

①

化合物および混晶半導体の結晶成長と 酸化膜成長に関する研究

北 村 登

目 次

第1章 序 論	1
1. 1 本研究の背景ならびに目的	1
1. 2 本研究の概要	3
参考文献	4
第2章 ZnTeの不均等化反応による気相成長	5
2. 1 緒言	5
2. 2 不均等化反応	5
2. 2. 1 熱力学計算	6
2. 3 気相成長実験	7
2. 4 実験結果および考察	7
2. 4. 1 ZnTe-I ₂ 系における成長	7
2. 4. 2 ZnTe-ZnCl ₂ 系における成長	9
2. 4. 3 ZnTe-Ge-I ₂ 系における成長	9
2. 4. 4 ZnTe-Ge-I ₂ 系で成長したZnTe結晶の電気的評価	11
2. 5 結言	12
参考文献	13
第3章 Al _{1-x} Ga _x Sbの不均等化反応による気相エピタキシャル成長	14
3. 1 緒言	14
3. 2 不均等化反応を利用する成長系における輸送速度の熱力学計算	14
3. 3 気相エピタキシャル成長実験	20
3. 4 実験結果および考察	22
3. 4. 1 輸送速度のヨウ素濃度依存性	22
3. 4. 2 成長速度の成長時間依存性	22
3. 4. 3 エピタキシャル層表面モルフォロジーの基板面依存性	22
3. 4. 4 原料混晶組成とエピタキシャル層組成との関係	22
3. 4. 5 エピタキシャル層内での組成分布	27
3. 5 結言	27
参考文献	27
第4章 気相エピタキシャル成長Al _{1-x} Ga _x Sbの電気的評価	28
4. 1 緒言	28
4. 2 比抵抗、移動度、キャリア密度の測定	28
4. 2. 1 測定法	28
4. 2. 2 実験結果および考察	28
4. 3 不純物添加	31
4. 3. 1 不純物添加の方法	31

4. 3. 2	実験結果および考察	31
4. 4	$n\text{-Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Sb}/p\text{-GaSb}$ ダイオードの電気的特性	33
4. 4. 1	$n\text{-Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Sb}/p\text{-GaSb}$ ダイオードの作製	33
4. 4. 2	実験結果および考察	33
4. 5	結言	36
	参考文献	36
第5章	気相エピタキシャル成長 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ の光学的評価	37
5. 1	緒言	37
5. 2	反射率スペクトルの測定	37
5. 3	反射率スペクトルの解析	38
5. 3. 1	Kramers-Kronig 解析	38
5. 3. 2	解析結果および考察	40
5. 4	結言	42
	参考文献	42
第6章	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ の液相エピタキシャル成長	43
6. 1	緒言	43
6. 2	液相エピタキシャル成長	43
6. 2. 1	成長装置	43
6. 2. 2	成長手順	44
6. 2. 3	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ の相図	45
6. 3	LPE- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ の評価実験および考察	47
6. 3. 1	顕微鏡観察	47
6. 3. 2	組成評価	49
6. 3. 3	オージェ電子分光法による評価	52
6. 3. 4	キャリア密度の評価	53
6. 4	結言	53
	参考文献	54
第7章	液相エピタキシャル成長 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Sb}$ の電気的評価	55
7. 1	緒言	55
7. 2	$\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Sb}$ n^+p 接合の電流-電圧特性	55
7. 2. 1	n^+p 接合の作製法	55
7. 2. 2	電流-電圧特性の測定結果	55
7. 3	電流-電圧特性の解析	58
7. 3. 1	逆方向電流の解析	58
7. 3. 2	順方向電流の解析	60
7. 4	考察	61
7. 5	結言	61

参考文献	62
第8章 液相エピタキシャル成長 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ の光学的評価	63
8.1 緒言	63
8.2 フォトルミネセンス測定実験	63
8.3 実験結果および考察	63
8.3.1 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ の PL スペクトル	63
8.3.2 PL スペクトルの成長温度依存性および混晶組成依存性	65
8.3.3 PL スペクトルの励起光強度依存性	67
8.3.4 PL スペクトルへの不純物添加の影響	68
8.4 結言	70
参考文献	70
第9章 GaSb の酸化膜の成長と評価	71
9.1 緒言	71
9.2 GaSb の熱酸化膜の成長と評価	71
9.2.1 熱酸化膜成長実験および XPS 測定	71
9.2.2 実験結果および考察	71
9.3 GaSb の電子ビーム酸化膜の成長と評価	74
9.3.1 電子ビーム酸化膜成長実験	74
9.3.2 実験結果および考察	74
9.4 GaSb の陽極酸化膜の成長と評価	77
9.4.1 陽極酸化膜成長実験	77
9.4.2 実験結果および考察	78
9.5 結言	79
補足	79
参考文献	81
第10章 総括	82
謝辞	85
本研究に関する発表	86

図表リスト

第2章 ZnTeの不均等化反応による気相成長

図2. 2. 1	反応管内の温度分布 (a) と ZnTe-I ₂ 系 (b) および ZnTe-Ge-I ₂ 系 (c) における気相成分分布。	6
図2. 3. 1	縦型反応炉の温度分布と反応管の配置図。	6
図2. 3. 2	ZnTe-I ₂ 系における輸送速度の成長時間依存性。ヨウ素濃度は 1 mg/cm ³ 、原料温度と成長部温度はそれぞれ 700℃と 695℃、成長部の温度勾配は 5℃/cm である。	7
図2. 3. 3	横型反応炉の温度分布と成長部が二室の横型反応管の配置図 (a)。および炉断面の温度分布 (b)。	8
図2. 3. 4	ZnTeとGeの輸送実験における温度分布と結晶の配置図。	10
図2. 3. 5	ZnTe-Ge-I ₂ 系における輸送速度の成長時間依存性。ヨウ素濃度は 1 mg/cm ³ 、原料温度と成長部温度はそれぞれ 700℃と 695℃、成長部の温度勾配は 5℃/cm である。	10
図2. 3. 6	ZnTe-Ge-I ₂ 系において、700℃で成長したZnTe結晶の写真。	11
図2. 3. 7	ZnTe-Ge-I ₂ 系で成長したZnTe結晶の比抵抗の温度依存性。原料温度は 700℃、ヨウ素濃度は 1 mg/cm ³ 。	12
表2. 3. 1	ZnTe-I ₂ 系で成長した結晶のX線回折の結果。最も強い回折で規格化した値。	8
表2. 3. 2	各種の成長系で成長した結晶のX線回折の結果。原料温度は 700℃。	9
表2. 3. 3	横型ZnTe-Ge-I ₂ 系 (図2. 3. 4) におけるGeとZnTeの重量変化。	10
表2. 3. 4	ZnTe-Ge-I ₂ 系で成長した結晶の比抵抗。	11
第3章 Al、Ga _{1-x} 、Sbの不均等化反応による気相成長		
図3. 2. 1	GaSb-GaSb-I ₂ 系での輸送速度のヨウ素濃度依存性。 (a) 600-650℃系、600-630℃系。 (b) 550-600℃系、550-580℃系。	16
図3. 2. 2	成長温度550-600℃系でのGa _{1-x} Sb-I ₂ 系 (Ga _{1-x} Sb) と GaSb-AlSb-I ₂ 系 (AlSb) における輸送速度のヨウ素濃度依存性。	18
図3. 2. 3	GaSb-GaSb-I ₂ 系における輸送機構。	19
図3. 2. 4	GaSb-Al、Ga _{1-x} 、Sb-I ₂ 系における輸送機構。	19
図3. 3. 1	ヨウ素アンプル用ガラス管。	20
図3. 3. 2	気相エピタキシャル成長に用いられた反応管。	20
図3. 3. 3	成長に用いられた温度分布と反応管の位置関係。	21

図 3. 4. 1	輸送速度のヨウ素濃度依存性。原料が $Al_{0.4}Ga_{0.6}Sb$ で成長系温度を変化した場合。	23
図 3. 4. 2	輸送速度のヨウ素濃度依存性。成長系温度を $550-580^{\circ}C$ 系一定とし原料混晶組成を変化した場合。	23
図 3. 4. 3	成長速度の成長時間依存性。	24
図 3. 4. 4	気相エピタキシャル層のへき開断面顕微鏡写真。	24
図 3. 4. 5	気相エピタキシャル層の表面写真。(a) (111) B面基板、(b) (111) A面基板、(c) (111) B面基板。エピ層が厚い場合 (b) (c) のような基板面依存性を示すこともある。	25
図 3. 4. 6	原料組成とエピタキシャル層組成との関係。	26
図 3. 4. 7	2° の角度研磨をした $Al_{0.32}Ga_{0.68}Sb$ エピタキシャル層の XMA による深さ方向の組成分布。	26
表 3. 2. 1	$GaSb-GaSb-I_2$ 系の熱力学計算に用いた平衡定数。	16
表 3. 2. 2	$GaSb-AlSb-I_2$ 系の熱力学計算に用いた平衡定数。	18
表 3. 2. 3	$GaSb-GaSb-I_2$ 系でヨウ素濃度が $1 \times 10^{-2} mg/cm^3$ の時の各気相成分の輸送速度。	19
表 3. 2. 4	$GaSb-Al_xGa_{1-x}Sb-I_2$ 系でヨウ素濃度が $7 \times 10^{-3} mg/cm^3$ の時の各気相成分の輸送速度。	19
表 3. 3. 1	各材料に対するエッチング液および処理方法。	20
表 3. 4. 1	XMA と反射実験から評価したエピタキシャル層の組成。	26
第 4 章 気相エピタキシャル成長 $Al_xGa_{1-x}Sb$ の電氣的評価		
図 4. 2. 1	sheet conductance とホール起電圧の測定結果。	29
図 4. 2. 2	比抵抗、ホール移動度、キャリア密度の分布。	30
図 4. 2. 3	比抵抗のアニーリング効果。	30
図 4. 3. 1	原料結晶のキャリア密度とエピタキシャル層のキャリア密度との関係。	31
図 4. 3. 2	Te 添加 n 形 $Al_{0.09}Ga_{0.91}Sb$ エピタキシャル層の電氣的特性の測定結果。(a) sheet conductance とホール起電圧、(b) 比抵抗、移動度、キャリア密度。	32
図 4. 4. 1	n- $Al_{0.16}Ga_{0.84}Sb/p-GaSb$ の I-V 特性。(a) 順方向電流、(b) 逆方向電流。	33
図 4. 4. 2	n- $Al_{0.16}Ga_{0.84}Sb/p-GaSb$ の順方向電流の温度依存性。	34
図 4. 4. 3	n- $Al_{0.16}Ga_{0.84}Sb/p-GaSb$ の C-V 特性。	34
図 4. 4. 4	n- $Al_{0.16}Ga_{0.84}Sb/p-GaSb$ のエネルギーバンド図。	35
表 4. 2. 1	エピタキシャル層および基板のアニーリング前後での電氣的特性。	30
表 4. 3. 1	Te 添加 n 形 $Al_xGa_{1-x}Sb$ エピタキシャル層の電氣的特性。	32

第5章 気相エピタキシャル成長 $Al_xGa_{1-x}Sb$ の光学的評価	
図5.2.1 $Al_xGa_{1-x}Sb$ のエネルギーバンド構造と反射スペクトルのピークに対応するエネルギー。	37
図5.2.2 $Al_{0.2}Ga_{0.8}Sb$ の反射スペクトル。	38
図5.3.1 $Al_{0.2}Ga_{0.8}Sb$ と $GaSb$ の反射率から計算した屈折率 (a) と消衰係数 (b)。	41
図5.3.2 $Al_{0.2}Ga_{0.8}Sb$ の反射率から計算した複素誘電率。	41
図5.3.3 $Al_{0.2}Ga_{0.8}Sb$ の反射率から計算した吸収係数。	41
表5.2.1 反射スペクトルおよび XMA から評価したエピタキシャル層組成。	38
第6章 $Al_xGa_{1-x}Sb$ の液相エピタキシャル成長	
図6.2.1 LPE 成長装置の概略図。	43
図6.2.2 二重溶液溜構造のグラファイト製スライドポート。	43
図6.2.3 LPE 成長の温度サイクル。	44
図6.2.4 低温域での $Al-Ga-Sb$ 三元相図。	46
図6.3.1 LPE- $Al_{0.2}Ga_{0.8}Sb$ の表面顕微鏡写真。	47
図6.3.2 LPE- $Al_xGa_{1-x}Sb$ 表面の表面粗さ計による測定。 (a) $x=0.2$ 、(b) $x=0.4$ 。	48
図6.3.3 LPE- $Al_{0.2}Ga_{0.8}Sb$ の断面 TEM 写真。	48
図6.3.4 LPE- $Al_xGa_{1-x}Sb$ の X 線回折。 (a) $x=0.1$ 、(b) $x=0.8$ 。	49
図6.3.5 LPE- $Al_xGa_{1-x}Sb$ の PL スペクトル。	49
図6.3.6 LPE- $Al_{0.53}Ga_{0.47}Sb$ の赤外反射スペクトル。	50
図6.3.7 赤外反射スペクトルから計算した $Im(1/\epsilon)$ 。	51
図6.3.8 赤外反射スペクトルから計算した $Im(\epsilon)$ 。	51
図6.3.9 LPE- $Al_{0.13}Ga_{0.87}Sb$ の XMA による線分析。	51
図6.3.10 LPE- $Al_{0.13}Ga_{0.87}Sb$ の AES 信号。	52
図6.3.11 LPE- $Al_{0.1}Ga_{0.9}Sb$ のキャリア密度分布。	53
表6.2.1 エッチング液および処理方法。	44
表6.2.2 $Al-Ga-Sb$ 三元相図計算に用いられた定数。	46
表6.3.1 各種測定法による組成評価の結果。	52
第7章 液相エピタキシャル成長 $Al_{0.1}Ga_{0.9}Sb$ の電气的評価	
図7.2.1 成長温度 300°C 、 400°C 、 450°C のダイオードの順方向 (a) および逆方向 (b) 電流-電圧特性。	56
図7.2.2 $1\text{ kA}/\text{cm}^2$ 順方向電流通電の逆方向電流におよぼす影響。	56
図7.2.3 成長温度 400°C のダイオードの 300 K (a) と 77 K (b) における電流-電圧特性。	57

図 7. 2. 4	逆方向電流の接合面積依存性。逆方向電流は 0. 5 V の時の値。	58
図 7. 3. 1	$\log [J_r / \{V_a C (V_g + V_a) / A\}]$ の $A / C (V_a + V_g)$ に対するプロット。	59
図 7. 3. 2	逆方向電流の実験値 (図 7. 2. 1 (b)) と理論値 (式 7. 3. 1)。	60
図 7. 3. 3	順方向電流の実験値 (図 7. 2. 1 (a)) と理論値 (式 7. 3. 4)。	60
表 7. 2. 1	成長温度 300–500°C の $Al_{0.1}Ga_{0.9}Sb$ n+p 接合の室温における電気的特性。 $J \propto \exp(V / \eta kT)$ における η 値は 0. 3 V 以上の順方向バイアスでの傾きから求めた。	56

第 8 章 液相エピタキシャル成長 $Al_xGa_{1-x}Sb$ の光学的評価

図 8. 3. 1	$Al_{0.19}Ga_{0.81}Sb$ の 77 K での PL スペクトル。	64
図 8. 3. 2	PL 発光エネルギーの $AlSb$ 組成依存性。	64
図 8. 3. 3	$Al_{0.16}Ga_{0.84}Sb$ (a) と $Al_{0.31}Ga_{0.69}Sb$ (b) の 4. 2 K での PL スペクトル。	65
図 8. 3. 4	無添加 $Al_{0.15}Ga_{0.85}Sb$ (a) と $GaSb$ (b) の PL スペクトルの成長温度依存性。	66
図 8. 3. 5	$Al_xGa_{1-x}Sb$ の PL スペクトルの組成依存性。成長温度は 500°C (a) と 350°C (b)。	66
図 8. 3. 6	405°C 成長の無添加 $GaSb$ の PL 発光強度の励起光強度依存性。	67
図 8. 3. 7	無添加および Te 添加 $GaSb$ の PL スペクトル。 Ga メルト中の Te のモル分率は 0 (a)、 $4. 6 \times 10^{-8}$ (b)、 $7. 3 \times 10^{-8}$ (c) および $4. 1 \times 10^{-7}$ (d) である。	68
図 8. 3. 8	$GaSb$ の模式的なエネルギーバンド図。2 価にイオン化するアクセプタ準位 (B と B') と欠陥準位 (C)。	69

第 9 章 $GaSb$ の酸化膜の成長と評価

図 9. 2. 1	$GaSb$ 熱酸化膜の $Ga-3d$ と $Sb-4d$ の XPS スペクトル。Ar イオンスパッタリングを 0 分 (A)、2 分 (B)、3 分 (C)、5 分 (D) 施した後の測定。	72
図 9. 2. 2	$GaSb$ 熱酸化膜の XPS 信号のスパッタリング時間に対する変化。	73
図 9. 2. 3	$GaSb$ 熱酸化膜の組成分布。	73
図 9. 3. 1	電子ビーム酸化の実験装置の概略図。	74

図 9. 3. 2	G a S b 電子ビーム酸化膜の G a - 3 d と S b - 4 d の X P S スペクトル。A r イオンスパッタリングを 1 分、3 分、8 分施した後の測定。	75
図 9. 3. 3	G a S b 電子ビーム酸化膜の組成分布。	75
図 9. 4. 1	G a S b 陽極酸化膜の G a - 3 d と S b - 4 d の X P S スペクトル。A r イオンスパッタリングを 2 分、1 9 分、3 6 分、5 2 分施した後の測定。	77
図 9. 4. 2	G a S b 陽極酸化膜の組成分布。	78
表 9. 2. 1	標準試料の G a - 3 d と S b - 4 d に対する X P S スペクトルの結合エネルギーと半値全幅。	72

第1章 序 論

1. 1 本研究の背景ならびに目的

今日生活のあらゆる場で利用されているといっても過言ではないマイクロエレクトロニクス技術は、シリコンを代表とする半導体技術をその基盤としている。特にシリコンに関してはその材料としての特性の優秀さと共に結晶成長技術、デバイスプロセス技術、評価技術、システム設計技術、シミュレーション技術など総合技術としての優秀さによって支えられている。

シリコンのような元素半導体と共に今日その需要がますます高まってきているものに化合物半導体^{1, 2)}ならびに混晶半導体³⁾がある。その代表としてはGaAs、Al_{1-x}Ga_xAs、In_{1-x}Ga_xAs、P_{1-y}As_yなどがあり、現在ではレーザーなどの発光デバイス、あるいはマイクロ波領域での素子などへ広く利用されている。さらに将来的には超高速素子、光電集積回路(OEIC)への応用が期待されている。このような社会的要求のもとに、特にGaAs系に対する研究は非常に活発に行われている。⁴⁻⁶⁾しかしながら化合物および混晶半導体の物性ならびにその制御という点では、まだまだシリコンのレベルには達していないのが現状である。半導体材料を応用面で利用するためには上で述べたように、その材料の本来持つ性質とともに結晶成長技術、プロセス技術なども進展させなければならない。なかでも結晶成長技術は、材料の持つ性質をそのまま取り出せるかどうかを左右する出発点でもあるわけで、半導体技術の中でも重要な位置を占めている。

結晶成長法^{7, 8)}にはどのような相状態から成長を行うかということにより気相、液相、固相成長法に大きく分けることができる。中でも半導体材料においては気相成長法および液相成長法が主として用いられる。液相成長法をさらに大別すると融液からの成長と溶液からの成長とに分けることができる。融液からの成長はおもにバルク結晶の成長に利用され、融液からの引き上げ法すなわちチョクラルスキー法(CZ法)や液体封止引き上げ法(LFC法)などがその代表である。

また溶液からの成長法の一つである液相エピタキシャル成長法(LPE法)は、他のエピタキシャル成長法に比べ比較的簡単な成長装置によって、しかも高品質な結晶を成長でき、研究的にも実用的にも最も重要な半導体結晶成長法の一つと言える。

次に気相成長法は実験的にも工業的にもエピタキシャル成長法として大切な成長法である。それは生産効率の点においては先の液相エピタキシャル法に比べ圧倒的に有利である。またMBE法やMOVPE法など原子レベルでの成長の制御が可能になってきており、各種の微細構造デバイス作製に用いられている。

気相成長法の最も基本的なものは化学気相成長法(CVD法)と呼ばれ、気相反応の温度による変化をその基礎としている。CVD法を反応装置の形態により大きく分けると開管式と閉管式とがある。開管式は成長に使用するガスの導入部と排気部を持ち、連続的な原料の供給が可能である。その構造上量産性に向いたものと言える。一方閉管式は多くの場合真空封じされた石英管内で、不均等化反応という熱平衡状態に非常に近い系で成長を進める。装置が簡単であるうえ構造上外界の影響を除くことができ、化学反応としては熱平衡状態に非常に近い状態で成長が進み、結晶成長の基礎実験としては優れた点を持っている。

本研究においては以上の観点から、結晶成長法としては半導体結晶の最も基本的な結晶

成長法である閉管式気相成長法と液相エピタキシャル成長法の2種類を検討することとする。

電子材料としての半導体材料は先にも述べたように元素半導体Siが現在圧倒的な重要性を持っているが、化合物半導体、混晶半導体も特に光電変換分野でその特性を発揮し確固とした地位を築きつつある。化合物半導体、混晶半導体の種類は非常に多いが、現在精力的に研究が進められている分野として、光ファイバーの低損失域に相当する近赤外領域や表示デバイスへの応用としての可視光領域に対応する材料の結晶成長および高品質化に対する研究が上げられる。

近赤外領域での材料として $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ 、 $Al_xGa_{1-x}Sb$ などがある。 $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ ⁹⁾は四元系である利点を活かし、InPあるいはGaAs基板上的エピタキシャル成長が行われている。一方 $Al_xGa_{1-x}Sb$ ^{10,11)}は電子と正孔のそれぞれの衝突イオン化係数の比が大きく、低雑音のアバランシェホトダイオード材料として有望であり、GaSb基板との格子定数の差も小さいといった利点もあり、光電材料として期待されている。しかしながら現状ではダイオードにした場合逆方向暗電流が大きいなどかならずしも満足できる特性が得られていない。それは結晶成長時に導入される格子欠陥による内因性不純物¹²⁾が高濃度に存在することによると考えられている。

また可視光領域に対する材料としては、赤色発光のGaP(Zn,0)、 $Al_{0.35}Ga_{0.65}As$ 、 $GaAs_{0.6}P_{0.4}$ 、黄色のGaP(N)、 $GaAs_{0.15}P_{0.85}$ (N)などが実用化されている。ところが短波長の青色に対してはGaN¹³⁾、SiC¹⁴⁾、ZnSe、ZnSが報告されているが、結晶成長、効率、基板などに多くの問題がある。これは青色に対応するようなワイドギャップの半導体材料の結晶成長が技術としてまだ不完全であることや、伝導形の制御が自己補償効果により本質的に困難であることに起因している。II-VI族化合物半導体のZnTeは室温で約2.3 eVのバンドギャップを持ち、540 nmの波長に対応することから可視光デバイス材料として利用できる可能性を持っている。しかしZnTeは融点が約1300℃と高く、分解圧も比較的低いため気相成長においても1000℃を越えるような高温で成長されている。¹⁵⁾そのためZn空孔¹⁶⁾が原因と考えられている残留アクセプタ濃度がかなり高い結晶となっている。

以上のような近赤外および可視光領域への応用の重要性を考え、本研究ではII-VI族化合物半導体のZnTeとIII-V族混晶半導体の $Al_xGa_{1-x}Sb$ を研究対象材料として取り上げることにする。

最後に半導体材料をデバイスへ応用する上で、その表面をどの様に処理するかということは非常に重要な問題である。シリコンにおいては SiO_2 というあらゆる面で非常に優れた表面保護膜あるいは絶縁膜が存在し、その技術は現在の超LSI技術を支える一つの大きな柱となっている。¹⁷⁾しかしながら化合物半導体、混晶半導体に対してはSiにおける SiO_2 のように優れたものは現在のところ存在しない。そこで本研究の対象としている化合物および混晶半導体の表面のパッシベーションに関して、その中で最も基本的なものである酸化膜に対して組成分析を行うことにより検討を加える。酸化膜の成長法には各種の手段が考えられているが、本研究においては通常の熱酸化法および陽極酸化法と新しい手段として高エネルギー電子線を半導体表面へ照射するという電子ビーム酸化法の3種類について実験を行う。

以上のようにこの「化合物および混晶半導体の結晶成長と酸化膜成長に関する研究」の目的は、II-VI族化合物半導体ZnTeの気相成長とIII-V族混晶半導体 $Al_xGa_{1-x}Sb$ の気相成長および液相成長を行い、得られた成長結晶に対して各種評価手段を用いてその結晶性を評価することである。さらにIII-V族化合物半導体GaSbの各種酸化膜に対してX線光電子分光(XPS)測定により、その組成分析を行い、組成に関する評価を行う。

1. 2 本研究の概要

本論文は10章より構成されており、以下に各章毎の概要を記す。

第1章は序論であり、本論文に関係のある従来の研究状況を概観するとともに本研究の意義と目的を述べた。

第2章では、II-VI族化合物半導体ZnTeの閉管式気相成長で用いられるヨウ素を輸送媒体とする不均等化反応について述べる。そしてZnTeでの成長実験結果について検討するとともに成長結晶の電気的特性について報告する。

第3章では、第2章で述べた不均等化反応による気相成長法をIII-V族混晶半導体 $Al_xGa_{1-x}Sb$ に適用し、閉管式気相成長実験を行った結果について述べる。

第4章では、第3章で述べた $Al_xGa_{1-x}Sb$ 気相エピタキシャル成長層に対して電気的評価を検討する。van der Pauw法による比抵抗測定、n形不純物の添加特性、p- $Al_xGa_{1-x}Sb$ /n-GaSbヘテロ接合の電流-電圧特性ならびに容量-電圧特性の実験結果を報告するとともにそれらの結果をもとにエピタキシャル層に対して評価を行う。

第5章では、第3章で得られた $Al_xGa_{1-x}Sb$ 気相エピタキシャル層に対して光学的評価を行う。エピタキシャル層の反射率測定を行い、その実験結果にKramers-Kronig解析を適用し、屈折率や消衰係数などの光学定数を算出する。

第6章では、本研究における二つ目の成長法である液相エピタキシャル(LPE)法により $Al_xGa_{1-x}Sb$ を成長する。さらに得られたエピタキシャル層に対する各種の評価実験についても述べる。

第7章では、第6章で述べたLPE法により $Al_{0.1}Ga_{0.9}Sb$ のpn接合を作製し、その電流-電圧特性を測定する。それをトンネル電流を考慮した理論と比較検討することにより結晶性の評価を行う。

第8章では、第6章で得られたLPE- $Al_xGa_{1-x}Sb$ のホトルミネセンス(PL)測定について述べる。成長温度依存性、混晶組成依存性、励起光強度依存性、不純物添加の実験結果について報告するとともにエピタキシャル層に対する評価の考察を加える。

第9章では、化合物半導体GaSbの酸化膜を熱酸化法、電子ビーム酸化法、陽極酸化法の3種類の方法で成長し、各酸化膜に対するXPS測定の結果を報告する。その組成分析の結果により各酸化法に対する評価を行う。

第10章は第2章から第9章までで得られた結果をまとめ、本論文の総括を行う。

参考文献

- 1) 応用物理学会関西支部：「化合物半導体」（日刊工業新聞社、東京、1986）。
- 2) 生駒俊明：「最新化合物半導体ハンドブック」（サイエンスフォーラム、東京、1982）。
- 3) 永井治男、安達定雄、福井孝志：「Ⅲ－Ⅴ族半導体混晶」（コロナ社、東京、1986）。
- 4) J.S.Blakemore: J. Appl. Phys. 53 (1982) R123.
- 5) J.C.Bourgoin, H.J.von Bardeleben and D.Stievenard: J.Appl. Phys. 64 (1988) R65.
- 6) S.Adachi: J. Appl. Phys. 58 (1985) R1.
- 7) B.R.Pamplin: "Crystal Growth" (Pergamon Press, Oxford, 1975).
- 8) J.W.Matthews: "Epitaxial Growth" (Academic Press, New York,1975).
- 9) W.T.Tsang: "Semiconductor and Semimetal" Vol.22 (Ed. R.K.Willardson and A.C.Beer, Academic Press, New York, 1985).
- 10) H.D.Law, K.Nakao, L.R.Tomasetta and J.S.Harris: Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 948.
- 11) O.Hildbrand, W.Kuebart and M.H.Pilkuhn: Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 801.
- 12) Y.Takeda, S.Noda and A.Sasaki: Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 656.
- 13) 小林、大木、豊田、赤碕：青色LED、テレビジョン学会技術報告 ED-614 (1982)。
- 14) L.Hoffman, G.Ziegler, D.Theis and C.Weyrich: J. Appl. Phys. 53 (1982) 6992.
- 15) A.S.Jordan and L.Derick: J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1427.
- 16) T.L.Larsen and D.A.Stevenson: J. Appl. Phys. 44 (1973) 843.
- 17) S.M.Sze: "VLSI Technology" (McGraw-Hill, New York, 1983).

第2章 ZnTeの不均等化反応による気相成長

2. 1 緒言

結晶成長法の一つである気相成長法には、現在半導体のエピタキシャル成長法として広く使われている化学気相成長法（CVD法）¹⁾、有機金属気相成長法（MOVPE法）²⁻⁴⁾、分子線エピタキシー法（MBE法）⁵⁻⁶⁾などがある。このうち化学気相成長法はその成長機構によりさらに細分化することができる。その中で本研究の前半の結晶成長法として用いられる不均等化反応を利用した閉管式気相成長法は、その成長時の反応が熱平衡状態に非常に近く、閉管式であるため外界の影響を遮断できるなど基礎実験的な成長を行うためには、簡便な成長法である。反面、成長結晶の組成比を成長中に自由に制御したり、多層構造を作成したりすることは難しく、工業的な製造工程に利用するということとはできないが、さきに述べたように、新しい素材に対する基礎データを得るなどの目的には適している成長法である。

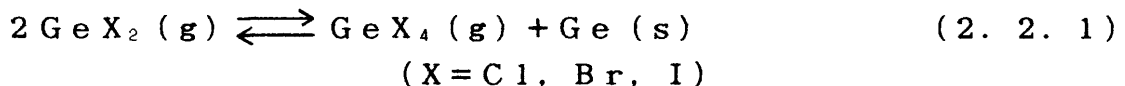
不均等化反応を利用した閉管式気相成長法にも輸送媒体により各種の方法があるが、本研究においてはヨウ素を輸送媒体とした方法を用いた。ヨウ素は取扱が容易であり、毒性の問題も少ないという理由で選んだ。

また本章で取り上げるZnTeは室温で約2.3 eVという大きなエネルギーギャップを持つため、光電素子材料として有望なII-VI族化合物半導体である。しかし通常の成長においては、Zn空孔によると考えられているアクセプタによる自己補償のために、高キャリア濃度のp形伝導を示す。¹⁻³⁾またZnTeは融点が高く、その解離圧は低い⁴⁾ので、気相成長法においてさえ普通1000℃以上の高温で成長させられる。^{5,6)}しかし本研究で使用する不均等化反応を利用することにより、比較的低温でZnTeの結晶成長を行うことが可能である。

本章では、まず2.2節で不均等化反応による結晶成長の原理を述べ、2.3節において成長実験を、2.4節において実験結果を述べるとともに考察を行う。そして2.5節でまとめる。

2. 2 不均等化反応

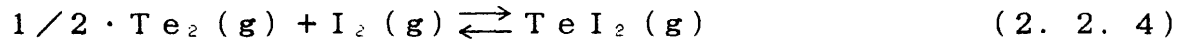
たとえばGeのハロゲン化物には、高温で安定なGeX₂（Xはハロゲン）と低温で安定なGeX₄の2種類が存在し、次式で表されるハロゲンの交換（不均等化反応）を行う⁷⁾。



このような不均等化反応を利用する成長系では式(2.2.1)で表されるように、析出およびハロゲン化のいずれにも向かう可逆反応を用いる。その結果この反応系においては原料結晶と輸送媒体となるハロゲンとが要求されるのみである。従って不均等化反応による気相成長法においては、原理的には外部からハロゲンを送り込む閉管式と封管にして内部のハロゲンが逃げ出さないようにした閉管式との2種類が考えられる。閉管式においては系内に不純物が混入する機会が少ないため、高純度の結晶成長が期待される。Marinace⁷⁾のGe-I₂系の実験においては不純物濃度が10¹² cm⁻³以下が報告されている。また閉管式気相成長に関してはBr₂を用いたGe、⁸⁾ I₂を用いたSi⁹⁾やGaAs^{10,11)}などの実験が報告されている。

2. 2. 1 熱力学計算

輸送機構を調べるために反応管内の気相分子密度を準熱平衡モデル¹⁰⁾により計算した。反応管内の Te_2 、 Te 、 Zn 、 ZnI_2 、 I 、 I_2 の各ガス分子密度は次の反応を考慮することにより計算できる。



各反応に対する平衡定数は参考文献12) - 14)のデータあるいはそれらより求めた値を用いた。図2. 2. 1 (a)は温度分布、図2. 2. 1 (b)は原料温度700℃、充填ヨウ素量 1 mg/cm^3 の条件で計算した気相成分の分布を示している。図に示されているようにZn成分($\text{Zn} + \text{ZnI}_2$)の濃度勾配は非常に小さく、また Te_2 も同様であり、 ZnTe の輸送速度は非常に小さいであろうことが予想される。

上の $\text{ZnTe} - \text{I}_2$ 系に対し、Ge結晶を原料 ZnTe と一緒に反応管内にいれたときには、図2. 2. 1 (c)のように気相成分の濃度勾配が大きくなり、 ZnTe の輸送速度を大きくできるであろう。さらにGe成分($\text{GeI}_2 + \text{GeI}_4$)はZn成分の濃度勾配と逆の傾きであり、Geは低温領域から高温領域へ輸送されることがわかる。したがって ZnTe 成長結晶へのGeの混入は少ないと考えられる。

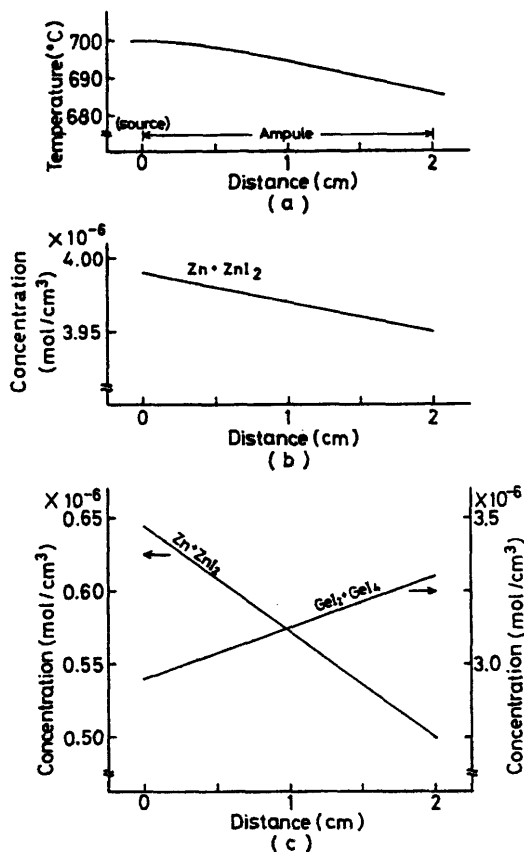


図2. 2. 1 反応管内の温度分布 (a) と $\text{ZnTe} - \text{I}_2$ 系 (b) および $\text{ZnTe} - \text{Ge} - \text{I}_2$ 系 (c) における気相成分分布。

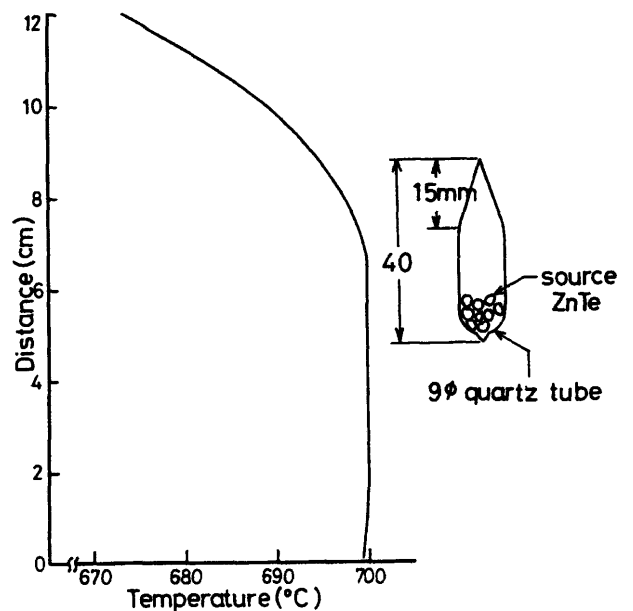


図2. 3. 1 縦型反応炉の温度分布と反応管の配置図。

2. 3 気相成長実験

本章での成長実験はおもに縦型閉管法で行われた。反応管は内径9 mmの石英管を成長部を円錐状にしたもので、体積は $1.2 - 2 \text{ cm}^3$ であった。原料材料は無添加の多結晶ZnTeを用い、輸送媒体にヨウ素を用いた。原料多結晶は2% Br_2 メタノール液でエッチングし、脱イオン水で停止した後、反応管にいれ 10^{-6} Torr 台で真空封じした。反応管は図2. 3. 1に示されているような位置に置き成長を行った。原料結晶は均一な温度の場所(図では 700°C)に置かれ、先端部(成長位置)は各実験で適当な温度の所に固定された。

2. 4 実験結果と考察

2. 4. 1 ZnTe- I_2 系における成長

図2. 3. 2はZnTe- I_2 系(原料がZnTe、輸送媒体が I_2)における輸送速度の成長時間依存性を示している。ここで輸送速度は1時間当りの原料結晶の消費量として定義している。輸送媒体のヨウ素量(N_{I_2})は約 1 mg/cm^3 の濃度で封入した。また原料部の温度(原料温度)は 700°C 、反応管の上部先端部の温度は 695°C に設定された。図に示されているように輸送速度は非常に小さく、さらに成長時間の増加と共に減少していく。したがってこの成長条件ではある程度の大きさを持つ結晶は得られない。またX線回折の結果は、成長した結晶はZnTeではなく主にTe結晶であることを示した。このTe結晶の成長は成長条件には影響されなかった。いくつかのX線回折の結果を表2. 3. 1にまとめた。

熱力学計算によると成長条件によっては、反応管内のテルリウムの分圧が飽和蒸気圧近

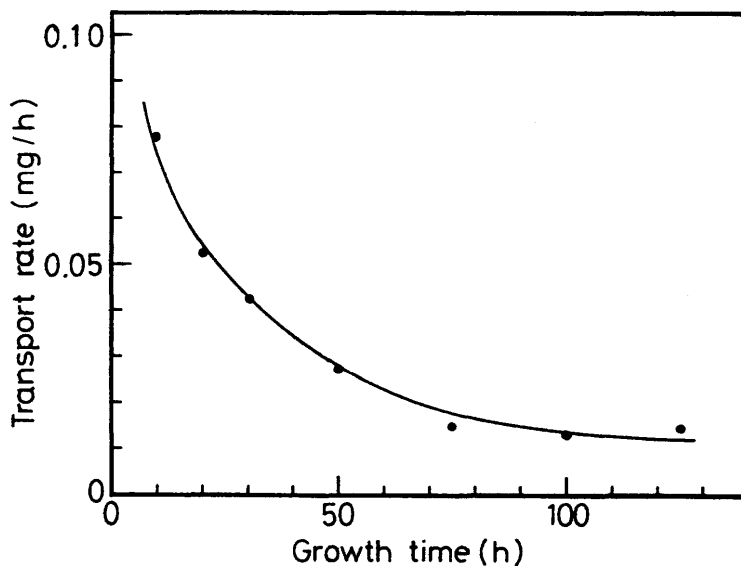


図2. 3. 2 ZnTe- I_2 系における輸送速度の成長時間依存性。ヨウ素濃度は 1 mg/cm^3 、原料温度と成長部温度はそれぞれ 700°C と 695°C 、成長部の温度勾配は 5°C/cm である。

くになる場合もある。このことは Te_2 蒸気が温度の低い先端で析出する可能性があることを示している。しかし Te_2 の飽和蒸気圧より分圧の方が低い 900°C 成長の場合でも、X線回折は成長結晶の頭部では Te が主であることを示している。ただし結晶尾部ではほとんど ZnTe となる。したがって Te の優先的な成長は Te_2 蒸気の過飽和によるものではないであろう。 Te の析出の他の原因として気相分子の対流の影響が考えられる。反応管内の主な気相分子(I_2 、 ZnI_2 と Te_2)の中で Te_2 は最も軽く、上向きの対流が起こり、反応管の上部先端部でのテルリウム成長を引き起こすことになる。

対流の影響の可能性を調べるために、図2.3.3に示されているような成長部が上下に仕切られた二室からできている反応管を用いて横型気相成長実験を行った。数日間の成長後上部の成長室には金属光沢の付着物がみられ、下部の成長室の壁には少量の赤味を帯びた結晶が付着した。それらはX線回折により、前者は Te 、後者は ZnTe であることが確かめられた。

表2.3.1 $\text{ZnTe}-\text{I}_2$ 系で成長した結晶のX線回折の結果。
最も強い回折で規格化した値。

成長条件		ZnTe		Te		
成長温度	ヨウ素濃度	(111)	(220)	(101)	(102)	(110)
700°C	0.5 mg/cm^3	4.5	2.8	100	36.3	23.0
700	0.8	4.8	3.8	100	33.6	27.2
700	4.5	18.2	13.8	100	35.0	42.7
800	1.0	66.8	48.0	100	37.6	25.5
900	1.0	40.0	71.1	100	33.6	34.0

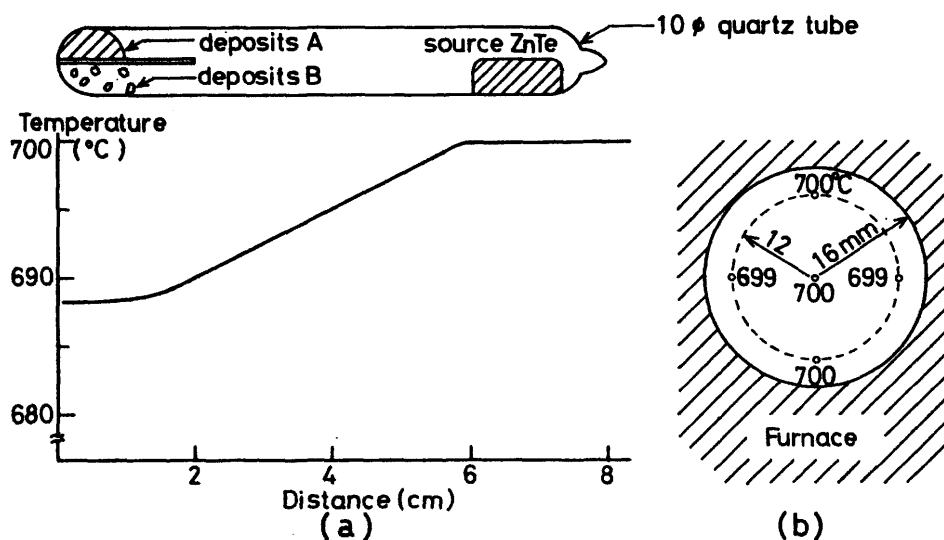


図2.3.3 横型反応炉の温度分布と成長部が二室の横型反応管の配置図 (a)、および炉断面の温度分布 (b)。

2. 4. 2 ZnTe - ZnCl₂系における成長

ZnTe - I₂系において対流の影響が存在することを調べるもう一つの実験として、輸送媒体にヨウ素の代わりに塩素（反応管への仕込にはZnCl₂を使用した。）を用いた実験（ZnTe - ZnCl₂系）を行った。Te₂分子はZnCl₂やZnより重いので、ZnTe - ZnCl₂系においてはテルリウムの上向きの対流は抑制される。表2. 3. 2に他の成長系と一緒にまとめられているが、ZnTe - ZnCl₂系での成長結果からはTe結晶は検出されなかった。ZnTe - I₂系およびZnTe - ZnCl₂系での実験結果より、ZnTe - I₂系の低温での気相輸送は対流が大きく影響していることがわかる。

2. 4. 3 ZnTe - Ge - I₂系における成長

2. 2. 1のZnTe - Ge - I₂系に対する熱力学計算から予想されるGeの低温領域から高温領域への輸送（逆輸送）を実験的に確認するため、図2. 3. 4のように反応管内にZnTeとGe結晶を交互に配置し、図のような温度分布を持つ横型炉内に2日間おいた。もし逆輸送が起こっていれば、低温領域のGeは高温領域のGeより多く気相エッチングされるであろう。実験前後の各結晶の重量変化を表2. 3. 3にまとめた。表からわかるように低温領域のGe結晶の気相エッチング量は高温領域のそれよりも多く、ZnTe結晶とは反対の傾向を示している。ただし反応管の端におかれた結晶については先の傾向とは異なっているが、これは反応管の端の壁が輸送機構に影響しているためと考えられる。この実験結果は2. 2. 1での計算結果と定性的に一致しており、Ge結晶をZnTe結晶と一緒に原料部（高温部）に置いても成長部（低温部）へは輸送されないであろう。それで以下の実験では縦型反応管の原料部へZnTeとGeの結晶を入れた系（ZnTe - Ge - I₂系）で成長を行った。

ZnTe - Ge - I₂系での輸送速度を図2. 3. 5に示した。その値はZnTe - I₂系での輸送速度より大きく、成長時間によらずほぼ一定の値を示した。また成長結晶中には表2. 3. 2に示されているようにTe結晶は見られなかった。さらにX線回折とイオンマイクロアナリシス（I. M. A.）による解析では成長結晶中にGeも検出されなかった。図2. 3. 6はヨウ素濃度1 mg/cm³で700℃、16日間の成長で得られた

表2. 3. 2 各種の成長系で成長した結晶のX線回折の結果。原料温度は700℃。

成長系	ZnTe		Te		
	(111)	(220)	(101)	(102)	(110)
ZnTe - I ₂	4.8	3.8	100	33.6	27.2
ZnTe - I ₂	18.2	13.8	100	35.0	42.7
ZnTe - ZnCl ₂	73.5	100	N. D.	N. D.	N. D.
ZnTe - Ge - I ₂	100	86.0	N. D.	N. D.	N. D.

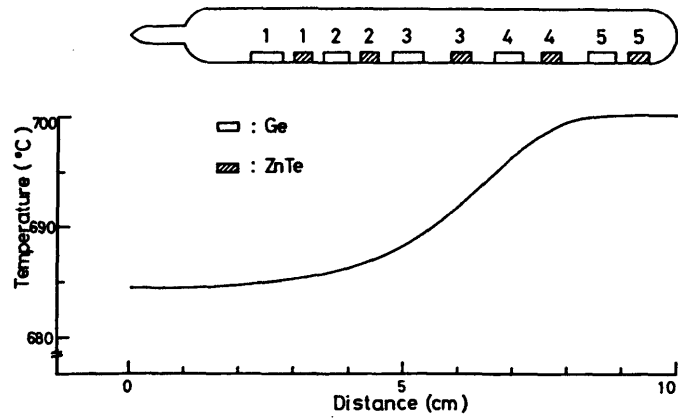


図 2. 3. 4 ZnTeとGeの輸送実験における温度分布と結晶の配置図。

表 2. 3. 3 横型ZnTe-Ge-I₂系 (図 2. 3. 4) におけるGeとZnTeの重量変化。

結晶	No. 1	2	3	4	5
温度 [°C]	685	686	687	697.5	700
ΔW_{Ge} [mg]	4.56	1.82	1.04	0.76	1.04
温度 [°C]	685.5	686.5	690.5	698.5	700
ΔW_{ZnTe} [mg]	6.36	5.74	5.91	15.0	20.8

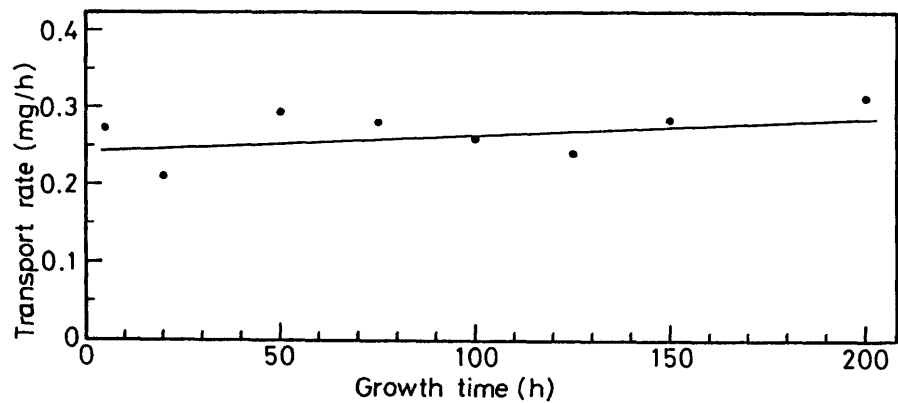


図 2. 3. 5 ZnTe-Ge-I₂系における輸送速度の成長時間依存性。ヨウ素濃度は 1 mg/cm^3 、原料温度と成長部温度はそれぞれ 700°C と 695°C 、成長部の温度勾配は 5°C/cm である。

ZnTe結晶の写真である。この成長では成長点の温度を一定に保つため0.05mm/hの割合で反応管を上へ引き上げながら成長を進めた。このようにZnTe-Ge-I₂系ではかなり大きなZnTe結晶が得られる。

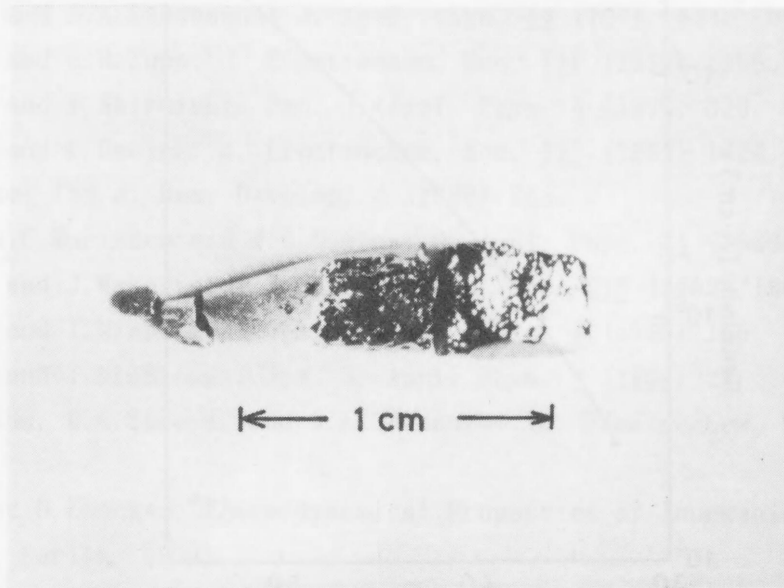


図2.3.6 ZnTe-Ge-I₂系において、700°Cで成長したZnTe結晶の写真。

2.4.4 ZnTe-Ge-I₂系で成長したZnTe結晶の電氣的評価

いくつかの成長条件のもとで成長したZnTe結晶の比抵抗をvan der Pauw法¹⁵⁾により測定した。成長結晶を1mm厚程度に切り出し、2%Br₂メタノール溶液で化学エッチングした後、AvenとGarwacki¹⁶⁾が報告している方法で電極付けを行った。表2.3.4に測定結果がまとめられている。低温成長の結晶の方が高温成長のものより比抵抗が高いことがわかる。図2.3.7はヨウ素濃度1mg/cm³、700°Cで成長したZnTe結晶の比抵抗の温度依存性を示している。これらの比抵抗の測定結果から、活性化エネルギーを求めると0.06-0.2eVとなり、Zn空孔のアクセプタ準位^{2,3)}に対応している。

表2.3.4 ZnTe-Ge-I₂系で成長した結晶の比抵抗。

成長条件			比抵抗	
原料温度	ヨウ素濃度	dT/dx	at 300K	at 196K
700°C	0.9mg/cm ³	5°C/cm	3.6×10 ⁶ Ωcm	7.2×10 ⁶ Ωcm
700	1.1	10	8.9×10 ⁵	1.3×10 ⁷
800	1.0	5	9.0×10 ⁴	1.5×10 ⁶
800	1.0	10	1.5×10 ⁴	1.0×10 ⁵
900	2.0	10	5.7×10 ⁵	8.8×10 ⁶

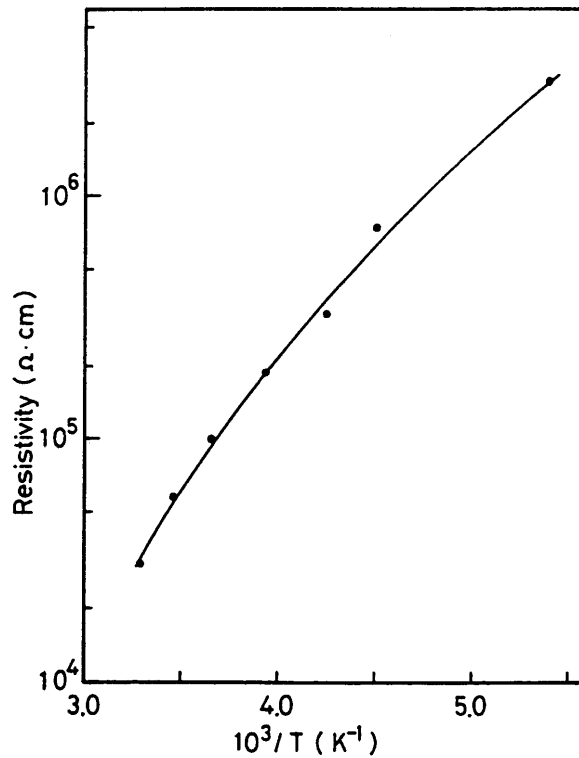


図2. 3. 7 ZnTe-Ge-I₂系で成長したZnTe結晶の比抵抗の温度依存性。
原料温度は700℃、ヨウ素濃度は1mg/cm³。

2. 5 結言

本章ではZnTe-I₂系およびZnTe-Ge-I₂系での不均等化反応に対する熱力学計算を行った結果、ZnTe-Ge-I₂系によればかなり大きな結晶が成長できる可能性があることがわかった。その結果をもとにしてZnTe-I₂系、ZnTe-ZnCl₂系、およびZnTe-Ge-I₂系での不均等化反応を用いた閉管式気相成長法によりZnTeの成長実験を試み、次のような結果を得た。

(1) ZnTe-I₂系においては成長温度が900℃以下ではTe結晶の成長がみられ、輸送速度は小さく成長時間の増加と共に減少した。

(2) ZnTe-ZnCl₂系の実験との対比により、ZnTe-I₂系では対流が輸送過程に大きく影響していることが明らかになった。ZnTe-I₂系でのTeの析出はその対流によるものであると考えられる。

(3) ZnTe-Ge-I₂系では700℃という比較的低温でZnTeの成長が可能であった。

(4) ZnTe-Ge-I₂系ではTeの成長およびZnTe結晶中へのGeの取り込まれは見られなかった。また輸送速度は十分大きく成長時間によらずほぼ一定であった。

(5) ZnTe-Ge-I₂系で成長したZnTe結晶の比抵抗は成長温度の低いものほど高い値を示した。また比抵抗の温度依存性より求めたアクセプタ準位は0.06-0.2 eVを示し、Zn空孔のアクセプタ準位の値に対応した。

参考文献

- 1) D.G.Tomas and E.A.Sadowski: J.Phys.Chem. Solids 25 (1964) 395.
- 2) M.Aven: J. Appl. Phys. 38 (1967) 4421.
- 3) T.L.Larsen and D.A.Stevenson: J. Appl. Phys. 44 (1973) 843.
- 4) A.S.Jordan and R.R.Zupp: J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1265.
- 5) T.Yamanaka and T.Shiraishi: Jpn. J. Appl. Phys. 4 (1965) 826.
- 6) A.S.Jordan and L.Derick: J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1424.
- 7) J.C.Marinace: IBM J. Res. Develop. 4 (1960) 248.
- 8) R.P.Ruth, J.C.Marinace and W.C.Dunlap: J. Appl. Phys. 31 (1960) 995.
- 9) R.C.Newman and J.Wakefield: J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 1068.
- 10) T.Arizumi and T.Nishinaga: Jpn. J. Appl. Phys. 4 (1965) 165.
- 11) T.Arizumi and T.Nishinaga: Jpn. J. Appl. Phys. 5 (1966) 21.
- 12) R.A.Reynolds, D.G.Stroud, and D.A.Stevenson: J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 1281.
- 13) L.Barin and O.Knacke: "Thermodynamical Properties of Inorganic Substance"
(Springer, Berlin, 1973).
- 14) R.R.Fergusson and T.Gabor: J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 585.
- 15) L.J.van der Pauw: Philips Res. Rep. 13 (1958) 1.
- 16) M.Aven and W.Garwacki: J. Electrochem. Soc. 114 (1969) 1063.

第3章 Al_{1-x}Ga_xSbの不均等化反応による気相エピタキシャル成長

3.1 緒言

第2章においては不均等化反応を利用した閉管式気相成長法によりII-VI族化合物半導体ZnTeの成長を試みた結果、低温成長が可能であり、結晶の良質化が望めることがわかった。そこで可視領域に対応する材料と共に現在最も活発に研究が行われている近赤外領域に対応する半導体材料としてのIII-V族混晶半導体¹⁾の一つであるAl_{1-x}Ga_xSb三元混晶半導体の結晶成長を行うことにする。成長法は基本的には第2章で述べたヨウ素を輸送媒体とする閉管式気相成長法により行う。ただし素子化を考えた場合には基板を用いたエピタキシャル成長層が望ましく、本章においては低温部に単結晶基板を置き、その上へエピタキシャル成長させる。

本章では、まず3.2節で不均等化反応を利用した結晶成長系における輸送速度の熱力学計算を行い、3.3節および3.4節において混晶系での成長実験ならびに得られたエピタキシャル層に対する評価実験の結果について言及する。そして3.5節においてまとめを行う。

3.2 不均等化反応を利用する成長系における輸送速度の熱力学計算

反応管に沿って距離xの一次元で考え、反応管内に存在する分子iのモル濃度分布を $n_i(x)$ とすると、管内の分子iの輸送速度 τ_i は次式で表される。²⁾

$$\tau_i = -D_i \frac{dn_i}{dx} + W n_i \quad (3.2.1)$$

ここで、 D_i は分子iの拡散係数、 W は分子の種類によらない定数である。 $-D_i (dn_i/dx)$ は拡散項を、 $W n_i$ は層流を表している。管内でヨウ素量は保存されることから、ヨウ素化合物全体の輸送速度は零になる。したがって拡散係数 D_i が分子の種類によらない定数と近似される場合には、ヨウ素濃度を $f(I)$ とすると

$$\begin{aligned} \sum \tau_i &= -D \frac{d \sum n_i}{dx} + W \sum n_i = -D \frac{df}{dx} + W f = 0 \\ \therefore W &= D \frac{1}{f} \frac{df}{dx} \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

となり定数 W が求められ、分子iの輸送速度は次のようになる。

$$\begin{aligned} \tau_i &= -D \frac{dn_i}{dx} + D \frac{1}{f} \frac{df}{dx} n_i \\ &= -D \left(\frac{dn_i}{dx} - \frac{1}{f} \frac{df}{dx} n_i \right) \\ &= -D f \frac{d}{dx} \left(\frac{n_i}{f} \right) \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

すなわち n_i/f の勾配に比例するので、原料部(高温部)と基板部(低温部)の n_i/f の差に D と f を乗じた値で見積ることができる。また拡散係数 D は1気圧、 T_0 [K]での拡散係数を D_0 とすると

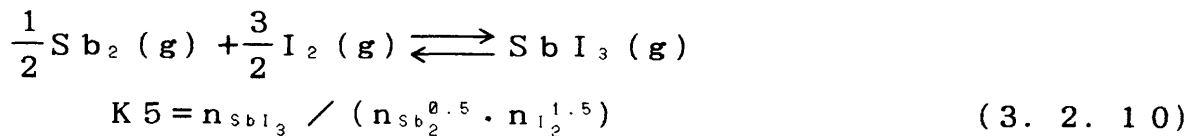
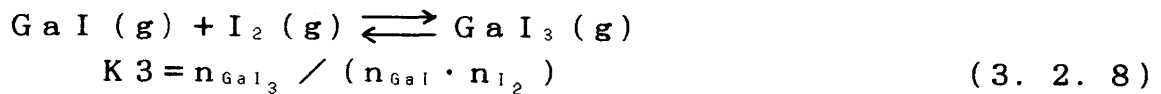
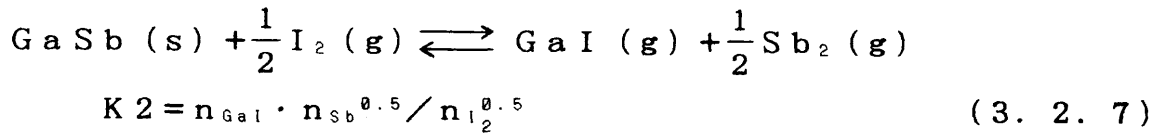
$$D = \frac{D_0}{P_{tot}} \left(\frac{T}{T_0} \right)^m \quad (3.2.4)$$

となる。³⁾ただし P_{tot} は管内の全圧、 T は温度である。 m は 1 - 2 の間の値をとり、理論値は 1.5 である。したがって式 (3.2.3) は次のように変形できる。

$$\begin{aligned} \tau_i &= -\frac{D_0}{P_{tot}} \left(\frac{\langle T \rangle}{T_0} \right)^m \langle f \rangle \frac{1}{\Delta x} \left(\frac{n_i^{(2)}}{f^{(2)}} - \frac{n_i^{(1)}}{f^{(1)}} \right) \\ &= K \frac{\langle f \rangle}{P_{tot}} \left(\frac{n_i^{(2)}}{f^{(2)}} - \frac{n_i^{(1)}}{f^{(1)}} \right) \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

ただし、 $\langle \rangle$ は反応管内の平均値、右肩の (1)、(2) はそれぞれ基板部、原料部を表し、 Δx は基板部と原料部との距離、 K は定数である。

ここで原料、基板とも $GaSb$ で輸送媒体としてヨウ素を用いる場合の反応 (以下 $GaSb$ (基板) - $GaSb$ (原料) - I_2 系と表す。) を考える。反応管内の気相成分としては I_2 、 I 、 GaI 、 GaI_3 、 Sb_2 、 Sb_4 、 SbI_3 を考える。それらの分圧が熱力学的な完全平衡状態にあるとし、次の平衡関係が成り立つとした。



ここで (g) と (s) は気相と固相を表す。

他の条件として $GaSb$ のストイキオメトリの式が成り立つ。

$$n_{GaI} + n_{GaI_3} = 4 n_{Sb_4} + 2 n_{Sb_2} + n_{SbI_3} \quad (3.2.11)$$

また基板部 (低温部) の全圧と原料部 (高温部) の全圧とが等しくなければならないので、

$$\sum_i n_i^l RT^l = \sum_i n_i^h RT^h \quad (3.2.12)$$

が得られる。ただし R は気体定数、上付きの l と h はそれぞれ基板部と原料部を表す。計算に用いた $K1 - K5$ の平衡定数は参考文献 4) - 7) のデータを参考にした。それらの値を表 3.2.1 にまとめた。基板温度 600°C 、原料温度 650°C の成長系 (以下 $600 - 650^\circ\text{C}$ 系と表す。)、 $600 - 630^\circ\text{C}$ 、 $550 - 600^\circ\text{C}$ および $550 - 580^\circ\text{C}$ 系における輸送速度のヨウ素濃度依存性を図 3.2.1 に示す。

表 3.2.1 GaSb-GaSb-I₂系の熱力学計算に用いた平衡定数。

$$K1 = \exp(8.96 - 1.80 \times 10^4 / T + 0.481 \ln T) / RT$$

$$K2 = \exp(33.5 - 2.10 \times 10^4 / T - 1.851 \ln T) / RT$$

$$K3 = RT \exp(-23.1 + 2.72 \times 10^4 / T + 0.801 \ln T)$$

$$K4 = RT \exp(-25.7 + 3.11 \times 10^4 / T + 0.961 \ln T)$$

$$K5 = RT \exp(-21.1 + 2.48 \times 10^4 / T + 0.891 \ln T)$$

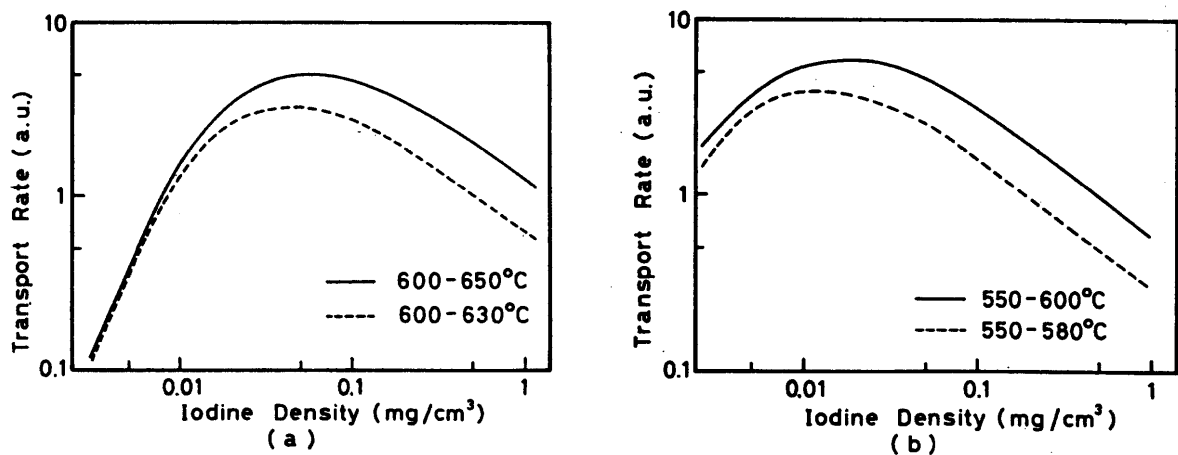
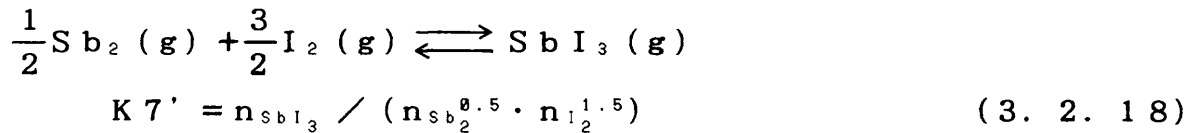
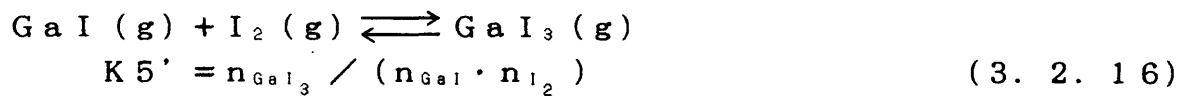
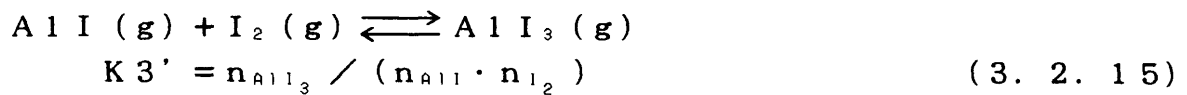
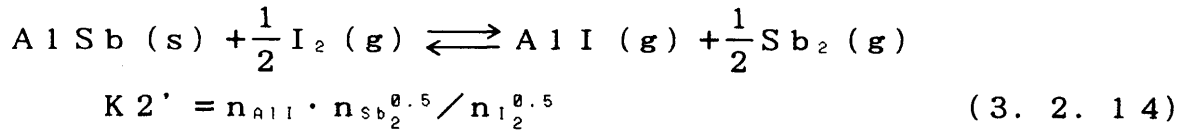
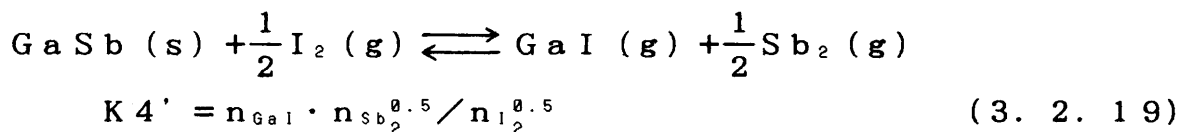


図 3.2.1 GaSb-GaSb-I₂系での輸送速度のヨウ素濃度依存性。
 (a) $600 - 650^\circ\text{C}$ 系、 $600 - 630^\circ\text{C}$ 系。
 (b) $550 - 600^\circ\text{C}$ 系、 $550 - 580^\circ\text{C}$ 系。

次に基板にGaSb、原料にAlSbを用いた(GaSb-AlSb-I₂系)場合について考えると、原料部には固相GaSbは存在せず、またGaSbは実質的に輸送されないため、式(3.2.6)から式(3.2.10)のかわりに次式が成り立つ。すなわち基板部と原料部の両領域において



基板部においてはさらに次式が成り立つ。



一方原料部には固相GaSbが存在せず、GaSbは実質的に輸送されないため式(3.2.19)のかわりに、原料部では次式が成り立つ。

$$n_{\text{GaI}}^{\text{l}} + n_{\text{GaI}_3}^{\text{l}} = n_{\text{GaI}}^{\text{h}} + n_{\text{GaI}_3}^{\text{h}} \quad (3.2.20)$$

上の各7組の式と式(3.2.11)、式(3.2.12)を連立して解くことにより、輸送速度を計算できる。計算に用いた平衡定数K1' - K7'を表3.2.2にまとめた。550 - 600℃系での輸送速度をGaSb-GaSb-I₂系の結果とともに図3.2.2に示す。

またGaSb-GaSb-I₂系における各気相分子ごとの輸送速度をN_{I₂} = 0.01 mg/cm³の条件のもとで計算すると表3.2.3のようになる。すなわちGaSbの輸送に関する気相分子は主にGaI, GaI₃, Sb₄であることがわかる。このことよりGaSb-GaSb-I₂系における成長は図3.2.3に示すような輸送機構によって行われていると考えられる。またGaSb-Al_xGa_{1-x}Sb-I₂系において同様の計算を行うと、ヨウ素濃度が7×10⁻³ mg/cm³の時の各気相成分の輸送速度は表3.2.4のようになり、その成長機構は図3.2.4のようであろうと考えられる。

表3.2.2 GaSb-AlSb-I₂系の熱力学計算に用いた平衡定数。

$$K1' = \exp(8.96 - 1.80 \times 10^4 / T + 0.481 \ln T) / RT$$

$$K2' = \exp(31.9 - 2.39 \times 10^4 / T - 1.501 \ln T) / RT$$

$$K3' = RT \exp(-22.4 + 3.96 \times 10^4 / T + 0.721 \ln T)$$

$$K4' = \exp(33.5 - 2.10 \times 10^4 / T - 1.851 \ln T) / RT$$

$$K5' = RT \exp(-23.1 + 2.72 \times 10^4 / T + 0.801 \ln T)$$

$$K6' = RT \exp(-25.7 + 3.11 \times 10^4 / T + 0.961 \ln T)$$

$$K7' = RT \exp(-21.1 + 2.48 \times 10^4 / T + 0.891 \ln T)$$

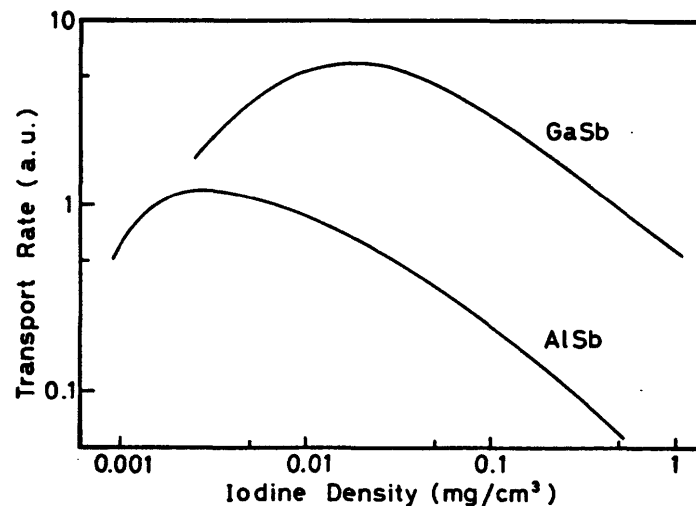


図3.2.2 成長温度550-600℃系でのGaSb-GaSb-I₂系(GaSb)とGaSb-AlSb-I₂系(AlSb)における輸送速度のヨウ素濃度依存性。

表 3. 2. 3 GaSb-GaSb-I₂系でヨウ素濃度が1×10⁻²mg/cm³の時の各気相成分の輸送速度。

成長温度系	GaI	GaI ₃	Sb ₂	Sb ₄	SbI ₃	I	I ₂
550-600℃	8.2 ×10 ⁻⁶	-2.7 ×10 ⁻⁶	2.3 ×10 ⁻⁸	1.3 ×10 ⁻⁶	-4.5 ×10 ⁻¹⁰	6.3 ×10 ⁻⁹	-6.5 ×10 ⁻¹¹
600-650℃	2.3 ×10 ⁻⁶	-7.5 ×10 ⁻⁷	3.5 ×10 ⁻⁸	3.6 ×10 ⁻⁷	-1.2 ×10 ⁻¹⁰	5.0 ×10 ⁻¹⁰	-1.4 ×10 ⁻¹⁰

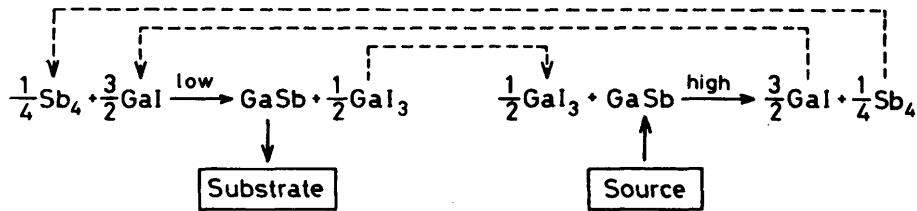


図 3. 2. 3 GaSb-GaSb-I₂系における輸送機構。

表 3. 2. 4 GaSb-Al_xGa_{1-x}Sb-I₂系でヨウ素濃度が7×10⁻³mg/cm³の時の各気相成分の輸送速度。

成長温度系	GaI	GaI ₃	AlI	AlI ₃	Sb ₂	Sb ₄	SbI ₃	I	I ₂
550-600℃	8.4 10 ⁻⁴	-4.2 10 ⁻⁴	6.9 10 ⁻⁵	6.3 10 ⁻⁴	4.1 10 ⁻⁴	1.4 10 ⁻⁴	-4.7 10 ⁻⁷	-3.3 10 ⁻⁷	9.4 10 ⁻⁶
600-650℃	1.1 10 ⁻³	-4.2 10 ⁻⁴	4.1 10 ⁻⁴	-8.9 10 ⁻⁵	4.9 10 ⁻⁴	4.9 10 ⁻⁴	-3.5 10 ⁻⁷	-6.2 10 ⁻⁷	1.5 10 ⁻⁵

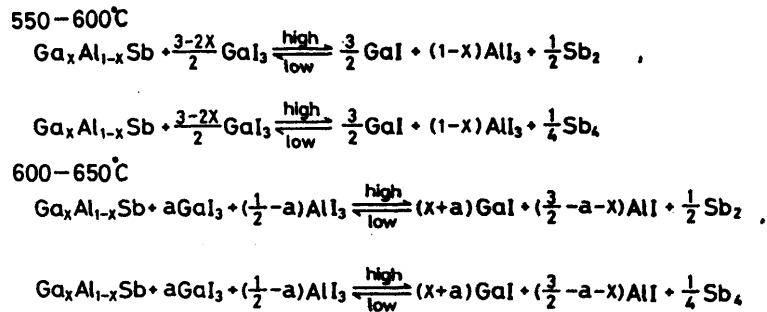


図 3. 2. 4 GaSb-Al_xGa_{1-x}Sb-I₂系における輸送機構。

3. 3 気相エピタキシャル成長実験

原料 $Al_xGa_{1-x}Sb$ は各単体材料 (5N-Al, 6N-Ga, 6N-Sb) から作製した多結晶混晶材料である。各材料を表 3. 3. 1 に示されているエッチング液でエッチングした後、適量を BN ボートに充填し、それを石英管内へ入れ $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下で真空封じした。電気炉で混晶の融点より 50°C 高い温度で融液を十分均一化した後固化させ、その後帯域溶融精製を施した。その結果 Al と Ga の偏析係数の違いにより、インゴット内で混晶組成が不均一となる。それで原料 $Al_xGa_{1-x}Sb$ の混晶比 x は粉末 X 線回折法により格子定数を求め、Vegard の法則を用いて決定した。原料混晶のキャリア密度は $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度であった。

表 3. 3. 1 各材料に対するエッチング液および処理方法。

Al	$1 \text{ HF} + 2 \text{ H}_2\text{O}$	室温	5 - 10 分
Sb	$1 \text{ HF} + 3 \text{ HNO}_3 + 12 \text{ CH}_3\text{COOH}$	室温	3 - 5 分
GaSb	$1 \text{ HF} + 9 \text{ HNO}_3$	室温	1 分
Te	2% Br_2 メタノール	室温	5 - 10 分

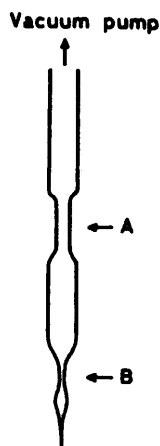


図 3. 3. 1 ヨウ素アンブル用ガラス管

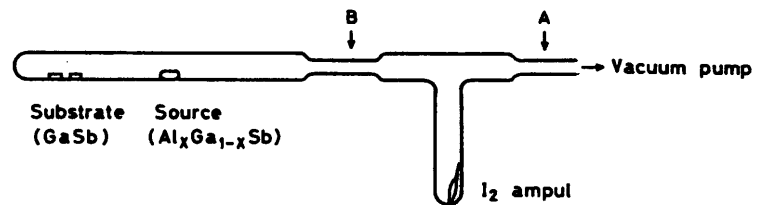


図 3. 3. 2 気相エピタキシャル成長に用いられた反応管。

輸送媒体として用いるヨウ素は必要量を秤量し、図3. 3. 1のような硬質ガラス製アンプルに入れ先端部をドライアイス温度で冷却しながら 5×10^{-6} Torr程度でA点を封じ切る。その後ヨウ素を先端部に輸送させた後B点を封じ切り小さなヨウ素アンプルを作製する。

基板には無添加およびTe添加GaSb(100)面、(111)A面およびB面を用いた。基板は鏡面研磨、化学エッチングを施した後先の多結晶混晶原料とヨウ素アンプルと共に図3. 3. 2のような石英反応管に入れ、 1×10^{-6} Torr以下に真空引きする。 5×10^{-5} Torr程度で反応管全体をバーナーで加熱し、基板、原料などのベーキング処理を行う。A点で真空封じした後クラッシャーでヨウ素アンプルの先端をわり、加熱することによりヨウ素を気化すると共に反応管部をドライアイス温度で冷却しヨウ素を反応管内に析出させる。その後B点で封じ切り反応管を作製する。反応管に封入されたヨウ素量はヨウ素アンプルの重量差を測定することにより決定する。

図3. 3. 3に示されているような位置に原料、基板をセットして成長を始める。成長過程に先だち原料、基板ともに高温部に30分間置き、気相エッチングを施す。その後成長位置に移し成長を開始する。成長終了後は反応管を電気炉外へ取り出し急冷する。

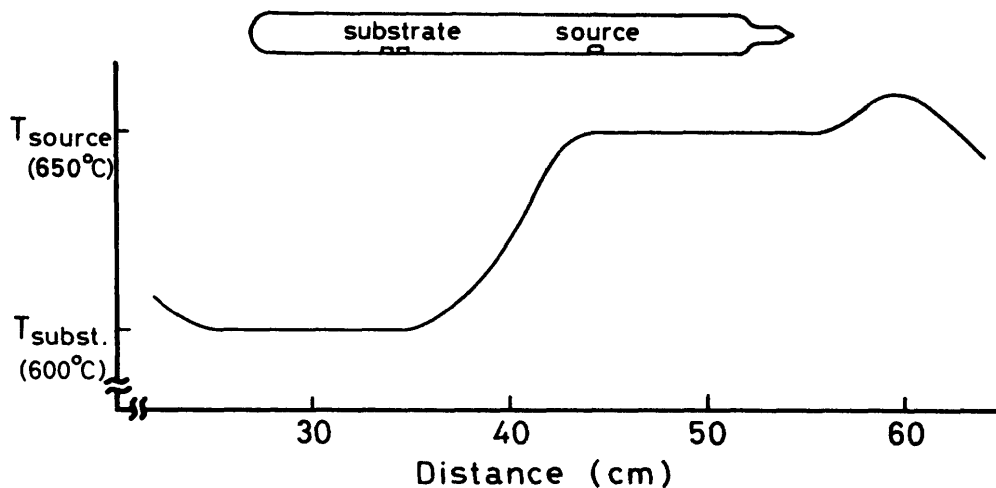


図3. 3. 3 成長に用いられた温度分布と反応管の位置関係。

3. 4 実験結果および考察

3. 4. 1 輸送速度のヨウ素濃度依存性

原料の輸送量を成長前後の原料の重量差を測定することにより求めた。図3. 4. 1に各成長温度系における輸送速度のヨウ素濃度依存性を示す。原料結晶は $Al_{0.4}Ga_{0.6}Sb$ で、輸送時間としては20時間一定とした。実験を行った3種類の温度系（550-600℃系、600-630℃系、600-650℃系）のいずれにおいてもヨウ素濃度が $(0.7-1) \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^3$ の時最大輸送速度を示した。次に原料混晶組成を変化させた場合の輸送速度のヨウ素濃度依存性を図3. 4. 2に示す。実験は基板温度550℃、原料温度580℃一定のもとで行った。 $AlSb$ 組成が大きくなると輸送速度が減少し、 Al 気相成分が輸送されにくいことを示している。これは表3. 2. 4に示されている各気相分子の輸送速度の結果の傾向と一致している。この場合もヨウ素濃度が $(0.7-1) \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^3$ において最大輸送速度を示すことは図3. 4. 1と同様である。

以上の輸送速度のヨウ素濃度依存性は、3. 2節で行った $GaSb-GaSb-I_2$ 系および $GaSb-AlSb-I_2$ 系の計算での最大輸送速度を与えるヨウ素濃度 0.004 mg/cm^3 ($AlSb$ 系) - 0.02 mg/cm^3 ($GaSb$ 系) とほぼ一致している。

3. 4. 2 成長速度の成長時間依存性

以下の実験では、輸送速度が大きいヨウ素濃度である 0.01 mg/cm^3 を主として採用した。 $Al_{0.4}Ga_{0.6}Sb$ を原料とし、550-600℃系において無添加 $GaSb$ (111) B面へエピタキシャル成長させた。成長層をへき開し成長層の厚さを顕微鏡測定した。成長時間に対して成長速度をプロットしたものが図3. 4. 3である。図に示されているように成長時間によらず、成長速度は約 $1 \mu\text{m/h}$ の一定の値を保っている。すなわち3. 2節で述べた不均等化反応が成長時に進行していることに対応していると考えられる。

3. 4. 3 エピタキシャル層表面モルフォロジーの基板面依存性

$Al_{0.4}Ga_{0.6}Sb$ を原料とし、550-600℃反応系で約 0.01 mg/cm^3 のヨウ素濃度を用いて成長させたエピタキシャル相のへき開面写真を図3. 4. 4に示す。エピタキシャル層と基板の界面は $1HCl + 1HNO_3 + 2H_2O$ で1分間エッチングすることによって観察された。写真のように界面は平坦である。また表面写真を図3. 4. 5に示す。写真(a)のように表面の平坦なものが得られている。しかし成長層厚さが20-30 μm と厚くなるとなかには図3. 4. 5(b)および図3. 4. 5(c)に示されているような基板面に依存した特有のモルフォロジーを示すこともある。(111) A面上では図3. 4. 5(b)のように丸みを帯びた三角形であるのに対し、(111) B面の場合は図3. 4. 5(c)のように鋭角的な三角形となり、A面、B面の表面原子の違いによる成長機構の差が形態の違いとなって現れているものと考えられる。

3. 4. 4 原料混晶組成とエピタキシャル層組成との関係

エピタキシャル層の組成制御の観点から、原料の組成と成長層の組成との関係を調べた。

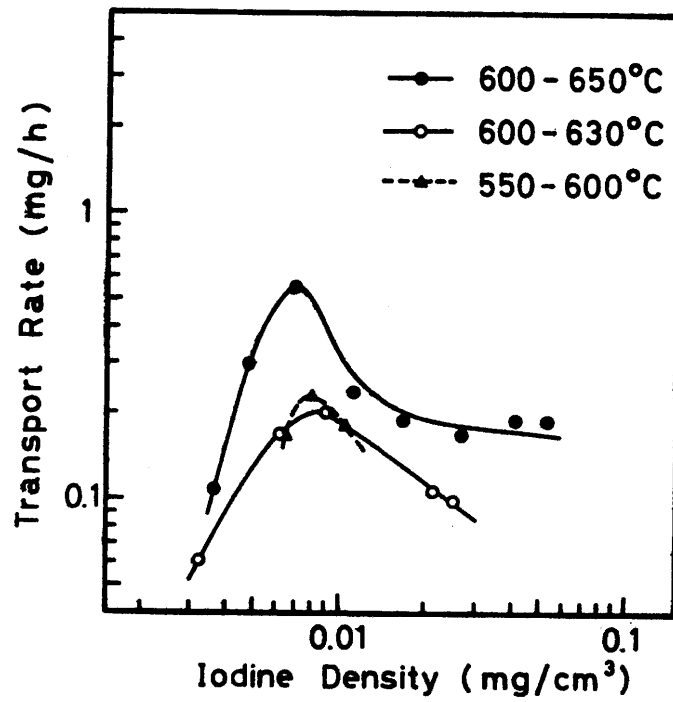


図 3. 4. 1 輸送速度のヨウ素濃度依存性。原料が $Al_{0.1}Ga_{0.9}Sb$ で成長系温度を変化した場合。

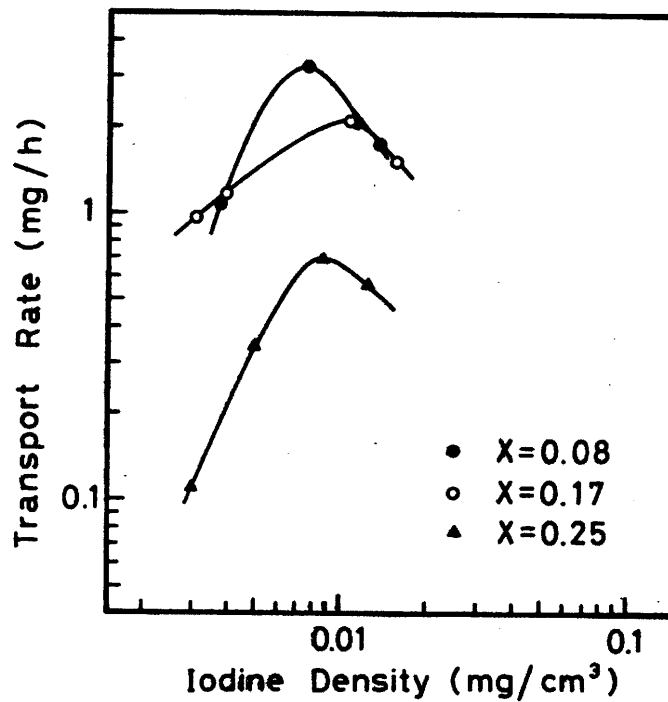


図 3. 4. 2 輸送速度のヨウ素濃度依存性。成長系温度を $550-580^{\circ}C$ 系一定とし原料混晶組成を変化した場合。

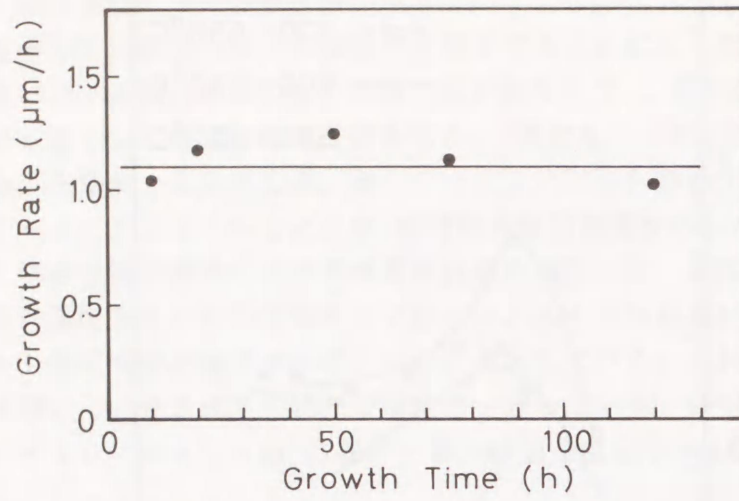


図3. 4. 3 成長速度の成長時間依存性。

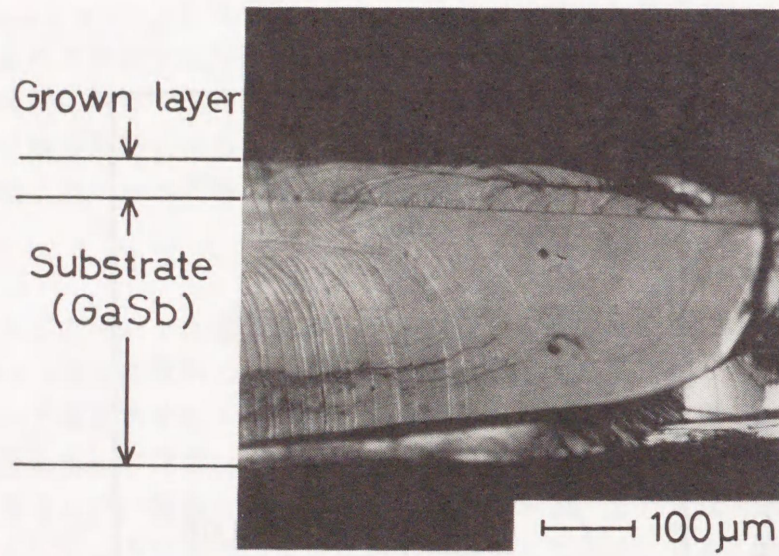


図3. 4. 4 気相エピタキシャル層のへき開断面顕微鏡写真。

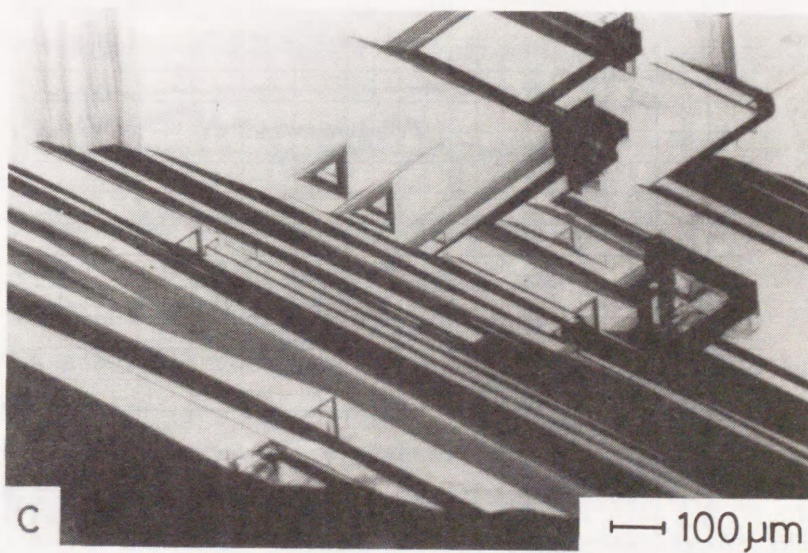
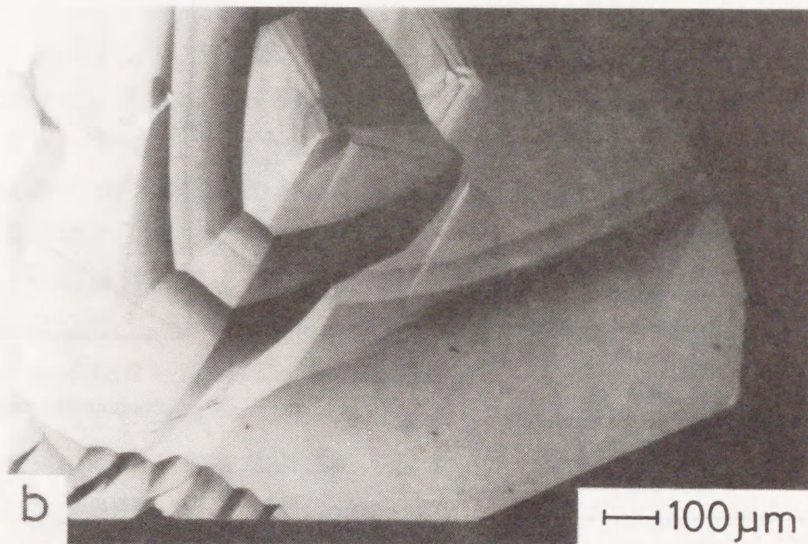
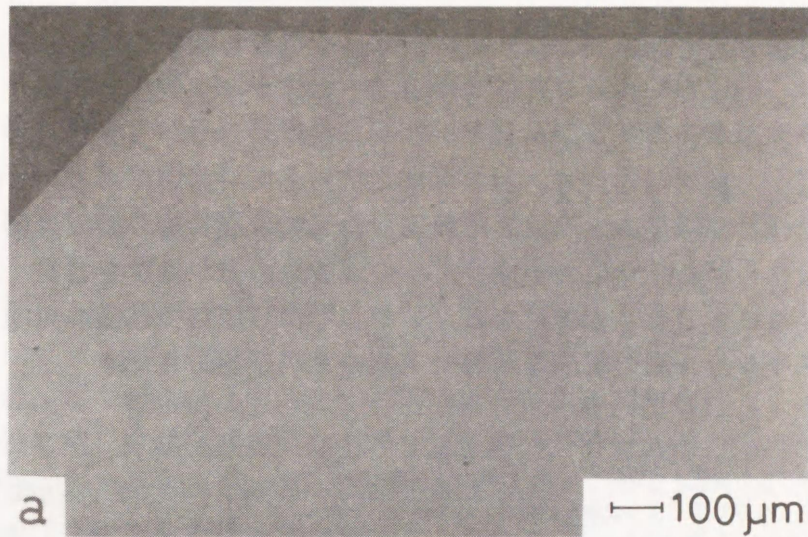


図3. 4. 5 気相エピタキシャル層の表面写真。(a) (111) B面基板、
 (b) (111) A面基板、(c) (111) B面基板。エピ層が
 厚い場合(b)、(c)のような基板面依存性を示すこともある。

原料多結晶混晶に対しては粉末X線回折により格子定数を求め、Vegardの法則を適用して組成を決定した。エピタキシャル層に対しては、X線マイクロアナライザ(XMA)、および反射スペクトルを利用した。エピタキシャル層に対して評価されたAlSb組成を表3.4.1に示す。表に示されているようにXMAと反射測定によるエピ層の組成はほぼ同じ値を与えている。以上のようにして評価した原料と成長層の組成の関係を図3.4.6に示す。図よりわかるようにAl成分よりGa成分の方が輸送され易く、エピタキシャル層は原料よりもGaSbリッチになる。しかしながら原料多結晶の組成を制御することにより、エピタキシャル層の組成を制御できることが確認できた。

表3.4.1 XMAと反射実験から評価したエピタキシャル層の組成。
成長温度系は550-600℃系、ヨウ素濃度は約0.01mg/cm³。

原料結晶 (X線回折)	エピ層	
	XMA	反射
0.04	0.0	0.03
0.22	0.15	
0.44	0.15	0.14
0.44	0.18	0.17
0.44	0.32	
0.45	0.30	0.32
0.58	0.38	0.40
0.67	0.40	0.42
0.67	0.43	0.46
0.74	0.41	
0.89	0.76	
0.89	0.85	

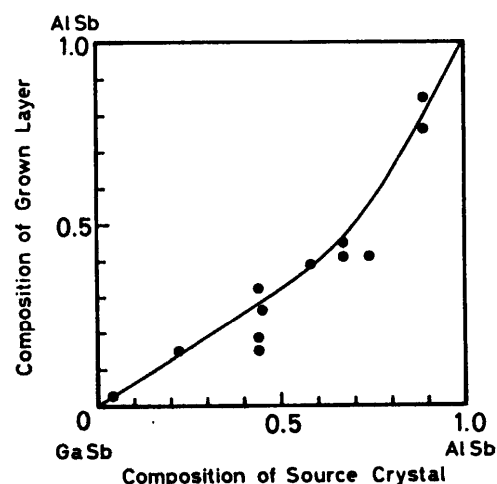


図3.4.6 原料組成とエピタキシャル層組成との関係。

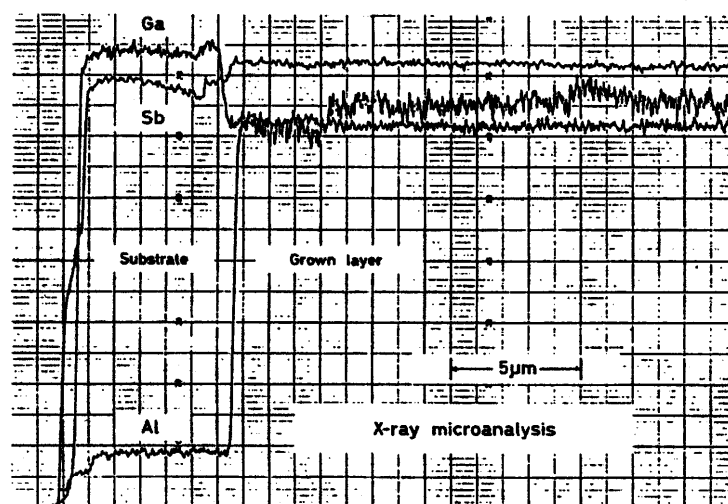


図3.4.7 2°の角度研磨をしたAl_{0.32}Ga_{0.68}Sbエピタキシャル層のXMAによる深さ方向の組成分布。

3. 4. 5 エピタキシャル層内での組成分布

550-600°C反応系において成長させた厚さ約20 μmの $Al_{0.32}Ga_{0.68}Sb$ エピタキシャル層に対して2°の角度研磨を施し、XMAにより組成分布を測定した。図3.4.7に示されている結果からわかるように成長層内での組成は十分均一である。これは成長に参与する反応が成長過程中変化することなく同じように進行していることに対応している。

3. 5 結言

本章においては、ヨウ素を輸送媒体とする不均等化反応を利用した $Al_xGa_{1-x}Sb$ の閉管式気相成長法に関して輸送速度の熱力学計算を行うと共に $Al_xGa_{1-x}Sb$ 混晶に対して成長実験を行った。得られた結果を次にまとめる。

(1) ヨウ素を輸送媒体とする $GaSb-GaSb-I_2$ 系、 $GaSb-AlSb-I_2$ 系および $GaSb-Al_xGa_{1-x}Sb-I_2$ 系の不均等化反応に対する熱力学計算により、反応時には AlI 、 AlI_3 、 GaI 、 GaI_3 、 Sb_2 、 Sb_4 の気相成分がおもに輸送に参与することがわかった。それらの結果をもとに $GaSb-GaSb-I_2$ 系および $GaSb-Al_xGa_{1-x}Sb-I_2$ 系における成長機構を考察した。

(2) 輸送速度はあるヨウ素濃度において最大値を示す。実験によると550°Cから650°Cの反応系温度では、 $(0.7-1) \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^3$ のヨウ素濃度において輸送速度が最大となり、それは計算による結果とほぼ一致した。

(3) 550-600°C系で、 $Al_{0.4}Ga_{0.6}Sb$ を原料としたときの成長速度は成長時間によらず約1 μm/hというほぼ一定の値を得た。

(4) 成長層が薄い場合には厚さの均一性は良く、表面も平坦なものが得られる。しかし厚さが20-30 μmと厚くなると表面モルフォロジーに基板面方位の影響が現れてくるものがある。

(5) エピタキシャル層の組成は原料多結晶の組成によって制御できる。しかし原料組成よりも $GaSb$ リッチな組成となる。

(6) エピタキシャル層内の組成は十分均一な分布が得られる。

参考文献

- 1) 永井治男、安達定雄、福井孝志：「Ⅲ-V族混晶半導体」(コロナ社、東京、1986)。
- 2) H. Schafer, H. Jacob and K. Etzel: Z. für anorg. Chem. 286 (1956) 27.
- 3) 佐藤一雄：物性定数推算法 (丸善、昭和45年) p.150.
- 4) L. Barin and O. Knacke: "Thermodynamical Properties of Inorganic Substance", (Springer, Berlin, 1973).
- 5) R. R. Fergusson and T. Gabor: J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 584.
- 6) R. H. Cox and M. J. Pool: J. Chem. Eng. Data 12 (1967) 247.
- 7) O. Kubachevski and E. L. Evans: "Metallurgical Thermochemistry", (Pergamon Press, England, 1967).

第4章 気相エピタキシャル成長 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ の電氣的評価

4.1 緒言

エピタキシャル層の電氣的特性は材料の基礎的データの一つであり、半導体材料においては素子への応用面で欠かすことのできないものである。その電氣的特性は材料としての基本物性値である比抵抗、キャリア密度などと素子の基本となるpn接合などの特性とに分けることができる。

半導体材料の比抵抗などの測定には van der Pauw法¹⁾がもっとも広く用いられている。しかしエピタキシャル層に対する測定においては基板の影響を除くため、基板に半絶縁性結晶を用いたり、エピタキシャル層と反対の伝導性の基板を用いそれによって形成されるpn接合の空乏層による分離を行うなどの工夫をしなければならない。ところが $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ エピタキシャル層においては、半絶縁性の GaSb 基板や良好なpn接合を得ることが困難であるため、通常 van der Pauw法を使用することができない。

一方pn接合の特性としては電流-電圧 (I-V) 特性、容量-電圧 (C-V) 特性が基本的なものであり、それらによりバルクおよび界面などに関する評価が行える。

本章では、4.2節で第3章の気相成長法で得られた $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ エピタキシャル層に対する比抵抗、キャリア密度の測定結果を、4.3節においてn形不純物の添加特性について述べる。さらに4.4節で基板とエピタキシャル層によって作られたpnヘテロ接合のI-V特性およびC-V特性について言及する。そして4.5節においてまとめを行う。

4.2 比抵抗、移動度、キャリア密度の測定

4.2.1 測定法

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ エピタキシャル層においては半絶縁性 GaSb 基板や良好な特性を持つpn接合を得ることが困難であるので、比抵抗などの測定において基板の影響を考慮しなければならない。

厚さ方向 (z軸とする) に比抵抗などの分布を持つ試料のsheet conductance σ_t とホール起電圧 V_t^H は次式で表される。²⁾

$$\sigma_t = \int_0^t \sigma(z) dz \quad (4.2.1)$$

$$V_t^H = \frac{I_t B}{\sigma_t^2} \int_0^t \sigma(z) \mu_H(z) dz \quad (4.2.2)$$

ただし $\sigma(z)$ は導電率、 $\mu_H(z)$ はホール移動度、 t は試料の厚さ、 I_t は試料電流、 B は磁束密度である。したがって $\sigma_t - t$ および $(V_t^H \sigma_t^2 / I_t B) - t$ のグラフを微分することにより、導電率および移動度の厚さ方向の分布を求めることができる。

4.2.2 実験結果および考察

エピタキシャル成長は基板温度 550°C 、原料温度 600°C 、ヨウ素濃度 $9 \times 10^{-3} \text{ mg/cm}^3$ で、原料結晶に $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{Sb}$ を用いて、無添加p形 GaSb ($p=1$

$-2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 基板に行った。得られたエピタキシャル層に対して、sheet conductanceおよびホール起電圧の測定と試料表面のエッチングを繰り返すことによって得られた結果を図4. 2. 1に示す。この結果より得られた比抵抗、ホール移動度、キャリア密度の分布を図4. 2. 2に示す。図より基板部においてはキャリア密度は一様であり、その値も公称値とほぼ等しく測定法が妥当であることが確認できる。エピタキシャル層においては基板との界面近くで約 $15 \mu\text{m}$ にわたってキャリア密度が高くなっている場所があり、その後成長が進むにしたがい減少する傾向がみられる。この傾向はエピタキシャル層の厚さが $20-30 \mu\text{m}$ 以上ある試料では観測されたが、 $20 \mu\text{m}$ 程度以下の成長層の場合にはキャリア密度が高いままで減少する傾向はみられなかった。

基板との界面付近でキャリア密度が高くなっていることを検討するために、 600°C で1時間水素雰囲気中でアニーリング実験を行った。比抵抗のアニーリング前後の測定結果を図4. 2. 3に示す。図のように基板-成長層の界面付近での比抵抗の分布の形はアニーリング前後でほとんど変化しておらず、不純物の拡散による再分布などの傾向は認められない。いくつかの混晶組成の試料および基板のアニーリング前後の測定結果を表4. 2. 1にまとめてある。この表の成長層に対する値は基板-成長層界面付近での比抵抗が小さくなっている場所での値を示してある。成長実験に使用していない基板のみのアニーリング実験においては回復現象は見られず、それらの値は成長実験に用いた基板のアニーリング後の値とよく一致している。このことは成長終了後の急冷時に導入された格子欠陥などにより高キャリア密度になったものが、アニーリングにより回復したものと考えられる。成長層での界面付近の高キャリア密度は、基板との格子不整合と成長終了後の急冷により導入される格子欠陥が原因しているものと考えられる。

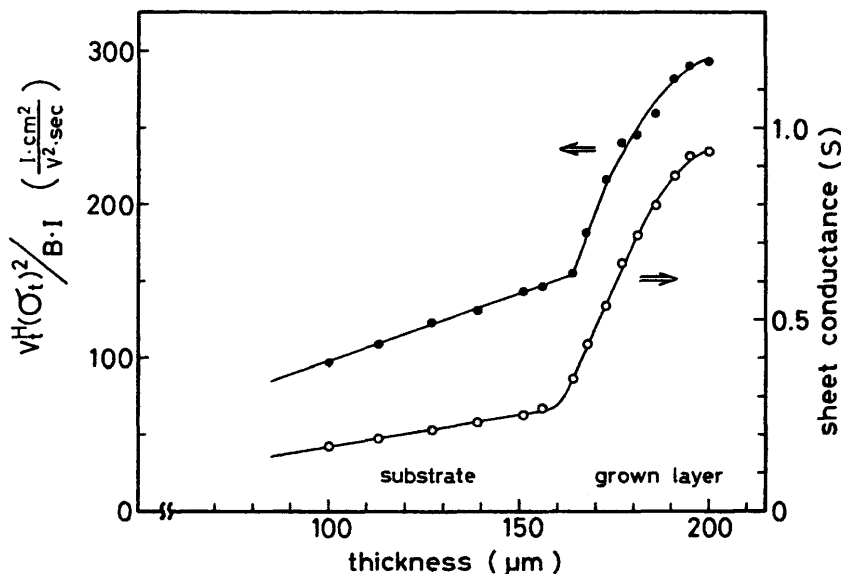


図4. 2. 1 sheet conductanceとホール起電圧の測定結果。

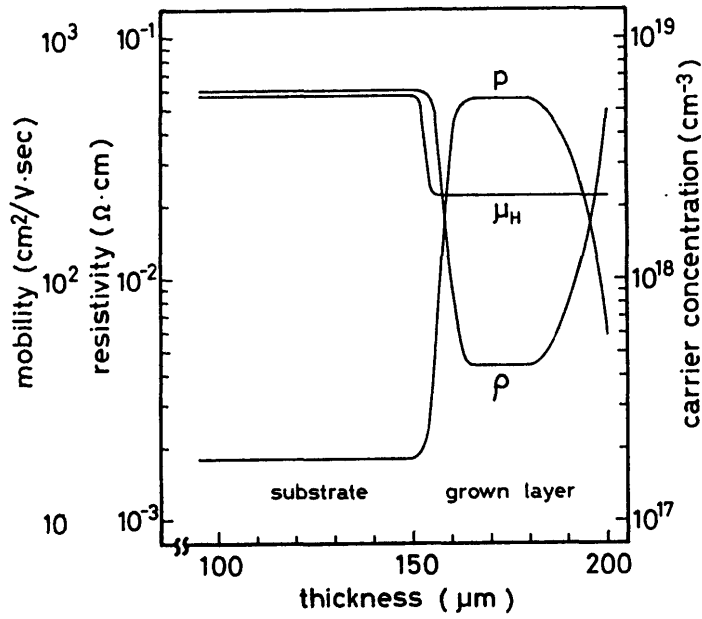


図4. 2. 2 比抵抗、ホール移動度、キャリア密度の分布。

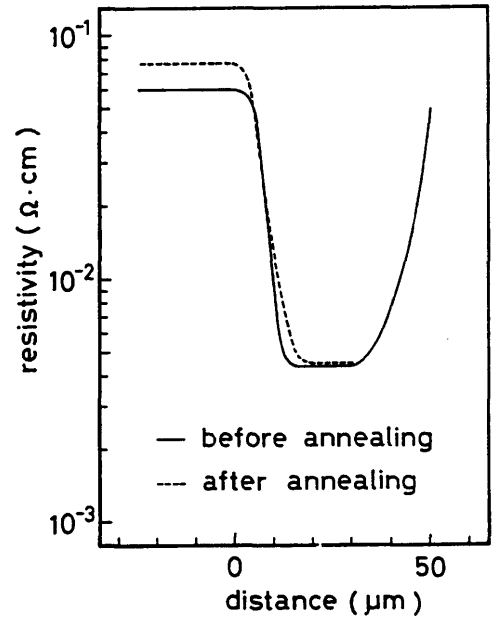


図4. 2. 3 比抵抗のアニーリング効果。

表4. 2. 1 エピタキシャル層および基板のアニーリング前後での電気的特性

原料組成 x	アニーリング	エピタキシャル層			基板		
		ρ	μ_H	p	ρ	μ_H	p
0.25	前	4.4×10^{-3}	220	6.5×10^{18}	6.0×10^{-2}	570	1.8×10^{17}
0.25	後	4.5×10^{-3}	380	3.7×10^{18}	7.7×10^{-2}	850	9.5×10^{16}
0.80	前	4.7×10^{-3}	200	6.5×10^{18}	6.9×10^{-2}	650	1.4×10^{17}
0.80	後	5.0×10^{-3}	250	5.0×10^{18}	8.0×10^{-2}	810	9.6×10^{16}
GaSb	前				7.7×10^{-2}	770	1.1×10^{17}
GaSb	後				7.7×10^{-2}	810	1.0×10^{17}

ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$], μ_H [$\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$], p [cm^{-3}]

4. 3 不純物添加

4. 3. 1 不純物添加の方法

$\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ は無添加成長を行うと成長法によらず通常p形伝導を示す。そのためn形結晶の成長には不純物を添加しなければならない。本研究では不純物としてTeを用いた。第3章で述べた原料混晶多結晶の作製時に適当量のTeを仕込むことにより 10^{18} – 10^{19}cm^{-3} 程度のキャリア密度を持つ多結晶を作製し、それを原料結晶として先の成長実験と同様に成長を行った。

エピタキシャル層のキャリア密度を制御するために、異なったキャリア密度を有するn形原料多結晶を用いた実験ならびにn形原料と無添加p形原料を同時に用いる実験を行った。

n形エピタキシャル層の電気的特性はn形GaSb基板上に成長させたものに対して、

4. 2. 1で述べた修正 van der Pauw法により測定した。

4. 3. 2 実験結果および考察

GaSbエピタキシャル層における、原料結晶のキャリア密度とエピタキシャル層のキャリア密度との関係を図4. 3. 1に示す。図に示されているように原料のキャリア密度でエピタキシャル層のキャリア密度が制御できることがわかる。さらに一例として $\text{Al}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{Sb}$ エピタキシャル層内のキャリア密度の分布の測定結果を図4. 3. 2に示す。エピタキシャル層内でのsheet conductanceなどの測定結果が直線によく乗っており、成長層内でのキャリア密度は一様に分布していることがわかる。

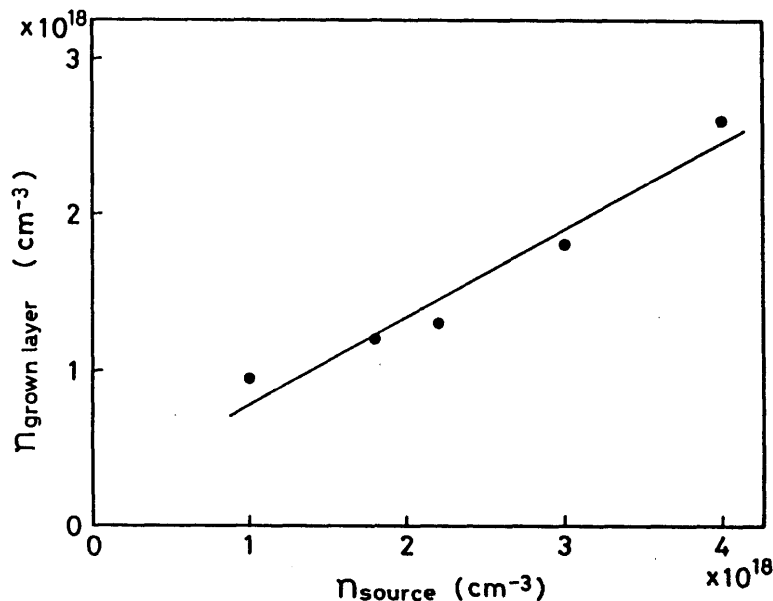


図4. 3. 1 原料結晶のキャリア密度とエピタキシャル層のキャリア密度との関係。

数種類の混晶組成に対するTe添加n形 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ エピタキシャル層の電気的特性を表4.3.1にまとめた。表の中の試料のキャリア密度はほぼ同程度のものであるが、移動度に関してはGaSbエピタキシャル層では $1600\text{ cm}^2/\text{Vs}$ というかなり大きい値が得られているのに対し、AlSb組成が0.2程度であっても移動度の低下がみられる。これは4.2節でp形エピタキシャル層が基板との界面付近で特性が劣化していたことと対応しており、格子不整合による界面付近での格子の乱れによるものと考えられる。

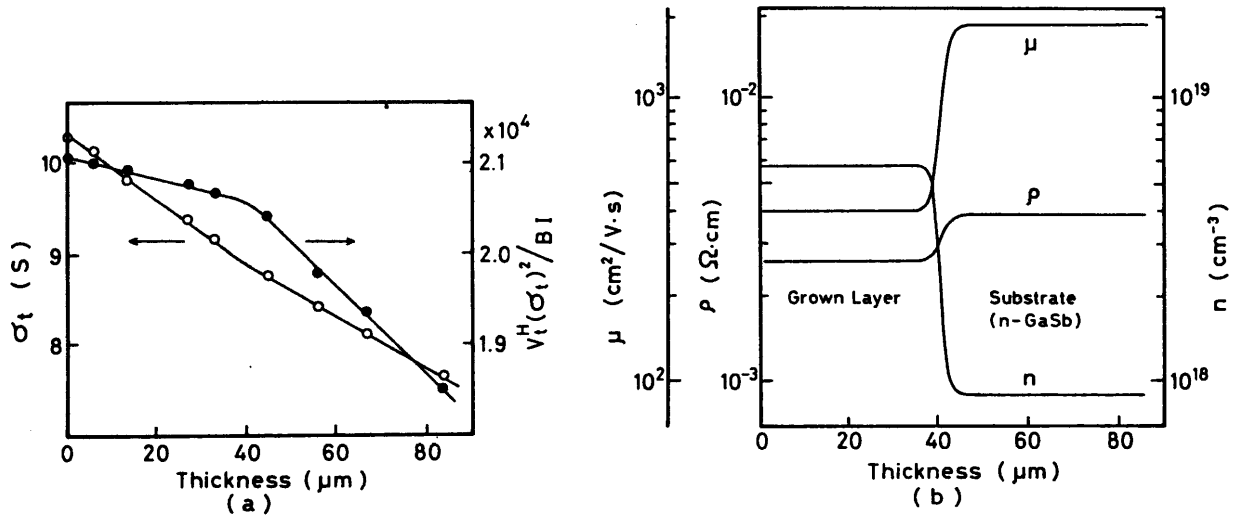


図4.3.2 Te添加n形 $\text{Al}_{0.99}\text{Ga}_{0.01}\text{Sb}$ エピタキシャル層の電気的特性の測定結果。(a) sheet conductance とホール起電圧、(b) 比抵抗、移動度、キャリア密度。

表4.3.1 Te添加n形 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ エピタキシャル層の電気的特性

原料組成 x	エピ層の電気的特性		
	ρ [$\Omega\cdot\text{cm}$]	μ [cm^2/Vs]	n [cm^{-3}]
0.0	4.3×10^{-3}	1600	9.1×10^{17}
0.08	2.6×10^{-3}	400	6.0×10^{18}
0.17	5.2×10^{-3}	340	3.7×10^{18}
0.25	4.0×10^{-3}	360	4.4×10^{18}

4. 4 n-Al_{0.16}Ga_{0.84}Sb/p-GaSbダイオードの電気的特性

4. 4. 1 n-Al_{0.16}Ga_{0.84}Sb/p-GaSbダイオードの作製

前節で述べたTe添加法により、無添加 p形 GaSb (100) 面基板上に n形 Al_{0.16}Ga_{0.84}Sbエピタキシャル層を成長させた。成長条件としては基板温度550℃、原料温度580℃、ヨウ素濃度 $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$ であった。van der Pauw法によるn形エピタキシャル層のキャリア密度は $4.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、p形基板は $1.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。オーミック性電極は、n-Al_{0.16}Ga_{0.84}SbにはSnを440℃で、p-GaSbにはInを360℃で5分間水素雰囲気中で合金化した。

ダイオードはメサエッチングにより形成し、表面に露出している接合部にはKOH溶液での電解エッチングをほどこした。顕微鏡測定により接合面積は $1.25 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ と見積った。

4. 4. 2 実験結果および考察

上記のようにして作製されたダイオードに対して206-300Kの温度範囲でI-V特性を測定した。その結果を図4. 4. 1に示す。順方向電流は $\ln I_f - V$ の関係が直線に乗っており、 $I_f \propto \exp(V/\eta kT)$ の η の値は測定温度範囲で1-2の間の値をとっている。順バイアス電圧0.14Vと0.18Vの時順方向電流に対して $\ln I_f - T$ の関係をプロットすると図4. 4. 2のようになる。低温領域(<250K)では $\ln I_f$ はTと比例しているが、高温領域では $1/T$ に比例するようになる。

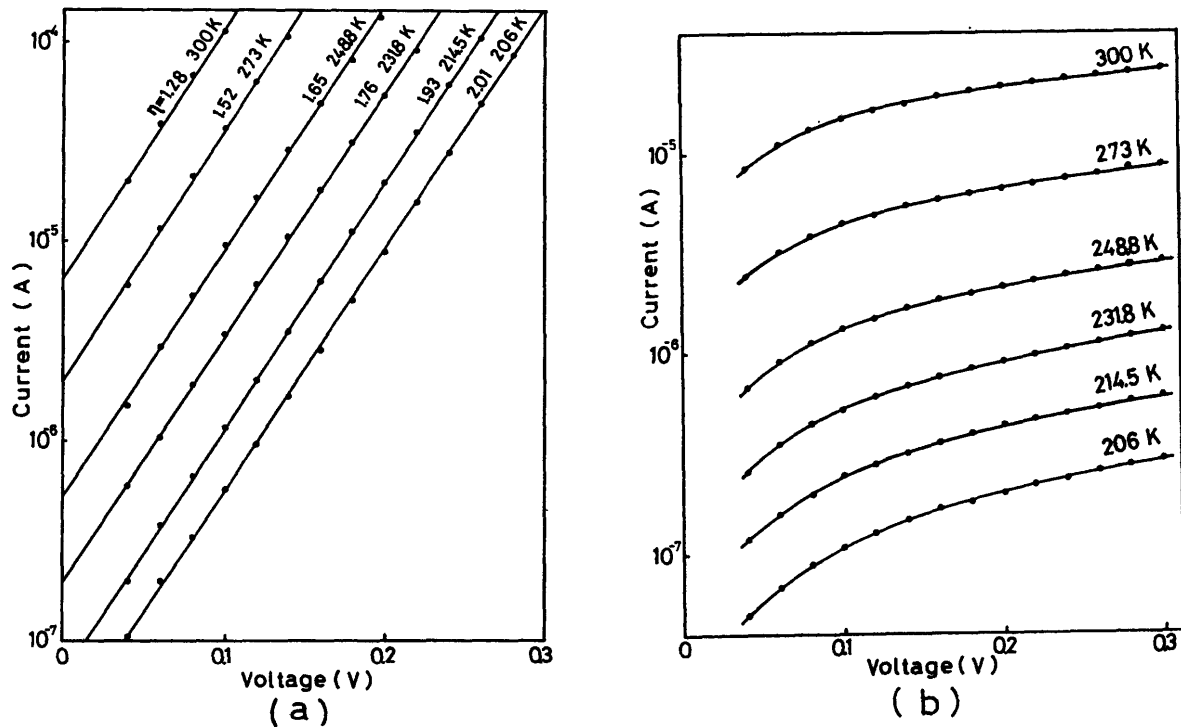


図4. 4. 1 n-Al_{0.16}Ga_{0.84}Sb/p-GaSbのI-V特性。
(a) 順方向電流、(b) 逆方向電流。

p-nヘテロ接合における拡散過程による順方向電流は $I_f = A \exp(V/kT)^{3,4)}$ で表される。一方再結合トンネリング過程による場合は $I_f = A' \exp(V/V_0) \exp(T/T_0)^{5)}$ と表される。したがって上記の結果は高温領域ではおもに拡散過程により、低温になると再結合トンネリング過程が重要になってくることを示している。そして η の値が低温になるにしたがい増加していることと定性的に一致している。

他方逆方向電流は高温領域では飽和を示す傾向がみられるが、低温になるにしたがい飽和の傾向が弱くなる。これは順方向電流において低温で再結合トンネリング過程が重要になってくるという傾向と一致している。

同じダイオードに対するC-V特性の測定結果が図4.4.3に示されている。このグラフの傾きよりn形 $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{Sb}$ 層のキャリア密度を計算すると $2.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ となり、van der Pauw法により得た $4.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とほぼ同じ値である。また測定点が直線に乗っておりエピタキシャル層内で不純物は均一に分布していることがわかる。

GaSbおよびAlSbで報告されている諸定数⁶⁻⁸⁾を用いて、n- $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{Sb}/\text{p-GaSb}$ ヘテロ接合の室温でのエネルギーバンド図を描くと図4.4.4のようになる。拡散電位は0.73Vとなるが、図4.4.3のC-V測定の結果から得られる見かけの拡散電位は0.65Vであり差がある。これは荷電状態の界面準位を考慮することにより説明できる。

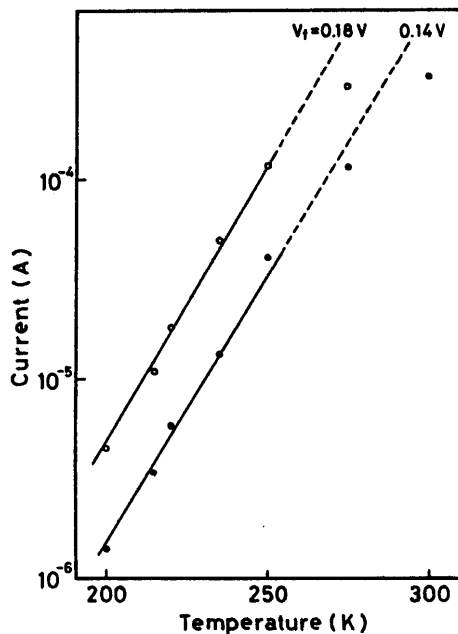


図4.4.2 n- $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{Sb}/\text{p-GaSb}$ の順方向電流の温度依存性。

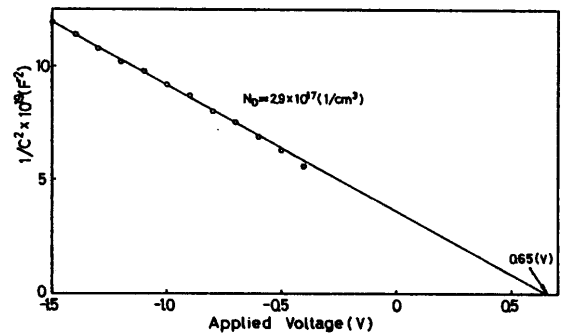
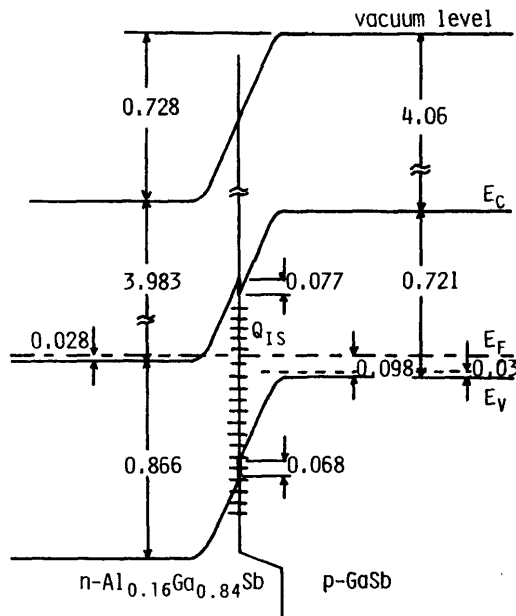


図4.4.3 n- $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{Sb}/\text{p-GaSb}$ のC-V特性。

接合界面に荷電準位 N_{IS} が存在するとき、 $1/C^2 - V$ のプロットで電圧軸を切る電圧（見かけの拡散電位） V_D' は次式で与えられる。⁹⁾

$$V_D' = V_D - \frac{(q N_{IS})^2}{2q(\epsilon_{GaSb} N_{GaSb} + \epsilon_{AlGaSb} N_{AlGaSb})} \quad (4.4.1)$$

ここで V_D は界面準位のないヘテロ接合の拡散電位、 q は電荷素量、 ϵ と N は各材料の誘電率とキャリア密度である。今 $N_{AlGaSb} = 2.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $N_{GaSb} = 1.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とすると、界面準位として $9.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 存在することになる。一方 $Al_{0.16}Ga_{0.84}Sb$ と $GaSb$ の (100) 面でのダングリングボンド密度はそれぞれの格子定数 6.101 \AA 、 6.095 \AA より $5.373 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、 $5.384 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ と計算される。したがって界面でのダングリングボンドの密度は $1.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ と見積ることができる。この値は先に式 (4.4.1) より求めた界面準位の値 $9.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ とよく一致する。したがって $n-Al_{0.16}Ga_{0.84}Sb/p-GaSb$ 界面には格子不整合による界面準位が存在していると考えられる。



	E_g	α	E_{Te}	ϵ
GaSb	Mathieu	Gobell	Pistoulet	Hass
AlSb	ibid.	Fisher	Ghanekar	Shaw

H.Mathieu et al: Phys. Rev. B12(1975)5846.
 G.W.Gobell et al: ibid. 137(1965)A245.
 T.E.Fisher: ibid. 139(1965)A1228.
 B.Pistoulet et al.: Solid State Commun. 8(1970)897.
 K.M.Ghanekar et al.: Phys. Rev. 146(1966)505.
 M.Hass et al.: Phys. Chem. Solids 23(1962)1099.
 D.Shaw et al.: Brit. J. Appl. Phys. 14(1963)295.

$$V_D' = V_D - \frac{(Q_{IS})^2}{2q(\epsilon_{AlGaSb} \cdot N_{AlGaSb} + \epsilon_{GaSb} \cdot N_{GaSb})}, \quad Q_{IS} = q \cdot N_{IS}.$$

図 4. 4. 4 $n-Al_{0.16}Ga_{0.84}Sb/p-GaSb$ のエネルギーバンド図。

4. 5 結言

本章では第3章で述べたヨウ素を輸送媒体とする不均等化反応を利用した閉管式気相成長法により成長させた無添加 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 層の電氣的評価を行った。さらにエピタキシャル層への不純物添加の実験を行い、それを利用して $n\text{-Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{Sb}/p\text{-GaSb}$ のヘテロ接合を作製した。そのダイオードに対する電氣的特性の測定を行うと共に、その結果をもとに界面に対する評価を加えた。それらの結果を次にまとめる。

(1) 無添加 p 形 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ では基板との界面付近で格子不整合による欠陥にもとずくと思われるキャリア密度の高い領域が $15\text{--}20\ \mu\text{m}$ にわたって存在する。その領域でのキャリア密度は $(5\text{--}7) \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ である。エピタキシャル層がさらに厚くなると次第にキャリア密度は低下していく。

(2) Te を用いた不純物添加の実験においては、原料結晶のキャリア密度によりエピタキシャル層のキャリア密度を制御でき、不純物はエピタキシャル層内で均一に添加される。

(3) $n\text{-Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{Sb}/p\text{-GaSb}$ ヘテロ接合の $I\text{--}V$ 特性より、その電流輸送機構として高温領域 ($> 250\ \text{K}$) では拡散過程が、低温領域では再結合トンネリング過程が重要であることが示された。また $C\text{--}V$ 特性によって、接合界面に格子不整合によるダングリングボンドに基づくと考えられる界面準位が存在することが示された。

参考文献

- 1) L. J. van der Pauw: Philips Res. Rep. 13 (1958) 1.
- 2) T. Arizumi, T. Nishinaga and M. Kakehi: Jpn. J. Appl. Phys. 7 (1968) 468.
- 3) R. L. Anderson: Solid-State Electron. 5 (1962) 341.
- 4) R. L. Anderson: IRE Trans. ED-9 (1962) 509.
- 5) P. C. Newman: Electron Lett. 1 (1965) 365.
- 6) T. E. Fisher: Phys. Rev. 139 (1965) A1228.
- 7) G. W. Gobeli and F. G. Allen: Phys. Rev. 137 (1965) A245.
- 8) H. Mathieu, D. Auvergen, P. Merle and K. C. Rustagi: Phys. Rev. B12 (1975) 5846.
- 9) J. P. Donnelly and A. G. Milnes: IEEE Trans. Electron Devices ED-14 (1967) 63.

第5章 気相エピタキシャル成長 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ の光学的評価

5.1 緒言

半導体材料の光学的特性はそのエネルギーバンド構造と密接な関係があり^{1,2)}、電気的特性とともに物性を解明する上で多くの知見を与えてくれる。また光電素子として利用する場合には、その光学特性の理解は必須のものとなる。

光学的特性の評価手段としては大別すると吸収や反射スペクトルを測定する受動的な方法と、発光スペクトルを測定する能動的な方法とがある。それぞれ実験の目的によりさらに各種の手段が使用されている。本研究においては他の測定法と比べかなり簡単な設備で測定可能であり、また試料の調製も比較的容易である反射率スペクトルの測定を行った。そしてバンド構造が混晶組成により変化することを利用して、反射率測定よりエピタキシャル層の混晶組成を求めることができることを確認した。さらに反射率スペクトルに Kramers-Kronig 解析を適用し、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ の屈折率や消衰係数など光学定数を算出した。

本章では5.2節において反射率の測定結果および混晶組成との関係を述べ、5.3節で反射率スペクトルの解析について述べる。5.4節においてまとめを行う。

5.2 反射率スペクトルの測定

反射率測定に用いた試料は原料結晶に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ($x=0.05-0.7$)、基板に無添加 GaSb (111) B面を用い、基板温度 550°C 、原料温度 600°C ($550-600^\circ\text{C}$ 系) および $600-630^\circ\text{C}$ 系、ヨウ素濃度約 $8 \times 10^{-3} \text{ mg/cm}^3$ の反応系で成長させたものである。反射率測定は as grown 表面に対してほぼ垂直入射の条件で室温において行った。測定波長は $250-700 \text{ nm}$ である。

反射率スペクトルにはいくつかのピークが見られる。それらはエネルギーバンド構造の特異点に対応し、今回測定した波長範囲では図5.2.1に示されている $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ のバンド構造³⁾ における E_1 、 $E_1 + \Delta_1$ および E_2 に対応する3つのピークが見られる。

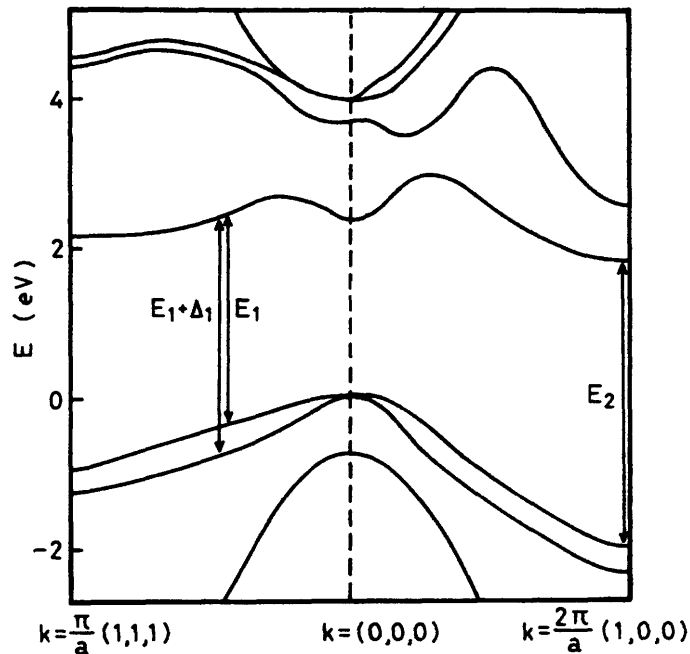


図5.2.1 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ のエネルギーバンド構造と反射スペクトルのピークに対応するエネルギー。

図5. 2. 2は $Al_{0.2}Ga_{0.8}Sb$ エピタキシャル層で得られた反射率スペクトルである。図には $GaSb$ ⁴⁾と $AlSb$ ⁵⁾に対して報告されているスペクトルも一緒に示してある。ただし $AlSb$ の反射率は任意目盛りで表されている。図中の E_1 、 $E_1 + \Delta_1$ および E_2 の記号は図5. 2. 1のバンド構造図の記号に対応している。すなわち E_1 は Λ 点での遷移に対応し、 Δ_1 は Λ 点でのスピン軌道分離であり、 E_2 は X 点での遷移に対応するピークである。ここで E_1 のピークのエネルギーを使って、 $GaSb$ と $AlSb$ との内挿によりエピタキシャル層の混晶組成を求めると表5. 2. 1のようになる。これらの値はXMAにより評価した値とよい一致を示している。しかし E_2 のピークに関しては $GaSb$ と $AlSb$ との間でのエネルギーの差が小さく、混晶組成を算出することには利用できなかった。

5. 3 反射率スペクトルの解析

5. 3. 1 Kramers-Kronig解析⁶⁾

垂直入射でのFresnel反射係数 $r(\omega)$ は複素屈折率 $N = n - ik$ (n : 屈折率、 k : 消衰係数)と次の関係がある。

$$r = \frac{N-1}{N+1} = \frac{(n-ik) - 1}{(n-ik) + 1} = |r| \exp(i\theta) \quad (5. 3. 1)$$

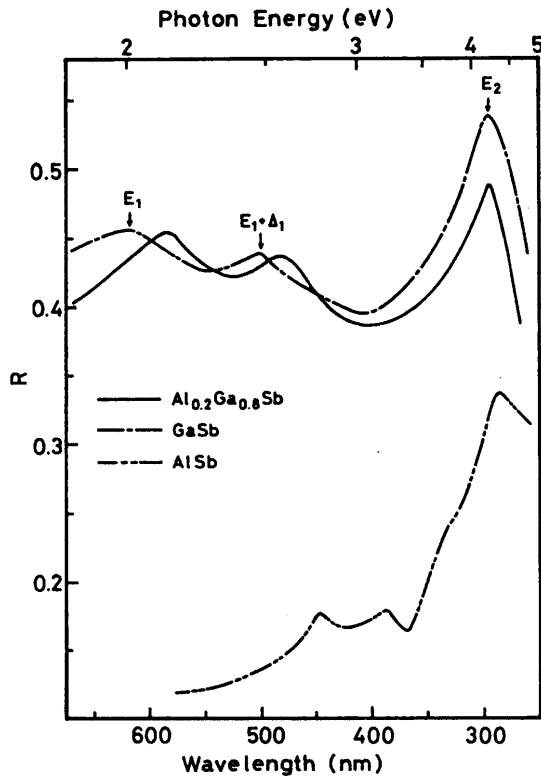


表5. 2. 1 反射スペクトルおよびXMAから評価したエピタキシャル層組成。

反射スペクトル	XMA
0. 0	0. 03
0. 15	0. 14
0. 18	0. 17
0. 30	0. 22
0. 38	0. 40
0. 40	0. 42
0. 43	0. 46

図5. 2. 2 $Al_{0.2}Ga_{0.8}Sb$ の反射スペクトル。

一方実験によって得ることができる反射率 R は

$$R = |r|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (5.3.2)$$

である。上の2式を変形すると

$$\ln r(\omega) = \frac{1}{2} \ln R(\omega) + i\theta(\omega) \quad (5.3.3)$$

となる。ここで式(5.3.3)の実数部と虚数部は独立ではなく次の関係式で関係付けられる。

$$\theta(\omega_0) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (5.3.4)$$

変形すると

$$\theta(\omega_0) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{d \ln R(\omega)}{d\omega} \ln \left| \frac{\omega + \omega_0}{\omega - \omega_0} \right| d\omega \quad (5.3.5)$$

となる。したがって実験により反射率 $R(\omega)$ を ω が0から ∞ の領域で求めれば位相 θ が計算でき、屈折率 n および消衰係数 k を求めることができる。

ここで問題として実際の実験では ω を0から ∞ の領域で測定することはできず、限られた測定範囲のみの反射率しか得られないということがある。しかし $\theta(\omega_0)$ の計算で大きく効くのは ω_0 の近傍か $R(\omega)$ の変化の大きいところであるから、孤立した反射バンド近傍での位相にはバンドから離れているところの影響は無視できる。しかし測定域が狭くてその外側の波長域による効果が無視できない場合には測定外の反射率を何らかの形で仮定した上で計算を行わなければならない。⁷⁻¹⁰⁾

PowellとSpicer¹¹⁾は式(5.3.5)の無限範囲の積分を計算機での計算に適した有限和の形に変形した。それは次の形で表される。

$$\theta(\omega_0) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N k_i [\Phi(x_i) - \Phi(x_{i+1})] \quad (5.3.6)$$

$$k_i = \frac{\ln |R_{i+1}| - \ln |R_i|}{\ln \omega_{i+1} - \ln \omega_i}$$

ただし

$$\begin{cases} \Phi(x) = B(x), & x = \omega_0 / \omega, \quad x < 1 \\ \Phi(x) = \pi/2 - B(x), & x = \omega / \omega_0, \quad x < 1 \\ \Phi(1) = \pi/4 \end{cases}$$

であり、さらに

$$B(x) = \frac{\pi}{4} - \frac{1}{\pi} \ln x \left(\frac{1-x}{1+x} \right) - \frac{2}{\pi} \sum_1^{\infty} \left[\left(\frac{1-x}{1+x} \right)^{(2m-1)} / (2m-1)^2 \right] \quad (\sqrt{2}-1) < x < 1$$

$$B(x) = \frac{2}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{x^{(2m-1)}}{(2m-1)^2} \quad 0 \leq x \leq (\sqrt{2}-1)$$

である。このようにしてFresnelの反射係数 r が求めれば、複素屈折率 $n - ik$ は次式によって与えられる。¹⁾

$$n = \frac{1 - |r|^2}{1 + |r|^2 - 2|r|\cos\theta} \quad (5.3.7)$$

$$k = \frac{(n+1)|r|\sin\theta}{|r|\cos\theta - 1} \quad (5.3.8)$$

また複素誘電率 $\varepsilon_{1r} - i\varepsilon_{2r}$ は

$$\varepsilon_{1r} = n^2 - k^2 \quad (5.3.9)$$

$$\varepsilon_{2r} = 2nk \quad (5.3.10)$$

吸収係数 α は

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (5.3.11)$$

で求まる。

5.3.2 解析結果および考察

図5.2.2に示されている $Al_{0.2}Ga_{0.8}Sb$ に対する反射率のデータを使用して、前節で述べたKramers-Kronig解析により計算を行った。低エネルギー側では $R_L = AE^a + R_0$ 、高エネルギー側では $R_H = BE^{-b}$ の形で外挿し、それぞれ最大で60%変化させて測定範囲への影響を調べた。その結果、測定範囲内の2-4 eVのエネルギー領域での屈折率の変化は10%以内であった。図5.3.1に屈折率 n 、消衰係数 k の計算結果を示す。図には Cardona⁸⁾ による $GaSb$ に対する反射率のデータから同様にして計算した結果も示してある。屈折率 n として $GaSb$ に対しては0.8 eV付近において3.8^{12,13)} と

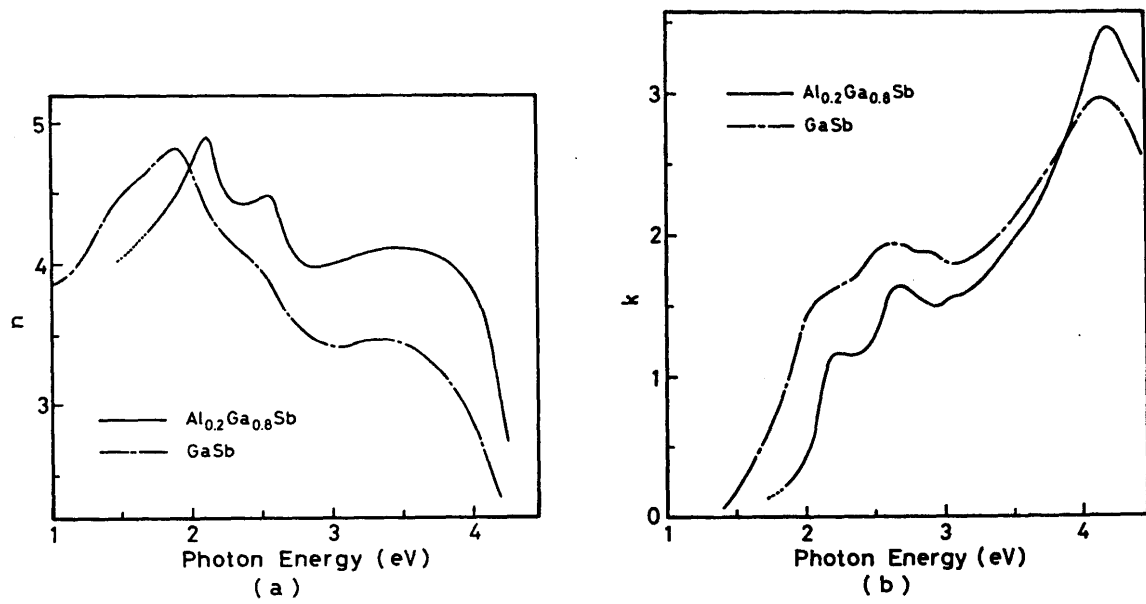


図5.3.1 $Al_{0.2}Ga_{0.8}Sb$ と $GaSb$ の反射率から計算した屈折率 (a) と消衰係数 (b)。

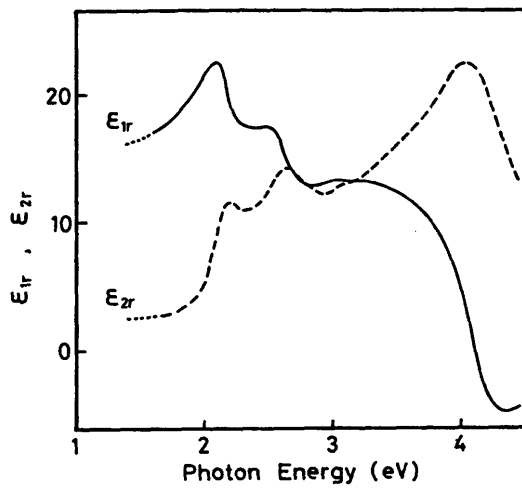


図5.3.2 $Al_{0.2}Ga_{0.8}Sb$ の反射率から計算した複素誘電率。

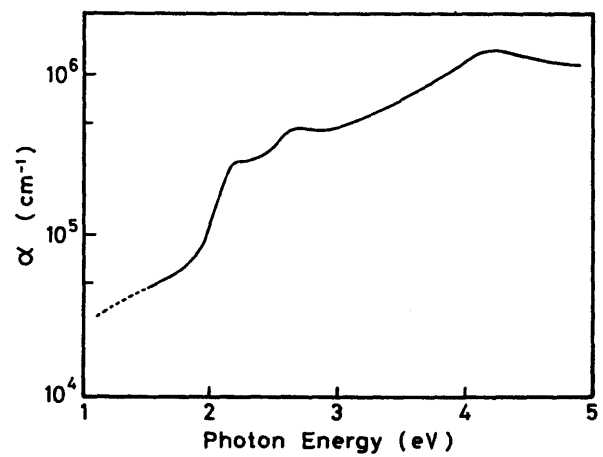


図5.3.3 $Al_{0.2}Ga_{0.8}Sb$ の反射率から計算した吸収係数。

いう値が、 $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{Sb}$ に対しては 1.6 eV で $3.4^{14)}$ という値が報告されており、今回の計算値はほぼ一致している。これらのことから $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{Sb}$ の反射率の解析結果は $2-4\text{ eV}$ のエネルギー範囲においては妥当な値を与えていると考えられる。

計算された $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Sb}$ の屈折率 n 、および消衰係数 k より求めた複素誘電率の実数部と虚数部を図 5. 3. 2 に、吸収係数を図 5. 3. 3 に示す。

5. 4 結言

本章では第 3 章で述べたヨウ素を輸送媒体とする不均等化反応を利用した閉管式気相成長法による無添加 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ エピタキシャル層の反射率測定を行った。Kramers-Kronig 解析を用いて、反射率の測定結果より屈折率や消衰係数などの光学定数を算出した。それらの結果を次ぎにまとめる。

(1) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ エピタキシャル層の反射率スペクトルにおいて、今回測定した $250-700\text{ nm}$ の波長範囲では 3 つのピークがみられた。 Λ 点での遷移 (E_1) と Λ 点でのスピン軌道分離に対応するもの ($E_1 + \Delta_1$) と X 点での遷移に対応するもの (E_2) である。

(2) Λ 点での遷移 (E_1) に対応するピークの混晶組成によるエネルギーシフトよりエピタキシャル層の混晶組成を求めたものは、XMA により評価した組成値とよい一致を示した。

(3) $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Sb}$ エピタキシャル層の反射率スペクトルに対して Kramers-Kronig 解析を行った。その結果屈折率や消衰係数などの光学定数を求めることができた。

参考文献

- 1) T.S. Moss, G.J. Burrell and B. Ellis: "Semiconductor Opto-Electronics" (Butterworth, London, 1973).
- 2) D.L. Greenaway and G. Harbeke: "Optical Properties and Band Structure of Semiconductors" (Pergamon, London, 1968).
- 3) C. Alibert, A. Joullie, A.M. Joullie and C. Ance: Phys. Rev. B27 (1983) 4946.
- 4) M. Cardona: J. Appl. Phys. 32 (1961) 2151.
- 5) T.E. Fischer: Phys. Rev. A139 (1965) 1228.
- 6) F. Stern: Solid State Physics vol.15 (Academic, New York, 1963) p.299.
- 7) M. Cardona and D.L. Greenaway: Phys. Rev. A133 (1964) 1685.
- 8) M. Cardona: Phys. Rev. A140 (1965) 651.
- 9) D.M. Roessler: Brit. J. Appl. Phys. 16 (1965) 1119.
- 10) D.M. Roessler: Brit. J. Appl. Phys. 17 (1966) 1313.
- 11) R.J. Powell and W.E. Spicer: Phys. Rev. B2 (1970) 2182.
- 12) A.N. Pikhtin and A.D. Yas'kov: Sov. Phys. Semicond. 12 (1978) 622.
- 13) D.F. Edward and G.S. Hayne: Optical Soc. of America 49 (1959) 412.
- 14) R. Oswald and R. Schade: Z. Fuer Naturforsh. 9a (1954) 611.

第6章 $Al_xGa_{1-x}Sb$ の液相エピタキシャル成長

6.1 緒言

第3章においてエピタキシャル成長法の一つである気相エピタキシャル成長法について述べた。これに対して液相からエピタキシャル成長させる液相エピタキシャル成長(LPE成長)もその歴史も長く、また広範囲に利用されている。LPE法とは過飽和溶液からの溶質の析出を利用する方法であり、過飽和状態の溶液を基板結晶に接触させることにより、析出する溶質分を基板上にエピタキシャル成長させることができる。

Ga中にGaAsを溶解させた溶液により高純度GaAs¹⁾を成長させる実験が行われて以来、III-V族化合物および混晶のエピタキシャル成長法として最も広く利用されてきた。LPE成長法は他の成長法に比べ装置的に簡単であり、安全性も高く、しかも比較的容易に高純度のエピタキシャル層が得られるなど利点が多い成長法である。またLPE成長法はその成長の原理から、溶液と基板の接触および分離の方法²⁻⁴⁾、ならびに析出を起こさせる手段によって多様な方法が考案されている。本研究では現在最も広く使用されているスライドポート法を用い、析出は平衡冷却法によった。

本章では以下の章の実験で用いる $Al_xGa_{1-x}Sb$ エピタキシャル層を成長させるために使用するLPE成長法に関して6.2節で述べ、6.3節において成長層に対する評価実験について言及する。6.4節ではまとめを行う。

6.2 液相エピタキシャル成長法

6.2.1 成長装置

本研究で使用した成長装置の概略図を図6.2.1に示す。石英反応管内にはパラジウム純化した水素が流されている。さらに溶液の充填などの操作は反応管の口を包み込む窒素ボックスを窒素で満たし、窒素ガス中で作業を行うようにしてある。高純度グラファイト製スライドポートには $Al_xGa_{1-x}Sb$ のLPE用にSasakiら⁵⁾によって考案された、二重溶液溜構造のポートを使用した。その構造を図6.2.2に示す。すなわち通常のスライドポートの溶液溜の部分が、小さい穴が開けられた絞りによって上下二室に分けられている。溶液は上の部屋で準備され、成長開始時にピストンにより下の部屋に押し出されるようになっている。これは基板と溶液とのぬれを良好にするため、溶液の清浄な表面を成長直前に作り出すように考えられている。

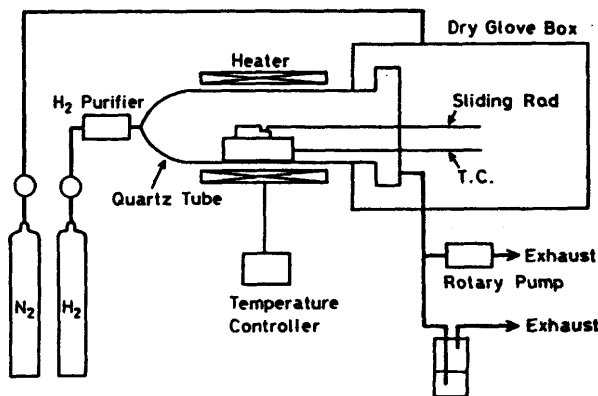


図6.2.1 LPE成長装置の概略図。

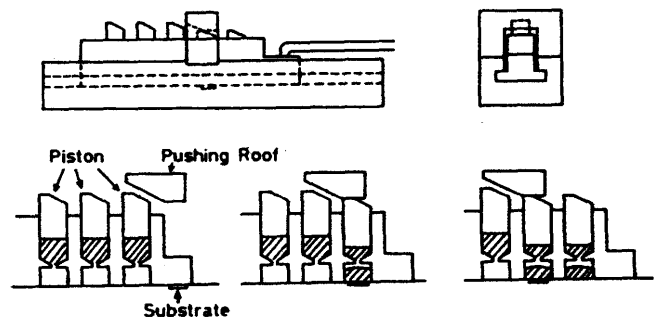


図6.2.2 二重溶液溜構造のグラファイト製スライドポート。

6. 2. 2 成長手順

溶液用材料としては7N-Ga、6N-Al、無添加GaSb ($p \approx 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)を用いた。不純物には6N-Znと5N-Teを用いた。基板は無添加、Zn添加およびTe添加GaSb(100)面を片面鏡面仕上げした $8 \times 5 \times 0.35 \text{ cm}^3$ の大きさのものを使用した。溶液は約1gであり、各材料は必要量を電子天秤で秤量し、トリクレン、アセトン、メタノールで超音波洗浄により脱脂した後表6. 2. 1にまとめたエッチング液でエッチングを行い脱イオン水で停止する。ただし基板はエッチングの停止後塩酸に5分間浸しその後メタノールで置換し、基板表面の酸化を極力避けるようにした。

表6. 2. 1 エッチング液および処理方法。

Al	$1\text{HF} + 3\text{CH}_3\text{COOH} + 16\text{H}_3\text{PO}_4$	90-95°C	20-30秒
GaSb	$1\text{HF} + 19\text{HNO}_3 + 30\text{CH}_3\text{COOH}$	室温	45-60秒
Zn	$1\text{HCl} + 10\text{H}_2\text{O}_2$	室温	20-30秒
Te	2%Br ₂ メタノール	室温	5-10分

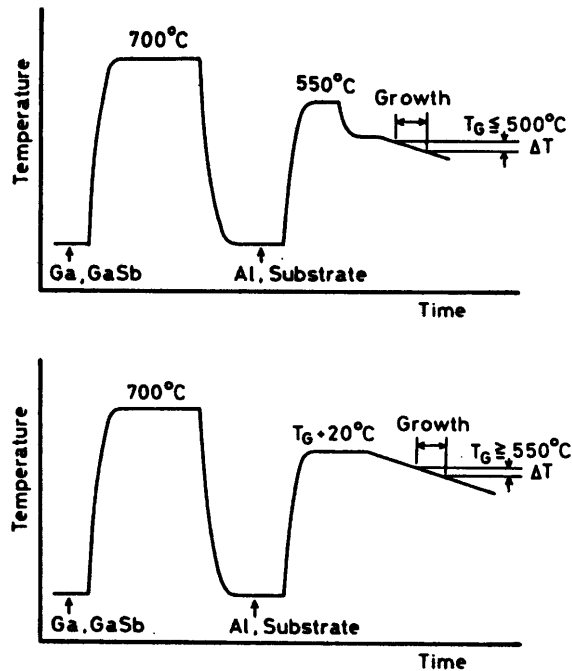


図6. 2. 3 LPE成長の温度サイクル。

成長時の温度サイクルを図6. 2. 3に示す。まずGaとSbの溶液を700℃で約3時間水素流中で熱処理する。電気炉を室温まで冷やした後、溶液にAlを加え基板を装填する。550℃で約1時間保持し溶液を均一にした後、成長温度より5-10℃高い温度まで下げ、炉の温度を安定にするため約30分間その温度に保つ。その後0. 3℃/分の冷却速度で溶液温度を下げていく。成長温度に到達したとき、スライドポートを移動し成長を開始する。通常の実験では成長温度より5℃低下したとき成長を終了する。成長温度が550℃以上の場合には、Alを溶液に加えた後の溶液の均一化のための処理は成長温度より20℃高い温度で行った。また成長温度が300℃以下の成長においては成長開始直前に基板表面に対しメルトバックを施した。

6. 2. 3 Al-Ga-Sbの相図

液相エピタキシャル成長において任意組成の三元混晶を成長させるためには、三元相図を知る必要がある。Al-Ga-Sb三元相図は実験および単純溶液モデルによる計算の報告がいくつかある。⁶⁻⁹⁾ここでは本研究で行う低温での実験に近いChengとPearson⁶⁾の計算で用いられたパラメータを使用した。

三元相図の計算はIlegemsとPearson¹⁰⁾によってモデルが提唱された。三元混晶と三元溶液との化学平衡の条件から、Al-Ga-Sb系の場合次の二式が導ける。

$$\gamma_{AlSb} x = \frac{4 \gamma_{Al} \gamma_{Sb}}{\gamma_{Al}^{s1} \gamma_{Sb}^{s1}} N_{Al} N_{Sb} \exp \left[\frac{\Delta S_{AlSb}^F}{RT} (T_{AlSb}^F - T) \right] \quad (6. 2. 1)$$

$$\gamma_{GaSb} (1-x) = \frac{4 \gamma_{Ga} \gamma_{Sb}}{\gamma_{Ga}^{s1} \gamma_{Sb}^{s1}} N_{Ga} N_{Sb} \exp \left[\frac{\Delta S_{GaSb}^F}{RT} (T_{GaSb}^F - T) \right] \quad (6. 2. 2)$$

ここで、xは混晶のAlSb組成、Nは三元溶液成分の分率、 T^F と ΔS^F は融点と融解のエントロピー、 γ は活量係数であり、右肩のs1はストイキオメトリな液相を表す。単純溶液モデルにおいては、活量係数 γ は2元液相データにあわせるように決められる相互作用パラメータ α によりつぎのようにあらわされる。¹¹⁾

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_{Al} &= \alpha_{Al-Sb} N_{Sb}^2 + \alpha_{Al-Ga} N_{Ga}^2 \\ &\quad + (\alpha_{Al-Sb} + \alpha_{Al-Ga} - \alpha_{Ga-Sb}) N_{Ga} N_{Sb} \\ RT \ln \gamma_{Ga} &= \alpha_{Ga-Sb} N_{Sb}^2 + \alpha_{Al-Ga} N_{Al}^2 \\ &\quad + (\alpha_{Ga-Sb} + \alpha_{Al-Ga} - \alpha_{Al-Sb}) N_{Al} N_{Sb} \\ RT \ln \gamma_{Sb} &= \alpha_{Al-Sb} N_{Al}^2 + \alpha_{Ga-Sb} N_{Ga}^2 \\ &\quad + (\alpha_{Al-Sb} + \alpha_{Ga-Sb} - \alpha_{Al-Ga}) N_{Al} N_{Ga} \end{aligned} \quad (6. 2. 3)$$

固相においても次のようになる。

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_{AlSb} &= \alpha^{s_{AlSb-GaSb}} (1-x)^2 \\ RT \ln \gamma_{GaSb} &= \alpha^{s_{AlSb-GaSb}} x^2 \end{aligned} \quad (6. 2. 4)$$

ここで α は二元化合物間の相互作用パラメータを表す。式 (6. 2. 1) および (6. 2. 2) と次の式

$$N_{Al} + N_{Ga} + N_{Sb} = 1 \quad (6. 2. 5)$$

を用いれば相図を計算することができる。表 6. 2. 2 に今回の計算に使用した各定数をまとめてある。図 6. 2. 4 には計算した相図の一部を示した。

表 6. 2. 2 Al-Ga-Sb 三元相図計算に用いられた定数。

	AlSb	GaSb
T^f [K]	1330	985
ΔS^f [cal/deg mole]	14.74	15.8
$\alpha_{Al-Sb} = 1590 - 4T - 18TN_{Al}$		[cal/mole]
$\alpha_{Ga-Sb} = 3425 - 5.13T$		[cal/mole]
$\alpha_{Al-Ga} = 104$		[cal/mole]
$\alpha_{AlSb-GaSb} = 0$		[cal/mole]

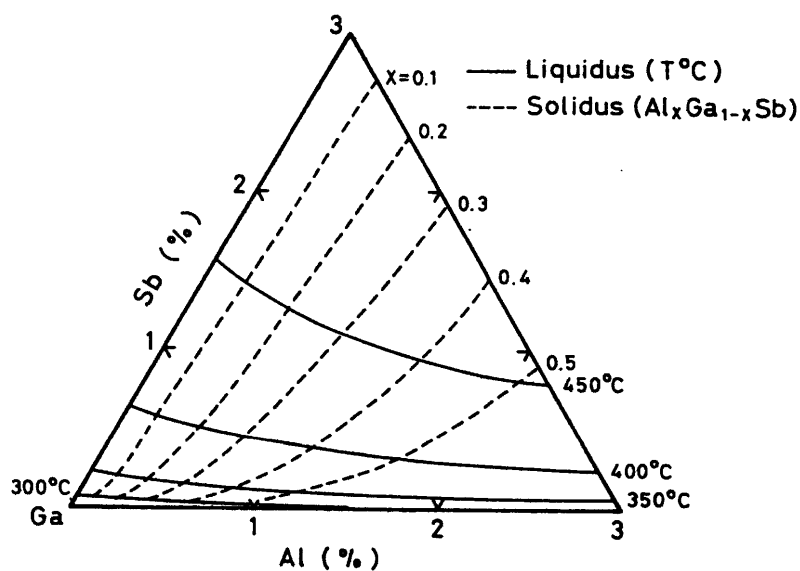


図 6. 2. 4 低温域での Al-Ga-Sb 三元相図。

6. 3 LPE-Al_{0.2}Ga_{0.8}Sbの評価実験および考察

6. 2節で述べたLPE法により成長させたAl_{0.2}Ga_{0.8}Sbエピタキシャル層に対して、顕微鏡観察、X線回折、X線マイクロアナリシス(XMA)、赤外反射、フォトルミネセンス(PL)、オージェ電子分光、C-Vプロファイラーによるキャリア密度測定を行い評価した。以下これらの実験結果について報告する。

6. 3. 1 顕微鏡観察

図6. 3. 1に400°Cで成長させたAl_{0.2}Ga_{0.8}Sbの表面顕微鏡写真を示す。成長時の溶液の移動方向とほぼ垂直に成長縞が観察される。このラインは溶液の形状を反映している形をしており、成長終了時の溶液とエピタキシャル層との切れが間欠的に起こり、そこで異常成長が発生するためと考えられる。このラインと垂直方向に表面粗さ計(日本真空技術社製Dektak II A型)により、その形状を測定した結果を図6. 3. 2に示す。試料は組成xが0. 2のものと0. 4のものとである。x=0. 2のものではラインの間隔が10-50 μm程度で数100 Åの突起状となっている。またx=0. 4では突起部の高さがx=0. 2のときに比べ数倍になっている。

次に400°CでZn添加GaSb(100)面上に成長させたAl_{0.2}Ga_{0.8}Sbエピタキシャル層の断面TEM像を図6. 3. 3に示す。転位Iは基板の転位が成長していったものであるが、閃亜鉛鉱構造では(001)面内ではすべりは起こりにくく、界面近くで分裂し成長が停止している。転位IIは界面にほぼ平行な60°転位である。また転位IIIは異なる2つの(111)面に存在する60°転位が転位反応を起こして形成されたLomer-Cottrellの不動転位¹²⁾である。

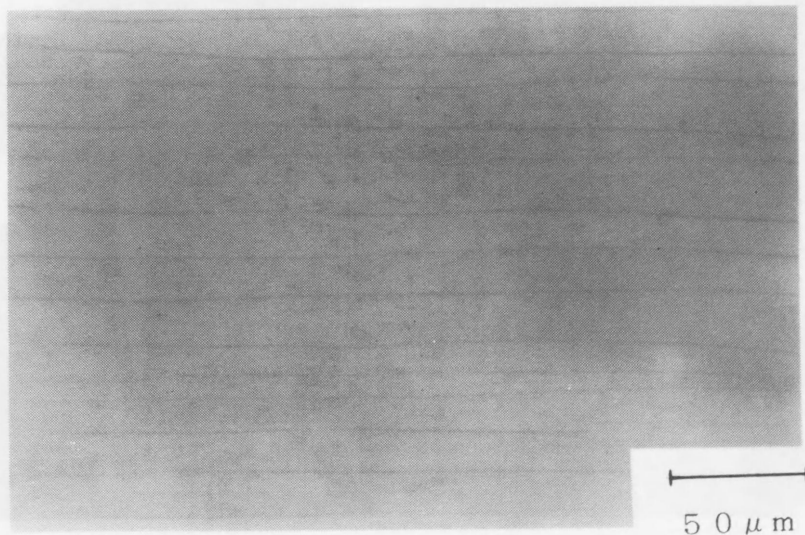


図6. 3. 1 LPE-Al_{0.2}Ga_{0.8}Sbの表面顕微鏡写真。

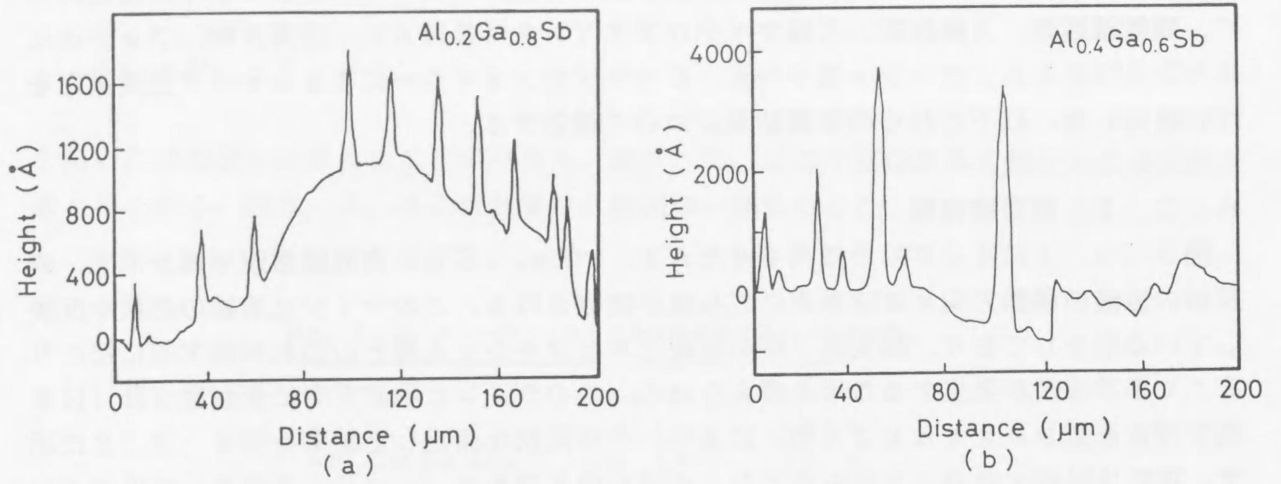


図6. 3. 2 LPE- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 表面の表面粗さ計による測定。
 (a) $x=0.2$ 、(b) $x=0.4$ 。

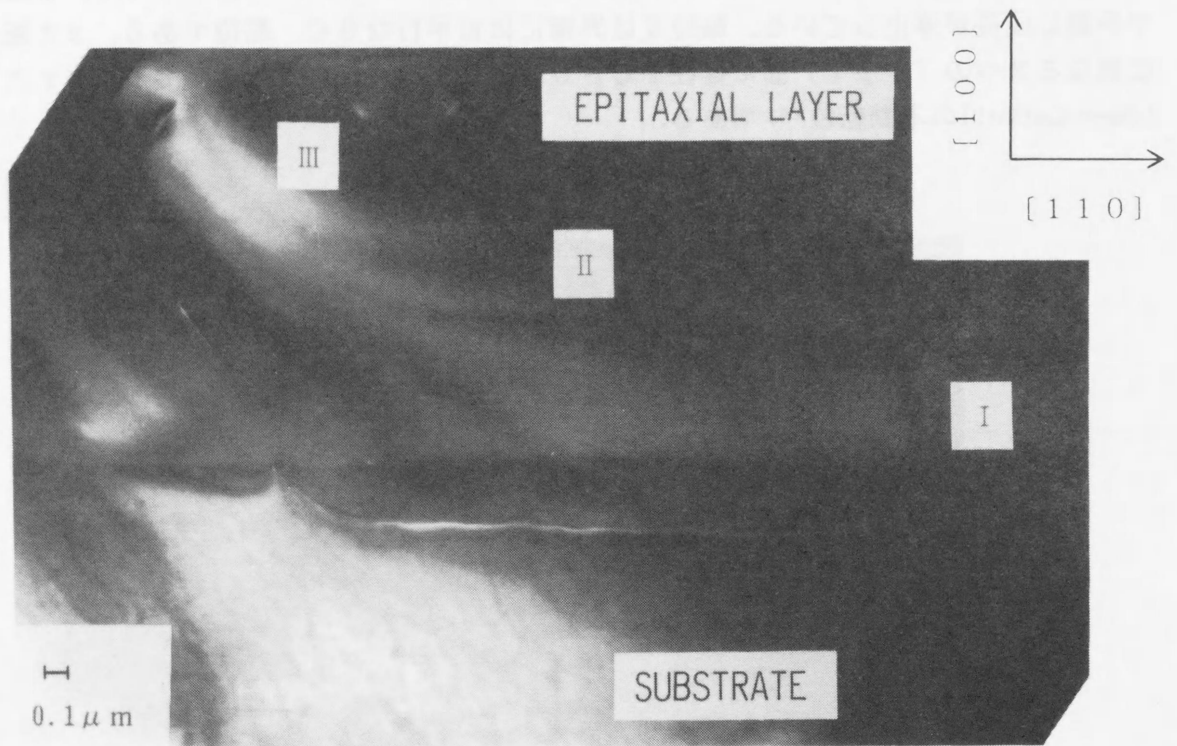


図6. 3. 3 LPE- $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Sb}$ の断面TEM写真。

6. 3. 2 組成評価

エピタキシャル層に対してX線回折、フォトルミネセンス (PL)、赤外反射、およびX線マイクロアナリシス (XMA) の各測定を行い、組成を評価すると共に各評価値について検討を加えた。

X線回折はCu-K α 線を用い、400℃成長のエピタキシャル層の(600)回折で測定された。代表的な回折結果を図6. 3. 4に示す。

次にPL測定は液体窒素温度で励起光としてArイオンレーザーの514.5nm線を用いて、400℃成長のエピタキシャル層のas grown表面で測定された。組成比を評価するに当たり標準として用いたAl_{1-x}Ga_xSbのエネルギーバンド構造はSonomuraら¹³⁾が報告しているものを用いた。代表的なPLスペクトルを図6. 3. 5に示す。高エネルギー側のA_r、A_lと名付けられているピークがバンド間発光のものであり、組成はこの発光エネルギーより求めた。

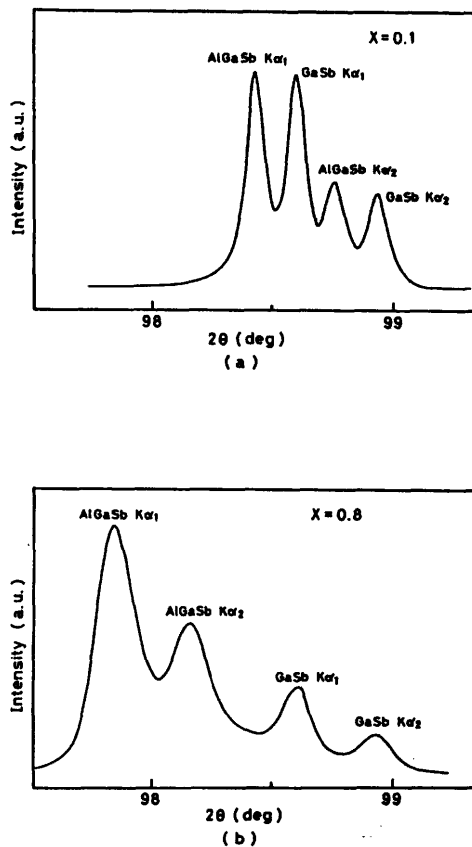


図6. 3. 4 LPE-Al_xGa_{1-x}SbのX線回折。
(a) x=0. 1, (b) x=0. 8.

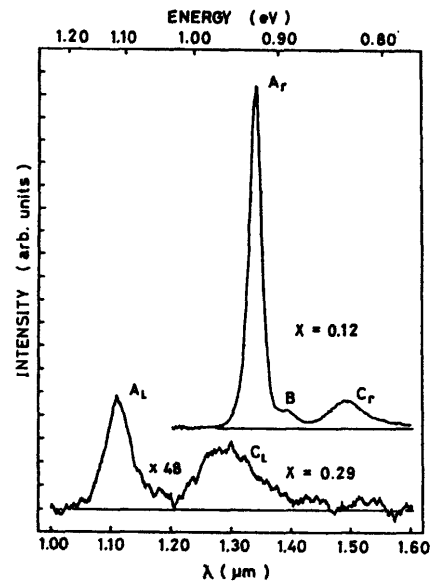


図6. 3. 5 LPE-Al_xGa_{1-x}SbのPLスペクトル。

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ においてはLOおよびTOフォノンにそれぞれ2種類ずつ (AlSb-likeとGaSb-like) 存在し、それらの周波数の組成依存性はCheng¹⁴⁾によって次の式で与えられている。

$$\begin{aligned}
 \nu_{\text{LO, GaSb}} &= 234.9 - 22.2x - 6.9x^2 \\
 \nu_{\text{TO, GaSb}} &= 225.1 - 11.5x - 8.6x^2 \\
 \nu_{\text{LO, AlSb}} &= 312.4 + 32.0x - 5.1x^2 \\
 \nu_{\text{TO, AlSb}} &= 312.2 + 8.3x - 2.1x^2
 \end{aligned}
 \tag{6.3.1}$$

したがってフォノンの周波数を求めることにより組成の評価が可能となる。LO、TOフォノンの周波数はそれぞれ $\text{Im}(1/\epsilon)$ 、 $\text{Im}(\epsilon)$ (ϵ は複素誘電率)のピーク周波数に対応するので、エピタキシャル層の反射率を測定し第5章で述べたKramers-Kronig解析を行うことによりフォノン周波数を求めることができる。今回の測定は室温で周波数 $200 - 500 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で行った。図6.3.6はX線回折によって評価した組成が $x = 0.53$ の 400°C 成長の試料の赤外反射率の測定結果である。この結果より計算した $\text{Im}(1/\epsilon)$ および $\text{Im}(\epsilon)$ を図6.3.7および図6.3.8に示す。

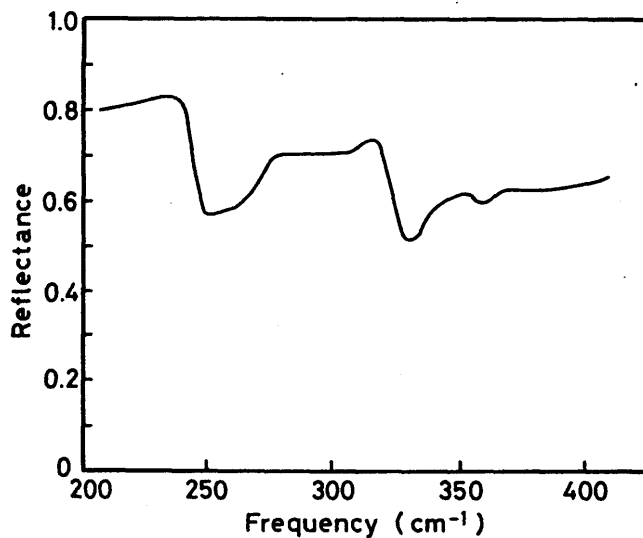


図6.3.6 LPE- $\text{Al}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{Sb}$ の赤外反射スペクトル。

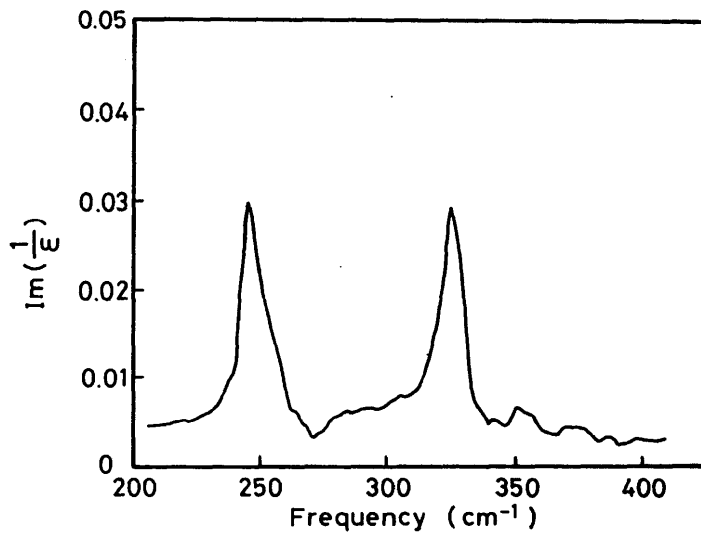


図 6. 3. 7 赤外反射スペクトルから計算した $\text{Im}(1/\epsilon)$ 。

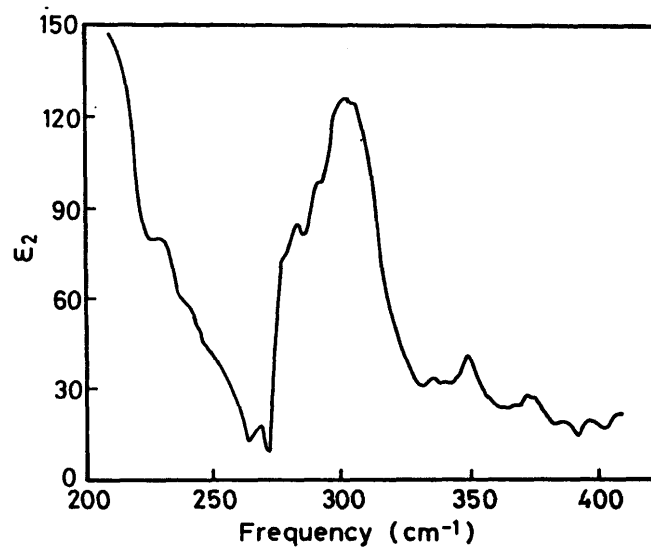


図 6. 3. 8 赤外反射スペクトルから計算した $\text{Im}(\epsilon)$ 。

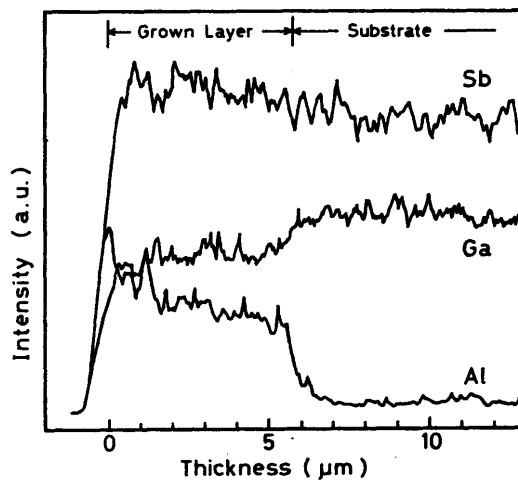


図 6. 3. 9 $\text{LPE-Al}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}\text{Sb}$ の XMA による線分析。

図6. 3. 9はXMAによる各成分に対するへき界面での線分析の結果である。図の試料は400℃成長の $Al_{0.13}Ga_{0.87}Sb$ であり、エピタキシャル層内で均一な組成となっている。

以上の各組成評価法による結果を求めると表6. 3. 1のようになる。PLとXMAによる値はよい一致を示すが、X線回折および赤外反射による評価値はそれらよりも約1.3倍になっている。Takedaら¹⁵⁾はX線回折の結果にVegardの法則を単純に適用して $Al_{0.13}Ga_{0.87}Sb$ の組成を求めると、EPMA (Electron Probe Microanalysis) によって求めた組成値に対し1.86倍の違いがあり、それは弾性応力モデル¹⁶⁾によって推定される値と一致することを示している。今回の1.3倍という違いはTakedaらの1.86倍よりは小さいが、基板とエピタキシャル層との格子定数の違いによる格子の歪に基づくものと考えられる。すなわち基板と垂直方向のエピタキシャル層の格子定数が伸びX線回折による組成評価値を大きくしている。また赤外反射の測定は格子振動に参与している測定法であるため、格子の歪の影響が大きいものと考えられる。そこで以下の実験での組成は特にことわらない限りPLあるいはXMAの結果を使用する。

表6. 3. 1 各種測定法による組成評価の結果。

X線回折	赤外反射	PL	XMA
0.17		0.13	0.13
0.36	0.35	0.31	
0.38		0.29	0.28
0.53	0.42	--	

6. 3. 3 オージェ電子分光法による評価

400℃成長の無添加 $Al_{0.13}Ga_{0.87}Sb$ エピタキシャル層においてオージェ電子分光(AES)法による測定を行った。図6. 3. 10に表面を30秒間アルゴンスパッタした後のAESの信号を示す。これを見ると不純物として入り込む可能性が大きいと考えられるOやSiなどはAESの信号には現れていない。Alに対するAESの検出感度は悪いため信号の判断はしにくい。

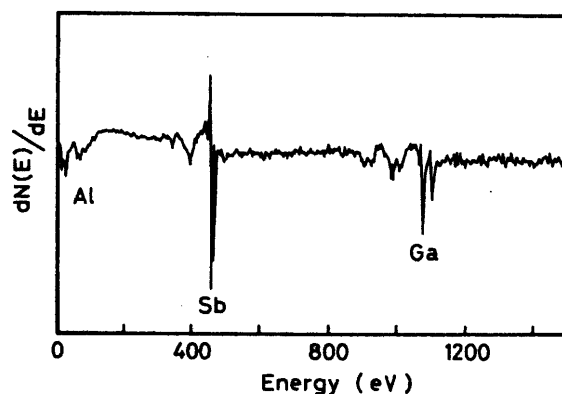


図6. 3. 10 LPE- $Al_{0.13}Ga_{0.87}Sb$ のAES信号。

6. 3. 4 キャリア密度の評価

第4章で述べたように $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Sb}$ エピタキシャル層の電気的特性を測定するにはいくつかの問題がある。今回測定を行う液相エピタキシャル成長層は、第4章で使用した方法が利用できるほどに厚く成長させることが、組成の不均一性などの点から困難である。他の方法としてショットキー接合のC-V測定が考えられるが $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Sb}$ の場合p形に対する良好なショットキー接合が作製できない。そこで $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Sb}$ と電解液(タイロン、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$)との電気化学接合のC-V特性を利用する方法を採用した。装置はBIO-RAD社製C-VプロファイラーPN4200で、C-V測定とエッチングを繰り返すことによりキャリア密度分布が得られるようになっている。図6. 3. 11に400℃でTe添加GaSb基板上へ無添加成長させた $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Sb}$ エピタキシャル層に対する測定結果を示す。基板においては約 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ という値であり、公称値とほぼ一致している。エピタキシャル層内では約 $7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ で、ほぼ均一な分布をしている。

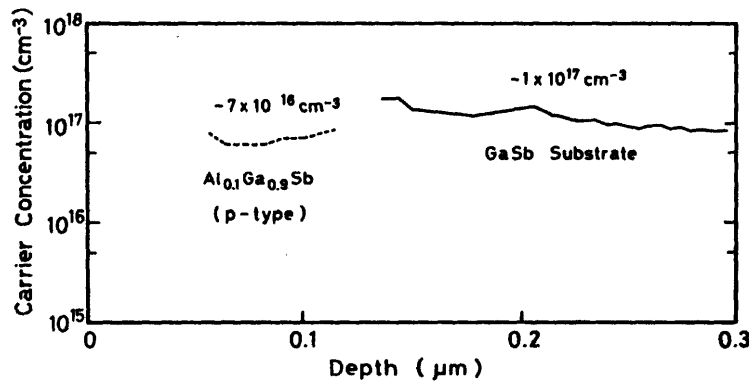


図6. 3. 11 LPE- $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Sb}$ のキャリア密度分布。

6. 4 結言

本章では本研究において用いられる二つ目の結晶成長法である液相エピタキシャル成長について述べるとともに、成長層に対する各種の評価を行った。得られた結果を次にまとめる。

(1) 本研究で主に用いられる低温での液相エピタキシャル成長法について、装置、成長手順などを述べ、成長実験に必要な相図を計算した。

(2) エピタキシャル層の組成評価をX線回折、フォトルミネセンス(PL)、赤外反射およびX線マイクロアナリシス(XMA)により行った。その結果PLとXMAによる評価値は一致したが、X線回折と赤外反射による評価は界面の格子歪により組成値として約1.3倍の値を与えた。

(3) オージェ電子分光(AES)法による分析では混入する可能性が大きいと考えられるOやSiなどの不純物は検出されなかった。

(4) 電気化学接合を利用したキャリア密度の測定では、400℃成長の無添加 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Sb}$ エピタキシャル層で約 $7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ のほぼ均一な分布を得た。

参考文献

- 1) C.S.Kang and P.E.Greene: Appl. Phys. Lett. 11 (1967) 171.
- 2) H.Nelson: RCA Rev. 24 (1963) 603.
- 3) J.Vilms and J.P.Garrett: Solid-State Electron. 15 (1972) 443.
- 4) M.B.Panish and S.Sumski: J. Phys. Chem. Solids 30 (1969) 129.
- 5) A.Sasaki, A.Ohishi, E.Sogawa, S.Mizugaki, Y.Takeda and S.Fujita: Inst. Phys. Conf. Ser. No.63 (1982) 83.
- 6) K.Y.Cheng and G.L.Pearson: J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 753.
- 7) A.Joullie, P.Gautier and E.Monteil: J. Cryst. Growth 47 (1979) 100.
- 8) K.Osamura, K.Nkajimam and Y.Murakami: J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 1992.
- 9) H.Ohshima, A.Tanaka and T.Sukegawa: Phys. Stat. Sol. (a) 87 (1985) K131.
- 10) M.Ilegems and G.L.Pearson: GaAs Symposium 1968 (Institute of Physical Society, London, 1969) p.3.
- 11) I.Prigogine and R.Defey: Chemical Thermodynamics (longmans, London, 1965).
- 12) F.A.Ponce, G.B.Anderson, P.Haasen and H.G.Brion: "Defects in Semiconductors", ed. H.J. von Bardeleben (Trans Tech Publications, Switzerland, 1986) p.775.
- 13) H.Sonomura, T.Morimoto, H.Horinaka and T.Miyauchi: Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 90.
- 14) K.Y.Cheng: Technical Report No.5111-5 (Stanford University, 1975).
- 15) Y.Takeda, X.Gong, Y.Zhu and A.Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L273.
- 16) E.Estop, A.Izrael and K.Sauvage: Acta Cryst. A32 (1976) 627.

第7章 液相エピタキシャル成長 $Al_{0.1}Ga_{0.9}Sb$ の電氣的評価

7. 1 緒言

$Al_{0.1}Ga_{0.9}Sb$ はそのエネルギーバンドギャップが光ファイバーの低損失域 ($1.3 - 1.5 \mu m$) に対応し、さらに電子と正孔の衝突イオン化係数の比が大きいことなどにより、近赤外領域の光電素子材料として有望視されている。素子を作製した報告¹⁻³⁾も過去に少しは行われているが、基本的特性もまだ不明な点が多い。素子としての特性には、それを構成しているそれぞれのエピタキシャル成長層とそれらの界面の特性が大きく影響する。これを見方を変えれば最も簡単な素子構造である $p-n$ 接合の特性をエピタキシャル層の電氣的特性の評価に利用することができる。

本章では第6章で述べた液相成長法により $p-n$ 接合を作製し、その電流-電圧特性 ($J-V$ 特性) を解析することにより、エピタキシャル層の電氣的特性を評価する。7. 2 節において $p-n$ 接合の $J-V$ 特性の実験結果を述べ、7. 3 節でその解析を行う。7. 4 節で実験および解析結果に対する考察を加え、7. 5 節においてまとめを行う。

7. 2 $Al_{0.1}Ga_{0.9}Sb$ n^+p 接合の電流-電圧特性

7. 2. 1 n^+p 接合の作製法

実験に用いた n^+p 接合は第6章で述べた液相エピタキシャル法により、無添加 p 形 (100) 面 $GaSb$ 基板 ($p \approx 2 \times 10^{17} cm^{-3}$) 上に無添加 p 形 $Al_{0.1}Ga_{0.9}Sb$ エピタキシャル層を成長し、その上に Te 添加 n 形 $Al_{0.1}Ga_{0.9}Sb$ エピタキシャル層を成長させた構造である。成長温度は $300^\circ C$ から $500^\circ C$ までが用いられ、 p 形エピタキシャル層のアクセプタ密度は成長温度により $10^{16} - 10^{17} cm^{-3}$ 程度、 n 形層のドナー密度は $10^{18} cm^{-3}$ 台になるように Te を添加した。オーミック電極をとるために p 形基板には $In+Zn$ (重量比 $50:1$)、 n 形エピタキシャル層には $In+Te$ (重量比 $50:1$) を真空蒸着し、水素雰囲気中において $250^\circ C$ で $1-2$ 分間合金化した。その後 $1HF+9HNO_3+5H_2O_2$ 溶液によるメサエッチをほどこし、ダイオードを分離絶縁した。エッチング液の違いによる特性変化を調べるために、エッチング液として上記の他に $1HF+19HNO_3+30CH_3COOH$ 、 $2\%Br$ エチレングリコール溶液を用いた。

7. 2. 2 電流-電圧特性の測定結果

① 成長温度依存性

成長温度 $300^\circ C$ 、 $400^\circ C$ 、および $450^\circ C$ で成長させた $Al_{0.1}Ga_{0.9}Sb$ n^+p 接合の室温における $J-V$ 特性を図7. 2. 1 に示した。また $300^\circ C$ から $500^\circ C$ の成長温度で成長させた接合の室温における電氣的特性の代表値を表7. 2. 1 にまとめた。これらを見ると成長温度が $400^\circ C$ の時の接合が最もよい電氣的特性を示すことがわかる。

② n^+p 接合の電氣的特性の安定性

接合に電流密度 $1 kA/cm^2$ の順方向電流を流し、通電による $J-V$ 特性の変化を調べた。図7. 2. 2 は成長温度 $300^\circ C$ と $400^\circ C$ の $p-n$ 接合の逆バイアス $0.5 V$ での逆方向電流の通電時間に対する変化を示している。成長温度が $300^\circ C$ という低温で作製した接合は順方向大電流の通電により、著しい特性の劣化が起こるのに対し、 $400^\circ C$ 成長

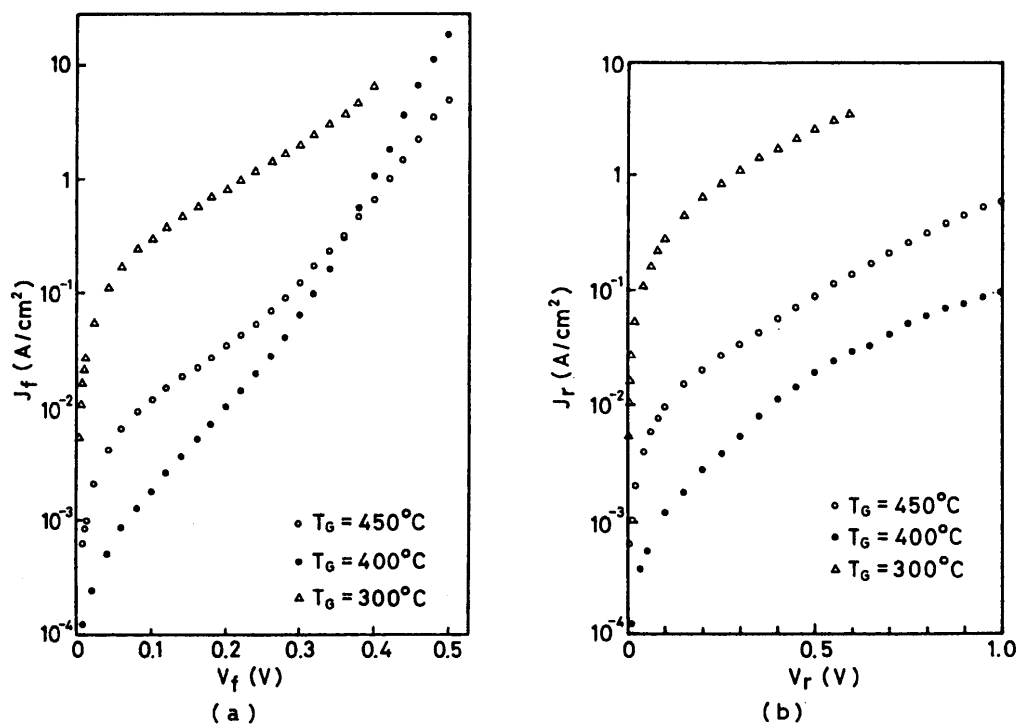


図7. 2. 1 成長温度300℃、400℃、450℃のダイオードの順方向 (a) および逆方向 (b) 電流-電圧特性。

表7. 2. 1 成長温度300-500℃のAl_{0.1}Ga_{0.9}Sb n-p接合の室温における電気的特性。J ∝ exp(V/nkT)におけるη値は0.3V以上の順方向バイアスでの傾きから求めた。

成長温度 [℃]	逆方向電流密度 [A/cm²]	η
300	6	3.7
350	1	2.1
400	0.03	1.6
450	0.1	1.7
500	5	1.7

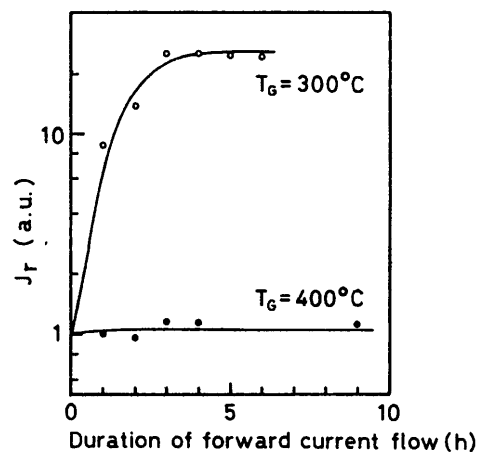


図7. 2. 2 1 kA/cm²順方向電流通電の逆方向電流におよぼす影響。

のものでは通電による特性の変化はほとんど見られない。成長温度350℃と450℃の接合のJ-V特性の通電による変化は成長温度400℃のものと同様で、通電による特性の変化はほとんど見られない。

③電流輸送特性

400℃で成長させた接合の室温と77KにおけるJ-V特性を図7.2.3に示す。順方向電流において低バイアス領域で過剰電流がみられる。またJ-V特性の傾きは測定温度によらずほぼ一定である。さらに逆方向電流は両測定温度とも飽和の傾向を示していない。

逆方向電流が主に結晶のバルクの特性に依存しているのか、接合の周辺部の特性に依存しているのかを調べるために、接合面積を変化した場合およびメサエッチングに用いるエッチング液を変化した場合について調べた。逆バイアス0.5Vにおける逆方向電流の接合面積による変化を図7.2.4に示す。図に示されているように逆方向電流は接合面積に正比例している。この傾向は400℃以外の成長温度の接合においても見られた。さらにダイオード作製時に使用するエッチング液を1HF+9HNO₃+5H₂O₂、1HF+19HNO₃+30CH₃COOHおよび2%Br₂エチレングリコール溶液の3種類変化しても逆方向電流にはほとんど変化は見られなかった。

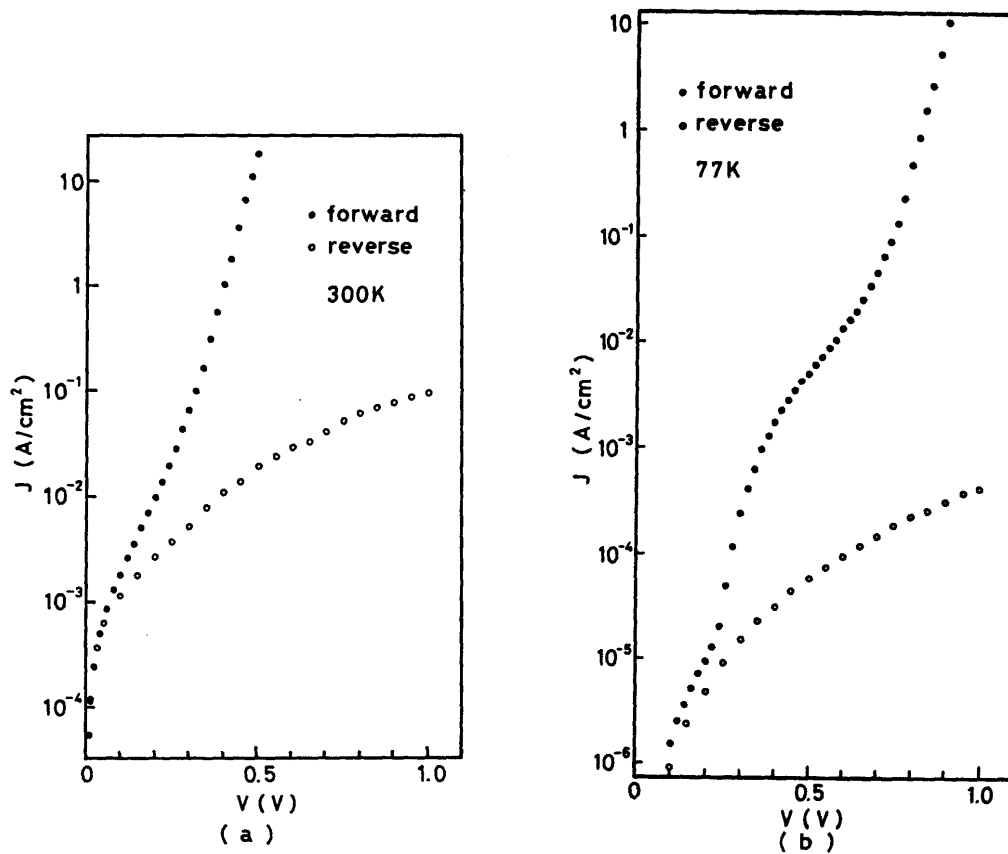


図7.2.3 成長温度400℃のダイオードの300K (a)と77K (b)における電流-電圧特性。

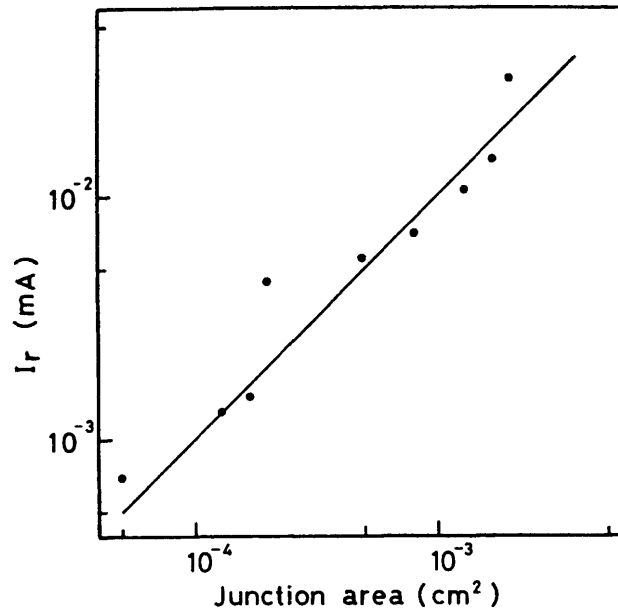


図 7. 2. 4 逆方向電流の接合面積依存性。逆方向電流は 0. 5 V の時の値。

7. 3 電流－電圧特性の解析

逆方向電流がバルク内で生成されるキャリアによるものであれば飽和の傾向を示し、空間電荷領域内でのものであれば接合の種類（階段、傾斜）により印加電圧 V の $V^{1/2}$ あるいは $V^{1/3}$ に比例する。しかし今回実験した接合では 7. 2 節で述べたようにそれらの傾向は示さない。また順方向電流においては低バイアス領域で過剰電流が見られ、さらに $d(\log J_f) / dV$ の値が測定温度によらずほぼ一定であることが観測された。したがって $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Sb } n^+p$ 接合の $J-V$ 特性はトンネル電流が支配的であると考えられる。以下逆方向および順方向電流についてトンネル電流モデルで解析を試みる。

7. 3. 1 逆方向電流の解析

$k = [0, 0, 0]$ にバンドの極小点を持つ材料に対する、逆方向トンネル電流密度 J_r は Moll⁴⁾ によって次式で表された。

$$J_r = \frac{\sqrt{2} q^3 m_T^{0.5} V_a E}{4 \pi^3 \hbar^2 q^{0.5} V_g^{0.5}} \exp \left(- \frac{\pi m_T^{0.5} \epsilon_g^{1.5}}{2 \sqrt{2} q \hbar E} \right) \quad (7. 3. 1)$$

ここで q は電子の電荷、 m_T は有効トンネリング質量、 V_a は印加電圧、 E は接合領域の電界、 \hbar はプランク定数を 2π で割った値、 V_g はエネルギーギャップ、 ϵ_g はトンネルすべきエネルギー障壁の高さである。障壁の高さは逆バイアスの時はエネルギーギャップに等しい。Keldysh⁵⁾ は有効トンネル質量に対して $m_T^{-1} = m_n^{-1} + m_p^{-1}$ が適当な値であることを示した。 m_n と m_p はそれぞれ電子と正孔の有効質量である。式 (7. 3. 1) の指数項は直接バンド間トンネリング過程でのトンネリング確率を表す。Riben^{6,7)} はバンドギャッ

プ中の準位を介して起こるマルチステップトンネリング過程の場合、トンネリング確率がステップ数 R で補正されることを示した。直接バンド間トンネリングの場合のトンネリング確率を $\exp(K)$ とするとマルチステップトンネリングの場合には $\exp(K/R^{0.5})$ となる。DuminとPearson⁸⁾は式(7.3.1)を接合容量 C と接合面積 A を用いると次の式に変形できることを示した。

$$J_r = B \frac{V_a (V_g + V_a) C}{A} \exp \left(- \frac{b A}{(V_g + V_a) C} \right) \quad (7.3.2)$$

ここで B と b は定数である。式(7.3.2)より $\log [J_r A / V_a (V_g + V_a) C]$ の $A / (V_g + V_a) C$ に対するプロットは直線となることがわかる。400℃で成長した試料に対する上記のプロットを図7.3.1に示す。図はほぼ直線になり、試料の逆方向電流が式(7.3.1)で表されることが期待される。

逆方向電流の実験値とマルチステップトンネリング過程のモデルによる計算値との比較が図7.3.2に示されている。計算には n^+p の階段接合近似し、有効トンネリング質量として $0.03m_0$ 、300Kでのバンドギャップとして 0.8 eV を用いた。また成長温度450℃、400℃、300℃の p 形エピタキシャル層に対してアクセプタ密度 $N_a = 6 \times 10^{16}$ 、 3×10^{16} 、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ をTakedaら⁹⁾の報告より引用した。そして成長温度450℃、400℃、300℃の接合に対してトンネリングステップ数 R をそれぞれ5、9、49とすることにより計算値を実験値にかなりの程度一致させることができた。

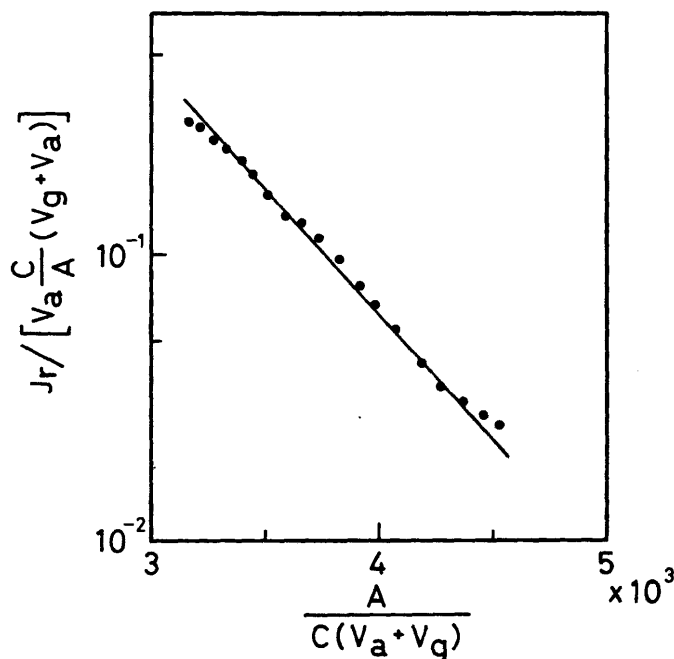


図7.3.1 $\log [J_r / \{V_a C (V_g + V_a) / A\}]$ の $A / C (V_a + V_g)$ に対するプロット。

7. 3. 2 順方向電流の解析

順方向バイアスでのトンネリング過程による電流は一般に次式で表される。

$$I = A D_{if} M_{if} P_T \quad (7. 3. 3)$$

ここでAは温度や電圧にあまり依存しない定数、 D_{if} は初状態と終状態の密度と占有確率を含む値、 M_{if} は与えられた初状態と終状態を結合する行列要素を表し、 P_T はトンネリング確率である。トンネル電流で大きく変化する項がトンネリング確率であるとした場合、DuminとPearson⁸⁾によって与えられている順方向電流密度に、逆方向電流の場合と同様のマルチステップトンネリング過程を考慮すると次式で表される。

$$J_f = J_T \exp\left(-\frac{\pi m_T^{0.5} \epsilon^{0.5} (V_{bi} - V_a)}{4 \hbar N_a^{0.5} R^{0.5}}\right) \quad (7. 3. 4)$$

ここで J_T は式(7. 3. 3)に含まれる定数の和であり、 N_a はp形エピタキシャル層のアクセプタ密度、 R はトンネリングのステップ数、 ϵ は誘電率、 V_a は印加電圧、 V_{bi} はbuilt-in電圧である。式(7. 3. 4)は $J-V$ 特性が指数関数的であることを示しており、実験値(図7. 2. 1(a)、図7. 2. 3)の高バイアス領域に対応するものと考えられる。一方深いトラップ準位が高濃度に存在するような場合には式(7. 3. 3)の D_{if} 項が重要になる。低バイアス領域での $J-V$ 特性のハンプは深い準位への局所的なトンネリングによるものであろう。

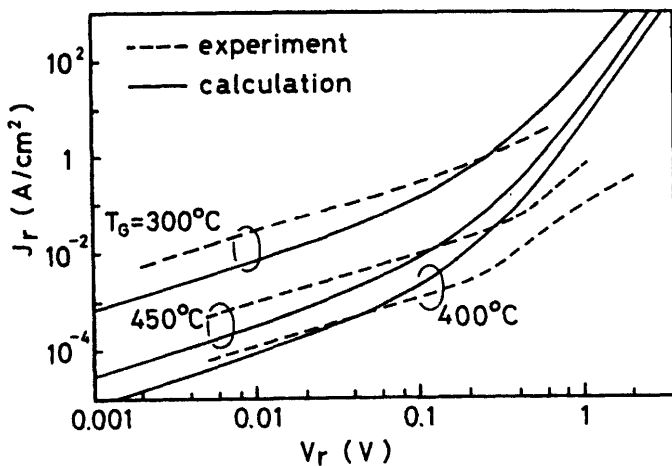


図7. 3. 2 逆方向電流の実験値(図7. 2. 1(b))と理論値(式7. 3. 1)。

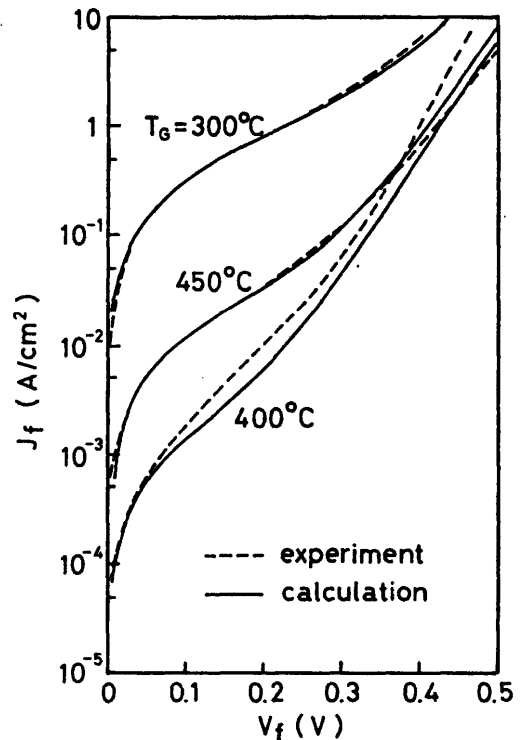


図7. 3. 3 順方向電流の実験値(図7. 2. 1(a))と理論値(式7. 3. 4)。

図7. 3. 3に成長温度450℃、400℃、300℃の接合に対して式(7. 3. 4)を用いて計算した順方向電流密度を実験値と共に示した。計算では J_r を450℃成長の実験値に合わせるように決め、トンネリングステップ数は逆方向電流の計算時に用いた値を使用した。また低バイアス領域では各成長温度での実験値に合わせるように過剰電流を見積った。図に見られるように高バイアス領域での計算値と実験値はよい一致を示している。

また順方向電流の測定温度依存性に関しては次のように解釈できる。すなわちトンネリングをアシストするバンドギャップ中の準位の状態がフェルミ準位の位置によって変化し、その準位がトンネリングをアシストできるかどうかに変化する。したがって温度の変化によるフェルミ準位の変化がマルチステップに対する定量値Rを変化させることになり、順方向電流の絶対値の変化となる。このことを確かめるために、温度変化によるRの変化を逆方向電流で見積り、それを使って順方向電流の温度変化を計算するとかなりよい一致を示した。

7. 4 考察

図7. 2. 4に示されているように $Al_{0.1}Ga_{0.9}Sb$ n^+p 接合の逆方向電流はその接合面積に比例しており、接合周辺部の影響はないこともメサエッチングに用いるエッチング液を変化させた実験により示されている。また今回実験した接合は n^+ 形 $Al_{0.1}Ga_{0.9}Sb-p$ 形 $Al_{0.1}Ga_{0.9}Sb$ のホモ接合であり格子不整合による界面の乱れなどの影響もほとんどないと考えられる。したがって接合電流を支配しているものは結晶のバルクとしての特性が重要なものであると考えられる。

7. 3節の解析で、 $Al_{0.1}Ga_{0.9}Sb$ n^+p 接合における電流はバンドギャップ内の準位を介したマルチステップトンネリング過程で支配されていることが明らかにされた。そして成長温度が低下するにしたがい、トンネリングのステップ数が増加していることから、結晶中の準位密度が増加することを示していると考えられる。それで低温成長で残留アクセプタが減少するにもかかわらずトンネリング過程が増加し、低温成長の接合のJ-V特性や電気的特性の安定性の悪化を招いているのであろう。すなわち成長温度が高いときには残留アクセプタが結晶の特性を支配し、低温になると低温成長時に結晶中に作られる欠陥などによる準位がその特性を決める重要な原因となる。そして両者の影響のバランスによって結果的に400℃で成長させた接合の特性が最も良くなるものと考えられる。さらに低温成長の接合でみられるJ-V特性の不安定性は、次のように考えることができる。上述のトンネリングをアシストする準位が結晶成長時に導入される欠陥などによるものだとなれば、低温になるほど多くなり、低温成長による結晶性の悪化あるいは不安定性と対応している。その結果接合としての特性も低温成長になるにしたがい不安定なものとなる。

7. 5 結言

本章では第6章で述べた液相エピタキシャル成長法により作製した $Al_{0.1}Ga_{0.9}Sb$ n^+p 接合のJ-V特性の評価を行い、その結果と $Al_{0.1}Ga_{0.9}Sb$ の結晶性とを対応させた。それらをまとめると次のようになる。

(1) $Al_{0.1}Ga_{0.9}Sb$ n^+p 接合においては、そのエピタキシャル層の特性が接合の

J-V特性に影響している。

(2) その電流輸送機構は主としてバンドギャップ中の準位を介したマルチステップトンネリング過程である。

(3) 高温成長 (> 400°C) の接合では、結晶の残留アクセプタが電流輸送を支配している。一方低温成長になると結晶中に導入される準位が重要となる。

(4) 残留アクセプタ密度とバンドギャップ中の準位との影響の兼ねあいで、成長温度 400°C の場合が接合としての特性が最も良くなる。

(5) 低温成長になると接合の安定性が悪くなる。これは低温成長になるにしたがいエピ層としての結晶性が悪くなるためと考えられる。そしてこのことはギャップ中に準位が多く作られることとなり、低温成長での特性悪化と対応する。

参考文献

- 1) H.D. Law, K. Nakao, L.R. Tomasetta and J.S. Harris: Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 948.
- 2) O. Hildebrand, W. Kuebart and M.H. Pilkuhn: Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 801.
- 3) H. Luquet, L. Gouskov, M. Perotin, A. Jean, A. Rjeb, T. Zarouri and G. Bougnot: J. Appl. Phys. 60 (1986) 3582.
- 4) J.L. Moll: "Physics of Semiconductors" (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1964).
- 5) L.V. Keldysh: Soviet Phys. JETP6 (1958) 763.
- 6) A.R. Riben and D.L. Feucht: Solid-State Electron. 9 (1966) 1055.
- 7) A.R. Riben and D.L. Feucht: Int. J. Electronics 20 (1966) 583.
- 8) D.J. Dumin and G.L. Pearson: J. Appl. Phys. 36 (1965) 3418.
- 9) Y. Takeda, S. Noda and A. Sasaki: Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 656.

第8章 液相エピタキシャル成長 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ の光学的評価

8.1 緒言

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ は通常無添加で成長すると p 形伝導を示し、キャリア密度もかなり高い値を示す。これは格子欠陥による残留アクセプタによるものであるとされている。¹⁾ 化合物半導体 GaSb における残留アクセプタはアンチモン空孔が関係する構造欠陥が原因であると報告されている。²⁻⁵⁾ GaSb におけるこの残留アクセプタに対しては 2 価にイオン化するアクセプタであるとの報告⁶⁻⁸⁾ と、それに反する実験結果を報告しているもの^{9, 10)} とがある。それらの実験の多くは GaSb のバルク結晶で行われており、 GaSb エピタキシャル層さらには $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ エピタキシャル層に対する実験は非常に少ない。^{11, 12)}

本章では第6章で述べた液相エピタキシャル法により成長させた $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ エピタキシャル層のフォトルミネセンス (PL) 測定による成長層の評価について述べる。8.2 節で PL 測定について述べ、8.3 節においてフォトルミネセンスの成長温度依存性、混晶組成依存性、励起光強度依存性ならびに不純物添加の影響ついての実験結果を示すとともに考察を加える。そして8.4 節においてまとめを行う。

8.2 フォトルミネセンス測定実験

フォトルミネセンス測定を行ったエピタキシャル層は第6章で述べた液相成長法により無添加、Te 添加、および Zn 添加の (100) 面 GaSb 基板に、成長温度 350–600°C で成長させたものである。PL 測定は主に直接遷移領域 ($x < 0.22$) のエピ層に対して、as grown 表面でおもに 77 K で測定を行った。測定には Ar レーザの 514.5 nm 線を用い、励起光強度は通常約 100 mW、ビーム径は約 500 μm であった。今回用いられた励起光強度では後で述べるように、レーザによる励起は低励起状態であった。

8.3 実験結果および考察

8.3.1 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ エピ層の PL スペクトル

成長温度 400°C で成長させた $\text{Al}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{Sb}$ エピタキシャル層の PL スペクトルが図 8.3.1 に示されている。高エネルギー側から A, B, C, および D と名付けられた 4 つの発光がみられる。これらのピークの発光エネルギーを AlSb 組成に対してプロットしたものが図 8.3.2 である。発光ピーク A はバンド間遷移に対応し、以下の実験での混晶組成の評価に用いた。ピーク B は発光 A のエネルギーより 30 meV 低く、それは AlSb 組成に依存していない。発光 C はバンドギャップエネルギーより 70–120 meV 低エネルギーである。それはわずかに組成依存性を示し、 AlSb 組成が大きくなるとバンドギャップエネルギーとの差が大きくなる。また発光 D は組成によらず発光 C より 30 meV 低エネルギー側にみられる。成長温度 400°C の無添加 GaSb エピ層における、発光 A と B の半値全幅は 77 K でそれぞれ 18 meV と約 25 meV であり、発光 C では約 32 meV である。

成長温度 400°C の $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{Sb}$ と $\text{Al}_{0.31}\text{Ga}_{0.69}\text{Sb}$ の 4.2 K での PL スペクトルを図 8.3.3 に示す。直接遷移形である $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{Sb}$ では 966 meV (A) と 936 meV (B) の 2 つの強い発光と 874 meV (C) の弱い発光が

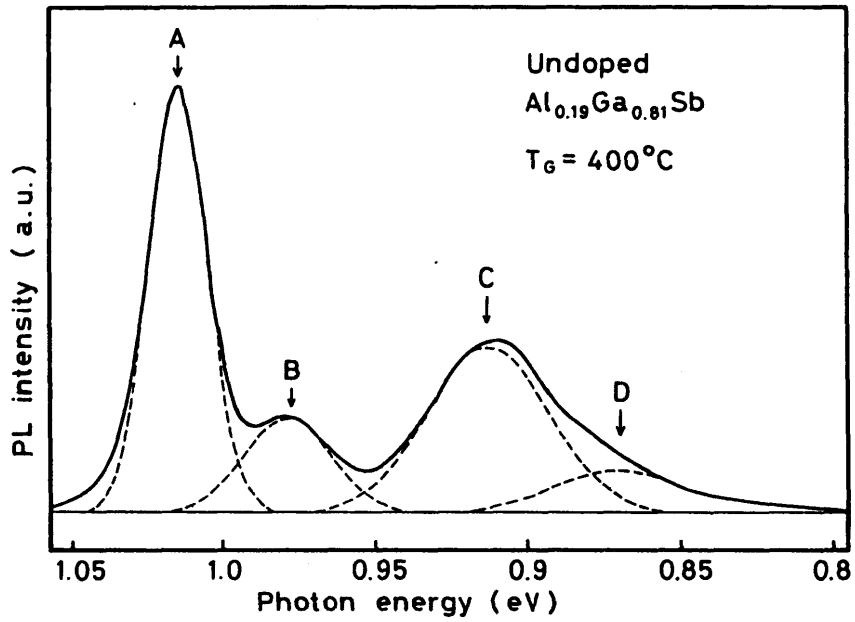


図8. 3. 1 $\text{Al}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{Sb}$ の77KでのPLスペクトル。

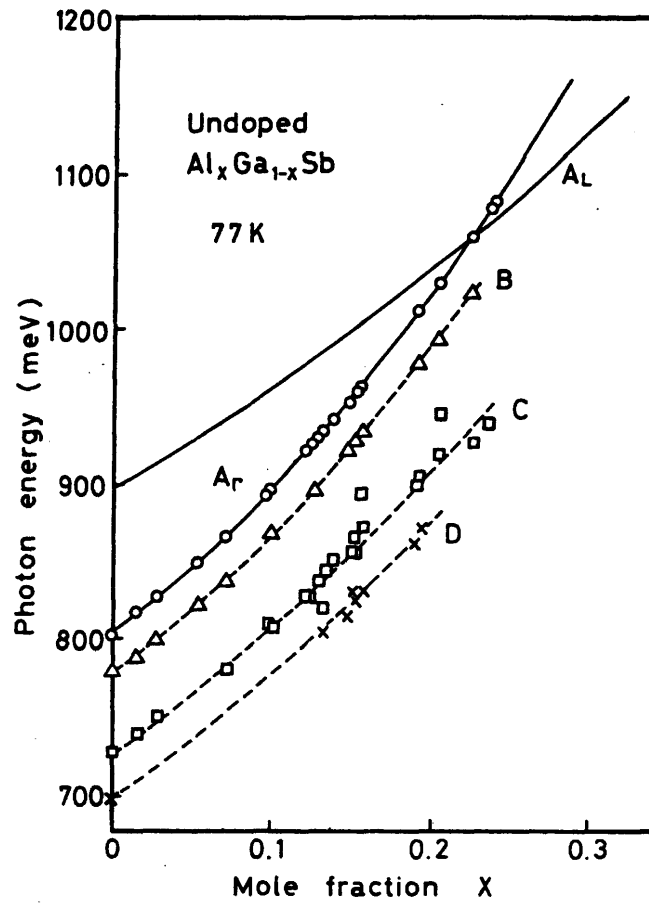


図8. 3. 2 PL発光エネルギーのAlSb組成依存性。

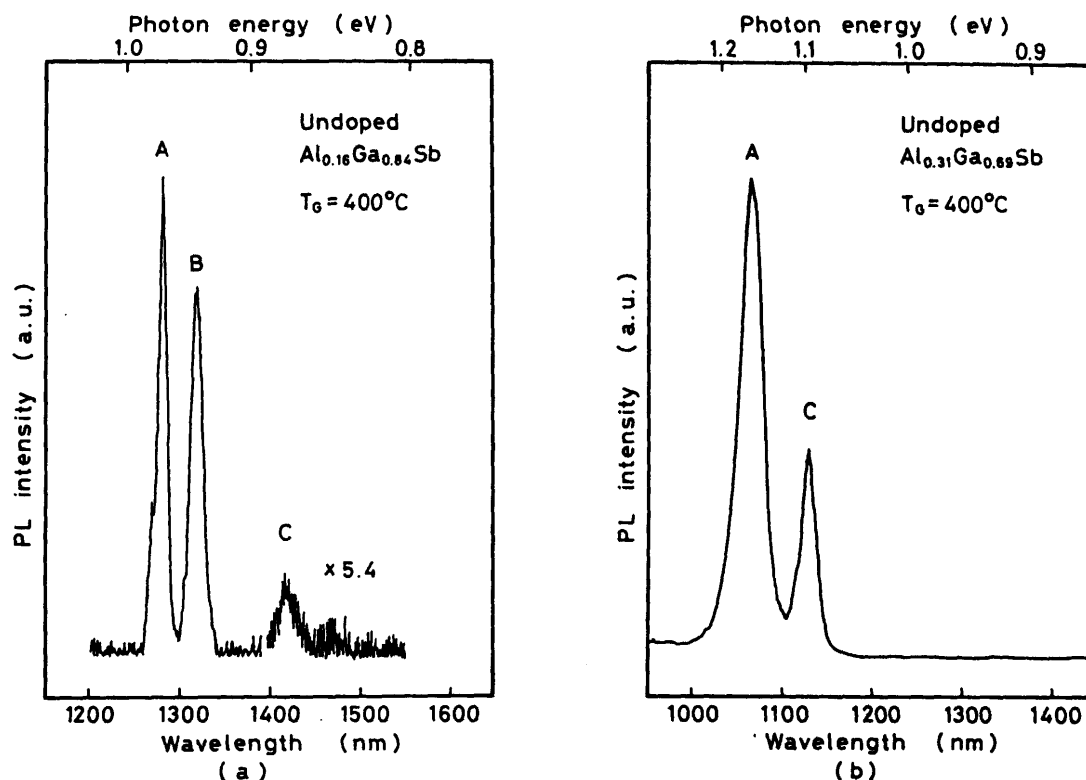


図8. 3. 3 $Al_{0.16}Ga_{0.84}Sb$ (a)と $Al_{0.31}Ga_{0.69}Sb$ (b)の4. 2 KでのPLスペクトル。

みられる。それらの発光ピークの半値全幅はそれぞれ9, 12, 16 meVである。一方間接遷移形である $Al_{0.31}Ga_{0.69}Sb$ では1164 meV (A)と1098 eV (C)の2つの発光が観測され、半値全幅は31 meVと17 meVである。発光Aはバンド間遷移によるものであり、直接遷移から間接遷移になることにより発光ピークの半値全幅が増加している。しかし発光Cは直接遷移、間接遷移にかかわらずほぼ同じ値を示している。

発光Bはその発光エネルギーがGaSbでよく知られているアクセプタの $E_g - 30$ meV⁶⁻⁹⁾という値に対応しており、伝導帯と残留アクセプタ準位(準位B)との遷移に基づくものである。この残留アクセプタは置換型Gaのような格子欠陥に関係していると考えられている。^{2,7)}発光Cは伝導帯の Γ 点の下70-120 meVのところの位置する欠陥準位(準位C)と価電子帯との遷移に対応するものであろう。そして、その準位はAlSb組成が大きくなるにしたがい深くなる。

8. 3. 2 PLスペクトルの成長温度依存性および混晶組成依存性

発光エネルギーが $E_g - 30$ meVの発光BとAlSb組成によりその発光エネルギーが $E_g - 70$ meVから $E_g - 120$ meVの間でわずかに変化する発光Cに関して調べるために、PLスペクトルの成長温度依存性および混晶組成依存性を測定した。無添加の $Al_{0.15}Ga_{0.85}Sb$ とGaSbを成長温度350-600℃の間で成長させたエピタキシャル層のPLスペクトルを図8. 3. 4 (a)と図8. 3. 4 (b)に示す。発光Bおよび発光Cは成長温度に大きく依存しており、成長温度の高い領域(≥ 500 ℃)では発光Bが支配的であるのに対し、低成長温度領域(≤ 400 ℃)では発光Cが強くなってくる。

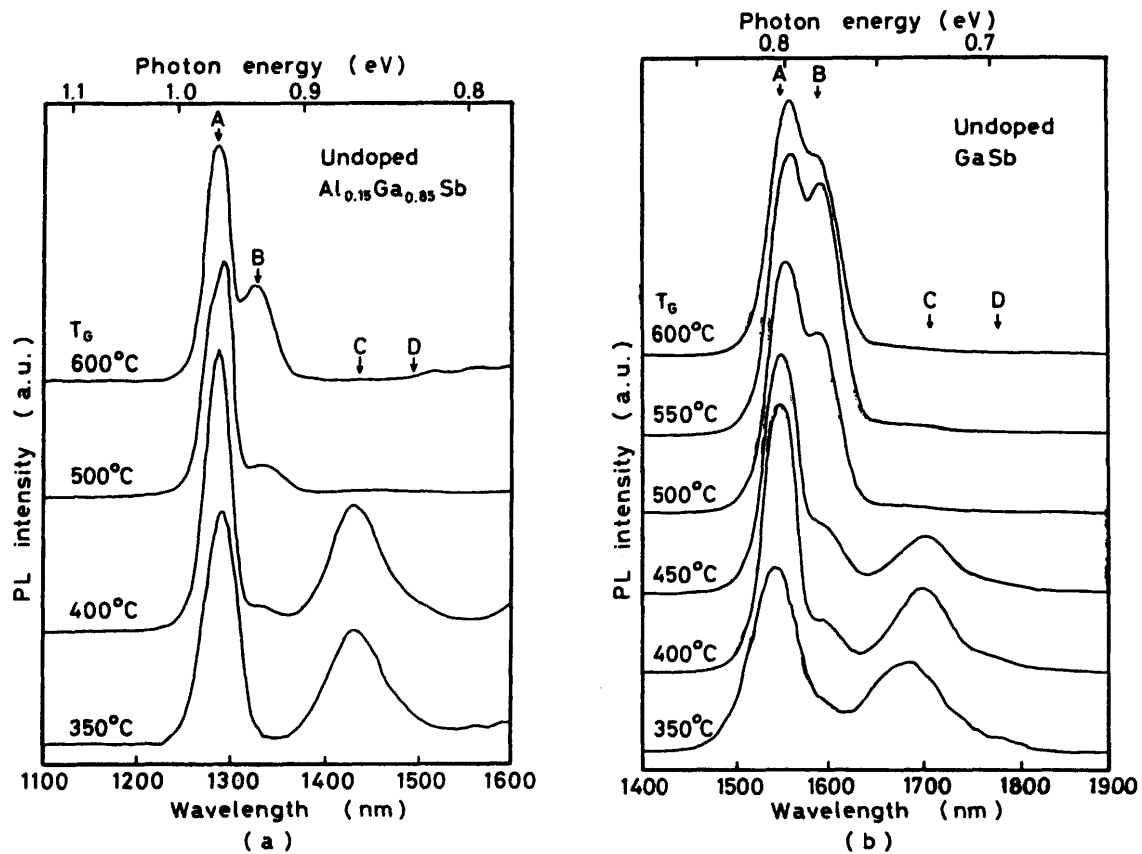


図 8. 3. 4 無添加 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{Sb}$ (a) と GaSb (b) の PL スペクトルの成長温度依存性.

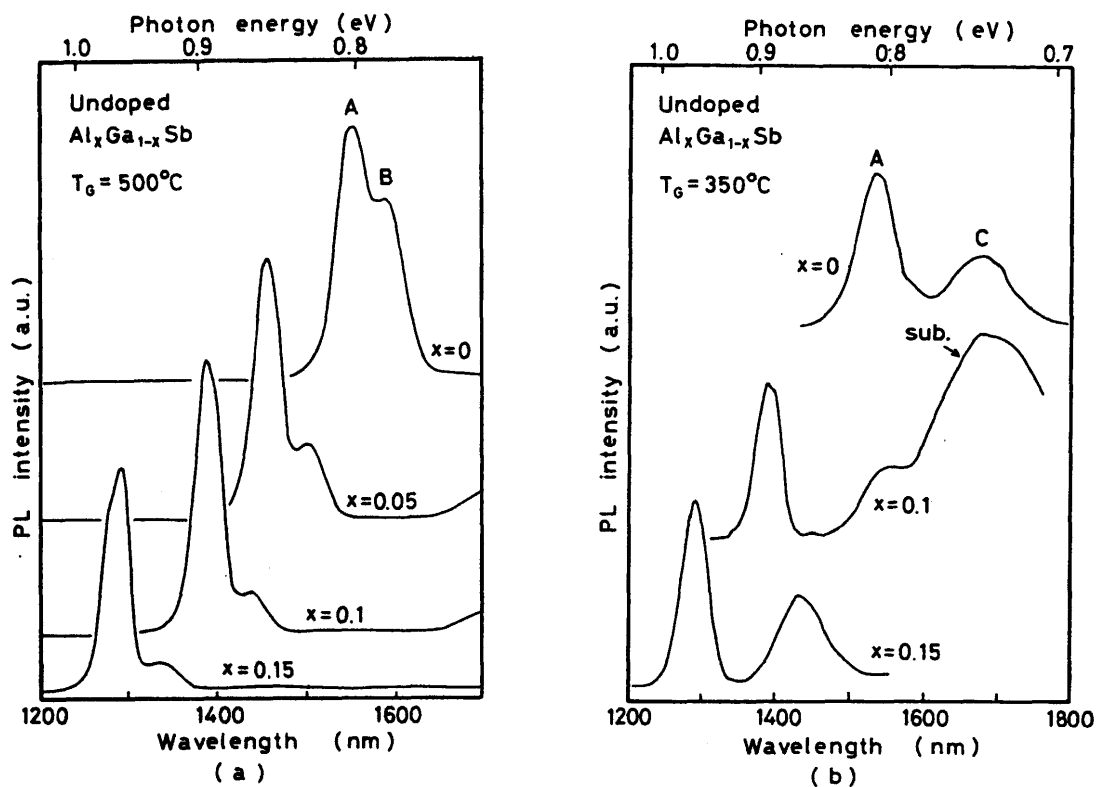


図 8. 3. 5 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ の PL スペクトルの組成依存性. 成長温度は 500°C (a) と 350°C (b).

成長温度が高い領域での発光Bの増加は、発光Bが置換型欠陥のような格子欠陥による残留アクセプタに関係していることを示している。一方発光Cは低成長温度領域で支配的であることから、非化学量論比を作り出すような欠陥に関係するものではなく、化学量論比を保つような欠陥に関係するものであると考えられる。

図8.3.5(a)は成長温度500°Cで $Al_xGa_{1-x}Sb$ の組成xを変化したときのPLスペクトルである。 $AlSb$ 組成が増加すると共に発光Bは急激に弱くなる。一方図8.3.5(b)は成長温度が350°Cのエピタキシャル層に対するスペクトルで、xが0から0.15の範囲では発光Cの強度はあまり変化しない。図8.3.5(b)の中の $Al_{0.1}Ga_{0.9}Sb$ のスペクトルにおいては、このエピ層のみTe添加GaSb基板上に成長したため基板からのブロードな発光がみられる。

Higuchiら¹³⁾は欠陥として空孔と置換型欠陥を仮定して、 $Al_xGa_{1-x}Sb$ の欠陥密度を計算した。その結果によると、Gaメルトから成長した $Al_xGa_{1-x}Sb$ ではアクセプタ形のGaおよびAlの置換型欠陥が支配的であり、それらの置換型欠陥は $AlSb$ 組成が0.9以下では組成が増加するにしたがい減少する。図8.3.5(a)に見られる、 $AlSb$ 組成の増加にともなう発光Bの減少はHiguchiらの計算結果と定性的に一致する。しかし図8.3.5(b)に示されている発光Cの強度が組成には依存性しないという実験結果は、彼らのアクセプタ形の欠陥濃度の計算結果とは異なっている。

8.3.3 PLスペクトルの励起光強度依存性

発光BとCに関してさらに考察するために、PLスペクトルの励起光強度依存性の実験を行った。成長温度405°Cの無添加GaSbのPLスペクトルの発光強度の励起光強度依存性を図8.3.6に示す。今回の実験範囲ではすべての発光において飽和現象は見られず、PL測定は低励起状態で行われていると考えられる。発光AとBは励起光強度に対して約1.5乗に比例するのに対し、発光CとDは約0.5乗に比例している。このように発光Cは伝導帯とアクセプタ準位との間の遷移とは異なったものである。

8.3.2での成長温度依存性と $AlSb$ 組成依存性ならびにここで述べた励起光強度依存性は、発光Cがアクセプタ準位とは関係のないものであることを示している。

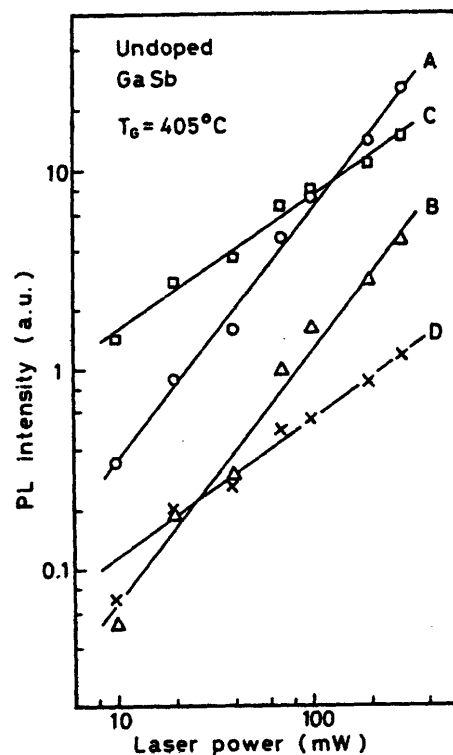


図8.3.6 405°C成長の無添加GaSbのPL発光強度の励起光強度依存性。

8. 3. 4 PLスペクトルへの不純物添加の影響

$Al_xGa_{1-x}Sb$ における残留アクセプタが2価にイオン化する可能性を調べるために、エピ層へのTe添加がPLスペクトルにおよぼす影響を調べた。図8. 3. 7は550°Cで成長した無添加(a)ならびにTe添加(b, c, d)のGaSbのPLスペクトルである。試料(b), (c)および(d)のTeのGa溶液中のモル分率は、それぞれ 4.6×10^{-8} , 7.3×10^{-8} , 4.1×10^{-7} である。エピタキシャル層中のTe濃度は報告されている偏析係数^{14, 15)}によると、試料(b)と(c)では $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、試料(d)では 10^{17} cm^{-3} 程度と見積られる。無添加GaSbエピタキシャル層で観測される発光はAとBであり、発光Cは見られない。しかしTeを添加することによって発光Cおよび発光Dが観測されるようになり、Teの添加量が増加すると発光Cは強くなるが、発光BとDは弱くなっていく。発光Bはスペクトル(c)と(d)ではほとんど観測されない。高濃度に添加したエピ層(スペクトル(d))では1700nm付近にブロードな

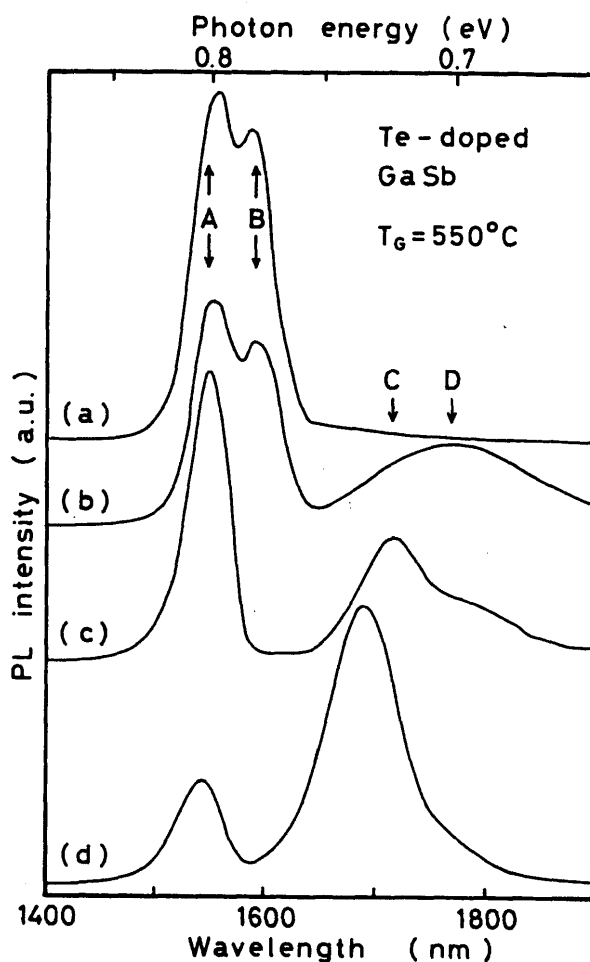


図8. 3. 7 無添加およびTe添加GaSbのPLスペクトル。Gaメルト中のTeのモル分率は0 (a)、 4.6×10^{-8} (b)、 7.3×10^{-8} (c) および 4.1×10^{-7} (d) である。

発光がみられる。このブロードな発光は励起光強度に対して1乗で比例し、8.3.3で述べた無添加エピ層における発光Cの依存性（励起光強度の0.5乗に比例）とは異なっている。このような結果は高添加エピ層での1700nm付近の発光は、無添加および低添加エピ層で観測される発光Cとは違ったものであることを示している。

Te添加エピ層（図8.3.7のスペクトル(c)と(d)）における1700nm付近の発光の増加と発光Bの減少は、図8.3.8に示すような禁制帯中に2個の準位(BとC)を持つモデルに多少修正を加えることによって説明できる。GaSbの残留アクセプタは2価にイオン化し、それらのイオン化エネルギーは約30meVと60-100meVであると言われている。⁶⁻⁸⁾成長温度550℃の無添加試料は高濃度のアクセプタを持っている、したがってフェルミ準位は準位Bより低エネルギーに位置している。ドナー不純物を添加することにより、フェルミ準位は高エネルギー側へ引き上げられる。それで残留アクセプタとして働く格子欠陥はドナーからの電子によって負に帯電する。すなわちドナー不純物を添加すると、残留不純物は1価あるいは2価に帯電した状態となる。それゆえ発光Bに対応する中性から1価への帯電状態の変化は減少する。一方、1価から2価への変化は増加する。この変化は伝導帯と2価の状態の準位(準位B')との間のエネルギー差($E_g - (60 \sim 100) \text{ meV}$)に対応する。この値は発光Cのエネルギー(GaSbのとき $E_g - 70 \text{ meV}$)とほぼ同じである。

ドナー不純物を添加したエピ層での1700nm付近のPL発光の同定に関してはさらに研究を進める必要がある。

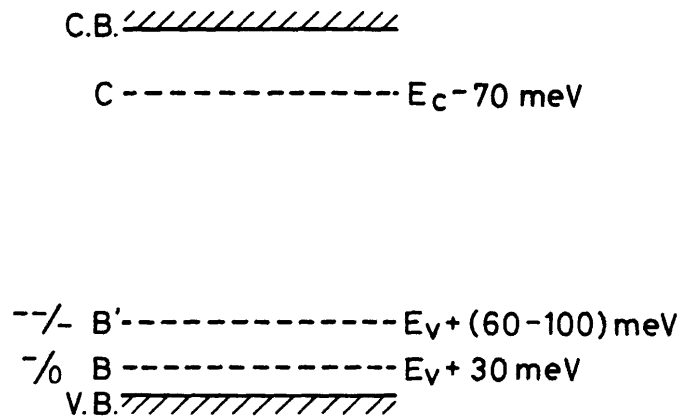


図8.3.8 GaSbの模式的なエネルギーバンド図。2価にイオン化するアクセプタ準位(BとB')と欠陥準位(C)。

8. 4 結言

本章では第6章で述べた液相エピタキシャル成長法により、Gaリッチ溶液から成長させた無添加およびTe添加の $A_{1-x}Ga_xSb$ エピタキシャル層に対してホトルミネセンス測定を行った。成長温度、混晶組成、励起光強度および不純物添加のPLスペクトルへの影響を調べた結果次のような知見を得た。

(1) バンド間遷移による発光の他に、その発光エネルギーが $A_{1-x}Ga_xSb$ 組成に依存せずに $E_g - 30\text{ meV}$ の発光(発光B)と、組成依存性を持つ $E_g - (70 \sim 120)\text{ meV}$ の発光(発光C)、および発光Cより 30 meV 低エネルギーでの弱い発光(発光D)が観測された。

(2) 実験結果は禁制帯内の2個の準位によって説明できた。すなわち一つは $E_v + 30\text{ meV}$ の残留アクセプタ準位、もう一つは伝導帯の Γ 点の下 70 meV から 120 meV の間に $A_{1-x}Ga_xSb$ 組成に依存した位置をもつ欠陥準位(準位C)である。

発光Bは伝導帯と残留アクセプタ準位との遷移に対応する。発光Cは準位Cと価電子帯との遷移に関与するものであり、発光Dは準位Cと残留アクセプタ準位との遷移によるものである。

(3) 今回低成長温度の無添加 $A_{1-x}Ga_xSb$ エピ層で観測された発光Cは残留アクセプタの2価の帯電状態に関係する発光とは異なるものである。一方、ドナー不純物を添加したエピ層での実験結果は残留アクセプタが2価にイオン化する可能性があることを示している。

参考文献

- 1) Y. Takeda, S. Noda and A. Sasaki: Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 656.
- 2) R. N. Hall and J. H. Racette: J. Appl. Phys. 32 (1961) 856.
- 3) M. H. van Maaren: J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 472.
- 4) Y. J. van der Meulen: J. Phys. Chem. Solids 28 (1967) 25.
- 5) J. Allegre, M. Averous and G. Bougnot: Crystal Lattice Defects 1 (1970) 343.
- 6) E. J. Johnson and H. Y. Fan: Phys. Rev. 139 (1965) A1991.
- 7) R. D. Baxter, R. T. Bate and F. J. Reid: J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 41.
- 8) K. Nakashima: Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) 1085.
- 9) C. Benoit a la Guillaume and P. Lavallard: Phys. Rev. B5 (1972) 4900.
- 10) M. D'olne Campos, A. Gousskov, L. Gousskov and J. C. Pons: J. Appl. Phys. 44 (1973) 2642.
- 11) S. Fujita, N. Hamaguchi, Y. Takeda and A. Sasaki: J. de Phys. 43 (1982) C5-29.
- 12) T. Wada, K. Kubota and T. Ikoma: J. Cryst. Growth 66 (1984) 493.
- 13) K. Higuchi, N. Kitamura, Y. Hattori, M. Ichimura and T. Wada: to be published in Proc. Int. Conf. Sci. & Tech. of Defect Control in Semicond.
- 14) A. Sasaki, A. Ohishi, E. Sogawa, S. Mizugaki, Y. Takeda and S. Fujita: Inst. Phys. Conf. Ser. No. 63 (Institute of Physics, London, 1982) Chap. 2, p. 83.
- 15) S. J. Anderson, F. Scholl and J. S. Harris: Inst. Phys. Conf. Ser. No. 33b (Institute of Physics, London, 1977) p. 346.

第9章 GaSbの酸化膜の成長と評価

9.1 緒言

半導体材料を素子へ利用する上で必要なものとして材料そのものの特性はもちろんであるが、その材料表面を保護したり、あるいは絶縁したりするための膜があげられる。今日のSiによる半導体素子技術の発展はSiの半導体材料としての特性が優れていることと共に、その酸化膜SiO₂の保護膜、絶縁膜としての特性が非常に優れていることによっている。¹⁾ 化合物半導体あるいは混晶半導体の素子への応用が進められている現在、SiO₂に相当するような保護膜などが必要とされる。それに対し化合物半導体などにもSiと同じように酸化膜や窒化膜が検討されている。²⁾ なかでもGaAsの酸化膜については熱酸化、陽極酸化、プラズマ酸化などによる各種方法により成長され、特性に対しても広範囲に報告されている。^{3,4)} しかしながら他の化合物半導体とりわけ本研究で主として対象としているGaSbに関しては加圧水中での酸化膜⁵⁾の報告がある程度で、ほとんど研究されていない状況である。そこで本章ではⅢ-V族化合物半導体GaSbの酸化膜を各種の方法で成長し、その酸化膜の組成をX線光電子分光(XPS)法により分析評価する。酸化膜の成長法としては熱酸化法、電子ビーム酸化法および陽極酸化法の3種類を試みる。9.2節から9.4節において各成長法ごとに成長実験、組成分析結果および考察を述べ、9.5節でまとめを行う。

9.2 GaSbの熱酸化膜の成長と評価

9.2.1 熱酸化膜成長実験およびXPS測定

無添加p形(100)面GaSb単結晶($p \approx 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, CPM社製)を鏡面仕上げした後、1HF+9HNO₃溶液で室温で約30秒エッチングを施し、大気中において電気炉で熱酸化を行った。温度は300℃および400℃で、1時間ないし2時間酸化を行った。酸化膜成長後直ちに組成評価のためにXPS測定を行った。XPS測定は島津製作所製ESCA750型を用い、X線はMgK α 線を利用した。測定時の試料室の圧力は約 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ であった。組成の深さ方向の分布を測定するためには、Arイオンスパッタリングを用いた。イオン加速電圧は2kVで、圧力は $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 一定とした。この条件でのスパッタリング速度は約10nm/分であった。

9.2.2 実験結果および考察

XPSの測定結合エネルギー範囲での観測スペクトルはGa-3d、Sb-4dおよびO-1sであった。測定スペクトルの同定をおこなうために標準スペクトルをGa、Sb、GaSb、Ga₂O₃、Sb₂O₃およびSb₂O₅を用いて測定した。それら標準試料に対するGa-3dとSb-4dの結合エネルギー(BE)と半値全幅(FWHM)を表9.2.1にまとめた。

300℃で1時間熱酸化を行ったGaSbの熱酸化膜表面、酸化膜内、酸化膜-基板界面およびGaSb基板のGa-3dとSb-4dのXPSスペクトルが図9.2.1に示されている。図中のA、B、C、Dはそれぞれスパッタリングを0、2、3、5分行った後のスペクトルである。このXPS信号をもとにスパッタリング時間に対する各信号の強度をプロットすると図9.2.2のようになる。この図では酸素、酸化状態のGa(ox-

表 9. 2. 1 標準試料の Ga-3d と Sb-4d に対する XPS スペクトルの結合エネルギーと半値全幅。

標準試料	結合エネルギー (半値全幅) [eV]	
	Ga-3d	Sb-4d
Ga	18.3 (1.3)	
Sb		32.1 (1.2)
		33.2 (1.3)
GaSb	18.6 (1.4)	31.7 (1.4)
		32.8 (1.2)
Ga ₂ O ₃	20.5 (1.9)	
Sb ₂ O ₃		34.3 (2.6)
Sb ₂ O ₅		35.1 (3.0)

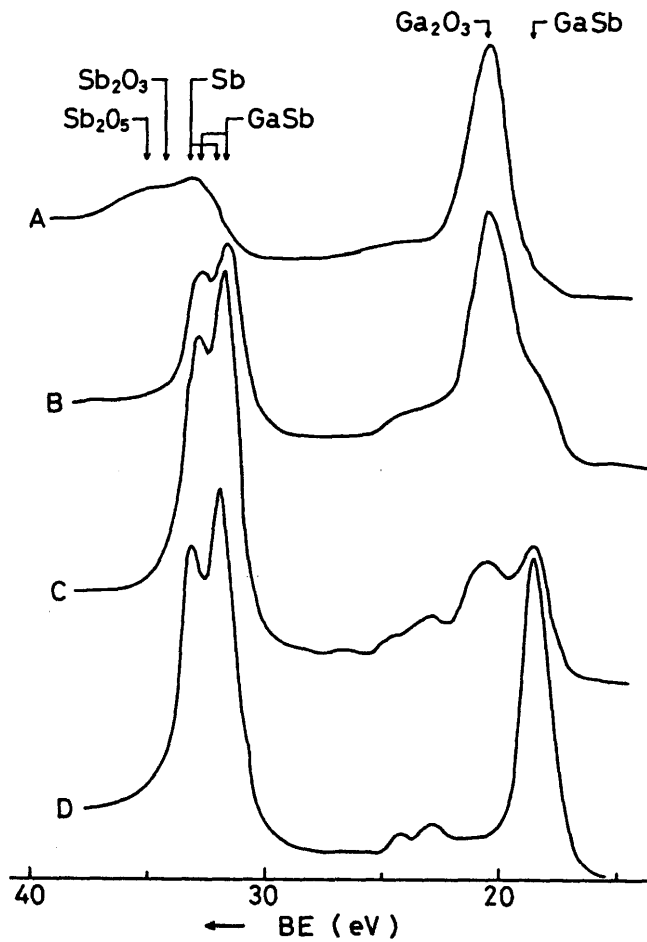


図 9. 2. 1 GaSb 熱酸化膜の Ga-3d と Sb-4d の XPS スペクトル。
Ar イオンパッチングを 0 分 (A)、2 分 (B)、3 分 (C)、
5 分 (D) 施した後の測定。

Ga)、酸化状態のSb (ox-Sb)、酸化していないGaおよび酸化していないSbの各XPS信号は各元素に対する感度補正⁷⁾を施してある。単体SbとGaSbとしてのSbのXPSスペクトルはそれぞれがかなりの程度重なっており、分離することが難しいため、図9. 2. 2の酸化していないSb (Sb)は単体SbとGaSbとしてのSbの両方を含んでいる。図9. 2. 2の分布は300℃、1時間の熱酸化膜に対するものであるが、この分布の様子は熱酸化温度および時間の条件には依存せず同じ分布の様子を示した。すなわち熱酸化膜はそのほとんどがGa₂O₃からできており、酸化物状態のSb層は酸化膜の表面にのみわずかに存在するだけである。

Arイオンスパッタリングは各元素に対するスパッタリングレートが異なるため、スパッタリングを行うことにより試料表面の組成を変化させる。したがって深さ方向の組成分布を正しく評価するためには、このスパッタリング効果⁶⁾を考慮しなければならない。スパッタリング効果を考慮して深さ方向の組成分布とした図が図9. 2. 3である。図より次のようなことがわかる。(1) GaSbの熱酸化膜はその組成が不均一で、ほとんどGa₂O₃のみからなっている。(2) 少量の酸化物としてのSbが表面にのみ存在する。(3) 酸化膜と基板の界面には多量の単体Sbが析出している。熱酸化膜の以上のような結果はⅢ-V族化合物半導体ではV族元素の蒸気圧が高く、大気圧中においては熱処理によりV族元素(Sb)が気相中へ放出されてしまい、組成の均一な酸化膜を得ることが困難であることを示している。

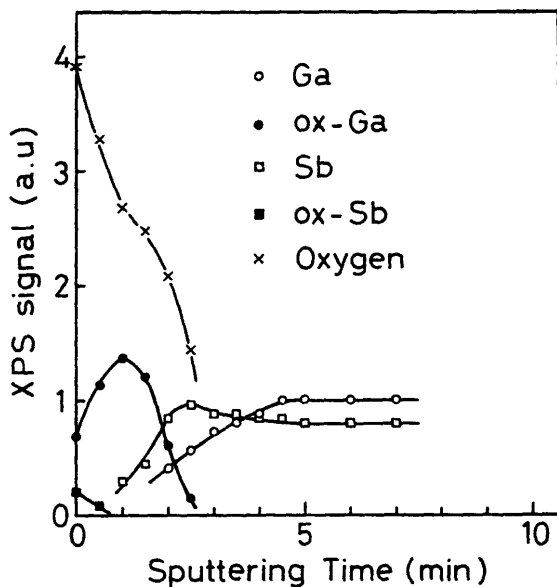


図9. 2. 2 GaSb熱酸化膜のXPS信号のスパッタリング時間に対する変化。

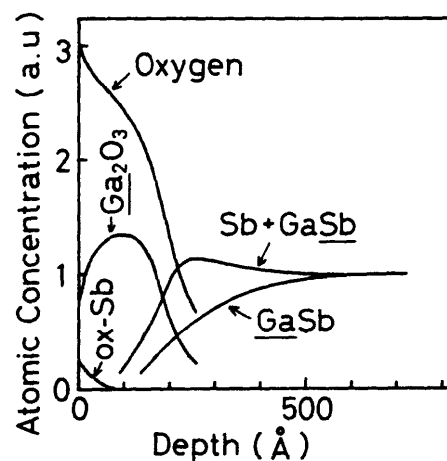


図9. 2. 3 GaSb熱酸化膜の組成分布。

9. 3 GaSbの電子ビーム酸化膜の成長と評価

9. 3. 1 電子ビーム酸化膜成長実験

電子ビーム酸化の実験装置の概略図を図9. 3. 1に示す。試料は無添加p形(100)面GaSb ($p \approx 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 単結晶で1HF+9HNO₃溶液でエッチングした後、50℃に制御されている流水槽内にセットされた。その試料に対しパルス動作の電子直線加速器により、7MeVのエネルギーの電子線を全電子線量 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ で照射した。

XPSによる酸化膜の深さ方向の組成分布は9. 2. 1で述べた熱酸化膜に対する測定法と同じ方法で行った。

9. 3. 2 実験結果および考察

XPS測定における主なスペクトルはGa-3dとSb-4dのスペクトルであった。O-1sのスペクトルはSb-3dのそれと結合エネルギーが非常に近い値を持つため分離することが困難であった。図9. 3. 2はGaSbの電子ビーム酸化膜におけるGa-3dとSb-4dのスペクトルである。表面をArイオンスパッタリングでそれぞれ1分、3分および8分スパッタリングした後の測定スペクトルである。XPS測定信号に対し、各元素の原子感度補正⁷⁾およびスパッタリング効果⁸⁾を計算に入れることにより、電子ビーム酸化膜内の組成分布を求めることができる。その結果を図9. 3. 3に示す。図では酸化状態のGa (Ga_2O_3)、酸化状態のSb (ox-Sb)、酸化物でないGa (GaSb)

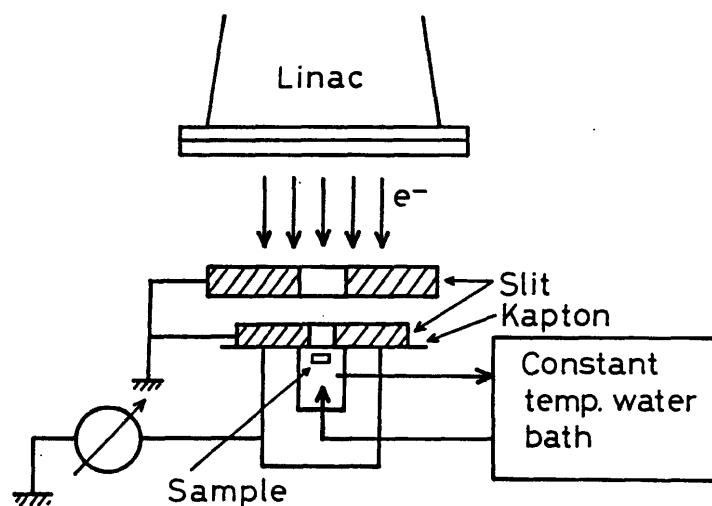


図9. 3. 1 電子ビーム酸化の実験装置の概略図。

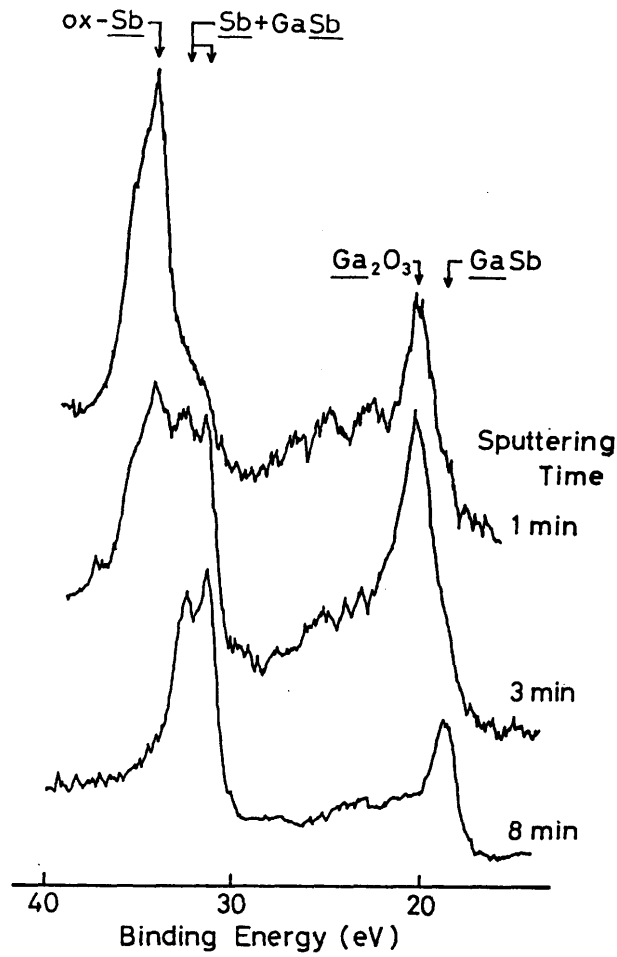


図 9. 3. 2 GaSb電子ビーム酸化膜のGa-3dとSb-4dのXPSスペクトル。
Arイオンスパッタリングを1分、3分、8分施した後の測定。

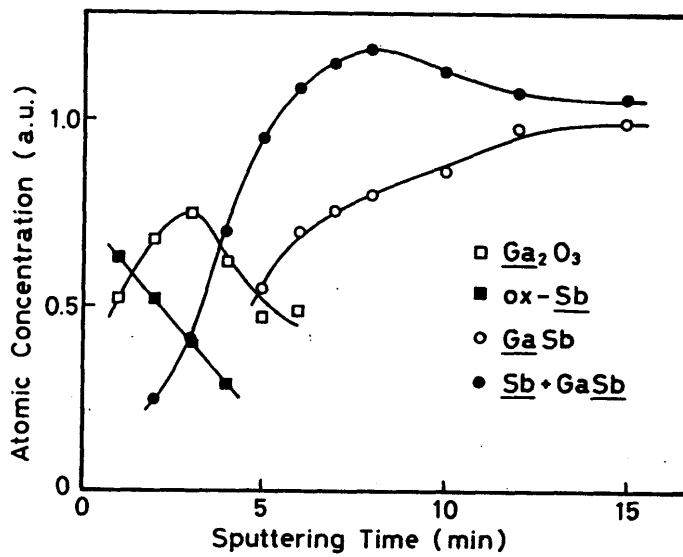


図 9. 3. 3 GaSb電子ビーム酸化膜の組成分布。

および酸化物でないSb ($Sb + GaSb$) のスパッタリング時間に対する原子濃度が示してある。酸化物でないSbは9. 2節でも述べたようにXPS信号が重なっているため単体SbとGaSbのSbとの両方を含んでいる。図に示されているように、50℃という低温での実験であるにもかかわらず酸化膜が形成されていることがわかる。またこの図9. 3. 3と図9. 2. 3の熱酸化膜の組成分布とを比べると、酸化状態のSbが酸化膜内にも分布するようになり、また酸化膜-基板界面での単体Sbの析出が少なくなっていることがわかる。

このように50℃という低温で酸化が進行することは、照射損傷と電子ビームドーピング⁸⁻¹⁰⁾および電子ビームエピタキシー^{11, 12)}のメカニズムに基づいているものと考えられる。7MeVの電子の水中およびGaSb中での侵入深さはそれぞれ34. 7nmと5. 35nmである。¹³⁾したがって運動エネルギーをほとんど失うことなく電子は水中およびGaSb基板中へ侵入できる。高速荷電粒子と材料原子中の電子との弾性衝突により原子がイオン化される。水中で入射電子による単位時間当りのイオン対の生成率 G_{ip} は次式で与えられる。

$$G_{ip} \cong \frac{1}{W} \frac{dE}{dx} \frac{d\Phi}{dt} \quad (9. 3. 1)$$

ここでWは水中でイオン対が生成されるときに要するイオン対当りの平均エネルギー、 $dE/dx \cong 1. 96 \text{ MeV/cm}$ は高速電子の通過単位長当りのエネルギー損失、 $d\Phi/dt \cong 2. 8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ は照射率である。原子に対するイオン化ポテンシャルは電子を取り除き、イオン対すなわち正イオンと自由電子を生成するに要する最小エネルギーである。一般に液体中でのイオン化の測定は気体中でのものより非常に難しい。CS₂^{14, 15)}やアルゴンの気相と液相での実験結果より、 $W(\text{gas}) \cong W(\text{liquid})$ ¹⁶⁾と仮定し、水中に対して $W(\text{liquid}) \cong W(\text{gas}) \cong 30. 1 \text{ eV}$ ¹⁶⁾とするとイオン対の生成率として $G_{ip} \cong 1. 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ を得る。一方GaSbに対する入射電子による単位時間当りの電子-正孔対の生成率は次式で与えられる。

$$G_{ehp} \cong \frac{1}{\varepsilon} \frac{dE}{dx} \frac{d\Phi}{dt} \quad (9. 3. 2)$$

ここで ε は電子-正孔対の生成エネルギーでGaSbに対しては約2. 6eV¹⁷⁾である。さきに用いた値を使用すると電子-正孔対の生成率は $G_{ehp} \cong 1. 8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ となる。また50℃で7MeV、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ の電子線照射はGaSb中に 10^{18} cm^{-3} 程度の均一な欠陥を作り出す。したがって電子線照射中はGaSbと水との界面でイオン化によるプラズマ状態が作り出されると考えられる。それにより半導体表面が非常に活性化された状態となり、イオン対、電子、正孔、偏移欠陥原子の相互作用や反応が起こり、低温であるにもかかわらず酸化過程が促進されるのであろう。

9. 4 GaSbの陽極酸化膜の成長と評価

9. 4. 1 陽極酸化膜成長実験

片面鏡面仕上げした無添加p形(100)面GaSb単結晶を1HF+9HNO₃溶液でエッチングした後、裏面にIn+Zn(重量比50:1)を蒸着し、250℃1分間水素雰囲気中で合金化しオーミック電極をつけた。陽極酸化は3%酒石酸+プロピレングリコール(体積比1:2)溶液をアンモニア水でpH=5.5にした電解液中で行った。酸化時の電解液は20-23℃で、電流密度(I₀)が2-8mA/cm²の定電流法で酸化した。酸化終了電圧(V_t)は30、50、100Vとした。この実験条件での陽極酸化膜の成長速度は電流密度が2mA/cm²の時約20nm/分、8mA/cm²の時約80nm/分となった。

XPS測定は9.2.1で述べた条件と同じ条件のもとで行った。陽極酸化膜に対するArイオンスパッタリング速度は約10nm/分と評価された。

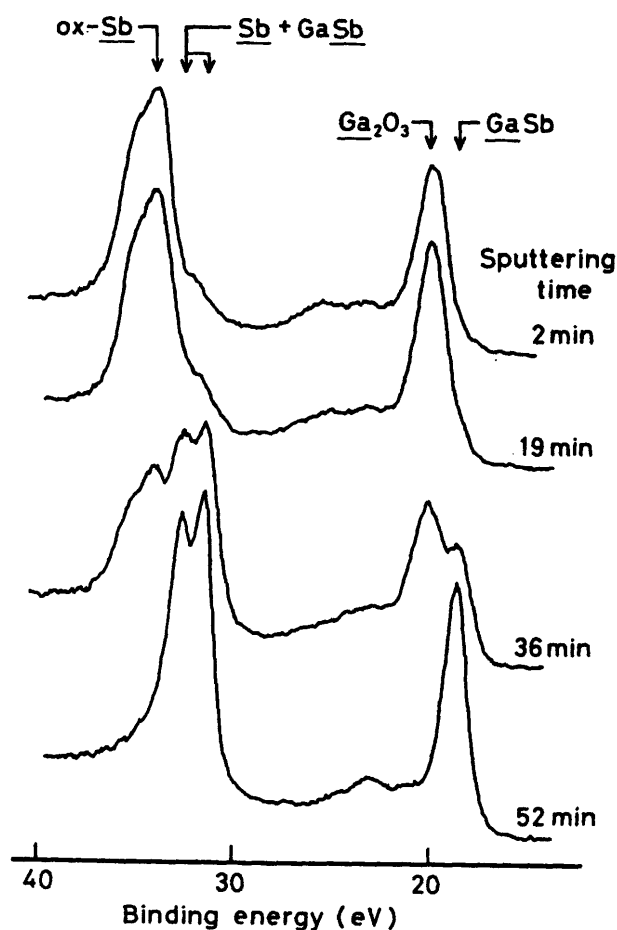


図9.4.1 GaSb陽極酸化膜のGa-3dとSb-4dのXPSスペクトル。Arイオンスパッタリングを2分、19分、36分、52分施した後の測定。

9. 4. 2 実験結果および考察

酸化電流密度 $I_0 = 8 \text{ mA/cm}^2$ 、酸化終了電圧 $V_t = 30 \text{ V}$ で成長した陽極酸化膜の表面、酸化膜内部、酸化膜-基板界面および GaSb 基板で観測された Ga-3d と Sb-4d の XPS スペクトルを図 9. 4. 1 に示す。これらのスペクトルはそれぞれ Ar イオンスパッタリングを 2、19、36 および 52 分施した後で測定されたものである。

このスペクトルに原子相対感度⁷⁾とスパッタリング効果⁶⁾を考慮して深さ方向の組成分布を求めると図 9. 4. 2 のようになる。陽極酸化膜厚は約 350 nm であり、これは図 9. 2. 3 に示されている 300°C 1 時間の熱酸化膜厚の 20 nm より非常に厚い膜が成長できることを示している。図には酸化状態の Ga (Ga_2O_3)、酸化状態の Sb (ox-Sb)、酸化していない Ga (GaSb) および酸化していない Sb ($\text{Sb} + \text{GaSb}$) の原子濃度が示されている。この図を見ると酸化膜中全体を通して酸化状態の Ga とともに酸化状態の Sb も存在していることがわかる。この結果は 9. 2 節の熱酸化膜および 9. 3 節の電子ビーム酸化膜と異なり、陽極酸化膜がより均一な組成であることを示している。さらに熱酸化の場合と比べ酸化膜-基板界面での単体 Sb の析出が非常に少なくなっている。そのうえ陽極酸化膜のこれらの特徴は成長条件が変化したとき、酸化終了電圧に比例して酸化膜厚が変化するだけで、組成分布の様子は変わらなかった。

GaSb の陽極酸化膜に対する XPS 測定の結果次のようなことがわかった。(1) 陽極酸化は数 100 nm という厚い酸化膜を容易に成長できる。(2) その膜厚は酸化終了電圧によって制御性良くコントロールできる。(3) 酸化膜の組成はかなり均質であり、膜内には Ga と Sb の両方の酸化物がほぼ均一に分布している。(4) 酸化膜と GaSb 基板の界面での単体 Sb の析出は非常に少ない。以上の結果のように、陽極酸化は通常室温の溶液中でその成長が進み、熱酸化のような V 族元素だけが欠乏してしまうということが起こりにくく、組成分布としては良好な膜を得ることができる。また酸化膜-基板界面での Sb の析出も少なく、デバイスへの応用上も望ましい膜が成長できる可能性がある。

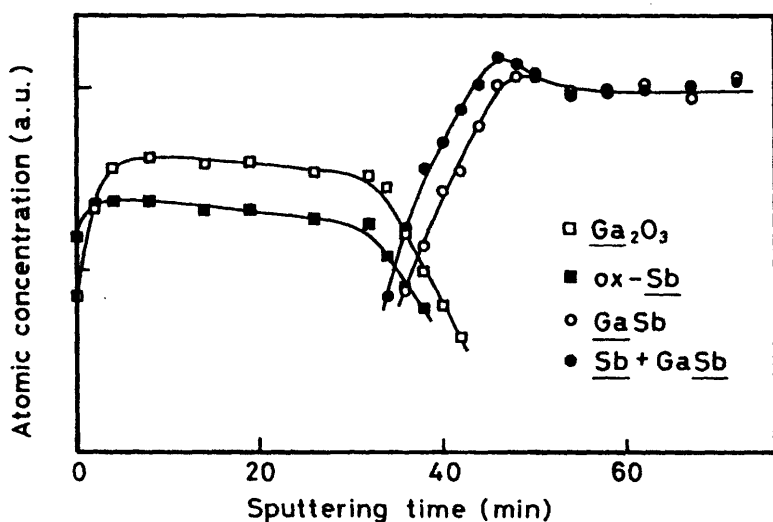


図 9. 4. 2 GaSb 陽極酸化膜の組成分布。

9. 5 結言

本章ではGaSbの酸化膜を熱酸化法、電子ビーム酸化法、および陽極酸化法により成長し、その組成分析をXPS測定により行った。その結果をまとめると次のようになる。

(1) 熱酸化膜は膜内ほとんどがGaの酸化物のみであり、Sbの酸化物は表面に少量存在するだけである。

(2) 熱酸化膜-基板界面には多量のSb単体の析出がみられる。

(3) 電子ビーム酸化法は50℃という低温でも酸化が促進される。

(4) 電子ビーム酸化膜は熱酸化膜に比べると膜内にSbの酸化物が不均一ながら存在するようになり、界面でのSb単体の析出も少なくなる。

(5) 陽極酸化膜はGaの酸化物とSbの酸化物からできており、膜内での分布もかなり均一である。また界面でのSb単体の析出は非常に少ない。

(6) 陽極酸化法においては酸化条件すなわち電流密度、終了電圧により成長速度、成長膜厚を制御性良く調整できる。

以上のことから熱酸化法は良質な酸化膜の成長法としては適さない。一方電子ビーム酸化法、陽極酸化法は成長条件の最適化をさらに進めることによりGaSbの良質な酸化膜を成長させる方法として有用な手段となる可能性がある。

補足

(a) XPS測定における相対原子感度補正

XPS測定において、i原子のj準位のk化学状態の相対原子濃度は近似的に次式で与えられる。⁶⁾

$$A_{ijk} = I_{ijk} / (\lambda \sigma T)_{ijk}$$

ここで、 I_{ijk} はi原子のj準位のk化学状態のピーク面積、 $(\lambda \sigma T)_{ijk}$ は相対原子感度、Tは装置に関する因子、 σ_{ijk} は光イオン化断面積、 λ_{ijk} は光電子の平均自由行程である。光電子の平均自由行程 λ_{ij} は、装置に関する因子Tも含めて

$$(\lambda T)_{ij} \propto E_{ij}^{-1/2}$$

と表される。⁷⁾ E_{ij} は光電子の運動エネルギーで

$$E_{ij} = E_x - E_b$$

の関係がある。ただし E_x は試料に照射するX線のエネルギー、 E_b は電子の結合エネルギーである。以上の関係を用いて本研究に関係のある信号の相対原子感度をまとめると下表のようになる。それでk化学状態のi原子濃度は規格化因子Cを用いることによって次式

表. 相対原子感度 $(\lambda \sigma T)$

	E_b [eV]	E_{ij} [eV]	λT	σ_{ij}	$\lambda \sigma T$
Ga-3d	18	1235.6	1	1	1
Sb-4d	32	1221.6	0.99	2.50	2.48
O-1s	532	721.6	0.76	2.39	1.82

で与えられる。⁶⁾

$$n_{ij} = A_{ij} / C$$

ただしこの原子濃度は、スパッタリングを用いた場合にはスパッタリング効果によって、正しい電子濃度から変化した見かけの原子濃度であり、次に述べる補正を行う必要がある。

(b) スパッタリング効果

スパッタリング効果を測定するために標準試料としてGaSb、Ga₂O₃、Sb₂O₃、Sb₂O₅に対してArイオンスパッタリングを行いスパッタリングの前後でのスペクトルの変化を調べた。その結果を基にスパッタリング効果を要約すると次のようになる。

$$\text{Ga}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ga}_2\text{O}_3 \quad S(O/\text{Ga}) \sim 1.0$$

$$\begin{aligned} \text{GaSb} &\rightarrow a \cdot \text{GaSb} + b \cdot \text{Ga} + c \cdot \text{Sb} \uparrow \\ b/a &\sim 0.2 \quad S(\text{Sb}/\text{Ga}) \sim 1.2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Sb}_2\text{O}_3 &\rightarrow a \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 + b \cdot \text{Sb} + c \cdot \text{O}_2 \uparrow \\ b/a &\sim 0.3 \quad S(O/\text{Sb}^{3+}) \sim 1.15 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Sb}_2\text{O}_5 &\rightarrow a \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5 + b \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 + c \cdot \text{O}_2 \uparrow \\ b/a &\sim 1.0 \quad S(O/\text{Sb}^{5+}) \sim 1.25 \end{aligned}$$

ここでSはスパッタリング収量比である。例えばSb₂O₃の場合は次のように計算できる。

$$\text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow a \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 + b \cdot \text{Sb} + c \cdot \text{O}_2 \uparrow$$

$$\frac{3}{2} = \frac{O}{O_{\text{ox}} - \text{Sb}} = \frac{3a}{2a+b} S\left(\frac{O}{\text{Sb}^{3+}}\right) = \frac{3}{2+b/a} S\left(\frac{O}{\text{Sb}^{3+}}\right)$$

$$S\left(\frac{O}{\text{Sb}^{3+}}\right) = \frac{2+b/a}{2} = \frac{2+0.3}{2} = 1.15$$

したがってSはb/aの関数として表される。このb/aは規格化したピーク面積比に等しいとすると、aはスパッタリング前のSbの面積、bはスパッタリングによって増加した部分の面積として求められる。

そしてこのスパッタリング収量比を用いることにより、見かけの原子濃度に補正を加えることができる。

参考文献

- 1) S.M.Sze: "VLSI Technology" (McGraw-Hill, 1983).
- 2) 応用物理学学会関西支部: 「化合物半導体」 (日刊工業新聞社、1986) .
- 3) 長谷川英機: 応用物理 47 (1978) 441.
- 4) 小茂田治、岩崎裕、中村勝吾: 応用物理 51 (1982) 831.
- 5) Y.Takagi, O.Sugiura, Y.Naruke, T.Takahashi and M.Matsumura:
Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) L490.
- 6) H.Iwasaki and S.Nakamura: Surf. Sci. 57 (1976) 779.
- 7) Y.Mizokawa, H.Iwasaki, R.Nishitani and S.Nakamura: J. Electrochem. Soc. 126
(1979) 1370.
- 8) T.Wada: Nucl. Instrum. & Methods 182/183 (1981) 131.
- 9) T.Wada and H.Hada: Phys. Rev. B30 (1984) 3384.
- 10) T.Wada and M.Takeda: Nucl. Instrum. & Methods in Phys. Res. B21 (1987) 574.
- 11) T.Wada and Y.Maeda: Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 2130.
- 12) T.Wada and Y.Maeda: Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 60.
- 13) T.Tabata, R.Ito and S.Okabe: Nucl. Instrum. & Methods 103 (1972) 85.
- 14) F.L.Mohler and L.S.Taylor: J. Res. Natl. Bur. Stand. 13 (1934) 659.
- 15) J.J.Thompson: "Conduction of Electricity Through Gases" (Cambridge Univ.
Press, London and New York, 1933) Vol.2, p.238.
- 16) F.H.Attix and W.C.Roesch: "Radiation Dosimetry" (Academic Press, New York,
1968) Vol.1, p.317.
- 17) E.Baldinger, W.Czaja and A.Z.Farooqi: Helv. Phys. Acta 33 (1960) 551.

第10章 総括

本論文では、II-VI族化合物半導体 $ZnTe$ の気相成長とIII-V族混晶半導体 $Al_xGa_{1-x}Sb$ の気相および液相成長実験を行い、その成長結晶に対しおもに電気的、光学的特性を評価し考察を加えた。さらにIII-V族化合物半導体 $GaSb$ の酸化膜成長実験を行い、その組成分析をもとに酸化膜成長法の評価を行った。以下、本研究により得られたおもな知見を各章ごとに要約しまとめとする。

第2章では、 $ZnTe-I_2$ 系および $ZnTe-Ge-I_2$ 系での不均等化反応を用いた閉管式気相成長を行った。 $ZnTe-I_2$ 系では熱力学計算により予想された通り輸送速度は小さく、また成長時間とともに減少した。また $900^\circ C$ 以下では Te 結晶の成長がみられた。これらは、 $ZnTe-ZnCl_2$ 系の実験との比較により、対流が輸送過程を支配している結果であることがわかった。一方 $ZnTe-Ge-I_2$ 系では $700^\circ C$ という比較的低温で $ZnTe$ の大きな結晶が得られた。また低温成長のものほど成長結晶の比抵抗は高く、アクセプタ準位は $0.06-0.2 eV$ の値を示し Zn 空孔の準位に対応した。

第3章では、 $Al_xGa_{1-x}Sb$ の不均等化反応による気相エピタキシャル成長を行った。輸送速度は成長系温度が $550^\circ C$ から $650^\circ C$ では、ヨウ素濃度が $(0.7-1) \times 10^{-2} mg/cm^3$ の時最大となり、この傾向は熱力学計算の結果とほぼ一致した。成長速度は約 $1 \mu m/h$ の一定値を示し、 $20-30 \mu m$ の厚い層も成長できた。エピタキシャル層の組成は原料結晶の組成により制御でき、層内では均一な分布が得られた。ただしエピ層が厚くなると表面モルフォロジーに基板面方位の影響が現れて、平坦でなくなることもあった。

第4章では、気相エピタキシャル成長した無添加 $Al_xGa_{1-x}Sb$ エピ層の電気的評価を行うとともに、 n 形エピ層/ p 形基板のヘテロ接合に対して電気的特性の測定を行い界面に対する評価を加えた。無添加 p 形エピ層では基板との界面付近で格子不整合によると思われる高キャリア密度の領域が $15-20 \mu m$ にわたって存在した。また n 形エピ層/ p 形基板のヘテロ接合に対する実験結果からも接合界面に格子不整合によるダンダリングポンドに基づくと考えられる界面準位が存在することが示された。そしてヘテロ接合の電流輸送機構においては、高温領域では拡散過程が、低温領域では再結合トンネリング過程が重要であることがわかった。

第5章では、気相エピタキシャル成長した無添加 $Al_xGa_{1-x}Sb$ エピ層の反射率測定を行い、Kramers-Kronig解析を用いて光学定数を算出した。今回の反射率測定では Λ 点での遷移とそこでのスピン軌道分離に対応するピークおよび X 点での遷移に対応するピークの計3個のピークが観測された。Kramers-Kronig解析により算出された $Al_xGa_{1-x}Sb$ の光学定数は $GaSb$ および $AlSb$ の過去に報告されている値と比べ妥当な結果が得られた。

第6章では、 $Al_{1-x}Ga_xSb$ の液相エピタキシャル成長を行い、エピ層に対し各種測定手段を用い評価を加えた。その結果、液相エピタキシャル層の組成はフォトルミネセンス(PL)とX線マイクロアナリシス(XMA)による評価値は一致したが、X線回折と赤外反射による結果は格子歪により、先の2種類の測定法より約1.3倍の値を与えた。また400℃で成長された無添加のエピ層のキャリア密度は約 $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ でエピ層内で均一であった。

第7章では、液相エピタキシャル成長法で作製した $Al_{0.1}Ga_{0.9}Sb$ のn+p接合の電流-電圧特性の評価を行った。接合の電流輸送機構は主としてバンドギャップ中の準位を介したマルチステップトンネリング過程で説明できた。高温成長(>400℃)で作製された接合では、結晶の残留アクセプタが電流輸送を支配し、低温成長では結晶中に導入される準位が重要となる。そして両者の影響の兼ねあいで成長温度が400℃の場合の接合が最も良い特性を示す。また低温成長になると接合の安定性が悪くなり、これは低温になるにしたがいエピ層の結晶性が悪くなるためと考えられる。そしてこのことは低温成長になるにしたがいギャップ中に準位が多く作られることと対応している。

第8章では、液相エピタキシャル成長した $Al_xGa_{1-x}Sb$ エピ層に対しフォトルミネセンス測定を行い、各種依存性を検討することによりエピ層の評価を行った。今回の測定では4個の発光が観測された。バンド間遷移による発光(発光A)の他に発光エネルギーが $E_g - 30 \text{ meV}$ (発光B)、 $E_g - (70 \sim 120) \text{ meV}$ (発光C)および発光Cより30 meV低エネルギーでの付加的な弱い発光(発光D)である。これらの発光はバンドギャップ内の2つの準位によって解釈できた。すなわち $E_v + 30 \text{ meV}$ の残留アクセプタと伝導帯の下70 meVから120 meVに位置する欠陥準位(準位C)を考えると、発光Bは伝導帯-アクセプタ準位間、発光Cは準位C-価電子帯間、発光Dは準位C-アクセプタ準位間のそれぞれの遷移に対応する。また今回観測された発光Cは低温成長エピ層で支配的な発光であったが、これは残留アクセプタの2価の荷電状態に関係する発光とは異なるものであることがPLスペクトルの各種依存性の評価により示された。一方ドナー不純物添加の実験では残留アクセプタが2価にイオン化する可能性があることを示した。

第9章では、 $GaSb$ 化合物半導体の酸化膜を、熱酸化法、電子ビーム酸化法、および陽極酸化法により成長し、その組成分析をX線光電子分光(XPS)測定により行った。その結果、熱酸化膜はほとんどGaの酸化物のみであり、Sbの酸化物は表面に少量存在するだけであった。さらに基板との界面には多量のSb単体の析出がみられた。電子ビーム酸化は50℃という低温でも酸化が促進され、酸化膜内でSbの酸化物も不均一ながら存在し、界面でのSbの析出も少なくなった。陽極酸化膜ではGaの酸化物とSbの酸化物の両方がかなり均一に分布しており、界面でのSbの析出は非常に少なかった。また陽極酸化法では、電流密度、終了電圧といった酸化条件により成長速度、成長膜厚を制御性よくコントロールできた。このように電子ビーム酸化法あるいは陽極酸化法は、成長条件の最適化をさらに進めることにより $GaSb$ の良質な酸化膜を成長させる方法として有効な手段となる可能性が示された。

以上、本研究の結果をまとめた。不均等化反応を用いた閉管式気相成長法あるいは液相成長法は、技術的には古い成長法であり、最近の超微細構造を目的とする物理的な成長法とはかなりその機構を異にするものである。しかし熱平衡状態に非常に近い成長法であるため、材料の基礎物性を調べるためには適した方法と言える。また最近では混晶の基板用バルク結晶の成長が不均等化反応により試みられたり、液相エピタキシャル成長法による超格子構造の作製が行われたり、活発に利用されている。

一方混晶半導体 $Al_xGa_{1-x}Sb$ は近赤外領域での利用が望まれながら、実用的には $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ に先を進まれているのが現状である。これはアンチモン系化合物および混晶半導体の基礎物性に多くの不明な点が残されているためであると考えられる。本研究は、この点に関して $Al_xGa_{1-x}Sb$ の結晶性の問題と $GaSb$ の酸化膜についての基礎データを提供できるものと考えている。また低温液相エピタキシャル成長での $GaSb$ の結晶性の悪化や、混晶化することによる結晶性の改善といった新しい知見が最近見いだされつつある。今後、これまでの基礎研究により得られた研究成果を土台として、結晶成長機構とともに化合物および混晶半導体の物性をより明らかにしていくことが期待される。そのことが応用面も含めた、結晶成長技術および半導体技術の発展につながることは間違いないであろう。

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり終始ご懇切なご指導とご鞭撻を賜りました、名古屋工業大学教授工学博士和田隆夫先生に心から感謝いたします。

文部省内地研究員としてお世話いただき、また本論文の作成にあたりご懇切なご指導とご鞭撻を賜りました、京都大学教授工学博士佐々木昭夫先生に衷心より感謝いたします。

本論文をまとめるに当たり数々の有益なご教示およびご激励をいただきました、名古屋工業大学教授工学博士佐治学先生、同教授工学博士中嶋堅志郎先生に厚くお礼申し上げます。

本研究の実験面および論文作成に際し有益なご検討をいただき、絶えず激励して下さいました元三重大学助教授工学博士算晶浩先生、名古屋工業大学助教授工学博士宇佐美晶先生、京都大学講師工学博士竹田美和先生に心より感謝いたします。

また研究を進めるにあたり常に有益なご検討をいただきました名古屋工業大学助手工学博士市村正也先生に深く感謝いたします。

さらに公務の面でご援助下さり、絶えずご激励下さいました鈴鹿工業高等専門学校長教育学博士久保田郁夫先生、電気工学科主任教授小林政和先生、電気工学科教授工学博士福岡浩先生、電気工学科教授杉野徹先生ならびに電気工学科の教職員の方々に感謝いたします。

最後に、本研究を進めるにあたり多大なご協力をいただきました、三重大学研究生申京相氏（現中国太陽能電力会社）、三重大学大学院生岡野清氏（現関西日本電気）、榊原浩二氏（現日本電装）、関章憲氏（現シャープ）、名古屋工業大学文部技官森口幸久氏、名古屋工業大学大学院生前田佳伸氏（現豊田工業大学）、山本英嗣氏（現三菱重工）、樋口憲二氏（現日本ガイシ）、上北洋氏をはじめ和田研究室の皆様、ならびに鈴鹿工業高等専門学校電気工学科卒業研究生の諸氏に深く感謝の意を表します。

本研究に関する発表

(1) 発表論文

- 1) Low Temperature Vapor Growth of Zinc Telluride
Jpn. J. Appl. Phys., 16(9) (1977) 1541-1546.
N. Kitamura, M. Kakehi and T. Wada
- 2) Vapor Phase Growth of $Ga_xAl_{1-x}Sb$
Jpn. J. Appl. Phys., 17(4) (1978) 739-740.
N. Kitamura, M. Kakehi and T. Wada
- 3) Vapor Growth of $Ga_xAl_{1-x}Sb$
J. Cryst. Growth, 45(12) (1978) 176-180.
N. Kitamura, M. Kakehi and T. Wada
- 4) Vapor-Phase Growth of Te-Doped GaSb
Jpn. J. Appl. Phys., 20(5) (1981) 995-996.
N. Kitamura, M. Kakehi, J. Shen and T. Wada
- 5) Vapor Growth of Te-Doped $Ga_xAl_{1-x}Sb$ on GaSb
Jpn. J. Appl. Phys., 20(6) (1981) 1169-1170.
J. Shen, N. Kitamura, M. Kakehi and T. Wada
- 6) Electrical and Photoelectrical Characterization of
 $n-Ga_xAl_{1-x}Sb/p-GaSb$ Heterojunction
Jpn. J. Appl. Phys., 21(7) (1982) 1053-1055.
J. Shen, N. Kitamura, M. Kakehi and T. Wada
- 7) Chemical Depth Profile of Thermal Oxide on GaSb Using XPS Method
Jpn. J. Appl. Phys., 23(11) (1984) 1534-1535.
N. Kitamura, T. Kikuchi, M. Kakehi and T. Wada
- 8) Photoluminescence Studies of LPE $Al_xGa_{1-x}Sb$
Semicond. Sci. Technol., 2 (1987) 318-320.
N. Kitamura, H. Yamamoto, Y. Maeda, A. Usami and T. Wada
- 9) Optical and Electrical Characterizations of $Al_xGa_{1-x}Sb$
MRS Symposia Proc., vol. 94 (1987) 305-310.
N. Kitamura, H. Yamamoto, K. Higuchi, Y. Maeda, A. Usami and T. Wada
- 10) X-Ray Photoelectron Spectra of an Electron-Beam Oxide Layer on GaSb
Jpn. J. Appl. Phys., 27(4) (1988) 686-687.
T. Wada and N. Kitamura
- 11) The Relationship of Growth Conditions to Structural Defects of
 $LPE-Al_xGa_{1-x}Sb$
Materials Science Forum, 38-41 (1989) 917-921.
N. Kitamura, K. Higuchi, M. Ichimura, A. Usami and T. Wada
- 12) Chemical Depth Profile of Anodic Oxide on GaSb Using XPS Method
Trans. IEICE, E73(2) (1990) 198-199.
N. Kitamura

- 13) Growth Temperature Dependence of Electrical Properties of LPE- $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Sb}$ Characterized by p-n Junction Current Transport
Jpn. J. Appl. Phys., 29(6) (1990) 1009-1013.
N. Kitamura, Y. Takeda and A. Sasaki
- 14) Photoluminescence Study of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ Grown by Liquid-Phase Epitaxy
Jpn. J. Appl. Phys., 29(8) (1990) 1403-1407.
N. Kitamura, K. Higuchi, H. Uekita, M. Ichimura, A. Usami and T. Wada
- 15) Reflectivity Spectrum and Optical Property of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$
Trans. IEICE, E73(8) (1990) 1332-1334.
N. Kitamura and T. Wada
- 16) Thermodynamical Calculation of Transport Rate of GaSb in a Closed Tube Vapor Phase Growth System
Trans. IEICE, E73(8) (1990) 1335-1337.
N. Kitamura and T. Wada

(2) 関連論文

- 1) Isolation of GaP LED Using Electron Irradiation (2)
Tech. Digest of Int. Electron Devices Meet. (1978) 638-641.
T. Wada, S. Uemura, M. Kakehi and N. Kitamura
- 2) High Resistivity Layers in GaP, GaAs and GaAsP
Proc. of Int. Conf. on Semi-Insulating III-V Materials (1980) 353-357.
T. Wada, S. Uemura and N. Kitamura
- 3) Changes of DLTS Spectrum in n-Si due to 7-10MeV Electron-Irradiation
Jpn. J. Appl. Phys., 20(10) (1981) 1971-1972.
N. Kitamura, T. Wada, M. Kakehi and J. Shen
- 4) Surface Diffusion and U-Shaped Profile of Impurity in Semiconductors by Electron-Beam Doping
Proc. of 13th Int. Conf. on Defects in Semiconductor (1984) 325-331.
T. Wada, M. Takeda, H. Yamaguchi, N. Kitamura, T. Endo and M. Kakehi
- 5) Vapor Growth of Al-Doped ZnTe by the Closed-Tube Method
Jpn. J. Appl. Phys., 24(8) (1985) 918-922.
A. Seki, M. Okazaki, M. Kakehi, N. Kitamura and T. Wada
- 6) Thermodynamical Study of Point Defects in LPE- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$
to be published in Proc. Int. Conf. Sci. & Tech. of Defect Control in Semicond.
K. Higuchi, N. Kitamura, Y. Hattori, M. Ichimura and T. Wada

(3) 国際会議発表

- 1) 4th International Conference on Vapour Growth and Epitaxy,
Nagoya, Japan (1978.7.).
"Vapor Growth of $Ga_{1-x}Al_xSb$ "
N. Kitamura, M. Kakehi and T. Wada
- 2) Materials Research Society 1987 Spring Meeting
Anaheim, California, U.S.A. (1987.4.).
"Optical and Electrical Characterizations of $Al_xGa_{1-x}Sb$ "
N. Kitamura, H. Yamamoto, K. Higuchi, Y. Maeda, A. Usami and T. Wada
- 3) 15th International Conference on Defects in Semiconductors,
Budapest, Hungary (1988.8.).
"The Relationship of Growth Conditions to Structural Defects of
LPE- $Al_xGa_{1-x}Sb$ "
N. Kitamura, K. Higuchi, M. Ichimura, A. Usami and T. Wada
- 4) The International Conference on the Science and Technology
of Defect Control in Semiconductors, Yokohama, Japan (1989.9.).
"Thermodynamical Study of Point Defects in LPE- $Al_xGa_{1-x}Sb$ "
K. Higuchi, N. Kitamura, Y. Hattori, M. Ichimura and T. Wada
- 5) Materials Research Society 1990 Fall Meeting
Boston, Massachusetts, U.S.A. (1990.11.).
"Characterization of GaSb-Based Alloy Semiconductors"
N. Kitamura, H. Uekita, M. Ichimura, A. Usami and T. Wada

(4) 研究会およびシンポジウム

- 1) 新しい不純物ドーピング法 (I) 実験
電子通信学会 半導体・トランジスタ研究会 SSD81-62 (1981.11) 55-62.
和田隆夫、中井清人、波田博光、笈昌浩、遠藤民生、北村登、長廻武志
- 2) Characterization on Vapor Grown Layer of $Ga_xAl_{1-x}Sb$
First Record of III-V Alloy Semiconductor Physics and Electronics
Seminar (1982.3) 39-49.
M. Kakehi, N. Kitamura, J. Shen, T. Wada
- 3) Vapor Growth of Te-Doped $Ga_xAl_{1-x}Sb$
Second Record of III-V Alloy Semiconductor Physics and Electronics
Seminar (1983.3) 69-72.
N. Kitamura, M. Kakehi, T. Wada
- 4) Direct Observation of Defect Profiles Changed by SEM Electron-Beam
Annealing in GaAsP
Third Record of III-V Alloy Semiconductor Physics and Electronics
Seminar (1984.3) 189-197.
T. Wada, K. Sakurai, N. Kitamura, T. Endo, M. Kakehi

- 5) Electron-Beam Doping of GaAsP and GaAs
Fourth Record of III-V Alloy Semiconductor Physics and Electronics Seminar (1985.3) 169-180.
T.Wada, M.Takeda, N.Kitamura, M.Saji, M.Takehi
- 6) 混晶の電子ビームドーピングと電子ビーム酸化
特定研究「混晶エレクトロニクス」第1回研究会論文集 (昭60.10) 33-38.
和田隆夫、北村登、武田道彦、宇佐美晶、佐治学、徳田豊
- 7) Impurity Doping and Characterization of Alloy Semiconductor
Fifth Record of Alloy Semiconductor Electronics Symposium (1986.3) 47-54.
A.Usami, N.Kitamura, Y.Tokuda, M.Saji, T.Wada
- 8) $Al_xGa_{1-x}Sb$ のLPE成長と評価
特定研究「混晶エレクトロニクス」第4回研究会論文集 (昭61.7) 5-9.
北村登、山本英嗣、前田佳伸、宇佐美晶、和田隆夫
- 9) $Al_xGa_{1-x}Sb$ のLPE成長と評価
電子通信学会 半導体・トランジスタ研究会 SSD86-105 (1986.11) 45-50.
北村登、山本英嗣、前田佳伸、宇佐美晶、和田隆夫
- 10) Photoluminescence and Native Defects of LPE- $Al_xGa_{1-x}Sb$
Sixth Record of Alloy Semiconductor Electronics Symposium (1987.3) 259-263.
N.Kitamura, H.Yamamoto, K.Higuchi, A.Usami, T.Wada
- 11) LPE- $Al_xGa_{1-x}Sb$ のフォトルミネセンス測定による評価
電子情報通信学会 電子デバイス研究会 ED87-13 (1987.5) 33-38.
北村登、樋口憲二、山本英嗣、宇佐美晶、和田隆夫
- 12) $Al_xGa_{1-x}Sb$ のLPE成長と結晶の評価
特定研究「混晶エレクトロニクス」第7回研究会論文集 (昭62.7) 15-19.
北村登、樋口憲二、宇佐美晶、和田隆夫
- 13) Relationship of Growth Conditions to Structural Defects of
LPE- $Al_xGa_{1-x}Sb$
Seventh Record of Alloy Semiconductor Electronics Symposium (1988.3) 273-278.
N.Kitamura, K.Higuchi, A.Usami, T.Wada
- 14) LPE- $Al_xGa_{1-x}Sb$ の成長条件と構造欠陥の関連性
電子情報通信学会 電子デバイス研究会 ED88-21 (1988.5) 71-76.
電子部品・材料研究会 CPM88-12
樋口憲二、神谷昌宏、平野高行、北村登、宇佐美晶、和田隆夫
- 15) Crystal Growth and Structural Defects of LPE- $Al_xGa_{1-x}Sb$
Eighth Record of Alloy Semiconductor Electronics Symposium (1989.3) 251-255.
N.Kitamura, K.Higuchi, H.Uekita, M.Saji, M.Ichimura, A.Usami, T.Wada

- 16) LPE-Al_{1-x}Ga_xSbのホトルミネセンスの成長温度、混晶組成、
不純物添加依存性
電子情報通信学会 電子デバイス研究会 ED89-28 (1989.5) 45-50.
電子部品・材料研究会 CPM89-20
北村登、樋口憲二、上北洋、佐治政光、服部佳晋、市村正也、宇佐美晶、和田隆夫
- 17) Al_{1-x}Ga_xSbの低温成長エピタキシャル層の結晶性
電子情報通信学会 電子デバイス研究会 ED90-14 (1990.5) 45-49.
電子部品・材料研究会 CPM90-8
上北洋、小林亮、星川周重、北村登、市村正也、宇佐美晶、和田隆夫
- 18) Low Temperature LPE Growth of Al_{1-x}Ga_xSb
Ninth Record of Alloy Semiconductor Electronics Symposium (1990.7) 155-160.
H.Uekita, A.Kobayasi, N.Hoshikawa, N.Kitamura, M.Ichimura, A.Usami, T.Wada