

## 均一組成混晶半導体バルク結晶成長

静岡大学<sup>1</sup>, 静岡理工科大学<sup>2</sup> 早川泰弘<sup>1</sup>, 疋田卓也<sup>1</sup>, 村上倫章<sup>1</sup>, 今野有希子<sup>1</sup>, 小山忠信<sup>1</sup>, 百瀬与志美<sup>1</sup>, 小澤哲夫<sup>2</sup>, 宮澤政文<sup>1</sup>, 熊川征司<sup>1</sup>

### Growth of homogeneous alloy semiconductors

Yasuhiro Hayakawa<sup>1</sup>, Takuya Hikida<sup>1</sup>, Noriaki Murakami<sup>1</sup>, Akiko Konno<sup>1</sup>, Tadanobu Koyama<sup>1</sup>, Yoshimi Momose<sup>1</sup>, Tetsuo Ozawa<sup>2</sup>, Masafumi Miyazawa<sup>1</sup>, Masashi Kumagawa<sup>1</sup>

1. Shizuoka University, Hamamatsu, Shizuoka, 433-8011

E-Mail: royhaya@ipc.shizuoka.ac.jp

2 Shizuoka Institute of Science and Technology, 2002-2 Toyosawa, Fukuroi, Shizuoka 437-8555

Abstract: The preliminary experiments to grow homogeneous InGaSb bulk crystals by the temperature gradient method under microgravity have been carried out on earth. During the InGaSb crystal growth, heat pulses were introduced and the growth rate was measured using impurity striations. The temperature gradient in the solution was estimated from the indium compositional profile of the growth crystal. The appropriate cooling rate was calculated from the growth rate and temperature gradient. The homogeneous InGaSb crystals with aimed composition were grown by the appropriate cooling rate.

#### 1. はじめに

微小重力環境下では溶液内部の対流が抑制される結果 結晶成長界面付近の溶液が安定化するために高品質結晶の成長が期待できる。我々は1996年に中国回収衛星を利用してInSb融液へのGaSb溶解とInGaSb結晶成長実験を行い、重力効果を調べた。微小重力環境下実験と地上の1G環境下実験の結果から、(1) 1G環境下では重力偏析のために、重力方向の組成が不均一であるのに対して、微小重力環境下では結晶径方向の組成分布が均一になることや(2)固液界面形状が1G環境下では重力方向に未広がりになるのに対して、微小重力環境下ではほぼ平行になることが明らかとなった[1-2]。また、数値計算の結果から、溶液内部の濃度差対流が組成分布や固液界面形状へ大きな影響を及ぼすことがわかった[3]。中国回収衛星を用いた実験では、試料が破損することなく回収に成功したことを踏まえ、同じ構造のアンブルを用いて国際宇宙ステーションで高品質なInGaSb結晶の成長実験を行うことを計画し、地球上の1G環境下において結晶成長実験を行っている[4-8]。

実験試料として用いているInGaSbは三元混晶半導体であり、組成比によって格子定数や発光・受光の波長を決定できる。格子定数は6.0959 (GaSb) ~ 6.4794 (InSb)であり、成長結晶の格子定数と合ったInGaSb結晶を成長基板として用いることで、格子不整合のない結晶成長が可能となる。特に、In<sub>0.37</sub>Ga<sub>0.63</sub>Sbの格子定数は、III-V族化合物半導体

の中で最も波長の長いInAs<sub>0.4</sub>Sb<sub>0.6</sub>と一致しているため、成長用基板材料として有用である[9]。またInGaSbの波長域は1.7~6.8μmであるため、中赤外光のデバイス材料として利用できる。InGaSbの融点は組成によって525~712℃の間で変化するが、融点は最高でも712℃であり、InGaAsやInGaPなどの他の混晶半導体に比べて低融点である[10]。これは、電力に制限のある宇宙実験では極めて大きな利点であり、優れた宇宙実験材料であるといえる。

Fig. 1にInSb-GaSb擬似二元相図を示す[11]。固相線と液相線が乖離しているため、溶液組成と成長結晶の組成が異なる。その結果、成長につれて溶液組成が変化するため、均一組成結晶を成長させる

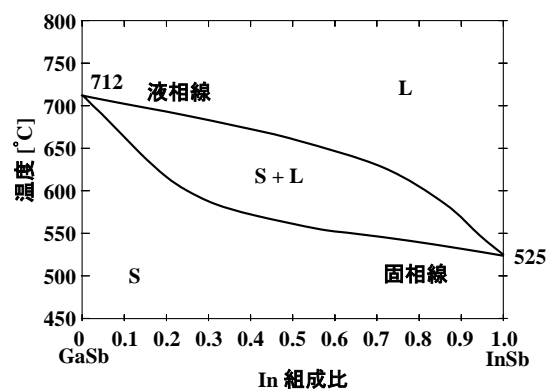


Fig. 1 InSb-GaSb binary phase diagram.

ことが難しい 均一組成の結晶成長を行うためには、結晶成長界面の溶液組成と温度を常に一定に保つ必要がある 本研究では温度プログラムに冷却過程を加えることで結晶成長温度を一定に保つ方法を用いた。はじめに結晶成長速度を求めるための実験を行い、次に求めた結晶成長速度にあわせて温度プログラムに冷却過程を加えて同様の実験を行うことで均一組成結晶を得た。

## 2. 実験方法

### 2.1 結晶成長アンブル

結晶成長アンブルの模式図を Fig. 2 に示す。アンブルには InSb/InSb(Te-doped)/GaSb の順で円柱形の結晶が真空封入されている。また、結晶は宇宙実験での使用を考慮して、BN 管とカーボンシートで保護している。種結晶となる InSb はチョクラルスキー法で成長させた単結晶であり、InSb(Te-doped) と接する面を(111)B とし、(111)B を結晶成長方向とした。また、熱パルス法を用いて結晶成長界面位置を測定するため、InSb(Te-doped)には Te を  $10^{21}$  atm/cm<sup>3</sup> ドープした。

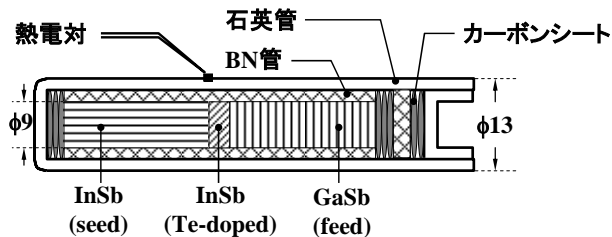


Fig. 2 An ampoule configuration.

### 2.2 結晶成長方法

結晶成長の模式図を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a), (b) に示すように、結晶成長実験は温度勾配を 2.4 °C/mm に保った電気炉内に結晶成長アンブルを設置して行った。温度上昇を行うと、まず InSb の融点である 525 °C まで InSb が融解し In-Sb 融液を形成する。次に上部の GaSb(feed) が In-Sb 融液中へ溶解することで In-Ga-Sb 溶液を形成する(Fig.3(c))。温度上昇後に温度勾配を維持しながら一定温度を保つことで、溶液が過飽和状態となり InGaSb 結晶が低温側にある InSb(seed) 上に成長する。結晶成長中、偏析現象によって溶液中の GaSb 成分が不足するが、高温側にある GaSb(feed)が溶解し続けることによって溶液の飽和を維持し 結晶を成長させる。この結晶成長方法では、成長するにつれて結晶成長界面が高温側へ移動する。そのため、温度勾配に従って結晶成長温度が上昇し、成長結晶の組成が変化

するので、均一組成結晶を成長させることができない。そこで、はじめに温度を保持し続けながら結晶成長を行ない、その過程で熱パルスを加えることでそれぞれの組成に対する結晶成長速度と目標の組成に至るまでの温度保持時間を求め、次に求めた温度保持時間で目標の組成まで成長させた後、結晶成長速度に合致したその組成に最適な冷却速度で冷却を加えることで均一組成結晶を成長させた。

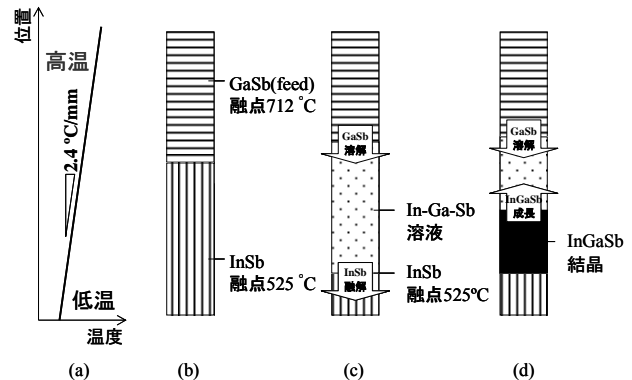


Fig. 3 (a) Temperature gradient in the furnace, (b) initial position of crystals, (c) melt and dissolution process and (d) growth process.

### 2.3 結晶成長界面位置の特定

結晶成長界面位置を特定するために、5 時間ごとに温度を 7.2 °C 上昇させて 1 分間保持した後 7.2 °C 下降させるという熱パルスを加えた。ただし、20 時間と 21 時間に限っては時間特定のため 1 時間間隔とした。この熱パルスによって Te 濃度の高い領域を形成する。熱パルスによる Te 濃度変化の概念を Fig. 4 に示す。結晶成長過程においては、Te の GaSb に対する偏析係数は 1 より小さいために、結晶中に取り込まれなかった Te が界面付近の溶液中に堆積し、Fig. 4(a)のような状態となる。その状態で温度上昇させ 1 分間保持するが、その時 Fig. 4(b) に示すように界面付近の結晶が一部再溶解する。その後、元の温度へ戻すことで再結晶化する。このとき、Fig. 4(c)に示すように固化した部分においては Te の濃度が高くなる。このように、熱パルスを導入することで、パルス導入時の界面位置の Te 濃度を高くすることができる。実験後に結晶を切断し断面研磨を行い、HF : CH<sub>3</sub>COOH : KMnO<sub>4</sub> = 1 : 1 : 1 (体積比) でエッチングを行うことで、光学的に結晶成長界面位置の特定が可能となる。

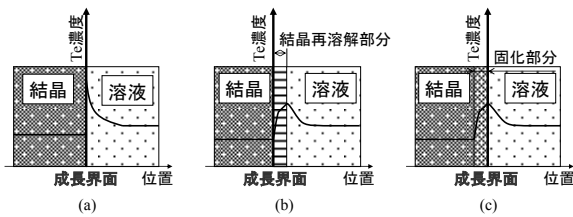


Fig. 4 Te concentration profiles (a) before, (b) during, and (c) after the introduction of thermal pulse.

### 3. 結果および考察

#### 3.1 結晶成長速度測定実験

Fig. 5 に実験後の試料断面写真とその拡大写真を示す。ここで、Fig. 5(a) の横のスケールは、結晶の底からの距離を示しており、結晶成長の方向を正とした。結晶成長の際には InSb の融点まで InSb(seed)/InGaSb 結晶成長界面位置は 8mm の位置である。このうち、エッチングを行った後の結晶断面の様子を Fig. 5(b) に示す。エッチングによって現れた熱パルス導入による結晶成長界面位置の変化を Te 不純物偏析縞としてはっきりと観察することができた。図に示されている部分は 20 時間と 21 時間時の偏析縞のみであるが、実際は多数の縞が見られている。界面形状は、結晶成長方向に対し凹状であった。この縞の間隔を測定することによって、結晶中心部分における結晶成長速度の測定を行った。

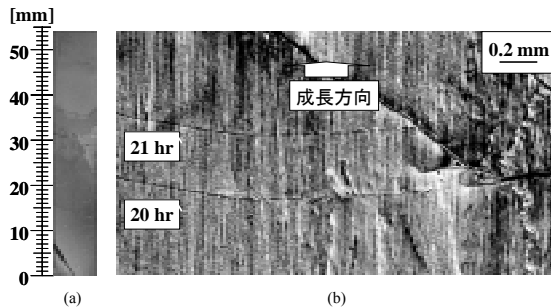


Fig. 5 (a) Cross-section of a crystal after polished, (b) Enlarged part of the crystal after etched.

次に、成長結晶の In 組成を EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)によって定量分析した結果を Fig. 6(a) に示す。測定は、結晶断面の中心線において結晶成長方向に向かって行った。In 組成比は成長につれて徐々に低下しているが、これは結晶成長温度が界面位置の上昇に伴って時間とともに上昇したためである。In 組成比から疑似二元相図を用いて結晶成長温度を求め、溶液内部の温度勾配を求めた。その結果を Fig.6(b) に示す。これより、溶液内部の温度勾配は 1.7 °C/mm であることがわかった。

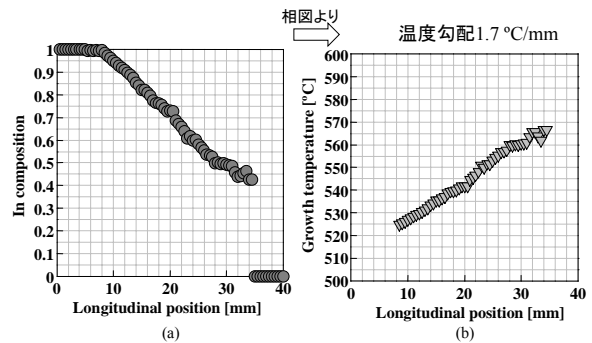


Fig. 6 (a) In composition profile at the cross-section of crystal, and (b) growth temperature as a function of distance.

Table.1 にそれぞれの組成に対する温度保持時間、結晶成長速度及び冷却速度を示す。成長速度は、In 組成比の減少とともに減少した。これは、GaSb の溶解による溶液の過飽和を駆動力として結晶が成長するため、In 組成比が減少するほど GaSb が多く必要になるからである。上部の GaSb(feed)溶解により GaSb が供給され続けることで結晶が成長するが、InSb の供給がないため In-Ga-Sb 溶液中の InSb が無くなることで結晶成長が終了する。

Table.1 Holding period, growth rate and cooling rate as a function of indium composition.

In 組成比	温度保持時間 [hr]	結晶成長速度 [mm/hr]	冷却速度 [°C/hr]
0.90	6.13	0.69	1.18
0.80	13.08	0.45	0.77
0.70	25.16	0.29	0.49
0.60	42.37	0.19	0.33
0.50	64.71	0.18	0.30

#### 3.2 均一組成結晶成長実験

先に求めた結晶成長速度を利用して、結晶成長界面温度を一定に保ち、均一組成結晶成長実験を行った。結晶成長界面温度を一定に保つために、温度プログラムに冷却過程を加えた。その冷却速度は以下の式より求めた。

$$\text{結晶成長速度} \times \text{温度勾配} = \text{冷却速度}$$

つまり、試料を適当な冷却速度で冷却することによって、結晶成長界面の温度を一定に保った。成長結

晶の断面写真を Fig. 7(a)に、結晶成長方向に向かって結晶断面の中央線において測定した In 組成分布を Fig. 7(b)にそれぞれ示す。参考のため、In 組成比 0.8 と 0.6 の均一組成 InGaSb 結晶成長実験結果をあわせて示す。組成の変動が 0.05 以内であることがわかる。この結果は、それぞれの組成の結晶成長速度と溶液内の温度勾配から決まる最適な冷却速度で徐冷することで均一組成の InGaSb 結晶の成長に成功したことを示している。このことより、結晶成長速度に合わせて冷却を加えることは、均一組成結晶成長のために有効であることが明らかとなった。また、この方法では InSb 組成の結晶が初期に成長した後、In 組成が徐々に小さくなる。そのため、InSb 種結晶との格子不整合がない特長を有している。

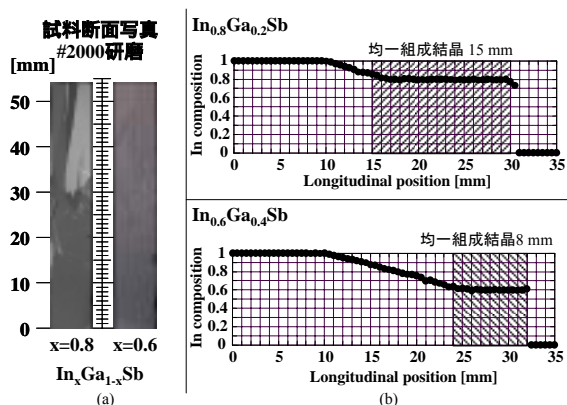


Fig. 7 (a) Cut surface of crystals, (b) In composition of the crystals grown at an appropriate cooling rate.

#### 4. おわりに

国際宇宙ステーションにおける結晶成長実験に向けて均一組成結晶成長法を検討した。中国回収衛星で用いたものと同じ構造の実験アンブルを用いて InGaSb 結晶成長実験を行った。はじめに、温度差法による結晶成長時に熱パルスを加えることによって形成される Te 不純物偏析縞の間隔から、結晶成長速度を求めた。結晶成長速度は In 組成比の減少とともに減少していくことが明らかになった。次に、それぞれの組成の結晶成長速度と溶液内の温度勾配から決まる最適な冷却速度で徐冷することで均一組成の InGaSb 結晶の成長に成功した。

#### 参考文献

- 1) Y. Hayakawa, K. Balakrishnan, K. Arafune., T. Ozawa, Y. Okano, A. Hirata and M. Kumagawa, Studies on crystal growth under microgravity, Transworld Research Network (Edited by Y.Hayakawa and Y.Furukawa) pp.1-50 (2005).
- 2) Y. Hayakawa, Y. Okano, A. Hirata, N. Imaishi, Y. Kumagiri, X. Zhong, X. Xie, B. Yuan, F. Wu, H. Liu, T. Yamaguchi and M. Kumagawa; Experimental and numerical investigations on dissolution and recrystallization processes of GaSb/InSb/GaSb under microgravity and terrestrial conditions, J. Crystal Growth, **213**, 40 (2000).
- 3) T. Kimura, Y. Hayakawa, T. Ozawa, Y. Okano, A. Hirata, M. Miyazawa, N. Imanishi, K. Arafune, T. Yamaguchi and M. Kumagawa, Dependence of dissolution and growth process of compound semiconductors on crystal surface orientations, J. Jpn Soc. Microgravity Appl. , **15**, 472 (1999).
- 4) N. Murakami, K. Arafune, T. Koyama, M. Kumagawa and Y. Hayakawa, Effect of gravitational direction on dissolution and growth in GaSb/InSb/GaSb sandwich system, J. Crystal Growth, **263**, 320 (2004).
- 5) Y. Okano, T. Suzumura, S. Umemura, Y. Hayakawa, M. Kumagawa and S. Dost, Oscillatory behavior in melting of a GaSb/InSb/GaSb system, Mechanics Research Communications **31**, 605 (2004).
- 6) N. Murakami, K. Arafune, T. Koyama, Y. Momose, T. Ozawa, Y. Okano, S. Dost, M. Kumagawa and Y. Hayakawa, An experimental study for the role of natural convection in the dissolution of GaSb into InSb melt, and the growth of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  crystals, Int.J.Materials and Product Technology **22** [1-3], 1724 (2005).
- 7) T. Ozawa, N. Murakami, K. Arafune, Y. Okano, T. Suzuki, M. Kumagawa and Y. Hayakawa, Oscillatory behavior in melting of a GaSb/InSb/GaSb system, J.Cryst. Growth **275** [1-2] e1507 (2005).
- 8) N. Murakami, K. Arafune, T. Koyama, M. Kumagawa and Y.Hayakawa, Measurement of growth rate by thermal pulse technique and growth of homogeneous  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  bulk crystals, J.Cryst.Growth **275**, 433 (2005).
- 9) G. B. Stringfellow and P. E. Greene; Liquid phase epitaxial growth of  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ , J. Electrochem. Soc. , **118**, 805 (1971).
- 10) 日本熱物性学会編：「熱物性ハンドブック」(養賢堂(株)1990)。
- 11) B. S. Stringfellow; Calculation of ternary phase diagrams of III-V systems, J. Phys. Chem. Solids, **33**, 665 (1972).