

## 第3章 GaAs の CBE 成長

### 3.1 はじめに

GaAs はバルク成長が比較的容易だったことや、LPE でも良質の結晶が得られたことから古くから研究が行われてきた材料である。大きな特徴としては近赤外域に吸収端を持つ直接遷移半導体であることや Si 等比べて非常に高い電子移動度を持つことが挙げられる。GaAs のこのような特徴はレーザーダイオードを頂点とする発光素子や HEMT (high electron mobility transistor) に代表されるような高速電子デバイスに応用され、III-V 系半導体の中では最も成功した材料の一つとなっている。

本研究の目的の一つはこの GaAs を Si 基板上にうまく成長させることにある。しかしながら本筋に入る前に CBE で作製した GaAs がどのような特性を示すのかをあらかじめ把握しておくことが必要であろう。そのためには GaAs 基板を用いてホモ成長を行い、各特性について評価するのが簡単である。そこで本章では GaAs/Si の作製に向けた基礎的な情報を得ることを目的として、GaAs のバルク結晶に関する成長実験及び評価の結果について述べる。

### 3.2 実験

本研究では基板に *epi-ready* タイプの (001) SI-GaAs 基板を用いた。実験時には 2 インチサイズのウェハを 1/4 の大きさに劈開して In フリーの Mo ホルダを介して利用した。*epi-ready* 基板は本来前処理が不要とされているが、基板劈開時に表面が汚染される心配があるため通常の基板の場合と同様にアセトンとメタノールによる有機洗浄と HCl による表面酸化膜の除去を行った。ただし HCl 処理の必要性については今後再検討が必要となるかもしれない。GaAs の表面酸化膜は成長室内での加熱によって十分に除去することが可能であり、大気による表面汚染を防ぐという意味ではむしろ残しておいた方が有利だとも考えられるからである。しかし我々が行った予備実験の結果、いずれの場合でも成長膜の特性に明確な違いは見られなかったことから、今回は HCl 処理を行う行程を採用した。

GaAs の原料にはトリエチルガリウム (TEGa) と 100% 濃度のアルシン ( $\text{AsH}_3$ )

を用いた。AsH<sub>3</sub> のクラッキング温度は fig. 2.3 の結果を参考に 1000°C に設定した。また TEGa のセル温度はセル内部での原料の凝着を防ぐ目的のため 100°C とした。p 型ドーピングにはジエチルジンク (DEZn) を用いたほか、トリメチルガリウム (TMGa) を用いた C (炭素) ドーピングについても実験を行った。これらドーパントのセル温度も TEGa と同じく 100°C とした。また n 型ドーピングには水素希釈ジシラン (Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) を用いた。

成長はシュラウドを液体窒素で満たした状態で行い、排気には液体窒素コールドトラップ付のオイル拡散ポンプを使用した。初めに基板表面の自然酸化膜を取り除くために、AsH<sub>3</sub> 雰囲気中で 590°C、5 分間の加熱を行った。このとき流した AsH<sub>3</sub> の量は 1 sccm で、この状態における成長室の圧力は  $2.6\text{--}2.8 \times 10^{-5}$  Torr であった。酸化膜を除去した後、任意の条件のもとで GaAs の成長を行い評価用の試料を得た。このときの原料フローおよび基板温度に関する具体的なシーケンスを fig. 3.1 に示しておく。成長時の圧力は条件によってかなり異なるが、低いもので  $1 \times 10^{-5}$  Torr、高いもので  $3 \times 10^{-4}$  Torr 程度であった。成長圧力は基本的に AsH<sub>3</sub> の流量によって支配され、そのほとんどはクラッキングによって生じた水素によるものであることが QMS (quadrupole mass spectroscopy) による測定の結果から分かっている。

評価は表面モホロジー変化の観察のほか、膜厚 (成長速度) および電氣的・光学的な特性について行った。表面モホロジーの評価にはノマルスキー光学顕微鏡を用いた。膜厚測定は段差計を用いて未成長部分との段差を測ることにより行った。キャリア濃度、移動度等の電氣的特性の評価には Hall 効果測定法 (van der Pauw 法) を用いた。また光学的特性の評価にはフォトルミネッセンス法を用いた。

### 3.3 GaAs バルク結晶の評価と考察

#### 3.3.1 表面モホロジー

作製した試料の表面モホロジーをノマルスキー光学顕微鏡にて観察した結果、今回用いたほぼすべての成長条件において鏡面を得た。しかしながら V/III 比が 1 以下の条件のものについては表面に Ga の droplet が多数発生し白く曇った (fig. 3.2 (a))。また鏡面を得た試料においても時折 oval defect のような表面欠陥が観察されることがあった (fig. 3.2 (b))。ただしこれらの発生の様子と成長条件との間に明確な依存関係が見られないことから、この原因は成長前に基板に付着した汚れもしくは基板の残留欠陥によるものであると考えられる。

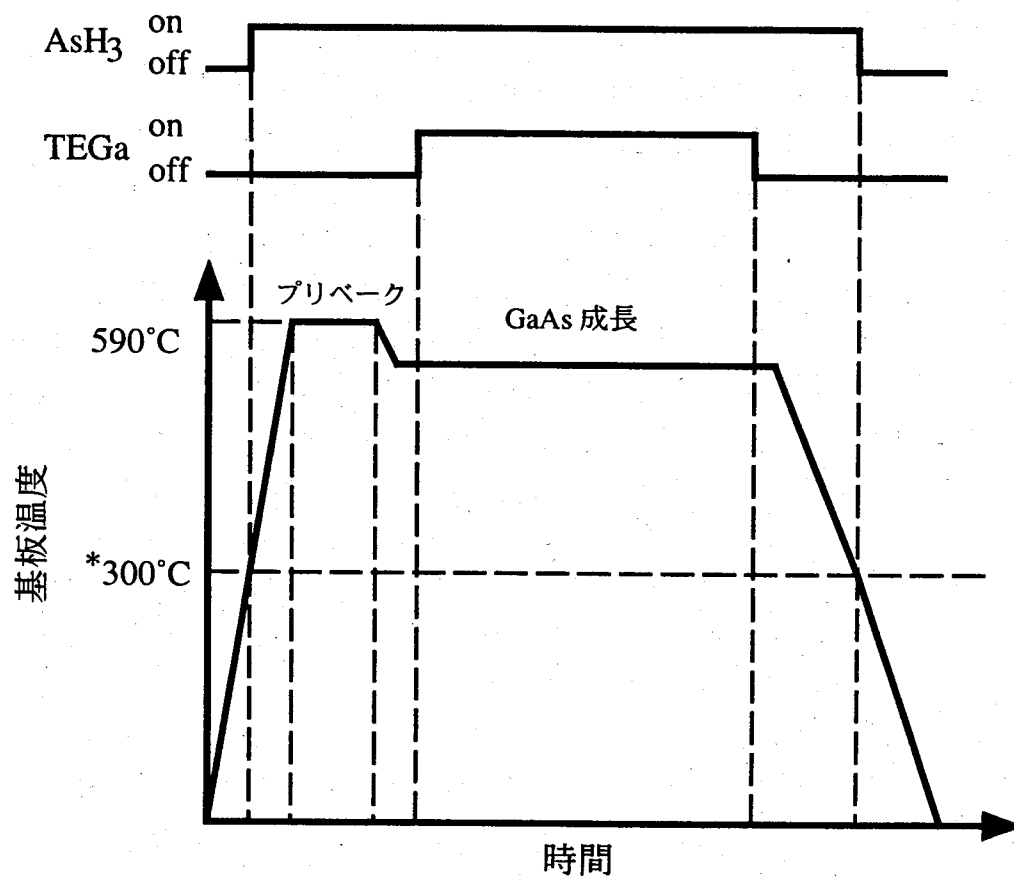
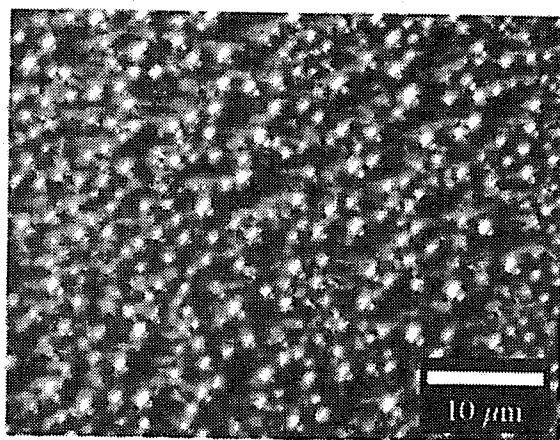
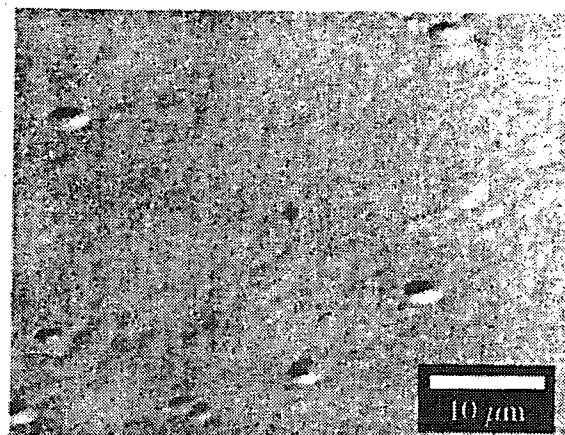


Figure 3.1: GaAs 成長シーケンス (図中の \*300°C は熱電対指示値)



(a)



(b)

Figure 3.2: GaAs 表面上の (a) Ga droplet と (b) oval defect

### 3.3.2 成長速度

CBE 成長は基板表面での有機金属の分解反応によって進行するため、成長速度は基板温度や基板表面の環境に強く依存する。Figure 3.3 は CBE で作製した GaAs の成長速度と基板温度の関係を示したものである。実験の結果、450°C から 500°C にかけて成長速度の増加がみられ、500°C 以上の領域では逆に成長速度が減少していくことが確認された。MOMBE を用いた場合の成長速度と基板温度との関係が Asahi らによって報告されており<sup>8)</sup>、今回の結果はこれと非常に良い一致を見せている。GaAs の成長速度がこのような依存性を示す原因は Ga の先駆物質である TEGa の分解反応過程にある。これは Martin らが MBMS (modulated-beam mass spectrometry) を用いて行った基板表面からの脱離フラックス量の測定結果から明らかにされた<sup>2)</sup>。この結果によれば TEGa は 100°C 程度の低温からすでに分解が始まっており、GaAs の成長が始まる 350°C ではその 9 割以上が分解してしまっている。ゆえに TEGa が成長速度に及ぼす影響についてはほとんど考える必要はない。一方 TEGa の分解によって生じる DEGa の基板からの脱離量は 350°C 付近から減少を示し、500°C で極小となった後再び増加に転じる。これは始めは基板温度の上昇とともに DEGa の分解が促進され基板からの脱離フラックス量が減少していくものの、その後さらに温度が上昇すると脱離していく DEGa の量が分解する DEGa の量を上回るようになるためである。DEGa のこの振る舞いによって GaAs の成長速度は基板温度に対して複雑な反応を見せる。Asahi らや Martin らの報告は MOMBE 成長に関するものであるが、今回の結果は CBE でもほぼ同じメカニズムで成長が進行していることを示している。

次に成長速度の V/III 比依存性について fig. 3.4 に示す。V/III 比の制御は TEGa の流量を一定とし AsH<sub>3</sub> 流量を変化させることで行ったので、これは成長速度の As フラックス依存性と言い換えることもできる。実験の結果、成長温度によらず V/III 比が大きくなるに従い成長速度が単調に減少していく傾向がみられた。この結果についても先の Asahi らによる報告と同様の傾向を示している。成長速度が As フラックス量に依存することについては、Kaneko らによって提案された成長モデルが実験事実をうまく反映している<sup>3)</sup>。このモデルでは基板表面を覆っている As 吸着層を 2 つに分け、結晶中の Ga 原子と結合を持っている As を第 1 層とし、その上に存在する As を第 2 層 (過剰 As 層) とした。過剰 As の表面被覆率は As フラックス量に比例し、またその存在は DEGa の分解反応を抑制し脱離を促進する。その結果 AsH<sub>3</sub> の流量を増加させると成長速度の減少が起こることになる。Asahi らが用いた MOMBE では As は固体ソースから供給されるため入射フラックス種は As<sub>4</sub> が主であるのに対し、AsH<sub>3</sub> を用いる CBE では As<sub>2</sub> が主となる。今回、我々の結果が Asahi らの結果と同様の傾向を示したということは、基板表面での As の吸着状態はフラックスの種類に依らないということを表して

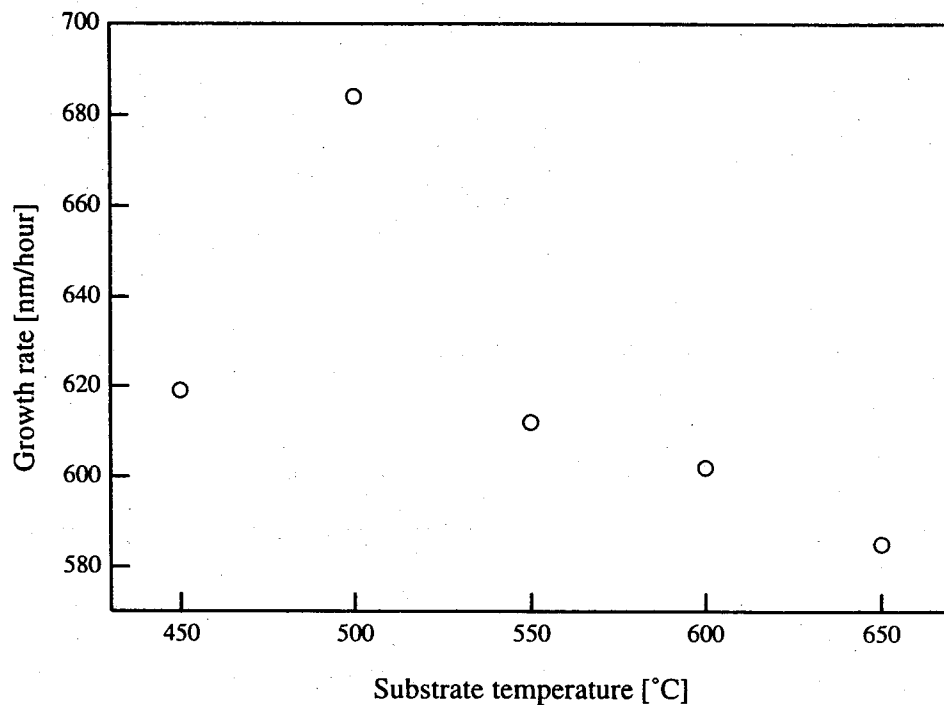


Figure 3.3: 成長レートの基板温度依存性

いる。なお, fig. 3.4 中において V/III 比が 1 の時に成長速度が大きく落ち込んでいるのは, As の欠乏によって一部の Ga が droplet となって表面上に析出しているためである。

最後に V/III 比一定の条件下における III 族原料の供給量と成長速度の関係を fig. 3.5 に示す。一般に GaAs の成長は As 過剰の条件下で行われることが多く, この場合の成長速度は III 族原料の供給律速となる。これは CBE 成長においても当てはまり, 今回の実験でも TEGa 流量の増加にともなう成長速度の増加が観察された。しかしながらその関係は線形ではなく TEGa の流量が多いときと少ないときとでは異なる傾向を示している。TEGa の流量が少ない領域では成長速度の増加の割合が大きい。特に TEGa の流量がゼロのときは成長速度もゼロとなることを考えると, グラフの原点付近では成長速度が急激に立ち上がっていることがグラフから見て取れる。また逆に TEGa の流量が多い領域では成長速度の増加の割合が減少していく傾向が見られる。今回得られたこのような特徴は MBE や MOVPE では観測されない。そこでこの振る舞いの検証のために先の Kaneko らの成長モデルに再び注目してみる。まず成長速度  $GR$  は次の式で表される。

$$GR = (A^2 + B)^{1/2} - A$$

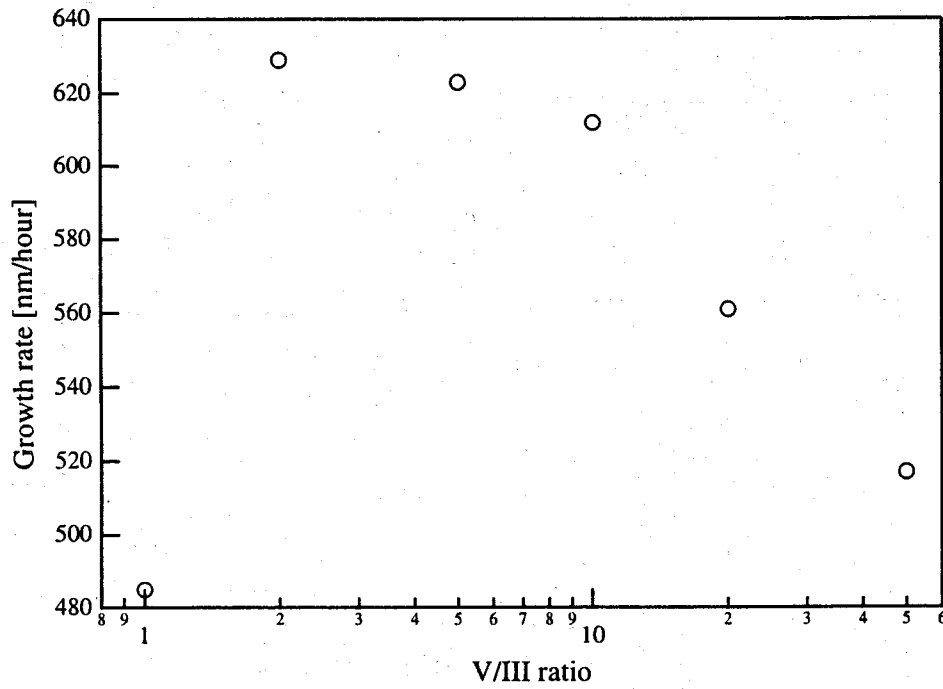


Figure 3.4: 成長レートの V/III 比依存性

ただし

$$4A = \frac{K_1 K_H F S_0 [(1 - \theta_{\text{exc}}) K_2 + K_4]}{K_{-1} K_4} - \frac{K_3}{K_3 + K_{-3}}$$

$$2B = \frac{K_1 K_H F S_0 (1 - \theta_{\text{exc}}) K_2 K_3}{K_{-1} (K_3 + K_{-3}) K_4}$$

ここで  $K$  で表される変数は III 族種の分解・脱離に関する反応速度定数で基板温度によって決まる。また  $\theta_{\text{exc}}$  は 2 重吸着モデルにおける過剰 V 族種の表面被覆率であり、 $F S_0$  は TEGa の入射フラックスとその吸着確率の積である。この式に基板温度 550°C におけるフィッティングパラメータを代入して整理すると、おおよそ次のような式で表すことができる。

$$A = 0.246 F S_0 + 28(1.23 - \theta_{\text{exc}})$$

$$B = 55 F S_0 (1 - \theta_{\text{exc}})$$

$\theta_{\text{exc}}$  は V 族種の入射フラックス量と成長速度および基板温度によって決まる関数であるが、その中身についてはここでは取り扱わない。今回の条件のように V/III 比を固定とした場合、III 族フラックスを減らすときには V 族フラックスも同時に

減らす必要があり、このとき  $FS_0$  はもちろんのこと  $\theta_{exc}$  についてもゼロに近い値となる。その結果  $A$  を表す式の第一項を無視することができ、 $GR$  は近似的に  $B$  の平方根すなわち  $FS_0$  の平方根に比例する形で表される。従って原点付近の領域では  $TEGa$  の平方根に比例するような形で急速に成長速度が増加する。 $TEGa$  の流量が増えると  $FS_0$  と  $\theta_{exc}$  の値が共に増加し、 $A$  を表す式の第一項を無視することができなくなる。それと同時に  $B$  の値は  $\theta_{exc}$  の増加と共に減少していく。その結果、成長速度の増加は次第に緩やかになっていく。今回見られたこのような依存性は、基板上での複雑な反応過程を有する CBE (MOMBE) 特有のものといえる。

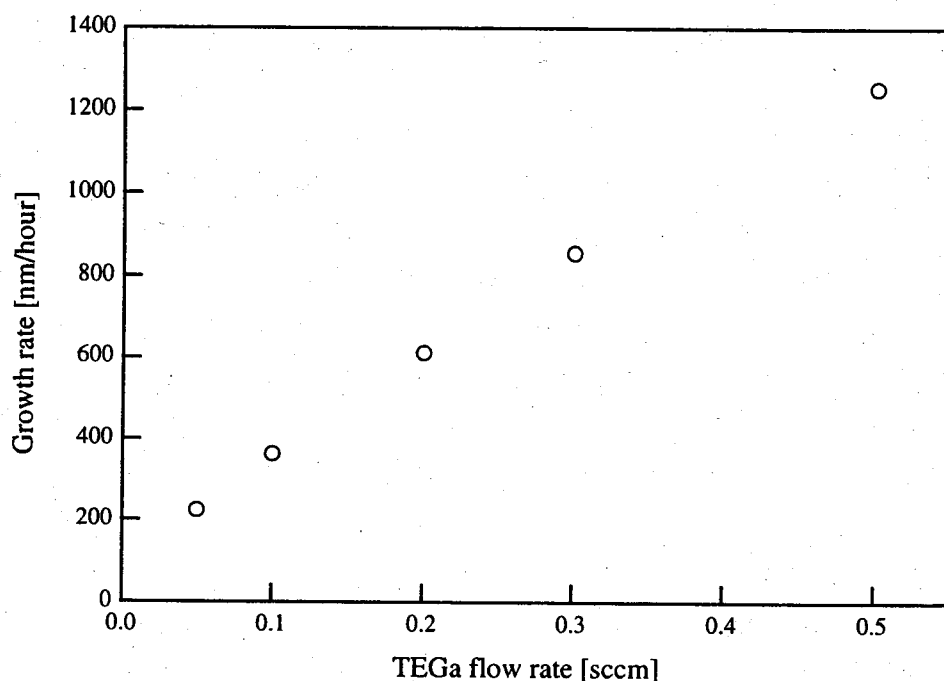


Figure 3.5: 成長レートの原料供給速度依存性

### 3.3.3 電気的特性

この節では CBE で作製した GaAs の電気的な特性について述べる。水素化物や有機金属などの化合物原料を用いる CBE では、MOVPE と同様に結晶中への不純物元素の取り込みがしばしば問題となる。特に有機金属原料に含まれる C (炭素) は III-V 族半導体中において両性不純物として働き、アンドープ結晶の特性に大きな影響を与える。ここでは C が結晶に及ぼす電気的特性への影響について着目し、成長条件によって C の振る舞いがどのように変化するか、またその結果

として結晶の電気的な特性がどのように変わっていくのかについて調べた。評価法としては van der Pauw 法を用い、成長結晶のキャリア濃度と移動度のそれぞれについて測定を行った。また測定温度は室温（約 300K）及び液体窒素温度（77K）の 2 種類とした。

はじめに fig. 3.6 に GaAs の多数キャリア濃度及び移動度の V/III 比依存性について示す。V/III 比が 5 以下のとき伝導型は p 型を示し、V/III 比が小さくなるに従って正孔濃度が増加する傾向が見られた。反対に V/III 比が 10 以上となる条件では n 型の伝導を示し、V/III 比の増加とともに電子濃度が増加することが確認された。この現象が起こる理由については二つ考えられる。一つは結晶中にアクセプタとドナーの両方が存在する状態で、V/III 比の増加によりアクセプタ（この場合は C）のみが減少し伝導型の反転が生じたというもの。もう一つは V 族サイトにアクセプタとして入っていた C が、As フラックスの増加によって追い出される形で III 族サイトに入りドナー化したものである。MOVPE による成長では前者の機構による伝導型の反転がしばしば観測される。これは有機金属からの C のほかに反応室の構成部材である石英から Si がドナーとして取り込まれるためである<sup>5)</sup>。しかしながら今回作製した GaAs の中に含まれる不純物の量を SIMS (secondary ion mass spectroscopy) を用いて測定した結果、結晶中に Si はほとんど含まれていないことが分かった。また同時に C の密度は V/III 比にかかわらずほぼ一定の値を示すことも分かった。このことから今回観測された伝導型の反転は C 原子が入るサイトが V/III 比の増加によって V 族サイトから III 族サイトへと移行することによるものである。CBE を用いた例としては V/III 比の増加にともない正孔濃度の減少が起こるという報告はあるものの<sup>4)</sup>、今回のように伝導型の反転まで起きた例についてはこれまで報告されていない。ゆえに今回の結果は非常に興味深いもので、これを応用すると単ドーパントによる pn 接合などが可能となるかもしれない。

続いて fig. 3.7 に示したグラフはキャリアの移動度と V/III 比の関係について表したものである。先ほど示した fig. 3.6 と比較すると、p 型領域では正孔濃度の減少とともに移動度が大きくなっていることが分かる。一般にキャリア濃度と移動度の大きさは反比例の関係にあり、p 型領域における振る舞いはこれに沿った形となっている。しかしながら n 型領域について見ると V/III 比が 10 から 20 の領域にかけてキャリア濃度が増加しているにもかかわらず移動度が大きくなっている。これは V/III = 10 の条件が伝導型の反転するポイントに近いために、ドナーとアクセプタの共存によるキャリアの補償が起きているためではないかと考えられる。そのため高密度のイオン化不純物の影響によりキャリアが強く散乱され、移動度の減少を招いているものと見られる。

Figure 3.8 は基板温度を変えた場合に V/III 比とキャリア濃度の関係がどのよう



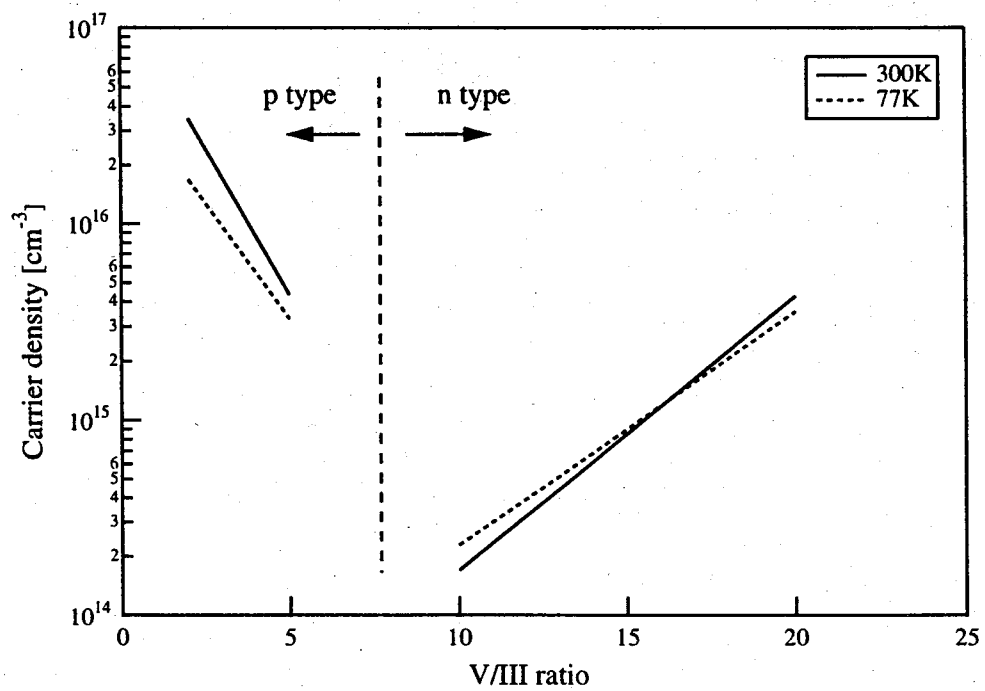


Figure 3.6: 多数キャリア濃度の V/III 比依存性

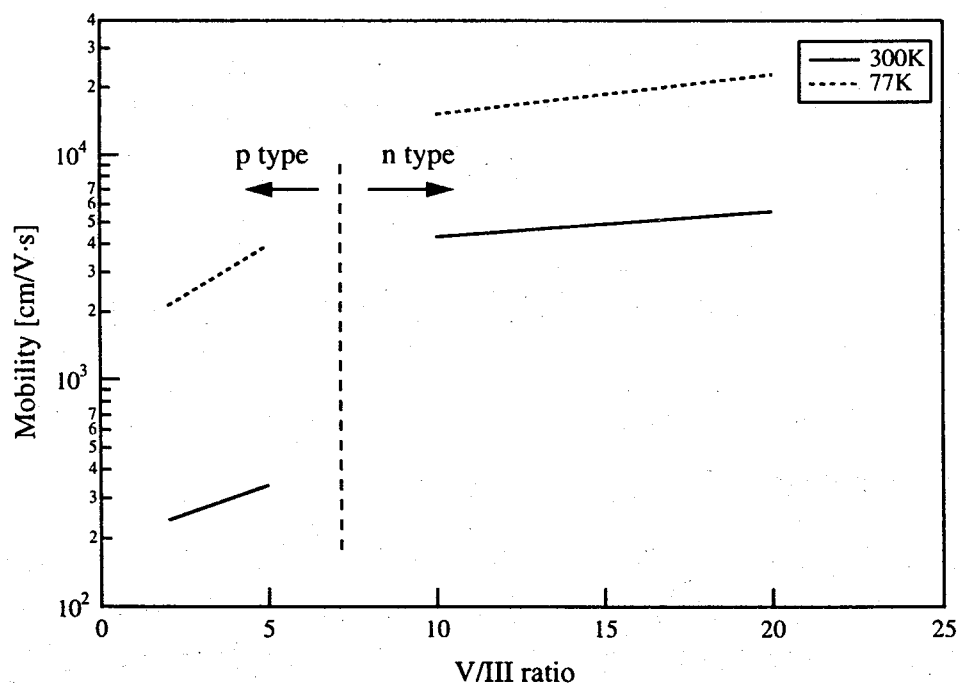


Figure 3.7: 多数キャリア移動度の V/III 比依存性

に変化するかについて示したものである。何れの温度においても V/III 比の大きさによって伝導型は反転した。傾向としては基板温度が高いほど伝導型が反転するときの V/III 比の値が大きくなった。また全体を通してのキャリア濃度は基板温度が 550°C のものが最も低く、その前後の温度では高くなっている。これは 550°C 以下の温度では Ga 原子から切り離されずに残ったアルキル基が、また 550°C 以上の温度ではアルキル基の熱分解によって生じた C 原子がそれぞれ結晶中に取り込まれるためと考えられる<sup>6)</sup>。ただし温度による影響を正確に把握するにはまだサンプル数が不十分であり、今後測定点を増やして行くことが必要であろう。

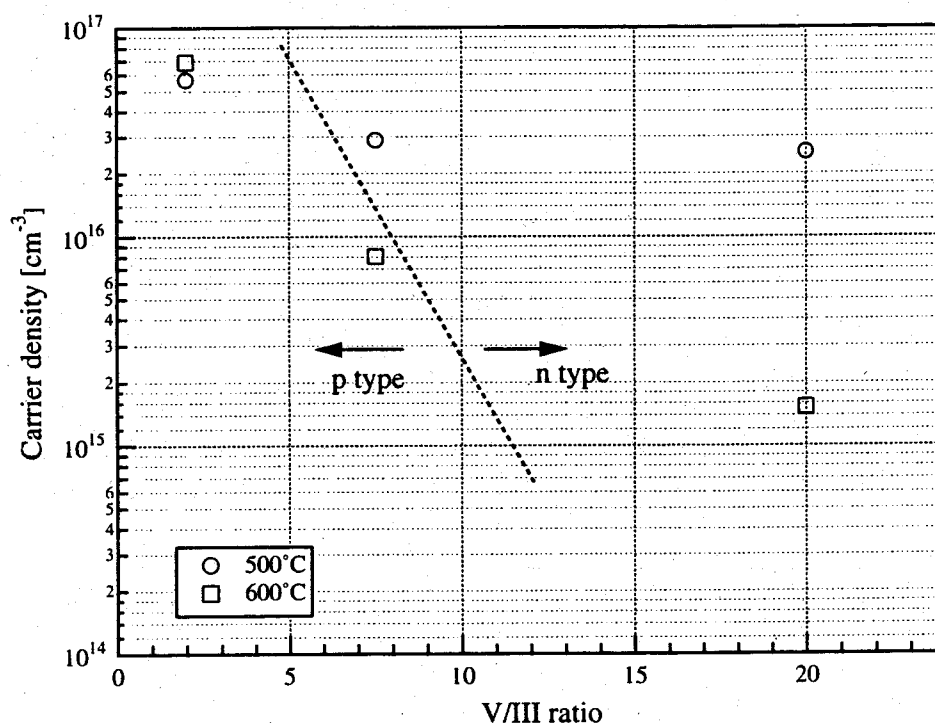


Figure 3.8: 多数キャリア濃度の基板温度別 V/III 比依存性

### 3.3.4 光学的特性

この節では今回作製した GaAs の光学的な特性について述べる。測定はフォトルミネッセンス (PL) 法により行い、励起光源には波長 514.5 nm の Ar レーザーを用いた。測定温度は液体窒素温度 (77K) であり、液体窒素の中に浸すことによりサンプルを冷却した。ただし励起光による部分的な温度の上昇については特に考慮していない。

はじめに fig. 3.9 に基板温度に対する PL スペクトルの変化の様子を示す。測

定試料はそれぞれ基板温度 450, 500, 550 600, 650°C で作製し, V/III 比はすべて 10 とした。ただし 450°C の試料については発光がまったく見られなかったため図からは除外してある。測定の結果, 基板温度 500°C と 550°C のサンプルで比較的強い発光が見られた。しかしながら今回用いた測定装置は基本的に定量的な測定には向いていないため, ピーク強度の大小だけで結晶の質について議論することは難しい。そこで各スペクトルのピーク波長とその半値幅についてまとめたものが fig. 3.10 に示したグラフである。この図からはピーク波長についての明確な基板温度依存性は認められないが, 半値幅については基板温度が高いほど狭くなる傾向が見られた。これは基板温度が高いほど結晶が均一になりやすいことを示している。

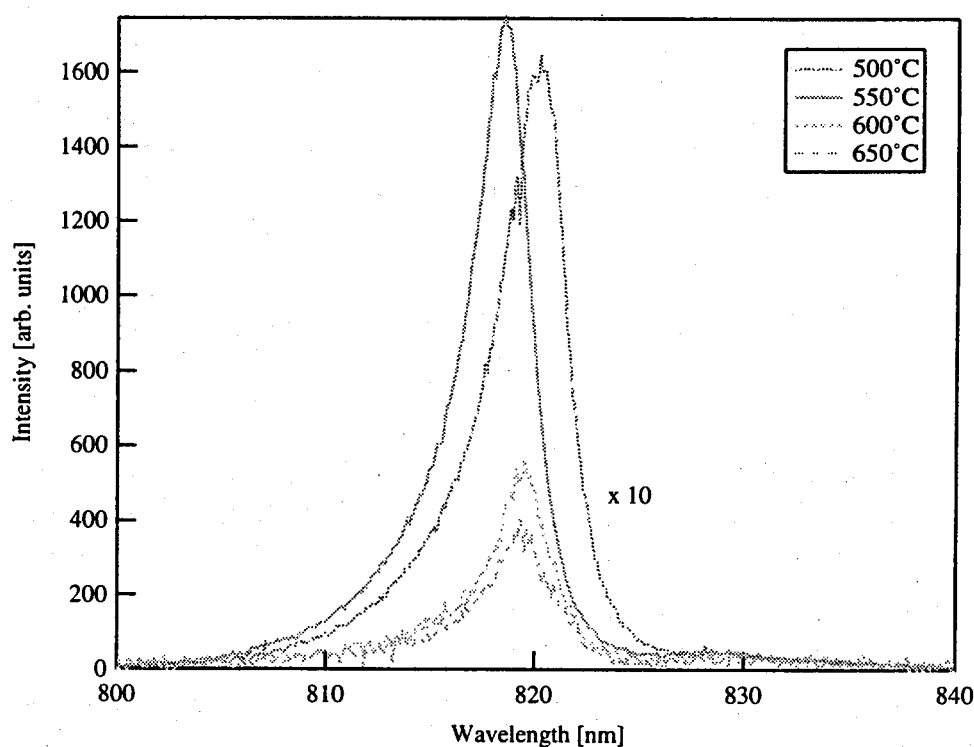


Figure 3.9: フォトルミネッセンススペクトルの基板温度依存性

次に fig. 3.11 に V/III 比に対する PL スペクトルの変化の様子を示す。測定試料の成長温度は 550°C とした。こちらは基板温度を変えた場合と比べて著しい変化を見せた。図が示しているように V/III 比が小さくなるに従いピーク波長が短波長側にシフトし, またスペクトルの波形もブロードになった。特に V/III 比が 1 の試料ではいくつものピークが認められ, その波長も GaAs 本来の吸収端波長よりもはるかに短い。もっともこの試料は表面に Ga droplet が発生しているため今回比較した試料の中では特殊なものといえるが, 比較的表面状態の良い V/III 比が

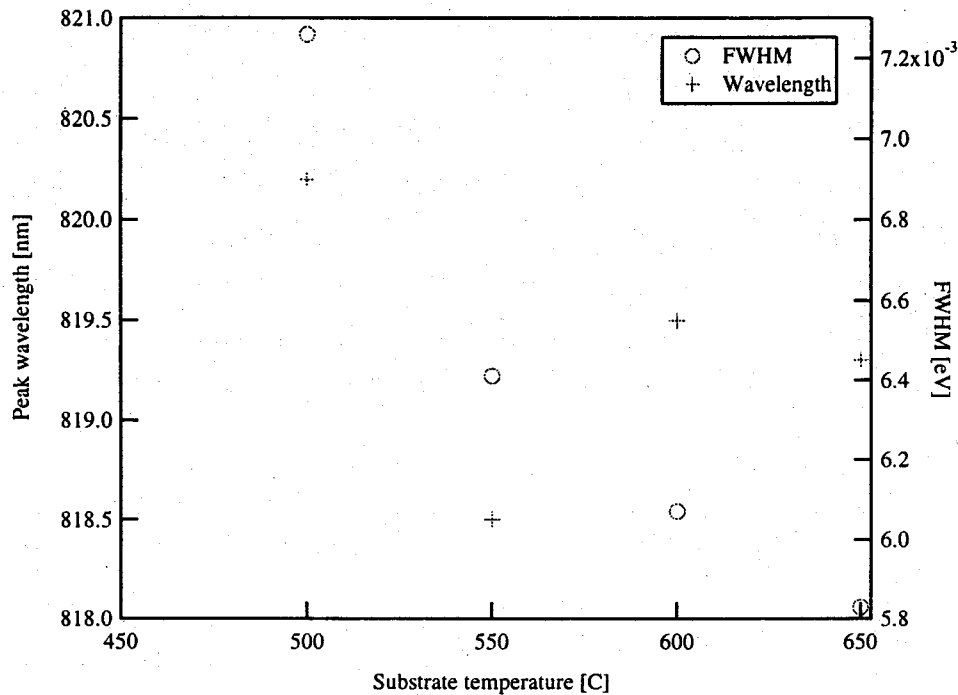


Figure 3.10: フォトルミネッセンススペクトルのピーク波長と半値幅の基板温度依存性

2 の試料についても GaAs 本来のバンドギャップを超えて短波長側にシフトした。おそらくこれらの試料では As の欠乏により、As 空孔など結晶構造への著しいダメージが発生しているのではないと思われる。Figure 3.12 は基板温度のときと同様に各スペクトルのピーク波長とその半値幅についてまとめたものである。図中に破線で示した線は 77K における標準的な GaAs のバンドギャップを示している。ピーク波長については V/III 比が 1 から 5 にかけて急激に長波長化し、その後は緩やかに推移した。一方、半値幅については V/III 比が 5 に近づくにつれて狭くなった後、V/III 比の増加と共に再びブロードとなる傾向が見られた。GaAs は成長条件によって組成がストイキオメトリの状態からわずかにずれることがあることが知られており<sup>7)</sup>、今回の結果もこれが原因ではないかと思われる。V/III 比が 5 の試料はピーク波長が GaAs のバンドギャップに最も近く、また半値幅も狭いことから今回比較した試料の中では最も品質がよく、ストイキオメトリに近い状態にあるといえる。

最後に今回測定したフォトルミネッセンス特性から、GaAs の作製に最適な条件について考えてみよう。まず基板温度の影響についてであるが、基本的には温度が高いほうが良いという結果が得られた。しかしながら基板温度を高くすることによる改善の幅はさほど大きなものではなく、決定的なアドバンテージとなり得る

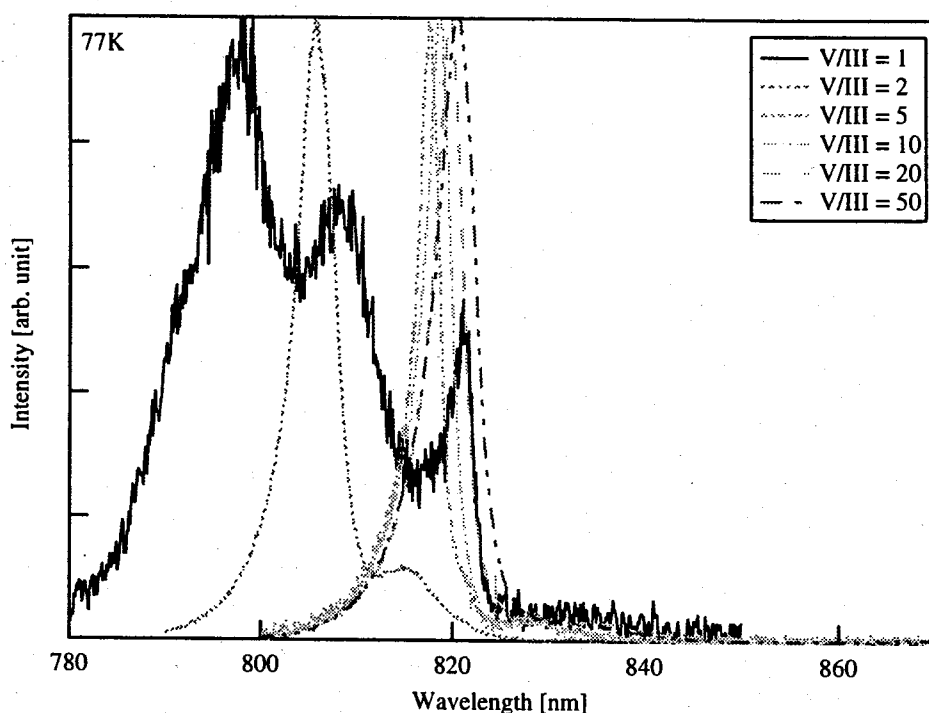


Figure 3.11: フォトルミネッセンススペクトルの V/III 比依存性

ものではない。逆に脱ガスによる不純物密度の増加や V 族種の脱離による欠陥の発生など、温度上昇による他の問題が生じる可能性もある。実際には fig. 3.11 中に示されている 650°C のときのスペクトル半値幅よりも小さな値が 550°C, V/III 比 5 の条件下で得られていることを考えると、実用的には 550°C 程度の温度でも十分であろうと考えられる。むしろ重要なのは V/III 比による影響のほうで、適切な条件を選ぶことで結晶の質を大きく改善できることが分かった。今回測定した中で最も良い特性を示したのは V/III 比が 5 のものであるが 5-20 の間の試料は何れも比較的狭いスペクトル半値幅を示しており、実用的にはこの範囲内で成長を行うのが望ましいものと思われる。

### 3.4 ドーピング

まずはじめに  $\text{Si}_2\text{H}_6$  を用いた n 型ドーピング特性について示す。結晶中にオートドープされる C による補償を防ぐ目的から、アンドープで n 型となる V/III 比 20 の条件下で実験を行った。 $\text{Si}_2\text{H}_6$  の流量は 0.1-3 sccm の範囲で変化させ、それぞれの場合のキャリア濃度と電子移動度について室温と液体窒素温度で測定を行った。その結果について fig. 3.13 に示す。まずはキャリア濃度の V/III 比依存性に

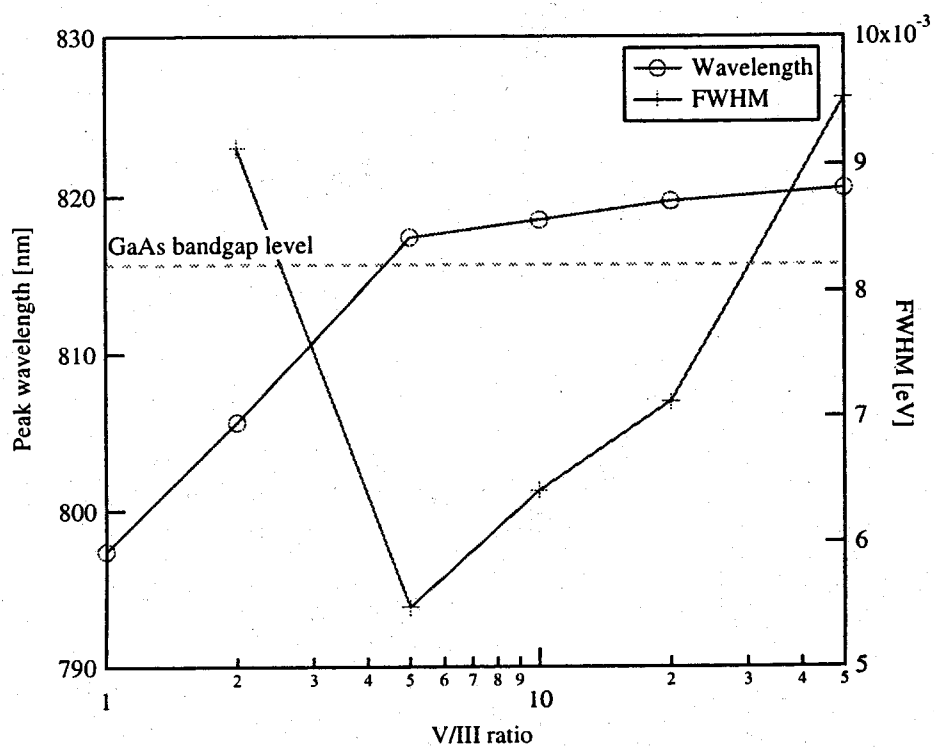


Figure 3.12: フォトルミネッセンススペクトルのピーク波長と半値幅の V/III 比依存性

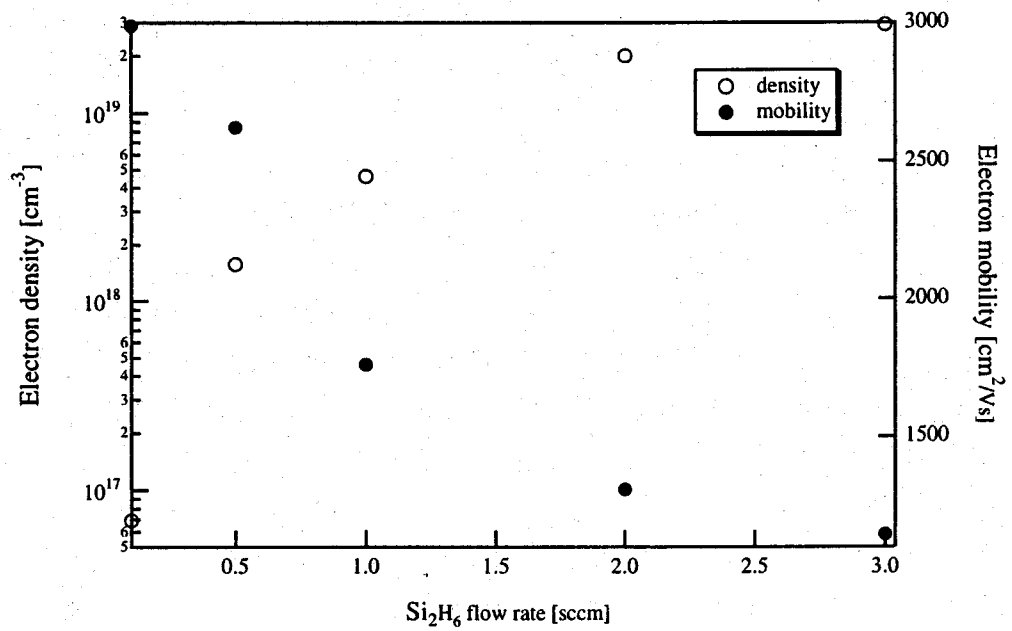
ついて見ていくと  $\text{Si}_2\text{H}_6$  を少し流したあたりからキャリア濃度が増加し、その後流量が多くなるにつれて次第に飽和していく傾向を見せた。今回の実験で得られた最大キャリア濃度は  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  であり、アンドープ成長での V/III 比制御を組み合わせると実に  $10^{15}$ – $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  という広い範囲でキャリア濃度がコントロールできることが分かった。次に移動度について見るとキャリア濃度の増加に反比例する形で減少していく傾向を見せた。しかし 77 K のほうについてみると、普通は移動度が大きくなるはずの低温度で逆に小さくなってしまっていることが分かる。このような逆転現象は結晶中のイオン化不純物濃度が高いときに起こることが良く知られている<sup>8)</sup>。すなわち今回得られた n 型 GaAs には p 型を示す成分がまだ多数含まれており、結晶内で補償を起こしているものと考えられる。

Figure 3.14 は、上記の結果をキャリア濃度と移動度との関係に書き直したものである。ただしこの図には前節で示したアンドープの時の値も含まれている。この値と文献値を比較すると今回得られたサンプルの移動度は特に  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  付近での落ち込みが激しいことが分かった<sup>9)</sup>。この部分はちょうど  $\text{Si}_2\text{H}_6$  を流し始めた領域に当たる。そのため実験に用いた  $\text{Si}_2\text{H}_6$  の質に問題があったとも考えられる。

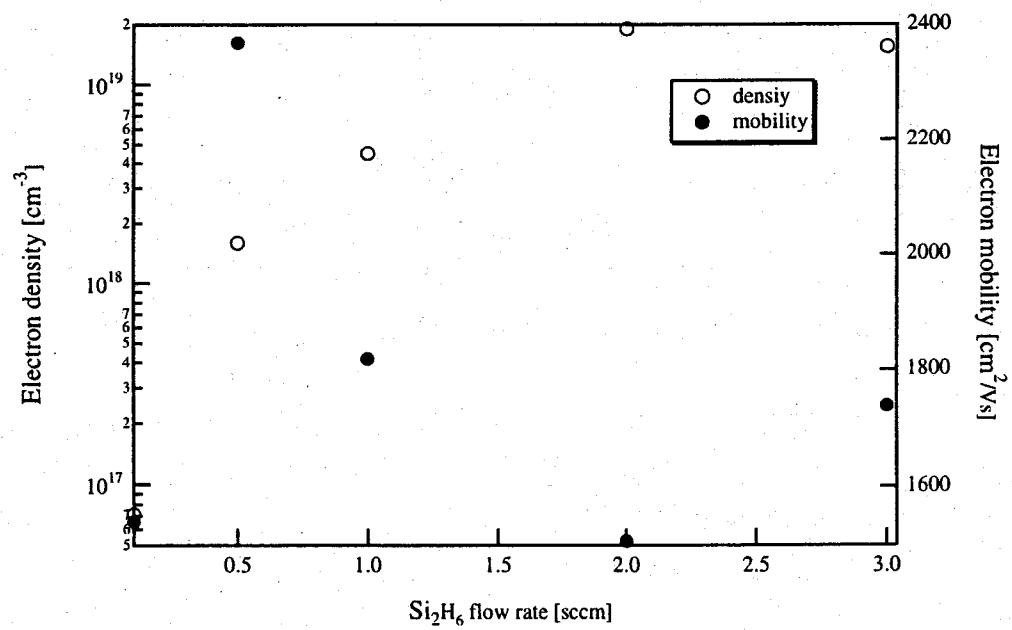
次に DEZn を用いた p 型ドーピング特性について示す。n 型の場合と同様の理由により、こちらはアンドープで p 型を示す V/III 比 5 の条件下において実験を行った。DEZn の流量は 0.05–1 sccm の範囲で変化させ、それぞれの場合のキャリア濃度と電子移動度について室温と液体窒素温度で測定を行った。キャリア濃度の V/III 比依存性については  $\text{Si}_2\text{H}_6$  の場合とほぼ同様の振る舞いを見せた。しかしながらドーピング効率は非常に悪く、最大でも  $\text{Si}_2\text{H}_6$  の場合の 2 桁落ちの  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  であった。DEZn は元々ドーピング効率が低いことで知られている。移動度についてはキャリア濃度の大きさに反比例する形を取ることは n 型の場合と同じである。しかし p 型の場合は 77 K での測定において室温の時に比べて移動度の増加が見られた。従って p 型の場合は補償による影響が少ないといえる。

これについても n 型のとおり同様にキャリア濃度と移動度との関係に書き直したものを fig. 3.16 に示す。この値を文献値と比較すると、ほぼ同様の値を示していることが分かった。高濃度のドーピングができないという問題はあるが、今回得られた p 型 GaAs は質的には十分に良いものであるといえるだろう。

最後に同じ p 型ドーピングでも TEGa の代わりに TMGa を用いた C の高濃度ドーピングについて示す。Figure 3.17 は TMGa を用いて作製した GaAs の室温における正孔濃度が V/III 比によってどのように変化するかを基板温度別に示したものである。実験の結果、TMGa を用いたドーピングでは DEZn を用いた場合に比べてキャリアが大量にドーピングされ、最も大きなものでは  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を超える値を示した。正孔濃度の V/III 比依存性は TEGa のときと基本的には同じ傾向を



(a)



(b)

Figure 3.13: 電子濃度と移動度の Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 流量依存性 (a) 300K, (b) 77K



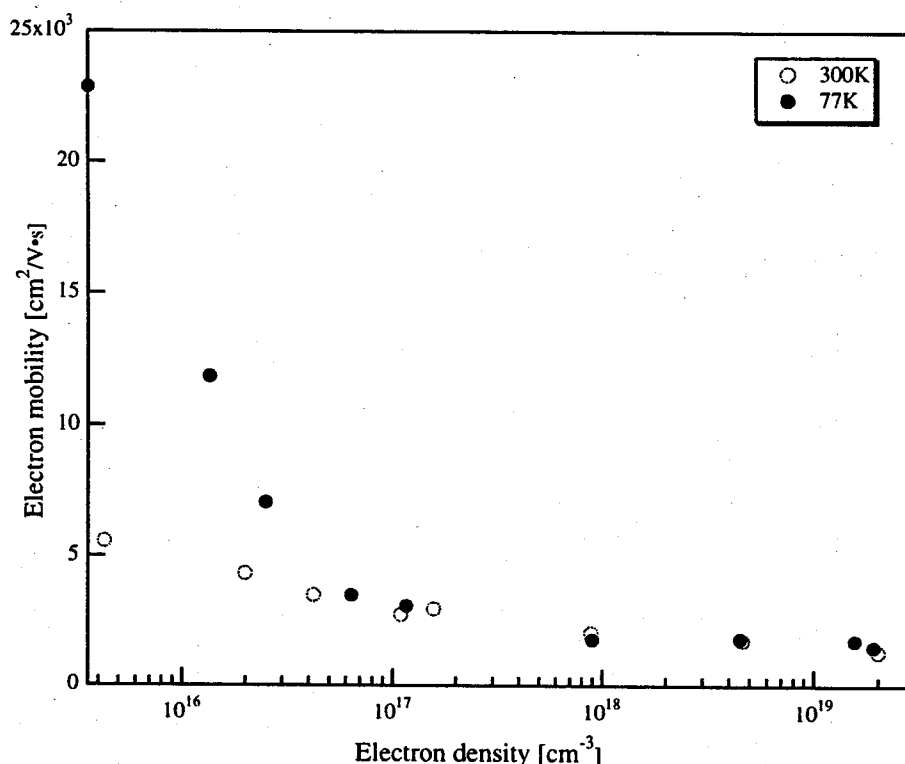
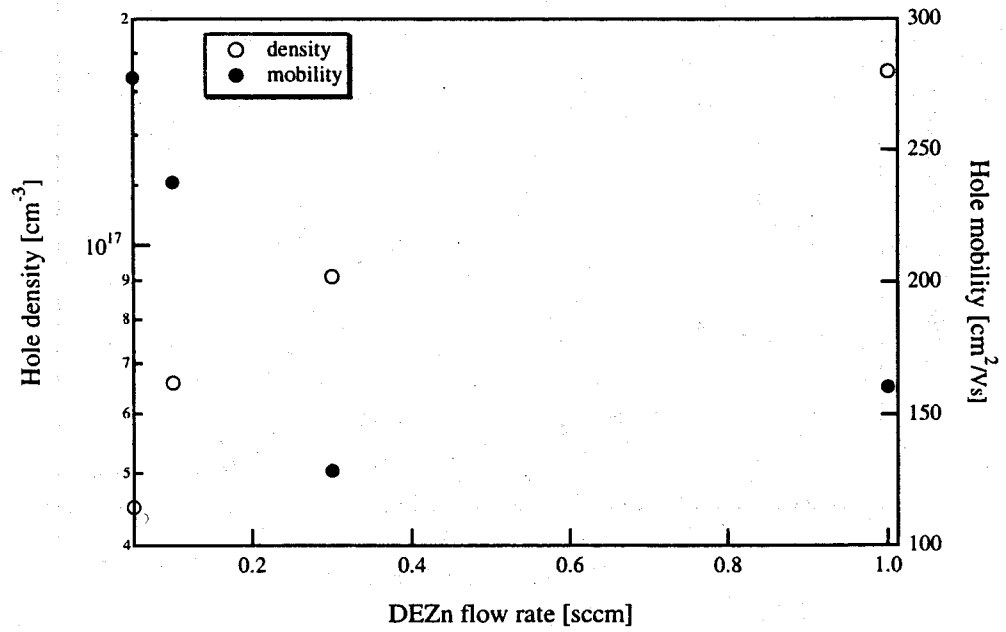


Figure 3.14: 電子移動度の電子濃度依存性

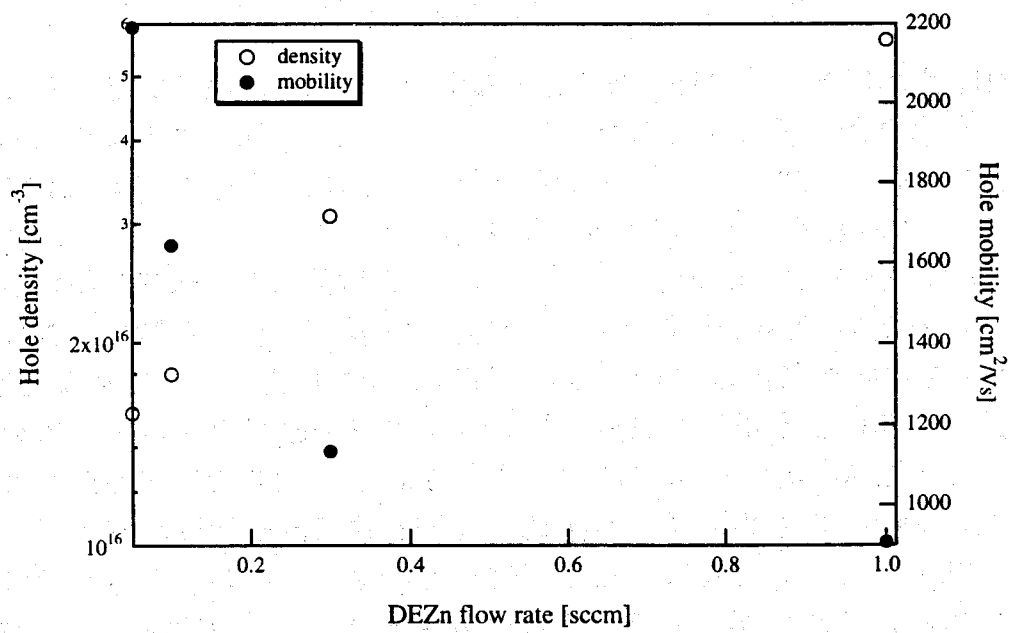
示し、V/III 比が増加するに従い濃度は減少した。ただし TEGa では高 V/III 比の条件下で伝導型が n 型に反転したのに対し、TMGa の場合は少なくとも実験を行った範囲内では p 型を示したままであった。また基板温度については 550°C のものより 500°C のもののほうが大きな値を示した。

TMGa は DEZn や Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> のようなドーパントとは異なり、母材の原料供給を兼ねた材料であるため GaAs 本来の性質に与える影響というのも無視できない。そこで TMGa を用いた場合の GaAs の成長速度と光学特性について検証を行った。Figure 3.18 は TMGa を用いて成長した GaAs の成長速度の V/III 比依存性である。面白いことに基板温度が 500°C のときと 550°C のときとでまったく異なる傾向を示した。500°C のものでは V/III 比の増加と共に成長速度が減少していくのに対して、550°C のものではほとんど変化していない。これについてのはっきりとした理由はわからないが、おそらく基板温度 550°C では温度が高いために As の表面被覆率に依存しない形で TMGa の分解反応が進行するためではないかと考えられる。

Figure 3.19 は 77 K におけるフォトルミネッセンススペクトルである。測定の結果、V/III 比が減少するに従いピークの位置が長波長側にシフトする現象が見られた。またピークの半値幅については V/III 比が 2 程度までは比較的变化が見ら



(a)



(b)

Figure 3.15: 正孔濃度と移動度の  $\text{Si}_2\text{H}_6$  流量依存性 (a) 300K, (b) 77K

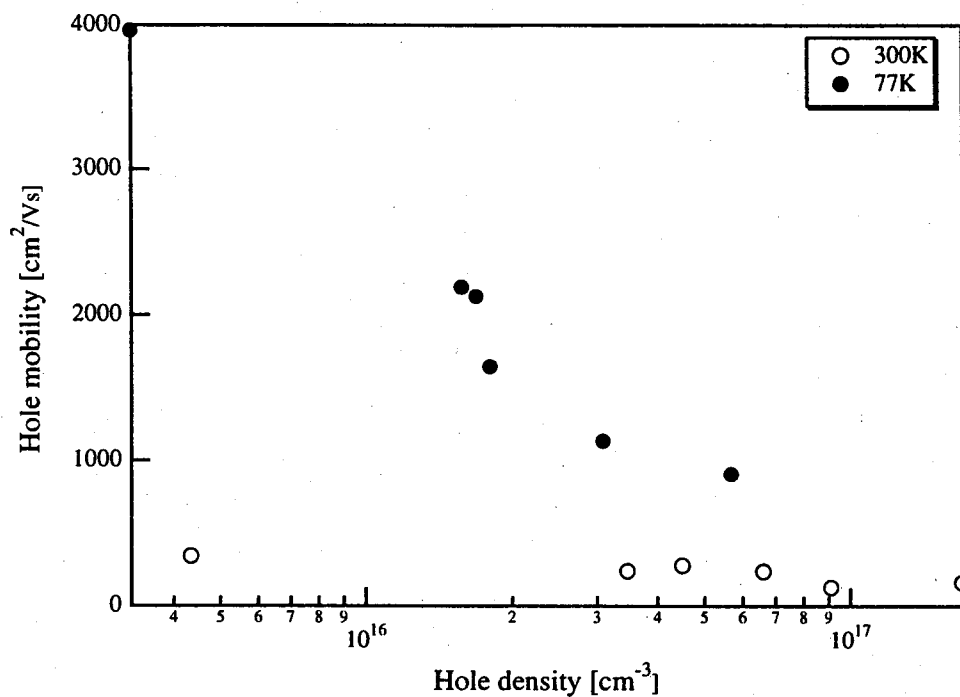


Figure 3.16: 正孔移動度の正孔濃度依存性

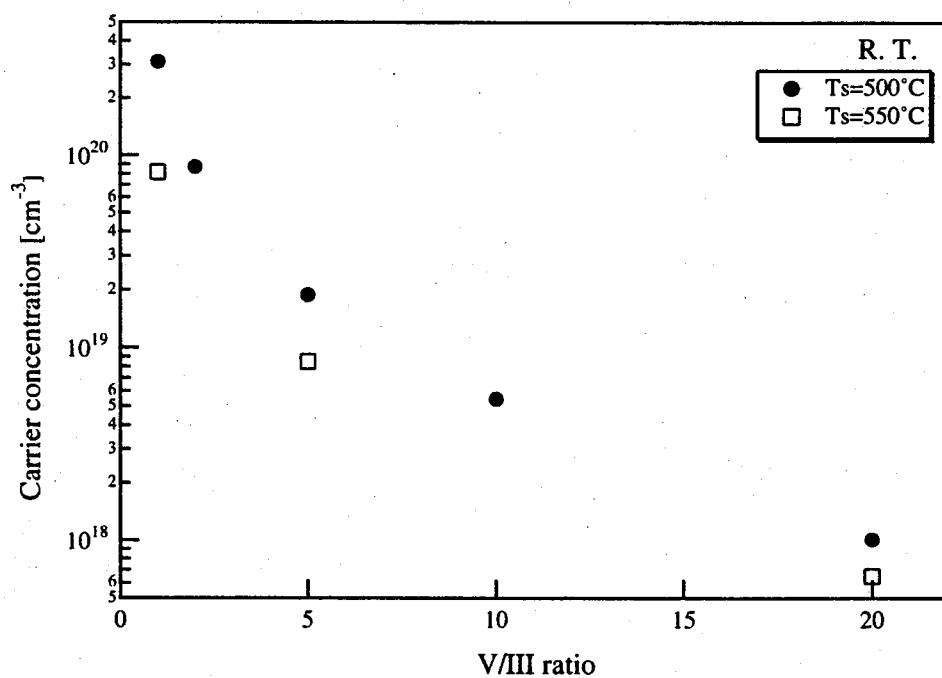


Figure 3.17: TMGa を用いて作製した GaAs の正孔濃度の V/III 比依存性

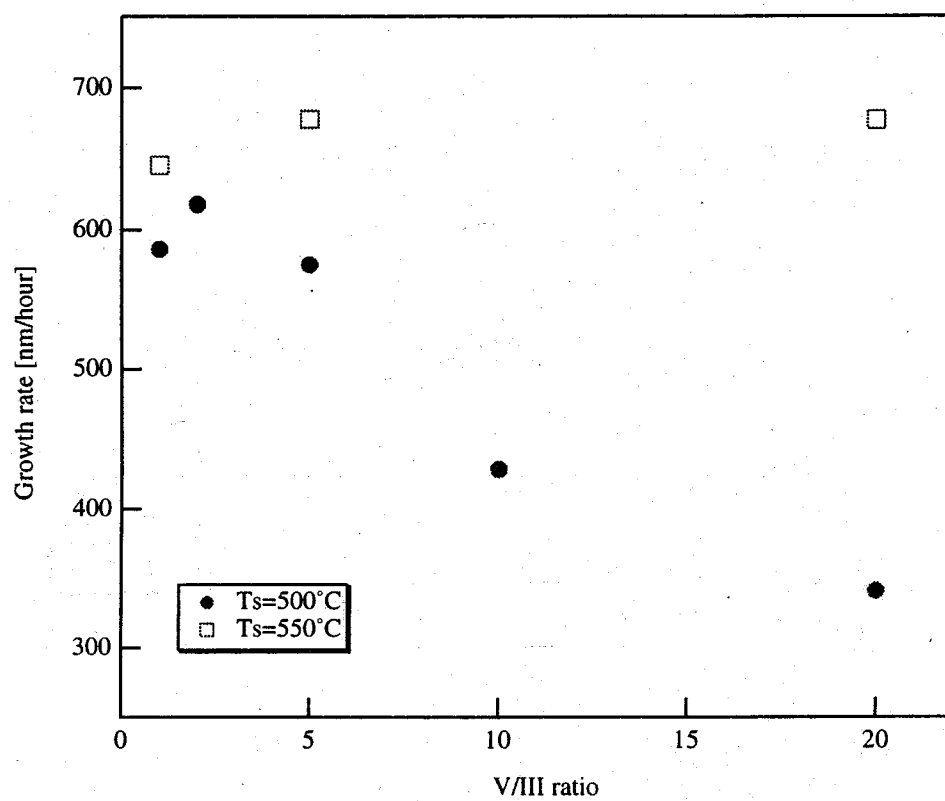


Figure 3.18: TMGa を用いて作製した GaAs の成長速度の V/III 比依存性

れないが、それ以下になると急激に広くなり発光強度も減少した。基板温度についてみると 500°C のものよりも 550°C で成長を行ったものの方がスペクトルの半値幅が狭い。これらの結果から、TMGa を用いた GaAs の成長は結晶の質という観点から見る限り、基板温度が高い方が良く、また V/III 比が 2 以上となる条件で行うことが望ましいといえる。

ところでフォトルミネッセンススペクトルが長波長方向にシフトする理由については、二結晶 X 線回折法を用いた測定結果から明らかになっている。Figure 3.20 は V/III 比をそれぞれ 3.3, 2, 1 と変えていったときのロッキングカーブを示している。この結果から原子半径の小さい C が入ることによって GaAs 成長層の格子定数が本来よりも小さくなっていくことが分かる。そのため成長層は基板から引っ張り応力を受けることになり、フォトルミネッセンススペクトルのシフトが起こる。キャリア濃度が  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を越えるとスペクトルがブロードとなるのは、基板との格子不整合が著しく大きくなるために GaAs 内部に多数の転位が発生するからであると考えられる。

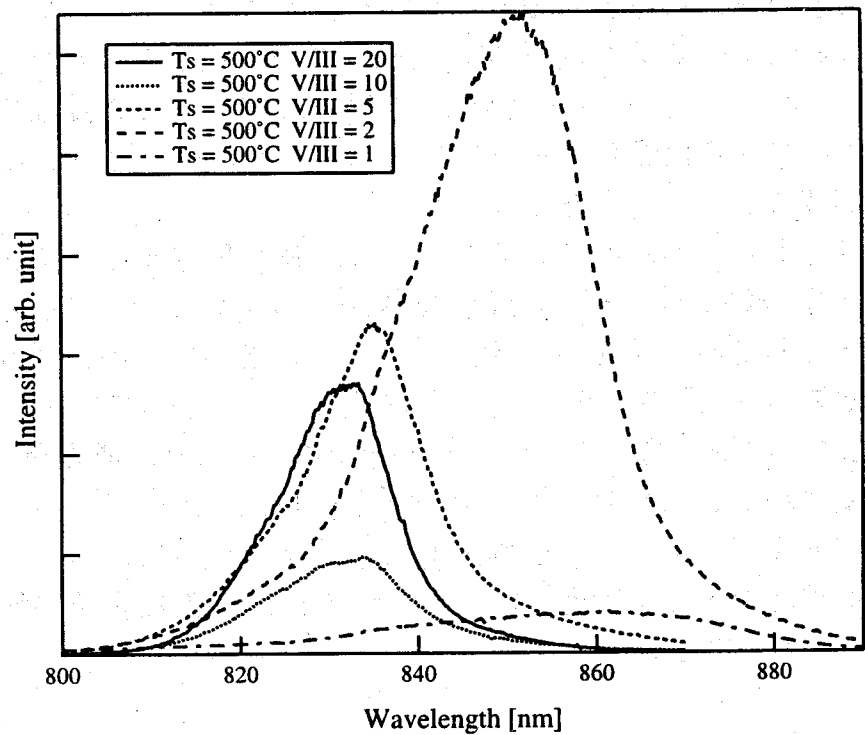
### 3.4.1 まとめ

本章では CBE を用いて GaAs 基板上に GaAs のホモ成長を行った。そして基板温度、原料の V/III 比および流量等の主要成長パラメータの変化に対する各特性の依存性について評価した。

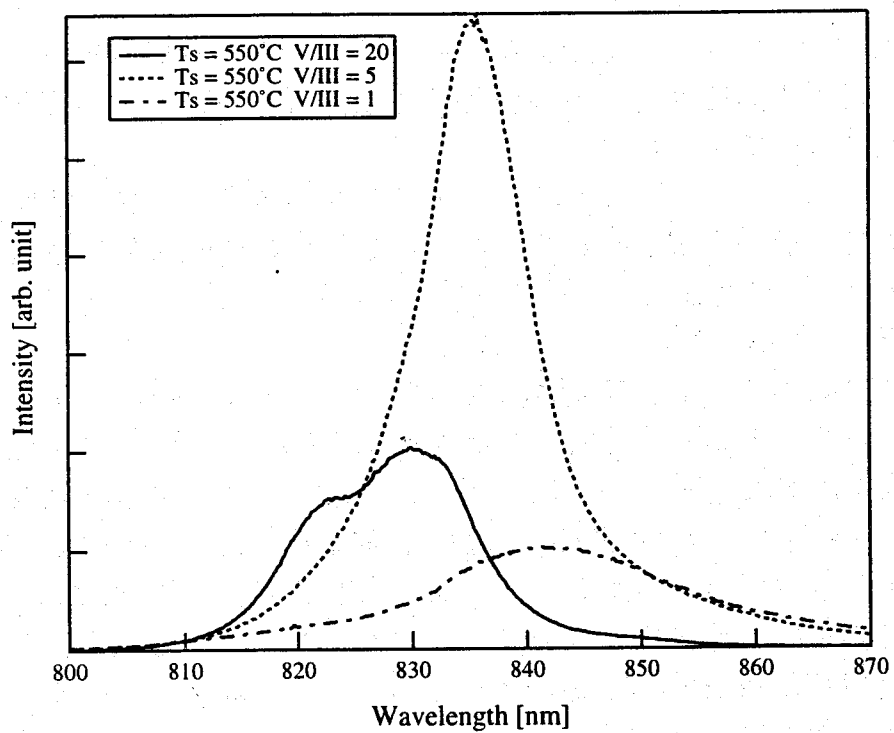
まず表面モホロジーについてはごく V/III 比が極度に小さい条件で Ga droplet の発生による表面の白濁が見られたが、それ以外の成長条件では鏡面を持つ試料が得られた。ごく一般的な GaAs 層を作製する上では表面モホロジーが問題となることは無いといえる。

成長速度に関して、まず基板温度に対する依存性は 500°C 付近を頂点とした凸型の関係を示すことが分かった。また V/III 比に対しては V/III 比が大きくなるほど逆に成長速度は低下していくことが分かった。これらの結果は文献との比較から MOMBE を用いた場合に酷似しており、成長速度に関しては CBE と MOMBE の間に大きな差はないといえる。また成長速度が III 族原料である TEGa の供給量に対して線形的な比例をしないことも分かった。これは CBE の Ga 結晶への取り込み過程が基板表面を 2 重に覆っている As に依存しているためで、実際に成長モデルを参考に説明を行った。

GaAs の電気的特性については CBE では V/III 比の大小によってキャリア濃度が変わるだけでなく、伝導型まで反転するという非常に興味深い現象が見られた。V/III 比の変化による伝導型の反転現象自体は MOVPE などではすでに知られているが、これはアクセプタである C とドナーである Si の膜中での大小関係が入



(a)



(b)

Figure 3.19: TMGa を用いて作製した GaAs のフォトルミネッセンススペクトルの V/III 比依存性

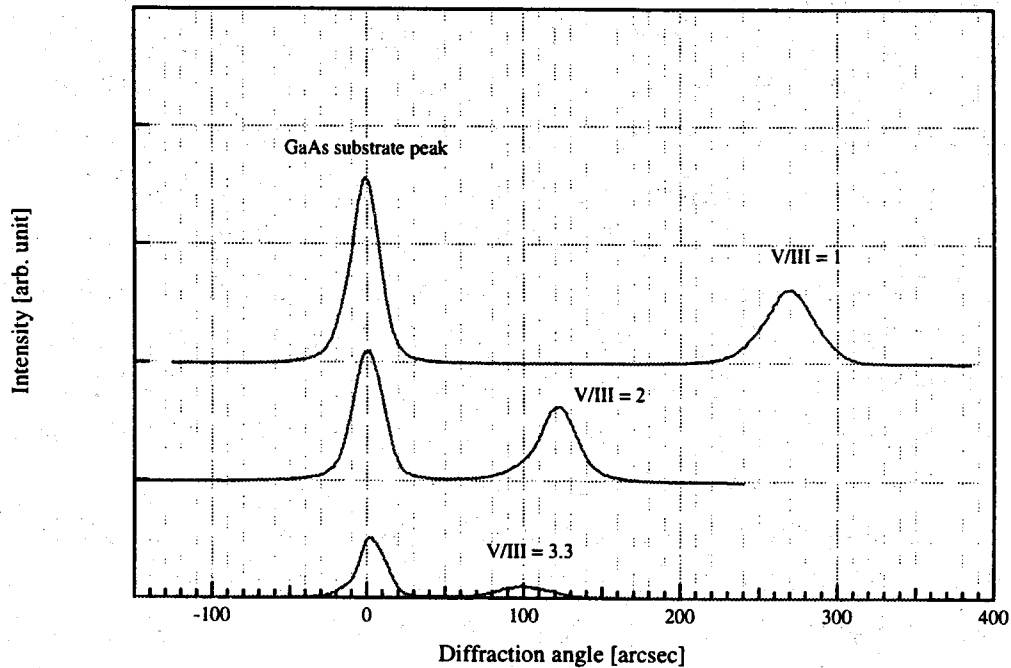


Figure 3.20: TMGa を用いて作製した GaAs の二結晶 X 線回折ロックングカーブの V/III 比依存性

れ替わるために起こる。しかしながら、SIMS による測定では結晶中には C しか確認されておらず、ゆえに C の組み込まれる格子サイトが V/III 比によって入れ替わっているために起きているのではないかと考えられる。この現象は基板温度が変化しても同様に起きたが、基板温度が高いほど反転に要する V/III 比の値が大きくなるような傾向を示した。

77 K におけるフォトルミネッセンス測定では基板温度が 500°C の試料について発光が見られた。逆に言えばこれ以下の温度では質の良い GaAs は得られないということでもある。基板温度に対しては発光波長の依存性は認められないが、スペクトルの半値幅は基板温度が高い方が狭くなる傾向があることが分かった。一方 V/III 比に対する依存性については強く現れ、V/III 比の値が大きくなるほどに発光波長が超波長方向にシフトしていく傾向を見せた。また V/III 比が 2 以下の条件では GaAs 本来のバンドギャップよりも高エネルギー側にピークが存在している。V/III 比が 2 の試料は鏡面を持ち一見良さそうに見えるが、光学的にはあまり良くないことが伺える。GaAs は成長条件によって組成がストイキオメトリの状態からわずかにずれることがあることから、今回の結果もこれが原因ではないかと思われる。V/III 比が 5 の試料はピーク波長が GaAs のバンドギャップに最も近く、また半値幅も狭いことから今回比較した試料の中では最も品質がよく、ストイキオメトリに近い状態にあるといえる。

最後に CBE 成長における GaAs のドーピングについては、n 型については  $\text{Si}_2\text{H}_6$  を用いて最大で  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  のものが、また p 型については  $\text{DEZn}$  を用いて最大で  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  のものがそれぞれ得られた。視点を変えてホール移動度のキャリア濃度依存性について見ると、n 型のものは文献値と比較すると少々特性が劣っている結果となった。これは結晶中に含まれる C との間で補償を起こしているためではないかと考えられる。一方 p 型のものでは文献値と同等の結果が得られており、十分に高品質であるといえる。また  $\text{TMGa}$  を用いた高濃度カーボンドーピングではキャリア濃度が  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を越える p 型 GaAs を得ることができた。しかしながら X 線回折やフォトルミネッセンスの結果を見るとキャリア濃度が  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を越えたあたりから特性が著しく悪化していくことが分かった。そのため実用的には  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  あたりに留めておくことが好ましいといえる。

現状では p 型結晶のキャリア濃度があまり大きくできないという問題が残されているものの、それ以外の点ではデバイス作製に必要なデータはほぼ出揃ったといえる。今後は実際にデバイスを作製し、その特性についての評価を行っていく必要があるものと思われる。結晶の質の点で見ると他の成長法に比べて特に優れた点というのはないが、かといって劣っているわけでもない。成長条件の最適化をさらに進めることにより CBE で作製する GaAs 系デバイスは十分に実用化に繋がるものと考えられる。



## 参考文献

- 1) H. Asahi, T. Kaneko, Y. Okuno, Y. Itani, K. Asami and S. Gonda, J. Cryst. Growth **120** (1992) 252.
- 2) T. Martin and C. R. Whitehouse, J. Cryst. Growth **105** (1990) 57.
- 3) T. Kaneko, H. Asahi and S. Gonda, J. Cryst. Growth **120** (1992) 39.
- 4) T. H. Chiu, W. T. Tsang, J. A. Ditzenberger, C. W. Tu, F. Ren and C. S. Wu, J. Electron. Mater. **17** (1988) 217.
- 5) 赤崎勇, III-V 族化合物半導体 培風館 (1994).
- 6) J. Saito, K. Ono and K. Kondo, Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L738.
- 7) R. M. Logan and P. T. Hurke, J. Phys. Chem. Solids **32** (1971) 1739.
- 8) E. M. Conwell and M. O. Vassell, Phys. Rev. **166** (1968) 797.
- 9) Y. M. Houn, J. Cryst. Growth **105** (1990) 124.

1977