

バルク結晶成長機構 WG 活動報告

稲富裕光¹⁾, 早川泰弘²⁾, M. Arivanandhan²⁾, G. Rajesh²⁾, 小山忠信²⁾, 阪田薫穂¹⁾, 田中昭²⁾, 小澤哲夫³⁾, 岡野泰則⁴⁾, 新船幸二⁵⁾, 木下恭一¹⁾, 荒井康智¹⁾, 古川義純⁶⁾, 塚本勝男⁷⁾, 他研究班メンバー

1) JAXA, 2) 静岡大学, 3) 静岡理工科大学, 4) 大阪大学, 5) 兵庫県立大学, 6) 北海道大学, 7) 東北大学

Activity Report on WG for growth mechanism of bulk crystal

Yuko Inatomi and Group Members

ISAS/JAXA, 3-1-1 Yoshinodai, Sagami-hara, Kanagawa 229-8510

E-Mail: inatomi@isas.jaxa.jp

Abstract: Achievement of an extremely weak state of natural convection by utilization of microgravity environment is regarded as a promising method which leads us to investigate the influence of convection on growth process from liquid phase on the terrestrial condition. A main subject of this working group is to make proposals for microgravity experiments concerning to a bulk crystal growth from solution or from melt. In this fiscal year the working group performed the following subjects: (1) operation of FACET (Investigation on Mechanism of Faceted Cellular Array Growth) experiment on ISS, (2) preparation for crystal growth experiment of InGaSb on ISS, and (3) some exploratory experiments related to the above subjects.

Key words; Bulk crystal growth, Surface kinetics, Microgravity utilization

【本 WG の目的】

溶液・融液からのバルク結晶成長機構の解明には、主として固液界面近傍での分子の取り込みと環境相内の熱・物質輸送の過程を正しく理解する必要がある。しかし地上においては対流が現象の理解、特に定量化を妨げている。従って、熱・物質の輸送が拡散支配状態となる微小重力環境の利用が問題解決に有効な手段である。そのため本研究班 WG では、バルク結晶の成長機構の解明と結晶の高品質化を目的として微小重力実験計画書作成および実施を目指す。

【今年度の活動内容】

今年度の WG 活動の進捗をまとめると以下の通りである。(1)「ファセット的セル状結晶成長機構の研究」実験を実施した。(2)「きぼう」船内実験室第 2 期利用候補テーマ「微小重力環境下における混晶半導体結晶成長」実験の予備検討実として、フライト用供試体カートリッジおよび試料の設計、EM 供試体を用いた加熱試験と環境試験を行った。また、(3)地上研究として InSb 融液中への GaSb 溶解時の X 線透過法による濃度分布測定と InGaSb 融液の熱物性測定を行なった。

(1) 「きぼう」1 期利用実験テーマの実施

「きぼう」における「ファセット的セル状結晶成長機構の研究」実験を実施した。ザロール/ブチルアルコール合金を試料として、結晶成長過程のその場観察実験を行った。「きぼう」搭載実験装置である

SCOF (溶液結晶化観察装置) を用いて、その凝固成長過程における固液界面の形態変化および成長界面近傍の温度・濃度分布の同時測定を行った。試料中の温度・濃度分布を求めるために、SCOF では 2 種の干渉縞画像、振幅変調画像を周期的に切り替え、得られる画像に対して画像処理を行った。結晶成長のパラメータは、異なる *t*-ブチルアルコールの初期濃度 2 条件、初期セル両端温度 2 条件、冷却速度 5 条件、の計 20 条件であった。成長初期の結晶には底部の穴間隔とほぼ同じセル間隔を有するファセット的セル状界面が現れる。このセル間隔は人為的に与えたものであるから、もし凝固条件が界面形態の安定化をもたらすのであればセル同士が合体してセル間隔が時間とともに広がり、また不安定化をもたらすのであればブレイクダウンが発生してセル境界の間隔が狭くなる。

現在の進捗状況は以下の通りである。

- 1) 2009 年度に最初の FACET 実験は実施されたが、今年度はより高精度な実験データの取得を目指して 9 月から 10 月の間に再実験を実施した。
- 2) 全条件でのデータの収集、静止画切り出し、画像データの時刻合わせ処理を終了した。
- 3) 不良画像や重複データの排除、画像データの分類、固液界面輪郭の抽出を終了した。
- 4) 今回の実験で得た高品質の 2 波長干渉画像から固液界面形状変化の数値化、濃度分布計測などの処理を行っている。

5) J. Wang 博士（西北工業大学、中国）との共同研究により、フェーズフィールド法による数値シミュレーションを実施した。昨年度は温度場のみを考慮したモデルに基づいた計算であったが、今年度は温度場、濃度場共に考慮したモデルを扱った。

(2) 「きぼう」2期利用実験テーマの準備

混晶半導体バルク結晶の特徴は、組成を制御することで格子定数や発光受光の波長を制御できることである。しかし、(1)偏析効果のために、結晶成長につれて結晶と溶液の組成が変化すること、(2)重力に起因した密度差対流により溶液の濃度分布と温度分布に揺らぎが生じる結果、結晶欠陥が導入される問題等があり、均一組成比の良質単結晶成長が困難である。問題解決のためには、溶液中の熱・溶質輸送効果と結晶成長界面におけるカイネティクス、特に結晶面方位効果の解明が必要である。「きぼう」2期利用実験候補テーマ「微小重力環境下における混晶半導体結晶成長」実験では、融点の低い InGaSb(712°C以下)を実験材料として用い、「きぼう」内の微小重力環境下実験と地上実験の比較や数値解析により、混晶半導体結晶の溶液成長における一般則の導出を目的とする。また、均一組成混晶半導体バルク結晶成長の育成を目指す。

試料アンプルは Te 添加 InSb 結晶を面方位の異なる GaSb 種結晶と GaSb 供給原料でサンドウィッチ状に挟み込んだものである。これを BN 管に入れた後、石英管に挿入し、真空引きした後封止する。温度勾配炉の温度勾配下で所定の温度まで加熱した後、一定温度に保持する。結晶成長時に熱パルスを試料に導入することで、意図的に不純物濃度濃淡縞を結晶中に導入し、固液界面形状、成長速度を解析する。GaSb 種結晶と GaSb 供給原料の結晶面方位を (111)A、(111)B、(110)、(100)とし、結晶面方位の相違が結晶成長速度や固液界面形状、結晶性に及ぼす効果を明らかにする。

(a) フライト用供試体の設計

供試体部は、カートリッジ部とボス部で構成される。カートリッジ部はさらにサポート部とサンプル部から構成される。結晶や溶液形成材、るつぼなどを真空封入した試料アンプルをさらにそれを、C-103 合金（融点：約 2350°C）製の容器に真空封入したものをサンプル部とする。サンプル部は試料アンプルを内蔵する。そして温度計測用熱電対を表面近傍に挿入したサンプル部をサポート部に嵌め込み、ボス部を介して GHF との機械的・熱的・電気的インターフェースを形成する。

今年度は、昨年度実の検討結果に基づいて、加熱炉の配置と加熱ヒーター温度プログラムの決定、供試体カートリッジ形状の詳細化を、有限要素法による伝熱特性のシミュレーションと加熱試験を繰り返

すことにより行った。その結果、サンプル部表面の放射率を高くすることにより熱パルスの応答性を良くすることが明らかになった。従って、その表面にショットブラスト処理を施し、放射率が 0.9 以上となることを FT-IR 測定などにより確認した。

(b) 振動・衝撃試験

本宇宙実験テーマでは、HTV 3 号機により供試体カートリッジを地上から「きぼう」へ輸送し、軌道上の GHF にて同カートリッジの加熱・冷却を行い、ロシアのソユーズないし米国で開発中の往還機により供試体を地上に回収する。そのため、今年度は打ち上げ時の振動、軌道上の加熱、帰還時の振動と衝撃を模擬した環境試験を行った。特に振動試験を複数回実施して試料アンプル構造の最適化を行い、内部構造が振動および衝撃に十分耐えることを X 線透過測定により非破壊的に確認した。

(c) 加熱試験

本宇宙実験では加熱中に熱パルスを重畳印加することで、成長結晶中に周期的な狭い濃度変調領域を導入する。この手法により熱パルスを印加した時刻での界面形状を求めることが出来る。そのため溶液形成材である InSb に Te をドーピングした。Fig. 1 に EPMA による組成分布の測定結果を、Fig. 2 に成長縞を用いた成長速度の測定結果の例を示す。これらの結果から、地上では予定している実験条件により結晶成長後の試料から成長速度、濃度分布を計測出来る事を確認した。

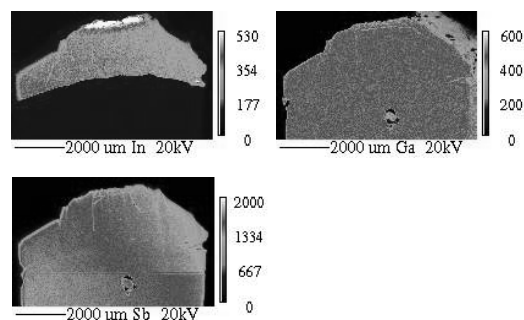


Fig. 1. Concentration distribution of In, Ga and Sb in grown crystal.

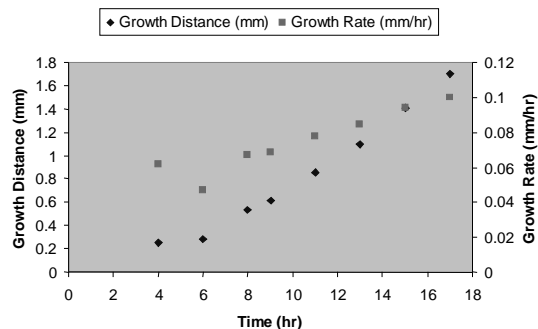


Fig. 2. Growth rate as a function of time obtained by heat pulse method.

以上の伝熱解析および環境試験の結果を反映した試料アンプルと供試体カートリッジのエンジニア

- (ICC 3) S9C-P008 (November 14-18, Osaka, Japan 2010).
- 7) C. Wen, T. Nonomura, A. Kato, K. Isobe, Y. Kubota, T. Nakamura, Y. Hayakawa and H. Tatsuoka: *3rd International Congress on Ceramics (ICC 3) S9C-P007* (November 14-18, Osaka, Japan 2010).
 - 8) G. Rajesh, M. Arivanandhan, H. Morii, N. Suzuki, T. Aoki, T. Koyama, Y. Momose, A. Tanaka, K. Sankaranarayanan, Y. Okano, T. Ozawa, Y. Inatomi and Y. Hayakawa: *8th Japan-China-Korea Workshop, Microgravity Sciences for Asia Microgravity Pre-Symposium* (September 22-24, Akiu, Sendai, Japan).
 - 9) M. Arivanandhan, G. Rajesh, T. Koyama, Y. Momose, K. Sankaranarayanan, A. Tanaka, Y. Hayakawa, T. Ozawa, Y. Okano and Y. Inatomi: *8th Japan-China-Korea Workshop, Microgravity Sciences for Asia Microgravity Pre-Symposium* (Akiu, Sendai, Japan 2010).
 - 10) Y. Hayakawa, M. Arivanandhan, G. Rajesh, A. Tanaka, T. Ozawa, Y. Okano, K. Sankaranarayanan and Y. Inatomi: *International Conference on Physics of Emerging Functional Materials IT-28* (Mumbai, India, 2010) Invited speaker.
 - 11) Y. Hayakawa, M. Arivanandhan, Y. Saito, T. Koyama, Y. Momose, H. Ikeda, A. Tanaka, C. Wen, Y. Kubota, T. Nakamura, D. K. Aswal, S. Bhattachary, S. Moorthy Babu, Y. Inatomi and H. Tatsuoka: *Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials Science and Technology towards Sustainable Optoelectronics* (APAC-SILICIDE 2010) 26-AM-VI-8 (EPOCAL Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki, Japan).
 - 12) T. Nonomura, C. Wen, M. Yamashita, K. Isobe, A. Kato, Y. Kubota, T. Nakamura, Y. Hayakawa and H. Tatsuoka: *Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials Science and Technology towards Sustainable Optoelectronics* (APAC-SILICIDE 2010) 25-P17 (EPOCAL Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki, Japan).
 - 13) C. Wen, T. Nonomura, Y. Warashina, A. Kato, Y. Kubota, T. Nakamura, Y. Hayakawa AND H. Tatsuoka: *Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials Science and Technology towards Sustainable Optoelectronics* (APAC-SILICIDE 2010) 25-P15 (EPOCAL Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki, Japan).
 - 14) Y. Hayakawa, T. Koyama and D. Mouleeswaran: *International Conference on Nanaoscience and Nanotechnology* PL5 (Kalpakkam, Tami Nadu, India, 2010) (2010. 2). Invited speaker (Plenary Lecture).
 - 15) Y. Takagi, A. Ishida, Y. Okano and S. Dost: *Proceedings of the 14th International Heat Transfer Conference* (2010) August 8-13, 2010, Washington, DC, USA.
 - 16) G. Rajesh, M. Arivanandhan, H. Morii, N. Suzuki, T. Aoki, T. Koyama, Y. Momose, A. Tanaka, K. Sankaranarayanan, Y. Okano, T. Ozawa, Y. Inatomi and Y. Hayakawa: *第17回応用物理学会東海支部基礎セミナー* (2010年10月)(静岡大学) P-07.
 - 17) G. Rajesh, M. Arivanandhan, H. Morii, N. Suzuki, T. Aoki, T. Koyama, Y. Momose, A. Tanaka, K. Sankaranarayanan, Y. Okano, T. Ozawa, Y. Inatomi and Y. Hayakawa: *第71回応用物理学会学術講演会* (2010年9月)(長崎大学) 14a-ZT-12.
 - 18) D. Mouleeswara, T. Koyama, A. Tanaka and Y. Hayakawa: *第71回応用物理学会学術講演会* (2010年9月)(長崎大学) 14a-ZQ-7.
 - 19) 鈴木那津輝, 高木洋平, 岡野泰則, G. Rajesh, M. Arivanandhan, 早川泰弘, 田中 昭: *化学工学会第42回秋季大会* (2010年9月6日)(同志社大学) J122.
 - 20) Y. Hayakawa, M. Arivanandhan, G. Rajesh, T. Koyama, Y. Momose, H. Morii, T. Aoki, T. Koyama, Y. Okano, T. Ozawa and Y. Inatomi: *電子情報通信学会, 電子部品・材料研究会, 信学技報*, ED2010-23, CPM2010-13, SDM2010-23 (2010年5月13日)(静岡大学) pp. 33-38.