

ショートドロップチューブプロセスを用いた InSb 微粒子の単結晶化に対する添加元素の影響

新井 健太・永山 勝久

The Effect of Adding Elements on Single Crystal Formation of InSb Particles by Using Short Drop Tube Process

Kenta ARAI and Katsuhisa NAGAYAMA

Abstract

In this study, we investigate the microstructure of InSb particles to which several elements are added (Ag, Sn, Al, and Fe). The microstructure of these particles changes depending on the kind of element incorporated. InSb becomes the primary phase and exhibits a polycrystalline structure by adding Ag or Sn, whereas it becomes a secondary phase by adding Al or Fe. When Al is added, AlSb becomes the primary phase and the InSb phase is solidified as fine crystal grains. When Fe is added, FeSb becomes the primary phase and InSb phase is solidified as large crystal grains. We consider that the AlSb phase becomes a nucleation site; however, the FeSb phase does not become a nucleation site of the secondary phase of the InSb compound. In addition, we suggest that addition of Fe is effective for mono-crystallization of InSb particles.

Keyword(s): Drop tube process, Crystal growth, Single crystal formation, Nucleation site, FeSb fine crystal

Received: 22 December 2015, accepted 10 April 2016, published 30 April 2016

1. 緒言

ドロップチューブプロセスは、微小融液を落下中に無容器かつ無対流状態で凝固させることが可能であり、凝固時に容器壁や不純物の影響を受けないため、準安定相や球状 Si 微粒子の作製に対し、有効な手法として知られている^{1,2)}。しかし、現状では、単結晶微粒子を効率良く作製する手法は確立されていない。これは、容器壁による優先核生成サイトがないことから融液が大きく過冷されるため、成長界面の不安定化による多結晶化が避けられないことが要因と考えられている³⁾。

我々は、独自に開発した落下部 2.5 m のショートドロップチューブ装置を用いた III-V 族化合物半導体 InSb および GaSb 微粒子の表面形態と微細構造の関係について報告を行った。InSb 微粒子試料は、表面形態により 2 種類に分類でき、荒れた表面形態を有する球状微粒子は多

結晶構造を示し、平滑な表面形態を有する小片状微粒子は単結晶に近似した微細構造を示すことを報告している⁴⁾。しかし、InSb に他の元素を添加した際の微細構造についての研究例はない。

そこで、本研究は、InSb 微粒子の微細構造に対する添加元素の影響、特に、単結晶微粒子生成について調査することを目的とした。

2. 実験方法

Figure 1 に示す、落下部 2.5 m のショートドロップチューブ装置により、In (99.99mol %), Sb (99.999mol %), Ag (99.999mol %), Sn (99.9mol %), Al (99.99mol %), Fe (99.99mol %) を用いて、 $\text{In}_{40}\text{X}_{10}\text{Sb}_{50}$ (X = Ag, Sn, Al, Fe, 数字は mol%) 計 4 組成の 3 元微粒子試料と $\text{In}_{49}\text{Fe}_1\text{Sb}_{50}$ 3 元微粒子試料を作製した。チューブ内をターボ分子ポンプにより 1.0×10^{-2} Pa まで真空排気後、純

芝浦工業大学 工学部材料工学科 〒135-8548 東京都江東区豊洲 3 丁目 7 番 5 号
Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology, 3-7-5 Toyosu, Koto-ku,
Tokyo 135-8548 Japan.
(E-mail: mb14002@shibaura-it.ac.jp)

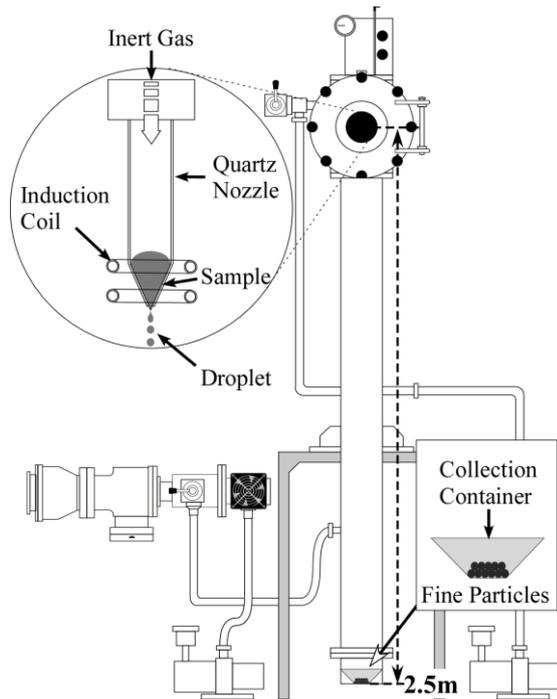


Fig. 1 Schematic diagram of the Short Drop Tube System.

度 99.999 % の He ガスで 1 気圧雰囲気とした。1.5 g に秤量した母材を、15 kW の高周波電源による誘導加熱により、先端穴径 100 μm の透明石英製ノズル内で熔融した。その後、ノズル上方から He ガスを流量 50 L/min 一定で噴きつけることで、熔融試料を微小液滴としてチューブ内を落下させ、無容器凝固させた。

粒子径 100-1000 μm の球状微粒子試料が 7000 個程度得られ、粒子径 300-500 μm の微粒子試料が全体の約 6 割を占めた。各微粒子試料に対し、X 線回折装置 (XRD) による結晶構造解析、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) による微細構造の観察を行った。各微粒子試料の相転移温度 (融解反応温度) を調べるために示差熱分析 (DTA) により、昇温速度 0.33 K/sec 一定として測定した。また、電子後方散乱回折法 (EBSD) を用いて、Al, Fe 添加試料の母相 InSb の結晶方位を解析した。

3. 実験結果

3.1 Ag, Sn 添加 InSb 微粒子試料の微細構造

Figure 2 に $\text{In}_{40}\text{Ag}_{10}\text{Sb}_{50}$ 3 元微粒子試料 (a) および $\text{In}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Sb}_{50}$ 3 元微粒子試料 (b) の XRD 測定結果を示す。試料 (a) では InSb 相と Ag_3Sb 相、試料 (b) では InSb 相と SnSb 相の晶出のみが認められた。

Ag_3Sb 相と SnSb 相の融点は、それぞれ 758 K, 698 K

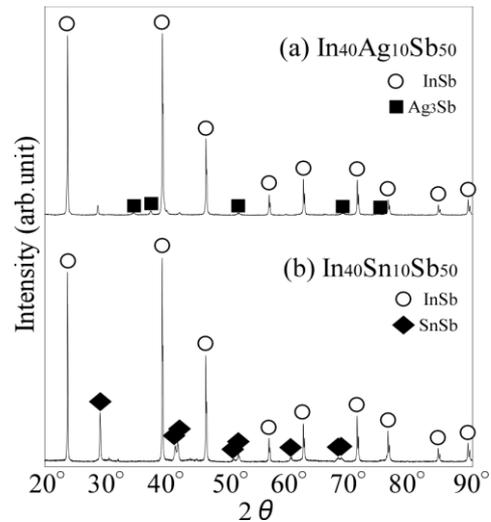


Fig. 2 Powder X-ray diffraction spectra of the solidified $\text{In}_{40}\text{Ag}_{10}\text{Sb}_{50}$ sample and $\text{In}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Sb}_{50}$ sample.

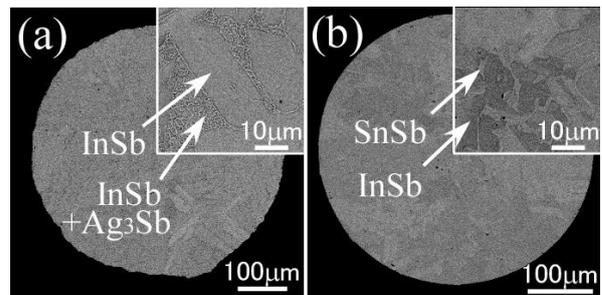


Fig. 3 Cross-sectional structure of the solidified $\text{In}_{40}\text{Ag}_{10}\text{Sb}_{50}$ sample (a) and $\text{In}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Sb}_{50}$ sample (b) by FE-SEM.

であり、InSb 相の融点 (798 K) より低い融点を有する。

Figure 3 に Ag 添加試料 (a) および Sn 添加試料 (b) の SEM 像を示す。両試料共に、InSb 化合物相の結晶粒が観察され、その粒界部に試料 (a) では、InSb 相と Ag_3Sb 相の共晶組織が、試料 (b) では、SnSb 相が認められた。DTA 測定により、試料 (a) は 688 K と 729 K において、試料 (b) は 645 K と 722 K において 2 つの吸熱反応が認められた。それぞれ高温域での 729 K, 722 K の吸熱ピーク強度が相対的に強いことから、晶出量の多い InSb 相の融解反応と考えられる。In-Sb-Ag 3 元状態図⁵⁾からは、試料 (a) の組成における平衡凝固過程では、初晶に InSb 相が晶出した後、Ag 相との共晶反応となるが、微粒子試料 (a) は初晶に InSb 相が晶出した後、粒界部が InSb 相と Ag_3Sb 相の共晶組織となった。これに対し、In-Sb-Sn 3 元状態図⁶⁾からは、試料 (b) の組成における平衡凝固過程では、初晶に InSb 相が晶出した後、

Sn 相との共晶反応となるが、微粒子試料 (b) は初晶に InSb 相が晶出した後、粒界部に SnSb 相が生成した。

以上の結果から、Ag または Sn 添加により、本系 3 元微小融液は平衡状態図とは異なる凝固過程を経たものと考えられる。

3.2 Al, Fe 添加 InSb 微粒子試料の微細構造⁷⁾

Figure 4 に $\text{In}_{40}\text{Al}_{10}\text{Sb}_{50}$ 3 元微粒子試料 (a) および $\text{In}_{40}\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{50}$ 3 元微粒子試料 (b) の XRD 測定結果を示す。試料 (a) では InSb 相と AlSb 相、試料 (b) では InSb 相と FeSb 相の晶出のみが認められた。

AlSb 相と FeSb 相の融点は、それぞれ 1331K, 1292K であり、InSb 相の融点 (798K) より高い融点を有する。

Figure 5 に Al 添加試料 (a), (a') および Fe 添加試料 (b), (b') の微細構造観察結果と InSb 相の EBSD 方位解析結果を示す。SEM 像 (a), (b) から、InSb 母相中に均一に分散する AlSb 結晶、FeSb 結晶が観察された。DTA 測定により、試料 (a) は 782 K と 821 K において、試料 (b) は 784 K と 837 K において 2 つの吸熱反応が認められた。それぞれ低温域での 782 K, 784 K の吸熱ピーク強度が相対的に強いことから、晶出量の多い InSb 相の融解反応と考えられる。In-Sb-Al 3 元状態図⁸⁾における平衡凝固過程と同様、初晶に AlSb 相が晶出した後、InSb 相が晶出する組織構造を示すことから、微粒子試料 (a) は状態図に従う凝固過程をとったものと考えられる。これに対し、In-Sb-Fe 3 元状態図は報告されていないが、微粒子試料 (b) も同様に、初晶に FeSb 相が晶出した後、InSb 相が晶出したものと考えられる。

したがって、両試料は Ag, Sn 添加試料とは InSb 相の晶出順序が異なり、Al または Fe 添加により、本系 3 元微小融液は液相から初晶として AlSb 相または FeSb 相が晶出した後、InSb 相が凝固したものと考えられる。

Figure 5 (a'), (b') に示す両試料の EBSD 方位マップ像から、Al 添加試料 (a') の InSb 相は多結晶構造となっただのに対し、Fe 添加試料 (b') は 2 つの InSb 結晶粒から構成され、全く異なる微細組織生成が認められた。AlSb 化合物相は閃亜鉛鉱構造であり、試料中に存在する多数の AlSb 結晶が、閃亜鉛鉱構造である InSb 相の核生成サイトとなり InSb 相が凝固したことにより、多結晶構造となったものと考えられる。一方、FeSb 化合物相は六方晶であり、試料 (a) 同様、微粒子試料中に多数の結晶として存在するにも関わらず、試料 (b) が多結晶構造とならなかったのは、InSb 相との結晶構造の整合性が悪いことにより、FeSb 結晶が、InSb 相の核生成サイトとして寄与しなかったためと考えられる。

3.3 InSb 微粒子の単結晶化に対する Fe 添加量の影響

Figure 6 に $\text{In}_{49}\text{Fe}_1\text{Sb}_{50}$ 3 元微粒子試料 (a), (a') の微細構造観察結果と InSb 相の EBSD 方位解析結果を示す。Figure 5 (b) に示した $\text{In}_{40}\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{50}$ 3 元微粒子試料と同様

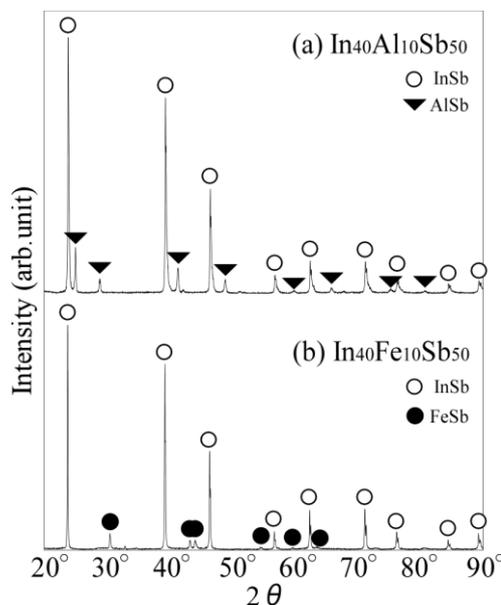


Fig. 4 Powder X-ray diffraction spectra of the solidified $\text{In}_{40}\text{Al}_{10}\text{Sb}_{50}$ sample and $\text{In}_{40}\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{50}$ sample.

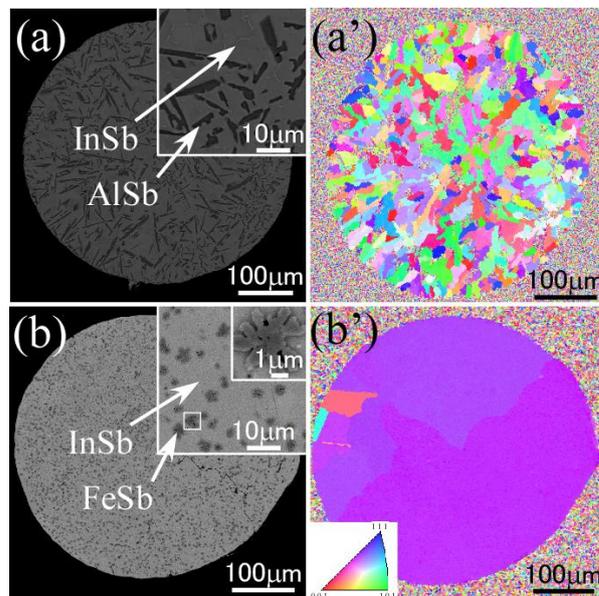


Fig. 5 Microstructure of the solidified $\text{In}_{40}\text{Al}_{10}\text{Sb}_{50}$ sample (a) and $\text{In}_{40}\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{50}$ sample (b) by FE-SEM and EBSD crystal orientation maps (a'), (b').

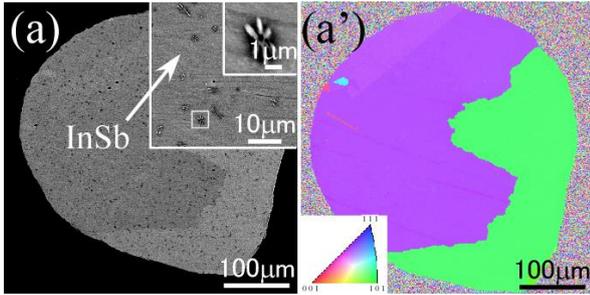


Fig. 6 Microstructure of the solidified $\text{In}_{49}\text{Fe}_1\text{Sb}_{50}$ sample (a) by FE-SEM and EBSD crystal orientation maps (a').

に InSb 母相中に均一に分散する FeSb 化合物相と考えられる結晶が観察された。したがって、本微粒子試料の凝固過程は 10 mol%Fe 添加微粒子試料と同様、液相から初晶として FeSb 相が晶出した後、InSb 相が凝固したものと考えられる。なお、初晶 FeSb 相は、Fe 添加量の増加に伴い、2 μm 程度から 5 μm 程度に大きさが変化し、晶出量も増加した。

Figure 6 (a') に示す EBSD 方位マップ像から、InSb 結晶粒内に異物質となる多数の FeSb 結晶が存在するにも関わらず、微粒子が 2 つの InSb 結晶粒から構成されることが認められた。したがって、10mol%Fe 添加微粒子試料と同様、初晶となる FeSb 結晶は InSb 相の核生成サイトとして寄与しなかったと考えられる。

4. 結言

ショートドロップチューブ装置を用いて $\text{In}_{40}\text{X}_{10}\text{Sb}_{50}$ (X = Ag, Sn, Al, Fe) 3 元微粒子試料と $\text{In}_{49}\text{Fe}_1\text{Sb}_{50}$ 3 元微粒子試料を作製し、InSb 微粒子の微細構造に対する添加元素の影響と単結晶化について調査した結果、以下の結論を得た。

- (1) すべての微粒子試料において、InSb 相の晶出が認められ、InSb 相が初晶となる場合と第 2 相となる場合の 2 種類に大別された。
- (2) Al, Fe 添加の場合、InSb 相が第 2 相となり、 $\text{In}_{40}\text{Al}_{10}\text{Sb}_{50}$ 3 元微粒子試料中に晶出した InSb 相は多結晶構造を示すが、 $\text{In}_{40}\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{50}$ 3 元微粒子試料中に晶出した InSb 相は多結晶構造を示さず、2 つの結晶粒から構成される単結晶に近似した微細構造が認められた。
- (3) $\text{In}_{40}\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{50}$ 微粒子試料と $\text{In}_{49}\text{Fe}_1\text{Sb}_{50}$ 微粒子試料中の FeSb 結晶は InSb 相の核生成サイトにはならないことが示唆された。

謝辞

本研究を実施するにあたり貴重なご助言を下された東京大学名誉教授 鈴木俊夫先生に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) S. Sugiyama, S. Ozawa, I. Jimbo, S.Hirosawa and K. Kuribayashi: *Journal of Crystal Growth*, **275** (2005) 2019.
- 2) N. Kiyota, S. Azumo and K. Nagayama: *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl*, **25** (2008) 543.
- 3) K. Kuribayashi, K. Nagashio and M. Tajima: *Journal of Crystal Growth*, **311** (2009) 722.
- 4) T. Kawamura and K. Nagayama: *J. Japan Inst. Met. Mater*, **79** (2015) 419.
- 5) P. Villars, A. Prince and H. Okamoto: *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, 2489, ASM International, 1995.
- 6) P. Villars, A. Prince and H. Okamoto: *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, 12012, ASM International, 1995.
- 7) K. Arai, Yu Nishimura and K. Nagayama: *Collected Abstracts of 2014 Autumn Meeting of Jpn Inst Met. Mater*, P95
- 8) P. Villars, A. Prince and H. Okamoto: *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, 3815, ASM International, 1995.