

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02491

研究課題名（和文）宇宙実験成果に基づく高品質混晶半導体バルク結晶の育成

研究課題名（英文）Growth of high-quality alloy semiconductor bulk crystals based on experimental results in space

研究代表者

稲富 裕光（INATOMI, Yuko）

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・教授

研究者番号：50249934

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,450,000円

研究成果の概要（和文）：InGaSb結晶を対象として、A) 外力場印加による結晶育成、B) 半導体結晶成長過程のその場観察、C) 宇宙実験および地上実験で得た試料の詳細分析、D) 結晶成長過程の大規模数値シミュレーションの連携により、高品質結晶の育成方法を検討した。その結果、以下の成果を得た。(1) 強磁場印加により温度勾配徐冷法を高度化、(2) III-V族半導体の中で最高の熱電性能指数を達成、(3) InSb融液中のGaSbの拡散係数の濃度依存性を発見、(4) 数値計算と最適化戦略の適用による結晶高品質化の可能性を示唆。

研究成果の学術的意義や社会的意義

宇宙実験および地上実験の試料の分析、大規模数値計算、外力場印加による結晶成長条件の制御によって、従来では困難とされてきた高品質InGaSb結晶の育成を地上で実現する道筋を作った。この技術開発は、熱光起電システムを中心とした再生エネルギー利用に資する新たなデバイス製造技術の促進に貢献する。また、半導体融液における拡散係数の濃度依存性の発見は、その分子レベルでの物理的な説明の可能性を探るといった新たな学術的課題を提供した。そして、適応制御の方策は、他の結晶成長プロセスの連続的かつ迅速な最適化に大きな可能性を持つことを示した。

研究成果の概要（英文）：A method for growing high-quality InGaSb crystals was investigated through a combination of A) crystal growth by applying an external force field, B) in-situ observation of the crystal growth process, C) detailed analysis of samples obtained from space and ground experiments, and D) large-scale numerical simulation of the crystal growth process. As a result, the following results were obtained. (1) Upgrading of the vertical gradient freezing method by applying a strong magnetic field. (2) Achievement of the highest thermoelectric figure of merit in III-V semiconductors. (3) Discovery of the concentration dependence of the diffusion coefficient of GaSb in InSb melt. (4) Suggestion of the possibility of crystal quality improvement by applying numerical calculations and optimization strategies.

研究分野：金属生産および資源生産関連

キーワード：InGaSb結晶 外力場印加 その場観察 試料の詳細分析 数値シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

混晶半導体結晶は組成比を変えることにより構造や電氣的・光学的特性を制御出来るため、素子用基板材料として期待されている。しかし、地上では任意組成にて均一組成・低欠陥のバルク単結晶を育成することは極めて困難である。その理由は、重力による浮力対流の影響により、1) 偏析、2) 成長界面形態の不安定化・多結晶化、3) 液相の組成・温度分布の揺らぎ、が発生するためである。従って、結晶の高品質化のためには対流を止めることが重要であるとされてきた。

稲富らが実施した宇宙での InGaSb 結晶成長実験では、成長速度が増加し組成均一性が向上するものの、多結晶化が促進され、種結晶上の成長と原料結晶の溶解が結晶の面異方性に強く影響を受けることが明らかになった。従って、成長時の多結晶化を抑制するためにはむしろ適切な対流の存在が必要と考えられるが、それは組成不均一化の要因ともなり得る。本研究開始当初は既に宇宙実験試料を入手していたが、地上での具体的な高品質結晶育成指針が明確に定まっていなかった。

2. 研究の目的

宇宙・地上実験試料の分析と大規模数値計算の結果に基づき、外力場の精密制御によって、従来では困難とされてきた高品質混晶バルク半導体結晶の育成を地上で実現する。

3. 研究の方法

宇宙実験と同じ組成である $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{Sb}$ および他の組成比の結晶を対象として、A) 外力場印加による結晶育成、B) 半導体結晶成長過程のその場観察、C) 宇宙実験および地上実験で得た試料の詳細分析、D) 結晶成長過程の大規模数値シミュレーションの連携により、高品質結晶の育成方法を検討した。

4. 研究成果

(1) 強磁場印加により温度勾配徐冷法を高度化

InGaSb 結晶を試料として、温度勾配徐冷法に基づいて成長界面の温度を一定に保つよう試料の冷却速度を制御しかつ強磁場印加条件下での結晶成長実験を実施した。その際に磁場中加熱ヒーターの増設など加熱炉の段階的改造を行い、試料中の温度勾配の範囲を広げる工夫をした。その結果、温度勾配徐冷法では融液中の温度分布を低くすることで、育成結晶の多結晶化を抑制出来、成長界面が平坦化するなど結晶の高品質化につながることを明らかにした。さらに、結晶成長中に試料両端から通電することで、固液界面前方での温度勾配を制御することを試みた。しかし、ジュール加熱が試料全体の温度上昇をもたらす一方で、温度勾配の明確な変化は得られなかったことから、試料への通電は界面での温度勾配制御には効果的ではないことを明らかにした。

(2) III-V 族半導体の中で最高の熱電性能指数を達成

熱電素子は、最大限の効率を得るために化学的、機械的、熱電的特性が類似した n 型半導体と p 型半導体を必要とする。本研究で育成した InGaSb 結晶における点欠陥や組成偏析などの構造的不完全性を実験的に観察することで、電子・フォノン輸送特性への影響を明らかにした。そして、n 型および p 型 InGaSb 結晶において、573 K でそれぞれ 0.62、0.24 という III-V 族半導体の中で最高の熱電性能指数が達成された (図 1)。本成果により、点欠陥や組成偏析を利用した欠陥工学によって、電子輸送特性に大きな影響を与えることなく、結晶材料中の電子・フォノン輸送特性を向上させることが出来ることを示した。

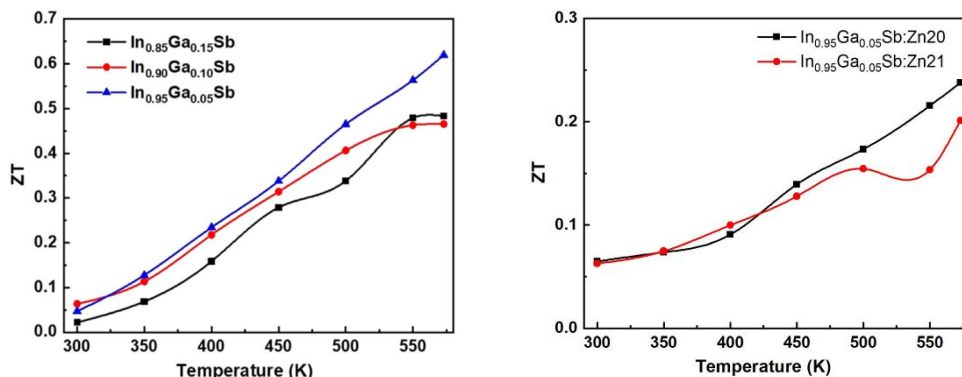


図 1 InGaSb 育成結晶の熱電性能指数 ZT の温度依存性。左：n 型半導体、右：p 型半導体。
(DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01430, 10.1007/s10853-023-08546-9)

(3) InSb 融液中の GaSb の拡散係数の濃度依存性を発見

In_{0.03}Ga_{0.97}Sb 結晶成長を対象として、数値計算により微小重力実験データの再現を試みたところ、結晶成長速度が実験値よりもはるかに大きくなることが判明した。微小重力下では溶質輸送において拡散が支配的である。そこで計算に用いた InSb 融液中における GaSb の拡散係数の文献値が真の値より大きいのではないかと考え、数値計算とベイズ最適化を用いることで InGaSb 融液中の GaSb の拡散係数の推算を行った。その結果、数値結果は、拡散係数の溶質濃度依存性を考慮した場合のみ、実験結果と一致した(図2)。

従って、微小重力環境のように融液中の物質輸送が拡散律速の場合は、成長速度、原料・種結晶の溶解速度、最終的な成長結晶の長さは拡散係数の値によって影響を受けると結論した。なお、本研究で明らかにした半導体融液における拡散係数の濃度依存性については、分子レベルでの物理的な説明の可能性を探るため、他の物質系についても今後研究を進める必要がある。

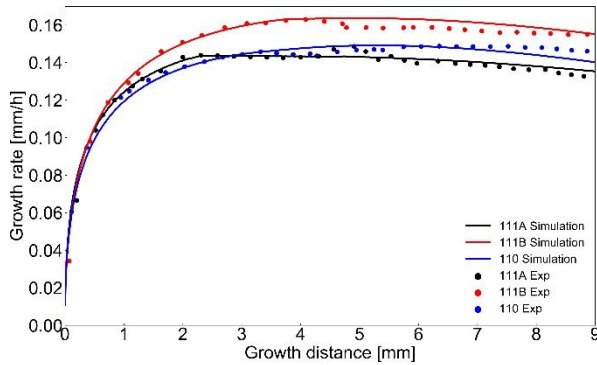


図2 異なる面方位を持つ GaSb 種結晶について、微小重力実験で求めたものと、新たに開発した拡散係数式を用いて計算し求めた成長速度の比較。各実験では成長開始時の原料・種結晶の界面位置がそれぞれ異なっており、数値計算ではそれらを考慮した。(DOI: 10.1016/j.jcryspro.2021.126280)

(4) 数値計算と最適化戦略の適用による結晶高品質化の可能性を示唆

数値計算と成長条件の最適化戦略の適用により、システムに磁場、振動、回転を加えるなど様々な方法を用いた育成結晶の高品質化についての可能性を見出すことができる。従って、平坦な固液界面を持つ高品質な半導体結晶を成長させるための条件を検討するため、まず微小重力環境を想定した数値解析を実施した。成長条件の最適化には機械学習ツールを用いた。

成長した結晶の品質と均質性に直接影響する成長界面の形状を制御することに焦点を当てた。最初に、ベイズ最適化を利用して、望ましいより平坦な成長界面形状を促進する最も好ましい成長条件を探索した。その後、強化学習モデルを開発した。得られた最適戦略に従って、原料結晶付近の温度勾配を下げ、るつぼを回転させる計算を行った。その結果、界面変形が大幅に減少し、より平坦な成長界面を維持することが出来た。また、成長速度と溶質濃度の均一性も改善された(図3)。

そして、地上での結晶成長を想定した数値解析を実施した。その結果、垂直磁場を印加するだけでなく、るつぼを回転させ、かつ温度勾配を最適化することで、結晶を高品質化できることを明らかにした。その際に、計算コストの削減と最適化プロセスの高速化を実現した(R. Ghitli *et al.*, accepted to *J. Chem. Eng. Japan*)。このような適応制御の方策は他の結晶成長プロセスの連続的かつ迅速な最適化に大きな可能性を持つことが示された。

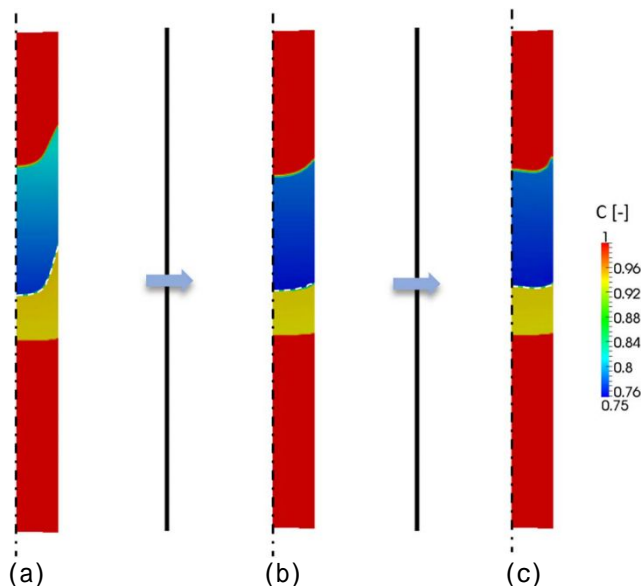


図3 成長後の GaSb 溶質濃度分布 C と成長界面形状。(a)非最適化の場合、(b)ベイズ最適化、(c)強化学習。(DOI:10.35848/1347-4065/ac99c2)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Kumar Velu Nirmal, Hayakawa Yasuhiro, Uono Haruhiko, Inatomi Yuko	4. 巻 58
2. 論文標題 An Approach to Optimize the Thermoelectric Properties of III-V Ternary InGaSb Crystals by Defect Engineering via Point Defects and Microscale Compositional Segregations	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11579 ~ 11588
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b01430	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 -

1. 著者名 Ghritli Rachid, Okano Yasunori, Inatomi Yuko, Sekimoto Atsushi, Dost Sadik	4. 巻 573
2. 論文標題 Estimation of the diffusion coefficient of GaSb in InSb melt using Bayesian optimization and the ISS experimental results	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 126280 ~ 126280
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2021.126280	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 -

1. 著者名 Ghritli Rachid, Okano Yasunori, Inatomi Yuko, Dost Sadik	4. 巻 61
2. 論文標題 Control of growth interface shape during InGaSb growth by vertical gradient freezing under microgravity, and optimization using machine learning	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 115502 ~ 115502
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac99c2	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 -

1. 著者名 Velu Nirmal Kumar, Hayakawa Yasuhiro, Uono Haruhiko, Inatomi Yuko	4. 巻 58
2. 論文標題 Thermoelectric properties of Zn-doped In _{0.95} Ga _{0.05} Sb crystals grown by directional solidification	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 7995 ~ 8004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-023-08546-9	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10件(うち招待講演 1件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Yuko Inatomi, Nirmal Kumar Velu, Yasunori Okano, Jianding Yu, Yasuhiro Hayakawa
2. 発表標題 InGaSb Crystal Growth under Long-duration Microgravity Condition
3. 学会等名 EUROMAT 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Velu Nirmal Kumar, Yasuhiro Hayakawa, Haruhiko Udono and Yuko Inatomi
2. 発表標題 Alloying and Doping Effects of Ga with InSb for Thermoelectric Energy Conversion
3. 学会等名 EUROMAT 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 沖田和也, 関本敦, 岡野泰則, 稲富裕光, 早川泰弘
2. 発表標題 数値解析を用いたISS内InGaSb結晶成長実験に基づいた拡散係数評価
3. 学会等名 第22回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 沖田和也, Jin Xin, 関本敦, 岡野泰則, 稲富裕光, 早川泰弘
2. 発表標題 ISS内InGaSb結晶成長実験の数値解析
3. 学会等名 第48回結晶成長国内会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 稲富裕光
2. 発表標題 強磁場および微小重力環境における化合物半導体結晶成長
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡野泰則, ジン シン, 関本 敦, 山本卓也, 稲富裕光, 早川泰弘
2. 発表標題 微小重力環境下における結晶成長実験結果を活用した高温融液内拡散係数の決定 -数値解析を用いた実験条件の設定から物性値算出まで-
3. 学会等名 第56回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ghritli Ghritli, Atsushi Sekimoto, Yasunori Okano, Yuko Inatomi
2. 発表標題 Estimation of Diffusion Coefficient of GaSb into InSb Melt by using Bayesian Optimization Method Based on the ISS Experimental Results
3. 学会等名 日本マイクロ重力応用学会第32回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Rachid Ghritli, Yuko Inatomi, Yasunori Okano
2. 発表標題 Growth interface shape optimization and adaptive process control for InGaSb crystal growth under microgravity using machine learning
3. 学会等名 化学工学会 第53回秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Rachid Ghritle, Yasunori Okano, Yuko Inatomi, Atsushi Sekimoto, Sadik Dos
2. 発表標題 Estimation of the diffusion coefficient of GaSb into InSb melt using Bayesian optimization and the ISS experimental results
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-8) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Rachid Ghritle, Yasunori Okano, Yuko Inatomi, Sadik Dost
2. 発表標題 Control of growth interface shape in growth of InGaSb by Vertical Gradient Freezing under microgravity and optimization using machine learning
3. 学会等名 American Society for Gravitational and Space Research Annual Meeting 2022 (ASGSR 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022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
研究分担者	鶴殿 治彦 (UDONO Haruhiko) (10282279)	茨城大学・理工学研究科(工学野)・教授 (12101)	
研究分担者	岡野 泰則 (OKANO Yasunori) (90204007)	大阪大学・基礎工学研究科・教授 (14401)	
研究分担者	VELU NIRMA L KUMAR (Nirmal Kumar Velu) (60804482)	国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・宇宙航空プロジェクト研究員 (82645)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------