

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

科学研究費助成事業 研究成果報告書



令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05038

研究課題名（和文）アモノサーマル法による窒化物結晶作製プロセスに関わる熱力学性質の解明

研究課題名（英文）Thermodynamic properties related to nitride crystal fabrication process by the ammonothermal method

研究代表者

富田 大輔（Tomida, Daisuke）

名古屋大学・未来材料・システム研究所・特任准教授

研究者番号：30431472

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,800,000 円

研究成果の概要（和文）：腐食性の高い流体の高温高压条件下で測定可能な定容積法によるPVT測定装置を開発し、アモノサーマル法によるGaN単結晶育成が行われている温度、圧力領域におけるアンモニア+ハロゲン化アンモニウム混合系のPVT測定を行った。アンモニア純成分についてもPVT測定を行い、REFPROPの計算値との比較をしたところ、REFPROPの適用範囲外である723～798 Kの範囲においては温度上昇に伴い本研究による実測値との偏差が増大した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

開発した定容積法によるPVT測定装置で測定したPVTデータはアモノサーマル法によるGaN単結晶成長プロセスシミュレーションの発展に大きく貢献し、学術的意義は大きい。アモノサーマル法は窒化ガリウムだけでなく、III族窒化物である窒化アルミニウムや窒化インジウム、さらにはその混晶を作製できる応用範囲の広い技術である。これらの結晶を作製する際にも、超臨界アンモニア+ハロゲン化アンモニウム混合系が溶媒として利用される。豊富な熱物性データに基づく相関式の開発とそれに基づく窒化物単結晶成長プロセスシミュレーションの確立により最先端材料の開発を効率的に推進できると考えられ社会的意義は大きいと言える。

研究成果の概要（英文）：PVT measurement device by the constant volume method that can measure highly corrosive fluids under high temperature-high pressure conditions has been developed. Then, the PVT measurement of the ammonia+ammonium halide mixtures in the temperature and pressure regions where the GaN single crystal was grown by the ammonothermal method was performed. PVT measurement of pure ammonia component was also performed and compared with the calculated value of REFPROP 10.0. In the range of 723 to 798 K, which is out of the applicable range of REFPROP, the deviation from the measured value by this study increased with increasing the temperature.

研究分野：超臨界流体工学

キーワード：アモノサーマル 熱力学性質 状態方程式

1. 研究開始当初の背景

アモノサーマル法は超臨界アンモニアを溶媒とした窒化ガリウム(GaN)単結晶作製法である。Fig.1 に示すようにオートクレーブ内にバッフル板を介して上下温度差を設け、原料溶解部で超臨界アンモニアに溶かした GaN を結晶育成部で種結晶上に析出させる方法である。超臨界アンモニアへの GaN の溶解を促進するために様々な鹵化剤が用いられている。我々はこれまでに、酸性鹵化剤であるハロゲン化アンモニウム存在下における超臨界アンモニアに対する GaN の溶解度を測定し、ハロゲン種の違いにより溶解度の温度依存性が大きく異なることを明らかにした[1]。作成した溶解度曲線に基づき結晶作製条件を検討したところ、結晶成長速度の飛躍的な向上に成功した[2]。これらの成果により、酸性アモノサーマル法による GaN 単結晶作製は実用化に向けて大きく前進した。

実用化に向けてはオートクレーブのスケールアップが必要になり、GaN 単結晶成長プロセスシミュレーションによる操作条件の最適化が必須である。しかし、GaN 単結晶作製条件(400~600 °C、100 MPa)での超臨界アンモニア+ハロゲン化アンモニウム混合系の熱物性データは極めて僅少である。オートクレーブ内の対流シミュレーションの開発が進められている[3]が、アンモニア純成分の物性値を用いたものであり、超臨界アンモニア+ハロゲン化アンモニウム混合系の物性値に基づく解析が求められている。

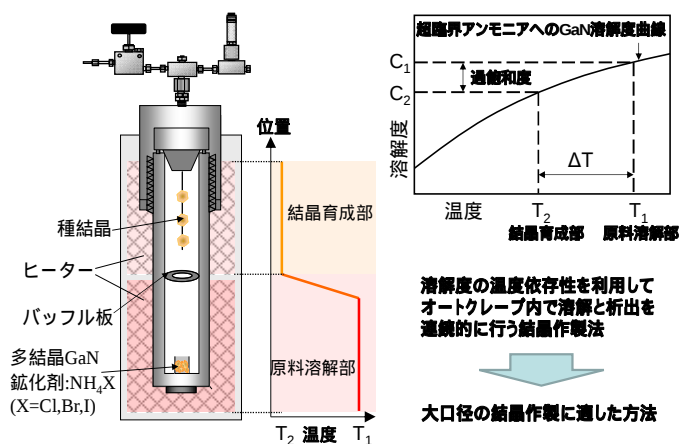


Fig.1 Schematic diagram of GaN single crystal fabrication by the ammonothermal method

2. 研究の目的

GaN 単結晶はハロゲン化アンモニウム存在下の超臨界アンモニアを溶媒として作製される。しかし、GaN 単結晶作製条件(400 ~ 600 °C、100 MPa)での超臨界アンモニア+ハロゲン化アンモニウム混合系の PVT データは皆無であり、実測に基づく状態方程式の開発が必須である。超臨界アンモニア+ハロゲン化アンモニウム混合系の高温高压下における PVT 性質を精密測定し、アモノサーマル法による GaN 単結晶成長プロセスシミュレーション向けの状態方程式の開発および熱力学性質を明らかにすることを目的とする。また、オートクレーブ内の対流シミュレーションで必要になる熱物性値の計算に REFPROP[4]が用いられているが、アンモニア純成分の物性値でさえアモノサーマル法で GaN 結晶を作製している温度、圧力条件においては信頼性の高いデータが存在していない。そこで、アンモニア純成分の PVT 測定を高温高压領域で行い REFPROP により計算される外挿値との比較検討を行う。また、熱伝導率などの輸送物性に関しても GaN 単結晶作製条件における物性値が存在しないのが現状であり、広範にわたるデータの取得が望まれるところである。そこで、本研究ではまず対流の影響を受けることなく高精度に熱伝導率を測定可能な非定常短細線加熱法により液体アンモニアの熱伝導率を測定し、REFPROP の計算値との比較検討を行う。

3. 研究の方法

超臨界アンモニア+ハロゲン化アンモニウム混合系は、オートクレーブの主成分である Ni, Cr, Fe と反応し金属ハロゲン化物を生成することにより腐食する。高精度かつ安全に測定を行うために、インコネル 625 製の小型オートクレーブの内壁に白金ライニングを施した容器を製作する。温度測定は白金温度計により行っている。白金温度計をオートクレーブ外壁に挿入することで安定した温度制御を行うことができる。また、オートクレーブの内温測定を行うことで温度を補正する。圧力は歪みゲージ式圧力計により測定する。所定量のハロゲン化アンモニウムをオートクレーブに封入した後に、ドライポンプにより脱気する。アンモニアはプランジャーポンプにより導入し、導入前後の重量測定により導入量を決定する。PVT 測定は定容積法により行う。オートクレーブを恒温槽に設置した後、デジタル温度調節計と LabVIEW を用いた機器通信により自動的に温度、圧力を測定する。熱伝導率は非定常短細線加熱法により測定する。直径 30μm、長さ 15.2 mm の白金細線に加熱電流を流し、白金細線の電圧の経時変化を測定することで白金細線部の温度上昇の経時変化を求める。この測定結果と実験条件に基づく物理モデルを用いて行う数値解析を組み合わせることで熱伝導率を求める。

4. 研究成果

(1) アンモニア純成分のPVT測定および熱伝導率測定

まず、アンモニア（純度 99.9995 %）純成分の PVT 測定を行った。容器の内容積は窒素および水を用いて検定した。容積を求める際に必要になる密度は REFPROP10.0 [4]を用いた。Fig.2 に定容積法により 573 ~ 798 K において測定したアンモニアの圧力測定値と REFPROP10.0 により求めた計算値からの偏差を示す。

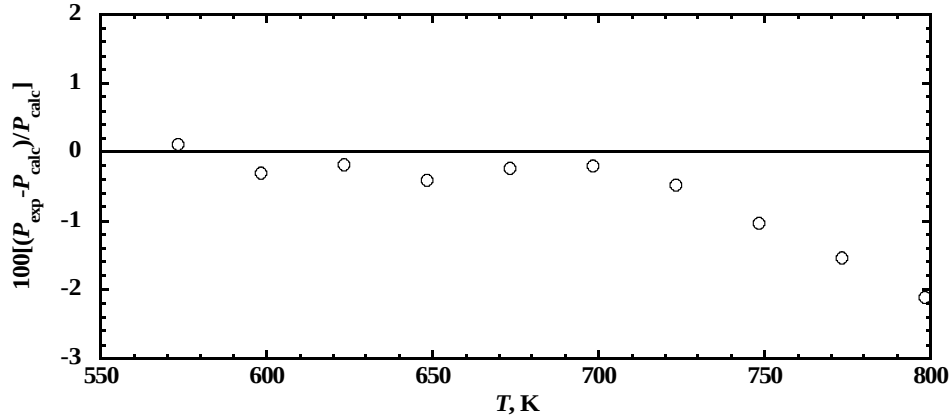


Fig.2 Deviation of the experimental pressure values of ammonia from REFPROP 10.0 [4].

本実測値は 573 ~ 723 K の温度範囲において、0.5%以内で REFPROP の計算値に一致した。723 ~ 798 K の範囲においては温度上昇に伴い偏差が増大し、798 K において -2.1 % の偏差があった。REFPROP で採用されている相関式の適用温度は最大 725 K である。このため、725 K 以上の温度においては偏差が大きくなったと考えられる。アモノサーマル法による GaN 結晶の育成は 773 K 以上で行われているが、この条件におけるオートクレーブ内の熱流動シミュレーションを正確に行うためには、723 K 以上の温度における PVT 実測データに基づく相関式の作成が必要であることが示された。

アンモニアなどの基本的な分子構造の化学物質については、すでに正確な熱物性値が広範に測定されていると認識されている。しかし、上述したようにアモノサーマル法による GaN 結晶成長条件におけるアンモニアの熱物性値は外挿値を用いなければならない状況である。加えて、REFPROP を用いた圧力の外挿値と本研究による実測値の偏差は温度上昇に伴い増大したことから、アンモニアのような基礎的な物質についても、正確な熱物性値を広範に取得することの重要性が再認識できる。

近年 REFPROP [4]がアップグレードされ、熱伝導率の計算に採用されている相関式が 1984 年に報告された Tufeu らの相関式[5]から 2018 年に報告された Monogenidou らの相関式[6]に変更された。Monogenidou は相関式作成の際に、2013 年に報告された Shamsetdinov ら[7]のデータを除いてプライマリーデータとして 1988 年以前に測定されたデータを使用している。測定機器の進歩により、流体の熱伝導率は非定常熱細線加熱法で測定することが可能となり対流の影響なしに正確な値が得られるようになっている。しかし、REFPROP で使用されている相関式の作成に用いられたアンモニアの熱伝導率のプライマリーデータは、非定常熱細線加熱法により測定されたデータは皆無であり、定常法により測定されたものである。

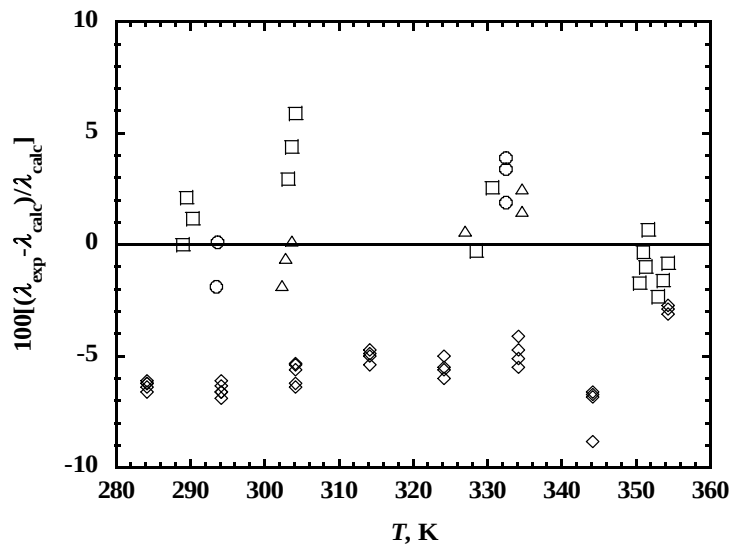


Fig.3 Deviation of the experimental thermal conductivity values of ammonia from REFPROP 10.0 [4]. ○, Needham and Ziebland [8]; △, Clifford and Tufeu [9]; □, Shamsetdinov et al. [7]; and ◇, this study

そこで、非定常短細線加熱法によって 284~354 K および 2~10 MPa の範囲のアンモニアの熱伝導率を測定し、REFPROP 10.0 の計算値と比較した。Fig.3 に REFPROP 10.0 計算値と Monogenidouらの相関式で使用されたプライマリーデータとの偏差および本研究で得られた測定値との偏差を示す。Shamsetdinov ら[7]の測定値は、1988 年以降に報告された唯一の測定値であり、定常熱線法によって測定されたものである。本研究で得られた測定値は Shamsetdinov らの測定値と比較して低温域でやや大きな偏差が観察された。Needham と Ziebland[8]、Clifford と Tufeu[9]によって報告された測定値との比較においても、Shamsetdinov らの場合と同様だった。本研究で得られた測定値は REFPROP10.0 の計算値と比較して最大 5.6%低い値を示した。すなわち、非定常短細線加熱法により対流の影響を除去した高精度の熱伝導率測定データが得られた。本研究では液体アンモニアの領域で測定を行ったが、超臨界領域についても非定常短細線加熱法による高精度測定を行う必要があることが示された。

(2) アンモニア+ハロゲン化アンモニウムのPVT測定

アンモニア+ヨウ化アンモニウム混合系の PVT を温度 300~600 K の範囲で測定した。同モル体積において、アンモニア純成分の場合と比較して低い圧力を示した。すなわち、アモノサーマル法における結晶成長シミュレーションを高精度に行うためには、アンモニア+鉍化剤混合系の物性値に基づく解析が必要であることが示唆された。また、同温度、同モル体積、同濃度においてアンモニア+塩化アンモニウム混合系、アンモニア+臭化アンモニウム混合系、アンモニア+ヨウ化アンモニウム混合系の圧力を比較したところ、 $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{NH}_4\text{Br} > \text{NH}_4\text{I}$ の順となった。これは、100 K 以下の低温域における PVT 測定データから作成した状態方程式により予測される結果に一致した。

(3) アンモニア+ハロゲン化アンモニウムの PVT 状態方程式の作成

温度 573~723 K、圧力~100 MPa の範囲におけるアンモニアの文献値を Soave-Redlich-Kwong 状態方程式(SRK 式)と Peng-Robinson 状態方程式 (PR 式) で比較したところ、PR 式のほうが文献値との偏差が小さいことが分かった。そこで、PR 式を用いてアンモニア+ハロゲン化アンモニウム混合系の状態方程式を作成した。PR 式ではエネルギーパラメータやサイズパラメータを臨界定数から算出するが、ハロゲン化アンモニウムの臨界定数は存在しない。そこで、PR 型の状態方程式を用いて測定値からアンモニア+ハロゲン化アンモニウム混合系のエネルギーパラメータおよびサイズパラメータを求め、エネルギーパラメータに関しては温度の関数として表わした修正 PR 式を作成した。

参考文献

- [1] D. Tomida, T. Kuribayashi, K. Suzuki, Y. Kagamitani, T. Ishiguro, T. Fukuda, C. Yokoyama, *J. Cryst. Growth*, **325**, 52 (2011)
- [2] D. Tomida, Y. Kagamitani, Q. Bao, K. Hazu, H. Sawayama, S. F. Chichibu, C. Yokoyama, T. Fukuda, T. Ishiguro, *J. Cryst. Growth*, **353**, 59 (2012)
- [3] Y. Masuda, O. Sato, D. Tomida, C. Yokoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 05FC03 (2016)
- [4] E.W. Lemmon, M.L. Huber, M.O. McLinden, NIST Standard Reference Data 23. REFPROP Version 10.0, NIST (2018)
- [5] R. Tufeu, D. Y. Ivanov, Y. Garrabos, and B. Le Neindre, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88**, 422 (1984)
- [6] S.A. Monogenidou, M. J. Assael, M. L. Huber, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **47**, 043101, (2018)
- [7] F. N. Shamsetdinov, Z. I. Zaripov, I. M. Abdulagatov, M. L. Huber, F. M. Gumerov, F. R. Gabitov, A. F. Kazakov, *Int. J. Refrig.* **36**, 1347 (2013)
- [8] D. P. Needham and H. Ziebland, *Int. J. Heat Mass Transfer* **8**, 1387 (1965)
- [9] A. A. Clifford and R. Tufeu, *Trans. ASME* **110**, 992 (1988)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Daisuke Tomida, Tohru Yoshinaga	4. 巻 41
2. 論文標題 Thermal Conductivity Measurements of Liquid Ammonia by the Transient Short-Hot-Wire Method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Thermophysics	6. 最初と最後の頁 53
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10765-020-02633-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Daisuke Tomida, Tohru Yoshinaga, Chiaki Yokoyama
2. 発表標題 Thermal conductivity measurements of liquid ammonia by the transient short-hot-wire method
3. 学会等名 The 12th Asian Thermophysical properties Conference（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Daisuke Tomida
2. 発表標題 PVT properties of the ammonia + ammonium halide mixtures
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----