

( )

In溶媒によるGaPの液相成長に関する研究

静岡大学図書

提出年月 昭和54年2月15日

指導教官 助川徳三 助教授

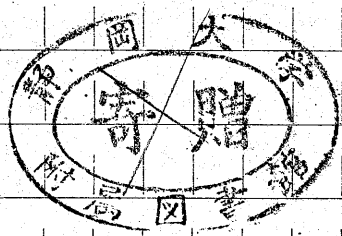
萩野実 教授

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

杉浦敏文



## 概 要

近年、光情報処理、光通信、ディスプレイ装置等、光学技術と電子工学の両方にまたがるオプトエレクトロニクスが、電子工業の分野に占める比重はますます大きくな、てきている。このオプトエレクトロニクスの全分野において、発光ダイオードは半導体レーザーも含めて、欠くべからざる重要な役割をも、っている。

発光ダイオードの材料としては、現在、GaAs、GaP等のⅢ-Ⅴ族化合物半導体単結晶、およびGaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>、GaAlAs等の三元混晶が用いられているが、赤色から緑色までの可視光発光にはGaPが主として用いられ、特に視感度が最大になる緑色発光に対して工業的には現在のところGaPが唯一のものである。

GaPは比較的高い温度で成長されるが、構成元素に揮発性の燐を含むので、化学量論的組成からのずれや、成長系からの不純物の汚染等が大きな問題となる。通常は気相からの成長の他に、Ga溶液を用いての徐冷法により融点より低い温度で成長し、デバイス用の結晶を得ているのであるが、Si、Ge等の元素半導体に比べて、構造的な完全度、および不純物汚染の度合等において、依然としてはるかに劣っていることは周知のとおりであり、高品質の母材結晶GaPを得ることが、必要かつ緊急な課題となっている。その為には、まず第一により低い温度で成

長すること、第二に成長中の燐原子の蒸発を防ぐようにすること、そして第三に成長方向での不純物濃度等の各種の特性の不均一をなくすために一定の温度で成長することなどがあげられる。

5 本論文は In 溶媒による GaP の液相エピタキシャル成長に 5  
関する研究をまとめたものである。その主な内容は、第  
一には従来の Ga を溶媒とする方法にかわり、In を溶媒  
とすることによって、より低い温度 ( $800^{\circ}\text{C}$  以下) での良好  
な成長が可能になったこと、そしてそれによって高い  
10 温度での成長に比べて成長系からの Si 等の汚染、および 10  
結晶中の vacancy (空位) 濃度を少なくすることができた  
ことである。第二に、成長中に行なわれた燐蒸気圧制御の  
効果が実験的にも確かめられ、同一成長温度における  
結晶中の全体の vacancy 濃度を最小、もしくはそれに近  
15 い値に抑えられる可能性を見出したこと、第三には 15  
温度差法を用いることによつて成長方向での均一な特  
性が得られたこと、およびかなり低い温度でも厚く成  
長することが可能になったこと、第四には In が成長層  
に微量添加されることにより、成長層の転位を基板より  
20 も少なくすることができたことである。尚、In は Ga と同 20  
じⅢ族原子であり、電気的にも中性であるので結晶中  
に微量添加されても問題はない。

## 目次

概要

目次

第1章 GaPの結晶成長法と本技術の概要-----1

第1.1節 GaPの結晶成長法と問題点-----1

第1.2節 蒸気制御温度差法を用いた

In溶媒によるGaPのエピタキシャル成長-----4

第1章の参考文献-----8

第2章 In-Ga-P系の熱力学-----12

第2.1節 In-Ga-P三成分液相線の作成-----13

第2.2節 熱力学的計算-----13

2.2.1 液相線などの計算-----16

2.2.2 溶液上の燐蒸気圧について-----23

第2.3節 GaPの化学量論的組成-----25

2.3.1 化学量論的組成(stoichiometry)について-----27

2.3.2 In添加GaPのvacancy濃度の計算-----29

2.3.3 蒸気圧制御とstoichiometry-----36

第2章の参考文献-----43

第3章 成長実験-----45

第3.1節 In溶媒によるGaPの液相成長-----45



	3.1.1	成長の準備	45
	3.1.2	成長実験	47
	3.1.3	成長結果	48
	3.1.4	成長温度の限界について	57
5	第3.2節	成長層内に添加されるInの量につ いて	61
		第3章の参考文献	66
	第4章	成長結晶の評価	67
10	第4.1節	電気的特性	67
	4.1.1	Schottky diodeの製作	67
	4.1.2	I-VおよびC-Vの測定	68
	4.1.3	アンドーフ結晶のキャリア濃度につ いて	68
15	4.1.4	Teを少量添加した結晶のキャリア濃 度について	73
	4.1.5	厚さ方向でのキャリア濃度の分布	73
	4.1.6	Hall移動度について	73
	第4.2節	エッチングによる観察	79
20	4.2.1	D-pit密度の観察	80
	4.2.2	厚さ方向でのD-pit密度の分布	82
	4.2.3	界面領域での様子	85
	第4.3節	フォトルミネセンスによる観察	88
	4.3.1	測定方法	88

4.3.2	測定結果および検討	90
(1)	In濃度との関係について	91
(2)	成長温度との関係について	91
(3)	成長時の燐蒸気圧との関係に ついて	97
(4)	結晶のバックグラウンド不純物 について	100
(5)	Ga溶液からの結晶との比較	107
4.3.3	成長系からの汚染について	107
第4.4節	蒸気圧制御の効果について	109
第4.5節	発光ダイオードの試作	114
	第4章の参考文献	117
	第5章 結 論	122
	第5章の参考文献	126
	謝 辞	127
	附 録	129
附録I	In-Ga-P 三成分状態図	129
附録II	純液体燐上の燐圧	129
附録III	Site fraction を実際の数に直す考え方	133
附録IV	固相の site fraction, $x_{Ga}^s$ , $x_{In}^s$ , $x_P^s$ と vacancy 濃度との関係	134

附録Ⅴ	成長実験の前処理	136
附録Ⅵ	二結晶法によるX線 Berg-Barrett法	137
本論文に関する発表文献		138

5  
10  
15  
20

5  
10  
15  
20

# 第1章 GaPの結晶成長法と 本技術の概要

## 第1.1節 GaPの結晶成長法と問題点

Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体がWelker<sup>(1)</sup>によって提唱されたのは1952年のことであり、それ以後数多くの研究者によってその成長法、および応用について精力的な研究がなされて来た。<sup>(2)</sup>Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体にはⅢ族原子とⅤ族原子が1対1の原子比で結合したものの(例えば GaAs, GaP, GaSb, AlPなど)の他に、Ⅲ族原子の一部に他のⅢ族原子が(Ga<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>Pなど)、Ⅴ族原子の一部に他のⅤ族原子が(Ga<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>Pなど)置換したものの等、各原子の組み合わせによつてさまざまな性質をもつ半導体がある。<sup>(3)</sup>そして従来のSiやGeにはない貴重な特性をもつ半導体が出現し、幅広く応用されているが、特にレーザーや発光ダイオード等のオプトエレクトロニクス分野への進出には目覚ましいものがある。<sup>(4)</sup>中でもGaPは室温において2.26 eVという広い禁制帯幅をもち、<sup>(5)</sup>赤色から緑色までの可視光発光ダイオードの母材料として重要な物質となっている。GaPに関しては1954年にVon Forberthらが成長を行ない、その特性を発表したのがGaP単結晶に関する最初の報告とされている。それ以後、Wolff<sup>(6)</sup>がGaPで発光を観測して以来、発光に関して多くの論文が発表され始め、現在に至つてい

る。<sup>(3)</sup>

GaPは融点が高く(1467°C)、しかもその温度での解離圧は35気圧と、非常に高い為、<sup>(7)</sup>通常の方法では単結晶の作製が困難な物質である。そこで融点の低いGa (gallium)を溶媒とした方法が考え出され、GaPの結晶成長は急速に進んだ。現在までの主な成長法を分類すると次の様になる。

(1) 融液からの成長

◦ 水平帯溶融法<sup>(8)(9)</sup> (Horizontal Zone Melting)

◦ 浮融帯溶融法<sup>(10)(11)</sup> (Floating Zone Melting)

◦ 引き上げ法<sup>(12)</sup>, 液体封じ込め法<sup>(13)(14)</sup>

(2) 溶液からの成長法<sup>(15)</sup>

◦ 変形ブリッジマン法<sup>(16)</sup>

◦ ネルソン法<sup>(17)</sup>

◦ Dipping 法<sup>(18)</sup>

◦ スライド法<sup>(19)</sup>

◦ 温度差法<sup>(20)(21)</sup>

上記の他に 温度差法を応用したSSD法<sup>(21)(22)</sup>もある。

(3) 気相からの成長法<sup>(23)</sup>

◦ ハロゲン化合物を使う方法<sup>(24)</sup>

◦ 酸素化合物を使う方法<sup>(25)</sup>

◦ 低温反応化合物を使う方法<sup>(26)</sup>

(1)の融液からの成長法は大型の結晶が得られ、工業的な方法である。しかし、成長温度が高いことから、得られた結晶は一般に化学量論的組成からのずれが大きく、GaPにおいてvacancyは電氣的に活性なので特に重大な問題となる。<sup>(27)</sup>また高温での反応であるので成長系からの汚染が著しくなり、燐蒸気圧の高いことからくる技術上の困難さとも合わせて、この方法は良質な結晶を成長させる観点からは非常に不利な方法である。現在では大型のインゴットが得られる利点を利用して、この方法で成長した結晶をスライスして他の方法における基板として使っている。

(3)の気相成長は大面積の成長を大量に行なうことができるので、工業的に広く受け入れられているが、成長温度が高いこと、および基板との境界面で異常層が発生したりするなど、高品質GaPを得るには適していない。

(2)の溶液からの成長は融点の低いGaを溶媒としているので、(1)、(3)の方法に比べて成長温度を低くすることができ、問題となる組成のずれを少なくすることができる。組成のずれを制御するために蒸気圧を加えることを西沢<sup>(28)</sup>らがGaAsの成長にはじめて適用し、良い結果を得ている。一方、現在広く用いられているネルソン法を中心とする各種の徐冷法は成長温度が変化するので成長層方向での均一性が悪く、温度変化に起因する欠陥も発生し、<sup>(28)</sup>また厚い層を得にくいなどの問題がある。



以下に従来の成長法の問題点を整理する。

成長温度が高い場合

① 燐蒸気圧が高いので組成のずれが大きくなる。

(特に vacancy の発生が問題となる。)

② 成長系からの不純物が混入しやすい。

(特に Si, Cu の汚染が顕著である。)

③ 転位、熱的ひずみが大きくなる。

④ 不純物濃度の制御がむずかしくなる。

⑤ 解離圧が高いので装置製作がむずかしい。

(融液からの成長の場合)

徐冷法の場合

① 成長層内の特性に不均一が生じる。

② 厚い成長層が得にくい。

③ 溶質の溶解度に制限があるため、成長温度を十分に低くできない。

以上の問題点を解決するには次の三点が重要になる。

① 低い温度で成長する。

② 燐蒸気圧を制御する。

③ 一定温度で成長する。

次節ではこの三点を同時に満足することを目的とした本実験の方法について述べる。

第1.2節 蒸気圧制御温度差法を用いた

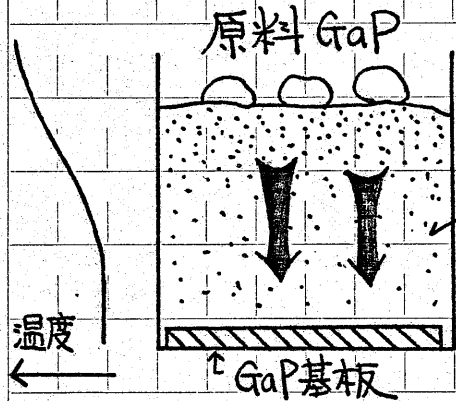
In 溶媒による GaP のエピタキシャル成長



まず、温度差法について述べる。

温度差法は Trumbore<sup>(29)</sup>らがGeの成長に対して使用したのが初めてであり、その後西沢<sup>(30)(36)</sup>らはまずGe及びSiに、引続いて、GaAs, GaAlAs, およびGaPのエピタキシャル成長に応用した。その原理を1.1図に簡単に示す。まず溶媒に

1.1図 温度差法の原理



析出される半導体物質を溶かし(本実験ではGaP)、図の様に温度差のついた溶液の高温側にその原料結晶を置き、低温側に基

板を置く。原料結晶を充分に溶かし、溶液全体を半導体溶質原子で満たしてやると、高温側から低温側へ熱拡散および密度拡散により溶質原子が運ばれ、基板上で過飽和に達して結晶が析出する。過飽和状態を実現するのに溶媒金属と溶質原子の比重差を温度差と合わせて使う場合もある。溶質原子の溶解度がある程度あればよく、徐冷法に比べて溶解度から受ける制限が少ない。したがって、原料結晶を充分に入れてやれば原理的にはどこまで成長が可能になるもので、低温での成長が実現できることになる。成長温度は一定に保たれ、徐冷法の場合のように複雑な温度サイクルを必要とせず、また成長するにつれて特性(組成、不純物濃度など)が変化するという事はなくなり、成長方向に均質な結晶が

得られる。また成長中、揮発性の燐の蒸発を防ぐために溶液上から燐蒸気圧をかけて、蒸気圧制御を行なっているがその詳細については第2章で述べる。尚、燐蒸気圧をかけることは溶質原子の燐の供給にも役立っている。

次にIn(indium)溶媒について述べる。

助川<sup>(31)</sup>らは、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  混晶の研究途上でIn溶媒から成長させたGaPの収率が非常に高く、また結晶そのものがきれいに澄んだ橙々色をしている事から、GaPの結晶成長にIn溶媒が適することを見出した。すなわち、通常のGa溶液からの成長と比較して成長速度が速いこと、非常にきれいな色(澄んだ橙々色)の結晶が得られることから、高品質のGaP結晶が得られる見込みがあることさらに経済的にもGaより安価であること等である。これを契機にIn溶媒からのGaPの結晶成長が開始されたが当初は950°C近辺という高い温度で行なわれていた。

本研究は、同一成長条件でGa溶媒に比べてIn溶媒を用いた場合の成長速度が速いのは燐のInへの溶解度がGaへの溶解度に比べて高いことに起因しており、GaPの低温成長が可能であることに着目して始められたものである。In溶媒を用いての蒸気圧制御温度差法によるGaPのエピタキシャル成長がどの程度の低温まで可能であるかを追求し、<sup>(30)(31)</sup> また成長した結晶の評価を行なう。<sup>(32)-(35)</sup> それによつて、緑色発光ダイオードに適した、深い準位

の少ない高品質のGaP結晶の最適成長条件を見出すための  
手がかりを得る。

5

5

10

10

15

15

20

20

## 第1章の参考文献

- (1) H. Welker; Z. Naturforsch, 7a, (1952) 744.
- (2) 例えは。 C. Hilsum and A.C. Rose; "Semiconducting  
III-V compounds" Pergamon Press, London 1961.  
。 R.K. Willardson and H.L. Goering; "Preparation  
of III-V compounds" Reinhold Publishing Corp.  
New York, 1962.
- (3) 例えは A.A. Bergh and P.J. Dean; "Light-emitting  
diodes" Oxford University Press, 1976.
- (4) 例えは 青木昌治; "発光ダイオード" 工業調査会 1977
- (5) M.B. Panish and H.C. Casey, Jr.; J. Appl. Phys., 40 (1969)  
163.
- (6) G. Wolff, P.H. Keck and J.D. Broder; Phys. Rev., 94  
(1954) 753.
- (7) D. Richman; J. Phys. Chem. Solids, 24 (1963) 1131.
- (8) C.J. Frosch and L. Denik; J. Electrochem. Soc., 108  
(1961) 251.
- (9) W.G. Pfann; Solid State Physics, 4 (1957) 423.
- (10) P.H. Keck and M.J.E. Colay; Phys. Rev., 89 (1953)  
1297.
- (11) W.G. Pfann and D.W. Hagelbargen; J. Appl. Phys., 27  
(1956) 12.
- (12) J. Czochralski; Z. Phys. Chem., 92 (1918) 219.

(13) E.P.A. Metz, R.C. Miller and R. Mazelsky; J. Appl. Phys.,  
33 (1962) 2016.

(14) J.B. Mullin, B.W. Straughan and W.S. Brickell; J. Phys.  
Chem. Solids, 26 (1965) 782.

(15) 例えは。G.A. Wolf, R.A. Herbert and J.D. Broder; "Semi-  
conductors and Phosphors" p463 Interscience  
Publishers, London 1958.

。E.H. Buckley; "Crystal Growth" Wiley and Sons 1951.

(16) J.P. Besselere and J.M. LeDue; Mat. Res. Bull. 3 (1968)  
797.

(17) H. Nelson; RCA Review, (1963) 603.

(18) H. Rupprecht; "Proceedings of 1966 GaAs Symposium"  
p57, Institute of Physics & Physical Society, London 1967.

(19) A.A. Bergh, R.H. Saul and C.R. Paola; J. Electrochem. Soc.,  
120 (1973) 1558.

(20) 篠崎, 石田, 西沢; 電通学会半導体トランジスタ研究会資料  
SSD 71-10 (1971).

(21) 助川, 伊藤, 原; 特許出願, 昭46-76046 (1971, 9.29)

特開 昭48-45172, 公開日 1973, 6, 28

。伊藤, 原, 助川; 第18回応用物理学会, 講演予稿集  
2aL6 (1971 春季).

(22) 金子, 綾部, 道仙, 森実, 碓井, 渡辺; 第33回応用物  
理学会, 講演予稿集 30aD8 (1972 秋季).

(23) 例えは。M.G. Craford and W.O. Groves; Proc. IEEE,

- 61 (1973) 862.
- (24) G.R. Antell and D. Effer; *J. Electrochem. Soc.*, 106 (1959) 509.
- (25) M. Gershenzon and R.M. Mikulyak; *J. Electrochem. Soc.*, 108 (1961) 548.
- (26) H.M. Manasevit; *Appl. Phys. Letters*, 12 (1968) 156.
- (27) A.S. Jordan, A.R. Von Neida, R. Caruso and M. DiDomenico Jr., *Appl. Phys. Letter*, 10 (1971) 394.
- (28) J. Nishizawa, Y. Okuno and H. Tadano; *J. Crystal Growth*, 31 (1975) 215.
- (29) F.A. Trumbore, C.R. Iseberg and E.M. Porbansky; *J. Phys. Chem. Solids*, 9 (1959) 60.
- (30) 杉浦, 田中, 助川, 萩野; 第36回应用物理学会, 講演予稿集 22aK7 (1975 秋季).
- ・助川, 田中, 杉浦, 菅; 東北大学電気通信研究所 第14回シンポジウム 1・3・1 (1977, 11月).
- (31) T. Sugiura, A. Tanaka and T. Sukegawa; "Low temperature growth of GaP LPE layers from indium solvent" *J. Crystal Growth*, To be published.
- (32) 杉浦, 田中, 助川; 第25回应用物理学会, 講演予稿集 29aK4 (1978 春季).
- (33) 杉浦, 田中, 萩野, 助川; 第37回应用物理学会, 講演予稿集 2aH1 (1976 秋季).
- (34) T. Sugiura, A. Tanaka, M. Hagino and T. Sukegawa;



J. Appl. Phys., 48 (1977) 4815.

(35) T. Sugiura, A. Tanaka and T. Sukegawa; Appl. Phys. Letters, 15 (1978) 180.

(36) 熊川、清水、西沢; 昭和37年電気通信学会全国大会  
次第書 487(S9-2).



## 第2章 In-Ga-P系の熱力学

GaPの化学量論的組成からのずれにより発生する空位(vacancy)は、それ単独、あるいは他の欠陥や不純物原子と複雑なcomplexを形成して結晶の電気的、光学的特性に大きな影響を及ぼす。<sup>(1)-(4)</sup>したがって、その濃度を知りそれを制御することは高品質GaPを得る上で非常に重要な問題となる。本章ではvacancyをできるかぎり少なくするためにはどのようにすべきかの知見を得ることを目的に、In-Ga-P系の熱力学的検討を行なう。そのためには広い温度範囲にわたって信頼できる熱力学的定数が必要不可欠である。800°C以上においてはすでにいくつかの報告があり、その温度範囲のIn-Ga-P三成分状態図の測定結果と良く一致することが確かめられているが、<sup>(5)-(9)</sup>本研究に必要なそれより低い温度範囲での信頼すべきデータは少なく、特に700°C以下では皆無である。

800°C以下の熱力学的諸定数を求めるために、まず、In-Ga-P三成分状態図の測定、ならびに検討を行なう。そして、その結果をもとにして熱力学的計算によって、結晶中のvacancy濃度について調べ、GaPの化学量論的組成を得るには如何にすべきかについて検討する。尚、In-Ga-P三成分状態図は、In溶媒を用いて結晶成長を行なうにあたり、各原料の仕込み量を決定するにも必要不可欠である。

## 第2.1節 In-Ga-P三成分液相線の作成

800°C以下でのIn-Ga-P三成分の溶解度を測定した。測定はHallの方法<sup>(10)</sup>を用いて、In単独、Gaを入れたIn、InPを入れたInの溶液に対してそれぞれ行なった。測定装置を2-1図に示す。

測定はまず一番低い温度(本実験では600°C)において溶液を前もって秤量したsample GaPで飽和させた後、とり出し、その重量差より溶解度を求め、続いて50°C昇温して同じプロセスを行ない、順次昇温して800°Cまでの溶解度を求めた。その結果を2-2図に示す。尚、測定誤差は最大で3%程度である。一緒に示してある実線は原ら<sup>(11)</sup>が正則溶液近似<sup>(12)</sup>を拡張して800°C以上の温度範囲において計算した方法をそのまま600°Cまで外挿したものである。低温になる程、ずれが大きくなっている。

## 第2.2節 熱力学的計算

信頼できる熱力学的パラメータを得ることは、後で述べるvacancy濃度との関係もあり重要な課題となる。そこで実測値と計算値とのより良い一致を得るために、Panishらの方法<sup>(8)</sup>を600°Cの温度範囲まで適用した。以下ではその概要について述べる。

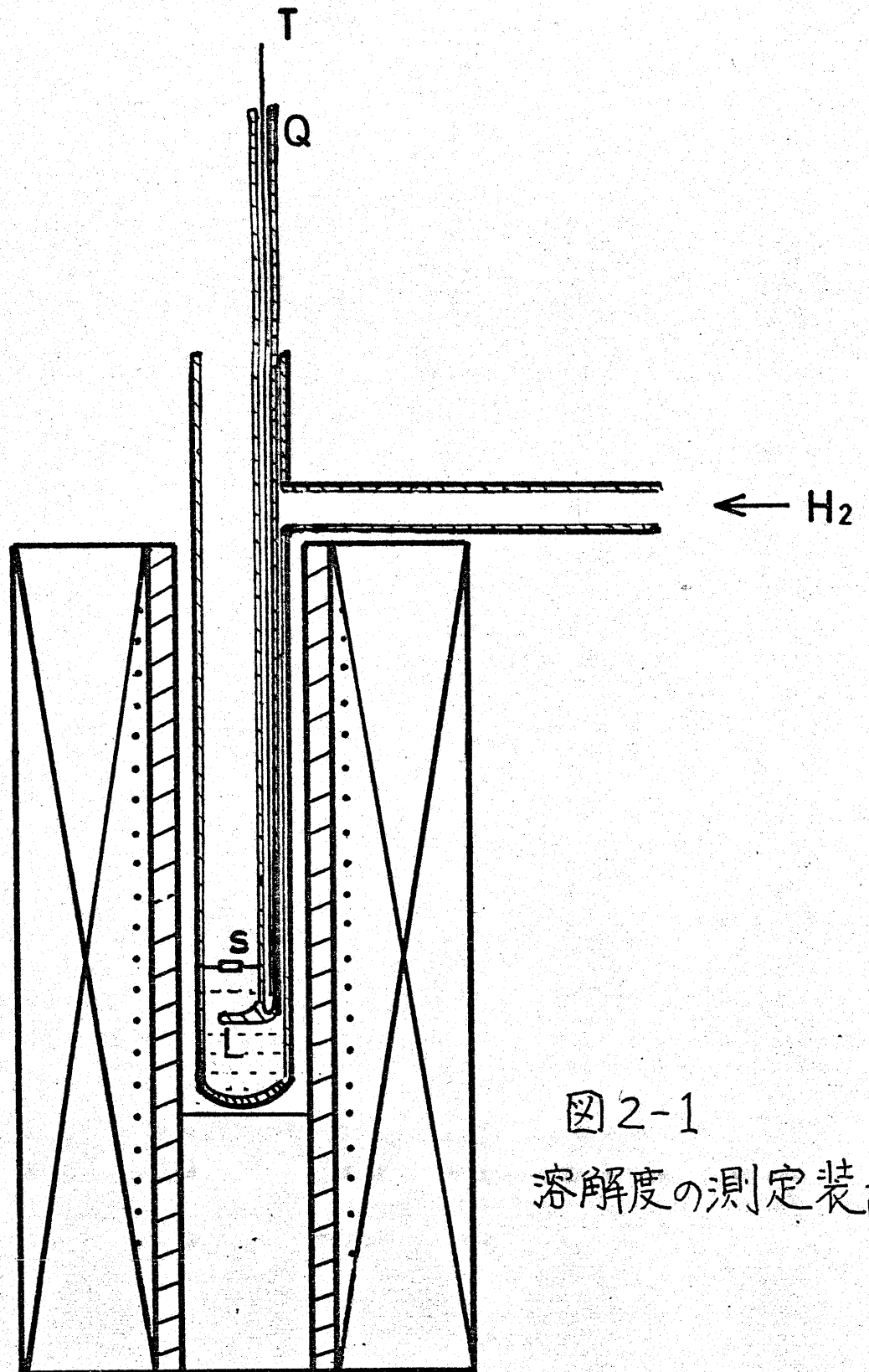


図2-1  
溶解度の測定装置

Equipment for solubility measurement

S, sample of GaP or InP

L, In-Ga melt

T, thermocouple

Q, quartz thermocouple well

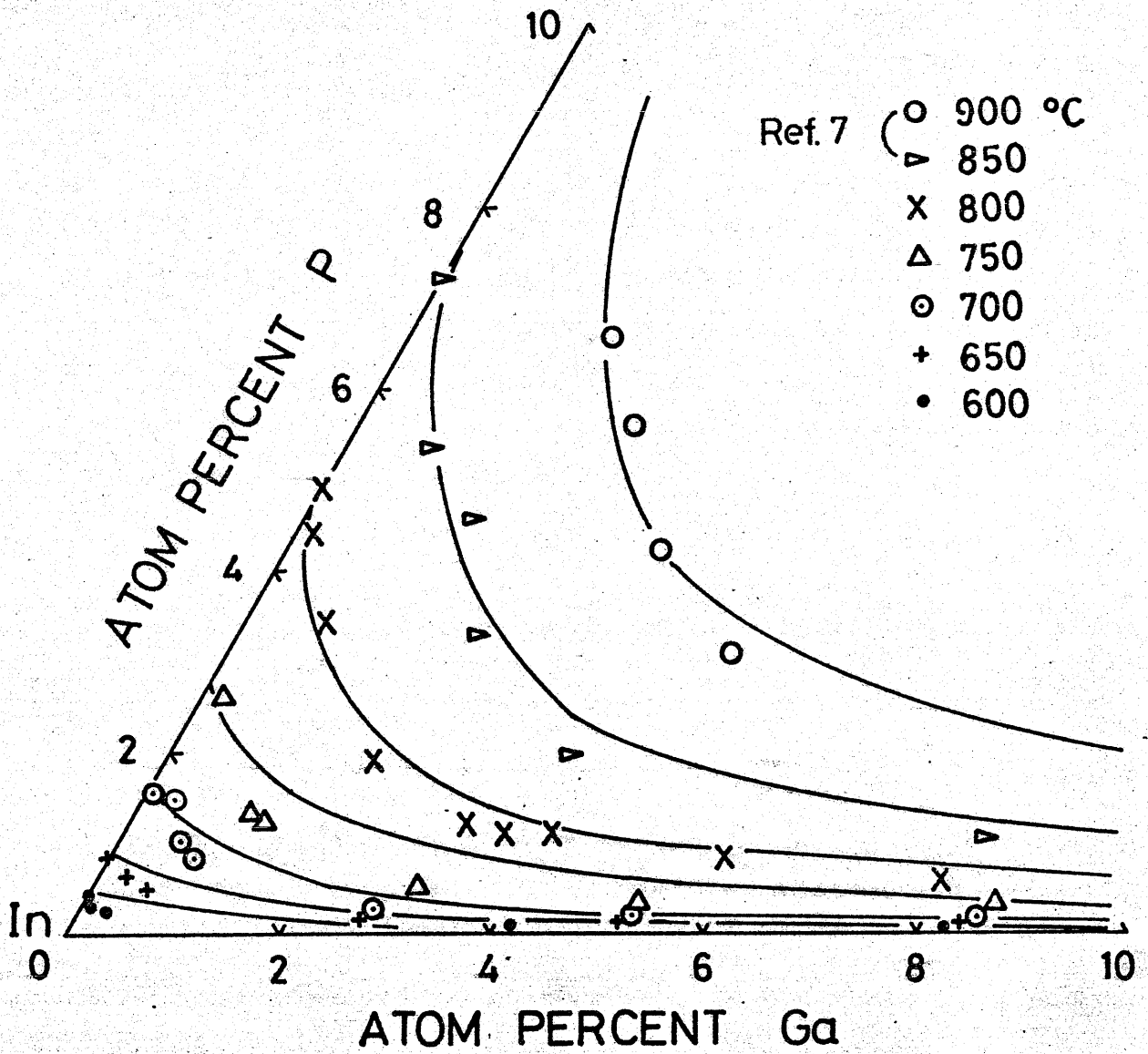
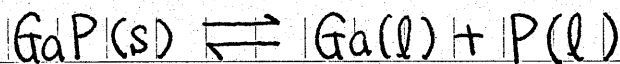


図 2-2 In-Ga-P 三元系の In 頂点付近の溶解度の実測値. 実線は原ら<sup>(7)</sup>の計算による。

## 2.2.1 液相線などの計算

実測値とのより良い一致を目的として、正則溶液近似<sup>(11)</sup>に、interaction parameter<sup>(12)</sup>を導入する方法を用いて計算した。

まず、固相成分と液相成分との間に次の平衡関係を考える。<sup>(13)(14)</sup>



ただし s; solid (固相) l; liquid (液相)

Vieland<sup>(15)</sup>の考え方を GaP, InP にそれぞれ適用して次式を得る。

$$(1) \quad Y_{\text{GaP}}^s \cdot (1 - X_{\text{GaP}}^s) = \frac{4 \gamma_{\text{Ga}}^l \cdot \gamma_{\text{P}}^l}{\gamma_{\text{Ga}}^{sl} \cdot \gamma_{\text{P}}^{sl}} \cdot X_{\text{Ga}}^l \cdot X_{\text{P}}^l \cdot \exp \left[ \frac{\Delta S_{\text{GaP}}^F}{RT} \cdot (T_{\text{GaP}}^F - T) \right]$$

$$(2) \quad Y_{\text{InP}}^s \cdot X_{\text{InP}}^s = \frac{4 \gamma_{\text{In}}^l \cdot \gamma_{\text{P}}^l}{\gamma_{\text{In}}^{sl} \cdot \gamma_{\text{P}}^{sl}} \cdot X_{\text{In}}^l \cdot X_{\text{P}}^l \cdot \exp \left[ \frac{\Delta S_{\text{InP}}^F}{RT} \cdot (T_{\text{InP}}^F - T) \right]$$

ただし、 $\gamma$ : 活動度係数  $\Delta S^F$ : 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

個々の活動度係数については 次の様に考える。

$$(3) \quad RT \ln \gamma_{Ga}^l = \alpha_{Ga-P}^l \cdot (X_P^l)^2 + \alpha_{Ga-In}^l \cdot (X_{In}^l)^2 + (\alpha_{Ga-P}^l + \alpha_{Ga-In}^l - \alpha_{In-P}^l) \cdot X_{In}^l \cdot X_P^l$$

$$(4) \quad RT \ln \gamma_{In}^l = \alpha_{In-P}^l \cdot (X_P^l)^2 + \alpha_{Ga-In}^l \cdot (X_{Ga}^l)^2 + (\alpha_{In-P}^l + \alpha_{Ga-In}^l - \alpha_{Ga-P}^l) \cdot X_{Ga}^l \cdot X_P^l$$

$$(5) \quad RT \ln \gamma_P^l = \alpha_{Ga-P}^l \cdot (X_{Ga}^l)^2 + \alpha_{In-P}^l \cdot (X_{In}^l)^2 + (\alpha_{Ga-P}^l + \alpha_{In-P}^l - \alpha_{Ga-In}^l) \cdot X_{Ga}^l \cdot X_{In}^l$$

$$(6) \quad RT \ln \gamma_{Ga}^{sl} = \alpha_{Ga-P}^l \cdot (0.5)^2$$

$$(7) \quad RT \ln \gamma_{In}^{sl} = \alpha_{In-P}^l \cdot (0.5)^2$$

$$(8) \quad RT \ln \gamma_{P \text{ in } GaP}^{sl} = \alpha_{Ga-P}^l \cdot (0.5)^2$$

$$(9) \quad RT \ln \gamma_{P \text{ in } InP}^{sl} = \alpha_{In-P}^l \cdot (0.5)^2$$

$$(10) \quad RT \ln \gamma_{GaP}^s = \alpha_{In-Ga-P}^s \cdot (X_{InP}^s)^2$$

$$(11) \quad RT \ln \gamma_{InP}^s = \alpha_{In-Ga-P}^s \cdot (X_{GaP}^s)^2$$

ただし、P in GaP, P in InP はそれぞれ GaP, InP = 元素の stoichiometric な溶液中の P(磷) をあらわす。

さらに、 $X_{InP}^s + X_{GaP}^s = 1$ ,  $X_{Ga}^l + X_{In}^l + X_P^l = 1$  の関係を使って、(1) ~ (11) 式から、(12)、(13) 式を得る。

$$(12) \quad \alpha_{In-Ga-P}^s (X_{GaP}^s)^2 + RT \ln(1 - X_{GaP}^s) - 2\alpha_{In-P}^l (X_P^l)^2 - 2\alpha_{In-Ga}^l (X_{Ga}^l)^2 - 2(\alpha_{In-Ga}^l + \alpha_{In-P}^l - \alpha_{Ga-P}^l) \cdot X_{Ga}^l \cdot X_P^l + 2\alpha_{In-P}^l \cdot X_P^l - (\alpha_{Ga-P}^l - \alpha_{In-Ga}^l - \alpha_{In-P}^l) \cdot X_{Ga}^l - \alpha_{In-P}^l - RT \ln[(1 - X_{Ga}^l - X_P^l) \cdot X_P^l] - RT \ln\left(\frac{4}{\gamma_{In}^{sl} \gamma_{P \text{ in } InP}^{sl}}\right) - \Delta S_{InP}^F (T_{InP}^F - T) = 0$$

$$(13) \quad \alpha_{In-Ga-P}^s (X_{InP}^s)^2 + RT \ln X_{GaP}^s - 2\alpha_{In-P}^l (X_P^l)^2 - 2\alpha_{In-Ga}^l (X_{Ga}^l)^2 - 2\alpha_{In-Ga}^l (X_{Ga}^l)^2 - 2(\alpha_{In-Ga}^l + \alpha_{In-P}^l - \alpha_{Ga-P}^l) \cdot X_{Ga}^l \cdot X_P^l + 2\alpha_{In-P}^l \cdot X_P^l - (\alpha_{Ga-P}^l - \alpha_{In-Ga}^l - \alpha_{In-P}^l) \cdot X_{Ga}^l - \alpha_{In-P}^l - RT \ln[(1 - X_{Ga}^l - X_P^l) \cdot X_P^l] - RT \ln\left(\frac{4}{\gamma_{In}^{sl} \gamma_{P \text{ in } InP}^{sl}}\right) - \Delta S_{InP}^F (T_{InP}^F - T) = 0$$

$$\begin{aligned}
 & (\alpha_{\text{In-Ga}}^{\text{l}} + \alpha_{\text{In-P}}^{\text{l}} - \alpha_{\text{Ga-P}}^{\text{l}}) \cdot X_{\text{Ga}}^{\text{l}} \cdot X_{\text{P}}^{\text{l}} + (\alpha_{\text{Ga-P}}^{\text{l}} - 3\alpha_{\text{In-P}}^{\text{l}} - \alpha_{\text{In-Ga}}^{\text{l}}) \cdot X_{\text{P}}^{\text{l}} - \\
 & (\alpha_{\text{Ga-P}}^{\text{l}} - \alpha_{\text{In-P}}^{\text{l}} - 3\alpha_{\text{In-Ga}}^{\text{l}}) \cdot X_{\text{Ga}}^{\text{l}} - \alpha_{\text{In-P}}^{\text{l}} - \alpha_{\text{In-Ga}}^{\text{l}} - RT \ln [X_{\text{Ga}}^{\text{l}} \cdot X_{\text{P}}^{\text{l}}] \\
 & - RT \ln \left( \frac{4}{Y_{\text{Ga}}^{\text{se}} \cdot Y_{\text{Ga in InP}}^{\text{se}}} \right) - \Delta S_{\text{GaP}}^{\text{F}} \cdot (T_{\text{GaP}}^{\text{F}} - T) = 0
 \end{aligned}$$

計算に使用した定数は次のとおりである。

$$\Delta S_{\text{InP}}^{\text{F}} : 14.0 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \text{ }^{(8)}$$

$$\Delta S_{\text{GaP}}^{\text{F}} : 16.8 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \text{ }^{(8)}$$

$$\alpha_{\text{In-P}}^{\text{l}} = 4500 - 4.0T \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ }^{(8)}$$

$$\alpha_{\text{Ga-P}}^{\text{l}} = 2800 - 4.8T \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ }^{(8)}$$

$$\alpha_{\text{In-Ga}}^{\text{l}} = 1060 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ }^{(8)}$$

$$T_{\text{GaP}}^{\text{F}} : 11738 \text{ K} \text{ }^{(16)}$$

$$T_{\text{InP}}^{\text{F}} : 1343 \text{ K} \text{ }^{(17)}$$

$$\alpha_{\text{In-Ga-P}}^{\text{S}} : 3500 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ }^{(8)}$$

結晶成長において重要な In-rich corner での結果を 2-3 図、2-4 図に示す。また、P-rich corner での計算結果を 2-5 図に示す。全体的状態図は 附録 I に示す。実測値と比較すると In 頂点近くでの液相線はほぼ良い一致が得られており、2-6 図に示すように固相線も原ら<sup>(17)</sup>の計算値より改善されている。2-4 図により、In 溶媒から得られる結晶には必ず In が、微量ではあるが添加され、厳密には  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  混晶が成長することがわかる。しかし、溶液中に Ga が 10~20% 以上あれば固相に入る In の量は



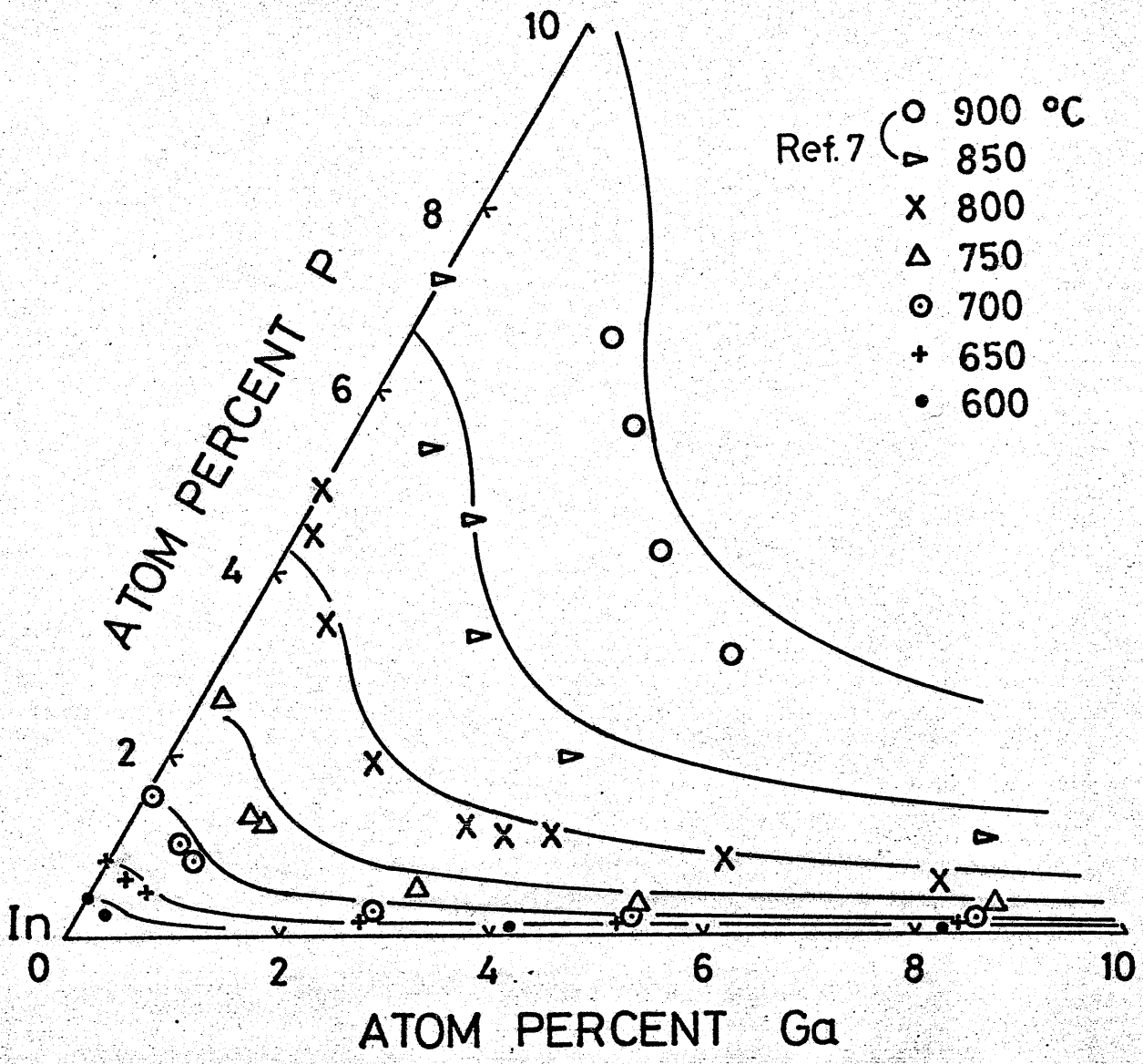


図 2-3 In-Ga-P 三元系の In 頂点付近の液相線

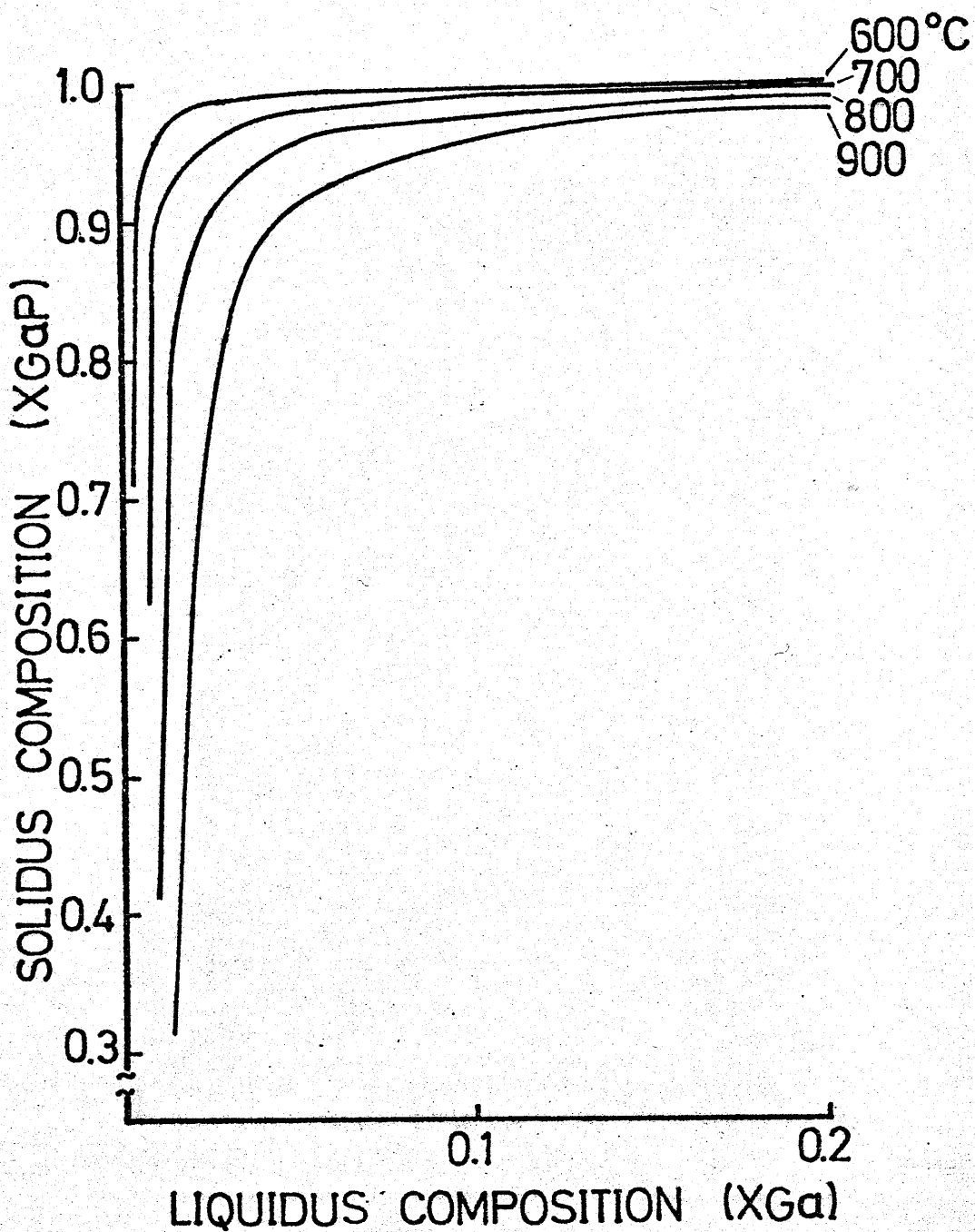


図2-4 溶液中のGaの量と固相中のGaPの量との関係

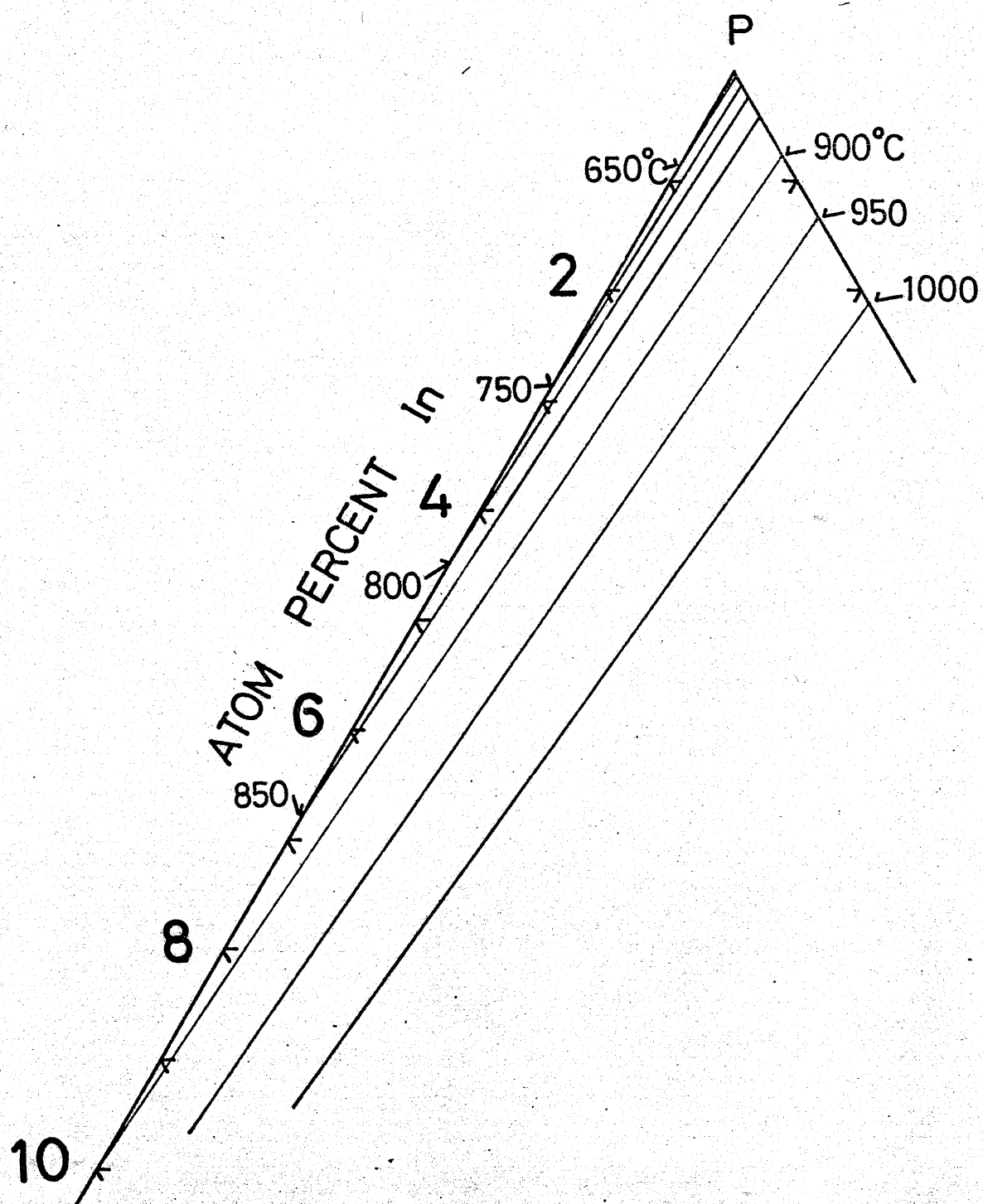


図2-5 In-Ga-P三元系のP頂点付近の液相線

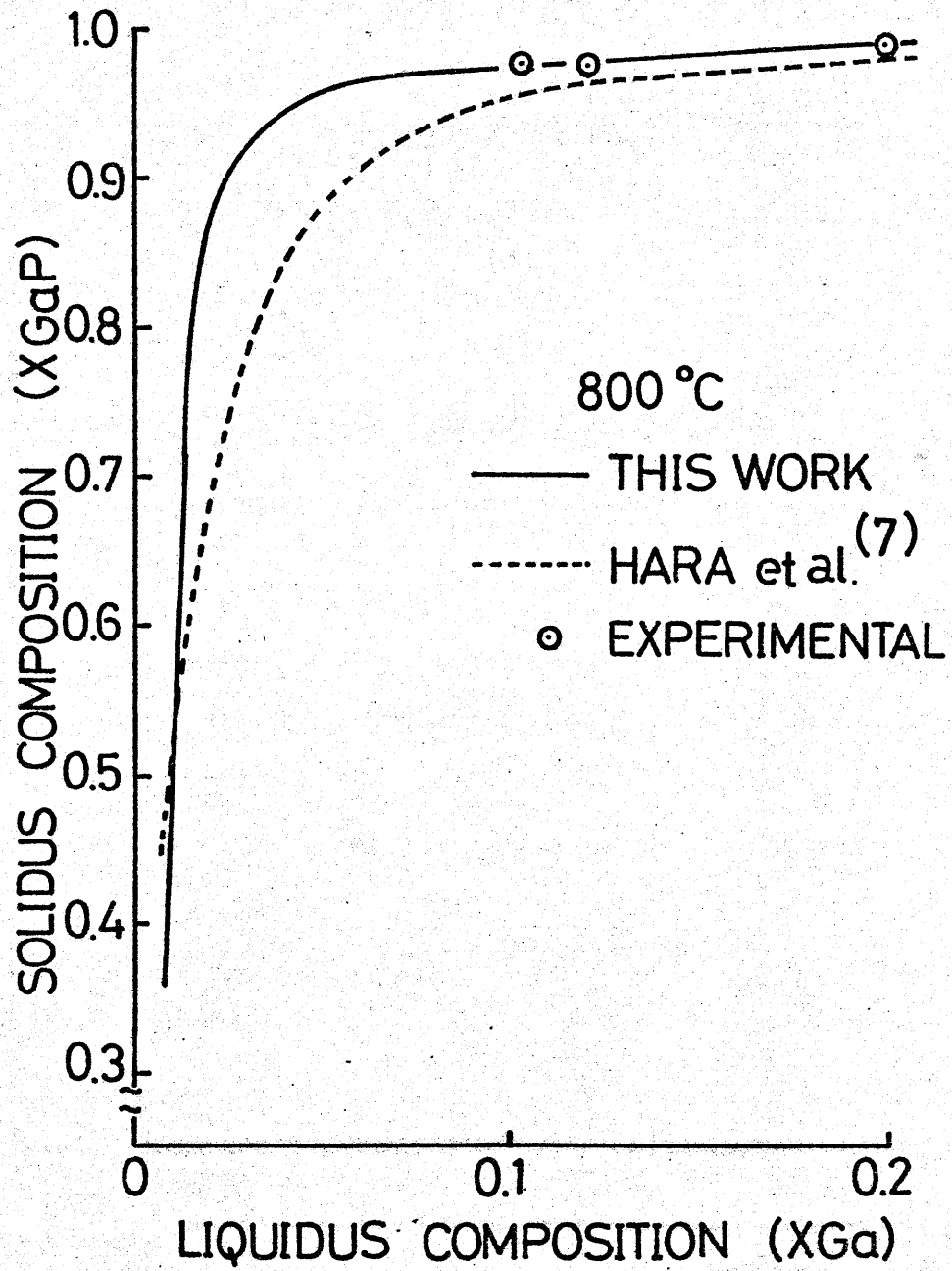


図2-6 固相線の改善

非常に少なく、得られる結晶はほとんどGaPと考えるとよい。また同一組成(InPの量)の結晶を得るには成長温度が低くなるほど溶液中のGaの量は少なくて良いことがわかる。固相中のInの量については第3章で述べる。

### 2.2.2 溶液上の燐蒸気圧について

In-Ga-P三成分溶液と平衡にある気相中の分子種の蒸気圧はその溶液の組成と、活動度係数から求められるが、In、Ga、Pの単原子分子の分圧は非常に小さく、結晶成長においては $P_2$ と $P_4$ を考えるだけで充分である。純粋液体上のIn、Ga、Pの圧力を2-7図に示す。

溶液と平衡状態にある燐蒸気圧を2.2.1で計算により求めた活動度係数<sup>(5)</sup>を使って次式により求めた。

$$P_{P_2} = \{Y_P^l X_P^l\}^2 \cdot P^\circ(P_2)$$

$$P_{P_4} = \{Y_P^l X_P^l\}^2 \cdot P^\circ(P_4)$$

ここで $P^\circ(P_2)$ 、 $P^\circ(P_4)$ は純液体燐上の $P_2$ 、 $P_4$ の圧力であり、JANAF table<sup>(18)</sup>のデータを使って各温度での値を次式から求めた。(詳しい導入式は附録IIに示す。)

$$P^\circ(P_2) = 10^{\left(-\frac{\Delta G_2}{RT}\right)}$$

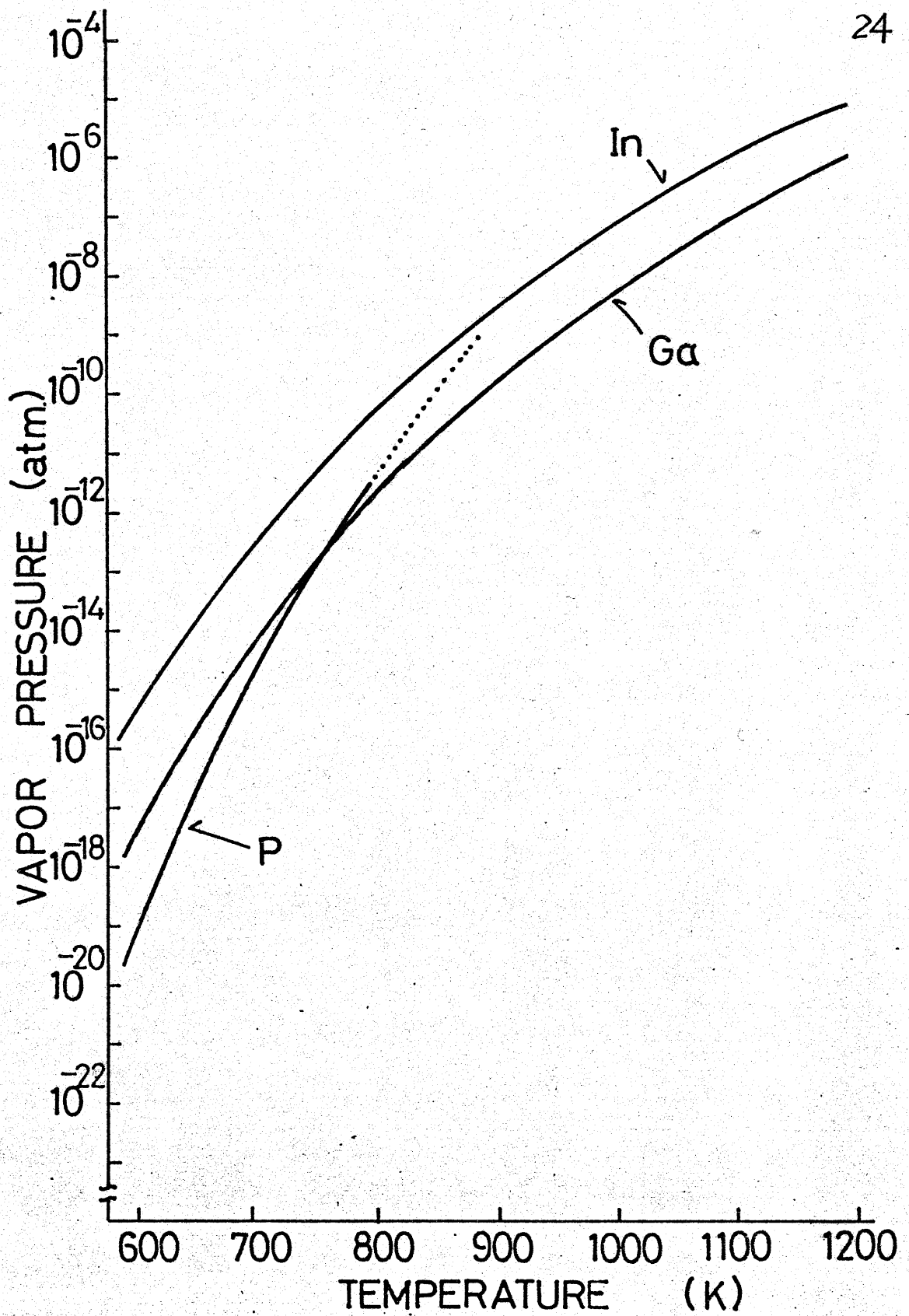


図2-7 純粋液体上のIn, Ga, Pの圧力

$$\Delta G_2 = 3.404 \times 10^4 - 3.16 \times 10 T - 4.27 \times \left\{ T - 298 - T \times \ln \frac{T}{298} \right\} \\ - 0.23 \times 10^{-3} \times (T - 298)^2 + 0.36 \times 10^5 \times \left( \frac{T - 298}{298} \right)^2 \times \frac{1}{T}$$

$$P^\circ(P_4) = \{ P^\circ(P_2) \}^2 / K$$

$$K = 10^{\left( \frac{-\Delta G_4}{RT} \right)}$$

$$\Delta G_4 = 54590 - 37.33T - 2.31 \times \left\{ T - 298 - T \times \ln \frac{T}{298} \right\} \\ - 0.03 \times 10^{-3} \times (T - 298)^2 - 0.685 \times 10^5 \times \left( \frac{T - 298}{298} \right)^2 \times \frac{1}{T}$$

$P_2, P_4$  の  $800^\circ\text{C}$  における値を 溶液中の Ga の量を横軸にとりて 2-8 図に示す。これより 本実験の結晶成長では 溶液上の気相は  $P_2$  が支配的であることがわかる。

### 第 2.3 節 GaP の化学量論的組成

GaP の化学量論的組成 (stoichiometry) は、Ga と P が 1 対 1 の割合で存在することであるが、その stoichiometry からのずれによって発生する vacancy は それ単独、あるいはまわりの不純物原子、他の欠陥と complex を形成して、さまざまな深い準位を作る。Jordan<sup>(1)(2)</sup> らは Ga-vacancy が少数キャリアの寿命を著しく減少させることを報告している。また、Ga-vacancy と Ga-site の P 原子との complex<sup>(26)</sup> や、Si<sub>Ga</sub>-O<sub>P</sub> complex<sup>(19)</sup> 等は 強力な非発光中心となることが報告されている。その他、V<sub>Ga</sub>-O<sub>P</sub> complex も緑色光を発生する際の障壁となる<sup>(4)</sup>。Vacancy は これらの complex を形



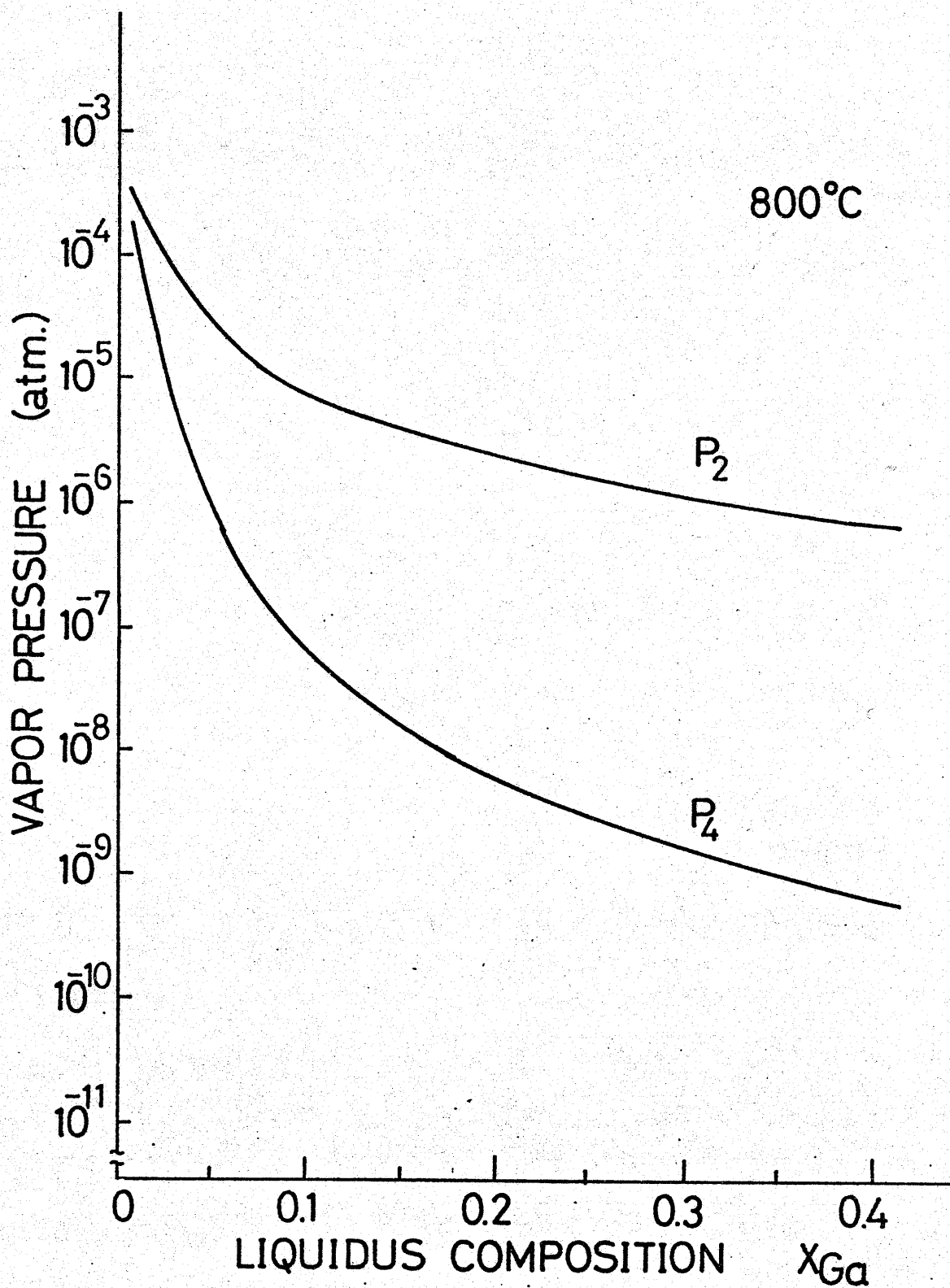


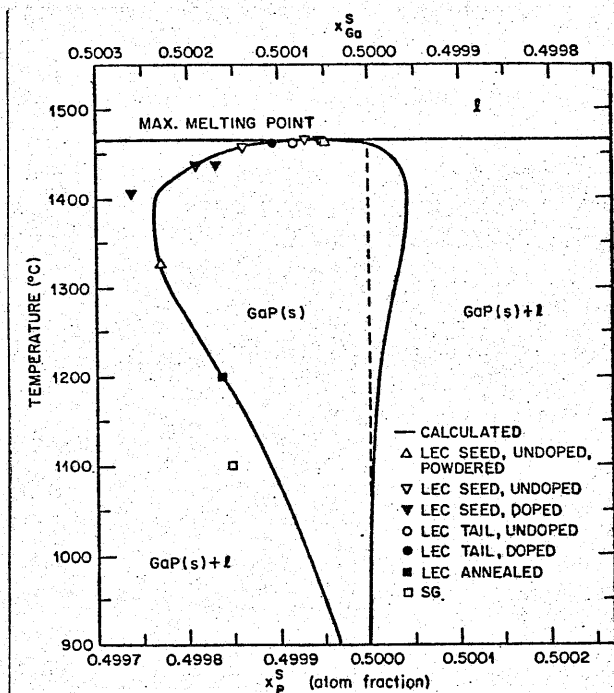
図2-8 In-Ga-P三元溶液上の $P_2$ ,  $P_4$ の分圧  
温度は800°C.

成する時にも重要な役割をにならており、高品質GaPを得る立場からは好ましい存在ではない。しかも現実存在する結晶では vacancy を完全になくすることができな  
 5 いただけに非常に厄介である<sup>(20)</sup>。したがって、優れた電気、  
 光学的特性をもつ結晶を得る為には stoichiometry の制御  
 が重要な問題となる。本節では vacancy を中心に GaP の  
 stoichiometry について述べる。

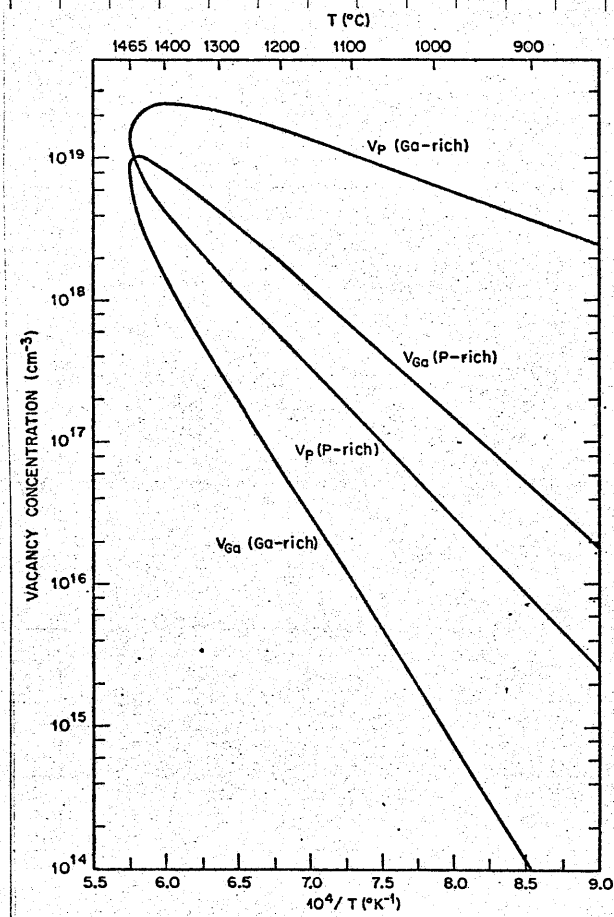
### 2.3.1 化学量論的組成 (Stoichiometry) について

Ⅲ-V族化合物半導体の化学量論的組成は 例え、  
 GaAs の場合、 $Ga:As = 1:1$  であるが、格子定数と密度の測  
 10 定から実際の GaAs の結晶では 完全に  $1:1$  ではなく、ゆ  
 ずかではあるが ずれが生じていることがあきらかにな  
 15 った。<sup>(21)</sup> GaAs の stoichiometry からのずれによる欠陥につ  
 いては 多くの実験があり、いずれも結晶の特性が大きく変  
 化することを報告している。<sup>(22)-(24)</sup> 西沢らは<sup>(25)</sup> ゆずかなずれ  
 10 20 ではあっても欠陥密度に対応させれば、たとえば  $\frac{1}{1000}$   
 の組成のずれは  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  以上の欠陥密度に対応し、純度  
 の低い半導体と同じことになることに注目し、stoichiometry  
 からのずれによる欠陥の結晶への影響について 熱処理  
 実験等により詳しく調べ、As 蒸気圧の重要な役割につ  
 いて述べている。

GaP についても同様に、stoichiometry からのずれが予



2-9図 GaPの固相図<sup>(2)</sup>



2-10図 GaPのvacancy濃度<sup>(2)</sup>

測されるが、Jordan<sup>(2)</sup>らは EDTA (Ethylene Diamine Tetra-acetic Acid) を使った精密な方法を用いて GaP 中の Ga の量を調べて、2-9 図の GaP の固相図を得、その実験値

をもとにして vacancy 濃度を熱力学的計算により求めている。その結果を 2-10 図に示す。彼等の計算によると 1200°C で得た LEC 結晶は  $\frac{3}{2000}$  程 Ga 過剰の方向にずれており、P-vacancy、Ga-vacancy はそれぞれ  $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  程含まれていることがわかる。

2-9 図、2-10 図から、成長温度を低くすれば組成のずれ、vacancy 濃度をともに著しく減少することができることがあきらかである。

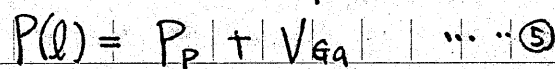
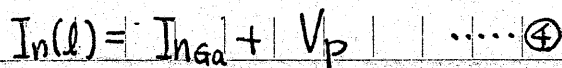
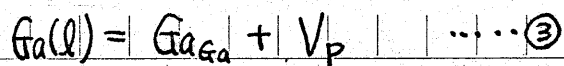
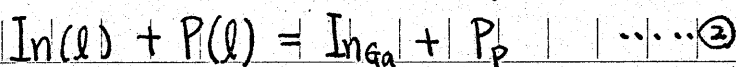
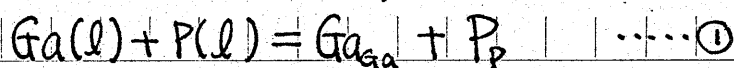
尚、2-9 図の  $x_{Ga}^S$ 、 $x_P^S$  等の意味は次項で述べる。

## 2.3.2 In添加GaPの vacancy 濃度の計算

GaP中の vacancy 濃度を実際に計算した例は少なく Jordan<sup>(2)</sup>らが1974年に報告したのが初めてであり(2-10図)、その後 Vechten<sup>(27)</sup>が修正案を出している程度である。しかし、これらの計算はGa溶液から成長したGaPについてであり、In溶媒から得られるGaP、つまりInが微量添加されたGaPの場合は少し事情が異なる。すなわち、InがわずかではあるがGa-siteを占めることにより、GaPの defect equilibria が変わり、vacancy濃度が変わることになる。

そこで、In添加GaPの vacancy 濃度を求める為に、次の様に考える。

## Defect equilibria



$\text{Ga}_{\text{Ga}}$ 、 $\text{In}_{\text{Ga}}$ 、 $\text{P}_{\text{P}}$ はそれぞれGa-siteのGa、InおよびP-siteのPを、 $\text{V}_{\text{Ga}}$ 、 $\text{V}_{\text{P}}$ はGa-vacancy、P-vacancyを表わし、 $l$ はその原子が液相にあることを示す。

Vacancy濃度は次の様に site-fraction で表わす。

$$v_{\text{Ga}} = \frac{[\text{V}_{\text{Ga}}]}{[\text{Ga}_{\text{Ga}}] + [\text{In}_{\text{Ga}}] + [\text{V}_{\text{Ga}}]} \quad \dots \textcircled{6}$$

$$v_p = \frac{[V_p]}{[P_p] + [V_p]} \quad \dots \textcircled{7}$$

ただし、 $[A_B]$  は B-site にある A の総数をあらわす。

③、④、⑤ の反応の各平衡定数は 次の様にある。

$$K_3 = \frac{v_p}{a_{Ga}} \cdot \frac{[Ga_{Ga}]}{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [V_{Ga}]} \quad \dots \textcircled{8}$$

$$K_4 = \frac{v_p}{a_{In}} \cdot \frac{[In]}{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [V_{Ga}]} \quad \dots \textcircled{9}$$

$$K_5 = \frac{v_{Ga}}{a_p} \cdot \frac{[P_p]}{[P_p] + [V_p]} \quad \dots \textcircled{10}$$

$a_{Ga}, a_{In}, a_p$  は それぞれの原子の活動度である。

$$\text{いま } [V_{Ga}] \ll [Ga_{Ga}] + [In_{Ga}]$$

$$[V_p] \ll [P_p]$$

と考えると。

$$\textcircled{8} + \textcircled{9} \text{ から } v_p \doteq a_{Ga} K_3 + a_{In} K_4 \quad \dots \textcircled{11}$$

$$\textcircled{10} \text{ から } v_{Ga} \doteq a_p K_5 \quad \dots \textcircled{12}$$

を得る。

式③④⑤で表わされる反応の自由エネルギー変化を

$\Delta G_3, \Delta G_4, \Delta G_5$  とすると。

$$v_p = a_{Ga} \exp(-\Delta G_3) + a_{In} \exp(-\Delta G_4) \quad \dots \textcircled{13}$$

$$v_{Ga} = a_p \exp(-\Delta G_5) \quad \dots \textcircled{14}$$

となる。

$$\text{ここで、} \Delta G_3 = \Delta H_3 - T \Delta S_3$$

$$\Delta G_4 = \Delta H_4 - T \Delta S_4$$

$$\Delta G_5 = \Delta H_5 - T \Delta S_5$$

$\Delta H, \Delta S$  は, Jordan が GaP に対して使った値<sup>(24)</sup> および計算により求めた値<sup>(26)</sup> を使った。それを次に示す。

$$\Delta H_3; 16.5 \text{ kcal} \quad (24)$$

$$\Delta S_3; -3.38 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \quad (24)$$

$$\Delta H_4; 19.2 \text{ kcal} \quad (26)$$

$$\Delta S_4; -2.33 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \quad (26)$$

$$\Delta H_5; 41.2 \text{ kcal} \quad (24)$$

$$\Delta S_5; 9.11 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \quad (24)$$

活動度の値は 2.2.1 の状態図の検討に使用した値を使った。vacancy の実際の数は  $v_{Ga}, v_P$  に  $2.47 \times 10^{22}$  をかけ、個数/cm<sup>3</sup> の単位で求められる。(附録 III)

次に格子点を占めている各原子の数を ⑥, ⑦式の vacancy 濃度と同様に site-fraction を使って次の様に考える。

$$\chi_{Ga}^S = \frac{[Ga_{Ga}]}{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [P_P]} \quad \dots \quad (15)$$

$$\chi_{In}^S = \frac{[In_{Ga}]}{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [P_P]} \quad \dots \quad (16)$$

$$\chi_P^S = \frac{[P_P]}{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [P_P]} \quad \dots \quad (17)$$

⑮, ⑯, ⑰式を ⑥, ⑦式を使って変形し、次式を得る。(附録 IV)

$$x_{\text{Ga}}^{\text{S}} = \frac{1 - v_{\text{Ga}} - X_{\text{InP}}^{\text{S}}}{2 - v_{\text{P}} - v_{\text{Ga}}} \dots \textcircled{18}$$

$$x_{\text{In}}^{\text{S}} = \frac{1 - v_{\text{Ga}} - X_{\text{GaP}}^{\text{S}}}{2 - v_{\text{P}} - v_{\text{Ga}}} \dots \textcircled{19}$$

$$x_{\text{P}}^{\text{S}} = \frac{1 - v_{\text{P}}}{2 - v_{\text{P}} - v_{\text{Ga}}} \dots \textcircled{20}$$

ただし S は固相 (solid) をあらわし、 $X_{\text{InP}}^{\text{S}} + X_{\text{GaP}}^{\text{S}} = 1$  とした。

2-11図に、 $x_{\text{Ga}}^{\text{S}}$ 、 $x_{\text{P}}^{\text{S}}$ 、 $x_{\text{In}}^{\text{S}}$  の計算結果を、2-12図に vacancy 濃度を、 $X_{\text{GaP}}^{\text{S}} = 0.99$  の場合についてそれぞれ示す。結晶成長は In-rich の溶液から行なうので、2-11図から実際の結晶は化学量論的組成から燐原子が不足する側へずれることがわかる。そのずれは成長温度が低くなる程少なくなり、例えば  $1000^{\circ}\text{C}$  では stoichiometry から  $\frac{1}{24}$  程、燐原子が不足する側へずれているが、 $800^{\circ}\text{C}$  ではその約  $\frac{1}{5}$ 、 $600^{\circ}\text{C}$  では  $\frac{1}{50}$  のずれになっている。2-12図からは  $1000^{\circ}\text{C}$  での P-vacancy は  $5.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $800^{\circ}\text{C}$  では  $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $600^{\circ}\text{C}$  では  $1.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  であるのに対し、Ga-vacancy はそれぞれ  $2.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、 $2.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 、 $6.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  の量が存在することがわかる。成長温度を低くする事により vacancy 濃度を大きく減らすことができることがわかる。

次に結晶に添加される In が vacancy 濃度へ与える影響について考える。2-13図に  $X_{\text{GaP}}^{\text{S}} = 0.99, 0.996, 1$



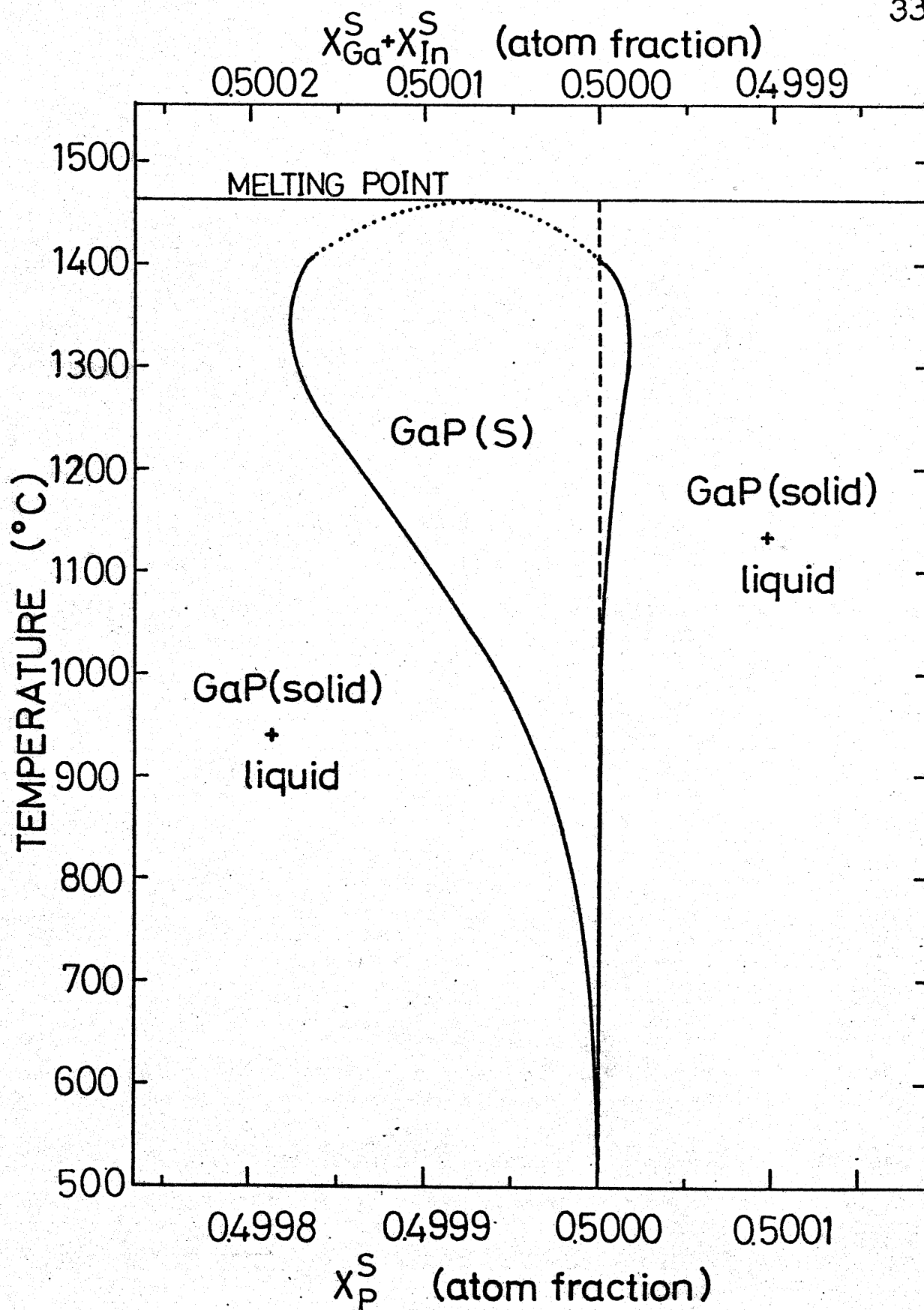


図 2-11 InPが 1mol% 入った GaP の化学量論的組成からのずれ。

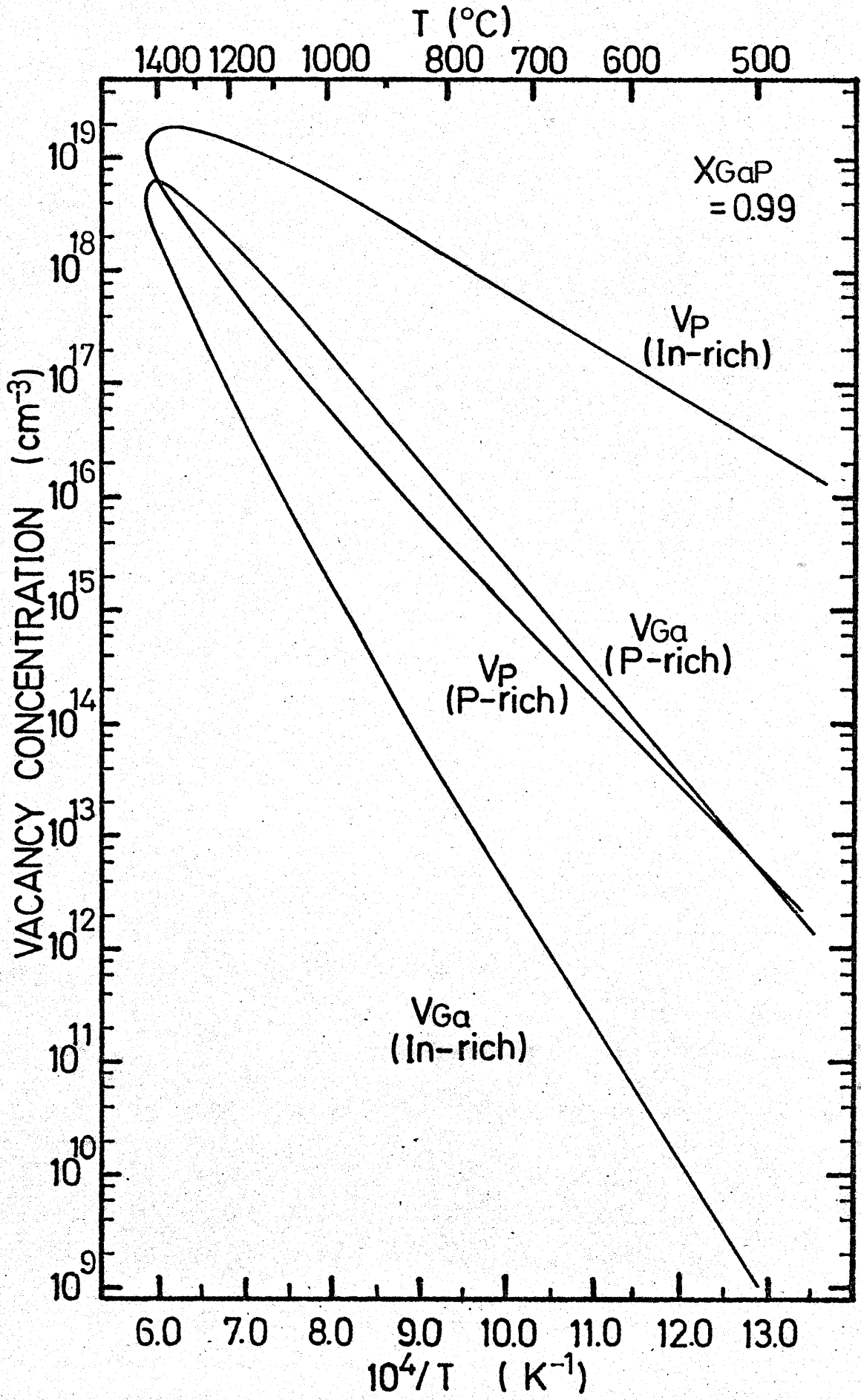


図 2-12 InP が 1 mol% 入った GaP 中の vacancy 濃度

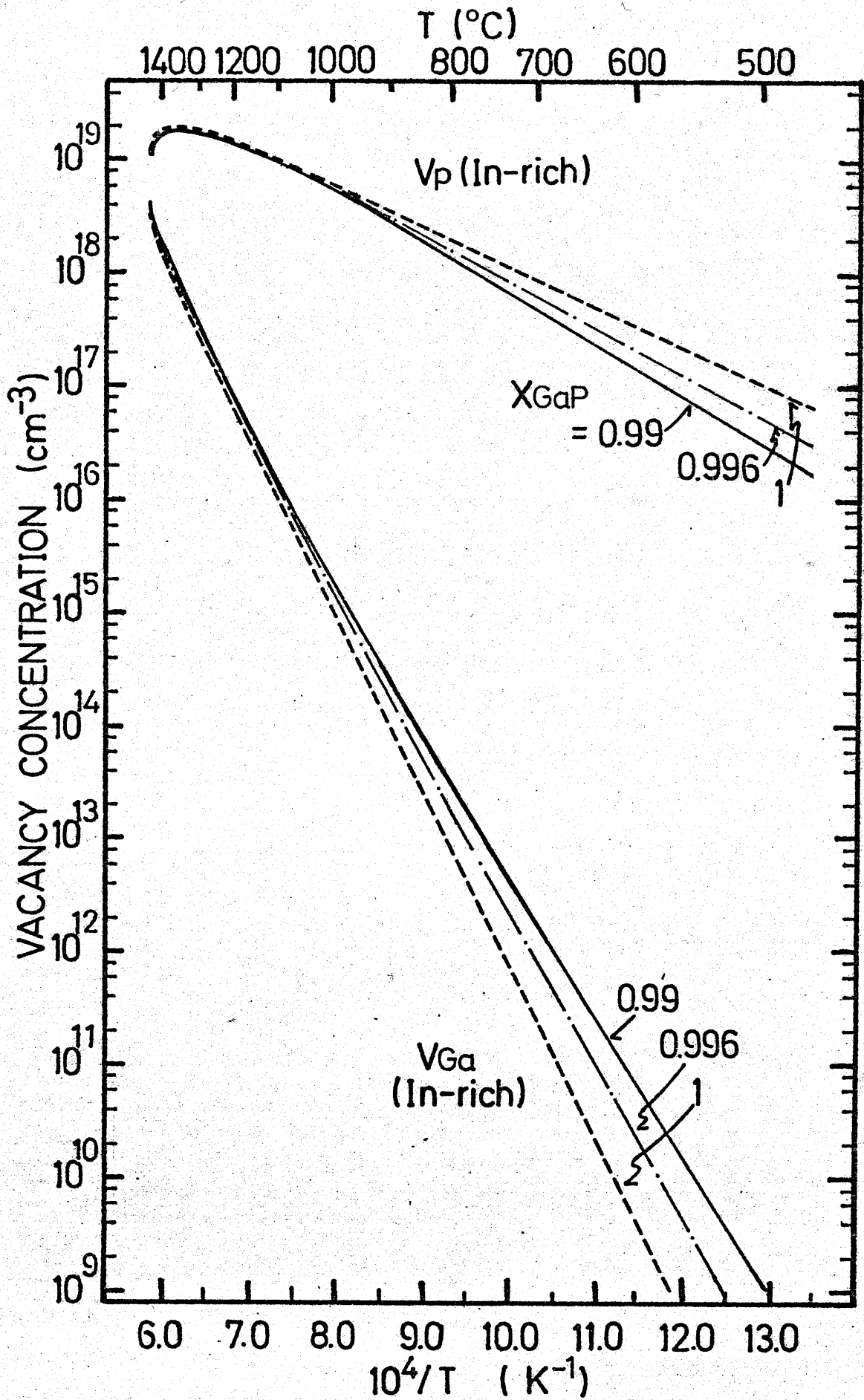


図 2-13 GaP中のInの量とvacancy濃度の関係

の場合についての各 vacancy 濃度を示す。  $X_{\text{Ga}}=1$  は Ga 溶液から成長させた場合に対応する。 In が入ると Ga-vacancy は増え、P-vacancy は減ることがわかる。 Ga の vacancy が増えることは問題であるが、その増加はわずかであり、In 溶媒を使うことにより、成長温度を  $600^{\circ}\text{C}$  近くまで低くすることができると考えると、In が結晶中に入ることによる Ga-vacancy の増加はほとんど問題にならないことになる。

Jordan の考え方を拡張したこの方法は 気相、液相、固相の三相が平衡状態にあることを仮定して得られたものであり、実際に結晶が成長すること自体が“非平衡”であることに加えて 蒸気圧を制御しながら成長する本実験ではその“平衡”の考え方をそのまま適用することはできないが、しかし stoichiometry の制御に関する知見を得るのには 極めて有効なものである。蒸気圧制御と stoichiometry について次項で述べる。

### 2.3.3 蒸気圧制御と stoichiometry

溶液と平衡にある気相の中の蒸気種としては燐蒸気 ( $P_2$  と  $P_4$ ) を考えれば良いことは 2.2.2 で述べたが その燐蒸気圧 ( $P_2+P_4$ ) と vacancy 濃度との関係を 2-14 図 (Ga-vacancy)、2-15 図 (P-vacancy) に示す。外側の実線部分は 気・固・液の三相、内側部分は 気・固の二相平衡の状態、

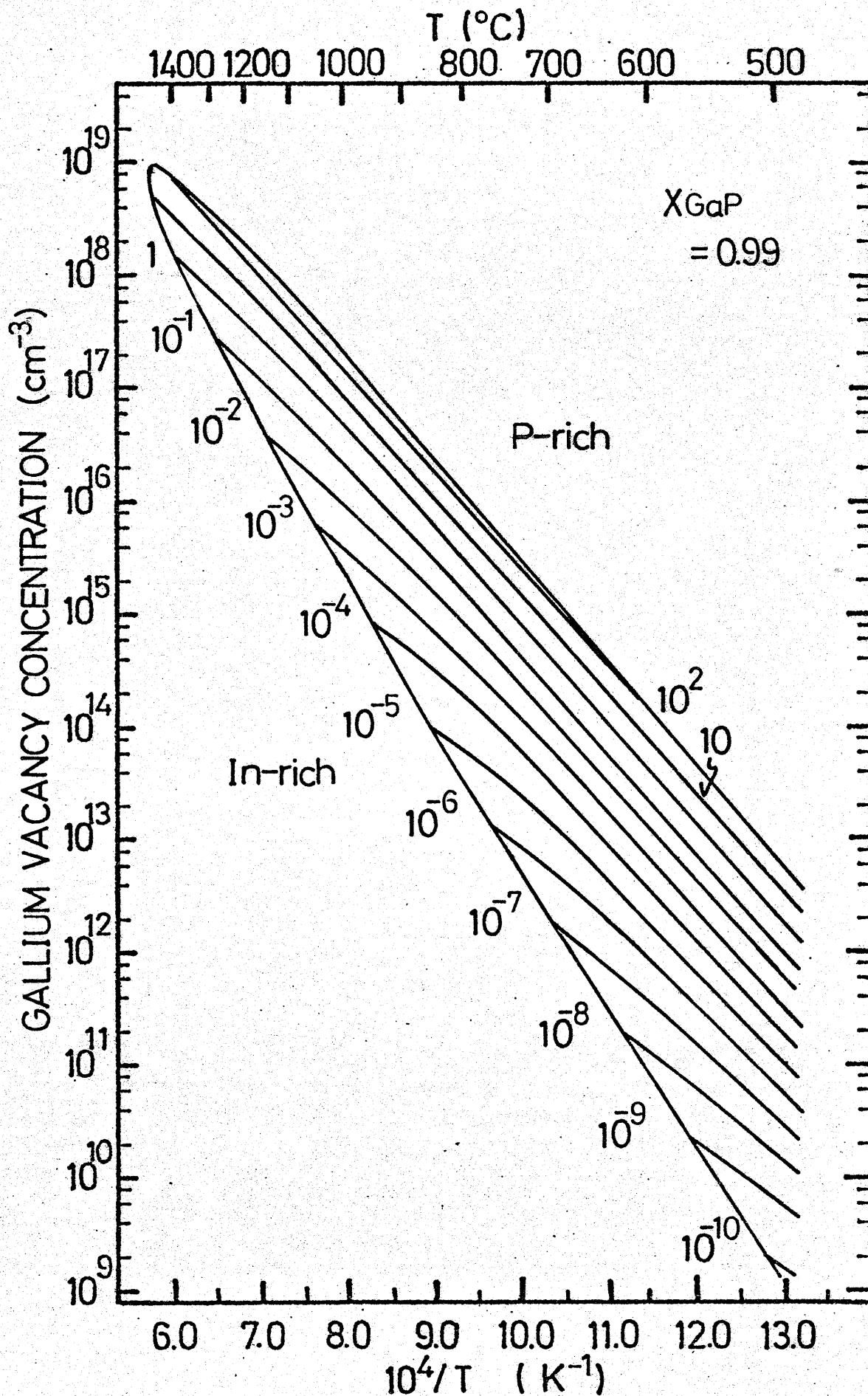


図2-14 燐蒸気圧 ( $P_2 + P_4$ ) と Ga-vacancy.  
 圧力の単位は気圧

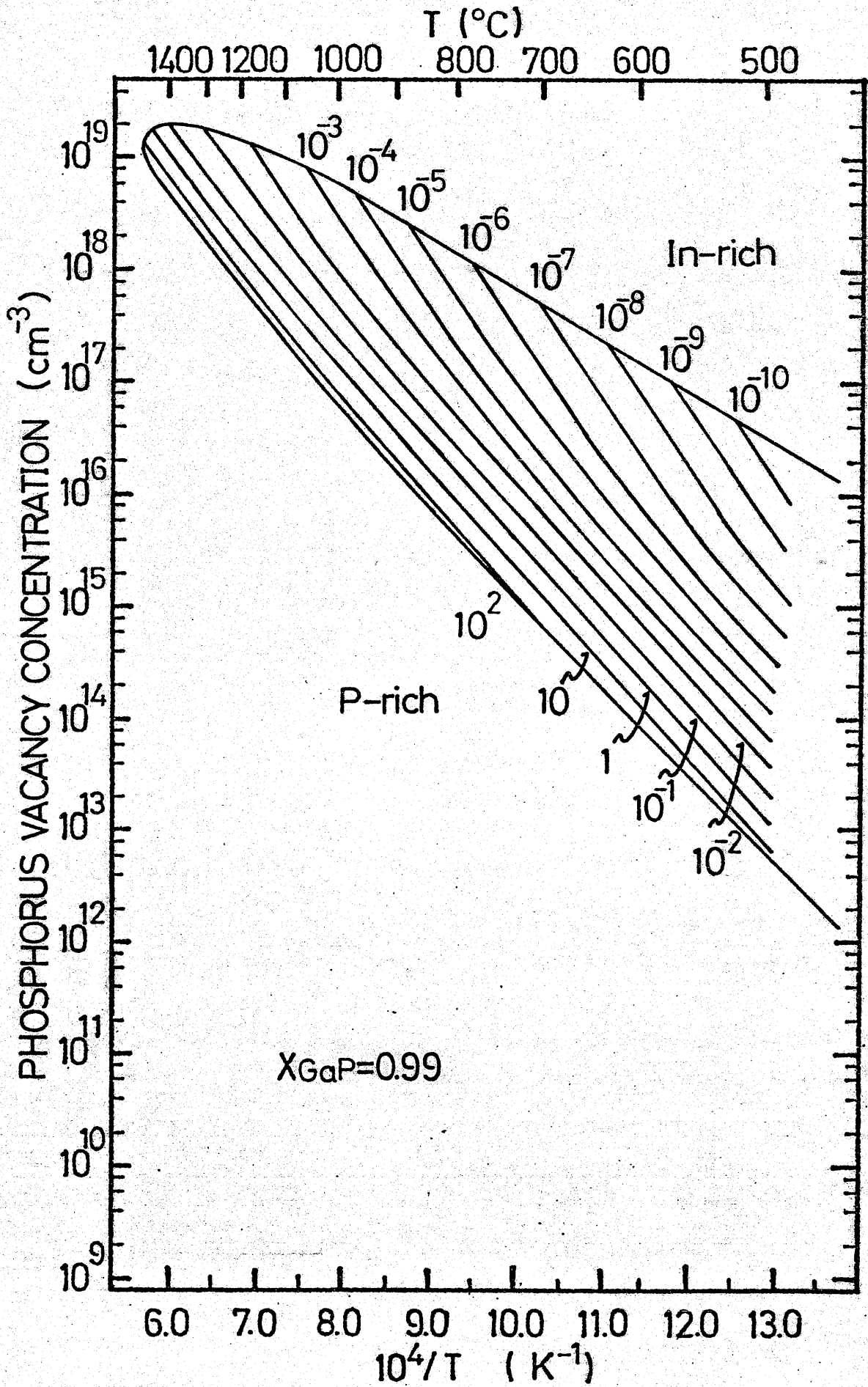


図2-15 磷蒸気圧 ( $P_2+P_4$ ) と P-vacancy.  
 圧力の単位は気圧

に対応している。両図から、例えば  $800^{\circ}\text{C}$  で In-rich の溶液から成長した結晶と平衡にある燐蒸気圧は約  $2 \times 10^{-6}$  気圧 ( $3.8 \times 10^{-3}$  Torr) であり、その時の Ga-vacancy は  $2 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ 、P-vacancy は約  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  であることがわかる。

Vacancy が結晶の特性に大きな影響を及ぼすことはあきらかであり、<sup>(1)-(4)</sup> 電長的、光学的に高品質の GaP を得るためには結晶全体の vacancy 濃度をできるだけ少なくすることが必要である。いま、それぞれの vacancy 濃度を  $V_{\text{Ga}}$ 、 $V_{\text{P}}$  で表わすと全体の vacancy 濃度、 $V_{\text{total}}$  は  $V_{\text{total}} = V_{\text{Ga}} + V_{\text{P}}$  で表わされ、この  $V_{\text{total}}$  をできるだけ少なくしなければならない。⑬、⑭式より 温度を固定すると近似的に、

$$V_{\text{Ga}} \times V_{\text{P}} = \text{一定}$$

と考えられるから、簡単な考察から  $V_{\text{total}}$  は  $V_{\text{Ga}} = V_{\text{P}}$  のときに最小になることがわかる。つまり、Ga-vacancy と P-vacancy の数が等しい場合に全体の vacancy 濃度がその温度における最小値をとることになる。(以後、この濃度を  $V_{\text{min}}$  で表わす。) またこの時、 $x_{\text{In}}^{\text{S}} + x_{\text{Ga}}^{\text{S}} = x_{\text{P}}^{\text{S}} = 0.5$  となり(附録IV参照)、Ga-site にある原子数と P-site にある原子数が等しくなる。(2-11図参照) 2-16図に、 $X_{\text{GaP}} = 0.99, 0.996, 1$  の三つの場合に対応する各温度での  $V_{\text{min}}$  を示す。図より同じ温度では In が入る事により  $V_{\text{min}}$  は少し大きくなるが In を溶媒とする事により成長温度を低くすることができるので問題はない。例えば  $800^{\circ}\text{C}$  では In が添加されていなければ ( $X_{\text{GaP}} = 1$ )、 $V_{\text{min}}$  は約



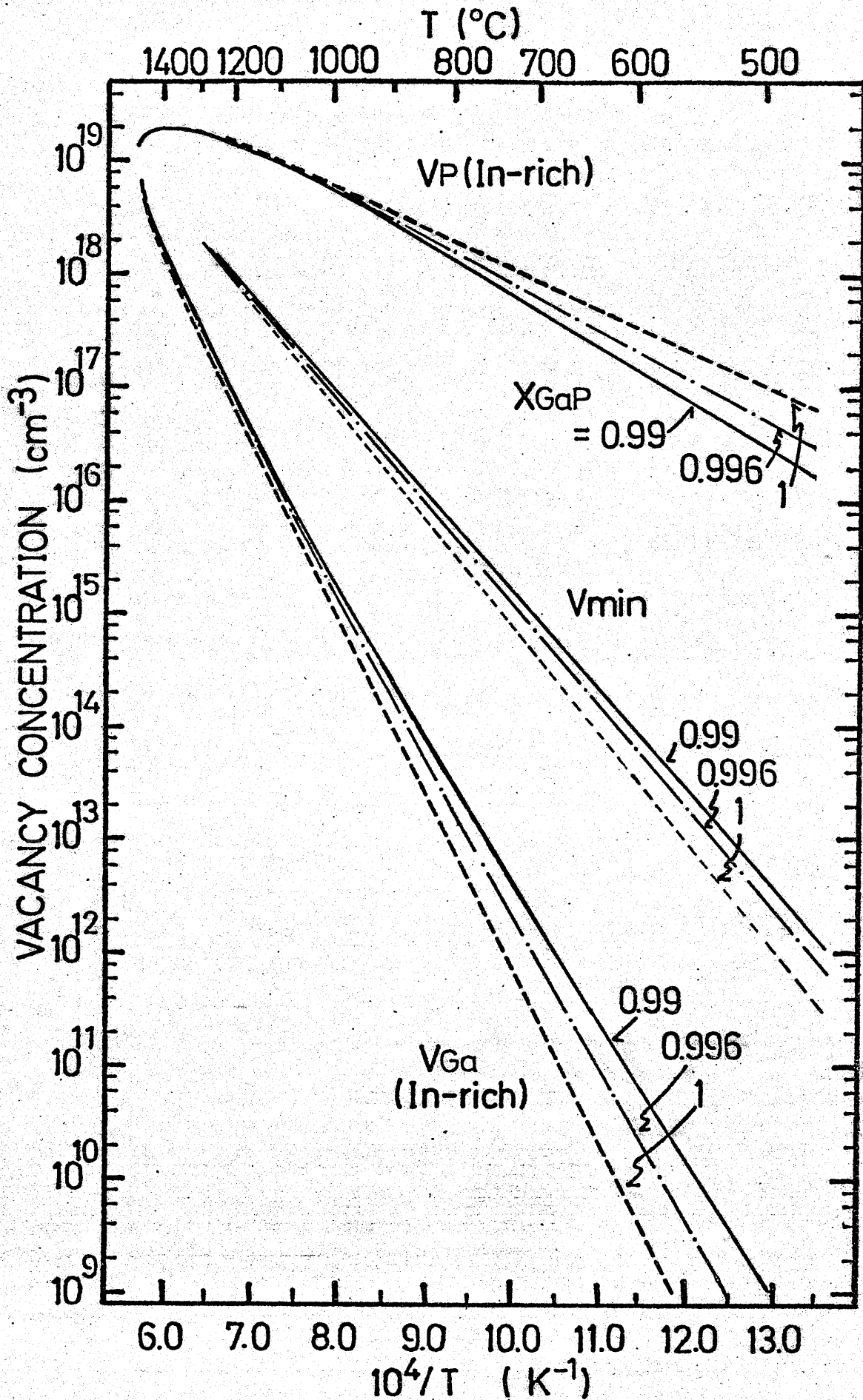


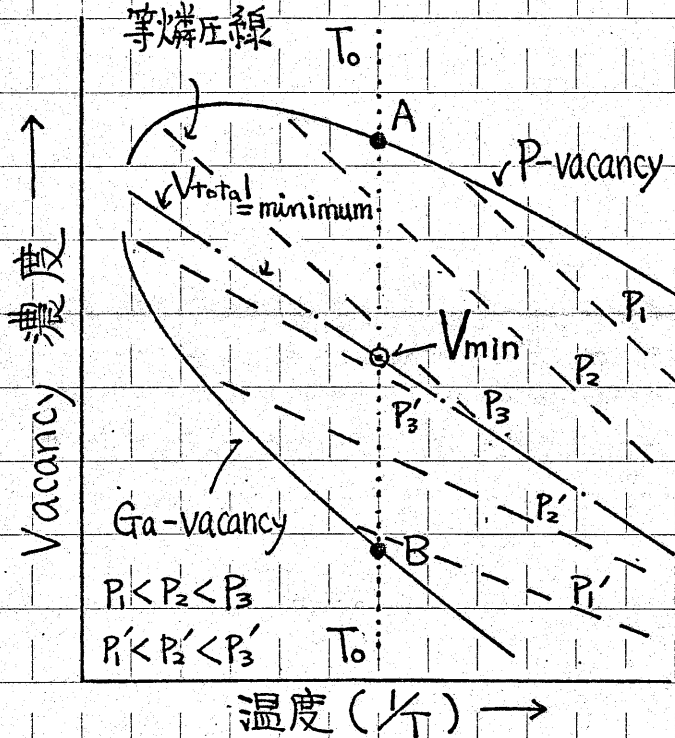
図 2-16  $V_{\min}$  と 結晶中の In 量 と の 関 係

$2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  であるが、InPが1mol%添加されると約  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  に増える。しかしながら、 $50^\circ\text{C}$ 程温度が下がれば同じ程度になり、 $650^\circ\text{C}$ では  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  程度に減少する。一方、蒸気圧を制御しない従来の成長法では

2-16図の外側の線上近くで成長が行なわれ(線上は気相、固相、液相、三相平衡の状態に対応する)、 $V_{\text{total}}$ が最小になる条件下( $V_{\text{min}}$ )での成長はできない。つまり、どんなに注意深く成長しても、得られる結晶にはかなり多くのvacancyが必ず存在するということになる。

ここで蒸気圧制御が極めて重要な意味をもってくる。

たとえば、温度 $T_0$ で成長を行なう場合(2-17図参照)、蒸気圧制御をしないで成長した結晶のvacancy濃度は



近似的にそれぞれA点(P-vacancy)、B点(Ga-vacancy)で与えられるが、適当な蒸気圧を加えることにより、 $V_{\text{min}}$ の状態、あるいはそれに近い条件下で成長を行なうことが可能になる。このことは蒸気圧制御をした場合にのみ、vacancyの少ない、

2-17図 蒸気圧制御とvacancy濃度 stoichiometricな、ある

いはそれに近い結晶を得ることができることを意味して  
いる。また、2-14図、2-15図より、成長温度が低い程  
制御すべき蒸気圧は小さくてすみ、stoichiometry からの  
ずれも小さいことと合わせて(2-11図参照)、低温での  
成長が非常に有利であることがわかる。

## 第2章の参考文献

- (1) A.S. Jordan, R. Caruso, A.R. Von Neida and M.E. Weiner; J. Appl. Phys., 45 (1974) 3472.
- (2) A.S. Jordan, A.R. Von Neida, R. Caruso and C.K. Kim; J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 153.
- (3) F.A. Kröger; J. Phys. Chem. Solids, 7 (1958) 276.
- (4) R.N. Bhargava and S.K. Kurtz; Physical Review Letters, 27 (1971) 183.
- (5) M.B. Panish; J. Chem. Thermodynamics, 2 (1970) 319.
- (6) M. Rubenstein; Electrochem. Soc. Electronics Division Abstracts, 11 (1962) 129.
- (7) 原、伊藤、田中、助川; 静岡大学電子工学研究所研究報告, 6 (1971) 45.
- (8) M.B. Panish and M. Ilegems; "Progress in Solid State Chemistry" vol. 7 p39, Pergamon Press 1972.
- (9) I.V. Bodner, E.E. Matyas and L.A. Makovetskaya; phys. stat. sol. (a) 36 (1976) K141.
- (10) R.N. Hall; J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 385.
- (11) 例えは。 B.W. Hakki; J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 1469.  
 。 O. Kubaschewski and E. LL. Evans;  
 "Metallurgical Thermochemistry" Pergamon Press, 1958.
- (12) G.B. Stringfellow; Mat. Res. Bull., 6 (1971) 371.
- (13) G.B. Stringfellow and P.E. Greene; J. Phys. Chem.

- Solids, 30 (1969) 1779.
- (14) G.A. Antypas; J. Electrochem. Soc., 117 (1970) 700.
- (15) L.J. Vieland; Acta Metallurgica, 11 (1963) 137.
- (16) C.D. Thurmond; J. Phys. Chem. Solids, 26 (1965) 785.
- (17) J. von den Boomgaard and K. Schol; Philips Res. Rept, 12 (1957) 127.
- (18) JANAF Thermochemical Tables, U.S. Dept. Commerce, Document PB 168370 (1965).
- (19) R.Z. Bachrach, O.G. Lorimor, L.R. Dawson and K.B. Wolfstirn; J. Appl. Phys., 43 (1972) 5098.
- (20) R.A. Swalin; "Thermodynamics of Solids" p276 John Wiley & Sons Inc., New York, 1962.
- (21) M.E. Straumanis and C.D. Kim; Acta Cryst., 19 (1965) 256.
- (22) J.C. Brice; Solid State Electron., 10 (1967) 335.
- (23) H.R. Potts and Pearson; J. Appl. Phys., 37 (1968) 2098.
- (24) M. Panish, H.J. Queisser, L. Derich and S. Sumsuki; Solid State Electron., 9 (1966) 311.
- (25) H. Otsuka, K. Ishida and J. Nishizawa; Japan. J. Appl. Phys., 8 (1969) 632.
- (26) F.A. Kröger; "Chemistry of Imperfect Crystals", Interscience Publishers, New York, 1964.
- (27) J.A. Van Vechten; J. Electrochem. Soc., 122 (1975) 423.

## 第3章 成長実験

第2章で求めた In-Ga-P 三元系状態図をもとにして、封管法による蒸気圧制御温度差法を用いて GaP の結晶成長を行なった。本章では In を溶媒とした GaP の成長実験と、結晶内に添加される In の量について述べる。

### 第3.1節 In 溶媒による GaP の液相成長<sup>(1)~(3)</sup>

#### 3.1.1 成長の準備

成長には LEC 法<sup>(4)</sup>による GaP 結晶の (111)B 面を基板として用いた。(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LTD 製, n-type (111), S-dope  $4 \sim 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 電子移動度  $90 \sim 120 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ) まずそれを所定の大きさに切り出し (12mm x 10mm), #3000 のカーボランダム (粒子径 5 $\mu\text{m}$ ) で粗研磨した後、1 $\mu\text{m}$  径のアルミナか、もしくは化学研磨液 INSEC (不二見研磨材工業社製) を用いて鏡面に仕上げをした。アルミナを使用した場合には表面加工層 (深さ 1 $\mu\text{m}$  ~ 数 $\mu\text{m}$ ) を取り除くために HCl:HNO<sub>3</sub> (1:1) 混液によってエッチングをした。この混液のエッチング速度を 3-1 図に示す。混合した後 30分経過した液を用いた。図から、数 $\mu\text{m}$  の破碎層を完全に除くためには 35°C で 1分から2分のエッチングをする必要のあることがわかる。この際、ピッ



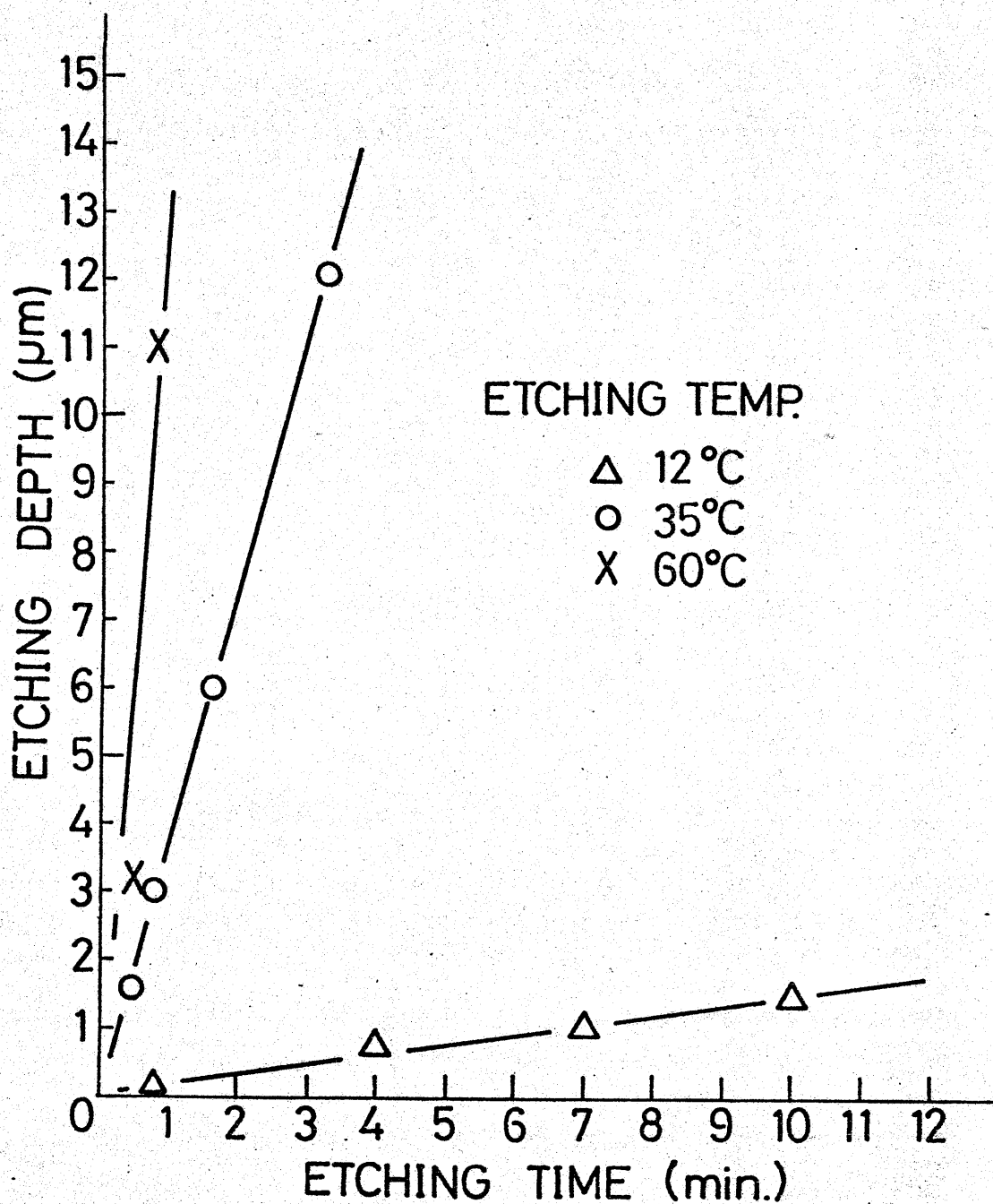


図 3-1 HCl:HNO<sub>3</sub> (1:1) 混液のエッチング速度



トがあらわれないうよう充分攪拌をしなければならぬ。  
 また INSECで仕上げをした場合にも この混液で軽く  
 エッチングを施した。GaP(III)B面の表面加工層を除く  
 ためのエッチャントには 塩素をメタノールに飽和させた液  
 が報告されている<sup>(5)</sup>。

成長に用いる石英アンクル、石英ボート、石英スペー  
 サーおよび基板支持台(カーボン製)は、所定の前処理を行  
 った後(附録V参照)、成長前に $10^{-6}$ Torr程度の真空中で  
 約 $1000^{\circ}\text{C}$ 、5時間以上の空焼きを行なった。用いたIn、  
 Ga、P、Teはすべて6Nの純度のものであり、InとGa  
 は、上記の処理をしたボート内に入れ、同様に約30分間  
 の空焼きを行なった。

### 3.1.2 成長実験

成長は 封管法を利用した縦型温度差法<sup>(6)</sup>により、GaP  
 基板の(III)B面上に行なった。

それぞれの前処理を施した後、In+Ga×ルト、原料と  
 してのGaP多結晶、GaP基板を入れたボート、封じ切り  
 を容易にする為に使うスペーサー、蒸気圧制御用のP(赤  
 燐)をアンクル内に入れ、 $5 \times 10^{-7}$ Torr程度の真空度  
 に排気後、封じ切り、炉の中に設置する。成長前は炉は  
 横になっている。炉は 高温部と低温部の2ゾーンから  
 成っており、各部の温度を制御することにより、炉全体

の温度分布を制御する。

成長温度が低い場合には ( $700^{\circ}\text{C}$  以下)、まず高温側を昇温し、設定した成長温度に達してから1時間～1時間半の間一定温度に保った後、炉を垂直にして溶液と基板を接触させてから低温部(燐室)を昇温し、成長を開始する。尚、本実験では溶液と基板とを接触させた後、 $5^{\circ}\text{C}$ ～ $30^{\circ}\text{C}$ 程度温度をあげて基板のメルトバックを行なった。基板の位置の温度はボート内(メルト内)で一番低くなるようにし、第1.2節で述べた様に溶液の上部との温度差により成長が行なわれる。成長炉を3-2図に、成長中の様子をあらゆる模式図を3-3図にそれぞれ示す。成長中に外部より3-3図で示した様に熱電対(CA)を挿入して基板と同位置の炉内の温度を測り成長温度とした。炉を再び横にして溶液を基板から離して成長終了とした。成長に用いた石英ボート、基板支持台を3-4図に、成長終了後のアンブルを3-5図に示す。

溶液を基板と接触して後に燐蒸気圧をかける理由は成長温度が低い場合には ( $700^{\circ}\text{C}$  以下)、溶液の表面に生じた酸化物あるいはGaP多結晶が基板と溶液との接触を妨げ、均一な成長が困難になるからである。成長温度が高い場合にはその様な事はなく、高温側と低温側を同時に昇温して成長を行なった。

### 3.1.3 成長結果

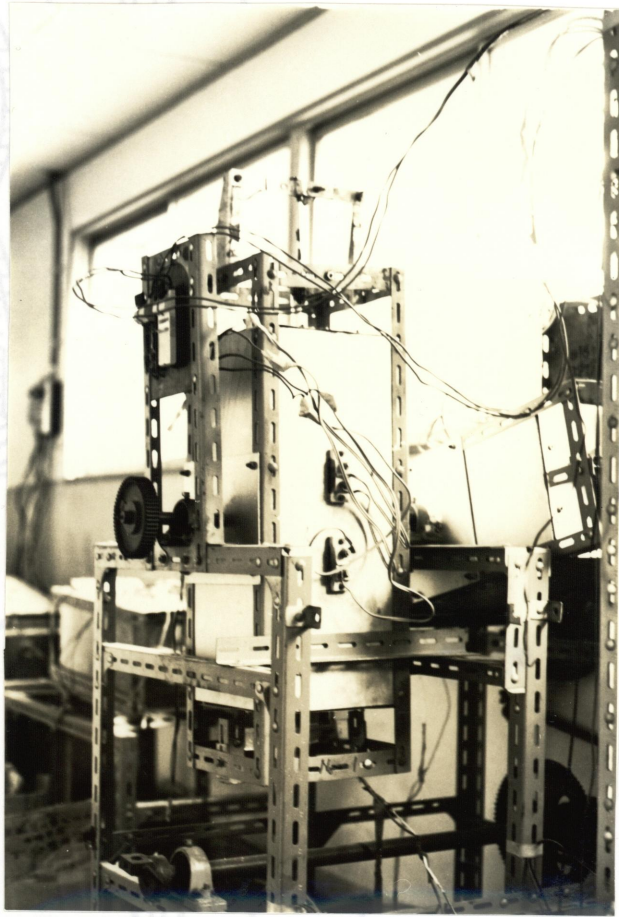


図3-2 成長炉

- A: 石英アンブレ
- B: 石英ポート
- C: 原料 GaP
- D: In+Ga ヌレ
- E: GaP(III)B基板
- F: 基板支持台
- G: 赤燐
- H: 熱電対

TEMPERATURE (°C)

図3-3 成長系の模式図

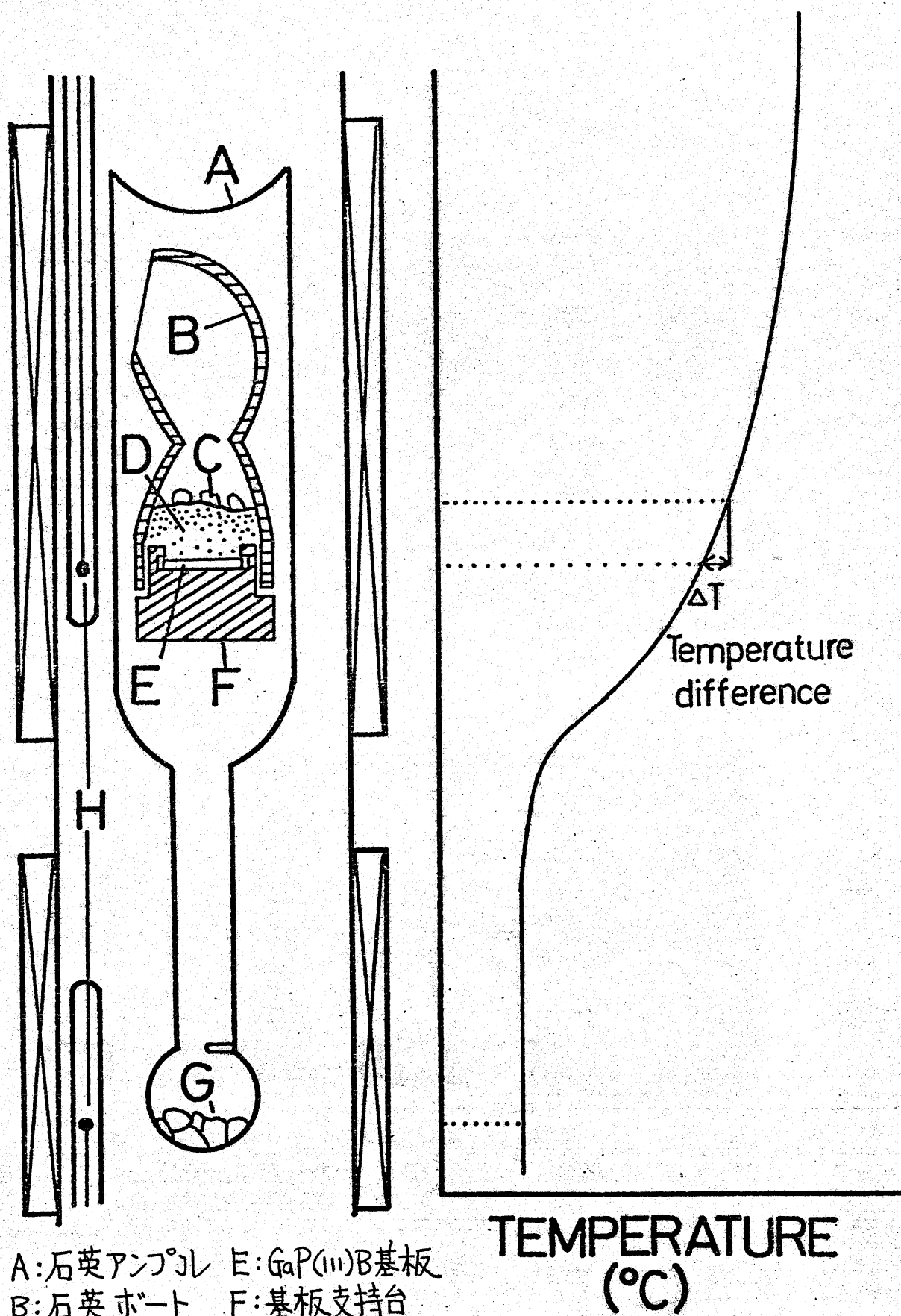


図 3-3 成長系の模式図



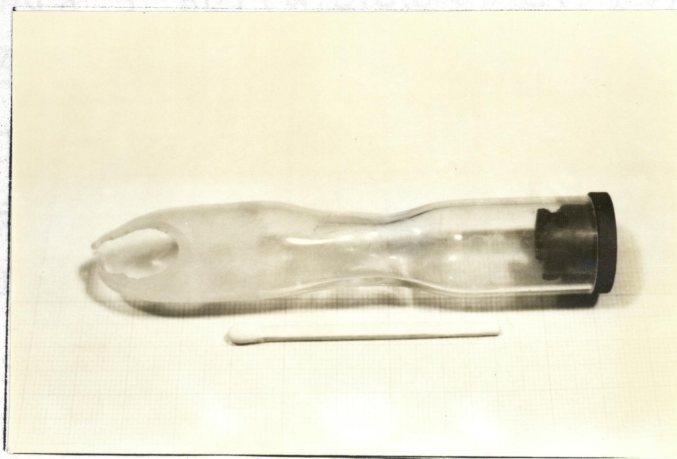


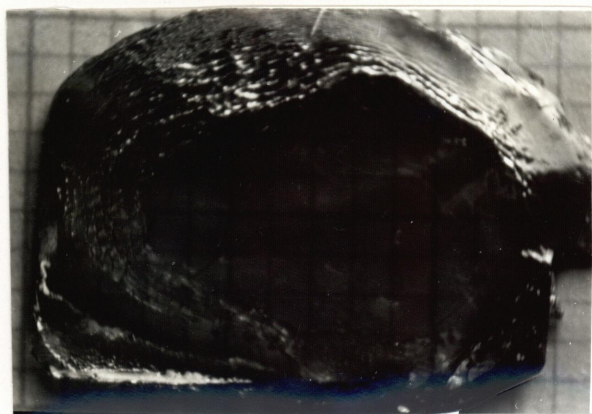
図 3-4 石英ボートと基板支持台  
(カーボン製)



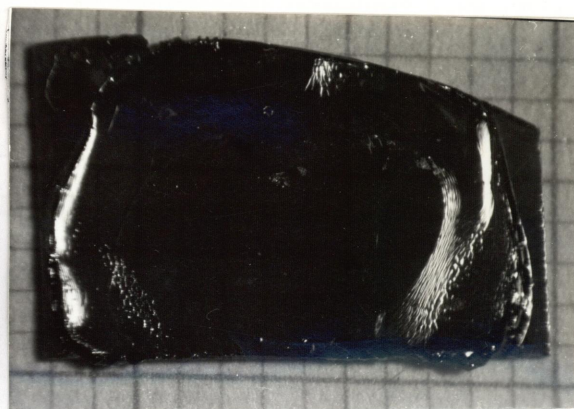
図 3-5 成長終了後のアンプル

成長結晶の一例を3-6図(a, b, c, d, e)に、その表面と断面の例を3-7図に示す。3-6図の(a), (b), (c), (d)の結晶の成長温度はそれぞれ  $750^{\circ}\text{C}$ ,  $710^{\circ}\text{C}$ ,  $654^{\circ}\text{C}$ ,  $580^{\circ}\text{C}$  である。また(e)の結晶は Ga 溶液から  $720^{\circ}\text{C}$  で成長させたものであるが、均一な成長層が得られていない。In 溶媒からは  $600^{\circ}\text{C}$  近くでも良好な成長が可能であるが、Ga 溶液からの成長は  $700^{\circ}\text{C}$  近くになると(e)に見られる様に、困難になった。この原因ははっきりゆかからないが、一つには基板と Ga 溶液との“濡れ”が低い温度になると急激に悪くなるためではないかと考えられる。いくつかの成長条件と成長結果を3-1表に示す。成長速度は、成長温度、溶液中の温度勾配、溶液中の In の比率に依存するが、 $800^{\circ}\text{C}$ ,  $7^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ , 75 at. % In の場合には (sample No. 7)、約  $5\mu\text{m}/\text{h}$  であるのに対し、 $660^{\circ}\text{C}$ ,  $14^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ , 88 at. % In の場合には約  $0.6\mu\text{m}/\text{h}$  であった。ほぼ同じ条件で成長した結晶について成長速度と温度勾配との関係を3-8図に示す。成長温度が低くなると、急激に成長速度が落ちることがわかる。ただし、本実験で温度勾配としている数値は3-1-2で述べたように石英アンプルの外部で測定した炉内の温度勾配であり、溶液中に実際についている温度勾配ではない。つまり、炉内で例えば  $14^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  の勾配がついていても溶液中には、おそらく数度(あるいはそれ以下)しか温度勾配がついていないと考えられる。したがって、成長温度が低くなっても溶

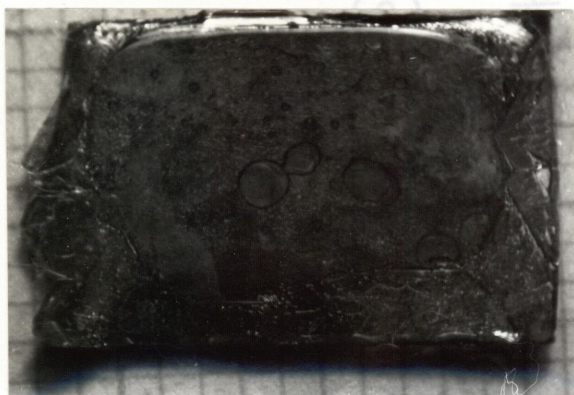




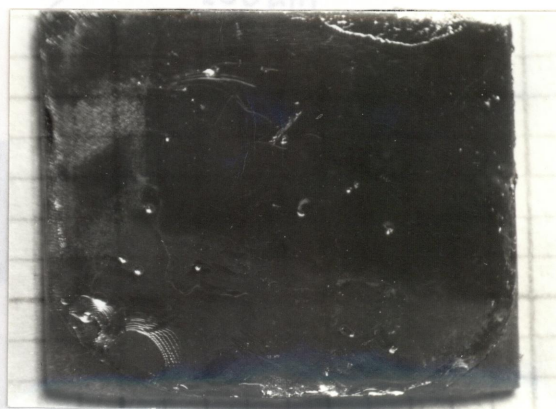
(a) 750°C



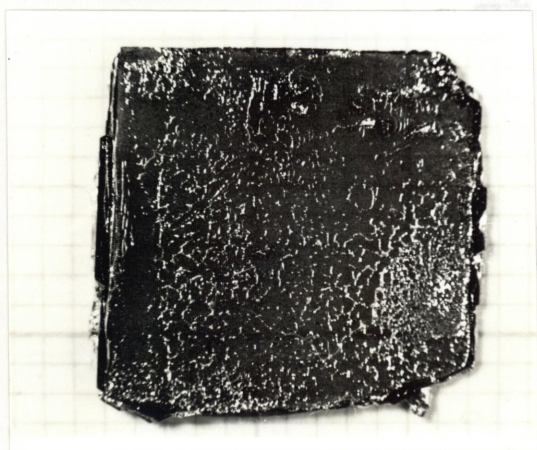
(b) 710°C



(c) 654°C



(d) 580°C



(e) 720°C

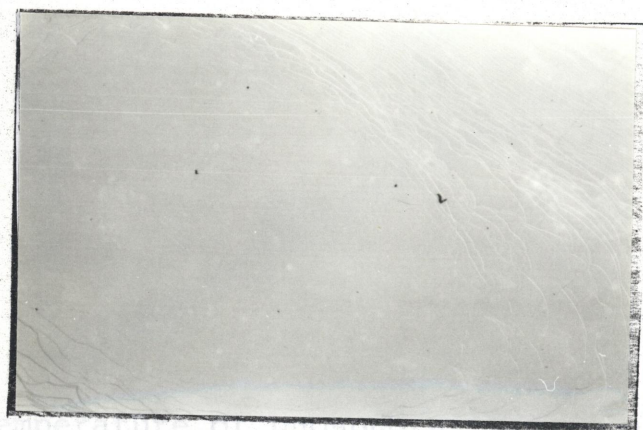
開断面

## 図3-6 成長結晶の例

(a)~(d) In溶媒

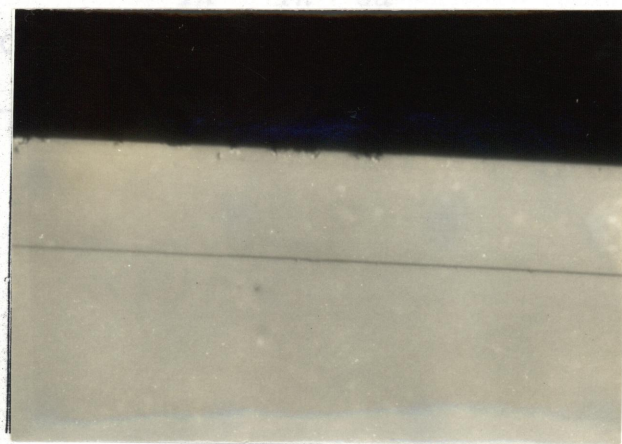
(e) Ga溶液





(a) 表面

100 μm



(b) 劈開断面

27 μm

図3-7 成長結晶の表面と劈開断面の例

Table 3.1

Growth conditions; temperature of phosphorus was about 300°C

Sample No.	Growth temp. (C°)	Temp. gradient (C°/cm)	$X_{In}^l / (X_{In}^l + X_{Ga}^l)$	Growth period (hours)	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Growth rate ( $\mu\text{m/h}$ )
1	580	18	0.79	165	30	0.18
2	590	9	0.79	241	45	0.19
3	654	4	0.85	408	180	0.44
4	660	14	0.88	240	150	0.63
5	692	4	0.80	167	152	0.90
6	695	10	0.83	144	75	0.52
7	800	7	0.75	11	52	4.73
8	850	3	0.84	16	60	3.75
9	870	16	0.60	24	300	12.50
10	880	8	0.88	7	80	11.40

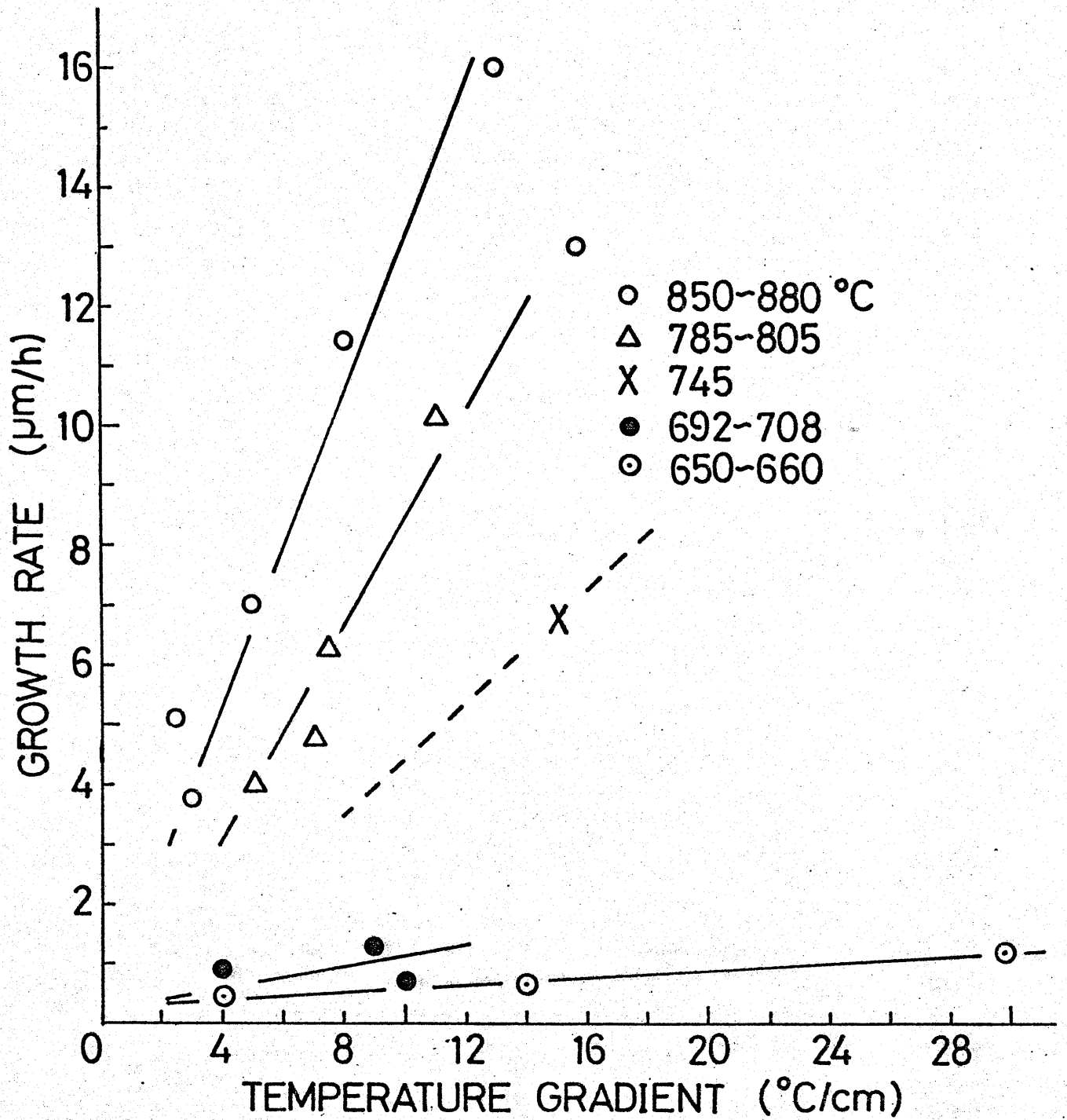


図3-8 成長速度と温度勾配

液中に実際に  $14^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  の勾配があれば 成長速度はもと  
速くなるはずである。また実際にそうすることによつて  
830°C の成長で  $120\mu\text{m}/\text{h}$  (本実験では 数  $\mu\text{m}/\text{h}$ ) という大  
きな速度が 西沢ら<sup>(17)</sup>によつて報告されている。

### 3.1.4 成長温度の限界について<sup>(18)</sup>

600°C 以下の温度での成長結果を 3-2 表 に示す。

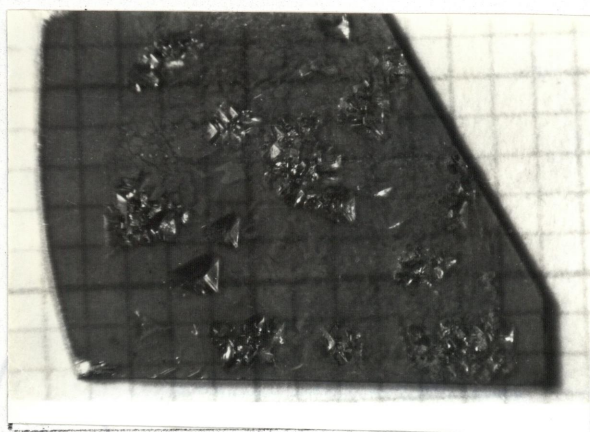
600°C 以下での成長は 非常にむずかしく、現在のところ  
580°C で均一な成長層が得られているが、それより低  
い温度では 満足すべき成長層が得られていない。545°C  
で 550 時間成長した結晶を 3-9 図 (a) に示す。ほとんど  
基板が見えており、ところどころに三角錐状につもつて  
いるにすぎない。これが成長初期の状態であるのかあ  
るいはこの温度ではこれ以上発達しないのかについては  
次の様に考えた。温度が低い場合には 溶液表面や基板  
表面に存在する酸化物などの“汚れ”、あるいは GaP の多  
結晶が薄い膜の様な形で昇温後も依然として残つてお  
り、それらが 基板と溶液の接触を妨げ、たまたま接触をし  
た箇所に 三角錐状に発達をしているとも考えられる。  
そこで 3-10 図のように 基板と溶液を接触させる前に  
一度 650°C あるいは 700°C までに昇温し、10 分程一定に  
して後、降温し、成長を開始するという過程を導入して  
成長を行なう。だが、3-9 図 (b) (565°C, 480 時間) に示

Table 3.2

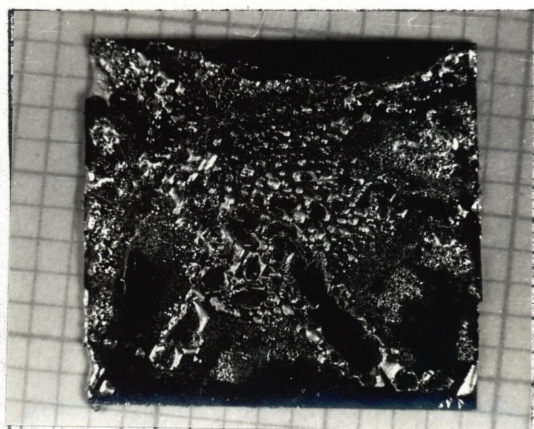
Growth conditions below 600°C.

Growth temp. (°C)	Temp. gradient (°C/cm)	$X_{In}^l / (X_{In}^l + X_{Ga}^l)$	Growth period (hours)	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Growth rate ( $\mu\text{m/h}$ )
600	12	0.85	408	190	0.40
591	12	0.83	166	35	0.18
590	9	0.79	241	45	0.19
580	18	0.79	165	30	0.18
578	16	0.82	192	0~20	0~0.1
565	20	0.78	451	not grown	—
545	22	0.80	552	not grown	—





(a) 545°C



(b) 565°C

図 3-9 580°C 以下での成長例

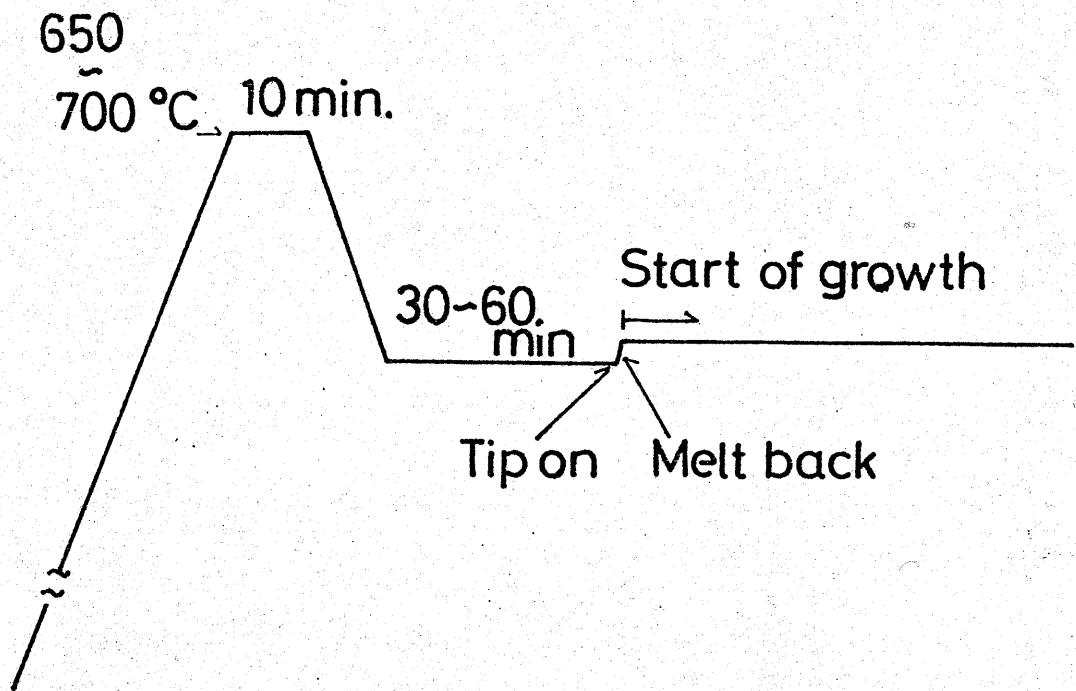


図 3-10 580°C以下の成長における成長開始前の温度プロセス



されるように、一様な成長層は得られなかった。しかしながら、元来成長をするためには、最低限格子整列をととのえるに足る熱エネルギーがあればよく、結晶中の格子位置に置換した欠陥が移動する温度（Siなら $400^{\circ}\text{C}$ でも可能）を考えてみても、 $580^{\circ}\text{C}$ 付近が限界とは思われな  
 い。GaP表面の酸化物が消失する温度が $600^{\circ}\text{C}$ 付近にあることから、<sup>(9)</sup>成長が困難になるのは基板および溶液表面上の“汚れ”によるものと考えられ、3-10図のプロセスを用いても一様な成長をしなかったのは、 $65^{\circ}\text{C}$ という温度（3-9図(b)の結晶）、10分という時間が不十分であったか、もしくは降温した時に再び付着してしまったためと考えられる。

したがって、 $580^{\circ}\text{C}$ 以下での一様な成長は、次の二点に注意すれば可能であると考えられる。

(1) 成長前の適当なクリーニングの条件（温度、時間）を見つかる。

(2) より長時間の成長を行なうこと。

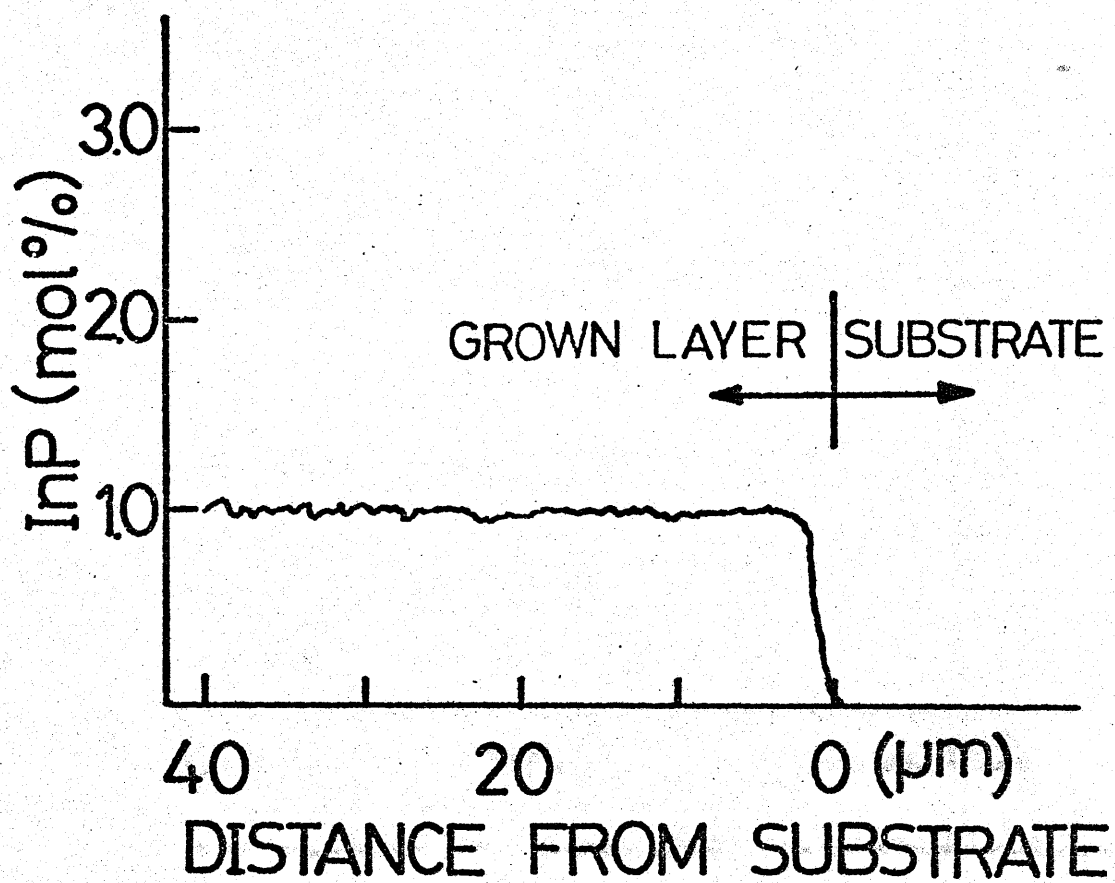
### 第3.2節 成長層内に添加されるInの量について<sup>(1)(8)</sup>

Inを溶媒として用いているので、結晶中には微量のInが添加されることは、ささしで述べたが、InはGaと同じⅢ族原子であり、また電気的にも中性であるので、謂ゆ

る不純物としては不活性であり問題はない。

成長結晶に添加されるInの量を X 線マイクロアナライザー(EPMA)により調べた。3-11図に、800°Cで成長した結晶(sample 7, 3-1表)の成長方向でのInの分布を示す。InPとして、ほぼ1mol%が一様に添加されている。3-12図に、Inを約80%含む溶液から成長させた場合のIn濃度と成長温度との関係を、3-13図に成長温度が800°Cの場合の、溶液中のInの量( $\frac{X_{In}^p}{X_{In}^e + X_{Ga}^e}$ )と、結晶中のIn濃度との関係をそれぞれ示す。図中の実線は2.2.1で行なった熱力学的計算の結果である。計算値と実験値とはほぼ良く一致している。3-12図から、 $\frac{X_{In}^p}{X_{In}^e + X_{Ga}^e} \sim 0.8$ の場合には、成長温度が800°Cの時にはほぼ1mol%のInPが、600°C近辺では0.1~0.3mol%のInPがそれぞれ結晶中に入るこがわかる。 $\frac{X_{In}^p}{X_{In}^e + X_{Ga}^e} > 0.95$ の溶液からは、均一な成長層が得にくくなり、100%Inの溶媒からは良好な成長ができなかった。

本実験の成長条件下では結晶中に入るInは極くわずかであり、2.2.1でも述べた様に、ほとんどGaPが成長すると考えて良い事がわかった。



3-11 図 成長方向での In の分布.

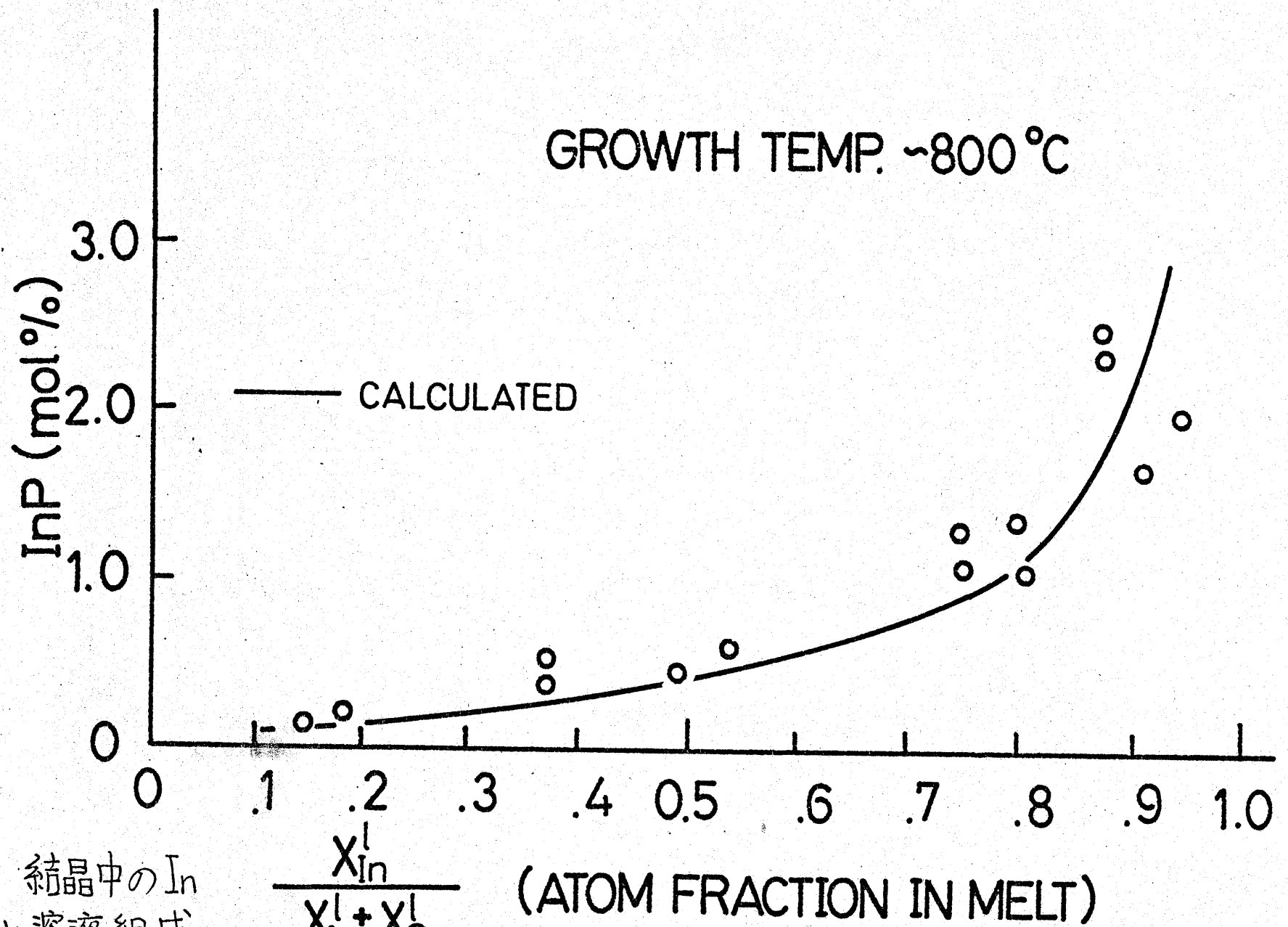


図3-12 結晶中のIn  
の量と溶液組成  
成長温度 800°C

$$\frac{X_{In}^I}{X_{In}^I + X_{Ga}^I}$$

(ATOM FRACTION IN MELT)

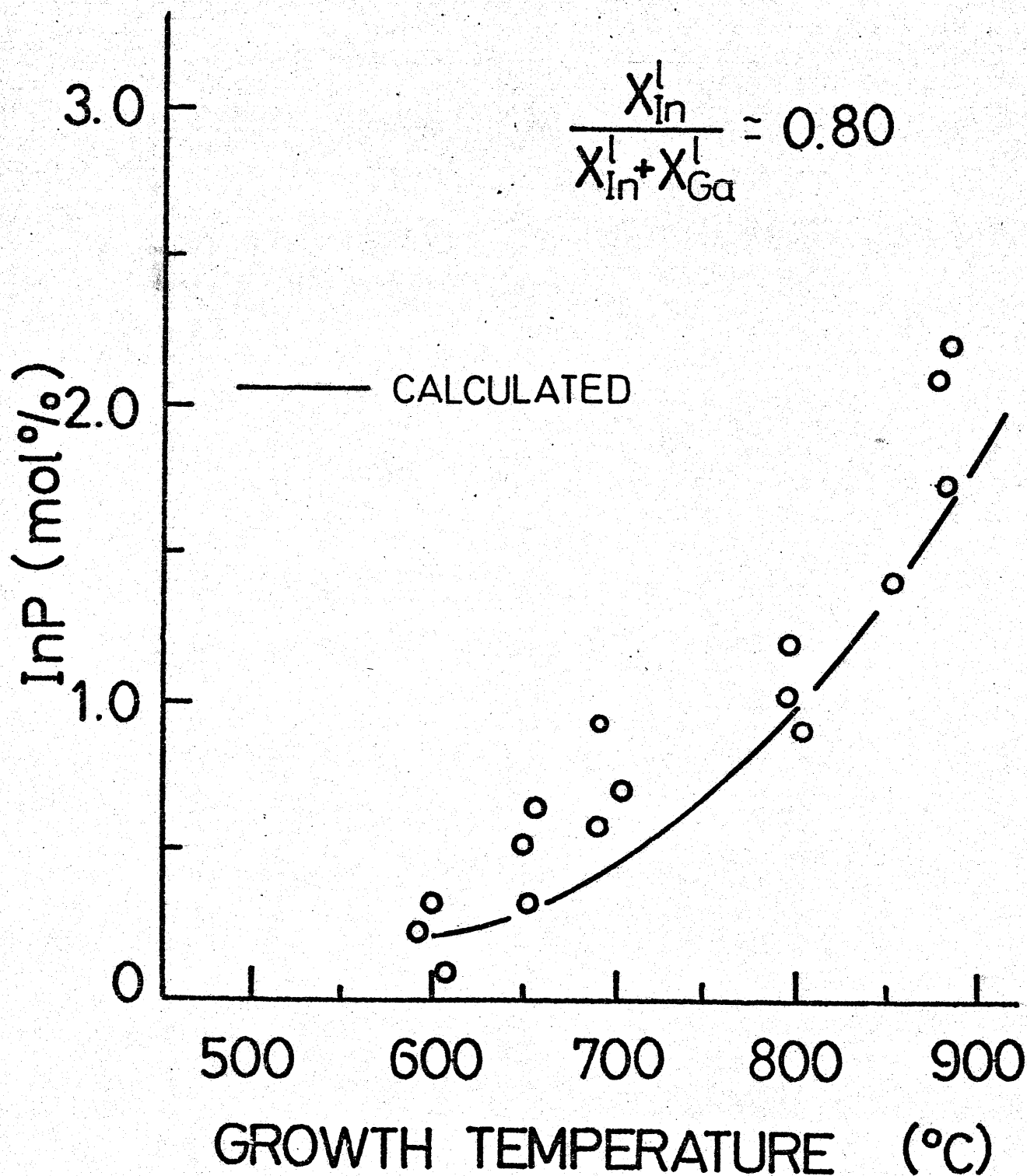


図 3-13 結晶中のInの量と成長温度.

$$\frac{X_{In}^s}{X_{In}^s + X_{Ga}^s} \approx 0.80$$

## 第3章の参考文献

(1) 杉浦敏文; 静岡大学大学院修士論文 (昭51年3月)

(2) 杉浦, 田中, 助川, 萩野; 第36回応用物理学会, 講演予稿集 22aK7 (1975 秋季).

(3) 助川, 田中, 杉浦, 菅; 東北大学電気通信研究所, 第14回シンポジウム論文集 1.3.1 (1977, 11月)

(4) J. B. Mullin, B. W. Straughan and W. S. Brickell; J. Phys. Chem. Solids, 26 (1965) 782.

(5) G. A. Rozgonyi and T. Iizuka; J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 673.

(6) 杉浦, 田中, 助川; 第39回応用物理学会, 講演予稿集 5PL2 (1978 秋季).

(7) J. Nishizawa and Y. Okuno; IEEE Trans. ED-22 (1975) 716.

(8) T. Sugiura, A. Tanaka and T. Sukegawa; "Low temperature growth of GaPLPE layers from indium solvent" J. Crystal Growth, To be published.

(9) M. Miyao, T. Goto, T. Sukegawa and M. Hagino; Surface Science, 71 (1978) 148.

## 第4章 成長結晶の評価

高性能の半導体素子を再現性よく作るには 母材結晶の品質を向上させねばならないことは すでに述べた通りである。特に結晶中に存在する空位(vacancy)、転位、格子間原子等の構造学的な欠陥は 不純物原子と複雑なかがわりあいを持ち、さまざまな深い準位を形成して、結晶の電気的、光学的な特性を決定するほどの影響力を持つ。<sup>(1)(2)</sup>本章では 得られた結晶について、そのキャリア濃度、<sup>(3)</sup>転位、<sup>(4)(5)</sup>フォトルミネセンスを<sup>(6)-(9)</sup>観察することにより検討した。

### 第4.1節 電気的特性

アンドープの溶液から得られる結晶のキャリア濃度は その結晶の品質について一つの目安を与える。<sup>(9)</sup>そこで 結晶に Schottky barrier を形成し、その容量-電圧特性から室温におけるキャリア濃度を調べた。

#### 4.1.1 Schottky diodeの製作

成長結晶の表面を 3.1.1で述べた方法により鏡面仕上げをした後、基板側にn形オーミック電極をつける。n形GaPへのオーミック電極についてはいくつかの報告があるが、<sup>(10)</sup>本実験では、Au-Ge(Ge 7.6wt.%)とAuを使っ



て良好なオーミック電極を得た<sup>(11)</sup>。電極を形成した後、成長層表面を HCl:HNO<sub>3</sub> (1:1) 混液でエッチングを施し(3-1-1参照)、特級アセトンおよびメタノールで洗浄乾燥し、 $1 \sim 2 \times 10^{-6}$  Torr の真空中で Au を蒸着した。蒸着中は、Smith<sup>(12)</sup>の方法に従って、結晶を約 120°C で加熱した。

#### 4.1.2 I-V および C-V の測定

以上の様にして得られたダイオードの I-V,  $1/2$ -V 特性の一例を 4-1 図、4-2 図にそれぞれ示す。尚、容量の測定には Boonton Electronics Co. 製 Model 75C を用い、500 kHz の周波数で測定した。I-V 特性 ( $I = I_s (e^{\frac{qV}{nKT}} - 1)$ ) より、この試料 (670°C で成長) の ideal factor<sup>(13)</sup>  $n$  は  $n \sim 1.55$  であったが、他の試料についても  $1 \sim 2$  程度の値が得られた。また、C-V 特性より求めた barrier height<sup>(13)</sup> はほぼ 1.3 V であった。

#### 4.1.3 アンダーフ結晶のキャリア濃度について

C-V 測定より、キャリア濃度を求めた。製作した Schottky diode が理想的な one-sided abrupt junction とすると、次の Schottky の式により、正味の不純物濃度、 $N_D - N_A$  が与えられる<sup>(14)</sup>。(成長結晶はすべて n 形である。)

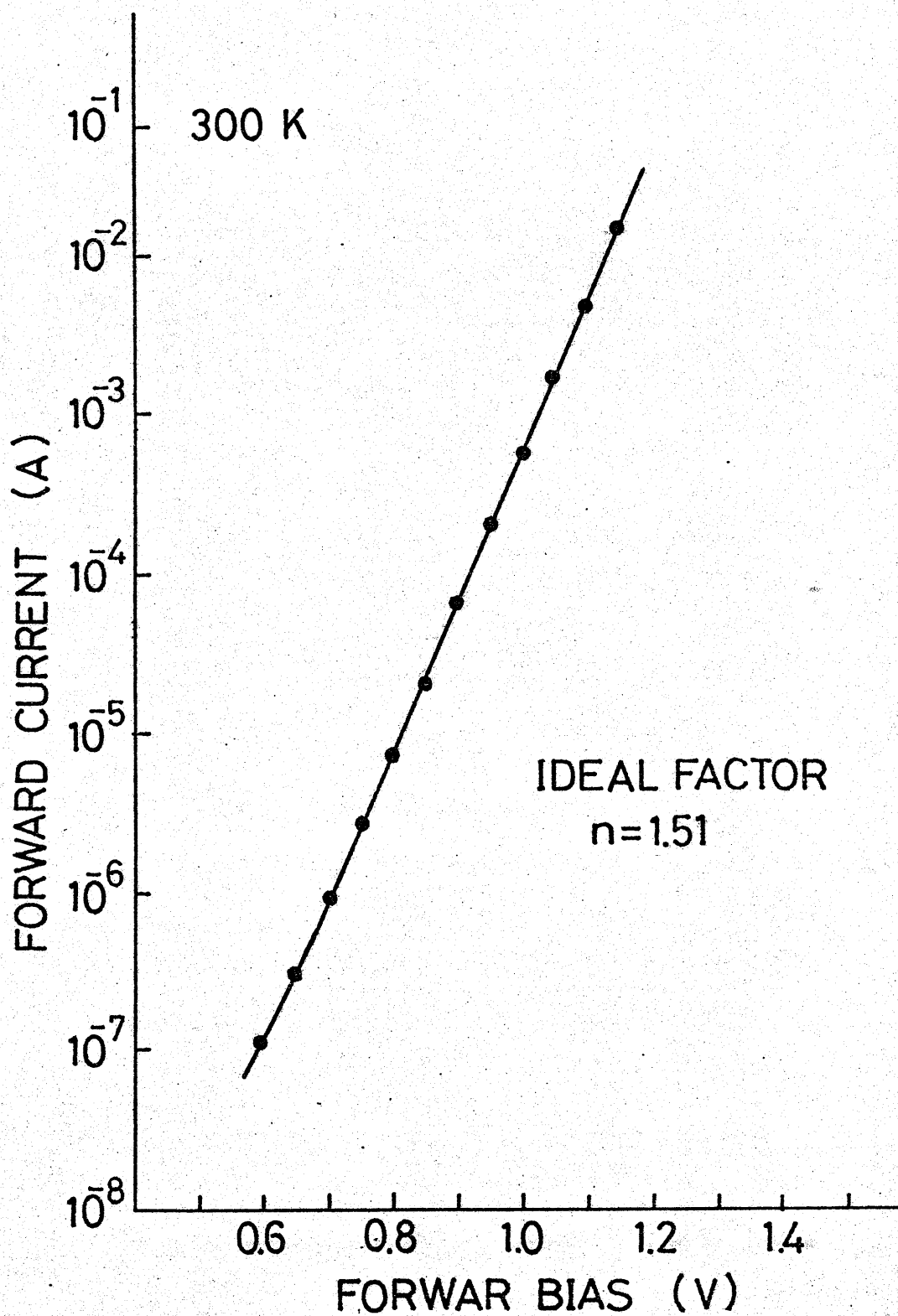


图 4-1 電流-電压特性

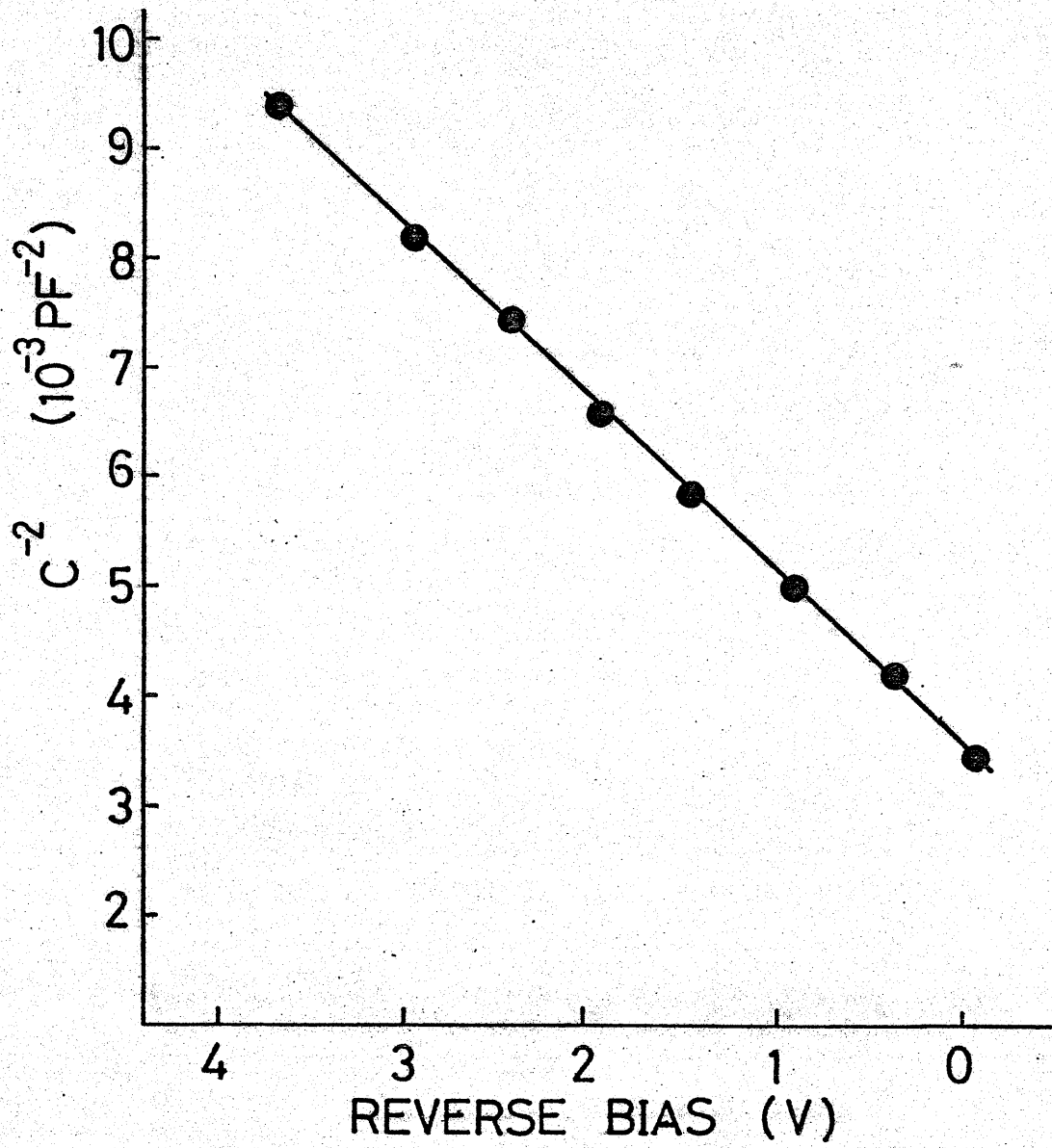


图4-2 容量-电压特性

$$N_D - N_A = \frac{Z}{e \epsilon A^2} \left( \frac{d(\frac{1}{\epsilon})}{dV} \right)^{-1}$$

ここで  $e$  は電子の電荷量、 $\epsilon$  は結晶の誘電率、 $A$  は接合の面積である。 $\epsilon$  としては  $11 \times \epsilon_0$  ( $\epsilon_0$ : 真空の誘電率) を用いた。アンドープ結晶の  $N_D - N_A$  を 4-3 図に、成長温度を横軸にとって示す。成長温度が  $850^\circ\text{C}$  近くの結晶においては、 $2 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の範囲で非常にバラツキが大きいのにに対し、 $700^\circ\text{C}$  以下では  $2 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  という低い値になっている。この  $N_D - N_A$  の低さが本当に不純物濃度の低さからきているのかどうかは、この測定からではわからない。特に、成長における最も重要な汚染不純物である  $\text{Si}_i$  <sup>(16)-(18)</sup> は、両性不純物であり、また vacancy およびその複合体も電気的に活性であり、そのキャリア濃度を変えている可能性があるからである。また Bachrach <sup>(19)</sup> らは、 $\text{Si}_i$  と  $\text{O}$  (酸素) は特別な形の欠陥を形成して非発光中心として働き、見かけ上のキャリア濃度を低くすることを報告している。したがって、結晶のバックグラウンドの不純物を調べる必要がある)、本実験では  $\text{Fe}$  に  $\text{Si}$  を測定して検討した。その結果については 4.3 節で述べる。測定した結晶の成長中にかけた蒸気圧については、蒸気圧を全くかけないもの(開管で水素雰囲気中で成長)から、数 100 Torr のものまでさまざまであるが、キャリア濃度の値については、バラツキが大きく、はっきりとした蒸気圧依存性は見られなかった。

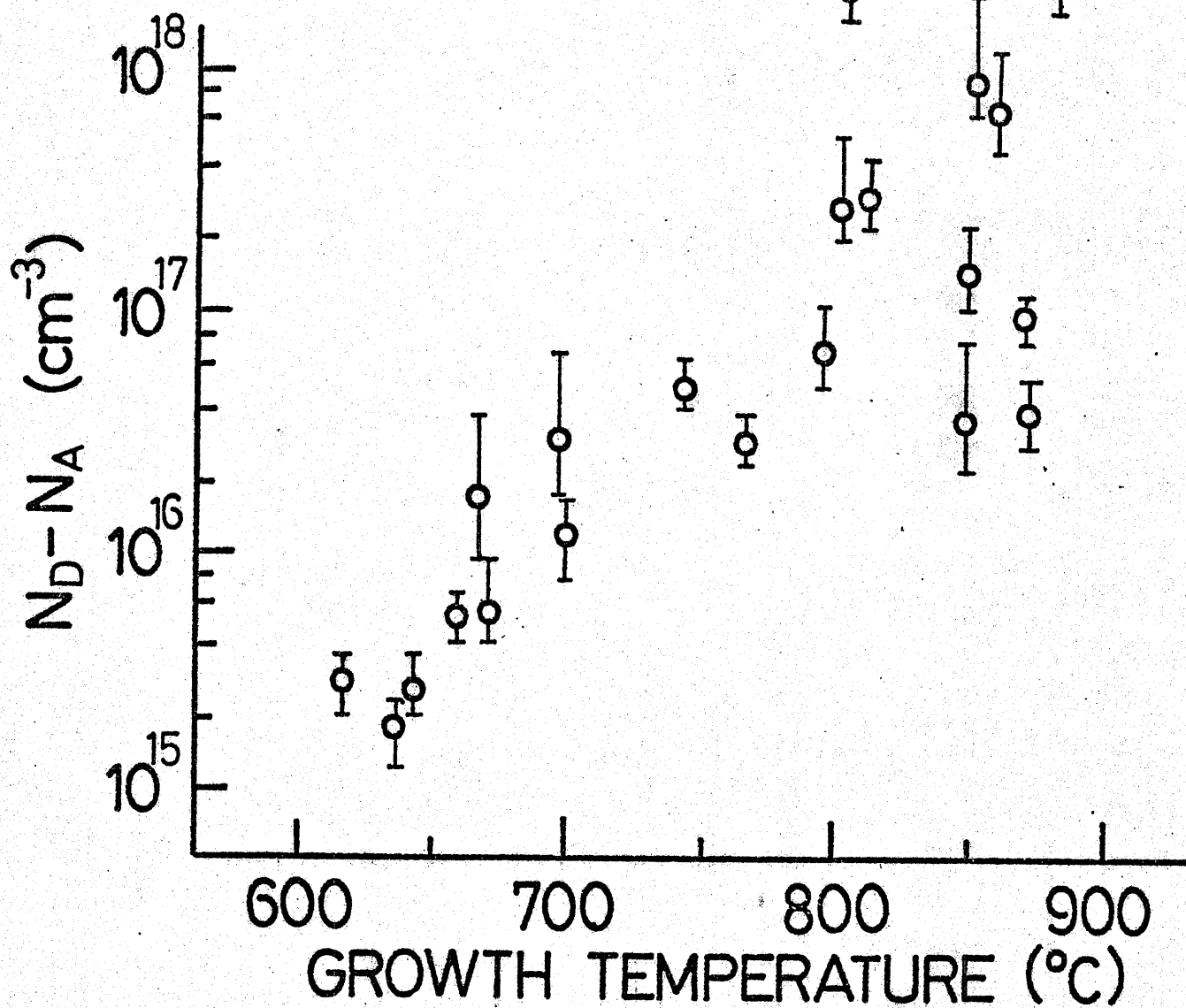


図4-3 アンドー型結晶の成長温度とキャリア濃度

#### 4.1.4 Teを少量添加した結晶のキャリア濃度について

温度差法におけるTe(Tellurium)の溶液への添加量とキャリア濃度との関係についてはすでに報告されているが<sup>(19)</sup>、ここでは溶液への添加量を一定にしたときの成長温度とキャリア濃度との関係について4-4図に示す。(添加量は $6 \times 10^{-5}$  at.%) 4-3図のアンドープ結晶の場合と同様に、特に高温部でのバラツキが大きい、破線の様に考えると、Teの偏析係数は、 $900^{\circ}\text{C}$ では0.035、 $800^{\circ}\text{C}$ では0.063、 $650^{\circ}\text{C}$ では0.15となり、Saulらの<sup>(20)</sup>報告値— $800^{\circ}\text{C}$ で0.53、 $900^{\circ}\text{C}$ で0.35—より、 $\frac{1}{10}$ 程小さくなっている。

#### 4.1.5 厚さ方向でのキャリア濃度の分布

成長層の厚さ方向でのキャリア濃度の分布は、助川ら<sup>(21)</sup>が開発した二周波相互変調法により測定した。アンドープ結晶と、Teを添加した結晶の二例について4-5図に測定結果を示す。両方ともほぼ一樣な濃度分布をもっている。特に、Te添加の結晶の場合、通常の徐冷法では一樣な分布が得にくいのであるが、本実験では温度差法を用いているので、図の様な一樣な分布が得られている。

#### 4.1.6 Hall 移動度について

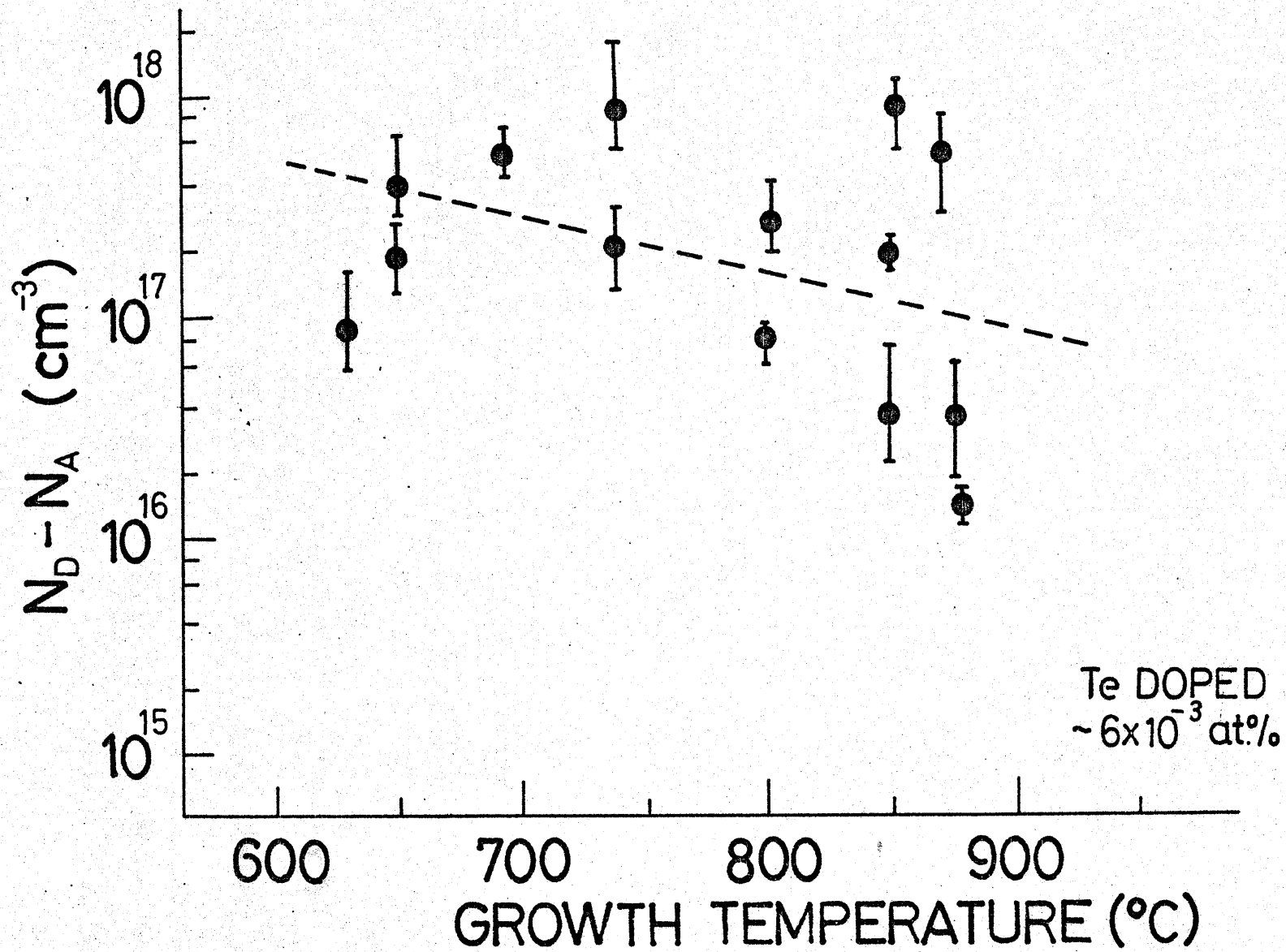


図4-4 Teドープ結晶の成長温度とキャリア濃度



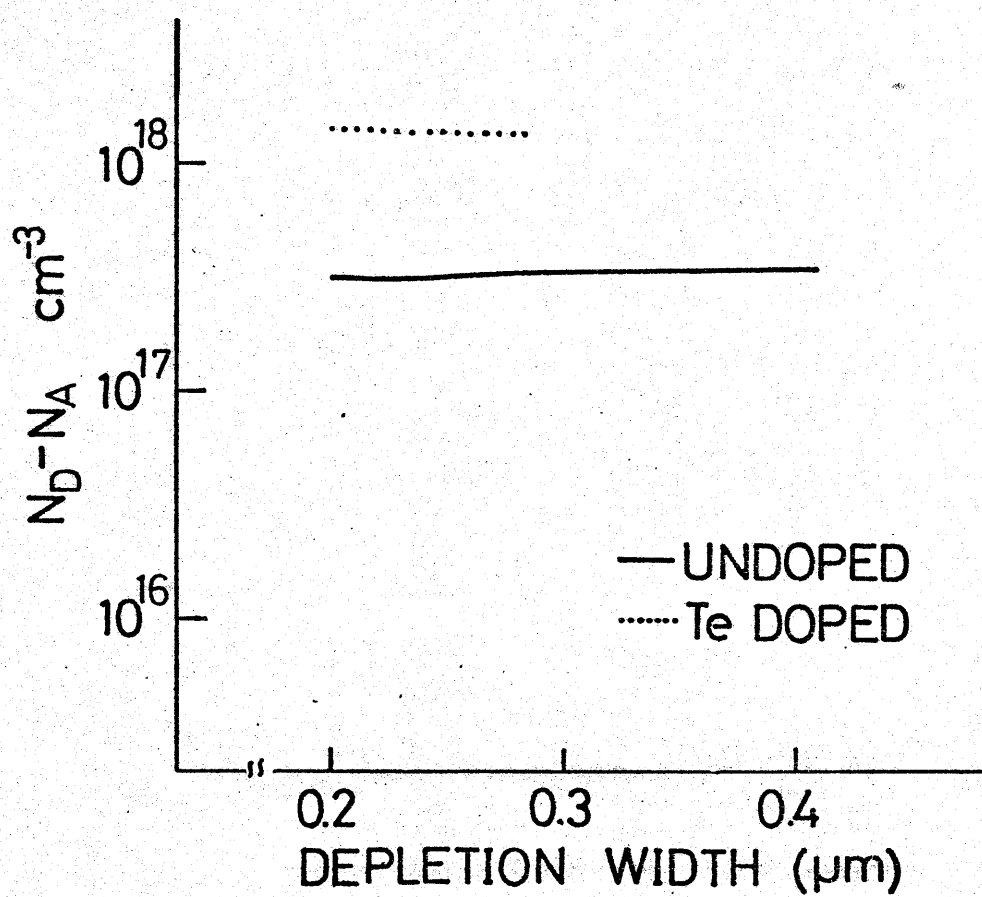


図4-5 成長方向でのキャリア濃度分布

この節では <sup>(22)</sup> Pauwの方法を用いた成長層のHall移動度の測定結果について述べる。測定は室温で行なった。その結果を4-6図に示す。X印はアンドープ結晶、O印はTeをドーピングした結晶をあらわす。電子濃度が $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を越えるあたりから、移動度は減少し始め、 $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ では、 $42 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ となっている。一方、 $10^{16} \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の範囲では  $110 \sim 180 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  の間の値をとっている。

4-7図に、成長温度 $820^\circ \sim 850^\circ \text{C}$ 、電子濃度 $9.2 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の間の結晶の電子移動度の成長時にかけた燐圧に対する依存性について示す。測定点が少ないのではっきりとした値はわからないが、数10 Torr ~ 数100 Torrの間で最大値をとるようである。 $700^\circ \text{C}$ 以下の成長温度の結晶に対しては測定試料数が少なく、蒸気圧依存性は調べられなかったが、 $630^\circ \text{C}$ で成長した結晶(燐圧: 2 Torr)が最も高い $366 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ という高い移動度を示した。

アンドープ結晶とTeドーピング結晶については、全体的にアンドープ結晶の方が高い電子移動度を示している。このことは Epstein<sup>(23)</sup>の結果と一致する。Young<sup>(24)</sup>らは、同じアンドープ結晶でも引き上げ法<sup>(25)</sup>で作った結晶は、液相エピタキシャル成長法<sup>(25)</sup>により作った結晶よりも低い移動度を示すことを報告しており、その原因は、前者の方が補償の度合いが高いことにあるとしている。また、Epstein<sup>(23)</sup>は室温における発光ダイオードの緑色光に対する赤色光の強度比,  $R/G$ , が、空間電荷散乱(Space charge scattering)

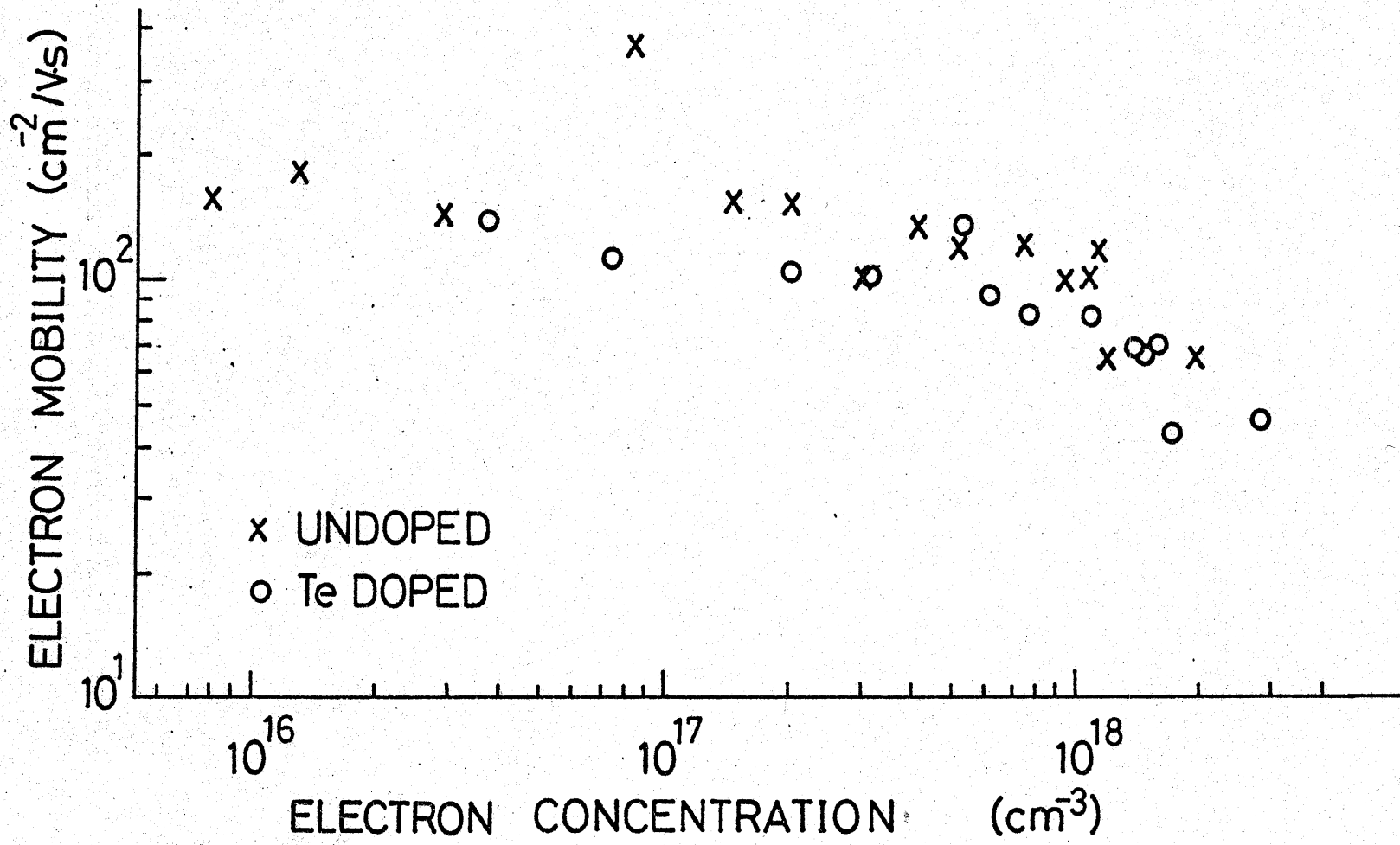


図4-6 電子移動度とキャリア濃度

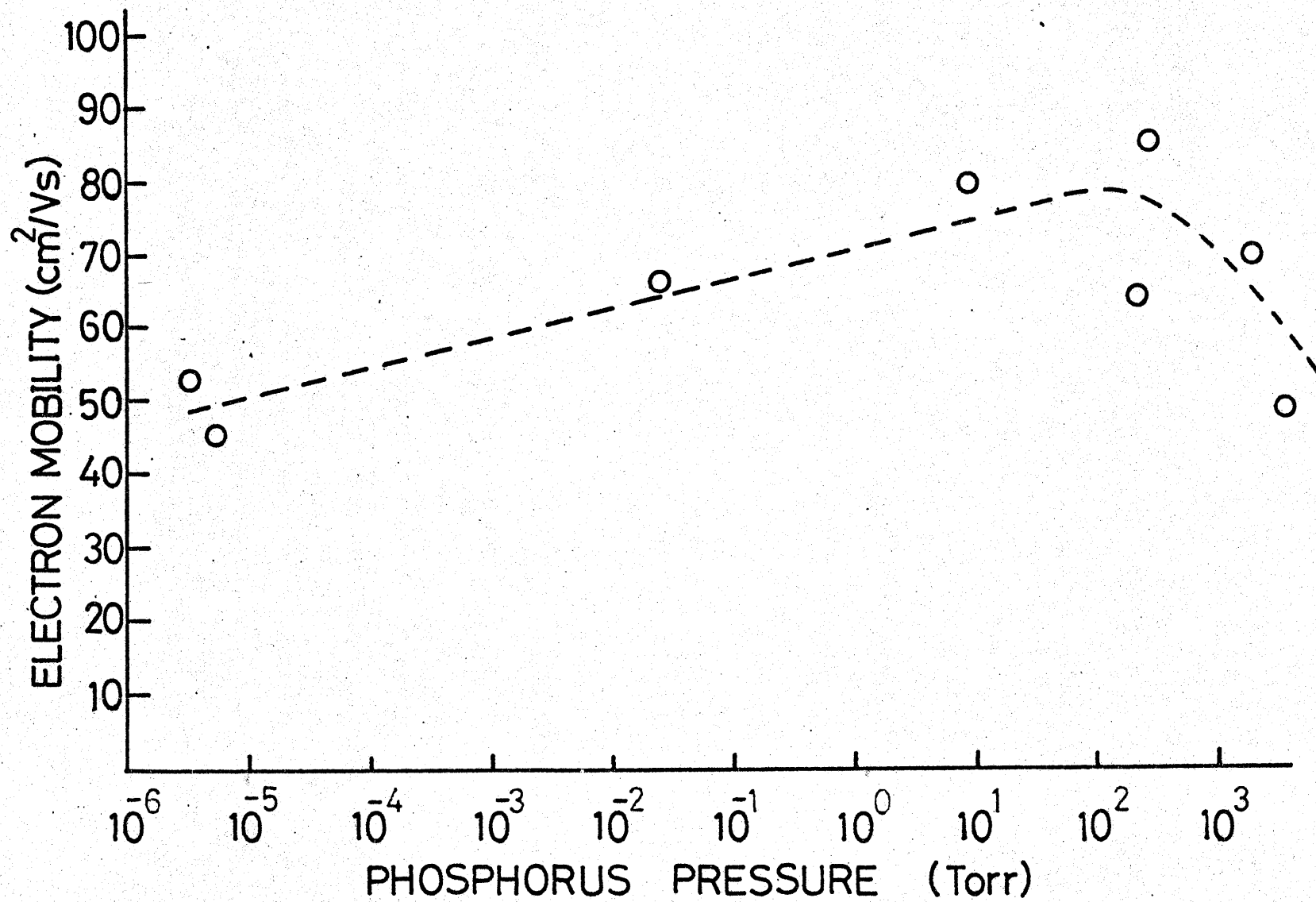


図4-7 成長時の燐圧と電子移動度

の度合いが増えるにつれて増加することを見出し、空間電荷領域 (Space charge region) の増加が、電子の移動度を減少させるとしている。

空間電荷領域を形成するものは、結晶中の欠陥、深い準位、何らかの complex、あるいはそれらが複雑に結合したものなどであり、Gershenzon<sup>(26)</sup>らは結晶中の酸素(O)の存在、酸素と他の不純物原子やGaあるいはP原子との complex、あるいは、P-site に入った酸素等は深い準位を形成するとしている。また、Grimmeiss<sup>(27)</sup>らは Ga-vacancy の可能性を指摘しており、その他にドナーやアクセプタの不均一分布、緑色発光センターとして広く使われている P-site の窒素(N)なども空間電荷領域を形成する。<sup>(28)</sup>

これらのことから、できるだけ均質で、かつできるだけ転位、空位 (vacancy)、あるいはその他の格子欠陥の少ない結晶を作る事の必要なことがわかる。

#### 第4.2節 エッチングによる観察<sup>(4)(5)</sup>

GaP結晶の構造学的な評価には X線による方法の他にエッチングによる欠陥の検討があり、多くの報告がなされている。<sup>(29)</sup>中でも光学的特性に影響を与えるといわれている転位や不純物の偏析、あるいは不純物が関与した complex 等はそれぞれ D-pit, S-pit 等として広く調べられてきている。<sup>(30)(31)</sup> S-pit に関しては、LEC結晶<sup>(35)</sup>

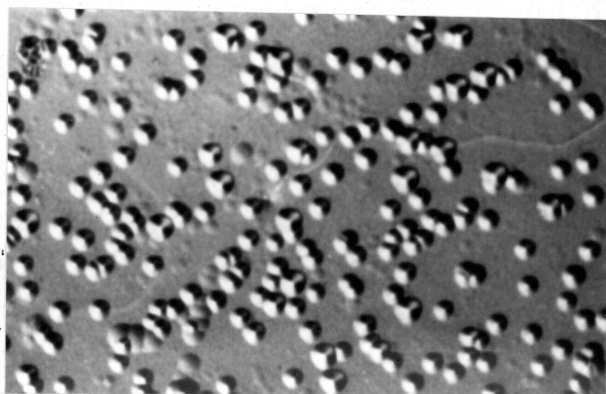
では  $\sim 10^7 \text{cm}^{-2}$  も観察され、それが発光ダイオード(LED)の効率を著しく減少させることが知られている。<sup>(30)(31)</sup> 溶液から成長させた結晶<sup>(25)</sup>には、このS-pitはほとんど存在せず、<sup>(30)(32)</sup> 効率の高いLEDが得られる一つの大きな理由になっている。しかしながらD-pitは依然としてかなりの量が存在するため、それを減少させる方法がいくつか考え出されている。<sup>(33)(34)</sup> 最近、転位を観察する方法としてX線とエッチング以外の方法もいくつか提案されているが、<sup>(35)-(37)</sup> この節では修正RCエッチャント<sup>(38)</sup>によって成長層内の転位密度(D-pit密度)を調べた結果について述べる。

#### 4.2.1 D-pit 密度の観察

成長結晶の表面が鏡面状であればそのまま、それ以外はアルミナ(1 $\mu\text{m}$ 径)かINSEC(3.1.1参照)を軽く研磨し、3.1.1で述べた方法で加工層を取り除き、修正RCエッチャント<sup>(39)</sup> [8ml H<sub>2</sub>O, 6ml HNO<sub>3</sub>, 4ml HF, 10mg AgNO<sub>3</sub>]で、60°C、3~4分間のエッチングをしてD-pitおよびS-pit密度を観測した。ほとんどすべての試料でS-pitは見られなかった。4-8図にLEC基板と成長層のエッチング後の例を示す。基板にはD-pitの他にS-pitも見られ、それら以外にも小さなpitの集合が見られるのに対し、成長層は、D-pitの他はほとんど観察されない。ただし、Teを多量に添加し、高温で成長させた試料については

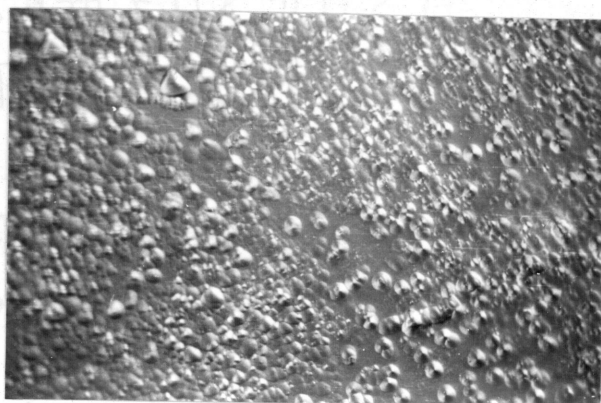


(a)  
成長層



100μm

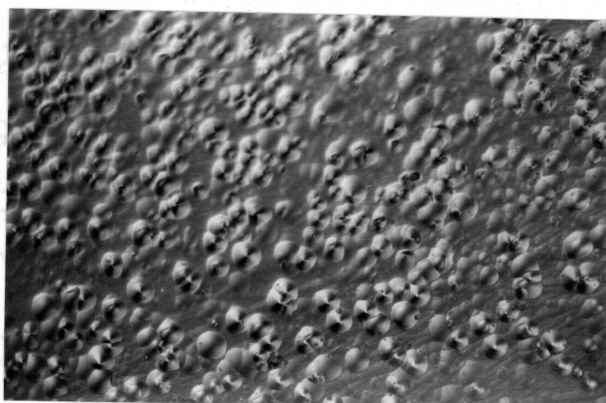
(b)  
GaP基板



100μm

図 4-8  
エッチピットの例

図 4-9  
Teを多量に添加  
した成長層の  
例



100μm

D-pit以外にも数多くの小さなpitが見られた。4-9図にその例を示す。小さなpitの集合はS-pitとほぼ同じ原因(不純物の偏析、あるいはinclusions)と思われるが、はきりとはわかっていない。エッチングの条件にも左右されるが普通は、D-pitは一辺が3~10 $\mu\text{m}$ の三角錐状をしており、S-pitはそれよりも小さい。4-1表にD-pit密度の観察結果を示す。すべての試料において成長層の方が基板よりも少なくなっている。成長時に燐蒸気圧を制御しなかった試料においてもこの減少が観察されており、本実験の転位数の減少は蒸気圧を制御したことによるものではないと言える。Ga溶液から成長した結晶については、基板との差はほとんど認められず、Brantley<sup>(39)</sup>らも同様な報告をしている。

#### 4.2.2 厚さ方向でのD-pit密度の分布

成長層のD-pit密度が $1\sim 6 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であるのに対して、基板の密度は $2\sim 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ の範囲であり、この減少がどこで起こるのかを調べるために成長層の厚さ方向でのD-pitの分布を調べた。4-10図にその結果を示す。成長するにつれてゆがかに減少するようであるが、その変化の度合いは少ないので、成長方向ではほぼ一定の分布をもつと考えてよく、大幅な減少は基板から成長層内へ入る界面付近で起っていることがわかる。

Table 4.1

D-pit densities in epitaxial layers( $\rho_e$ ) and in substrate( $\rho_s$ )

Sample No.	Growth temp. (C°)	InP in layers (mol%)	$\rho_s$ (cm <sup>-2</sup> )	$\rho_e$ (cm <sup>-2</sup> )
2	590	less than 0.2	$4.2 \times 10^5$	$1.5 \times 10^4$
3	654	0.4	$3.0 \times 10^5$	$2.5 \times 10^4$
6	695	0.9	$5.0 \times 10^5$	$3.4 \times 10^4$
7	800	1.0	$2.1 \times 10^5$	$1.2 \times 10^4$
8	850	2.1	$1.8 \times 10^5$	$3.5 \times 10^4$
10	880	2.7	$4.5 \times 10^5$	$6.3 \times 10^4$

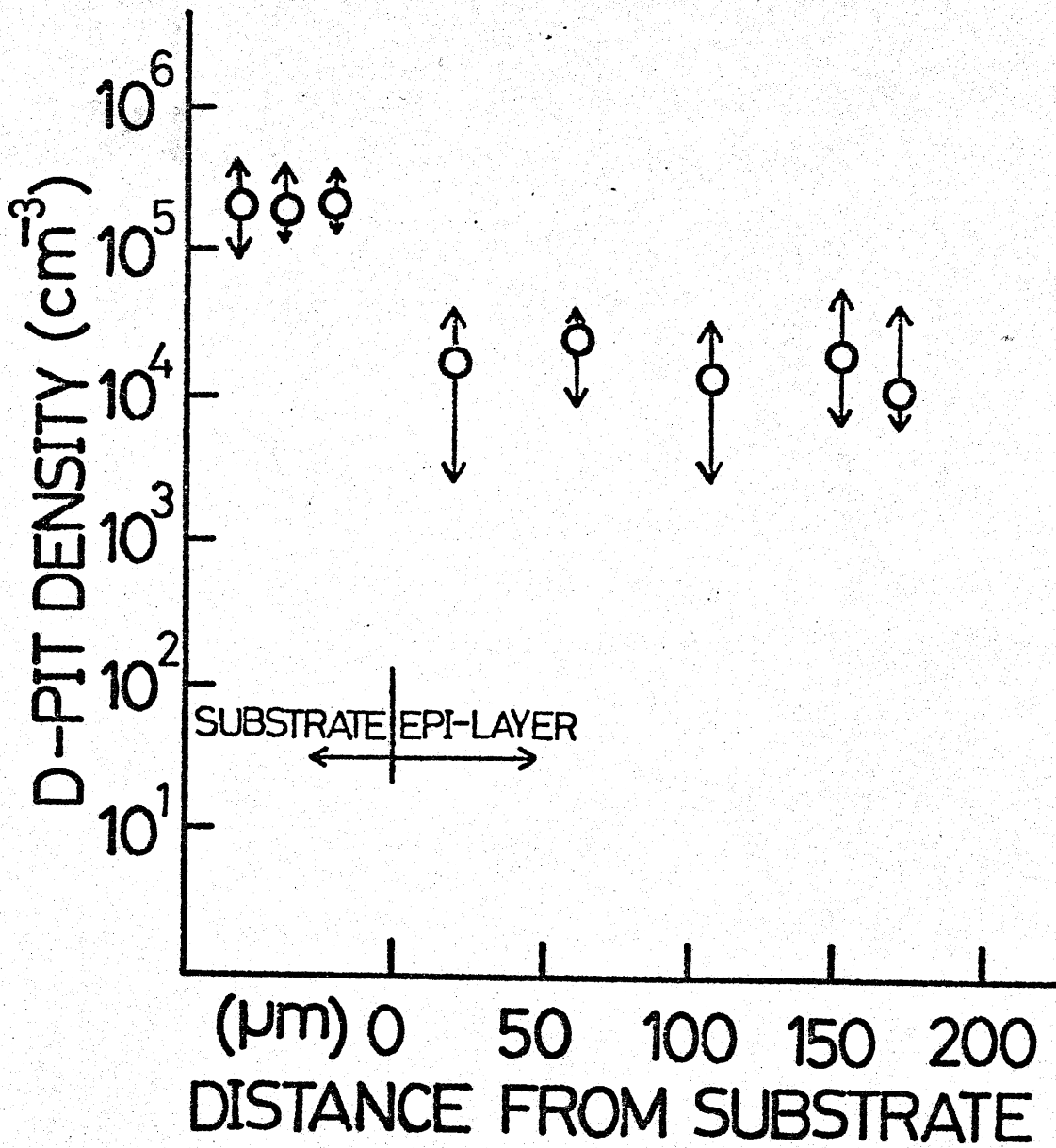


図4-10 成長方向でのD-pit分布.

## 4.2.3 界面領域での様子

基板との境界付近の様子を調べるために、結晶に3°の角度研磨を施し、修正RCエッチャントによってエッチングをした。その結果を4-11図(a),(b)に示す。(a)の中央部分の左右に走る黒点はピットの集合であり、その下側が基板、上側が成長層である。その拡大した様子が(b)である。基板との界面にあたる部分にはD-pitが集中しており、多くの転位が界面付近を界面に平行に走っていることをあらわしている。試料をX線Berg-Barrett法<sup>(40)</sup>(本実験では二結晶法を用いた。附録VI参照)によって観察した結果を4-11図(c)に示す。基板からの欠陥が界面付近で消失し、基板の内部へはほとんど入っておらず、界面に平行に多くのミスフィット転位が走っていることがわかる。その境界部をはさんで上側(成長層)と下側(基板)とでは様相が異なっており、成長層内が基板と比べて非常にきれいであることがわかる。

この転位の減少については、Matthews<sup>(41)</sup>がAg上にAu-filmをのせる場合について考えた方法によって説明される。その詳細は文献に譲ることとし、<sup>(42)(43)</sup>ここではそのメカニズムについて簡単に説明する。4-12図(a)のように、基板から成長層に転位が侵入してくる場合を考える。この時、基板と成長層との間に若干の格子定数の差があると、それによって生じる応力が成長層内に侵入した



(a)  
エッチピット  
の分布

200 $\mu$ m



↑ 成長層  
↓ 基板

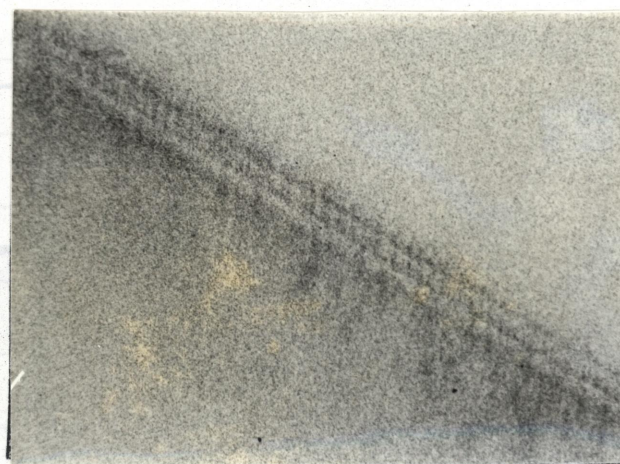
(b)  
同上

50 $\mu$ m



↑ 成長層  
↓ 基板

(c)  
X線  
Berg-Barrett  
写真



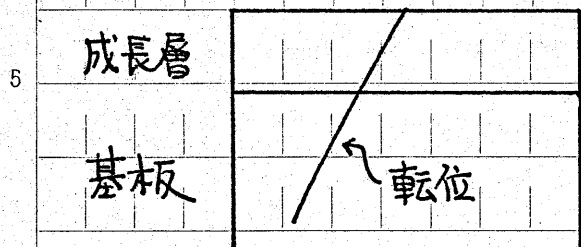
↑ 成長層  
↓ 基板

図 4-11 基板-成長層界面での転位の減少



転位に働き、次第にそれを界面方向へと押しやり、(b)で示されるように、あるcriticalな厚さになると ついには

成長層内の転位はすべて(c)のように界面方向へ曲げられてしまい、



(a)

成長層内には存在しなくなる。本実験のためは

文献<sup>(43)</sup>と同様な計算から、

数百~数千オングストローム

となる。このメカニズムが100%行なわれれば、

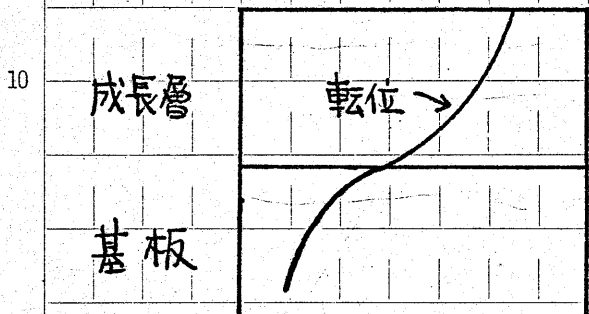
成長層内の転位は零になるはずであるが、

本実験の試料には依然として  $\sim 10^4 \text{cm}^{-2}$

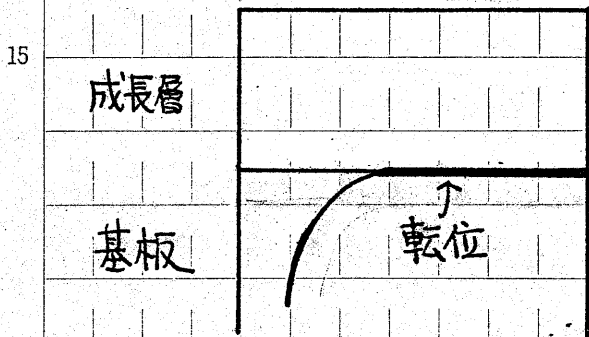
程の転位が存在する。

これは、成長層内を移動していく過程で、

転位どうしが互いに "interact" して、<sup>(44)</sup> その動きがとまってしま



(b)



(c)

### 4-12 図 転位減少のメカニズム

ためと考えられる。このメカニズムを積極的に使って特に、III-V族半導体異種接合において転位を減らそうという試みもすでに<sup>(45)(46)</sup>なされている。

以上の様に In 溶媒から得られる結晶は、ゆずかな In を含むが故に、基板よりも転位数が減少することがあきらかになった。LED 中の dark line や dark spot が転位<sup>(39)(47)-(49)</sup>に対応しており、LED の効率を下げることから、この転位の減少は In 溶媒からの成長の、いわば“予期せぬ”プラスの効果であると言える。尚、添加された In の量による転位の減少の割合については、はっきりとした傾向は見い出せなかった。

### 第 4.3 節 フトルミネセンスによる観察<sup>(6)-(8)</sup>

フトルミネセンス (PL) は、接合製作、電極形成等の複雑な手続きをせずに、任意の形状の結晶に対して無破壊、かつ as-grown の状態で、その結晶の光学的な性質を調べることの可能な方法であり、広く利用されている。本節では、In 溶媒から得られた結晶のフトルミネセンスを測定することにより、その光学的な性質、深い準位等について検討を加える。

#### 4.3.1 測定方法

PL の測定系のブロックダイアグラムを 4-13 図に示す。励起光としては Ar イオンレーザー (日本電気株式会社製 GLG-3200) の 4880 Å を、分光器は 日本分光

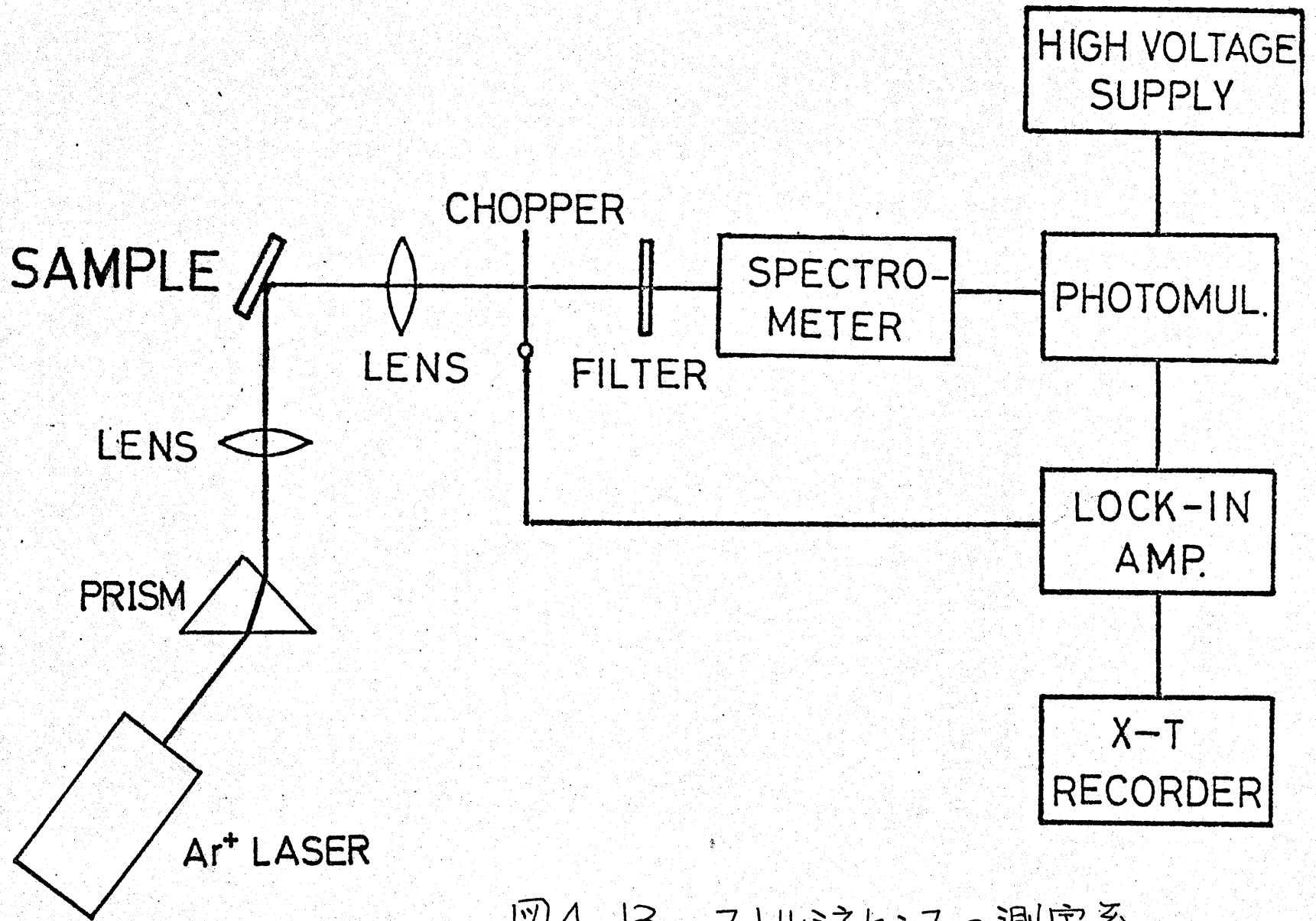


図4-13 蛍光発光の測定系.

製CT-50、detectorには 浜松テレビ製R316(S-1)を使用した。成長結晶からのPLを レンズで集光し 分光器の入射スリットに入れる。スリット直前に 光チョッパを置き、1440 Hzでチョップする。分光された光を 光電子増倍管で受け、Lock-in-Amp. を通してレコーダに記録するしくみである。Lock-in-Amp.には Princeton Applied Research 製HR-8を、レーザー専用電源には 日本電気製GLS-3200を用いている。レーザーのグロウ光等を除去する為に、プリズムとフィルタ(V052)を挿入してある。測定は室温と77Kで行なった。

#### 4.3.2 測定結果および検討

In溶媒から成長したGaPの室温におけるPLのスペクトルは 556nmにピークをもつ緑色発光帯(G)と、800nm付近にピークをもつブロードな赤外発光帯(R)とから成っている。GaPにおいて 緑色発光は 遷移確率の低い吸収端発光であり、本実験では 緑色発光センターとなる空素を使用していないことから、緑色発光が強いということは 非発光中心となる深い準位が減少し、高品質のGaP結晶が得られた結果と考えられる。以後はこの緑色発光の強度、あるいはその赤外発光に対する相対強度を高品質GaPの一つの目安として検討する。

(1) In濃度との関係について<sup>(50)</sup>

まず最初に、成長温度が  $800^{\circ}\text{C}$  近くの結晶の In 濃度と、PL の緑色強度 (G) の赤外強度 (R) に対する比、 $G/R$  との関係について、4-14 図に示す。結晶は、すべて 10 Torr ほどの燐蒸気圧下で得られたものである。結晶中の In の量が増加するにつれて  $G/R$  は小さくなっており、その時の緑色光自体も弱くなっていることから、結晶中には、あまり多量の In は入らない方がよいことがわかる。しかしながら、InP が 1 mol% 以下であれば  $G/R$  は依然として強く、通常の Ga 溶液からの結晶とほとんど変わらない。

(2) 成長温度との関係について<sup>(51)</sup>

4-15 図に 約 30 Torr の燐蒸気圧下で成長し、0.4 mol% 程度の InP を含む結晶 (Te ドープ:  $5 \sim 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) の室温での PL を示す。実線は  $630^{\circ}\text{C}$ 、点線は  $830^{\circ}\text{C}$  で成長したものである。尚、成長時の最適燐蒸気圧についてはすでに西沢らの<sup>(51)</sup>報告があるが(例えば、 $800^{\circ}\text{C}$  の成長温度では 約 67 Torr)、本実験では 4-14 で示した様に電子移動度の値からは  $800^{\circ}\text{C}$  前後の成長の場合は 数 10 Torr から 数 100 Torr の間で最適値をとるものと思われる。30 Torr は、それに近い値である。成長温度が低い場合の

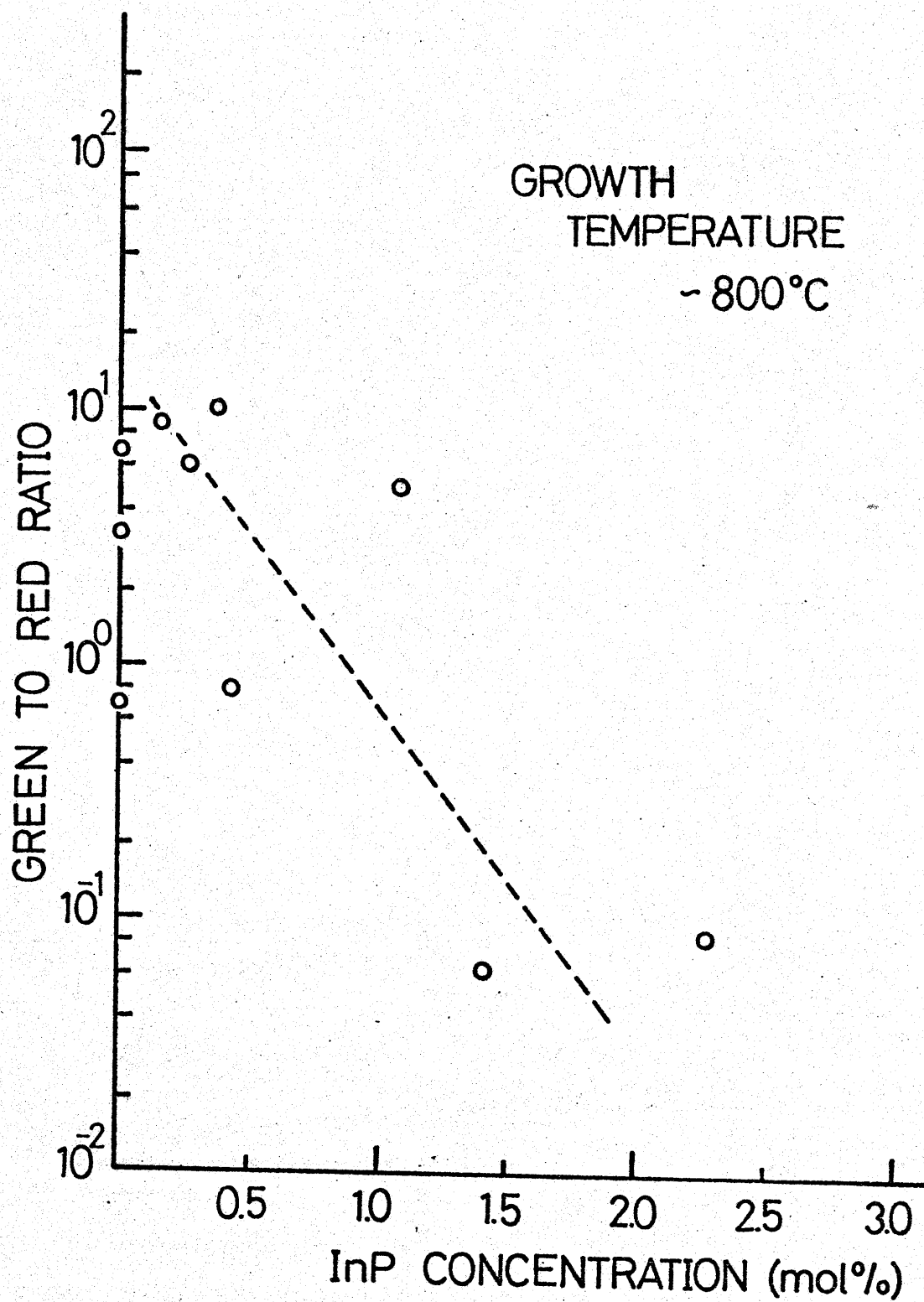


図4-14 結晶中のIn濃度とG/R.  
成長温度 800°C



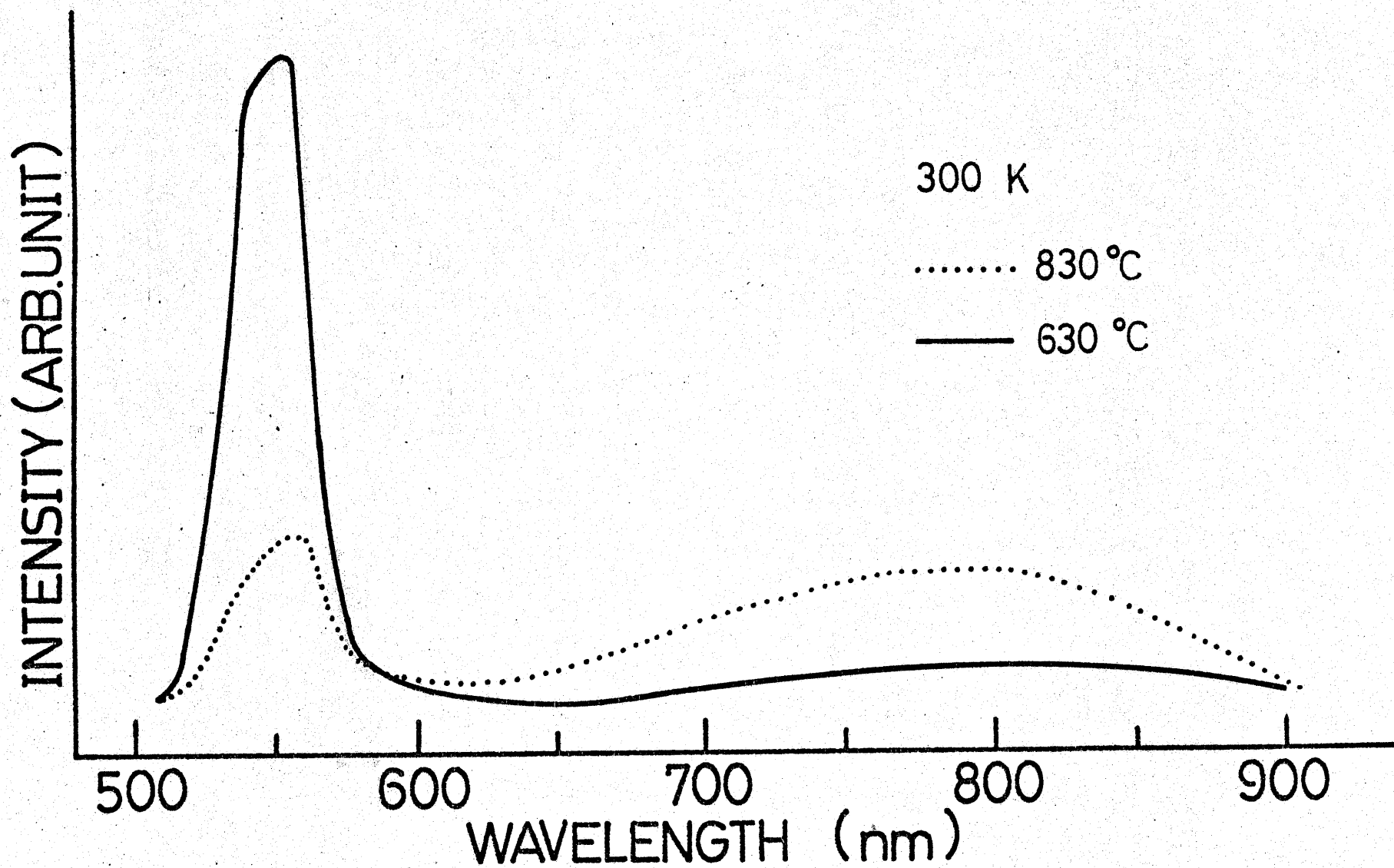


図4-15 室温におけるPLスペクトルの一例

最適値については 後で述べる。

630°Cで成長した結晶は、強い緑色発光と弱く、ブロードな赤外発光とからなっているのに対し、830°Cで成長させた結晶は、両者は ほぼ同じ強さである。

室温におけるG/Rを、成長温度に対して示したものを4-16図に示す。各試料は、30Torr程の燐圧下で成長したものであり、InP濃度は0.2~0.4 mol%である。成長温度が800°C近くでは 緑色発光強度が赤外発光とほぼ同程度から、赤外発光の方が強いものまでいろいろあるが、700°C以下になると すべての試料において緑色発光が優勢であることがわかる。赤外発光の全く観測されない試料もあった。4-17図に、緑色、および赤外発光の相対的な強度を示す。成長温度が低い場合には 赤外発光が抑えられており、それと同時に緑色発光が強くなっている。

緑色発光ダイオードを製作する際、成長時に溶液中にGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加することによって 赤外発光を抑え、G/Rを大きくすることができるが、多量に添加した場合には緑色発光自体も弱められてしまうことがわかっている<sup>(1)</sup>。したがって、成長温度を低くすることによって、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量を減らすか、もしくは 無添加にし、緑色発光ダイオードの発光効率を向上することができるものと思われる。

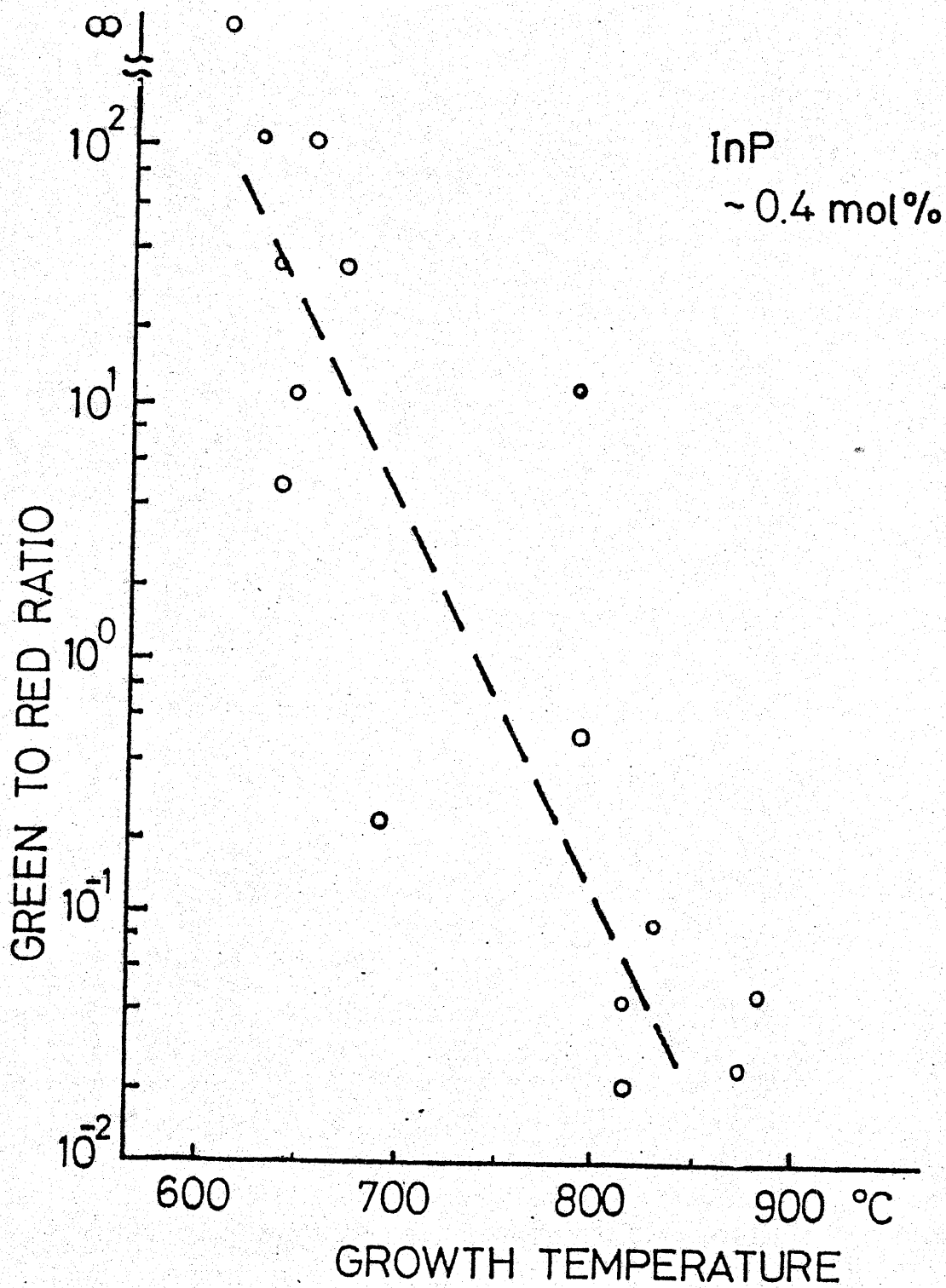


図4-16 結晶の成長温度とG/R.  
結晶中のInPの量は0.4mol%

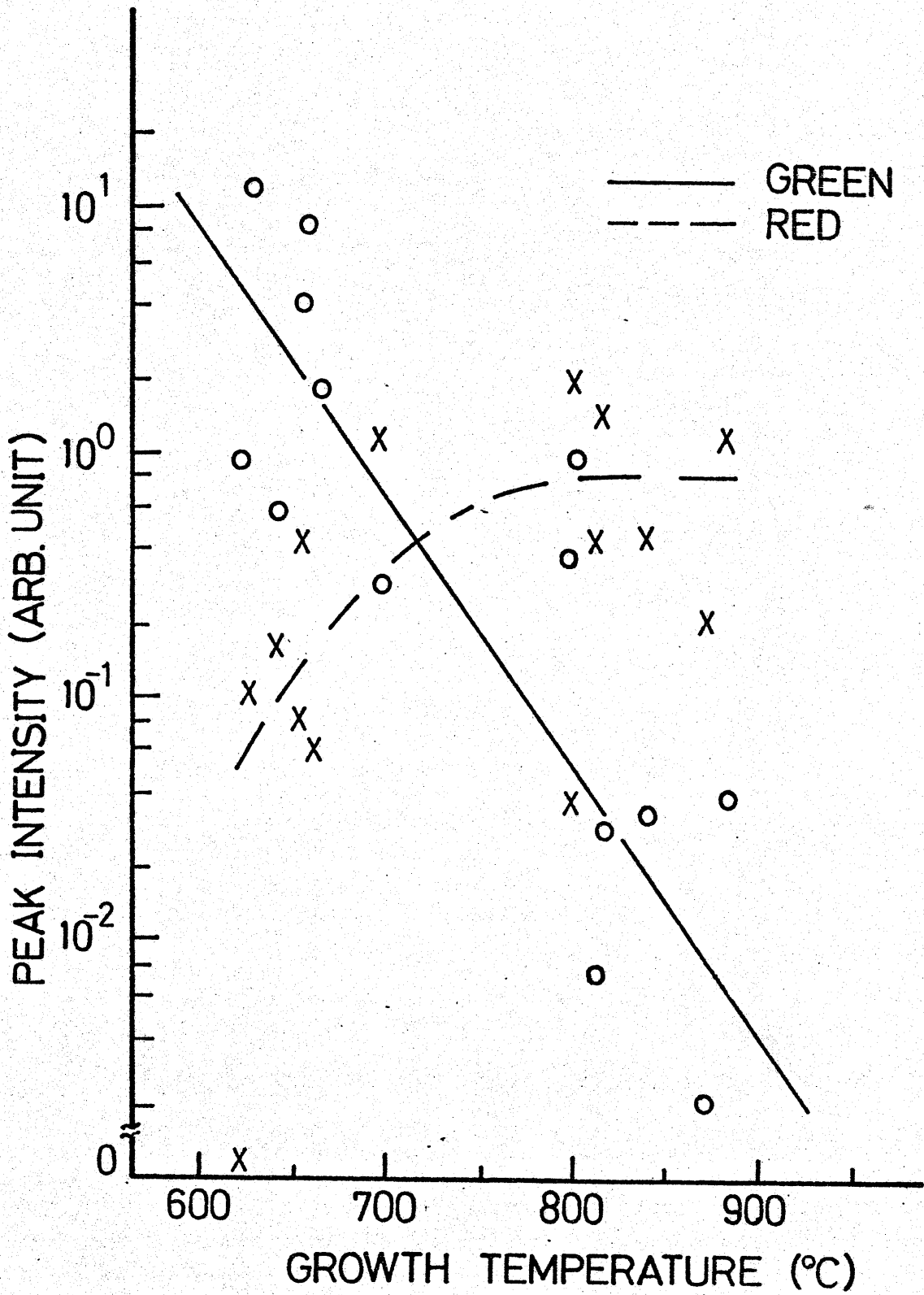


図4-17 PLの緑色発光と赤外発光の  
 相対強度

## (3) 成長時の燐蒸気圧との関係について

成長温度が  $800^{\circ}\text{C}$  の場合の PL (G/R など) と燐蒸気圧との関係は 4-12 で述べたキャリア濃度と同じ様にバラツキが大きく、はっきりとした燐圧依存性は見い出せなかった。しかし、燐圧が高くなると 1 気圧を越えるあたりからはすべての試料において G/R 比、緑色発光強度はともに減少しており、緑色発光の全くなかった結晶もある。また、燐蒸気圧を全くかけない状態（水素雰囲気中での成長）で成長した結晶の場合は、77K の PL のスペクトルにおいて  $720\text{nm}^{(52)}$  のピークが常に優勢であり、結晶中に vacancy が非常に多いことを示している。

成長温度の低い場合における燐蒸気圧と、G/R 比との関係を 4-18 図に示す。 $10^6 \sim 1$  Torr の広い燐圧範囲で G/R の値はあまりかわららず、 $1 \sim 10$  Torr の間でピークをもち、 $10^3$  Torr 近くでは非常に小さくなっている。緑色発光 (G) および赤外発光 (R) の燐圧に対する相対的な強度変化を 4-19 図に示す。 $10^2 \sim$  数 Torr の間で赤外発光は最小値をとり、この時、 $2 \sim 4$  Torr の間で緑色発光が最大になっている。 $10^3$  Torr に近いところでは、赤外発光が緑色発光よりも強くなっている。これらのことから、低温成長 ( $650^{\circ}\text{C}$  近く) における最適燐蒸気圧は  $1 \sim 10$  Torr の間にあると考えてよい。

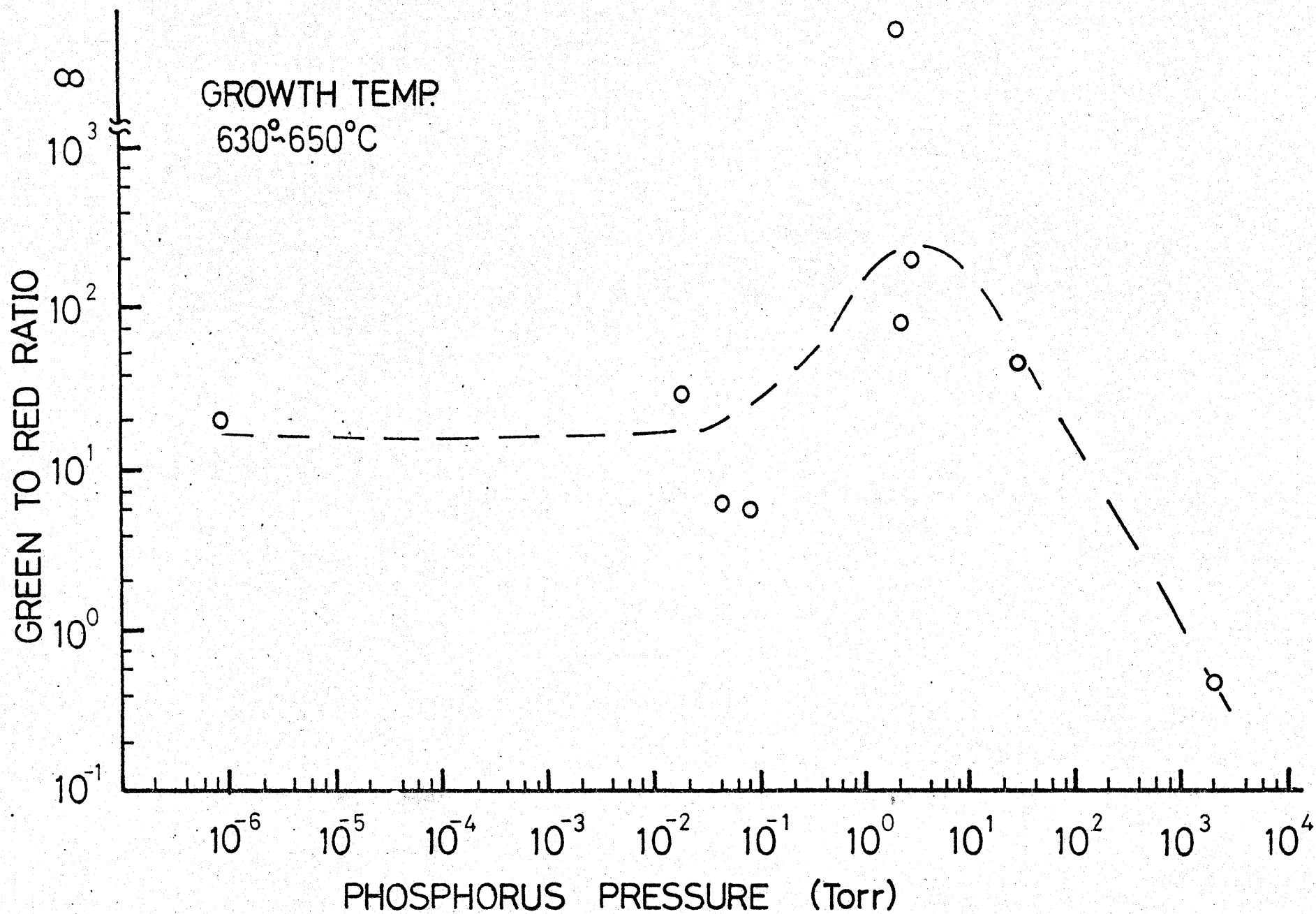


図4-18 成長時の燐圧と PL の G/R. 成長温度 630°C~650°C.



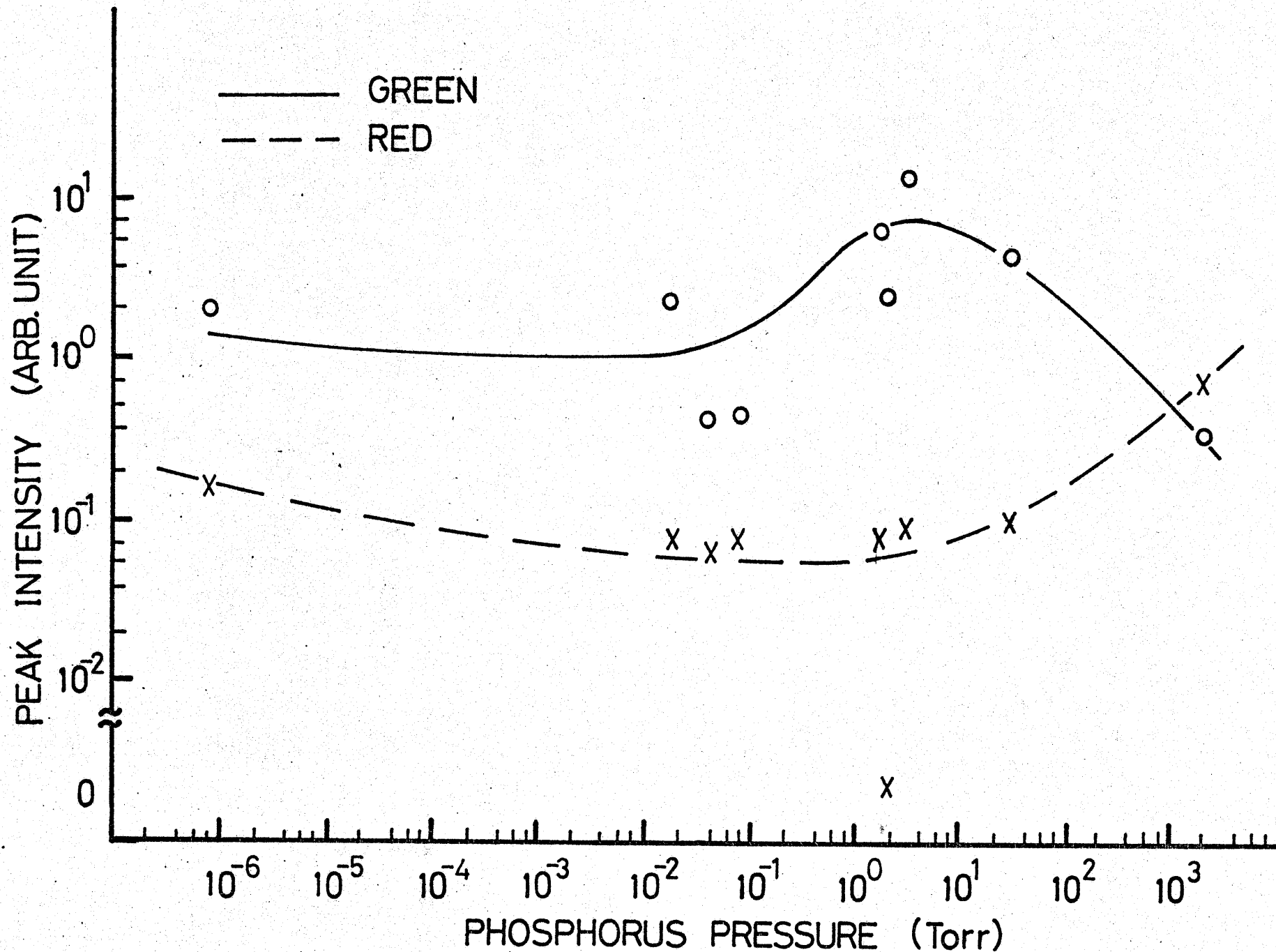


図4-19 成長時の燐圧とPL(緑色発光と赤外発光)の相対強度. 成長温度630°C~650°C

(4) 結晶のバックグラウンド不純物について<sup>(3)(7)</sup>

アンダープロ溶液から得られた結晶の室温と77KでのPL  
 スペクトルをそれぞれ4-20図、4-21図に示す。実  
 線は654°Cで、点線は870°Cで成長した結晶である。  
 成長時の燐蒸気圧は、前者は10 Torr、後者は200 Torrで  
 ある。Schottky barrierのC-V測定から求めたキャリア  
 濃度はそれぞれ $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と、ともに  
 アンダープロ結晶としては非常に低い値である。室温で  
 は、低温で成長した結晶のPLは、強い緑色発光と、弱  
 いブロードな赤外の発光からなっているのに対し、870°C  
 で成長した結晶のPLは、赤外発光の方が強くなってい  
 る。77KでのPLは、654°Cで成長した方は緑色発  
 光が依然として優勢であるのに対し、870°Cで成長した  
 結晶の方は620~630 nmのピークが非常に強くなっ  
 ている。室温におけるPLの800 nm近くのブロードな  
 ピークは、Bachrach<sup>(9)</sup>らによればGa-siteに入ったSiと  
 P-siteに入った酸素(O)とのcomplex,  $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{P}}$  による  
 ものであり、強い非発光中心として働くとされている。  
 また、77KにおけるPLの620~630 nmのピークは、Si  
 が関与した発光である<sup>(53)</sup>。これらのことから、高温で成長  
 した結晶は非常に強くSiの汚染を受けているのに対し、  
 654°Cでの結晶はほとんどその汚染を受けていない。  
 また、 $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{P}}$  complexはdeep double donorとして働き、

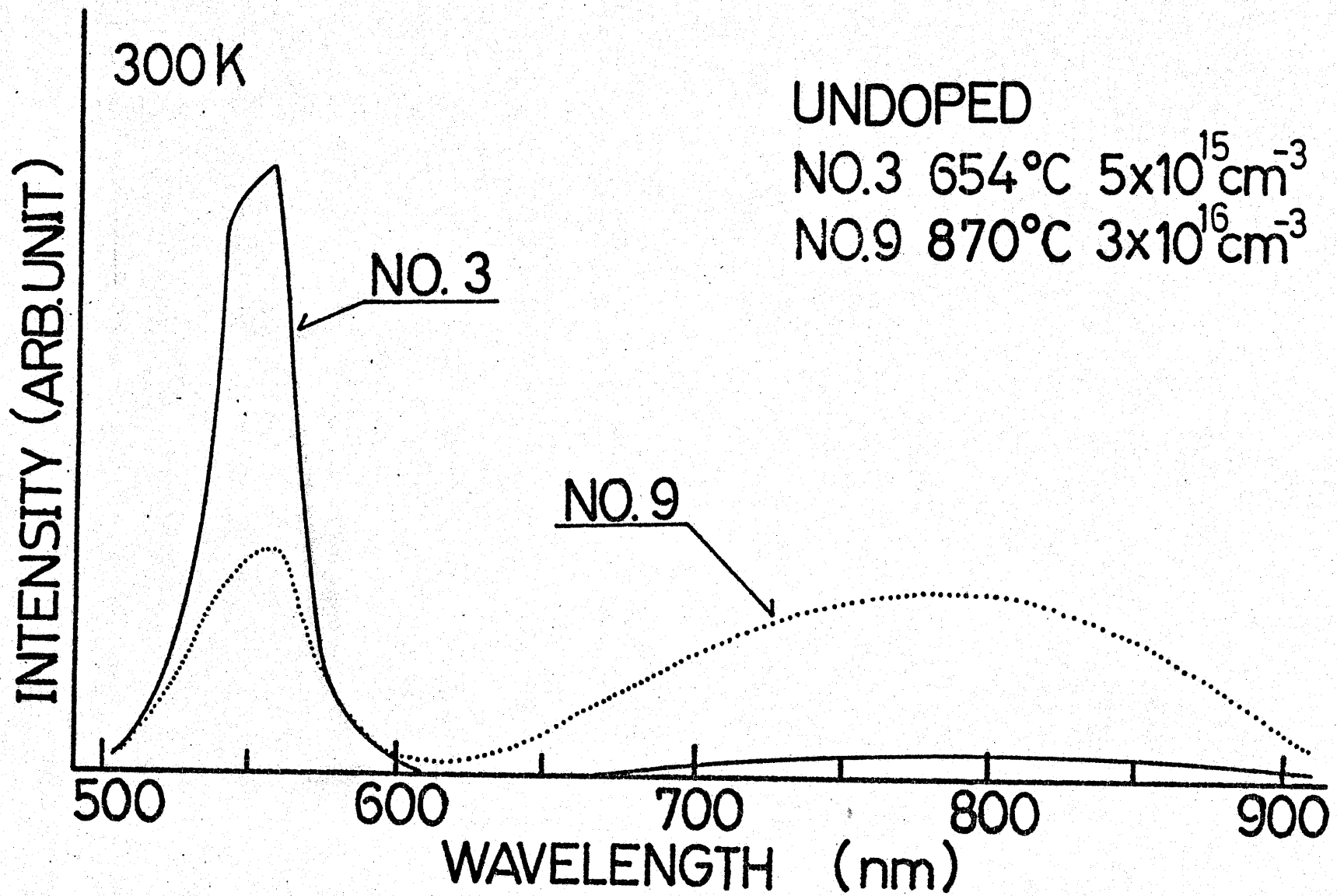


図4-20 アドーフ結晶の室温におけるPLスペクトル.

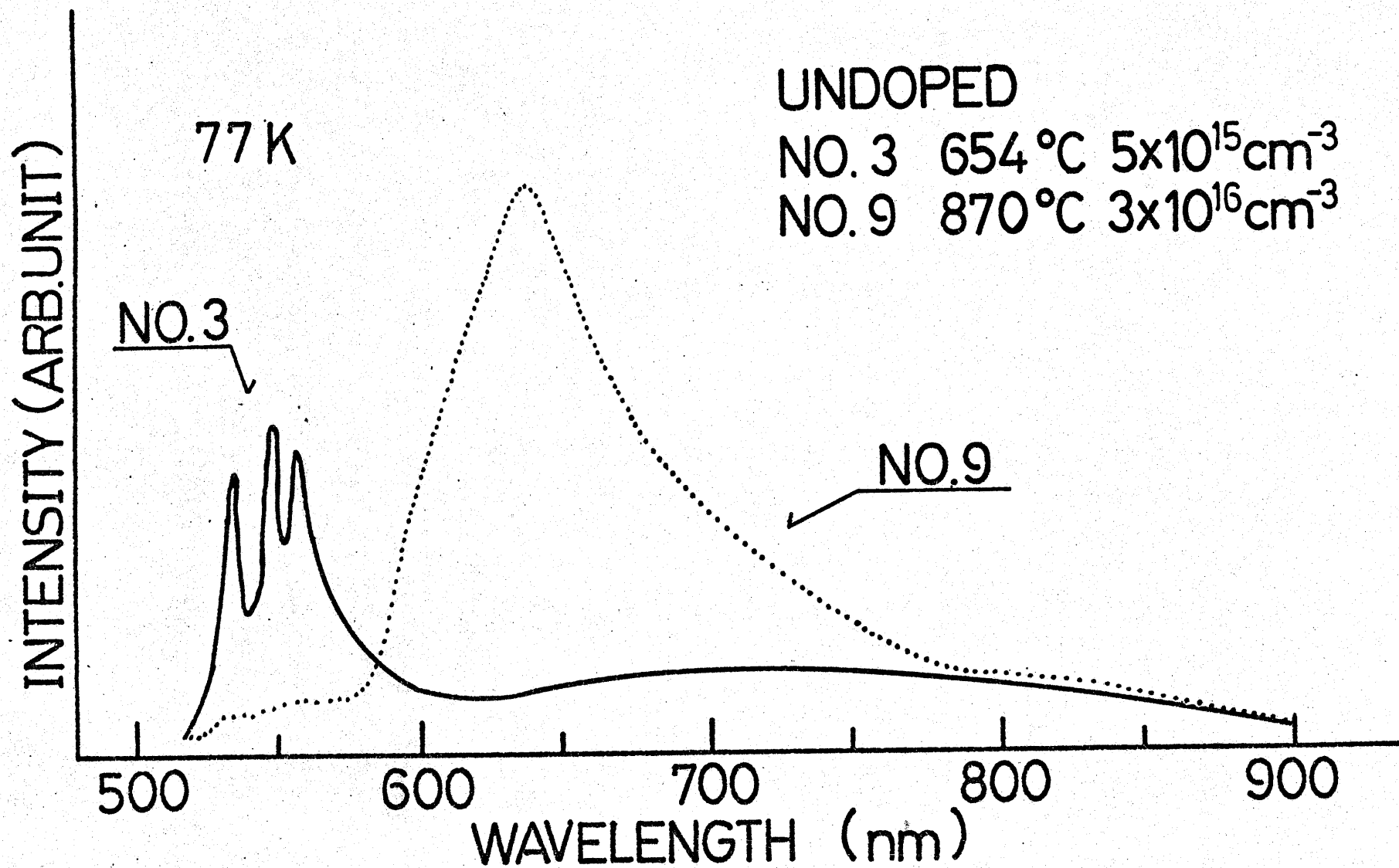


図4-21 アンドープ結晶の77KにおけるPLスペクトル.

見かけ上のキャリア濃度を少なくすることがわかっている。<sup>(49)</sup>したがって、870°Cで成長した結晶のキャリア濃度が  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  と低いのはこのSiが関与したComplexによる補償作用の結果であると考えられる。

一方、654°Cで成長した結晶は、Siの汚染が非常に少ないことから、そのComplexによる補償作用は少ないと考えられる。また、結晶内のGa-vacancy, P-vacancyはそれぞれアクセプタ、ドナーとして働き、成長温度が低くなるとその数は急減すること(第2.3節参照)を考えると、No-NAが低い値を示す事は、No, NAがともに少なくなっていると考えてよい。

4-22図に865°Cでアンドープ溶液から成長した結晶 ( $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) のPL、4-23図に630°CでTeドープの溶液から成長した結晶 ( $9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) のPLのスペクトルを、室温と77K、両温度についてそれぞれ示す。尚成長時の燐蒸気圧は、前者は300 Torr、後者は6 Torrである。前者では、77KにおけるスペクトルのSiに対応するピークが強いことから、やはりSiの汚染が強いことをあらわしている。後者では、77Kにおいて720nm付近のピークが強くなっているが、これはGa-vacancyとP-siteに入ったTeとのComplexにとらえられたエキシトンの再結合による発光に対応している。<sup>(52)</sup> 4-24図に880°Cで30 Torrの燐圧下で、Teドープの溶液から成長した結晶のPLスペクトルを示す。Siの汚染を強く受け

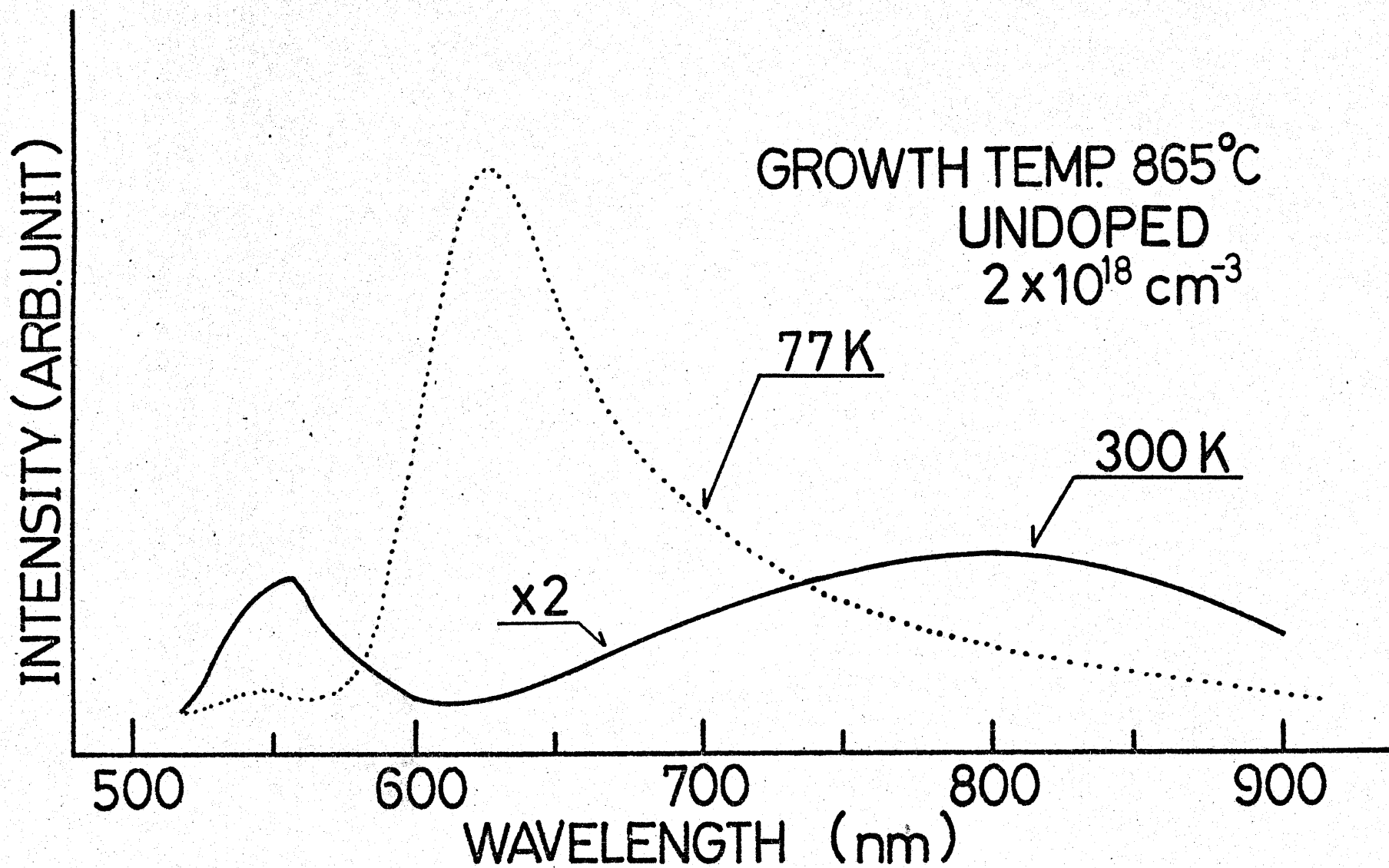


図4-22 アドープ結晶のPLスペクトル. 成長温度 865°C



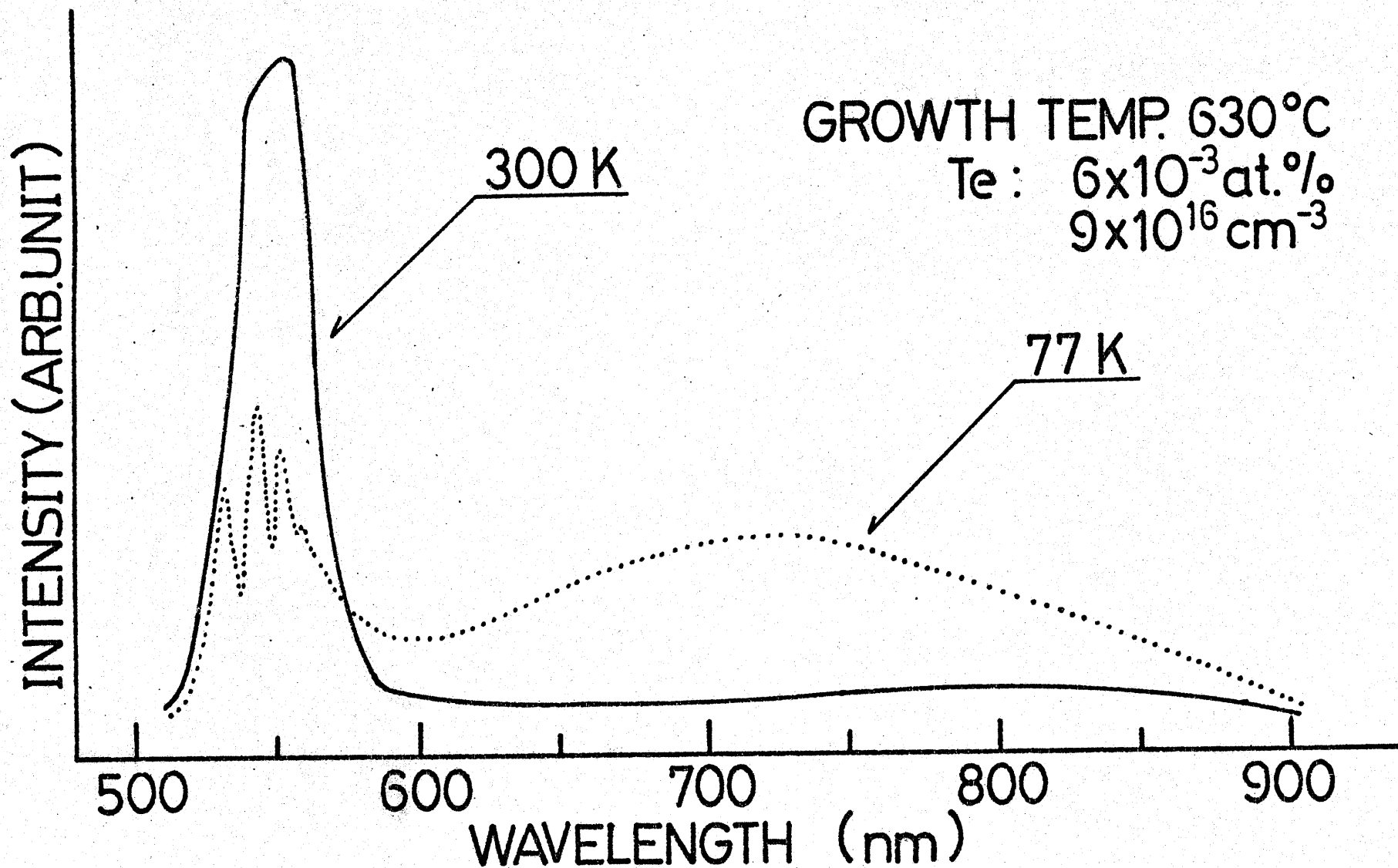


図4-23 Teドープ結晶の室温と77KにおけるPLスペクトル. 成長温度630°C 50

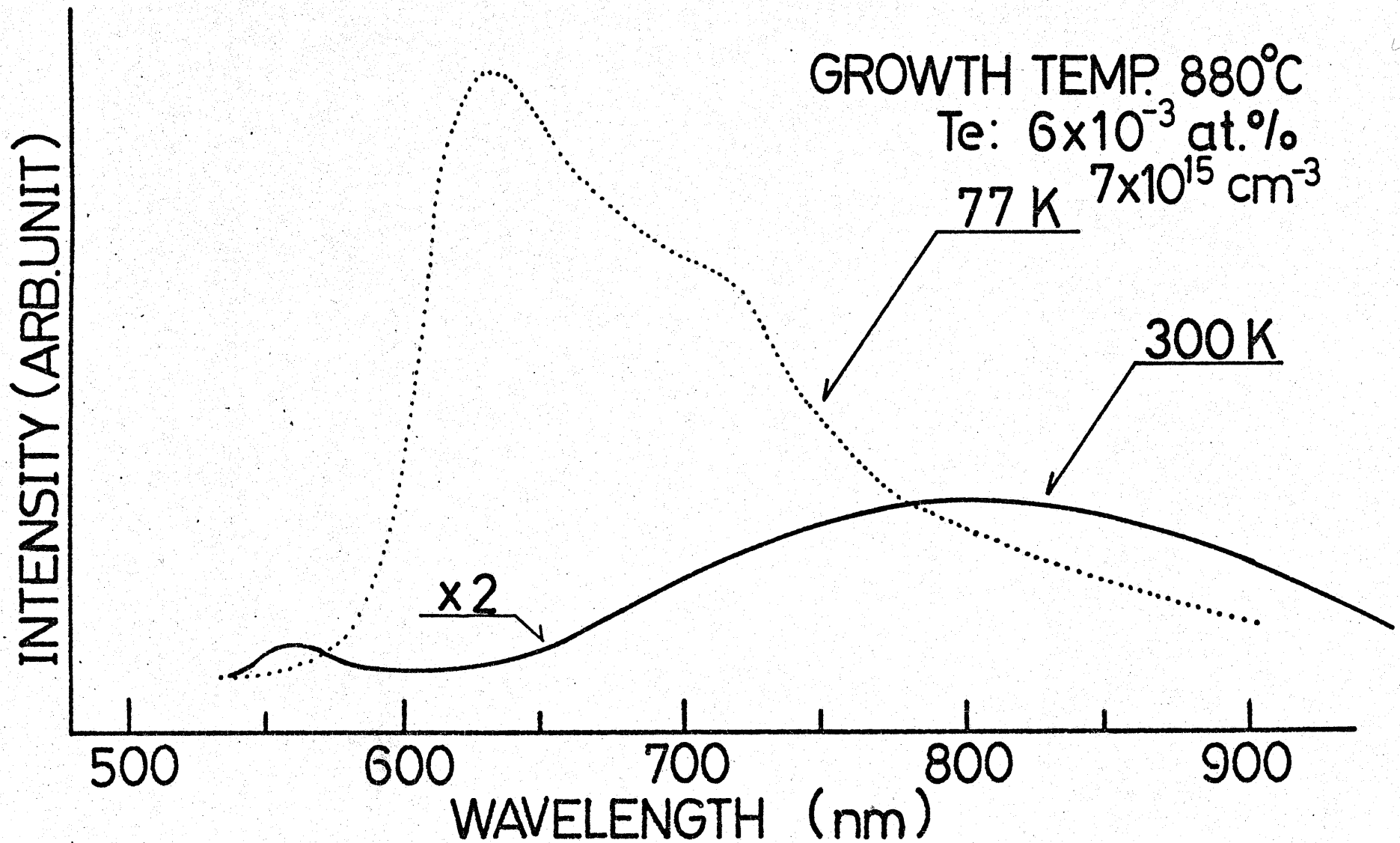


図4-24 Teドープ結晶の室温と77KにおけるPLスペクトル。成長温度 880°C

ていることは 4-22 図と同様だが、 $V_{Ga}-Te_p$  complex に関する発光ピークもかなり強く、この結晶の Ga-vacancy が 4-23 図の結晶よりも多く、同時に  $Si_{Ga}-O_p$  complex による見かけのキャリア濃度の低下も受けていると考えれば、 $7 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  という低い値を説明することができる。

### (5) Ga 溶液からの結晶との比較

Ga 溶液から成長した結晶の PL スペクトルは室温においては In 溶媒から成長した結晶の PL とほぼ同じであるが、77K においては Si に関する発光が強くなっている。一例を 4-25 図に示す。実線は In 溶媒 ( $\frac{X_{In}^p}{X_{In}^p + X_{Ga}^p} \sim 0.87$ ) から、点線は Ga 溶液から、それぞれ 785°C、800°C で得られた結晶の 77K における PL スペクトルである。(成長時の燐圧は両方とも約 10 Torr である。)

Ga 溶液からの結晶は In 溶媒からの結晶よりも 620~630 nm のピークが強く<sup>(53)</sup>、Si の汚染が進んでいることがわかる。この原因については次に考える。

### 4.3.3 成長系からの汚染について

成長中の石英管、あるいは石英ボートからの Si の汚染のメカニズムについては多くの報告があるが<sup>(17)(18)(54)(55)</sup>、大体次の様に考えられる。

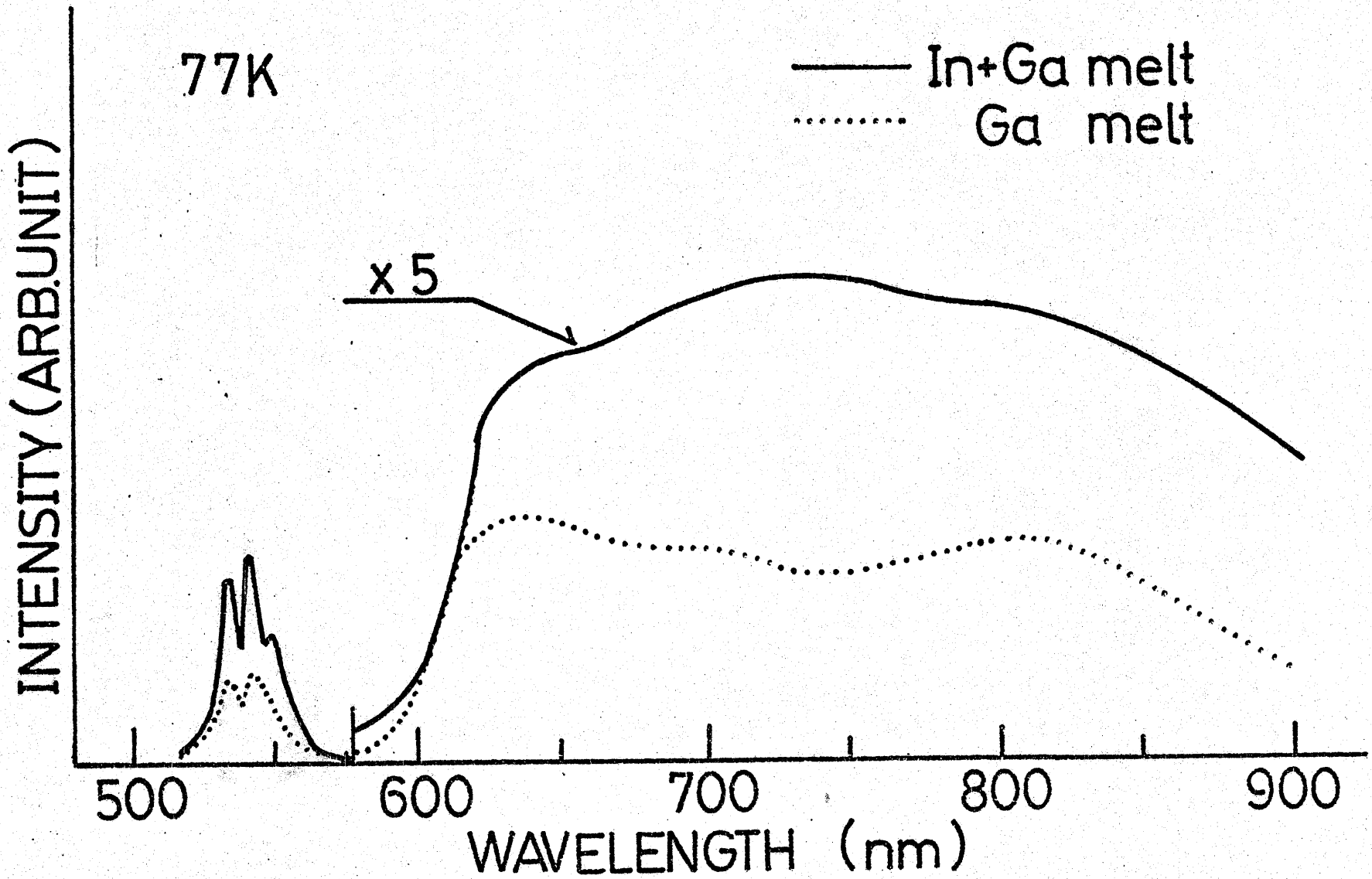
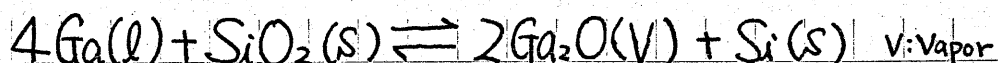


図4-25 Ga溶液から成長した結晶との比較.



この反応の平衡定数を 温度に対して示したものを 4-26図に示す。また、Inとの反応については 次の様に考えた。



この反応の平衡定数も、4-26図に示す。図より、Inとの反応は少なく、石英はほとんどGaと反応することがわかる。同じ温度では SiのGaへの溶解度がInへの溶解度よりも大きいことを考えると、<sup>(56)</sup> 4-25図のPLスペクトルVの測定結果を理解できる。また、成長温度を低くすることによって石英との反応は 急激に少なくなり、4-21図の結果と一致する。

成長系からのSiの汚染は 非常に重要な問題であり、それを少なくするために、いくつかの方法が試みられているが、<sup>(57)</sup> 普通は 酸素を使うことにより、Siと反応させてしまい、溶液中のSiの量を減少させている。しかしながら、過剰の酸素添加は好ましくなく、<sup>(58)</sup> 酸素等の不純物を使わずに汚染を少なくすることが理想的であり、その為には 成長温度を低くすることが 現在のところ唯一の方法であると確信している。

#### 第4.4節 蒸気圧制御の効果について

電氣的、光学的特性の優れたGaP結晶を得るには 結

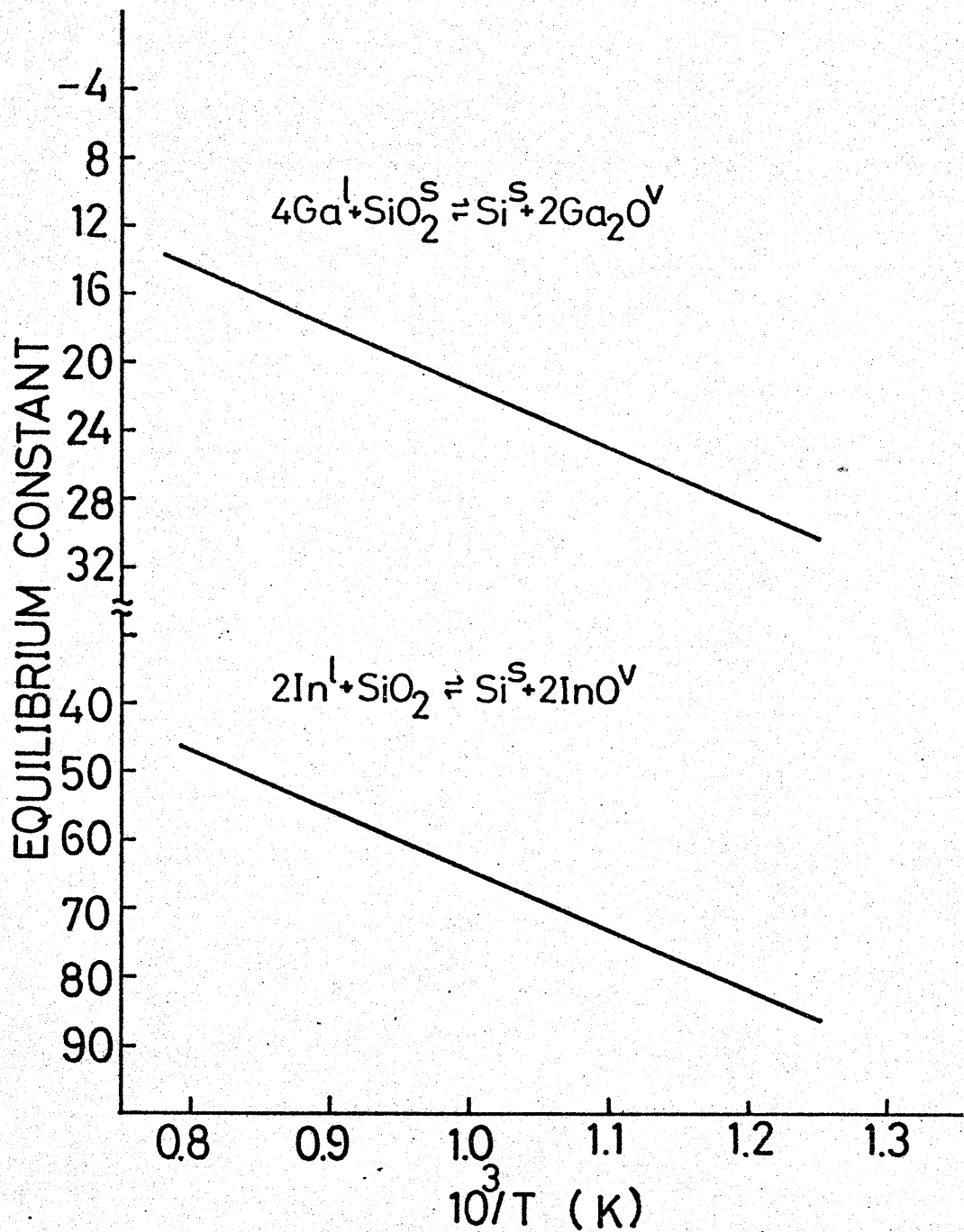


図4-26 溶液と石英管との反応の平衡定数と、その温度変化。



晶中の vacancy の数を最小 ( $V_{min}$ ) にする必要があるが、平衡蒸気圧下で成長する限りは、その状態を更現することができないことについては、第2章の熱力学的解析によって示した。それをもとに、本実験で得られた結果について検討をおこなってみる。

$X_{Ga} = 0.99$  の場合を例に、P-vacancy について 4-7 図に示す。(Ga-vacancy についても同様である。) いま、成長温度  $800^{\circ}\text{C}$  の場合について考えると、2.3.3 で述べた様に、平衡蒸気圧下での成長は A 点で、この温度での  $V_{min}$  は C 点であらわされる。結晶の Hall 移動度の測定 (4-7 図) から、この温度における最適蒸気圧は 数 10 Torr ~ 数 100 Torr の間に存在することがわかっている。その中で最大の移動度を示した結晶 (200 Torr 下で成長) について図中に示すと B 点であらわされる。A 点よりもはるかに C 点に近づいていることがわかる。すなわち、燐蒸気圧制御の効果があることは明白である。しかしながら、熱力学的解析結果から予測された C 点に対応する燐圧と、実験から得られた最適蒸気圧の値とには、可成りの差がある。その原因については現在のところは、きりわからないが、次のようなことが考えられる。第一に、燐圧がある限度以上過剰に加わったところから、格子間の燐原子や他の欠陥が急増することである。その為に、実験的にはかなり低い圧力が最適値として観察されると考えられる。第二に、vacancy 濃度,  $V_{min}$  等を計算した際

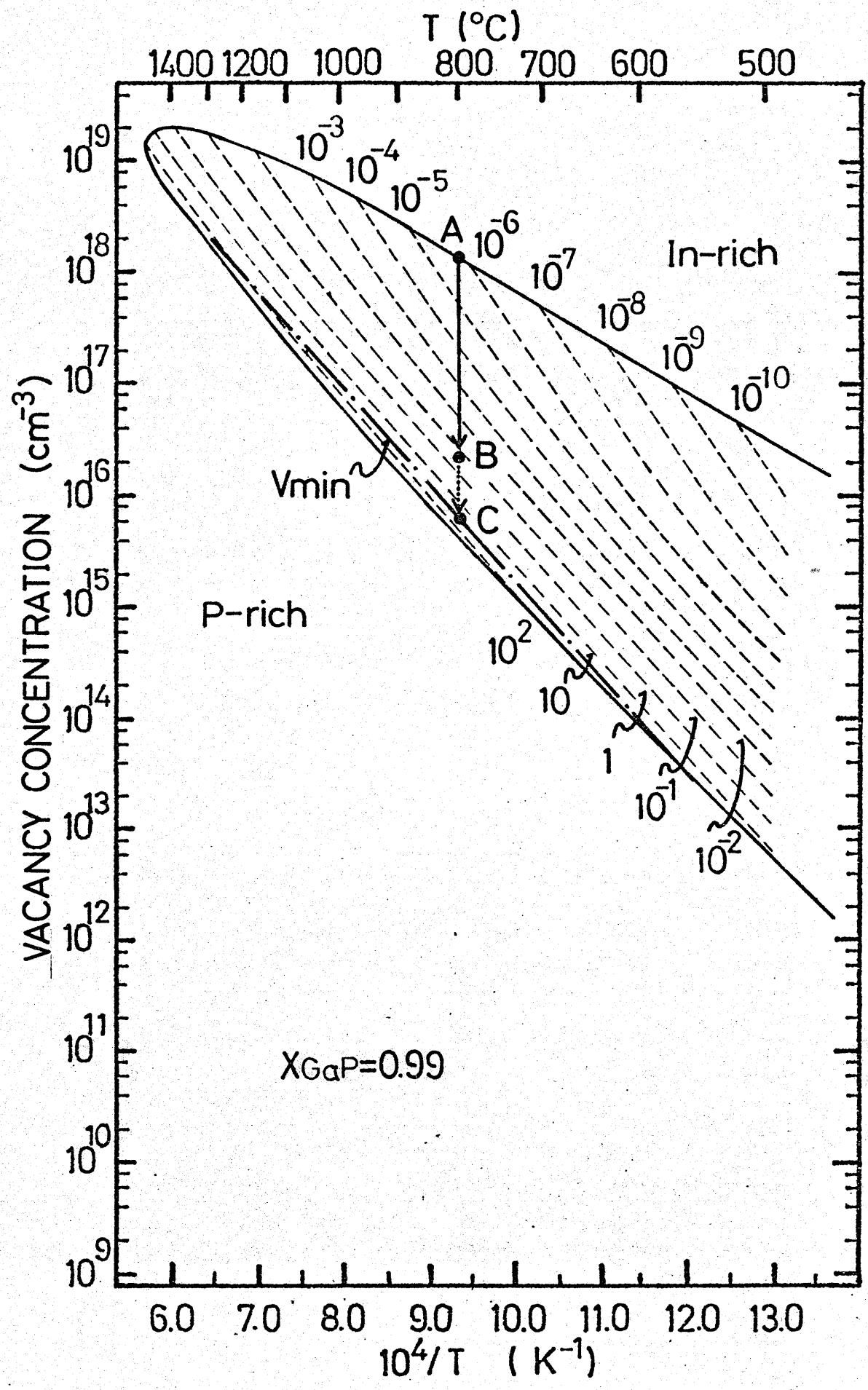


図4-27 蒸気圧制御のVacancy濃度に対する効果  
 $X_{\text{GaP}}=0.99$ の場合

の仮定の問題がおげられる。第2章での熱力学的計算は簡単の為に 中性の vacancy しか存在しないものと考えたが、実際には vacancy 間の complex, ダブルにイオン化された vacancy も存在し、置換型欠陥 (anti-site defect) 等も考慮に入れて計算しなければならない。<sup>(1)(58)</sup> また、計算に用いた vacancy に関する各パラメータの検討も必要である。以上の理由により、実験から得られた最適蒸気圧は 計算により求めた値よりも低くなると考えられる。800°C での成長を例にとりて検討したが、650°C 近くの低温成長の場合も全く同様である。ただし この温度での最適蒸気圧は 数 Torr ~ 数 10 Torr の間にあり (4-18 図)、800°C の場合よりも低い。

低温成長した結晶のキャリア濃度 ( $N_D - N_A$ ) が低く、それが補償作用によるものではないことはすでに述べた。今、結晶中の Ga-vacancy, P-vacancy が それぞれシンガルのアクセプタ、ドナーとして働くとし、他に優勢な不純物はないとすると、650°C 近くで成長した結晶の vacancy 濃度は 4-3 図より、 $5 \sim 7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  になるが、この量は 0.1 ~ 10 Torr 程度の蒸気圧制御をした場合に対応しており (2-14, 15 図参照)、実験と大体一致している。

蒸気圧制御とそのメカニズムの詳細については今のところ定説といえるものがなく、今後の精力的な研究に待たなければならない。

## 第4.5節 発光ダイオードの試作

成長結晶を使用して発光ダイオードを試作した。その製作方法の詳細はすでに報告されたもの<sup>(1)</sup>と同様であるので省略するが、Zn拡散は700°Cで行なった。ここではそのEL (Electroluminescence)のみを簡単に4-28図に示す。実線は低温成長(654°C)した結晶から、点線は高温成長(870°C)した結晶からそれぞれ製作したダイオードである。発光色は、前者がきれいな緑色であるのに対し、後者は黄色であった。In溶媒から成長した結晶を使って製作したGaP発光ダイオードは従来、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を溶液中に添加しないと、良好な緑色発光が得られなかったが、実線で示されるように、低温で成長した結晶はGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使わなくても、緑色光が得られることがわかる。このことは、前節のPLの測定結果と同じである。両方のスペクトルに670nm付近の赤色発光が観察されるが、この発光は拡散前のPL測定では見られなかったことと、ELのスペクトルがZnの拡散条件に左右されることとを合わせて考えると、より最適な条件で拡散を行なえば、緑色帯のみの発光が得られるものと思われる。尚、実線で示される緑色発光ダイオードの少数キャリアの寿命はEBIC<sup>(6)</sup> (Electron Beam Induced Current)の測定からは、約405 nsecであった。

このように、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> およびNを使わないうちで良好な緑

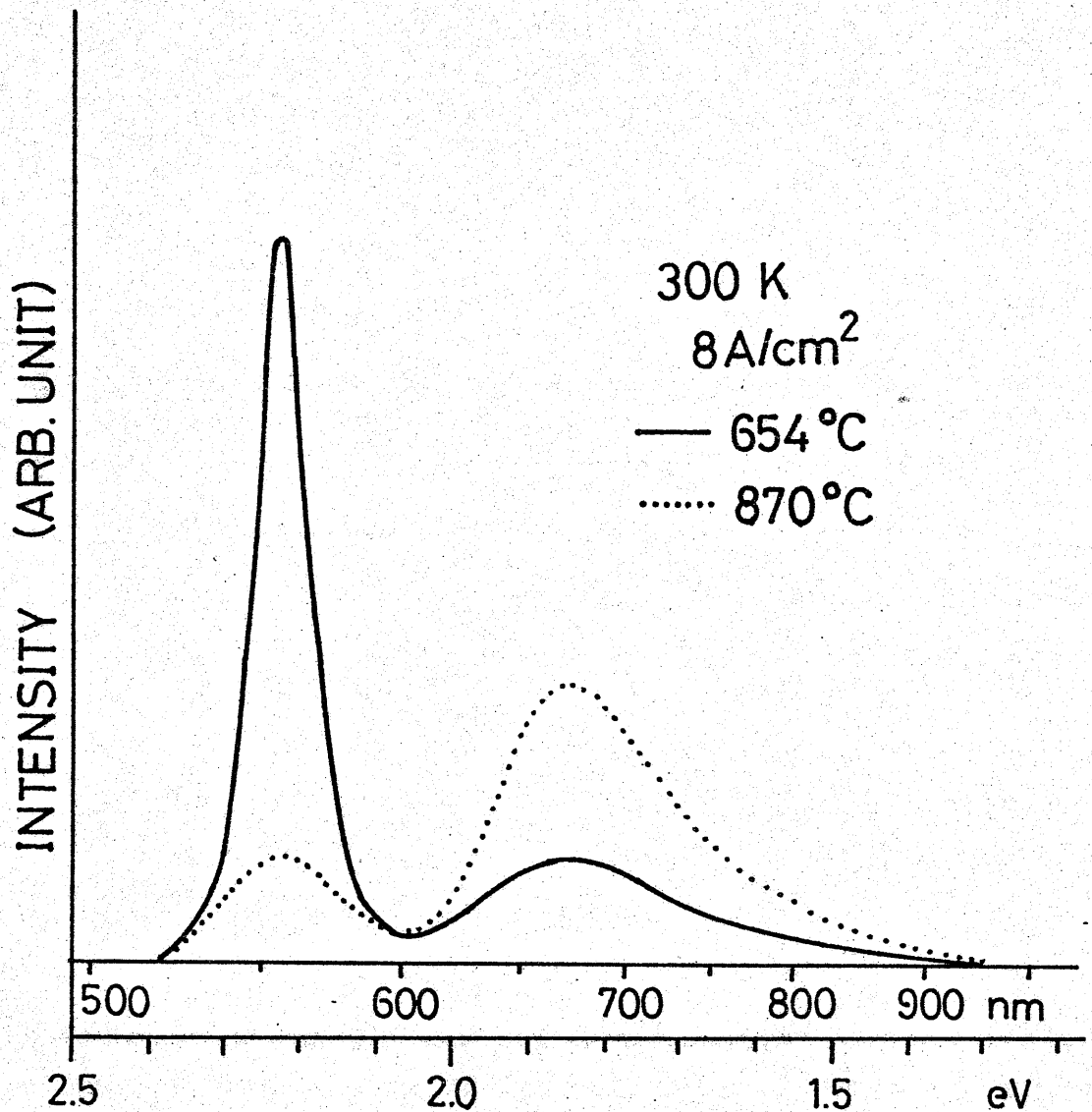


図4-28 発光ダイオードの室温におけるエレクトロルミネッセンス  
実線は低温成長結晶(654°C)、点線  
は高温成長結晶(870°C)から製作し  
たダイオードのELスペクトルである。

色発光が得られたことは、低温成長が 高品質 GaP を得るのに 有効であることを意味するものである。

5  
10  
15  
20

5  
10  
15  
20



## 第4章の参考文献

- (1) F.A. Kröger; J. Phys. Chem. Solids, 7 (1966) 1207.
- (2) G.A. Rozgonyi and M.A. Afromowitz; Appl. Phys. Letters, 19 (1971) 153.
- (3) 杉浦, 田中, 助川; 第39回応用物理学会, 講演予稿集 5PL2 (1978 秋季).
- (4) 杉浦, 田中, 萩野, 助川; 第37回応用物理学会, 講演予稿集 2aH1 (1976 秋季).
- (5) T. Sugiura, A. Tanaka, M. Hagino and T. Sukegawa; J. Appl. Phys., 48 (1977) 4815.
- (6) 杉浦, 田中, 助川; 電気関係学会東海支部連合大会, 講演論文集 38 (1977 9月)
- (7) 杉浦, 田中, 助川; 第25回応用物理学会, 講演予稿集 29aK4 (1978 春季).
- (8) T. Sugiura, A. Tanaka and T. Sukegawa; Appl. Phys. Letters, 15 (1978) 180.
- (9) 例えは, 中田, 三井; 半導体研究所報告, 13 (1977) 157.
- (10) 例えは, H. Nakatsuka, A.J. Domenico and G.L. Pearson; Solid State Electronics, 14 (1971) 849.
- (11) 北出邦夫; 静岡大学大学院修士論文 (昭53年3月).
- (12) B.L. Smith; J. Appl. Phys., 40 (1969) 4675.
- (13) 例えは, S.M. Sze; "Physics of Semiconductor Devices"

- pl04, Wiley-Interscience 1969.
- (14) W. Schottky; Z. Phys. 118 (1942) 539.  
および J. Hilibrand and R.D. Gold; RCA Rev. 21 (1960) 245.
- (15) A.S. Barker Jr.; Phys. Rev., 165 (1968) 917.
- (16) O.G. Lorimor, S.E. Haszko and P.D. Dapkus; J. Electrochem. Soc., 122 (1975) 1230.
- (17) M.E. Weiner; J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 496.
- (18) L.C. Luther and H.W. Verleur; J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 1221.
- (19) R.Z. Bachrach, O.G. Lorimor, L.R. Dawson and K.B. Wolfstirn; J. Appl. Phys., 43 (1972) 5098.
- (20) R.H. Saul and W.H. Hackett Jr., J. Appl. Phys., 41 (1970) 3554.
- (21) T. Sukegawa and M. Ogita; Rev. Sci. Instrum. 50 (1979) 41.
- (22) L.J. van der Pauw; Philips. Res. Rep. 13 (1958) 1.
- (23) A.S. Epstein; J. Phys. Chem. Solids; 27 (1966) 1611.
- (24) M.L. Young and S.J. Bass; J. Phys. D; Appl. Phys., 4 (1971) 995.
- (25) 例えば、伊藤、大塚; "結晶成長" コロナ社, 1976.
- (26) M. Gershenzon and R.M. Mikulyak; Solid State Electronics, 5 (1962) 313.
- (27) H.G. Grimmeiss and H. Koelmans; Philips Res. Rep. 15

- (28) D.G. Thomas, J.J. Hopfield and C.J. Frosch; Phys. Rev. Lett., 15 (1965) 857.
- (29) 例えは R.M. Gibb and P.D. Augustus; J. Electron. Mater., 5 (1976) 585.  
あるいは R.H. Saul; J. Electrochem. Soc., 115 (1968) 1184.
- (30) G.A. Rozgonyi and T. Iizuka; J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 674.
- (31) G.A. Rozgonyi, A.R. Von Neida, T. Iizuka and S.E. Haszko; J. Appl. Phys., 43 (1972) 3141.
- (32) 小林 洋; 静岡大学大学院修士論文 (昭48年3月)
- (33) G.A. Wolff and B.N. Das; J. Electrochem. Soc., 113 (1966) 299.
- (34) Y. Seki, J. Matsui and H. Watanabe; J. Appl. Phys., 47 (1976) 3374.
- (35) M. Tajima and T. Iizuka; Japan. J. Appl. Phys., 15 (1976) 651.
- (36) J.W. Matthews, T.S. Plaskett and S.E. Blum; J. Crystal Growth 42 (1977) 621.
- (37) D.B. Darby and G.R. Booker; J. Mater. Sci., 12 (1977) 1827.
- (38) T. Iizuka; J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 1190.
- (39) W.A. Brantley, O.G. Lorimor, P.D. Dapkus, S.E. Haszko and R.H. Saul; J. Appl. Phys., 46 (1975) 2629.
- (40) A.P.L. Turner, T. Vreeland Jr. and D.P. Pope;

- Acta Cryst. A24 (1968) 452.
- (41) J.W. Matthews; Philos. Mag. 13 (1966) 1207.
- (42) J.G. Van der Merwe; J. Appl. Phys., 34 (1963) 117.
- (43) J.W. Matthews, S. Mader and T.B. Light; J. Appl. Phys., 41 (1970) 3800.
- (44) J.W. Matthews, A.E. Blakeslee and S. Mader; Thin Solid Films, 33 (1976) 253.
- (45) G.H. Olsen, M.S. Abrahams, C.J. Buiochi and T.J. Zamerowski; J. Appl. Phys., 46 (1975) 1643.
- (46) G.A. Rozgonyi, P.M. Petroff and M.B. Panish; Appl. Phys. Letters, 24 (1974) 251.
- (47) T. Kajimura, K. Aiki and J. Umeda; J. Electrochem. Soc., 122 (1975) 1559.
- (48) K. Funakoshi and S. Kishino; J. Appl. Phys., 47 (1976) 3747.
- (49) J.M. Titchmarsh, G.R. Booker, W. Harding and D.R. Wight; J. Mater. Sci., 12 (1977) 341.
- (50) 助川, 田中, 杉浦, 菅; 東北大学電気通信研究所, 第4回シンポジウム論文集 1.3.1 (1977, 11月)
- (51) J. Nishizawa and Y. Okuno; IEEE Trans. Electron Devices, ED-22 (1975) 716.
- (52) J.M. Dishman and D.F. Daly; J. Appl. Phys., 43 (1972) 4693.
- (53) M.R. Lorentz and M.H. Pilkuhn; J. Appl. Phys., 38

(1967) 61.

(54) P.D. Greene; J. Phys. D: Appl. Phys., 6 (1973) 1550.

(55) C.D. Thurmond and C.J. Frosch; J. Electrochem. Soc.,  
111 (1964) 184.

5 (56) M. Hansen; "Constitution of Binary Alloys"  
McGraw-Hill, 1958.

(57) 伊礼正, C.M. Ringel; J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 609.

(58) J.A. van Vechten; J. Electrochem. Soc., 122 (1975) 423.

10 (59) T. Beppu, M. Iwamoto, M. Naito and A. Kasami; IEEE  
Trans. Electron Devices, ED-24 (1977) 951.

(60) W.H. Hackett; J. Appl. Phys., 42 (1971) 3249.

## 第5章 結論

従来、GaPは工業的にはLEC基板を用い、その上に気相成長法によって製造されてきたが、最近になってGaを溶媒金属としての液相成長を行なうことにより、デバイス用の結晶を得ている。しかしながら、これらの結晶はSi、Geなどの元素半導体と比べると転位、空位(Vacancy)などの格子欠陥密度において依然としてはるかに劣っており、その主要な原因は構成元素の燐の蒸気圧が非常に高く、成長温度も高いことから通常得られる結晶は化学量論的組成よりのずれが大きいことにある。また成長温度が高いことは成長系からのSi等の汚染の度合も大きく、vacancy等の欠陥と同様に結晶の電長、光学的特性に悪影響を及ぼしていた。

これらの問題を解決するため、特に低温成長に注目して蒸気圧制御温度差法<sup>(1)</sup>を用いて、In溶媒によるGaPの液相エピタキシャル成長<sup>(2)-(5)</sup>の研究を行なった。以下にその主要な結論についてまとめる。

(1) 従来報告がなかった $800^{\circ}\text{C}$ 以下のIn-Ga-P三元系の状態図が $600^{\circ}\text{C}$ までの範囲で理論的および実験的に求められた。これをもとにして低温成長実験を行なうことができた。

(2) Inを溶媒とすることによって、 $580^{\circ}\text{C}$ という低い温度においても良好な成長層が得られた。この



温度は GaP の成長温度としては 筆者の知るかぎり、一番低い温度である。尚、 $580^{\circ}\text{C}$  は最終的な限界温度ではなく、所定の前処理を工夫し、さらに慎重に行なうことによつて、より低温でも可能であると考えられる。

[3] 低温 ( $\sim 650^{\circ}\text{C}$ ) で成長した結晶は、光学的、電気的特性に決定的に影響力をもつ Si や O などの成長系からの汚染が非常に少ないことがあきらかになった。また バックグラウンドの不純物濃度は、 $1 \sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  程度であることがわかり、強い補償効果がみられないことから、かなりの高品質な結晶が得られた。

[4] In が微量添加された GaP における Ga-vacancy と P-vacancy 濃度の理論的解析を、 $X_{\text{GaP}} = 0.99, 0.996$  の場合について行なつた。それによると、例えば  $800^{\circ}\text{C}$  で成長した場合、InP が 1 mol% 添加されると Ga-vacancy は約 6 倍に増え、P-vacancy は、 $\frac{1}{2}$  に減ることがわかつた。またこの場合、成長温度を  $150^{\circ}\text{C}$  下げることによつて ( $800^{\circ}\text{C} \rightarrow 650^{\circ}\text{C}$ )、Ga-vacancy は約 2 桁、P-vacancy は 1 桁減少することになり、vacancy が深い準位をつくり、電気、光学的特性に影響を与えることを考えると、低温成長が高品質 GaP を得るために非常に有効であることがわか

った。

[5] 成長時に燐蒸気圧を制御することによって、結晶中の vacancy 濃度を最小、もしくはそれに近い値にすることが出来る可能性を見い出した。実験的には、結晶の PL スペクトル、および電子移動度の燐圧依存性としてあらわれ、結晶成長時に加える燐圧に最適蒸気圧があることがわかった。

[6] 温度差法を用いることによって一定温度で成長することができ、成長方向に均一な特性をもつ結晶が得られた。

[7] In が成長層中へ微量添加されることにより、成長層中の転位数を基板より少なくすることができた。転位も、vacancy と同様に電気的に活性なセンターとなり得るので、その減少は In を溶媒とすることの "プラス" の効果であると考えられる。

[8] 結晶に Zn を拡散してダイオードを試作した結果、低温 ( $654^{\circ}\text{C}$ ) で成長した結晶からは良好な緑色発光が得られた。EBIC の測定から、少数キャリアの寿命は  $405\text{ nsec}$  と長いことがわかり、非発光センター等の深い準位が少ないことがあきらかになった。

以上の様に、In を溶媒とすることによって良質な結晶が再現性よく得られる様になったが、低温での良好な成長が可能になったことは、オートドーピングの問題、ある

いは蒸気圧の高い不純物を使う場合の濃度制御の問題などにおいても、非常に有利である。

成長温度が低い場合には成長速度が遅くなるが、溶液中の温度勾配を確実に制御することにより、ある程度は解決されると思われる。しかしながら、成長速度は工業的な見地からはある程度以上の速度が要求されるので、この点に関しては今後の研究を待つ次第である。また、成長中に行なった蒸気圧制御の効果があることは実験的にも確かめられたが、その最適蒸気圧の値については、測定点が少ない事に加え、バラツキが大きいため、精確に求める事ができず、今後の課題の一つとして残った。また本実験では封管法を用いたが、開管法による多層成長、および量産化等の問題も、今後の課題である。

## 第5章の参考文献

(1) J. Nishizawa, S. Shinozaki and K. Ishida; J. Appl. Phys.,  
44 (1973) 1638.

(2) 杉浦敏文; 静岡大学大学院修士論文 (昭51年3月)

(3) T. Sugiura, A. Tanaka, M. Hagino and T. Sukegawa;  
J. Appl. Phys., 48 (1977) 4815.

(4) T. Sugiura, A. Tanaka and T. Sukegawa; Appl. Phys.  
Letters, 15 (1978) 180.

(5) T. Sugiura, A. Tanaka and T. Sukegawa; "Low tem-  
perature growth of GaP LPE layers from indium  
solvent" J. Crystal Growth, To be published.

## 謝 辞

本論文を結ぶにあたり、直接研究を指導して下さった  
 助川徳三助教授に対しまして心より感謝の意を表しま  
 5 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、終始暖かく見守りて下さいました。時  
 として前途に悲観的になりがちな私に対しまして心の  
 こもった御助言は、研究に対する新たな勇気と意欲とを  
 与えて下さいました。今日、このような意義ある成果を  
 10 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 実教授には大局的な立場からも、御指導御鞭  
 撻を頂き、その時宜を得た適切な御助言、叱咤激励は  
 研究を進めるにあたり、大きな力を与えて下さいました。  
 15 ここに深く謝意を表します。

この論文を提出するにあたって数多くの御助言と御  
 討論を賜り、た静岡大学電子工学研究所 山田祥二教授、  
 三橋広二教授、水品静夫教授に深く感謝致します。  
 また水品教授には投稿論文作成にあたって数多くの御  
 20 助言を賜り、たことに対してあわせて感謝致します。

この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、宮尾正大氏に深く  
 感謝致します。溶解度の測定に御協力を頂きました杉  
 浦 弘君(現ソニー)、EPMA分析をして下さった電子工学

研究所技官 勝野広宣氏、石英細工に関して種々のお力  
添えをいただいた同技官 浦田孝延氏、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  
を下さいました菅博文氏に心から感謝致します。また本  
5 研究を通して種々御討論下さった中村 勤氏に深く感謝 5  
致します。最後に、海野秀之君をはじめとして、渡辺経  
夫、杉本喜正の諸君には日頃教々の御協力を頂きました。  
ここに深く謝意を表します。



## 附 録

## 附録I In-Ga-P 三成分状態図

第3-2節における熱力学計算の結果をA-1図に示す。

附録II 純液体燐上の燐圧  $P^{\circ}(P_2)$ ,  $P^{\circ}(P)$  の計算

(i) まず、純液体燐  $P(l)$  と気相  $P_2$  との平衡を考える。



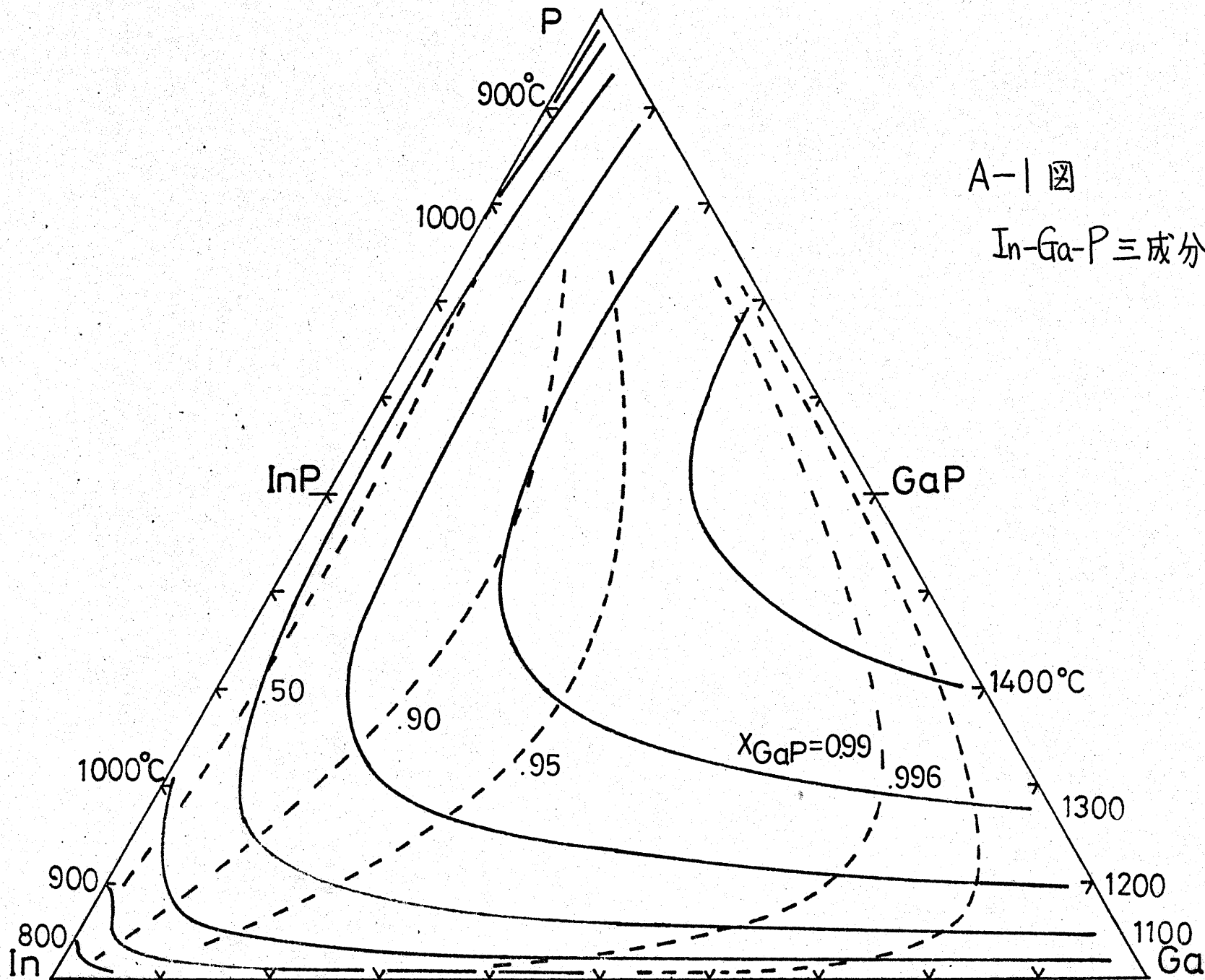
(a) この反応の平衡定数を得るために、次の平衡を考える。



JANAF table より、 $P(l)$ ,  $P(s)$  の標準エントロピー、標準エンタルピー、および比熱  $C_p$  をもとめ、(A-1) の自由エネルギー変化分  $\Delta G_2$  を次式のように得た。

$$\begin{aligned} \Delta G_2 = & -8640 + 9.6 \times T - 4.188 \times \left\{ T - 298 - T \times \ln \frac{T}{298} \right\} \\ & - 3.33 \times 10^{-3} (T - 298)^2 + 0.105 \times 10^5 \\ & \times \left( \frac{T - 298}{298} \right)^2 \times \frac{1}{T} \quad T: \text{絶対温度} \quad (A-3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ただし、} 2P(s) \cdots \cdots \left\{ \begin{array}{l} 2\Delta H_{298}^{\circ} = 0 \quad \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \\ 2\Delta S_{298}^{\circ} = 10.9 \quad \text{cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ 2C_p = 8.392 + 6.66 \times 10^{-3} T - 0.21 \end{array} \right. \end{aligned}$$



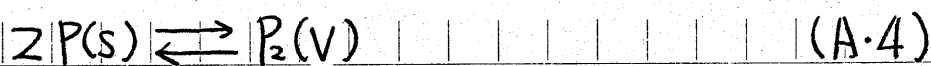
A-1 圖

In-Ga-P 三成分狀態圖

$$\left( \times 10^5 \times T^{-2} \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \right)$$

$$\begin{cases} \Delta H_{298}^\circ = 8.64 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \\ S_{298}^\circ = 20.5 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ 2C_p = 12.58 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

(b) 次に、 $P(s)$ と $P_2(V)$ の平衡を考える。



(a)と同様にして $\Delta G_4$ を求めると次式を得る。

$$\begin{aligned} \Delta G_4 = & 42680 - 41.21 \times T - 0.082 \times \left\{ T - 298 - T \times \ln \frac{T}{298} \right\} \\ & + 3.1 \times 10^{-3} \times (T - 298)^2 + 0.255 \times 10^5 \\ & \times \left( \frac{T - 298}{298} \right)^2 \times \frac{1}{T} \quad (A.5) \end{aligned}$$

$$\text{ただし } P_2(V) \cdots \cdots \Delta H_{298}^\circ = 42.68 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_{298}^\circ = 52.11 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p = 8.31 + 0.46 \times 10^{-3} \times T$$

$$- 0.72 \times 10^5 \times T^{-2} \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$P(s) \cdots \cdots (a) \text{と同じ}$$

(A.2)+(A.4)=(A.1)となるので、(A.1)の自由エネルギー変化 $\Delta G_1$ は(A.3)+(A.5)= $\Delta G_2 + \Delta G_4$ より求められる。

$$\begin{aligned}\Delta G_1 &= \Delta G_2 + \Delta G_4 \\ &= 3.404 \times 10^4 - 31.6 \times T - 4.27 \times \left\{ T - 298 - T \times \ln \frac{T}{298} \right\} \\ &\quad - 2.3 \times 10^{-4} \times (T - 298)^2 + 3.6 \times 10^4 \times \left( \frac{T - 298}{298} \right)^2 \times \frac{1}{T}\end{aligned}\quad (\text{A}\cdot\text{6})$$

自由エネルギー変化と平衡定数の関係より、

$$\begin{aligned}\Delta G_1 &= -RT \log K_1 & R: \text{気体定数} \\ \therefore P^\circ(P_2) &\doteq K_1 = 10^{(-\Delta G_1/RT)}\end{aligned}\quad (\text{A}\cdot\text{7})$$

(A・7)式, (A・6)式より  $P^\circ(P_2)$  を計算した。

(ii) 次に  $P_4$  と  $P_2$  の平衡関係を考える。



(i) の場合と同様に、(A・8)式の自由エネルギー変化、 $\Delta G_8$  が求められる。

$$\begin{aligned}\Delta G_8 &= 54590 - 37.33 \times T - 2.31 \times \left\{ T - 298 - T \times \ln \frac{T}{298} \right\} \\ &\quad + 3 \times 10^5 \times (T - 298)^2 - 6.85 \times 10^4 \times \left( \frac{T - 298}{298} \right)^2 \times \frac{1}{T}\end{aligned}\quad (\text{A}\cdot\text{9})$$

ただし、 $P_4(V) \cdots \cdots \left\{ \begin{array}{l} \Delta H_{298}^\circ = 30.77 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} \\ S_{298}^\circ = 66.89 \text{ cal}\cdot\text{deg}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\ C_p = 18.93 + 0.86 \times 10^{-3} \times T \\ \quad - 2.81 \times 10^{-5} \times T^{-2} \text{ cal}\cdot\text{deg}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \end{array} \right.$

$P_2(V)$  については (i) の (b) と同じ

(A-8)式の平衡定数は

$$K_8 = \frac{\{P(P_2)\}^2}{P(P_4)} = 10^{-\Delta G_8/RT}$$

したがって、 $P^{\circ}(P_2) = P(P_4) = \frac{\{P(P_2)\}^2}{K_8} = \frac{\{P^{\circ}(P_2)\}^2}{K_8}$  (A-10)

$P^{\circ}(P_2)$ は(A-7)式で、 $\Delta G_8$ は(A-9)式で与えられる。

### 附録III Site fraction を実際の数に直す考え方

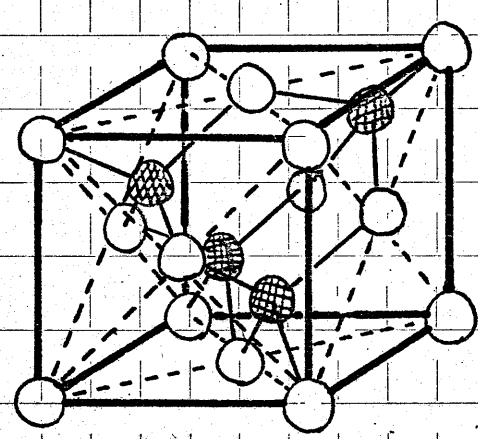
GaPは A-2図のような Zinc-blende 構造をもつので、

unit cell 1個中には、

$$\text{Ga 原子} = \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$$

$$\text{P 原子} = 1 \times 4 = 4$$

と、両原子ともに4個ずつ含まれている。



○... Ga原子

●... P原子

GaPの格子定数を 5.45Å とすると unit cell 1個の体積は、 $1.62 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ となる。

A-2図 Zinc-blende構造

したがって GaP 1cm<sup>3</sup>中に

は、 $6.17 \times 10^{21}$ 個の unit cell が含まれることになり、その中には GaおよびP原子は

ともに  $6.17 \times 10^{21} \times 4 = 2.47 \times 10^{22}$ 個ずつ含まれているこ

とになる。したがって、site fraction に  $2.47 \times 10^{22}$ を乗ずる

ことにより、1cm<sup>3</sup>中の実際の数を得る。

附録Ⅳ 固相の site fraction,  $\chi_{Ga}^s, \chi_{In}^s, \chi_P^s$  と vacancy 濃度との関係

$\chi_{Ga}^s, \chi_{In}^s, \chi_P^s$  は次式で与えられる。(第2.3節)

$$\chi_{Ga}^s = \frac{[Ga_{Ga}]}{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [P_P]} \quad (A.11)$$

$$\chi_{In}^s = \frac{[In_{Ga}]}{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [P_P]} \quad (A.12)$$

$$\chi_P^s = \frac{[P_P]}{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [P_P]} \quad (A.13)$$

(A.11)式を次の様に変形する。

$$\chi_{Ga}^s = \frac{[Ga_{Ga}] + [V_{Ga}] - [V_{Ga}] + [In_{Ga}] - [In_{Ga}]}{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [P_P] + [V_{Ga}] - [V_{Ga}]}$$

$$= \frac{[Ga_{Ga}] + [V_{Ga}] - [V_{Ga}] + [In_{Ga}] - [In_{Ga}]}{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [V_{Ga}]}$$

$$= \frac{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [P_P] + [V_{Ga}] - [V_{Ga}]}{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [V_{Ga}]}$$

$$= \frac{1 - \frac{[V_{Ga}] + [In_{Ga}]}{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [V_{Ga}]}}{1 + \frac{[P_P] - [V_{Ga}]}{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [V_{Ga}]}}$$

$$= \frac{1 - v_{Ga} - \frac{[In_{Ga}]}{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [V_{Ga}]}}{1 - v_{Ga} + \frac{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [V_{Ga}] - [V_P]}{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [V_{Ga}]}}$$



$$= \frac{1 - \nu_{Ga} - X_{InP}^S}{2 - \nu_p - \nu_{Ga}} \quad (A.14)$$

$$(\because [Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [V_{Ga}] = [P_p] + [V_p])$$

同様に (A.12) 式を変形して次式を得る。

$$X_{In}^S = \frac{1 - \nu_{Ga} - X_{GaP}^S}{2 - \nu_p - \nu_{Ga}} \quad (A.15)$$

(A.13) 式は、次の様に変形する。

$$\begin{aligned} X_P^S &= \frac{[P_p] + [V_p] - [V_p]}{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [P_p] + [V_{Ga}] - [V_{Ga}]} \\ &= \frac{[P_p] + [V_p] - [V_p]}{[P_p] + [V_p]} \\ &= \frac{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [P_p] + [V_{Ga}] - [V_{Ga}]}{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [V_{Ga}]} \end{aligned}$$

$$= \frac{1 - \frac{[V_p]}{[P_p] + [V_p]}}{1 - \frac{[V_{Ga}]}{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [V_{Ga}]} + \frac{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [V_{Ga}] - [V_p]}{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [V_{Ga}]}}$$

$$= \frac{1 - \nu_p}{2 - \nu_{Ga} - \nu_p} \quad (A.16)$$

(A.14), (A.15), (A.16) 式より、2・3・2 の ⑮, ⑯, ⑳ 式を得る。  
また (A.14) + (A.15) - (A.16) より次式が得られる。

$$\begin{aligned}
 x_{Ga}^s + x_{In}^s - x_P^s &= \frac{z(1 - v_{Ga}) - \frac{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}]}{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [V_{Ga}]} - (1 - v_P)}{z - v_{Ga} - v_P} \\
 &= \frac{z(1 - v_{Ga}) - \frac{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [V_{Ga}] - [V_{Ga}]}{[Ga_{Ga}] + [In_{Ga}] + [V_{Ga}]} - (1 - v_P)}{z - v_{Ga} - v_P} \\
 &= \frac{z(1 - v_{Ga}) - 1 + v_{Ga} - (1 - v_P)}{z - v_{Ga} - v_P} \\
 &= \frac{v_P - v_{Ga}}{z - v_{Ga} - v_P} \quad (A-17)
 \end{aligned}$$

## 附録V 成長実験の前処理

成長に用いた石英アンフル、石英ボート、石英スパーサー、および基板支持台(カーボン製)は、空焼きをする前に、次の処理を施した。

石英 { ボート  
アンフル  
スパーサー }  $\rightarrow$  中性洗剤による洗浄  $\rightarrow$  水洗  $\rightarrow$  KCN溶液にて洗浄 24時間以上

$\rightarrow$  水洗  $\rightarrow$  弗酸(10%)処理 約1時間  $\rightarrow$  水洗

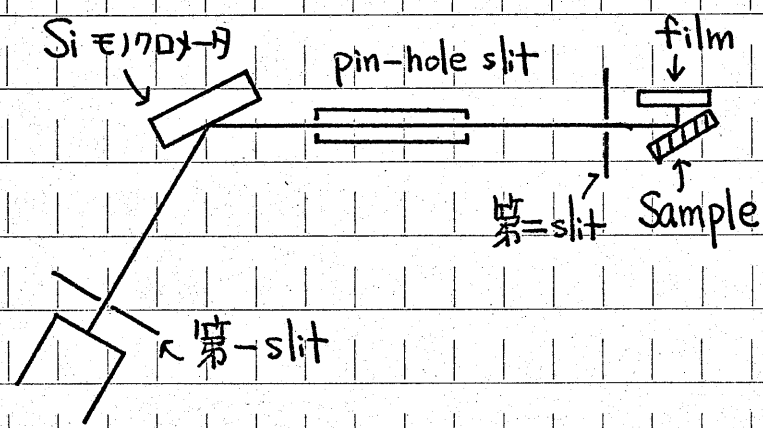
$\rightarrow$  王水処理 24時間以上  $\rightarrow$  水洗  $\rightarrow$  一級アセトンにて洗浄乾燥

基板支持台(カーボン製)  $\rightarrow$  トリクレン処理 煮沸して約10時間  $\rightarrow$  一級アセトンにて乾燥

水洗は、すべて比抵抗  $5M\Omega \cdot cm$  以上の脱イオン水を使用。

附録VI 二結晶法によるX線Berg-Barrett法

結晶の欠陥をX線で調べる方法の一つに Berg-Barrett法があるが、本実験では 二結晶法を用いて観察した。その概略をA-3図に示す。X線源には、CuK $\alpha$ を用いた。



第一-slitを通ったX線は、Si単結晶単色器、pin-holeコリメーター、第二-slitにより、単色度平行度を増してSampleに入射する。第一結晶のSiでは(111)面

X線源 (Cu)

A-3図 二結晶によるBerg-Barrett法

の対称反射を、第二結晶のSampleでは(511)面の反射を使った。X線が直接当たらない様にしてできるだけSampleに近づけ、かつX線に平行にしてfilmをセットする。filmには富士原子核乾板TYPE G-OCを使用し、露出時間は5時間であった。

## 発表文献

## 本研究に関する発表文献

- (1) T. Sugiura, A. Tanaka, M. Hagino and T. Sukegawa; "Reduction in dislocation density in In-doped GaP LPE layers from indium solvent," J. Appl. Phys., 48 (1977) 4815.
- (2) T. Sugiura, A. Tanaka and T. Sukegawa; "Low Si-contamination GaP LPE layers grown at 650°C from indium solvent," Appl. Phys. Letters, 33 (1978) 180.
- (3) T. Sugiura, A. Tanaka and T. Sukegawa; "Low temperature growth of GaP LPE layers from indium solvent," J. Crystal Growth, To be published.

## 講演会、研究会における発表

- (1) 「GaPの低温成長」 杉浦, 田中, 助川, 萩野; 第36回応用物理学会 (昭和50年11月22日), 講演予稿集 p189 (22aK7).
- (2) 「In溶媒によるGaPの低温エピタキシャル成長」 杉浦, 田中, 萩野, 助川; 第37回応用物理学会 (昭和51年10月2日), 講演予稿集 p127 (2aH11).
- (3) 「In溶媒によるGaPの低温エピタキシャル成長」 杉浦, 田中, 助川; 電気関係学会東海支部連合大会 (昭和52年9月

20日) 講演論文集 p98.

(4) 「蒸気圧制御温度差法液相成長の応用」(結晶成長の一部) 助川, 田中, 杉浦, 菅; 東北大学電気通信研究所, 第14回シンポジウム 論文集, 1.3.1 (昭和52年11月24日).

(5) 「In溶媒によるGaPの低温成長(オートルミネセンスによる評価)」 杉浦, 田中, 助川; 第25回応用物理学会 (昭和53年3月29日) 講演予稿集 p481 (29aK4).

(6) 「In溶媒によるGaPの低温成長」 杉浦, 田中, 助川; 第39回応用物理学会 (昭和53年11月5日) 講演予稿集 p238 (5PL2).

(7) 「In溶媒を用いたGaP結晶成長と発光ダイオード」 (結晶成長の一部) 田中, 北出, 杉浦, 助川; 電子通信学会東海支部 (昭和54年1月19日) CPM78-66.