

X線断層トポグラフィによる合成ダイヤモンドの結晶評価 Characterization of synthesized diamond crystals by means of step-scanned X-ray limited topography

水野 薫^{1,*}, 岡本博之²

¹ 島根大学総合理工学研究科, 〒690-8504 松江市西川津町 1060

² 金沢大学医薬保健研究域, 〒920-0942 金沢市小立野 5-11-8

Kaoru Mizuno^{1,*} and Hiroyuki Okamoto²

¹ Shimane University, Matsue 690-8504, Japan

² Kanazawa University, Kanazawa 920-0942, Japan

X線断層トポグラフィの三次元再構成により合成ダイヤモンド結晶 ($3 \times 3 \times 2 \text{mm}^3$) の結晶評価を行った。観察は (004), {111} および {12 12 -8} を回折面として, 高速 X 線トポグラフィックカメラ (BL-15B) を用いた。ビームの上下幅は $20 \mu\text{m}$, 横幅は約 10mm であった。回折面が {12 12 -8} の写真では強度の関係で白色 X 線, (004) と {111} の写真では単色 X 線 (それぞれ $\lambda = 0.521 \text{Å}$ および 0.700Å) を用いた。試料の垂直方向に $10 \mu\text{m}$ ずつ移動させ, そのつど断層写真を撮影し, これを 300 回程度繰り返した。撮影した多数のトポグラフィを画像処理ソフト Image J を用いて合成し, 三次元的な画像を得た。再構成した画像から, ダイヤモンド結晶の {111} と {332} 上に面欠陥が観察できた。{111} 上の面欠陥は従来から知られている積層欠陥であったが, {332} 上の面欠陥は回折面依存が示さず, さらに縞模様の欠陥像が確認された。この欠陥は成長速度等のゆらぎによって不純物が偏在しているためにできた成長痕と考えられる。

1 はじめに

結晶中の格子欠陥を非破壊的に可視化する方法のひとつとして, X 線トポグラフィがある。しかしトポグラフィは欠陥の三次元的な分布等を平面に投影するため格子欠陥の位置や形状の再現に任意性が残る。また, 一般のトポグラフィは X 線ビームの上下幅を数 mm 以上で用いるため X 線の照射された範囲内の格子欠陥が重なって投影され, 個々の格子欠陥の位置や形状を正確に特定できない可能性がある。そこでビームの上下幅を $100 \mu\text{m}$ 以下にしぼりトポグラフィ (断層写真) を撮影し, 多数の断層写真を重ね合わせ三次元再構成を行うことにより任意の方向から結晶内部の断面を観察することが可能である [1]。この手法は古くから知られているがたとえ放射光を用いても, 長時間におよぶ実験中の蓄積リングの電流の減少による, 分光計等の回折条件が変化し事実上同一条件でのトポグラフィの撮影は不可能であった。近年, 電子を連続的に入射することで X 線の強度を一定に保つ Top up 運転が実現した。それによって, 同一条件での多数の X 線断層トポグラフィの撮影が可能になった。

現在, X 線精密回折に用いる光学素子としてシリコンが用いられているが, シリコンは熱伝導度が小さいので大強度 X 線などに使用する場合冷却装置が

必要となり, 冷却装置の振動等が光学素子に伝わり精密光学実験に適さない。ダイヤモンドは熱伝導度が大きいので, 冷却装置の必要性が低いので振動等が小さくなる。よって, ダイヤモンドは高熱負荷下における新たな光学素子の材料としての可能性がある。さらに大電流を流す必要のある抗耐熱負荷半導体素子の新たな材料としても可能性も有している。

1955 年に GE が世界で初めて微小ダイヤモンド結晶の育成に成功した。しかし結晶が微小なため結晶中の格子欠陥を観察が難しかった。近年, 住友電工が格子欠陥の観察が出来るほどの結晶を育成した。そこでより完全性の高い結晶を育成するための基礎的な情報を得る目的で合成ダイヤモンド結晶中の格子欠陥を前記の手法を用いて三次元的な欠陥の同定を行った。

2 実験

試料には高温高压合成法 (1400°C , 5.5GPa) で育成した合成ダイヤモンド結晶 (住友電工製スミクリスタル, 約 $3.0 \times 3.0 \times 2 \text{mm}^3$) を用いた。図 1 に結晶の外形と方位を示す。

通常の X 線トポグラフィにおいて X 線ビームの

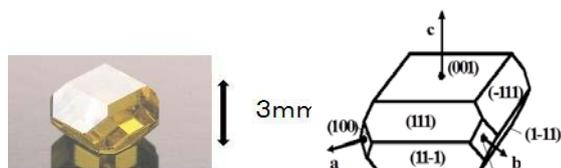


図 1. 試料の写真と方位。

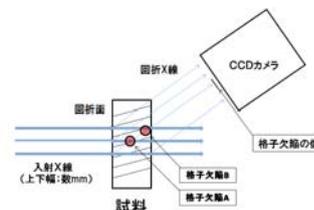


図 2. 通常の X 線トポグラフィ。

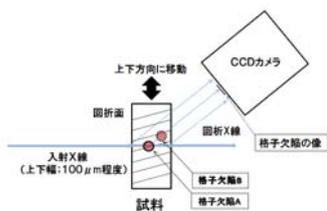


図3. X線断層トポグラフィ.

上下幅は数 mm 以上ある。図 2 で示すように CCD カメラに格子欠陥の像が写った場合、格子欠陥が A, B のどちらの位置に存在するか特定できないという欠点がある。その欠点を補うため、図 3 のようにビームの上下幅を $10\mu\text{m}$ 程度にすると CCD カメラに写った像より欠陥が A の位置に存在することが特定できる。なお、ビームサイズを狭めると、結晶全体を観察することができないので、試料を上下方向に移動させ、そのつど断層写真を撮ることで結晶全体の観察を行った。本研究では X 線断層トポグラフィをステップスキャンと組み合わせた手法を用いた。

観察は高速 X 線トポグラフィックカメラ(BL-15B)を使用して、回折面は(004), $\{111\}$ および $\{12\ 12\ -8\}$ を用いた。ビームの上下幅は $20\mu\text{m}$, 横幅は約 10mm であった。回折面が $\{12\ 12\ -8\}$ の写真では強度の関係で白色 X 線, (004)と $\{111\}$ の写真では単色 X 線(それぞれ $\lambda=0.521\text{ \AA}$ および 0.700 \AA)を用いた。また、試料の垂直方向に $10\mu\text{m}$ ずつ移動させ、そのつど断層写真を撮影し、これを 300 回程度繰り返した。回折像の観察には Photonic Science 社製 CCD カメラ(X 線デジタルイメージャーX-FDI, ピクセル数は $1384 \times 1032\text{pic}$, ピクセルサイズは $6.17\mu\text{m}$)を用いた。CCD カメラのゲインは 50~100, 露出時間は 1 枚の写真につき 7~115s であった。

3 結果および考察

(004)を回折面とした多数の断層写真を三次元化し、(1-10)で切り出した写真を図 4(a)に示す。この図には同じ場所から斜め上方に向かう点線が 3 本見られる。これらの方向は試料の上面である(001)と 65° および 55° をなしていた。この三次元トポグラフを別の $\{110\}$ 系の面である(110)で切り出した写真を図 4(b)に示す。この写真でも図 4(a)と同様な角度を有する 3 本の点線が見られた。さらにこれらの切断面と平行な面で切り出した場合も、同様に図 4(b)でも示すように同じ場所に点線が確認できた。これらの事実より線状に見えた像は面状の欠陥の断面と考えられる。

(001) 面に対して、約 55° をなしている欠陥は

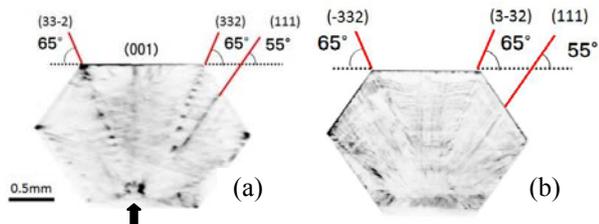


図4. (004)を回折面とした再構成像の任意の切り出し面 (a)(1-10), (b)(110). 矢印は種結晶を示す.

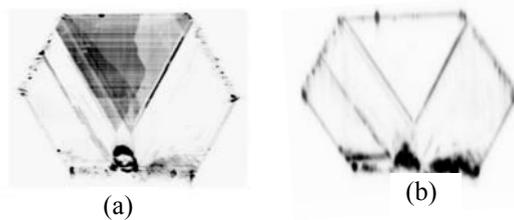


図 5. (1-11)で切り出した異なる回折面のトポグラフ像. (a)回折面は(-111), (b)回折面は(1-11).

(111) 面上に存在していると思われる。そこで、他の回折面 (-111) で断層トポグラフを撮影して、再構成後 (1-11) 面から観察すると、図 5(a)に示すように面欠陥であることが分かった。しかし(b) (1-11) 面を回折面として観察すると、面状の欠陥像は見られなかった。これらの結果から、像の回折面依存を示すこの面欠陥は積層欠陥であると考えられる [2]。

次に、白色 X 線を用いて(12 12 -8)を回折面とした断層トポグラフを三次元化し、その三次元画像から切り出した面(1-10)を図 6 に示す。(004)を回折面とした場合と同様に斜め上方に向かう点線が 3 本見られる。これらの方向は試料の上面である(001)と 65° をなしていたので、(004)を回折面とした場合と同様に、(33-2) と(332)上に面欠陥が存在することが分かった。

(-12 -12 -8), (12 -12 -8), (-12 12 -8)を回折面として観察した場合も同様に $\{332\}$ 系の面欠陥が観察された。さらに、これらの面欠陥に回折面依存があるか調べた。そのために面欠陥の存在する結晶面と平行な面 $\{332\}$ で切り出して観察した。図 7(a), (b)はそれぞれ(12 12 -8)と(-12 -12 -8)を回折面とした場合の 2 つの三次元画像から(332)と(33-2)の平行な面を切り出した場合の写真を示した。さらに、図 7(c), (d)はそれぞれの(12 -12 -8)と(-12 12 -8)を回折面とした場合の 2 つの三次元画像から(-332)と(3-32)の平行な面を切り出した場合の写真を示している。

図 7 をみると、 $\{332\}$ 面に存在する面欠陥の像はすべての写真に見られた。そのため $\{332\}$ 面に存在する面欠陥の像は回折面依存を示さないとと言える。 $\{332\}$ 系の面欠陥は図 7 で示すようにすべてのトポグラフに不均一な黒化度を示す像が写っている。またいびつな逆三角形の形状であった。黒化度の不

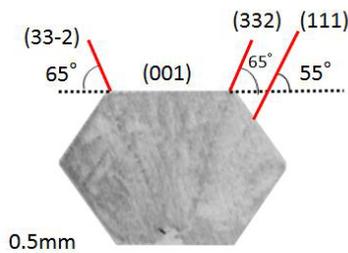


図 6. (1-10)で切り出した回折面(12 12 -8)のトポグラフ像

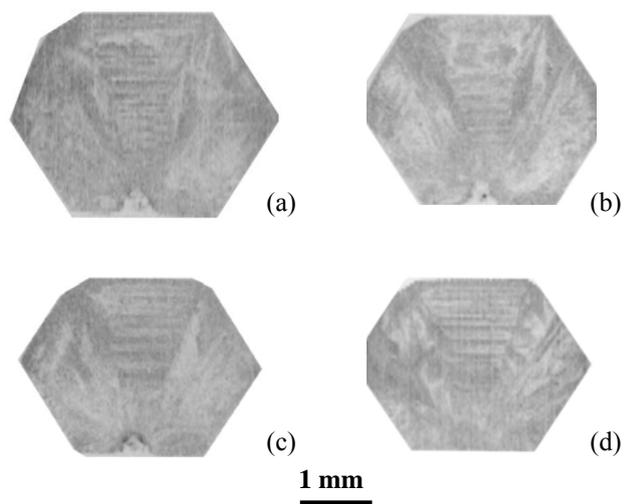


図7. (3 3 -2)で切り出した{12 12 -8}を回折面するトポグラフィ像. 回折面は (a)(b)(c)(d)がそれぞれ (12 12 -8), (-12 -12 -8), (-12 12 -8), (12 -12 -8)である.

均一が存在したのは不純物が偏在しているためにできた成長痕の可能性がある。また、いびつな逆三角形の形状が存在したのは、面によって成長速度の違いを示す成長痕の可能性がある。

本実験で観察されたすべての面欠陥は図 4(a)の矢印で示すように同じ場所から斜め上方に向かっている。これは、その場所が欠陥の発生源となっていることが言える。すなわち高温高压合成法では種結晶を用いるため、欠陥の発生源となっている場所は種結晶が存在したと考えられる。種結晶内に欠陥が存在したため、成長した結晶にも同様な欠陥が引き継がれたと考えられる。

4 まとめ

X線断層トポグラフィの三次元再構成により合成ダイヤモンド結晶の結晶評価を行った。その結果、種結晶より引きついている積層欠陥と成長痕を確認した。

参考文献

- [1] S. Kawado and J. Aoyama: Appl. Phys. Lett. 34 (1979) 428.
- [2] Lang, A. R., Acta Met., 5, 358 (1957).

成果

- 1 海野 秀友 et al 日本物理学会概要集 66 (2012) 993.

* mizuno@riko.shimane-u.ac.jp