

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550173

研究課題名(和文) 結晶育成時の融液中への異種元素微量添加による結晶欠陥低減機構の解明

研究課題名(英文) Study on the suppression mechanism of crystal defects by the doping of the impurities in the melt during the crystal growth

研究代表者

綿打 敏司 (WATAUCHI SATOSHI)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授

研究者番号：30293442

研究成果の概要(和文)：

研究代表者が見出したルチル単結晶の育成時における特異な異種元素添加効果の解明を目指して、ルチル単結晶の結晶欠陥を詳細に調べた。融液に添加した異種元素は数 ppm 程度のわずかではあるが、結晶中にあることがわかった。エッチピット密度を調べると結晶中心部で低く、周辺部で高いことが分かった。この分布も異種元素を添加すると $\sim 10^5/\text{cm}^2$ から $\sim 10^4/\text{cm}^2$ 減少することを見出した。また、このエッチピット密度は結晶成長時の固液界面形状によっても大きく変化することを見出した。

研究成果の概要(英文)：

I started this project to clarify the mechanism of the unique impurity doping effects on the crystal growth of rutile. Following results were clarified by the careful characterization of the crystal defects. The impurity elements doped in the melts were detected in the grown crystals at the level of ppm. The etch pit density (EPD) was high at the periphery of the grown crystal and low at the center. The order of EPD was reduced by the impurity doping from $\sim 10^5/\text{cm}^2$ to $\sim 10^4/\text{cm}^2$. The EPD was also significantly affected by the solid-liquid interface shape during the crystal growth.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：結晶・多結晶材料

1. 研究開始当初の背景

ルチルへの遷移金属の置換固溶は、ベルヌイ法といったバルク結晶を育成する方法で1950年代から60年代にかけて盛んに行われていた。当時の資料を確認すると例えばコバルトは0.01at%程度までしか固溶しないとされている。研究代表者は、遷移金属元素の固溶限界に着目し、その再検討を浮遊帯域溶融法で試みた。その際、既報の実験条件に加えて育成時の酸素分圧という熱力学パラメー

タを変化させた。しかし、既報のとおり、多くの元素について有意な量を固溶させた結晶を得ることは困難であったが、異種元素を添加した融液から育成したルチル単結晶の結晶欠陥が大幅に低減されるという特異な現象を見出した。この効果は、特に鉄、アルミニウムで顕著であった。しかも、これら融液に添加した異種元素は育成結晶中には検出されなかった。

現在、浮遊帯域溶融法で育成されているル

チルのバルク単結晶には、小傾角粒界や酸素欠損といった結晶欠陥が生じやすい。そのため、光学的応用にはその制御法が不可欠である。既報によると、小傾角粒界の抑制には、二酸化炭素雰囲気下あるいは、酸素 $5 \times 10^5 \text{Pa}$ (5 気圧) 下での育成が有効である。しかし、そのどちらの条件で育成した結晶でも結晶は As-grown 状態で大量の酸素欠損に起因して濃青色を呈している。この酸素欠損を低減し、育成結晶を透明にするためには、長時間のポストアニーリングが必要である。こうしたことから、ルチル単結晶は結晶欠陥制御が難しい結晶材料の一つとなっている。

2. 研究の目的

研究代表者は、先に見出した結晶欠陥に対する異種元素の微量添加効果がルチル単結晶の結晶欠陥制御を簡便化する有力な手法となりうると考え、異種元素を添加した融液から育成したルチル単結晶の結晶欠陥を詳細に調べることを通じて、異種元素添加による結晶欠陥低減機構の解明を目指した。

3. 研究の方法

鉄やアルミニウムといった融液中に添加した異種元素の育成結晶中における定量をこれまで EPMA、ICP 発行分析などの手法により行ったが有意な量として検出できなかったことからより高感度の測定手法となる ICP 質量分析による定量を試みた。また、鉄、アルミニウム以外の異種元素を添加した条件でも単結晶育成を行って、それらの育成結晶中の結晶欠陥評価を行って異種元素添加効果を比較した。結晶欠陥評価として従来の偏光顕微鏡による観察に加えて化学エッチングによるエッチピット密度評価を行った。また、結晶育成時の固液界面形状も調べ、エッチピット密度との関係も調べた。

4. 研究成果

(1) 高感度の定量分析結果

従来から、結晶低減効果が見られた鉄、アルミニウム以外にイットリウムでも同様に効果が認められたため、これらの異種元素を融液に 0.5at% 添加した融液から育成したルチル単結晶について ICP 質量分析を行った。その結果、鉄、アルミニウムについては 20ppm 程度、イットリウムについては 0.6ppm 程度育成結晶中に存在することが分かった。

(2) 結晶欠陥評価

① 偏光顕微鏡観察

融液にそれぞれアルミニウム、鉄、イットリウムを 0.5at% 添加した融液から育成したルチル単結晶について育成方向に垂直に切断し、その切断面を鏡面研磨した後、偏光顕微鏡による観察を行った結果が図 1 の写真である。アルミニウムを添加して育成したルチ

ル単結晶の場合は、育成結晶中心部には小傾角粒界が見られなかったものの、育成結晶の周辺部分には小傾角粒界が見られた。一方、鉄、イットリウムを添加した条件で育成したルチル単結晶では、中心部だけでなく、周辺部も含めて小傾角粒界を確認することはできなかった。



(A) 0.5at%Al (B) 0.5at%Fe (C) 0.5at%Y
図 1. ルチル結晶断面の偏光顕微鏡像。

② エッチピット密度測定

わずか 0.6ppm 程度の固溶で小傾角粒界の抑制効果が見られたイットリウムを添加したルチル単結晶について化学エッチングを行ったところ、図 2 のように As-grown 状態の結晶のエッチピット密度は $4 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4 / \text{cm}^2$ と既報値の $7 \times 10^4 / \text{cm}^2$ に比べて大幅に改善していた。アニール後のエッチピット密度は既報値と同程度の値に増加した。このエッチピット密度のイットリウム添加による減少とアニールによる増加の原因については現時点では明確にはわからなかった。しかし、いずれの場合でもエッチピット密度は結晶の中心部で低く、周辺部で高い V 字分布をしていることがわかった。

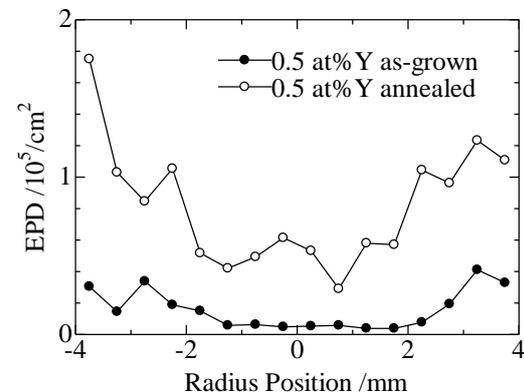


図 2. ルチル結晶断面の偏光顕微鏡像。

(3) 固液界面形状評価

図 3 に示したように赤外線集光加熱による浮遊帯域熔融法で単結晶育成をする場合、熔融帯はその表面から加熱されるため、固液界面形状は凸型となる。この凸型の界面形状がエッチピット密度の V 字分布に関係している考え、界面形状を系統的に変化させる手法として図 3 に示したように集光鏡を傾ける方法を考え、傾斜させた状態での界面形状を調べ、界面形状の傾斜角依存性を明らかにした。また、様々な傾斜角度の条件で育成したルチル単結晶のエッチピット密度も調べ、エッチピット密度分布の傾斜角依存性も明らかにした。

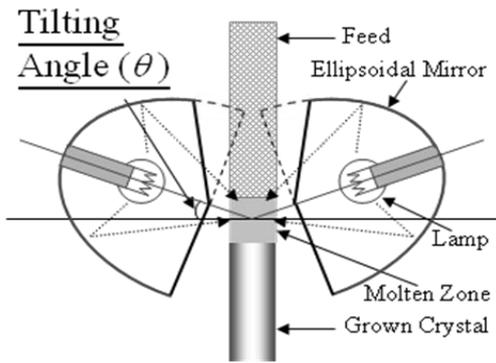


図 3. 傾斜鏡型浮遊帯域溶融法の模式図.

①界面形状の傾斜角依存性

図 4 に示したように溶融帯と育成結晶の界面形状は傾斜角度を大きくするに従って凸状の状態から平坦に形状に近い状態に系統的に変化した。図 5 は図中に示した定義により算出した凸度(h/r)の傾斜角依存性である。傾斜角を大きくすると凸度が単調に減少し、界面形状が平坦化されることが分かった。これにもなって定量的な評価は困難であるが、溶融帯の安定性は増大した。しかし、図 6 に示したように傾斜角を大きくするほど単結晶育成に要するランプ出力は増大し、傾斜角を 25° とした場合には、ランプ電源の最大出力でも溶融帯を形成することはできな

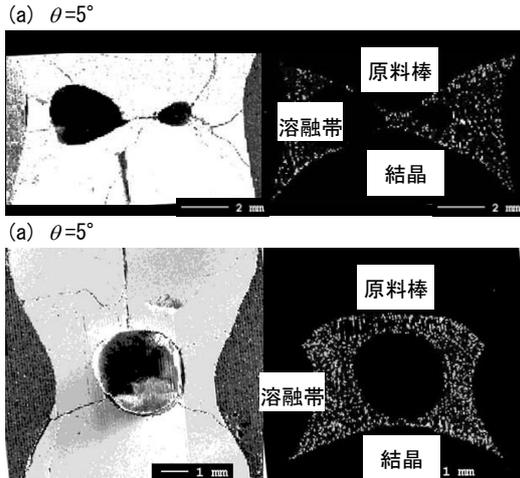


図 4. 異なる傾斜角で作製した急冷固化した酸化チタン溶融帯(垂直断面)の SEM 像(左)と Y 分布像(右).

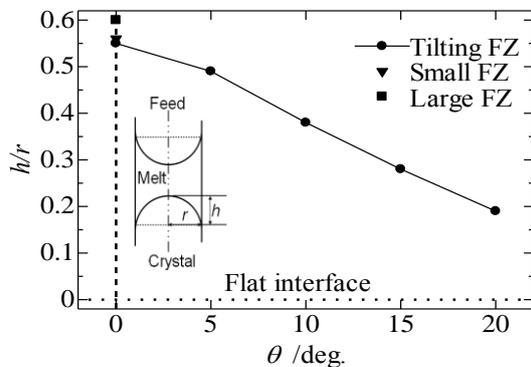


図 5. 溶融帯と育成結晶との界面における凸度の傾斜角依存性.

った。

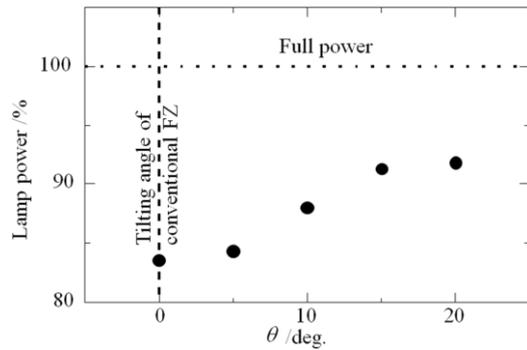


図 6. 単結晶育成に要したランプ出力の傾斜角依存性.

②エッチピット密度の傾斜角依存性

図 7 は様々な傾斜角度で育成したルチル単結晶のエッチピット密度分布である。図 2 のエッチピット密度分布と同じく、結晶中心部で低く、周辺部で高い結果となった。その傾斜角依存性を見ると傾斜角を大きくするに従って結晶中心部、周辺部の両方で系統的に減少することが分かった。

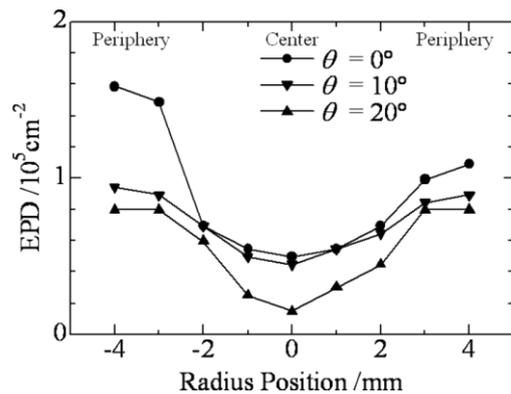


図 7. 様々な傾斜角の条件で育成したルチル単結晶のエッチピット密度分布.

(4)まとめ

ルチル単結晶の結晶欠陥を詳細に調べた結果、異種元素を微量添加した融液から育成したルチル単結晶中には、 $0.6 \sim 20$ ppm 程度の異種元素が検出され、その作用により酸素欠損や小傾角粒界の低減がなされることがわかった。しかし、その詳細な機構については解明するに至らなかった。また、化学エッチングを施してエッチピット密度を評価したところ、エッチピット密度がイットリウムの微量添加により大きく減少することが分かった。エッチピット密度分布は、結晶中心部で低く、結晶周辺部で高かった。このことから、ルチル単結晶欠陥挙動に単結晶育成時の固液界面形状が作用する可能性が考えられた。単結晶育成時の集光鏡の傾斜角度を変化させることで系統的に固液界面形状を制御できたことから、傾斜角が異なる条件で育成

したルチル単結晶のエッチピット密度分布を調べた結果、エッチピット密度分布は単結晶育成時の固液界面形状にも影響されることが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① Md. Abdur Razzaque Sarker, Satoshi Watauchi, Masanori Nagao, Takashi Watanabe, Isamu Shindo, Isao Tanaka “Effects of the diameter of rutile (TiO_2) single crystals grown using tilting-mirror-type infrared heating image furnace on solid-liquid interface and etch pit density” Journal of Crystal Growth, 査読有, Vol. 317, Issue 1, 2011, pp. 135-138
- ② Md. Abdur Razzaque Sarker, Satoshi Watauchi, Masanori Nagao, Takashi Watanabe, Isamu Shindo, Isao Tanaka “Reduced Etch Pit Density of Rutile (TiO_2) Single Crystals by Growth Using a Tilting-Mirror-Type Infrared Heating Image Furnace” Crystal Growth & Design, 査読有, Vol. 10, Issue 9, 2010, pp. 3929-3930
- ③ Md. Abdur Razzaque Sarker, Satoshi Watauchi, Masanori Nagao, Takashi Watanabe, Isamu Shindo, Isao Tanaka “Effects of tilting mirrors on the solid-liquid interface during floating zone growth using tilting-mirror-type infrared-heating image furnace” Journal of Crystal Growth, 査読有, Vol. 312, Issues 12-13, 2010, pp. 2008-2011

[学会発表] (計6件)

- ① Satoshi Watauchi, Md. Abdur Razzaque Sarker, Masanori Nagao, Takashi Watanabe, Isamu Shindo, Isao Tanaka “Tilting effects of mirrors during crystal growth by infrared heating floating zone method” 2010 International Symposium on Crystal Growth, 2010年11月9日(韓国, ソウル) CI-25 招待講演
- ② Satoshi Watauchi, Md. Abdur Razzaque Sarker, Masanori Nagao, Takashi Watanabe, Isamu Shindo, Isao Tanaka “Effects of tilting the mirror of infrared heating image furnace on the crystal growth by floating zone method” IX International Conference of Polish Society for Crystal Growth,

2010年5月26日(ポーランド, グダニスク) L14 招待講演

- ③ 綿打敏司「傾斜鏡型赤外線加熱炉を用いたルチル単結晶の育成と結晶欠陥評価」第39回結晶成長国内会議, 2009年11月12日(名古屋) 12aC03 招待講演
- ④ 綿打敏司, Md. Abdur Razzaque Sarker, 長尾雅則, 田中功, 渡辺崇司, 進藤勇「傾斜鏡型赤外線加熱浮遊帯域溶融法によるルチル単結晶の育成」日本セラミックス協会 第22回秋季シンポジウム, 2009年9月16日(松山) 1K17 招待講演
- ⑤ 綿打敏司, アブドラ ラザク サカール, 長尾雅則, 渡辺崇司, 進藤勇, 田中功, 「傾斜鏡型赤外線加熱浮遊帯域溶融法による結晶育成における Feed サイズ効果」2009年秋季第70回応用物理学学術講演会, 2009年9月8日(富山) 8p-N-10 一般講演

[その他]

ホームページ等

<http://www.inorg.yamanashi.ac.jp/ccst/1aboratories/tanaka-lab/home-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

綿打 敏司 (WATAUCHI SATOSHI)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授

研究者番号：30293442