

三元溶液からのGaInSbバルク混晶の成長

田中 昭, 米山 剛, 八木光賢, 木村雅和, 助川徳三

(1998年11月13日 受理)

Growth of GaInSb Bulk Alloy from Ternary Solution

Akira TANAKA, Tsuyoshi YONEYAMA, Mitsunori YAGI, Masakazu KIMURA, and Tokuzo SUKEGAWA

(Received Nov. 13, 1998)

Abstract

The solute-feeding Czochralski method is applied to the growth of GaInSb alloy from Ga-In-Sb solution in order to achieve higher InSb content. By adjusting the growth condition, the influence of thermal fluctuation on alloy composition was suppressed. An alloy composition was successfully controlled at the InSb content of 0.6 mole fraction.

1. はじめに

混晶はその組成を制御することによって物性が制御できる。この特長を活かせば種々の興味あるデバイスの開発が可能である。発光に有利な III-V 族化合物半導体混晶において、バンドギャップの制御と格子定数の制御の上に格子整合系ダブルヘテロレーザが実用化されたことは周知のことである¹⁾。しかしながら、デバイス作製に使用し得る基板結晶が格子定数の定まった二元化合物に限られており、格子整合系の混晶デバイスの活性層に利用できる混晶の種類や組成は極く限られているのが現状である。もし、任意の格子定数をもつ混晶基板が供給できるようになれば、混晶の性質を十分に発揮したデバイス設計とそれに合わせた基板の選択が可能になる。そのためには均一組成のバルク混晶の成長技術を開発することが必須である。

一般に、溶液からの混晶成長においては成長混晶の組成と成長溶液の組成とが異なる。したがって混晶の成長に伴って溶液組成が変化し、その結果、混晶組成も変化する。液相から成長する混晶の組成を一定に保つためには、この偏析現象によって起こる溶液組成の変化を抑えなければならない。この問題を解決するために、擬二元系溶液の組成が温度によって一義的に定まることを利用した「溶質供給チョクラスキー法」を開発した²⁻⁴⁾。既にこの方法を赤外領域の光デバイスに有用な GaInSb 混晶のバルク成長に適用して、GaSb-InSb 擬二元溶液と GaSb 固相原料との共存系から均一な $\text{Ga}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{Sb}$ 混晶を得ている^{5,6)}。本報告ではこの原理を Ga-In-Sb 三元溶液に拡張し、InSb 濃度のより高い混晶を成長させる実験について述べる。特に III-V 族化合物系において最も小さなバンドギャップの実現できる InAsSb 混晶⁷⁾と格子整合す

る $\text{Ga}_{0.37}\text{In}_{0.63}\text{Sb}$ の成長を目的として実験した。

2. 成長原理

均一組成の混晶バルク単結晶の成長には混晶組成の制御と単結晶成長条件の二つの要件がある。まず、組成制御について述べる。擬二元系の場合にはギブスの相律から自由度は一である。このことは GaSb-InSb 擬二元系状態図から明らかのように、状態量の一つである温度を決定すれば溶液組成とそれに平衡する混晶組成が一義的に定まることを意味する。よって GaSb 固相原料と共存させた GaSb-InSb 擬二元溶液から、溶液よりも GaSb 成分の多い混晶を成長しても、温度を一定に保つかがり、GaSb 固相原料の溶解によって溶液組成を一定に保つことができる。成長溶液を Ga-In-Sb 三元溶液とすると自由度は二に増える。したがって混晶組成を定めるためには温度を一定に保つことに加え、供給する原料混晶の組成を固定することによって成長溶液の組成を一定に保持することを考えた。

Fig.1 は Ga-In-Sb 三元系状態図の模式図である。図中の細い実線の曲線は温度(T)の等温液相線を、太い実線は等固相液相線を表している。三元溶液系の自由度が二であることは、温度(T)を決めても液相組成が等温液相線: T として表されることに対応する。一般的に、等固相液相線: x 上の任意の点に成長点が定まるように液相組成と温度を定めれば、組成 x の混晶を初晶として成長させることができるので、この溶液に混晶組成 x の混晶原料を溶解させながら成長を続ければ一定組成の混晶の成長を続けることができる。

さらに上述した一般的な三元溶液への混晶原料供給において、成長温度の揺らぎの成長混晶の組成への影響を考える。実際の成長系は理想的な均熱系ではあり得ず、

また完全に一定温度に制御することは困難である。さらに溶液中には多少であっても熱対流による擾乱は存在する。こうした温度変動が成長する混晶の組成揺らぎに大きく影響すると、それに伴う格子定数の変動によって単結晶成長は望めない。この温度揺らぎの混晶組成への影響は、Fig.1に示す状態図の上では成長点Gが等固相液相線xを挟んで揺らぐことに対応する。そこで図に示すように、成長点Gを混晶組成xの成長あるいは溶解による液相組成の変動の方向を表す線x-Gが等固相液相線xと接する点に設定しよう。この時には温度変動によって成長点Gが揺らいでも、等固相液相線xに沿う揺らぎであるから、混晶組成が大きくずれることはない。すなわち、この場合に温度変動の混晶組成への影響は最も小さく抑えることができる。Ga_{0.37}In_{0.63}Sb混晶の成長の場合、三元系状態図の計算^{8,9)}から、この成長点はGa:In:Sb=6:85:9、温度370°Cに対応する。

次に単結晶成長のための設計を述べる。Fig.1中の挿入図に溶質供給チョクラスキー法に用いるルツボ構造と材料の配置の概略を示す。成長溶液は小孔をもつ隔壁によって上部の成長部と下部の溶質供給部に分離されている。溶質供給部の底に組成xの混晶インゴットを置き、適当な配合比のIn+Ga溶液を仕込み、昇温して成長点をもってゆけば、組成xの混晶を成長させる三元溶液をつくることことができる。ところが、種子結晶はそれを種子として結晶成長を起こさせるために溶液よりも低温に保たなければならない。そのため成長部の溶液中に上が低温、下が高温である温度分布が生じる。この温度分布は成長溶液中に強い対流を誘起し、これに乗って溶質は下部から成長部へと輸送される。その結果、種子結晶近傍に大きな過飽和領域が出現し、溶液表面での微結晶の析出や種子結晶上での多結晶成長を引き起こす。単結晶を成長させるためには適度な過飽和状態を種子結晶直下の成長領域のみに限定しなければならない。ルツボに設けた隔壁は種子結晶が低温であることによって起こる対流を抑制し、同時に小孔は溶質の供給速度を律速して成長部の

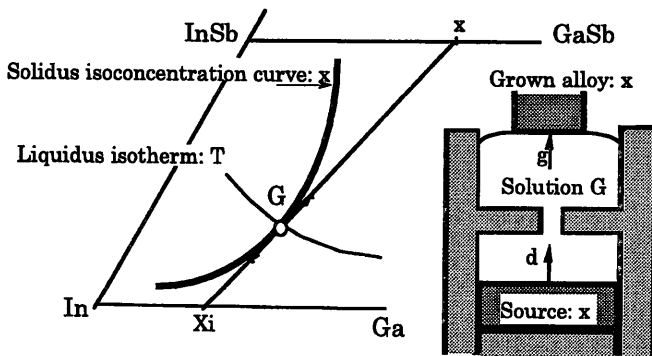


Fig.1 Illustration of the growth principle and a schematic drawing of the crucible used.

溶液全体が大きな過飽和となることを防ぐ。この条件下で溶質の供給速度と成長速度のバランスをとって成長をおこなえば、一定組成の混晶の単結晶成長が可能である。

3. 成長実験

成長系の概略をFig.2に示す。抵抗加熱の電気炉中に直径10cmの石英管を通し、窒素ガスを流した。成長用ルツボはカーボン製で、上部の成長溶液部は直径30mm、深さ10mmである。ポート下部は原料溶液部であり、ここに直径22mmに成型したGa_{0.37}In_{0.63}Sb多結晶インゴットを置いた。この原料は成長と共に消費され、体積が減少するので、この分をピストンの押し上げによって補正し、成長溶液の液面を常に一定に保って成長部の温度環境が変化しないようにした。小孔径は溶質の供給速度を制御する重要な因子であるが、溶液中での溶質の拡散速度や対流などにも関連するであろうから最適値を予測することは現段階では難しい。今回の実験では1.8mmから3mm程度の間で成長の様子を観察して決めた。引き上げ棒は直径16mmのステンレス製で、その下端に種子結晶として4mm角のInSb結晶を取り付けた。成長温度はInSbの融点(525°C)以下であるので、種子結晶が融解することはない。

まず、溶媒金属であるInとGaの所定量を原料と共にポート下部に仕込み、成長温度よりも若干低い温度に昇温し、十分に飽和させてからピストンによって成長部に溶液を押し出した。種子結晶を100-200rpmで回転させながら溶液に浸し、温度を成長温度に上げ、一時間程度観察して多結晶の析出や種子結晶の溶解のないことを確かめた後、0.3-1mm/hの速度で引き上げを開始した。

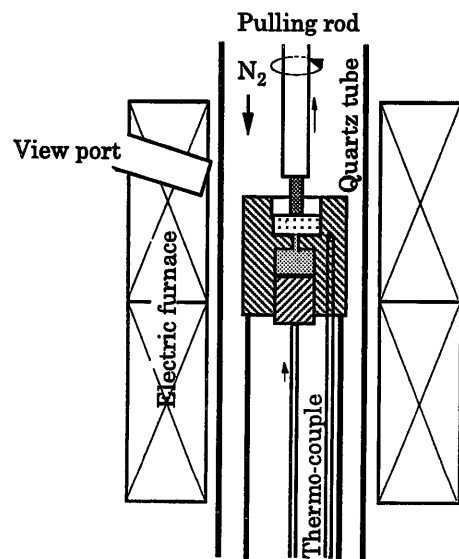


Fig.2 Schematic drawing of the growth system.

4. 実験結果および検討

まず、組成制御を確立するために、多結晶InSb種子結晶および小孔径3mmのルツボを用い、種子結晶の回転速度100rpmで引き上げ実験をおこなった。前述した原理に従い、Fig.1中のXiに相当する比率のInとGa(4.2atom%)を溶媒として仕込み、温度370°Cを中心に種々の温度で成長実験をおこなった。成長結晶の一例をFig.3に示す。この場合には種子結晶が多結晶であるので引き上がった混晶も多結晶であるが、組成分析をおこなうのには十分な直径10mm、長さ10mm程度の混晶を得ることができた。

成長混晶の組成と温度との関係をTable 1に示す。温度350°Cと380°Cとの間の温度で成長させたものは成長温度が異なるにも拘らず同じ混晶組成0.5であった。このことは用いた成長点近傍において混晶組成が温度の変動に対して影響を受けにくいことを示している。しかしながら、混晶組成の値自体は所期したGaSb成分0.37よりも大きい。これは種子結晶直下の成長前面における溶液組成が成長点GからGaの多い方へずれていることを示している。原理においては均一溶液を仮定したが、Ga成分はIn成分よりも密度が小さいことによって上方に分布することが考えられる¹⁰⁾。

この問題を解決するためには、一つには成長溶液を攪拌して均一とするか、あるいはこうした分布ができた時に成長前面における濃度が所期するG点となるようにInとGaの仕込み比を調節するかである。ここでは後者の方法を試みた。例え成分分布があっても、一旦その分布

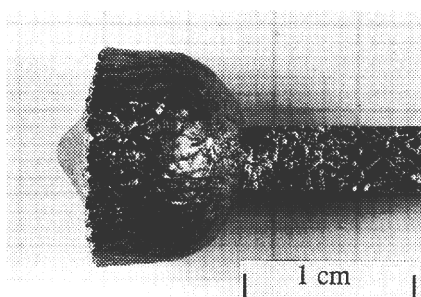


Fig.3 Example of an alloy boal grown on the InSb polycrystalline seed.

Table 1 Relation between growth temperature and alloy composition.

Temperature (°C)	Grown alloy
350.7	
370.8	Ga _{0.5} In _{0.5} Sb
380.1	
390.6	Ga _{0.6} In _{0.4} Sb

が形成されてしまえば、成長前面への定常的なGa_{0.37}In_{0.63}Sbの溶質供給をおこなえばよい。そこでInに対するGaの比率を3.6atom%に減じて仕込み、同様な成長実験をおこなった。得られた混晶のEPMA分析結果をFig.4に示す。成長混晶全体に亘ってGaSb成分0.4モル分率でほぼ一定であった。直径方向においても同図(b)に示すように均一組成であった。このように目的とするx=0.37に十分近い均一組成に制御できることが判った。Fig.4(b)において、GaSb成分は種子結晶から徐々に増加しているが、今の場合、低融点であるInSbへの高融点GaInSbの成長であることを考えれば、いわゆる組成変換効果¹¹⁻¹³⁾が生じたものと思われる。InSb種子結晶から出発せざるを得ないことを鑑みれば、この現象はGa低濃度の混晶単結晶種子結晶の作製に利用できると考えられる。もちろん、組成の飛びが大きいと多結晶化を起こすので、どの程度まで許容できるかを知ることが今後の課題である。

これらの知見をもとに、成長混晶の単結晶化を目的とする実験が進行中である。これまでの実験によって成長溶液中のIn成分が増加するに従って溶質供給速度が上がる傾向が見られたので、小孔径を1.8mmと小さくしたルツボを用いた。種子結晶にはInSb<111>単結晶を用い、200rpmの高速回転によって組成的過冷却の防止と成長速度の増大を図った。得られた混晶(GaSb成分0.05モル分率)の写真をFig.5(a)に示す。光沢のある

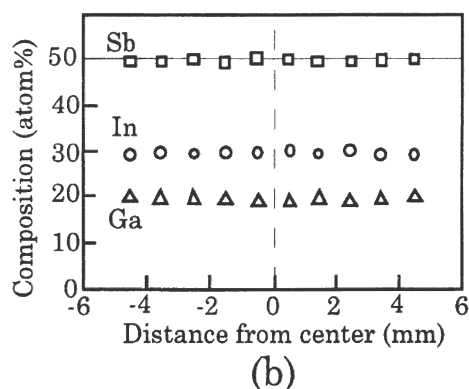
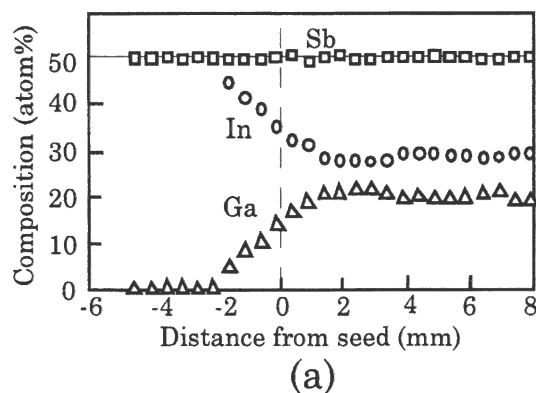


Fig.4 Composition profile along the growth direction (a) and the radial direction (b) of the grown alloy.

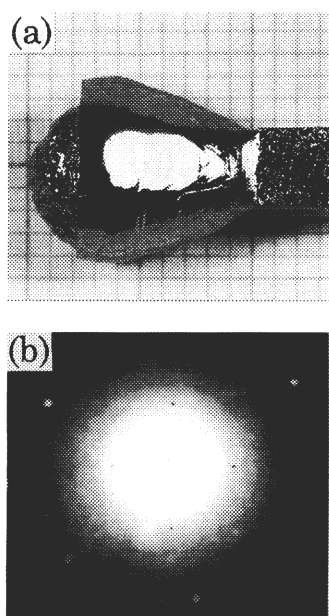


Fig.5 Photograph of the grown alloy with GaSb content of 0.05 mole fraction (a), and Laue pattern of X-ray diffraction from the cut surface perpendicular to the growth direction (b).

1cm 径近い結晶を引き上げることができた。固液界面は鏡のように平坦であり、良好な単結晶成長を持続するために適した温度分布が実現できていることを示している。この結晶を成長方向に垂直に切断して撮ったX線反射ラウエ写真をFig.5(b)に示す。入射X線が若干傾いていたために多少歪んでいるが、{110}晶帯による3回対称が現れており、明らかに成長混晶の結晶軸は種子結晶と同じ<111>であって、種子結晶の配向を引き継いだ単結晶であることが判った。

5. おわりに

均一組成の $\text{Ga}_{0.37}\text{In}_{0.63}\text{Sb}$ 混晶を成長するために、溶質供給チョクラルスキー法をGa-In-Sb三元溶液に拡張して組成制御と単結晶成長の検討をおこなった。成長溶液が三元溶液の場合には温度を固定すると共に溶質原料の組成を固定し、溶質供給と成長とのバランスのもとに同組成の混晶を引き上げれば、成長混晶の組成はその組成から変化しない。特に成長溶液の組成と温度を三元状態図の上で所期する組成の等固相液相線上のある特定の点に定めれば、温度変動に対する混晶組成の揺らぎを抑制で

きることが判った。これらの検討の上に実験した結果、所期する組成に近い $\text{Ga}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Sb}$ の均一組成の混晶を得ることができた。さらに単結晶の混晶を成長するために、単結晶 $\text{InSb}<111>$ を種子結晶としてGaSb成分0.05モル分率の引き上げ実験をおこなった。成長混晶のX線ラウエ写真から、成長混晶は種子結晶と同じ結晶配向の単結晶であることが判った。

以上の実験結果から、ここで得たGaSb低濃度の成長混晶を次の成長の種子結晶として用いることによって、さらにGaSb成分の大きな混晶の単結晶を引き上げるとは容易である。この工程を繰り返せば、任意かつ均一な組成の混晶単結晶の成長に到達できる。もちろん、毎回この階段的組成勾配をもつ多段成長が必要であるのではなく、一旦所定組成の混晶成長に到達すれば、それを種子結晶として同一組成のバルク混晶の量産が可能となる。今回の実験によってその展望を開くことができた。

参考文献

- 1) 例えば I. Hayashi, M. B. Panish, P. W. Foy and S. Sumski: Appl. Phys. Lett., **17** (1970) 109.
- 2) T. Sukegawa and A. Tanaka: Bull. Res.Inst. Electron., Shizuoka Univ., **19**[2], 55 (1984) (in Japanese).
- 3) A. Watanabe, A. Tanaka and T. Sukegawa: J. Crystal Growth **128** (1993) 462.
- 4) A. Watanabe, A. Tanaka and T. Sukegawa: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L793.
- 5) A. Tanaka, A. Watanabe, M. Kimura and T. Sukegawa: J. Crystal Growth **135** (1994) 269.
- 6) A. Tanaka, A. Watanabe, M. Kimura and T. Sukegawa: 15th Canadian Congress of Applied Mechanics (Victoria, Canada), CANCAM95 Proc., 2, 758-759 (1995).
- 7) G. B. Stringfellow and P. E. Greene: J. Electrochem. Soc., **118** (1971) 805.
- 8) H. Ohshima, Ph.D. Thesis, Shizuoka University (1986).
- 9) H. Ohshima, A. Tanaka, T. Sukegawa, Phys. Stat. Sol. **A 87** (1985) K131.
- 10) S-I. Watabe, K. Tadamoto, T. Sukegawa and A. Tanaka: J. Crystal Growth **128** (1993) 479.
- 11) T. Sukegawa, H. Udono, M. Kimura, H. Katsuno and A. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys., **32** (1993) L1164 -1166.
- 12) H. Udono, H. Katsuno, A. Tanaka and T. Sukegawa: Jpn. J. Appl. Phys., **32**, Suppl. 32-3 (1993) 735-736.
- 13) M. Kimura, S. Dost, H. Udono, A. Tanaka, T. Sukegawa and Z. Qin: J. Crystal Growth **169** (1996) 697-703.