

(様式第 2 号)

課題番号 : 1105037PF

PF 受理番号 : 2011G675

X線断層写真を用いた格子欠陥の三次元再構成 Three-dimensional reconstruction of defect images by means of limited projection topographs

水野 薫, 岡本博之¹

Kaoru Mizuno, Hiroyuki Okamoto¹

島根大学総合理工学部, 金沢大学医薬保健領域¹

**Faculty of Science and Engineering, Shimane University
School of Medicine, Kanazawa University¹**

1. 概要

ダイヤモンドは、個体の中で最も硬く、熱伝導率も高いなどの特性を持つ。そのため、高精度の切削工具や、ヒートシンク材料などで利用され始めている。近年、合成技術の発達により、人工ダイヤモンドの比率が増している。しかし、結晶の強度や特性を左右する欠陥と育成条件の関係については、未だ未解明な部分も多い。そこで、人工合成ダイヤモンドについて、X線3次元トポグラフィ法を用いた観察を行い、格子欠陥の3次元的な配置とその種類の同定を試みた。その結果、結晶の成長過程での成長条件のゆらぎにより生じた成長痕と、積層欠陥と思われる面状欠陥が観察できた。

(English)

We have observed lattice defects in a synthetic diamond crystal using step-scanning topography with monochromatic X-rays and examined the plane defects features of images reconstructed by stacking 215 shots of sectional topographs in three-dimensions. The topographs were obtained from 004 reflection using 15.2 keV X-ray. Two type V-shaped plane defects was observed and identified to be a stacking fault and a growth mark, respectively.

2. 背景と研究目的:

ダイヤモンドは、物質中で最も硬く、熱伝導率が高いなどの特性を持つため、高精度の切削工具や、ヒートシンク材料などで利用され始めている。しかし、これまでは育成条件が高圧、高温のような極限条件であったため大型結晶の合成法が確立されておらず、天然産ダイヤモンドに頼るところが多かった。近年、合成技術の発達により増産が可能となり、人工ダイヤモンドの比率が増してきている。しかしながら、結晶の強度や特性を左右する欠陥と育成条件の関係については、未だ未解明な部分も多く、さらなる良質な結晶を育成する際の障害となっている。結晶中に欠陥が存在することは理想的な結晶から予想される物性と、実測で得られる結果の間にずれが生じることを意味する。つまり、実際の結晶においては、本来期待されうる強度や熱伝導特性を示さず、使用上の制約となることがある。そのような経緯から、できるだけ欠陥の少ない結晶を育成する技術が求められている。そのためには、結晶の育成過程における、格子欠陥の生成や消滅の機構について、詳細な研究を行うことが必要と考えられている。

そこで、将来的に有望な材料である人工合成ダイヤモンドについて、X線3次元トポグラフィ法を用いて観察し、格子欠陥の3次元的な配置とその種類の同定を試みた。また、その結果から結晶の育成過程における条件のゆらぎなどの検討も試みた。

3. 実験内容 (試料, 実験方法の説明)

実験には3次元トポグラフ法を用いた。トポグラフ法は、結晶中に存在する欠陥や、格子の歪みなどの分布を検出する方法として、良く用いられている。しかし、これまで使用されてきた一般のトポグラフ法は、CCDカメラなどの2次元検出器で撮影を行うため、欠陥の3次元配置や形状の決定に不確かさが伴っていた。そこで、そのような不確かさを取り除き、欠陥の空間的な配置や形状を厳密に決定し、欠陥についての詳細な情報を得るために3次元トポグラフ法が考案された。今回の実験では、結晶中に存在する欠陥の分布と形状を確認することが重要であり、このような手法を用いた。

実験は県有ビームラインBL09を用いて行った。その際の、実験配置の概略を、図1に示す。まず、

ストレージリングからの白色光を、チャンネルカット型モノクロメータにより単色化する。その後、図1に示すようにスリットを用いてビームの上下幅を絞り横長のライン状ビームにして結晶に入射し、特定の回折面を用いて回折させて撮影を行った。この撮影方法は単一回の測定に対しては、いわゆるセクショントポグラフ法と同様であり、結晶の照射部分の断層像が得られる。この撮影を、厳密に回折条件を保ったまま、試料を鉛直方向に移動しながら繰り返す。得られた数百枚程度の断層写真を、パーソナルコンピュータ上で画像処理ソフトを用いて3次元像に構築する。この際に、得られた3次元像は、一つ一つのボクセル(3次元像を作る最小単位の立方体)が欠陥の分布を反映した強度情報を持っており、任意の方向から切断し断面を観察することが可能である。すなわち、欠陥の3次元分布を詳細に観察することが可能である。この3次元化された像を3次元トポグラフ像という。撮影の条件は表1に示す。

実験に使用した人工ダイヤモンド単結晶は、超高压高温での温度差法により合成される(HPHT法)。炭素源と種結晶の間に溶媒となるFe, Ni, Coなどの鉄族金属を配し、溶媒の上下に数十度の温度差 ΔT を生じさせる。炭素源としては、ダイヤモンド粉末やグラファイトが用いられる。成長の核となる種結晶には、0.5mm程度の小さな合成ダイヤモンド結晶が用いられる。この結晶育成室に、超高压発生装置で5-6GPaの圧力を加え、黒鉛ヒーターで1400-1500°Cまで加熱し、ダイヤモンド単結晶の合成に必要な圧力、温度条件を発生させる。すると、高温部にある炭素は溶媒金属に溶解し、温度差によって生じる溶媒中炭素の濃度差により、低温部に拡散輸送され、溶媒の低温部が飽和状態となり、種結晶の表面に新しいダイヤモンド単結晶がエピタキシャル成長する。この状態を所定の時間保持することで、適当な大きさのダイヤモンド単結晶が得られる。今回は、このような合成法により育成された、人工ダイヤモンド単結晶(住友電工製スミクリスタル、タイプIb)を用いた。使用したダイヤモンド単結晶のサイズは $2 \times 2 \times 1.5 \text{mm}^3$ 程度で、その外形は図2のような面方位をもっている。

上記の実験をSAGA-LS県有ビームラインBL09で行った後、KEK-PFのBL15B1でも同様の方法で追加実験を行った。その際の、撮影条件は表2に示す。以上の回折面から得られた断層像から、各回折

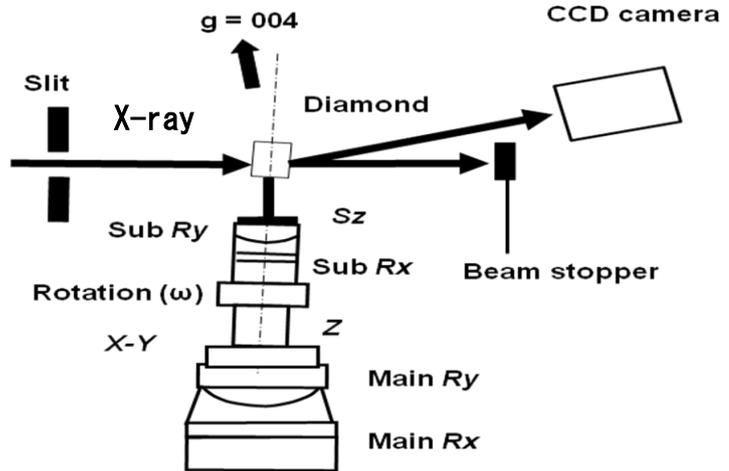


図1. 3次元トポグラフ法配置

表1. 撮影条件

回折面	(004)
波長	0.0815nm
回折角 θ_B	27.6°
検出器	CCDカメラ(1392x1040 pix) Photonic Science
スリット幅	0.02 mm
撮影枚数	215枚

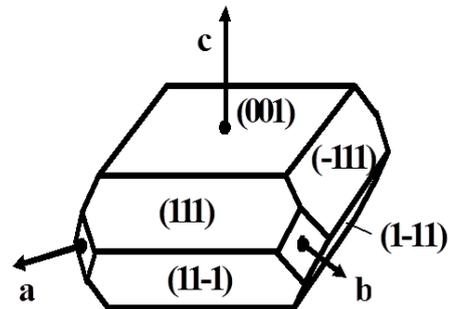


図2. 結晶外形

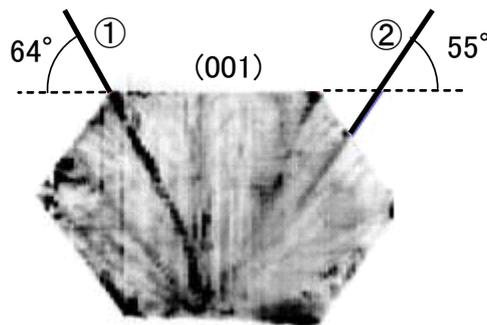
面に対応する3次元トポグラフィ像を構築し、考察を行った。

表2. KEK-PF BL-15Bでの撮影条件

回折面	(111),(-111),(1-11),(-1-11)
波長	0.07nm
回折角 θ_B (deg)	9.7°
検出器	CCDカメラ(1392x1040 pix) Photonic Science
スリット幅	0.02 mm
撮影枚数	200枚

4. 実験結果と考察

図3はBL09において(004)を回折面とし、構築した三次元トポグラフィ像を、(110)面に平行に切断した像である。図の上下の辺は(001)面に相当する。まず、図中に実線①、②で示すような2種類の面状欠陥が観察された。実線②は(001)面に対して約64°をなすため、この面状欠陥は(33-2)面上に存在していると考えられる。実線①は(001)面に対して約55°をなすため、欠陥は(111)面上に存在していると思われる。この結果から、まず②の欠陥について調べるため、(004)回折面の3次元トポグラフィ像を(22-3)面で切断し観察した。すると、図4のような、いびつな欠陥像を観察できた。その欠陥像は図4下部の種結晶部から、上部の(001)と(111)のエッジ部に向かって伸びていた。さらに水平方向に、ステップ状の模様も観察できた。これらのことから、②の面状欠陥は結晶の成長過程において条件が揺らいだことによる、成長痕ではないかと考えられる。ステップ状に見える部分において、成長速度の変化が生じ、溶媒金属がインクルージョンとして含まれた可能性があると考える。



1mm 図3

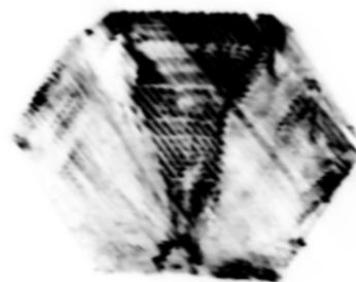


図4

次に、①の面状欠陥は面心立方構造の最密面である(111)面上に存在するため、積層欠陥の可能性を疑った。そこで、{111}面で3次元トポグラフィ像を撮影し、欠陥像の回折面依存性を検討した。回折面を(1-11)とした3次元トポグラフィ像を撮影し、(111)面で切断し観察すると図5に示すような面欠陥であることが分かった。しかし回折面を(111)とした3次元トポグラフィ像から、図5と同じ位置で切断し観察すると、このような面欠陥像は見られなかった(図6)。他の{111}回折面についても同様に、回折面に平行に存在する面欠陥は観察されずに、それ以外の欠陥は観察できた。これらの結果から、この面欠陥は積層欠陥であると考えられる。

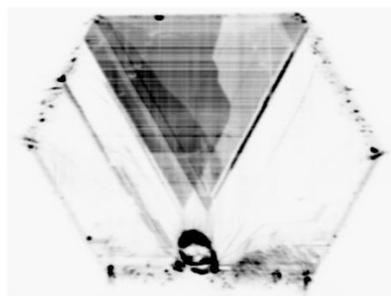


図5



図6

5. 今後の課題：

今回の実験では、市販の人工合成ダイヤモンドを用いた。したがって、その詳細な育成条件などは不明である。今後は、育成過程の条件変化が時系列として分かっている試料をもちいて、さらなる実験を行っていききたい。そのことにより、育成条件と実際の結晶成長の様子が対比でき、育成方法の改良につながると思う。

また、今回は面状欠陥にだけ焦点を絞り解析を行ったが、結晶中には転位などの線状欠陥や、その他の欠陥も見られた。今後はこれらの欠陥についても引き続き解析を行っていききたい。

6. 論文発表状況・特許状況

現時点では無し

7. 参考文献

S.kawado and J. Aoyama: Appl. Phys. Lett. 34, 428 (1979).

Kajiwara et al., Phys. Stat. Sol. 204, 2682 (2007).

角谷均, 日本結晶成長学会誌 Vol.38, No.1 (2011)

8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

・ X線トポグラフ

結晶内に存在する欠陥や歪みの情報を、回折X線を観察することにより検出する方法。一般には、2次元検出器を用いて、2次元画像として検出する。本実験で用いた方法は、結晶の本来の形状を保ったまま、内部の欠陥の3次元分布を観察できる。

・ 格子欠陥

結晶において、周期性の乱れに相当する部分。一般的には、原子空孔や、格子間原子のような点欠陥、転位線のような線欠陥、積層欠陥のような面欠陥を指す。