

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 28 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760639

研究課題名(和文)ヒーリング効果を利用した単結晶内部における高速イオンドーピング

研究課題名(英文) Ion doping in single crystal using healing effect

研究代表者

兼平 真悟 (Kanehira, Shingo)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・助教

研究者番号：30437248

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：試料内部のクラックが、熱処理により表面の原子を取り込みながら回復する現象は、クラックヒーリングと呼ばれる。フェムト秒レーザーは、パルス幅が非常に短いレーザーであり、固体内部の目的位置にクラックを形成出来る。本研究では、フェムト秒レーザーでクラックを導入したサファイアを用い、サファイア表面から内部に伸びるクラック領域への遷移金属イオンのドーピングを試みた。

サファイアの延性-脆性遷移温度である1300℃以上においてクラックヒーリングが促進されることが分かった。又、元素分析からTi, Cr, Coのいずれにおいてもクラックに沿った金属イオンの拡散が可能であることを確認した。

研究成果の概要(英文)：Crack healing is the phenomenon that cracks in solids recover by moving of atoms near solid surface with annealing. Femtosecond laser has a ultrashort pulse width and it is possible to form cracks inside solids without heat damage. Here, we introduced cracks inside sapphire crystal using femtosecond laser and tried to metal ion doping via healing effect.

It was revealed that the crack healing promoted over 1300°C, which is ductile-brittle transition temperature. In addition, it was also revealed that metal ion, Ti, Cr, and Co, diffused along cracks formed by laser irradiation.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：クラックヒーリング イオン拡散 サファイア

1. 研究開始当初の背景

界面領域研究の位置付けと重要性

セラミックスの性質を支配するのは、多結晶の場合は粒界等の微細領域である。この事実は、近年開発された高解像度の TEM を用いた界面構造観察により明らかになりつつある。例えば、アルミナ(Al_2O_3)や ZnO を始めとする酸化物セラミックスは、粒界に存在する微量の不純物が母体との間に共有結合等を形成し、機械的特性や電気的特性の向上に貢献していることが分かっている。現在では、界面構造を人為的に作製する技術の一つとして、結晶方位が既知である単結晶表面を鏡面研磨し、研磨面同士を接触させたまま高温保持して張り合わせ、接合面に新しい界面を作製する方法がある。界面構造をさらに自由に形成かつ第三元素をドーピングすることができれば、固体物質の特性をさらに向上できる可能性が開ける。

光を利用した界面構造の作製と応用

申請者は、フェムト秒レーザー光と単結晶との光反応について研究を進めてきた中で、結晶方位に依存したクラック形成とその回復メカニズムに着目した。サファイヤはコランダム構造を有しており、表面等に入った傷は熱処理により回復し、クラックヒーリングと呼ばれている。クラックヒーリングは、亀裂部の原子が表面拡散することで回復する。回復時の原子拡散速度は、通常の粒子界面(粒界)で引き起こされる拡散速度よりも速く、近傍に存在する原子も引き込みながら拡散する。そのため、必要とされる原子をクラック近くに配置してヒーリングを誘起すれば、目的位置に必要な原子を配置することができるのではないかと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、サファイヤ基板にフェムト秒レーザーを用いて目的位置にクラックを形成し、熱処理を行うことでクラックが回復する条件を確認する。そして、遷移金属イオンをクラック位置にドーピングするための適切な方法を探索し、ドーピング領域の表面状態解析を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

・クラック回復条件の探索

クラックヒーリングを誘起させるための材料として、サファイヤを選択する。結晶面は、a 面(1120)、c 面(0001)、m 面(1010)、r 面(1012)を対象とする。

まず最初に、フェムト秒レーザーによるクラックライン作製とヒーリング条件の探索を行う。サファイヤは、後に行う拡散種塗布プロセスのことを考慮して、角柱状のサンプル(5mm×5mm×10mm)を用いる。角柱のカット面(結晶面)は、a 面、c 面、m 面、r 面のそれぞれが切り出し面として露出したものを用いる。結晶面は、全面が鏡面に研磨さ

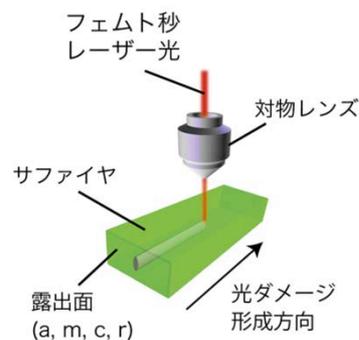


図 1. フェムト秒レーザー光による光ダメージ形成に関する説明図。

れたものを用いた。

レーザー光をそれぞれの面に垂直方向から入射し、レーザー入射方向に対して垂直方向にサンプルを移動させることでライン状の光ダメージ領域を形成した。図 1 に、フェムト秒レーザー光を利用した光ダメージ領域形成に関する説明図を示す。光ダメージは、クラックと転位から形成されることを前実験で確認済みである。レーザー光は、条件(パルスエネルギー、繰り返し周波数など)を変化させて照射しておく。そして、大気中で熱処理を行い、クラックが回復する熱処理条件を見積もる。

次に、ライン状の光ダメージ領域(クラック形成領域)を横切るようにダイヤモンドカッターでサンプルを切断し、光ダメージ領域を表面に露出した。断面領域は、ダイヤモンドスラリーを用いて鏡面研磨を行った。そして、大気中又は還元雰囲気中で熱処理を行い、クラックがどのように回復するか走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて観察した。そして、光ダメージ領域が元の結晶状態に回復するアニール条件(雰囲気、保持温度、保持時間)を見積もった。

・遷移金属イオンのドーピング

目的とするイオンをレーザーダメージ領域にドーピングするために、金属薄膜または各イオンを含む酸化物粉末を用いた。

Ti をクラックに拡散させる場合、まず最初にスパッタ法を用いてクラック露出表面に Ti 薄膜を形成した。そして、1300°C/10h の条件でアニールを行った。

もう一つの方法として、Ti 薄膜を形成したサンプルを Ti_2O_3 粉末の中に埋め込み、一軸圧縮成形により 40MPa の圧力でプレスを行い、ペレット状とした。そして、Ar/ H_2 雰囲気下にて 1300°C/10h の条件で熱処理を行うことで、クラック領域への Ti イオンの拡散を促進させた。

拡散処理後のサンプルについては、真空蒸着装置を用いて表面にカーボンを蒸着し、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)を用いて元素分布状態を確認した。そして、Ti イオンのクラック領域への拡散状態を解

析した。又、サンプルに対して中心波長 532nm の YAG レーザーを励起光として用い、蛍光特性からドーブされた Ti の価数の同定を試みた。同様に、Fe イオンの拡散も試みた。Fe の場合は、サファイヤサンプルをそのまま Fe_2O_3 の粉末に埋め込み、ペレットを作製して大気中で熱処理を行った。

4. 研究成果

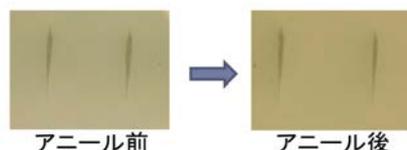


図 2. 1000°C/3h の条件でアニールした時のレーザーダメージ部の光学顕微鏡写真。

図 2 に、1000°C/3h の条件でアニール処理を行った時のレーザーダメージ部の光学顕微鏡写真を示す。黒色の部分はクラックであり、幅は約 $2\mu\text{m}$ 程度である。アニール前後で明瞭な構造変化は確認できず、クラックヒーリングは誘起できていないことが分かる。

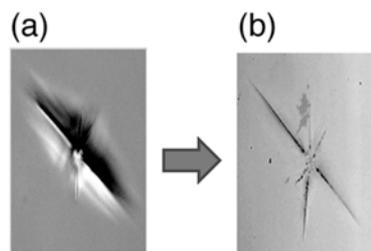


図 3. (a)アニール前のサファイヤ基板内のクラック領域。(b) 1300°C/10h の条件でアニールした後のクラック領域。

図 3 に、1300°C/10h の条件でサファイヤ基板を加熱処理した時のレーザーダメージ部の光学顕微鏡写真を示す。図 3(a)に示した写真で、クラック周辺がぼやけたようになっているのは、写真撮影時に透過光を照射しているために、観察位置の焦点よりも深部に存在するクラックが同時に撮影されているためである。図 3(b)ではクラックが消失しており、ぼやけた領域も同時に消失している。黒色に観察されている領域は、結晶欠陥の一種である転位が形成されていることを透過型電子顕微鏡(TEM)により確認している。

図 4 に、種々の条件でサファイヤ基板を加熱処理した時の、クラックヒーリングの有無の結果を示した。1200°Cでは、保持時間を変化させてもクラックに変化は見られなかった。そして、1300°C以上になるとクラックが回復する様子が確認できた。脆性-延性転移温度が 1300°Cであることから、クラックの回復と転移温度には密接な関係があることが分かる。本結果を元に、金属イオンのドーブ処理温度は 1300°Cに決定した。

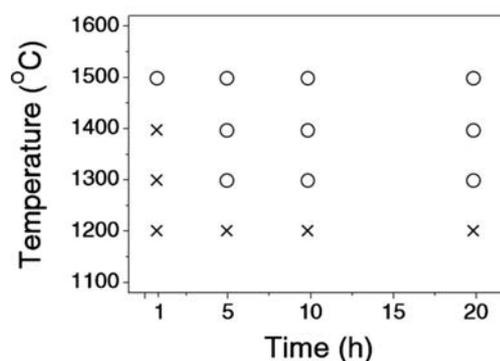


図 4. アニール温度と保持時間を変化させた時の、サファイヤ基板中のクラックヒーリングの有無。

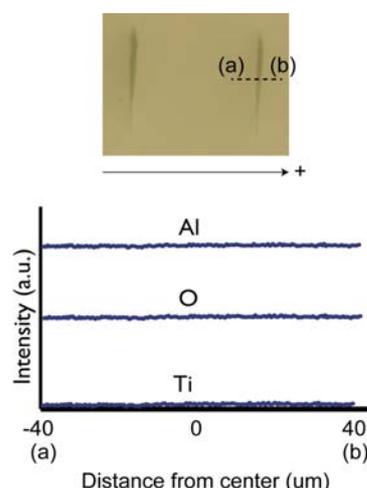


図 5. EPMAによる元素分析結果. 光学顕微鏡写真の(a)から(b)に沿って、ライン状に分析したスペクトル強度について、縦軸を強度として示している。

続いて、金属イオンのドーブ処理を行ったサンプルに関して、光ダメージ領域の表面解析を試みた。EPMA を用いて、直線状にダメージ領域の元素分析を試みた結果を図 4 に示す。光学顕微鏡写真で黒く観察される領域が、金属イオンのドーブが行われる領域と予測される。サファイヤに起因する Al と O の元素のみが確認され、ドーブを試みた Ti 元素は確認されなかった。クラックヒーリングが誘起されているにもかかわらず、外部からの金属イオンの拡散は進んでいないことが示されている。

金属イオンの拡散が起こらなかった原因を探るため、熱処理後のサファイヤサンプルの表面を光学顕微鏡を用いて確認した。図 6 に、1300°C/10h 処理後のサファイヤサンプルの表面写真を示す。黒く、まだらに観察されている領域が Ti 薄膜であり、アニール処理により薄膜の一部が消失していることが分かる。Ti の融点は 1670°Cであるが、薄膜状にしたために融点が下がってしまった可能性が考えられる。

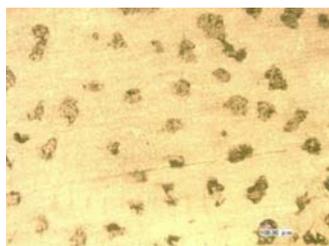


図 6. アニール後のサファイヤサンプルの表面の光学顕微鏡写真.

1300°C以上のアニール処理で Ti イオンを効率的に拡散させるため、Ti₂O₃ペレットに埋没させてアニールする方法(埋没法)を試みた。埋没法の場合、Ti 薄膜ははがれることなくアニール処理を行うことができた。

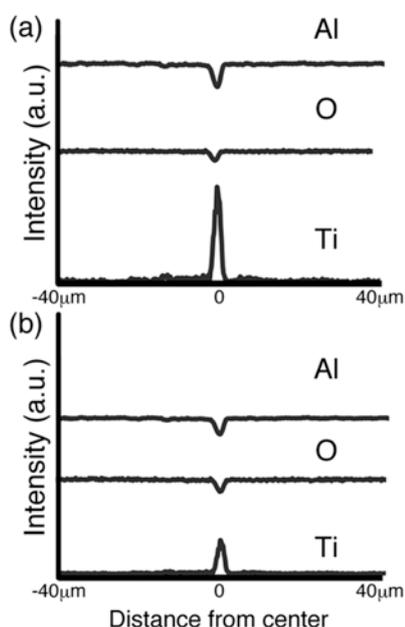


図 7. 埋没法によりアニール処理した後のサファイヤサンプルにおけるイオンドープ領域の EPMA 結果. (a)表面付近. (b)表面から 50μm 内部.

埋没法により 1300°C/10h アニール処理を行ったサンプルについて、EPMA を用いて元素分布状態の解析を行った。図 7 に、ダメージ領域を横切るようにライン状に元素分布 (Al, O, Ti) を解析した結果を示す。(a)はサファイヤ結晶の表面付近であり、(b)は表面から内部に 50μm 入った領域の分布である。

表面付近、内部共に Al と O が減少しており、Ti のスペクトル強度が増大している。つまり、ダメージ領域でのみ Ti の拡散が誘起されていることが分かった。Ti のスペクトル強度は表面から内部に入るに従って減少していくが、表面から 100~150μm 内部まで Ti の存在を確認した。結晶粒界を不純物イオンが拡散する場合、数μm オーダーであることが多い。本研究にて確認された、光ダメージ領域を拡散する Ti は、非常に長距離であるこ

とが分かった。又、導入したクラックは閉じており、代わりに Ti が拡散している。つまり、Ti の拡散パイプが人工的に形成されたことになる。

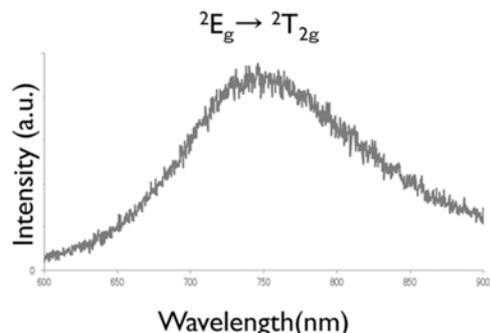


図 8. 波長 532nm の YAG レーザーを励起光とした時の Ti 拡散領域から確認された発光スペクトル.

波長 532nm の YAG レーザーを励起光とした時に、Ti 拡散領域から確認された発光スペクトルを図 8 に示す。中心波長を 750nm としたブロードな発光が確認され、Ti³⁺に由来する発光 (${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$) であることが分かった。以上のように、Ti 薄膜と Ti₂O₃ペレットを利用したアニール処理により、フェムト秒レーザーで書き込んだクラック領域にのみ Ti³⁺イオンをドープすることが可能になった。本法を利用することで、サファイヤだけでなく様々な基板に目的とする金属イオンをドープすることが期待される。

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 2 件)

- M. Nishimura, S. Kanehira, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao, "Silicon Precipitation via Photoinduced Reaction Using Femtosecond Laser", J. Nanosci. Nanotechnol., 11, 10087 (2011).

- C. Moon, S. Kanehira, K. Miura, E. Tochigi, N. Shibata, Y. Ikuhara, and K. Hirao, "Morphology change from nano crack into periodic pore array formed by femtosecond laser pulses", J. Appl. Phys., 109, 013517 (2011).

[学会発表] (計 1 件)

- 渡辺良二、兼平真悟、三浦清貴、平尾一之、栃木栄太、柴田直哉、幾原雄一、「クラックヒーリングを利用したサファイア内部への金属拡散」2011 年日本金属学会秋期講演大会.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

兼平真悟

研究者番号 : 30437248