

バルク結晶成長機構 WG 活動報告

稲富裕光¹⁾, 早川泰弘²⁾, 木下恭一¹⁾, 荒井康智¹⁾, 岡野泰則³⁾, 小澤哲夫⁴⁾, 新船幸二⁵⁾,
古川義純⁶⁾, 塚本勝男⁷⁾, 真木孝雄⁸⁾, 他研究班メンバー

1) ISAS/JAXA, 2) 静岡大学電子工学研究所, 3) 静岡大学工学部, 4) 静岡理工科大学理工学部, 5) 兵庫県立大学工学部, 6) 北海道大学低温科学研究所, 7) 東北大学理学部, 8) オリンパス (株)

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) in situ observation experiment under a short-duration μG using the S-520-24 sounding rocket, (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) 平成 20 年 8 月に観測ロケット実験を実施した。(2) ISS 一次選定テーマ実施に向けた準備を行った。(3) 「きぼう」船内実験室第 2 期利用候補テーマとして採択された「微小重力環境下における混晶半導体結晶成長」実験の実現性を確認すべく、カートリッジ材料と InGaSb 溶液との腐食試験や(111)、(110)、(100)方位を有する GaSb 種結晶の成長実験を行った。また、(4)地上研究の一環として、(a)均一組成 InGaSb 結晶成長実験と(b)X 線透過法による溶液濃度分布測定実験を行なった。

（1）観測ロケット実験の実施

純物質におけるファセット的セル状組織形成における表面カイネティクスの役割を明らかにするために、「S-520-24 号機を使った低重力での結晶成長実験」を平成 20 年 8 月に実施した。本フライト実験では、純ザロール（サリチル酸フェニル）をモデル物質としたファセット成長のその場観察実験を微小

重力環境で行い実験シーケンスが予定通り終了した。その結果、結晶の表面形状や成長速度、過冷度の時間変化など、ファセット成長過程を解析するために必要なデータを得た[1]。速報ではあるが、ごく一部の干渉縞画像から得られた結晶成長速度の時間変化を Fig. 1 に示す[2]。干渉縞画像から、結晶化に伴う凝固潜熱の放出により温度境界層が界面のごく近傍に形成されることが明確に示された。成長速度 V は、界面での過冷度 ΔT が $\Delta T < 2\text{K}$ では $V \propto \Delta T^2$ 、 $\Delta T \geq 2\text{K}$ では $V \propto \Delta T$ で近似出来ることがわかる。前者、後者の成長モードはそれぞれ遷移領域、連続成長領域にあると思われる。

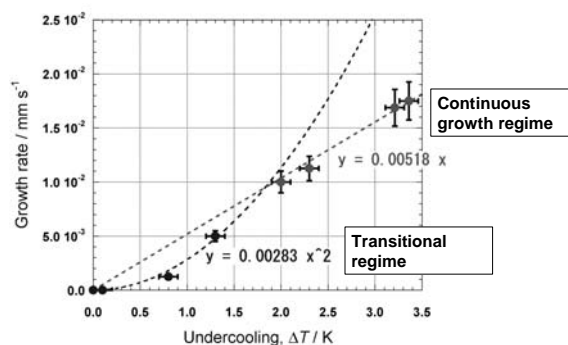


Fig. 1. Variation of growth rate with undercooling under microgravity.

（2）ISS 一次選定テーマ実施に向けた準備

(1) で述べた観測ロケット実験の結果は、2009 年実施予定の「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」での結晶成長条件を検討する上で有用な基礎データをも提供する。実用上重

要なファセット結晶成長は純物質よりもむしろ合金系であるため、本実験では混合物質（ザロール/ブチルアルコール合金）の結晶成長過程のその場観察実験を行う。中心となる実験装置は SCOF（溶液結晶化観察装置）であり、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う。本年度は面方位が揃った種結晶を濃度調整しながら複数の試料セルに仕込み（Fig. 2）、そのうちの2個をフライト用供試体カートリッジに収納した。そしてそのカートリッジをロシア・プログレス補給船により ISS に輸送した。

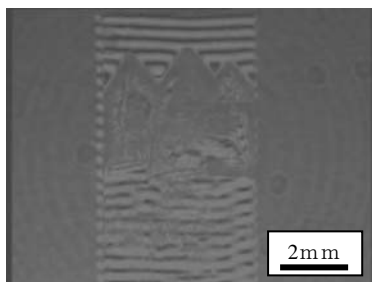


Fig. 2. Interference fringe pattern during exploratory experiment of faceted cellular array growth under 1 G.

(3) 「きぼう」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。実験候補テーマである「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[3]。

試料は不純物添加 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。

(4) 地上研究

(a) カートリッジ材料と InGaSb 溶液との腐食試験

カートリッジ材と InGaSb を BN 筒に挿入した後、石英管に入れ、真空引きした後、封止した。これを電気炉の中に設置し、それぞれ 1000°C、1100°C、1200°C で 100 時間一定温度に保持し、腐食深さと温度の関係測定した。その結果、1200°C、100 時間の試験でも腐食深さは最大 1.4mm であった。カートリッジ材の厚さは 5mm であるため、1200°C で 100 時間、カートリッジと溶液が接触したとしても、カートリッジに穴があくことはないことを確認した。

(b) 均一組成 In_xGa_{1-x}Sb 混晶半導体バルク結晶成長

均一組成の混晶半導体を成長させるために、熱パルス法を用いて成長速度を求める方法を検討した。Fig. 3 に示すように、窒化ボロン容器に InSb/GaSb 構造試料を挿入し、これを石英アンプルに封入した後、一方向温度勾配をつけた電気炉に設置した。熱パルス法で求めた成長速度と温度勾配から算出した最適な速度で温度降下させることで、任意の In 組成比を持つ均一組成 In_xGa_{1-x}Sb 結晶成長を行った。制御温度を一定にした条件で InGaSb 結晶を成長させると、成長界面位置が高温側に移動するため、成長結晶の In 組成は徐々に高くなった。この In 組成分布を InSb-GaSb 擬似二元相図の固相線を用いて、温度分布に変換することで、結晶成長時に温度分布を測定し、溶液内の温度勾配を 1.7°C/mm と求めた。また、熱パルス縞より成長界面位置と成長速度の関係を求め、さらに温度勾配と成長速度の積から各々の組成比に対応する冷却速度を決定した。目標組成まで温度差法で成長させた後、適切な速度で冷却することで比較的組成均一性の高い In_{0.8}Ga_{0.2}Sb 結晶を成長させた[4]。今後の課題は、さらに組成変動の小さい混晶半導体を結晶成長させるために、対流や成長界面のカイネティクスが組成変動に及ぼす効果を明らかにすることである。

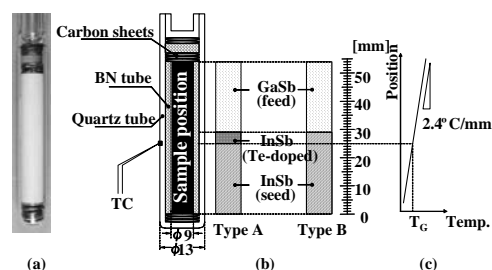


Fig. 3. Sample configuration for crystal growth of InGaSb.

(c) X線透過法による溶液濃度分布測定

InGaSb バルク結晶の成長機構を理解し、制御するためには、原料の溶解速度、結晶成長速度、溶液中における溶質輸送に関する情報が不可欠である。X線は溶液を透過するので、X線を用いて界面形状や濃度分布をリアルタイムに取得し、画像化する方法を開発している。Fig. 4 に測定システムを示す。GaSb 種結晶/Te 添加 InSb/GaSb 供給原料から構成される試料を窒化ボロン管と石英管に入れて真空封入した。この試料を電気炉の中に入れ、温度制御しながら X線を試料に照射し、X線透過強度の時間変化を CdTe 検出器で測定した。測定結果を Fig. 5 に示す。GaSb 供給原料に近い高温側の溶液中の In 濃度が GaSb 種結晶に近い低温側の溶液中の In 濃度よりも低くなっていることや、GaSb 種結晶近傍に InGaSb 結晶成長領域が存在することがわかる[5]。以上のように、X線透過法を用いて、溶液中の濃度分布の時間変化と結晶成長過程を測定できる可能性を明らかにした。今後の課題は、測定精度を向上させ、結晶成長速度と溶液中の組成分布の関係を把握することである。

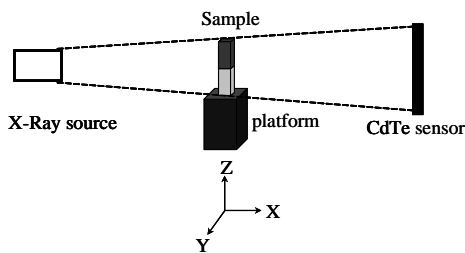


Fig. 4. Configuration of the measurement system.

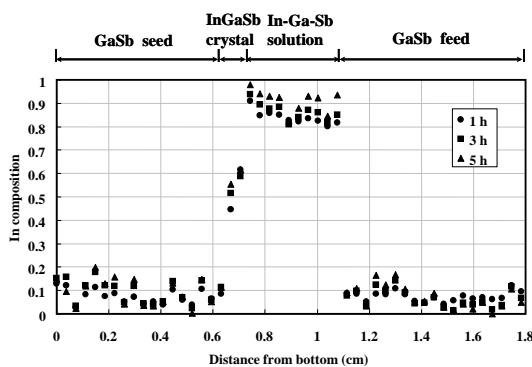


Fig. 5. Indium composition profiles of the GaSb/InSb/GaSb sandwich sample measured by X-ray penetration method.

【代表者及び構成研究者】

本 WG の現在の個別班名および構成研究員は昨年度とほぼ同じである。

【来年度の活動】

1) 今年度実施した S-520-24 号機実験と ISS 一次選定テーマ「ファセット的セル状結晶成長機構の研究」実験の結果の解析を進め、理論的検討を行う。

2) 「微小重力環境下における混晶半導体結晶成長」実験実施に向けた検討を更に進める。具体的にはカートリッジ内温度分布の測定や熱パルス導入条件を確立する。また、GaSb(111)A、(111)B、(100)、(100)を用いた地上参照実験と熱・溶質輸送と界面カインエチクスを考慮した数値解析を行う。

【参考文献】

- 1) 稲富裕光, 高木喜樹, 石井信明, 稲谷芳文, 観測ロケット S-520-24 号機を用いた結晶成長のその場観察実験, JSMAC-23, 京都, 2008 年 11 月.
- 2) Y. Inatomi, K. Higuchi, T. Maki, Sounding rocket experiment of faceted cellular array growth in microgravity, *C-JWMS 2008*, p. 51 (Hangzhou, Zhejiang, China).
- 3) Y. Hayakawa, Y. Okano, A. Tanaka, T. Ozawa, K. Kinoshita, S. Yoda and Y. Inatomi, Preliminary Experiment for the Growth of InGaSb Bulk Crystals under Microgravity, *C-JWMS 2008*, p. 49 (Hangzhou, Zhejiang, China).
- 4) N. Murakami, T. Hikida, A. Konno, K. Arafune, T. Koyama, Y. Momose, T. Ozawa, M. Miyazawa, M. Kumagawa and Y. Hayakawa, *J. Crystal Growth* **310** (2008) 1433.
- 5) Y. Hayakawa, T. Hikida, H. Morii, A. Konno, C. Chen, K. Arafune, H. Kawai, T. Koyama, Y. Momose, T. Ozawa and T. Aoki, *J. Crystal Growth* **310** (2008) 1487.