

「きぼう」での結晶成長実験 - ファセット的セル状結晶成長機構の研究 -

稲富裕光¹⁾, 吉崎泉¹⁾, 足立聡¹⁾, 島岡太郎²⁾, 曾根武彦³⁾, 友部俊之⁴⁾, 田中哲夫¹⁾, 依田真一¹⁾
 1) JAXA, 2) (財)日本宇宙フォーラム, 3) 有人宇宙システム株式会社, 4) (株)IHI エアロスペース

Rapid Communication: Crystal Growth Experiments in KIBO - Investigation on Mechanism of Faceted Cellular Array Growth -

Yuko Inatomi, Izumi Yoshizaki, Satoshi Adachi, Taro Shimaoka, Takehiko Sone, Toshiyuki Tomobe, Tetsuo Tanaka, Shinichi Yoda

ISAS/JAXA, 3-1-1 Yoshinodai, Sagami-hara, Kanagawa 229-8510
 E-Mail: inatomi@isas.jaxa.jp

Abstract: FACET, which has been conducted onboard “Kibo” since April 9, 2009, was completed on June 12, 2009. FACET aimed to clarify the mechanism of a faceted cellular array growth by precisely observing the phenomena at the solid/liquid interface. Phenyl salicylate / t-butanol alloy was used as a sample material instead of semiconductors or oxides. The crystal growth processes were visualized in situ using a microscope and an interferometer, especially focusing on changes in temperature and concentration in the sample.

Key words: Faceted cellular array growth, In situ observation, Microgravity utilization

1. はじめに

半導体結晶や酸化物超電導体の融液成長において、平坦な固液界面からファセット的セル状組織への界面形態変化が報告され関心を集めてきた [1-3]。ファセットとは一般には宝石などで見られる小さい平坦面を指す。ファセット成長では原子的に荒れた面が原子を容易に取り込んで早く成長し、成長の遅い面が残る。一方、金属の凝固に見られるノンファセット成長ではどの面にも容易に原子が付着出来るので、特定方向の平坦面は現れない。ファセット的セル状組織とはファセット面で構成された鋸歯状の成長界面形態で特徴付けられ、ファセット間にセル境界が形成される。界面の凹凸部はドーパントの偏析や欠陥形成の原因となるため、平坦界面の安定性とファセット的セル状組織との関連性は、高品質デバイスの創製技術の開発という観点からも非常に興味深い。しかしながら、ファセット的セル状凝固に関する研究は界面での成長カイネティクスの特長を考慮する必要があるために金属的セル状凝固に比べて極めて少ない。

Mullins-Sekerka の理論に代表されるような、異方性が極めて弱い界面形態を対象とした界面形態安定性理論が示唆する安定性のクライテリオンは、ファセット的凝固に見られる異方性の強い界面には適用し難い。金属の凝固の場合、融液中の原子、分子は極めて低い表面過冷度で環境相から直ちに結晶相に取り込まれるのに対して、表面構造に大きな異方性をもつ物質では、界面成長カイネティクスは成長の駆動力（過冷度、過飽和度）の大きさや温度などに強く依存するためその取り扱いが複雑である。そ

のカイネティクスを説明するためにスパイラル成長や二次元核生成を考慮したモデルが提唱されているが [4, 5]、ファセット結晶成長における界面形態の変化を記述するには至っていない。

従来のモデルでは、ファセット的セル状凝固における界面形態は排出された溶質のファセット凹部への濃縮に伴う過冷却により維持されるとして論じられてきた。一方、凝固潜熱の効果を示唆した著者らの結果 [6-8] はそれまでの一方向凝固モデルの前提を根底から覆すものであった。

しかし地上においては、固液界面近傍での凝固に伴う潜熱の放出による温度場の不均一分布、そして濃度場の不均一分布は密度差対流の駆動力となる。従って、現象の解明、理論構築とその検証には液相中の温度・溶質濃度分布が拡散により支配される条件において凝固実験を行う必要がある。一方、微小重力環境では浮力対流の影響を極力抑制することが出来るため、熱物質輸送過程を単純なモデルで扱うことが出来るようになり、またそれらの計測が容易になるので、ファセット結晶成長のメカニズムを理解し易くなる。

2009年4月上旬から6月中旬の間、ISSの「きぼう」に搭載されている溶液結晶化観察装置 (SCOF) を利用する2番目の宇宙実験として FACET 実験 (Investigation on Mechanism of Faceted Cellular Array Growth) を実施した。一次選定テーマ採択から16年以上経ってようやく ISS での実験実施に辿り着いた。

FACET 実験では、試料として低融点でかつ光学的に透明な有機物質を用いてファセット成長時の固液界面形態と環境相の温度・濃度場を光学的その場

観察法により計測することにより、その結晶成長メカニズムを解明することを目的とした。

2. 「きぼう」実験実施に向けた準備

本実験では、半導体結晶や酸化物の代わりにモデル物質であるザロール（サリチル酸フェニル： $C_6H_4OHCOOC_6H_5$ ）と *t*-ブタノール（ C_4H_9OH ）の混合物質を用いた。また準備作業として、ザロール/*t*-ブチルアルコール融液の屈折率の温度および濃度依存性に関するデータ、物性値、2 元系平衡状態図を得た (Fig. 1)。結晶成長用試料セルは石英ガラス製で、その両端の温度を 2 つのペルチェ素子を介して PID 制御することにより結晶の成長・部分溶解を繰り返し行うことが出来る (Fig. 2)。そのセル内に試料としてザロールに数 mol% *t*-ブチルアルコールを添加した融液を注入した。そして試料セルの底部にて 3 つの種結晶の面方位を揃えた後に融液をクエンチし、出発試料とした。

2008 年、濃度調整しながら底部に面方位が揃った種結晶を仕込んだ 2 個の試料セルをフライト用供試体カートリッジに組み込み、ロシアのプログレス補給船により ISS に輸送した。試料カートリッジの回収は、ダウンマスの制限とコストの観点から断念することとなった。

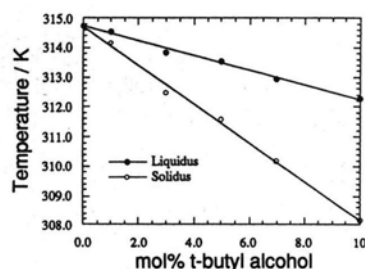


Fig. 1. Equilibrium phase diagram of salol/*t*-butyl alcohol⁸⁾.

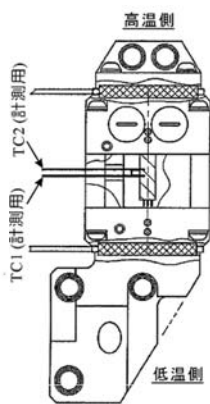


Fig. 2. Schematic of specimen cell.

3. FACET 実験の経緯と結果

SCOF での FACET 結晶成長手順は以下の通り。

1) 試料セルを室温から昇温して、温度勾配を与えた状態でセル内の結晶を一部溶解する。この溶解後の界面位置は種結晶より前方とする。2) 試料セル中の 2 本の熱電対先端の位置が固液界面を挟む配置となるように界面位置を設定、つまり試料セル両端の温度を設定する。その際、固液界面および熱電対が観察視野内に収まるようにする。3) その温度で 6 時間以上保持して、界面形状が平坦となりかつ液

相内の濃度分布が均一となるようにする。4) セル両端の温度差を維持したまま所定の冷却速度で凝固を開始する。

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 (4mol%, 8mol%)、初期セル両端温度 2 条件 (7K/cm, 15K/cm)、冷却速度 5 条件 (2K/min, 1K/min, 0.5K/min, 0.2K/min, 0.05K/min)、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。

本実験で用いた共通実験装置 SCOF は、マッハツェンダー型 2 波長干渉顕微鏡、振幅変調顕微鏡を内蔵し、試料中の屈折率分布は前者、固液界面形状の変化は後者により遠隔操作で観察され、それぞれの画像は MPEG2 フォーマットで圧縮され画像取得装置 (IPU) のハードディスクに記録された。試料中の温度・濃度分布を求めるためには本来は異なる光源波長での同時観察が最善だが、SCOF では代替方法として 2 種の干渉縞画像、振幅変調画像を周期的に切り替え、その切り替え前後の 1 フレームずつ、そしてそれらに最近接の振幅変調画像を切り出して 1 セットとし、各種の画像処理を行うこととした。

実験終了の約一ヶ月後に実験中に観察された画像を詳細に解析したところ、得られた全ての干渉縞画像データにおいてフレーム毎に縞の揺れが不規則に $\pm 0.1 \sim 0.3$ 本分程度変動し、かつ面内で均一に揺れている保障がないことが分かった。温度・濃度がほとんど変化しないはずの条件でも干渉縞が小刻みに揺れることは、温度・濃度分布の解析誤差が大きくなることを意味していた。干渉縞 ± 0.2 本分の揺れは温度変動に換算すると $\pm 1.2K$ 程度に相当するが、2 次元核形成から連続成長への成長様式の移行は表面過冷度が 3K 以下で起こることが予想されていた。この結果から、2 枚の干渉縞画像から温度・濃度分布を分離することが出来ないことが明らかになったのである。Fig. 3 は、定常成長の仮定のもと、外部から与えた温度勾配 G_T と冷却速度が固液界面近傍の温度分布に与える影響を数値計算により求めた結果である。ここでは試料中の温度はセル両端の温度差で規格化した。この図から分かるように、冷却速度 0.05K/min の条件は潜熱が界面近傍での温度勾配に与える影響が小さいことが分かる。従って、今回の実験では、潜熱効果を無視して干渉縞解析が可能と思われるのは計 4 条件のみとなった。

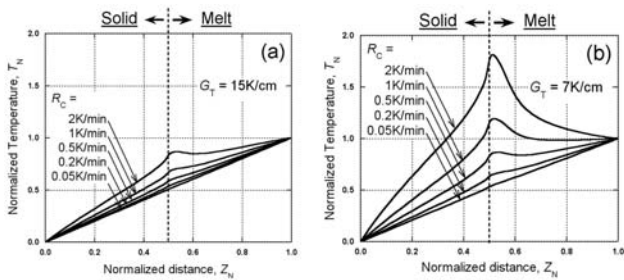


Fig. 3. Numerical result of temperature profile along growth direction⁹⁾: (a) $G_T = 15\text{K/cm}$, (b) $G_T = 7\text{K/cm}$.

また、FACET 実験中に画像データに付随する時刻情報が AOS と LOS でずれていることも判明した。通常 LOS データは AOS データと一部重複するように記録されるが、それらの MPEG2 動画データ同士の時刻が一致しなかったのである。FACET ではフレーム単位で時刻合わせを行う必要があるので、AOS 時刻は正しいとして AOS/LOS の境目近傍で一致する AOS 画像と LOS 画像の対を探し、それが同時刻となるよう LOS データの時刻を変換することになった。この一連の作業を全て肉眼で行うのは極めて困難なので、画像比較ソフトを作成して全ての実験における AOS/LOS 同士の時刻ずれを算出した。

現在、光学倍率 2 倍系の MPEG2 ファイルのみの解析を進めており、進捗状況は以下の通りである。

- 1) 全データの収集、静止画切り出し、AOS/LOS での画像データの時刻合わせ処理を終了した。
- 2) 不良画像や重複アナログデータの排除、532nm、780nm、振幅変調それぞれの画像データの分類、振幅変調画像からの固液界面輪郭の抽出を終了した。
- 3) 抽出された固液界面輪郭からの形状変化の数値化を進めている。
- 4) 干渉縞画像から冷却速度 0.05K/min の条件での干渉縞画像から屈折率分布そして濃度分布への変換を進行中である。
- 5) J. Wang 博士 (西北工業大学、中国) との共同研究により、界面エネルギーの面方位依存性を組み込んだフェーズフィールド法によるファセット結晶成長過程の数値シミュレーションを実施中である。

Fig. 4、Fig. 5 に FACET 実験で得られた画像の例を示す。両者とも試料セル中の温度勾配が 7K/cm で成長中の結晶の様子であり、冷却速度はそれぞれ 0.05K/min、0.5K/min であった。試料セル両端の温度が一定速度で冷却されると共に界面温度も低下するが、界面での *t*-ブチルアルコールの排出と潜熱放出が界面過冷却度の増大を抑制する。その結果、冷却初期では純物質の場合に比べて成長速度が低下する。Fig. 4 は、成長中の結晶のセル境界近傍の様子を示す。結晶形状が台形を維持して成長が進んだが、セル境界では成長に伴い界面から排出されたブチルアルコールが濃化して界面過冷却度が結晶先端よりも小さく

なり、セル同士の接触が遅くなった。また、振幅変調顕微鏡によりセル境界近傍の微細な起伏が明確に観察されたが、これは 3 次元的な形態不安定化が発生したものと考えられる。また、この微細な構造の出現は成長に伴い界面前方に吐き出されたブチルアルコールが無対流のために液相側により多く蓄積したことに起因するのであろう。そしてセル境界近傍での結晶の形が若干丸みを帯びていることから、ブチルアルコール濃度の増加に伴い界面形態の安定化因子である界面エネルギーが低下して形態不安定化が促進された可能性がある。Fig. 5 は、1 つのセルから複数のセルに分裂するブレイクダウン現象を振幅変調顕微鏡で観察した結果である。成長初期は Fig. 4 と同様に界面形状が台形であったが、その後短時間でセル先端部に細かい起伏が現れ(a)、それが合体しながら(b~e)、3 つの大きなセルとなっていった(f)。これらの結果から、成長初期には表面過冷却度は緩やかに増加して 2 次元核形成が支配的だったが、次第に界面濃度の増加による界面での融点降下よりも界面温度の低下速度が大きくなって成長様式が連続成長に移行したと考えられる。そして界面前方での温度勾配が負または濃度勾配が大きくなったために界面形態の不安定化が起こり、(b)から(d)の間にブレイクダウンが観察されたと考えられる。



Fig. 4. Growing crystal at $t = 7608\text{ s}$ under condition of temperature gradient of 7K/cm and cooling rate of 0.05K/min . The images are obtained by: (a) amplitude modulation microscope, (b) 532-nm interferometer, (c) 780-nm interferometer.

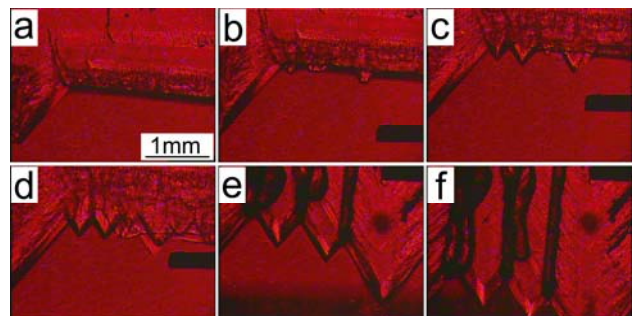


Fig. 5. Breakdown of solid/liquid interface observed by amplitude modulation microscope at: (a) $t = 918\text{ s}$, (b) 954 s , (c) 990 s , (d) 1026 s , (e) 1422 s , (f) 1512 s . Temperature gradient and cooling rate were 7K/cm and 0.5K/min , respectively.

4. おわりに

本実験では干渉縞の揺れのため、一部のデータが得られなかった。SCOF の持つ本来の光学的特性を發揮させるためにまもなく光路への風除け部品を製作して打ち上げ、来年度には成長条件を絞り込んで再度実験を行う予定である。

5. 謝辞

若田光一さんをはじめとする本実験に関わった宇宙飛行士の方々、地上実験、装置開発、試料調製、ISS 実験調整など本プロジェクトに携わってこられた多くの皆様に心からの感謝を申し上げる。

参考文献

- 1) M. W. Geis, H. I. Smith, D. J. Silversmith and R. W. Mountain: *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 1178.
- 2) L. Pfeiffer, S. Paines, G. H. Gilmer, W. Saarloos and K. W. West: *Phys. Rev. Letters* **96** (1985) 856.
- 3) Y. Nakamura, T. Izumi, Y. Shiobara and S. Tanaka: *J. Japan Inst. Metals* **56** (1992) 810.
- 4) K.A. Jackson: *Amer. Soc. Metals* (1958) 174.
- 5) J. W. Chan, W. B. Hilling and G. W. Sears: *Acta Met.* **12** (1964) 1421.
- 6) T. Higashino, Y. Inatomi and K. Kuribayashi: *J. Crystal Growth* **128** (1993) 178.
- 7) Y. Inatomi, T. Yoshida and K. Kuribayashi: *Microgravity Q.* **3** (1993) 93.
- 8) T. Yoshida, Y. Inatomi and K. Kuribayashi: *Proc. IUMRS-ICAM-93 3A*, Tokyo, Japan, Aug. 1994, 637.
- 9) Y. Inatomi, K. Iwamoto, T. Maki, Y. Takagi and K. Kuribayashi: *日本マイクログラビティ応用学会誌* **25** (2008) 579.