教育研究部・碇哲雄、境健太郎 東北大学・金属材料研究所・沓掛健太朗

1. はじめに

世界の太陽電池開発競争は結晶シリコン系太陽電池が中心で、特に、導入コストを抑えることが出来る 事から約50%が多結晶シリコンである。メガソーラーを始め今後太陽電池導入量が爆発的に増加すると予 測されており、それに伴い結晶粒界を多く含む多結晶シリコン基板の高品質化が強く求められている。一 方で、シリコン結晶の長い研究の歴史の中でも、結晶粒界のキャリア物性は、いまだに未解明のまま残さ れているテーマの一つである。その理由は、結晶粒界という面状の欠陥を、構造を制御しつつ高密度で含 む結晶が得られなかったためであり、さらには欠陥が形成する電子状態を介した電子遷移過程を高感度で 検出する方法がなかったためである。本共同研究によって結晶粒界におけるキャリア物性が明らかとなれ ば、これらの問題解決に向けての道が示され、産業界へ大きなインパクトを与える。

本研究では、東北大学金属材料研究所が所有する粒界制御成長法による任意の構造をもつ結晶粒界の作 製技術と、宮崎大学が所有する圧電素子光熱変換分光(PPT)法によるキャリア非発光再結合過程の高検 出感度評価技術をはじめとしたさまざまなキャリア物性評価手法とを融合することで、シリコン結晶中の 結晶粒界のキャリア物性を総合的に明らかにすることを目的として共同研究を実施した。

2. 研究経過

シリコン結晶の成長は東北大学金属材料研究所にて行った。粒界制御成長法は任意の結晶粒界を形成可 能な方法であり、これまでに同方法を用いて様々な方位の結晶粒界を作製することで、結晶成長過程にお ける結晶粒界からの転位発生メカニズムを報告している[1]。今回作製した結晶粒界は、シリコン結晶で最 安定の{100}配向の{310} Σ5 粒界を優先した。ここで、本粒界制御成長法の特徴を生かし、PPT 法にて効 率的に評価するため、粒界面は平坦かつ切り出しやすい配置とした。また、作成の観点から昨年度はサン プル厚みを 1.5mm としたが、サンプル内の熱弾性波を検出する PPT 法の特徴を考慮して約半分の厚さの サンプルを用意した。ただし、バルク形状のサンプルから直接削り出す手法であるため薄膜化の限界があ る。そのため、次節で説明するような、Σ粒界位置を斜めになるように導入したサンプルを用意した。

結晶粒界を介したキャリア物性評価は宮崎大学にて行った。キャリアの発光再結合過程をフォトルミネ ッセンス(PL)法で、非発光再結合過程を PPT 法で検出し、それぞれのスペクトル測定から粒界起因の 欠陥準位検出を試みた。また、再結合しなかった光励起キャリアの表面蓄積によるポテンシャル変化を表 面光起電力(SPV)法[2]も適用した。これらの測定は全て非破壊的手法であるため、同一サンプルに対し て3つの評価測定を実施した。更に今年度は、非破壊手法ではあるが半導体材料中の欠陥準位検出手法と して一般的に用いられる過渡容量(DLTS)測定装置を東北大学金属材料研究所内に設置し、Si 結晶中の ∑5粒界が形成する準位の検出を試みた。

3. 研究成果

本研究で用意したサンプルでは、Σ5 粒界がサンプルを斜めに横断するように形成されている。つまり 上部ではサンプル表面近傍にΣ粒界が位置するが、サンプル下部では裏面に近い位置にΣ粒界が位置する。 これは発生した光励起キャリアの非発光再結合による熱伝搬が、Σ粒界によって大きく遮蔽するためΣ粒 界起因欠陥準位を介した PPT 信号が得られなかったという昨年度の成果を受けてのサンプル準備であっ た。測定位置の変化は、クライオスタット下部にある Z 軸ステージを 2mm 間隔で変化させながら実験を 行った。なお、検出器は透明トランスジューサを用い、検出光照射面の前面に設置して PPT 信号を検出し た。

参照となるシリコン標準サンプル(Σ粒界無し)の PPT スペクトルはシリコンのバンドギャップ (Eg=1.12eV) 近傍から信号の立ち上がりを示し、照射検出光のフォトンエネルギー増加にともない緩や かに増加した。また、測定位置をサンプル上部から下部へ移動させるに従って、全体のスペクトル強度が 上昇した。結晶の均一性を考慮すれば、これは物性に起因する変化ではなく装置に起因する変化である。 つまり今回は回転式のZ軸ステージによってサンプル測定位置を変化させているが、移動中の焦点距離が 若干変化するために照射される光量が増加したのではないかと判断した。より詳細な議論が必要であるが、 今回はこの強度変化はバックグランド信号の変化として、その影響を削除して議論を行った。

Σ5 粒界を導入したサンプルの大まかな形状は、上記のシリコン標準サンプルのスペクトル形状とよく 類似しており、位置依存性も同様な増加を示した。シリコン標準サンプルの信号をバックグランドとして 差し引いたスペクトルを算出し、議論を行った。その結果、Σ5 粒界が検出器に近い領域では約 1.2eV に PPT 信号ピークを観測した。サンプル下部の、Σ5 粒界が存在しない領域での PPT スペクトルにはピーク は観測されなかったことから、Σ5 粒界起因信号である可能性が高い。

今回のサンプルに対しても低温 4K における PL 測定を実施した。母体結晶であるシリコンのものとほぼ 一致する発光スペクトルに加えて、シリコンのバンドギャップ以下に新しい発光ピークが観測された。本 研究で得られた発光ピークがΣ5 粒界起因の欠陥準位に対応する可能性があるが、信号強度が小さく高温 では検出されないことから、現段階では詳しい解析が行えていない。

非破壊手法である DLTS による Σ5 粒界起因欠陥準位については現時点で検出できていない。この手法 ではショットキー電極を形成する必要があり、電極形成時の熱処理等によって形成された欠陥準位が消失 する可能性も否定できず、再度測定を実施する予定である。

4.まとめ

今年度の共同研究の結果から、粒界制御成長法によって特定の結晶粒界をサンプル内の特定の位置に形成することができること、キャリア再結合過程を測定する PPT 法と PL 法が、結晶粒界起因の欠陥準位検出に有効であること、を示すことができた。室温 PPT スペクトルに観測された 1.2eV の PPT ピークや 4K PL スペクトルに観測されたシリコンのバンドギャップ以下の新しい発光ピークが、今回導入した Σ5 粒界起因による可能性が高いことを示した。

理論計算から Σ 5 粒界が形成する電子準位は、シリコン伝導帯の上か価電子帯の下に存在すると予測されている。つまり電気的には不活性な粒界である。ただし今回サンプルの Σ 5 粒界は完全な Σ 5 ではなく、若干ずれた Σ 5 粒界であり、これが浅い準位を形成することが期待されている。本年度成果はこの電子準位を検出した可能性も高く、より詳細な測定が必要である。

今後は上記の信号が妥当なものかどうかを、追加サンプルの準備や詳細測定(分解能を上げて位置依存 性をより詳細に取得、温度変化によってその活性化エネルギーを算出)を実施することで、粒界性格(Σ 値)および粒界転位密度と、バンドギャップ中に形成される欠陥準位のエネルギーと状態密度の関係性を 統計的に明らかにする予定である。

参考文献

[1] I. Takahashi, N. Usami, <u>K. Kutsukake</u>, et al., J. Cryst. Growth 312 (2010) 897-901.

[2] A. Fukuyama, T. Ikari et al., J. Non-Cryst. Solids 358 (2012) 2206-2208.

浮遊キャスト成長法による高品質 Si 多結晶インゴットの結晶成長技術の開発

研究代表者

名古屋大学大学院・工学研究科・宇佐美徳隆

研究分担者名

名古屋大学大学院・工学研究科・高橋 勲、平松 巧也

1. はじめに

現在主流の多結晶 Si 太陽電池の高効率化に対して、材料である Si 多結晶インゴット中の結晶粒界・転位・不純物といった結晶欠陥を低減させることが必要である。結晶欠陥の中でも転位は太陽電池特性に特に悪影響を与え、その密度低減が望まれる。我々のグループでは、結晶方位や粒界性格といった多結晶組織を制御し、転位発生を抑制するアプローチを実施している。また、浮遊キャスト成長法という独自の結晶成長技術を用い、デンドライト結晶という樹枝状の組織を利用して多結晶組織制御を検討中である。

本研究では、デンドライト同士が接触する際にできる粒界を、デンドライトの主鎖がなす接触角として 定義し、粒界近傍に発生する転位密度との関係を調べた。そしてその結果から、具体的なデンドライト組 織を明示し成長のための温度条件を計算により明らかにした。

2. 研究経過

転位発生を抑制するデンドライト組織を明らかにするため、デンドライトの接触角と粒界近傍の転位密度を測定した。デンドライトの接触角はインゴット上面の凹凸より観察することができる。また、転位密度測定は、フッ酸と硝酸の混合液での表面ダメージ層の除去および Sopori 溶液によるエッチングを行った後、光学顕微鏡の観察により計測した。また、欠陥分布を測定するために米永研究室所有の micro photoluminescence(µ-PL)イメージ装置を利用した。通常の PL イメージ装置は、レーザー光などで Si 基板全体に光を照射し、基板からの発光を CCD カメラにより撮影する。一方µ-PL 装置では Si 基板と CCD カメラの間に対物レンズを挿入することでミクロンオーダーの欠陥密度分布が撮影できる。µ-PL 測定の前処理として、Si 基板をキンヒドロンメタノール溶液でパッシベーションした。

目的のデンドライト組織への成長のため、炉内全体の熱輸送を3次元熱流体解析ソフト PHOENICS に より計算した。計算では、結晶成長直前のヒーター温度を境界条件とし、炉の対称性を考え2次元モデル にて計算を実施した。

3. 研究成果

図1に、デンドライトの接触角と転位密度との関係を示す。デンドライトの接触角が小さいほど、 転位密度が低下している。この結果より、デンドライトを平行に成長させることで、粒界近傍の転位 発生を抑制できることが示される。デンドライトを平行に成長させるためには、融液上面において片 側のみ温度を低下させた非対称な温度分布が必要である。一方、浮遊キャスト成長法の実現に関して は、融液内部が下に凸の対称な温度分布が必要である。この温度分布を実現するため、炉内の熱輸送 計算を行った。その結果を図2に示す。図では、ヒーターとSi融液との間に熱伝導係数の小さいカ ーボン製の断熱材を設置した結果である。融液上部のみ非対称の温度分布であり、融液中心部へ下が るにつれ対称的な温度分布となる。したがって、炉内に断熱材を設置するという安価かつ簡便な手法 により目的の温度分布が実現できることを示した。



図3にµ-PLイメージ像を示す。(a)はアズスライス ウエハを(b)は700℃35分で熱処理したウエハのう ち、粒界近傍と粒内の2箇所で撮影した図である。 この図より、粒界近傍では転位と考えられる欠陥が 熱処理により増殖している様子が明らかとなった。 また、結晶粒内においても析出物と思われる欠陥が 熱処理により新たに発生していることがわかる。通 常のPLイメージ測定は欠陥の種類を判別すること は困難であり、米永研所有のµ-PL 装置を利用するこ とで結晶評価の大きな手助けとなった。



図 3:µ-PL イメージ像(a)熱処理前、(b)熱処 理後

4. まとめ

本研究は、高品質なインゴット作製に向け、デンドライト組織制御による転位発生抑制手法を検討した。 その結果、デンドライト同士を平行に成長させることで、粒界近傍に発生する転位を抑制できることを実 験により示し、具体的な成長条件の指針を計算により明らかにした。また、米永研究室と共同で研究する ことにより結晶評価をより詳細に実施することができた。本研究の結果は、多結晶 Si 太陽電池の高効率化 に寄与し、太陽電池の拡大につながる実用性の高いものである。