

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25289270

研究課題名(和文)対流制御による高品質 InGaSb結晶の育成

研究課題名(英文)Crystal growth of high-quality InGaSb by controlling convection

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) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：対流が抑制された条件にて、以下の新たな現象が見出された。1) 成長結晶中の濃度均一性の向上や欠陥の減少に留まらず、成長量が多く結晶成長の高速化が起こった。この原因は通常条件では密度差対流が原料から成長界面近傍への均等な溶質輸送を阻害することによることが明らかになった。2) 成長カイネティクスの影響が顕在化して(111)A、B面の結晶が共に平坦に成長した。また、溶解量、成長速度についても面方位依存性が見られた。原子モデルに基づく考察により、(111)A、B面の成長・溶解過程の違いは単位胞中の結合数が異なることが原因と考えられる。

研究成果の概要(英文)：The following phenomena were found under reduced convection conditions. 1) The composition concentrations in the crystals become more uniform than the normal condition, and this leads to improved quality with less defects; it also accelerates the growth of the crystals. Under the normal condition the growth rate was damped because buoyancy convection prevented diffusive transport of GaSb in InGaSb melt to the growth surface from the feed. 2) The initial growth morphology for both (111)A and (111)B samples were almost flat because of the anisotropic growth kinetics. The differences of the dissolution length and growth rates can be explained by attribution of different number bonds in unit cell at the crystal surfaces.

研究分野：凝固・結晶成長、熱物性、熱物質輸送、非接触計測

キーワード：対流制御 均一組成結晶 InGaSb 不純物縞 界面カイネティクス 面方位依存性 成長速度

1. 研究開始当初の背景

太陽光発電は表面温度約 6000 の太陽からの光を電力に変換するシステムである。太陽光の中心波長は $0.5 \mu\text{m}$ であるのに対し Si の光電セルの最適感度波長は $0.8 \mu\text{m}$ であり、太陽光スペクトルと光電セル感度領域が整合していない。これが太陽電池発電の効率が低い一因である。そして太陽は地球から 1.5 億 km 離れているため、太陽光発電システムでは太陽電池へ入射するエネルギー密度が $1\text{kW}/\text{m}^2$ と小さい。一方、近接した熱源からの放射熱を光電変換して高効率に電力を得る技術が熱光起電 (TPV) 発電である。一般に TPV システムは、(1) 熱源からの放射エネルギーにより発光するエミッター、(2) 光電変換に寄与しない放射をエミッターに反射する光フィルター、(3) エミッターからの赤外線を変換する PV セル、の三つの要素から構成される。

地上にある高温体の多くからの放射は太陽光より長波長の領域に強度ピークがあるが、高温熱源が光電変換素子に近接しているため $100\text{kW}/\text{m}^2$ 程度の高密度の放射エネルギーが得られる。放射スペクトルの強度ピーク近傍に感度の大きい PV セルで受光すればセルの光電変換効率を 60% 以上にも著しく高効率化することが可能であり、結果としてシステム効率を 30% 以上、発電能力は $30\text{kW}/\text{m}^2$ 以上が期待できる。

エミッターからの放射エネルギー密度は温度の 4 乗に比例するので、エミッター温度はできるだけ高温に維持する必要がある。しかし、1400 以上の高温では指数的に NOx 発生量が増加するのでその温度範囲は 1200 ~ 1500 が想定される場合が多く、この温度範囲での放射スペクトルの強度ピークは $1.7 \sim 2.0 \mu\text{m}$ となる。希土類元素を用いた選択エミッターは鋭く強い光を出し、しかもこの発光は温度変化に対して安定である。1200 ~ 1500 で最も有望な選択エミッターは発光ピーク波長が $2.0 \mu\text{m}$ の Ho_2O_3 であり、この波長に対応する吸収端波長を持つ組成の結晶を PV セルで使用することになる。

三元混晶半導体 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ はその組成比を変えることにより、格子定数を $6.094\text{\AA} \sim 6.478\text{\AA}$ の範囲で、禁制帯幅を $0.18\text{eV} \sim 0.72\text{eV}$ の範囲で、これに対応して受光の波長を $1.7 \mu\text{m} \sim 6.8 \mu\text{m}$ の範囲で制御できる。半導体結晶を用いた PV セルへの入射光では、結晶のバンドギャップよりも低いエネルギーの光は透過し、高いエネルギーの光は PV セルに吸収されて熱となる。つまり、PV セルが最も効率良く起電力を発生するためには選択エミッターとその波長に対応する PV セルの組み合わせが重要となる。従って、発光ピーク $2.0 \mu\text{m}$ での波長整合性が良い対応する結晶は $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{Sb}$ となるが、残念なことに均一組成の $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{Sb}$ 単結晶育成に未だ成功していない。

2. 研究の目的

強磁場環境および遠心機の利用と温度勾配徐冷法、熱パルス法の併用により $2.0 \mu\text{m}$ 用 PV セルのための均一組成 $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{Sb}$ 単結晶成長を目指す。 Ho_2O_3 を用いた選択エミッターの発光ピークのスペクトル半値幅が狭いので、最も効率良く起電力を発生するためには出来るだけその組成からの変動が小さいことが望ましい。そこで、平均 In 組成 0.11 で組成変動幅が ± 0.005 、直径 8mm、長さ 10mm 以上の単結晶を得ることを目指す。この組成変動幅は $\pm 0.02 \mu\text{m}$ といった極めて小さい波長変動幅をもたらす。

3. 研究の方法

GaSb 種結晶/Te 添加 InSb/GaSb 供給原料から構成されるサンドイッチ構造の試料を用いた。そして、結晶面方位効果を明らかにするために、 GaSb 結晶面方位の異なる 4 種類の試料(111)A、(111)B、(110)、(100)を用いた。

対流制御方法として、超電導マグネットおよび遠心機を利用した。前者では導電性流体である半導体溶液・融液に静磁場を印加するとローレンツ力が作用するため、対流に対する電磁ブレーキの役割を果たす。後者ではコリオリ力による浮力対流の抑制が期待される。

対流が制御された状態で、温度勾配徐冷法により $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 結晶を育成した。その際、結晶の成長速度と界面形状を調べるために、結晶成長中に 2 時間ごとに熱パルスを試料全体に印加することで意図的に不純物縞を形成しタイムマーカーとした。

実験後試料の評価として、種結晶と供給原料の溶解量、結晶成長速度、In 組成分布、欠陥密度分布を測定した。

4. 研究成果

遠心機および強磁場への搭載用加熱装置を開発し、液相中の対流を抑制した条件下で $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 結晶の育成、そして数値シミュレーションを実施した。その際に、国際宇宙ステーションの「きぼう」宇宙実験棟での実験成果をベンチマークとした。以下、その成果を記す。

- 1) 円板型遠心機に小型真空加熱炉および周辺機器を搭載して、 InGaSb のモデル物質として低融点の (Sb 種結晶)/Bi/(Sb 原料結晶) 試料を用いた予備試験を行った。その結果、1.4G の印加重力条件にて組成分布がより均一化する傾向にあることが確認された。これは遠心機の回転に伴うコリオリ力の作用により回転無しの場合に比べて融液中の対流が抑制された結果と考えられる。この結果を踏まえ、遠心機を用いて $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{Sb}$ 結晶の育成を試みたが、再現性の良い組成分布を得るに至らなかった。
- 2) 試料移動・回転機構を新たに製作して既存の強磁場用加熱炉に組み込み、さらにその加熱炉を既存の超伝導マグネット(最大 6T、

ボア径 30cm) の内部に設置した。そして、遠心機実験と同様に (Sb 種結晶)/Bi/(Sb 原料結晶) 試料を用いた予備試験を通して 6 テスラの静磁場中で加熱炉一式が問題なく動作すること、そして強磁場中でも熱パルス法により成長結晶中に不純物縞を周期的に導入出来ることを確認した。

- 3) $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{Sb}$ 結晶成長において、対流が強く抑制された条件では通常環境での育成に比べて種結晶からの成長量および成長速度が増大した (図 1)。これは、対流が抑制されるのであれば成長量はむしろ減少するはずであるという従来の一般的考えでは説明できない現象である。そして、種結晶の結晶面方位が (111)A および (111)B のいずれの場合でも同様の傾向であった。この結果から、通常環境では原料結晶から溶解した GaSb の成長界面への輸送を対流が妨げるために成長速度が遅くなったと考えられる。更に、浮力対流が強く抑制された条件では結晶界面形状の平坦性、また成長方向および半径方向の濃度均一性が向上することを明らかにした。このように、結晶成長プロセスにおいて対流を強く抑制することで、結晶の高品質化やプロセスの高速化への大きな手がかりを得たとと言える。

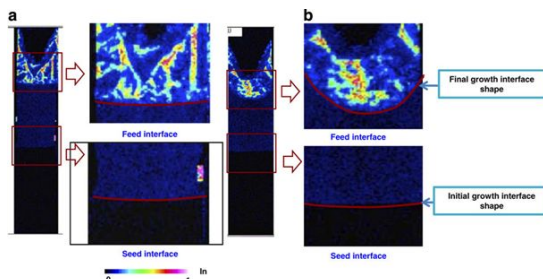


図 1 . 実験後試料の切断面における In 分布: (a) 対流が強く抑制された条件、(b) 通常環境条件。[Y. Inatomi *et al.*, *npj Microgravity* 1 (2015) pp. 15011 1-6.]

- 4) 原料結晶の界面形状は数値計算の結果は溶液中の温度分布・濃度分布の影響を受けて丸みを帯びるが、対流の影響の強弱にかかわらず固液界面にファセット面が現れ、事前の予想に反していた。これらの実験結果から、種結晶側のみならず原料結晶側の溶解カイネティクスをも考慮して成長条件を最適化する必要があることを明らかにした。従来の半導体結晶のバルク成長に関する研究では成長カイネティクスの影響を考慮されていなかったため、溶解および成長カイネティクスの種結晶面方位依存性をも踏まえて成長界面形状および成長結晶中の濃度分布を考察する必要性が再認識された。

- 5) 対流が強く抑制された条件では成長カイネティクスの影響が顕在化したため、特に GaSb(111)A、(111)B 面の種結晶上に育成し

た結晶について、以下の 3 つの新たな現象が見出された (図 2)。 (1) 他の面方位の場合と異なり共に平坦に成長した。 (2) 溶解量、成長速度に面方位依存性が現れ、いずれも (111)B 面の方が (111)A 面よりも大きかった。 (3) 結晶成長速度は成長が進むにつれて極大値を示した後に減少し、かつそれらの成長速度の差が大きくなった。結晶格子モデルに基づく考察により、(111)A、B 面の成長・溶解過程の違いは (111)A と (111)B 面では、Ga 原子と Sb 原子の総数は同じだが結晶格子の単位胞中の結合数が異なることが原因と結論付けられた。

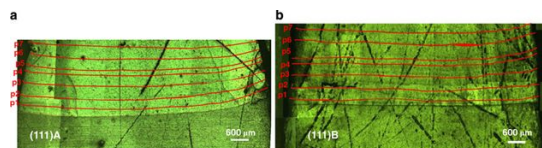


図 2 . 種結晶近傍の成長界面形状の時間変化: (a) (111)A、(b) (111)B。図中の赤い線は成長界面位置に対応する。[V. Nirmal Kumar *et al.*, *npj Microgravity* 2 (2016) pp. 16026 1-7.]

- 6) InGaSb 結晶成長過程に関する数値シミュレーションの結果により、成長界面でのカイネティクスが結晶界面形状の平坦化をもたらすこと、原料結晶の溶解速度にも影響を与えることを再現することに成功した。

- 7) 以上の成果を踏まえ、対流が強く抑制された条件にて成長速度と界面近傍の温度勾配を求めて界面形態が安定な条件を満たす最適な温度降下速度を決定し、かつ種結晶および原料結晶の面方位を (111)A 面とすることで、当初目標に近い均一組成 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Sb}$ 結晶を得ることに成功した。

- 8) 一方で、 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Sb}$ 結晶では、 $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{Sb}$ 結晶に比べて、強く対流を抑制してもなお多結晶化し易いこと、そして、より高い In 組成での結晶成長の場合この傾向は顕著になることを明らかにした。これは、In 組成が高くなると成長温度が低くなり偏析係数が大きくなるので界面形状の不安定性が増すことが一因として考えられる。更に InSb 結晶を種結晶として組成 x が 1 に近い $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 結晶成長を試みたが、2) と同様に多結晶化が見られた。

なお、本研究で明らかにした溶解・成長界面におけるカイネティクスの差異の詳細な定量的裏付けは上記の結晶格子モデルでは得られない。従って、今後の研究の展開としては、混晶結晶成長過程のその場観察実験による界面カイネティクス係数の実測結果を踏まえ、第一原理分子動力学法に基づくミクロおよびメゾスコピックレベルでの大規模計算による本実験成果の再現が必要不可欠と考える。

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 12件)

Yuko Inatomi(5 番目), Yasuhiro Hayakawa(6 番目) 他 5 名, A Numerical Study on the Dissolution Process of InGaSb Crystals Under Zero-Gravity on the International Space Station-, *International Journal of Microgravity Science Application*, 査読有, **34** (2017) pp. 340206 1-7; DOI: 10.15011//jasma.34.340206.

Yuko Inatomi(6 番目), Yasuhiro Hayakawa(7 番目) 他 6 名, Numerical Simulation Model by Volume Averaging for the dissolution process of GaSb into InSb in a sandwich system, *Numerical Heat Transfer, Part B*, 査読有, **70** (2016) pp. 441-458; DOI: 10.1080/10407790.2016.1230397.

Mukannan Arivanandhan(2 番目), Tadanobu Koyama, Yuko Inatomi(5 番目), Yasuhiro Hayakawa(6 番目) 他 3 名: Effects of varying indium composition on the thermoelectric properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ternary alloys, *Applied Physics A*, 査読有, **122** (2016) pp. 885 1-5; DOI: 10.1007/s00339-016-0409-9.

Mukannan Arivanandhan(2 番目), Yuko Inatomi(9 番目) and Yasuhiro Hayakawa(10 番目) 他 7 名, Investigation of directionally solidified InGaSb ternary alloys from Ga and Sb faces of GaSb(111) under prolonged microgravity at the International Space Station, *npj Microgravity*, 査読有, **2** (2016) pp. 16026 1-7; DOI: 10.1038/npjmgrav.2016.26.

Yuko Inatomi(6 番目), Yasuhiro Hayakawa(7 番目) 他 5 名, Numerical Simulation of InGaSb Crystals Growth under Microgravity Onboard the International Space Station, *JJAP Conference Proceedings*, 査読有, **4** (2016) pp. 011107 1-7; DOI: 10.7567/JJAPCP.4.011107.

Yuko Inatomi(1 番目), Mukannan Arivanandhan(3 番目), Yasuhiro Hayakawa(10 番目) 他 8 名, Growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ alloy semiconductor at the International Space Station (ISS) and comparison with terrestrial experiments, *npj Microgravity*, 査読有, **1** (2015) pp. 15011 1-6.

Yuko Inatomi(5 番目), Yasuhiro Hayakawa(6 番目) 他 5 名, A Numerical Study on the Growth Process of InGaSb Crystals Under Microgravity with

Interfacial Kinetics, *Microgravity Science and Technology*, 査読有, **27** (2015) pp. 313-320; DOI: 10.1007/s12217-015-9417-1.

Mukannan Arivanandhan(4 番目), Yuko Inatomi(5 番目), Yasuhiro Hayakawa(7 番目) 他 4 名, Viscosity of Molten InSb, GaSb, and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ alloy semiconductors, *International Journal of Thermophysics*, 査読有, **35** (2014) pp. 352-360; DOI: 10.1007/s10765-014-1582-8.

Yasuhiro Hayakawa(4 番目) 他 4 名, Numerical simulation of InGaSb crystal growth by temperature gradient method under normal- and micro-gravity fields, *Journal of Crystal Growth*, 査読有, **385** (2014) pp. 66-71; DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.04.061.

Mukannan Arivanandhan(4 番目), Yuko Inatomi(5 番目), Yasuhiro Hayakawa(7 番目) 他 4 名, Thermal Properties of Molten InSb, GaSb, and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ Alloy Semiconductor Materials in Preparation for Crystal Growth Experiment on International Space Station, *Advances in Space Research*, 査読有, **53** (2014) pp. 689-695; DOI: 10.1016/j.asr.2013.12.002.

Mukannan Arivanandhan(3 番目), Yuko Inatomi(6 番目), Yasuhiro Hayakawa(7 番目) 他 4 名, Crystal Growth of Ternary Alloy Semiconductor and Preliminary Study for Microgravity Experiment at the International Space Station, *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan*, 査読有, **12** (2014) Ph_31-Ph_35; DOI: 10.2322/tastj.12.Ph_31.

Mukannan Arivanandhan(4 番目), 稲富裕光(5 番目), 早川泰弘(7 番目) 他 4 名, 国際宇宙ステーションでの結晶成長実験に関する溶融 InGaSb の粘度測定, 熱物性, 査読有, **27** (2013) pp. 152-156; DOI: 10.2963/jjtp.27.152.

[学会発表](計 45件)

Xin Jin, A Numerical Simulation Study for Predicting the Dissolution Length in Growth of InGaSb under the Microgravity Conditions of the ISS, *11th Asian Microgravity Symposium*, October 25-29, 2016, Hokkaido University (Sapporo, Hokkaido).

Yuko Inatomi, Growth and Dissolution Rates of InGaSb Crystal under Reduced Convection Condition, *11th Asian Microgravity Symposium*, October 25-29, 2016, Hokkaido University (Sapporo, Hokkaido).

Velu Nirmal Kumar, Growth properties of InGaSb ternary alloys from Ga and Sb faces of GaSb (111) under microgravity on board the International Space Station, *SRM University - Shizuoka University Joint Symposium*, August 31, 2016, Shizuoka University, (Hamamatsu, Shizuoka).

Xin Jin, A Numerical Study on the Growth Process of InGaSb Crystals under Microgravity Onboard the International Space Station, *The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy*, August 7-12, 2016, Nagoya Congress Center, (Nagoya, Aichi).

Masamitsu Katsumata, Effect of gravity on the growth of InGaSb ternary alloy semiconductor bulk crystals, *SRM University - Shizuoka University Joint Symposium*, January 7, 2015, Shizuoka University (Hamamatsu, Shizuoka).

Velu Nirmal Kumar, Growth Process of InGaSb under Microgravity and Normal Gravity Conditions, *2015 International Symposium toward the Future of Advanced Researches in Shizuoka University - Joint International Workshops on Advanced Nanovision Science / Advanced Green Science / Promotion of Global Young Researchers in Shizuoka University -*, January 27-28, 2015, Shizuoka University (Hamamatsu, Shizuoka).

Yuko Inatomi, Crystal growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ under Reduced Convection Condition, *3rd International Conference on Nanoscience and Nanotechnology*, February 4-6, 2015, Tamilnadu (India) (**Invited talk**).

Yuko Inatomi, Morphological change of S/L interface in semiconductor solution growth under reduced convection condition, *The 30th International Symposium on Space Technology and Science*, July 4-10, 2015, Kobe International Conference Center (Kobe, Hyogo).

Xin Jin, A Numerical Simulation Study on the Growth Process of InGaSb Crystals under Microgravity by Using Open FOAM, *The 30th International Symposium on Space Technology and Science, The 30th International Symposium on Space Technology and Science*, July 4-10, 2015, Kobe International Conference Center (Kobe, Hyogo).

Velu Nirmal Kumar, Growth Properties of InGaSb under Normal and Microgravity Condition at International Space Station, *JST SAKURA and SSSV Seminar*,

September 3, 2015, Shizuoka University (Hamamatsu, Shizuoka).

Velu Nirmal Kumar, Growth Properties of InGaSb Ternary Alloys Under Microgravity and Normal Gravity Conditions, *The Joint Conference of 6th International Symposium on Physical Sciences in Space and 10th International Conference on Two-Phase Systems for Space and Ground Applications*, September 14-18, 2015, Doshisha University, (Kyoto, Kyoto).

Xin Jin, Numerical Simulation of InGaSb Crystals growth under Micro-Gravity environment onboard the International Space Station, *Inter-Academia 2015*, September 28-30, 2015, Congress Center in Hamamatsu ACT CITY (Hamamatsu, Shizuoka).

Yasuhiro Hayakawa, Microgravity Experiment of InGaSb Alloy Semiconductor Crystals at International Space Station, *The 60th DAE Solid State Physics Symposium*, December 21-25, 2015, Noida (India) (**Invited talk**).

Yasunori Okano, A numerical study on growth process of InGaSb crystal under microgravity field with considering interfacial kinetics, *10th Asian Microgravity Symposium*, October 28-31, 2014, Seoul (Korea).

Yuko Inatomi, Crystal growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ alloy semiconductor under microgravity at International Space Station (ISS) and comparison with ground based experiment, *10th Asian Microgravity Symposium*, October 28-31, 2014, Seoul (Korea).

Velu Nirmal Kumar, Growth of InGaSb alloy semiconductor crystal under 1G condition as a preliminary study for microgravity experiment at International Space Station, *13th International Conference on Global Research and Education*, September 10-12, 2014, Riga (Latvia).

Yasuhiro Hayakawa, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ alloy semiconductor crystal growth under microgravity at International Space Station (ISS), *The 9th International Conference on Diffusion in Materials*, August 17-22, 2014, Munster (Germany).

Yuko Inatomi, First Experiment of Alloy Semiconductor Project in ISS, *40th COSPAR Scientific Assembly*, August 2-10, 2014, Moscow (Russia).

Mukannan Arivanandhan, A novel method for the in-situ observation of dissolution and growth process of alloy semiconductor, *International*

Conference on Materials and Characterization Techniques, March 10-12, 2014, Vellore (India) (**Invited talk**).

Haryo Mirsandi, A numerical simulation study on the interface kinetics during the growth process of InGaSb crystal, *The 26th International Symposium on Chemical Engineering*, December 6-8, 2013, Busan (Korea).

他 25件

6. 研究組織

(1)研究代表者

稲富 裕光 (Yuko, Inatomi)

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

(2)研究分担者

早川 泰弘 (Yasuhiro, Hayakawa)

静岡大学・電子工学研究所・教授

研究者番号：00115453

(3)連携研究者

ムカンナン アリバナンドハン (Mukannan, Arivanandhan)

静岡大学・電子工学研究所・助教

研究者番号：50451620