

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) 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、熱パルス導入実験、熱物性値測定を行った。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) 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。
- 2) 不良画像や重複データの排除、光源波長毎の画像データの分類、固液界面輪郭の抽出を終了した。
- 3) 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。
- 4) 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中である。

本実験の経緯・結果は本プロシーディングに収録されている他の拙稿(合同セッション M02)を参照されたい。

(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[1]。

試料アンブルはFig. 1に示すように、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。

(a) GaSb 単結晶育成

面方位の異なるGaSbバルク単結晶を準備するために、回転引き上げ法を用いて、GaSb(111)、(100)、(100)バルク単結晶成長を行なった。Fig. 2に<110>方位のGaSb単結晶の外観写真を示す。X線ラウエ法を用いて、結晶の面方位を確認した。

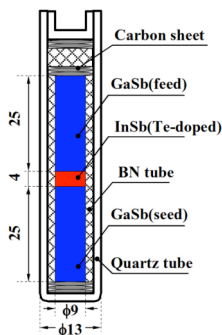


Fig. 1. Sample Configuration.

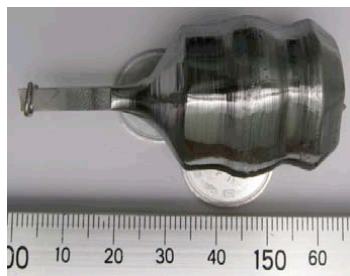


Fig. 2. Outside view of a GaSb single crystal pulled in <110> direction.

(b) 試料カートリッジ構造の検討

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ブルをさらにそれを、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Fig. 1に示した試料アンブルを内蔵する。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・電氣的インターフェースを形成する。

実験に必要な試料内の温度分布と熱パルス応答性を実現するために、今年度はカートリッジ試料部の製作実現性の解析・検討、および有限要素法による伝熱特性のシミュレーションを行った。その結果、Fig. 3に示す形状の供試体カートリッジであれば計算上は所定の伝熱特性を満足することを明らかにした。

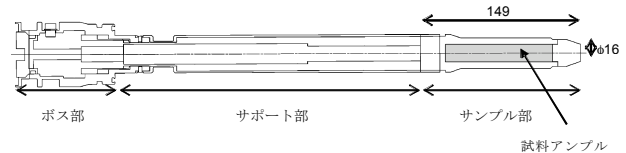


Fig. 3. Sample configuration for crystal growth of InGaSb.

(c) InGaSb 融液の熱物性測定

「きぼう」内での本実験の安全性を検証するために、InGaSb融液の蒸発速度、そして試料カートリッジ材料であるC-103合金など各種素材との濡れ性を測定した。

蒸発率測定装置を用いてGaSb、InSb、In_{0.4}Ga_{0.6}Sbの蒸発速度の温度依存性を測定した結果、1127°Cにおける蒸発率の値は4x10⁻⁵g/cm²secと低く、宇宙実験に支障ないと判断できる。Fig. 4に石英、BN、カーボン及びC-103合金を基板とし、この上にIn_{0.4}Ga_{0.6}Sbを載せて溶解したときの濡れ性の変化を温度の関数として示す。室温では、ほぼ直方体の形状をしているInGaSb結晶を700°Cまで上昇させた結果、InGaSbは溶解し、球状に近い形状となった。さらに1100°Cまで上昇させた結果、石英、BN、カーボン基板上ではInGaSb溶液は球状を保っていたが、C-103合金上では平坦に近い形状となり、濡れ性が非常に良いことが分かった。これは、もし試料を封入してある石英管が実験中に破損してInGaSb溶液が漏れ出しカートリッジと接触したとしても、溶液がカートリッジの内壁全体に広がりカートリッジの一角で腐食が促進されることがないことを示している。

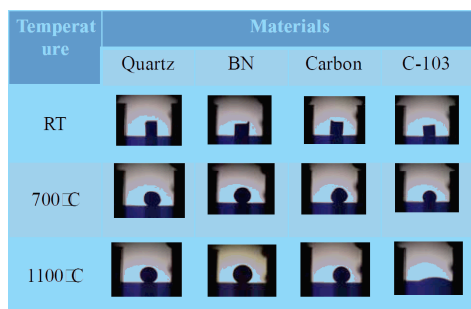


Fig. 4. Wetting conditions of InGaSb solution with quartz, BN, carbon and C-103 substrates as a function of temperature.

(d) 熱パルス導入実験

カートリッジの中に試料を入れた状態で試料中に熱パルスを導入できるか否か確認する実験を実施した。宇宙実験で使用予定の C-103 合金と密度、比熱、熱伝導率、熱拡散率、放射率などの熱物性値の近い快削洋白(NiCu 合金)を用いてカートリッジを作製し、この中に試料を挿入し、様々な条件のパルスを導入した。Fig. 5 に熱パルス実験後の試料断面写真を示す。試料を切断した後、鏡面研磨し、KMnO₄ 系のエッチング液でエッチングした。このエッチング液は結晶中の Te 不純物濃度に敏感であるため、Te 不純物濃度が変調された場所を明確に示すことができる。GaSb 種結晶と InGaSb 成長結晶の界面位置よりも上側の成長結晶中に 6 本の不純物濃度濃淡縞(熱パルス縞)が明確に現れている。これらの縞は 1 分間で 10℃温度を上昇させ、1 分保持、1 分で元の温度まで下降させる場合を基本とし、温度保持時間を 2 分、4 分とした 3 つのパルスと、1 分間で 10℃温度を上昇させ、1 分保持、1 分で 20℃温度を下降させる場合を基本とし、温度保持時間を 2 分、4 分とした 3 つのパルスの計 6 つのパルス条件に対応して形成された熱パルス縞である。温度保持時間が長いほど熱パルス縞が太くなっている。この実験から、カートリッジの中に試料を入れた状態で試料中に熱パルスを導入できることが示された。

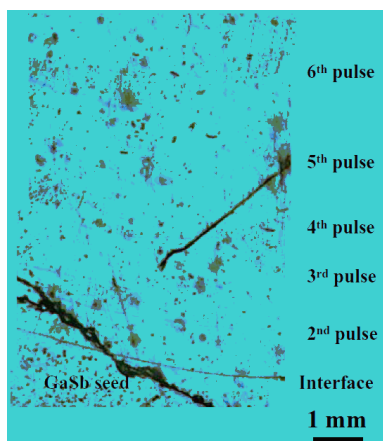


Fig. 5. Sectional view of InGaSb crystals. Impurity striations formed by heat pulses are clearly seen.

(3) 地上研究

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。GaSb 種結晶/Te 添加 InSb/GaSb 供給原料から構成される試料を BN 管と石英管に入れて真空封入した。この試料を温度勾配が 2℃/cm の電気炉の中に入れ、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 画像検出器で測定した。X 線透過強度の変化を温度と時間の関数として測定した結果を Fig. 6 に示す。温度を上昇させると中央部の位置している融点の低い InSb 結晶が融解し、融液となった。InSb の液体密度は 6.32 g/cm³ であり、固体密度 5.75 g/cm³ よりも大きいため、融解すると体積が減少した。X線透過像から体積が減少したことが明確に示された。さらに温度を上昇させると、InSb 融液中に GaSb が溶解した。GaSb 種結晶の温度は供給原料の温度よりも低いにも関わらず、種結晶が最初に InSb 融液に溶解していく様子が観察された。これは、GaSb の液体密度 (5.61g/cm³) が InSb の液体密度よりも小さいため、InSb 融液に溶解した低温側の GaSb が密度差対流により高温側へ輸送される結果、低温側近傍の溶液が未飽和になり、GaSb の溶解が促進されるためである。これは、X線画像検出器を用いた半導体結晶成長過程その場観察により、初めて観察できた現象である [2-9]。宇宙実験では、対流の効果が小さいため、高温側の GaSb 供給原料が種結晶よりも早く InSb 融液中に溶解すると予想される。

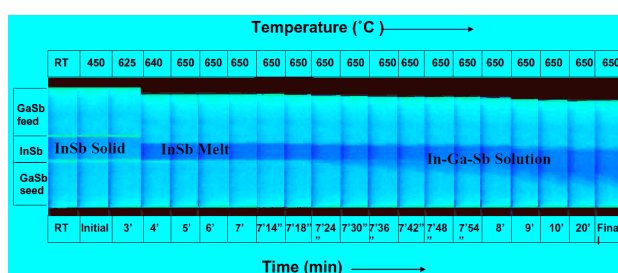


Fig. 6. X-ray images of dissolution process of GaSb into InSb melt.

【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) 「きぼう」1期利用実験テーマ「ファセット的セル状結晶成長機構の研究」実験結果の解析を進め、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 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ネティクスを考慮した数値解析を行う。そして「きぼう」実験用試料の作製を行う。

【参考文献】

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 稲富裕光、早川泰弘、岡野泰則、田中 昭、小澤哲夫、木下恭一: 第 56 回応用物理学関係連合講演会、「重力場応用研究」シンポジウム (2009) 1pZV2.
- 4) G. RAJESH, Y. OKANO, T. TANAKA, A. TANAKA, T. KOYAMA, Y. MOMOSE, T. OZAWA, Y. INATOMI and Y. HAYAKAWA: 第 56 回応用物理学関係連合講演会 (2009) 1pE14.
- 5) G. RAJESH, H. MORII, T. AOKI, T. KOYAMA, Y. MOMOSE, A. TANAKA, T. OZAWA, Y. INATOMI and Y. HAYAKAWA: 電子情報通信学会、電子部品・材料研究会、信学技報、ED2009-26、CPM2009-16、SDM2009-16 (2009) 43.
- 6) G. RAJESH, M. ARIVANANDHAN, H. MORII, T. AOKI, T. KOYAMA, Y. MOMOSE, A. TANAKA, T. OZAWA, Y. INATOMI and Y. HAYAKAWA: 第 70 回応用物理学学会学術講演会 (2009) 8p-N-16.
- 7) G. RAJESH, M. ARIVANANDHAN, H. MORII, T. AOKI, T. KOYAMA, Y. MOMOSE, Y. INATOMI and Y. HAYAKAWA: 第 24 回日本マイクログラフィティ応用学会学術講演会 (2009) 28.
- 8) 早川泰弘、G. RAJESH、M. ARIVANANDHAN、田中昭、岡野泰則、小澤哲夫、稲富裕光: 第 24 回日本マイクログラフィティ応用学会学術講演会 (2009) B203.
- 9) G. RAJESH, M. ARIVANANDHAN, H. MORII, T. AOKI, T. KOYAMA, Y. MOMOSE, Y. INATOMI and Y. HAYAKAWA: 第 39 回結晶成長国内会議 (2009) 12PS37.