

松岡隆志

東北大学 金属材料研究所 電子材料物性学研究部門・教授

温度安定性に優れた光通信用InN半導体レーザーの研究

## §1. 研究実施の概要

昨年度までの研究進捗状況を踏まえ、本研究の最終目標をDFBレーザーの作製から1.55 $\mu\text{m}$ で発光するLEDの作製に減縮した。LEDの作製において最も重要な発光層であるInNについて、高品質化を進めている。加圧型有機金属気相成長装置を開発し、加圧下での成長と、結晶の極性にN極性を選択することによって、従来にない緻密で平坦な結晶を得ることに成功していた。今年度は、さらなる高品質化を求めて物性評価を行ったところ、InNにはウルツ鉱型結晶構造だけでなく、ジंकブレンド型構造も混入していることが判明した。成長条件を制御することによって、単一相への制御に成功した。今後、結晶の高品質化に大いに期待が持てる。格子整合基板の探索・成長については、LaBGeO<sub>5</sub>単結晶に関して直径10mm、長さ20mmの[001]軸単結晶育成に成功した。基板を作製し、初歩的なInN成長実験を試み、成長できることを確認した。

## §2. 研究実施体制

### (1) 「薄膜結晶成長・デバイス化技術」グループ

① 研究分担グループ長： 松岡隆志(東北大学 金属材料研究所、教授)

② 研究項目

- ・InN 薄膜エピタキシャル成長技術を確立する。
- ・InN の物性を明らかにする。
- ・InN を用いて、 $1.55\ \mu\text{m}$  で発光するレーザーダイオードを作製し、その温度安定性を明らかにする。

### (2) 「薄膜光学物性評価」グループ

① 研究分担グループ長： 播磨弘(京都工芸繊維大学 工学科学研究科、教授)

② 研究項目

InN 薄膜の光学物性を評価する。・素子設計に必要な屈折率や吸収係数を測定する。

### (3) 「新基板結晶作製技術」グループ

① 研究分担グループ長： 中江秀雄(早稲田大学 理工学術院、教授)

② 研究項目

InN に格子整合する新基板結晶の探索とその単結晶育成技術の開発を行い、「薄膜結晶成長・デバイス化技術」グループに提供する。

### §3. 研究実施内容

#### (1) 「薄膜結晶成長・デバイス化技術」グループ

##### (a) InN の相純度と成長条件の相関

ラマン散乱の測定から判明したウルツ鉱型結晶 (WZ) へのジंकブレンド型結晶 (ZB) の混入を避けるための実験を行った。加圧型有機金属気相成長法を用い、NH<sub>3</sub> 流量 8.5slm、成長圧力 1600Torr およびインジウム原料 (TMIIn) 流量 15 $\mu$ mol/min 一定の条件で InN を成長した。成長温度は 500~575 $^{\circ}$ C である。InN の X 線回折の極点図における X 線回折強度比を相純度と定義して、図1に示す。成長温度 550 $^{\circ}$ C 以下では、ZB が混入しているのに対して、成長温度 575 $^{\circ}$ C 以上では WZ が支配的となる。このことから、WZ を得るためには、高温成長が必須であることが分かる。成長圧力 2400Tor における相図を図2に示す。成長条件は、NH<sub>3</sub> 流 15slm および TMIIn 流量 3~35 $\mu$ mol/min、および、成長温度 550~700 $^{\circ}$ C である。TMI 供給量が少ないほど、相純度が高くなること分かる。また、成長温度の依存性については、成長圧力 1600Torr と同様の傾向を示した。

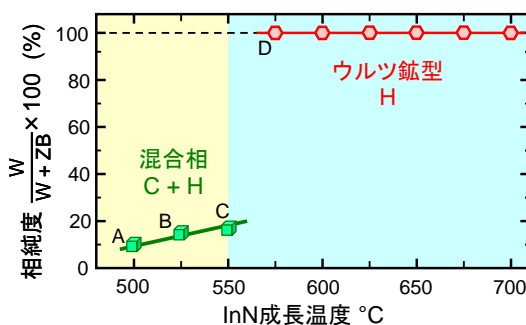


図 1. 1600Torr 成長 InN 相純度の成長温度の依存性

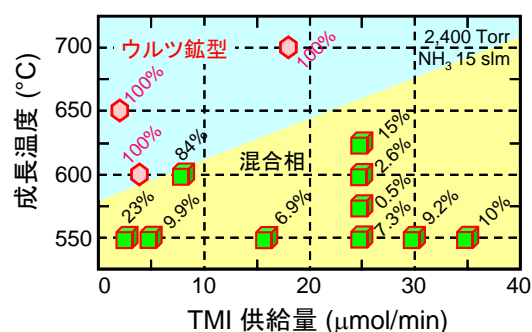


図 2. 2400Torr 成長 InN 相純度の成長温度と TMI 供給量の依存性

##### (b) InN バンドギャップエネルギー Eg の温度依存性

透過スペクトル測定によって測定したバンドギャップエネルギーの温度依存性を図 3 に示す。この結果を、従来の半導体材料と比較して図 4 に示す。本研究の提案当初には品質の高い結晶を用いて、温度依存性を評価していたが、研究の狙いとする温度安定性に優れたレーザ材料として InN が十分に期待できることを再確認した。

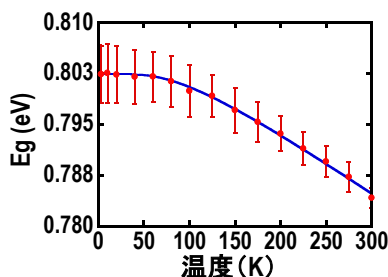


図 3. InN バンドギャップエネルギーの温度の依存性

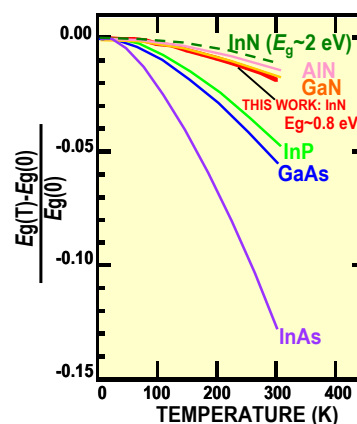


図 4. 各種半導体の Eg の温度依存性

## (2) 「薄膜光学物性評価」グループ

加圧型反応炉を用いて成長圧力 650~2400Torr で成長した InN 薄膜の結晶性について、ラマン散乱分光法によるフォノンスペクトルピーク信号をもとに比較評価した。異なる成長圧で成長した試料の代表的なラマンスペクトルを比較して示す。Fig.5 は E<sub>2</sub>(high)フォノン信号の測定例である。成長ガス圧が高いほど信号ピークは鋭くなり、結晶性が向上することがわかる。Fig.6 は各成長圧において、成長温度と III/V 属原料供給比に関する同フォノンピーク半値幅を示す。成長圧力の上昇につれて半値幅は狭くなり結晶性が向上すること、半値幅の分布範囲も狭くなり成長の再現性が向上することがわかる。ただし、2400 Torr では六方晶 InN (▲●■) 成長の許容条件範囲は狭くなり、条件によっては立方晶 InN (▼) が混入しやすいことが分かった。

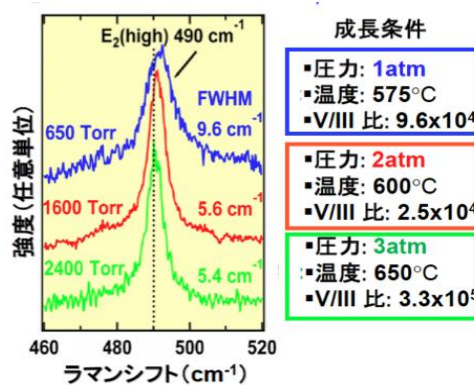


図 5. E<sub>2</sub>(high)フォノン信号

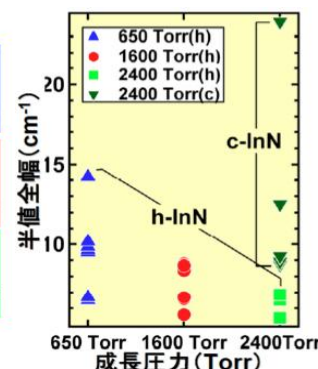


図 6. E<sub>2</sub>(high)フォノン信号の半値幅の成長圧力依存性

## (3) 「新基板結晶作製技術」グループ

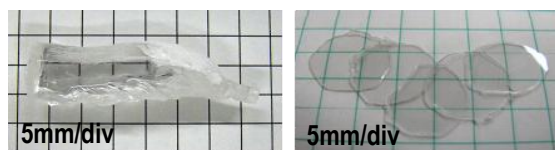
高品質な InN-InGaN 薄膜のエピタキシャル成長には、格子整合性の高い基板単結晶が必須である。本研究では、格子不整合率5%以下の基板結晶として、(a)導電性  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の厚膜結晶成長技術の構築、(b)希土類インジウム酸化物 LaInO<sub>3</sub> 単結晶の育成技術開発、(c)格子不整合率1%弱の LaBGeO<sub>5</sub> の単結晶育成技術開発、(d)InN 非極性面成長用基板結晶の探索的育成、を取り上げてきた。今年度から上記の(a)と(c)に注力した。基板としての評価は「薄膜結晶成長・デバイス化技術」グループとともに行った。

(a)  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>: Ga をフラックスとする溶液成長において B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を酸化防止 encapsulant に用いる新たな単結晶育成法を構築し、過飽和溶液における Ostwald-Miers 域(別名 metastable zone width)の制御により、図7に示すように最大 5.0mm 径の成長の再現を確認した。InN 基板用により大型育成を目指して、Ostwald-Miers 域の温度制御で継続実施している。単結晶成長には成長領域(growth sector)が存在することから、各 sector での Fe/Si 比の分布測定など結晶品質評価を進め、成長縞らしき周期変化を観測した。



図 7. 大型  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 単結晶

(b) LaBGeO<sub>5</sub>: 育成時の課題の一つに融液の大きな過冷却がある。融液の冷却速度  $dT/dt$  と過冷却度  $\Delta T$  の関係が、溶液成長で最近議論されている Nyvlt の式で表されることを、実測から融液成長で初めて検証した。本式を用いて結晶育成中に温度制御



(a) ブール (b) 研磨基板

図8. LaBGeO<sub>5</sub>単結晶

ることによって、図8に示すように、直径 10mm、長さ 20mm の[001]軸単結晶育成に成功した。さらに大型化を図るために、固液界面での facet 形成機構を考察し、結晶回転増加の効果を確認した。すでに融液温度と回転数の制御によって、大型化の見通しを得ている。

他方、従来の報告にある育成中の蒸発に関する新たな知見を得た。これまで蒸発物は B 酸化物とされていたが、連続した多数回育成で集めた蒸発物を電子線マイクロアナライザで調べ、Ge であることを確認した。組成変化の観点から最適な育成環境の検討を行っている。

研磨加工した結晶基板を「薄膜結晶成長・デバイス化」G に提供し、MOVPE 成長炉中での NH<sub>3</sub> 耐性試験と InN 薄膜成長を、サファイア基板と同様の条件下で実施し、InN{001}膜の堆積を確認した<sup>1)</sup>。

上記に加え、結晶の透過特性を測定した。図9に示すように、波長192.5nm~3.3 $\mu$ m まで透明であり、近紫外光デバイスへの応用を期待できる。LaBGeO<sub>5</sub> 単結晶は光非線形効果をもつことから、国内メーカーから結晶育成技術の技術指導依頼を受けている。

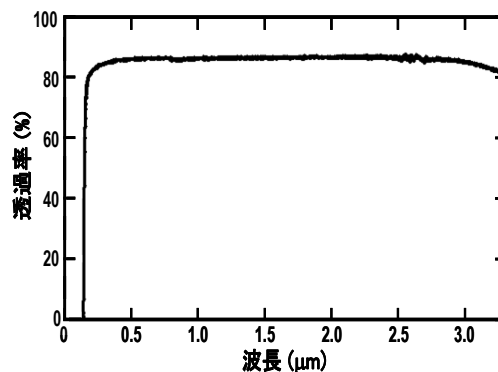


図9 LaBGe<sub>5</sub>の透過率

## §4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

#### ●論文詳細情報

1. S. Miyazawa, S. Ichikawa, Y. H. Liu, S. Y. Ji, T. Matsuoka, and H. Nakae, "Novel Substrate LaBGeO<sub>5</sub> Lattice-matching to InN", *phys. stat. sol. (a)*, 1-4 (2011)/DOI 10.1002/pssa.201000909.
2. Y. T. Zhang, Y. H. Liu, T. Kimura, M. Hirata, K. Prasertsuk, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Effect of Growth Temperature on Structure Properties of InN Grown by Pressurized-Reactor Metalorganic Vapor Phase Epitaxy ", *phys. stat. sol. (c)*, 8(2), pp. 482-484 (2011).
3. T. Hanada, T. Shimada, S. Y. Ji, K. Hobo, Y. H. Liu, and T. Matsuoka , "Strain relaxation mechanism of InGaN thin film grown on m-GaN", *phys. stat. sol. (c)*, 8(2), pp. 444-446 (2011) / DOI 10.1002/pssc.201000565.

### (4-2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 0件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 3件、海外 0件)