

New Epitaxial Growth Technology : Melt Epitaxy and Application to Narrow Gap Semiconductors

メタデータ	言語: en 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-04-11 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Gao, Yu Zhu メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/1427

氏名・(本籍)	高 玉 竹 (中国)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工博甲第 236 号
学位授与の日付	平成 14 年 9 月 20 日
学位授与の要件	学位規程第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻の名称	電子科学研究科 電子応用工学専攻
学位論文題目	New Epitaxial Growth Technology: Melt Epitaxy and Application to Narrow Gap Semiconductors (新しいエピタキシャル成長技術：メルトエピタキシと狭いエネルギーバンドギャップ半導体への応用)
論文審査委員	(委員長) 教授 熊 川 征 司 教授 藤 安 洋 教授 渡 邊 健 蔵 教授 山 口 十六夫

論 文 内 容 の 要 旨

Infrared detectors have a variety of applications in the fields of pollution monitoring, industrial process control, space technology and medical diagnostics. HgCdTe (MCT) is the dominant material system for the semiconductor detector in the infrared wavelength range of 5.5~12 μm . However, MCT has a drawback of poor chemical stability due to the weak Hg-Te bond, which is affected by Cd incorporation. The toxic properties of the component materials Hg, Cd, and Te, also pose problems in the production process. Therefore, it is anticipated that long wavelength materials from III-V compounds may offer an alternative to HgCdTe. Infrared photo-detectors with cutoff wavelength longer than 5.5 μm at the device operating temperature of 77 K are very attractive because InSb detectors cannot detect the wavelength range longer than 5.5 μm . However, it is very difficult to grow the InAsSb materials with cutoff wavelength longer than 5.5 μm at 77 K since there are no suitable substrate materials to lattice-match with the epilayers. Up to now, InAsSb single crystals with cutoff wavelength longer than 5.5 μm have not yet been obtained using conventional liquid phase epitaxy (LPE) or vapor phase epitaxy (VPE).

The main purpose of this thesis is to develop a new crystal growth method named melt epitaxy (ME), and grow InAsSb single crystals with cutoff wavelength longer than 5.5 μm by ME. The electrical and optical

properties of ME materials will be investigated.

Chapter 1 provides the purpose of this thesis. In chapter 2, we describe the mid-infrared InAsSb/InAsPSb materials and InSbBi epilayers grown by LPE. We mention LPE growth of InAsSb/InAsPSb epilayers with 300 K cutoff wavelength of 3~5 μm . We measured and analyzed the performance of the mid-infrared InAsSb/InAsPSb detectors and light emitting diodes. InSbBi epilayers were grown from In, Bi and Sn solutions by LPE. Mirror smooth surfaces of the epilayers were obtained in all the three kinds of solutions. The EPMA measurements showed that the Bi mole fraction in epilayers grown from Sn solution is 1.4%, that in In solution is 1.26%, and that in Bi solution is 0.85%.

Chapter 3 describes a new growth method named melt epitaxy (ME). We present the growth process of ME, and discuss the main differences between ME and LPE. At 300 K, the cutoff wavelength of InAsSb single crystals grown by ME is 8~12 μm , and it reaches 7~8 μm for InGaSb single crystals. At 300 K, the electron mobility of InAsSb and InGaSb epilayers is higher than $5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, indicating the high quality and potential applications for infrared detectors. We present the improvement of 77 K mobility of the InAsSb epilayers by annealing treatment. After an annealing treatment for 11 hours, an electron mobility of $4.83 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ with a carrier density of $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ have been obtained at 77 K. The mechanism of the improvement of the electrical properties after annealing treatment was studied by observing the etch pits on the surface of the sample before and after heat treatments. We grew Ge-doped p-type long wavelength InAsSb epilayers by ME. The Ge distribution, both on the surface and along the growth direction of the epilayer, is rather homogeneous. A maximum hole mobility of $1.12 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ with a carrier density of $9.18 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ at 77 K was achieved in a p-InAsSb epilayer. To test the efficiency of ME technology for containing N compounds, we prepared InNAsSb single crystals with 300 K cutoff wavelength of 13 μm by ME. From EPMA measurement results, it is clear that the nitrogen was incorporated in the InNAsSb epilayers, and the distribution of the composition elements in the grown layers is very uniform.

In chapter 4, we formed p-n junctions on InSb and InAsSb samples by zinc diffusion. We preliminarily fabricated the InSb and InAsSb detectors. The standard I-V characteristics indicated that the fine p-n junctions have been obtained. The cutoff wavelength of fabricated InAsSb photodiodes is 10.5 μm at 300 K. The relative response spectrum of the InAsSb and InSb detectors was evaluated by a mid-infrared device spectroscopic characteristic measurement system. At 77 K, the initial InAsSb detectors can detect the wavelength range up to 9 μm , which is longer than the responding wavelength range of InSb detectors. This is the main merit of InAsSb detectors.

In chapter 5, we discuss the experimental phenomena that were caused by melt epitaxy. For InAsSb materials, As atoms were incorporated in the InSb lattice, and As atoms possibly substituted some positions of Sb atoms. However, the arrangement of As atoms may have irregularity in the lattice. Thus we think that InAsSb single crystals perhaps have microscopic composition in-homogeneity. The band gap narrowing of InAsSb materials is possibly related to the microscopic composition in-homogeneity of the materials. We calculated the

300 K transmittance spectra of InAsSb materials and the 77 K photo-response spectra of InAsSb detectors. The calculated spectra are fundamentally in accordance with the measured spectra.

The summary and conclusion are presented in chapter 6.

論文審査結果の要旨

本論文は、1)メルトエピタキシャル法(ME法)と著者が名づけた新しいエピタキシャル結晶成長法の開発、2)この方法による長遮断波長を持つ InAsSb、InGaSb、InNAsSb 単結晶成長への応用、3) InAsSb エピ層を用いた長波長光デバイス作製、に関するものである。ME法は、従来の液相エピタキシャル成長(LPE)装置を使うが、メルトを基板上に一定の厚さに保ったまま、全体を冷却固化させて単結晶を成長させる方法である。一方、LPE法では、メルトを基板に接触させ、エピタキシャル成長が終わってからメルトを拭い去る点が異なる。

第1章では、本論文の背景と研究目的を述べている。従来の III-V 族二元化合物半導体は InSb が検出波長が最も長く、次が InAs である。これらの混晶は、ボウイング現象により両者に比べ更に長波長になることが知られていた。

第2章では、従来の LPE 法によって中赤外光デバイス用の InAsSb 材料を成長させたが、InSb より長波長を検出できる組成の混晶は成長できなかった。エネルギーバンド幅を小さくするため半金属の Bi を混ぜた InSbBi エピ層の成長を試みたが、Bi が偏析するなど問題があった。LPE 法は、最長波長を検出できる組成比の混晶に、融点の高い InAs 側から接近する方法であるが、限度があることが分かった。そこで、発想を逆転させて融点の低い InSb 側から、最長波長を検出できる組成比の混晶を目指すのが ME 法である。InSb 側から最適な混晶に至るためには、温度を上昇させながら混晶を成長させる必要があり、LPE 法では不可能である。

第3章では、ME法の成長技術について述べている。ME法により、長遮断波長の InAsSb と InGaSb 単結晶を成長させることができた。LPE法では、成長過程が純度向上の作用を持つのに対し、ME法では、全体が単結晶になるためメルトに不純物が混入しないような工夫が必要である。そこで、カーボンボートを高純度溶融石英ボートに置換することで純度を向上させることに成功している。さらに、結晶をアニールして格子欠陥を除去することにより、成長させた InAsSb と InGaSb 単結晶の室温電子移動度は、 $5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上に達した。77K のキャリア濃度は、 10^{15} cm^{-3} の桁の低い値に達した。アニールにより n 型 InAsSb エピ層の 77K 電子移動度が向上したことを示す。さらに、ME 成長法により長遮断波長の InNAsSb 単結晶を成長させた。LPE 法では困難であるとされていた N がエピ層に含まれていることが EPMA 測定により明らかとなった。第4章では、InSb と InAsSb の光検出器を試作した。従来の InSb 検出器は $5.5 \mu\text{m}$ までしか検出できなかったが、InAsSb 検出器の応答波長範囲は $9 \mu\text{m}$ まで拡大した。第5章で、ME 成長による InAsSb 混晶の新しい測定事実に基づいて、As 組成分布に統計的な揺らぎがあるという仮説をたて、実測された光吸収スペクトルと分光感度スペクトルを説明することに成功している。

以上述べたように、本研究では新しいエピタキシャル成長法を開発し、その方法により、従来法では実現できなかった組成の InAsSb 混晶を成長させ、純度を向上させることにより、従来の III-V 族混晶材料では不可能であった長波長用光検出器の作製に成功している。この成果は、博士(工学)を授与するのに十分であると認定できる。