

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	可視光半導体レーザー用III-V族化合物混晶に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	吉野 淳二
Author(English)	Junji YOSHINO
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第1391号, 授与年月日:1982年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: , Report number:甲第1391号, Conferred date:1982/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

可視光半導体レーザー用 III-V 族化合物混晶
に関する研究

昭和 57 年 1 月

指導教官 柊 元 宏 助教授

東京工業大学 総合理工学研究科
物理情報工学専攻 博士課程

吉 野 淳 二

目次

第1章	序論	1
1-1	本研究の背景	2
1-2	本研究の目的と意義	6
1-3	研究の方針	8
1-4	本論文の構成	9
第2章	材料・デバイスの設計	10
2-1	Ⅲ-Ⅴ族化合物および混晶	11
2-2	可視レーザーダイオード	20
	ダブルヘテロ型可視レーザーダイオード	
	量子井戸型レーザー	
2-3	第2章のまとめ	30
第3章	結晶成長	31
3-1	結晶成長法の選択	32
	薄膜成長法の特徴	
	混晶作製の場合の制御性の比較	
	成長法を選択	
3-2	液相成長	41
	InGaP系の液相成長のこれまでの報告	
	相図計算	
	液相成長装置	
3-3	有機金属気相成長	45
	有機金属気相成長に関するこれまでの報告	
	成長装置の設計	

有機金属気相成長装置

3-4	第3章のまとめ	59
第4章	結晶評価	60
4-1	結晶学的評価	61
	液相成長層の評価Ⅰ	GaAs基板上のInGaP成長層
	液相成長層の評価Ⅱ	GaAlAs上のInGaP成長層
	有機金属気相成長層の評価Ⅰ	二元系成長層
	有機金属気相成長層の評価Ⅱ	混晶成長層
4-2	フォトルミネッセンスによる評価	103
	有機金属気相成長による二元系結晶の評価	
	GaAs基板上の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ($x \sim 0.5$) 成長層の評価	
4-3	欠陥準位による評価	115
	液相成長InGaPの評価	
	有機金属気相成長InGaPの評価	
4-4	第4章のまとめ	126
第5章	混晶の物理	127
5-1	予測される現象	128
	ミニバンドギャップの発生	
	混晶組成の空間的ゆらぎ	
	原子配列の乱れ	
5-2	観測結果	135
	混晶内の原子オーダーでの乱れ	
	混晶中の深い準位のDLTS測定	
5-3	デバイスへの影響	141
5-4	第5章のまとめ	142

第6章 結論および今後の展望	143
----------------	-----

6-1 結論	144
--------	-----

6-2 展望	147
--------	-----

謝辞	148
----	-----

本研究に関する発表	149
-----------	-----

参考文献	151
------	-----

第 1 章

序 論

本章では、まず背景としてⅢ-Ⅴ族化合物半導体の重要性をデバイス的な側面から明らかにし、さらにⅣ-Ⅴ族化合物半導体の研究の経緯を、半導体レーザーの開発という点から眺め、通信用の赤外レーザーの開発に始った研究が、新しい情報機器からの要請で、本研究のテーマである可視光レーザーの研究へと移って来ている点を述べた。さらに、混晶を用いた新しいデバイスを作製する上で、基礎研究の必要性について述べた。次に本研究の目的としている点を示し、背景との関連からその意義を明らかにした。最後に本論文の構成を示した。

1-1 本研究の背景

「エレクトロニクス材料は、シリコンで全てである」という考え方があ
る。この10年間に於けるコンピューターの処理能力は、指数関数的に増大して
来ているが、これを支えているのは、シリコンを用いた基本素子の集積技術の
進歩である。トランジスターからIC、LSI、VLSIというように、その
集積度は飛躍的に高められ、同時に、処理速度や信頼性の向上、消費電力の低
減を実現して来た。さらにシリコンはデジタル素子の材料としてばかりでなく、
その多結晶膜やアモルファス膜は、太陽電池の材料として大きな期待を集めて
おり、エネルギー問題の解決に一役買うことも確実だと思われる。シリコンは
地殻の30wt%を占めていて材料として豊富であることや、電子ビーム露光な
どシリコンの微細加工に適した新しい技術の進歩などを考えると、「シリコン
が全てである」という考え方も納得できるし、この状況は当分変りそうには見
えない。

ところでシリコンは、能動素子や受光素子など様々な機能を果す素子の
材料として、万能であるかに見えるが、光を出す、赤外や紫外の光を受ける、
マイクロ波帯の増幅をする、といった機能を果す素子の材料としては、全く不
適当である。このように、シリコンでは作れない素子の材料として、Ⅲ-Ⅴ族
化合物半導体が注目を浴びるようになり、それらを用いた発光素子やマイクロ
波素子が利用されるようになって来ている。赤や緑の発光ダイオードはすでに
我々の生活の中に定着している。だが、これらの用途だけでは、あくまでもシ
リコンの補助としての材料という域から脱することが出来ないように見える。

しかしながら、GaAsやInGaAsPの半導体レーザーを用いた新しい通
信システムの成功により、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体は、シリコンと同等の重要な
電子材料になったということができる。なぜなら、この情報化社会のなかの、
情報の処理と、情報の伝達という2つの柱の一方を担うものであるからである。

さらに近年、GaAsの高い移動度を利用した高速素子が開発されるに至り、近い将来、「エレクトロニクス材料として最も重要なものは、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体である」といわれる日が来てもおかしくないとと思われる。

さて、ここでⅢ-Ⅴ族化合物半導体の研究の現状を発光素子を中心に見てみよう。発光素子の研究の中で最も重点的に進められたのは、光通信用の半導体レーザーの開発である。従来の同軸ケーブルを用いた通信と比較し、光通信は、原料が豊富にあるSiO₂を媒体に用いること、周波数が高いため帯域が広くとれることなど多くの利点を持っている。従って情報量の増大で通信回線が不足している今日、現在の通信システムを補うもの、あるいは取って変わるものとして、光通信システムがクローズ・アップされているからである。半導体レーザーの開発は、光通信を目的としているため、光ファイバーの最も損失の少ない波長で発振するものを目指して進められた。このため、光ファイバーの低損失域が材料の純度の向上につれて、0.9 μ mから1.3 μ m、1.6 μ mと長波長に移るのに伴って、半導体レーザーの材料もGaAlAs系からInGaAsP系に変わってきた。そして、InGaAsP系の1.3 μ m帯のレーザーでは10⁶時間、つまり100年程度の寿命を持つものが得られるまでになって来ている。しかしながら、このInGaAsP系レーザーについては、温度特性に関して不満があり、Sbを含んだ新しい系の半導体レーザーの開発も並行して行われているのが現状である。

ところで、このような光通信用としての赤外半導体レーザーが、実用段階に達した現在、半導体レーザーの研究は、新しい方向に向けられ始めている。それは、情報の記録、読み出し、表示などに関する光源としての可視光発振の半導体レーザーである。

像情報の新しいメディアとして注目されている、民生用のビデオ・ディスクは、方式もほぼ通りに絞られ、利用も始まっている。カラー画像の記録には、数MHzという広い帯域幅を必要とするため、耐久性などを考える限り、コストの面を無視すれば、レーザー光を用いる非接触式の光方式が優れている。

と思われる。光方式では、記録密度を上げるためには、短波長の光を用いる方が有利であるが、実用上小型で安価という要請から、現在は He-Ne レーザーの 632.8 nm の光が用いられている。しかし、実用面からは、もっと小型の光源である半導体レーザーが適していることは、いうまでもない。現在十分な寿命が得られている短波長レーザーとしては、GaAlAs 系レーザーがあるが、発振波長は 740 nm 程度であり、コンピュータの補助記憶装置用としては、ともかく、民生オーディオディスク用としては、もっと短波長で発振するものが必要である。これに対して、ノイズの少ない新しい音声再生方式として注目されているデジタル・オーディオディスクは、ビデオ・ディスクの場合程、広い帯域幅を必要としないので、 780 nm の半導体レーザーを用いるということで、方式が決まる方向にある。しかし、この場合でも、光学系の自由度を増やすという意味からも、また記録密度を上げるという意味からも、より短波長のレーザーに対する要求がある。

また、コンピュータの新しい出力方式として、レーザービームプリンターが注目されているが、現在 810 nm の半導体レーザーを光源とするシステムが生産され始めている。しかし、このシステムに用いられる感光材の感度は一般に長波長に行くに従って急速に落ちるため、感度を向上させて高速化をはかるためには、より短波長で発振する半導体レーザーの開発が望まれている。この様に、可視光半導体レーザーに対する要望は、多岐にわたっており、従って、実用レベルのデバイスが開発されれば、その用途は通信用赤外レーザーとは異なると予想されている。

以上、Ⅲ-V 族化合物デバイスの重要性と現状を、半導体レーザーについて眺めてみたが、その他にもⅢ-V 族および関連混晶材料を用いる多くの重要なデバイスがある。Ⅲ-V 族化合物半導体を用いる利点は、目的に最も適した材料を「選択できる」こと、あるいは場合によっては「設計作製できる」ことである。個々のⅢ-V 族化合物の特徴とそれを生かした素子の組み合わせを思いつくまじに上げると Table 1-1 のようになる。

特 徴	特徴を生かせるデバイス
直接遷移型である	発光素子
広い禁制帯幅をもつ	高温動作素子 可視発光素子
高い移動度を示す	高速動作素子 マイクロ波素子 磁気応答素子
異種接合が可能である	半導体レーザ 高注入トランジスタ 高効率太陽電池 超格子素子

Table 1-1 III-V族化合物半導体の特徴とそれを生かした素子

III-V族化合物半導体およびその混晶系は、このように多くの特徴を持っているにもかかわらず、それを十分生かした素子を作製するまでには至っていない感がある。それは、シリコンと異り、2元以上の複雑な化合物であることが原因の一つであろう。例えばこのために結晶成長や欠陥の制御はシリコンとは数倍ものにならない程むずかしい。従って、結晶成長だけに限っても、まだ改良すべき点が非常に多くあるのが現状である。また、多元混晶を用いた多くの超微細構造素子の今後の開発では、さらに精密な欠陥制御が必要である。このようなIII-V族化合物と、その混晶を用いる今後のデバイスの重要性を考えて、より基礎的に見直そうとする動きが出て来ている。

1-2 本研究の目的と意義

本研究の背景で述べたように、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体を用いた半導体レーザーの研究の興味は、通信用の赤外半導体レーザーの開発も一段落し、ビデオディスクやレーザービームプリンターなどの新しいシステムへの応用面から可視半導体レーザーの開発に移って来ている。可視レーザー用材料としては、従来赤外レーザーに用いていた系では、不十分であり、新しい系を用いなくてはならない。この新しい系の作製技術としては、赤外半導体レーザーの作製に用いた液相成長法では、原理的に困難が予想され、新しい成長法が必要だと思われる。

さて、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体を用いる大きなメリットは、異種接合が形成できることだが、今後この性質を利用した、多層構造を持つ素子が重要になって来ると思われる。多層構造化することによって、単に素子の性能や機能を良くすることができるようになるからである。しかしながら、このためには、任意の組成の結晶を、任意の厚さだけ正確に制御して作製する必要がある。現在、このような高い精度を有する薄膜の成長法として、分子線エピタキシャル成長法があるが、Ⅲ-Ⅴ族化合物の全ての結晶を十分制御性良く成長することが出来るかどうかは疑問がある。また分子線エピタキシャル成長法は、超高真空 ($\sim 10^{-10}$ Torr) を必要とするため、生産用としては向いていない。この様な面からも、制御性が良く、また成長物質に制限の少ない新しい成長法を確立する必要がある。

次に、Ⅲ-Ⅴ族化合物を用いて素子を作製する場合問題になるのは、「混晶を使う」という点である。二元のⅢ-Ⅴ族化合物半導体だけを見ても、Ⅴ族の蒸気圧が高いことから、欠陥や界面の振る舞いはシリコンの場合とは大きく違い、それらを十分に理解するまでには至っていない。まして混晶の物理は全く分っていないに等しい。バルクを用いた素子では、界面や欠陥などの微小な乱

れは、素子の性能や信頼性を決定するパラメーターに留っていたが、新しい超微細構造の中では、素子そのものの原理を左右することになって来ることが予想される。従って混晶内部の物理を知ることは急務であると思われる。

本研究では、背景で述べた可視光半導体レーザーの必要性和、上記の新しい結晶成長法の確立の必要性、および混晶の基礎研究の必要性を踏まえて、次の点と目的とした。

i) 新しい可視光半導体レーザー用材料の開発

ii) 可視光半導体レーザー用材料を含めたⅢ-Ⅴ族化合物混晶を制御性良く成長することのできる新しい成長法の確立

iii) Ⅲ-Ⅴ族化合物混晶の微小領域での乱れを測定すること

1-3 研究の方針

まず、Ⅲ-Ⅴ族化合物混晶全体の物性を検討し、可視レーザー用材料として有望なものを取りあげる。次にこの系に最適な成長法を検討する。具体的には、従来は可視レーザー用材料としてGaAlAs系が注目されていたが、より短波長で発振させるために、InGaP系あるいはInGaAlP系の新しい材料と取りあげる。これらの材料は、これまで可視発光材料として有望視されていたにもかかわらず、適当な結晶成長法がなかった。本研究では、従来の液相成長法と有機金属気相法という新しい成長法で、この系の成長を試みる。有機金属気相法は、成長法自身が確立しているもので、まず成長装置を作成し、二元系から成長を行い、より複雑な系の成長へと発展させる。また同時に、作製した混晶中の乱れを、フォトルミネッセンスや接合容量過渡変化法を用いて調べることにする。

1-4 本論文の構成

本論文の構成は、以下の通りである。

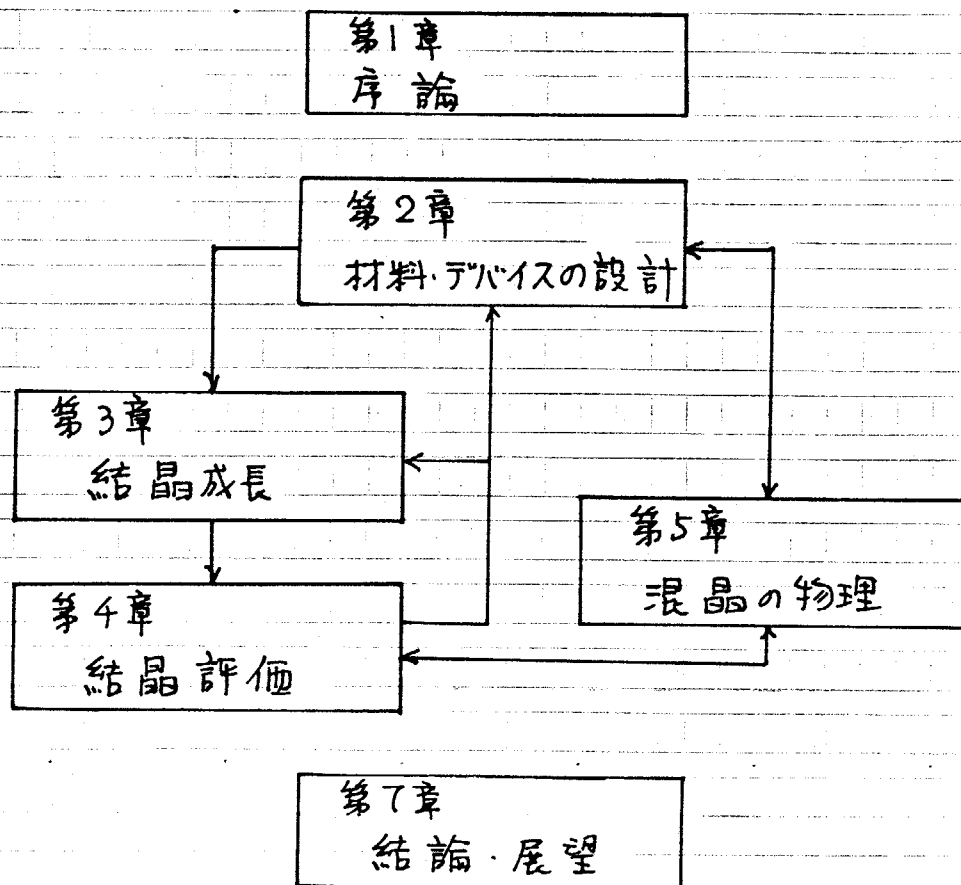
第2章は「材料・デバイスの設計」と題し、半導体材料全般を概観し、本研究の目的に合った、材料と素子の構造設計について述べる。

第3章は「結晶成長」で、第2章で設計した系を具体的に作製する方法を検討し、成長装置作製までを述べる。

第4章は「結晶評価」とし、液相成長及び有機金属気相成長層と、様々な手段で評価し、成長の最適化について述べる。

第5章は「混晶の物理」と題し、特に極微細構造素子中で問題となると考えらる、混晶の組成や挙動について述べる。

各章は、次のフローチャートで示す関係になっている。



第2章

材料・デバイスの設計

本章では、広く半導体材料の物性を概観し、次に可視光半導体レーザー用材料として必要な条件を考え、この様な面から材料を検討する。現状では、Ⅲ-Ⅴ族化合物が最適である点を認識し、Ⅲ-Ⅴ族化合物混晶の禁制帯幅や格子定数などを考慮し、可視光レーザー用材料として最適な、混晶系及び構造について述べる。

2-1 III-V族化合物 および 混晶

注入型の半導体レーザー用材料として必要な条件は多くあるが、次の点は重要である。

i) 直接遷移型である。

ii) 価電子制御が容易で p-n 接合が形成できる。

iii) ダブル・ヘテロ構造の作製ができる。

間接遷移型の場合でも不純物準位を用いて、レーザー発振を行うことは、理論的には可能であるが、一般に不純物準位を通しての再結合速度は遅く、このためレーザー共振器を形成した場合、十分な利得を得ることは困難であり、i) はどうしても必要な条件となる。実際に不純物準位を用いた、レーザー発振の報告は少く、GaAsP中のN中心を用いた、低電流での発振の報告があるにすぎない。少数キャリアの注入のため、ii) は当然の条件であり、さらにレーザー発振には高電流密度の注入を必要とするので直列抵抗を十分低くすることも必要である。このためには、不純物を高濃度にドーピングできることが必要である。iii) については、実用上動作電流が小さいというが使いやすく、このためには、キャリアと光の閉じ込めが必要となり、このためには少くともダブルヘテロ構造の作製が可能であることが条件となる。この様な面から、様々な半導体材料全体を眺めてみることにする。

Table 2-1 に IV族と、III-V族、II-IV族の元素化合物の物性（禁止帯幅、格子定数、遷移型、線膨張係数など）をまとめて示してある。III-V族とII-IV族化合物半導体は、いずれも $A^N B^{8-N}$ 型の化合物で、1原子当りの平均の原子価電子の数は、SiなどのIV族と同じ4ヶである。Si, Ge, C などでは、結合は対等で、共有結合であり、ダイヤモンド型の結晶構造を持っているが、III-V族、II-IV族というように、周期表の外側の組み合わせになるにつれて、2つの原子の電子親和力の異いが大きくなり、結合は共有結合から、イオン結合的

		晶形 ¹⁾	格子定数 (Å) ²⁾	禁帯幅(eV) ³⁾	線膨張係数(%)	伝導型 ⁴⁾
IV	C	d	3.56		$\times 10^{-6}$	
	Si	d	5.431	1.11 (i)	2.33	
	SiC	z.b. etc.	4.359	3.1-2.75 (i)	5.7	
	Ge	d	5.658	0.66 (i)	5.75	
III I V	BN	六方	3.55	7.2 (i)	a: -2.9 c: 40.5	
	BP	z.b.	4.538	2 (i)		
	BA ₃	z.b.	4.777	1.6 (i)		
	BSb					
	AlN	w.	4.400	5.9 (d)	4.8	
	AlP	z.b.	5.45	2.4 (i)		
	AlAs	z.b.	5.661	2.16 (i)	5.2	
	AlSb	z.b.	6.136	1.58 (i)	4.88	
	GaN	w.	4.510	3.39 (d)	a: 5.59 c: 7.75	n
	GaP	z.b.	5.450	2.26 (i)	5.81	
	GaAs	z.b.	5.653	1.42 (d)	8.68	
	GaSb	z.b.	6.096	0.73 (d)	6.70	
	InN	w.	4.99	1.8		
	InP	z.b.	5.869	1.35 (d)	4.50	
	InAs	z.b.	6.058	0.36 (d)	5.19	
	InSb	z.b.	6.479	0.17 (d)	5.04	
II I VI	ZnO	w.	4.57	3.4		
	ZnS	z.b.	5.409	3.66 (d)		n
	ZnSe	z.b.	5.669	2.67 (d)		n
	ZnTe	z.b.	6.103	2.26 (d)		p
	CdO	v.s.				
	CdS	w.	5.851	2.42 (d)		n
	CdSe	w.	6.079	1.67 (d)		n
	CdTe	z.b.	6.477	1.60 (d)		p(n)

Table 2-1 IV, III-V, II-VI 族半導体の基礎物理量

- 1) dはダイヤモンド型, z.b.は zinc blend型, wはラリツ鉱型, v.s.はNaCl型を示す。
- 2) 六方晶形のものについては $\sqrt{2}a$ の値を示した。
- 3) かつこ内は dが直接遷移型, iが間接遷移型を示す。
- 4) 特になりの伝導型しか得られないものについて示した。

な性格が強くなって来る。これに伴って、ダイヤモンド型の2つのサブ格子に異った原子の入った zincblend 型から、六方晶形のウルツ鉱型に変わり、禁止帯幅も広くなる傾向を示す。禁止帯幅が広くなることは、可視発光材料としては有利であるが、禁止帯幅が広くなると同時に、高抵抗になり、また一方の伝導型のものしか得られなくなってしまう。低抵抗にできないのは、自己補償効果といわれる現象があるためである。これは、一方の型の不純物をドーピングすると、余分になつた電子(ホール)が再結合する際のエネルギーにより、もう一方の型の空孔を作ることによると、理解されているが、まだ十分良く分っていないわけではない。しかし、結晶作製が熱平衡に近い状態で行われる限り、この現象を抑えることはできないと思われる。

さて、ここで半導体レーザー用材料の条件 i)~iii) を考えてみよう。i) の直接遷移型という条件から IV 族半導体と III-V 族の広い禁止帯幅を持つもの (AlP, GaP, AlAs など) は半導体レーザーの動作層としては使えないことになる。次に ii) の条件から II-VI 族化合物と III-V 族化合物の N を含むものが、除かれてしまう。さらに III-V 族化合物のうち B を含むものは、結晶成長が困難で、まだその物性が良く分っていないものも多い。従って、i), ii) の条件から半導体レーザーの活性層として利用できる二元系材料は、GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb の5種類になってしまう。この様に考えると半導体レーザーに利用できる最大の禁止帯幅を持つものは、GaAs であり、その禁止帯幅は 1.42 eV (300K) で、赤外の発光しか期待できない。さらに広い禁止帯幅を持つ材料を得るためには、もっと広い間接型の禁止帯幅を持つ AlP, AlAs, GaP といった二元系化合物との混晶を作ることが、どうしても必要になってくる。

III-V 族化合物で、B と N を除いた、III 族が Al, Ga, In, V 族が P, As, Sb のみからなる混晶を考えると、単純に組み合わせを作ると、3元系が18ヶ、4元系が15ヶ、5元系が6ヶ、6元系が1ヶできることになる。

III-V 族化合物半導体のうち二元系のものは、引き上げ法やブリッジマニ法により、バルクの結晶を得ることができる。しかし、3元以上の混晶結晶を、組

成を正確に制御して、再現性良く作製することは、現在のところ不可能である。また、二元系結晶の場合であっても、Siの場合と異なり、バルク結晶の結晶性が悪いので、そのまま活性層として用いることは事実上できないのが現状である。したがって、いずれの場合でも、実際の動作層は、エピタキシャル成長によって得ることになる。しかしながら、実際の動作層となる結晶が、エピタキシャル成長によって作製されるからといって、成長の台となる基板結晶は、何でも良いということにはならない。結晶性の良い動作層を得るためには、基板として必要な条件が、いくつかある。たとえば、基板と成長層の格子定数が合わないとき、格子定数の違いにより、界面に応力が発生する。これを緩和するためにある方向にそって、刃状転位が形成される。これが、いわゆる misfit dislocation である。このような欠陥が導入されると、界面に多くの dangling bond が形成される。これらの dangling bond は禁止帯内に連続した電子準位を形成するが、これらは、非発光再結合中心として働く可能性があり、少数キャリアを用いる素子では、不都合である。したがって、良質の動作層を作製するためには、格子定数を合せることが、第一の条件である。これと同時に考慮しなくてはならない条件として、熱膨張係数が大幅に異なるという点がある。一般に結晶成長は、素子の動作温度よりも、はるかに高温で行われるので、成長後、動作温度まで温度を下げると、基板と成長層の熱膨張係数の違いがあると、バイメタルの様に、両者の間に巨大な応力が残されることになる。このような残留応力が存在すると、素子を動作する際、温度上昇や、電子ホールの再結合エネルギーの助けをかりて、徐々に解放されることになる。この際、欠陥を発生させたり転位を増加させる現象を伴う。このため素子は劣化することになり好ましくない。したがって、熱膨張係数を合せることも、重要な条件である。残留応力の大きさは、単に熱膨張係数の違いだけでなく、弾性定数の大きさも関係して来るので、結晶について、予想することは難しい。次に、エピタキシャル成長の場合、基板に存在する転位は、そのまま受け継がれる可能性が高いので、やはり転位は少い必要がある。また、結晶成長は高温で行われるため、基板の原

子が、成長層に拡散される可能性がある。したがって、基板に不純物が少ないことは、もちろんであるが、基板の構成原子自体の拡散も考えられるので、これも考慮する必要がある。たとえば、Ⅲ-Ⅴ族化合物の成長基板としてⅣ族やⅡ-Ⅵ族化合物半導体を用いると、これらの原子は、エピタキシャル層内では、ドナー又はアクセプターを形成するので好ましくない。どうしても用いなければならぬ場合は、厚い緩衝層を基板と動作層の間に設けた方がよい。以上、基板として必要な条件をまとめると次のようになる。

i) 成長層と格子定数が合うこと。

ii) 成長層と熱膨張係数が大幅に異なること。

iii) 転位などの欠陥が少ないこと。

iv) 成長層に対して不都合な不純物を提供しないこと。

さて、3元以上の混晶を、上述の制約のもとに考えてみることにする。まず、184の3元系の禁止帯幅の変化できる範囲と、格子定数の合う2元系基板が存在するものの禁止帯幅を Fig. 2-1 に示した。3元系だけで、格子定数と禁止帯幅を独立に変化させることのできる系は、GaAlAs系と、GaAlP系のみである。その他の系は、ある組成の時だけ2元系基板と格子定数と合せることが、出来るにすぎない。したがって、2元系から3元系にすることにより、可視レーザー用材料として有望な系は、やはり GaAlAs系しかないことになる。禁止帯幅と格子定数は、3元系では独立に変化させることはできないので、さらに自由度を増加させることが必要である。4元系にした場合の禁止帯幅と格子定数の関係を、代表的な系について Fig. 2-2 に示した。単に4元系にしたからといって自由度が広がるわけではない。Fig. 2-2にはⅡ-Ⅵ族化合物の4元混晶とも示しているが、Ⅲ-Ⅴ族混晶の場合程自由に格子定数と禁止帯幅を変化させることが、できないことがわかる。4元混晶にすることで、かなり自由に、格子定数と禁止帯幅を変えられるという性質は、Ⅲ-Ⅴ族化合物の1つの特徴であると考えべきである。4元混晶では、Fig. 2-2 の3元系で囲まれる、ほとんど全ての領域を実現できるので、興味の中には、いかに2元基板上に格子定数

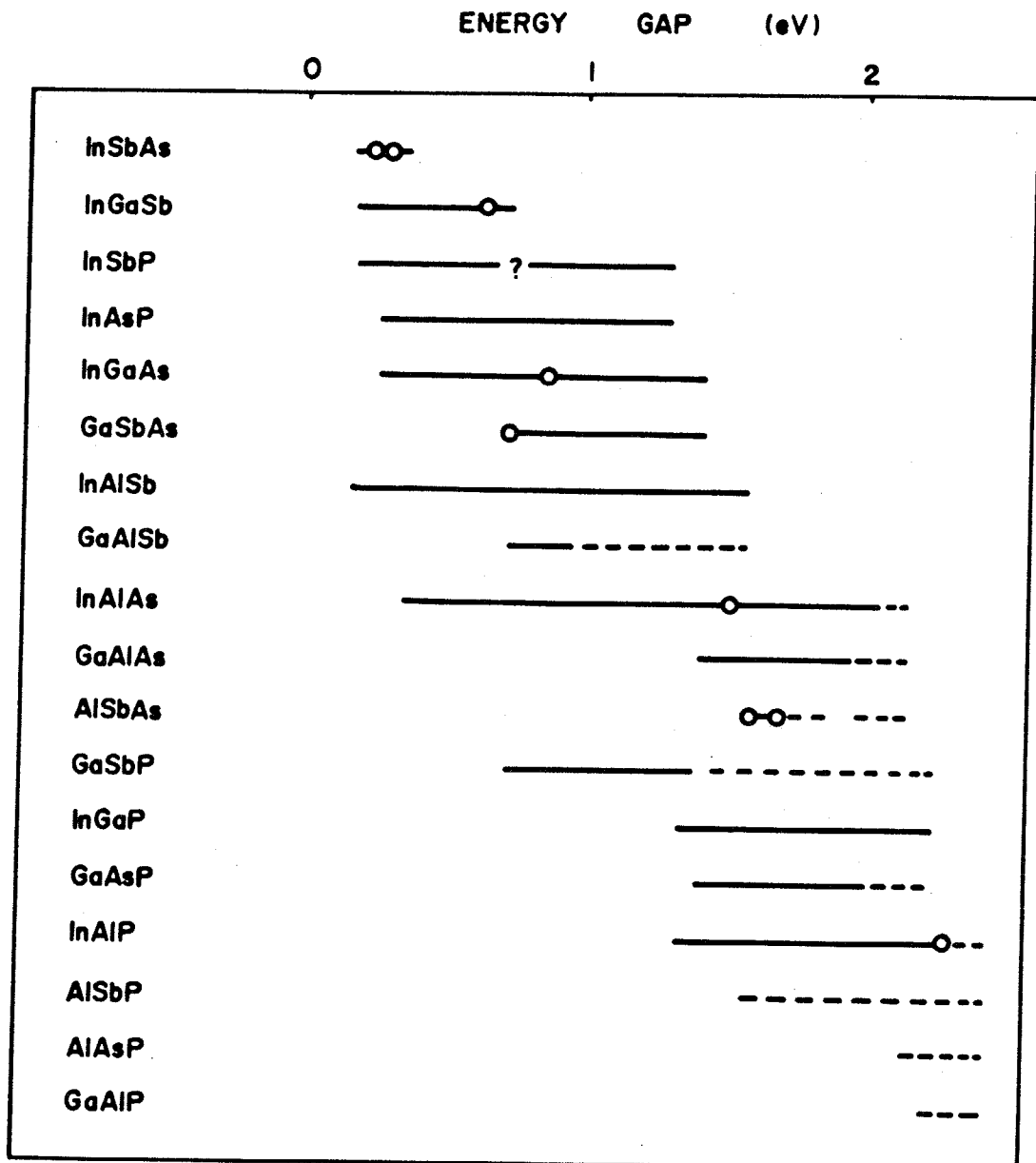


Fig. 2-1 3元系 III-V 族化合物の禁止帯幅

18 種の In, Ga, Al, Sb, As, P からなる 3 元混晶の禁止帯幅の広がり
を示す。実線(—)で直接遷移領域を破線(---)で間接遷移領域を示し
た。また(O)で格子整合する 2 元基板の存在する点を示した。

GaAlAs, GaAlP はほぼ全域でそれぞれ GaAs, GaP に格子整合するの
で特に示していない。

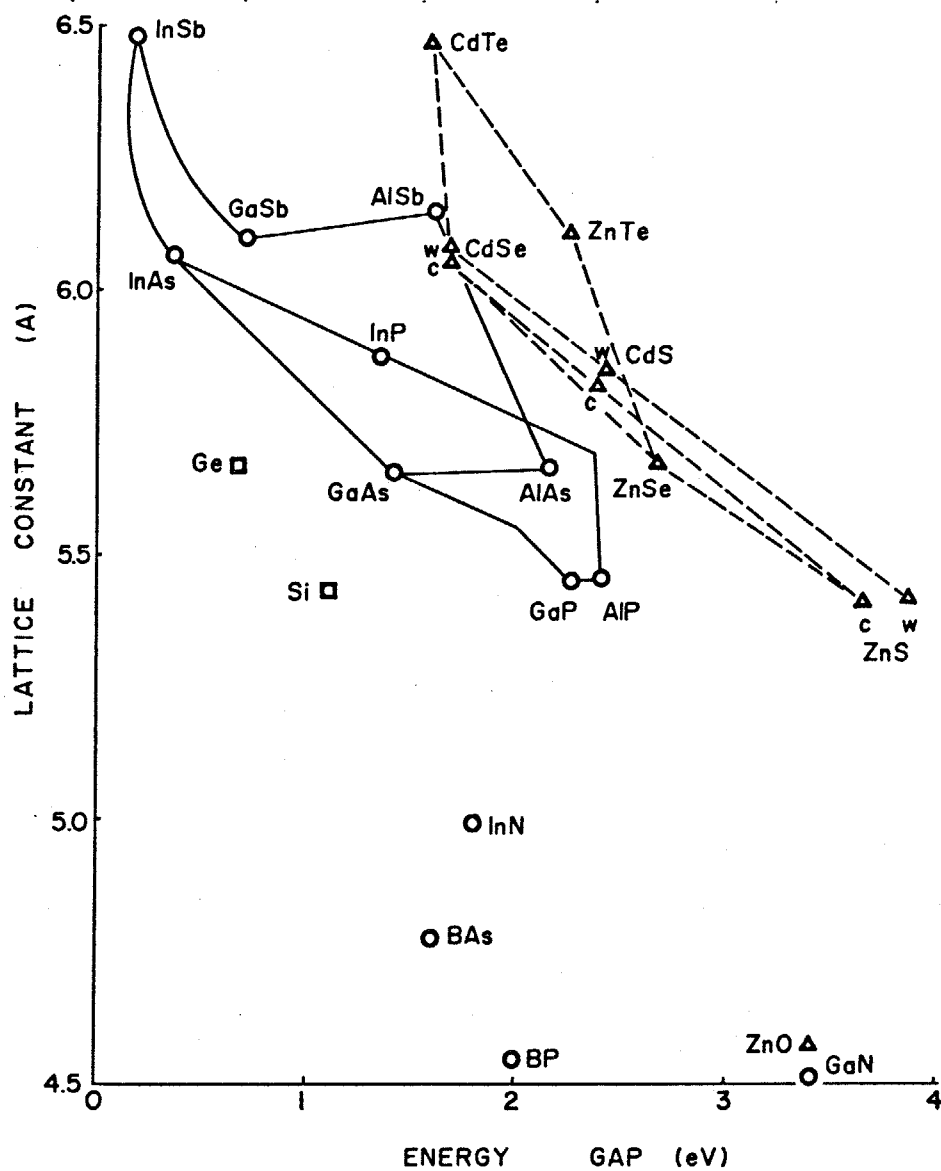


Fig. 2-2 IV族, IV-V族, II-VI族半導体のバンドギャップと格子定数の関係

III-V族, II-VI族についてはまた3元, 4元混晶を示してある。
ワルツ鉱型結晶の場合VIAで格子定数を示している。

を合せたまま、異る禁止帯幅の成長層を作製できるかということになる。4元系について基板と、その上に格子定数を合せたまま成長できる禁止帯幅を考えると、Fig. 2-3 のようになる。直接遷移型として最大の禁止帯幅をもつものは、GaAs 基板上の InGaAlP の 2.3 eV ということになる。さらに元の数を増加することにより、熱膨張係数を合せることのできる可能性があるが、禁止帯幅を広げることからは、メリットは少ないと思われる。

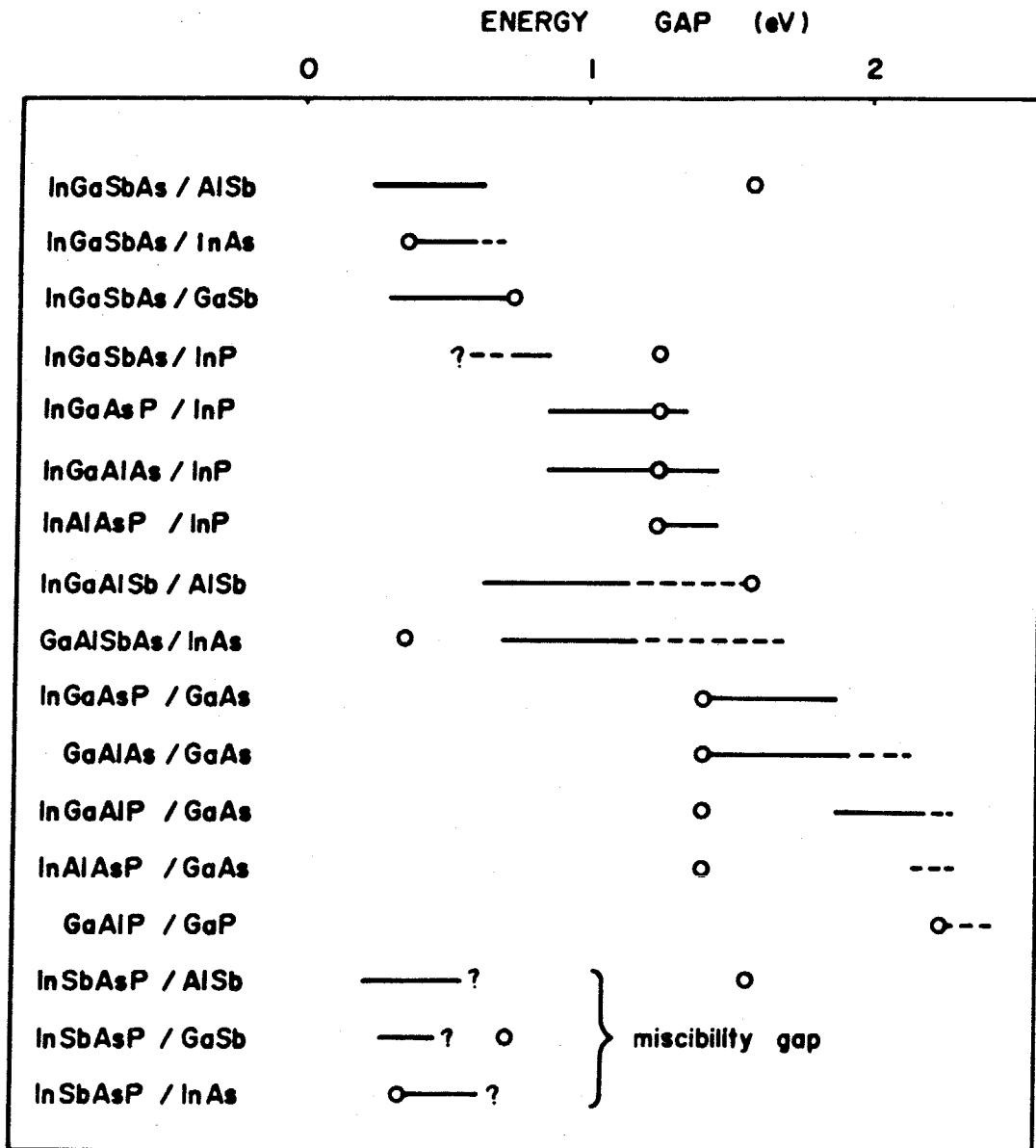


Fig. 2-3 二元系基板に格子整合する四元系Ⅲ-Ⅴ族化合物混晶の
禁止帯幅

実線で直接遷移領域、破線で間接遷移領域を示す。

また(○)は基板の禁止帯幅を示す。

以上、レーザー材料という立場から、Ⅲ-Ⅴ族化合物混晶を眺めて来たが、原理的には、Ⅲ-Ⅴ族化合物混晶を用いることにより、 0.2 eV から 2 eV に至る広い波長範囲の半導体レーザーを作れることが分る。 2 eV という値は、波長にして 620 nm であり、この波長はビデオディスクに用いられている。

He-Ne レーザーの 632.8 nm よりも短く、十分これに取って代わる値である。レーザー以外の興味としては、高い移動度を利用した、高速動作素子やマイクロ波素子があるが、この場合は、本研究の目的とは反対の材料、すなわち、禁止帯幅のせまい材料が有望となる。これらの材料は移動度が大きいと同時に、有効質量も小さく、現在用いられている GaAs よりさらに有利だと考えられる。しかし、基板との格子整合のため、混晶を用いなければならず、これは、第5章で述べる混晶内の乱れの問題との関係もあり、結晶成長法の改良がまだ十分でないこともあり、今後の興味深い問題である。

2-2 可視レーザーダイオード

② 半導体レーザーは、1962年に GaAs のホモ接合の 77K におけるパルス発振の報告が初めてであった。しかし、その発振の威力は非常に高く実用上問題があった。その後、ダブルヘテロ構造が考案され、さらに、GaAlAs という幸運な材料の発見により、1970年には室温連続発振が報告された。

ダブルヘテロ構造を持つ半導体レーザーの構造を Fig. 2-4 に示す。ダブルヘテロ構造というのは、活性層をより禁止帯幅の広い材料で、はさんだ形を持つものである。この様な構造を作成すると、キャリアは、それぞれポテンシャルエネルギーの差のために、活性層内に閉じ込められる。一方半導体の誘電率は、禁止帯幅 E_g と

$$\epsilon = 1 + \left(\frac{\hbar \omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (2-1)$$

④ という関係を持っている。ここで ω_p は

プラズマ振動数である。 $(\omega_p = [4\pi n e^2 / m]^{1/2})$ したがって、禁止帯幅の狭い活性層の屈折率は、まわりの層の屈折率より大きくなり、キャリアの閉じ込めと同時に、光の閉じ込めも実現できる。

一般の半導体レーザーの構造は、Fig. 2-4 に示すようなものであるが、近年、量子井戸型レーザーと呼ばれる新しいタイプの半導体レーザーが考案され、試作が行われている。可視光半導体レーザーも、この様な構造により作成できるので、従来のダブルヘテロ構造型レーザーと、量子井戸型レーザーの両方について、材料の組み合せを考えてみることにする。

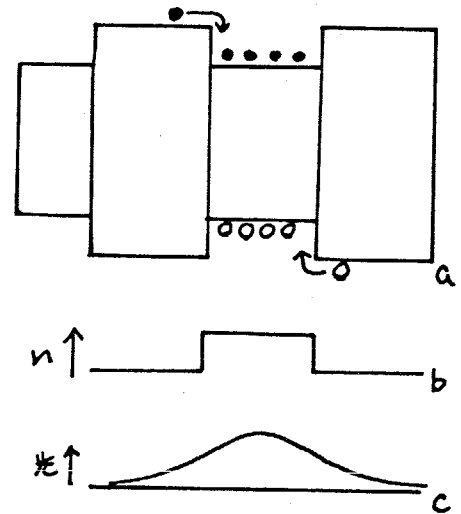


Fig. 2-4 ダブルヘテロ構造の原理

a. キャリアの閉じこめ b. 屈折率分布
c. 光の閉じこめ

ダブル・ヘテロ型 可視レーザーダイオード

可視レーザーダイオードの開発は, GaAs/GaAlAs 系の赤外レーザーの発展として, 活性層に Al を加えるという方向で, 精力的に行われて来た。しかし, GaAlAs 系のレーザーでは転位が動きやすいこと, また短波長化するために Al を活性層に多く入れたため, ファブリ・ペロー共振器を形成する端面の酸化が, 悉くこのため, 開発の初期には急速に劣化が起り, 実用化はほとんど不可能と考えられた。しかし, その後, Te などの不純物により, 転位の固定が出来ることや端面パッシベーションなどにより, 寿命は飛躍的に伸び, 7400 Å より長波長側では 10⁴ 時間以上のものが得られている。しかし, 発振波長が 7200 Å よりも短波長になるに従って, 発振の閾値は急速に上昇し (Fig. 2-5), これと同時に, 寿命も極端に短くなってしまうことが報告されている。現在, この現象は, 活性層に Al を入れることにより, 伝導帯の Γ 点と X 点のエネルギー差が小さくなるためと説明されている。

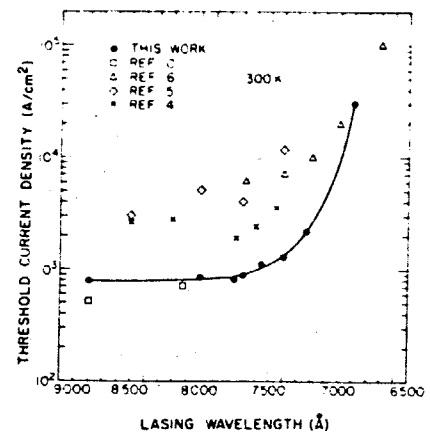


Fig. 2-5 GaAlAs レーザーの
発振波長と閾値電流 ⑥

Fig. 2-6 に GaAlAs 系の Γ 点 X 点の禁止帯幅の変化を示すが, 7000 Å の禁止帯幅を持つときの, Γ 点と X 点の差は, 0.2 eV 程度になってしまう。Ⅲ-Ⅴ族化合物混晶では, 禁止帯幅の大きいものは, 直接遷移から間接遷移に移行するので, 同様の

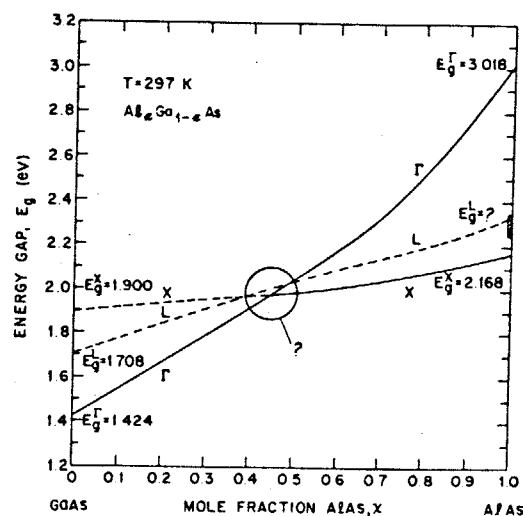


Fig. 2-6
GaAlAs の
X に対する
禁止帯幅の
変化 ⑦

問題が生じることを予想される。

可視レーザー用材料として、研究が行われている系としては、GaAs 又は GaAsP 基板上に格子整合して成長させた、InGaAsP 系があるが、結晶成長に困難があり、有望視されているにもかかわらず、研究は余り進んでいない。(詳細な研究状況は、InGaP の液相成長の節の中で述べる。)

さて、Ⅲ-Ⅴ族化合物混晶で可能な可視レーザーの構造を考えるために、

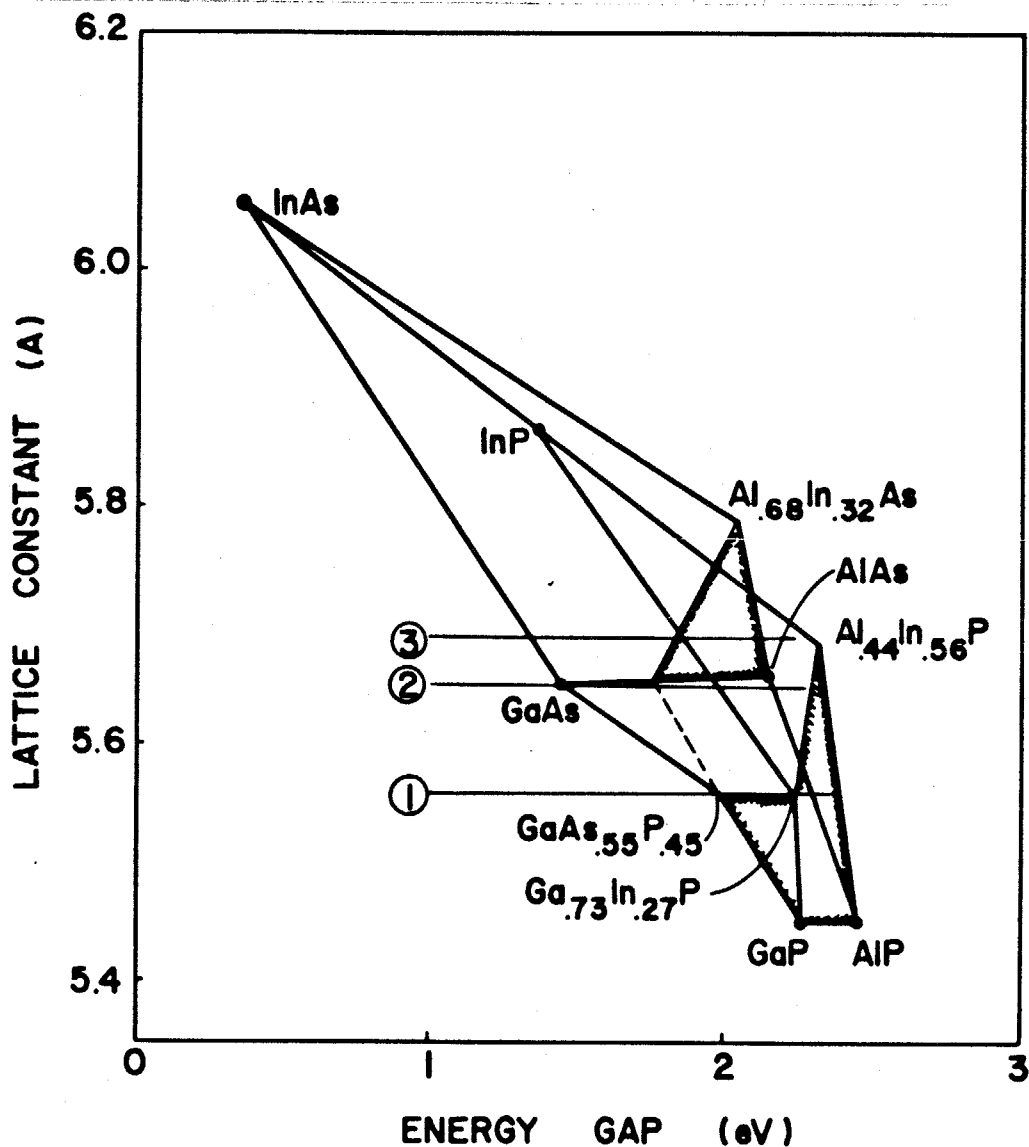


Fig. 2-7 広い禁制帯幅をもつ4元素Ⅲ-Ⅴ族化合物混晶の禁制帯幅と格子定数の関係

InGaAsP, InGaAlAs, InGaAlP, InAlAsP, GaAlAsP の5つの系について示してある。斜線は、直接遷移型を示している。

①②③は可視レーザー用材料として有望な系を示している。

禁制帯幅の広い領域の四元混晶について、格子定数と、禁制帯幅の関係を見てみると Fig. 2-7 のようになる。この図には、 InGaAsP , InGaAlAs , InGaAlP , InAlAsP , GaAlAsP の5つの四元混晶系を示してある。これから分る様に四元混晶のうち、直接遷移型として最大の禁制帯幅を持つものは、 $\text{In}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{P}$ の、2.3 eV であるが、クラッド層が間接遷移型であることも良いことと、活性層とクラッド層の禁制帯幅の差が、0.3 eV 程度必要であることを考えると、この最大の禁制帯幅をもつ $\text{In}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{P}$ にこだわる必要はなくなる。そこで、ダブルヘテロ構造の作成できる、最良の組み合わせは、Fig. 2-7 の中に②で示した線上である。これは、三元基板の GaAs を利用できることもあり、有利である。実際の構造は、

i) $\text{In}_{0.49}\text{Al}_{0.51}\text{P} / \text{In}_{0.49}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.51}\text{P} / \text{In}_{0.49}\text{Al}_{0.51}\text{P} / \text{GaAs}$ というものになる。 x の値を変えることにより、発振波長を変えることができ、活性層とクラッド層の禁制帯幅の差を 0.3 eV とすると、活性層の禁制帯幅は、2 eV 程度になり、おそらくⅢ-V族化合物混晶で作製できる最も短波で発振するレーザーになると思われる。

しかしながら、上記の系は活性層に Al が入ることから、結晶成長が非常に困難であることが予想される。活性層に Al を含まない系としては

ii) $\text{In}_{0.49}\text{Al}_{0.51}\text{P} / \text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P} / \text{In}_{0.49}\text{Al}_{0.51}\text{P} / \text{GaAs}$

iii) $\text{Ga}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{As} / \text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P} / \text{Ga}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{As} / \text{GaAs}$

などが考えられる。この場合活性層は $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ であるため、禁制帯幅は、1.9 eV となり i) のものより多少小さくなる。ii), iii) の構造は、全て三元系で構成されているが、このため各層の組成は大きく異っており、結晶成長、とくに液相成長の場合困難が予想される。そこで InGaAsP 系のみでダブルヘテロ構造を作製するとすれば、

iv) $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P} / \text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y / \text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P} / \text{GaAs}$

という構造になり、禁制帯幅の差を 0.3 eV にとると、活性層の禁制帯幅は、1.6 eV (7700 Å) となり、可視レーザーとしては、かなり不満である。

以上では、二元系の基板のみを利用することを考えたが、基板として、二元系基板からグレディドに組成を変化させて作製した三元混晶を用いることができると思えば、さらにいくつかの可能性が考えられる。このような場合の、可能性を Fig. 2-7 の ① と ③ で示してある。

①は基板として GaAsP を用いた場合で、活性層も同じ組成のものを用いることになる。

v) $\text{InGaP} / \text{GaAsP} / \text{InGaP} / \text{GaAsP}$

この場合、 GaAlAs 系レーザーの場合と同じく、 X 点と Γ 点のエネルギー差が問題になって来ることが予想されるが、この点を無視すれば、禁制帯幅の差を 0.3 eV にとっても 1.95 eV 程度の活性層を形成することができる。

次に、やはり三元基板を利用できる場合の③の可能性である。これは、 P を含まない材料だけで形成したもので、分子線エピタキシャル法などの場合有利であると思われる。

vi) $\text{InAlAs} / \text{InGaAlAs} / \text{InAlAs} / \text{InGaAs or InGaP}$

この場合でも、禁制帯幅の差を 0.3 eV にとっても 1.9 eV の活性層を形成できる。

量子井戸型レーザー

普通のダブルヘテロ構造をもつ、半導体レーザーでは、発振の閾値電流は、活性層のキャリア濃度に依存するので、注入電流が一定ならば、活性層の厚みは薄い方が閾値電流は下がり、大きい出力を必要としな^①り場合は有利であるが、 $0.15\mu\text{m}$ 以下にすると再び閾値電流は急速に大きくなる。これは、活性層の界面や結晶性の問題も考えられるが、もう一つの問題として、光の閉じ込めが不完全になることが予想される。発振波長を λ 、活性層の屈折率を n とすると、活性層の厚みが λ/n よりもはるかに小さくなると、光の閉じ込めは不可能になることが予想できる。したがって $9000\text{\AA}$ で発振する GaAs レーザーの場合、活性層厚の最低値は、 $0.2\mu\text{m}$ 程度におさえたいことが予想される。実際の半導体レーザーの活性層厚は $0.15\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 程度で作られている。

一方、近年この活性層の厚さを極端に小さくした量子井戸型レーザー^②というものがあり、作製し初められている。この量子井戸型レーザーというのは、Fig. 2-8 に示すようなものである。活性層厚をしだいに小さくしてゆき、それが電子の平均的波長に近づくと、ダブルヘテロ構造は電子に対してポテンシャルの井戸として働くようになり、電子準位は離散的になる。この準位を利用して、レーザー発振を行うものが量子井戸型レーザーである。常温付近での平均的な電子の波長は、

$$\lambda = h/p = h/\sqrt{3mkT}$$

$$\sim 60\text{\AA} \quad (2-2)$$

であり、実際 $100\text{\AA}$ 程度の活性層厚から準位のスプリットが観測されている。

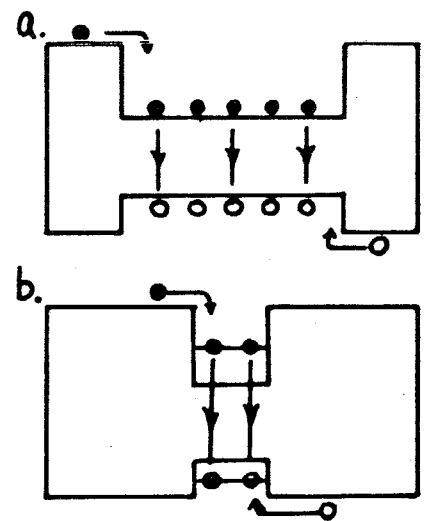


Fig. 2-8 量子井戸型レーザーの原理

a. 通常のDH型レーザー

b. 量子井戸型レーザー

活性層厚が小さくなると量子化する

次に、この様なポテンシャルの井戸の内部にできる電子準位を考えてみることにする。界面が非常に急峻であると仮定すると、伝導帯に存在する電子（価電子帯のホール）は、Fig. 2-9 の様なポテンシャルのある空間に存在する電子（ホール）で、近似することが出来る。このポテンシャルは、 z 方向に層が形成されているとすると、

$$V = \begin{cases} 0 & z < -a, a < z \\ -V_0 & -a < z < a \end{cases} \quad (2-3)$$

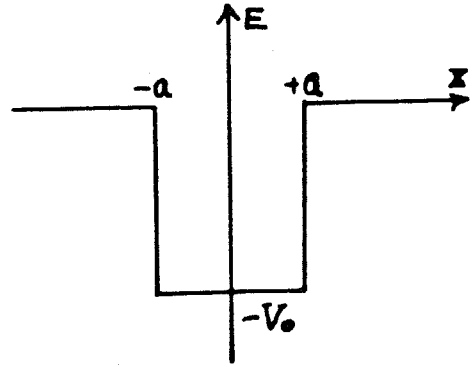


Fig. 2-9 井戸型ポテンシャル

のように記述できる。Schrödinger の方程式は、 x, y の2つの方向については、自由粒子として振る舞うので、その解は、

$$\Psi = C e^{ik_x x} e^{ik_y y} \phi(z) \quad (2-4)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) + E_z \quad (2-5)$$

となる。 z 方向については、束縛状態について解くと ($\phi(z) \rightarrow 0, z \rightarrow \infty$)

$$\phi_1(z) = \begin{cases} A e^{-\alpha z} & z > a \\ B \cos \beta z & -a < z < a \\ A e^{\alpha z} & z < -a \end{cases} \quad \text{かつ } \beta \tan \beta a = \alpha \quad (2-6)$$

又は

$$\phi_2(z) = \begin{cases} A e^{-\alpha z} & z > a \\ B \sin \beta z & -a < z < a \\ -A e^{\alpha z} & z < -a \end{cases} \quad \text{かつ } \beta \cot \beta a = -\alpha \quad (2-7)$$

の形に書けるが、(2-6), (2-7) は超越方程式なので、解析的には解けない。そこで、グラフを用いてその傾向を調べることにする。

$$X = \beta a, \quad Y = \alpha a \quad (2-8)$$

とあくと、(2-6), (2-7) の方程式は、

$$\begin{cases} X \tan X = Y \\ X^2 + Y^2 = \frac{2ma^2}{\hbar^2} V_0 \end{cases} \quad (2-9)$$

$$\begin{cases} X \cot X = -Y \\ X^2 + Y^2 = \frac{2ma^2}{\hbar^2} V_0 \end{cases} \quad (2-10)$$

の $X > 0, Y > 0$ における交点で与えられる。このグラフを Fig. 2-10 に示す。またこの時のエネルギー E_z

は、

$$E_z = -\frac{\hbar^2}{2m} Y^2 \quad (2-11)$$

で与えられる。

Fig. 2-10 から分る様に一次元ポテンシャル井戸には必ず、少なくとも一つの束縛状態があることが分る。

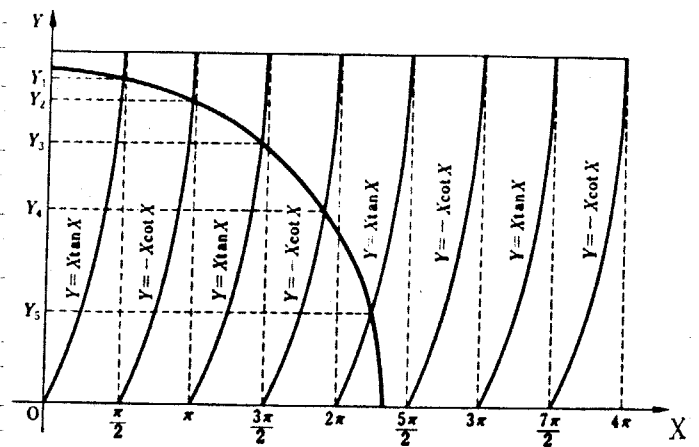


Fig. 2-10 1次元のポテンシャルの井戸内の電子の束縛状態を与える。

ここで、半導体中の電子として代表的な値を入れて束縛状態の数を見てみることにする。

$$m = 0.1 m_e, \quad a = 50 \text{ \AA}, \quad V_0 = 0.1 \text{ eV}$$

とすると、

$$\frac{2ma^2}{\hbar^2} V_0 \sim 6.5 < \frac{5}{2}\pi \quad (2-12)$$

となり、Fig. 2-10 から5つの束縛状態を持つことが分る。

この様に、量子井戸内の離散的なレベルを用いるレーザーでは、一般のダブルヘテロ構造のレーザーと比較していくつかのメリットがある。

i) 発振波長を、活性層の組成とは独立に、活性層の厚さでコントロールできる。

ii) 量子井戸内にできるいくつかの準位を用いることにより、波長可変のレーザーが形成できる可能性がある。

iii) レーザーの温度特性を改善できる。

このように、かくとも i)~iii) の 3 つのメリットが考えられる。普通のダブルヘテロ型レーザーでは、発振波長は、活性層の 4 元又は 3 元の組成を精密に制御することによりコントロールできるが、i) のメリットのため量子井戸型レーザーでは、活性層は複雑な 4 元、3 元系混晶を必要とせず、二元系の活性層の厚さのみを正確にコントロールするだけでよい。結晶性の良い多元混晶を作製することは困難なので、これは大きなメリットと考えられる。

○ レーザーの温度特性を決定している要因は、まだ定説はないが、1 つの重要な原因として、活性層から熱励起によりキャリアが失われるという過程が考えられる。この井戸型ポテンシャル内の準位を用いたレーザーの場合、1 つの方向 (z 方向) についてのエネルギー準位は離散的であるため、そのエネルギー差に合ったフォノンの衝突のみにより励起が起るため、より高いエネルギーへの遷移の確率は、非常に小さくなることが予想される。これにより、iii) のメリットが期待できる。

○ 以上では、z 方向について 1 つのポテンシャルの井戸を考えたが、先はこの様に薄い活性層内 ($\sim 50 \text{\AA}$) に閉じ込めることは不可能であるため、1 つの井戸のみでは、発振の強度は非常に高くなることが予想される。これを補うには、z 方向に井戸を多層化し、全体として波長オーダー (λ/n) にする必要がある。この際、ポテンシャルの井戸を隔離する障壁の高さと幅が十分でないとキャリアはトンネリングし、電子準位はバンドを作るので、注意が必要である。

○ これまで、量子井戸型レーザーは、GaAs 基板上的 InGaAsP 系と、GaAs / AlAs 系について報告がされているが、この型のレーザー材料としては、先に述べた、ダブルヘテロ構造用の材料を、そのまま用いることができる。

i) GaAs / In_{0.49}Al_{0.51}P

の系が最も自由度が高いが、活性層が、発振波長によれば、極端に小さくなることも考えられ、この場合には、

ii) In_{0.49}Ga_{0.51}P / In_{0.49}Al_{0.51}P

の系が適当と思われる。ダブルヘテロ型レーザーの場合と異なり、3元基板を用いるメリットは少ないと思われる、これ以外としては、従来の

iii) $\text{GaAs} / \text{AlAs}$

あるいは、長波長側ではあるが

iv) $\text{GaAs} / \text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$

系も、構成できる。このiv) については、ハロゲン輸送法による成長の報告がある。

成長系の決定

以上、従来のダブルヘテロ型レーザーと量子井戸型レーザーにより作製可能な可視レーザーについて議論して来たが、基板としては二元系のものを用いるのが、格子整合の条件に対して最も良いと考えられるので、基板はGaAsを用いることにする。この場合の、成長の1つのキーポイントは

i) $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P} / \text{GaAs}$

ii) $\text{In}_{0.49}\text{Al}_{0.51}\text{P} / \text{GaAs}$

の成長にあると考えられる。まず、i)の系の成長を行い、ii)の成長および、

iii) $\text{Ga}_{0.44}\text{Al}_{0.06}\text{As} / \text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P} / \text{Ga}_{0.44}\text{Al}_{0.06}\text{As} / \text{GaAs}$

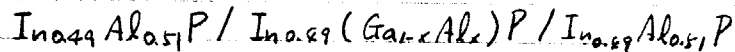
系のダブルヘテロ構造の作製を試みることにする。

2-3 第2章のまとめ

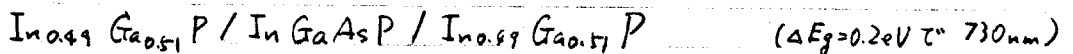
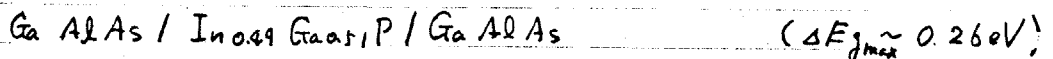
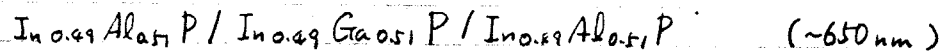
本章の内容をまとめると、次の様になる。

1) III-V族化合物混晶で作製可能な半導体レーザの構造は、次の様なものがあげられる。

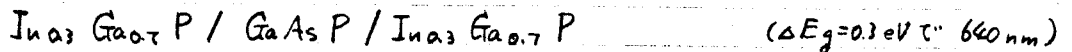
(a) 最も短波長で発振可能 ($\Delta E_g = 0.3 \text{ eV}$ で 630 nm の発振可能)



(b) 活性層に Al を含むもの系



(c) 3元系基板を用いるもの



2) (a), (b) 11 ずつの場合でも GaAs 基板上の InGaP (InGaAsP) 成長か 1 つのキーポイントとなるのでまずこの系の成長を試みる。さらに



のダブルヘテロ構造の作製および InGaAlP の成長も試みる。

ことにする。

第3章

結晶成長

本章では、種々の薄膜成長法の特色や欠点を考え、第2章で選択した材料や構造の作製における適性を考え、結晶成長法の選択を行う。最適な成長法である有機金属成長法および、液相成長法を取りあけることとし、実際に成長を行う上での問題点を考え、成長装置の設計およびその構造について述べる。

3-1 結晶成長法の選択

Ⅲ-Ⅴ族化合物を用いてデバイスを作る場合、Siではバルク結晶に直接イオン注入などを行うことでデバイス作製が可能であるが、基板結晶の結晶が悪いことや、二元系基板の上に多元系の異った結晶を成長させてこれをデバイスに用いるといったために、エピタキシャル成長が、デバイスの基礎となる。そこで、薄膜成長法を本研究の目的とするGaAs基板上のInGaPの成長の場合について、その適性を検討することにする。

薄膜成長法の特徴

薄膜のエピタキシャル成長法は、非常に多く考案されているが、主なものをまとめるとTable 3-1 のようになる

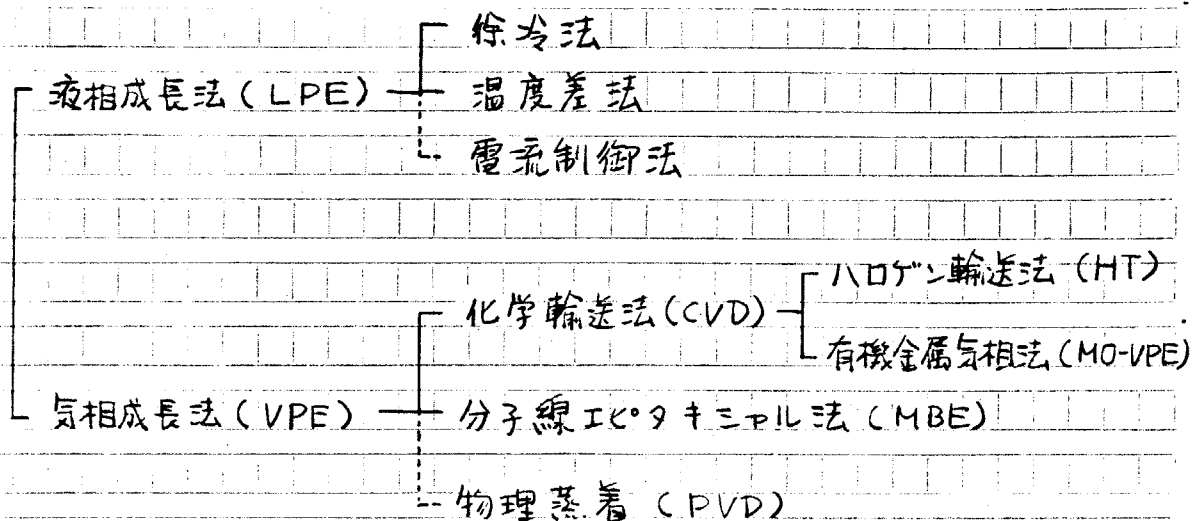


Table. 3-1 薄膜成長法の分類

(この分類は概念的なもので、成長法の進歩で2つの方法の特徴と
とり入れた中間的な成長法も多く考案されている。)

以下、これらの各成長法について InGaP 成長への適性と、一般的傾向
題点について考えてみることにする。

① 液相成長法 (LPE)

Table 3-1 では、液相成長法を成長原理から分けたが、炉心管の形状
(縦型法、横型法) や基板と融液の接触法 (スライドボート法、ディップ・コウ
法など) などの別な分類もできるが、ここでは InGaP 成長の適性には余り影
響を与えないと考えられるので、Table 3-1 に従って考えることにする。

徐冷法は、半導体の低融点金属への温度による溶解度の差を用いて成長
する方法であるが、GaAs 基板上への InGaP の成長を考える場合、いくつか
の問題がある。

i) 成長層の組成が、成長方向に変化する。

ii) 融液の秤量が困難である。

iii) メルトバックが起る。

i) と ii) は InP と GaP の熱化学的パラメーターが大きく異なることにより、
起る現象である。InP の In への溶解度は GaP に較べ大きく、また徐冷した
時の析出も遅いため、融液中の Ga の量は非常に小さくなり、またこの量に対し
て、平衡にある固相組成は非常に敏感になる。このため、基板に格子整合する
組成の固相に平衡状態にある融液を作製するには、元素少い Ga の原料を正確に
秤量しなければならない。これは非常に困難を伴う。またこの様な融液が
作製できても、成長時には、元々融液中に少い Ga が先に析出するため、融液の
組成は変り、またこのため、次に析出する固相は格子整合条件からはずれるも
のになってしまう。一方、iii) は成長物質の InGaP と基板の GaAs が組成の上
で大きく異なることが原因である。InGaP の成長では、融液は In, Ga, P のみ
で構成されているため、基板を構成する As 原子は、全く含まれていない。この
ため、融液と基板が接触した瞬間には、InGaP の析出と、GaAs が In に解
ける 2 つの過程が競合することになり、メルトバックが起ると考えられる。

i)とii)の欠点を、取り除くために考えられたのが、温度差法である。この方法では、原料と基板が同一の融液に入れられ、原料の部分の温度を基板の部分に較べ 10°C 程度高くしてある。このため、原料は高温部から低温側に拡散により、移動し基板上に析出する。成長は一定速度で行われるので、析出する固相の組成は変化しない。しかしながら、成長速度は原料の融液内の拡散で律速されるため、非常に遅くなる。また、普通のスライドボート型の成長炉では熱伝導の良いグラファイトが用いられているので、融液内に 10°C 程度の温度差を付けることも非常に困難である。

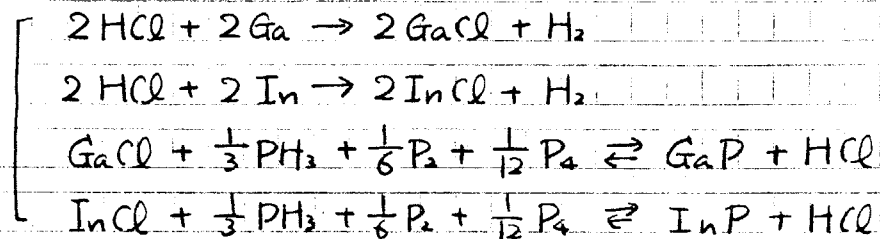
一方、iii)の欠点を除去する方法としては、ステップ・フール法やスーパー・フール法といわれる方法が考えられている。これは、基板を融液に接触させる前に、融液を過冷却状態にしておき、基板と融液が接触した際の析出を加速することにより、メルトバックをおさえき方法である。この場合、通常の徐冷法に較べ、成長時の非平衡度が大きくなるので、結晶性の悪化が予想されるので、過冷却度の設定は重要なパラメーターとなることが予想される。

② ハロゲン輸送法

ハロゲン輸送法というのは、Ⅲ族原料を GaCl や InCl などのハロゲン化合物によって基板に輸送する方法で、比較的古くから行われている気相法で、この意味から conventional vapor phase epitaxy とも呼ばれている。このハロゲン輸送法は、Ⅴ族の原料によってさらに、 AsH_3 , PH_3 などの水素化合物を用いるハイドライド法と、 AsCl_3 , PCl_3 などの塩化物を用いるハライド法に分かれる。しかし、ハライド法では、Ⅴ族原料が水素化合物に比べ毒性が弱いという利点がある反面、液晶作製が困難なため、現在では、ほとんど行われているので、ここではハイドライド法についてのみ注目することにする。

InGaP の GaAs 基板上へのハロゲン輸送法による成長は、RCA の^{⑨⑩⑪} C.J. Nuese らによるものや、O.N. Ermakov^⑫ らによる報告がなされており、比較的研究は古くから行われている。

InGaP の成長の場合、Ⅴ族原料は PH_3 となりこの場合の反応は次の①
4つの反応式で与えられる。



次にこの系で InGaP 系を成長する場合の問題点を考えてみる。

- i) GaCl などの塩化物は、反応管内で作製されるので、多温度領域をもつ反応炉が必要である。
- ii) 強い腐蝕性ガスである HCl を用いるため、配管の材料として金属を用いることはできない。
- iii) InGaAlP への発展を考える時、ホット・ウォール法のため石英管が利用できなくなる。(SiO_2 と AlCl_3 が反応する)
- iv) 流速を上げると成長速度が極端に遅くなるため、多層構造を作製する場合、急峻な界面が得られない。

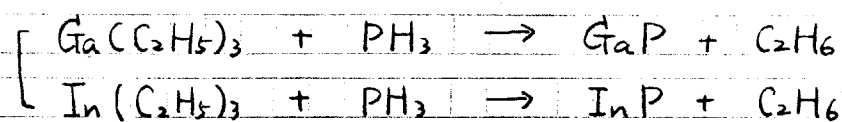
のようなものが、考えられる。さらに、Ⅴ族原料の AsH_3 , PH_3 が極めて毒性が高いという欠点がある。しかし、原料としては、高純度のものが得やすく、良質の結晶を作製できるが、HCl は高圧金属容器入りのものは、純度が低く用いることができない。このため PCl_3 や AsCl_3 を水素中で熱分解して作製しなければならず、これも成長装置を複雑にする要因となっている。

一方 iv) の欠点をカバーするためには、異なる成長層に対して独立した反応室④を設けたり、基板持機室⑤を設けるなどの改良により数 10 程度の急峻性が得られたという報告がなされている。

③ 有機金属気相法 (MO-VPE法)

有機金属気相法は、Ⅲ族原料として金属にアルキル基が付いた、熱的に非常に不安定な有機金属化合物を用い、この熱分解により結晶成長を行うものである。Ⅴ族原料としては AsH_3 , PH_3 などの水素化物を用いるのが一般的であるが、その後、反応性や毒性の問題から、Ⅱ族原料としても有機金属化合物を用いる方法も行われている。

In GaPの成長の反応式は、原料としてエチル化合物(Ⅲ族)と水素化物(Ⅴ族)を用いるとすると、次のようになる。



この様な系で、結晶成長を行う場合の問題点としては、

i) 原料に両性不純物である炭素を含む。

ii) 高純度の有機金属原料が得にくい。

などがある。また、Ⅴ族原料の水素化物が有毒なことはハロゲン輸送法と同じである。一方この様な欠点があるが、液相法、ハロゲン輸送法に比較して次の様な特徴がある。

i) 成長炉は基板加熱だけで良く、したがって1ゾーンの温度制御だけで良く、ハロゲン輸送法より装置は簡単である。

ii) 成長物質に制限がなく、Alの使用も問題がない。

iii) 流速が十分速いので、そのまま急峻な界面を形成できる。

iv) 成長速度を広い範囲で制御できる。(数 $\mu m/min \sim$ 数 $\text{\AA}/sec$ まで)

この他、気相法であるため、液相法の場合のメルトバックや組成グラデーションの問題は原理的に存在しないため、本研究の目的である可視材料の作製法として有望であるばかりでなく、超格子を用いた素子の作製法としても有望である。しかしながら、成長法としてまだ、未発達であり、それぞれの系に対して最適成長法が、まだほとんど分っていない。このため成長法の確立が第一の問題となる。

④ 分子線エピタキシャル法

成長の原理としては、真空蒸着の延長上にあるものであり、このため、歴史的には比較的早く、1960年代から研究は行われていた。1970年ごろから Bell 研究所の A.Y. Cho^⑬ や IBM の L.L. Chang^⑭ の研究により飛躍的な進歩をとり、その後重要な成長法としてクローズアップされて来た。

この成長法の向題点は、余り見られないが、超高真空を用いることが、メリットにも欠点にもなっている。また、この方法では、発光素子用に使える良質の結晶性のものは得られないともいわれていたが、W.T. Tsang^⑮ によって液相法と同等の GaAlAs 系レーザが作られている。

この成長法の特徴は多いが、次の様なものがあげられる。

- i) 単原子層までの成長層厚の制御が可能である。当然界面の急峻性も良い。また成長面内の組成、膜厚の均一性は非常に良い。
- ii) 高真空で成長が行われるので、電子ビームなどを用いて成長層の評価を成長と同時に行うことが可能。また feed back もできる。
- iii) 成長速度を数 Å/sec まで下げることが、できるもので、超格子などの作製が容易である。

一方、V 族については P などの蒸気圧の高い材料は用いにくいという欠点があったが、真空ポンプの改良などにより、特に向題ではなくなっている。

混晶作製の場合の制御性の比較

以上、4つの成長法の、InGaP系成長の場合の向題点と、特徴を見てみたが、ここでは、混晶作製の場合の、様々なパラメータの制御性を考えてみる。

Table 3-2 に4つの

成長法の代表的成長パ

ラメータと制御性を比

較して示してある。成

長パラメータについて

はGaAs成長の場合の

値を示してある。

	LPE	VPE [†]	MOCVD	MBE
SUBSTRATE TEMP. (°C)	800	700-800	600-750	400-600
GROWTH RATE (Å/sec)	150	5-100	2-100	1-10
THICKNESS CONTROL (Å)	250	25	25	5
UNIFORMITY OF COMPOSITION	MARGINAL	HIGH	HIGH	HIGH
QUALITY	◎	○?	○?	○?

成長温度は左側

から右側に行くに従っ

て、低くなっているが

これは、成長過程の熱

平衡からのずれの大きさと対応している。右側のもの程、つまり低温で成長が行われているもの程、熱平衡からのずれが大きくなっていることが予想される。

次に成長速度と厚みの制御性が示してあるが、当然両者は密接な関係を持っている。成長速度が遅ければ、それだけ厚さ制御も容易になる。またこの成長速度の大きさは、成長過程の熱平衡からのずれの大きさと深い係りがあると思われる。熱平衡に近い状態では、2つの相の間では、それぞれの原子の化学ポテンシャルは、ほぼ等しく、このため界面付近の原子は、2つの相の間を行き来している。この様な状態では、ヘテロ接合形成などの場合、急峻な界面を得ることは不可能であるし、また原子オーダーでの厚さの制御などできない。原子オーダーでの制御するには、原子が固相へのみ移動する過程のみしか存在しない状態であればできない。

Table 3-2 各薄膜成長法の制御性の比較

(パラメータはGaAs成長の場合の代表的な値を示してある。)

†. VPEはハロゲン輸送法を表している。

次に組成の均一性を示してあるが、これは混晶作製の場合の、成長方向について比較したものである。液相成長では、先に述べたとおり、熱力学パラメターの大きく異なる物質の混晶の場合制御性は悪くなる。

最後に、結晶性の比較を示してあるが、これは現状での比較であり、今後、変化してゆく可能性がある。しかし、ともかく混晶系のフォルミネッセンス強度や半値幅を比較する限り液相成長によるもののうち良質なものが得られている。

次に、気相法について、混晶組成の制御性を比較してみることとする。

Table 3-3 に気相成分が同一だった場合の固相での組成を比較して示してある。

実際の成長においては、気相組成と固相組成がほとんど変らない場合の方が、組成制御しやすいと考えられる。したがっ

て、Table 3-3 で“~”で結ばれている原子同志の混晶系は非常に制御しやすいということになる。ハロゲン輸送法で

はV族の制御性が良いので、ⅢⅤⅤ'Ⅴ"

型の四元混晶作製に、また有機金属気相法と分子線エピタキシャル法は、ⅢⅢ'Ⅲ"Ⅴ型の四元混晶作製に適しているということが出来る。

VPE	MOCVD	MBE
Al>Ga>In	Al~Ga~In	Al~Ga~In
P~As~Sb	P<As>Sb	P?As<Sb

Table 3-3 各成長法の混晶組成の制御性

A>B は AよりもBの方が固相にとり込まれやすいことを、A~B はほぼ対等に取り込まれることを示す。

成長法の決定

4つの成長法について、GaAs基板へのInGaPの成長を中心に、その適性を議論して来たが、InGaAlP系やGaAlAs系とのハイブリッド系への発展を考えて、成長法を決定する。

制御性から判断するとInGaPはⅢⅤⅡ型の混晶であるから、有機金属気相法又は分子線エピタキシャル法が、適していると思われる。一方、Ⅴ族には、Pを用いるので、蒸気圧が高いため、分子線エピタキシャル法では、特殊な真空ポンプを用いる必要があり、このような場合は有機金属気相法の方が適していると思われる。そこで、本研究では、有機金属気相法を主たる成長法として結晶作製を行う。

一方、液相成長は、InGaP系の場合成長の困難が予想されるが、良質の結晶性のものが得られることが予想されるので、有機金属気相法と並行して結晶成長を行い、両者の結晶性などを比較対照する。

3-2 液相成長

InGaP系の液相成長のこれまでの報告

InGaAsP系の液相成長は、主として光通信用の赤外レーザを目的として行われている。これらの場合、基板はInPで、組成も大きく異なるので、GaAs基板上のInGaPの成長には、これらの成長の結果は、ほとんど参考にならないので、ここでは可視光素子材料を目的としたものに限ってここで取り上げることにする。

InGaPのGaAs基板⁽¹⁹⁾上への成長はBell研究所のB.W.Hakkiによって1970年に報告されたのが、初めである。この場合基板としては、GaAsの様々な面やSi, InP, GaP基板に成長を行っているが、GaAs(111)面⁽²⁰⁾のみ⁽²¹⁾に成長している。一方HPのStringfellowらは、1972年に等温成長法でGaAs(111)面上への成長を行い、Gaの組成が0.48~0.53の範囲でのみ鏡面成長が可能であり、この付近では、仕込み量に関係なく、格子整合した組成のInGaPが成長する、いわゆる“組成引き込み”⁽²¹⁾があることを報告している。また、IllinoisのHolonyak, Jr.らは、1973年に、等温成長法により、GaAs_{1-y}P_y (y~0.4) 基板上にIn_{1-x}Ga_xP (x~0.7) のp-n接合を形成し、注入型のEL発光の報告⁽²²⁾をしている。その後、GaAs, GaAsP⁽²³⁾を基板としたInGaPの成長により、光励起によるレーザ発振(77K 5930Å)⁽²⁴⁾、ミケルヘテロレーザ(77K, 6300Å)⁽²⁵⁾、ダブルヘテロレーザ(室温パルス発振, 6470Å, 77K CW 6200Å)⁽²⁶⁾の報告をしている。その後、日本国内でも、この系の成長が盛ん⁽²⁷⁾に行われる様になり、現在、京都大学⁽²⁸⁾、山梨大学⁽²⁹⁾、東北大学⁽³⁰⁾、松下電器⁽³¹⁾、電総研⁽³²⁾、三菱電機などのグループで成長が行われている。特に電総研のグループはInGaAsP/InGaAsPのダブルヘテロ構造で704nmの室温パルス発振⁽³³⁾を、また、松下電器のグループはInGaP/GaAsのダブルヘテロ構造で77Kに

おけるハルス発振 (GaAs(111) 基板²⁷⁾) を報告している。

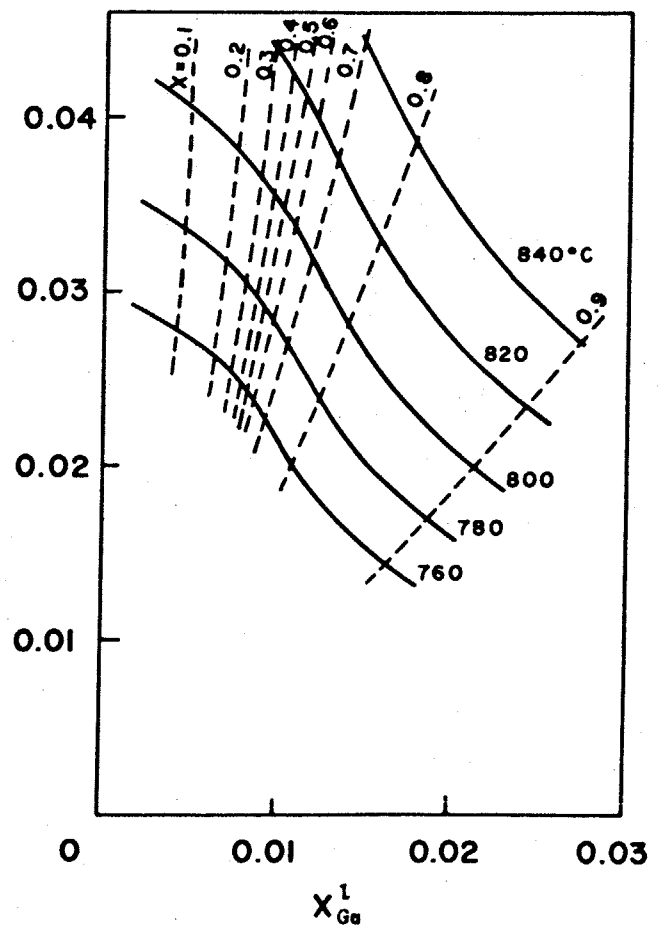
その他の成長法では, RCA の C. J. Nuese らがハロゲン輸送法により, 成長を行い, 1978 年に $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$ ($y \sim 0.3$) / $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ($x \sim 0.66$) のダブルヘテロ構造により 680 nm の室温ハルス発振の報告³³⁾をしている。

これまでの報告では, 乗相成長の場合, GaAs(111)B 面上への成長が多く, GaAs(100) 面上への成長は困難であることが指摘されている。しかしながら, 半導体レーザの作製上, へき開面は進行している方が有利であるため, 本研究では GaAs(100) 面への成長を試みることにする。

相図計算

InGaP の相図計算に関する報告は多いが, 実際に仕込み量を, 図の上では参考にならないうえ, In-rich のコーナーについて詳しく計算を行った。計算方法は Casey and Panish の方法²¹⁾³⁵⁾に従い, Stringfellow の用いたパラメータ²¹⁾を使って計算を行った。この結果を Fig. 3-1 に示す。

Fig. 3-1 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ の In-rich コーナーの相図



液相成長装置

本研究で用いた液相成長炉は、横型の3ゾーン抵抗加熱炉を用いたスライドボート式のものである。成長装置の概念図をFig. 3-2 に、また全系の写真をFig. 3-3 に示す。還元雰囲気の水素は、パラジウム合金膜応答器を用いた純化装置（日本純水素製LS-09B型）を通した後、炉心管に導いた。炉心管は、内径が60φのものを用いた。3ゾーン抵抗加熱炉（島津金属製）は、温度プログラマー（大倉電気製PG-2001型）からの出力に従って、温度コントローラー（大倉電気製EC-64型）によってコントロールした。配管は主として $\frac{1}{4}$ "のステンレス製パイプによって行った。

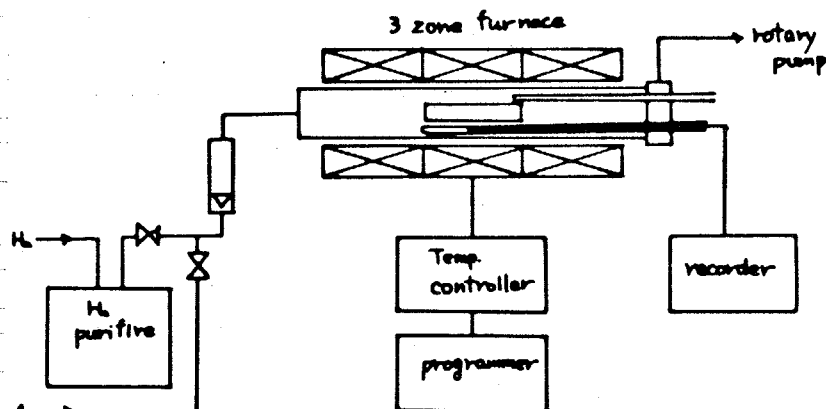


Fig. 3-2 液相成長装置の概略図

からの出力に従って、温度コントローラー（大倉電気製EC-64型）によってコントロールした。配管は主として $\frac{1}{4}$ "のステンレス製パイプによって行った。

スライドボートは、グラファイト製で5ヶの融液だめを持っている。全体の写真をFig. 3-4 に示す。このスライドボートは、次の様な工夫を行っている。

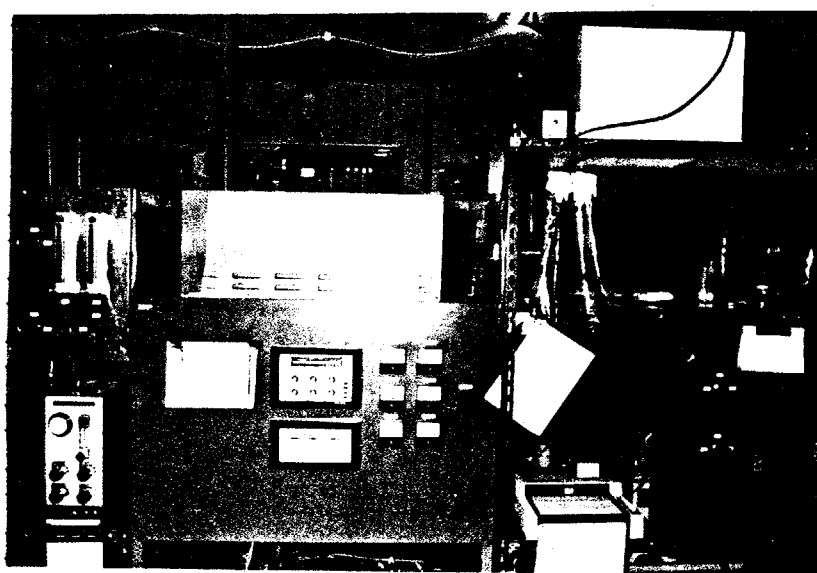
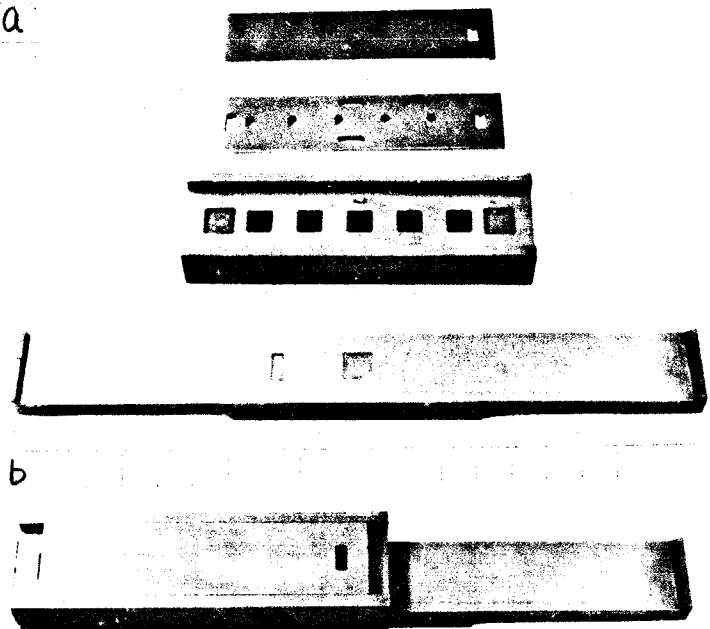


Fig. 3-3 液相成長装置の全系統写真

- i) 成長開始前に、基板表面が熱によるダメージを受けないように、基板カバーを置くスペースが設けてある。（Fig. 3-5）
- ii) Alを含む成長を行う場合、メルトに酸素が含まれると、 Al_2O_3 が生成

し、Al組成の制御が
困難になるため、高
温状態でAl粒をメル
ト中に解かすことが
出来るように工夫し
てある。(Fig. 3-5)

iii) メルト中のPが蒸発
して、融液の組成が
変化するのを防ぐた
め、メルト溜にふた
を設けている。



iv) Inメルトの場合、ワ Fig. 3-4 スライドボート

イフオフが悪いので

a. 分解状態 b. 組み立てた状態

基板ホルダーの深さを $\pm 0.1 \text{ mm}$ 以下の精度で作製してある。

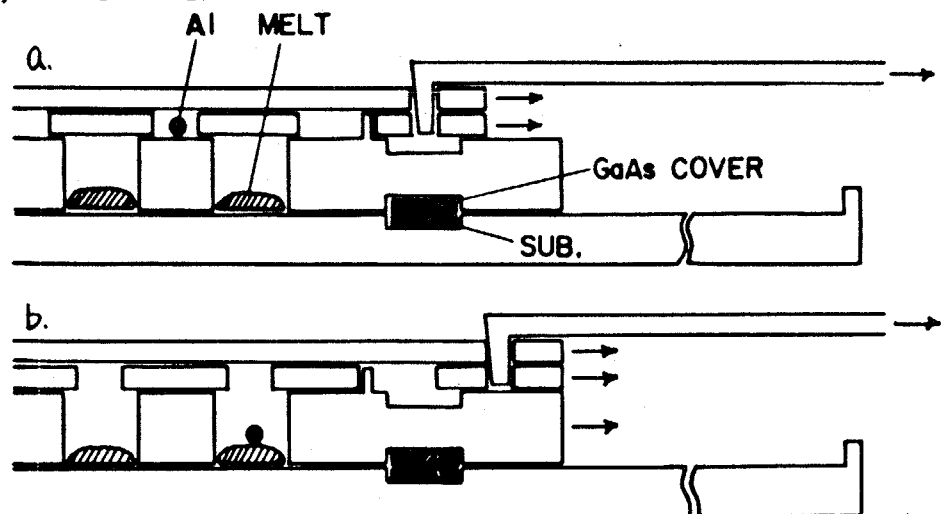


Fig. 3-5 スライドボートの動作原理

aの状態では雰囲気中でメルトを還元した後、ロッドを
引くと、まずメルトカバーとその下の穴の空いた板のみがスライドし、
Al粒はメルト中に落ちる。さらにロッドを引くとストップピンに
当たり、メルトだめ全体がスライドする。(b)

3-3 有機金属気相成長

有機金属気相成長に関するこれまでの報告

有機金属気相法による結晶成長は、1968年に Rockwell の H.M. Manasevit³⁷⁾により絶縁基板 (Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$, BeO , ThO_2)³⁸⁾ 上への GaAs の成長が行われたのが最初である。その他、彼は II-VI 族化合物の成長を行っている。その後 1976 年ごろまでは、主として GaAs の高速デバイスを目的に行われたが目立った報告は余りなかったが、1977 年に Rockwell の R.D. Dupuis と P.D. Dapkas³⁹⁾によって、GaAlAs/GaAs のダブルヘテロ型レーザーの室温発振の報告がなされ、この成長法が大きくフローズアップされ始めた。これは従来のハロゲン輸送法では、Al の入った系の作製には、3-1 で述べた問題があったためである。その後、有機金属気相法による成長は、主として GaAlAs を中心に進められた。

その他の物質への応用ではこれまでに、GaAsP, InGaAs, GaSbAs, InP, GaP, InSbAs, InGaAsP, GaAlP, InAs, InSbAsP などの成長の報告がなされている。報告の数は 1980 年以降急速に増加している。そして 1981 年には、MOCVD に関する国際会議が開かれるまでになった。III-V 族化合物に限らず、II-VI 族化合物で成長が行われているが、同一の成長物質に対して、様々な型の成長法が報告されており、まだ成長方法の最適化がなされているとは、言いがたい状態にある。特に P を含む化合物の成長では、異論が多いところである。成長法で最も異なるのは、反応管圧、原料、P の導入方法であろう。これまで、報告のある系について、反応管圧、原料などについてまとめたものを Table 3-4 に示す。(III-V 族化合物のみ)

成長層	基板	反応管圧	原料	PH ₃ 分解	文献 (代表的なもの)
GaAs	GaAs	N.P.	TMG, AsH ₃		④⑥ (TEG ④③)
		L.P.	TMG, AsH ₃ TEG, AsH ₃		④②
		H.V.	TMG, AsH ₃ TEG, AsH ₃		④④ ④⑤
	Ge	H.V.	TMG, AsH ₃		④⑤
	Al ₂ O ₃	N.P.	TMG, AsH ₃		③⑦
GaAs / GaAlAs GaAlAs / GaAlAs	GaAs	N.P.	TMG, TMA, AsH ₃		③⑨ ④⑦
GaSbAs	GaAs	N.P.	TMG, TMSb, TMA _s		④⑧
InGaAs	GaAs	N.P.	TEI, TMG, AsH ₃ TEI, TMG, TMA _s		④⑨ ⑤② ④⑧
		H.V.	TEI, TEG, AsH ₃		④⑤
	InP	L.P.	TEI, TEG, AsH ₃		⑤③
	Ge	H.V.	TEI, TEG, AsH ₃		④⑥
	Al ₂ O ₃	N.P.	TEI, TMG, AsH ₃		⑤①
InAs	InAs	N.P.	TEI, AsH ₃		⑤③
	GaSb	N.P.	TEI, AsH ₃		⑤②
	Al ₂ O ₃	N.P.	TEI, AsH ₃		⑤①
InSbAs	InAs	N.P.	TEI, TESb, AsH ₃		⑤④
	Al ₂ O ₃ 等	N.P.	TEI, TMSb, AsH ₃		⑤⑤
GaP	GaP	N.P.	TMG, PH ₃		⑤⑥
				○	⑤⑦
	Si	N.P.	TMG, PH ₃		⑤⑧ ⑤⑨ (TEG ⑥②)
				○	⑤⑦
GaAlP	GaP	N.P.	TMG, TMA, PH ₃	○	⑤⑦
GaAsP	GaAs, GaP GaAs	N.P.	TMG, AsH ₃ , PH ₃		⑤⑥
		H.V.	TEG, AsH ₃ , PH ₃		⑤⑥
InP	InP	N.P.	TEI, PH ₃		⑥① (Al ₂ O ₃ ⑤⑦)
			TMI, TMP		⑥②
		L.P.	TEI, PH ₃	○	⑥③
InGaAsP	InP	L.P.	TEI, TEG, AsH ₃ , PH ₃	○	⑥④
InSbAsP	InAs	N.P.	TEI, TESb, AsH ₃ , PH ₃		⑥⑤

Table 3-4 III-V 族化合物の有機金属系相成長

"反応管圧"の N.P., L.P., H.V. はそれぞれ 常圧, 減圧 ($\sim 1/10$ atm), 低圧 (10^{-3} torr 以下) を示す。また "PH₃ 分解" は原料の PH₃ を加熱 XP で分解してから導入している方法のものを "○" で示してある。またハロゲン輸送法などのハイブリッド型も報告されているが含めていない。

成長装置の設計

先に述べたように、有機金属気相法による結晶成長は、歴史的には比較的古いにもかかわらず、様々な材料について精力的に研究が行われ始めたのは、本研究を始めた後の1980年以降であり、研究があまり進んでいない。このため、様々な方法による成長が行われているが、どの方法が最適であるか、まだ分らない段階にある。しかも、表面的には同じ方法をとりながら、成長装置により結果が大きく異なる場合もある。これは、数値的な成長条件には現れて来ない、まだ押えられていない、成長のパラメーターが多くあるためだと考えられる。気相成長の条件は、ほとんど平衡状態で行われる液相成長と異なり、変化することのできるパラメーターが非常に多く、押えることが難しいことのひとつの原因だと思われる。

さて、有機金属気相法で実際に結晶成長を行う場合、以上の様な経緯から、まず成長法自身を検討する必要がある。このためには、成長装置自身を作製する必要がある。(本研究を始めた時点では、有機金属気相成長炉の標準的なものは全くなり、従来の研究は全て自作品で行われていた。現在では、標準品が入手出来る様になった。)そこで、まず初めに装置作成上で重要な点について考察を行う。

成長系の性能としては、Al, Ga, In, As, Pを含む多元混晶の多層成長が行えることとし、ドーピングは考えないものとする。

① 原料の選択

Ⅲ族のAl, Ga, Inの原料としてはTable 3-5に示す様な有機金属化合物がある。これらの中から成長する物質や成長装置に適した原料を選択する必要がある。この選択の基準となるものに、原料の純度、蒸気圧、反応性といったものがある。これらについて以下議論することにする。

			融点 (°C)	沸点 (°C)	蒸気圧 (torr) [°C]
Ⅲ	Al	TMA $Al(CH_3)_3$	15.3	127.1	9.2 [20]
		TEA $Al(C_2H_5)_3$	-52.5	186.6	1.0 [62]
		TiPA $Al(i-C_3H_7)_3$	<-60	196.0	
		TiBA $Al(i-C_4H_9)_3$	4.3	分解	1.0 [50]
	Ga	TMGa $Ga(CH_3)_3$	-15.8	55.8	64.5 [0]
		TEGa $Ga(C_2H_5)_3$	-82.3	143	18 [48]
	In	TMIn $In(CH_3)_3$	88.4	135.8	7.2 [30]
		TEIn $In(C_2H_5)_3$	-32	184	1.18 [40]
Ⅴ	P	TMP $P(CH_3)_3$			
	As	TMA ₃ $As(CH_3)_3$	-87.3	51	
	Sb	TMSb $Sb(CH_3)_3$			
		TESb $Sb(C_2H_5)_3$	-29	159.5	

Table 3-5 有機金属原料の性質

i) 純度

高純度の半導体結晶を得るためには、原料自体の純度は十分高い必要がある。元来有機金属化合物は、特に有機アルミニウムは、化学工業における触媒として重要なため、大量に生産されており、アルキル基の異なる多くの種類があるが、そのままで半導体結晶成長用としては、純度に不満がある。現在、半導体成長用の高純度の材料が入手できるものとしては、Al系では TMA, TEA, TiBA (それぞれテトラメチルアルミニウム, テトリエチルアルミニウム, テトライソブチルアルミニウム), Ga系では TMG, TEG (テトラメチルガリウム, テトリエチルガリウム), In系では TEI (テトラエチルインジウム) に限られてしまう。これ以外の原料を用いる場合には、蒸留などの手段によって純化する必要がある。また従来の有機金属気相法では、GaAlAs系の成長が中心として行われているため、特に TMA, TMG についてはさらに高純度のものが入手可能である。純度からは、これらの材料が有利だと思われる。

これまで報告されている GaAs の成長についてその移動度を有機金属気

相法で作製されたものと、ハロゲン輸送法で作製されたものを比較すると、有機金属相法によるものの値がまだ低い値を示している。(トップデータで、^⑥MO-CVD法 139,000, ハロゲン輸送法 ~ 200,000, いずれも77K) この差は、有機金属中の炭素が原因ではなく、不純物の影響と考えられており、現在も高純度化が進められている。これらの不純物の混入は、反応過程での原料や触媒として入って来る場合もあり、合成方法そのものの検討も行われている。有機金属原料に含まれる不純物を Table 3-6 に示す。

一方、V族のSb, As, Pの原料としては、水素化物を用いる方法と Table 3-5 に示されている有機金属化合物を用いる方法がある。しかし、Sbに關してはSbH₃は非常に不安定であるため、事實上、有機金属化合物を用いるしかないが、現在のところ余り高純度のものは入手できない。これは、As, Pについてもいえることであり、これらについては

C	25
Si	1~5
O	5
S	0.1~3
F	0.3
Cu	0.1
Zn	0.2~0.3
Mg	0.1~0.6
Cl	1~28

純度的には、水素化物を用いた方が有利である。しかし、As, Pの水素化物のAsH₃, PH₃は毒性が高いのに対し、有機金属化合物は常温では液体であるため取り扱いの面での有利さは大きい。

Table 3-6 ^⑥

TMG中の不純物 (ppm)

ii) 蒸気圧

有機金属原料は、一般的には液体状態で用いられ、原料の供給量のコントロールは、キャリアガスとして流すガスの流量と有機金属原料の温度(有機金属原料の飽和蒸気圧の制御)によって行われる。(InPの成長において、固体状の有機金属原料の混合物を用いている成長の報告もあるが、多元結晶の場合組成の制御性が良くないことが予想されるので、ここではこの方法は考えないものとする。)従って、有機金属原料は、融点から沸点の間で用いることは2つの点から望ましくないと考えられる。まず第一に、有機金属原料そのもの

が、極めて熱的に不安定であるという問題である。特に、金属原子の原子量が大きく、アルキル基の鎖の長いもの程、この傾向が強く、沸点より低い温度；100℃程度、でも分解が始る。(TEIは常温でも分解が始る)このため、この様な原料は80℃以下で用いるのが妥当だと思われる。もう一つの点は、原料の温度を室温以上に保持した場合、成長室までの配管全体を同じ温度以上に、保持しなければならない点である。配管の温度全体を保温するのは、装置自身を複雑なものとするし、また温度制御も難しいと思われる。

次に問題となる点は、流量制御の範囲である。テーパ管を用いた系では、 H_2 で10cc/minが、また質量流量制御器を用いた系でも、0.1(1)cc/minが制御できる最小の流量となることを考慮する必要がある。従って高い蒸気圧の原料を、少流量で用いるのは好ましくない。この様な場合は、温度を下げることにより蒸気圧を下げるか、アルキル基の長いものを利用する方が良いと思われる。逆に蒸気圧が低すぎても、バブラーに流すキャリアガスの流量が多くなるため、未飽和のガスが送り出されるため、制御性は悪くなるので、好ましくない。これは有機金属原料のバブラーの大きさにも関係するが、75cc入りのバブラーの場合、1ℓ/minを最大流量として考えるべきであろう。

多元混晶を組成を変化させて成長する場合、2つ以上の原料の流量比を変えなければならないが、他の成長パラメータを余り変化させないため、ほぼ同じ蒸気圧の原料を選択した方が良いと思われる。Fig. 3-6 に代表的有機金属原料の蒸気圧の温度依存性を示す。

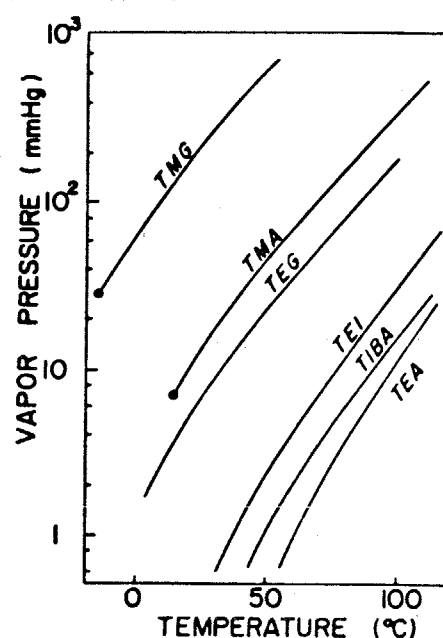


Fig. 3-6 有機金属化合物の
蒸気圧の温度依存性
(TMGとTMAの●は融点を示している。)

iii) 反応性

有機金属気相法における結晶成長の機構は、ほとんど分っていない。有機金属気相法では、ハロゲン輸送法と異なり、灯流の影響をのぞいたため、流速を極めて速くする（ $\sim 1\text{m/min}$ 、ハロゲン輸送法と比較すると1桁程度速い。）のが普通である。さらに、基板のみを加熱するコールドウォール法であるため、原料は全く加熱されないうまま、高温に加熱されている基板付近まで運ばれることになる。実際の化学反応は、基板上もしくは、基板支持台からの輻射で熱せられている、基板の極く近傍だけで起っていると考えられる。従って原料が、この領域に存在する時間は、極めて短いことが予想される。一方、原料による分解や反応の速度は異なるので、原料により結晶成長に最適な流速は変化すると考えられる。多元混晶を成長する場合、2種類以上の有機金属原料を用いることになるが、この際、分解や反応の速度が余り異なる原料を選択すべきだと考えられる。実際 GaAlAs の結晶成長において、メチル化合物とエチル化合物の原料を混在して用いた場合には良い表面状態のものが得られない⁽⁶⁹⁾という報告があるが、これは、上記の点が問題になっていると考えられる。反応速度を合せるという意味から、原料を選択する場合の目安としては、アルキル基の種類を合せることがあるが反応速度は金属にも依存するので、確かな基準はない。アルキル基を合せるとすれば、 In の入った系を成長する場合、エチル系に限定されてしまう。

さて、反応性としては、もう一つ問題となる点がある。それは、Ⅲ族有機金属原料とⅤ族原料の AsH_3 , PH_3 の空温における反応である⁽⁷⁰⁾。特にエチル化合物と AsH_3 , PH_3 の反応が起りやすいという報告が多い⁽⁵²⁾⁽⁶⁹⁾。これを避ける方法としては、大体次の様な方法が考えられている。

- (a) Ⅲ族有機金属原料とⅤ族水素化物の混合を基板寸前でやる⁽²⁹⁾。
- (b) 流速を上げ、反応が起る以前に原料を基板に輸送する。
- (c) 低圧にし反応を少なくする。
- (d) 水素化物を熱分解し P_2 などの形で有機金属原料と混合する⁽³⁾。

(e) V族原料にも, $As(CH_3)_3$ などの有機化合物を用いる。

これらの方法は, いずれも欠点がある。たとえば(a)では, 原料ガスが不均一になることが予想されるので, 大面積の均一な成長層を得ることは難しいと考えられる。この場合, 炉心管内の形状(バツフル板, 基板支持台の形状など)やガスの吹き出し口の形状が, 重要なポイントとなることが予想される。(b), (c)についてはその効果は, 完全とはいえない。(d)は成長炉が複雑になる上高温のV族ガスと, 基板上まで加熱せずにおきた有機金属ガスをどの様に混合するかが難しい。(e)は, 原理的には有望であるが, 純度の項で述べた様に, 現在は高純度の原料は入手が困難である。従って現状では最適といえる方法はないと考えられる。

② 反応管圧

従来の化学輸送法による結晶成長は, 常圧又は低圧(10^{-3} Torr以下)で行われるのが一般的である。有機金属気相法では, この2つの圧力以外に $1/10$ 気圧程度で行う, 減圧法が行われている。

装置構成の簡単さからいえば, 排気系のオイルなどの心配のない常圧法が優れている。特に有機金属気相法では, AsH_3 や PH_3 などの有毒ガスや空気中で自然発火する有機金属を用いること, さらに反応生成物として粉末が出ることを考えると, 低圧下での成長は困難が多い。しかしながら, 低圧成長は, Siの成長で行われている様に, 膜の均一性が良くなることが期待できるし, また気相を伝っての不純物のドーピング(オートドーピング)が防止できると思われる。膜の均一性の向上は, 分子の平均自由行程が長くなったためと考えられる。気体中の分子の平均自由行程は, Maxwell分布を仮定すると

$$\lambda = (\sqrt{2} n \sigma)^{-1} \quad (3-1)$$

で与えられる。ここでの n は単位体積当りの分子数, σ は衝突断面積である。分

子の直径を 3Å とすると、大気圧下では、平均自由行程は $0.4\mu\text{m}$ 程度であるが、 10^{-3}Torr では、 30cm 程度になり、膜の均一性に対する効果は十分期待できるが、減圧法 ($1/10\text{atm}$ 程度) では、この効果はほとんど期待できない。この場合はむしろ、流速が上げられることにより、対流や、原料の反応を防ぐことに対する効果だと考えられる。

また近年、さらに高真空 (10^{-7}Torr 程度) での成長の報告がなされているが、この方法を用いることにより、有機金属気相法が分子線エビトロニカル法に比べ最も立ち遅れている点、すなわち成長の同時観測が可能となると考えられる。

③ 加熱方法 (温度制御)

有機金属気相法の特徴の一つは、コールドウオール法であることに由来するが、このためには基板付近を局所的に加熱する必要がある。この方法として、次の3通りが考えられる。

(a) 高周波による誘動加熱

(b) 赤外線による加熱

(c) 局所的な抵抗加熱

それぞれは、メリットと、欠点がある。(a) では支持台にグラファイトを用いるければならず、汚染源となる可能性がある。(SiC コートも、その効果はは、まじり分っていない。) また、RF 電源の周波数にも依存するが、表皮効果のため基板の温度分布が不均一になる可能性がある。しかし、反応管内壁に、反応生成物が堆積しても、影響を受けないという長所がある。これに対し (b) は支持台の汚染や、温度不均一の問題は少ないが、反応管が汚れる場合には便でない。(c) は、ヒーターを外付けする場合、コールドウオールとあるのは困難であるし、ヒーターを反応管内に入れる場合は、汚染の問題が生じる。以上考えると、成長基板が、余り大きくない限り、温度不均一性の問題は少ないので、高周波加熱

が、自由度が大きく最適だと思われる。

次に加熱方法と同時に考えなければならぬ問題として、温度のモニターの方法がある。一般的な方法として、赤外線パイロメーターによる方法と、熱電対による方法が考えられる。熱電対を用いる場合は、安価であるが、基板表面温度を正確に測定することは難しい。特に 10^{-3} torr 程度の低圧下では条件により (RF 加熱の場合) 基板表面温度と支持台の間に 100°C 以上の温度差ができるという報告もあり、注意が必要である。また、RF 加熱と共用する場合高周波が、熱電対の出力に乗りるので、アース対策が必要である。

①～③の点を考慮することにより、成長装置の基本的な方式を決定する。本研究では、In を含んだ多元結晶の作製を目的としているので、有機金属原料は、必然的にエチル系を用いることになる。In と Ga の原料としては、それぞれ TEI, TEG を用いることとする。一方、Al の原料は TEA となるが、これは、TEI, TEG に比較し、蒸気圧が極端に低いので (Fig. 3-6) 原料を、 80°C 程度まで加熱する必要があるので、TMA と TCBAl を利用することとする。一方 V 族原料としては一般的な水素化物を用いる。

エチル系を利用するため、水素化物 (AsH_3 , PH_3) との反応性が問題になるが、これは III 族原料と V 族原料を独立に炉心管に導くことと、減圧下で成長を行うことで、防止する。

加熱方式としては、自由度の高い高周波加熱を用い、温度モニターは、熱電対で行い、必要な場合はパイロメーターで更正することとする。

有機金属気相成長装置

有機金属気相成長装置を、実際に組み立てる上で注意しなければならない点がいくつかあるが、最も重要なのは、“リークを無くする”ことである。リークは、良い成長層を得る上からも、また安全面からも好ましくない。良い成長層を得るという意味からは、大気が反応系中に入ると、 O_2 , N_2 などが成長層に取り込まれることになり、問題がある。特にAlを含む系の成長では、この点が必要である。液相成長の場合、Alを含む系ではメルト中の酸素はAlと反応し Al_2O_3 となりメルトの表面に浮くため、成長層に酸素は入らず、Alはむしろゲッターとして働くので問題は無いが、有機金属気相法では次の様な過程が考えられるので問題がある。有機アルミニウムは、酸素が十分に存在すれば、 Al_2O_3 まで酸化されるが、微量の場合、



などのように、金属とアルキル基の間に酸素が入った所で酸化が止まると考えられる。このような酸化物は、元の化合物よりも蒸気圧が下がるが、部分的には輸送され、成長層に取り込まれることになる。また蒸気圧が下がったことにより配管中に酸化物が析出すると考えられるので、内部を汚染することになる。

安全面からいえば、 AsH_3 や PH_3 の人体に対する許容濃度はそれぞれ、0.05, 0.3 ppmであり、10%程度の高濃度の原料を用いたため、微量のリークでも、人体に害が及ぶ可能性がある。これらの物質の許容濃度は、人が臭気を感じる限界よりもかなり低いので、リークを知らせる装置が必要である。

以上の様な設計思想のもとに作製した成長系の概略図をFig. 3-7に示す。また全系及び、主要部の写真をFig. 3-8に示す。配管は主としてSUS316ステンレス製の外径 $\frac{1}{4}$ インチのパイプを用いた。また特に炉心管の排気側は、コンダクタンスを上げる意味から外径 $\frac{3}{8}$ インチのパイプを用いてある。また、配管の接続はスローブロックタイプのもを用いた。

反応管は、有機金属原料が上流側で分解することを防ぐため、水冷ジッ

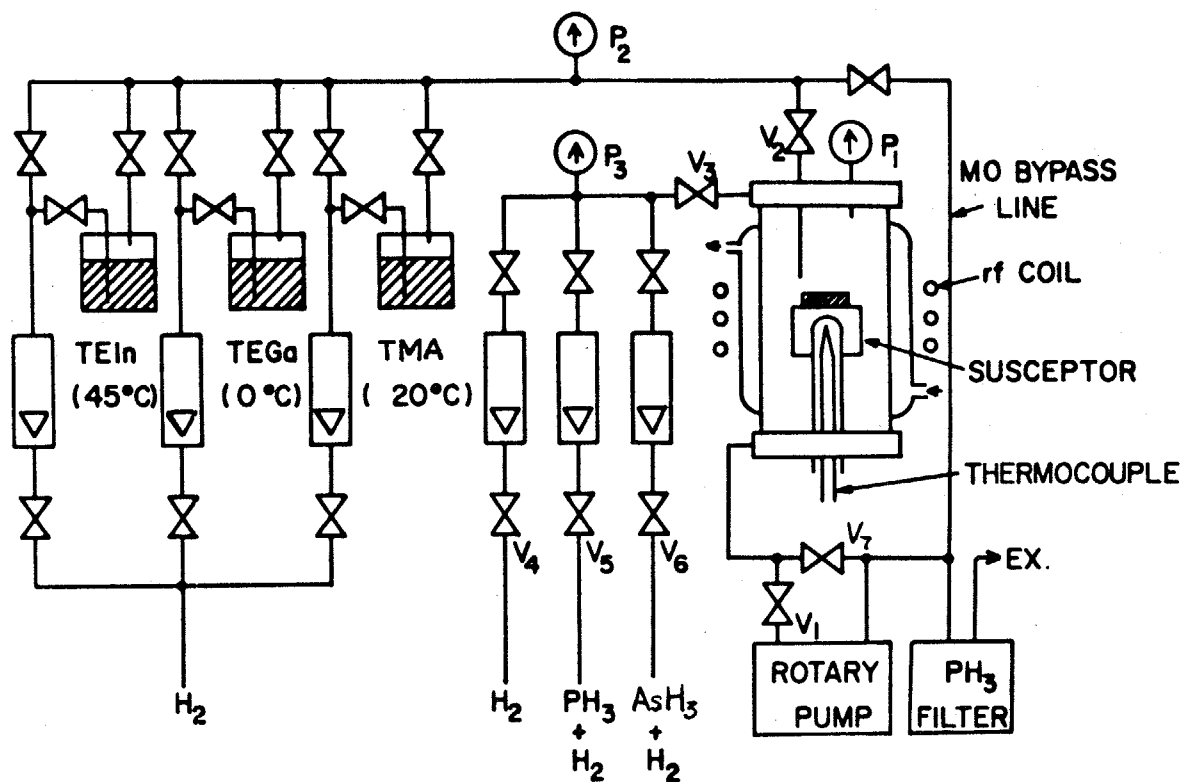


Fig. 3-7 有機金属気相成長装置の概略図

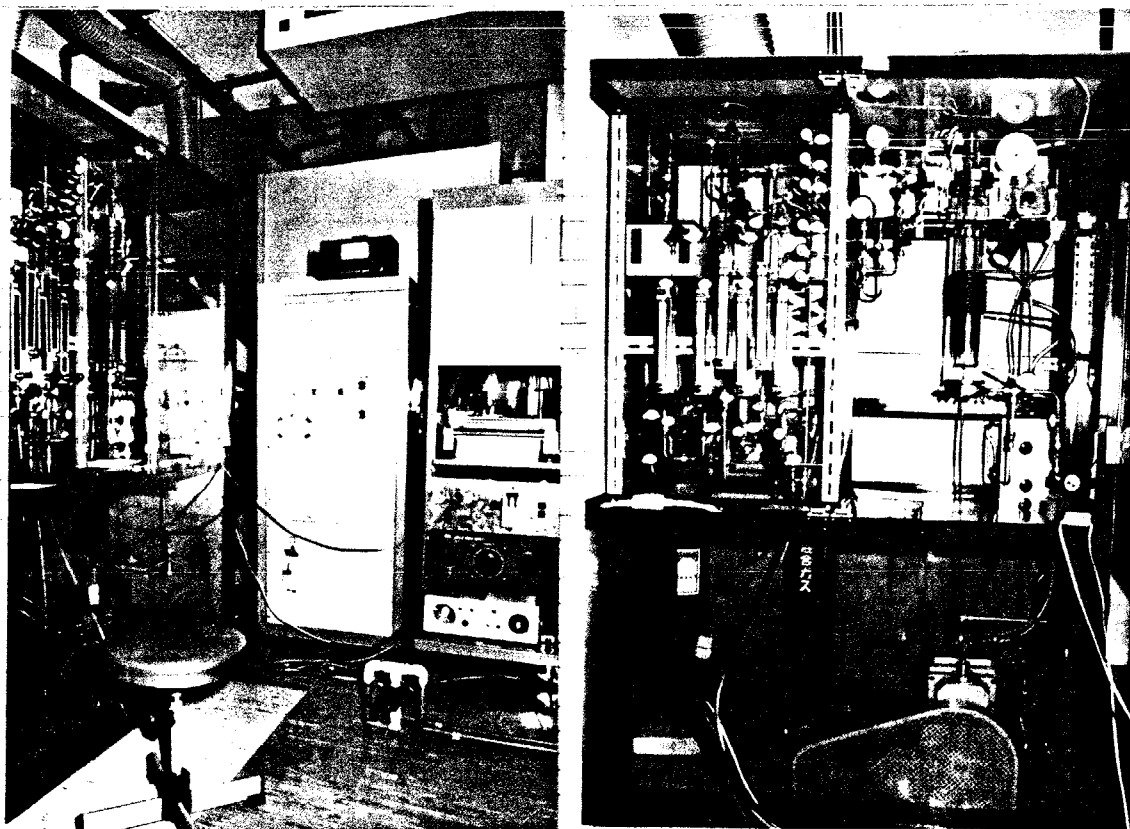
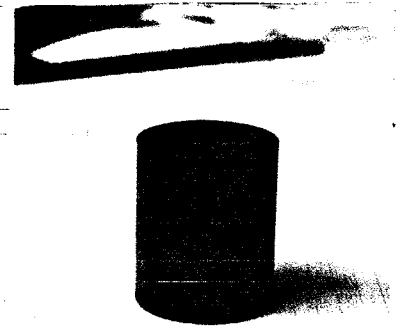


Fig3-8 成長装置
a. 全系 b. 反応管及び配管系

ット付とした。材質は石英で内径が50φ、長さが500mmの直管で、上下にフランジ固定用のつばが設けてある。基板支持台は高周波加熱のためグラファイト製で、直径が30φ、高さ40mmの円筒形である。(Fig. 3-9)上面に基板が落下するのを防止するため、1mmの淵をつけてある。この支持台は下面から、石英管により支えられており、温度モニター用の熱電対は、この石英管内に保持されている。熱電対は、ステコシス製のミースに入ったCA型熱電対を用いている。原料は縦型炉心管の上部より注入され、排気は下部のフランジ側面から取り出している。



有機金属のラインは、In, Ga, Al のバブーラ Fig. 3-9 サセフター
ーが並列に入り、合流した後、ニードルバルブ V_2

を介して炉心管に導入される。一方V族原料の PH_3 と AsH_3 はこれとは独立して、キャリアガスとしての水素ラインと合流した後、ニードルバルブ V_3 を介して炉心管に導入される。特に、Ⅲ族原料とV族原料の反応を押えるため、有機金属ラインは、基板支持台の150mm 上りで開口している。(約100mm 程反応管内にラインが延長してある。) 一方、有機金属ラインには、炉心管を経由せず排気ラインにつながる、バイパスラインが設けてある。これは組成切り換え時に、ガスをバイパス側に流し安定化させるために用いるものである。流量モニターは、テーパー管で行っているため、テーパー管の出口側を大気圧に保持しなければならないので、減圧成長の場合は、ニードルバルブ V_2 , V_3 により、炉心管との圧力差を保持する。それ以外のラインの圧力モニターのためにブルドン管型の圧力計 P_2 , P_3 が設けてある。一方、成長中の反応管圧は、炉心管上部に設けられた P_1 の真空計によりモニターした。(エドワーズ製、CG-3型、0-150mbar) またこのラインには、ピラニ真空計の検定子も、接続してある。これは、リーフテストなどに用いるものである。

常圧成長の場合は、ロータリーポンプを介さず、 V_T を通じてそのまま

排気し、減圧成長の場合は、ロータリーポンプとニードルバルブ V_1 により、反応管圧を一定に保持する。また、反応によって生じた物体が、 V_1 やロータリーポンプに送られることを防ぐため、反応管と V_1 の向に $100\mu\text{m}$ のメッシュのフィルターが入れている。ロータリーポンプは 300 L/min で、真空製である。

排気ガスは、未分解の AsH_3 , PH_3 を含むので、徐害装置（東洋酸素製）を通した後大気に放出される。またこれらの有毒ガスのリークを検知するためのアルミニウムレークディテクター（電気化学計器製 AD-1 型）により反応系内を常にモニターしている。また、反応系全体は、局所排気を行って危険を最小限にとどめている。

各ラインに用いた、テーパー管のモニター範囲、有機金属バアラーの温度などを Table 3-7 に示す。有機金属原料は高純度化学製、 AsH_3 , PH_3 は高干渉化学製、ま

た水素は、純化装置を用いず、純水素（日本酸素製、 99.99999% ）をそのまま用いた。

	原 料	流量範囲 (T-11a 管)
In	TEI (45°C) 1.4 Torr	0-300 ml/min
Ga	TEG (0°C) 1.2 Torr	0-100 ml/min
Al	TMG (20°C) 9 Torr	0-100 ml/min
As	AsH_3 5% H_2 希釈	0-100 ml/min
P	PH_3 10% H_2 希釈	0-100 ml/min
H_2		0-3 L/min

Table 3-7 原料及び流量制御範囲

3-4 第3章のまとめ

- 1) 本研究で成長を目的とする InGaP , InGaAlP はⅢ族が多元となっているため、有機金属気相法および分子線エピタキシャル法が最も適した成長法と考えられる。一方、Ⅴ族原子がPで蒸気圧が高いので有機金属気相法の方が有利と考えられるため、これを主な成長法とし液相成長と比較として、2つの方法により成長を行うこととする。
- 2) 有機金属気相法における問題点を考え、減圧成長の可能な成長装置を作製した。構成元素として Ga , Al , In , As , P を含む成長層の作製が可能なものとして、 TEG , TMA , TEI , AsH_3 , PH_3 のライニカ設けてある。また doping については考えなかった。

第4章

結晶評価

本章では、液相成長法で作製した、GaAs基板上のInGaP、InGaP/GaAlAs ミンパルヘテロ構造および有機金属気相成長法で作製したGaP、InP、GaAs、InGaP、GaAlAs成長層について、光学顕微鏡、X線回折、EDMAにより行った結晶学的評価、フォトルミネッセンスによる評価および電気的手段を用いて行った欠陥の評価の結果について述べる。

4-1 結晶学的評価

本節では、液相成長法および有機金属気相法で成長した成長層を、主として結晶学的手段（光学顕微鏡、X線回折、EPMA分析など）を用いて評価した結果について述べる。

液相成長層の評価 I — GaAs 基板上的 InGaP 成長層 —

i) 成長手順

InGaP 液相成長の原料としては、In, InP, GaP を用い、特に融液中に As を添加する場合には、InAs を用いた。それぞれの前処理は、次の通りである。

In: (6N, 三菱金属製, 1g 程度のショット状のもの) 硝酸(62%)中で、約2分間エッチングした後、純水(1μm程度)で洗浄し、アセトン中で脱水した後、イソプロピルアルコールにひたし、その後乾燥した。

InP: (non-dope, キャリア濃度 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下, 住友電工製)

ウエーハ状の原料を粉砕した後、約5%のアロムメタリール中で約2分間エッチングした後、メチルアルコールで洗浄し、そのまま乾燥した。

GaP: (6N, 住友金属製) 微小結晶状のものを前処理で用いた。

InAs: (non-dope, キャリア濃度 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下, 住友電工製)

ウエーハ状の原料を粉砕した後、HCl(35%)を純水で2倍に希釈した溶液中で2分程度エッチングし、純水で洗浄し、アセトン、イソプロピルアルコールで処理した後乾燥。

基板としては GaAs (100) 面を用いた。主として、Sn ドープの n 型で、キャリア濃度が $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、エッチピット密度が $10^3 \sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$ のもの（住友電気工業および三菱モリタ製）を用いた。また必要な場合には Cr ドープの絶縁基板（住友電気工業）を用いた。

基板の前処理は、次の通りである。まず、トルエン中で約 10 分間超音波洗浄した後、イソプロピルアルコール中でトルエンを除去した後、純水で洗浄する。次に、 H_2SO_4 , H_2O_2 , H_2O の 5:1:1 の溶液中で、約 1 分間（室温）のエッチングをした後、大量の純水で停止する。十分に純水で洗浄し、アセトニドで水分を除去し、次にイソプロピルアルコールでリンスした後、フロアーで乾燥させた。

前処理を完了した GaAs 基板を基板ホルダーにセットし、基板と同様の前処理を行った GaAs の熱エッチング防止用のカバーを鏡面側を向い合せて重ね、融液だめを乗せ、原料を仕込む。仕込み量は、3 章で相図計算をすることによって得た値をもとに、秤量した。秤量は $\pm 0.1 \text{ mg}$ を目標に行った。仕込み量は、 800°C の飽和量の計算値を元に、その前後で行った。 800°C における飽和量

InP	33.3 mg
GaP	9.0 mg

Table 4-1

800°C における $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ($x=0.51$) 成長の代表的

仕込み量

In 1g に対する仕込み量
(計算値)

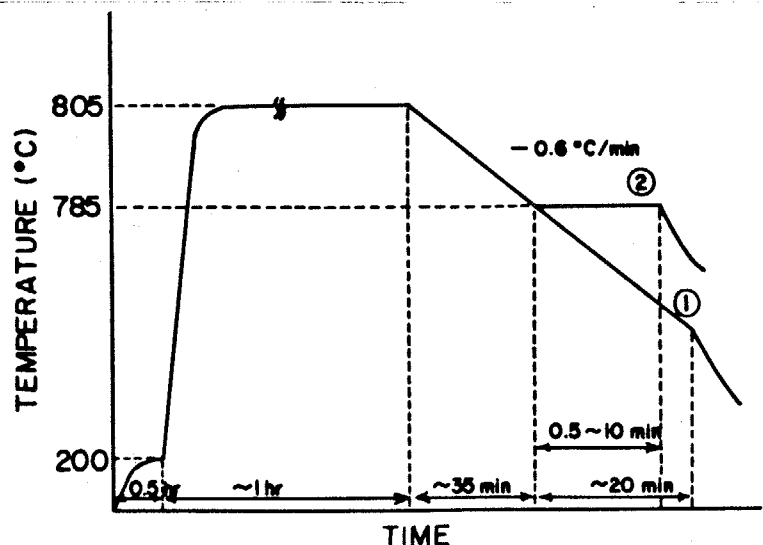
Fig. 4-1 GaAs 基板上の

InGaP 成長の場合の温度

プログラム

①は徐冷のまま成長を行う方法。

②は成長中は温度を一定とする方法



の計算値を Table 4-1 に示す。スライドボートを炉心管内にセットした後、炉心管内を油回転ポンプにより、排気し、その後純化装置を通した水素を導入する。水素の流量は 600 cc/min 程度とした。

温度プログラムを Fig. 4-1 に示す。先ず水分等の除去を目的とし、 200°C 以下で 30 min 程度保持した後、飽和温度より 5°C 高い、 805°C まで昇温し、約 1 時間保持する。この後、メルトバックを防ぐため、過飽和状態にした後成長を開始する。過飽和度は、Stringfellow の結果を考慮し、 15°C とした。実際の成長時の温度プログラムは、Fig. 4-1 の ①、② で示した 2 つの方法で行った。

① 805°C から 0.6°C/min で徐冷し、 15°C の過飽和度となる 785°C で、基板を融液に接触させ、約 20 分間成長した後、再び基板をスライドし融液から分離する。

② 805°C から 0.6°C/min で徐冷し、 15°C の過飽和度となる 785°C で徐冷を止め、温度が安定化するまで (約 3 min) 待った後、基板をスライドし融液と接触させ、そのまま 30 秒から 10 分間保持し成長を行う。その後融液を分離する。

ii) 光学顕微鏡による評価

GaAs(100) 面上への InGaP の液相成長では、極めて再現性が悪く、鏡面成長層が得られる場合もあるが、全く曇った凹凸の激しい成長層しか得られない場合も多い。また、鏡面成長層が得られる場合も、 1 cm 角のウエーハ全体が鏡面成長となることはなく、最大でウエーハ全体の 80% 程度である。

鏡面成長が得られた結晶の、表面の微分干渉顕微鏡写真および、断面の写真も Fig. 4-2 に示す。断面図から、メルトバックのない成長層の得られていることが分る。一方、鏡面成長が得られない場合の状態にも 2 通りあることが分った。Fig. 4-3 に 2 つの場合の断面図を示す。

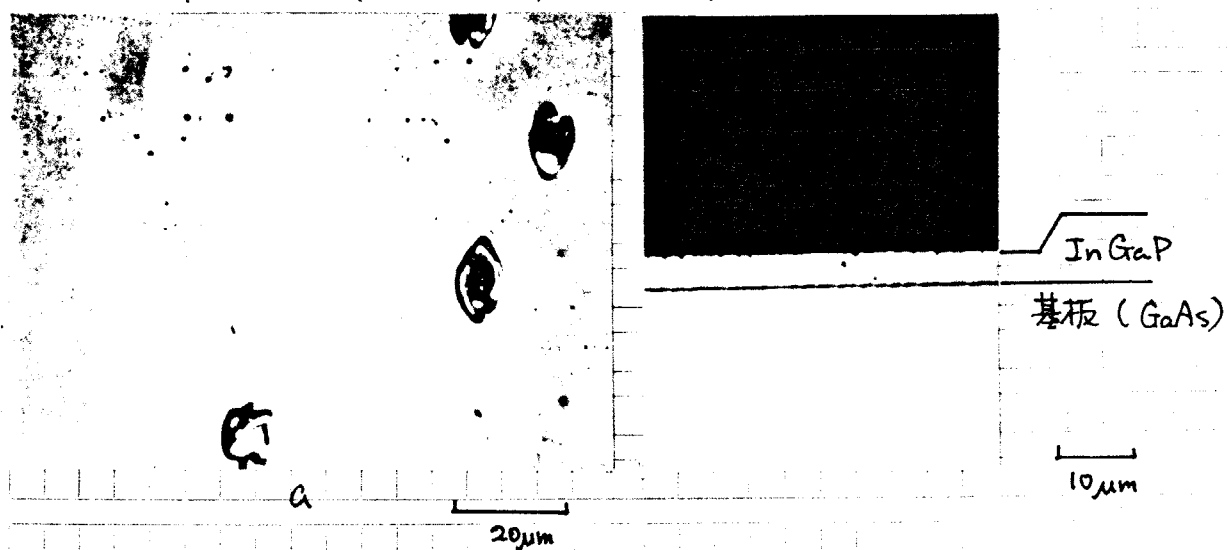
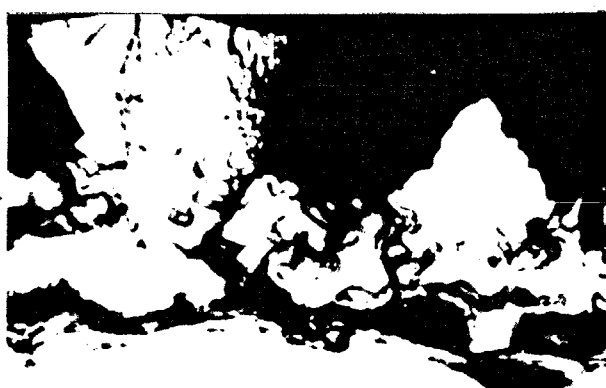


Fig. 4-2 液相 InGaP 成長層の表面及び断面 (鏡面成長層)

a. ノマルスキー型微分干渉顕微鏡写真

b. へき削面の顕微鏡写真



a

InGaP 成長層

InMel

GaAs sub.



b

InGaP 成長層

GaAs sub

Fig. 4-3

液相 InGaP 成長層の断面

(鏡面成長の得られない場合)

a. 成長層と基板の間に In 層が存在する。メルトバックが起ったことが分る。

b. 成長層と基板の界面はフラットでありメルトバックは起っていない。

Fig. 4-3 a に示される状態は、従来この系の成長で起ることが報告されている型であり、鏡面成長の得られない原因として、基板のメルトバックが考えられる。一方、b では成長層と基板の界面は平坦であり、メルトバックはほとんど起っていないと思われる。温度プログラムの①で行った時にこの状態は起りやすいことから、この場合の鏡面成長が得られない原因として、成長層の組成変化が考えられる。①の温度プログラムでは徐冷を行って長時間成長しているため、融液の組成が鏡面成長を行う領域から逸脱することが予想される。一方、②の温度プログラムの場合、過飽和の分のみの成長が少いことが予想され、これは、②の温度プログラムの場合に鏡面成長が得やすいという結果とも、よく一致する。

一方、メルトバックの原因としては、上記の点などを考慮すると、次の点が考えられる。

(a) 融液組成が基板との格子整合条件を満していない。

(b) 過飽和状態が実現できていない。

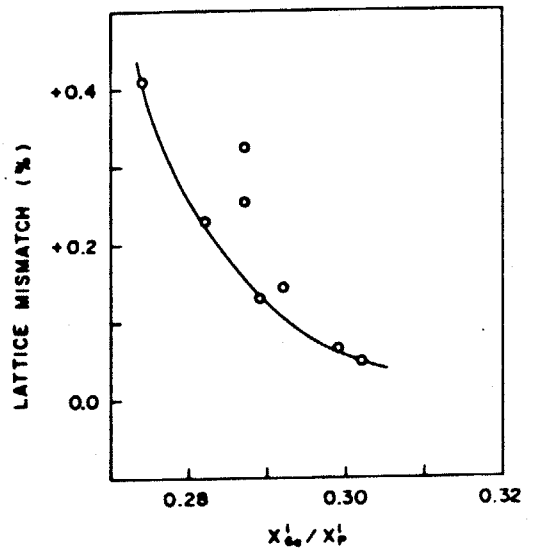
(c) 基板が成長前にダメージを受けている。

しかしながら、成長の再現性が無いという点を考慮すると、このうち(a)、(b)が有力である。仕込み量に対する、固相組成の変化が大きいためこれらは実際には、避けることは難しいと思われる。一方、融液に微量のものを添加すると、メルトバックが起りにくいという報告があるが、本研究では余り効果は、見られなかった。

III) X線回折による評価

成長層の基板との格子整合性を調べるために、ディフラクトメーター(日本電子製)により成長層の格子定数を求めた。測定X線としては、Cu K α 線を用いた。成長面が(100)面であるので、(400)反射を用いて求めた。なお単結晶試料のため、試料台を回転しながら測定を行った。

Fig. 4-4 にX線回折によって求めた格子定数と仕込み量の関係を示す。縦軸は、GaAsの格子定数をもとにして、格子不整合度 $\Delta a/a$ で示してある。この結果から格子不整合度が+0.4%~0%で鏡面成長が得られることが分る。鏡面成長域が、基板の α が格子定数の大きい α 向にずれているが、これは、熱膨張係数がGaAsの α が大きいことにより説明できる。ちなみにGaAsの熱膨張係数は



8.7 $\times 10^{-6}$, InGaP 混晶のデータからいって、InPとGaPのデータから内挿すると、 5.2×10^{-6} となる。この値から、785°Cで

Fig. 4-4 液相仕込み量と成長層の格子定数の関係
格子定数はGaAsを基準としている。

格子整合した成長層の常温(20°C)での格子不整合度を計算すると約0.3%となり、Fig. 4-4の結果とよく一致する。

液相成長層の評価Ⅱ — GaAlAs上のInGaP成長層 —

ここでは、第2章で述べた可視レーザの構造のうち、液相成長で作製が可能と思われる、GaAlAs/InGaP/GaAlAs/GaAs型の構造作製を行った結果について述べる。

1) 成長手順

基板及びInGaP原料については、先に述べた方法によって処理を行った。新たに加わる、GaAlAs層の原料としては、Ga, Al, GaAsを用い、それでの前処理は次の様に行った。

Ga: (6N, 三菱金属製, 1g程度のシヨット状) HCl(35%)中で約2分間エッチングした後, 純水で洗浄, アセトンで脱水した後イソプロピルアルコールでリンスした後乾燥。

Al: (5N, 1枚のワイヤ状) ナイフで切断した後, HCl(35%) 5倍希釈溶液中で2分間エッチングした後, 純水で洗浄, アセトンで脱水した後, イソプロピルアルコールでリンスし乾燥。

GaAs: (non-dope, キャリア濃度 $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, 三菱モサート製) 粉砕した後, 約0.5%ブロムメタノール中で2分間エッチングしメチルアルコールで洗浄した後, 乾燥。

先ず, GaAlAs, InGaP 連続成長の前に, GaAlAs層の成長のみを行った。GaAlAsの仕込み量は, 3章の InGaP の相図計算と同様にして求めた。この時の Al 組成の異なる成長層に対する仕込み量は, Table 4-2 のようになる。成長用のスライドボートは, 3章で示したものを用い, Alの原料は他の原料とは別に, メルト溜めの上側にセットする。InGaPの成長の手順と同様にして昇温を開始する。Alの融点より低い600℃で昇温を一時止め, 1.5時間保持し, Gaメルトの還元を行う。その後, ボートを一段スライドしAl粒をメルト中に落下させ再び昇温する。

Al 組成	Al	GaAs
0	—	50.2
0.1	0.19	44.87
0.2	0.43	40.10
0.3	0.73	35.31
0.4	1.12	30.52
0.5	1.66	25.70
0.6	2.47	20.85
0.7	3.80	15.98
0.8	6.45	11.10

805℃で1時間保持した後, 基板を融液と接触させ成長を行った。この様にして作製した試料の, Al 組成は, フォトルミネッセンスなどの測定により, 予定した値にほぼ一致することを確認

Table 4-2 800℃における

GaAs, Al の飽和量

Ga 1g に対する飽和量を mg で示してある。

した。次に、この様な Ga の還元過程が必要なことを示すため、Al を他の原料と混合して成長を行った場合と、Al 原料を Ga の還元を行った後混合した場合の試料の成長表面写真を Fig. 4-5 に示す。

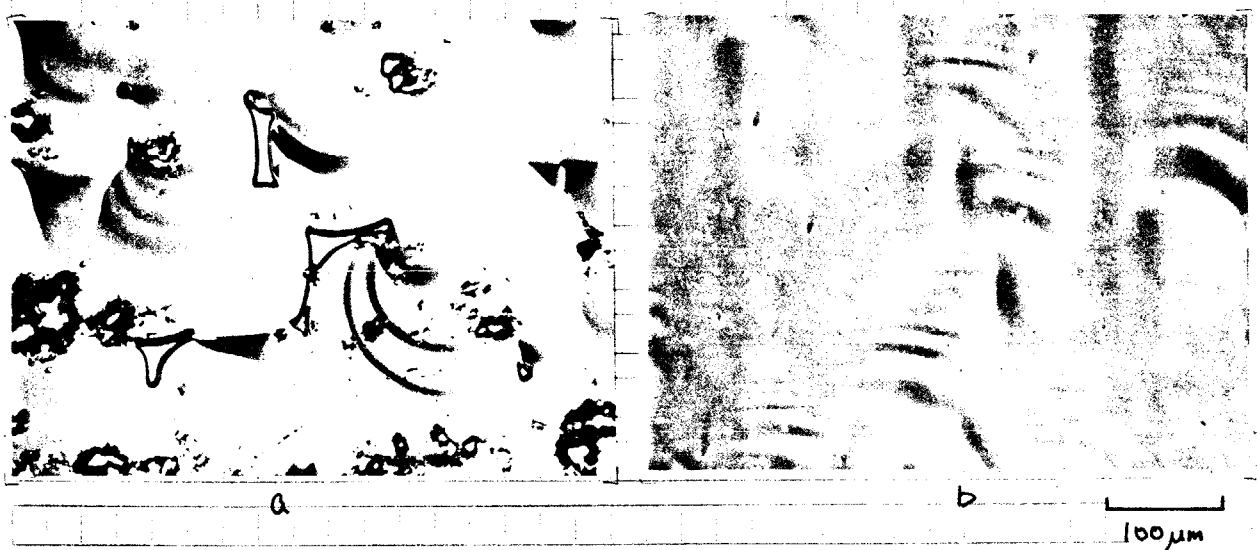


Fig. 4-5 GaAlAs 成長における Ga ベーキング効果

a は Ga のベーキングを行わなかった試料の表面写真

b は Ga のベーキングを行った場合の試料の表面写真

$x=0.6$

Ga ベーキングを行わないで成長した試料表面は (Fig. 4-5a) では、メタル様の粉末が付着しており、肉眼では多少量って見える。また成長表面から分る様にメルトバックが起っている。これは Al_2O_3 の生成により、融液中の Al が減ったために、GaAs の飽和量が増加したこと (Table 4-2) が原因と思われる。これに対して、Ga ベーキングの行った試料 Fig. 4-5b では、メルトバックのない、平坦な成長面が得られていることが分る。

次に、GaAlAs, InGaP の GaAs 基板上への連続 2 層成長の場合の手順を述べる。GaAlAs, InGaP 層に対する仕込み量は、800℃における飽和量とし、また GaAlAs 層の Al 組成は、十分な禁止帯幅をもたせるために、0.6 とした。

連続 2 層成長の場合の温度プログラムを Fig. 4-6 に示す。

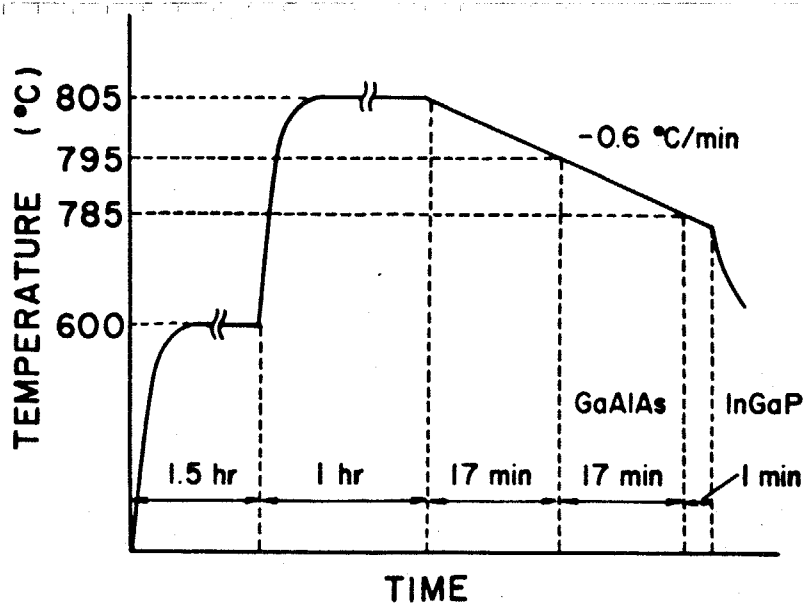


Fig. 4-6

GaAs 基板上への GaAlAs
InGaP 連続成長の場合
の温度プログラム

GaAlAs 単層成長の場合と同様に、600℃でGaベークングを行、た後、Al粒を融液中に落下させ805℃まで昇温し、約1時間保持する。次に0.6℃/minで徐冷を開始する。795℃で先ずGaAs基板をGa融液と接触させGaAlAsの成長を開始する。785℃まで10℃の間GaAlAs層を成長した後、ボートをスライドし基板をIn融液に接触させ、約1分間InGaPの成長を行い、その後融液から分離した。この間、0.6℃/minの徐冷は止めていないのでInGaPの成長時にも温度は降下しているが、レーカーの活性層を想定し、1分間の成長に止めているので、事実上ほとんど温度は変わっていない。また、この温度プログラムに従って成長した場合、仕込み量を800℃における飽和量としているため、過飽和度は、GaAlAs、InGaPの各層に対してそれぞれ5℃、15℃となっている。InGaP層については、GaAs基板上への単層成長の場合と同じ値にしている。

ii) 光学顕微鏡による評価

InGaPの成長は、GaAs基板への単層成長でも、極めて再現性が悪く鏡面成長が必ずしも得られなかったが、GaAlAs, InGaPの連続成長では、さらに再現性が悪くなる。成長基板のほんの一部(20%以下)に鏡面成長が得られるに過ぎない。鏡面成長の得られた部分の、成長表面及び断面の写真と、Fig. 4-7 に示す。

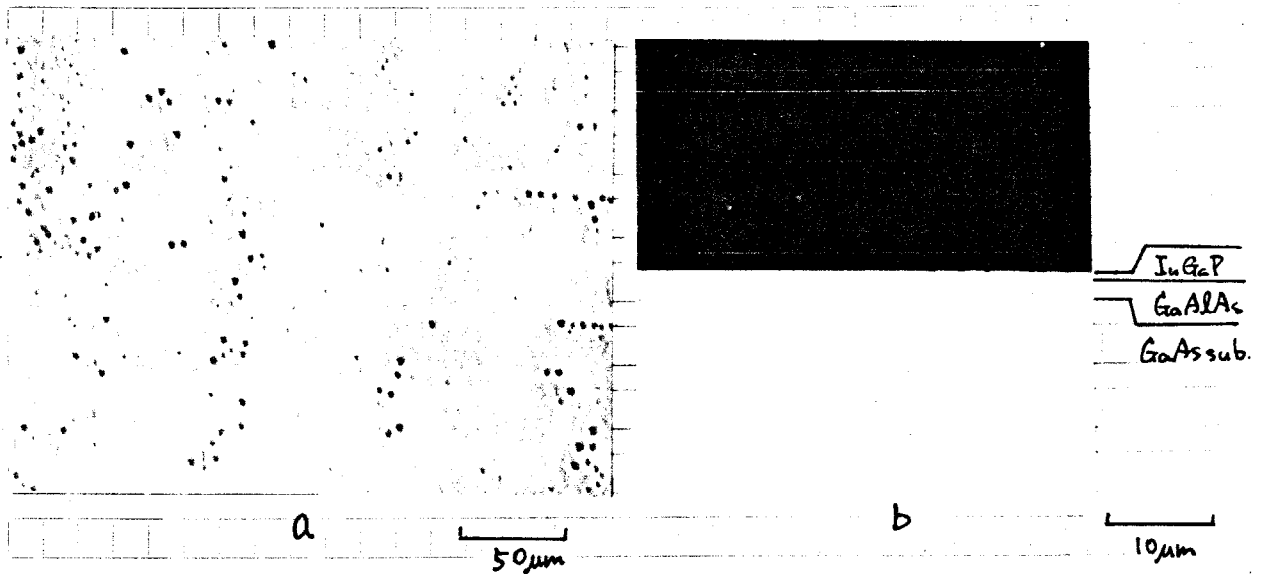


Fig. 4-7 GaAs(100)面上へのGaAlAs, InGaPを連続2層成長した
試料の表面及び断面 a: 表面 b: 断面

鏡面成長層が得られた場合でも、InGaP単層成長の場合と異なり、Fig. 4-7aの様に、表面には多くのドットが見られ、成長面の平坦性は極めて悪い。鏡面成長の得られない原因は、InGaP成長の際のGaAlAs層のメルトバックである。InGaPの単層成長の場合と異なり、成長面のダメージは無いと考えられるので、メルトバックの原因は、In融液の組成にあると思われる。この原因としては、GaAlAs層成長時のGa融液のワイプオフが完全で無く、微量のGaが、In融液に選ばれたことが考えられる。

さらにダブルヘテロ構造の成長を試みたが、鏡面成長層を得ることは、出来なかった。

有機金属気相成長層の評価 I —2元系 成長層—

本研究では、有機金属気相法により、InGaPなどの多元混晶の成長を行うことを目標としているが、その前に成長法自身の確立と、多元混晶成長の指針を得るために、GaP, InP, GaAsの2元系の化合物半導体の成長を行った。ここでは、これらの結晶学的評価を行った結果について述べる。

① GaPの成長 —反応管圧の決定—

本研究で作製した、有機金属気相成長装置は、常圧及び減圧のいずれの方法でも成長が可能に設計されているが、いずれの方法が本システムの場合有利であるかを判断するために、比較的表面状態の安定なGaP(111)B面基板にGaPの成長を、常圧及び、減圧の2つの方法を用いて行い、比較検討した。

1) 成長手順

基板は、東芝製の液体封入型引き上げ(LEC)結晶を(111)面で切り出したものを用いた。Sドーパのり型でキャリア濃度が $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、エッチピット密度が $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 程度のものである。基板はas-cutのものを用い、特に研磨は行われなかった。GaP基板の前処理は次の様に行った。

as-cutの基板を、まずトルエン中で10分間超音波洗浄した後、イソプロピルアルコールでトルエンを洗浄し、さらに純水で洗浄する。これを55°Cの沸騰王水($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 3:1)中で約3分間エッチングした後、大量の純水を注ぎ停止する。その後、純水で十分洗浄した後、アセトンで脱水を行い、イソプロピルアルコールでリンスした後、フローアで乾燥させた。王水エッチングにより、GaP基板は(111)B面のみが、鏡面となる。

前処理を行った成長基板は、長時間空中にさらすことを避けるため、成長の直前に処理を行うこととした。常圧法と減圧法の場合の操作手順を以下に示す。

常圧成長法

上述の方法で、前処理を行った基板を、グラファイト製のサセポーター上に置き反応管内にセットした後、即ロータリーポンプにより反応系全体を排気する。20分間程度排気した後、一時純水素で大気圧にした後、この操作をもう一度くり返す。次に V_7 を空け、キャリアガスの水素を一定流量流す。(1~3 l/min) 高周波電源を入れ、基板加熱を開始する。サセポーターの温度が 500°C を越えた所で V_5 を空け PH_3 を一定流量 (10~100 cc/min, 10% 水素希釈) 流し始める。基板温度が成長温度に達して、温度が一定になった後 (温度上昇を開始してから約5分後) TEG を流し始める。この際、 TEG ガスは、5分間程度あらかじめバイパスライン側に流しておき、濃度の安定化を行っておき、成長開始時にバイパス側から炉心管に流れを切り変える様にする。一定時間成長した後、 TEG ガスをバイパス側に切り換え、30 secほどそのまま維持し、反応炉から TEG ガスが無くなるのを待った後、高周波電源を切る。サセポーター温度が 500°C を切った所で PH_3 ガスを止める。(V_2, V_3 は常に全開)

減圧成長法

常圧成長法と同様に基板を

仕込み、2回の水素バージを行った後、もう一度排気を行う。圧力計 P_1 が大気圧を保ち、キャリアガスとしての水素流量が、予定した成長時の値となる様に2つのニードルバルブ V_3, V_4 を調整する。

次に反応管圧が成長時の 100 mbar となる様に、ニードルバルブ V_1 を調整する。高周波電源を入れ加熱を開始し 500°C を越えた所で、

○ AT ATMOSPHERIC PRESSURE

flow rate	TEG (0°C)	20-100 cc/min
	PH_3	1-5 cc/min
	H_2	3 l/min
T_{sub}		750-850 $^\circ\text{C}$

○ AT LOW PRESSURE (100 mbar)

flow rate	TEG (0°C)	20-100 cc/min
	PH_3	5 cc/min
	H_2	1 l/min
T_{sub}		750-850 $^\circ\text{C}$

Table 4-3 GaP 基板上への
GaP の成長の条件

PH_3 を流す。この時、圧力 P_1 が変わるので、 PH_3 が規定流量で、圧力 P_1 が大気圧となる様に、 V_3 、 V_5 を調整する。さらに P_1 も変化するのので V_1 を再調整する。サセポーター温度が成長温度に達した後、常圧成長法と同様にあらかじめバイパス側に流していた、TEGガスを反応管側に切り換え成長を開始する。この際は圧力計 P_2 が大気圧になる様に V_2 を調整するだけで良い。さらに P_1 が100mbarになる様に V_1 を再調整する。成長中は、フィルターがしだいに目づまりするので反応管圧が変化するので、 P_1 は常に一定となる様に V_1 の調整を行う。以下の手順は常圧成長法と同様である。

○ 常圧成長法及び減圧成長法における成長パラメーターをTable 4-3に示す。

ii) 光学顕微鏡による評価

常圧成長法と減圧成長法で、ほぼ同じ温度で行った成長層の表面写真をFig. 4-8に示す。

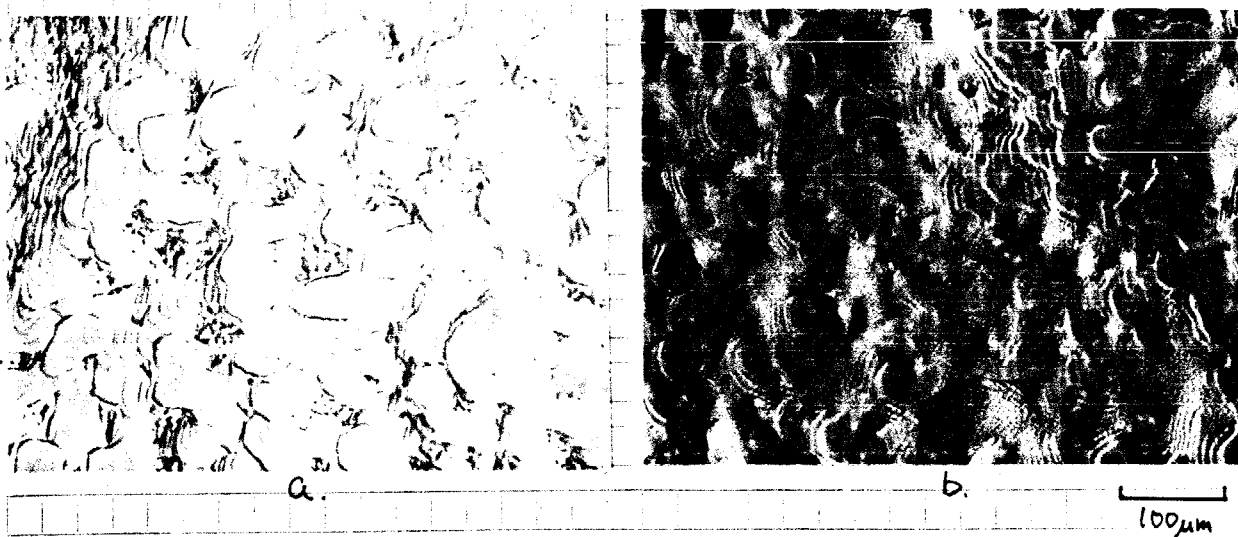


Fig. 4-8 常圧法及び減圧法で成長したGaP基板上のGaP成長層の表面

a. 常圧法 $T_{\text{sub}}: 775^\circ\text{C}$, H_2 3 l/min

b. 減圧法 $T_{\text{sub}}: 800^\circ\text{C}$, H_2 1 l/min, P_1 100 mbar

成長表面のパターンは、大きな差はない様に見える。しかしながら、常圧成長では、減圧成長の場合の3倍のキャリアガスとしての水素を流しているにもかかわらず、サセポターよりも上流側にまで反応管内壁へのアモルファス又は多結晶と思われる析出物が付着する。この領域は、水素ガス流量が多い方が、下流側に下がる。一方、減圧法では、キャリアガスの水素流量が1ℓ/minであるにもかかわらず、析出物は、サセポターより下流側にしか見られない。これは、ガスの流速が関係していると思われる。上流から流れて来たガス分子で、サセポターに衝突したものは、上流側に反射される。一方、内径50φの反応管内に30φの内筒形のサセポターがあるため、ここで流れの有効断面積は、65%に減少する。このため、分子の上流側への反射は促進され、上流側に反応物が析出すると考えられる。一方、減圧法では、流速が1桁程度遅いため、反射された粒子は、反応管壁に析出する前に、下流に流れて来たためと思われる。この場合、圧力が低いため、流れの有効断面積低下による圧力増加に伴って起る効果が押えられていると考えられる。(1/10 atm程度では粘性は余り変化しないので、流速が高くなる効果でレイノルズ数は、減圧法の場合の方が大きくなり、乱流が激しくなることが予想される。成長の場合、層流、乱流のどちらが良いかは不明だが、原料の混合については乱流の方が有利である。)

いずれにせよ、基板より上流側での析出物は、再蒸発の可能性があり好ましくないと考えられる。常圧法でも、さらに水素流量を増加することや、炉心管形状などの改良により、析出物を無くすることが出来る可能性はあるが、現状の装置では、より少ない流量で同様の効果がある所から減圧法の方が有利だと考えられる。

そこで、以下の成長は、特に断らな限り減圧法で行った。

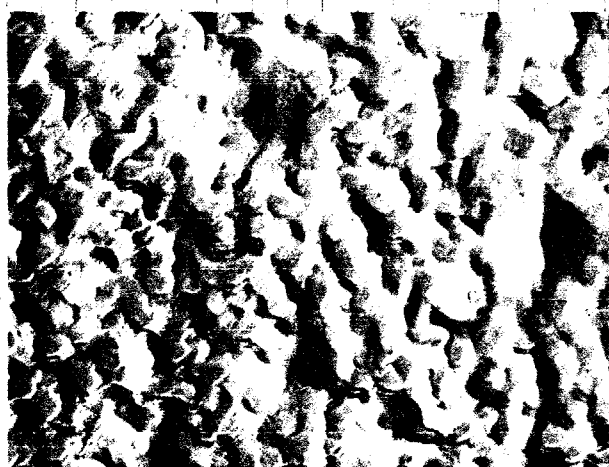
② GaP の GaP(111)B面及び GaAs(100)面への成長

i) 成長手順

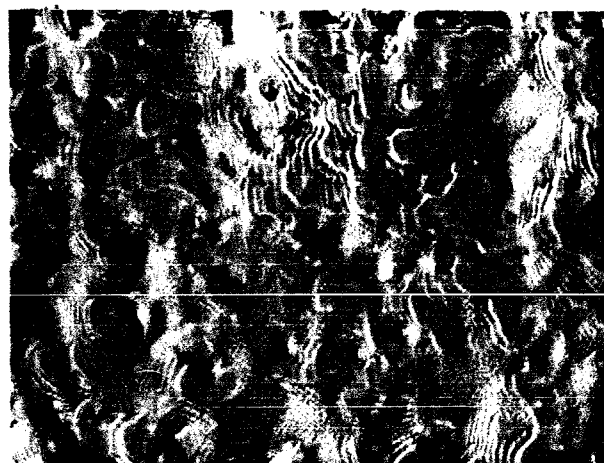
GaP基板及びGaAs基板の前処理は、上述の方法及び液相成長法と同一の方法を、それぞれに対して用い、減圧成長の手法に従って成長を行った。これにより、基板による成長層の変化及び、基板温度、有機金属原料の供給量による変化を調べることにし、1つのパラメーターのみを変えて成長をくり返した。

ii) 光学顕微鏡による評価

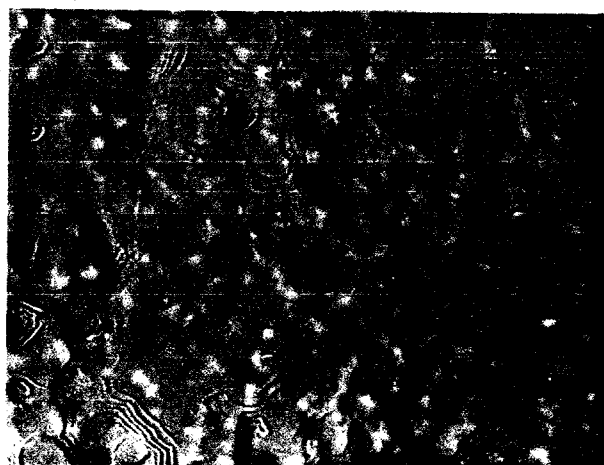
まず、GaP(111)B面上への成長における、基板温度を750°C, 800°C, 850°Cと変化させて成長した試料の成長表面の変化をFig. 4-9に示す。



a.



b.



c.

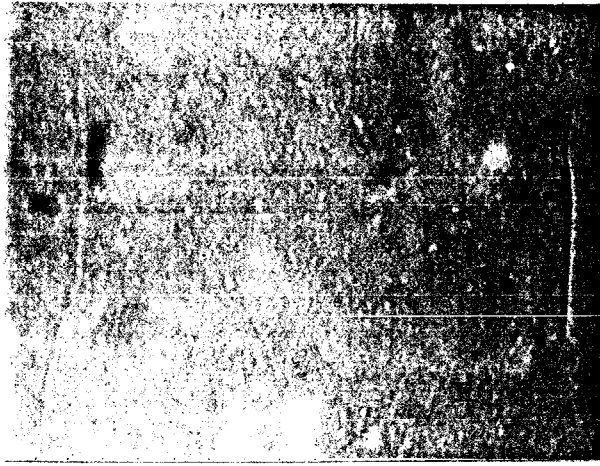
100μm

Fig. 4-9 GaP(111)B面上への
GaPの成長における基板温度による
表面形態の変化

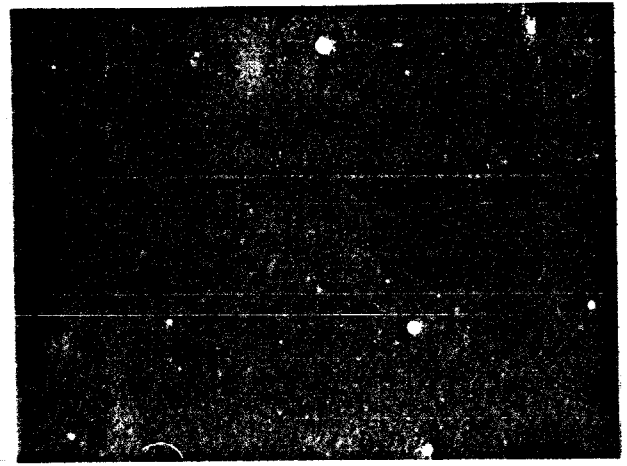
Tsub. a. 750°C, b. 800°C, c. 850°C

TEG (°C)	20cc/min (H ₂ flow)
PH ₃	5cc/min
H ₂	12/min
P _i	100 mbar
成長時間	5 hr

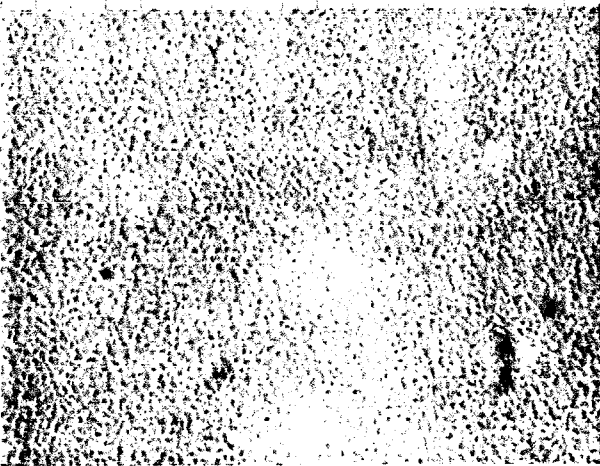
次に GaAs(100) 面上への GaP の成長における、基板温度による表面パターンの変化を Fig. 4-10 に示す。



a.



b.



c.

100 μm

Fig. 4-10 GaAs(100) 面上への GaP 成長における基板温度による表面パターンの変化

T_{sub} a. 750°C, b. 800°C, c. 850°C

TEG (°C) 20 cc/min (H_2 flow)
 PH_3 5 cc/min
 H_2 1 l/min

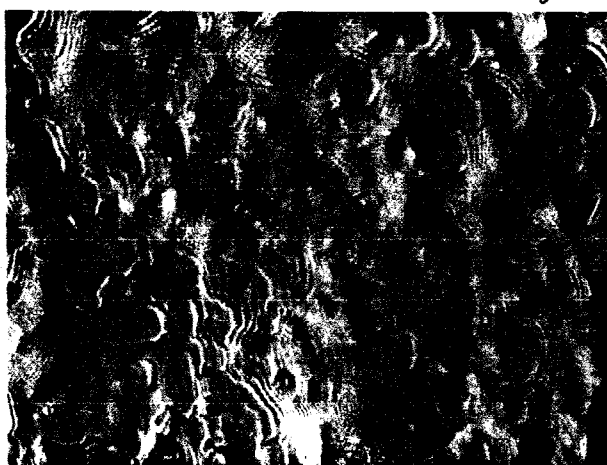
P_i : 100 mbar

成長時間 5 hr

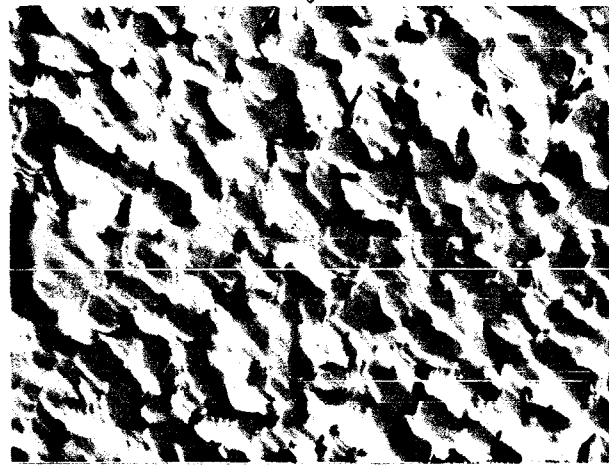
Fig. 4-9 に示される様に、GaP(111) の基板の場合 (111) 面特有の三角形型の表面パターンが見られるが、これは基板温度が上昇するに従い、しだいに形が曲線的になり、全体的に平坦になっている。成長パターンがはきまり出る場合は、特定の面方向の成長が速い場合であり、良い結晶が得られないので GaP 成長の場合は、850°C あるいはそれ以上の温度が成長に適していると思われる。

一方, GaAs基板の場合, Fig. 4-9では余りは, きりしていないが, 細い矩形のパターンが見られるが, GaP基板の場合よりむしろ平坦である。また基板温度による違いとしては, 基板温度が上昇するに従って細い穴が増加する傾向が見られる。これは成長開始前に, GaAs基板が熱によるダメージを受けたことが原因と思われる。GaPとGaAsでは, 約4%の格子不整合度があるにもかかわらず, ミスフィット転位が見られないが, この原因は, はっきりとは分らない。

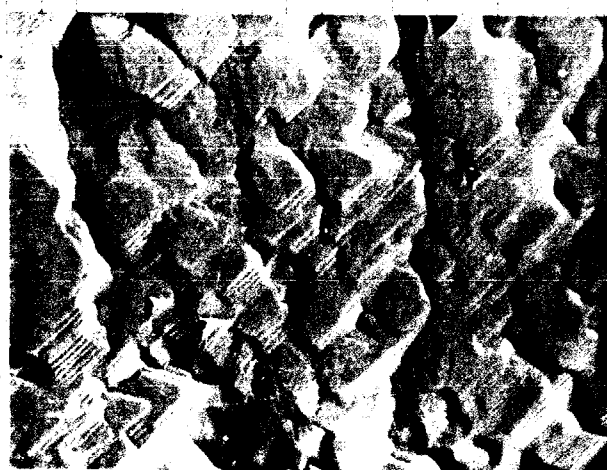
次に, 有機金属原料の供給量を変えた際の表面パターンの変化を調べてみた。TEGの供給量を 20 cc/min, 40 cc/min, 100 cc/min (H_2 flow) と変えた場合の表面パターンの変化を Fig. 4-11 (GaP sub.) と Fig. 4-12 (GaAs sub.) に示す。



a.



b.



c.

100 μ m

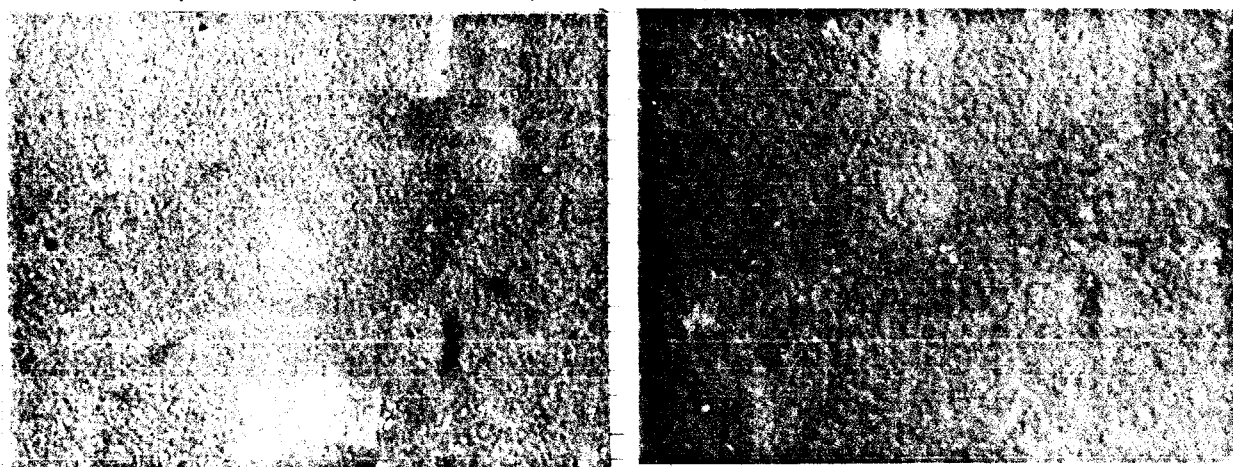
Fig. 4-11 GaP(111)B 基板上へのGaP
成長におけるTEG供給量による
表面パターンの変化

TEG flow : a. 20 ml/min b. 40 ml/min
c. 100 ml/min (H_2 flow)

$T_{sub.}$ 800 °C

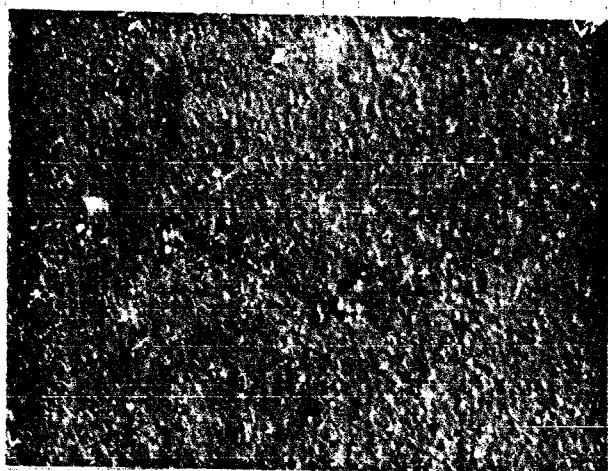
[PH_3 5 ml/min
 H_2 1 l/min

P_i 100 mbar



a.

b.



c.

Fig. 4-12 GaAs(100)基板上へのGaP
成長におけるTEG供給量による
表面パターンの変化

TEG flow: a. 20 ml/min b. 40 ml/min
c. 100 ml/min (H_2 flow)

$T_{sub.}$	800 °C
[PH_3	5 ml/min
[H_2	1 l/min

100 μm

GaP基板の場合のTEG供給量の変化の効果は、Fig. 4-11から分る様に、TEGの供給量が増加するに従い、(111)面特有の三角形の成長パターンが、しだいにはっまりして来る点である。成長時間を一定としているので、明確に判断することは出来ないが、先に述べた点から結晶性が悪くなっていることが予想される。

GaAs基板の場合 (Fig. 4-12) は、GaP基板の場合程変化は顕著ではないが、細いパターンが、TEG供給量が増加するに従い、徐々に大きくなっていく様に見える。

iii) X線回折による評価

成長層の結晶性を見るために、X線回折の測定を行った。X線回折の装置は液相成長層評価に用いたものと同一のものである。GaAs基板上のGaP成長層のロックインカーブを Fig. 4-13 に示す。成長層が薄いため、基板の信号が同時に観測されてしまう。このため、GaP基板上の成長層評価はできなかった。

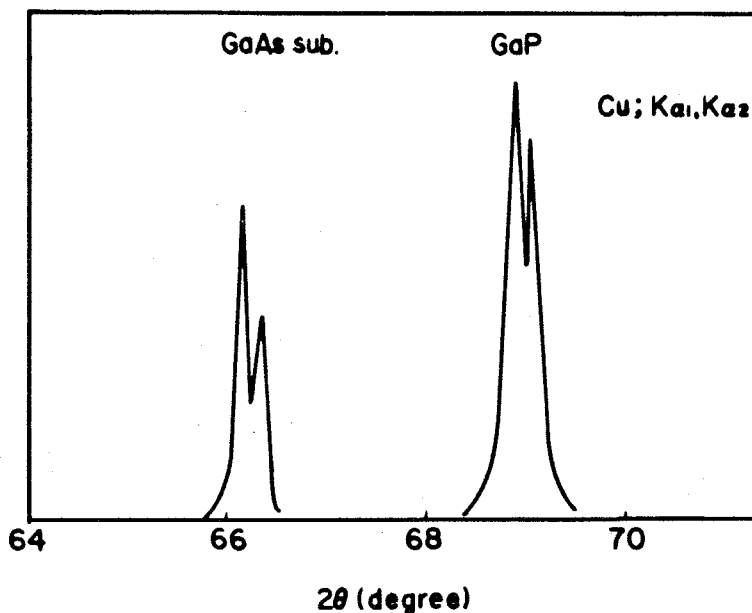


Fig. 4-13

GaAs(100)基板上のGaP
成長層のロックインカーブ

(400) 反射

線源 Cu $K\alpha_1, K\alpha_2$

Fig. 4-13 の 66° 付近のピークが GaAs 基板、 69° 付近のピークが GaP 成長層の信号である。これにより、GaP が GaAs 基板上にエピタキシャル成長していることが確認された。また、 $K\alpha_1, K\alpha_2$ に対するピークの分離は基板と成長層でほとんど変化は認められなかったため、特に結晶性が、基板結晶より悪化している様なことはないと思われる。用いた回折装置は、特にX線源の単色化を行っているので、ロックインカーブの半値幅は、光源のブロードニングだと考えられる。より高感度に測定を行うには、二結晶法により、X線源の単色化を行う必要がある。

IV) 成長速度の成長パラメータ依存性

ここでは、基板温度とTEG供給量の変化に伴う、成長速度の変化を調べた結果について述べる。成長速度は、成長試料をへき開し、断面から顕微鏡の更正してある接眼マイクロメーターにより測定した。

Fig. 4-14 に GaAs 基板上に GaP を成長した試料のへき開面の写真を示す。

これより分る様に、界面が平坦で極めて均一性の良い成長層が得られて

いるのが分る。GaAs 基板の場合、

GaAs と GaP では大きく禁止帯幅が異なるので、そのまま界面が見えるが、GaP 基板上の成長の場合、ステインエッチングを行わなければならない。ここでは、HF, HNO₃, H₂O の 1:1:1 希液中でフォトリソグラフィエッチングを行った。

基板温度を 750°C, 800°C, 850°C と変えた場合の成長速度の変化を、Fig. 4-15 に示す。測定点が少いたため、明確な依存性は分らないが、基板温度が高い程、成長速度が速くなる傾向にある。これは、成長速度が、原料の輸送量ではなく、反応速度によって律速されていることを示していると考えられる。

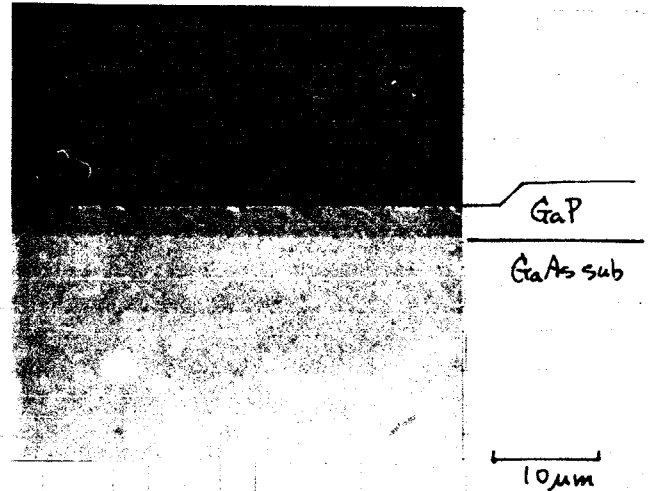


Fig. 4-14 GaAs(100) 基板上の GaP 成長した試料のへき開面

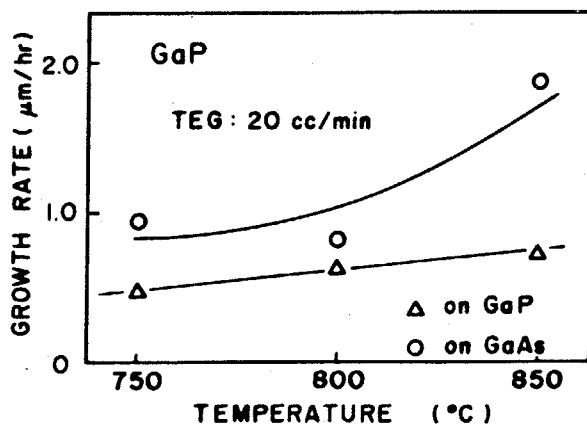


Fig. 4-15 成長速度の基板温度依存性 (GaP 成長時)

他の成長パラメータは一定

Flow rate { TEG (0°C) 20 ml/min (H₂ flow)
PH₃ 5 ml/min
H₂ 1 l/min

P_i 100 mbar

O は GaAs 基板, Δ は GaP 基板上での成長の場合について示す。

成長機構が分っていないので、どのような反応が律速になっているかは、良く分らないが、次の様な可能性が考えられる。

(a) 原子(分子)状態で吸着している粒子が、キックに移動し、正しい位置に入る反応。いわゆる表面反応速度律速。

(b) PH_3 の分解速度が高いので、 PH_3 の分解反応による律速。

PH_3 分解を行っている、B. Beneking and H. Roehle らの結果と比較すると、本実験の成長速度は、1桁程度遅いが、原料供給量も1桁程度少く、特に PH_3 の分解速度が問題となるとは考えられない。しかしながら、本研究の場合基板温度が 700°C 以下では、ほとんど成長が起らないのに対し、彼らの場合 700°C の基板温度でも十分成長している。この点を考慮すると、(b) が関係している可能性がある。

次に、TEGの供給量のみを変化させた際の、成長速度を測定した結果を Fig. 4-16 に示す。TEGの供給量が増加すると共に、成長速度がスーパーストリーアに速くなっている点と、TEG供給量が0の点に対して外挿すると成長速度が正の値になる点が特徴的である。TEG供給量が増加するに伴って成長速度が速くなるのは、先の結果とは反対に輸送律速の場合に見られる傾向であり矛盾している様に見える。しかしながら、反応速度は濃度に依存するので、成長反応の中に平衡反応が含まれていれば当然、基板温度、供給量の両方が成長速度に影響を与えるはずである。従ってむしろ反応律速と考えべきである。

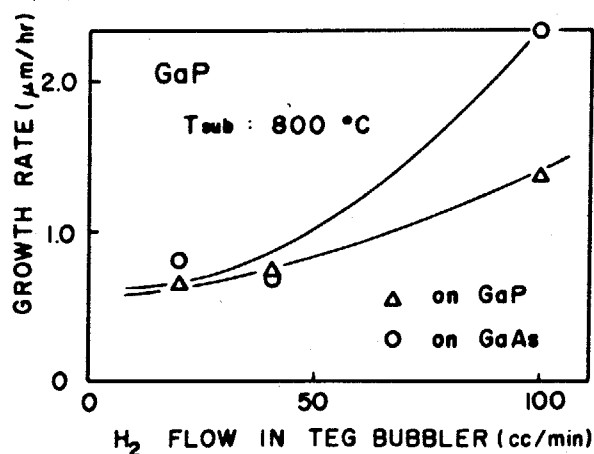


Fig. 4-16 成長速度のTEG供給量
依存性 (GaP成長時)

○はGaAs基板、△はGaP基板の場合
を示す。

他の成長パラメータは一定

flow rate { PH_3 5 ml/min (H_2 flow)
 H_2 1 l/min

P_i 100 mbar
 T_{sub} 800°C

結晶成長は、輸送律速で行った場合の方が、良質の結晶が得られることが、知られているが、TEG供給量が多い程、また基板温度が低い程表面状態が悪くなっているが、このような場合より反応律速に近づく傾向にあることを考慮すれば、表面状態の結果と、この反応速度の結果はつじつまが合っているといえる。成長速度がTEG供給量にスーローリーニアに依存すること、成長速度の外挿線が原点を通らないことは、TEGと PH_3 の重合反応や、原料の反応管内での流れが関係していると思われる。実際、TEGの吹き出し口付近には、白色の樹脂状の析出物が、また、サセプターの上流側の反応管の内壁に、成長を重ねるうちに干渉色が見られる様になる。これは、透明な析出物のあることを示しており、おそらく $\text{PH}_3 + \text{TEG}$ のポリマーではないかと思われる。

以上 i)~iv) の結果から GaP の成長においては、 850°C 以上の基板温度で、TEG の供給を少くした方が、輸送律速に近づき、良質の結晶が得られることが結論できる。

③ InPのInP(100)基板上的成長

本研究ではGaAs基板上的のInGaPの成長をまず第1の目標としているが、InGaP系の端点の物質であるInP, GaPの成長条件は、GaAsに格子整合したInGaPが、InPとGaPのほぼ1:1の合金であるところから、GaAs上へのInGaP成長の場合の良き指針を与えることが期待できる。この様な意味からInP(100)基板上的のInPの成長を行った。

i) 成長手順

InP(100)基板は、ドーパのn型でキャリア濃度が 8×10^{18} , エッチピット密度が $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ のものである。(住友電工製)

基板エッチングは、次の2通りで行った。

(a) トルエンによる超音波洗浄後、イソプロピルアルコールで洗浄しさらに純水で洗浄する。次に H_2SO_4 , H_2O_2 , H_2O の3:1:1希液中で(室温)約3分間エッチング後、純水、アセトン、イソプロピルアルコールで洗浄。

(b) トルエン、イソプロピルアルコールで洗浄した後、メチルアルコールで洗浄する。次に0.5%ナロムメタノール液中で約3分間のエッチングを行った後、メチルアルコールで洗浄し乾燥。

実際の成長手順は、減圧法によるこままでの方法に従った。しかし、InP基板は、GaP, GaAs基板と異り、極めて熱に対して弱く、100mbar程度の減圧下でも、700℃以上では、Pが蒸発し、In金属となる。この点を考慮して基板温度はGaP成長の場合と比較し、十分低い600~675℃に設定した。InP基板上的のInPの成長の場合の成長条件をTable 4-4に示す。

flow rate	TEI(45℃)	0-300 ml/min (H ₂ flow)
	PH ₃	5-10 ml/min
	H ₂	2 l/min
T _{sub.}	600-675 °C	
P _i	100 mbar	

Table 4-4

InP(100)基板上的のInP成長における成長条件

ii) 光学顕微鏡による評価

(a)のエッチング法で処理した場合には、単結晶成長は見られなかったが、(b)に従って処理を行った場合は、エピタキシャル成長層が得られた。この相違は、2つのエッチング液のエッチング速度の違いによると考えられる。硫酸系エッチング液によるInPのエッチング速度は極めて遅く、十分に表面の破碎層を取り切れないうのに対し、ブロムメタノール系ではエッチング速度が速く、十分にエッチングが行われているものと思われる。実際エッチング後の表面を顕微鏡により観察すると、硫酸系では、機械研磨のキズが残っているのに対してブロム系では、かなり取り除かれているのが見られる。

Fig. 4-17 に InPの成長表面の写真を示す。GaPの場合と異なり、はっきりした形状の表面パターンはなく、極めて平坦な成長層が得られているのが分る。



Fig. 4-17

InP(100)面上へのInP成長層の表面

成長条件

flowrate	TEI (45°C)	150 ml/min
	PH ₃	5 ml/min
	H ₂	2 l/min
P _i		50 mbar
T _{sub.}		675°C

100μm

④ GaAs の GaAs(100) 面上への成長

GaAs 基板を用いて実際に素子を作製する場合、基板の影響が動作層に及びことを防ぐため、第一層として GaAs のエピタキシャル層を成長させる必要がある。また、GaAs の成長は、InGaP を活性層とするレーザの活性層として利用のできる GaAlAs の成長の足掛りであること、GaAs 自身が GaAs/InGaP 型の量子井戸型レーザの活性層として利用できるとを考慮すると GaAs の成長を同一の成長装置で行える必要がある。この様な意味から GaAs の成長を行った結果について述べる。

i) 成長手順

有機金属気相法による、GaAs の成長に関する報告は多いが、ほとんどが常圧成長法によるもので、減圧成長の報告は余りない。ここでは、InGaP などの連続成長を行うことを予想し、減圧法で成長を行った。

基板の前処理は先に述べたものと同じである。また操作手順は、ほぼ、 PH_3 を AsH_3 に変えてそのまま行った。但し GaAs 成長面の酸化層をとり除くため成長温度に達した後、15~30 分間そのまま保持した後、TEG を導入して成長を開始した。GaAs 成長の条件を Table 4-5 に示す。

Table 4-5

GaAs の代表的成長条件

flow rate	TEG	20-100 ml/min (H_2 flow)
	AsH_3	2-10 ml/min
	H_2	1-2 l/min
press.		50 mbar
T_{sub}		600-700 °C

ii) 光学顕微鏡による評価

Fig. 4-18 に GaAs 成長表面の写真を示す。GaP の成長と異なり、矩形の模様は見られず、Fig. 4-18 b に示す様な半球状の成長パターンが見られる。この様子は、Table 4-5 の条件の範囲では、ほとんど変化せず、半球状のピットが若干変るだけである。

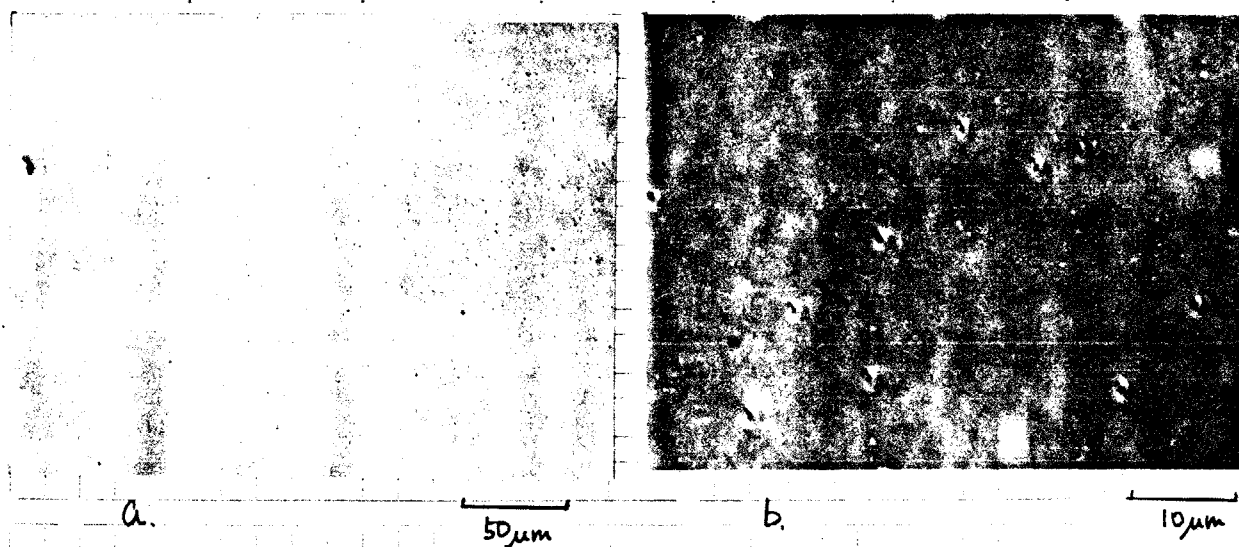


Fig. 4-18 GaAs(100)基板上へのGaAs成長層の表面

bは成長パターンを拡大したもの

TEG 40 ml/min, AsH₃ 5 ml/min, H₂ 2 l/min, Tsub. 650°C, P 50 mbar

有機金属気相成長層の評価 II — 混晶成長層 —

二元系の成長の結果に基づいて成長した, InGaP, GaAs 層の結晶学的評価について述べる。

① InGaP の GaAs(100), GaP(111)B 基板上への成長 — 高温成長 —

InP と GaP の成長の結果から, InGaP の成長は, 800 と前後の温度と, 最適と考え, 行った成長の結果について述べる。成長手順は, GaP(111)B, GaAs(100) 面上への GaP 成長の場合と同様である。成長条件を Table 4-6 に示す。混晶の場合成長層の組成決定が, 評価の第一点と考え, まず X 線回折, EPMA 測定を行った。

flow rate	TEG (0°C)	20-100 cc/min
	TEI (R.T.)	0-300 cc/min
	PH ₃	5 cc/min
	H ₂	1 l/min
T _{sub}		800 °C
press.		100 mbar

1) 組成決定

成長層の組成決定は, 次の 2 つの方法で行った。

Table 4-6 InGaP の成長条件

- X 線回折により求めた格子定数をもとに Vegard 則を仮定して求める。
- EPMA による直接組成決定。

X 線回折は, 先に述べた単結晶型のディフラクトメーターのため, 成長層が薄く (~ 1 μm) 基板とエピタキシャル層の信号が重なるため, 格子定数が近い場合には利用できない。

Fig. 4-19 に原料ガスの III 族原料中の TEI の割合と (a) の方法で求めた成長層の In の組成の関係を示す。

データ点がかなり散乱しているため, 組成の制御性の悪さを示すものが, 組成決定の誤差が大きいか判断できない。そこで次に (b) の方法により, 同じ試料の組成決定を行った。

EPMA 測定では, 電子線を励起源として用いるため, 20 keV 程度の加

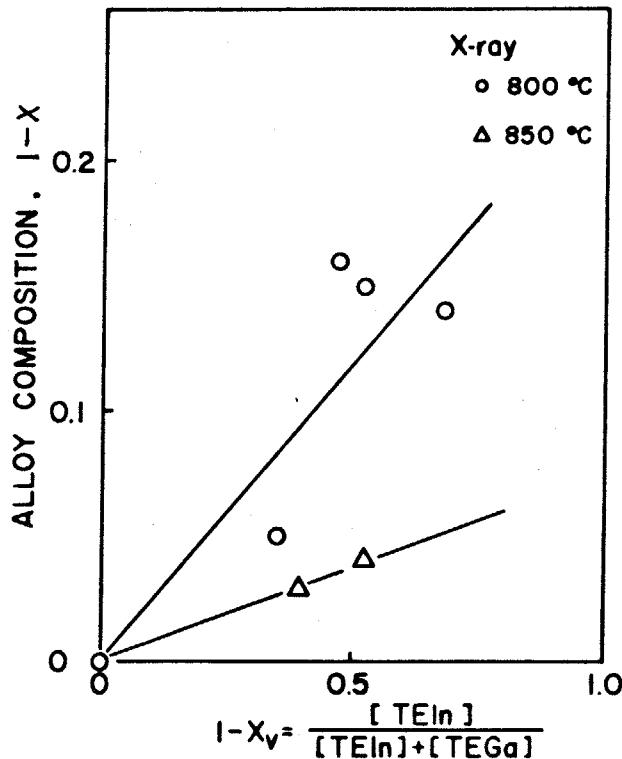


Fig. 4-19

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 成長層組成の原料組成
の相関 (組成はX線回折より求めた)

○は基板温度が800°C

△は基板温度が850°Cの場合

(縦軸は成長層のIn組成)

速電圧の場合, $1\mu\text{m}$ の表面層のみの情報がとり出せるので, 本実験の場合の
様な, 薄いエピタキシャル層の組成決定には, 便利である。しかし測定データ
として得られる, 特性X線の強度をそのまま用いたのでは, X線の吸収などの
効果のため, 定量化はあまりよくない。そこで Philbert の方法に従って, X
線の吸収効果についてのみ補正を行うこととした。

EPMA 装置は島津製作所製で, 電子の加速電圧は20 kV, 電流は30
nA で一定とした。また標準試料としては, GaAs, InAs, GaP, InP を用いた。
1つの原子に対して2つの標準試料が使用できるので, 両者の平均値を用いた。
試料が $1\mu\text{m}$ 程度と薄いため, エピタキシャル層の信号ばかりでなく, 基板の
信号が出ることも考えられるが, この確認のため, As 信号の測定を行った。
この結果, As 信号は, ノイズレベルと同一で, 基板の情報含まれていないと判断
した。なお, 測定に使用した, 特性X線を, Table 4-7 に示す。

Fig. 4-20 に EPMA 測定から求めた, 成長組成と, 原料組成の関係を
示す。

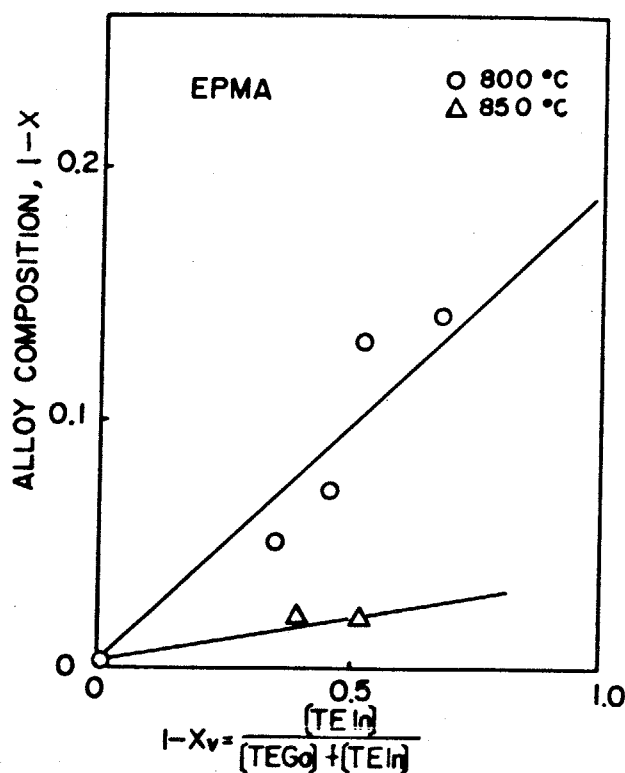


Fig. 4-20 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ 成長層組成の原料組成の相関

(組成決定は EPMA による)

○ 基板温度 800 °C

△ 基板温度 850 °C

	特性X線	波長 Å
In	L α	3.7713
Ga	K α	1.3400
Al	K α	8.336
As	L α	9.671
P	K α	6.1544

Table 4-7

EPMA測定に用いた特性X線

EPMA で求めたグラフ (Fig. 4-20) では X 線

回折で求めたもの (Fig. 4-19) と異なり比較的良好な関係が、原料組成と成長層組成の向に見られる。そこで両者を比較するために、EPMA で求めた組成と、X 線回折で求めた組成の相関を見てみた。これを Fig. 4-21 に示す。

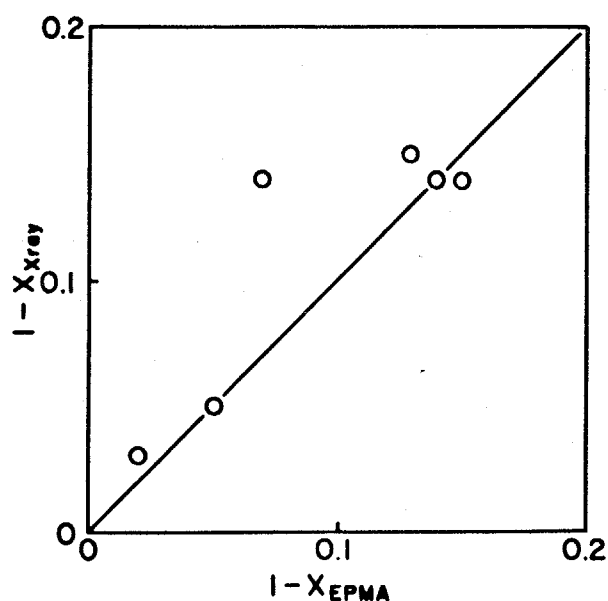


Fig. 4-21

EPMA測定による組成と

X線回折測定による組成の相関

Fig. 4-21 から 2つの方法で求めた組成は比較的良く一致している。また直線からはずれている一点のデータをX線回折のデータから取り除くと、他のデータは、ほぼ直線上に乗るため、原料ガスの組成による、成長層組成の制御性は比較的良いと考えられる。

一方、原料ガスの TEI の組成が 1.0 の点すなわち TEI のみでの成長の点に、外挿すると、固相組成が 0.2 (In 組成) 付近になる。一方基板温度が、850°C の場合は、0.05 となる。従って、これは原料ガス組成の制御のみでは、GaAs に格子整合する $x \sim 0.5$ 付近まで In の組成を増加することができないことを示している。一方 800°C と 850°C のデータを比較すると、明らかに、850°C の方が In 取り込み量が少いことが分る。従って In 組成の増加をするためには、成長温度を下げる必要があると思われる。(この結果については②で扱う。)

ii) 光学顕微鏡による評価

原料ガス組成変化に対する、成長表面の変化及び基板による差を見るために、表面の顕微鏡観察を行った。Fig. 4-22 に GaP(111)B 基板上の成長表面、Fig. 4-23 に GaAs(100) 基板上の成長表面の顕微鏡写真を示す。それぞれに示した、組成は EPMA 分析から求めた Ga の組成で示してある。

GaP(111)B 基板の場合 (Fig. 4-22)、In の組成が多くなるにつれて、三角形の直線的なパターンが、しだいに明確になっている。60°で交差する直線状のパターンは、基板と成長層の格子不整合によるミスフィット転位ではないかと考えられる。ちなみにそれぞれの、格子不整合度は、0.2 ($x=0.98$), 0.5 ($x=0.93$), 1.2% ($x=0.85$) である。

一方、GaAs(100) 基板の場合 (Fig. 4-23) GaP(111)B 基板の場合と逆の傾向を示している。成長面は、GaP(111)B 面の場合と異なり、(100)面を示すと思われる矩形型の成長パターンが見られるが、In の組成が多くなる方向にしだいに、成長パターンはぼんやりして行っているのが分る。GaAs 基板の場合



a.



b.

Fig. 4-22 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ 成長層の
表面の組成依存性 (GaP_{sub})

EPMA分析で求めた Ga 組成

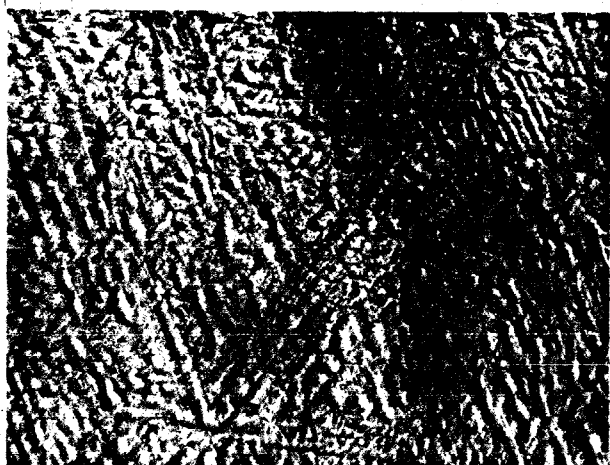
a. 0.98, b. 0.93, c. 0.85

成長条件

flow rate $\begin{cases} \text{PH}_3 & 5 \text{ ml/min} \\ \text{H}_2 & 1 \text{ l/min} \end{cases}$

pressure 100 mbar

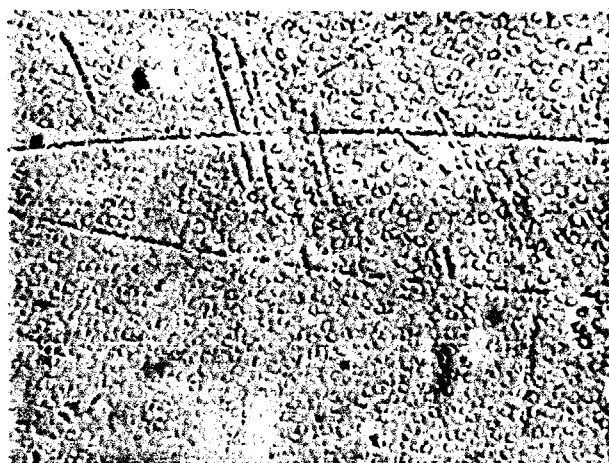
T_{sub} 800 °C



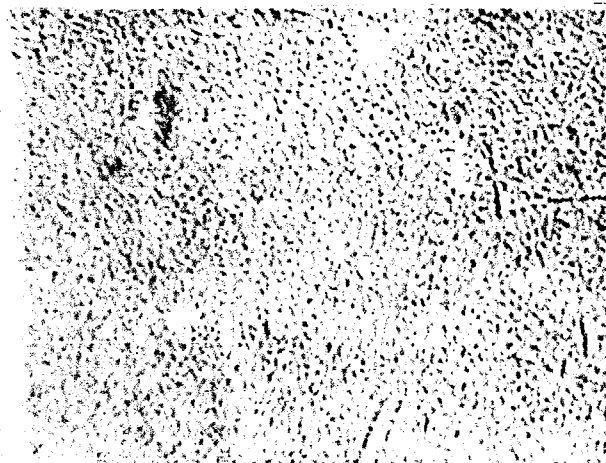
c.

100 μm

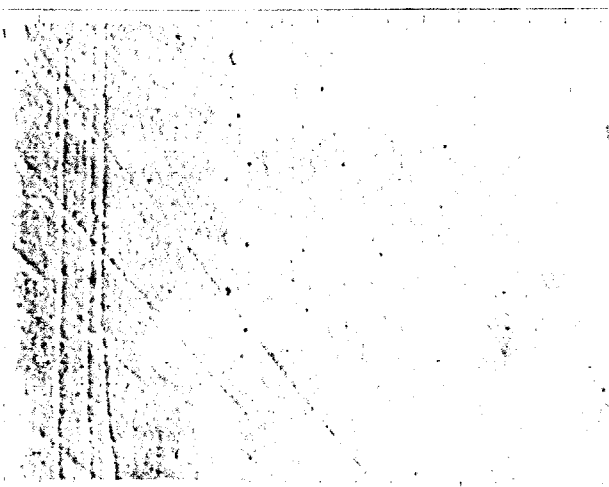
合、Inの組成が大きくなるにつれて、成長層と基板の格子定数はしだいに近づく傾向にあり、これは表面ハーターニの変化をうまく説明している。 GaAs 基板の場合の格子不整合度は、それぞれ 3.4 ($x=0.98$), 3.1 ($x=0.93$), 2.3 % ($x=0.85$) である。



a.



b.



c.

100 μm

Fig. 4-23 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ 成長層表面の
組成依存性 (GaAs sub.)

EDMA分析で求めた Ga 組成

a. 0.98, b. 0.93, c. 0.85

成長条件

flow rate	$\left\{ \begin{array}{l} \text{PH}_3 \\ \text{H}_2 \end{array} \right.$	5 ml/min
		1 l/min
pressure		100 mbar
$T_{\text{sub.}}$		800 $^{\circ}\text{C}$

② $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ ($x \sim 0.5$) の $\text{GaAs}(100)$ 基板上的成長

① の InGaP の高温成長の結果に従って、基板温度を上げて成長を行った結果について述べる。

1) 成長手順

In 組成の多い GaAs に格子整合する領域の InGaP を成長するためには、 800°C よりも低い基板温度で成長を行う必要があるという①の結果に基づいて、単純に基板温度を下げ、他の成長パラメータを変えずに成長を行った場合の成長表面の写真を Fig. 4-24 に示す。 (100) 面に特有と思われる矩形の成長パターンが見られるが、他の部分は全く成長が起っていない。また肉眼では完全に曇って見える。

10 μm

Fig. 4-24

GaAs 基板の真相処理を行わずに成長した InGaP 表面

成長条件

flow rate

TEG (0°C)	15 ml/min
TEI (RT)	100 ml/min
PH_3	5 ml/min
H_2	2 l/min

 T_{sub} 700°C

pressure

50 mbar

この原因は、基板表面の状態にあると思われる。 GaAs の表面は、 GaP の場合と異なり、非常に不安定で通常は酸化層に覆われていると考え

られる。この酸化層は、エピタキシャル成長の障害になると考えられる。エッチングを行っても、反応管にセットする前に、空気にさらされれば、酸化層が形成されと考えられるので、次のような方法を採用する必要がある。

(a) 酸素の入らないタイプのエッチング液で処理した後、 Ar , N_2 などの不活性ガス中で、基板ローディングを行う。

(b) 還元性ガス中で、短時間の高温熱エッチングを行う。

(c) 高温の基板を HCl , AsCl_3 , PCl_3 ② などによりエッチングを行う。
 気相における処理 (b), (c) のうち, (c) ではⅢ族Ⅴ族の両方の原子が比較的对等にエッチングされるので, (b) よりも優れていると考えられるが, HCl は腐蝕性のため, 水分が存在すると, 金属配管や, 排気系, 排気処理系などを冒すため望ましくない。一方, (a) の不活性ガス中で操作を行うことは, 本実験装置の場合, 難しいと考えられる。有機金属気相法による GaAs 基板上的成長の報告では, 基板処理について述べているものは少ないが, " HCl によるエッチング" ③, " AsH_3 中での熱エッチング" ④ (850°C, 成長温度) ④ などを行っているものもある。熱エッチングの場合, Ⅴ族原子の方が蒸発しやすいので, これを補う必要がある。これには AsH_3 を分解以上の As 圧を与えただけ流すのが適当と考えられる。しかしながら, As は P に比較し固相に取り込まれやすいとの報告もあり, InGaP 成長の前に AsH_3 を流すことは, 好ましくないと考え, ここでは PH_3 でこれを代用することにした。 PH_3 により GaAs 基板の熱エッチングを防げることは, 次の様にして確認した。 GaAs 基板を 625°C 以上で H_2 雰囲気中にさらすと, As の蒸発による, Ga 金属の析出が見られるのに対して, H_2 と同時に, PH_3 を流した場合には, Ga の析出は全く見られなかった。

気相による基板処理の条件を Table 4-8 に示す。気相処理の効果は, 10分間程度から現れ, 30分程度が最も良い成長層が得られることから, 以下, 特に断らない限り, エッチングの条件は, Table 4-8 の通りである。

気相処理以外の手順については
 ①の InGaP の高温成長におけるものと
 同一である。気相処理を行った場合
 の手順と温度プログラムを Fig. 4-25
 に示す。

flow rate	$\left[\begin{array}{ll} \text{PH}_3 & 10\text{ml/min} \\ \text{H}_2 & 2\text{ l/min} \end{array} \right.$
pressure	100 mbar
T_{sub}	625 °C
time	30 min

Table 4-8

GaAs 基板 処理条件

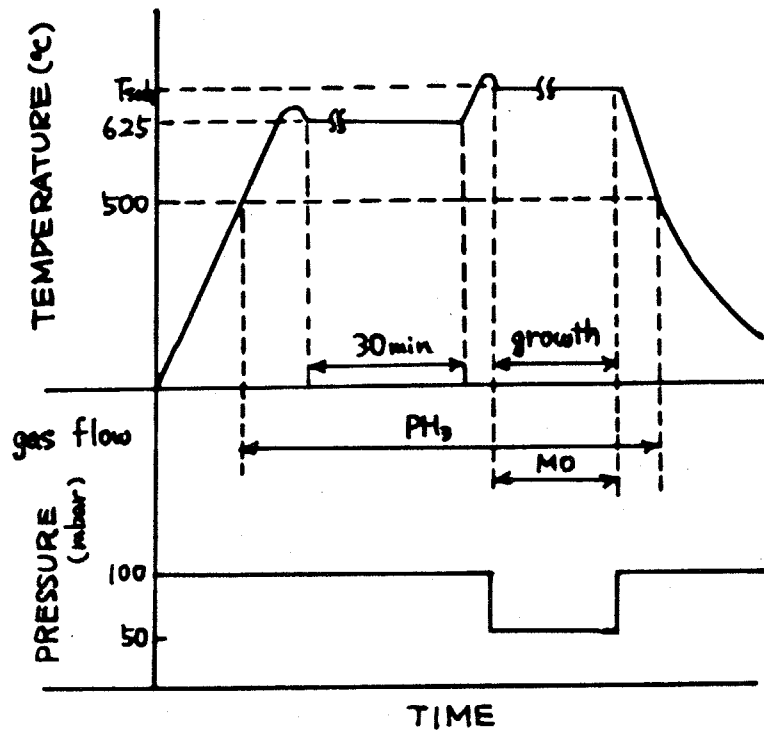


Fig. 4-25

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ($x \sim 0.5$)
の成長プログラム

サセター温度、ガスの流れ
反応管厚の関係を示した。

30minと示した所で基板の酸化
膜を取り去る。

温度上昇に要する時間は実際には
~3minである。

硫酸系の GaAs のエッチング液 ($5\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) は、酸化して、
酸化層を酸で解かしてエッチングを行うため、表面に厚い酸化層が生成するこ
とが考えられる。実際、 HF により酸化膜を除去する過程を加えることは、良
い成長層を得る上で効果がある様に思われる。

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ($x \sim 0.5$) の
 GaAs 基板への成長の条件を、
Table 4-9 に示す。

• chamber pressure	40 Torr								
• flow rate	<table> <tr> <td>TEG (0 °C)</td><td>0 - 100 cc/min</td></tr> <tr> <td>TEI (45 °C)</td><td>0 - 150 cc/min</td></tr> <tr> <td>PH_3</td><td>5 - 10 cc/min</td></tr> <tr> <td>H_2</td><td>2 l/min</td></tr> </table>	TEG (0 °C)	0 - 100 cc/min	TEI (45 °C)	0 - 150 cc/min	PH_3	5 - 10 cc/min	H_2	2 l/min
TEG (0 °C)	0 - 100 cc/min								
TEI (45 °C)	0 - 150 cc/min								
PH_3	5 - 10 cc/min								
H_2	2 l/min								
• T_{sub}	575 - 675 °C								

Table 4-9

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ($x \sim 0.5$) の GaAs
基板への成長条件

ii) 組成の制御性

原料ガスの流量制御による成長層の組成の制御性を調べるために、X線回折の測定を行った。代表的試料のロックアップカーブを Fig. 4-26 に示す。

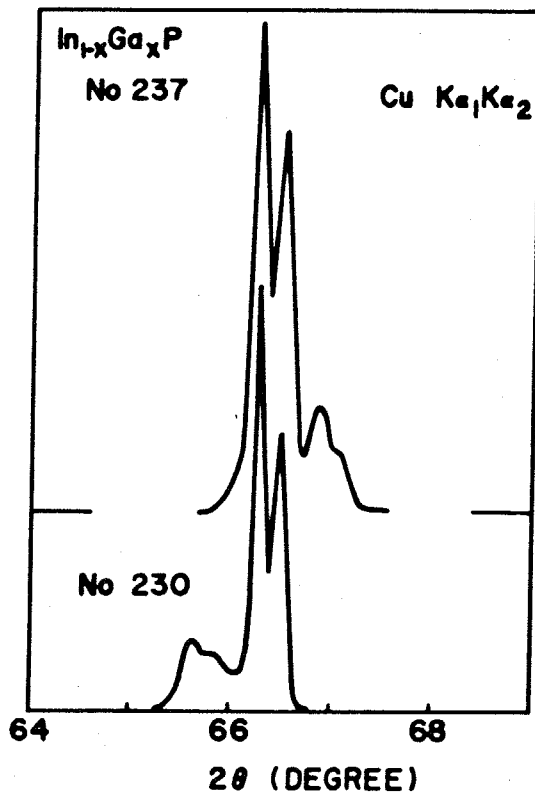


Fig. 4-26

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ のロックアップカーブ

66.5° 付近の大きいピークが GaAs 基板の (400) 反射。その両側の小さいピークが試料のシグナルである。

格子定数から見積った Ga 組成は

No. 237 $x = 0.61$

No. 230 $x = 0.40$

である。この程度の組成がずれているとピークの分離が難しい。

成長層の厚さが、0.7 μm と薄いので、基板の信号が成長層の信号よりはるかに大きいことが分る。このため、格子整合の $x=0$ から組成で 0.1 以上ずれていると、ピークの分離が出来ず、組成の決定が難しい。一方、成長層の信号の $\text{Cu K}\alpha_1$ と $\text{K}\alpha_2$ の分離が、基板よりも悪いが、これは、成長層の結晶性が、基板よりも、悪いことを示していると考えられる。この原因としては、格子不整合や熱膨張係数の異いによる、成長層内の応力が関係していると思われる。

さて格子整合条件付近の最も重要な部分の組成決定が、X線回折によれば、行えないので、ここでは、次節で述べるフォトルミネッセンスのピーク

エネルギーの値から組成を見積った。格子定数とフォトルミネッセンスピークのエネルギーとの相関については、次節で取り扱う。

さて、そこで原料ガスの組成と成長層の組成の相関を見ると、Fig. 4-27 のようになる。

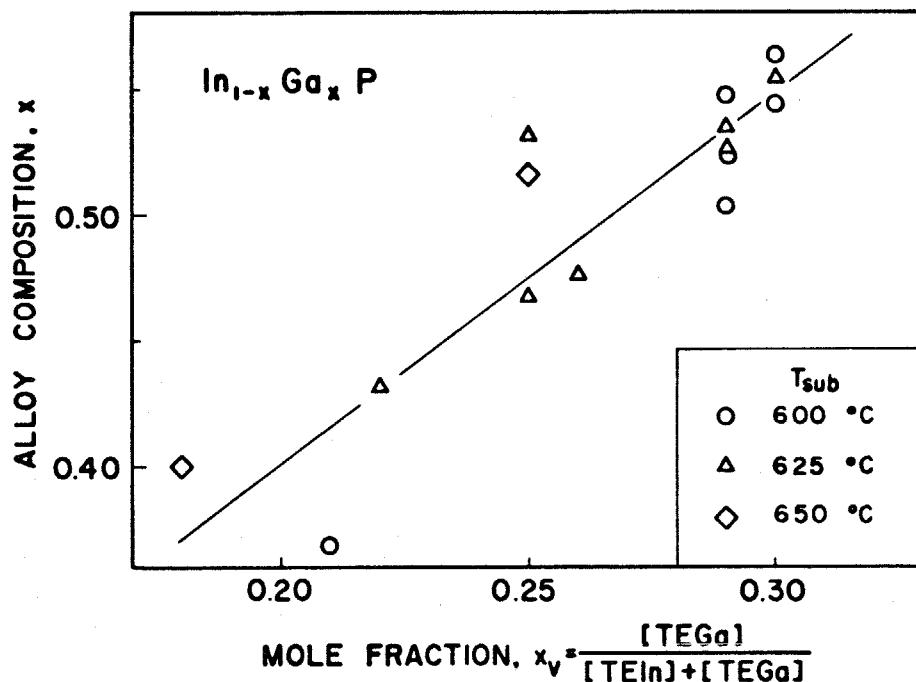


Fig. 4-27

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$

成長層組成の
原料ガス組成
依存性

600, 625, 650°C
の3つの基板温度に
ついて示してある

固相組成はフォ
トルミネッセンス測定
から見積った値。

データ点はかなり散乱しているが、ほぼ図中に示した直線に乗ることが分る。用いた実験装置の流量モニターの手段は、テーパー管であるので、流量制御精度は±5%程度と考えられる。この点を考慮すると、Fig. 4-27に示されたデータの散乱は、ほぼこの誤差範囲で説明できると考えられる。従って、流量制御系を質量流量制御器にすることにより高精度な組成制御が可能であると思われる。また Fig. 4-27 には基板温度が 600, 625, 650°C におけるデータを示してあるが、いずれも同一の直線に乗っており、 InGaP の高温成長の場合と異り、基板温度は成長層の組成にほとんど影響を与えないことが分る。これも組成制御を、正確に行える要因である。一方、原料ガスの組成は、成長層の組成と、 GaAlAs 系成長層の報告の場合と異り、完全には一致していない。

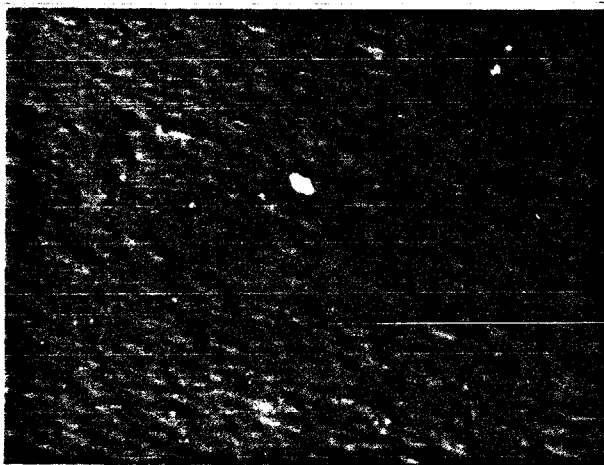
この原因としては次の様な点が考えられる。

- (a) 有機金属原料の PH_3 との反応性の相違。
- (b) 配管の保温の不備による TEI 原料の実質的供給量の減少。
- (c) 蒸気圧データの誤り。

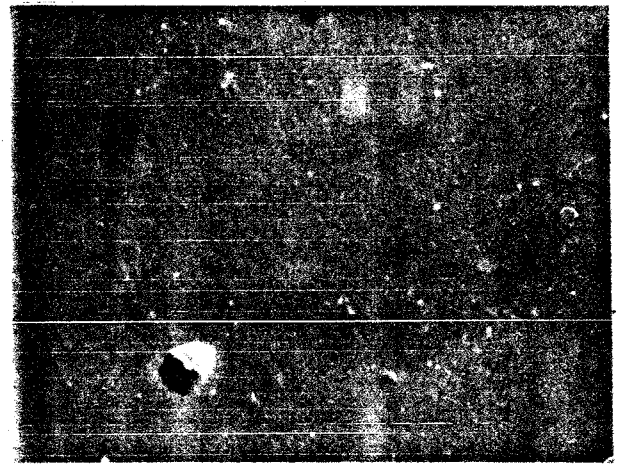
TEI の温度に対する不安定性などを考慮すると、TEI の実質的輸送量を変化させる要因はかなり多く、どれが原因かは、はっきり判断することはできない。

iii) 組成変化に伴う表面状態の変化

Fig. 4-28 に組成を変化させて成長した試料の表面の顕微鏡写真を示す。



a.



b.



c.

20 μm

Fig. 4-28

Inr-x Ga_xP 成長層表面の
組成依存性

それぞれの組成はフオトリネッサス
から求めた値で、a. $x=0.43$

b. 0.52, c. 0.54

$T_{\text{sub}} 625^\circ\text{C}$, 1.5hr 成長

基板温度は625℃で、Ⅲ族原料比のみを変えて1.5時間成長した試料の表面写真である。Fig. 4-28のa, cでは、格子不整合によるクロスハッチや異常成長によるhillockが多く見られるのに対し、ほぼ格子整合のとれている試料b.の試料では、クロスハッチがなく極めて平坦で、またhillockも少ない。この場合見られる成長パターン：hillockは、他の成長と異なり、極めて特徴的な形をしている。このhillockの拡大図をFig. 4-29に示す。

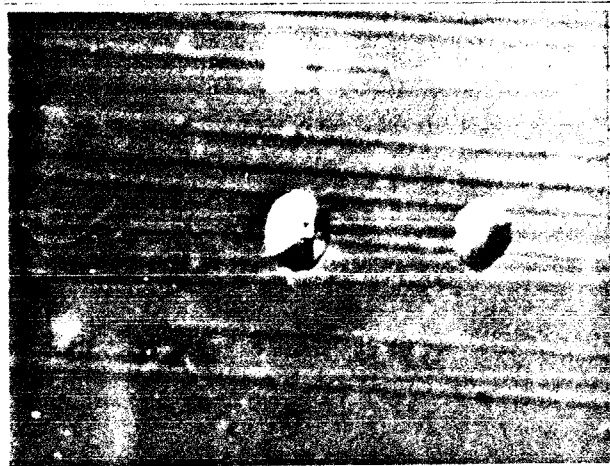


Fig. 4-29 GaAs(100)面上の
In_{1-x}Ga_xP成長層に見られるhillock

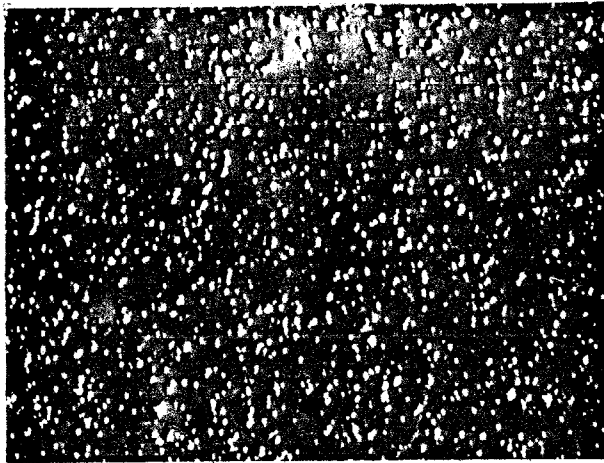
Tsub. 625℃ 1.5時間成長
pressure 50mbar

Flow rate	TEI (45℃)	120 ml/min
	TEG (0℃)	40 ml/min
	PH ₃	10 ml/min
	H ₂	2 l/min

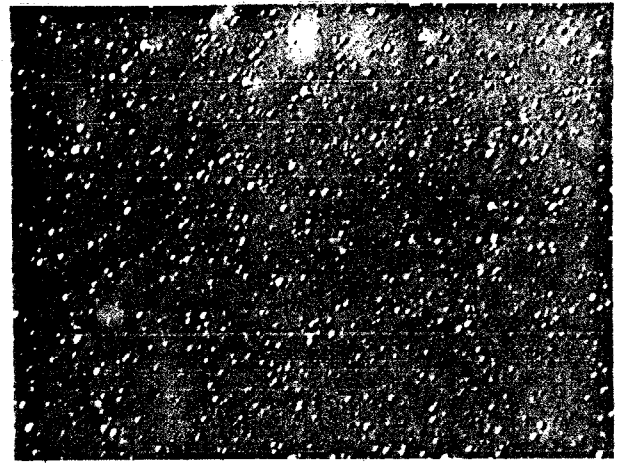
iv) 原料のV/Ⅲ比に対する表面状態の変化

結晶成長条件の最適化のため、原料ガスのV族原料のPとⅢ族原料のTEI+TEGのモル比を変えて成長を行い成長層の評価を行った。V/Ⅲ比 ($\equiv [\text{PH}_3] / ([\text{TEI}] + [\text{TEG}])$) は、成長層のストイキオメトリーを制御するパラメータとなり得るので、興味深いパラメータである。Fig. 4-30にV/Ⅲ比が13, 25, 38, 50の場合の成長表面の顕微鏡写真を示す。またTable 4-10にこの際の成長条件を示す。

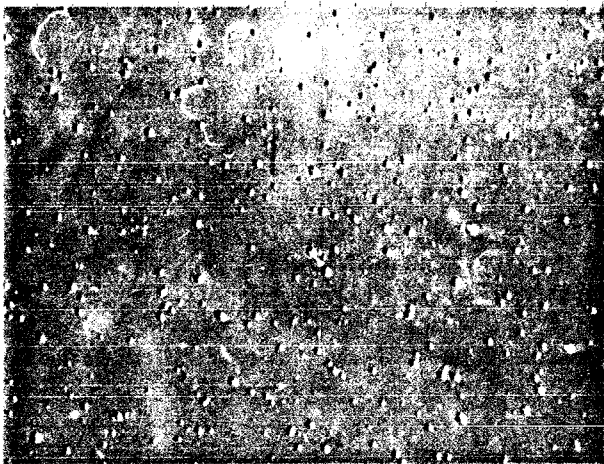
V/Ⅲが13の場合 (Fig. 4-30a) には、極めてhillockが多いが、V/Ⅲ比が多くなるにつれ、次第にhillockは少くなり、V/Ⅲ=50 (d) では、hillockのほとんどない平坦な成長層が得られている。さらにV/Ⅲ比を100まで増加する成長を行ったが、これ以上の表面状態の改善は見られなかった。



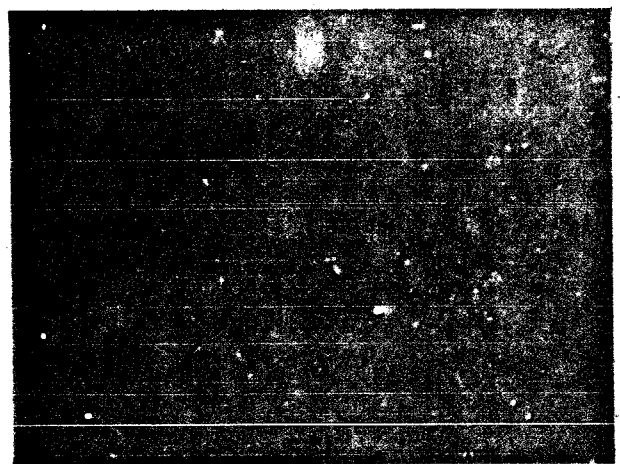
a.



b.



c.



d.

50 μ m

Fig. 4-30 原料ガスの
V/III比変化に伴う表面
状態の変化

V/III比はそれぞれ

a. 13, b. 25

c. 38, d. 50

(他の成長条件は Table 4-10)

chamber pressure	40 Torr
flow rate	TEG (0°C) TEI (45°C) PH₃ H₂ 35 ml/min 85 ml/min 1-10 ml/min (V/III = 5-50) 2 l/min

substrate temperature 625 °C

Table 4-10 V/III比を変化させた試料の
作製条件

GaAs の有機金属気相成長では、 V/III 比が5以下になると成長表面状態が悪化するという報告があるが、本実験の場合、成長表面状態が悪くなるのは V/III 比が5以下の場合である。この間には約1桁の相違があるが、これは、AsとPの蒸気圧の差、若しくは AsH_3 と PH_3 の熱分解の容易さの違いが関係していることが予想される。しかしながら、 PH_3 、 P_4 、 P_2 といった分子が成長反応においてどのような形で入っているかが分らないので、明確な判断はできない。

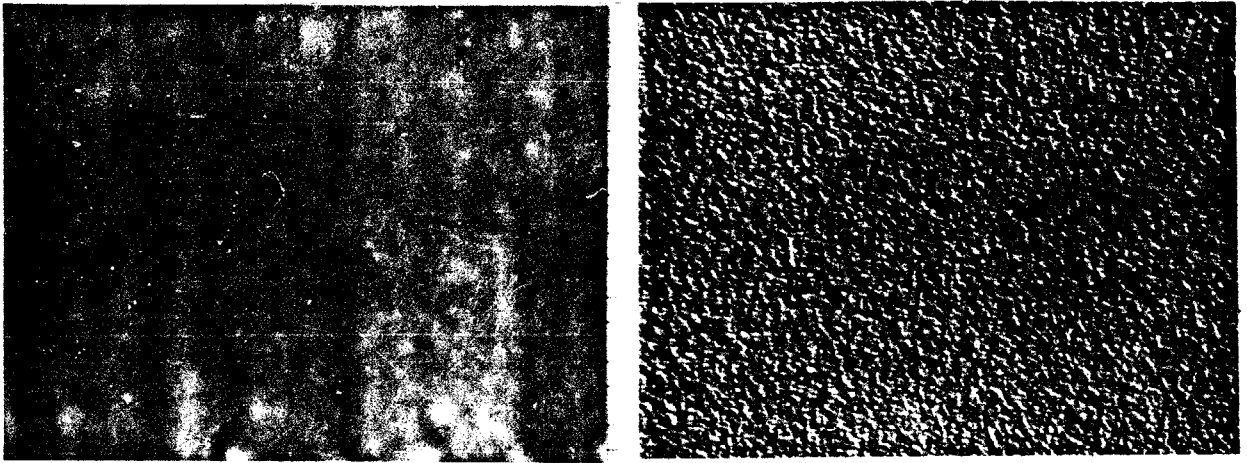
③ InGaAlP, GaAlAs のGaAs(100)面上への成長

可視レーザーの作製上、第2章で述べた様にInGaAlPは非常に重要な材料であるが、InとAlの熱力学パラメタが大きく異なるため液相成長では成長が困難と述べていた。この系に関する報告としては、InAlPの三元バルク結晶に関するA. Onton and R.J. Chicotka⁽⁸⁹⁾のものがあるに過ぎなかった。しかし、1981年になり、分子線エピタキシーを用いたInGaAlPの成長が初めて報告された。⁽⁹⁰⁾一応GaAlAsは、クラッド層としてAl組成の大きい領域のものが興味がある。ここでは、これらの混晶成長について述べる。

InGaAlPの成長は、InGaPの成長においてGa原料の一部Al原料で置き換えるという形で行った。一応GaAlAsの成長は、GaAs成長におけるGa原料の一部をAlで置き換える形で行った。

InGaAlPの場合、TM AlあるいはTiBAlを相当量流したにもかかわらず、EPMAによる分析では、ほとんどAlの取り込みは見られなかった。(1%以下)この原因については不明である。

一応、GaAlAsの成長では、従来の報告どおり、気相組成がそのまま固相の組成となることが、EPMA分析から確認された。Fig. 4-31にGaAlAsの成長表面の顕微鏡写真を示す。表面はAlの組成が0.5付近までは、GaAs成長層の場合と異なり、全くhillockはなく、平坦な表面のものが得られるが、さら



a.

b.

Fig. 4-31 有機金属気相成長 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 成長表面

a. $x=0.35$, b. $x=0.57$ 115°C 6 EPM A 分析値

に Al 組成を増加すると急速に表面は悪化する。

4-2 フォトルミネッセンスによる評価

フォトルミネッセンス測定は、非破壊で発光材料として最も重要な性能を見ることができるので、有効な評価手段である。本節では、作製した試料について行ったフォトルミネッセンス測定の結果について述べる。

フォトルミネッセンス測定は、アルゴンイオンレーザーを励起源として行った。主として、 514.5nm と 488.0nm の発振線を用いた。試料表面での強度は $50\sim 100\text{mW}$ でこれをレンズで $0.5\mu\text{m}$ 程度に絞って用いた。分光器は、 25cm のNikon製のもの(600本/mm , プレズ波長 500nm)及び 1m のNarumi製のもの(1200本/mm , プレズ波長 500nm)を用いた。受光器としては、光電子増倍管を用いた。 750.0nm より長波の赤外域についてはS1タイプの光電面をもつR316型、可視域については、マルチアルカリ光電面をもつR374型(いすゞも浜松テレビ製を用いた。また、分光器へのレーザー光の散乱が入るのを防ぐため、ニッパカットフィルター VY51, VY52(励起光が 488.0nm の場合)またはVY55, VY56(励起光が 514.5nm の場合)を用いた。室温での測定は、雰囲気については、真空中で行ったが、強度比較の際、レーザースポットの大きさや、分光器に対する位置が移動するのを防ぐため、光軸に垂直にセットしたX-Yステージ上に、試料をマウントした。また、 77K , 4.2K における測定は、それぞれ、液体窒素、液体ヘリウムに直接試料を漬けた状態で行った。

有機金属成長による二元系結晶の評価

有機金属成長による GaAs 基板上の GaP 成長層および GaAs 基板上の GaAs 成長層については、室温、77K のいずれでもフォトルミネッセンスは観測されなかった。また GaP 基板上の GaP 成長層については、室温では発光は観測されなかった。一方 77K では、発光は見られたが、基板の発光と変らなかったため、成長層の発光ではないと思われる。GaP 成長層の発光しない原因としては、本来直接型であるため、深い準位による非発光過程に敏感であることを考慮すると非発光過程として作用する深い準位の多いことが考えられる。GaAs 基板上の GaP 成長層の EPMA 測定では、かなり大量の炭素（多量試料で数%）が検出されたことを考慮すると、これが深い準位と何らかの関係をもっていることが予想される。一方、GaAs の成長層については、後で示す様に InGaP の発光が観測される所から AsH₃ の原料に問題があることが予想される。GaAs 成長層の発光に対する AsH₃ 原料の影響が多いという報告もあることを考慮すると、十分可能性があるが、AsH₃ 原料を変えての成長は行われなかった。

二元系の有機金属気相成長層が観測されたのは、InP(100) 基板上の InP 成長層のみである。InP 基板上に InP を成長した試料のフォトルミネッセンスのスペクトルを Fig. 4-32 に示す。この発光のオリジンをバンド間遷移による発光と考えると、InP の室温、77K における禁制帯幅 1.35 eV, 1.41 eV と比較すると、いずれも 50 meV 程度、ピークが高エネルギー側に移動している様に見える。一方、77K におけるスペクトルには、ピークの低エネルギー側にサブピークが見られるが、このピークのエネルギーは、ほぼ InP の 77K における禁制帯幅 1.41 eV に一致しており、これは基板の InP の発光だと考えられる。77K のスペクトルの半値幅が室温の場合とほとんど変化しないのは、基板と成長層のシグナルが重なっているためと考えられる。また、77K のスペクトルは、低エネルギー側にすてと引いているが、これは基板の発光と考えられるので、

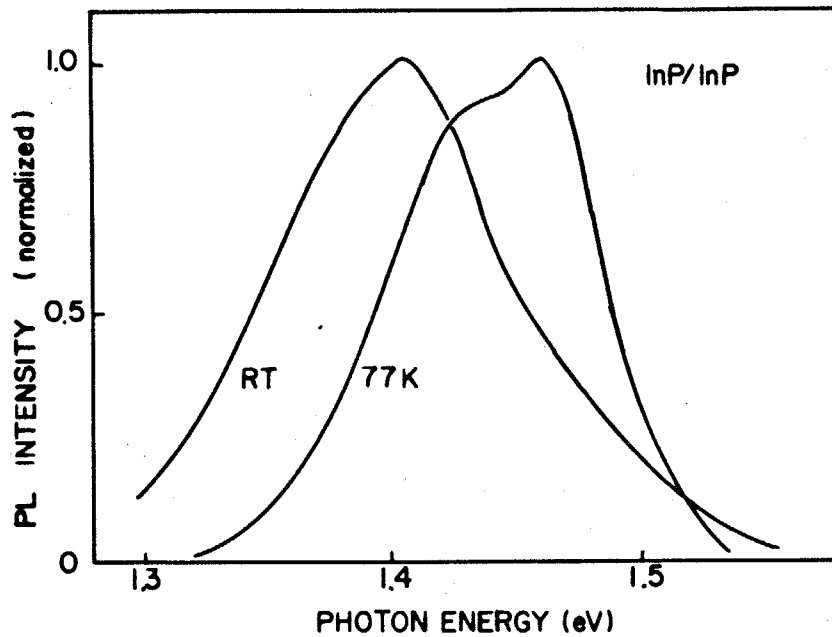


Fig. 4-32

InP基板上のInP有機
金属気相成長層のフォ
トルミネッセンススペクトル

励起は Ar⁺レーザー
488.0nm.

この点を考慮すると、成長層の発光の半値幅はかなり小さいことが予想される。発光のピークが高エネルギー側にしている原因としては、Gaの混入が考えられる。ピークシフトの原因をGaの混入によると仮定して、Gaの組成を求めると、0.07となり、かなりのGaが混入していることになる。このGaの起源は、配管内のTEGあるいはその酸化物、反応管内壁への反応生成物といったものが、考えられる。InPの有機金属気相成長層の発光スペクトルに関する Fukui and Horikoshi の報告では、TEI の原料により、1.38 eV, 1.24 eV (77K) に深い準位による発光が見られる場合があることを報告^⑥しているが、本研究で作製した試料では、1.28 eVまでの範囲には、1.41 eVの基板の発光と思われるピーク以外のシグナルは見られなかった。

GaAs 基板上の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ($x \sim 0.5$) 成長層の評価

高温で成長した $0 < x < 0.2$ の範囲の $\text{In}_x\text{Ga}_x\text{P}$ 成長層からはフォトルミネッセンスは観測されなかった。これは、 $0 < x < 0.2$ では、GaP と同じく間接遷移型であるため、深い準位の影響を受けやすいためと考えられる。

ここでは、液相法で GaAs 基板上に成長した $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ 成長層と、有機金属気相法で作製した GaAs 基板上の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ($x \sim 0.5$) 成長層をフォトルミネッセンス測定により評価した結果について述べる。

1) GaAs 基板上の InGaP の発光スペクトル

InGaP の液相成長層と有機金属気相成長層のフォトルミネッセンススペクトルを Fig. 4-33 と Fig. 4-34 に示す。フォトルミネッセンスのピークの半値幅は、室温では、液相成長層が 36 meV、有機金属気相成長層が 53 meV、77K では、液相成長層が 11 meV、有機金属気相成長層が 24 meV となっている。有機金属気相成長層の方が、室温で約 1.5 倍、77K で約 2 倍程広くなっている。

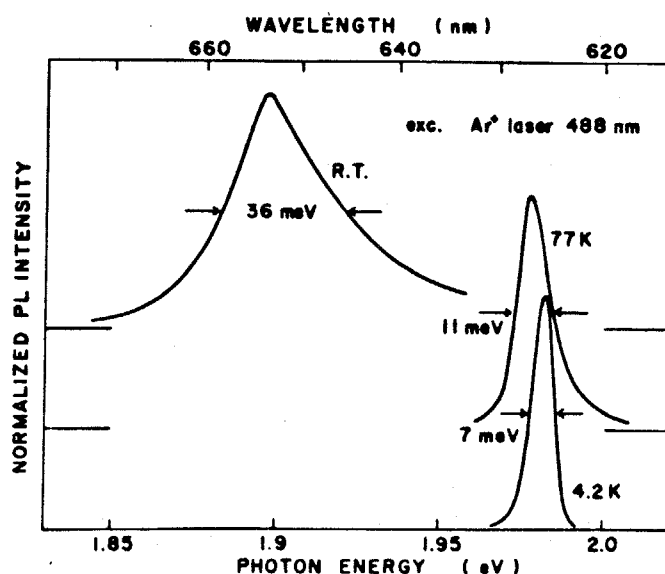


Fig. 4-33

GaAs(100) 基板上の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ($x \sim 0.5$) 成長層のフォトルミネッセンススペクトル (液相成長層)

励起は Ar レーザーの 488.0 nm

室温、77 K、4.2 K のスペクトルを示す。

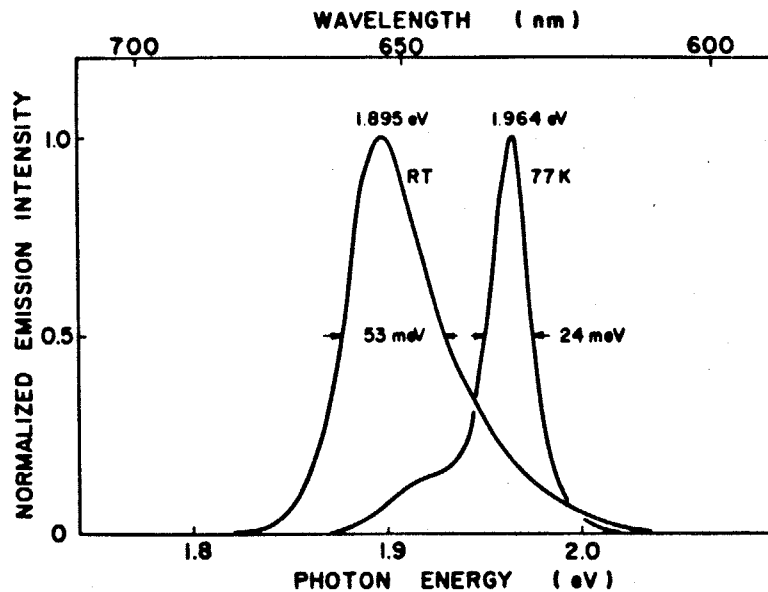


Fig. 4-34

GaAs(100)基板上のIn_x-Ga_{1-x}P

(x~0.5)成長層のフォトルミネッセンススペクトル

(有機金属気相成長層)

(有機金属気相成長層)

励起光はAFL-488.0nm

室温、77Kのスペクトル

結晶性の悪いことが分る。低温での半値幅が狭くなる率が気相成長層の方が小さいことを考えると、有機金属気相成長層の発光スペクトルの半値幅が広がっている原因は、局所的な組成の変動が存在するたのびはないかと考えられる。この原因としては、次の様な点が考えられる。

(a) 有機金属原料の流量変動により成長方向に組成が変わっている。

(b) 原料の混合が十分でないため、成長面内で組成が変わっている。

(c) 気相中での PH₃ と有機金属原料の反応により生成したクラスターがそのまま固相中に取り込まれる。

本成長装置ではロータリーポンプを排気系として用いているため、反応管内の圧力に、周期変動があること、及び流量のフィードバックコントロールを行っていないこと、及び、原料を炉心管内で混合していることを考慮すると、(a)(b)の可能性が強いが、これらについては、改良の見込みは十分あると考えられる。

一方、フォトルミネッセンスの強度をロータリーポンプでの強度と比較すると、室温では、ほぼ同程度であるが、低温にすると、液相成長層の方がはるかに強くなる。これは両者の発光効率を決定している非発光プロセスの違いによるものと考えられる。

Fig. 4-33, 34 に示した試料では, X線回折および発光のピークエネルギーから, 格子整合していることが分るが, 次に組成を変えた試料の発光スペクトルのピークエネルギーと半値幅の関係を調べてみると, 液相, 気相成長層に対して, Fig. 4-35, 36 の様な結果が得られた。液相成長層に対する測定は, 77K, 気相成長層では室温と測定する温度が異なるが, いずれも極小値をもち, 低エネルギー側と高エネルギー側で, 半値幅がなくなる傾向を示している。いずれの場合も格子整合条件を満たした組成に対して予想される発光ピークの値で極小値をとっていることから, この両側での半値幅の広がり, 格子不整合による応力の影響と考えることができる。従って, 液相成長の場合でも有機金属気相成長の場合でも, GaAs基板上の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ 成長においては, 格子整合とすることが, 良質の結晶性の成長層を得る上での必須の条件だと言えることができる。一方, 有機金属気相成長層の方が最小値の両側での半値幅の変化がゆるやかで

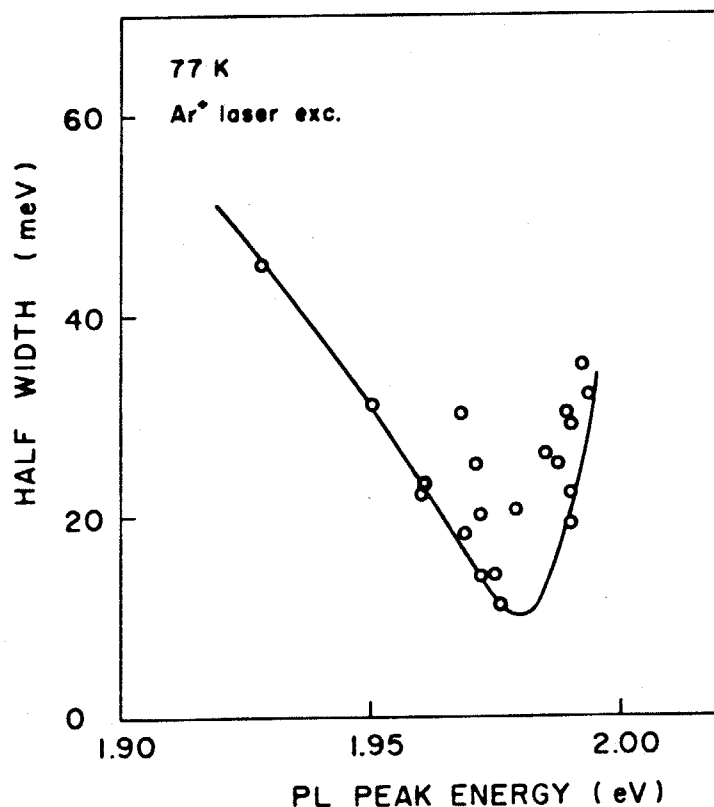


Fig. 4-35

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ 液相成長層の
発光ピークエネルギーと半値幅の
関係

励起は Ar^+ レーザー 488 nm
測定は 77 K

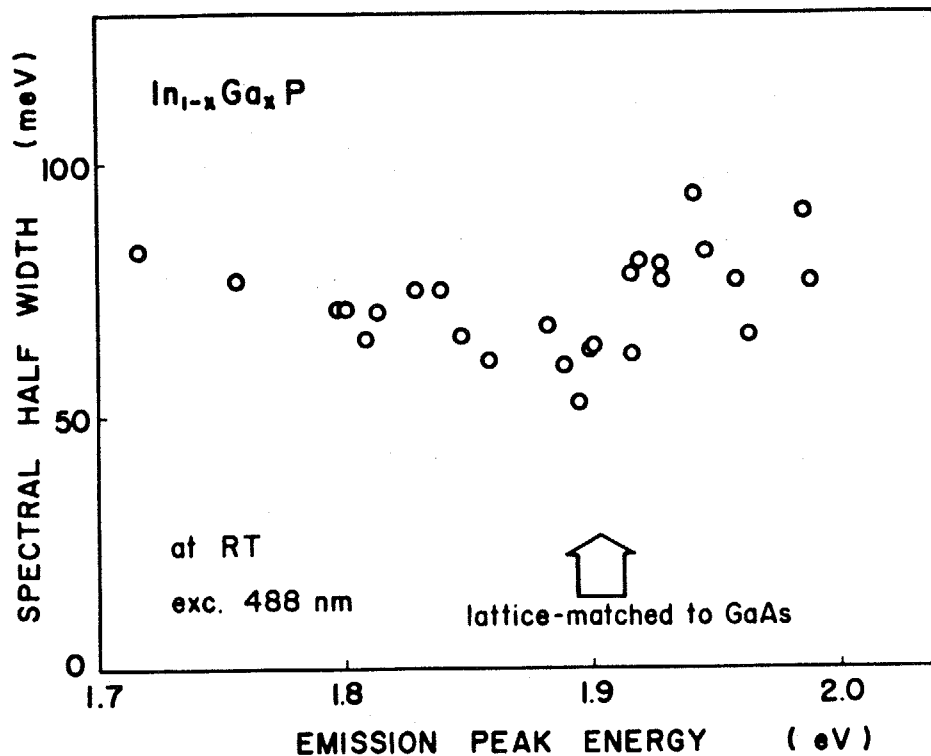


Fig. 4-36

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ 有機
金属気相成長層の
発光ピークエネルギー
と半値幅の関係

励起は488nm
測定は室温

あるが、この点と有機気相法では絶縁基板上への成長が可能であるという事実は、関係があると思われる。さて Fig. 4-35 でも 4-36 でも、高エネルギー側の立ち上りが急峻であるが、これは Fig. 4-28 で示した有機気相成長層が、 $x > 51$ の領域で急速に悪くなっている点と類似性がある。これを考えると、Ga の多い領域では、熱膨張係数又は弾性定数が、Ga の少ない領域に比べて変化が激しいのではないかと思われる。

有機金属気相成長層試料の厚さが薄いため組成の決定は、Stringfellow が報告している、組成と発光ピークエネルギーの関係式

$$E_{\text{peak}} = 1.35 + 0.735x + 0.70x^2 \quad (4-1)$$

を用いて行った。しかしながら、発光スペクトルには、発光のオリジンによる不確定な要素があるので、格子整合のとれている試料についての発光ピークエネルギーと、格子定数の関係を求めると Fig. 4-37 の様になる。この図には (4-1) をもとにして求めた組成 x_{PL} と Vegard 則をもとにして求めた組成 x_{Veg} を同時に示してある。図中の直線は $x_{\text{PL}} = x_{\text{Veg}}$ であるが、低エネルギー側（

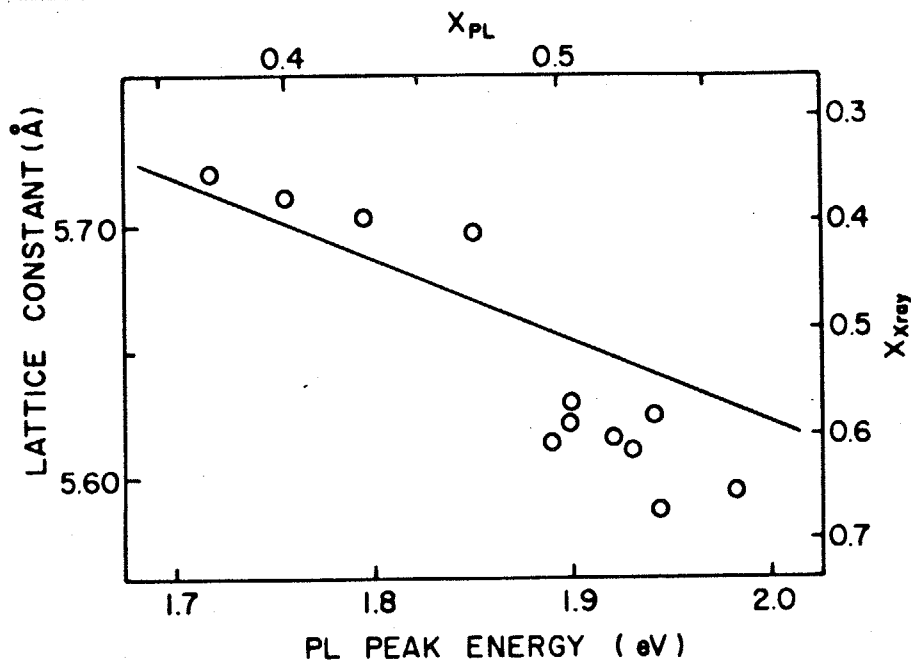


Fig. 4-37

InGaP 系相成長層の
発光ピークと格子定数の
関係系

X_{PL} は発光ピークから
(4-1) を用いて求めた組成
 X_{Xray} は格子定数から
Vegard 則を用いて求めた
組成

InP 側) では、比較的よくこの直線に乗っているが、高エネルギー側ではかなりずれている。しかし、 $x \sim 0.5$ では、Xray から求まる格子定数の値には、基板ミスマッチのため大きな誤差が見込まれることを考えると、比較的良く一致していると考えて良いと思われる。

ii) 有機金属系相成長層の成長パラメタによる発光スpectrumの変化

成長パラメタの最適化を行うため、成長パラメタを変えて成長を行った試料と発光スpectrumによって評価した結果について述べる。

Fig. 4-38 に 成長基板温度を変えて成長した有機金属系相成長層のフォトoluminescence spectrum の半値幅と成長基板温度の関係を示した。575℃ から 675℃ の基板温度について示してあるが、各温度ではデータはかなり広く分布しているが、各温度の最小値は 60 meV でほぼ一致しているところから、成長基板温度は、成長層の結晶性には、余り影響を与えていないことが予想される。

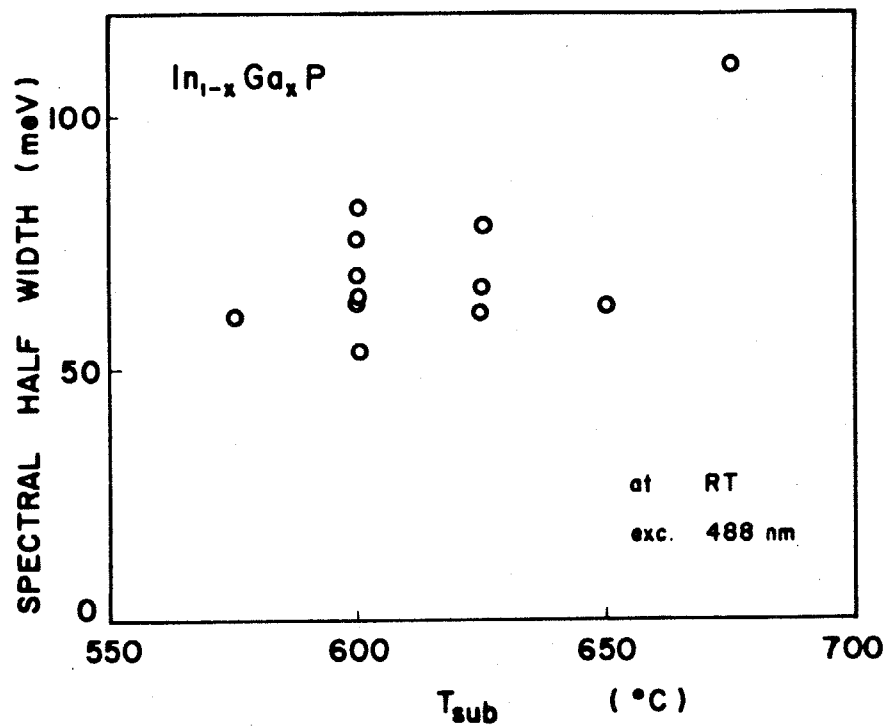


Fig. 4-38

有機金属気相成長
InGaPの基板温度
と半値幅の関係

励起光はAr⁺レーザ-488nm
測定は室温

次に、原料ガスのⅢ族とⅤ族の割合による、発光強度の変化を調べてみると Fig. 4-39 の様になる。(これらの試料は、Table 4-10 に示した条件で作製

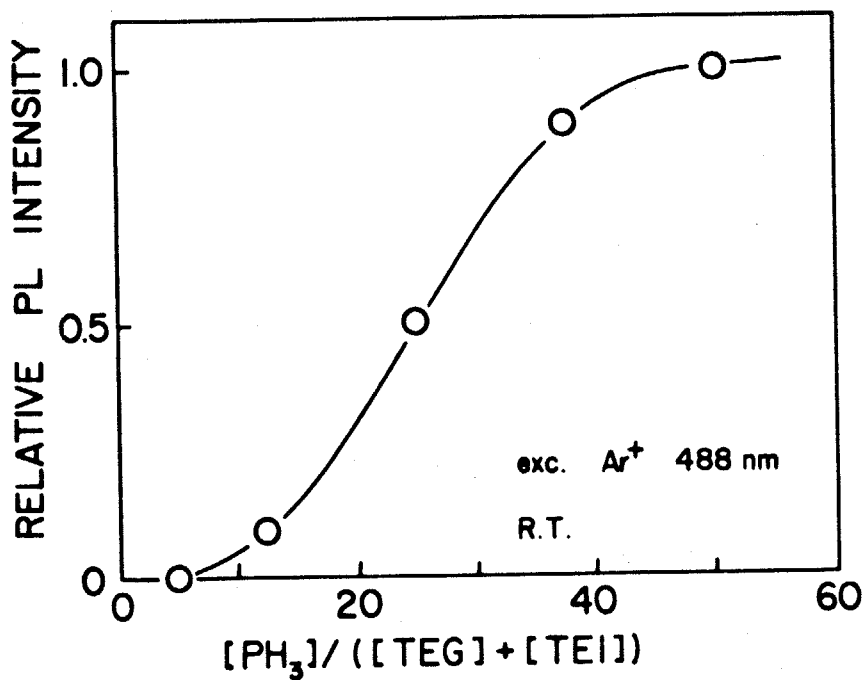


Fig. 4-39

有機金属気相成長InGaP
の原料ガスのV/Ⅲ比に対する
発光強度変化

励起はAr⁺レーザ-488nm
測定は室温

したもので、表面状態の変化は、Fig. 4-30 に示してある。) 発光強度は、発光プローブでの光電子増倍管の出力で示してある。V/III比が、大きくなるにつれ発光強度は急速に強くなるが、50以上では、ほぼ飽和する。この傾向は、Fig. 4-30 に示した表面状態の変化によく一致しており、結晶性の悪化が原因と思われる。そこで発光スベクトルの形状の変化を見ると Fig. 4-40 のようになる。プローブエネルギーの変化に帰因するもので重要でないと考えられる。一方発光強度が Fig. 4-39 の様に急速に変わっていきにもかかわらず、半値幅は、全く変化していない。このことから、発光強度の低減は、組成の局所的な乱れの増大によるものではなく、表面状態の悪化で示される様な、転位などの巨大欠陥における、非発光過程が原因ではないかと考えられる。

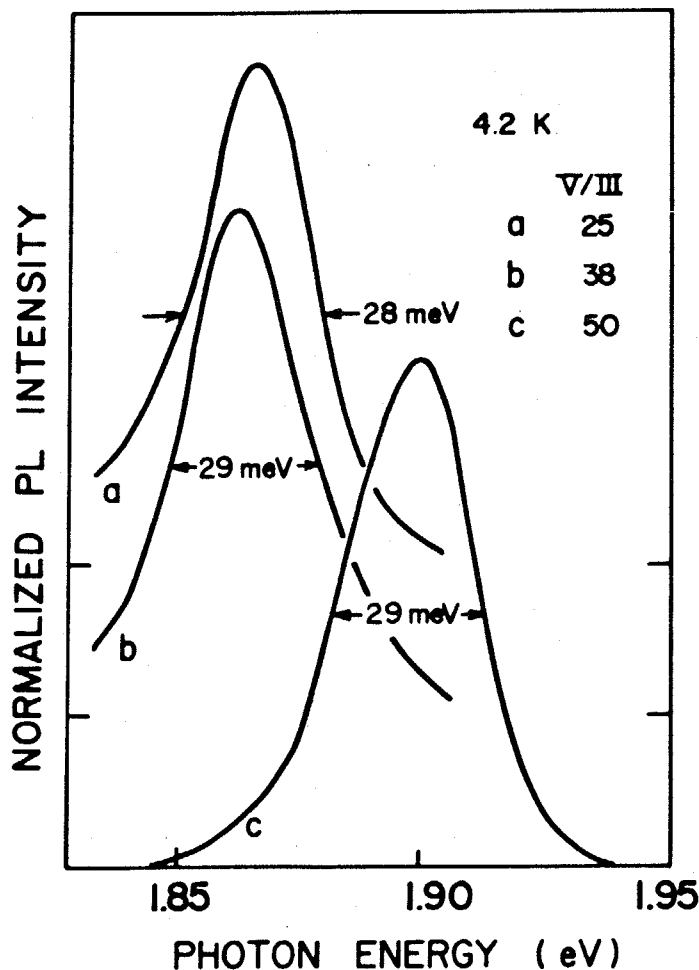


Fig. 4-40

InGaP有機金属気相成長層の
原料ガスのV/III比に対する
フォトリソセンススベクトルの変化

励起はArレーザ 488 nm

測定は 4.2 K

発光強度は規格化してある。

V/III比は 25, 38, 50
の場合について示した。

次に p-n 接合形成のための予備実験として DEZn により Zn ドープを行った試料の発光スペクトルを Fig. 4-41 に示す。77K のスペクトルは、低エネルギー側に肩を引いており、1.98 eV 付近にサブピークがある様に見える^⑦ことができる。液相成長の Zn ドープの InGaP の発光に関する Backrach の報告では、Zn アクセプター-のイオン化エネルギーはおよそ 50 meV (77K) であるとされており、これを考慮すると 1.98 eV のサブピークのオリジンは、Zn アクセプター-のホール伝導帯の電子の再結合と考えることができる。一方、Fig. 4-34 に示したノンドープ InGaP の発光スペクトル (77K) に 1.9 eV 付近にサブピークが見られるが、この原因も Zn アクセプター-ではなにかと思われる。

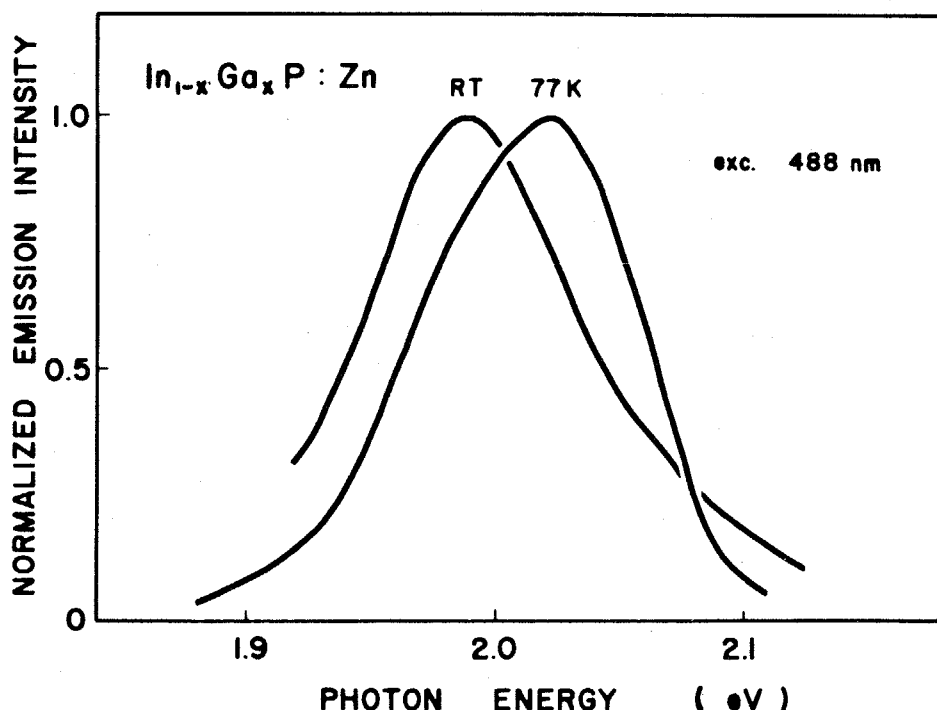


Fig. 4-41 Zn-doped 有機金属気相成長 InGaP の
発光スペクトル

励起は Ar+ レーザー 488 nm

Zn は DEZn により ドープ した。

iii) GaAs(100) 基板上の InGaP 液相成長における組成引き込み効果

有機金属気相成長法で InGaP を成長する場合、原料ガスの TEI と TE Ga の流量制御により、自由に成長層の組成を制御することができ、これを Fig. 4-27 に示した。液相成長の場合についても同様に、液相組成を変えた時の成長層の発光スペクトルのピークエネルギー変化を調べてみると、Fig. 4-42 の様な関係にあることが分った。図中に破線で示してあるのは、液相組成と平衡にあると考えられる固相に対して予想される発光スペクトルのピークエネルギーである。実際の成長層は、これからはずれ、1.98 eV あたりに集中している。Stringfellow は GaAs(111)B 面上の InGaP の成長の場合、液相組成を変えても、格子整合する成長層が得られる；基板による組成引き込みの効果²⁾があることを示しているが、GaAs(100) 面上での成長でも同様の効果があることが分る。従って、液相成長の場合、有機金属気相法の場合と異なり、原料による組成制御は、極めて困難であることが予想される。

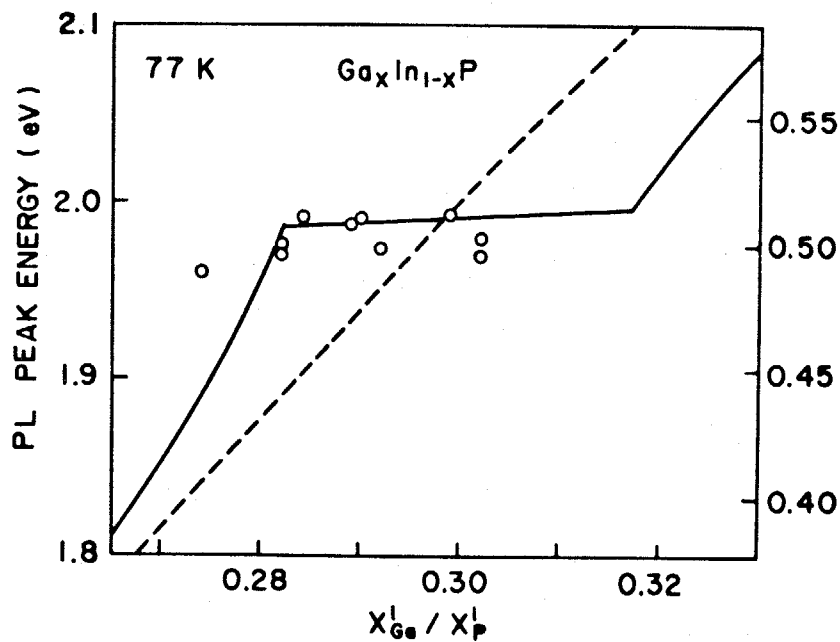


Fig. 4-42

GaAs(100) 面上の
InGaP 液相成長層の
液相組成と発光ピーク
エネルギーの関係。

破線は固相線から
予想される組成

4-3 欠陥準位による評価

本節では、作製した試料を成長層中に含まれる欠陥という面から評価した結果について述べる。欠陥の評価としては、伝導型の判定、有効キャリア濃度の測定および深い準位の測定を行った。

液相成長 InGaP の評価

○ 伝導型の判定は、成長層表面に作製したAuのショットキー接合の、電流の方向性により行った。成長層のみによりショットキーダイオードを形成するため、オーミック接触、ショットキー接合の両方を成長層表面に作製した。オーミック接触は、試料を有機溶剤で十分洗浄した後、アロムメタノールにより、リンスした後、メチルアルコールにより洗浄し、乾燥した後、試料表面にIn-Ga合金を乗せ、450°Cで、5分間の熱処理を行い作製した。この際成長層の酸化を防ぐため、雰囲気を高純度アルゴンで行った。ショットキー接合は、オーミック接触作製後、再びアロムメタノールで軽くリンスし、洗浄、乾燥した後、イオンポンプによる真空系で 10^{-7} torrまで減圧した後、Auを蒸着し作製した。この様にして作製したダイオードの整流性から、伝導型は、全てり型であることが分かった。

○ 次に、有効キャリア測定用の試料は、基板がり型($1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ Siドープ)であったため、オーミック接触は、成長面の反対側の基板面上に作製した。ダイオード作製は、伝導性判定用試料と同様にして行った。これらのダイオードのC-V特性の測定を行った。代表的な試料の $1/C-V$ プロットをFig. 4-83に示す。濃度が均一なショットキー接合の場合、この $1/C-V$ の傾きをSとすると、有効キャリア濃度 $N^* = |N_D - N_A|$ は、次の様に表わされる。

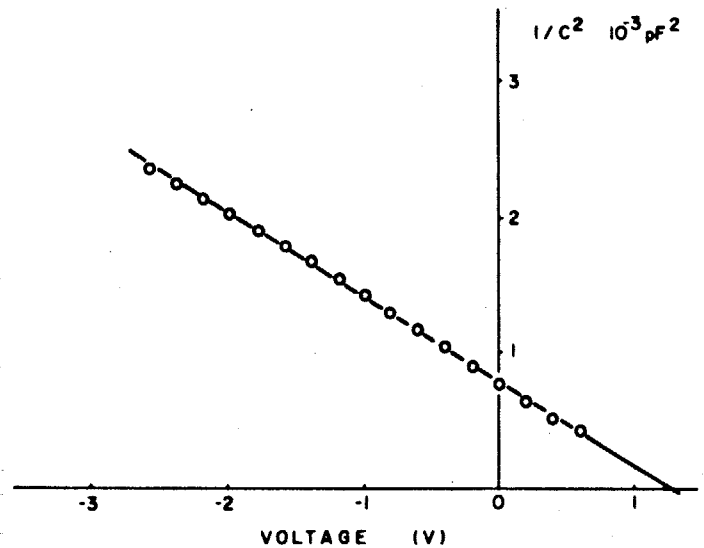
$$N^* = \frac{2}{e \epsilon_r \epsilon_0 A^2 S} \quad (4-1)$$

ここで ϵ_r は比誘電率, A はミョットキ-電極の面積である。

Fig. 4-43

液相成長 In GaP ミョットキ-
ダイオードの $1/C^2-V$ 特性

この値より (4-1) を用いると
有効キャリア濃度は $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
である。



InGaP の比誘電率のデータは見あたらないため, GaP と InP のほぼ平均値とし, $\epsilon_r = 12$ とした。この結果, 成長ごとに多少のばらつきがあるが, $0.5 \sim 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度のキャリア濃度を示した。原料の InP の有効キャリア濃度が, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度であることを考慮すると, ほぼ満足のできる値と考えることができる。(InP の原料も n 型である)

一方, この測定に用いた試料は, Fig. 4-43 に示す様に, $1/C^2-V$ プロットは, ほぼ直線上に乗っており, 濃度の変化, 特に界面に酸化膜などの生成がないことがわかる。

次に深い準位の測定結果について述べる。

深い準位の測定は, D.V. Lang により開発された Deep Level Transient Spectroscopy 法 (DLTS 法)^⑫ により行った。ここで DLTS 法の測定原理に簡単に触れておくことにする。DLTS 法は, p-n 接合やミョットキ-接合に加える, 電界を変化させ, 空乏層の幅を変化させ, その際に生じる, 深い準位にお

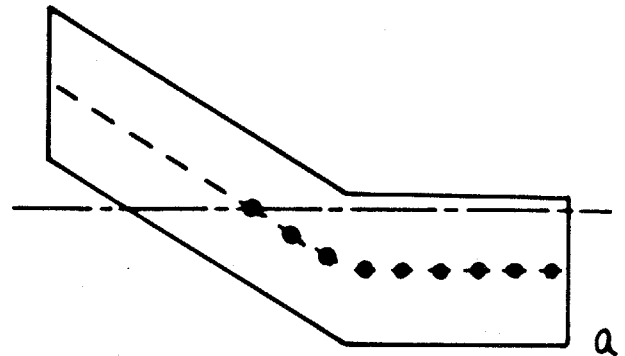
Fig. 4-44

DLTS法の原理

n型ミョットキ-接合の場合.

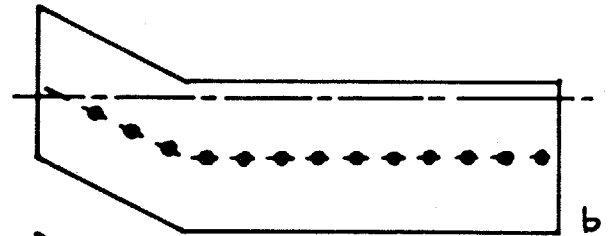
a. 逆バイアス状態

空乏層内の深い準位には電子は存在しない。



b. 零バイアス状態

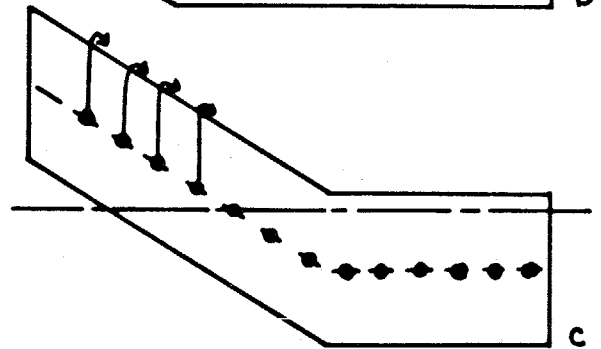
空乏層の幅は、せまくなり、深い準位に電子が捕獲される。



c. 逆バイアス状態

bの状態から再び逆バイアス状態にもどすと空乏層は広がり、

深い準位の電子は、(4-2)のレートで伝導帯に放出され aの状態にもどる。



けるキャリアの出入りを、接合電流あるいは接合容量変化としてとらえ、その過渡特性から深い準位のエネルギー準位、濃度、衝突断面積などを求めるものである。この原理をn型半導体のミョットキ-接合で考えると Fig. 4-44のようになる。逆バイアス状態では、空乏層中の深い準位は、空の状態にある (Fig. 4-44a)。この状態で、短時間、パルス的にバイアスを零までもどると、空乏層幅はせまくなり、これまで空だった深い準位に電子が捕獲される (Fig. 4-44b)。元の逆バイアス状態にもどると、深い準位に捕獲された電子は、

$$e^{-t/\tau} = N_c v_{th} \sigma \exp(-E_T/kT) \quad (4-2)$$

の、レートで伝導帯に、解放される両辺元の状態にもどる (Fig. 4-44c. → 4-44a.)。

ここで N_c は伝導帯の有効状態数, v_{th} は電子の熱速度, σ は捕獲断面積, E_T は深い準位の伝導帯からの準位である。一方, 深い準位が均一に存在するとすれば, 接合容量が,

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 A^2 e} \frac{1}{N^+} (\phi_{bi} - V) \quad (4-1)'$$

で表わされることを用いることにより (ϕ_{bi} は built-in potential), 接合容量変化 ΔC は

$$\frac{\Delta n}{N^+} = 2 \frac{\Delta C}{C} \quad (4-3)$$

の様に空乏層内の, 空間電荷変化 Δn と結びつけることができる。従って接合容量変化により, 深い準位の占有率変化を知ることが出来る。

Fig. 4-44c の逆バイアスにもどした時間を t としてみるとキャパシタンス変化は,

$$\Delta C = \frac{C}{2N^+} \Delta n = \frac{C}{2N^+} N_T \exp(-e_{th} t) \quad (4-4)$$

と書ける。この変化を, t_1, t_2 の時刻に於いた, 点で測定しその差 $\Delta C(t_1) - \Delta C(t_2)$ によって見ることにする。温度を変えてこの測定を行うとこの量は変化し,

$$e_{th} = \frac{\log(t_1/t_2)}{t_1 - t_2} \equiv e_w \quad (4-5)$$

で, 極値をとる。この極値を与える温度から, (t_1, t_2) を変えることにより, (4-2) から, E_T を求めることができる。 e_w という量はシートウィンドウと呼ばれる。実際には, $\Delta C(t_1) - \Delta C(t_2)$ のローフを与える温度 T_{max} とシートウィンドウ e_w のアレーウスプロットの傾きが E_T を与えることから E_T を求める。但し, v_{th} と N_c の温度依存性を考えると, T の項が主になるので, 実際には, この項を含めて考えた方が, 正しい値が得られる。

$\Delta C(t_1) - \Delta C(t_2)$ の温度に対する変化は, DLTS スペクトルと呼ばれるが, 本相成長 InGaP のニヨットキー接合の, DLTS スペクトルを Fig. 4-45 に示す。測定装置は, 1MHz の Capacitance メータ (Boonton 製) を用いた自作のミスト

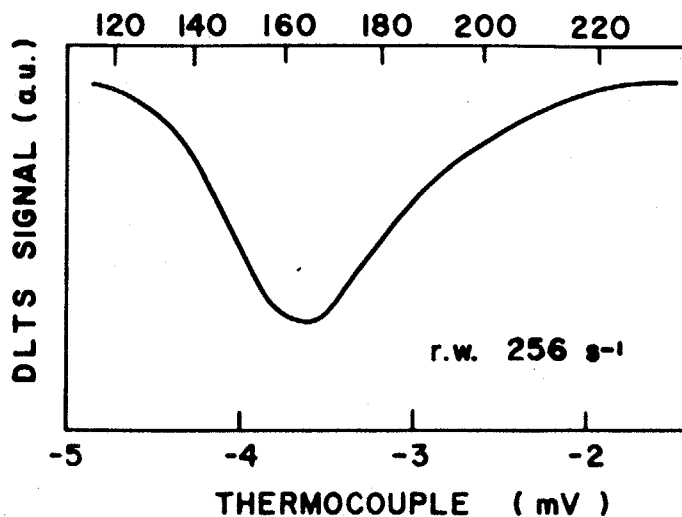
Fig. 4-45

液相成長 InGaP ミヨットポーダ

ホドの DLTS スペクトル

rate window 256 sec⁻¹

(熱電対は C-C)



⑦⑧

4によって行った。n型半導体であるので、このシグナルより、電子トラップの存在することが分る。次にこの電子トラップのエネルギー準位を求めるためにレートウィンドウを変化させる実験を行った。その結果のアレニウスプロットを Fig. 4-46 に示す。この傾きより、この電子トラップは、伝導帯から 0.38 eV の深さにあることが分る。また、Fig. 4-45 のピークの大きさおよび、

 $\Delta C(t_1, T_{max}) - \Delta C(t_2, T_{max})$ と (4-4)

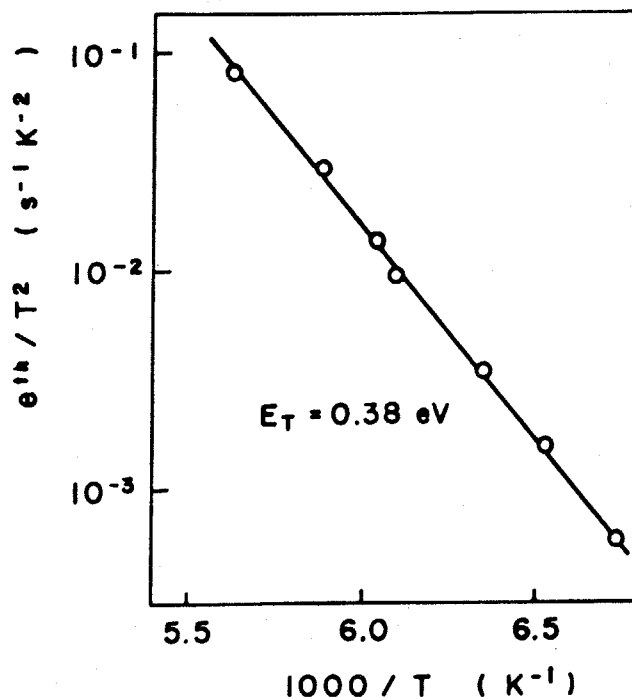
の関係より N_t 、トラップ濃度を求めると、 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度であった。

オリジンについては、次項で述べる。

Fig. 4-46

液相成長 InGaP 中の電子トラップの

アレニウスプロット



有機金属気相成長 InGaP の評価

有機金属気相法における結晶成長は、第3章で述べた様に液相成長などに比較し、より「非平衡度の高い状態」で行われる。このため、気相成分が、直接固相成分を制御しやすい状態にあると考えられ、気相成分の制御による、固相のストイキオメトリイ制御がどこまで可能かという点が、大きな興味を持たれる点である。ストイキオメトリイの変化は、空孔の量を測定することによりモニターすることができる。InGaP中の空孔が、電気的にどのような性質を持つかに関する報告は見当らないが、キャリア濃度や深い準位に変化をもたらすと考えられる。そこで、液相成長 InGaP と同様な方法によってショットキーダイオードを形成し、伝導型、有効キャリア濃度、深い準位に関する測定を、原料ガスのストイキオメトリイ； $V/III \equiv [PH_3] / ([TEI] + [TEG])$ を変えて作製した有機金属気相成長 InGaP 層について行った。

有機金属気相成長試料の成長層厚は、約 $1\mu m$ 程度と極めて薄いため、接合形成の際、エッチングを行わず、有機溶剤の洗浄のみ行った。その I_c-V プロット (Fig. 4-47) は、低電圧域で直線からはずれ、界面付近に高抵抗層が存在していることを示しており、おそらく酸化層ではないかと考えられる。直線領域の傾きから、 N^+ を求める⁽⁷⁸⁾

と、原料の V/III 比に対して、Fig. 4-48 の様な結果が得られた。

Fig. 4-47 有機金属気相成長

InGaP ショットキー接合の
 I_c-V 特性

($V/III = 38$ で作製した試料)

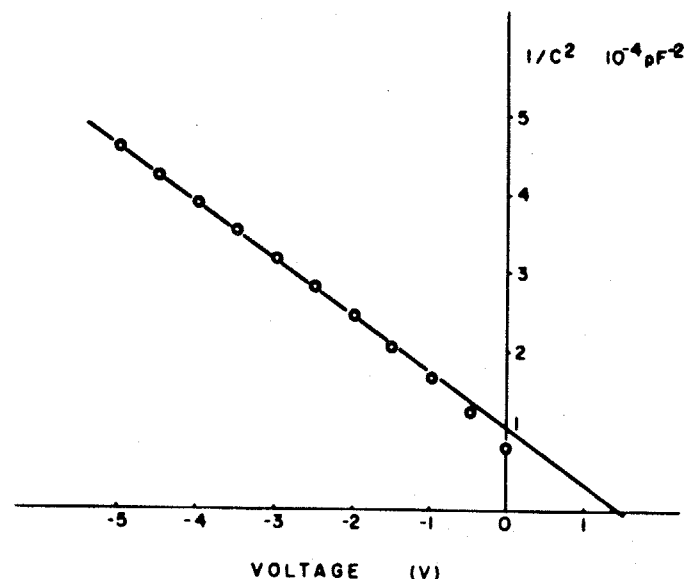
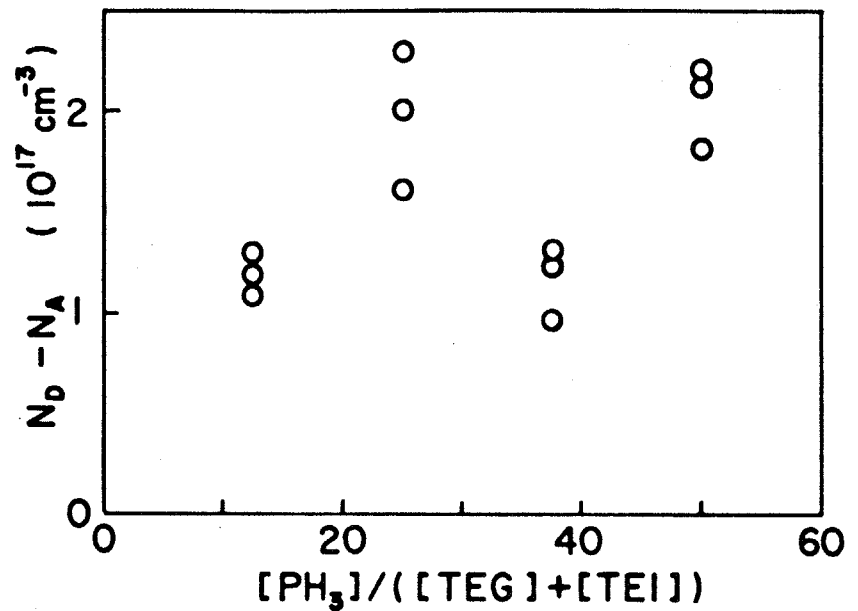


Fig. 4-48

有機金属気相成長 InGaP 層
の原料ガス V/Ⅲ 比と有効キャリア
濃度の相関

(V/Ⅲ=5 の試料は
高抵抗で、図中には示して
いない。)



伝導型は、V/Ⅲ比が13から50の範囲では、n型、キャリア濃度は、 $1-2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ でほとんど変化しないが、V/Ⅲ=5の試料はニョットキ-接合容量は極めて小さく、高抵抗となっているため、伝導型、キャリア濃度の測定は不能であった。一方、GaAs, GaAlAsの有機金属気相成長試料に関する同様な実験に関する報告では、 $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$, $[\text{AsH}_3]/([\text{TMG}]+[\text{TMA}])$ の比に対して、この比が10以下ではp型、以上ではn型となり、10付近でp-n反転が起こることが示されている。Nakanishiらは、この原因を、p領域については、As位置に入ったC(炭素)⁽⁴⁶⁾、n領域についてはGa位置に入ったSi⁽⁴⁷⁾によって説明している。本実験では、V/Ⅲ=5で高抵抗化しているが、この原因がp-n反転によるものか、他の原因、たとえばアモルファス化によるものかは不明である。RHEEDなどによる解析が必要である。AsとPの蒸気圧を比較するとPの方が高く、この点のみを考えれば、p-n反転の領域はGaAsの場合に比較し、InGaPは、V/Ⅲがより大きい状態が起こることが予想される。またV/Ⅲ比は PH_3 , AsH_3 濃度でとったものであるがもし成長反応が、 PH_3 , AsH_3 を介してではなく、 P_4 , As_4 などの熱分解後の形で、関与しているとするれば、分解温度の高い PH_3 を使ったInGaPの場合V/Ⅲ比を $[\text{PH}_3]/([\text{TEI}]+[\text{TEG}])$ でとると

すると大きく取り過ぎてしまうことになる。従って、これから2つの点では、いずれも GaAs の場合より、InGaP 成長の場合のほうが、 $p-n$ 反転が存在するとしても、より高い V/III 比の領域で起ることを示していることになる。本実験の場合、全領域 ($V/III=5$ は除く) で n 型であることから、この点を考慮するとキャリア濃度を決定しているのは、空孔に入った両性不純物によるものではなく、他の型の n 型不純物が原因ではないかと考えられる。Table 3-6 に示した有機金属原料中の不純物は、本実験に用いたものではないが、Ga の有機金属化合物は $GaCl_3$ から作製されるのが、普通である^⑧、本研究で用いた原料でも、Cl や S は多く含まれることが予想されるが、これらでは上の傾向は説明できないと思われる。PH₃ の不純物とも考えられるが、本研究で用いた有機金属原料は 5N purity であり、いずれにせよ、より高純度原料による研究が必要だと思われる。

次に、DLTS 法による深い準位に関する測定結果について述べる。Fig. 4-49 に $V/III=13$ と 50 の試料の DLTS スペクトルを示す。全ての試料に見られるが、極めて濃度の低い 150 K 付近のミグナル (ET1), $V/III=25, 38, 50$ の試料に見られる 450 K 付近のミグナル (ET3), $V/III=13$ の試料についてのみ見られる 350 K 付近のミグナル (ET2) の3つの電子トラップが検出された。これらについて、レートウィンドウを変え、ヒートアップ温度と

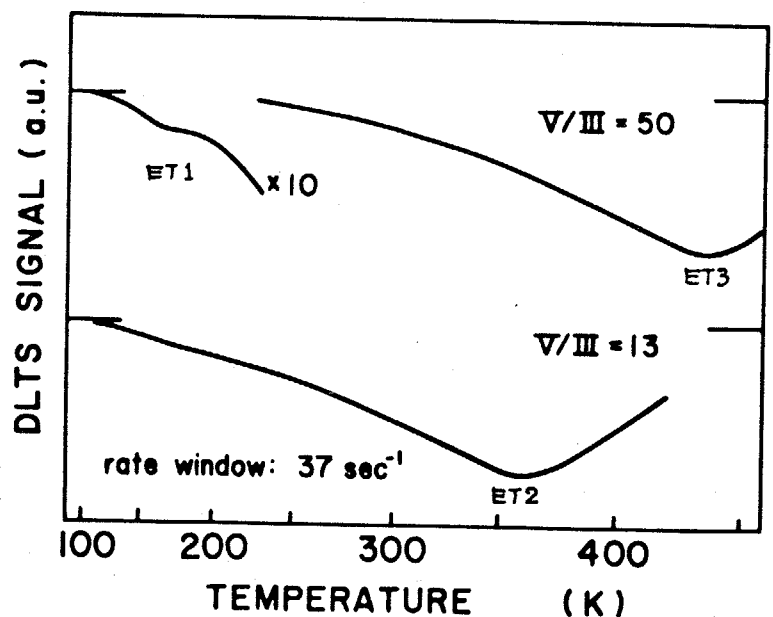


Fig. 4-49

有機金属系相成長 InGaP
ショットキーダイオードの DLTS
スペクトル

低い温度の場合に ET1 (150 K),
ET2 (350 K), ET3 (450 K)
と呼ばれる

のアレニウスプロットを行うと Fig. 4-50 (ET1), Fig. 4-51 (ET2, ET3) の様になり, それぞれの深さは, ET1; 0.36 eV, ET2; 0.42 eV, ET3; 0.59 eV となる。最も低エネルギー側の ET1 は, 高濃度の信号のすそにかかっているため, 正確なデータはとれないが, 深さが亜相成長試料に見られる 0.38 eV の電子トラップと類似しており, 同一のオリジンとも考えられるが, 捕獲断面積 (アレニウスプロットで $T \rightarrow \infty$ の外挿で求められる。) が 1桁程度異なるため, 詳細は不明である。

一方, 高濃度の 2 つのミナラル ET2 と ET3 は, ミナラルのピークの形状がブロードなため, 界面準位の様な連続した準位を母つ準位の集合である可能性がある。これを確認するため, バイアスパルスの高さを一定として逆バイアスを変える測定を行った。この

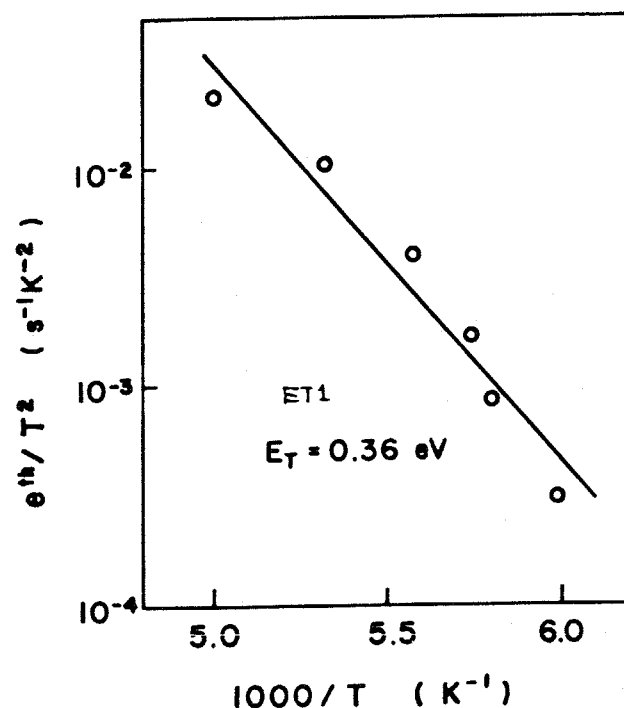


Fig. 4-50 (右上)

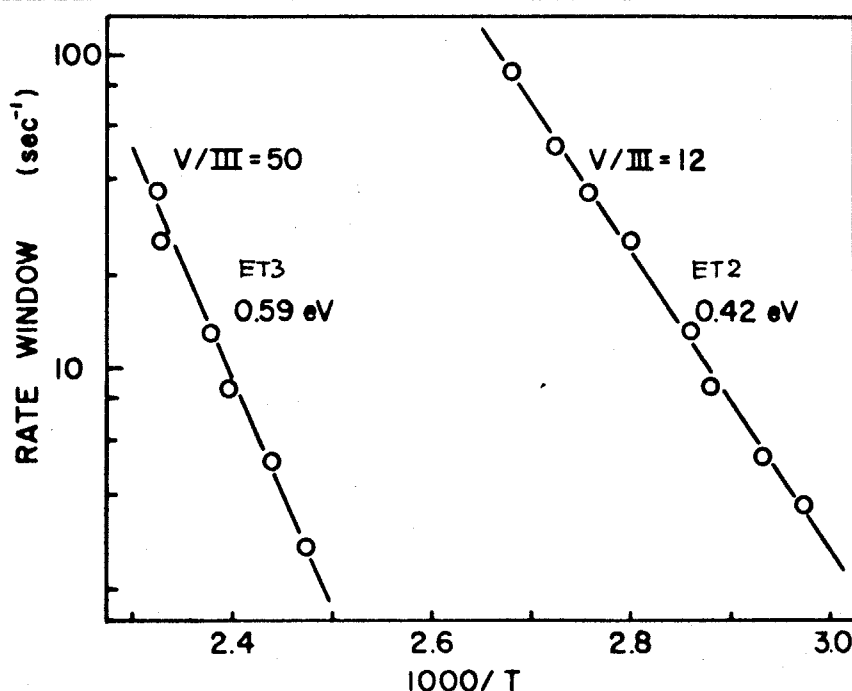
有機金属系相成長 InGaP 層
のほとんども全てに見られる
電子トラップのアレニウスプロット

Fig. 4-51

有機金属系相成長 InGaP
中の 2 つの電子トラップの
アレニウスプロット

ET 2 は $V/III = 12$ のみ

ET 3 は $V/III = 25, 38, 50$
について見られる。



測定原理を Fig. 4-52 に示す。この様に、パルスの高さを一定として、逆バイアスを変えると、凝フェルミ面の横切る準位が変り、DLTS スペクトル変化が起るはすである。Fig. 4-53 に ET3 について、パルスの高さを 0.5V で一定とし、逆バイアスを変えた時の DLTS スペクトルを示す。この様に大幅に逆バイアスを変化し

ているにもかかわらず、ピーク位置のシフトが見られないことから、界面準位のシグナルではなく単一レベルのシグナルだと考えることが出来る。

Fig. 4-53

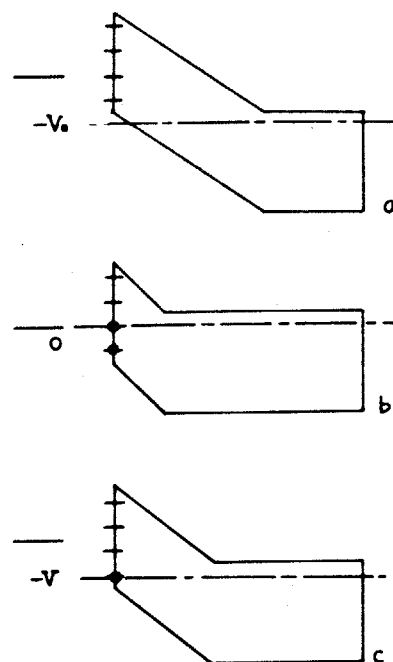
ET3 の逆バイアスを変えた時の DLTS スペクトル変化

バイアスパルスの高さを 0.5V で一定とし、逆バイアスを -3V から -0.5V まで変え測定を行った。シグナルの大きさが変るのは C。か逆バイアスにより変化するためである。

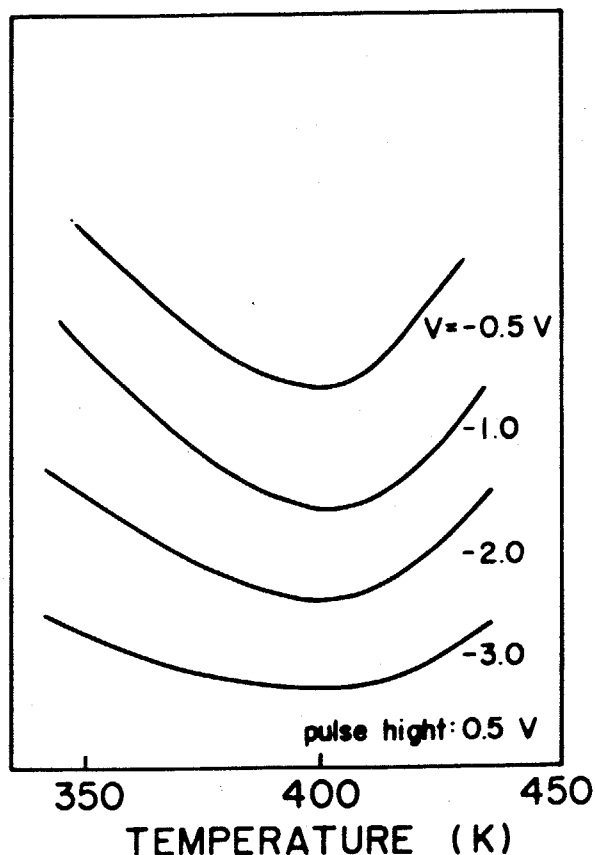
Fig. 4-52

界面準位の DLTS

逆バイアス a では界面準位は空である。(a)
バイアスを 0 にするとフェルミ準位までの界面準位が電子で満たされる。
一方 $-V < 0$ まで逆バイアスを変えると c の状態になり、b と c、a と c の間のバイアスの変化に対するスペクトルのピーク位置は変化する



DLTS SIGNAL (a.u)



次に空孔とこれらの準位との関係を見るために、 V/III 比に対する準位の濃度の変化を調べてみた。ET1は、濃度が低く、しかもET2,3のすぐになっ
てい
るため、濃度測定が困難であった。およその濃度は $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ と装置の検出
限界であり、その依存性は、はっきりしなかった。ET2,3についての V/III 比
に対する変化を Fig. 4-54 に示す。

ET2は、 $V/III = 12$ の試料にしか見られず、その依存性は、はっきりし
ないが、ET3は明らかに、 V/III が増加すると共に濃度が増加している。この
振る舞いから考えると、ET3はGa空孔あるいはその複合準位の可能性が大
きい。

Fig. 4-54

有機金属気相成長InGaP

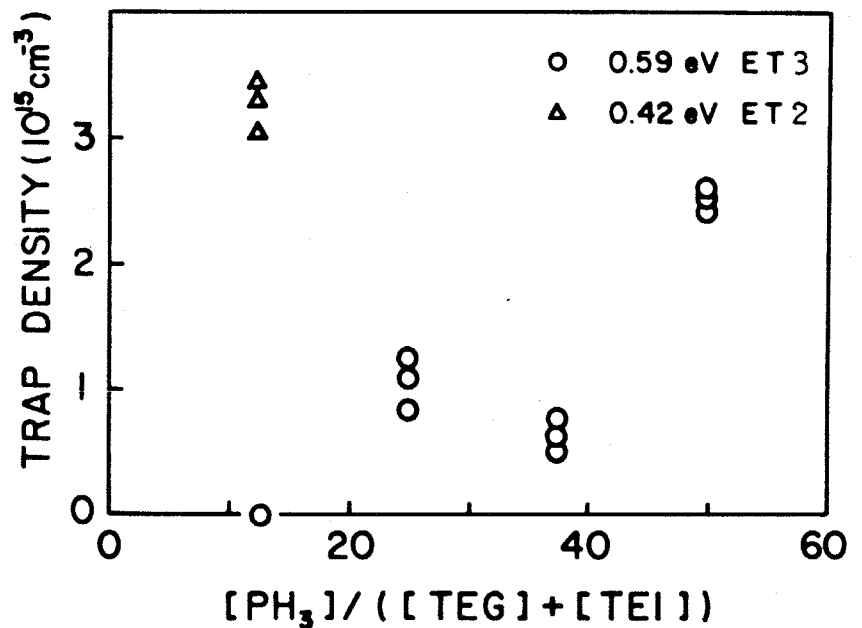
中の深い準位濃度の

原料ガス V/III 比依存

性

△でET2 ○でET3

を示す。

 $V/III \equiv [PH_3]/([TEG] + [TEI])$ 

これまでInGaPの不純物準位に関するデータは、Znアクセプターに関する
ものの以外は、ほとんどなく、比較対照するものなかった。

4-4 第4章のまとめ

- 1) 液相法による $\text{GaAs}(100)$ 基板上の InGaP 成長では、鏡面成長の得られる再現性が悪いが、良質の成長層が得られる。また、 $\text{GaAs}(100)$ 基板上の $\text{InGaP}/\text{GaAlAs}$ ミンブルヘテロ構造作製では、さらに再現性が悪く、また InGaP の発光効率も悪い。
- 2) GaP の有機金属気相成長を常圧法と減圧法の2つで行い、両者を比較した。その結果、減圧法のほうがすぐれていることが分った。
- 3) $\text{GaAs}(100)$ 基板上に有機金属気相法としては初めて InGaP の成長に成功した。フォトルミネッセンススペクトルの半値幅は、液相成長によるものと比較し室温で1.5倍であり、比較的良い結晶性のものが得られている。特に、フォトルミネッセンス強度に関しては、室温では、ほぼ同じ程度のものが作製できた。
- 4) GaAs , GaAlAs の有機金属気相成長を行ったが、成長層からはフォトルミネッセンスは観測されなかった。また InGaAlP の成長も行ったが、EPMA分析では、Alの組成は推定できないことが分った。

第5章

混晶の物理

本章では、混晶の内部に生じる乱れの原因を考え、乱れに関する従来の報告をとりあげ、それらの問題点を指摘した。そこで新しい乱れの測定法を提案し、本研究で作製したInGaP中の乱れの測定など示した。

5-1 予測される現象

半導体を利用する上で、その物性を考える場合、その結晶作製法まで含めて考える必要がある。なぜなら、物性がしつに定まるのは、熱平衡状態においてのみであって、実際の結晶成長は本質的に非平衡状態であるため、作製された結晶中には、成長時の非平衡性が残されるので、当然物性は作成法に依存しているからである。第3章の成長法のところで述べた様に、液相成長法では析出する固相はほぼ熱平衡にある組成のものであるが、気相成長の場合、気相の状態は、固気平衡の場合とは、全く異った値をとっていると思われる。半導体デバイスに用いられる、 $p-n$ 接合、ダブルヘテロ構造などは、構造それ自体熱平衡状態とは異った状態である。さらに超格子に至っては、大きく熱平衡からはずれている。成長時の界面の様子を考えると、熱平衡に近い状態では、固相と気相(液相)の間の化学ポテンシャルは、ほぼ等しく原子のやりとりが行われるはずであり、当然急峻な界面を作ることはできない。急峻な界面が形成できるということは、固相から気相(液相)への原子の流れがほとんどないということを示している。実際に混晶を用いたデバイスを作製する場合、急峻な界面が必要であり、従って混晶の物性を考える場合、常に非平衡の要素が入るので、単に熱平衡だけを考えるのではなく、結晶成長法まで含めて、議論すべきである。

そこでまず、熱力学的な観点から、混晶の状態が考えることとし、分相するうち、ミニビリティギャップの問題をとりあげる。

ミニビリティギャップの発生

任意の二元系の化合物半導体を混合しても、必ずしも完全固溶体にならず相が分離して生成する場合があり、この様な状態はミニビリティギャップ(

miscibility gap) と呼ばれている。GaSbAs などはこの例である。ここで、熱力学的な考え方で、この現象の説明について簡単に触れておく。

二元系の化合物半導体では、それぞれの原子は、それぞれのサブ・ラティス (sub-lattice) を形成し、zinc blend 型では面心立方型、wurtzite 型では六方最密型に規則正しく並んでいる。次に、Ⅲ-Ⅴ 族化合物半導体 $A^{III}B^V$ を考え、A 原子の一部を、ほぼ原子半径の等しいⅢ族原子 A' でおき換えると A と A' が、全くランダムに A と A' が入る、完全固溶体と形成する。GaAlAs 系などはこの例である。ところが、原子半径の大きい Sb と P が入った系では、必ずしも全領域で完全固溶体を作らず、ある組成の混晶は作製できない場合が出てくる。

三元混晶系について、ミジビリティギャップの発生のイメージを考えるのはむずかしいので、より簡単な系でこれを考えてみることにする。分相の発生は、一般の合金系ではめずらしいことではなく、たとえば、銅-銀の二元系でも発生する。Fig. 5-1 に銅-銀二元系の相図を示す。この様な場合、液相では完全固溶が起こり、全組成の融液を作製することができるとは、液相線の B-E 上の液相から合金を作製した場合は、固相線の B-D が対応し、液相線 A-E に対しては、固相線 A-C が対応するため、C-D の組成に対応する合金を作製することができない。Ⅲ-Ⅴ 族化合物半導体混晶のミジビリティギャップも同様な相図によって説明できると考えられ、

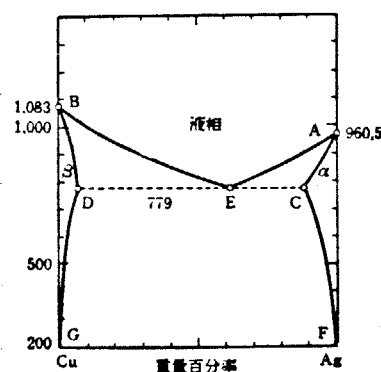


Fig. 5-1 Cu-Ag 二元系相図

元の数が多い、化合物を作るため、同様な相図を作るためには、たとえば、三元系では、四次元が必要となり、複雑である。一方、この様な、ミジビリティギャップのより代表的な形の相図としては Fig. 5-2 の様なものがある。

AE に対応する液相線からは A-C の α 相固溶体が B-E に対応する液相線からは B-D の β 相固溶体が生成する。

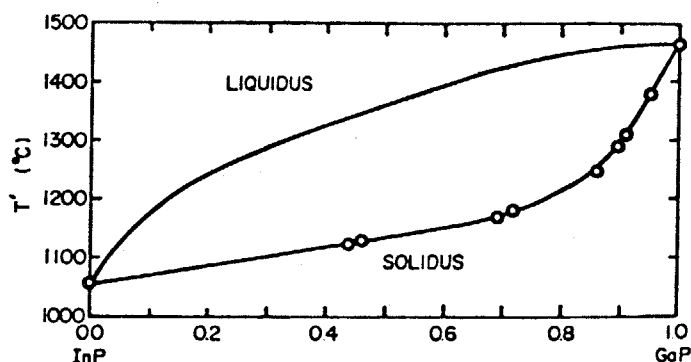


Fig. 5-2 GaP-InP 二元系の相図

III-族 V-族のストキオメトリの成り立つて融液での相図 (17)

Fig. 5-2のタイプの相図では、液相線と固相線が分離しているため、熱平衡にある。固相と液相の成合は異なり、全領域の完全固溶体を作製することが出来る。

以上では二元系について考えたため、作製可能な組成の領域は確定してしまうが、三元系以上では自由度が増加するため、その領域は変化する。一般に温度を高くすると、ミジリティギャップの領域が狭くなることから知られている。

さて次にもう少し、熱力学的に考えるため、固相のモデルとして普通利用される、正則溶液の考え方をもちに、ミジリティギャップの発生について考えることにする。

AとBという2つの原子の混合を考えると、状態の数が増加することに対応して、エントロピーが増加する。原子間の相互作用のない理想状態では、混合のエントロピー S^{mix} は

$$S^{mix} = -R \left(n_A \log \frac{n_A}{n_A+n_B} + n_B \log \frac{n_B}{n_A+n_B} \right) \quad (5-1)$$

で与えられる。これに伴いギブスの自由エネルギーは

$$G^{mix} = RT \left(n_A \log \frac{n_A}{n_A+n_B} + n_B \log \frac{n_B}{n_A+n_B} \right) \quad (5-2)$$

だけ変化する。従って、それ以外の化学ポテンシャルは、

$$\mu_i^{\text{mix}} = \frac{\partial G^{\text{mix}}}{\partial n_i} = RT \log \frac{n_i}{n_A + n_B} = RT \log x_i \quad i=A, B \quad (5-3)$$

だけ増加する。ここで x_i は i 原子のモル濃度である。このような理想状態では x_i が 0 から 1 の値をとることから G^{mix} は負となり、混合する方向に系が値を減らすことは明らかである。しかしながら一般の混合の場合、原子間には相互作用があるため、単純に混合の方向に進むとは限らない。混合のエントロピーを S^{mix} と等しく、ガスの自由エネルギーに余分な部分が加わるものを正則と呼ぶ。この余分なガスの自由エネルギーとして Guggenheim は

$$G^E = \alpha(T) x_A x_B \quad (5-4)$$

という形で近似を行った。このような形で近似できる場合、"Simple" と呼ばれる。この形式に従うとすると、混合して生じるガスの自由エネルギーは

$$\Delta G = G^{\text{mix}} + G^E = RT (n_A \log x_A + n_B \log x_B) + \alpha(T) x_A x_B \quad (5-5)$$

となる。この量は、 α の値により、様々な振る舞いをする。 ΔG の正負によりその固溶体が安定に存在するか、相分離をおこすかか沈みやすと考えられる。

(5-5) の第1項は、常に負で混合を進める働きをするが、第2項は α の正負に従って、正負と変りうる。従って α の値により、ミニビリティギャップの発生の可能性が生じる。実際のⅢ-Ⅴ族化合物半導体

について報告されている α の値と Table 5-1

に示す。Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体では、(5-4)

を各元素に一般化した、モデルが、かなり広い範囲のⅢ-Ⅴ族混晶の相図をかなり正確に記述している。実際、 InSbAsP のミニビリティギャップに関する計算と有機金属系相成長における作製で得られた組成に関する報告が、かなりよく一致していることも報告されている。

	α (cal/mol)
AlP-AlAs	400
GaP-GaAs	400
AlP-GaP	0
AlAs-GaAs	0
GaP-InP	4000

Table 5-1 相互作用パラメータ
(固相中) ②③⑤⑥⑦

さて、(5-4) に示した余分のギブスの自由エネルギーの項 $\alpha x_A x_B$ は $x_A \cdot x_B$ が、A, B 2つの原子の隣り合う確率を与えることから、微視的には2つの原子ABの相互作用によって生ずるエネルギーと考えることができる。この表式の場合、原子の相互作用を考慮しているにもかかわらず、原子の入り方はランダムであることを仮定している。原子間の相互作用に相異がある場合同種原子が、引き付け合ったり、退けあったりするため、ランダム分布とは異なった分布を示すはずである。特にこの傾向は α の値の大きい系、あるいは、ミニビリティギャップの起る様な系で、問題になって来ると考えられる。次にこの様な、原子の組成の空間的ゆらぎについて考える。

混晶組成の空間的ゆらぎ

空間的な組成のゆらぎが生じる原因としては、気相法などの場合の原料混合の不均一性などの初歩的な問題を除いて考えると、およそ2つが考えられる。1つは、前項で述べた異種原子間と同種原子間の相互作用の相異という本質的な原因によるものであり、もう1つは、非平衡状態で結晶成長が行われることに帰因する問題である。ミニビリティギャップ付近の成長を非平衡で行うと、たとえば液相成長の場合、析出速度と原子の輸送速度の関係から、結晶表面近くの融液組成は、2つの分相の向を行き来する可能性のある。この様な場合、比較的大きいフラストーが生成する可能性がある。特に、非平衡の大きい場合、たとえば、super cooling 法や、step cooling 法などを用いる場合には、空間的ゆらぎの生ずる可能性が高くなると考えられる。

この様な、組成の空間的ゆらぎは、極めて小さいと考えられるのでそれを検出することは、非常に難しいと考えられる。

最近、InP基板上のInGaAsPの低温成長における、成長層厚の異常性から、四元素の中向の組成にミニビリティギャップが存在するのではないかと^{⑧)}いう報告がTakachiによってなされている。また、GaAs基板上の液相成長、

InGaAsP成長層のX線ロックアップやフォトルミネッセンススペクトルの半値幅が四元の中向の組成でブロードになるというMukaiらの報告^②もある。これらの結果から、ミニビリティギャップの存在を肯定することは、できるものの、もし存在するとすれば、先の組成不均一性の問題とも関係があり、興味深い問題である。しかし、フォトルミネッセンスをブロードにする組成の不均一性という場合、電子はかなり広い領域の格子内を運動していることを考えると、ドメインの大きさは程めて大きいものになる。低温度で行った測定を考えると、発光は、励起子の発光となるが、励起子の軌道の大きさが100Å程度であることを考えると、それ以上の大きさの空間的かみぎとなるため、本質的な問題でない可能性も考えられる。

この様な、測定として行われているものに、ラマン散乱光の半値幅測定による、フォノン周波数の広がり^③の測定が行われている。しかしながら、いずれにしても、この様な広がりを与えるものは、かなりの大きさのゆらぎに関する情報しか与えない。

相互作用の違いによる、分布のラニダム状態からのずれを見るには、より小さいオーダーでの測定が必要である。最近この様な面から非常に興味深い一連の報告がなされている。それは、GaAs/GaAlAs超格子の作製において、有機金属成長法の場合、バリアー層のGaAlAs層が40Å程度の厚さになると、バリアーとして働くが、これはクラスターの生成によって説明している報告^{④⑤⑥}と、分子線エピタキシー成長層の場合、この様なことは起らないという報告^⑦である。分子線エピタキシーの場合、クラスターの大きさは、バリアーの厚さを薄くした実験から、クラスターの大きさは、存在するとしても15Å以下であることを、示している。この様な、超格子を用いたクラスターのモニターの方法は、有力であるが、この場合単にクラスターの存在が本質的か否かを考える前に、成長法の非平衡度と考える必要がある。熱平衡では存在し得ない物質も、非平衡では作製できる可能性があるからである。従ってバルク状態の結晶でも原子の分布を知る手段がどうしても必要と考えられる。これを知る可

態性のある方法を考案し実際の混晶について測定を行ったがこれについては次節で取り扱う。

原子配列の乱れ

混晶内で起る、組成の不均一性の問題とは異なる問題として、原子配列の乱れの問題がある。格子定数の異なる二元系から、混晶を作成すると、共有結合半径が違いため、Fig. 5-3の様に、結晶面が平坦でなくなる可能性が生じる。

このような面から、混晶の乱れをとりあげたものとしては、原子配列の乱れの結果生じる移動度の変化に関する報告⁽⁴⁸⁾がある。

この報告では、ランダムな乱れによる散乱をとりあげているが、実際には前項のクラスターの影響も生じると考えられるので、実際には、はるかに複雑になる。しかし電子の散乱体として寄与するものは、電子

の波長より大きいものだけであり、高移動度の試料でなければ、やはりかなり大きい乱れでなければ、この方法により検知できないうことになる。

原子の共有結合半径の違いによる応力の発生が、原子配列の乱れによって解放されるとすれば、異なる単位格子緩和の大きさなどとの関係もあり、結晶の弾性定数の異常な変化も考えられ、興味深い問題を含んでいる。

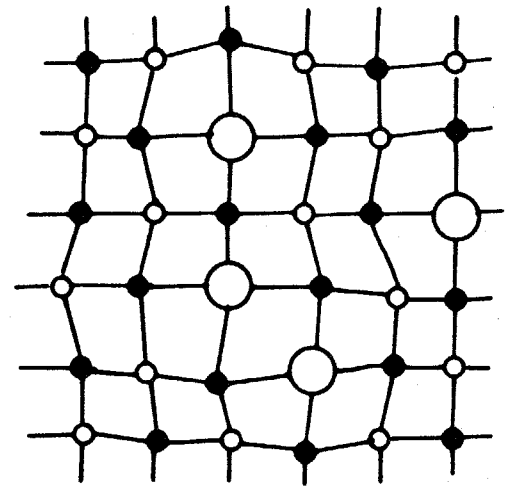


Fig. 5-3 混晶における

原子配列の乱れモデル

AA'B 混晶の二元モデル

○ A, ○ A', ● B

5-2 観測結果

ここで深い単位をモニターとする，原子オーダーの分布を検出する方法について述べる。

混晶内の原子オーダーでの乱れ

前節で考えた乱れは，原子間の相互作用の結果として生じる乱れであるが，二元系とは異なり混晶系では，一つの sub-lattice には，2つ以上の原子が入ることになり，本質的なランダム性を持っている。従って原子オーダーの配列を検知できるとすると，それが，ランダム性によるばらつきなのか，相互作用によるクラスター現象なのかを判断するのは難しい。Fig. 5-4 にこの状態を模式的に表す。完全にランダムな場合 Fig. 5-4b と，クラスターのある場合の相違は，原子オーダーで見ると，相互作用の違いがたまらなければ，は。

Fig. 5-4

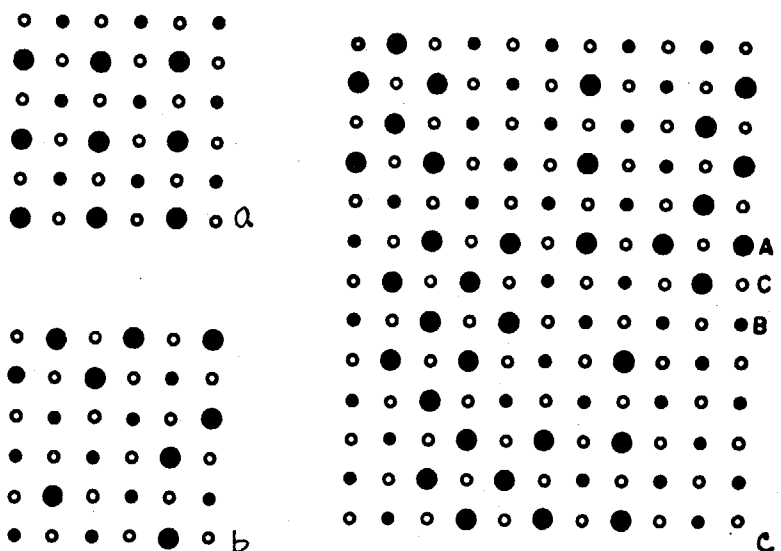
混晶内の原子配列

$A_x B_{1-x} C$ 混晶について
示す。(x=0.5の場合)

a. 完全に規則的な場合

b. 完全にランダムな場合

c. 同種原子間に引か
れる場合



まじりなくなってしまう。この様な場合は、統計的処理によって判定するしかない。

$A_{1-x}B_xC$ 型の三元混晶について1つのC原子の最近接原子の並び方を考えると Fig. 5-5 の様に5通りか考えられる。それぞれの場合は、組成 x により決定される確率で出現する。 $x=0.5$ の時の確率をヒストグラムで Fig. 5-5 に示してある。

自由な電子は、この様なせまい領域の配列には、影響を受けず、広い領域の平均のみを感じるもので、band to band の発光には、この様な情報は含まれないことを、先に示した。

一方、深い準位に束縛された電子は、自由な電子と異なり極めてせまい領域に存在するため、局所的なポテンシャルの乱れに対して敏感であることが予想される。Ⅳ-Ⅵ族化合物半導体では、格子緩和という効果のため、本来浅い準位が、電子を捕獲することにより深く、せまい領域に束縛が可能になるものが多いと考えられる。この様な準位は、水素近似により、そのエネルギー準位を考慮することから来ず、バンドから遠く、即ち準位を形成する。これらの準位のエネルギー準位は、おおよそ最近接原子との相互作用に決定されると考えられる。今ここで Fig. 5-5 のC原子の位置が空孔だと仮定すると、その欠陥の作るエネルギー準位や、捕獲断面積は、aからeのそれぞれで異なって来るはずである。このため、深い準位のエネルギー準位は、1つのオリジンから発生しているにもかか

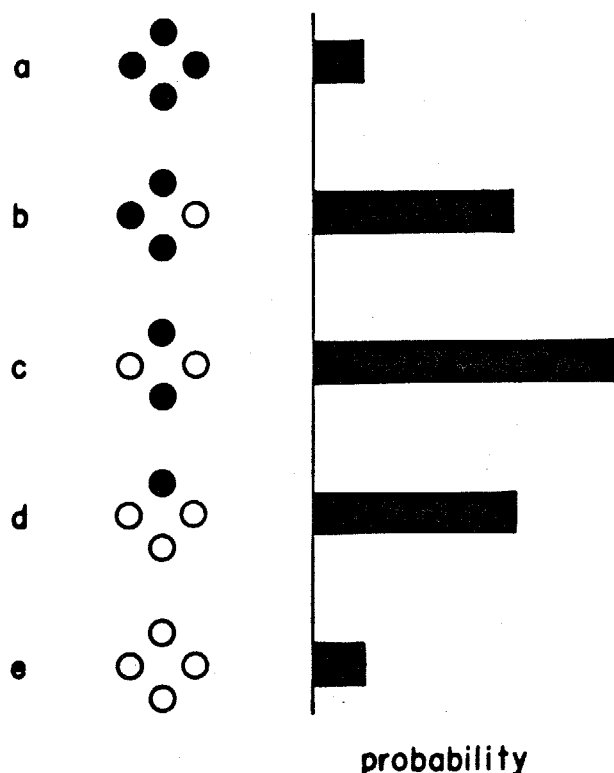


Fig 5-5 $A_{1-x}B_xC$ 型混晶 ($x=0.5$) のC原子のまわりの原子配置

れず、分布をもつことになる。このような単位について DLTS 測定を行うと、界面準位の様な、ミカサルの広がりが見られることが予想される。

混晶中の深い準位の DLTS 測定

ここでは、液相成長 InGaP, GaAs などの DLTS 測定を行った結果について、ミカサルの広がりという面から議論する。

気相成長の InGaP では、フォトルミネッセンスに広がりが見られるため、本質的に混晶と、そうでないものを区別しにくくなってししまう。そこで、ここでは結晶性の高い、液相成長結晶を試料とすることにする。Fig. 5-6 に 77 K における、フォトルミネッセンススペクトルと、その理論曲線を示す。この図の様に理論曲線と、測定されたミカサルの形はよく一致しており、このようなオーダーでの混晶はないことが分る。

次にこの試料の DLTS スペクトル (Fig. 4-45) について、理論曲線と、実験値の比較を行ってみた。この結果を Fig. 5-7 に示す。

DLTS スペクトルの理論曲線は、求められた深さをもとに、そのミカサルのピークの温度とレートウィンドウの値から $N_{\text{c}} \exp(-E_{\text{th}}/kT)$ の値を計算し ((4-2), (4-5) 式参照) しこれによって求められた $E_{\text{th}}(T)$ の関数に

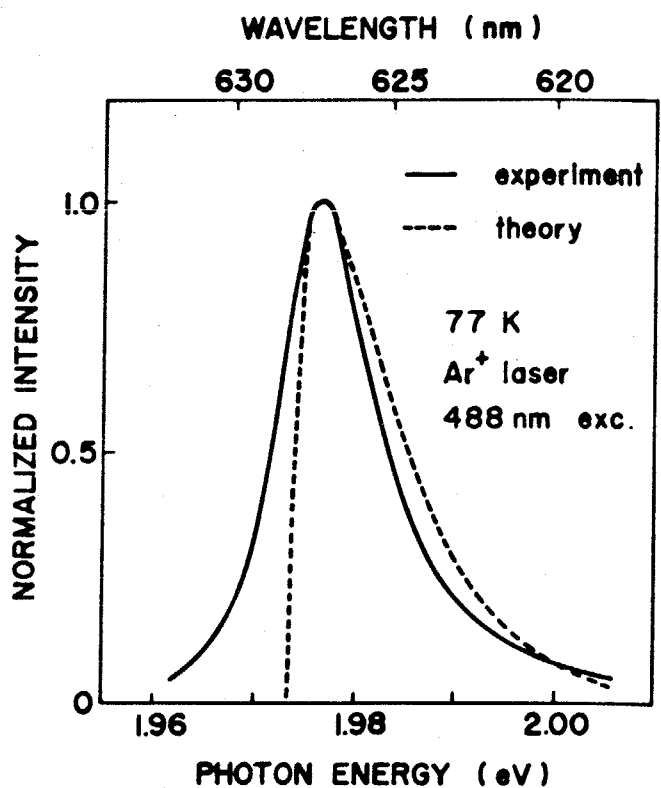


Fig. 5-6 液相成長 InGaP のフォトルミネッセンススペクトルとその理論曲線。

より $\Delta C(t_1) - \Delta C(t_2)$ の値を温度の関数として描くことにより求めた。液相成長 InGaP のミフナルとその理論曲線と Fig. 5-8 に示す。この様に両者の間には大きな差は見られる。一方、二元系の GaP について同様の測定を行った結果を Fig. 5-9 に示す。これは、

引上げ法により作製した GaP 結晶のニモットキー接合材料の DLTS スペクトルに示されるが、この場合は、InGaP の場合と異なり、理論曲線とスペクトルには、ほぼ一致している。この2つの測定から、準位準位による、原子オーダーでの配列を知る可

能性が考えられるが、その分布を知るためには、各状態の深さを知る必要がある。これだけの測定では不十分である。これを知るためには、混晶比の異なる試料で、しかもオリジニが同一でありことの分っている準位のミフナルと比較する必要がある。広い混晶比の結晶を、格子整合条件などを変えずに提供のできる系はカ。最も可能性の高い材料としては、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ が考えられる。

そこで、液相成長により Sn を 10^{17} cm^{-3} 程度ドーパした、X の異なる一連の試料を作製しその DLTS 測定を行った。

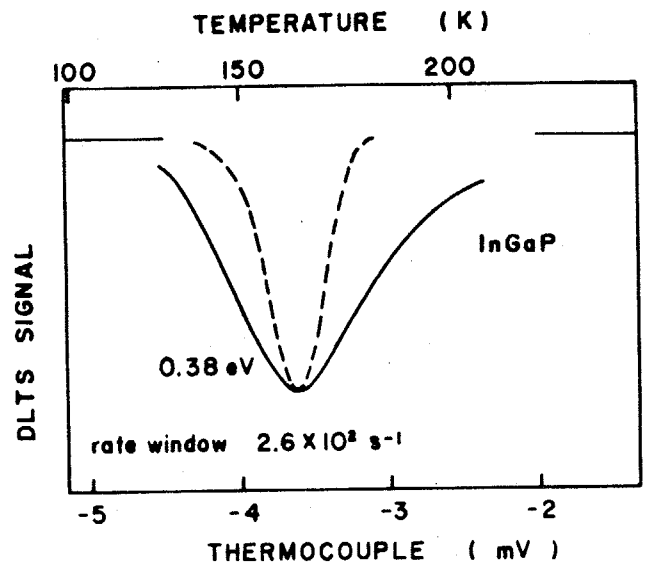


Fig. 5-8 液相成長 InGaP の DLTS スペクトルの測定曲線と理論曲線の比較

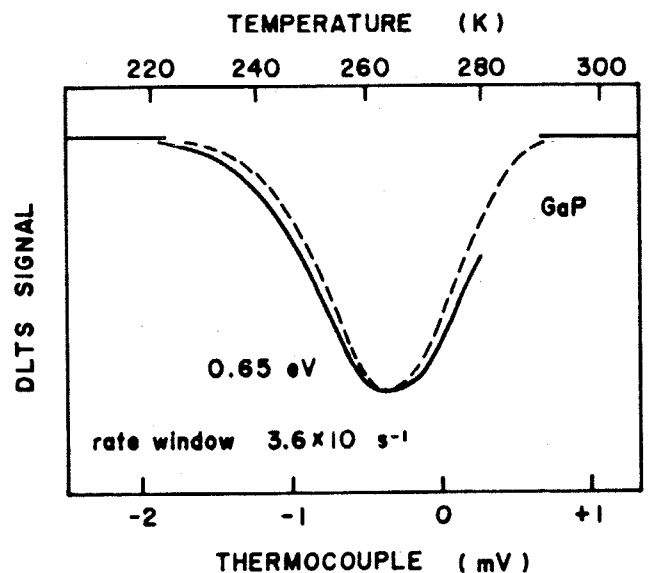


Fig. 5-9 LEC GaP の DLTS スペクトルとその理論曲線

試料としては、 $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8$ のものを用いた。
 $x=0$ から 0.2 までの試料では、全く深い準位は検出できなかった。他の組成
 の DLTS スペクトルと、その深い準位の存在を Fig. 5-10 と Fig. 5-11 に示す。

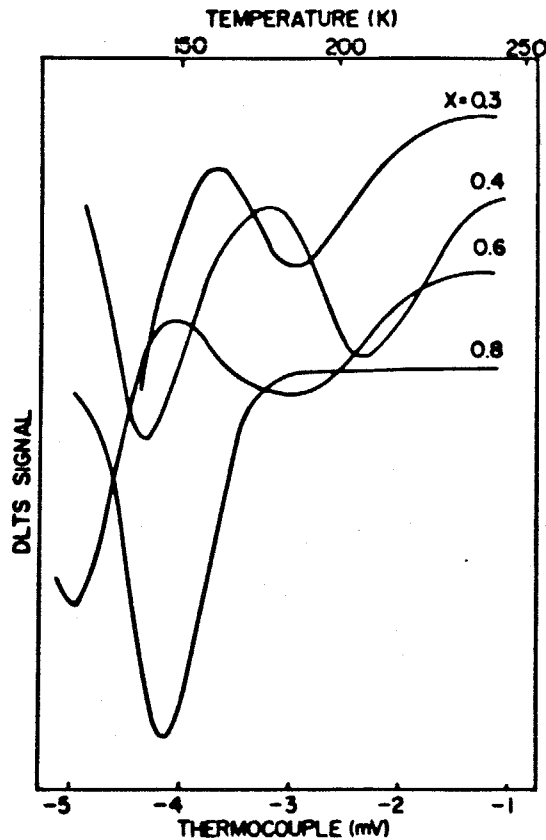


Fig. 5-10 液相成長 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$
 の DLTS スペクトル

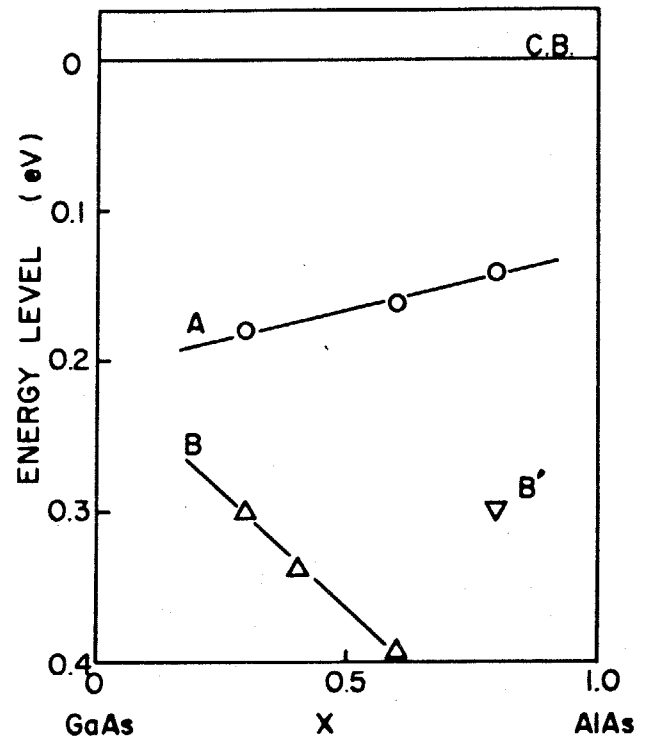


Fig. 5-11 液相成長 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$
 の深い準位の 深さの x 依存性

Fig. 5-10 では、スペクトルの同定が困難であり、深さについて整理を行うと
 組成によって、一定の値をとる 2 つのグループに分けられることが分
 かる。A, B 2 つのグループはシリコンと同じではないかと考えられる。次にこ
 うな準位について、理論曲線とデータを比較すると、GaP の場合と同様に極
 めて良い一致を示した。この原因としては 2 つの可能性が考えられる。

- 深い準位が、亜格子 sub lattice に由来するものであった。
- Ga と Al のイオンポテンシャルが、あまり変わらない。

(b) については, GaAlAs系と, InGaAsP系の比較で, 移動度の異常は InGaAsP系についてのみ見られることから, その可能性も高いが, はっきりしたことは不明である。これを確認するには, Ⅲ族とⅤ族の両方の sub lattice に対等に欠陥を作製する必要がある。これには, 高エネルギー粒子の照射などにより故意に, 欠陥を導入する方法が考えられる。

他のバルブ結晶の DLTS スペクトルについて同様に, DLTS スペクトル幅の変化する例をいくつか試みると, ZnSSe 中の深い準位は, その作る傾向を示すものが見られた。これを Fig. 5-12 に示す。

固溶物質の ZnSi, ZnSe では
④
スペクトルには, 理論曲線から太ま
くはずれていることが分る。

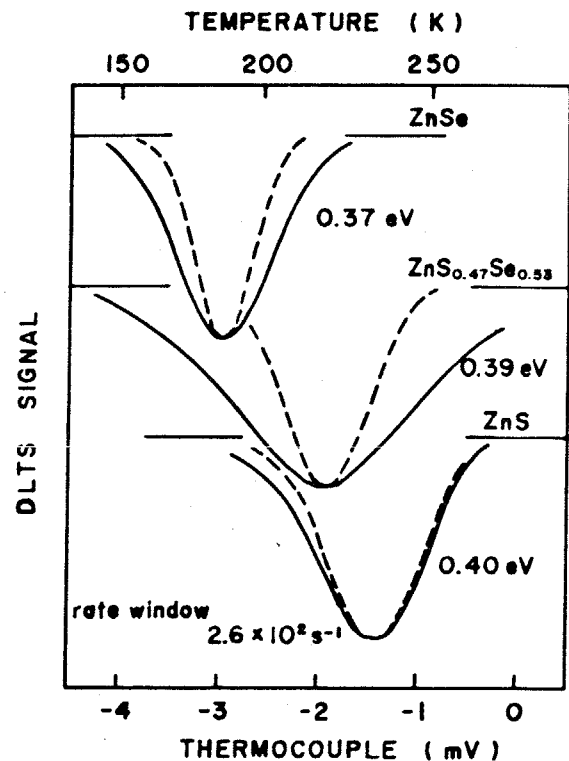


Fig. 5-12 ZnSSe 中の深い準位の
DLTS スペクトルとその理論値

5-3 デバイスへの影響

5-1, 5-2で示した様に、これまで液晶内の“乱れ”に関する報告はあまり多くない。逆に言えば、これまでの素子の中では、数十Å程度以下の乱れは、重要ではなかったことになる。しかしながら、将来素子として有望とされている極微細構造を有する素子では、数十Åが、素子構造の単位になると考えられる。その場合、1つの原子と原子の共有結合の長さが、10%程度の誤差を生ずることになる。従って今までは、液晶を均一な材料として見ることが出来たが、極微細構造素子では、液晶のラニダム分布自体が、問題になり可能性がある。クラスタリングが本質的か、本質的でないかという点は、実際の素子作製では問題ではなく、いかにクラスタリングを抑えることが出来るかという問題が重要になってくる。

素子のサイズが小さくなる点の他に、もう一つ影響の与える場合が考えられる。それは電子の波長の短い場合、すなわち、高移動の材料の中での問題になる。高移動素子に対する要求から、InGaAs などの高移動度材料が注目されることから予想されるが、本質的な乱れなどの程度の散乱体となるかは全く不明である。もしこれが極めて大きければ、液晶を使用する限界であり、その様な場合には、ラニダムを取りのぞいた液晶が必要とされるであろう。

5-4 第5章のまとめ

1) 混晶内で発生する組成の不均一性の原因を検討し、次の2つの原因について議論した。

(a) ミニビリティギャップ付近での非平衡性

(b) 原子間相互作用の違いによるクラスタリング。

2) DLTS法による、深い準位をプローブとした新しい混晶内の乱れを検出する方法を提案し、本研究で作製した $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ In Gap中の微少な乱れを実際に検知した。

第6章

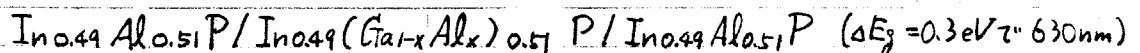
結論および今後の展望

6-1 結論

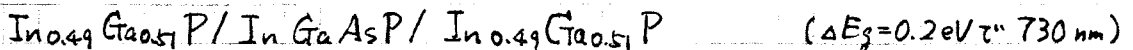
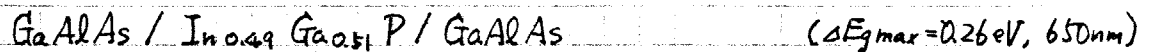
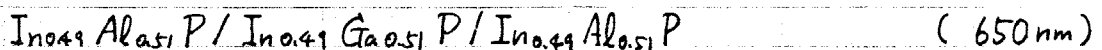
本研究では、ビデオディスク、レーザービームプリンターなどの新しい情報機器用の光源として強い要請のある可視光半導体レーザーに用いる半導体材料の開発を目的とし、新しい混晶系の設計を行うとともに、この系の作製に最適な有機金属を用いる気相成長法を確立した。

1) 半導体材料全体を概観し可視光レーザー用材料に必要な条件を考慮して、材料および構造について検討を行い、次の系が有望であることを明らかにした。

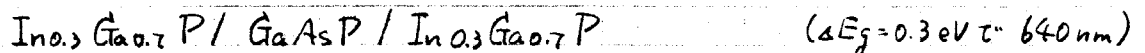
(a) III-V族化合物で最も短波長で発振可能な系として、



(b) 活性層にAlを含まないために長寿命が期待できる系として、



(c) 3元系混晶を基板としなければならない系として、



2) 2元系基板に限るとGaAs基板上へのInGaPの成長の確立がポイントとなることに着目し、この系の成長法として何か最適かを検討した。その結果、III族が多元の系であること、Pを含む系であること、の2点から有機金属気相成長法が最も適した方法となる可能性があることを指摘した。

3) III-V族結晶の一般的な成長法としてすでに確立されている液相成長法

により、この目的の系の成長を試みた。その結果として、GaAs(100)基板へのInGaPの成長では、フォトルミネッセンス測定の結果から鏡面成長層の結晶性はかなり良いことを見いだしたが、メルトバックが起りやすく、再現性良く鏡面成長層を得ることは困難であった。InGaP/GaAlAsのシングルヘテロ接合形成に関しては、再現性がさらに劣る結果を得た。これはGaメルトがGaAlAs成長層上に残留しInGaPの融液組成を変化させるということによって説明された。

4) 有機金属成長法による、目的の系の成長の予備実験として2元系結晶の成長を行った。その結果として、常圧法と減圧法で成長したGaPの成長層の評価を行ない、減圧法の方がすぐれていることを見いだした。GaP成長では、基板温度が850℃以上、InP成長では600℃から700℃が最も適していることを示した。

5) 2元系結晶の結果を踏まえて、有機金属気相成長法により、目的の系の成長を試みた。GaPとInP成長の最適基板温度のほぼ中間の800℃付近での、InGaPの成長では、高圧程成長層へのInの取り込みが少くなることを見いだした。基板温度を600-700℃とし、基板表面の酸化膜除去のための気相処理を行った結果、有機金属気相成長法では初めて、GaAs(100)基板上に格子整合のとれたInGaP成長層を得ることに成功した。原料ガスの流量制御による、成長層組成の制御性も良好であることを見出した。

6) 液相法と有機金属気相法で成長した、GaAs(100)基板上の格子整合したInGaP成長層をフォトルミネッセンス法により比較した結果、両者の発光強度はほぼ等しいが、スペクトルの半値幅は、有機金属気相法によるもののほうが2倍程度広く、したがって、結晶性に関しては気相法のものが多少劣っていると判定した。以上の結果から2つの成長法を比較し、InGaP、InGaAlPと

いった可視発光材料の成長法としては、まだ成長層の結晶性については問題があるが、有機金属気相法が極めてすぐれた方法であることを結論した。

7) 混晶を用いた素子作製において今後問題となることか予想される“結晶の乱れ”の問題をとりあげ、次の2点を乱れの発生の原因として指摘した。

(a) ミミドリティギャップ付近での非平衡状態における成長

(b) 原子間相互作用の違いによるクラスタリング

特に(a)については、結晶成長法と密着した議論が必要であることを指摘した。実際の素子中での乱れを検知する新しい方法を提案し、実際にInGaP成長層について測定した結果、混晶に特有と思われる乱れを検知した。今後の微細構造素子においては、このような微小な乱れが素子性能を大きく左右する可能性があることを指摘した。

6-2 展望

本研究で作製した InGaP , GaAs , GaAlAs 成長層は液相成長層と比較し、現在のところ結晶性の点であっているものの、制御性は良いことから非常に優れた成長方法と考えられる。また結晶性の改善のための対策として次の点を行えば、はるかに向上が期待できる。

- (a) 有機金属原料の高純度化
- (b) AsH_3 , PH_3 原料の高純度化と、有機 As , P の採用
- (c) 配管のリーク対策
- (d) 流量制御性の向上
- (e) 炉心管形状の改善
- (f) 反応室を材料の出し入れの際、大気とせうせない様にする。
(試料室の作製: Pt による水分の吸着)
- (g) ロータリーポンプによる圧力変動の低減
- (h) 基板表面処理の見面し

本研究では InGaAlP の成長には成功しなかったが、この原因としては、原料選別の誤り、O₂リークによる酸化物発生などの点が考えられ、この点を見直すことで、成長が可能だと思われる。

本研究で行った成長の typical な速度は $1\mu\text{m/hr} = 3\text{\AA/sec}$ と極めて遅く、今後益々その重要性を増す極微細構造作型に十分な性能をもっていると考えられる。分子線エビメカナル法と比較しコストの面からも、また生産性からも、はるかに優れている有機金属液相成長が亜五族化合物成長の主流となるのは間違いないと考えられる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、始終的確でしかも温い御指導をいただきました、指導教官であります、松元 宏 助教授に心から感謝いたします。本研究のほとんどは、失敗の連続であり、論文をまとめるまでにたどり着けましたのも、先生の精神的な支えのおかげであります。ほんとうにありがとうございました。

本研究をまとめるにあたり、有益な御助言をいただきました、工学部の井上 英一 教授、小門 宏 教授、清水 勇 助教授 ならびに総合理工学研究科の 田幸 敏彦 教授、伊賀 健一 助教授に深く感謝いたします。

また、親切なお実験の手ほどき、日頃討論や助言をして下さった水田 正志 助手に深く感謝します。

共同研究者として多大な御協力をいただきました、日本ビクター中央研究所の 中村 寛 氏、岩本 隆 氏 には心から感謝します。両氏の御協力なくしては、本研究は語れません。

既に修士過程を修了した、松田 直寿 氏 にも多大な御協力をいただきましたここに感謝します。

日頃から討論や様々な協力をいただきました研究室の皆様、ほんとにありがとうございました。

本研究に関する発表論文

- 1) J. Yoshino, T. Iwamoto and H. Kukimoto, "Organometallic Vapor Phase Epitaxial Growth of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ($x \sim 0.5$) on GaAs" Jap. J. Appl. Phys. 20 [4], L290 (1981)
- 2) J. Yoshino, T. Iwamoto and H. Kukimoto, "Metalorganic Vapor Phase Epitaxial Growth of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ " J. Crystal Growth 55 [1], 74 (1981)
- 3) J. Yoshino, T. Iwamoto and H. Kukimoto, "Characterization of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ Grown by MO-CVD" (in preparation)
- 4) J. Yoshino, N. Matsuda and H. Kukimoto, "Characterization of Inhomogeneity in Mixed Crystals Studied by Deep-Level Transient Spectroscopy" (in preparation)

本研究に関する学会発表

- 1) 吉野, 中村, 松元, 「InGaPのMO-CVD」
応用物理学会 1980年 秋季 17pM4
- 2) 松田, 吉野, 松元, 「InGaP/GaAsの液相成長」
応用物理学会 1980年 秋季 17pM15
- 3) 吉野, 岩本, 松元, 「InGaPのMO-CVD (II)」
応用物理学会 1981年 春季 29pA14
- 4) 松田, 吉野, 松元, 「InGaPのDLTS」
応用物理学会 1981年 春季 29pL1
- 5) 吉野, 岩本, 松元, 「MO-CVD $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ($x \sim 0.5$) の評価」
応用物理学会 1981年 秋季 7aF1
- 6) 岩本, 吉野, 松元, 「 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ($x \sim 0.5$) のGaAlAs (100面) 上への成長」
応用物理学会 1981年 秋季 7aU2
- 7) 松元, 吉野, 「混晶の新しい成長法」
応用物理学会 1981年 秋季 8pX3

8) 松元, 吉野, 「Ⅲ-Ⅴ族多元混晶の作製 - MOCVD」

日本学術振興会「光電相互変換」第125委員会研究会 1981年12月

9) J. Yoshino, T. Iwamoto and H. Kukimoto, "Metalorganic Vapor Phase Epitaxial Growth of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ "

1st. International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy 1981. Corsica, France.

その他の論文および学会発表

1) 水田, 吉野, 松元, 「GaP赤色LEDの劣化機構」

応用物理学会 1977年 秋季 15aK2

Deep Level 研究会 1978年 5月

2) 吉野, 水田, 松元, 「LEC GaPの評価」

応用物理学会 1978年 春季 27pS1

3) 水田, 吉野, 松元, 「GaP赤色LEDの劣化機構 (Ⅱ)」

応用物理学会 1978年 春季 27pS2

4) 吉野, 水田, 松元, 「GaP中の非輻射過程による点欠陥の移動」

日本物理学会 1978年 秋季 4pDR22

Deep Level 研究会 1978年 7月

5) M. Mizuta, J. Yoshino and H. Kukimoto, "Athermal Annealing of a Native Defect in High-Quality GaP LEC Crystals"

36th Device Res. Conf. Santa Barbara CA USA 1978

6) M. Mizuta, J. Yoshino and H. Kukimoto, "Degradation of High Efficiency GaP Red LEDs"

3rd IEEE Specialist Conf. on LED San Francisco CA U.S.A

7) 吉野, 水田, 松元, 「GaP中のOの関与した深い準位」

応用物理学会 1978年 秋季 30pK13

8) M. Mizuta, J. Yoshino and H. Kukimoto, "Degradation of High-Efficiency GaP Red LEDs" IEEE Trans. Electron. Devices

ED 26(8), 1194 (1979)

参考文献

- 1) J.J. Coleman, N. Holonyak, Jr., M.J. Ludowise, R.J. Nelson, P.D. Wright, W.O. Groves, D.L. Keune, and M.G. Craford J. Appl. Phys. 46, 4835 (1975).
- 2) R.N. Hall, G.E. Fenner, J.D. Kingsley, T.J. Soltys, and R.O. Carlson, Phys. Rev. Lett. 9, 366 (1962).
- 3) I. Hayashi and M.B. Panish, J. Appl. Phys. 41, 150 (1970)
- 4) J.M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, (Cambridge, 1972)
- 5) K. Itoh, M. Inoue and I. Teramoto IEEE J. Quantum Electron. QE-11, 421 (1975).
- 6) H. Kressel and F.M. Hawrylo Appl. Phys. Lett. 28, 598 (1976)
- 7) H.C. Casey, Jr., and M.B. Panish, Heterostructure Lasers (Academic press 1978)
- 8) N. Holonyak, Jr., R.M. Kolbas, R.D. Dupuis, and P.D. Dapkus IEEE J. Quantum Electron. QE-16, 170 (1980).
- 9) C.J. Nuese, D. Richman and R.B. Clough Metallurgical Trans. 2, 789 (1971).
- 10) A.G. Sigai, C.J. Nuese, R.E. Enstrom, and T. Zamerowski J. Electrochem. Soc. 120, 947 (1973).
- 11) C.J. Nuese, M. Ettenberg, and G.H. Olsen Appl. Phys. Lett. 25, 612 (1974).
- 12) O.N. Ermakov, L.S. Garba, Y.A. Golovonov, V.P. Sushkov, and M.V. Chukichev IEEE Trans. Electron Devices ED-26, 1190 (1979).
- 13) V.S. Ban and M. Ettenberg J. Phys. Chem. Solids 34, 1119 (1973).
- 14) T. Mizutani, M. Yoshida, A. Usui, H. Watanabe Japan. J. Appl. Phys. 19, L113 (1980).
- 15) G.H. Olsen and T.J. Zamerowski Progress in Crystal Growth and Characterization 2, 1 (1980).
- 16) A.Y. Cho, J. Vac. Soc. Technol. 8, P11 (1971).
- 17) L.L. Chang, L. Esaki, W.E. Howard, R. Ludeke, and G. Schul J. Vac. Sci. Technol. 10, 655 (1973).

- 18) W.T. Tsang J. Appl. Phys. 51, 917 (1980).
- 19) B.W. Hakki J. Electrochem. Soc. 118, 1469 (1971).
- 20) G.B. Stringfellow, P.F. Lindquist and R.A. Burmeister J. Electron. Mat. 1, 437 (1972).
- 21) G.B. Stringfellow J. Appl. Phys. 43, 3455 (1972).
- 22) H.M. Macksey, M.H. Lee, N. Holonyak, Jr., W.R. Hichens, R.D. Dupuis, and J.C. Campbell J. Appl. Phys. 44, 5035 (1973).
- 23) W.R. Hitchens, N. Holonyak, Jr., M.H. Lee and J.C. Campbell J. Crystal Growth 27, 154 (1974).
- 24) J.J. Coleman, N. Holonyak, Jr., M.J. Ludowise, P.D. Wright, W.O. Groves, and D.L. Keune IEEE J. Quantum Electronics QE-11, 471 (1975).
- 25) J.J. Coleman, N. Holonyak, Jr., M.J. Ludowise, P.D. Wright, R. Chin, W.O. Groves and D.L. Keune Appl. Phys. Lett. 29, 167 (1976).
- 26) A. Suzuki, H. Kyuragi, S. Matsunami and H. Matsunami Japan. J. Appl. Phys. 19, L207 (1980).
- 27) 加藤, 三沢, 松本, 石田, 第27回応用物理学会 1pL9 (1980春季)
- 28) 牧田, 伊藤, 稻場 電子通信学会 865 (1981, 春季)
- 29) I. Ohta, M. Kazumura and I. Teramoto 1981 International Symposium on Gallium Arsenide and Related Compounds Oiso 1981
- 30) S. Mukai, H. Yajima and J. Shimada Japan. J. Appl. Phys.
- 31) 竹中, 兼岩, 矢野, 桜井, 土方 第42回応用物理学会 7aU3 (1981秋季)
- 32) 志村, 藤本, 宇田, 山下 第42回応用物理学会 7aU4 (1981秋季)
- 33) H. Kressel, C.J. Nuese and G.H. Olsen J. Appl. Phys. 49, 3180 (1978).
- 34) A.W. Mabbitt J. Materials Science 5, 1043 (1970).
- 35) G.B. Stringfellow J. Electrochem. Soc. 117, 1301 (1970).
- 36) K. Kajiyama Japan. J. Appl. Phys. 10, 561 (1971).
- 37) H.M. Manasevit Appl. Phys. Lett. 12, 156 (1968).

- 38) H.M. Manasevit and W.I. Simpson J. Electrochem. Soc. 118, 644 (1971).
- 39) R.D. Dupuis and P.D. Dupkus Appl. Phys. Lett. 31, 466 (1977).
- 40) 中西, 田中, 宇田川 応用物理学会 応用電子物性分科会 No.381 (1979).
- 41) J. P. Duchemin, M. Bonnet, F. Koelsch, and D. Huyghe J. Electrochem. Soc. 126, 1134 (1979).
- 42) C.Y. Chang, Y.K. Su, M.K. Lee, L.G. Chen and M.P. Hounq. J. Crystal Growth 55, 24 (1981).
- 43) Y. Seki, K. Tanno, K. Iida and E. Ichiki J. Electrochem. Soc. 122, 1108 (1975).
- 44) E. Veuhoff, W. Pletschen, P. Balk and H. Lüth J. Crystal Growth 55, 30 (1981).
- 45) L.M. Frass
- 46) S. J. Bass J. Crystal Growth 31, 172 (1975).
- 47) Y. Mori and N. Watanabe Electronics Lett. 16, 284 (1980).
- 48) C. B. Cooper III, M.J. Ludowise, V. Aebi, and R.L. Moon Electronics Lett. 16, 20 (1980).
- 49) J.P. Noad and A.J. SpringThorpe J. Electronic Materials 9, 601 (1980).
- 50) J. P. Hirtz, J. P. Larivain, J. P. Duchemin, T. P. Pearsall and M. Bonnet Electronics Lett. 16, 416 (1980).
- 51) H.M. Manasevit and W.I. Simpson J. Electrochem. Soc. 120, 135 (1973).
- 52) B. J. Baliga and S. K. Ghandhi J. Electrochem. Soc. 122, 683 (1975).
- 53) T. Fukui and Y. Horikoshi Japan. J. Appl. Phys. 18, 2157 (1979).
- 54) T. Fukui and Y. Horikoshi Japan. J. Appl. Phys. 19, 453 (1980).
- 55) G. Nataf and Vérie J. Crystal Growth 55, 87 (1981).
- 56) M. Inoue and K. Asahi National Technical Report 18, 303 (1972).
- 57) H. Beneking and H. Roehle J. Crystal Growth 55, 79 (1981).
- 58) J. P. André, J. Hallais and C. Schiller J. Crystal Growth 31, 147 (1975).

- 59) H.B. Döge, B.M. Kemlage and R.W. Broadie *J. Crystal Growth* 37, 13 (1977)
- 60) R.W. Thomas *J. Electrochem. Soc.* 116, 1449 (1969).
- 61) T. Fukui and Y. Horikoshi *Japan. J. Appl. Phys.* 19, L395 (1980).
- 62) H. Renz, J. Weidlein, K.W. Benz and M.H. Pilkuhn *Electronics Lett.* 16, 228 (1980)
- 63) J.P. Duchemin, M. Bonnet, G. Beuchet and F. Koelsch *Proceedings of International Symposium on Gallium Arsenide and Related Compounds*, 1978, Inst. Phys. Conf. Ser. 45
- 64) J.P. Hirtz, J.P. Duchemin, P. Hirtz, B de Cremoux, T. Pearsall and M. Bonnet *Electronics Lett.* 16, 276 (1980).
- 65) T. Fukui and Y. Horikoshi *Japan. J. Appl. Phys.* 20, 587 (1981).
- 66) G.B. Stringfellow and H.T. Hall, Jr. *J. Crystal Growth* 43, 47 (1978).
- 67) T. Nakanishi, T. Udagawa, A. Tanaka and K. Kamei *J. Crystal Growth* 55, 255 (1981).
- 68) 堀切 応用物理学会 応用電子物性分科会 研究会報告 No.381 1979.
- 69) R. Bhat, P.O. Connor, H. Temkin, R. Dingle and V.G. Keramidas *International Symposium on Gallium Arsenide and Related Compounds* Oslo, 1981
- 70) J. Philibert *X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis* Academic Press 1963.
- 71) R.Z. Bachrach and B.W. Halki *J. Appl. Phys.* 42, 5102 (1971).
- 72) D.V. Lang *J. Appl. Phys.* 45, 3023 (1974).
- 73) 水田正志 東京工業大学 博士論文 1979
- 74) 片山 貴雄 東京工業大学 修士論文 1978
- 75) S.M. Sze *Physics of Semiconductor Devices* Wiley 1969
- 76) Y. Mori, M. Ikeda, H. Sato, K. Kaneko and N. Watanabe *International Symposium on Gallium Arsenide and Related Compounds* Oslo 1981

- 77) L.M. Foster and J.E. Scardetfield J. Electrochem. Soc. 117, 534 (1970).
- 78) H. B. Callen Thermodynamics Wiley 1960.
- 79) E.A. Guggenheim Thermodynamics North-Holland Publ. 1967.
- 80) M. Ilegems and M.B. Panish J. Phys. Chem. Solids. 35, 409 (1974).
- 81) K. Takahai, H. Nagai, and S. Kondo International Symposium on Gallium Arsenide and Related Compounds Oiso, Japan 1981
- 82) 向井, 矢嶋, 畠田 第42回応用物理学会 TaU11 (1981 秋季)
- 83) 尾金陽 第42回応用物理学会 TaU12 (1981 秋季)
- 84) N. Holonyak, Jr., W.D. Laidig, B.A. Vojak, K. Hess, J.J. Coleman, P.D. Dapkus and J. Bardeen Phys. Rev. Lett. 45, 1703 (1980).
- 85) R.C. Miller, C. Weisbuch and A.C. Gossard Phys. Rev. Lett. 46, 1082 (1981).
- 86) R.C. Miller, W. T. Tsang Appl. Phys. Lett. 39, 334 (1981).
- 87) N. Holonyak, Jr., W. D. Laidig, K. Hess, J.J. Coleman, and P.D. Dapkus Phys. Rev. Lett. 46, 1083 (1981).
- 88) R.F. Leheny, A.A. Ballman, J.C. DeWinter, R.E. Nahory and H.A. Pollack J. Electronic Materials 9, 561 (1980).
- 89) A. Onton and R.J. Chicotka J. Appl. Phys. 41, 4205 (1970).
- 90) 朝日, 河村, 永井 第42回応用物理学会 TaF8 (1981 秋季)
- 91) 白川 隆博 東京工業大学博士論文 1980.