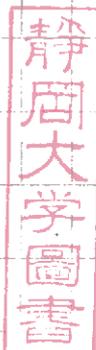


## InGaSb-GaAlSb系ヘテロ接合に関する研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2012-03-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 水木, 敏雄 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.14945/00006527">https://doi.org/10.14945/00006527</a>

( )

InGaSb - GaAlSb系ヘテロ接合に関する研究



提出年月 昭和56年2月10日

指導教官 助川徳三 助教授

提出者 静岡大学大学院

電子科学研究科

電子材料科学専攻

水木敏雄

## ABSTRACT

(論文題目) Preparation and Properties of InGaSb-GaAlSb  
Heterojunction

The InGaSb-GaAlSb heterojunction is studied to develop detectors suitable for use in fiber optic communication systems. The heterojunction can be lattice-matched and be grown at low temperature, indicating that high-performance photodiodes can be obtained. This thesis describes phase diagrams, liquid-phase-epitaxial growth techniques, lattice-matching condition and fabrication of InGaSb-GaAlSb heterojunction photodiodes.

The phase diagrams of the In-Ga-Sb system and the Ga-Al-Sb system at low temperatures, which is indispensable to the crystal growth, is established. Theoretical calculation of the liquidus and solidus isotherms are compared with experimental results with an excellent agreement. On the basis of these phase diagrams, the heterojunction is grown by liquid-phase-epitaxial growth of an InGaSb layer followed by that of a GaAlSb layer on the (111)B GaSb substrate at a low temperature below 500°C. The composition of each layer is found constant along the growth direction by electron-probe microanalysis. Lattice-matching is confirmed with X-ray double-crystal diffractometer.

pInGaSb-n<sup>+</sup>GaAlSb and nInGaSb-p<sup>+</sup>GaAlSb heterojunction photodiodes are fabricated. The spectral photocurrent response of photodiodes is nearly flat in the wavelength range of 1.2-1.6 $\mu$ m, where the loss of optical fiber becomes minimum. The external quantum efficiency of pInGaSb-n<sup>+</sup>GaAlSb heterojunction photodiodes is 32% at zero bias in the vicinity of 1.5 $\mu$ m, and that of nInGaSb-p<sup>+</sup>GaAlSb is 42%.

These results indicate that InGaSb-GaAlSb heterojunction photodiodes are promising for use as detectors in fiber optic communication system.

## 概 要

光ファイバ通信用受光素子の開発を目的として、InGaSb-GaAlSb系ヘテロ接合の研究をおこなった。この接合は、光ファイバの低損失波長範囲でスペクトル光応答が期待できる。また格子整合をとり易く、低温度で液相成長できるので、界面準位密度の低い良いヘテロ接合を得るのに適している。更にGaAlSbに対する電子のイオン化率と正孔のイオン化率の差が大きい為、低雑音のなだれフォトダイオードが期待できる。これらの特長に注目して本研究をおこなった。

まず、測定と熱力学的解析によって、結晶成長に不可欠な低温領域のIn-Ga-Sb系及びGa-Al-Sb系平衡状態図を作製した。特に、In-Ga-Sb系において熱力学的パラメータを検討した結果、測定値と計算値との間はかなり良い一致をみた。このようにして得た状態図を基礎にして、500°Cの低温でGaSb(111)B面上にInGaSb層、次いで、GaAlSb層の成長をおこない、低温ヘテロエピタキシャル成長の基礎技術を確立した。成長結晶が定組成であることをX線マイクロアナライザで、また格子整合をX線二結晶法による測定で確認した。このように成長した所定の組成をもつ格子整合ヘテロ接合を用いて、p-InGaSb-n<sup>+</sup>GaAlSb接合およびこれと伝導形を逆にしたn-InGaSb-p<sup>+</sup>GaAlSb接合フォトダイオードを製作した。光応答特性は、

(ij)

両者とも1.2~1.6  $\mu\text{m}$  波長領域に感度をもち、目的の光ファイバ低損失波長領域に適合する。外部量子効率、 $p\text{-InGaSb-n}^+\text{GaAlSb}$  接合フォトダイオードは32%、 $n\text{-InGaSb-p}^+\text{GaAlSb}$  接合フォトダイオードは42%であった。

## 目次

	ABSTRACT	
	概要	
	目次	
5	第1章 序論 -----	1
	第1章の参考文献 -----	7
10	第2章 光通信用受光素子の具備すべき条件と InGaSb - GaAlSb系ヘテロ接合の特徴 -----	10
	第2章の参考文献 -----	18
15	第3章 In - Ga - SbおよびGa - Al - Sb 三元系平衡状態図の作成 -----	23
	3 - 1 測定方法 -----	23
	3 - 2 In - Ga - Sb三元系平衡状態図の 測定結果および考察 -----	26
	3 - 3 Ga - Al - Sb三元系平衡状態図の 測定結果および考察 -----	35
20	第3章の参考文献 -----	41
	第4章 結晶成長 -----	43
	4 - 1 実験装置 -----	43
	4 - 2 成長実験 -----	45

	4-3	成長結果	50
	4-3-1	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 一層成長の結果	50
	4-3-2	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb} - \text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$ 二層成長の結果	56
5	4-4	考察	59
		第4章の参考文献	60
		第5章 格子整合	62
	5-1	$\text{InGaSb} - \text{GaAlSb}$ 系ヘテロ接合の 格子整合について	62
10	5-2	X線回折による検討	64
	5-2-1	X線回折測定方法	64
	5-2-2	X線回折測定結果	66
	5-3	成長結晶の表面形状による検討	69
15	5-4	考察	69
		第5章の参考文献	72
		第6章 フォトダイオードの設計	73
	6-1	空乏層幅と不純物濃度	74
20	6-2	分光感度特性	84
	6-3	応答時間	98
		第6章の参考文献	103

第7章  $p\text{-InGaSb-nGaAlSb}$  フォトダイオード -----106

7-1 不純物濃度制御 -----106

7-2 ダイオードの製作 -----109

7-3 I-V および C-V 特性 -----112

7-4 分光感度特性 -----115

7-5 考察 -----118

第7章の参考文献 -----120

第8章  $n\text{-InGaSb-pGaAlSb}$  フォトダイオード -----121

8-1 不純物濃度制御 -----122

8-1-1 InGaSbへのTe添加 -----122

8-1-2 GaAlSbへのGe添加 -----124

8-2 オーミック接触抵抗 -----125

8-3 I-V および C-V 特性 -----127

8-4 分光感度特性 -----130

8-5 考察 -----130

第8章の参考文献 -----137

## 第9章 結論 -----138

第9章の参考文献 -----141

謝 辞 -----142

発表論文ならびに講演リスト -----144

## 第 1 章 序 論

近年光学ならびに電子工学の両分野にまたがるオプト  
 エレクトロニクスは、長足の進歩をとげ光通信、光情報  
 5 処理、画像装置等電子工業界の主役の座を占めつつある。  
 このオプトエレクトロニクスの中でも特に目ざましく発  
 展しているのは、光通信<sup>1~5)</sup>に関するものである。光通信  
 の大きな特徴は、伝送情報量の巨大性であり、最終的に  
 はテラヘルツオータの搬送波をつかっ、て情報を送ること  
 10 が可能と考えられる。この特徴は、これからの情報量の  
 増大および高速化にこたえるものである。現在その構成  
 要素であるレーザダイオード、発光ダイオード等の発光  
 素子<sup>4~6)</sup>、フォトダイオード等の受光素子<sup>4,5,7~17)</sup>、およ  
 び伝送路<sup>3,4,5,18,24)</sup>の研究が、進められている。

15 伝送路としては、石英ファイバが最も開発が進んでい  
 る。最近の石英ファイバの損失特性を図1-1に実線と破  
 線を示す。その最小損失値は、光波長  $1.55 \mu\text{m}$  における  
 $0.2 \text{ dB/km}$  である。石英を材料とするファイバの極限の損  
 失は、短波長においてはマイクロ不均一によるレーリ散乱、  
 20 赤外領域においては  $\text{Si-O}$  の格子振動に基づく光吸収が  
 支配的である。その極限の損失を図1-1に一点鎖線を示  
 す。現在得られる石英ファイバの損失は、極限の損失に  
 ほぼ達しており、これを用いた光通信システムを構成す  
 るため、その最小損失波長領域に適合する発光素子、受

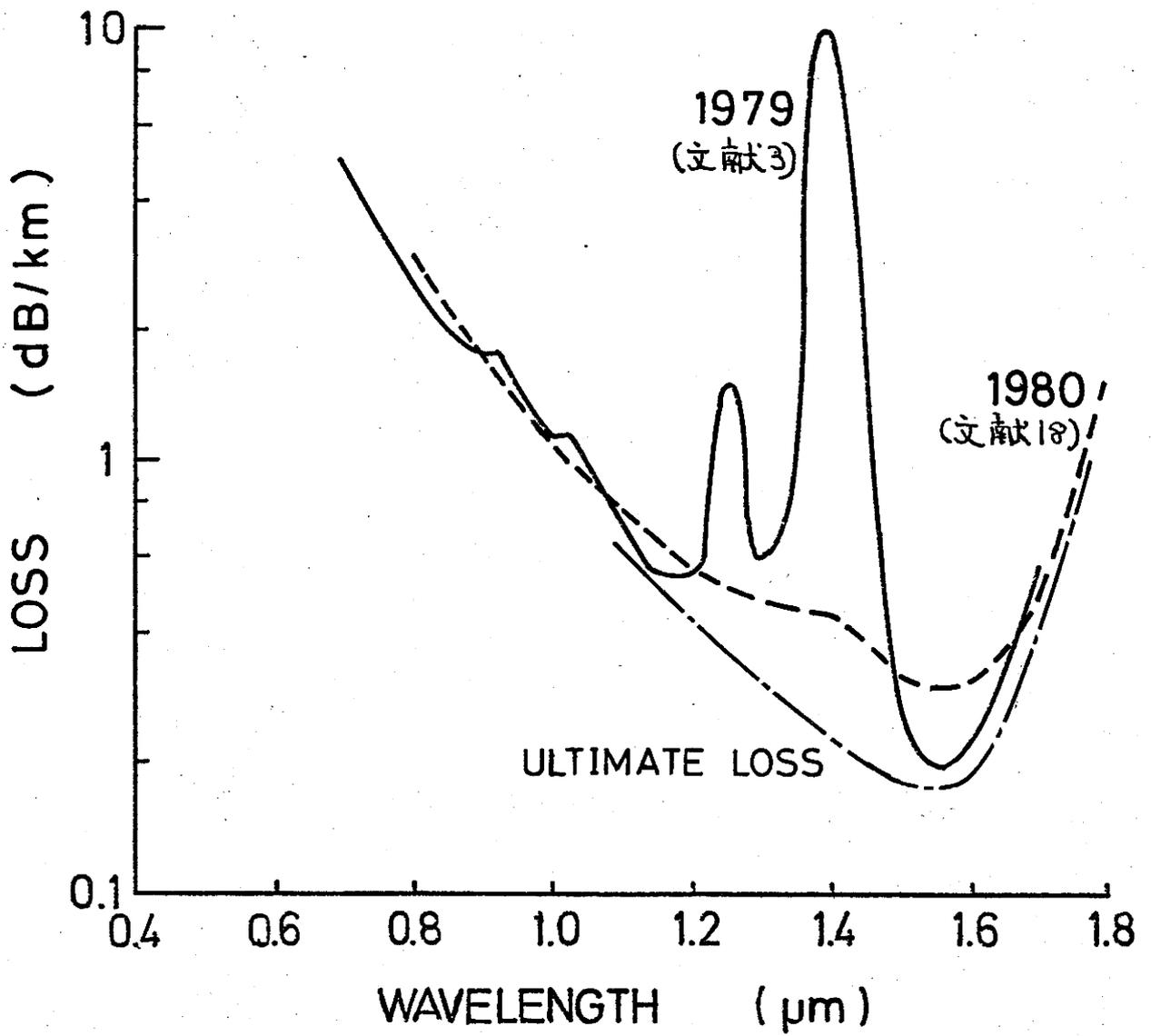


図1-1 最近の石英製光ファイバの損失特性

光素子の開発が緊急課題となっている。

受光素子として現在使われているGeアバランシェフォトダイオード<sup>19,20)</sup> (avalanche photodiode 略称 APD) は、ホモジャンクション素子なので効率を高くするために表面から浅い位置に接合を形成する必要がある。このため表面層の面抵抗が大きくなり、空乏層容量とのRC積により高周波領域の機能を下げる。また表面層で光励起されたキャリアのうち拡散距離内のキャリアは、拡散によって空乏層端に達し光電流となるが、この拡散速度によって応答速度が制限される場合がある。またアバランシェ増幅にともなう雑音が大き<sup>19)</sup>という欠点がある。したがってGeに代わる新しい材料を用い、高効率、高速応答、低雑音受光素子<sup>21)</sup>の開発が必要である。

Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体は次に挙げる特長<sup>22)</sup>を持つので、Geに代わる材料として有望である。

① キャリアの移動度が大きい。

② 直接遷移形の帯構造をもつ化合物を利用することによって、高効率の発光および受光ができる。

③ Ⅲ族元素とⅤ族元素との組合せを変えたり、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体同志の混晶を用いることにより、禁制帯幅を狭いものから広いものまで、任意に選べる。

④ III-V族化合物半導体同志が任意の割合で固溶し合  
い格子整合がとれる組合せが選べるので、良好なヘテ  
ロ接合が形成できる。

⑤ III-V族化合物半導体は、適当な不純物を添加する  
ことによりp形、n形いずれの伝導形も得られる。

これらの特徴は、いずれも高性能のオプトエレクトロニ  
クス素子を製作するのに必要不可欠なものである。特に  
ヘテロ接合の窓効果を利用することにより高効率フォト  
ダイオードが製作できる。図1-2(a)のように伝導形の異  
なるエネルギーギャップの小さい半導体(光活性層)と、

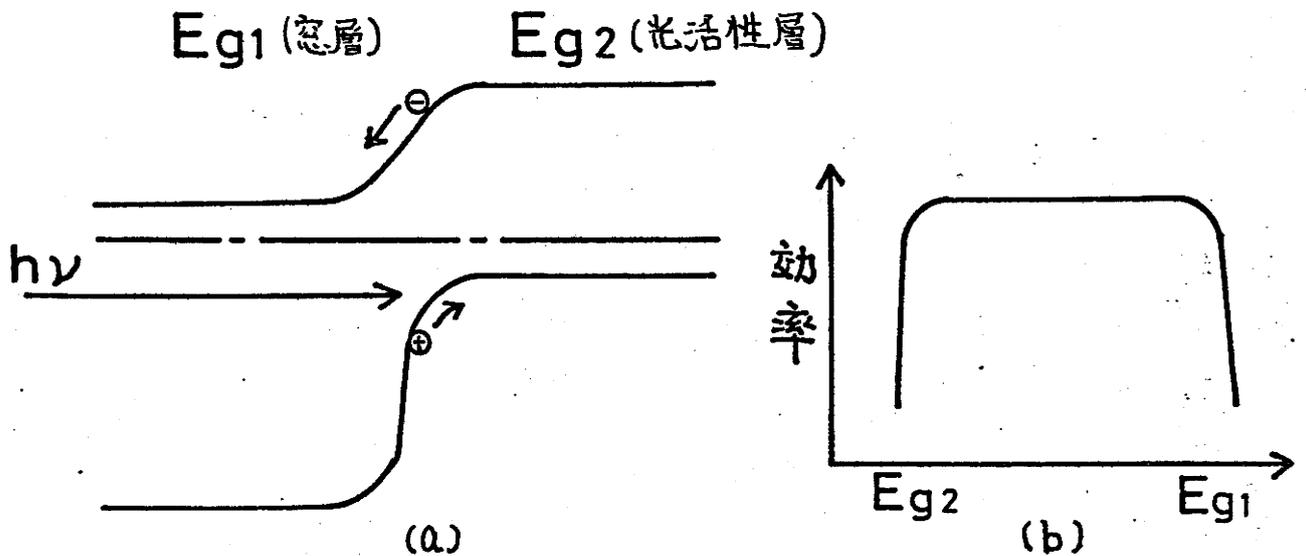


図1-2 (a)ヘテロジャンクションモデル  
(b)分光感度特性例

エネルギーギャップの大きい半導体(窓層)と $\delta$ -ヘテロ接合を形成する。光量子エネルギー $h\nu$ が、 $E_{g1} < h\nu < E_{g2}$ なる光を窓層から入射した時、その光は窓層ではほとんど吸収されずに光活性層に達し、接合のごく近傍で吸収されるので高効率となる。その光応答の分光感度特性は、窓層が十分厚ければ、 $E_{g1}$ から $E_{g2}$ の間の光量子エネルギーを持つ光に対して感度をもち、図1-2(b)のようになる。このようなヘテロ接合を用いたフォトダイオードは窓層を厚くして窓層の面抵抗を低くできること、および窓層では光によるキャリアの励起がなく拡散による電流が生じないので、Geを用いたホモ接合型のフォトダイオードより応答速度を速くできる<sup>13)</sup>。

光ファイバの低損失波長領域 $1.1 \sim 1.7 \mu\text{m}$ に感度をもちフォトダイオードへ応用できるIII-V族化合物半導体材料として、InGaAs、InGaAsP、GaAlSb、GaAlAsSb系の混晶があげられる<sup>4)</sup>。特にGaAlSb系材料については当研究室においても早くから研究され、 $1.0 \sim 1.7 \mu\text{m}$ 波長領域に高い量子効率を持つフォトダイオードが製作されている<sup>11, 12, 14, 16)</sup>。しかしGaAlSb系材料は最大0.7% (GaSb基板上にAlSbを成長した場合)の格子整合を持つ。第2章で述べるように高性能化のためには、格子整合をとることが必要である。

本研究では、InGaSb層の上にGaAlSb層を成長することにより格子整合をとることを提案する。InGaSb-GaAlSb

ヘテロ接合は、格子整合をとれるばかりでなく、低温度で LPE (liquid-phase-epitaxial) 成長できるので、良好なヘテロ接合となる。さらに GaAlSb に対して電子のイオン化率と正孔のイオン化率の差が大きいので、低雑音の APD が期待できる。このように InGaSb-GaAlSb ヘテロ接合を用いて、高性能フォトダイオードを製作できる。

本文は 9 章よりなっている。第 2 章では、GaAlSb 系材料の特徴を他の GaAlAsSb、InGaAs、InGaAsP 系材料と比較して述べる。第 3 章では、所定の組成をもつ InGaSb 層および GaAlSb 層を成長するために不可欠な各混晶系の平衡状態図について述べる。第 4 章では、成長実験装置、方法、および成長結晶の一例について述べる。第 5 章では、格子整合の状態を X 線回折、および表面観察により調べた。第 6 章では、効率を中心に考えた設計法を述べる。第 7 章では、試作した pInGaSb-nGaAlSb ヘテロ接合フォトダイオードの特性について述べる。第 8 章では、試作した nInGaSb-pGaAlSb ヘテロ接合フォトダイオードの特性について述べる。第 9 章は、結論である。

## 第 1 章の参考文献

- 1) E. E. Loebener; Proc. IRE 43(1955) 1897.
- 2) U. Haller, W. Herold and H. Ohnsorge: Appl. Phys. 17(1978) 115
- 5 3) Y. Mizushima: Proc. 11th Conf. (1979 Int.)  
on Solid State Devices, Tokyo, 1979; Jpn. J.  
Appl. Phys. 19(1980) Suppl. 19-1 443 5
- 4) 実用化を目指す長波長光通信技術: 電子材料 12月  
号(1979)p.21
- 10 5) H. Grothe, W. Proebster and W. Harth: Electron. 10  
Lett. 15(1979) 702
- 6) 光伝送技術特集: 電子通信学会誌 Vol. 63 No. 11  
(1980) 1103
- 7) 曾川, 大石, 竹田, 佐々木: 信学技報 80 ED80-99  
(1980) 17 15
- 8) C. E. Hurwitz and J. J. Hsieh: Appl. Phys.  
Lett. 32(1978) 487 15
- 9) N. Susa, Y. Yamauchi and H. Kanbe: IEEE J.  
Quantum Electron. QE 16(1980)
- 20 10) S. J. Anderson, F. Scholl and J. S. Harris: 20  
Gallium Arsenide and Related Compounds (Inst.  
-Phys. Conf. Ser. No 33b 1977) p. 346
- 11) T. Sukegawa, T. Hiraguchi, A. Tanaka and M.  
Hagi no: Appl. Phys. Lett. 32 (1978) 376

- 12) 助川, 平口, 水木, 杉本, 田中: 信学技報 ED78-61  
(1978) 77
- 13) H. David Law, K. Nakano and L. R. Tomasetta:  
IEEE J. Quantum Electron. QE 15 (1979) 549
- 14) T. Mizuki, T. Sugimoto, A. Tanaka and T. Suke-  
gawa: Proc. 11th Conf. (1979 Int.) on Solid State  
Devices, Tokyo, 1979: Jpn. J. Appl. Phys.  
19 (1980) Suppl. 19-1 383
- 15) T. Kagawa and G. Motosugi: Jpn. J. Appl. Phys.  
18 (1979) 2317
- 16) 水木, 杉本, 平口, 田中, 助川: 静岡大学大学院電  
子科学研究科研究報告 第1号 (1980) p.9
- 17) 長尾, 針生, 柴田: 信学技報 ED80-79 (1980) 7
- 18) Y. Masuda, T. Kuwahara, T. Miyajiri, Y. Kameo,  
N. Inagaki, M. Nakahara: 4th Europ. Conf. on  
Optical Commun. (1978) 73
- 19) 三川, 金田, 香川, 遠山, 安藤: 信学技報 ED79-65  
(1979) 9
- 20) T. Kaneda, S. Kagawa, T. Mikawa and Y. Toyama:  
Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 572
- 21) R. G. Smith: Proc. IEEE 68 (1980) 1247
- 22) O. Madelung (translation by D. Meyerhofer ;)  
"Physics of III-V Compounds" (John Wiley & S-  
ons, Inc., New York · London · Sydney. 1964)

23) K. Ito: Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 577

24) “長さ100kmの単一モード光ファイバを実現”:  
電子通信学会誌. Vol. 64, No.1, (1980) 116

25) H. D. Law, K. Nakano, L. R. Tomasetta and J. S.  
Harris: Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 948

## 第2章 光通信用受光素子の具備すべき条件と InGaSb - GaAlSb系ヘテロ接合の特徴

光通信用受光素子をⅢ-Ⅴ族化合物半導体ヘテロ接合を用いて製作するには、次の条件を満足しなければならない。

(1) 光ファイバの低損失波長領域 ( $1.1 \sim 1.7 \mu\text{m}$ ) に感度をもつ受光素子へ応用できる。

(2) 格子整合がとれ、かつ結晶構造も同一である。

格子定数の不整合度を示す因子は以下のように定義される。

$$f = \frac{2 |a_1 - a_2|}{a_1 + a_2} \times 100 \quad (\%) \quad (2.1)$$

ただし  $a_1$ 、 $a_2$  : 各材料の格子定数

良好なヘテロ接合を得るためには、 $f$  がほとんど零であることが要求される。もし、 $f$  が大きいと、ヘテロ接合界面にミスフィット転位が生じ<sup>1,2)</sup>、それが励起されたキャリアを再結合させるので、フォトダイオードの効率を下げる。また、逆方向バイアスを印加するとき、リーク電流<sup>2,3)</sup>が流れてフォトダイオードの感度の

低下ならびに雑音の増加の原因となる。

(3) 成長温度が低い。

ヘテロ接合の主たる製法として LPE 法、VPE (vapor-phase-epitaxial) 法、MBE (molecular beam epitaxial) 法の 3 種類がある<sup>4)</sup>。このうち混晶の多層成長技術<sup>5)</sup>がもっとも進んでおり素子の製作に適している成長法は、LPE 法である。その成長温度が低いと、次の理由により良いヘテロ接合が得られる。

(a) 不純物拡散による接合におけるクロスドーピングを防止する<sup>6)</sup>。

(b) 低欠陥密度となる<sup>7,8,9)</sup>。

(c) 各半導体の熱膨張係数が異なるために生じるひずみが小さくなる。

これらの (1)~(3) 点について、表 2-1 を参照しながら GaAlSb、GaAlAsSb、InGaAs、InGaAsP を比較する。

(1) 光ファイバの低損失波長領域 ( $1.1 \sim 1.7 \mu\text{m}$ ) に感度をもつ受光素子へ応用できる。

各材料は、組成を選ぶことにより光ファイバの低損失波長領域に感度をもつ受光素子へ応用できる<sup>25)</sup>。

(2) 格子整合がとれ、かつ結晶構造も同一。

表 2-1 光通信用受光素子材料の成長温度とフォトダイオードの特性

混 晶	感度領域 μm	基 板	成長温度 (注1) °C	効 率 %	増倍率	立上り時間 ps	暗電流 ×10 <sup>-5</sup> A/cm <sup>2</sup>	イオン化率 比	文献
InGaAs	0.92-1.7	InP	625 <sup>10)</sup>	68	100	250	0.4		14
				33 以上	30		5.		15
InGaAsP	0.92-1.7		600 <sup>11)</sup>	60	3000		0.1		16
				65	12	50	0.4	0.83	17
GaAlSb	0.78-1.72	GaSb	450 <sup>12)</sup>	60		60	46.	2.	17
				90	20	50			18
GaAlAsSb	0.7-1.72		500 <sup>13)</sup>	65		60	40.	2.	17
				38			30.		19
Ge	1.84			80	90	100	100		20

(注1) 1980年までに報告された成長温度のなかで最も低い成長温度

GaAlSbは、GaSb基板との間に最大0.7%の格子不整合をもつ。そこで格子整合をとるため、GaSb基板の格子定数にあわせたGaAlAsSbの成長<sup>3,13,21)</sup>が試みられている。しかし厚く成長したGaAlAsSb層の組成は、成長方向に不均一分布する。また成長溶液にAsを溶かしこむため、成長温度が高くなるという欠点がある。本研究では、GaAlSb層に格子整合するために、InGaSbの成長を考えた。この混晶系は、InGaSbもGaAlSbも基板の構成元素Ga、Sbを含むので良好な結晶が成長できると考えられる。

InGaAs<sup>2)</sup>、InGaAsP<sup>23,24)</sup>は、組成を適切に選ぶことにより、InP基板に格子整合をとれる。

## (2) 成長温度が低い。

各材料の成長温度を表2-1に示す。InGaAsは $625^{\circ}\text{C}$ <sup>10)</sup>、InGaAsPは $600^{\circ}\text{C}$ <sup>11)</sup>、GaAlAsSbは $500^{\circ}\text{C}$ <sup>13)</sup>以上の成長温度となる。それに対してGaAlSbは、 $450^{\circ}\text{C}$ <sup>12)</sup>という低温で成長できる。また、InGaSbも $400^{\circ}\text{C}$ の低い成長温度で成長できる<sup>26)</sup>。従って、InGaSb-GaAlSbヘテロ接合は、低温で成長できる。

InGaAs<sup>27~31)</sup>、InGaAsP<sup>31~39)</sup>、GaAlSb<sup>39~45)</sup>、GaAlAsSb<sup>46,47)</sup>を材料として、光通信用フォトダイオードを製作する場合、1)効率が低い、2)応答時間が短い、3)雑音が小さい、

4) 高い電圧を必要としない、5) 信頼性が高い、6) 光ファイバと接続が容易、等の性能が必要である。特に、高効率、高速応答、低雑音の性能が重要である<sup>48)</sup>。各混晶を使用したフォトダイオードの特性の一例を、表2-1の右側に示す。各項目について各材料を検討する。

### 1) 効率が低い

各混晶系のフォトダイオードとも窓効果により効率は高い。特に、InGaAs系では  $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  の低キャリア濃度が得られており<sup>49)</sup>、PIN構造フォトダイオードとしては完成域にある。得られたアバランシェ増倍率は、現在のところ InGaAs、InGaAsP の値が、GaAlSb、GaAlAsSb の値より大きい。GaAlSb、GaAlAsSb に対するこれらの値も、今後製作技術の向上によって改善できる。

### 2) 応答時間が短い

応答時間は、各混晶系同じオーダーである。

### 3) 雑音が小さい

信号と雑音の比、すなわち S/N 比は、次式で表される<sup>39)</sup>。

(15)

$$\frac{S}{N} = \frac{(\eta q P M / h\nu)^2}{\{2q[(\eta q \bar{P} / h\nu + I_d)M^2F + I_s] + 4kT/R\}B} \quad (2.2)$$

ただし、 $\eta$ ：量子効率、 $P$ ：単位面積当りの入射光エネルギー、 $M$ ：増倍係数、 $\bar{P}$ ：平均受光電力、 $I_d$ ：暗電流の増倍成分、 $F$ ：過剰雑音係数、 $R$ ：受光素子の等価入力抵抗、 $B$ ：バンド幅、 $I_s$ ：増倍されない表面リーク電流

ただし、(2.2)式は APD に関するものである。式より、 $S/N$ を良くするには、(i)量子効率( $\eta$ )を高くする、(ii)暗電流( $I_d$ および $I_s$ )を小さくすることが必要である。これらがなされた後、 $S/N$ を更に規定する因子は、(iii)過剰雑音係数 $F$ である。この値は、小さい方がよい。効率については前に比較したので省略し、(ii)(iii)の点について比較する。

### (ii) 暗電流

現在得られる GaAlSb、GaAlAsSb フォトダイオードの暗電流は、InGaAs、InGaAsP の値より大きいのが、構造をフレナ構造とする、および表面を不活性化することにより低くできる<sup>50,51)</sup>。

### (iii) 過剰雑音係数

過剰雑音係数 $F$ は、純粋な電子注入では次式とな

り<sup>52)</sup>、

$$F_n = M_n [ 1 - (1 - k)(1 - 1/M_n)^2 ] \quad (2.3)$$

純粋な正孔注入では、次式となる。

$$F_p = M_p [ 1 - (1 - k^{-1})(1 - 1/M_p)^2 ] \quad (2.4)$$

ただし、 $k = \beta/\alpha$ 、 $\alpha$ ：電子のイオン化率、 $\beta$ ：正孔のイオン化率、 $M$ ：増倍係数

$\alpha < \beta$  ならば、イオン化率比 ( $k$ ) が大きい程  $F$  は小さくなる。 $\alpha > \beta$  ならば、 $k$  が 0 に近い程  $F$  は小さくなる。GaAlSb は  $\alpha < \beta$  であり、 $k$  は 2 である<sup>5)</sup>。素子として実用できる値である。また、イオン化率の大きいキャリアをアバランシェ領域に注入し、増倍係数  $M$  を大きくすることも必要である。

#### 4) 高い電圧を必要としない

GaAlSb の低電界のイオン化係数は、InGaAsP の値より大きい<sup>53,54)</sup> ので、GaAlSb は InGaAsP より低い電圧でアバランシェ増幅が始まる。

以上、InGaSb - GaAlSb へテロ接合の特徴を整理すると

次のようになる。

- (i) 光ファイバの低損失波長領域に感度をもつ受光素子へ応用できる。
- (ii) 格子整合がとれる。
- (iii) 各層の構成元素として Ga と Sb を含むのよいハテロ接合が得られる。
- (iv) 低温成長できる。
- (v) 効率が低い。
- (vi) 応答時間が短い。
- (vii) 低電圧動作が可能である。
- (viii) 低雑音である。

## 第2章の参考文献

- 1) G. H. Olsen: J. Crystal Growth 31 (1975) 223
- 2) 竹田、米田、佐々木: 第27回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1980) p.171
- 3) G. Motosugi and T. Kagawa: J. Crystal Growth 49 (1980) 102
- 4) 例えば 伊藤糾次、犬塚直夫: "結晶成長" コロナ社 1976
- 5) J. C. Brice, G. W. Leievre and P. A. C. Whiffen: J. Phys. E. 2 (1969) 1063
- 6) W. Rice: Proc. IEEE 52 (1964) 284
- 7) A. S. Jordan, A. R. Von Neida, R. Caruso and M. DiDomenico, Jr.: Appl. Phys. Lett. 10 (1971) 394
- 8) A. S. Jordan, A. R. Von Neida, R. Caruso and C. K. Kim: J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 153
- 9) J. A. Van Vechten: J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 423
- 10) 松島、堺、秋葉、山本: 信学技報 OQE 79-43 (1979) 43
- 11) K. Nakajima, A. Yamaguchi, K. Akita and T. Kotani: J. Appl. Phys. 49 (1978) 5944
- 12) S. J. Anderson, F. Scholl and J. S. Harris: Gallium Arsenide and Related Compounds (Inst. Phys. Conf. Ser. No 33b, 1977) p. 346

- 13) H. D. Law, J. S. Harris Jr, K. C. Wona and L. R. Tomasetta: Gallium Arsenid and Related Compounds (Inst. Phys. Conf. Ser. 45, 1979) p. 420
- 14) T. P. Pearsall and Papuchon: Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 640
- 15) 田口, 田代, 松本: 第41回応用物理学会学術講演会予稿集 (1980) 209
- 16) K. Nishida, K. Taguchi and Y. Matsumoto: Appl. Phys. Lett. 35 (1979) 251
- 17) H. D. Law, K. Nakano and L. R. Tomasetta: IEEE J. Quantum Electron. QE 15 (1979) 549
- 18) H. D. Law, K. Nakano, L. R. Tomasetta and J. S. Harris: Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 948
- 19) T. Kagawa and G. Motosugi: Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1979) 1001
- 20) H. Ando, H. Kanbe, T. Kimura, T. Yamaoka and T. Kaneda: IEEE J. Quantum Electron. QE 14 (1978) 804
- 21) R. E. Nahory, M. A. Pollack, E. D. Beebe, J. C. DeWinter and M. Ilegems: J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 1053
- 22) J. J. Hsieh, M. C. Finn and J. A. Rossi: Inst. Phys. Conf. Ser. 33b (1977) 37
- 23) K. Oe and K. Sugiyama: Appl. Phys. Lett. 33 (1978)

449

- 24) Z. R. Żytkiewicz and Z. Kaliński: *Phys. Stat. Sol. (a)* 57 (1980) 489
- 25) 实用化を目指す長波長光通信技術: 電子材料 12月号 (1979) 21
- 26) H. Miki, K. Segawa, M. Otsubo, K. Shirakata and K. Fujibayashi: *Gallium Arsenid and Related Compounds (Inst. Phys. Conf. Ser. 24, 1975)* p. 16
- 27) Y. Takeda M. Kuzuhara and A. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 (1980) 899
- 28) Y. Matsushima, K. Sakai, S. Akiba and T. Yamamoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 (1980) 1441
- 29) H. Kanbe, N. Susa, H. Nakagome and H. Ando: *Electron. Lett.* 16 (1980) 163
- 30) N. Susa, Y. Yamauchi and H. Kanbe: *IEEE J. Quantum Electron.* QE 16 (1980) 542
- 31) Y. Takanashi and Y. Horikoshi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 (1980) L163
- 32) Y. Takanashi and Y. Horikoshi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 17 (1978) 2065
- 33) Y. Takanashi and Y. Horikoshi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 18 (1979) 1615
- 34) R. Yeats and S. H. Chiao: *Appl. Phys. Lett.* 34 (1979) 581

- 35) M. Feng, J. D. Oberstar, T. H. Windhorn, L. W. Cook, G. E. Stillman and B. G. Streetman: Appl. Phys. Lett. 34 (1979) 591
- 36) R. Yeats and S. H. Chiao: Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 167
- 37) F. Osaka, K. Nakazima, T. Kaneda and T. Sakurai: Electron. Lett. 16 (1980) 716
- 38) T. P. Lee, C. A. Burrus, A. G. Dentai and K. Ogawa: Electron. Lett. 16 (1980) 155
- 39) H. David Law, K. Nakano and L. R. Tomasetta: IEEE J. Quantum Electron. QE 15 (1979) 549
- 40) T. Sukegawa, T. Hiraguchi, A. Tanaka and M. Hagiino: Appl. Phys. Lett. 32 (1978) 376
- 41) 助川, 平口, 水木, 杉本, 田中: 信学技報 ED78-61 (1978-10) 77
- 42) T. Mizuki, Y. Sugimoto, A. Tanaka and T. Sukegawa; Proc. 11th Conf. (1979 Int.) on Solid State Devices; Tokyo, 1979: Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) Suppl. 19-1 383
- 43) 水木, 杉木, 平口, 田中, 助川: 静岡大学大学院電子科学研究科研究報告 第1号 (1980-3) 9
- 44) 長尾, 針生, 柴田: 信学技報 ED80-79 (1980) 7
- 45) F. Capasso, M. B. Panish, S. Sumski and P. W. Foy: Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 165

- 46) 曾川, 大石, 竹田, 佐々木: 信学技報 ED80-99 (1980) 17
- 47) T. Kagawa and G. Motosugi: Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1979) 2317
- 5 48) R. G. Smith: Proc. IEEE 68 (1980) 1247 5
- 49) 秦, 池田, 天野, 縄田: 第41回応用物理学会学術講演会予稿集 (1980) p211
- 50) N. Susa, Y. Yamauchi and H. Kanbe: IEEE Trans. Electron Devices ED-27 (1980) 92
- 10 51) 須佐, 野島, 神戸, 西岡, 大町: 第41回応用物理学学術講演会予稿集 (1980) p. 210 10
- 52) G. E. Stillman and C. M. Wolfe: "Semiconductors and Semimetals" Eds. R. K. Willardson and A. C. Beer, (Academic Press, 1977) Vol.12 p. 316
- 15 53) H. D. Law, K. Nakano, L. R. Tomasetta and J. S. Harris: Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 948 15
- 54) Y. Takanashi and Y. Horikoshi: Jpn. J. Phys. 18 (1979) 2173

### 第3章 In-Ga-SbおよびGa-Al-Sb 三元系平衡状態図の作製

結晶成長をおこなうにあたり各原料の仕込み量を決定するためにIn-Ga-SbおよびGa-Al-Sb三元系平衡状態図が必要不可欠である。

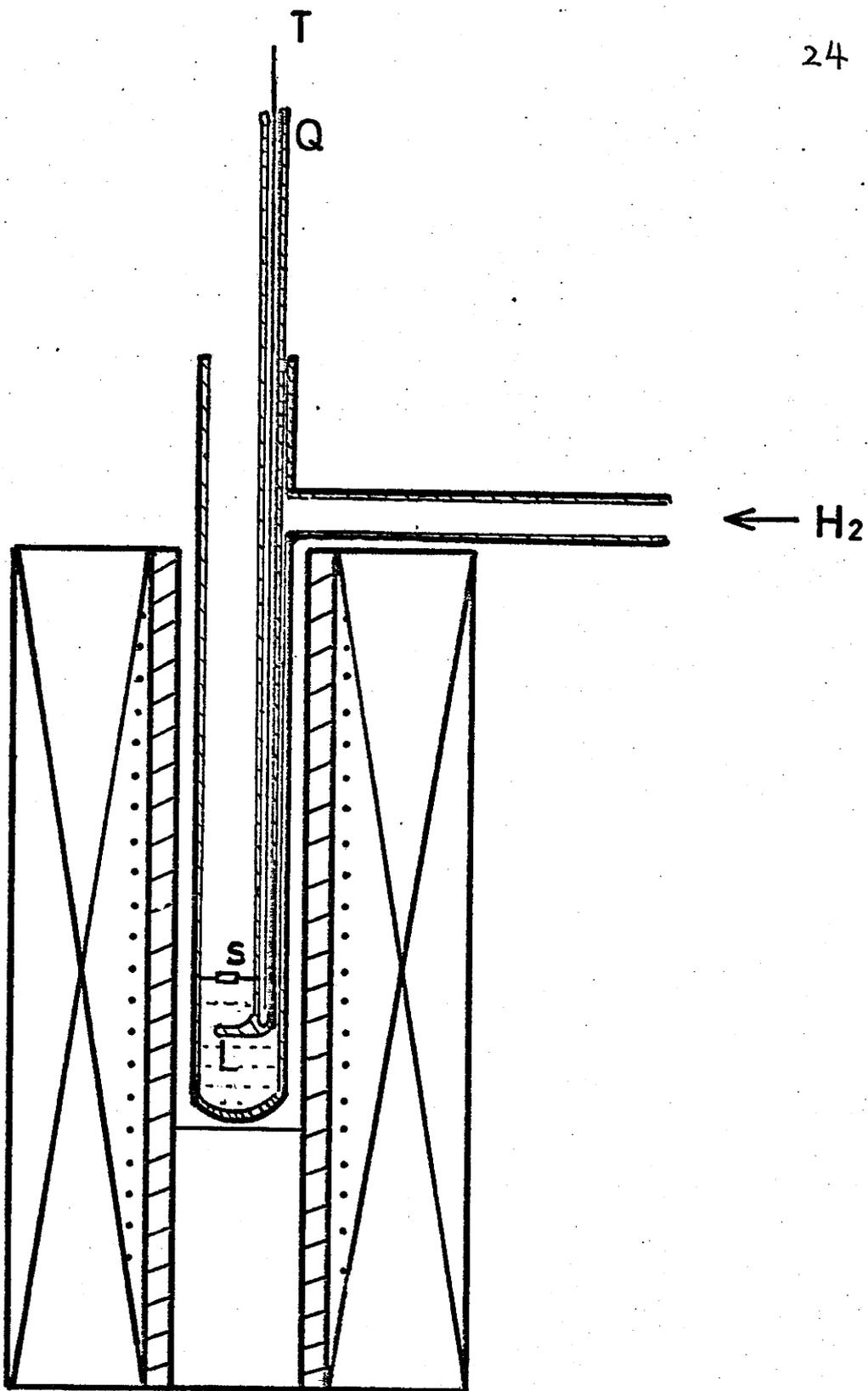
In-Ga-Sb<sup>1~4)</sup> およびGa-Al-Sb三元系<sup>5~8)</sup> に対する溶解度等の報告はなされている。が、本研究において使用する500°C以下の報告例は少なく、十分に研究されているとは言えない。

そこで、In-Ga-SbおよびGa-Al-Sb三元系平衡状態図を得るための測定をおこなった。続いて測定点に良く一致するようなパラメータを選び、熱力学的手法を用いて計算をおこなった状態図を作製した。

#### 3-1 測定方法

液相線を求めるのには、HallがⅢ-V族化合物の溶解度測定に用いたと同様な装置<sup>9)</sup>を使用した。測定装置を図3-1に示す。測定では一定温度で溶媒に溶質を溶けこませて飽和溶液をつくる際の溶質としての原料結晶の重量損失を測定する。

In-Ga-Sb三元系の測定は400°C~600°Cの範囲でおこなった。Ga溶液または種々の組成のIn-Ga溶液へのGaSb



T : TERMOCOUPLE  
Q : QUARTZ ROD  
S : GaSb  
L : LIQUID

図 3-1 溶解度の測定装置

の溶解量を求めた。

測定はまず低い温度（本実験では  $400^{\circ}\text{C}$ ）において、溶液に正確に秤量した  $\text{GaSb}$  を飽和溶解させた後、未溶解の  $\text{GaSb}$  を取り出し、その重量差より溶解度を求めた。続いて  $50^{\circ}\text{C}$  昇温し、同じプロセスをおこなった。そして、順次昇温して  $600^{\circ}\text{C}$  までの溶解度を求めた。溶媒としては  $7\text{g}$  の  $\text{Ga}$  および  $8\sim 18\text{g}$  の  $\text{In}$  を用いた。溶かした  $\text{GaSb}$  の量は、 $3\sim 9\text{g}$  程度であった。重量測定誤差は  $\pm 0.005\text{mg}$  であり、これは平衡状態の温度誤差  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  以内に対応する。また溶液の設定温度からのずれは  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  以内であった。したがって、この液相線の誤差は  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  以内である。

$\text{Ga}-\text{Al}-\text{Sb}$  三元系の測定は  $300^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$  の範囲でおこなった。種々の組成の  $\text{Ga}-\text{Al}$  溶液への  $\text{GaSb}$  の溶解量を求めた。測定方法は  $\text{In}-\text{Ga}-\text{Sb}$  三元系の場合と同様である。測定誤差も  $\text{In}-\text{Ga}-\text{Sb}$  三元系と同様  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  以内である。

つぎに固相線を求めた。第4章で述べるような成長方法で、 $\text{GaSb}$  基板上に種々の組成の溶液を用いて  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  および  $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$  を成長させた。得られた成長結晶を、X線マイクロアナライザで分析し、固相の組成を決定した。測定温度は  $\text{In}-\text{Ga}-\text{Sb}$  三元系は  $490^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{Ga}-\text{Al}-\text{Sb}$  三元系は  $480^{\circ}\text{C}$  である。

### 3-2 In-Ga-Sb三元系平衡状態図の 測定結果および考察

液相線の測定結果を図3-2に示す。またMikiら<sup>4)</sup>の測定値、Gratfonら<sup>3)</sup>の測定値、およびBlomら<sup>1)</sup>の測定値もあわせて示す。In-Sb二元系の値はHall<sup>9)</sup>の測定結果から引用した。

図3-3は固相線の490°Cにおける測定結果である。Mikiら<sup>4)</sup>とAntypasら<sup>2)</sup>が報告した500°Cにおける測定値も併せて示してある。

次に各測定値を満足する理論曲線を得ることを目的として正則溶液モデル<sup>10)</sup>に相互作用パラメータ<sup>11)</sup>を導入する方法を用いて熱力学計算をおこなった。

基本となる式はIlegemsら<sup>12)</sup>が用いた次式である。

$$\gamma_{\text{GaSb}}^s \cdot X_{\text{GaSb}}^s = \frac{4\gamma_{\text{Ga}}^l \cdot \gamma_{\text{Sb}}^l}{\gamma_{\text{Ga}}^{sl} \cdot \gamma_{\text{Sb}}^{sl}} \cdot X_{\text{Ga}}^l \cdot X_{\text{Sb}}^l \cdot \exp\left[\frac{\Delta S_{\text{GaSb}}^F}{RT} (T_{\text{GaSb}}^F - T)\right] \quad (3.1)$$

$$\gamma_{\text{InSb}}^s \cdot X_{\text{InSb}}^s = \frac{4\gamma_{\text{In}}^l \cdot \gamma_{\text{Sb}}^l}{\gamma_{\text{In}}^{sl} \cdot \gamma_{\text{Sb}}^{sl}} \cdot X_{\text{In}}^l \cdot X_{\text{Sb}}^l \cdot \exp\left[\frac{\Delta S_{\text{InSb}}^F}{RT} (T_{\text{InSb}}^F - T)\right] \quad (3.2)$$

ただし、 $\gamma$  : 活動度係数、 $X^l, X^s$  : 液相および固相組成

$\Delta S^F$  : 融解のエントロピー、 $T^F$  : 融点

$R$  : 気体定数、 $sl$  : 化学量論的組成の液相

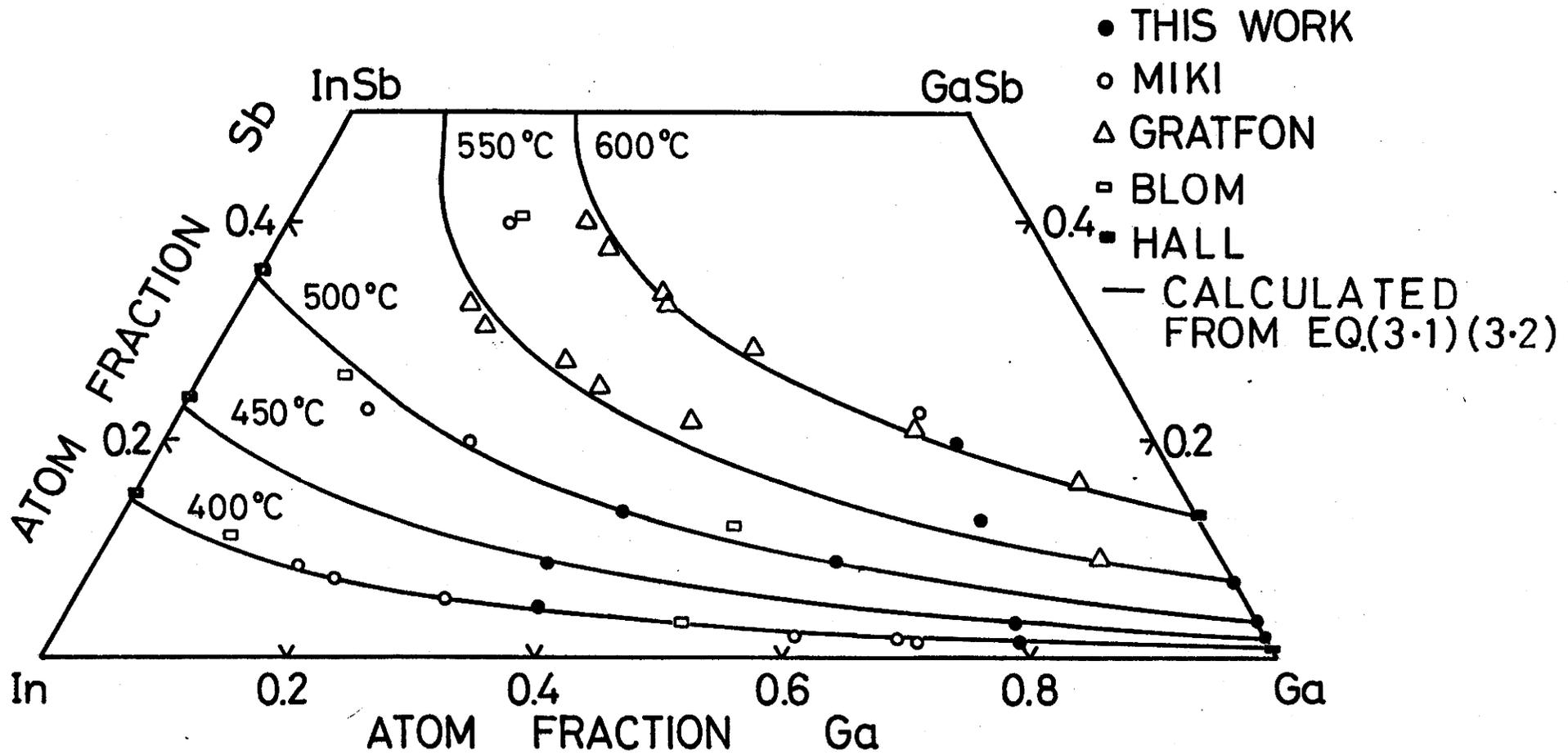


図3-2 In-Ga-Sb 三元系の液相線

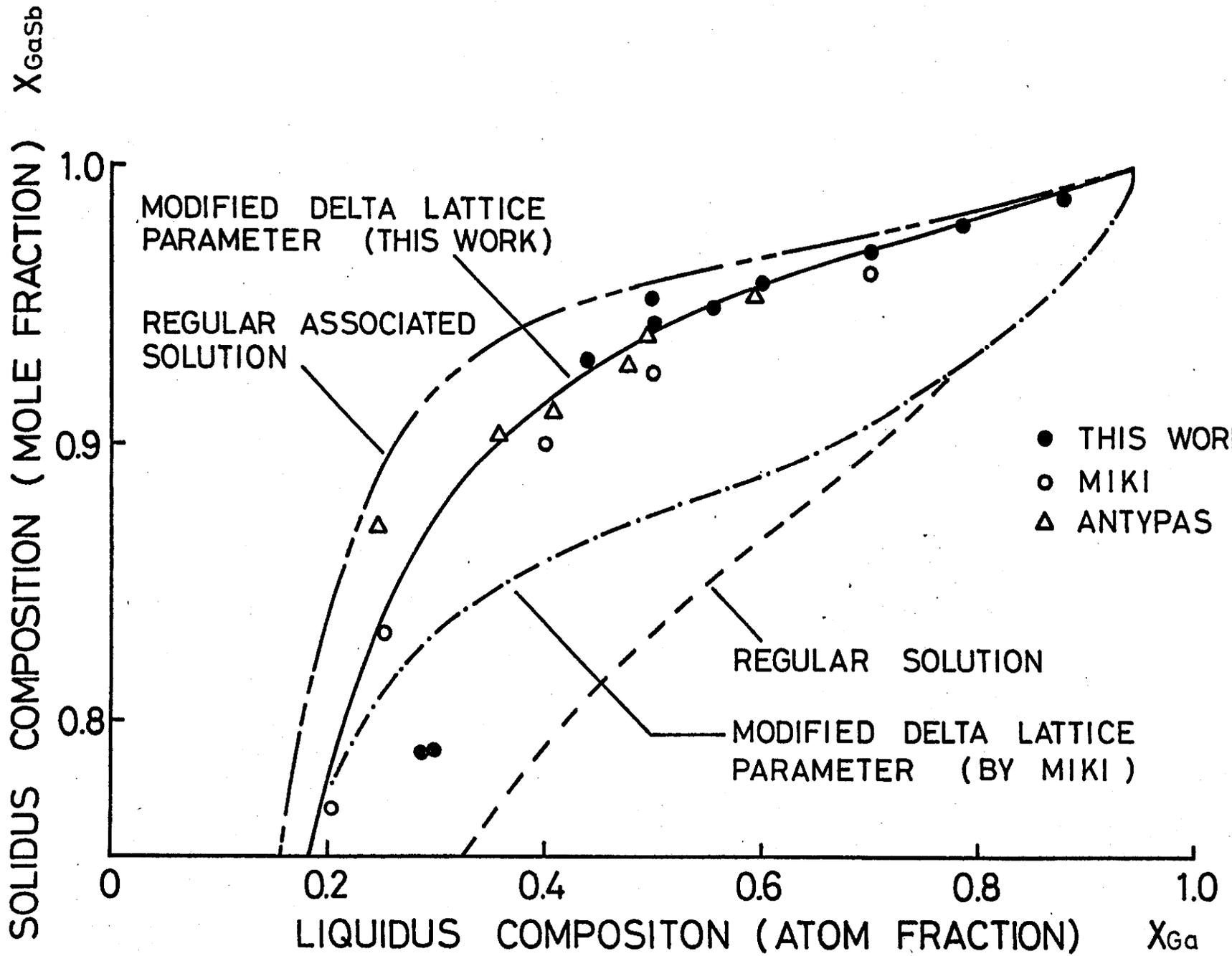


図 3-3 溶液中のGaの量と固相中のGaSbの量との関係

(29)

また  $X$  について次の関係がある。

$$X_{Ga}^l + X_{In}^l + X_{Sb}^l = 1 \quad (3.3)$$

$$X_{GaSb}^s + X_{InSb}^s = 1 \quad (3.4)$$

個々の活動度係数については次のように考える。

$$RT \ln \gamma_{Ga}^l = \alpha_{Ga-Sb}^l (X_{Sb}^l)^2 + \alpha_{Ga-In}^l (X_{In}^l)^2 + (\alpha_{Ga-Sb}^l - \alpha_{In-Sb}^l + \alpha_{Ga-In}^l) X_{In}^l X_{Sb}^l \quad (3.5)$$

$$RT \ln \gamma_{In}^l = \alpha_{In-Sb}^l (X_{Sb}^l)^2 + \alpha_{Ga-In}^l (X_{Ga}^l)^2 + (\alpha_{In-Sb}^l - \alpha_{Ga-Sb}^l + \alpha_{Ga-In}^l) X_{Ga}^l X_{In}^l \quad (3.6)$$

$$RT \ln \gamma_{Sb}^l = \alpha_{Ga-Sb}^l (X_{Ga}^l)^2 + \alpha_{In-Sb}^l (X_{In}^l)^2 + (\alpha_{Ga-Sb}^l - \alpha_{Ga-In}^l + \alpha_{In-Sb}^l) X_{Ga}^l X_{In}^l \quad (3.7)$$

$$RT \ln \gamma_{Ga}^{sl} = \frac{1}{4} \alpha_{Ga-Sb}^l \quad (3.8)$$

$$RT \ln \gamma_{In}^{sl} = \frac{1}{4} \alpha_{In-Sb}^l \quad (3.9)$$

$$RT \ln \gamma_{Sb \text{ in } GaSb}^{sl} = \frac{1}{4} \alpha_{Ga-Sb}^l \quad (3.10)$$

$$RT \ln \gamma_{Sb \text{ in } InSb}^{sl} = \frac{1}{4} \alpha_{In-Sb}^l \quad (3.11)$$

$$RT \ln \gamma_{GaSb}^s = \alpha_{GaSb-InSb}^s (1 - X_{GaSb}^s)^2 \quad (3.12)$$

$$RT \ln \gamma_{InSb}^s = \alpha_{GaSb-InSb}^s (1 - X_{InSb}^s)^2 \quad (3.13)$$

ただし、 $Sb \text{ in } GaSb$ 、 $Sb \text{ in } InSb$  はそれぞれ  $GaSb$ 、 $InSb$  二元系の化学量論的な溶液中の  $Sb$  をあらわす。

(30)

(3.1)~(3.13)式から(3.14)(3.15)式を得る。

$$\begin{aligned}
& RT \ln Y_{GaSb}^S + RT \ln X_{InSb}^S - 2 \cdot d_{Ga-In}^l \cdot (X_{Ga}^l)^2 \\
& - 2 \alpha_{In-Sb}^l \cdot (X_{Sb}^l)^2 - 2(d_{Ga-In}^l + d_{In-Sb}^l - d_{Ga-Sb}^l) \cdot (X_{Ga}^l \cdot X_{Sb}^l) \\
& - (d_{Ga-Sb}^l - d_{In-Sb}^l - d_{Ga-In}^l) \cdot X_{Ga}^l + 2d_{In-Sb}^l \cdot X_{Sb}^l - d_{In-Sb}^l \\
& - RT \ln (4/Y_{In}^{sl} \cdot Y_{Sb \text{ in } InSb}^{sl}) \cdot RT \ln (X_{In}^l \cdot X_{Sb}^l) - \Delta S_{InSb}^F (T_{InSb}^F - T) \\
& = 0
\end{aligned} \tag{3.14}$$

$$\begin{aligned}
& RT \ln Y_{InSb}^S + RT \ln X_{GaSb}^S - 2 \cdot d_{Ga-In}^l \cdot (X_{Ga}^l)^2 \\
& - 2 \alpha_{In-Sb}^l \cdot (X_{Sb}^l)^2 - 2(d_{Ga-In}^l + d_{In-Sb}^l - d_{Ga-Sb}^l) \cdot (X_{Ga}^l \cdot X_{Sb}^l) \\
& - (d_{Ga-Sb}^l - d_{In-Sb}^l - 3d_{Ga-In}^l) \cdot X_{Ga}^l - (d_{Ga-Sb}^l - d_{Ga-In}^l - 3d_{In-Sb}^l) \cdot X_{Sb}^l \\
& - d_{Ga-In}^l - d_{In-Sb}^l - RT \ln (4/Y_{Ga}^{sl} \cdot Y_{Sb \text{ in } GaSb}^{sl}) - RT \ln (X_{Ga}^l \cdot X_{Sb}^l) \\
& - \Delta S_{GaSb}^F (T_{GaSb}^F - T) = 0
\end{aligned} \tag{3.15}$$

以上の式に Blomら<sup>11)</sup> が用いたパラメータを代入して計算した液相線の結果は、測定値とかなり良い一致が見られた。しかし、固相線は図3-3に破線で示したように、測定値と大きなずれがある。この原因は、InGaSbの場合InSbとGaSbの格子定数が大きく違うために正則溶液モデルが適用できない点にあると考えられる。この観点からStringfellow<sup>13)</sup>は格子定数の差を考慮したDLP(delta lattice parameter)モデルを提案した。DLPモデルでは(3.12)(3.13)式は次のようになる。

(31)

$$RT \ln Y_{\text{GaSb}}^S = 2.5 K d_0^{-3.5} \cdot (d_{\text{GaSb}} - d_{\text{InSb}}) \cdot X_{\text{InSb}} - K d_0^{-2.5} + K d_{\text{GaSb}} \quad (3.16)$$

$$RT \ln Y_{\text{InSb}}^S = 2.5 K d_0^{-3.5} \cdot (d_{\text{GaSb}} - d_{\text{InSb}}) \cdot X_{\text{GaSb}} - K d_0^{-2.5} + K d_{\text{InSb}} \quad (3.17)$$

$$\text{ただし } d_0 = d_{\text{GaSb}} \cdot X_{\text{GaSb}}^S + d_{\text{InSb}} \cdot X_{\text{InSb}}^S \quad (3.18)$$

Kは次式の比例定数である

$$\Delta H^{\text{at}} = K d^{-2.5} \quad (3.19)$$

ただし  $H^{\text{at}}$ : atomization のエンタルピー  
 $d$ : 固体の格子定数

このDLPモデルによつて、測定値と計算値との不一致が多少は改善されたが、尚不十分なため更に三木ら<sup>4)</sup>は、DLPモデル中の比例定数Kを修正したMDLP (modified delta lattice parameter) モデルを提案した。MDLPモデルでは、(3.16)(3.17)式は次のようになる。

$$RT \ln Y_{\text{GaSb}}^S = 2.5 K_0 d_0^{-3.5} (d_{\text{GaSb}} - d_{\text{InSb}}) X_{\text{InSb}} - K_0 d_0^{-2.5} + K_{\text{GaSb}} d_{\text{GaSb}}^{-2.5} - (K_{\text{GaSb}} - K_{\text{InSb}}) \cdot d_0^{-2.5} \cdot X_{\text{InSb}} \quad (3.20)$$

$$RT \ln Y_{\text{InSb}}^S = 2.5 K_0 d_0^{-3.5} (d_{\text{GaSb}} - d_{\text{InSb}}) X_{\text{GaSb}} - K_0 d_0^{-2.5} + K_{\text{InSb}} d_{\text{InSb}}^{-2.5} + (K_{\text{GaSb}} - K_{\text{InSb}}) \cdot d_0^{-2.5} \cdot X_{\text{InSb}} \quad (3.21)$$

(32)

$$\text{ただし } K_0 = K_{\text{GaSb}} \cdot X_{\text{GaSb}} + K_{\text{InSb}} \cdot X_{\text{InSb}} \quad (3.22)$$

$K_{\text{GaSb}}$ 、 $K_{\text{InSb}}$  は、次式の比例定数である。

$$\Delta H_{\text{GaSb}}^{\text{at}} = K_{\text{GaSb}} \cdot d_{\text{GaSb}}^{-2.5} \quad (3.23)$$

$$\Delta H_{\text{InSb}}^{\text{at}} = K_{\text{InSb}} \cdot d_{\text{InSb}}^{-2.5} \quad (3.24)$$

しかし、このモデルに三木らが報告したパラメータ(表3-1(a))を代入して得た固相線も、図3-3に一点鎖線以示すように測定値との間に可成りのずれがある。

この問題を解決するために Szapiro<sup>14)</sup> は会合を考慮した RAS (regular associated solution) モデルを提案した。そのモデルによる理論曲線を図3-3中に二点鎖線以示す。図からわかるように RAS モデルの結果も、実験に使う組成領域の測定値との間にわずかのずれがある。

表3-1 計算に使用した定数

	(a)	(b)
$\alpha_{\text{Ga-Sb}}$ (cal/mole)	6220-8.11T	3425-5.13T
$\alpha_{\text{In-Sb}}$ (cal/mole)	8000-16.68T	743-5.56T
$\alpha_{\text{Ga-In}}$ (cal/mole)	2000	8970-11.1T
$T_{\text{GaSb}}^{\text{F}}$ (K)	985	985
$T_{\text{InSb}}^{\text{F}}$ (K)	798	798
$\Delta S_{\text{GaSb}}^{\text{F}}$ (eu/mole)	15.81	15.81
$\Delta S_{\text{InSb}}^{\text{F}}$ (eu/mole)	14.34	14.34
$d_{\text{GaSb}}^{\circ}$ (Å)	6.09593	6.094 (15)
$d_{\text{InSb}}^{\circ}$ (Å)	6.47937	6.47877 (16)
$K_{\text{GaSb}}$ (cal/mole·Å <sup>2.5</sup> )	1.15X10 <sup>7</sup>	1.15X10 <sup>7</sup>
$K_{\text{InSb}}$ (cal/mole·Å <sup>2.5</sup> )	1.135X10 <sup>7</sup>	1.12X10 <sup>7</sup>

我々は、三木らのMDLPモデルによる計算結果が測定値と一致しなかった原因が、MDLPモデルにあるのではなく、計算に用いたパラメータが不適当であったためと考えた。この考えのもとに筆者は、理論曲線を測定値に合わせるために、MDLPモデルの定数を修正した。その値を表3-1(b)に示す。

$\alpha_{Ga-Sb}$ は、Chengら<sup>6)</sup>が報告した400~550°Cの低温領域の値に代えた。 $\alpha_{In-Sb}$ の値を三木らは8000-16.68T (cal/mole)、Parishらは3400-12T (cal/mole)<sup>17)</sup>とした。しかしどちらを用いた理論曲線も測定値と合わなかった。そこで $\alpha_{In-Sb}$ をHallら<sup>9)</sup>およびLuiら<sup>18)</sup>のIn-Sb溶解度曲線より次式に従って求めた。

$$\alpha_{In-Sb} = \frac{RT}{2(0.5-X_{In})^2} \left[ \ln 4X_{In}X_{Sb} + \frac{\Delta S_{InSb}^F}{RT} (T_{InSb}^F - T) \right] \quad (3.25)$$

計算結果を図3-4に破線で示す。図より温度400~600°Cの間では、三木らの値もParishらの値も計算結果からのずれがある。そこで、計算結果からはずれないように、かつ平衡状態図の測定値に合うように、 $\alpha_{In-Sb}$ を実験線の値に選んだ。

$\alpha_{Ga-In}$ の値を、三木らは2000 (cal/mole)、Parishらは1060 (cal/mole)としている。実験値との対応が良くなるよう温度依存性をもたせ8970-11.1T (cal/mole)とした。 $K_{InSb}$

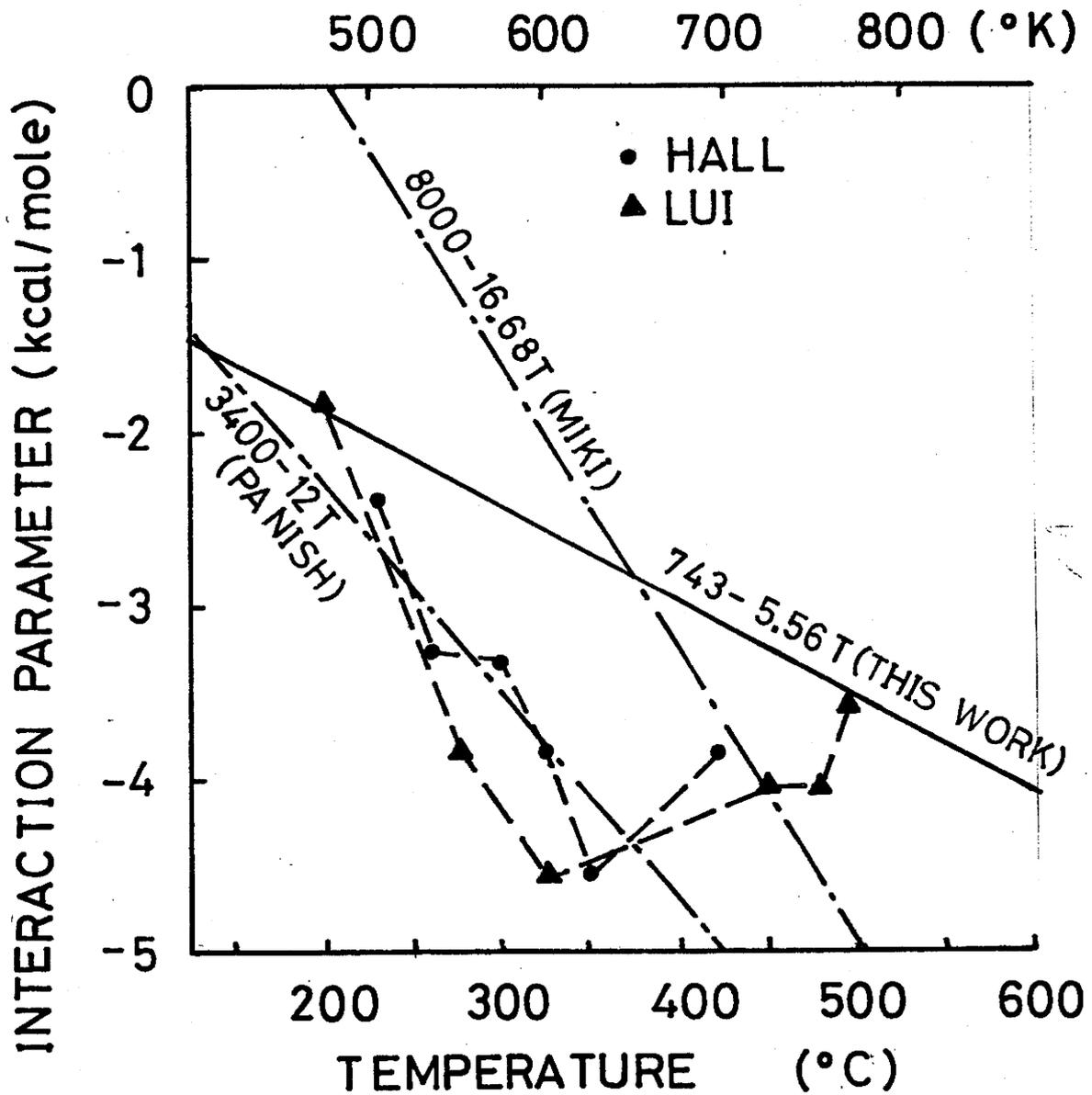


図3-4 相互作用パラメータ  $\alpha_{InSb}$  の温度依存性

も  $1.135$  ( $\text{cal/mole \AA}^{2.5}$ ) から  $1.12$  ( $\text{cal/mole \AA}^{2.5}$ ) に代えた。  
格子定数は、熱膨張を考慮した次式の値にした。

$$d_{\text{Gasb}} = d_{\text{Gasb}}^{\circ} + d_{\text{Gasb}}^{\circ} \times (6.7 \times 10^{-6}) \times (T - 298) \quad (3.26)$$

$$d_{\text{Insb}} = d_{\text{Insb}}^{\circ} + d_{\text{Insb}}^{\circ} \times (5.04 \times 10^{-6}) \times (T - 298) \quad (3.27)$$

ただし  $d_{\text{Gasb}}^{\circ}$ 、 $d_{\text{Insb}}^{\circ}$  は  $25^{\circ}\text{C}$  での格子定数

表 3-1 (b) の定数を用いた理論曲線を図 3-2、図 3-3 に  
実線で示す。測定値と一致する理論曲線が得られた。そ  
の理論曲線は、図 3-5 に示すように  $400^{\circ}\text{C}$ 、 $550^{\circ}\text{C}$  の温  
度でも測定値によく合った。このように表 3-1 (b) の定数  
を用いた理論曲線は、測定値によく合い、その値は妥当  
である。

### 3-3 Ga-Al-Sb 三元系平衡状態図の 測定結果および考察

液相線および固相線の測定結果を図 3-6 および図 3-7  
に示す。図には Cheng<sup>6)</sup> の測定値も併せて示してある。

Ga-Al-Sb 三元系の熱力学的解析は Panish<sup>17)</sup> によ  
りなされているが、 $500^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$  の高温領域での実験  
を対象にしており、それ以下の低温では適用できない。

この実験の温度範囲に適用できるものとして Cheng<sup>5)</sup>

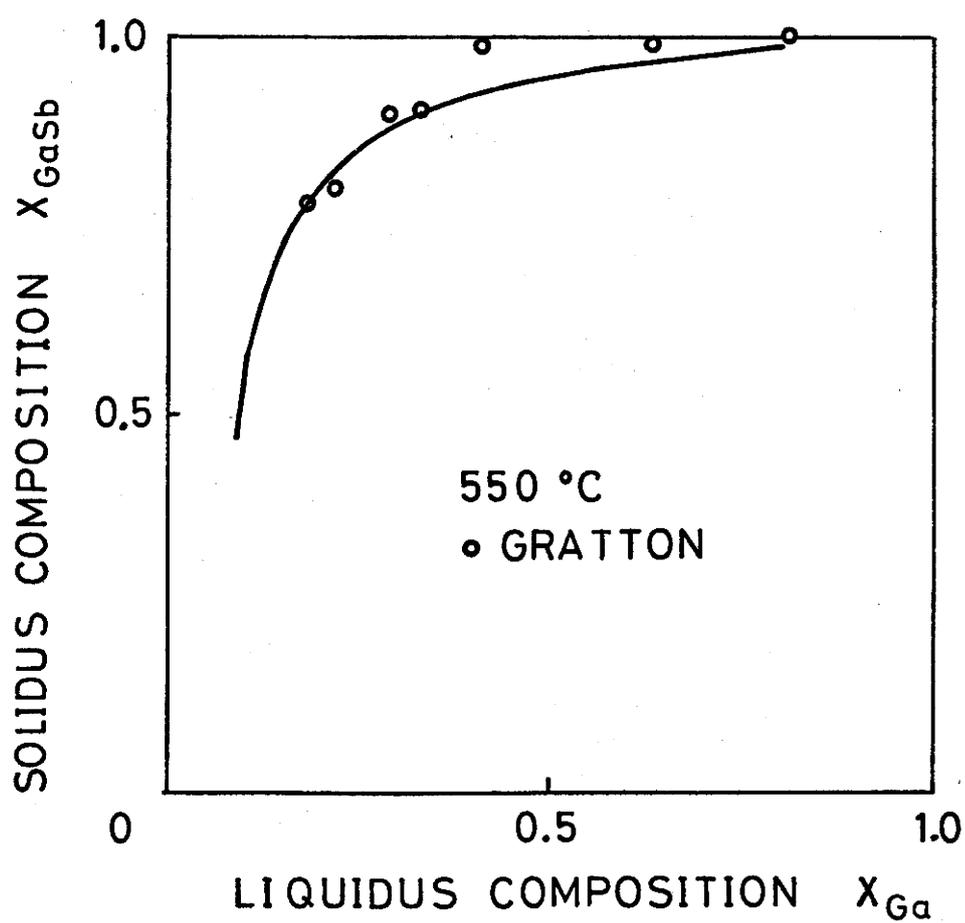
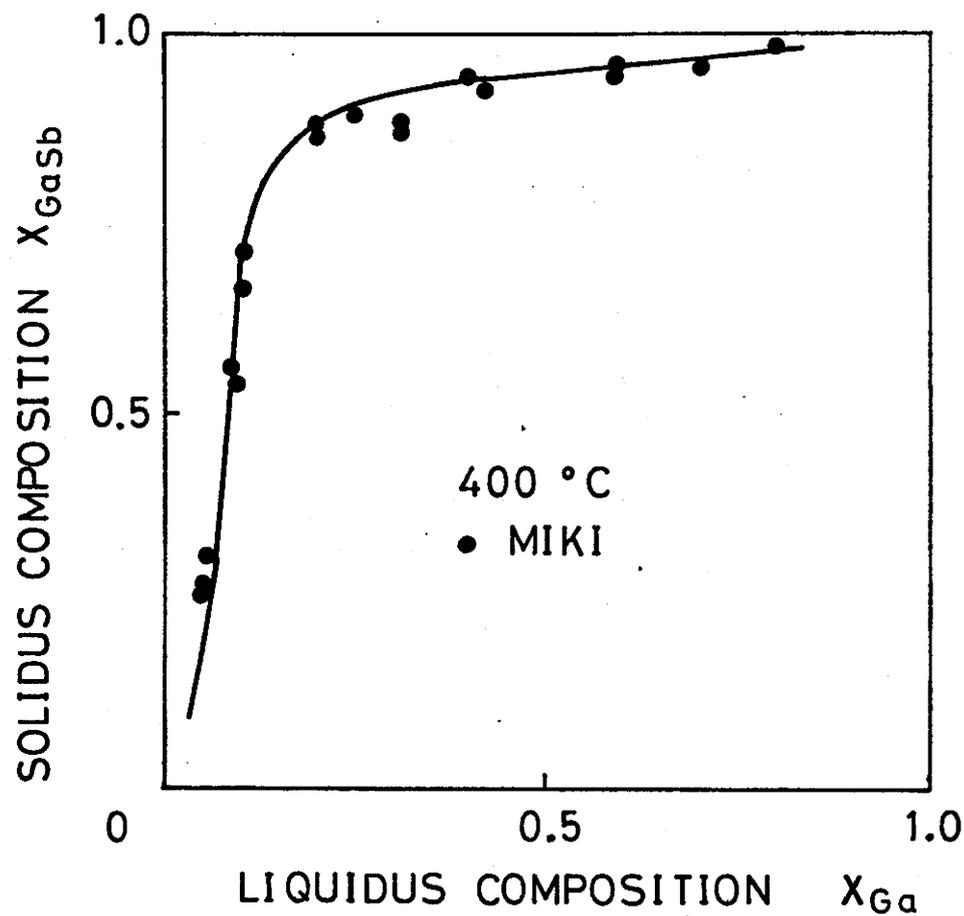


図3-5 溶液中のGaの量と固相中のGaSbの量との関係

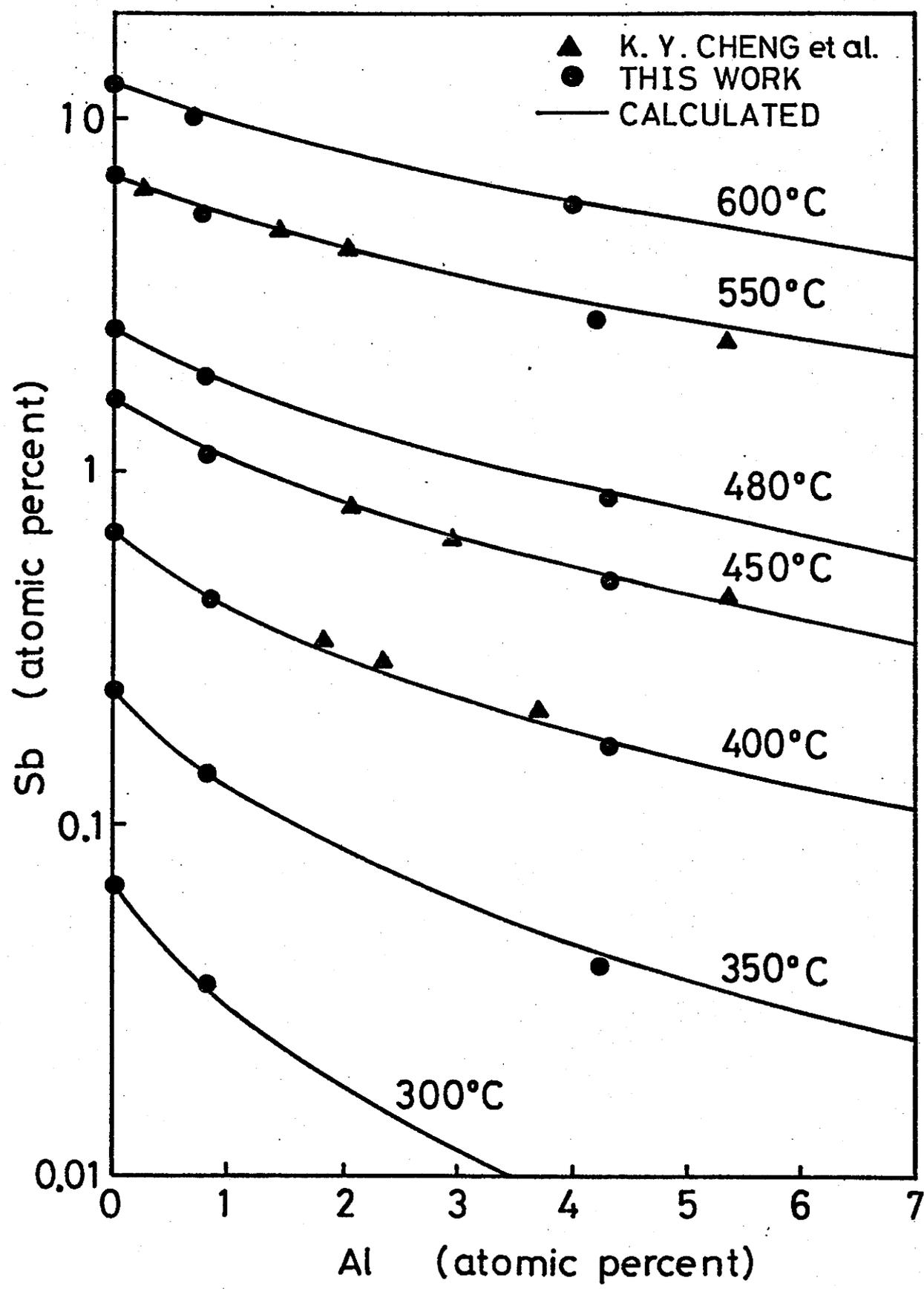


図3-6 Ga-Al-Sb三元系の液相線

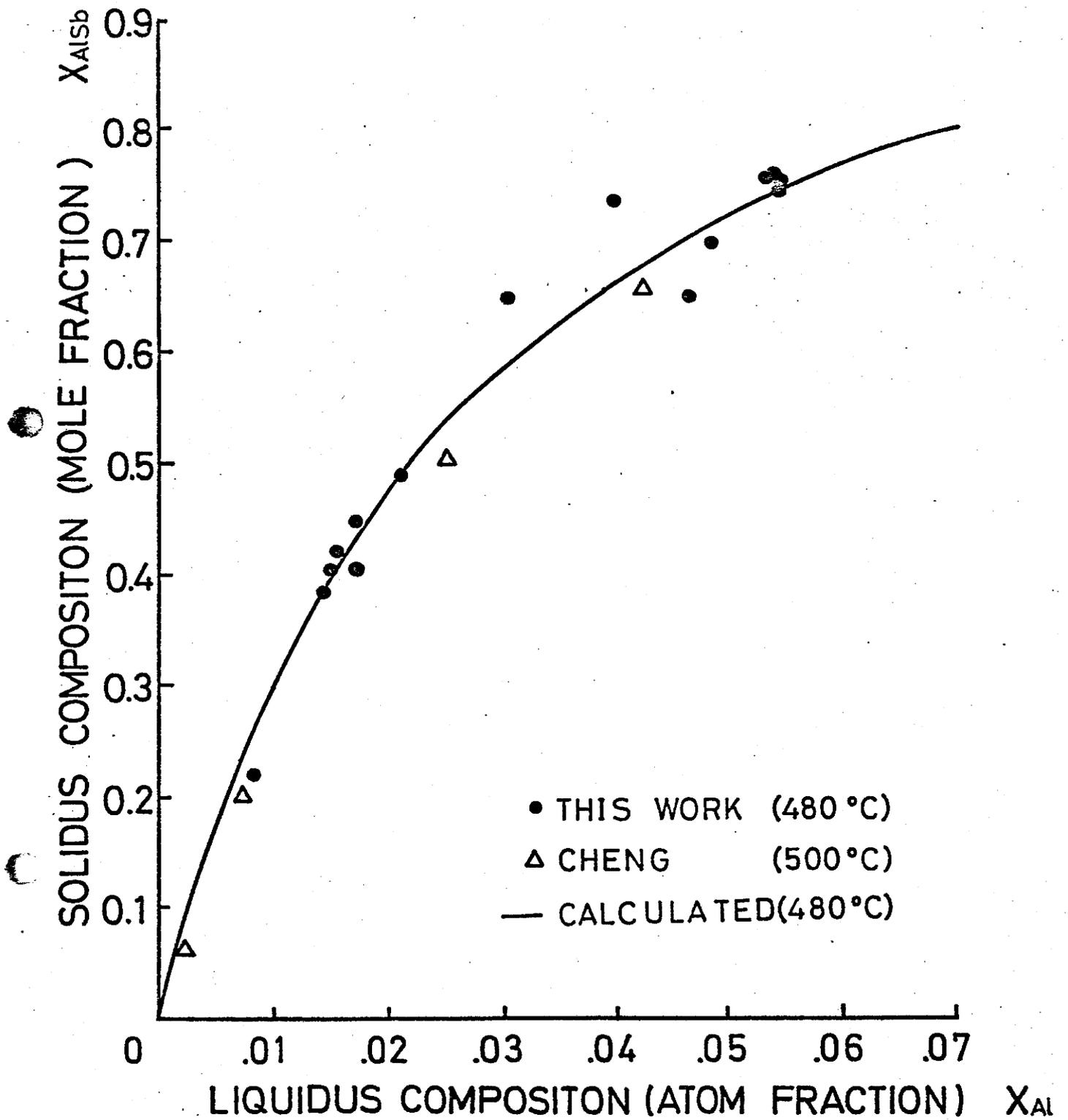


図3-7 溶液中のAlの量と固相中のAlSbの量との関係

の報告<sup>6)</sup>がある。この Chengらの考え方をもとにして熱力学計算をおこなう。

基本となる式は、3-2で導いた In-Ga-Sb三元系の(3-14)、(3-15)式において、InをAlと読み替えることでのそのまま利用できる。GaSbとAlSbの格子定数が近いことから、固体の相互作用パラメータ  $d_{\text{GaSb-AlSb}}^s$  は、

$$d_{\text{GaSb-AlSb}}^s = 0 \quad (3.28)$$

となる。

計算に使用した他の定数は次のとおりである。

$$\Delta S_{\text{AlSb}}^F : 14.74 \text{ eu/mole}^{20)}$$

$$\Delta S_{\text{GaSb}}^F : 15.81 \text{ eu/mole}^{20)}$$

$$\alpha_{\text{Al-Sb}}^l = 1590 - 4.0T - 18.0T \cdot X_{\text{Al}}^l \text{ cal/mole}^{6)}$$

$$\alpha_{\text{Ga-Sb}}^l = 3425 - 5.13T \text{ cal/mole}^{21)}$$

$$\alpha_{\text{Ga-Al}}^l : 104.0 \text{ cal/mole}^{12)}$$

$$T_{\text{GaSb}}^F : 985 \text{ K}^{22)}$$

$$T_{\text{AlSb}}^F : 1330 \text{ K}^{22)}$$

以上使用した定数の中で、検討を要するのが  $\alpha_{\text{Al-Sb}}^l$  である。Panishら<sup>17)</sup>は  $\alpha_{\text{Al-Sb}}^l = 12300 - 10.0T \text{ cal/mole}$  としているが、これは  $500^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$  という高温領域のものである。しかし、この実験の温度 ( $600^\circ\text{C}$  以下) は Al ( $660^\circ\text{C}$ )、Sb ( $630.5^\circ\text{C}$ ) の融点より下であるため、Panishらが考えた Al 中への Sb の溶解度から  $\alpha_{\text{Al-Sb}}^l$  を導き出すという手法は

適用できない。

そこで Cheng ら<sup>6)</sup> は測定値と良い一致を得るために、 $\alpha_{Al-Sb}^l$  に温度依存性だけでなく、 $X_{Al}^l$  依存性をも持たせることを考え良い結果を得た。この Cheng らの考えをもとに 300°C ~ 600°C の範囲で計算した結果を図3-6、および図3-7に実線で示してある。測定値とほぼ一致する理論曲線が得られた。

以上のように、結晶成長をおこなうのに必要不可欠である In-Ga-Sb および Ga-Al-Sb 三元系平衡状態図が得られた。これをもとにして結晶成長をおこなった。

## 第3章の参考文献

- 1) G. M. Blom and T. S. Plaskett: J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1831
- 2) G. A. Antypas: J. Crystal Growth 16 (1972) 181
- 5 3) Michel F. Gratton and John C. Woolley: J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 657 5
- 4) H. Miki, K. Segawa, M. Otsubo, K. Shirahata and K. Fujibayashi: Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 2079
- 10 5) A. Nguyen Van Mau, C. Ance et G. Bougnot: J. Crystal Growth 36 (1976) 273 10
- 6) K. Y. Cheng and G. L. Pearson: J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 753
- 7) A. Joullié and P. Gautier: J. Crystal Growth 47 (1979) 100 15
- 8) K. Osamura, K. Nakajima and Y. Murakami: J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 1992 15
- 9) R. N. Hall: J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 385
- 20 10) B. W. Hakki: J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1469 20
- 11) G. B. Stringfellow: Mat. Res. Bull. 6 (1971) 371
- 12) M. Ilegems and G. L. Pearson: 2nd Int. Symp. on GaAs 1968 (Inst. Phys. Conf. Ser. 1969) 3

- 13) G. B. Stringfellow: J. Crystal Growth 27 (1974) 21
- 14) S. Szapiro: J. Phys. Chem. Solids 41 (1980) 279
- 15) J. D. H. Donnay: Crystal Data Determinative Tables, American Crystallographic Association (1963)
- 16) G. Giesecke and H. Pfister: Precision Determination of the Lattice Constants of III-V Compounds Acta. Cryst. 11. (1958) 369
- 17) M. B. Panish and M. Ilegems: "Progress in Solid State Chemistry" eds H. Reiss and J. O. McCaldin (Pergamon Press, 1972) p. 39
- 18) T. S. Liu and E. A. Peretti: Trans. Am. Soc. Metals 44 (1952) 534
- 19) G. B. Stringfellow: J. Phys. Chem. Solids 34 (1973) 1749
- 20) B. D. Lichter and P. Somrelet: Trans. Met. Soc. AIME 245 (1965) 99
- 21) M. H. Maglione and A. Potier: J. Chem. Phys. Chem. Biol. 65 (1968) 1595
- 22) L. J. Vieland: Acta. Metall. 11 (1963) 137

## 第4章 結晶成長

### 4-1 実験装置

結晶成長は横型開管式スライドボードを使用し、徐冷法による液相エピタキシャル成長でおこなった。図4-1に電気炉を示す。図4-2は成長実験に用いた成長系全体を模式的に示す。酸素の汚染<sup>1,2)</sup>を防ぐため結晶成長はパラジウム合金膜を透過して精製した高純度水素を流した石英反応管内でおこなった。水素の流量は、300~500 cc/minである。石英反応管のポート操作側は高純度チツソガス(5-N)を充満させた操作ボックスに組み込んだ。この操作ボックス内を、成長用ポートの出し入れや成長用のスライド操作をおこない、石英反応管と大気とを遮断し、石英反応管の中に大気中の酸素が混入することをふせいだ。中央部にある電気炉は抵抗加熱によるもので、炉心管の内径40 mmφ、長さ700 mmであり、±0.5°C以内の均熱部分を100 mm得た。この均熱部分にカーボンポートを置いた。

使用した石英反応管は、内径30 mmφ、長さ1350 mmである。石英反応管内には成長ポートが傾くのを防ぐために6 mmφの石英管をガイドをつけた。またこのガイドとして使用する石英管内に、クロメル・アルメル熱電対を挿入した。基板の位置での温度を測定した。成長ポ-

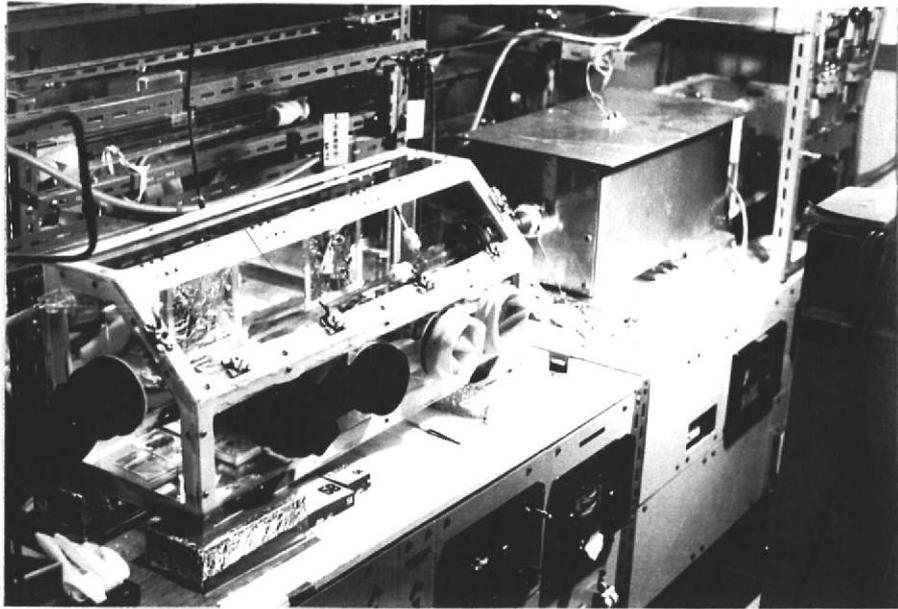


図4-1 結晶成長に用いた電気炉

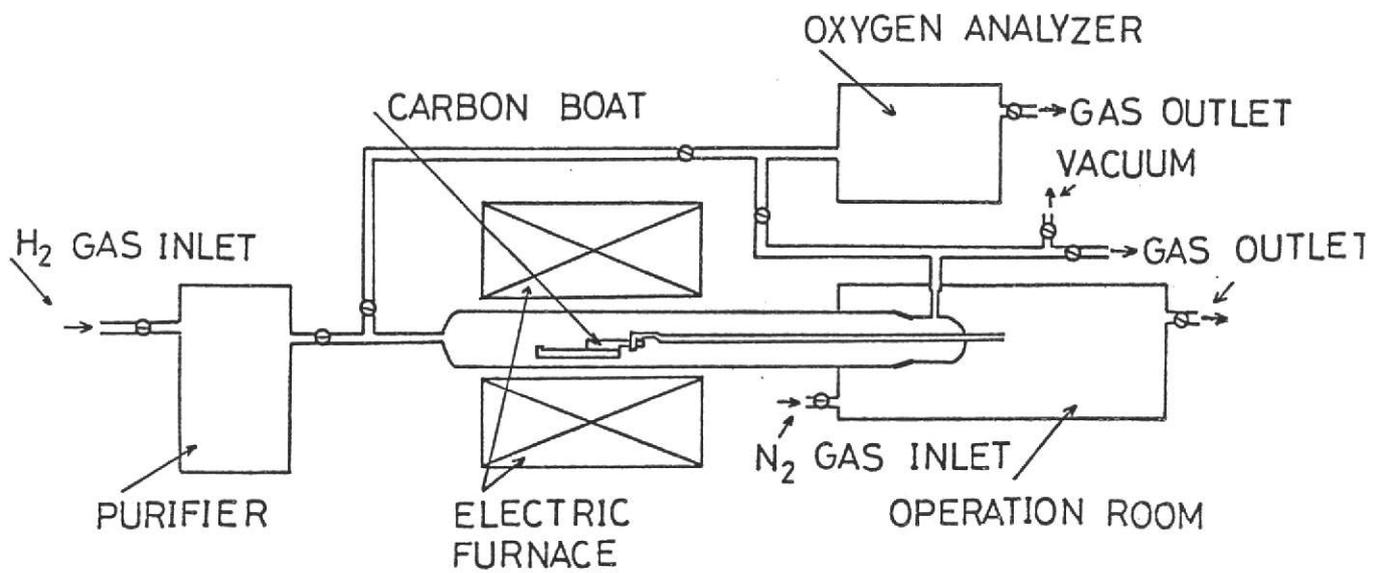


図4-2 成長系の模式図

トは、上下二本の石英管で作った引き出し棒で、炉への出し入れおよびスライド操作をおこなった。

図4-3は成長装置の模式図、図4-4は成長ボートの写真である。成長ボートは高純度カーボン製で、構造は通常徐冷法に使用されるスライド式成長ボートと同じである。ボートに基板の手前に刻まれた溝は、各メルトをスライドさせるときに、溶液表面の多結晶薄膜を破り清浄な溶液を基板上に移す<sup>3)</sup>ためのものである。また、スライダ部の溶液溜には同じ高純度カーボンでふたをし、結晶を構成するアンチモンおよびドーパント等の蒸発を防いだ。一番目の溶液溜にはメルトバック用溶液、二番目の溶液溜にはInGaSb成長用溶液、三番目の溶液溜には、GaAlSb成長用溶液が仕込んである。

## 4-2 成長実験

石英反応管、石英引き出し棒ならびにカーボンボートは使用前に次のように洗浄した。

石英反応管、ならびに石英引き出し棒は、王水に24時間浸すことにより、付着している金属等を除去し、充分水洗いをした。さらに、水素を流しながら900°Cの加熱処理をして使用した。カーボンボートは、加工後アセト

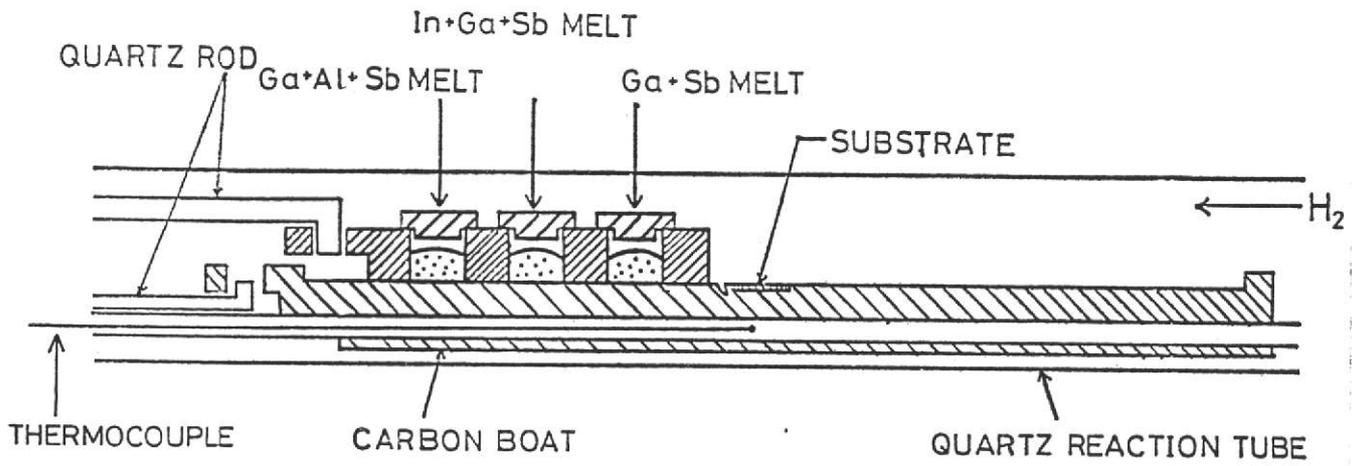


図4-3 成長中のカーボンボート模式図

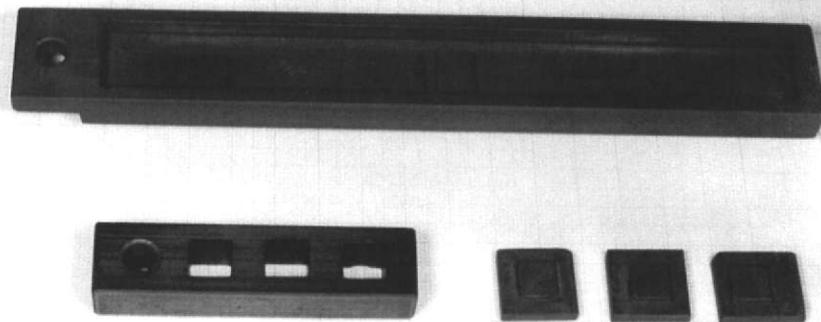


図4-4 カーボン製成長ボート

ソで超音波洗浄し、次に王水に24時間浸し、その後時々純水を交換しながら、純水中で7日間煮沸する。さらに $10^{-6}$  Torr以下の真空で $900^{\circ}\text{C}$ 、24時間空焼きをして使用した。

実験に使用した各材料の純度は、下記の通りである。

すなわち、GaはN.V. KAWECKI BILLION社(ポーランド)製 6-N、Inは三菱ケミカル社製 6-N、Sbは大阪アサヒケミカル工場製 6-N、Alは高純度化学研究所製 5-N、Teは大阪アサヒケミカル工場製 6-Nである。

また各材料は使用前に下記の処理をした。Inは濃塩酸で2時間エッチングし、純水で超音波洗浄し乾燥させた。

Alは $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  (1:1)混液で20秒間エッチングし、純水で洗浄後、さらに $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$  (2:1)混液で90秒間エッチングし、純水で洗い、イソプロピルアルコールで洗浄し乾燥させた。Sbは、一旦真空封じ切り石英管内でGaと溶解、再結晶してGaSb多結晶とした。このGaSbの前処理として、 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$  (1:9:10)混液で20秒間エッチングし、純水で洗い、イソプロピルアルコールで洗浄し乾燥させた。

pGaSb基板として、住友電気工業社製ノードーフ、キャリア濃度 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のGaSb単結晶基板を使用した。

nGaSb基板として、MCP Electronic Materials Ltd製Teドーフ、キャリア濃度 $7 \sim 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のGaSb単結晶基板を使用した。各基板の面方位は、(111)で成長面としてB面を使用した。この基板の前処理は、下記のとおり

りにした。まず、 $9.5 \times 11.5 \text{ mm}^2$ の大きさに切り、#3000のSiC(粒子径 $5 \mu\text{m}$ )で粗研磨した後、粒子径 $1 \mu\text{m}$ のアルミナ、ついで粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ のアルミナを用いて鏡面研磨した。つぎに表面加工層を取り除くために、基板をHF:HNO<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>COOH(1:19:30)混液にて25秒間エッチングし、純水で洗浄し乾燥した。さらに、2% Br-CH<sub>3</sub>OH溶液<sup>5)</sup>で30秒間エッチングした。その後メタノールで洗浄し乾燥した。このときの両エッチング処理でのエッチング量は、約 $10 \mu\text{m}$ であった。

つぎに、成長方法を述べる。図4-5は、成長に使用した温度プログラムである。初めに成長ポートの一番目と三番目の溶液溜にはGa、二番目の溶液溜にはGaとInを入れた。その後、水素雰囲気中で $850^\circ\text{C}$ 、2時間成長用溶液を加熱し、Ga、Inの酸化物の除去<sup>1,6)</sup>をおこなった。(HEAT TREATMENT 1)その後、室温まで冷却しエッチング仕上げしたGaSb基板を成長ポートの所定の位置においた。また、一番目の溶液溜のGa溶液には、 $490^\circ\text{C}$ にて飽和度が50%となるよう所定量のGaSb多結晶を添加した。二番目の溶液溜のGaIn溶液には所定量のGaSb多結晶を添加した。さらに、n InGaSb層を成長するときには、Teを微量加えたInも添加した。三番目の溶液溜のGa溶液には、所定量のGaSb多結晶、Alおよびドーパントを添加した。GaSbは、酸化されやすい<sup>7)</sup>のでエッチングしても表面に自然酸化物が残る。この酸化物を分解する熱処理が必要であ

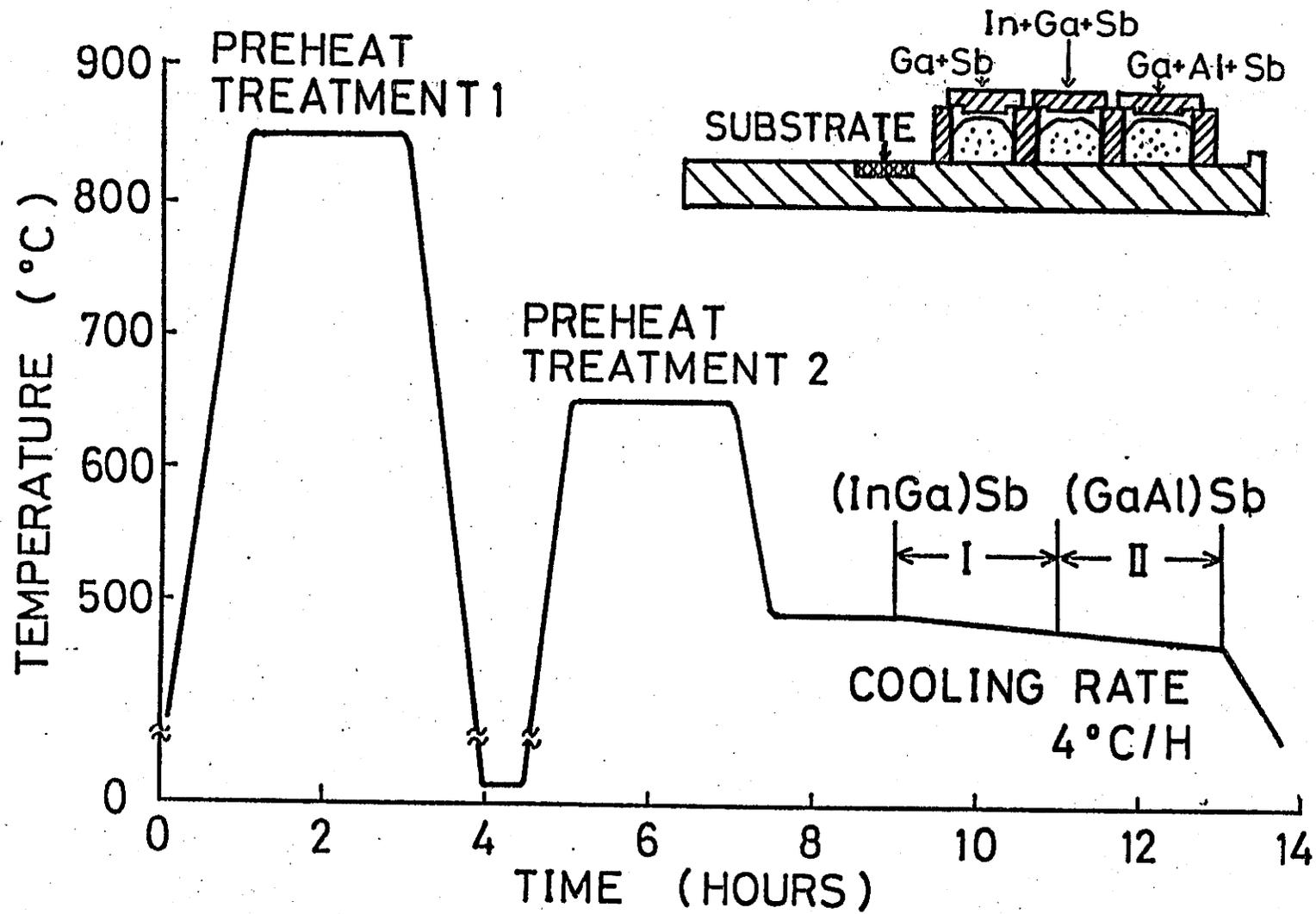


図4-5 GaSb基板上にInGaSb層、GaAlSb層を成長する温度プログラム図とカーボンボート図

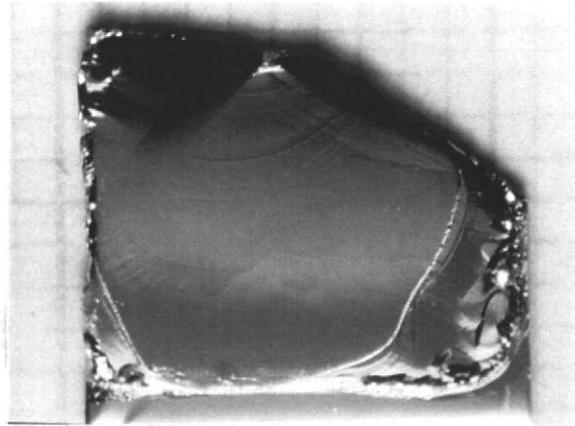
る。成長用溶液の組成を均一にするため温度を上げる必要がある。そこで  $650^{\circ}\text{C}$ 、2時間の熱処理<sup>8)</sup>をした。(HEAT TREATMENT 2) 熱処理後、成長開始温度まで炉の温度を下げ、定常状態になったところで成長を開始した。まず、2秒間のメルトバック<sup>9)</sup>をしてから、 $0\sim 2^{\circ}\text{C}$ の過冷却度をもつ  $\text{InGaSb}$  溶液を基板に接触させ  $4^{\circ}\text{C}/\text{h}$  の割合で徐冷し  $\text{InGaSb}$  層を成長させた。次に、 $480^{\circ}\text{C}$  で  $0\sim 5^{\circ}\text{C}$  の冷却度をもつ  $\text{GaAlSb}$  溶液を基板に接触させ徐冷し  $\text{GaAlSb}$  層を成長させた。

### 4-3 成長結果

#### 4-3-1 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 層成長の結果

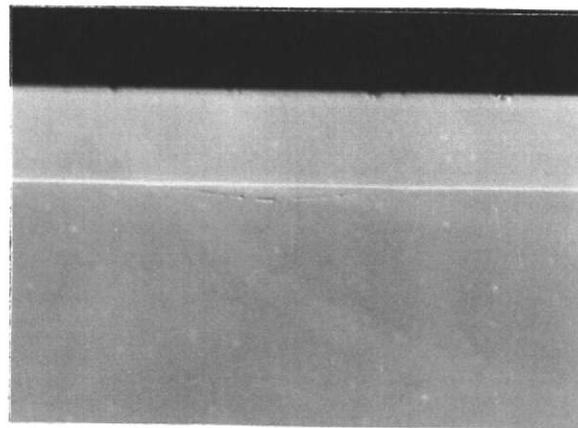
成長結晶の一例を図4-6に示す。成長面は、ほぼ全体にわたって平坦で鏡面状態となっている。組成は、 $x \approx 0.07$  である。図4-7は成長結晶の中央部分の劈開断面写真である。成長界面は、平坦になっていることがわかる。また成長層の厚さは約  $30\mu\text{m}$  である。組成は  $x \approx 0.07$  である。

図4-8は  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  層の組成  $x$  を変えて結晶成長をおこなった成長層の表面写真である。組成  $x = 0 \sim 0.07$  に



I 1 mm

図4-6 InGaSb成長層のas-grown  
表面写真

 $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$ 

GaSb SUB.

I 20  $\mu\text{m}$ 

図4-7 InGaSb成長層とGaSb基板の  
劈開断面写真

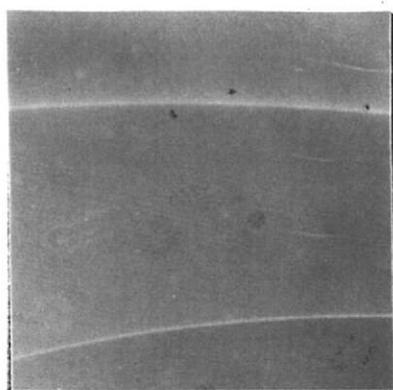
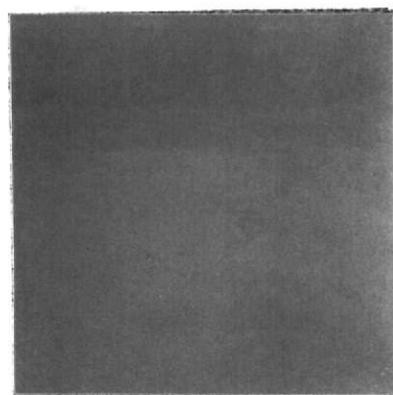
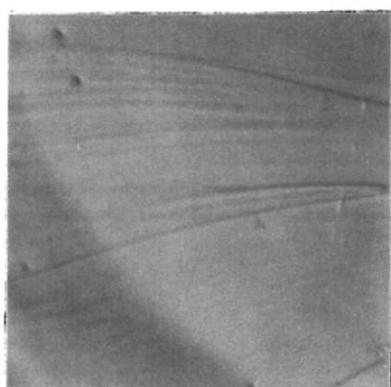
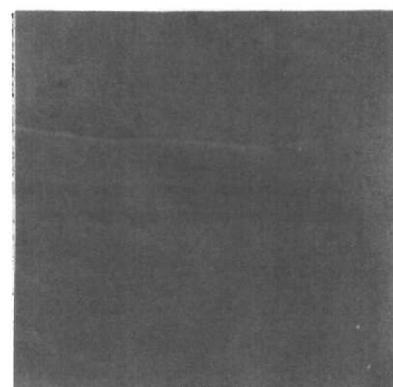
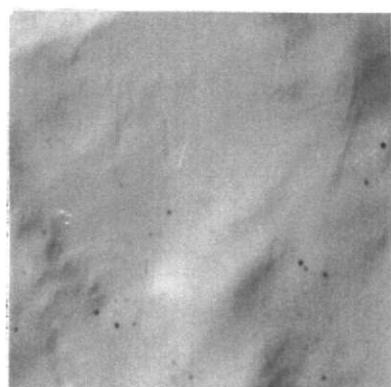
 $X = 0$  $X = 0.04$  $X = 0.01$  $X = 0.07$  $X = 0.03$   
100  $\mu\text{m}$ 

図4-8  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 層の組成 $X$ を種々変化させて成長した成長層の表面写真

れた、平坦で良好な成長面が得られた。

つぎに、成長結晶をX線マイクロアナライザで線分析した結果を、図4-9に示す。零を基準にして左側がGaSb基板、右側が $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ の成長層を表している。組成は $x \approx 0.07$ である。これより成長層には、成長方向へ均一にInが入っていることがわかった。この均一性は大切である。なぜなら、InGaSb層は基板界面の格子不整合の悪影響を避けるため、厚く成長しなければならぬが、その時成長方向に組成分布があると、それに従って格子定数が変化し欠陥を生じるからである。Inの濃度は、溶液へのInの仕込量によって再現性良く制御できた。

GaSbと $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{Sb}$ とは約0.126%の格子不整合があるため、これによって生じるミスフィット転位が、InGaSb層にどのような影響を与えるかを調べるのが重要である。そのため欠陥によって生じるエッチピットの観察をした。GaSb A面に対しては、エッチピット観察用のエッチング液として $\text{Br}-\text{CH}_3\text{OH}$ 溶液<sup>10)</sup>が報告されているが、GaSb B面に対しては適当なエッチング液は未だ知られていない。そこで、エッチピットの観察は、エッチング液の知られているA面側からおこなった。エポキシ樹脂で補強した後、基板側から3°の斜め研磨をした。最初#3000のSiCで粗研磨した後、粒子径 $1\mu\text{m}$ のアルミナ、ついで粒子径 $0.5\mu\text{m}$ のアルミナを用いて鏡面に仕上げた。研磨の後、試料表面の油脂等の汚れを取り除くため、トリクレン、

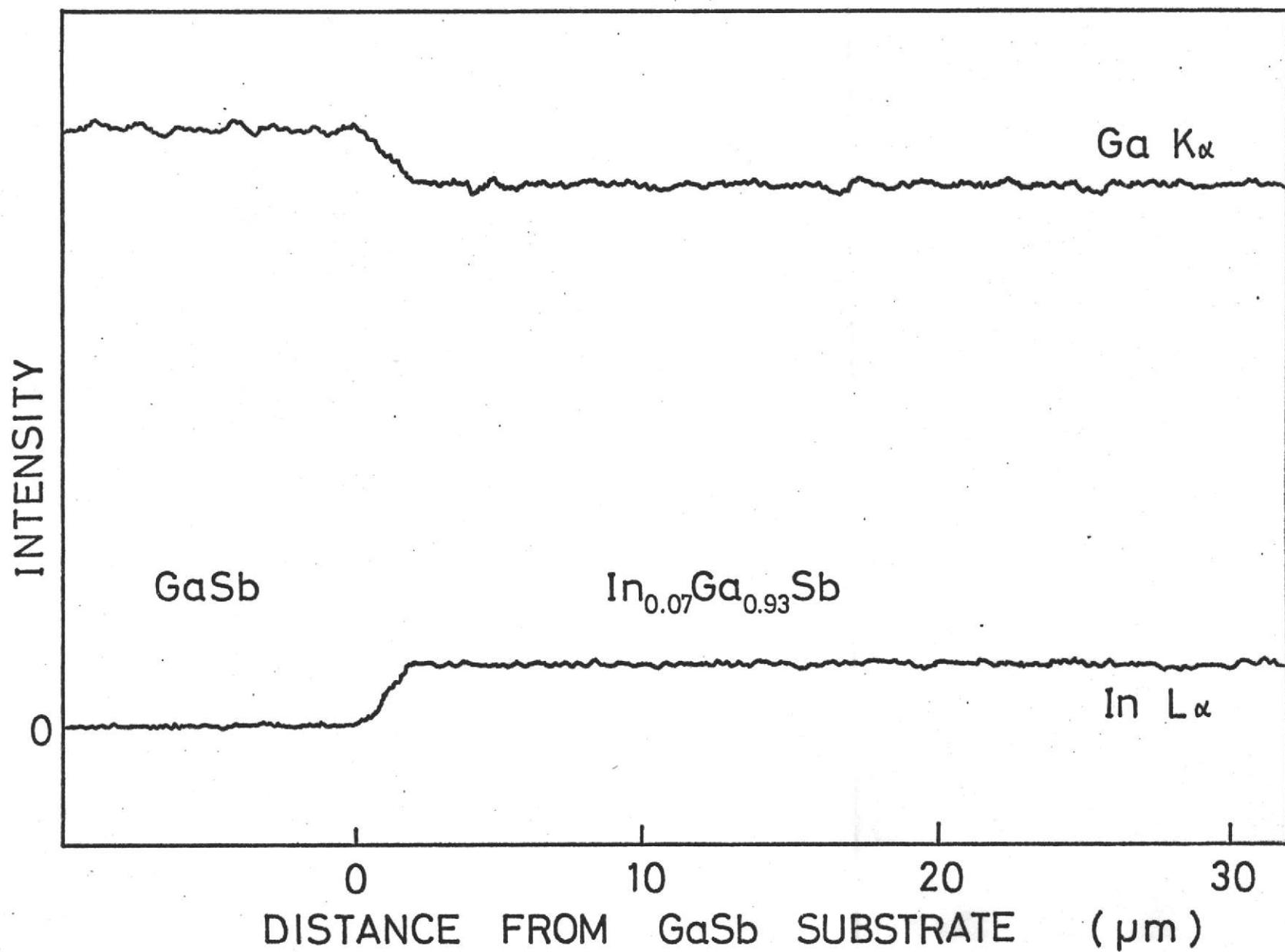


図4-9 GaSb基板上に成長した  $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$  層の劈開断面をEPMA線分析した結果

アセトン、メタノールの順に洗浄した。その後2% Br-  
 $\text{CH}_3\text{OH}$ にて2分間エッチングし、ノマルスキー微分干渉  
 顕微鏡でエッチピットの観察をした。

図4-10は、その結果である。エッチピットの1つに矢  
 印をつけてある。斜め研磨した面に現れたエッチピット  
 なので、その形は三角錐を傾けた形である。その頂点が  
 転位に対応している。図4-10の左側は基板であり、エッ  
 チピット密度は  $1.7 \times 10^5$  個/ $\text{cm}^2$  である。右側は、 $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{Sb}$   
 成長層であり、エッチピット密度は  $3.1 \times 10^5$   
 個/ $\text{cm}^2$  である。不明瞭ではあるがヘテロ界面付近にエッ  
 チピットが、集中していることがわかる。ヘテロ界面か  
 ら  $20 \sim 30 \mu\text{m}$  離れたところでは、エッチピット密度は、

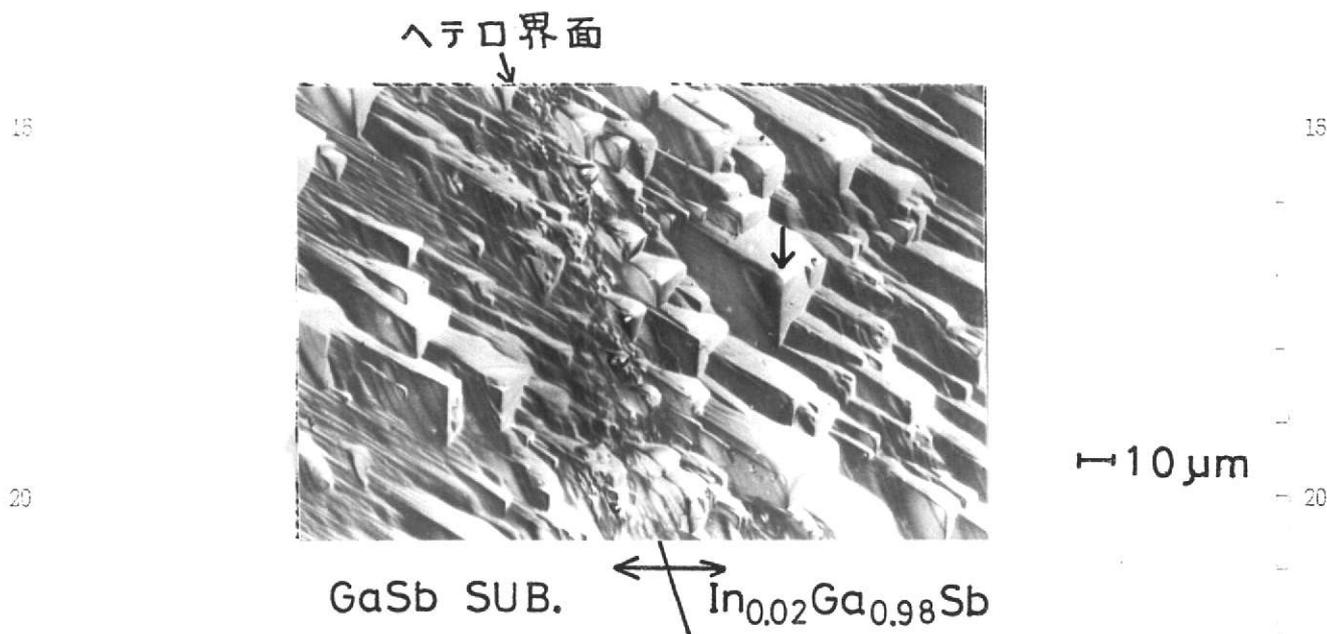


図4-10 3度の斜め研磨によりあらわした  $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{Sb}$   
 成長結晶境界面の転位分布

一定となっている。このようにGaSbと $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{Sb}$ の格子不整合による欠陥はヘテロ界面に集中するので、成長層を厚くすれば格子不整合による悪影響を避けられる。

### 4-3-2 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb} - \text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$ 二層成長の結果

図4-11に成長結晶の一例を示す。成長表面は、全体にわたって平坦で鏡面状態であった。図4-12に成長結晶の中央部分の劈開断面写真を示す。第一層の $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$ 層は成長時間2時間で約 $40\mu\text{m}$ の厚さ、第二層の $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$ 層は成長時間2時間で約 $10\mu\text{m}$ の厚さであった。

つぎに、二層成長させた結晶のX線マイクロアナライザ分析結果を図4-13を示す。この場合も一層目のInの組成は、全体にわたって均一であった。また二層目のAlの組成もほぼ均一であった。一層目と二層目の界面での組成の移り替りも良好で、オートドーピングは検出されていない。

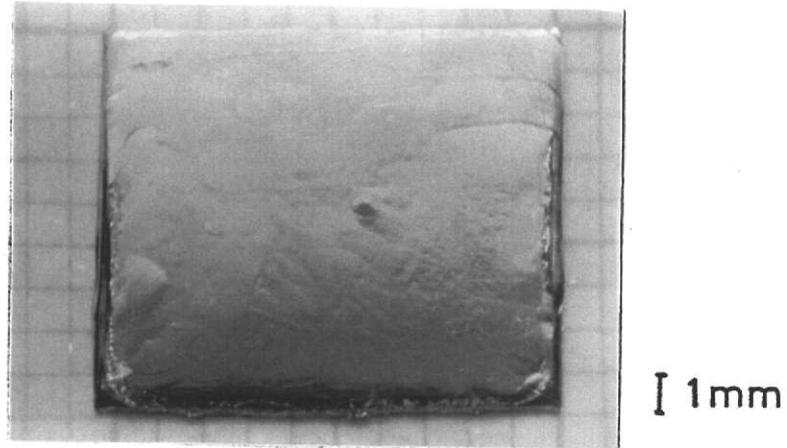


図4-11 InGaSb-GaAlSb二層成長した結晶の  
as-grown表面写真

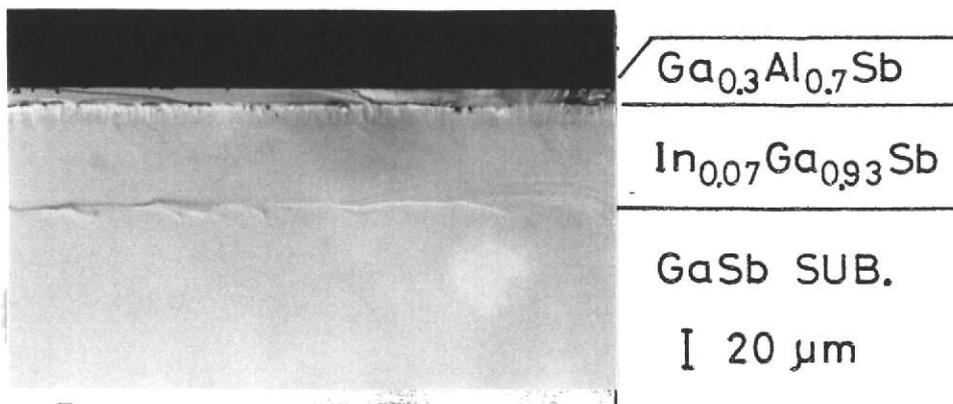


図4-12 GaSb基板上に成長したInGaSb層、  
GaAlSb層の劈開断面写真

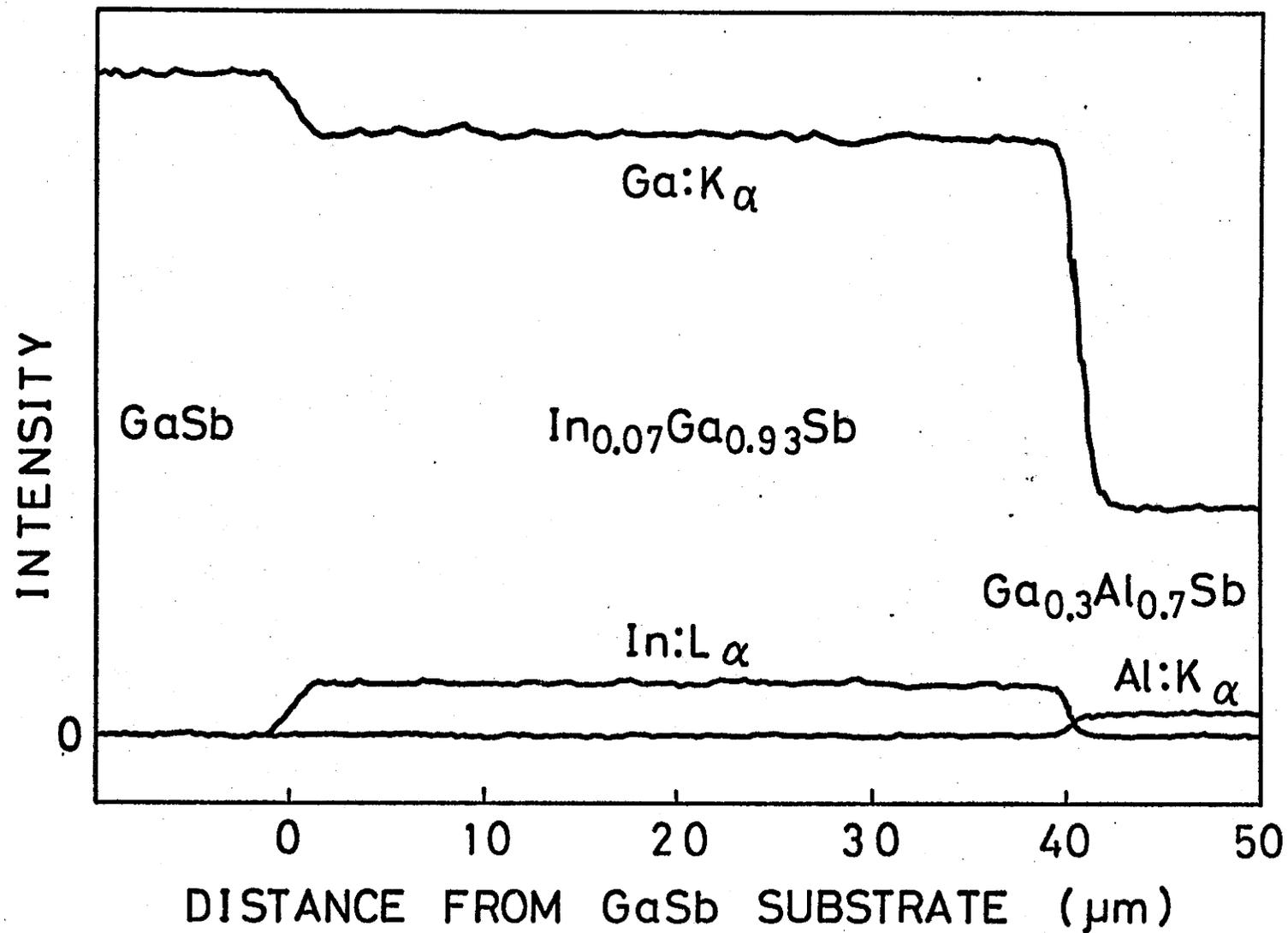


図 4-13 GaSb 基板の上に成長した  $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$ 、 $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$  の劈開断面を EPMA 線分析した結果

## 4-4 考察

一層目の  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  層は組成  $x=0\sim 0.07$  で平坦な表面が得られた。この表面形状は、その上に  $\text{GaAlSb}$  層を成長する必要があるために非常に重要である。なぜなら、  
5  $\text{InGaSb}$  層の表面が平坦でない、 $\text{GaAlSb}$  層の均一な成長を妨げたり、界面で不均一が生じたりする。その結果、良好なヘテロ接合が得られず直接、素子の劣化をまねく。

第一層目の  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  の成長において成長方向に組成変化はない。したがって、格子定数が一定の良好な成長層であることがわかった。これは  $\text{In}$  の偏析係数が小さく<sup>11)</sup>  
10 徐冷速度  $4^\circ\text{C}/\text{h}$  程度では組成変化が現れないためと考えられる。また、 $40\mu\text{m}$  とかなり厚く成長しても組成変化が見られないので、基板と成長層との界面での格子不整合による悪影響は、成長層を厚くすることによって取り  
15 除くことができる。

つぎに第二層目の  $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$  層においても成長方向に組成変化はなく、格子定数が一定の良好な成長層であることがわかった。 $\text{Cheng}$  ら<sup>12)</sup> は成長時には溶液中の  $\text{Al}$  の減少により成長層に  $\text{AlSb}$  組成の勾配が生じ、 $x \geq 0.6$  の  
20 時成長方向に沿って増加すると報告している。しかし、本実験のように  $10\mu\text{m}$  程度の成長では溶液中の  $\text{Al}$  の減少が少なく、ほぼ一定組成となる。

## 第4章の参考文献

- 1) M. Otsubo, K. Segawa and H. Miki: Jpn. J. Appl. Phys. 12 (1973) 797
- 2) H. Kan, H. Katsuno and T. Sukegawa: J. Crystal Growth 46 (1979) 637
- 3) Zh. I. Alferov, V. M. Andreyev, S. G. Konnikov, V. R. Larionov and G. N. Shelovanova: Kristall und Technik 10 (1975) 103
- 4) 西馬, 水垣, 竹田, 佐々木: 信学技報 ED 78-73 (1978) 57
- 5) 川島, 一噌, 小島, 片岡: 信学技報 ED 78-4 (1978) 25
- 6) H. Miki, K. Segawa, M. Otsubo, K. Shirahata and K. Fujibayashi: Gallium Arsenide and Related Compounds (Inst. Phys. Conf. Ser. No.24 1975) p.16
- 7) W. E. Spicer, I. Lindau, P. Pianetta P. W. Chye and C. M. Garner: Thin Solid Films 56 (1979) 1
- 8) T. Sukegawa, T. Hiraguchi, A. Tanaka and M. Hagino: Appl. Phys. Lett. 32 (1978) 376
- 9) G. Motosugi and T. Kagawa: J. Crystal Growth 49 (1980) 102

- 10) K. Segawa, M. Otsubo, H. Miki and K. Fujibayashi: Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 165
- 11) G. M. Blom and T. S. Plaskett: J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1831
- 12) K. Y. Cheng and G. L. Pearson: J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 753

10

10

15

15

20

20

5

10

15

20

25

## 第5章 格子整合

### 5-1 InGaSb-GaAlSb系ヘテロ接合の 格子整合について

ヘテロ接合を用いたフォトダイオードにおいて、電氣的、光學的性質が優れた高品質な素子を作るためには、電氣的に利用する界面での格子整合をとることが不可欠である。

格子不整合があるとダイオードにした場合、その界面でリーク電流が生じ、暗電流を大きくし雑音を増す。また逆方向特性でリフトブレークダウンが起こるので<sup>1,2)</sup>、空乏層を広げられない。またなだれ増倍もできない。

また光応答の面から考えると、格子不整合によって生じた格子欠陥によって接合内部で励起された少数キャリアの再結合が大きくなり、フォトダイオードの効率を低くする。

以上のような理由により、この $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}-\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$ 系について格子整合条件を検討した。

図5-1は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 、 $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$ の組成と格子定数の関係を示す。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ の格子定数は、 $\text{InSb}$ の格子定数と $\text{GaSb}$ の格子定数を組成比 $x:(1-x)$ で内分した値にとり線をひいた。すなわち、ベガード (Vegard) の法則がなりたつとした。 $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$ についても同様にベガードの

法則がなりたつとして組成と格子定数の関係を求め図5-1に示す。

今、 $1\mu\text{m}$ 以上の波長で感度を持つフォトダイオードを製作する為、 $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$ の組成を $y=0.7$ とすると、図6-6よりその吸収端は波長にして約 $0.9\mu\text{m}$ となるから条件に一致する。従って、この章では $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$ の組成は $y=0.7$ として検討を進める。 $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$ と格子整合をとるためには、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ の組成を $x=0.07$ とすれば良いことが図5-1の関係より予測できる。

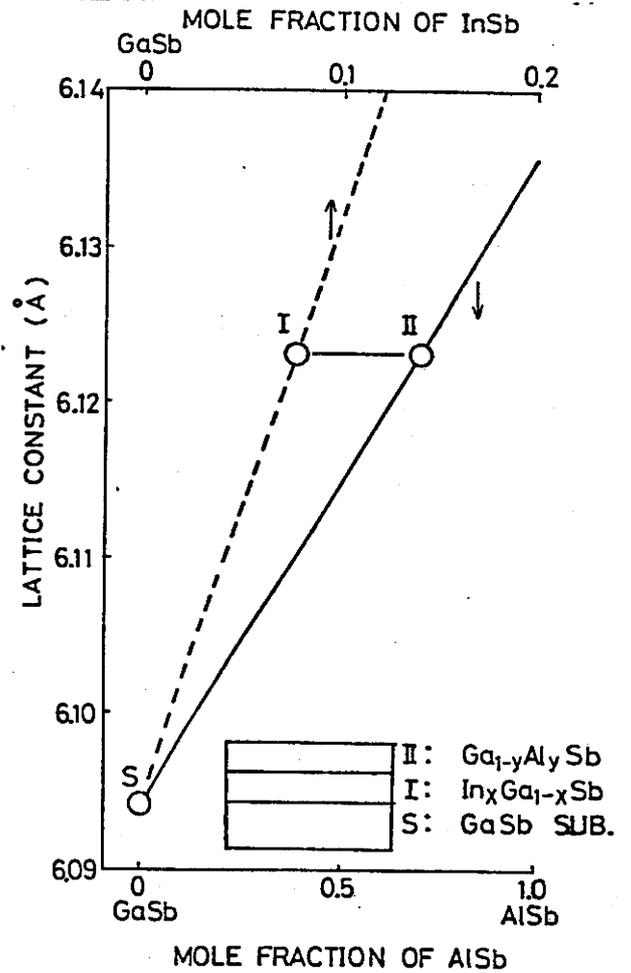


図5-1  $\text{InGaSb}$ および $\text{GaAlSb}$  混晶の格子定数の組成依存性 (ベガードの法則に従う)

以上の考えをもとにして、以下では $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb} - \text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$ を中心にして格子整合状態を検討する。検討の方法としては、X線2結晶法による格子定数の測定と、成長結晶の表面形状の顕微鏡観察を採用した。

## 5-2 X線回折による検討

## 5-2-1 X線回折測定方法

GaSb基板上に種々の組成をもつ  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  と  $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$  を成長させた結晶は、組成  $x$  の違いにより  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  と  $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$  との間の格子定数の差は異なる。その格子定数の差をX線2結晶法により測定した。X線2結晶法は回折ビームのピーク鋭さを示す半値角を非常に小さくできるので分解能が高く、格子整合付近での格子定数のわずかな差も検出できる。

図5-2にその測定系を示す。測定には東京芝浦電気株式会社製X線回折装置ADG-501型を使用した。X線源としては、 $\text{Mo}$  を使

用した。X線源からは  $\text{MoK}\alpha_1$ 、 $\text{MoK}\alpha_2$ 、 $\text{MoK}\beta_1$  の三種数の固有X線が放射されている。第1スリットを通してこれらのX線をしばり、シリコン単結晶を用い

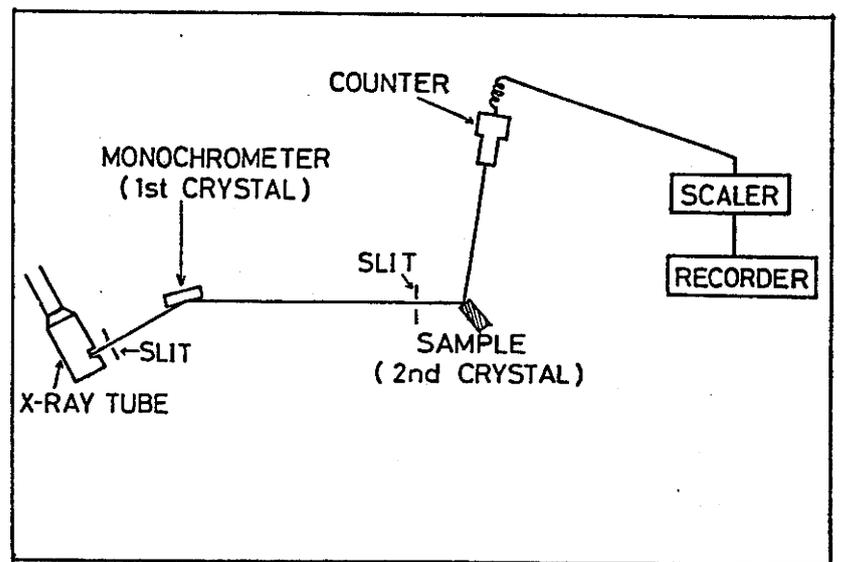


図5-2 X線2結晶法によるX線回折測定装置の模式図

たモノクロメータに当てて単色化し、また  $Moka_1$  を除く。同時にシリコンのモノクロメータの非対称回折効果を利用してX線ビームの平行度を増す。そして第2スリットを通して  $Moka_2$  を除去して、X線を  $Moka_1$  のみとした後試料劈開断面に照射する。試料劈開断面からの回折ビームをGM計数管で検出し、スケータを通してレコーダに記録した。回折面は、(440)を使用した。

$GaSb$ 、 $InGaSb$ 、 $GaAlSb$  結晶は格子定数が異なるために回折角が異なる。したがって、試料を回転させるとレコーダに記録されたロッキングカーブは三つの回折ピークに分離し、このピークの差から結晶の回折角の差  $\Delta\theta$  を読みとった。基準には  $GaSb$  からの回折ピークを使用した。

20

20

5

10

15

20

25

## 5-2-2 X線回折測定結果

図5-3にX線回折測定結果を示す。横軸はGaSbの格子定数を $6.094 \text{ \AA}$ として得られた角度差( $\Delta\theta$ )を格子定数に換算した値である。先に述べたように $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$ の組成は $y=0.7$ であり、回折ピークは $6.123 \text{ \AA}$ の位置に現れている。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ の組成は、 $x=0 \sim x=0.07$ の範囲を変えた。 $x$ の増加にともなって、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ の回折ピークは $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$ に近づく。 $x=0.07$ で二つのピークが重なり、格子整合がとれたことが確認できた。

図5-4は、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ および $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$ の組成と格子定数の関係を示している。横軸の組成はEPMA分析の結果をもとにしている。また、縦軸の格子定数はX線回折の測定結果をもとにし、GaSbの格子定数を $6.094 \text{ \AA}$ として換算した値である。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ にベガードの法則がなりたっていることが確認できた。 $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$ の測定点は少ないが、直線にのるのでベガードの法則がなりたっていると考えられる。

20

20

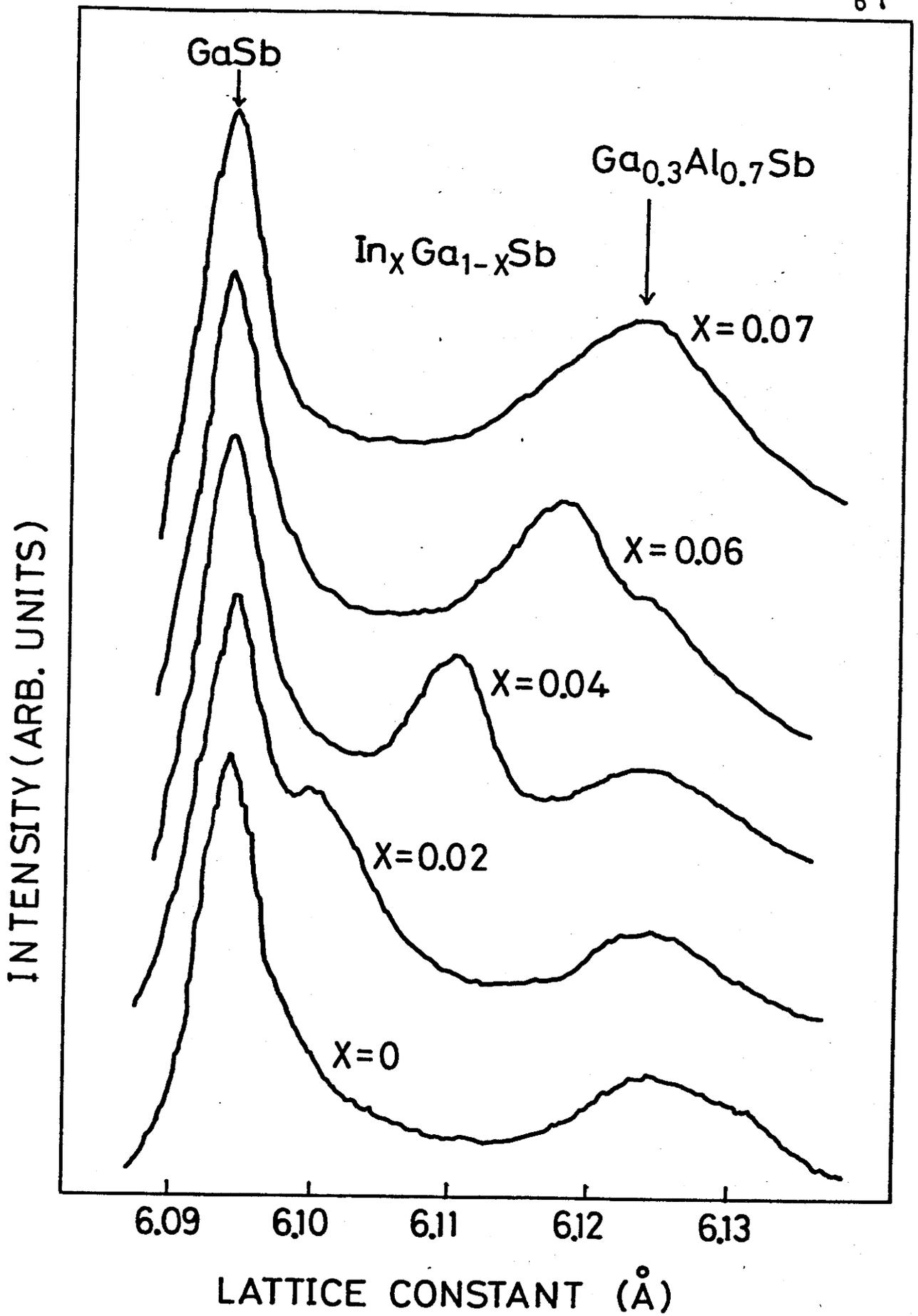


圖5-3 X線回折測定結果

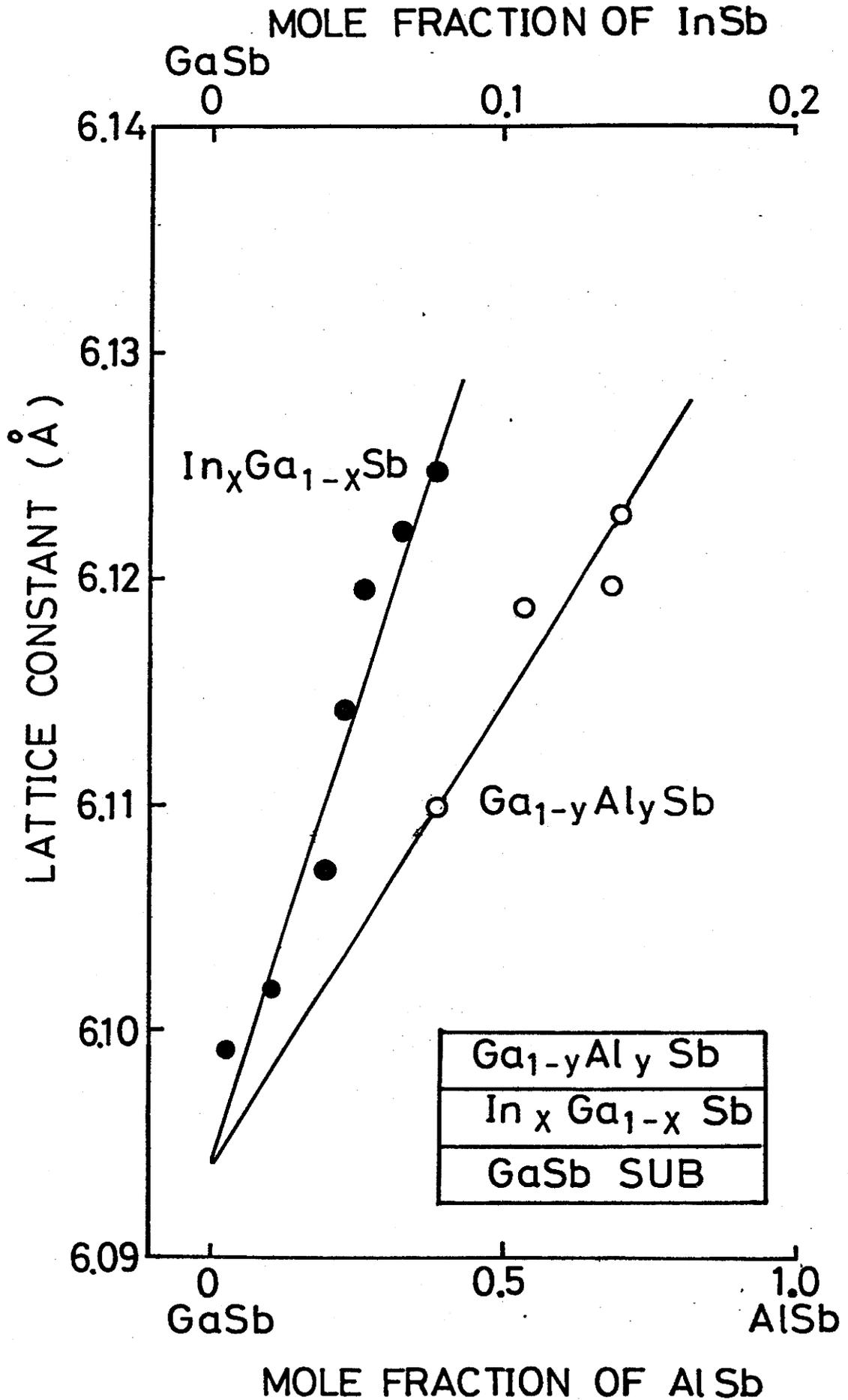


図5-4 InGaSb及びGaAlSb混晶の格子定数の組成依存性

## 5-3 成長結晶の表面形状による検討

X線回折測定により格子整合がとれていることを確認した  $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb} - \text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$  結晶および格子不整合のある  $\text{GaSb} - \text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$  結晶の表面写真および劈開断面写真を図5-5に示す。

(a)  $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$  層の上に  $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$  層を成長した場合

格子整合がとれているので、成長層の表面は鏡面状態である。劈開断面を観ると、一層目と二層目の界面の状態が(b)より良好である。

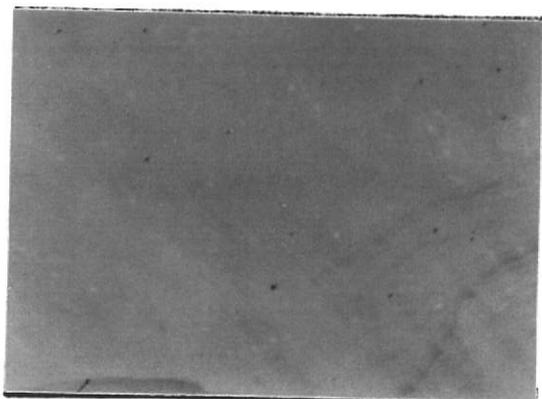
(b)  $\text{GaSb}$  層の上に  $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$  層を成長した場合

格子定数の不整合度は、0.51%である。表面には起伏の大きな凹凸があり表面の平坦性は良くない。また表面自体もざらついた状態だった。

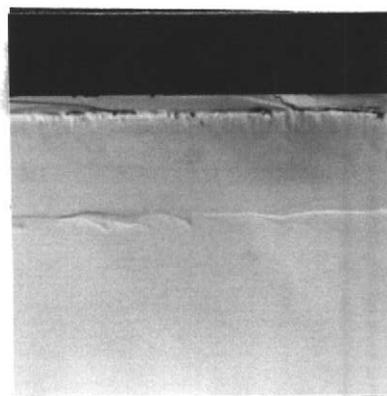
## 5-4 考察

X線回折の測定結果より格子整合が実験的に確認できた。また、図5-4に示したように、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  および

AS-GROWN  
SURFACE



CLEAVED CROSS  
SECTION

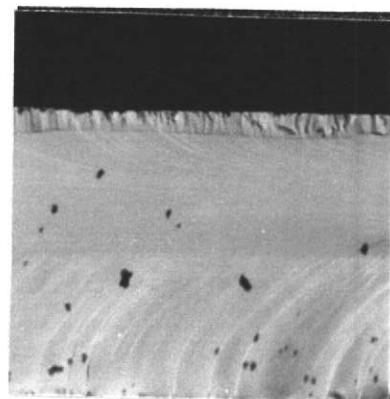
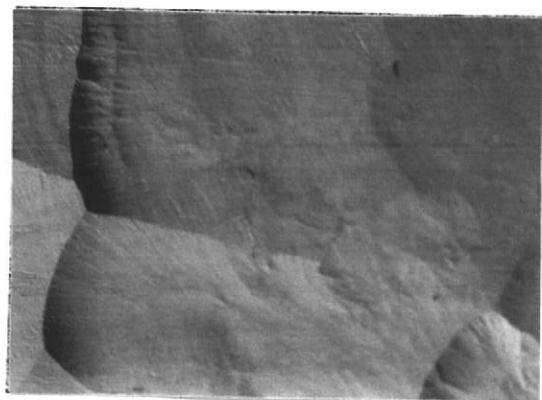


$\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$  EPI.

$\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$  EPI.

GaSb SUB.

(a)



$\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$  EPI.

GaSb EPI.

GaSb SUB.

(b)

100  $\mu\text{m}$

20  $\mu\text{m}$

圖5-5 AS-GROWN 表面写真及劈開断面写真

(a)  $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb} - \text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$  (Lattice Matched)

(b)  $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb} - \text{GaSb}$  (Lattice Mismatched)

$Ga_{1-y}Al_ySb$  の組成と格子定数の関係がベガードの法則に従うことが確認された。したがって、特定の組成 ( $Im_{0.07}Ga_{0.93}Sb - Ga_{0.3}Al_{0.7}Sb$ ) だけに限らず、任意の組成において格子整合をとることができる。

図5-5に示した表面形状を比較してみると格子不整合が大きい状態(b)には、格子整合がとれた状態(a)では観察されない明らかな凹凸があらわれている。これはGaAlSb層と一層目のGaSb層との間で発生した格子不整合の悪影響が成長層の表面にまでおよんでいるものと考えられる。したがって、良好なヘテロ接合が形成されているとは考えられない。素子として利用する場合、表面が平坦であることは大切である。もし、フォトダイオードの表面に凹凸があると、表面で乱反射が生じ、入射光量が平坦な場合より減少するからである。また、電極を付ける場合も表面が平坦であることが必要である。ヘテロ接合界面で格子整合をとることにより表面状態が良くなることがわかった。

今後、さらに詳細に検討するためには、界面でのエッチピット密度の測定あるいはX線トポグラフィ等を用いて界面での格子欠陥の状態を調べる必要があるだろう。

## 第5章の参考文献

- 1) G. Motosugi and T. Kagawa: J. Crystal Growth  
49 (1980) 102
- 2) 竹田、米田、佐々木: 第27回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1980) p.102
- 3) 宮本信雄: "半導体研究 12巻" 財団法人半導体  
研究振会編、工業調査会発行 (1976)p.251

## 第6章 フォトダイオードの設計

GaAlSb層が窓効果を示す波長領域の光は、GaAlSb層ではほとんど減衰せずにInGaSb層に入射する。その光量子の数を $F_0$ とする。この入射光量子は、InGaSb層に入ると吸収される。InGaSb-GaAlSbヘテロ接合界面を0とし、InGaSb層内に界面から距離 $x$ 入った位置での光量子数は、 $F_0 \exp(-\alpha_2 x)$ となる。ここで $\alpha_2$ は、InGaSbの吸収係数である。 $x \sim (x+dx)$ でのキャリアの発生割合 $g \cdot dx$ は、光量子1個に対してキャリアとしての電子-正孔の1対が発生するなら

$$g = \frac{d}{dx} \{ F_0 \exp(-\alpha_2 x) \}$$

$$= \alpha_2 F_0 \exp(-\alpha_2 x) \quad (6.1)$$

となり<sup>14)</sup>、 $g$ 対 $x$ の関係は、図6-1となる。

キャリアの発生は、界面付近が大きい。この位置に空乏層を広げれば、発生キャリアの多くが光電流になるので効率を高くできる。そ

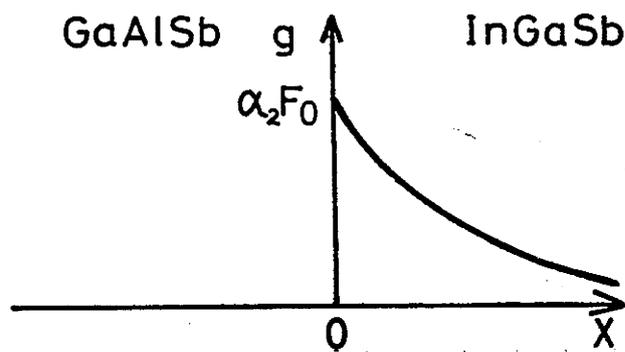


図6-1 キャリアの発生割合 $g$ とInGaSb層内の距離 $x$ の関係

のためには p-n 接合をヘテロ界面に形成し、空乏層を InGaSb 層内に確実に広げる構造がよい。またこの構造は、p-n 接合とヘテロ界面が一致しているので、2層成長により製できる。この場合格子整合をとり、ヘテロ界面で発生する結晶欠陥を少なくする必要がある。

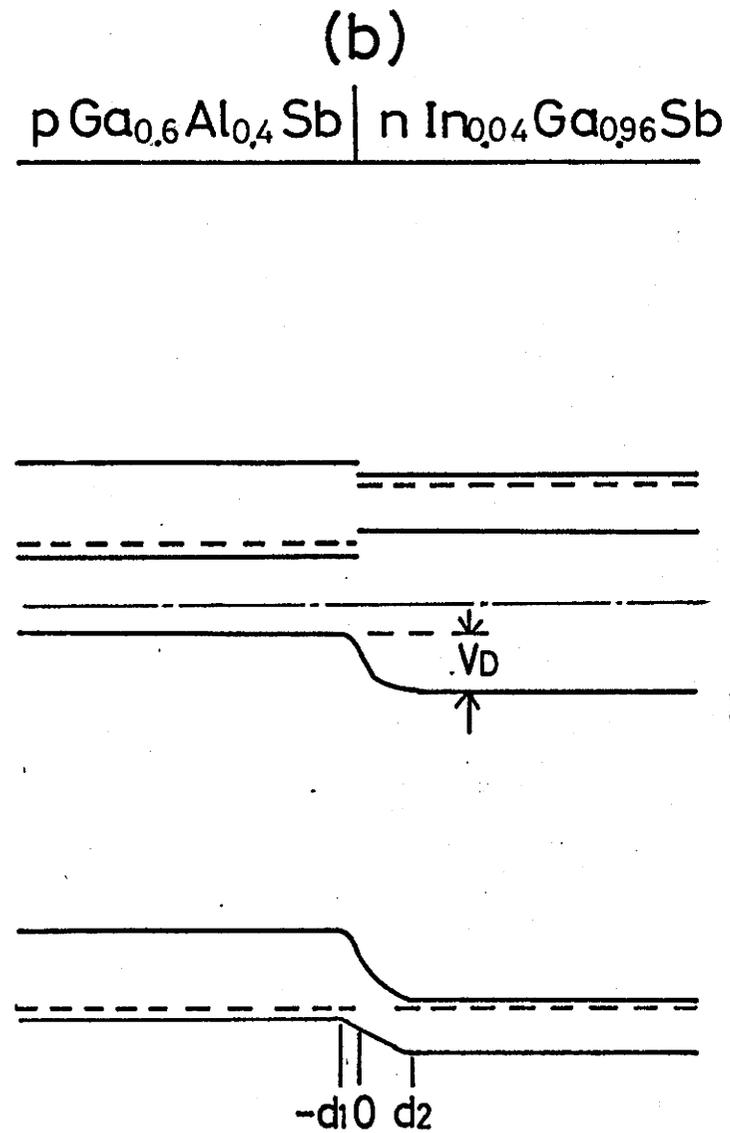
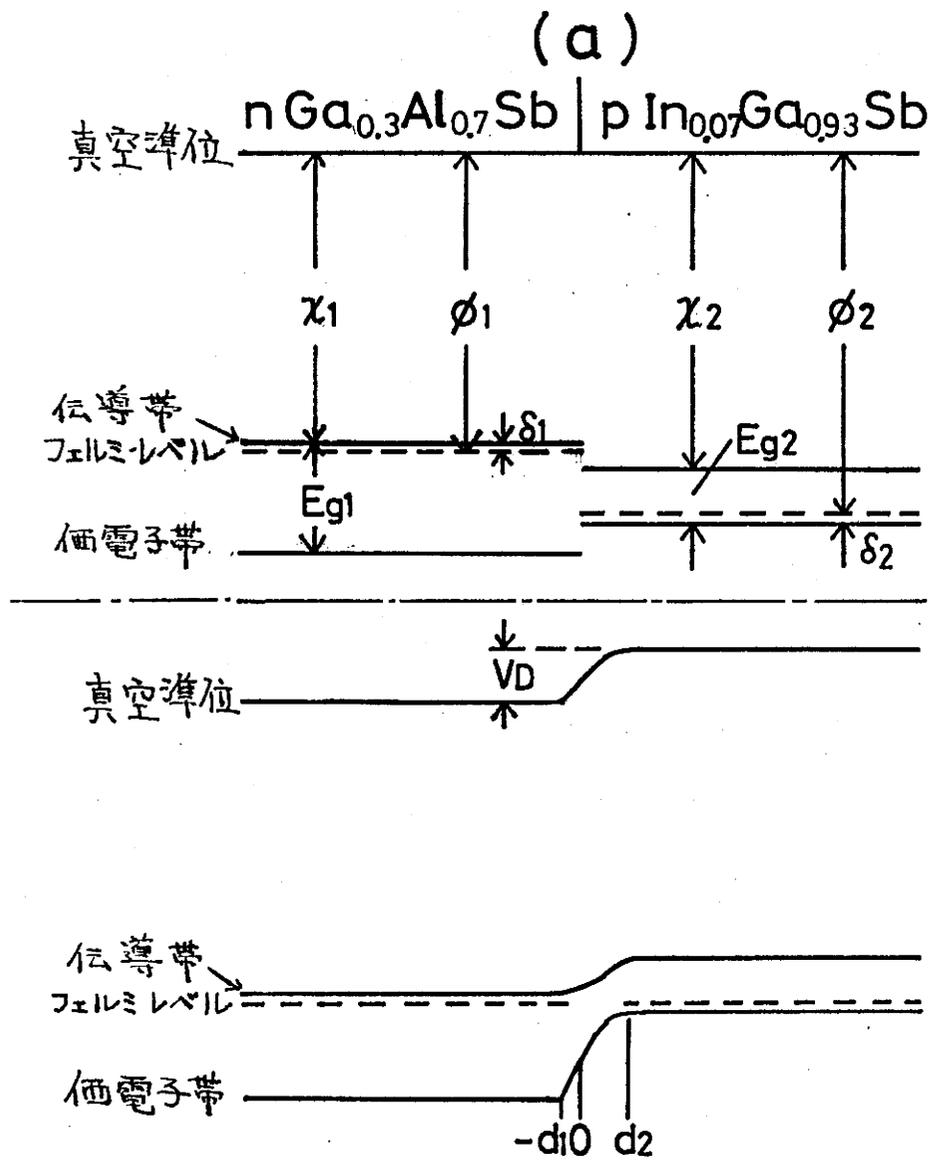
そのバンドモデルを図6-2に示す。伝導形の組み合わせとして pInGaSb-nGaAlSb と nInGaSb-pGaAlSb の2通りが考えられるので、その両方について考える。pIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Sb-nGa<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>Sb 接合の組成は、第7章で述べる試作フォトダイオードに合わせて  $x=0.07$ 、 $y=0.7$  とし、nIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Sb-pGa<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>Sb 接合の組成は、第8章で述べる試作フォトダイオードに合わせて  $x=0.04$ 、 $y=0.4$  とする。

## 6-1 空乏層幅と不純物濃度

フォトダイオードの効率ならびに応答速度は、空乏層幅に依存する。空乏層幅は、接合近傍の不純物濃度に依存する。その関係は、接合部の空乏層に関するポアソン方程式を解くことによって求まる。それにはまず拡散電位  $V_0$  を知る必要がある。

### 1) pInGaSb-nGaAlSb 接合

図6-2(a)のバンドモデルからわかるように、拡散電位は両者の仕事関数  $\phi_1$ 、 $\phi_2$  の差<sup>2)</sup>である。



$\chi$ : 電子親和力  
 $\phi$ : 仕事関数  
 $E_g$ : 禁制帯幅  
 $V_D$ : 拡散電位  
 $d$ : 空乏層幅

図6-2  $p\text{InGaSb}-n\text{GaAlSb}$  ヘテロ接合と  $n\text{InGaSb}-p\text{GaAlSb}$  ヘテロ接合のバンドモデル図

$$\begin{aligned}
 V_0 &= \frac{1}{q} (\phi_2 - \phi_1) \\
 &= \frac{1}{q} (\chi_2 - \chi_1) - \frac{1}{q} (\delta_1 + \delta_2) \quad (6.2)
 \end{aligned}$$

ただし、 $E_{g1}$ 、 $E_{g2}$  : 禁制帯幅  $\chi_1$ 、 $\chi_2$  : 電子親和力

(添字 1 は GaAlSb、2 は InGaSb に対応する)

$\delta_1$  : GaAlSb における伝導帯下端とフェルミレベルの差

$\delta_2$  : InGaSb における価電子帯上端とフェルミレベルの差

$\delta_1$ 、 $\delta_2$  は次式で表される。

$$\delta_1 = kT \ln \left( \frac{2(2\pi m_{n1}^* kT/h^2)^{3/2}}{N_1} \right) \quad (6.3)$$

$$\delta_2 = kT \ln \left( \frac{2(2\pi m_{p2}^* kT/h^2)^{3/2}}{N_2} \right) \quad (6.4)$$

ただし  $m_{n1}^*$  : GaAlSb の電子の実効質量

$m_{p2}^*$  : InGaSb の正孔の実効質量

$N_1$  : GaAlSb の不純物濃度

$N_2$  : InGaSb の不純物濃度

(6.3)、(6.4) 式を (6.2) 式に代入して次式を得る。

$$V_0 = \frac{1}{q} (\chi_2 - \chi_1 + E_{g2}) - \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{4(2\pi kT/h^2)^3 (m_{n1} m_{p2})^{3/2}}{N_1 N_2} \right) \quad (6.5)$$

$\chi_1, m_{n1}^*$  は GaSb の値と AlSb の値を組成比で内分した値を使用し、また  $\chi_2, E_{g2}, m_{p2}$  は GaSb の値と InSb の値を組成比で内分した値を使用した。その各値を表 6-1 に示す。またその値を用いて計算した結果を図 6-3 (a) に示す。

## 2) nInGaSb-pGaAlSb 接合

図 6-2 (b) からわかるように、拡散電位は仕事関数  $\phi_1, \phi_2$  の差である。

$$V_0 = \frac{1}{q} (\phi_1 - \phi_2)$$

$$= \frac{1}{q} \{ (\chi_1 - \chi_2 + E_{g1}) - (\delta_1 + \delta_2) \} \quad (6.6)$$

表 6-1 計算に使用した物理定数

	$E_g$ (eV)	$\chi$ (eV)	$m_p^*/m_0$	$m_n^*/m_0$	$\epsilon$
AlSb	1.589 <sup>4)</sup>	3.65 <sup>6)</sup>	0.4 <sup>7)</sup>	0.11 <sup>9)</sup>	14.4 <sup>12)</sup>
nAl <sub>0.7</sub> Ga <sub>0.3</sub> Sb	1.402	3.77	0.397	0.091	14.8
pAl <sub>0.4</sub> Ga <sub>0.6</sub> Sb	1.151	3.90	0.394	0.072	15.2
GaSb	0.722 <sup>4)</sup>	4.06 <sup>6)</sup>	0.39 <sup>8)</sup>	0.047 <sup>10)</sup>	15.69 <sup>13)</sup>
nIn <sub>0.04</sub> Ga <sub>0.96</sub> Sb	0.700	4.08	0.38	0.046	15.79
pIn <sub>0.07</sub> Ga <sub>0.93</sub> Sb	0.660	4.10	0.375	0.045	15.85
InSb	0.17 <sup>5)</sup>	4.59 <sup>6)</sup>	0.18 <sup>9)</sup>	0.0136 <sup>11)</sup>	17.88 <sup>13)</sup>

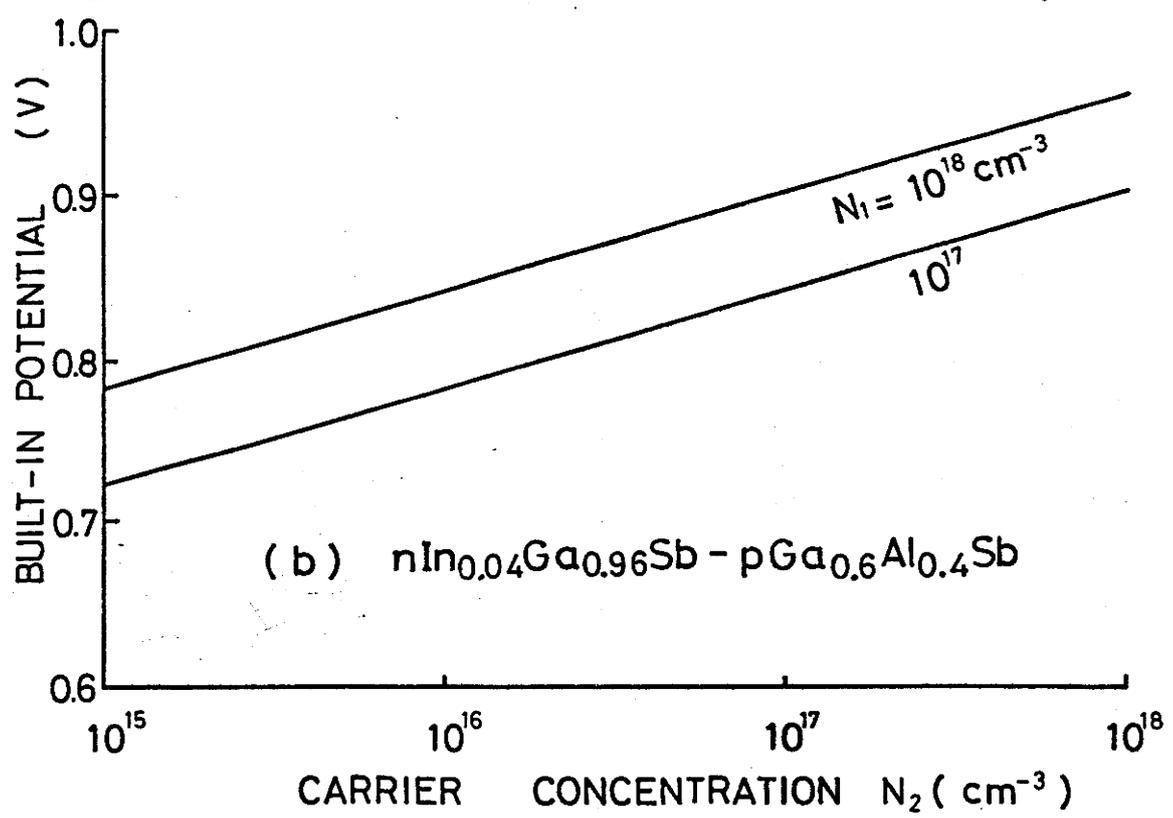
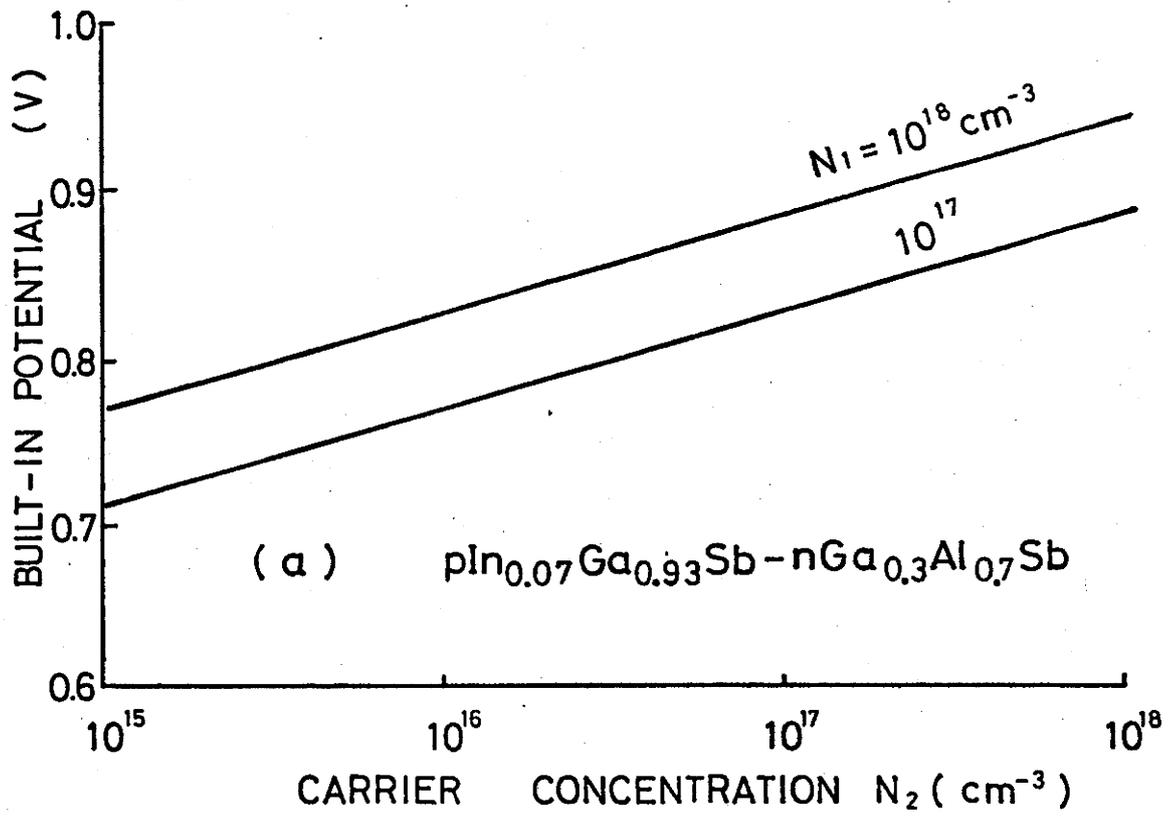


図6-3 Built-in Potentialのキャリア濃度依存性

ただし

$\delta_1$ : GaAlSbにおける価電子帯上端とフェルミレベルの差

$\delta_2$ : InGaSbにおける伝導帯下端とフェルミレベルの差

$\delta_1$ 、 $\delta_2$ は次式で表される。

$$\delta_1 = kT \ln \left( \frac{2(2\pi m_{p1}^* kT/h^2)^{3/2}}{N_1} \right) \quad (6.7)$$

$$\delta_2 = kT \ln \left( \frac{2(2\pi m_{n2}^* kT/h^2)^{3/2}}{N_2} \right) \quad (6.8)$$

ただし  $m_{p1}^*$ : GaAlSbの正孔の実効質量

$m_{n2}^*$ : InGaSbの電子の実効質量

(6.7)(6.8)式を(6.6)式に代入して次式を得る。

$$V_0 = \frac{1}{q} (\chi_1 - \chi_2 + E_{g1}) - \frac{kT}{q} \left( \frac{4(2\pi kT/h^2)^3 (m_{p1}^* m_{n2}^*)^{3/2}}{N_1 N_2} \right) \quad (6.9)$$

$E_{g1}$ 、 $m_{p1}^*$ はGaSbの値とAlSbの値を組成比で内分した値を使用し、 $m_{n2}^*$ はGaSbの値とInSbの値を組成比で内分した値を使用した。その各値を表6-1に示す。計算結果を図6-3(b)に示す。

以上によつて拡散電位が得られたので、この拡散電位を使用して空乏層と不純物濃度の関係をポアソン方程式

を解いて求める。

GaAlSb層でのポアソン方程式は、

$$\frac{d^2 V_1}{dx^2} = -\frac{\rho_1}{\epsilon_1 \epsilon_0} \quad (6.10)$$

となる。InGaSb層でのポアソン方程式は、

$$\frac{d^2 V_2}{dx^2} = -\frac{\rho_2}{\epsilon_2 \epsilon_0} \quad (6.11)$$

となる。境界条件として

$$\left. \begin{aligned} x = -d_1 \quad & \frac{dV_1}{dx} = 0 \quad V_1 = 0 \\ x = 0 \quad & \epsilon_1 \frac{dV_1}{dx} = \epsilon_2 \frac{dV_2}{dx} \quad V_1 = V_2 \\ x = d_2 \quad & \frac{dV_2}{dx} = 0 \quad V_2 = V_0 - V_A \end{aligned} \right\} (6.12)$$

を与え(6.10)(6.11)式を解く。

1) pInGaSb-nGaAlSb 接合

この場合、 $\rho_1$ 、 $\rho_2$ は次のようになる。

$$\rho_1 = -q N_1 \quad (6.13)$$

$$\rho_2 = q N_2 \quad (6.14)$$

(6.13) (6.14)式を(6.10) (6.11)式に代入し、(6.12)式で与えられる境界条件を満足する解を求めると次式となる。

$$\left. \begin{aligned} d_1 &= \left[ \frac{2 N_2 \epsilon_1 \epsilon_2 (V_D - V_A)}{q N_1 (\epsilon_1 N_1 + \epsilon_2 N_2)} \right]^{\frac{1}{2}} \\ d_2 &= \left[ \frac{2 N_1 \epsilon_1 \epsilon_2 (V_D - V_A)}{q N_2 (\epsilon_1 N_1 + \epsilon_2 N_2)} \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \right\} (6.15)$$

片側階段接合では  $N_1 \gg N_2$  かなりたち、(6.15)式は次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} d_1 &= \left[ \frac{2 N_2 \epsilon_2 (V_D - V_A)}{q N_1^2} \right]^{\frac{1}{2}} \\ d_2 &= \left[ \frac{2 \epsilon_2 (V_D - V_A)}{q N_2} \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \right\} (6.16)$$

(6.16)式より  $d_1$  は  $d_2$  よりかなり小さいことがわかる。また窓効果領域の光のGaAlSb層での吸収は少ないので、GaAlSb層で励起されるキャリアの光電流に対する寄与は無視できる。効率を求めるためには、InGaSb層側に広がる空乏層幅  $d_2$  を知る必要がある。(6.15)式の  $d_2$  を計算す

るとき、 $\epsilon_1$ としてGaSbの値とAlSbの値を組成比で内分した値14.8を使用し、 $\epsilon_2$ としてGaSbの値とInSbの値を組成比で内分した値15.85を使用した。またGaAlSbの不純物濃度( $N_1$ )は、 $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とした。その計算結果を図6-4に示す。

図6-4の一点鎖線は、降伏がなだれ過程によって生じる場合の値で、次式で近似した<sup>24)</sup>。

$$V_B \cong 60 \left( \frac{E_g}{1.1} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{N_2}{10^{16}} \right)^{-\frac{3}{4}} \quad (6.17)$$

$E_g$ の値は、 $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$ の禁制帯幅0.66 eVを代入した。

## 2) nInGaSb - pGaAlSb 接合

この場合(6.13)(6.14)式は次式となる。

$$\rho_1 = qN_1 \quad (6.18)$$

$$\rho_2 = -qN_2 \quad (6.19)$$

(6.18)(6.19)式を(6.10)(6.11)式に代入して解いた解は(6.15)式になる。pInGaSb-nGaAlSb接合と比較して、代入する値は拡散電位かわずかに違うだけであり、計算結果はほぼ同じだった。なだれ過程によって生じる降伏電圧もほぼ同じだった。

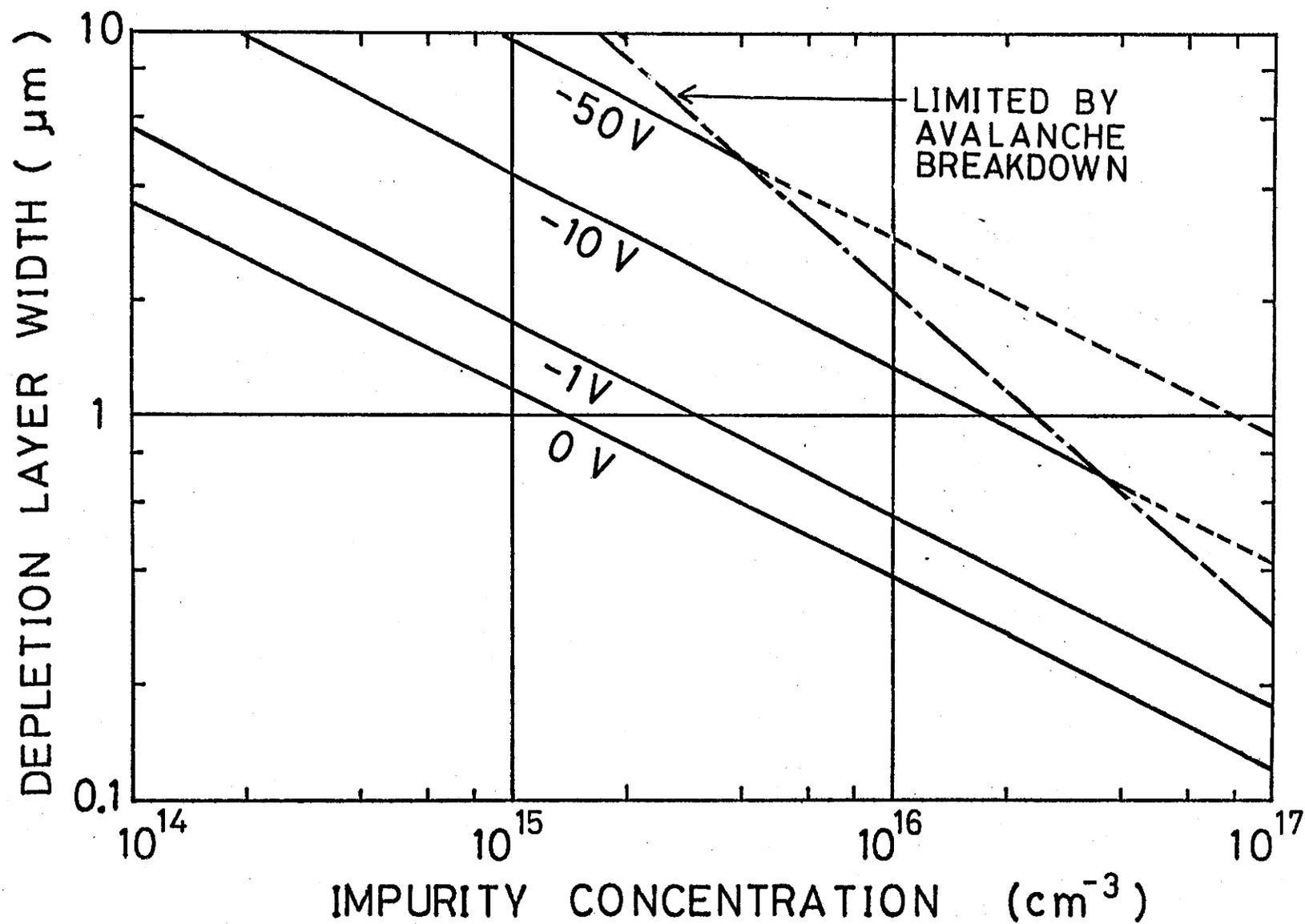


図6-4 空乏層幅の不純物濃度依存性。図中の電圧はバイアス電圧。

## 6-2 分光感度特性

InGaSb-GaAlSbフォトダイオードの分光感度特性は、GaAlSb層の窓効果により、図6-5のようになる。すなわち

効率 $\eta$ は、波長 $\lambda_r$ で立ち上がり、波長 $\lambda_f$ で立ち下がる。

その波長間に感度がある。

$\lambda_r$ はGaAlSb混晶の禁制帯幅

$E_{g1}$ に対応する波長となる。

$E_{g1}$ と組成の関係は、Cheng

ら<sup>4)</sup>によって測定されてい

る。それを図6-6に示す。GaAlSbの組成 $y$ を0から1へ

と変えるにともない、伝導帯の端は $\Gamma \rightarrow L \rightarrow X$ と変化する。

一方 $\lambda_f$ はInGaSb混晶の禁制帯幅 $E_{g2}$ に対応する波長

となる。 $E_{g2}$ と組成の関係<sup>5)</sup>も図6-6に示す。図6-6より

光ファイバ低損失波長領域 $1.1 \sim 1.7 \mu\text{m}$ に分光感度をも

たせるため、 $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$ 層の組成 $y$ は約0.3以上にする

必要のあることがわかる。また7章で述べる $\text{pIn}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}$

$\text{Sb-nGa}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$ フォトダイオードの分光感度は $0.88$

$\sim 1.88 \mu\text{m}$ 波長領域にあり、8章で述べる $\text{nIn}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{Sb}$

$\text{-pGa}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{Sb}$ フォトダイオードの分光感度は $1.08 \sim$

$1.77 \mu\text{m}$ 波長領域にあることが図6-6よりわかる。

フォトダイオードの外部量子効率 $\eta_{\text{ext}}$ は、透過係数、吸収係数、不純物濃度、少数キャリア拡散長、表面再結合速

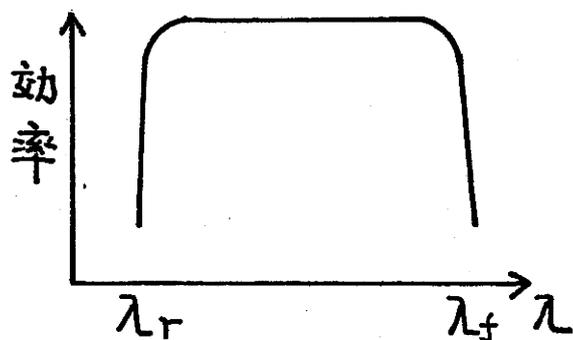


図6-5 分光感度特性例

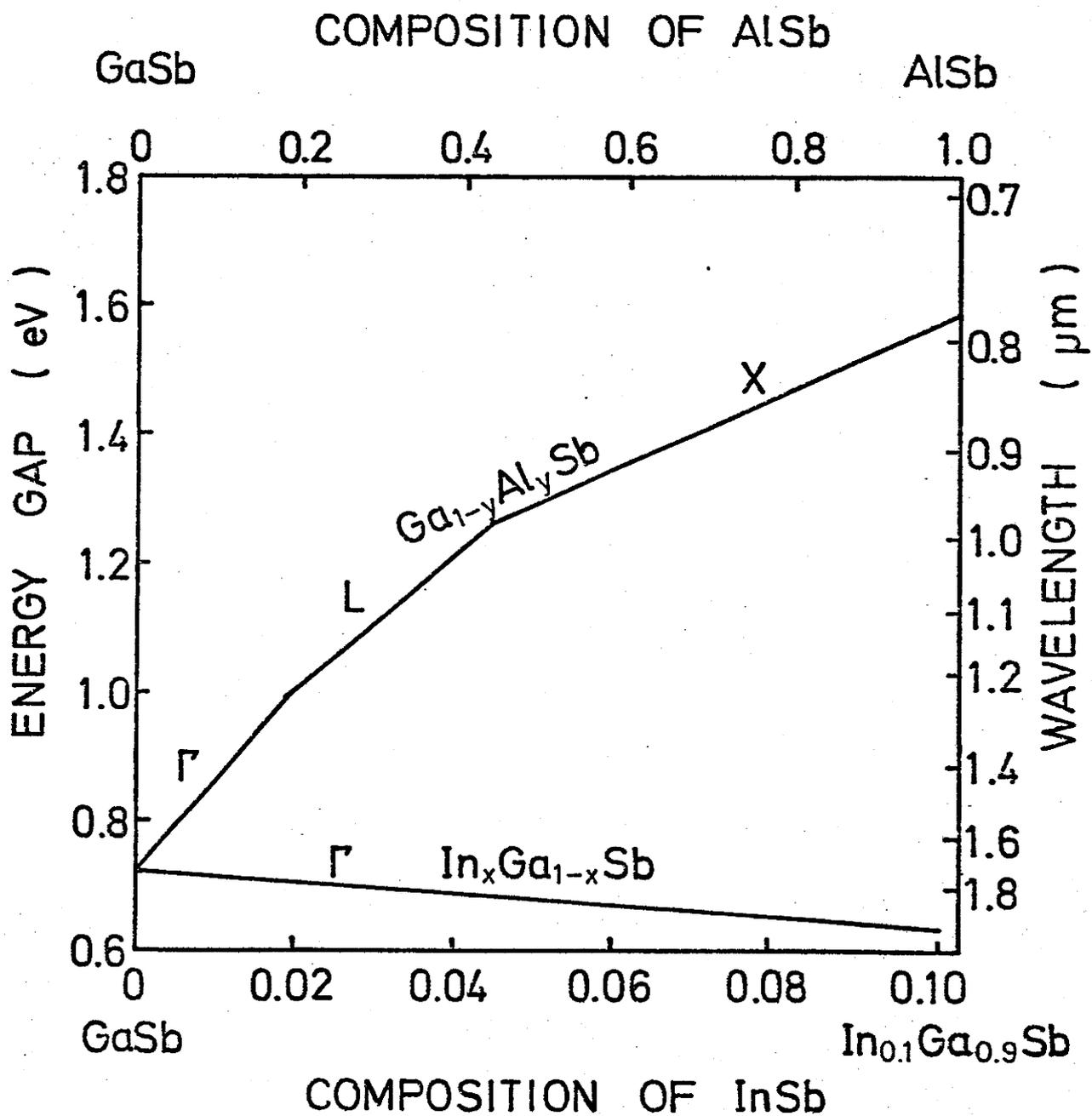


図6-6 InGaSb及びGaAlSbのエネルギー・ギャップの組成依存性

度等の諸因子に基づいて決まる<sup>14,15)</sup>。図6-7に示す構造のフォトダイオードにおいて、GaAlSb層に入射する光量子数を $F_s$ とすると、GaAlSb窓層を透過してInGaSb光活性層に入射する光量子数 $F_0$ は次式となる。

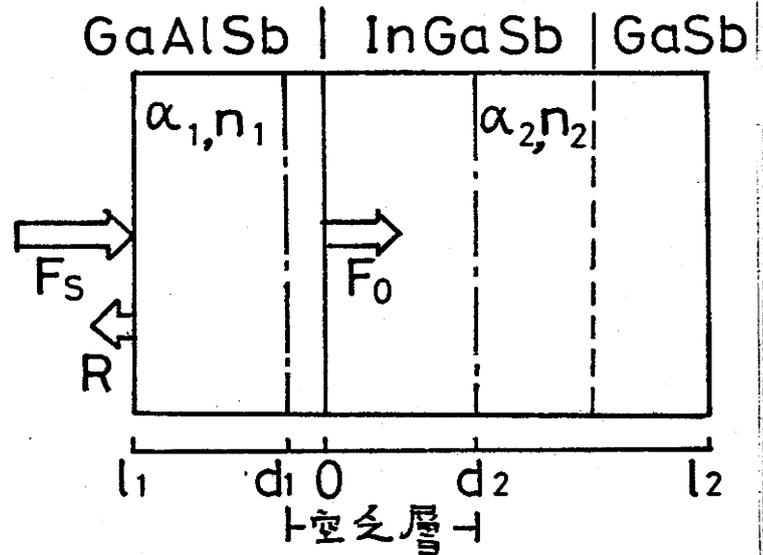


図6-7 フォトダイオードモデル

$$F_0 = F_s T \quad (6.20)$$

ここで $T$ は透過係数<sup>16)</sup>で次式で表される。

$$T = \frac{(1-R_1)(1-R_2)\exp(-2\pi k_1 l_1 / \lambda)}{1-R_1 R_2 \exp(-4\pi k_1 l_1 / \lambda)} \quad (6.21)$$

$$R_1 = \frac{(n_1 - 1)^2 + k_1^2}{(n_1 + 1)^2 + k_1^2} \quad R_2 = \frac{(n_2 - n_1)^2 + (k_2 - k_1)^2}{(n_2 + n_1)^2 + (k_2 + k_1)^2} \quad (6.22)$$

$$k_1 = \frac{\alpha_1 \lambda}{4\pi} \quad k_2 = \frac{\alpha_2 \lambda}{4\pi} \quad (6.23)$$

ただし  $n_1, n_2$ : 屈折率  $k_1, k_2$ : 減衰係数

$\alpha_1, \alpha_2$ : 吸収係数 (添字 1 は GaAlSb, 2 は InGaSb に対応する。)

$L_1$ : GaAlSb 層厚み

また窓層表面での反射率  $R^{16)}$  は、次式で与えられる。

$$R = \frac{R_1 + (1 - 2R_1)R_2 \exp(-4\pi k_1 k_2 L_1 / \lambda)}{1 - R_1 R_2 \exp(-4\pi k_1 k_2 L_1 / \lambda)} \quad (6.24)$$

この透過係数、反射率を計算するために必要な  $n_1$  は、GaSb と AlSb の屈折率の値<sup>17, 18)</sup> を組成比で内分した値を用いた。 $n_2$  は、InGaSb 層が GaSb に近いので GaSb の屈折率を用いた。その値を図 6-8 に示す。 $\alpha_1, \alpha_2$  は、Becker<sup>19)</sup> Ance<sup>20)</sup> の報告を参考にし若干の補正を加えて計算に使用した。その値を図 6-9 に示す。

GaAlSb 層厚を  $10 \mu\text{m}$  とした  $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb} - \text{Ga}_{0.03}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$  接合および  $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{Sb} - \text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{Sb}$  接合の透過係数、反射率を図 6-10 に示す。反射率は、 $0.8 \sim 1.9 \mu\text{m}$  波長領域にて  $0.33 \sim 0.31$  である。 $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb} - \text{Ga}_{0.03}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$  接合の透過係数は、約  $0.86 \mu\text{m}$  で急激に増加する。したがって  $0.86 \mu\text{m}$  以上の波長では InGaSb 光活性層への入射光量が多くなるので、フォトダイオードの効率も増加する。透過係数が増加する波長は、図 6-5 の分光感度特性の心に対応する。 $\lambda_r$  は GaAlSb の組成を変えることにより変わ

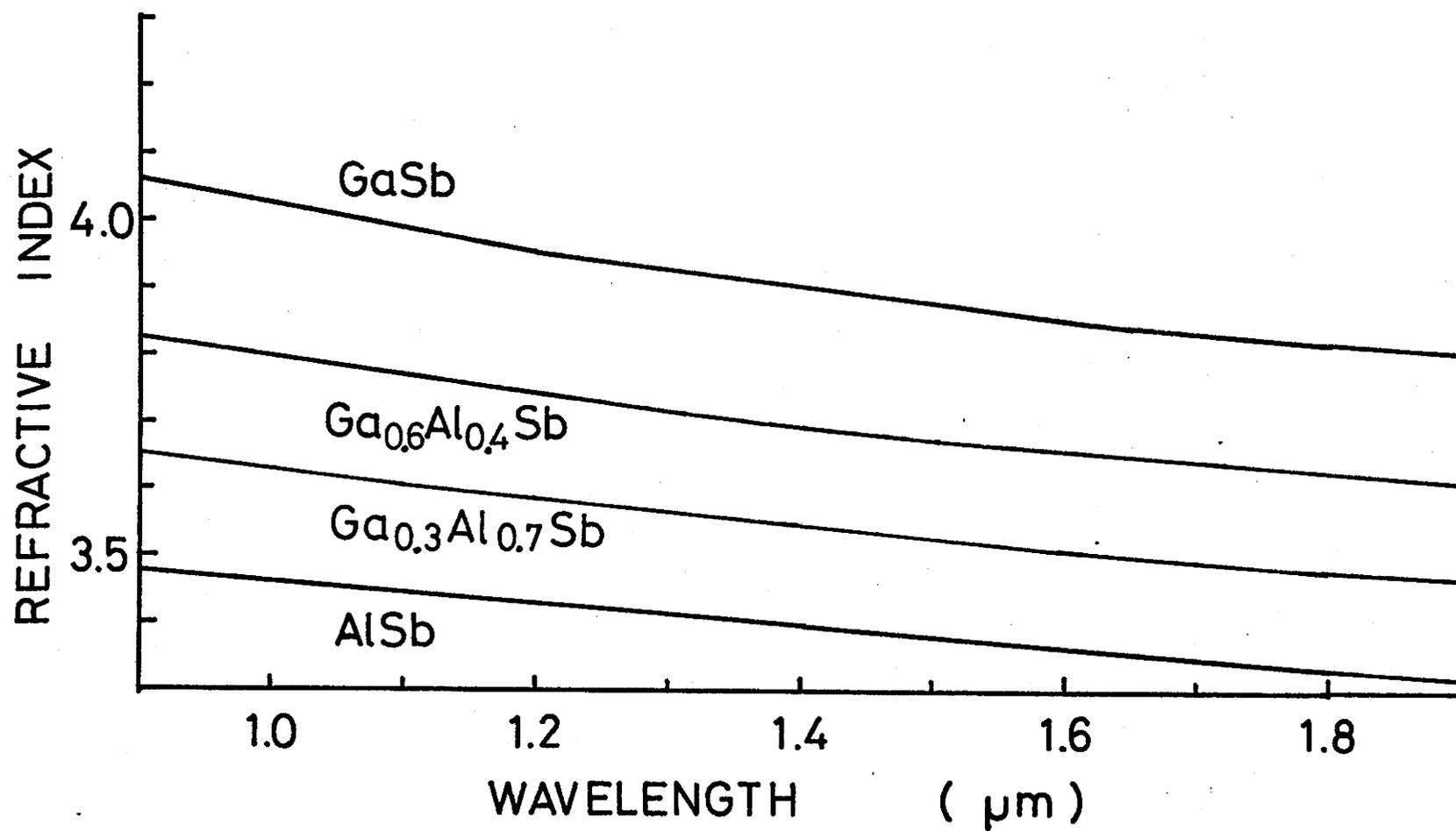


図6-8 屈折率の波長依存性

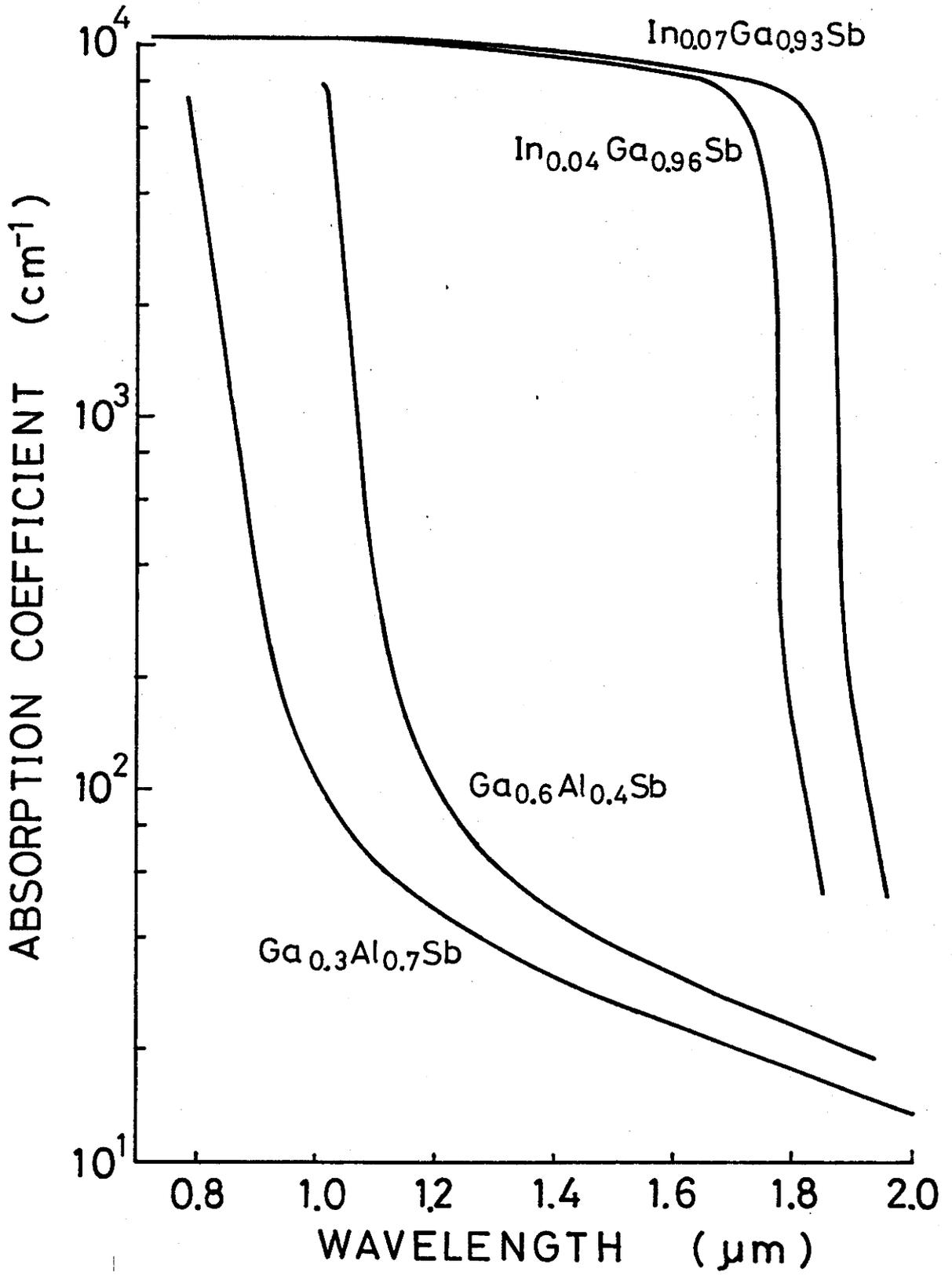


図 6-9 吸収係数の波長依存性

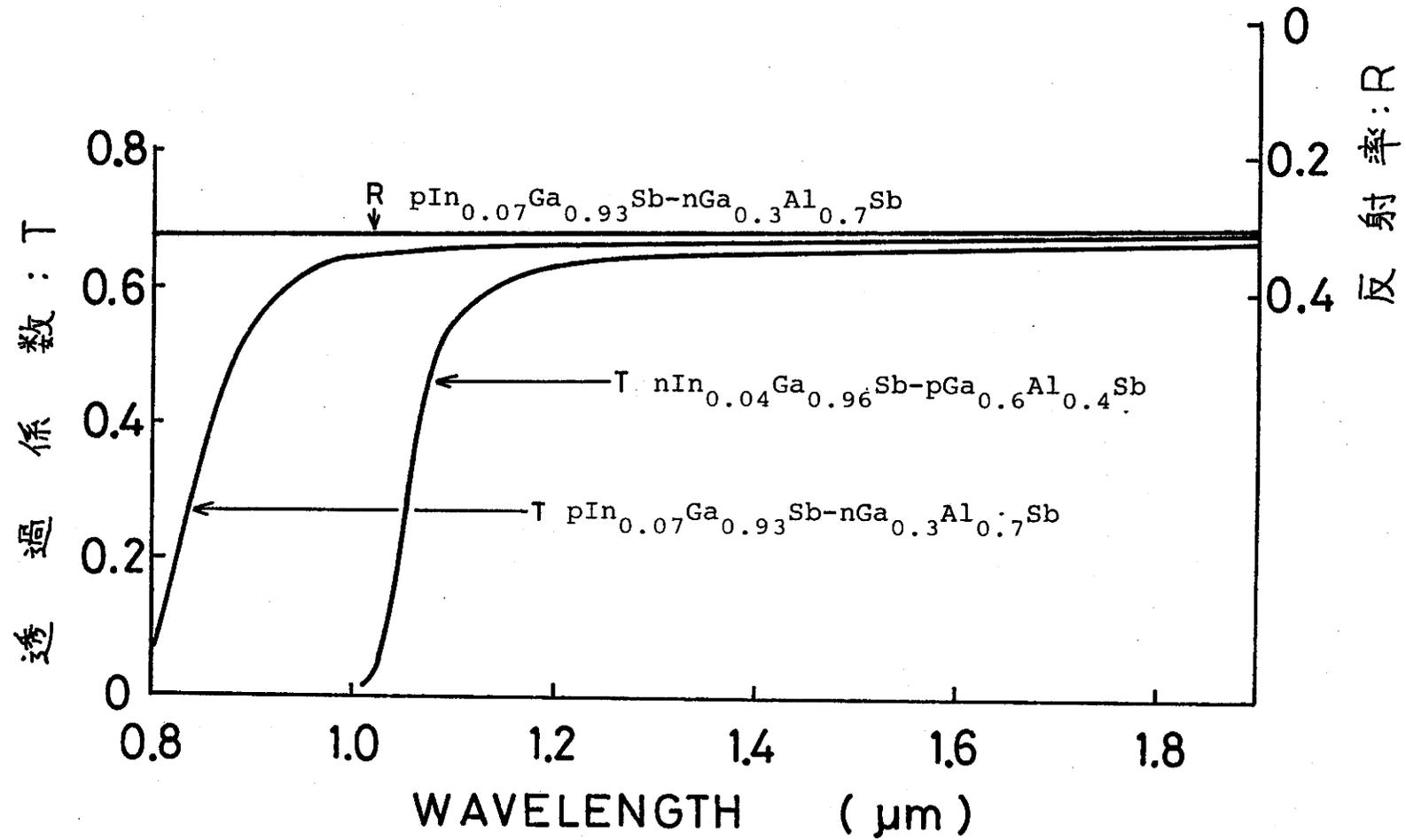


図 6-10 透過係数と反射率の波長依存性

る。In<sub>0.04</sub>Ga<sub>0.96</sub>Sb-Ga<sub>0.6</sub>Al<sub>0.4</sub>Sb接合の透過係数も図6-10に示す。窓効果領域の光に対する透過係数は、0.66~0.68である。

つぎにInGaSb層に入射した光について考え、量子効率を計算する。

### 1) pInGaSb-nGaAlSbフォトダイオード

窓効果領域の光が入射すると、光量子エネルギーhνによって電子-正孔対がInGaSb層で励起される。このうち  
 (I)空乏層では空間電荷による強い電界が存在するため、励起された電子および正孔の大部分がそれぞれnGaAlSb層側、pInGaSb層側へとドリフトする。(II)p形バルク層は、濃度勾配が均一なのでビルトイン(built-in)電界はなく、励起された電子は拡散だけによって空乏層側へ移動する。空乏層端に到達した電子は、空乏層内の強い空間電界によりnGaAlSb層に到達し光電流となる。全光電流は、この2つの領域で発生する光電流を加えた電流である。このように各領域で励起されるキャリアの移動のメカニズムが異なるので、2つの領域に分けて光電流の解析をおこなう。

### (I)空乏層領域

図6-7における $0 < x < d_2$ 領域である。この領域では光によって励起されたキャリアは、再結合することなく全て光電流に寄与すると考えられる。よって光電流の値は、

次式のように発生したキャリアも空乏層全域にわたって積分することで得られる<sup>14)</sup>。

$$\begin{aligned} J_d &= q \int_0^{d_2} \alpha_2 F_0 \exp(-\alpha_2 x) dx \\ &= q F_0 (\exp(-\alpha_2 d_2) - 1) \end{aligned} \quad (6.25)$$

#### (II) バルク層領域

図6-7における  $d_2 < x < l_2$  領域である。このバルク層における光電流は次の二式を連立して解くことにより求められる<sup>14,15)</sup>。バルク層には、ビルトイン電界が存在しないので電界による項はない。

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} + \frac{n}{\tau_n} = \alpha_2 F_0 \exp(-\alpha_2 x) \quad (6.26)$$

$$J_n = q D_n \frac{dn}{dx} \quad (6.27)$$

ただし、 $J_n$ : 電子電流密度     $n$ : 電子密度  
 $\tau_n$ : 電子の寿命     $D_n$ : 電子拡散定数

(6.26)式はキャリア連続の式で、光励起により発生したキャリアは光電流になる成分と再結合で失われる成分があることを示す。(6.27)式は、伝導電流が拡散電流によってなりたっていることを示す。

バルク層表面 ( $x=l_2$ ) における電子密度は、表面再結合速度 ( $s$ ) に依存する。また空気層端 ( $x=d_2$ ) では電子密度を 0 に近似できる。よって次の境界条件がなりたつ。

$$\left. \begin{array}{l} x = d_2 \text{ で } n = 0 \\ x = l_2 \text{ で } D_n \frac{dn}{dx} = -s n \end{array} \right\} (6.28)$$

この境界条件を用いて (6.26)(6.27) 式を連立させて解くと光電流  $J_n$  は、次式となる。

$$J_n = -\frac{q F_0 \alpha_2 L_n}{1 - \alpha_2^2 L_n^2} \left[ \frac{1}{C_2} \left( \alpha_2 L_n - \frac{s L_n}{D_n} \right) \exp(-\alpha_2 l_2) + \left( \frac{C_1}{C_2} - \alpha_2 L_n \right) \exp(-\alpha_2 d_2) \right] (6.29)$$

ここで  $C_1 = \sinh \frac{l_2 - d_2}{L_n} + \frac{s L_n}{D} \cosh \frac{l_2 - d_2}{L_n}$

$$C_2 = \cosh \frac{l_2 - d_2}{L_n} + \frac{s L_n}{D} \sinh \frac{l_2 - d_2}{L_n}$$

$L_n$ : 電子の拡散長 ( $L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$ )

$l_2 \gg d_2$  なので、(第1項)  $\ll$  (第2項) および

$C_1 / C_2 \approx 1$  がなりたつ。

よって

$$J_n = \frac{q F_0 \alpha_2 L_n}{1 + \alpha_2 L_n} \left[ \exp(-\alpha_2 d_2) \right] \quad (6.30)$$

光電流密度  $J_d$ 、 $J_n$  の和が、全光電流密度  $J$  となる。

$$J = J_d + J_n$$

$$= q F_0 \left\{ \exp(-\alpha_2 d_2) - 1 \right\} - q F_0 \frac{\alpha_2 L_n}{1 + \alpha_2 L_n} \exp(-\alpha_2 d_2)$$

$$= q F_0 \left\{ 1 - \frac{1}{1 + \alpha_2 L_n} \exp(-\alpha_2 d_2) \right\} \quad (6.31)$$

pGaAlSb 層で生じる光電流は、窓効果を示す波長領域の光が GaAlSb 層で吸収される割合が少ないこと、および空乏層が主として InGaSb 層に広がっているという理由により省略できる。したがって、フォトダイオードの光電流の近似式としては、(6.31)式で十分である。(6.33)式より外部量子効率( $\eta$ )は次式で表される。

$$\eta = T \left\{ 1 - \frac{1}{1 + \alpha_2 L_n} \exp(-\alpha_2 d_2) \right\} \quad (6.32)$$

内部量子効率( $\eta_i$ )は、次式で表される。

$$\eta_i = \frac{\eta}{T} = 1 - \frac{1}{1 + \alpha_2 L_n} \exp(-\alpha_2 d_2) \quad (6.33)$$

電子の拡散長( $L_n$ )をパラメータとして、内部量子効率( $\eta_i$ )の空乏層幅( $d_2$ )依存性を計算する。InGaSbの吸収係数は、図6-9の値を用いる。 $\alpha_2$ が $9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ である場合の $\eta_i$ の $d_2$ 依存性を図6-11に示す。

図において $L_n = 0$ の値は、InGaSb層内に入射した光量子数 $F_0$ に対する、空乏層内で吸収され光電流も発生する成分の比率を示す。たとえば図6-11において空乏層幅を $1 \mu\text{m}$ とすると $0.59 F_0$ に相当する光量子が空乏層内で吸収され光電流となる。 $L_n \neq 0$ の値は、バルク層で発生する光電流が加わった場合である。バルクで発生する光電流成分は、 $L_n = 0$ の値と $L_n \neq 0$ の値の差である。たとえば空乏層幅 $1.0 \mu\text{m}$ 、 $L_n = 0.4 \mu\text{m}$ の時のバルク層での光電流は、 $0.11 F_0$ である。また図より空乏層幅 $d_2$ を増加する程、内部量子効率が高くなることかわかる。空乏層幅を効率と応答速度の制約から定まる最適幅としたPIN構造フォトダイオードが光通信用受光素子として実用可能である。空乏層幅が約 $2 \mu\text{m}$ あれば内部量子効率は約 $0.8$ となり、高効率といえる。そのためには、InGaSb層の不純物濃度を約 $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下にする必要のあることが図6-4よりわかる。

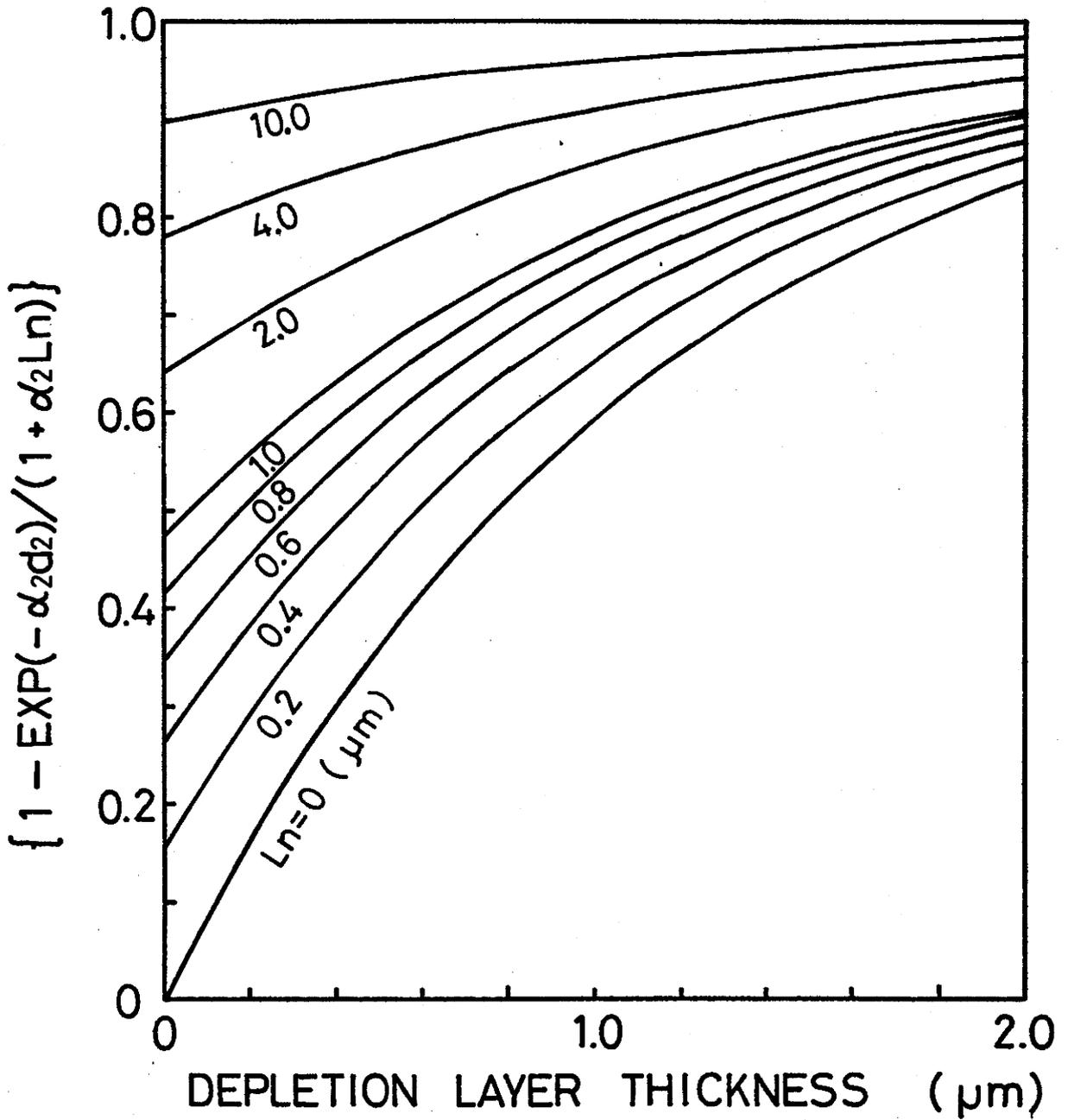


図6-11 内部量子効率  $\{1 - \text{EXP}(\alpha_2 d_2) / (1 + \alpha_2 L_n)\}$  の空乏層幅依存性。パラメータは電子の拡散長である。InGaSbの吸収係数 $\alpha_2$ は、 $9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ である。

2)  $n\text{InGaSb} - p\text{GaAlSb}$  フォトダイオード

前に述べた  $p\text{InGaSb} - n\text{GaAlSb}$  フォトダイオードと同様窓効果領域の光が  $\text{InGaSb}$  層に入射すると光量子エネルギー  $h\nu$  によって電子・正孔対が励起される。このうち (I) 空乏層では、空間電荷による電界により、励起された電子および正孔の大部分がそれぞれ  $n\text{InGaSb}$  層側、 $p\text{GaAlSb}$  層側へドリフトする。(II)  $n\text{InGaSb}$  バルク層では、励起された電子は拡散だけによって空乏層側へ移動する。

## (I) 空乏層領域

この領域で発生する光電流の値は、 $p\text{InGaSb} - n\text{GaAlSb}$  フォトダイオード同様、発生したキャリアを空乏層全域にわたって積分することで得られ、(6.25)式で表される。

## (II) バルク層領域

この領域で発生する光電流は、次の2式を連立して解くことにより求まる。

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} + \frac{p}{\tau_p} = \alpha_2 F_0 \exp(-\alpha_2 x_2) \quad (6.34)$$

$$J_p = -q D_p \frac{dp}{dx} \quad (6.35)$$

ただし  $J_p$ : 正孔電流密度     $p$ : 正孔密度  
 $\tau_p$ : 正孔の寿命         $D_p$ : 正孔拡散定数

次の境界条件が成り立つ。

$$\left. \begin{array}{l} x = d_2 \text{ で } p = 0 \\ x = l_2 \text{ で } D_p \frac{dp}{dx} = -S_p \end{array} \right\} (6.36)$$

$p\text{-InGaSb}-m\text{-GaAlSb}$  フォトダイオードの場合と同様の近似をして、内部量子効率を最終的に次式とする。

$$\eta_i = 1 - \frac{1}{1 + \alpha_2 L_p} \exp(-\alpha_2 d_2) \quad (6.37)$$

ここで  $L_p$  は正孔の拡散長であり、 $L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$  で表される。  
(6.33)式と比較して、 $L_n$  が  $L_p$  におきかかっているだけなので、図6-11の  $L_n$  を  $L_p$  に読みかえることにより、内部量子効率の空乏層幅依存性がわかる。

### 6-3 応答時間

空乏層内で光励起キャリアが生じる場合、フォトダイオードの応答時間は、次の2つの制限のうち遅い方により支配される<sup>21)</sup>。

1) 空乏層容量Cと直列抵抗 $R_s$ 、ならびに負荷抵抗 $R_L$ による $C(R_s+R_L)$ 時定数

(2) 光励起キャリアが、空乏層を走行する時間

これらについて考える。

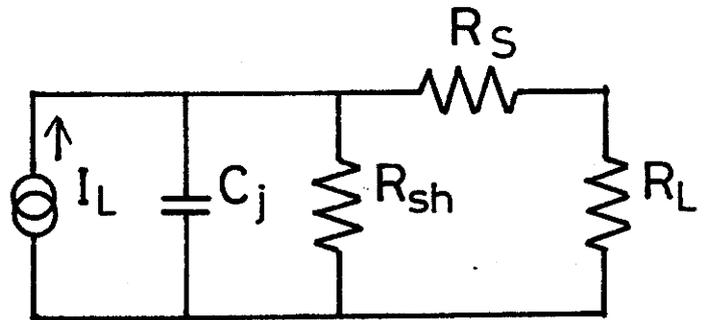
(1) CR時定数

ダイオードの等価回路<sup>22)</sup>は、図6-13のようになる。

図において $R_s$ は、オーミック接触抵抗、バルクの抵抗等の和である。接合容量 $C_j$ とによりCR時定数を決める直列抵抗 $R$ は、 $R_{sh} \gg (R_s + R_L)$ とできるので、 $R_s + R_L$ となる。

すなわち。

$$R = R_s + R_L \quad (6.38)$$



となる。応答時間 $T_{RC}$ を出力信号が $e^{-1}$ 値の10%から90%に立ち上がる時間

$I_L$ : 光電流  
 $C_j$ : 接合容量  
 $R_{sh}$ : 並列抵抗  
 $R_s$ : 直列抵抗  
 $R_L$ : 負荷抵抗

とすると、 $T_{RC}$  図6-12 フォトダイオードの等価回路

は次式となる。

$$T_{RC} = 2.2 C_j R \quad (6.39)$$

片側階段接合の場合は、次式で近似できる。

$$T_{RC} = 2.2 A \left( \frac{\epsilon \beta N_B}{2(V_D - V_A)} \right)^{\frac{1}{2}} R \quad (6.40)$$

ただし  $A$  : 接合面積  $\epsilon$  : 誘電率

$N_B$  : 不純物濃度  $V_A$  : 印加電圧

(6.39)式において、接合面積( $A$ )が光ファイバの断面積に等しく  $A = \pi \times (50 \times 10^{-6})^2 = 7.85 \times 10^{-9} \text{m}^2$  とし、

$V_D = 0.5 \text{V}$ 、 $V_A = 0 \text{V}$ 、 $\epsilon = 1.398 \times 10^{-10} \text{Fm}^{-1}$ 、 $\beta = 1.6 \times 10^{19} \text{C}$

を代入し、 $R$ を5、10、20 $\Omega$ とし、計算した結果を図

6-14に示す。図および(6.37)式よりCR時定数を小さく

するには、(1)面積を小さくする、(2)不純物濃度を下げ

る、(3)逆バイアスを印加する、(4) $R$ を小さくする必要

があることがわかる。しかし(2)および(3)により空乏層

幅を広げると、走行時間が長くなる。次にこの走行時

間について考える。

## (2) 走行時間

キャリアが空乏層を通過する時間 $T_t$ は、キャリアが空乏層を飽和速度 $v_s$  (Si, Ge, GaAsの飽和速度にほぼ同じと考え、 $v_s \approx 10^7$  cm/sとおく<sup>23)</sup>)で通過する。また片側階段接合であるとして近似すると、次式で表される。

$$T_t = \frac{1}{v} \left( \frac{2\epsilon(V_D - V_A)}{q N_B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.41)$$

計算結果を図6-14に示す。図よりフォトダイオードの応答時間を制限する要因がわかる。

以上の検討では、空乏層内で光励起キャリアが生じる場合を考えていた。次に光励起キャリアが空乏層外で生じる場合について考える。この場合遅い拡散過程のために、光パルス応答に裾ひきが生じ、立ち下がり時間を長くする。したがって、光励起キャリアは空乏層内で発生させるほうが応答時間を短くできる。

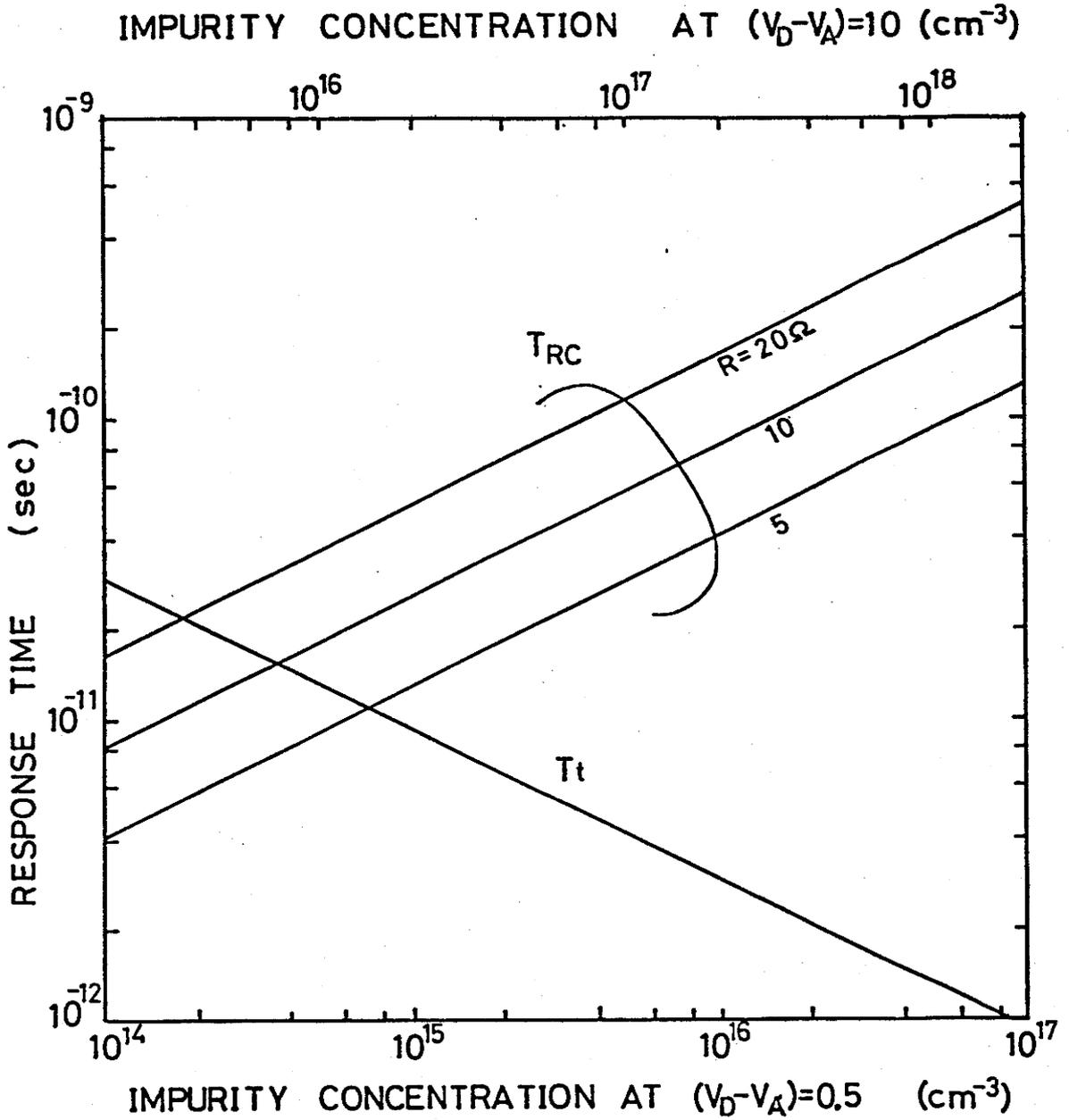


図 6-13  $T_{RC}$  と  $T_t$  の不純物濃度依存性。図中の  $R$  は直列抵抗、 $V_0$  は Built in Potential、 $V_A$  は印加電圧である。

## 第6章の参考文献

- 1) K. Nishida, K. Taguchi and Y. Matsumoto: Appl. Phys. Lett. 35 (1979)
- 2) 例えば, A. G. Milnes and D. L. Feucht 著 酒井善雄, 高橋清, 森泉豊栄, 訳 "半導体ヘテロ接合" (森北出版, 1974) p5
- 3) S. M. Sze: "Physics of Semiconductor Devices" (Wiley-Interscience, 1969) p.25
- 4) K. Y. Cheng, G. L. Pearson, R. S. Bauer and D. J. Chadi: Bull. Am. Phys. Soc. 21 (1976) 365
- 5) D. Auvergne, J. Camassel, H. Mathieu and A. Joullie: J. Phys. Chem. Solids 35 (1974) 133
- 6) A. G. Milnes and D. L. Feucht: "Heterojunction and Metal-Semiconductor Junctions" (Academic Press 1972) p.8
- 7) F. D. Reid and R. K. Willardson J. Electron. and Control, 5 (1958) 54
- 8) H. N. Leifer and W. C. Dunlap: Phys. Rev. 95 (1954) 51
- 9) 大石嘉雄, 浜川圭弘, 白藤純嗣: "半導体物性II" (朝倉書店 1977)
- 10) T. C. Cetas, C. R. Tilford and C. A. Swenson: Phys. Rev. 174 (1968) 335
- 11) R. A. Isaacson: Phys. Rev. 169 (1968) 312

- 12) D. Shaw and H. D. Mckell: Brit. J. Appl. Phys. 14 (1963) 295
- 13) M. Hass and B. W. Henvis: J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 1099
- 14) J. P. Donnelly and A. G. Milnes: Int. J. Electron. 20 (1966) 295
- 15) K. Takahashi: Int. J. Electron. 26 (1969) 253
- 16) 例えば、J. I. Pankove 著, 西沢潤一, 須藤建, 石田勝彦, 奥野保男訳: “半導体中における光過程” (近代化学社, 1974) p.103
- 17) D. F. Edward and G. S. Hayne: Optical Soc. of America 49 (1959) 412
- 18) B. O. Seraphin and H. E. Bennett: “Semiconductors and Semimetals” Eds. Willardson and Beer, (Academic Press, 1966) Vol.3 p.644
- 19) W. N. Becker, A. K. Ramdays and H. Y. Fan: J. Appl. Phys. 32 (1961) 2094
- 20) C. Ance, J. Robin, A. Nguyen Van Mau and G. Bougnot: Solid State Commun. 15 (1974) 1295
- 21) H. David Law, K. Nakano and Louis R. Tomasetta: IEEE J. Quantum Electron. QE 15 (1979) 549
- 22) G. E. Stillman and C. M. Wolfe: “Semiconductors and Semimetals” Eds. R. K. Willardson and A. C. Beer (Academic Press, New York, 1977)

Vol. 12 p.293

23) S. M. Sze: "Physics of Semiconductor Devices"  
(Wiley-Interscience, 1969) p. 59

24) S. M. Sze: "Physics of Semiconductor Devices"  
(Wiley-Interscience, 1969) p. 114

5

5

10

10

15

15

20

20

## 第7章 pInGaSb-nGaAlSbフォトダイオード

X線回折で格子整合を確認した  $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}-\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$  ヘテロ接合に、p-n接合を形成しフォトダイオードを試作した。高効率フォトダイオードを製作するためには、6-2で述べたごとくInGaSb層の不純物濃度を約  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  以下にする必要がある。不純物濃度が  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  以下のInGaSb層を成長するのに、その伝導形はp形でもn形でもよい。一方北條ら<sup>2)</sup>は、アンドーゾ  $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{Sb}$  層にてp形の  $5.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  の低いキャリア濃度を得ている。筆者らは、 $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$  層についても同様にアンドーゾで  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  オーダのキャリア濃度を得られると考え、その伝導形をp形とする。その場合には、 $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$  層の伝導形はn形としなければならない。この章ではこのpIn<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Sb-nGa<sub>0.3</sub>Al<sub>0.7</sub>Sbフォトダイオードの製作法および特性について述べる。

### 7-1 不純物濃度制御

アンドーゾ  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  混晶の伝導形は、組成が  $0 \leq x \leq 0.16$  の範囲でp形となることを三木ら<sup>1)</sup>が報告しているように、アンドーゾ  $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$  層の伝導形はp形となった。第4章で述べた結晶成長法により  $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  の不純物濃度が得られた。低い不純物濃度の

InGaSb層を成長するので、In、Ga、GaSb各材料のエッチング処理や取り扱いには注意し、成長用溶液に不純物が入らないようにした。

一方、 $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$ 層の伝導形は、 $n$ 形としなければならない。アンドーポ $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$ は、キャリア濃度 $\sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の $p$ 形伝導を示すので、ドナー不純物を添加しなければならない。ドナー不純物としてVI族元素のS、SeおよびTeがある。これらの各元素の成長温度480°Cでの蒸気圧は、S -  $10^3 \text{ mmHg}$ 、Se -  $30 \text{ mmHg}$ 、Te -  $0.35 \text{ mmHg}$ <sup>3)</sup>であり、Teの値が3元素のなかで一番低い。蒸気圧が低いと成長中に蒸気となって蒸発する量が少ないので、GaAlSb層のTe濃度を制御しやすい。また、蒸発してInGaSb溶液に達し、InGaSb溶液を汚染する程度も少ない。このような理由によりドナー不純物としてTeを選び、溶液中のTe濃度とキャリア濃度の関係を調べた。すなわち、種々のTe濃度のGa溶液から $n\text{GaAlSb}$ 層をアンドーポGaSb基板上に成長し、 $n\text{GaAlSb}$ 層のキャリア濃度を測定した。 $p\text{GaSb}$ 基板と $n\text{GaAlSb}$ 層との境界に $p-n$ 接合が形成されているので、この接合の空乏層を絶縁層とみなし、GaAlSb層の周囲にAu、Ag-Sn、Auを順次三層つけたオーミック電極をつけ、GaAlSb層のキャリア濃度をvan der Pauwの方法<sup>4)</sup>で測定した。測定したキャリア濃度と成長用溶液中のTe濃度の関係を図7-1に示す。ただし、空乏層は完全な絶縁層ではない<sup>5,6)</sup>ので、測定したキャ

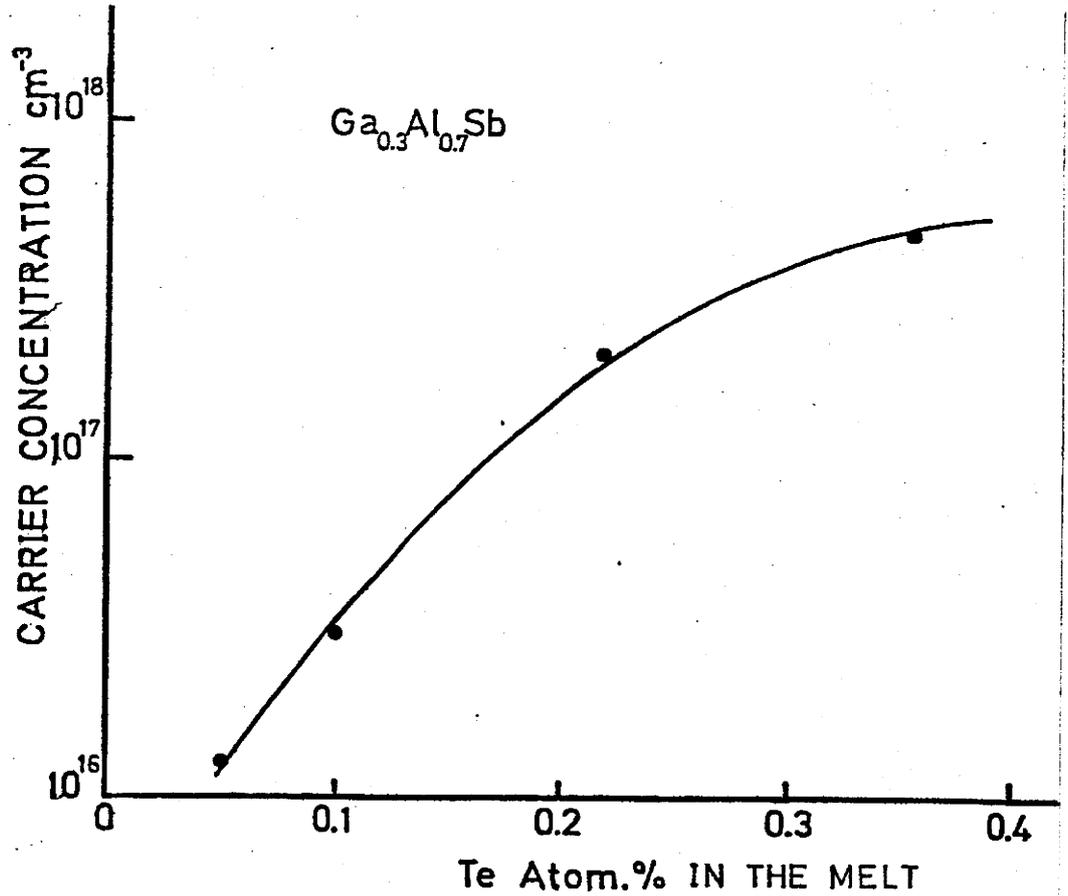


図7-1  $Ga_{0.3}Al_{0.7}Sb$ 層のキャリア濃度対成長用溶液中のTe濃度の関係

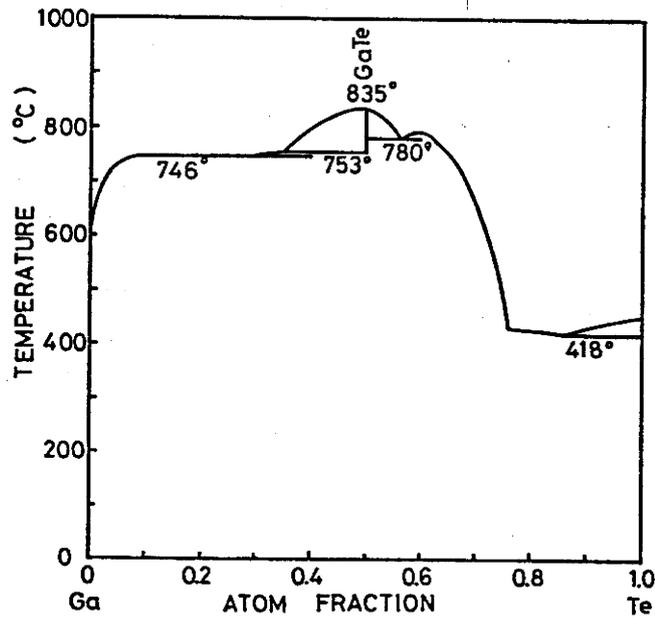


図7-2 Ga-Te二元系状態図 (文献7)

リア濃度には多少の誤差が含まれる。Te添加量0.35atom percentにてキャリア濃度は $4.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ となる。面抵抗を下げるためには、Te濃度を増しキャリア濃度も上げる必要がある。しかし、Te濃度を0.35 atom percent以上にしてもキャリア濃度が飽和する。また成長結晶の表面状態が悪くなる、さらにGaが成長用溶液の94%以上をしめているが、成長温度 $480^\circ\text{C}$ におけるGaに対するTe溶解度は、図7-2からわかるように非常に低い。これらの理由により、これ以上Teを添加すること加困難なので、nGaAlSb層を成長するためのGa溶液へのTe添加量は、0.35 atom percentとした。

## 7-2 ダイオードの製作

格子整合および各層の不純物濃度を制御した結晶を成長できた。この結晶を用いてフォトダイオードを製作する工程を図7-3に示す。成長結晶は、バルクの直列抵抗を低くするため、基板側を研磨し約 $100\mu\text{m}$ の厚さにした。つぎに、オーミック電極をつぎのようにして製作した。試料を真空蒸着装置にセットし、 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 、約1時間加熱処理して、結晶表面の汚れを除いた。その後室温に下げ $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下の真空度で、GaAlSb表面にAu、Ag-Sn

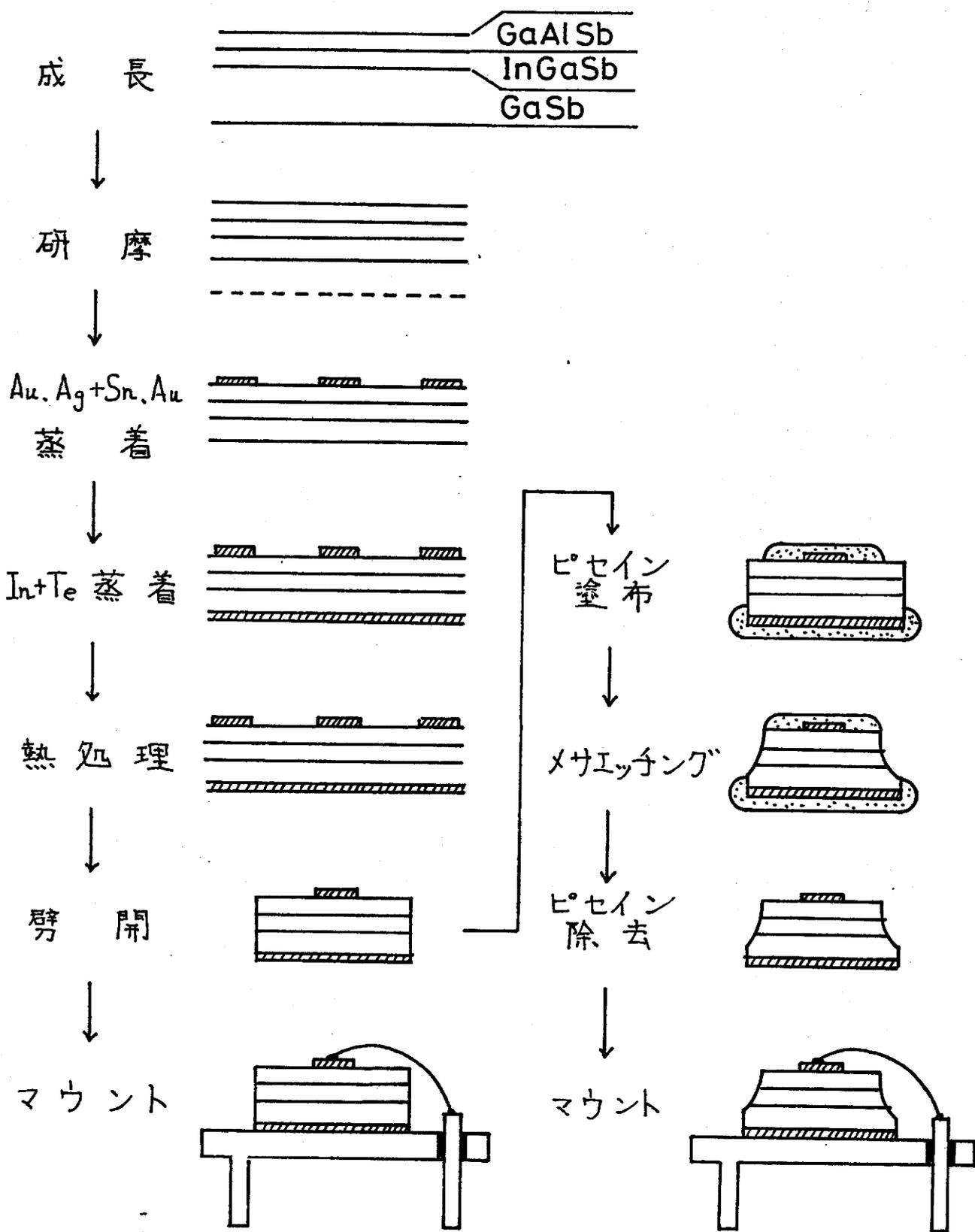


図7-3 フォトダイオード製作工程

Auの順で連続的に蒸着した。この時、直径250 $\mu$ mの円形の窓をドット状にあけたマスクをGaAlSb表面に載せた。一方、GaSb基板側には、In-Znを全面に真空蒸着した。蒸着後、水素雰囲気中、温度300~350 $^{\circ}$ Cで10分間熱処理して、(Au, Ag-Sn, Au)とGaAlSb、In-ZnとGaSb基板とのシンタをおこないオーミック電極を得た。次に結晶を0.3~2 mm<sup>2</sup>の大きさに劈開して切り出した。

一部の結晶は、劈開後次のようにメサエッチングした。基板側は全面に、GaAlSb側は円形にピセインでエッチング用マスクをする。この時GaAlSb側の円形のマスクは、オーミック電極を1個以上おおう。その結晶をHF:HNO<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>COOH = 1:19:30の混液でメサエッチングした。その後ピセインをトリクレンで除去し、続いてアセトン、メタノールで洗浄した。このようにメサエッチングした結晶、あるいはメサエッチングを施さない劈開したままの結晶をTO-18型のヘッダにマウントし、低融点ハンダあるいは銀ペーストでAu, Ag-Sn, Au電極にAu線をつけダイオードを完成した。

## 7-3 I-V および C-V 特性

劈開しただけでメサエッチングを施さないダイオードの I-V 特性の一例を図 7-4 (a)、図 7-4 (b) に示す。この順方向電流は、次式で表されるものとする。

$$J = J_0 \exp(qV/nkT) \quad (7.1)$$

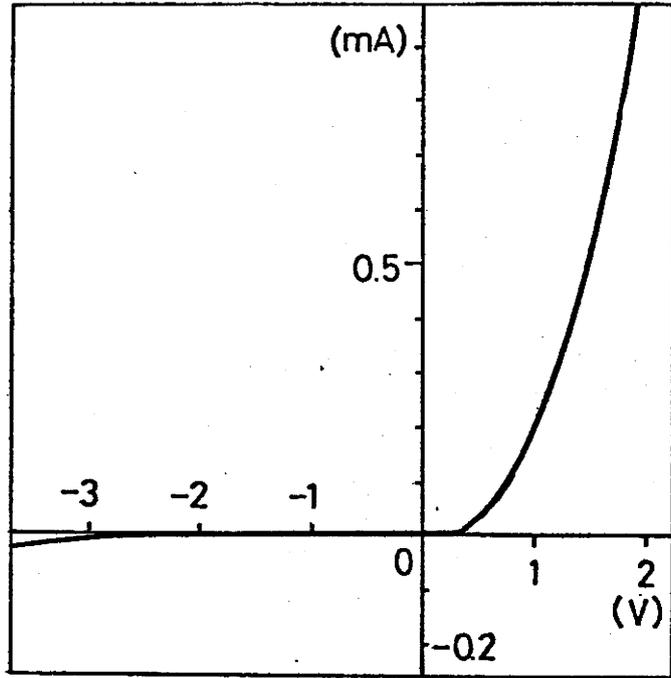
ただし、 $J$  : 接合を流れる電流  $J_0$  : 定数

$q$  : 電荷  $V$  : 印加電圧  $n$  : 係数

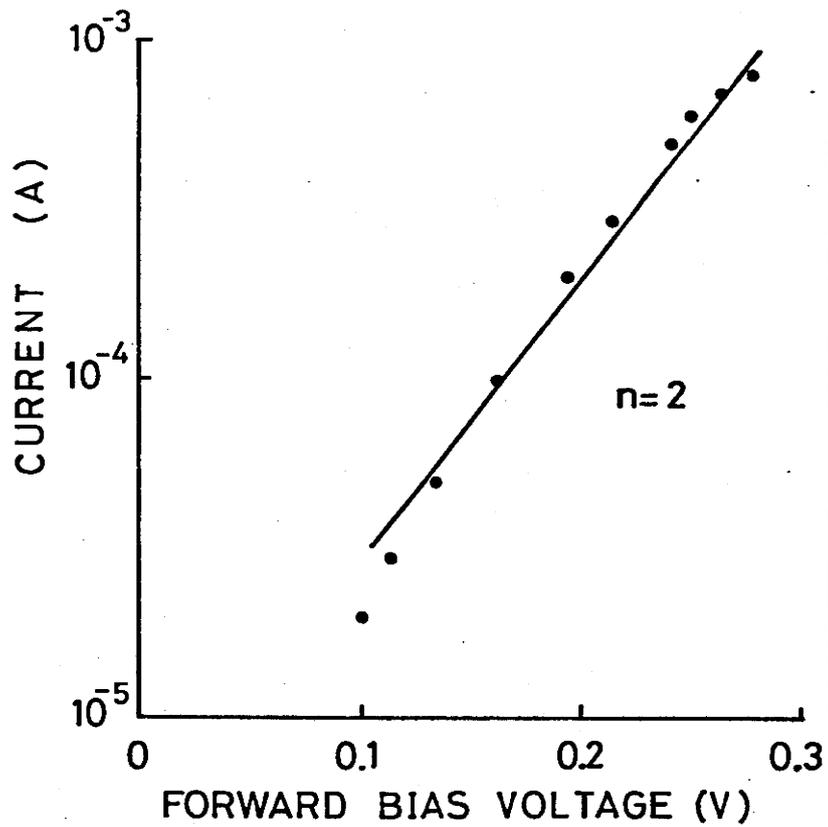
$k$  : ボルツマン定数  $T$  : 温度

この  $n$  の値<sup>8)</sup> をみることにより、接合を流れる電流の輸送機構を知ることが出来る。図 7-4 (b) の順方向電流対印加バイアス電圧特性の勾配から、このダイオードに対して  $n = 2$  の値が得られた。したがって、このダイオードの順方向電流は、空乏層内での再結合電流が支配的であることがわかる。逆方向特性は、ソフトブレークダウンを示した。2V の逆方向バイアス時の暗電流は、3.3  $\mu\text{A}$  であった。なお、接合面積は、0.32  $\text{mm}^2$  である。

C-V 特性を Boonton Electronics Co. 製キャパシタンスブリッジ Model 75C を使用して、100kHz の周波数で測定した。その結果を図 7-5 に示す。 $C^{-2}$ -V プロットがほぼ直線になることから、この接合は階段接合であること



(a)



(b)

図7-4  $p\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}-n\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$  ヘテロ接合の電流-電圧特性

加わがる。階段接合の場合、 $C^{-2}-V$  特性の傾きは、次式で与えられる<sup>9)</sup>。

$$\frac{d(C^{-2})}{dV} = \frac{2(\epsilon_1 N_1 + \epsilon_2 N_2)}{S^2 q N_1 N_2 \epsilon_1 \epsilon_2} \quad (7.2)$$

ただし

$N_1, N_2$ : 不純物濃度

$\epsilon_1, \epsilon_2$ : 誘電率

(添字1はGaAlSb、

2はInGaSbに対応す

る。)

$S$ : 接合面積

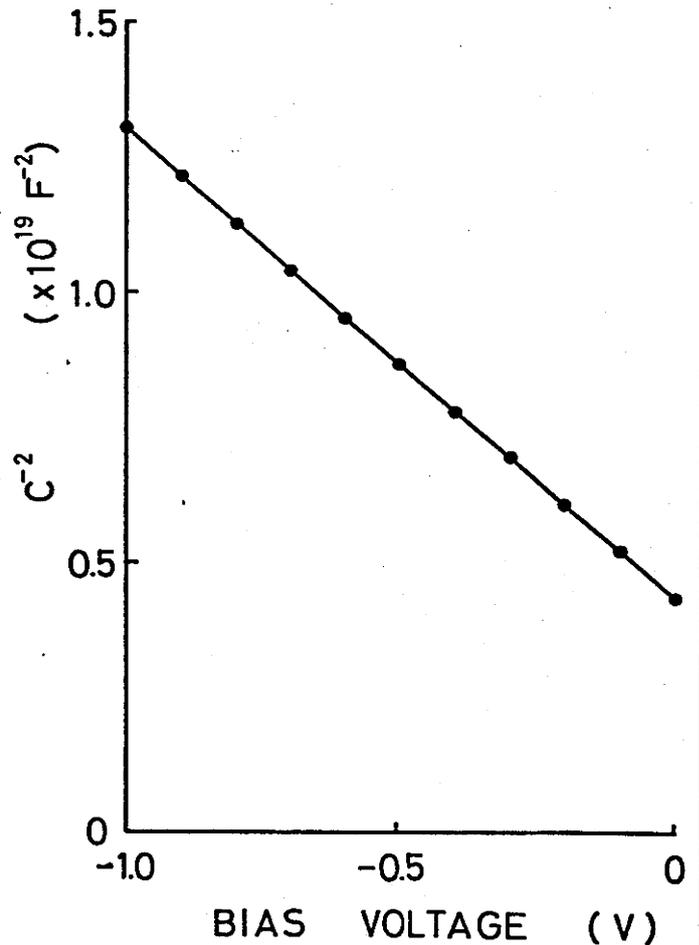


図7-5 pIn<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Sb-nGa<sub>0.3</sub>Al<sub>0.7</sub>Sbヘテロ接合の容量-電圧特性

(7.2) 式に  $d(C^{-2})/dV$

$= 8.82 \times 10^{18} \text{ F}^{-2} \text{ V}^{-1}$ ,  $\epsilon_1 = 14.8 \times 8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ ,  $\epsilon_2 = 15.8$

$\times 8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ ,  $N_1 = 4.80 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $S = 1.21 \text{ mm}^2$  の各

値を代入して、 $N_2$  すなわち pInGaSb の不純物濃度を求め

る。ただし、 $N_1$  は van der Pauw の方法で測定した GaAlSb

層のキャリア濃度である。算出した  $N_2$  の値は、 $7.01 \times 10^{15}$

$\text{cm}^{-3}$  となった。この  $C-V$  特性の結果から、ほとんど全

部の空乏層が InGaSb 側に広がっていること、並びに零バ

イアス時の空乏層幅が $0.35\mu\text{m}$ であることがわかった。またオフセット電位は $0.5\text{V}$ であった。

#### 7-4 分光感度特性

試作したフォトダイオードの分光感度特性を測定した。図7-6に測定システムを示す。タンゲステンランプ光源から出た光を分光器で単色化する。さらに $2160\text{Hz}$ のチョッパで矩形波状に変調して、ダイオードに照射した。この入射光による光電流で負荷抵抗両端に生じる電圧を、ロックインアンプを通して測定した。また、ダイオードに直流バイアスを印加して同様の測定もおこなった。つぎに、ダイオードと同じ位置にサーモカップルを置き、

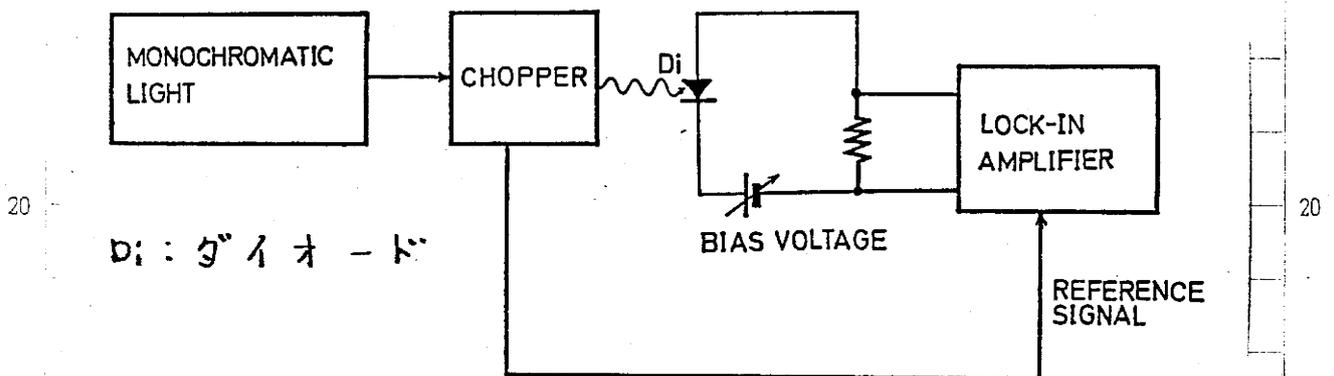


図7-6 分光感度特性測定システムのブロック図

入射光の各波長における絶対光量を測定した。

この測定において光電流を  $I_p$  (A) 単位面積あたりに入射する光のエネルギーを  $E_p$  ( $W/cm^2$ )、試料面積を  $S$  ( $cm^2$ ) とすると、波長  $\lambda$  の入射光に対する外部量子効率 ( $\eta$ ) は、次式で与えられる。

$$\eta = \frac{\text{発生光電子数}}{\text{入射光電子数}} = \frac{I_p / q}{S E_p / h\nu} = \frac{I_p h c}{S E_p q \lambda} \quad (7.3)$$

ただし  $q$ : 電子の電荷  $h$ : プランク定数  
 $c$ : 光速

図7-7は、零バイアスでの分光感度特性である。外部量子効率は、 $1.1 \sim 1.8 \mu m$  波長領域にてほぼフラットとなる。 $1.5 \mu m$  付近における外部量子効率は、32%である。短波長側の感度限界波長は、約  $0.9 \mu m$  である。これを光量子エネルギーに換算すると  $1.38 eV$  になり、 $Ga_{0.3}Al_{0.7}Sb$  の禁制帯幅  $1.40 eV$  によく対応する。一方、長波長側の感度限界波長は、約  $1.9 \mu m$  である。これを光量子エネルギーに換算すると  $0.69 eV$  になり、 $In_{0.07}Ga_{0.93}Sb$  の禁制帯幅  $0.66 eV$  によく対応している。

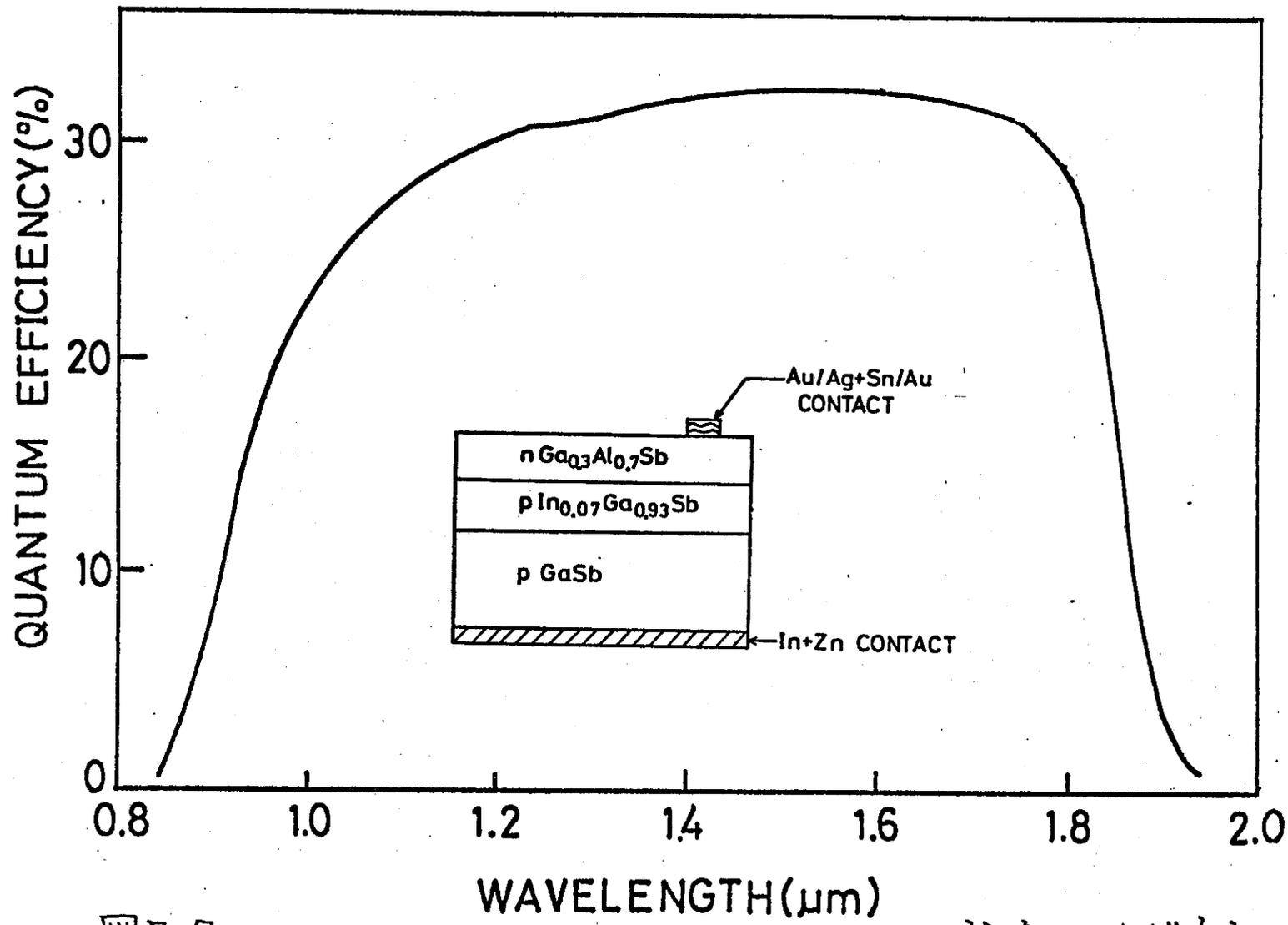


図7-7 pIn<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Sb-nGa<sub>0.3</sub>Al<sub>0.7</sub>Sb へテロ接合フォトダイオードの零バイアスでの分光感度特性。挿入図はダイオード模式図である。

## 7-5 考察

試作した  $p\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}-n\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$  フォトダイオードは、零バイアスで  $1.1\sim 1.8\mu\text{m}$  の波長領域で外部量子効率約32%となった。この効率の検討をおこなうにあたり、吸収係数、屈折率等の光学定数は、波長によって異なるので、 $1.5\mu\text{m}$  の値を用いる。 $1.5\mu\text{m}$  での透過係数は、図6-10より0.68となる。外部量子効率約32%なので、内部量子効率は47%となる。図6-9より  $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$  の吸収係数を  $9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  と推定する。零バイアスでの空乏層幅が  $0.35\mu\text{m}$  なので、図6-11より拡散長が約  $0.4\mu\text{m}$  と推定できる。さらに高効率とするためには、 $p\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$  層の不純物濃度を低くし、空乏層幅を広くする必要がある。空乏層幅を広くするには、不純物濃度を低くする方法の他に、逆バイアスを印加する方法がある。逆バイアスを印加した時、試作したフォトダイオードには大きなリーク電流が流れ、ソフトブレイクダウン特性を示した。このリーク電流は、劈開ひずみによってできた界面準位を介して流れる電流と考えられる。

図7-7における短波長側のかなりなだらかな立上り特性の理由として、 $p-n$  接合がヘテロ界面より  $\text{InGaSb}$  層側へ入りこんでいることが考えられる。今後、確認の実験が必要である。

つぎに、オーミック電極について述べる。Au, Ag-Sn

Auによる $n\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$ 層に対する接触抵抗をVogelの4点法<sup>10)</sup>で測った。た値は、 $5.2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}^2$  (直径 $250 \mu\text{m}$ の円の面積で $106 \Omega$ になる。)と高かった。他のオーミック接触用金属Au、Sn、Sn-Te、In、In-Te等を試みたが、低い接触抵抗は得られなかった。その理由の一つとして、GaAlSb層のキャリア濃度を上げられないことが考えられる。

C-V特性から求めたオフセット電圧は、 $0.5\text{V}$ である。この値は、図6-3(a)でGaAlSb層のキャリア濃度( $N_1$ )を $4.80 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、InGaSb層のキャリア濃度( $N_2$ )を $7.01 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ としたビルトインポテンシャル(built-in potential)  $0.8\text{V}$ より低い。その理由として次のことが考えられる。

1) 図6-3を(6.5)式より作製するにあたり、電子親和力の値を使用する。電子親和力は、表面状態によって大きく変わるので、その測定は困難である。よって、測定値は誤差を含んでいると考えられる。

2)  $n\text{GaAlSb}$ 層のキャリア濃度が $p\text{InGaSb}$ 層の不純物濃度より約2桁大きいので、 $n$ 領域の電子が $p$ 領域へあふれてキャリアの蓄積層を形成する。このため接合容量が増加し、 $C^2$ の値が減少してオフセット電圧を減少させる。

## 第7章の参考文献

- 1) H. Miki, K. Segawa, M. Otsubo, K. Shirahata and K. Fujibayashi: Gallium Arsenide and Related Compounds (Inst. Phys. Conf. Ser. No. 24, 1975) p. 16
- 2) A. Hojo and I. Kuru: Proc. 5th Conf. (1973 Int.) on Solid State Devices, Tokyo, 1973, Suppl. to the J. Jpn. Society of Appl. Phys. 43 (1974) 226
- 3) R. F. Honig: RCA Review 30 (1957) 195
- 4) L. J. van der Pauw: Philips Res. Repts 13 (1958) 1
- 5) 有住, 赤崎, 水野: 応用物理32 (1963) 863
- 6) R. D. Larrabee and W. R. Thurber: IEEE Trans. Electron Devices ED-27 (1980) 32
- 7) R. P. Elliott "Constitution of Binary Alloys, First Supplement" (McGraw-Hill Book Co., 1965) p458
- 8) 例えは. S. M. Sze: "Physics of Semiconductor Devices" (Wiley-Interscience 1969) p104
- 9) R. L. Anderson: Solid State Electron. 5 (1962) 341
- 10) K. Vogel, A. Engel: Kristall und Technik 8 (1973) 1083

## 第8章 $n\text{InGaSb}-p\text{GaAlSb}$ フォトダイオード

$p\text{InGaSb}-n\text{GaAlSb}$  フォトダイオードで問題となった  $\text{GaAlSb}$  層に対する高いオーミック接触抵抗を下げる方法として、オーミック接触金属を代えることの他に、 $\text{GaAlSb}$  層の伝導形を  $n$  形から  $p$  形に代え  $\text{GaAlSb}$  層のキャリア濃度を高くする<sup>1)</sup> ことがあげられる。 $\text{GaAlSb}$  層へはアクリセプタ不純物の高濃度添加が可能<sup>2)</sup> であり、 $p\text{GaAlSb}$  層に対して  $\text{Au}-\text{Zn}$  を合金することにより低いオーミック接触抵抗を得られる可能性もある。このような考えのもとに、 $\text{GaAlSb}$  層の伝導形を  $n$  形から  $p$  形に代えた。したがって、 $\text{InGaSb}$  層は  $p$  形から  $n$  形へ代えねばならない。この章では、この  $n\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}-p\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$  フォトダイオードの製法および特性について述べる。なお、組成は以下の理由により  $x=0.04$ 、 $y=0.4$  とした。 $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$  層の成長において、スライド後成長用溶液が成長層表面に残ることが多くあった。成長溶液中の  $\text{In}$  の量が少ないと残ることが少ないので、 $\text{In}$  の量を減らした。それとともに、 $\text{InGaSb}$  層の組成が変わるので、 $\text{GaAlSb}$  層の組成も変えた。ただし、目的波長領域に分光感度ももつよう注意した。

## 8-1 不純物濃度制御

## 8-1-1 InGaSbへのTe添加

アンドー<sup>5</sup>°  $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{Sb}$ は伝導形がP形なので、成長用溶液にドナー不純物を添加してn形とした。ドナー不純物として知られている元素に、Ⅵ族元素S、Se、Teがある。この3種類の元素のなかで成長温度での蒸気圧がもっとも低いTeを添加した。その成長用溶液中のTe濃度対キャリア濃度の関係を図8-1に示す。添加したTeの濃度範囲は、 $10^{-6} \sim 10^{-3}$  atom fractionである。 $10^{-4}$  atom fraction以下の低いTe濃度でのTe添加量は、0.3mg以下で正確に秤量できない。そこでTeを微量添加したIn-Te合金をつくり、これを成長用溶液に添加した。 $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{Sb}$ 層は、組成一定の厚膜を成長できるので、成長層を約100 $\mu\text{m}$ 成長し基板を削り落としてvan der Pauwの方法でそのキャリア濃度を測定した。<sup>15</sup>

4章で述べた成長法によりTe濃度を制御して得られたキャリア濃度のもっとも低い値は、図8-1に示すように $1.45 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ であり、その時のTe濃度は、 $7.9 \times 10^{-7}$  atom fractionであった。Te濃度をさらに下げても、キャリア濃度は下がらなかつた。使用したIn、Ga、Sb、Te各材料の純度は6-Nであり、Te濃度は各材料中の残留不純物濃度より低い。したがって、この材料からはこのキ

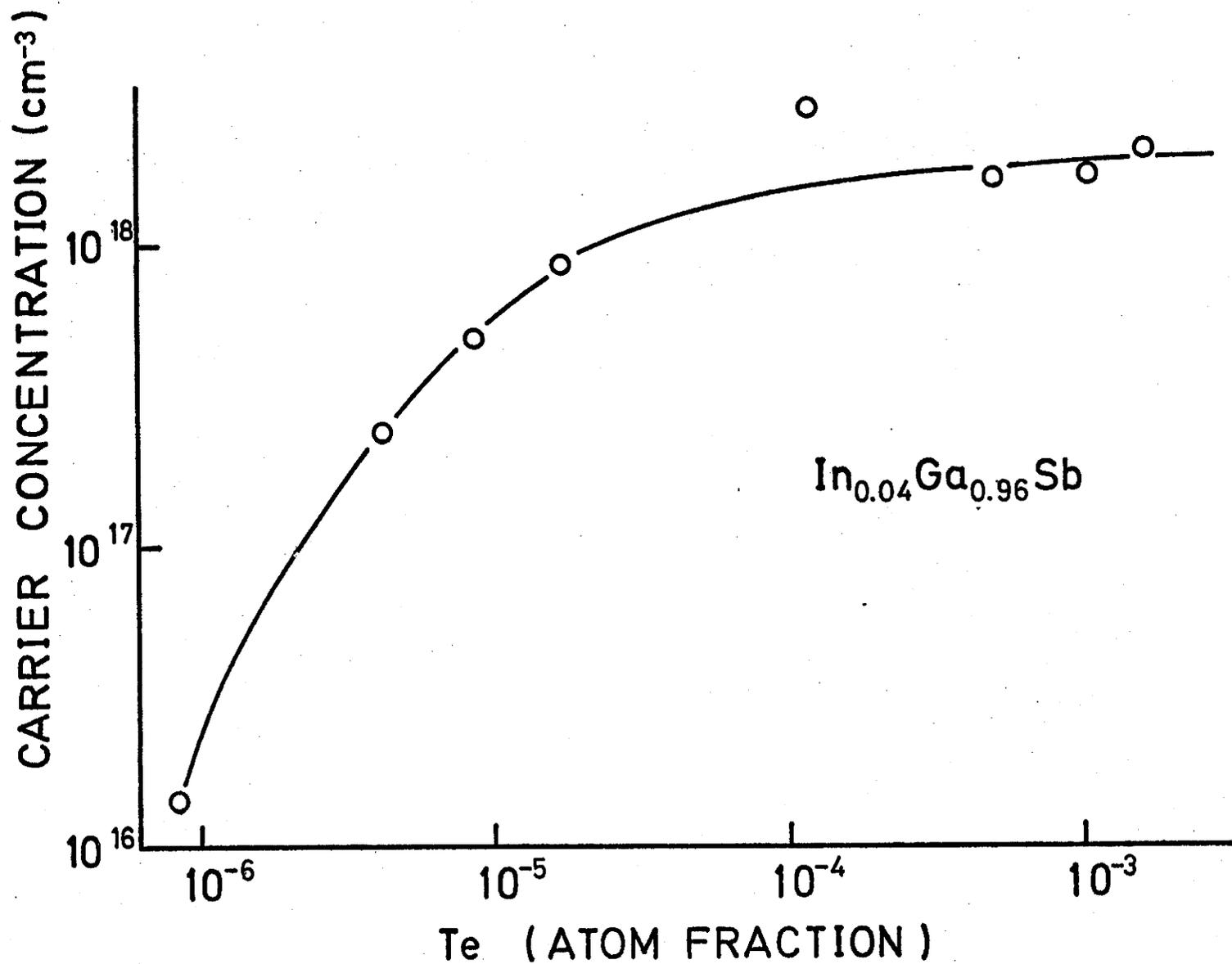


図8-1  $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{Sb}$ 層のキャリア濃度と溶液中のTe濃度の関係

キャリア濃度が限界と考えられる。さらに低いキャリア濃度を得るには、より純度の高い材料を用いるか、成長温度を変えてTeの偏析係数を下げる必要がある。

高効率フォトダイオード製作のためには、約 $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下のキャリア濃度が必要であることが図6-4よりわかっている。しかし、Te濃度 $7.9 \times 10^{-7}$  atom fraction でキャリア濃度 $1.45 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の値が得られているので、成長用溶液のTe濃度は $7.9 \times 10^{-7}$  atom fraction とした。Te濃度を成長用溶液全体に均一とするためにも、成長前に熱処理が必要である。

### 8-1-2 GaAlSbへのGe添加

GaAlSb層の伝導形は、p形でなければならぬ。アンドーゾGaAlSbは、キャリア濃度 $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のp形伝導を示す<sup>2)</sup>ので条件に合う。面抵抗を低くするためにキャリア濃度を高くせねばならぬ。そのためにアクセプタ不純物を添加する。GaAlSbに対するアクセプタ不純物<sup>2)</sup>としてII族元素のZn、Cd、IV族元素のSi、Ge、Snが考えられる。Zn、Cdは蒸気圧が高いので、キャリア濃度の制御が困難であり、またInGaSb層成長用溶液に混入する恐れがある。Andersonら<sup>2)</sup>がGeを添加して高いキャリア濃度を得ているので、それにならってアクセプタ不純物としてGeを採用した。キャリア濃度と溶液中のGe濃度の関係

を図8-2に示す。Ge濃度  $1.24 \times 10^{-3}$  atom fraction にて  
 キャリア濃度  $1.07 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  を得た。GaAlSb層の組成お  
 よび成長温度が少し異なるが Anderson ら<sup>2)</sup>の測定値も図  
 に示す。

## 8-2 オーミック接触抵抗

pGaAlSb に対するオーミック接触金属として、Au-Zn  
 合金を選んだ。試料を真空中で  $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 、約1時間加  
 熱処理して結晶表面を清浄にした後、表面に Au-Zn合金  
 を  $2 \times 10^{-6}$  Torrの真空度で、直径  $250 \mu\text{m}$ の円のドット状に  
 蒸着した。その後水素雰囲気中、温度  $200^\circ\text{C}$  で10分間熱  
 処理をしてオーミック接触を製作した。

そのオーミック接触抵抗を Vogel ら<sup>5)</sup>の4点法で測定  
 した。その結果を表8-1に示す。比較のために nGaAlSb

表8-1 オーミック接触抵抗に関する pGa<sub>0.6</sub>Al<sub>0.4</sub>Sb層と  
 nGa<sub>0.3</sub>Al<sub>0.7</sub>Sb層との比較

COMPOSITION	CARRIER CONCENTRATION ( $\text{cm}^{-3}$ )	CONTACT MATERIAL	HEATING TEMPERATURE ( $^\circ\text{C}$ )	CONTACT RESISTANCE ( $\Omega \text{ cm}^2$ )
Ga <sub>0.6</sub> Al <sub>0.4</sub> Sb	p-TYPE $1.07 \times 10^{19}$	Au-Zn	200	$7.3 \times 10^{-4}$
Ga <sub>0.3</sub> Al <sub>0.7</sub> Sb	n-TYPE $5.0 \times 10^{17}$	Au, Ag-Sn, Au	300	$5.2 \times 10^{-2}$

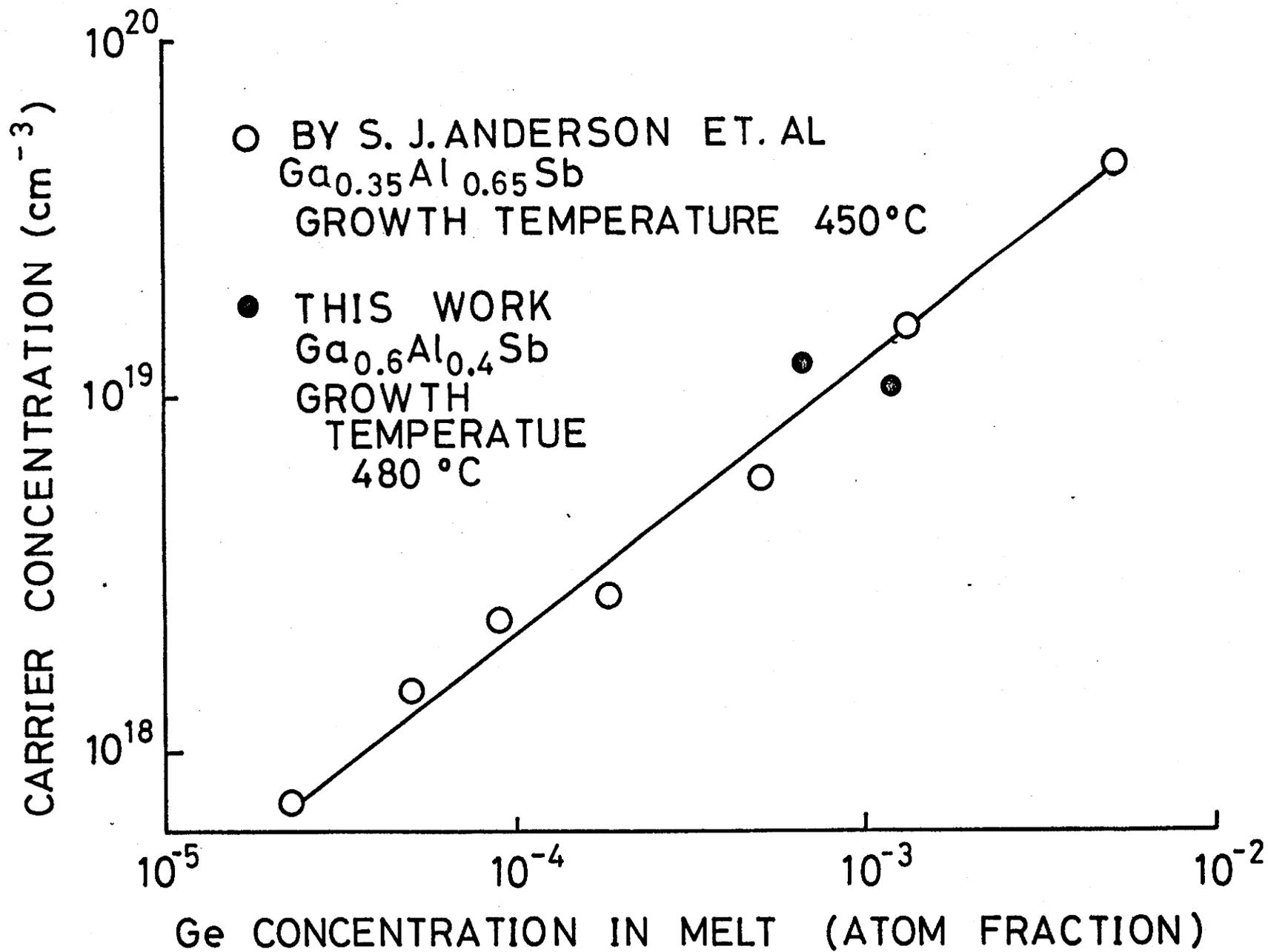


図8-2  $\text{GaAlSb}$ 層のキャリア濃度と溶液中のGe濃度の関係

に対する Au, Ag-Sn, Au オームミック接触抵抗も示す。  
 pGaAlSb に対する オームミック接触抵抗は、 $7.3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}^2$   
 (直径  $250 \mu\text{m}$  の円形ドットで  $1.5 \Omega$ ) で、nGaAlSb に対す  
 る  $5.2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}^2$  と比較して約 2 桁低い。

一方、nGaSb 基板には、In-Zn を全面に真空蒸着し、  
 $200^\circ\text{C}$ 、10 分間熱処理して良好な オームミック接触を得た。

### 8-3 I-V および C-V 特性

オームミック電極製作後、図 7-3 の手順に従ってメサエ  
 ッチし、ステムにマウントした。そのダイオードの I-V  
 特性の一例を図 8-3 に示す。順方向小電流領域の  $n$  値<sup>6)</sup>  
 は、 $297^\circ\text{K}$  で 1.78、 $157^\circ\text{K}$  で 1.67 なので、順方向電流は  
 拡散電流および空乏層内での再結合電流の両成分を含む。  
 逆方向特性は、ソフトブレークダウン特性となった。そ  
 のリーク電流は、低温 ( $157^\circ\text{K}$ ) においても存在した。

つぎに、C-V 特性を測定した。その結果を図 8-4 に  
 示す。プロットが直線になることから、この接合は階段  
 接合とわかる。(7.2) 式に、 $d(C^{-2})/dV = 1.94 \times 10^{18} \text{F}^{-2} \text{V}^{-1}$ 、  
 $\epsilon_1 = 15.18 \times 8.85 \times 10^{-12} \text{Fm}^{-1}$ 、 $\epsilon_2 = 15.79 \times 8.85 \times 10^{-12} \text{Fm}^{-1}$ 、 $N_1 = 1.0$   
 $\times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、 $S = 0.854 \times 10^{-6} \text{m}^2$  の各値を代入して  $N_2$  すなわ  
 ち InGaSb 層の不純物濃度の値を求めた。その値は  $6.6 \times 10^{16}$   
 $\text{cm}^{-3}$  であった。またオフセット電圧は  $0.65 \text{V}$  であった。

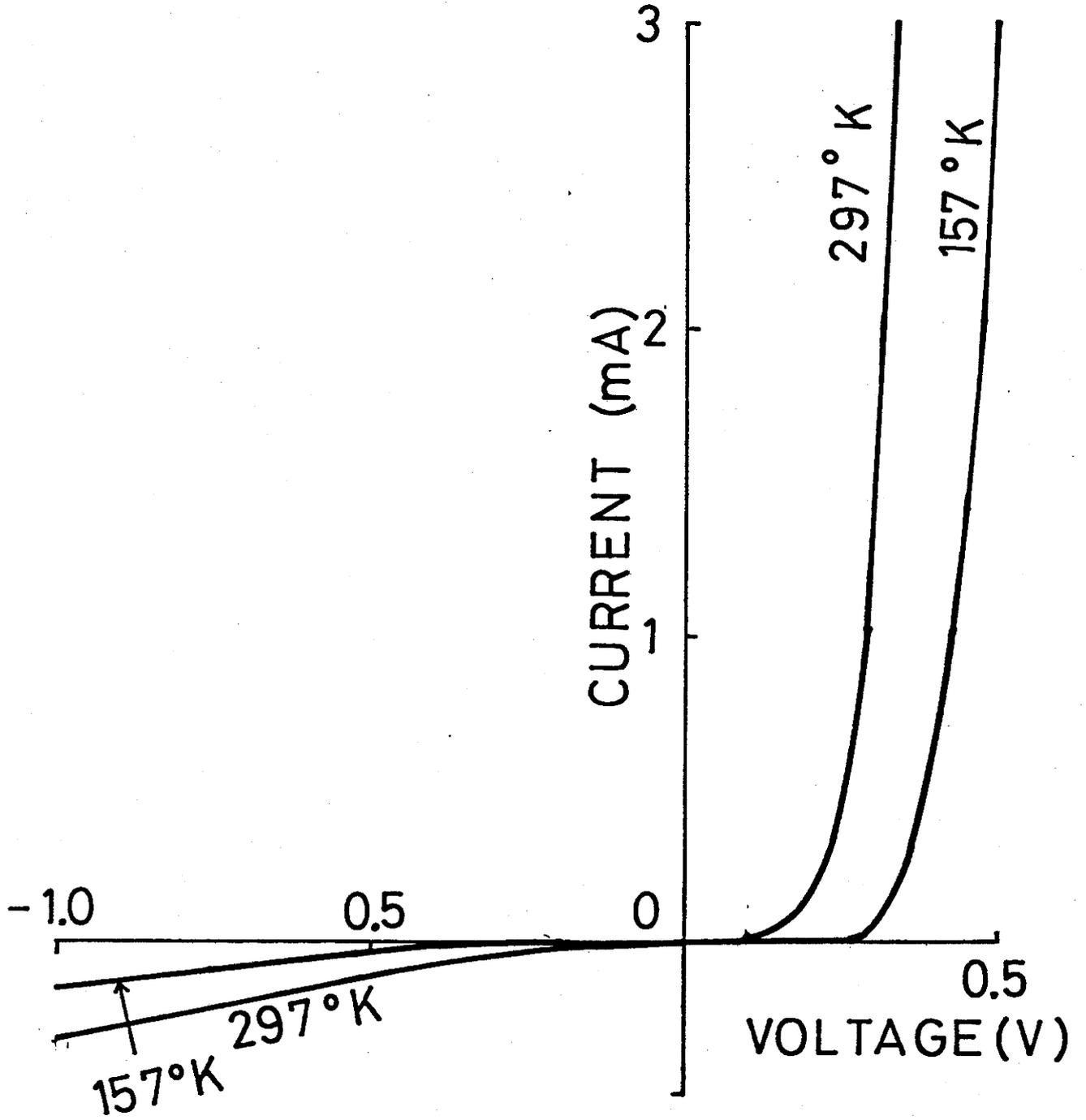


図 8-3  $n\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{Sb}-p\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{Sb}$  ヘテロ接合の電流-電圧特性

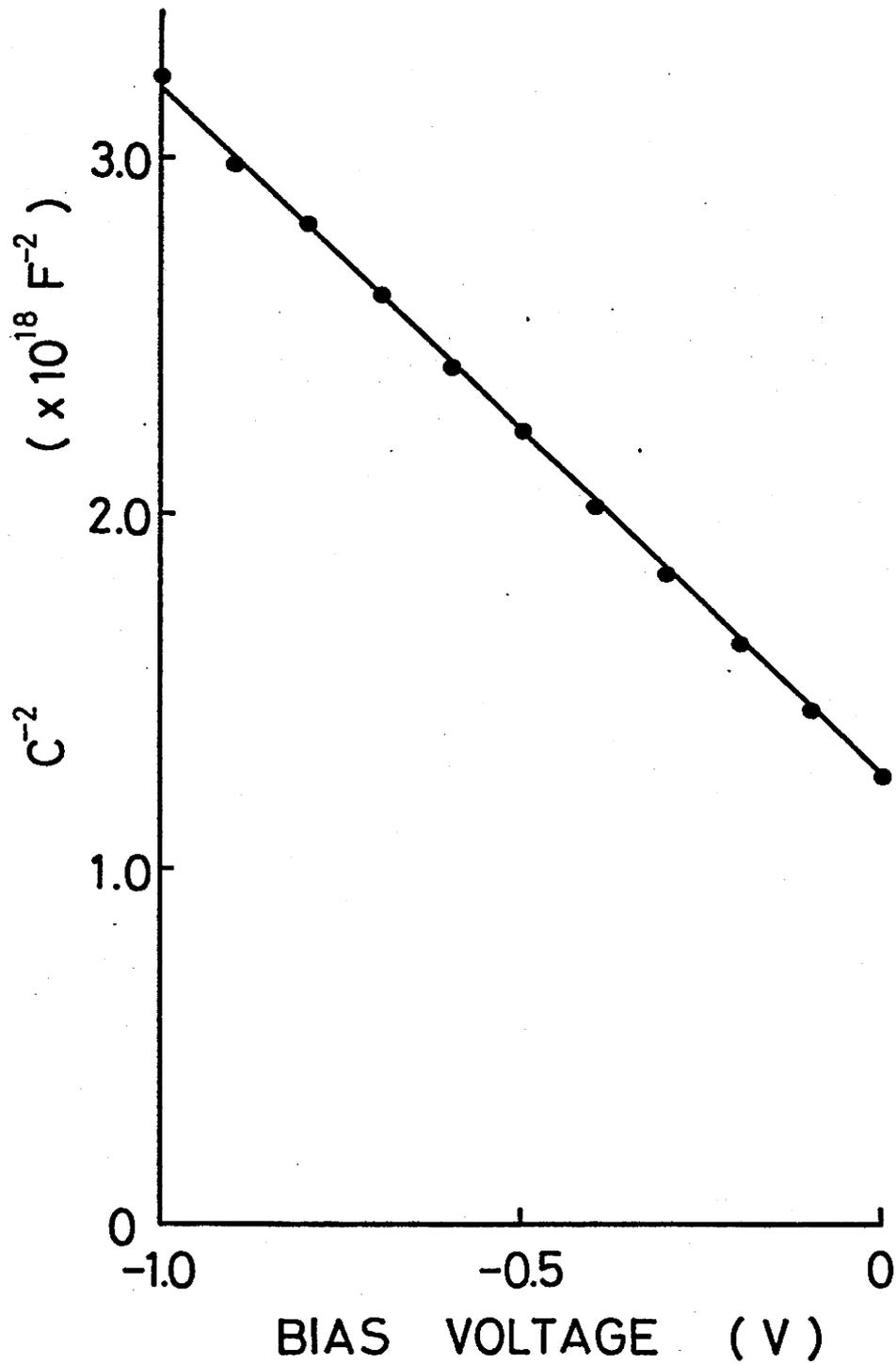


図8-4  $n\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{Sb}-p\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{Sb}$  ヘテロ接合の  
容量-電圧特性

## 8-4 分光感度特性

零バイアスでの分光感度特性例を図8-5に示す。外部量子効率 $\eta_{\text{ext}}$ は、 $1.1 \sim 1.8 \mu\text{m}$ にわたってほぼ一定で、その値は42%であった。短波長側の感度限界波長は、約 $1.0 \mu\text{m}$ である。これを光量子エネルギーに換算すると $1.24 \text{ eV}$ になり、 $\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{Sb}$ の禁制帯幅 $1.15 \text{ eV}$ に近い。また、長波長側の感度限界波長は、約 $1.82 \mu\text{m}$ である。これを光量子エネルギーに換算すると $0.68 \text{ eV}$ になり、 $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{Sb}$ の禁制帯幅 $0.70 \text{ eV}$ に近い。外部量子効率の値は、 $-1 \text{ V}$ の逆方向バイアスを印加し、空乏層幅を $0.206 \mu\text{m}$ に広げた場合でも42%であった。

## 8-5 考察

$n\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{Sb}-p\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{Sb}$  フォトダイオードの波長 $1.1 \sim 1.8 \mu\text{m}$ 領域の外部量子効率 $\eta_{\text{ext}}$ は、零バイアスにて約42%となった。零バイアスでの空乏層幅 $W_{\text{depl}}$ は、 $C-V$ 特性より $0.129 \mu\text{m}$ であった。空乏層幅 $0.129 \mu\text{m}$ で効率が42%となるためには、拡散長が長いと予測できる。拡散長を電子線励起電流 (electron beam induced current 略称 EBIC) ライン・プロファイル特性から求めた。図8-6

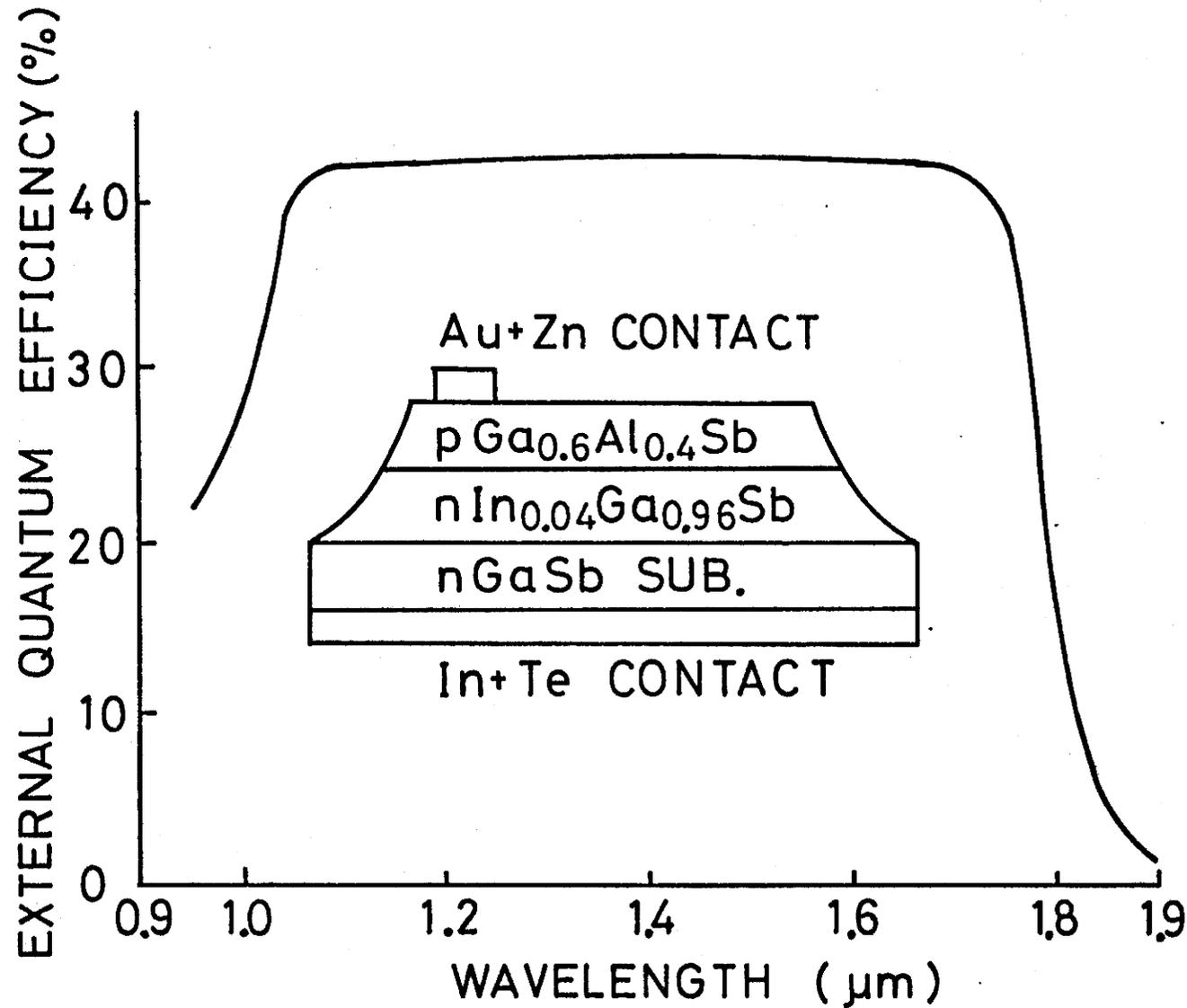


図8-5  $n\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{Sb}-p\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{Sb}$  ヘテロ接合フォトダイオードの分光感度特性。挿入図はダイオードの模式図である。

は、EBICライン・プロファイル特性と2次電子像である。電子線の加速電圧は30kV、ビーム径は約 $1\mu\text{m}$ である。電子線を走査した位置は、励起電流の零レベルラインである。InGaSb層の励起電流強度対表面から測った接合深さの関係を図8-7に示す。その傾きから拡散長は、 $2.3\mu\text{m}$ となった。よって光電流の多くは、バルク層からの成分である。空乏層幅 $0.129\mu\text{m}$ 、拡散長 $2.3\mu\text{m}$ から予想される外部量子効率 $\eta_{\text{ext}}$ は、図6-10、図6-11より48%となった。測定値42%にほぼ合う。わずかに異なる原因として、InGaSbの吸収係数を大きく見積もったことが考えられる。

つぎに、逆バイアスを印加しても効率が変化しなかった理由を考える。 $-1\text{V}$ の逆バイアスを印加した時、空乏層幅は図8-8に示すように $0.206\mu\text{m}$ となる。零バイアスでの空乏層幅 $0.129\mu\text{m}$ より $0.077\mu\text{m}$ 広がるだけである。したがって、空乏層幅と拡散長の和に比して $0.077\mu\text{m}$ が小さいのでバイアス依存性がでなかったと考えられる。

メサエッチングしてあるため、周辺に接合が露出する。この部分が、どのような状態であるかを調べるため、EBIC特性を測定した。その結果を図8-9に示す。接合より外側約 $20\mu\text{m}$ まで感度がある。その原因として、 $n\text{InGaSb}$  および  $n\text{GaSb}$  表面に反転層があることが考えられる。逆方向特性に現れたリフトブレークダウンも反転層の存在により説明できる。 $n\text{InGaSb}$  および  $n\text{GaSb}$  表面の反転層は、チャネル効果を生じる。反転層が  $p\text{GaAlSb}$

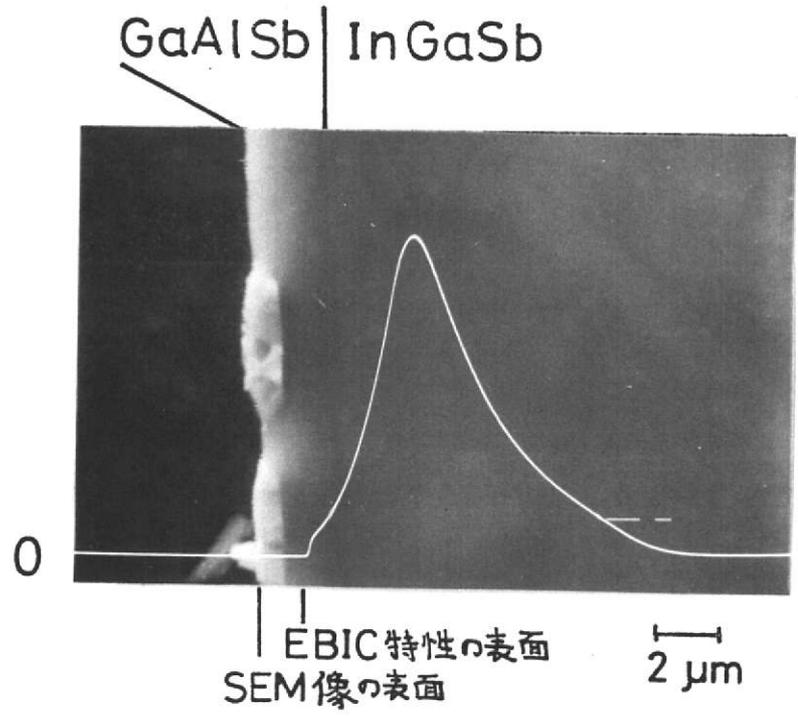


図 8-6 電子線励起電流(EBIC)線分析と二次電子(SEM)像

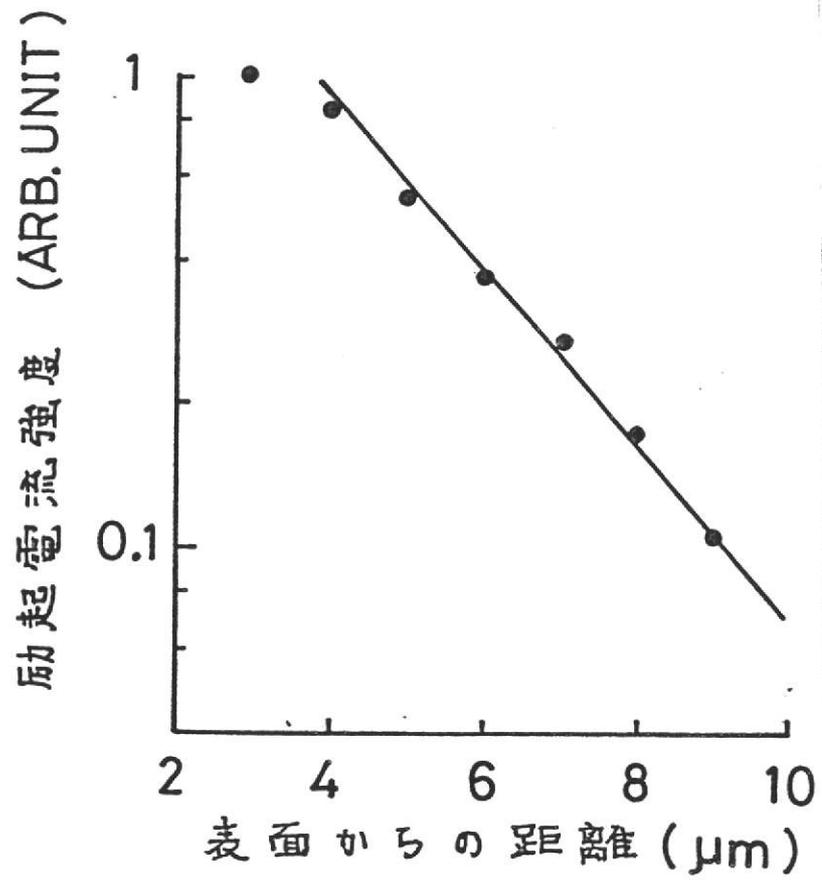


図 8-6 (電子線)励起電流強度と表面からの距離の関係

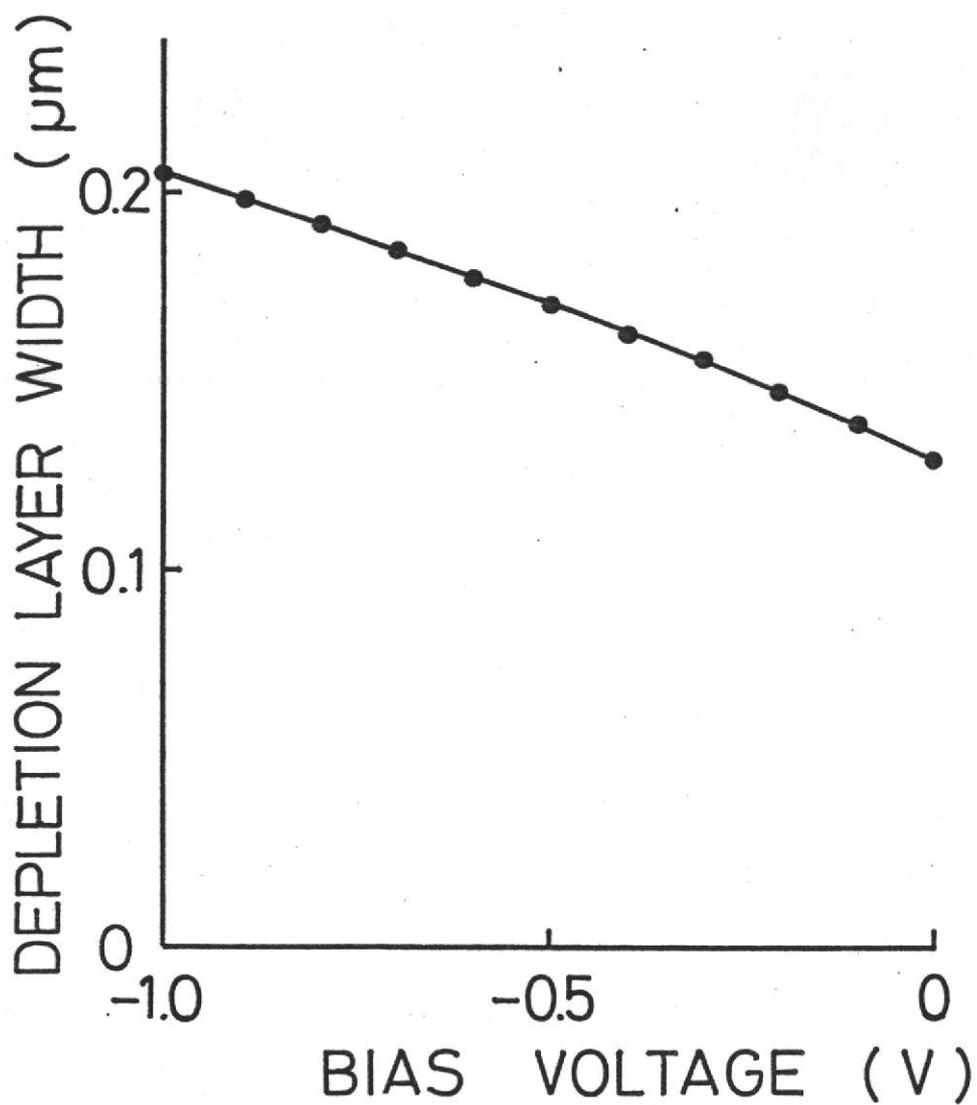


図 8-8 空乏層幅と逆バイアス電圧の関係

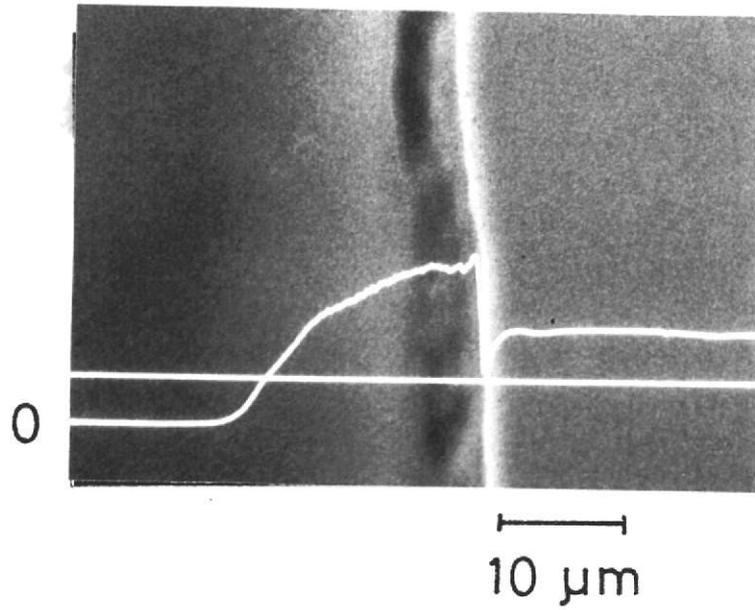
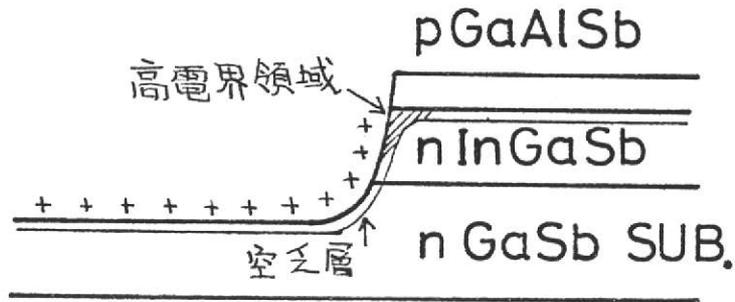


図8-9 ゲイオード周辺部のEBIC特性とSEM像

と接続する部分(図8-9斜線部分)が高電界となり、リーク電流が流れる。また反転層には多くの準位がある。その準位を通してのトンネル電流もリーク電流となる。これらの反転層の存在によって生じるリーク電流によりソフトブレークダウンとなつたと考えられる。

## 第8章の参考文献

- 1) R. H. Cox and H. Strack: Solid State Electron. 10 (1967) 1213
- 2) S. J. Anderson, F. Scholl and J. S. Harris: Gallium Arsenide and Related Compounds (Inst. Phys. Conf. Ser. No. 33b 1977) p. 346
- 3) H. Miki, K. Segawa, M. Otsubo, K. Shirahata and K. Fujibayashi: Gallium Arsenide and Related Compounds (Inst. Phys. Conf. Ser. No. 24 1975) p. 16
- 4) L. J. van der Pauw: Philips Res. Repts. 13 (1958) 1
- 5) K. Vogel, A. Engel: Kristall und Technik 8 (1973) 1083
- 6) 例えは, S. M. Sze: "Physics of Semiconductor Devices" (Wiley-Interscience 1966) p. 104

## 第9章 結論

格子整合のとれた  $\text{InGaSb-GaAlSb}$  ヘテロ接合フォトダイオードが光通信用受光素子として有望であることに着目し、ダイオード製作に関する基礎研究をおこなった<sup>1~4)</sup>。本研究によって得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) 結晶成長に必要不可欠である  $\text{In-Ga-Sb}$ 、 $\text{Ga-Al-Sb}$  三元系平衡状態図を測定し、熱力学的検討を加えた。 $\text{In-Ga-Sb}$ 系に対しては、 $\text{InSb}$ と $\text{GaSb}$ の格子定数の差が大きいため、通常の正則溶液モデルは適用できず、格子定数を考慮したMDLPモデルが適用できた。特に熱力学定数を修正することにより測定値によく一致する理論値を得た。 $\text{Ga-Al-Sb}$ 系に対しては、正則溶液モデルによる計算値が測定値によく一致すること加わった。この両状態図をもとにして所定の組成をもつ成長層が得られるようになった。

(2) 再現性の良い低温成長をおこなうためには、成長前の熱処理が有効であることがわかった。この熱処理は、基板表面の酸化膜を除去するので、基板へのGa溶液の濡れをよくする効果および溶液の組成を均一化する効果をもっている。

(3) 成長した InGaSb 層および GaAlSb 層の組成は、成長方向に一定となり、成長層内で格子定数は変わらないことがわかった。

(4) InGaSb 層および GaAlSb 層の格子定数は、組成に比例して変化することがわかった。したがって、任意の組成の GaAlSb 層に対して格子整合する InGaSb 層の組成を決めることができる。

(5) 試作したフォトガイドの感度領域は、各成長層の組成から推定される感度領域によく合った。組成を選ぶことにより、目的とする光ファイバの低損失波長領域  $1.2 \sim 1.7 \mu\text{m}$  とよく適合した分光感度特性を持つフォトガイドを製作できるようになった。本研究で得た外部量子効率の最大値は 42% であった。

(6) Ge ドープ GaAlSb 層により、 $1.09 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  の高不純物濃度を得た。この層に対して Au-Zn 合金により低いオーミック接触抵抗を得た。

(7) 高効率・高速応答フォトガイドを製作するための最適設計法を確立した。それによれば PIN 構造が最適であり、それを製作するには受光層である InGaSb 層の不純物濃度を  $10^{15} \text{cm}^{-3}$  以下にし、空乏層を約  $2 \mu\text{m}$

InGaSb層内にひろげる必要があることがわかった。

今後に残された問題として次のことがあげられる。

[1] 本研究で得たInGaSb層の不純物濃度の最小値は、 $7.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であり、さらに低くする必要がある。この値は、成長溶液中の残留不純物によって制限されていると考えられるので、材料の高純度化によって不純物濃度の低減が可能である。

[2] 逆バイアス特性は、ソフトブレークダウン特性となった。そのリーク電流は表面反転層が原因と考えられるので、反転層の発生を防ぐような表面不活性化が必要である。

[3] 窓層表面での反射率が約30%と考えられる。これを下げる無反射コーティングが必要である。

[4] フォトダイオードの最適設計をおこなうために、さらに詳細な光学定数を測定する必要がある。

これらの問題を解決し、InGaSb-GaAsSbヘテロ接合を用いてPIN構造フォトダイオード、あるいはAPDを完成させることにより高性能受光素子が製作できる。今後の

研究に期待する次第である。

### 第9章の参考文献

- 1) 杉本, 水木, 田中, 助川: 第26回応用物理学関係連  
合講演会予稿集 (1979) p. 564
- 2) T. Mizuki, Y. Sugimoto, A. Tanaka and T. Suke-  
gawa: Proc. 11th Conf. (1979 Int.) Solid State  
Devices, Tokyo, 1979, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.  
19 (1980) Suppl. 19-1, p. 383
- 3) 水木, 杉本, 田中, 助川: 第27回応用物理学関係連  
合講演会予稿集 (1980) p. 632
- 4) 水木, 杉本, 田中, 助川: 第28回応用物理学関係連  
合講演会講演予定 (1981)

## 謝 辞

本論文を結ぶにあたり、直接研究を指導して下さいました助川徳三助教授に対しまして、心より感謝の意を表します。先生には、常に適切な御指導を賜り、時には厳しく時にはやさしく、終始暖かく見守って下さいました。今日このような成果を得られましたことはひとえに先生の御指導のたまものであります。

萩野 実教授には、適切な御助言、叱咤激励をいただきました。研究を進めるにあたり、大きな力を与えてくださいました。

この論文を提出するにあたり、数多くの御助言と御討論を賜った静岡大学電子工学研究所教授山田祥二博士、同教授水品静夫博士、同助教授熊川征司博士、同助教授藤安 洋博士に深く感謝致します。また水品博士には、国際会議発表および投稿論文作成にあたり数多くの御助言を賜ったことに対してあわせて感謝致します。

研究の当初から多くの御助言を下さいました静岡大学電子工学研究所助手田中昭氏、同助手宮尾正大氏に深く感謝致します。X線マイクロアナライザ測定して下さいました静岡大学電子工学研究所技官勝野広宣氏、石英細工をして下さいました同技官浦田孝延氏、同技官平賀高成氏に深く感謝致します。

本研究の過程で多くの御助言、御討論を下さいました

浜松テレビ(株)菅博文氏、ならびに静岡大学大学院電子科学  
学研究科助手杉浦敏文博士に深く感謝致します。本研究  
を通して種々助力下さった日本電気(株)杉本喜正君、東京  
芝浦電気(株)渡辺経夫君、静岡大学大学院生金子勝君、田  
原傑君、長谷川茂君に深く感謝致します。日夜励まして  
下さった静岡大学電子工学研究所助川研究室の諸氏に深  
く感謝致します。

## 発表論文ならびに講演リスト

## I 発表論文

- (1) 助川徳三、平口隆夫、水木敏雄、杉本喜正、田中昭  
 $p\text{GaSb-nGa}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}$  ヘテロ接合フォトダイオード  
 電気学会資料番号 電子装置研究会資料 EDD-78-88  
 電子通信学会信学技報 電子デバイス研究会  
 ED-78-61 (1978-10) p. 77
- (2) Toshio-MIZUKI, Yoshimasa SUGIMOTO,  
 Akira-TANAKA and Tokuzo SUKEGAWA  
 $p\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb-nGa}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$  Heterojunction Photodiodes  
 Proceedings of the 11th Conference (1979 Inter-  
 national) on Solid State Devices, Tokyo, 1979;  
 Japanese Journal of Applied Physics, Volume 19  
 (1980) Supplement 19-1, pp. 383-387
- (3) 水木敏雄、杉本喜正、平口隆夫、田中昭、助川徳三  
 $p\text{GaSb-nGa}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}$  ヘテロ接合フォトダイオード  
 静岡大学大学院電子科学研究科研究報告 第1号  
 (1980年3月) p. 9
- (4) T. Sukegawa, T. Watanabe, T. Mizuki and A. Tanaka  
 Differential Photocurrent Method for Measurement  
 of the Optical-Absorption Coefficient and Minority  
 -Carrier Diffusion Length in a Semiconductor  
 IEEE Trans. of Electron Devices, vol ED-27  
 pp. 1251-1255 1980

## II 講演

(1) 杉本喜正、水木敏雄、田中昭、助川徳三

(InGa)Sb - (GaAl)Sbヘテロ接合の製作

第26回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1979) p.564

(2) T. Mizuki, Y. Sugimoto, A. Tanaka and T. Sukegawa

pIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Sb-nGa<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>Sb Heterojunction Photodiodes

Digest of Technical Papers The 11th Conference

(1979 International) on Solid State Device, Tokyo

p. 97 (B-2-7)

\*本発表のProceeding [Japanese Journal of Applied

Physics Volume 19 (1980) Supplement 19-1, pp383-

387} は、前記発表論文の項に記載されています。

(3) 助川徳三、渡辺経夫、水木敏雄、田中昭

微分光電流法による拡散長並びに吸収係数の測定

第40回応用物理学学会学術講演会予稿集 (1979) p.447

(4) 渡辺経夫、水木敏雄、田中昭、助川徳三

微分光電流法によるSiフォトガイドの拡散長及び

吸収係数の測定

昭和54年度電気関係学会東海支部連合大会講演論文集

p. 264

(5) 水木敏雄、杉本喜正、田中昭、助川徳三

液相成長法によるn(InGa)Sb-p(GaAl)Sbヘテロ接合

第27回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1980) p. 632

(6) 水木敏雄、杉本喜正、田中昭、助川徳三

液相成長法による  $n\text{InGaSb-pGaAlSb}$  へり口接合 (II)

第28回応用物理学関係連合講演会(1981)講演予定

(1a-A-7)

5

10

15

20

5

10

15

20

25