

(様式第9 別紙2：公開版)

養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名： 渋谷 直哉

2. 養成カリキュラム名：微小重力環境を利用する希薄磁性半導体結晶の合成に関する研究

3. 養成カリキュラムの達成状況

微小重力環境下では金属などの融液は熱対流が抑制されるために均質にできる。この均質な融液を急冷することにより、高品質半導体結晶が秒程度の短時間微小重力環境下で製造できることを、指導担当者の研究グループが世界で初めて明らかにした。この成果をもとに、安価で簡便な10m落下塔で得ることができる1.4秒の微小重力環境を利用して、半導体と磁性イオンの分相がない高磁性イオン含有希薄磁性半導体結晶(In,Mn)Sbを製造した。また、200mmの落下管内における金属融液からの衝突凝固によって、上記と同程度の(In,Mn)Sbの作製にも成功した。さらに、合成した(In,Mn)Sbをターゲットとして用い、レーザーアブレーション法によって均質な(In,Mn)Sb薄膜を作製した。

4. 成果 (A4版3枚程度)

半導体に磁性イオンを混入した希薄磁性半導体は、半導体と磁性体の特性を合わせ持ち、半導体デバイスの分野を広く開拓することができる材料である。つまり、電子のキャリアとスピンを利用した半導体と磁性体の特性を合わせ持った材料であり、磁場を加えることによって光特性や電気伝導度が大幅に変化する。従来、MBEなどで薄膜は作製されているが、高濃度の磁性体を添加されたIII-V族希薄磁性半導体は作製されていない。本研究では、溶融したInSbにMnを均一に分散させるために、微小重力下における衝突凝固を行った。微小重力下では、熱対流や比重差による不均一分散が起こらない。さらに、均一になった状態を衝突凝固による急冷によって保持できる。なお、(In,Mn)Sbは、高波長制御半導体レーザーのほかに、高いM-R比(磁気-電気抵抗比)をもつことから、磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)などの用途に期待されている。

落下塔で得られる短時間微小重力(1.4秒)での凝固過程に対して、非平衡重力における熱対流挙動は、非常に重要なパラメーターである。そこで、1.4秒の微小重力下で溶融材料の冷却中の流体挙動を観察するためのモデル実験として、10m落下塔によって発生する1gから 10^3 gの重力転移中のシリコンオイルの対流挙動を明らかにした。静止流体に現れる熱流体の様子を特徴づける無次元数であるレイリー数(Ra)とプラントル数(Pr)をシリコンオイルと溶融Si(1414°C)、溶融InSb(577°C)に対して算出した。レイリー数とプラントル数は、次のように表さ

れる。

$$Ra = a^3 \beta g \Delta T / \nu \kappa \quad (1)$$

$$Pr = \nu / \kappa \quad (2)$$

ここで、 a は層の深さ(m)、 β は熱膨張係数(K^{-1})、 g は重力加速度(g)、 ΔT は層の上下の温度差(K)、 ν は試料の動粘度($m^2 s^{-1}$)、 κ は熱拡散係数($m^2 s^{-1}$)である。図 1 は、シリコンオイルと溶融 Si や InSb のレイリー数(Ra)とプラントル数(Pr)との間の関係を示している。常重力におけるシリコンオイルのレイリー数は、 10^6 - 10^3 であり、Time-dependent flow か Steady flow の範囲に位置している。微小重力下で高い粘度を持ったシリコンオイルのレイリー数は、 10^3 以下であり、Steady flow と No motion の範囲に位置していた。試料セルの両面が固体壁の場合、約 1700 以下のレイリー数を持った流体では対流が起こらない。溶融 Si や InSb のプラントル数は、金属や半導体と同様に低く 0.01 である。しかしながら、レイリー数は、シリコンオイルと同様に低かった。その対流は、常重力では turbulent flow に位置しているが、微小重力では No motion に位置していた。それゆえ、溶融 Si や InSb の対流が、シリコンオイルの対流と同様に微小重力下で停止することがわかった。図 2 は、 $1g$ から μg への重力転移の対流停止時間と本研究で用いたシリコンオイルのレイリー数との関係を示している。対流停止時間は、レイリー数が 1700 以下(No motion)の時に急激に減少し、約 25msec であることがわかった。このように、半導体を含む低いレイリー数を持った材料の融液の対流は、 $1g$ から μg の重力転移によって非常に短い時間で止まることがわかった。

(In,Mn)Sb の衝突凝固の試料は、In 粉末(-325mesh)、Sb 粉末(-325mesh)、Mn 粉末(粒径 $75\mu m$) を、In/Sb/Mn= 0.95-0.80/1.00/0.05-0.20 のモル比で乾式混合した。混合粉末 0.6g を直径 10mm に圧粉して、水素還元、脱水素処理の後、600℃、30分 で In-Mn-Sb を仮合成した。0.25g の In-Mn-Sb を、図 3 に示した衝突凝固装置に充填し、10m 落下カプセルに設置した。衝突凝固装置内を超高純度 Ar0.1MPa にして、赤外炉を用いて約 1100℃ で In-Mn-Sb を溶融させた後、カプセルを落下させた。衝突凝固における試料の落下の駆動力は、カプセルの制動(4g)である。そのため、比較としての地上実験では、0.4MPa の Ar ガスをノズル上部から噴射した。一方、簡略化と大量生産のために行った落下管を用いた衝突凝固では、落下速度の上昇や微小重力の質をよくするために炉内を Ar 減圧下(0.4-0.8kPa)にした後、2ccm の Ar フロー中で 200mm 落下させた。試料の落下の駆動力は、ノズル内と炉内の圧力差である。冷却媒体はいずれも、15000rpm の銅ツインロールを用いた。冷却速度は概算で 2×10^5 /s 以上である。得られた試料の熱処理は、320-475℃、1-10h で行った。生成物の同定及び研磨面観察は、それぞれ粉末 X 線回折と走査型電子顕微鏡を用いて行った。元素分析は EPMA を用いて行った。また、電気抵抗測定はホール係数測定装置、磁気測定は VSM を用いて行った。

図 4 は、地上および 10m 落下塔を用いた微小重力下の衝突凝固で得られた生成物の X 線回折パターンを示している。地上と微小重力の差はあまり見られず、主成分は(In,Mn)Sb であった。Mn 添加量 0.2mol% の場合、MnSb と Sb がわずかに見られた。図 4 右は(422)面の X 線回折ピークを示している。地上および微小重力いずれにおいても、Mn 添加とともに広角度側にシフトしており、格子が収縮していることがわかる。これは、Mn が InSb 内の In サイトに固溶した結果

であると考えられる。図 5 は、生成物の走査型電子顕微鏡による後方散乱電子像である。生成物の厚さは、地上および微小重力下いずれの場合も平均約 $20\mu\text{m}$ であった。微小重力の場合、地上の場合と比較して濃淡がなく、均一であることがわかる。Mn 添加比 0.2mol% の場合、過剰の Mn 添加のために、空孔が多く系内に残留した。図 6 は、EPMA の元素分析による生成物の表面からのマトリックスの Mn 量の分布を示している。いずれの添加量においても、微小重力の方が Mn を多く含有していることがわかる。これは、微小重力中の熱対流の減少により、Mn のマトリックス中の拡散が促進された結果であると考えられる。Mn 添加比 0.2mol% において微小重力下で得られた生成物のマトリックスには、Mn が約 5.6 at% 含まれていた。図 7 は、各添加量、各印加磁場における微小重力で得られた生成物の電気抵抗の温度依存性を示している。Mn を添加すると電気抵抗は金属的挙動を示した。なお、磁場を印加すると電気抵抗がわずかに減少した。図 8 は、VSM によって室温で測定された微小重力で得られた生成物の磁気曲線を示している。室温で強磁性を示し、Mn 添加量とともに飽和磁場が上昇していることから、強磁性である MnSb の残留が示唆された。熱処理した試料は、系内に残留していた Sb や MnSb がなくなり、(In,Mn)Sb 単一相となった。また、系内はより均質となり、Mn 添加比 0.2mol% の試料の Mn 含有量は、約 5.9at% となった。なお、熱処理試料は、強磁性を示さなかった。

200mm の自由落下による衝突凝固で得られた生成物の XRD パターンを図 9 に示している。いずれの Mn 添加量、炉内圧の場合も、主成分は(In,Mn)Sb で、Mn 添加量が増えると、MnSb や Sb が析出しているのがわかる。そして、減圧になると蒸気圧の高い Sb が気化し、0.4kPa では過減圧のために、Sb と同時に In も析出していた。図 10 に生成物の研磨断面の SEM 後方散乱電子像を示している。いずれの場合も、平均約 $20\mu\text{m}$ の厚さであった。通常、気化した Sb の系内の残留や Mn 添加量が増えると空孔ができ、その周りに Mn 量の多い相が集まる傾向があった。0.8kPa の減圧下では、蒸気圧の高い不純物が系外に出ることによって、空孔が減少していた。また、均一性を見るために、EPMA によって得られた生成物の表面からの距離に対する、マトリックス内の Mn 含有量の分布を図 11 に示している。いずれの Mn 添加量においても、0.8kPa の時に比較的均一で Mn 含有量が多いことから、減圧による残留 Sb の除去の効果もあるが、落下抵抗の軽減による落下速度の上昇に伴う冷却速度の上昇や微小重力の効果もあったと思われる。0.4kPa の時に Mn 量が減少しているが、これは、In や MnSb の偏析量が増加したためであると考えられる。次に、生成物中の MnSb を除去するために、生成物を遊星ボールミルで粉砕し、減圧中で熱処理を行った。図 12 は、Mn を 0.2mol% 添加した熱処理 (1.3 Pa) 前後の生成物の XRD パターンを示している。320 °C、1h で既に MnSb の分解が見られ、475 °C、4h で残留 Sb が除去できた。図 13 は、Mn を 0.2mol% 添加した熱処理 (1.3 Pa) 前後の粉末の走査型電子顕微鏡の後方散乱電子像を示している。熱処理前の粒子内に MnSb 析出に起因するコントラストが見られるのに対して、熱処理後の粉末には、コントラストの濃淡が見えず、元素分布が均質であることがわかる。EPMA を用いた元素分析によって得られた Mn 含有量は、約 6.0at% であった。図 14 は、VSM によって室温で測定された生成物の磁気曲線を示している。Mn 添加量の増加とともに飽和磁場が上昇しヒステリシスを示し、室温で強磁性であることがわかった。熱処理後は、いずれの場合もヒステリシスを示さず、強磁性である MnSb の析出がないことが

わかった。このように、自由落下による衝突凝固で作製した生成物を熱処理することによって、均質な高濃度磁性イオン固溶の希薄磁性半導体が得られることが示唆された。

(In,Mn)Sb 薄膜は、レーザーアブレーション(Nd:YAG(355nm), 10Hz)法によって、上記で得られた Mn 含有量 6at% の(In,Mn)Sb をターゲットとして用い、アセトン洗浄後 HF 水溶液 (HF:H₂O=1/20)でエッチング洗浄した Si(100)の基板上に析出させた。初期圧力約 7.0×10^{-5} Pa の減圧下で、基板温度を室温から 400 まで変化させ、析出時間は 30 分とした。レーザーアブレーションの出力が高い場合には、巨大なドロップレットが析出したが、 0.33 J/cm^2 まで出力を下げることによって、巨大なドロップレットの発生を除去することができた。図 15 は、析出させ (In,Mn)Sb 薄膜の X 線回折ピークを示している。室温の基板温度では、(In,Mn)Sb のピークは現れなかったが、基板温度 260 以上では(In,Mn)Sb のピークが見られた。図 16 に、析出させた (In,Mn)Sb 薄膜の走査型電子顕微鏡の二次電子像を示す。基板温度 300 まで、ドロップレットが小さく(In,Mn)Sb が析出しているが、基板温度 340 以上では、大きなドロップレットが析出しているのがわかる。以上の結果、300 での基板温度での析出が最適であることがわかった。

5 . 成果の対外的発表等

(1) 論文発表 (論文掲載済、または査読済を対象。)

(2) 口頭発表 (発表済を対象。)

日本マイクログラビティー応用学会 第 17 回学術講演会 (2001,10, 仙台)
題目 「対流挙動における非平衡重力の影響」

日本セラミックス協会 2002 年年会 (2002,3, 関西大)
題目 「微小重力下における希薄磁性半導体 InMnSb の衝突凝固」

5th China-Japan Workshop on Microgravity Sciences (September 3-6 2002, in Dunhuang, China)
題目 「Splat Solidification of Diluted Magnetic Semiconductor In_{1-x}Mn_xSb in Microgravity」

応用物理学会 平成 15 年春季第 50 回応用物理学関係連合講演会 (2003, 3, 神奈川大学)
題目 「希薄磁性半導体(In,Mn)Sb の落下管を用いた衝突凝固」

日本金属学会 2003 年秋期 (第 133 回) 大会 (2003, 10, 北海道大学)
題目 「希薄磁性半導体(In.Mn)Sb の自由落下による衝突凝固と熱処理効果」

(3) 特許等 : 1 件