

報告番号 <sup>\*</sup> 甲 第 2267 号

# 主論文の要旨

題名

InGaAsP・四元混晶半導体の  
LPE成長に関する研究

氏名 田中成泰

# 主論文の要旨

報告番号 ※甲第

号

氏名

田中成泰

本論文は、GaAs基板に格子整合する組成のInGaAsP四元混晶半導体の液相エピタキシャル成長に関する研究成果をまとめたものである。近年、光ディスクやレーザプリンタ等の光情報処理装置の高性能化のため、可視域で発振する半導体レーザに対する需要が高まっている。また、可視光半導体レーザは人の目に明るく見えるレーザ光を発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。本研究で扱ったInGaAsP/GaAs四元混晶半導体は室温におけるバンドギャップがおよそ1.9から1.4 eVと大きい直接遷移形半導体で可視光半導体レーザ用材料として有望視されている。しかしこの混晶は、高品質の単結晶薄膜を作製するのが困難で、またこれまでレーザ用結晶として十分な品質の混晶を得る努力もあまりされていない。

本研究は、液相エピタキシャル成長法(LPE法)により作製されるInGaAsP四元混晶の結晶性に最も悪い影響を与えられとされる非混和性の問題に焦点を絞り、非混和領域での結晶成長過程や結晶成長機構を把握し高品質の結晶を得る方法を確立することを目的として行われた。

本研究で明らかにした事項を、各章ごとに以下に要約する。

## 第1章 序論

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InGaAsP/GaAs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について触れ、可視光の量子井戸構造レーザや面発光レーザを実現する上で多層薄膜の作製技術が極めて重要であることを述べた。さらに、InGaAsP四元混晶半導体を扱う場合の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。

## 第2章 InGaAsP四元混晶半導体の液相エピタキシャル成長

本章では、GaAs基板に格子整合する $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 四元混晶半導体の成長条件を決定した。はじめに、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、さらに基板との格子不整合によるエピタキシャ

# 主論文の要旨

報告番号 ※甲第 号 氏名 田中成泰

ル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た。次に、それらの計算結果に基づいた実験により固相のAs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成長層を成長温度 $785^{\circ}\text{C}$ で得た。また、実験結果と相図計算の結果を比較検討することにより、エピタキシャル成長時に成長層の格子歪が重要な役割をはたしていることを示した。

## 第3章 InGaAsP四元混晶半導体の非混和性

本章では、まず、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、不安定領域を定義し、LPE成長時におけるInGaAsP四元混晶の非混和領域を示した。さらに、基板との間の格子不整合によって成長層に蓄えられる歪エネルギーを考慮すると、InGaAsP四元混晶の非混和領域が消滅することを示した。これは基板による安定化と呼ばれる。また、GaAs基板上のInGaAsP四元混晶では(100)面に比べ(111)面の方が歪エネルギーが大きいため安定化がより効果的に働くことを示した。次にInGaAsP/GaAs系において実際に非混和領域が存在することを検証するため、GaPを基板として用いLPE法による成長実験を $785^{\circ}\text{C}$ で行った。この結果、As原子分率 $y$ が $0 < y < 0.55$ の広い組成範囲にわたってGaAs基板上とは異なる組成が得られ、InGaAsP/GaAs系において非混和領域が確かに存在することが明らかになった。GaP基板との間の格子不整合は1%以上と大きいため、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。

## 第4章 InGaAsP液相エピタキシャル成長層の評価

本章では、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。(100)面上の成長層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には低エネルギー側に発光帯が現れる、X線ロックイ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

# 主論文の要旨

報告番号 ※甲第 号 氏名 田中成泰

存在することを明らかにした。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)面上の成長層の膜質の悪化は非混和性に起因したものであることを示唆した。(100)面上の成長層について、膜質が悪化する原因をさらに深く探るため成長の初期～50ミリ秒の間に成長する成長層の格子定数を調べた。その結果、成長初期の成長層の格子定数は膜厚の厚いところに比べ0.1%程度大きく、膜厚の増加とともに徐々に減少し膜厚の十分厚い場合の値に近づく。これより、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、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。(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。(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、非混和性ではなく成長の機構であることを示唆した。(111)B面は偏析係数の極めて小さいAs面であるのでこの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。以上の結果より、レーザなどデバイスの作製には(111)A面が適し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

本章では、(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。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し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

# 主論文の要旨

報告番号 ※ 甲第 号 氏名 田中成泰

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。表面の悪化は蒸気圧の高いP（燐）の蒸発によるものと推定される。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Al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InGaP三元混晶の成長速度を拡散律速モデルから推定されるよりも小さくできることを明らかにした。さらに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。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作製する方法は、量子井戸構造レーザーや面発光レーザーの作製に極めて有効な方法であることを述べた。

## 第6章 総括

本章では、以上の研究成果を総括して、従来よりあまり調べられていなかったGaAs基板に格子整合する組成のInGaAsP四元混晶半導体における非混和性について得られた新しい知見をまとめた。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混晶半導体を持つ本質的な問題であるが、歪エネルギーによる安定化はそれを解決するブレークスルーになることを述べた。また、LPE法では困難と考えられていた多層薄膜の成長が可能になったのは、歪エネルギーによる安定化にもとづくものである。最後に、本研究で残された問題および将来展望を述べた。