



ISSN 1349-1113
JAXA-RR-04-055

宇宙航空研究開発機構研究開発報告

JAXA Research and Development Report

半導体結晶の溶液成長における 固液界面形態安定性に関する研究成果報告

稲富裕光・王 躍・菊池正則・中村龍太・内田祐樹・神保 至

2005年 3月

宇宙航空研究開発機構
Japan Aerospace Exploration Agency

半導体結晶の溶液成長における 固液界面形態安定性に関する研究成果報告

稲富裕光¹, 王 躍², 菊池正則³, 中村龍太⁴, 内田祐樹³, 神保至³

Morphological stability of semiconductor crystal in solution growth

By

Yuko Inatomi, Yue Wang, Masanori Kikuchi, Ryuta Nakamura, Yuki Uchida, and Itaru Jimbo

Abstract : The following results are described in the present report.

(1) In situ observation experiments of semiconductor solution growth using a near-infrared microscope have been performed to investigate an influence of surface orientation of a substrate crystal upon the morphological change of the solid/liquid (S/L) interface. The orientation dependence of step kinetic coefficient at the interface in GaP/GaP growth was obtained under a reduced convection condition in order to evaluate a behavior of macrosteps during the growth. A morphological change of a S/L interface at the early stage of GaAs_xP_{1-x}/GaP hetero-LPE growth was also discussed from the view point of the surface orientation dependence.

(2) A S/L interface of a CdZnTe crystal grown from Te solution with a traveling heater method under a static magnetic field was investigated by a quenching technique during the crystal growth. The results shows that a high quality CdZnTe crystal can be obtained even with high growth rate by damping the buoyancy convection.

概 要

本報告では、半導体結晶の溶液成長過程における以下の研究成果を述べる。

(1) 半導体結晶の溶液成長過程における固液界面の形態変化に及ぼす基板結晶の面方位の影響を調べるために近赤外顕微鏡を使ったその場観察実験が実施された。その結果、対流を抑制することで GaP/GaP 成長界面のステップカイネティクス係数の面方位依存性が得られ、結晶成長時におけるマクロステップの挙動が評価された。また、GaAs_xP_{1-x}/GaP ヘテロ LPE 成長初期の固液界面の表面形態変化が基板表面の面方位依存性の視点から議論された。

(2) 静磁場 THM 法により Te 溶液から育成した CdZnTe 結晶の成長界面が急冷法によって調べられた。その結果、浮力対流を抑制することで速い引き下げ速度でも良質な CdZnTe 成長結晶を得られることを示した。

¹ 宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究本部 JAXA/ISAS

² 昆明物理学研究所 Kunming Institute of Physics

³ 東海大学 Tokai University

⁴ アイ・エイチ・アイ・エアロスペース IHI AEROSPACE CO., LTD.

1. はじめに

液相エピタキシャル成長法 (LPE) やトラベリング・ヒーター法 (THM) 等による半導体結晶の溶液成長はブリッジマン法などの融液成長に比べはるかに低温で結晶が育成でき、溶媒による原料中の不純物のゲッターリングが行われるために、結晶の高純度化が図れる。その反面、成長温度を下げたり試料の移動速度を増加させると、成長層内の包有物、また多結晶、双晶の発生など特有の欠陥が発生し易くなるという欠点を有している。その原因の1つに成長界面前方での組成的過冷却領域の存在が指摘されている。成長界面の安定性に関する理論として一般には、低指数面に近い界面、例えばファセット面上では Chernov の理論、原子的に荒れた面上では M-S 理論が知られているが、半導体の場合はそれら両者を考慮しなければならない。つまり、金属の凝固とは異なり半導体の結晶成長ではその表面カインेटイクスの面方位依存性を考慮する必要がある。ところが、地上重力下では液相内の温度・濃度勾配の存在が液相内の対流の駆動力ともなり、表面カインेटイクスの界面形態安定性への寄与の把握を困難なものとしている。そのため、微小重力環境などの利用により自然対流の極めて弱い状態を作り出すことが結晶成長過程に与える対流の影響を調べる方法と考えられ実施されてきた。

そこで著者らは、強い静磁場を導電性流体である半導体溶液に印加することで溶液内の対流の能動的な制御し、固液界面形状・組成分布のその場観察法などの結晶評価法を併用することで、半導体結晶の溶液成長過程における固液界面現象の解明を目指してきた。本報告は、その研究の一環として平成16年度に実施した、(1) 半導体結晶の LPE 成長における形態変化の面方位依存性、(2) 対流が抑制された状態での CdZnTe 結晶の成長界面形状、に関する成果を報告する。

2. 半導体結晶の LPE 成長における形態変化の面方位依存性

2.1. 緒言

結晶の表面および界面の平坦度は量子エレクトロニクス素子や多層膜光学部品の製造で重要である。また、低い原子ステップ密度を有する極平坦表面の応用は表面物理学において重要である。MBE やスパッタリングのような物理蒸着法は高いステップ密度を平面上にもたすが、液相エピタキシャル (LPE) 成長は面方位がよく制御された表面上でかつ (100) μm 程度といった極めて大きいステップ間隔で準平衡成長を達成する可能性を有する [1, 2]。更に、半導体結晶の LPE 成長は融液成長よりも低いそのプロセス温度により坩堝からの汚染を減らせるために注目を浴びてきた。

LPE 成長法を使った光学素子の製造技術は多くの研究者によって調べられてきた。LPE 成長法特有の欠陥、例えばマクロステップとインクルージョンは、成長後の半導体結晶の表面上や成長層の中でしばしば観察される [3]。マクロステップは原子ステップのバンチングの結果であり、ライザとトレッド部をから構成される。ドーパント分布の不均一性はテラスとライザ部の間での原子ステップ速度の違いであり、そして、その結果、成長層中のタイプ II の成長縞はマクロステップの跡であると考えられる [4]。また、ヘテロ LPE 成長において同じ初期組成の溶媒を使っても成長層の成長厚みと層の組成分布が基板の面方位に明らかに依存することはよく知られている [5, 6, 7]。その面方位依存性は成長カインेटイクスによって影響されているに違いないが、カインेटイクスの定量分析の方法論はまだ半導体溶液成長で確立されていなかった。

従来、半導体結晶はその殆どが成長後に静的分析法によって分析されてきたがその一方、半導体成長過程を可視化するために主に次の2つの方法が用いられてきた：X線透視法と近赤外微視的干渉法 (NIR-MI)。X線透視法は半導体結晶の融液成長中の固液界面の可視化に適用された [8, 9]。しかし、得られる画像の空間分解能とコントラストの品質は微視的形態変化を調べるには不十分だった。NIR-MI は半導体結晶の溶液成長における固液界面の三次元形状を干渉縞によりリアルタイムで視覚化する方法である。そして、それは半導体結晶の赤外

線に対する透過性を利用する。界面の巨視的形狀変調（例えばマクロステップやインクルージョン）は、同時に明視野像として観察される [10, 11]。

半導体結晶の透過限界波長は、結晶固有のバンドギャップから計算することができ、それは高温でより大きい値にシフトする [12]。半導体結晶の赤外線に対する透過特性と金属溶液（例えば GaP の成長における Ga）の反射を利用することによって、著者はその溶液成長において直接固液界面の形態変化を観察することに成功した。半導体基板の底部から固液界面の方向に近赤外レーザー光を照射すると、基板の底からと界面両方からの反射光同士が干渉して、基板の厚さ分布に対応した干渉縞像を生成する、すなわち、得られる干渉縞は界面の等高線と見做せる。この原理に基づいて著者は NIR-MI を開発した。その結果得られたホモ LPE 成長と THM 成長過程に関するその場観察実験の詳細な説明は、ほかの論文で記述されている [13, 14]。

本節では、NIR-MI によるその場観察実験を通して、GaP/GaP のステップ・カイネティクス係数と GaAs_xP_{1-x}/GaP のヘテロ LPE 成長初期の形態変化を基板表面の面方位依存性の視点から議論した。

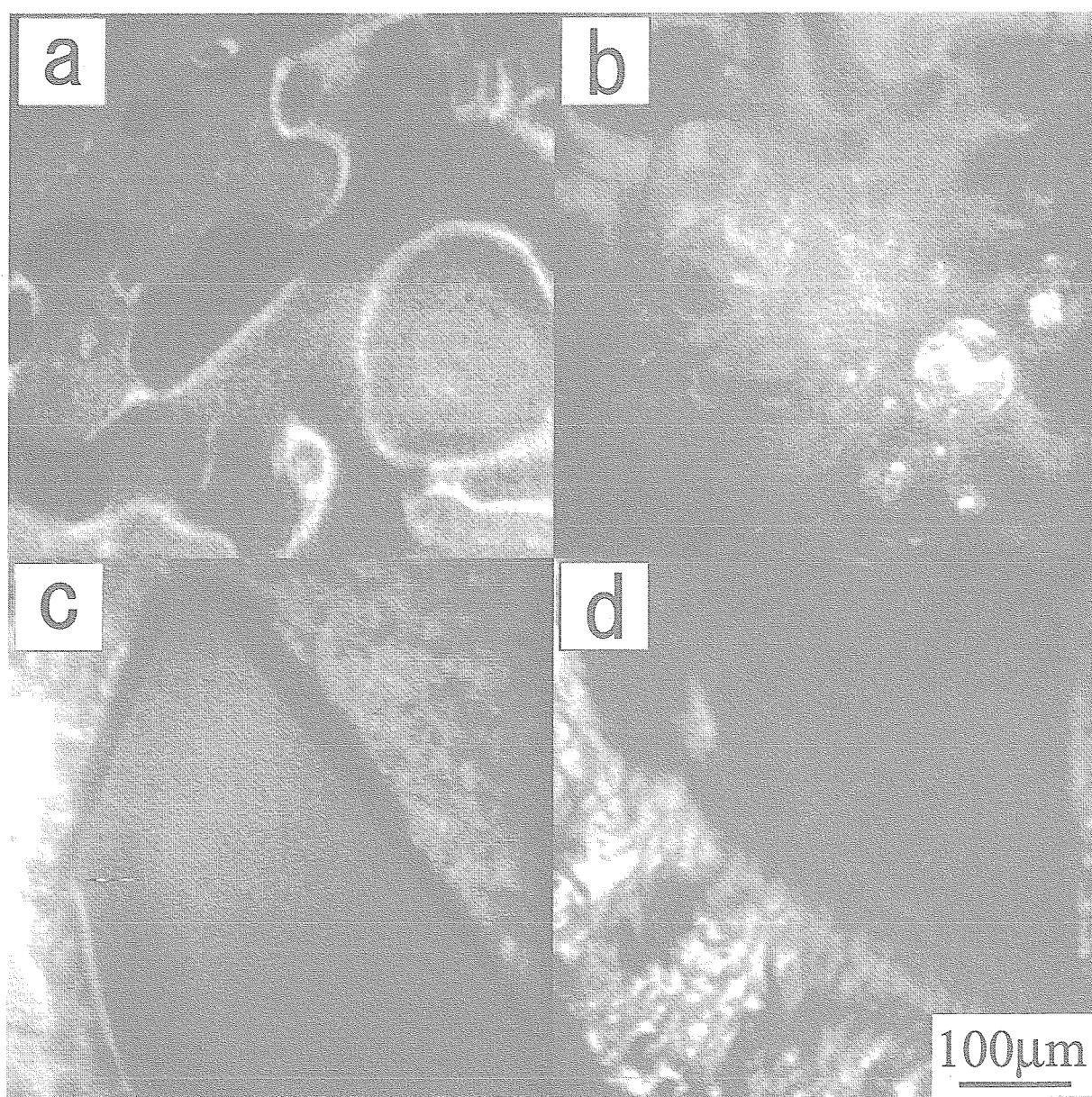


図1 半導体結晶のLPE成長における固液界面の明視野像。(a)InP/InP(111)B, (b)CdTe/CdTe(100), (c)Si/Si(111), (d)GaAs/GaAs(111)B

2.2. 実験方法

固液界面を高いコントラストで観察するために最も適当な半導体結晶を選ぶために、いくつかの成長中の結晶表面がNIR-MIによりその場観察がなされた。図1はいくつかの半導体結晶のLPE成長において観察された固液界面の明視野像の例を示す。結局、GaAsとGaPの界面の明視野像は両方とも観察の上で十分であったが、GaAsでの干渉縞がGaPの場合より明瞭でなかったために、結局GaPが成長基板として選ばれた。

2.2.1. ステップカインティクス係数の測定

マクロステップの挙動を説明する理論的研究が大きく前進した今も、地上重力の条件下で実験的にその形態安定性を調べることはまだ難しい。最も重要な理由の1つは、液体中の温度および濃度の勾配が液体の対流の駆動力になり、対流は固液界面の形態変化に影響を与えることである。強い静磁場や宇宙空間における長時間微小重力環境の応用は、固液界面の形状安定性を調べるための有望な方法であると考えられる [15]。特に半導体の融液や溶液は金属的であり磁場の印加によりローレンツ力が発生するから、液体の運動はローレンツ力に弱められることが期待される [16]。そこで、商業ソフトウェアパッケージFIDAP8.5 [17] を使って数値シミュレーションが実施された。その結果、均一な4T程度の磁束密度の印加は今までに筆者が行った実験条件において、熔融Ga中の対流を拡散支配の質量輸送状態となるよう弱めるのに十分であることが裏付けられた [18]。

この数値シミュレーションの結果に基づいて、GaP/GaP (111) BのLPE成長過程におけるGa溶液中の対流を拡散律速状態にまで弱めるために5Tの静磁場が印加された。LPE成長のためのイメージ加熱炉とその場観察装置はそれぞれ、超伝導マグネットのボアの中心部と端部に取り付けられた。結晶の成長方向と磁束密度のベクトルは重力ベクトルと平行となるように設定された [14]。るつぼの温度は、923K~1073Kの範囲で1K/minの一定速度加熱・冷却法によって制御された。以上の手法により、後述するが界面形態安定性を支配するステップカインティクス係数を実験的に求めた。

2.2.2. ヘテロLPE成長のその場観察

混晶半導体の結晶成長に関しては、結晶の透過限界波長は温度と成長層の組成の関数である。言い換えると、混晶半導体系の溶液成長のその場観察に2.1で述べた方法を応用することが可能である。この場合、上記赤外線顕微鏡に適当な光学フィルターを組み込むことにより、成長層の組成比の時間・空間的変動が画像の明るさの変化・違いとして観察されることが期待される。例えばGaP基板上に成長したGaAs_xP_{1-x}アイランドは、遮断波長780nmのローパスフィルターを使用することで基板と画像上で区別できる。その理由はGaP基板は波長780nmの光線を透過する一方、GaAs結晶がそれを透過しないことから理解できよう。この原理に基づいて、GaAs_xP_{1-x} GaP (111) B LPE成長の固液界面のその場観察実験が近赤外顕微鏡を使って実施された [19, 20]。

図2は、ヘテロLPE成長過程を可視化するために工夫された試料アンプルの概略図を示す。(111) A, (111) Bと(100)の面方位を持つ異なる3つのGaP基板が、それぞれSドープLEC GaP単結晶ウエハーから切り出された。ヘテロLPE成長実験は、黒鉛るつぼ、基板、そして、ガリウム溶媒を組み込んだ石英ガラス製円筒形アンプル内で実施された。GaAs_xP_{1-x}/GaP成長開始時のGa溶液中のAs濃度が0.3at%となるよう調節するために、Ga中に予めGaAs結晶の薄片が加えられた。アンプルは、10⁻³Paまで減圧され、そしてその後機械的バルブで封じられた。LPE成長中の固液界面は、イメージ加熱炉底部の窓を通して基板の底面から近赤外顕微鏡を使ってリアルタイムに観察された。

イメージ加熱炉の出力は、セラミック接着剤でるつぼの上端にその先端を接着されたシース型熱電対を介したPID温度制御システムによって制御された。成長が始まる前に十分にGa溶液中の溶質分布を均質化させるために、るつぼは室温から1023Kまで加熱されて2時間その温度で保持された。その後、るつぼは1023Kから993Kまで1K/minの一定速度で冷却された。Ga溶液はるつぼの底の穴を通して基板に接触させ、そして熱電対のシースを回転させることによってヘテロ成長の開始・停止を制御した。

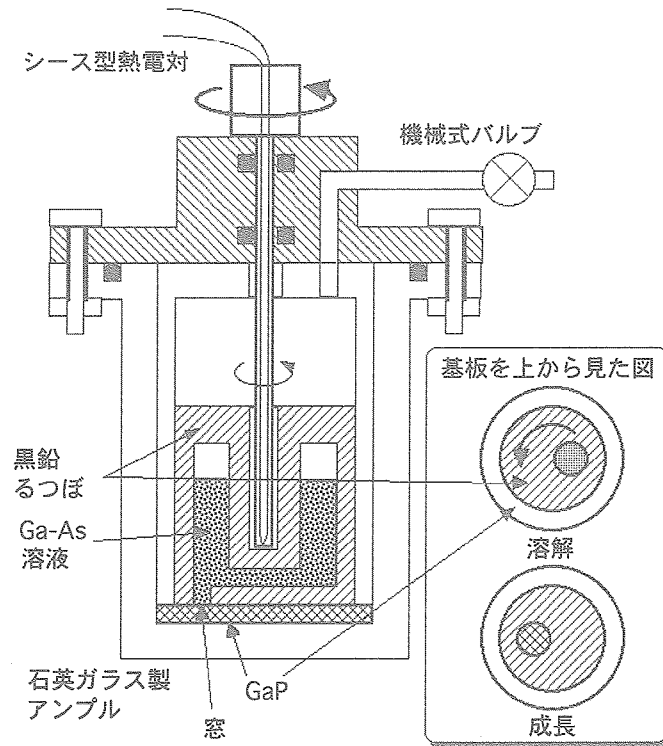


図2 ヘテロ LPE 成長可視化用試料アンブルの概略図

2.3. 結果と議論

2.3.1. GaP のステップカインेटクス係数

LPE 成長における固液界面の形態安定性モデルが、西永モデルに基づいて著者によって導き出された [14, 21]. そして, GaP/GaP (111) B 成長に関して上記モデルにより算出されたマクロステップの波長は, 実験的に求めたものとよく一致した. また, マクロステップの形態安定性のためのクライテリオンはカインेटクス係数 β_0 により影響を受けないことを明らかにした. マクロステップの波長と移動方向は, 有限値であるステップカインेटクス係数により記述される成長カインेटクスによって支配されることが予想された.

固液界面での質量バランスの式は以下の式で与えられる.

$$C_s V_G(t) \approx D \left[\frac{\partial C(z, t)}{\partial z} \right]_{\text{interface}} = \beta \left[C_i(t) - C_s(t) \right], \quad (1)$$

ここでは, V_G : 液体の垂直成長速度, β_0 : 成長カインेटクス, t : 時間そして D : 拡散係数である. 方程式中の他の変数は, 参考文献 [14] で定義された. 界面のメルトバック速度に対する垂直成長の比 V_G/V_B は, 一次元系で Eq. (1) で拡散方程式を解くことによって以下の式として得られた.

$$\frac{V_G(t)}{V_B(t)} = 1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta_0} \sqrt{\frac{D}{t}} \left\{ 1 - \exp\left(\beta_0^2 \frac{t}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\beta_0 \sqrt{\frac{t}{D}}\right) \right\}. \quad (2)$$

結局, カインेटクス係数 β_0 は V_G/V_B の実験値を Eq. (2) でカーブフィッティングすることで得られた. ファセット領域の成長カインेटクス係数 β_0 は, 5T の静的磁束密度の下で (111) A と (111) B 面でそれぞれ 10^{-3}m/s のオーダーであると見積られた. そのカインेटクス係数は特異面からの勾配のずれ p_0 を有する平坦界面上において一定であり, それはステップ・カインेटクス係数 β_{st} と p_0 を使って単に $\beta_0 = \beta_{st} p_0$ として近似される [22]. ここで表面での 2 次元核形成はその小さな表面過飽和では起こらないとした. したがって, β_{st} の温度と

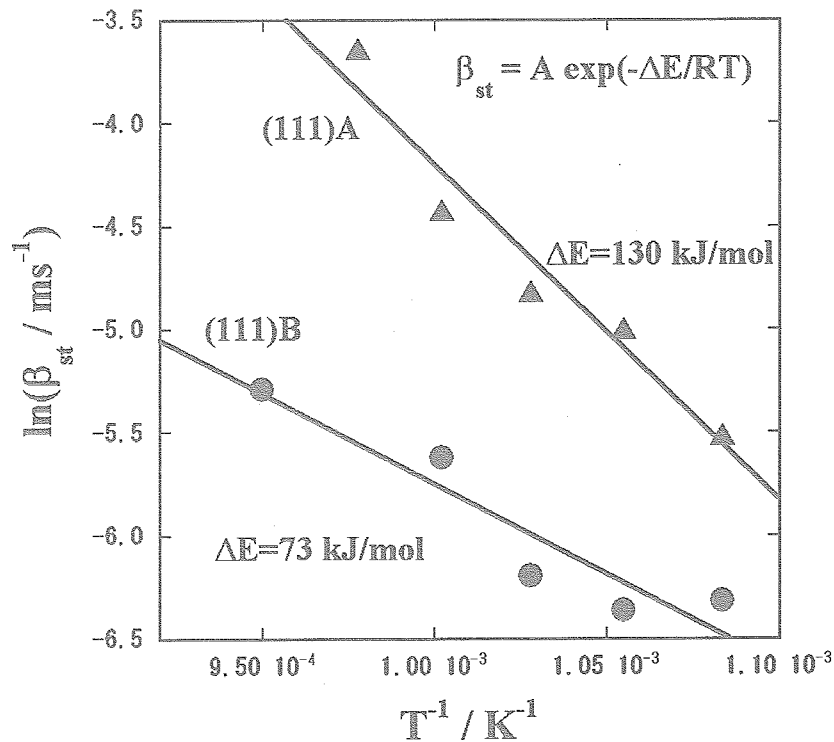


図3 GaP(111)AとGaP(111)B基板における $\ln(\beta_{st})$ の温度依存性

面方位の依存性は、マクロステップの挙動と液体から表面へ溶質原子の取込みメカニズムを理解するための重要な要素である。マクロステップの横方向速度 V_L 、マクロステップ波長 L 、そして、 V_G は観察によりリアルタイムでかつ同時に測定できるから、 β_{st} は以下の式によって見積ることが出来る [14]。

$$\beta_{st} \approx \left(1 + \frac{\lambda}{2\pi D}\beta_0\right) \beta_0 \frac{V_L}{V_G} \quad (3)$$

図3は、(111)Aと(111)B基板における $\ln(\beta_{st})$ を温度の逆数の関数として示す。ChernovらはGa溶液からのGaAs成長に関して $\beta_{st} = 2 \times 10^{-2} \text{m/s}$ と見積った [2]、そして、その値は本測定値とほとんど同じオーダーである。表面でのステップ前進の活性化エネルギー ΔE は、 β_{st} に関するアレニウスプロットの勾配から導き出された [23,24]。(111)Aと(111)B面の ΔE の値はそれぞれ、110kJ/molと78kJ/molと計算された。この結果は、同じ表面過飽和条件のGaP/GaP成長において(111)A面上の成長速度が(111)Bでの値より小さいことを意味する。また、溶液から両方の表面への溶質原子の取込みの活性化エネルギーは、金属の融液成長の場合とは異なり半導体LPE成長では無視できないと結論される。

2.3.2. GaAs_xP_{1-x}/GaP成長の初期過程

成長開始時の基板の初期条件は、以下の通りだった：(1) 研磨されたままの微斜面、(2) 部分エッチングされた表面、(3) メルトバックされた表面。

成長層の形態と組成分布はそれぞれ成長後に光学顕微鏡により観察され、EPMAにより組成分析された。近赤外顕微鏡で得られた画像の明暗はAs濃度分布に対応した、すなわち黒い領域と灰色の領域はそれぞれ高・低As濃度であった。

2.3.2.1 研磨されたままの基板上の成長

(111)Aと(111)B基板上の成長開始時には小さな三角形アイランドが現れ、そして(100)基板では長方形アイランドが現れた。研磨されたままの基板表面の核形成サイトは、表面の上の欠陥など局所的に高い原子ス

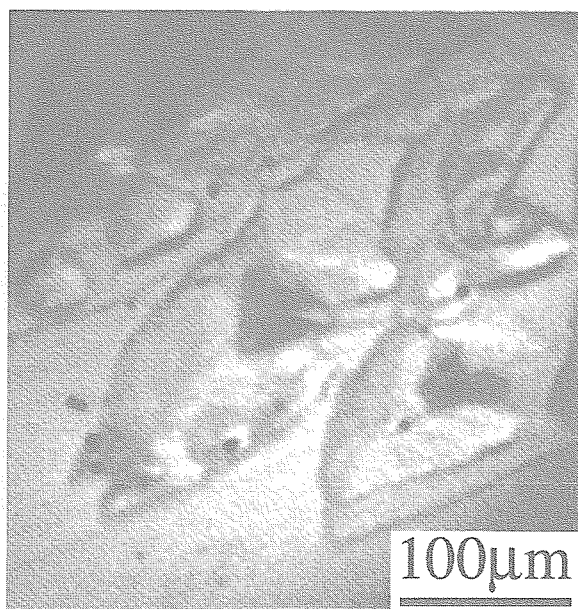


図4 研磨されたままの GaP(111)B 基板上での $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ 層の成長形態

トップ密度の領域であったと思われる。(111) B 基板上の三角形アイランドは時間の経過とともに変形した六角形アイランドに変わり、(111) A 上の三角形アイランドは形の変化なしにより大きくなっていった。そして (111) B 上のアイランドの沿面成長速度は (111) A での値より大きかった。図4で示すように (111) B の上で小さいアイランドがより大きいものへと合体した時、高い沿面成長速度を有するアイランド同士の覆うような成長によりアイランドの端の谷にインクルージョンが現れた。図の中の高い As 濃度を有する大きく黒いアイランドは成長開始時に現れ、その後低い As 濃度を有する灰色のアイランドが黒いアイランドを伴って覆った。

2.3.2.2 部分的にエッチングされた基板上の成長

高さ $0.5\mu\text{m}$ 、幅 $50\mu\text{m}$ の溝構造をフォトエッチングによって作り、その結果、レジスト・パターンによりエッチングされなかった正方形形の小丘領域よりも非常に高い原子ステップ密度の領域を形成した。図5はエッチングされた基板上での $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{GaP}$ (111) A 成長の典型的な画像を表す。それぞれ三角形と多角形のアイランドは基板上の溝領域で優先的に大きくなった。時間の経過とともにアイランドの高さは増加し合体しながら溝を乗り越えて成長して、さらに成長層はファセット領域を覆った。これらの結果から、 $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ 層は巨視的な溝のライザ部のような高い原子密度領域で優先して成長することが示された。研磨されたままの微斜面上での成長の場合と同じように、(111) B 上のアイランドは (111) A のそれより速い沿面成長速度で成長した。一方、(100) 上の溝領域は、(111) A と (111) B のアイランドより非常に速く小さなアイランドによって覆われた。

2.3.2.3 メルトバックされた基板上の成長

試料の加熱中に結晶表面をメルトバックすることで高い原子ステップ密度を有する表面を用意した。図6は (111) A と (100) の基板上で成長する表面形態を示す。メルトバック過程に GaP/GaP ではマクロステップは観察されなかったのに対して、 $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{GaP}$ においてマクロステップは全ての基板上に現れた。(111) B 基板上のマクロステップ間距離とテラスの高さは、(111) A 基板の場合に比べてより高くより短かった。成長とともにマクロステップのライザ部に沿って無数の小さなアイランドが現れ、それは (111) A と (111) B の上でそれぞれ三角形と多角形のアイランドへと変わった。(111) B 基板上では明瞭なコントラストのアイランドは観察されなかったがその理由は、低い As 濃度のアイランドが成長して、それらが速い沿面成長速度で合体し、その後マクロステップの狭いトレッド部を覆ったためであろう。一方、(100) 基板上の形態変化は明らかに (111) A と (111) B 基板上での場合とは異なった。(100) 面はライザ部だけでなくトレッド部でも小さなアイ

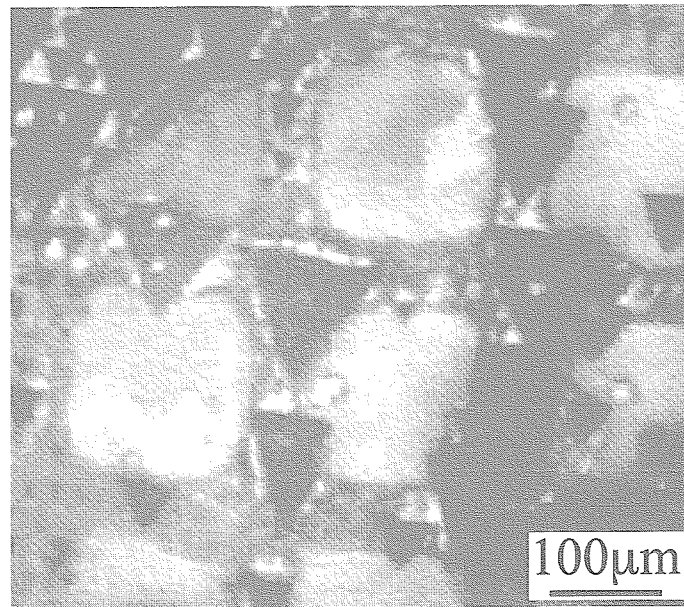


図5 部分的にエッチングされた GaP(111)A 基板上での $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ 層の成長形態

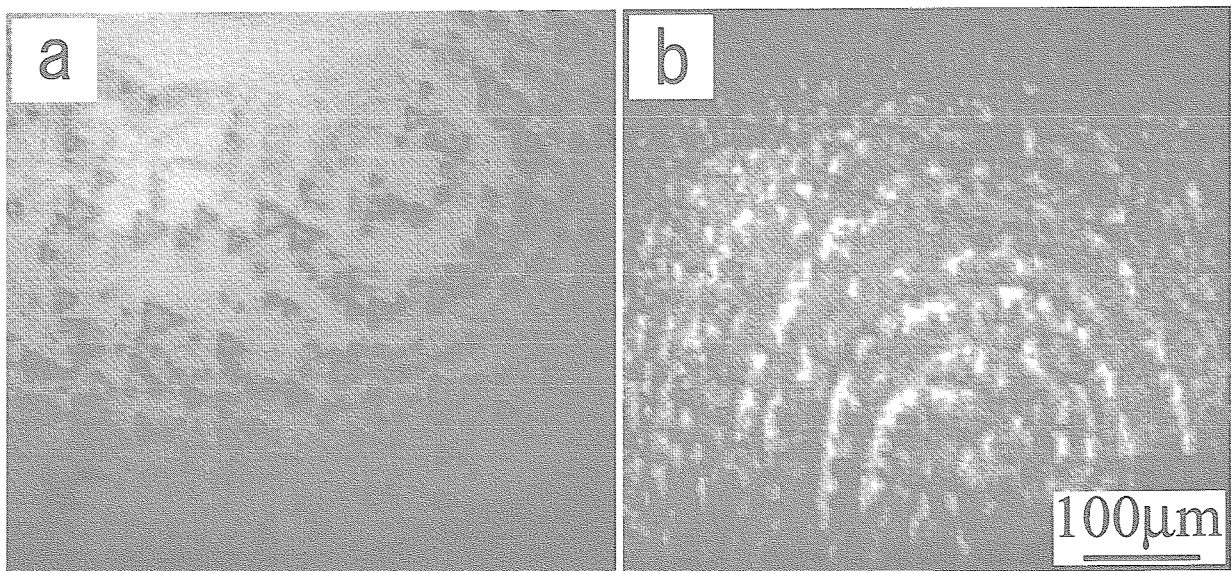


図6 メルトバックされた GaP 基板上での $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ 層の成長形態。(a)GaP(111)A 基板, (b)GaP(100)基板

ランドによって全面が覆われた。そしてその後不定形のアイランドがライザ部に沿って現れた。したがって、(100) 表面上の $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ 結晶の核形成は (111) A 面と (111) B 面上のものより容易だったと結論付けられる。

2.4. 結論

GaP/GaP 成長におけるステップ前進の活性化エネルギーが、(111) A と (111) B 面上のステップカインティクス係数の温度依存性から導き出された。その結果、以下のことを明らかにした。

- (1) 溶質原子の Ga 溶液から表面への取込みに関する活性化エネルギーは、GaP/GaP LPE 成長の場合、金属の融液成長の場合に比べて無視できない。
- (2) (111) A 面上のその活性化エネルギーは (111) B のそれより1.4倍高い。

ヘテロ LPE 成長の初期段階における $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{GaP}$ の表面形態変化は以下の通り明らかに面方位に依存するこ

とが判明した。

- (1) $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ の小さなアイランドが高い原子ステップ密度の領域上で優先して成長する。
- (2) (111) B 上のアイランドの沿面成長速度は、(111) A 面での値より速い。
- (3) (100) 表面上の $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ 結晶の核形成は、(111) A 面と (111) B 面上での場合より容易である。

3. 対流が抑制された状態での CdZnTe 結晶の成長界面形状

3.1. 緒言

半導体結晶のバルク溶液成長方法の1つとして、移動ヒーター法 (Traveling Heater Method, 以降 THM と略す) が知られている。この方法は他の結晶成長法に比べて高品質なバルク単結晶を比較的低温で得られるため、るつばからの不純物が入りにくい、原料中の微量不純物の溶媒への溶解により成長結晶の純度が向上するなどの利点がある。例えば X 線やガンマ線検出用モノリシック素子に必要な CdTe 結晶ではこの THM により最も高品質な結晶が得られることが知られている。THM ではその低い成長速度のために界面過冷却が無視できるから、成長界面は等温線に沿っていると仮定される [25]。そして、その界面形状は THM 成長で得られる結晶の品質に大いに影響を与える。

多くの II-VI 族化合物半導体材料に対して成長界面観察に関する多くの研究がなされた。Capper らはブリッジマン法により育成した HgCdTe 結晶の界面形状を急冷法で調べ、成長界面は平坦でなく、融液側に向かって凹形状だったことを見出した [26]。従来のブリッジマン法より高品質 HgCdTe 結晶を得られるとされる加速るつば回転法 (ACRT) でも成長界面形状を改善する効果があるがそれでも成長界面はまだ凹形であった [27, 28]。Schoenholz らもまた THM 法による CdTe 結晶の成長中の界面形状は平坦でなかったという結果を得た [29]。Wang らも二段加圧ブリッジマン法により育成中の HgCdTe 結晶をやはり急冷法により成長速度、温度勾配と組成が成長界面形状に与える影響を研究し、やはり成長表面が平坦でなく融液側に向かって凹形だったという結果を得た [30]。以上の結果から、II-VI 族化合物の結晶成長中に平坦な成長界面を得ることは、現在の結晶育成装置では困難であるように見える。

磁場印加は、金属や半導体の凝固・結晶成長中において、成長界面形状と結晶の品質を改善する効果的な方法と考えられる。ブリッジマン法における融液中の振動対流は、垂直磁場の印加によって弱めることができた [31]。CdTe の THM 成長の数値シミュレーションの結果、微小重力条件の下で、回転磁界の印加が残留浮力対流を抑制し、成長界面形状の大幅な改善は伴わないものの溶液ゾーンの成長前面での組成均一性を制御することが出来ることが分かった [32]。静磁場 THM 法による CdTe 単結晶の成長に関する三次元数値シミュレーションは、適度な強さの印加磁場が非常に有益であり、対流を抑えた結果より均一な濃度・温度の分布と長期にわたって安定でかつ平坦な成長界面をもたらすことを示した [25]。また、0.46T の弱い磁場の印加はブリッジマン法により得た CdTe 結晶のマイクロ組織変化に影響を及ぼすには対流を十分に弱められなかった一方で [33]、THM 成長による CdHgTe 結晶の半径方向の組成均一性に及ぼす回転磁界の効果が調べられた [34]。本論文では、静磁場 THM により Te 溶液から育成した CdZnTe 成長界面を急冷法によって調べ、Te インクルージョンの形成機構が議論された。

3.2. 実験方法

3.2.1. 試作装置

超伝導マグネットとイメージ加熱炉を含む THM 装置の概略図は図 7 で示され、詳細は他の論文で紹介されている [35]。2つの焦点を持つ回転楕円体形状の反射鏡を有するイメージ加熱炉は THM 成長において試料アンブルに軸対称的な温度分布および高い温度勾配を与え、そしてそれは超伝導マグネットのボア内に取り付けられた。加熱炉の下部は金メッキされた平坦な鏡と移動ステージから構成された。反射鏡の一方の焦点位置に加熱源

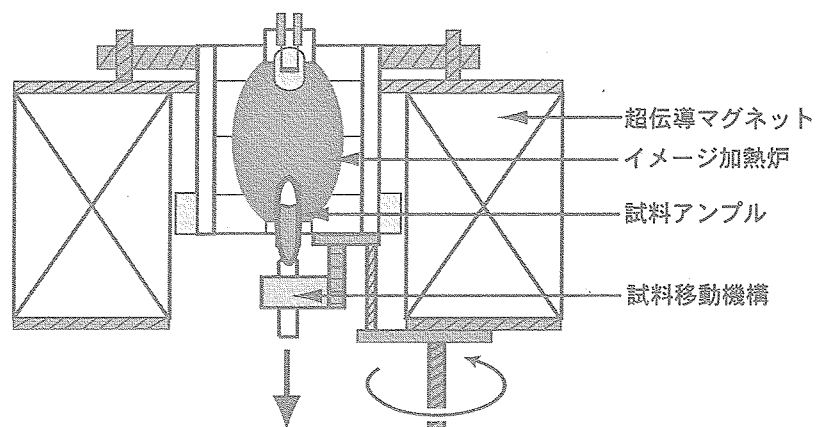


図7 静磁場 THM 装置の概略図

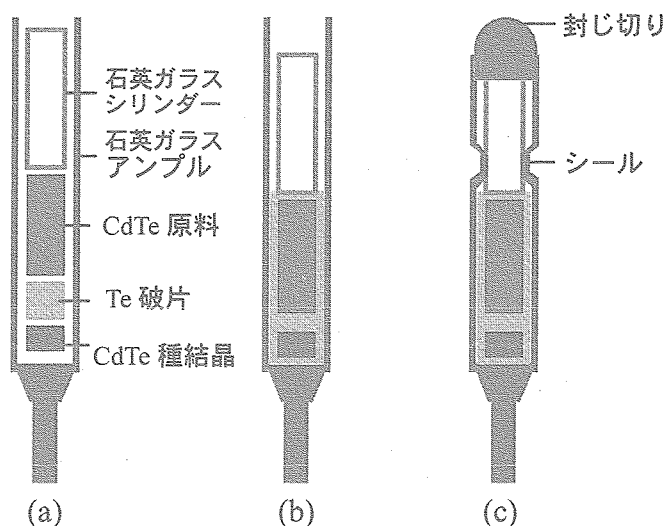


図8 試料アンブル内の構成

である最大出力 1 kW のハロゲンランプが、もう一方の焦点位置には試料アンブルの中の Te 溶媒が配置された。加熱ランプの出力は直流電源装置によって制御され、その結果、ローレンツ力によるフィラメントの機械的振動が抑制された。

3.2.2. 試料アンブル

試料アンブル内の構成は図 8 で模式的に示される。内径 5.0–11.0 mm、外径 7.0–14.0 mm、長さ 80–100 mm 長の石英ガラス管がアンブルとして使われた (図 8 a)。試料アンブルの内部には下から順に、(1) 基板として厚さ 1.5–4.0 mm の CdTe 単結晶、(2) 溶媒として純度 5 N の Te 破片、(3) 供給原料としてブリッジマン法によって得た厚さ 10.0–15.0 mm 多結晶の $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ インゴット、が封入された。

結晶成長中に試料アンブル内の自由空間がある場合、容器壁へ Te が蒸着することによる Te の損失によって溶媒ゾーンが収縮する。そこで、石英ガラス製ピストンをアンブル内に入れることで供給原料の隙間を狭め、また CdTe 基板の下に Te 破片を入れて基板周囲の隙間を満たすことで、溶媒ゾーンの収縮を防いだ。Te の融点 (723 K) よりわずかに高い温度で試料アンブル全部を加熱することによってアンブル内の全ての Te が溶解し、それがアンブル内の隙間に広がった結果 (図 8 b) Te 溶媒の長さは 4 mm となり、溶媒損失がほとんど起こらなかった。アンブルを約 10^{-4} torr まで減圧した後に 0.86 気圧となるよう Ar ガスを入れ、最後に試料アンブルが封入された (図 8 c)。

表1 インゴット CZT-1～CZT-4 の成長条件と成長後の界面の振幅。

Sample	CZT-1	CZT-2	CZT-3	CZT-4
種結晶の長さ (mm)	4.0	4.0	2.5	1.5
原料の長さ (mm)	13	14	10	10
試料の直径 (mm)	5.0	5.0	7.5	7.5
アンプル長さ (mm)	24	25	19	19
試料の引き下げ速度 (mm/day)	10	4	10	4
磁束密度 (T)	0	0	3	3
成長時間 (hr.)	48	72	48	72
界面の平均振幅 (μm)	25	15	6	3
界面の最大振幅 (μm)	120	75	16	8

3.2.3. THM 成長実験

試料アンプル内の温度分布は、基板結晶、Te、供給原料と似たような熱伝導度で同一形状を有するダミー物質で置き換えたアンプルを使うことにより計測した。そして、THM 成長のための温度プログラムはこの計測データに基づいて決定された。基板、溶媒と供給原料を封入した試料アンプルは、超伝導磁石の中央に配置された。

Te 溶媒の中心は加熱炉の最高温度の位置に配置された。試料アンプルは室温から1023K まで約15分間で上昇し CdZnTe 供給原料と CdTe 基板を Te 溶媒によって、3-6 時間その温度で保持することで部分的に溶解した。その後、その温度で 0 T から 3 T まで磁束密度を増加させてさらに 2-4 時間保持した後に、駆動機構を用いて 4 mm/day または 10mm/day でアンプルの引き下げることによって結晶成長を開始した。成長方向と磁束密度ベクトルは重力ベクトルと平行とした。成長は加熱炉の電源をオフにすることによって停止し、その後試料アンプルは約 10 分間で室温までに速く冷却された。この急冷により成長中の固液界面形状は溶媒の固化後もほぼ維持された。

成長速度と磁束密度が成長界面の形に与える影響を調べるために、CZT-1、CZT-2、CZT-3 と CZT-4 として以降参照される 4 種類の CdZnTe インゴットを異なる成長条件で育成した。これらのインゴットの育成パラメータを表 1 に示す。光学顕微鏡で成長界面を観察するために、成長の後で切断したままの CdZnTe インゴットは、ダイヤモンドワイヤーソーにより成長方向に沿った 2 つの半円柱に切断され研磨された。全長約 13-16mm のインゴット中の CdZnTe 結晶の成長長さは 6-7 mm であった。そして、インゴットの末端部には急冷に起因するデンドライト構造が観察された。

3.3. 結果と議論

3.3.1. 0 T での異なる成長速度における成長界面

0 T の場合はいずれの引き下げ速度でも界面形状が不安定化し、インクルージョンや多結晶の発生が見られた。CZT-1～4 での実験条件と成長界面の起伏の平均振幅と最大値は表 1 に示されている。図 9 (a) と 9 (b) は、磁場なしでかつ異なる成長速度で得られた典型的な成長界面形状を示し、それぞれは CZT-1 と CZT-2 に対応する。CZT-1 では崖状で不均一な波状の成長界面が観察され、界面の平均振幅は約 25 μm、最大値は約 120 μm であった。そして CZT-2 では不均一な波状の成長界面が観察され、その形は CZT-1 のそれと類似していたものの、平均振幅は約 15 μm、最大値は約 75 μm であった。

また、CZT-1 と CZT-2 で Te インクルージョンの形成が観察された。制御されていない一部の界面が他の界面より非常に速く成長し、次の 2 つのパターンでインクルージョンが形成された。1 つは、制御されていない 2 つの界面が成長して Te 溶媒を囲むようにして接触した。もう 1 つは、オーバーハングした成長界面が下の界面よりも速く後方へ成長して接触した。いずれの場合でも、Te 溶媒中の小さな領域がこれらの界面によって囲まれ、CdZnTe 結晶中に Te インクルージョンとして残る。

上記の観察結果から、成長速度が大きくなるにつれ界面形状はより不安定化、不均一化することが推測され

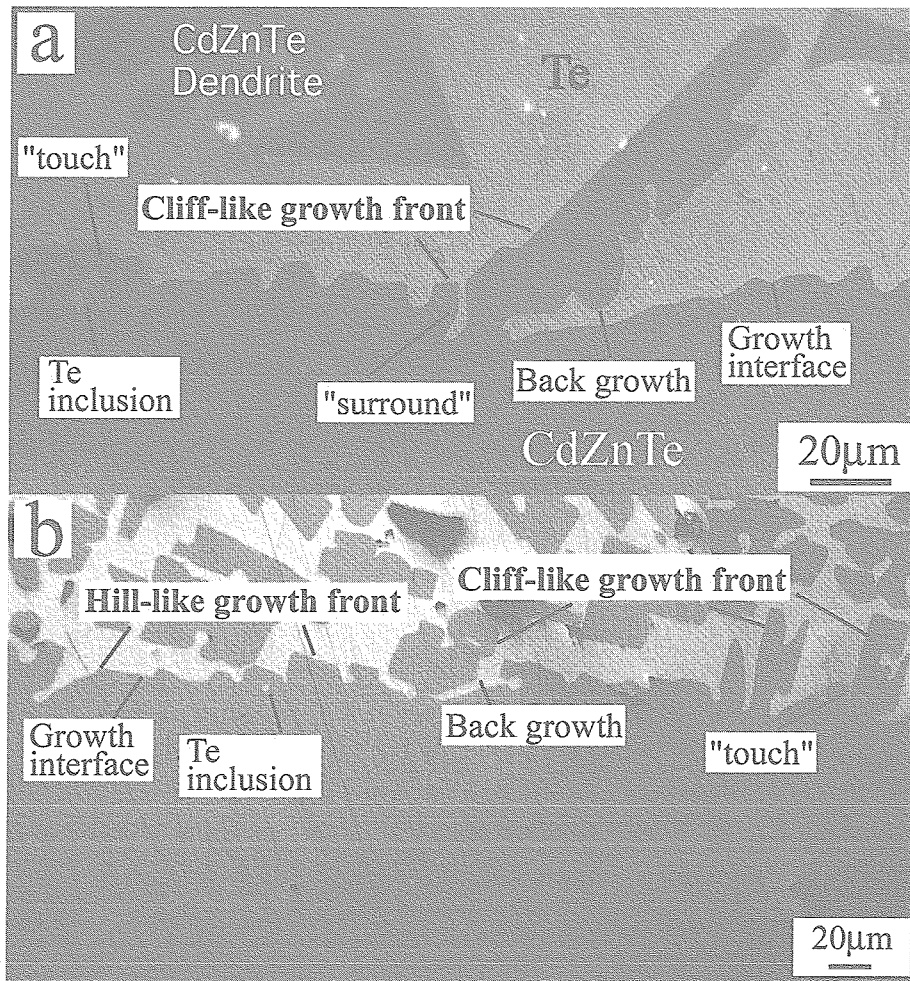


図9 磁場なしでかつ異なる成長速度で得られた CdZnTe 結晶の成長界面形状。(a) CZT-1, (b) CZT-2

るだろう。この結果は、HgCdTe 結晶のブリッジマン成長での観察結果と傾向が一致する [30]。

3.3.2. 3 T での異なる成長速度における成長界面

図10(a)と10(b)は、同じ 3 T でかつ異なる成長速度で得られた典型的な成長界面形状を示し、それぞれ CZT-3, CZT-4 に対応する。図中の界面の下部は成長した CdZnTe 結晶、界面より上部の組織は急冷により Te 溶媒から発生したものであり、白い部分は Te、黒い部分は CdZnTe のデンドライトであった。また、界面形状は波状ないし丘状でかつそれほど均一でなく、Te 溶媒側に向かってやはり少し凹形状であることが観察された。CZT-3 と CZT-4 の成長界面では、前者で平均振幅が約 6 μm 、最大値が約 16 μm 、後者で平均振幅が約 3 μm 、最大値が約 8 μm であった。そして、CZT-3, CZT-4 の界面は両者とも Te 溶媒側に向かって少し凹であったが、CZT-4 の界面が CZT-3 よりも巨視的に平坦であることが観察された。つまり、3 T では形態の不安定化を完全には抑えられないものの界面形状をより安定化し平坦性を向上させたことになる。さらに、CZT-3 と CZT-4 において成長界面の付近では双晶や Te インクルージョンの形成は観察されなかった。波状や丘状形状の成長界面やインクルージョンの発生は界面形態の不安定性に起因することが定性的に予測される。

そして、得られた結晶の組成分布を EPMA で分析した結果、Cd, Te および Zn のマクロ偏析は見られなかった。さらに EBSP による結晶中の面方位解析の結果、0 T の場合では、つば壁近傍での多結晶発生が見られたが 3 T では殆ど見られなかった。その原因は現在調査中だが、1つの可能性として磁場印加により試料中の温度分布が変わりつば壁・結晶界面近傍の残留応力が軽減したと考えられる。

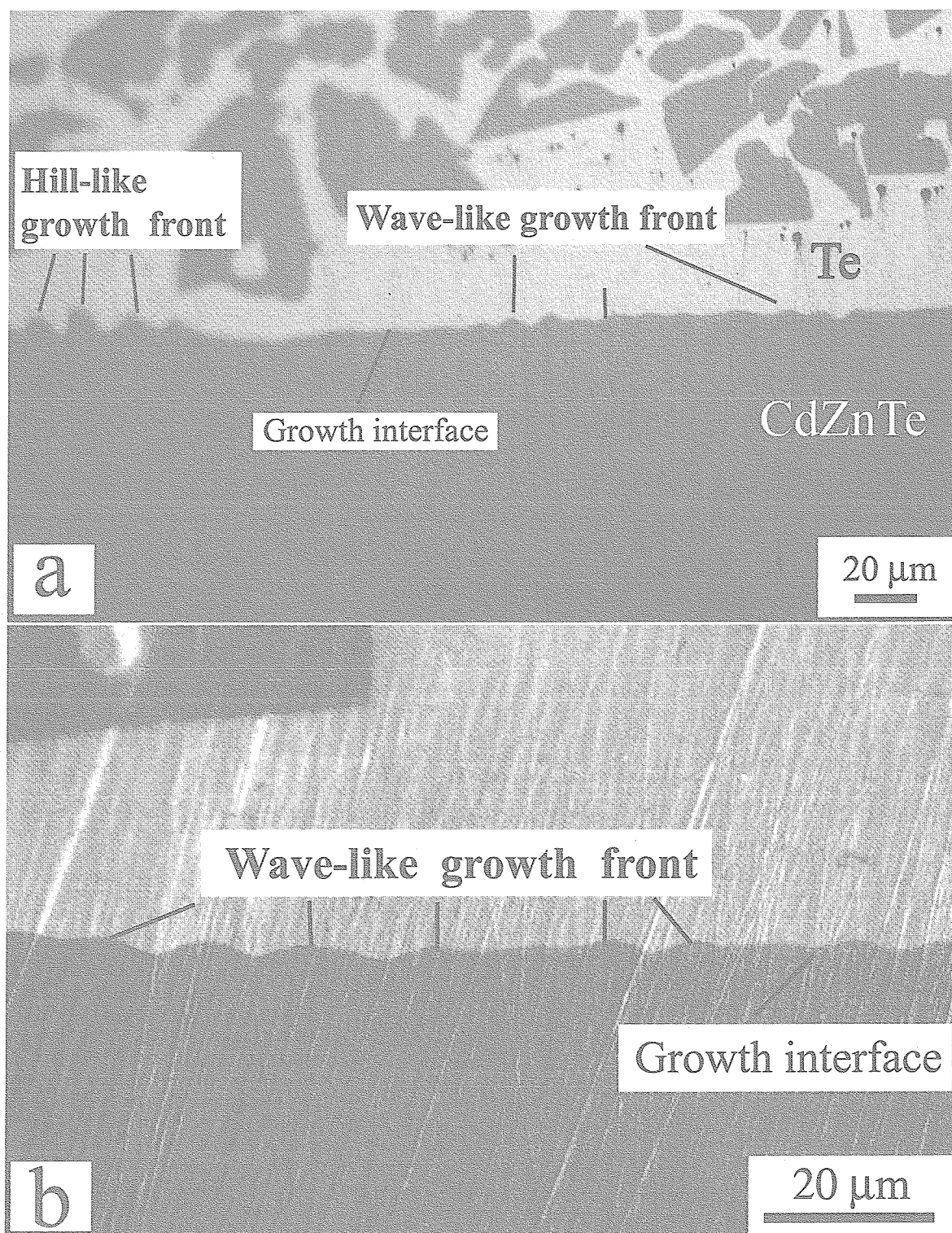


図10 印加磁場3Tでかつ異なる成長速度で得られたCdZnTe結晶の成長界面形状。(a)CZT-3, (b)CZT-4

長く安定な成長をもたらした原因は、溶液の単位体積に作用する2つの磁氣的体積力成分（半径方向と周方向）が鉛直浮力と釣り合う効果により流れが抑制されたためと考えられる [25]。本実験では3Tの磁場の印加が液体中の対流を抑えて結晶表面形態をより安定化させたのであろうけれども、本実験で用いた値よりも速い成長速度は不安定化を、より高い磁場の印加は安定化をもたらすであろう。

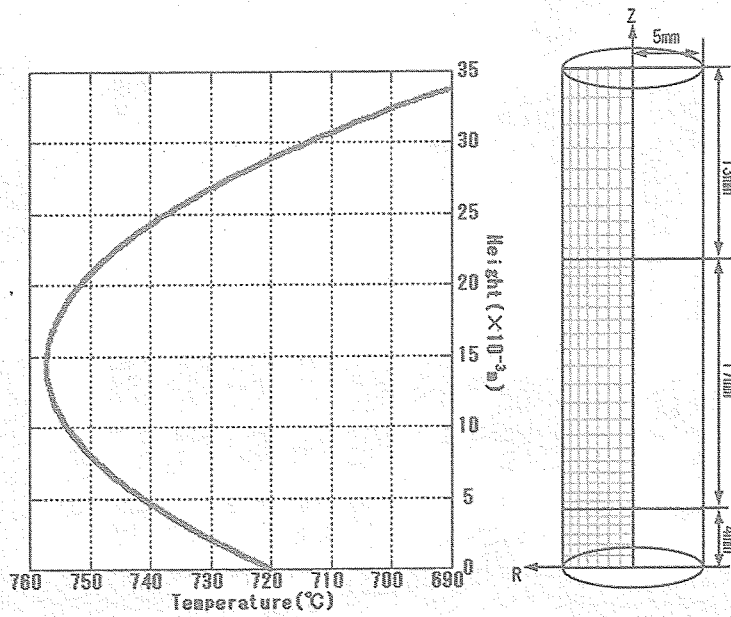


図 11 計算で用いたモデルの概略

3.4. 対流挙動および界面形状に関する数値計算

ここでは、CdTe 結晶の THM 成長における溶媒中の温度分布、濃度分布そして固液界面形状に静磁場が与える影響を可視化するため、商業ソフトウェアパッケージ FIDAP8.7.2 を用いて数値計算を行った。このコードは有限要素法に基づいて Navier-Stokes 方程式、熱・物質輸送方程式を数値的に解くものであり、流体の単位体積に作用する体積力として重力に加え Lorentz 力をも考慮することが出来る。

計算で用いたモデルの概略を図 11 に示す。るつぼの大きさを $\phi 7.5\text{mm}$ 、高さ 21.5mm とし、試料の大きさは $\phi 5\text{mm}$ で高さは上から順に多結晶 4.5mm 、溶媒 12.5mm 、基板 4.5mm でアスペクト比は 8.6 とした。溶媒は Te と Cd の 2 つの場合を想定した。このモデルで原料-溶媒界面を溶解面、溶媒-種結晶界面を成長面として 2 つの自由移動境界が存在する軸対称モデルで計算を行った。計算領域の節点数は 13 (半径方向) $\times 32$ (軸方向)、重力を 0G から 1G 、印加した磁束密度を 0T から 10T とし、重力加速度ベクトル g は z 軸に平行とした。

支配方程式、境界条件、初期値を以下に記す。

静電ポテンシャルの式：

モデルの軸対称性を考慮して、融液中の電流密度 J はオーム則により与えられる。

$$J = \sigma(u \times B) \quad (4)$$

運動量保存式：

$$\rho_0 \left\{ \frac{\partial u}{\partial t} + (u \cdot \nabla) u \right\} = -\nabla p + \eta \nabla^2 u - \rho_0 \beta (T - T_0) g + J \times B \quad (5)$$

エネルギー方程式：

$$\frac{\partial u}{\partial t} + (u \cdot \nabla) T = k \nabla^2 T \quad (6)$$

物質輸送方程式：

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (u \cdot \nabla) C = D \nabla^2 C \quad (7)$$

境界条件：

容器の側壁部 ($z = 0, z = 22.5$) では

$$u = 0 \quad (8)$$

$$J \cdot \hat{n} = 0 \quad (9)$$

容器壁はその周囲からは電氣的に絶縁されており，滑りなしの条件を満たしている．そしてそこでの物質の出入りは無しとした．

初期値：

$$u = 0 \quad (10)$$

$$J \cdot \hat{n} = 0 \quad (11)$$

$$T = -\frac{60}{11.25^2} z^2 + \frac{60 \times 22.5}{11.25^2} z + 720 \quad (12)$$

ここで ρ_0 ：密度， t ：時間， u ：流速， B ：磁束密度， p ：圧力， η ：粘度， β ：体膨張率， T ：温度， k ：温度拡散率， C ：Cd 濃度， D ：溶媒中の Cd 拡散係数， z ： z 座標．

図12, 13には重力と磁場を変化させた時の Te および Cd 溶媒内の最大流速を示す．図中の 10^{-5}m/s 近傍の実線はレイノルズ数が 10^2 相当であり，流速がその値以下になると物質輸送が拡散律速状態になるとみなした．この結果から，いずれの場合も 3 T の磁場を印加することで対流を強く抑制出来ること，また，Te よりも Cd 溶媒の方が磁場による対流の抑制効果が大いことが分かる．Te および Cd を溶媒とした場合における，溶媒中の Cd 濃度分布と固液界面形状を図14に示す．両者の場合で 3 T の磁場印加により溶媒内の Cd 濃度勾配が成長方向に対してより一様となる結果が得られた．

固液界面の形態が安定である条件を組成的過冷却理論に基づいて次の式で与えた．

$$G_L > m G_c \quad (13)$$

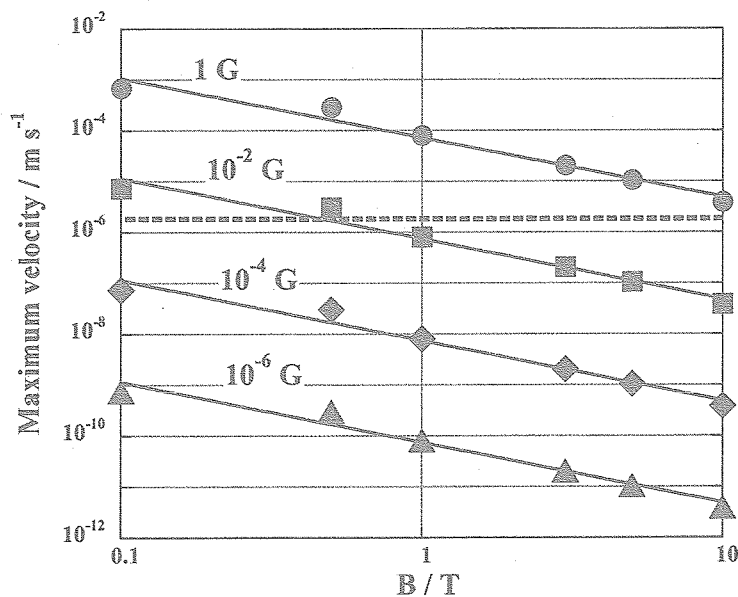


図12 重力と磁場を変化させた時の Te 溶媒内の最大流速

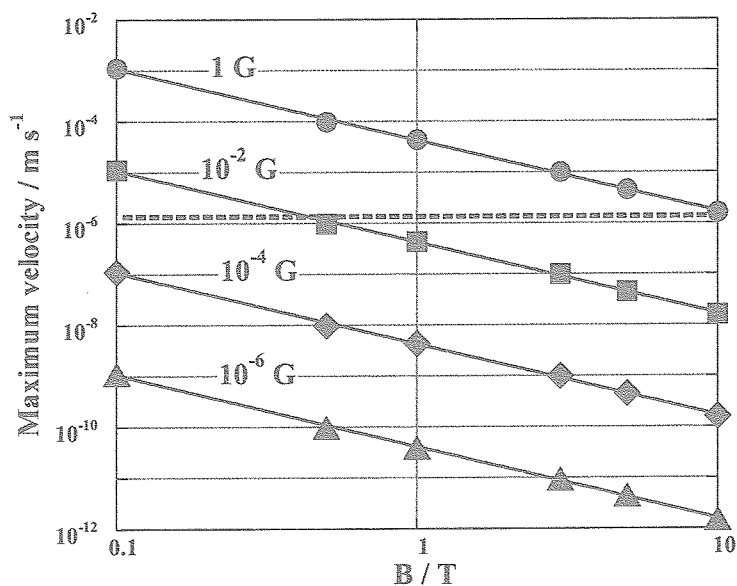


図 13 重力と磁場を変化させた時の Cd 溶媒内の最大流速

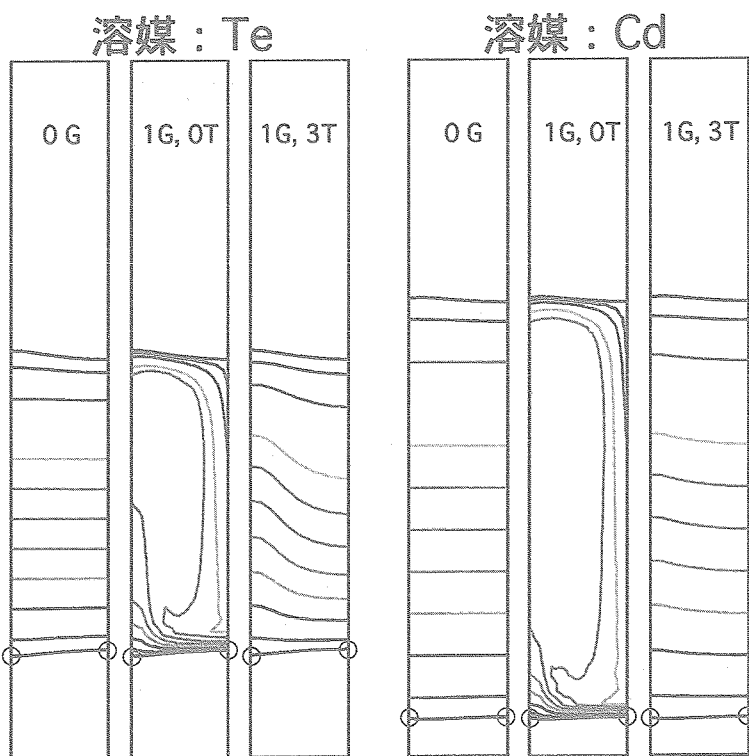


図 14 Te および Cd を溶媒とした場合における溶媒中の Cd 濃度分布と固液界面形状

ここで G_L : 界面近傍での温度勾配, m : 液相線勾配, G_c : 界面近傍での濃度勾配.

Te および Cd を溶媒にした場合でのるつぼ壁近傍と結晶中心での界面 (図14中の小さい丸の位置) における温度勾配および濃度勾配を Eq. (13) に代入し, 界面形態が安定か否かを判定した結果を表 2 に示す. この計算では引き下げ速度を 4 mm/day とした. この結果から, 0T ではいずれの溶媒でも中心近傍では界面形態が不安定, るつぼ壁近傍では安定であるが, 3T ではいずれも安定化することが分かり, 実験結果と定性的良い一致を示した.

表2 異なる成長条件での固液界面上の G_L/mG_c .

重力と磁場の強さ	溶媒：Te		溶媒：Cd	
	中心部	るつぼ壁	中心部	るつぼ壁
$10^{-4}G, 0T$	4.59	6.90	4.15	4.94
1 G, 0T	0.33	2.39	0.19	1.15
1 G, 3T	3.10	7.11	4.12	5.33

3.5. 結論

静磁場 THM で異なる成長条件で Te 溶液から成長させた CdZnTe 結晶の成長界面形態が急冷法によって調べられた。得られた結果は以下の通りだった。

- (1) Te インクルージョン発生の原因は不安定化した界面の移動によるものであった。
- (2) 本実験において最も好ましい成長界面は、磁束密度 3 T、成長速度 4 mm/day の条件で得られた。3T の磁場印加は溶媒中の対流を抑制し、その結果、界面形態の安定化をもたらして CdZnTe 結晶中のマイクロ組織が改善された。そして、数値計算の結果は 3 T の磁場印加が界面形態を安定化することを示した。

以上の結果より、強い静磁場の印加は速い引き下げ速度でも良質な CdZnTe 成長結晶を得るために有用であることが結論付けられた。

4. 謝辞

本研究は、日本学術振興会の JSPS 外国人特別研究員制度、栗林一彦教授をはじめとする JAXA/ISAS の栗林研究室諸氏、そして依田眞一教授をはじめとする JAXA/ISAS の ISS プロジェクト室諸氏、といった数多くの方々のご有形・無形のご支援により遂行されました。ここに深くお礼を申し上げます。研究費の一部は日本学術振興会の特別研究員奨励費および JAXA/ISAS の先導研究費により支援されましたので、ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] U. Morlock, M. Kelsch and E. Bauser, J. Crystal Growth 87 (1988) 343.
- [2] A. A. Chernov and H. J. Scheel, J. Crystal Growth 149 (1995) 187.
- [3] E. Bauser and H. P. Strunk, J. Crystal Growth 69 (1984) 561.
- [4] A. N. Danilewsky, Y. Okamoto, K. W. Benz, and T. Nishinaga, Jpn. J. Applied. Physics 31 (1992) 2195.
- [5] K. Oe and K. Sugiyama, Appl. Phys. Lett., 33 (1978) 449.
- [6] K. Nakajima and K. Akita, J. Electrochemi. Soc. 129 (1982) 2603.
- [7] S. E. H. Turley and P. D. Greene, J. Crystal Growth 58 (1982) 409.
- [8] K. Kakimoto, M. Eguchi, H. Watanabe, and T. Hibaya, J. Crystal Growth 99 (1990) 665.
- [9] T. A. Campbell and J. N. Koster, Measurement Science Technology 6 (1995) 472.
- [10] Y. Inatomi and K. Kuribayashi, J. Crystal Growth 99 (1990) 124.
- [11] Y. Inatomi and K. Kuribayashi, J. Crystal Growth 114 (1991) 380.
- [12] D. Yin and Y. Inatomi, Cryst. Res. and Technol. 35 (2000) 221.
- [13] Y. Inatomi, P. Dold, A. N. Danilewsky, and K. W. Benz, Cryst. Res. Technol. 32 (1997) 759.
- [14] Y. Inatomi and K. Kuribayashi, J. Crystal Growth 241 (2002) 395.
- [15] Y. Inatomi, Th. Kaiser, P. Dold, K. W. Benz and K. Kuribayashi, Proc. SPIE Int. Symp. 3792 (1999) 139.

- [16] R. W. Series and D. T. J. Hurle, *J. Crystal Growth* 113 (1991) 305.
- [17] M. S. Engelman, FIDAP 8.0, Fluent Inc., Lebanon, NH, USA, 1998.
- [18] Y. Inatomi and K. Kuribayashi, *Cryst. Res. Technol.* 38 (2003) 535.
- [19] Y. Inatomi, S. Aoki, K. Kuribayashi and Y. Sawada, *Journal of Jpn. Assoc. of Crystal Growth* 21 (1994) S155.
- [20] A. Tanaka, N. Izumi, M. Kimura and T. Sukegawa, *J. Crystal Growth* 208 (2000) 33.
- [21] A. A. Chernov and T. Nishinaga in : Sunagawa, I. (Ed.) *Morphology of Crystals*, Chap. 3, Terra Scientific Pub. Co., (1987) 207.
- [22] A. A. Chernov, *J. Crystal Growth* 24/25 (1974) 11.
- [23] P. G. Vekilov, Yu. G. Kuznetsov and A. A. Chernov, *J. Crystal Growth* 121 (1992) 44.
- [24] Z. Yan, S. Naritsuka, T. Nishinaga, *J. Crystal Growth* 198/199 (1999) 1077.
- [25] Yongcai Liu, Sadik Dost, Brian Lent, Robert F. Redden, *J. Crystal Growth* 254 (2003) 285.
- [26] P. Capper, J. J. G. Gosney, C. L. Jones and M. J. T. Quelch, *J. Crystal Growth* 96 (1989) 609.
- [27] P. Capper, The role accelerated crucible rotation in the growth of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ and $CdTe/CdZnTe$, Edited by J. B. Mullin, Part I : Bulk Growth and Characterization, Mercury Cadmium Telluride and Related Materials, *Progress in Crystal Growth and Characterization of materials* 28 (1/2) (1994) 1.
- [28] P. Capper, *J. Mat. Science : Materials in Electronics*, 12/8 (2001) 423.
- [29] R. Schoenholz, R. Dian and R. Nitsche, *J. Crystal Growth* 72 (1985) 72.
- [30] Yue Wang, Quanbao Li, Qinglin Han, Qinghua Ma, Bingwen Song, Wanqi Jie and Yaohe Zhou, *J. Synthetic Crystal (Chinese)* 29 (2000) 45.
- [31] H. Ben Hadid, D. Henry, R. Touihri, *J. Crystal Growth* 180 (1997) 433.
- [32] Chahid K. Ghaddar, Cheo K. Lee, Shariar Motakef, Donald C. Gillies, *J. Crystal Growth* 205 (1999) 97.
- [33] M. W. Price, R. N. Andrews, C. H. Su, S. L. Lehoczky, F. R. Szofran, *J. Crystal Growth* 137 (1994) 201.
- [34] A. S. Senchenkov, I. V. Barmin, A. S. Tomson, V. V. Krapukhin, *J. Crystal Growth* 197 (1999) 552.
- [35] Yuko Inatomi, Ayako Kato, Kengo Horiuchi, Aki Takada and Kazuhiko Kuribayashi, *Materials Transactions, JIM*, 41 (2000) 1026.

宇宙航空研究開発機構研究開発報告 JAXA-RR-04-055

発行日 2005年3月31日
編集・発行 独立行政法人 宇宙航空研究開発機構
〒182-8522
東京都調布市深大寺東町七丁目44番地1
TEL 0422-40-3000 (代表)
印刷所 株式会社 ワークワン
神奈川県相模原市田名塩田1-14-2

©2005 JAXA

※本書(誌)の一部または全部を著作権法の定める範囲を超え、無断で複写、製本、転載、テープ化及びファイル化することを禁じます。

※本書(誌)からの複写、転載等を希望される場合は、下記にご連絡ください。

※本書(誌)中、本文については再生紙を使用しております。

<本資料に関するお問い合わせ先>

独立行政法人 宇宙航空研究開発機構 情報化推進部 宇宙航空文献資料センター

