

電子科学研究科:

GD

K

0005500293

R

410

静岡大学附属図書館

静岡大学 博士論文

微小重力環境下と地上における  
均一組成 InGaSb 結晶成長に関する研究



2004年12月

大学院 電子科学研究科

電子材料科学専攻

村上 倫章

## 概要

本研究では、現在建設中である国際宇宙ステーションを利用した微小重力環境下で高品質結晶成長を行うため、地球上の 1G 環境下において結晶成長条件を探ることを目的としている。微小重力実験試料として InGaSb を選択したが、これは III-V 族化合物半導体の中では低い融点と解離圧を有しており、電力と成長装置に制限のある宇宙実験には最適であるためである。本研究では航空機と落下塔という地球上にて得られる短時間の微小重力環境を利用した InGaSb 凝固実験と、実際に宇宙実験で用いるアンブルを用いて重力方向、結晶径、成長温度が界面形状や組成分布に及ぼす効果と均一組成の InGaSb 結晶を成長させる条件を調べた。論文は二部で構成されており、第 I 部は地球上での航空機と落下塔を用いた微小重力実験結果を第 2 章、3 章にまとめてある。第 II 部は 1G 環境下における InGaSb 結晶成長実験結果であり、第 4 章、5 章、6 章、7 章に述べている。以下各章の概要を述べる。

第 1 章では、国際宇宙ステーションに至るまでの宇宙開発の歴史と微小重力環境下における結晶成長実験の意義と実験試料として用いた InGaSb の特徴について述べた。

第 2 章では、航空機のパラボリックフライトにより得られる微小重力環境を利用した実験について述べた。微小重力時間が約 20 秒と結晶を成長させるには短いため、In-Ga-Sb 融液を急冷・凝固させた。その結果、微小重力環境下では 1G 環境に比べて大きな針状結晶が成長することがわかった。これは結晶周りの空気流れが抑制されて冷却速度が鈍ったことによって引き起された。

第 3 章では、落下塔において自由落下で得られる微小重力環境を利用した実験について述べた。落下塔の場合微小重力時間は約 4.5 秒と極めて短いため、In-Ga-Sb 融液を急冷・凝固させる実験を行ったが、航空機実験の場合とは異なり凝固過程を高速度カメラを用いてその場観察する実験を行った。実験での撮影は成功し、凝固過程で発生した結晶突起物の回収にも成功した。高速度カメラの映像と突起物の組成分析の結果から、微小重力環境下では球状の突起物があらゆる温度で発生するということが明らかになった。

第 4 章では、重力方向、結晶径、成長温度が InGaSb 結晶の溶解界面形状や組成分布に及ぼす効果を記述した。国際宇宙ステーションの残留重力の方向は、電気炉と 53°である。そのため地上 1G でアンブル設置角度を 0°、53°、90°とし、重力方向が結晶成長に与える影響を調べた。GaSb/InSb/GaSb サンドイッチ構造とし、低温の GaSb 種結晶上に InGaSb 結晶が成長した。また、高温の GaSb 供給原料が溶解することで、成長に伴い不足する GaSb を供給した。溶解界面の形状は、アンブル角度が 0°の場合が平坦に、53°の場合上に凸状、90°の場合には下

に凸状となった。また、GaSb 供給原料は 0°の場合溶解残っていたが、90°の場合完全に溶解していた。53°の場合、部分的に溶解残っていた。

また、結晶径を小さくした実験結果では、設定温度 648°C の場合には中国回収衛星を利用した宇宙実験の結果と同様に平坦な界面形状となった。689°C の場合には界面形状は平行とはならず、重力方向に対し末広りの形状となったが、GaSb の溶解量が減少して対流が抑制されたことを示していた。

第 5 章では、GaSb を種結晶として Ga 高組成比 InGaSb 均一組成結晶を成長させる実験を行った。結晶の成長速度を調べて結晶成長界面温度を一定に保つ冷却速度を求め、均一組成 InGaSb 結晶を成長させることに成功した。

第 6 章では、InSb を種結晶として In 高組成比 InGaSb 均一組成結晶を成長させる実験を行った。また、GaSb を種結晶とした場合とは異なり、種結晶である InSb から段階的に組成を変化させた後に均一組成結晶を成長させた。その結果、均一組成単結晶の成長に成功した。5 章の結果とあわせ、あらゆる組成において均一組成結晶成長が可能であることを明らかにした。

第 7 章では成長領域の長さを大きくするための条件を記述した。温度差法による結晶成長をモデル化し、InGaSb の組成制御に関する数値解析を行った。その結果、成長結晶を長くするために、最適な InSb 長さが存在すること等を明らかにした。実験では InSb 長さを 1, 2, 4, 6mm と変化させて  $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{Sb}$  結晶を成長させ、InSb が 2mm の場合に最長の結晶成長であることを示した。この結果より、結晶成長を行うには、その成長組成に合わせた InSb 長さとするすることで、デッドスペースを減らして高効率に結晶を成長させることの重要性を示した。

第 8 章では本研究の結論を述べた。また、本研究で得られた成果を基にして、宇宙ステーションを用いた微小重力環境下における結晶成長実験の提案内容を記述した。

## 目次

概要	i
目次	ii
第1章 序論	1
1.1 宇宙開発と国際宇宙ステーション	1
1.2 微小重力環境下における結晶成長実験	2
1.3 InGaSbの特徴	3
1.4 中国回収衛星を用いたInGaSb結晶成長実験	4
1.5 混晶半導体結晶成長の問題点	5
1.6 目的	10
1.7 構成	11
参考文献	13
第I部 地球上で行った微小重力環境下実験	14
第2章 航空機を利用した微小重力環境下でのInGaSb結晶凝固実験	15
2.1 はじめに	15
2.2 実験方法	15
2.2.1 航空機を利用した微小重力環境	15
2.2.2 実験装置	16
2.2.3 実験試料	18
2.2.4 実験手順	18
2.3 実験結果及び考察	19
2.4 まとめ	22
参考文献	23
第3章 落下塔を利用した微小重力環境下でのInGaSb結晶凝固実験	24
3.1 はじめに	24
3.2 実験方法	24
3.2.1 落下塔施設	24
3.2.2 実験装置	25
3.2.3 実験試料	26
3.2.4 実験方法	27
3.3 実験結果及び考察	28
3.4 まとめ	31
参考文献	32

第 I 部のまとめ	33
第 II 部 1G 環境下での InGaSb 結晶成長実験	34
第 4 章 結晶成長に対する重力方向及び結晶径減少による対流抑制効果	35
4.1 はじめに	35
4.2 実験方法	36
4.3 実験結果	38
4.3.1 重力方向の影響	38
4.3.1.1 溶解領域	38
4.3.1.2 溶解過程における対流	40
4.3.1.3 結晶成長過程における対流と溶質供給	41
4.3.1.4 成長結晶の組成比分布	43
4.3.2 結晶径減少による対流抑制効果	46
4.3.2.1 成長温度 648°C の実験	46
4.3.2.2 成長温度 689°C の実験	49
4.4 まとめ	54
参考文献	55
第 5 章 高 Ga 組成比の InGaSb 均一組成結晶成長	56
5.1 はじめに	56
5.2 実験方法	57
5.3 実験結果	58
5.3.1 結晶成長速度と溶液内温度勾配の測定 (急冷実験)	58
5.3.2 結晶成長速度の測定 (熱パルス導入実験)	60
5.3.3 均一組成結晶成長	62
5.4 まとめ	65
参考文献	66
第 6 章 高 In 組成比の InGaSb 均一組成結晶成長	67
6.1 はじめに	67
6.2 方法	67
6.3 実験結果	69
6.3.1 結晶成長速度と溶液内温度勾配の測定 (熱パルス導入実験)	69
6.3.2 均一組成結晶成長	74
6.4 まとめ	77
参考文献	78

第7章 溶液長さの結晶成長への影響	79
7.1 はじめに	79
7.2 数値解析	80
7.2.1 解析モデル	80
7.2.2 数値解析の結果及び考察	83
7.3 結晶成長実験	86
7.3.1 実験方法	86
7.3.2 実験結果	88
7.4 まとめ	93
参考文献	94
第II部のまとめ	95
第8章 結論	97
8.1 本研究の結論	97
8.2 国際宇宙ステーション実験の提案	98
謝辞	101
研究業績目録	104

# 第 1 章

## 序論

この章では、宇宙実験に至るまでの人類の宇宙開発の歴史と実験試料として用いた InGaSb の特徴及び電子工学研究所で行われた宇宙実験をもとに本研究の意義と目的について述べる。

### 1.1 宇宙開発と国際宇宙ステーション

近年の宇宙開発は著しいものがあり、過去ではなしえなかった宇宙実験も可能となってきた。人類の宇宙利用はロケット開発と非常に密接な関係がある。

ロケット開発はゴダードが製作したロケットから始まり、ドイツの V2 ロケットを嚆矢とする液体燃料・誘導システムを搭載した近代ロケット開発が進み、1961 年のソ連のウォストーク 1 号に搭乗したガガーリンによる人類初の宇宙飛行、1969 年のアメリカのアポロ 11 号による月面着陸と続いた。それぞれの目的を達成するためより大型化・高性能化の道を歩んできた。その後、大型化したロケットを用いて宇宙ステーションが作られ、様々な宇宙実験が行われるようになった。1971 年にはソ連の宇宙ステーション「サリュート」、1973 年にはアメリカの「スカイラブ」、1986 年にはソ連の「ミール」が打ち上げられている。それらの宇宙ステーションは、現在では役目を終えて地球に再突入したため現在軌道上には存在していない。

宇宙開発自体は 1957 年にスプートニク 1 号の打ち上げよりアメリカとソ連の競争で行われてきたが、冷戦後にそれまで打ち上げられた宇宙ステーションにかわる存在として 1998 年から国際宇宙ステーション(ISS : International Space Station )の建設が行われている。ISS の建設には現在世界 16 カ国(アメリカ・ロシア・カナダ・日本・イギリス・フランス・イタリア・デンマーク・ドイツ・オランダ・ノルウェー・スペイン・スイス・スウェーデン・ベルギー・ブラジル)が参加しており、中でも日本は実験棟「きぼう」の建設にたずさわっている。「きぼう」には温度勾配炉(GHF : Gradient Heating Furnace)が搭載され、実験に使用される予定である。



(a)



(b)



(c)

図 1-1 宇宙ステーション. (a)サリュート(1971:ソ連), (b)スカイラブ(1973:米), (c)ミール(1986:ソ連)

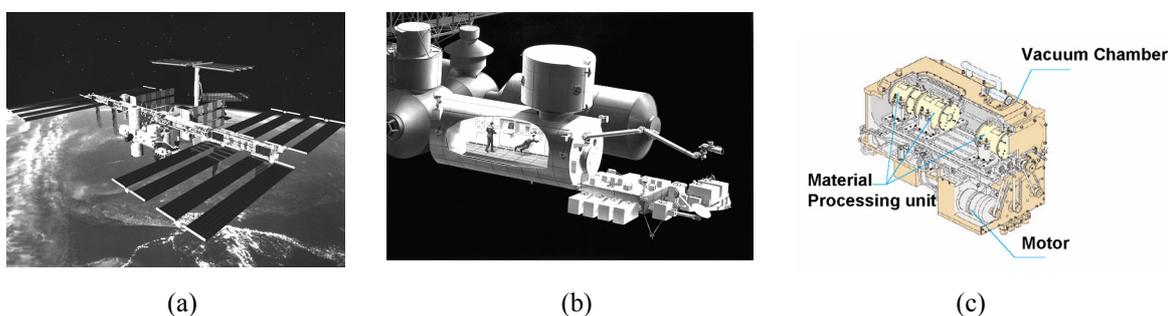


図 1-2 国際宇宙ステーション(ISS).

(a)ISS 完成予想図, (b)日本実験棟「きぼう」完成予想図, (c)きぼう搭載の温度勾配炉

## 1.2 微小重力環境下における結晶成長実験

宇宙空間では容易に得ることができる微小重力環境も、地球上においては安定で長時間得ることは非常に難しい。微小重力環境下では自然対流が抑制され、物質輸送が拡散律速となる。拡散律速の状態となれば均一ドーパント濃度の実現や均一組成混晶の成長が可能であるということは、宇宙進出以前の段階で 1953 年に Tiller らによって既に示されていた[1]。その後の宇宙開発の進展によって宇宙実験が可能となり、宇宙において様々な結晶成長実験が行われてきた。黎明期の宇宙実験として「スカイラブ」を利用した実験があげられる。Walter は Se をドーピングした InSb 結晶成長実験を行い、また数値解析をすることで、成長結晶で観察された不純物偏析縞の発生について考察し、新しい結晶成長モデルを示した[2]。Witt らは Te をドーピングした InSb 結晶成長実験を行い、宇宙で成長した結晶は地上で成長させた種結晶の部分に比べて Te が均一に分布していることを示した[3]。

その後、スカイラブの運用停止に伴い、スペースシャトルやロケットによる宇宙実験が行われている。代表的なものとしては、1983 年にスペースシャトルに搭載した「スペースラブ」において Benz らにより不純物濃度分布が均一な GaSb 結晶成長が行われた[4]。1992 年に西永らは中国回収衛星を利用した実験で、溶液を非接触状態とすることで高品質な GaSb 結晶成長が可能であることを示した[5]。

宇宙実験の一部の例を以上のように示したが、微小重力環境を利用した結晶成長実験は数多く行われ成果をあげている。

### 1.3 InGaSb の特徴

本研究では、実験試料として InGaSb を用いた。InGaSb を選択したのには大きな 2 つの利点があるためである。

#### (1) 混晶半導体であること

InGaSb はその組成比によって発光・受光の波長を決定することができる混晶半導体である。図 1-3 に代表的な混晶半導体とその波長域について示す。

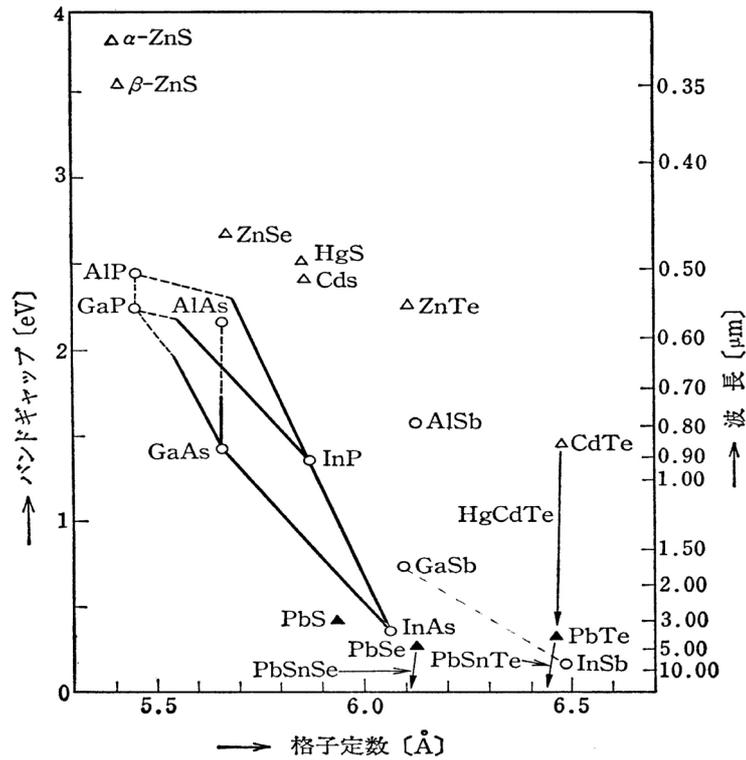


図 1-3 化合物半導体の格子定数に対するバンドギャップと波長

InGaSb の波長域は GaSb の波長 1.7 $\mu\text{m}$  から InSb の波長 6.3 $\mu\text{m}$  の間で制御することができる。この波長域は中赤外光域に相当し、発光・受光のデバイス材料として用いることができる。デバイスの用途としては、近年の増大する情報通信に対応する光ファイバー通信や環境にやさしいクリーンな熱光発電 (Thermo Photo Voltaic) システムがある[6]。また、格子定数を他の目的とする材料とあわせることで結晶成長基板材料として利用することもできる。一例として、 $\text{In}_{0.37}\text{Ga}_{0.63}\text{Sb}$  の格子定数は III-V 族化合物半導体の中でもっとも波長の長い  $\text{InAs}_{0.4}\text{Sb}_{0.6}$  と一致しており、成長用基板材料と用いることが可能である[7]。

#### (2) 融点が比較的低いこと。

InGaSb の融点は、525 $^{\circ}\text{C}$ (InSb)~712 $^{\circ}\text{C}$ (GaSb)である。他の半導体材料 Si(1412 $^{\circ}\text{C}$ )や Ge(938 $^{\circ}\text{C}$ ), III-V 族化合物半導体 InAs(943 $^{\circ}\text{C}$ ), GaAs(1070 $^{\circ}\text{C}$ ), InP(1330 $^{\circ}\text{C}$ ), GaP(1467 $^{\circ}\text{C}$ ) に比べて比較的低温であるといえる[8]。低融点であることは実験における消費電力の

減少にもつながり，電力に制限のある宇宙実験では非常に大きな利点であるといえる．他方解離圧も低く宇宙実験において安全を確保しやすいことから，InSb や GaSb を実験試料とした宇宙実験が数多く行われている．

以上の理由から本研究では実験試料として InGaSb を選択しているが，研究の成果は他の化合物半導体結晶成長への応用も可能であると考えている．

#### 1.4 中国回収衛星を用いた InGaSb 結晶成長実験

静岡大学電子工学研究所では，1996 年に中国回収衛星を用いた宇宙実験を行った [9]．ここではその方法と結果について簡単に触れる．この宇宙実験では，(1)In 融液中への GaSb 溶解と InGaSb 結晶成長に対する重力効果及び，(2)GaSb 溶解の面方位依存性を調べることを目的として行った．実験アンプルの構造を図 1-4 に示す．

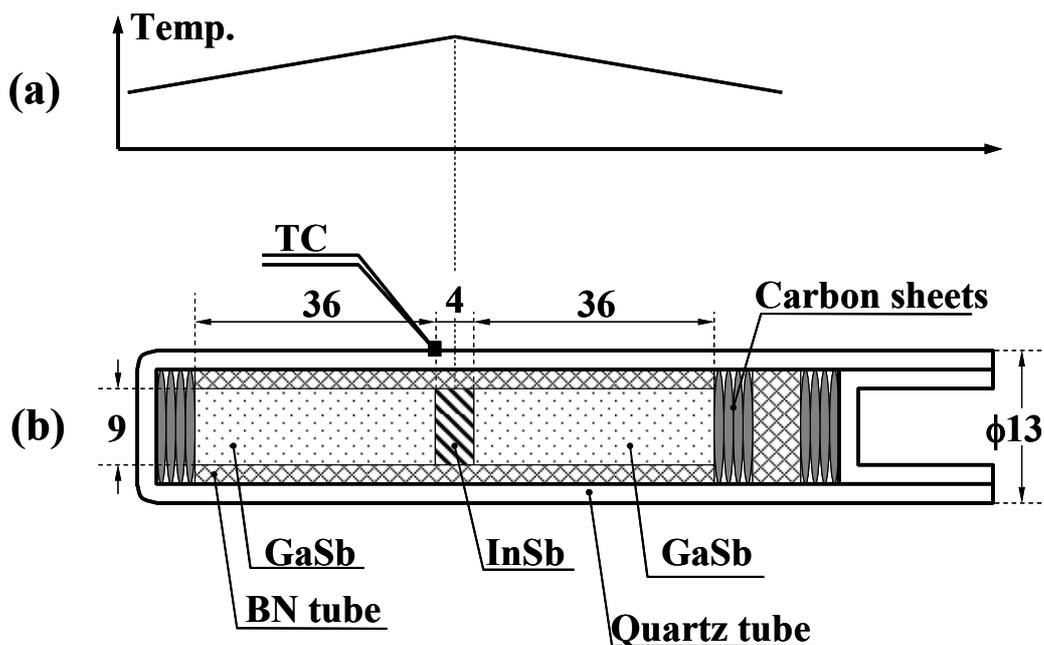


図 1-4 中国回収衛星で行った実験の条件．(a)温度分布，(b)実験アンプルの構造

アンプルの構造は InSb を中央に配して左右から GaSb で挟む，GaSb/InSb/GaSb のサンドイッチ構造である．GaSb は InSb と触れ合う面をそれぞれ(111)A と(111)B とした．カーボンシートや BN 管は結晶保護のために用いた．また，カーボンシートはスプリング効果によって結晶融解時の収縮による自由空間を作らないようにする効果もある．InSb の中央を最高温度とした山型の左右対称の温度勾配である．これによって，結晶成長に対する面方位の依存性を調べた．実験結果を図 1-5 に示す．

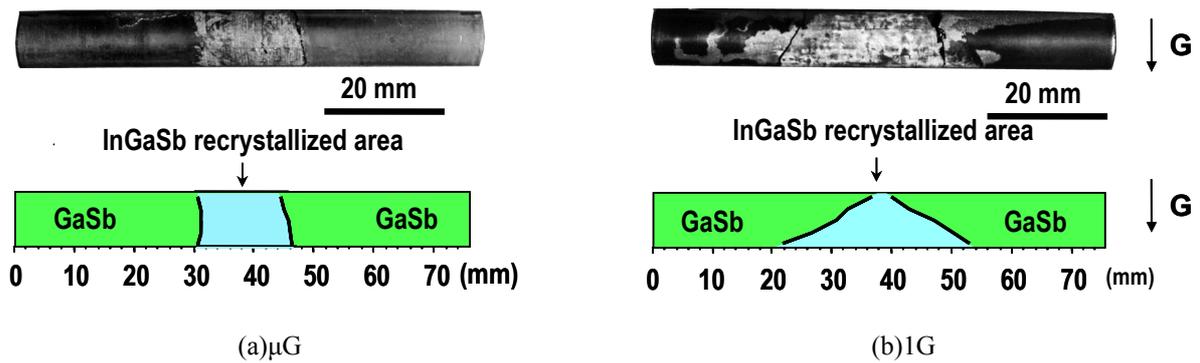


図 1-5 結晶成長実験の結果. 上が実験試料外観写真, 下が結晶溶解領域.

(a)宇宙実験試料(b)地上実験試料

GaSb 結晶溶解の形状が宇宙実験と地上実験で大きく異なっていた. 地上の 1G 下で溶解した結晶の界面形状は重力方向に末広がりになっていたが, 宇宙試料ではほぼ平坦であった. また, 地上試料では半径方向の濃度分布が重力偏析のため不均一であったが, 宇宙試料では均一であった. これは, 溶液内の対流が抑制された結果であると考えられる[10]. また, 宇宙実験試料の溶解と成長長さから, (111)B 面が(111)A 面と比べ溶解しやすく成長しにくいことが示唆された. 実験試料において注目したい重要な点は, 実験が成功し試料が解析し得る状態であったということにある. 電子工学研究所で行なった宇宙実験が成功したことは, 蓄積されたノウハウを生かすことから, 次の宇宙実験につながる大きな財産である.

## 1.5 混晶半導体結晶成長の問題点

InGaSb のような混晶半導体は結晶成長時に生じる偏析現象のために, 均一組成結晶の成長はきわめて困難である. ここでは, 偏析現象とその問題点について記載する.

偏析現象は, 相図における液相線と固相線の乖離によって引き起こされる. 図 1-6 に InSb-GaSb 擬似二元相図を示す[11]. InGaSb の場合にはこのように大きく乖離している. 特に In 組成比 0.5 近くの組成における乖離は非常に大きいことから, 均一組成結晶の成長が極めて難しい.

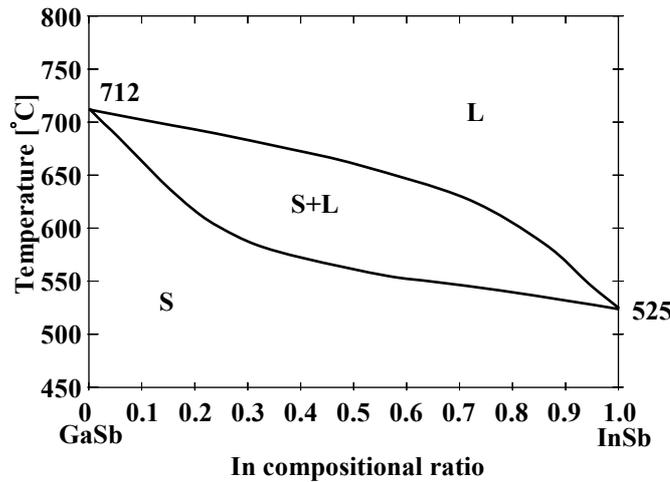


図 1-6 InSb-GaSb 擬似二元相図

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  において In 組成から考察した場合，偏析係数は 1 より小さい．この場合の成長固液界面近傍の In 濃度分布を図 1-7(a)に示す．ここで， $C_0$ ， $C_s$ はそれぞれ成長固液界面の液相中と結晶中の溶質濃度を表している．また，成長固液界面近傍の溶質は液相中に拡散していくが，この拡散が律速している領域は  $\delta$  までとし，それ以降の液相中の溶質濃度は  $C_L$  と仮定した．この  $\delta$  を拡散層厚と呼ぶ．ここで実効偏析係数  $k_{eff}$  と溶質濃度との関係は次式のように表される．

$$K_{eff} = \frac{C_s}{C_L} \quad (1.1)$$

$k_{eff} < 1$ ，つまり  $C_s$  が  $C_L$  より小さい場合，結晶成長が始まると溶質は固相側に取り込まれなかった溶質，この場合は In が成長固液界面近傍の溶液に蓄積されるため，溶質濃度は成長固液界面で最大になる．

界面付近の溶質濃度分布は，以下の仮定を用いて基礎方程式を解くことによって求められる．

- (1) 溶液の流れ方向は一次元であるとする．
- (2) 固体内の拡散は無視する．
- (3) 界面偏析係数は溶質濃度によらず一定とする．
- (4) 溶液は非圧縮性の液体であるとする．

基礎方程式は一般に

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div}(Cf - D\text{grad}C) \quad (1.2)$$

で表される. ここで  $C$  は溶質濃度,  $D$  は拡散定数,  $f$  は結晶成長速度を表している. 仮定(1)より式(1.2)は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -f \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.3)$$

となる. また系が定常状態であると式(1.3)は

$$f \frac{dC}{dx} - D \frac{d^2 C}{dx^2} = 0 \quad (1.4)$$

となる. ここで攪拌がある場合, 境界条件は

$$x=0 \text{ のとき} \quad (C_0 - C_s)f = -D \frac{dC}{dx} \quad (1.5)$$

$$x=\delta \text{ のとき} \quad C(\delta) = C_L \quad (1.6)$$

となる. 式(1.5)は成長固液界面近傍における溶質フラックス量の保存則を表している. ここで式(1.4)より

$$C(x) = A \exp(ux) + B \quad (1.7)$$

とおくことで  $u=f/D$  を導き, さらに, 条件(1.5)を式(1.4)に, 条件(1.6)を式(1.7)にそれぞれ適用することで

$$A = C_0 - C_s, \quad B = C_L - (C_0 - C_s) \exp[-f\delta/D]$$

が求められる. よって固液界面での溶質の濃度分布  $C(x)$  は,

$$C(x) = C_L + (C_0 - C_s)(\exp[-(f/D)x] - \exp[-(f/D)\delta]) \quad (1.8)$$

となる. 式(1.8)において,  $x=0$  とおくと,  $C(0)=C_0$  より

$$C_0 = C_L + (C_0 - C_L)(1 - \exp[-(f/D)\delta]) \quad (1.9)$$

ここで界面偏析係数  $k_0$  を  $C_s/C_0$  と定義すると, 実効偏析係数  $k_{eff}$  は式(1.9)を変形することで

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp[-(f/D)\delta]} \quad (1.10)$$

と表せる. 図 1-7(b)に  $k_{eff}$  の値を  $f\delta/D$  の関数として示す.  $k_0=1$  の場合は,  $k_{eff}$  の値は  $f\delta/D$  の値に無関係に 1 となる.  $k_0 < 1$  の場合,  $f\delta/D$  が小さいときには  $k_{eff}$  の値は  $k_0$  で与えられるが,  $f\delta/D$  が大きくなるにつれて  $k_{eff}$  の値は 1 に近づく. 同様に  $k_0 > 1$  の場合においても,  $f\delta/D$  が大きくなるにつれて  $k_{eff}$  の値は 1 に近づく. このように, 実効偏析係数  $k_{eff}$  は成長速度  $f$  と拡散層厚  $\delta$  に依存する. 微小重力実験では, 結晶成長速度は拡散律速であることから遅くなると予想されるので  $f\delta/D$  が小さくなり,  $k_{eff}$  は 1 とは離れた値となる. 1 から離れていることは, 溶液組成と成長結晶組成が大きく離れていることを示している. このことから, 微小重力環境下では単純には均一組成結晶を得ることは困難であると予想され, 均一組成結晶を成長させる条件を地球上において事前に考慮しなければならないといえる.

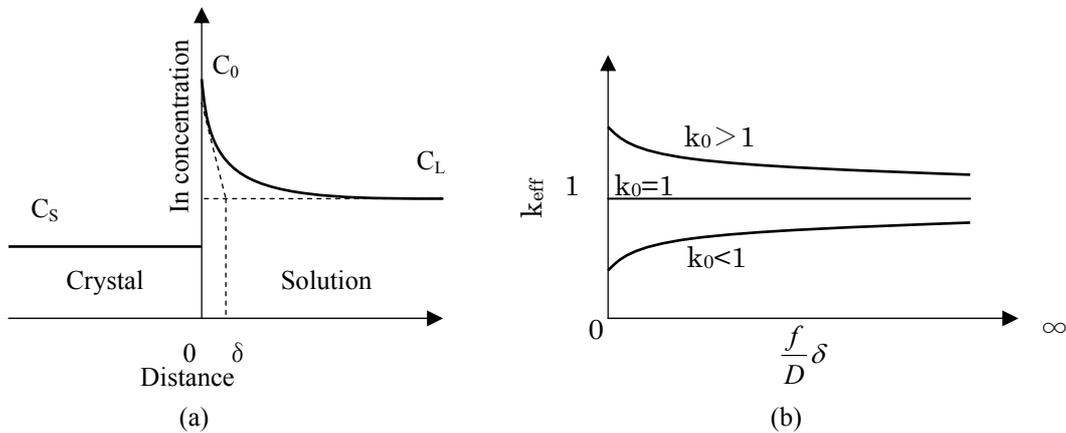


図 1-7 (a)InGaSb 結晶成長界面付近の In 濃度分布  
(b)界面偏析係数( $k_0$ )の大きさによる実効偏析係数( $k_{eff}$ )と拡散定数( $D$ )

次に実際に InGaSb 結晶成長に際し結晶溶液を一方向から固化させた場合, 溶液の組成がどのように変化するかについて示す. 図 1-8 には自然凝固の模式図を示す. 固化率 0 は完全な液相状態を, 固化率 1 は完全に固化した状態を意味する.

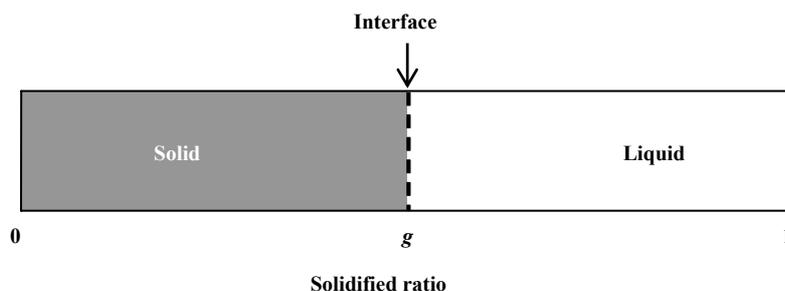


図 1-8 融液の固化と固化率

溶液濃度を  $S$ , 固化率  $g$  の場所の溶液と固相の濃度をそれぞれ  $C_L$ ,  $C_S$ , 溶液の初期濃度を  $S_0=C_0$  とする.

固化率  $g$  の時の固相濃度から,

$$C_S = - \frac{dS}{dg}$$

時間無限で成長したと仮定し, 実効偏析係数及び界面偏析係数は等しく  $k$  と仮定すると下の式で定義される.

$$k = \frac{C_S}{C_L}$$

また,

$$C_L = \frac{S}{1-g}$$

よって,

$$\frac{kS}{1-g} = \frac{-dS}{dg}$$

ここから, 積分を行うことで,

$$\int_{S_0}^S \frac{dS}{S} = - \int_0^g \frac{k}{1-g} dg$$

$$\ln \frac{S}{S_0} = \ln \{(1-g)^k\}$$

$$S = S_0(1-g)^k$$

$$C_S = - \frac{dS}{dg} = S_0 k (1-g)^{k-1}$$

ここで  $S_0=C_0$  ゆえに,

$$C_s = kC_0(1-g)^{k-1} \quad (1.11)$$

となる。

この式(1.11)に対し，In 組成比の低い InGaSb 結晶を成長させた場合，偏析現象によって成長結晶の組成がどのように変化するかを計算した．表 1-1 に相図より求めた固相中の成長初めの In 組成比  $x_0$ ，偏析係数  $k$ ，液相中の In 組成比  $x_s$  を，図 1-9 には固化率に対する成長結晶組成変化を示す．実際には偏析係数は組成に依存して大きく変化するが，計算の簡単化のため，それぞれの結晶成長開始組成における偏析係数は成長中に変わらないと仮定した．図 1-9 に示すように，結晶成長につれて固相中の In 組成比が増加し，均一組成の結晶が成長しない．また，In 組成比が高くなるにつれて組成の変化は大きくなっている．均一組成結晶を成長させるためには，溶液組成を一定とするための工夫が必要となる．

表 1-1 成長結晶の In 組成比に対する溶液中の In 組成比

Initial Indium ratio of solid $x_0$	Segregation coefficient $k$	In ratio of solution $x_s$
0.02	0.123	0.163
0.03	0.142	0.211
0.05	0.148	0.338

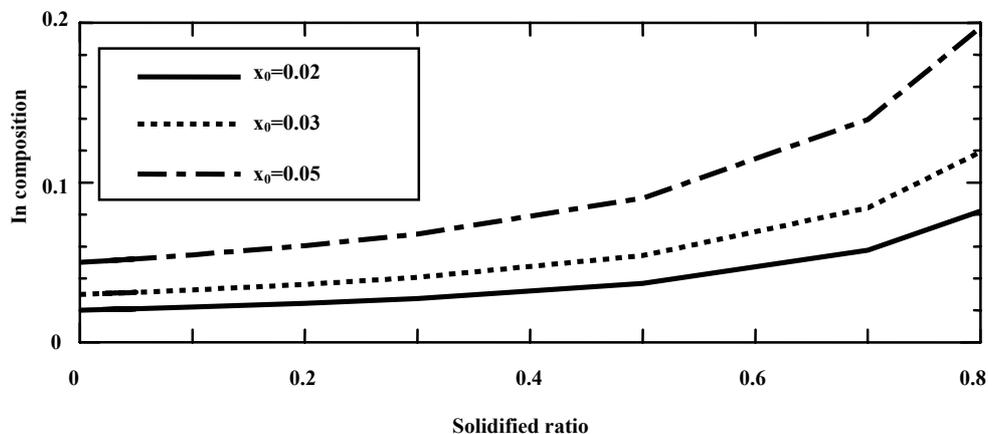


図 1-9 固化率に対する成長結晶の In 組成比

## 1.6 目的

本研究プロジェクト全体では、以前の宇宙実験で成功した構造のアンブルを用い、宇宙ステーションを用いた微小重力環境下において、高品質 InGaSb 結晶成長を行うことを目指している。微小重力環境下では、溶液内部の対流が抑制されるため、結晶成長界面の溶液が安定化し高品質結晶成長が期待できる。また、成長界面の安定化によって成長結晶の組成制御も容易になる。本論文の目的は、航空機や落下塔で得られる短時間微小重力環境を利用して、InGaSb 凝固過程に関する重力効果を調べること及び国際宇宙ステーション実験のために地上予備実験を行うことである。

## 1.7 構成

本論文は全部で9章から構成されるが、研究内容を明確にするために2部構成(第I部と第II部)に分けてある。第1章は序論、第2章、第3章は第I部に、第4章、第5章、第6章、第7章、第8章は第II部に属しており、第9章は結論である。第I部では航空機と落下塔を利用した微小重力環境実験について、また第II部では1G環境下での予備実験について記載し、最後に宇宙実験の提案を行う。図 1-10 に本研究の流れを示す。

第1章では序論として研究の背景と目的について述べる。

第I部では、地球上で得られる短時間の微小重力環境を利用して重力が凝固に及ぼす効果を調べた結果を記述する。第2章では航空機を利用した微小重力環境下でのInGaSb 結晶凝固実験について、針状結晶の成長に着目して述べている。第3章では落下塔を利用した微小重力環境下でのInGaSb 凝固実験について、凝固中に発生した突起物の生成について述べる。

第II部では、実際に宇宙実験に使用する予定であるアンブルを用いた結晶成長実験について記述する。これらの実験は1G環境下で行ったため時間に制限はなく、十分に結晶を成長させることができるため、重力が結晶成長へ与えるさまざまな影響について調べることができる。第4章では、宇宙ステーションの残留重力方向が $53^\circ$ であることを考慮して、結晶成長に対し重力方向が与える影響について記述している。さらに、結晶径や成長温度の影響も述べている。第5章ではGa高組成比のInGaSb均一組成結晶成長について、第6章ではIn高組成比のInGaSb均一組成結晶成長について記載した。第5章の結果と合わせ、宇宙実験であらゆる組成の均一組成結晶を成長できることを示している。第7章では、より効率的な結晶成長実験を行うため、InSb長さを変えた影響について述べている。

以上の結果を総括し、第8章ではまとめと今後の国際宇宙ステーションにおける結晶成長実験の提案をしている。

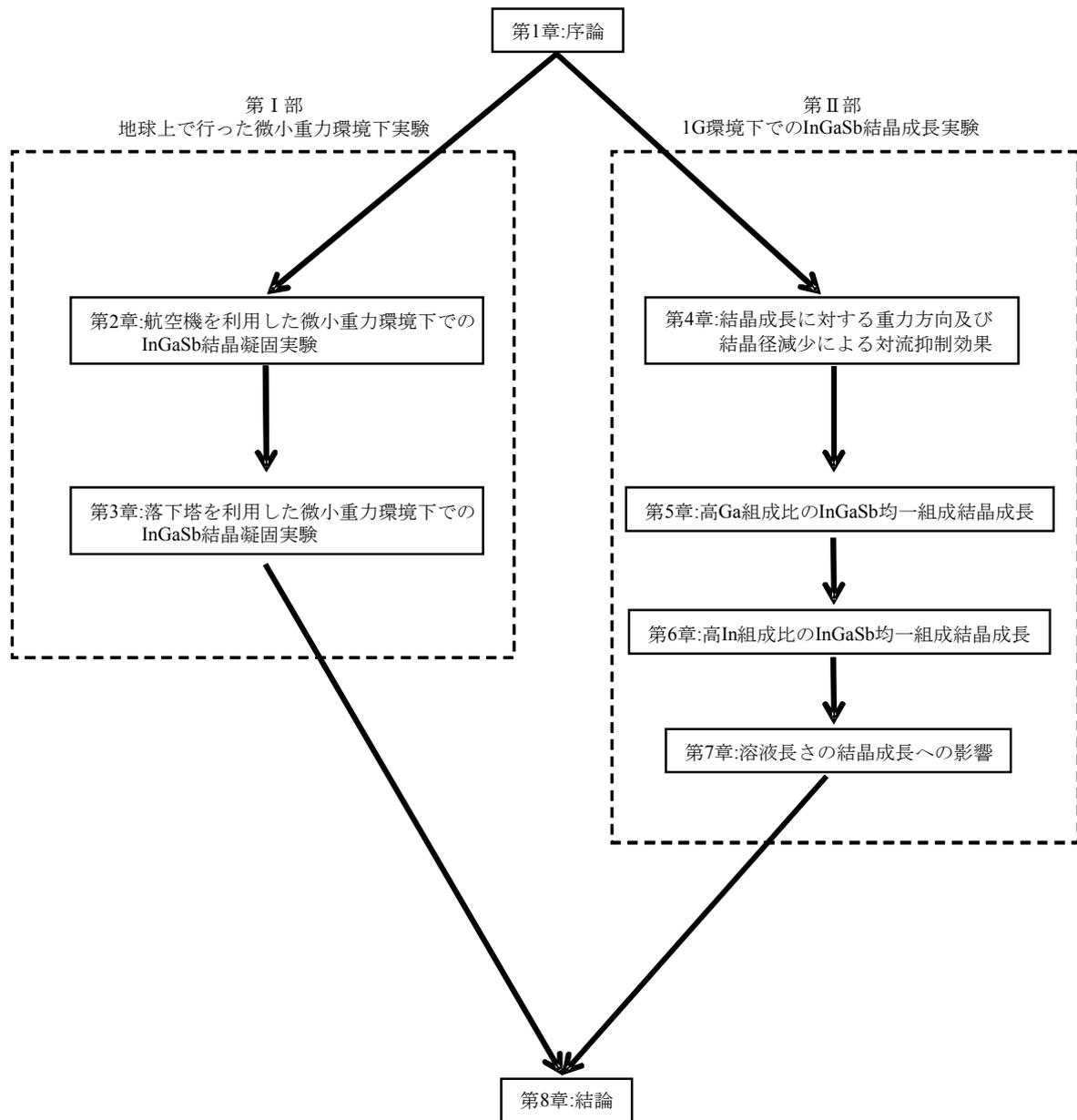


図 1-10 本論文の構成及び流れ

## 参考文献

- [1] W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter and B. Chalmers, "The redistribution of solute atoms during the solidification of metals" *Acta meta.* **1** (1953) 428.
- [2] H. U. Walter, "A mechanism for generative of pulsating growth and nonrotational striations during Initial transient of solidification" *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 1098.
- [3] A. F. Witt, H.C. Gatos, M. Lichtensteiger and C.J. Herman, "Crystal growth and steady-state segregation under zero gravity : InSb" *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 276.
- [4] G. Nagel and K. W. Benz, "Travelling heater growth of GaSb under reduced gravity during the first spacelab-mission" *Adv. in Space Res.* vol. **4** (1984) 23.
- [5] T. Nishinaga, P. Ge, C. Huo, J. He and T. Nakamura, "Melt growth of striation and etch pit free GaSb under microgravity" *J. Crystal Growth* **174** (1997) 96.
- [6] 月刊日経サイエンス 1999年1月号.
- [7] G. B. Stringfellow and P. E. Greene, "Liquid phase epitaxial growth of  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ " *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 805.
- [8] 日本熱物性学会編：「熱物性ハンドブック」（養賢堂（株）1990）.
- [9] Y. Hayakawa, Y. Okano, A. Hirata, N. Imaishi, Y. Kumagiri, X. Zhong, X. Xie, B. Yuan, F. Wu, H. Liu, T. Yamaguchi and M. Kumagawa, "Experimental and numerical investigations on dissolution and recrystallization processes of GaSb/InSb/GaSb under microgravity and terrestrial conditions" *J. Crystal Growth* **213** (2000) 40.
- [10] T. Kimura, Y. Hayakawa, T. Ozawa, Y. Okano, A. Hirata, M. Miyazawa, N. Imanishi, K. Arafune, T. Yamaguchi and M. Kumagawa, "Dependence of dissolution and growth process of compound semiconductors on crystal surface orientations" *J. Jpn Soc. Microgravity Appl.* **15** (1999) 472.
- [11] B. S. Stringfellow, "Calculation of ternary phase diagrams of III-V systems" *J. Phys. Chem. Solids*, **33** (1972) 665.

## 第 I 部

### 地球上で行った微小重力環境下実験

## 第 2 章

# 航空機を利用した微小重力環境下での InGaSb 結晶凝固実験

### 2.1 はじめに

微小重力実験を地球上で行うためには、特殊な方法を利用して微小重力環境を作り出す必要がある。その一つとして航空機を使った方法がある。航空機実験は、宇宙実験に比べて容易に行うことができる微小重力実験であることから、宇宙実験の事前実験としてはよく用いられる方法である。実際、中村らは X 線によるシリコン融液中の対流観察実験を航空機実験によって検証を行った後、TR-1 ロケットを用いた宇宙実験を行っている[1-6]。そこで、愛知県西春日井郡豊山町にあるダイヤモンドエアサービス社の航空機を利用して実験を行った。

航空機を利用した微小重力実験では、気象条件にもよるが約 20 秒の微小重力環境を得ることができる。20 秒という時間は、地球上で得られる微小重力時間としては比較的長い時間ではあるが、結晶成長のための時間としては非常に短い。そこで、結晶を成長させるのではなく急冷することによって凝固させる実験をおこなった。実験は、微小重力環境下において融解した InGaSb 結晶を急冷して凝固させることによって、凝固過程に対する微小重力環境の影響を調べることを目的とした。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 航空機を利用した微小重力環境

航空機を利用して微小重力環境を作り出すためには、パラボリックフライト(放物線飛行)という特殊飛行技術が必要となる。図 2-1 にはパラボリックフライトとそのときの重力レベルについて示す。微小重力時間を長く取るためには航空機の速度が非常に重要であり、パラボリックフライト前に最大速度まで加速させる(図中 A~B)。その後機首を引き起こしてパラボリックフライトに入るが、その際 2G 程度の環境となる(図中 B~C)。上昇中に放物線を描く飛行経路をとることで微小重力環境に入る。重力レベルは約  $10^{-2}G$  であり、上昇の頂点を経て落下加速運動に入ることで微小重力環境を維持する(図中 C~D)。自由落下に近い状態となるため航空機は加速を続けるが、航空機の機体性能の限界から最大速度に達したところで引き起こしを行い減速させてパラボリックフライトを終了させる。この時航空機には 1.5G 程度の環境となる(D~E)。

このように、特殊飛行によって微小重力環境を得ることはできるが、実験装置を航空機に搭載して実験を行うため、装置の重量、形状、使用電力等の制限がある。そこで、実験に際し専用の装置の設計製作を行った。詳細については次に記載する。

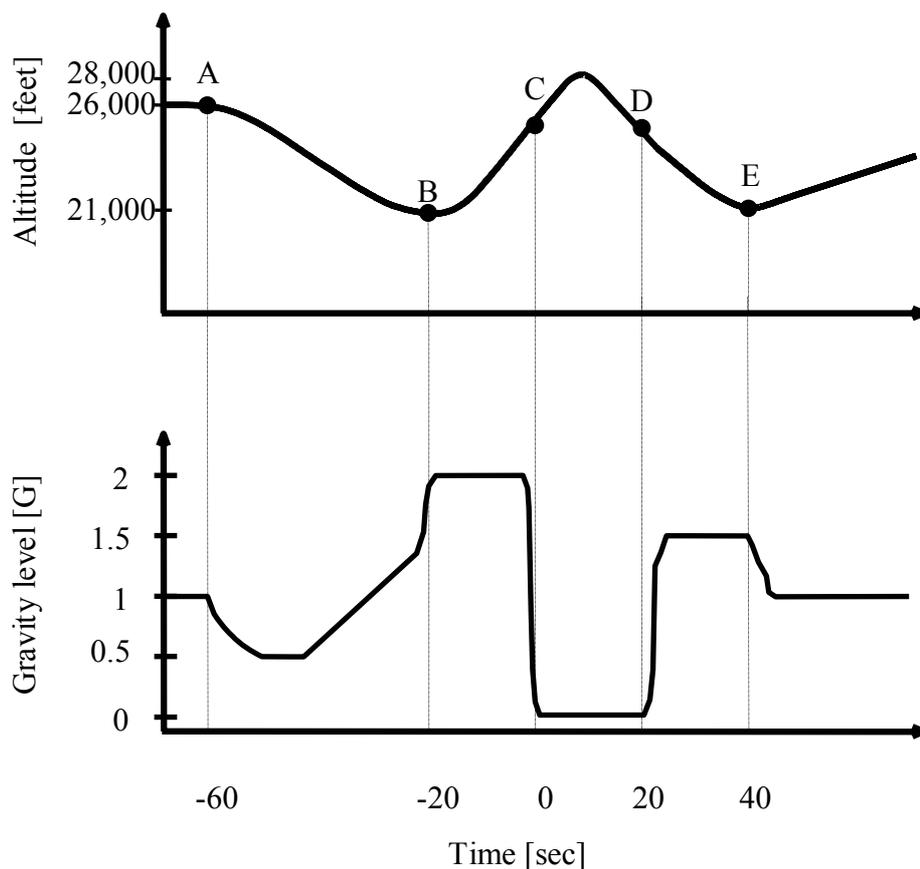


図 2-1 パラボリックフライトによる微小重力環境. 飛行経路(上)と重力レベル(下)

## 2.2.2 実験装置

先に述べたように航空機への搭載制限を考慮し、特別な実験装置の設計製作を行った。実験装置を搭載するラックはダイヤモンドエアサービス社より実験支援システムとして用意され、750×450×900mm の 3 段式である。また、装置重量は全部で 100kg 以内の制限がある。実験者が搭乗するため、実験装置を直接操作することは可能である。航空機内の装置及び実験者の配置と実験用のラック構造を図 2-2 に示す。

今回の実験では電気炉で InGaSb を融解させ、その後急冷凝固させる実験を行う。そこで、電気炉は試料を InGaSb の最高融点である 712°C 以上まで加熱できることや、急冷のために電気炉の外まで試料を急速移動できること、また、試料融解の様子を観察することを考慮した。そこで、実験装置は、電気炉、カメラ、移動レール制御コントローラ、で構成した。実験装置の写真及び概略図を図 2-3 に示す。

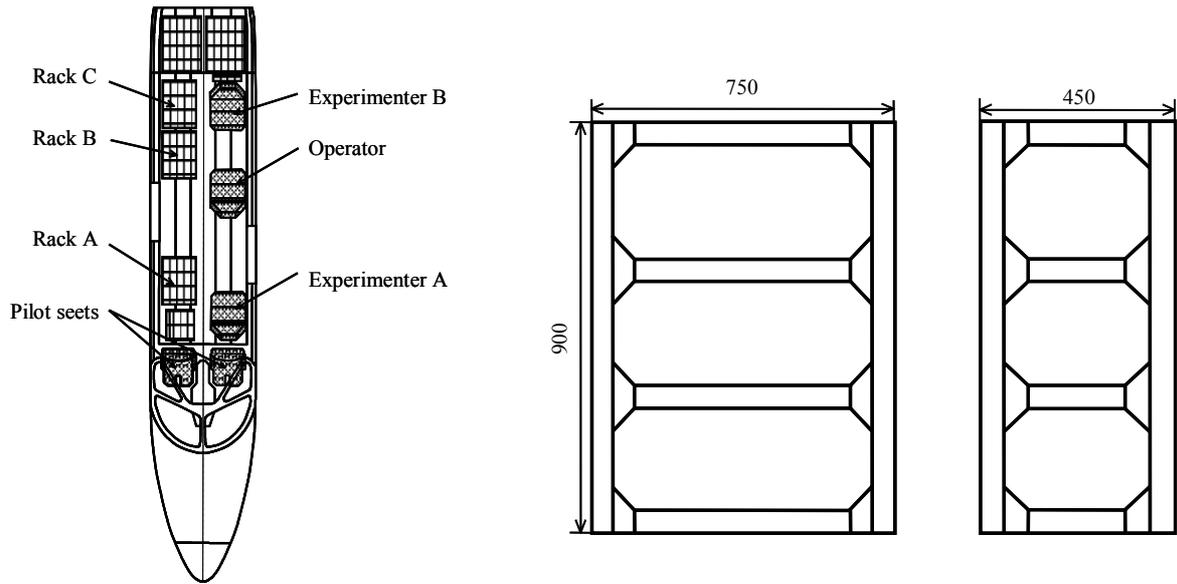


図 2-2 航空機内の配置と実験ラック

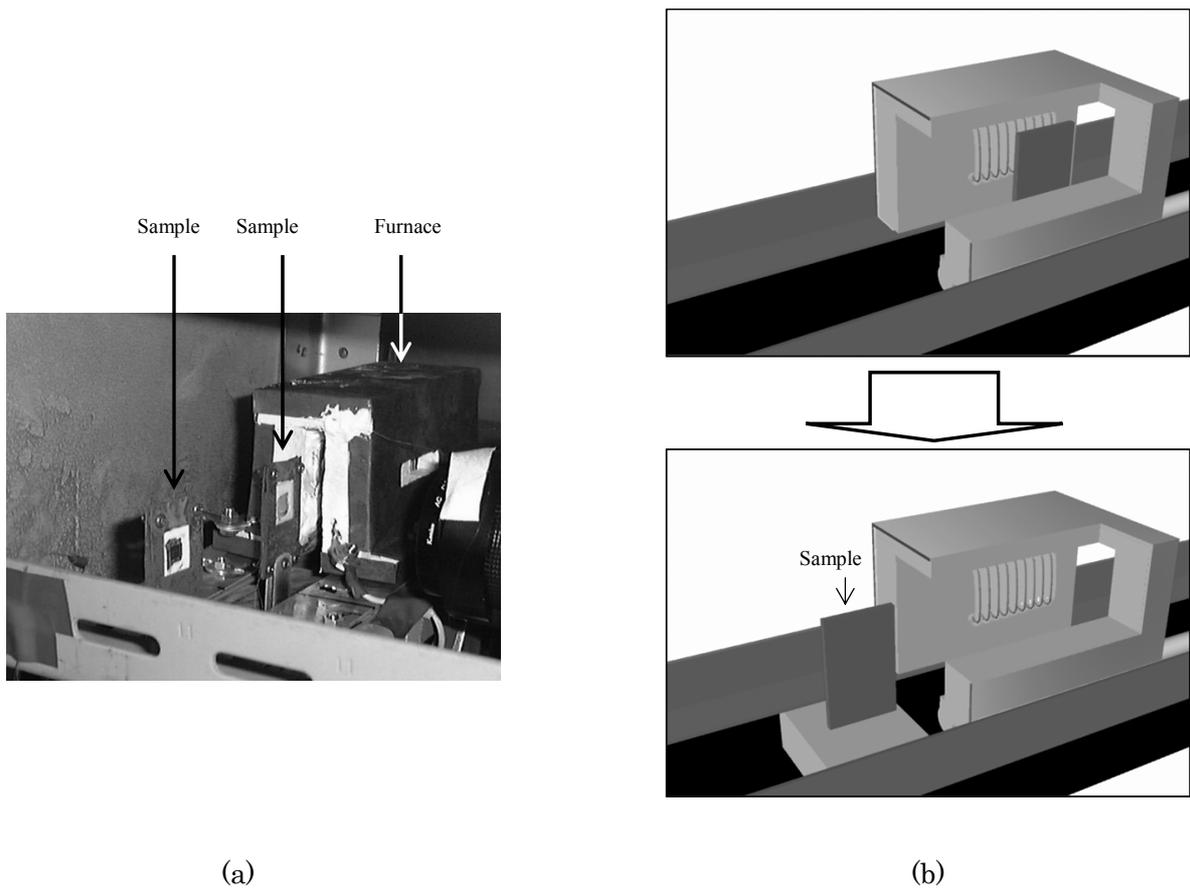


図 2-3 実験装置. (a)実験装置外観写真, (b)実験時の実験試料の移動

### 2.2.3 実験試料

実験試料は、チョクラルスキー法で成長させた  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{Sb}$  結晶である。実験試料は使用前に EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)を用いて組成分析を行ない  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{Sb}$  結晶であることを確認した。結晶はクリスタルカッターを用いて切断した後、アルミナ粉によって研磨し整形を行った。結晶の形状は、微小重力時間である短時間で結晶を凝固させるために厚さ 1mm の板状とした。板状の結晶は、厚さ 0.5mm の石英ガラス板で挟み融解の様子を外から観察できるようにした。また、結晶と同じ厚さの銅板で周りを囲み、さらに温度測定のためアルメルクロメル熱電対を設置した。銅板、石英ガラスは、ともに高融点材料であることから選択した。実験試料の形状を図 2-4 に示す。

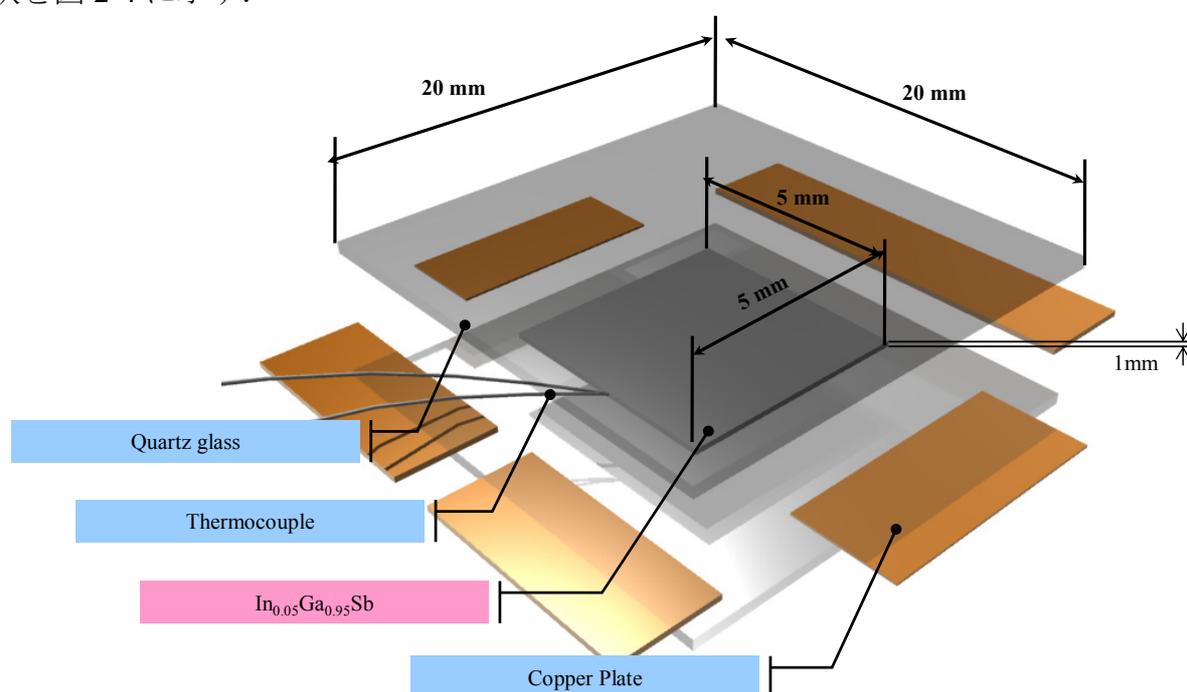


図 2-4 実験試料。結晶，熱電対，石英ガラス板，銅板から構成されている

### 2.2.4 実験手順

実験試料を電気炉内に鉛直に設置し飛行中に結晶を融解させた。電気炉の温度は常に  $712^{\circ}\text{C}$  以上を保つように設定し、実験開始まで結晶は常に融液状態として保たれた。結晶が融解している事を電気炉に作られたのぞき窓からカメラの映像によって確認した。先に述べたように、今回の実験では特に結晶の凝固過程に着目して実験を行うため、凝固過程において微小重力環境となる必要がある。そこで、微小重力環境となった状態で装置を操作し、結晶を電気炉外へ急速移動させて結晶凝固を行った。微小重力の時間である 20 秒で凝固することは 1G 下の実験では確認を行った。実験後、試料を回収し EPMA によって組成分析を行った。

## 2.3 実験結果及び考察

実験後の試料写真を図 2-5 に示す。微小重力実験後に試料を板状のまま回収することができたことから、微小重力実験後の 1.5G の環境では既に凝固していたといえる。実験試料は、微小重力環境下で凝固させたものは、元の形である直方体を保っていたが、地上で凝固させたものは上方が欠けたような形状となった。形状の差は石英ガラスと結晶の隙間によって生じたものであり、融解状態では両試料とも 1G 以上の環境にあったという点から、微小重力環境の影響ではないと考えられる。また、写真の黒い部分は高さの違うへこみ部分を示している。これらの結晶に対して、EPMA 測定を行った結果を図 2-5 に示す。測定は結晶の表面において 3 本のラインにそって行った。測定ラインは図 2-5 に示すとおりである。

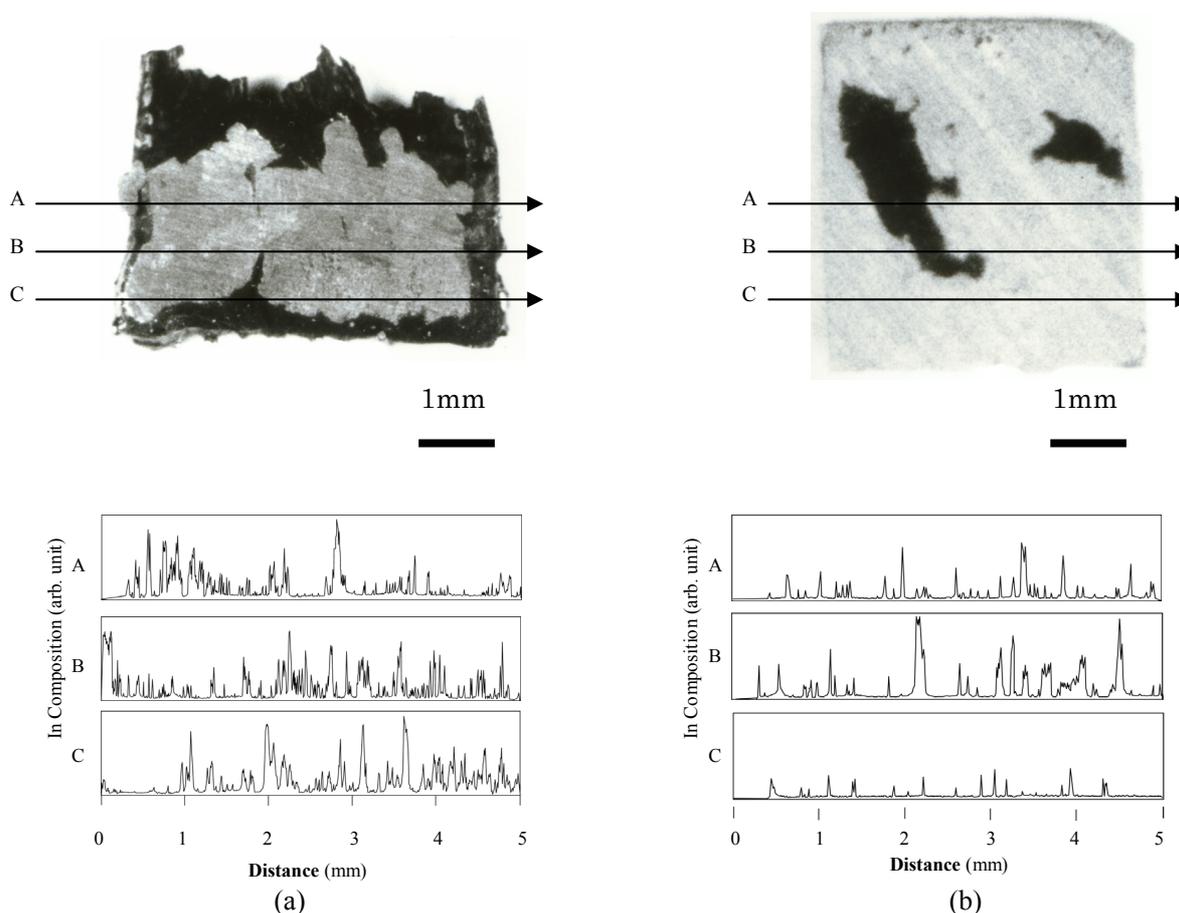


図 2-5 実験後の試料表面写真と EPMA によるライン分析結果。

(a)地上実験(1G)試料, (b)微小重力( $10^{-2}$ G)実験試料

測定結果より、In 組成が非常に乱れた状態で分布しているということがわかった。このことから、溶液中のいたるところで結晶核が発生し、その結晶核を中心に針状結晶が生じたものと考えられる。図 1-8 に示した擬似二元相図から考えると、温度の高

い部分では In 組成の低い結晶が成長する。つまり，In 強度の低い部分が針状結晶の部分であり In 強度が高い部分は残留溶液が凝固した部分である。これは，In 強度の低い領域が長いほど針状結晶が大きいことを意味している。

この点を考慮し 1G と微小重力実験の結果を比較すると，1G 環境に比べて微小重力実験試料では比較的大きな針状結晶ができていたものと考えられる。そこで，結晶の大きさと個数についてそれぞれのラインにおいてカウントした。図 2-6 には，0 $\mu\text{m}$ ~40 $\mu\text{m}$ ，40 $\mu\text{m}$ ~80 $\mu\text{m}$  というように 40 $\mu\text{m}$  ごとに分類した。1G，10<sup>-2</sup>G 試料とも A，B，C で示した 3 本のラインの測定結果を左から順に示している。1G 環境では 0~80 $\mu\text{m}$  の結晶が 8 割の数を占めているのに対し，微小重力環境では 80 $\mu\text{m}$  以上の大きさの結晶も多く観察されている。結晶の大きさを反映して，微小重力環境の試料では結晶の個数自体が少ない結果となっている。このことから，1G では小さな結晶が多数成長し，微小重力環境において大きな針状結晶が成長したといえる。なぜこのように成長結晶の大きさに差が生じたのかということについて次のような考察を行った。

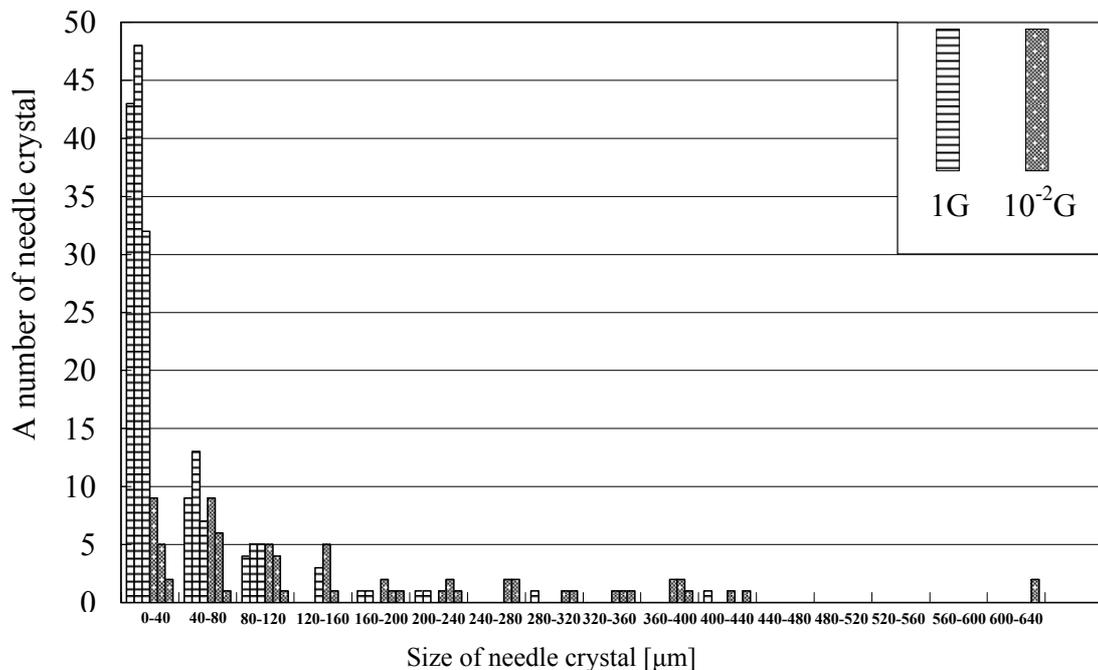


図 2-6 針状結晶の大きさと個数。1G，10<sup>-2</sup>G の試料ともにそれぞれ左から A，B，C のラインでの測定結果である

試料は電気炉から取り出して凝固させた。その際結晶は結晶周りに存在する空気によって冷却された。冷却の際の模式図を図 2-7 に示す。1G 環境の場合，結晶周りの暖められた空気が熱対流によって上方へと移動する。それに伴い，冷えた空気が結晶の下方から移動してくるため，結晶の冷却は急激に進む。一方，微小重力環境においては熱対流が抑制されるため結晶周りに暖められた空気が滞留し，冷却を抑制する。

それぞれの冷却速度の違いが、針状結晶の大きさの差につながったのではないかと考えられる。そこで、試料に取り付けた熱電対によって実際に実験で測定した温度データの比較を図 2-8 に示す。

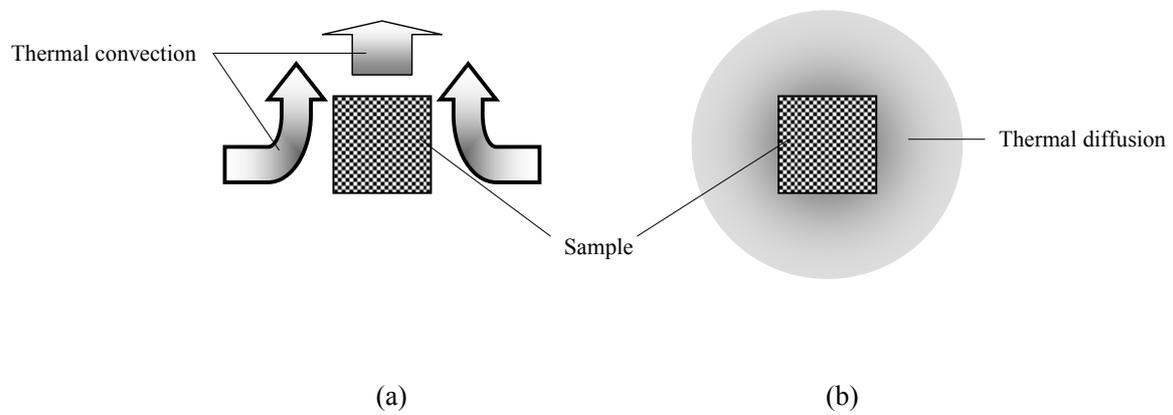


図 2-7 試料加熱の模式図. (a)1G 実験試料, (b)微小重力実験試料

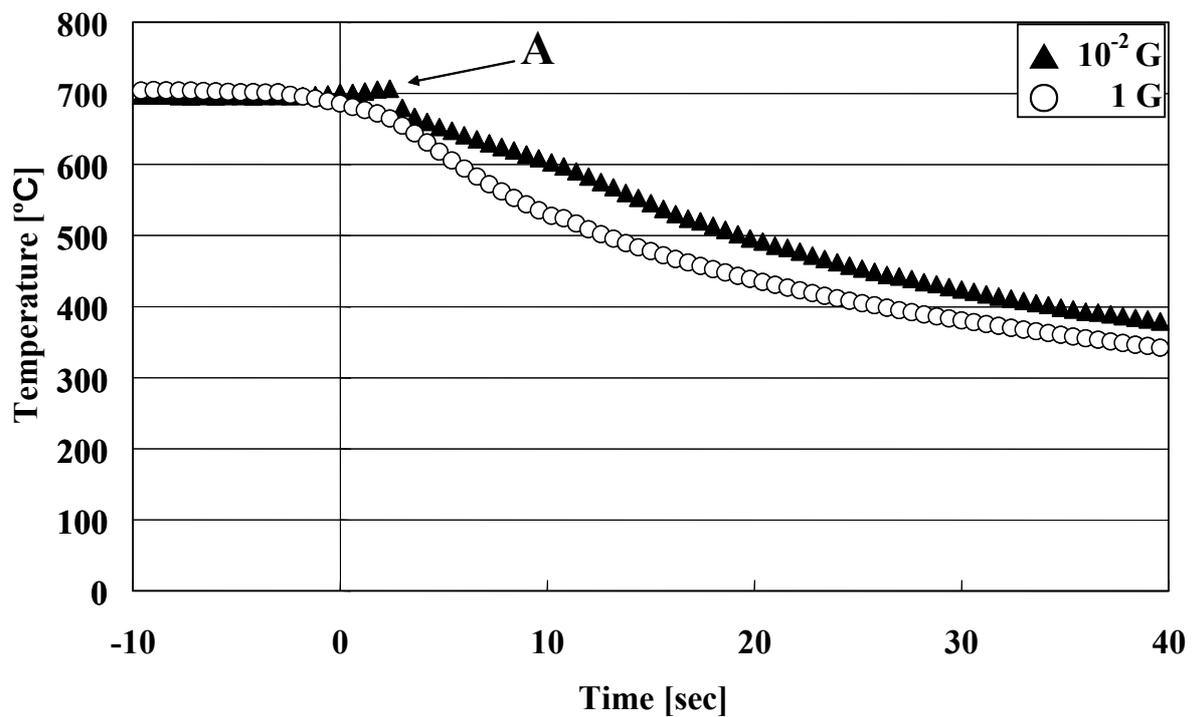


図 2-8 実験試料の温度履歴. ▲は  $10^{-2} \text{ G}$  の実験試料, ○は  $1 \text{ G}$  の実験試料

図 2-8 は、1G の実験に比べて微小重力実験では冷却速度が遅いという結果を示している。また、図中の A で示した冷却開始の位置において、温度が一時的に上昇している。この部分が微小重力状態に入り空気の流れが抑制され始めた位置である。その結果、冷却速度が遅い微小重力実験では、結晶核の発生後に結晶が十分に成長することができたのに対し、1G 実験では冷却が急速に進むために一つ一つの結晶の成長が十分ではなく、冷却に伴ったところで結晶核が発生して小さな針状結晶が多数形成されたと推定できる。この冷却速度の差は「ブランケット効果」のためと考えられる。「ブランケット効果」とは、微小重力状態になったときに、電気炉の制御温度が一定でも試料温度が上昇する現象であり、電気炉制御の熱電対周りの空気の流れが阻害されるために引き起されると考えられる現象で、他の微小重力実験でも見出されている。これは、微小重力実験で考慮しなければならない重要な現象であるといえる[7]。

## 2.4 まとめ

航空機を利用した微小重力環境下において、InGaSb 結晶凝固に着目して実験を行った。その結果、1G 環境下に比べて微小重力環境下では、大きな針状結晶が成長するという結果を得た。これは、結晶周りの空気流れの差に起因するものである。1G 環境下では結晶周りの空気が対流によって輸送されるため冷却が早いのに対して、微小重力環境下では対流が抑制され熱輸送は主に拡散によって行われるため、試料の冷却が抑制される結果、大きな針状結晶が成長した。冷却の差は「ブランケット効果」によって引起されたと考察される。InGaSb 結晶成長に影響を与えるということから、微小重力下実験においては注意すべきである事項であることが示された。

## 参考文献

- [1] S. Nakamura, T. Hibiya, K. Kakimoto, N. Imaishi, S. Nishizawa, A. Hirata, K. Mukai, S. Yoda and S. Morita, “Temperature fluctuations of the Marangoni flow in a liquid bridge of molten silicon under microgravity on board the TR-IA-4 rocket ” J. Crystal Growth **186** (1998) 85.
- [2] 中村新, 日比谷孟俊, 「シリコン液柱内のマランゴニ対流可視化」パラボリックフライト **7**(1997) 1.
- [3] S. Nakamura, T. Hibiya, K. Kakimoto, N. Imaishi, S. Nishizawa, A. Hirata, K. Mukai, S. Yoda and S. Morita, “Measurement of temperature fluctuations in Marangoni convection in a half-zone silicon melt on board the TR-IA-4 rocket” J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. **14**(1997)60.
- [4] 中村新, 日比谷孟俊, 今石宣之, 松井捷明, 平尾昭博, 依田真一, 中村富久, 小山正人, 「シリコンメルト液柱における振動マランゴニ対流の観測」日本マイクログラフィティ応用学会誌 **15**(1998) 179.
- [5] S. Nakamura, T. Hibiya, N. Imaishi, S. Yoda, T. Nakamura, M. Koyama, P. Dold and K. W. Benz, “Obsevation of periodic Marangoni convection in a molten silicon bridge on board the TR-IA-6 rocket ” J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. **16** (1999) 99.
- [6] 西野耕一, 「TR-IA6 号機の液中マランゴニ対流実験を振り返って」日本マイクログラフィティ応用学会誌 **20**(2003) 232.
- [7] 宇宙開発事業団 「微小重力実験の基礎」(1999).

## 第3章

# 落下塔を利用した微小重力環境下での InGaSb 結晶凝固実験

### 3.1 はじめに

微小重力環境は結晶成長のためには非常に理想的な環境であると考えられるが、地球上において微小重力環境を得ることは非常に困難である。しかし、落下塔では短時間ながら地球上において良好な微小重力環境を得ることができるため、様々な微小重力実験が行われている。Oostrāらは気体内部の対流を抑制することで、熱泳動現象についてブレーメン(独)の落下塔を利用して実験を行い、数値計算との比較をおこなった[1]。また、桜井らはマランゴニ対流についての実験を行っている[2-4]。また、塚本らは結晶成長のその場観察をおこなった[5]。本実験では微小重力環境を得る手段として岐阜県土岐市にある日本無重力総合研究所(Micro-Gravity Laboratory of Japan : MGLAB)の落下塔施設を利用した。落下塔施設を利用することによって微小重力環境を得ることができるが、その時間は4.5秒と非常に短い。そのため、現在地上で行っているような長時間を費やす結晶成長実験を行うことは非常に難しい。そこで1G下と微小重力環境下における凝固過程の差を調べるために、InGaSbの凝固過程をその場観察する実験を行った。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 落下塔施設

地球上において微小重力環境を得ることは難しいが、落下塔施設では短時間ながら微小重力環境を得ることができる。落下塔は、落下チューブ内を真空にして空気抵抗による抗力を極力小さくし、落下カプセルを自由落下させることで、外乱の少ない良質の微小重力環境を作り出す実験施設である。今回の微小重力実験にはMGLABにある落下塔施設を利用した。落下塔施設を図3-1に示す。落下実験設備にはカプセルを自由落下させる真空チューブのほか、地上部に真空ロックチャンバー、カプセル切離装置、カプセル回収装置、落下直前・直後のカプセルを支援する支援装置が設置されている。MGLABでは、100mの長さの自由落下部に、実験カプセルを落下させることで、カプセル内で約4.5秒の微小重力環境を得ることができる。微小重力レベルは $10^{-5}G$ であり、地球上における実験としては非常に良質なものである。さらに、外乱も少ないため安定した微小重力環境となる。また自由落下部の先に50mの落下制動部がありカプセルを静止させるが、この時最大10Gの荷重がかかる。

カプセルには、上段に実験支援装置として加速度計・プログラマブルコントローラ

などが装備されている。中2段は実験装置のためのラックとなっており、下段にはバッテリーが搭載されている。カプセルの外径は  $\phi 720\text{mm}$  である。

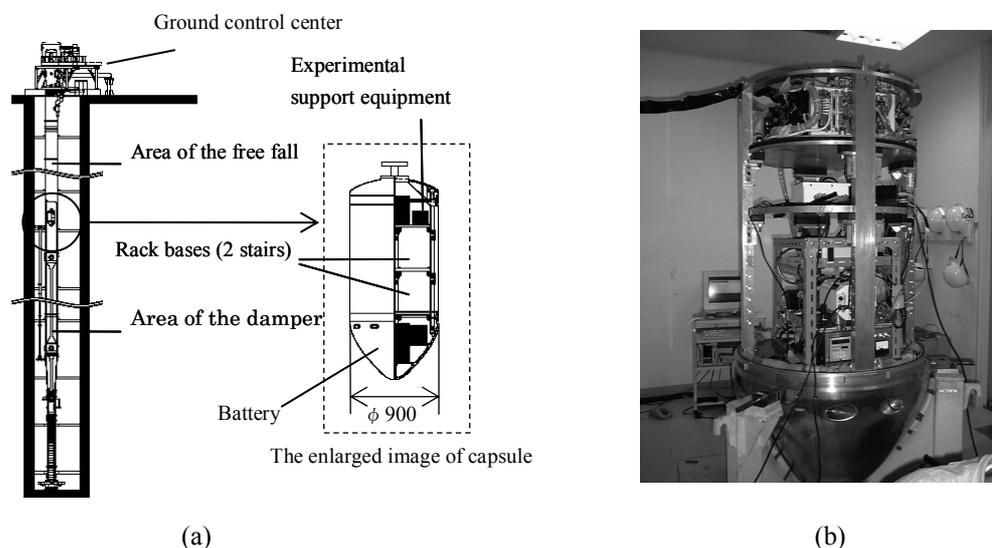


図 3-1 落下塔施設と実験装置。(a)落下塔施設概略図，(b)実験装置を搭載した落下カプセル

### 3.2.2 実験装置

実験装置は、落下塔施設の設備にあわせて特別に設計製作した。カプセルへ実験装置を搭載して実験を行う形式のため、実験中装置に直接接触れ、操作を行うことはできない。そこで、カプセル組み立て前に実験準備を行い、落下中に装置を稼働させる必要がある。外部からの信号入力を利用して、電気炉の加熱や高速度カメラの撮影操作を行うこととした。また実験装置はカプセルのラック部分に搭載するため大きさや重量に制限があった。大きさは内径  $720\text{mm}$ ×高さ  $885\text{mm}$  の円柱型より小さいものであり、最大重量は  $400\text{ kg}$ 以内、さらに落下カプセル制動時の最大荷重  $10\text{G}$ に耐え得る必要があった。

以上の設計要求を満たすことを考慮し、実験装置の設計製作を独自に行った。実験装置概略図を図 3-2 に示す。実験装置は、高速度カメラ、制御コントローラ、コンバータ、電気炉からなっており、落下カプセル最下段に搭載されているバッテリーによって稼働する。

本装置では、実験試料を  $\text{GaSb}$  の融点である  $712^\circ\text{C}$  以上まで加熱することができ、高速度カメラによって実験試料の様子を詳細に観察・撮影することができる。また電気炉の温度はクロメル-アルメル熱電対によって測定し、搭載した制御部分のコントローラによって温度制御することができる。カプセル内に光源がないため撮影のためにライトを搭載したこと、実験試料の交換を容易にするためレールを用いた点に特徴がある。実験試料はレールに搭載したが実験時には動かす必要が無く、誤作動を防ぐ

ためモーターへ電力供給をせず実験を行った。これによって、試料位置は実験中同じ位置に固定されているため、高速度カメラでの撮影が可能となった。試料の急冷凝固については電気炉への電力供給を遮断することによって行った。

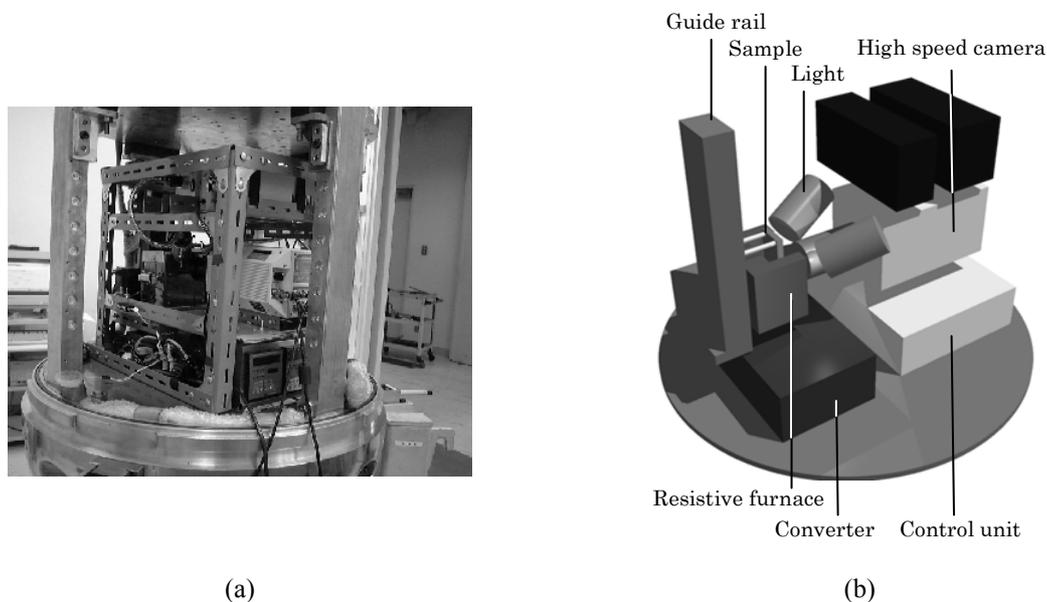


図 3-2 実験装置。(a)カプセルに組み込んだ装置外観写真, (b)装置概略図

### 3.3.3 実験試料

実験試料として  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{Sb}$  結晶を準備した。結晶はチョクラルスキー法を用いて成長させた後、電子線プローブマイクロアナライザ (EPMA : Electron Probe Micro-Analyzer) を用いて組成の分析を行い、実験に用いる前に In 組成比が 0.05 であることを確認した。実験試料の模式図を図 3-3 に示す。結晶は板状に加工して実験に使用した。板状に加工したのは、4.5 秒という非常に短い微小重力時間で、完全に融解した試料を凝固させて、その様子を観察するためである。はじめに板状に加工するため結晶を切断し、 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 4\text{mm}$  の直方体とした。その後研磨を行い、結晶厚を 1mm とし、表面を最終的に  $0.05\mu\text{m}$  径のアルミナ粉によって鏡面研磨して仕上げた。結晶は、融解時に流出しないこと、高速度カメラで撮影することの 2 点を考慮し、結晶と同じ 1mm 厚の銅板で周りを囲い、石英ガラスで挟んで実験に用いた。銅板と石英ガラスの融点は、それぞれ  $1,080^\circ\text{C}$  と  $1,427^\circ\text{C}$  であり、共に融点が高いため、今回の実験において選択した。

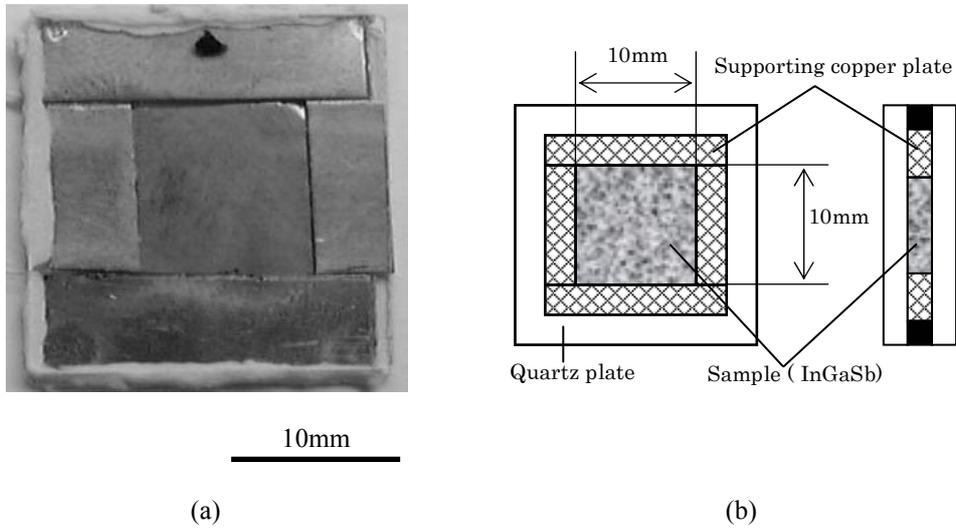


図 3-3 実験試料. (a)実験試料写真, (b)実験試料概略図

### 3.2.4 実験方法

実験概略図を図 3-4 に示す. 実験時には高速度カメラを用いて実験試料の研磨面の撮影・観察を行った. 実験試料を事前に GaSb の融点である  $712^{\circ}\text{C}$  以上まで加熱することで, 融点が  $706^{\circ}\text{C}$  である  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{Sb}$  結晶を完全に融解させた. 融解すると重力方向に溶液が移動し, 試料上部には空間が形成された. 完全に融解させた段階で電気炉への供給電源を遮断した. 試料が凝固している間にカプセルを落下時させることで, 微小重力環境下における凝固過程を観察した. 凝固過程において, 試料端に突起物が生成するため, その生成過程を撮影した. また, 実験後の試料を回収し EPMA を用いて突起物の組成分析を行った.

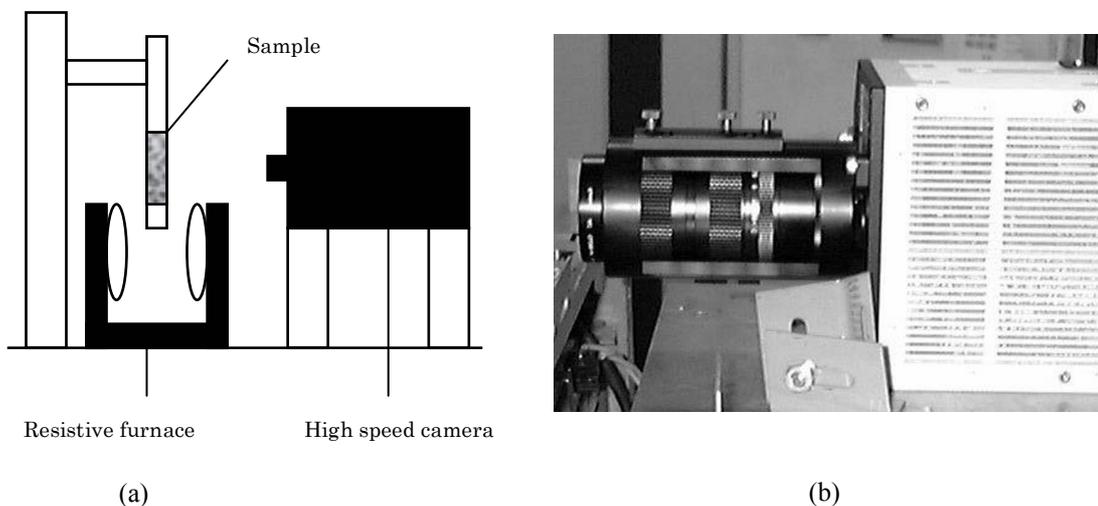


図 3-4 試料の加熱と観察方法. (a)実験時の断面概略図, (b)高速度カメラ

### 3.3 実験結果及び考察

図 3-5 には実験における重力レベルと電気炉に取り付けた熱電対によって測定した温度プロファイルを示す。時間軸は微小重力状態となった時間を 0 としている。重力レベルは約 4.5 秒の微小重力状態の後、制動時の荷重が加えられた状態を示している。また、重力レベルの変動にもかかわらず、電気炉の温度は約  $2^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  の一定の冷却速度で低下している。

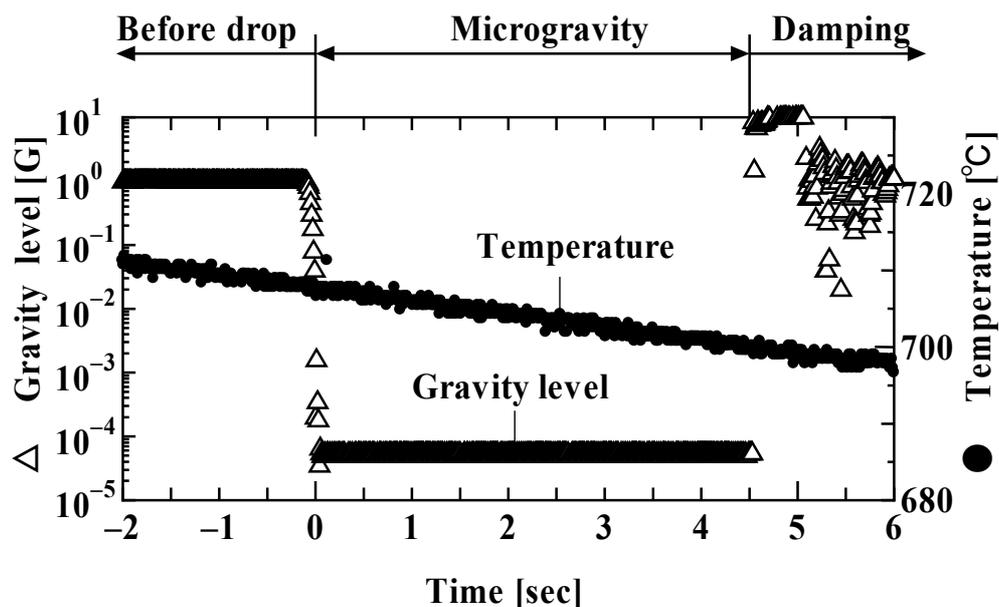


図 3-5 実験時の重力レベルと温度。微小重力開始時点をも 0 秒としている

実験時に高速度カメラで撮影した実験試料の様子を図 3-6 に示す。実験試料の凝固過程において、結晶上端に突起物が生成する様子が見られた。突起物はそれぞれ図 3-7(a)に示すように右から順に A, B, C とした。これらの突起物のうち、左端の C は落下前に 1G 環境のもとで生成し、A, B は落下中の微小重力環境のもとで生成したことが高速度カメラの撮影データからわかった。

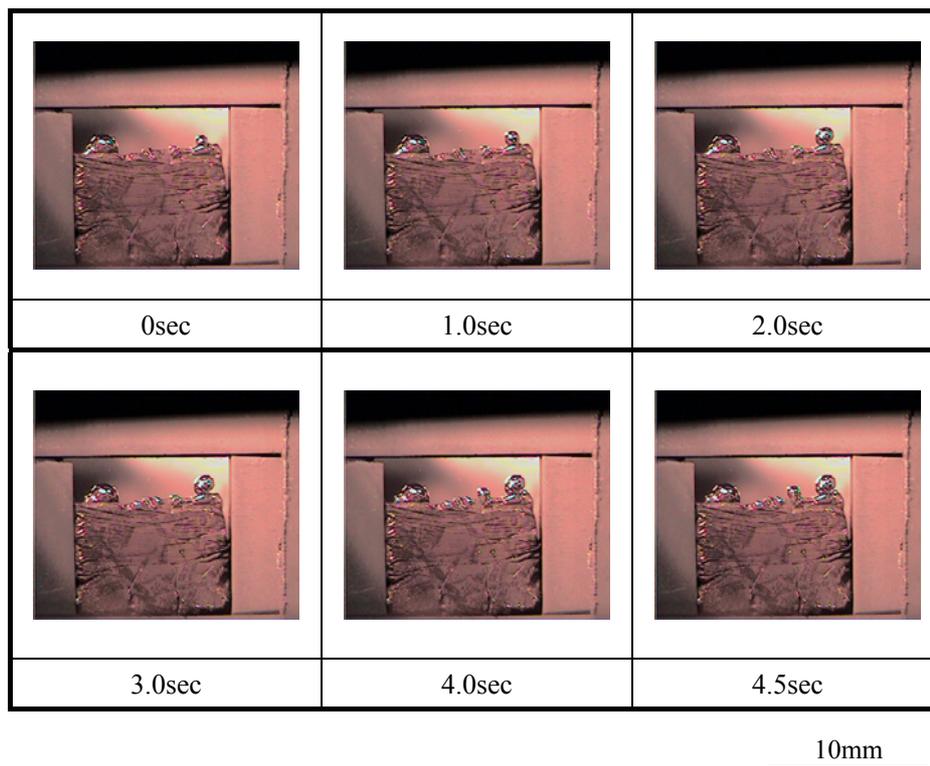


図 3-6 落下塔実験における実験試料の様子

InGaSb は固体の密度が液体の密度よりも小さいため、固化膨張を起こす。(密度 : InSb:6,320 kg/m<sup>3</sup> (液体) , 5,780 kg/m<sup>3</sup> (固体) , GaSb:6,060 kg/m<sup>3</sup> (液体) , 5,610 kg/m<sup>3</sup> (固体)). 従って、突起物の生成の駆動力は固化膨張と考えられる。つまり、冷却時において結晶表面から熱が放出されるため、表面が最初に固化し、試料内部に融液が残される。残された融液が固化する際に固化膨張によって試料表面から噴出し突起物を形成したと考えられる。

A, B, C の突起物の形状と生成過程を比較すると、1G 環境において生成した突起物 C が半球形状であるのに対し、微小重力環境において生成した突起物 A と B は球状に近い形で生成した。これらの球状突起物は、以前スペースシャトルで行った実験時に生成した突起物の形状と酷似している[6-10]。この形状差は、明らかに重力環境の差によるものであり、突起物の形状に重力が影響することを示している。

突起物生成の様子を撮影した画像データから、微小重力環境で生成した右端の突起物 A の投影面積を時間変化にしたがってグラフにしたものを図 3-7(b)に示す。このグラフから、突起物の投影面積増分は 3 秒までは一定の割合で増加するが、落下から約 3 秒後は増加しないことがわかった。このことは、短時間で融液が急激に凝固し固化膨張した結果、突起物が生成したことを示している。

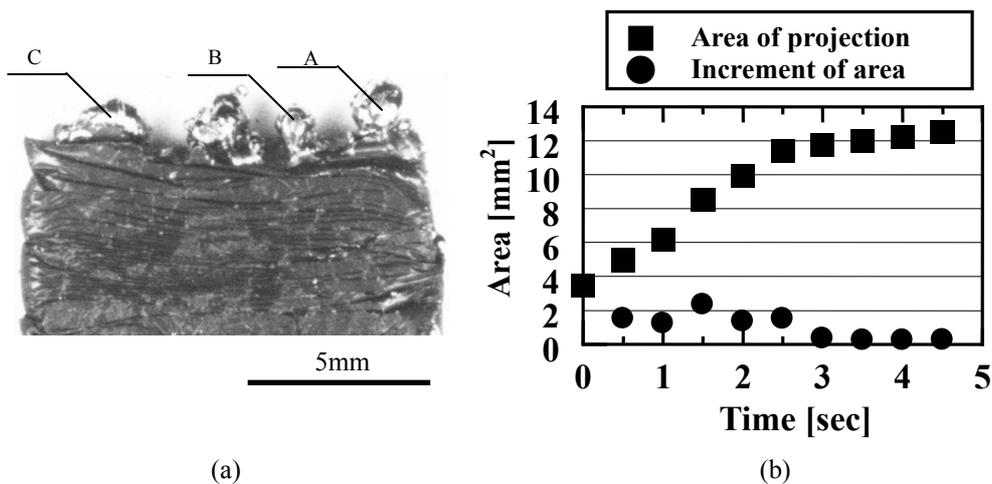


図 3-7 実験試料. (a)実験試料の上部の様子. 突起物は右から順に A, B, C とした  
(b)突起物 A の投影面積とその変化量

微小重力環境下で形成された突起物 A, B に対して, 実験後試料を回収して組成分析を行った. 突起物は生成初期段階では図 3-8(a)の①のように球状に生成する. しかし, 実験試料は石英ガラスで挟んでいるため, 図 3-8(a)の②のような端面が押しつぶされた樽型となる. この押しつぶされて形成された平面部分に対して測定を行った. 平面部分の大きさは, A が  $0.6 \times 0.7 \text{ mm}^2$  であり, B が  $0.4 \times 0.4 \text{ mm}^2$  である. そこで,  $0.1 \text{ mm}$  ごとに EPMA を用いて組成分析を行った. 突起物 A, B の In 組成比はそれぞれ図 3-8(b)に示すように, 異なった In 組成比となっていた. つまり, 突起物 B は突起物 A に比べて高い In 組成比となっていることがわかった.

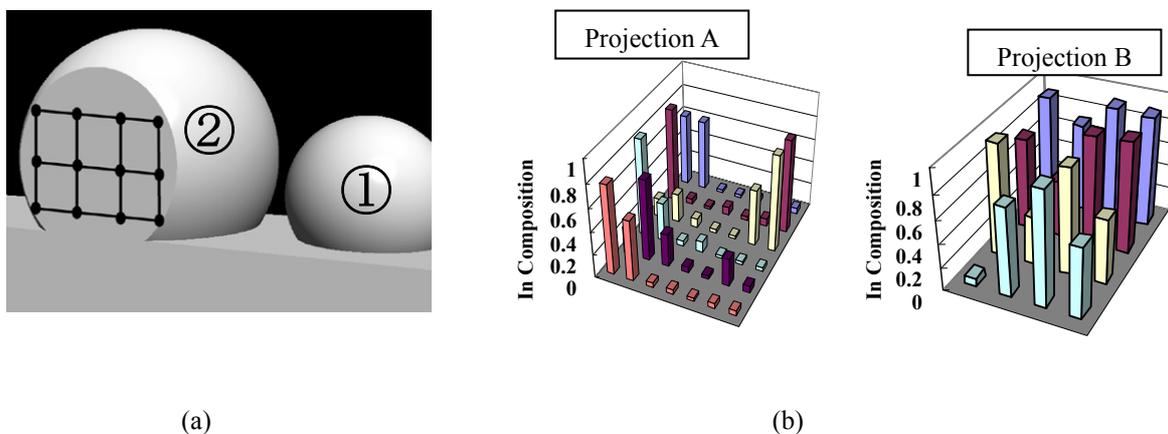


図 3-8 観察された突起物. (a)突起物生成の概略図. (b)突起物 A, B の In 組成比

InSb の融点は 525°C であり，GaSb の融点は 712°C である．InGaSb 結晶の生成する温度は，In-Ga-Sb 溶液の組成によって決定される．そのため，凝固温度の高い状態では低い In 組成比の InGaSb が，温度の低い状態では高い In 組成比の InGaSb が生成する．よって組成比の差から，突起物 A は突起物 B よりも高い温度で生成したことを示している．またこのことは，高速度カメラで撮影した画像データ図 3-6 によってもはっきりと確認されている．このことから，突起物は同時に生成されるのではないことや，温度によって組成依存性があることがわかった．

### 3.4 まとめ

落下塔を利用した短時間の微小重力環境を利用して，InGaSb 結晶凝固実験を行った．その結果，突起物の生成過程のその場観察と実験試料の回収に成功した．突起物は 1G 環境下では半球状に生成した．微小重力環境下では球に近い形で生成することがわかった．また，微小重力環境下で形成した 2 つの突起物の組成比に差があった．このことから，突起物は同時に生成しないことや，突起物の組成比には生成する際の温度が関係することがわかった．

これら突起物の生成は，微小重力実験を行う上で留意しなければならない点のひとつである．マランゴニ対流を調べる実験のような自由界面を持った結晶成長実験において，実験後の試料を回収して組成分析等を行う場合には，実験後の試料表面を覆う等の対策が必要となると考えられる．

## 参考文献

- [1] W. Oostraa, D. Bryantb, J. C. M. Marijnissena, B. Scarletta and F. Stratmannc, “A comparison of thermophoresis in a laminar flow under gravity and microgravity conditions” *Journal of Aerosol Science* **27**(1996)407.
- [2] 桜井誠人, 「日本の落下坑とドイツの落下塔」日本マイクログラビティ応用学会誌 **18** (2001)140.
- [3] M. Sakurai, N. Ohishi, and A. Hirata, ”Oscillatory thermocapillary convection feature in a liquid bridge under normal gravity and microgravity conditions –drop shaft experiments–” *Advance Space Resarch* **24** (1999) 1379.
- [4] M. Sakurai, J. Leypoldt, H. Kuhlmann, H. Rath and A. Hirata, “Pattern formation and transient thermocapillary flow in a rectangular side-heated open cavity” *Microgravity Science and Technology* **XIII**(2002)30.
- [5] 塚本勝男, Chaorong Li, 小嶋秀和, 真木孝雄 「航空機や落下施設を使用した微小重力での結晶成長“その場観察”」日本マイクログラビティ応用学会誌 **18** (2001)190.
- [6] K. Okitsu, Y. Hayakawa, T. Yamaguchi, M. Kumagawa, A. Hirata, M. Tachibana and N. Imanishi, ”Preliminary experiment on the earth for InGaSb growth under microgravity and numerical analysis of nucleus generation” *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **16A** (1994) 691.
- [7] K. Okitsu Y. Hayakawa, A. Hirata, S. Fujiwara, Y. Okano, N. Imanishi, S. Yoda, T. Oida, T. Yamaguchi and M. Kumagawa, ”Gravitational effects on mixing and growth morphology of an In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Sb system” *Cryst.Res.Technol.* **31**(1996) 969.
- [8] K. Okitsu, Y. Hayakawa, T. Yamaguchi, A. Hirata, S. Fujiwara, Y. Okano, N. Imanishi, S. Yoda, T. Oida and M. Kumagawa, ”Melt mixing of the 0.3In/0.7GaSb/0.3Sb solid combination by diffusion under microgravity” *Jpn.J.Appl.Phys.* **36**(1997) 3613.
- [9] A. Hirata, K. Okitsu, Y. Hayakawa, Y. Okano, S. Sakai, S. Fujiwara, T. Yamaguchi, N. Imanishi, S. Yoda, T. Oida and M. Kumagawa, ”Effects of gravity on the mixing of In-Sb melt” *Int.J.Applied Electromagnetics and Mechanics* **10** (2000) 527.
- [10] 早川泰弘, 興津和彦, 平田彰, 岡野泰則, 今石宜之, 依田真一, 大井田俊彦, 小山忠信, 山口十六夫, 熊川征司, 「微小重力環境下(IML-2)における In-GaSb-Sb 融液混合実験」静岡大学電子工学研究所研究報告 **32** (1998) 1.

## 第 I 部のまとめ

地球上で得られる微小重力環境（航空機と落下塔）を利用して、重力が凝固に及ぼす効果を調べた。航空機のパラボリックフライトでは約 20 秒、落下塔の自由落下では約 4.5 秒の短時間微小重力実験である。結晶成長を行うには費やすことのできる時間が非常に短いため、結晶を急冷し凝固させる実験を行った。

航空機実験では、加熱した In-Ga-Sb 溶液を電気炉の外へと急移動させることによって、凝固を行った。その結果、微小重力環境で凝固させた InGaSb では、地上 1G の環境で凝固させたものに比べ大きな針状結晶が成長していた。この差は、微小重力環境では結晶周りの空気移動が停滞したことによって引き起こされたものと考えられる。今回の実験では、結晶を電気炉の外へと取り出して凝固を行ったため、電気炉の加熱状態とは特に関係が無いが、空気の停滞は微小重力環境下では全ての場所において存在するため、1G 環境から微小重力環境へと重力レベルが変化するような実験においては、電気炉の設定温度や温度制御にも特に注意を払わなければならないと考えられる。また、国際宇宙ステーションにおける実験においても、電気炉の温度状態が地上における条件とは異なる可能性がある。このことは、結晶成長実験へ大きな影響を与えるため、十分に考慮しなければならないということを明らかにした。

落下塔実験においては、実験試料を固定した状態で実験を行い、結晶凝固時に生成する突起物に着目して実験を行った。この結果、微小重力環境では球状の突起物があらゆる温度において生成するということが明らかとなった。このことは、特に微小重力実験における利点の一つである無容器浮遊を生かした非接触結晶成長においては、結晶表面は完全な自由表面となるために結晶成長中にあらゆる場所において突起物が生成する可能性があることから、注意を払う必要がある。

これらの結果から、微小重力環境における注意点をまとめると以下のようなになる。

1. 地上とは異なった温度環境であることを考慮する。
2. 自由表面では突起物が生成し得る。
3. 突起物はあらゆる温度で生成する。

微小重力環境において結晶成長実験を行う際には自由表面を作らず、容器や酸化膜等で表面を覆うべきではないかと考えられる。つまり、自由表面を無くす事によって突起物の生成は妨げられ、さらに微小重力環境下で顕在化するマランゴニ対流の発生を抑制できることから、溶液内部の物質輸送は拡散律速とすることができる。この方法は、微小重力実験の利点を十分に生かした結晶成長であるといえる。

## 第 II 部

### 1G 環境下での InGaSb 結晶成長実験

## 第4章

# 結晶成長に対する重力方向及び結晶径減少による対流抑制効果

### 4.1 はじめに

我々は微小重力環境下での結晶成長実験を計画しているが、微小重力環境を得る手段として国際宇宙ステーションを用いることを考えている。国際宇宙ステーションにおいて、重力は完全に0となるわけではなく、 $10^{-4}G$ 程度の残留重力が存在することが計算されている。また、国際宇宙ステーションは現在建設中であるが、搭載する電気炉やその位置は決まっており、残留重力の方向は電気炉へのアンプル挿入方向に対し $53^\circ$ の角度となる。松本らはInGaAsの成長に対して重力方向が与える影響を数値計算から求めている[1]。本章では、地球上においてアンプルの設置角度を変えることによって、重力の方向が結晶の溶解と成長に対して与える影響を実験によって調べた。

国際宇宙ステーションは現在建設中であり実験に使用することはできない。地球上で微小重力環境を得る手段として落下塔や航空機といった方法もあるが、微小重力時間が極めて短時間であるために、結晶成長実験のために用いることは難しい。そこで、1G環境下で溶液内の流れを抑制するために結晶の径を9mmから5mmへと変更した。ニュートン流において、壁面から流体へ作用する剪断応力 $\tau$ は次の式で表される[2]。

$$\tau = \frac{\rho \nu U}{h} \quad (4.1)$$

$\rho$  : 密度

$\nu$  : 動粘度

$U$  : 流速

$h$  : 壁面からの距離

つまり、結晶径を小さくすることで $h$ を小さくし、溶液の粘性の存在によって引き起こされる溶液壁面からの剪断応力の影響を相対的に大きくすることで、溶液内の流れを抑制する実験をおこなった。このように結晶径を変更することで対流を抑制することは、木下らによってInGaAs結晶成長実験に際して用いられ、地上実験において単結晶化や溶液組成制御への効果が報告されている[3-7]。報告では、結晶径は2mmまで小さくすることで、溶液内部の対流の抑制効果が現れるとしているが、本実験では、InGaAsではなくInGaSbを用いているために、溶液温度が低くなり溶液内部の対流はより抑制されるものと考え結晶の径を5mmとした。

## 4.2 実験方法

実験アンブル構造は、図 4-1 に示すとおりである。この構造は以前に行った中国回収衛星を用いて宇宙実験に使用したのと同じ形式であり、打ち上げ時の加速や振動及び回収時の衝撃に堪えて実験試料の回収に成功した実績がある[8-10]。アンブル中には、円柱に整形した InSb 及び GaSb を結晶成長時の酸化を妨げるために  $10^{-5}$ Pa まで真空に引いて封入した。電気炉内の温度は一方向に勾配をつけており、温度勾配は  $0.6^{\circ}\text{C}/\text{mm}$  とした。温度勾配はアンブルの設置角度を変えても同じ勾配となるように制御した。低温側の GaSb を種結晶、高温側の GaSb を供給原料として用いる。この輸送により InGaSb 結晶成長に伴い不足する GaSb 成分を補うことができる。本実験では  $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{Sb}$  及び  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Sb}$  を成長させた。温度プロファイルを図 4-2 に示す。加熱によって初めに融点の比較的低い InSb(融点  $525^{\circ}\text{C}$ )が融解し InSb 融液を形成する。その後左右の GaSb が溶解し In-Ga-Sb 溶液を形成する。その後一方向につけた温度勾配によって、GaSb(seed)側から InGaSb 結晶が成長する。GaSb(feed)は In-Ga-Sb 溶液へ溶解することによって結晶成長によって不足する GaSb を補う。しかし、供給は溶解のみによっておこなわれ、最高温度となる GaSb(feed)右端においても GaSb 融点 ( $712^{\circ}\text{C}$ )に至らないように温度勾配を決定した。また結晶成長時には回転や移動などの機械的な衝撃は加えていない。

アンブルは図 4-3 に示すように電気炉に設置し、設置角度は重力方向からそれぞれ  $\theta=0^{\circ}$ (鉛直),  $53^{\circ}$ ,  $90^{\circ}$ (水平)とした。また、結晶径減少による対流抑制効果を調べる実験ではアンブルの設置角度は  $90^{\circ}$ (水平)とした。

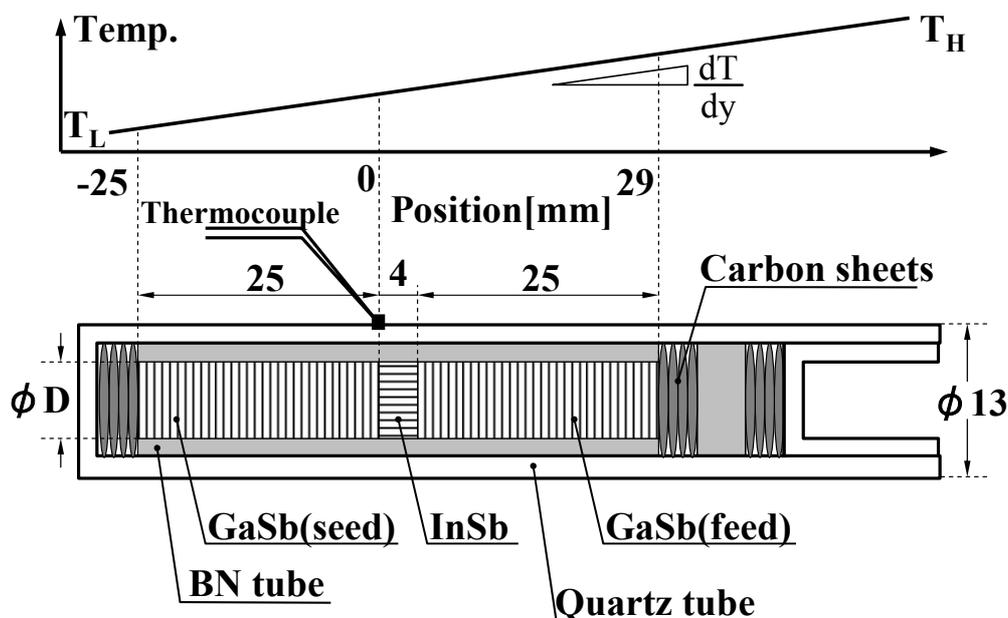


図 4-1 実験アンブルの構造及び温度勾配

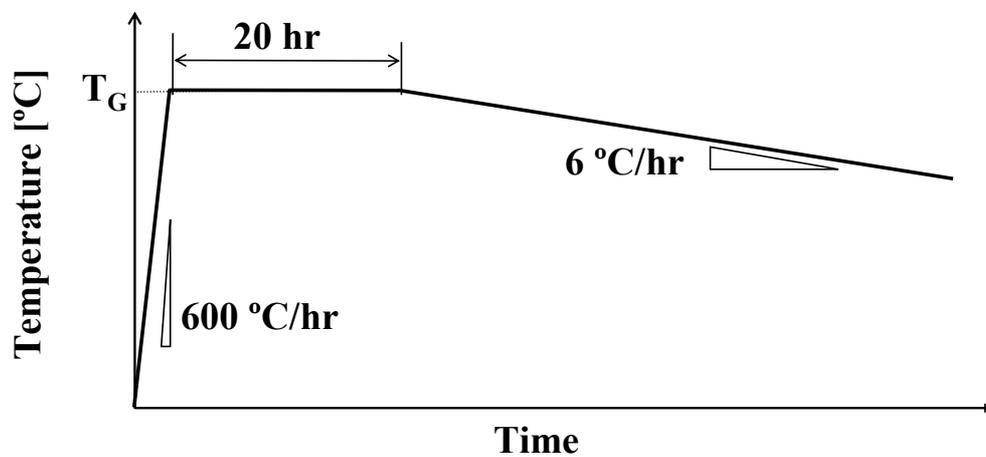


図 4-2 実験温度プロファイル

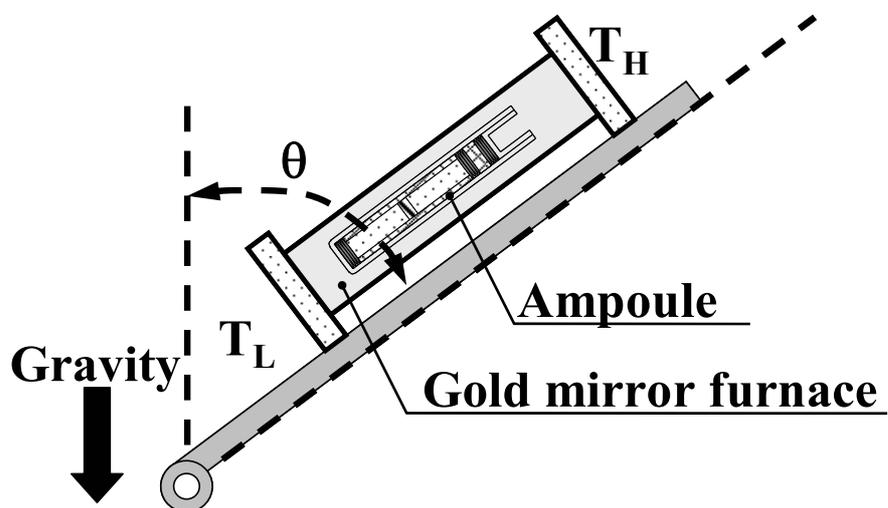


図 4-3 実験アンプルの設置角度

## 4.3 実験結果

### 4.3.1 重力方向の影響

#### 4.3.1.1 溶解領域

図 4-4 に実験後の結晶外観写真及び断面写真を示す。この実験における設定温度  $T_G$  は、全て  $689^\circ\text{C}$  で同一である。

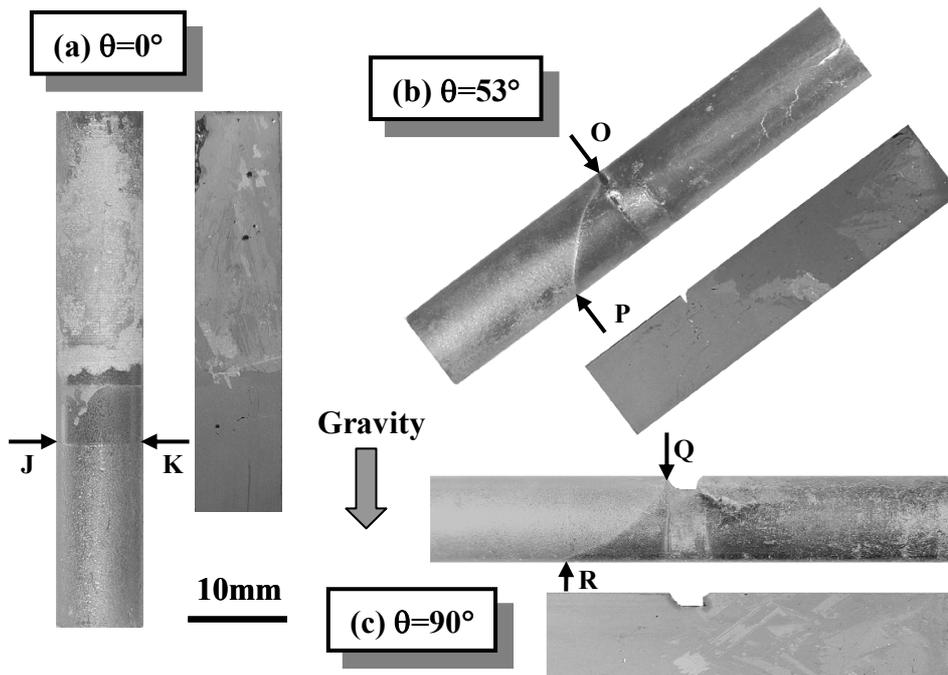


図 4-4 実験後の試料の外観写真と断面写真

外観写真において、 $53^\circ$ と $90^\circ$ の試料は InSb 初期位置の成長結晶上部にへこみが見られる。このへこみは、 $0^\circ$ の試料では見られなかった。へこみの大きさは、 $53^\circ$ に比べて $90^\circ$ のほうが大きなものとなっているが、これは InSb の液化収縮によって生じたものと考えられる。つまり、InSb は融点に達した段階で融解し、固体と液体の密度差(固体： $5,780\text{ kg/m}^3$ ，液体： $6,320\text{ kg/m}^3$ )から液化収縮を起こす。体積が減少した融液は重力に引かれるため、結晶の上部に隙間が生じる。この隙間を埋めるために結晶の端にカーボンシートを配して、そのばね効果によって GaSb 結晶を InSb 融液へ押し付けて隙間を埋める。カーボンシートのばね効果によって引き起される力は、以下の式で表され重力の方向や大きさに依存しない。

$$F=Kx \tag{4.2}$$

$K$ ：バネ定数

$x$ ：バネの伸縮距離

そのため、 $0^\circ$ では InSb の上方にある GaSb(feed)が重力の効果もあって隙間を埋めるために移動したが、 $53^\circ$ と  $90^\circ$ ではばね効果に対し GaSb(feed)と BN 管との接触摩擦が大きく、隙間を埋めることができなかつたと考えられる。つまり、 $0^\circ$ の場合には重力方向に対して BN と結晶の接触方向は直角となる。ニュートン力学によると、接触による抵抗は摩擦面へ物体が押し付けられる力が存在するときのみに発生するので、理論上  $0^\circ$ の場合には BN と結晶の摩擦による影響は無いと考えられる。さらに、液化収縮でできる隙間を GaSb(feed)が埋める方向と重力方向が一致しているためへこみは発生しない。一方  $53^\circ$ や  $90^\circ$ の場合には、結晶が BN 管に押し付けられる方向が存在する。よって、圧縮されているカーボンシートが再び元の状態まで伸びることによって式(4.2)における  $x$  の値が 0 に近づき、低下した GaSb(feed)押し付けの力  $F$  が、BN 接触との接触摩擦による抵抗とがつりあう位置まで結晶の位置が移動する。つまり、結晶が BN へと押し付けられる力によって引き起される摩擦抵抗の大きさは設置角度によってそれぞれ、

$$\mu MG \cdot \sin 0^\circ < \mu MG \cdot \sin 53^\circ < \mu MG \cdot \sin 90^\circ \quad (4.3)$$

$\mu$  : 垂直摩擦係数

$M$  : 結晶の質量

$G$  : 重力加速度

で表され、設置角度が大きいものほど摩擦抵抗も大きい。そのため  $53^\circ$ の場合には  $90^\circ$ の場合に比べて結晶が BN へ押し付けられる力が小さくなるため、よりすきまを埋めたものと考えられる。微小重力実験では、カーボンシートによるばね効果の影響は変わらず接触抵抗のみが減少するので、すきまは発生しない。実際に中国回収衛星を使った微小重力実験においてすきまは確認されていないことから、微小重力実験においてはカーボンシートのばね効果は十分であると考えられる[8-10]。

GaSb(seed)側の溶解終了界面(成長開始界面)位置は外観写真からはっきりと確認することができ、 $0^\circ$ では J-K のラインで、 $53^\circ$ では O-P のラインで、 $90^\circ$ では Q-R のラインで見られる。この形状は、 $0^\circ$ では結晶成長方向に対して直角となっているのに対し、 $90^\circ$ のものでは成長方向とは直角には交わずに重力方向に対して末広りの形状となっていた。 $53^\circ$ ではちょうどこの間のような界面形状となっていた。詳細に GaSb と InGaSb の境界位置を調べるために EPMA のライン分析を 0.5mm 間隔で長手方向に行い、GaSb(seed)側と GaSb(feed)側の両側の溶解界面形状を調べた。測定の結果得られた界面形状を、図 4-5 に示す。

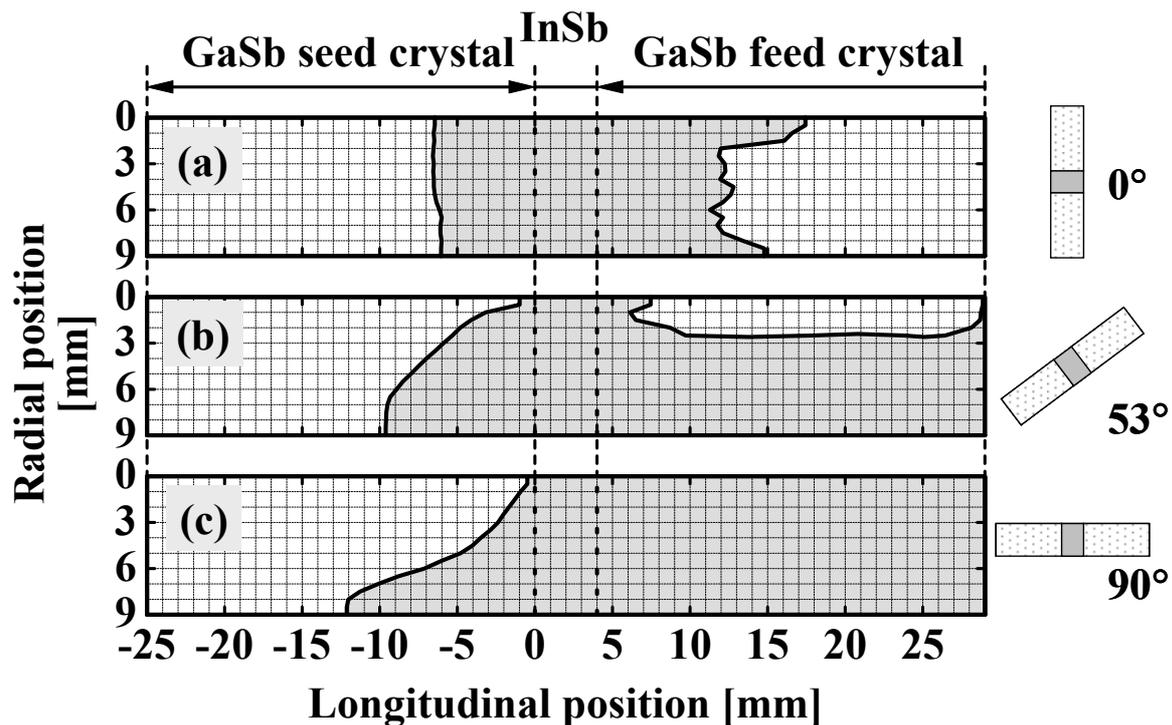


図 4-5 InGaSb 界面形状比較. 灰色の部分 が InGaSb であることを示す

図 4-5 から、GaSb(seed)側の界面位置を正確に知ることができた。界面形状は  $0^\circ$  では直線形状に、 $53^\circ$  では上に凸の曲線形状に、 $90^\circ$  では下に凸の曲線形状となっていた。また、GaSb(feed)側においては角度が大きくなるにつれて溶解量が増加し、 $90^\circ$  では全て溶解する結果となった。このような界面形状の違いは、重力方向の差によって溶液内の対流が影響を受けた結果と考えられる。つまり、溶液内対流の差が界面形状の違いを引き起こしたものである。

#### 4.3.1.2 溶解過程における対流

GaSb(seed)側の界面形状は GaSb(seed)が InSb 融液に溶解した結果形成される。溶解過程における溶液中の対流について考察を行う。溶液内の自然対流は溶液の温度差に起因した密度差対流(温度差対流)と、溶液内部の組成差に起因した密度差対流(濃度差対流)の2つの自然対流が存在する。

図 4-6 に溶解過程における対流の模式図を示す。設置角度  $0^\circ$  場合、GaSb(feed)側が溶液上部に存在するため、GaSb(feed)が溶解したとき溶液の上部は比較的密度の小さな GaSb の濃度が高くなり、その結果溶液内部の濃度差対流は抑制される。これは GaSb と InSb の液体での密度は、それぞれ  $6,010$ 、 $6,320 \text{ kg/m}^3$  であるため、密度の小さな GaSb 成分が溶液上部に存在することは安定な状態となるためである。また温度勾配から考えて、溶液上部が高温となり下部が低温となるために温度差対流も抑制さ

れる。しかし、GaSb(seed)は溶液下部に存在するため、GaSb(seed)の溶解によって上昇方向の流れが界面近傍で発生し、図 4-6(a)のような流れが形成される。界面が平坦であったことより、対流は軸対象であったと推察できる。

設置角度 53°の場合にも、溶液上部が高温となるため温度差対流は引き起こされない。次に濃度差対流について考える。GaSb(feed)側において溶解による溶液内 GaSb 組成増加によって反時計回りの対流が引き起こされると考えられる。この対流によって GaSb(feed)下部の溶解が進むが、In-Ga-Sb(溶液)/GaSb(feed)界面形状が重力方向に垂直に近づくのに伴って流れが弱まってくる。一方 GaSb(seed)側においても GaSb(seed)の溶解によって上昇流が引き起こされ時計回りの流れとなる。これによって GaSb(seed)も溶解が進むが、特に GaSb(seed)上部においては GaSb が高濃度となるために溶解が抑制され、GaSb(seed)下部において溶解が進む。

設置角度 90°の場合、温度勾配によって GaSb(feed)側が高温となるので、反時計回りの対流が引き起こされる。濃度差対流については、GaSb(seed)、GaSb(feed)両側共に溶解によって上昇流が引き起こされるため、GaSb(seed)側では時計回り、GaSb(feed)側では反時計回りの流れが発生する。GaSb(feed)側の方がより高温であるために溶解量が多く、こちら側の反時計回りの対流の方が大きいと予想される。温度差対流も反時計回りであったことを考慮すると、溶液内部においては反時計回りの流れが支配的であり、GaSb(seed)側における時計回りの対流は下部に局在化したものと考えられる。これによって、GaSb(seed)側の界面は下に凸の形状となったと考えられる。このときの末広りの界面形状は中国回収衛星を利用した宇宙実験に対する地上参照実験の結果と酷似しており、対流の方向については数値計算によって明らかとなっている [11]。

#### 4.3.1.3 結晶成長過程における対流と溶質供給

結晶成長過程においても、電気炉内の温度勾配を変えるわけではないため、温度差対流の方向に変化はない。しかし、濃度差対流は、溶解過程とは異なる。成長に伴って偏析現象によって溶液内の GaSb(seed)側で GaSb 濃度が低下する。つまり、結晶成長中の GaSb 濃度が溶液中の GaSb 濃度よりも高いために、溶液中の GaSb 濃度は成長につれて低くなり、InSb 濃度は高くなる。また、GaSb(feed)側では引き続き溶解が起こり、先ほどの溶解過程と同じ方向の対流が引き起こされる。このことを考慮して、結晶成長過程における溶液内部の対流と溶質供給について考察した。図 4-7 に成長過程における溶液中の対流模様を示す。

設置角度 0°の場合 GaSb(seed)は下側に存在するため、結晶成長に伴い溶液の GaSb 濃度が低下することによって対流は抑制される方向に働く。このように結晶下部においても対流が引き起こされず、溶解過程に比べて溶液内部の対流はさらに抑制される。従って溶質供給は拡散律速に近くなるものと考えられる。拡散では溶質の供給速度が

遅くなるため、下部の GaSb(seed)側へ溶液上部に位置する GaSb(feed)から十分には供給されず GaSb(feed)が溶け残ったものと考えられる。

設置角度  $90^\circ$  の場合には GaSb(seed)界面の溶液付近において GaSb 濃度が減少することによって下向きの流れが引き起こされる。GaSb(feed)側の流れの方向及び温度差対流は溶解過程のときと同じく反時計回りとなるため、全ての対流が同じ方向になり溶質輸送が促進される。その結果、GaSb(feed)の溶解は促進され GaSb(feed)は完全に溶解した。

設置角度  $53^\circ$  の場合においても GaSb(seed)界面付近において下向きの流れが引き起こされる。GaSb(feed)付近では界面形状が水平に近くなり、対流が抑制されていると考えられる。このため、溶液内部では反時計回りの流れとなる。温度の低い GaSb(seed)が重力方向の下部に位置していることや、GaSb(seed)近傍の溶液中の GaSb 濃度が GaSb(feed)近傍の GaSb 濃度よりも低いために、 $90^\circ$  の場合と比べて対流の大きさは小さくなる。このため、GaSb(feed)は完全には溶解せず一部溶け残る結果となった。

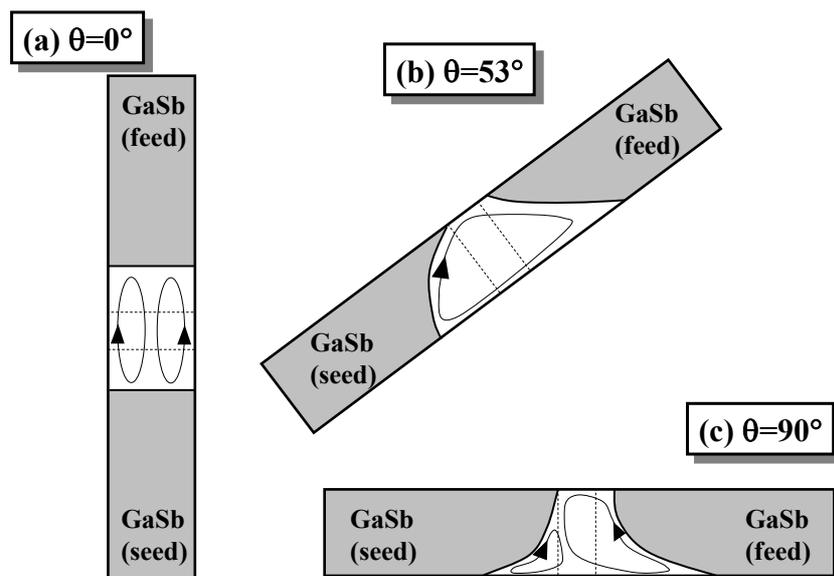


図 4-6 溶解過程における溶液内部の対流. (a), (b), (c)はそれぞれ  $\theta=0^\circ$ ,  $53^\circ$ ,  $90^\circ$ をそれぞれ示す

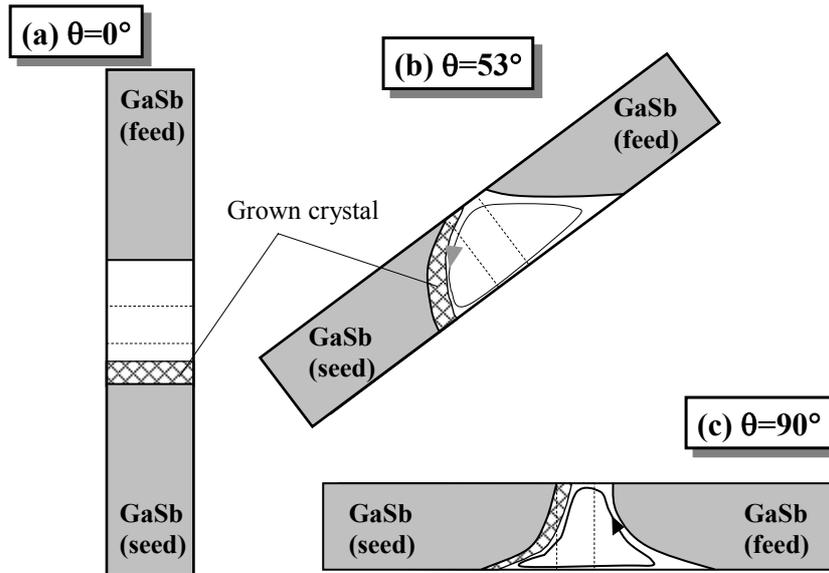
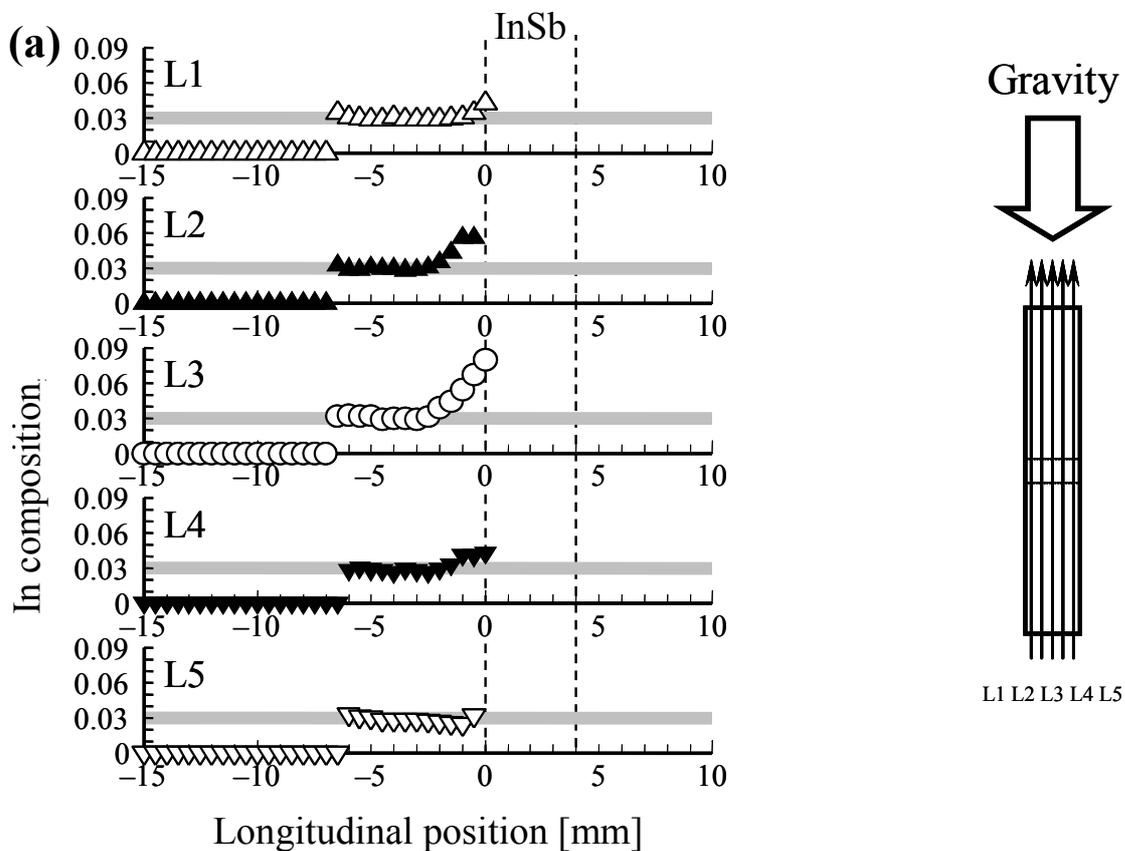


図 4-7 成長過程における溶液内部の対流. (a), (b), (c)はそれぞれ  $\theta=0^\circ$ ,  $53^\circ$ ,  $90^\circ$ をそれぞれ示す

#### 4.3.1.4 成長結晶の組成比分布

実験後の試料断面において EPMA を用いて In 組成分布を測定した. 測定結果を図 4-8 に示す.



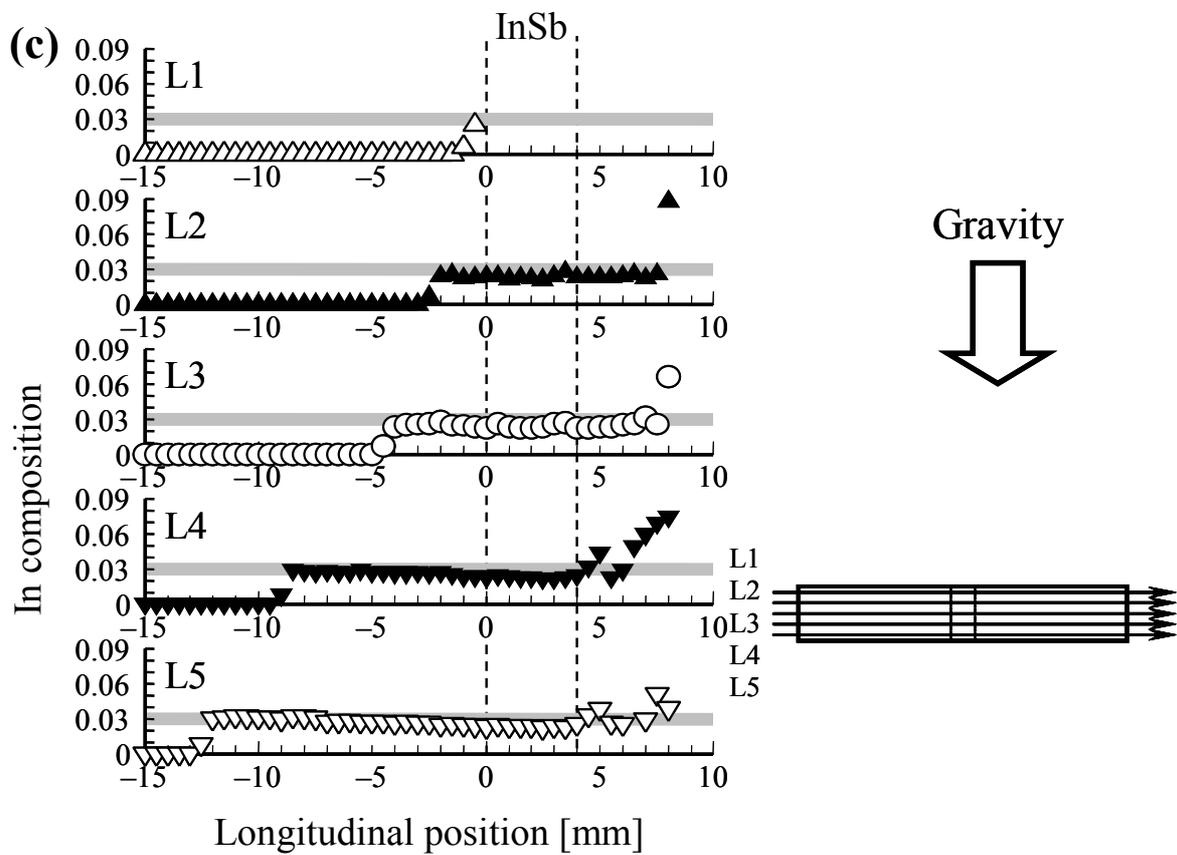
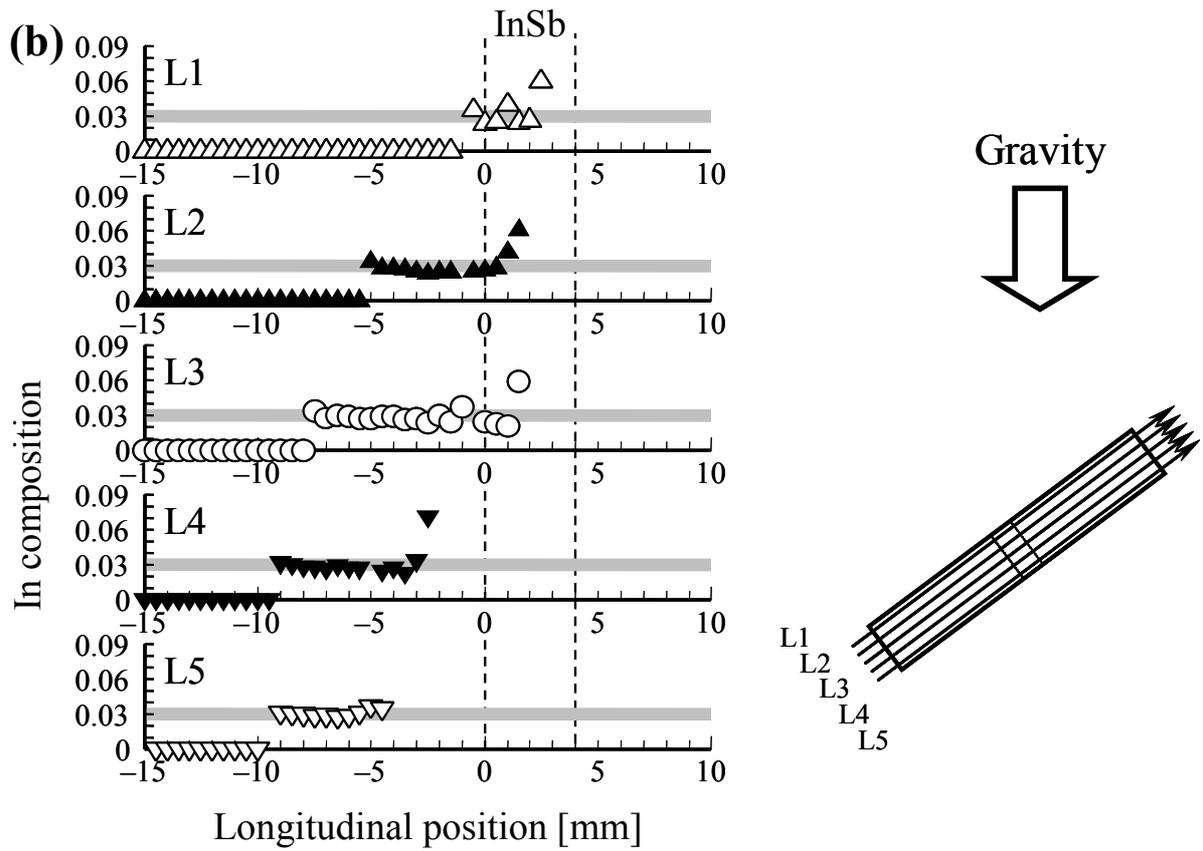


図 4-8 成長結晶の In 組成分布. (a), (b), (c)はそれぞれ  $\theta=0^\circ$ ,  $53^\circ$ ,  $90^\circ$ の結果を示す

測定は結晶の成長方向に 2mm 間隔で 5 本のラインに沿って行った。また、破線で示している部分は InSb の初期位置であり、0mm の位置を加熱前の GaSb(seed)/InSb 界面位置としている。灰色のラインは  $0.03 \pm 0.005$  の In 組成範囲を示しており、この範囲内の組成では均一組成であると判断した。

0°の場合には、壁面に最も近い L1 や L5 において約 6mm の均一組成結晶が成長していたが、中心に近い L2, L3, L4 では若干短く 4mm ほどであった。ここで図 4-5(a) における GaSb(feed)側の溶解量に着目すると、L1 や L5 といった周辺部分での溶解に比べ、L3 の位置である中央においては溶解量が少ない。周辺部で比較的溶解が進んだ GaSb(feed)界面の形状は、図 4-7 で示した対流のためと考えられるが、中心部分では溶解が進まなかったため GaSb 溶質供給量が不足し、均一組成で成長した長さが短くなったものと推察できる。また、どのラインも均一組成結晶成長後の In 組成が急激に増加しており、これは結晶の成長に対して十分な GaSb が供給されなかったことを意味している。

53°の場合には、GaSb(seed)溶解によって形成された界面形状のため、InGaSb 結晶成長を開始した位置がラインごとに異なっている。どのラインについても均一組成結晶が成長していたといえるが、中心部分である L3 において約 9mm ともっとも長く成長した。これは溶液内部の対流により、GaSb(seed)/InGaSb 界面形状が上に凸の界面形状となったこと、GaSb(feed)が 0°の場合に比べて多く溶解したためと考えられる。つまり、GaSb(feed)の溶解によって多量の GaSb が溶解し、成長のために十分な GaSb が供給されると同時に InGaSb 結晶成長のために必要な広い溶液領域が形成された。その結果、壁面から離れているためにより溶液の動きやすい中心部分において、GaSb の供給が他に比べて十分におこなわれ、長い均一組成領域が成長したといえる。

90°の場合には 53°の場合に比べてさらにいびつな下に凸の界面形状となっているため、ラインごとの結晶成長開始位置が大きく異なった。また、結晶上部である L1 においては、0mm の位置まで In 組成が見られるが、その後は結晶上部のへこみのために In は測定されていない。他の角度の場合と比べ均一組成領域が非常に長い、これは GaSb(feed)以外にも GaSb(seed)の溶解量が多かったため、GaSb 供給が豊富であったためと考えられる。また、GaSb(seed)の溶解は InGaSb 結晶成長に使える体積の増加にもつながる。つまり、結晶は溶液から成長するため溶液が存在しなければ結晶は成長しないため、溶液量の増加は結晶成長に使える体積の増加を意味する。よって、GaSb(seed)の溶解が促進することは In-Ga-Sb 溶液量の増加、つまり成長に使える長さの増加となる。そのため、GaSb(seed)溶解長さの最も長い結晶下部である L5 では -12mm の位置から成長が始まり、8mm の位置まで約 20mm の均一組成結晶が成長した。

## 4.3.2 結晶径減少による対流抑制効果

### 4.3.2.1 成長温度 648°C の実験

成長温度( $T_G$ )を 648°C, 温度勾配( $dT/dZ$ )を 1°C/mm とした. 実験後の試料外観写真と断面写真及び溶解領域を図 4-9 に示す. ここで結晶径  $D$  は(a)9mm, (b)5mm である. 外観写真から, GaSb(seed)が溶解することによって成長界面位置が初期位置(0mm)から左(負)の方向へ移動している様子が変色している部分から判断することができる. しかし, 断面写真からは溶解した部分を判断することは難しい. そこで, 断面部分において EPMA を用いて組成分布を測定することで, 溶解した領域を特定した. 灰色部分が InGaSb の領域である.

図 4-9(a)の結晶径 9mm の場合, GaSb(seed)/InGaSb 界面は重力方向に対して末広がり形状となっている. これは GaSb( $6,010\text{kg/m}^3$ )と InSb( $6,320\text{kg/m}^3$ )の密度差のために, 溶解過程において界面付近の In 溶液濃度が底部において高くなり, GaSb(seed)の溶解が上部に比べて進んだためである. InGaSb/GaSb(feed)界面は重力方向に対して末広がりとなっているのに加えて, GaSb(feed)の底部が右端の部分まで溶解している. 上記したように GaSb(seed)と同様に GaSb(feed)の溶解は底部において進むが, 電気炉に一方向温度勾配をつけているために, 溶解が進むにつれて温度も上昇し, さらに溶解が進んだものと考えられる. GaSb(feed)の右端の溶解が大きい理由は, GaSb(feed)の右端の温度が高いため, 溶解が右端部分にまで達した段階で上方に向けて溶解が進んだためである.

図 4-9(b)の結晶径 5mm の場合, GaSb(seed)/InGaSb 界面は重力方向に対して直線に近い形状となっている. 中国回収衛星を用いた微小重力実験では, 界面形状が平坦になり, 地上実験では界面形状が末広がりとなっていた[7-9]. つまり, 界面形状が平坦に近いということは溶液内部の対流が抑制されたことを意味している. 図 4-9(a)の結果と比べ平坦に近いことから, 結晶径を小さくすることで, 対流抑制の効果が現れたといえる. また, GaSb(feed)側の溶解量も減少していることも対流が抑制されたことを示している.

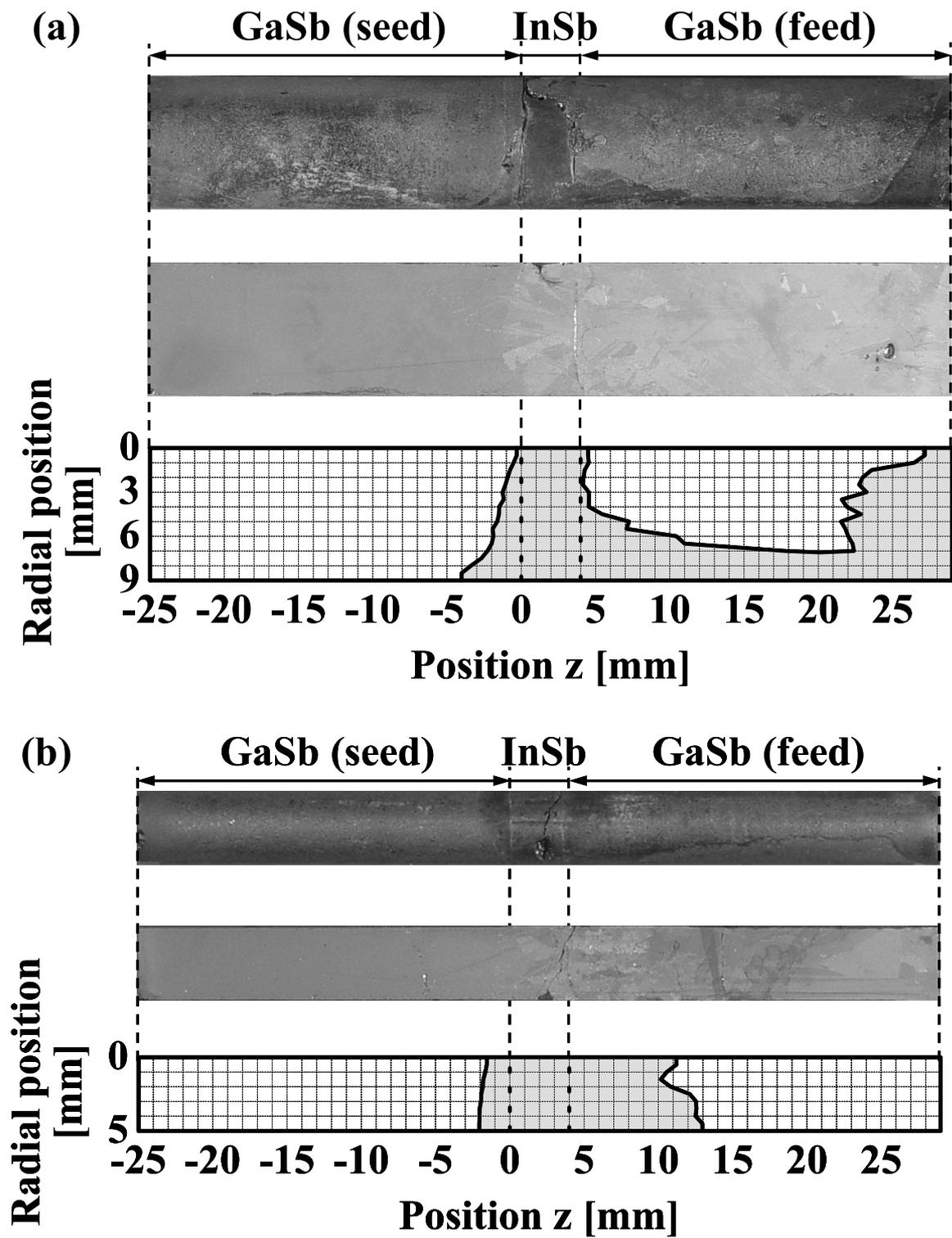


図 4-9 実験後の試料それぞれ上より外観写真，断面写真，InGaSb 領域(灰色部分)  
 成長温度 648°C，(a)D=9mm，(b)D=5mm

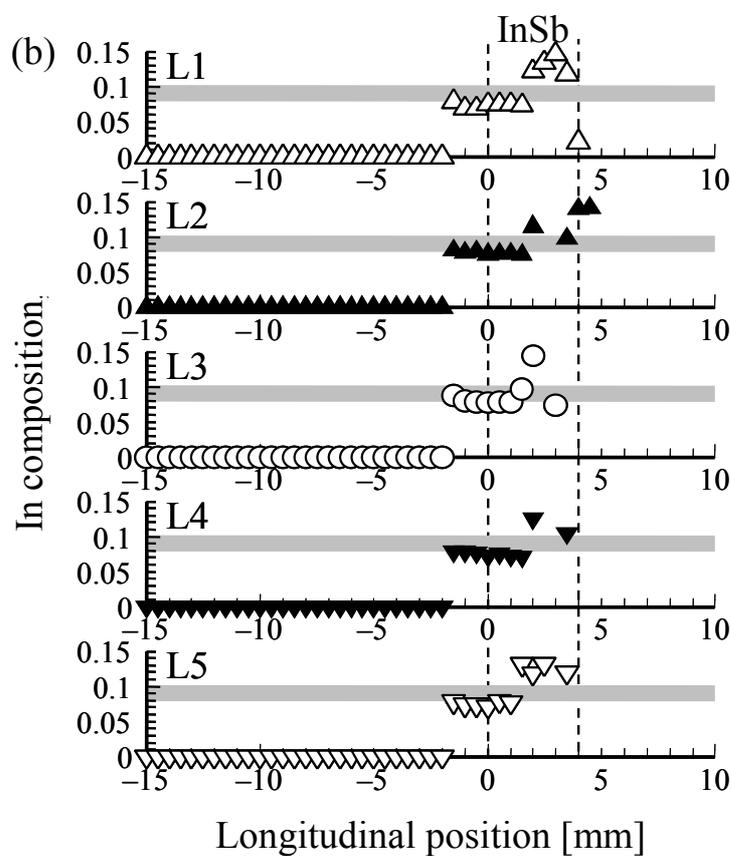
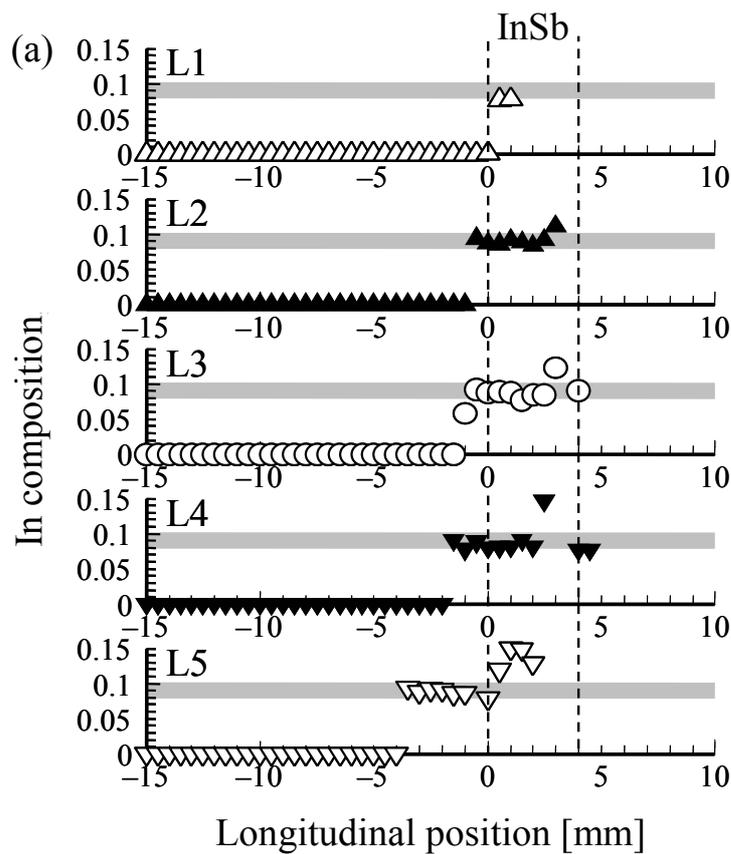


図 4-10 EPMA による試料断面の測定結果, (a)D=9mm, (b)D=5mm

次に、InGaSb が成長した領域の断面の In 組成を EPMA で測定した。測定結果を図 4-10 に示す。測定は中心より等間隔で 5 本ずつ、D=9mm のものは 2mm 間隔で、D=5mm のものは 1mm 間隔で成長方向に沿ったライン上で行なった。0mm の位置は図 5-3 の場合と同様に加熱前の GaSb(seed)/InSb 境界位置を示しており、結晶の成長方向が正である。また、灰色のラインは In 組成比 0.08~0.1 の範囲を示している。測定結果が示すように、ほとんどのラインにおいて均一組成の長さは約 4mm であった。しかし、D=9mm の結果(図 5-4(a))では、成長開始位置がラインで異なるために均一組成の終了位置は異なっていた。一方 D=5mm の場合には、成長開始位置がほぼ同じ位置であったために In 均一組成領域の終了位置は全てのラインにおいて長手方向に 3mm の位置となった。物質輸送が対流支配であるならば、引き起こされる対流の方向によって均一組成結晶の成長長さに差が生じると考えられる。D=5mm の結果は、結晶成長過程において、溶液中の物質輸送が拡散律速に近い状態となっていたことを示唆している。

成長温度 648°C の実験結果は、次のことを示している。結晶の溶解過程においては、D=9mm の場合には対流の影響のために GaSb(seed)溶解界面形状が末広がりとなっていた。しかし、成長過程においては各ラインにおいて均一組成結晶成長長さがほぼ同じであった点から、物質輸送は拡散律速となっていたと考えられる。結晶溶解過程における対流支配から結晶成長過程における拡散支配へと変化した理由としては、溶解過程における対流の影響が、結晶成長過程における対流の影響に比べて大きく、拡散律速と対流律速のしきい値が異なっていたためではないかと推察できる。それに対し、D=5mm の場合には結晶の溶解過程・成長過程ともに拡散律速となっており、溶液内の対流は抑制できたものと考えられる。

#### 4.3.2.2 成長温度 689°C の実験

成長温度( $T_G$ )を 689°C として実験を行なった。またこのときの温度勾配( $dT/dZ$ )は GaSb の融点を考慮して 0.6°C/mm とした。GaSb(seed)/InSb 境界位置を 689°C と設定した場合、最高温度となる GaSb(feed)右端は、温度勾配 1°C/mm の場合には 718°C となり GaSb の融点である 712°C を超えてしまうため、GaSb が融解してしまう。そこで、0.6°C/mm とすることで GaSb(feed)右端の温度を 706.4°C とし、GaSb 融点以下となるようにした。実験後の試料外観写真と断面写真及び溶解領域を図 4-11 に示す。ここで結晶径 D は(a)9mm, (b)5mm である。外観写真の変色している部分から、GaSb(seed)が溶解することによって成長界面位置が初期位置(0mm)から左(負)の方向へ移動している様子を判断することができる。GaSb(seed)は変色部分の左端まで溶解し、その後この位置から右の方向へ InGaSb 結晶が成長した。断面部分において EPMA を用いて In 組成を測定することで、溶解した領域を特定した。灰色部分が InGaSb の領域である。

GaSb(seed)/InGaSb 界面形状は、結晶径 9mm と 5mm の試料ともに重力方向に対し

末広りの形状となっていた。この形状の形成には先に述べたように溶液内の対流が影響している。界面形状は 648°C の場合と同様ではあるが、溶解した距離自体は温度が高いために増加していた。また、結晶径 5mm の場合には結晶径 9mm の場合に比べて溶解した距離が短くなっていた。この点から、648°C の場合のように界面形状が直線にいたるほどではないにせよ、溶液内部の対流は抑制されたものと考えられる。

GaSb(feed)は結晶径 9mm の場合には完全に溶解していた。これは、689°C と設定温度が高いために溶解しやすかったことや、溶解体積が大きいために溶液内の流れ速度が速く、さらに溶解を促進させたのではないかと考えられる。それに対し、結晶径 5mm の場合には一部が溶け残っていた。この点からも結晶径 9mm の場合に比べて溶液内対流が抑制されたものと考えられる。

次に、InGaSb となった領域の断面の In 組成比分布を EPMA を用いて測定した。その測定結果を図 4-12 に示す。測定は中心より等間隔で 5 本ずつ、D=9mm のものは 2mm 間隔で、D=5mm のものは 1mm 間隔で成長方向に沿ったライン上でおこなった。0mm の位置は図 5-3 の場合と同様に加熱前の GaSb(seed)/InSb 境界位置を示しており、結晶の成長方向が正である。GaSb(seed)溶解形状が大きく変形しているのに伴って、InGaSb 結晶成長開始位置は大きく異なっている。また、ラインごとの均一組成結晶成長長さが大きく異なっている。D=9mm の場合、L5 は約 17mm の均一組成結晶領域があるのに対し、L2 では約 10mm 程度の長さになっていた。しかし、均一組成結晶成長終了位置の長手方向位置を比較すると、L5 が 5mm の位置であるのに対し、L2 では 8mm と L2 の方がより右側位置まで成長していた。この成長位置の差が溶液内部の対流の影響ではないかと考えられる。

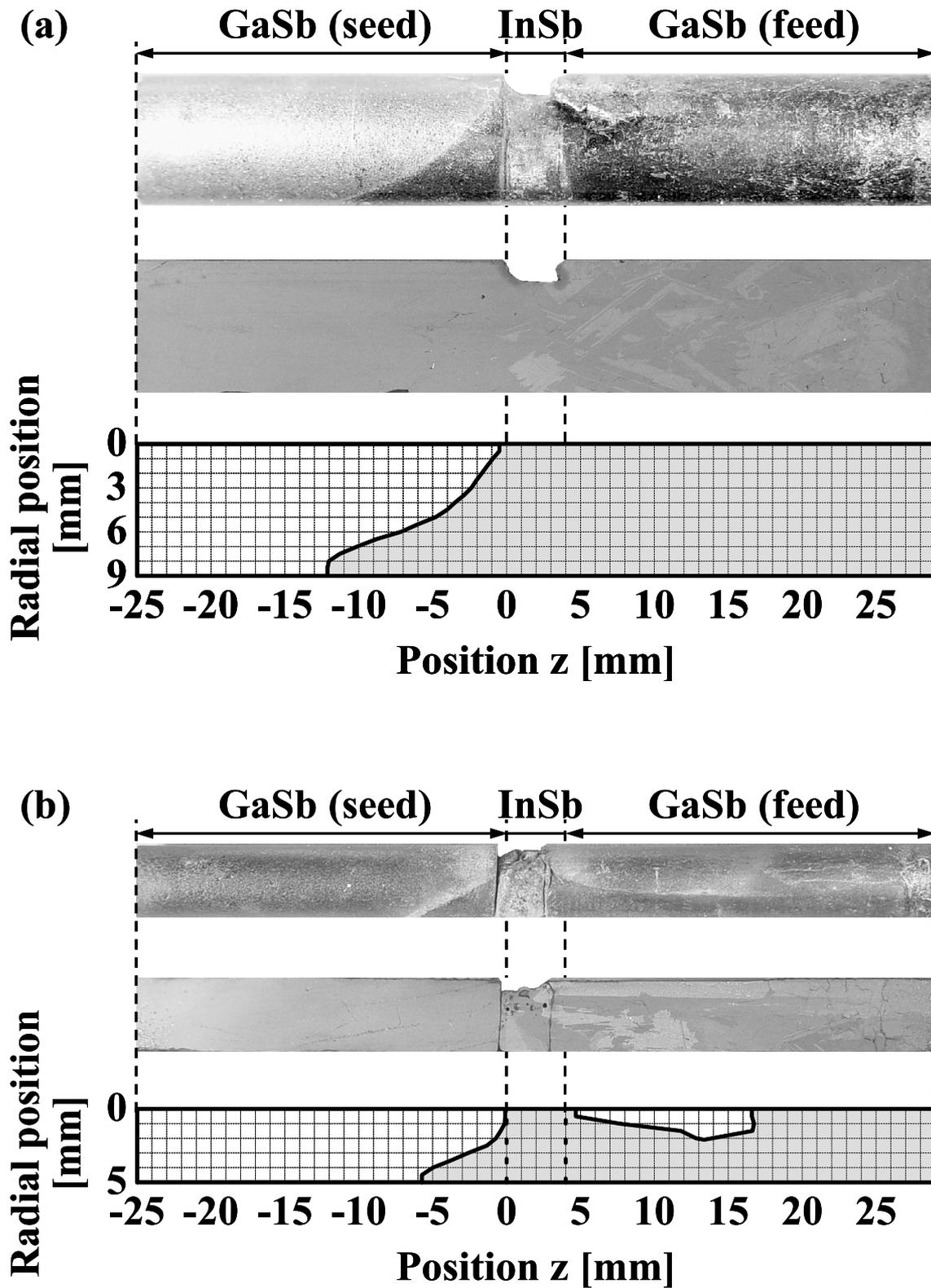


図 4-11 実験後の試料それぞれ上より外観写真，断面写真，InGaSb 領域(灰色部分)  
成長温度 689°C，(a)D=9mm，(b)D=5mm

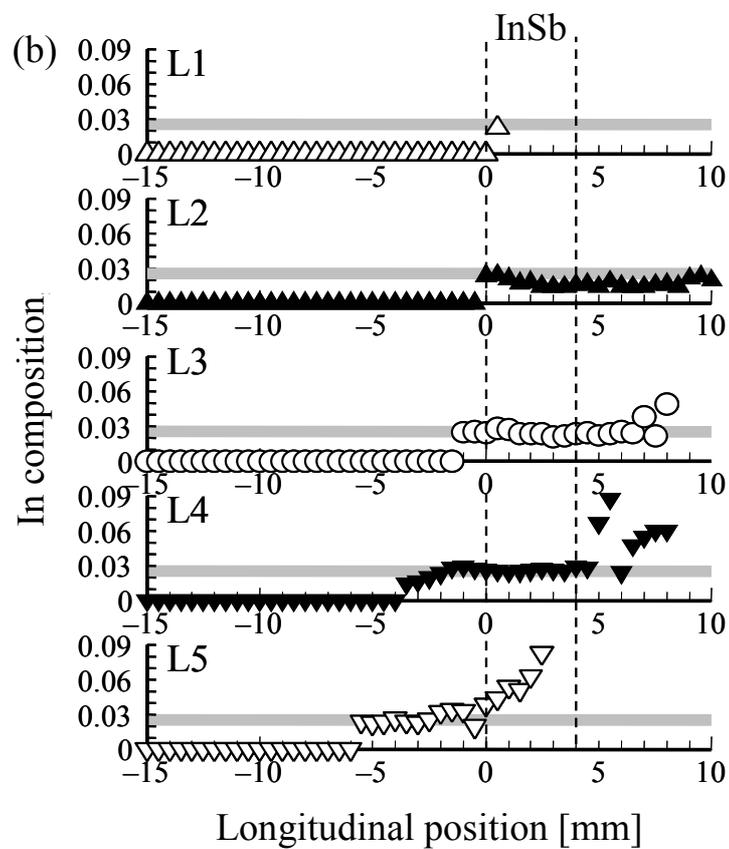
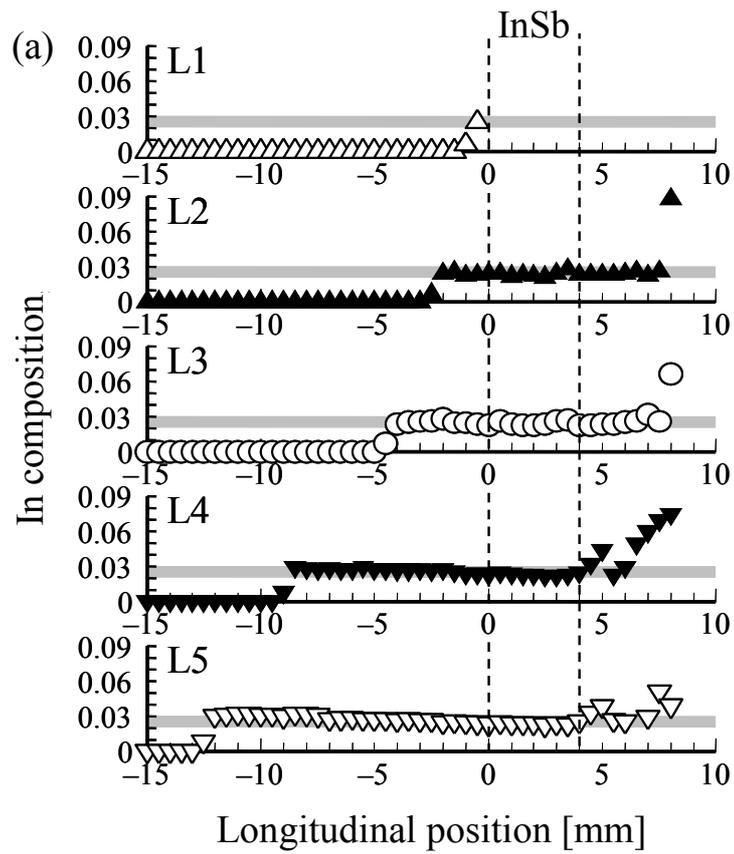


図 4-12 EPMA による試料断面の測定結果(a)D=9mm, (b)D=5mm

図 4-13 に結晶成長中の溶液内部の対流方向について示す。温度差による対流は、一方向温度勾配であることより右側が高温となるため上昇方向、左側が低温となるために下降方向となる。また、濃度差による対流は、GaSb(seed)側では偏析現象によって InSb 成分が高くなるために下降流に、GaSb(feed)側では GaSb が溶解するために GaSb 高くなり上昇流となる。その結果、実線で示す反時計回りの対流となる。これにより、上に位置する L2 において GaSb が多く供給され、絶対位置においてはより長い均一組成結晶が成長したものと考えられる。L5 においては、溶液の左端が他の位置に比べて低温度位置にあるため、早い段階で成長が始まり、均一組成成長さとして長い結晶が成長した。また、648°C の場合と比較して、対流自体の速度も速いことも影響していると考えられる。式(4.1)で示したように煎断応力には動粘度  $\rho$  も影響し、 $\rho$  が小さいものほど煎断応力も小さくなる。一般的に動粘度は液体の温度が上昇するのに従って低下する[2]。さらに 689°C の場合には溶液の量も多くなるため、壁面からの距離  $h$  も大きくなり煎断応力が小さくなる。そのため、689°C の場合には 648°C よりも対流が大きくなり、結晶成長過程において対流の影響がより明瞭に現れたと考えられる。

木下らの行った InGaAs の研究では 2mm まで結晶径を小さくしなければ対流抑制の効果は見られていないが、この実験結果では結晶径 5mm の場合に対流抑制効果が見られた。これは、溶液温度が InGaAs のものと比べて低いことが大きく影響していると考えられる。実際、689°C に比べて 648°C の場合に対流抑制効果が明瞭に現れていることが、このことを裏付けているといえる。

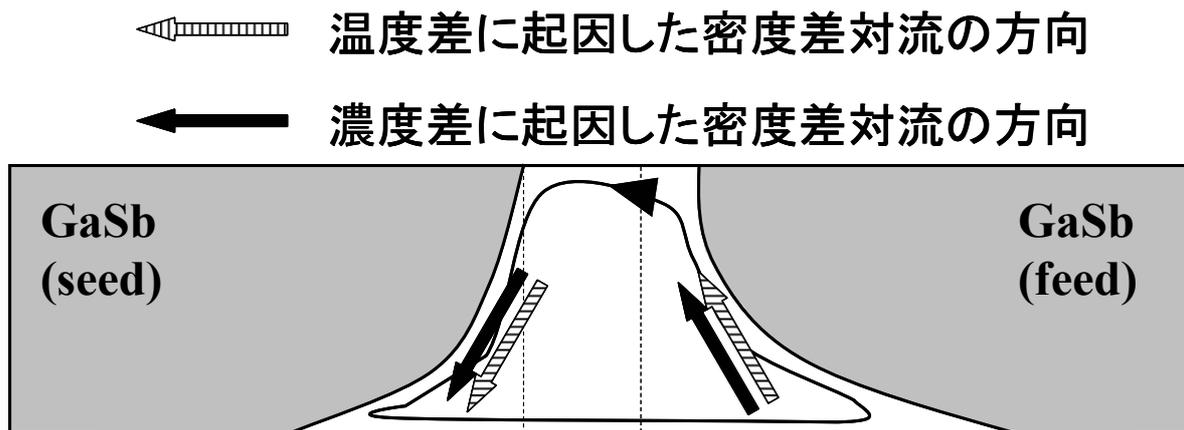


図 4-13 結晶成長中の溶液内部の対流方向

## 4.4 まとめ

重力方向と結晶径の減少が InGaSb 結晶成長に与える影響を調べるために、GaSb(seed)/InSb/GaSb(feed)サンドイッチ構造アンブルを用いて実験を行った。

電気炉の設置角度を変えて、重力方向の影響を調べた実験からは以下のような結果を得た。

- (1) GaSb 種結晶の溶解界面形状が 0°の場合には平坦、53°の場合には上に凸、90°の場合には下に凸になった。重力方向が溶解に大きな影響をもたらした。
- (2) InGaSb/GaSb(feed)界面を比較した結果、0°では溶け残っていた GaSb(feed)が 90°では完全に溶解した。
- (3) 成長結晶の組成分布を調べたところ、均一組成成長結晶長さが、結晶断面の中心位置 (L3)において、0°では約 5mm、53°では約 9mm、90°では約 12mm となり、アンブル角度を増すにつれ成長結晶長さが長くなった。

結晶径が 9mm と 5mm の 2 種類のアンブルで実験から以下の結果を得た。

- (1) 設定温度 648°C の場合には、結晶径 9mm では重力方向に末広りの形状になったのに対し、5mm では平坦の界面形状となった。
- (2) 設定温度 689°C の場合には、結晶径にかかわらず末広りの界面形状になったが、GaSb(feed)溶解量は 9mm の試料が 5mm の試料より多くなった。
- (3) 設定温度 648°C の場合には In 組成比 0.1 の、設定温度 689°C の場合には In 組成比 0.03 の InGaSb 結晶が成長した。

以上の結果から、1G 環境下では重力方向が溶解界面の形状と In 組成比分布に大きな影響を与えること、結晶径が小さいものでは対流の抑制効果があること、成長温度の低いものでは対流が抑制されることが判明した。一方、微小重力環境は結晶成長の組成にかかわらず対流が抑制されることから、結晶成長には非常に理想的な環境といえる。

## 参考文献

- [1] S. Matsumoto, Y. Hiraoka, T. Maekawa, H. Kato, S. Yoda and K. Kinoshita, "Numerical analysis of InGaAs crystal growth of a uniform composition under microgravity conditions" Proc. of the International Society for Optical Engineering **169**(1999) 3792.
- [2] 伊藤英覚, 本田睦 : 「流体力学」 (丸善 (株) 1981).
- [3] H. Nakamura, Y. Hanaue, H. Kato, K. Kinoshita and S. Yoda, "A one-dimensional model to predict the growth conditions of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  alloy crystals grown by the traveling liquidus-zone method" J. Crystal Growth **258** (2003) 49.
- [4] K. Kinoshita, Y. Hanaue, H. Nakamura, S. Yoda, M. Iwai, T. Tsuru and Y. Muramatsu, "Growth of homogeneous mixed crystals of  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  by the traveling liquidus-zone method" J. Crystal Growth **237-239** (2002) 1859.
- [5] K. Kinoshita, H. Kato, M. Iwai, T. Tsuru, Y. Muramatsu and S. Yoda, "Homogeneous  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  crystal growth by the traveling liquidus-zone method" J. Crystal Growth **225** (2001) 59.
- [6] K. Hashio, M. Tatsumi, H. Kato and K. Kinoshita, "Directional solidification of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ " J. Crystal Growth **210** (2000) 471.
- [7] Y. Hiraoka, K. Ikegami, T. Maekawa, S. Matsumoto, S. Yoda and K. Kinoshita, "Numerical analysis of crystal growth of an InAs-GaAs binary semiconductor under microgravity conditions" J. Phys. D. Appl. Phys. **33** (2000) 2508.
- [8] A. Hirata, Y. Hayakawa, T. Wada, D. Hirose T. Yamaguchi, Y. Okano, J. Simizu, K. Arafune, N. Imaishi, Y. Kumagiri, X. Zhong, X. Xie, B. Yuan, F. Wu, H. Liu and M. Kumagawa, "Dissolution and growth of multicomponent semiconductors using a Chinese recoverable satellite" Proc.of 21st International Symposium on Space Technology and Science II (Oomiya, Japan) (1998) 1243.
- [9] T. Kimura, Y. Hayakawa, T. Ozawa, Y. Okano, A. Hirata, M. Miyazawa, N. Imaishi, K. Arafune, T. Yamaguchi and M. Kumagawa, "Dependence of dissolution and growth processes of compound semiconductors on crystal surface orientations" J.Jpn Soc.Microgravity Appl.15, Supplement II (1999) 472.
- [10] Y. Hayakawa, Y. Okano, A. Hirata, N. Imaishi, Y. Kumagiri, X. Zhong, X. Xie, B. Yuan, F. Wu, H. Liu, T. Yamaguchi, and M. Kumagawa, "Experimental and numerical investigations on dissolution and recrystallization processes of GaSb/InSb/GaSb under microgravity and terrestrial conditions" J. Crystal Growth **213** (2000) 40.
- [11] T. Kimura, K. Arafune, K. Balakrishnan, T. Ozawa, Y. Okano, N. Murakami, H. Adachi, Y. Hayakawa and M. Kumagawa, "Numerical analysis of the dissolution process of GaSb into InSb melt under difference gravity conditions" J. Crystal Growth **247** (2003) 291.

## 第 5 章

### 高 Ga 組成比の InGaSb 均一組成結晶成長

#### 5.1 はじめに

相図における固相線と液相線の乖離が大きいため、均一組成の InGaSb を成長させることはきわめて困難であり特別な工夫が必要となる。Kozhemyakin は、超音波を用いて原料供給をすることで、チョクラルスキー法(CZ 法)による InGaSb 均一組成結晶の成長に成功している[1]。また、小澤らは回転ブリッジマン法によって均一組成の InGaAs や InGaSb, InSbBi の結晶成長に成功している[2-6]。しかし、CZ 法では加熱や種結晶に接触して成長した部分を原料溶液から引き離す必要があり、開口部のある容器の中に原料溶液を保持しておく必要がある。地球上では開口部を上にするこゝで保持しておくことは極めて容易であるが、微小重力環境では溶液の自重を利用することができないため、濡れによって容器や種結晶を伝って外に這い出る可能性がある。液体封止によって行う方法も、封止のための液体を保つためにも同様の問題があることや、地球上のように比重差によって原料溶液と分離させることができないといった難点がある。また回転ブリッジマン法ではアンフル回転自体が微小重力環境において遠心力を引き起すなど宇宙実験向きとはいえない。

微小重力環境では、物質輸送が拡散律速となることから組成の制御は容易になると考えられる。混晶半導体結晶ではないが、宇宙実験ではドーパントの均質化が行われている。Witt らは、Te をドーピングした InSb 結晶成長において、Te 濃度が均質な結晶の成長に成功している[7]。また、Benz らは Te をドーピングした GaSb 結晶成長実験においてドーパント均一結晶の成長に成功している[8]。また、木下らは InGaAs 均一組成結晶を宇宙実験のモデル実験として、2mm の径で対流を抑制した状態で行っている[9-11]。

第 4 章において ISS における宇宙実験用 GaSb/InSb/GaSb サンドイッチ構造アンフルを用い、重力方向に対する影響や結晶径を小さくすることによる対流の抑制効果を調べた結果を示したが、広い均一組成領域が得られるような実験条件の確定には至っていない[12]。拡散律速となる宇宙実験では InGaSb 均一組成結晶を成長させることを目的としている。本章では、均一組成 InGaSb 結晶の成長を目的として実験を行った。結晶成長を行うにあたり、In-Ga-Sb 溶液から結晶を成長させた場合、偏析現象によって溶液中の In 組成が増加する。それに伴い、成長結晶中の In 組成が増加する。そこで、GaSb 種結晶とは別に GaSb を供給原料としてアンフルに封入し、温度差法によって結晶を成長させた。しかし、電気炉内の温度勾配のため、結晶の成長につれて成長界面が移動し、結晶成長界面温度が上昇するため、成長結晶の In 組成が低下する。そこで冷却を加えることで成長界面の温度を一定に保ち、均一組成結晶を成長させる

実験を行った。急冷凝固法による結晶位置の同定や熱パルス法により結晶中に導入した不純物偏析縞の間隔から結晶成長速度を見積もった。成長結晶と溶液中の温度勾配から冷却速度を求め、均一組成の  $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{Sb}$  結晶を成長させた。

## 5.2 実験方法

アンプルの構造と電気炉の温度勾配、アンプル外観写真と試料写真を図 5-1(a)~(d) に示す。InGaSb 結晶成長のため、円柱型の GaSb(seed) と InSb 並びに GaSb(feed) をアンプルに封入した。後に述べる熱パルス実験用の試料では、InSb に Te を  $10^{21}\text{atm}/\text{cm}^3$  ドープしたものをを用いた。GaSb(seed) は CZ 法によって成長させた単結晶であり、成長面を(111)B とした。電気炉には上部が高温で下部が低温となる  $0.6^\circ\text{C}/\text{mm}$  の温度勾配をつけている。また、アンプルは GaSb(seed) を下側に位置するように配置した。これによって、InGaSb 結晶は GaSb(seed) 側より成長する。アンプル位置は位置コントローラによって正確に設定した。

電気炉の中にアンプルを設置し、加熱することによって結晶を成長させた。電気炉は  $600^\circ\text{C}/\text{hr}$  で温度上昇させた後に、温度を一定に保った。上方の GaSb(feed) が溶液へ溶解し、In-Ga-Sb 溶液が過飽和となる。低温側(seed) から InGaSb 結晶が成長するが、成長に伴って偏析現象により溶液の In 組成比が増加する。しかし、上方から GaSb(feed) が溶解し続けるため、In-Ga-Sb 溶液は常に過飽和状態として保たれ、InGaSb が結晶成長する。

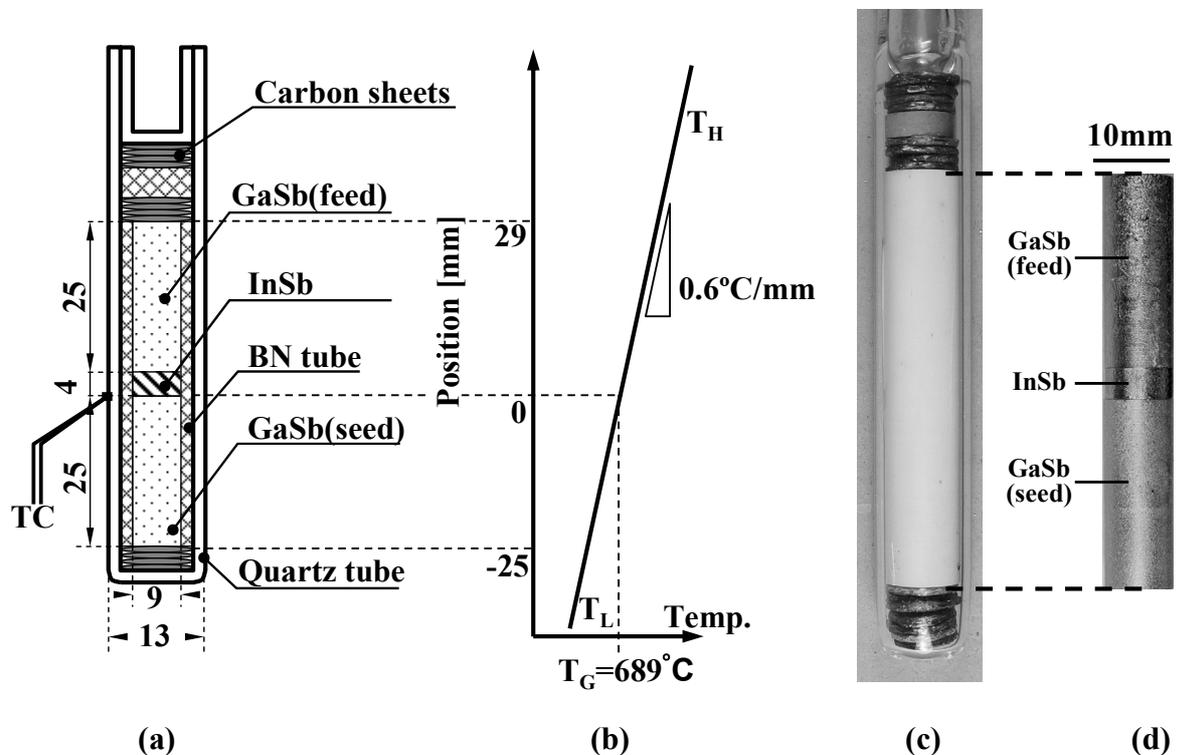


図 5-1 実験アンプルと温度分布。(a)アンプル模式図, (b)電気炉の温度勾配, (c)アンプル外観写真, (d)結晶外観写真

## 5.3 実験結果

### 5.3.1 結晶成長速度と溶液内温度勾配の測定（急冷実験）

結晶成長速度を見積もるため、一定時間温度を 689°C に保持した後にアンプルを電気炉の外へ急速移動させることで、急冷・凝固させた。実験後の試料は光学的観察の後に長手方向に切断し、断面の中央部分において成長方向の組成を EPMA で測定した。温度保持時間を 80 時間とした実験後の試料断面写真と EPMA 測定の結果を図 5-2 に示す。図 5-2(a) は実験後の試料断面の写真を示している。実験試料の底部、GaSb(seed) の位置において欠けやクラックが見られるが、これは結晶切断の時に生じたものである。この断面の中央部分において結晶の成長方向に EPMA による分析を行った。図 5-2(b) は結晶全体にわたってライン分析を行った結果を示しており、In が全く見られない GaSb(seed) 部分と平坦な組成分布で成長した部分、そして非常に乱れた組成分布となっている部分に分けられる。温度上昇時と保持過程で GaSb(seed) も一部溶解するが、In が見られない部分はその際に溶け残った GaSb 部分を示している。InGaSb 結晶は、溶け残った GaSb を種結晶として成長した。In 組成が平坦な部分は InGaSb 結晶が成長した部分であり、組成が非常に乱れている部分は残留溶液が凝固した部分である。この結果が示すように、80hr 温度保持したものでは結晶の成長長さが 20mm であることがわかった。また、GaSb(feed) は完全に溶解していた。図 5-2(c) は成長部分の定量分析の結果を示しており、結晶の成長につれて In 組成比が低下する傾向が見られる。これは、温度勾配に従って結晶成長界面温度が上昇し、In 組成比が低下したことを示している。また、擬似二元相図を用いて電気炉内の温度勾配である 0.6°C/mm で成長した場合を実線で示しているが、実験値とほぼ一致していることから、溶液内の温度勾配は約 0.6°C/mm であることがわかった。

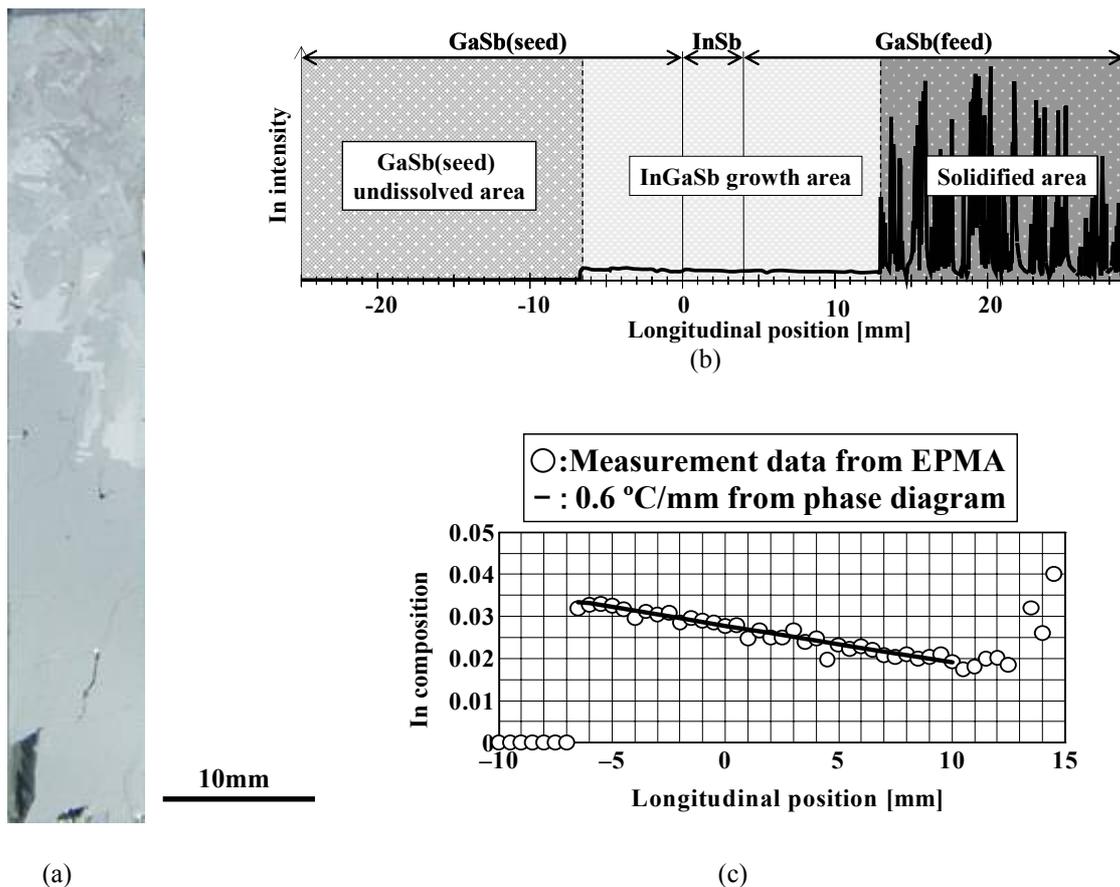


図 5-2 80 時間温度保持した後，急冷した結晶．(a)断面写真，(b)EPMA による定性分析  
(c)EPMA による定量分析結果

80hr 温度を保持した実験では，GaSb(feed)は完全に溶解した．そこで，温度保持時間を変えて急冷することで，結晶の成長速度を見積もる実験を行った．図 5-3 に測定結果を示す．温度保持時間はそれぞれ 5，10，20，40，80 時間である．成長長さは，中央部分と中央からそれぞれ 2mm と 4mm 離れた部分の計 5 本のラインで測定を行ったため，場所により値が多少異なっていた．最大値と最小値及び平均値を示す．円で示しているのが平均成長長さである．これらの結果が示すように，結晶成長長さは温度保持時間が長くなるにつれ増加してゆく傾向が見られる．図 5-3 には実験結果のほかに破線で成長速度 0.25mm/hr のラインを示している．これらの結果から，平均結晶成長速度は約 0.25mm/hr であることがわかった．

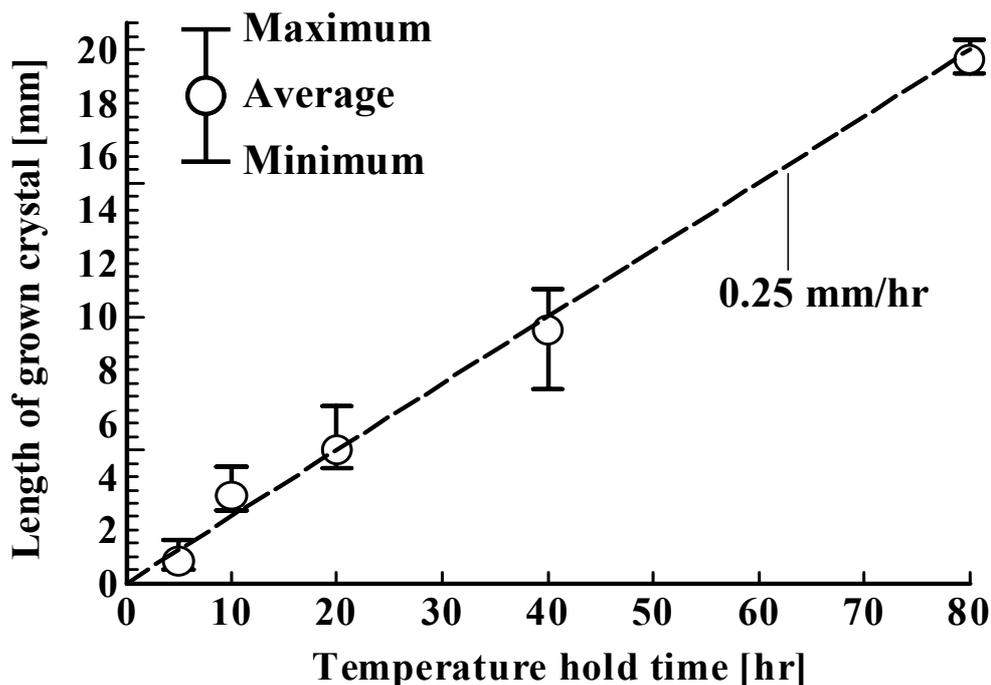


図 5-3 急冷法による成長結晶長さ測定結果. 温度保持時間は 5, 10, 20, 40, 80 時間

### 5.3.2 結晶成長速度の測定 (熱パルス導入実験)

先の実験から、結晶の成長速度の見積もりを行うことができたが、詳細な成長速度変化や成長界面形状についてのデータは得られていない。そこで、結晶成長中に 1 時間ごとに熱パルスを導入することによって、結晶の成長速度と界面形状を調べた。熱パルスはアンブル位置を高温側へ 10mm 急速移動させることによって温度を 6°C 上昇させた後、温度を上昇させた状態で 1 分保持し、再び急速移動させ元の位置へと戻した。熱パルス導入の模式図を図 5-4 に示す。実験後の試料を長手方向に切断した後、研磨し、組成が  $\text{KMnO}_4:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}=1:1:1$ (体積比)のエッチング液で処理した後、光学顕微鏡によって観察を行った。

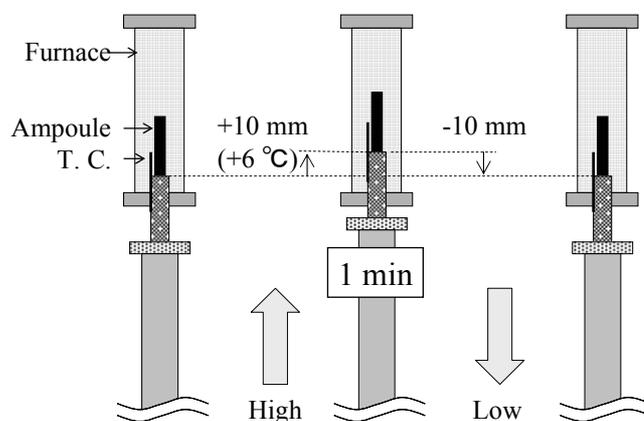


図 5-4 熱パルス導入法の模式図

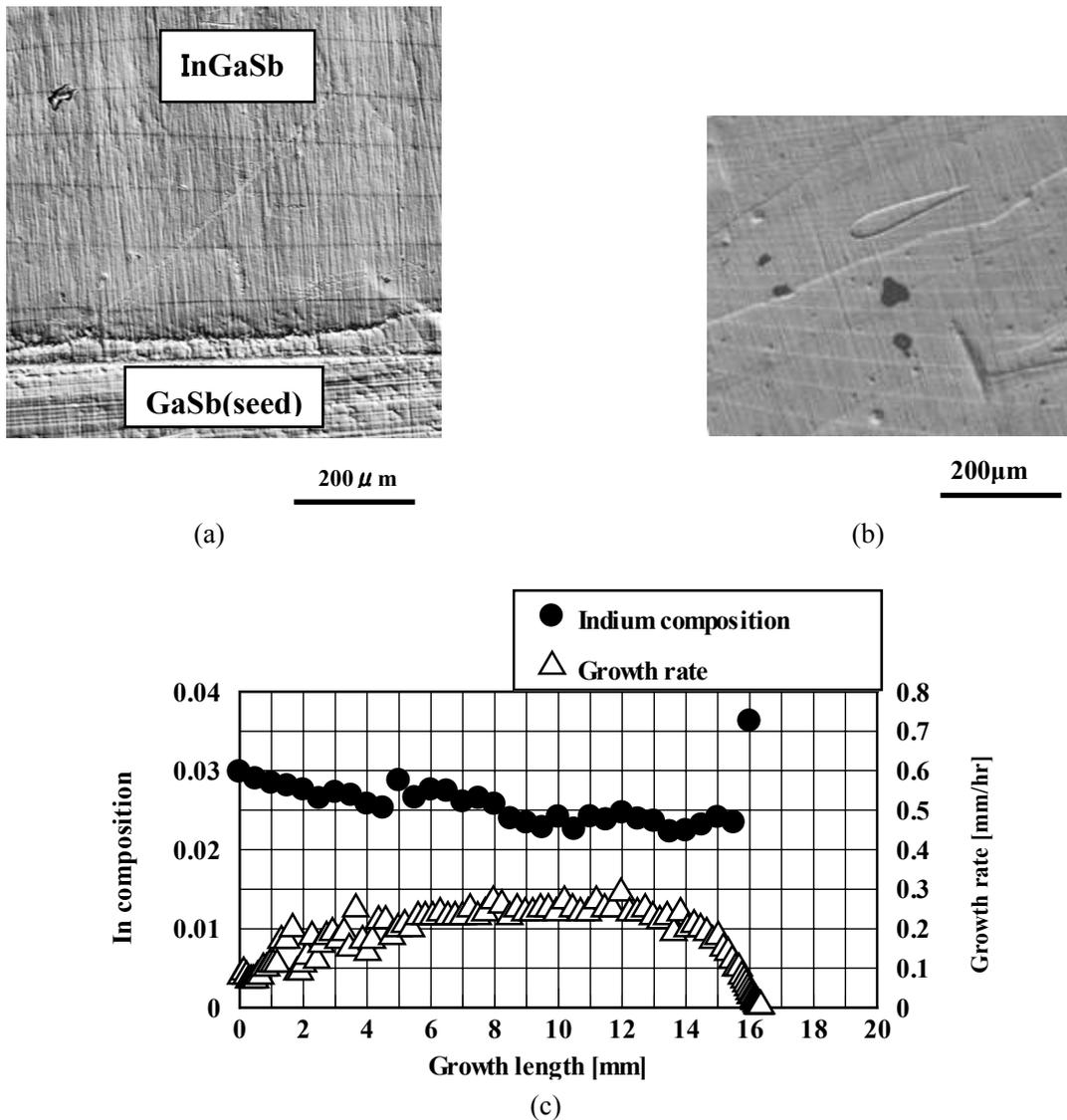


図 5-5 熱パルス実験の結果. 熱パルスは 1 時間に 1 回ずつ導入した. (a)InGaSb 結晶成長の初めの部分, (b)結晶成長終わりの部分の断面写真, (c)成長結晶の組成分析と成長速度変化

図 5-5(a)に、結晶成長開始界面付近の実験試料断面の拡大写真を示す。下方の部分は GaSb(seed)であり、細かい縞は CZ 法によって成長させたときの回転縞を示している。上方に位置しているのは InGaSb 成長結晶であり、Te 偏析縞がはっきりと観察できる。この縞の形状から、成長界面は成長方向に対して凹状であった。また、この縞の間隔から結晶成長速度を求めた。図 5-5(b)に成長結晶の終了部付近における断面写真を示す。このように、結晶成長終了部付近では、縞の間隔は減少しており、成長速度が低下していた。図 5-5(c)には成長結晶の組成と成長速度変化を示す。成長速度は徐々に増加した後ほぼ一定の値となり、その後急速に低下する傾向が見られる。成長速度が徐々に増加して定常速度に達する部分については、2つの理由が考えられる。

(1)溶液が完全には飽和状態ではなかったため.

結晶の成長界面近傍の溶液が過飽和状態となり, 温度上昇時に GaSb(seed)と GaSb(feed)が InSb 融液に溶解し, In-Ga-Sb 溶液が形成される. 結晶成長初期の成長界面近傍の過飽和状態は GaSb(seed)の溶解によってなされる. しかし, 溶解した GaSb 成分は密度が小さいために上方に輸送され, GaSb(seed)近傍の GaSb 濃度が低くなる. そのため成長初期の成長速度は遅い. GaSb(feed)の溶解が進み GaSb 成分が溶液中に供給され, 溶液が飽和状態になるまで成長速度は増加し続け, 溶液全体が飽和状態になった段階で成長速度は一定値となる.

(2)溶液組成と成長結晶の組成差が近づくため.

結晶成長速度  $v$  は以下の式で示すことができる.

$$v = \frac{-D \frac{\partial c}{\partial x}}{(C_0 - C_s)}$$

このうち,  $D$  は拡散係数であり, 分子は溶質の供給速度を示している. 分母の  $C_0$  と  $C_s$  はそれぞれ成長界面付近の溶液と成長結晶の組成を示している. 結晶の成長温度は成長につれて上昇する. InSb-GaSb 擬似二元相図より, GaSb 高組成比結晶を成長させる場合には液相線と固相線が近づくために小さくなり ( $C_0 - C_s$ ) は 0 に近づく. そのため結晶成長速度  $v$  が増加した.

成長速度が急激に低下している部分については, In 組成比の測定結果と比較すると, In 組成比が急激に増加している部分とほぼ一致している. この結果から, GaSb(feed)が完全に溶解したために GaSb 供給が停止し結晶成長速度が低下したものと考えられる. 成長速度がほぼ一定となっていた部分では成長速度は約 0.25mm/hr であり, この成長速度は先に急冷法で求めた結晶成長速度とほぼ一致していることがわかった.

### 5.3.3 均一組成結晶成長

ここまでの実験では, 温度を一定時間保持することによって溶液の過飽和を駆動力として結晶成長を行ってきた. そのため, 温度勾配に従い成長結晶の組成が変化していた. そこで界面温度を一定に保ち, 均一組成結晶を成長させる実験を試みた. 実験結果より, 溶液内の温度勾配は 0.6°C/mm であること, 結晶の成長速度は 0.25mm/hr 程度であることがわかった. そこで, 温度勾配を維持したまま冷却を加えることで界面温度を一定に保った. 冷却速度は, 下に示す式で計算した.

$$0.6^{\circ}\text{C}/\text{mm}(\text{温度勾配}) \times 0.25\text{mm}/\text{hr}(\text{成長速度}) = 0.15^{\circ}\text{C}/\text{hr}(\text{冷却速度})$$

温度上昇後溶液を飽和状態にするために 5hr 温度保持した後に  $0.15^{\circ}\text{C}/\text{hr}$  で冷却を加えて結晶成長を行った。実験後の試料断面写真を図 5-6(a)に、実験試料の組成分布を図 5-6(b)に示す。図 5-6(a)に示すように、種結晶と成長結晶は同一色であり、境界をはっきりと確認することができない。このように同じ反射率を示していることから単結晶 InGaSb が成長したといえる。確認のため、ラウエ X 線写真を撮り、成長結晶と種結晶は同じ面方位であることを確認した。図 5-6(b)には比較データとして、先に示した冷却を加えずに成長させた結果と倍の冷却速度  $0.30^{\circ}\text{C}/\text{hr}$  で冷却を加えた実験結果についてあわせて記載する。こちらの結果が示すように、 $0.15^{\circ}\text{C}/\text{hr}$  で冷却を加えた結果、ほぼ均一組成となる結晶を得た。また、 $0.30^{\circ}\text{C}/\text{hr}$  で冷却を加えたものでは、成長界面の移動速度に対して冷却が早すぎるため、In 組成比が成長につれて上昇する傾向が見られる。このように、成長速度の測定を行い、その速度にあわせて冷却を加えることで均一組成結晶を成長させることができる方法を確立した。

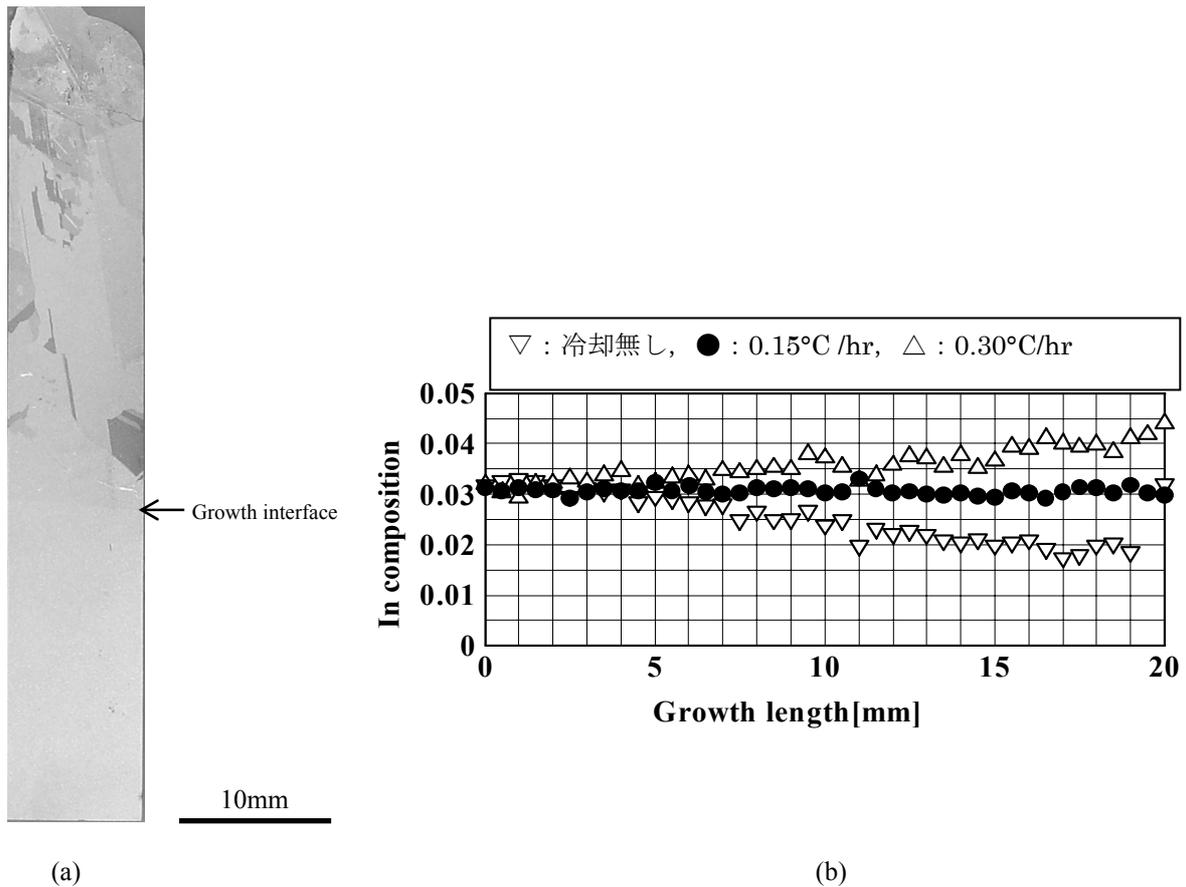


図 5-6 均一組成結晶成長実験の  $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{Sb}$  試料, (a) $0.15^{\circ}\text{C}/\text{hr}$  で冷却を加えた実験試料断面写真, (b)成長結晶断面中央部分における組成分布比較

次に、 $\text{In}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{Sb}$  の成長温度である  $648^\circ\text{C}$  に設定した場合において、同様に成長速度を求めて均一組成結晶を成長させる実験を行なった。温度を一定に保ち、熱パルスを入れることによって求めた結晶成長速度と In 組成比を図 5-7 に示す。

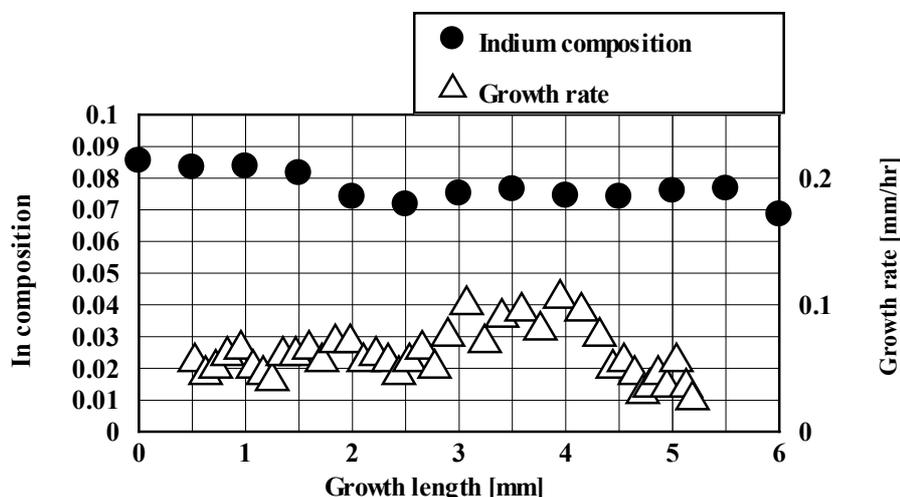


図 5-7 設定温度  $648^\circ\text{C}$  を保ち成長させた結晶の成長速度と In 組成比

図 5-7 の結果も、温度を一定に保った状態で結晶を成長させているため、結晶の成長につれて In 組成比が低下していた。また、定常状態における結晶成長速度を約  $0.08^\circ\text{C/hr}$  であると見積もることができた。この成長速度は先の  $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{Sb}$  の場合に比べて約  $1/3$  であった。また、こちらの結晶では結晶成長速度が先の実験ほど劇的に低下するという傾向はみられなかった。これは、 $\text{GaSb}(\text{feed})$  が完全には溶解しなかったため、結晶成長の最後の段階まで  $\text{GaSb}$  供給が続き、成長速度の劇的な低下を招かなかったものと考えられる。ここで、温度勾配と成長速度から先と同じように結晶成長速度を求めると、

$$0.6^\circ\text{C/mm}(\text{温度勾配}) \times 0.08\text{mm/hr}(\text{成長速度}) = 0.048^\circ\text{C/hr}(\text{冷却速度})$$

となる。よって、冷却速度を  $0.05^\circ\text{C/hr}$  として冷却を行い結晶成長させた。成長結晶の断面写真を図 5-8(a) に、成長方向の In 組成分布を図 5-8(b) に示す。図 5-8(a) が示すように、 $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{Sb}$  の時と同様に単結晶  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Sb}$  が  $3\text{mm}$  ほど成長したことがわかった。また、図 5-8(b) に示すように成長結晶の組成のふらつきは  $\pm 0.01$  以内となり、ほとんど均一組成となる  $\text{In}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{Sb}$  結晶の成長に成功した。これらの結果から、組成を変更した場合にもこの均一組成結晶成長方法は有効であることが示された。

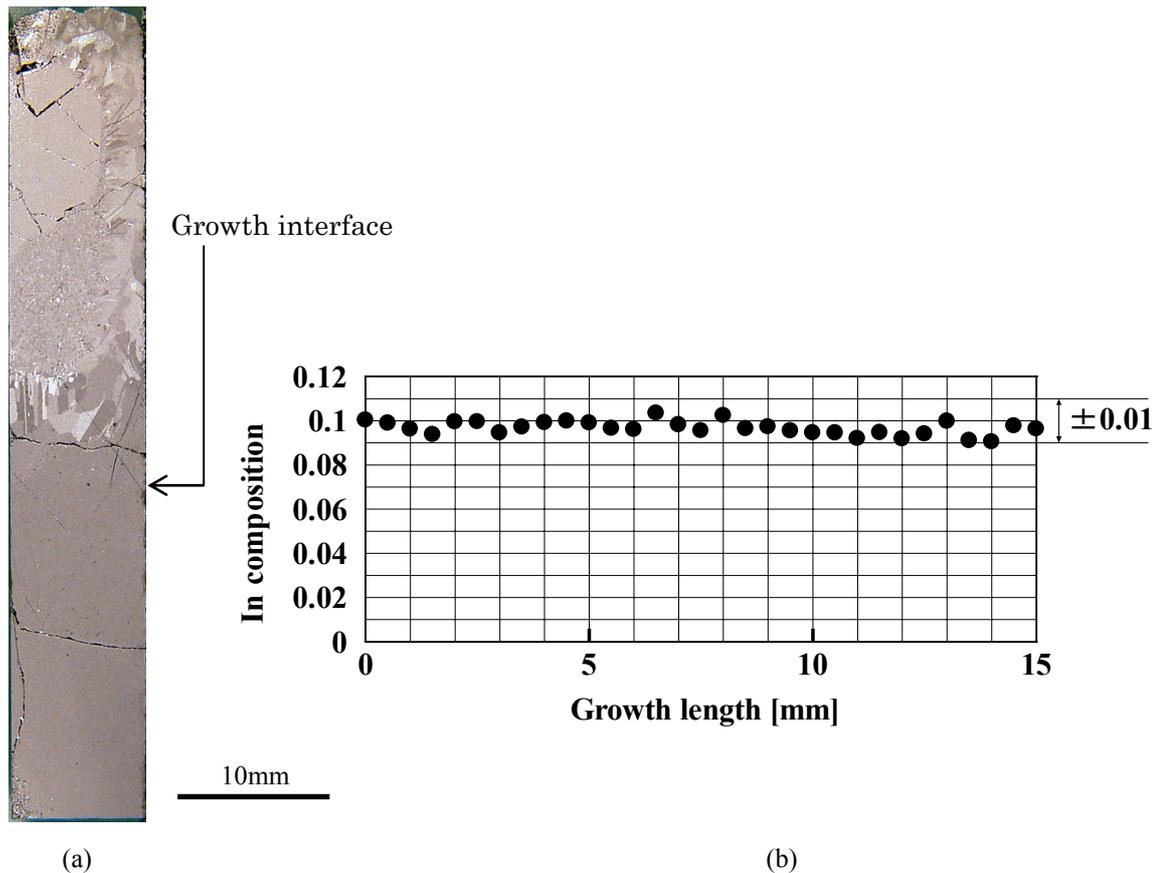


図 5-8 均一組成結晶成長実験結果, (a) $\text{In}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{Sb}$  成長結晶断面写真, (b) 成長結晶断面中央部分における組成分布

## 5.4 まとめ

均一組成結晶を成長させるため, おおまかな冷却速度の値と溶液内温度勾配を調べるための急冷実験と熱パルスを導入することによって詳細な成長速度及び成長界面形状を調べる実験を行った. これらの実験から, 以下の結果を得た.

- (1) 溶液内の温度勾配は  $0.6^\circ\text{C}/\text{mm}$  であった.
- (2)  $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{Sb}$  の成長速度は約  $0.25\text{mm}/\text{hr}$  であった.
- (3)  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Sb}$  の成長速度は約  $0.08\text{mm}/\text{hr}$  であった.

これらの結果より, 冷却を  $0.15^\circ\text{C}/\text{hr}$  で加えることによって均一組成  $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{Sb}$  結晶を, 冷却を  $0.05^\circ\text{C}/\text{hr}$  で加えることによって均一組成  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Sb}$  の成長に成功した. これらの結果から,  $\text{GaSb}$  を種結晶として, 高 Ga 組成比の均一組成  $\text{InGaSb}$  結晶を成長させる方法を確立したといえる. 微小重力環境においても, 同様に成長速度を求めた後に均一組成結晶の成長を行うことは可能であると考えられる.

## 参考文献

- [1] G. N. Kozhemyakin, "Indium inhomogeneity in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  ternary crystals grown by floating crucible Czochralski method" *J. Crystal Growth* **220** (2000) 39.
- [2] T. Ozawa, Y. Hayakawa, K. Balakrishnan, F. Ohnishi, T. Koyama and M. Kumagawa, "Growth of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  bulk mixed crystals with a uniform composition by the rotational Bridgman method" *J. Crystal Growth* **229** (2001) 124.
- [3] 熊川征司, 小澤哲夫, 早川泰弘, 「回転ブリッジマン法による三元混晶半導体の結晶成長 (第1報)」静岡大学電子工学研究所研究報告 **22** (1987).
- [4] 小澤哲夫, 早川泰弘, 熊川征司, 「回転ブリッジマン法による三元混晶半導体の結晶成長 (第2報)」静岡大学電子工学研究所研究報告 **24** (1989).
- [5] T. Ozawa, Y. Hayakawa, K. Balakrishnan and M. Kumagawa, "Numerical simulation of effect of ampoule rotation for the growth of  $\text{InGaSb}$  by rotational Bridgman method" *J. Crystal Growth* **237** (2002) 1692.
- [6] T. Ozawa, Y. Hayakawa and M. Kumagawa, "Growth of III-V ternary and quaternary mixed crystals by the rotary Bridgman method" *J. Crystal Growth* **109** (1991) 212.
- [7] A. F. Witt, H. C. Gatos, M. Lichtensteiger and C. J. Herman, "Crystal growth and steady-state segregation under zero gravity :  $\text{InSb}$ " *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 276.
- [8] G. Nagel and K. W. Benz, "Travelling heater growth of  $\text{GaSb}$  under reduced gravity during the first spacelab-mission" *Adv. in Space Res.* **4** (1984) 23.
- [9] H. Nakamura, Y. Hanaue, H. Kato, K. Kinoshita and S. Yoda, "A one-dimensional model to predict the growth conditions of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  alloy crystals grown by the traveling liquidus-zone method" *J. Crystal Growth* **258** (2003) 49.
- [10] K. Kinoshita, Y. Hanaue, H. Nakamura, S. Yoda, M. Iwai, T. Tsuru and Y. Muramatsu, "Growth of homogeneous mixed crystals of  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  by the traveling liquidus-zone method" *J. Crystal Growth* **237-239** (2002) 1859.
- [11] K. Kinoshita, H. Kato, M. Iwai, T. Tsuru, Y. Muramatsu and S. Yoda, "Homogeneous  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  crystal growth by the traveling liquidus-zone method" *J. Crystal Growth* **225** (2001) 59.
- [12] N. Murakami, K. Arafune, T. Koyama, M. Kumagawa and Y. Hayakawa, "Effect of gravitational direction on dissolution and growth in  $\text{GaSb/InSb/GaSb}$  sandwich system" *J. Crystal Growth* **263** (2004) 320.

## 第 6 章

### 高 In 組成比の InGaSb 均一組成結晶成長

#### 6.1 はじめに

InGaSb 結晶を成長させるにあたり、GaSb 結晶を種結晶として成長させてきたが、高 In 組成比の InGaSb 結晶の成長は格子不整合の点からも非常に困難である。しかし田中らによって、InSb を種結晶として、チョクラルスキー法によって、 $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Sb}$  結晶を成長させている例がある[1-2]。そこで、これまで使用してきた結晶成長アンプルの構造を変更しないで、InSb を種結晶とすることで高 In 組成比の InGaSb 結晶の成長を試みた。しかし、InSb は InGaSb に比べて融点が低いため、結晶成長を行う際には設定温度に注意を払わなければ InSb 種結晶が完全に融解してしまう。結晶成長に対して InSb 種結晶を低温度に保つため、温度勾配を大きく設定できる電気炉を新たに製作し実験に使用した。今回の実験では、高 In 組成比側の均一組成 InGaSb 結晶を成長させるために温度差法による成長過程で熱パルス導入実験を行うことで結晶成長速度を測定し、結晶中の In 組成比分布との対応から組成と成長速度の関係を求めた。溶液中の温度勾配と成長速度から冷却速度を算出した。また、目標組成に至るまで一定温度に保つ時間を求めた。冷却速度と温度保持時間のデータを元にして均一組成の結晶を成長させた。この方法で結晶成長を行う場合、初期には成長結晶の In 組成が段階的に減少するため、種結晶からの格子ひずみが緩和されて単結晶成長しやすくなる利点もある。チョクラルスキー法などにおいて組成を序々に変化させて結晶成長を行う段階成長の報告がなされているが、それらの方法は一度成長させた結晶を次の結晶成長の種結晶として用いる方法である[3-6]。本研究で実施した結晶成長方法は、1 度の実験で段階成長を行うことができることも利点である。

#### 6.2 実験方法

アンプルの構造を図 6-1 に示す。アンプル内には円柱形に加工した InSb 及び GaSb を封入した。Type A と Type B の 2 種類の試料を作製した。Type A は Te を  $10^{21}\text{atm}/\text{cm}^3$  ドープした InSb を non-doped InSb の上に配置してある。これは、熱パルス導入によって成長界面の位置を特定できるようにしたためである[7-8]。Type B も InSb を下部に配置しているが、長さは 29mm であり Type A の InSb の全長と同一であり、GaSb は上部に配置し 25mm の長さである。結晶はともに CZ 法によって成長させたものである。また、温度の測定はアンプルの外に固定された熱電対によって行った。

InGaSb 結晶成長は、電気炉の温度勾配を利用した温度差法によって行った。電気炉の温度勾配は図 6-1(b)に示すように、上部が高温で下部が低温となるように

2.4°C/mm の温度勾配をつけている。温度勾配が大きい電気炉がこの結晶成長においては望ましいため、製作した電気炉において設定できる最大となる温度勾配を用いている。結晶成長は電気炉内にアンプルを固定・保持して行うが、その過程は以下のとおりである。

はじめの加熱によって、GaSb より融点の低い InSb が高温である上側より融解する。融解は温度勾配にしたがって、InSb の融点である 525°C の位置まで進む。つまり、525°C の位置が結晶成長の開始位置となる。同時に GaSb が溶解することで、In-Ga-Sb 溶液を形成する。温度勾配により、溶液の過飽和を駆動力として InSb 側から InGaSb 結晶が成長する。成長結晶の組成は成長温度によって決まるため、結晶成長に伴い結晶組成は徐々に変化する。大きい温度勾配は、InSb を融解から妨げると同時に、成長結晶の組成の幅を広げる。つまり、温度勾配が大きいものでは成長結晶の組成が急激に変化するため、より大きな範囲の組成で結晶を成長させることが可能となる。

このように、温度を保持した結晶成長では結晶の成長に伴い成長結晶組成が変化するため、均一組成結晶を成長させるためには何らかの工夫が必要となる。本研究では結晶の成長界面位置に合わせて冷却を加えることで結晶成長界面を一定温度に保ち均一組成結晶を成長させることとした。そのためには、結晶の成長速度が非常に重要なデータとなる。そこではじめに Type A アンプルを用い、冷却を加えずに熱パルスを導入する実験を行うことで、結晶成長速度の測定を行った。熱パルス印加はアンプルの位置を高温側へと移動させることによって行った。高温側へ 3mm 急速移動した後に 1 分間その位置で保持して元の位置へと急速移動させた。熱パルスは温度上昇後の温度保持過程に入った時間から 5 時間経過したときに第一熱パルスとして入れ始めた。熱パルスの間隔は 5 時間であるが、マーキングのため、20 時間のときに 1 時間の間隔で熱パルスを 1 回入れている。つまり、熱パルスを入れた時間は 5, 10, 15, 20, 21, 26, 31, 36...となる。これによって、正確な成長時間を知ることができる。この実験から、それぞれの組成における結晶の成長速度と冷却を加える時間を決定した。次に、得られたデータを利用して冷却を加えることで均一組成結晶の成長を試みた。

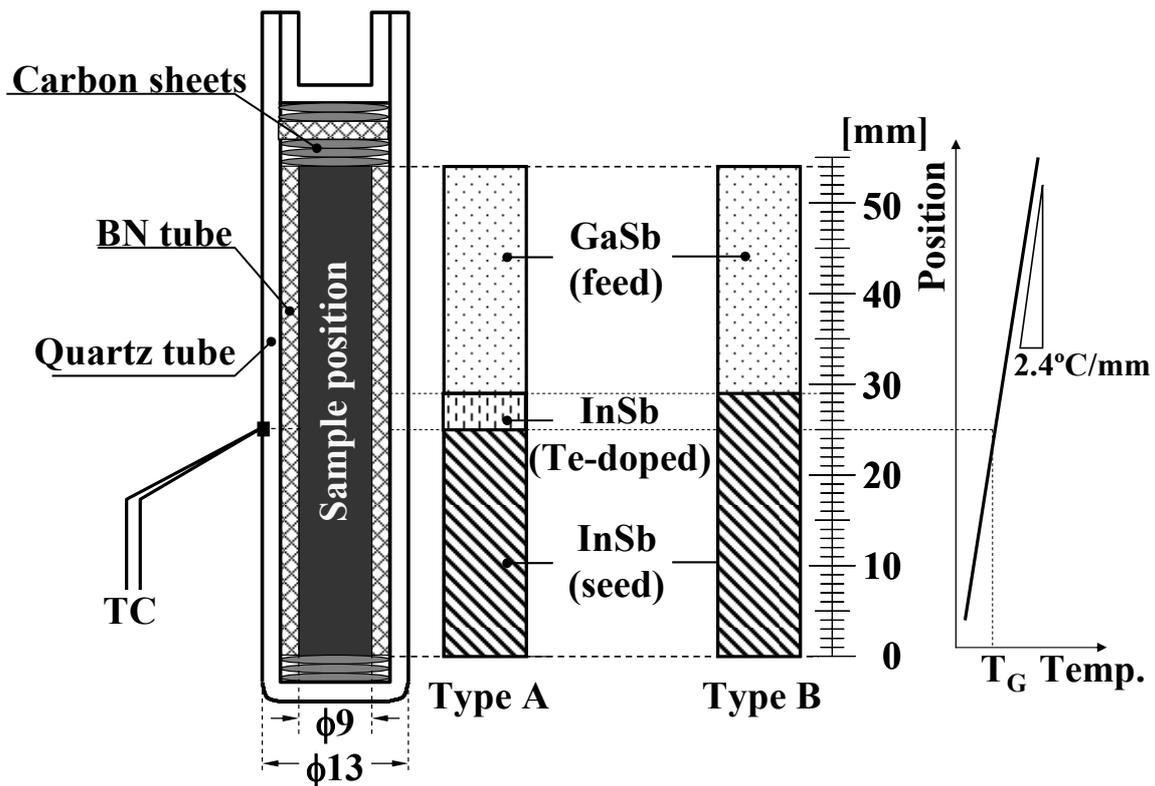


図 6-1 (a)結晶成長アンプル, (b)電気炉内の温度勾配

## 6.3 実験結果

### 6.3.1 結晶成長速度と溶液内温度勾配の測定 (熱パルス導入実験)

保持する設定温度によって InSb 種結晶が融解する長さが異なるので、最初に設定温度と InSb 種結晶の融解長さの関係を調べた。アンプル外に設置した熱電対の温度  $T_G$  を 510, 530, 550°C にそれぞれ設定し結晶成長を行った。図 6-2 に成長結晶の断面写真と InGaSb の領域を示す。また、図 6-3 には成長結晶の組成分布を EPMA によって測定した結果を示す。

設定温度 550°C の場合、InSb(seed)が完全に融解する結果となった。そのため、結晶の下部から InSb 融液がカーボンシートへと流出した。設定温度 550°C、温度勾配 2.4°C/mm の条件では、InSb の融点が 525°C であることから、InSb(seed)の融解量は 10mm 程度となると予想した。しかし、完全に溶解していたということから、In-Ga-Sb 溶液の温度は電気炉で設定した温度よりも高いことがわかった。InSb(seed)が完全に融解した場合には、種結晶なしで結晶成長を行うことになるため、この設定温度での結晶成長を行うことはできない。

設定温度 530°C の場合には、InSb(seed)は 8mm ほど融け残っており、ここから融け残りの InSb(seed)を種結晶として、InGaSb 結晶を成長させた。成長結晶の断面観察から、いくつかのクラックが観察されたが、これは結晶切断のときに生じたものであり成長によって影響を受けたものではない。また、成長結晶と種結晶はほとんど同じ反射率を示していることから、単結晶成長したものと考えられる。組成分析の結果から、温度勾配に従い成長結晶の In 組成比は低下している。このときの In 組成比は  $x=1 \sim 0.5$  の間で変化しており、この間の組成であれば均一組成結晶を成長させることが可能である。

設定温度 510°C の場合には、わずか 6mm の InGaSb 結晶が成長したに過ぎない。組成も急激に変化しており、均一組成の大型単結晶を成長させるのは困難であると考えられる。

以上から、均一組成結晶の成長のためには設定温度 530°C の状態から結晶成長を行うこととした。

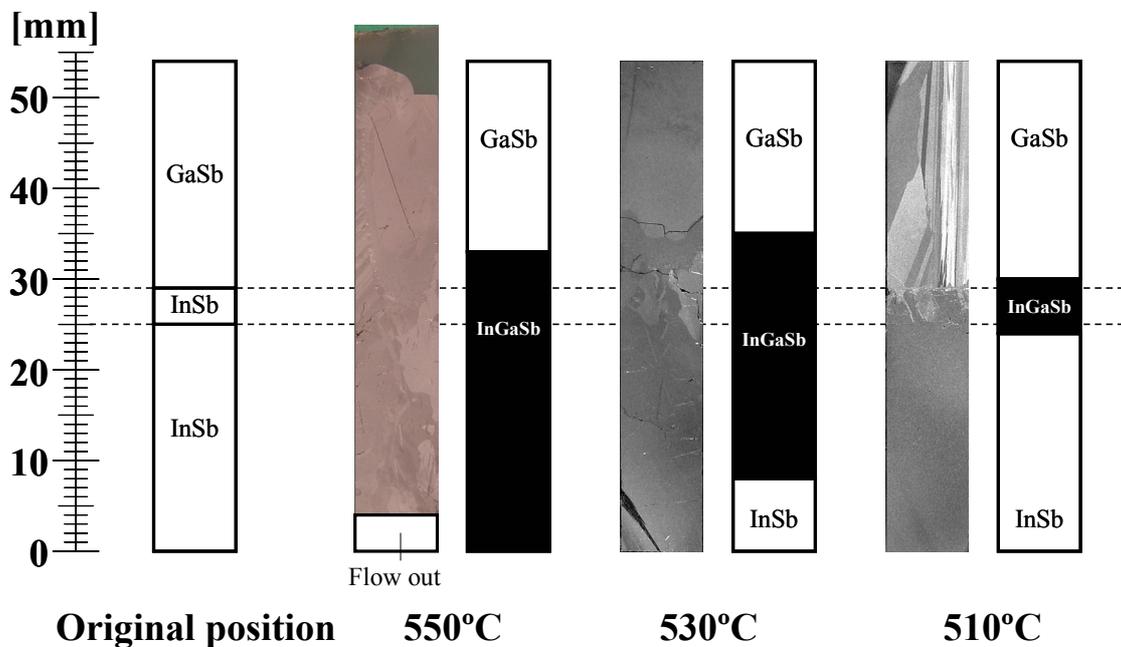


図 6-2 成長結晶の断面写真と溶解領域。設定温度は 550°C, 530°C, 510°C

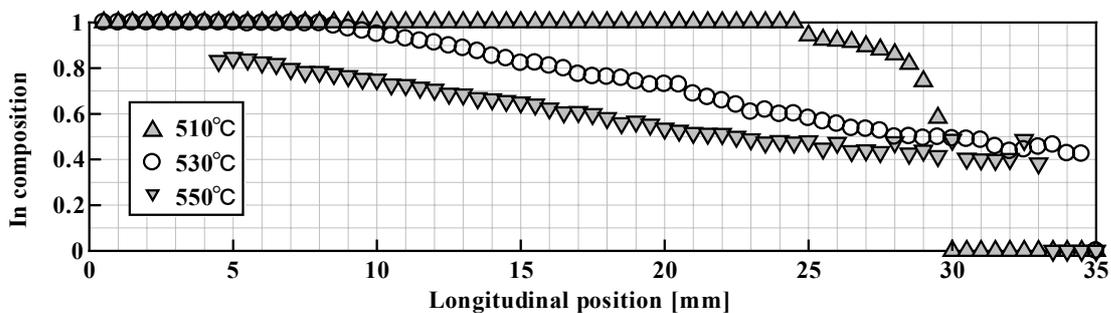


図 6-3 成長結晶の In 組成比較

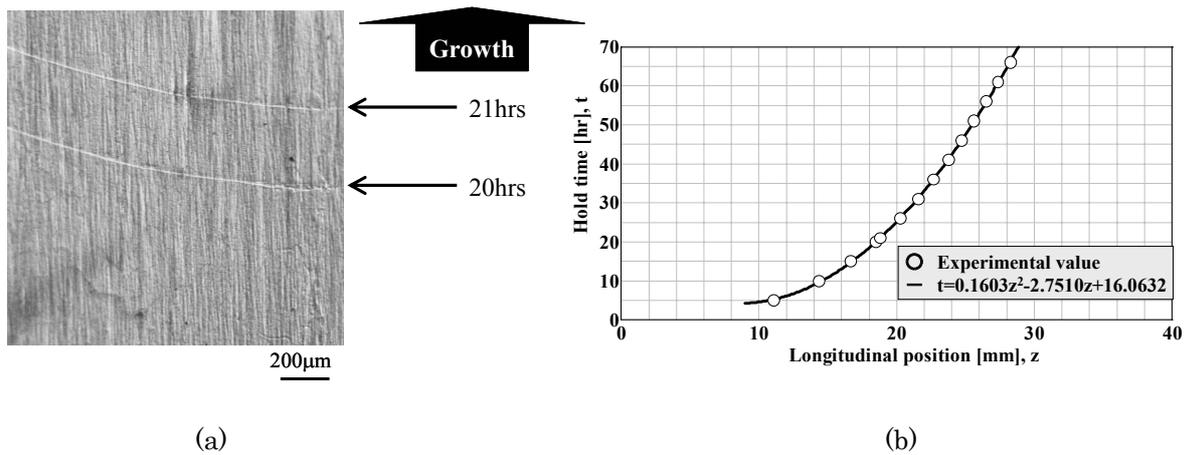


図 6-4 設定 530°C で成長させた結晶，(a)断面の拡大写真，(b)位置と温度保持時間の関係

設定温度 530°C で成長させた結晶の成長速度，組成分布，溶液温度などを分析した．結晶は HF:KMnO<sub>4</sub>:CH<sub>3</sub>COOH=1:1:1(体積比)のエッチング液で処理を行ったところ，熱パルス導入による Te 偏析縞をはっきりと観察することができた．図 6-4(a)に偏析縞とその熱パルス導入の時間を示す．これは 20 時間と 21 時間に入れた部分であり，InSb(seed)端からの距離はそれぞれ 18.5mm，18.83mm である．他の縞は導入間隔が 5 時間であったことから，唯一狭い間隔となっていたこの位置が 20 時間と 21 時間に相当することがわかった．図 6-4(b)は成長結晶中央部で測定した温度保持時間  $t$  と結晶成長界面位置  $z$  の関係についてグラフで表したものである．こちらを 2 次の近似式で示した．

$$t = 0.16z^2 - 2.75z + 16.06 \quad (6.1)$$

$t$  : 温度保持時間[hr]

$z$  : 成長界面位置[mm]

で示される．

次にこの縞の間隔から結晶の成長速度を求めた．結晶の成長速度と位置の関係を図 6-5(a)に示す．また In 組成と成長温度を位置の関数として図 6-5(b)に示す．結晶の成長速度は，図 6-5(a)に示すように結晶の成長につれて低下している．これは，成長につれて液相線と固相線の乖離が大きくなることが原因であると考えられる．つまり，温度保持状態で結晶を成長させた場合には，成長につれて界面温度が上昇する．InSb-GaSb 擬似二元相図で考えると，InSb より成長させた場合界面温度の上昇は固相線と液相線の乖離が広がる方向になる．そのため結晶成長界面付近における InSb の堆積量は増加する方向に働く．さらに，界面温度の上昇によって結晶成長に必要とされる GaSb の量は増加する．これらの理由から，結晶成長速度は低下したものと考えられる．結晶成長速度( $v$ )と結晶位置( $z$ )の関係は二次の近似式で示される．

$$v = 0.0023z^2 + 0.1242z + 1.8501 \quad (6.2)$$

v : 結晶成長速度[mm/hr]  
z : 結晶成長界面位置[mm]

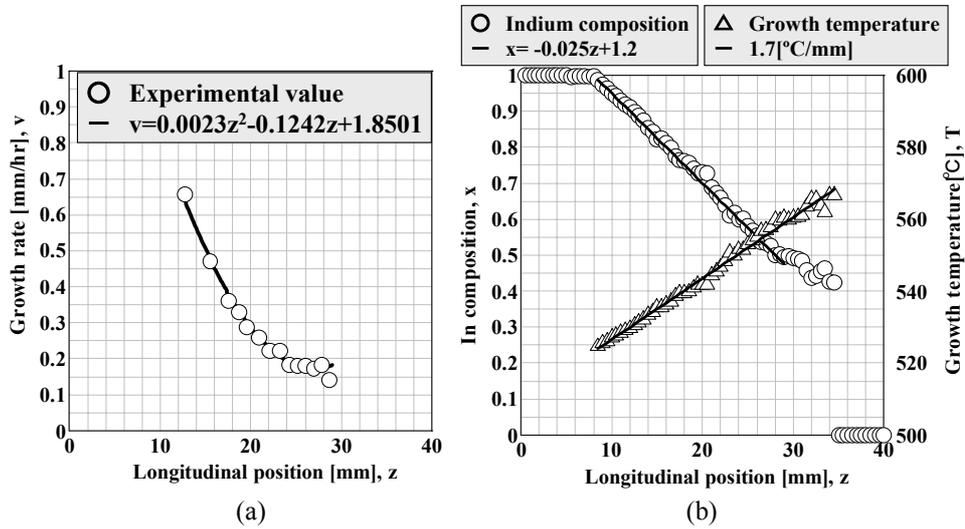


図 6-5 (a)成長位置と結晶成長速度の関係, (b)成長位置に対する In 組成比と成長温度

また, 図 6-5(b)に示しているように, 組成(x)と結晶位置(z)の関係は,  $z=8.5\sim 30$  の間で一次式によって表すことができる.

$$x = -0.025z + 1.2 \quad (6.3)$$

x : In 組成比  
z : 結晶成長界面位置[mm]

さらに, 図 6-5(b)には結晶の成長温度も示しているが, この結果から温度勾配は  $1.7^\circ\text{C}/\text{mm}$  であったといえる. この値は, 電気炉内で設定した温度勾配  $2.4^\circ\text{C}/\text{mm}$  よりも小さな値である. In-Ga-Sb 溶液は, 溶液内部における熱伝達は対流により行われるので固体状態の時に比べて容易である. そのため温度勾配が鈍ったものと考えられる.

以上の近似式より, 式(6.3)を式(6.1)と式(6.2)に代入することで, 目的の成長結晶の組成 x に対する温度保持時間  $t[\text{hr}]$ と結晶成長速度  $v[\text{mm}/\text{hr}]$ の関係を求める式を得た.

$$t = 256.48x^2 - 505.51x + 253.34 \quad (6.4)$$

$$v = 3.68x^2 - 3.86x + 1.19 \quad (6.5)$$

ここで, 電気炉の冷却速度  $r[^\circ\text{C}/\text{hr}]$ と結晶成長速度, 温度勾配の間には次の関係に

ある.

$$\text{冷却速度}[\text{°C/hr}] = \text{結晶成長速度}[\text{mm/hr}] \times \text{溶液の温度勾配}[\text{°C/mm}]$$

よって, 式(6.5)に温度勾配 1.7°C/mm をかけて,

$$r = 6.26x^2 - 6.57x + 2.02 \quad (6.6)$$

が得られる. これらの式から電気炉の温度勾配 2.4°C/mm の条件下で目的とする成長結晶組成に対し, 均一組成結晶を成長させる際の, 温度保持時間, 結晶成長速度, 電気炉の冷却速度を表 6-1 に示す.

表 6-1 均一組成結晶を成長させるための成長条件表

In composition x	Holding time [hr]	Growth rate [mm/hr]	Cooling rate [°C/hr]
0.9	6.13	0.69	1.18
0.8	13.08	0.45	0.77
0.7	25.16	0.29	0.49
0.6	42.37	0.19	0.33
0.5	64.71	0.18	0.30

### 6.3.2 均一組成結晶成長

表 6-1 より，例えば In 組成比 0.8 の InGaSb 結晶を成長させる際には，温度上昇後設定温度 530°C の状態で 13.08 時間保持した後，0.77°C/hr の冷却速度で冷却することで均一組成結晶を得ることができる．図 6-6 に温度プログラムを示す．

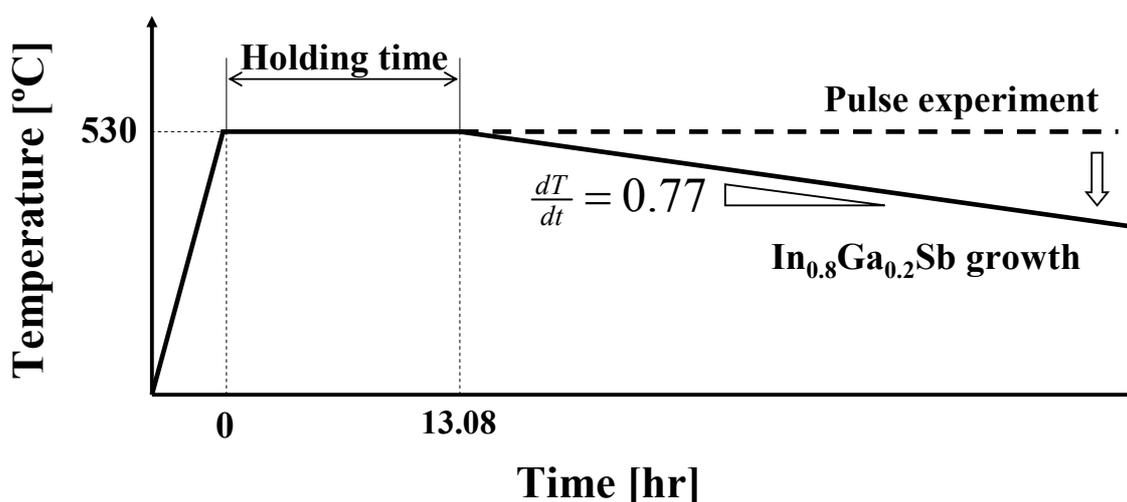
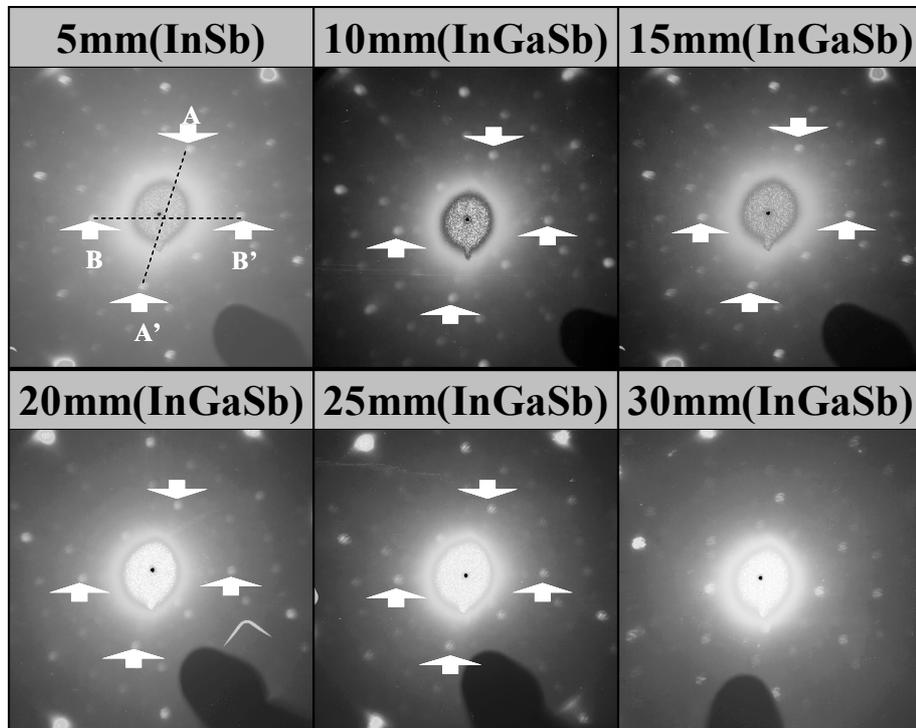
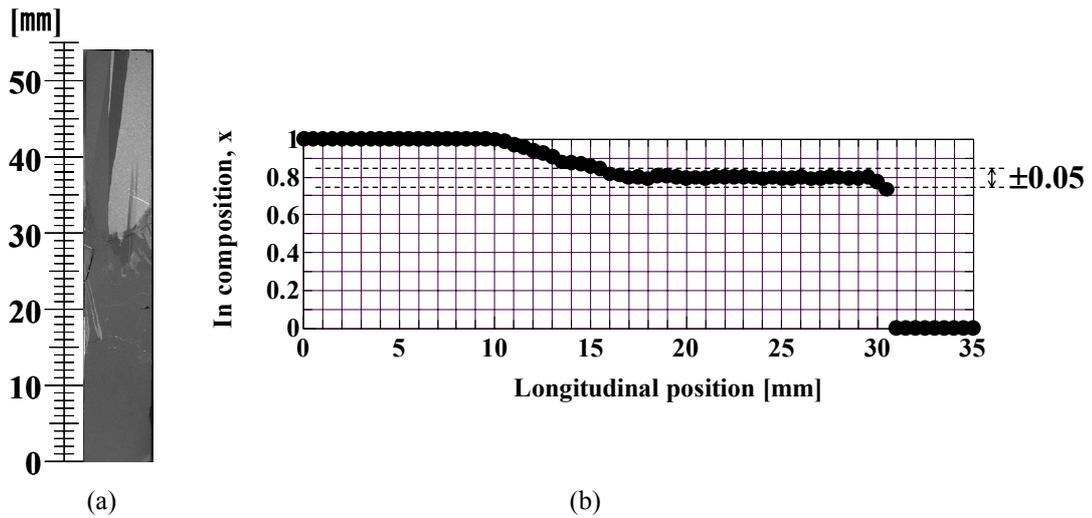


図 6-6 In<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>Sb 結晶成長プログラム

この温度プログラムを用いて，均一組成 In<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>Sb 結晶を得るための実験を行った．この成長実験では結晶成長速度を測定せず結晶を成長させたため，InSb に Te をドーピングしていない Type B アンブル(図 6-1 参照)を用いた．また，結晶成長中に熱パルスの導入も行っていない．図 6-7 に成長結晶の断面写真と EPMA による組成分析結果及びラウエ X 線写真を示す．図 6-7(a)に示すように，同一色となる結晶断面の様子が観察できる．この断面は(110)面となるように切断したものである．また，図 6-7(b)に示すように，成長方向の In 組成比分布は±0.005 以内となっており均一組成の単結晶成長に成功した．さらに X 線撮影で確認を取ったところ，図 6-7(c)に示すように，種結晶と成長結晶のラウエ斑点が(110)面の特徴である 2 回対称を示している．図中において矢印で示している A と A', B と B' はそれぞれ中心と対称の位置に存在しており，25mm の位置までは確認できる．以上からこの結晶は 25mm までは明らかに単結晶であるといえる．これは，組成を段階的に変化させて結晶成長させたことも効果的であったのではないかと考えられる．InSb と In<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>Sb の格子定数はそれぞれ 6.4782Å, 6.4016 Å であり，格子不整合率は 1.18% である．本実験では，種結晶となる InSb から徐々に In 組成比を減少させながら結晶成長させた後一定組成の結晶を成長させたことで，格子不整合の影響を軽減することができ，単結晶化につながったと考えられる．



(c)

図 6-7  $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Sb}$  成長結晶. (a)成長結晶断面写真, (b)In 組成比分布, (c)ラウエ X 線写真

同様に、 $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Sb}$  結晶の成長を行った。 $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Sb}$  結晶の場合には、表 6-1 に示したように、42.37 時間保持した後、 $0.33^\circ\text{C}/\text{hr}$  の冷却速度で冷却することで均一組成結晶を得ることができる。図 6-8 に成長結晶の断面写真と EPMA による組成分析結果及びラウエ X 線写真を示す。断面写真の様子から、少なくとも 20mm の位置までは単結晶として成長しているように見られた。また、図 6-8(b)に示すように、均一組成の  $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Sb}$  結晶成長部分が見られた。組成変化しながら成長した部分は、 $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Sb}$

の場合と同じ組成分布となっていた。しかし、均一成長結晶部分は単結晶成長しておらず、格子不整合等の問題によって多結晶化したと考えられる。

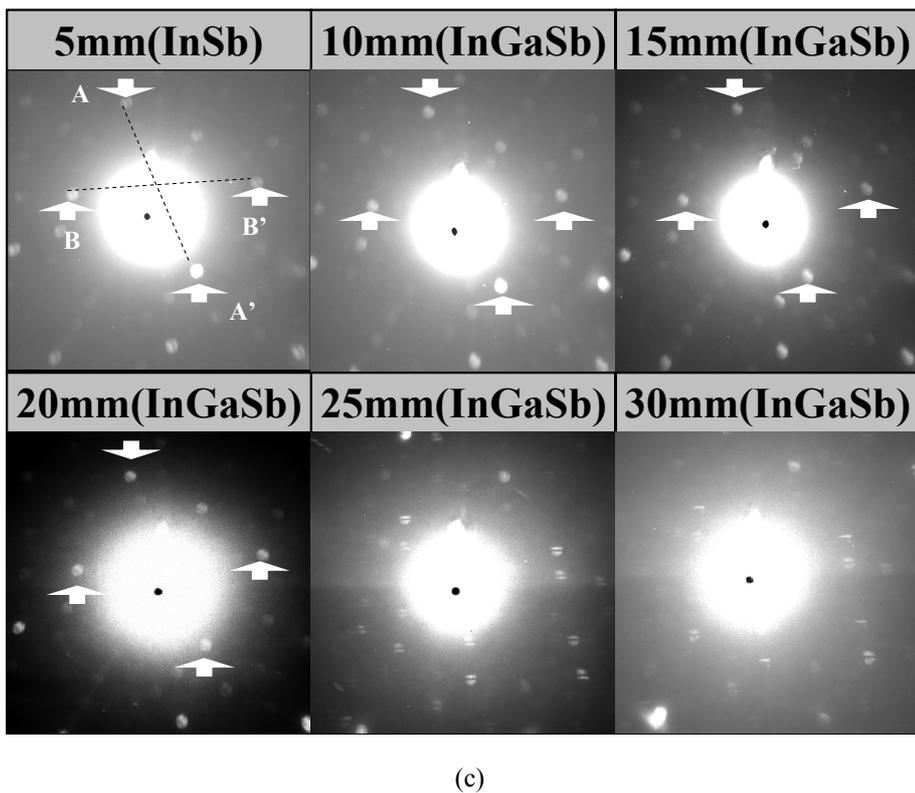
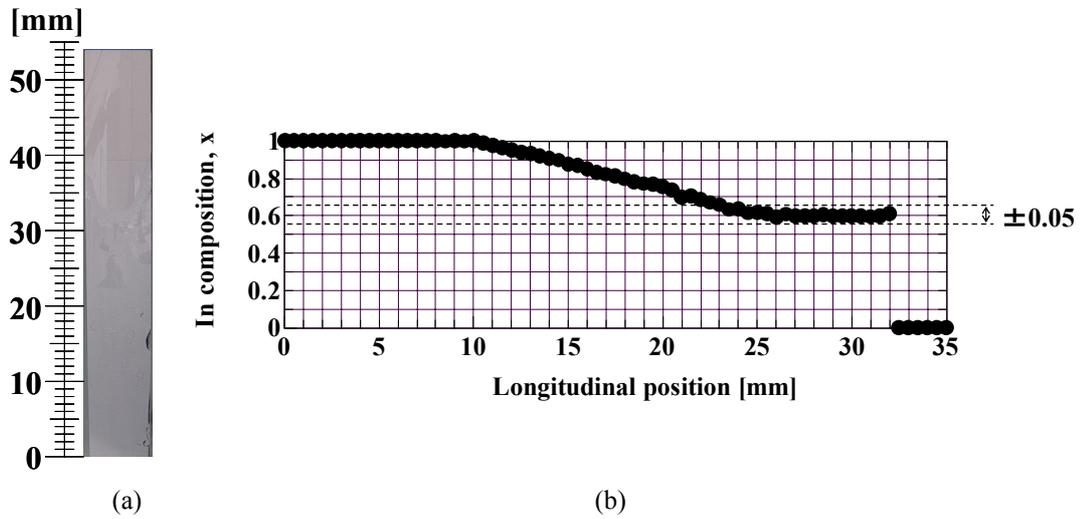


図 6-8  $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Sb}$  成長結晶. (a)成長結晶断面写真, (b)In 組成比分布, (c)ラウエ X 線写真

## 6.4 まとめ

均一組成の高 In 組成比 InGaSb 結晶成長を行うために、InSb 単結晶を種結晶として結晶成長を行った。そのために電気炉の温度勾配を  $2.4^{\circ}\text{C}/\text{mm}$  として、事前に結晶成長速度や組成を調べるために熱パルスを導入した実験を行ない、以下の結果を得た。

- (1) 設定温度  $530^{\circ}\text{C}$  の条件が  $550^{\circ}\text{C}$  や  $510^{\circ}\text{C}$  に比べて最適である。
- (2) 設定温度  $530^{\circ}\text{C}$  の条件で In 組成比 1~0.5 の結晶を成長させることができる。
- (3) 溶液中の温度勾配は  $1.7^{\circ}\text{C}/\text{mm}$  である。

均一 In 組成をもつ結晶を成長させるために In 組成比と温度保持時間、冷却速度の関係を求めた。均一組成となる  $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Sb}$  結晶と  $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Sb}$  結晶の成長に成功した。今回は In 組成比 0.8 と 0.6 で結晶成長を行ったが、他の組成に関しても結晶成長させることができる。また、成長結晶は単結晶で成長しており、組成を段階的に変化させて成長させるこの結晶成長法は、格子ひずみの影響を小さくし単結晶成長を行うために有効であることもわかった。

## 参考文献

- [1] A. Tanaka, J. Shintani, M. Kimura and T. Sukegawa, “Multi-step pulling of GaInSb bulk crystal from ternary solution” J. Crystal Growth **209** (2000) 625.
- [2] A. Tanaka, T. Yoneyama, M. Kimura and T. Sukegawa, “Control of GaInSb alloy composition grown from ternary solution” J. Crystal Growth **186** (1998) 305.
- [3] 坂口哲也, 「回転引き上げ法による InGaSb 三元混晶半導体バルク単結晶成長」静岡大学修士論文(2000).
- [4] 真島和也, 「回転引き上げ法による InGaSb 三元混晶半導体結晶成長」静岡大学修士論文(2001).
- [5] 岡村幸治, 「回転引き上げ法による InGaSb 混晶半導体成長と評価」静岡大学修士論文(2003).
- [6] S. C. Tsaur and S. Kou, “Growth of  $Ga_{1-x}In_xSb$  alloy crystals by conventional Czochralski pulling” J. Crystal Growth **249** (2003) 470.
- [7] K. M. Kim, “Morphological instability under constitutional supercooling during the crystal growth of InSb from the melt under stabilizing thermal gradient ” J. Crystal Growth **44** (1978) 403.
- [8] M. Kumagawa, “Observations of microfacets near irregularly remelted surfaces in pulled GaSb crystals” J. Crystal Growth **44** (1978) 291.

## 第7章

### 溶液長さの結晶成長への影響

#### 7.1 はじめに

軌道上への打ち上げのため、質量と容積の節約や数少ない実験の機会において多数の実験を行うことを考慮すると、宇宙実験においてデッドスペースを無くすためにも実験の効率化は、地球上に比べて非常に重要な点である。つまり、結晶成長実験において1回の実験でできるだけ長い結晶を成長させることは重要ではあるが、実験に関与しない結晶を減らして他の実験のためのスペースを確保することもまた重要である。Ga 高組成比  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  結晶を成長させるにあたり、 $\text{GaSb}(\text{seed})/\text{InSb}/\text{GaSb}(\text{feed})$  を配した成長アンプルを用いて温度差法による結晶成長実験を行ってきた。InSb 長さを 4mm と固定値にして実験を行ってきたが、成長させる  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  結晶の組成比によって成長領域を大きくできる最適な InSb 長さが存在し、より効率的に結晶成長させることが可能となると考えられる。本章では、アンプル全体の長さを同一とするため、結晶全体の長さは変更せず、InSb の長さと  $\text{GaSb}(\text{feed})$  の長さを変更した。InSb 長さの変更は、InSb 融液長さ、さらには In-Ga-Sb 溶液長さの違いとなる。ここで、温度差法による結晶成長原理を図 7-1 に示す。

- (1) 試料は下から種結晶( $\text{GaSb}$ )、溶液形成結晶( $\text{InSb}$ )、原料供給結晶( $\text{GaSb}$ )で構成されており、下部が低温、上部が高温となる一方向温度勾配下に設置する。
- (2) 温度勾配を保持したまま全体の温度を上昇させることで始めに融点の低い溶液形成結晶( $\text{InSb}$ )が融解する。
- (3) さらに温度を上昇させることで種結晶及び原料供給結晶( $\text{GaSb}$ )が InSb 融液に溶解して In-Ga-Sb 溶液を形成する。このとき、 $\text{GaSb}$  は高温なほど InSb に多く溶解するため、 $\text{GaSb}$  濃度は In-Ga-Sb 溶液相上部で高く、下部で低くなる。
- (4) 溶液相上部の  $\text{GaSb}$  が拡散により溶液相下部の結晶成長界面側に輸送され、 $\text{GaSb}$  が溶液相下部で過飽和となる。
- (5) 溶液相下部の結晶成長界面で In-Ga-Sb 結晶が成長し、溶液相上部の原料供給結晶側からの  $\text{GaSb}$  の溶解が進行する。

以上のように、温度差法では物質輸送が結晶成長の重要な因子となる。数値解析では温度差法による結晶成長をモデル化し、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  の組成制御や結晶成長速度等に関する一次元解析を行った。実験では  $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{Sb}$  結晶を成長させることで、結晶の成長長さと残留溶液長さ及び結晶の成長速度の比較を行った。

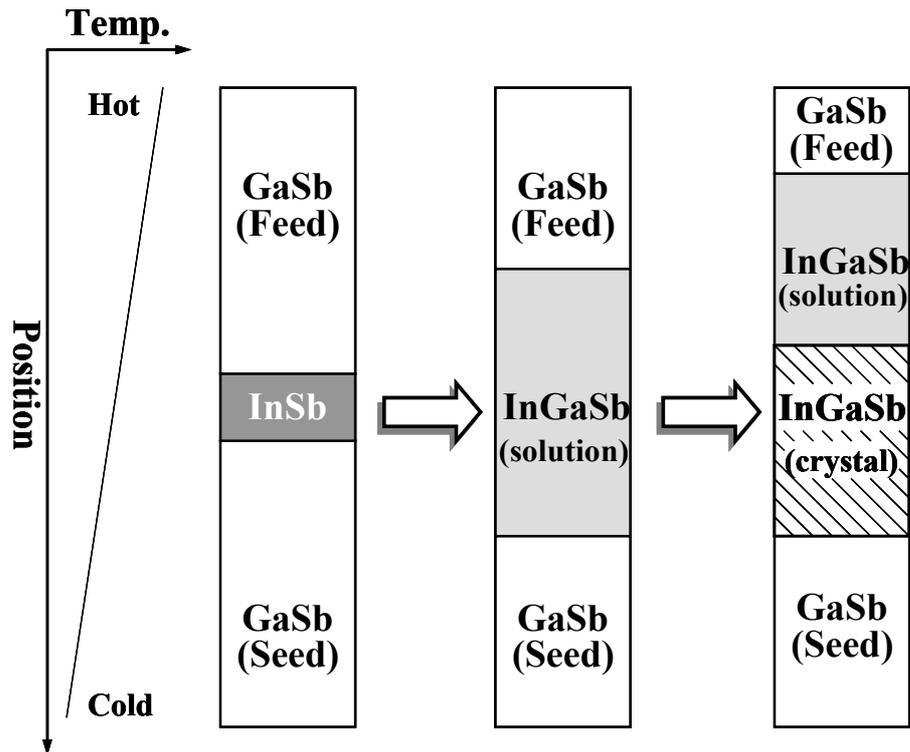


図 7-1 温度差法による結晶成長の模式図

## 7.2 数値解析

### 7.2.1 解析モデル

GaSb と InSb の液体密度はそれぞれ  $6,010$  と  $6,320[\text{kg}/\text{m}^3]$  であり, GaSb の方が InSb よりも密度が小さい. また温度が高い程, 密度は小さくなる. 本研究の対象である温度差法による結晶成長の場合, 溶液上部で GaSb 成分が多く, また温度も高いため, 溶液上部は軽く, 下部では重くなり, 対流が起こりにくい安定な状態であることがわかる. そのため, 対流を考慮しない一次元解析モデルでも現象の理解に有効であると考える. 図 7-2 に解析モデル (上: 初期組成分布, 下: 初期温度分布) を示す. Phase 1 (種結晶) 及び Phase 3 (原料供給結晶) は固相として, Phase 2 (溶液形成結晶) は液相として取り扱う. Phase 1 の長さは  $25[\text{mm}]$  と固定し, Phase 2 の長さは  $\delta[\text{mm}]$ , Phase 3 の長さは  $29-\delta[\text{mm}]$  と可変とした. 全体長は  $54[\text{mm}]$  となり, 座標原点は Phase 1 と Phase 2 の初期界面位置とした ( $z: -25\sim 29[\text{mm}]$ ).

支配方程式は以下に示す熱伝導方程式と拡散方程式となる.

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = \alpha_i \frac{\partial^2 T_i}{\partial z^2} \quad (7.1)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (7.2)$$

添え字  $i$  には 1~3 が入り、それぞれ Phase 1~3 に対応する。ここで、 $T$  は温度[°C]、 $C$  は GaSb 濃度[mol%] (GaSb と InSb の 2 成分として扱う)、 $t$  は時間[sec]、 $z$  は垂直方向の位置[mm]、 $\alpha$  は熱拡散係数[m<sup>2</sup>/sec]、 $D$  は拡散係数[m<sup>2</sup>/sec]である。固相( $i=1,3$ )での拡散係数  $D$  は極めて小さいため、 $D_1 = D_3 = 0$  とした。境界条件は以下の通りである。

$z = -25$ [mm] (種結晶端)

$$T = T_{\text{Low}}, \quad \frac{\partial C_1}{\partial x} = 0 \quad (7.3)$$

$z=0$  [mm] (種結晶／溶液界面)

$$\rho_1 L_1 \frac{\partial f_{12}}{\partial t} = \kappa_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} - \kappa_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \quad (7.4)$$

$$(C_{\text{INT}12} - C_2) \frac{\partial f_{12}}{\partial t} = D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \quad (7.5)$$

$z=\delta$  [mm] (溶液／原料供給結晶界面)

$$\rho_3 L_3 \frac{\partial f_{23}}{\partial t} = \kappa_3 \frac{\partial T_3}{\partial x} - \kappa_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \quad (7.6)$$

$$(C_{\text{INT}23} - C_2) \frac{\partial f_{23}}{\partial t} = D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \quad (7.7)$$

$z=29$  [mm] (原料供給結晶端)

$$T = T_{\text{High}}, \quad \frac{\partial C_3}{\partial x} = 0 \quad (7.8)$$

ここで  $\rho$  は密度[kg/m<sup>3</sup>]、 $L$  は潜熱[J/kg]、 $f$  は界面の位置[mm]、 $\kappa$  は熱伝導係数[W/mK] であり、添字 12 と 23 はそれぞれ Phase 1-2 と Phase 2-3 の界面を意味する。 $T_{\text{Low}}$  と  $T_{\text{High}}$  はそれぞれ種結晶端と原料供給結晶端における温度であり、温度分布を求めるのに用いている。温度分布の初期値は結晶成長及び溶解を考慮せずに種結晶／溶液界

面の温度( $T_z=0$ )が InSb の融点である  $525^{\circ}\text{C}$  となるように求めた. この初期値を用いて  $T_z=0$  を目標とする結晶組成に対応した成長温度まで  $600\text{K/hr}$  で昇温した後, 一定の速度で冷却( $T_{\text{cool}}[\text{K/hr}]$ )もしくは温度保持した.  $C_{\text{INT}}$  は界面濃度であり, 結晶成長と溶解で異なる値を取る. 溶解の場合は固相側界面の濃度を用い, 成長の場合は界面温度と擬似二元相図から求めた平衡液相濃度を用いる.

計算を行う上で, 各相(Phase 1~3)を界面近傍が細くなるようにそれぞれ 50 分割し, コントロールボリューム内で積分・離散化を行った. 界面位置は熱バランス式と溶質バランス式(式 7.4~7.7)を連立して算出し, 各タイムステップ毎に界面移動・コントロールボリュームの再構成を行う界面固定法を適用している. なお, 時間進行は完全陰解法を用いている.

解析に必要な各物性値は出典毎にばらつきがあるため文献より推算した物性値を用いた(表 7-1)[1-5]. 拡散係数に関しては正確な値がないため, パラメーターとして扱った. 他のパラメーターとして目標結晶組成  $x$ , 平均温度勾配  $T_{\text{grad}}(=T_{\text{High}}-T_{\text{Low}})/54$   $[\text{K/mm}]$ , 冷却速度  $T_{\text{cool}} [\text{K/hr}]$ , 溶液形成結晶(InSb 厚み  $\delta[\text{mm}]$ )を変化させ, 結晶組成の変化や成長速度, 成長長さ等との関係を検討した.

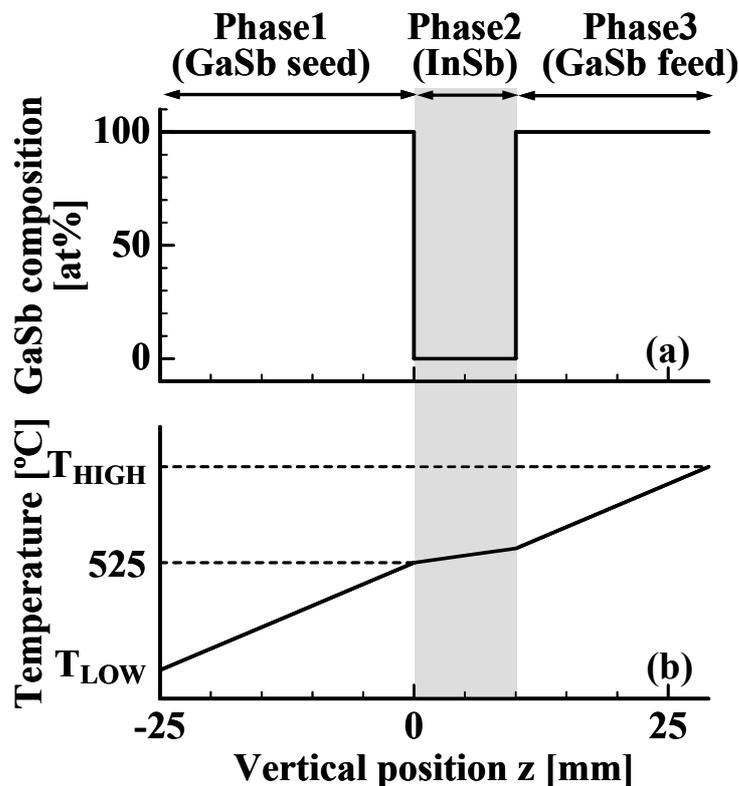


図 7-2 解析モデル. (a)初期状態組成分布, (b)初期温度分布

表 7-1 解析に用いた物性値

Physical property	Symbol	Value
Solid thermal diffusivity	$\alpha_1, \alpha_3$	$4.76 \times 10^{-6}$ [m <sup>2</sup> /s]
Solid thermal diffusivity	$\alpha_2$	$1.10 \times 10^{-5}$ [m <sup>2</sup> /s]
Solid thermal conductivity	$\kappa_1, \kappa_3$	8.0 [W/mK]
Solid thermal conductivity	$\kappa_2$	$2.0 \times 10^1$ [W/mK]
Solid density	$\rho_1, \rho_3$	$5.6 \times 10^3$ [kg/m <sup>3</sup> ]
Liquid density	$\rho_2$	$6.0 \times 10^3$ [kg/m <sup>3</sup> ]
Latent heat	$L_1, L_3$	$1.3 \times 10^5$ [J/kg]

## 7.2.2 数値解析の結果及び考察

図 7-3 に代表的な計算結果( $\delta = 4$  [mm],  $D = 1 \times 10^{-8}$  [m<sup>2</sup>/s],  $T_{\text{grad}} = 0.2$  [K/mm],  $T_{\text{cool}} = 0$  [K/hr])の組成分布を 2 例示す. 図 7-3(a)及び(b)の目標結晶組成はそれぞれ 0.03 と 0.50 である. なお縦軸は InSb と GaSb の 2 成分系中の InSb 濃度, 横軸は図 7-2 で定義した垂直方向の位置である.  $x=0.03$ (図 7-3(a))では種結晶及び原料供給結晶である GaSb は InSb 融液に溶解し, 約 4.2 [hr] 後から種結晶側から InGaSb 結晶が成長し始めた. この時, 種結晶は約 8.2 [mm], 原料供給結晶は約 9.8 [mm]溶解しており, 約 22 [mm]の溶液を形成していた. その後, InGaSb 結晶が約 12.4 [mm]成長した所で原料供給結晶が約 1.0[mm]と薄くなり, 計算が収束しなくなった. 一方  $x=0.05$ (図 7-3(a))では約 0.5 [hr] 後から種結晶側から InGaSb 結晶が成長し始めた. この時, 種結晶・原料供給結晶共に約 0.4 [mm]溶解しており, 約 4.8 [mm]の溶液を形成していた. その後, InGaSb 結晶が約 8.1 [mm]成長したところで溶液が約 0.01 [mm]と薄くなり, 計算が収束しなくなった. 解析結果の殆どは図 7-3(a), (b)に示した原料あるいは溶液が不足するパターンに大別された. これら以外では, 原料と溶液がほぼ同様に消費されていた. 温度差法では結晶成長界面は成長と共に高温側に移動するため, 低融点物質の組成は減少することが容易に予想される. 実際に図 7-3 に示した計算例でも低融点物質の InSb 組成は減少している. そこで, この組成変化に及ぼす各パラメーターの影響について検討した.

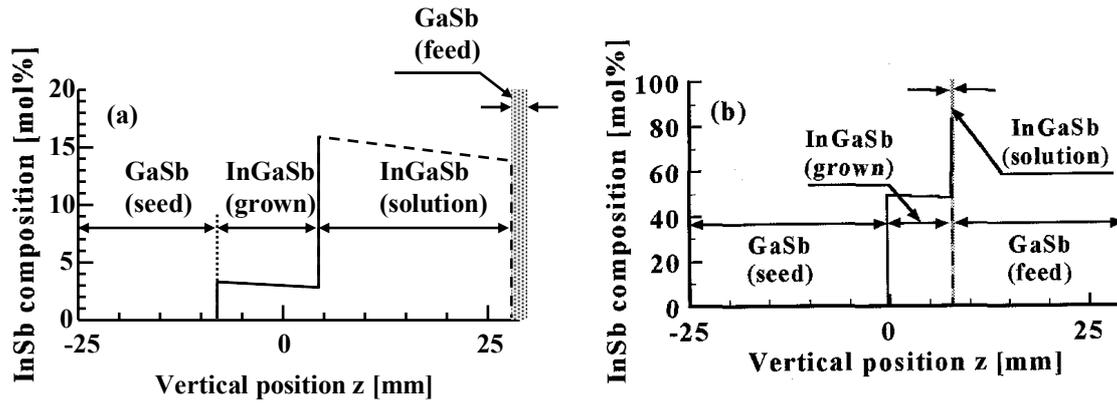


図 7-3 In 組成比分布. In 組成比はそれぞれ(a)0.03, (b)0.50  
 $(\delta = 4 \text{ [mm]}, D = 1 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}, T_{\text{grad}} = 0.2 \text{ [K/mm]}, T_{\text{cool}} = 0 \text{ [K/hr]})$

まず拡散係数と組成変化率の関係を図 7-4 に示す. このとき, 原料結晶厚み  $\delta = 4 \text{ [mm]}$  と平均温度勾配  $T_{\text{grad}} = 0.2 \text{ [K/mm]}$  は一定とし, 拡散係数のみ  $2 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}$  と一桁以上変化させたが顕著な変化は見られなかった. そこで, 原料結晶厚み  $\delta = 4 \text{ [mm]}$  と拡散係数  $D = 1 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}$  を一定とし, 平均温度勾配  $T_{\text{grad}}$  を変化させた. 図 7-5 に温度勾配と組成変化率の関係を示す. 目標結晶組成  $x = 0.10, 0.30, 0.50$  の場合, 組成変化率は平均温度勾配に比例( $dC/dz \propto T_{\text{grad}}$ )しており, 平均温度勾配を一定として比較すると, 組成変化率は  $x$  に比例( $dC/dz \propto x$ )している事がわかる. 最小自乗法により次のような関係が得られた.

$$dC/dz \text{ [at\%/mm]} = (-0.05025 - 1.3725 \times x) \times T_{\text{grad}} \quad (4.9)$$

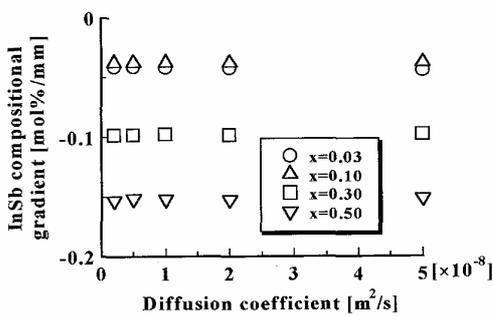


図 7-4 InSb 組成変化率と拡散係数  
 $(\delta = 4 \text{ [mm]}, T_{\text{grad}} = 0.2 \text{ [K/mm]}, T_{\text{cool}} = 0 \text{ [K/hr]})$

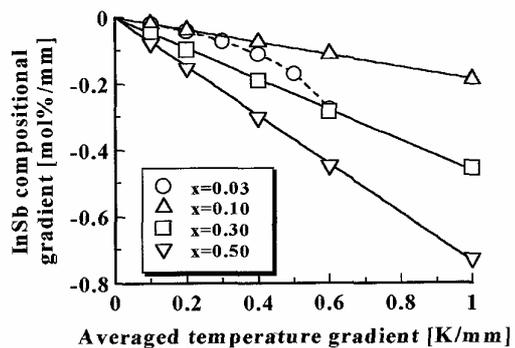


図 7-5 温度勾配と InSb 組成変化率  
 $(\delta = 4 \text{ [mm]}, D = 1 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}, T_{\text{cool}} = 0 \text{ [K/hr]})$

一方,  $x = 0.03$  の場合は組成変化率は平均温度勾配の 2 乗に比例しており, 式 4.9

の関係に当てはまらない。結晶組成は成長界面の温度によって決まるため、組成変化は界面温度変化として捉えることができる。そこで界面温度と密接な関係にある固相の温度勾配に着目して界面温度変化について検討する。表 7-1 に示したように種結晶・原料供給結晶(固相)の熱拡散係数は溶液(液相)の熱拡散係数の半分以下であるため、固相における温度勾配は液相の温度勾配よりも大きくなる。また、温度勾配は液相の長さによって大きく変化する。図 7-6 に液相長さと平均温度勾配の関係を示す。液相長さが 0 [mm]の時、平均温度勾配と固相温度勾配は一致するため、平均温度勾配で規格化した固相温度勾配は 1 となる。なお図中の矢印は平均温度勾配が 0.2 [K/mm]、溶液形成結晶(InSb)厚み $\delta$ が 4 [mm]の場合の結晶成長開始時における液相長さを示している。 $x = 0.10 \sim 0.50$ の場合、固相温度勾配は平均温度勾配よりも約 5~10% 高い範囲に集中している。一方、 $x = 0.03$ の場合は約 30%も高く  $x = 0.10 \sim 0.50$ の場合とかけ離れている。平均温度勾配が大きくなると溶液長さも増加するために、固相温度勾配の差はより大きくなり、ひいては組成変化率も大きくなったものと考えられる。

さらに組成変化と溶液長さの関係を調べるために、拡散係数  $D = 1 \times 10^{-8}$  [m<sup>2</sup>/s]と平均温度勾配  $T_{grad} = 0.2$  [K/mm]を固定し、溶液形成結晶(InSb)厚みを変化させて組成変化率に及ぼす影響を検討した(図 7-7)。その結果、各目標結晶組成において比較的溶液形成結晶の厚みが小さいときには組成変化率はほぼ一定であり、「ある特定の値」を超えると直線的に組成変化率が変化していることがわかる。また図 7-5 の条件と同様の $\delta = 4$  [mm]の所に着目して分類すると、 $x = 0.03$ の場合は原料不足、 $x = 0.10 \sim 0.50$ の場合は溶液不足となっており、図 7-6、図 7-7 と同様  $x = 0.03$ の結果が他と異なる結果となった。

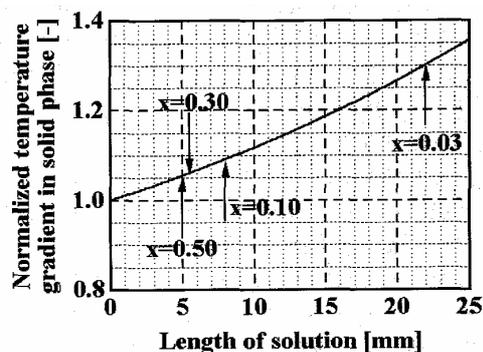


図 7-6 液相長さと固相温度勾配  
 $(\delta = 4$  [mm],  $D = 1 \times 10^{-8}$  [m<sup>2</sup>/s],  
 $T_{grad} = 0.2$  [K/mm],  $T_{cool} = 0$  [K/hr])

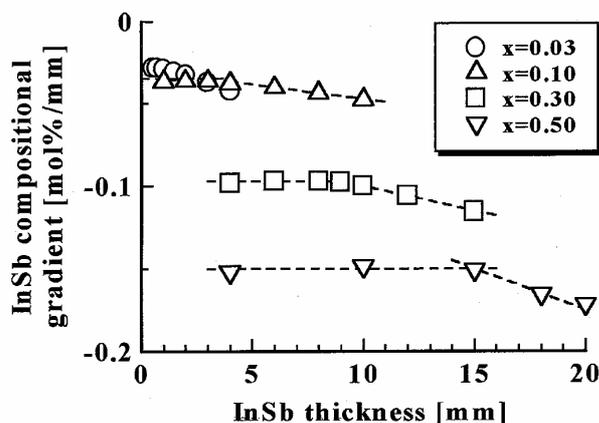


図 7-7 溶液形成結晶厚みと組成変化率  
 $(D = 1 \times 10^{-8}$  [m<sup>2</sup>/s],  $T_{grad} = 0.2$  [K/mm]  
 $T_{cool} = 0$  [K/hr])

そこで組成変化という結晶成長時の問題と、原料あるいは溶液の不足という成長終了後の問題が関連しているかを調べるために、成長終了時の結晶化収率を求めた。結晶化収率は解析終了時の結晶成長長さを全体の長さ 54 [mm]から残存した種結晶長

さを引いたもので正規化したものと定義した. 図 7-3(a)を例にとると, 成長結晶長さ 12.4 [mm], 残存種結晶は 25-8.2 = 16.8 [mm] であり結晶化収率は  $12.4/(54-16.8) = 0.33$  となる. 原料と溶液が同時に無くなるような状態で結晶化収率は 1 となる. 溶液形成結晶(InSb)の長ささと結晶化収率の関係を図 7-8 に示す. 各目標結晶組成毎に最適な溶液形成結晶(InSb)厚みが存在していることがわかる. グラフ横に示すように, 溶液形成結晶(InSb)厚みよりも長い場合には原料供給結晶が不足し, 短い場合には溶液部が不足することになる. この溶液形成結晶(InSb)厚みの最適値と図 7-7 における節点は一一致しており, 成長終了時に原料あるいは溶液が不足となる成長条件と組成変化率は固相温度勾配の変化を介して強い相関があることが示唆された.

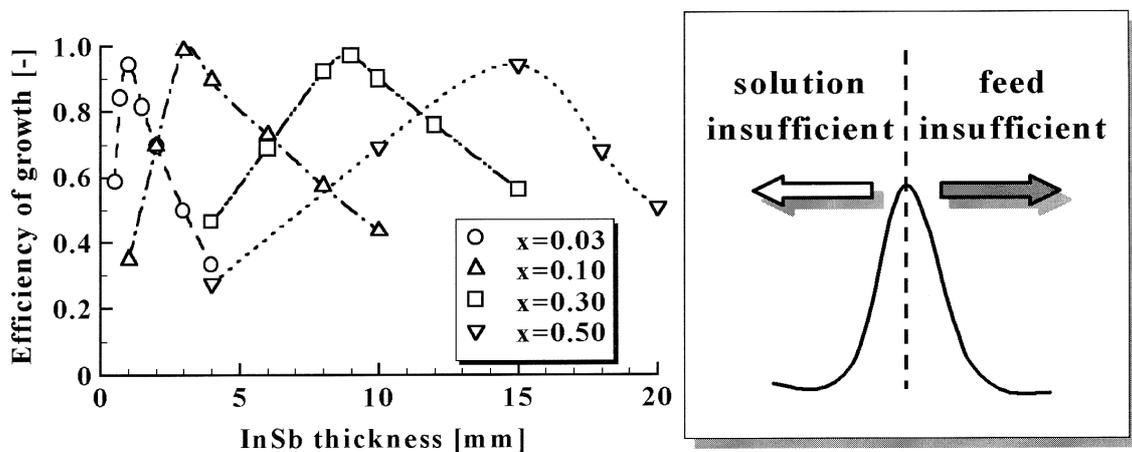


図 7-8 溶液形成結晶(InSb)長ささと結晶化収率の関係  
 $(D = 1 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}, T_{\text{grad}} = 0.2 \text{ [K/mm]}, T_{\text{cool}} = 0 \text{ [K/hr]})$

## 7.3 結晶成長実験

### 7.3.1 実験方法

図 7-9 に実験に使用したアンプル構造を示す。GaSb(seed)/InSb/GaSb(feed)の順に封入した。InSb の長さを 1mm, 2mm, 4mm, 6mm と変化させた 4 種類の試料を用いた。

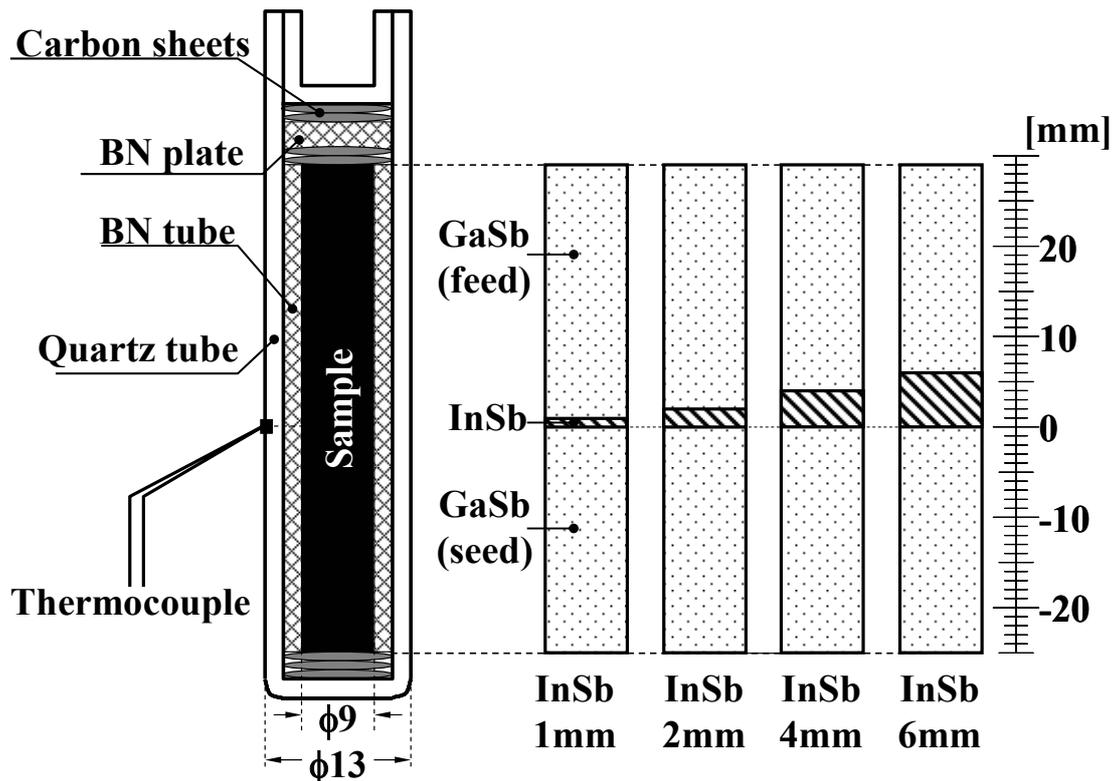


図 7-9 結晶成長アンプルの構造. InSb 長さは 1, 2, 4, 6mm の 4 種類

種結晶は図中で示した GaSb(seed)であり、結晶の成長方向の面方位を(111)B とした。この結晶は、CZ 法によって成長させたものであり、面方位の決定はラウエ X 線写真とエッチングによって行った。InSb には成長速度を測定用マーキングのため融解整形時に、Te を  $10^{21}/\text{cm}^3$  ドープした。GaSb(feed)は CZ 法で成長させた多結晶である。結晶は全て旋盤を用いて直径 9mm の円柱形に整形した。また、結晶表面の酸化膜を取り除くため、エッチングを数秒行った。エッチング液の組成は、 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}=1:1:1$ (体積比)である。その後、Ar ガス雰囲気中において  $800^\circ\text{C}$  で空焼きを行った BN 管、BN 板、カーボンシートとともに石英ガラス管へと真空封入を行った。アンプル内の真空度は  $10^{-5}\text{Pa}$  である。

結晶成長は、上部を高温とし下部を低温とした  $0.6^{\circ}\text{C}/\text{mm}$  の温度勾配をつけた電気炉内で行った。アンプルは電気炉へ鉛直に挿入し固定されている。温度上昇速度  $600^{\circ}\text{C}/\text{hr}$  で  $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{Sb}$  の成長温度  $689^{\circ}\text{C}$  まで加熱する。その後、一定温度を保ちながら結晶を成長させる。アンプル横に設置した熱電対によって測定した。温度履歴は図 7-10 に示すとおりである。熱パルスによる温度変化を実際に測定した結果を図 7-10 にあわせて示す。熱パルス導入の際には急激に温度が変化している様子が見られる。結晶成長中には、2 時間ごとに結晶を高温側へと  $10\text{mm}$  移動させて  $1\text{min}$  保持する熱パルスを導入した。この結果から熱パルスは 2 時間ごとに  $6^{\circ}\text{C}$  温度を上昇させる熱パルスを導入することに対応していることがわかった。熱パルスにより導入した  $\text{Te}$  不純物の間隔から結晶成長速度の変化を調べた。

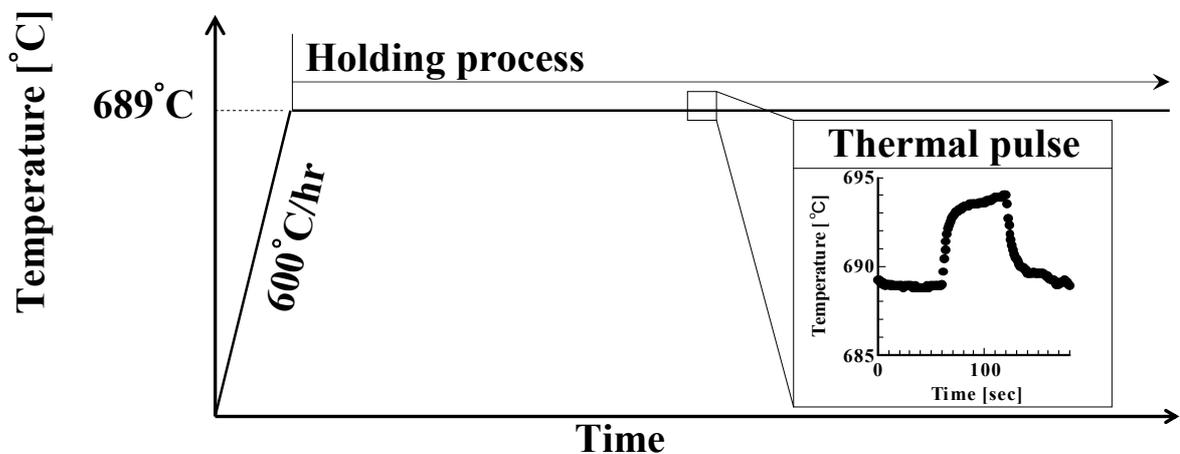


図 7-10 温度履歴

結晶の成長は以下のような手順で行った。温度上昇過程の際  $\text{InSb}$  の融点である  $525^{\circ}\text{C}$  に達すると  $\text{InSb}$  が融解し  $\text{InSb}$  融液となる。その後温度上昇を続けることによって  $\text{InSb}$  融液へ上下の  $\text{GaSb}$  が溶解することで  $\text{In-Ga-Sb}$  溶液を形成する。温度勾配のため、高温側に位置する  $\text{GaSb}(\text{feed})$  が低温側に位置する  $\text{GaSb}(\text{seed})$  に比べてより多く溶解する。温度保持過程においても  $\text{GaSb}$  の溶解は行われるが、温度が一定であるため  $\text{In-Ga-Sb}$  溶液は飽和状態へと達する。その後温度勾配に従い、低温の  $\text{GaSb}(\text{seed})$  側から  $\text{InGaSb}$  結晶が成長する。つまり、結晶成長の駆動力は溶液の過飽和である。偏析現象によって、結晶成長界面付近の  $\text{In-Ga-Sb}$  溶液の  $\text{In}$  組成比が増加し非飽和溶液となるが、 $\text{GaSb}(\text{feed})$  の溶解による  $\text{GaSb}$  の供給によって結晶成長界面は飽和状態となるため、 $\text{InGaSb}$  結晶の成長が続く。しかし温度勾配を維持しているため、結晶の成長に伴い成長界面の温度は上昇する。そのため、成長結晶は相図に従い  $\text{In}$  組成比が徐々に低下する。成長は  $\text{In-Ga-Sb}$  溶液が飽和状態である限り続き、 $\text{GaSb}(\text{feed})$  が完全に溶解して溶液への  $\text{GaSb}$  供給が停止することで結晶成長が終了する。

### 7.3.2 実験結果

実験後の試料断面写真を、図 7-11 に示す。初期状態における GaSb(seed)と InSb 界面の位置を破線で示しているが、GaSb(seed)も InSb 融液中へ溶解するため、InGaSb 結晶成長界面位置はこの破線よりも下の位置になる。このことを考慮し断面を観察すると、成長している InGaSb 結晶の一部分は、GaSb(seed)と同一色を示しており、単結晶で成長したことを示している。しかし、完全に単結晶成長したわけではなく結晶成長の途中で変色している部分が見られることから、多結晶として成長した部分も存在していた。

次に EPMA を用いて成長結晶断面において中心線に沿って In 組成分析を行った。定性分析の結果を図 7-12 に示す。

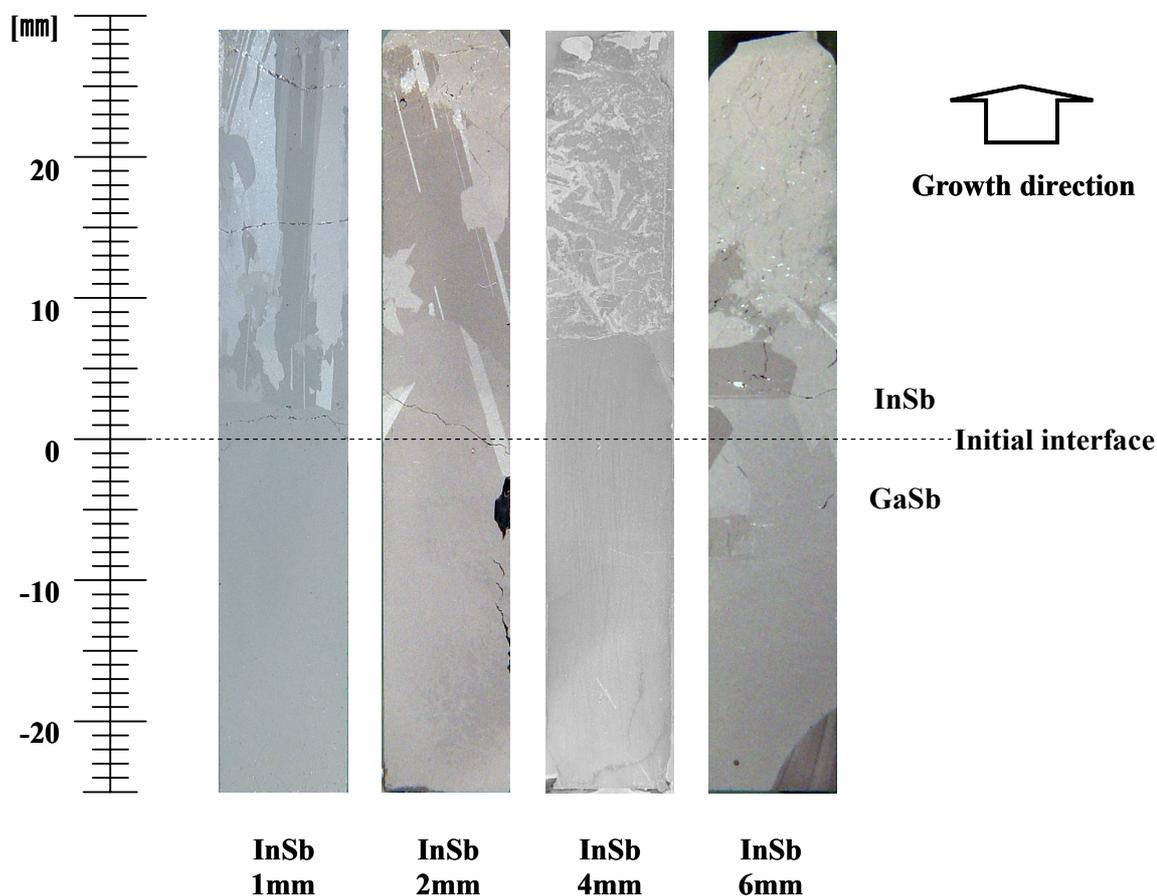


図 7-11 成長実験後の試料断面写真

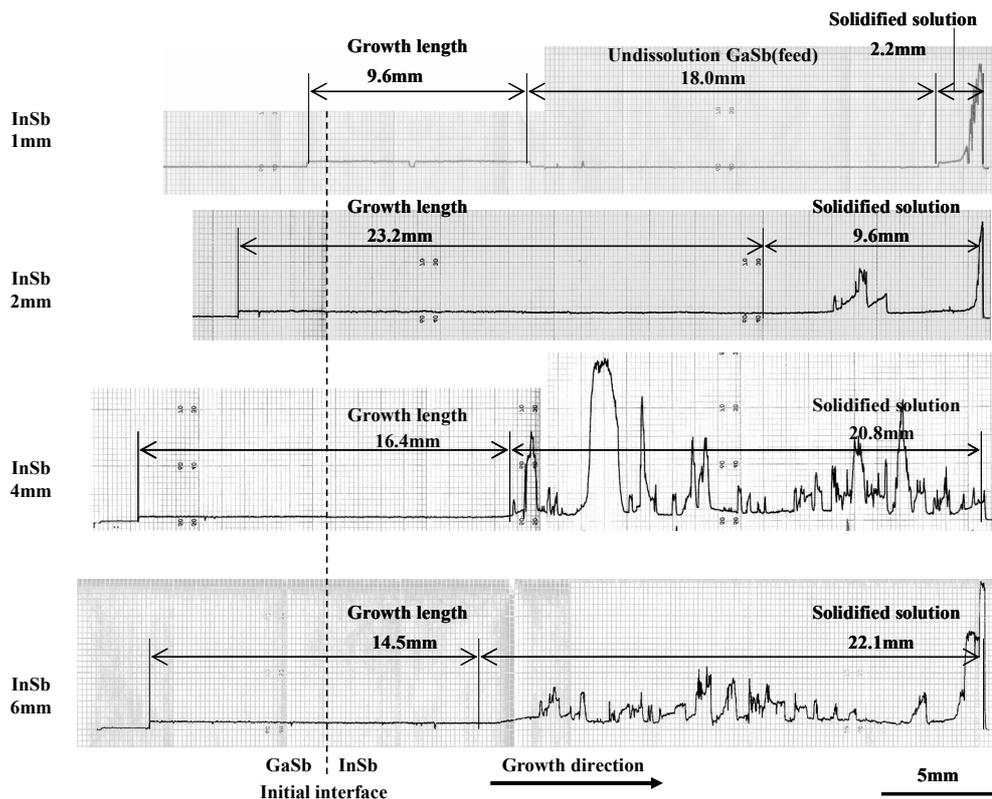


図 7-12 成長結晶における断面中心線の In 測定結果

図 7-12 には図 7-11 と同様に GaSb(seed)と InSb の初期界面位置を破線で示している。数値解析結果では In 組成比 0.03 の場合には最も長い結晶が成長すると予想された[6]。しかし、InSb 長さ 1mm の成長結晶は他の長さ比べて短い上に、他では見られない GaSb(feed)非溶解領域が見られた。また、残留溶液凝固部分が右端に見られた。これは、GaSb(feed)と BN 管の隙間を這って In-Ga-Sb 溶液が端まで達したのではないかと考えられる。数値計算ではこのような残留溶液の出現を考慮していなかったため、結晶成長長さが実験値では短い結果となったと考えられる。GaSb(feed)非溶解領域の存在により、他の結晶との比較を行うことは難しいことから、これ以降は InSb 長さ 2mm, 4mm, 6mm の結晶に焦点を当て考察を進める。GaSb(seed)の溶解量は InSb の長さ 2mm のものが、4mm や 6mm のものに比べて極端に短いことがわかった。さらに GaSb(feed)は完全に溶解し、結晶端まで In が検出されている。また、測定結果から、In 強度が平坦となっている部分と非常に乱れている部分とが見られる。このうち、平坦な部分は結晶が成長した部分であり、組成が乱れている部分は残留溶液が凝固した部分であるといえる。これらの長さについて表 7-2 に一覧表としてまとめた。

表 7-2 結晶成長長さと残留溶液長さの一覧

Length of InSb [mm]	Total length of InGaSb (A) [mm]	Growth length (B) [mm]	Solidified length [mm]	Growth ratio (B/A) [%]
2	32.8	23.2	9.6	71
4	37.2	16.4	20.8	44
6	36.6	14.5	22.1	40

表 7-2 に示すように、成長した結晶の長さは InSb 長さが 2mm のものが極端に長く、また、残留溶液長さは短いということがわかった。これは、結晶の成長に際して GaSb の供給が GaSb(feed)により最後まで十分に続いたためであると考えられる。つまり、InSb 長さが短いものでは GaSb 溶解量も減少するため、溶液ゾーン長さも短くなる。先ほど述べたように GaSb(seed)の溶解量も少ないため、結晶成長のために使用できる領域は短くなり、結晶成長長さを長く取るには不利であるといえる。しかし、溶液ゾーン長さが短いことは GaSb(feed)の溶解が少ないことを意味する。つまり、InSb 長さ 4mm や 6mm の場合には結晶成長がある程度進んだ段階で、溶液へ GaSb(feed)が溶解しつくし結晶の成長が終了する。しかし、InSb 長さ 2mm の場合には、GaSb(feed)が完全に溶解するまでの時間が長く、その間 InGaSb 結晶は GaSb 種結晶側から成長し続けるため、より長い結晶が成長したといえる。

結晶成長長さと残留溶液長さを合計した InGaSb 長さに対し InGaSb 結晶が成長した割合を計算し、成長率と定義した。その結果、InSb 長さ 2mm のものでは成長率が 71%となり、他の条件に比べて大きな値となっていた。つまり、非常に効率的に結晶が成長したといえる。また、GaSb(seed)もほとんど溶解しないことから、GaSb(seed)長さは 5mm あれば十分であるといえる。最終的には、アンブル内の全結晶長さも 35mm で十分であるということになり、スペース的な節約も可能である。このことから、宇宙実験を行う場合には、それぞれの成長組成に対して最も効率的な InSb 長さを設定するべきであるといえる。

次に、断面を鏡面研磨後にエッチングを行うことで、結晶成長時に導入した熱パルスによって生じた Te 不純物偏析縞を観察した。エッチング液は HF : CH<sub>3</sub>COOH : KMnO<sub>4</sub>=1 : 1 : 1(体積比)であり、エッチング時間は 30 分である。観察された縞の様子を図 7-13 に示す。

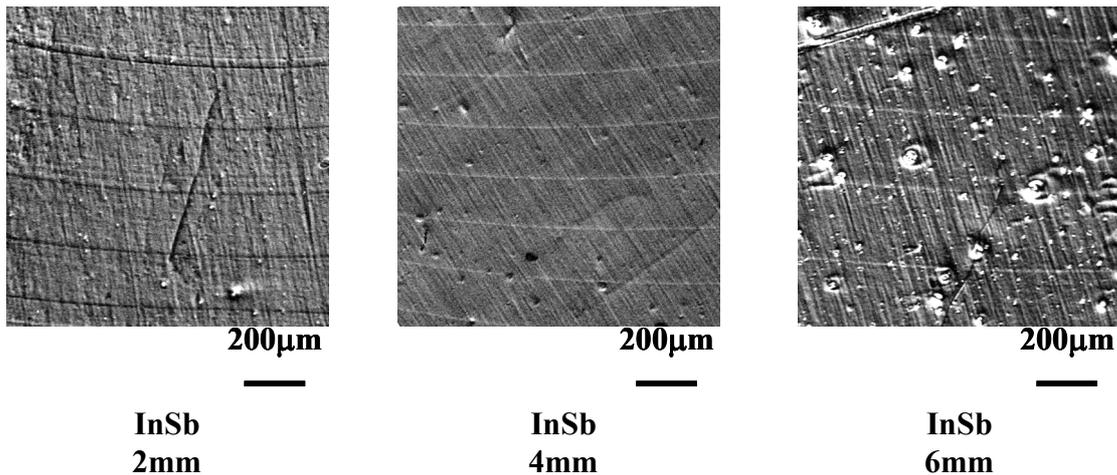


図 7-13 結晶断面において観察された Te 不純物偏析縞

図 7-13 に見られるように、結晶の断面においてそれぞれの時間における結晶成長界面の位置において偏析縞をはっきりと観察することができた。これらの縞の間隔から結晶の成長速度を求めた。結晶の成長長さに対する結晶の成長速度と In 組成比についての比較を図 7-14 に示す。成長結晶中の In 組成比は結晶が成長するにつれて徐々に低下している。これは、先に述べたように結晶の成長につれて成長界面温度が上昇することで引き起こされた。一方成長速度は成長開始部分において上昇している。これは、溶液の過飽和の状態と関係がある。つまり、結晶が成長するには結晶成長界面近傍の溶液が過飽和状態となる必要がある。そのため、初期の結晶成長の時には、GaSb(seed)の溶解による過飽和が結晶成長の駆動力となる。つまりこの時点では、GaSb(feed)の溶解が続いており溶液全体が飽和状態とはなっていない。そのため GaSb(feed)の溶解が進み溶液が飽和状態へと近づくにしたがって結晶の成長速度が上昇してゆく。その後、溶液が飽和状態となるため、結晶成長が定常状態となり成長速度が一定となる。このときの結晶成長速度は約 0.25mm/hr であり、InSb の長さにかかわらず同じ程度である。結晶成長速度は成長の最後の段階において急激に減少している。この位置は、EPMA で測定した In 組成比が急激に増加している位置に相当している。よってこの位置で成長が行われている段階で GaSb(feed)が完全に溶解し、溶液への GaSb 供給が停止して結晶の成長速度が急激に減少したと考えられる。つまり、GaSb 供給の停止によって溶液の In 組成比が増加するため成長結晶の In 組成比も上昇する。同時に、過飽和状態となるには GaSb の供給は十分でないために結晶の成長速度が急激に減少したと考えられる。

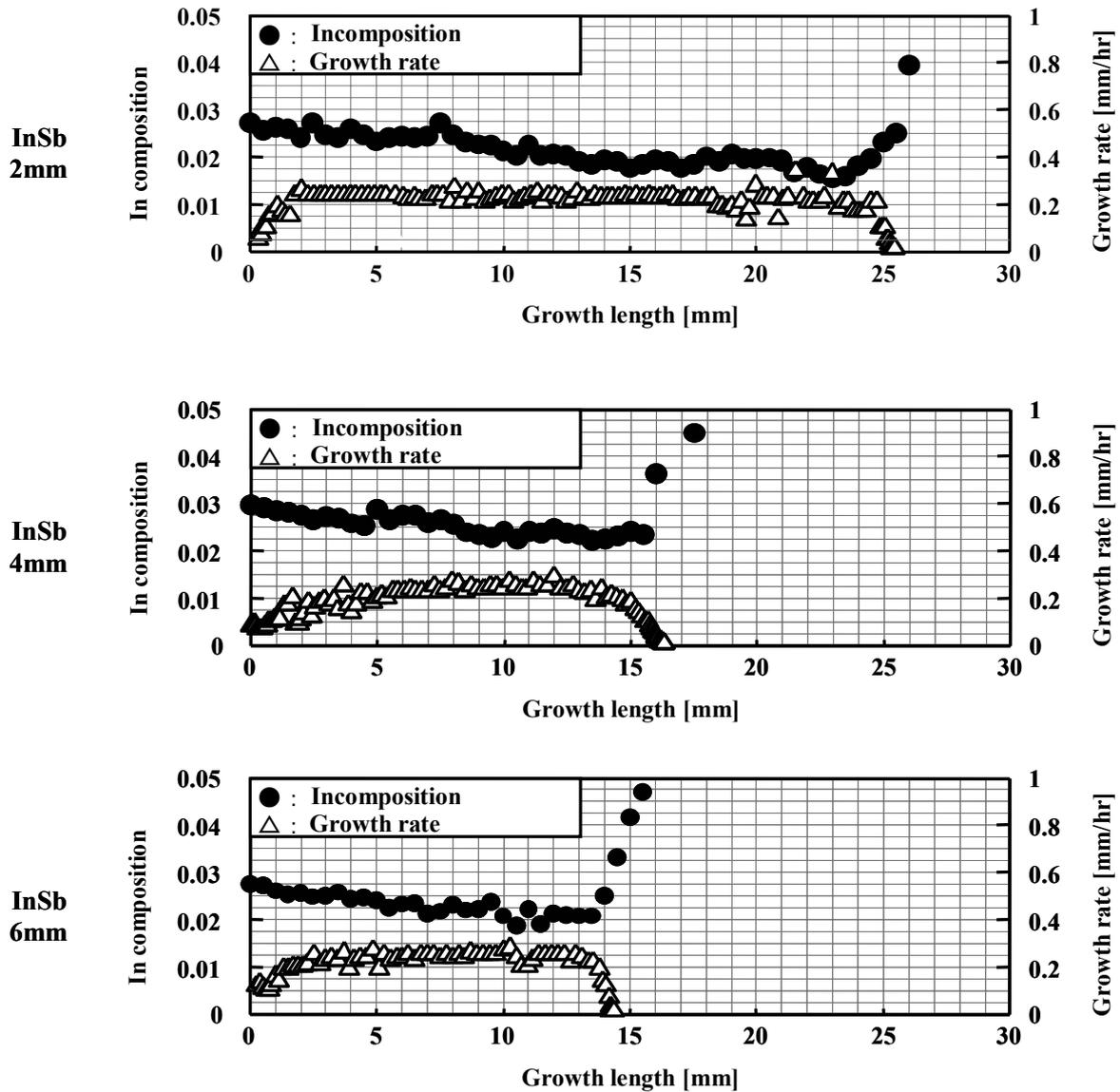


図 7-14 成長結晶の In 組成比と成長速度

## 7.4 まとめ

より効率的な InGaSb 結晶成長を行うことを目指し、数値計算と実験の双方から InSb 長さを変更してその結晶成長への影響を調べることを目的に実験を行った。数値計算の結果からは以下の結果を得た。

- (1)成長結晶内の組成変化は温度勾配に強く依存し、拡散係数の影響はほとんど受けなかった。
- (2)結晶成長の終了は In-Ga-Sb 溶液または GaSb 供給不足によって引き起こされた。
- (3)効率的な結晶成長のためには、溶液形成結晶(InSb)厚みの最適値が存在し、In 組成比 0.03 の場合には 1 mm であった。

また、実験から以下の結果を得た。

- (1) InSb 長さ 1mm のものでは GaSb(feed)非溶解領域が存在し、効率的な成長とはならなかった。
- (2) InSb 長さが 2mm のものでは 20mm を超える長さの結晶を成長させることができ、最長であった。
- (3) InSb 長さが 2mm のものでは GaSb(seed)の溶解量も他の条件に比べて短く、InGaSb となった長さ全体との割合で比較を行ったところ、71%の割合で結晶成長しており、残留溶液として凝固した部分はわずか 29%と非常に効率的な結晶成長を行うことができた。
- (4) 成長結晶の組成と成長速度の比較を行った。GaSb(feed)の完全溶解によって成長結晶中の In 組成比が増加し、成長速度が劇的に低下した。
- (5) 定常状態における結晶の成長速度は InSb 長さ、つまり溶液ゾーン長さに対し大きな依存性はなかった。

均一組成結晶の成長を行うためには、アンプル位置を移動させることや冷却を加える必要があるが、InSb 長さを変更しても移動速度や冷却速度は変更する必要が無いといえる。より効率的に InGaSb 結晶を成長させるためには、結晶の成長組成に合わせた最適な InSb 長さを選択して成長を行うことが重要である。以上より  $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{Sb}$  結晶成長を行うにあたり InSb 長さ 2mm の条件では、結晶成長に必要な長さは約 33mm であり、40mm あれば十分であることがわかった。実験スペースの限られた宇宙実験では一つのアンプルで多数の実験を行うことが求められる。この結果から、アンプル中の一部で実験できることが判明しているため、空いた区間を利用して他の実験、例えば他の組成の結晶成長を行うことも可能であり、より効率的な宇宙実験を行うことができる。例えば、過去の行った宇宙実験のひとつであるスペースシャトル実験の時と同様に、ひとつのアンプルに多数の試料を仕込み多目的実験を行うことも可能となる[7-11]。

## 参考文献

- [1] 日本熱物性学会編：「熱物性ハンドブック」（養賢堂（株）1990）.
- [2] S. Nakamura and T. Hibiya, “Thermophysical properties data on molten semiconductors” *Int. Thermophys.* **13** (1992) 1061.
- [3] 日本金属学会編：「金属データブック」（丸善（株）1984）.
- [4] Y. Stoukian, ”Thermophysical properties of matter, The TRPC DATA series” IFI, Plenum, NewYork, 1970.
- [5] R. G. Seidensticker and M. Rubenstein, “Thermal conductivity of liquid InSb and liquid Ga”, *J. Appl. Phys.* **43** (1972)584.
- [6] 新船幸二, 村上倫章, 小山忠信, 熊川征司, 早川泰弘, 「温度差法による  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  結晶成長の一次元モデル解析」静岡大学電子工学研究所研究報告 38 (2003)1.
- [7] K. Okitsu, Y. Hayakawa, T. Yamaguchi, M. Kumagawa, A. Hirata, M. Tachibana and N. Imanishi, ”Preliminary experiment on the earth for InGaSb growth under microgravity and numerical analysis of nucleus generation” *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **16A** (1994) 691.
- [8] K. Okitsu Y. Hayakawa, A. Hirata, S. Fujiwara, Y. Okano, N. Imanishi, S. Yoda, T. Oida, T. Yamaguchi and M. Kumagawa, ”Gravitational effects on mixing and growth morphology of an  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$  system” *Cryst.Res.Technol.* **31** [8] (1996) 969.
- [9] K. Okitsu, Y. Hayakawa, T. Yamaguchi, A. Hirata, S. Fujiwara, Y. Okano, N. Imanishi, S. Yoda, T. Oida and M. Kumagawa, ”Melt mixing of the  $0.3\text{In}/0.7\text{GaSb}/0.3\text{Sb}$  solid combination by diffusion under microgravity” *Jpn.J.Appl.Phys.* **36**, Part 1,[6A] (1997) 3613.
- [10] A. Hirata, K. Okitsu, Y. Hayakawa, Y. Okano, S. Sakai, S. Fujiwara, T. Yamaguchi, N. Imanishi, S. Yoda, T. Oida and M. Kumagawa, ”Effects of gravity on the mixing of In-Sb melt” *Int.J.Applied Electromagnetics and Mechanics*, **10** [6], (2000) 527.
- [11] 早川泰弘, 興津和彦, 平田彰, 岡野泰則, 今石宜之, 依田真一, 大井田俊彦, 小山忠信, 山口十六夫, 熊川征司, 「微小重力環境下(IML-2)における In-GaSb-Sb 融液混合実験」静岡大学電子工学研究所研究報告 32 (1998) 1.

## 第 II 部 まとめ

中国回収衛星を用いた微小重力環境下実験で使用実績のあるアンプルを使用し、国際宇宙ステーション実験の地上予備実験を行なった。温度差法を用いて InGaSb 結晶を成長させた。

- (1) 宇宙ステーションでの残留重力方向を考慮して、重力方向が InGaSb 結晶成長に与える影響と結晶径減少による対流抑制効果を調べた。重力方向によって GaSb 溶解形状が大きく異なることや、成長結晶長さが異なることがわかった。また、結晶径を減少させた実験から、設定温度 689°C の場合には GaSb(feed)の溶解量が抑制される効果が見られた。また、設定温度 648°C の場合には、それに加えて界面形状が初期界面に平行に近い形状となっていた。この形状は中国回収衛星を用いた微小重力実験の結果と酷似しており、対流が十分に抑制されたといえる。
- (2) 高 GaSb 組成比となる均一組成 InGaSb 結晶の成長を試みた。均一組成結晶成長のためには結晶成長速度を求める必要があるため、急冷凝固や熱パルス導入によって測定を行った。結晶中の In 組成比と相図から、溶液中の温度勾配を求めた。成長速度と温度勾配から、電気炉の冷却速度を決定した。適切な冷却速度で結晶成長を行ない、均一組成結晶の成長に成功した。この方法を利用することで、高 Ga 組成比の InGaSb 結晶を成長させることが可能となった。
- (3) 高 InSb 組成比となる均一組成 InGaSb 結晶の成長を試みた。高 Ga 組成比の場合とは異なり、結晶成長速度の上昇は見られず低下する一方であった。また、成長結晶の組成変化を測定し、結晶位置と組成の関係を求めた。以上の結果を元に、任意組成の結晶成長条件を求め、 $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Sb}$  結晶と  $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Sb}$  の成長を行い均一組成単結晶の成長に成功した。この方法が高 In 組成比の InGaSb 結晶成長に有効であることを明らかにした。
- (4) InSb 長さを変えて効率的な  $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{Sb}$  結晶の成長を目指して数値計算と実験を行った。数値計算の結果から、成長結晶内の組成変化は温度勾配に強く依存し、拡散係数の影響をほとんど受けないことや、結晶成長の終了は In-Ga-Sb 溶液または GaSb 供給不足によって引き起こされることを明らかにした。また、溶液形成結晶(InSb)長さは成長結晶の組成に対して最適となる長さが存在することがわかった。実験からは、InSb 長さ 2mm の場合には溶液の 70%が結晶成長で使われる結果を得た。この値は 4mm や 6mm の場合に比べて非常に大きな値となっている。このことから、スペースに制限のある宇宙実験では、結晶の成長組成に合わせて InSb 長さを変え、効率的に実験を行うべきであることが示された。

これらの実験結果から、あらゆる組成において均一組成結晶を成長させることができることが示された。また、重力方向の影響や InSb 長さの変更による結晶成長効率化についても明らかにすることができた。これらの地上実験の結果は、国際宇宙ステーションを用いた宇宙実験への大いなる一歩といえる。

## 第 8 章 結論と国際宇宙ステーション実験の提案

### 8.1 本研究の結論

溶液成長で結晶成長を行う際、溶液内部の対流の抑制することで高品質結晶成長が期待できることから、長時間の安定した微小重力環境を得ることのできる「国際宇宙ステーション」における結晶成長実験を目的として地上実験を行ってきた。I 部と II 部からそれぞれ以下のような結果を得た。

- (1) 微小重力環境を利用した実験として、航空機や落下塔を用いた実験を行った。短時間の微小重力環境であるため、十分に結晶成長を行うことはできないため急冷・凝固を行った。その結果、微小重力環境では結晶周りに存在する空気流れの変化が結晶成長へと影響することや、凝固過程中に発生する突起物があらゆる温度で生成することが示された。微小重力実験において考慮しなければならない重要な点を明らかにすることができた。
- (2) 実際の結晶成長を行うための地上予備実験として、過去に行った中国回収衛星を利用した宇宙実験の実績のあるアンプル構造と同様の構造のアンプルを用いて、結晶成長実験を行った。宇宙ステーションでの残留重力方向  $53^\circ$  を考慮して、GaSb/InSb/GaSb 試料を用いて重力方向が InGaSb 結晶成長に与える影響を調べた結果、アンプル角度が重力方向に対して  $0^\circ$ ,  $53^\circ$ ,  $90^\circ$  の場合に、平坦、上に凸、下に凸の界面形状となった。対流の相違により、溶解領域や組成分布にも重力方向依存性が見られた。結晶径が小さい程、また成長温度が低いほど対流が小さくなり、界面形状が平坦になった。また、GaSb と InSb を種結晶として InGaSb 結晶成長実験を行ない、結晶成長界面温度を一定に保つために最適な冷却速度を溶液中の温度勾配と成長速度から求め、均一組成の InGaSb 結晶成長を達成した。さらに、実験空間の限られた宇宙実験で結晶成長領域を長くするための結晶成長条件を数値解析と実験により検討した。高い結晶化収率を得るために最適な InSb 長を得た。

## 8.2 国際宇宙ステーション実験の提案

得た研究結果より，図 8-1 と図 8-2 に示すシステムの宇宙実験を提案する。

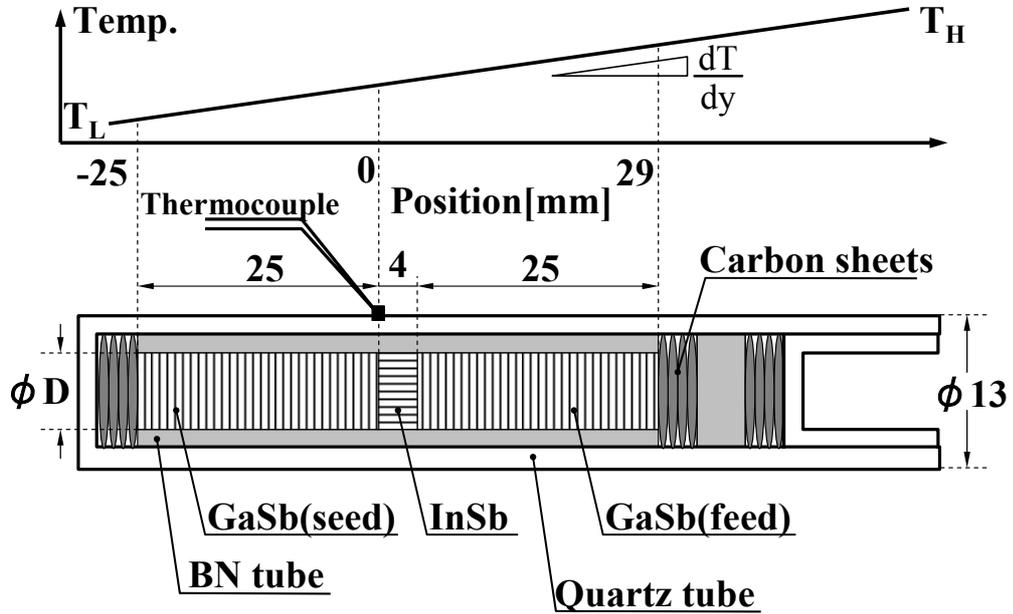


図 8-1 電気炉の温度分布(上)と均一組成結晶成長アンプル構造(下)

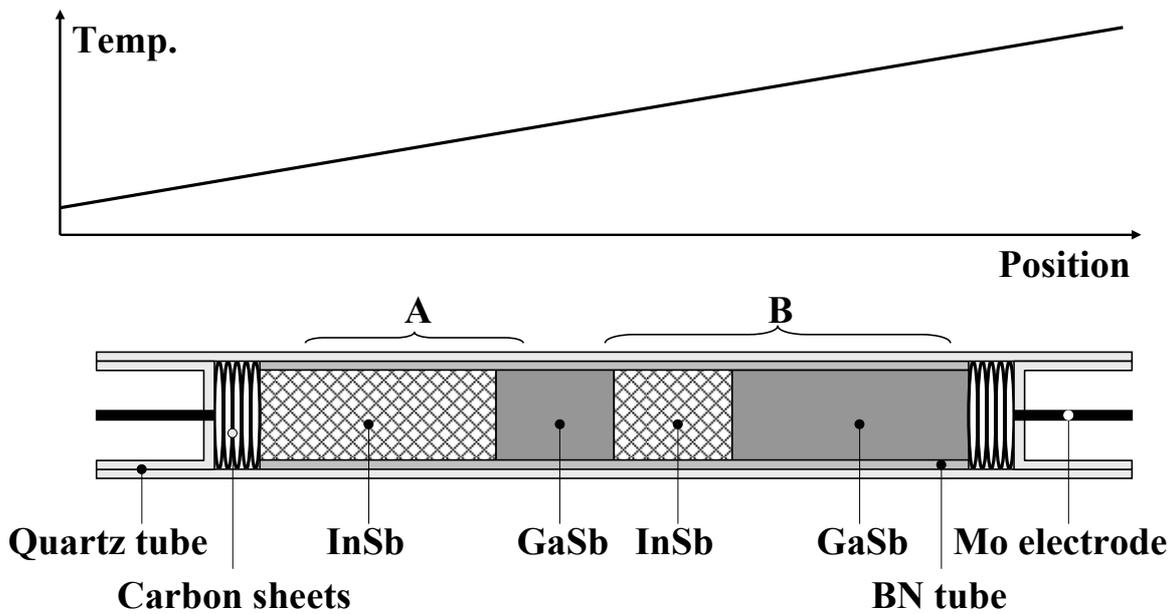


図 8-2 電気炉の温度分布(上)と電流パルス用アンプル構造(下)

図 8-1 に示す宇宙実験の温度分布及びアンプル構造は、今まで実験で用いてきた結晶成長アンプルの構造と同じである。種結晶として GaSb 及び InSb を用いることで、地球上において均一組成結晶を成長は既に決定されている。この条件と同じ条件で微小重力環境下において結晶成長実験を行うことで、地上の結晶成長実験と直接の比較を行い、対流が均一組成結晶成長に与える影響を調べる。

図 8-2 に示す宇宙実験の特徴は 2 点あり、電流熱パルスを入れることと結晶成長実験を 2 箇所同時に行う点にある。また、結晶側面に自由空間が存在しないため、マランゴニ対流の発生については考慮する必要が無く、落下塔実験で見られたような突起物の生成に考慮を払う必要も無い。カーボンシート、BN 管、石英管等も宇宙実験において既に実績のあるものである。ISS に搭載される温度勾配炉の構造は決定しており、挿入するカートリッジの構造も決まっている。このカートリッジは熱伝導率が小さく、外部温度のふらつきに対して内部温度を一定に保つことができる反面、急な熱変化を伝えることができないため、結晶成長中にパルスを導入することは難しい。しかし、電流を流すことのできる構造になっている。結晶成長中に電流を流すことで、結晶成長界面温度を急激に変化させて熱パルスと同様のマーキングを行うことは可能である。そのことを鑑みて今後は、地上実験においても電流パルスを用いた実験を行うことが不可欠であるといえる。また、電極として用いている Mo は石英ガラスとほぼ同じ熱膨張特性を示す物質で、密封された石英管内への電極としては最適である。本実験の結果より、熱パルス導入によって結晶成長速度求めた後に、高 In 組成と高 Ga 組成の InGaSb 均一組成結晶成長を行うことは可能であることが示されている。また、効率的な結晶成長を行うための溶液長さも地上実験から決定ができる。このことから、温度と結晶長さを決めることで 2 箇所同時に結晶成長を行うことができる。図 8-2 に示す A と B の位置である。つまり、真ん中の GaSb は高温側では種結晶の役割を、低温側では供給原料の役割を同時に果たすことになる。A の位置では、高 In 組成の InGaSb を、B の位置では高 Ga 組成の InGaSb 結晶を成長させる。結晶成長位置を実験後に明らかにするため、真ん中の GaSb 側面には印（傷等）をつけておくべきであることを補足しておく。温度プログラムは、一定温度を保つことにする。この間に電流パルスを導入することで、地上実験の場合と同様に温度勾配、成長速度等を求めて均一組成結晶を成長させる条件を決定する。この結果を利用して、2 度目の実験で均一組成結晶を得る。宇宙実験を 2 度行う必要はあるが、確実に均一組成結晶を得ることができる。

## 謝辞

本論文は静岡大学電子工学研究所ナノデバイス材料部門ナノ材料創成分野（旧電子材料部門完全バルク結晶成長分野及び多元素物質創製分野）熊川・早川研究室で行われた研究をまとめたものです。

論文を結ぶにあたり、博士課程指導教官として研究の進め方や論文執筆方法等さまざまな御指導を賜りました静岡大学電子工学研究所・早川泰弘教授に謹んで感謝の意を表します。先生の研究に対する激しい情熱は、私の目標とするものです。

修士課程指導教官として、冷静に結果を分析し多大なる御指導を賜りました静岡大学電子工学研究所・熊川征司教授に心より感謝いたします。特に共同研究として研究を行っていた際に感じました先生の責任感の強さは、私が尊敬してやまない点です。

また、指導教官として研究に対する取り組みや心構え等を御指導くださいました静岡大学工学部機械工学科・宮澤政文教授に深く感謝いたします。先生がよく話されていた「大切なのはオーダーです」というお言葉は、今の私の座右の銘です。

本論文を審査してくださいました静岡大学工学部電気電子工学科・福家俊郎教授、江間義則教授並びに静岡大学電子工学研究所田中昭助教授に厚く御礼申し上げます。田中昭助教授には、顕微鏡等の装置を使用させていただき本研究を進めるにあたって多大なる尽力をいただきました。御礼申し上げます。

静岡理工科大学電子工学科・小澤哲夫助教授並びに静岡大学工学部物質工学科・岡野泰則助教授には、共同研究としてさまざまな助言をいただきましたことを感謝いたします。

静岡大学電子工学研究所・新船幸二助手には直接研究について御助力いただき、また研究の進め方やまとめ方など基礎的な部分から指導いただきましたことを深く感謝いたします。

静岡大学工学部機械工学科・大津広敬助手には、研究者としての考え方や宇宙分野の見識を深める様々な助言をいただき、公私にわたって大変お世話になりました。御礼申し上げます。

静岡大学電子工学研究所・川井秀記助手には、発表への助言ならびに研究者としての考え方・心構え・人生の方針など公私にわたってお世話になりましたことを御礼申し上げます。

静岡大学電子工学研究所・K.Balakrishnan 助手には、英語指導をいただきましたことを感謝いたします。

静岡大学電子工学研究所研究員・柴田尚弘博士には、研究方法のイロハから手取り足取り懇切丁寧に指導いただきました。また、研究者としての視点や人生の先輩として考え方や後輩指導の方法等、私的な部分においても大変お世話になりましたことを御礼申し上げます。

静岡大学電子工学研究所研究員・D.Krishnamurthy 博士には、英語指導ならびに研究者としての生き方を示してくださいましたことを感謝いたします。

静岡大学電子工学研究所・小山忠信技官には試料の測定や技術指導，特に機械加工や結晶成長方法について多大なご指導をいただきました。さらに，研究室における研究の歴史など論文に残らないノウハウ的な部分において公私にわたって大変お世話になりましたことを御礼申し上げます。

静岡大学電子工学研究所・百瀬与志美技官にはガラス加工，特にアンプルを作製していただいたことやガラスの特性についての指導をいただきました。御礼申し上げます。

静岡大学工作技術センター・松野貞雄技官，磯谷章技官，佐原和芳技官，岩澤充弘技官，神尾恒春技官，岡本哲幸技官には，装置製作について大変お世話になりましたことを御礼申し上げます。

静岡大学電子工学研究所・勝野廣宣技官，静岡大学工学部・深谷充技官には結晶測定で，結晶切断に際し静岡大学工学部・石野健英技官に，パソコンの設定等について静岡大学工学部山口卓士技官に，機械加工について島田和彦技官にお世話になりました。御礼申し上げます。

航空機実験において「ダイヤモンドエアサービス株式会社」の皆様，落下塔実験において「日本無重量総合研究所」の皆様に大変お世話になりました。御礼申し上げます。

静岡大学電子工学研究所・小松秀輝氏には，研究室におきまして長年にわたり研究指導・技術指導など公私ともに親身となり相談に乗って下さりましたことに対し，深く御礼申し上げます。

三菱電機株式会社・木村忠博士には，博士取得に際し多大な助言をいただきました。深く御礼申し上げます。

静岡大学電子工学研究所・勝又政光氏には，InSb・GaSbバルク結晶成長について御指導をいただきました。御礼申し上げます。

静岡大学電子工学研究所・坂口哲也氏には，半導体結晶特に実験試料 InGaSb について様々な助言・指導をいただきました。御礼申し上げます。

静岡大学電子工学研究所・真島和也氏には，航空機・落下塔実験に際し快く実験試料 InGaSb を提供していただきました。また，結晶成長ならびに研究全般においてご指導くださいましたことに深く御礼申し上げます。

静岡大学電子工学研究所・岡村幸治氏には，GaSbバルク単結晶の提供ならびに研究の相談役となっただけでなく，公私共に大変お世話になりましたことを深く御礼申し上げます。

静岡大学電子工学研究所・中村慎吾氏には，研究の助言を多数いただきました。また，研究室内において円滑に研究を進めるにあたり公私に渡ってさまざまなご助力をいただきました。深く御礼申し上げます。

静岡大学電子工学研究所・M.Haris 氏には論文ならびに英語指導等でお世話になりましたことを御礼申し上げます。

静岡大学工学部機械工学科熱科学分野・本間寛巳博士，中曾根竹行氏には温度測

定等でお世話になりました。御礼申し上げます。

また、熊川・早川研究室におきましてお世話になりました、飯田晋博士、荒木敏之氏、大場宣幸氏、高橋博信氏、森徹氏、安達広樹氏、中村徹郎氏、村井崇志氏、山下真一氏、山田哲生氏、須貝和輝氏、鳥居尚也氏、永井洋希氏、井上達也氏、岡田有矢氏、山地隆氏、足立亮太氏、井村一也氏、構哲男氏、槌田健太郎氏、川島久典氏、小林裕司氏、疋田卓也氏に御礼申し上げます。

宮澤研究室におきましては、伊藤浩氏、岡田充茂氏、川浪淳氏、小出康生氏、中山大介氏、山田充孝氏、一木太郎氏、木谷英明氏、簾内里子氏、中村将治氏、山本純平氏、国広征児氏、下川晋治氏、高橋美友紀氏、竹内奨氏、平野篤史氏、森田聡氏、岸上和也氏、青木真一氏、北川智明氏、木村公紀氏、国吉正則氏、小林光司氏、小林俊之氏、小倉法広氏、井上允彦氏、景山慎也氏、川合正洋氏、佐藤清志氏、鈴木悟史氏、鈴木和哉氏、西平竜太郎氏、足木義幸氏、奥村真澄氏、加藤康弘氏、鈴木和幸氏、山下景子氏、山田直氏、坂田和義氏、鈴木和峰氏、谷川茂喜氏、永田靖典氏、米山裕征氏、長谷川浩史氏、市川玄人氏、柴田弥生氏に助言や励ましなどを頂きましたことを御礼申し上げます。

最後になりますが、温かく見守って下さいました両親と家族に心より感謝します。

## 研究業績目録

### 研究論文

- [1] Y.Hayakawa, K.Balakrishnan, H.Komatsu, N.Murakami, T.Nakamura, T.Koyama, T.Ozawa, Y.Okano, M.Miyazawa, S.Dost, L.H.Dao and M.Kumagawa: J.Cryst.Growth, vol.**237-239**, pp.1831-1834 (2002.6) “Drop experiments on crystallization of InGaSb semiconductors”.
- [2] Y.Hayakawa, K.Balakrishnan, Y.Okano, T.Ozawa, T.Kimura, H.Komatsu, N.Murakami, T.Nakamura, K.Arafune, T.Koyama, M.Miyazawa, A.Hirata, N.Imaishi, S.Dost, L.H.Dao and M.Kumagawa: The Journal of Space Technology and Science, **15** [1], pp.11-20 (2002.3) “Experimental and numerical analysis of crystallization processes of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  under different gravity conditions”.
- [3] 村上倫章, 小山忠信, 熊川征司, 早川泰弘: 静岡大学大学院電子科学研究科研究報告, vol.**23**, pp.61-65 (2003.4) “落下塔を利用した微小重力環境下における InGaSb 三元混晶半導体の凝固実験”.
- [4] N.Murakami, K.Arafune, T.Koyama, M.Kumagawa and Y.Hayakawa: J.Crystal Growth, vol.**263**, pp.320-326 (2004.3) “Effect of gravitational direction on dissolution and growth in GaSb/InSb/GaSb sandwich system”.
- [5] 村上倫章, 新船幸二, 小山忠信, 百瀬与志美, 熊川征司, 早川泰弘: 静岡大学大学院電子科学研究科研究報告, vol.**24**, pp.33-39 (2004.4) “InGaSb 結晶成長における重力効果”.
- [6] N.Murakami, K.Arafune, T.Koyama, Y.Momose, M.Kumagawa, Y.Hayakawa, T.Ozawa, Y.Okano and S.Dost: Int.J.Materials and Product Technology, vol.**22**, pp.20-34 (2005) “An experimental study for the role of natural convection in the dissolution of GaSb into InSb melt, and the growth of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  crystals”.
- [7] K.Arafune, N.Murakami, T.Kimura, M.Kumagawa, Y.Hayakawa, T.Ozawa, Y.Okano and S.Dost: Int.J.Materials and Product Technology vol. **22**, pp.172-184 (2005) “A numerical study on the buoyancy convection occurring during the formation of InGaSb solution in a GaSb/InSb/GaSb sandwich system”.

- [8] N.Murakami, K.Arafune, T.Koyama, Y.Momose, T.Ozawa, Y.Okano, S.Dost, L.H.Dao, M.Kumagawa and Y.Hayakawa: The Special "ISPS Proceedings" volume of Microgravity - Science and Technology (2005) in print "Effect of gravity on InGaSb crystal growth".
- [9] T.Ozawa, N.Murakami, K.Arafune, Y.Okano, T.Suzuki, M.Kumagawa and Y.Hayakawa: J.Crystal Growth (2004) accepted "Numerical analysis of constitutional supercooling in InGaSb crystal growth under different gravity levels".
- [10] N.Murakami, K.Arafune, T.Koyama, M.Kumagawa and Y.Hayakawa: J.Crystal Growth, accepted "Measurement of growth rate by thermal pulse technique and growth of homogeneous  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  bulk crystals".

#### 関連研究論文

- [1] T.Nakamura, Y.Hayakawa, K.Balakrishnan, N.Shibata, H.Komatsu, N.Murakami, T.Yamada, D.Krishnamurthy, T.Koyama, T.Ozawa, Y.Okano, M.Miyazawa, A.Hirata, K.Arafune, S.Dost, Le H.Dao and M.Kumagawa: Proc. Joint International Conference on Advanced Science and Technology by Shizuoka University and Zhejiang University (JICAST 2000) (Hamamatsu, Japan, 2000) pp.367-370 (2000.12) "A comparative analysis on the crystallization of InGaSb under reduced gravity using parabolic flight of an airplane and normal gravity conditions".
- [2] N.Murakami, Y.Hayakawa, K.Balakrishnan, N.Shibata, H.Komatsu, T.Nakamura, T.Yamada, T.Koyama, T.Ozawa, Y.Okano, M.Miyazawa, A.Hirata, S.Dost, Le H.Dao and M.Kumagawa: Proc.Joint International Conference on Advanced Science and Technology by Shizuoka University and Zhejiang University (JICAST 2000) (Hamamatsu, Japan, 2000) pp.371-374 (2000.12) "Drop tower experiments on the melting of GaSb and InSb".
- [3] H.Komatsu, Y.Hayakawa, K.Balakrishnan, N.Shibata, N.Murakami, T.Nakamura, T.Yamada, T.Koyama, T.Ozawa, Y.Okano, M.Miyazawa, A.Hirata, S.Dost, Le H.Dao and M.Kumagawa: Proc. Joint International Conference on Advanced Science and Technology by Shizuoka University and Zhejiang University (JICAST 2000)

- (Hamamatsu, Japan, 2000) pp.375-378 (2000.12) “Solidification of InGaSb under reduced gravity using a drop tower”.
- [4] H.Adachi, Y.Hayakawa, T.Ozawa, Y.Okano, S.Abe, N.Murakami, K.Balakrishnan, T.Koyama and M.Kumagawa: Proc. Joint International Conference on Advanced Science and Technology by Shizuoka University and Zhejiang University (JICAST 2000) (Hamamatsu, Japan, 2000) pp.383-386 (2000.12) “Effect of heating rate on the dissolution process of GaSb into InSb melt”.
- [5] 早川泰弘, K.Balakrishnan, 柴田尚弘, 小松秀輝, 中村徹郎, 村上倫章, 山田哲生, D.Krishnamurthy, 小山忠信, 小澤哲夫, 岡野泰則, 宮澤政文, 平田 彰, 新船幸二, S.Dost, L.H.Dao, 熊川征司: 日本マイクログラフィティ応用学会誌 **18** [2], pp.79-83 (2001.4) 「航空機を利用した微小重力実験」特集 “航空機利用による微小重力環境下における InGaSb 半導体の結晶成長”.
- [6] N.Murakami, T.Kimura, H.Adachi, T.Ozawa, Y.Okano, K.Balakrishnan, T.Arafune, T. Koyama, Y.Hayakawa and M.Kumagawa: Proc. Joint International Conference on Advanced Science and Technology by Shizuoka University and Zhejiang University (JICAST 2001) (Hangzhou, Republic of China, 2001) 280-283 (2001.12) “Numerical analysis of gravity influence on dissolution of GaSb into InSb melt”.
- [7] Y.Hayakawa, K.Balakrishnan, H.Komatsu, N.Murakami, T.Nakamura, T.Koyama, T.Ozawa, Y.Okano, M.Miyazawa, S.Dost, Le H.Dao and M.Kumagawa: Acta Astronautica, vol.**51** [1-9], pp. 221-227 (2002.9) “Microgravity experiments on melting and crystallization of InGaSb”.
- [8] M.Kumagawa, T.Kimura, N.Murakami, K.Balakrishnan, K.Arafune, Y.Okano, T.Ozawa, T.Koyama, A.Hirata, N.Imaishi, S.Dost, L.H.Dao, and Y.Hayakawa: Proc. of 1<sup>st</sup> International Conference on Global Research and Education “Inter-Academia 2002 (Druzuba, Slovakia, 2002) 132-135 (2002.9) “Gravity effects on melting and crystallization of InGaSb semiconductors”.
- [9] T.Kimura, K.Arafune, K.Balakrishnan, T.Ozawa, Y.Okano, N.Murakami, H.Adachi, Y.Hayakawa and M.Kumagawa: J.Crystal Growth vol.**247**, pp.291-300 (2003.1) “Numerical analysis of the dissolution process of GaSb into InSb melt under difference

gravity conditions”.

- [10] N.Murakami, K.Arafune, T.Kimura, T.Ozawa, Y.Okano, S.Dost, L.H.Dao, Y.Hayakawa and M.Kumagawa: Proc. of 2nd International Conference on Global Research and Education “Inter-Academia 2003” (Warsaw University, Poland, 2003) 113-121 (2003.9) “Numerical simulation of convection on unsteady dissolution of GaSb into InSb melt”.
- [11] 新船幸二, 村上倫章, 小山忠信, 熊川征司, 早川泰弘: 静岡大学電子工学研究所 研究報告, vol.38, pp. 1-7 (2004.3) “温度差法による  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  結晶成長の一次元モデル解析”.
- [12] N.Murakami, K.Arafune, T.Koyama, Y.Momose, T.Ozawa, Y.Okano, S.Dost, L.H.Dao, M.Kumagawa and Y.Hayakawa: 3rd International Conference on Global Research and Education “Inter-Academia 2004” (Budapest, Hungary, 2004) 367-376 (2004.9) “Gravitational effect on growth of InGaSb ternary bulk crystals”.

## 研究会及び学術講演発表

### 国際会議

- [1] M.Kumagawa, Y.Hayakawa, K.Balakrishnan, N.Shibata, H.Komatsu, T.Nakamura, N.Murakami, T.Yamada, D.Krishnamurthy, T.Koyama, M.Miyazawa and L.H.Dao: The 1<sup>st</sup> Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (Sendai, Japan, 2000) **T-B-08** (2000.8) “Influence of gravity on the crystallization of InGaSb”.
- [2] T.Nakamura, Y.Hayakawa, K.Balakrishnan, N.Shibata, H.Komatsu, N.Murakami, T.Yamada, D.Krishnamurthy, T.Koyama, T.Ozawa, Y.Okano, M.Miyazawa, A.Hirata, K.Arafune, S.Dost, Le H.Dao and M.Kumagawa: Joint International Conference on Advanced Science and Technology by Shizuoka University and Zhejiang University (JICAST 2000) (Hamamatsu, Japan, 2000) **ELM-4b-01** (2000.12) “A comparative analysis on the crystallization of InGaSb under reduced gravity using parabolic flight of an airplane and normal gravity conditions”.
- [3] N.Murakami, Y.Hayakawa, K.Balakrishnan, N.Shibata, H.Komatsu, T.Nakamura, T.Yamada, T.Koyama, T.Ozawa, Y.Okano, M.Miyazawa, A.Hirata, S.Dost, Le H.Dao and M.Kumagawa: Joint International Conference on Advanced Science and

- Technology by Shizuoka University and Zhejiang University (JICAST 2000) (Hamamatsu, Japan, 2000) **ELM-4b-02** (2000.12) “Drop tower experiments on the melting of GaSb and InSb”.
- [4] H.Komatsu, Y.Hayakawa, K.Balakrishnan, N.Shibata, N.Murakami, T.Nakamura, T.Yamada, T.Koyama, T.Ozawa, Y.Okano, M.Miyazawa, A.Hirata, S.Dost, Le H.Dao and M.Kumagawa: Joint International Conference on Advanced Science and Technology by Shizuoka University and Zhejiang University (JICAST 2000) (Hamamatsu, Japan, 2000) **ELM-4b-03** (2000.12) “Solidification of InGaSb under reduced gravity using a drop tower”.
- [5] H.Adachi, Y.Hayakawa, T.Ozawa, Y.Okano, S.Abe, N.Murakami, K.Balakrishnan, T.Koyama and M.Kumagawa: Joint International Conference on Advanced Science and Technology by Shizuoka University and Zhejiang University (JICAST 2000) (Hamamatsu, Japan, 2000) **ELM-4b-05** (2000.12) “Effect of heating rate on the dissolution process of GaSb into InSb melt”.
- [6] Y.Hayakawa, K.Balakrishnan, H.Komatsu, N.Murakami, T.Nakamura, T.Koyama, T.Ozawa, Y.Okano, M.Miyazawa, S.Dost, L.H.Dao and M.Kumagawa: The Thirteenth International Conference on Crystal Growth in Conjunction with the Eleventh International Conference on Vapor Growth and Epitaxy (Kyoto, Japan, 2001) **31a-S21-01** (2001.7) “Drop experiments on melting and crystallization of some III-V compound semiconductors”.
- [7] T.Ozawa, Y.Hayakawa, Y.Okano, K.Ori, H.Adachi, N.Murakami, K.Balakrishnan, M.Miyazawa, A.Hirata, N.Imaishi and M.Kumagawa: The ICES'01 conference, the International Conference on Computational Engineering and Sciences (Marriott Resort, in Puerto Vallarta, Mexico, 2001) **ID133** (2001.8) “Effect of gravity force on the dissolution process of GaSb into InSb melt”.
- [8] Y.Hayakawa, K.Balakrishnan, H.Komatsu, N.Murakami, T.Nakamura, T.Koyama, T.Ozawa, Y.Okano, M.Miyazawa, S.Dost, L.H.Dao and M.Kumagawa: 52<sup>nd</sup> International Astronautical Congress (Toulouse, France,2001) (2001.10) “Microgravity experiments on melting and crystallization of InGaSb performed using a drop tower”.

- [9] K.Balakrishnan, Y.Hayakawa, H.Komatsu, N.Murakami, T.Nakamura, T.Kimura, T.Ozawa, Y.Okano, M.Miyazawa, S.Dost, L.H.Dao and M.Kumagawa: 2001 MRS Fall Meeting Symposium H: Progress in Semiconductor Materials for Optoelectronic Applications (Boston, USA, 2001) **H9.24** (2001.11) “Airplane and drop experiments on crystallization of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  semiconductor under different gravity conditions”.
- [10] N.Murakami, T.Kimura, H.Adachi, T.Ozawa, Y.Okano, K.Balakrishnan, T.Arafune, T.Koyama, Y.Hayakawa and M.Kumagawa: Joint International Conference on Advanced Science and Technology by Shizuoka University and Zhejiang University (JICAST 2001) (Hangzhou, Republic of China, 2001) **OEE3-7** (2001.12) “Numerical analysis of gravity influence on dissolution of GaSb into InSb melt”.
- [11] T.Ozawa, T.Kimura, Y.Hayakawa, Y.Okano, M.UENO, K.Balakrishnan, K.Arafune, N.Murakami and M.Kumagawa: Advance in Computational Engineering & Science 2002, (Reno, Nevada, USA, 2002) **ID207** (2002.7) (invited) “Effect of gravity force on the growth process of InGaSb semiconductors”.
- [12] M.Kumagawa, T.Kimura, N.Murakami, K.Balakrishnan, K.Arafune, Y.Okano, T.Ozawa, T.Koyama, A.Hirata, N.Imaishi, S.Dost, L.H.Dao, and Y.Hayakawa: 1<sup>st</sup> International Conference on Global Research and Education “Inter-Academia 2002”(Druzuba, Slovakia, 2002) **132-135** (2002.9) “Gravity effects on melting and crystallization of InGaSb semiconductors”.
- [13] T.Ozawa, T.Kimura, Y.Hayakawa, Y.Okano, N.Ueno, K.Balakrishnan, K.Arafune, N.Murakami and M.Kumagawa: The 6<sup>th</sup> Japan-Canada Workshop on Space Technology (Hamamatsu, Japan, 2002) (2002.11) “Numerical simulation for growth processes of InGaSb semiconductors”.
- [14] N.Murakami, K.Arafune, T.Kimura, T.Ozawa, Y.Okano, S.Dost, L.H.Dao, Y.Hayakawa and M.Kumagawa: 2nd International Conference on Global Research and Education “Inter-Academia 2003” (Warsaw University, Poland, 2003) **113-121** (2003.9) “Numerical simulation of convection on unsteady dissolution of GaSb into InSb melt”.
- [15] K.Arafune, N.Murakami, T.Kimura, T.Ozawa, Y.Okano, Y.Hayakawa and M.Kumagawa: 4<sup>th</sup> International Workshop on Modeling in Crystal growth (Fukuoka,

- Japan) **175-176** (2003.11) “Numerical study on gravitational convection during dissolution process in GaSb/InSb/GaSb sandwich system”.
- [16] T.Ozawa, N.Murakami, K.Arafune, Y.Okano, T.Suzuki, Y.Hayakawa and M.Kumagawa: 4<sup>th</sup> International Workshop on Modeling in Crystal growth (Fukuoka, Japan) **177-178** (2003.11) “Numerical analysis of growth processes of InGaSb under different gravity conditions”.
- [17] N.Murakami, K.Arafune, T.Koyama, Y.Momose, T.Ozawa, Y.Okano, S.Dost, L.H.Dao, M.Kumagawa and Y.Hayakawa: 2<sup>nd</sup> International Symposium on Physical Sciences in Space held jointly with Spacebound 2004 (Toronto, Canada) (2004.5) “Effect of gravity on InGaSb crystal growth”.
- [18] T.Ozawa, N.Murakami, A.Arafune, Y.Okano, T.Suzuki, M.Kumagawa and Y.Hayakawa: The Fourteenth International Conference on Crystal Growth in Conjunction with the Twelfth International Conference on Vapor Growth and Epitaxy (Grenoble, France, 2004) **202** (2004.8) “Numerical analysis of constitutional supercooling in InGaSb crystal growth under different gravity levels”.
- [19] N.Murakami, K.Arafune, T.Koyama, Y.Momose, T.Ozawa, Y.Okano, S.Dost, L.H.Dao, M.Kumagawa and Y.Hayakawa: 3rd International Conference on Global Research and Education “Inter-Academia 2004” (Budapest, Hungary, 2004) **367-376** (2004.9) “Gravitational effect on growth of InGaSb ternary bulk crystals”.

## 国内会議

- [1] 中村徹郎, 早川泰弘, K.Balakrishnan, 柴田尚弘, 小松秀輝, 村上倫章, 山田哲生, D.Krishnamurthy, 小山忠信, 宮澤政文, 熊川征司: 電子情報通信学会, 電子デバイス研究会, 信学技報, Ed2000-39, p.79-84 (2000年5月) “空機利用による微小重力環境下と地上における InGaSb 半導体の結晶成長”.
- [2] 村上倫章, 早川泰弘, K.Balakrishnan, 柴田尚弘, 小松秀輝, 中村徹郎, 山田哲生, D.Krishnamurthy, 小山忠信, 岡野泰則, 宮澤政文, 熊川征司: 第 61 回応用物理学会学術講演会, 3aZ15 (2000年9月) “空機利用における微小重力環境と地上における InGaSb 凝固”

- [3] Y.Hayakawa, K.Balakrishnan, N.Shibata, S.Abe, H.Komatsu, N.Murakami, T.Nakamura, H.Adachi, T.Koyama, T.Ozawa, Y.Okano, M.Miyazawa, A.Hirata, S.Dost, Le H.Dao and M.Kumagawa: 第 2 回ベンチャーラボ及び科学研究費(国際学術)合同研究会 (2000 年 11 月) “Crystallization of InGaSb in preparation for the future space experiment under microgravity”.
- [4] T.Nakamura, Y.Hayakawa, K.Balakrishnan, N.Shibata, H.Komatsu, N.Murakami, T.Yamada, D.Krishnamurthy, T.Koyama, T.Ozawa, Y.Okano, M.Miyazawa, A.Hirata, K.Arafune, S.Dost, Le H.Dao and M.Kumagawa: 第 2 回ベンチャーラボ及び科学研究費(国際学術)合同研究会 (2000 年 11 月) “A comparative analysis on the crystallization of InGaSb under reduced gravity using parabolic flight of an airplane and normal gravity conditions”.
- [5] N.Murakami, Y.Hayakawa, K.Balakrishnan, N.Shibata, H.Komatsu, T.Nakamura, T.Yamada, T.Koyama, T.Ozawa, Y.Okano, M.Miyazawa, A.Hirata, S.Dost, Le H.Dao and M.Kumagawa: 第 2 回ベンチャーラボ及び科学研究費(国際学術)合同研究会 (2000 年 11 月) ”Drop Experiments on the Melting of GaSb and InSb”.
- [6] 早川泰弘, K.Balakrishnan, 小松秀輝, 村上倫章, 中村徹郎, 安達広樹, D.Krishnamurthy, 小山忠信, 岡野泰則, 宮澤政文, 熊川征司 第 17 回宇宙利用シンポジウム [材料科学] (2001 年 1 月) “航空機と落下塔を利用した微小重力環境下における InGaSb 半導体の結晶成長”.
- [7] 村上倫章, 早川泰弘, K.Balakrishnan, 柴田尚弘, 小松秀輝, 中村徹郎, 山田哲生, D.Krishnamurthy, 小山忠信, 小澤哲夫, 岡野泰則, 宮澤政文, S.Dost, Le.H.Dao, 熊川征司: 第 48 回応用物理学関係連合講演会, 30pW15 (2001 年 3 月) “落下塔利用における微小重力環境下の InSb と GaSb 融解実験”.
- [8] 小松秀輝, 早川泰弘, K.Balakrishnan, 柴田尚弘, 村上倫章, 中村徹郎, 山田哲生, D.Krishnamurthy, 小山忠信, 小澤哲夫, 岡野泰則, 宮澤政文, S.Dost, Le.H.Dao, 熊川征司: 第 48 回応用物理学関係連合講演会, 30pW16 (2001 年 3 月) “落下塔利用における微小重力環境下での InGaSb 凝固実験”.
- [9] 村上倫章, 早川泰弘, K.Balakrishnan, 柴田尚弘, 小松秀輝, 中村徹郎, 山田哲生, 小山忠信, 小澤哲夫, 岡野泰則, 宮澤政文, 熊川征司: 電子情報通信

- 学会, 電子デバイス研究会, 信学技報, ED2001-29, CPM2001-16, SDM2001-29, p.87-92 (2001年5月) ”落下塔利用による微小重力環境下における半導体の融解と凝固実験”.
- [10] K.Balakrishnan, Y.Hayakawa, Y.Okano, H.Komatsu, N.Murakami, T.Nakamura, H.Adachi, T.Kimura, T.Koyama, T.Ozawa, M.Miyazawa, K.Arafune, A.Hirata, S.Dost, L.H.Dao and M.Kumagawa: 第22回静岡コロキウム 1st HI-ChEC(International Hamamatsu Chemical Engineering Colloquium) Materials Science in Chemical Engineering (Hamamatsu, Japan,2001) pp.5-28 (2001.8) “Microgravity crystallization of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  semiconductors”.
- [11] 早川泰弘, K.Balakrishnan, 岡野泰則, 小澤哲夫, 木村 忠, 小松秀輝, 村上倫章, 中村徹郎, 安達広樹, 新船幸二, 小山忠信, 宮澤政文, 平田 彰, 今石宣之, 熊川征司: 第50回日本結晶成長学会, バルク結晶成長分科会研究会, pp.6-13 (2001年8月) ”微小重力環境下と地上における混晶半導体結晶成長実験と数値解析”.
- [12] 村上倫章, 早川泰弘, K.Balakrishnan, 柴田尚弘, 小松秀輝, 中村徹郎, 山田哲生, 小山忠信, 小澤哲夫, 岡野泰則, 宮澤政文, 熊川征司: 第45回宇宙科学技術連合講演会講演会, 3G5, p.256 (2001年10月) ”落下塔利用の微小重力環境における半導体結晶の融解と凝固実験”.
- [13] 中村徹郎, 早川泰弘, K.Balakrishnan, 柴田尚弘, 小松秀輝, 村上倫章, 山田哲生, D.Krishnamurthy, 新船幸二, 小山忠信, 岡野泰則, 宮澤政文, 熊川征司: 第45回宇宙科学技術連合講演会講演会 3G6 p.257 (2001年10月) “航空機利用の微小重力環境下における  $\text{InGaSb}$  半導体の凝固”.
- [14] 早川泰弘, K.Balakrishnan, 小松秀輝, 村上倫章, 中村徹郎, 小山忠信, 新船幸二, 小澤哲夫, 岡野泰則, 宮澤政文, S.Dost, L.H.Dao, 熊川征司: 第17回日本マイクログラビティ応用学会学術講演会, A303 (2001年10月) “落下塔利用の微小重力環境下における  $\text{InGaSb}$  突起物形成過程のその場観察”.
- [15] 早川泰弘, K.Balakrishnan, 小松秀輝, 村上倫章, 中村徹郎, 安達広樹, 新船幸二, 小山忠信, 小澤哲夫, 岡野泰則, 宮澤政文, S. Dost, L.H.Dao, 熊川征司: 第18回宇宙利用シンポジウム [材料科学] (2002年1月) “落下塔を利

用した微小重力環境下における InGaSb 突起物の凝固過程その場観察”.

- [16] 村上倫章, 木村 忠, 新船幸二, 小澤哲夫, 岡野泰則, 早川泰弘, 熊川征司: 第 33 回結晶成長国内会議, NCCG-33, 730aD5 (2003 年 7 月) “InGaSb 結晶成長における溶液相形成過程の数値解析”.
- [17] 小澤哲夫, 村上倫章, 鈴木崇之, 新船幸二, 岡野泰則, 早川泰弘, 熊川征司: 第 33 回結晶成長国内会議, NCCG-33, 730aD6 (2003 年 7 月) “InGaSb 結晶成長における重力効果の数値解析”.
- [18] 村上倫章, 新船幸二, 山地 隆, 構 哲男, 岡野泰則, 小澤哲夫, 小山忠信, 早川泰弘, 熊川征司: 第 63 回応用物理学会学術講演会, 30aPI28 (2003 年 8 月) “GaSb/InSb/GaSb 試料の溶解過程における重力の影響”.
- [19] 新船幸二, 村上倫章, 小山忠信, 早川泰弘, 熊川征司: 第 63 回応用物理学会学術講演会, 30aPI29 (2003 年 8 月) “温度差徐冷法による  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  結晶成長”.
- [20] 村上倫章, 新船幸二, 山地 隆, 構 哲男, 岡野泰則, 小澤哲夫, 小山忠信, 百瀬与志美, 早川泰弘, 熊川征司: 第 19 回日本マイクログラフィティ応用学会学術講演会, p11 (2003 年 10 月) “GaSb/InSb/GaSb 系における溶解と成長の重力方向依存性”.
- [21] 新船幸二, 村上倫章, 小山忠信, 早川泰弘, 熊川征司: 第 19 回日本マイクログラフィティ応用学会学術講演会, B219 (2003 年 10 月) “温度差法による  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  結晶成長”.
- [22] 新船幸二, 村上倫章, 早川泰弘, 熊川征司: 静岡大学と宇宙航空研究開発機構の半導体研究会, (2004 年 3 月) “温度差徐冷法による結晶成長 (最近の結果)”.
- [23] 村上倫章, 新船幸二, 小山忠信, 熊川征司, 早川泰弘: 第 51 回応用物理学関係連合講演会, 28pZC1 (2004 年 3 月) “GaSb/InSb/GaSb サンドイッチ試料を用いた均一組成 InGaSb 結晶成長”.
- [24] 村上倫章, 小山忠信, 早川泰弘: 第 34 回結晶成長国内会議, NCCG-34, 25aA06 (2004 年 8 月) “InGaSb 均一組成結晶成長のための成長速度測定”.
- [25] 村上倫章, 新船幸二, 小山忠信, 熊川征司, 早川泰弘: 第 64 回応用物理学会学術講演会, 3aT6 (2004 年 9 月) “GaSb/InSb/GaSb サンドイッチ試料を用いた均一組成 InGaSb 結晶成長 II”.

- [26] 村上倫章, 疋田卓也, 小山忠信, 熊川征司, 早川泰弘: 第 20 回日本マイクログラビティ応用学会学術講演会, p.13 (2004 年 11 月) “温度差法による高 In 組成比 InGaSb 結晶成長の地上予備実験”.
- [27] 村上倫章, 疋田卓也, 小山忠信, 熊川征司, 早川泰弘: 第 20 回日本マイクログラビティ応用学会学術講演会, p.14 (2004 年 11 月) “熱パルス導入による InGaSb 結晶成長速度の測定と均一組成成長”.
- [28] 村上倫章, 疋田卓也, 新船幸二, 小山忠信, 百瀬与志美, 熊川征司, 早川泰弘: 第 21 回宇宙利用シンポジウム, (2005 年 1 月) “宇宙実験を目指した均一組成 InGaSb 結晶成長”.