



Title	原料連続供給型引き下げ法によるBi12Ge020単結晶の育成
Author(s)	植田, 隆全; 樋口, 幹雄; 小平, 紘平
Citation	Journal of the Ceramic Society of Japan, 109(1271), 627-630 https://doi.org/10.2109/jcersj.109.1271_627
Issue Date	2001-07-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/73136
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/
Type	journal article
File Information	JCS109.627-630.pdf



原料連続供給型引き下げ法による $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 単結晶の育成

上田隆全・樋口幹雄・小平紘平

北海道大学大学院工学研究科物質工学専攻, 060-8628 札幌市北区北13条西8丁目

Growth of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ Single Crystals by the Pulling-Down Method with a Continuous Powder Feed System

Takamasa UEDA, Mikio HIGUCHI, Kohei KODAIRA

Division of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Nishi 8, Kita 13, Kita-ku, Sapporo-shi 060-8628

Transparent and crack-free $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ single crystals have been grown by the pulling-down method with a continuous powder feed system. Bi-rich feed powder having a composition of 14.1 mol% GeO_2 is favorable to obtain stoichiometric crystals. Striation-free crystals with an increased transmittance are grown under a small temperature gradient. The shape of the solid-liquid interface during the crystal growth is nearly flat, which is advantageous to avoid core formation. Average dislocation density is estimated to be $2 \times 10^4/\text{cm}^2$, which is comparable to that of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystals grown by the conventional Czochralski method.

[Received March 5, 2001; Accepted May 23, 2001]

Key-words : $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, Pulling-down method, Continuous powder feed system, Interface shape, Core formation

1. 緒 言

$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) はシレナイト化合物の一つであり, その優れたフォトリフレクティブ特性からホログラムなどの画像記憶素子として応用が期待されている。従来, BGO 単結晶は主にチョクラスキー法によって育成されてきた^{1)~6)}。この方法においては固液界面が融液に対して凸になりやすく, 晶癖が強い。また, BGO にはわずかに固溶域があり, かつ Bi_2O_3 成分が蒸発しやすい。通常のチョクラスキー法では結晶育成を続けるにしたがって, 融液組成が変化するという問題がある。高品質の BGO 単結晶を得るためにはこれらの問題点を解決できる育成法が必要である。

著者らは新しく開発した融液成長法である原料連続供給型引き下げ法により, これまでに $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ⁷⁾, ルチル⁸⁾, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ⁹⁾などの単結晶育成を行ってきた。この方法はチョクラスキー法と比較して次のような利点がある。(1)原料が溶融して結晶になるまでの時間が極端に短く, 育成中におきる組成変動を最小限に抑制することができる。(2)るつぼ底面の形状が平坦であり, なおかつ融液の量が少ないので固液界面の形状を容易に平坦にすることができる。このためファセットの形成とコアの発生が抑制でき光学的特性が均質な結晶が得られる。(3)原料の連続供給により長尺結晶が得られる。(4)チョクラスキー法では一般にるつぼ径の約半分までの結晶しか育成できないのに対し, 引き下げ法ではるつぼと同じ径までの結晶を育成することができる。

本研究では引き下げ法による高品質 BGO 単結晶の育成技術の確立を目標として, 原料組成及び育成時の温度勾配が得られた結晶の品質に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

出発原料には Bi_2O_3 粉末 (高純度化学研究所, 99.99%) 及び GeO_2 粉末 (高純度化学研究所, 99.995%) を用いた。これらをそれぞれ, 化学量論組成 (GeO_2 : 14.28 mol%) 及び Bi 過剰組成 (GeO_2 : 14.1 mol% 又は GeO_2 : 13.9 mol%) とする

ように秤量した。これらをエタノールを用いてボールミル中で 24 h 湿式混合し, 乾燥後, 800°C で 8 h 焼成してから粉碎したものを結晶育成用原料粉末とした。

図 1 に引き下げ法の育成炉の概略図を示す。装置は上下2段の電気炉から構成されており, 上炉は SiC ヒーター, 下炉はカンタル線ヒーターを用いて加熱した。上下の電気炉の間には直径 30 mm 深さ 10 mm の白金のつぼを設置し, これにより上下電気炉の熱対流を抑制して結晶成長に適した任意の温度勾配が実現できるようにした。るつぼ底面の中央とそれを中心

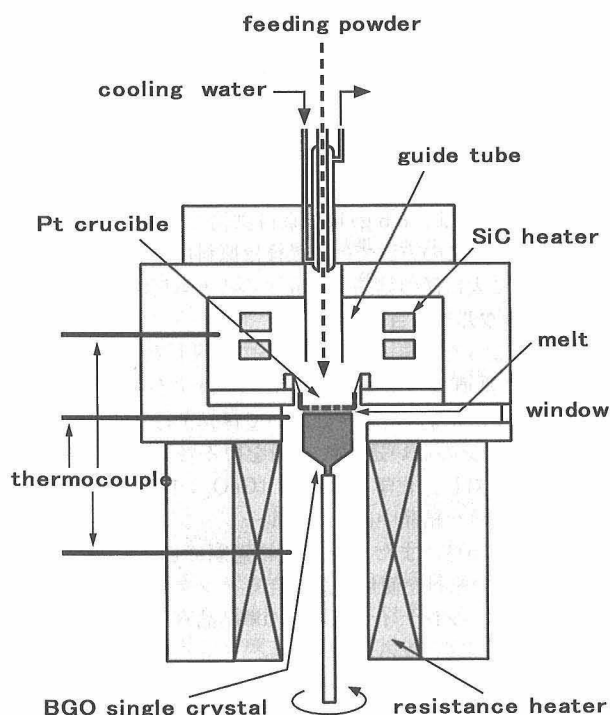


Fig. 1. Schematic arrangement of the growth apparatus for the pulling-down method.

にしてそれぞれ10 mmの間隔で合計9箇所、直径1.2 mmの融液供給孔をあけ、熔融した原料がらつば底面に均一に流出するようにした。るつば底面を基準にして下方の温度分布を図2に示す。るつばの底面とそこから1 cm離れた点での温度差が 30°C となるものを $\Delta T=30^\circ\text{C}$ 、同様に 90°C 及び 120°C となるものをそれぞれ $\Delta T=90^\circ\text{C}$ 、 $\Delta T=120^\circ\text{C}$ とし、これら3種類の温度勾配下で結晶育成を行った。

装置の上方に設置された原料供給装置から、一定間隔で原料粉末が乾燥空気とともに冷却管を通してるつば内に落下する。粉末供給量は $0.1\sim 8.0\text{ g/h}$ とした。供給された原料粉末はあらかじめ所定の温度に昇温してある電気炉中の白金るつば内で融解する。融液は白金るつば底面にあけられた孔を通して下部へ流出し、るつばの底に接触してある種結晶との間に熔融帯が形成される。方位[100]の種結晶を使用し、引き下げ速度 1 mm/h 、結晶回転数 10 rpm 、大気中で単結晶育成を行った。

得られた結晶から育成方向に対して垂直及び平行なウエハーをそれぞれ切り出し、鏡面研磨した。育成方向に対し垂直なウエハーについて、分光光度計(日立製作所, 330)により、波長範囲 $350\sim 650\text{ nm}$ の範囲で光透過スペクトルの測定を行った。また、6Nの塩酸を用いて室温で5 s エッチングを行い、エッチピットの数から転位密度を推定した。更に育成方向に平行なウエハーに対し偏光顕微鏡観察を行い、成長縞の有無を確認した。

3. 結果と考察

3.1 as-grown 結晶

BGOは結晶育成終了後、熱応力によってクラックが入りやすく、十分な徐冷によってひずみを取り除く必要があった。そこで、結晶育成終了後に 850°C で10 h 保持し、その後、 30°C/h の速度で室温まで冷却した。その結果、 $\Delta T=30^\circ\text{C}$ 、 $\Delta T=90^\circ\text{C}$ の条件の場合にはクラックのない結晶を得ることができた。しかしながら、 $\Delta T=120^\circ\text{C}$ の場合には温度勾配が大きいため、徐冷を行ってもクラックの発生を避けることはできなかった。

図3に引き下げ法によって育成したBGO単結晶を示す。これは $\Delta T=30^\circ\text{C}$ で育成した結晶である。直径約30 mmで直胴部の長さが40 mmのクラックのない単結晶を得ることができた。引き下げ法は原料連続供給型であるので供給をより長く続けることによって、更に直胴部の長い結晶を育成することも可能である。結晶径は原料の供給量と引き下げ速度に依存し、 1 mm/h の育成では、 6.5 g/h の原料供給で直胴部の径が約30 mmとなった。この方法では結晶径は原料供給量だけに依存するため、更に大口径の結晶を育成することも可能である。

3.2 インクルージョン

図4に異なった組成の原料を用いて育成したBGO単結晶の育成方向に垂直なウエハーを示す。わずかにBi過剰組成($\text{GeO}_2: 14.1\text{ mol}\%$)の原料を用いて育成を行ったところ、インクルージョンのない透明な結晶を得ることができた(図4(a))。これに対し、化学量論組成($\text{GeO}_2: 14.28\text{ mol}\%$)の原料では、得られた結晶中にインクルージョンの取り込みが観察された(図4(b))。また、Biを更に過剰にした組成($\text{GeO}_2: 13.9\text{ mol}\%$)の原料を使用した場合もインクルージョンの取り込みがあった。シレナイト化合物の単結晶育成においては結晶組成のずれが問題となる。すなわち、チョクラルスキー法では長時間融液をるつば中に保持しているため、結晶育成が進むにつれて Bi_2O_3 成分の蒸発によって融液組成がずれ、それに伴って育成結晶の組成がずれる場合がある。これに対して、著者らの開発した引き下げ法では、同じ組成の原料を連続供給するた

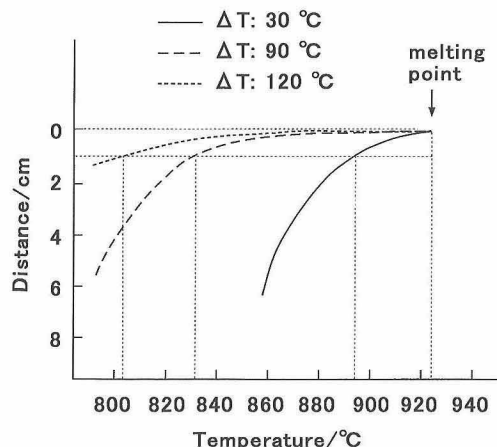


Fig. 2. Temperature gradient below the crucible. The vertical axis represents the distance from the crucible bottom.

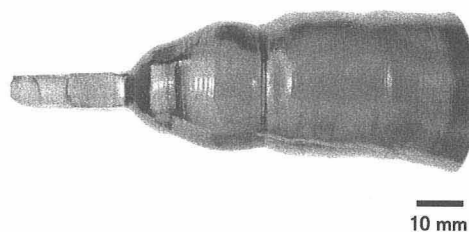


Fig. 3. $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ single crystal grown by the pulling-down method.



b)

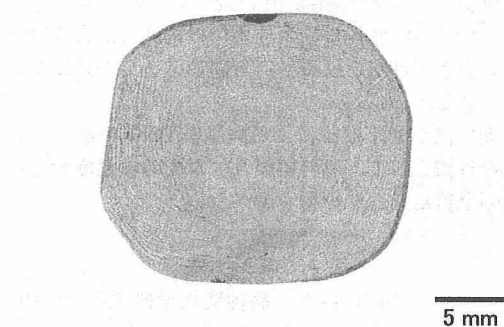


Fig. 4. Cross sections of the $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ single crystals: (a) $\text{GeO}_2: 14.1\text{ mol}\%$, (b) $\text{GeO}_2: 14.28\text{ mol}\%$.

め原料が溶融して結晶になるまでの時間が極端に短く、育成の初期と後期で融液組成のずれを最小限に抑制することができる。しかし、ある一定量の Bi_2O_3 成分の蒸発は必ず起こるため、融液組成には Bi_2O_3 成分蒸発分に等しいずれが生じる。このため原料組成を化学量論組成としても、実際の融液組成は化学量論組成にはならないことが予測される。この融液組成の化学量論組成からのずれが、結晶へのインクルージョンの取り込みの原因と考えられる。このため、あらかじめ Bi_2O_3 の蒸発分を考慮し、原料組成を Bi_2O_3 成分過剰の状態、すなわち Bi 過剰組成 (GeO_2 : 14.1 mol%) に変えることによって、インクルージョンのない透明な結晶を得ることができた。この結果は、引き下げ法による BSO 単結晶の育成の場合⁹⁾と一致している。また、 GeO_2 : 13.9 mol% を原料組成とした場合は逆に融液中の Bi_2O_3 成分が過剰になり、得られた結晶中にインクルージョンが取り込まれてしまったものと思われる。以上のことから、引き下げ法による BGO 単結晶育成で育成速度が 1 mm/h の場合、育成中の Bi_2O_3 成分の蒸発を考慮すると、インクルージョンのない単結晶を得るためには、原料として GeO_2 : 14.1 mol% の Bi 過剰組成が適当である。

3.3 光透過スペクトル

図 5 に GeO_2 : 14.1 mol% の原料組成を用いて育成したインクルージョンのない BGO 単結晶の吸収端近傍の光透過スペクトルを示す。 $\Delta T = 90^\circ\text{C}$ の場合の透過スペクトル(a)は 450 nm ~ 600 nm の範囲にわたって吸収が存在しているのが観察された。これに対して、 $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ の透過スペクトル(b)は短波長側に吸収がなく、(a)のスペクトルと比較して透過率が高く品質が良いことが分かる。この(b)のように温度勾配が緩やかな状態で結晶育成をおこなうと、チョクラルスキー法による結晶の透過スペクトル(c)よりも透過率が高くなった。

シレナイト化合物のこれら低波長範囲における吸収の原因については $[\text{Bi}_M^{3+} - h^+]$ ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) という複合欠陥による h^+ の発生が関与しているという報告がある¹⁰⁾。すなわち、BGO では Ge^{4+} イオンは四つの酸素で構成される四面体の中央に位置するが、 Bi^{3+} イオンがこの Ge^{4+} サイトに入り込んで h^+ を形成するというモデルが考えられている。このことから温度勾配の緩い条件である $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ の場合には、下部の電気炉の温度が高い状態で育成を行うため、熱エネルギーによって原子が動きやすくなり欠陥の生成を抑制したものと推測される。理論的な計算によると酸素による四面体サイトの大きさは Ge^{4+} のイオン半径 $r = 0.053 \text{ nm}$ とほぼ等しくなっている¹¹⁾。このため半径の大きい Ti^{4+} イオン ($r = 0.068 \text{ nm}$) を含む BTO などと比較して、BGO においては四面体の複合欠陥が形成されにくいはずである。そのため、温度勾配が緩い場合には Ge^{4+} サイトに入り込んだ Bi^{3+} が熱振動によって容易に正規のサイトに再配置されて、欠陥の数が減少し短波長側に吸収がなく高い透過率を示したものと考えられる。

3.4 成長縞

図 6 に育成方向に平行なウエハーの偏光顕微鏡写真を示す。温度勾配のきつい $\Delta T = 90^\circ\text{C}$ の条件、(a)の場合には成長縞が観察されたのに対し、温度勾配の緩い $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ の条件、(b)の場合には成長縞のない結晶が得られた。過去に行われたシレナイト化合物の結晶育成においても、温度変動が原因となって成長縞が入ることが報告されている^{12)~14)}。成長縞は周期的な温度変動によって、結晶組成がわずかに変化し、それによってできた欠陥が結晶格子に歪を生じさせ、これが応力複屈折として観察できるものとされている。本研究においても成長縞が観察された原因は温度変動によるものと推定できる。結晶

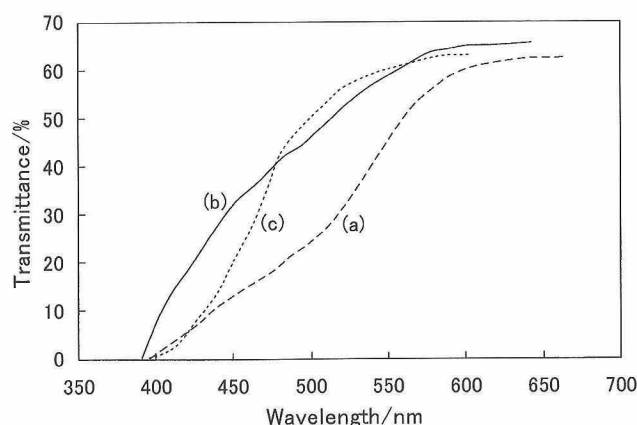


Fig. 5. Transmission spectra of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ single crystals: (a) Pulping-down grown with $\Delta T = 90^\circ\text{C}$, (b) $\Delta T = 30^\circ\text{C}$, (c) Czochralski grown.

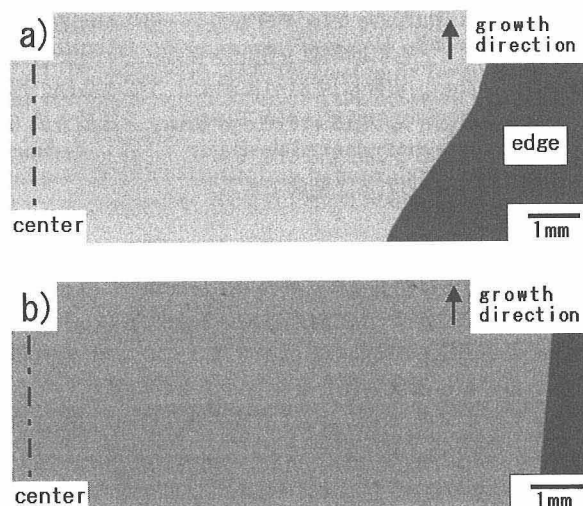


Fig. 6. Polarized micrographs of vertical sections of the $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ single crystals: (a) $\Delta T = 90^\circ\text{C}$, (b) $\Delta T = 30^\circ\text{C}$.

育成時において、温度勾配がきついほど熔融帯の厚さは薄くなる。このため $\Delta T = 90^\circ\text{C}$ の場合には、原料を供給したときに融解熱が熔融帯から奪われるため温度低下が生じ、周期的な実効的な成長速度の変動が起こり、成長縞が入ったものと考えられる。実際に、この成長縞の幅の間隔と引き下げ速度から縞が生ずるまでの時間を算出したところ、ほぼ原料供給の間隔の時間と一致した。これに対し、 $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ の条件の場合には熔融帯が厚いので熱容量が大きく、原料供給による温度低下が抑制され成長縞のない結晶が得られたものと推測される。

3.5 コア

一般にチョクラルスキー法において、固液界面形状を平坦にするためにさまざまな工夫がなされ、これらについては数多くの報告がなされてきている^{1)~5)}。それらによると固液界面形状が融液側に対して凸になった場合にはコアが発生する。このため、コアのない結晶を育成するためには回転数を厳密に制御して固液界面をできる限り平坦にしなければならない。これに対して、引き下げ法においては熔融帯の厚さが 1~2 mm とごく薄いので、固液界面の形状はるつぼの底面の形状を直接反映する。本研究においては、るつぼ底面の形状は平坦であるため固

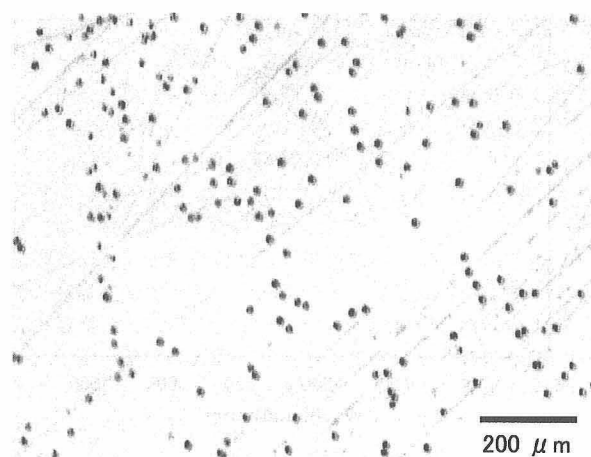


Fig. 7. Etch pit pattern on the (100) plane.

液界面形状も平坦になり，チョクラスキー法におけるように融液深さの変化とともに回転数を変化させる，といった複雑な制御の必要がない．実際に図 6(a)に示すように成長縞の形状はほぼ平坦である．この結果は引き下げ法による結晶育成では固液界面が平坦であることを証明しており，このためコアのない BGO 単結晶が得られると結論できる．

3.6 転位密度

図 7 に育成方向に垂直なウエハーのエッチピットの写真を示す．エッチピットは結晶全体にわたってほぼ均一に分布していた．ピットと転位が 1 : 1 に対応していると仮定すると，引き下げ法による BGO 単結晶の転位密度は $2 \times 10^4/\text{cm}^2$ と見積もられる．この値は温度勾配を変化させても特に変化しなかった．チョクラスキー法によって育成された市販の BGO 単結晶の転位密度は $5 \times 10^4/\text{cm}^2$ ¹⁵⁾であり，これと比較するとほぼ

同等の品質であるといえることができる．

4. 結 論

引き下げ法により，透明でコアのない均質な BGO 単結晶を育成することができた．原料組成は育成速度が 1 mm/h の場合， GeO_2 : 14.1 mol% の Bi 過剰組成が適当であった．温度勾配を緩くすることで透過率の向上した成長縞のない結晶が得られた．転位密度は $2 \times 10^4/\text{cm}^2$ であった．BGO のように蒸発しやすい成分を含む，あるいは固液界面形状が品質に大きな影響を及ぼす結晶の育成に，引き下げ法は有用である．

文 献

- 1) Santos, M. T., Marin, C. and Dieguez, E., *J. Cryst. Growth*, **160**, 283-88 (1996).
- 2) Santos, M. T., Rojo, J. C., Cintas, A., Arizmendi, L. and Dieguez, E., *J. Cryst. Growth*, **156**, 413-20 (1995).
- 3) Fontaine, J. P., Extremet, G. P., Chevrier, V. and Launay, J. C., *J. Cryst. Growth*, **139**, 67-80 (1994).
- 4) Martinez-Lopez, J. and Caballero, M. A., *J. Cryst. Growth*, **128**, 852-58 (1993).
- 5) Berkowski, M., Iliev, K., Nikolov, V., Peshev, P. and Piekarczyk, W., *J. Cryst. Growth*, **108**, 225-32 (1991).
- 6) Tassev, V. L., *J. Mater. Sci.*, **31**, 209-13 (1996).
- 7) Kitagawa, T., Higuchi, M. and Kodaira, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 616-19 (1997) [in Japanese].
- 8) Higuchi, M., Togi, T. and Kodaira, K., *J. Cryst. Growth*, **203**, 450-53 (1999).
- 9) Maida, S., Higuchi, M. and Kodaira, K., *J. Cryst. Growth*, **205**, 317-22 (1999).
- 10) Oberschmid, R., *Phys. Stat. Sol. (a)*, **89**, 263-70 (1985).
- 11) Marinova, V., *Opt. Mater.*, **15**, 149-58 (2000).
- 12) Krishnamurthy, D., Gopalakrishnan, R., Arivuoli, D. and Ramasamy, P., *J. Cryst. Growth*, **141**, 371-75 (1994).
- 13) Picone, P. J., *J. Cryst. Growth*, **87**, 421-24 (1988).
- 14) Miyazawa, S., *Opt. Mater.*, **4**, 192-96 (1995).
- 15) Maffei, N., Quon, D. H. H., Aota, J., Chen, T. T., McCaffrey, J. and Charbonneau, S., *J. Cryst. Growth*, **181**, 382-89 (1997).