

光散乱トモグラフィ法による結晶格子欠陥の検出と同定

学習院大学理学部

津留 俊英

光散乱トモグラフィ法による結晶格子欠陥の検出と同定

学習院大学理学部

津留 俊英

目次

1. 本研究の背景.....	1
参考文献.....	4
2. 光の散乱過程.....	5
2.1. 双極子輻射.....	5
2.2. 散乱断面積.....	6
2.3. 散乱因子.....	7
2.4. 微小球状欠陥による散乱.....	10
2.5. 板状欠陥による散乱.....	11
参考文献.....	13
3. 光散乱トモグラフィ装置.....	19
3.1. 測定装置の改良点.....	20
3.2. 使用機器の選択.....	20
3.3. 制御ソフトウェア.....	21
3.4. LST 画像の取得.....	21
参考文献.....	24
4. β -BaB ₂ O ₄ (β -BBO)単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価.....	30
4.1. 観察試料.....	30
4.2. 結晶方位と観察配置.....	30
4.3. フラックス法成長 β -BBO(#1)の観察.....	31
4.4. フラックス法成長 β -BBO(#2)と Cz 法成長 β -BBO(#3・#4)の観察.....	35
4.4.1. (abc)配置の場合.....	36
4.4.2. (acb)配置の場合.....	36
4.4.3. (bca)配置の場合.....	37
4.4.4. (bac)配置の場合.....	37
4.4.5. (cab)配置の場合.....	38
4.4.6. (cba)配置の場合.....	38
4.5. フラックス法成長 β -BBO(#2)と Cz 法成長 β -BBO(#3・#4)中の板状欠陥.....	38
4.6. 結論.....	40
参考文献.....	42

5. CsLiB₆O₁₀(CLBO)単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価	55
5.1. 観察試料.....	55
5.2. 光損傷の発生.....	56
5.3. 結晶方位と観察配置.....	58
5.4. 全面走査による欠陥分布の観察.....	58
5.4.1. フラックス法で成長した後、 光損傷の発生閾値測定を行った CLBO 単結晶(#1)の観察.....	59
5.4.2. フラックス法成長 as-grown CLBO 単結晶(#2)の観察.....	59
5.4.3. フラックス法成長 as-grown CLBO 単結晶(#3)の観察.....	60
5.4.4. メルト法成長 as-grown CLBO 単結晶(#4)の観察.....	60
5.5. フラックス法成長 CLBO 単結晶の種結晶周辺の直線状転位.....	60
5.6. As-grown 試料(#1)中の点状散乱体と光損傷を与えた試料(#3)中の散乱体の形状比較.....	61
5.7. 微小散乱体の粒径測定.....	61
5.8. 結論.....	63
参考文献.....	65
6. ZnSe 単結晶中の dislocation wall 近傍に発生した応力のラマン散乱法による測定	79
6.1. 観察試料.....	79
6.2. ラマン散乱トモグラフィ装置.....	79
6.3. 観察配置と偏光配置.....	81
6.4. Dislocation wall 近傍のラマン散乱トモグラフィ.....	81
6.5. Dislocation wall が及ぼす応力の見積もり.....	82
6.6. 結論.....	86
参考文献.....	88
7. Chemical Vapor Transport (CVT)法成長 ZnSe 単結晶の評価	94
7.1. 観察試料.....	94
7.2. 観察配置.....	96
7.3. As-grown ZnSe 単結晶(#2)のエッチピットと LST 像の比較.....	96
7.4. As-grown Znse 単結晶(#2)の layer-by-layer 法による観察.....	97
7.5. 熱処理が ZnSe 単結晶に及ぼす影響 –LST 法による観察–.....	98
7.6. 熱処理が ZnSe 単結晶に及ぼす影響 –ラマン散乱法による観察–.....	100
7.7. 結論.....	101
参考文献.....	103

8. 結論	113
-------------	-----

謝辞	116
----------	-----

付録 I . 非線形光学効果

付録 II . 青色発光デバイス ZnSe 半導体

1. 本研究の背景

原子が規則正しく配列した理想的な固体が結晶である。現代の電子情報化社会は結晶に支えられていると言っても過言では無い。腕時計の水晶(SiO_2)、携帯電話や発光素子の砒化ガリウム(GaAs)、そしてパーソナルコンピュータのシリコン(Si)など、あらゆる電子機器に結晶が使われている。また、高輝度な青色発光ダイオード(LED)がガリウムナイトライド(GaN)で実現し、光の3原色である赤、緑、青が揃い白熱灯や蛍光灯に変わる新しい光源となりそうな勢いである。結晶の代表とも言えるシリコンは直径400mmの無転位単結晶の成長が可能となり直径300mmのウエハの市販が始まった。この様に、現在の情報通信技術や様々な電子工学の分野で結晶が使われ、その目的達成のために高い完全性が求められている。

結晶を素子として利用する際には、結晶に存在する欠陥の構造とその特性を解明し、欠陥の発生を抑制する方法の開発が必要不可欠であるので、いかに効率良く正確に欠陥を検出出来るかが重要となる。多種多様な結晶の欠陥の検出にはX線、電子線、光、音波などありとあらゆる物理的手法が提案され、実用化されている[1]。この中でも光学的な評価方法には、非破壊・非接触と言う評価法が備えるべき理想を実現し得る場合が多い。我々が評価技術として使用している光散乱トモグラフィーは基礎物理学そのものであるが、今や半導体分野では欠かすことが出来ない手法の一つになっている[1-4]。光散乱を用いた顕微鏡観察法は限外顕微鏡として古くから用いられていた。この顕微鏡では光軸に対して大きく傾斜した光束で試料を照明し、照明光が直接対物レンズに入らないように設計されている。試料が均質の場合、視野は真暗であるが、分解能以下の微小物体でも、これで照明光が散乱されれば物体の存在の認識が可能となる。光散乱トモグラフィーはこの原理に基づいた評価法なので、高コントラスト・高解像度で欠陥の検出が可能となる。近年、様々な波長で理想的な光源であるレーザーと高い検出感度を持つ検出器が入手可能となったことから、光を用いた評価技術は今後ますます発展が期待される。本研究は、筆者が新しく設

1. 本研究の背景

計し作製した光散乱トモグラフィシステムを用いて、今後様々な分野に応用されることが期待されている非線形光学結晶の β -BaB₂O₄(β -BBO)[5-10]と CsLiB₆O₁₀(CLBO)[11, 12]、また 1999 年、白色 LED を実現した化合物半導体結晶 ZnSe[13-15]を研究対象とし、結晶の内部に存在する欠陥の形状と分布を観察し、成長履歴から欠陥の形成機構を明らかにすることが目的である。

β -BBO 単結晶は中国の Chen らの「陰イオングループ理論」に基づいて開発された最初のポレート系結晶である。CLBO 単結晶は大阪大学佐々木らが結晶構造の理論的設計から結晶育成まで行い、1999 年には 20W の高出力 SHG 発生を実現して、その産業的応用が期待されている結晶である。II-VI 族化合物半導体結晶の ZnSe 単結晶は、青色発光素子としては後発の III-V 族化合物半導体結晶の GaN に先を越されたものの、GaN とは異なる新たな発想による白色 LED の完成が近づき今後を期待したい結晶である。この様に、将来の発展が期待される結晶について詳しく研究した。

入射光によって誘起された電子双極子の輻射が散乱光であることを第 2 章で論じた。さらに、結晶中に存在する球状欠陥と板状欠陥による光の散乱現象を説明した。第 3 章では本研究のために新しく設計した光散乱トモグラフィシステムについて記した。検出器に高感度の CCD を用いた本システムの汎用画像ソフトウェアによる制御方法を具体的に説明した。

フラックス法とチョクラルスキー法の 2 つの異なる成長方法で得られた β -BBO 単結晶中で同様な形状の欠陥が観察されたので、その形状と形成機構について第 4 章で推論した。第 5 章にはフラックス法で成長した CLBO 単結晶に存在する欠陥について記すとともに、第 2 章に示した光散乱の原理に基づき欠陥の粒径計測を行った。

第 6 章は、従来から学習院大学理学部小川研究室で利用されていたラマン散乱トモグラフィを改良し ZnSe 単結晶のラマン散乱トモグラフィ像を撮影した。ラマン散乱光の波数シフト量から dislocation wall 近傍に存在する応力を見積もった。第 7 章は、白色 LED エピ

タキシャル膜成長基盤用の ZnSe 単結晶に含まれている欠陥について研究した。化学輸送法技術の進歩により観察試料には光散乱体が非常に少ない領域がかなり広範囲に存在したが、これまでの ZnSe 単結晶には観察されなかったような新たな欠陥が検出された。

第 8 章で本研究で得られた成果について総括し、光散乱トモグラフィ法による結晶格子欠陥の検出と同定の有効性を論じた。

1. 本研究の背景

参考文献

- [1] 小川 智哉、高須 新一郎、坂部 知平 編、”結晶評価技術ハンドブック”、朝倉書店
- [2] T. Ogawa and N. Nango, Rev. Sci. Instrum. 57 (1986) 1135
- [3] 津留 俊英、”応用物理・技術ノート”、第 69 巻、第 5 号、563
- [4] 津屋 英樹 編、”ウエハー表面の完全性の創成・評価技術”、サイエンスフォーラム
- [5] Seth R. Marder *et al*/ed., "Materials for Nonlinear Optics", American Chemical Society
- [6] C. Chen, B. Wu, A. Jiang and G. You, Scientia Sin B28 (1985) 235
- [7] A. Jiang, F. Cheng, Q. Lin, Z. Cheng and Y. Zheng, J. Crystal Growth 79 (1986) 963
- [8] L. K. Cheng, W. Bosenberg and C. L. Tang, J. Crystal Growth 89 (1988) 553
- [9] H. Kouta, Y. Kuwano, K. Ito and F. Marumo, J. Crystal Growth 114 (1991) 676
- [10] H. Kouta, S. Imoto and K. Kuwano, J. Crystal Growth 128 (1993) 938
- [11] Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, A. Taguchi, T. Sasaki and S. Nakai, J. Crystal Growth 156 (1995) 307
- [12] Y Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki and S. Nakai Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 1818
- [13] S. Fujiwara, H. Morishita, T. Kotani, K. Matsumoto and T. Shirakawa, J. Crystal Growth 186 (1998) 60
- [14] S. Fujiwara, Y. Namikawa and T. Kotani, J. Crystal Growth 205 (1999) 43
- [15] S. Fujiwara, Y. Namikawa, M. Irikura, K. Matsumoto, T. Kotani and T. Nakanura, J. Crystal Growth 219 (2000) 353

2. 光の散乱過程 [1]

2.1. 双極子輻射

結晶内で光の電場は電子を平衡点からずらすので、結晶内に電気双極子が発生する。電気双極子は入射波と同じ周波数の電磁波をあらゆる方向に輻射する。この輻射波と入射波の位相を考慮して足し合わせたものが結晶内の光となる。

可視光または近赤外光のエネルギー E ($E = hc/\lambda$, h : Planck 定数、 c : 光速、 λ : 入射光の波長)は、 $1\sim 3 \text{ eV}^*$ であるから、入射光の電場により変位する電子は化学結合に寄与する外殻電子が主体となろう。

電子の平衡位置からの変位を $\vec{x}(\vec{r})$ とすると、入射電場により強制振動する電子の運動方程式は以下のようなになる。

$$\frac{d^2\vec{x}(\vec{r})}{dt^2} + \gamma \frac{d\vec{x}(\vec{r})}{dt} + \omega_0^2 \vec{x}(\vec{r}) = \frac{q}{m} \vec{E}_0 \exp(i\omega t) \quad (2.1)$$

ここで、 \vec{r} 、 γ 、 ω_0 、 q 、 m はそれぞれ電子の位置、減衰係数、共鳴角周波数、電荷、質量を、 \vec{E}_0 、 ω はそれぞれ入射光電場の振幅と角周波数を表す。従って、この電子変位で生じる電子双極子モーメントは、

$$\vec{p}(\vec{r}) = q\vec{x}(\vec{r}) = \frac{q^2}{m} \frac{\vec{E}_0 \exp(i\omega t)}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.2)$$

で、その振幅は、

$$p_0 = \frac{q^2}{m} \frac{E_0}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}} \quad (2.3)$$

となる。

* エネルギーが 1 eV の光の波長は $1.24 \mu\text{m}$ である。

2. 光の散乱過程

2.2. 散乱断面積

電磁波のエネルギーはポインティングベクトル \vec{S} を用いて表せる。従って、振幅 p_0 の双極子モーメントによる輻射波のエネルギーは次のようになる。

$$\begin{aligned} |\vec{S}| &= |\vec{E} \times \vec{H}| \\ &= \frac{1}{2} \frac{\omega^4}{16\pi^2 c^3 \epsilon_0} \left(\frac{\sin \Theta}{R} \right)^2 p_0^2 \end{aligned} \quad (2.4)$$

ここで、 \vec{E} と \vec{H} はそれぞれ輻射波の電場および磁場、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 Θ は双極子と動径ベクトル \vec{R} の成す角である。

双極子モーメントは、入射電場のエネルギー $c\epsilon_0 E_0^2/2$ により生じるから、双極子輻射の微分散乱断面積は、(2.4)式と入射光エネルギーの比として次のように求まる。

$$\frac{dS}{d\Omega} = \frac{q^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 m^2 c^4} \frac{\omega^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \left(\frac{\sin \Theta}{R} \right)^2 \quad (2.5)$$

ここで古典電子半径

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \quad (2.6)$$

を用いると、双極子輻射の微分散乱断面積は次のようになる。

$$\frac{dS}{d\Omega} = r_c^2 \frac{\omega^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \left(\frac{\sin \Theta}{R} \right)^2 \quad (2.7)$$

入射光が励起した双極子が輻射する光は、入射光と同じ周波数を持ち、あらゆる方向に輻射されることが分かる。

光の散乱は入射光の角周波数 ω と電子の共鳴角周波数 ω_0 の関係により次のように分類することが出来る。

(1) トムソン(Thomson)散乱 ($\omega \gg \omega_0$)

入射光角周波数 ω が共鳴周波数 ω_0 よりはるかに大きい場合、微分散乱断面積((2.7)式)は

ω に依らなくなり、次の値となる。

$$\frac{dS}{d\Omega} = r_c^2 \quad (2.8)$$

結晶構造解析に用いる X 線の領域では、多くの場合これに当てはまり、結晶に含まれる電子全てが分極する。従って、X 線の微分散乱断面積は原子番号 Z に比例することになり、原子 1 個当りの微分散乱断面積は次式で与えられる。

$$\frac{dS}{d\Omega} = Zr_c^2 \quad (2.9)$$

(2) レイリー(Rayleigh)散乱 ($\omega \ll \omega_0$)

可視光領域で、 $\omega \ll \omega_0$ の関係が成立する。この場合、微分散乱断面積は入射光角周波数 ω の4乗に比例する。すなわち、波長 λ の4乗に逆比例する。

$$\frac{dS}{d\Omega} = r_c^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^4 \quad (2.10)$$

(3) 共鳴散乱 ($\omega \approx \omega_0$)

入射光の角周波数が結晶中の電子の共鳴角周波数近傍にある場合、微分散乱断面積はわずかな角周波数変化($\omega - \omega_0$)に敏感に対応して変化する。

2.3. 散乱因子

入射光の電場によって誘起された双極子による輻射波は、入射光と同じ角周波数を持ちあらゆる方向に輻射される。この双極子輻射の位相を考慮し足し合わせたものが散乱光となる。

今、距離 $|\vec{r}|$ だけ離れた位置 A_1 と A_2 に存在する電子に発生する双極子を考え(図 2.1)、これらが輻射する光を A_1 と A_2 から充分離れた位置で検出する場合に生ずる位相差を求める。入射光に平行な単位ベクトルを \vec{s}_i 、検出方向に平行な単位ベクトルを \vec{s}_s とすると、光路差

2. 光の散乱過程

$L = \overline{A_1 N} - \overline{M A_2}$ は、

$$L = \overline{A_1 N} - \overline{M A_2} = \hat{r} \cdot \hat{s}_s - \hat{r} \cdot \hat{s}_i = \hat{r} \cdot (\hat{s}_s - \hat{s}_i) = 2r \sin \theta \quad (2.11)$$

となる。ここで、 2θ は \hat{s}_i と \hat{s}_s の成す角である。従って、 A_1 と A_2 で生じた光の位相差 Γ は、次式のようになる。

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\lambda} L = \vec{k} \cdot \hat{r} = \frac{4\pi r \sin \theta}{\lambda} \quad (2.12)$$

ここで散乱ベクトル \vec{k} は以下のように定義される。

$$\vec{k} = \vec{k}_s - \vec{k}_i = \frac{2\pi}{\lambda} (\hat{s}_s - \hat{s}_i) \quad (2.13)$$

A_1 と A_2 にある電子から輻射される光の振幅は等しいと仮定すると、両者の和は次のようになる。

$$F = \exp(i\vec{k} \cdot \hat{r}_1) + \exp(i\vec{k} \cdot \hat{r}_2) = 1 + \exp(i\vec{k} \cdot \hat{r}_2) \quad (2.14)$$

ここで、 A_1 を座標原点と一致させた。

次に、 \hat{r}_n (n : 整数)を原点 A_1 から点 A_n までの動径ベクトルとし、単位体積当りに N 個の電子が存在する場合を考える。これらの電子が全て同じ振幅で入射光を散乱する場合には、散乱波の総和 F_N は以下のようになる。

$$\begin{aligned} F_N &= 1 + \exp(i\vec{k} \cdot \hat{r}_2) + \exp(i\vec{k} \cdot \hat{r}_3) + \cdots + \exp(i\vec{k} \cdot \hat{r}_N) \\ &= \sum_{n=1}^N \exp(i\vec{k} \cdot \hat{r}_n) \end{aligned} \quad (2.15)$$

電子密度分布を $\rho(\vec{r})$ とすると(2.15)式は、次の積分形で表すことができる。

$$F = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) dV \quad (2.16)$$

ここで、 V は入射光が照射している体積、 dV は体積 V 中の位置 \vec{r} における微小体積要素である。(2.16)式の F を散乱因子と呼ぶ。(2.16)式を計算するため、(2.17)式のような変換を行うと散乱因子 F は(2.18)式のようになる。

$$\begin{cases} \mu = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \\ \Gamma = \vec{k} \cdot \vec{r} = \frac{4\pi r \cos \phi \sin \theta}{\lambda} = \mu r \cos \phi \\ d\Gamma = -\mu r \sin \phi d\phi \\ dv = 2\pi r^2 \sin \phi d\phi dr \end{cases} \quad (2.17)$$

$$\begin{aligned} F &= \int \rho(\vec{r}) \frac{2\pi r^2}{\mu r} dr \int_{-\mu r}^{\mu r} \exp(i\Gamma) d\Gamma \\ &= \int \rho(\vec{r}) 4\pi r^2 \left(\frac{\sin \mu r}{\mu r} \right) dr \end{aligned} \quad (2.18)$$

ここで、 w は入射光の半径を表す。電子密度分布 $\rho(\vec{r})$ が一様で ρ_0 と見なせる場合、(2.18)式は、次のように計算出来る。

$$\begin{aligned} F &= \frac{4\pi\rho_0}{\mu} \int_0^w r \sin \mu r dr \\ &= \frac{4\pi}{3} w^3 \rho_0 \frac{3(\sin z - z \cos z)}{z^3} \\ &= \frac{4\pi}{3} w^3 \rho_0 Y \end{aligned} \quad (2.19)$$

ただし、 $z = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda'} w$ 、 $\lambda' = \frac{\lambda}{n}$ 、 n は結晶の屈折率である。 z と Y 、 θ と Y の関係を(2.19)式を用いて計算した結果を、それぞれ図 2.2 と 2.3 に示した。

通常、照射ビーム径 w は入射光の波長 λ に比べて充分大きく、従って、一様に分布した電子で散乱される光は相互に干渉し、 $\mu=0$ すなわち $\theta=0$ の時のみ有限の値を持つ。これは、均質な結晶では「光は前方向のみに散乱される」、つまり、「入射光は直進する」ことを示している。

次に、欠陥により発生する光散乱について考察する。結晶中の電子密度分布 $\rho(\vec{r})$ を、一様に分布している電子密度 ρ_0 と欠陥によって生じた電子密度の変調成分 $\Delta\rho(\vec{r}, t)$ との和とし、この $\Delta\rho(\vec{r}, t)$ 成分により生じる散乱光を考える。すなわち、電子密度が $\rho = \rho_0 + \Delta\rho(\vec{r}, t)$ と変調されている場合には、散乱因子は次のようになる。

$$F = \int (\rho_0 + \Delta\rho) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) dv \quad (2.20)$$

2. 光の散乱過程

従って、 θ ($\theta \neq 0$) 方向の光散乱は、次式で表される。

$$F = \int \Delta\rho \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) dV \quad (2.21)$$

これから、光散乱は入射光で誘起された双極子モーメントの空間的な変動により生じることがわかる。

この取り扱いの妥当性を検討するために、ラマン散乱について考える。この場合、 $\Delta\rho(t)$ が結晶の格子振動に起因しているので、

$$\Delta\rho(t) = A \exp\{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0 - \omega_0 t)\} + B \exp\{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0 + \omega_0 t)\} \quad (2.22)$$

となる。ここで、入射光を

$$E = E_0 \exp(i\omega t) \quad (2.23)$$

とすると、散乱光 I は次のようになる。

$$I = FE = E_0 \left\{ \int \exp\{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})\} dV [A \exp\{i(\omega - \omega_0)t\} + B \exp\{i(\omega + \omega_0)t\}] \right\} \quad (2.24)$$

上式の第一項はストークス線、第二項はアンチストークス線である。振幅を示す積分 $\int \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) dV$ に、ラマンテンソルで記述されている諸関係が含まれている。

この計算法で正しい結果が得られることが分かったので、結晶中の格子間原子・空孔、転位、ボイド・析出物、板状欠陥など、時間的に変動しない空間電子密度変調に起因した場合について考察を進める。

2.4. 微小球状欠陥による散乱

半径 a の微小球による散乱を考える。球内では一様な電子密度分布 $\Delta\rho(\vec{r}) = g$ を持つとすると(2.16)式は、次のようになる。

$$\begin{aligned}
F &= \int \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) dv \\
&= \int g \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) dv \\
&= \frac{4\pi}{3} a^3 g \frac{3(\sin \mu a - \mu a \cos \mu a)}{(\mu a)^3} \\
&= \frac{4\pi}{3} a^3 g Y
\end{aligned} \tag{2.25}$$

散乱体の半径 a が入射光の波長 λ と比較し充分小さく、 90° 散乱配置 ($2\theta = \frac{\pi}{2}$) で散乱光を検出する場合には

$$F = \frac{4\pi}{3} a^3 g \tag{2.26}$$

となる。散乱強度は FF^* (F^* は F の複素共役) に比例し、以下のようになる。

$$\frac{dS}{d\Omega} = \left(\frac{4\pi}{3} a^3 g \right)^2 r_c^2 Y^2 \frac{\omega^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \left(\frac{\sin \Theta}{R} \right)^2 \tag{2.27}$$

上式から、微小な球状欠陥による散乱光強度は、散乱体の体積の 2 乗、または、半径 a の 6 乗に比例することが分かる。

チョクラルスキー(Cz)法で成長した Si 単結晶中に存在する COP(crystal originated particle) や酸素関連析出物などが、この場合に当てはまる[2, 3]。

散乱強度と散乱体半径 a との関係、および、強度と散乱角 2θ との関係を図 2.4 と 2.5 に示す。また、双極子モーメントと散乱光検出方向との成す角 Θ と散乱強度の関係を図 2.6 に示す。図 2.6 から、双極子モーメントを上から見るような形では散乱光は観察出来ないことが分かる。従って、散乱光検出の際には、入射光の偏光方向と観察方向を充分考慮することが必要である。

2.5. 板状欠陥による散乱

次に、図 2.7(a)に示すような面積 $2a \times 2b$ 、厚さ $2c$ 、すなわち、体積 $V = 8abc$ の板状欠陥を考える。板状欠陥内の電子密度変調が $\Delta\rho(\vec{r}) = B$ で一定であると仮定すれば、散乱因子は以下のようなになる。

2. 光の散乱過程

$$\begin{aligned} F &= B \int_a^b dx \int_0^c dz \exp i(kg_x x + kg_y y + kg_z z) \\ &= B \int_a^b \exp(ikg_x x) dx \int_0^c \exp(ikg_y y) dy \int_0^c \exp(ikg_z z) dz \\ &= 8abcB \frac{\sin kg_x a}{kg_x a} \frac{\sin kg_y b}{kg_y b} \frac{\sin kg_z c}{kg_z c} \end{aligned} \quad (2.28)$$

ここで g_x , g_y および g_z は、それぞれ、散乱ベクトルの x , y , z 成分を、 k は波数ベクトルで $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ である。欠陥の厚さが非常に薄い場合 ($kg_z c = \frac{2\pi c}{\lambda} \ll 1$) には、(2.28)式は次のように計算出来る。

$$F = BV \frac{\sin kg_x a}{kg_x a} \frac{\sin kg_y b}{kg_y b} \quad (2.29)$$

散乱ベクトルの x , y 成分の大きさと散乱因子 F ((2.29)式) の関係を図 2.7(b) に示した。これから、 $g_x = g_y = 0$ の時、散乱強度は最大となること、つまり、薄板状欠陥では散乱ベクトルが欠陥と垂直になったとき鏡面的に散乱光が生じることが分かる。

人工水晶の $-X$ 領域 [4, 5] や β -BaB₂O₄ 単結晶の R 面に [6] 板状欠陥存在することが、(2.29)式と図 2.7(b) とを参照することにより明らかになった。

参考文献

[1] 小川 智哉、"結晶工学の基礎"、裳華房

[2] J. Vanhellemont et al, J. Crystal Growth 180 (1997) 363

[3] T. Ogawa, M. Ma, N. Nango, K. Shinoki and T. Tsuru, Proceedings of the third symposium on atomic-scale surface and interface dynamics (1999) 205

[4] K. Moriya and T. Ogawa, Phil. Mag. A44 (1981) 1085

[5] K. Moriya and T. Ogawa, J. Crystal Growth 60 (1982) 1

[6] T. Tsuru and T. Ogawa, J. Crystal Growth 216 (2000) 352

2. 光の散乱過程

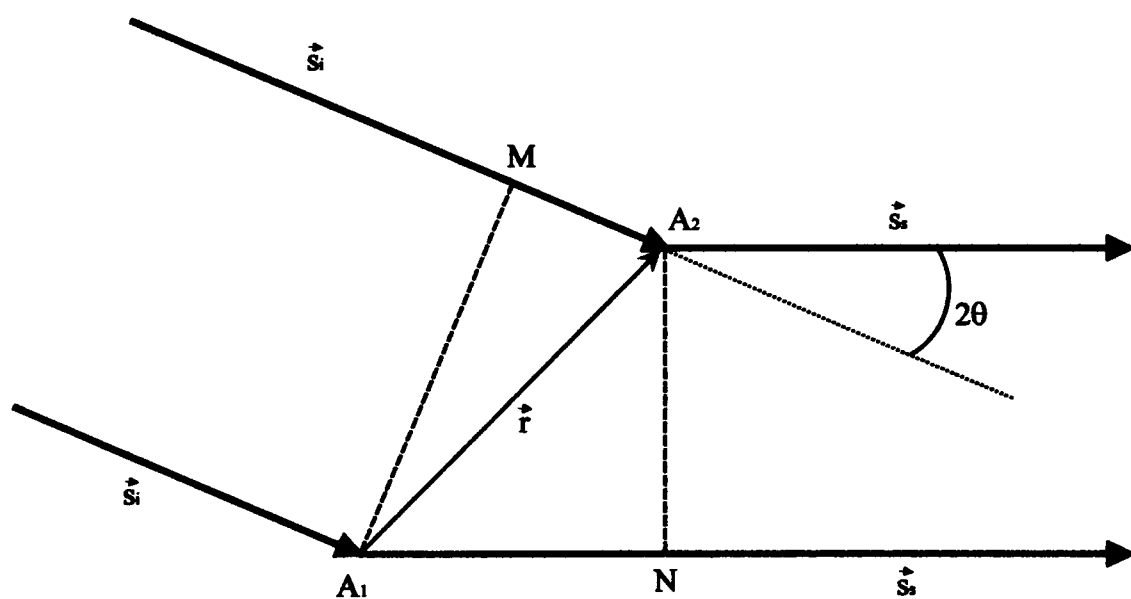


図2.1 2点間で散乱した光に生じる位相差

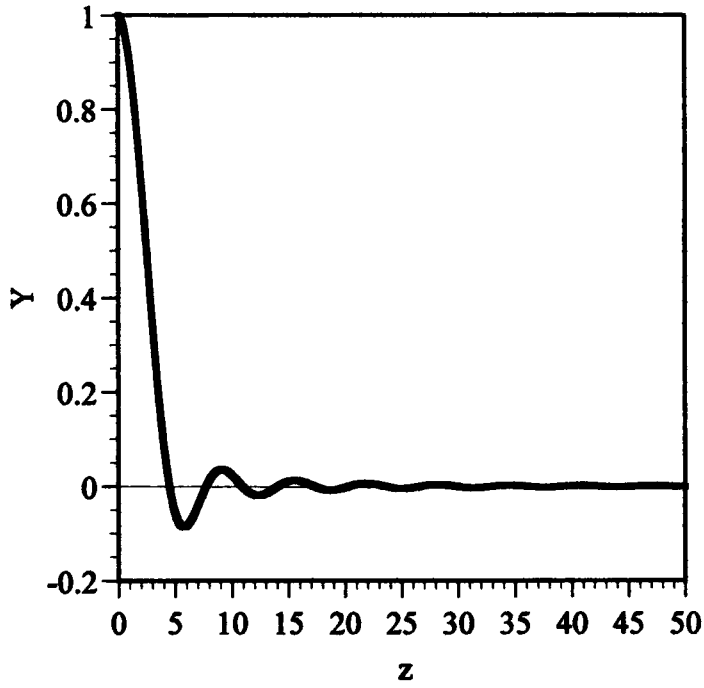


図2.2 (2.19)式のYとzの関係

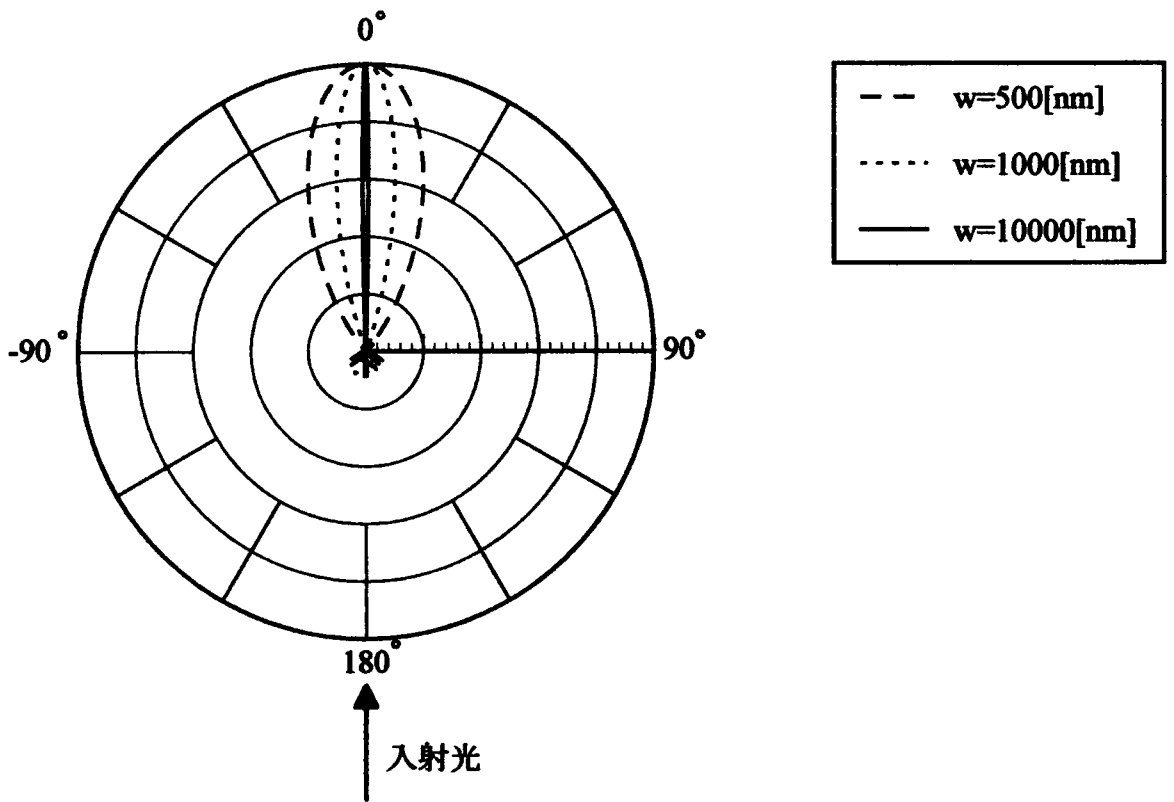


図2.3 入射光の半径 w 、散乱方向 2θ とYの関係
入射光の波長 λ を488nm、屈折率 n を1とした。

2. 光の散乱過程

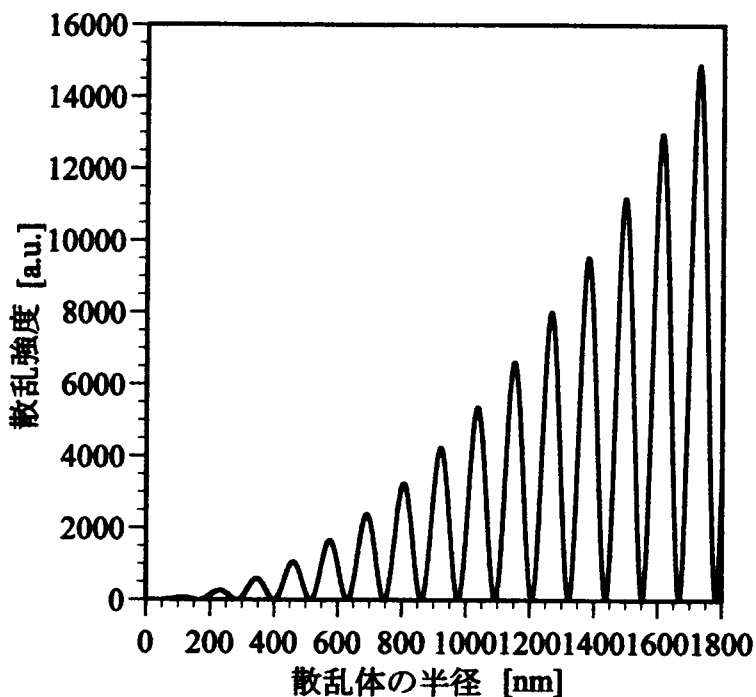


図2.4 散乱体の半径 a と散乱強度の関係

$\Theta=90^\circ$ 、 $\lambda=488\text{nm}$ 、 $n=1.5$ 、 $\omega_0 \gg \omega$ として計算した。

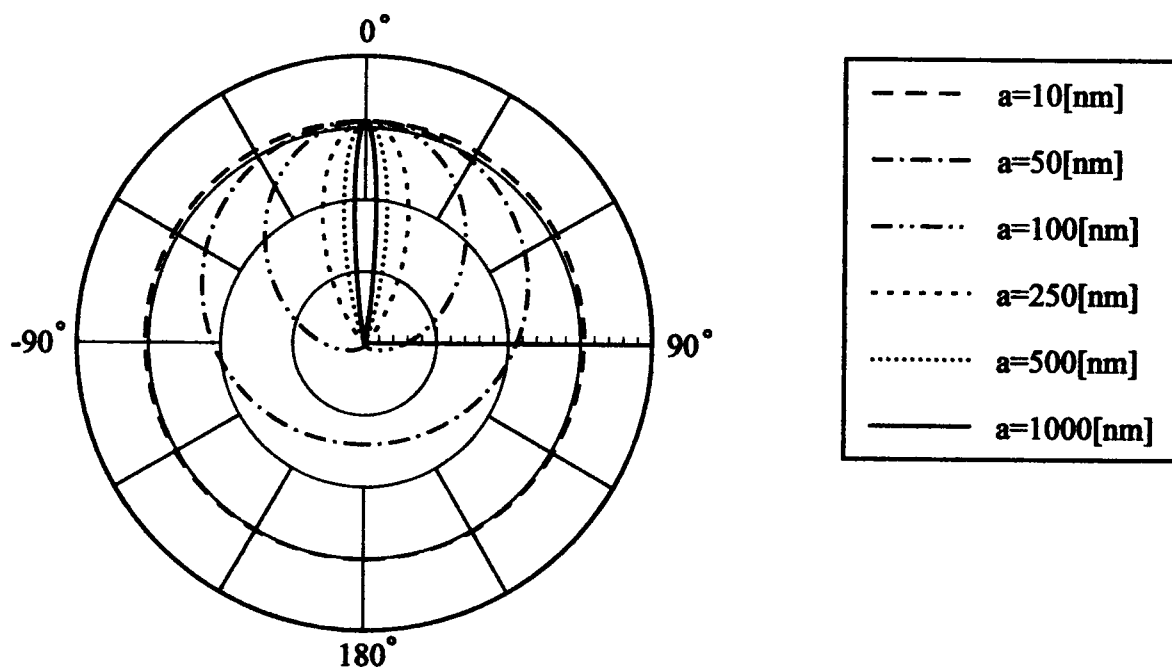


図2.5 散乱強度と検出方向 2θ の関係

$\Theta=90^\circ$ 、 $\lambda=488\text{nm}$ 、 $n=1.5$ 、 $\omega_0 \gg \omega$ として計算した。

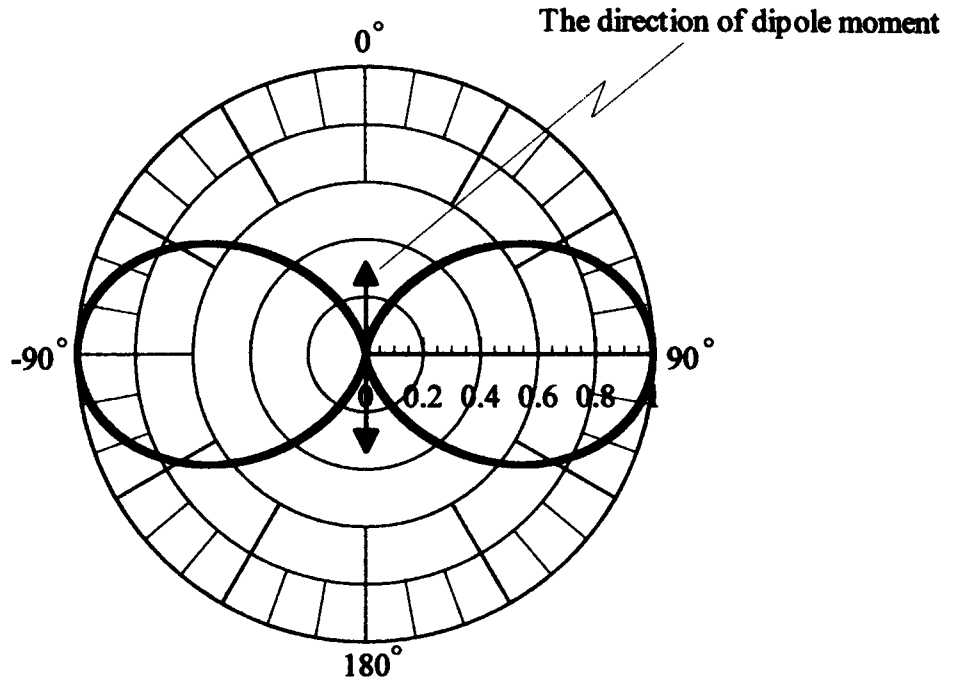


図2.6 散乱強度と角度 θ の関係

2. 光の散乱過程

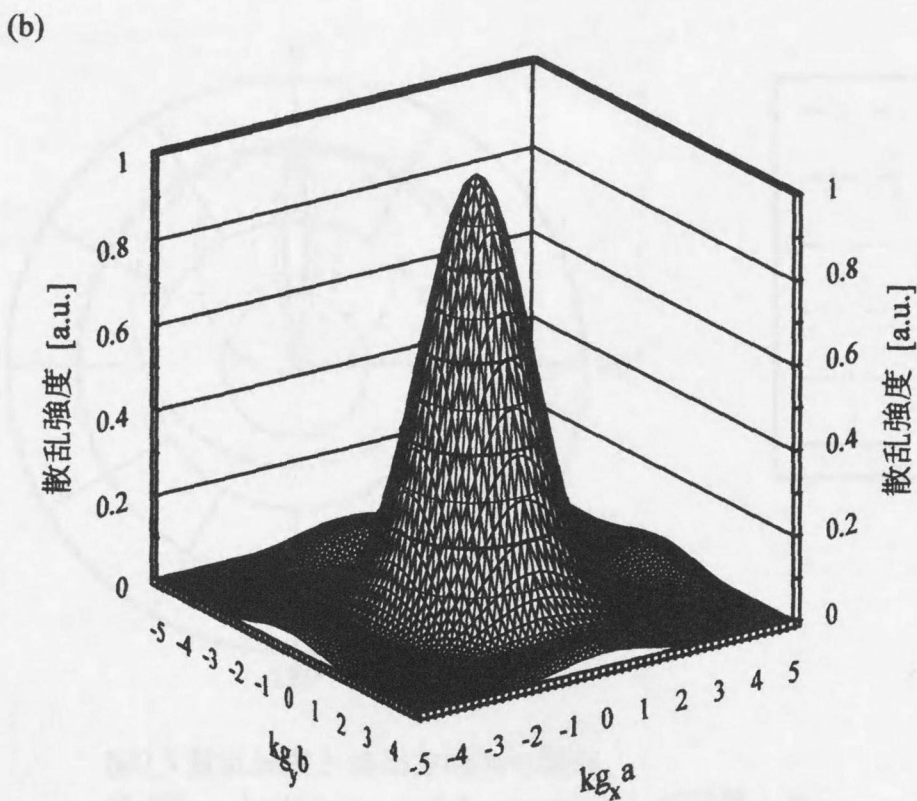
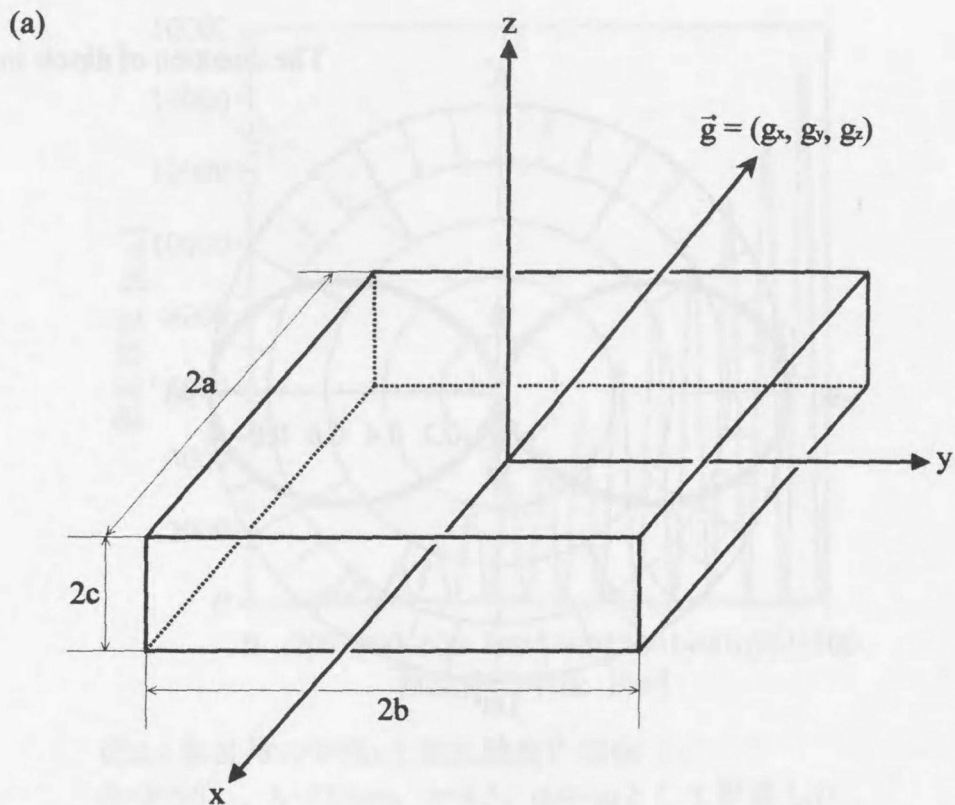


図2.7 大きさが $2a \times 2b \times 2c$ の板状欠陥の模式図(a)と散乱ベクトル g_x 、 g_y と散乱強度の関係(b)

3. 光散乱トモグラフィー装置

光散乱トモグラフィー(Light scattering tomography: 以下LSTと略称する)[1-8]は、透明な結晶中の様々な欠陥の検出に非常に有効な手法である。ここに、他の評価技術と比較しLSTの長所と短所を鳥瞰したい。

長所

- (1) 多くの場合、非接触、非破壊で試料を観察することが可能である。
- (2) 通常、限外顕微鏡配置、すなわち、 90° 散乱光を用いて欠陥を観察する。従って、非常に高い空間周波数成分を信号光として用いていることになる。故に、倍率の小さい対物レンズを観察に用いても、Abbeの理論で予測される分解能以上の解像力が得られる。
- (3) 照明光を細く絞り込み、これを走査した際に発生する散乱光を用いると、薄い断層面内の欠陥構造を画像化することが出来る。すなわち、トモグラフとなる。例えば、ビーム径は数ミクロンに絞ることが可能で、このような場合には、断層像を数10ミクロン間隔で撮影すると、欠陥の3次元構造を解明すること出来る。
- (4) 透明であれば、重原子(原子番号の大きい原子)を構成要素として含む物質の欠陥をも検出出来る(X線の吸収量は原子番号に比例するため、原子番号の大きな原子で構成される結晶の評価には不向きである)。
- (5) 可視光領域での評価には、非常に優れた種々のレンズと高感度・高精度の光検出器が使えるので、LSTは信頼性の高い評価法となる。

短所

- (1) 金属結晶の内部評価には、全く使えない。しかし、金属結晶表面の分光反射特性などは、金属物性の研究に有効である。
- (2) 非常に高い空間周波数成分を信号光として用いても、像分解能を電子顕微鏡のそれに比

3. 光散乱トモグラフィ装置

すことは全く不可能である(しかし、透過型電子顕微鏡で結晶内部を観察するためには、試料をミクロンオーダーに薄片化しなければならない。また、数の少ない欠陥を電子顕微鏡のみを用いて、探し出すことは至難である)。

3.1. 測定装置の改良点

筆者は、上述のような背景を理解し、従来から用いられていた LST 装置に新風を吹き込みたいと考え、次の項目を満たすような装置を新たに作製した。

- 1) 検出器から 16 bit のデジタルデータを直接コンピューターに取り込むこと。
- 2) 通常、電子画像は 8 bit で構築されているので、16 bit の画像データを取り扱うために、検出器および I/O ポート制御用プログラムを新しく開発すること。
- 3) 全ての機器を Windows (OS) 上で制御可能とし、操作性と拡張性を向上させること。

3.2. 使用機器の選択

これらの条件を満たすため、OS に Windows 98、制御ソフトウェアに Image-Pro Plus Ver. 4.0J (Media Cybernetics 社、プラネトロン社販売^{*})、検出器に冷却 CCD BS-30L (ビットラン社^{**})、試料の走査ステージにシグマ光機社^{***}製を選択した。入射光の集光及び散乱光の検出用レンズにはオリンパス光学工業社^{****}製の超長作動距離対物レンズ(x5、x10、x20、x50)を用いることにした。

Image-Pro Plus は画像入力・解析・計測用ソフトウェアで、様々な画像入力ボードに対応して、16 bit 画像情報を扱うことが可能であった。検出器の CCD: BS-30L は、ペルチェ素子を用いて-5℃まで冷却可能で、高い S/N 比で光を検出することが出来る。この CCD は、可

^{*} <http://www.planetron.co.jp>

^{**} <http://www.bitran.co.jp>

^{***} <http://www.sigma-koki.co.jp>

^{****} <http://www.olympus.co.jp>

視光から近赤外光までに感度 (図 3.1) があり入射光の波長に応じて検出器を変える必要が無く、8 または 16 bit のデータ出力が可能である。第 2 章で示したように、光の波長より小さい球状粒子による散乱光の強度は、体積の 2 乗、つまり半径の 6 乗に比例する。この例から分かるように光散乱の計測には、広いダイナミックレンジを持つ受光系を用いなければならないことから 16 bit のデータ取得が必要である。このことが CCD: BS-30L を検出器に選んだ理由である。ステージの移動命令は制御が容易なシリアルポート(RS-232C)を用いてコンピューターに接続した。作製した LST 装置を図 3.2 に、その概略図を図 3.3 に示す。

3.3. 制御ソフトウェア

LST 装置の制御ソフトウェアは Image-Pro Plus の機能の一つであるマクロ(Auto-Pro)を用いて作成した。この Auto-Pro は Visual Basic に準拠したプログラム作成が可能である。グラフィックユーザーインターフェイス(GUI)と I/O ポートの制御は Visual Basic で作成しマクロプログラム上で動作させ、検出器からの画像データを取得して LST 画像とした。以下に、構成ファイルとその内容を示す。

LST.scr:	マクロ記述ファイル
ipmacro.ini:	観察条件設定ファイル
LST.exe:	GUI ファイル(実行型)
stageX.exe:	ステージ移動用ファイル(実行型)

3.4. LST 画像の取得

(1) 対物レンズの倍率と、このレンズで実空間が像空間に何倍で投影されるか、すなわち、被写体の大きさと光検出器の光電面上の寸法とを測定し、ステージの移動量を決定した。使用する対物レンズの全てについてステージの移動量を決定し、実行ファイル(stageX.exe)を作成した。

3. 光散乱トモグラフィ装置

(2) 入射レーザー光は集光レンズで絞込んで(通常 20 μ m 前後)、試料内を照明する。ビーム径で断層図の層面の厚さが決まる。散乱体に焦点を合わせた後、適正露出(1/1000 秒~30 分)になるよう CCD のシャッタースピードを設定し、取得画像幅を A (1~648 ピクセル)の範囲で決定する。この後、自作したマクロプログラムを実行させ、ユーザーインターフェイスにレーザー光路位置とレーザー光路内の矩形領域ライン幅 B (1~10 ライン)、取得 LST 画像のライン数 C (1~任意ライン)、ステージ移動量を設定し入力する。これで取得準備が完了する。これらの情報は毎回「ipmacro.ini」ファイルに保存され、ユーザーインターフェイスを呼び出す際に自動的に読み込まれる。また、全設定値を「XXX.log」ファイルに追記し、観察履歴を参照可能とした。全設定値の入力が完了した時点で、LST 画像の取得が開始される。

撮影した矩形領域を「コピー」し、作業用画像の位置: $(0, n \times B)$ ($n: C/B$ で決定される整数値)に「貼り付け」した後、試料を移動する。これらの作業を順次 n 回繰り返すことによって、1 枚の LST 画像が完成する。

LST 画像の取得原理を模式的に図 3.4 に、取得開始から取得完了までの流れを図 3.5 のフローチャートに示す。また、使用対物レンズごとの測定可能範囲と分解能(被写体の大きさと検出器の光電面上の 1 画素の対応関係)を表 3.1 に示す。なお、縦の測定可能範囲(取得ライン数に対応)は、空ハードディスク容量と自動ステージの移動可能範囲に依存する。640 \times 480 画素の LST 画像取得に要する時間は、およそ数 10 分である。本論文の LST 画像は、ここで述べたシステムによって取得したもので、本システムの有効性が確認された。

表 3.1 光散乱トモグラフィ装置の測定可能範囲と分解能

使用対物レンズ	測定可能範囲 (横×縦 [μm^2])	分解能 ($\mu\text{m}/1$ 画素)
×5	1392 (最大)×任意	2.175
×10	641.125 (最大)×任意	1.125
×20	352 (最大)×任意	0.550
×50	144 (最大)×任意	0.225

3. 光散乱トモグラフィ装置

参考文献

- [1] 小川 智哉、高須 新一郎、坂部 知平 編、"結晶評価技術ハンドブック"、朝倉書店
- [2] T. Ogawa, N. Nango, *Rev. Sci. Instrum.* 57 (1986) 1135
- [3] T. Tsuru, M. Ma and T. Ogawa, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 149*, 103
- [4] 津留 俊英、"応用物理・技術ノート"、第 69 巻、第 5 号、563
- [5] 津屋 英樹 編、"ウェハー表面の完全性の創成・評価技術"、サイエンスフォーラム
- [6] M. Ma, T. Irisawa, T. Tsuru, T. Ogawa, M. Watanabe and M. Eguchi, *J. Crystal Growth* 218 (2000) 232
- [7] M. Watanabe and T. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) 1066
- [8] T. Tsuru, K. Sakai, M. Ma and T. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 5977

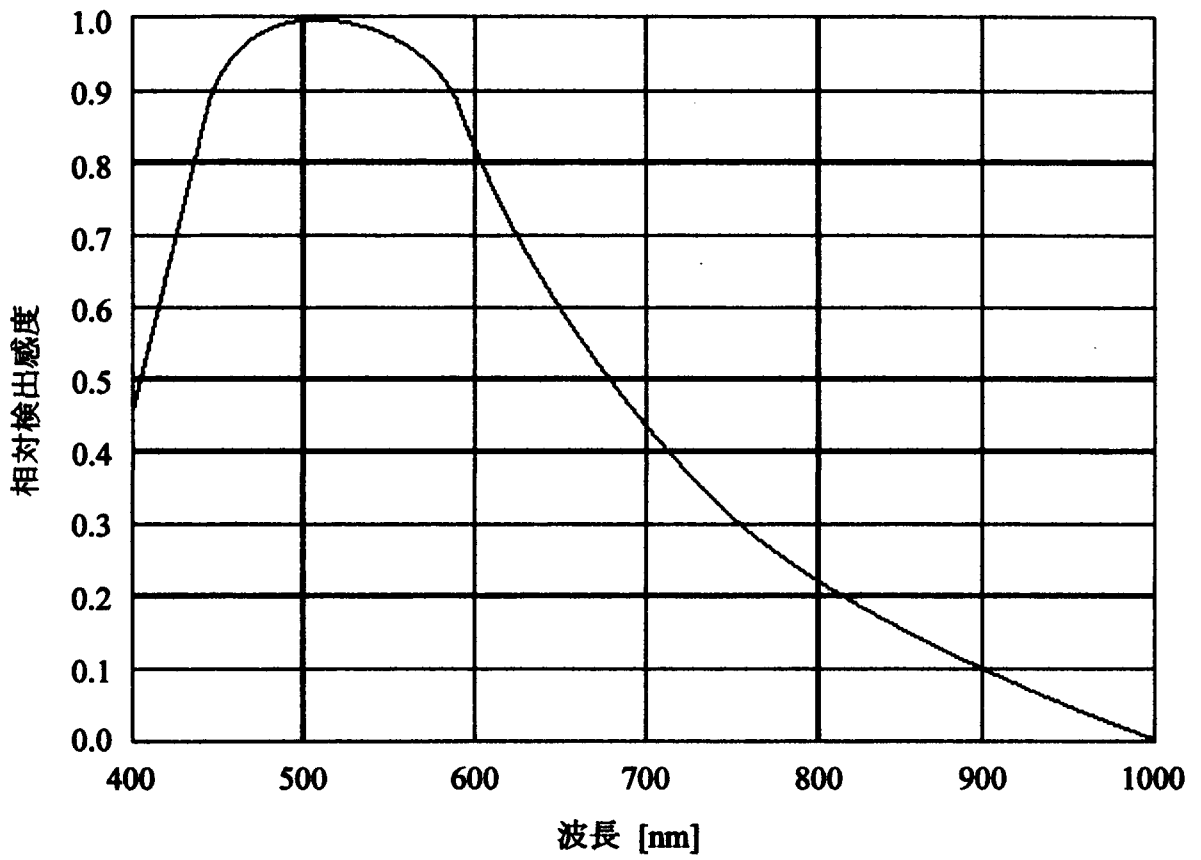


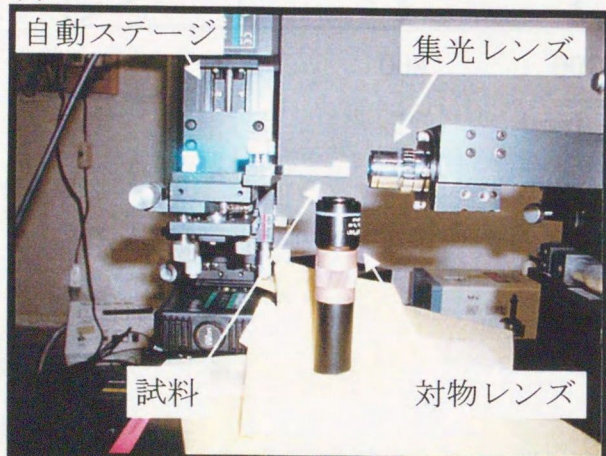
図3.1 使用したCCDの入射波長に対する相対検出感度

3. 光散乱トモグラフィ装置

(a)



(b)



(c)



図3.2 新しく作製した光散乱トモグラフィシステム
(a)システムの全体図、(b)・(c)試料観察部

3. 光散乱トモグラフィ装置

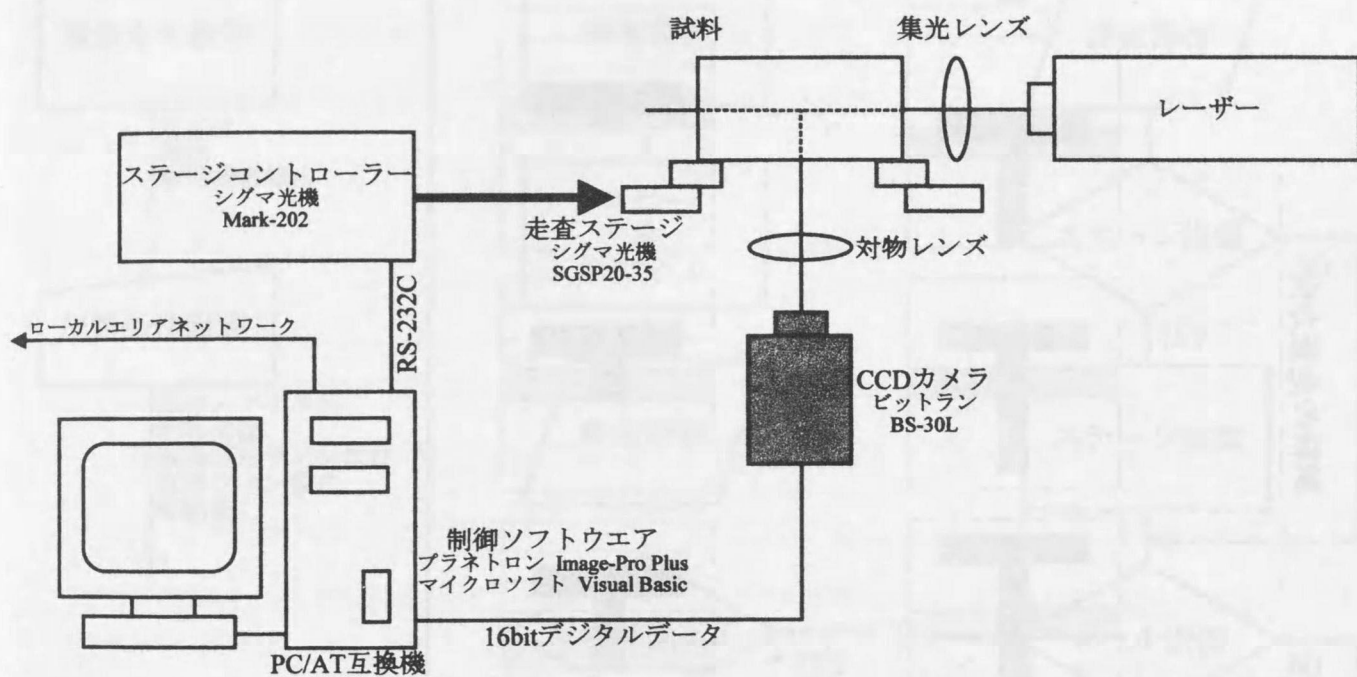


図3.3 作製した光散乱トモグラフィ装置の構成図

3. 光散乱トモグラフィ装置

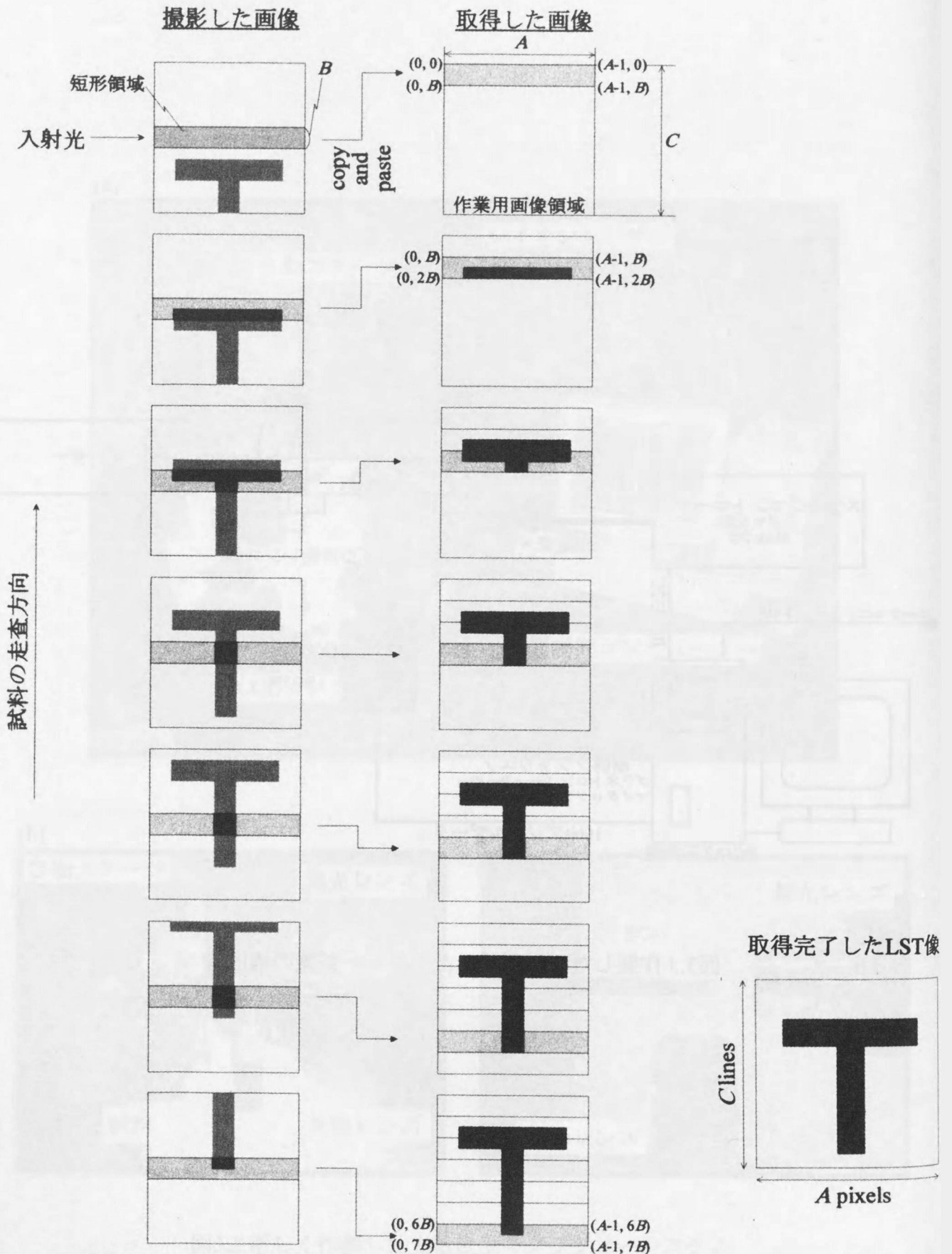


図3.4 LST画像の取得原理

撮影した画像のレーザー光路上の短形領域を“コピー”し、試料を移動、作業用画像に“貼り付け”する。これらの作業を順次繰り返すことでLST画像が構築される。

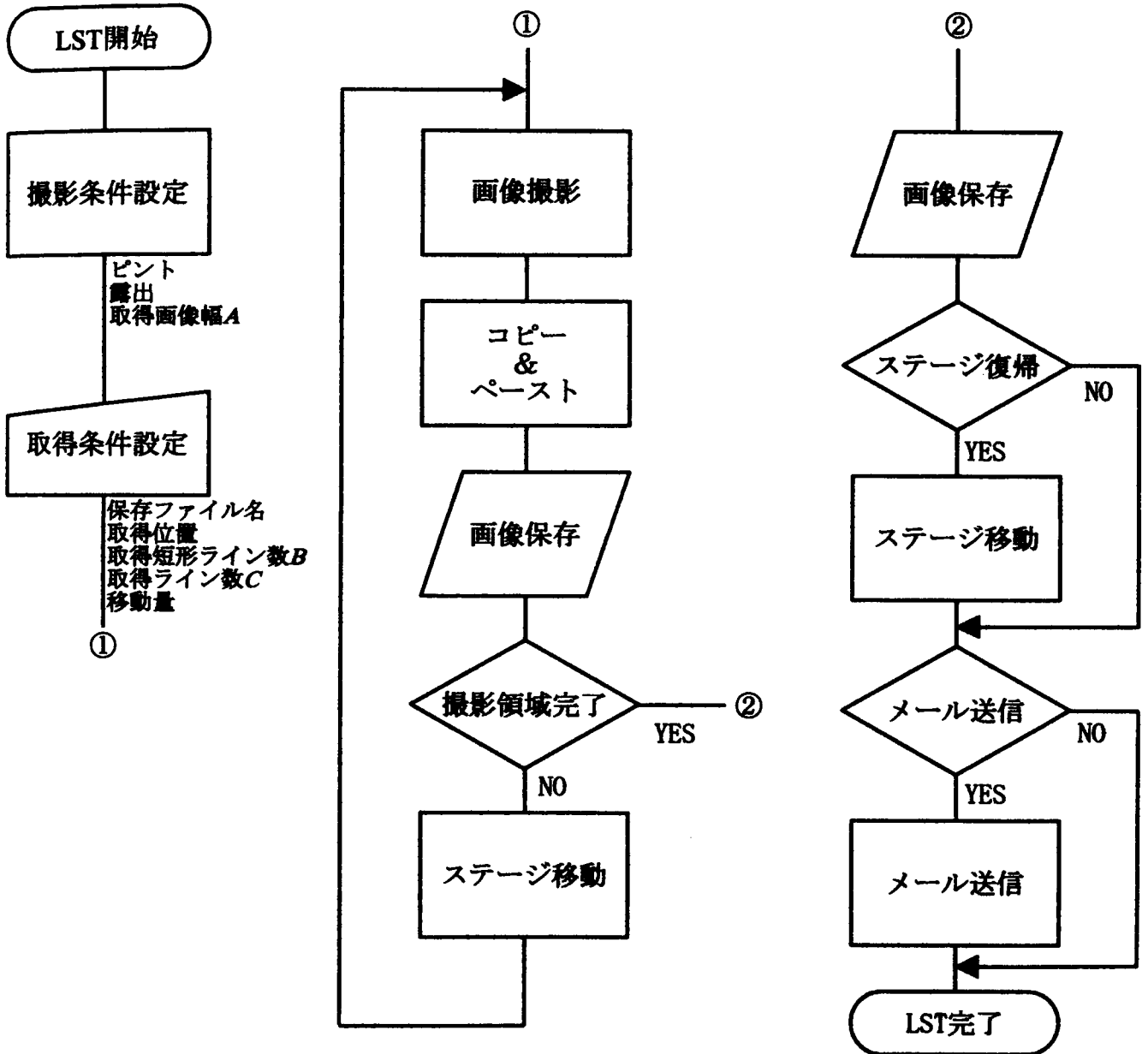


図3.5 LST画像の取得開始から取得完了までのフローチャート

4. β -BBO 単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価

4. β -BaB₂O₄ (β -BBO)単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価

中国科学院福建物質結構研究所の陳創天らによって非線形光学結晶 β -BaB₂O₄ (β -BBO) [1]が創製されて以来、様々なボレート結晶の育成が行われている。しかし、ボレート結晶は構成原子にバリウム(Ba)という重原子を含むため、X 線を用いた結晶評価が困難である。このような理由から、光散乱トモグラフィ法(Light Scattering Tomography: LST)を用いて、フラックス法で成長した β -BBO 単結晶とチョクラルスキー(Czochralski: Cz)法で成長した β -BBO 単結晶の内部を観察し、欠陥の形状および分布について評価した。

また過去に、H. Mao[2]や Q. Tang[3]らがフラックス法成長 β -BBO 単結晶の LST 法による観察結果について報告しているので、筆者の結果と比較・検討した。

4.1. 観察試料

フラックス法[4, 5]で成長した単結晶 2 個、Cz 法[6, 7]で成長した as-grown 単結晶 1 個、および、Cz 法で育成した後、空气中 920°C で 50 時間熱処理を行った単結晶 1 個の合計 4 個の β -BBO 単結晶を LST 法によって観察した。表 4.1 に育成方法と試料の大きさをまとめた。また、図 4.1 に評価に用いた試料を示す。試料は全て光学的に研磨された平らな 6 面に囲まれた直方体である。

表 4.1 β -BBO 試料の成長方法と大きさ

試料ナンバー	#1	#2	#3	#4
成長方法	フラックス	フラックス	Cz	Cz
大きさ [mm ³] (a×b×c)	6.5×10×10	11×17×3	7×7×6	7×7×6

4.2. 結晶方位と観察配置

図 4.2 に R(Rhombohedral)面で囲まれた β -BBO の 3 次元的な模式図を示す。図 4.3 には図

4.2 を a-b、b-c、c-a 面上に投影して示した。この結晶は三方晶系に属するが図 4.3 に示すような正方晶系に準拠した座標軸の方が便利である。 β -BBO 単結晶の格子定数は、正方晶系に準拠した場合には $a=12.547\text{Å}$ 、 $c=12.736\text{Å}$ 、三方晶系に準拠すると、 $a=12.547\text{Å}$ 、 $\gamma=120^\circ$ である。本研究では、正方晶系に準拠し、直交する a、c 軸を図 4.3 のように選んだ。入射光の方向と試料の走査方向とは直交し、散乱光は走査面に垂直な方向から検出した。従って、入射方向、走査方向および検出方向の 3 方向を指定すれば、観察配置が一義的に定まる。以下、観察配置を表 4.2 に示すように a、b、c を用いて、(入射方向 走査方向 検出方向) と表記する*。図 4.4 に 6 通りの観察配置の模式図を示す。

表 4.2 観察配置とその表記法

入射方向	走査方向	検出方向	表記
a	b	c	(a b c)
a	c	b	(a c b)
b	c	a	(b c a)
b	a	c	(b a c)
c	a	b	(c a b)
c	b	a	(c b a)

4.3. フラックス法で成長した β -BBO (#1)単結晶の観察

Ar イオンレーザーからの波長 488 nm の光を入射し、(b a c)と (c a b)の配置で得られた β -BBO 結晶 (#1) の光散乱トモグラフィ(Light Scattering Tomograph: LST) 像を図 4.5 に示す。図には、直線状、ループ状、また、「らせん状」の転位(helical dislocation)が多数見られる。

H. Mao や Q. Tang らは、LST 法によって c 面($\{001\}$ 面)上に我々が観察した転位(図 4.5)とよく似た形状の転位を観察した。彼らは、 β -BBO 結晶のすべり面は $\{001\}$ 面ですべり方向が $\langle 2\bar{1}0 \rangle$ であることから、結晶成長後の冷却過程で発生する熱歪によってすべりが生じ、転位

* (a b c)配置の場合、 $[\bar{1}00]$ 方向にレーザーを入射、 $[010]$ 方向に走査し $[001]$ 方向からの散乱光を検出した。

4. β -BBO 単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価

が形成されると報告している。しかし、彼らの観察は低倍率であることと、以下に記す layer-by-layer 法による観察を行っていないため、転位の方向を正確に決定することが不可能であった。

転位の方向を決めるために、図 4.6 に示す layer-by-layer 法による観察を行った。LST 画像は走査するレーザービーム径内の情報を含んだ断層像で、一定間隔で撮影した LST 像を順次重ね合わせると、欠陥や転位の 3 次元的な構造が分かる。この手法を今後 単に layer-by-layer 法と呼ぶ。LST 像を重ね合わせる方法には、(1)撮影した LST 画像のコントラストを最適に調整して、これを OHP シートなど透明フィルムに印刷する。次に、積み重ねる画像の間隔が横倍率と同じになるように間隔を調整する。積み重ねた画像群を一体化すると 3 次元像が得られる(通常は、画像間に挿入するスペーサーを先ず決め、横倍率を縦倍率に合わせるように決める)。(2)コンピューター画像情報を入れ、コンピューター内に三次元画像を作る。

20 μm 間隔の layer-by-layer 法によって得られた LST 像(図 4.7)から、図 4.5(d)の「らせん状」に巻いた転位の「らせん軸」は $\langle 321 \rangle$ 方向、すなわち、R 面に垂直な方向であることが分かった。この転位は、数 100 μm の範囲に渡り同じピッチで、同じ半径を持つ「らせん」を形成していた。直線状の転位から「らせん状」転位(helical dislocation)が形成される機構としていくつかのモデルが提案されているが、ここでは、らせん転位(screw dislocation)に刃状転位(edge dislocation)の成分が生じ、空孔の吸収を伴いながら上昇運動^{*}をする 2 つの代表的なモデル[8]について検討する。

1) 異なる向きのジョグ(jog)^{**}が A、B、C、D の位置に存在する純粹らせん転位(pure screw dislocation)について考える(図 4.8(a))。ジョグは空孔を吸収することで転位と垂直方向に移

^{*} らせん転位はすべり運動しかしなが、刃状転位成分が生じると上昇運動をする。上昇運動は空孔を発生するか吸収しなければならず、すべり面に垂直に起こることから"上昇運動"という。

^{**} 転位が 1 つのすべり面から隣接するすべり面に移っている部分のことを"ジョグ"という。

動する(その方向はジョグの向きによって決まる)。その結果、転位は図 4.8(b)のようなジグザグな配置を形成し、転位の各部分には刃状転位(edge dislocation)成分が生じる。これら刃状転位成分の方向は異なるため、空孔を吸収しながら異なる方向に上昇運動し、最終的に図 4.8(c)のような「らせん状」転位を形成する。らせん転位は空孔の吸収に伴う上昇運動をすることは出来ないが、ジョグの移動によって刃状転位成分が生じた結果、転位線の上昇運動が可能となる。

2) 熱振動や内部歪が存在する場合には、純粹のらせん転位がわずかに変形すると、刃状転位成分が生じる(図 4.9)。刃状転位は周囲の空孔を吸収しながら上昇運動し、「らせん状」転位を形成する。

次に、観察された「らせん状」転位のように、同一の半径: r 、同一のピッチ: λ を持った長さ $L (=2\lambda)$ の「らせん」(図 4.10) が形成される機構について考える。転位線の長さの増分は次式で表される。

$$\Delta L = L \left\{ \frac{1}{\lambda} [(2\pi r)^2 + \lambda^2]^{1/2} - 1 \right\} \quad (4.1)$$

転位線に働く張力の単位長さ当りのエネルギーを F とすれば、単位長さ当りのエネルギーの変化は、

$$\frac{\Delta W}{L} = F \left\{ \frac{1}{\lambda} [(2\pi r)^2 + \lambda^2]^{1/2} - 1 \right\} \quad (4.2)$$

となる。原子の体積を v_a 、バーガース・ベクトルを \vec{b} 、単位体積の結晶中の原子数を N とすれば、転位の運動によって吸収される空孔の全体積は $Nv_a = \pi r^2 b \frac{L}{\lambda}$ であるから、単位長さ当りに吸収される空孔の数は、次のようになる。

$$\frac{N}{L} = \frac{\pi r^2 b}{\lambda v_a} \quad (4.3)$$

湾曲する転位には張力が働き直線に戻ろうとする。従って、平衡状態では次式が成り立つ。

4. β -BBO 単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\Delta W}{L} \right) = \frac{\partial}{\partial r} \left(\Delta E \frac{N}{L} \right) \quad (4.4)$$

ここで、 ΔE は空孔が 1 個増す時の自由エネルギーの変化を表す。

空孔を含む単位体積当りの自由エネルギー E は

$$E = cE_f + kT \left[(N - c) \ln \frac{N - c}{N} + c \ln \frac{c}{N} \right] \quad (4.5)$$

で与えられる。ここで、 E_f は空孔の形成エネルギーで、 c は単位体積の結晶中の空孔数である。

熱平衡状態にある空孔の数 c_0 は $\left(\frac{\partial E}{\partial c} \right)_{c=c_0} = 0$ より決まる。ここで

$$\frac{c_0}{N - c_0} \cong \frac{c_0}{N} = \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right) \quad (4.6)$$

と見なせる。空孔が 1 個形成されるとき自由エネルギーの変化は、空孔の形成エネルギーと空孔濃度の化学的エネルギーの変化量の和として次のように表せる。

$$\Delta E = E_f + kT \ln \frac{c}{N - c} \quad (4.7)$$

これに(4.6)式を代入すると、次のようになる。

$$\Delta E \cong kT \ln \frac{c}{c_0} \quad (4.8)$$

(4.4)式に(4.2)、(4.3)、(4.8)式を代入すると

$$kT \ln \frac{c}{c_0} = \frac{2\pi v_s F}{b[(2\pi r)^2 + \lambda^2]^{1/2}} \quad (4.9)$$

が得られる。(4.9)式で $r \rightarrow 0$ とすれば、臨界ピッチ λ^* が次のように求まる。

$$\lambda^* = \frac{2\pi v_s F}{bkT \ln \frac{c}{c_0}} \quad (4.10)$$

(4.9)式と(4.10)式より、任意のピッチ λ に対する平衡状態の臨界半径 r^* は

$$r^* = \frac{1}{2\pi} (\lambda^{*2} - \lambda^2)^{1/2} \quad (4.11)$$

となる。

$\lambda > \lambda^*$ の場合、半径 r の増加に伴う「らせん状」転位の自由エネルギーは単調に減少する。半径 r の平衡状態は存在しないので半径 r を大きくしながら湾曲し「らせん状」転位が形成される。 $\lambda < \lambda^*$ の場合、平衡状態の臨界半径 r^* に達するまで、熱エネルギーなど外部からエネルギーが供給されなければ、転位の張力によって直線に戻ろうとするため「らせん状」転位は形成されない。つまり、 $\lambda > \lambda^*$ を満たすような熱的擾乱、例えば「らせん状」転位形成モデル(2)がなければ「らせん状」転位は形成されない。

「らせん状」転位を外装する面は、図 4.10 のような円柱である。形成初期の転位線は直線であるから $\lambda < \lambda^*$ と見なせる。従って、円柱の軸方向に $\lambda > \lambda^*$ を満たす変動が生じなければならない。同一半径、同一ピッチで「らせん状」転位が形成されるには、 $\lambda > \lambda^*$ を満たす擾乱が周期的に生じなければならない。フラックス成長 β -BBO (#1) に見られる「らせん状」転位は、前述のように R 面に垂直に伸びている。R 面は結晶成長学的な特異面であるから、結晶成長に際して過飽和度に大きな周期的変動が生じた結果、「らせん状」転位が形成されたものと考えられる。

4.4. フラックス法で成長した β -BBO 結晶 (#2) と Cz 法で成長した結晶 (#3・#4) の観察

試料 #2、#3、#4 でいずれにも同じような欠陥が観察されたので、それぞれの結果を比較、検討する。また、これらの試料では観察配置によって欠陥の見え方が異なるため、(a b c)、(a c b)、(b c a)、(b a c)、(c a b)、(c b a)の6通りの観察配置について得られた結果を示し、考察する。入射光は、#2 と #3 では、Ar イオンレーザー(15mW)の波長 488nm 光を用いた。#4 試料は空気中で 920°C、50 時間の熱処理を行ったので散乱光強度が減少[9]し、15mW の Ar レーザーでは観察困難となった。そこで、Nd: YAG レーザーからの波長 1064 nm の光を LBO 結晶で波長 532nm、出力 500mW として使用した。

4. β -BBO 単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価

4.4.1. (a b c) 配置の場合

フラックス法で成長した β -BBO 結晶(#2)、Cz 法で成長した β -BBO 結晶(#3)、Cz 法で成長した後に熱処理をした β -BBO 結晶(#4)で得られた LST 像を図 4.11(a)、(b)、(c)にそれぞれ示す。図 4.11(a)と(b)では、互いに平行、あるいは 60° もしくは、 120° を成した直線上に点状に配列している散乱体が多く観察される。ここで用いた配置では、入射光は R 面を切断しつつ a-b 面上を走査している。2つの R 面(123)と $(\bar{1}\bar{2}\bar{3})$ の法線と散乱ベクトルとの成す角は、残りの4つの R 面の法線と散乱ベクトルとの成す角より小さいので、2つの R 面(123)と $(\bar{1}\bar{2}\bar{3})$ 上にある欠陥(面上の析出物)の断面が散乱像として観察される(図 4.11(d))。しかし、 $(\bar{2}03)$ と $(20\bar{3})$ 上の欠陥は、これらの面法線と散乱ベクトルの成す角が、大きいため観察困難である。

Cz 法で育成した後、空气中で $920^\circ\text{C} \cdot 50$ 時間の熱処理を施した試料では、明らかに散乱体の数は減少している(図 4.11(c))。熱処理前の試料では欠陥が観察された入射光強度で熱処理を施した結晶を観察しても散乱体は検出できない。これらのことから、熱処理により散乱体(欠陥)は小さく、かつ、減少したと考えられる。

4.4.2. (a c b) 配置の場合

フラックス法で成長した β -BBO 結晶(#2)、Cz 法で成長した β -BBO 結晶(#3)、Cz 法で育成した後に熱処理した β -BBO 結晶(#4)で得られた LST 像を、それぞれ図 4.12(a)、(b)、(c)に示す。

全ての試料で、c 軸に平行な線状の欠陥からの強い散乱光が観察され、これらの欠陥で生じる散乱光強度は、a 軸および c 軸の周りに試料を回転すると非常に敏感に変化することから幅の狭い薄い板状欠陥であると考えられる。この配置の散乱ベクトル[110]と c 軸に平行な板状欠陥の面法線の成す角が小さいため非常に強い散乱光が観察されると推測される。熱処理後の試料ではこれらの散乱体の数および散乱光強度が減少したが、熱処理前の試料と同様な形状の散乱体が観察された。

4.4.3. (b c a) 配置の場合

フラックス法で成長した β -BBO 結晶 (#2)、Cz 法で成長した β -BBO 結晶 (#3)、Cz 法で成長した後に熱処理した β -BBO 結晶 (#4) で得られた LST 像を、それぞれ図 4.13(a)、(b)、(c) に示す。散乱像は c 軸方向と約 35° を成すように配列しているものが、Cz 法で成長した試料で特に多く観察される。これは、R 面上の欠陥を、b-c 面走査で観察しているためであり、6 つの R 面と散乱ベクトルの成す角を考慮すると主に(123)面上の欠陥が観察される。(a c b) 配置と同じように、全ての試料で、c 軸に平行な線状の欠陥が観察され、これらの散乱光強度は b 軸と b 軸の周りの回転に対して敏感に変化することから幅の狭い薄い板状欠陥であると考えられる。(b c a) 配置は、(a c b) 配置の場合と同じ [110] を散乱ベクトルに持つことから、c 軸に平行な板状欠陥からの散乱強度は非常に強い。

フラックス法で成長した試料と比較すると、Cz 法で成長した as-grown 試料の方が明らかに欠陥密度は高いが、熱処理後には Cz 法で成長した試料の方が、欠陥密度、散乱光強度ともに減少していた。

4.4.4. (b a c) 配置の場合

フラックス法で成長した β -BBO 結晶 (#2)、Cz 法で成長した β -BBO 結晶 (#3)、Cz 法で成長した後に熱処理した β -BBO 結晶 (#4) で得られた LST 像を、それぞれ図 4.14(a)、(b)、(c) に示す。

図 4.14(a)、(b) では、点状の散乱像が互いに平行もしくは、 60° (120°) を成す直線上に配列している。これは入射光が b-a 面を走査し R 面を切断する際に発生する散乱光を観察していることによる。すなわち、R 面((123)面) 上にある幅の狭い板状欠陥の断面である(図 4.14(d))。散乱ベクトルと(123)面の法線との成す角が、他の等価な R 面より小さいことから、主に(123)面上の欠陥が観察される。

4. β -BBO 単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価

4.4.5. (c a b)配置の場合

ここではレーザー光を c-a 面上で走査し、フラックス法で成長した β -BBO 結晶(#2)、Cz 法で成長した β -BBO 結晶(#3)、Cz 法で成長した後に熱処理した β -BBO 結晶 (#4)の R 面上に存在する欠陥を、それぞれ図 4.15(a)、(b)、(c)に示した。

入射方向と板状欠陥の面法線の成す角が直交するため、板状欠陥の観察は不可能である。熱処理後の試料の散乱強度は非常に弱いことから大きさが小さくなっているが、その配列は熱処理前の試料と同様に不規則である。

4.4.6. (c b a) 配置の場合

フラックス法で成長した β -BBO 結晶(#2)、Cz 法で成長した β -BBO 結晶(#3)、Cz 法で成長した後に熱処理した β -BBO 結晶(#4)を c-b 面上で走査した結果をそれぞれ図 4.16(a)、(b)、(c)に示した。ここでは、欠陥像が b 軸方向と約 55° を成すように配列している。これは 2 つの R 面(123)と $(\bar{1}23)$ 上の欠陥を観察していることによる。この特徴は Cz 法で成長した試料で顕著であった。

(c b a)配置も、(c a b)配置と同様に入射方向と板状欠陥の面法線の成す角が 90° であることから板状欠陥の観察は困難である。熱処理を施した後の Cz 試料では、欠陥はあまり存在せず散乱強度も弱くその配列は不規則である。

4.5. フラックス法で成長した β -BBO 結晶(#2)と Cz 法で成長した β -BBO 結晶(#3・#4)中の板状欠陥[10, 11]

4.4.1.から 4.4.6.に示した 6 通りの観察配置で得られた結果をまとめると以下ようになる。

- 1) 上記 6 通りの配置で、成長方法の異なる試料の全てで、同様な形状の散乱体が類似の配列で観察された。
- 2) (a c b)と(b c a)配置で、c 軸に平行な線状欠陥が観察された。この線状欠陥の散乱強度は、

a 軸、または、b 軸の周りの回転に対して敏感に変化した。

3) (abc)、(bac)、(cab)、(cba)の配置では、入射光の走査面と R 面とが交差する線上に存在する点状の欠陥が観察された。散乱強度は(acb)と(bca)配置で得られた強度より弱い。

4) Cz 法で成長した後に、空气中で 920°C、50 時間熱処理を行った試料では、as-grown 試料と比べると、散乱体の数とその強度は減少した。

薄い板状欠陥による光散乱強度は、欠陥面に対して散乱ベクトルが垂直になる時、最大となる。すなわち、入射光は板状欠陥に対して鏡面的に反射し、欠陥面の法線と散乱ベクトルの成す角で敏感に変化する。この解析結果とここで得られた結果から、観察された散乱体は、R 面上で c 軸に平行な幅が狭くて薄い膜状(短冊状)析出物と考えられる。

成長時導入欠陥(grown-in defects)は、成長方法や成長条件を反映するはずであるにも関わらず、異なる成長法の試料で、R 面上に類似の板状欠陥が観察されたことは非常に興味深い。 β -BBO 結晶の R 面は結晶成長の視点からは特異面で、結晶成長時には常に過飽和度が高くなっている。このため、過飽和度の変動が R 面上に色濃く現れる。R 面上の堆積物は不純物やストイキオメトリーからずれた BBO 構成原子などであると考えられる。

異なる成長法の試料で、R 面上に類似の板状欠陥が観察されたと言う事実を考慮すると、Cz 法を用いた結晶成長でも R 面上にはフラックス法と同じ組成の薄膜があり、この膜を通して結晶化している。このため、相図からは期待できない β 相の結晶が晶出すると思われる。

今回観察した薄い板状欠陥に類似する形状の欠陥は、L. K. Cheng ら[11]によっても報告されている。彼らは数 100 μm の大きさの"nail-shape"や"boomerang-shape"のインクルージョンを光学顕微鏡で観察している。これらは結晶成長時の大きな熱変動が原因であると報告している。

Cz 法で成長した試料で観察された散乱体の光散乱強度は、わずかながらフラックス法で成長した試料中の散乱体より強く、また、密度も大きいので、フラックス法で成長した試料の結晶性は Cz 法で成長した as-grown 試料よりも優れているように思われる。しかし、熱

4. β -BBO 単結晶の光散乱トモグラフ法による評価

処理後の Cz 試料では、散乱体の数と散乱光強度が明らかに減少するなど結晶性の改善が認められる。フラックス法試料では、散乱光強度を減少させるような熱処理条件は見つかっていない。

4.6. 結論

フラックス法と Cz 法という異なる成長方法で育成した β -BBO 単結晶中の欠陥を、光散乱トモグラフ法により観察し比較した。

フラックス法で成長した試料(#1)では、R 面に垂直な方向に伸びる「らせん状」の転位が多数観察された。R 面は結晶成長学的特異面であるため、結晶成長時には過飽和度が大きく、これの周期的な変動により直線状の転位線が変形し、同一半径、同一ピッチを持つ「らせん」を形成したものと考えられる。このような欠陥は、フラックス法で成長した初期の試料で多数観察されることから、成長が最適条件下で行われなかったのではないかと考える。

成長方法が異なるにも関わらず、フラックス法試料(#2)と Cz 法 as-grown 試料(#3)の R 面上に、幅の狭い薄い板状欠陥が観察された。成長時導入欠陥は成長方法や成長条件を敏感に反映するものであるにも関わらず、溶液成長法(フラックス法)と融液成長法(Cz 法)と全く異なる方法で育成した BBO 結晶で同様な欠陥が観察されたことは非常に興味深い。前述のように R 面が特異面であるため、結晶成長時の過飽和度の変動によって不純物やストイキオメトリーからずれた過剰原子が R 面上のファセットやテラスに析出したものと考えられる。欠陥分布と散乱光強度の視点から as-grown 試料を評価すると、フラックス法試料が若干結晶性に優れている。しかし、Cz 法試料を空気中で 920°C・50 時間、熱処理すると、結晶性が改善されることが確認出来た。

β -BBO 単結晶のように、重原子を構成原子に持つ結晶では X 線による評価は困難であるが、この結晶は光学素子に用いることを考慮すると光散乱トモグラフ法による評価が有効かつ適切である。このような理由から、従来のシステムより S/N 比も高く、鮮明な画像の

4. β -BBO 単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価

取得が可能な新しいシステムを作製した。本システムを使用した結果、ダイナミックレンジと走査ステージの精度の向上によって敏感に強度が変化する板状欠陥を鮮明に捉えられた事、また、高感度かつ露光時間の設定が可能となったことにより熱処理した Cz-BBO 試料の散乱体の形状を確認することが可能となった。ここに示した LST 像は、筆者が新しく作製したシステムで撮影した。

4. β -BBO 単結晶の光散乱トモグラフ法による評価

参考文献

- [1] C. Chen, B. Wu, A. Jiang and G. You, *Scientia Sin B28* (1985) 235
- [2] H. Mao, Q. Tang, B. Wu and C. Chen, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 1766
- [3] Q. Tang, H. Mao, S. Lin, H. Chen, S. Lu, D. Tang and T. Ogawa, *J. Crystal Growth* 141 (1994) 393
- [4] A. Jiang, F. Cheng, Q. Lin, Z. Cheng and Y. Zheng, *J. Crystal Growth* 79 (1986) 963
- [5] L. K. Cheng, W. Bosenberg and C. L. Tang, *J. Crystal Growth* 89 (1988) 553
- [6] H. Kouta, Y. Kuwano, K. Ito and F. Marumo, *J. Crystal Growth* 114 (1991) 676
- [7] H. Kouta, S. Imoto and K. Kuwano, *J. Crystal Growth* 128 (1993) 938
- [8] John Price Hirth and Jens Lothe Ed., "Theory of dislocations", A Wiley-Interscience Publication
- [9] H. Kouta and Y. Kuwano, *Appl. Opt.* 38 (1999) 1053
- [10] 津留 俊英、"応用物理・技術ノート"、第 69 巻、第 5 号、563
- [11] T. Tsuru and T. Ogawa, *J. Crystal Growth* 216 (2000) 352
- [12] L. K. Cheng, W. Bosenberg and C. L. Cheng, *J. Crystal Growth* 89 (1988) 553

4. β -BBO 単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価

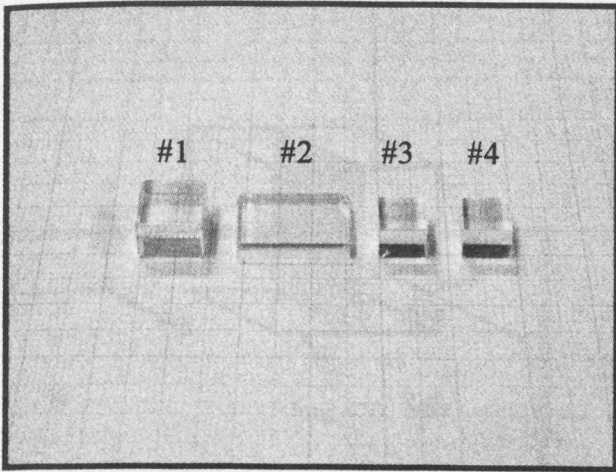


図4.1 LST法による観察に用いた β -BBO
#1・#2はフラックス法で、#3・#4はCz法
で育成した単結晶。

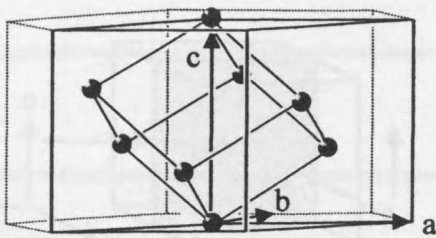


図4.2 R(rhombohedral)面で囲まれた
 β -BBO結晶の3次元的な構造模式図

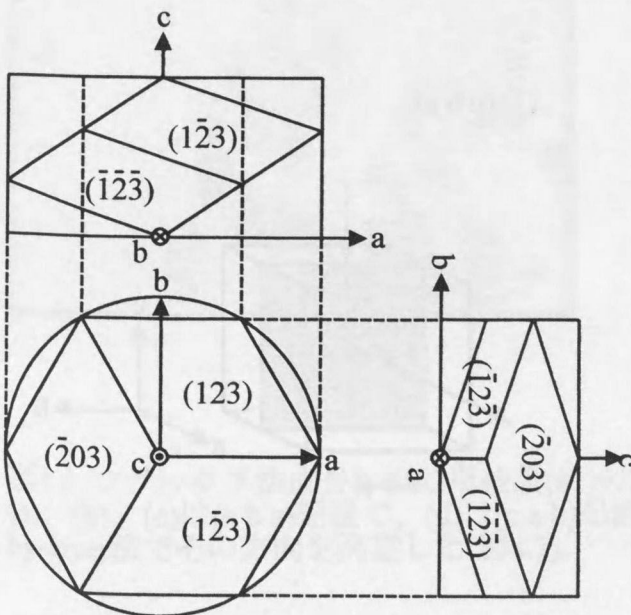


図4.3 図4.2の平面投影図
 β -BBO単結晶の結晶方位と観察系を表す。

4. β -BBO 単結晶の光散乱トモグラフ法による評価

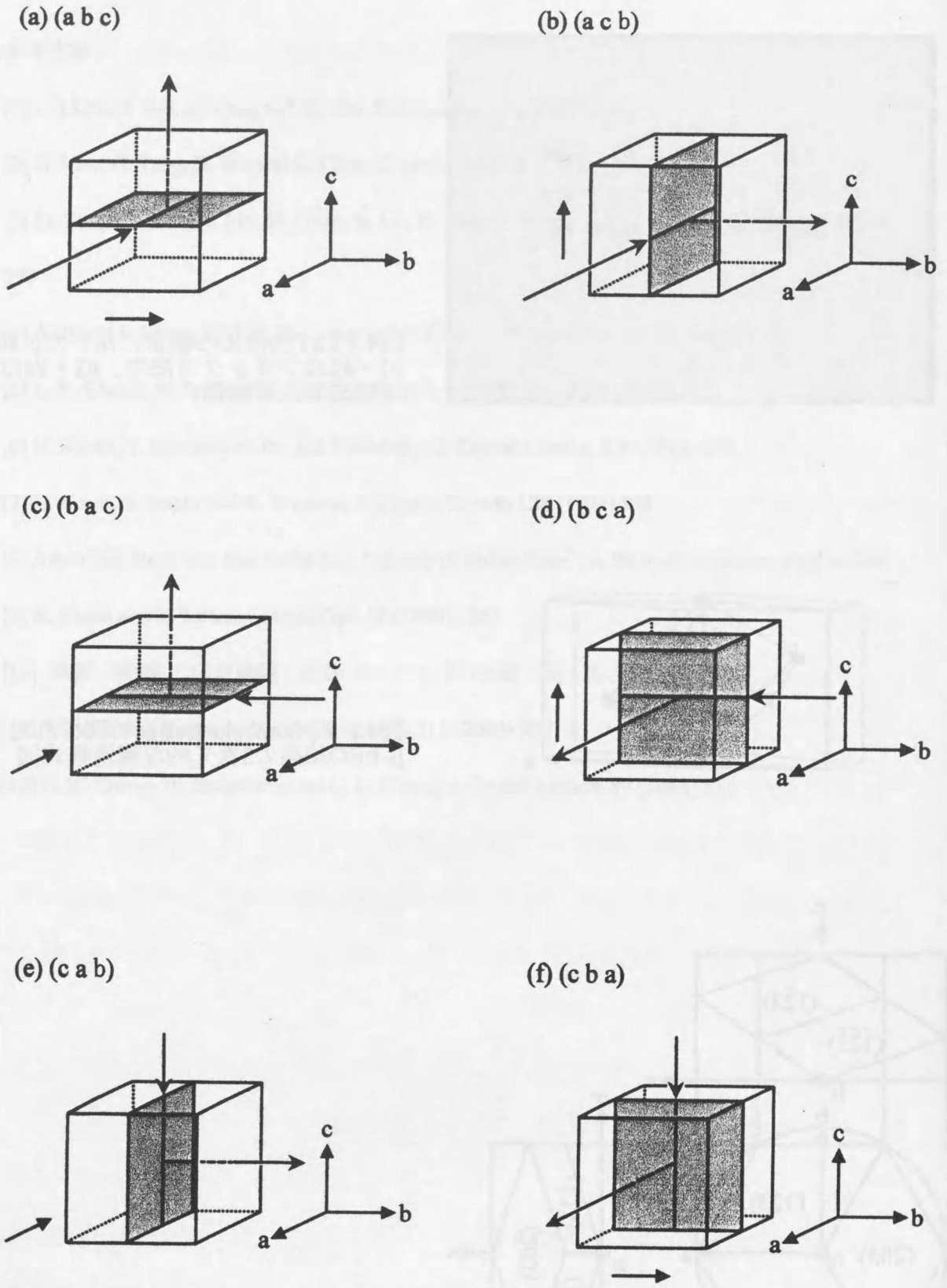


図4.4 光散乱トモグラフ法による β -BBO単結晶の観察配置

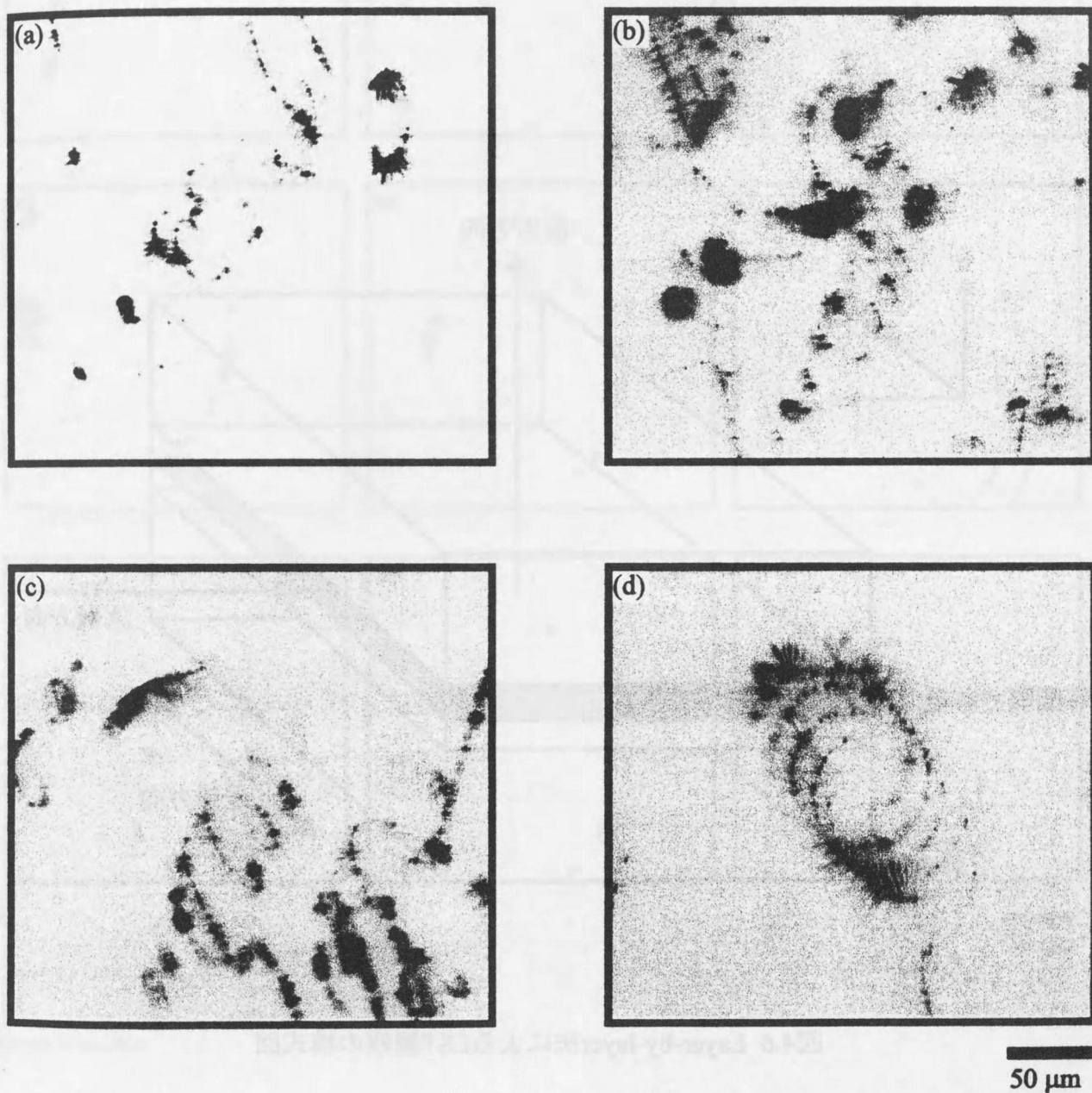


図4.5 フラックス法成長 β -BBO単結晶(#1)のLST像
(a)、(b)、(c)は(cba)配置で、(d)は(cab)配置で得られた像。(d)のらせん状転位はlayer-by-layer法でその方向を決定した(図4.7)。

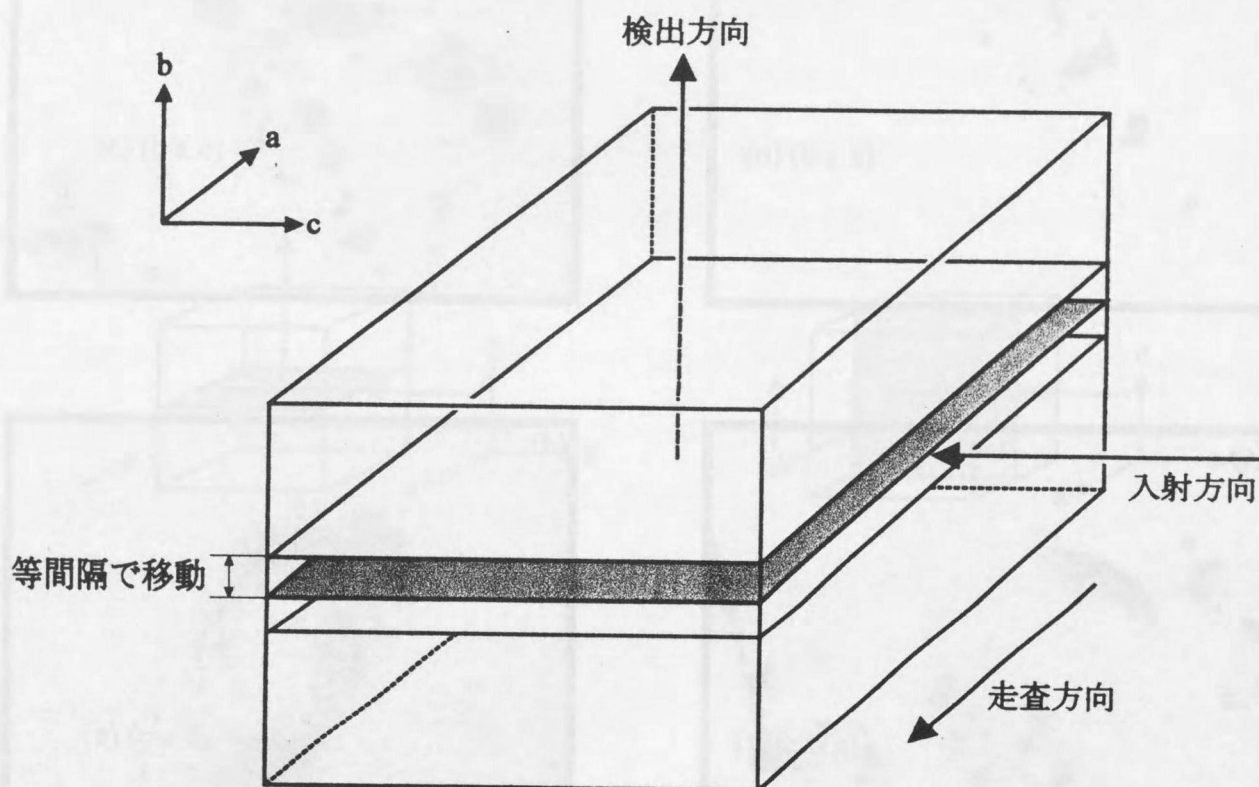


図4.6 Layer-by-layer法によるLST観察の模式図

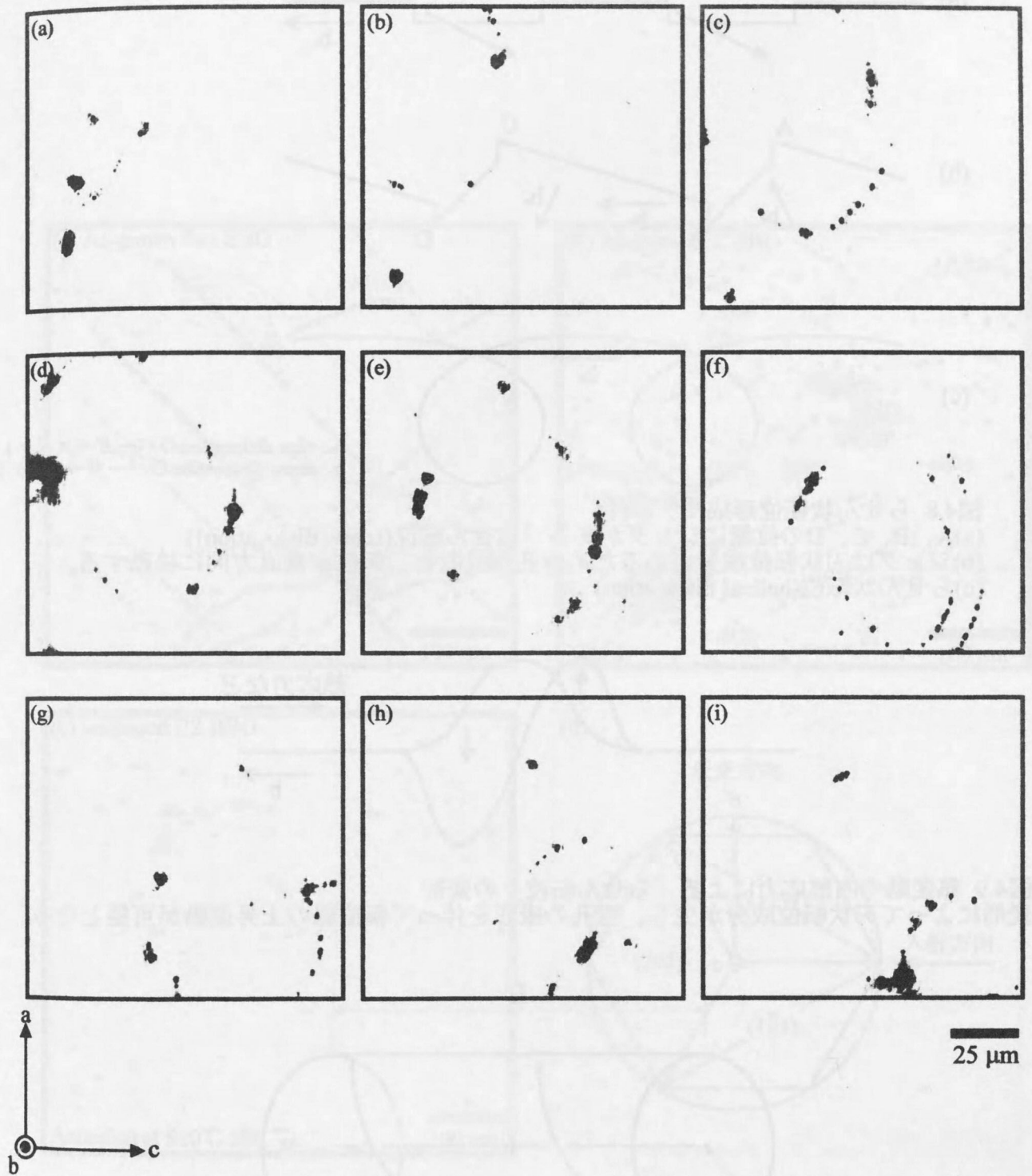


図4.7 Layer-by-layer法を用いて取得したフラックス法成長 β -BBO単結晶(#1)のLST像 (a)から(i)まで、図4.5(d)のらせん状転位を $20\mu\text{m}$ の等間隔で観察した。これらのLST像の解析結果から、らせん状転位は $\{321\}$ 面、すなわちR面と垂直の方向に伸びていることが分かった。

4. β -BBO 単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価

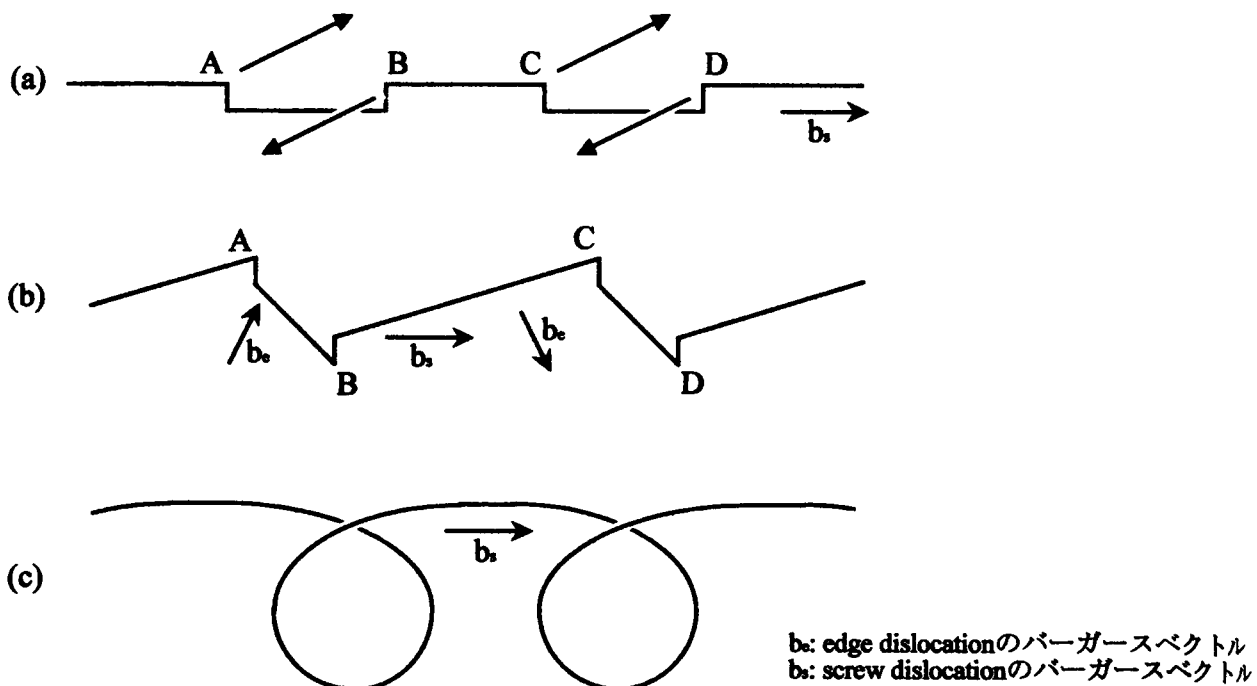


図4.8 らせん状転位形成モデル(1)

- (a) A、B、C、Dの位置にジョグがある「らせん転位(screw dislocation)」
- (b) ジョグは刃状転位成分があるため空孔を吸収し、転位と垂直方向に移動する。
- (c) らせん状転位(helical dislocation)

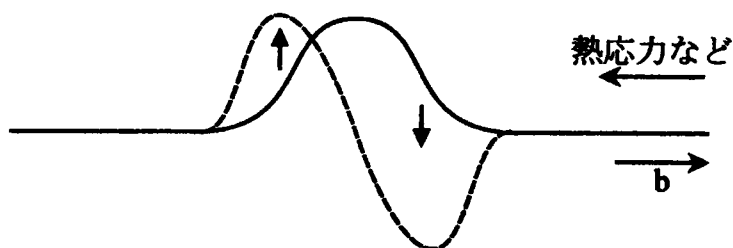


図4.9 熱変動や内部応力による「らせん転位」の変形
 変形によって刃状転位成分が生じ、空孔の吸収を伴って転位線の上昇運動が可能となる。

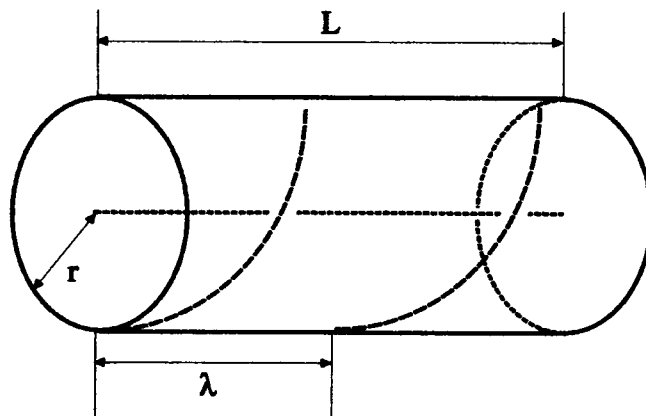


図4.10 同一半径 r 、同一ピッチ λ の長さ L の「らせん状」転位(点線部)の模式図

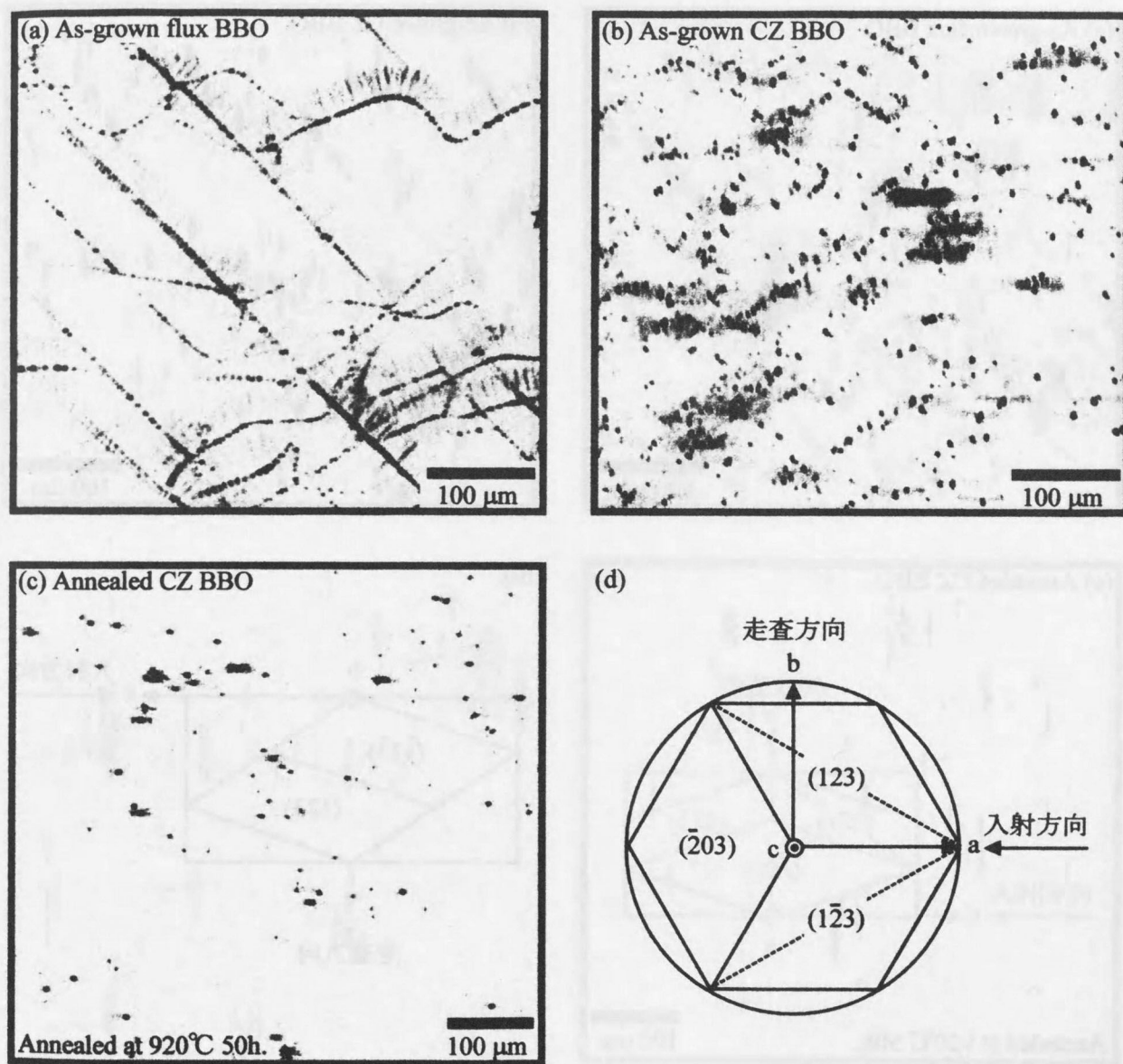


図4.11 フラックス法とCz法で成長した β -BBO単結晶の(a b c)配置で得られたLST像
 (a)フラックス法成長 β -BBO(#2)、(b)Cz法成長 β -BBO(#3)、(c)Cz法成長後、空气中で920°C50時間
 熱処理した β -BBO(#4)、(d)散乱ベクトルとR面の関係から、点線上の配列が主に観察される。

4. β -BBO 単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価

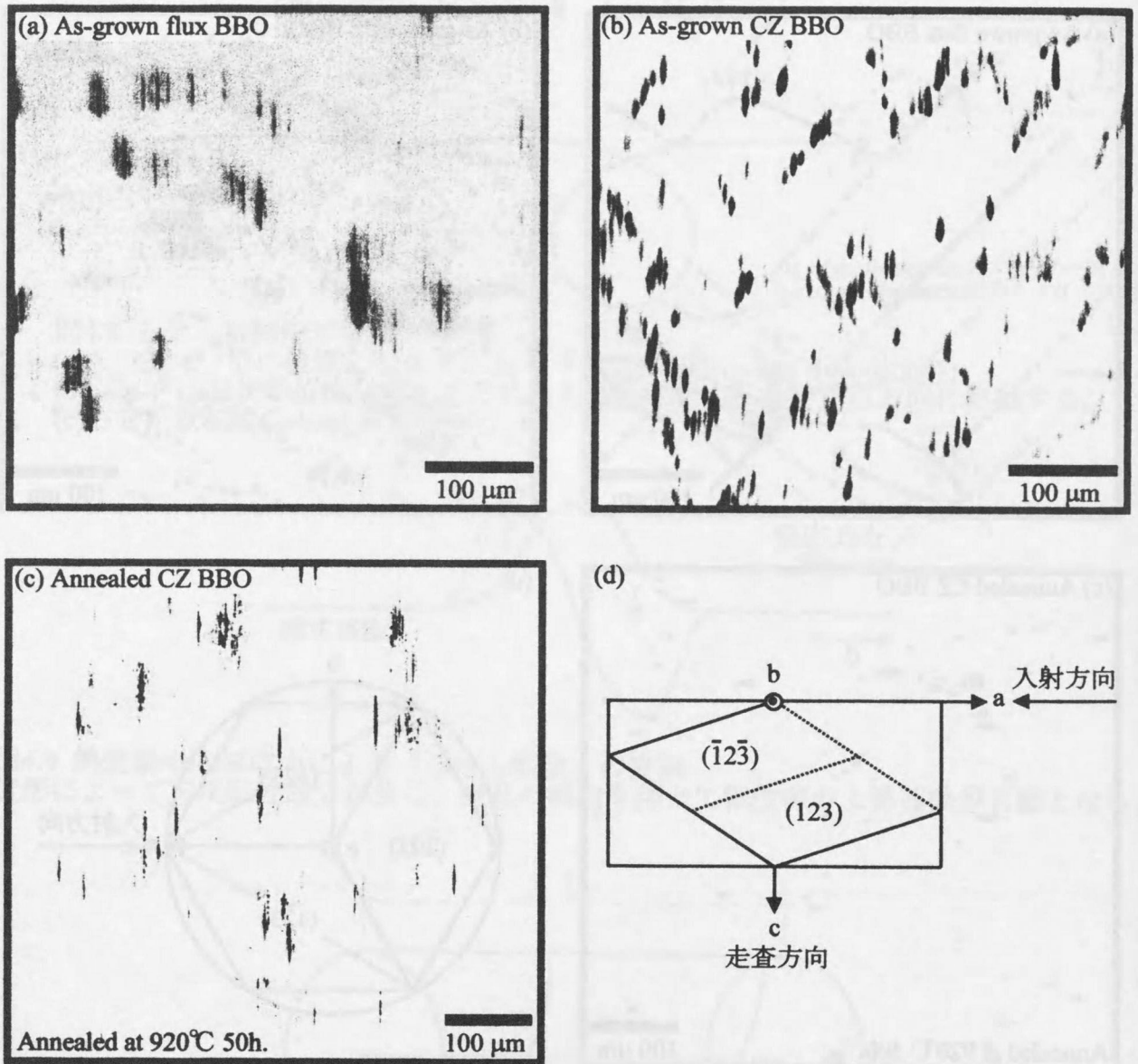


図4.12 フラックス法とCz法で成長した β -BBO単結晶の(a c b)配置で得られたLST像
 (a)フラックス法成長 β -BBO(#2)、(b)Cz法成長 β -BBO(#3)、(c)Cz法成長後、空气中で920°C50時間
 熱処理した β -BBO(#4)、(d)散乱ベクトルとR面の関係から、点線上の配列が主に観察される。

4. β -BBO 単結晶の光散乱トモグラフ法による評価

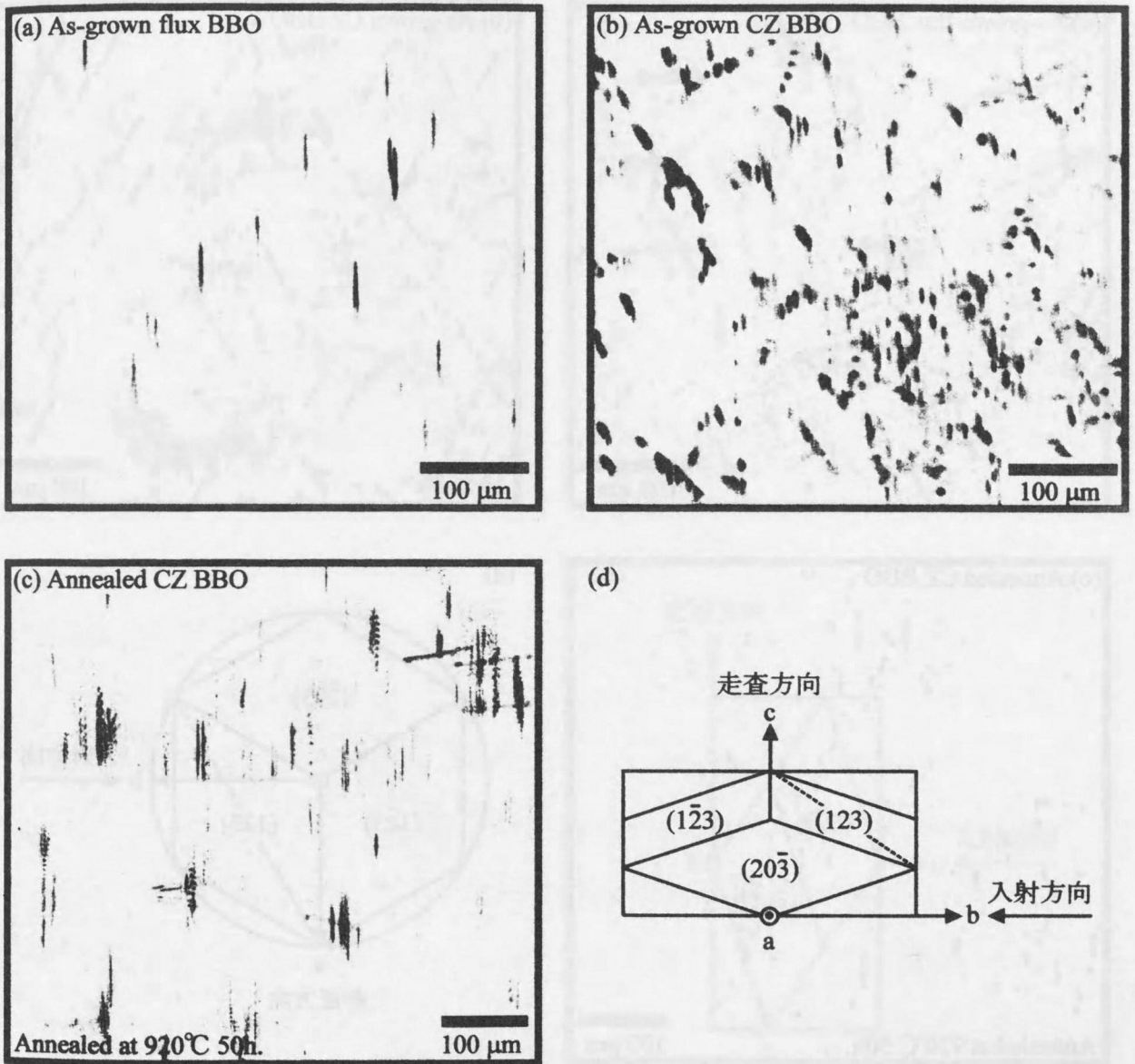


図4.13 フラックス法とCz法で成長した β -BBO単結晶の(b c a)配置で得られたLST像
 (a)フラックス法成長 β -BBO(#2)、(b)Cz法成長 β -BBO(#3)、(c)Cz法成長後、空气中で920°C50時間
 熱処理した β -BBO(#4)、(d)散乱ベクトルとR面の関係から、点線上の配列が主に観察される。

4. β -BBO 単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価

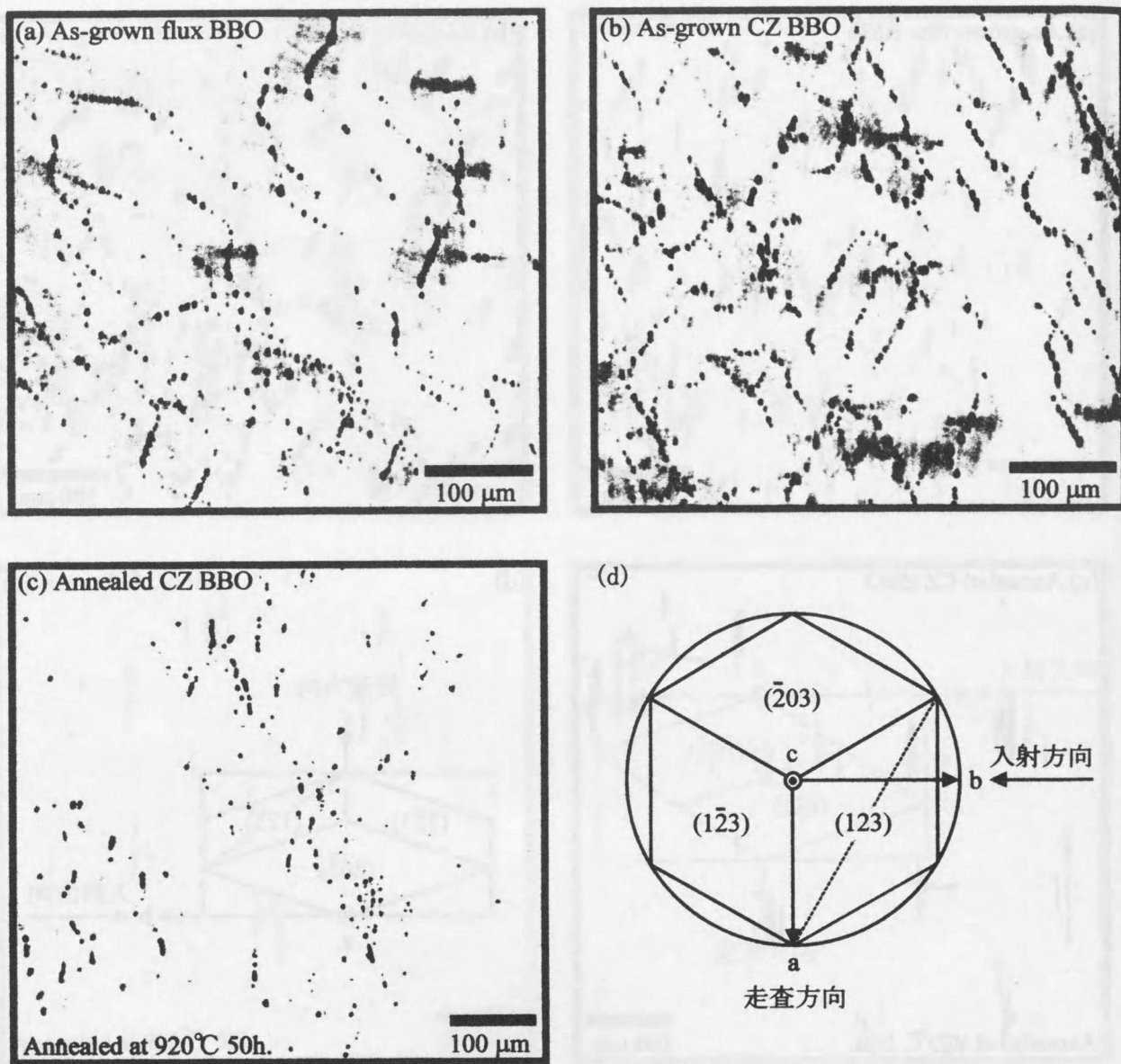


図4.14 フラックス法とCz法で成長した β -BBO単結晶の(b a c)配置で得られたLST像
 (a)フラックス法成長 β -BBO(#2)、(b)Cz法成長 β -BBO(#3)、(c)Cz法成長後、空气中で920°C50時間
 熱処理した β -BBO(#4)、(d)散乱ベクトルとR面の関係から、点線上の配列が主に観察される。

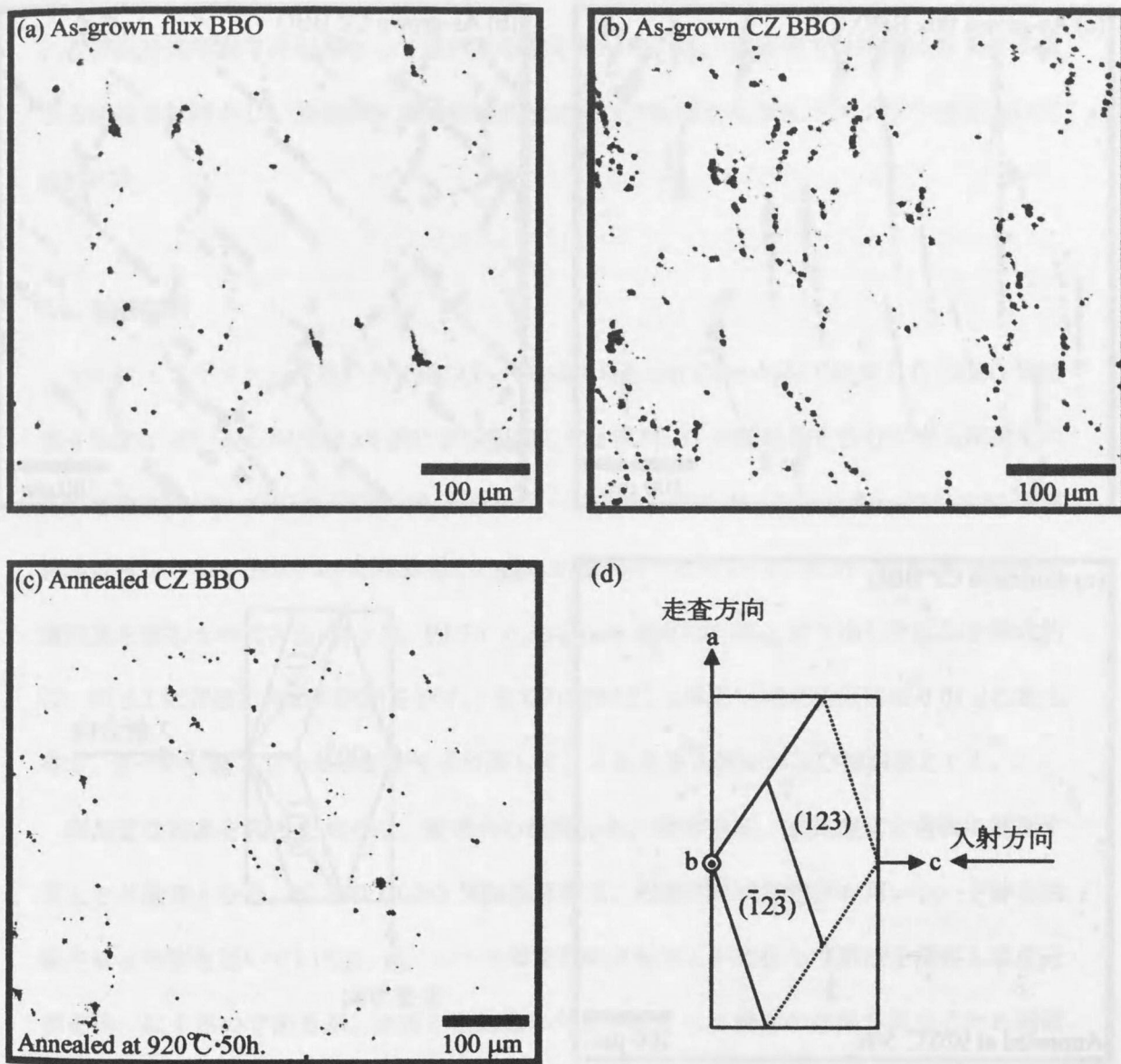


図4.15 フラックス法とCz法で成長した β -BBO単結晶の(c a b)配置で得られたLST像
 (a)フラックス法成長 β -BBO(#2)、(b)Cz法成長 β -BBO(#3)、(c)Cz法成長後、空气中で920°C50時間
 熱処理した β -BBO(#4)、(d)散乱ベクトルとR面の関係から、点線上の配列が主に観察される。

4. β -BBO 単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価

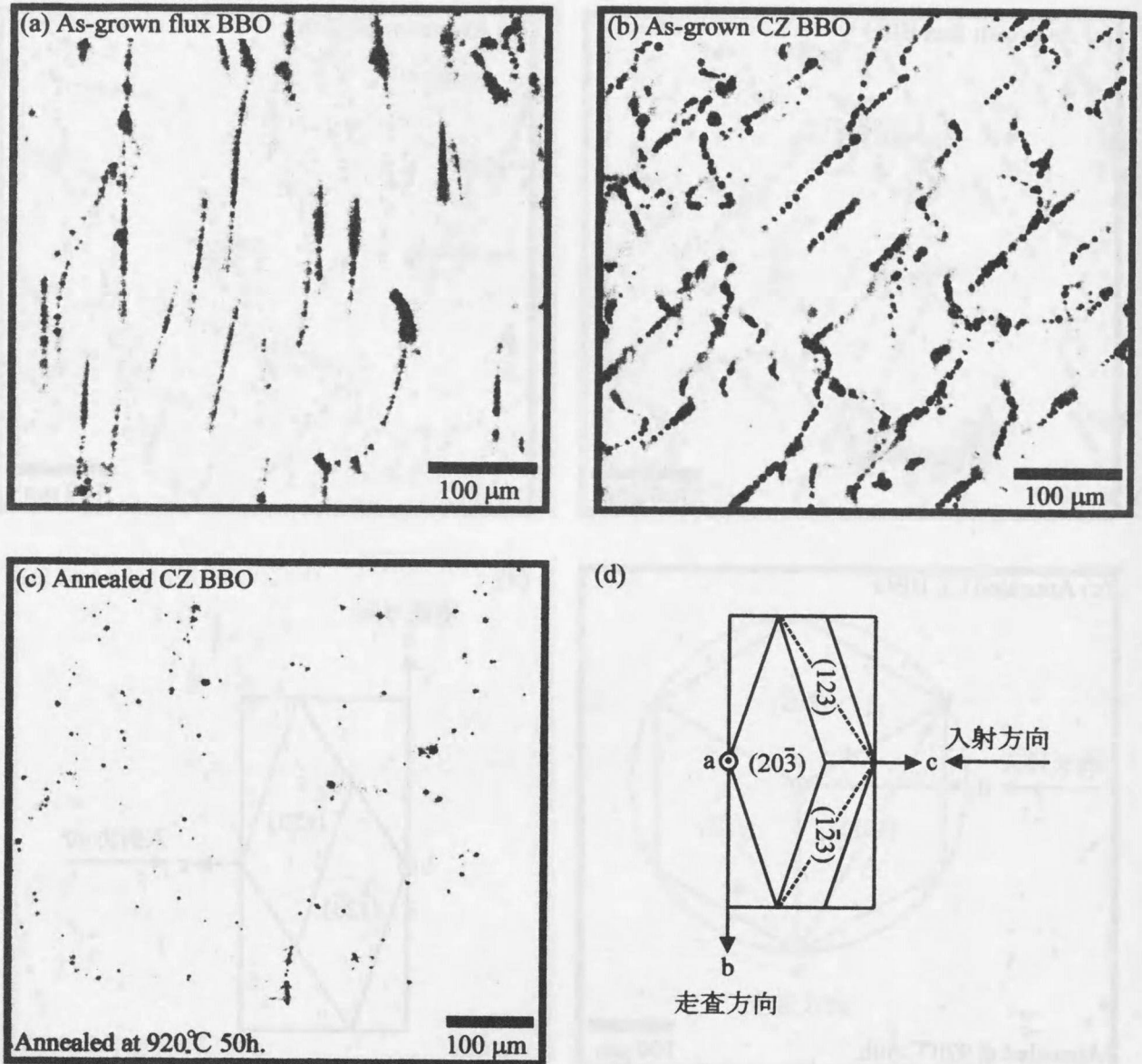


図4.16 フラックス法とCz法で成長した β -BBO単結晶の(c b a)配置で得られたLST像
 (a)フラックス法成長 β -BBO(#2)、(b)Cz法成長 β -BBO(#3)、(c)Cz法成長後、空气中で920°C50時間
 熱処理した β -BBO(#4)、(d)散乱ベクトルとR面の関係から、点線上の配列が主に観察される。

5. CsLiB₆O₁₀(CLBO)単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価

大阪大学の佐々木らはLiB₃O₅(LBO)とCsB₃O₅(CBO)の混晶系を検討し、CsLiB₆O₁₀(CLBO)単結晶を見出した[1, 2]。CLBO 単結晶は、ボレート系結晶の中でも比較的大型の結晶が育成でき、かつ、Nd: YAG レーザー (1064nm) の第 4、5 高調波を発生させることができるという非線形光学素子用結晶として優れた特徴を持っている。本研究では結晶成長条件が異なる結晶を試料とし、成長条件が結晶の品位に及ぼす影響を光散乱トモグラフィ法を用いて検討した。

5.1. 観察試料

セルフ・フラックスを用いた TSSG(Top Seeded Solution Growth)法で成長した CLBO 単結晶 4 個(#1、#2、#3、#4)を LST 法により観察した。試料: #1 は種結晶を含むが光損傷発生の閾値を測定[3, 4]した結晶、試料: #2 と #3 は同一結晶から切り出した as-grown 結晶で#2 は種結晶近傍から切り出し、#3 は種結晶から離れた領域から切り出し、試料: #4 は as-grown で種結晶を含むものである(表 5.1)。図 5.1 に as-grown 結晶の外形と切り出した結晶を模式的に、図 5.2 に評価に用いた試料を示す。全ての試料は、a 軸と c 軸に垂直に切り出した直方体で、2つの c 面と 2つの a 面を光学研磨して、これらを入射面および観察面とした。

高品質な結晶を得るためには、坩堝内の温度分布、攪拌効果、成長速度を適切に制御することが重要となる。従来の CLBO 単結晶成長は、円筒型抵抗加熱炉を用いシード棒を回転させる方法を用いていた[1, 2]。シード棒を回転させることによって溶液を攪拌し温度分布を均一にするのであるが、成長した結晶の大きさによって攪拌の効果が異なるため固液界面における過飽和度に時間的変動と、場所による不均一が生じる。この方法で得たのが試料: #1 である。坩堝内に白金製スクリー型プロペラを挿入し、坩堝を回転させることで粘性が高い CLBO 溶液を効率的に攪拌し成長した[4]のが試料: #2、#3 および#4 である。なお、試料: #4 は試料: #1、#2、#3 と比べて成長速度が速いため、結晶には“す”が生じている。

5. CLBO 単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価

従来の種結晶を回転する成長方法と比較し、プロペラの挿入による攪拌効果によって得た結晶: #2 は 5.2. に述べる光損傷(optical damage)の発生閾値が、熔融石英の閾値の約 2 倍程度向上した。これに対し、#2 と同じ成長方法であるが成長速度が速い #4 の光損傷発生閾値は従来の方法で得た結晶と同程度である。プロペラを用いて溶液を攪拌するとともに成長速度を制御することで、従来の成長方法より完全性の高い結晶が得られるが、光損傷発生閾値は結晶によって異なることなどから、いまだ成長条件は最適化されていない。

表 5.1 CLBO 単結晶の成長方法と大きさ

試料ナンバー	#1	#2	#3	#4
成長方法	フラックス 種結晶を回転	フラックス プロペラを坩堝 内に挿入し坩堝 を回転	フラックス プロペラを坩堝 内に挿入し坩堝 を回転	フラックス プロペラを坩堝 内に挿入し坩堝 を回転
光損傷閾値 (熔融石英との比)	~2	1~2	1~2	~1.2
大きさ [cm ³]	7.0×4.7×1.4	7.5×4.7×1.4	4.5×4.7×1.2	5.1×2.8×1.1
備考	種結晶を含む 光損傷閾値測定 済み	種結晶近傍領域	#2 と同一結晶か ら切り出した	種結晶を含む

5.2. 光損傷の発生

非常に強いレーザー光を光学素子に入射すると、A)光の電場によって電子雪崩が発生する。このため、a)局所的に温度が上昇し、局所的な体積膨張が発生して周囲が歪む。この歪が臨界値を越えると力学的破壊が起こる。b)結合に寄与している電子が、電子雪崩で流れ去り破壊が起こる。この両者は、光パルスを結晶に打ち込んでから、破壊が発生するまでの時間を測定すると、区別できる。B)多量の多光子吸収で局所的に空間電荷が発生し、絶縁破壊が発生する、C)局所的な屈折率変動で光が反射すると輻射圧が発生する。この輻射圧

が力学的破壊の閾値を越えるとクラックが発生する。D)点在する不純物や欠陥(カラー・センター)による光吸収係数の増加で局所的に昇温し、これによる局所歪が破壊の閾値を越えると破壊する。E)ウルツ鉱型結晶と強誘電体結晶の光学異方性は、「自発分極に起因した電場によるポッケルス効果で発生する」として説明できる。従って、入射光で発生した(光)電子が自発分極を遮蔽すると屈折率が変わる(光屈折率効果: フォトリフレクティブ効果)。この機構による屈折率変化は、結晶温度を少し高くすると、空間電荷を構成していた電子が元の位置に戻ることで解消される。しかし、非線型光学素子として使っている時、光屈折率効果による屈折率変動が発生することは有害だから、これも光損傷の一因となり得る。

波長変換素子の光損傷発生閾値の測定と光損傷の原因を解明する事は、高出力・長寿命の素子を作るための一里塚である。この目的に用いた試料は#3 で、“1-on-1” と呼ばれる方法を用いて光損傷発生閾値を測定した。この “1-on-1” 測定法は、巨大強度のレーザーパルス光の 1 パルスを結晶の任意の一箇所に集光して照射し、損傷発生の有無を調べる。その後、場所を変え同様の測定を繰り返す、という手法である。同一箇所に多数のパルス光を照射した場合、破壊が確認されるまでに打ち込まれたパルス光で生じた効果、例えば、発熱、または、吸収係数の変化などが積分されることを考慮しなければならないため、本手法が用いられた。

この測定^{*}では、巨大強度のレーザーパルス光は Nd: YAG レーザーの Q スイッチで発生させた。このパルス幅は 0.75ns で、これを表面に垂直に入射して発生した第 4 高調波光 (波長 266 nm)の集光スポット径が、表面: (001)面から約 5 mm の深さの場所で、約 100 μm になるように絞込み、破壊閾値を測定した。

^{*} 測定は大阪大学大学院工学研究科佐々木研究室で行われた。

5. CLBO 単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価

5.3. 結晶方位と観察配置

a 軸方向([100]方向)からレーザーを入射し、c 軸方向([001]方向)からの散乱光を検出する配置を「観察配置 I」とした。次に、光損傷発生閾値測定の際に用いた配置、すなわち、c 軸方向([001]方向)からレーザーを入射し、a 軸方向([100]方向)からの散乱光を検出する配置を「観察配置 II」とした。これら 2 通りの観察配置: 図 5.3(a)と(b)によって CLBO 試料を観察した。Nd: YAG レーザーからの 1.064 μm 光を LBO を用いて第 2 次高調波の 532 nm 光とした。これを 20 μm から 1mm に絞り、観察すべき面内を走査した。CLBO 単結晶には吸湿性があるため、空気中で長時間観察を行うと、表面が荒れてしまうので注意が必要であった。

5.4. 全面走査による欠陥分布の観察

観察配置 I で、CLBO 結晶 #1、#2、#3 および#4 の試料表面から約 5mm の深さの(001) 面上を、直径 1mm のレーザー光で試料全面に渡って撮影し図 5.4(a)、図 5.5(a)、図 5.6(a) および図 5.7(a)に示した LST 像を得た。次に、これらの LST 像の特徴を抽出して図 5.4(b)、図 5.5(b)、図 5.6(b)および図 5.7(b)に示した。過剰原子(フラックスの成分、不純物、あるいは、ストイキオメトリーからの「ずれ」により生じた原子)によって装飾された(decorated)直線状の転位線と過剰原子の析出によると思われる点状の散乱体が、全ての LST で観察された。 β -BBO 単結晶で観察された「らせん状の転位線」(4 章) や板状欠陥などは観察されず、種結晶から離れた領域では散乱体が非常に少ない。光学顕微鏡観察(図 5.8)では、これらの欠陥を確認すること出来ないため、その大きさは数マイクロメートル以下であると思われる。結晶成長後の加工(切断や研磨など)で発生したと思われる転位線は、上述の 2 通りの観察配置では、全ての試料で見られなかった。以下に、それぞれの試料で得られた欠陥の形状と分布について記す。

5.4.1. フラックス法で成長した後、光損傷発生の閾値を測定した CLBO 単結晶: (#1)の観察

図 5.4(a)の上部中央に種結晶が観察され、その周辺に直線状の(不純物やストイキオメトリのずれによって生じた原子に)装飾された転位線が多数観察された。これらの直線状転位線の大部分は a 軸と約 45° を成すが、a 軸と平行で c 軸と垂直方向に伸びる転位もわずかであるが観察された。いずれの転位線も種結晶から試料表面に貫通している*。

転位線以外の散乱体は全て点状の孤立散乱体として観察され、その分布は光損傷閾値の測定に際して入射したレーザー光線の光路と一致した。すなわち、a 軸に平行な直線上に配列している。さらに、観察配置 II でこれらの点状散乱体を観察すると、c 軸に平行な線上に散乱体が観察される(詳細は 5.6 に記す)。これらの観察結果から、試料: #1 で観察された点状の孤立散乱体は光損傷によるものと考えられる。

5.4.2. フラックス法で成長した as-grown CLBO 単結晶: (#2)の観察

種結晶近傍から切り出した試料: #2 では、種結晶から発生した直線状の転位線が多数観察され、過剰原子の析出と思われる散乱体は試料全面に分布していた(図 5.5)。

種結晶近傍に見られる転位線は、a 軸と約 45° を成す直線状の転位線が多く、種結晶から試料表面((001)面)に貫通している。少数であるが a 軸と平行に伸びた直線状の転位線も観察されたが、a 軸と 45° を成す転位線と同様に試料を貫通していた。

種結晶から離れた領域は、散乱体の数が非常に少なく、β-BBO 単結晶の観察に用いた直径 20μm、出力数 10mW の入射光では散乱体の観察は非常に困難であった。検査体積を大きくするため、直径 1mm にし、レーザーの出力を $(1000)^2/(20)^2=50^2=2500$ 倍にして観察した結果、試料全面析出物と思われる微細な点状の散乱体が不規則に分布していた。しかし、同族のボレート系結晶であるβ-BBO 単結晶と比較すると光散乱体は非常に少ない。

* 転位は結晶中に終端を持つことが出来ないことから結晶表面から抜け出るカーループを形成する。

5. CLBO 単結晶の光散乱トモグラフ法による評価

5.4.3. フラックス法で成長した as-grown CLBO 単結晶: (#3)の観察

フラックス法で成長した結晶で種結晶から離れた領域から切り出した試料: #3 では、種結晶から発生したと考えられる直線状の転位と過剰原子あるいは不純物の析出と思われる点状の独立した散乱体が試料全面に不規則に分布しているのが観察された(図 5.6)。本試料: #3 は試料: #2 と同一結晶から切り出したもので、試料: #2 で観察された直線状の転位線の一部が試料: #3 を貫通し、結晶表面から抜け出ていると考えられる。装飾された転位線の数も、孤立した散乱体も試料: #2 と比べると少ない。

5.4.4. フラックス法で成長した as-grown CLBO 単結晶: (#4)の観察

試料: #1、#2、#3 と同様、種結晶(図 5.7(a)の下部中央)から発生した直線状の転位線が、種結晶近傍領域に多数観察された。また、過剰原子、あるいは、不純物の析出によると思われる微細な点状の散乱体が試料全面に不規則に分布しているのが観察された(図 5.7)。試料の一部には、結晶成長時に生じた”す”が存在した。これは結晶成長速度が速すぎたためである。

種結晶近傍に見られる直線状の転位線は、試料: #1 および#3 と同様に a 軸と約 45° を成すものが多く、これらは結晶を貫通する。

5.5. フラックス法で成長した CLBO 単結晶の種結晶周辺に存在する直線状転位線

フラックス法で成長した CLBO 単結晶: (#1)は、試料中に種結晶を含むので、種結晶周辺部で転位線の観察を行った。観察配置 I と観察配置 II で撮影した LST 像をそれぞれ図 5.9(a)、(b)に、その特徴を抽出した図を図 5.10(a)、(b)に示す。図 5.4、5.5、5.6、5.7 に見られるように、装飾された直線状の転位線が多数見られる。図 5.9 のように転位線は種結晶表面から発生している。

装飾された転位線の大部分は a 軸と約 45° (図 5.9(a))を成すことが観察配置 I から、c 軸

と約 47° (図 5.9(b))を成すことが観察配置 II から分かった。これらの結果と layer-by-layer 法による観察を検討すると、これらの転位線の多くが $\langle 111 \rangle$ 方向に形成されていることが分かった。

図 5.11(a)には観察試料の外形を示した。図 5.11 (b)、(c)、(d)は、CLBO 単結晶が成長していく過程と観察された直線状転位線を、それぞれ $[010]$ 方向、 $[001]$ 方向、 $[100]$ 方向に投影した図である。転位線のエネルギーはその長さに比例するから、転位線により生ずるエネルギーの不利を最小にするために、転位線は成長界面に垂直になる傾向がある[5, 6]。CLBO 単結晶の外形は $\{110\}$ 面に囲まれているので、その成長方向は $\langle 111 \rangle$ 方向と見なせ、観察された転位線の方向は $\langle 111 \rangle$ と一致した。

5.6. 光損傷を与えた試料: (#1)中の散乱体と as-grown 試料: (#2)中の点状散乱体と形状比較

フラックス法で成長した試料: #1 の光損傷部を観察配置 I および観察配置 II で観察した結果をそれぞれ図 5.12(a)、(b)に示す。また、as-grown 試料: #2 の散乱体を観察配置 I および観察配置 II で観察した結果を、それぞれ図 5.12(c)、(d)に示した。なお、どちらの試料も観察配置 I では点状の散乱体のみ少数観察された。観察配置 II では、試料: #2 に非常に数少ない点状散乱体が観察されているが、試料: #1 の散乱体は c 軸に平行な線上に配列した数少ない散乱体が観察された。前述のように、 c 軸に平行にレーザーを入射し、光損傷発生の閾値を測定したため、試料: #1 の散乱体は光損傷として発生したものである。光損傷で発生した点状の散乱体は、光線が透過した線上に数 $100\mu\text{m}$ に渡って配列していた。

5.7. 微小散乱体の粒径測定

結晶中の散乱体は半径 a の球形で、球内の電子密度分布は均一であると仮定すれば、散乱光強度 I_s は(5.1)式で与えられる(2章、光散乱の原理参照)。すなわち、

5. CLBO 単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価

$$I_s \propto \left(\frac{4\pi}{3} a^3 \right)^2 \left(\frac{3(\sin \mu a - \mu a \cos \mu a)}{(\mu a)^3} \right)^2 \frac{1}{\lambda'^4} \quad (5.1)$$

$$\mu = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda'}$$

$$\lambda' = \frac{\lambda}{n}$$

λ : 入射光の波長

n : 結晶の屈折率

θ : 入射方向と検出方向($= \pi/4$)

ただし、(5.1)式は $\omega_0 \gg \omega$ 、 $\Theta = \pi/2$ として(2.27)式を変形した。

As-grown CLBO 単結晶中、試料: #2 の散乱体は、観察配置 I および II での観察から、孤立した点状である。その形状は球形であると仮定し、(5.1)式に基づいて散乱体の半径の計測を試みた。

波長可変なチタン・サファイヤ(Ti: sapphire)レーザーを入射光とすれば、入射光波長と散乱光強度の関係から as-grown CLBO 単結晶中に観察される散乱体の粒径が測定出来る。入射光はチタン・サファイヤ・レーザーから、728.6、732.85、742.4、747.7、753.5、765.8、779.6、793.85、801.35、809.05、824.5 nm の 11 波長を選び、以下の手順に従って測定を行った。

- 1) [100]方向から光を入射し、[001]方向からの散乱光を検出(観察配置 I)
- 2) 散乱光強度を測定する前に、レーザー光強度 I_{i1} を測定する。
- 3) I_{i1} 測定してから 10 秒後、CCD カメラを用いて 10 秒間隔で連続 5 回、散乱光強度 I_s を測定する。
- 4) 散乱光強度 I_s を測定してから 10 秒後、レーザー光強度 I_{i2} を測定する。
- 5) 波長を変え、1)から 4)を繰り返す
- 6) 全測定終了後、入射光強度の平均値 $I_{iave}(=(I_{i1}+I_{i2})/2)$ と、3)で得た散乱体画像から散乱光強度の平均値 I_{save} を得る
- 7) 波長によって CCD 感度と結晶の屈折率は変化するので、それぞれの補正を行う。

8) 波長に対する散乱光強度の關係に、最小自乗法を用いて(5.1)式をフィッティングさせ、フィッティング結果から散乱体の粒径を得る。

上記の手順によって得た波長に対する散乱光強度と、そのフィッティング結果を図 5.13 に示した。フィッティング結果から散乱体の粒径は、 $a \approx 258 \text{ nm}$ ($\chi^2 = 1.037779 \times 10^4$, $R^2 = 9.071729 \times 10^{-1}$)であることが分かった。LST 像内 10 個の点状散乱体の散乱光強度に、散乱体による大きな違いは見られないことから、本実験で観察された散乱体の大きさは、ほぼ同程度であると予想される。

5.8. 結論

異なる成長条件で成長した CLBO 単結晶と光損傷が発生した CLBO 単結晶を LST 法により評価した。全ての試料で、種結晶と成長した領域との境界や気泡から発生した転位線は $\langle 111 \rangle$ 方向に伸びた、装飾された直線状の転位線が観察されたが、これらの転位線の他端は全て結晶表面から外部に抜け出ていることが分かった。このため、種結晶から離れた場所には装飾された転位線は存在しない。 β -BBO 単結晶に観察されたような「らせん状」の転位線やループ状の転位線は観察されず、また、 β -BBO と比較すると光散乱体の数は非常に少ないことも分かった。これは両者の結晶構造の違いによるものと考えられる。

転位線以外には点状の散乱体が結晶全面に均一に分布し、その中の一つの散乱体を多波長 LST 法により測定したところ、半径が 258nm であった。観察した試料に含まれている点状散乱体の散乱光強度は、ほぼ、同じであることから、点状散乱体は同程度の半径を持つと考えられる。

光損傷は損傷を発生させるために入射した巨大強度レーザー光が通過した光路上に数 100 μm の長さで発生した。As-grown 試料では孤立した微小点状散乱体が試料全面にランダムに分布していた。

本研究で用いた観察配置では散乱ベクトルの方向が限定されるため、装飾されていない転位線の観察は困難であるが、析出物などが原因となる光散乱中心は非常に少ないことが

5. CLBO 単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価

確認された。今後は散乱ベクトルを変え装飾されていない転位線の有無を確認する必要がある。

CLBO 単結晶中の欠陥に関する報告は極めて少ない。本研究で明らかにした欠陥の種類と形状、分布は、より高度な結晶育成技術の開発および素子として利用可能な領域を選択する際の指針となる。

参考文献

- [1] Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, A. Taguchi, T. Sasaki and S. Nakai, *J. Crystal Growth* 156 (1995) 307
- [2] Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki and S. Nakai *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 1818
- [3] M. Yoshimura, T. Kamimura, K. Murase, Y. Mori, H. Yoshida, M. Nakatsuka and T. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) L129
- [4] 神村 共住、大阪大学学位論文
- [5] 日本結晶成長学会編、"結晶成長ハンドブック"、共立出版
- [6] M. Matsunaka, M. Kitamura and I. Sunagawa, *J. Crystal Growth* 48 (1980) 425

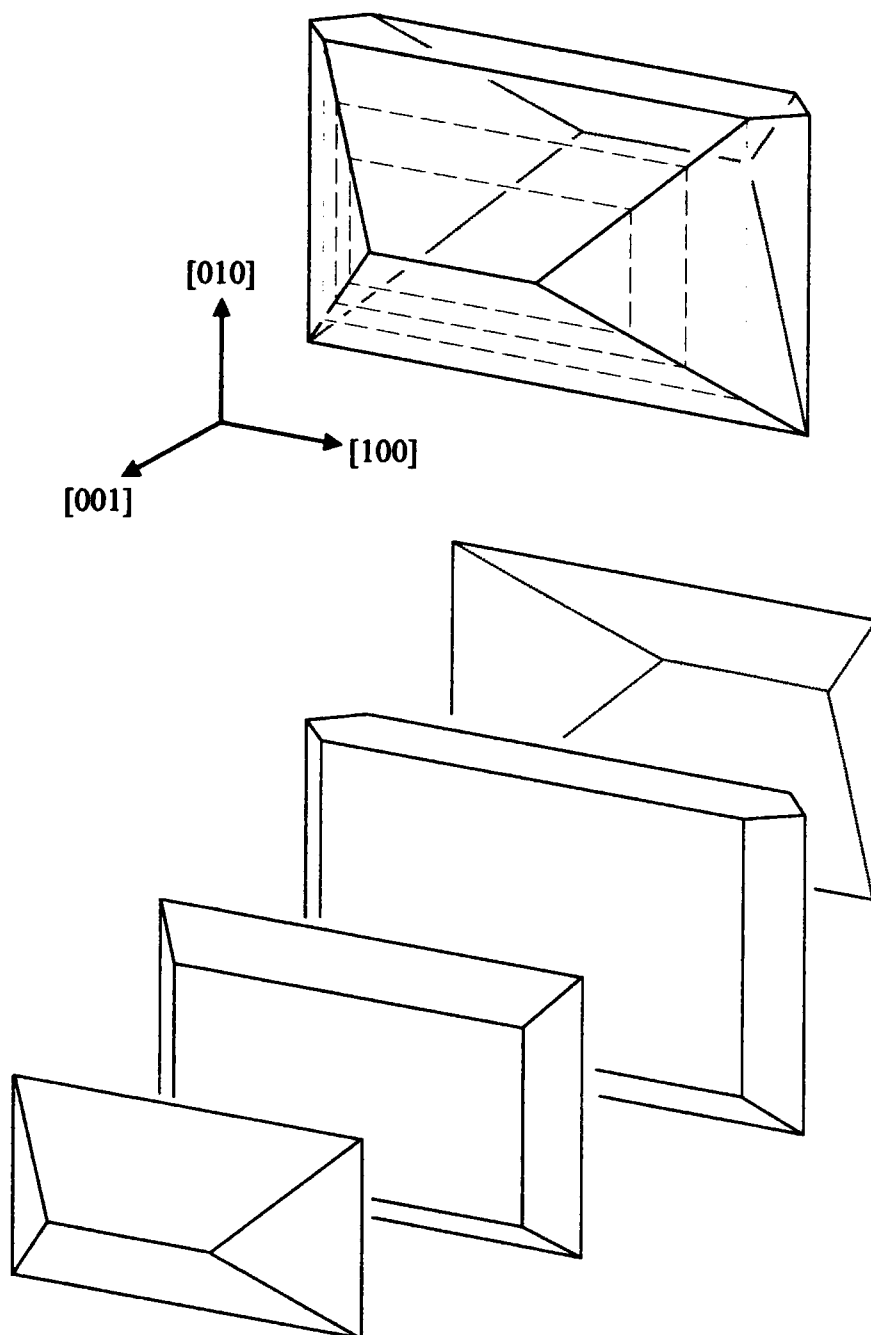


図5.1 CLBO単結晶の成長後の外形の模式図と、LST法による観察のために切断した試料の模式図

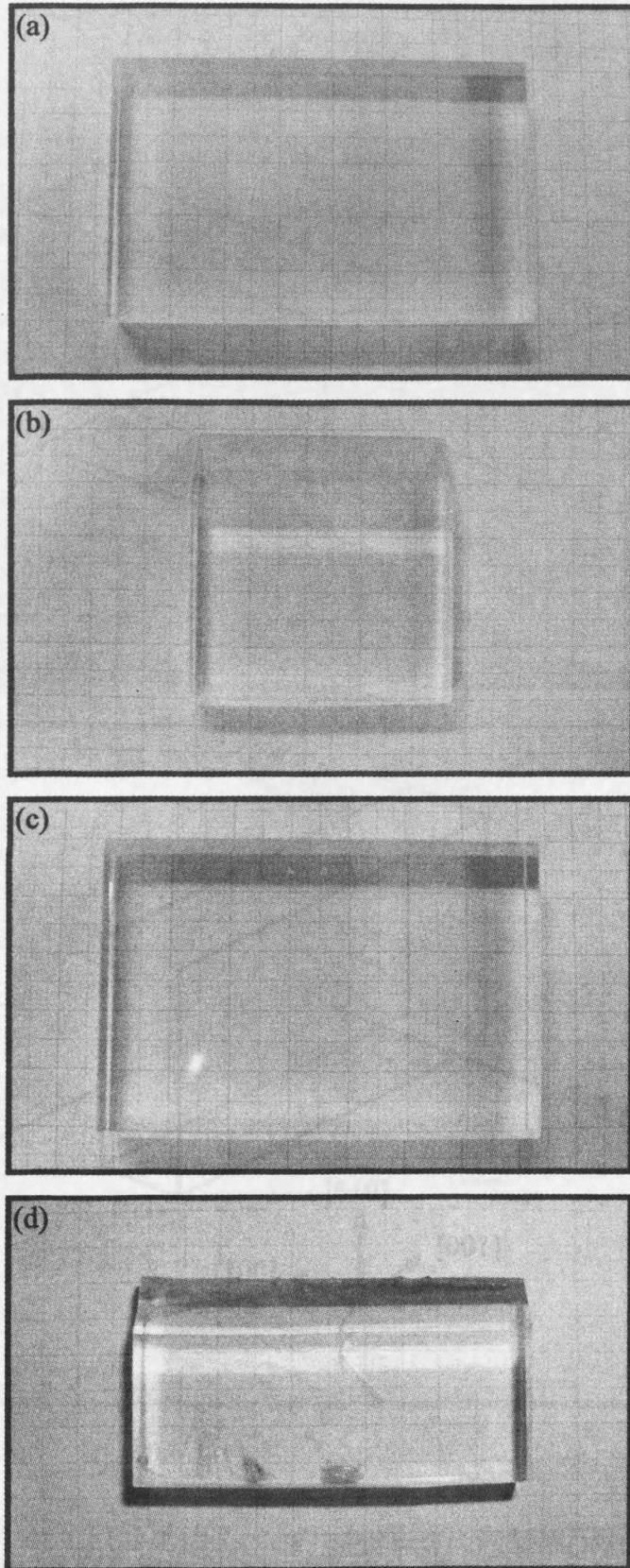
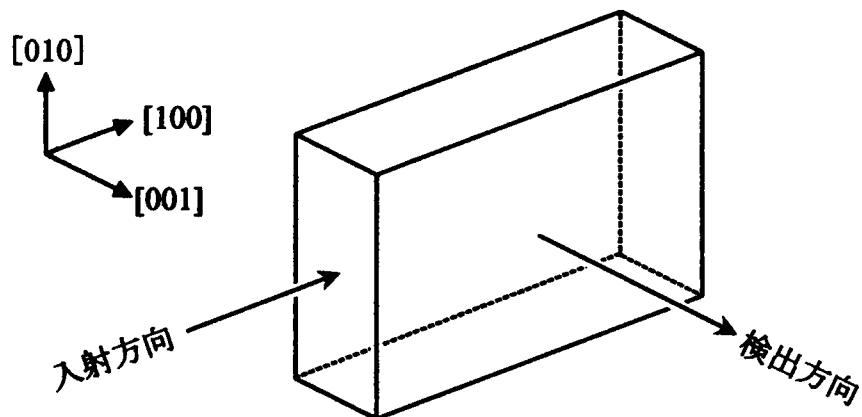


図5.2 光散乱法による観察に用いたCLBO単結晶
(a)フラックス法成長後光損傷閾値測定を行ったCLBO(#1)、
(b), (c), (d)フラックス法成長as-grown CLBO(#2、#3、#4)。

5. CLBO 単結晶の光散乱トモグラフィによる評価

(a)



(b)

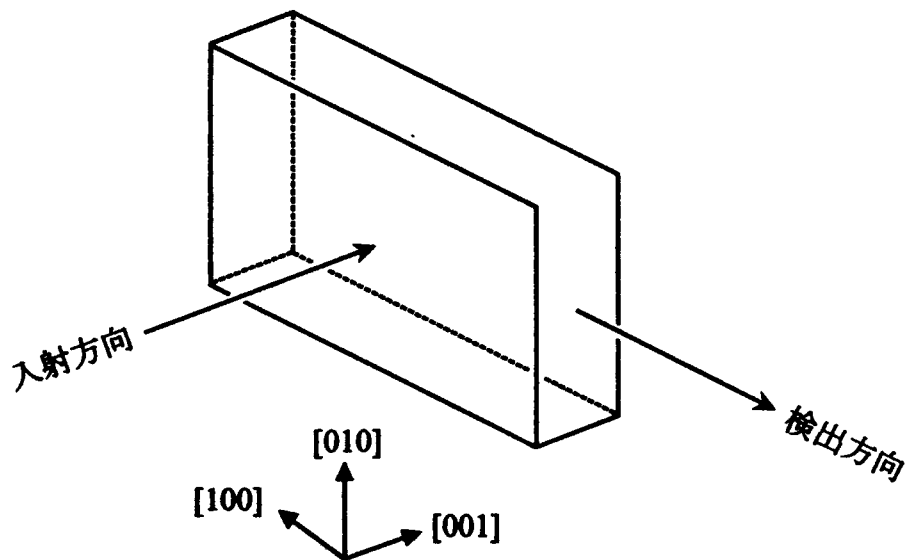


図5.3 観察に用いたCLBO単結晶の光学配置

(a) 観察配置 I: [100] 方向からレーザーを入射し、[001] 方向からの散乱光を検出する配置。
(b) 観察配置 II: [001] 方向からレーザーを入射し、[100] 方向からの散乱光を検出する配置。

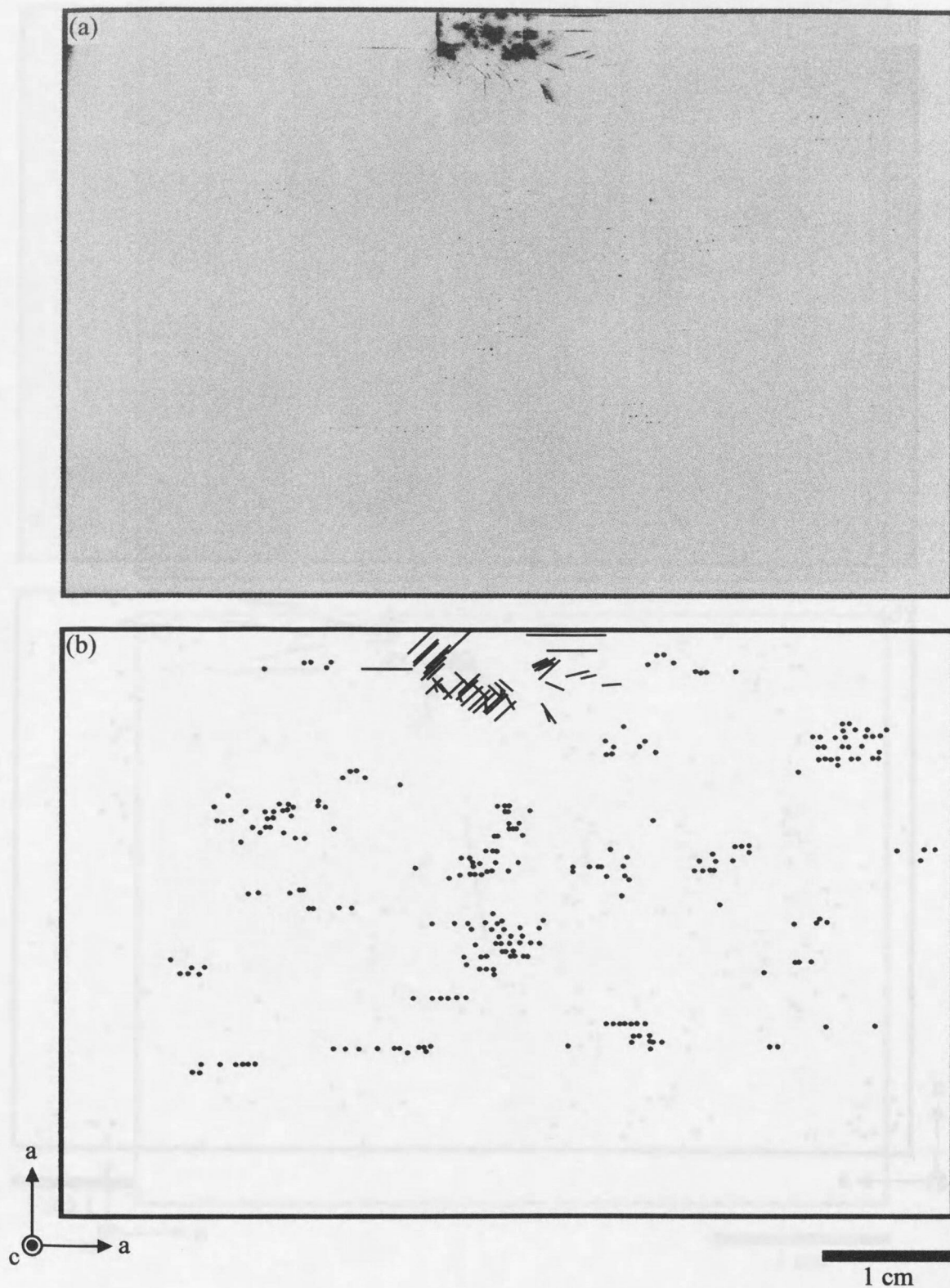


図5.4 CLBO単結晶(#1)のLST像(a)とその模式図(b)
種結晶周辺部に直線状の転位が観察される。

5. CLBO 単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価

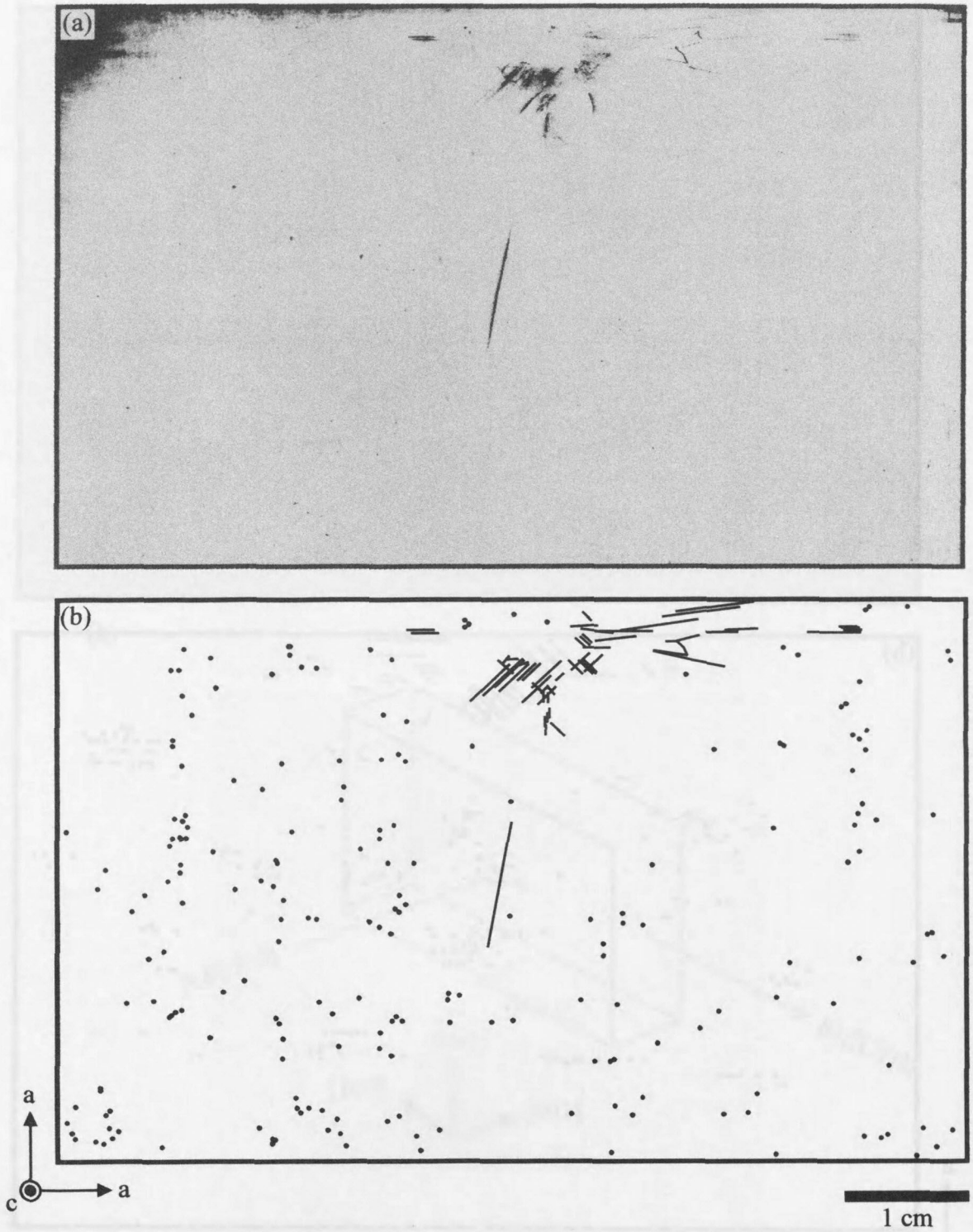


図5.5 CLBO単結晶(#2)のLST像(a)とその模式図(b)
種結晶周辺部に直線状の転位が観察される。

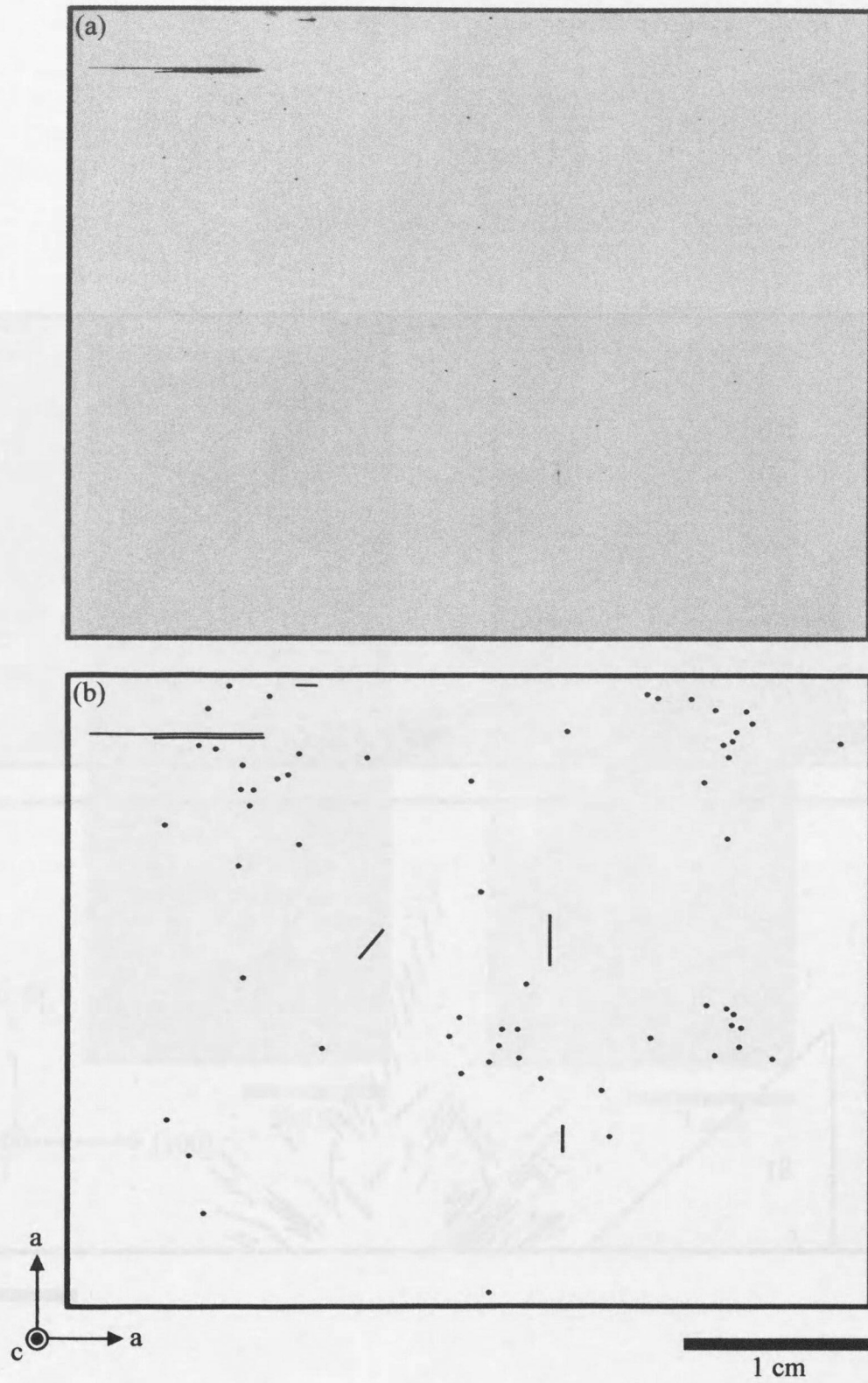


図5.6 CLBO単結晶(#3)のLST像(a)とその模式図(b)

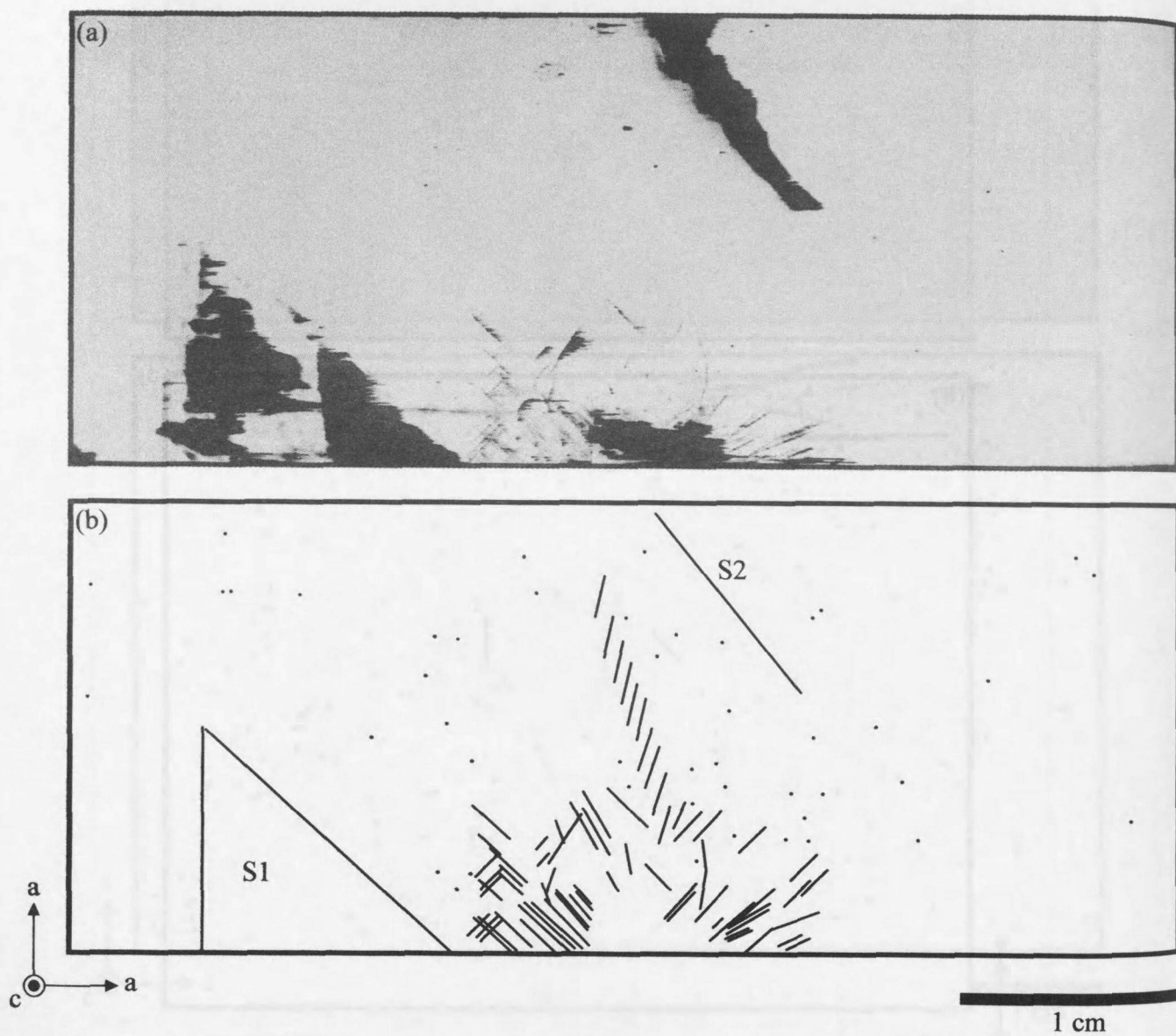


図5.7 CLBO単結晶(#4)のLST像(a)とその模式図(b)
種結晶周辺部に直線状の転位が観察される。S1、S2は結晶成長時に
生じた“す”。

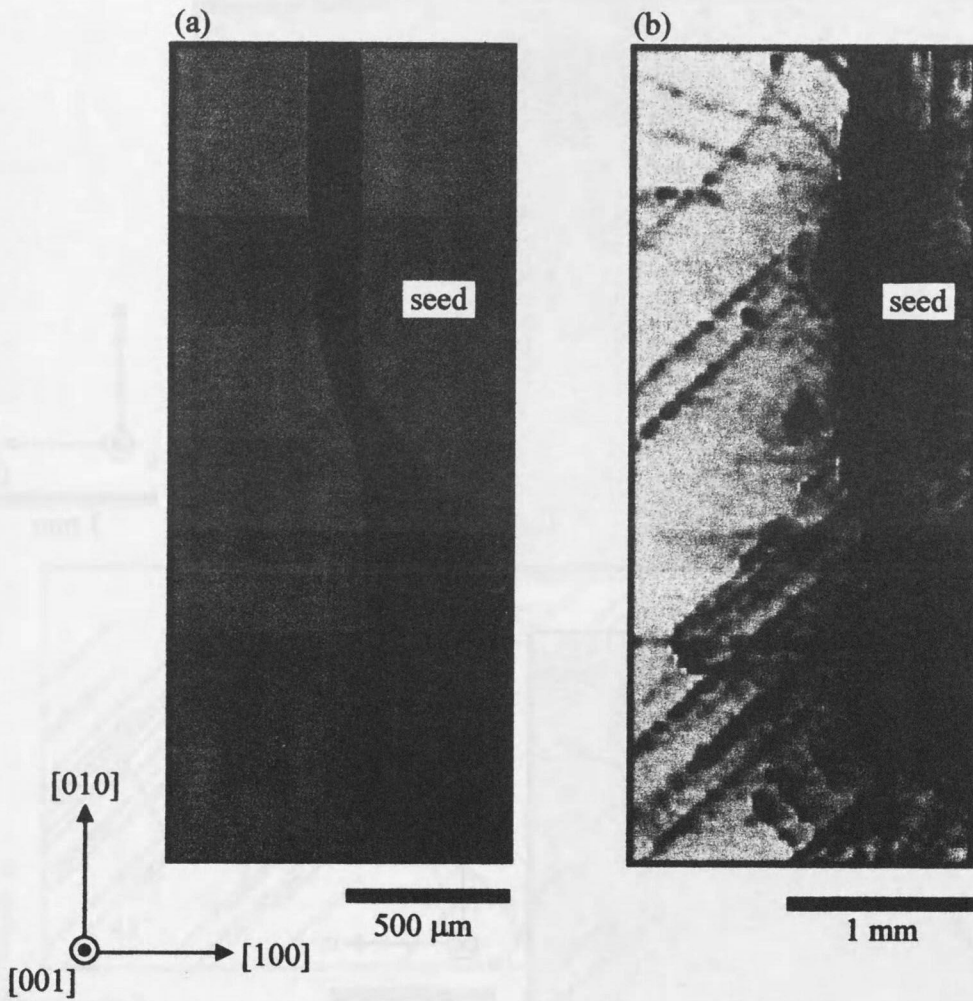


図5.8 CLBO単結晶(#1)の種結晶近傍の光学顕微鏡像(a)とLST像(b)

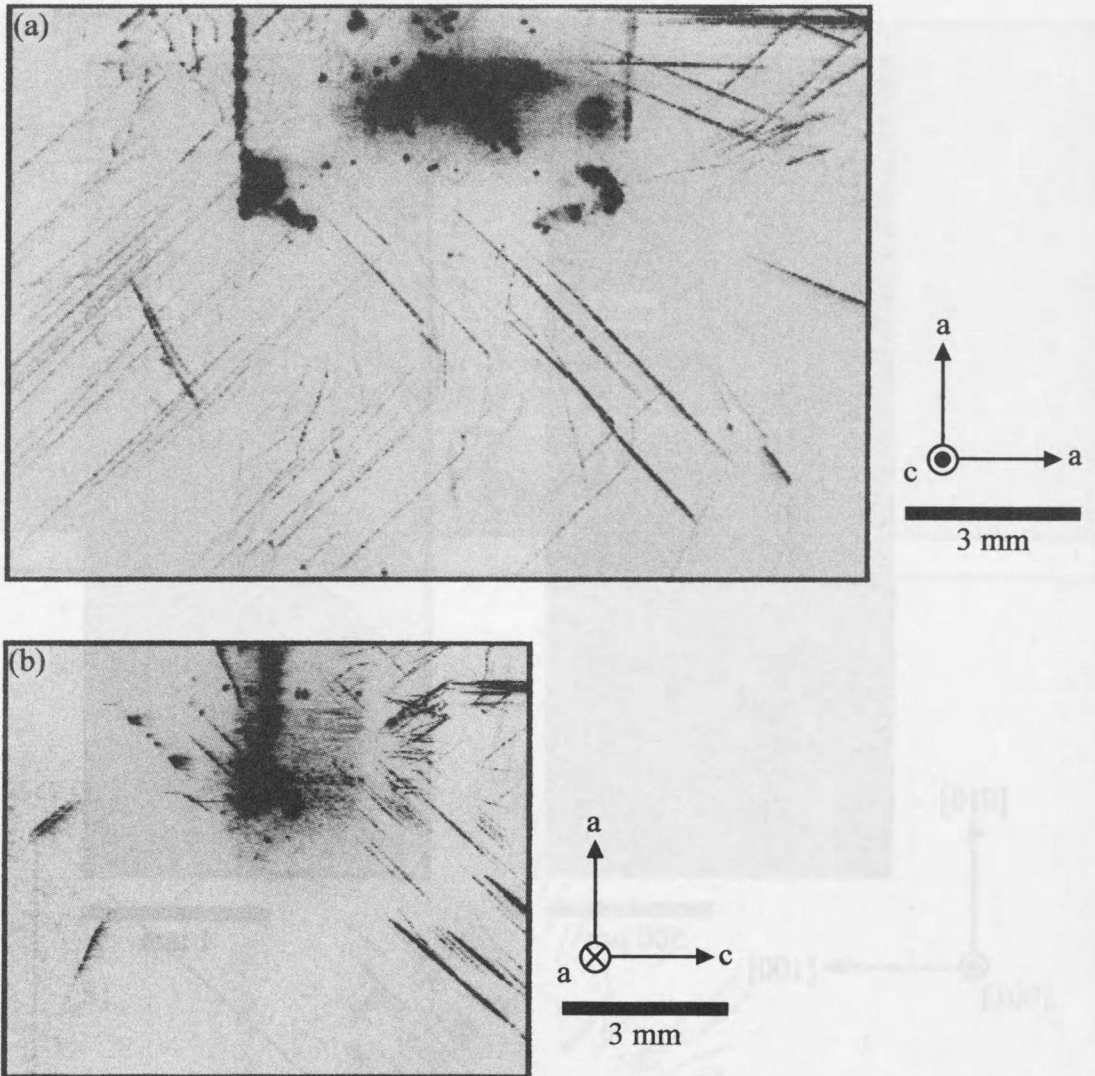


図5.9 CLBO単結晶(#1)の種結晶周辺部の観察配置 I で得たLST像(a)と観察配置 II で得たLST像(b)

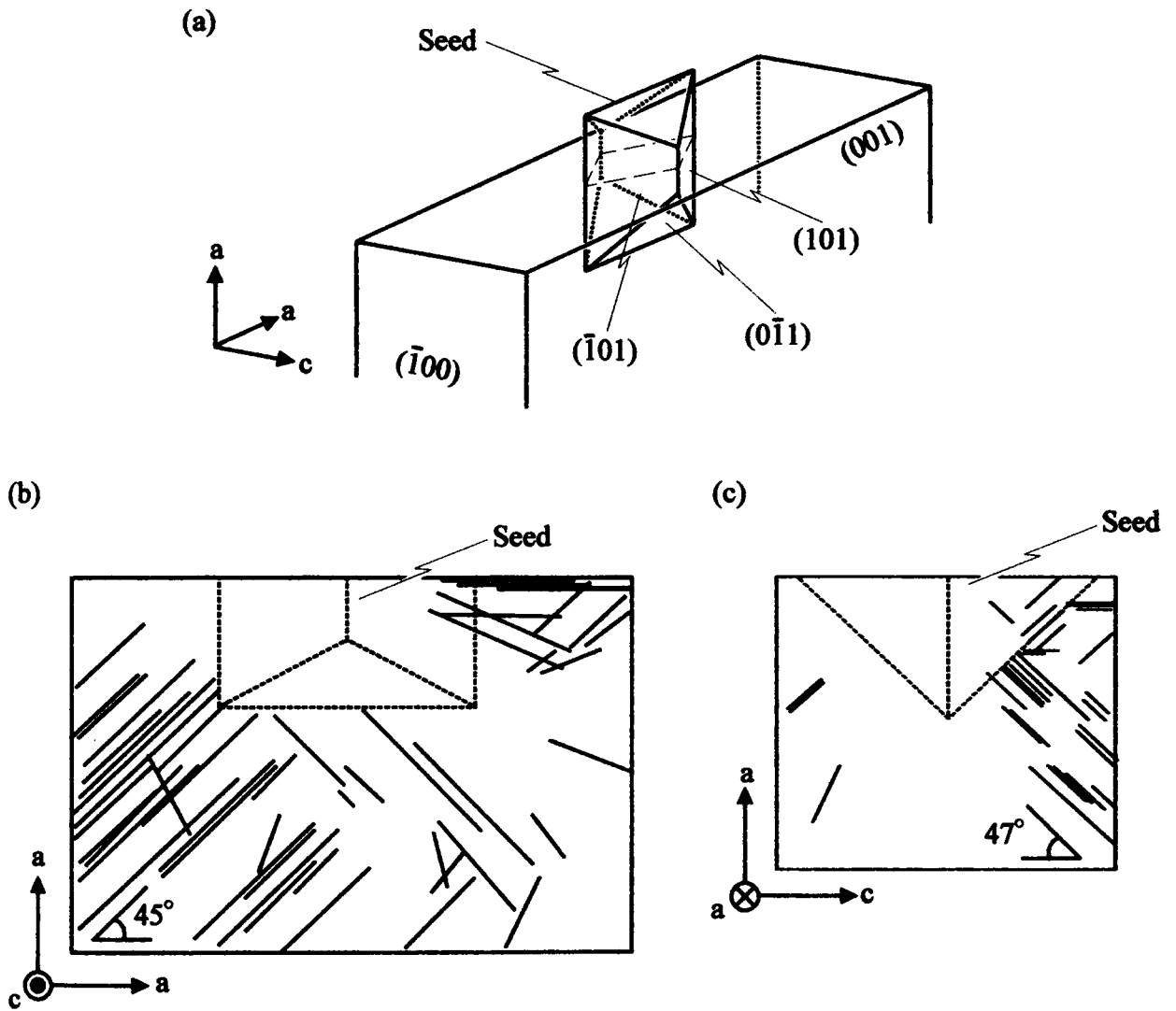


図5.10 種結晶と成長したCLBO単結晶の模式図(a)と種結晶周辺部のLST像(図5.9(a)と(b))の模式図(b)、(c)

5. CLBO 単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価

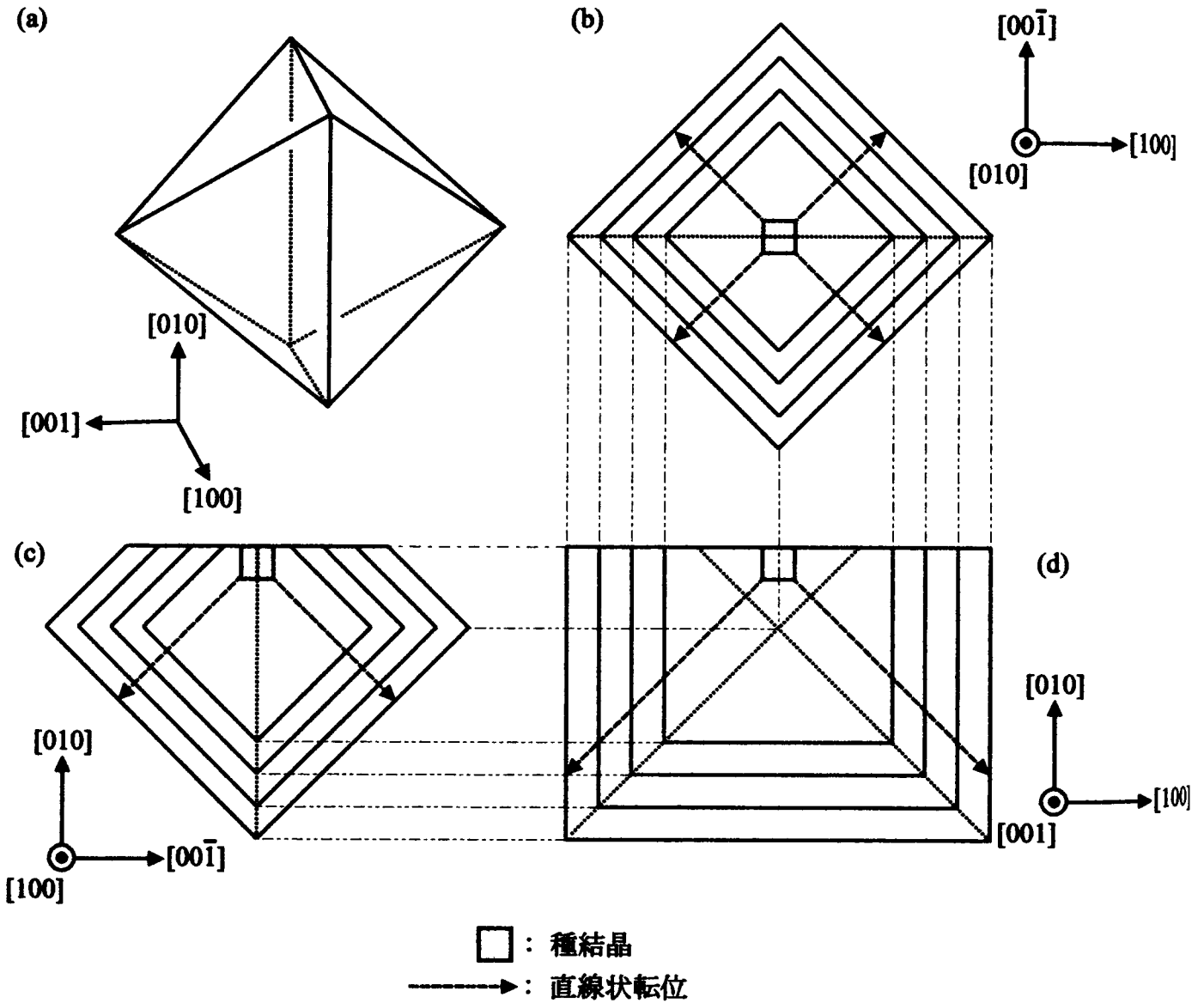
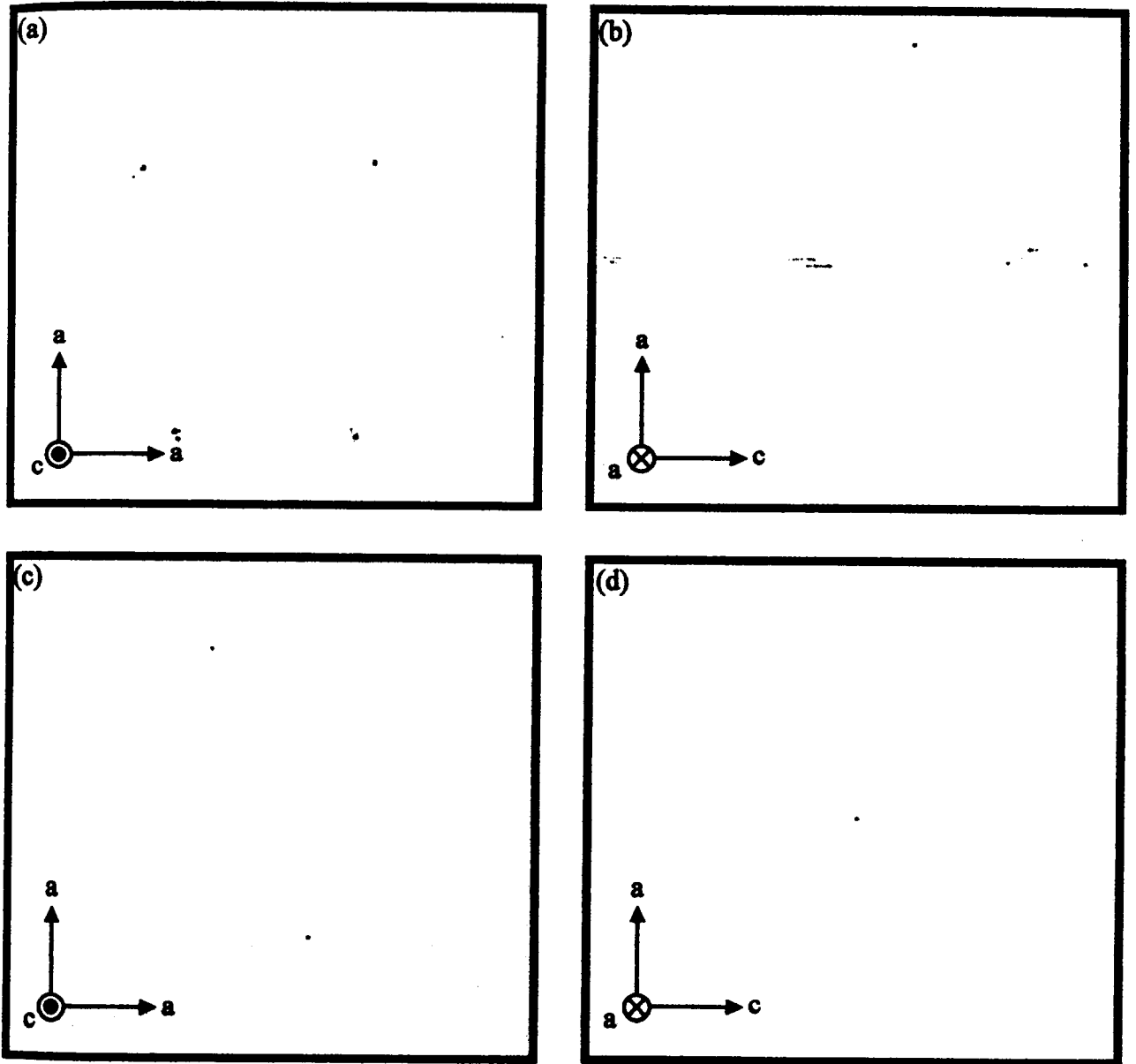


図5.11 CLBO単結晶の外形(a)と結晶が成長する過程を(010)面、(100)面、(001)面に投影した図をそれぞれ(b)、(c)、(d)に示す

5. CLBO 単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価



300 μm

図5.12 光損傷発生閾値測定後のCLBO単結晶(#1)中の光損傷部の観察配置 I で得たLST像(a)と観察配置 II で得たLST像(b)、as-grown CLBO単結晶(#2)中の散乱体の観察配置 I で得たLST像(c)と観察配置 II で得たLST像(d)

5. CLBO 単結晶の光散乱トモグラフィ法による評価

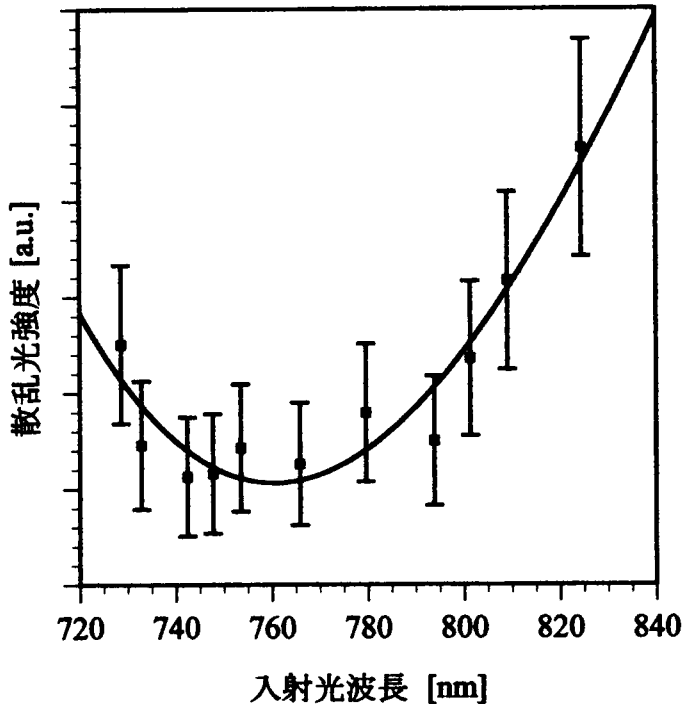


図5.13 As-grown CLBO単結晶(#2)中の散乱体の入射光波長に対する散乱光強度
最小自乗法によるカーブフィッティングの結果より散乱体の半径 $a=258\text{nm}$ を得た
($\chi^2=1.037779 \times 10^4$, $R^2=9.071729 \times 10^{-1}$)。

6. ZnSe 単結晶中の dislocation wall 近傍に発生した応力のラマン散乱法による測定

6. ZnSe 単結晶中の dislocation wall 近傍に発生した応力のラマン散乱法による測定

II-VI族化合物半導体の ZnSe 単結晶は広いバンドギャップを持ち、青色発光素子用結晶として研究されている。しかし、結晶中に高密度に含まれる点欠陥や転位による素子の劣化が問題となり、長寿命素子の実現には未だ至っていない。

学習院大学の馬・小川は気相法で成長した ZnSe 単結晶中に、転位線が平面状に集積した新しい形状の欠陥を発見し、これを"dislocation wall"と名付けた[1, 2]。この研究では、光散乱トモグラフィ法、走査型電子顕微鏡観察、エッチング法などを用いて、dislocation wall は{111}面、あるいは、{110}面上に形成されることが報告された。本研究では、LST 法とラマン散乱法とを組み合わせたラマン散乱トモグラフィ法を用いて、dislocation wall 近傍の格子振動の変化から、wall が周囲に及ぼす応力を見積もった。

6.1. 観察試料

気相法で成長した ZnSe 単結晶の(111)面を光学研磨した厚さ 1.2 mm のウェハーを表面に垂直な{110}面でへき開し、大きさ約 $5 \times 5 \times 1.2 \text{ mm}^3$ の観察用試料とした。予め、偏光顕微鏡観察により試料中に双晶が存在しないこと、LST 法により dislocation wall が存在することを確認した。

6.2. ラマン散乱トモグラフィ装置[3-5]

鏡面を用いた反射光学系では光軸を含む光路面(子午面: meridional plane)内の焦点とこれに垂直な面(球欠面: sagittal plane)内の焦点が異なる。回折格子型の分光器では、通常、波長測定精度の向上に視点を置くので、子午面焦点位置に検出器を設置する。このため、分光した光は縦方向に長くぼやける。この収差を除去するために円柱(シリンドリカル)レンズを用いて縦方向の広がりを除去した。このようにすることにより、入射光の波長が決まると入射スリット上の一点と像面上の点とが一对一に対応するので、この焦点位置に二次元検

6. ZnSe 単結晶中の dislocation wall 近傍に発生した応力のラマン散乱法による測定

出器(CCD)を置いた。従って、被検試料で発生した散乱光を入射スリット上に結像すると、散乱光のスペクトルを被検試料の位置の関数として計測出来る。従って、試料をスリット幅に対応した量だけ、分光器のスリットと結像レンズの光軸で決まる面に垂直方向に移動すると、分光した光による断層像が出来る。分光器の分解能をラマン散乱光を検出出来るように高めた場合、この方法で撮影した断層図をラマン散乱トモグラフィと名付けた。なお予め、レイリー光によってトモグラフィ像を撮影し、その像を基準として試料で発生したラマン散乱光のスペクトルと試料の位置の関数を調べておくと、撮影したラマン散乱トモグラフィに確信が得られる。

ラマン散乱トモグラフィ・システムの模式図を図 6.1 に示す。分光器は Spex 社の Triplemate(1877)で、検出器には背面照射型デジタル CCD (浜松ホトニクス社 C4880-30-26A) を使用した。通常の CCD は、光の入射面に電荷転送用の透明電極があるため、入射光の利用効率が低下してしまう。しかし、背面照射型 CCD は(1) シリコン基盤の裏面を切削、研磨し、裏面から入射した光がすべて CCD の活性層に到達するようにする。(2) CCD の温度を下げ、熱雑音を減少する。このようにすると、感度最大の波長域で量子効率が 90%を超えるまでになる。我々が使用した浜松ホトニクス社の CCD(C4880-30-26A)では、ペルチェ素子で冷却している。

欠陥照明用の光には、波長 488nm の Ar イオンレーザーを用い、これを入射スリットと平行になるように試料に入射した。これにより発生する散乱光を、入射光と垂直の方向から顕微鏡の対物レンズを通して分光器のスリット上に結像する。CCD で受光した光は 16 ビットのデジタルデータとしてパソコンに取り込む。

ここで述べた光学配置では入射スリットと垂直な方向が波長軸となるので、スリット方向に足し合わせた強度がラマンスペクトルとなる。検出波長を決め、この波長の強度分布を試料内の欠陥の位置の関数として記録すると入射光線に沿ったラマン散乱の信号となる。この信号からラマン散乱トモグラフィを作る為には、光の入射方向と対物レンズの光軸とが

決める平面に垂直な方向に試料を走査しなければならない。第 3 章に示した光散乱トモグラフィと同様の制御プログラムを用いてラマン散乱トモグラフィ像の取得を行った。このプログラムの使用によって、あらかじめ設定した 4 波長に対応したトモグラフィの同時撮影が可能となった。

6.3. 観察配置と偏光配置

観察している ZnSe 単結晶の(111)面に垂直な[111]方向を X 軸に、へき開面である $\bar{1}10$ 面に垂直な方向、すなわち、 $\bar{1}10$ を Y 軸、 $\bar{1}12$ 方向を Z 軸に選んだ。波長 488nm の Ar イオンレーザーを直径約 20 μm に集光し Y 軸に平行に入射し、X 軸方向から散乱光を検出した。ラマン散乱トモグラフィを撮影する場合は、X 軸と Y 軸に垂直な Z 軸方向に試料を走査した。

また、ラマン散乱光の偏光依存性を得るために、試料に入射する直前と分光器の直前に偏光板を挿入した。ここで、Z 軸方向と偏光面の成す角を θ_1 、Y 軸方向と偏光面の成す角を θ_2 とした(図 6.2)。

6.4. Dislocation wall 近傍のラマン散乱トモグラフィ

ZnSe 単結晶は対称中心を持たない $\bar{F}43m$ に属するので、3 つの規約表現 $F_2(X)$ 、 $F_2(Y)$ 、 $F_2(Z)$ がラマン活性となる。これらのモードは光との相互作用により縮退が解けるため、二重縮退した TO(光学横波)モードと一重の LO(光学縦波)モードがラマンスペクトルに現れる[6, 7]。観察した ZnSe 単結晶では、205 cm^{-1} に TO モードが、253 cm^{-1} に LO モードが観測された。結晶中に析出物や dislocation wall のような欠陥が存在すると、その周りには歪みが存在し、その結果、結晶の対称性が乱れ TO モードや LO モードの強度、あるいはピークの位置が変化することが予想される。

図 6.3(a)は dislocation wall を含んだ領域からのレイリー散乱光によるトモグラフィ像である。図 6.3(b)および(c)はそれぞれ円偏光を入射した時に、TO モードと LO モードで撮影した断

6. ZnSe 単結晶中の dislocation wall 近傍に発生した応力のラマン散乱法による測定

層像であるが、撮影領域は図 6.3(a)と同一である。なお、TO モードと LO モードの散乱光強度は ほぼ等しいので、図 6.3(b)と(c)は同時に取得したが、レイリー散乱光の強度はラマン散乱光の強度と比べると非常に大きいため、図 6.3(a)のみ単独で撮影した。図 6.3(a)で散乱体が一行に配列している{111}面に dislocation wall が在る。その方向を矢印で示した。TO モードの強度は wall 近傍でわずかに弱くなる(図 6.3(b))が、LO モードの強度は wall 近傍がわずかに強くなる(図 6.3(c))。

Dislocation wall が双晶面となっているのではないかと考え、wall 近傍領域と wall から離れた欠陥の無い領域(マトリックス部)で得られる TO モードと LO モードの偏光依存性を測定した。マトリックス部で得た TO モードと LO モードの偏光依存性をそれぞれ図 6.4(a)と(b)に、wall 近傍領域で得た TO モードと LO モードの偏光依存性をそれぞれ図 6.4(c)と(d)に示す。Wall は{111}面上にあるので、wall が双晶面であるならば<111>方向の回転双晶となっている考えられる。しかし、マトリックス部と wall 近傍には、わずかな散乱光強度の違いがみられるものの、wall およびその近傍が示す偏光依存性は明らかに双晶とは異なる。また、X 線や偏光顕微鏡を用いた観察でも、双晶関係の存在は確認できなかった。

ラマン散乱トモグラフィ像と偏光依存性から、dislocation wall 近傍はわずかに対称性が乱れていることが分かった。不純物や化学量論的組成からずれた過剰原子が wall を形成している転位線上に析出して発生した応力のために対称性が乱れると考え、次にラマン散乱光のピークのシフト量から、この応力の値を見積もることを試みた。

6.5. Dislocation wall が作る応力場の見積もり

結晶の格子振動をバネモデルで近似する。結晶に応力を加えた場合、原子の平衡位置は移動し、バネ定数が変化すると仮定すると、フォノンの波数は変化する。バネ定数 K_{ik} の変化が歪み ϵ_{ik} に比例すると仮定すると、フォノンの振動方程式は次式で与えられる。

$$\omega^2 u_i = -\sum_k K_{ik} u_k \quad (6.1)$$

6. ZnSe 単結晶中の dislocation wall 近傍に発生した応力のラマン散乱法による測定

ここで、 i, k は空間直交座標の x, y, z に対応し、 u_k は基本単位格子内にある原子の相対変位を、 ω は歪みが加わった時のフォノンの角周波数を表す。歪みが加わっていない時のフォノンの角周波数を ω_0 とすれば、バネ定数 K_{ik} は次のように展開出来る。

$$K_{ik} = K_{ik}^{(0)} + \sum_{lm} \varepsilon_{lm} K_{iklm} = K_{ik}^{(0)} + \sum_{lm} \varepsilon_{lm} K_{ikml}, \quad K_{ii}^{(0)} = \omega_0^2 \quad (6.2)$$

ZnSe 単結晶の対称性を考慮すると、値を持つバネ定数は次の 3 通りのみで他の成分は全て 0 となる。

$$\begin{aligned} K_{1111} &= K_{2222} = K_{3333} = p \\ K_{1122} &= K_{1133} = K_{2233} = q \\ K_{1212} &= K_{1313} = K_{2323} = r \end{aligned} \quad (6.3)$$

(6.2)式に(6.3)の関係を代入すれば次の永年方程式が成り立つ。

$$\begin{vmatrix} p\varepsilon_{11} + q(\varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}) - \lambda & 2r\varepsilon_{12} & 2r\varepsilon_{13} \\ 2r\varepsilon_{12} & p\varepsilon_{22} + q(\varepsilon_{33} + \varepsilon_{11}) - \lambda & 2r\varepsilon_{23} \\ 2r\varepsilon_{13} & 2r\varepsilon_{23} & p\varepsilon_{33} + q(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (6.4)$$

ここで、 λ は(6.4)式の固有値を表し、次のように求まる。

$$\lambda = \omega^2 - \omega_0^2 \quad \text{または} \quad \Delta\omega = \omega - \omega_0 = \lambda/2\omega_0 \quad (6.5)$$

(6.4)式から、ラマン波数と歪みの関係[8-11]が得られるが、これは結晶の座標軸を x を [100]、 y を [010]、 z を [001] に選んだ場合の解析結果である。そこで、実験で得られたフォノン波数の変化から応力の値を見積もるために、(6.2)式を本研究で使用した座標軸(x' を [111]、 y' を $\bar{[110]}$ 、 z' を $\bar{[1\bar{1}2]}$)に書き改めると、

$$K'_{ik} = K_{ik}^{(0)} + \sum_{lm} \varepsilon'_{lm} K'_{iklm} = K_{ik}^{(0)} + \sum_{lm} \varepsilon'_{lm} K'_{ikml}, \quad K_{ii}^{(0)} = \omega_0^2 \quad (6.6)$$

となる[12-14]。実験系でのバネ定数 K'_{iklm} は (6.3)式の p, q, r を用いると以下のように表せる。

$$K'_{1111} = \frac{1}{3}(p + 2q + 4r) \quad (6.7a)$$

$$K'_{2222} = K'_{3333} = \frac{1}{3}(p + q + 2r) \quad (6.7b)$$

6. ZnSe 単結晶中の **dislocation wall** 近傍に発生した応力のラマン散乱法による測定

$$K'_{1122} = K'_{1133} = \frac{1}{3}(p + 2q - 2r) \quad (6.7c)$$

$$K'_{2233} = \frac{1}{6}(p + 5q - 2r) \quad (6.7d)$$

$$K'_{1212} = K'_{1313} = \frac{1}{3}(p - q + r) \quad (6.7e)$$

$$K'_{2323} = \frac{1}{6}(p - q + 4r) \quad (6.7f)$$

ここで、**dislocation wall** が作る応力場について考える。ラマンスペクトルのそれぞれのピークに、最小自乗法を用いてローレンツ型分散にフィッティングさせると、TO モードと LO モードのピーク波数が決定する。

Wall 近傍領域の TO モードと LO モードの振動数と wall から離れた欠陥の無い領域の TO モードと LO モードの振動数との差を求めると、両者のシフト量は等しいことが分かった。図 6.5 に wall からの距離とピーク波数の関係を、図 6.6 に **dislocation wall** の中心を決定するために用いたレイリー散乱光強度と距離の関係を示す。TO モードと LO モードの両者の波数シフト量が等しいことから、wall 近傍には静水圧的な応力が生じていると考えられる。これは、**dislocation wall** にゲッターリングされ析出した不純物や過剰原子によって wall が等方的に膨張したことによるものと考えられる。よって、静水圧的な応力 σ が働くと仮定すると、応力 σ_{ik} の各成分は

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma \quad (6.8a)$$

$$\sigma_{12} = \sigma_{23} = \sigma_{31} = 0 \quad (6.8b)$$

となる。

弾性コンプライアンス s_{ik} を用いると、応力と歪みの関係(フックの法則)から次式が得られる。

6. ZnSe 単結晶中の dislocation wall 近傍に発生した応力のラマン散乱法による測定

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma \\ \sigma \\ \sigma \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.9)$$

応力と歪み成分の添字は、次の規則に従って書き改めた。

$$11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 23 \rightarrow 4, 31 \rightarrow 5, 12 \rightarrow 6$$

従って、(6.9)式から次の関係が得られる。

$$\varepsilon'_1 = \varepsilon'_2 = \varepsilon'_3 = s_{11} + 2s_{12} \sigma \quad (6.10a)$$

$$\varepsilon'_4 = \varepsilon'_5 = \varepsilon'_6 = 0 \quad (6.10b)$$

実験に用いた座標系では、(6.11)式の永年方程式が成り立ち、

$$\begin{vmatrix} (p+2q)\varepsilon'_{11} - \lambda & 0 & 0 \\ 0 & (p+2q)\varepsilon'_{11} - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & (p+2q)\varepsilon'_{11} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (6.11)$$

これを解くと、3重縮退した固有値が得られる。

$$\lambda = (p+2q)(s_{11} + 2s_{12})\sigma \quad (6.12)$$

この時の3つの固有ベクトルは

$$v_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(1, 1, 1), v_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-1, 1, 0), v_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(-1, -1, 2) \quad (6.13)$$

と表される。従って、(6.5)式と(6.12)式を用いれば、ラマン振動数のシフト量 $\Delta\omega$ と応力 σ の関係が次式のように得られる。

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 = \frac{1}{2\omega_0}(p+2q)(s_{11} + 2s_{12})\sigma \quad (6.14)$$

TOモードとLOモードのシフト量は等しいので、応力が無いところの波数を Ω_0 、応力が加わった時の波数を Ω_{LO} とすれば、LOモードは(6.14)式より次のようになる。

$$\Omega_{LO} = \Omega_0 + \frac{1}{2\Omega_0}(p+2q)(s_{11} + 2s_{12})\sigma \quad (6.15)$$

Dislocation wall から離れた応力が無い領域で得たLOモードの波数を Ω_0 とし、表6.1のパラ

6. ZnSe 単結晶中の dislocation wall 近傍に発生した応力のラマン散乱法による測定

メーターを用いれば、wall によって生じる応力と LO モードの波数の関係が次式のように与えられる。

$$\sigma = -1.34 \times 10^8 (\Omega_{LO} - \Omega_0) \text{ [N/m}^2\text{]} \quad (6.16)$$

Dislocation wall を中心として $\Omega_{LO} < \Omega_0$ の関係があるので $\sigma > 0$ となり、wall には圧縮応力が働いていることが分かる。すなわち、wall を構成している転位線は、結晶の温度がある程度高く原子の拡散が可能な時には、不純物や化学量論的に過剰な原子を捕り込む。しかし、結晶の温度が下がると、原子を捕り込んだ転位線を含んだ領域の体積収縮率は周囲よりも小さい為、周囲より圧縮応力を受ける。図 6.7 に wall からの距離と wall によって生じた応力の関係を示した。

表 6.1 応力見積りに用いた各パラメーターの値[8]

$\Omega_0 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$-(p+2q)/6\Omega_0^2$	$s_{11}+2s_{12} \text{ [} \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}\text{]}$
245.87	1.80	0.56

図 6.7 に示すように、wall に生じる圧縮応力は wall の中心が最も大きく、その値は約 $1 \times 10^8 \text{ [N/m}^2\text{]}$ と見積もられた。

化合物半導体は構成原子により蒸気圧が異なるので、通常、蒸気圧の高い非金属原子(ZnSe の場合は Se)過剰の状態で成長する。従って、化学量論的に過剰な原子は Se であると考えられる。本実験で得た応力の値は、Se 析出物と ZnSe の熱膨張率の違いによって発生したとして計算した[15]応力の値($\approx 10^7 \sim 10^8 \text{ [N/m}^2\text{]}$)とほぼ一致する。

6.6. 結論

ラマン散乱トモグラフィ法、および、ラマン散乱法を用いて、dislocation wall の周囲に発生する応力場を評価した。ラマン散乱トモグラフィ像とラマン散乱光の偏光依存性から、wall 近傍領域は単結晶とわずかに異なる対称性を持ち、格子振動の振る舞いが異なることが分かった。この対称性の乱れは、wall を構成している転位線に不純物、あるいは、化学量論的

6. ZnSe 単結晶中の dislocation wall 近傍に発生した応力のラマン散乱法による測定

組成より過剰な原子が析出し、室温における wall の体積が周囲より大きい事により発生した応力であると考えられる。

Dislocation wall の極近傍と wall から離れた欠陥の無い領域から得た TO モードと LO モードからピーク位置のシフト量を測定したところ、両者のシフト量は、ほぼ等しく、wall 近傍で高波数側にシフトすることが分かった。故に、wall 近傍には静水圧的な圧縮応力が存在する。ピークのシフト量から、解析的に応力を見積もると、wall の中心では約 1×10^8 [N/m²] の応力が発生している事、wall から離れるに従って応力が減少することが分かった。

参考文献

- [1] M. Ma and T. Ogawa, *Philos. Mag.* A72 (1995) 113
- [2] M. Ma and T. Ogawa, *Philos. Mag.* A74 (1996) 477
- [3] 小川 智哉、高須 新一郎、坂部 知平 編、“結晶評価技術ハンドブック”、朝倉書店
- [4] M. Watanabe and T. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) 1066
- [5] T. Tsuru, K. Sakai, M. Ma and T. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 5977
- [6] K. Nakano, P. J. Boyce, J. J. Davies and D. Wolverson, *J. Crystal Growth* 117 (1992) 331
- [7] 工藤 恵栄、“光物性基礎”、オーム社
- [8] F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak and M. Cardona, *Phys. Rev.* B5 (1972) 580
- [9] B. B. Li, F. Huang, S. L. Zhang, Y. Gao and L. Zhang, *Semicond. Sci. Technol.* 13 (1998) 634
- [10] H. Mukaida, H. Okumura, J. H. Lee, H. Daimon, E. Sakuma, S. Misawa, K. Endo and S. Yoshida, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 254
- [11] 河東田 隆、“レーザラマン分光法による半導体の評価”、東京大学出版
- [12] I. De Wolf, J. Vanhellefont, A. Romano-Roriguez, H. Noestrom and H. E. Maes, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 898
- [13] S. C. Jain, B. Dietrich, H. Richter, A. Atkinson and A. H. Harker, *Phys. Rev.* B52 (1995) 6247
- [14] I. De Wolf, H. E. Maes and S. K. Jones, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 7148
- [15] Y. Yukawa, T. Tsuru, K. Sakai and T. Ogawa, *J. Crystal Growth* 210 (2000) 234

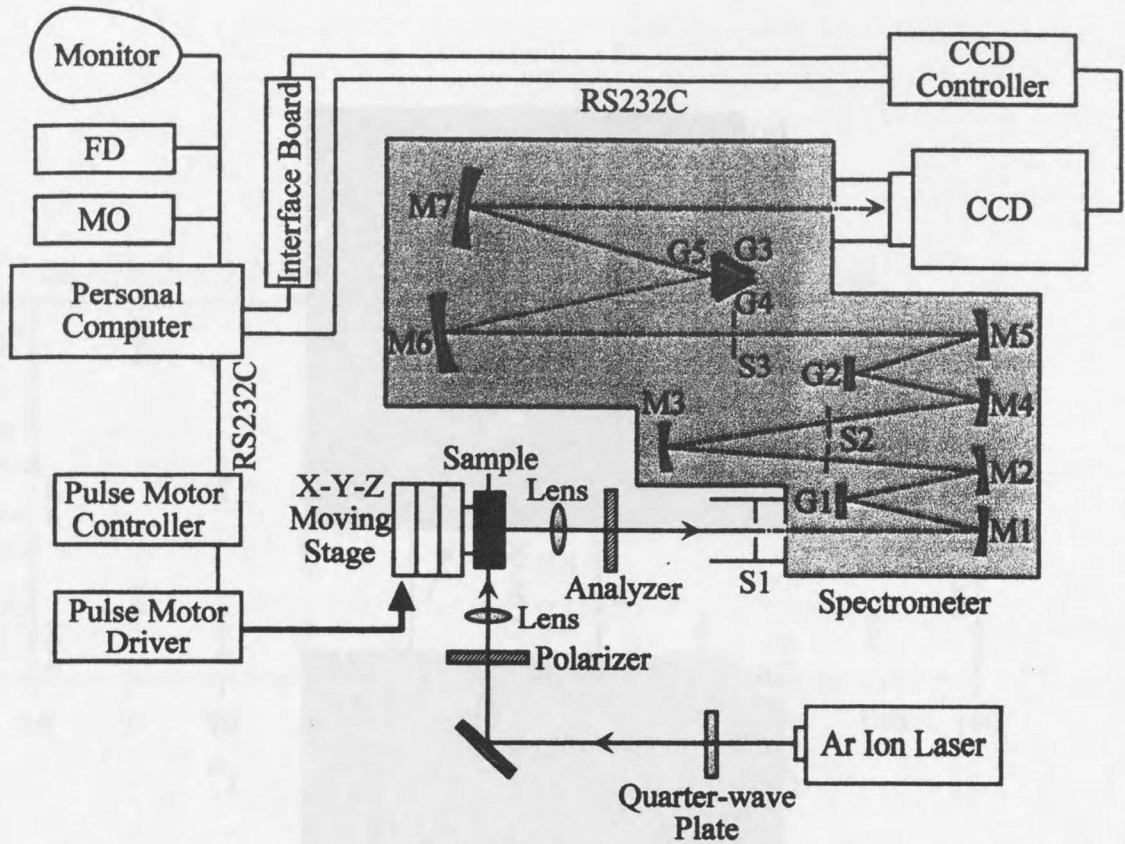


図6.1 ラマン散乱トモグラフィ装置の概略図

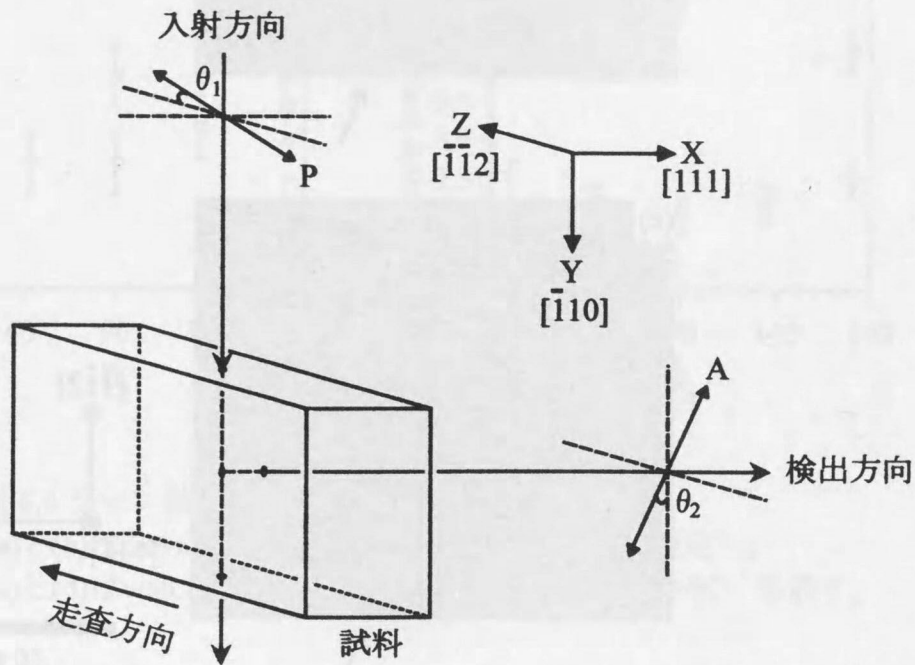


図6.2 ラマン散乱トモグラフおよびラマン散乱光の偏光依存性測定の光学配置
入射光の偏光方向とZ方向の成す角を θ_1 、散乱光の偏光方向とY方向の成す角を θ_2 とする。

6. ZnSe 単結晶中の dislocation wall 近傍に発生した応力のラマン散乱法による測定

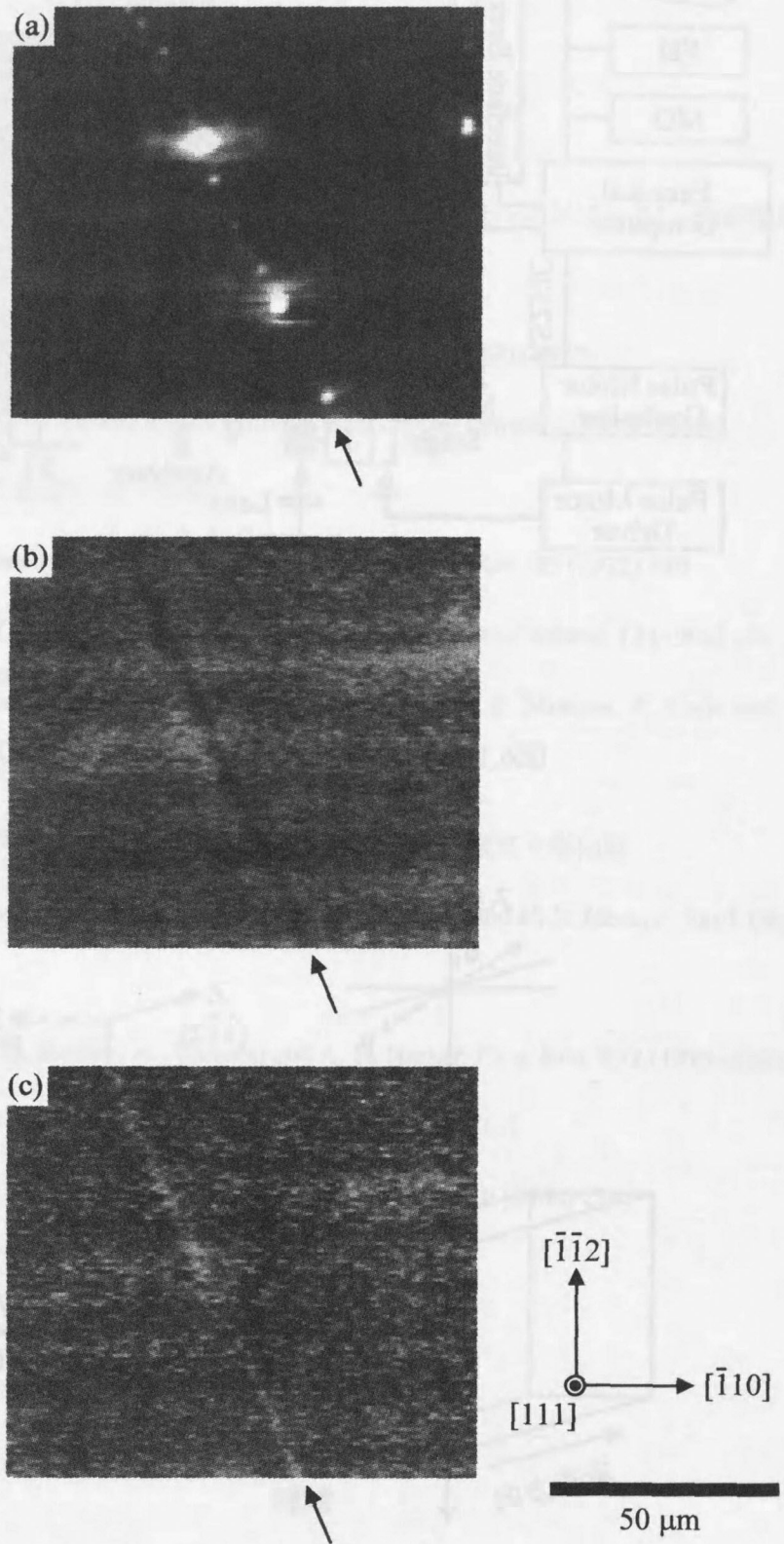


図6.3 Dislocation wall近傍領域のレイリー散乱光によるトモグラフィ像(a)、ラマン散乱光のTOモード(b)とLOモード(c)によるトモグラフィ像。矢印はdislocation wallの位置を示す。

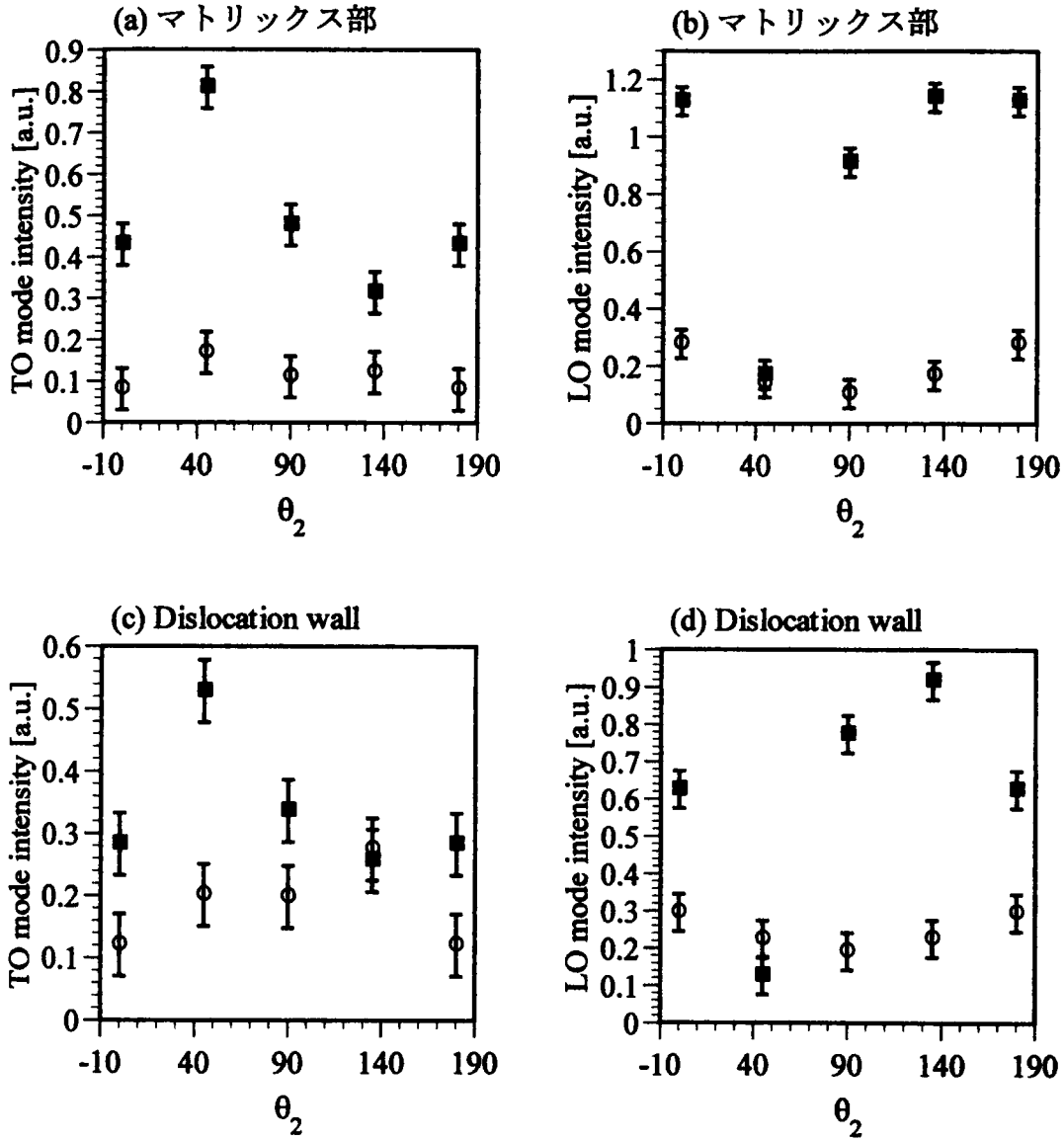


図6.4 ラマン散乱光の偏光依存性

(a)と(b)はdislocation wallから10 μ m離れた領域で測定し、
 (c)と(d)はwall上で測定した。■は $\theta_1=0^\circ$ 、○は $\theta_1=90^\circ$ を表す。

6. ZnSe 単結晶中の dislocation wall 近傍に発生した応力のラマン散乱法による測定

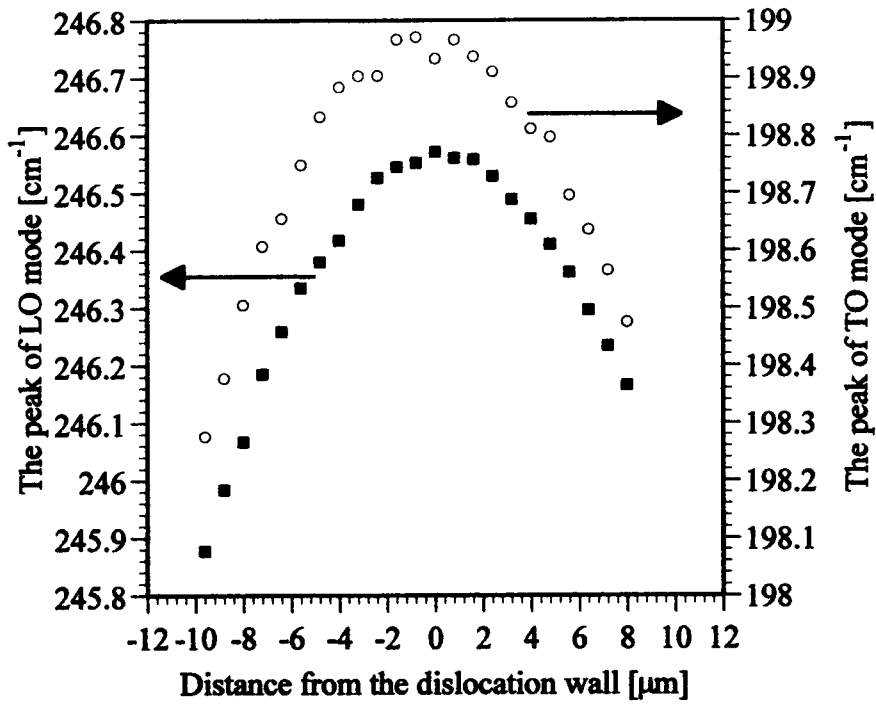


図6.5 ラマン散乱光TOモード(○)とLOモード(■)のピーク位置とwallからの距離の関係

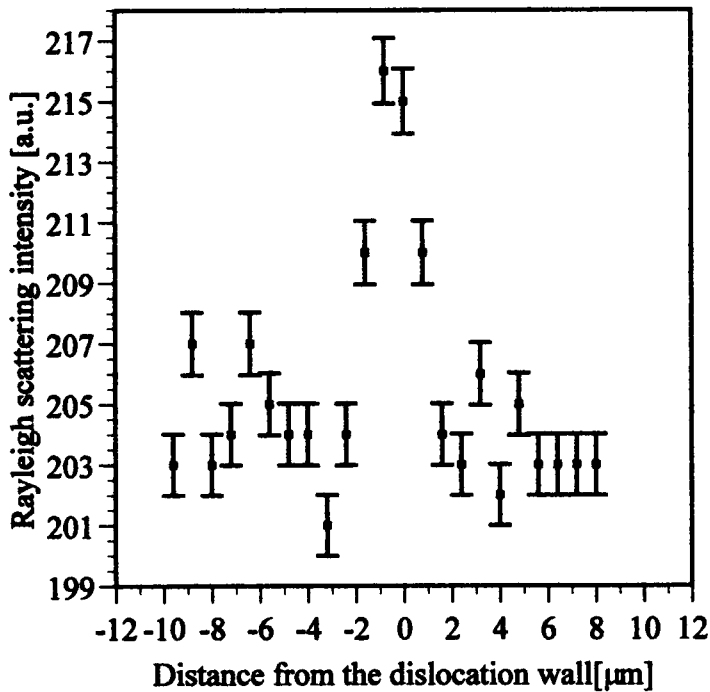


図6.6 Dislocation wall近傍領域のレイリー散乱光強度とwallからの距離の関係

6. ZnSe 単結晶中の dislocation wall 近傍に発生した応力のラマン散乱法による測定

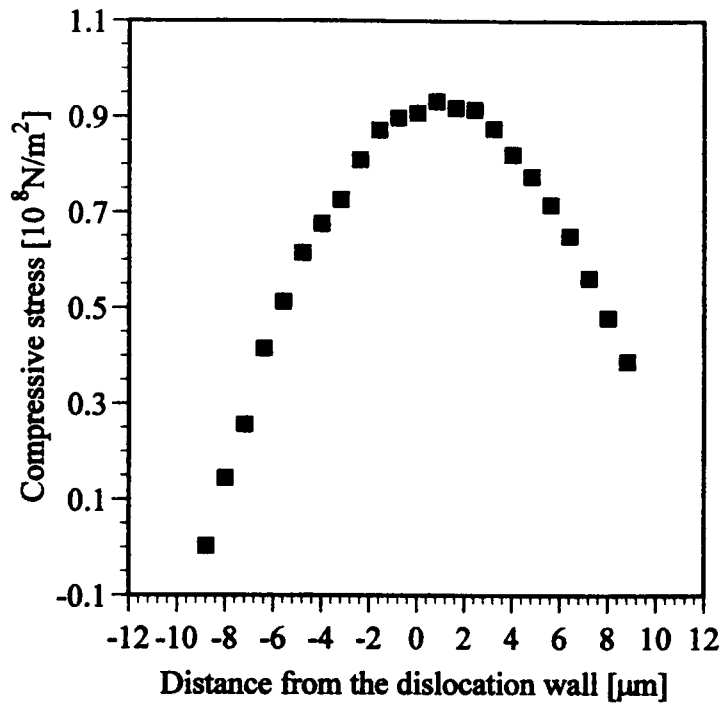


図6.7 圧縮応力と dislocation wall からの距離の関係

7. Chemical Vapor Transport (CVT)法成長 ZnSe 単結晶の評価

7. Chemical Vapor Transport (CVT)法成長 ZnSe 単結晶の評価

II-VI族化合物半導体の ZnSe 単結晶のバンドギャップは室温で 2.7 eV なので、青色発光素子用結晶の 1 つとして研究と開発が進められてきた。1999 年、CVT(Cheical Vapor Transport: 化学蒸気輸送)法で成長した ZnSe 単結晶を、エピタキシャル成長用基盤とした白色 LED が実現^{*}し話題となった。これは、ZnSe 単結晶のバンド端発光に起因した青色と、基盤結晶の成長時に捕り込まれた不純物による赤色の蛍光とを混合して白色光を得たもので、新しい発想による LED と注目されている。この白色 LED の利点として、1)結晶成長時に ZnSe 基板中に導入される微量のドーパント(不純物)は均一分布する。このため、これによる蛍光は基盤内で一様となり、また、結晶相互間のばらつきが小さい、2)Zn 蒸気圧下で熱処理すると、ZnSe 基板の抵抗は減少するので、消費電力が少ない素子が作れる、3)導電性を向上した結晶を基板として使用するので、素子面積の小型化が可能となる、などの利点が挙げられる。しかし、均質で高品質な結晶を工業的スケールで育成する技術を確立するに至らないため、現時点では市販はされていない。

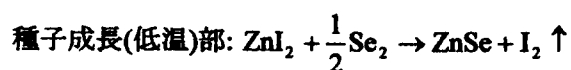
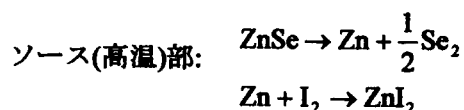
ここでは、光散乱トモグラフィ法とラマン散乱法を用いて、ZnSe 白色 LED 基盤用結晶の欠陥とその分布、および、結晶性の評価を行った。

7.1. 観察試料

種結晶と原料の多結晶 ZnSe および、ヨウ素を石英アンブル内に封入し、原料(ソース)の温度を約 900℃、種子の(成長)温度を約 850℃に設定した CVT 法で結晶[1-4]を育成した。原料の ZnSe は昇華し Zn と Se に解離し、Zn はヨウ素と反応して ZnI_2 の形で、Se は Se_2 となって種子部へと拡散する。種子上では、以下に示されるような反応で ZnSe が形成される。

^{*} http://www.sei.co.jp/welcome_s.html

7. Chemical Vapor Transport (CVT)法成長 ZnSe 単結晶の評価



このように、低温部にある種結晶に ZnI_2 と Se_2 が供給されて結晶が成長すると、ヨウ素分子が発生する。このヨウ素分子は、種子部からソース部に向かって発生した濃度勾配によりソース部に帰り、再び ZnI_2 の形となって種子部に向う。すなわち、ヨウ素分子は減少することなく、種子部とソース部を往復して Zn 原子を運び続ける。これは、ラングミュア(Langmuir)サイクルの一種である。この成長方法では成長温度を比較的低い温度に設定できるので、成長した単結晶の完全性が高く、ファセットが明瞭に現れる。

観察に用いた ZnSe 単結晶は、種結晶に(111)B 面を用いて $[\bar{111}]$ 方向に成長させた結晶を、(100)面に沿って切り出した。ウエハーの抵抗率を下げるために、Zn 雰囲気中で 1000°C 、50 時間の熱処理を行い、これをエピタキシャル膜用基盤として使用する。本研究では、熱処理が ZnSe 単結晶に及ぼす影響を明らかにするため、通常の熱処理温度: 1000°C 以外に、 800°C と 600°C の熱処理を Zn 雰囲気中 50 時間施した。熱処理した結晶は約 $80^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で冷却し、空気中に取り出した。図 7.1 に観察した試料を、表 7.1 に熱処理温度を示す。試料: #3 と #4、#5 と #6、#7 と #8 は同一ウエハーを当分に 2 分割し、それぞれを別の温度で処理した。

7. Chemical Vapor Transport (CVT)法成長 ZnSe 単結晶の評価

表 7.1 観察に用いた CVT 法成長 ZnSe 単結晶

試料ナンバー	熱処理温度	備考
#1	1000°C	
#2	as-grown	
#3	1000°C	#4 と同一ウエハー
#4	800°C	
#5	800°C	#6 と同一ウエハー
#6	600°C	
#7	600°C	#8 と同一ウエハー
#8	1000°C	

7.2. 観察配置

He-Ne レーザーからの波長 632.8nm の光を直径約 20 μm ϕ に集光して入射光し、次の 2 通りの観察配置で LST 法による観察をした。

観察配置 I: へき開面: {110} に垂直に入射した光で(100)面を走査し、散乱光は[100]方向から検出した。

観察配置 II: (100)面に垂直に入射した光で{110}面上を走査し、散乱光は[110]方向から検出した。それぞれの配置を図 7.2(a)と(b)に示す。

ラマン散乱法による観察は、LST 法と同様に波長 632.8nm の光を用い、観察配置 I で行った。

7.3. As-grown ZnSe 単結晶(#2)のエッチピットと LST 像の対比

試料: #2 を 4 % Br-メタノール溶液でエッチングした後、光学顕微鏡でエッチピット像を撮影した(図 7.3(a))。図 7.3(a)の(b)と(c)の領域を高倍率の対物レンズを用いて撮影した写真を図 7.3(b)と(c)に示した。これらの写真から、エッチピットには浅いピット(図 7.3(b))と深く黒く見えるピット(図 7.3(c))の 2 種類あることが分かる。また、同種のエッチピットが群

を成して存在する場所があることが分かる。これらのエッチピットの違いを明らかにするため、表面を再研磨しピットを除去した後に LST 法で観察した。

図 7.3(d)は、観察配置 I で得た LST 像である。この写真には、孤立した析出物と思われる点状の散乱体と、転位線上の析出物と思われる点線状に連なった散乱体が観察される。エッチピット像と LST 像を比較すると、浅いピットは独立した点状の散乱体に対応し、深くて黒いピットは転位線に対応することが分かった。この関係を再確認するため、layer-by-layer 法によって点状散乱体が存在する領域を詳細に観察した。

7.4. As-grown ZnSe 単結晶(#2)の layer-by-layer 法による観察

As-grown 試料: #2 を観察配置 I で、[100]方向に 50 μm の間隔で順次撮影した LST 像を図 7.4(a)~(g)に示す。(a)から(g)の全ての LST 像で、図 7.3.(d)と同様、孤立した点状の散乱像が観察されることから、これらの散乱体は転位線上の析出物ではないと考えられる。この推論を確認するために、観察配置 II で孤立した点状の散乱体が存在する領域を観察した(図 7.4.(h))。観察配置 I で得た像と同様に、点状散乱体は孤立し独立して観察されることから、上記推論の正しいことが確認された。

図 7.4(a)の左下に見られる線分状の散乱体を、layer-by-layer 法で観察すると、layer 毎に散乱像の位置は変るが、散乱像は前後の layer 間に関連があり、試料表面から裏面へ貫通している。このことから、線分状の散乱像は転位線上に析出した原子に起因していることが分かった。この転位線の周り数 100 μm の範囲には散乱像が全く観察されない。この事実は、転位線に捕獲(ゲッターリング)作用があることを示している。

成長条件が最適化されていない状態で成長した ZnSe 単結晶(試料: #1)を観察配置 I で撮影し、図 7.4(i)に示した。転位線および転位線のネットワークが試料全面で観察され、転位線と転位線との間は狭いが無散乱領域となっており、この場合でも転位線のゲッターリング作用が確認できる。なお、不純物原子を捕獲していない刃型転位線を検出するためには、

7. Chemical Vapor Transport (CVT)法成長 ZnSe 単結晶の評価

光の散乱ベクトルを転位線と転位線のパーガースベクトルが決める面に対して垂直にしなければならない。パーガースベクトルの大きいらせん転位線も、光の散乱ベクトルを転位線と直交するように選べば観察である。いずれの場合も、不純物原子を捕獲していない転位で発生する散乱光は微弱で、かつ、鋭い散乱ベクトル依存性を持つので、ここで行ったような観察では、検出できない。しかし、化合物半導体結晶の場合、化学量論的組成からずらした組成で成長させるので、多くの格子間原子が存在する。このため、転位線はこれらの原子を捕獲し、装飾転位(decorated dislocations)となる。転位線は、最初は一様に原子を捕獲するのだろうが、原子間の凝集力で蜘蛛の糸に付いた水滴のように、適当な寸法の滴が適当な間隔で析出する。これが装飾転位線像である。

7.5. 熱処理が ZnSe 単結晶に及ぼす影響 —LST 法による観察—

熱処理が単結晶に及ぼす影響を観察するため、600℃、800℃ および 1000℃ で 50 時間の処理をした ZnSe 結晶を LST 法で観察した。試料間に発生する個体差を減らすため、1つのバルク結晶から切り出した 3 枚のウエハーを、さらに半分に分割した。熱処理と試料番号の関係は表 7.1 に示した。全ての試料を 4 % Br-メタノールでエッチングし、ピットの有無と種類を確認した後、再研磨し LST 観察用試料とした。

全ての試料で、不純物あるいは過剰原子に装飾された転位線と析出物と思われる散乱体が観察された。図 7.5(b)と(c)に示した 800℃で熱処理した試料と、図 7.5(d)と(e)に示した 600℃で熱処理した試料では、LST 像として検出された析出物には大きな違いは見られないが、図 7.5(a)と(f)に示した 1000℃で熱処理した試料: #3 と#8 には、散乱強度が強く形状も大きい析出物が検出された。そこで 1000℃で熱処理した試料: #3 を観察配置 I で詳細に観察した結果、下記の 5 つの形状をもった欠陥が存在することが分かった(図 7.6)。

- 1) 点(図 7.6(a))
- 2) $[01\bar{1}]$ 方向と平行な線(図 7.6(b))

- 3) [011] 方向と 45° を成す線(図 7.6(c))
- 4) [011] 方向と 135° を成す線(図 7.6(d))
- 5) [011] 方向と平行な線(図 7.6(e))

更に、観察配置 II では、以下の 4 つの形状を持った欠陥が観察された(図 7.7)。

- 1) 点(図 7.7(a))
- 2) $[0\bar{1}1]$ 方向と平行な線(図 7.7(b))
- 3) [100] 方向と 35° を成す線(図 7.7(c))
- 4) [100] 方向と 145° を成す線(図 7.7(d))

図 7.6 (a)、(b)および(e)の散乱体は(100)面上に、図 7.7 (a)および(b)の散乱体は(011)面上に存在することが、layer-by-layer 法による観察から分かった。また、図 7.6 (c)と(d)の線状欠陥の強度は[011]軸と $[0\bar{1}1]$ 軸の周りの回転に対して、図 7.7 (c)と(d)の線状欠陥の散乱光強度は[100]軸と $[0\bar{1}1]$ 軸の周りの回転に対して非常に敏感に変化した。棒状欠陥の光散乱強度変化は、散乱ベクトルが棒を含む面内で変化した場合、この変化に対して敏感である[5-8]ことから、観察された線状の欠陥は棒状の析出物であると推測される。

図 7.8 (a)、(b)はそれぞれ{111}面、{100}面および{110}面で囲まれた立体を、(100)面に投影した図と(011)面に投影した図である。{111}面上で $\langle 110 \rangle$ 方向に伸びた棒状析出物が存在すると仮定する。この析出物を(100)面に投影すると、1) $[0\bar{1}1]$ 方向と平行な線、2) [011] 方向と 45° を成す線、3) [011] 方向と 135° を成す線、4) [011] 方向と平行な線となる。これは、観察配置 I で得られた(100)面の LST 像と一致する。また、上述の析出物を(011)面に投影すると、1) $[0\bar{1}1]$ 方向と平行な線、2) [100] 方向と 35° を成す線、3) [100] 方向と 145° を成す線となる。これは観察配置 II で得られた(011)面の LST 像と一致する。従って、推測したように LST 像に見られる線状の欠陥は $\langle 110 \rangle$ 方向に伸びた棒状析出物であると考えられる。As-grown 試料で観察された析出物や LST 法では観察出来ない微小析出物が 1000°C の熱処理で成長し棒状析出物を形成したと考えられる。ZnSe 結晶(閃亜鉛鉱型結晶)の成長時に

7. Chemical Vapor Transport (CVT)法成長 ZnSe 単結晶の評価

取り込まれた格子間ヨウ素が<110>方向にヨウドのチャンネルを形成したと思われる。これと同様な欠陥が、Si 単結晶(閃亜鉛鉱型構造と類似なダイヤモンド型構造)の<110>方向に伸びた棒状の酸素関連析出物が報告されている。

これらの欠陥のほかに、1000℃で熱処理を行った試料では図 7.9 に示すループ状転位線[9]が観察された。これはループ中央に見られる点状析出物の周りに発生した積層欠陥を取り囲むように出来たパンチアウト転位である。ループの直径が小さく layer-by-layer 法による観察が不可能であったので、ループが形成されている面を正確に決定することは出来なかったが、ZnSe の結晶構造から推測すると{111}面であろう。

7.6. 熱処理が ZnSe 単結晶に及ぼす影響 — ラマン散乱法による観察 —

1000℃、800℃、600℃で熱処理した試料: #3、4、6 および as-grown 試料: #2 をラマン散乱法によって評価した。光源に波長 632.8nm の He-Ne レーザー(円偏光)を用い、観察配置 I でラマン散乱光を検出した。装置は図 6.1 と同一のものを使用した。得られたラマンスペクトルを図 7.10 に示す。

As-grown 試料: #2 では 200cm^{-1} に TO (光学横波) モードと 250cm^{-1} に LO (光学縦波) モードが共にローレンツ型の鋭いピークとして観測される。しかし、 200cm^{-1} の TO モードと 250cm^{-1} の LO モードによる散乱光強度は熱処理温度の上昇と共に減少した。特に LO モードの減少は顕著である(図 7.10)。

ZnSe 単結晶は $\bar{F}43m$ の対称性を持ち、基準振動のファクターグループ解析[10]から F_2 モードのみがラマン活性となる。 F_2 モードは 3 つのラマンテンソルから成り、全て赤外にも活性である。ラマン散乱の選択則[10]を考慮すると、入射光が円偏光である場合には、LO モードと TO モードが活性で、それぞれ 200cm^{-1} と 250cm^{-1} にピークと報告されている。[11, 12]。As-grown 試料: #2 で得られた結果は、この報告と一致している。

通常、結晶の完全性は熱処理により向上する。この結晶でも、Zn 雰囲気下で熱処理する

と、電気伝導度は向上し結晶性が改善されたように見える。しかし、高温熱処理を施した結晶のラマンスペクトル強度は、TO、LO モード共に減少し、かつ、線幅もブロードになった。ラマン分光学的には、熱処理によって結晶の完全性が破壊されたように見える。この現象は、熱処理前には一様に分布していた格子間原子や空孔が、熱処理によって凝集し大きな析出物を形成した為として、次のように考えると説明がつく。1) As grown の状態で、一様に分布した格子間原子や空孔で電子は散乱され、自由飛程が短くなり、比較的大きな電気抵抗値をもつ。しかし、ラマン散乱で観察される $k=0$ 近傍ではフォノンの波長は非常に長いので、一様に分布した格子間原子や空孔には左右されない。このような理由で LO モードも TO モードも鋭いピークを示す。2) 高温熱処理で、一様に分布した格子間原子や空孔が凝集し大きな析出物として存在するようになると、結晶全域に渡って一様に分布して電子の走行を妨げていた散乱中心がいくつかの大きな塊に集約するので、電気伝導度は向上する。しかし、波長の長いフォノンは熱処理で発生した大きな析出物によって振動がブロックされる。このため、ピークは減少し線幅は広がる。

TO モードは横波であるので+イオンも-イオンも全体として同一方向に動くが、LO モードでは+イオンと-イオンとの動く方向が異なる。すなわち、1 原子層ごとに動く方向が異なる。このため、上記の機構で発生した析出物(図 7.6、7.7)による振動のピンニング(pinning)効果は縦波に強く現れる。

7.7. 結論

CVT 法で成長した ZnSe 単結晶を LST 法とラマン散乱法により観察し評価した。エッチングで得られたピットには、浅いピットと深いピットとがあり、前者は孤立した析出物に、後者は転位線に対応することが LST 法を用いた観察によって分かった。

高品質な単結晶の育成が困難であると考えられていた ZnSe 単結晶であったが、CVT 法技術の向上により欠陥の少ない良質の単結晶が得られるようになった。しかし、1000℃の熱

7. Chemical Vapor Transport (CVT)法成長 ZnSe 単結晶の評価

処理では、これまで観察されなかったような棒状の巨大な析出物を形成するなど新たな問題も発生した。

As-grown ZnSe 単結晶には、 200cm^{-1} と 250cm^{-1} に鋭いローレンツ型の TO モードと LO モードによる散乱が観察された。しかし、熱処理温度の上昇に伴いこれらの散乱光強度は減少し線幅はブロードになった。この現象は、高温熱処理によって不純物や化学量論的組成からずれた過剰原子が凝集して析出物を形成した為、格子振動の伝播が妨げられた結果と考えられる。LO モードのピークの減少が顕著であるのは、このモードでは原子の振動方向が1原子層ごとに変わるためであると考えられる。

参考文献

- [1] 日本結晶成長学会編、"結晶成長ハンドブック"、共立出版
- [2] S. Fujiwara, H. Morishita, T. Kotani, K. Matsumoto and T. Shirakawa, *J. Crystal Growth* 186 (1998) 60
- [3] S. Fujiwara, Y. Namikawa and T. Kotani, *J. Crystal Growth* 205 (1999) 43
- [4] S. Fujiwara, Y. Namikawa, M. Irikura, K. Matsumoto, T. Kotani and T. Nakanura, *J. Crystal Growth* 219 (2000) 353
- [5] K. Moriya and T. Ogawa, *Phil. Mag. A44* (1981) 1085
- [6] K. Moriya and T. Ogawa, *J. Crystal Growth* 60 (1982) 1
- [7] T. Tsuru and T. Ogawa, *J. Crystal Growth* 216 (2000) 352
- [8] 小川 智哉、高須 新一郎、坂部 知平 編、"結晶評価技術ハンドブック"、朝倉書店
- [9] 鈴木 秀次、"転位論入門"、アグネ
- [10] 工藤 恵栄、"光物性基礎"、オーム社
- [11] K. Nakano, P. J. Boyce, J. J. Davies and D. Wolverson, *J. Crystal Growth* 117 (1992) 331
- [12] T. Tsuru, K. Sakai, M. Ma and T. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 5977

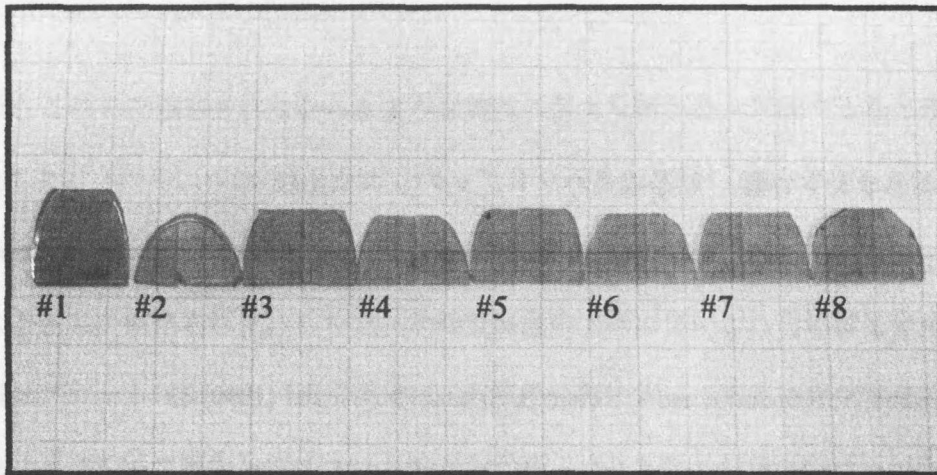


図7.1 LST法による観察に用いたCVT法成長ZnSe単結晶

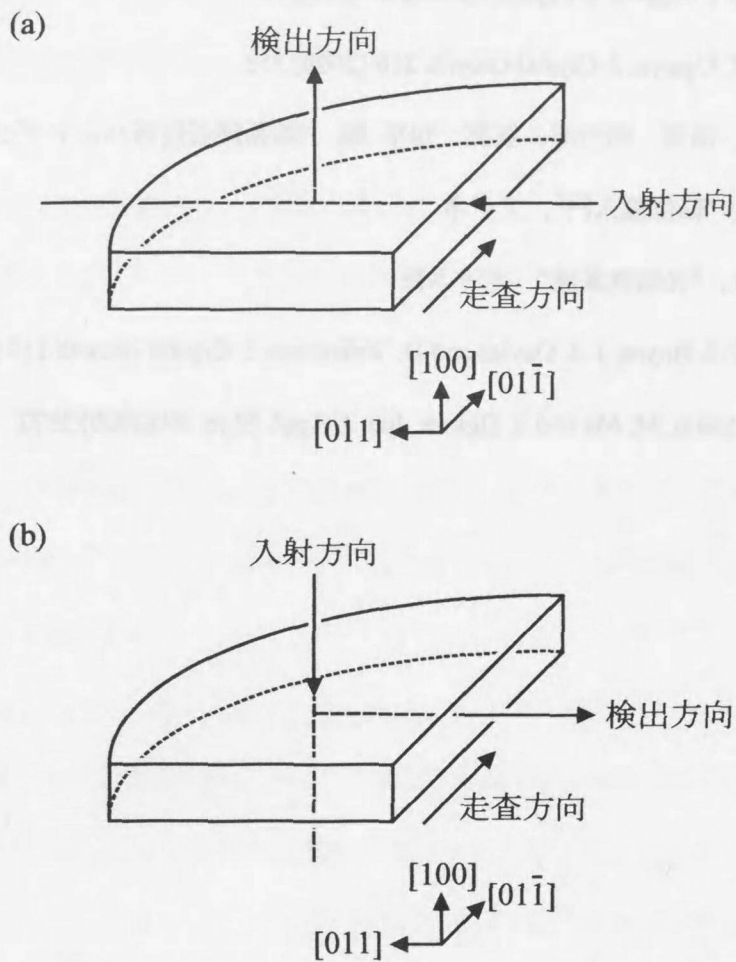


図7.2 LST法によるCVT法成長ZnSe単結晶の観察配置
 (a) 観察配置 I : $\{110\}$ 面に垂直に入射し(100)面からの散乱光を検出する配置。
 (b) 観察配置 II : (100)面に垂直に入射し $\{110\}$ 面からの散乱光を検出する配置。

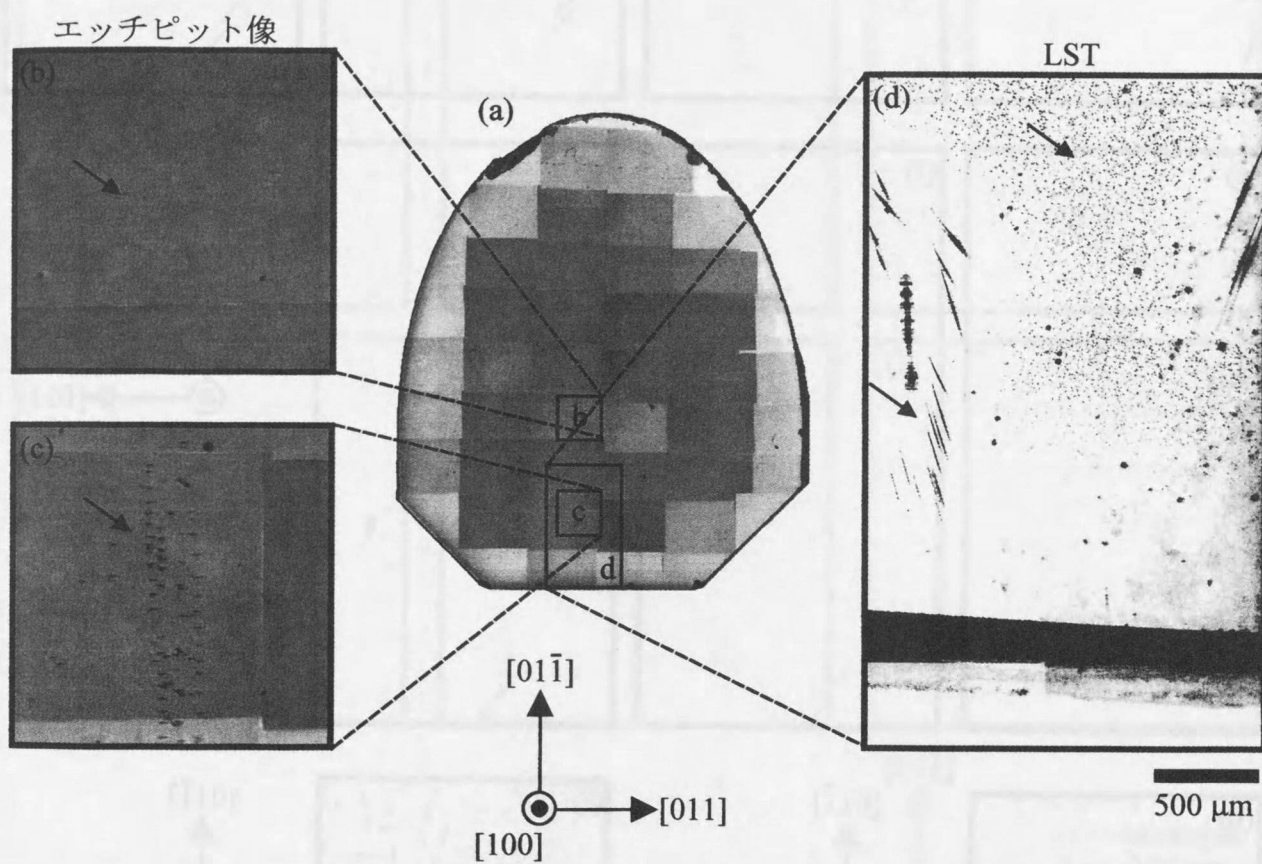


図7.3 As-grown ZnSe単結晶(#2)のエッチピット像とLST像の比較
 (a)試料全体のエッチピット像、(b)領域bの浅いエッチピット(矢印)の拡大写真
 (c)領域cの深いエッチピット(矢印)の拡大写真、(d)領域dの表面から約300μm下のLST像。

7. Chemical Vapor Transport (CVT)法成長 ZnSe 単結晶の評価

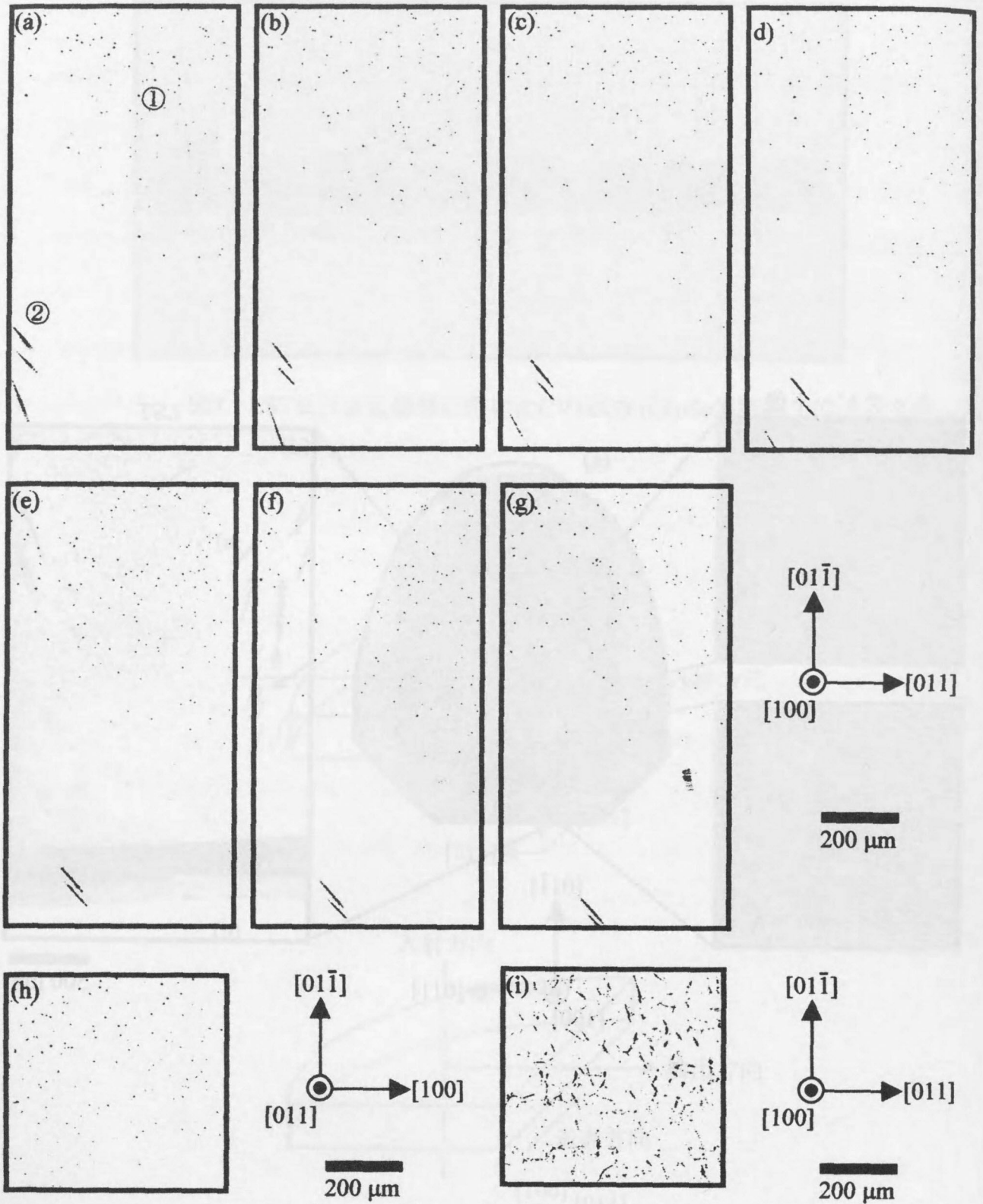


図7.4 As-grown ZnSe単結晶(#2)のLST像
 (a)~(g)に観察配置 I でlayer-by-layer法によって得たLST像を、(h)に観察配置 II で得たLST像を示す。(a)中の①は点状の散乱体、②は転位を示す。
 (i)は高転位密度の試料#1のLST像である。

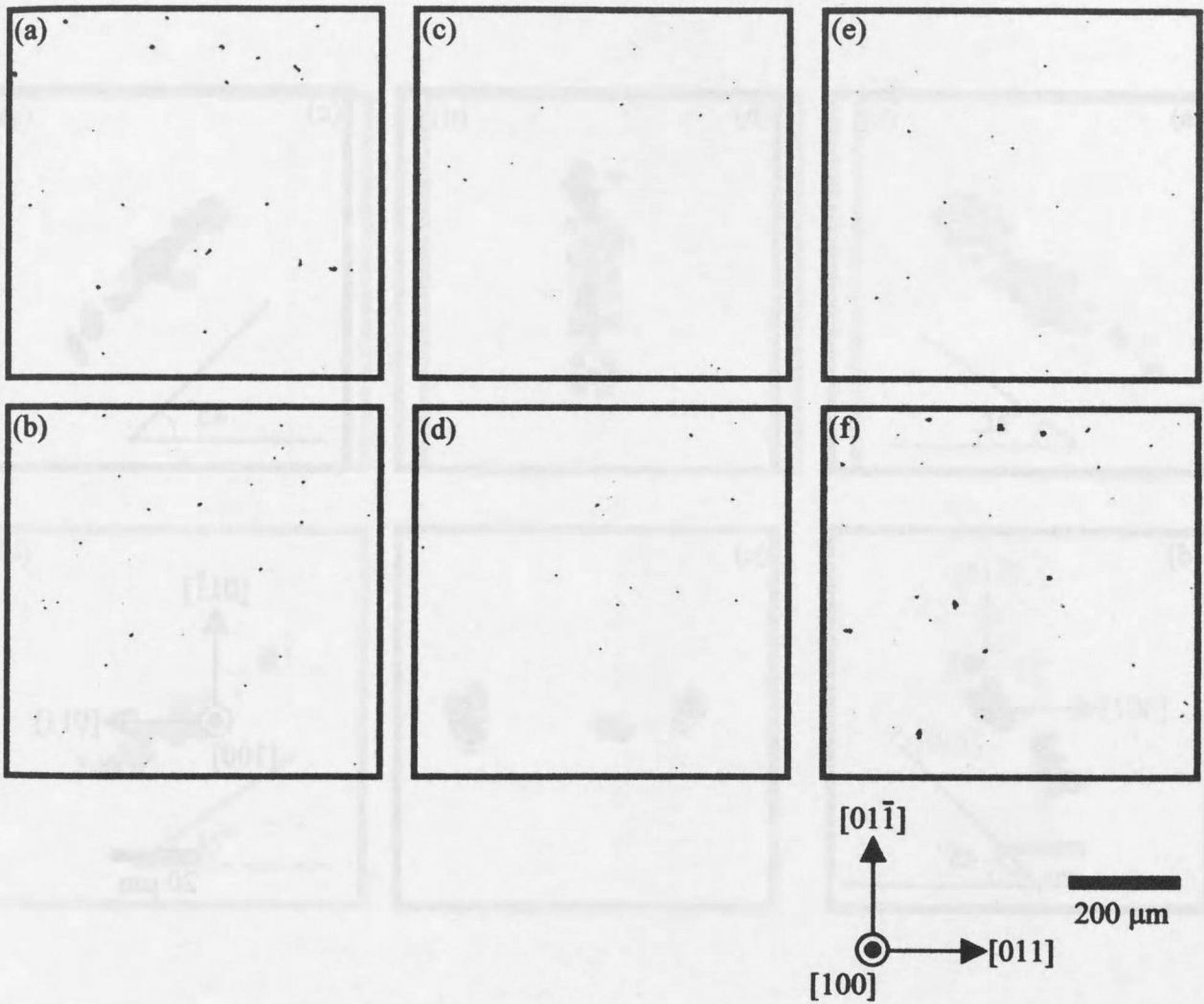


図7.5 観察配置 I で得た600、800、1000°Cで熱処理した試料のLST像
(a)~(f)はそれぞれ試料#3~#8に対応する。

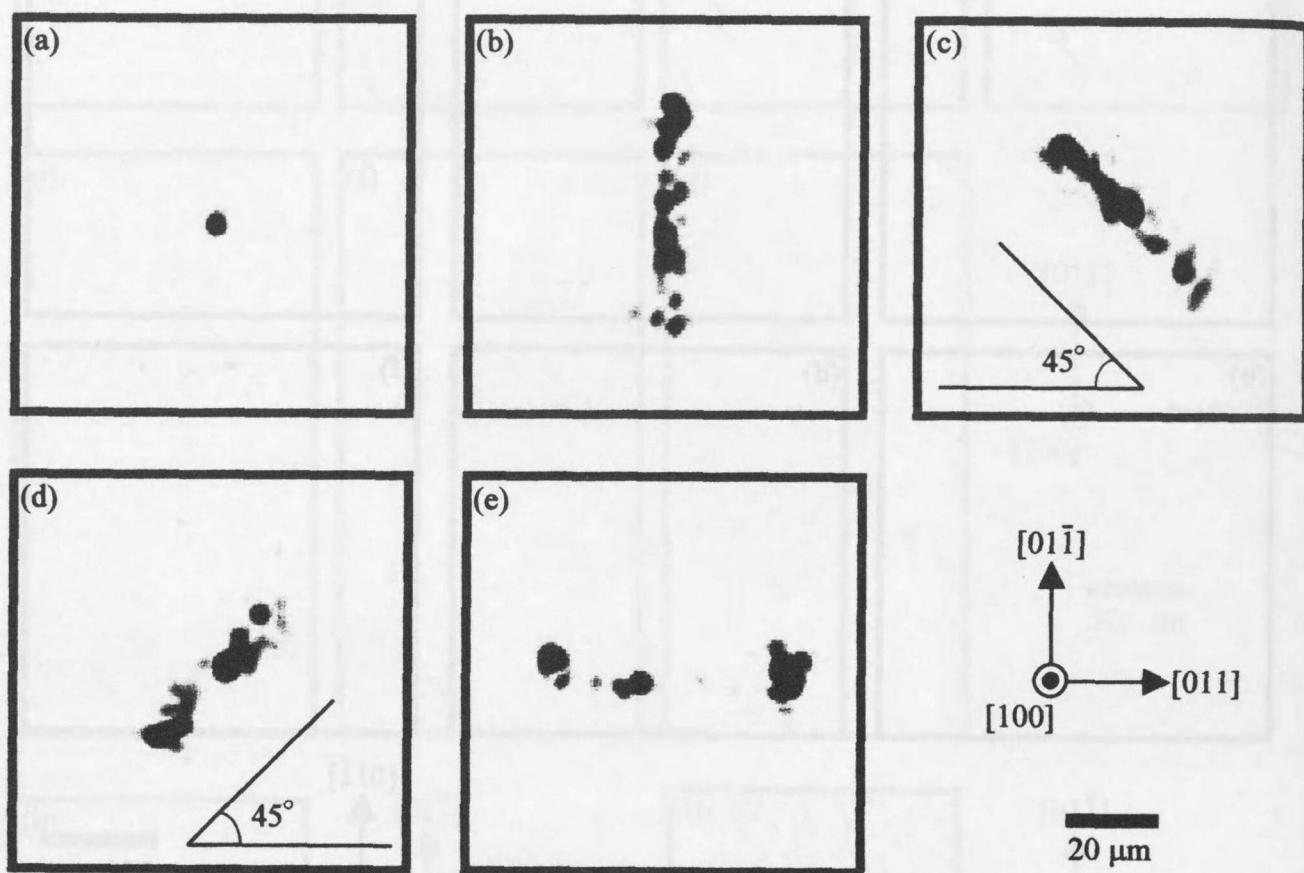


図7.6 1000℃で熱処理した試料#3の観察配置 I で得たLST像
 (a)点状、(b)[01 $\bar{1}$]方向に平行な直線状、(c)[011]方向と45°の直線状
 (d)[011]方向と135°の直線状、(e)[011]方向と平行な直線状の5つの形
 状の散乱体が観察された。

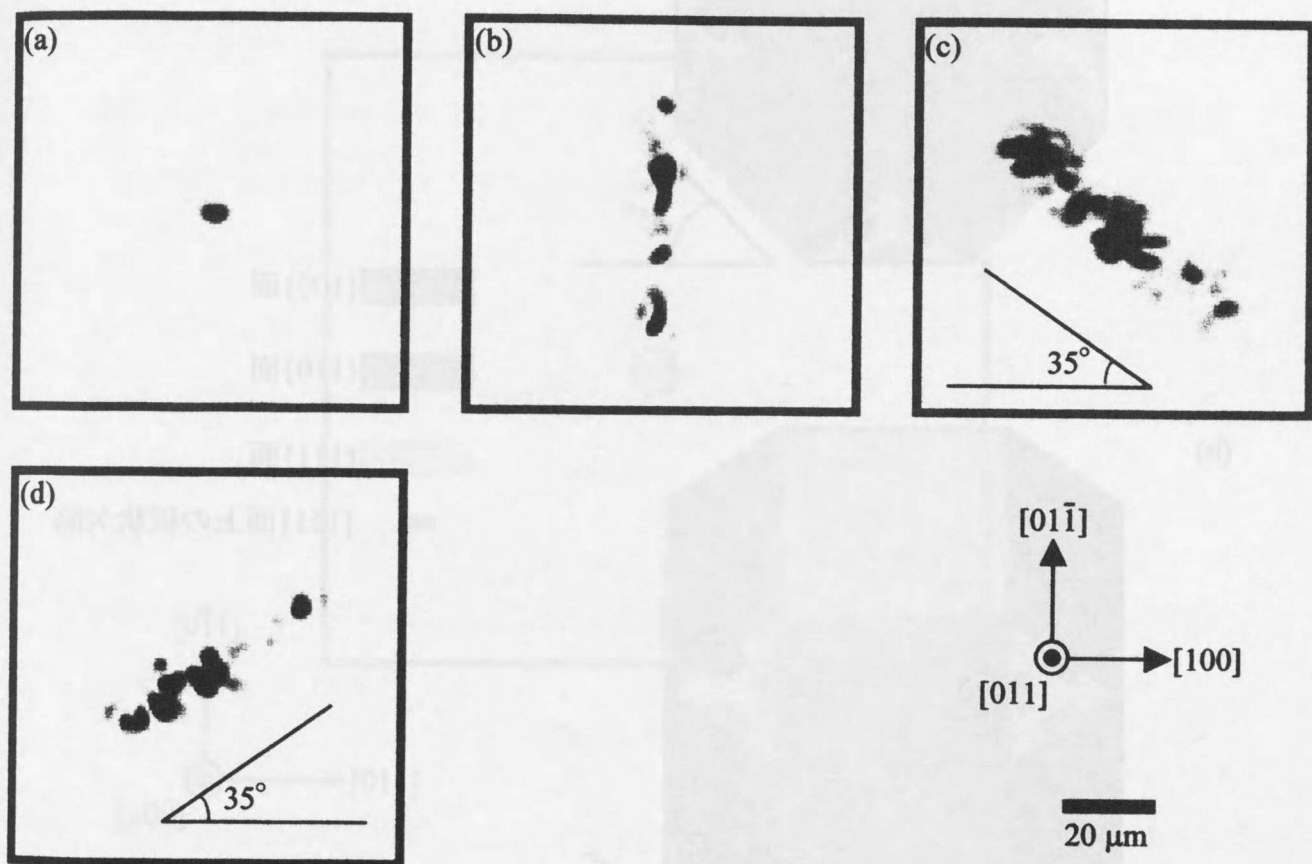


図7.7 1000°Cで熱処理した試料#3の観察配置 I で得たLST像
 (a)点状、(b) $[01\bar{1}]$ 方向に平行な直線状、(c) $[011]$ 方向と 35° の直線状
 (d) $[0\bar{1}1]$ 方向と 145° の直線状の4つの形状の散乱体が観察された。

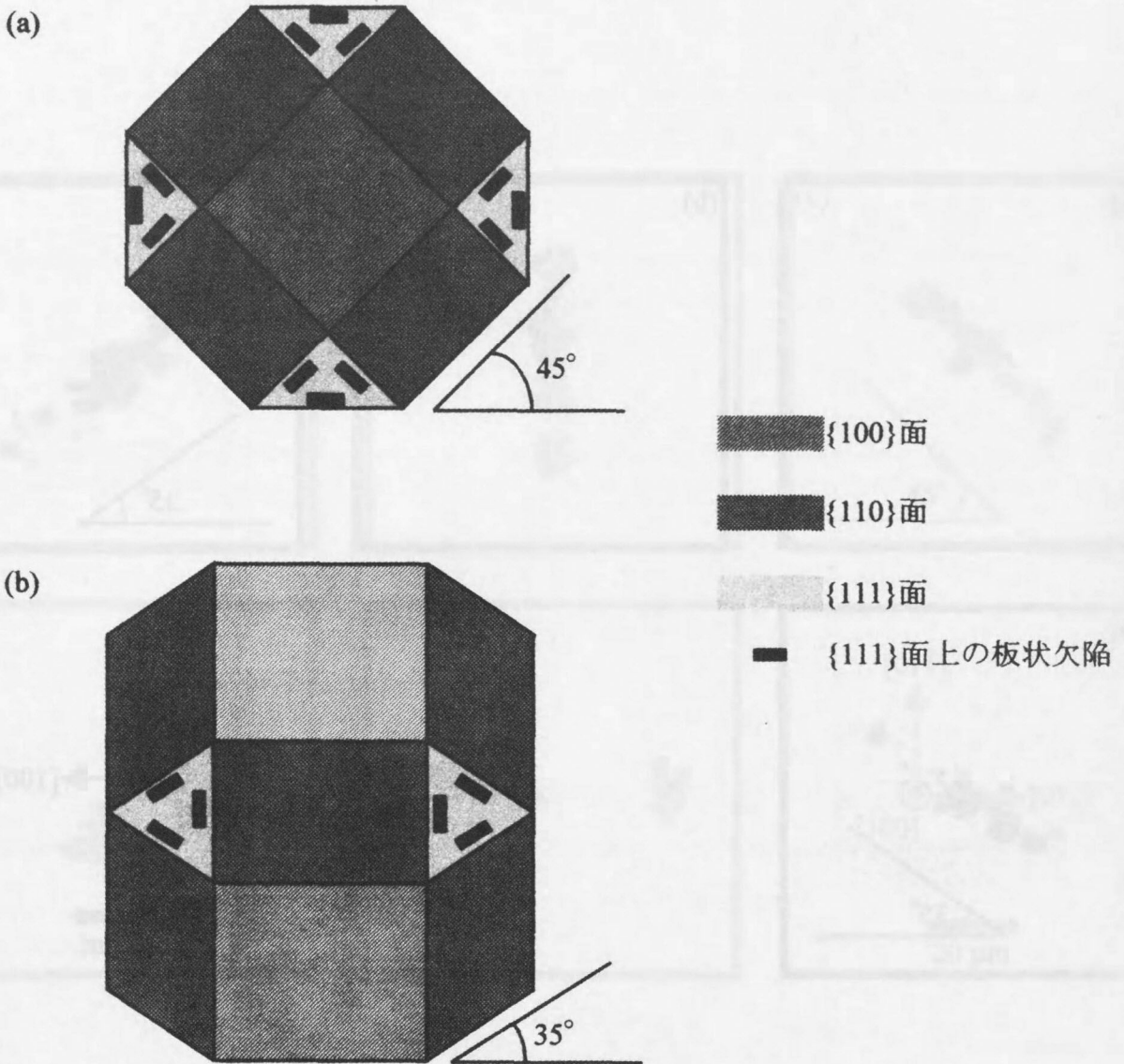


図7.8 {100}面、{110}面および{111}面で囲まれた図形と{111}面上の板状欠陥を(100)面に投影した図(a)と(011)面に投影した図(b)

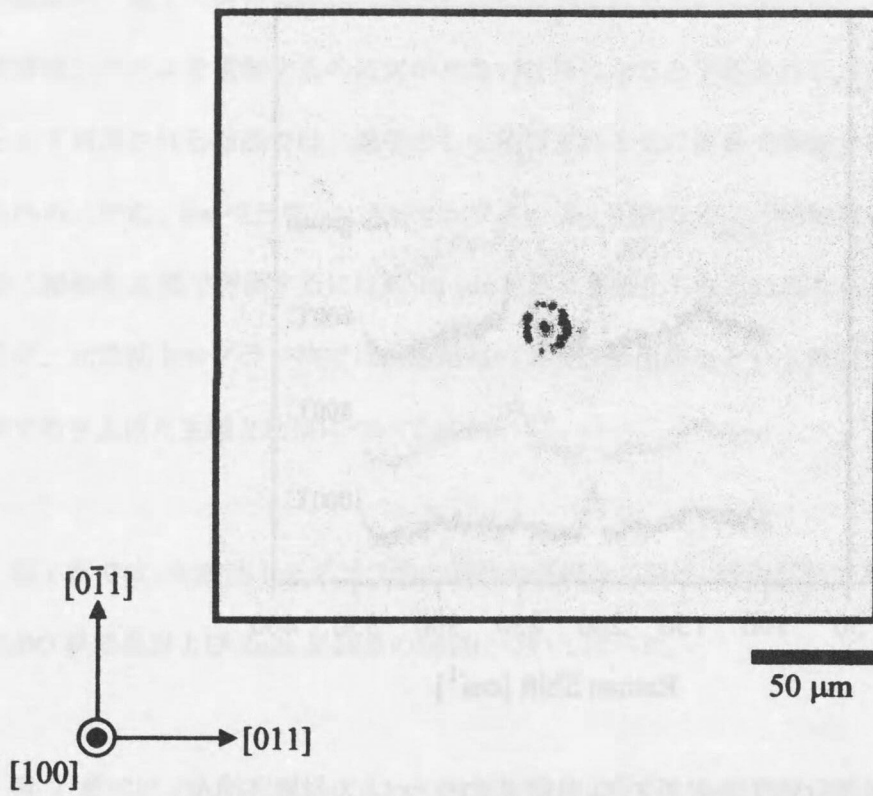


図7.9 CVT法成長後、Zn雰囲気中で 1000°C 50時間熱処理をした ZnSe単結晶中のパンチドアウト転位

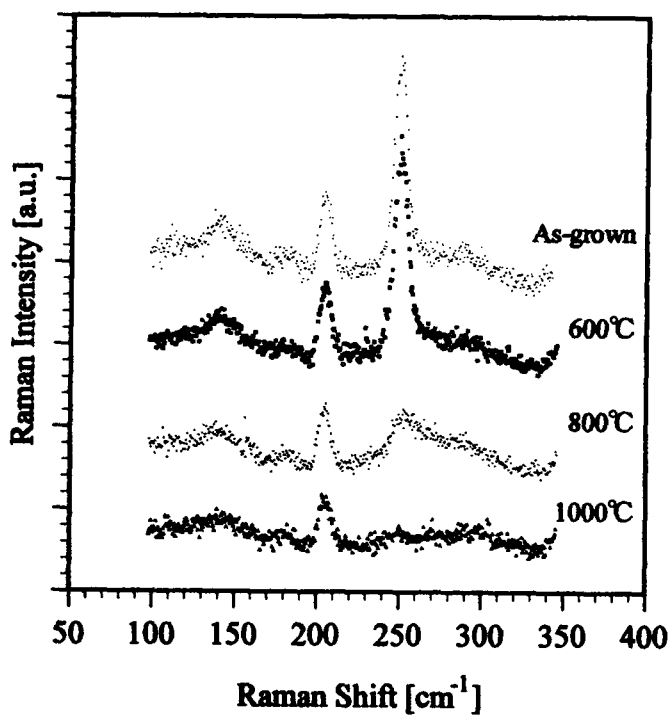


図7.10 CVT法成長ZnSe単結晶のラマンスペクトルの熱処理温度による変化

8. 結論

本論文で、光散乱トモグラフィ法は、光に対して透明な結晶の欠陥の検出に非常に有効な手法であることを示した。光散乱トモグラフィ法は非破壊・非接触で、かつ、試料に特別な加工を必要としないなど、評価法が備えるべき理想を実現し得る場合が多い。本研究では、この光散乱トモグラフィ法を用いて、今後発展が期待される紫外光発生用波長変換結晶の β -BBO 単結晶、CLBO 単結晶、青色発光デバイス用基盤の ZnSe 単結晶を評価した。これらの結晶は、電子・情報化時代の進歩に伴い要請される光の短波長化による微細加工や高密度情報システムを構築するのに欠かせない材料になると予想される。このような光学素子として利用される結晶では、素子として使用される光の波長で評価することが最善と考えられる。また、Ba(バリウム)、Cs(セシウム)、Zn(亜鉛)などの比較的重い原子を構成要素に持つ結晶を X 線で評価するには数 10 μm 程度に薄板化しなければならないという困難があるが、光散乱トモグラフィ法では大型結晶のまま評価出来るという長所がある。以下に、各章で取り上げた主題と結果について示す。

第 1 章では、光散乱トモグラフィ法の発展の経緯と必要性、観察試料である β -BBO 単結晶、CLBO 単結晶および ZnSe 単結晶の機能について述べた。

第 2 章では、入射光電場によって強制振動する電子からの双極子輻射が散乱光であることを示した。結晶中の電子密度に変調が存在すれば入射光は散乱される。この現象を欠陥検出に応用したものが光散乱トモグラフィ法である。「球状」と「板状」の欠陥から散乱される散乱強度を計算した。微小な球状欠陥による散乱光強度は半径の 6 乗に比例し、板状欠陥は散乱ベクトルが「板」に直交する時、鏡面的に散乱されることを示した。

第 3 章では、従来と異なる機構による光散乱トモグラフィ装置を新しく作製したので

8. 結論

その改良点と原理について述べた。高感度 CCD カメラ、微小移動ステージおよび汎用画像ソフトウェアを組み合わせることで従来より S/N 比の良い光散乱トモグラフ像を取得することが可能となった。本論文中に示したトモグラフ像は全てこの新しいシステムによって得たもので、その有効性が確認された。

第 4 章では、フラックス法と Cz 法の 2 つの異なる方法で成長した β -BBO 単結晶を光散乱トモグラフ法で観察した結果について述べた。成長条件が最適化されていない状態で成長した結晶には、R 面と垂直方向に伸びる「らせん状」の転位が多数観察された。これは R 面が結晶成長学的特異面であるために、成長時の過飽和度の変動を周期的に受けたために形成されたと考えられる。また、成長方法が異なるにも関わらず、フラックス法と Cz 法で成長した試料の R 面上に幅の狭い板状欠陥が観察された。これは前述のように、R 面が特異面であるために、成長時の過飽和度の変動によって不純物や過剰原子が R 面上のファセットやテラスに析出したものと考えられる。欠陥の分布と散乱強度を考慮すると、フラックス法で成長した結晶は as-grown の状態では、Cz 法で成長した as-grown の状態より結晶性が優れている。しかし、Cz 法で成長した結晶は熱処理することで光散乱体を減少させることが出来ることを確認した。

第 5 章では、1) 種結晶のみを回転させながら成長した結晶、2) 種結晶を固定し坩堝内にプロペラを挿入し、坩堝を回転させながら成長した結晶、3) 2) と同一の方法だが、成長速度が速い結晶の、異なる 3 成長条件で成長した CLBO 単結晶を光散乱トモグラフ法で評価した。全ての試料に、種結晶から発生し $\langle 111 \rangle$ 方向に伸びた転位線が存在すること、孤立した微小散乱体が試料全面に不規則に分布していることを明らかにした。同じボレート系結晶の β -BBO 単結晶と比較すると析出物による散乱体は少ない。本研究で用いた観察配置では「装飾されていない転位線」の観察は困難なことから、その存在は否定できないが、良質

の結晶のように思われた。CLBO 結晶の成長条件は、まだ最適化されていないため、結晶成長条件が最適化されれば非常に良い結晶が得られるだろう。結晶成長と評価を並列的に行うことが大切であることが分かった。

第6章では、ラマン散乱トモグラフィ法によって ZnSe 単結晶中に存在する dislocation wall という特異な形状の欠陥を観察し、wall 近傍ではマトリックス部分と対称性がわずかに異なることを示した。Wall 近傍ではラマンスペクトルの TO モードと LO モードのピークが同程度に、高波数側にシフトしていることが観察されることから、wall 近傍には静水圧的な応力が存在すること分かった。シフト量からその応力を見積もった結果、wall の中心で約 1×10^8 $[\text{N/m}^2]$ の圧縮応力が生じていた。これは、結晶温度が比較的高い時に wall を構成している転位線が取り込んだ不純物や過剰原子のため、wall の体積収縮率が周囲の結晶より小さくなったことにより発生したと考えられる。

第7章では、ヨウ素輸送法で成長した ZnSe 単結晶を光散乱トモグラフィ法で観察した結果について示した。As-grown 試料には、装飾された転位線と孤立した点状の析出物が存在したが、転位の周りではゲッターリング効果によって点状欠陥の数が非常に少なくなっていることが確認された。亜鉛雰囲気中で $1000^\circ\text{C} \cdot 50$ 時間熱処理をした試料では、 $\langle 110 \rangle$ 方向の棒状欠陥が観察された。これは、as-grown 試料で観察された点状の析出物が熱処理によって凝集したものであると考えられる。600、800、 1000°C で熱処理を行ったところ、高温熱処理により TO モードと LO モードの散乱光強度が減少することがラマンスペクトルの測定から分かった。この現象は、熱処理によって巨大な析出物が形成されたため、格子振動の伝播が妨げられたためと考えられる。

謝辞

本研究の遂行ならびに論文の作成にあたり、終始、多大なるご指導とご鞭撻を頂きました学習院大学理学部物理学科 小川 智哉 教授に心から感謝申し上げます。小川教授には、結晶工学の基礎に始まり、光散乱の原理、転位論について懇切丁寧にご指導頂き、また、結晶の研究に従事する機会を与えて下さいましたことに厚く感謝致します。

常に適切なるご助言を頂きました、熊本県立技術短期大学校 坂井 一文 教授、学習院大学計算機センター 馬 敏雅 博士に謹んで御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、Cz 法成長 β -BBO 単結晶をご提供下さった日本電気株式会社機能材料研究所デバイス研究部 古宇田 光 博士、CLBO 単結晶をご提供下さった大阪大学大学院工学研究科佐々木研究室 神村 共住 博士、CVT 法成長 ZnSe 単結晶をご提供下さった住友電気工業株式会社基盤研究所 藤原 伸介氏に感謝の意を表します。

研究遂行および論文作成にあたり、ご協力下さった学習院大学理学部物理学科小川研究室の学生諸氏に感謝致します。

I. 非線形光学効果

近年、レーザーの通信及び工業への利用が盛んに行われ「光の時代」と言われている。光ファイバーを用いた通信、CD (Compact Disc) や DVD (Digital Video Disc) などの光学的記録は、すでに日常生活に不可欠な手段となっているが、このような事態を可能とした精密加工や精密計測も光に依るところ多大である。半導体素子は超精密な写真製版技術無くしては存在し得ないことを思うと、「光の時代」と言われる理由が一層明瞭になる。情報の高密度化・加工の微細化には波長の短い光が必要で、青色光領域から紫外光領域での発振が要求されている。しかし、波長が短くなるとレーザー発振が起こり難くなるので、結晶を用いた波長変換が注目されている。KH₂PO₄ (KDP)単結晶などのリン酸系材料が、波長変換結晶として最初に注目され育成されて来たが、近年ボレート系(ホウ酸系)結晶に高効率の非線型光学効果が見出され、これらの結晶成長技術、変換技術が活発に研究されるようになった。

I.1. 非線型光学結晶による2次高調波の発生[1, 2]

電場 \vec{E} の光が結晶に入射すると、結晶中の電子は電場によって変位し、分極(双極子モーメント) \vec{P} が発生する。

$$P_i = \eta_{ij} \epsilon_0 E_j \quad (I.1)$$

ここで、 η_{ij} は比感受率を、 ϵ_0 は真空中の誘電率を表す。この入射電場の振幅が小さい場合、電子の平衡位置からの「ずれ」、すなわち、双極子モーメントの大きさは入射電場の大きさに比例する。

入射光の電場が大きい場合には、比感受率は定数ではなく電場に依存する。この電場依存性を級数に展開し、次のように書く。

$$\eta_{ij} = \eta_{ij} + \gamma_{ijk} E_k(\omega_k) + \Gamma_{ijkl} E_k(\omega_k) E_l(\omega_l) + \dots \quad (I.2)$$

ここで、 ω_k と ω_l はそれぞれ電場 E_k と E_l の角周波数で、非線型光学係数: γ_{ijk} ($i, j, k=1, 2, 3$)

付録 I. 非線形光学効果

は極性 3 階テンソル、 Γ_{ijkh} ($i, j, k, h=1, 2, 3$)は極性 4 階テンソルである。従って、 γ_{ijk} は点対称要素を持たない圧電結晶にのみ存在し、 Γ_{ijkh} は全ての結晶に存在することが分かる。(I.1)式に(I.2)式を代入すると、以下の関係が得られる。

$$P_i = \eta_{ij} \varepsilon_0 E_j(\omega_j) + \gamma_{ijk} \varepsilon_0 E_j(\omega_j) E_k(\omega_k) + \Gamma_{ijkh} \varepsilon_0 E_j(\omega_j) E_k(\omega_k) E_h(\omega_h) + \dots \quad (I.3)$$

第 1 項は分極の線形関係を、第 2 項以降が非線形関係を示している。第 2 項より $\omega_j \pm \omega_k$ を、第 3 項より $\omega_j \pm \omega_k \pm \omega_h$ をもつ分極が発生する。

次に、第 2 項で発生する分極について詳しく検討する。(I.4)式のような電場と角周波数の関係を仮定し、(I.3)式に代入すると 2 次の分極 P_{SHG} が得られる。

$$\begin{cases} E_j = E_{j0} \sin[\omega_j t - k(\omega_j)x] \\ E_k = E_{k0} \sin[\omega_k t - k(\omega_k)x] \\ \omega_j = \omega_k = \omega \end{cases} \quad (I.4)$$

$$P_{SHG} = -\frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_{j0} E_{k0} \cos[2\omega t - 2k(\omega)x] \quad (I.5)$$

これは角周波数 ω の光を結晶に入射すると、 2ω の角周波数の分極が誘起されることを示している。これから、2 次高調波 (second harmonic generation: SHG)が発生することが分かる。この高調波光を効率良く結晶外に取り出すには位相整合の技術が重要となる。

I.2.2 次高調波発生結晶[1-3]

(I.5)式に示した 2 次高調波発生に寄与する非線形分極テンソル成分 γ_{ijk} (2次非線形光学定数)について検討する。

γ_{ijk} は前述のように対称中心を持つ結晶では全成分が 0 である。このことは、次のような考察から分かる。直交座標軸 x, y, z を、原点を中心に反転させる場合を考えると、 E_j は $-E_j$ に、 P_{SHG} は $-P_{SHG}$ にそれぞれ変換される。従って、次式が成り立つ。

$$\begin{cases} P_{SHG} = \gamma_{ijk} E_j(\omega_j) E_k(\omega_k) \\ -P_{SHG} = \tau_{ijk} E_j(\omega_j) E_k(\omega_k) \end{cases} \quad (I.6)$$

ここで、非線形分極テンソル γ_{ijk} が対称中心を持つと仮定すると、

$$\gamma_{ijk} = \tau_{ijk} \quad (I.7)$$

となるから、

$$P_{SHG} = -P_{SHG} \quad (I.8)$$

が成り立たなければならない。(I.8)式は $P_{SHG} = 0$ の時のみ成立する。すなわち対称中心を持つ結晶では 2 次高調波は発生せず、32 の点群の中で対称中心を持たない圧電性を示す^{*}20 (C_1 、 C_2 、 C_3 、 D_2 、 C_{2v} 、 C_4 、 S_4 、 D_4 、 C_{4v} 、 D_{2d} 、 C_3 、 D_3 、 C_{3v} 、 C_6 、 C_{3h} 、 D_6 、 C_{6v} 、 D_{3h} 、 T 、 T_d)の点群に属する結晶のみが非線形性を持ち得る。

圧電結晶に「クライマン則」を適用すると、上記の中で D_4 、 D_6 、 T を除く C_1 (1)、 C_2 (2)、 C_3 (3)、 D_2 (222)、 C_{2v} (2mm)、 C_4 (4)、 S_4 ($\bar{4}$)、 C_{4v} (4mm)、 D_{2d} ($\bar{4}2m$)、 C_3 (3)、 D_3 (32)、 C_{3v} (3m)、 C_6 (6)、 C_{3h} ($\bar{6}$)、 C_{6v} (6mm)、 D_{3h} ($\bar{6}m2$)、 T_d ($\bar{4}3m$)に属する結晶が 2 次非線形定数を持つ。表 I.1 に 2 次高調波を発生する代表的な結晶を示す。

表 I.1.2 次高調波を発生する表的な結晶[1]

物質名	対称性	励起光に対する屈折率	SHG 係数 d [pm/V]
ADP($NH_4H_2PO_4$)	D_{2d} ($I\bar{4}2m$)	$n_o=1.507$ $n_e=1.468$	$d_{36}=0.53$
β -BaB ₂ O ₄ (β -BBO)	C_{3v} ($R3c$)	$n_o=1.655$ $n_e=1.543$	$d_{11}=1.6$ $d_{22}=2.2$ $d_{31}=0.16$
CdSe	C_{6v} ($P6_3mc$)	$n_o=2.427$ $n_e=2.445$	$d_{15}=18$
CdS*	C_{6v} ($P6_3mc$)	2.34	$d_{15}=44.0$ $d_{31}=40.2$ $d_{33}=77.9$
CdTe*	T_d ($F\bar{4}3m$)	2.69	$d_{14}=168$
GaAs*	T_d ($F\bar{4}3m$)	3.27	$d_{14}=368.7$

* 立方晶の O (432)は対称中心を持たないが圧電性も示さないのここでは除いた。

付録 I. 非線形光学効果

GaP	$T_d(\bar{F}43m)$	3.1	$d_{14}=147\sim 220$
InP**	$T_d(\bar{F}43m)$	3.44	$d_{14}=143.5$
LiNbO ₃ (LN)	$C_{3v}(R3c)$	$n_o=2.234$ $n_e=2.155$	$d_{31}=-5.95$ $d_{33}=-33.4$
LiB ₃ O ₅ (LBO)	$C_{2v}(Pna2_1)$	$n_x=1.566$ $n_y=1.591$ $n_z=1.606$	$d_{24}=0.74$ $d_{31}=0.8\sim 1.3$
KH ₂ PO ₄ (KDP)	$D_{2d}(\bar{I}42m)$	$n_o=1.494$ $n_e=1.460$	$d_{36}=0.43$
KTiOPO ₄ (KTP)	$C_{2v}(Pna2_1)$	$n_x=1.738$ $n_y=1.746$ $n_z=1.830$	$d_{15}=1.91$ $d_{24}=3.64$ $d_{31}=2.54$ $d_{32}=4.53$ $d_{33}=16.9$
α 水晶(α -quartz)***	$D_3(P3_131)$	$n_o=1.5414$ $n_e=1.553$	$d_{11}=0.8$ $d_{14}=0.018$
ZnO	$C_{6v}(P6_3mc)$	1.95	$d_{15}=5.9$ $d_{33}=18.0$ $d_{35}=5.4$
ZnSe*	$T_d(\bar{F}43m)$	2.42	$d_{14}=78$
ZnTe*	$T_d(\bar{F}43m)$	2.69	$d_{14}=90$

*、**、***の無い結晶は、入射光の波長が 1064 nm での値

*10600 nm

**1058 nm

***694 nm

I.3. ボレート系結晶の開発

ここでは、ボレート系の結晶の評価を行ったので、次にこの結晶について述べる。SHG 素子用結晶としての必要条件として、

(1)非線形光学定数が大きい

(2)位相整合の許容角度、許容温度が大きい(適度な複屈折率を持つ)

(3)発生した SHG 光に対して高い透過率を持つ(短い吸収端を持つ)

(4)機械的、化学的、熱的に安定

(5)高品質な大型単結晶育成が可能

等が挙げられる。

P-O、I-O、Nb-O などを含む酸化物結晶には、非線形効果が大きい結晶があるので、古くから研究が行われていた。歴史的に最も古くから研究されていたのは KH_2PO_4 (KDP) 結晶である。この結晶では、ある程度の大きさのある程度の品質の結晶が比較的簡単に得られと言う長所があるが、水溶液から育成されるので防湿処理が必要になると言う欠点がある[4]。その後、高効率で吸湿性も持たない KTiOPO_4 (KTP) [5]が開発され、この結晶によって 350nm までの波長変換が可能となった。

中国福建省・中国科学院・物質結構研究所の陳創天は B-O 環に注目し、これらを基本構造とした結晶の非線形感受率を計算した。何種類かの異なる配置と構造の B-O 環を検討し、以下のような「anion group theory」[2]を提唱した。

(1)四面体配位の $(\text{BO}_4)^{5-}$ と比べると、共役 π 電子を持つ平面六員環 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ と平面三角形 $(\text{BO}_3)^{3-}$ は、大きな非線形感受率と線形感受率を持つ。

(2)平面構造を持つ $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ や $(\text{BO}_3)^{3-}$ と比べて、非平面構造を持つ $(\text{BO}_4)^{5-}$ や $(\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}$ では紫外光領域の吸収端は短波長側にシフトする。

(3)SHG 係数と光学異方性(複屈折)は、B 原子の配位数を 3-あるいは 4-にすることで、ある程度調整することが可能である。なお、大きな光学異方性があると、位相整合が取り易くなる。

陳らは、このような自らの理論に基づき、共役 π 電子を持った $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ を基本とする結晶で大きな非線形効果が期待されることを導出し、 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ($\beta\text{-BBO}$) [6]を開発した。一般的に、

付録 I. 非線形光学効果

2次感受率は $(B_3O_6) \approx (B_3O_7) > (BO_3) > (BO_4)$ 、吸収端は $(B_3O_7) \approx (BO_3) > (B_3O_6)$ 、複屈折率は $(B_3O_6) > (BO_3) > (B_3O_7)$ の関係がある[2]。β-BBO単結晶の出現以降、ボレート系結晶の研究が非常に活発となった。

I.4. BaB₂O₄(BBO)単結晶成長

化学組成 BaB₂O₄を持つ化合物は、古くからその存在が知られ、E. M. Levinら[7]によって BaO-B₂O₃の相図(図 I.1)が作成された。融点は1100℃で、高温相(α相)と低温相(β相)が存在し、その相転移温度は $920 \pm 5^\circ\text{C}$ で有ることが報告された[8]。α相とβ相三方晶系に属し、α相は $R\bar{3}c$ 、β相は $R3c$ の空間群に属することから、対称中心を持たないβ相のみが非線形性を示す。α相とβ相の結晶構造をそれぞれ図 I.2 (a)及び(b)に、その特徴及び物性を表 I.2 に示した。どちらの構造も B₃O₆のリング構造が層状に積み重なっている。

図 I.1 の相図から分かるように、BaB₂O₄組成の融液からの初晶は、非線形性を示さないα相である。そこで、BaB₂O₄融液にフラックスを加えて融点を低下させ、β相を晶出させる方法が開発された[9, 10]。この場合、結晶を構成している要素原料(セルフフラックス、例えば BaO や B₂O₃)を用いれば、要素原料以外の元素の混入を避けることが可能であるように思われる。しかし、セルフフラックスを用いた場合、良質な結晶を育成することは困難で、原子のイオン半径が大幅に異なる Na₂O など Na系フラックスを使用することによって、目的を達した[9, 11]。図 I.3 に Na₂O の相図 [12]を示す。単結晶育成は Top Seeded Solution Growth (TSSG)法、すなわち、フラックス引き上げ法などによって行われている[10, 13]。

表 I.2 BaB₂O₄ 結晶の構造

結晶		α -BBO	β -BBO
対称性		D _{3d} (R $\bar{3}c$)	C _{3v} (R3c)
格子定数		a=7.23 c=39.19 $\gamma=120^\circ$	a=12.53 c=12.71 $\gamma=120^\circ$
構造の種類	Ba ²⁺ サイト	2種類	1種類
	(B ₃ O ₆) ³⁻ サイト	1種類	2種類
密度 [g/cm ³]		3.74	3.83

フラックス法は育成に長時間を要するが、歪の少ない高品質な単結晶が得られる。しかし、フラックスから構成要素以外の元素が混入するのは避けられない。結晶に取り込まれた構成要素以外の原子が、欠陥発生の原因の一つとなったり、励起光による光損傷閾値の低下に繋がる原因となる恐れがある。そこで、桑野・古宇田らはフラックス成分を含まない高純度ストイキオメトリーの組成融液から、Czochralski (Cz)法で直接引き上げ育成することを試みた[14]。桑野・古宇田らは努力の末、最適な温度管理をした Cz 法を用いて、 β -BBO を原料として高品質な単結晶を短時間で育成することに成功した[15-17]。相図によると、1気圧の熱平衡下からは、 α 相が析出するはずであるが、桑野・古宇田らの Cz 法では、 β 相が得られることは非常に興味深い。Ostwald のステップルールによる熱力学的考察や融液構造によって説明されるような明確な成長機構は、未だ明らかでない。

表 I.3 に、今まで報告されている β -BBO 単結晶成長法と、得られた結晶の特徴などを示す。

表 I.3 各種β-BBO 単結晶成長法[18]

フラックス	成長法	温度 [°C]	共晶温度 [°C]	冷却速度 引き上げ速度	形状
15mol% Na ₂ O	TSSG		755		2×4×6mm ³
31.6mol%BaB ₂ O ₄ -Na ₂ O	TSSG	913	755		φ76×15mm ³
3mol%Na ₂ O	LHPG		755		
Na ₂ O-BaB ₂ O ₄	TSSG		755		φ60×15mm ³
20mol%Na ₂ O	TSSG		755	2°C/day 0.5-1mm/day	
31.6mol%Na ₂ O	TSSG	913	755	0.75-1.5°C/day	φ84×18mm ³
25%Na ₂ O	TSSG	886	755	0.3-1°C/day 1.3mm/day	φ70×18mm ³
40mol%Na ₂ B ₂ O ₄	TSSG	895	826		
BaCl ₂	化学反応	1000-1200	721	2hr.	針状
55mol%BaCl ₂	TSSG	860	721		透明
BaCl ₂ -Na ₂ B ₂ O ₄ -NaCl	徐冷				20mm 針状
44.4mol%BaF ₂	TSSG	890	752		
2wt%Li ₂ O					0.5×0.5×0.5mm ³
30mol%Li ₂ O	TSSG				4BaB ₂ O ₄ -Li ₂ B ₂ O ₄
25%Na ₂ O	TSFZ	860-930	755	3μm/min	φ10×16mm ³
無し	μ-Cz				
無し	D-Cz			0.6mm/hr.	φ7×18-φ15×40mm ³
無し	ZM			10mm/hr.	多結晶

TSSG: Top Seeded Solution Growth (トップシード)法

LHPG: Laser Heating Pedestal Growth (レーザー溶融ペDESTAL)法

TSFG: Top Seeded Floating Zone (溶媒移動帯溶融)法

μ-Cz: Micro Czochralski (マイクロチョクラスキー)法

D-Cz: Direct Czochralski (直接チョクラスキー)法

ZM: Zone Melt (帯溶融)法

I.5. もう一つの代表的ボレート結晶: CsLiB₆O₁₀(CLBO)単結晶

β-BBO は大きな SHG 係数を持つが、発生した SHG 光の位相整合可能波長は 410nm までである。また、複屈折率は 0.12 と大きいのが、吸収端が 190nm で短波長発生用結晶としては少し物足りない。そこで、B₃O₇を基本構造にもち、吸収端が 160nm にある LiB₃O₅(LBO)が開発された[19]。しかし、複屈折率が 0.045 と小さいので Nd: YAG レーザーの 4 次、5 次の高調波発生には適さない。続いて、非調和溶融結晶の LBO に比べて結晶育成が容易な CsB₃O₅(CBO)が開発されたが、やはり複屈折率が小さく、かつ、僅かながら吸湿性があると言う問題を抱えていた[20]。

大阪大学の佐々木孝友らは、B₃O₇環が紫外光発生に適していると考え、複数のアルカリ金属を組み合わせて、LBO と CBO の混晶系を検討し CsLiB₆O₁₀(CLBO)を見出した[21, 22]。(CsO+Li₂O)-(B₂O₃)の相図(図 2.4)が示すように、848℃において調和溶融組成であることから、ストイキオメトリ組成の原料から直接成長が可能である。佐々木らは、原料をストイキオメトリ組成からわずかにずらし、CsCO₃:Li₂CO₃:B₂O₃=1:1:5.5 のモル比で TSSG 法により a×a×c=14×11×11cm³ の高品質な大型結晶を育成した*。表 I.4 に CLBO 単結晶の構造データを、図 I.5 にその構造を示す。

表 I.4 CLBO 単結晶の構造

組成式	CsLiB ₆ O ₁₀
分子量	364.70
結晶系	正方晶
ブラベー格子	体心
格子定数 [Å]	a=10.494 c=8.939
対称性	D _{2d} (I42d)
密度 [g/cm ³]	2.461

* Cs₂CO₃ + Li₂CO₃ + 6B₂O₃ → 2CsLiB₆O₁₀ + 2CO₂

付録 I. 非線形光学効果

I.6. ボレート系結晶

前述のように、 β -BBO 単結晶の開発以降、ボレート系結晶の研究が盛んになり、数々のボレート系結晶が発表されている。その中でも実用化されたもの、今後実用化が期待されているものを表 I.5 に示す。

表 I.5 ボレート系結晶の特徴[23]

結晶	対称性	透過波長域 [nm]	SHG 係数 [pm/V]	複屈折率 Δn	最短 SHG 波長 [nm]	融点 [°C]	ボレート リング
β -BaB ₂ O ₄ (β -BBO)	C _{3v} (R3c)	190-3300	d ₁₁ =1.844	0.12	205	1105	B ₃ O ₆
LiB ₃ O ₅ (LBO)	C _{2v} (Pna2 ₁)	160-2600	d ₃₁ =0.94 d ₃₂ =1.13 d ₃₃ =0.256	0.045	277	834	B ₃ O ₇
CsB ₃ O ₅ (CBO)	D ₂ (P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁)	170-3000	d ₁₄ =0.863	-	270	842	B ₃ O ₇
KBeBO ₃ F ₂ (KBBF)	D ₃ (R32)	155-	d ₁₁ =0.863	0.07	185	825	BO ₃
Sr ₂ Be ₂ BO ₇ (SBBO)	C ₆ (P6 ₃)	155-3800	d ₁₅ =2	0.07	200	1500	BO ₃
CsLiB ₆ O ₁₀ (CLBO)	D _{2d} ($\bar{1}42d$)	180-2750	d ₃₆ =0.95	0.052	236	848	B ₃ O ₇

高出力の波長変換を行う場合には LBO、使用環境の温度変化が大きい場合には β -BBO、Nd: YAG レーザーの第 4、第 5 高調波を発生するには CLBO が適している。 β -BBO と CLBO を比較すると、どちらも Nd: YAG レーザーの第 4、第 5 高調波を発生することが可能であるが、 β -BBO は角度許容幅が小さくなるといった問題がある。しかし、CLBO は加熱したセル中で使用しなければならないが、 β -BBO は常温空気中での使用が可能であるなど、それぞれ長所と短所がある。いずれの結晶も、紫外光の吸収係数が大きく光損傷が発生する

などの問題が残されており、更なる高品質化が望まれる。

小型化、低電力化、長寿命化とランニングコストの低価格化、メンテナンスフリー化などが要請されているが、この為にはシステムの全固体化が不可避である。

参考文献

- [1] 小川 智哉、"結晶工学の基礎", 裳華房
- [2] Seth R. Marder *et al*ed., "Materials for Nonlinear Optics", American Chemical Society
- [3] 宮澤 信太郎、"光学結晶", 培風館
- [4] T. Sasaki and A. Yokotani, *J. Crystal Growth* 99 (1990) 820
- [5] J. D. Bierlein and H. Vanherzeele, *J. Opt. Soc. Am. B6* (1989) 622
- [6] C. Chen, B. Wu, A. Jiang and G. You, *Scientia Sin B28* (1985) 235
- [7] E. M. Levin and H. F. McMurdie, *J. Am. Ceram. Soc.* 32 (1949) 99
- [8] J. Liang and Y. Zhang, *Acta. Chem. Sin.* 40 (1982) 994
- [9] A. Jiang, F.Cheng, Q. Lin, Z. Cheng and Y. Zheng, *J. Crystal Growth* 79 (1986) 963
- [10] L. K. Cheng, W. Bosenberg and C. L.Tang, *J. Crystal Growth* 89 (1988) 553
- [11] Q. Hung and J. Liang, *J. Crystal Growth* 97 (1989) 720
- [12] Q. Hung and J. Liang, *Acta. Phys. Sin.* 30 (1981) 561
- [13] R. S. Feigelson, R. J. Raymakers and R. K. Route, *J. Crystal Growth* 97 (1989) 352
- [14] K. Ito, F. Marumo and Y. Kuwano, *J. Crystal Growth* 106 (1990) 728
- [15] H. Kouta, Y. Kuwano, K. Ito and F. Marumo, *J. Crystal Growth* 114 (1991) 676
- [16] H. Kouta, S. Imoto and Y. Kuwano, *J. Crystal Growth* 128 (1993) 938
- [17] H. Kouta and Y. Kuwano, *J. Crystal Growth* 166 (1996) 497
- [18] 日本結晶成長学会編、"結晶成長ハンドブック"、共立出版
- [19] C. Chen, Y. Wu, a. Jiang, B. Wu, G. You, R. Lin and S. Lin, *J. Opt. Soc. Am. B6* (1989) 616
- [20] Y. Wu, T. Sasaki, A. Nakai, A. Yokotani, H. Tang and C. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 2614
- [21] Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, A. Taguchi. T. Sasaki and S. Nakai, *J. Crystal Growth* 156 (1995) 307

[22] Y Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki and S. Nakai Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 1818

[23] 福田 承生、千川 圭吾 編、"単結晶成長技術"、培風館

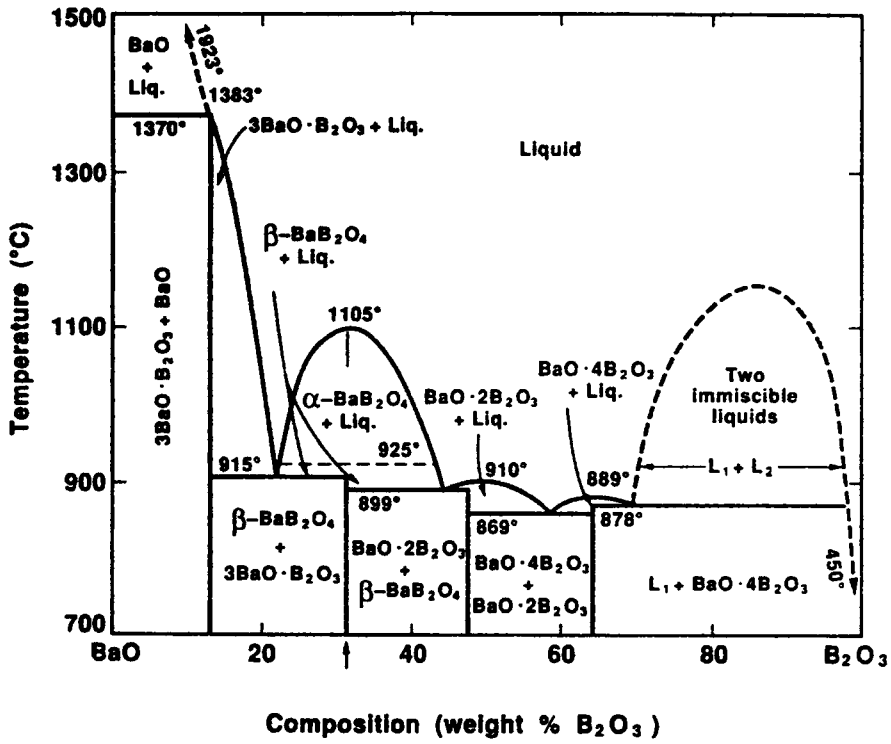


図 I.1 BaO-B₂O₃相図

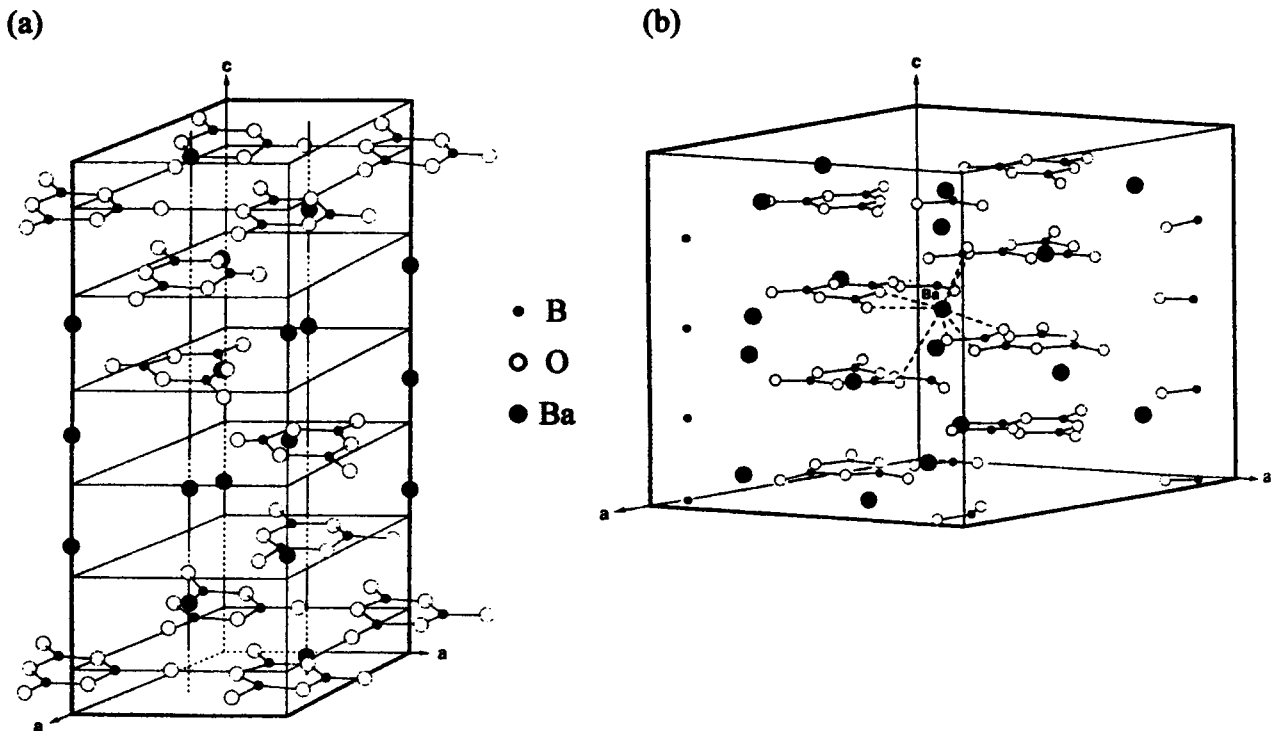


図 I.2 (a)α-BBOの結晶構造と(b)β-BBOの結晶構造

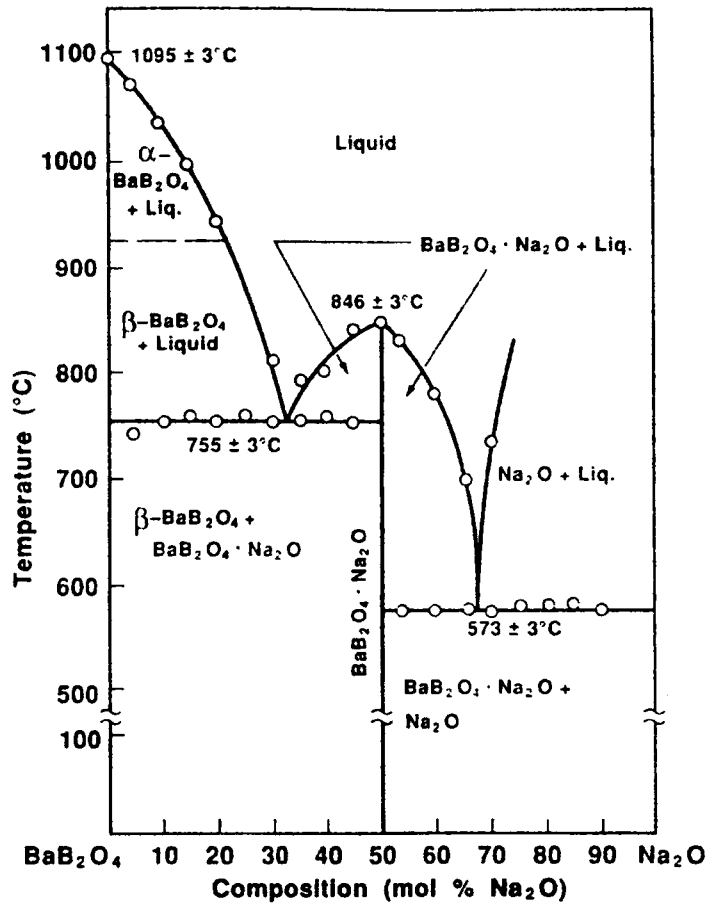


図 I.3 BaB₂O₄-Na₂O相図

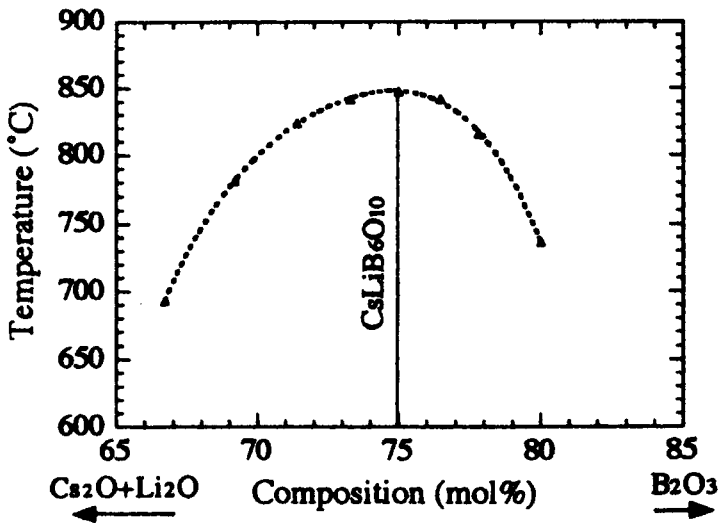


図 I.4 (Cs₂O+Li₂O)-B₂O₃相図

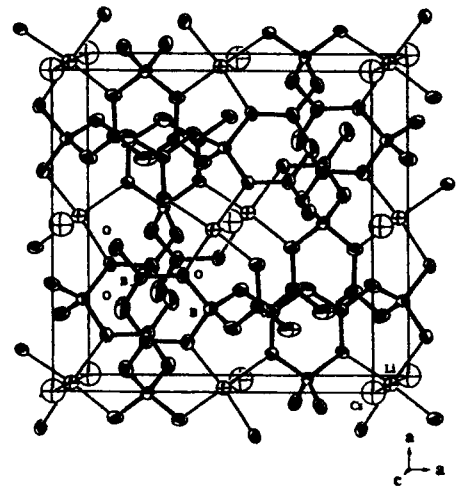


図 I.5 CLBO結晶の構造

Ⅱ. 青色発光デバイス ZnSe 半導体

化合物半導体を利用した発光ダイオード(Light Emitted Diode: LED)が実用化されて数十年になる。現在では、赤外光から可視光まで、その用途は多岐に渡る。赤外線発光用の AlGaAs、GaAsP、GaP、橙色・黄色用の AlGaInP、そして黄緑色用の GaP などが高輝度 LED として利用されている。青色 LED としては SiC を用いた LED が開発されたが、輝度が低いのが難点であった。近年、GaN 系材料を用いた青色・緑色発光高輝度 LED が実用化され強烈なインパクトを与えた。GaN は青色発光用素子として研究開発され、1991 年、半導体レーザーとして室温で連続発振してから急に注目されるようになった。

近年、光の 3 原色である赤・緑・青(RGB)の全てが高輝度 LED で実現可能となり、フルカラーディスプレイ、照明に用いられる白熱灯や放電管が LED に置き換えられる勢いである。ZnSe は半世紀に渡り根気良く研究が継続された材料であるが、1999 年、従来とは異なる機構による白色 LED が ZnSe 系材料で実現し、今後の発展が注目されている。図Ⅱ.1 に可視光 LED のこれまでの発展の経緯を示す。

Ⅱ.1. ZnSe 単結晶の特性

Ⅱ-VI族化合物半導体の多くは直接遷移型のバンド構造をもつので、結晶中のフォノンの関与無しで光の吸収や発光が可能となる光電素子用半導体として研究されている。電子や正孔の有効質量が小さく易動度が大きいⅢ-V族化合物半導体が、高速・高周波デバイス用材料として用いられるのに対し、有効質量が大きく易動度が小さいⅡ-VI族化合物半導体は発光デバイス用材料として用いられている。ZnSe 結晶は、閃亜鉛鉱型(立方晶系)の結晶構造と広いバンドギャップを持つため、緑色から青色の可視短波長領域で動作する発光ダイオード(LED)やレーザーダイオード(Laser Diode: LD)[1]などの母材としての研究と開発が行われている。表Ⅱ.1 に ZnSe 単結晶の諸物性[2]を示す。

表 II.1 ZnSe 単結晶の諸物性

結晶構造	閃亜鉛鉱型
対称性	$\bar{F}43m$
格子定数 [Å]	5.6687
融点 [°C]	1515
バンドギャップ [eV]	2.67

II.2. ZnSe 単結晶成長

II-VI族化合物半導体は、IV族やIII-V族化合物と同様の sp^3 混成軌道に起因する共有結合性と、I-VII族化合物のようなイオン結合性も有している。また、蒸気圧が高く、常圧では融点下で昇華するため熔融状態を実現することは難しい。

気相からの結晶成長は比較的低温で行われる。気相成長法には、1)多結晶を原料とし、これを高温に保ち昇華させ、低温側に輸送し単結晶化させる昇華法[5]と、2)多結晶質の原料とヨウ素と反応させ、蒸気圧の高いヨウ化物として低温側に輸送して単結晶化させる化学輸送法[6-9]がある。これらの方法で、直径数 cm の結晶をつくることができる。このようにして育成した ZnSe 結晶は高抵抗であるため、熔融 Zn 中、あるいは、Zn 蒸気中で熱処理することによって低抵抗化させる。このような Zn 処理を行うと、ドナーを補償している Zn 空孔の濃度を低減化させ、n 型の低抵抗単結晶が得られる[3]。

この研究を始める以前では、青色発光素子用基盤として使用できるような低転位密度で低抵抗の大型 ZnSe 単結晶を作ることが困難であったため、比較的格子定数が近い GaAs 単結晶上に分子線エピタキシャル法で ZnSe 単結晶薄膜を成長させていた。このように、ヘテロエピタキシャル成長で育成した場合には、基盤とエピタキシャル層の界面で発生する格子不整合、熱膨張係数の違いなどが原因の不具合が発生しやすい。このような理由から、ホモエピタキシャル成長法が望ましいので、基盤として使用できる高品質な ZnSe 単結晶を成長させる技術の開発が求められていた。近年、直径 12mm のウエハー内に比較的広い無

付録Ⅱ. 青色発光デバイス ZnSe 半導体

転位領域が存在する結晶がヨウ素輸送法によって育成されるようになり[9]、これを用いた白色 LED が作製された。

この白色 LED では、バンド端発光の青色と不純物に関連した SA(Self Activated: 自己付活化)発光による黄色を同一素子内で発生させ、混合することにより白色光を得ている。この LED と GaN 系の白色 LED と比べると、前者では蛍光剤を使用しないこと、低電圧駆動が可能であることなどの点で有利である。図Ⅱ.2に ZnSe系白色 LED の断面構造を、図Ⅱ.3(a)、(b)に ZnSe系白色 LED と GaN系白色 LED の発光を模式図的に示した。しかし、現行の育成技術では、結晶性にばらつきがあり、寿命にも問題が残っており、実用には至っていないが、近い将来市場に並ぶことが予想される。

参考文献

- [1] M. A. Hasse, J. Qiu, J. M. Depuydt and H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 1272
- [2] 生駒 俊明 監修、"化合物半導体ハンドブック"、サイエンスフォーラム
- [3] 日本結晶成長学会編、"結晶成長ハンドブック"、共立出版
- [4] I. Kikuma and M. Furukoshi, *J. Crystal Growth* 41 (1977) 103
- [5] W. W. Piper and S. J. Polish, *J. Appl. Phys.* 39 (1961) 1278
- [6] K. Böttcher, H. Hartmann and R. Röstel, *J. Crystal Growth* 159 (1996) 161
- [7] S. Fujiwara, H. Morishita, T. Kotani, K. Matsumoto and T. Shirakawa, *J. Crystal Growth* 186 (1998) 60
- [8] S. Fujiwara, Y. Namikawa and T. Kotani, *J. Crystal Growth* 205 (1999) 43
- [9] S. Fujiwara, Y. Namikawa, M. Irikura, K. Matsumoto, T. Kotani and T. Nakamura, *J. Crystal Growth* 219 (2000) 353

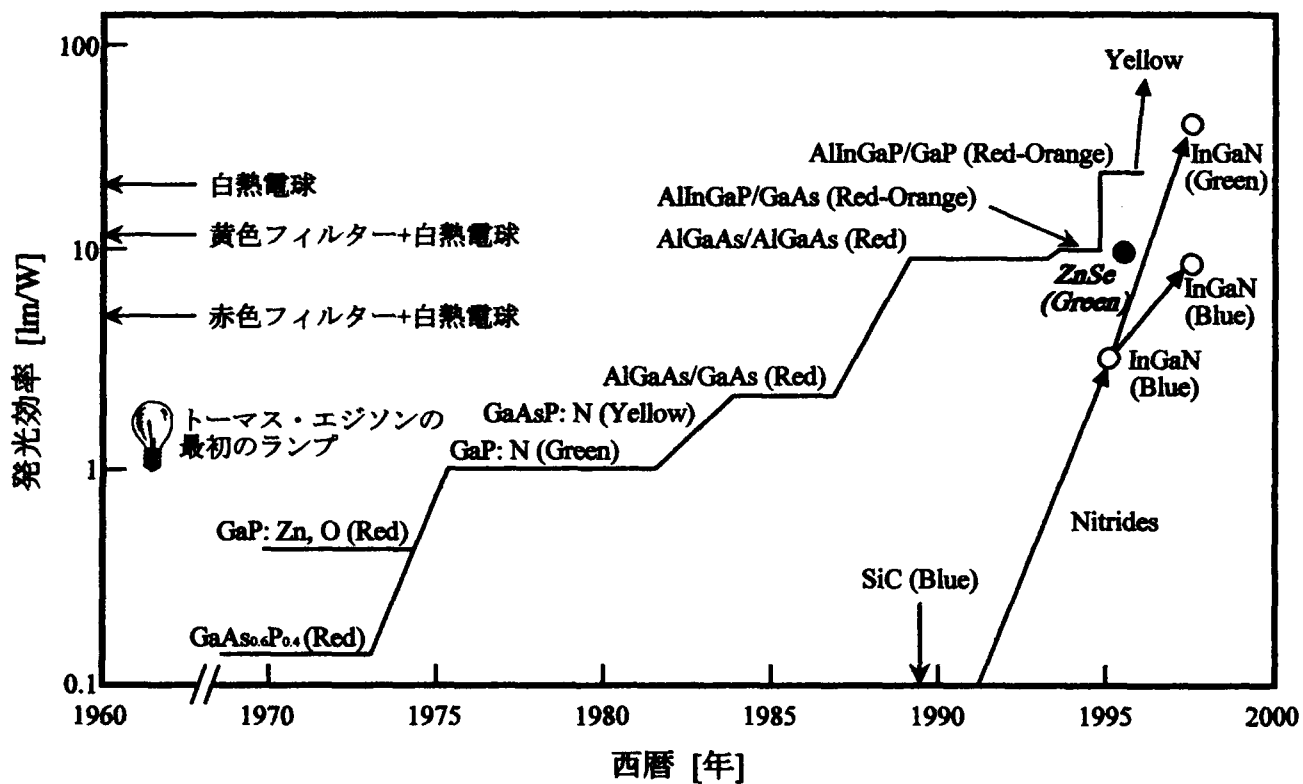
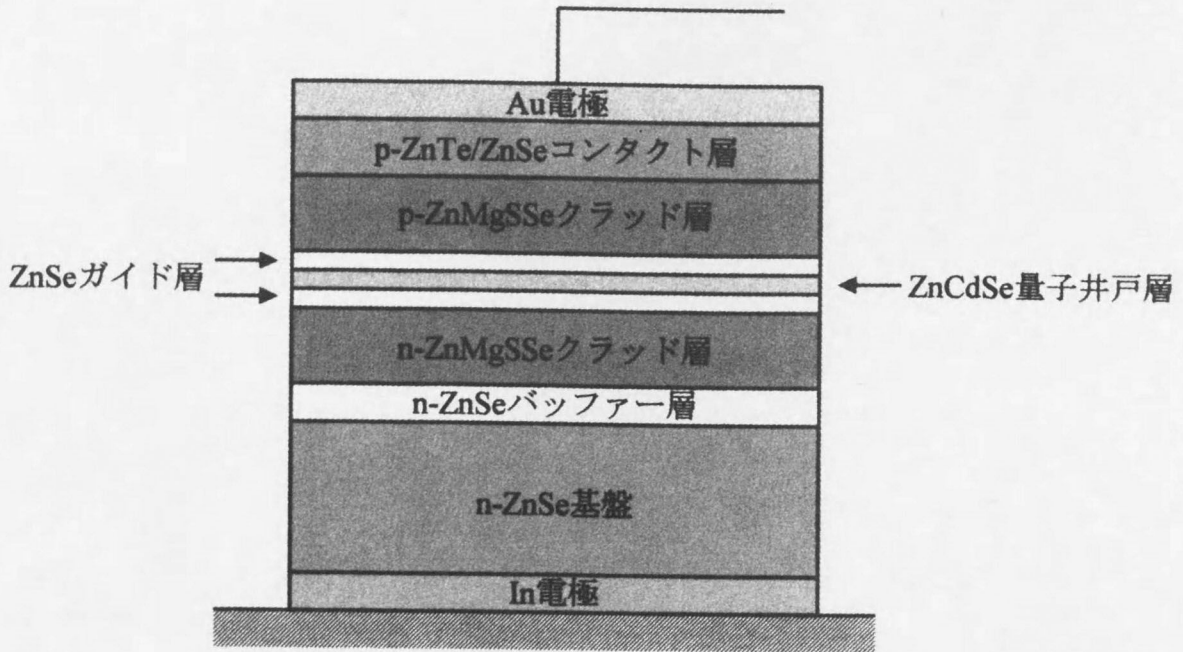
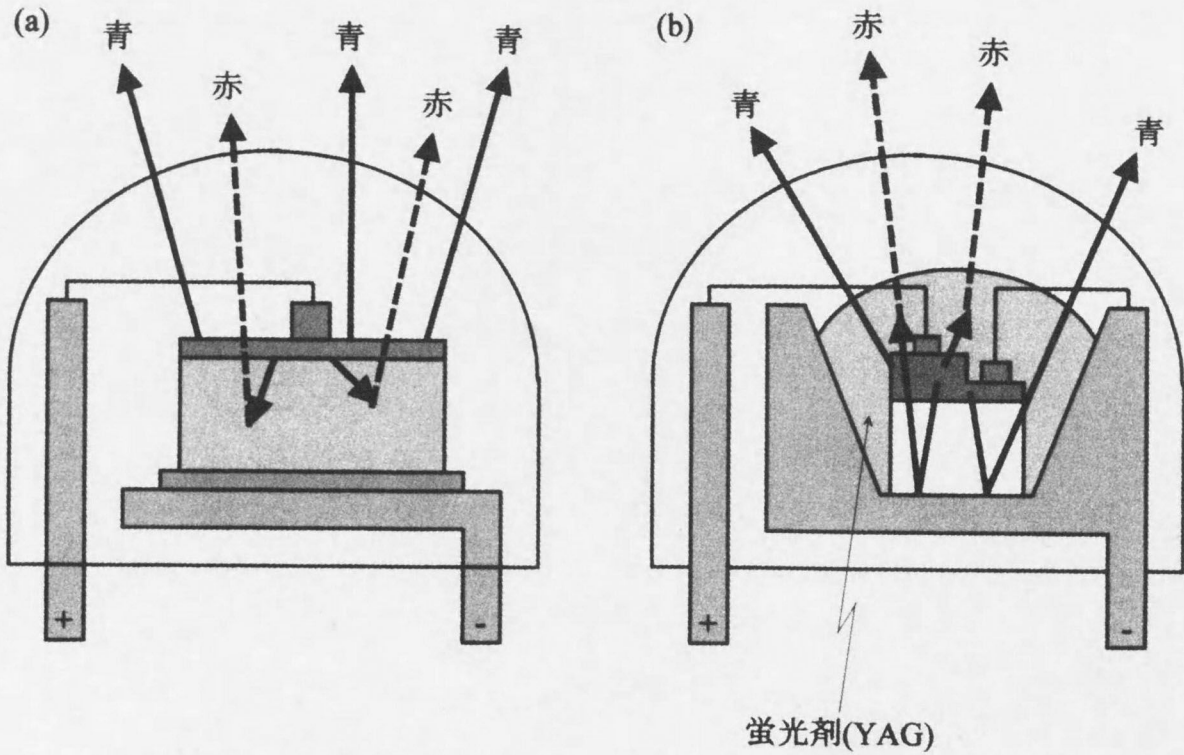


図 II.1 可視光LEDの発光効率の進歩
 (応用物理、Vol.68, No.2, 1999, p.139を参考にした)



図II.2 ZnSeホモエピタキシャル白色LEDの断面構造



図II.3 ZnSe系白色LED(a)とGaN系白色LED(b)の比較