

InGaAsP・四元混晶半導体の
LPE成長に関する研究



田 中 成 泰

目 次

第1章 序論

§ 1.1 緒言	1
§ 1.2 InGaAsP 四元混晶半導体の特徴	3
§ 1.3 InGaAsP 四元混晶半導体の非混和性	6
§ 1.4 InGaAsP 四元混晶半導体を用いた 多層薄膜構造の応用	11
1.4.1 量子井戸レーザー	11
1.4.2 面発光レーザー	12
§ 1.5 InGaAsP 四元混晶半導体の結晶成長	13
1.5.1 液相エピタキシャル成長法の特徴	13
1.5.2 薄膜成長	14
1.5.3 GaAs 基板上への薄膜成長	16
§ 1.6 本論文の目的と各章の概要	16
§ 1.7 結言	18
参考文献	19

第2章 InGaAsP 四元混晶半導体の液相エピタキシャル成長

§ 2.1 緒言	23
§ 2.2 成長装置及び成長手順	23
§ 2.3 成長条件の検討	26
2.3.1 相図の計算	26
2.3.2 バンドギャップ及び格子定数	32
2.3.3 実験による成長条件の決定	34
§ 2.4 結言	37
参考文献	39

第3章 InGaAsP 四元混晶半導体の非混和性

§ 3.1 緒言	40
----------	----

§ 3.2 熱力学理論	41
3.2.1 基板のないとき	41
3.2.2 基板のあるとき	49
§ 3.3 非混和性の実験的検証	53
3.3.1 実験条件	53
3.3.2 実験結果	55
§ 3.4 検討	57
§ 3.5 結言	59
参考文献	61
第4章 InGaAsP液相エピタキシャル成長層の評価	
§ 4.1 緒言	62
§ 4.2 実験条件	62
§ 4.3 表面モルフォロジー	63
§ 4.4 フォトルミネッセンススペクトル	70
§ 4.5 X線ロックンクカーブ	79
§ 4.6 検討	84
§ 4.7 結言	89
参考文献	91
第5章 GaAs基板上へのInGaP/InGaAsP 多層薄膜成長	
§ 5.1 緒言	93
§ 5.2 成長時間を短くする方法による試み	94
5.2.1 実験方法	94
5.2.2 実験結果と検討	96
§ 5.3 InメルトにAQを添加する方法による試み	99
5.3.1 AQ添加効果	100
5.3.2 実験方法	100
5.3.3 実験結果と検討	100

§ 5.4 冷却速度を小さくする方法による試み	105
5.4.1 成長速度について	105
5.4.2 実験方法	106
5.4.3 実験結果と検討	108
§ 5.5 結言	120
参考文献	122
第6章 総括	124
謝辞	130
本研究に関する発表	131

第1章 序論

§ 1. 1 緒言

可視光半導体レーザーの最大の特徴は、文字通り、人の目に明るく見えるレーザー光を発するという点であるが、可視光半導体レーザーはこのほか半導体レーザーが元来持っている小型軽量、低消費電力、直接変調が可能などの利点を兼ね備えておりレーザープリンター、大容量光ディスクメモリやコンパクトディスクなど光情報処理装置への応用が期待される。可視光半導体レーザーをレーザープリンターや光ディスクなどに利用すると次のような利点が生まれる。

(1) 人の目に明るく見えるので(比視感度が高い)、取扱が容易になる。

(2) レーザープリンターの感光体は通常 $0.6\mu\text{m}$ 前後で感度が高くなっており、この波長に近い発光波長のレーザーを用いることで、記録速度を速くできる。

(3) 光ビデオディスクはHe-Neガスレーザーの波長(6328\AA)に合わせてディスクのピット深さが設計されているので、半導体レーザーの発光波長がHe-Neガスレーザーのそれに近いほど、光学系の設計が容易になり、信号対雑音比が大きくなる。

(4) 短波長になるほどレーザービーム径が小さく集束でき、記録のピットを小さくできるため、光ディスクでは高密度記録が可能になる。

さらに、Ar, Krなどのガスレーザーの代役も一部で果たすようになるほか、独自の広範な応用分野を切り開いていくものと考えられる。

しかし、現在実用化され十分に信頼性があると考えられる半導体レーザーの発光波長は、 $0.78\sim 1.55\mu\text{m}$ の近赤外から赤外領域に属している。このうち、 $1.3\sim 1.55\mu\text{m}$ 帯は、シリカファイバーの吸収損失の極小波長域に対応し、光通信に使われる波長帯である。光通信用の半導体レーザーには、InP基板に格子整合するInGaAsP四元混晶(InGaAsP/InP)が用いられる。一方、発光波長が $0.78\mu\text{m}$ の半導体レーザーは、現在、光情報処理装置に暫定的に利用されているが、これは単に利用できる半導体レーザーの発光波長の中でこの波長が最も短いことによる。さらに短波長で発光するレーザー、すなわち可視光半導体レーザーを用いることが望ましいのは明白である。

一般に室温で発光する使い勝手の良い半導体レーザを製作するにはバンドギャップが小さく屈折率が高い活性層をn形とp形のバンドギャップが大きく屈折率の小さいクラッド層で挟み光とキャリアを同時に閉じ込めることができる構造（二重ヘテロ構造）にすることが必要とされる。また、半導体レーザの発光波長は活性層のバンドギャップで一義的に決まるため、可視光半導体レーザを実現するためにはその波長に相応するバンドギャップを持つ直接遷移形の半導体を活性層に用いることが必要である。可視光半導体レーザを実現するためのこのような条件を満たすIII-V族化合物半導体の混晶には、GaAlAs/GaAs, InGaAlP/GaAs, InGaAsP/GaAsP, InGaAsP/GaAsなどがある。ここで/の右側は基板結晶を示す。これらの混晶半導体では、屈折率はバンドギャップが小さいほど大きくなるため二重ヘテロ構造にすることにより光とキャリアを同時に閉じ込めることが可能である。

GaAlAs/GaAs系は、活性層に $Ga_xAl_{1-x}As$ を、クラッド層にAlAsの原子分率の大きい $Ga_yAl_{1-y}As$ ($x > y$)を用いることにより可視光半導体レーザの作製が可能である。実際、前述の $0.78\mu m$ 帯のレーザはこのような構造を採用している。さらに短い波長でのレーザ発振も可能であり、実験室レベルでは、 $0.683\mu m$ での室温連続発振が得られている[1]。しかしながら、GaAlAs/GaAs系では発振波長を短くすると、主として活性層の結晶性が問題となりレーザの寿命が急激に短くなるため、この系を用いた短波長化はあまり容易ではない。

InGaAlP系ではGaAs基板に格子整合させることにより、 $0.5\sim 0.6\mu m$ 帯で発振する半導体レーザが作製可能である。この系は、日本の企業を中心に精力的に研究が進められ、InGaPを活性層とする可視光半導体レーザが作製されている[2]。この系においても、実用化にはレーザの寿命が問題となり、長寿命化に向けての研究が始められた段階である。

InGaAsP系はGaAsP基板やGaAs基板に格子整合させることにより、 $0.5\sim 0.7\mu m$ 帯で発振する可視光半導体レーザが作製可能である[3-15]。このため、気相成長法によりGaAs基板上に組成を少しずつ変えながら作製したGaAsPを基板として用いた可視光半導体レーザが作ら

れている。しかし、気相成長法で作製されたGaAsP三元混晶はレーザの基板として用いるには結晶性が十分ではなく、このためその上に良質の

InGaAsP混晶層を成長させることが難しく、GaAsPを基板として用いた長寿命の実用的なレーザの作製は難しいと考えられる[7]。一方、

InGaAsP/GaAsレーザは、InGaAsP/InP長波長レーザでは劣化がほとんど問題にならなかった事実を考えると、結晶成長技術を改善することにより、長寿命が期待される。

実用に耐えうる信頼性のあるデバイスを作製するには、デバイス、物性、結晶成長などの幅広い理解が必要不可欠である。とりわけ、結晶性の善し悪しが半導体レーザの基本的な特性、例えばしきい値電流や寿命に反映されるため良質の結晶を作製する技術はきわめて重要である。信頼性のある可視光半導体レーザが実現可能かどうかは、良質のレーザ用結晶が作製可能かどうかによると言っても過言ではないであろう。

本研究では、混晶半導体の結晶成長にとって基本的で重要な問題である非混和性とデバイス応用上重要な課題である薄膜の多層成長を取り扱う。非混和領域内の結晶成長を理解することは良質の混晶半導体を成長させるための手がかりとなるであろう。また、薄膜の多層構造は量子サイズ効果を用いたデバイスへの新しい局面を開くであろう。混晶材料としては、長寿命の可視光半導体レーザが作製可能として期待されているGaAs基板上のInGaAsPを取り上げた。成長方法は、GaAs/GaAsレーザやInGaAsP/InP長波長レーザの作製で実績のある液相エピタキシャル成長法である。

§1.2 InGaAsP四元混晶半導体の特徴

InGaAsP四元混晶半導体は4種類のⅢ-V族化合物半導体、すなわちInAs, InP, GaAs, GaPが固溶した半導体とすることができる。この混晶は、閃亜鉛鉱形(zinc blend structure)の結晶構造を持つ。SiやGeのようなダイヤモンド格子においては各格子点がそれぞれ4つの最近接原子で構成される四面体の中心にあるのに対し、閃亜鉛鉱格子は2つの最近接原子の格子点が違う原子で構成される。原子の混合はⅢ族はⅢ族の格子点でV族

はV族の格子点でそれぞれ行われる。一般にこの副格子上での混合には秩序はないとされている。ある混晶半導体の組成を記述するのに副格子上にどのような割合でそれぞれの原子が混ざっているかを表す変数として原子分率またはモル分率を用いる。InGaAsPの場合には $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ と書き、 x 、 $1-x$ 、 y 、 $1-y$ で混晶の組成を表す。

混晶半導体の最も大きな特徴はその組成を変化させることによりそれを構成する化合物半導体がとる値の範囲内で格子定数やバンドギャップを変化させることができることである。混晶半導体の格子定数は構成成分の原子分率に比例して直線的に変化するといういわゆるベガードの法則[16]に従うとされている。一方バンドギャップについては、ほとんどのIII-V族混晶半導体において原子分率に比例した直線的な項にわずかな補正項を加えることによって表される[17]。図1.1にはInGaAsP四元混晶半導体の組成と格子定数およびバンドギャップの関係を示す[17]。この混晶はGaPの近傍を除き広い領域で直接遷移形であるため半導体レーザなど光素子に対する応用が期待される。ところで、現在利用できる組成は基板として使用できる化合物InP、GaAsおよび三元混晶 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$ ($x \sim 0.3$)に格子整合した組成だけである。GaAs基板に格子整合する組成の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 四元混晶は、図1.1に示すように、組成を変えることによりバンドギャップを三元混晶 $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ の1.9 eVからGaAsの1.4 eVまで変えることができる。これは、波長にして $0.65 \mu\text{m}$ から $0.88 \mu\text{m}$ まですなわち赤色から近赤外に対応している。前にも述べたように、GaAs基板に格子整合するInGaAsP四元混晶を用いて可視光半導体レーザの作製が行われている[11-15]。1981年、Usui等[11]は気相成長法によりInGaP/InGaAsP/InGaP/GaAsという構造のレーザを作製し、 $0.76 \mu\text{m}$ で室温連続発振に成功した。また、液相成長法により、1983年にMukai等[12]は $0.78 \mu\text{m}$ で室温連続発振する可視光レーザの試作に成功した。続いて1984年には、Kawanishi等[9]は低温(160 K)ながら $0.65 \mu\text{m}$ の発光を、Wakao等[14]は室温で $0.81 \mu\text{m}$ の発光を得た。また、Ishikawa等[15]は1986年に $0.81 \mu\text{m}$ の発光を得た。

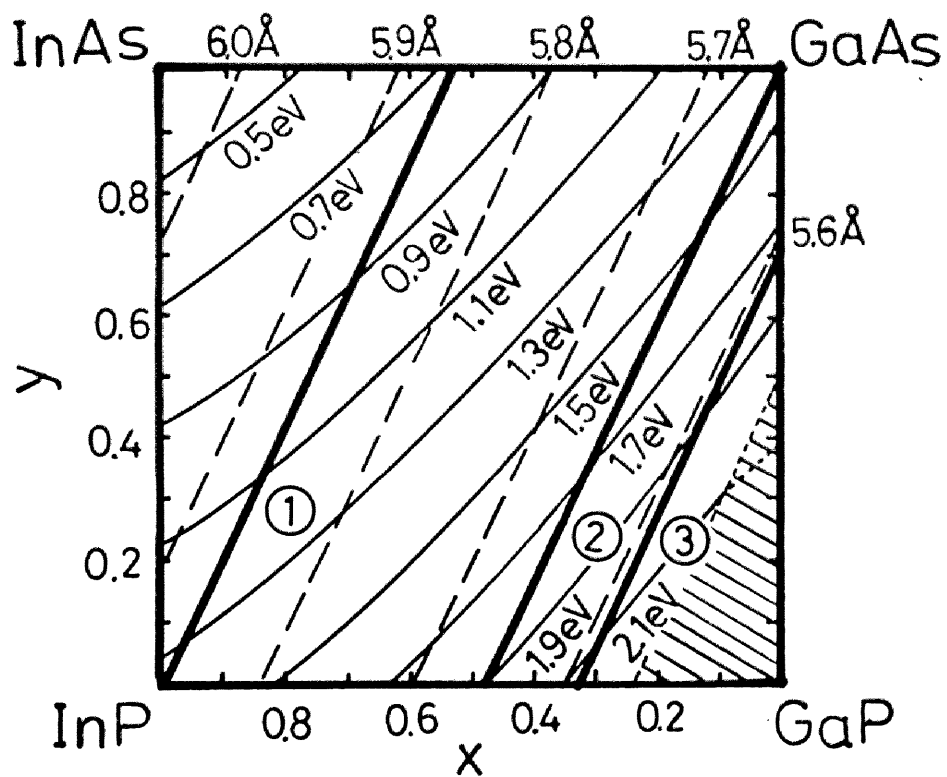


図1. 1 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 四元混晶の組成と格子定数およびバンドギャップの関係 [17]。GaP 近傍の斜線部分は間接遷移形であることを示す。太い直線は InP ①, GaAs ②, $\text{GaAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}$ ③ に格子整合する組成を示す。

一方、GaAs基板の上に気相成長法によって成長したGaAs_{0.7}P_{0.3}三元混晶を基板として使用して可視光半導体レーザを作製する試みは古くから行なわれている[3-10]。これは、図1.1からも分かるように、この組成の三元混晶基板に格子整合する組成域が、InGaAsP四元系で可視光レーザとして使える組成域の内、最も大きなバンドギャップの組成域に対応するからである。この系は1970年代イリノイ大学のグループによって液相成長法を用いて広範な研究[3-8]が行われ、1980年には同グループによって0.66μmで室温発振する多重量子井戸レーザが液相成長法を用いて実現された[7]。最近では、1982年にFujimoto等[9]が液相成長法により0.62μmで室温発振する半導体レーザを、また、1985年にはUsui等[10]が0.67μmで室温発振する半導体レーザを気相成長法により試作した。

以上に述べてきたように、室温発振する可視光半導体レーザの試作も一部可能となってきたが、まだInGaAsP/InP系の長波長レーザと比べるとレーザの寿命は短い。GaAsP基板上の系に対しては、GaAsP基板表面のクロスハッチパターンに関係する混晶基板の欠陥がレーザの特性に悪い影響を与えていると思われる[7]。InGaAsP/GaAs系に対しては、研究の歴史が浅く、混晶の結晶性が良くないためであると考えられる。混晶の結晶性を向上させるためには、結晶成長の理解が重要である。

§ 1. 3 InGaAsP四元混晶半導体の非混和性

完全に無秩序に混合したIII-V族化合物半導体混晶は熱力学的に安定な状態であろうか？これは液相成長法のように熱平衡状態に近い状態で成長が行われる場合には重要である。de Cremoux等[18]は相図を計算することにより、またStringfellow[19, 20]、Onabe[21, 22]は副格子上では原子が完全に乱雑に混合することを仮定した正則溶体近似を用いた混晶の自由エネルギーの解析より、均一に混合した相が安定ではない非混和領域が四元混晶InGaAsPに存在することをほぼ同時期に独立に指摘した。彼らの求めたInGaAsP四元混晶の非混和領域はほぼ同じ傾向を持った広がりを示して

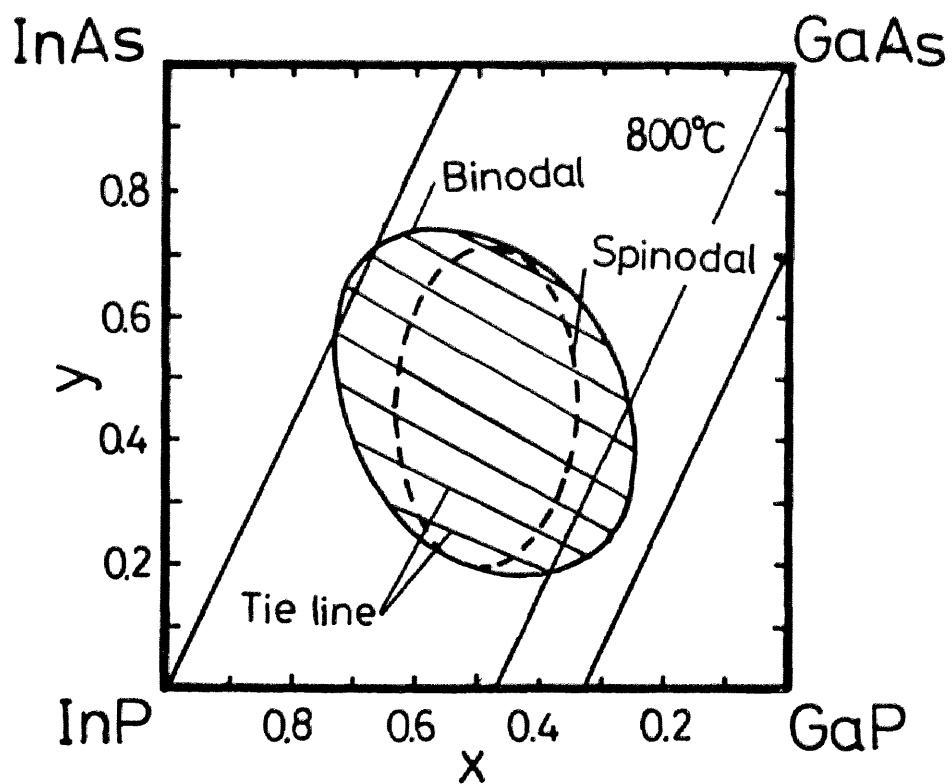


図1. 2 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 四元混晶の800°Cにおける非混和領域 (バイノーダル線, スピノーダル線, タイライン) [22]。

おり、基本的に同一の結果である。図1. 2にはOnabeの計算によって得られたInGaAsP四元混晶の800℃における非混和領域を示す[22]。非混和領域の中では均一に混合した混晶として存在するよりも、平均的組成に対しタイラインによって関係づけられるGaPリッチおよびInAsリッチな2相に分離した方が安定であると予想される。非混和領域の中心はGaAsと格子定数の等しい組成を示す直線の方に寄っており、GaAs基板に格子整合するInGaAsP四元混晶はInP基板やGaAs_{0.7}P_{0.3}基板に格子整合するInGaAsP四元混晶と比べて均一に混合されにくいと考えられる。

実験的には、非混和性の検討はおもに透過電子顕微鏡法(transmission electron microscopy:TEM)を用いて結晶を観察することにより行われてきた[23-30]。その結果、非混和領域で成長させた試料には非混和領域外で成長させた試料には見られない1000Å程度の周期的な構造が見つかり、その非混和領域で生じると予想されるスピノーダル分解との関係が議論された。Glas等[23]は非混和領域内で液相成長法により成長させたInP基板上のInGaAsP四元混晶についてTEMを用いた観察で見られる周期的な構造は組成変調であるとし、その原因として、成長中に液相と固相の界面で起こるスピノーダル分解を挙げた。Ueda等[26]は液相成長法で成長させたGaAs基板上のInGaAsP四元混晶に見られる組成変調構造について、その原因として成長中および成長後の冷却の過程でのスピノーダル分解も関係しているとした。また、Chu等[27]は気相成長法で成長させたInP基板上のInGaAsP四元混晶についてのTEMを用いた観察結果から、成長中に成長層表面での速い拡散によってスピノーダル分解が生じると推定した。このように、TEM観察によりスピノーダル分解の発生が示唆されているが、その発生機構をさらに深く追求するには混晶の結晶成長過程や結晶成長機構との関係で調べる必要があると思われる。

一方、液相成長法によりGaAs基板[31-34]やInP基板[35]に格子整合させて成長させたInGaAsP四元混晶について評価が行われた。Mukai[32]は785℃で成長させた(100)GaAs基板上のInGaAsP四元混晶について、「成長速度が減少する」、「平坦な成長表面が得られない」、「フォトルミネッセンス(photoluminescence:PL)スペク

トルやX線ロックアップカーブの半値幅が広がる」, 「移動度が低下する」というような現象が非混和領域とよく一致する領域で現れることより,

InGaAsP四元混晶に非混和領域が存在することを示唆した。さらに, Kondo等[34]は非混和領域内で成長層を得るためには過飽和度を5℃以下にする必要があること, PLスペクトルの半値幅の広がりには組成変動ではなく欠陥によることを主張した。(100)InP基板に格子整合する

InGaAsP四元混晶については, Takahei and Nagai[35]が600℃以下の成長温度で起こる成長層表面の悪化や成長速度の低下を根拠に非混和領域がこの系に存在することを示唆した。このように非混和領域の存在を指摘する報告あるいは非混和領域の存在を前提とする報告がある一方で, 次のように非混和領域の存在に対し否定的な報告もある。Kato等[31]は(111)B GaAs基板上へ液相成長法により790℃で成長させたInGaAsP四元混晶のPLスペクトルの半値幅が組成により変わらないことより, この成長温度では非混和領域は存在しないと示した。Kaneiwa等[33]は(111)B GaAs基板上に700℃で成長を行い, (111)B面上では非混和領域は(100)面上よりかなり狭いことを指摘した。このように,

InGaAsP四元混晶の非混和性に関する実験結果の解釈に相矛盾するものがあるのは, エピタキシャル層に対する非混和領域は基板の存在により狭められる可能性があることを考慮していないことによると思われる。基板が存在する場合エピタキシャル層で組成分離が起こると基板とエピタキシャル層との間の格子不整合による歪エネルギーが発生することが期待され, これにより組成分離が抑制されエピタキシャル層は安定化されると考えられる。基板の存在を無視できる条件での非混和性の検討は, Quillec等[36]がInP基板上に液相成長を行うとInP基板に格子整合するInGaAsP四元混晶を析出する液相組成を用いてGaP基板上に成長実験を行い, InP基板上の系に対して650℃程度の温度で非混和領域が確かに存在することを確かめた。InP基板に格子整合するInGaAsP四元系に対しGaP基板との格子不整合度は1%以上あり, 格子不整合による歪エネルギーによる安定化は有効に働かないと考えられる。これに対し, GaAs基板上の系では, Quillec等がInP系で行ったような実証実験は行われていない。しかも, GaAs基板上の系は成長

温度がInP基板上の系に比べて普通100℃以上高く、このため成長温度ではこの系は非混和領域外にある可能性もある。したがって、GaAs基板上のInGaAsP四元混晶に対する非混和領域の存在はまだはっきり分かっていない。

さて、非混和性の理論的な解析は条件を実際のエピタキシャル成長時の条件に近づける方向で進められていった。Ishikawa and Ito [37]は正則溶体近似による自由エネルギーの表式に前述した基板とエピタキシャル層の間の格子不整合による歪エネルギーを考慮するとInGaAsP四元混晶には非混和領域が存在しないという全く逆の結果が得られ、基板の存在がエピタキシャル成長層に対する非混和性に大きな影響を与えることを示した。Glas [38]は、正則溶体近似を用い、さらに成長層中のミクロな組成揺らぎによる応力を考慮した解析をInGaPのような三元混晶に対して行い、基板が存在しても非混和性が現れること、しかし基板を考慮しない場合に比べるとその領域は狭くなることを示した。彼の計算によると、基板の存在を考慮しても組成揺らぎがある場合にはInGaP三元混晶では400℃以下で非混和性が現れる。しかし、この温度は成長温度に比べてかなり(400℃程度)低く、したがって実際のエピタキシャル成長時には組成揺らぎのために非混和性が現れるとは考えにくい。

ところで、混晶の安定状態の解析に対して原子の完全に乱雑な混合を仮定した正則溶体近似によらないで、原子の配列を考慮した解析がある[39-41]。そのような理論計算では、規則的に配列した相(オーダー相)の方が均一に混合した相や相分離した相よりも安定になりうることを示されている。最近、TEMによって有機金属気相成長法で成長させたInGaP三元混晶中にオーダー相が発見[42, 43]され、原子配列を考慮することの重要性が指摘されている。しかしながら、液相成長法で成長させたInGaAsP四元混晶に対してはオーダー相が重要となることはなく、さらに正則溶体近似に基づき相図が作られ実験結果と良い一致が得られていることを考慮すると、液相成長法の場合には正則溶体近似に基づいた安定性の解析を行うのが良いと思われる。

本研究では、このような背景を踏まえGaAs基板上のInGaAsP四元

混晶の液相成長において、非混和領域が実際に存在することを実験的にこの系に対して初めて明かにする。次に、高品質の結晶を非混和領域においても得ることを目的として、非混和領域内での結晶成長過程や結晶成長機構の検討を行う。

§ 1. 4 InGaAsP 四元混晶半導体を用いた多層薄膜の応用

1. 4. 1 量子井戸レーザー

組成や伝導形の異なる半導体薄膜を多数積層したいわゆる超格子の量子サイズ効果を利用したデバイスの研究が近年盛んに行われている。その例として、量子井戸レーザー、光双安定デバイス、なだれ増倍型光検出器、光変調器、高電子移動度トランジスタ、共鳴トンネルダイオードなどを挙げるができる。GaAs 基板上の InGaAsP 四元混晶半導体を用いた多層薄膜については、この混晶が可視域に対応するバンドギャップを持つことより、可視域で発光する量子井戸レーザーへの応用が期待される。

通常の二重ヘテロ構造 (double heterostructure :DH) レーザは比較的厚い ($L_z \geq 1000 \text{ \AA}$) 活性層を持ち、したがって顕著な量子サイズ効果を示さない。しかしながら L_z を数百 \AA 以下に減少させると、活性層内のキャリアはヘテロ接合によって形成されるポテンシャル井戸に閉じ込められ、接合に垂直な方向の自由度が制限されるようになる。この結果、活性層内には量子準位が形成され、この量子準位間の遷移がレーザー発振を支配するようになる。このようなポテンシャル井戸を量子井戸 (quantum well:QW) と呼び、量子井戸を活性層とするレーザーを量子井戸 (QW) レーザと呼ぶ。量子井戸面内、すなわちヘテロ接合に平行な方向ではキャリアは依然として自由に振舞う。したがって、それぞれのサブバンドの状態密度はエネルギーに無関係となる。QW レーザの優れた特性は、最小バンドギャップ付近における状態密度の階段状の変化によるものが多い。さて、単一の量子井戸構造では、 L_z の減少にともなって光の閉じ込めが著しく減少し、そのためレーザーのしきい値電流密度が増加してしまう。この問題を解決する方法として、光とキャリアの両方を有効に閉じ込める多重量子

井戸構造や光・キャリア分離閉じ込め形単一量子井戸構造が考案されている。QWレーザの特徴としては、(1) QWレーザのしきい値電流密度は同一寸法のDHレーザと比較して小さくすることができる、(2) QWレーザのしきい値電流密度の温度による変化はDHレーザと比較して小さくすることができる、(3) QWレーザは最低量子準位間のエネルギーよりも低いエネルギーで発光する、(4) QWレーザはDHレーザと比較して電界ベクトルが積層面内にある光波の方が電界ベクトルが積層面に垂直である光波の利得に比べて圧倒的に大きい、(5) QWレーザはDHレーザと比較して高速変調時のスペクトルの安定性が良いなどを挙げることができる[44]。これらの特徴は、GaAsを用いたQWレーザで確かめられたものである。InGaAsP系については、薄膜の結晶成長技術がまだ十分に進んでおらず、したがって上に挙げた特徴の全てを兼ね備えたQWレーザは実現されていない。このため、この系に対する薄膜の結晶成長技術の改善への努力が現在進められている。

1. 4. 2 面発光レーザ

半導体レーザは一般に結晶の横端からレーザ光を取り出す構造のため、レーザチップから良品の選別、検査が難しいなど量産には不都合な点が多い。これに比べて基板表面に対して垂直な方向に光を出す面発光型の半導体レーザは選別・検査のプロセスを簡略化でき、量産に向いており、価格も低減できるなどの利点がある。また、面発光レーザの特徴としてその他に、(1) 短共振器構造のため単一縦モード動作が可能、(2) 大放射面積、狭出射角、(3) 二次元レーザアレーの実現が可能、等が挙げられる[45]。

GaAs基板上に1/4波長の組成の異なるInGaAsP混晶層を交互に積み重ねた多層薄膜を活性層の前後に配置し、それを反射鏡として用いることによりレーザの垂直共振器を構成することができる。この構造の面発光レーザにおいて低いしきい値を実現するには、高い反射率の反射鏡を形成することが必要で、多層反射膜の平坦性、層厚の均一性、界面の急峻性等が重要な要素である。

§ 1. 5 InGaAsP 四元混晶半導体の結晶成長

1. 5. 1 液相エピタキシャル成長法の特徴

InGaAsP 四元混晶半導体のエピタキシャル成長は、液相成長 (liquid phase epitaxy:LPE) 法の他、気相成長 (vapor phase epitaxy: VPE) 法 [46]、有機金属気相成長 (metalorganic vapor phase epitaxy:MOVPE) 法 [47]、分子線エピタキシー (molecular beam epitaxy:MBE) 法 [48] を改良したガスソース MBE 法 [49] が用いられている。以下他の成長法と比較した場合の LPE 法の特徴について述べる。

LPE 法は、他のエピタキシャル成長法と比較して最も熱平衡に近い状態で結晶成長が行われるため、LPE 法で成長させた結晶は深い準位を有する欠陥が他の成長法による結晶に比べて少なく高純度で完全性の高い結晶であることが多いとされている。これは光素子材料としては非常に重要な性質である。しかも LPE 法には、そのような完全性の高い結晶が再現性良く得られるという長所がある。これに対し、VPE 法、MOVPE 法、ガスソース MBE 法においては、LPE 法で得られるような高品質の結晶を得ることを目標に成長法の改良や成長条件の最適化などが行われてきており、今日、作製されたデバイスの特性に関する限り研究室レベルでは LPE 法と各成長法によるものの間に優劣はなくなりつつあるとされているものの再現性などに改善の余地を残している。

ところで、本研究で扱うような熱平衡状態で非混和性を有する材料に対しては、LPE 法は必ずしも適当な成長法ではないように思えるかもしれない。しかしながら、熱平衡から大きく外れた状態で成長が行われると考えられる MOVPE 法においても InGaP 三元混晶の成長で非混和性が現れること [50] が知られている。これは、品質の良いエピタキシャル層を得るためには、結晶成長法の選択ではなく、結晶成長の理解を深めることが重要であることを示唆している。

結晶成長装置関係については、LPE 装置は、他のいずれの成長装置に比べて最も簡便で、しかもその価格は安価である。これは、素子価格の低減に通じ

る。とりわけガスソースMBE法は高真空内で非常に精密な組成制御を必要とするために、非常に高価な装置となる。また、LPE法は、その他の成長法のように有毒なガスを使用しないため、結晶成長の従事者が危険にさらされることがない。一方、LPE法は1回の成長で使用できる基板は1枚だけで、しかも用いる基板の面積は一般に他の成長法に比べて小さいため量産性に関しては改良の余地があるとされている。しかし、原料メルトの補給や基板の連続的な送り込みなどは比較的自動化しやすい。

1. 5. 2 薄膜成長

以上に述べたように、InGaAsP系については、LPE法は他の成長法と比べてなんら劣るところがないように思われるが、現在MOVPE法やガスソースMBE法を用いた研究[47, 49, 51-53]が多くなりつつある。その最大の理由は、LPE法では量子サイズ効果が現れるほどの薄膜やそのような薄膜の多層の成長が難しいと思われていることによる。MOVPE法やガスソースMBE法は成長速度を小さくすることができるため、薄膜の成長に向いていると考えられ、InP系で多層薄膜構造の作製が試みられている[51-53]。LPE法において薄膜成長が難しいと考えられている理由は以下のようである。

LPEでは下地基板やすでに成長させた成長層がメルトによって溶解されるいわゆるメルトバックという現象があることが知られている[54]。この現象は、例えばIn-Ga-As-P四元メルトからGaAs基板の上にInGaAsP混晶を成長させる際に、たとえメルトが過飽和状態であっても起こりえる。メルトバックが起こると急峻な界面が得られないばかりか、界面には多くの欠陥が入るため、できるだけメルトバックが少なくなる成長条件で成長を行う必要がある。また、LPEの成長速度はMOVPEやガスソースMBEに比べて通常桁違いに大きく、したがって数百Å以下の薄膜を得るには、普通数百ミリ秒以下のオーダーで精密な成長時間の制御が必要である[55-58]。さらに、LPEでは成長が起こるためには基板がメルトに濡れること、すなわち基板表面の数原子層が溶けることが必要である。このため原子層オー

ダーでの膜厚の制御には原理的に限界がある。多層の薄膜成長の場合には、これらに加えてワイプオフの問題を解決する必要がある。ここでワイプオフとは、LPE成長を終了させるために基板とメルトを切り離すことである。メルトがワイプオフされず基板上に部分的にでも残ると意図した多層薄膜が得られないので、ワイプオフをいかに向上させるかはLPE法によって多層薄膜成長を行う場合には非常に重要な課題である。

このように、LPE法で薄膜や薄膜の多層成長を行うには、原理的に難しいところがある。しかし歴史的にはMOVPE法、MBE法などがInGaAsP系に対応できるように改良されていなかったという事情もあって、InGaAsP系で世界で最初に量子サイズ効果が現れるほどの薄い膜が得られたのはLPE法によってであった[55, 56]。これは、イリノイ大学のグループによる精力的な研究によってInP基板上的InGaAsP系に対して得られたもので、縦型の炉を用い、さらに数ミリ秒とLPE法では極限に近い成長時間を実現できるように改良した回転形ボートを使うことによって初めて可能になったものであった。さらに同グループは多層薄膜を活性層とするQWレーザを作製し、 T_0 の値が150°Cと非常に大きくなることを示した[59]。ここで、 $J_{th}(T)$ を温度Tでのしきい値電流密度とすると、 $J_{th}(T) = J_{th}(0) \exp(T/T_0)$ と表され、 T_0 が大きいほど、しきい値電流密度が温度に敏感でないことを表している。InGaAsP/InP系に対してLPE法で作製した通常のDHレーザでは T_0 の値は40-80°C程度である。イリノイ大学のグループが示した結果は、LPE法によっても薄膜の成長に対応しうることを証明した点が重要である。イリノイ大学の研究に刺激され、AT&T[60]や松下電器[61]などでもLPE法による多層薄膜の研究を行い、同じように高い T_0 値を持つQWレーザをInP基板上的InGaAsP四元混晶で実現している。一方、MOVPE法やガスソースMBE法で作製されたQWレーザの T_0 値は最近でもせいぜい50-80°C程度[51-53]であり、LPE法がInGaAsP系では薄膜の成長に対して優れた方法であることを逆に裏付ける結果となっている。MOVPE法やガスソースMBE法はまだ開発の途上にあるとは言え、InGaAsP系に対しては、以上述べたことよりLPE法は薄膜成長に十分対応しうる方法であるとい

うことができる。そこで本研究ではLPE法により薄膜の成長を試みる。対象とする系は、長寿命の可視光半導体レーザ用材料として期待されるGaAs基板上のInGaAsP四元混晶である。

1. 5. 3 GaAs基板上への薄膜成長

GaAs基板やGaAs_{0.7}P_{0.3}基板に格子整合するInGaAsP系で量子サイズ効果が現れる程に薄い膜やそのような膜の多層膜を実現できるようになると可視域で発光するQWレーザが作製可能になる。前述したように、イリノイ大学のグループによりGaAsP基板に格子整合するInGaAsP四元混晶を用いてLPE法により量子井戸レーザが作製されている[7]が、基板の特性が悪く、この系で長寿命レーザの作製は困難と思われる。これに対し、GaAs基板に格子整合するInGaAsP四元混晶では、長寿命の可視光QWレーザを作製することができると思われるが、この系ではLPE法による薄膜の作製例は少なく、単一の薄膜構造の作製に関して報告[62]されているのみである。可視光QWレーザに加え面発光レーザに応用が可能で、実際上単一薄膜構造より重要な多層の薄膜構造に関しては、LPE法ではGaAs基板上のInGaAsP系に対してはこれまでに作製されたという報告はない。しかし、InGaAsP/InP系に対して、LPE法は薄膜の成長に対し非常に有効な方法であることを考えると、GaAsを基板とする系に対しても良質の多層薄膜構造がLPE法により作製できると思われる。

そこで本研究では、可視光QWレーザや面発光レーザの実現を目指し、InGaP三元混晶とInGaAsP四元混晶からなる多層薄膜の作製をLPE法によりGaAs基板上に試みる。この系の多層薄膜の作製については、前記の問題点のほかに非混和性の影響や成長が高温で行われることの影響などInP基板の系に比べてさらに困難な点が多いが、それらをどのように解決しようとしたか第5章で明らかになる。

§ 1. 6 本論文の目的と各章の概要

本研究の目的は、次の三点である。

(1) LPE法によって作製するGaAs基板に格子整合するInGaAsP四元混晶について、成長温度における非混和領域の存在を明らかにする。

(2) InGaAsP四元混晶の結晶性を詳細に調べ、非混和性がこの混晶のLPE成長におよぼす影響を解明する。これによって、LPE成長の理解を深め、さらに最適なLPE成長条件を確立する。

(3) (1)及び(2)で得られた非混和性に関する知見をもとに品質のよい多層薄膜を得るためのLPE成長方法を確立する。ここで確立する多層薄膜の成長方法は可視光QWレーザの活性層や面発光レーザの反射鏡の作製に用いることができ、実用的に重要な成長方法となるであろう。

以上の目的に沿って、第2章では、まずInGaAsP四元混晶半導体のLPE成長方法を述べる。次に成長層の格子歪を考慮した相図の計算を行い、その結果を指針としてInGaAsP四元混晶層のLPE成長実験を行う。ここでは、基板と成長層の間の格子不整合による歪エネルギーがLPE成長を理解する上で重要であることが示される。第3章では、はじめに非混和性に関する熱力学的な背景を述べる。そこで、結晶成長時の混合不安定領域が定義されるとともに、基板による安定化効果という考え方が示される。続いて、基板による安定化が働かない条件では、確かに非混和領域が存在することを実験により明らかにする。第4章では、さまざまな成長条件で成長させたInGaAsP・LPE成長層の評価を行う。この評価をもとにして混晶の非混和性がLPE成長におよぼす影響を考察する。また、非混和領域内であっても結晶性の良いInGaAsP四元混晶を得る条件を見いだす。第5章では、InGaP三元混晶とInGaAsP四元混晶からなる薄膜の多層構造を作製するためのLPE成長方法の検討をする。この検討は第4章で見いだした結晶性の良い混晶層を得る成長条件にもとづいて行う。ここでは、成長速度を小さくして成長することにより、GaAs基板上に良質の多層薄膜を実現することが可能であることが示される。ここで開発される多層薄膜の作製方法は、可視光QWレーザの活性層や面発光レーザの反射器の製作に応用できる。第6章では、以上の結果を総括して、InGaAsP/GaAs系のLPE成長について得られた新しい知見を述べる。

§ 1. 7 結言

本章では、可視光半導体レーザに対する社会的ニーズを述べ、可視光半導体レーザ用材料としてのGaAs基板上のInGaAsP四元混晶半導体の位置を明確にした。また、この混晶を用いた多層薄膜の応用について述べた。さらに、InGaAsP四元混晶半導体を対象とした時のLPE法の特徴、問題点、LPE法による薄膜成長についてまとめた。以上の点を踏まえて本研究の目的を述べた。

参考文献

- [1] S. Yamamoto, H. Hayashi, N. Miyauchi, S. Yano and T. Hijikata:
IEEE J. Quantum Electron. QE-19(1983)1009.
- [2] M. Ikeda, A. Toda, K. Nakano, Y. Mori and N. Watanabe: Appl. Phys. Lett.
50(1987)1033.
- [3] W. R. Hitchens, N. Holonyak, Jr., M. H. Lee and J. C. Campbell: J. Cryst.
Growth 27(1974)154.
- [4] J. C. Campbell, W. R. Hitchens, N. Holonyak, Jr., M. H. Lee, M. J. Ludowise
and J. J. Coleman: Appl. Phys. Lett. 24(1974)327.
- [5] J. J. Coleman, N. Holonyak, Jr., M. J. Ludowise, P. D. Write, W. O. Groves
and D. L. Keune: IEEE J. Quantum Electron. QE-11(1975)471.
- [6] R. Chin, N. Holonyak., R. M. Kolbas, J. A. Rossi, D. L. Keune and
W. O. Groves: J. Appl. Phys. 49(1978)2551.
- [7] R. Chin, N. Holonyak, Jr., and B. A. Vojak: J. Appl. Phys.
51(1980)4017.
- [8] S. W. Kirchoefer, E. A. Rezek, B. A. Vojak, N. Holonyak., Jr, D. Finn,
D. L. Keune and J. A. Rossi: IEEE J. Quantum Electron.
QE-17(1981)161.
- [9] A. Fujimoto, H. Yasuda, M. Shimura and S. Yamashita: Jpn. J. Appl.
Phys. 21(1982)L488.
- [1 0] A. Usui, T. Matsumoto, M. Imai, I. Mito, K. Kobayashi and H. Watanabe:
J. Appl. Phys. 24(1985)L163.
- [1 1] A. Usui, Y. Matsumoto, T. Inoshita, T. Mizutani and H. Watanabe:
Proc. Inter. Symp. on GaAs and Related Compounds, Oiso, 1981,
Inst. Phys. Conf. Ser63, p. 137. .
- [1 2] S. Mukai, H. Yajima, J. Shimada and N. Kutsuwada: Appl. Phys. Lett.
43(1983)24.
- [1 3] H. Kawanishi, T. Aota, T. Iwakami and M. Hiraoka: Jpn. J. Appl. Phys.
23(1984)128.

- [1 4] K. Wakao, H. Nishi, T. Kusunoki, S. Isozumi and S. Ohsaka: Appl. Phys. Lett. 44(1984)1035.
- [1 5] J. Ishikawa, T. Ito, S. Takahashi and S. Kurita: J. Appl. Phys. 60(1986)3895.
- [1 6] R. E. Nahory, M. A. Pollack, W. D. Johnston, Jr and R. L. Barns: Appl. Phys. Lett. 33(1978)659.
- [1 7] R. L. Moon, G. A. Antypas and L. W. James: J. Electron. Mater. 3(1973)635.
- [1 8] B. de Cremoux, P. Hirtz and J. Ricciardi: Proc. Inter. Symp. on GaAs and Related Compounds, Vienna, 1980, Inst. Phys. Conf. Ser. 56, p. 115.
- [1 9] G. B. Stringfellow: J. Cryst. Growth 58(1982)194.
- [2 0] G. B. Stringfellow: J. Electron. Mater. 11(1982)903.
- [2 1] K. Onabe: Jpn. J. Appl. Phys. 21(1982)797.
- [2 2] K. Onabe: NEC Res. Develop. No. 72(1984)1.
- [2 3] F. Glas, M. M. J. Treacy, M. Quillec and H. Launois: J. de Physique Colloque C5, 43(1982)C5-11.
- [2 4] P. Henoc, A. Izrael, M. Quillec and H. Launois: Appl. Phys. Lett. 40(1982)963.
- [2 5] S. Mahajan, B. V. Dutt, H. Temkin, R. J. Cava and W. A. Bonner: J. Cryst. Growth 68(1984)589.
- [2 6] O. Ueda, S. Isozumi and S. Komiya: Jpn. J. Appl. Phys. 23(1984)L241.
- [2 7] S. N. G. Chu, S. Nakahara, K. E. Strege and W. D. Johnston, Jr.: J. Appl. Phys. 57(1985)4610.
- [2 8] A. G. Norman and G. R. Booker: J. Appl. Phys. 57(1985)4715.
- [2 9] F. Glas, P. Henoc and H. Launois: Microsc. Semicond. Mater. Conf., Oxford, 1985, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 76: Section 6, p. 251.
- [3 0] A. G. Norman and G. R. Booker: Microsc. Semicond. Mater. Conf., Oxford, 1985, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 76: Section 6, p. 257.
- [3 1] T. Kato, T. Matsumoto and T. Ishida: Jpn. J. Appl. Phys. 21(1982)L667.

- [3 2] S. Mukai: J. Appl. Phys. 54(1983)2635.
- [3 3] S. Kaneiwa, T. Takenaka, S. Yano and T. Hijikata: J. Cryst. Growth 62(1983)498.
- [3 4] M. Kondo, S. Shirakata, T. Nishino and Y. Hamakawa: J. Appl. Phys. 60(1986)3539.
- [3 5] K. Takahei and H. Nagai: Jpn. J. Appl. Phys. 20(1981)L313.
- [3 6] M. Quillec, C. Daguët, J. L. Benchimol and H. Launois: Appl. Phys. Lett. 40(1982)325.
- [3 7] M. Ishikawa and R. Ito: Jpn. J. Appl. Phys. 23(1984)L21.
- [3 8] F. Glas: J. Appl. Phys. 62(1987)3201.
- [3 9] G. P. Srivastava, J. L. Martins and A. Zunger: Phys. Rev. B 31(1985)2561.
- [4 0] A. A. Mbaye, L. G. Ferreira and A. Zunger: Phys. Rev. Lett. 58(1987)49.
- [4 1] M. Ichimura and A. Sasaki: J. Appl. Phys. 60(1986)3850.
- [4 2] A. Gomyo, T. Suzuki, K. Kobayashi, S. Kawata, I. Hino and T. Yuasa: Appl. Phys. Lett. 50(1987)673.
- [4 3] M. Kondow, H. Kakibayashi and S. Minagawa: J. Cryst. Growth 88(1988)291.
- [4 4] 応用物理学会編: 半導体レーザーの基礎 (オーム社, 1987).
- [4 5] 伊賀健一, 木下進, 小山二三夫: 応用物理 56(1987)1625.
- [4 6] T. Mizutani, M. Yoshida, A. Usui, H. Watanabe, T. Yuasa and I. Hayashi: Jpn. J. Appl. Phys. 19(1980)L113.
- [4 7] A. W. Nelson, S. Cole, S. Wong, M. J. Harlow, W. J. Devlin, D. Wake, P. M. Rodgers and M. J. Robertson: J. Cryst. Growth 77(1986)579.
- [4 8] B. I. Miller, J. H. McFee, R. J. Martin and P. K. Tien: Appl. Phys. Lett. 33(1978)44.
- [4 9] W. T. Tsang: Appl. Phys. Lett. 45(1984)1234.
- [5 0] K. Ozasa, M. Yuri, S. Nishino and H. Matsunami: J. Cryst. Growth 93(1988)177.

- [5 1] M. B. Panish, H. Temkin and S. Sumski: *J. Vac. Sci. Technol.*
B3(1985)657.
- [5 2] H. Ishiguro, T. Kawabata and S. Koike: *Appl. Phys. Lett.*
52(1988)2099.
- [5 3] M. Kitamura, S. Takano, T. Sasaki, H. Yamada and I. Mito: *Appl. Phys.*
Lett. 53(1988)1.
- [5 4] K. Hiramatsu, K. Tomita, N. Sawaki and I. Akasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*
23(1984)68.
- [5 5] E. A. Rezek, R. Chin, N. Holonyak, Jr., S. W. Kirchoefer and R. M. Kolbas:
J. Electron. Mater. 9(1980)1.
- [5 6] E. A. Rezek, B. A. Vojak, R. Chin, N. Holonyak, Jr., and E. A. Sammann:
J. Electron. Mater. 10(1981)255.
- [5 7] Y. Sasai, M. Ogura and T. Kajiwara: *J. Cryst. Growth* 78(1986)461.
- [5 8] J. L. Benchimol, S. Slempek, D. C. N'Guyen, G. Le Roux, J. F. Bresse
and J. Primot: *J. Appl. Phys.* 59(1986)4068.
- [5 9] E. A. Rezek, N. Holonyak, Jr., and B. K. Fuller: *J. Appl. Phys.*
51(1980)2402.
- [6 0] N. K. Dutta, S. G. Napholtz, R. Yen, T. Wessel, T. M. Shen and N. A. Olssen:
Appl. Phys. Lett. 46(1985)1036.
- [6 1] Y. Sasai, N. Hase and T. Kajiwara: *Jpn. J. Appl. Phys.* 24(1985)L137.
- [6 2] Zh. I. Alferov, N. Yu. Antonishkis, I. N. Arsent'ev, D. Z. Garbuzov,
A. V. Tikunov and V. B. Khalfin: *Sov. Phys. Semicond.* 21(1987)914.

第2章 InGaAsP 四元混晶半導体の液相エピタキシャル成長

§ 2. 1 諸言

In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y} 四元混晶半導体は x と y という 2 つの自由度を持っており、これらを変えることにより格子定数やバンドギャップを独立に変化させることができるという特徴がある。このため InP 基板や GaAs 基板に格子整合させたままバンドギャップを変えることができ、室温発振するレーザの作製が可能になっている。一方、混晶半導体の自由度により、液相エピタキシャル成長法 (LPE 法) により結晶を成長させる際に制御しなければならないパラメータは増加し、成長の条件出しが複雑になる。これは混晶半導体の有用性が認識され始めた 1970 年代前半に問題となり、成長条件を決めるための指針として使用するために、まず InGaAs のような三元系について [1] 次いで InGaAsP のような四元系について [2-4] 相図 (平衡状態図) の計算手法が開発され、それらは利用できる形にまとめられている。本研究では、非混和性の問題を扱うため、LPE 成長層が得られなかった場合、成長条件が適当でないためなのか、それとも非混和性のためなのか区別をすることが必要である。したがって、相図を計算の結果を指針として使用し、できるだけ系統的に成長の条件出しを行った。

本章では、まず本研究を通して使用する LPE 成長装置の構成と成長の手順を説明する。次に、成長層の格子歪の影響を考慮した相図の計算式及び X 線回折やフォトルミネッセンスの測定から求められる格子定数やバンドギャップと固相組成との関係を表す式を紹介する。以上のような準備の後、相図より求められる液相組成を出発点として、液相組成の条件出しを行う。そして、実験結果と計算結果を比較検討することにより、相図の計算に成長層の格子歪の影響を考慮することの必要性が示される。

§ 2. 2 成長装置及び成長手順

LPE 成長装置の概略を図 2. 1 (a) に示す。高純度グラファイト製の水

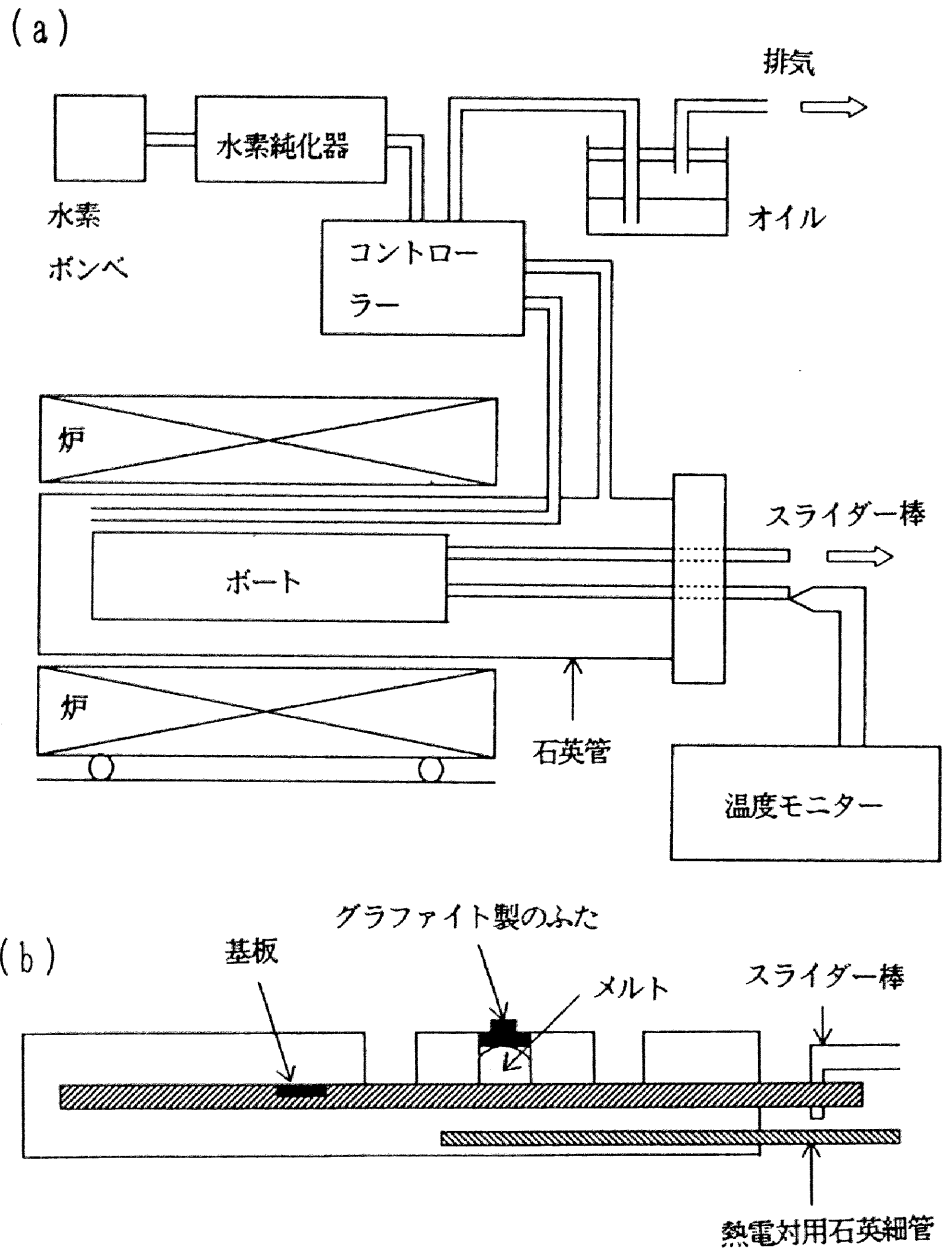


図2. 1 LPE成長に用いる (a) 装置の構成と
(b) 水平スライドポート。

平スライドポートを用いて、高純度水素雰囲気中で成長実験を行った。高純度水素はPd膜を使用した水素純化装置から得た後、石英管中の細管を通して管内に導入した。標準的な水素流量は600cc/分である。使用した電気炉は3ゾーンで温度制御しており、ポート全体にわたって非常に均一な温度を実現することが可能である。またこの電気炉の冷却速度は0.05℃/分から10℃/分の範囲で極めて安定している。

図2.1(b)にはスライドポートの構造を示す。メルトから蒸発するリンの影響を抑えるため、メルト溜とメルト溜の間隔は広くとってある。メルト溜にふたをすることや基板をポートの壁の下に成長直前まで保持することも同じ理由による。

成長の手順はまずInをポートのメルト溜に入れ、In中の不純物を除去するために800℃で1時間ベーキングを行った後、温度を下げる。温度が室温近くまで下がったところで、石英管からポートを取り出して、GaAs基板をポートの基板入れにセットし、ソースをメルト溜に仕込みふたをした。そして、再びポートを石英管に挿入し、800℃で1時間保ち、ソースをIn中に溶解させた。その後、所定の冷却速度で冷却し成長温度 T_g に達した時ポートのスライダを移動させて、成長時間 t_g だけ基板をメルトと接触させて成長を行った。その後、再びスライダを移動させて基板をメルトから切り離し、成長を終了させた。

成長温度および冷却速度は平松による $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ ($y < 0.01$)のLPE成長に関する研究[5]の結果に従って785℃および0.5℃/分とした。成長時間の効果は第4章で取り上げられる。また、冷却速度の効果は第5章で取り上げられる。

この章において主に使用した基板はSiドープあるいはCrドープの(100)GaAs基板である。比較のためSiドープの(111)A GaAsや(111)B GaAsも基板として使用した。使用した基板の転位密度の規格は 10^4 以下で、(100) GaAsについては 5×10^3 のものを多く使用した。基板は表面に付着した汚染物(特に有機物)を取り除くためにアセトン、トリクレン、メタノールでそれぞれ1時間2回の超音波洗浄を行い、イソプロピルアルコールに浸して保存した。基板をポートに仕込む直前

には、基板の表面に化学的なエッチング処理を行い、基板表面の歪層を除去した。エッチング液としては、(100)、(111)B GaAsに対しては、 $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O = 3 : 1 : 1$ (65℃, 30秒程度)の溶液を使用し、(111)A GaAsに対しては、5% $Br_2 - CH_3OH$ (室温, 30秒程度)または $NaOH : H_2O_2 = 10 : 1$ (室温, 10秒程度)の溶液を使用した。その後、純水で洗浄し、イソプロピルアルコールに浸してから赤外線ランプにより急速に乾燥させ、すみやかにボートに仕込んだ。

ソースには、In金属と化合物半導体InAs, InP, GaAs, GaPを用いた。ソースはすべて6Nグレードの高純度のものを使用した。Inは、 $H_2O_2 : HCl = 20 : 1$ の溶液を用い室温で30秒程度エッチングをし、メタノールに浸した後乾燥させ、精密化学天秤により正確に秤量した後、ボートに仕込んだ。他のソースは必要の都度エッチングを行った。InAs, InP, GaAsは5% $Br_2 - CH_3OH$ 溶液で60秒程度、GaPは $HNO_3 : HCl = 1 : 1$ の溶液で60秒程度それぞれ室温でエッチングを行い、純水で洗浄してから、真空装置により十分に乾燥させた後、広口瓶に入れ保存し使用した。

§ 2. 3 成長条件の検討

2. 3. 1 相図の計算

ある組成の $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ 四元混晶をLPE法により成長させるためには液相の原子分率を表す3つのパラメータと平衡飽和温度の合わせて4つのパラメータの値を制御しなければならない。これらは最終的には試行錯誤により決定されるべきものであるが、その出発点を与えるものとして、そして道しるべとして相図が必要である。

Ilegems and Panish [2] は $InGaAsP$ のような $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ 型の四元混晶を AC_yD_{1-y} と BC_yD_{1-y} あるいは $A_xB_{1-x}C$ と $A_xB_{1-x}D$ のように三元混晶の組合せであると考え、それぞれの三元混晶には正則溶体近似を用いることにより、 $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ 型の四元混晶の相図を計算した。本研究では、彼らの計算方法に基板と成長層の格子定数の違い(格子不整合)による歪エネ

ルギーが相平衡におよぼす効果を考慮した計算方法 [4] を採用した。この方法は、成長層と基板との間に格子不整合がある場合には、成長層は弾性的に歪むことによって成長層の表面に平行な格子定数を基板の格子定数に一致させることを仮定している。そのような歪の効果を考慮した $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ 型の四元混晶の相図の計算式は次のようにまとめられる [4]。

$$\begin{aligned} & \ln [x/(1-x)] + (1-2x) \alpha^S_{III} / RT \\ & = y(Q_{AC} - Q_{BC}) + (1-y)(Q_{AD} - Q_{BD}) \\ & + y(1-y)(\alpha^S_{BCD} - \alpha^S_{ACD}) / RT \\ & - \sigma [(a - a_0)/a_0^2] (a_{AC} + a_{AD} - a_{BC} - a_{BD}) / RT \quad \dots (2. 1 a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \ln [y/(1-y)] + (1-2y) \alpha^S_{IV} / RT \\ & = x(Q_{AC} - Q_{AD}) + (1-x)(Q_{BC} - Q_{BD}) \\ & + x(1-x)(\alpha^S_{ABD} - \alpha^S_{ABC}) / RT \\ & - \sigma [(a - a_0)/a_0^2] (a_{AC} + a_{BC} - a_{AD} - a_{BD}) / RT \quad \dots (2. 1 b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & x \ln x + (1-x) \ln (1-x) + y \ln y + (1-y) \ln (1-y) + x(1-x) \alpha^S_{III} / RT \\ & + y(1-y) \alpha^S_{IV} / RT - xyQ_{AC} - x(1-y)Q_{AD} - (1-x)yQ_{BC} \\ & - (1-x)(1-y)Q_{BD} + \sigma [(a - a_0)/a_0^2]^2 / RT = 0 \quad \dots (2. 1 c) \end{aligned}$$

ここで、

$$\alpha^S_{III} = y \alpha^S_{ABC} + (1-y) \alpha^S_{ABD}, \quad \alpha^S_{IV} = x \alpha^S_{ACD} + (1-x) \alpha^S_{BCD}$$

$$Q_{km} = \Delta S^F_{km} (T^F_{km} - T) / RT + \ln [4 \gamma^1_k \gamma^1_m X^1_k X^1_m / (\gamma^{\alpha 1}_k \gamma^{\alpha 1}_m)]$$

$$RT \ln \gamma^1_i = \sum_{\substack{j \\ j \neq i}}^4 \alpha^1_{ij} - \sum_j^4 \sum_{k=j+1}^4 \alpha^1_{jk} X^1_j X^1_k, \quad i=1-4$$

$$\sigma = C_{44} [(1+\nu)/(1-\nu)] V_m \quad \text{for (100) orientation}$$

$$= 2C_{44} [(1+\nu)/(1-\nu)] V_m \quad \text{for (111) orientation}$$

また、 T^f は融解温度、 ΔS^f は融解エントロピー、 α は相互作用パラメータ、 γ は活動度係数を表す。ここで添え字1-4、A-DはIn, Gaなどの元素に関するものであることを、AD, ABDなどは、化合物(InPなど)、三元混晶(InGaPなど)に関するものであることを示す。また、添え字s, l, slはそれぞれ固相, 液相, ストイキオメトリーを満たした液相に関するものであることを示す。そのほか、 a, a_0, a_{00} などはそれぞれ四元混晶, 基板およびInPなどの格子定数を、 C_{11} は弾性スティフネス定数を、 V_0 は四元混晶の1モルあたりの体積を、 ν (~ 0.33)はポアソン比を示す。(2.1)式には、温度T, 固相のInとAsの原子分率 x, y , 液相のGa, As, Pの原子分率 $X'_{00}, X'_{0s}, X'_{0l}$ の6個の未知数があるので、例えば、温度と固相組成を与えて液相組成について解くことにより、固相と液相の平衡関係が求められる。表2.1には計算で使用した定数の値を示す。図2.2にはGaAs基板と格子整合する組成の固相に対して785℃で平衡する液相の組成を示す。ここでは、固相のAs原子分率 y に対する液相組成の変化で表してあるが、固相のIn原子分率 x は格子整合条件より決定される。図2.2はこれからLPE成長の成長条件(液相組成)を決めようとするときの出発点を与えるものである。図2.3には成長層とGaAs基板の間の格子不整合度 $\Delta a/a$ の液相のGa原子分率 X'_{00} に対する変化を $x \sim 0.42$, $y \sim 0.14$ について示す。ここで格子不整合度 $\Delta a/a$ [%]は $[(a - a_0)/a_0] \times 100$ で定義される。基板として(100)面を用いた場合と(111)面を用いた場合とで、 X'_{00} に対する $\Delta a/a$ の傾きが異なるのは、成長層に蓄えられる歪の効果によるものである。成長層と基板の間に格子不整合があるとき、歪エネルギーは、(111)面上の方が(100)面上よりも約2倍大きく、このため同じ液相組成を用いても、液相と固相を平衡させるためには、(111)面上の成長層の組成は(100)面上と比べて格子不整合度を小さくする必要がある。歪の効果に関する検討は次の章で詳しく行う。図2.3は基板に格子整合する成長層を得るためにはどの程度液相の組成を変化させてやればよいかという目安を与えている。

表 2. 1 相図計算に用いた熱力学定数と弾性定数

定数	材料	用いた値	文献データ
T^F (K)	InAs	1215	1215 [3]
	InP	1343	1343 [3]
	GaAs	1511	1511 [3]
	GaP	1738	1738 [3]
ΔS^F (cal/mol/K)	InAs	14.52	14.52 [3]
	InP	14.0	14.0 [3]
	GaAs	16.64	14.64 [3]
	GaP	16.8	16.8 [3]
α^l (cal/mol)	In-Ga	1314	1060 [3], 1368 [2]
	In-As	3800-10.0T	3800-10.0T [3]
	In-P	4500-4.0T	4500-4.0T [3]
	Ga-As	5160-9.16T	5160-9.16T [3]
	Ga-P	2800-4.8T	2800-4.8T [3]
	As-P	1500	1500 [3]
α^s (cal/mol)	InAs-InP	585	585 [3]
	GaAs-GaP	1000	985 [3]
	InAs-GaAs	2815	2815 [3]
	InP-GaP	3630	3630 [3]
C_{44} (dyn/cm ²)	InAs	0.396×10^{11}	0.396×10^{11} [6]
	InP	0.460×10^{11}	0.460×10^{11} [7]
	GaAs	0.594×10^{11}	0.594×10^{11} [8]
	GaP	0.704×10^{11}	0.704×10^{11} [9]

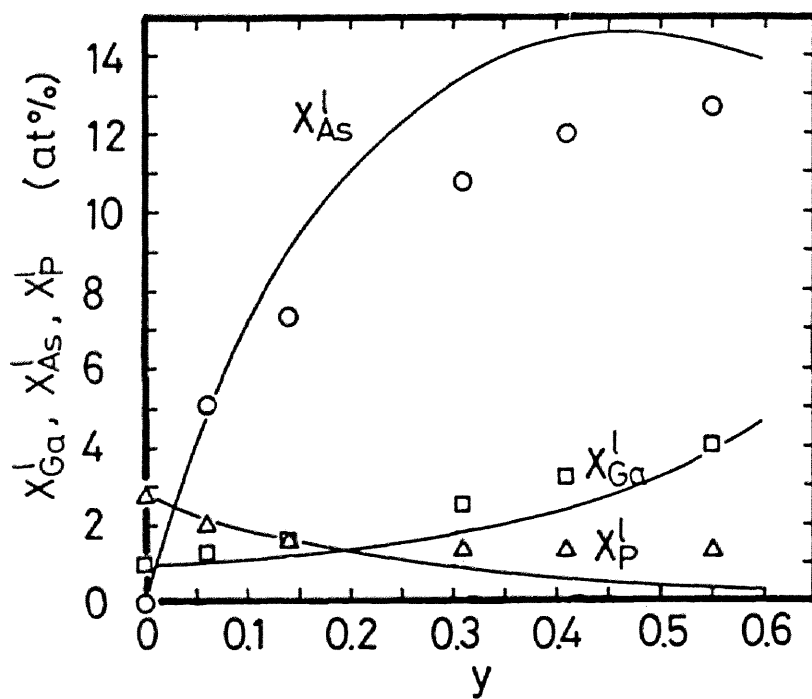


図2. 2 四元混晶 $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ と平衡する液相中の Ga, As, P の原子分率 (X_{Ga}^l , X_{As}^l , X_P^l) の計算結果 (実線) および実験結果 (\square , \circ , \triangle)。計算は 785°C で GaAs 基板と格子整合する組成についてのもの。横軸は固相の As 原子分率 y を示す。

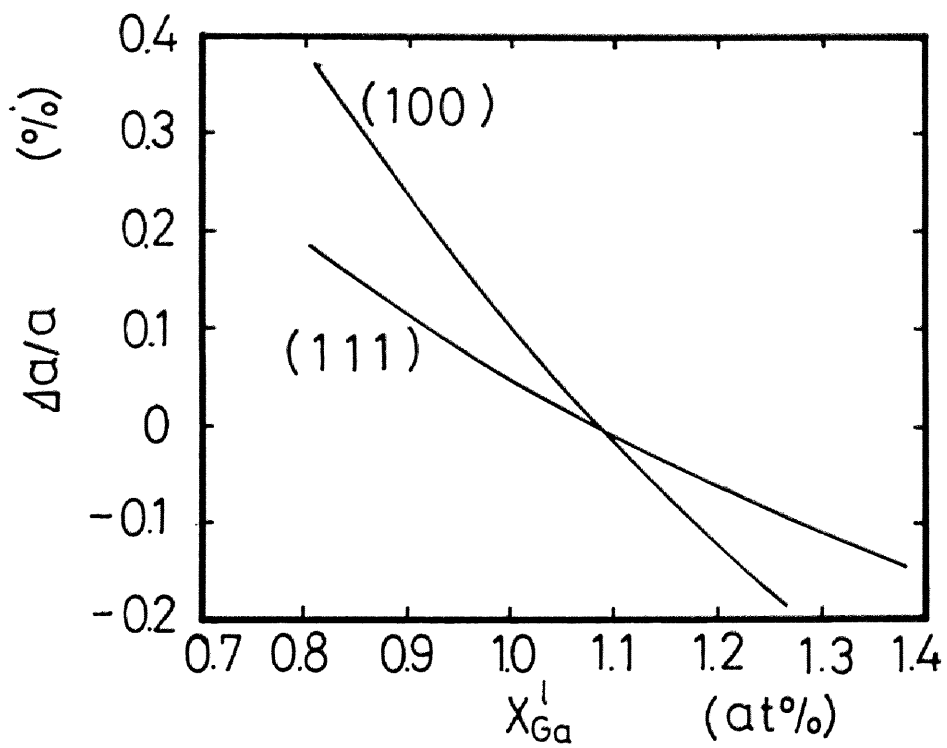


図2. 3 液相のGa原子分率 X_{Ga}^l に対する
 $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ 四元混晶とGaAs基板
 間の格子不整合度 $\Delta a/a$ の変化。計算は $x \sim$
 0.42 , $y \sim 0.14$ の場合についてのものである。

2. 3. 2 バンドギャップ及び格子定数

混晶半導体の固相組成は通常はX線マイクロアナリシス (electron probe X-ray microanalysis:EPMA) によって定量的に分析が行われるが, GaAs基板上には後で示すように, EPMAの測定に使える厚い ($> 1 \mu\text{m}$) 成長層を得るのが困難な組成領域があるため, 本研究では, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 四元混晶半導体の固相原子分率 x, y は主にフォトルミネッセンス測定とX線回折測定の結果より決定した。混晶のバンドギャップはフォトルミネッセンスより, 格子定数はX線回折より決定することができる。そこで本節では, 混晶のバンドギャップや格子定数と組成 x, y の関係を示す。

Moon等 [10] は, 多くの三元混晶のバンドギャップ [$E_g(\Gamma_{15}^c - \Gamma_{15}^v)$] が各組成に比例した直線的な項にわずかな補正項を加えることで表されることに基づき, InGaAsP のような $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}_y\text{D}_{1-y}$ 型の四元混晶を ABC と ABD あるいは ACD と BCD のような三元混晶の擬二元的な組合せであると考へ, その三元混晶のバンドギャップの組成に対する依存性のアナロジーより, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ のバンドギャップ (E_g) は室温で次のように表されることを示した。

$$E_g = 2.75 - 2.158x - 1.54y + 0.719xy + 0.758x^2 + 0.21y^2 - 0.28x^2y - 0.109xy^2 \quad (\text{eV}) \quad \dots \quad (2.2)$$

一方, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の室温での格子定数 (a) は, ベガード則より次のように表される [10]。

$$a = 5.45 + 0.2y + 0.42x - 0.02xy \quad (\text{\AA}) \quad \dots \quad (2.3)$$

仕込み量					液相原子分率			固相原子分率	
In	GaP	GaAs	InP	InAs	X' _{Ga}	X' _{As}	X' _P	x	y
(g)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(at%)	(at%)	(at%)		
1.107	9.78	0.00	27.58	0.00	0.95	0.00	2.80	0.49	0.00
1.184	0.00	22.54	34.96	84.17	1.30	5.00	2.00	0.45	0.06
1.202	0.00	29.47	29.70	137.77	1.60	7.30	1.60	0.42	0.14
1.115	0.00	46.34	24.29	201.85	2.50	10.8	1.30	0.33	0.31
1.317	0.00	72.37	29.63	261.08	3.20	12.0	1.30	0.29	0.41
1.232	0.00	86.26	28.25	246.10	4.00	12.7	1.30	0.20	0.55

表 2. 2 実験によって決定された、仕込み量、
液相原子分率 (X') および固相原子分率 (x, y)。

2. 3. 3 実験による成長条件の決定

成長温度は785℃と固定してあるので、実験により決定しなければならないパラメータは、785℃でGaAs基板に格子整合する固相を析出する液相中のGa, P, Asの原子分率 (X_{Ga}^l , X_P^l , X_{As}^l) のほか、相図計算には表れないが過飽和度と成長時間である。LPEでは過飽和度が成長の駆動力となって成長が行われると考えられるので、過飽和度の制御は非常に重要である。ところで、第5章で行うような膜厚の非常に薄い成長層を得るには過飽和度を極めて小さくして成長を行うのが望ましい。しかし、秤量のある程度の不確かさやボート全体にわたる温度の均一性などの問題のため、過飽和度を再現性良く小さい値に制御することは、過飽和法では難しいと思われる。そこで、本研究では、固液平衡状態を容易に実現することができる二相メルト法を採用した。二相メルト法は、メルト中に溶けずにソースが残ったままの状態では基板とメルトを接触させ成長を行う方法である。本研究では、三元混晶InGaPに対してはGaPを、四元混晶InGaAsPに対してはInPを過剰に加えた。一方、成長時間については、LPE成長可能な成長時間が存在することが成長条件を決定していく過程で分かったのであるが、基板面方位、液相や固相の組成に応じて1秒程度から数分とした。

表2. 2には図2. 2, 2. 3の計算結果などを参考にして行ったLPE成長実験によって得られた(100)GaAsに格子整合する成長層を成長温度785℃で析出するための成長条件を示す。

ここで、格子整合という言葉に対して注意が必要である。例えば、成長温度である組成の成長層が厳密にGaAs基板と格子整合していたとしても、我々が結晶を手にする室温では熱膨張係数の違いにより成長層はヘテロ界面に平行な格子定数は基板のそれと一致させたままヘテロ界面に垂直方向に歪むため、有限の格子不整合度 $\Delta a/a$ がX線回折により測定されることになる。ここでX線回折により測定される $\Delta a/a$ は普通ヘテロ界面に垂直方向のものである。また、室温で測定される $\Delta a/a$ が0%のときには、成長層はLPE成長時に歪んでいるのである。しかしここでは便宜上、測定された $\Delta a/a$ が室温で格

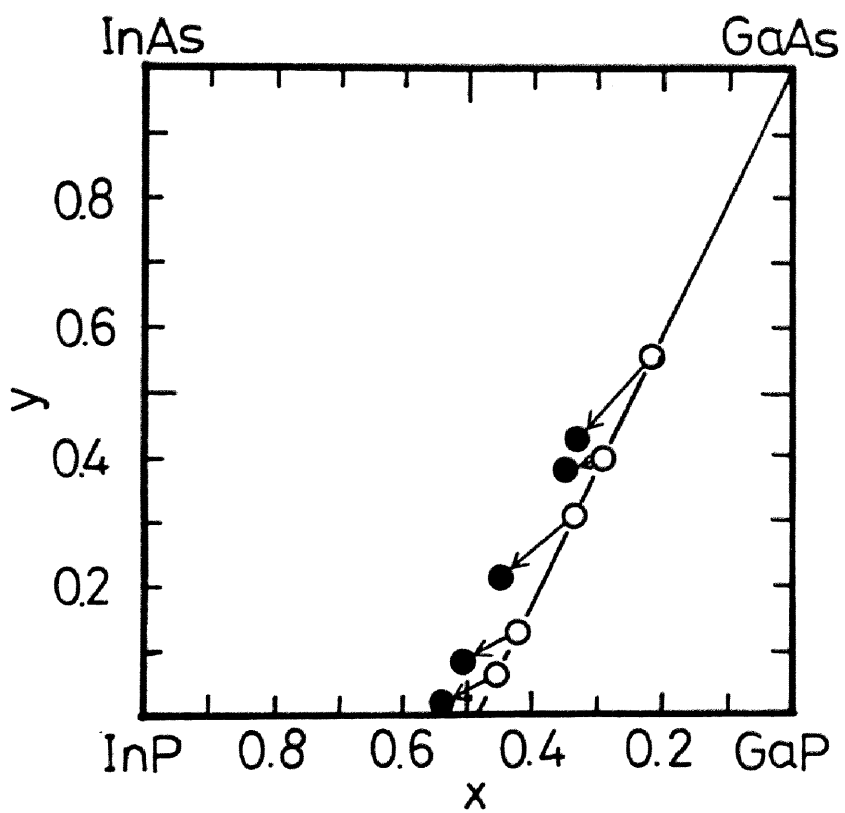


図2. 4 表2. 2の組成で成長を行ったときの析出相の組成。
○は(100) GaAs基板上, ●は(111)B GaAs
基板上の結果。

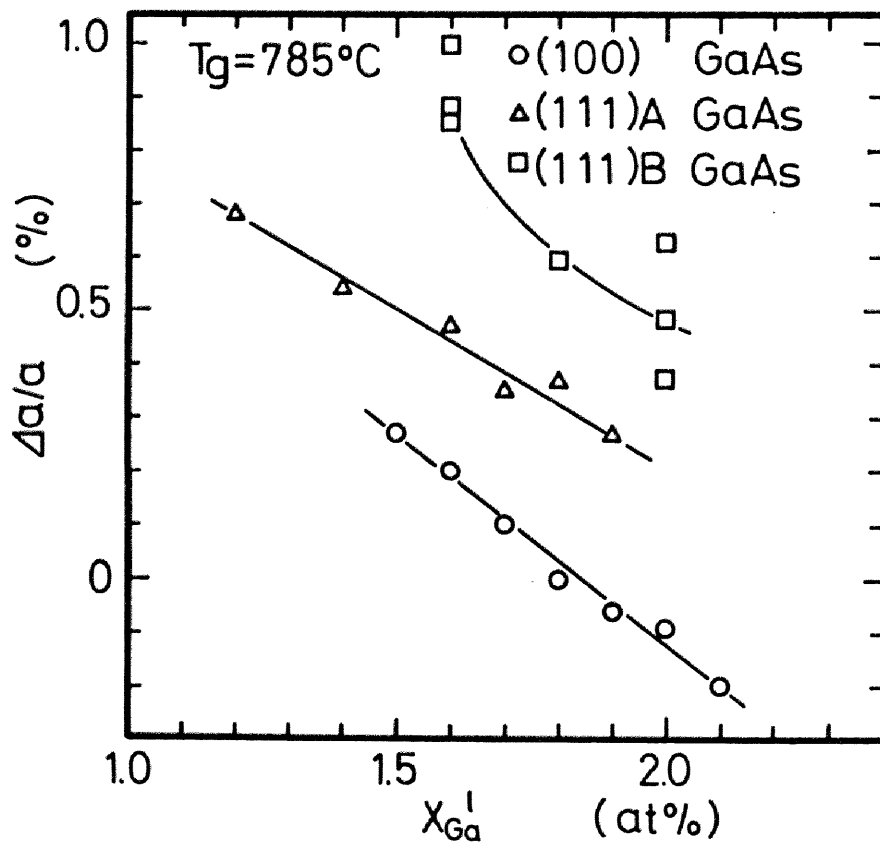


図2. 5 液相のGa原子分率 X_{Ga}^l と格子不整合度 $\Delta a/a$ の関係。液相のAsとPの原子分率 X_{As}^l , X_{P}^l はそれぞれ7.3at%と1.6at%に固定してある。

子整合する条件と成長温度で格子整合する条件の間であれば厳密に格子整合したと見なした。したがって、このために固相組成を表す x , y の小数点以下第3桁目からの値には曖昧さが出てくるので、表2. 2の x , y の値は小数点以下第2桁までで示した。

また、表2. 2に掲げた液相原子分率の実験値を比較のため図2. 2に示す。相図の計算値と実験値の違いは実際の成長実験では無視しえない程度の大きさであるが、固相のAs原子分率 y に対する液相のGa, As, Pの原子分率 X'_{Ga} , X'_{As} , X'_P の変化はよく再現されている。

ところで、(111) B面上に表2. 2に示した条件で成長を行うと、成長層は格子整合せず、図2. 4に示すように析出する固相の組成が(100)面上の組成とはかなり異なることが分かった。このため、液相組成を微調整し格子整合を試みた。図2. 5には液相のAsとPの原子分率 X'_{As} , X'_P をそれぞれ7.3at%と1.6at%に固定し、液相のGaの原子分率 X'_{Ga} を変化させたときのX線回折より求めたヘテロ界面に垂直方向の格子不整合度 $\Delta a/a$ の変化を示す。ここで、 $\Delta a/a$ が0.18%の時、成長温度で格子整合する。この時、析出する固相の組成は、 $In_{0.42}Ga_{0.58}As_{0.14}P_{0.86}$ である。

(100)面ではGaの原子分率 X'_{Ga} を変えることにより成長温度で格子整合条件を見いだすことができるが、(111) B面では格子不整合度 $\Delta a/a$ を0.5%以下にすることができない。(111) B面で格子整合条件を見いだせない理由はよく分かっていない。これに対し、(111) A面では X'_{Ga} によって $\Delta a/a$ を制御することができ、成長温度でほぼ格子整合する条件を見いだすことができる。図2. 2からも分かるように実験値と計算値の間にはある程度の不一致があるため定量的な議論は難しいが、定性的には格子不整合度 $\Delta a/a$ の液相のGaの原子分率 X'_{Ga} に対する変化が(100)面に比べて(111) Aが小さいのは、図2. 3で示したように、固相液相の平衡におよぼす歪の効果を考慮することによって説明することができると思われる[4]。基板の種類や基板面方位によるLPE成長の様子の違いは、第3章および第4章で詳しく検討される。

§ 2. 4 結言

本研究で扱うGaAs基板上のInGaAsP四元混晶半導体の成長条件を決定した。基板やソースの成長前の処理方法や具体的な成長方法について詳しく触れた。成長層の格子歪を考慮した四元系の相図、バンドギャップや格子定数と固相組成の関係式を紹介し、それらに基づいた実験によりAsの原子分率 y が $0 \leq y \leq 0.55$ の範囲でGaAs基板に格子整合するLPE成長層が得られた。また、実験結果と相図の計算結果を比較検討することにより、相図の計算に成長層の格子歪の影響を考慮することの必要性が示された。

参考文献

- [1] T. Y. Wu and G. L. Pearson: *J. Phys. Chem. Solids* 33(1972)409.
- [2] M. Ilegems and M. B. Panish: *J. Phys. Chem. Solids* 35(1974)409.
- [3] G. B. Stringfellow: *J. Cryst. Growth* 27(1974)21.
- [4] P. K. Bhattacharya and S. Srinivasa: *J. Appl. Phys.* 54(1983)5090.
- [5] 平松和政: 名古屋大学博士論文
- [6] R. Reinfenberger, M. J. Keck and J. Trivisonno: *J. Appl. phys.* 40(1969)5403.
- [7] F. S. Hickernell and W. R. Gayton: *J. Appl. Phys.* 37(1966)462.
- [8] T. B. Bateman, H. J. Mcskinmin and J. M. Whelan: *J. Appl. Phys.* 30(1959)544.
- [9] R. Weil and W. O. Groves: *J. Appl. phys.* 39(1968)4049.
- [10] R. L. Moon, G. A. Antypas and L. W. James: *J. Electron. Mater.* 3(1974)635.

第3章 InGaAsP 四元混晶半導体の非混和性

§ 3. 1 緒言

Ⅲ-V族混晶半導体の作製の可能性について、1960年代にフラッシュ蒸着法により実験的な検討がされ、InPSb, GaPSb, InGaAsSb, InGaPSb系で均一な固溶体を作らない温度、組成領域が存在すること、すなわち非混和性の存在が指摘されている[1]。液相エピタキシャル成長(LPE)法を用いた実験ではGaAsSb[2], InGaAsSb[3], GaAlAsSb[2, 4]系で非混和領域のあることが確かめられている。

応用上最も重要で幅広く研究されているInGaAsP系の非混和性については、de Cremoux等[5], Stringfellow[6, 7], Onabe[8, 9]が熱力学的な解析によって通常のLPE成長温度で非混和領域が存在することを予想している。一方で、基板との間の格子不整合による成長層の歪エネルギーを考慮するとこの系の非混和領域は消滅することが示されている[10, 11]。このため、Quillec等[12]はInPに格子整合するInGaAsP系に対して、格子不整合度が大きい基板の存在を無視できるGaP上にLPE成長実験を行い、非混和領域の存在を確かめた。InPを基板として用いた場合にも、590℃と成長温度を下げてもLPE成長を行うと非混和性の影響が出てくるという報告がある[13]。

GaAs基板上のInGaAsP四元混晶のLPE成長実験では、(100)面上の結果より非混和領域が存在するという報告[14-16]と、ほぼ同じ成長温度で(111)B面上に行った結果より非混和領域は存在しないという報告[17]とがある。どちらの場合も、格子整合条件で行った実験である。この系では、Quillec等がInP系で行ったような基板の存在を無視できる条件での非混和領域の実証実験は行われていない。しかも、この系のLPE成長温度はInP系に比べて通常100℃以上高く、このため成長温度ではこの系は非混和領域外にある可能性もある。従って、GaAs基板上のInGaAsP四元系に対して非混和領域の存在はまだはっきり分かっていない。

本章では、まず、非混和性についての熱力学理論を述べる。その中で成長層

と基板との間の格子不整合による歪エネルギーが非混和領域の存在に対して決定的な役割を果たしていることが示される。そして次に、GaAs基板上のInGaAsP系においても、基板の存在を考えなくてもよい条件では非混和領域が確かに存在することを明らかにする。

§ 3. 2 熱力学理論

3. 2. 1 基板のないとき

まず、簡単な系を用いて、その混合安定性を調べ、非混和領域の定義をする。同じ結晶構造を有するA、Bからなる組成 A_xB_{1-x} の固溶体を考える。AをInP、BをGaPとすれば、固溶体ABは三元混晶InGaPであると考えてよい。さて、固溶体ABの1モルあたりの自由エネルギーFは、正則溶体近似では次のように表される。

$$F = F^I + \alpha x(1-x) \quad \dots (3. 1)$$

ここで、

$$F^I = xF^{\circ}_A + (1-x)F^{\circ}_B + RT[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)]$$

また、 x は固溶体AB中のAの原子分率、 F°_A 、 F°_B は純粋な状態での各成分の自由エネルギー、 α は相互作用パラメータ、 R は気体定数、 T は絶対温度である。自由エネルギーFのうち理想固溶体の自由エネルギー F^I はエントロピー項のため、 x に対して常に下に凸の曲線になる。一方、現実の固溶体の自由エネルギーと理想固溶体の自由エネルギーのずれを表す(3. 1)式の右辺第2項は、相互作用パラメータ α が正とすると、 x に対して常に上に凸の曲線になる。ほとんどのIII-V族混晶に対して α は正の定数である。従って、自由エネルギーFの x に対する変化は、図3. 1(a)に示すように、高温($T \uparrow$)ではエントロピー項の寄与が大きくなり下に凸の曲線になり全ての組成域で混合に

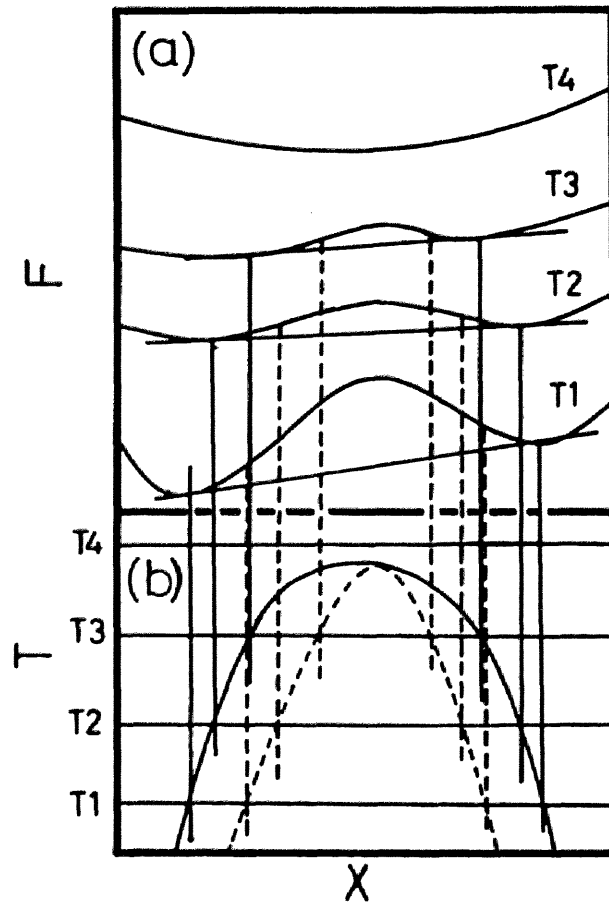


図3. 1 (a) 自由エネルギーの温度による変化
 ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4$)。 (b) バイノーダル
 曲線 (実線) およびスピノーダル曲線 (点線) [18]。

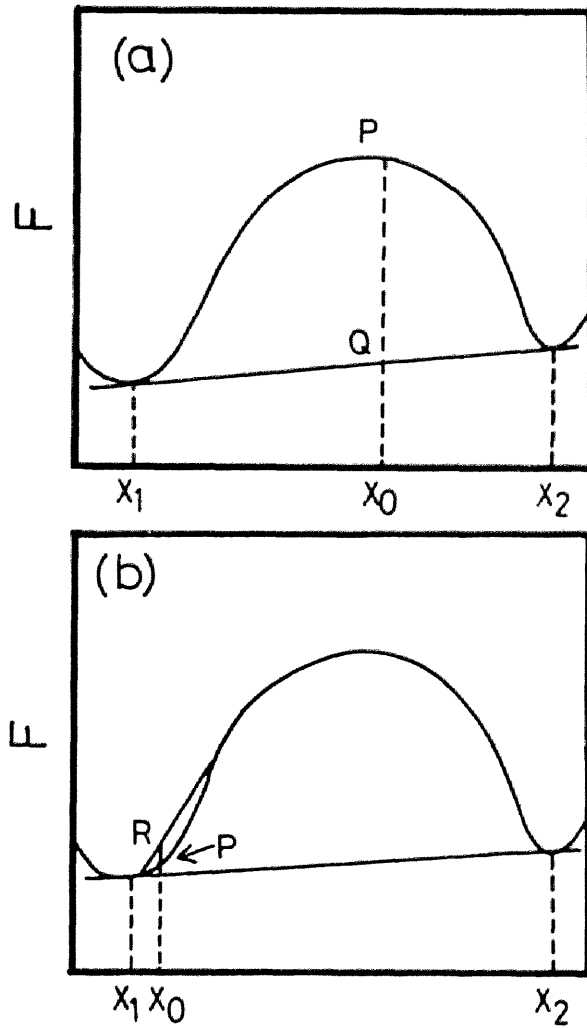


図3. 2 自由エネルギーと (a) スピノーダル分解が生じる場合の初期組成 (x_0) および (b) 核形成-成長型の相分離が生じる場合の初期組成 (x_0)。 (a), (b) とも x_1 , x_2 はバイノーダル点 (最終安定相の組成) を示す [18]。

対して安定であるが、低温 ($T_1 - T_3$) では上に凸の領域がでてくる。

次に、図 3. 2 (a) において、A の原子分率が x_0 の時の固溶体の自由エネルギーを考える。固溶体が均一に混ざり合っているときには、その自由エネルギーは P 点で表される位置にある。ここで、固溶体の平均の組成は一定に保ち、その周りで微少な組成の揺らぎが起こったとすると、その組成揺らぎによって固溶体の自由エネルギーは下がるため組成揺らぎは促進され、結局 A の原子分率が x_1 と x_2 という 2 つの相に分離するであろう。なぜならば、そのときの平均の自由エネルギーが一番低くなる Q 点になるからである。このような微少な組成揺らぎから相分離が始まり連続的に相分離が進行し、最後に最終安定相に達する相分離をスピノーダル分解と呼ぶ。ここで、 x_1 と x_2 は自由エネルギー曲線に対する共通接線の接点として求めることができる。 x_1 、 x_2 はバイノーダル点と呼ばれ、安定領域と後で示す準安定領域の境界点である。バイノーダル点を連ねた曲線はバイノーダル曲線と呼ばれ図 3. 1 (b) に示す。

今度は、初期の組成が図 3. 2 (b) の x_0 であったとする。前と同じように組成の揺らぎが起こったと考える。組成の揺らぎが微少なときには、平均の自由エネルギーは P から R に増加するためそのような組成の揺らぎは促進されないであろう。ところが、何かの駆動力が働き、平均の自由エネルギーが下がるような相に分離したとすると、その分離は促進され結局最終的に A の原子分率が x_1 の相と x_2 の相とに分離するであろう。この形式の相分離を核形成 - 成長型と呼ぶ。相分離に駆動力が必要であるので、P 点は準安定な状態である。このような準安定領域と不安定領域の境界は、自由エネルギー曲線の変曲点で与えられ、スピノーダル点と呼ばれる。スピノーダル点を連ねた曲線はスピノーダル曲線と呼ばれ、図 3. 1 (b) に示す。スピノーダル曲線の内側が不安定領域で、そこではスピノーダル分解と核形成 - 成長型の組成分離の両方が起こりえる。スピノーダル曲線とバイノーダル曲線との間の準安定領域では核形成 - 成長型の組成分離が起こると考えられる。バイノーダル曲線で囲まれた領域を非混和領域 (immiscible region あるいは miscibility gap: MG) と呼ぶ。実際の LPE 成長時には液相から平衡固相組成が析出するので、成長時の混合安定性を決めるのは非混和領域であると考えられる。一方、均一組成の混晶が冷却過程で混合不安定性を生じるのは、スピノーダル曲線で囲まれた不安定領域で

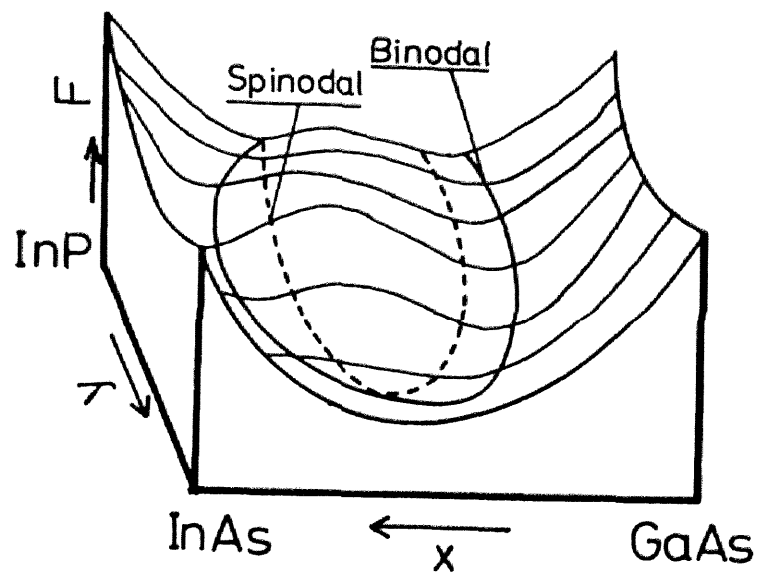


図3. 3 混合不安定性が生じる場合の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 四元混晶の自由エネルギー曲面の形状（概念図）とスピノーダル曲線（点線）およびバイノーダル曲線（実線）。

あると思われる。

InGaAsPのような $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ 型の固溶体の安定性も自由エネルギー F を用いて同じように考察することができる。 x, y 平面上に F をプロットしてできる自由エネルギー曲面が至るところ下に凸であれば固溶体は全ての組成で混合安定であるが、自由エネルギー曲面の一部に上に凸となる部分が生じたときには、その部分で混合の不安定性が生じる。混合不安定性が生じる場合の $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ 四元混晶の自由エネルギー曲面の形状の概略を図3.3に示す。自由エネルギー曲面の変曲点の軌跡または、その x, y 平面への射影は、スピノーダル曲線と呼ばれ、不安定領域と準安定領域との境界線である。これは、

$$(\partial^2 F / \partial x^2) (\partial^2 F / \partial y^2) - (\partial^2 F / \partial x \partial y)^2 = 0 \quad \dots (3.2)$$

を満たす (x, y) の集合として求まる[8-11]。

自由エネルギー曲面に上に凸な部分が現れた場合には、曲面に2点で接する接平面を想定することができる。この2接点は、これらを結ぶ直線(タイラインと呼ぶ)上の組成が混合不安定となって二相分離を起こし平衡状態に達したときの、それぞれの相の組成に相当する。接平面の2接点の軌跡はバイノーダル曲線と呼ばれ、準安定領域と安定領域の境界線である。タイラインを構成する一組のバイノーダル点 $(x_1, y_1), (x_2, y_2)$ は、次の関係式を満たす点として求めることができる[9]。

$$\partial F / \partial x|_1 = \partial F / \partial x|_2 \quad \dots (3.3.a)$$

$$\partial F / \partial y|_1 = \partial F / \partial y|_2 \quad \dots (3.3.b)$$

$$- \partial F / \partial x|_1 x_1 - \partial F / \partial y|_1 y_1 + F(x_1, y_1)$$

$$= - \partial F / \partial x|_2 x_2 - \partial F / \partial y|_2 y_2 + F(x_2, y_2) \quad \dots (3.3.c)$$

バイノーダル曲線とスピノーダル曲線に挟まれた準安定域では、微少な組成の揺らぎに対しては安定であるが、大きな組成揺らぎに対しては不安定である。スピノーダル曲線の内側の組成域では、微少な組成揺らぎから始まって連続的に相分離が起こる。これらの事情は二元固溶体で説明したのと全く同じである。

スピノーダル曲線やバイノーダル曲線を具体的に求めるためには、自由エネルギー F を $F(x, y)$ の形で求めなくてはならない。 $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ 型の固溶体の自由エネルギーは正則溶体近似を用いて、

$$\begin{aligned}
 F(x, y) = & F^0_{AC}xy + F^0_{AD}x(1-y) + F^0_{BC}(1-x)y + F^0_{BD}(1-x)(1-y) \\
 & + \alpha_{AC-BC}x(1-x)y + \alpha_{AD-BD}x(1-x)(1-y) \\
 & + \alpha_{AC-AD}xy(1-y) + \alpha_{BC-BD}(1-x)y(1-y) \\
 & + RT[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x) + y \ln(y) + (1-y) \ln(1-y)] \\
 & \dots (3.4)
 \end{aligned}$$

となる [8, 9]。ここで例えば、 F^0_{AC} は 1 モルの二元化合物 AC の自由エネルギー、 α_{AC-BC} は固溶体 ABC の相互作用パラメータである。また、 R は気体定数、 T は絶対温度である。スピノーダル曲線を与える表式は (3.4) 式を (3.2) 式に代入して整理することにより、

$$\begin{aligned}
 & [RT - 2(1-x)x\{y\alpha_{AC-BC} + (1-y)\alpha_{AD-BD}\}] \\
 & \times [RT - 2(1-y)y\{x\alpha_{AC-AD} + (1-x)\alpha_{BC-BD}\}] \\
 & - x(1-x)y(1-y)(F_0 + \alpha_0) = 0 \quad \dots (3.5)
 \end{aligned}$$

ただし、 $F_0 = F^0_{BD} - F^0_{BC} - F^0_{AD} + F^0_{AC}$

$$\alpha_0 = (1-2x)(\alpha_{AC-BC} - \alpha_{AD-BD}) + (1-2y)(\alpha_{AC-BD} - \alpha_{BC-BD})$$

となる [8, 9]。また, バイノーダル曲線を与える表式は, (3. 4) 式を (3. 3) 式に代入し整理することにより,

$$\begin{aligned} & F_0(y_2 - y_1) - 2\alpha_{AD-BD}(x_2 - x_1) \\ & + (\alpha_{AC-BC} - \alpha_{AD-BD})\{(1-2x_2)y_2 - (1-2x_1)y_1\} \\ & + (\alpha_{AC-AD} - \alpha_{BC-BD})\{(1-y_2)y_2 - (1-y_1)y_1\} \\ & + RT \ln[(1-x_1)x_2 / \{x_1(1-x_2)\}] = 0 \quad \dots (3. 6. a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & F_0(x_2 - x_1) - 2\alpha_{BC-BD}(y_2 - y_1) \\ & + (\alpha_{AC-BC} - \alpha_{AD-BD})\{(1-x_2)x_2 - (1-x_1)x_1\} \\ & + (\alpha_{AC-AD} - \alpha_{BC-BD})\{(1-2y_2)x_2 - (1-2y_1)x_1\} \\ & + RT \ln[(1-y_1)y_2 / \{y_1(1-y_2)\}] = 0 \quad \dots (3. 6. b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & -F_0(x_2y_2 - x_1y_1) + \alpha_{AD-BD}(x_2^2 - x_1^2) + \alpha_{BC-BD}(y_2^2 - y_1^2) \\ & - (\alpha_{AC-BC} - \alpha_{AD-BD})\{(1-2x_2)x_2y_2 - (1-2x_1)x_1y_1\} \\ & - (\alpha_{AC-AD} - \alpha_{BC-BD})\{(1-2y_2)x_2y_2 - (1-2y_1)x_1y_1\} \\ & + RT \ln[(1-x_2)(1-y_2) / \{(1-x_1)(1-y_1)\}] = 0 \\ & \dots (3. 6. c) \end{aligned}$$

となる [9]。

3. 2. 2 基板のあるとき

第2章において、相図の計算に基板と成長層の格子不整合によって生じる歪エネルギーを考慮することにより、液相のGaの原子分率 X_{Ga}^l に対する格子不整合度 $\Delta a/a$ の変化の(100)面と(111)A面の違いが定性的に説明できることを指摘した。したがって、混合安定性を論じる際にも歪の効果を考慮する必要があると思われる。さて、もう一度 A_xB_{1-x} 型の固溶体を考える。AB型の固溶体の自由エネルギーFは歪の効果を考慮すると次のようになる[10, 11, 19]。

$$F = F^I + \alpha x(1-x) + \sigma [(a - a_s)/a_s]^2 \quad \dots (3. 7)$$

ここで、 F^I は(3. 1)式で定義される理想固溶体の自由エネルギー、 a_s は基板の格子定数、 a は基板の束縛をうけない状態の成長層の格子定数である。また、 σ は弾性定数を用いて(100)面と(111)面に対して次のように表される[20]。

$$\begin{aligned} \sigma &= (c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})/c_{11}V_m && \text{for (100) orientation} \\ \sigma &= 6c_{44}(c_{11} + 2c_{12})/(c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44})V_m && \text{for (111) orientation} \\ &&& \dots (3. 8) \end{aligned}$$

ここで V_m は1モルあたりの成長層の体積である。(3. 7)式、(3. 8)式は次の条件が満たされるとき成り立つ[10]。

- (1) 成長層の厚みは基板と比べて十分に薄く、格子不整合による歪は成長層に蓄えられる

(2) 成長層にミスフィット転位は存在しない

1 番目の条件は、一般的に言って基板の厚さは数百 μm であるのに対し成長層の厚さはせいぜい数 μm であるので満たされていると考えてよい。2 番目の条件は、成長条件によって満たされる場合と満たされない場合があり、例えば InGaP 三元混晶に対しては GaAs 基板に対する格子不整合度が 1% 以下であれば満たされるとされている [19]。

さて、次に (3.7) 式を用いて A_xB_{1-x} 型固溶体の安定性を考える。これまでの考察で既に明らかのように、 AB 型固溶体の混合に対する安定性はその自由エネルギー $F(x)$ が x に対して下に凸かどうか、すなわち $\partial^2 F / \partial x^2$ の符号を調べればよい。 $\partial^2 F / \partial x^2 > 0$ のときは固溶体は組成の揺らぎに対して安定で、逆に $\partial^2 F / \partial x^2 < 0$ のときは不安定になる。自由エネルギーの 2 階微分を実際に行い、整理すると、

$$\partial^2 F / \partial x^2 = RT/[x(1-x)] - 2\alpha + 2\beta \quad \dots (3.9)$$

ここで

$$\beta = \sigma (\Delta a / a_s)^2$$

となる。また、 Δa は構成要素間の格子定数の違いを表す。(3.9) 式の右辺第 1 項はエントロピーによる項で常に正で、その最小値は $4RT$ である。第 3 項は歪の効果による項で、 β は弾性による等価的な相互作用パラメータと考えられる [10]。 InGaAsP 系について α と β の値を表 3.1 に示す。 a_s としては構成原子の平均の格子定数をとった。ここで注目すべきことは、 α と β の値がほぼ同じであるということである。これは、歪を考慮すると (3.9) 式より $\partial^2 F / \partial x^2$ の値がほぼエントロピーによって決まり、したがって歪を考慮しない場合には現れるはずの非混和領域が消滅することを意味している。これを基板による安定化 (substrate induced stabilization) と呼ぶ。ただし、このような議論ができるのは (3.7) 式が成り立つ時で、それ

三元混晶	相互作用パラメータ [cal/mol]	
	β	α
GaAsP	1003	1000
InAsP	676	585
InGaP	4271	3630
InGaAs	3669	2815

表 3. 1 InGaAsP系についての α および β の値 [10]。
 β の値は(100)面についてのもの。(111)面については、
表の値を2倍すればよい。

はInGaP三元系ではGaAs基板との格子不整合度が1%以下の時である [19]。

InGaAsP四元混晶の混合安定性に対する、成長層と基板との間の歪エネルギーの効果もこれまでの考察と全く同様に行うことができる。Ishikawa and Ito [11]は(3.4)式に歪の効果を考慮した自由エネルギーを使い、InGaAsP系の混合安定性を調べた。その結果、GaAs基板またはInP基板との格子不整合度が1%以下の組成は、基板による安定化のため、通常の結晶成長温度よりずっと低い400℃でさえ非混和領域が全くなくなること示した。図3.4には、InGaAsP四元混晶のGaAs基板近傍における安定化領域を自由エネルギー曲面を用いて示す。

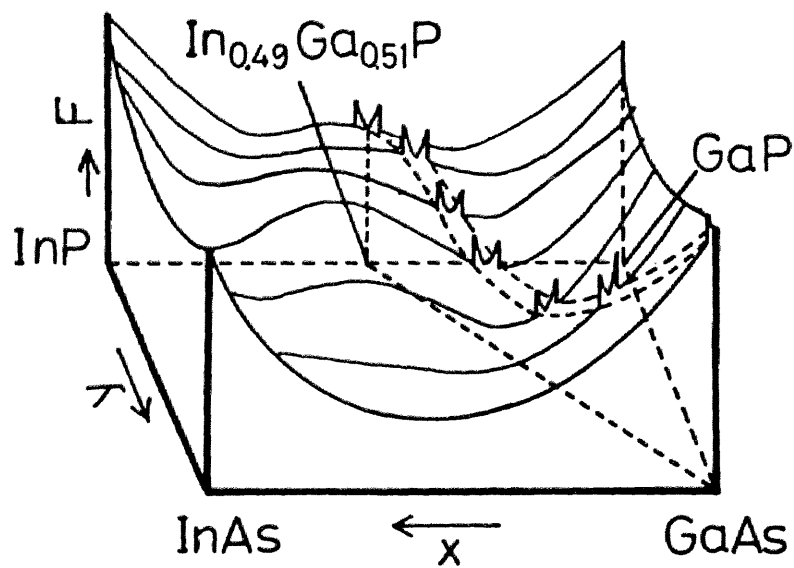


図3. 4 自由エネルギー曲面を用いて示した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 四元混晶における基板による安定化。GaAs基板に格子整合する組成近傍については弾性による等価的な相互作用パラメータ β を考慮した自由エネルギー曲面が描かれている。

§ 3. 3 非混和性の実験的検証

3. 3. 1 実験条件

第2章で示したようにGaAsを基板として用いた時には、固相のAsの原子分率 y が $0 \leq y \leq 0.55$ の範囲で成長層が得られている。図3.5には、GaAs基板を用いた成長実験で得られた成長層の組成を、(3.6)式を使って求めた785℃における非混和領域と共に示す。ここで、 F_0 の値として4661.2(cal/mol)を用いた[9]。その他の熱力学定数の値は既に第2章の表2.1で示してある。図より明らかにGaAs基板に格子整合する組成のうち、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ の組成は785℃で非混和領域の中にある。それにもかかわらず、成長層が得られているという事実は、LPE成長は厳密には熱平衡状態から成長が行われるのではないので、熱力学を用いた安定性の考察から推定される非混和領域がそもそも存在しないのか、あるいは基板による安定化が起こっていることを示しているものと考えられる。そこで、本節では非混和領域の存在を実証するため基板による安定化が働かない条件で成長実験を行う。

実験条件は次の通りである。基板はGaAsの代わりにGaPを用いた。GaAsとGaPの格子定数の違いは3.4%程度あり、GaAs基板に格子整合する組成の成長層はGaP基板との間の格子不整合による歪エネルギーの影響は受けないと考えられる[18]。用いたGaP基板の面方位は(111)Bであった。結晶成長は水素雰囲気中、800℃で1時間保持した後、0.5℃/分の冷却速度で温度を下げ、785℃で基板をメルトに接触させることにより行った。GaP基板上に析出した混晶の固相組成はX線マイクロアナリシス(electron probe X-ray microanalysis:EPMA)により決定した。EPMAの測定はGaP基板上に析出した混晶の表面あるいはGaP基板を劈開して断面で行った。また、GaAs基板上の成長層については、一部EPMAの測定を行って試料が非混和領域内で成長させたものであっても、フォトルミネッセンスとX線回折から決定される固相組成がEPMAから決定される固相組成と5%の精度で一致することを確かめた。

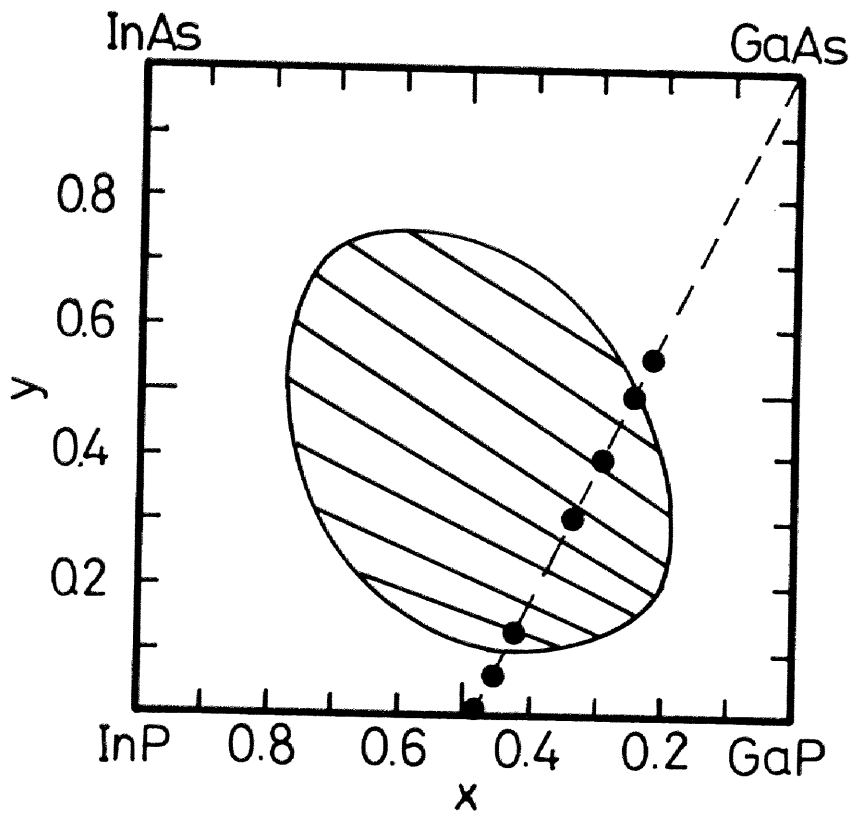


図3. 5 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 四元混晶の計算によって求められた 785°C における非混和領域（バイノーダル曲線）とタイライン。黒丸（●）は実験で（100）GaAs基板上に得られた固相組成。

3. 3. 2 実験結果

GaP基板上およびGaAs基板上に析出する混晶の固相組成を、計算により求めた非混和領域と共に図3. 6に示す。ここで、黒く塗りつぶした記号はGaAs基板上に得られた固相組成、黒く塗りつぶしていない記号はGaP基板上に得られた固相組成である。また、同じ形の記号は同じ組成の液相から析出した混晶の固相組成であることを示す。使用した液相(M1-M4)の組成は図の説明の中に示してある。図より明らかなように、液相組成がM1のとき、GaP基板上に対してもGaAs基板上に対しても $In_{0.49}Ga_{0.51}P$ 三元混晶に近いほとんど同一の固相組成の混晶が析出する。これは

$In_{0.49}Ga_{0.51}P$ 三元混晶は785℃では非混和領域外にあることを示している。一方、液相組成がM2, M3, M4のとき、GaP基板上に析出する混晶の固相組成はGaAs基板のそれとは大きく異なることが分かる。GaP基板上に析出する混晶の固相組成は計算により求めた非混和領域の中に深く入り込むことはない。また、液相の組成が同じとき、GaP基板上とGaAs基板上に析出する混晶の固相組成の飛びは、対応するタイラインに沿う方向である。これらの結果は、基板による安定化が働かない場合には、非混和領域が確かに存在することを示唆している。

次に、非混和領域の存在に対する別の実験的な確証を得るため、液相のAsとPの原子分率 X'_{As} , X'_{P} をそれぞれ7.30at%と1.60at%に固定し、液相のGa原子分率 X'_{Ga} を変化させて一連の成長実験を行った。図3. 7にはGaAs基板を用いた実験で得られた結果を示す。成長層とGaAs基板の表面に垂直な方向の格子不整合度 $\Delta a/a$ は X'_{Ga} が1.50から2.10at%の範囲で連続的に変化する。このことはGaAs基板を用いるときには固相組成に飛びがないことを示している。これに対し、GaP基板を用いて成長実験を行うと、図3. 8に示すように全く異なる結果が得られる。図の中でAと記した組成域は液相のGa原子分率 X'_{Ga} が1.70から1.90at%の範囲で得られる固相組成で、Bと記した組成域は X'_{Ga} が1.60から1.66at%の範囲で得られる固相組成である。注目すべきことは、例外はないということである。例えば X'_{Ga} が1.70から1.90at%の時には組成域A以

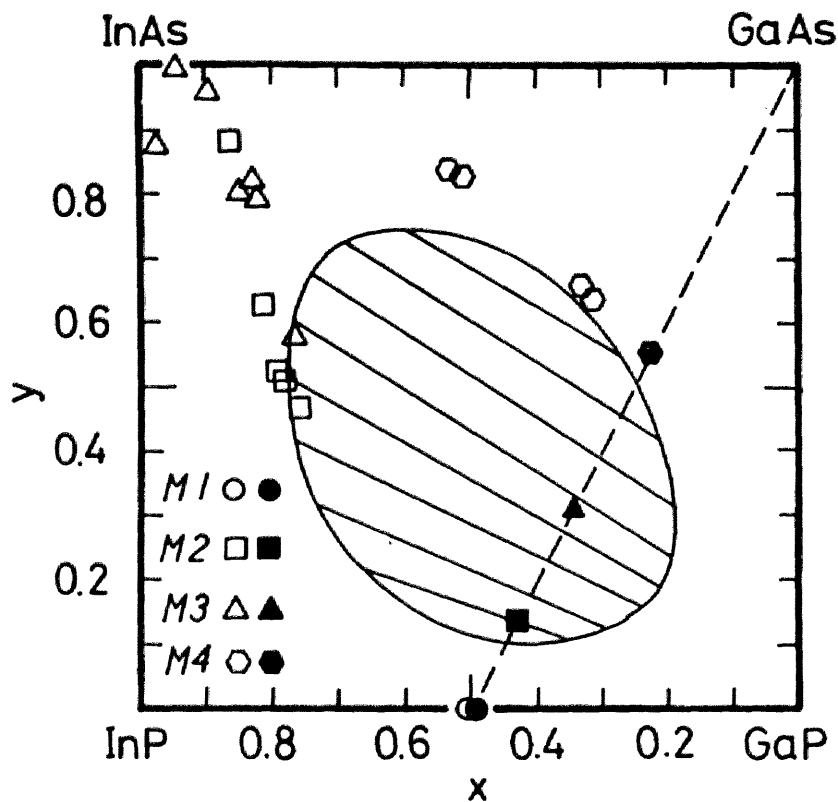


図3. 6 GaAs基板上(●, ■, ▲, ◆)およびGaP基板上(O, □, △, ◇)に成長した混晶の組成。非混和領域は785°Cにおける計算値。

液相組成は次の通りである。

M1: $X'_{Ga} = 0.95 \text{ at\%}$, $X'_{As} = 0.03 \text{ at\%}$,
 $X'_{P} = 2.80 \text{ at\%}$.

M2: $X'_{Ga} = 1.60 \text{ at\%}$, $X'_{As} = 7.30 \text{ at\%}$,
 $X'_{P} = 1.60 \text{ at\%}$.

M3: $X'_{Ga} = 2.50 \text{ at\%}$, $X'_{As} = 10.80 \text{ at\%}$,
 $X'_{P} = 1.30 \text{ at\%}$.

M4: $X'_{Ga} = 4.00 \text{ at\%}$, $X'_{As} = 12.70 \text{ at\%}$,
 $X'_{P} = 1.30 \text{ at\%}$.

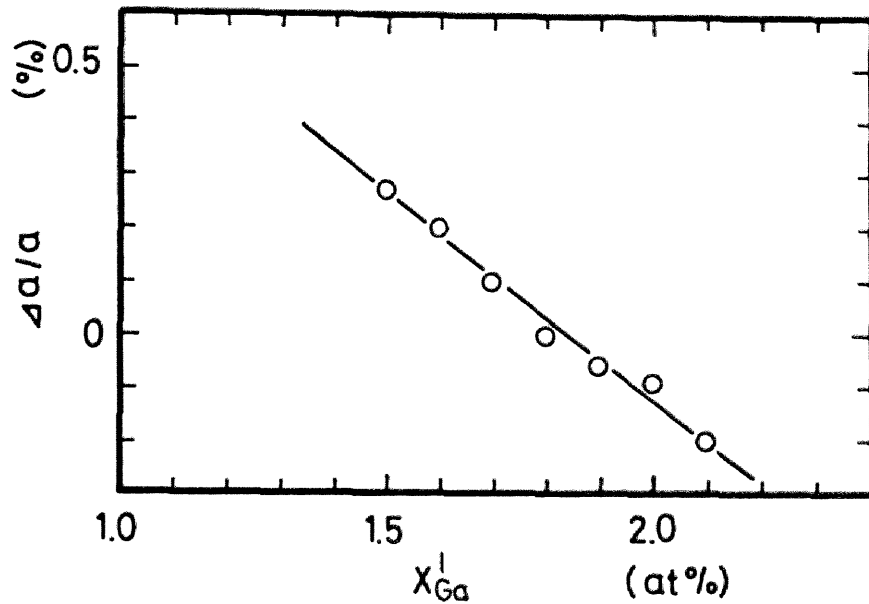


図3. 7 液相のGa原子分率 X_{Ga}^l に対するGaAs基板と成長層との間の格子不整合度 $\Delta a/a$ の変化。液相のAsとPの原子分率 X_{As}^l , X_{P}^l はそれぞれ7.30at%および1.60at%に固定してある。

外の固相組成は見つかっていない。また図より、組成の飛びの方向や混晶が得られない組成域が、計算によって求められる非混和領域とよく一致することが分かる。これらの結果は、基板による安定化が働かない場合には、非混和領域が確かに存在することを明瞭に示している。

§ 3. 4 検討

GaAs基板を用いて成長を行うとGaAs基板に格子整合する組成の混晶

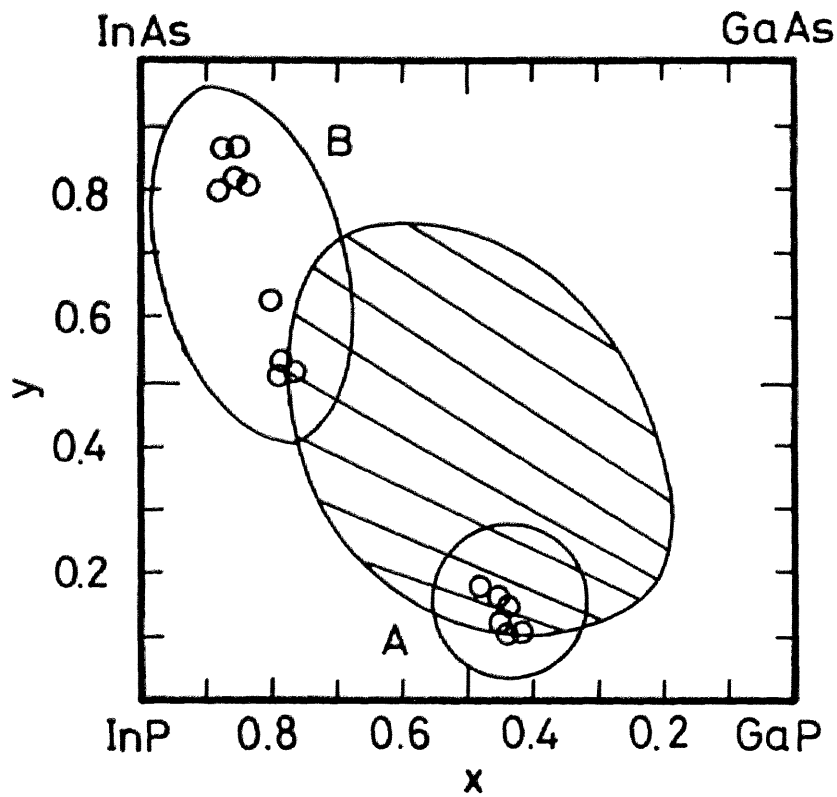


図3. 8 GaP基板上に得られた混晶の組成。領域AおよびBの組成はそれぞれ液相のGa原子分率 X'_{Ga} の値が1.70から1.90at%および1.60から1.66at%で得られたもの。液相のAsとPの原子分率 X'_{As} , X'_{P} はそれぞれ7.30at%および1.60at%に固定。非混和領域は785℃における計算値。

を析出する液相組成を用いてGaP基板上に成長を行うと、図3.6および図3.8に示したように計算で求められた非混和領域の内部の固相組成を持つ混晶は得られない。これは明らかに基板による安定化が働かない場合には非混和領域が存在することを示している。逆に、GaAs基板を用いるとき非混和領域内部の固相組成を持つ成長層が得られるのは基板による安定化が有効に働いているためであると言える。

図3.8において、組成域Aの実験データと比べて組成域Bの実験データは大きくばらついている。同じことが図3.6に対しても言える。これに対する正確な理由は分からないが、成長の進行にともなう固液界面の液相組成の変化によって次のように説明することができると思われる。第2章で示した相図(図2.2)より明らかなようにGaとPの偏析係数はInとAsに比べて非常に大きい。このため結晶成長が進行していくにしたがい、固液界面での液相組成はIn-As成分が多くなると思われる。このような液相組成の変化は、成長が非混和領域の近くで行われる場合、固相組成に非常に大きな変化を引き起こすことが考えられる[21]。したがって、図3.8の組成域Bのデータのばらつきは成長にともなう固液界面の液相組成の変化のために、対応する固相組成がInAs側に変化していくためであると思われる。

一方、組成域Bに対するこの説明が正しいとすれば、組成域Aにおいても同じ現象が起き、組成域Aの混晶を析出する液相からはタイラインによって関係づけられる組成域Bの混晶も同時に析出するはずである。しかしながら、実験ではそのようなInAs成分の多い混晶は発見されなかった。このように組成域Bのデータのばらつきに対する説明は完全ではなく、その正確な理由は分かっていない。

§3.5 結言

本章では、まず、非混和性についての熱力学理論を述べた。その中でバイノーダル曲線、スピノーダル曲線、タイライン、非混和領域の定義をした。次に、基板との間の格子不整合による成長層の歪エネルギーを考慮するとInGaAsP四元混晶の非混和領域は消滅し、混合に対して安定化されるこ

とを示した。そして最後に、基板による安定化が働かない場合には785℃においてInGaAsP四元混晶に非混和領域が確かに存在することを明らかにした。

参考文献

- [1] E. K. Muller and J. L. Richards: *J. Appl. Phys.* 35 (1964)1233.
- [2] J. R. Pessetto and G. B. Stringfellow: *J. Cryst. Growth* 62 (1983)1.
- [3] K. Nakajima, K. Osamura and Y. Murakami: *J. Cryst. Growth* 41 (1977)87.
- [4] R. E. Nahory, M. A. Pollach, E. D. Beebe, J. C. De Winter and M. Ilegems: *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978)1053.
- [5] B. de Cremoux, P. Hirtz and J. Ricciardi: *Proc. Inter. Symp. on GaAs and Related Compounds, Vienna, 1980, Inst. Phys. Conf. ser. 56, (Inst. Phys., London, 1981)p. 115.*
- [6] G. B. Stringfellow: *J. Cryst. Growth* 58 (1982)194.
- [7] G. B. Stringfellow: *J. Electron. Mater.* 11 (1982)903.
- [8] K. Onabe: *Jpn. J. Appl. Phys.* 21 (1982)797.
- [9] K. Onabe: *NEC Res. Develop. No. 72* (1984)1.
- [1 0] B. de Cremoux: *J. Physique Colloq.* 43 (1982)C5-19.
- [1 1] M. Ishikawa and R. Ito: *Jpn. J. Appl. Phys.* 23 (1984)L21.
- [1 2] M. Quillec, C. Daguët, J. L. Benchimol and H. Launois: *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982)325.
- [1 3] K. Takahei and H. Nagai: *Jpn. J. Appl. Phys.* 20 (1981)L313.
- [1 4] S. Mukai: *J. Appl. Phys.* 54 (1983)2635.
- [1 5] M. Kondo, S. Shirakata, T. Nishino and Y. Hamakawa: *J. Appl. Phys.* 60 (1986)3539.
- [1 6] S. Tanaka, K. Hiramatsu, Y. Habu, N. Sawaki and I. Akasaki: *J. Cryst. Growth* 79 (1986)978.
- [1 7] T. Kato, T. Matsumoto and T. Ishida: *Jpn. J. Appl. Phys.* 21 (1982)L667.
- [1 8] 宮崎享: *固体物理* 13 (1978)1.
- [1 9] G. B. Stringfellow: *J. Appl. Phys.* 43 (1972)3455.
- [2 0] W. A. Brantley: *J. Appl. Phys.* 44 (1973)534.
- [2 1] K. Onabe: *Jpn. J. Appl. Phys.* 22 (1983)201.

第4章 InGaAsP液相エピタキシャル成長層の評価

§ 4. 1 緒言

GaAs基板上のInGaAsP四元混晶半導体のLPE成長は多くの研究機関で行われ[1-27]、既に可視光半導体レーザが試作されている[3, 4, 24-27]。しかし、それらの多くは実用化本位で進められてきたため、LPE成長の理解という点に関しては不十分であると思われる。特に、本研究ではLPE法では困難と思われている多層薄膜成長に挑戦することを考えており、多層薄膜成長が可能な成長条件を見つけるためにも液相エピタキシャル成長(LPE)の、少なくとも経験的な理解をさらに深める必要がある。

ところで、第3章では本研究の結晶成長条件において、 $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ 三元混晶のごく近くを除く広い組成領域にわたって785℃で非混和領域が存在することが分かった。非混和性のために良質のLPE成長層が得られないという報告[12, 14, 22]もあり、したがって非混和領域と対応させてInGaAsP・LPE成長層の結晶性を調べることは意義深いことであると思われる。そこで本章では、第2章において決定した成長条件にもとづいて成長を行ったLPE成長層の結晶性が、固相組成、格子不整合度、成長時間、基板面方位によりどのように変化するかを調べ、最適な結晶成長条件を見いだす。

§ 4. 2 実験条件

InGaAsP・LPE層は、既に第2章でも述べたように、水素雰囲気中で水平スライドポート法により(100)、(111)A、(111)B GaAs基板上に成長させた。Inメルトは800℃において1時間ソークを行いソースをメルト中に十分に溶かしこんだ後、0.5℃/分の冷却速度で温度を下げ785℃となったところでGaAs基板をメルトに接触させて成長時間 t_g の間成長を行った。

LPE成長層は走査電子顕微鏡法(scanning electron microscopy:SEM)、フォトルミネッセンス(photoluminescence:PL)、X線回折二結晶法(double

crystal X-ray diffractometry) により評価をした。PLスペクトルはA rイオンレーザの4880 Åの光を液体窒素温度(77 K)に冷やした試料に照射し励起することにより測定した。X線ロックアップカーブの測定はCuのK α 1ラインを用いて、(100)面に対しては(422)反射により、(111)面に対しては(333)反射により室温で行った。第一結晶には、InPの(511)面あるいはGaAsの(400)面を用いた。

In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}成長層の固相原子分率x, yは、第2章で述べたように、フォトルミネッセンスとX線回折二結晶法より求めた。

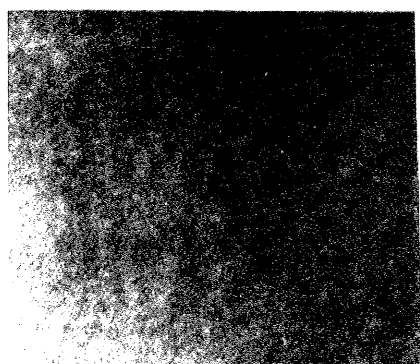
格子不整合度($\Delta a/a$)は、室温でのGaAsの格子定数と成長層のヘテロ界面に垂直な方向の格子定数をそれぞれa, a_{epi}とすると、

$(a_{epi} - a) / a \times 100$ [%]で定義される。 $\Delta a/a$ はX線回折測定より得られた値を用いた。本章では、例えばy = 0.14の組成付近で(100)GaAs基板上に成長させた成長層の $\Delta a/a$ に対する変化というような表現を使う。厳密に言えば、 $\Delta a/a$ を変化させるということはyの値も同時に変化させるということである。しかしここでは液相のAsとPの原子分率X^{As}, X^Pを固定し、液相のGa原子分率X^{Ga}を変えることにより $\Delta a/a$ の制御を行っているので、 $\Delta a/a$ の変化によるyの値の変化は極めて小さく、したがって $\Delta a/a$ の変化はおもにxが受け持つ。

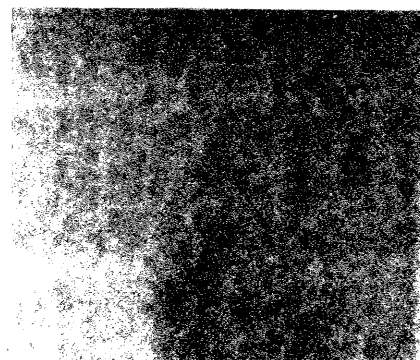
§4.3 表面モルフォロジー

図4.1には、(100)GaAs基板上に成長温度で格子整合する条件で成長させた成長層(固相のAs原子分率y = 0.14)表面のSEM写真の成長時間t_gに対する変化を示す。この固相組成に対して、t_g ≤ 3秒では表面は平坦であるが、t_g ≥ 6秒では、t_gの増加とともに表面の平坦性は悪くなる。ここで、膜厚はt_g = 10秒に対して0.3 μm程度である。また、t_gを増加するとメルトがワイプオフされにくくなる傾向にあり、例えばt_gを15秒に設定して成長を行うと、メルトのワイプオフができない。

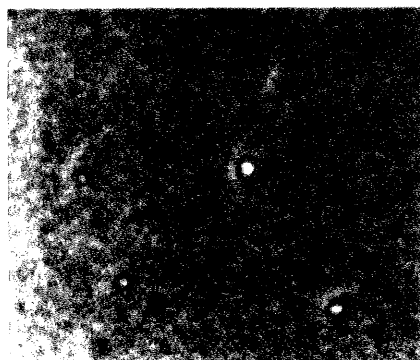
固相のAs原子分率がy = 0.14以外の組成の成長層に対しても、成長温度で格子整合する条件で(100)面上に成長させた成長層に対し、表面モル



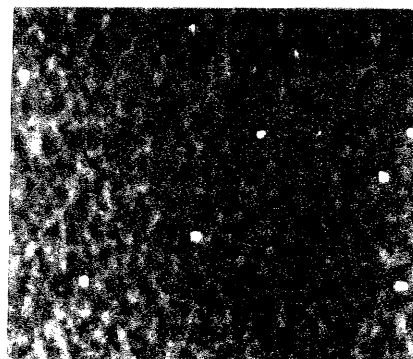
$t_g=1s$
 $d=0.13\mu m$



$3s$
 $0.17\mu m$



$6s$
 $0.25\mu m$



$10s$
 $0.36\mu m$

$10\mu m$

図4. 1 (100) GaAs基板上の
 $In_{0.42}Ga_{0.58}As_{0.14}P_{0.86}$ 成長層
表面のSEM写真の成長時間 t_g に対す
る変化。写真の下にはそれぞれの t_g に
対する膜厚 d の値を示す。試料は格子整
合条件で成長させた。

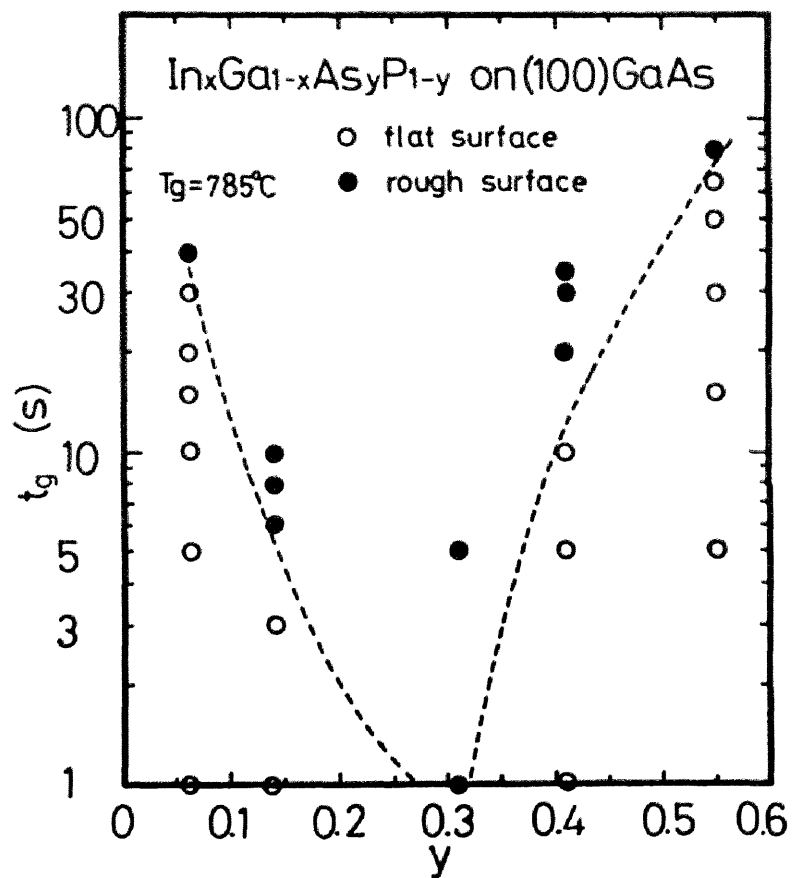
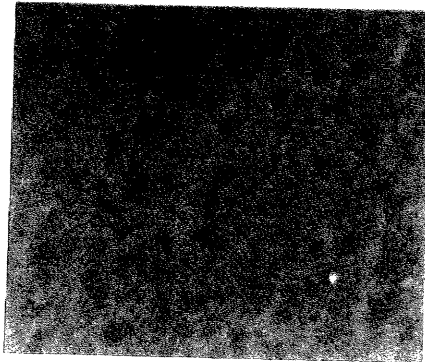
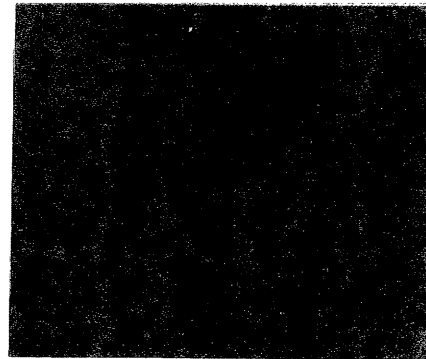


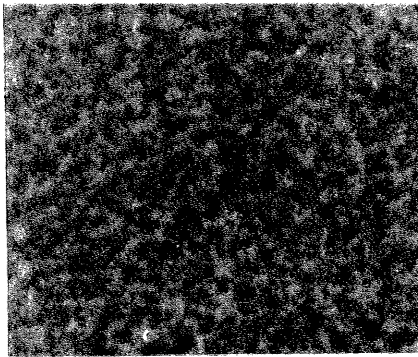
図4. 2 (100)GaAs面上の成長層の表面モルフォロジーと成長時間 t_g および固相のAs原子分率 y との関係。



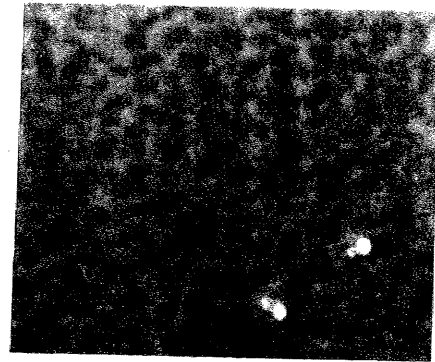
$\Delta a/a = -0.06\%$



0%



0.11%



0.27%

10 μ m

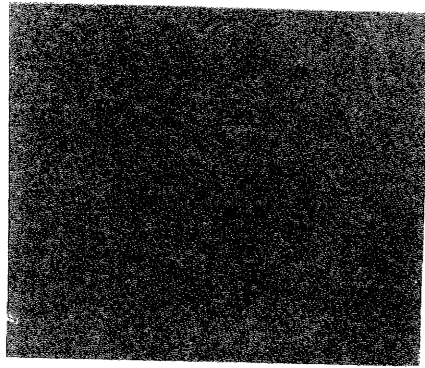
図4. 3 $y \sim 0.14$ の組成で(100)GaAs
基板上に成長させた成長層表面のSEM写真。格子不
整合度 $\Delta a/a$ とともに平坦性が悪くなる。

フォロジ-の成長時間 t_g に対する変化を調べた。その結果を図4. 2に示す。ここで、図4. 1の $t_g = 1, 3$ 秒に対応する平坦な表面を flat surface, $t_g = 6, 10$ 秒に対応する荒れた表面を rough surface としそれぞれ白丸と黒丸でプロットした。 $y \sim 0.3$ の組成に対しては成長のごく初期から急激に表面モルフォロジ-が悪くなり、組成が $y \sim 0.3$ から離れるにしたがって平坦な表面が得られる t_g が長くなる。点線で示した平坦な表面から荒れた表面に移り変わる t_g は y に対して、 $y < 0.3$ ではなだらかに変化し、 $y > 0.3$ では急激に変化する。 GaAs に格子整合する組成で $y \sim 0.3$ は、第3章で既に明らかなように、非混和領域に一番深く入り込んだ組成領域である。したがって、 $y \sim 0.3$ では平坦な表面の成長層は得られず、組成が $y \sim 0.3$ から離れるにしたがって平坦な成長層が得られる t_g が増加するという事実は、成長層の表面の悪化に非混和性が関係することを示唆している。

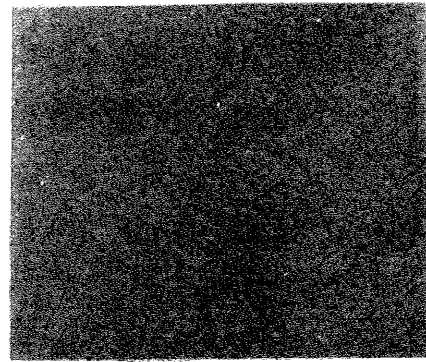
次に、固相の As 原子分率が $y = 0.14$ の組成付近で (100) GaAs 基板上に成長させた成長層表面の SEM 写真の格子不整合度 $\Delta a/a$ に対する変化を図4. 3に示す。ここで成長時間 t_g は6秒と固定してある。成長温度で格子整合がとれる $\Delta a/a \sim 0.2\%$ の表面に比べ、成長温度での格子不整合度が負になる $\Delta a/a = -0.1 \sim 0\%$ の表面の方が平坦性が優れている。この点に関しては後で議論される。

図4. 4は、(111) AlGaAs 基板上にほぼ格子整合する条件で成長させた成長層(固相の As 原子分率 $y = 0.14$) 表面の SEM 写真をいくつかの成長時間 t_g に対して示す。(100) 面の場合と異なり、 t_g を80秒と(100) 面に対してより大きくしても表面モルフォロジ-には写真で見える限りほとんど変化が現れない。膜厚は $t_g = 80$ 秒で $1.2 \mu\text{m}$ 程度であり、(100) 面の場合に比べてかなり厚い成長層が得られる。ここで、SEM 写真の白い斑点は偶然に残った In メルトであると思われる。(111) AlGaAs 基板にほぼ格子整合する成長層は $y = 0.14$ の成長層に限らず、成長実験を行った $0 \leq y \leq 0.55$ の組成範囲でメルトのワイプオフが可能である t_g に対して表面は平坦で鏡面であった。

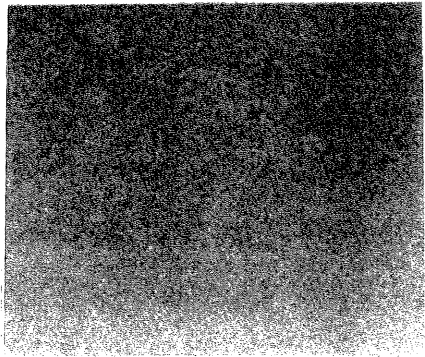
(111) B GaAs 基板上の成長については、(100) 面や(111) A 面に対して基板にほぼ格子整合する組成の $\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}_{0.14}\text{P}_{0.86}$



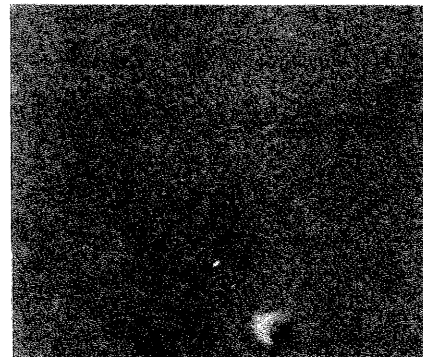
$t_g = 6s$
 $d = 0.16\mu m$



10s
0.20 μm



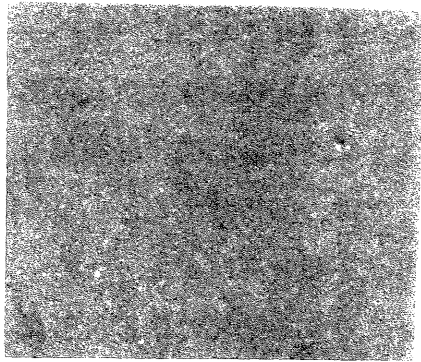
30s
0.33 μm



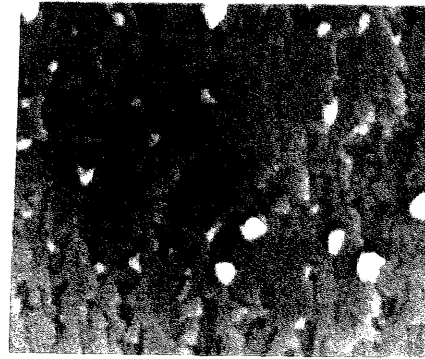
80s
1.2 μm

5 μm

図4.4 (111)A GaAs基板上の
 $In_{0.42}Ga_{0.58}As_{0.14}P_{0.86}$ 成長層表面
のSEM写真。写真の下には成長時間 t_g と
膜厚 d の値を示す。試料は格子整合条件で成
長させた。



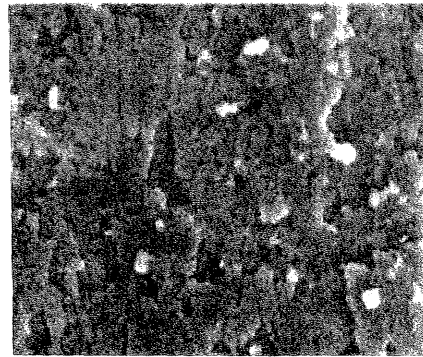
$t_g=1\text{min}$
 $d=0.19\mu\text{m}$



3min
 $0.38\mu\text{m}$



5min
 $0.46\mu\text{m}$



8min
 $0.41\mu\text{m}$

10 μm

図4.5 (111)B GaAs基板上の
 $\text{In}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{As}_{0.26}\text{P}_{0.74}$ 成長層表面
のSEM写真。写真の下には成長時間 t_g と
膜厚 d の値を示す。試料の格子不整合度は
 $\Delta a/a \sim 0.5\%$ 。

四元混晶を析出する液相組成を用いると、第2章でも述べたように、成長層の組成が(100)面や(111)A面上のものとはかなり異なる。このため、(111)B面上の成長層の組成は成長温度において非混和領域外となる可能性があるので、(111)B面については組成を変えて、明らかに非混和領域内にある組成の成長層に対して評価を行った。ここでは、固相のInとAsの原子分率が $x \sim 0.44$ 、 $y \sim 0.26$ 、格子不整合度が $\Delta a/a \sim 0.5\%$ の成長層についていくつかの成長時間 t_g に対する表面のSEM写真を図4.5に示す。(111)B面上の成長層の表面は $t_g = 1$ 分に対しては平坦であるが、 $t_g \geq 3$ 分に対しては荒れている。ところで、 t_g が長く成長層表面が荒れている場合でも(111)B面に対しては、(100)面の場合のようにメルトのワイプオフはほとんど問題にならない。また、写真下に示したように膜厚は $t_g \geq 3$ 分に対してはあまり増加しない。 $t_g = 8$ 分で膜厚が減少しているのは、 $t_g \sim 8$ 分で膜厚の増加が飽和する傾向にあることを示しているものと思われる。

§ 4. 4 フォトルミネッセンススペクトル

GaAs基板と格子整合する組成を持つ(100)面上の成長層の77Kにおけるバンド端近傍のフォトルミネッセンス(PL)スペクトルをまとめて図4.6に示す。バンド端近傍の発光はバンド間遷移によるものと考えられ[12]、そのピークエネルギーは成長層の固相組成の応じて1.983 eVから1.660 eVに変化し、これは固相のAs原子分率 y にすると0から0.55にほぼ対応する。また、スペクトルの半値幅(full width at half maximum:FWHM)もそのピークエネルギーに応じて変化している。77Kにおけるバンド端近傍のPLスペクトルの半値幅のそのピークエネルギーに対する変化を(111)Aや(111)Bの結果とともに図4.7に改めて示す。(100)面上ではPLスペクトルの半値幅はピークエネルギーに応じて12 meVから60 meV程度まで変化するが、(111)面上ではピークエネルギーによらず、すなわち固相組成によらずPLスペクトルの半値幅は20 meV程度と一定である。この結果は、77Kにおけるバンドギャップの値が

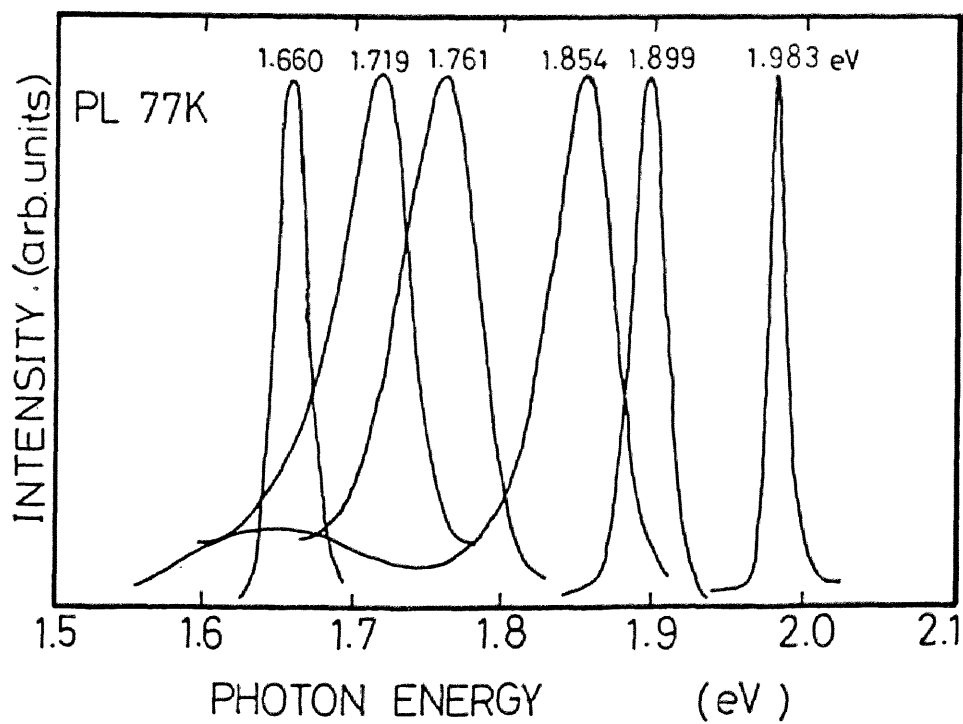


図4. 6 本研究で得られた(100)GaAs基板に格子整合する成長層の77Kにおけるバンド端近傍のPLスペクトル。各スペクトルの上の数値はピークエネルギーの値である。

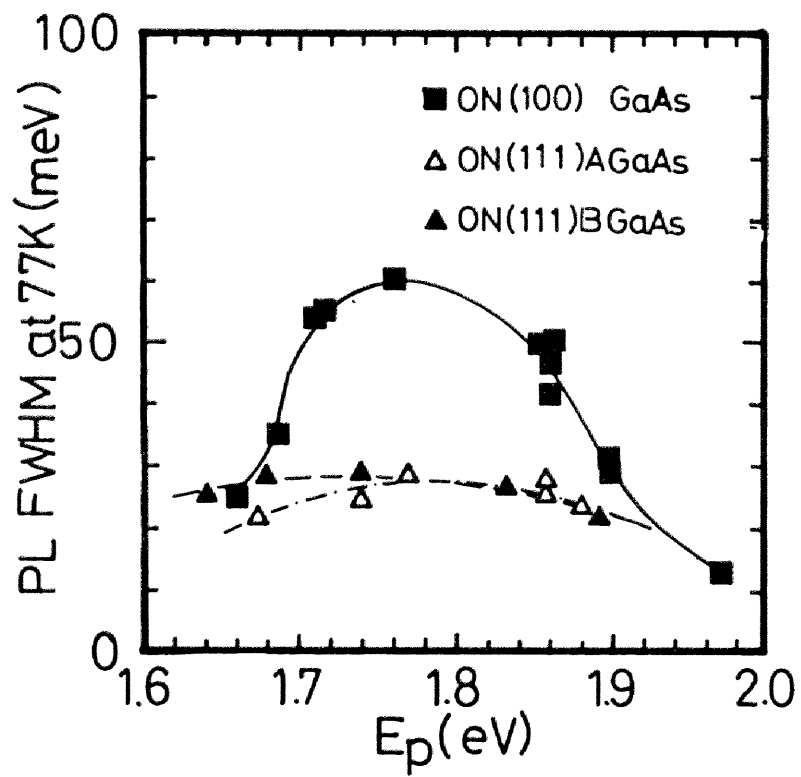


図4. 7 77 Kにおけるバンド端近傍のPLスペクトルの半値幅 (FWHM) のそのピークエネルギーに対する変化。

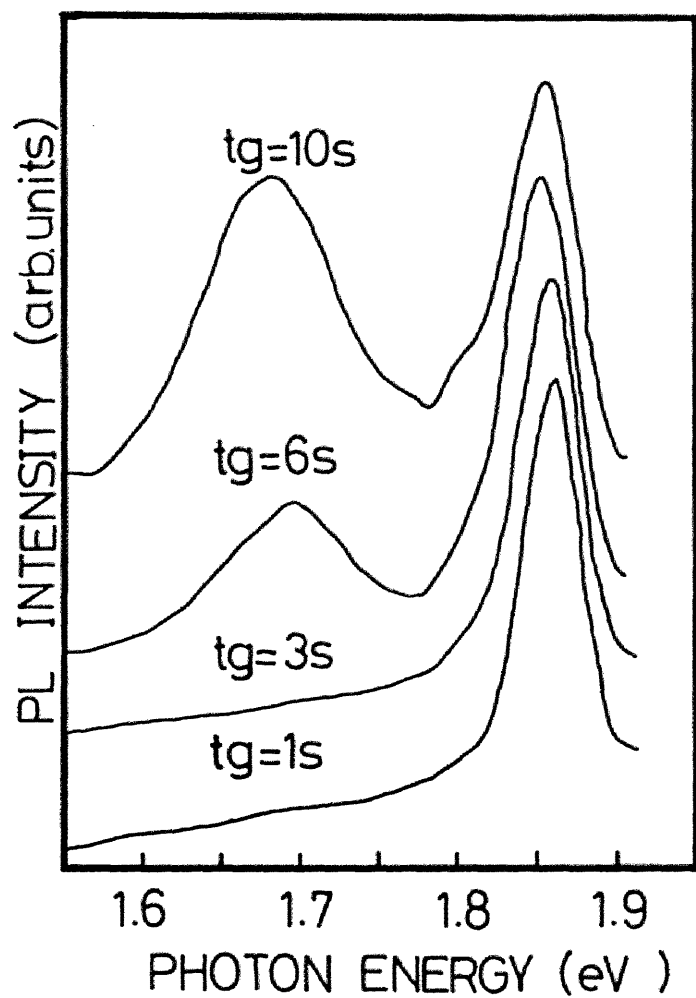


図4. 8 (100) GaAs 基板上の $\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}_{0.14}\text{P}_{0.06}$ 成長層の 77 K における PL スペクトルの成長時間 t_g に対する変化。試料は格子整合条件で成長させたものである。

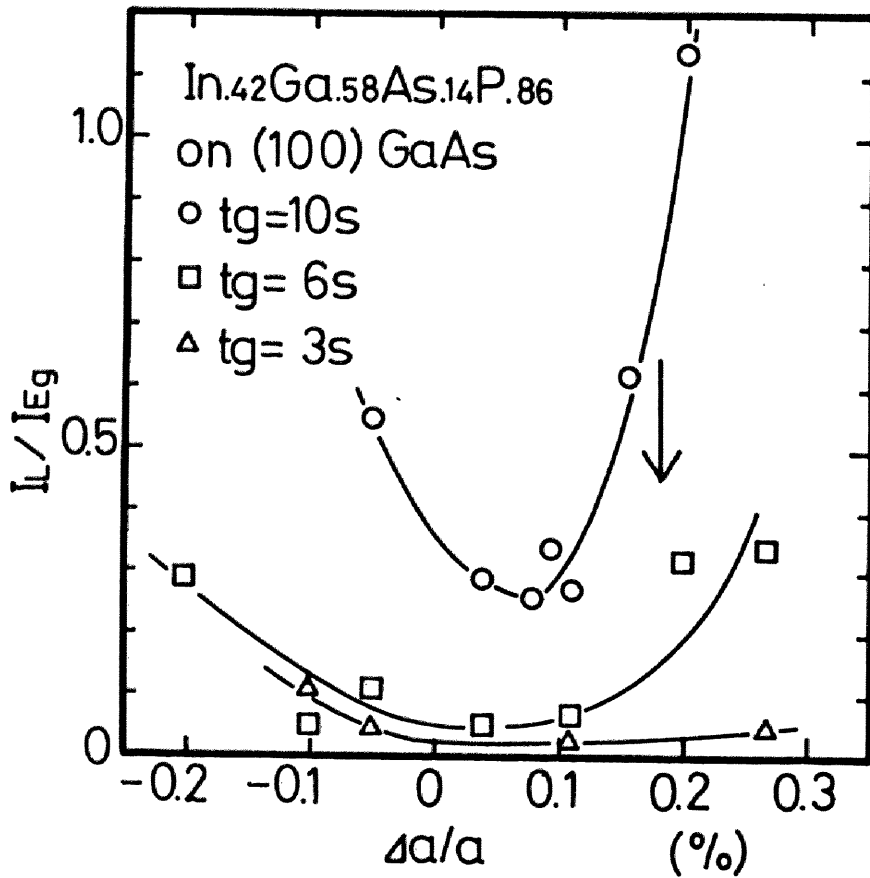


図4. 9 低エネルギー側発光帯 (I_L) の強度の格子不整合度 $\Delta a/a$ および成長時間 t_g に対する変化。

I_L はバンド端近傍の発光帯 (I_{Eg}) に対する相対的強度で示してある。試料の組成は

$In_{0.42}Ga_{0.58}As_{0.14}P_{0.86}$ である。矢印は成長温度で格子整合する成長層の室温における $\Delta a/a$ 。

1. 7 eVから1. 9 eVの成長層の光学的特性は、(100)面上に成長させたものより(111)A、B面上に成長させたものの方が優れていることを示している。

次に、図4. 8に固相のAs原子分率が $y = 0. 14$ の組成で(100) GaAs基板に格子整合する条件で成長させた成長層の77KにおけるPLスペクトルの成長時間 t_g に対する変化を示す。 $t_g \leq 3$ 秒ではおよそ1. 86 eVにピークを持つバンド端近傍の発光しか測定されないが、 $t_g \geq 6$ 秒ではおよそ1. 7 eVにピークを持つ幅の広い発光帯が現れ、その強度はバンド端近傍の発光に比べ相対的に t_g とともに増加する。一方、バンド端近傍のPLスペクトルの半値幅は t_g の1秒から10秒の変化に対し40 meVから50 meVと増加する。図4. 9には、低エネルギー側の発光帯(I_L)のバンド端近傍の発光帯(I_{E_0})に対する相対的強度(I_L/I_{E_0})の格子不整合度 $\Delta a/a$ に対する変化を t_g をパラメータとして示す。 I_L/I_{E_0} は t_g 、 $\Delta a/a$ の両方によって変化するが、 I_L/I_{E_0} の最小値は t_g によらず、 $\Delta a/a \sim 0. 08\%$ にあるとすることができる。既に第2章(図2. 5)でも説明したように、 $y = 0. 14$ の組成に対しては室温の $\Delta a/a$ が0. 18%の時成長温度(785℃)で格子整合するので $\Delta a/a \sim 0. 08\%$ は、結晶成長時の $\Delta a/a$ は負であることを意味する。また、一定の $\Delta a/a$ に対しては I_L/I_{E_0} は t_g に対して増加する。(100)基板上の成長層のPLスペクトルに関するこのような特徴は、成長層の表面モルフォロジーに関するものと非常によく似ており、InGaAsP四元混晶の非混和性に起因したものであることを示唆している。次に、固相のAs原子分率が $y = 0. 14$ 以外の(100)基板上の成長層について、PLスペクトルの成長時間 t_g に対する変化を調べた。その結果を計算で求めた非混和領域とともに図4. 10に示す。ここで、黒丸は $y = 0. 14$ の成長層と同様に成長時間 t_g の増加とともに相対的な強度が増加する低エネルギー側の発光帯が現れる固相組成を、また白丸はメルトがワイプオフされなくなる程度まで t_g を長く設定して成長させても $y = 0. 14$ の成長層で見られるような低エネルギー側の発光帯が現れない固相組成を示す。図4. 10は非混和領域とPLスペクトルの低エネルギー側の発光帯に関連があることを明らかに示している。

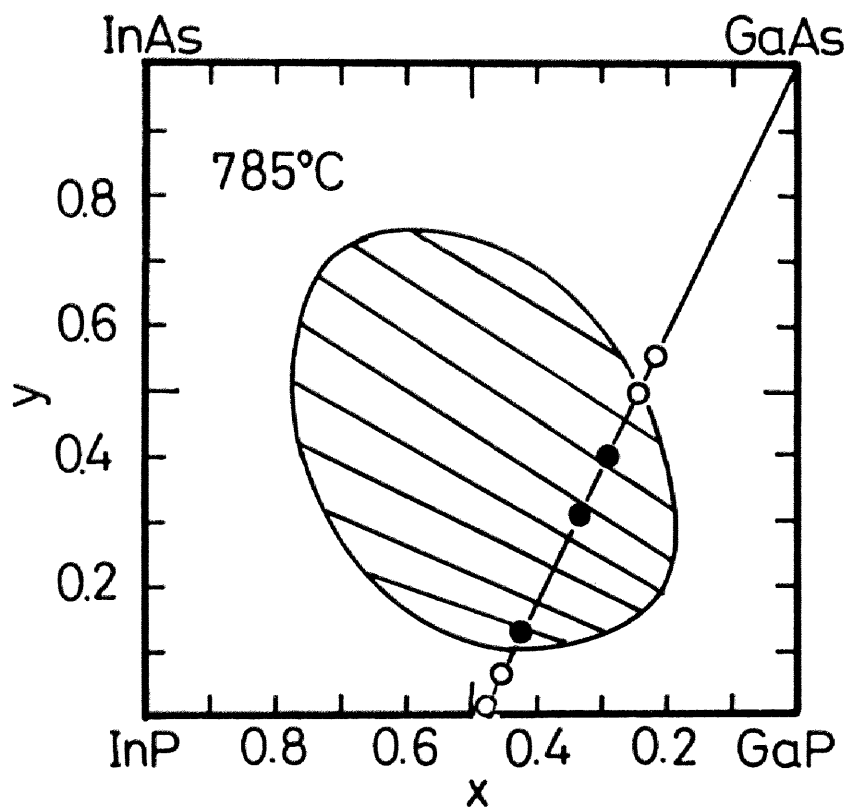


図4. 10 低エネルギー側の発光帯と非混和領域の関係。
 黒丸(●)は低エネルギー側の発光帯が現れる組成, 白丸
 (○)は現れない組成を表す。成長温度は785℃。非混和
 領域は785℃で計算。

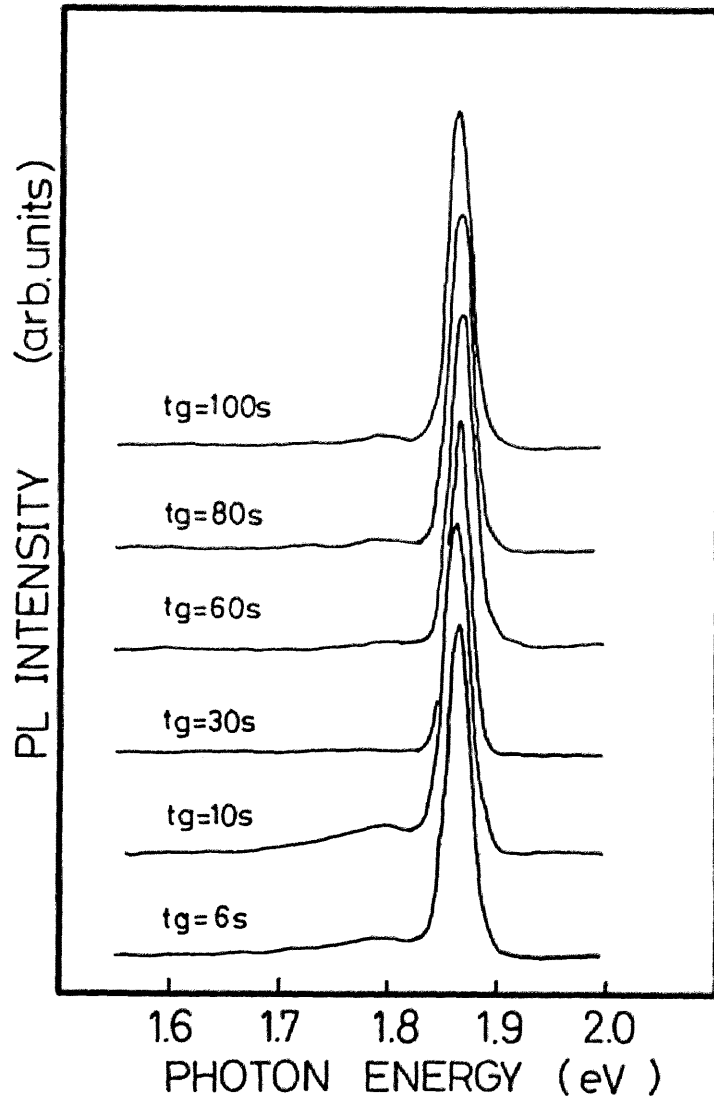


図4. 11 (111) A_{0.42}Ga_{0.58}As_{0.14}P_{0.86}成長層の77K
 におけるPLスペクトルと成長時間 t_g の関係。
 試料は格子整合条件で成長させたものである。

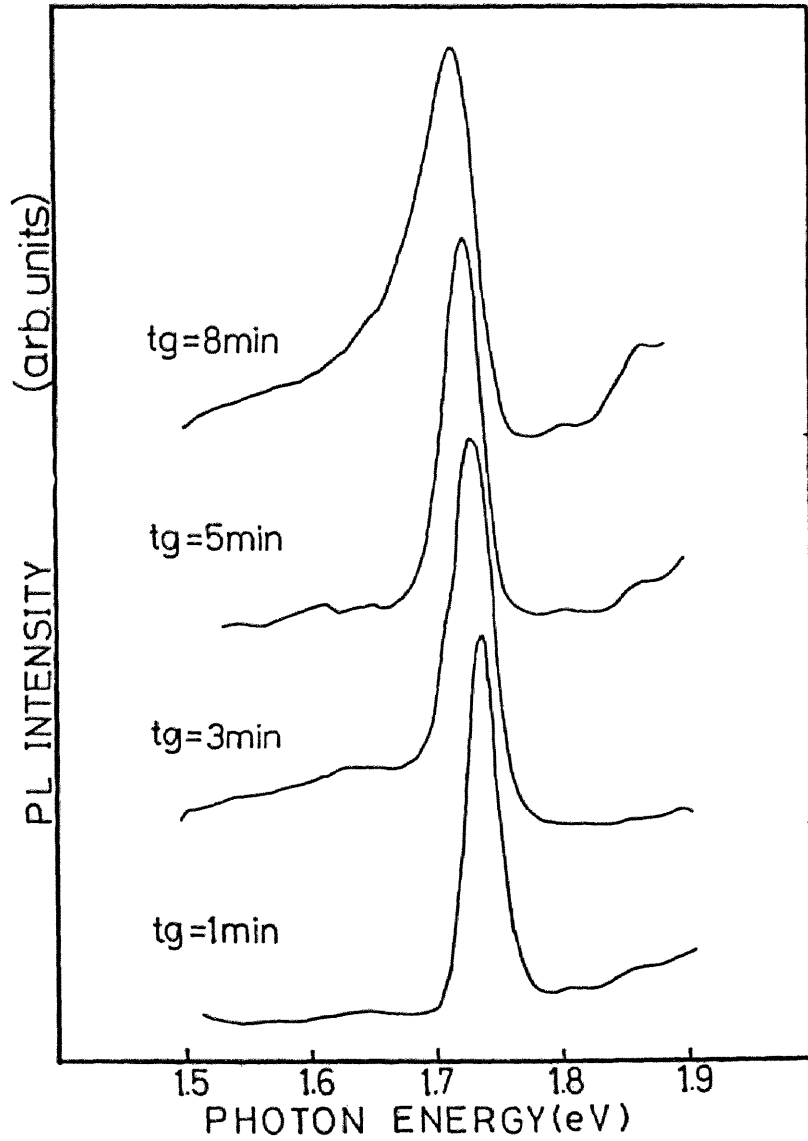


図4. 12 (111)B GaAs基板上の
 $\text{In}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{As}_{0.26}\text{P}_{0.74}$ 成長層の77K
 におけるPLスペクトルと成長時間 t_g の関係。
 格子不整合度は $\Delta a/a \sim 0.5\%$ 。

図4. 11に、(111)A GaAs 基板上の成長層のPLスペクトルを成長時間 t_g をパラメータとして示す。ここで、測定に用いた成長層は基板にほぼ格子整合しており、また固相のAs原子分率 y の値は0.14である。図より、1.86 eVにピークのあるバンド端近傍の発光以外に、1.80 eVにピークを持つ発光帯が見られるが、その強度はバンド端近傍の発光に比べて非常に弱く、また(100)面上の場合のような t_g に対する変化を示さない。しかも、バンド端近傍の発光の半値幅は、(100)面上のものに比べて狭く、(111)A面上の成長層の光学的特性は(100)面上の成長層よりも優れていることを示している。

一方、図4. 12には(111)B GaAs 基板上の成長層のPLスペクトルを成長時間 t_g をパラメータとして示す。測定に用いた成長層は、固相のInとAsの原子分率は $x \sim 0.44$ 、 $y \sim 0.26$ 、格子不整合度は $\Delta a/a \sim 0.5\%$ で図4. 5に表面モルフォロジーを示したものである。

(111)B面上の成長層は図4. 5にも示したように $t_g \geq 3$ 分では表面が荒れており、また $\Delta a/a$ がかなり大きいにもかかわらず、 $t_g \leq 5$ 分では半値幅の狭いバンド端近傍の発光が主要な発光帯である。しかし、 $t_g = 8$ 分では低エネルギー側に発光帯が現れるとともにバンド端近傍の発光帯の半値幅が増加する。

§ 4. 5 X線ロックアップカーブ

X線ロックアップカーブの測定は表面モルフォロジーやPLスペクトルに変化の現れた非混和領域内の組成の成長層に対して詳しく行った。以下にその結果を示す。

図4. 13に(100)GaAs 基板上に成長温度で格子整合する条件で成長させた成長層(固相のAs原子分率 $y = 0.14$)の(422)反射を用いて測定したX線ロックアップカーブの成長時間 t_g に対する変化を示す。成長層に対するピークは基板に対して $-300 \sim -500$ 秒に位置している。これは、成長温度(785℃)では成長層とGaAs基板が格子整合していても、熱膨張係数の違いのために室温ではGaAs基板に対して薄い成長層(GaAs基

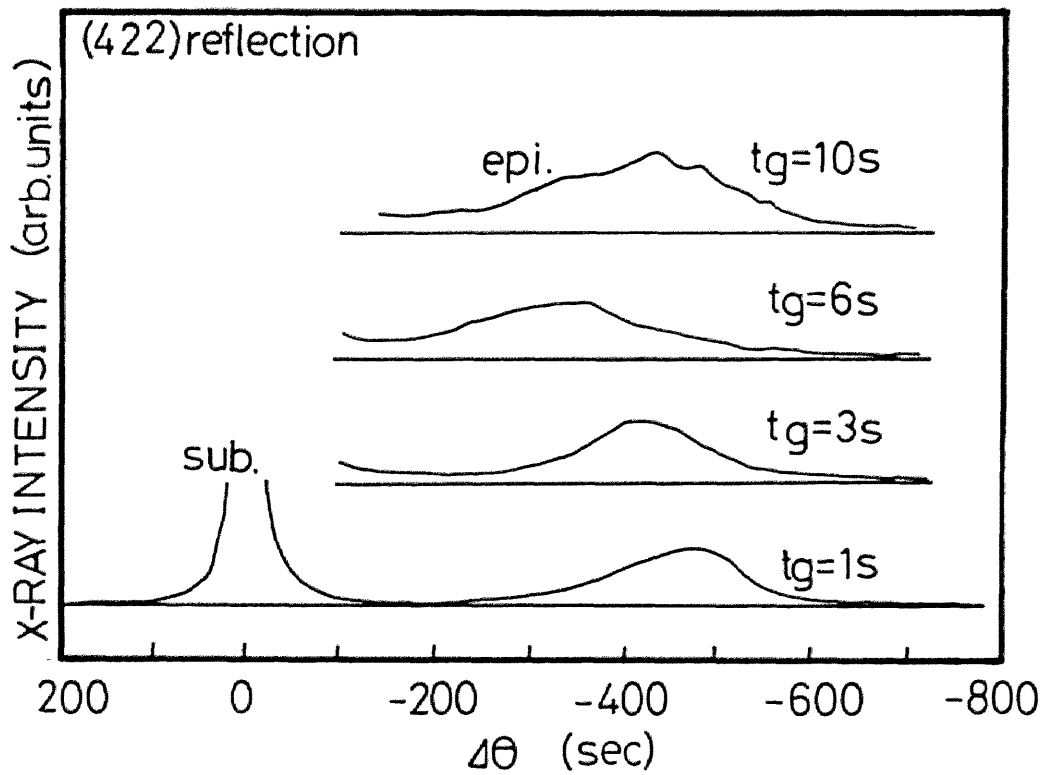


図4. 13 (100) GaAs 基板上の
 $\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}_{0.14}\text{P}_{0.86}$ 成長層の X 線ロックン
 グカーブの成長時間 t_g に対する変化。測定は (422) 反
 射による。試料は格子整合条件で成長させた。

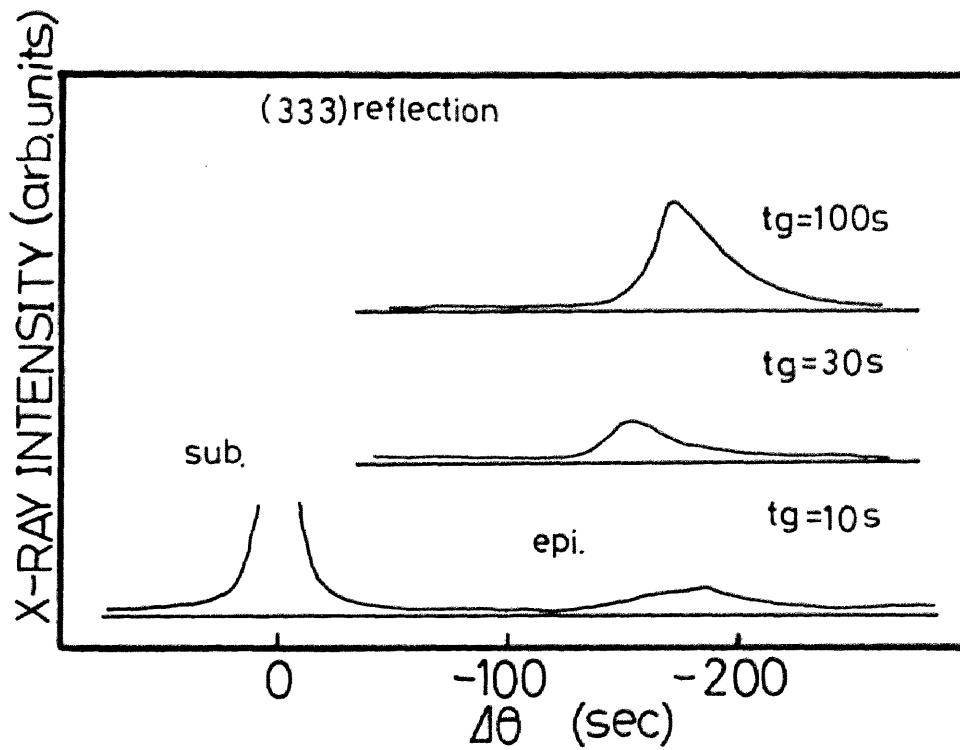


図4. 14 (111)A GaAs基板上の
 $\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}_{0.14}\text{P}_{0.86}$ 成長層に対する
 X線ロックンクカーブ(1333)反射)。成長
 時間 t_g をパラメータとして示してある。試料は
 格子整合条件で成長させた。

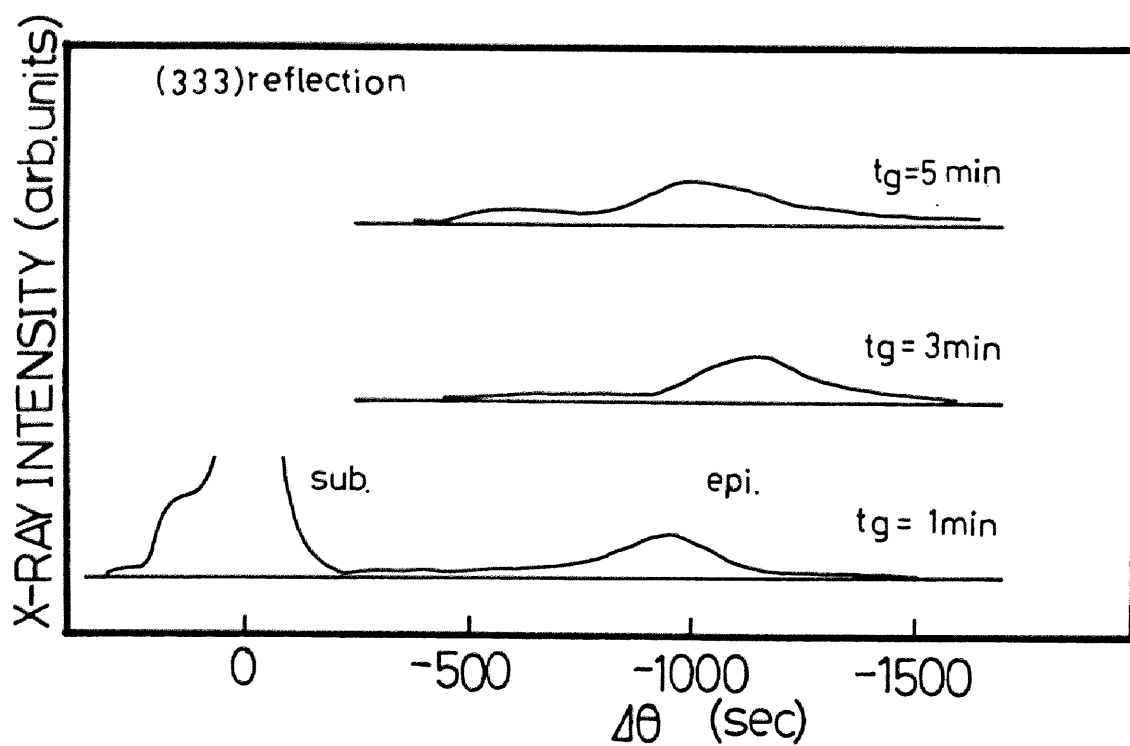


図4. 15 (111) B面上の $\text{In}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{As}_{0.26}\text{P}_{0.74}$ 成長層 ($\Delta a/a \sim 0.5\%$) に対するX線ロックンクカーブ ((333) 反射)。パラメータは成長時間 t_g 。

板の厚みが $350\mu\text{m}$ であるのに対しこの成長層はせいぜい $0.5\mu\text{m}$ である)の方が歪むことによる。成長層に対するピーク位置の t_g によるわずかな変化は、成長機構に関係する本質的なものか、それとも秤量の不確かさなど本質的ではないかは分かっていない。成長層に対するX線ロックアップカーブの半値幅は、 t_g が1秒から10秒に増加すると100秒から250秒程度に増加し、特に $t_g \geq 6$ 秒では急激に半値幅が増加する。この結果は成長の進行にともなう格子定数が増加することを示しており、そしてそれは固相組成の変化や欠陥の増加を意味している。

図4. 14には(111)A GaAs基板にほぼ格子整合する条件で成長させた成長層(固相のAs原子分率 $y = 0.14$)に対する(333)反射によるX線ロックアップカーブを成長時間 t_g をパラメータとして示す。 t_g の10秒から100秒の変化に対してロックアップカーブの半値幅に目立った変化はなく、50秒程度と小さい。この値はGaAs基板に格子整合するIn_{0.49}Ga_{0.51}P三元混晶で得られている値とほぼ同じである[13]。このように、成長層の組成が成長温度で非混和領域内にあっても、(111)A面上に成長させる場合には結晶性に大きな変化は現れない。この結果は表面モルフォロジーやPLスペクトルに対するものと傾向が同じであり、(111)A面上では基板による安定化が効果的に働いていることを示唆している。

図4. 15には(111)B面上の成長層(固相組成 $x \sim 0.44$, $y \sim 0.26$, 格子不整合度 $\Delta a/a \sim 0.5$)に対する(333)反射によるX線ロックアップカーブを成長時間 t_g をパラメータとして示す。(111)B面上ではロックアップカーブの半値幅は t_g に関係なく、したがって表面モルフォロジーに関係なく200秒程度で、(111)A面上の半値幅の4~5倍はある。このことは(111)B面上の成長層の結晶性が(111)A面上のものと比較してかなり悪いことを示している。本研究で得られた(111)B面上の成長層のX線ロックアップカーブの半値幅は、組成に関係なく、したがって非混和領域の存在に関わりなく、図4. 15に示した程度に広い。この事実は、(111)B面上の成長層の結晶性を決定する要因は非混和性ではないことを示唆している。

§ 4. 6 検討

第3章で調べたように、GaAs基板を用いるとき、非混和領域内の固相組成の成長層が得られるのは基板による安定化によると考えられる。基板による安定化は、(100)面よりも(111)面の方が強く働くと予想される。本章で行った評価では、(100)面上の成長層の表面モルフォロジーやフォトルミネッセンス、X線ロックアップの特性は非混和領域と良く一致する領域で悪くなるが、(111)面上ではA面上とB面上で成長層の結晶性がかなり異なるものの、それぞれの面では結晶性が固相組成によって変化しないという結果を得た。したがって、非混和性の安定化という観点から(100)面および(111)面上への成長を次のように説明することができると思われる。(100)面上では基板による安定化があまり強くなく非混和性の影響を受けながら成長が進行するが、(111)面上の成長層は基板によって強く安定化されるため非混和性の影響をほとんど受けない。次にそれぞれの面上の成長層について検討を行う。

【1】 (100)面上の成長層について

(100)基板上の成長層のPLスペクトルに現れる低エネルギー側の発光帯(I_L)はMukai [12]により既に見つけられており、また本研究とほぼ同時期にKondo等 [22]によってその格子不整合度依存性が議論された。 I_L/I_{E_0} の成長時間に対する変化や、非混和領域との関連については本研究によって初めて明らかにされた。 I_L/I_{E_0} が $\Delta a/a$ によって変わることは、 I_L の原因が不純物ではなく転位など欠陥によることを示している。また、 I_L の存在が非混和領域と良く一致することや、基板による安定化が強く働く(111)面上の成長層からはそのような発光帯が現れないことは、 I_L が非混和性によって発生した欠陥によるものであることを強く示唆している。しかし、 I_L/I_{E_0} の最小値が成長温度で負の格子不整合度にあることは、どのように考えたらよいのであろうか? 本研究では I_L/I_{E_0} の $\Delta a/a$ に対する奇妙な依存性の原因が成長初期の組成変動にあると考えた。成長初期の組成変動について、Brunemeier等 [28]とBenchimol等 [29]によるInP基板上の

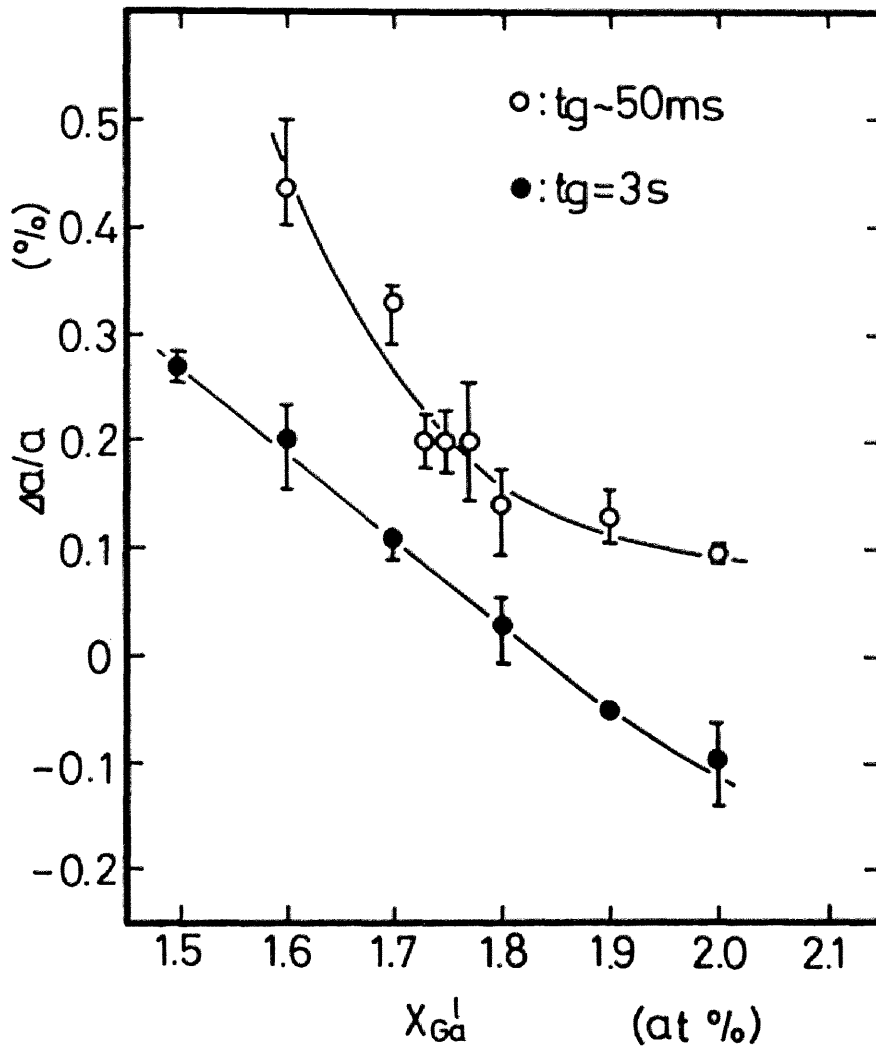


図4. 16 格子不整合度 $\Delta a/a$ の液相中のGa原子分率 X_{Ga}^l に対する変化。この結果は成長時間 $t_g \sim 50$ ミリ秒および $t_g = 3$ 秒に対して得られたもの。液相中のAsとPの原子分率 X_{As}^l と X_{P}^l はそれぞれ7.3at%と1.6at%とに固定。試料の組成は $In_{0.42}Ga_{0.58}As_{0.14}P_{0.86}$ である。

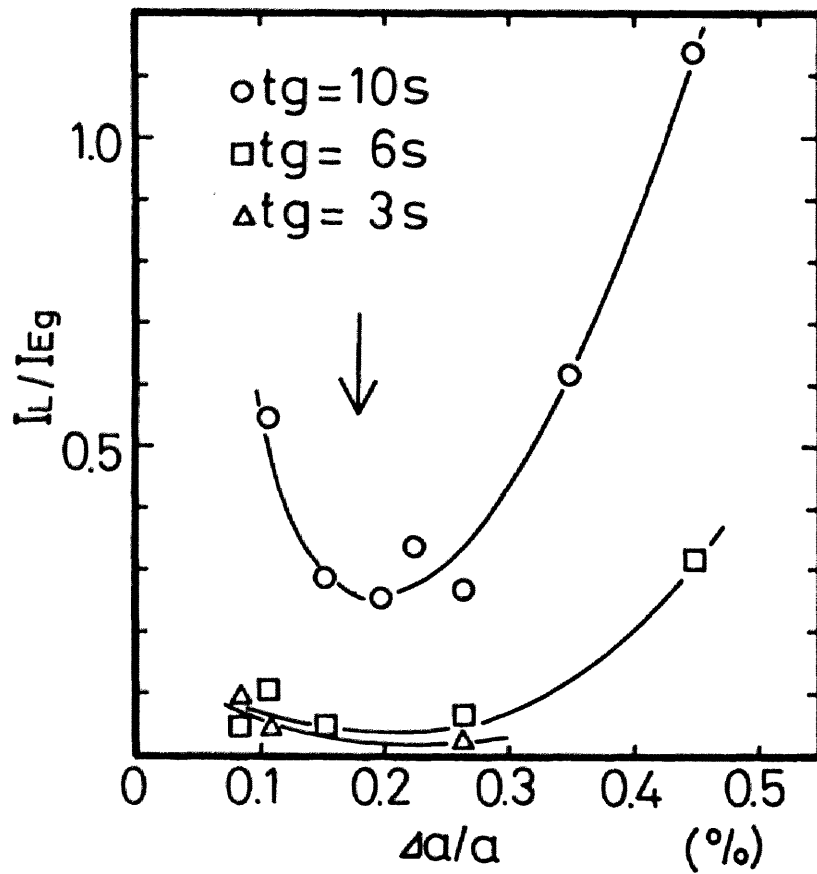


図4. 17 低エネルギー側発光帯 (I_L) のバンド端近傍の発光帯 (I_{Eg}) に対する相対的強度 (I_L / I_{Eg}) の成長初期の格子不整合度 $\Delta a / a$ および成長時間 t_g に対する変化。成長初期の $\Delta a / a$ は図4. 16を利用。矢印は成長温度で格子整合する成長層の室温における $\Delta a / a$ 。

InGaAsP四元混晶に対する報告がある。彼らによると、LPE成長層は、基板とメルトを接触させた後の始めの数十ミリ秒の間に過渡的に成長する薄い（～数百Å）成長層とその後に拡散律速によって成長するいわゆるバルクの成長層からなっている。過渡的な層とバルクの層との間の固相組成の違いは、格子不整合度やバンドギャップの違いとして検知できるほどの大きさであり、そのデバイスへの影響が議論されている。本研究では、成長初期の組成変動の I_L/I_E に対する影響を調べるため、メルトと基板を接触させた後のおよそ50ミリ秒の間に成長する成長層の格子不整合度 $\Delta a/a$ を調べ、成長時間 t_g が数秒の成長層に対する $\Delta a/a$ と比較した。 $t_g \sim 50$ ミリ秒の成長層の厚さはおよそ300Åで、X線回折やフォトルミネッセンスなどの測定に対して薄すぎるため、測定には50ミリ秒の成長を数回繰り返した成長層を用いた。ここで、成長は基板をメルトの下で止めることなく4秒おきに往復させることにより行い、成長時間 t_g はメルト溜の幅とスライドスピードの比より求めた。図4.16に、 $\Delta a/a$ の液相のGa原子分率 X'_{Ga} に対する変化を成長時間 $t_g \sim 50$ ミリ秒と $t_g = 3$ 秒の場合に対して示す。液相のAsとPの原子分率 X'_{As} と X'_{P} はそれぞれ7.3at%と1.6at%に固定してある。 $t_g \sim 50$ ミリ秒に対する $\Delta a/a$ は $t_g = 3$ 秒に対する $\Delta a/a$ より常に大きいのが分かる。この結果は、Brunemeier等やBenchimol等の結果と同じで、数秒以上の通常の成長では、成長層は少なくとも過渡的な層とバルクの層とからなっていることを示している。成長の初期にはバルクの層に比べて $\Delta a/a$ の大きな層が成長し、その後固相組成が変化し、バルクの $\Delta a/a$ の値を持つ層が成長すると思われる。次に、図4.9を成長初期の $\Delta a/a$ に対してプロットしなおし、それを図4.17に示す。この図は図4.9を用いて図4.9の横軸を書き換えただけであるので、一定の $\Delta a/a$ に対して t_g の増加とともに I_L/I_E が増加するという依存性は基本的に図4.9と同じである。ただ図4.17では、 I_L/I_E の最小値が $\Delta a/a \sim 0.18\%$ にある。前にも述べたように固相のAs原子分率 $y = 0.14$ の成長層に対して、成長温度で格子整合する成長層の室温での $\Delta a/a$ は0.18%と推定されるので、 I_L/I_E は、基板とメルトと接触させた後数十ミリ秒で成長する過渡的な層が成長温度でGaAs基板と格子整合する時に最小になると言うことができる。

以上の検討をもとに、次のような非混和領域での成長の過程を考えることができよう。もともと基板による安定化は成長層にミスフィット転位などの欠陥が存在しないという仮定が成立する時働くものであった。しかし、これまで示してきたように成長初期に組成変動が存在すると、それによる格子不整合のためにミスフィット転位などの欠陥が導入され基板による安定化が弱められる。するとさらに非混和性の影響を受けることになり欠陥が増加する。このことが成長の進行とともに繰り返し起こり、成長時間 t_g に対する I_L/I_E の増加や表面モルフォロジーの悪化を引き起こしている。

成長初期の組成変動の原因については、成長初期の成長速度がそれ以後の成長速度と比べて非常に大きいことを根拠に、溶質原子の成長層への取り込まれ方が拡散律則の場合とは異なることによるという考え方[30, 31]や基板のスライド動作によって引き起こされると思われるメルトの対流とする考え方[31]が報告されているが、現在のところまだ確かなことは分かっていない。

【2】 (111) A, B面上の成長層について

(111) A面上については、組成の制御性、膜厚の制御性、表面モルフォロジー、フォトルミネッセンス特性、X線ロックアップカーブの特性などが固相組成によって大きく変わることがない。このことは、(111) A面上に対しては基板による安定化が有効に働き、非混和領域が存在しなくなったことを示している。しかも、(111) A面上の成長層の結晶性や表面モルフォロジーなどは(100)や(111) B面上に比べて優れており、したがって、レーザなどデバイスの作製は(111) A面を用いて行うのが良いと思われる。

(111) B面上についてはバンド端近傍のPLスペクトルの半値幅は(111) A面上と同程度に狭く良好な特性を示すものの、X線ロックアップカーブの半値幅や表面モルフォロジーなどに関しては(111) A面に対するものよりかなり悪い。これらのことは、固相の組成によらないので、(111) B面に対しても基板による安定化が一応は働いているものと考えられる。ところで上で述べたものの他に(111) B面上への成長に対しては、組成の制御性が悪い、膜厚の制御性が悪いなどの特徴がある。(111) B面上の成長に対するこのような特徴を考えると、(111) B面上の成長層の結晶性を決定

づけているものは、非混和性ではなく、(100)や(111)A面上への成長とは異なる成長機構であると思われる。(111)B面上への成長については次のように考えている。GaAsの(111)B面はAsの面であるが、AsはInメルトに非常に溶けやすく(偏析係数が小さい)、したがって(111)B面上への成長では成長と同時にメルトバックが起こっている可能性が大きい。メルトバックの発生により(111)B面上の成長層の結晶性が悪化すると思われる。しかしながら現在のところ詳細は分かっていない。

§ 4. 7 結言

GaAs基板上のInGaAsP・LPE成長層を走査電子顕微鏡法、フォトルミネッセンス、X線回折二結晶法により評価をした。その結果、次の結論を得た。

(1) (100)面上の成長層には成長の初期から急激に表面状態が悪化する、PLスペクトルの半値幅が広く、また低エネルギー側に発光帯が現れる、X線回折では成長時間の長い成長層ほど半値幅が広いなどの特徴を示す組成領域があることを示した。この領域は熱力学的な計算によって求められる成長時の非混和領域とよく一致するため、(100)面上の成長層が示すそれらの特徴は非混和性に起因したものであると考えた。成長初期～50ミリ秒の間に過渡的に成長する成長層の格子定数はその後に成長するバルクの成長層の格子定数と異なるという実験結果を得た。非混和性の影響を強く受ける組成における結晶成長は、成長初期の組成変動のために生じるとと思われるミスフィット転位などの欠陥のため、成長の進行とともに基板による安定化が働かなくなる可能性があることを示唆した。

(2) (111)A面上の成長層については、表面モルフォロジー、PLスペクトル、X線ロックアップカーブが固相組成によって大きく変わることがなく、測定を行った固相組成の範囲において他の面と比べて良好な特性を示すことを明らかにした。この事実は(111)A面上では基板による安定化が有効に働き、非混和領域が消滅したことを示している。また、(111)B面上の成長層は、固相組成に関わりなく、PLスペクトルの半値幅は(111)A面上と

同じ程度に狭いことを示した。一方で、(111) B面上の成長層はX線ロッキングカーブの半値幅が広い、固相組成や膜厚の制御性が悪いなどの特徴があることを明らかにした。これらの結果より、(111) B面上の成長層の表面モルフォロジーや結晶性を決定づけているものは、非混和性ではなく(100)や(111) A面上への成長とは異なる成長機構であることを示唆した。

(111) B面上への成長ではメルトバックが同時に起こっている可能性が大きいことを述べた。

(3) 以上の結果より、デバイスの作製には(111) A面が向いていると結論づけた。

参考文献

- [1] B. W. Hakki: J. Electrochem. Soc. 118(1971)1469.
- [2] G. B. Stringfellow: J. Appl. Phys. 43(1972)3455.
- [3] W. R. Hitchens, N. Holonyak, Jr., M. H. Lee, and J. C. Campbell: J. Cryst. Growth 27(1974)154.
- [4] J. C. Campbell, W. R. Hitchens, N. Holonyak, M. H. Lee, M. J. Ludowise and J. J. Coleman: Appl. Phys. Lett. 24(1974)327.
- [5] A. Suzuki, H. Kyuragi, S. Matsumura and H. Matsunami: Jpn. J. Appl. Phys. 19(1980)L207.
- [6] S. Mukai, M. Matsuzaki and J. Shimada: Jpn. J. Appl. Phys. 19(1980)L505.
- [7] H. Kyuragi, A. Suzuki, S. Matsumura and H. Matsunami: Appl. Phys. Lett. 37(1980)723.
- [8] S. Mukai, M. Matsuzaki and J. Shimada: Jpn. J. Appl. Phys. 20(1981)321.
- [9] A. Suzuki, T. Murakami, Y. Kuriyama and H. Matsunami: Jpn. J. Appl. Phys. 21(1982)L363.
- [1 0] M. Kume, J. Ohta, N. Ogasawara and R. Ito: Jpn. J. Appl. Phys. 21(1982)L424.
- [1 1] T. Kato, T. Matsumoto and T. Ishida: Jpn. J. Appl. Phys. 21(1982)L667.
- [1 2] S. Mukai: J. Appl. Phys. 54(1983)2635.
- [1 3] H. Asai and K. Oe: J. Cryst. Growth 62(1983)67.
- [1 4] S. Kaneiwa, T. Takenaka, S. Yano and T. Hijikata: J. Cryst. Growth 62(1983)498.
- [1 5] J. Ohta, M. Ishikawa, R. Ito and N. Ogasawara: Jpn. J. Appl. Phys. 22(1983)L136.
- [1 6] H. Kawanishi and T. Suzuki: Jpn. J. Appl. Phys. 23(1984)L52.

- [1 7] K. Hiramatsu, K. Tomita, N. Sawaki and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) 68.
- [1 8] S. Shirakata, M. Kondo, A. Tsushi, T. Nishino, Y. Hamakawa and T. Kariya: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 524.
- [1 9] K. Hiramatsu, S. Tanaka, N. Sawaki and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 822.
- [2 1] K. Hiramatsu, S. Tanaka, N. Sawaki and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 1030.
- [2 2] M. Kondo, S. Shirakata, T. Nishino and Y. Hamakawa: J. Appl. Phys. 60 (1986) 3539.
- [2 3] J. Ishikawa, T. Ito, N. S. Takahashi and S. Kurita: J. Appl. Phys. 60 (1986) 3895.
- [2 4] S. Mukai, H. Yajima, J. Shimada and N. Kutsuwada: Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 24.
- [2 5] H. Kawanishi, T. Aota, T. Iwakami and M. Hiraoka: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) 128.
- [2 6] K. Wakao, H. Nishi, T. Kusunoki, S. Isozumi and S. Ohsaka: Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 1035.
- [2 7] J. Ishikawa, T. Ito, S. Takahashi and S. Kurita: J. Appl. Phys. 60 (1986) 3895.
- [2 8] P. E. Brunemeier, T. J. Roth, N. Holonyak, Jr., and G. E. Stillman: J. Appl. Phys. 56 (1984) 1707.
- [2 9] J. L. Benchimol, S. Slempek, D. C. N'Guyen, G. Le Roux, J. F. Bresse and J. Primot: J. Appl. Phys. 59 (1986) 4068.
- [3 0] 平松, 田中, 天野, 赤崎: 応用物理学会講演予稿集 1988, P209.
- [3 1] E. A. Rezek, B. A. Vojak, R. Chin, N. Holonyak, Jr. and E. A. Sammann: J. Electron. Mater. 10 (1981) 255.

第5章 GaAs基板上へのInGaP/InGaAsP多層薄膜成長

§5.1 緒言

液相エピタキシャル成長法(LPE法)による多層薄膜の成長はInP基板に格子整合するInGaAsP四元混晶半導体(InP系)において詳しく研究され[1-4], その結果量子井戸レーザが実現されている[5-7]。

InP系でのLPE法による多層薄膜成長は, 水平スライドポート法[3]や, 縦型回転式ポート法[1], 横型回転式ポート法[4]などを用いて行われる。これらの方法は, 基本的には成長時間を短くすることによって薄い成長層を得ようというものである。いずれも方法によっても, 数百Å程度の周期を持つ多層薄膜の成長が可能となっている。

GaAs基板に格子整合するInGaAsP四元混晶半導体(GaAs系)については, LPE法による単一量子井戸構造の作製に関するもの[8]があるものの, 多層薄膜についてはLPE法によるものは見あたらない。これは, GaAs系の結晶成長がこれまで困難であったことによると思われる。本章では, 第4章で得られた成果を踏まえ, (111)A GaAs基板上にLPE法により三元の $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ と四元の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ ($0 < y \leq 0.55$) からなる多層薄膜の成長を試みる。 $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ 三元混晶はGaAsに格子整合するInGaAsP混晶のなかで最大のバンドギャップ(室温でおよそ1.9 eV)を持ち, したがって, $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ と $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ ($0 < y \leq 0.55$) から構成される多層薄膜構造において $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ はポテンシャルの障壁, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ はポテンシャルの井戸として働く。

本章では, 本研究に続く者がここで試みる多層薄膜成長法をさらに高いレベルに持ち上げてくれることを願って, 多層薄膜の成長に成功した方法を述べるだけではなく, GaAs系での多層薄膜成長の問題点についても詳しく触れる。そこで, まず成長時間を短くするInP系での多層薄膜の作製法をGaAs系に適用し, GaAs系での問題点を考える。次に, 成長時間を短くして薄膜を得るといふ考え方に代わって, 成長速度を小さくして薄膜を得るといふ考え方

に立った成長実験を行う。LPE法では、成長速度を制御して非常に小さくすることは極めて難しく、そのためInP系での多層薄膜成長は成長時間を短くして行われている。ここでは、成長速度を制御する方法として、InメルトにAsを添加する方法と冷却速度を小さくする方法を検討する。その結果、冷却速度を小さくする方法によって、InP系で得られているものと同じ程度に短い周期を持つ多層薄膜の成長が可能であることが示される。そして最後に、得られた多層薄膜のデバイスへの応用の可能性を調べるため、多層薄膜を活性層に持つ発光（レーザ）ダイオードの作製を試みる。

8.5.2 成長時間を短くする方法による試み

5.2.1 実験方法

LPE法による多層薄膜成長の試みは、水素ガス流下（600cc/分）で水平スライドボートを用いて行った。基板としては、第4章の結果にもとづいて、(111)A GaAsを用いた。多層薄膜の成長は $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ 三元混晶（以下三元と略す）と $\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}_{0.14}\text{P}_{0.86}$ 四元混晶（以下四元と略す）を用いて試みた。いずれの組成の成長層も二相メルトより成長させた。Inメルトは60分間800℃で保持した後、0.5℃/分の冷却速度で冷却し、成長温度785℃となったところで多層薄膜の成長を開始した。

図5.1にボートの概略を示す。図中、メルトは左側から順に三元、三元、四元、三元を成長させるためのものである。一番左側のメルトからは、平坦な表面を得るためにバッファ層としての三元と多層薄膜を保護するためのトップ層としての三元を成長させた。多層薄膜は残りの3つのメルトを用いて成長させた。基板は、成長直前まで、一番左側のメルトの左側の壁の下に置かれている。

多層薄膜の成長は、InP系でSasai等[3]によって行われている方法によって試みた。次に、その多層薄膜の成長方法を、図5.1を用いて説明する。まず、成長温度となったところで、基板を一番左側のメルトの下に移動し、そこで止めバッファ層を成長させる。次に、一定の速度で基板をBに移動し、そ

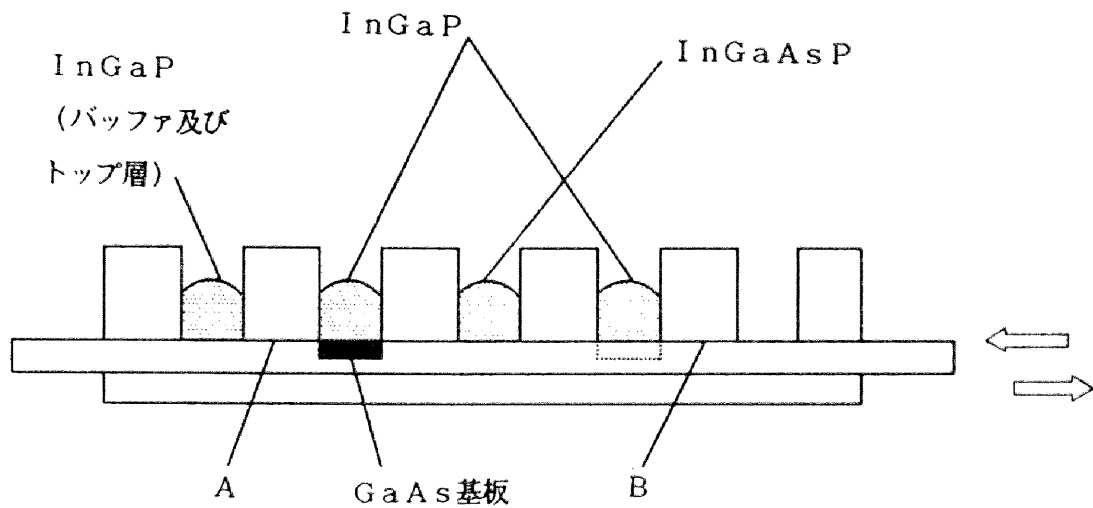


図5. 1 多層薄膜の成長に用いたポートの概略。メルトの位置，基板のスライド方法などは本文参照。

ここで数秒間止める。その後，一定の速度で基板をAに移動し，そこで数秒間止める。AとBの間で必要なだけの回数同じように基板を往復させる。次に，基板を一番左側のメルトの下に移動し，トップ層を成長させる。そして最後に，基板をAに移動し，一連の成長を終了する。この成長方法では，多層薄膜を構成するそれぞれの成長層は基板がそれらのメルトの下を通過する間に成長する。

多層薄膜の成長条件を次に示す。成長時間（基板がメルトの下を通過するのにかかる時間）は，メルト溜の幅（6.5mm）と基板の移動速度（1.5cm/s）よりおよそ0.5秒であった。基板の移動操作，すなわちスライダの操作はコンピュータにより制御されたポートローダによって行った。AとBでの停止

時間は10秒と固定した。

多層薄膜成長を行った試料は、その表面を肉眼あるいは微分干渉顕微鏡により観察した。また、 KOH と $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ の溶液[9]を用いてステンエッチングを施した試料の断面をSEMで観察することによって、膜厚の均一性などを調べた。

5. 2. 2 実験結果と検討

図5. 2に多層薄膜成長を行った試料の表面の微分干渉顕微鏡写真を示す。写真より、大きいものでは $100\mu\text{m}$ 程度の欠陥があるのが分かる。この欠陥は、肉眼でも存在が良く分かるほど大きな欠陥で、試料表面のいたるところに点在している。写真より分かるもうひとつの特徴は、リング状の淡い模様が見られることである。これの発生原因についてはよく分かっていない。

図5. 3(a), (b), (c)に、同一の試料の異なる場所の断面SEM写真を示す。試料は図5. 2のものと同一で、四元が6層となるように図5. 1でAB間を3往復させて成長させたものである。写真(a)の中あたりで横方向に走る7本の線(一番上側の線はあまりはっきりしない)はこの写真ではステンエッチングによってできた三元と四元の境界によるものであり、これにより辛うじて成長条件と実際の成長層の層数が一致することを確認できる。ここで写真は、表面の影響を避けるため試料を傾けて斜め下の基板側から撮影している。多層薄膜の上側の厚い層は三元トップ層で、多層薄膜の下側の厚い層は三元バッファ層である。写真(a)では三元トップ層の上側の一部と三元バッファ層の下側の一部は写真の外側にある。多層薄膜の周期($\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ 1層の厚みと $\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}_{0.14}\text{P}_{0.86}$ 1層の厚みを加えたもの)はおよそ 1000\AA 程度であることがこの写真より分かる。結晶の断面を場所を変えてSEMを用いて調べてみると、実際には写真(a)のように成長条件と実際の層の数が一致する領域は少なく、写真(b)や(c)で示すような異常な成長が起こっている領域の方が多い。写真(b)ではバッファ層の表面が既に波うっており、その影響を受けて多層薄膜も波うっている。しかも、トップ層には大きな析出物が存在している。写真(c)では、左側半

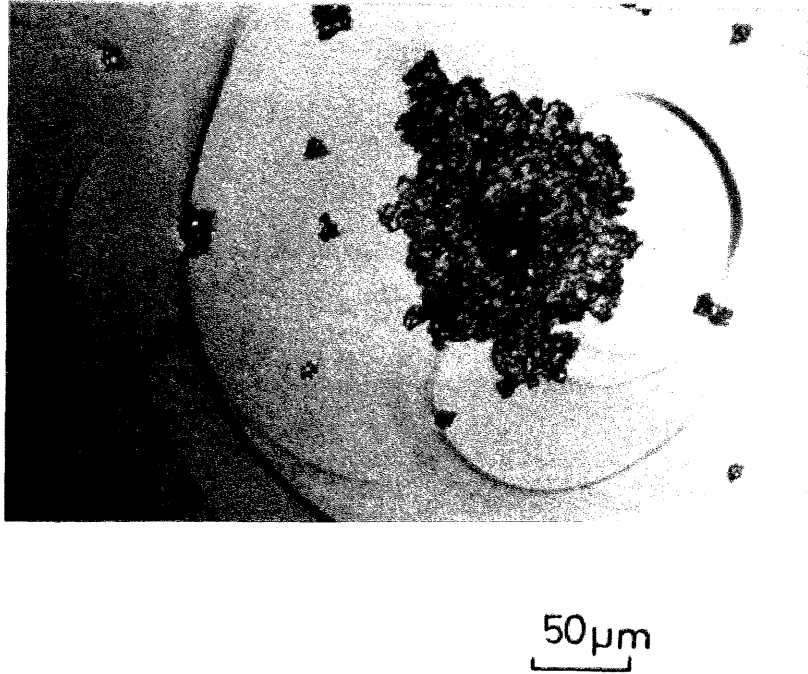
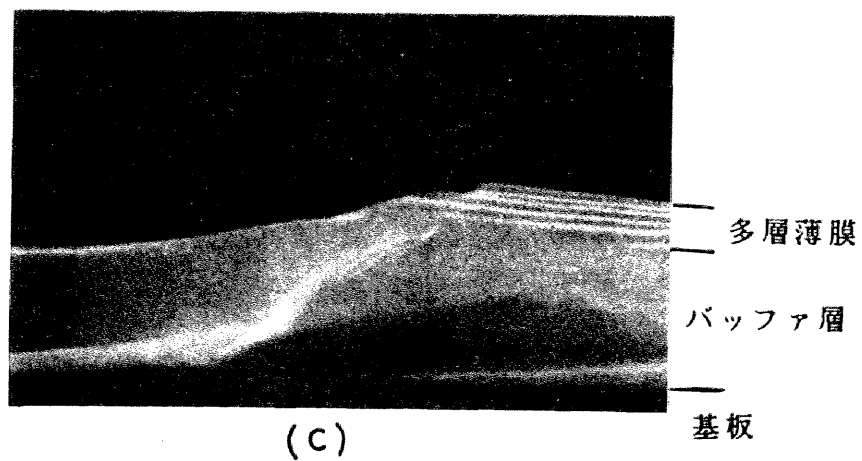
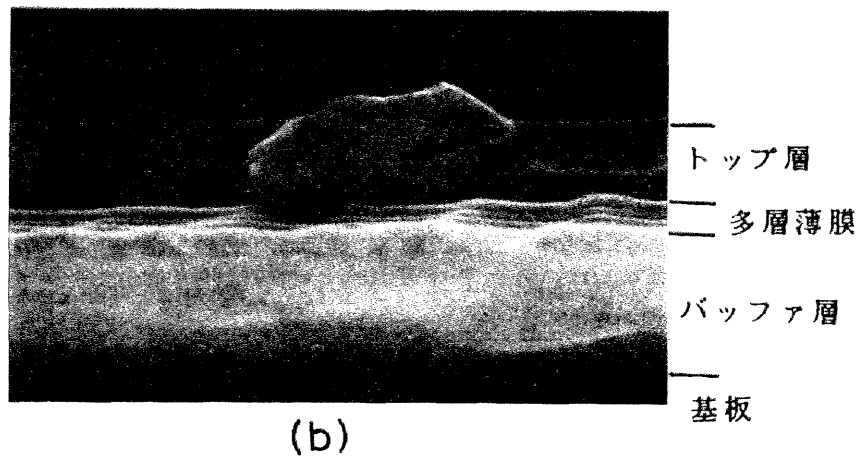
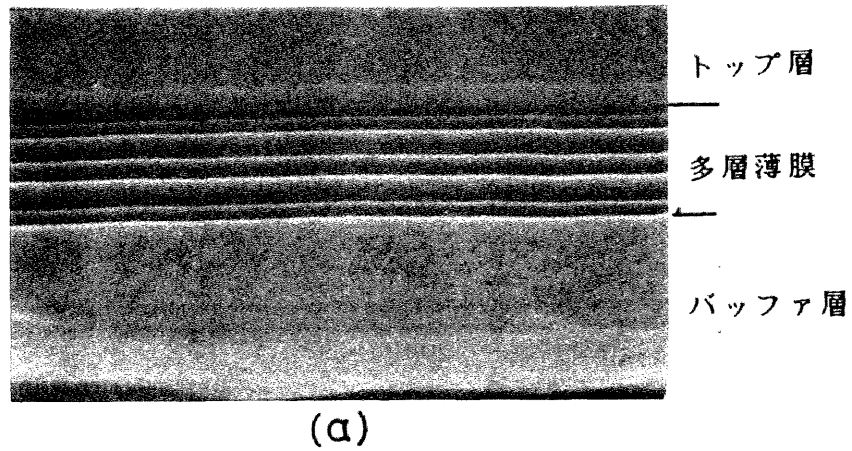


図5. 2 多層薄膜表面の微分干渉顕微鏡写真。

分はバッファ層がえぐられている。この部分は図5. 2で示した大きな欠陥に対応するものであると思われる。また、右側半分はトップ層が成長していない。以上示してきたように、InP系で成功している多層薄膜成長法はGaAs系ではうまくいかない。筆者は、この原因が基板が図5. 1においてAやBにある間に、およそ800℃という高い成長温度のために、成長層の表面状態が悪化することにあると考えた。InP系の結晶成長温度は普通600℃程度であるのに対し、GaAs系は800℃程度と高いため、メルトから蒸発する燐(P)のため良質の成長層が得られないことがあるという報告がある。Suzuki等[10]は、メルトから蒸発したPが基板表面に付着すると異常な成長が起こることを、またIshikawa等[11]はPの原子分率の多いメルトから蒸発したPがPの原子分率の少ないメルトに溶け込むことによって、異常な成長が起



1 μ m

図5. 3 同一の試料の異なる場所の断面SEM写真。
 (a) 層数が成長条件と一致する場所, (b) 多層薄膜が波打っており
 トップ層には析出物が見られる, (c) バッファ層がえぐられている。

こることを報告している。本研究の場合は、図5. 3の写真(c)で見たように、成長層が部分的にえぐられてなくなっており、これはメルトから蒸発したPによる影響ではなく、むしろ成長層がメルトから切り離されている間(図5. 1のA, Bにある間)に三元の成長層の表面が変質することによると考えられる。表面の変質に対して、次のような機構が考えられよう。成長層がメルトから切り離された状態になると、成長層表面は水素にさらされ、表面からPが蒸発しやすくなる。Pの蒸発は転位などが多く集まっている部分ほど起こりやすい。そのような場所では、Pが大量に蒸発すると、成長層は未飽和のメルトになり、それが周りの成長層を溶かすことによって、図5. 2で示したような大きな欠陥を発生する。このような成長層からのPの蒸発は、水素にさらされる成長層の固相のPの原子分率を少なくすることによって、抑えることができると思われる。それを実際に行うには、図5. 1において多層成長用の三元と四元のメルトの並べ方を三元、四元、三元から四元、三元、四元と変えればよい。この並べ方で、成長実験を実際に行ってみると、確かに図5. 2で示したような大きな欠陥は少なくなるが、十分に少なくすることは難しく、また層数が増えるにしたがってメルトのワイプオフが著しく悪くなる。これらの事実は水素にさらされる成長層が四元であっても、表面の変質が問題になることを示している。したがって、良質の多層薄膜を得るには成長層表面をメルトから切り離し、水素にさらしておく時間をできるだけ短くすることが必要であると考えられる。これを行うには、図5. 1において、基板をAとBの間で往復させるのではなく、基板を多層成長用の三元のメルトの間で往復させるか、あるいは組成の異なるメルトを2つ用意しそれらの間で基板を往復させればよい。前者の方法では、三元の成長時間が長くなり、よって薄い三元成長層を得るには、その成長速度を小さくしなければならない。また後者の方法では、三元と四元の薄い成長層を得るためには両方の成長速度を小さくする必要がある。そこで次の節からは、成長速度を小さくすることを意図したいくつかの成長実験を行う。

§ 5. 3 InメルトにAQを添加する方法による試み

5. 3. 1 A₂O₃添加効果

Whitney and Fonstad [12] は InP 基板の上に In_{0.53}Ga_{0.47}As 三元混晶を LPE 法によって成長させる際、In メルトに A₂O₃ を少量添加することにより、成長速度を 3 分の 1 程度に小さくできることを発見し、この効果を利用することにより 300 Å 程度の薄い In_{0.53}Ga_{0.47}As 成長層が得られることを示した。この効果は、多層薄膜の成長に応用することができると思われるが、現在までのところそのような応用例はない。そこで、この節では、はじめに、GaAs 基板の上に In_{0.49}Ga_{0.51}P 三元混晶を LPE 法によって成長させる際に、In メルトに A₂O₃ を添加することによって成長速度を小さくすることが可能かどうかについて調べ、次に A₂O₃ を添加したメルトを用いて多層薄膜成長が可能かどうか調べる。

5. 3. 2 実験方法

水平スライドポート法により In_{0.49}Ga_{0.51}P 三元混晶を (111) A GaAs 基板の上に成長させた。成長は二相メルト法により行った。In は水素を 600 cc / 分流通しながら 800°C で 1 時間ベークした。A₂O₃ を添加しない場合には、基板とソースを仕込み 800°C で 1 時間ソークし、その後 0.5°C / 分で温度を下げながら 785°C で基板をメルトに接触させ 1 分間成長させた。A₂O₃ の添加は In メルトに A₂O₃-In (1 wt% A₂O₃) 合金を加えることにより行った。A₂O₃ を添加した成長の手順は次の通りである。800°C で 1 時間ベークした In にソースを仕込み 800°C で 5 分間ソークした後、基板と A₂O₃-In 合金を仕込みもう一度 800°C まで温度を上げそのまま 40 分間ソークした。その後、0.5°C / 分で温度を下げながら 785°C で基板をメルトに接触させ 1 分間成長させた。メルト中の A₂O₃ の原子分率は 0.27 at% 程度までの間で変化させた。

5. 3. 3 実験結果と検討

成長層の膜厚を薄膜段差測定器（タリステップ）で測定した結果、A Qをメルトに添加しないで成長させた場合は0.5 μm 程度、A Qをメルト添加した場合にはメルト中のA Qの原子分率によらず0.2 μm 程度であり、InメルトにA Qを添加することにより成長速度を小さくできることが分かった。そこで次に、77 Kにおけるバンド端近傍のフォトルミネッセンス（photo luminescence: PL）スペクトルによって、成長層の評価をした。メルトにA Qを添加することによる発光のピークエネルギーの変化や半値幅（full width at half maximum: FWHM）の変化は、図5. 4に示すように、ほとんど見られない。この結果は、①メルトにA Qを添加しても混晶中にはほとんどA Qが取り込まれないこと、②メルトにA Qを添加しても混晶の結晶性が悪くなることはないことを示している。①については、メルト中のA Qの原子分率が固相組成を変化させる程度のものであることを後で相図の計算を行って確認する。

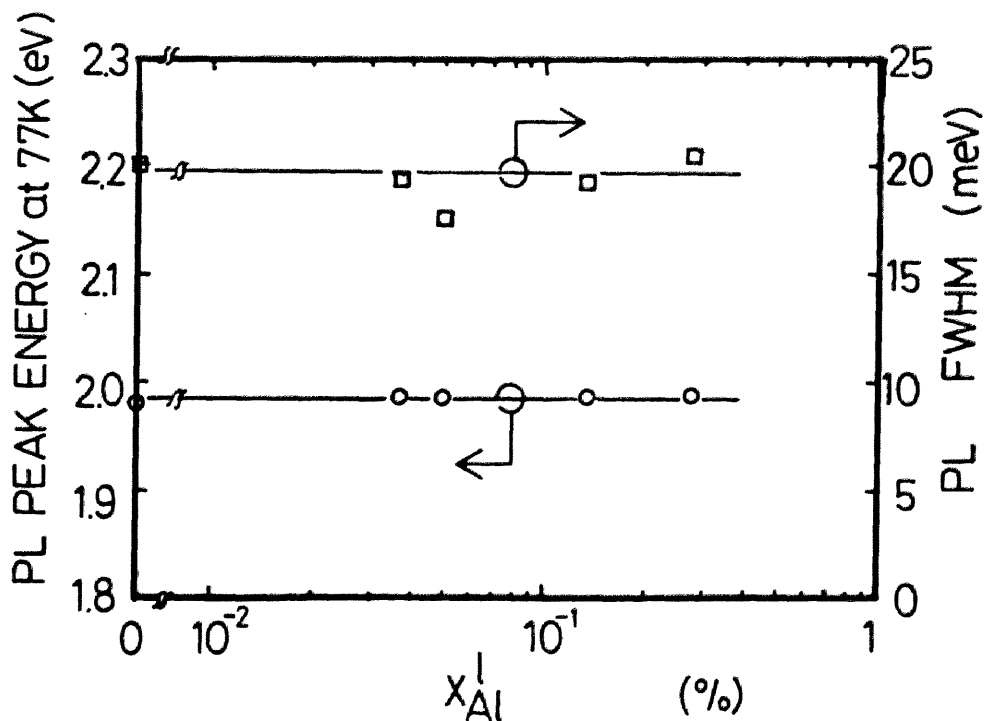
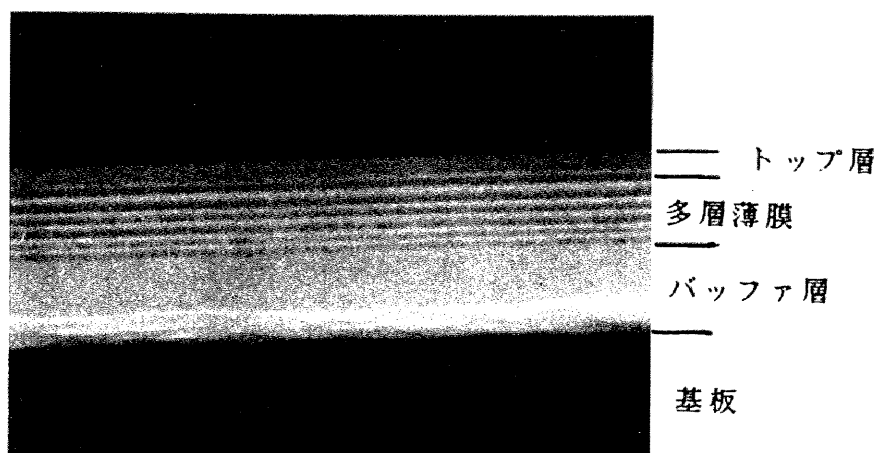
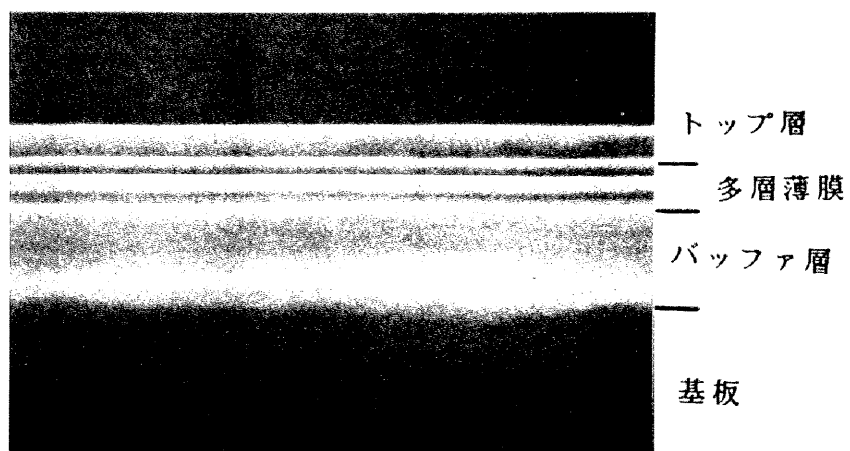


図5. 4 液相中のA Qの原子分率 X_{Al}^I と77 Kにおけるバンド端近傍のPLスペクトルのピークエネルギーおよび半値幅（FWHM）の関係。



(a) 1μm



(b) 1μm

図5. 5 AQ添加効果を利用して作製した $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ と $\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}_{0.14}\text{P}_{0.86}$ からなる多層薄膜構造の断面SEM写真。(a)と(b)は同一の試料の異なる場所で撮影したものである。

さて、 $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ 系についても $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 系と同じように、メルトにA Qを添加することにより成長速度を小さくできることが分かったので、それを利用して多層薄膜成長を試みた。多層薄膜の成長法は5. 2. 1節で説明した方法とほぼ同じであるが、折り返し点が図5. 1のAとBではなくA Qを添加した多層成長用の三元のメルトの下であること（成長時間は3秒と設定した）と冷却速度を0. 3℃/分とした点が異なる。多層膜作製のためのメルトは、三元、四元、三元の順で並べ、三元のメルトについては両者ともA Qを添加した。四元の成長層としては $\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}_{0.14}\text{P}_{0.86}$ を用いた。四元成長層が6層となるように2つの三元メルトの間を3往復させて成長を行った試料の断面のSEM写真を図5. 5 (a), (b)に示す。(a)では、四元（暗く見える）の層が6層あり、成長条件と対応がつく。この写真より周期がおよそ1000 Åの多層薄膜ができていることを確認できるが、残念ながらこのようにきれいに多層になっている領域は少なく、むしろ写真(b)のように層の数が成長条件と対応がつかない領域の方が多い。これは、ごく僅かでもA Qを含む $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ 三元混晶の上に結晶性の良い $\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}_{0.14}\text{P}_{0.86}$ 四元混晶を成長させることが難しいことによると思われる。このように1層の成長ではA Qをメルトに添加することにより、成長速度を小さくすることができるが、それを多層の成長に適用することは難しい。しかし、メルトに不純物(A Q)を添加して成長速度を制御する方法(考え方)は興味深いので、このことについて次に考察する。

まず、メルト中に添加したA Qの原子分率が固相組成を変化させうる程度のものであることを確認するため、 $\text{A Q}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}$ 系について相図の計算を行った。相図の計算式はKazumura等[13]によるものを用いた。図5. 6には、成長温度(785℃)でGaAs基板に格子整合する混晶の固相組成に対して平衡する液相組成(A Q, Ga, Pの液相原子分率をそれぞれ X'_{a1} , X'_{g0} , X'_{p} で示す)を示す。これより、液相のA Qの原子分率 X'_{a1} がA Q添加実験での値(～0. 3 at%)程度に少なくても、対応する固相中にはかなり多くのA Qが含まれることが期待される。しかし、PLの結果が示す通りA Qをメルトに添加することによって混晶組成が変わることはほとんどない。計算と実験結果との相違の原因はA Qが固相に取り込まれると固相組成の変化

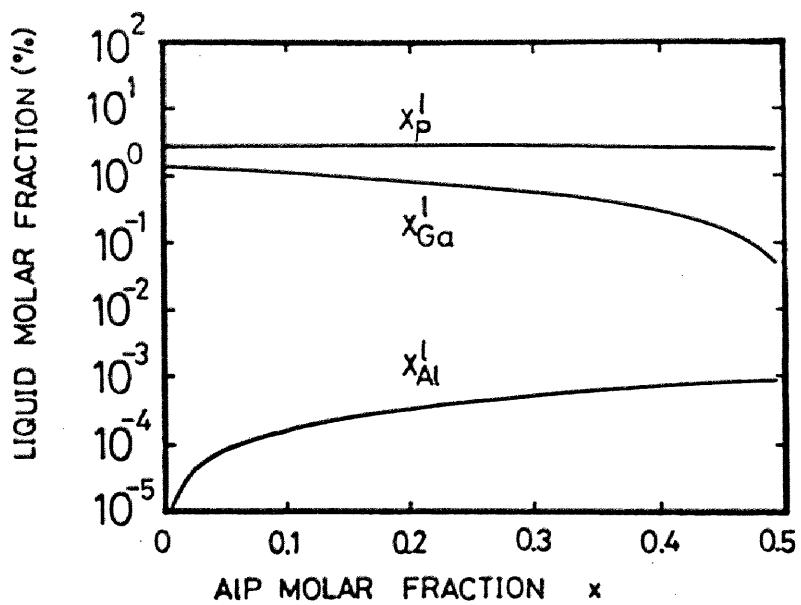


図5. 6 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}$ 系についての相図計算。 GaAs に格子整合する組成に対して 785°C で平衡する液相組成を表している。

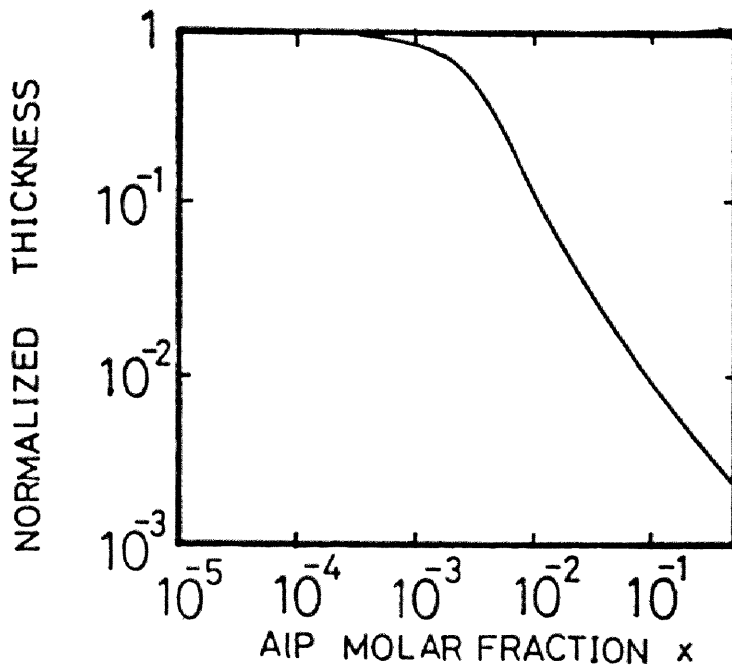


図5. 7 0.5°C の温度降下で予想される $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}$ 成長層の膜厚。 $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ の膜厚で規格化して示してある。

によって急激に過飽和度が減少することによると筆者は考えた。そこで次に、相図を用いて膜厚の計算を、以下に示す考え方〔14〕で行った。はじめに温度 T 、 AQ と Ga の固相の原子分率が x 、 y で平衡する液相の AQ 、 Ga 、 P の原子分率 X'_{Al} 、 X'_{Ga} 、 X'_{P} を計算する。次に、微少な温度降下を考え、そのときの固相と平衡する液相の原子分率を $X'_{Al} - \Delta X'_{Al}$ 、 $X'_{Ga} - \Delta X'_{Ga}$ 、 $X'_{P} - \Delta X'_{P}$ とすると、 $\Delta X'_{Al}$ 、 $\Delta X'_{Ga}$ 、 $\Delta X'_{P}$ は固相に取り込まれた AQ 、 Ga 、 P に対応する。このような手順を設定した温度降下が得られるまで繰り返す。ここで、律速過程は考えず、温度の降下によって過飽和となった成分はすべて析出することを仮定している。図5.7には、 0.5°C の温度降下（ $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で1分間成長したことに相当する）で析出する成長層の膜厚を $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ 三元混晶の膜厚で規格化して示す。これより、固相の AQ の原子分率 x が 10^{-3} を超えるあたりから急激に成長層の膜厚が薄くなる傾向があることが予想される。これは、メルトから AQ の原子分率の多い混晶が析出されると、平衡飽和温度が急激に下がるためである。

次に、メルトに AQ を添加して成長させた試料について二次イオン質量分析（secondary ion mass spectroscopy:SIMS）を行った。その結果から、混晶中に取り込まれている AQ は、固相の AQ の原子分率 x の値にして 10^{-6} のオーダーであることが推定された。この値は余りにも小さく、したがって図5.7で示したような固相組成による析出量（膜厚）の違いでは AQ の添加による成長速度の低下を説明することができないように思われ、成長速度の低下の理由はまだよく分かっていない。

§5.4 冷却速度を小さくする方法による試み

5.4.1 成長速度について

LPE法では、成長の駆動力は固液界面における過飽和度であると考えられている。そこで普通、LPE成長は平衡飽和温度よりも数度低い温度で行われる。ところで本研究で用いている二相メルト法では、溶けずに残っているソースが In メルト中に存在する状態で成長が行われるため、過飽和度は非常に小

さいと思われる。このため、筆者は二相メルト法における過飽和度が冷却速度によって影響を受け、冷却速度を小さくすることによって過飽和度をさらに小さくできると考えた。このような考えにもとづき、次に冷却速度の成長速度に対する効果を調べる。さらに、その結果を利用して多層薄膜成長を試みる。

5. 4. 2 実験方法

LPE成長は、水素ガス流下(600cc/分)で水平スライドボートを用いて行った。基板としては(111)A GaAsを用いた。多層薄膜の成長は $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ (三元)と $\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}_{0.14}\text{P}_{0.86}$ (四元)で主に試みたが、比較のため四元の成長層としてこのほかの組成の成長層も用いた。三元、四元とも二相メルトより成長させた。

冷却速度(cooling rate: CR)としては0.5, 0.3, 0.1, 0.05℃/分を用いて成長実験を行った。Inメルトのソークは800℃で60分間行った。また、成長開始温度はこれまでどうり785℃と固定した。図5.8には、ソークの後半から成長開始までの温度プロファイルを示す。CRが0.5℃/分の場合には、800℃から785℃まで0.5℃/分で温度を下げたが、それ以外のCRの場合には、はじめ0.5℃/分で温度を下げいき、図に示したように途中でCRを切り換えた。すなわち、0.3℃/分で成長を行う場合には、788℃で0.5℃/分から0.3℃/分に切り換え、そのまま冷却し785℃となったところで成長を開始した。また、0.1℃/分で成長を行う場合には、0.5℃/分から0.1℃/分の切り換えは787℃で行った。0.05℃/分で成長を行う場合には、0.5℃/分から0.1℃/分に787℃で切り換えた後、786℃で0.05℃/分に切り換えた。これは冷却にかかる時間をあまり長くしないようにするためである。これを長くし過ぎると、メルトからのPの蒸発のため所望の固相組成が得られない。

多層の成長を行う時の基板のスライド操作について、もう一度説明する。基板のスライド操作はメルトの配置によってやや異なる。各成長層の成長時間 t_g が十分長く($t_g \geq 1$ 秒)、それぞれのメルトの下で基板の移動方向を反転させられる場合には、多層の成長は三元と四元のメルトに交互に基板を接触

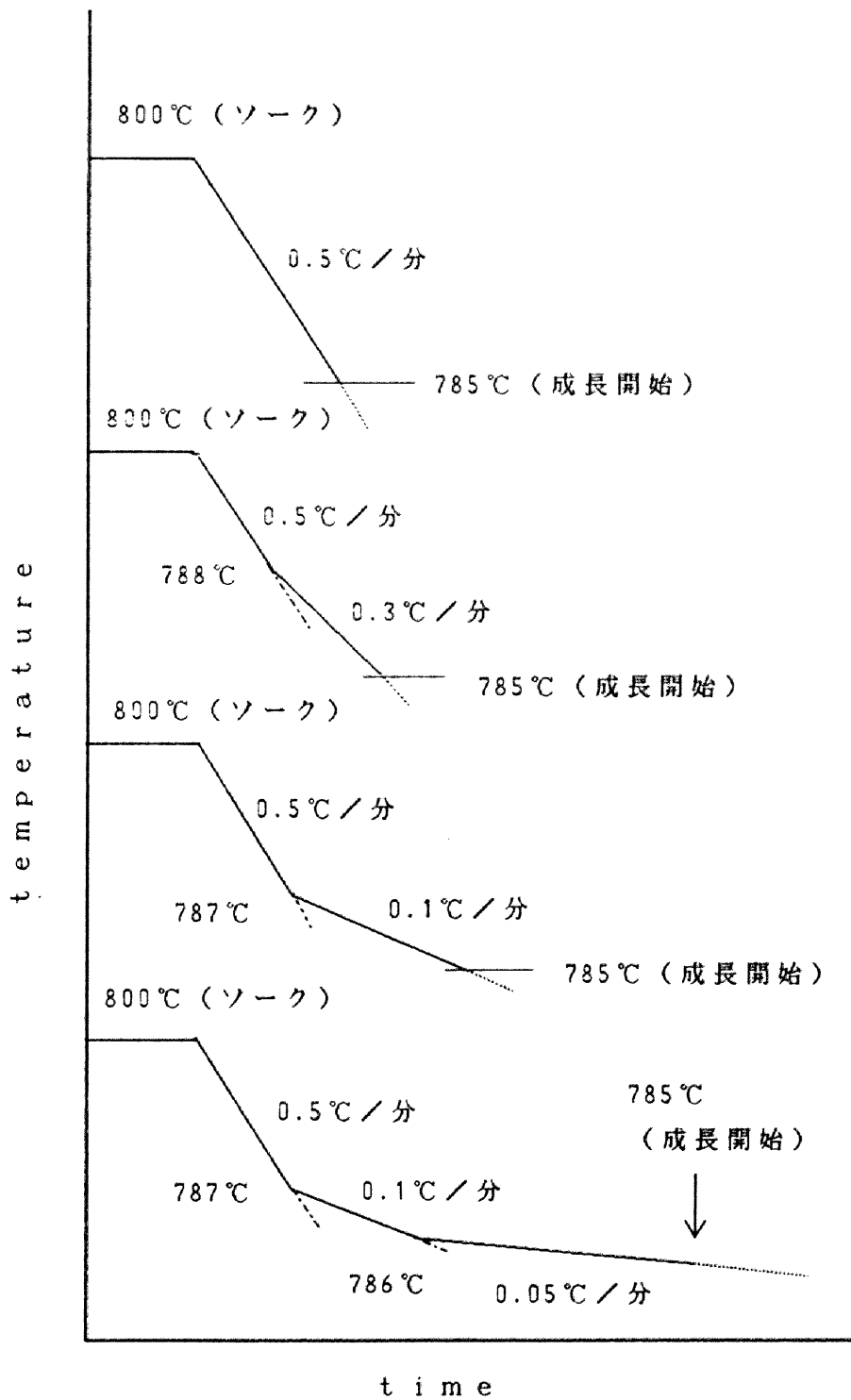


図5. 8 ソークの後半から成長開始までの温度プロフィール。

させることにより行った。この場合には、多層成長用のメルトは2つ（三元と四元）でよい。三元成長層の成長時間が十分長く（ $t_g \geq 1$ 秒）、四元成長層の成長時間が短い場合には（ $t_g < 1$ 秒）、多層の成長は図5. 1のようにポートに多層成長用のメルトを三元、四元、三元の順に並べ、三元のメルトの下を折り返し点として、三元のメルトの間を数回往復させることにより行った。この時、四元の成長層は基板がそのメルトの下を通過する間に成長する。したがって、四元に対しては t_g をかなり短くすることが可能になり、本実験で使用したポートルォダでは $t_g \sim 0.2$ 秒が得られる。この方法は、基板の折り返し点が異なる他は基本的に5. 2. 1節の方法と同じである。いずれのメルト配置の場合も、多層薄膜の前後に三元のバッファ層とトップ層を成長させた。

5. 4. 3 実験結果と検討

はじめに、 $In_{0.49}Ga_{0.51}P$ 三元混晶と $In_{0.42}Ga_{0.58}As_{0.14}P_{0.86}$ 四元混晶の成長速度の冷却速度CRに対する依存性を測定した。その結果を図5. 9に示す。ここでは、各CRに対して成長中の温度降下（ ΔT ）が $0.025^\circ C$ となるように成長時間 t_g を設定してある。ここで ΔT は基板をメルトに接触させるときの温度と基板をメルトから切り離すときの温度の差である。このためCRの 0.05 から $0.5^\circ C/分$ の変化は t_g の 30 から 3 秒の変化に対応する。成長速度は膜厚と成長時間の比によって決定した。図5. 9より、四元の成長速度はほぼCRの $1/2$ 乗に比例して変化し、また三元の成長速度のCRに対する変化は $1/2$ 乗よりも大きいことが分かる。

二相メルト法は平衡冷却法に近いと考えられるので、二相メルトから成長する成長層の膜厚（ L ）は拡散律速モデルを用いて次のように表される [15]。

$$L = K[\Delta T_s \cdot t_g^{1/2} + (2/3)CR \cdot t_g^{3/2}] \quad \dots (5. 1)$$

ここで、 ΔT_s は初期過飽和度、 K は拡散係数、固相の濃度、液相線の傾きによって決まる定数である。一定の温度降下（ $\Delta T = CR \cdot t_g$ ）に対して、成長速度（ L/t_g ）は次のように書くことができる。

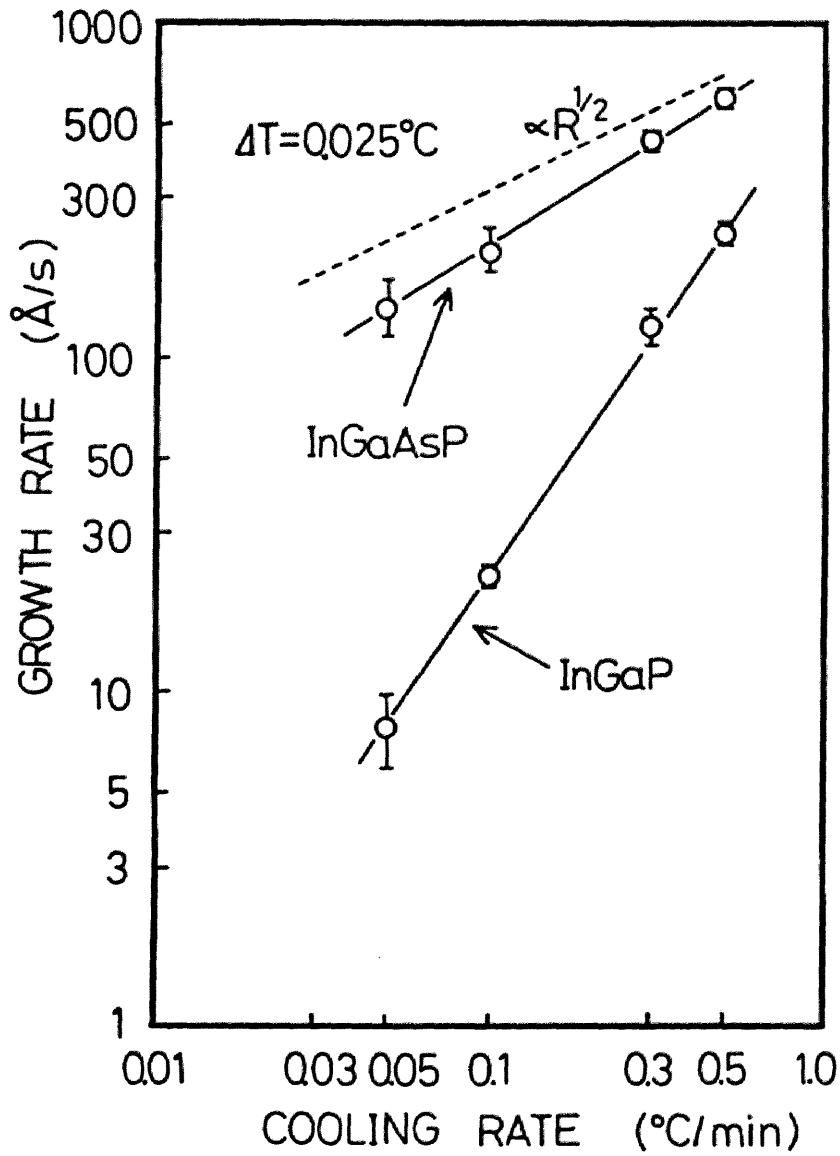


図5. 9 冷却速度 (CR) に対する $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ 三元成長層と $\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}_{0.14}\text{P}_{0.86}$ 四元成長層の成長速度の変化。成長時間 t_g は $\Delta T = 0.025^\circ\text{C}$ とするよう設定。

$$L/t_g = K(CR)^{1/2} (\Delta T)^{-1/2} [\Delta T_s + (2/3) \Delta T] \quad \dots (5. 2)$$

したがって、四元の成長速度の冷却速度CRに対する変化は拡散律速モデルと矛盾しないように思われる。これに対し、三元の成長速度のCRに対する変化は拡散律速モデルから推定されるCRに対する1/2乗の依存性よりも大きい。

図5. 9に示すように、三元の成長速度はかなり小さく、よって三元の初期過飽和度は非常に小さいと考えられる。このような場合には成長の主な駆動力はメルトを冷却することによって生まれると思われる。したがって、冷却速度を小さくすることにより、成長速度を小さくすることができると予想されるが、冷却の効果は拡散律速モデルで(5. 1)、(5. 2)式の第2項で既に考慮してある。

三元の成長については、固液界面での界面反応が成長の律速過程になっていることが考えられる。しかし、冷却速度と界面反応速度の関係は明かではない。このように、現在のところ、三元の成長速度が冷却速度CRに対して強い依存性を示す理由は良く分かっていない。

図5. 9に示されている実験結果は良く理解できていないが以下に示すように多層薄膜の成長条件を選択する上で大変有益な情報を与えている。例えば、冷却速度CR = 0. 5℃/分は図5. 9の条件(ΔT = 0. 025℃)では成長時間t_g = 3秒に対応し、このとき三元と四元の膜厚はそれぞれ~700 Åと~1800 Åである。CR = 0. 5℃/分という条件でこれらよりも膜厚の薄い三元と四元が多層構造を作製する場合には、三元と四元の両方ともt_gをかなり(おそらく1秒以下)小さくする必要があると考えられる。ところが、そのような短時間の成長では基板をメルトから切り離れた状態で数秒保持する必要があるため、5. 2. 2節で示したような表面の悪化が問題となり良好な多層薄膜は期待できない。一方、CRを小さく設定して多層薄膜の成長を試みる場合には四元の膜厚が問題になるように思われるかも知れない。ところが、5. 4. 2節でも述べたとうり四元だけであれば成長時間t_gを0. 2秒程度まで小さくできるため、図5. 9から想像されるほどには四元の成長速度の速さが多層薄膜の作製に対して問題にはならない。このため、以下では冷却速度CRを小さくして多層薄膜の成長実験を行う。

図5. 10には $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ と $\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}_{0.14}\text{P}_{0.86}$ とからなる多層薄膜の断面SEM写真を示す。この試料は冷却速度CRを $0.05\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、三元と四元の成長時間 t_g を30秒と3秒に設定して、三元と四元を交互に10対成長させたものである。SEMにより、試料の断面全体にわたって写真で示したような 850 \AA 程度の周期を持つ（明るく見える線は三元に対応し、暗く見える線は四元に対応する）多層薄膜になっていることが確認することができた。

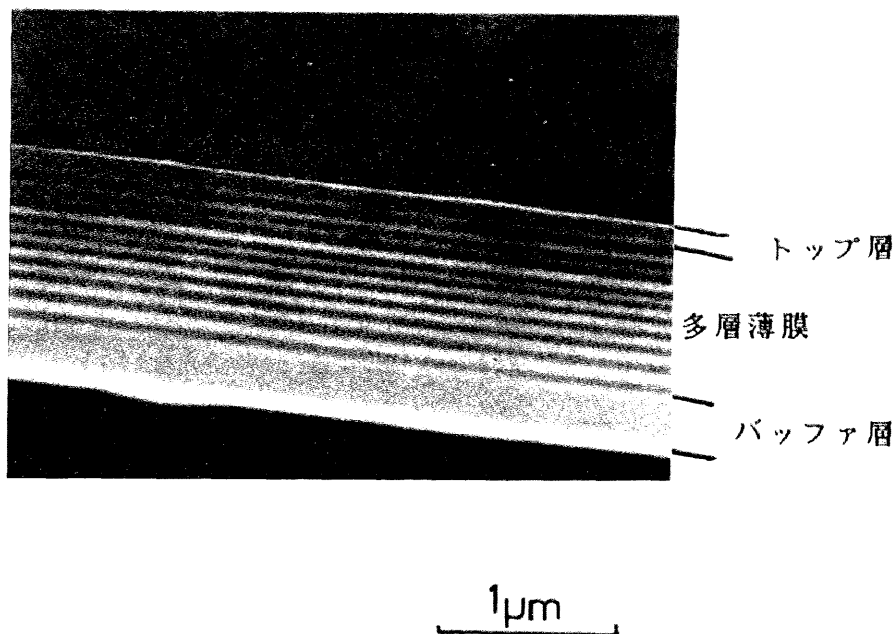


図5. 10 $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ と $\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}_{0.14}\text{P}_{0.86}$ とからなる多層薄膜の断面のSEM写真。三元と四元が交互に10対あることが確認できる。

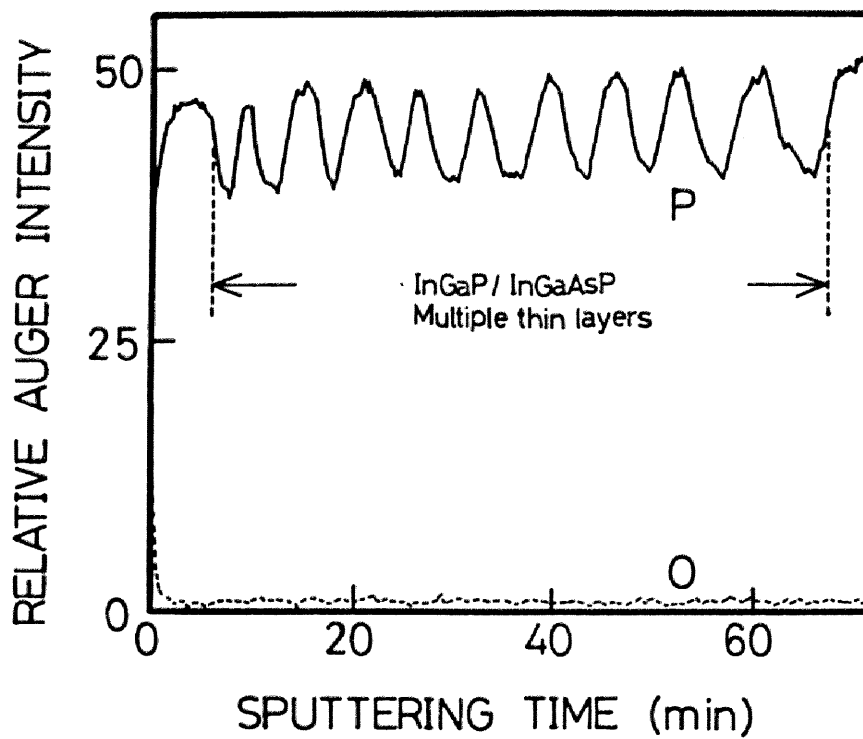


図5. 11 図5. 10で示した試料に対してオージェ電子分光法によって測定した燐 (P) および酸素 (O) の深さ方向の分布。スパッタリング速度は130 Å/分。

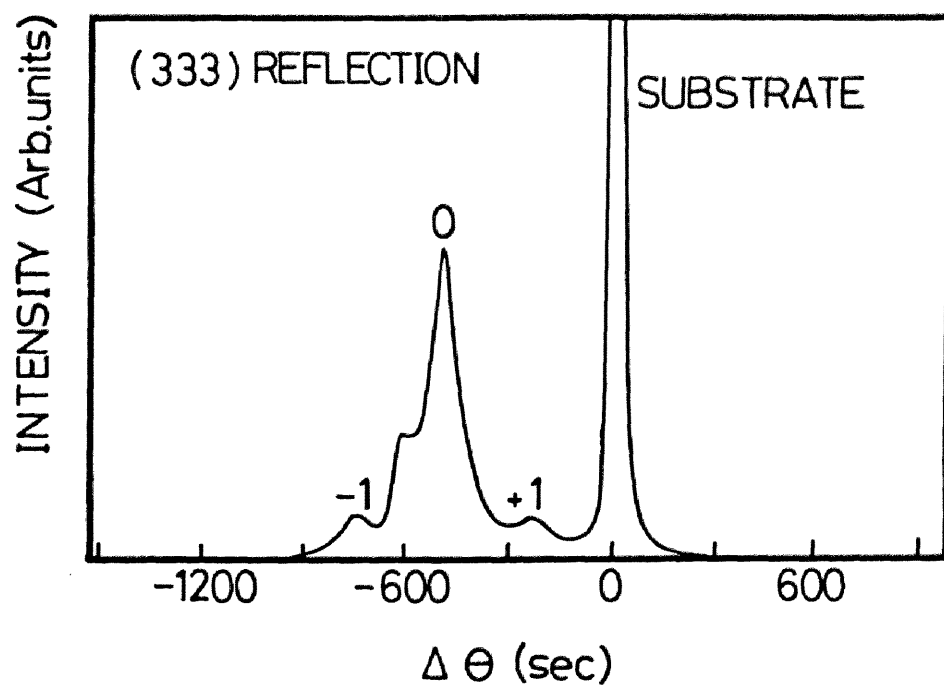


図5. 12 図5. 10, 11で示した試料の(333)反射によるX線ロックンクカーブ。

図5. 11には、同じ試料についてのオージェ電子分光法によって調べた燐(P)の深さ方向の分布を示す。Pの強度はほぼ周期的に変化しており、多層構造になっていることが確かめられる。これにより、平均の周期は、SEMで得られた値とほぼ同じ870 Åと推定される。また、酸素(O)は表面の近くを除きほとんど検出されず、良好なヘテロ界面が得られていることを示している。図5. 11を詳しく見てみると、図5. 10からも分かるように、三元四元ともに多層成長の回数が増加するにつれて、成長時間 t_g が一定であるにもかかわらず各層の膜厚が減少する傾向にあることが分かる。これは、成長とともに溶質濃度のプロファイルが変化していくことによると思われる[2]ので、各層の成長時間を適切に設定することによりさらに均一な膜厚の成長層が得られると期待される。

図5. 12には、図5. 10, 11で示した試料と同一の試料の(333)反射によるX線ロックアップカーブを示す。予想される通り、0次ピークの周りにサテライトピークが見られる。それらの間隔から推定される周期はおおよそ850 Åで、この値はSEMやオージェ分析の結果とほぼ同じである。ところで、0次ピークの低角度側にサブピークが見られる。サブピークの原因としては、バッファ層やトップ層の格子定数が多層薄膜の平均的な格子定数と異なることが挙げられると思われる。

最も周期の短い結果として、 ~ 500 Åの周期を持つ多層薄膜が三元の $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ と四元の $\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}_{0.14}\text{P}_{0.86}$ で得られている。図5. 13に試料断面のSEM写真を示す。この試料は三元と四元の成長時間 t_g をそれぞれ30秒と ~ 0.5 秒、また冷却速度CRを $0.05^\circ\text{C}/\text{分}$ と設定して成長させたものである。写真より、おおよそ250 Åの厚さの三元と四元が交互に20層(10対)あることを確認することができる。ここで得られた膜厚は、InP基板上のInGaAsP系で作製される多重量子井戸構造のレーザーの量子井戸や障壁の厚さとほぼ同じ程度である。

さて、これまで述べてきたことから分かるように、冷却速度CRが小さい場合には三元の成長時間 t_g はかなり大きく設定して成長を行っており、ポートのスライド操作のみを考えた場合にはさらに t_g を小さく設定して成長実験を行うことが可能である。ところが、三元の t_g をあまり小さくすると、良好

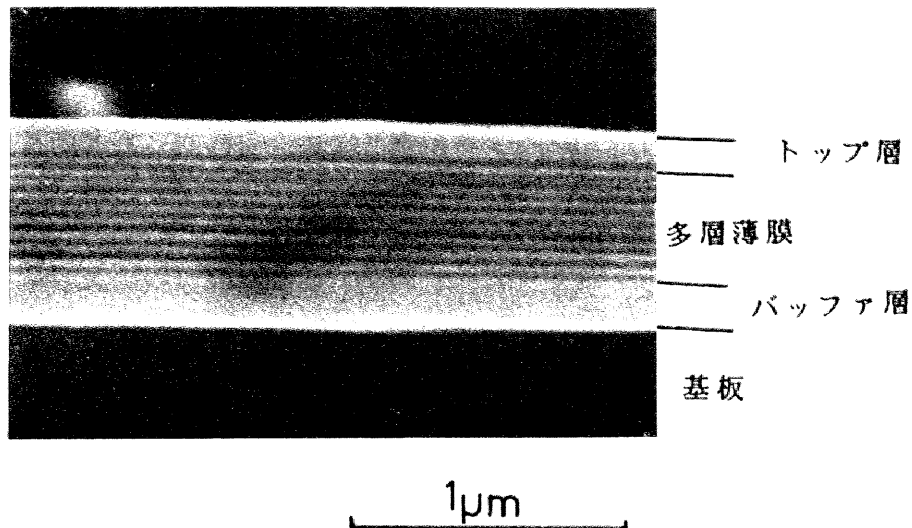


図5. 13 本研究で得られた最も周期の短い多層薄膜の断面のSEM写真。膜厚が $\sim 250 \text{ \AA}$ の $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ （明るく見える）と膜厚が $\sim 250 \text{ \AA}$ の $\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}_{0.14}\text{P}_{0.86}$ （暗く見える）からなる薄膜が交互に10対形成されているのが分かる。

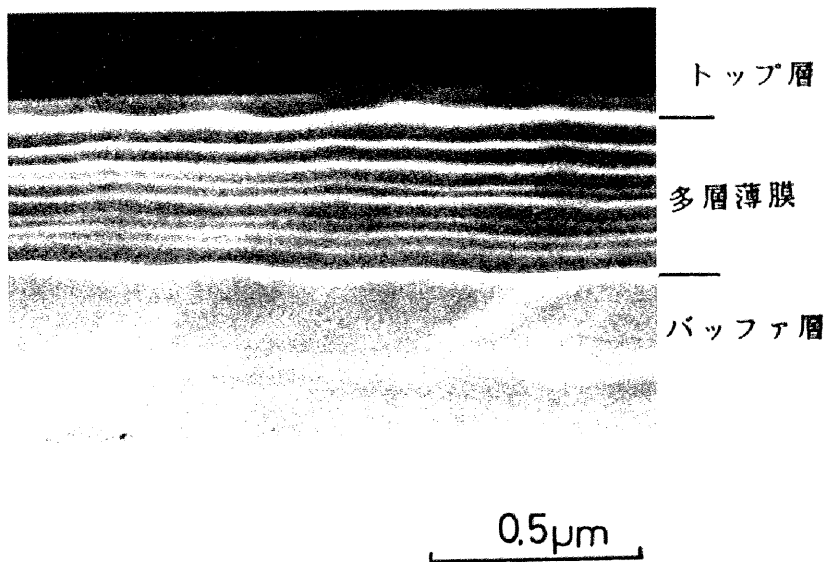


図5. 14 $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ と $\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}_{0.14}\text{P}_{0.86}$ からなる多層薄膜（交互に10層積層）の断面SEM写真。試料は三元と四元の成長時間 t_g はそれぞれ2秒と ~ 0.5 秒、冷却速度CRは $0.3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$ として成長を行った。

な多層薄膜が得られないことが実験によって分かっている。図5. 14には $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ と $\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}_{0.14}\text{P}_{0.86}$ からなる多層薄膜（交互に10層積層）の断面SEM写真を示す。ここで三元と四元の t_g はそれぞれ2秒と ~ 0.5 秒、CRは $0.3^\circ\text{C}/\text{分}$ と設定してある。また、多層薄膜を成長させるためのメルトは三元、四元、三元の順に並べて成長を行った。多層薄膜はSEMで観察した範囲で断面全体にわたって図で示すように第1層目からすでに波うっている。この原因を調べるためメルトの組成とメルトの並べ方は同じにしてCRや三元の t_g を変えて、多層薄膜の成長実験を行ったところ、三元の1層の成長における温度の降下 (ΔT) が 0.01°C あたりを境に、この値より大きい場合には良好な多層膜が得られるが、小さい場合には図5. 14に示したような多層膜やあるいは成長条件と層数の合わない多層膜になることが分かった。図5. 9はこのような予備的な成長実験より ΔT を十分大きい 0.025°C と定めたのであった。さて、三元の成長に十分に大きい ΔT が必要な理由として少なくとも2つは挙げられる。第一番目に挙げられるものは部分的なメルトバックとそれに引き続いて起こる再成長である。メルトバックは四元の上に三元を成長させる時に特に問題になると考えられ、この点においても本実験の場合にあてはまると思われる。三元の成長に十分に大きい ΔT が必要なもうひとつの理由として挙げなければならないのは、実験に用いた炉のポートのスライド方向に対しての温度の均一性である。多層の成長ではスライダをかなりの距離 ($\sim 3.7\text{cm}$) にわたって動かすので、たとえ静止状態における炉の温度の均一性が十分に良くても、スライダを動かすことによって 0.01°C 程度の温度の揺らぎは十分に考えられる。 ΔT を十分に大きくすることにより多層薄膜が成長可能であるという事実を考えると、 ΔT の小さい場合に良好な多層膜が得られないのはメルトバックだけによるのではなく、上で述べた両方が原因として挙げられると考えられる。したがって、温度の均一性が横型の炉に比べて良いとされる縦型の炉を用いることにより、さらに薄い三元成長層を得ることができると期待される。

LPE法では、前にも述べたように、メルトバックのために組成の大きく異なる成長層を得るのは難しいとされている。この例として、 InGaAs 上の InP [16] や GaAs 上の InGaP [17] が挙げられる。本研究で、

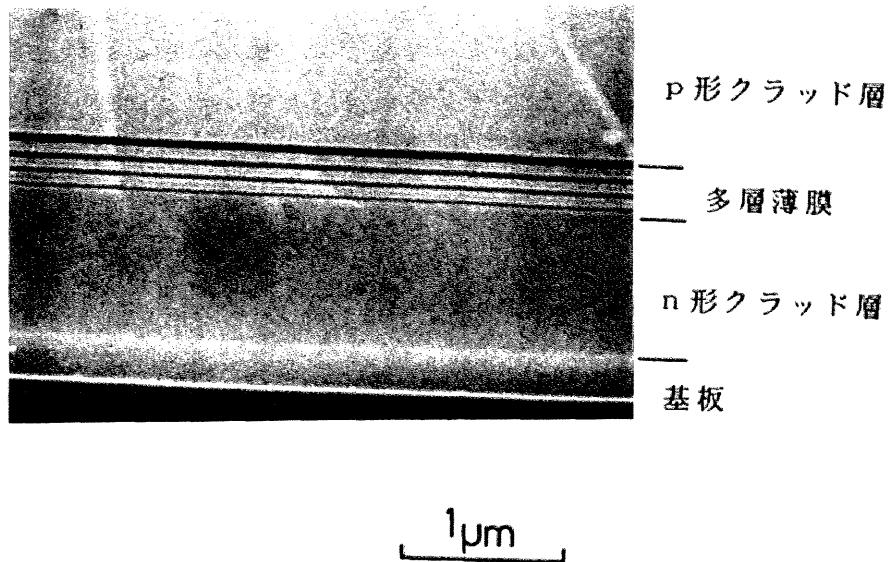


図5. 15 膜厚が $\sim 600 \text{ \AA}$ の $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ と膜厚が $\sim 250 \text{ \AA}$ の $\text{In}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{As}_{0.55}\text{P}_{0.45}$ からなる多層薄膜(4対)の断面のSEM写真。試料の構造は写真の下側からGaAs基板, 下側クラッド層(n形), 多層薄膜, 上側クラッド層(p形)。

組成のあまり変わらない $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ と $\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}_{0.14}\text{P}_{0.86}$ で多層薄膜の成長をはじめに試みたのはこの理由による。ところが組成の大きく異なる $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ と $\text{In}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{As}_{0.56}\text{P}_{0.45}$ を用いた多層薄膜の成長が可能であることが分かった。この場合, 三元と四元のバンドギャップの違いは室温で 0.3 eV 程度になり, これは室温発振する可視光レーザーの作製に対して都合の良い大きさである。図5. 15にステンエッチを施した試料断面のSEM写真を示す。写真の中央のおよそ 3000 \AA の領域に周期が 850 \AA 程度の多層薄膜(四元成長層4層が三元成長層3層で分離されている)

が形成されていることが分かる。この試料の構造は基板側から膜厚が $\sim 1 \mu\text{m}$ のSeドープ $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ 下側クラッド層，多層薄膜，膜厚が $\sim 1 \mu\text{m}$ のZnドープ $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ 上側クラッド層である。多層薄膜を構成する三元は成長時間 t_g を15秒，四元は5秒，また冷却速度CRは $0.1^\circ\text{C}/\text{分}$ と設定して成長させたものである。この写真では，三元は明るい線，四元は暗い線として現れている。四元に対応する暗い線は多層の成長回数とともに太くなっているが，これは上側クラッド層として成長させた $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ 三元混晶中のZnが多層薄膜中に拡散し，そのためにp形になった四元が他の層と比べてより多くエッチングされたためであると考えられる [18]。

以上，述べてきたように(111)A GaAs基板上に冷却速度CRを小さくして多層薄膜を成長する方法は，いくつかの小さな問題点はあるものの本研究で試みたその他の方法と比べて非常に有力な方法であると言える。そこで，次にこの方法により作製される多層薄膜を活性層として持つ発光(レーザ)ダイオードを作製し，評価を行う。

作製したダイオードの構造は既に図5.15に示したものとほぼ同じである。すなわち，基板側からSeドープ $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ 下側クラッド層 ($d \sim 1 \mu\text{m}$, $n \sim 10^{18}\text{cm}^{-3}$)，多層薄膜，Znドープ $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ 上側クラッド層 ($d \sim 1 \mu\text{m}$, $p \sim 10^{18}\text{cm}^{-3}$)，Znドープ GaAsトップ層 ($p \sim 10^{19}\text{cm}^{-3}$) である。ここで括弧内の d , n , p はそれぞれ膜厚および電子，ホール濃度を表す。n形，p形のクラッド層およびp形トップ層のキャリア濃度は文献 [19, 20] から推定される値である。活性層を構成する多層薄膜は，膜厚が $\sim 600 \text{ \AA}$ の $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ が3層と膜厚が $\sim 250 \text{ \AA}$ の $\text{In}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{As}_{0.55}\text{P}_{0.45}$ が4層で構成されており，この部分の構造は図5.15に示したものと同一である。

LPE法により作製したダイオード構造のウエハは，劈開しやすくするため基板側からエッチングをし，その後，電極としてp形側にはAu-Znをn形側にはAu-Ge/Niを蒸着した。さらに，低抵抗のオーミック電極とするため水素中 420°C でアニールをし，その後それぞれの(レーザ)チップに分離した。エレクトロルミネッセンス (electro luminescence: EL) の測定に用いた試料は，全面電極のチップで，電極の面積は $3 \sim 7 \times 10^{-3}\text{cm}^2$ と，良く制

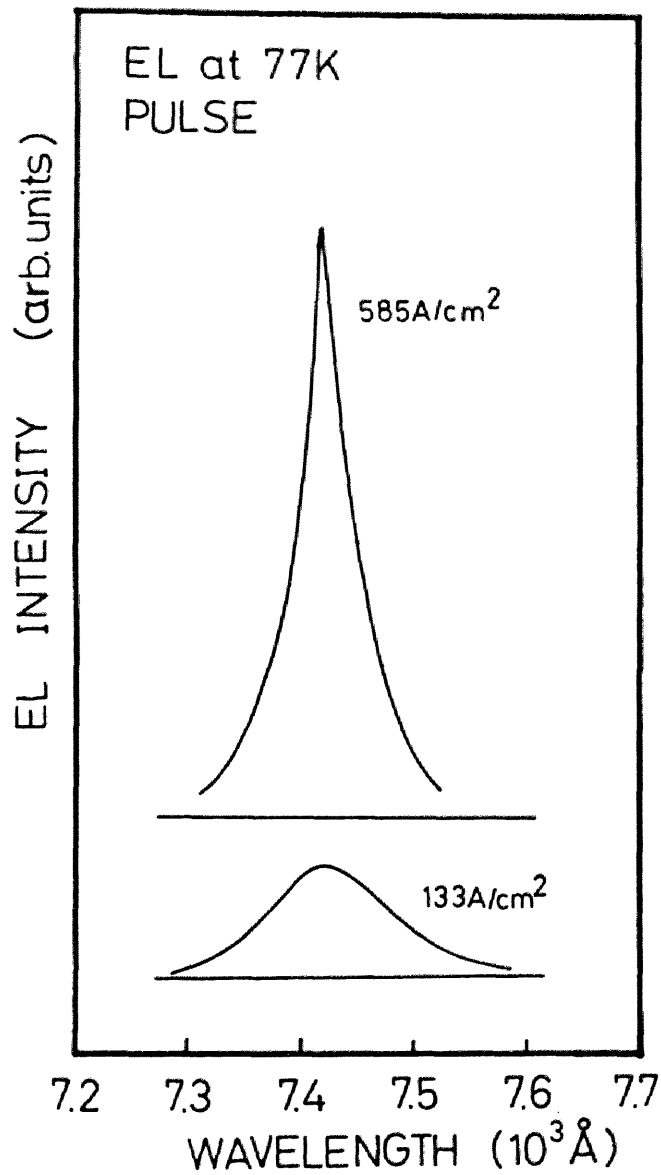


図5. 16 膜厚が $\sim 600 \text{ \AA}$ の $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ 三元混晶と膜厚が $\sim 250 \text{ \AA}$ の $\text{In}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{As}_{0.55}\text{P}_{0.45}$ 四元混晶4対からなる多層薄膜を活性層として持つダイオードの77KにおけるELスペクトル。パラメータはダイオードの駆動電流密度。

御して作られたレーザダイオードの数十倍以上ある。また、ELの測定は繰り返しの周波数1 KHz, 幅10 μ sのパルスで行った。

図5. 16に77 KにおけるELスペクトルを示す。スペクトルのピークは人の目には赤い色に見える7414 \AA にあり、これはレファレンスとして四元の層を別に1層だけ厚く成長させた場合の四元成長層のバンド端近傍の77 KにおけるPLスペクトルのピーク波長にほぼ対応する。ただ、詳しく調べてみるとELのピークはPLのピークに比べて12 meV程度低エネルギー側にある。このように、活性層を薄膜化したことによって期待される量子サイズ効果は得られていない。膜厚がおよそ250 \AA 程度の四元の活性層に対して予想されるPLのピークエネルギーの高エネルギー側へのシフトは10 meVの程度である。予想より低エネルギー側にPLのピークがあることについては、第4章で述べたような成長初期の組成変動が原因として挙げられると思われる。さて、電流を増加させていくと、ELの発光強度は増加し、それとともにスペクトルの幅が狭まるのが図に示したように観測される。この素子は、さらに電流を増加させることによって破壊され、良く制御して作製されたレーザダイオードのようなきれいにモードのたった発振スペクトルは得られなかった。しかしながら、初期のレーザダイオードがそうであった[21, 22]のように、電流の増加に対するELの発光強度の増加とスペクトル幅のナローイングは、十分に、測定したチップが誘導放出を起こしていることの証明になると思われる。さらに、測定に用いた試料はクラッド層のキャリア濃度の最適化や電極の作製条件の最適化等を行っておらず、また試料の電極面積がかなり広いことを考えると、ELスペクトルが得られたことじたい、図5. 2で示したような欠陥の非常に少ない良質の多層薄膜が得られたと言うことができる。そしてそれはとりもなおさず、冷却速度を小さくして多層薄膜を得る方法が有望であることを示している。

§ 5. 5 結言

(111) A GaAs基板上にInGaPとInGaAsPから構成される薄膜の多層構造をLPE法によって作製する方法について検討を行った。成

長時間を短くして多層薄膜を得る試みでは、成長層をメルトから切り離れた状態で保持することが必要であるが、この期間中に成長層の表面が荒れるため品質の良い多層薄膜が得られないことが判明した。このため、薄い成長層を得る方法として、成長時間を短くするよりも、成長速度を小さくする方法が好ましいことを示唆した。InメルトにAsを少量添加することにより、添加しない場合に比べて成長速度を1/3程度に小さくできることを明らかにした。また、冷却速度を小さくすることによりIn_{0.49}Ga_{0.51}P三元混晶の成長速度を小さくできることを明らかにした。0.05℃/分の冷却速度を用いて平均の周期が500Å程度と極めて薄い多層薄膜が得られることを示した。冷却速度を小さくして作製した多層薄膜を活性層に持つダイオードを作製し、赤色の強い発光を得た。冷却速度を小さくして多層薄膜を得る方法は、極めて有効な方法であることを述べた。

参考文献

- [1] E. A. Rezek, R. Chin, N. Holonyak, Jr., S. W. Kirchoefer and R. M. Kolbas: *J. Electron. Mater.* 9(1980)1.
- [2] U. König and H. Jorke: *J. Cryst. Growth* 73(1985)515.
- [3] Y. Sasai, M. Ogura and T. Kajiwara: *J. Cryst. Growth* 78(1986)461.
- [4] J. L. Benchimol, S. Slempek, D. C. N'Guyen, G. Le Roux, J. F. Bresse and J. Primot: *J. Appl. Phys.* 59(1986)4068.
- [5] E. A. Rezek, N. Holonyak, Jr. and K. Fuller: *J. Appl. Phys.* 51(1980)2402.
- [6] Y. Sasai, N. Hase and T. Kajiwara: *Jpn. J. Appl. Phys.* 24(1985)L137.
- [7] N. K. Dutta, S. G. Napholtz, R. Yen, T. Wessel, T. M. Shen and N. A. Olsson: *Appl. Phys. Lett.* 46(1985)1036.
- [8] Zh. I. Alferov and D. Z. Garbuzov: *Proc. 18th Int. Conf. on Physics of Semiconductors, Stockholm, August 1986* (World Scientific, Singapore, 1987) p. 203.
- [9] M. C. Hales, J. R. Knight and C. W. Wilkins: *Proc. 3rd Int. Symp. on GaAs and Related Compounds, Aachen, Ger., 1970, Inst. Phys. Conf. No. 9* (Inst. Phys., London, 1971) p. 50.
- [10] A. Suzuki, T. Murakami, Y. Kuriyama and H. Matsunami: *Jpn. J. Appl. Phys.* 21(1982)L363.
- [11] J. Ishikawa, T. Ito, N. S. Takahashi and S. Kurita: *J. Appl. Phys.* 60(1986)3895.
- [12] P. S. Whitney and C. G. Fonstad: *J. Cryst. Growth* 84(1987)676.
- [13] M. Kazumura, I. Ohta and I. Teramoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* 22(1983)654.
- [14] K. Nakajima, S. Yamazaki and K. Akita: *J. Cryst. Growth* 56(1982)547.
- [15] J. J. Hsieh: *J. Cryst. Growth* 27(1974)49.
- [16] K. Nakajima, S. Yamazaki and K. Akita: *J. Cryst. Growth* 61(1983)535.

- [1 7] K. Hiramatsu, K. Tomita, N. Sawaki and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. 23(1984)68.
- [1 8] E. A. Rezek, N. Holonyak, Jr., B. A. Vojak, G. E. Stillman, J. A. Rossi, D. L. Keune and J. D. Fairing: Appl. Phys. Lett. 31(1977)288.
- [1 9] S. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. 21(1982)1141.
- [2 0] H. C. Casey, Jr., and M. B. Panish: Heterostructure Lasers (Academic Press, New York, 1978) Part B, ch. 6, p. 71.
- [2 1] N. Holonyak, Jr. and S. F. Bevacqua: Appl. Phys. Lett. 1(1962)82.
- [2 2] J. J. Coleman, N. Holonyak, Jr., M. J. Ludowise, P. D. Wright, W. O. Groves and D. L. Keune: IEEE J. Quantum Electron. QE-11(1975)471.

第6章 総括

人の目に明るく見える光を発する可視光半導体レーザは、光ディスクやレーザプリンタ等の光情報処理装置に利用することにより記録密度や印字速度などの点で性能の向上が期待されるほか、可視域で発振するという特長を生かした独自の広範な応用分野を切り開いていくものと考えられるため非常に魅力的なデバイスである。さて、実用的に利用されるデバイスはその信頼性が高いことが何よりも大切である。半導体レーザでは、動作状態において活性層に高密度のフォトンや電子・正孔が存在しており、そのため活性層中に多くの欠陥が存在すると、半導体レーザの寿命に大きな影響を与えるとされている。したがって、欠陥の少ない良質の結晶を作製する技術は極めて重要である。

本研究で取り上げたGaAs基板に格子整合する組成のInGaAsP四元混晶半導体は有望な可視光半導体レーザ用材料である。InGaAsP四元混晶を成長させるために用いた液相エピタキシャル成長法(LPE法)は、この混晶に対して非常に簡便でしかも有効な方法で、これはInP基板上の四元混晶のLPE成長で確かめられている。さて、GaAs基板上にLPE法によって成長させたInGaAsP四元混晶を用いて可視レーザが作製されているが、レーザの寿命はかなり短い。寿命の長いレーザを実現するには、種々の問題を解決する必要があるが、中でも最も重要な課題は混晶の結晶性を向上させることである。このためには、InGaAsP四元混晶が本来持っている非混和性という混晶の性質が、LPE成長時にどのように結晶成長に影響を与えるかを把握することが必要である。

半導体レーザは、歴史的には、ホモ接合、ヘテロ接合、ダブルヘテロ接合と改良され、室温連続発振するレーザが実現された。最近では、半導体レーザの活性層に量子井戸を導入することが試みられている。活性層に量子井戸を導入した量子井戸構造レーザの利点は、しきい値の低下、温度特性の向上などが挙げられる。このため、量子サイズ効果が現れる程度に薄い層の結晶成長技術は極めて重要である。一方、一般的に半導体レーザは結晶端面から光を取り出す構造になっているため、量産には不都合な劈開の工程が必要である。これに対し、面発光レーザは劈開の工程がないので価格が低減できるなど実用上興味深

い特徴を持っている。組成の異なる混晶半導体を $1/4$ 波長の厚みで交互に積み重ねることにより、反射鏡として使うことができる。このような半導体の多層膜を活性層の前後に配置することにより、面発光レーザを作製することが可能である。このため、組成の異なる混晶半導体を多層に積層する技術は非常に重要である。

本研究では、まず InGaAsP 四元混晶半導体を GaAs 基板上に LPE 法によって作製するための結晶成長条件を見出した。次に、さらに高品質の混晶を得るための成長条件を見出すため、この混晶の非混和領域を実験的に検証した。そして非混和領域と関連付ながら、成長させた混晶の評価を詳しく行った。こうして得られた成長条件をもとにして、量子サイズ効果が現れる程度に薄い成長層やそのような薄い成長層の多層構造を LPE 法によって作製する方法を検討し、 LPE 法によって多層薄膜の作製が可能であるという見通しを得た。以上の研究において得られた結果を以下に列挙する。

第2章 InGaAsP 四元混晶半導体の液相エピタキシャル成長

1) 本研究で扱う GaAs 基板に格子整合する InGaAsP 四元混晶半導体の液相エピタキシャル成長法 (LPE 法) を説明した。

2) 液相成長条件を決定するとき参考となる In-Ga-As-P 四元系の相図を基板との間の格子不整合による成長層の歪エネルギーを考慮した場合について計算を行った。

3) 相図の計算結果をもとに二相メルト法を用いて $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 四元混晶の成長実験を行うことにより、 $0 \leq y \leq 0.55$ の範囲で (100) 、 $(111)A$ GaAs 基板に格子整合する成長層が得られることを明らかにした。

4) 液相の Ga 原子分率に対する成長層と基板との間の格子不整合度の変化は、 (100) 面上に比べて $(111)A$ 面上は小さく、これは格子不整合による歪エネルギーの基板面方位による違いとして定性的に説明可能であることを相図計算によって示した。

5) $(111)B$ GaAs 基板を用いた成長実験では、基板に格子整合する

成長層を得ることが難しいことが分かった。

第3章 InGaAsP 四元混晶半導体の非混和性

1) 非混和性の熱力学理論を詳しく述べ、バイノーダル曲線、スピノーダル曲線、安定領域、準安定領域、不安定領域の定義をし、LPE成長時におけるInGaAsP四元混晶の非混和領域を示した。

2) さらに、成長層と基板との間の格子不整合による歪エネルギーを考慮すると、InGaAsP四元系の非混和領域が消滅することが熱力学的に示されることを述べた。これを基板による安定化と呼ぶ。

3) また、GaAs基板上のInGaAsP四元混晶では(100)面に比べ(111)面の方が強く安定化されることを示した。

4) 成長層と基板との間の格子不整合による歪エネルギーが無視できるGaPを基板として用いLPE法による成長実験を行うことにより、本研究の実験条件では $0 < y < 0.55$ の広い組成範囲にわたって非混和領域が存在することを明らかにした。

第4章 InGaAsP 液相エピタキシャル成長層の評価

1) GaAs基板上のInGaAsP・LPE成長層を走査電子顕微鏡法、フォトルミネッセンス(PL)、X線回折二結晶法により評価を行った。

2) (100)面上の成長層には成長の初期から急激に表面状態が悪化する、PLスペクトルの半値幅が広い、PLで低エネルギー側に発光帯が現れる、X線ロッキングカーブの半値幅が成長時間の長い成長層ほど広いなどの特徴を示す組成領域が存在することを明らかにした。

3) この組成領域は熱力学的な計算によって求められる非混和領域とよく一致するため、(100)面上の成長層の2)に示した特徴は非混和性に起因するものであること示唆した。

4) 成長の初期～50ミリ秒の間に成長する成長層の格子定数がその後に成長するバルクの成長層の格子定数と異なるという実験結果を得た。

5) 非混和性の影響を強く受ける組成における(100)面上へのLPE成長では、上記4)の成長初期の組成変動のために生じるミスフィット転位などの欠陥のため、成長の進行とともに基板による安定化が働かなくなる可能性のあることを示した。

6) (111) A面上の成長層については、表面モルフォロジー、PLスペクトル、X線ロックアップカーブが固相組成によって大きく変わることがなく、他の面と比べて良好な特性を示すことを明らかにした。これらの結果より、

(111) A面上では基板による安定化が有効に働き、非混和性が消滅することを示唆した。

7) (111) B面上の成長層については、固相組成によらずPLスペクトルの半値幅が(111) A面上と同じ程度に狭いという特徴がある一方で、表面モルフォロジーが悪い、X線ロックアップカーブの半値幅が広い、組成の制御性が悪いなどの特徴があることを明らかにした。これらの結果より(111) B面上の成長層の結晶性を決める要因は、成長機構であることを示唆した。

(111) B面上への成長ではメルトバックが同時に起こっている可能性が大きいことを示唆した。

8) 以上の結果より、レーザなどデバイスの作製には(111) A面が向いていると結論づけた。

第5章 GaAs基板上へのInGaP/InGaAsP多層薄膜成長

1) (111) A GaAs基板上にInGaP三元混晶とInGaAsP四元混晶からなる薄膜の多層構造をLPE法によって作製する方法について検討を行った。

2) 成長時間を短くして多層薄膜を得る方法では、成長層をメルトから切り離れた状態で保持することが必要であるが、この期間中に成長層の表面が荒れるため、品質の良い多層薄膜が得られないことが判明した。

3) このため、薄い成長層を得る方法として、成長時間を短くするよりも、成長速度を小さくする方法が好ましいことを示唆した。

4) InメルトにAsを少量添加することにより、添加しない場合に比べて成

長速度を1/3程度に小さくできることを明らかにした。

5) また、冷却速度を小さくすることによりInGaP三元混晶の成長速度を小さくできることを明らかにした。

6) 0.05℃/分という極めて小さい冷却速度を用いて平均の周期が500Å程度と非常に薄いInGaP三元混晶とInGaAsP四元混晶からなる多層薄膜が得られることを示した。

7) 冷却速度を小さくして作製した多層薄膜を活性層に持つダイオードを作製し、赤色の強い発光を得た。

8) 冷却速度を小さくして多層薄膜を作製する方法は、量子井戸構造レーザや面発光レーザの作製に極めて有効な方法であることを述べた。

以上に述べたように、本研究では多くの成果を得た。とりわけ非混和性の問題は本研究で取り上げたInGaAsP四元系だけでなく、GaAlAs系など一部の混晶を除くほとんど全てのⅢ-V族混晶半導体を持つ本質的な問題であるが、適当な面方位の基板を用い格子不整合による歪エネルギーをうまく使うことによりそれを解決できることを実証した点は重要であると思われる。本研究で開発した多層薄膜の成長技術は歪エネルギーによる安定化にもとづいたものである。多層薄膜に関する技術はデバイスへの応用に対して極めて有望であると考えられる。

しかしながら、本研究で常に念頭においてきた結晶成長の理解に関して、解決されないまま残された問題点もいくつかある。さらに、本研究を通して生じた新たな問題点や筆者の夢なども含め以下に列挙し本研究を終えることにする。

◎同一の液相組成を用いても基板面方位により固相の組成が異なるという本研究の結果は、固相液相界面の反応がLPE成長に対しなんらかの寄与をしていると考えられる。これを明らかにすることにより、本研究で得られた薄膜よりもさらに薄い膜が得られる可能性があると思われる。

◎LPE成長における成長速度が非混和領域内ではその外の領域と比べて極めて大きい。これがなぜかを解明することができれば、さらに良質の結晶が得られる可能性があると考えられる。

◎周期数の多い多層薄膜や超格子をLPE法によって作製する場合の問題点は、現在のところ、メルトのワイプオフである。この問題を解決すればLPE法によりさらに良質の多層薄膜や超格子が作製できると思われる。

◎量子井戸構造レーザや面発光レーザを実際に作製し評価を行う。

◎可視光半導体レーザは目に見える光を発するという点が魅力のひとつである。このため、高出力で長寿命の可視光半導体レーザの開発を行う。

◎本研究では手掛けられなかったドーピング超格子をLPE法によって作製する。

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたって終始御親切な御指導と御鞭撻を賜った名古屋大学教授工学博士赤崎 勇先生に心から感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたって、また本論文をまとめるにあたって数々の有益な御教示を戴いた名古屋大学教授工学博士水谷照吉先生に心から感謝いたします。

研究開始当初より終始有益な御教示御討論をして戴き、激励して下さった名古屋大学講師工学博士平松和政先生、ならびに名古屋大学教授工学博士沢木宣彦先生に深く感謝いたします。

さらに、本研究を進めるにあたって種々の御便宜を戴き、有益な御教示を戴いた名古屋大学助手工学博士小出康夫先生、名古屋大学助手工学博士後藤英雄先生ならびに名古屋大学助手工学博士天野 浩先生に深く感謝いたします。

本研究におけるX線回折二結晶法の実験に際し便宜を戴き、有益な御討論を戴きました日本電装株式会社水見哲明氏、松下電器産業株式会社理学博士豊田幸雄氏ならびに同長谷亘康氏（現豊田工業高等専門学校教授）に感謝の意を表します。また、混晶半導体の液相エピタキシャル成長に関して数々の御教示と御援助を戴きました株式会社豊田中央研究所富田一義氏ならびに橋本雅文氏に対し深く感謝いたします。さらに、電子線プローブマイクロアナリシス測定に関し有益な御指導を戴きました名古屋大学技官安達幸男氏に深くお礼申し上げます。

本研究の一部は白砂寿康氏（現キャノン株式会社）、土生喜雄氏（現愛知県立小牧工業高等学校）、天野典昭氏（現松下電器産業株式会社）、高松宏行氏（現名古屋大学大学院赤崎研究室）、奥村元晴氏（現本田技研株式会社）と共に行ったものであり、ここに記して謝意を表します。さらに、半導体の欠陥評価を通して有益な知見を与えて戴いた朱 勤生氏（現名古屋大学研究生）ならびに実験および論文作成にあたって御協力戴いた赤崎研究室の諸氏に深く感謝します。

本研究に関する発表

【 1 】 発表論文

	論 文 題 目	発表機関誌名	共同研究者
1	THE INITIAL STAGE OF LPE GROWTH OF InGaAsP ON GaAs IN THE REGION OF IMMISCIBILITY	J. Cryst. Growth 79(1986)978.	平松和政 土生喜雄 沢木宣彦 赤崎 勇
2	EFFECT OF LATTICE MISMATCH BETWEEN EPITAXIAL LAYER AND SUBSTRATE ON IMMISCIBILITY OF InGaAsP/GaAs LPE LAYERS	J. Cryst. Growth 87(1988)446.	平松和政 土生喜雄 赤崎 勇
3	A VERIFICATION OF IMMISCIBILITY IN InGaAsP QUATERNARY ALLOYS	J. Cryst. Growth 92(1988)311.	天野典昭 平松和政 赤崎 勇
4	LIQUID PHASE EPITAXY GROWTH OF InGaP/InGaAsP MULTIPLE THIN-LAYERS ON (111)A GaAs SUBSTRATES	J. Cryst. Growth to be published.	高松宏行 平松和政 赤崎 勇

その他の発表論文

	論文題目	発表機関誌名	共同研究者
5	Characterization of Interface Instability in InGaAsP LPE Growth on GaAs by Fourier Analysis	Japan. J. Appl. Phys. 24(1985)822.	平松和政 沢木宣彦 赤崎 勇
6	Analysis of Compositional Variation at Initial Transient Time in LPE Growth of InGaAsP/GaAs System	Japan. J. Appl. Phys. 24(1985)1030.	平松和政 沢木宣彦 赤崎 勇

【2】研究会報告

	題 目	発表機関および年月日	共同研究者
1	InGaAsP/GaAs・LPE成長層の表面微細構造の評価	特定研究「微細構造エレクトロニクス」第8回研究会 (1984年10月)	平松和政 沢木宣彦 赤崎 勇 吉田 明
2	Analysis of Compositional Variation at Initial Transient Time in LPE of InGaAsP/GaAs System	総合研究(A)「混晶エレクトロニクスの基礎研究」第4回研究会 (1985年3月)	平松和政 沢木宣彦 赤崎 勇

	題 目	発表機関および年月日	共同研究者
3	液相成長法による In _x Ga _{1-x} As _y P _{1-y} / GaAs成長層の評価	日本学術振興会薄膜第 131委員会第130 回研究会 (1985年12月)	土生喜雄 平松和政 沢木宣彦 赤崎 勇
4	LPE Growth Process in Immiscible Region of InGaAsP/GaAs	特定研究「混晶エレクトロニクス」第3回研究会 (1986年3月)	平松和政 土生喜雄 沢木宣彦 赤崎 勇
5	四元混晶半導体 InGaAsP のLPE成長初期過程	電子通信学会, 電子部 品材料研究会, CPM86 -119 (1987年2月)	土生喜雄 平松和政 赤崎 勇
6	DLTS法による InGaAsP/GaAs の評価	特定研究「混晶エレクトロニクス」第8回研究会 (1987年11月)	朱 勤生 平松和政 沢木宣彦 赤崎 勇
7	Electron Microscopy of Fine Structure in Alloy Semiconductors -Effect of Heat-treatment on Microstructure in LPE-Grown GaInAsP layers-	特定研究「混晶エレクトロニクス」第9回研究会 (1988年3月) (*:九州大学総合理工学研究科)	桑野範之・ 松村 晶・ 沖 憲典・ 平松和政 赤崎 勇

	題 目	発表機関および年月日	共同研究者
8	四元混晶半導体薄膜 InGaAsP/ (100)GaAs の欠陥評価	日本学術振興会薄膜第 131委員会第144 回研究会 (1988年11月)	朱 勤生 平松和政 沢木宣彦 赤崎 勇