

## TLZ 法による $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ 基板作製と PL 測定による評価

木下恭一<sup>1</sup>、緒方康行<sup>1</sup>、足立 聡<sup>1</sup>、荒井昌和<sup>2</sup>、渡辺孝夫<sup>2</sup>、近藤康洋<sup>2</sup>、依田眞一<sup>1</sup>

<sup>1</sup>宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究本部、  
<sup>2</sup>NTT フォトニクス研究所

### Preparation of $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ substrates by the TLZ method and their characterization by PL measurements

Kyoichi Kinoshita<sup>1</sup>, Yasuyuki Ogata<sup>1</sup>, Satoshi Adachi<sup>1</sup>, Masakazu Arai<sup>2</sup>, Takao Watanabe<sup>2</sup>,  
Yashuhiro Kondo<sup>2</sup> and Shinichi Yoda<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Space and Astronautical Science, JAXA, 2-1-1, Sengen, Tsukuba, 305-8505

<sup>2</sup>NTT Photonics Laboratories, 3-1, Morinosato Wakamiya, Atsugi, 243-0198

E-Mail: kinoshita.kyoichi@jaxa.jp

**Abstract:** We have succeeded in growing  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  plate crystals for substrate use by the traveling liquidus-zone (TLZ) method. Excellent compositional uniformity with InAs mole fraction of  $0.1 \pm 0.005$  and good crystallinity with  $0.04^\circ$  of FWHM of X-ray rocking curve were obtained. In order to evaluate crystal quality, MQW layers were grown on these substrates and PL spectra from the MQW layers were measured. Sharp and narrow PL peaks show high quality of the substrates as well as the grown thin films.

**Key words:** Crystal Growth, TLZ Method,  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , Diffusion, Substrate

### 1. はじめに

私達は残留重力の影響を受け難く、微小重力環境下で均一組成の混晶育成を可能とする新しい結晶成長方法 Traveling Liquidus-Zone 法 (略称 TLZ 法) を考案し、宇宙実験の準備を進めてきた<sup>1)-4)</sup>。国際宇宙ステーション (ISS) の本格的利用開始が遅れる中、地上で対流を抑制して TLZ 法を適用することに挑戦してきたが、この度、結晶を板状に整形して育成し、その厚さを 2mm に制限することにより融液中の対流を抑制した結果、 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  組成で、組成均一性および結晶性に優れた単結晶を再現性良く育成することに成功した。これらの単結晶を基板としてその上に MQW 層を成長させ、PL 発光スペクトルを測定することにより、得られた単結晶の LD 用基板としての性能を評価したので報告する。

### 2. TLZ 法の原理

図 1 は  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  の TLZ 法育成を例にとって TLZ 法の原理を説明したもので、温度、組成分布、溶融帯位置および InAs-GaAs 系相図との関係が示されている。原料には予め InAs の濃度分布が付与されており、温度勾配  $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{cm}$  程度の比較的低い温度勾配の下で加熱すると、種結晶に隣接した融点の低い部分 (InAs 濃度の高い部分) だけが溶かされて溶融帯が形成される。結晶成長はこの溶融帯の移動によって進行する。注目すべきは、溶融帯の両端において、融液は隣接する固体と反応して、融液中の溶質は飽和濃度になる点である。対流がなく、物質輸送が拡散支配である状態においては、結晶成長界面におけるマスバランスから、成長界面の移動速度  $V$  が (1) 式のように計算できる<sup>1)-4)</sup>。ここで、 $Z$  は成長界

面から原料方向への距離、 $D$  は拡散係数、 $C_{L0}$  は成長界面における溶質の液相濃度、 $C_{S0}$  は同じく固相濃度、 $(\partial C_L / \partial Z)_{Z=0}$  は成長界面における溶質の濃度勾配を表す。(1) 式の右の項への変換は、成長界面近傍において溶質が飽和濃度になっていること、言い換えれば溶質濃度が温度のみによって定まるという本実験方法の特長を利用している。(1) 式の関係が成長界面のみではなく、界面からかなり離れた所まで成立しているとみなせるのが TLZ 法であると言える。

$$-V = \frac{D}{(C_{L0} - C_{S0})} \left( \frac{\partial C_L}{\partial Z} \right)_{Z=0} = \frac{D}{(C_{L0} - C_{S0})} \left( \frac{\partial C_L}{\partial T} \right) \left( \frac{\partial T}{\partial Z} \right)_{Z=0} \quad \text{----- (1)}$$

成長界面は InAs 濃度の低い方、すなわち温度の高い方へ移動するので、成長界面の移動速度と等しい速度で試料を低温方向へ移動させると、成長界面は電気炉の温度分布に対して常に一定位置に維持されることになり、均一組成の混晶が成長してくることになる。

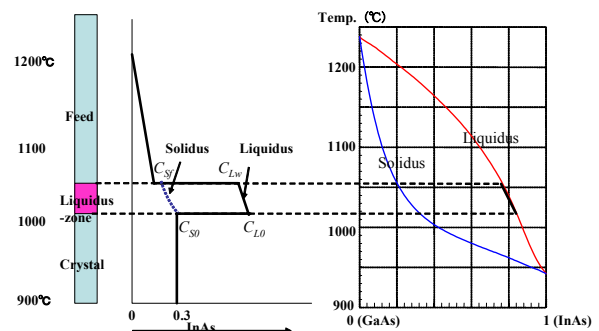


Fig. 1. Principle of the TLZ method.

### 3. 実験方法

板状結晶を育成するために、窒化ホウ素製の矩形状キャビティを有する半割リツボを準備した。種結晶、InAs および GaAs 原料を矩形状に整形し、上記リツボ中に挿入し、石英アンプル中に真空封入した。融液中の対流を抑制するために、板状結晶の厚さを 2mm とした。また、基板としての面積を確保するために幅を 10mm とした。GaAs を種結晶とし、種結晶との界面から直ちに  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  組成の結晶が成長するようにした。得られた結晶を研磨した後、EPMA により組成分布を測定するとともに、X線ロックアップカーブの半値幅測定から結晶性の良否を判定した。次いでこの  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  単結晶基板上に  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  ( $x=0.28 - 0.52$ ) 組成の歪超格子層と  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  組成のバリア層各 3 層を MOCVD 法により成長させ、この MQW 層からの PL 発光スペクトルの強度と半値幅を測定することにより成長層の結晶性を調べた。成長層の結晶性は基板の結晶性に左右されることから、本測定により基板の良否の判定も行えることになる。

### 4. 実験結果および考察

育成した  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  単結晶の一例を図 2 に示す。図には粗研磨面写真および EPMA で測定した組成分布を併せて示した。温度勾配約  $10^\circ\text{C}/\text{cm}$  の下、(1)式で計算される試料移動速度  $0.45 \text{ mm/h}$  で育成した。予測通りの試料移動速度で極めて高い組成均一性  $0.1 \pm 0.005$  が達成されていることが分かる。バックラウエ法により成長結晶の方位を測定した結果、種結晶の方位を引き継いで  $\{100\}$  面が成長していることが判明した。熔融 KOH によるエッチング後のエッチピット密度測定の結果、EPD は  $1 \times 10^4 \sim 8 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$  で目標の  $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  以下を達成していた。また、電気的特性測定結果から、n 型でキャリア濃度約  $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の電気的特性を有することが判明した。

X線ロックアップカーブ半値幅測定により結晶性を調べた結果の一例を図 3 に示す。測定は(400)回折を用いて測定した。回折ピークの半値幅は約  $0.04^\circ$  であり、種結晶の GaAs と比べても遜色なかった。育成した種々の結晶について測定したが、成長箇所や成長ロット間のバラツキもあまりなく、半値幅は  $0.03 \sim 0.05^\circ$  の範囲に納まっており再現性良く良好な結晶性が得られていることが判明した。

$\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  単結晶基板上に成長させた  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  ( $x=0.28 - 0.52$ ) 組成の歪超格子層と  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  組成のバリア層各 3 層から成る MQW からの PL 測定結果を図 4 に示す。X=0.28 の歪 MQW 層からは約  $1.1\mu\text{m}$  がピークの PL スペクトルが観察され、X=0.45 からは  $1.27\mu\text{m}$ 、X=0.50 からは  $1.3\mu\text{m}$  がピ

### TLZ法による $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ 単結晶育成

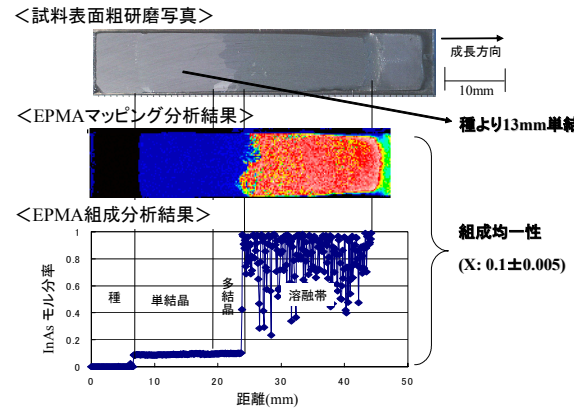


Fig. 2. TLZ-grown  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  crystal from a GaAs seed.

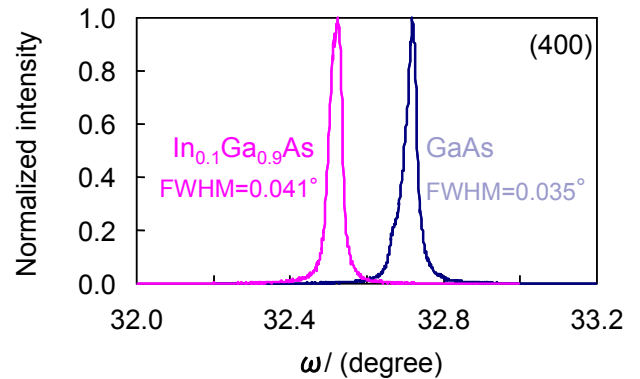


Fig. 3. Comparison of X-ray rocking curve for  $\{400\}$  reflection from an  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  crystal with that of GaAs.

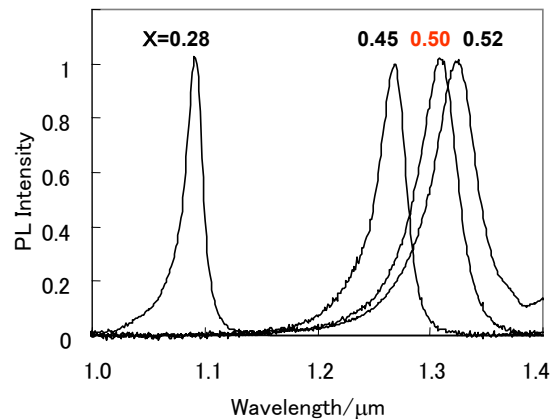


Fig. 4. PL spectra from strained MQW layers with various InAs content ( $x$ ) grown on  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  substrates.

ークのスペクトルが観測されるのが判る。ピーク波長  $1.27\mu\text{m}$  程度までは PL スペクトルの半値幅は  $20\text{meV}$  程度と狭く、成膜した MQW 層の結晶性が良好なことが判る。膜の結晶性は基板の結晶に大きく左右されることから、本測定結果は TLZ 法で得られた  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  単結晶が十分な高品質を有しており、レーザーダイオード等の光学素子作製の基板として使えることを示すものである。

なお、本実験で使用した成膜技術の評価を行うために、成膜した界面の断面 TEM 観察を行った。結果を図 5 に示す。 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  基板の上に、 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  バッファ層、歪 MQW 層、 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  バリヤ層が平行に並んでそれぞれが平坦な界面を形成していることが判る。このことは膜厚の均一性と界面の急峻製を示すものであり、成膜技術の優秀性を示しているといえる。

## 5. まとめ

融液内での対流を抑制するために厚さを  $2\text{mm}$  に制限した  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  板状単結晶を TLZ 法により育成した。育成した単結晶は組成均一性 ( $\text{InAs}$  モル分率  $0.1 \pm 0.005$ ) の点からも、結晶性 ( $X$  線ロックアップカーブ半値幅  $0.04^\circ$ ) の点からも LD 用基板として十分な性能を有していると考えてきたが、今回基板の上に歪 MQW 層を成膜し、そこからの PL スペクトルを観察することにより、基板としての評価を行った。得られた結果は、PL スペクトルの半値幅が  $20\text{meV}$  程度と小さく、成膜された MQW 層と基板の高品質性を実証するものであった。

## 謝辞

本研究は NEDO(新エネルギー・産業技術総合開発機構)からの受託研究の一環として行われた。

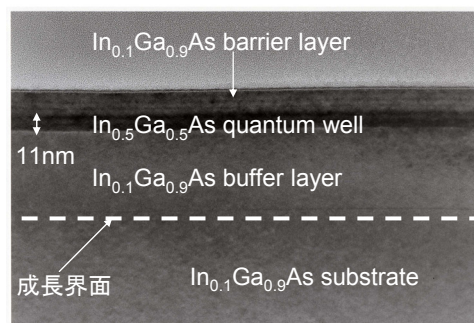


Fig. 5. TEM image of the cross section of grown thin films on an  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  substrate.

## 参考文献

- 1) Kinoshita K., H. Kato, M. Iwai, T. Tsuru, Y. Muramatsu, S. Yoda, "Homogeneous  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  crystal growth by the traveling liquidus zone method", *J. Cryst. Growth*, **225**, 59 (2001)
- 2) Kinoshita K., Y. Hanaue, H. Nakamura, S. Yoda, M. Iwai, T. Tsuru, Y. Muramatsu, "Growth of homogeneous mixed crystals of  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  by the traveling liquidus-zone method", *J. Cryst. Growth*, **237-239**, 1859 (2002).
- 3) 木下恭一, 緒方康行, 越川尚清, 足立 聡, 松本 聡, 岩井正行, 鶴 哲也, 村松祐治, 中村裕彦, 前川 透, 依田真一: TLZ (Traveling Liquidus-Zone)法による均一組成  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  単結晶育成、*日本結晶成長学会誌* **29**, 349 (2002).
- 4) Nakamura H., Y. Hanaue, H. Kato, K. Kinoshita and S. Yoda, "A one-dimensional model to predict the growth conditions of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  alloy crystals grown by the traveling liquidus-zone method", *J. Cryst. Growth*, **258**, 49 (2003).