

静岡大学 博士論文

ホットウォール法による InAsSb 結晶の組成制御と
バッファ層導入効果に関する研究

2006年 1月

大学院 電子科学研究科

電子材料科学専攻

中村 慎吾

概要

CO₂、NO 等のガスにより吸収される光の波長領域、大気主成分による吸収の少ない光の波長領域や比較的低温の物質が放射する光の波長領域は 3.5~12 μ m 帯の中赤外線領域に存在する。そのため、ガス検出、通信、気象観測、温度測定等には中赤外線波長領域で動作する受光・発光デバイス開発が必要である。現在この波長領域で動作するデバイス材料として主に HgCdTe が用いられているが、偏析が起りやすいために均一な組成が得られにくいことや応答速度が遅い問題がある。一方、InAsSb は As と Sb の組成比を変化させることで 3.5~12 μ m の光を検出できることや速い応答速度が期待できるので、中赤外線デバイス材料として有望である。しかし、結晶性が十分でないために、高感度の検出器が作製されていない。

InAsSb を用いた中赤外線デバイス作製の主な課題は、(1)InAs_xSb_{1-x} 結晶の組成制御、(2)結晶性の向上、(3)不純物濃度制御である。本研究では、蒸発源と基板を熱い壁(Hot Wall)で取り囲み、原料蒸気が蒸発源から基板表面に到達する間に十分な熱交換を行い、熱平衡に近い状態で薄膜を基板上に堆積させるホットウォールエピタキシー (HWE) 法を用いて、(1)InAs_xSb_{1-x} 結晶の組成制御、(2)様々なバッファ層の導入による結晶性の向上と X 線回折法、ホール効果測定法やラマン散乱測定等による結晶性の評価、(3)中赤外線デバイス作製のための不純物ドーピング条件を調べた。

第 1 章は序論である。赤外線検出器開発の歴史、InAsSb 結晶と HWE 法の特徴を示し、本研究の目的とその意義を述べた。

第 2 章では、実験に用いた HWE 装置の構成、実験方法及び評価方法について記述した。

第 3 章では、HWE 法による InAs 結晶成長の結果を記述した。蒸発源には純度 6N の In、Sb 及び As の金属単体を使用した。ソース源の温度制御、表面拡散を十分に行わせるための最適な成長条件を検討し、GaAs 基板上に配向性の良い InAs 結晶を成長させた。

第 4 章では、InAs_xSb_{1-x} 結晶成長の組成制御と特性評価について記述した。基板温度、In と Sb ソース温度を最適化し、As ソース温度を精密に制御することで、4.5~12 μ m 帯光検出に対応する As 組成(x)が 0.02 から 0.90 の InAs_xSb_{1-x} 結晶の組成制御に成功した。As 中間組成の InAs_{0.5}Sb_{0.5} 成長層と比べ、As 組成の低い (Sb 組成の高い)結晶は GaAs 基板との格子定数差が大きいにも係わらず平坦性が良く、X 線回折強度、電子移動度が高かった。ラマン散乱測定から InAs_xSb_{1-x} には In-As 結合と In-Sb 結合に起因するフォノンモードが共存することや As 組成

が低くなるにつれて In-As 結合に起因するフォノンピークが低波数側に移動し、強度が弱くなることが示された。In-As フォノンピークが In-Sb フォノンピークに比べ高波数側に現れるのは、In-As 結合が In-Sb 結合よりも結合力が強いためであり、これは Sb 組成の高い成長では表面拡散が起こりやすく平坦性が良い試料が成長しやすいことを示している。

第 5 章では、中間組成の $\text{InAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ 成長層の結晶性向上のために、GaAs 基板と成長層の間にバッファ層を導入し、その効果を調べた。第 4 章に記載した実験により、Sb 組成の高い $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の結晶性が良いことが示されたので、GaAs 基板上へのバッファ層として InSb 層を用いた。さらに、InSb バッファ層上に、As 組成を連続的に高くするグレーデッドバッファ層を形成した場合と As 組成を階段状に高くするステップバッファ層を形成した場合の $\text{InAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ 成長層の特性を比較した。基板に直接成長させた $\text{InAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ エピ層の X 線ロックイングカーブの半値幅は 2.3° と広く、電子移動度は $1.5 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。しかし、GaAs 基板に InSb バッファ層を形成し、その上に $\text{InAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ エピ層を成長させると、X 線半値幅が 0.84° に狭くなり配向性が向上した。InSb バッファ層は基板との濡れ性を良くすることで成長層の平坦性と配向性を高める効果があった。

グレーデッドバッファ層を InSb バッファ層と $\text{InAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ 成長層の間に導入すると、電子移動度が $1.1 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$ と大きくなった。グレーデッドバッファ層は、InSb バッファ層と $\text{InAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ 成長層の格子不整合を緩和させる効果があった。さらに、ステップバッファ層を導入すると、X 線半値幅が 0.48° となり、直接成長試料の値の約 1/5 倍になった。また、電子移動度が $1.3 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$ まで向上し、分子線エピタキシー法による $\text{InAs}_{0.33}\text{Sb}_{0.67}$ 成長層の値 $2.0 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$ と同等な値が得られた。バッファ層の導入が $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の結晶性向上に有効であることが示された。

第 6 章では、中赤外線検出器作製のために不純物ドーピング条件を検討した。Zn ドーピングにより p 型 InSb 結晶を成長させ、さらに InSb/InAsSb 二層構造の作製を行った。

第 7 章では、本研究の結論について述べ、それを元に今後の展望について記述した。

以上、HWE 法により $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の組成制御を行い、各種のバッファ層導入により結晶品質を向上させた。また、成長層への不純物ドーピングを行い、中赤外線デバイス作製のための問題点を検討した。デバイス作製のためには、キャリア濃度の低減、 SiN_x 保護膜の成長等による漏れ電流の抑制が今後の課題である。

目次

第1章 序論

1-1 本研究の背景	1
1-2 本研究の目的	7
1-3 本論文の構成	7
参考文献	8

第2章 成長実験・試料評価方法

2-1 ホットウォール装置の構成	12
2-2 原料及び成長用基板の準備	15
2-3 成長結晶の評価法	16
参考文献	18

第3章 InAs 結晶成長

3-1 InAs 成長用ホットウォール装置	19
3-2 GaAs 基板上への InAs 結晶成長	20
3-2-1 成長条件	20
3-2-2 InAs 成長層の特性評価	21
3-2-3 成長層の断面観察	26
3-2-4 アニーリング処理の効果	27
3-3 InAs 基板上への InAs 結晶成長	29
3-3-1 In ソース温度の効果	29
3-3-2 基板温度の効果	31
3-4 まとめ	36
参考文献	37

第4章 InAs_xSb_{1-x} 結晶直接成長

4-1 InAs 基板上への In _x AsSb _{1-x} 結晶直接成長	38
4-1-1 三元混晶成長用ホットウォール装置	38
4-1-2 基板温度の効果	39
4-1-3 Sb ソース温度の効果	41
4-1-4 As ソース温度制御による組成制御	46
4-2 GaAs 基板上への InAs _x Sb _{1-x} 結晶直接成長	52
4-2-1 成長条件	52
4-2-2 InAs _x Sb _{1-x} の組成制御と表面モホロジー	53
4-2-3 InAs _x Sb _{1-x} のラマン散乱特性	60
4-2-4 InAs _x Sb _{1-x} の電気的特性	63

4-3	まとめ	65
	参考文献	67
第5章	バッファ層を利用した $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶成長	
5-1	$\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の膜厚効果	68
5-1-1	成長条件	68
5-1-2	特性評価	69
5-2	Sb リッチ $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 層	71
5-2-1	成長条件	71
5-2-2	Sb リッチ $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 層の効果	73
5-3	InSb 層, グレーデッド層, 及びステップ層	79
5-3-1	グレーデッド層の厚さ効果	79
5-3-2	ステップ層の導入条件	84
5-3-3	ステップ層とグレーデッド層の比較	87
5-3-4	InSb 層の厚さ効果 1	91
5-3-5	InSb 層の厚さ効果 2	94
5-3-6	厚い InSb 層と厚いステップ層の効果	101
5-4	まとめ	104
	参考文献	107
第6章	不純物ドーピング	
6-1	不純物ドーピングによる p 型 InSb 結晶の作製	108
6-1-1	不純物ドーピング条件	108
6-1-2	成長結晶の評価	109
6-2	InSb/InAsSb 二層構造試料の作製と評価	111
6-3	バッファ層を導入した二層構造試料の作製と評価	115
6-4	まとめ	119
	参考文献	120
第7章	結論	121
	謝辞	124
	研究業績目録	126

第 1 章 序論

1-1 本研究の背景

赤外線を利用した製品は現在、様々な場所で利用されている。身近な物として、赤外線センサ、赤外線カメラ、赤外線サーモグラフィ、放射温度計などがある。自動ドアや、テレビのリモコンなどには赤外線センサを利用しており、防災監視や犯罪監視などの異常監視や、車載前方・後方の監視用などには赤外線カメラが使われている。また、気象衛星にも大気の状態を撮影するために赤外線カメラが搭載されている。赤外線サーモグラフィは詳細な温度分布測定、高速現象の熱解析や、材料の内部欠陥などを調べるための非破壊検査用に使用されている。放射温度計は、熱電対を用いて直接接触して温度測定ができない場所の温度を非接触で測定する場合に使われている。

赤外線の歴史は比較的古く、1800年に Herschel が可視スペクトルの端より長波長側に熱効果の大きい部分の存在（赤外線放射）を発見したことが始まりである。その後、1821年に Seebeck が熱電効果を発見し、これを基に熱電対を作製した。1829年に Nobili が二つの接点を用いた温度差測定に成功し、1833年に Macedonio Melloni が多数の熱電対を直列に接続して出力電圧を高くしたサーモパイルを作製、1881年に Langley がボロメータを作製した。そして 1873年には Smith により光導電効果が発見され、1917年に最初の赤外線光導電体が Case により開発された。1904年に Bose が PbS や方鉛鉱に赤外線光起電効果があることを発表したことで、現在普及している赤外線検出器の基礎が出揃うことになった。

0.78~100 μm と幅広い赤外波長領域の中でも、3~15 μm の範囲は中赤外領域と呼ばれている。図 1-1 に大気主成分による赤外線吸収帯を示す。3~5、8~12 μm の領域は大気の窓と呼ばれる大気主成分による赤外線吸収の少ない領域であるため、この領域を利用して損失の少ない赤外線光通信の実現が期待できる。また、表 1-1 に示すように、CO、CO₂、NO、NO₂などのガスによる赤外線の吸収領域も多く存在するため、これを利用した光吸収型のガス検出器の作製にも応用できる。さらに、図 1-2 はウィー

ンの法則から計算される黒体放射波長・エネルギー密度と温度の関係であるが、中赤外波長が比較的低温から放射される光に相当していることから、熱光起電効果を利用することで、比較的低温の物体からの放射光による発電素子の作製も可能である。

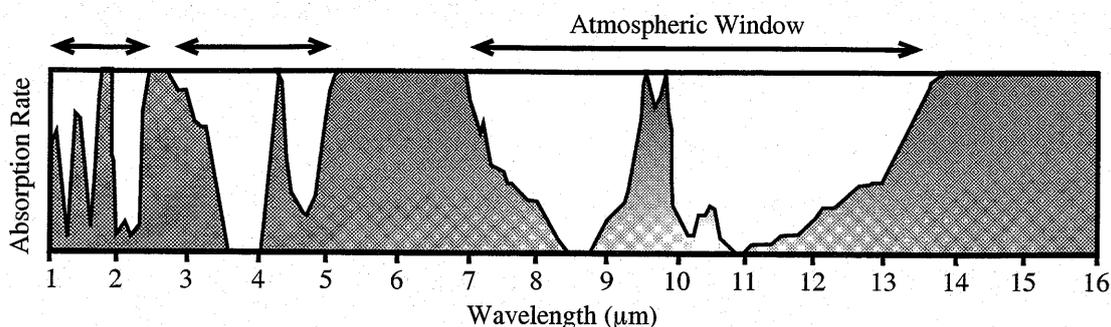


図1-1 大気主成分による赤外線吸収帯.

表1-1 主なガスの赤外領域の吸収波長.

Gas	CO ₂	CO	NO	H ₂ O	NO ₂	O ₃	NH ₃
Wavelength (μm)	4.41	4.61	5.33	5.94	6.25	9.50	10.7
As composition	0.91	0.89	0.83	0.79	0.76	0.59 0.13	0.53 0.20

現在、中赤外波長領域のデバイスとして使用されている材料には、HgCdTe, PtSi, GeSi, PbSe, PbS, InAs, InSb 等がある。中でも Hg_{1-x}Cd_xTe は組成を制御することにより動作波長を 3~30μm の間で変化させることができるために、数多くの研究が行われており、動作波長が 3.7~22μm

の素子がすでに製品化されている。しかし、HgCdTe は Hg-Te の化学的な結合が弱い[1, 2]ために偏析が起こり易く均一な組成が得られにくい、光導電性素子のために光起電力素子に比べ応答速度が遅い、原料の産出量が少ないために大量生産ができないなどの問題を抱えている。

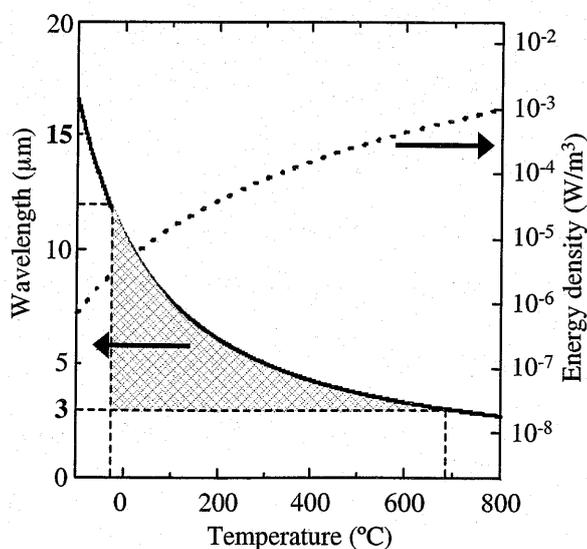


図1-2 黒体放射波長及びエネルギー密度と温度の関係.

それ故に、HgCdTe の代わりとなる材料の研究が多く行われ、中でも、Ⅲ-V族化合物半導体である InAsSb が注目されている。Ⅲ-V族化合物半導体は一般に、高い電子移動度と発光効率を持ち、加えて熱伝導率が高いことから冷却を行い易く、結晶も頑丈であるため連続動作に適している。図 1-3 に主なⅢ-V族化合物半導体の格子定数とバンドギャップ・カットオフ波長の関係を示す。InAsSb がⅢ-V族化合物半導体の中では最もカットオフ波長が長くなる混晶であり、その組成を変化させることで中赤外波長領域の大部分である 3.5~12 μm の光を吸収・発光できることがわかる。また、InSb, InAs 共に高移動度の結晶(バルク結晶において、それぞれ、80,000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 33,000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度)が得られることから、InAsSb も高移動度の結晶が得られると考えられる。図 1-4 に示した各種半導体の応答速度とその検出波長帯から、光起電力形の InAs と InSb が HgCdTe (77K) よりも応答速度が速い。また、表 1-2 に示した現在市販されている赤外線検出器の特性データより、InAs 及び InSb 素子の応答速度が他の素子に比べ非常に速いことがわかる。より高感度・高速で長時間動作が可能な中赤外光検出器を作製するには、InAsSb が現在主流となっている HgCdTe の代わりとして非常に有望な材料であると言える。

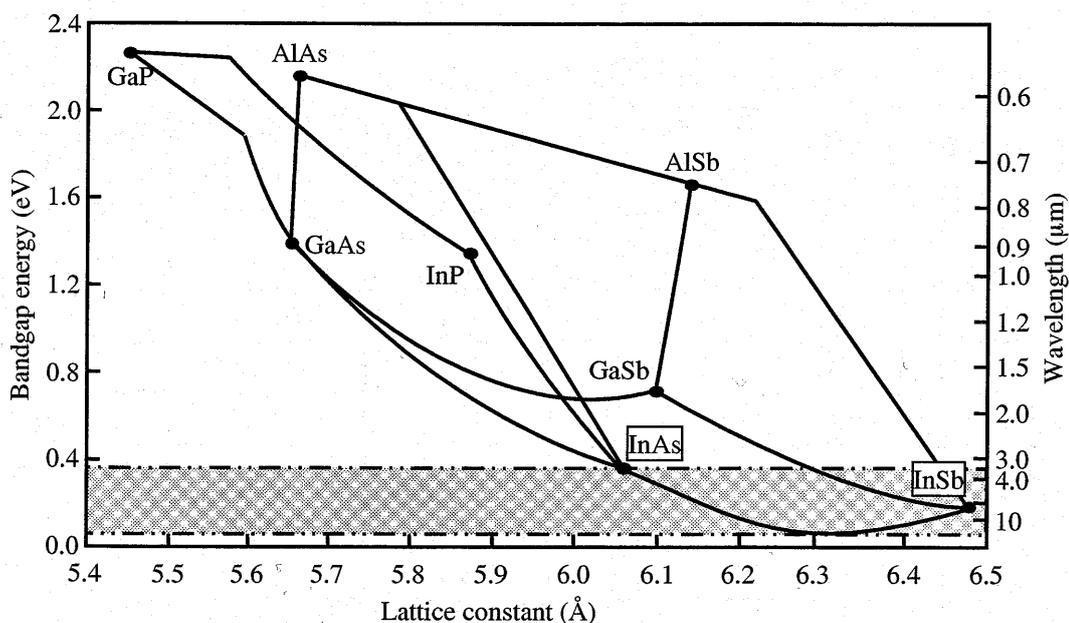


図1-3 Ⅲ-V族化合物半導体のバンドギャップ及び吸収端波長と格子定数の関係。

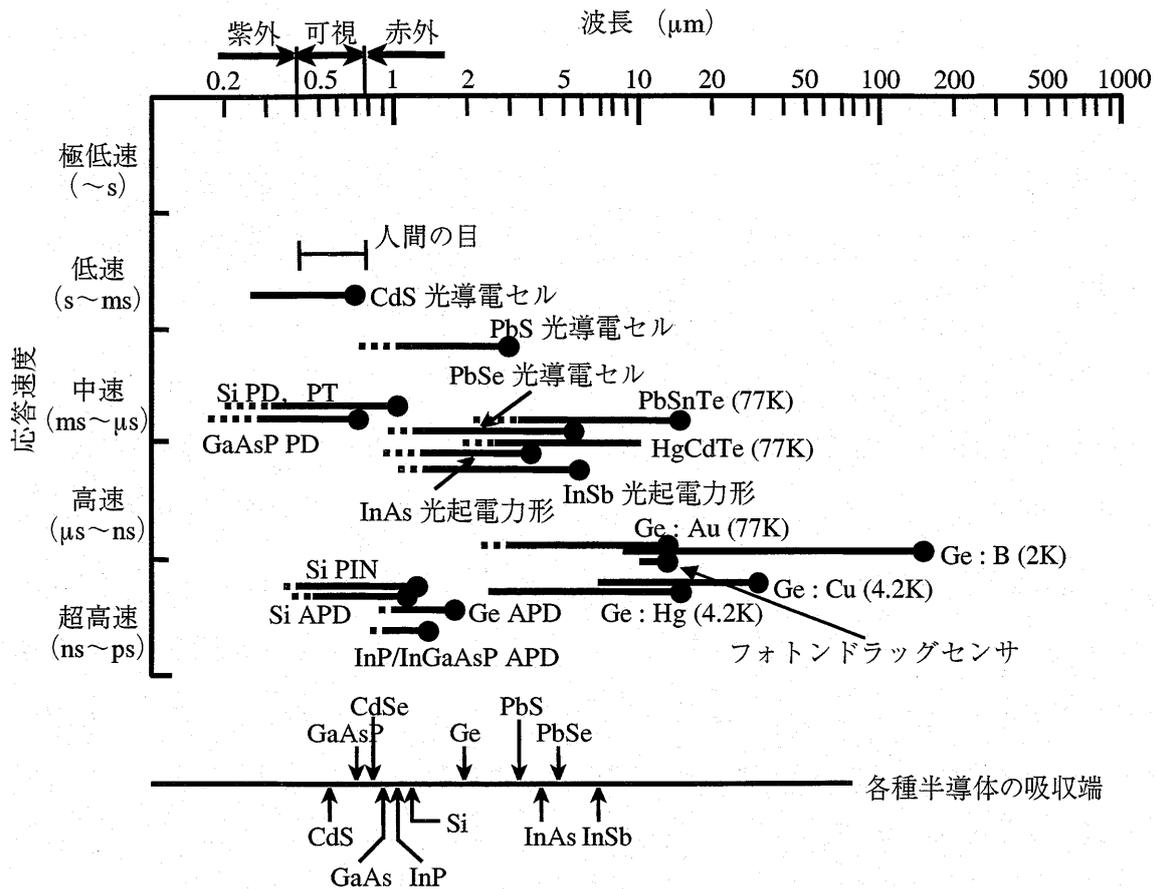


図1-4 各種半導体の応答速度と検出波長.

表1-2 市販製品の赤外検出器の特性.

	Temperature (°C)	Peak Wavelength λ_p (μm)	Cut Off Wavelength λ_c (μm)	D^* $\lambda = \lambda_p$ ($\text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}/\text{W}$)	Rising Time t_r (μs)
HgCdTe	-60	4.8	5.5	2.0×10^{10}	3
HgCdTe	-196	10.0	12.0	4.0×10^{10}	0.6
HgCdTe	-196	12	14	4.0×10^{10}	0.6
PbS	-20	2.5	3.2	2×10^{11}	0.6
PbSe	-20	4.2	5.2	4×10^9	5
InSb	-196	5.3	5.5	1.6×10^{11}	0.03
InAs	25	3.45	3.8	2×10^9	0.1
InAs	-196	3.0	3.1	6×10^{11}	0.1

InAsSb 結晶が室温において約 0.10eV のバンドギャップを持つことが J. C. Woolly らにより報告されて以来[3], InAsSb 薄膜成長に関する研究が報告がされている. 1971 年に G. B. Stringfellow らが液相成長法 (Liquid Phase Epitaxy: LPE) を用いて InAs, InSb 基板上に InAsSb 結晶成長を行ない, 基板と成長層の格子不整合のために Sb 組成が 0.35 ~ 0.89 の成長層が多結晶化することを報告している[4]. その後, 大きく分けて二つの成長法により研究が行われている. 有機金属気相成長 (Organometallic Chemical Vapor Deposition: OM-CVD, Metalorganic Chemical Vapor Deposition: MOCVD, Metalorganic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE) 法[5-13]と, 分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 法[14-28]である. 1985 年に, P. K. Chiang らは MOCVD 法により n 型の $\text{InAs}_{0.60}\text{Sb}_{0.40}$ を成長させ, 表面に Zn を拡散させることで p-n 接合を作製し, 吸収端波長が 8~12 μm (77K) であることを示した[8]. このことから InAsSb が HgCdTe の代わりになることが示された. 1987 年には, C. G. Bethea らは MBE 法により $\text{InAs}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}$ を成長させ, 吸収スペクトルとバンドギャップの温度依存性を測定すると共に, 応答速度が 10ns である光導電性検出器を作製し, InAsSb 検出器の応答速度の速さを証明した[18]. また, 1992 年には W. Dobbelaer らが, GaAs 基板上に $\text{InAs}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ を成長させ, 赤外線光検出器を作製した. その比検出能力は 77K において 1.5×10^{11} であったことから HgCdTe 検出器よりも検出能力の高い検出器の作製が可能であることが示された[22]. 1995 年には A. Giani らが MOVPE 法により GaSb 基板に格子整合した $\text{InAs}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ を成長させ, CO_2 (4.25 μm) の検出器に利用できることを示した[12]. 1996 年には J. D. Kim らが MOCVD 法により InAsSb 光導電素子を作製し, 200~300K において 14 μm の光の検出に成功している[13]. この結果は InAsSb 光導電素子が室温に近い環境で利用できる可能性を示した. 近年では, Y. Z. Gao らが融液成長 (Melt Epitaxy: ME) 法により 52,600 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (300K) から 54,400 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (77K) の移動度を持つ InAsSb の成長に成功した報告がある[29-33].

LPE 法や ME 法のような融液・溶液を利用した成長法では熱平衡状態での成長のため高品質な結晶の作製が可能であるが, 成長速度が速いために膜厚の制御が難しく,

デバイス作製のための薄膜成長は非常に困難である。そのために、高品質な薄膜結晶を得るためには熱非平衡状態で結晶成長を行う MBE 法や MOCVD 法などの気相成長法が適している。しかし、MBE 法や MOCVD 法は超高真空を必要としたり、有毒ガスを使用したりするために特別な安全装置を必要とするため、装置が非常に高価となる。そこで本研究では、ホットウォールエピタキシー (Hot Wall Epitaxy: HWE) 法に着目し、HWE 法[34, 35]による InAsSb の成長を行った。HWE 法は原料を蒸発させ基板に蒸着させる方法であり、(1) 超高真空を必要としない、(2) 有毒な特殊ガスを必要としない、(3) 金属単体を利用できるために原料の損失が少なく他の物質による汚染も少ない、(4) 熱平衡状態に近い状態で成長が行われるため良質な結晶が得られるという特徴がある。主に、II-VI および IV-VI 族化合物[36-41]の成長に用いられている。最近では窒化物系[42]の成長にも用いられており、成長結晶の品質も他の成長法に引けをとらない結晶が成長されている。しかし、III-V 族混晶の成長では III 族と V 族の蒸気圧に大きな差があるため、成長が非常に困難であり、HWE 法による報告例が無い。そのため、本研究では HWE 法により金属単体を原料とした $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の成長を行い、蒸気圧を制御することで任意の組成の $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶成長を行った。本研究により、初めて HWE 法を用いて任意の組成を持つ $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶成長に成功した。

1-2 本研究の目的

本研究の目的は中赤外光検出器作製のための基礎研究として HWE 法を用いて (1) $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 成長層の組成制御を確立する, (2) バッファ層を導入して良質な $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶を成長させる, (3) 不純物ドーピング条件を確立することである. そのために, InAs {100}, {111} B, GaAs {100} 基板へ成長させた $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 成長層の表面モロロジー観察, 組成, 結晶性, 電気的特性の測定等を行い, 最適な成長条件を決定する. また, Zn のドーピングを行い p 型の成長層を成長させる.

1-3 本論文の構成

本論文は全 7 章構成となっている. 第 1 章では, 本研究の背景および目的について述べた. 第 2 章では, 本研究で使用した HWE 装置と実験手順についての説明と作製した試料の評価に使用した測定装置について述べた. 第 3 章では, $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶を作製するための基礎研究として InAs 結晶成長とその評価を行った. 第 4 章では, InAs 結晶成長で得られた結果を元に HWE 法により $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶を成長させ, その評価を行った. さらに As 温度制御による $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の組成制御を行った. 第 5 章では, $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の結晶性を向上させるために様々な条件においてバッファ層を作製し, その上に作製した $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ エピ層の評価を行った. より良質な $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ エピ層を得るための最適なバッファ層の作製条件について検討した. 第 6 章では, p-n 接合作製のための Zn ドーピングによる p- InSb 作製を行った. そして第 7 章では, 実験によって得られた結果を総括し, 本研究の結論とした.

参考文献

- [1] W. A. Harrison, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1** (3) (1983) 1672-1673
“The bonding properties of mercury-cadmium telluride”.
- [2] A. Sher, An-Ban Chen, W. E. Spicer and C-K Shih, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** (1) (1985) 105-111
“Effects influencing the structural integrity of semiconductors and their alloys”.
- [3] J. C. Woolly and J. Warner, *Can. J. Phys.* **42** (1964) 1879-1885
“Optical energy-gap variation in InAs-InSb alloys”.
- [4] G. B. Stringfellow and P. E. Greene, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 805-810
“Liquid phase epitaxial growth of $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ”.
- [5] T. Fukui and Y. Horikoshi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (1980) L53-L56
“Organometallic VPE growth of $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ on InAs”.
- [6] G. Nataf and C. Vérié, *J. Cryst. Growth* **55** (1981) 87-91
“Epitaxial growth of $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys by MOCVD”.
- [7] P. K. Chiang and S. M. Bedair, *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 2422-2426
“Growth of InSb and $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ by OM-CVD”.
- [8] P. K. Chiang and S. M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.* **46** (1985) 383-385
“p-n junction formation in InSb and $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ by metalorganic chemical vapor deposition”.
- [9] S. R. Kurtz, G. C. Osbourn, R. M. Biefeld, L. R. Dawson and H. J. Stein, *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 831-833
“Extended infrared response of InAsSb strained-layer superlattices”.
- [10] Z. M. Fang, K. Y. Ma, D. H. Jaw, R. M. Cohen and G. B. Stringfellow, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 7034-7039
“Photoluminescence of InSb, InAs, and InAsSb grown by organometallic vapor phase epitaxy”.
- [11] C. Besikci, Y. H. Choi, G. Labeyrie, E. Bigan, M. Razeghi, J. B. Cohen, J. Carsello and V. P. Dravid, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 5820-5828
“Detailed analysis of carrier transport in $\text{InAs}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}$ layers grown on GaAs substrates by metalorganic chemical-vapor deposition”.
- [12] A. Giani, J. Podlecki, F. Pascal-Delannoy, G. Bougnot, L. Gousskov and C. Catinaud, *J. Cryst. Growth* **148** (1995) 25-30
“Elaboration and characterization of InAsSb grown on GaSb and GaAs substrates”.
- [13] J. D. Kim, D. Wu, J. Wojkowski, J. Piotrowski, J. Xu and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 99-101
“Long-wavelength InAsSb photoconductors operated at near room temperature (200-300 K)”.
- [14] G. S. Lee, Y. Lo, Y. F. Lin, S. M. Bedair and W. D. Laidig, *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985) 1219-1221

- “Growth of $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0 < x < 1$) and InSb-InAsSb superlattices by molecular beam epitaxy”.
- [15] M. Y. Yen, B. F. Levine, C. G. Bethea, K. K. Choi and A. Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 927-929
 “Molecular beam epitaxy growth and optical properties of $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ in 8-12 μm wavelength range”.
- [16] M. Y. Yen, R. People and K. W. Wecht, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 952-955
 “Long wavelength (3-5 and 8-12 μm) photoluminescence of $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ grown on (100) GaAs by molecular-beam epitaxy”.
- [17] M. Y. Yen, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 3306-3309
 “Molecular-beam epitaxial growth and electrical properties of lattice mismatched $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ on (100) GaAs”.
- [18] C. G. Behhea, M. Y. Yen, B. F. Levine, K. K. Choi and A. Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 1431-1432
 “Long wavelength $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ / GaAs detectors prepared by molecular beam epitaxy”.
- [19] J. -I. Chyi, S. Kalem, N. S. Kumar, C. W. Litton and H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1092-1094
 “Growth of InSb and $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ on GaAs by molecular beam epitaxy”.
- [20] W. Dobbelaere, J. De Boeck and G. Borghs, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 1856-1858
 “Growth and optical characterization of $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) on GaAs and on GaAs-coated Si by molecular beam epitaxy”.
- [21] W. Dobbelaere, J. De Boeck, P. Van Mertens and G. Borghs, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 2536-2542
 “Optical characterization of Si-doped $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ grown on GaAs and GaAs-coated Si by molecular-beam epitaxy”.
- [22] W. Dobbelaere, J. De Boeck, P. Heremans, R. Mertens, G. Borghs, W. Luyten and J. Van Landuyt, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 3256-3258
 “ $\text{InAs}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ infrared photodiodes grown on GaAs and GaAs-coated Si by molecular beam epitaxy”.
- [23] R. A. Stradling, *Semicond. Sci. Technol.* **6** (1991) C52-C58
 “InSb-based materials for detectors”.
- [24] W. Dobbelaere, J. De Boeck, C. Bruynseraede, R. Mertens and G. Borghs, *Electronics Letters* **29** (1993) 890-891
 “InAsSb light emitting diodes and their applications to infra-red gas sensors”.
- [25] Š. Németh, B. Grietens and G. Borghs, *Thin Solid Films* **317** (1998) 52-54
 “Growth and characterization of $\text{AlAs}_y\text{Sb}_{1-y}$ and $\text{InAs}_y\text{Sb}_{1-y}$ thin films on GaAs and InAs substrates”.
- [26] G. B. Stringfellow, *J. Cryst. Growth* **27** (1974) 21-34
 “Calculation of ternary and quaternary III-V phase diagrams”.
- [27] H. Miyoshi and Y. Horikoshi, *J. Cryst. Growth* **227-228** (2001) 571-576

- “Substrate lattice constant effect on the miscibility gap of MBE grown InAsSb”.
- [28] H. Miyoshi, R. Suzuki, H. Amano and Y. Horikoshi, *J. Cryst. Growth* **237-239** (2002) 1519-1527
- “Sb surface segregation effect on the phase separation of MBE grown InAsSb”.
- [29] Y. Z. Gao, X. Y. Gong, H. Kan, M. Aoyama and T. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 1934-1940
- “InAs_{1-y}Sb_y single crystals with cutoff wavelength of 8-12 μm grown by a new method”.
- [30] Y. Gao, H. Kan and T. Yamaguchi, *Cryst. Res. Technol.* **35** (2000) 943-947
- “The improvement of low temperature mobility of InAs_{0.04}Sb_{0.96} epilayers with cut off wavelength of 12.5 μm by annealing”.
- [31] Y. Z. Gao, H. Kan, M. Aoyama and T. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 2520-2522
- “Germanium- and Zinc-doped p-type InAsSb single crystal with a cutoff wavelength of 12.5 μm”.
- [32] Y. Z. Gao, H. Kan, F. S. Gao, X. Y. Gong and T. Yamaguchi, *J. Cryst. Growth* **234** (2002) 85-90
- “Improved purity of long-wavelength InAsSb epilayers grown by melt epitaxy in fused silica boats”.
- [33] Y. Z. Gao, X. Y. Gong, Y. S. Gui, T. Yamaguchi and N. Dai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) 1051-1054
- “Electrical properties of melt-epitaxy-grown InAs_{0.04}Sb_{0.96} layers with cutoff wavelength of 12 μm”.
- [34] A. Lopez-Otero, *Thin Solid Films* **49** (1978) 3-57
- “Hot wall epitaxy”.
- [35] A. V. Kulkarni, S. Bose and R. Pratap, *Thin Solid Films* **120** (1984) L73-L77
- “Epitaxial growth of cadmium films by the hot-wall technique”.
- [36] 藤安 洋, 邑瀬 和生, *固体物理* **21** (1986) 469-485
- “ホットウォール法による II-VI および IV-VI 族化合物半導体超格子作製とその物性”.
- [37] H. Fujiyasu, A. Ishida, H. Kuwabara, S. Shimomura, S. Takaoka and K. Murase, *Surface Science* **142** (1984) 579-585
- “Optical and electrical properties of PbTe-Pb_{1-x}Sn_xTe superlattices prepared on KCl by a HWE”.
- [38] H. Tatsuoka, H. Kuwabara, Y. Nakanishi and H. Fujiyasu, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 6860-6864
- “Strain relaxation of CdTe(100) layers grown by hot-wall epitaxy on GaAs(100) substrates”.
- [39] H. Tatsuoka, H. Kuwabara, Y. Nakanishi and H. Fujiyasu, *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 4592-4597
- “CdTe (111)B growth on oriented and misoriented GaAs (100) grown by hot-wall

- epitaxy”.
- [40] H. Tatsuoka, H. Kuwabara, Y. Nakanishi and H. Fujiyasu, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 6472-6477
“Growth of CdTe(111)B homoepitaxial layers by hot-wall epitaxy”.
- [41] G. M. Lalev, J. Wang, S. Abe, K. Masumoto and M. Isshiki, *Materials Letters* **58** (2004) 1607-1610
“Twin suppression in HWE grown CdTe epilayers on Si(111) by novel two-step growth procedure”.
- [42] A. Ishida, E. Yamamoto, K. Ito, H. Fujiyasu and Y. Nakanishi, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 665-666
“Growth of GaN films by hot wall epitaxy”.

各ソース，基板にそれぞれ一つずつの制御装置があるため，独立に温度制御することが可能である．真空排気装置は，粗引き用のロータリーポンプ（株アルバック製 / GCD-200XA）と本引き用のクライオポンプ（株アルバック製 / CRYO-U6H）からなり，ロータリーポンプによりチャンバー内を 40 Pa まで真空に引いた後，クライオポンプにより 10^{-4} Pa 台まで真空引きできる．実験中は常にクライオポンプによりチャンバー内を真空引きする．クライオポンプは，極低温に冷却したクライオ面に気体を凝縮させることで排気を行う非開放型のポンプであり，In の様な粘着性のある金属蒸気の排気や，水蒸気の排気に有効である．特に，常温で排気している残留ガスの 70%以上が水蒸気であることや，クライオポンプの水蒸気の排気速度が空気（窒素）の約 3 倍であることを考えると，排気時間の短縮が可能になる[1]．成長用チャンバーはステンレス製のベルジャー（有江藤真空技術製）で覆われており，基板加熱用のハロゲンランプ及び抵抗加熱ヒータ，原料加熱用の抵抗加熱ヒータ，温度制御用のアルメル・クロメル熱電対，石英アンプルからなる．

図 2-2 に成長用チャンバー内の写真，及び成長用石英アンプルの写真を示す．原料と基板を一直線上に配置できる構造とし，アンプルの下側から順に高蒸気圧原料を配置する．また，一般的な HWE 装置[2-5]とは違い，最上部はウォール部と呼ばれる，蒸気の熱交換及び熱平衡状態を作るための専用のヒータとせず，低蒸気圧材料のソース部兼ウォール部となる構造とし，装置の単純化を行った[6]．各実験におけるアンプルの詳しい説明は 3-1-1 及び 4-1-1 において説明する．

実験は次のような手順で行った．アンプル及び基板ホルダーに原料と基板を配置した．このとき，成長時間外の物質の蒸着を防ぐために，基板は基板位置制御装置を用いて，アンプルの真上からはずれた場所に移動させた．チャンバー内は 10^{-4} Pa 台まで真空引きした．原料のサーマルクリーニングを行う場合は，原料のみサーマルクリーニング温度まで昇温した．サーマルクリーニング終了後，チャンバー内の温度が常温まで下がり，真空度がサーマルクリーニング前と同程度まで上がったことを確認後，成長用温度プログラムを実行した．

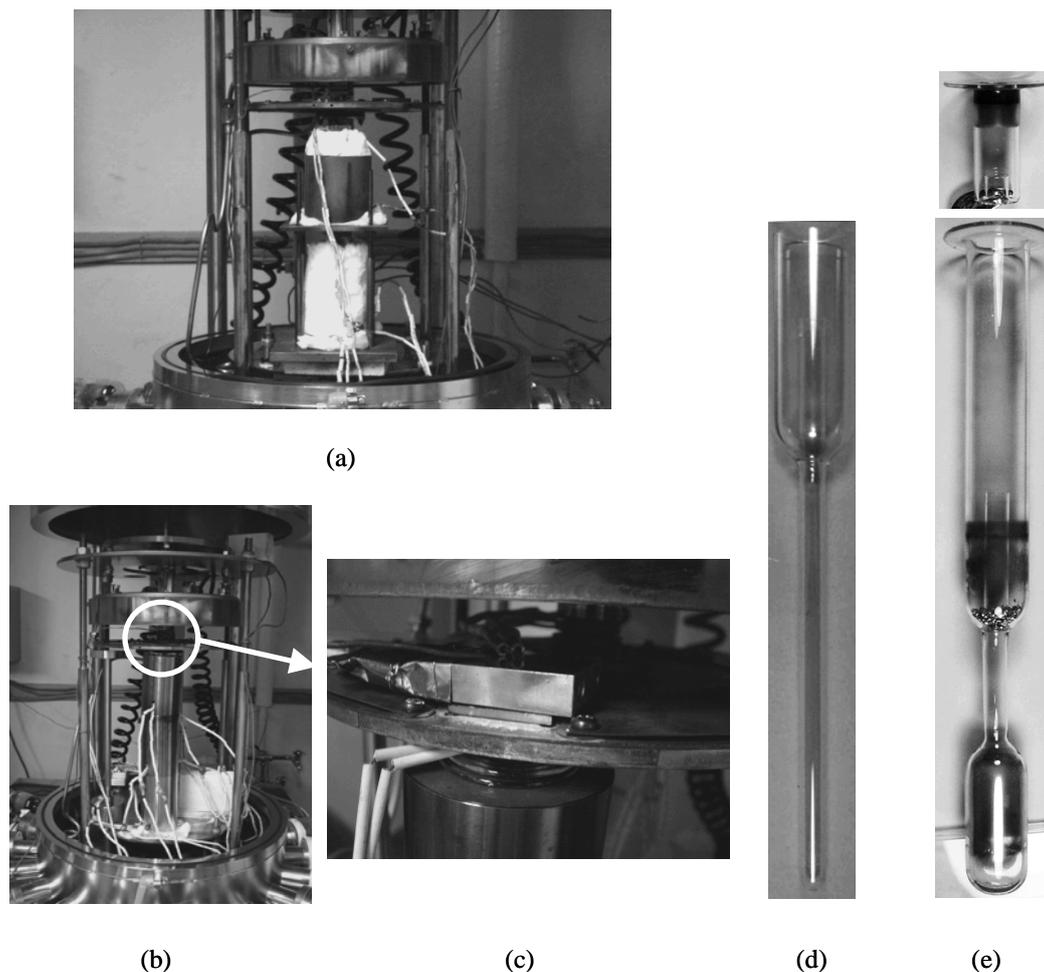


図2-2 チャンバー内の写真: (a) 二元用, (b) 三元用と (c) 基板加熱ヒータ, 成長用アンプルの写真: (d) 二元用, (e) 三元用.

図 2-3 に温度プログラムを示す. 基板温度を制御するハロゲンランプはプログラム開始 30 分後に一気に成長温度まで上昇させ, 成長終了までその温度を保持した. 一方, 基板用抵抗加熱ヒータは, プログラム開始から 90 分間で成長温度 T_{sub} まで昇温し, その後成長終了までその温度を保持した. ソースヒータはヒータに掛かる負荷を減らすためにプログラム開始後 30 分間で 100°C まで昇温し, その後 60 分間で成長温度 T_s まで昇温した. その後, 他のヒータと同様に成長終了まで温度を保持し, 成長終了後, 温度を室温まで下げた. 成長基板は成長開始直前までアンプルの口からはずれた場所に配置し, 図 2-3 に示す成長開始時間に, 基板位置制御装置を用いてアンプルの真上まで移動させ, 基板と原料を一直線上に配置した. そして, 成長終了後には再びアンプルの真上から原料の蒸気が届かない場所まで移動させることで, 成長を終了させた.

図 2-3 (a)はソース及び基板が成長温度に達した直後に成長を開始させるプログラムであり、(b)は成長温度に達した後、1時間の温度保持を経てから成長を開始させるプログラムである。1時間の温度保持を導入することで、ソース温度の安定化及び基板のサーマルクリーニングを行っている。

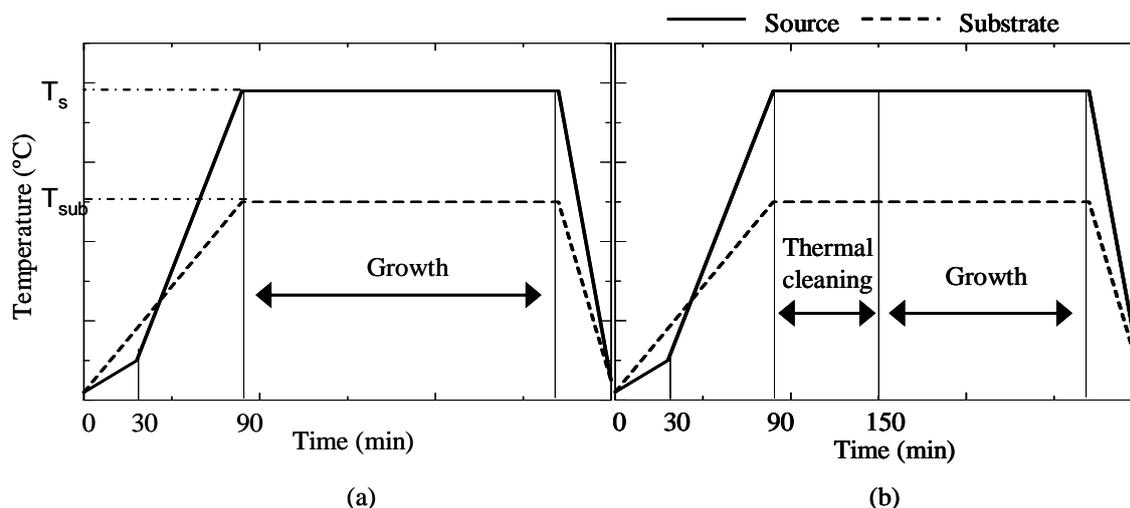


図2-3 実験用温度プロファイル。
(a)サーマルクリーニング無し, (b) 有り。

2-2 原料及び成長用基板の準備

成長用の原料として純度 6N の In, Sb, As, Zn 金属単体を用いた。In と Zn は、アンプルに配置する直前に、アセトン、エタノールによる 10 分間の洗浄と塩酸による 30~300 秒間のエッチングを行った。エッチング終了後、イオン交換水による流水洗浄を行い、エタノール洗浄を経て、窒素ガスにより乾燥させ、アンプルに配置した。Sb 及び As はエッチング時に生じるガスの毒性を懸念し、エッチング等の処理を行わずに直接アンプルに配置した。しかし、特に As に関しては表面の酸化が酷いため、成長前にサーマルクリーニングを行い、原料表面の酸化膜を除去した。それぞれのクリーニング温度は In, Sb, As, Zn の順に 780, 450, 220, 220°C とした。

成長用基板として、鏡面研磨済み半絶縁性 GaAs 単結晶ウェハー{100}面, n 型 InAs 単結晶{100}面, {111}B 面を用いた。それぞれ、劈開またはダイシングソーにより 12mm × 12mm もしくは 8mm × 8mm に切り出した。切り出した基板は、アセトン、エタノール

ルにより、20 分間の超音波洗浄を行い有機物の除去を行った。その後、必要に応じて、硫酸 (H_2SO_4) 系のエッチャントを用いたエッチングを行った。GaAs {100} 基板は H_2SO_4 : H_2O_2 : $\text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 1$ 溶液を用いて、60~65°C で 20~90 秒間エッチングを行った。InAs {100} 基板は H_2SO_4 : H_2O_2 : $\text{H}_2\text{O} = 20 : 1 : 1$ 溶液を用いて、80~90°C で 60 秒間のエッチングを行った。いずれのエッチングも面内で均等にエッチングされるように攪拌しながら行った。エッチング終了後、イオン交換水による流水洗浄を行い、エタノールによる水分除去後、窒素ガスにより乾燥させ、基板ホルダーに配置した。

2-3 成長結晶の評価法

成長結晶の成長速度を求めるために、表面形状測定装置 (株アルバック製 / DEKTAK-3) または走査型共焦点レーザ顕微鏡 (オリンパス光学工業株製 / OLS-1000) を用いて成長層の膜厚を測定した。成長層の表面モロロジー観察のために、多機能走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy : SEM, 日本電子株製 / JSM-T330A, JSM-6360LA) を用いた。さらに SEM では測定できない表面の凹凸の高さや粗さを測定するために、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy : AFM, 日本電子株製 / JSTM-4200D, セイコーインスツルメント株製 / SPA-400) を用いた。また、成長界面の観察、欠陥の存在を調べるために成長結晶を切断し薄く加工し、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy : TEM, 日本電子株製 / JEM-2000FX II) により結晶断面を観察した。成長結晶の成長面指数確認、格子定数及び組成の算出のために X 線回折 (X-ray Diffraction : XRD, 理学株製 / RINT-1000, RINT-2000) ディフラクトメータを用いた。格子定数 (a_{InAsSb}) 及び組成 (x) の算出にはペガード則を用いた。

$$a_{\text{InAsSb}} = \frac{d_{\text{InAsSb}}}{\sqrt{k^2 + l^2 + m^2}} \quad (1)$$

$$2d_{\text{InAsSb}} \sin\left(\frac{2\pi\theta_{\text{InAsSb}}}{360}\right) = \lambda \quad (2)$$

$$x = \frac{a_{\text{InAsSb}} - a_{\text{InSb}}}{a_{\text{InAs}} - a_{\text{InSb}}} \quad (3)$$

ここで, d_{InAsSb} は成長結晶の格子間隔, k, l, m はミラー指数, λ は X 線の波長 (1.546Å), θ_{InAsSb} は成長結晶の X 線回折角度である. また, 算出した組成から下の式を用いてエネルギーバンドギャップ E_g を算出した[7].

$$E_g = 0.58x^2 - 0.41x + 0.18 \quad (4)$$

x は $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ の As 組成である. また, 結晶性の評価には XRD 測定装置 (Philips Electronics N.V. / X'Pert) によりロックンクカーブを測定し, その半値幅 (Full Width at Half Maximum : FWHM) を比較した. 電子移動度, キャリア濃度などの電気的特性の測定にはホール効果測定装置 (日本バイオ・ラッドラボラトリーズ(株)製 / HL5500PC) を用いた. 結晶構造の解析には反射高速電子回折装置 (Reflective High Energy Electron Diffraction : RHEED, 日本電子(株)製 / JEM100U, 日本真空技術株式会社製 / MUE-100) を用いた.

参考文献

- [1] 柳田浩行, 静岡大学修士論文 (1996)
“ホットウォール装置の製作と InAsSb 結晶成長”.
- [2] A. Lopez-Otero, *Thin Solid Films* **49** (1987) 3-57
“Hot wall epitaxy”.
- [3] I. S. Athwal and R. K. Bedi, *Jpn. J. Appl. Phys* **26** (1987) 1413-1415
“Preparation of Te Films by hot wall epitaxy”.
- [4] 藤安 洋, 邑瀬和生, *個体物理* **21** (1986) 469-485
“ホットウォール法による II-VI および IV-VI 族化合物半導体超格子作製とその物性”.
- [5] A. Ishida, E. Yamamoto, K. Ishino, K. Ito, H. Fujiyasu and Y. Nakanishi, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 665-666
“Growth of GaN films by hot wall epitaxy”.
- [6] 大場宣幸, 静岡大学修士論文 (2000)
“ホットウォール法による InAs 結晶成長”.
- [7] 赤崎勇, 培風館 アドバンスト エレクトロニクス シリーズ **I-1** (1994) 147-194
“III-V 族化合物半導体”.

第3章 InAs 結晶成長

本章では、HWE 法による $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶成長の基礎実験として、比較的安価で特性や処理方法などが深く研究されている GaAs 及び、高価ではあるが格子不整合のない InAs 基板上に InAs 結晶の成長を行い、その成長モホロジー、結晶性について電子顕微鏡、X 線回折装置を用いて評価を行った。HWE 法による結晶成長の問題点を検討した。

3-1 InAs 成長用ホットウォール装置

HWE 装置の全体の構成は図 2-1 で示した通りである。チャンバー内のヒータの配置を図 3-1 に示す。二元化合物の作製のためにヒータは上下に二つ配置した。ヒータは石英管にタングステン線をコイル状に巻いたものであり、それを台の上に配置し、その外側に

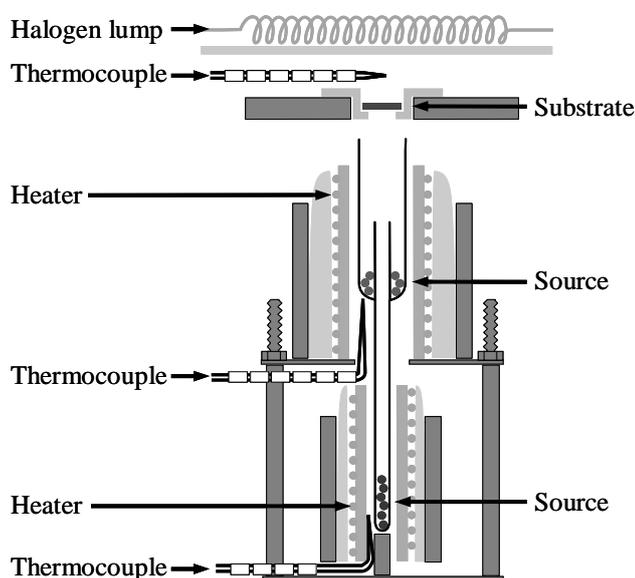


図3-1 二元化合物成長用アンプルとヒータの概略図。

ステンレスの管を配置し、ヒータの転倒を防いだ。ヒータとステンレス管の間にはヒータ線の保護と絶縁のためにガラスウールを詰めた。熱電対にはアルメル線とクロメル線を溶接したものをヒータ管の下側から挿入し、原料が配置されている付近の温度を測定した。基板の昇温にはハロゲンランプを用い、基板の裏側から加熱した。熱電対は基板の真上に配置し温度測定を行った。基板は成長の開始・終了時に回転移動する。しかし、熱電対は回転移動できないために、基板とは非接触の状況下で測定し、基板真上の温度を基板温度とした。

成長に先立ち装置のベイキングを行った。設定温度は成長に使用する温度よりも 30℃以上高温にし、成長時間と同じ時間の空焼きを成長前に行った。

3-2 GaAs 基板上への InAs 結晶成長

3-2-1 成長条件

成長実験には 3-1 で示した HWE 装置を用い、アンブルの上段には低蒸気圧物質である In，下段には高蒸気圧物質である As を配置した．基板には GaAs{100} ウェハを 12mm×12mm に切り出したものを使用し，有機溶剤による脱脂洗浄，硫酸系エッチャントによるエッチング後に HWE 装置内に配置した．原料配置後，チャンバー内をロータリーポンプとクライオポンプにより 10^4 Pa 台まで真空引きし成長実験を行った．

In ソース温度 600°C ，As ソース温度 250°C の条件下で，In と As の組成比が 50at.% となる結果が得られており [1]，さらに基板温度 300°C ，成長時間 10 時間の条件下では比較的結晶性の良い成長層が得られている [2] ことから，本実験でも同じ条件で実験を試した．しかし，温度測定位置の違いのため，In ソース温度が低く In が蒸発せず成長層が得られなかった．そこで，In を蒸発させるために In ソース温度を 700°C に上げ，同時に As ソース温度も 280°C に上げて

実験を行った．図 3-2 に In 及び As の蒸気圧曲線を示す [3]．In ソース温度 700°C ，As ソース温度 280°C における蒸気圧は，それぞれ約 4.0×10^{-3} Pa， 1.6×10^0 Pa であり，一般的な気相成長における V 族過剰雰囲気中での成長となっている．温度プログラムは図 2-3(a) に示したサーマルクリーニングを行わないプログラムを使用し，成長時間を 2，3，4，5 時間と変化させ成長を行った．

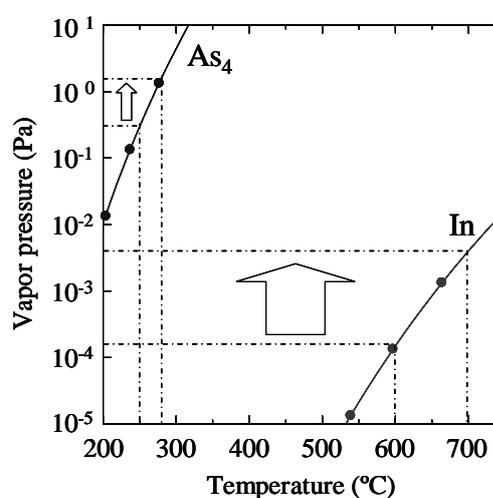


図3-2 In及びAsの蒸気圧曲線．Inソース温度が 600°C ， 700°C ，Asソース温度が 250°C ， 280°C の場合の蒸気圧を点線で示す．

3-2-2 InAs 成長層の特性評価

成長層を劈開し、断面をレーザ顕微鏡で観察することにより、成長層の厚さを測定した。図 3-3 に成長時間と成長層の厚さ及び成長速度の関係を示す。成長時間が長くなるにつれて成長層の厚さは厚くなっているが、成長速度も増加傾向にあることから、成長は一定速度で行われていないことがわかった。一般に気相成長による III-V 族化合物の結晶成長では III 族の供給量が成長速度

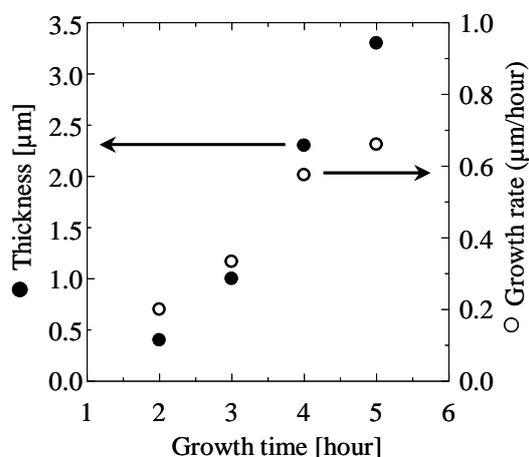


図3-3 成長層の厚さ、成長速度と成長時間の関係。

を決定すると言われている[4-6]。成長速度が時間の経過とともに増加した原因は、温度制御用の熱電対が In ソースから離れた位置にあるため、実際の In ソース温度と In ソース源のヒータの制御温度に差が生じ、In ソース温度が定常状態になるまでにある程度の時間が必要であることがあげられる。つまり、成長温度プログラムが成長開始温度に到達した直後は In の温度が目的の温度よりも低く In 蒸気圧が低いいため、成長表面への In の供給量が少ない。しかし、時間が経過するにつれ In ソース温度が制御温度に近づき、温度が上昇するために蒸気圧も高くなり、In の供給量が増加する。本実験では、制御温度が成長温度に達した直後に結晶成長を開始しているために、成長の開始時と終了時の成長表面への In の供給量に差が生じ、成長速度が増加した。

In は成長中に融解し、また成長後は固化した状態でアンプルに付着するため、取り出しが不可能であった。しかし、As は成長後にアンプルから取り出し可能であったため、成長後に残った As の重さを測定し、その蒸発量と成長層厚の関係を調べた。図 3-4 に As 蒸発量と膜厚の関係を示す。As 蒸発量が多いほど膜厚が厚くなるわけではないことがわかる。また、成長の度に As 蒸発量が変化していることから As ソース温度の制御が不十分であり、同様に In ソースの温度制御も不十分であったために成長速度に違いが生じたとも考えられる。これらのことからソース部の温度制御をより正確に

行う必要があると言える。

図 3-5 (a)-(d)に成長層の表面 AFM 像を示す。すべての成長層が二次元的な層状成長ではなく、三次元的な島状成長をしたことが観察された。また、成長時間が長く膜厚が厚い成長層ほど島のサイズが大きくなっていることから、小さな島が大きくなっていくと同時に、周りの島と凝集し、成長層の厚さを増加させていることがわかった。

SiGe/Si [7], GaAs/Si [8, 9], GaAs/GaP [10] などの数%の格子不整合率を持つ化合物半導体のヘテロ成長において、成長初期過程に三次元的核成長が報告されている。基板である GaAs ($a = 5.65\text{\AA}$) と成長層である InAs ($a = 6.06\text{\AA}$) との格子不整合率が約 7 % である本実験においても同様の結果が得られたことから、InAs 結晶は基板に直接三次元的な成長をする Volmer-Weber (VW) 型の成長、もしくは、臨界膜厚を越えるまで層状に成長し、その後は三次元的な成長を行う Stranski-Krastanov (SK) 型の成長をしたと考えられる。これらのことから、平坦な成長層を得るためには、InAs と格子整合した基板を使うことや、InAs を成長させる前にバッファ層を堆積させるなどの格子不整合の影響をなくすための工夫が必要であると言える。

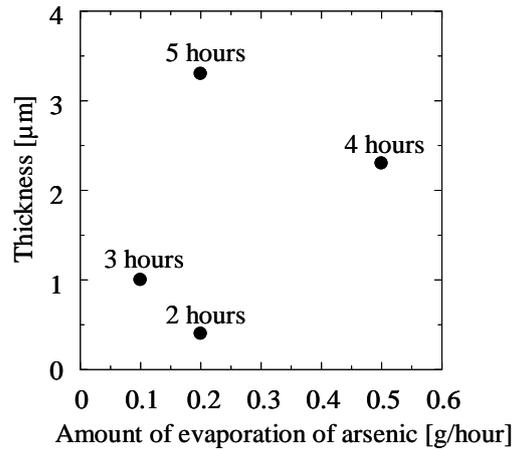


図3-4 As蒸発量と膜厚の関係.

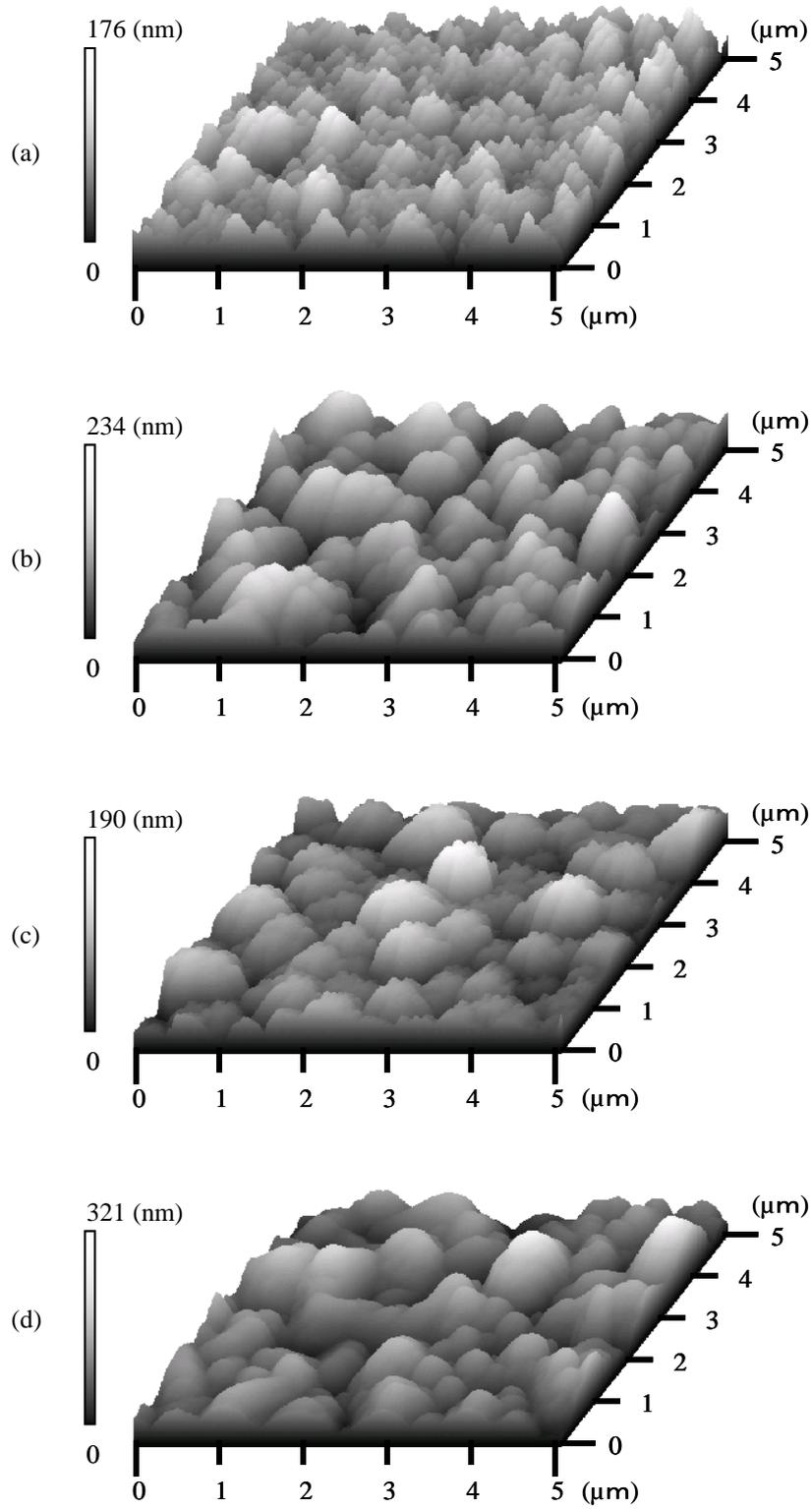


図 3-5 GaAs基板上に成長させたInAs結晶の表面モロロジーの変化。成長時間 (a)2時間, (b)3時間, (c)4時間, (d)5時間。

結晶性を調べるために行った XRD 測定の結果を図 3-6(a)-(d)に示す。66°に現れている回折ピークは基板である GaAs(400)からの回折ピークである。図 3-6(a)には InAs(200), (400)からのピークのみが現れているのに対し, (b)-(d)には InAs(111), (220), (311)などの回折ピークが現れている。これは成長時間が 2 時間の成長層は基板との配向性が良い結晶であることを, その他の成長層は InAs 多結晶であることを示している。この理由として, 成長速度の違いが大きく影響していることが考えられる。成長時間が 2 時間のものは成長速度が約 0.2 $\mu\text{m}/\text{h}$ と遅いため, ソース部から飛来してきた原子は成長表面において十分な表面拡散時間を持つことになる。そのために, より安定した状態で結晶化されるため, 配向性の良い結晶が得られた。それに対し, 成長時間が 3~5 時間の成長層は, 2 時間のものに比べ成長速度が速く, ソース部から飛来してきた原子が, 十分な表面拡散時間を持っていないために, 次々に結晶化してしまい, 配向性の悪い多結晶が成長した。これらのことから, 配向性の良い結晶を得るためには十分な表面拡散を行わせる必要がある。そのためには, 成長速度を遅くすることや, 基板温度を上げることにより, 成長表面に存在する原子の持つエネルギーを増加させ, 表面拡散を促進させることが重要である。

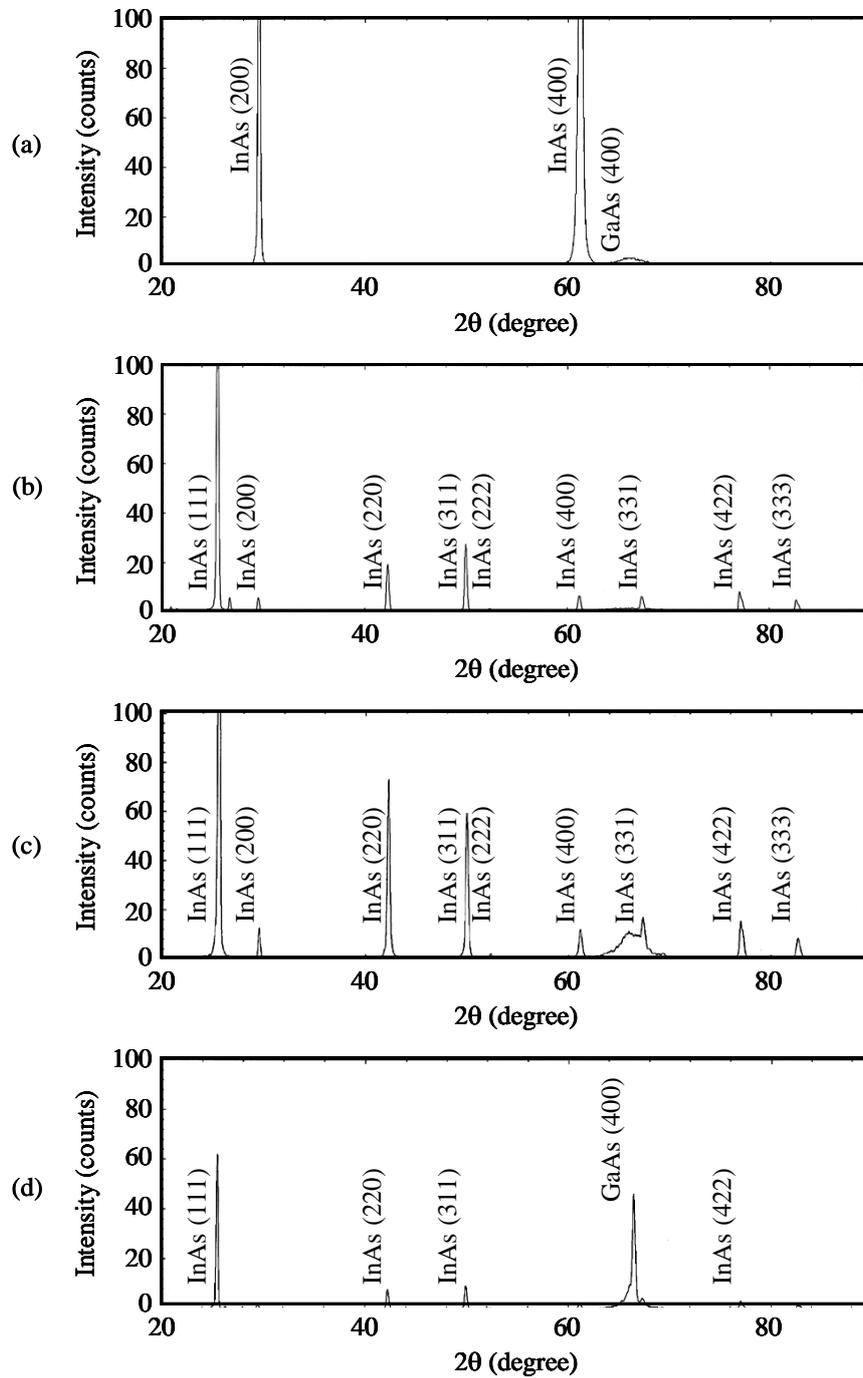
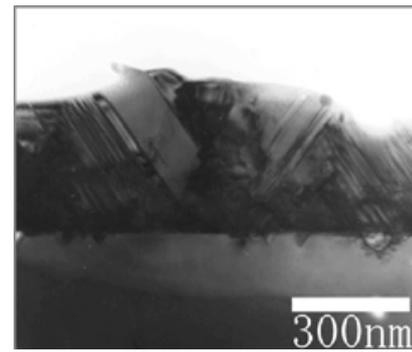


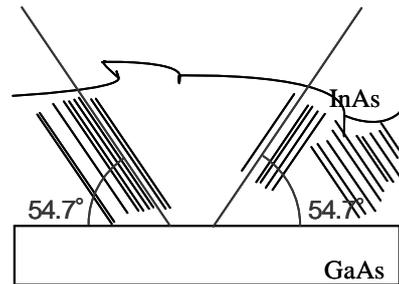
図 3-6 GaAs基板上に成長させたInAs結晶の成長時間の違いによるX線回折パターンの変化。
成長時間 (a)2時間, (b)3時間, (c)4時間, (d)5時間。

3-2-3 成長層の断面観察

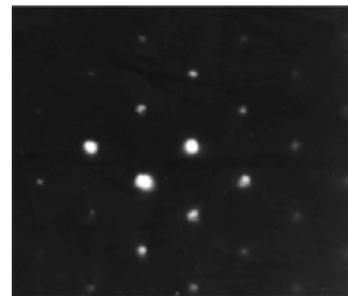
SEM による表面観察の結果，三次元的な島状成長していたが XRD 測定では InAs(200)と InAs(400)の回折ピークが強く表れた試料の断面 TEM 観察を行った．図 3-7(a)は GaAs 基板と InAs 成長層の界面を TEM により観察した像であるが，GaAs 基板側は欠陥のない均一な像が観察されたのに対し，InAs 成長層側からは，多数の筋状の積層欠陥が観察された．多くの欠陥が GaAs 基板との界面から成長方向に伸びていることから，格子不整合による歪みを緩和させるために，基板界面で欠陥が生じともと考えられる．図 3-7(b)は TEM 像の模式図であるが，基板との界面と欠陥の成す角度が 54.7° であることがわかった．この角度は(111)と(100)が成す角度と同じであり，この欠陥により双晶が発生している可能性があることがわかった．図 3-7(c)は GaAs 基板の電子線回折パターンであり，スポット状のパターンが観察された．これは，GaAs 基板が欠陥のない単結晶であることを示しているが，図 3-7(d)に示した InAs 成長層の電子線回折パターンには，GaAs 基板のパターンには観察されなかった，小さなスポットが存在した．これは(110)の二重回折パターンであり，結晶中に双晶が発生していることを示すものである．このことから，図 3-7(a)で観察された欠陥は双晶の発生を示してい



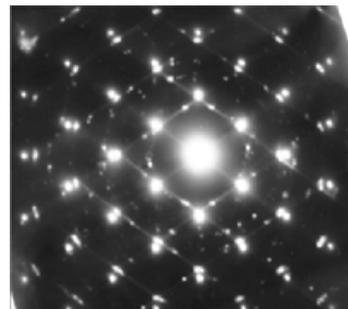
(a)



(b)



(c)



(d)

図3-7 TEMによる断面観察像と電子線回折パターン．
(a)断面TEM像，(b)断面模式図，
(c)GaAs基板の電子線回折パターン，
(d)InAs層の電子線回折パターン．

るものであることが確認できた。

3-2-4 アニーリング処理の効果

InAs 結晶成長後の試料をアニーリングすることで結晶性の向上を試みた。膜厚が薄いほど成長層に十分な熱量が行き渡りやすく、短時間で効果が現れることから、成長時間を 1 時間として成長させた試料にアニーリング処理を行った。初めに真空中、400 °C の条件下で 2 時間のアニーリング処理を行い、試料をチャンバーから取り出し AFM 観察と XRD 測定を行った。その後、さらに 4 時間、計 6 時間のアニーリング処理を行い表面モロロジーの観察と結晶性の評価を行った。

アニーリング前後の表面 AFM 像を図 3-8(a)-(c) に示す。(a) はアニーリング前(成長直後)，(b) は 2 時間のアニーリング後，(c) は 6 時間のアニーリング後の AFM 像である。成長時間 1 時間の試料も 3-2-2 で成長させた試料と同様に基板との格子不整合の影響により、三次元的な島状成長をした。アニーリング前後で表面形状に大きな変化はなく島状のままであるが、(a) と (b) を比較すると、2 時間のアニーリングにより小さな島の集まりがより大きな島になり、すべての島が丸みを帯びた形状になったことがわかる。しかし (b) と (c) にはほとんど変化が観察されなかった。(a) と (b) に変化が見られたのは、表面に堆積した結合的に不安定な As 原子の再蒸発が起きたためである。2 時間のアニーリングにより結合が不安定な原子は再蒸発し、結合が安定した原

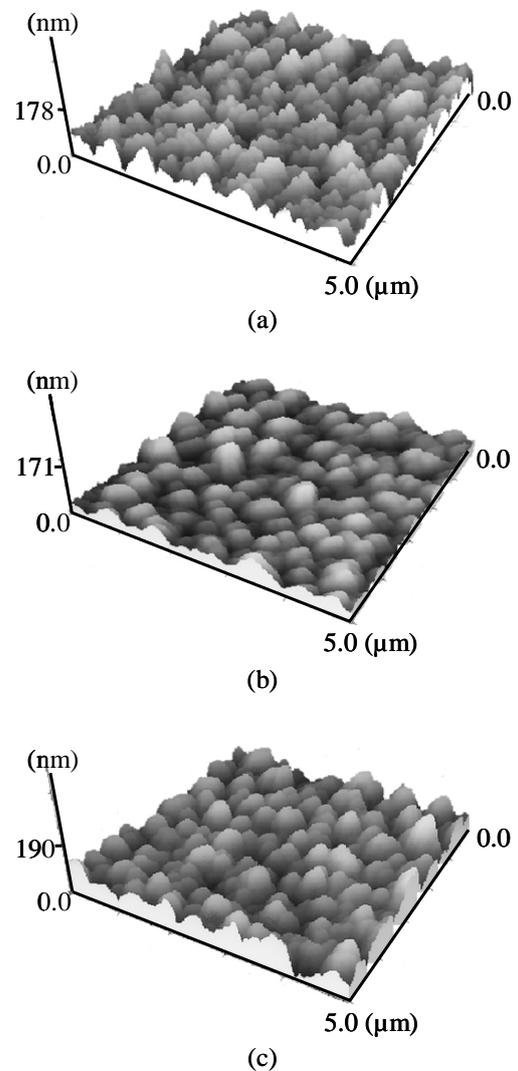


図3-8 アニーリング処理による表面モロロジーの変化。(a) 成長直後，(b) 2時間，(c) 6時間。

子は蒸発せずに基板に残る。そのため2時間のアニーリングにより結合的に不安定な原子の取り除かれた表面は、6時間のアニーリングを行ってもAFM像に変化が現れなかった。

図3-9(a)-(c)にXRD測定結果を示す。アニーリング前後、共にInAsの多結晶であった。成長時間が1時間と短いにもかかわらず多結晶化し、3-2-2で作製した成長時間2時間の試料よりも結晶性が悪くなった理由として成長速度が速いことがあげられる。成長時間2時間の試料は膜厚が約0.4 μm 、成長速度が約0.2 $\mu\text{m/hr}$ であったのに対し、今回の成長時間1時間の試料は膜厚が約0.7 μm 、成長速度約0.7 $\mu\text{m/hr}$ と約3.5倍の速度で成長した。このため成長中の表面拡散が十分に行われず多結晶化し結晶性が悪くなった。また、アニーリング前後で回折ピークの強度にも大きな変化がないことから、今回の条件でのアニーリングによる結晶性の改善はできなかった。

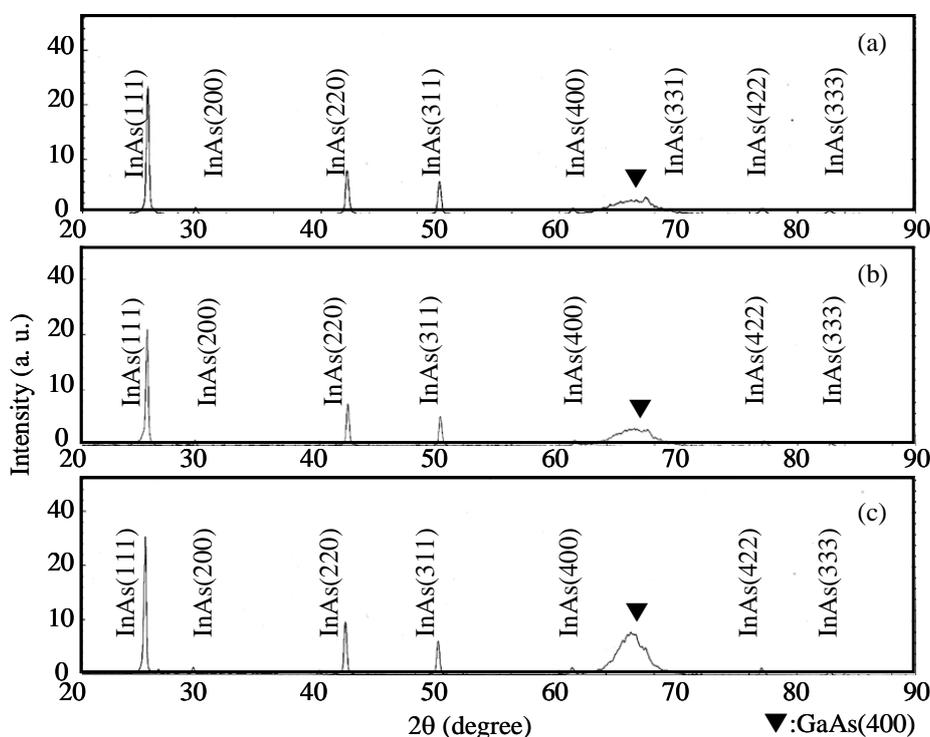


図3-9 アニーリング処理によるXRDパターンの変化。
(a) 成長直後, (b) アニーリング2時間, (c) アニーリング6時間。

3-3 InAs 基板上への InAs 結晶成長

3-3-1 In ソース温度の効果

成長には 3-2 同様、図 3-1 に示すアンプルを用いた。原料として In と As の金属単体を使用し、それぞれアンプルの上段、下段のソース部に配置した。基板には InAs {100} を正方形に切り出したものを使用し、アセトン、エタノールによる洗浄後に HWE 装置に配置した。今回の実験ではエッチングによる酸化膜の除去を行わず、代わりに真空中で 480°C、30 分間のサーマルクリーニングを行った。

In ソース温度は 660°C、700°C の二種類、As ソース温度と基板温度はそれぞれ 290°C、300°C と固定して 4 時間の成長を行った。In ソース温度を変化させた理由は、より成長速度を遅くし、成長中の表面拡散を十分に行わせることである。また、成長時間を 4 時間と長めに設定し、膜厚の厚い試料の作製を試みた。また、成長層からの As 原子の再蒸発を補償するために GaAs 基板上への成長時よりもさらに高い As ソース温度 290°C の条件で As 蒸発量を増加させて成長させた。

図 3-10(a)、(b) に AFM により観察した表面像を示す。どちらもホモエピタキシャル成長にもかかわらず島状成長していた。このことから島状成長する原因が基板との格子不整合のみではないことがわかった。In の供給量、成長速度、基板温度、基板の前処理など様々な原因が考えられる。

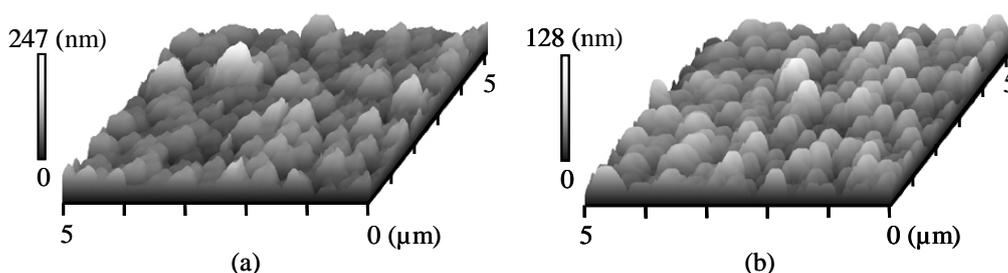


図3-10 Inソース温度の違いによる表面モロロジーの変化。
Inソース温度：(a) 660°C, (b) 700°C.

図 3-11 に基板温度を 300°C、供給原料として In のみを 750°C で蒸発させた場合の成長層の表面 SEM 像を示す。粒状に成長している物質は In であることが EDS 測定からわかった。これは、In が粒状に成長する傾向があることを示している。また、成長後のアンプルの口にも同様な In の粒が付着することもあった。これらのことから、成長

初期段階で In が基板の上に粒状に付着し、その In 粒が InAs に変化し島状成長の原因になったと考えられる。In ソース温度 660°C の島と 700°C の島を比較すると 700°C の島の方が島の形状が全体的に丸みを帯びた形状となっていた。これは In ソースの温度が高い方がソース部からの輻射熱が大きくなり、基板表面の温度を上昇させるため、成長表面での吸着・再蒸発が活発となる結果、不安定な原子が再蒸発し、安定した原子のみが吸着し成長に寄与したためである。島の最大高さは In ソース温度 660°C の試料が 247nm であるのに対し 700°C の試料は 128nm であった。それぞれの成長層の厚さは 0.1 と 0.5 μm であり、In ソース温度 700°C の成長表面の平坦性が良いと言える。これも成長表面の吸着・再蒸発が活発化になったことが原因である。また、In 蒸発量の多い In ソース温度 700°C の成長膜厚が厚かったことから、In の供給量によって成長速度が律速されていることが示唆される。

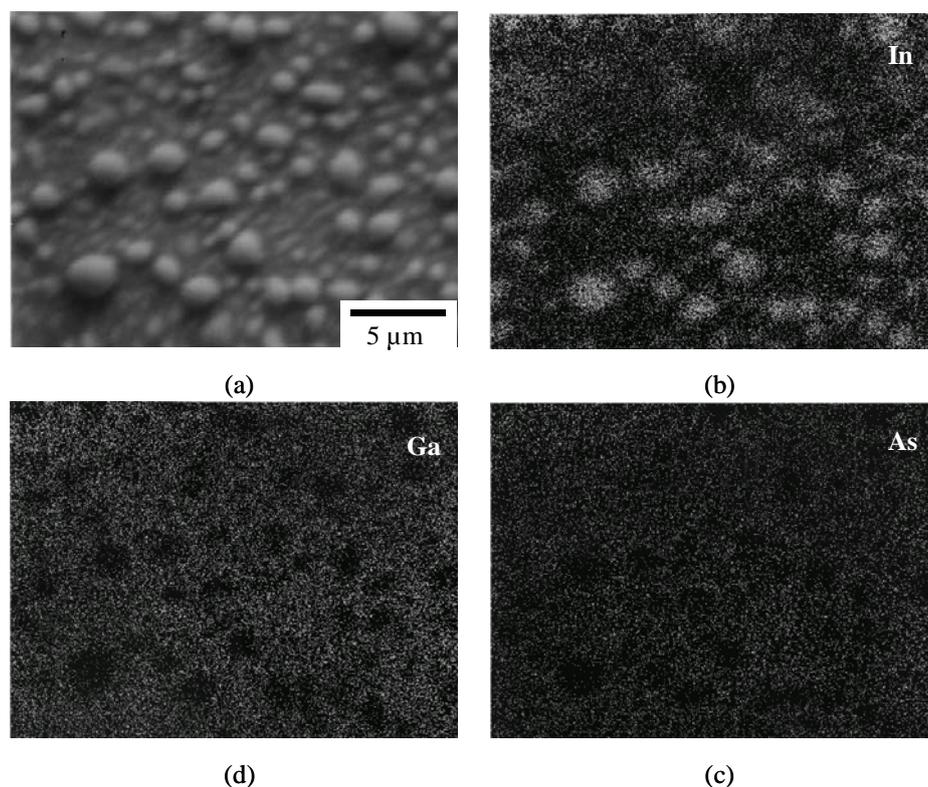


図3-11 InAs{100}基板上へInのみで成長させた成長層の表面モロロジー。
(a) SEM像, (b) InのEDSマッピング, (c) AsのEDSマッピング,
(d) GaのEDSマッピング。

図 3-12 に XRD 測定の結果を示す。どちらの試料からも固定に使用した粘土のピーク以外は InAs(200), (400) のピークしか観察されなかった。ホモエピタキシャル成長であるために基板のピークとの区別ができないが, その他の面のピークが現れていないことから, 島状成長したにもかかわらず, 配向性の良い結晶が成長したことがわかる。

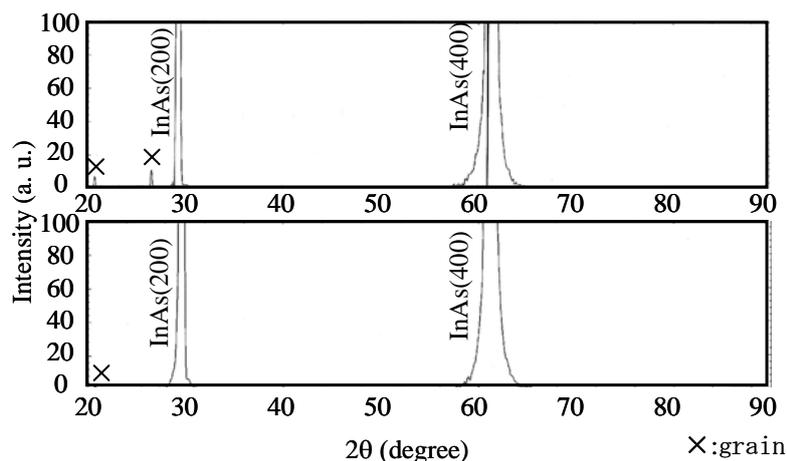


図3-12 In{100}基板上へInAs成長させた成長層のX線回折パターン。
Inソース温度 : (a) 660°C, (b) 700°C.

3-3-2 基板温度の効果

基板温度を変化させることにより成長表面での表面拡散を活性化させ表面状態の変化を比較した。成長用のアンブルとして図 3-1 に示した二元化合物用成長アンブルを使用した。今まで同様, 上段のソース部には In を, 下段のソース部には As を配置した。基板には InAs{111}B ウェハを 12mm × 12mm の正方形に切り出し, アセトン, エタノールによる洗浄後に HWE 装置に配置した。InAs{111}B 基板の表面は V 族原子, つまり As 原子が表に出ている面であり, この上に結晶成長させた場合 III 族である In が表面に吸着するはずである。成長の駆動力と思われる In の吸着が起りやすいと考えられることから, InAs{100} 基板を用いた成長よりも InAs 結晶の成長が容易であると思われる。InAs{100} 基板と同様にエッチングを行わず, 成長前に真空中, 約 460°C のサーマルクリーニングを 30 分間行った。

輻射熱によるアニーリングで結晶性が改善されることを期待し, In ソース温度を 3-3

よりもさらに高い 750°C とした。
 また、輻射熱増加により成長表面からの As 再蒸発量増加を補償するために As ソース温度を 320°C とした。さらに表面拡散を促進させるため、基板温度を 300, 400°C と変化させて成長を行った。In ソース温度 750°C, As ソース温度 320°C における原料の蒸気圧を図 3-13 に示す[3]。In の蒸気圧は約 1.7×10^{-2} Pa, As の蒸気圧は約 1.3×10^1 Pa

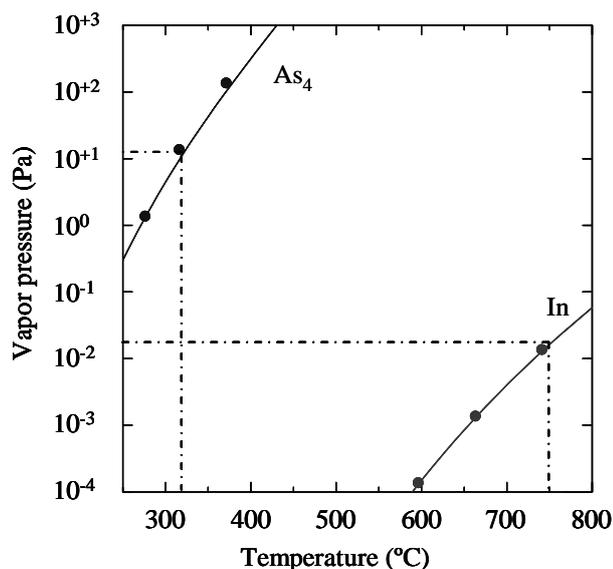


図 3-13 InAs{111}B 基板上への InAs 結晶成長実験で使用した In ソース温度 750°C, As ソース温度 320°C における In と As の蒸気圧曲線。

であるため、今までの成長と同じく V 族過剰雰囲気中での成長となる。成長時間は 4 時間として実験を行った。

表面形状測定装置により測定した成長結晶の膜厚はどちらも約 0.2μm であり、成長速度は約 50nm/hr であった。一般に言われているように III 族である In の供給量が InAs 結晶成長の成長速度に強く影響するため、In ソース温度を 750°C で固定し In の蒸気圧が変わらない本実験では成長速度に違いがなかったと言える[4-6]。また、成長層の厚さが変わらなかったことから、基板温度 400°C では InAs 成長結晶の再蒸発がほとんど起きないことがわかった。

図 3-14(a), (b) に SEM により観察した表面モロロジーを示す。どちらの表面も平坦ではなく島の集まった三次元的な成長をしていた。また、島のサイズも基板温度が 400°C の試料の方が若干大きく見える程度で、大きな違いがないことから 100°C の基板温度差では表面モロロジーに大きな影響を及ぼさないことがわかった。

それぞれの試料の XRD 測定結果を図 3-15 に示す。2θ = 25, 52, 83° 付近に現れている回折ピークは InAs (111), (222), (333) のピークであり、基板からの回折であると同時に成長層からの回折ピークでもある。そのため、これらの回折ピークが成長層のも

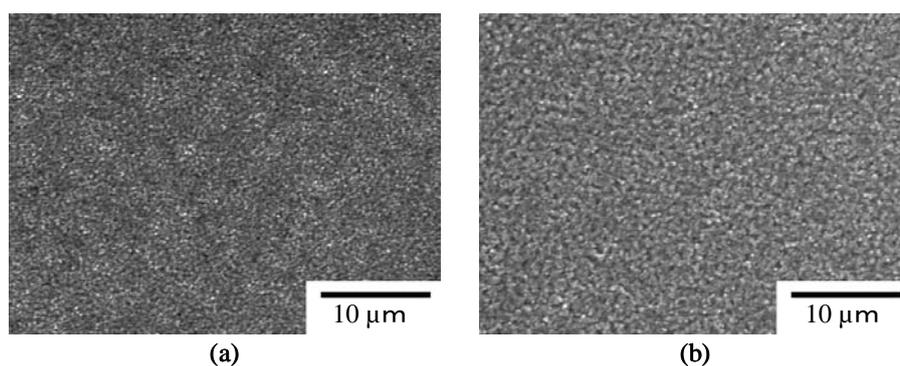


図 3-14 InAs{111}B基板上へのInAs結晶成長層の表面モロロジー。
基板温度 (a) 300°C, (b) 400°C.

のなのか基板のものなのかの判断はできない。しかし、 $2\theta = 42, 49^\circ$ に InAs (220), (311)の回折ピークが現れていた。これらは InAs 基板のみの測定では現れないピークであることから成長層からの回折ピークであり、成長層が多結晶化したことを示している。また、 $2\theta = 31, 64^\circ$ 付近に現れた回折ピークは In の酸化物である In_2O_3 (222), (444)のピーク、 $2\theta = 35^\circ$ 付近に現れている回折ピークは In_2O_3 (400)のピークである。これは成長層中に In_2O_3 の多結晶が存在することを示している。 In_2O_3 の格子定数は約 10.12\AA であり、InAs の約 5.67\AA に比べ非常に大きく、InAs 基板上に In_2O_3 が成長した場合、その格子不整合率は 67%と大きくなる。このため InAs 結晶成長前に In_2O_3 が基板表面に成長した場合、格子不整合の影響により In_2O_3 は三次元的な島状の成長をされると考えられ、その上に成長する InAs 結晶も島状になると考えられる。

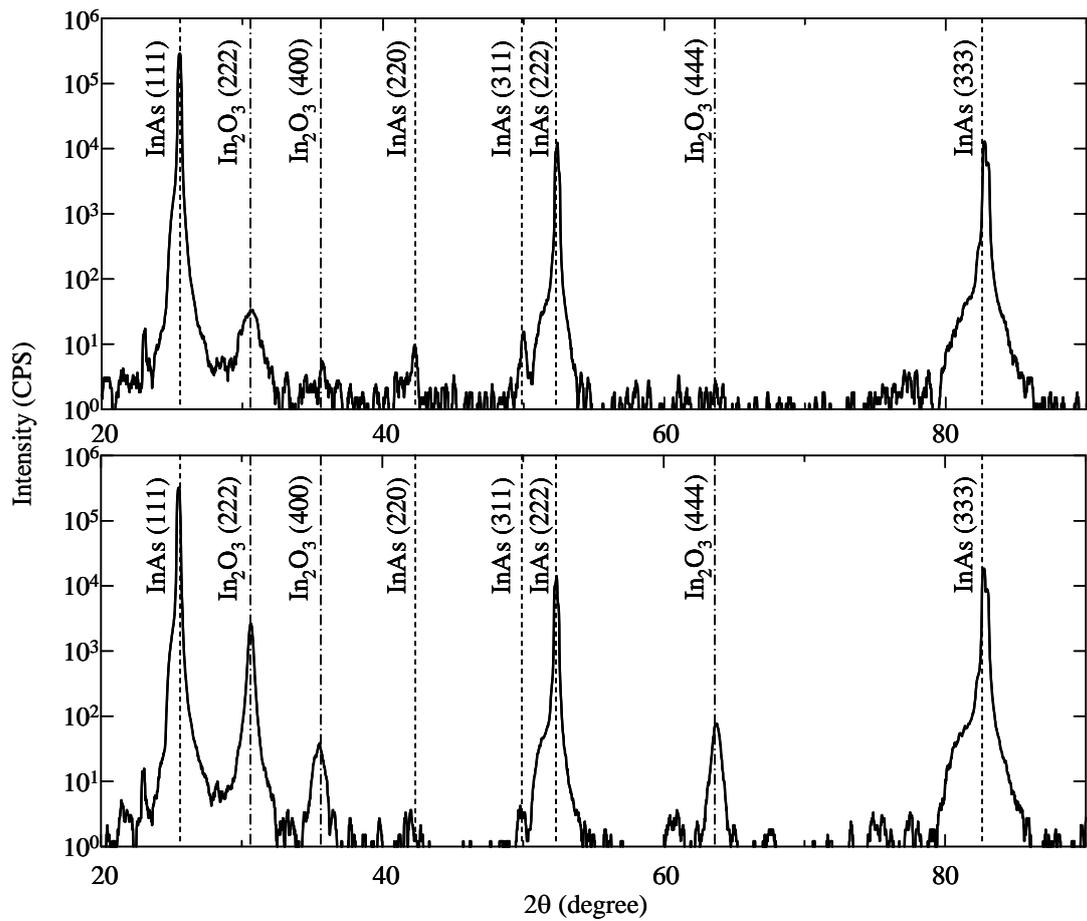


図 3-15 InAs{111}B基板上へのInAs結晶成長層のX線回折パターン.
基板温度 300°C(上段), 400°C(下段).

成長初期の結晶状態を調べるため、基板温度300°Cで成長させた試料についてTEMによる断面観察を行った。図3-16は成長界面の断面像である。また、さらに基板と成長層の界面を拡大した断面像を図3-17に示す。均一で欠陥のない

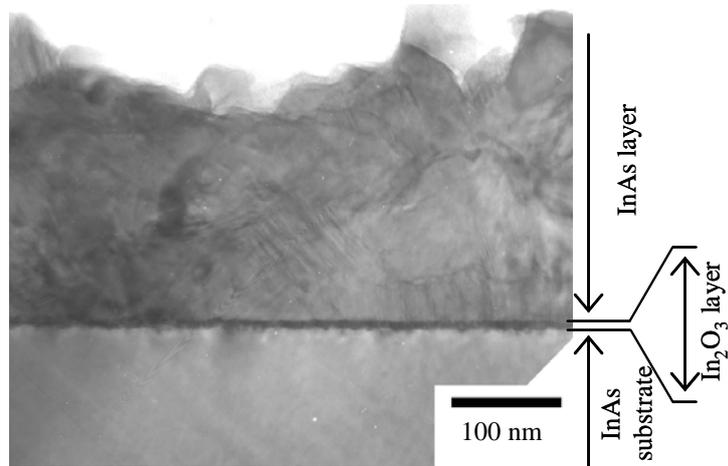


図3-16 基板温度300°Cで成長させたInAs成長層の断面TEM像。

基板に対して、成長層側は線状の欠陥や大小異なる大きさの結晶粒が凝集した様な像が観察された。これは成長層が多結晶化していることを示している。また、欠陥の現れ方が図3-7に示したGaAs上のInAs

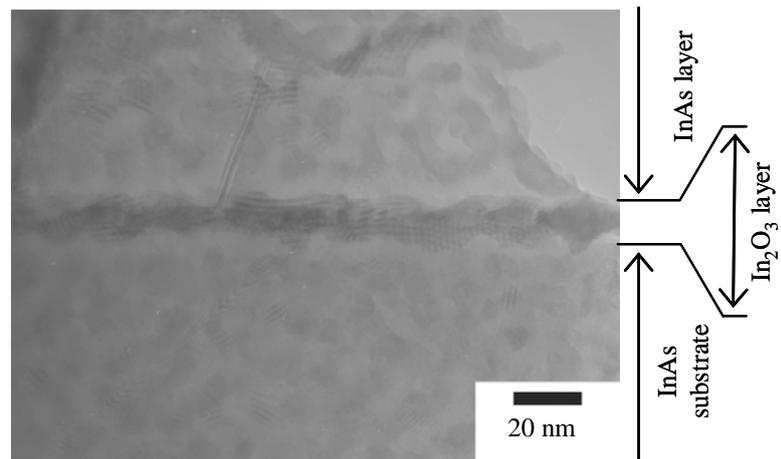


図3-17 基板温度300°Cで成長させたInAs成長層と基板の界面の拡大像。

層とは異なり、方向性のない欠陥が多数観察された。さらに成長層と基板の界面に黒い帯状の層が存在した。これがX線回折に現れたIn₂O₃層であると予想される。In₂O₃層は10nm程度と非常に薄いInAs層がIn₂O₃層上に成長し、InAsとIn₂O₃の格子不整合率が67%と大きいために島状になったと考えられる。

3-4 まとめ

本章では HWE 法を用いて $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶成長を行うための基礎実験として GaAs と InAs 基板上へ InAs 結晶成長を行った。結果を以下にまとめる。

[1] GaAs {100} 基板上へ InAs 結晶を成長させた結果,

(1) 成長時間を長くするほど InAs 結晶の膜厚は増加したが、成長速度は一定ではなかった。

(2) InAs と GaAs の間の格子不整合率が約 7% と大きいため成長結晶は三次元的な島状成長をした。

(3) 成長時間が 3 時間、4 時間、5 時間の成長結晶は多結晶化した。一方、成長時間が 2 時間の成長結晶は InAs (200), (400) の回折ピークが非常に強く現れており、基板との配向性が非常に良かった。

[2] InAs {100} 基板上へ InAs 結晶を成長させた結果,

(1) InAs 結晶は GaAs 基板上への成長と同様に三次元的な島状成長をした。

(2) In ソース温度を高くした方が輻射熱の影響により成長表面が丸みを帯びた島になった。成長表面温度を上げることで表面拡散が促進し、表面モホロジーが向上すると言える。

[3] InAs {111}B 基板上へ InAs 結晶を成長させた結果,

(1) InAs {100} 基板上への成長と同様に、InAs 結晶は三次元的な島状成長をした。

(2) 断面 TEM 観察により成長層と基板の間に薄い層が観察された。XRD 測定により In_2O_3 が存在することが示された。

以上より、HWE 法による GaAs 基板及び InAs 基板上への InAs 結晶成長が可能であることがわかった。しかし、GaAs 基板上への成長では InAs 結晶が多結晶化し、InAs 基板上への成長では In の酸化物が成長結晶中に形成された。より高品質な層の成長には精密なソース源の温度制御や、最適な基板温度の決定、真空状態の改良が重要である。

参考文献

- [1] 佐藤 実, 静岡大学修士論文 (1998)
“ホットウォール法による InAsSb 結晶成長”.
- [2] 大場宣幸, 静岡大学修士論文 (2000)
“ホットウォール法による InAs 結晶成長”.
- [3] 日本金属学会編 金属物性基礎講座 結晶成長 206-222
- [4] H. Seki and A. Koukitu, *J. Cryst. Growth* **74** (1986) 172-180
“Thermodynamic analysis of metalorganic vapor phase epitaxy of III -V alloy semiconductor”.
- [5] H. Seki and A. Koukitu, *J. Cryst. Growth* **78** (1986) 342-352
“Thermodynamic analysis of molecular beam epitaxy of III-V semiconductor”.
- [6] H. Seki and A. Koukitu, *J. Cryst. Growth* **98** (1989) 118-126
“Solid composition of alloy semiconductors grown by MOVPE, MBE, VPE and ALE”.
- [7] K. Sakamoto, T. Sakamoto, S. Nagano, G. Hashiguchi, K. Kunikoshi and Y. Bando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) 666-670
“Reflection high-energy electron diffraction intensity oscillations during $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ MBE growth on Si(001) substrate”.
- [8] H. Takasugi, M. Kawabe and Y. Bando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L584-L586
“Initial growth and dislocation accommodation of GaAs on Si(100) by molecular beam epitaxy”.
- [9] S. M. Koch, S. J. Ronsner, R. Hull, G. W. Yoffe and J. S. Harris, *J. Cryst. Growth* **81** (1987) 205-213
“The growth of GaAs on Si by MBE”.
- [10] 野村卓志, 静岡大学博士論文 (1990)
“分子線エピタキシ法による III-V 族半導体ヘテロ成長過程の研究”.

第4章 InAs_xSb_{1-x} 結晶直接成長

本章ではホットウォール法を用いて InAs {100} 及び GaAs {100} 基板上に InAs_xSb_{1-x} 結晶を直接成長させた。電子顕微鏡を用いて結晶の表面モホロジーの観察を，X線回折装置を用いて結晶性の評価を，電子線回折装置を用いて結晶構造を，ラマン散乱測定によるフォノン振動モードの組成比依存性を，ホール効果測定装置を用いて電気的特性の評価を行った。

4-1 InAs 基板上への InAs_xSb_{1-x} 結晶直接成長

4-1-1 三元混晶成長用ホットウォール装置

図4-1に成長用アンブルとヒータの配置図を示す。3章での二元用ヒータの配置とは多少異なり，ガラスウールによるヒータの保護をやめ，ヒータを完全にステンレス管で覆う構造とした。ガラスウール内の残留ガスの発生を無くすことで，成長中に酸化しないようにした。ハロゲンランプによる間接加熱を補助ヒータとし，代わりに基板に接触させた銅ブロックを加熱することで基板を加熱する直接加熱へ切り替えた。

基板温度を銅ブロックの温度とすることで，ハロゲンランプによる加熱よりも正確な基板温度測定・制御が可能となった。ソース部の加熱では二元用ヒータと同様に抵抗加熱による独立温度制御を行い，蒸気圧の低い原料順に上から In, Sb, As を配置した。基板には InAs {100} ウェハを正方形に切り出したものをアセトン，エタノールによる脱脂洗浄後，乾燥させ HWE 装置内に配置した。

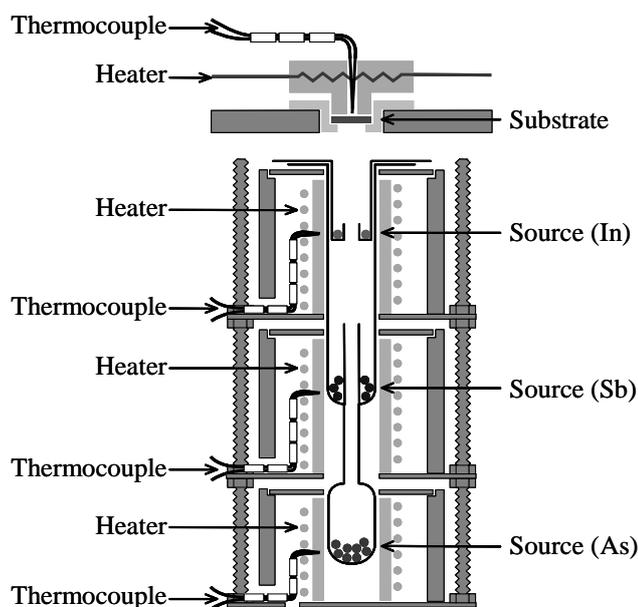


図4-1 三元混晶成長用アンブルとヒータの配置図。

4-1-2 基板温度の効果

基板温度を 300, 400, 450°Cと変化させ, In ソース温度を 680°C, Sb ソース温度を 470°C, As ソース温度を 300°Cとして, $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶成長を 2 時間行った. InAs 結晶の成長において基板温度 300°Cと 400°Cでは大きな変化が無かったことから, 今回さらに 50°C上昇させ 450°Cでの成長も行った. 図 4-2 にそれぞれのソース温度による蒸気圧曲線を示す[1].

それぞれの蒸気圧は, In が $2.2 \times 10^{-3} \text{Pa}$, Sb が $1.1 \times 10^{-1} \text{Pa}$, As が $4.6 \times 10^0 \text{Pa}$ である. InAs 基板との格子不整合が大きくなる高 As 組成の $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ を成長させるために, As 蒸気圧が Sb 蒸気圧に比べ十分大きくなる温度を選択した. また, In の蒸気圧に比べ, Sb と As の蒸気圧を十分高くし, V 族過剰雰囲気中の成長とした.

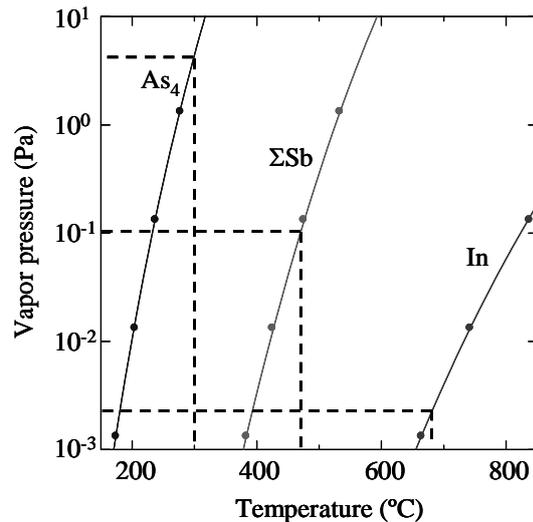
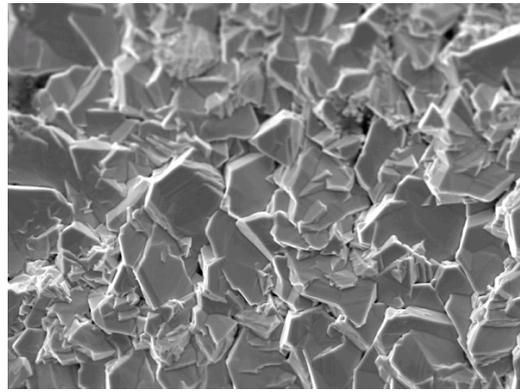
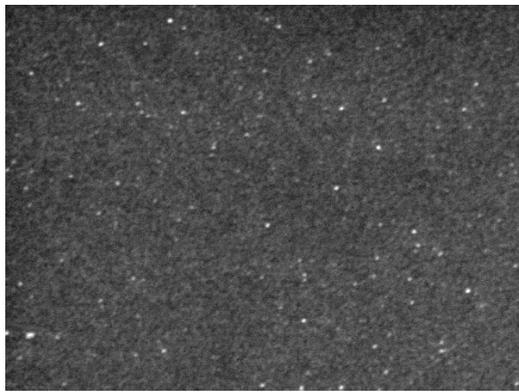


図4-2 In, Sb, Asの蒸気圧曲線と実験に用いた蒸気圧.

図 4-3 (a)-(c) は基板温度 300°C, 400°C, 450°Cで成長させた試料を SEM 及び AFM により観察した表面像である. 基板温度 300°Cの時には $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ は成長せず, 基板表面に原料が析出したような状態となった. EDS による組成分析の結果, 析出物は Sb であることがわかった. 基板温度が低いためにソース部から飛来してきた Sb 原子は In と結合せずにそのまま成長表面に付着し析出した. 一方, 基板温度 400°C, 450°Cでは基板上に成長層を確認できた. 図 4-3 (b), (c)に示す SEM 像ではどちらも小さな島が集まった形状に見える. AFM 像では, その島がはっきりと観察できた. しかし, それぞれの最大高低差が 400°Cの時には約 25nm, 450°Cの時には 69nm と 2 倍以上の差があった. それぞれの膜厚は表面形状測定装置による測定から約 0.1 μm であった. 基板温度 400°Cの試料は小さな島が隙間を埋めながら成長したため平坦性が良くなった. しかし, 基板温度を 450°Cに高くすると, 島のサイズが大きくなり, 隙間との高低差が大きくなるため, 平坦性が悪くなった.

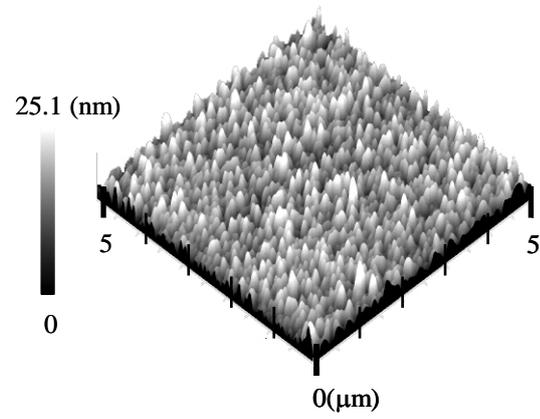


(a) 50 μm

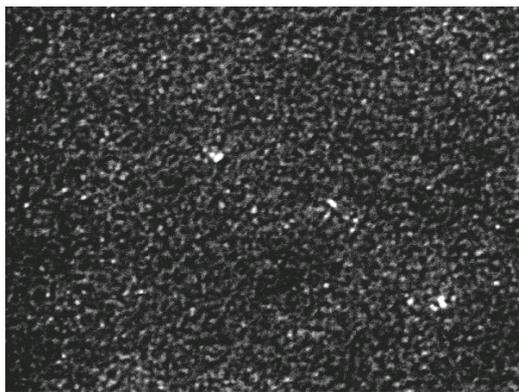


5 μm

(b)

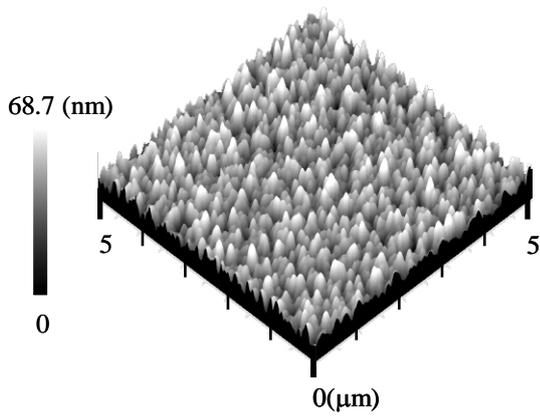


0(μm)



5 μm

(c)



0(μm)

図4-3 Inソース温度680°C, Sbソース温度470°C, Asソース温度300°Cで, InAs{100}基板上に基板温度を変化させて成長させた成長層の表面SEM・AFM像. 基板温度 (a)300°C, (b)400°C, (c)450°C.

図 4-4 に基板温度 400°C と 450°C の試料の XRD 測定結果を示す。 $2\theta = 56.8, 61.1^\circ$ の位置が InSb(400), InAs(400) のピークが現れる回折角度であり, その間に InAsSb(400) の回折ピークが現れるはずである。しかし, 400°C, 450°C の試料共に InAs(400) のピークしか観察できなかつた。基板が InAs{100} 基板であることから, このピークは主に基板からの回折である。また, 他に回折ピークが無いことから, 成長層は InAsSb ではなく, InAs の結晶であったと言える。このことから, Sb ソースは蒸発しているが成長層中には混晶となるほど取り込まれなかつたことがわかつた。蒸気圧比 P_{Sb}/P_{As} が 2.4×10^{-2} と非常に小さいために, 成長雰囲気中の Sb 濃度が As 濃度に比べて小さく, 成長層中に Sb が取り込まれなかつたためである。

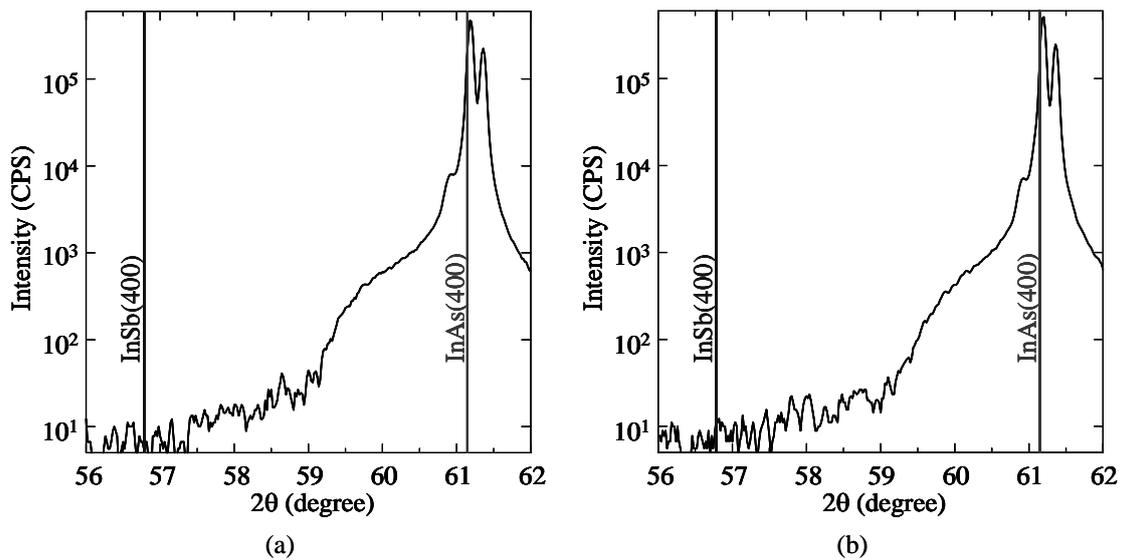


図4-4 Inソース温度680°C, Sbソース温度470°C, Asソース温度300°Cの条件下でInAs{100}基板上に基板温度を変化させて成長させた成長層のXRDパターン。基板温度 (a)400°C, (b)450°C。

4-1-3 Sb ソース温度の効果

4-1-2 で使用した成長条件では Sb 蒸気圧に比べ As 蒸気圧が高すぎたために成長層中に Sb が取り込まれなかつた。そこで, Sb ソース温度を 440°C, 470°C, 500°C と変化させて実験を行った。また, 表面での表面拡散を活性化させるために In ソース温度を 680°C から 700°C へ上昇させ, 輻射熱の影響を強くし成長表面温度を高くした。その

他の条件として、基板温度は 450°C、As 温度は 300°C、成長時間は 2 時間とし実験を行った。各 Sb ソース温度での蒸気圧比 $P_{\text{Sb}}/P_{\text{As}}$ は 0.6×10^{-2} (440°C) , 2.4×10^{-2} (470°C) , 8.6×10^{-2} (500°C) である。

それぞれの試料の膜厚は Sb ソース温度 440°C, 470°C, 500°C の順に 0.16, 0.11, 0.17 μm であり、In ソース温度がすべて同じ温度であるため、大きな違いはなかった。また、Sb 温度が 470°C の試料は 4-1-2 の試料と同じ膜厚であった。In ソース温度を 680°C から 700°C へ高くしたにもかかわらず、膜厚に違いが無かった。これは、In ソース温度 680°C と 700°C の時の In 蒸気圧は、それぞれ 0.2×10^{-2} Pa, 0.4×10^{-2} Pa であり、20°C の差では大きな差が無いためである。

図 4-5(a)-(c) にそれぞれの試料の表面 SEM・AFM 像を示す。SEM 像から小さな島が集まっている様子が観察されたが、AFM 像ではそれぞれの島の大きさに違いがあることがわかった。それぞれの最大高低差は約 106nm (440°C) , 108nm (470°C) , 34nm (500°C) であり、Sb ソース温度が 440°C, 470°C の時には大きな違いが無いのに対し、500°C では約 1/3 と小さくなっていた。一般に III 族原子と Sb 原子の結合の方が III 族原子と As 原子の結合に比べ結合力が弱いので、Sb 濃度が増加するほど成長表面での表面拡散が活性化される。Sb ソース温度を上げることで Sb 原子が成長層中により多く取り込まれ、表面の平坦性を向上させたと考えられる。また、Sb には平坦性を向上させる効果があり、特に GaAs 基板上への InSb 結晶の成長では格子不整合率が 14% と非常に大きいにもかかわらず平坦な膜が比較的容易に成長させることができると報告されている [2, 3]。

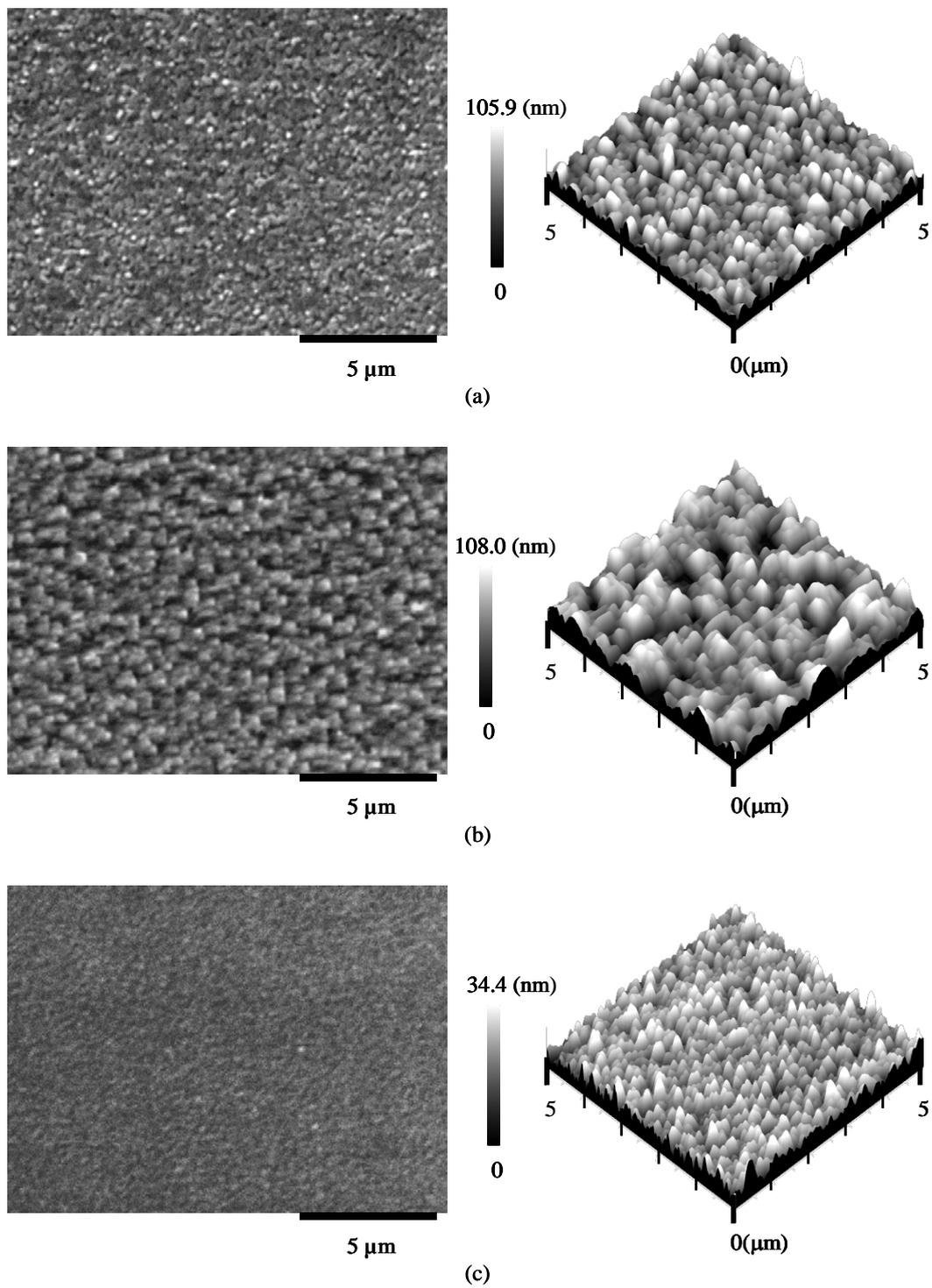
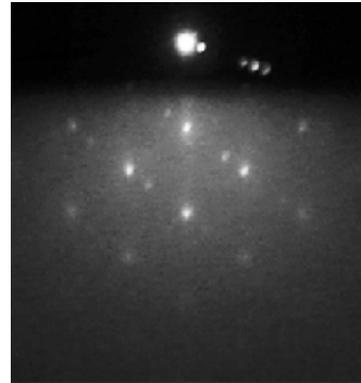


図4-5 基板温度450°C, Inソース温度700°C, Asソース温度300°Cの条件下でInAs{100}基板上にSbソース温度を変化させて成長させた成長層の表面SEM・AFM像.
Sbソース温度 (a)440°C, (b)470°C, (c)500°C.

それぞれの成長層表面の RHEED パターンを 図 4-6(a)-(c)に示す. どの回折パターンもスポット状であるが, Sb ソース温度 500°Cの(c)のパターンはわずかながらスポットが横に伸びており, リング状になりかけている. これは, Sb ソース温度 500°Cの試料は表面の平坦性が良かったものの, 多結晶化しかけていることを示しており, 配向性が他の試料に比べて悪いことがわかった. Sb ソース温度を高くすることでV族の濃度がIII族の濃度に比べ大きくなりすぎたために結晶性が悪くなったと思われる. 一方, Sb ソース温度が 470°Cの回折パターンはスポットが縦に伸びており, ストリーク状に近づいている. これは, 他の成長層に比べ配向性と平坦性が良いことを示している. また, 図 4-6(a)の回折パターンには双晶のスポットが見られることから, Sb ソース温度 440°Cの試料には双晶が発生していることがわかった.

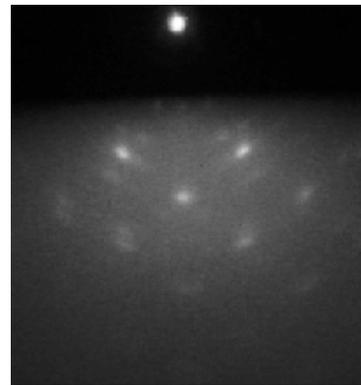
図 4-7(a)は結晶中に一番多く Sb が取り込まれたと考えられる Sb ソース温度 500°Cの試料の XRD 測定結果である. InAs 基板上への InAs 結晶成長の時と同様に InAs(200), (400)と $\text{In}_2\text{O}_3(400)$ の回折ピークが観察された. これは, In の酸化物である In_2O_3 が成長層中に存在することを示している. 3-3-2 において InAs 成長層が島状成長したように, この試料が島状成長し



(a)



(b)



(c)

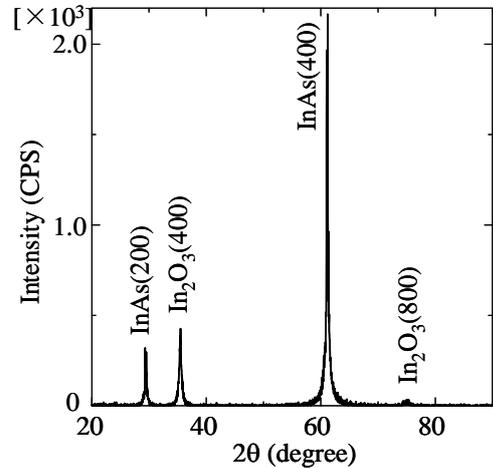
図4-6 基板温度450°C, Inソース温度700°C, Asソース温度300°Cの条件下でInAs{100}基板上にSbソース温度を変化させて成長させた成長層のRHEEDパターン. Sbソース温度 (a)440°C, (b)470°C, (c)500°C

た原因であると考えられる。InAsSb(400)の回折ピークが現れる $2\theta = 56\sim 62^\circ$ の部分を拡大した回折パターンを図4-7(b)に示す。61°付近に3本の回折ピークが観察された。

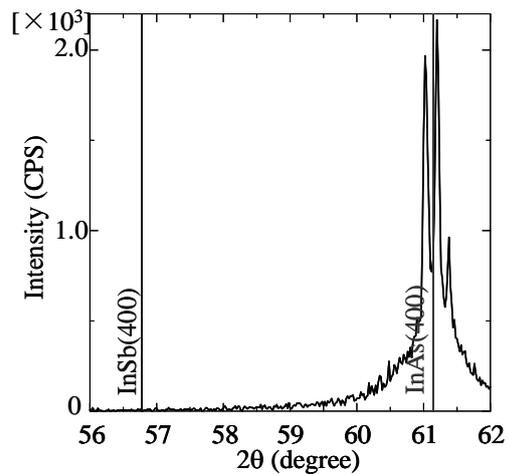
61.1°が InAs(400)の回折ピークが現れる位置であることから、高角度側に現れている2本の回折ピークは基板である InAs(400)の $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ からの回折ピークである。また低角度側に現れた回折ピークは成長層である InAsSb(400)の $K\alpha_1$ 回折ピークである。

InAs 基板の回折ピークと違い $K\alpha_2$ ピークが存在しないが、これは成長層の結晶性が悪く $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ ピークが分かれなかった、もしくは基板の InAs(400) $K\alpha_1$ 回折ピークと重なってしまったためである。InAsSb(400)の回折ピークと InAs(400)の回折ピークが約 0.2° ずれていることから、ベガード則を用いて、 $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 成長層の As 組成(x)を計算すると、 $x = 0.96$ となった。

Sb ソース温度 500°C 、As ソース温度を 300°C とすることで $\text{InAs}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}$ 結晶を成長できた。本実験で使用した HWE 装置により InAsSb 結晶成長が可能であることが示された。



(a)



(b)

図4-7 基板温度 450°C 、Inソース温度 700°C 、Asソース温度 300°C の条件下でInAs{100}基板上にSbソース温度 500°C で成長させた試料のXRDパターン。

(a) $2\theta = 20\sim 90^\circ$ 、(b)InAsSb(400)の回折ピークが現れる範囲。

4-1-4 As ソース温度制御による組成制御

4-1-3 では Sb ソース温度を 500°C まで上昇させることにより $\text{InAs}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}$ 結晶を成長できた。低 As 組成の $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶を成長するためには、更に Sb ソース温度を上げる必要がある。しかし、V 族原料が過剰すぎる条件では結晶性が悪くなる結果が得られていることから、これ以上の Sb ソース温度の上昇は行わない方が良いと判断した。そこで As ソース温度制御による $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の組成制御を試みた。

成長用のアンプルとして図 4-1 に示した三元化合物用成長アンプルを使用した。原料は、アンプルの上段から蒸気圧の低い順に In, Sb, As と配置した。基板には $\text{InAs}\{100\}$ ウェハを 8mm × 8mm の正方形に切り出したものを使用した。基板はアセトン、エタノールによる脱脂洗浄、 $20\text{H}_2\text{SO}_4 : 1\text{H}_2\text{O}_2 : 1\text{H}_2\text{O}$ 溶液によるエッチング、イオン交換水による洗浄、 N_2 ガスによる乾燥の後、HWE 装置に配置した。

基板温度を 500°C、In ソース温度は成長表面での表面拡散を活性化させるために 750°C と 4-1-3 よりもさらに 50°C 上昇させた。また、Sb ソース温度は 4-1-3 において最も電子線回折パターンが良かった 470°C とした。Sb ソース温度が 470°C の条件では As ソース温度 300°C において $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶ではなく InAs 結晶が成長した。そのため As ソース温度は、300°C よりも低い温度に設定する必要がある。そこで 220, 230, 240, 250, 255, 260°C と As ソース温度を変化させて $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の As 組成の制御を試みた。図 4-8 にそれぞれの原料の蒸気圧曲線を示す[1]。それぞれの温度における蒸気圧は、In が約 $1.7 \times 10^2 \text{Pa}$ 、Sb が約 $1.1 \times 10^1 \text{Pa}$ 、As が約 $4.1 \times 10^{-2} \sim 5.1 \times 10^{-1} \text{Pa}$ となっている。As ソース温度を 220°C から 280°C にすることで蒸気圧に約 12 倍の違いができる。また、図 4-9 に蒸気圧から計算した供給原料の V/III 比と As ソース温度の関係を示す。V/III 比が常に 1 以上であることから、今回の成長条件が気相成長では一般的な V 族過剰雰囲気中での成長となっていることがわかる。成長時間は 2 時間とし、図 2-10 (b) に示した原料のサーマルクリーニングを行うプログラムを用いて成長を行った。

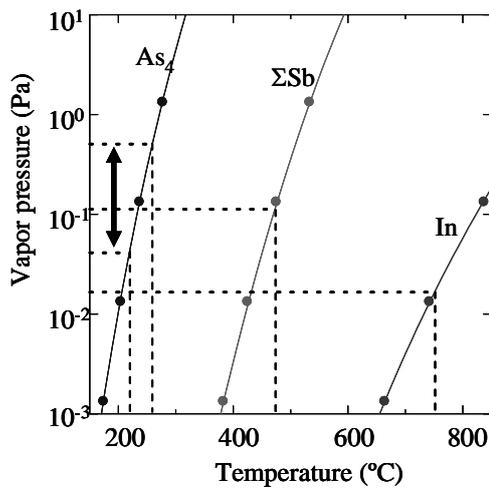


図 4-8 In, Sb, Asの蒸気圧曲線と実験に用いた蒸気圧。

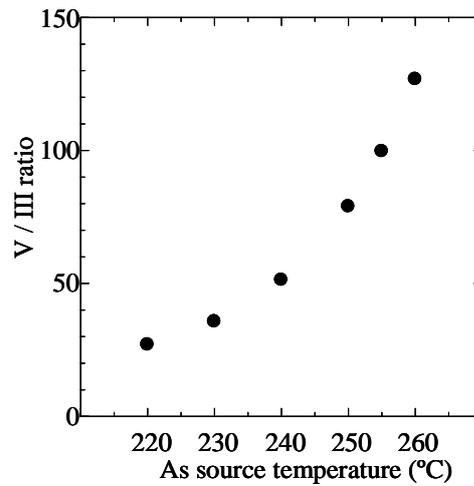


図 4-9 供給原料のV/III比とAsソース温度の関係。

XRD 測定から得られた回折ピークを図 4-10(a), (b)に示す. 30° , 61° 付近に現れた回折ピークは基板の InAs(200), (400)ピークである. その左側に現れた回折ピークが成長層である $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の回折ピークである. それ以外に現れた 35° , 75° 付近の回折ピークは In の酸化物の In_2O_3 (400), (800)ピークであり, 成長層中に In の酸化物が形成されていることを示している. しかし, $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$, In_2O_3 共に(100)に準ずる回折ピークのみが現れており, 成長層と酸化物が多結晶ではなく単結晶であることがわかった. 図 4-10(b)は(a)の $56\sim 62^\circ$ の範囲をより詳細に測定した結果である. 56.8° , 61.1° はそれぞれ InSb(400), InAs(400)の回折ピークが現れる位置であり, 成長層からの回折ピークすべてがこの間に現れたことから, $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶が成長したことが確認できた. また, As ソース温度が上がるにつれて, $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ からの回折ピークが高角度側に移動していく結果が得られた. これは, 成長層中の As 組成が増加していることを示しており, As ソース温度を上げることにより成長層の As 組成を増加させることができることを示している. 回折ピークの現れた角度からベガード則を用いて $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 成長層の As 組成(x)を計算した結果, $x = 0.05$ (220°C), 0.06 (230°C), 0.12 (240°C), 0.3 (250°C), 0.57 (255°C), 0.66 (260°C)であった. As 組成(x)とそれぞれの温度での As 蒸気圧との関係を図 4-11 に示す. 点線は As 組成(x)を As 蒸気圧 P_{As} の

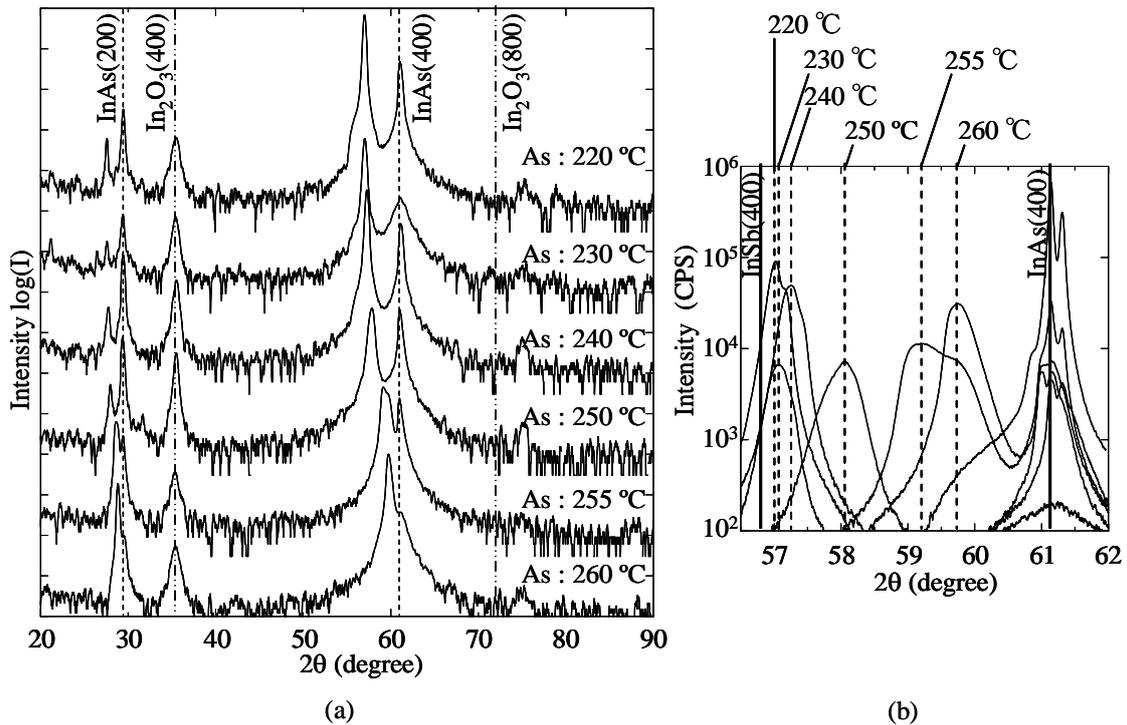


図 4-10 InAs{100}基板上へ基板温度500°C, Inソース温度750°C, Sbソース温度470°Cとし, Asソース温度を220~260°Cで変化させた試料のXRDパターンの変化.
(a)2θ = 20~90°, (b)2θ = 56~62°.

関係を最小二乗法でフィッティングした直線であり, $x=1.3 \times P_{As}$ となっている. As 組成(x)は As 蒸気圧に対してほぼ線形に変化している. このことから, As ソース温度を変化させ, As 蒸気圧を制御することで比較的容易に $InAs_xSb_{1-x}$ の As 組成を制御できることがわかった.

図 4-12 に表面形状測定装置により測定した成長層厚から求めた成長速度と As 温度の関係を示す. As ソース温度が高くなると成長速度が減少する傾向があった. 図 4-13 は成長速度と V/Ⅲ比の関係である. V/Ⅲ比は In 及び Sb ソース温度が一定であるために As ソース温度によって決まる. As ソース温度を上げることにより V/Ⅲ比は大きくなり, 成長速度は低下していた. 一般にⅢ-V族化合物半導体の気相成長において, $V/Ⅲ < 1$ の条件下では, Ⅲ族元素の平衡分圧が非常に小さく成長雰囲気中にほとんど存在しないため, 供給されたⅢ族原料はほとんど析出する. そのため, Ⅲ族の供給量が成長速度を決定していると言われている[4-7]. しかし, 本実験ではⅢ族供給源

である In ソースの温度は 750°C に固定していることから In 供給量の変化はない。As 温度が低いほど Sb リッチの結晶が成長するので、As リッチな $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶に比べ、Sb リッチな $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の成長速度が速いことがわかった。As の方が Sb よりも蒸気圧が高いために、成長層に取り込まれた後の再蒸発が As の方が Sb よりも活発である。そのため、成長層の As 組成 (x) の増加は、成長層からの As 再蒸発量の増加をもたらす。その結果、As ソース温度が低いときに比べ、As ソース温度が高い方が、再蒸発が活発となり、成長速度の減少につながった。また、過剰な As 原子が In の成長表面への到達を抑制していることも考えられる。

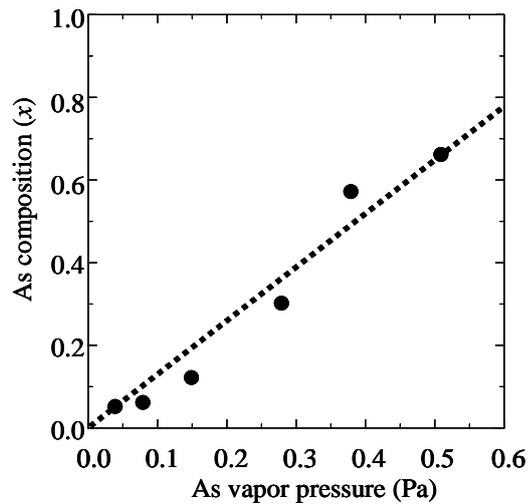


図 4-11 As組成とAs蒸気圧の関係。

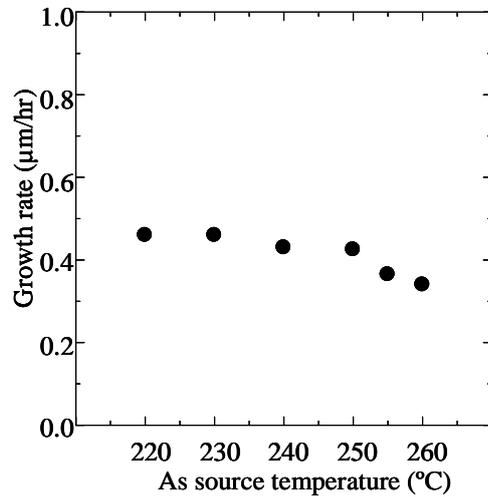


図 4-12 成長速度とAsソース温度の関係。

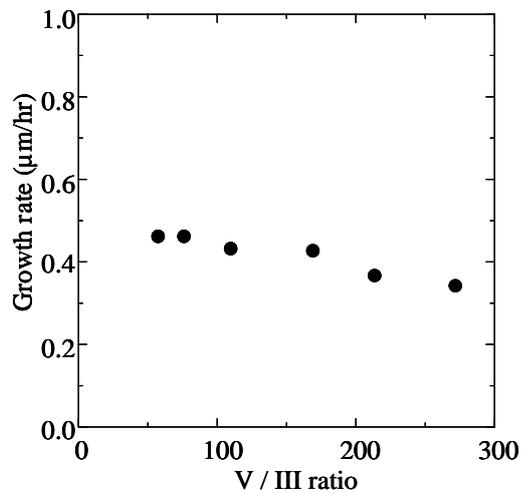


図 4-13 成長速度と供給原料V/III比の関係。

SEMによる表面モロロジー観察の結果を図4-14(a)-(f)に示す。どの成長層も、平坦な二次元的な層状成長をしていなかった。その中でも、Asソース温度が220°Cの成長層は他の成長層に比べ、二次元的な島状の成長をしていた。Asソース温度が230°C, 240°C, 250°Cと高くなるにつれて大きな島が密集した形態の表面に変化した。さらに、Asソース温度を255°C, 260°Cと上げると、島のサイズが小さくなり、島と島の凝縮が起こらず、一つ一つの島が独立して存在する形状となった。そのため平坦性が悪くなった。成長層が層状ではなく島状成長した原因は二つ考えられる。一つ目は、InAs基板と $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 成長層の格子不整合である。図4-15に格子不整合率とAsソース温度の関係を示す。X線回折角度から求めた成長層の格子定数とInAs基板の格子定数から格子不整合率を計算した。Asソース温度が上がるほど、成長層のAs組成が増加するため、成長層の格子定数はInAsの格子定数に近づき、格子不整合は小さくなる。図4-14の結果も考慮すると格子不整合率が大きくなるほど島のサイズが大きくなっていることがわかる。実際、SiGe/Si[8], GaAs/Si[9, 10], GaAs/GaP[11]などの数%の格子不整合率を持つ化合物半導体のヘテロ成長において、成長初期過程に三次元的核成長が報告されている。そのため、基板と成長層の格子不整合が島状成長の原因であると言える。二つ目の原因は、Inの酸化物の存在である。図4-10(a)に示した回折ピークからはInの酸化物である In_2O_3 の(400), (800)からの回折が確認された。 In_2O_3 はジックブレンド構造ではないが立方晶系の結晶構造を持つことから、成長層には基板と配向性の良い In_2O_3 が存在していることがわかる。しかし、 In_2O_3 の格子定数は10.1Åであることから、基板との格子不整合率は67%と非常に大きい。このことから、 In_2O_3 は島状に成長している可能性が高い。島状に成長した In_2O_3 が $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の成長に大きく影響を与えていると考えられる。

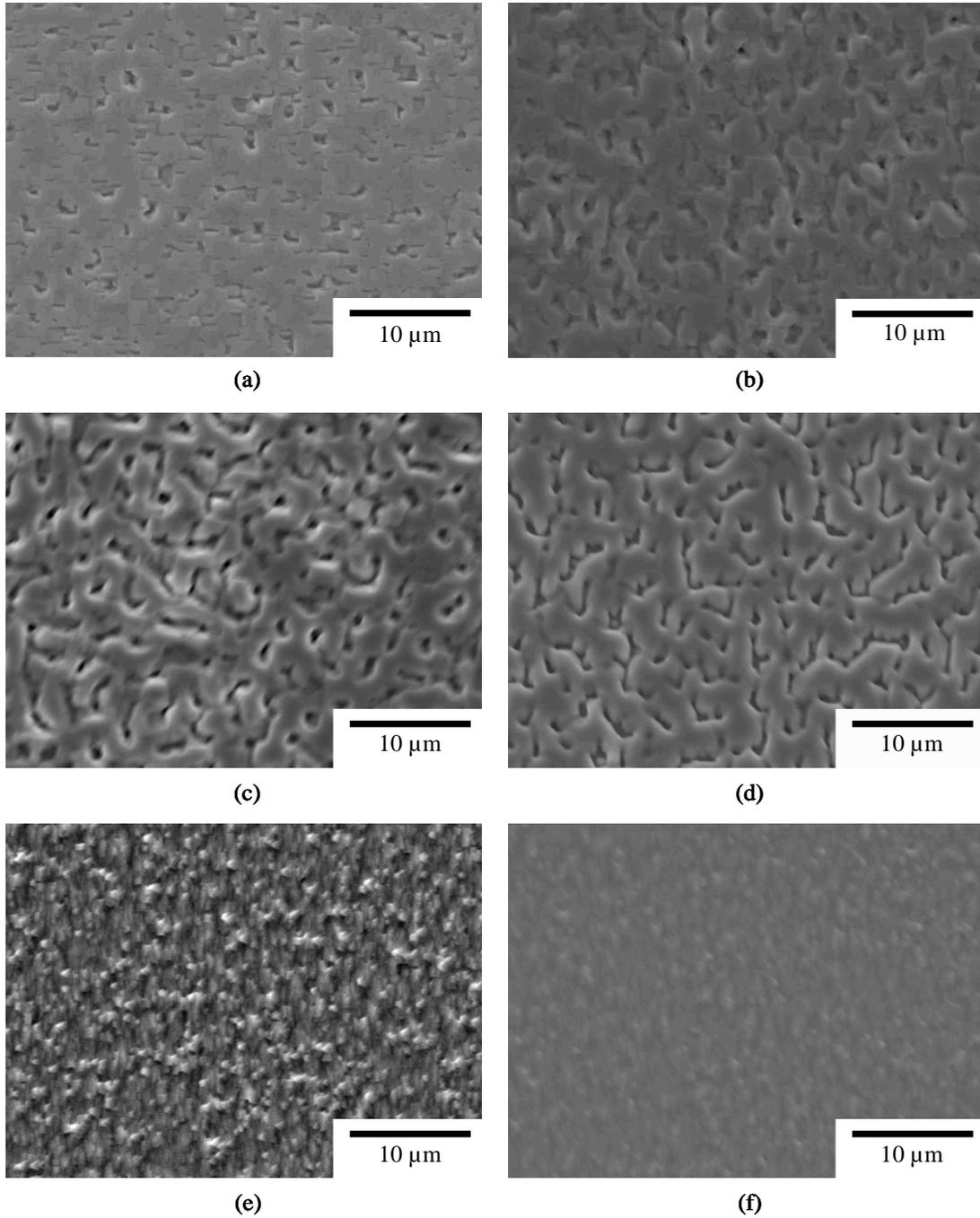


図 4-14 InAs{100}基板上へ基板温度500°C, Inソース温度750°C, Sbソース温度470°Cとし, Asソース温度を220~260°Cで変化させた試料の表面モロロジーの変化. Asソース温度 (a)220°C, (b)230°C, (c)240°C, (d)250°C, (e)255°C, (f)260°C.

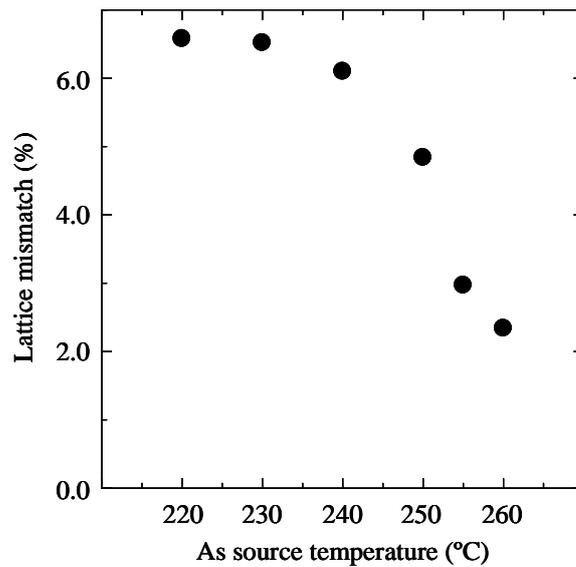


図 4-15 InAs{100}基板上へ基板温度500°C, Inソース温度750°C, Sbソース温度470°Cとし, Asソース温度を220~260°Cで変化させた試料の格子不整合率とAsソース温度の関係.

4-2 GaAs 基板上への InAs_xSb_{1-x} 結晶直接成長

4-2-1 成長条件

InAs 基板上への成長と同様に, 成長用のアンブルとして図 4-1 に示した三元化合物用成長アンブルを使用した. 原料もアンブルの上段から蒸気圧の低い順に In, Sb, As と同様の配置をした. 基板には GaAs{100} ウェハを 8mm × 8mm の正方形に切り出したものを使用し, アセトン, エタノールによる脱脂洗浄, 65°Cの 3H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O (vol. ratio) 溶液による 90 秒間のエッチングを行った. その後, イオン交換水により洗浄, N₂ ガスで乾燥後, すぐに HWE 装置に配置した. また, GaAs 基板への In₂O₃ の成長を抑えるために, 原料である In を HCl により 30 秒間(室温)エッチングし, イオン交換水で洗浄後, N₂ ガスで乾燥し, アンブルに配置した.

基板温度 500°C, In ソース温度 780°C, Sb ソース温度 470°Cとし, As ソース温度を 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290°Cと変化させて成長を行った. それぞれの温度での蒸気圧は図 4-16 に示すように, In が約 3.6×10^{-2} Pa, Sb が約 1.1×10^{-1} Pa, As が約 $4.1 \times 10^{-2} \sim 2.7 \times 10^0$ Pa である [1]. 図 4-17 に蒸気圧から求めた V/III 比と As ソース温度の関係を示す. 気相成長では一般的な V 族過剰雰囲気中における成長となっている. 成長時間を 2 時間に固定し, 図 2-3 (b) に示したサーマルクリーニングを行うプ

プログラムを用いて $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶成長を行った。

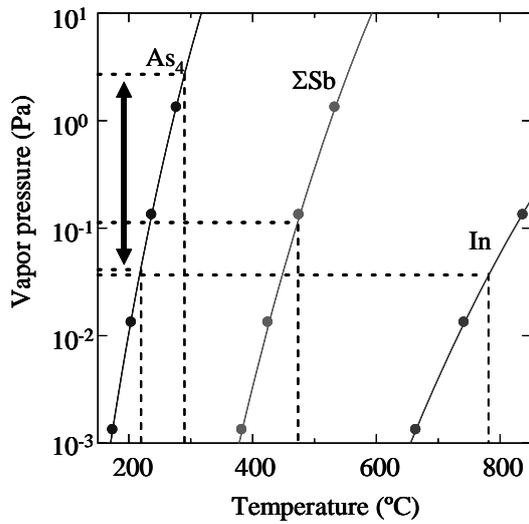


図 4-16 供給原料の蒸気圧曲線とInソース温度780°C, Sbソース温度470°C, Asソース温度220~290°Cの蒸気圧。

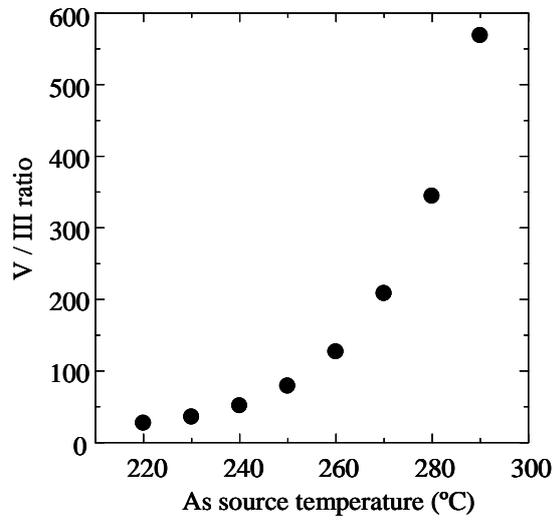


図 4-17 供給原料V/III比とAsソース温度の関係。

4-2-2 $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ の組成制御と表面モホロジー

図 4-18 に成長層の厚さから求めた成長速度と V/III 比の関係を示す。図 4-12 に示した InAs 基板上への成長速度と同様に V/III 比が増加するに従い成長速度が減少する傾向が見られた。成長結晶の As 組成の違いによる再蒸発量の違いと過剰な V 族原子による In 供給の妨げが原因と考えられる。

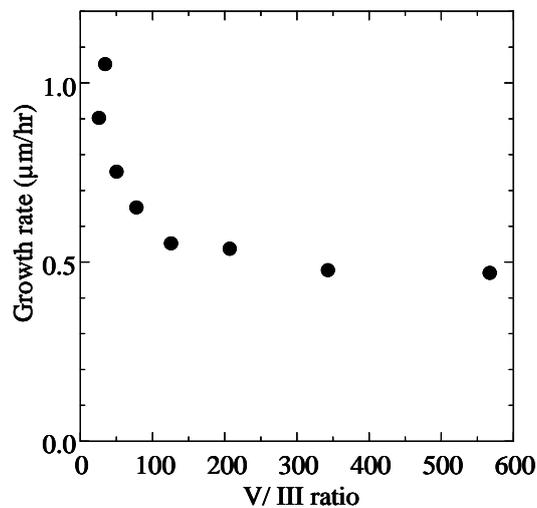


図 4-18 成長速度と供給原料V/III比の関係。

図 4-19(a)-(h)は As ソース温度を 220~290°Cに変化させた時の成長層の表面 SEM 像である。InAs_xSb_{1-x} (0≤x≤1) と GaAs 基板の格子不整合が 14.6~7.2%であることから、層状成長ではなく三次元的な成長をしていた。しかし、As ソース温度が 220°Cの表面(図 4-19(a))は、台地状の平坦な面を持った二次元的な島が凝集しているように見える。また、島の高さも大きな違いが無いために、より平坦になった。As ソース温度を 230, 240°C(図 4-19(b), (c))と上げるに従い、島の高さに差が生じ、平坦性が悪くなっていく様子が観察できた。As ソース温度が 250°C(図 4-19(d))に上がると、方形の島はその形を崩し、高さもそれぞれ異なるために、さらに平坦性が悪化した。As ソース温度を 260, 270°C(図 4-19(e), (f))に上げると乱雑な島のサイズが縮小した。さらに As ソース温度を 280, 290°C(図 4-19(g), (h))と上げると、島のサイズはさらに小さくなった。また、島の形状が乱雑なものから一定の方向に長く伸びた形状に変化した。伸びている方向が劈開面に平行であることから、〈110〉方向であることがわかった。このように As ソース温度により表面モロロジーが変化した理由には、In-As と In-Sb の結合力の差が影響していると考えられる。基板よりも成長層側の格子定数が大きいと、成長層には基板との格子不整合を無くすための圧縮歪みが生じる。成長結晶はこの歪みを緩和するために結晶中に多くの転位や欠陥を発生させたり、島状成長したりする。また、In-Sb 結合の方が In-As 結合よりも結合力が小さいため成長表面に吸着後に表面拡散し易い。そのために、As 組成の小さい、すなわち As ソース温度が低い条件においては、In-Sb 結合が多く表面拡散し易いため、頂上が平らな台地状の島が成長するが、As ソース温度が高くなるにつれ As 組成が高くなり In-As 結合が増加し表面拡散しにくくなるため、平らな面を持たない小さな島が成長した。また、組成が InSb に近いもしくは InAs に近い場合に比べて、中間の組成の InAsSb 成長の場合、As と Sb の配列が不規則になりやすく、形状の不揃いな島が多数形成された。

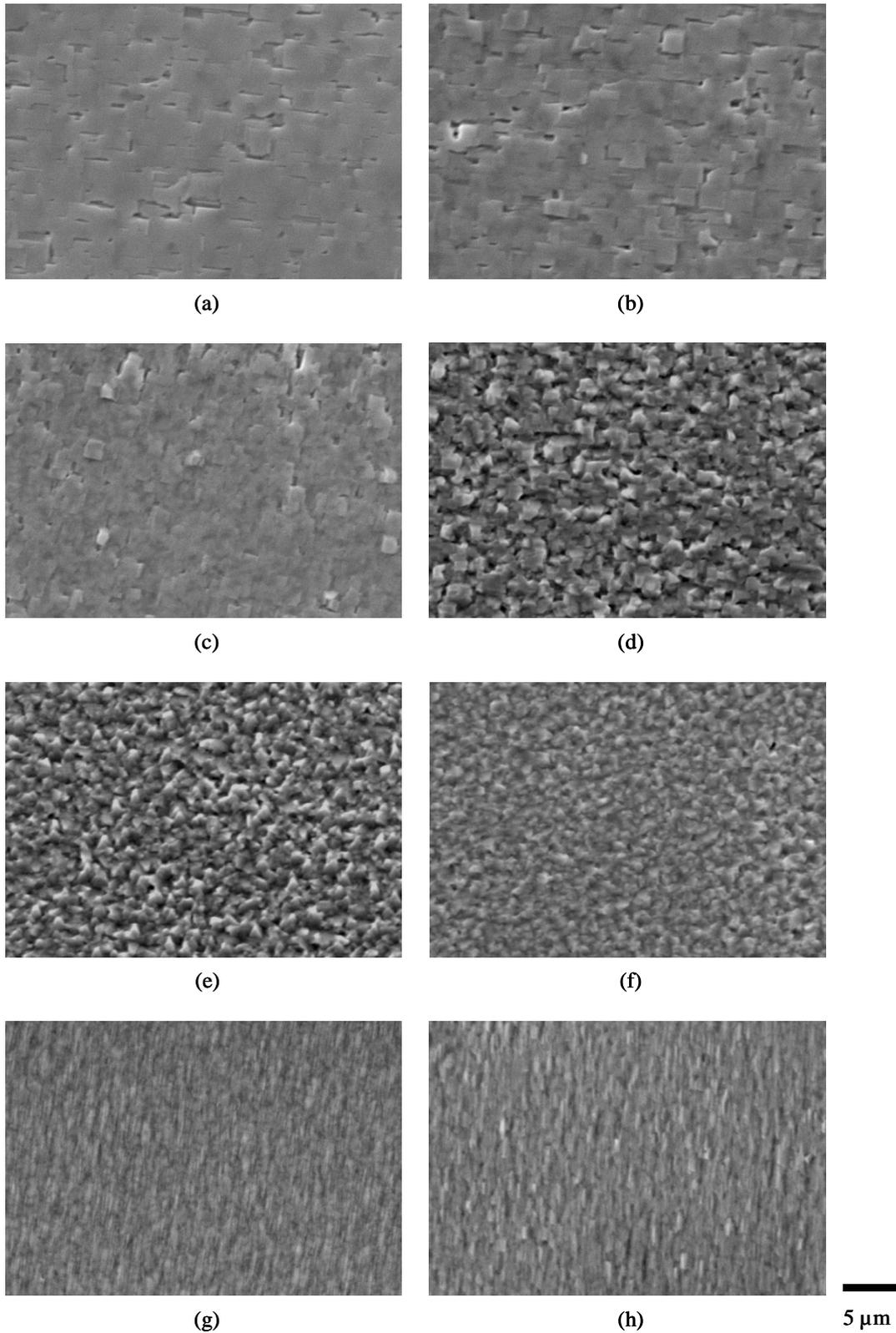
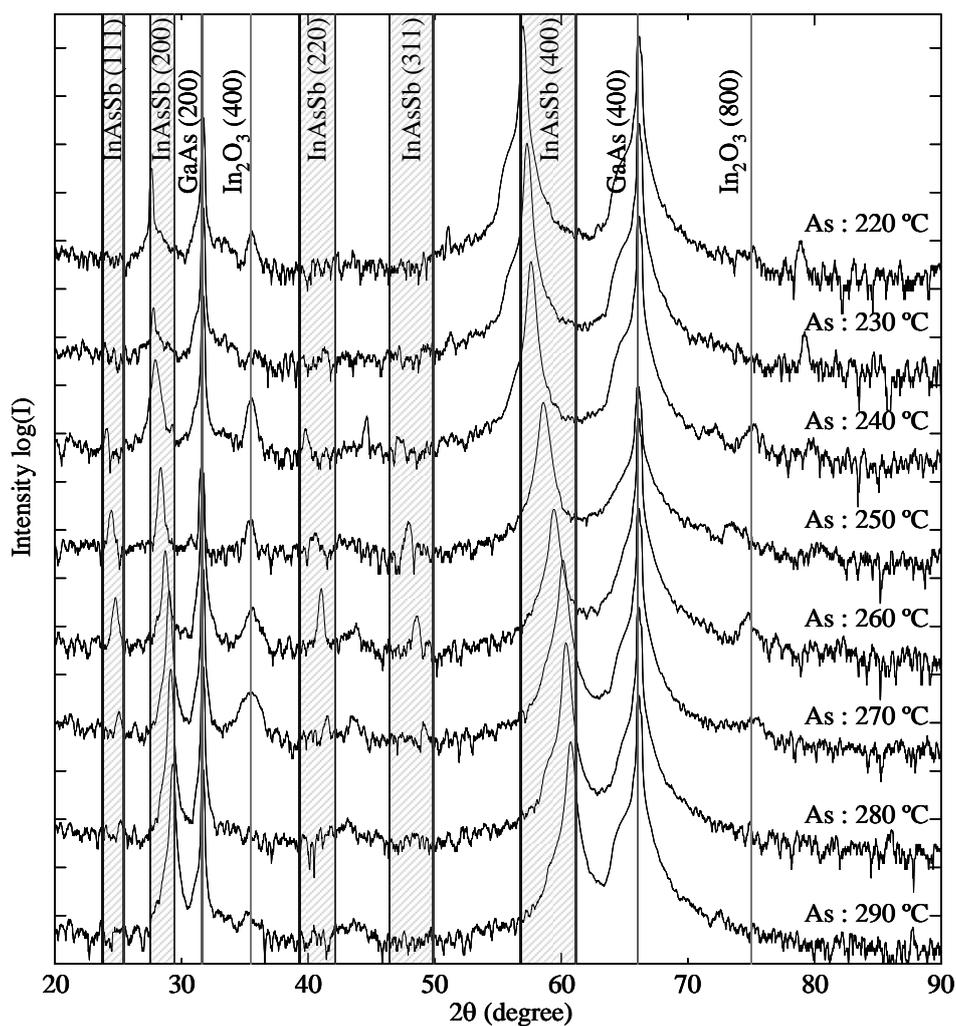


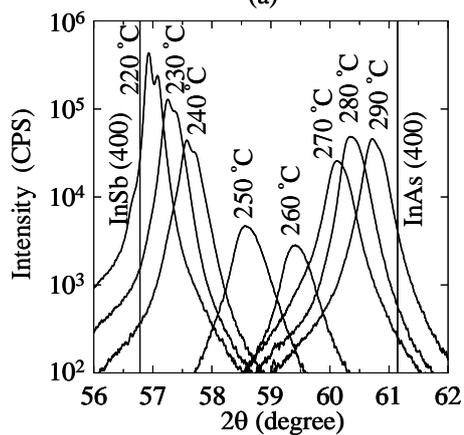
図 4-19 基板温度 500°C ，Inソース温度 780°C ，Sbソース温度 470°C の条件下でGaAs{100}基板上へ成長させた $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶のAsソース温度の違いによる表面モロロジーの変化。

Asソース温度 (a) 220°C ，(b) 230°C ，(c) 240°C ，(d) 250°C ，(e) 260°C ，(f) 270°C ，(g) 280°C ，(h) 290°C 。

図 4-20(a)に $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ の X 線回折パターン、また、図 4-20(b)に $56^\circ \leq 2\theta \leq 62^\circ$ の範囲を詳細に測定した結果を示す。図 4-20(a)から As ソース温度が 240, 250, 260, 270°C の成長層の回折ピークには InAsSb(200), (400) のピークの他に InAsSb(111), (220), (311) の非常に弱いピークが観察された。このことから As ソース温度が 240 ~ 270°C の成長層の配向性は良いものの、多結晶化していることがわかった。成長表面が規則性のない三次元的な島状成長である事から成長層には格子不整合による歪みの影響により発生した欠陥が多数存在すると考えられ、それが多結晶化の原因となったと思われる。それに対して、多結晶化の見られなかった成長層は、台地状の島、もしくは $\langle 110 \rangle$ 方向に伸びた小さな島状の成長をしていた。成長層の結晶性が良いほど格子不整合による歪みの影響や欠陥の量が少ないために、表面モロロジーが規則性のある三次元的な島形状や二次元的な島形状になった。そのため、成長層の結晶性が表面形状に影響を与えていると言える。また、ほぼすべての回折ピークから In_2O_3 (400)からのピークが現れており、InAs 基板状への成長と同様に成長層中に In_2O_3 が成長していた。しかし、 In_2O_3 のピークが現れていない As ソース温度が 230°C の成長層とピークの現れている 220, 240°C の成長層を比較した場合、As ソース温度が上がるに従い回折強度は弱くなっていることから、As 組成の変化により結晶性は大きく変化するものの、 In_2O_3 の存在による結晶性の劣化はないことが示された。また、成長層からのピークはすべて As ソース温度が上がるにつれて高角度側に移動していることから、As ソース温度を上げるにより成長層中の As 組成を増加させることができたと言える。



(a)



(b)

図 4-20 基板温度500°C, Inソース温度780°C, Sbソース温度470°Cの条件下でGaAs{100}基板上へ成長させたInAsSb結晶のAsソース温度の違いによるXRDパターンの変化.

(a) $2\theta = 20 \sim 90^\circ$, (b) $2\theta = 56 \sim 62^\circ$.

図 4-20 (b) から InAsSb (400) ピークの現れた角度を測定し、ベガード則から成長層の As 組成を計算した。As 組成と As ソース温度の関係を図 4-21 に示す。As ソース温度が上がるにつれ、成長層の As 組成が増加し、 $x = 0.02 \sim 0.90$ の間で変化していることが確認できた。しかし、InAs 基板上への成長ほど As 組成と As ソース温度の関係は直線的な増加傾向を示していない。Seki らのグループは III-V 族化合物半導体

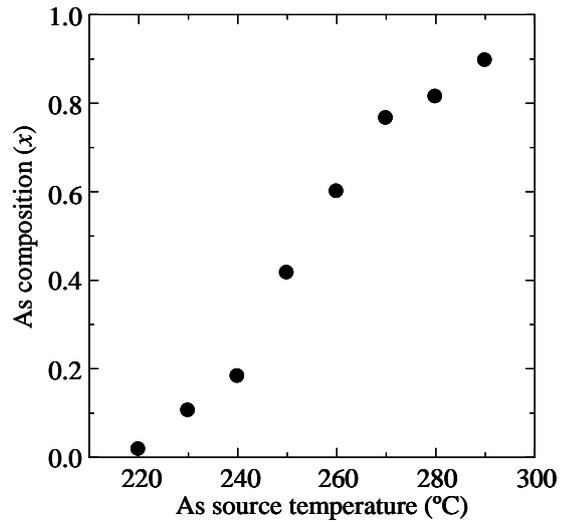


図 4-21 基板温度500°C, Inソース温度780°C, Sbソース温度470°Cの条件下でGaAs{100}基板上へ成長させたInAsSb結晶のAs組成とAsソース温度の関係.

の固相組成を熱力学的な平衡モデルを用いて解析しており、その結果、III-V-V'化合物の固相組成はV/III比とギブズの自由エネルギーによって決まると報告している[2-5]。Asの供給分圧 P_{As}^0 、平衡分圧 P_i とすると、供給分圧から平衡分圧を引いたものが析出するため、As組成(x)は、

$$x = \frac{P_{As}^0 - 4P_{As4} - 2P_{As2}}{(P_{As}^0 - 4P_{As4} - 2P_{As2}) + (P_{Sb}^0 - \sum P_{\Sigma Sb})} \quad (1)$$

と表される。V/III比が1よりも小さいときはV族の平衡分圧は低く、供給分圧に対して無視できる。そのため、供給されたV族原子はすべて成長結晶に取り込まれるため、V族の比、つまりAsとSbの供給量の比で固相組成が決まり、As組成はV族の供給比に比例した変化をする。一方、V/III比が1よりも大きい場合はV族の平衡分圧が高く、供給分圧に対して無視できなくなる。そのため、成長結晶中に取り込まれなかった過剰のV族原子が成長雰囲気中に残ることになり供給分圧が変化し、成長結晶のAs組成はV族の供給比と一致しなくなる。この場合、成長結晶のAs組成はギブズの自由エネルギーによって決まる。二元化合物の生成の自由エネルギーの変化 ΔG は、

と、反応の平衡定数 K_i を用いて表される。この平衡定数 K_i は多元混晶の成長において、成長する混晶中への二元化合物の取り込まれやすさの序列を表している。InAs と InSb を比べた場合、この平衡定数 K_i には、

$$\Delta G = -RT \ln K_i \quad (2)$$

$$K_{\text{InAs}} > K_{\text{InSb}} \quad (3)$$

という関係があるため、InAs の方が InSb よりも結晶中に取り込まれやすい傾向がある。本実験では、V/Ⅲ比の最低値が 27 であり、1 以上であることから、固相組成は As の供給比と比例にはならなかった。図 4-22 に As ソース温度と As 供給量比の関係を示す。As ソース温度が低い状態では As 供給比の増加量は大きいですが、As ソース温度が上がるにつれ、As 供給比は飽和し 1 に近づく。そのため、成長結晶の As 組成も同様の変化をすると考えられる。しかし、

V/Ⅲ比が 1 以上のため、成長結晶の As 組成は自由エネルギーの変化に支配されるため、成長結晶中に As がより多く取り込まれることになる。その結果、As ソース温度と As 組成の関係は単純な増加傾向があるものの直線的な関係にならず、As ソース温度を上昇させるほど As 組成は急激に大きくなった。

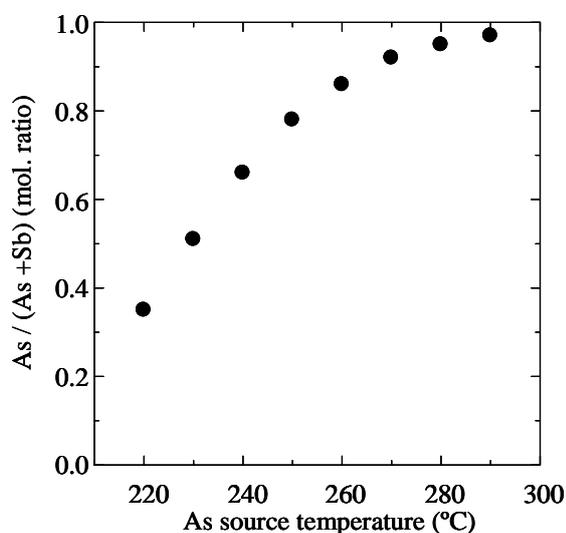


図 4-22 As ソース温度と As 供給量比。

AFM により測定した表面荒さの二乗平均値 (RMS) 及び、X 線回折強度と As ソース温度の関係を図 4-23 に示す。As ソース温度が低く、台地状の島が成長した成長層と、As ソース温度が高く、方向性を持った小さな島が成長した成長層は表面荒さが小さかった。それに対し、乱雑な形状の島が成長した成長層は表面荒さが大きくなった。前

者の X 線回折強度は強く、後者の強度は弱かった。As ソース温度 260°C 付近の成長層は、In-As と In-Sb の結合エネルギーの違いから As 原子と Sb 原子が不規則に取り込まれるため配列が不規則となり多量の欠陥の発生原因となった。そのため、成長層の結晶性は劣化し、歪みを緩和するために島状成長し、表面の荒さが大きくなったと考えられる。

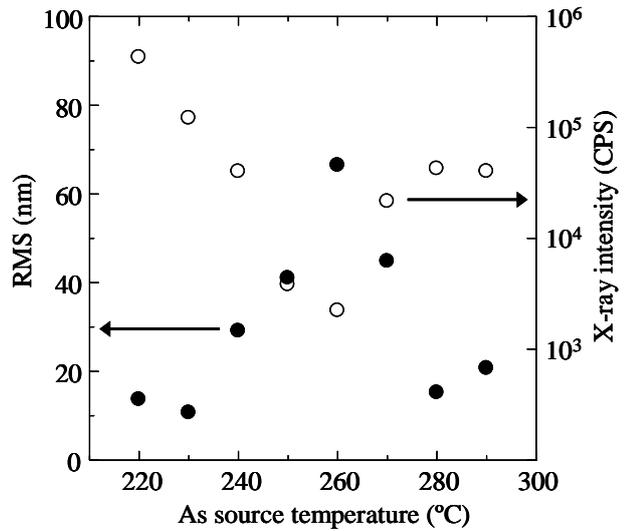


図 4-23 基板温度500°C, Inソース温度780°C, Sb ソース温度470°Cの条件下でGaAs{100}基板上へ成長させたInAsSb結晶の成長表面の自乗平均粗さ, X線回折強度とAsソース温度の関係。

4-2-3 InAs_xSb_{1-x}のラマン散乱特性

図 4-24, 25 にラマン分光法により得られた InAs, InSb バルク結晶のラマンスペクトルと成長結晶のラマンスペクトルを示す。InAs バルク結晶のスペクトルからは 242cm⁻¹付近に、InSb バルク結晶のスペクトルからは 192cm⁻¹付近にピークが観察された。それぞれのピークは In-As 結合, In-Sb 結合の縦波光学フォノン(LO)モードのピークである。化学結合をバネとしてモデル化すると、Ⅲ族原子とV族原子の結合の振動数νは、

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (4)$$

$$\mu = \frac{m_{\text{III}} m_{\text{V}}}{m_{\text{III}} + m_{\text{V}}} \quad (5)$$

となる[12]。K はバネ定数、μは2つの原子の換算質量、m_{III}はⅢ族原子の質量、m_VはV族原子の質量である。バネ定数が大きく、軽い原子が関与するほど振動数は大きくなる。バネ定数を結合エネルギーとすると、結合エネルギーが強いほど高波数側にピークが現れ、重い原子が関与するほど低波数側にピークが現れることになる。InAs バ

ルックと InSb バルクでは、As 原子に比べ Sb 原子の方が重く、In-As 結合に比べ In-Sb 結合の方が弱いために、ピークが低波数側に現れている。

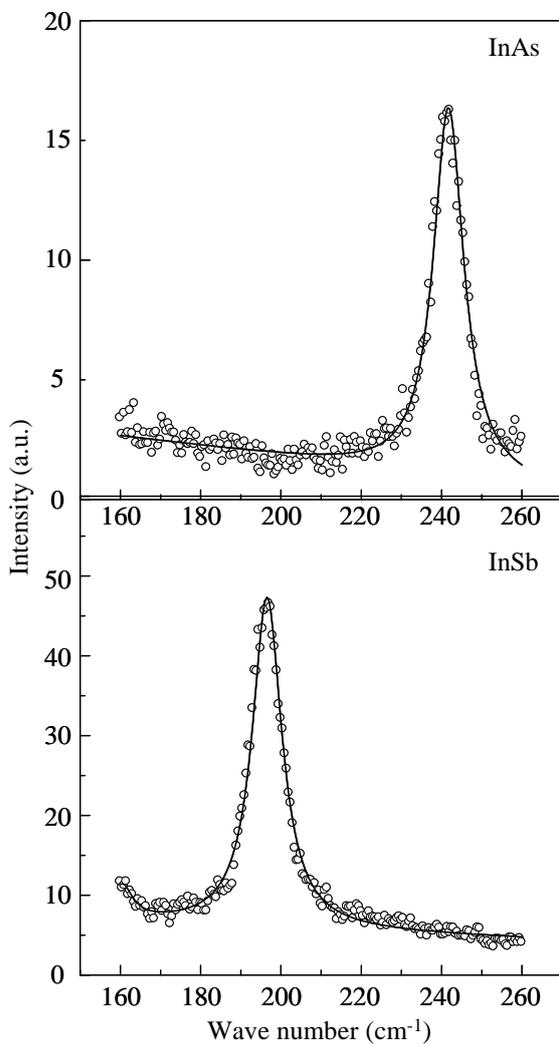


図 4-24 InAsバルク結晶とInSbバルク結晶のラマン分光スペクトル。

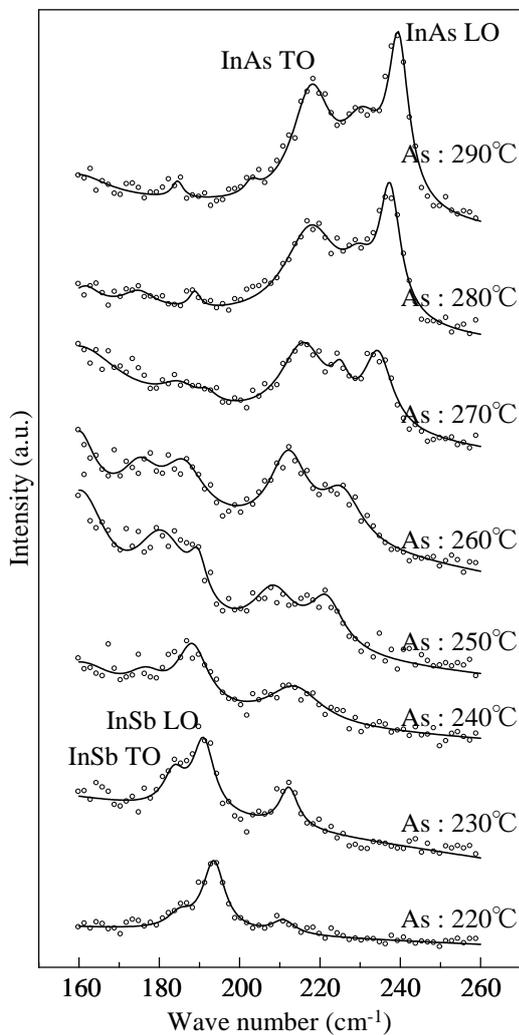


図 4-25 基板温度500°C, Inソース温度780°C, Sbソース温度470°Cの条件下でGaAs{100}基板上へ成長させたInAsSb結晶のAsソース温度の違いによるラマン分光スペクトルの変化。

図 4-25 に示した成長試料のラマンスペクトルでは、 $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ が成長しているため、 242cm^{-1} 付近に In-As 結合に起因する LO モードのピークと 192cm^{-1} 付近に In-Sb に起因する LO モードのピークの 2 種類が観察された。また、LO モードのピークよりも低波数側にバルク結晶では見られなかった In-As, 及び In-Sb 結合の横波光学フォノン(TO)モードのピークが観察された。{100}のラマン散乱測定において、TO モードのピーク

は禁制であるにもかかわらず、観察された理由として、成長試料の表面モロロジーが平坦ではなく島状に成長していることが考えられる。そのため、特に平坦性の悪かった As ソース温度 250°C, 260°C, 270°C の試料は LO モードのピークよりも TO モードのピークの強度が強くと考えられる。As ソース温度が低く As 組成が小さい試料では In-Sb 結合に起因するフォノンピークが強くと考えられる。As ソース温度が高く As 組成が大きい試料では In-As 組成に起因するフォノンピークが強くなった。低 As 組成の試料ほど In-Sb 結合の数が多いため、In-Sb フォノンピーク強度が大きくなり、As 組成が増加するほど、In-As 結合が増加するため、In-As フォノンピーク強度が大きくなった。

図 4-26 に In-Sb, 及び In-As フォノンピーク位置と As ソース温度の関係を示す。

In-As フォノンピークに注目し、そのピーク位置の変化を見ると、As ソース温度 290°C の試料の In-As の LO モードピークは 240cm⁻¹ 付近に、TO モードピークは 220cm⁻¹ 付近に存在し、それぞれ最も高い値となっており、結合エネルギーが最も大きいことがわかる。そして、As 組成が減少するに従い、In-As フォノンピークの位置は低波数

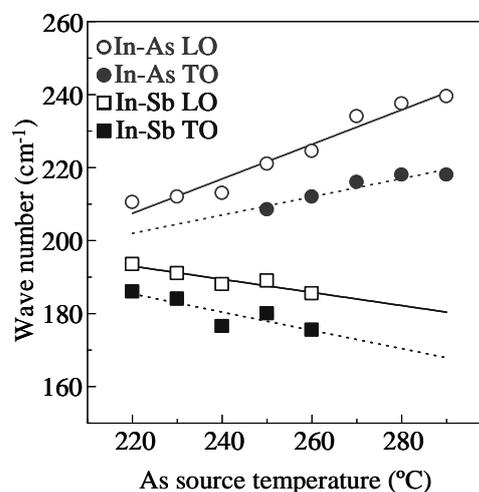


図 4-26 Asソース温度の違いによるLOピーク、及びTOピーク位置の変化。

側に移動した。As 組成が変化すると InAs_xSb_{1-x} の格子定数が変化し、GaAs 基板との格子不整合率が変化するため、結合エネルギーに変化が生じピーク位置が変化する。また、As 組成が減少するほど In-As 結合の数は減少するため、結合エネルギーが減少し、ピーク位置は低波数側に移動したと考えられる。一方、In-Sb フォノンピーク位置は LO, TO モードピーク共に As ソース温度が 220°C の時に最も高く、As ソース温度が高くなるにつれ低波数側に移動している。As ソース温度が高い成長層ほど As 組成が高く、In-Sb 結合の数が減少することと、格子定数の変化が In-Sb 結合エネルギーを弱くしていると考えられる。また、In-As フォノンピーク位置が As ソース温度を低くす

るにつれ、In-Sb フォノンピーク位置に近づくことから、結合エネルギーが弱く、成長中に表面拡散が起こりやすい状態になっており、平坦性の良い結晶が成長しやすくなると思われる。

図 4-27 に In-As, 及び In-Sb フォノンピークの LO・TO モードピーク比と As ソース温度の関係を示す。As ソース温度 220°C の試料が最も強度比が大きく、As ソース温度が高くなるにつれ強度比が小さくなり、As ソース温度 260°C で最も小さくなる。この傾向は図 4-23 で示した表面粗さと As ソース温度の関係と逆である。このことから、成長結晶の平坦性が良いほど、LO・TO

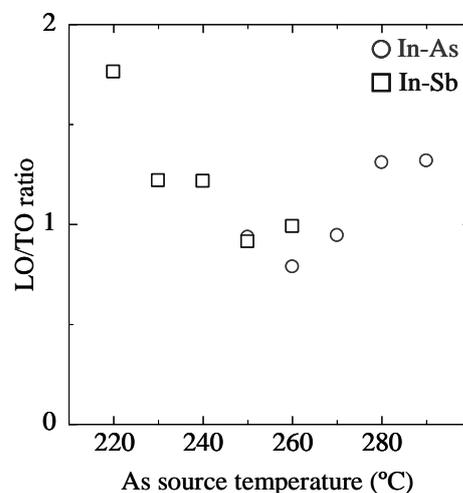


図 4-27 Asソース温度のLOモードピークとTOモードピークの強度比。

モードフォノンピーク強度比が大きくなると予想される。フォノンピーク強度比が大きい As ソース温度 220°C~240°C の表面モホロジーは、図 4-19(a)-(c) に示すように平坦な面を持った二次元的な成長をしている。一方、As 組成が増加するに従い、フォノンピーク強度比が減少し、表面拡散が起こりにくくなるため、As ソース温度 250°C~290°C の表面モホロジーは図 4-19(d)-(h) に示すように三次元的な島状成長をしたと言える。As ソース温度 280°C, 290°C の成長結晶はフォノンピーク強度比が大きい、In-As フォノンピーク位置が高波数側にあるため結合エネルギーが強く、表面拡散が起こりにくい状態のため、表面粗さが小さいものの、三次元的な島状成長をしたと言える。

4-2-4 InAs_xSb_{1-x} の電気的特性

室温でのホール効果測定により得られた移動度とキャリア濃度の結果を図 4-28 に示す。すべての成長層は n 型であった。バルク結晶の InSb 及び InAs 結晶の移動度はそれぞれ約 $8.0 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$ と $3.3 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$ であることから、As ソース温度が上がる

に従い成長層の As 組成が増加するので、移動度が減少すると予想された。しかし、移動度は 220～270°Cまでは減少し、280°Cで一度増加、その後 290°Cでまた減少した。このことから移動度の減少に結晶性が大きく影響していると考えられる。As ソース温度が 220～270°Cまでは成長層の As 組成が増加するにつれ、結晶性が劣化するため、移動度が急激に減少した。

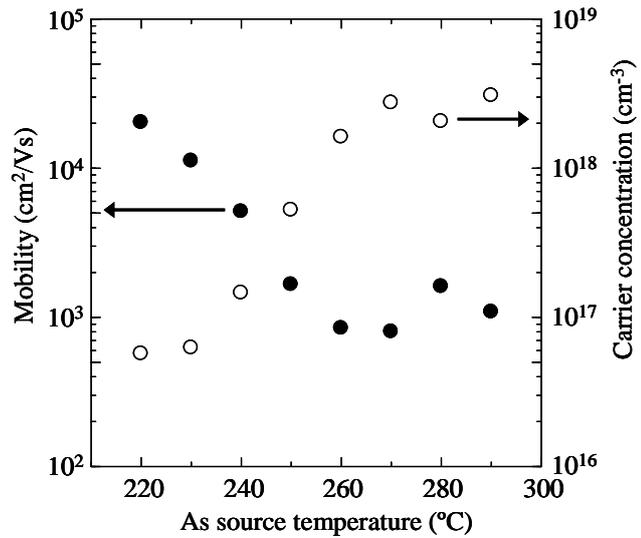


図 4-28 基板温度500°C, Inソース温度780°C, Sbソース温度470°Cの条件下でGaAs{100}基板上へ成長させたInAsSb結晶の移動度, キャリア濃度とAsソース温度の関係.

しかし、As ソース温度が 280°Cの成長層は、270°Cの成長層に比べ結晶性が向上しているため、As 組成が高くなったにもかかわらず移動度は増加した。さらに As ソース温度を 290°Cに上げると、As 組成がさらに増加するため、再び As ソース温度が 280°Cの成長層の移動度よりも減少した。また、移動度の最大値が As ソース温度 220°Cの試料の約 $2.0 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、これはバルク結晶の移動度に比べて非常に低い。成長層の結晶性がまだ悪く、改善できる見込みが十分あると思われる。一方、キャリア濃度は移動度とは逆の変化をしている。As ソース温度が 220～270°Cまで増加し、280°Cで減少、そして 290°Cで再び増加した。この理由として、次のことが考えられる。As ソース温度が上がるにつれて、成長雰囲気中のV族原子の量は増加するため、よりV族原子の増えた雰囲気中での成長となる。そのために、In のアンチサイトが多数形成され易くなるため、成長層はV族が過剰な状態となり、キャリア濃度が増加する。また、In のアンチサイト欠陥が多数生じることで結晶性が劣化するため、移動度の減少を引き起こしたと考えられる。

4-3 まとめ

本章では、In, Sb, As の金属単体を用いた HWE による InAs{100} 基板および GaAs{100} 基板上へ InAs_xSb_{1-x} 結晶の成長実験を行った。成長層の組成比を制御するために基板温度、In, Sb ソース温度を一定にし、As ソース温度を変化させ、InAs_xSb_{1-x} 結晶を成長させた。得られた結果を以下にまとめる。

[1] InAs_xSb_{1-x} 結晶の組成制御

- (1) As ソース温度の制御のみで InAs_xSb_{1-x} 結晶の組成比を制御できた。
- (2) V 族元素の平衡分圧が高いため、As 組成は As ソース温度に比例しなかったが、単純増加傾向があった。
- (3) InSb と InAs よりの組成の InAs_xSb_{1-x} 結晶ほど XRD 強度が強くと結晶性が良かった。

[2] InAs_xSb_{1-x} 結晶の表面モロロジー

- (1) 格子不整合の影響のため InAs_xSb_{1-x} 結晶は島状成長した。
- (2) As 組成の小さい InAs_xSb_{1-x} 結晶は格子不整合率が大きいにもかかわらず平坦性の良い二次元的な島状成長をした。
- (3) 中間 As 組成を持つ InAs_xSb_{1-x} 結晶は三次元的で規則性のない乱雑な島状成長をした。
- (4) As 組成の大きい InAs_xSb_{1-x} 結晶も中間 As 組成と同様に三次元的な島状成長をしたが、〈110〉方向に伸びた規則性を持っていた。

[3] InAs_xSb_{1-x} 結晶のラマン散乱特性

- (1) InAs_xSb_{1-x} 結晶の測定において、242cm⁻¹ 付近に In-As 結合に起因する LO モードピーク、192cm⁻¹ 付近に In-Sb に起因する LO モードピークの 2 種類が観察された。
- (2) As 組成が高い試料では In-As 結合に起因するフォノンピークが強く、As 組成が減少するに従い、ピーク位置は低波数側に移動し、強度が弱くなった。
- (3) 低 As 組成の試料は結合エネルギーの弱い In-Sb 結合が多いため、成長中に表面拡

散が起こりやすく，表面の平坦性の良い結晶が成長した．

(4)As 組成が増加するに従い，結合エネルギーの強い In-As 結合が増加し，表面拡散が起こりにくくなるため，三次元的な島状成長をした．

[4] $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の電気的特性

(1)すべての InAsSb 結晶が n 型半導体であった．

(2)As 組成が増加するほど電子移動度が減少する傾向があった．

(3)As ソース温度を 200°C から 270°C まで高くすると $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 成長層の As 組成比が大きくなり移動度が減少した．しかし，As ソース温度 280°C では結晶性の改善により移動度が増加した．

以上より，HWE 法により As ソース温度を制御することで $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶を任意の組成で成長させた．また，表面モロロジー，ラマン散乱特性，電気的特性と組成比の関係を評価した．中間の As 組成を持つ $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の結晶性向上のために結晶成長法の改良が必要であることが示された．

参考文献

- [1] 日本金属学会編 金属物性基礎講座 206-222
“結晶成長”.
- [2] G. M. Williams, C. R. Whitehouse, C. F. McConville, A. G. Cullis, T. Ashley, S. J. Courtney and C. T. Elliott, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1189-1191
“Heteroepitaxial growth of InSb on (001)GaAs using molecular beam epitaxy”.
- [3] R. M. Biefeld and G. A. Hebner, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1563-1565
“Epitaxial growth of InSb on GaAs by metalorganic chemical vapor deposition”.
- [4] H. Seki and A. Koukitu, *J. Cryst. Growth* **74** (1986) 172-180
“Thermodynamic analysis of metalorganic vapor phase epitaxy of III-V alloy semiconductor”.
- [5] 中島一雄, 共立出版株式会社 シリーズ : 結晶成長のダイナミクス **3** 巻 (2002)
38-68
“エピタキシャル成長のメカニズム”.
- [6] H. Seki and A. Koukitu, *J. Cryst. Growth* **78** (1986) 342-352
“Thermodynamic analysis of molecular beam epitaxy of III-V semiconductor”.
- [7] H. Seki and A. Koukitu, *J. Cryst. Growth* **98** (1989) 118-126
“Solid composition of alloy semiconductors grown by MOVPE, MBE, VPE and ALE”.
- [8] K. Sakamoto, T. Sakamoto, S. Nagano, G. Hashiguchi, K. Kunikoshi and Y. Bando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) 666-670
“Reflection high-energy electron diffraction intensity oscillations during $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ MBE growth on Si(001) substrate”.
- [9] H. Takasugi, M. Kawabe and Y. Bando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L584-L586
“Initial growth and dislocation accommodation of GaAs on Si(100) by molecular beam epitaxy”.
- [10] S. M. Koch, S. J. Ronsner, R. Hull, G. W. Yoffe and J. S. Harris, *J. Cryst. Growth* **81** (1987) 205-213
“The growth of GaAs on Si by MBE”.
- [11] 野村卓志, 静岡大学博士論文 (1990)
“分子線エピタキシ法によるIII-V族半導体ヘテロ成長過程の研究”.
- [12] 飯田康夫, 第6回基礎セミナー (応用物理学会東海支部) (2005) 35-42
“ラマン分光法”.
- [13] S. Nakamura, P. Jayavel, T. Koyama, M. Kumagawa and Y. Hayakawa, *J. Cryst. Growth* **274** (2005.1) 362-366
“Influence of Arsenic Temperature on the Structural and Electrical Characteristics of InAsSb Layers Grown on GaAs by Hot Wall Epitaxy”.

第 5 章 バッファ層を利用した $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶成長

本章では $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の高品質化のために、バッファ層を利用して $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の成長を行い、特性を評価した。基板と成長結晶の間にバッファ層を導入することにより、格子不整合の影響を小さくし、成長結晶の高品質化が大いに期待できる。本実験では、4 章において、比較的高品質であった Sb リッチ $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶と InSb 結晶をバッファ層として利用することで基板と成長層の格子不整合を緩和させ、高品質な $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の成長を試みた。また、 $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ の組成を連続的に変化させたグレーデッドバッファ層（グレーデッド層）や階段状に変化させたステップグレーデッドバッファ層（ステップ層）が成長結晶の品質に及ぼす効果を調べた。

5-1 $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の膜厚効果

バッファ層を導入する前に、膜厚を厚くした $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の成長を行った。膜厚を厚くすることにより基板からの影響を小さくし、歪みも小さくなるため、平坦性・結晶性の向上が期待できる。

5-1-1 成長条件

結晶成長は図 4-1 に示した三元化合物用成長アンブルを用いて行った。原料として In, Sb, As の金属単体を使用し、蒸気圧の低い順にアンブルの上段から配置した。また、In は In_2O_3 の発生を抑えるため、アンブルに配置する前にアセトン、エタノールによる脱脂洗浄後、HCl (室温, 30 秒間)によりエッチング処理を行った。成長用基板には、 $\text{GaAs}\{100\}$ ウェハを $8 \times 8 \text{mm}$ の正方形に切り出し、アセトン、エタノールによる脱脂洗浄後、 $3\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (65°C , 30 秒間)のエッチング処理を行ったものを使用し、HWE 装置内に配置した。

基板、In ソース、Sb ソース温度は第 4 章において GaAs 基板上に成長させた条件を用いて、それぞれ 500°C , 780°C , 470°C とした。As ソース温度は中間 As 組成の $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶を得るために 270°C とした。 $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の厚さによる平坦性・結晶性の変化を

比較するために、成長時間 120 分間と 275 分間の試料を作製した。成長温度プログラムには図 2-3(b)に示した、成長前にサーマルクリーニングを行うプログラムを使用した。

今回の温度条件における In, Sb, As の蒸気圧はそれぞれ約 3.6×10^{-2} , 1.1×10^{-1} , $9.0 \times 10^{-1} \text{Pa}$ であり、V 族過剰雰囲気中の成長となる[1]。

5-1-2 特性評価

成長結晶の膜厚は、成長時間 120 分間の試料が $2.0 \mu\text{m}$ 、275 分間の試料が $4.9 \mu\text{m}$ であった。膜厚と成長時間より成長速度を計算した結果、どちらの試料も約 $1 \mu\text{m/hr}$ であり、成長が安定して行われたことが示された。

図 5-1(a), (b)に SEM による表面モロロジーの観察結果を示す。どちらの成長結晶も基板との格子不整合の影響のために三次元的な島状成長していた。また、表面粗さ測定の結果、成長時間が 120 分間の試料は 47.3nm 、成長時間が 275 分間の試料は 50.7nm となり、成長時間を長くすることでわずかに平坦性が劣化した。成長時間が 120 分間の試料と 275 分間の試料の表面モロロジーに大きな変化がないことから、表面モロロジーは膜厚を厚くしても変化せず、成長初期過程で形状が決まることがわかった。

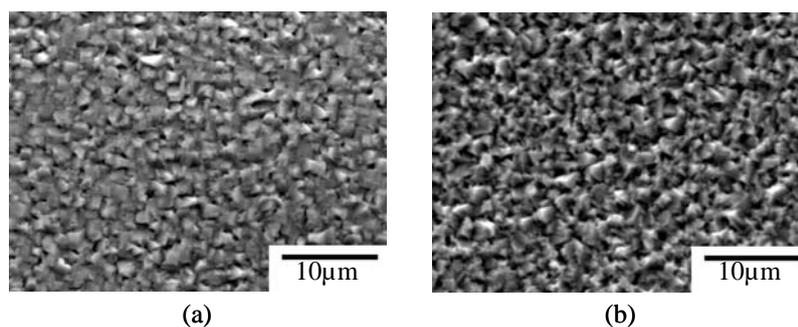


図5-1 成長層の厚さ(成長時間)の違いによる表面モロロジーの変化.
成長時間(a)120分間, (b) 275分間.

図 5-2 に $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ の範囲で測定した XRD 測定の結果を示す。上段に示した成長時間が 120 分間の試料の XRD パターンには、InAsSb(200)と InAsSb(400)からの回折ピークと基板の GaAs(200)と GaAs(400)以外の回折ピークは観察されなかった。これは

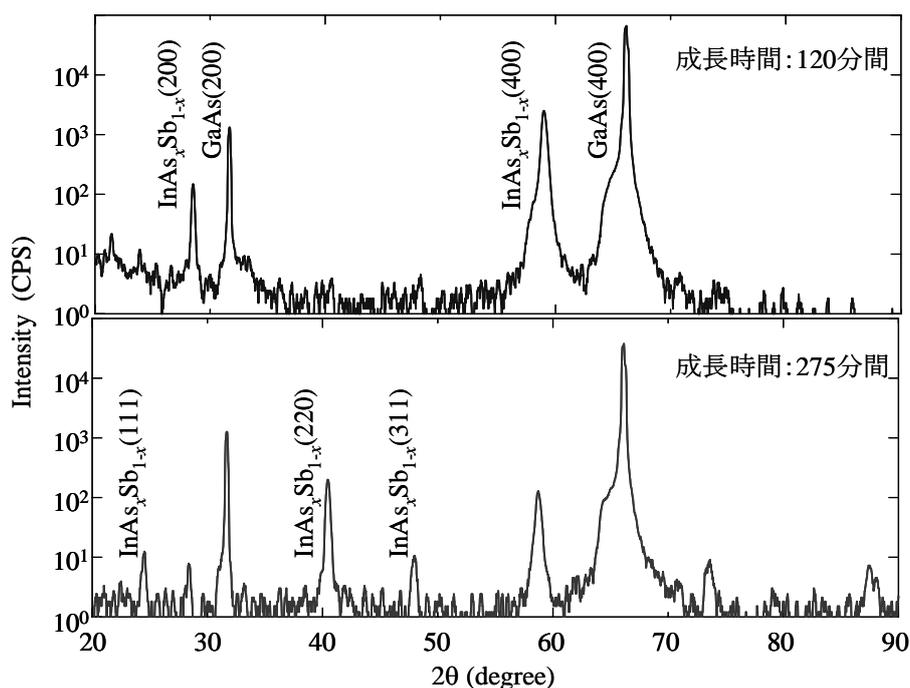


図5-2 成長層の厚さ(成長時間)の違いによるXRDパターンの変化.

成長時間 120 分間の成長結晶が基板と配向性良く成長したことを示している。一方、下段に示した成長時間 275 分間の XRD パターンには InAsSb(200), InAsSb(400), GaAs(200), GaAs(400)からの回折ピーク以外に, InAsSb(111), InAsSb(220), InAsSb(311)からの回折ピークが観察された。これは成長時間 275 分間の試料が多結晶化していることを示しており, 基板との配向性が悪い結晶が成長したことがわかった。成長時間を長くすることで格子不整合などの基板からの影響が小さくなり, 成長結晶の結晶性が向上すると考えられたが, 本実験では配向性が悪く結晶性が劣化した。この原因として, In ソースからの輻射熱の影響が考えられる。長時間基板をアンプルの上部に配置することで, 780°Cと最も高温の In ソースからの輻射熱の影響を受け, 成長表面が過加熱の状態となり, 結晶性が劣化し, 多結晶化したと考えられる。

より詳細に結晶性を比較するために測定した XRD ロッキングカーブの結果を図 5-3(a), (b)に示す。測定値は比較を行い易くするために, 最大値で規格化している。図 5-3(a)に示した成長時間 120 分間の XRD ロッキングカーブの半値幅は 2.6° であった。一方, 成長時間 275 分間の XRD ロッキングカーブは, はっきりとした回折ピークが観察できず, 半値幅の測定が不可能であり, 結晶性が非常に悪いことが示された。

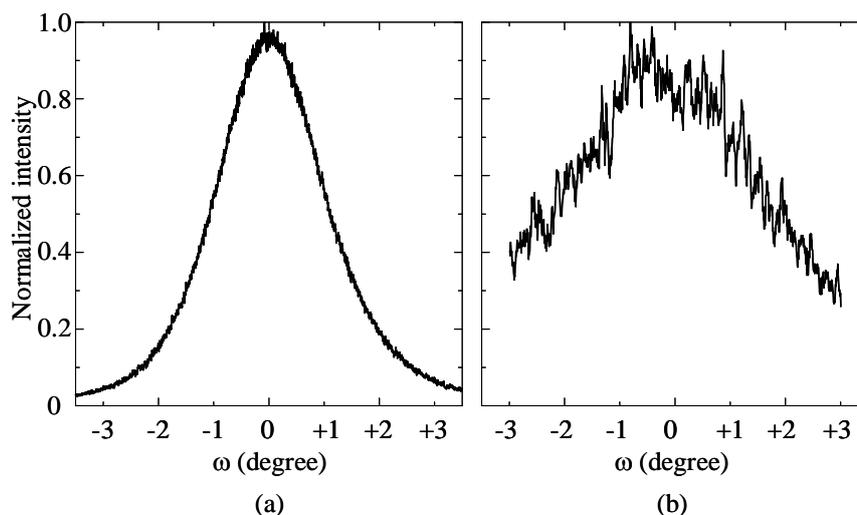


図5-3 成長層の厚さ(成長時間)の違いによるXRDロックンングカーブの変化.
成長時間(a)120分間, (b)275分間.

5-2 Sb リッチ $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 層

成長層を厚くすることでは基板からの格子不整合の影響を小さくすることができず、結晶性が劣化した。そこで、基板との格子不整合の影響を小さくするために、GaAs 基板と $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶との間に Sb リッチ $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 層 (Sb リッチ層) とグレーデッド層をバッファ層として成長させ、平坦性・結晶性の向上を試みた。

5-2-1 成長条件

結晶成長は 5-1 と同様に三元化合物用成長アンブルを用い、原料として In, Sb, As の金属単体を使用した。成長前に GaAs 基板はアセトン、エタノールによる脱脂洗浄を行った。

基板, In ソース, Sb ソース温度は 5-1 で用いた 500, 780, 470°C として成長実験を行った。As ソース温度は Sb リッチ層成長時に 220°C とし、 $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ エピ層 (エピ層) 成長時は 250, 270, 280°C と変化させた。As ソース温度 220°C で成長させた $\text{InAs}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$ 結晶は、4 章において最も平坦性が良く、X 線回折強度も高かったことから、もっとも品質の良い結晶であるため、バッファ層の一部として使用した。成長温度プログラムは図 2-3(c) に示したものにバッファ層を成長させる行程を追加して行った。As ソース温度のプログラムを図 5-4(a) に示す。また、図 5-4(b) は 150°C から 280°C までの行程

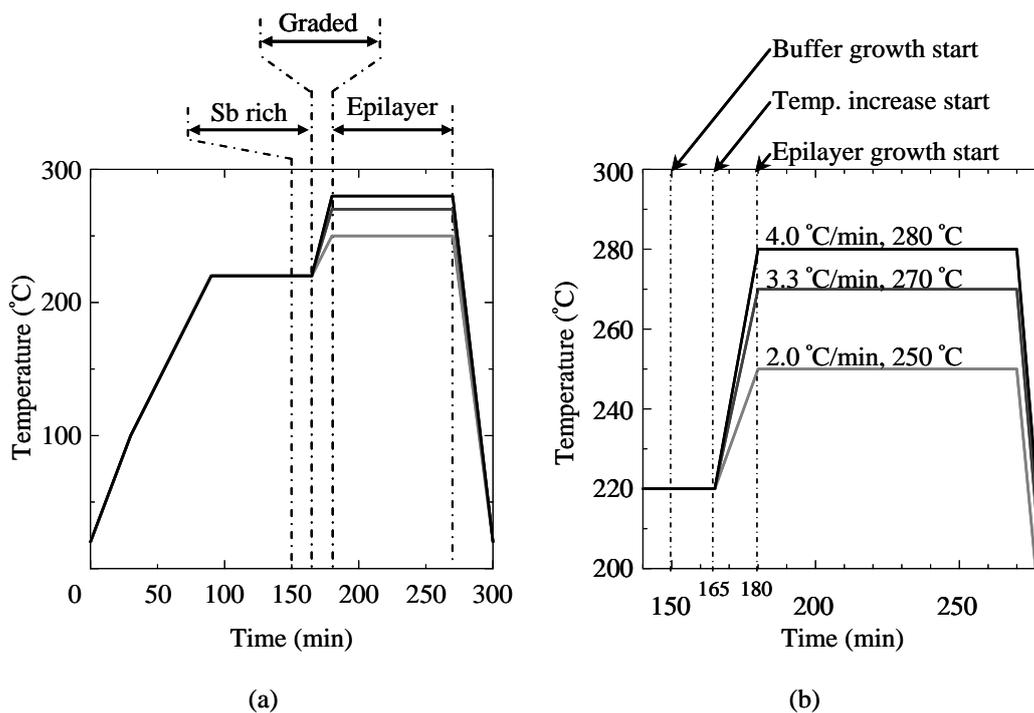


図5-4 Asソースの温度プログラム.

を拡大した図である. プログラム開始から 30 分間で原料の温度を 100°C まで上昇させ, その後 1 時間かけて In と Sb ソースは成長温度, As ソースは Sb リッチ層成長温度 (220 °C) まで上昇させた. 成長温度に到達後, 温度安定化及びサーマルクリーニングのために 60 分間の温度保持を行った. その後, 基板をアンブルの上部に移動し, Sb リッチ層を 15 分間成長させた. Sb リッチ層成長後, 15 分間で As ソース温度をエピ層成長温度まで上昇させることでグレーデッド層を成長させ, 最後に 90 分間エピ層を成長させ, 基板をアンブル上部から離れた場所に移動することで成長を終了させた. 基板温度はプログラム開始後 90 分間で成長温度 (500°C) まで上昇し, 成長終了までその温度を保持した. 基板をアンブル上部に配置している時間を 120 分間と統一したことで, As ソース温度を Sb リッチ層成長温度からエピ層成長温度まで上昇させる時の温度上昇速度を 2~4°C/min の範囲で制御した. また, As ソース温度をそれぞれ 250°C, 270 °C, 280°C まで上昇させたので, エピ層の As 組成も高くなる. そのため, グレーデッド層の As 組成は連続的に変化し, As ソース温度 280°C の場合が一番急峻となる. 一方, Sb リッチ層の厚さと成長時間はすべて同じとした.

今回の温度条件における In, Sb の蒸気圧はそれぞれ約 $3.6 \times 10^{-2} \text{Pa}$, $1.1 \times 10^{-1} \text{Pa}$ であ

る. また, Sb リッチ層成長時の As 蒸気圧は約 $4.1 \times 10^{-2} \text{Pa}$, エピ層成長時の As 蒸気圧は約 $2.8 \times 10^{-2} \text{Pa}$ (250°C), $9.0 \times 10^{-1} \text{Pa}$ (270°C), $1.6 \times 10^0 \text{Pa}$ (280°C) であり, V 族過剰雰囲気中の成長となる [1].

5-2-2 Sb リッチ $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 層の効果

$56^\circ \leq 2\theta \leq 61.5^\circ$ の範囲における XRD 測定の結果を図 5-5 (a)-(c) に実線で示す. As ソース温度はそれぞれ (a) 250°C , (b) 270°C , (c) 280°C である. $2\theta = 56.8$, 61.1° はそれぞれ InSb (400), InAs (400) の回折ピークが現れる角度であり, 今回測定したすべての回折ピークがこの角度の間に現れたことから, 成長結晶はすべて $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ であることがわかった. 成長結晶の回折ピークはすべて 2 つ存在しているが, 低角度側に現れた回折ピークはエピ層を成長させる前に成長させた Sb リッチ層から, 高角度側に現れた回折ピークはエピ層からのものである. Miyoshi らは MBE 法を用いて, 成長温度 470°C の状況下で組成的に均一な $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶成長を行った. そして, 成長温度 415°C 以下の GaAs 基板上への $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶成長はミシ

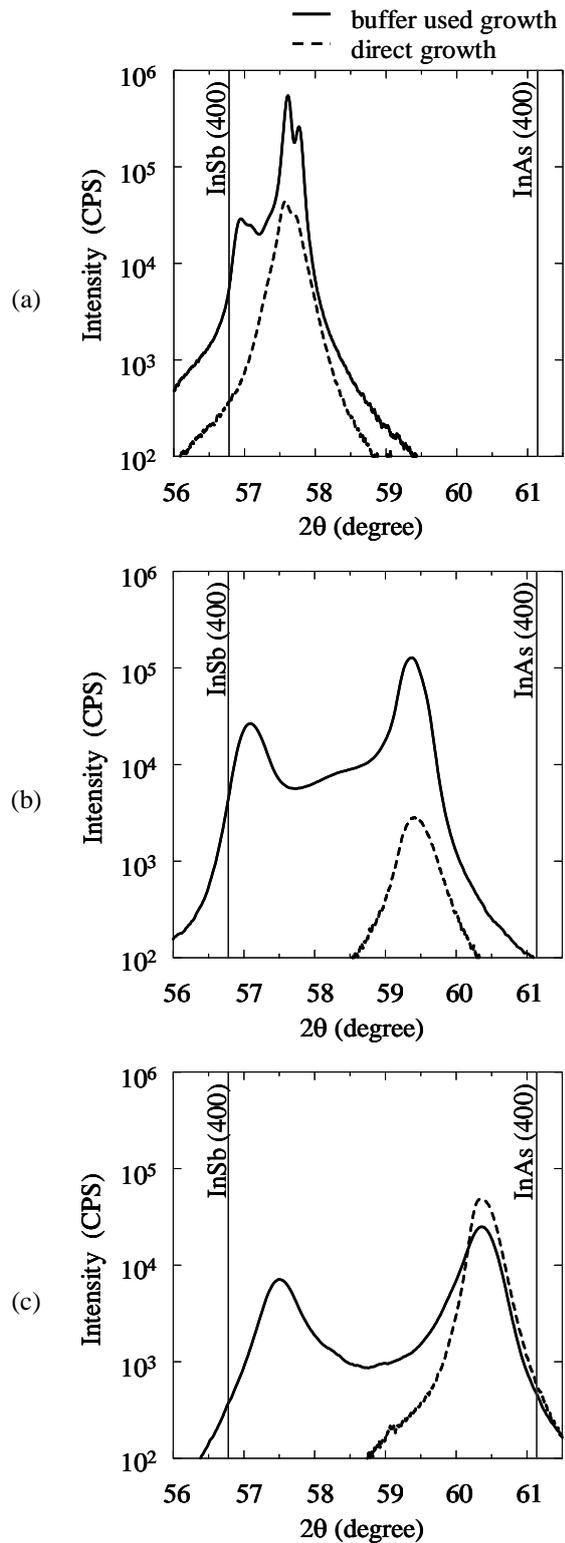


図5-5 Sbリッチ $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 層上に成長させた $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ のXRDパターン. エピ層成長時のAsソース温度 (a) 250°C , (b) 270°C , (c) 280°C .

ビリティギャップが存在するため、相分離が起き、組成の異なる $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶が多層膜状態で成長することを報告している [2, 3]. しかし本実験は、基板温度が 500°C であり、相分離の臨界温度である 415°C よりも十分に高温である. そのため、二つ現れた回折ピークは相分離によるものではなく、それぞれ Sb リッチ層, エピ層からの回折ピークであると言える.

ベガード則を用いて、それぞれの回折ピークから Sb リッチ層, エピ層の As 組成を計算した. エピ層成長時の As ソース温度 250°C の Sb リッチ層は $x=0.03$, エピ層は $x=0.2$, 270°C の Sb リッチ層は $x=0.05$, エピ層が $x=0.6$, 280°C の Sb リッチ層は $x=0.15$, エピ層が $x=0.8$ であった. Sb リッチ層, エピ層共にエピ層成長時の As ソース温度が増加するにつれて、As 組成が高くなった. As ソース温度が高くなると、As 蒸気圧が高くなり、成長雰囲気中の As 濃度が増加するため、成長結晶の As 組成も高くなる. しかし、Sb リッチ層に関してはすべて同条件で成長させていることから、As 組成の大きなずれは起こらないはずである. Sb リッチ層の As 組成の増加の原因として考えられるのは、エピ層及びグレーデッド層成長中における、エピ層及びグレーデッド層から Sb リッチ層への As 拡散である. 成長雰囲気中の As 濃度及びエピ層の As 組成、グレーデッド層の As 組成勾配が増加したために、Sb リッチ層への As 原子の拡散が起こり、Sb リッチ層の As 組成が増加したと考えられる. また、基板温度が 500°C と高いことも As の拡散を促進させた原因である.

Sb リッチ層からの回折ピーク強度は、As ソース温度が 250°C , 270°C , 280°C の場合、それぞれ $2.8 \times 10^4 \text{CPS}$, $2.8 \times 10^4 \text{CPS}$, $7.8 \times 10^3 \text{CPS}$ であり、As 組成の増加に伴い減少していた. これは、4 章で観察された As 組成の増加に伴う回折強度の減少と同様の傾向であった. エピ層からの回折ピークの強度も Sb リッチ層同様に As 組成が増加するに従い $5.6 \times 10^5 \text{CPS}$ (250°C), $1.6 \times 10^5 \text{CPS}$ (270°C), $2.8 \times 10^4 \text{CPS}$ (280°C) と減少した. As 組成の増加により As 原子と Sb 原子の割合が 1:1 に近づくため、原子配列が不規則になるため欠陥が生じやすくなり、結晶性の劣化を引き起こしたと考えられる. また、Sb リッチ層とエピ層の格子不整合が As 組成の増加に伴い大きくなることも結

晶性劣化の原因である。回折ピーク位置から計算した格子定数は Sb リッチ層が 6.47Å (エピ層成長時 As ソース温度 250°C) , 6.46Å (270°C) , 6.42Å (280°C) , エピ層が 6.40Å (250°C) , 6.23Å (270°C) , 6.14Å (280°C) であり, Sb リッチ層とエピ層の間の格子不整合率は, それぞれ 1.1% (250°C) , 3.6% (270°C) , 4.4% (280°C) となる。As ソース温度が増加することによりエピ層の As 組成が増加し, Sb リッチ層とエピ層の間の格子不整合が大きくなる。その結果, 格子歪みが大きくなるため, 欠陥が多数生じることになり, エピ層の結晶性が劣化した。さらに, Sb リッチ層とエピ層の成長を連続的に行うグレーデッド層中の As 組成勾配も結晶の品質に大きく影響している。図 5-6 に成長結晶の断面模式図を示す。GaAs 基板上に Sb リッチ $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶を成長させ, その後, As 組成を連続的に変化させたグレーデッド層を成長させることでバッファ層とし, 最終的に目的の As 組成を持つ $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶をエピ層として成長させている。この As 組成が徐々に変化しているグレーデッド層領域を G 領域とする。成長条件は As ソース温度を除いてすべて統一されており, G 領域における As ソース温度上昇速度はそれぞれ 2°C/min. (As ソース温度 250°C) , 3.3°C/min. (As ソース温度 270°C) , 4°C/min. (As ソース温度 280°C) である。温度上昇速度が大きいほど G 領域での As 組成勾配が大きくなる。そのために, 温度上昇速度が大きい場合にはエピ層成長開始までに格子歪みを十分に緩和できなかつた上に, 欠陥がそのままエピ層まで伝搬し, エピ層の結晶性が劣化したと考えられる。

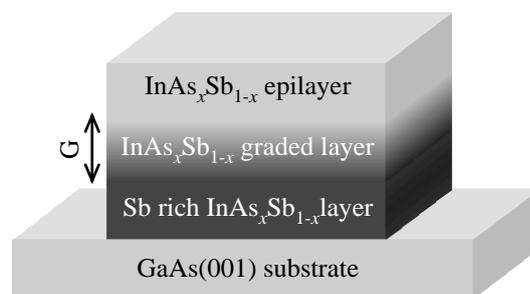


図5-6 バッファ層を導入した成長結晶の断面模式図

成長結晶の結晶性を比較するために, GaAs 基板上に直接成長させた $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の中で同程度の組成を持つ試料の XRD 測定結果を図 5-5 (a)-(c) に破線で示す。エピ層成長時の As ソース温度が 250°C, 270°C の回折ピーク (実線) は基板に直接成長させたエピ層の回折ピーク (点線) に比べ強度が増加していた。これは, バッファ層の上に成長させたエピ層の

方が直接成長のエピ層よりも結晶性が良いことを示しており、バッファ層が GaAs 基板との格子不整合による歪みの緩和に効果があることを示している。一方、エピ層成長温度が 280°C の回折ピークは直接成長のエピ層の回折ピークに比べ強度が減少していた。直接成長時における GaAs 基板と成長結晶の間の格子不整合率 8.6% に比べ、バッファ層上への成長は Sb リッチ層との格子不整合率が 4.4% と半分の大きさであり、格子歪みが小さくなったにもかかわらず、結晶性が劣化した。この理由として考えられるのは、Sb リッチ層の結晶性の劣化である。Sb リッチ層の As 組成が成長温度 250°C と 270°C の試料と比べ増加しており、Sb リッチ層の X 線回折ピークの強度も減少していた。これは Sb リッチ層の結晶性の劣化を示すものである。結晶性の悪い Sb リッチ層上にグレーデッド層とエピ層を成長させたために、エピ層の結晶性も悪くなったと考えられる。また、図 5-6 の G 領域の As 組成勾配が大きいため格子不整合による歪みを十分に緩和できず、欠陥が発生して結晶性が劣化したと推察できる。

図 5-7(a)-(c) にバッファ層上に成長させたエピ層の表面 SEM 像を示す。また、バッファ層上に成長させたエピ層と同程度の As 組成を持つ GaAs 基板上に直接成長させたエピ層の表面 SEM 像を比較のために図 5-7(a)-(c) に示す。図 5-7(d) は Sb リッチ層と同程度の As 組成を持つ直接成長試料の表面 SEM 像である。図 5-7(a) に示す As ソース温度が 250°C のエピ層 ($x=0.2$) の表面は段差があるものの二次元的な成長モホロジーをしている。これは図 5-7(d) に示した Sb リッチ層と同程度の As 組成を持ったエピ層の表面モホロジーに非常に似ている。それに対し、図 5-7(a') に示す、直接成長させた同程度の As 組成 ($x=0.2$) を持つ試料は平らな面を持った島の集まった形状をしていた。このことから、バッファ層を用いることで島状の表面からより平坦性の良いエピ層を成長できることがわかった。また、表面状態の良い結晶が成長したために、X 線回折強度の強い結晶性の良い成長層となった。As ソース温度を 270°C に上げて成長させたエピ層 ($x=0.6$) の表面は図 5-7(b) に示すように比較的平坦な面を持った島状の成長モホロジーであった。As 組成の増加により Sb リッチ層とエピ層の間の格子不整合が大きくなる。その結果、歪みも大きくなるので、この歪みを緩和するために島状

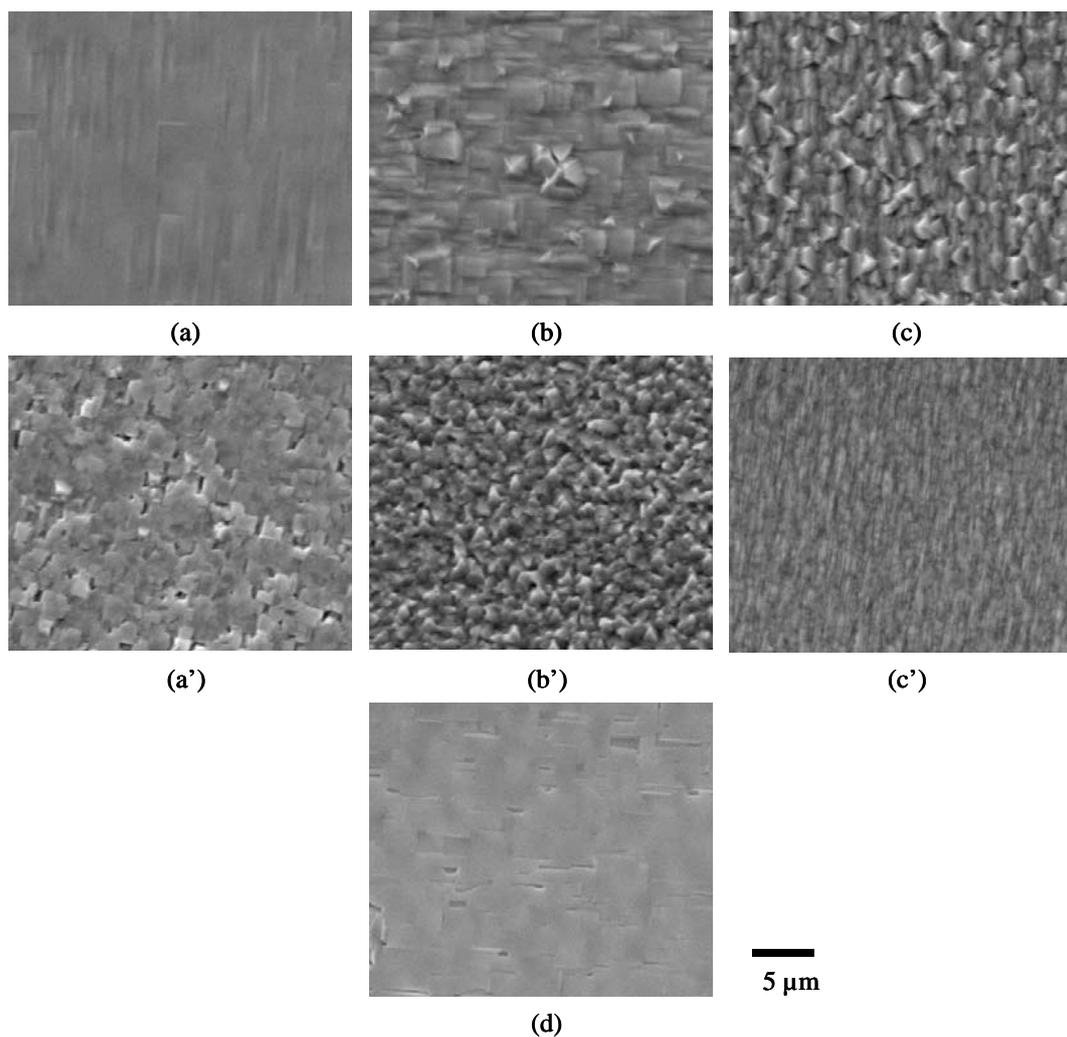


図5-7 Sbリッチ $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 層を使用した $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ エピ層の表面モロロジーの変化。
As組成: $x = 0.2$ (a) バッファ有, (a') 無, $x = 0.6$ (b) バッファ有, (b') 無, $x = 0.8$ (c) バッファ有, (c')
無, (d) $x = 0.02$.

に成長する。一方、As 組成が 0.6 の直接成長させたエピ層の表面モロロジーは、図 5-7(b)に示すように三次元的な島状成長をしていた。バッファ層を用いたエピ層、用いなかったエピ層共に島状に成長したが、バッファ層を用いることで、島の形状が平坦な面を持つ形状となり、直接成長させたエピ層の表面よりも平坦性が改善されたことがわかる。そのために、直接成長させたエピ層よりも結晶性がよく X 線回折強度の強い成長層が得られた。図 5-7(c)はバッファ層上に As ソース温度の高い 280°C で成長させたエピ層 ($x=0.8$) の表面 SEM 像であるが、図 5-7(b)に似た三次元的な島状成長をしていた。これは As ソース温度 270°C の成長に比べ As 組成が増加したために Sb リ

リッチ層との格子不整合がさらに大きくなり、平坦な面を持たない、凹凸の大きな島状の表面になったことを示している。それに対し、図 5-7(c')に示すように、As 組成が 0.8 の直接成長させたエピ層の表面モロロジーは、三次元的な島状成長には変わらないが、その島のサイズが小さく、高さが低いために、バッファ層を用いた成長層に比べ平坦性が良くなっていた。図 5-7(c)に比べ格子不整合が大きいにも関わらず平坦性が改善された理由は、Sb リッチ層に比べ、GaAs 基板の結晶性の方が良かったためである。つまり、図 5-7(c)の表面モロロジーの悪さは Sb リッチ層の結晶性の悪さが格子不整合の影響よりも強く表れた結果と考えられる。

表 5-1 にそれぞれのエピ層全体の移動度の測定結果を示す。エピ層の As 組成が 0.2 から 0.6 に増加すると移動度が半分程度に減少し、0.8 では 0.6 の試料の 1/10 倍に減少した。これは第 4 章で $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶を成長させたように、バルクの InSb 結晶の方がバルクの InAs 結晶に比べ移動度が高いことと、今回成長させたエピ層の結晶性が As 組成を増加するにつれて劣化したことが原因である。

As ソース温度 250, 270°C で成長させたエピ層は、直接成長させた同程度の組成を持つエピ層の移動度に比べ高くなっていた。これは XRD 強度の増加からわかるように結晶性が直接成長させたエピ層に比べ向上したことが原因である。しかし、As ソース温度が 280°C のエピ層は直接成長のエピ層に比べ移動度が減少した。As ソース温度が 280°C のエピ層は他のエピ層とは異なり、直接成長させたエピ層よりも XRD 強度が弱く結晶性が悪いためである。また、As 組成が 0.8 である直接成長エピ層の移動度が 0.6 の移動度よりも高くなっているが、これは図 5-5(b), (c)で示されたように、As 組成 0.8 の直接成長エピ層の結晶性が 0.6 の結晶性よりも良かったためである。

以上のように、Sb リッチ層とグレーデッド層を基板と成長層の間に導入することで、 $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 成長層の品質が向上できることや、Sb リッチ層の品質が成長層の品質に大きく影響をもたらすことがわかった。

表5-1 バッファ層の有無による電子移動度とキャリア濃度の変化.

As composition (x)	Growth	Conduction type	Mobility (cm ² /Vs)
0.2	Direct	n	2.0 × 10 ⁴
	Buffer	n	2.5 × 10 ⁴
0.6	Direct	n	8.5 × 10 ²
	Buffer	n	1.0 × 10 ⁴
0.8	Direct	n	1.6 × 10 ³
	Buffer	n	1.1 × 10 ³

5-3 InSb 層, グレーデッド層, 及びステップ層

バッファ層として Sb リッチ層とグレーデッド層を導入することで GaAs 基板との格子不整合の影響を小さくすることが可能であり, As 組成が 0.2, 0.6 であるエピ層の平坦性・結晶性を改善できた. しかし, Sb リッチ層の As 組成が増加すると, Sb リッチ層の結晶性が劣化するために, エピ層の平坦性・結晶性は劣化した. そこで, Sb リッチ層の代わりとして As を含まない InSb 結晶を導入し, 実験を行った. また, グレーデッド層と InSb 層の効果を調べるために, それぞれ厚さの異なる試料を作製し, 平坦性・結晶性の比較を行った.

5-3-1 グレーデッド層の厚さ効果

グレーデッド層の効果を調べるために, グレーデッド層の厚さが薄い試料と厚い試料の二種類を作製し, 表面モロロジー, XRD ピーク, 電子移動度の比較を行った. 結晶成長には図 4-1 に示した三元化合物成長用アンブルを使用し, 原料に In, Sb, As の金属単体を, 基板に GaAs {100} ウェハを使用した. 成長実験前に In はアセトン, エタノールによる脱脂洗浄後, HCl (室温, 30 秒間) によるエッチング, また GaAs 基板は, アセトン, エタノールによる脱脂洗浄, 3H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O (65°C, 30 秒間) のエッチング処理をし, HWE 装置内にそれぞれ配置した. 成長温度は基板 500°C, In ソース 780°C, Sb ソース 470°C, As ソース温度 270°C とし, 120 分間の成長を行った. また, グレーデッド層成長前に As ソース温度 200°C で 15 分間の InSb 層成長を行った.

As ソース温度 220°C の場合、蒸気圧は約 $4 \times 10^2 \text{Pa}$ で、成長結晶の As 組成は 1% 未満であったことから、蒸気圧が約 1/4 倍となる As ソース温度 200°C ($1 \times 10^2 \text{Pa}$) とすることで As の蒸発がほとんど無くなるため、InSb 層の成長が可能となる。グレーデッド層の厚さを変化させるためにグレーデッド層成長時間は 35 分間（薄いグレーデッド層）と 140 分間（厚いグレーデッド層）の二種類とした。グレーデッド層成長時間を 35 分間とした条件では、As ソース温度が 200°C から 270°C まで上昇する速度が $2^\circ\text{C}/\text{min}$ となる。これは 5-2 で最も平坦性・結晶性が良かった試料と同じ条件である。そして、厚いグレーデッド層の As ソース温度上昇速度は $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ であり、薄いグレーデッド層に比べ、さらに遅い速度となる。As ソース温度上昇速度を遅くすることにより、グレーデッド層中の As 組成変化勾配が緩やかになるために InSb 層とエピ層の間の格子不整合の影響が小さくなり、平坦性・結晶性の改善効果が期待できる。以後、GaAs 基板上に直接成長させた試料を A、薄いグレーデッド層を導入した試料を B、厚いグレーデッド層を導入した試料を C とする。

成長層厚さは試料 A が $2.0\mu\text{m}$ 、B が $3.2\mu\text{m}$ 、C が $4.7\mu\text{m}$ の順に厚くなっていた。それぞれの厚さと成長層の厚さより成長速度を求めた結果、A は $1.0\mu\text{m}/\text{hr}$ 、B は $1.1\mu\text{m}/\text{hr}$ 、C は $1.0\mu\text{m}/\text{hr}$ であった。バッファ層及びエピ層成長時の成長速度が一定であると仮定して、各層の膜厚を算出した結果、B の InSb 層が $0.28\mu\text{m}$ 、グレーデッド層が $0.66\mu\text{m}$ 、エピ層が $2.26\mu\text{m}$ 、C の InSb 層が $0.26\mu\text{m}$ 、 $2.39\mu\text{m}$ 、 $2.05\mu\text{m}$ となる。グレーデッド層の成長時間を 4 倍長くすることでグレーデッド層の厚さが約 3.6 倍厚くなっていた。

図 5-8(a) は試料 A、(b) は試料 B、(c) は試料 C の SEM による表面モロロジーである。すべての成長結晶は島状に成長しており、平坦な成長層が得られなかった。薄いグレーデッド層を導入した場合には島のサイズがわずかに大きくなるだけで、大きな変化は得られなかった。しかし、グレーデッド層の厚さを厚くすることで島の形状が平坦な面を持つ大きな島へと変化した。

また、それぞれの面粗さを AFM により測定した結果、試料 A が 47.3nm 、B が 45.1nm 、C が 24.1nm であった。グレーデッド層を厚くすることで成長表面の平坦性が向上した

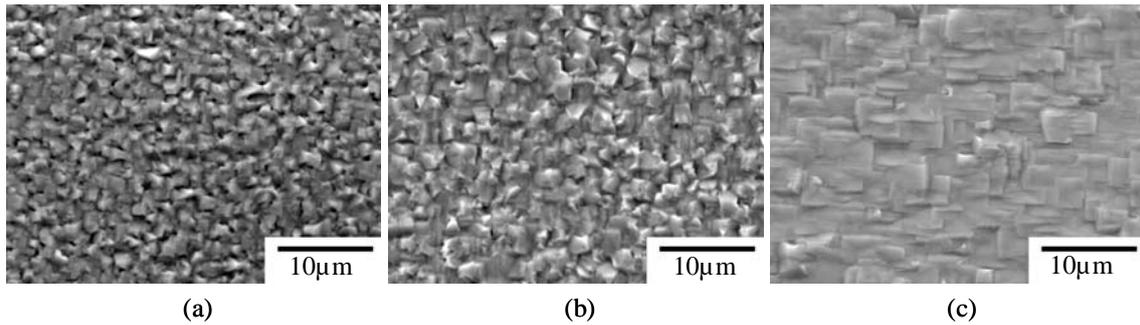


図5-8 グレーデッド層の違いによる表面モロロジーの変化。
(a) 試料A, (b) 試料B, (c) 試料C.

ことから、グレーデッド層には成長表面の平坦性を向上させる効果があることがわかった。GaAs 基板と $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ の間にあった 7.2% (InAs / GaAs) ~ 14.6% (InSb / GaAs) もの格子不整合率は、InSb バッファ層を使用することで約 6.5% (InAs / InSb) ~ 0% (InSb / InSb) まで減少する。そのため直接 GaAs 基板上に成長させるよりも格子歪みが小さくなり欠陥の発生を抑制できた。その上、グレーデッド層を厚くすることで InSb 層からエピ層までの As 組成勾配が緩やかになるため、島の形状が三次元的な形状から二次元的なものに変化した。

試料 A, B, C の XRD パターンを図 5-9 に示す。試料 A からは一つの回折ピーク、B 及び C からは二つの回折ピークが観察された。 $2\theta = 56.8^\circ$ が InSb(400) の回折ピークが現れる場所であることから、低角度側に現れた回折ピークが InSb 層からの回折であり、高角度側に現れたピークがエピ

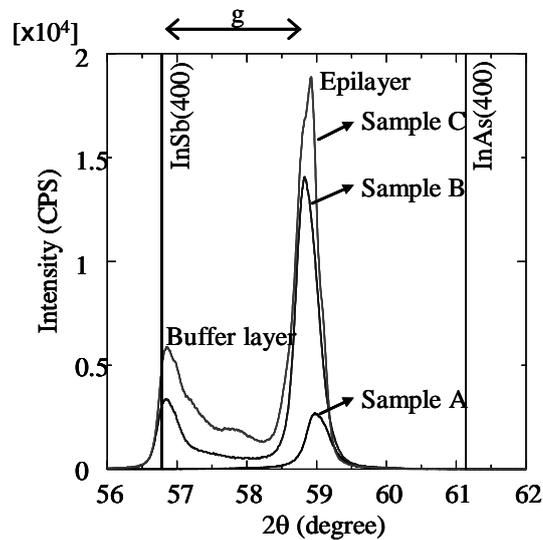


図5-9 グレーデッド層の違いによるXRDパターンの変化。

層からの回折ピークである。試料 A, B, C のエピ層からの回折ピークの位置とベガード則より、それぞれの As 組成 (x) は、0.51, 0.47, 0.48 であり、ほぼ 0.5 であった。同じ As ソース温度にもかかわらず As 組成がわずかにずれている理由として、測定装置

の誤差や As ソース温度の制御が不十分であることがあげられる。

それぞれのエピ層の回折強度は試料 A が約 $2.7 \times 10^3 \text{CPS}$, B が $1.4 \times 10^4 \text{CPS}$, C が $1.9 \times 10^4 \text{CPS}$ であり, 薄いグレーデッド層を導入することで約 5 倍に, 厚いグレーデッド層を導入することで約 7 倍に増加した. 試料 A と B では, 表面 SEM 像に大きな変化が見られなかったが, InSb 層を使用することで結晶性が大きく向上したことを示している. また, グレーデッド層を厚くすることで平坦性と共に結晶性がさらに向上することがわかった.

同様に InSb 層の回折強度は薄いグレーデッド層の試料 B が $3.3 \times 10^3 \text{CPS}$, 厚いグレーデッド層の試料 C が $5.5 \times 10^3 \text{CPS}$ であり, グレーデッド層を厚くすることで回折強度が強くなっていた. どちらも同じ条件で InSb 層を成長させていることから, InSb 層の結晶性の向上は InSb 層成長後 (グレーデッド層及びエピ層成長中) のアニーリングによるものと考えられる. 試料 C は InSb 層成長後にグレーデッド層の成長時間 140 分間, エピ層の成長時間 120 分間の合計 260 分間成長させているため, 試料が十分にアニーリングされたのに対し, 試料 B はグレーデッド層の成長時間 35 分間とエピ層の成長時間 120 分間の合計 155 分間とアニーリング時間が短い. 試料 C のアニーリング時間が長いために, より InSb 層の結晶性が向上し, 回折強度が強くなったと考えられる.

図 5-9 の g で示される InSb 層の回折ピークとエピ層の回折ピークの間領域の強度変化に注目すると, 試料 B に比べ C の方が強い強度を保持していることがわかった. これは, 試料 C の As 組成勾配の方が緩やかであるため, 結晶性の劣化が小さいことが原因と考えられる. また, 試料 B, C 共に回折角度が大きくなるにつれ強度が小さくなっていた. これは As 組成が増加するに従い, 格子定数が徐々に増加するために, InSb 層との格子不整合が大きくなり, 結晶性が劣化したためと考えられる.

XRD ロッキングカーブ測定により得られた回折パターンを図 5-10(a)-(c)に示す. 低角度側がエピ層の回折ピーク, 高角度側が GaAs 基板の回折ピークである. 回折ピークからそれぞれの半値幅を測定した結果, 試料 A のエピ層が約 2.3° , 基板が 0.009° , B のエピ層が 0.9° , 基板が 0.014° , C のエピ層が 0.78° , 基板が 0.009° であった. どのエピ

層も基板に比べ半値幅が 2 桁程度大きい。これはエピ層の結晶性が基板に比べ非常に悪いことを示す。しかし、直接成長に比べ InSb 層とグレーデッド層を導入したエピ層の半値幅は 1/2 以下に減少しており、結晶性が向上したことが示された。試料 B, C の InSb 層の XRD ロッキングカーブを図 5-11 に示す。それぞれの半値幅は試料 B が 0.83° , C が 0.67° であり、エピ層の半値幅よりも狭い値であり、さらに C の方が B よりも狭くなっていた。これは C の InSb 層の方が B の InSb 層よりも結晶性が良いことを示す。B に比べ C の方が InSb 層の結晶性が良いためにエピ層の結晶性も良くなったと考えられる。また, B, C 共に InSb 層とエピ層の半値幅の値が同程度であることから、エピ層の結晶性は InSb 層の結晶性程度まで向上させることが可能であり、InSb 層の結晶性を向上させることでエピ層の結晶性を向上できる可能性があると言える。

ホール効果測定装置によって得られた各成長層全体の電子移動度とキ

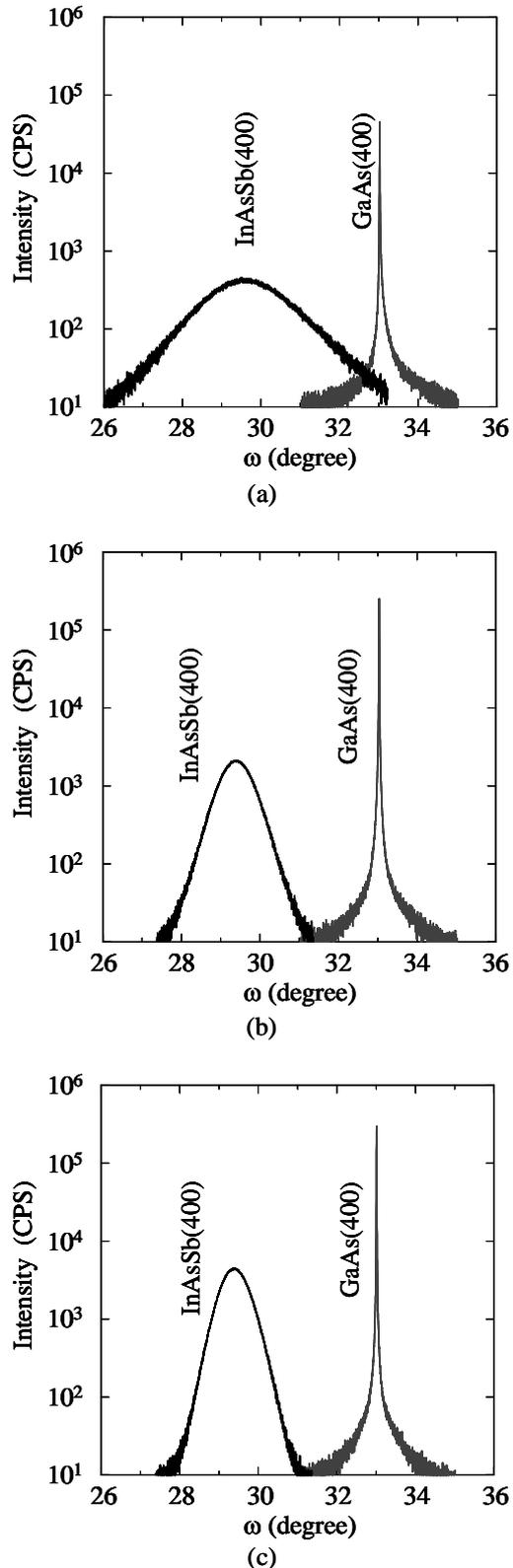


図5-10 グレーデッド層の違いによるXRDロッキングカーブの変化。
(a) 試料A, (b) 試料B, (c) 試料C.

キャリア濃度を表 5-2 に示す。試料 A と B の電子移動度が $1.5 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と $1.9 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、大きな差がないのに対し、試料 C の電子移動度は $1.1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V-s}$ と一桁大きな値となった。この変化は表面モロロジーの変化と似ており、電子移動度が表面状態に強く影響を受けることを示している。表面モロロジーが悪く、結晶性の悪い成長

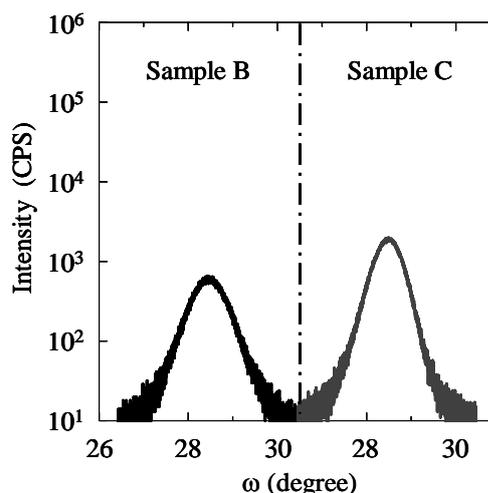


図5-11 グレーデッド層の成長時間の違いによる、InSb層のロックンクカーブの変化。

層では合金散乱の影響が強くなり、電子移動度が小さくなる。グレーデッド層を厚くすることによる結晶性の向上や表面モロロジーの改善により合金散乱の影響が小さくなり、電子移動度が増加した。また、試料 A, B のキャリア濃度が C に比べ高くなっていた。グレーデッド層を厚くすると、アニーリング時間も長くなるため結晶性が向上し、不純物濃度が減少する。結果、試料 C は A や B と比べて電子移動度が増加したと考えられる。

表5-2 グレーデッド層の違いによる電気特性の変化。

Sample	A	B	C
Growth time (graded) [min]	120 (0)	170 (35)	275 (140)
Layer thickness [μm]	2.0	3.2	4.7
Electron mobility [$\times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V-s}$]	1.5	1.9	10.5
Carrier concentration [$\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$]	6.2	6.8	0.95

5-3-2 ステップ層の導入条件

5-3-1 において、グレーデッド層にはエピ層の平坦性を向上させる効果があることがわかった。しかし、5-1 において、膜厚を厚くするために成長時間を長くし成長させた $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶は、In ソースからの輻射熱の影響を受け、過加熱の状態となり、結晶性が劣化した。5-3-1 においてグレーデッド層を厚くした試料 C は総成長時間が 275 分間

と、膜厚を厚くするための長時間成長と同じ長さであった。そのため、In ソースからの放射熱の影響を受け、結晶性が本来のバッファ層を導入した試料よりも劣化した可能性がある。そこで、グレーデッド層成長中に成長を一時中断し、試料を In ソースの放射熱の影響を受けない場所に移動させることで、成長表面の過加熱を防止する成長を行った。一時的に成長を中断させるために、グレーデッド層は As 組成が階段状に増加するステップグレーデッド層

(ステップ層) となる。また、成長中断中は、In ソースからの放射熱の影響は受けないが、基板温度は 500°C で保持するために、成長層はアニーリング状態となり、結晶性向上が期待できる。

ステップ層を導入するにあたり、ステップ層成長時の As ソース温度を決定する必要がある。そこで、図 5-12 に示すような As ソース温度を 210°C から 260°C まで 10°C 間隔で上昇させ、各温度を 10 分間保持するプログラムを使用することで、意図的に XRD パターンに回折ピークを作製し、As ソース温度と As 組成の関係を調べた。InSb 層 (As ソース温度 200°C) とエピ層 (As ソース温度 270°C) の回折ピークを含めた 8 回の温度保持過程を持つプログラムとなることか

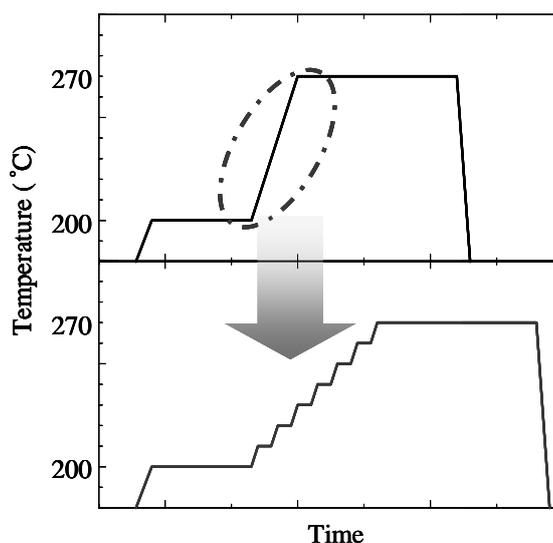


図5-12 ステップ成長用温度プログラム。

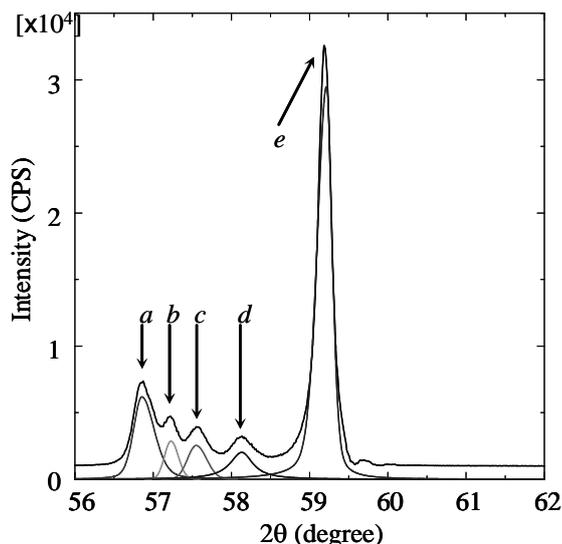


図5-13 ステップ過程を導入した成長層の XRD パターン。

上:ピーク分離前, 下:ピーク分離後。

ら 8 本の回折ピークが予想される。また、ステップからステップに移動する際の As ソース温度上昇速度は 2°C/min とした。

図 5-13 に示した作製した試料の XRD パターンから 5 本の回折ピークが観察された。最も高角度側に現れた回折ピークはエピ層からの回折ピークと考えられることから、それぞれの回折ピークを低角度側から a, b, c, d, e とし、低角度側から As ソース温度を割り振ると、a が As ソース温度 200°C~230°C, b が 240°C, c が 250°C, d が 260°C, e が 270°C となる。As ソース温度 200°C~230°Cの間では、As ソース源からの蒸発がないために InSb 層が成長し、回折ピークが一本になったために、予想よりも 3 本少ない回折ピーク数になったと考えられる。

各回折ピーク角度から求めた As 組成を表 5-3 に示す。a~d までは As 組成が 0.01, 0.1, 0.18, 0.32 と約 0.1 ずつ増加していた。また、d から e へは 0.32 から 0.57 と As 組成が約 0.3 増加していた。これは、260°Cから 270°Cでは As 組成が急激に増加していることを示している。ステップ層成長時には 260°Cと 270°Cの間で保持温度をもう一つ設ける必要がある。a の回折ピークから求めた As 組成が 0 ではなく 0.01 となったが、測定装置の誤差を考慮すると、このピークは InSb からの回折ピークであると思われる。

表5-3 ステップ過程を導入した成長層のXRDピーク角度とAs組成.

Peak	a	b	c	d	e
Diff. angle (degree)	56.86	57.23	57.55	58.13	59.22
As composition (x)	0.01	0.1	0.18	0.32	0.57

そこで、As ソース温度が 200°Cから 230°Cまでの間、As ソースの蒸発がないことを確認するために、As ソース温度の上昇速度を 0.5°C/min とし、保持温度を 230°C, 250°Cの 2 回に減らし、再度実験を行った。図 5-14 に示す XRD パターンから、3 本の回折ピークが観察できた。高角度、低角度側の回折ピークは、それぞれエピ層と InSb 層からの回折ピークであるため、中央のピークは As ソース温度 250°Cの回折ピークであり、230°Cの場合には As ソースの蒸発がないため、InSb 層が成長したことが示された。ま

た、250°Cの回折ピーク角度から As 組成が 0.15 であることがわかった。

以上の結果より、As ソース温度を 240°C、250°C、260°C、265°C と変化させることで As 組成が約 0.1 ずつ増加するステップ層が作製可能と言える。

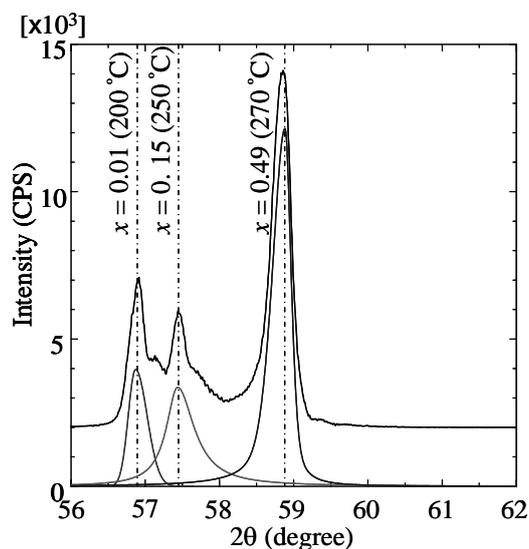


図5-14 ステップ過程を2回に減らした成長層の XRDパターン。
上:ピーク分離前, 下:ピーク分離後.

5-3-3 ステップ層とグレーデッド層の比較

5-3-1 で作製した、厚いグレーデッド層の試料 C のグレーデッド層成長条件をステップ層成長条件に変更した試料を D とし、エピ層の評価を行った。As ソース温度 200°C、15 分間の InSb 層成長後、As ソース温度を 240°C、250°C、260°C、265°C、各 35 分間のステップ層成長を行い、最後にエピ層を As ソース温度 270°C で 120 分間成長させることで、試料 C と同じ総成長時間 275 分間とした。また、As ソース温度を次の成長温度まで上昇させる 30 分間に試料をアンブル上部から離すことで成長を中断した。In ソースからの放射熱の影響をなくすことで成長表面の過加熱を防ぐとともに、基板温度 500°C の条件でアニーリング効果が得られる。

ステップ層を導入した試料 D の成長厚さは 4.7μm とグレーデッド層を導入した試料 C と同じ厚さであった。これは In ソースの供給が安定して行われたことを示し、成長

が安定して行われたことがわかった。成長時間から算出した成長速度は $1.0\mu\text{m/hr}$ であり、各層の厚さは InSb 層が $0.26\mu\text{m}$ 、一つのステップ層が $0.60\mu\text{m}$ 、エピ層が $2.05\mu\text{m}$ となった。ステップ層の総厚が試料 C のグレーデッド層と同じ厚さであることから、ステップ層が厚いものであると言える。

試料 C と D の SEM による表面モホロジー観察結果を図 5-15 に示す。どちらの成長層も二次元的な島状成長をしており、この二つに大きな違いは見られなかった。AFM による面粗さ測定の結果、試料 D の 20.7nm と試料 C の 24.1nm とわずかに小さくなった。ステップ層成長時に 30 分間ずつのアニーリングを行うことで、ステップ層の平坦性が改善され、結果としてエピ層の平坦性が連続的に成長させるグレーデッド層を導入したエピ層よりも向上したと考えられる。これらのことから、グレーデッド層、ステップ層共に成長表面の平坦性を向上させる効果があり、アニーリング効果の得られるステップ層の方がグレーデッド層よりも平坦性が向上することわかった。

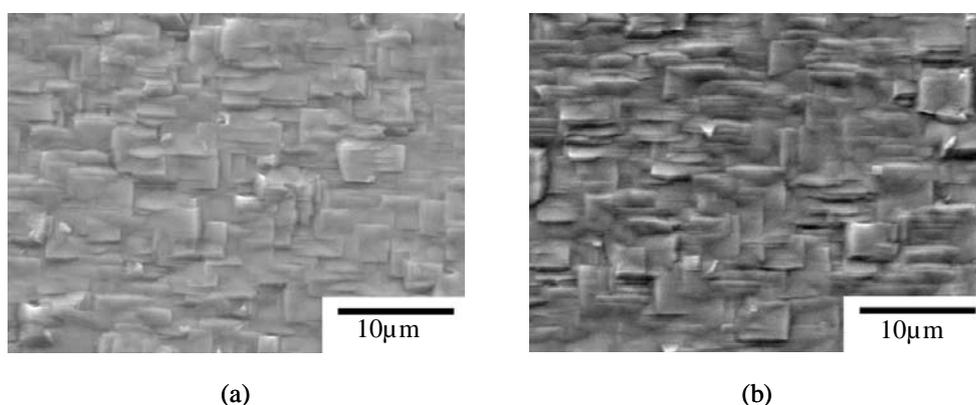


図5-15 グレーデッド層とステップ層の違いによる表面モホロジーの変化。
(a) 試料C(グレーデッド層), (b) 試料D(ステップ層)。

試料 C と D の XRD 測定結果を図 5-16 に示す。図 5-16(a)はグレーデッド層を導入しているため、低角度側の InSb 層回折ピークと高角度側のエピ層回折ピークの間がなだらかな曲線であるのに対し、図 5-16(b)はステップ層を導入しているため、ステップ層の回折ピークが複数観察された。最も高角度側のエピ層回折ピーク強度を比較すると、試料 C が $1.9 \times 10^4 \text{CPS}$ であるのに対し、試料 D が $4.1 \times 10^4 \text{CPS}$ と二倍の値となった。これは、ステップ層を導入することでエピ層の配向性が向上したことを示す。各ステ

ップ層成長前に30分間のアニーリングをすることで各層の配向性が向上したためである。また、エピ層の回折ピーク角度より、As組成を求めた結果、試料Cは0.48、試料Dは0.50であった。中間As組成の結晶性がステップ層の導入により向上することが示された。

図5-16(c)に試料Dのピーク分離した回折パターンを示す。高角度側より成長時Asソース温度を割り振り、回折角度からAs組成を求めた結果、270°Cで0.50、265°Cで0.36、260°Cで0.27、250°Cで0.14、240°Cで0.07となり、InSb層の回折ピークが存在しないことがわかった。InSb層の回折ピークは回折強度が弱く、240°Cのステップ層の回折ピークによって隠れてしまったと考えられる。あるいは、成長中にAs原子がInSb層中に拡散し、ステップ層中に吸収され

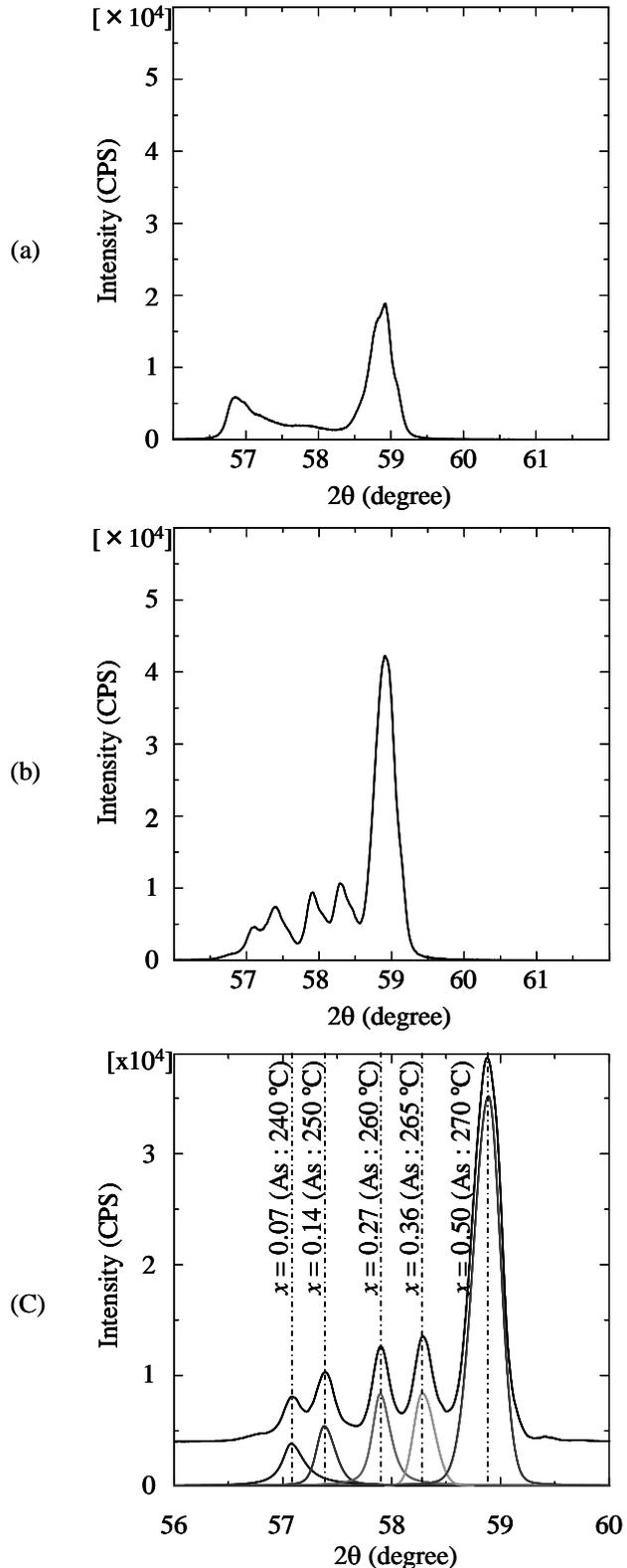


図5-16 グレーデッド層とステップ層の違いによるXRDパターンの変化。
(a)試料C(グレーデッド層), (b) 試料D(ステップ層),
(c) 試料D(ピーク分離)。

てしまったと考えられる。

エピ層の結晶性をより詳細に比較するために行った XRD ロッキングカーブ測定結果を図 5-17(a), (b)に示す。試料 C, D 共に回折パターンに大きな違いがなかった。それぞれの半値幅を測定した結果、試料 C が 0.78° 、試料 D が 0.74° と同程度であった。半値幅がわずかに減少したことから、グレーデッド層をステップ層にすることで、結晶性が向上する。図 5-17(b)において InSb 層のロッキングカーブが観察できなかったが、これは InSb 層のロッキングカーブの強度が弱いために As ソース温度 240°C のロッキングカーブによって隠されてしまったためである。

ホール効果測定を行った結果、試料 C の移動度は $1.05 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、D が $1.09 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$ となり大きな変化がなかった。ステップ層にもグレーデッド層同様に、直接成長に比べ電気的特性を向上させる効果がある。また、キャリア濃度も試料 C が $9.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 、試料 D が $1.2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ となり、ステップ層がグレーデッド層と同等の効果があることが示された。

グレーデッド層またはステップ層を導入した試料 C, D を比較した結果、ステップ層を導入した方が、成長中のアニーリング効果により、わずかに平坦性・結晶性が向上するが、GaAs 基板上へ直接成長させたエピ層に比べ、どちらもエピ層の平坦性を向上させ電子移動度を増加させる効果があるとわかった。

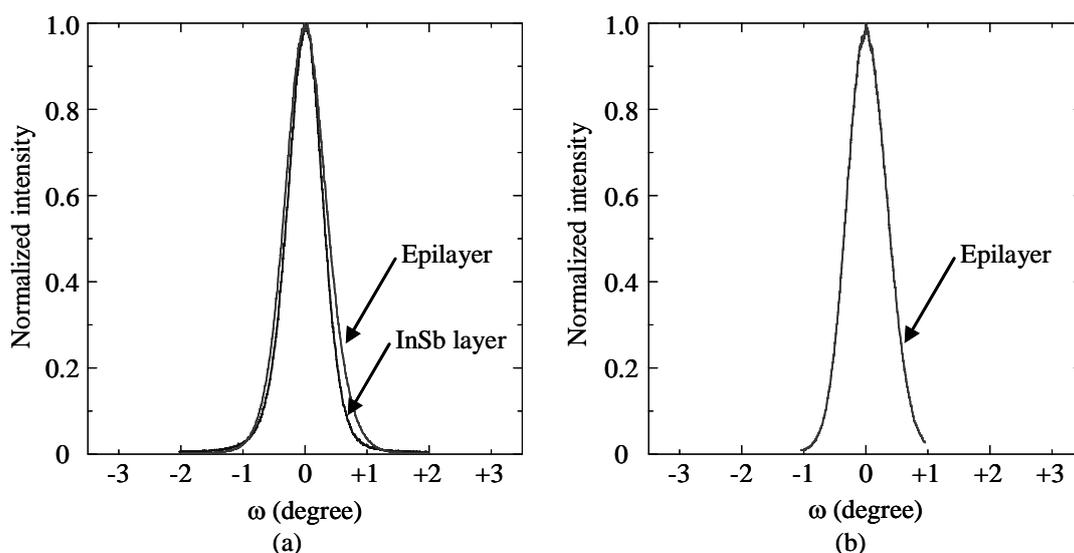


図5-17 グレーデッド層とステップ層の違いによるXRDロッキングカーブの変化。
(a) 試料C(グレーデッド層), (b) 試料D(ステップ層)。

5-3-4 InSb 層の厚さ効果 1

InSb 層の効果を調べるために、GaAs 基板上に薄い InSb 層もしくは厚い InSb 層を成長させ、その上に直接エピ層を成長させた試料の比較を行った。基板温度、In ソース温度、Sb ソース温度はこれまで同様に、500°C、780°C、470°Cとし、As ソース温度は InSb 層成長時 200°C、エピ層成長時 270°Cとした。InSb 層の厚さを変化させるために、InSb 層成長時間を 15 分間または 155 分間とした二種類の試料を作製した。さらに、どちらも InSb 層を成長させるときの As ソース温度からエピ層を成長させるときの As ソース温度に上昇させるまでの 30 分間は試料をアンブル上部から離し、基板温度 500°C でアニーリングを行っている。薄い InSb 層を導入した試料を E、厚い InSb 層を導入した試料を F とし、5-3-1 で作製した GaAs 基板上へ直接成長させた試料 A と比較を行った。

成長層の厚さは試料 E が 2.3 μm 、F が 4.9 μm 、成長速度は E が 1.0 $\mu\text{m/hr}$ 、F が 1.1 $\mu\text{m/hr}$ であったことから、成長は安定していた。成長速度から算出した各層の厚さは、E の InSb 層が 0.25 μm 、エピ層が 2.02 μm 、F の InSb 層が 2.78 μm 、エピ層が 2.15 μm となり、F の InSb 層が E に比べ厚いことがわかる。

図 5-18(a)に直接成長の試料 A、(b)に薄い InSb 層の試料 E、(c)に厚い InSb 層の試料 F の SEM による表面モホロジー観察結果を示す。試料 A、E は三次元的な島状成長しているのに対し、F は二次元的な成長をしていた。直接成長では GaAs と InAs_{0.5}Sb_{0.5}との格子不整合が約 11%と大きいため、これによる歪みを緩和するため島状に成長した。薄い InSb 層上にエピ層を成長させても、InSb 層が基板からの影響を緩和できないために、エピ層は三次元的な島状成長をしたと考えられる。一方、厚い InSb 層上に成長させた場合、InSb 層が二次元的な成長をし、InSb と InAs_{0.5}Sb_{0.5}の格子不整合率も約 3%と GaAs 基板上への成長と比べ約 1/4 倍と小さく歪みが小さいため、エピ層が二次元的な成長をした。また、エピ層成長前に 30 分間のアニーリングを行っているために、下地となる InSb 層の表面モホロジーがより平坦になっていたと考えられる。

AFM 測定によるそれぞれの試料の表面粗さは、試料 A が 47.3nm、E が 36.0nm、F

が 18.4nm であった。薄い InSb 層を導入することで表面粗さが小さくなり、平坦性が向上していることがわかった。InSb 層を厚くすることで、薄い場合よりも表面粗さが半分程度になり、平坦性が劇的に向上したことが示された。InSb 層を厚くすることで、InSb 層の平坦性が向上し、エピ層の平坦性を向上させる効果があることがわかった。

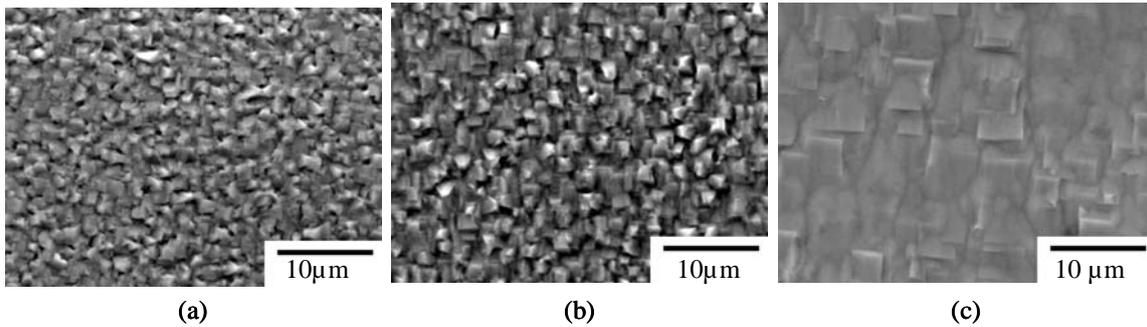


図5-18 InSb層の違いによる表面モロロジーの変化。
(a) 試料A (InSb層無し), (b)試料E(薄い), (c)試料F(厚い)。

図 5-19(a)に試料 A, (b)に試料 E, (c)に試料 F の XRD 測定結果を示す。試料 E, F の回折パターンにはそれぞれ二つの回折ピークが現れているが、どちらも低角度側が InSb 層、高角度側はエピ層からの回折ピークである。それぞれのエピ層の回折角度から As 組成を求めた結果、試料 A が 0.51, E が 0.55, F が 0.50 となり、中間 As 組成の $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 層が成長したことが示された。それぞれのエピ層からの回折ピーク強度は、試料 A が $2.8 \times 10^3 \text{CPS}$, E が $1.2 \times 10^4 \text{CPS}$, F が $5.6 \times 10^4 \text{CPS}$ となり、薄い InSb 層を導入することで 4 倍の強さとなり、さらに厚くすることで薄いとときの 5 倍と強くなった。これは、エピ層の配向性が向上したことを示しており、InSb 層がエピ層の配向性を向上させる効果があることがわかった。InSb 層の回折ピークに注目すると、試料 E の回折強度は $1.1 \times 10^3 \text{CPS}$, F が $6.4 \times 10^4 \text{CPS}$ と 60 倍に強くなっていた。また、試料 F の InSb 回折ピークは $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の二つに分かれていることから、非常に結晶性がよいことが示された。Söderström らは GaAs 上の InSb 成長において膜厚を厚くすることで基板との界面で発生した転位が互いに打ち消しあい結晶性が向上し電子移動度が増加すると報告している[4]。また、岡本らも、膜厚を $1\mu\text{m}$ 以上にすることで GaAs 基板

上に平坦で良質な InSb 結晶が成長できることを報告している [5]. InSb 層を厚くし、30 分間のアニーリングを行うことで、InSb 層の結晶性は劇的に向上するため、その上に成長させたエピ層は平坦性が良く、配向性の良い結晶となった。つまり、InSb 層の平坦性・結晶性がエピ層の平坦性・結晶性に大きな影響を与えており、InSb 層次第でエピ層の品質が大幅に改善できることがわかった。

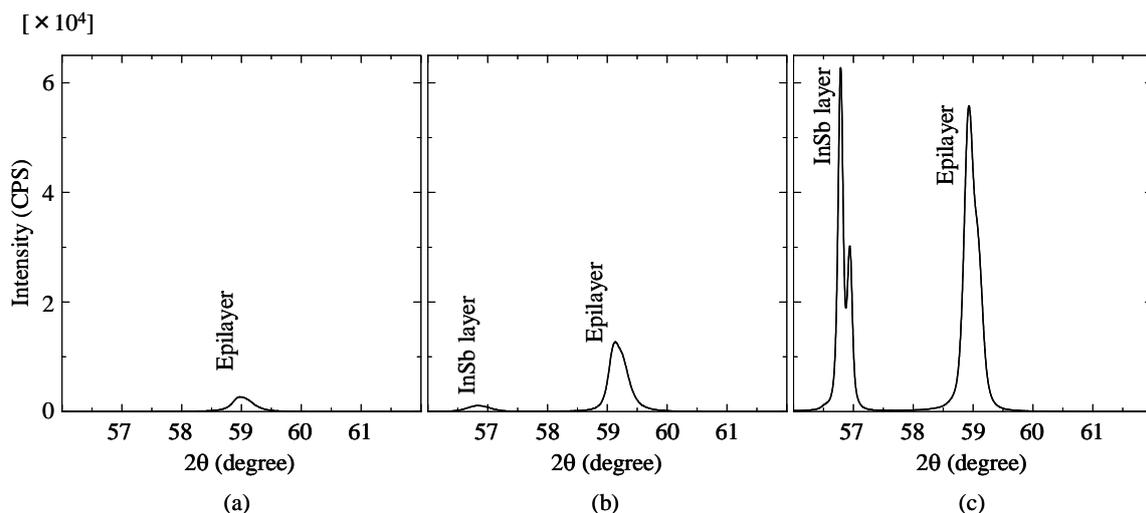


図5-19 InSb層の違いによるXRDパターンの変化。
(a) 試料A(InSb層無し), (b)試料E(薄い), (c)試料F(厚い)。

XRD ロッキングカーブの測定結果を図 5-20(a)-(c)に示す。それぞれのエピ層の半値幅は、試料 A が 2.26° 、E が 0.91° 、F が 0.62° となり、薄い InSb 層を導入することで半分に狭くなり、InSb 層を厚くすることでさらに 2/3 倍まで狭くなった。InSb 層を厚くすることでエピ層の結晶性が向上することが示された。また、InSb 層の X 線半値幅は、試料 E が 0.98° 、F が 0.33° であり、厚くすることで X 線半値幅が 1/3 倍まで狭くなり結晶性が向上した。図 5-20(b)に示す試料 E のロッキングカーブは InSb 層とエピ層で大きな違いが無いのに対し、(c)に示す試料 F のロッキングカーブはエピ層に比べ InSb 層の方が明らかに狭い。InSb 層が薄い場合には、エピ層は成長時間が長いためセルフアニーリング効果により InSb 層よりも X 線半値幅がわずかに狭くなり、結晶性が良かった。一方、InSb 層を厚くすることで InSb 層の結晶性が向上し、その結果エピ層の結晶性も向上する。しかし、InSb 層とエピ層の間に約 3.2%の格子不整合があるため、InSb 層と同程度の結晶性までエピ層の品質が向上しなかったと考えられる。

各試料の移動度を測定した結果、試料 A は $1.5 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、E は $3.1 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、F が $1.1 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。直接成長の A に比べ、薄い InSb 層を導入することで 2 倍、厚い InSb 層を導入することで 10 倍に増加していることから、InSb 層が電気的特性の向上に効果があることがわかった。

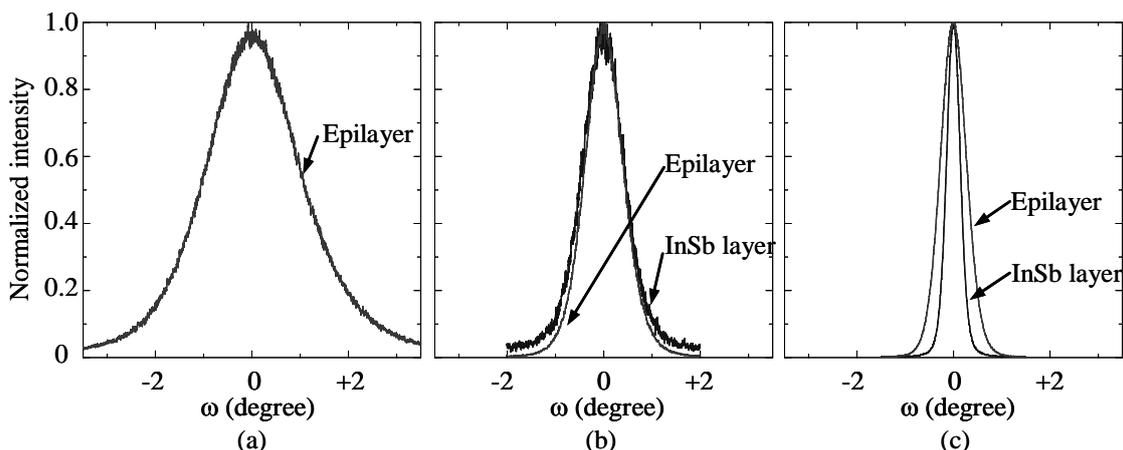


図5-20 InSb層の違いによるXRDロックンングカーブの変化。
(a) 試料A(InSb層無し), (b)試料E(薄い), (c)試料F(厚い)。

5-3-5 InSb 層の厚さ効果 2

5-3-4 において、InSb 層上に直接エピ層を成長させると、InSb 層の結晶性が良いにもかかわらずエピ層の XRD ロックンングカーブの X 線半値幅は大きくなっていた。そこで、エピ層の結晶性を向上させるために InSb 層上にグレーデッド層を成長させ、InSb と $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ の間の格子不整合による歪みを緩和させる実験を行った。基板温度、In ソース温度、Sb ソース温度はこれまで同様、 500°C 、 780°C 、 470°C とした。As ソース温度は、InSb 層成長時が 200°C で 120 分間一定とし、グレーデッド層成長時は $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で 35 分間上昇させ、その後、 270°C で 120 分間エピ層を成長させた。また、この実験では InSb 層、グレーデッド層、エピ層を連続的に成長させているため、成長を一時中断するアニーリングは行わなかった。GaAs 基板上へ直接成長させた試料 A、薄い InSb 層とグレーデッド層を導入した試料 B と、今回成長させた InSb 層が厚い試料 G を比較した。

試料 G の膜厚は $5.2\mu\text{m}$ 、成長速度は約 $1\mu\text{m}/\text{hr}$ であった。これらは試料 A、B と同じ

値であったことから成長が安定して行われたことがわかる。成長速度から算出した各層の厚さは、InSb層が2.27 μm 、グレーデッド層が0.66 μm 、エピ層が2.27 μm となり、試料BのInSb層の0.28 μm に比べ10倍に厚くなった。

図5-21(a)-(c)に試料A, B, Gの表面SEM像を示す。すべての成長層が三次元的な島状成長をしていた。試料Bは薄いInSb層と薄いグレーデッド層から形成されており、基板との格子不整合による歪みを十分に緩和できなかったためと考えられる。また、厚いInSb層とグレーデッド層を導入した試料Gも三次元的な島状成長をした。これは5-3-4の厚いInSb層上へ成長させた試料Fと異なる結果であり、InSb層を厚くしただけではエピ層は二次元的な成長をせず、平坦性の悪い三次元的な成長を示している。試料GはInSb層成長後にアニーリングを行っていないため、InSb層の平坦性が悪く、その上にグレーデッド層とエピ層を成長させたため、三次元的な島状の表面モロロジーになったと考えられる。試料GのAFMによる表面粗さは43.0nmと試料Aの47.3nm, Bの45.1nmに比べわずかに減少しているものの、大きな変化はなかった。これらのことから、アニーリングを行わない厚いInSb層ではエピ層の平坦性を向上させることができないことがわかった。

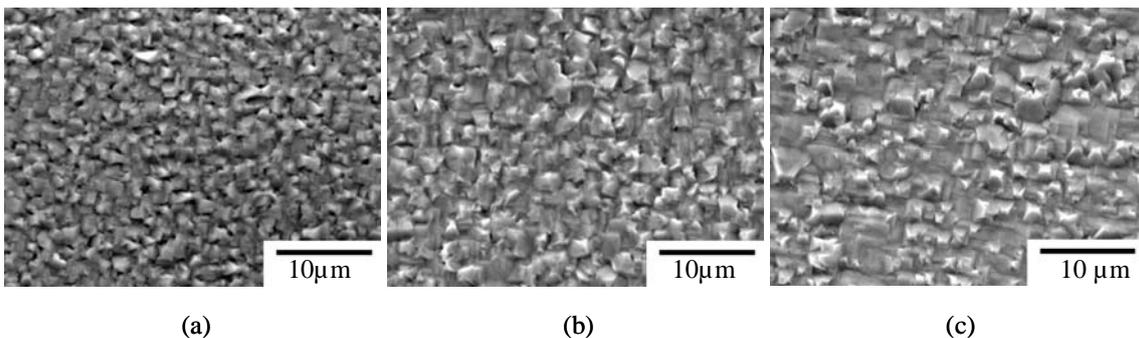


図5-21 グレーデッド層を導入した場合のInSb層の違いによる表面モロロジーの変化。
(a) 試料A, (b) 試料B, (c) 試料G.

それぞれの試料のXRD測定結果を図5-22(a)-(c)に示す。試料BとGに現れた2本の回折ピークは、低角度側がInSb層、高角度側がエピ層の回折ピークである。図5-22(c)のエピ層回折ピーク角度より試料GのAs組成を求めた結果、0.54であることがわか

った.それぞれの回折強度は試料 A が 2.8×10^3 CPS, B が 1.4×10^4 CPS, G が 2.4×10^4 CPS であり, 薄い InSb 層を導入することで 5 倍, 厚くすることでさらに 2 倍に強くなった. このことから, 表面モホロジーに大きな変化がないものの, 配向性は向上していることがわかった. InSb 層の回折強度は試料 B が 3.3×10^3 CPS, G が 1.8×10^4 CPS と InSb 層の厚さを厚くすることで 6 倍に強くなり, 配向性の向上が示された. InSb 層の配向性が向上したために, エピ層の配向性が向上したと言える. しかし, 図 5-19(c)に示した試料 F の InSb 層の回折ピークの様子 $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ がはっきりと分かれていないことから, アニーリングを行った InSb 層ほど配向性は良くないことがわかる.

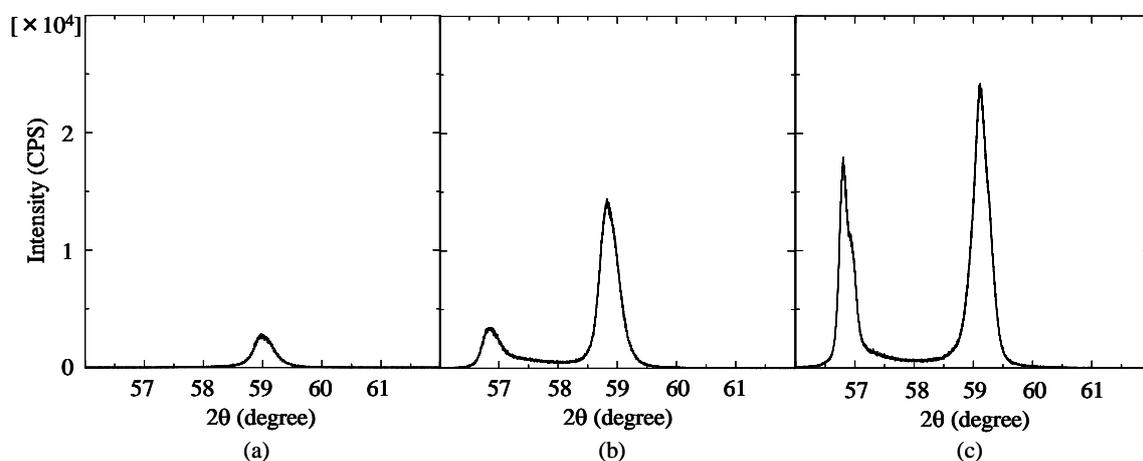


図5-22 グレーデッド層を導入した場合のInSb層の違いによるXRDパターンの変化.
(a) 試料A, (b)試料B, (c)試料G.

XRD ロッキングカーブ測定結果を図 5-23(a)-(c)に示す. それぞれのエピ層の X 線半値幅は試料 A が 2.26° , B が 0.90° , G が 0.84° であり, 厚い InSb 層を導入することで 1/3 倍まで狭くなり, 結晶性が向上することが示された. 同様に InSb 層の半値幅も試料 B が 0.83° , G が 0.68° であり, InSb 層を厚くすることで狭くなり, 結晶性が向上していた. また, 図 5-20(c)に見られたエピ層と InSb 層の半値幅の差も, グレーデッド層を導入した図 5-23(c)に示す試料 G では小さくなっていった. グレーデッド層を導入することで InSb 層とエピ層の格子不整合による歪みを緩和することができたため, エピ層の結晶性が向上したと考えられる. このことから, グレーデッド層には InSb 層の結晶性を維持する効果があると言える.

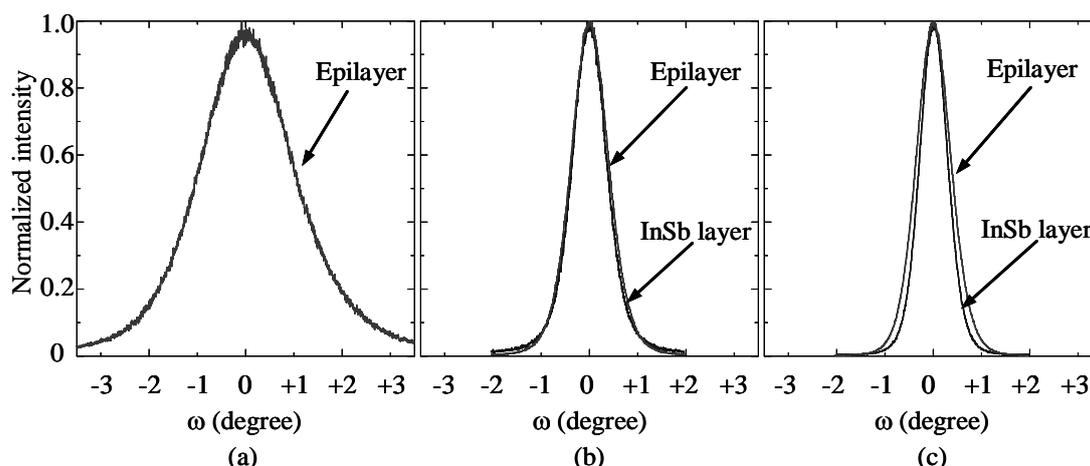


図5-23 グレーデッド層を導入した場合のInSb層の違いによるXRDロックンングカーブの変化。(a) 試料A, (b)試料B, (c)試料G.

ホール効果測定の結果、それぞれの試料の電子移動度は試料 A が $1.5 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{Vs}$, B が $1.9 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{Vs}$, G が $2.1 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{Vs}$ となり InSb 層を導入し厚くすることでわずかに上昇したが、大きな変化はなかった。試料 C, D, F は、電子移動度が $1.0 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$ を超えており、電気的特性が良かったが、これらはすべて平坦性の良い試料であった。しかし、試料 G は表面粗さが 43.0nm と大きく、平坦性が悪い。そのために、配向性の良い試料であっても電子移動度が小さくなったと考えられる。

5-3-3 においてグレーデッド層をステップ層に変えることで、成長表面の過加熱を防ぎ成長中にアニーリングが行われるため平坦性・結晶性が向上した。そこで、厚い InSb 層上にグレーデッド層とエピ層を成長させた試料 G と比較するために、グレーデッド層のかわりにステップ層を導入した試料 H を作製し、平坦性・結晶性の比較を行った。試料 H は基板温度、In ソース温度、Sb ソース温度を 500°C , 780°C , 470°C とし、InSb 層成長 As ソース温度を 200°C , ステップ層成長 As ソース温度を 5-3-3 と同様に 240°C , 250°C , 260°C , 265°C , エピ層成長 As ソース温度を 270°C として成長を行った。成長時間は、InSb 層が 120 分間、ステップ層が各 8~9 分間の合計 35 分間、エピ層が 120 分間とすることで、試料 G と同じ成長時間とした。さらに、成長表面の過加熱および結晶性向上のために、各ステップ層間に 30 分間のアニーリングを行った。

試料 H の成長層厚さは $4.8\mu\text{m}$, 成長速度は $1.1\mu\text{m}/\text{min}$ であり、厚い InSb 層とグレー

デッド層を導入した試料 G と同じであった。成長速度から算出した各層の厚さは、InSb 層が $2.08\mu\text{m}$ 、ステップ層が $0.14\mu\text{m}$ （成長時間 8 分間）と $0.16\mu\text{m}$ （成長時間 9 分間）、エピ層が $2.08\mu\text{m}$ となった。ステップ層の総厚は $0.62\mu\text{m}$ と薄いですが、InSb 層が試料 G の $2.27\mu\text{m}$ と同程度の厚さであることがわかった。

グレーデッド層とステップ層によるエピ層の違いを比較するために、試料 G と H の表面 SEM 像を図 5-24 に示す。グレーデッド層を導入した試料 G は三次元的な島が全体的に成長しているが、ステップ層を導入した試料 H は三次元的な島の数が増え、平坦な面を持つ二次元的な島が多数形成された。ステップ層成長毎に 30 分間のアニーリングを行っているため、表面拡散が行われ、三次元的な島で覆われた表面モロロジーから二次元的な島を持つ表面モロロジーに変化した。しかし、ステップ層の厚さが薄いため、各ステップ層間の格子不整合を十分に緩和できず、三次元的な島が表面上に残ったと考えられる。AFM による表面粗さは試料 G が 43.0nm 、H が 54.1nm とステップ層を導入することで表面が粗くなった。試料 G は三次元的な島で覆われているのに対し、H は二次元的な島と三次元的な島の両方があるため、二次元的な島の高さや三次元的な島の高さの和が最大高低差となり、結果的に数値上では表面粗さが大きくなったと考えられる。

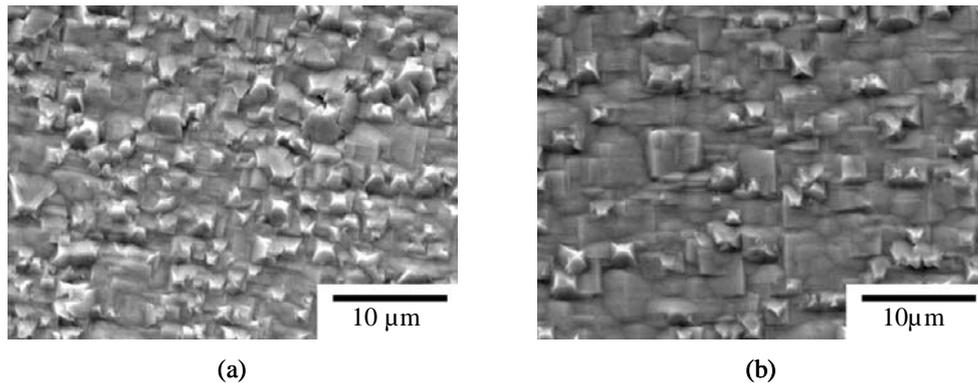


図5-24 厚いInSb層を導入した場合の、グレーデッド層とステップ層の違いによる表面モロロジーの変化。(a) 試料G, (b)試料H.

試料 G と H の XRD パターンを図 5-25 に示す。どちらのパターンも、低角度側に現れた回折ピークが InSb 層、高角度側がエピ層の回折ピークである。エピ層の回折角度

より As 組成を求めた結果，試料 G が 0.54，H が 0.60 となり，どちらも中間 As 組成の $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶が成長した．試料 G の InSb 層回折強度は $1.8 \times 10^4 \text{CPS}$ ，H の InSb 層は $4.4 \times 10^4 \text{CPS}$ であり，グレーデッド層からステップ層に変えることで 2 倍に強くなった．また，試料 H の InSb 層回折ピークは $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ が分かれていることから，試料 H の InSb 層の配向性が非常に良いことがわかった．ステップ層成長毎に 30 分間のアニーリングを加えたことにより，InSb 層内でのマイグレーションが促進され，結晶性が向上したと思われる．エピ層の回折強度も試料 G が $2.4 \times 10^4 \text{CPS}$ ，H が $4.5 \times 10^4 \text{CPS}$ と 2 倍に強くなっていた．アニーリングを加えることでステップ層の結晶性が向上するため，エピ層の結晶性が向上した．また，厚いステップ層を導入した試料 D ではステップ層からの回折ピークが観察されたが，薄いステップ層を導入した試料 H ではステップ層からの回折ピークが観察できなかった．ステップ層が薄いため回折強度が弱くなり，バックグラウンドによって隠されてしまったと考えられる．

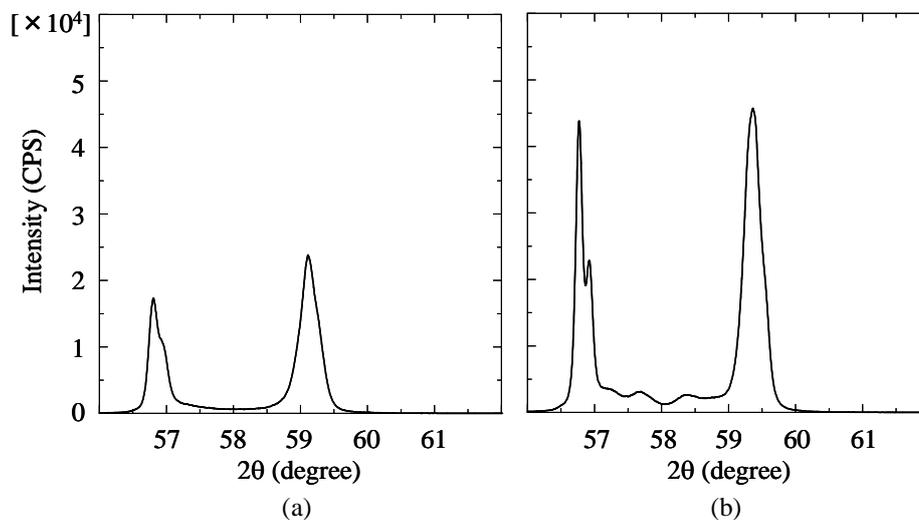


図5-25 厚いInSb層を導入した場合の，グレーデッド層とステップ層の違いによるXRDパターンの変化. (a)試料G, (b)試料H.

図 5-26 に試料 G，H エピ層の XRD ロッキングカーブ測定結果を示す．試料 G，H 共に，図 5-20(c)の厚い InSb 層上に直接成長させた試料 F の様な InSb 層とエピ層の半値幅に大きな違いがなかった．グレーデッド層もしくはステップ層を導入することで

InSb 層の結晶性が大きく劣化することなくエピ層を成長させることができたことを示している。InSb 層の X 線半値幅は試料 G が 0.68° 、H が 0.46° であり、ステップ層を導入することで 2/3 倍まで半値幅が狭くなった。InSb 層成長後のアニーリング効果により、InSb 層の結晶性が向上したことが示された。同様に、エピ層の半値幅も試料 G の X 線半値幅が 0.84° 、H が 0.58° とステップ層を導入することで 2/3 倍まで狭くなった。ステップ層を導入することで、下地となる InSb 層の結晶性が良くなり、エピ層の結晶性が向上したことを示している。

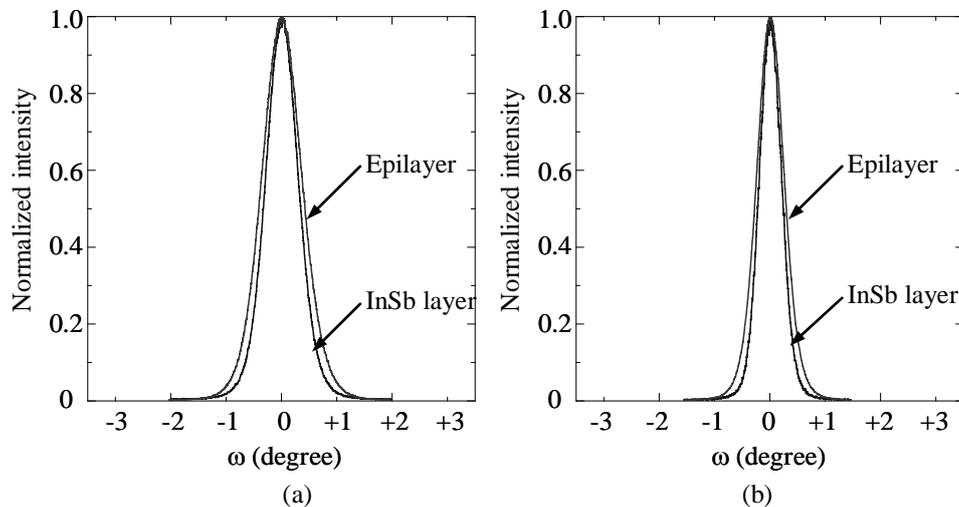


図5-26 厚いInSb層を導入した場合の、グレーデッド層とステップ層の違いによるXRDロックンングカーブの変化. (a) 試料G, (b) 試料H.

ホール効果測定の結果、試料 G の電子移動度は $2.1 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、H は $5.2 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、ステップ層を導入することで 2 倍以上に増加した。しかし、ステップ層が厚く、表面モロロジーの平坦性がよい試料 D に比べ、半分程度の値であった。試料 H の平坦性が悪いため電子移動度が増加しなかったと考えられる。しかし、表面粗さは試料 G よりも H の方が大きいにもかかわらず、電子移動度は試料 H の方が大きくなった。これは、表面粗さが大きくてもエピ層の結晶性が十分に良かったためと思われる。

以上のことから、ステップ層には成長中のアニーリング効果により InSb 層の結晶性を向上させる効果があることがわかった。また、それぞれの層を厚くすることでも結

晶性が向上することから、厚い InSb 層、厚いステップ層を導入することで平坦性・結晶性の良い $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ エピ層の成長が可能であると考えられる。

5-3-6 厚い InSb 層と厚いステップ層の効果

基板との格子不整合による歪みの影響を小さくし、結晶性の良い $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ エピ層を成長させる条件は、(1) InSb 層を厚くすること、(2) In ソースヒータの輻射熱による過加熱を防ぐために、成長を一時中断すること、(3) ステップ層間の格子不整合による歪みの影響を緩和するためにステップ層を厚くすることである。そこでさらに結晶性の良い $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶を成長させるために、試料 D と H の成長条件を組み合わせた厚い InSb 層と厚いステップ層を導入した成長実験を行った。基板温度、In ソース温度、Sb ソース温度はこれまで同様に 500°C 、 780°C 、 470°C とし、As ソース温度は InSb 成長時には 200°C 、その後 240°C 、 250°C 、 260°C 、 265°C 、 270°C と段階的に温度を上昇させた。成長時間は、InSb 層が 2 時間、ステップ層が各ステップ 30 分間の計 2 時間、エピ層が 2 時間の合計 6 時間とし、過加熱防止のため各ステップ層間に 30 分間のアニーリングを行った。この試料を I とする。

成長層の膜厚は $6.6\mu\text{m}$ とこれまでの試料の中で最も厚くなったが、これは成長時間が長いためであり、成長速度は約 $1.1\mu\text{m/hr}$ と他の試料とほぼ同一であった。成長速度より算出した各層の厚さは、InSb 層が $2.08\mu\text{m}$ 、一つのステップ層が $0.61\mu\text{m}$ 、エピ層が $2.08\mu\text{m}$ となり、ステップ層の総厚は $2.4\mu\text{m}$ となった。InSb 層は試料 G の $2.27\mu\text{m}$ と、ステップ層は試料 D の $2.4\mu\text{m}$ とそれぞれ同程度の厚さであり、InSb 層とステップ層が厚いことがわかった。

SEM による表面モホロジー観察の結果を図 5-27 に示す。所々に三次元的な核形成が観察できたが、それを除くと図 5-18(c)

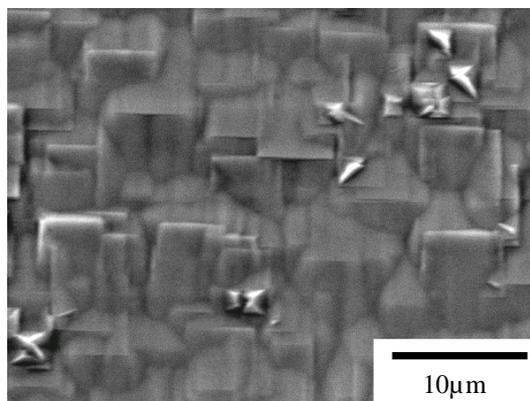


図5-27 InSb層及びステップ層を厚くした試料Iの表面モホロジー。

に示す試料 F の表面モホロジーに近い二次元的な島状の成長をしていた。ステップ層成長時間が短い試料 H に比べ表面モホロジーが F に近いことから、ステップ層を使用したことで生じた格子不整合による歪みがステップ層を厚くすることにより緩和されたためと考えられる。また、AFM により測定した表面粗さは 11.3nm であった。最も粗さが小さかった試料 F の 18.4nm の半分に近い値であることから、平坦性が著しく向上したことが示された。

図 5-28(a), (b) に XRD 測定による回折パターンを示す。図 5-28(a) に示す回折パターンから 6 本の回折ピークが観察された。InSb 層、ステップ層及びエピ層の合計層数が 6 層であることから、それぞれの回折ピークが観察できた。また、それぞれの回折ピークを分離し、得られた回折角度から As 組成 (x) を求めた結果、低角度側から $x = 0$ (As ソース温度: 200°C), $x = 0.08$ (240°C), $x = 0.16$ (250°C), $x = 0.29$ (260°C), $x = 0.39$ (265°C), $x = 0.52$ (270°C) であった。図 5-16(c) に示した試料 D の回折パターンでは InSb 層が薄いために回折ピークが観察できなかったが、試料 I では InSb 層の成長時間が 2 時間と長いためにはっきりと観察できた。また、As ソース温度に対する

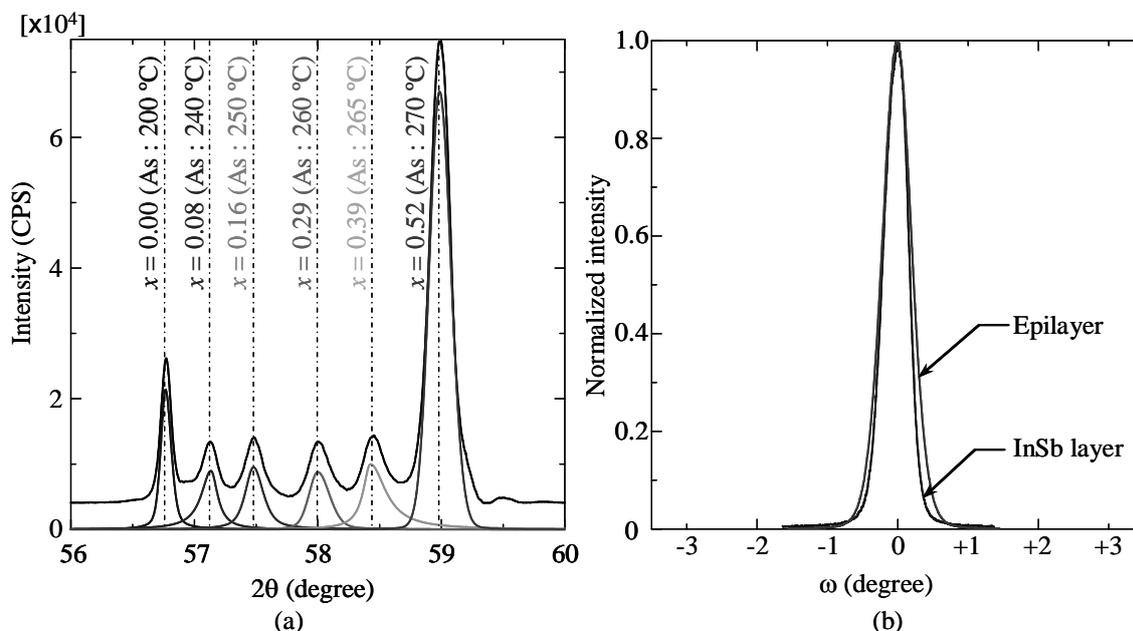


図5-28 InSb層及びステップ層を厚くした試料IのXRD測定結果。
(a) $\theta/2\theta$ 法, (b) ロッキングカーブ法。

各ステップ層の As 組成も D とほぼ同程度であることから、As 組成の制御が As ソース温度の制御によって可能であることが示された。さらに、エピ層の回折強度が $7.1 \times 10^5 \text{CPS}$ とこれまでの試料の中で最も高いことから、結晶性が最も良いことがわかる。図 5-28 (b) に示す XRD ロッキングカーブからその半値幅を測定した結果、エピ層が 0.48° 、InSb 層が 0.41° であった。エピ層の半値幅は全試料中最も狭くなったことから、最も結晶性の良い $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶を成長できた。また、図 5-20 (c) に示した試料 F とは異なり、InSb 層とエピ層の半値幅に大きな差がなかった。このことから、ステップ層を使用することで InSb 層とエピ層の格子不整合による影響を小さくでき、歪みを緩和できたと言える。しかし、InSb 層の X 線半値幅は試料 F の InSb 層の値よりもわずかに広がった。これは InSb 層の成長時間が試料 F と比べて試料 I の方が短いためと思われる。これは InSb 層の品質向上に改善の余地があることを示している。

電子移動度を測定した結果、 $1.3 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$ と最も大きな値であった。また、キャリア濃度は $8.7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ と試料 C のグレーデッド層 ($9.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$) よりも小さくなった。InSb 層及びステップ層の膜厚を厚くしたことによる基板及び InSb 層との格子不整合による歪みの緩和、それに伴う結晶中の欠陥の減少がエピ層の結晶性を向上させ電子移動度の増加、及びキャリア濃度の減少に繋がったことを示している。

5-4 まとめ

本章では $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ エピ層の結晶性を向上させるために、バッファ層を利用して $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の成長を行い評価した。作製したサンプルのフローチャートを図 5-29 に示す。初めにバッファ層として① Sb リッチ $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 層を導入した。次に InSb 層とグレーデッド層を導入し、②グレーデッド層の厚さを変化させた試料、③ InSb 層上に直接成長させた試料、④ InSb 層を厚くした試料を作製することで、各層の効果を調べた。また成長表面の過加熱の影響を抑え、アニーリング効果を得るために⑤ステップ層を導入し、グレーデッド層を導入した試料との比較を行った。まとめとして、⑥厚いバッファ層を導入し、 $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ エピ層の結晶性の評価を行った。

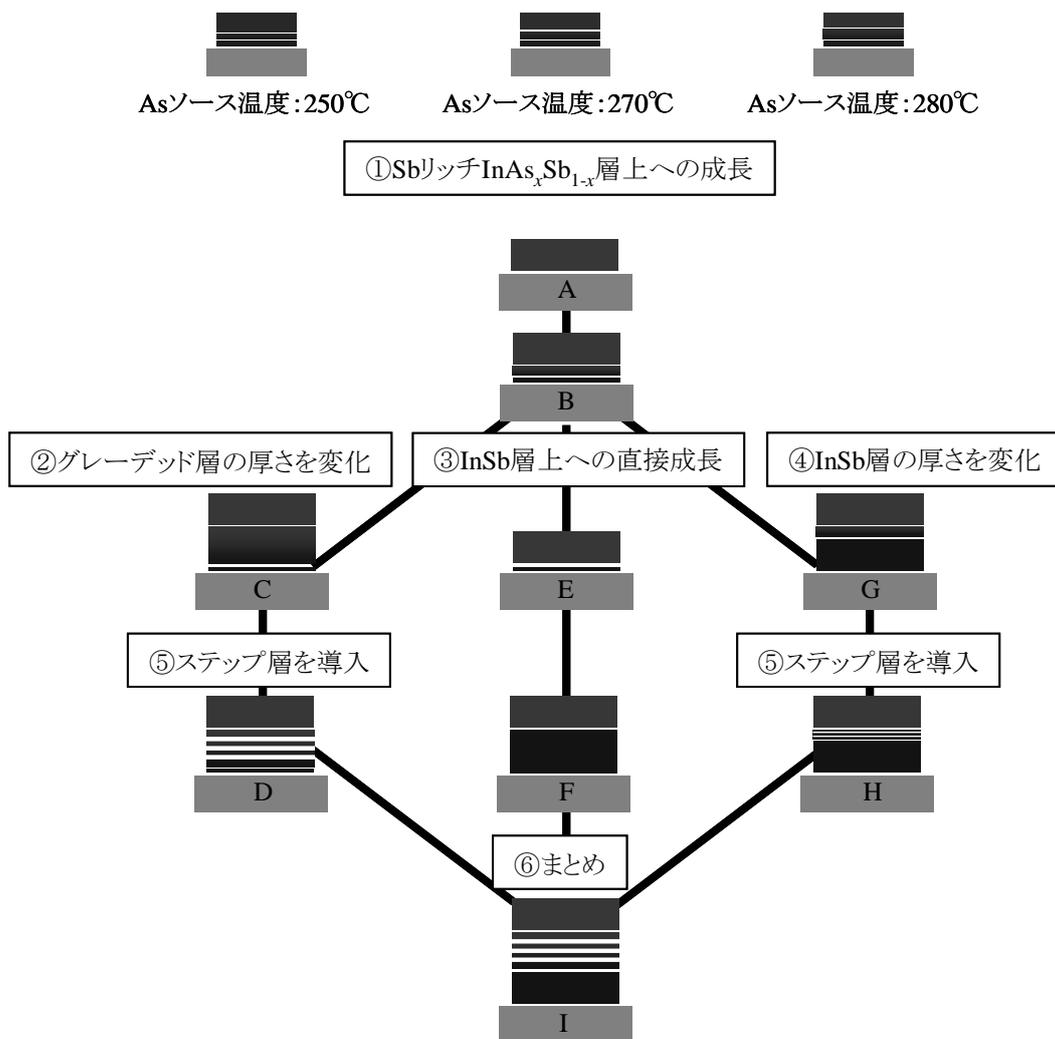


図5-29 バッファ層を導入したサンプルの作製フローチャート

[1] Sb リッチ InAs_xSb_{1-x}層の効果

As ソース温度を 220°C として、GaAs 基板に Sb リッチ層を成長させた後、As ソース温度をそれぞれ 250, 270, 280°C まで上昇させてグレーデッド層を成長し、最後にエピ層を成長させ、バッファ層のエピ層に及ぼす効果を調べた。

- (1) As ソース温度 250°C の Sb リッチ層の As 組成は $x=0.03$ 、エピ層は $x=0.2$ 、270°C の Sb リッチ InAs_xSb_{1-x}層は $x=0.05$ 、エピ層は $x=0.6$ 、280°C の Sb リッチ層は $x=0.15$ 、エピ層は $x=0.8$ であり、Sb リッチ層、エピ層共に As ソース温度を高くするにつれて、As 組成が高くなった。
- (2) バッファ層上に As ソース温度 250, 270°C で成長させたエピ層は、GaAs 基板上に直接成長させた同程度の As 組成を持つエピ層と比べ平坦性が向上し、X 線強度が 4×10^4 CPS から 5.6×10^5 CPS (250°C)、 2.2×10^3 CPS から 1.6×10^5 CPS (270°C) までそれぞれ高くなり、かつ移動度が 2.0×10^4 cm²/Vs から 2.5×10^4 cm²/Vs (250°C)、 8.5×10^2 cm²/Vs から 1.0×10^4 cm²/Vs (270°C) まで大きくなった。バッファ層を導入することで、結晶性を向上できた。
- (3) As ソース温度 280°C のエピ層は GaAs 基板に直接成長させたエピ層よりも平坦性が劣化し、移動度も減少した。これは、バッファ層とエピ層の間の格子不整合率が 4.4% と大きいことや、バッファ層の品質が悪いことによる。バッファ層のさらなる品質改善がエピ層の特性を良くするために重要である。

[2] グレーデッド層、ステップ層、InSb 層の効果

- (1) 薄いグレーデッド層上にエピ層を成長させた試料 B の表面粗さは 45.1nm、電子移動度は 1.9×10^3 cm²/Vs であったのに対し、厚いグレーデッド層状にエピ層を成長させた試料 C の表面粗さは 24.1nm、電子移動度は 1.1×10^4 cm²/Vs であった。グレーデッド層を厚くすることで表面粗さは約 1/2 倍、電子移動度は約 5 倍になり、平坦性と電气的特性が向上した。

- (2)薄い InSb 層上にエピ層を直接成長させた試料 E の X 線半値幅は 0.91° であり，GaAs 基板上に直接成長させた試料 A の X 線半値幅 2.26° の 1/2 倍以下に狭くなった．また，InSb 層を厚くした試料 F は X 線半値幅が 0.62° と InSb 層が薄い試料の X 線半値幅の 2/3 倍まで狭くなった．InSb 層を導入し厚くすることで，エピ層の配向性が向上した．
- (3)厚い InSb 層上にグレーデッド層を成長させ，その上にエピ層を成長させた試料 G の X 線半値幅は 0.84° ，グレーデッド層をステップ層に変更した試料 H の X 線半値幅は 0.58° となった．グレーデッド層をステップ層に変更することで X 線半値幅が約 2/3 倍と狭くなり，配向性が向上した．
- (4)グレーデッド層上に成長させた試料 G の InSb 層の X 線半値幅は 0.68° ，ステップ層状に成長させた試料 H の InSb 層は 0.46° と約 2/3 倍になった．ステップ層成長時のアニーリング効果が InSb 層の配向性を向上させた．
- (5)厚い InSb 層上に厚いステップ層を成長させ，その上に $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ エピ層を成長させた試料 I は，表面粗さが 11.3nm，X 線半値幅が 0.48° ，電子移動度が $1.3 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$ となった．GaAs 基板上への直接成長試料 A に比べ，表面粗さと X 線半値幅は約 1/5 倍，電子移動度は約 10 倍となり，厚いバッファ層を導入することで平坦性，結晶性が向上した．

以上の結果より，ホットウォール法により GaAs 基板上に $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶を成長させるためには，厚く成長させた InSb 層と，格子不整合による歪み緩和のために徐々に As 組成が高くなる厚いステップ層を導入する事が有効であるとわかった．エピ層はバッファ層の結晶性に影響を受けるため，さらなる結晶性向上のためには InSb 層の品質を向上させる必要がある．他の基板に応用する場合においても，高品質な InSb 層を作製できれば，任意の As 組成を持つ $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ エピ層が作製可能であると言える．

参考文献

- [1] 日本金属学会編 金属物性基礎講座 結晶成長 206-222
- [2] H. Seki and A. Koukitu, *J. Cryst. Growth* **74** (1986) 172-180
“Thermodynamic analysis of metalorganic vapor phase epitaxy of III-V alloy semiconductor”.
- [3] H. Seki and A. Koukitu, *J. Cryst. Growth* **78** (1986) 342-352
“Thermodynamic analysis of molecularbeam epitaxy of III-V semiconductor”.
- [4] J. R. Söderström, M. M. Cumming, J-Y. Yao, T. G. Andersson, *Semicond. Sci. Technol.* **7** (1992) 337-343
“Molecular beam epitaxy growth and characterization of InSb layers on GaAs substrates”.
- [5] 岡本 敦, 柴崎 一郎, *応用物理* 第 **69** 卷 (2000) 193-194
“GaAs 基板上への InSb 薄膜の成長”.
- [6] S. Nakamura, P. Jayavel, T. Koyama, M. Kumagawa and Y. Hayakawa, *J. Cryst. Growth* **280** (2005.5) 26-31
“Improvement of the Structural and Electrical Properties of InAsSb Epilayer using Sb-rich InAsSb Buffer Layer Grown by Hot Wall Epitaxy”.
- [7] S. Nakamura, P. Jayavel, Y. Kobayashi, T. Koyama, M. Kumagawa and Y. Hayakawa, *Semicond. Sci. Technol.* **20** (2005.9) 1064-1067
“Enhancement of the Quality of InAsSb Epilayers using InAsSb Graded and InSb Buffer Layers Grown by Hot Wall Epitaxy”.

第 6 章 不純物ドーピング

本章では $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶をデバイスに応用するために、Zn 不純物ドーピングを行い、p 型 InSb 結晶を成長させた。また、n 型 GaAs 基板上に p 型 InSb 結晶を成長させ、p-n 接合を作製した。さらに、 $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ エピ層上に p 型 InSb 結晶を成長させ、2 層構造の試料作製を行った。

6-1 不純物ドーピングによる p 型 InSb 結晶の作製

6-1-1 不純物ドーピング条件

HWE 法により成長させたすべてのノンドープ $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶は n 型であった。そのため、p-n 接合を形成するためには p 型結晶の作製が必要である。P. K. Chiang らは MOCVD 法によって成長させた n 型 $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($0.3 < x < 0.6$) 結晶または n 型 InSb 結晶中に Zn を拡散させることで p-n 接合を作製し、ダイオード特性を得ている [1]。また、H. Khalid らも閉管中での Zn 拡散法により $\text{InAs}_{0.89}\text{Sb}_{0.11}$ 結晶と InAs 結晶上に p-n 接合を作製し、ダイオード特性を得ている [2]。しかし、本実験で使用している HWE 装置は常にクライオポンプにより排気し続ける開放系であるため、通常の拡散法ではドーピングできないと考えられる。そこで結晶成長中に同時に不純物を供給し、p 型の結晶成長実験を行った。p 型結晶を成長させるための不純物として Cd, Zn, Cu, Ge 等が考えられる。Cd は As よりも蒸気圧が高いために制御が困難であり、毒性が強い。また、Cu や Ge は蒸気圧が非常に低いために蒸発させるためには In よりも高温にする必要があることや、Ge は両性不純物であるために成長条件によって、n 型になる等の問題がある。そこで p 型結晶作製のための不純物として Zn を使用した。Zn は図 6-1 に示す蒸気圧曲線から As よりも蒸気圧が低く Sb よりも高い。図 4-1 に示した三元混晶作製のアンブルを用いると、構造上 3 種類の原料しか配置できないことから As の代わりに Zn を配置し InSb 結晶中に Zn をドーピングすることで、p 型 InSb 結晶の成長を行った。最適な Zn ドーピング条件を決定するために Zn ソース温度を 220°C, 250°C, 270°C, 280°C と変化させて成長を行った。また、基板, In ソース, Sb ソース温度は 5

章での成長実験と同様にそれぞれ 500°C, 780°C, 470°Cとし, 2 時間の成長を行った.

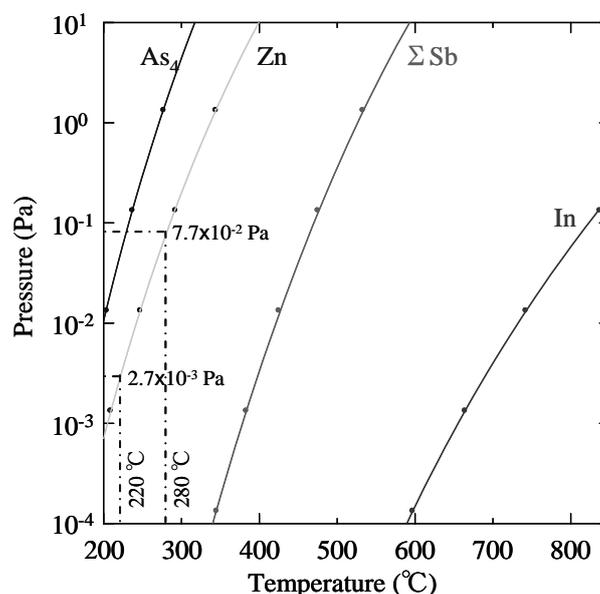


図6-1 Znの蒸気圧曲線とその他の蒸気圧の関係.

6-1-2 成長結晶の評価

表 6-1 に EDS により測定した成長結晶表面の組成分析結果を示す. すべての試料から Zn の信号が検出された. しかし, 測定装置の仕様上, 物質が存在しない場合でもバックグラウンドの影響により 1%未満の値で検出される事がある. 今回の結果では, Zn の検出量がすべて 1%未満である事から測定誤差範囲内であり, EDS 測定では Zn の存在が確認できなかった. また, InSb 結晶を成長させたにもかかわらず, In と Sb の割合が 50:50 ではなく, Ga や As が検出されている事から, 今回測定した結果が基板の影響を受けていることがわかる. これは, 成長結晶の膜厚が薄いために X 線が成長層を突き抜け基板まで到達したことが原因である.

表6-1 成長結晶表面のEDSによる組成分析結果.

Zn source temp. (°C)	220	250	270	280
Zn (atomic %)	0.04	0.16	0.03	0.19
In (atomic %)	40.74	39.42	41.13	33.49
Sb (atomic %)	43.25	41.18	42.83	35.61
Ga (atomic %)	9.73	12.00	10.24	18.61
As (atomic %)	6.24	7.24	5.77	12.10
Total (atomic %)	100	100	100	100

図 6-2 に各試料の XRD パターンを示す。すべての試料の XRD パターンに InSb(400) 付近の回折ピークのみが観察された。これは成長結晶が In, Sb, Zn の三元混晶ではなく InSb 結晶であることを示している。また, Zn ソース温度を 220°C, 250°C, 270°C と上げるにつれて回折ピーク強度が減少し, 280°C では 270°C と同程度の強度となった。Zn ソース温度を上昇させるほど不純物として取り込まれる Zn 原子が増加するため, 合金散乱の影響により結晶性が劣化し, 回折強度が弱くなったと考えられる。また, 270°C, 280°C の条件において回折強度に大きな差がないが, これはソース温度の制御性が悪いため Zn 蒸発量に大きな差が無く, Zn の取り込まれる量に大きな違いがなかったためと考えられる。

ホール効果測定装置による測定結果を表 6-2 にまとめて示す。Zn ソース温度 220°C の試料を除いて p 型 InSb 結晶が作製できた。5 章において, As ソース温度が 220°C では As の蒸発量がほとんど無く InSb 結晶が成長したことから, As よりも蒸気圧の低い Zn は 220°C ではほとんど蒸発せず, 成長結晶を p 型に変化させられなかったと考えられる。また, 電子移動度が Zn 温度を上昇

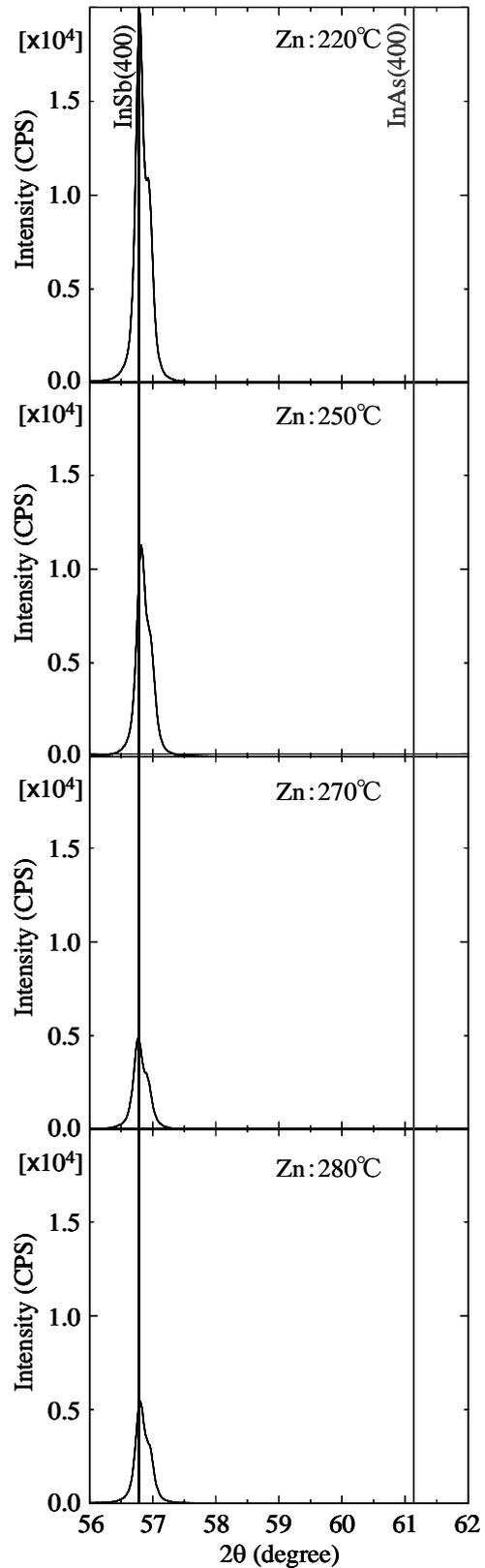


図6-2 Znソース温度を変化させた場合の XRDパターンの変化.

表6-2 Znソース温度を変化させた場合の伝導型, 電子移動度, キャリア濃度, ホール係数の変化.

Zn source temp. (°C)	220	250	270	280
Conduction type	n	p	p	P
Mobility (cm ² /V-s)	479	217	136	93
Carrier concentration (cm ⁻³)	2 × 10 ¹⁷	1.3 × 10 ¹⁸	3.3 × 10 ¹⁸	1.5 × 10 ¹⁸
Hall coefficient (m ² /C)	-26.7	4.8	1.62	4.7

させるにつれ減少していた. Zn ソース温度を上昇させる事で Zn の取り込み量が増加し, 成長結晶中のホール濃度が増加したためである. 一方, キャリア濃度は 220°C から 270°C までは増加し, 280°C では 270°C の時よりも低くなった. これは, 280°C の試料の成長層中に取り込まれる Zn 濃度が 270°C の試料に比べ低いことを示している. また, Zn ソース温度 220°C のキャリア濃度 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であるが, 第 4 章で成長させた Sb リッチの InAsSb 層の $5.6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ (図 4-28) に比べ大きな値となっている. この理由として考えられるのは, Zn ソース温度が 220°C でも Zn がわずかに蒸発し, 成長層中に p 型と n 型が混在する状況となっているためと考えられる. しかし, p 型になるほど十分に Zn が取り込まれていないため, 測定結果は n 型を示したと思われる.

6-2 InSb/InAsSb 二層構造試料の作製と評価

デバイスへ応用させるためには多層構造の試料を作製する必要がある. そこで, 半絶縁性の GaAs 基板の上に InAs_xSb_{1-x} 結晶を成長させ, その上に InSb 結晶を成長させる事で図 6-3 に示すような二層構造試料の作製を試み

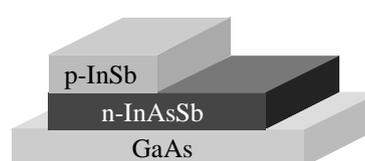


図6-3 p-n接合を作製した試料の模式図.

た. 一層目である InAs_xSb_{1-x} 結晶の成長条件は, 基板温度が 500°C, In ソース温度が 780°C, Sb ソース温度を 470°C とこれまでと同条件とし, As ソース温度は最も吸収端波長が長くなる $x = 0.39$ となるように 270°C, 成長時間を 2 時間とした. 二層目である InSb 結晶の成長条件は, 基板温度 500°C, In ソース温度を 780°C, Sb ソース温度を 470°C, Zn ソース温度を 270°C, 成長時間を 2 時間とした. Zn ソースを加えることで InSb 層を p 型にし, p-n 接合の作製を試みた. また, 基板である GaAs は半絶縁性であるため,

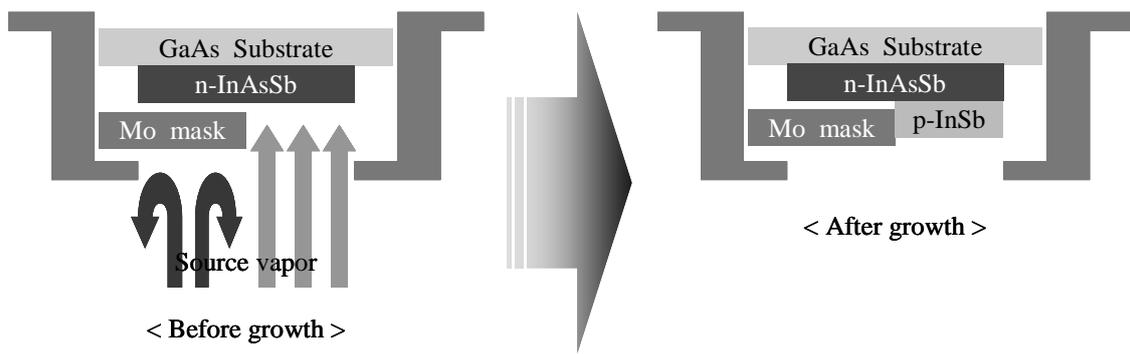


図6-4 メサ構造の作製方法.

$\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶に電極をつけるためにはメサ構造にする必要がある. そこで, 図 6-4 に示すように InSb 結晶成長時に Mo の板でマスクし, 部分的に InSb を成長させない事でメサ構造を作製した.

$\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ (一層目) 成長後の膜厚は約 $2.2\mu\text{m}$, InSb (二層目) 成長後の膜厚が約 $4.4\mu\text{m}$ であったため, 二層目の膜厚は約 $2.2\mu\text{m}$ であった. 一層目, 二層目共に成長速度が約 $1\mu\text{m/hr}$ であり, 成長が安定して行われた. 図 6-5 に一層目成長後の SEM

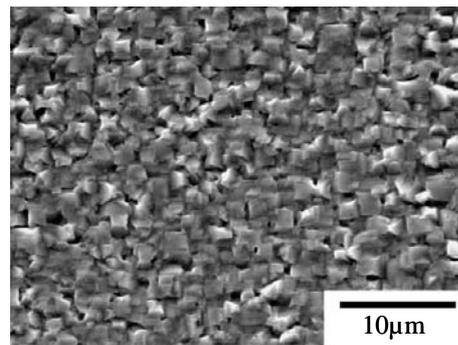


図6-5 一層目 (InAsSb 結晶)成長後の表面SEM像.

による表面モホロジー観察結果を示す. GaAs 基板上への直接成長であるため $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶が三次元的な島状成長をした. この三次元的な島状成長した $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 上に InSb 結晶を成長させた結果, その表面モホロジーは図 6-6(a)に示した平坦な面を持つ二次元的な島の集まった形状になった. 平坦な GaAs 基板上へ直接成長させた InSb 結晶は格子不整合が約 14.6%と大きいにもかかわらず二次元的な層状成長をする事を 4 章においても確認した. 三次元的な島状の表面に成長させても島状ではあるものの平坦な面を持つ形状に変化した事から, InSb 結晶が平坦に成長しやすい特質を持っていると考えられる. InSb の融点が 525°C と基板温度 500°C に近い為, 成長中の InSb 結晶がマイグレーションし易く, 平坦な面を持つ島が成長すると考えられる. 二層目成長時

にマスクで覆った一層目表面のモホロジーを図 6-6(b)に示す。図 6-5 の一層目モホロジーと同じ形状であった。これは二層目成長中に一層目の表面状態が変化しないことを示している。また、図 6-6(c)は二層目が成長している部分(図中上部)としていない部分(図中下部)の界面像であるが、界面において二層目が粒状の成長をしており、界面から離れるに従い、粒状の結晶の数が減少していく様子が観察された。

Mo マスクが選択成長に十分な効果を発揮し、メサ構造が比較的容易に作製できた。

一層目成長後、二層目成長後の XRD パターンを図 6-7 に示す。破線で示した一層目成長後の回折パターンからは $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶からのピークのみが観察された。この回折角度からベガード則により As 組成 (x) は 0.41 であることが

わかった。目的の As 組成が 0.39 であったことから、目的の As 組成に近い $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶が得られたと言える。実線で示した二層目成長後の回折パターンには InSb 結晶からの回折ピークと $\text{InAs}_{0.41}\text{Sb}_{0.59}$ 結晶からの回折ピークが観察されたことから、InSb/ $\text{InAs}_{0.41}\text{Sb}_{0.59}$ の二層構造が作製できた。また、二層目成長後の $\text{InAs}_{0.41}\text{Sb}_{0.59}$ の回折強度が二層目成長前よりも弱くなっていた。しかし、それぞれの X 線半値幅は、二層目成長後が 0.29° 、前が 0.30° であったことから、二層目成長前後で一層目の結晶性に変化は

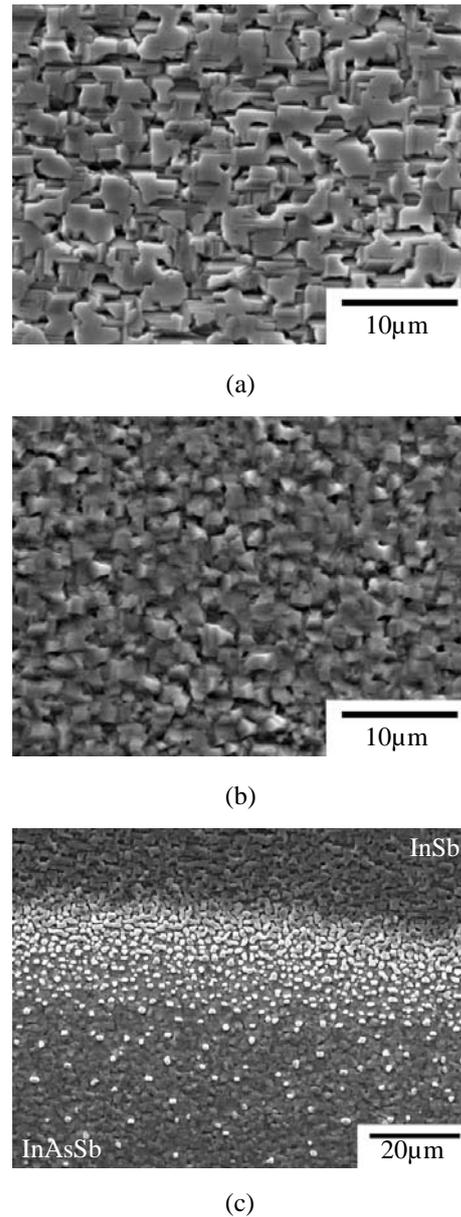


図6-6 二層目 (InSb結晶)成長後の表面SEM像.
(a)二層目表面, (b)一層目表面, (c)界面.

なかった。二層目成長後には X 線が二層目を通して一層目に当たるのに対し、成長前は直接一層目に X 線が当たるため、一層目の X 線強度は強く、二層目成長後には X 線強度が弱くなった。

表 6-3 に一層目成長後、及び二層目成長後に行ったホール効果測定結果を示す。一層目成長後、二層目成長後共に n 型を示した。二層目の InSb 層は p 型と

なる条件で成長したにもかかわらず、測定結果が n 型となった。一層目と二層目を分離せずに測定しているために、測定結果に一層目の情報が入ってしまい、正確に測定できていないためである。移動度は一層目成長後が約 $1.9 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、二層目成長後が約 $4.0 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と減少していた。二層目の移動度が一層目に比べて非常に小さい、もしくは p 型層になったために移動度が減少したと考えられる。また、一層目の移動度が $1.9 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と小さいが、これは GaAs 基板上への直接成長であるため、結晶性が悪かったためである。二層目のキャリア濃度は移動度とは逆に一層目と比べ増加していた。これは、Zn が不純物として取り込まれたために増加したことを示している。また、一層目成長後と二層目成長後の抵抗率はそれぞれ、 $7.6 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ と $1.2 \times 10^{-2} \Omega$

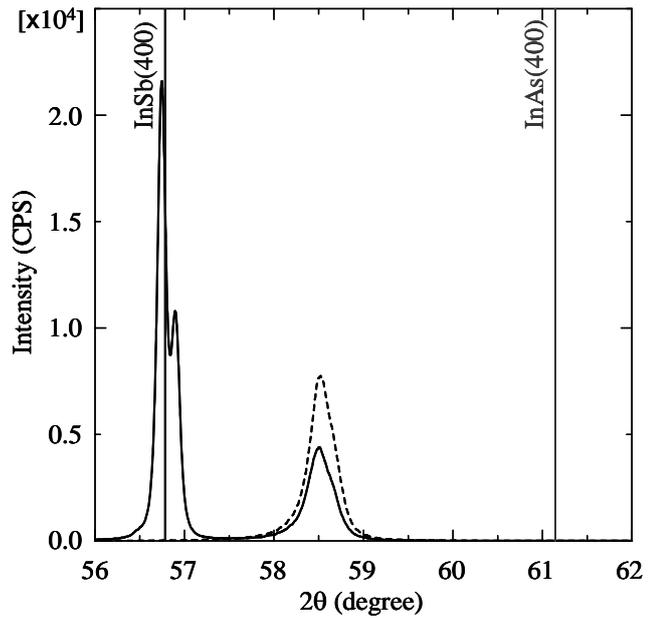


図6-7 二層成長させた試料のXRDパターン。
実線:二層目成長後,破線:一層目成長後.

表6-3 二層成長させた試料の電気的特性

	Thickness (μm)	Conduction type	Mobility (cm ² /Vs)	Carrier concentration (cm ⁻³)
1st layer (InAs _{0.41} Sb _{0.59})	2.2	n	1.9×10^3	4.3×10^{17}
2nd layer (InSb)	2.2	n	4.0×10^2	1.4×10^{18}

cm であった。これは一層目に比べて、二層目の方が電流が流れにくいことを示している。そのため、ホール効果測定において、電流が二層目ではなく一層目側を伝わってしまい、測定が一層目の影響を受けた結果となった可能性がある。

6-3 バッファ層を導入した二層構造試料の作製と評価

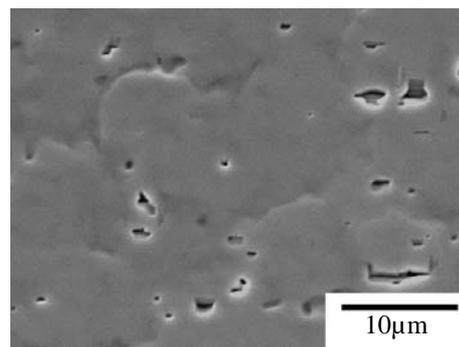
6-2 では GaAs 基板上に直接 InSb/InAsSb 二層構造を作製したが、一層目の InAs_{0.41}Sb_{0.51} 結晶の結晶性が基板である GaAs との格子不整合の影響により悪く、その上の InSb 結晶も結晶性が悪いものとなった。そこで、バッファ層を導入した良質な InAs_xSb_{1-x} 結晶上に InSb 結晶を成長させ、二層構造を作製し評価を行った。InAs_xSb_{1-x} 結晶の成長条件は 5-3-7 で作製した試料 I の条件を変化させ、基板温度 500°C, In ソース温度 780°C, Sb ソース温度 470°C, As ソース温度 200°C (120 分間), 240°C (30 分間), 250°C (30 分間), 260°C (30 分間), 265°C (120 分間) とした。エピ層の成長温度を 265°C とした理由は、試料 I において As ソース温度 265°C で $x = 0.39$ のステップ層が成長したためである。InSb 結晶の成長条件は基板温度 500°C, Sb ソース温度 470°C, Zn ソース温度 280°C, 300°C の 2 種類, 成長時間 2 時間とした。Zn ソース温度を 6-2 における成長よりも高くした理由は 270°C では Zn のドーピング量が不十分で二層目成長後のホール効果測定において p 型とならなかったためである。そのため、10°C 高い 280°C, 30°C 高い 300°C の 2 種類を作製し、比較を行った。

Zn ソース温度 280°C の試料の一層目成長後の膜厚は約 5.2 μm (成長速度 0.9 $\mu\text{m/hr}$) , 二層目成長後は約 8.0 μm であったため、二層目の膜厚は約 2.8 μm (成長速度 1.4 $\mu\text{m/hr}$) であった。また Zn ソース温度 300°C の試料は一層目成長後の厚さが約 5.9 μm (成長速度 1.1 $\mu\text{m/hr}$) であり、二層目成長後の厚さは約 7.7 μm で二層目が約 1.8 μm (成長速度 0.9 $\mu\text{m/hr}$) であった。成長速度より算出したそれぞれの InAsSb エピ層の厚さは、Zn ソース温度 280°C のものが 1.8 μm , 300°C のものが 2.2 μm となり、比較的安定した成長が行われたことがわかった。

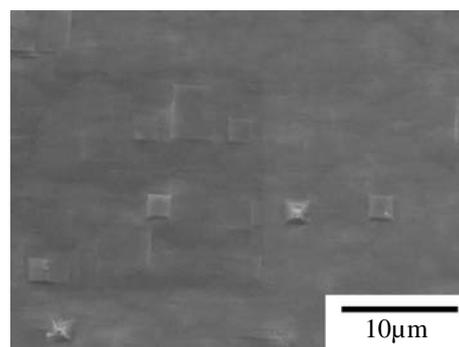
図 6-8(a)-(d) に各試料の一層目, 二層目の表面 SEM 像を示す。Zn ソース温度が 280

℃, 300℃どちらの試料も二層目で二次元的な島状成長した InSb 結晶が完全に表面を覆い尽くしていないのに対し、一層目である $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ は方形の島がいくつか存在するが非常に平坦性の良い層状成長をしていた。6-2 では一層目の $\text{InAs}_{0.41}\text{Sb}_{0.59}$ 結晶が GaAs 基板上への直接成長であるために、三次元的な島状成長をした。そのため二層目の InSb 結晶も三次元的な島状成長をしたが、本実験のように一層目の成長にステップ層を使用することで一層目を層状成長させると、二層目も二次元成長させることが可能であることが示された。しかし、一層目の InAsSb 結晶と二層目の InSb 結晶の間には GaAs 基板上への成長ほどではないが格子不整合があるため、二層目が完全に表面を埋め尽くさず穴の空いたような形状になった。

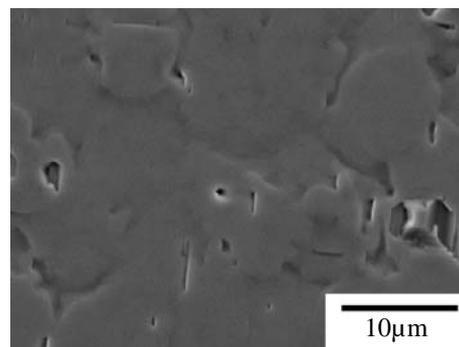
図 6-9(a), (b)に二層目成長後の XRD パターンを示す。図 5-28(a)に示した厚いバッファ層と厚いステップ層を用いた試料 I では $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ エピ層の回折強度が InSb バッファ層の回折強度よりも強かったのに対し、今回、二層成長させた試料では、逆の傾向を示した。これは、



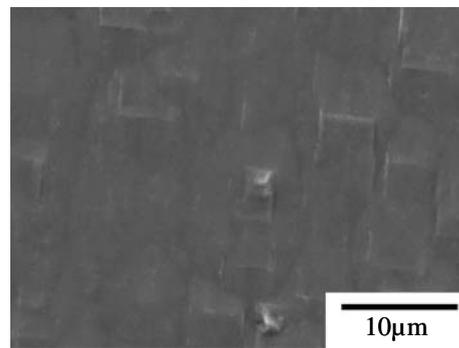
(a)



(b)



(c)



(d)

図6-8 Znソース温度の違いによる、二層成長させた試料の表面モロロジーの違い.
Zn:280℃の(a)二層目,(b)一層目,
Zn:300℃の(c)二層目,(d)一層目.

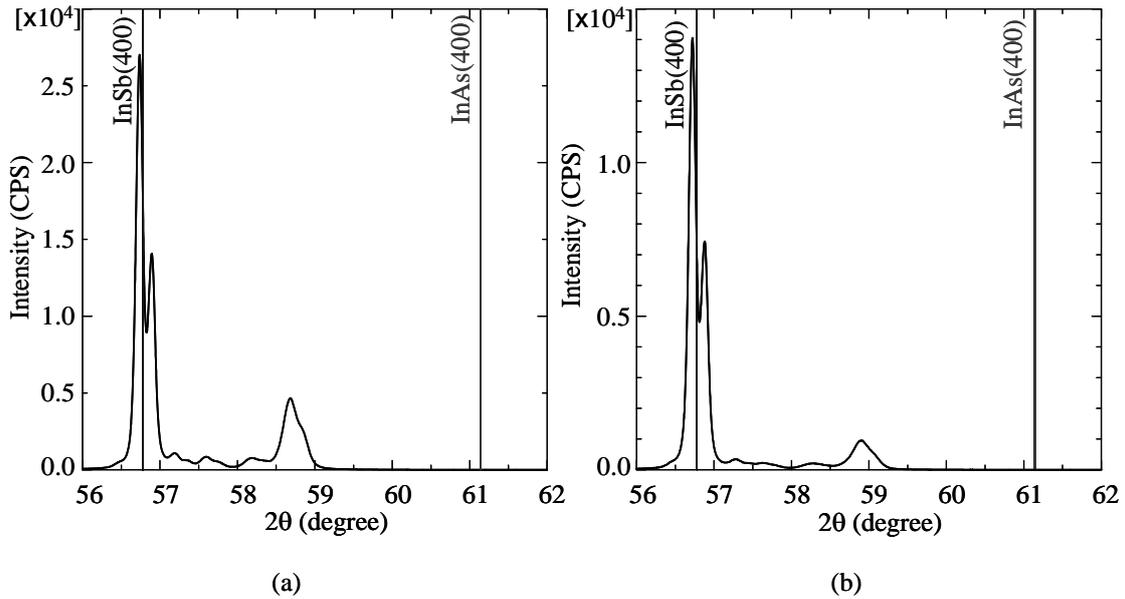


図6-9 Znソース温度の違いによる、二層成長させた試料のXRDパターン。
 (a) Znソース温度:280°C, (b) Znソース温度:300°C.

InAs_xSb_{1-x}層が二層目のInSb層の下にあるためである。図6-7においても二層目成長後には一層目の回折強度が弱くなっていることから、今回の一層目のピーク強度が弱い原因が二層目の影響であり、一層目に届くX線の強度が弱くなったためと言える。それぞれの回折角度からZnソース温度280°Cの試料のステップ層とInAs_xSb_{1-x}エピ層のAs組成(x)は0.10(240°C), 0.19(250°C), 0.34(260°C), 0.45(265°C), Znソース温度300°Cの試料は0.12(240°C), 0.20(250°C), 0.36(260°C), 0.5(265°C)であった。

ホール効果測定の結果を表6-4に示す。測定は6-2同様に二層目成長後に行っているため、一層目と二層目の情報が含まれている。どちらの試料も6-2で行った直接成長による二層構造試料に比べZnソース温度を上昇させたにも関わらず、n型を示した。やはり、一層目の影響が現れてしまったものと考えられる。また、電子移動度とキャリア濃度はZnソース温度280°Cの試料が $8.2 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と $1.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 300°Cの試料が $9.5 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。6-2の直接成長による二層構造試料の結果に比べ、電子移動度は高く、キャリア濃度は低くなったことから、バッファ層を導入することにより成長層の結晶性が向上したものと考えられる。Znソース温度を上げることで移動度は上昇し、キャリア濃度は減少した。これは6-1のInSbにZnをドー

ピングしたときとは逆の傾向である。Zn ソース温度を上げることにより InSb 層は Zn をより多く取り込むことができる一方で、6-2 の試料と同様に InSb 層の抵抗率が上昇し、電流が流れにくくなる。そのため、電流は二層目ではなく一層目を流れてしまい、ホール効果測定が一層目の情報に強く影響を受けた結果となったと考えられる。

表6-4 バッファ層を導入し、二層成長させた試料の電気的特性

Zn Temperature (°C)	Thickness (μm)	Conduction type	Mobility (cm ² /Vs)	Carrier concentration (cm ⁻³)
280	8.0	n	8.2 × 10 ³	1.4 × 10 ¹⁷
300	7.7	n	9.5 × 10 ³	1.2 × 10 ¹⁷

6-4 まとめ

デバイスへの応用に向けた p-n 接合作製のため、InSb 結晶成長時に p 型不純物である Zn を同時に蒸発させ、p-InSb 結晶を作製した。また、 $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶上への InSb 結晶成長による二層構造試料の作製を試みた。得られた結果を以下に示す。

- (1) Zn ソース温度を 250°C 以上にすることで p 型の InSb 結晶を成長できた。
- (2) Zn ソース温度を上げるほどキャリア濃度が増加する傾向があるが、XRD 回折強度も弱くなるため、結晶性が劣化する傾向があった。
- (3) Mo の板をマスクとして使用する事でメサ構造を容易に作製できた。
- (4) GaAs 基板に直接 $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ を成長させた場合、三次元的な島状成長をするため、二層目の InSb も三次元的な島状成長をした。しかしバッファ層を導入することで一層目の $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 層が二次元的な成長になり、二層目の InSb の結晶性が向上した。

以上の事から、HWE 法により p 型の InSb を作製できることがわかった。また、 $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 層上に InSb 層を成長させ、二層構造試料を作製することができた。今後、デバイスへの応用のために p-n 接合作製する必要がある。そのために、ドーピング条件や電極作製条件を最適化することが重要である。

参考文献

- [1] P. K. Chiang and S. M. Bedair, Appl. Phys. Lett. **46** (1985) 383-385
“p-n junction formation in InSb and InAs_{1-x}Sb_x by metalorganic chemical vapor deposition”.
- [2] H. Khalid, H. Mani and A. Joullie, J. Appl. Phys. **64** (1988) 4768-4770
“Shallow diffusion of zinc into InAs and InAsSb”.

第7章 結論

本研究では中赤外領域（3.5～12 μm ）で動作するデバイス材料の中で現在主流の HgCdTe に変わる材料として非常に有望な $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶を HWE 法により作製し，エピ層の結晶性を評価した．得られた結果をまとめる．

7-1 InAs 結晶成長

$\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶を HWE 法により成長させるための基礎実験として InAs 結晶を GaAs 基板上へ成長させた．

(1) GaAs 基板上への InAs 結晶成長では，格子不整合が約 7% と大きいために，InAs 結晶は島状成長した．

(2) 基板温度 300 $^{\circ}\text{C}$ ，In ソース温度 700 $^{\circ}\text{C}$ ，As ソース温度 280 $^{\circ}\text{C}$ ，成長時間 2 時間の条件下で基板との配向性の良い InAs 結晶が得られた．

(3) InAs 基板上への InAs 結晶成長では，格子不整合のない条件下にもかかわらず，InAs 結晶は島状成長した．

(4) 断面 TEM 観察により成長層と基板との間に薄い層が観察された．XRD 測定により In_2O_3 が存在することが示された．

7-2 $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶成長

HWE 法により InAs 基板と GaAs 基板上に $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶を成長させた．

(1) As ソース温度の制御を行うことで，InAs 基板と GaAs 基板上に成長させた $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の組成比を制御できた．

(2) As 組成(x)が 0 または 1 に近い $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶ほど XRD 強度が強く，表面粗さが小さく，電子移動度の高い結晶が得られた．

(3) 基板温度 500 $^{\circ}\text{C}$ ，In ソース温度 750 $^{\circ}\text{C}$ ，Sb ソース温度 470 $^{\circ}\text{C}$ ，As ソース温度 220 $^{\circ}\text{C}$ ，成長時間 2 時間で GaAs 基板上に $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶を成長させることで，平坦性・結晶性の最も良い結晶が得られた．

7-3 バッファ層を利用した $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶成長

GaAs 基板上への $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶成長において、中間 As 組成の結晶性を向上させるためにバッファ層を導入して $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶成長を行った。バッファ層として(1)Sb リッチ $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 層、(2) $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ グレーデッド層、(3)InSb 層、(4) $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ ステップ層を用いた。

- (1) Sb リッチ $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 層とグレーデッド層を導入することで、GaAs 基板上に直接成長させた試料に比べ、As 組成(x)が 0.2, 0.6 の試料は平坦性、結晶性が向上した。結晶性の良い Sb リッチ $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 層をバッファ層とし、グレーデッド層により As 組成勾配を緩やかにすることで、GaAs 基板との格子不整合による歪みを緩和でき、結晶性の向上が可能であるとわかった。
- (2) $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ グレーデッド層を導入し厚さを厚くすることで、直接成長では三次元的な島状成長をしていた表面モロロジーが、二次元的な島状成長に変化した。また、電子移動度も直接成長試料に比べ 10 倍に増加した。 $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ グレーデッド層には平坦性と電気的特性を向上させる効果があることがわかった。
- (3) 厚い InSb 層上に直接 $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ エピ層を成長させた試料の X 線半値幅は、直接成長試料の X 線半値幅に比べ 1/4 倍まで狭くなった。InSb 層には GaAs 基板との配向性を向上させる効果があることがわかった。
- (4) $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ グレーデッド層を $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ ステップ層に変えることで、InSb 層の X 線半値幅が 2/3 倍まで狭くなった。また、エピ層の X 線半値幅も 2/3 倍まで狭くなった。ステップ層には、成長時のアニーリングにより InSb 層の配向性させた上に、エピ層の配向性を向上させる効果があることがわかった。
- (5) 厚い InSb 層と厚いステップ層を導入することで、中間 As 組成の $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ エピ層は直接成長試料に比べ、表面粗さは 1/5 倍、X 線半値幅は 1/5 倍、電子移動度は 10 倍に向上した。厚いバッファ層の導入が中間 As 組成の $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の結晶性向上に非常に有効であることがわかった。

7-4 不純物ドーピング

HWE 法により成長させた $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶は n 型であった。そこでデバイスへの応用のために、Zn をソース源に加え、p-InSb 結晶の成長を行った。

(1)基板温度 500°C 、In ソース温度 780°C 、Sb ソース温度 470°C 、そして Zn ソース温度を 250°C 以上とすることで p 型 InSb の成長ができた。

(2)Zn ソース温度を上昇させるに従い、Zn が不純物として取り込まれるために電子移動度は減少し、キャリア濃度が増加する傾向があった。

(3)GaAs 基板の上にバッファ層を導入して InSb/InAsSb 結晶を成長させることで、二次元的な成長し結晶性の良い二層構造の試料が作製できた。

本研究は、HWE 法により As ソース温度を制御することで任意の As 組成を持つ $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶を成長できることや InSb 層・ $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ ステップ層を導入することで良質な $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶を成長できることを明らかにした。さらに、Zn ソース源を加えることで p-InSb 結晶を作製に成功した。InAsSb による中赤外光検出器作製の可能性を示した。

7-5 今後の課題

$\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 成長層は、GaAs 基板と比較すると X 線半値幅が広いいため、今後、さらなる結晶性の向上が求められる。成長層の結晶性向上のためには、InSb バッファ層やステップ層の成長条件の最適化が課題である。

中赤外デバイス作製のためには p 型の $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶が必要である。このために、現在使用している三層構造のアンブルを四層構造とし、In, Sb, As と Zn のソース温度を独立に制御し、任意の組成、任意のキャリア濃度を持つ p- $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 結晶の成長条件を確立することが求められる。

また、デバイス作製のためには、電極材料、作製条件の最適化、キャリア濃度の低減、 SiN_x 保護膜の成長等による漏れ電流の抑制が課題である。

謝辞

本論文は静岡大学電子工学研究所ナノデバイス材料部門ナノ材料創成分野（旧電子材料部門完全バルク結晶成長分野，及び多元素物質創製分野）熊川・早川研究室にて行われた研究を纏めたものです。

本論文を結ぶにあたり，博士課程指導教官として，研究へのアプローチ方法や論文執筆方法に関して，終始懇切丁寧に御指導・御鞭撻を賜りました静岡大学電子工学研究所・早川泰弘教授に謹んで感謝の意を表します。先生の研究に対する飽くなき探求心は，私の目標とするものです。

修士課程指導教官として，日頃から厳しくも暖かく，研究に対する取り組みや科学者としての心構えを御指導下さりました静岡大学電子工学研究所・熊川征司教授に心より深く感謝致します。

本論文を審査し，様々な御助言を下さりました静岡大学工学部電気・電子工学科・江間義則教授，立岡浩一教授，石田明広助教授に厚く御礼申し上げます。立岡浩一教授には透過電子顕微鏡による試料観察や，試料作製方法について御指導頂きましたことを深く感謝致します。石田明広助教授には装置の改善時に様々な御助言をして頂くと共に，電子線回折装置を使用させて頂き本研究を進めるにあたり多大なる御尽力をいただいたことを心から感謝致します。

静岡大学電子工学研究所・新船幸二助手には研究への取り組み方・考え方に関する様々な御助言をしていただきましたことを御礼申し上げます。

静岡大学電子工学研究所・川井秀記助手には分野の異なる立場からの本研究に対する様々な意見をいただきました。御礼申し上げます。

静岡大学電子工学研究所・K.Balakrishnan 助手，静岡大学電子工学研究所研究員・D.Krishnamurthy 博士，M.Haris 氏には英語指導をいただきましたことを感謝致します。

静岡大学電子工学研究所研究員・P.Jayavel 博士には英語指導と共に，ラマン分光測定でお世話になりました。深く感謝致します。

静岡理工科大学電子工学科・小澤哲夫助教授には結晶成長に関する様々な御助言をいただきました。御礼申し上げます。

静岡大学電子工学研究所・小山忠信技官には装置に関する技術指導や研究を進めるにあたり必要となる基礎的な御指導をいただきました。特に装置に関しては，その内容にかかわらず相談に乗って下さりましたことに心より深く感謝致します。

静岡大学電子工学研究所・百瀬与志美技官には研究で使用したガラス部品の加工をしていただきました。複雑な形状の加工であっても，注文通りの機能をもったガラス製品を作製する技術は，まさに職人技であり，尊敬すると共に深く感謝致します。

静岡大学工学部・石野健英技官には研究で使用するガラス部品の加工をしていただくと共に，ホットウォール装置改善に関する御助言をしていただきました。御礼申し上げます。

静岡大学工作技術センターの皆様には研究で使用する金属部品の加工をしていただくと共に，機械加工に関する様々な御指導をいただきました。皆様の機械加工技術はホットウォール装置改善に多大なる御尽力をいただきました。心から感謝致します。

本研究を行うにあたり、SEM・AFM 観察において静岡大学電子工学研究所・村上健司助教授、FTIR 測定において同・山口十六夫教授、XRD 測定・I-V 特性測定において同・田中昭助教授、勝野廣宣技官、膜厚測定において同・青木徹助教授、SEM 観察・XRD 測定において静岡大学工学部・深谷充技官、ラマン分光測定において静岡大学イノベーション共同研究センター・友田和一技官に大変お世話になりました。この場を借りて深く御礼申し上げます。

静岡大学電子工学研究所・大場宣幸氏には本研究に関する背景・原理・方法等の基礎的な御指導をしていただきました。御礼申し上げます。

静岡大学電子工学研究所・小林祐司氏にはバッファ層導入効果に関する研究において大きく貢献をしていただきました。若い視点からの本研究に対する質問は、私の知識を深めると共に、研究の進行に多大なる御尽力をいただきました。感謝致します。

静岡大学電子工学研究所・安達允彦氏、平出雅一氏には InAsSb 結晶の結晶性評価と p-n 接合の作製・評価においてお世話になりました。御礼申し上げます。

静岡大学電子工学研究所・村上倫章博士には、研究に関する様々な御助言や、装置改善時に多数の有益なアイデアを提案していただきました。また、大学生活を有意義に過ごすにあたり、公私に渡って大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。

そして、熊川・早川研究室を去来した柴田尚弘博士、飯田晋博士、木村忠博士を始めとする皆様には、公私に渡り大変お世話になりました。研究室にて行われた様々な討論は、結晶成長に関する知識を深めるだけでなく、様々な物事の捉え方を学ための場として非常に有意義なものでした。心から厚く御礼を申し上げます。

また、筆者に東芝 LSI パッケージソリューション株式会社への入社のお機会を与您いただき、論文執筆に多大なる御理解をいただきました。ソリューション技術部部長・蛭田陽一博士に、心から感謝の意を表します。先行技術開発担当課長・勝又章夫氏、主務・加藤克人氏を始めとする東芝 LSI パッケージソリューション株式会社の皆様には、論文執筆中に心温まる激励をいただきました。厚く感謝致します。

最後になりましたが、精神的・財政的に 9 年間という長い学生時代、及び就職後の論文執筆期間 1 年間で、いつも温かく見守り、激励して下さった父・清一、母・文子、妹・智美に心から深く、厚く御礼申し上げます。

ありがとうございました。

平成 18 年 1 月 中村慎吾

研究業績目録

研究論文

- [1] 中村慎吾, 小山忠信, 新船幸二, 早川泰弘, 熊川征司:
静岡大学大学院電子科学研究科研究報告, vol.25, pp.39-44 (2004.4),
“ホットウォール法による InAs と InAsSb 結晶成長”.
- [2] S. Nakamura, P. Jayavel, T. Koyama, M. Kumagawa, Y. Hayakawa:
J. Crystal Growth, vol.274, pp.362- 366 (2005.1),
“Influence of Arsenic Temperature on the Structural and Electrical Characteristics of InAsSb Layers Grown on GaAs by Hot Wall Epitaxy”.
- [3] S. Nakamura, P. Jayavel, T. Koyama, M. Kumagawa, Y. Hayakawa:
J. Crystal Growth, vol.280, pp.26-31 (2005.5),
“Improvement of the Structural and Electrical Properties of InAsSb Epilayer using Sb-rich InAsSb Buffer Layer Grown by Hot Wall Epitaxy”.
- [4] S. Nakamura, P. Jayavel, Y. Kobayashi, T. Koyama, M. Kumagawa, Y. Hayakawa:
Semicond. Sci. Technol. vol.20, pp.1064-1067 (2005.9)
“Enhancement of the Quality of InAsSb Epilayers using InAsSb Graded and InSb Buffer Layers Grown by Hot Wall Epitaxy”.

関連研究論文

- [1] S. Nakamura, N. OOBA, K. BALAKRISHNAN, M. Kumagawa, Y. Hayakawa:
Proc. Joint International Conference on Advanced Science and Technology by Shizuoka University and Zhejiang University (JICAST 2000) (Hamamatsu, Japan, 2000) p.296-299 (2000.12),
“Growth of InAs Layers on GaAs Substrate by Hot Wall Epitaxy”.
- [2] S. Nakamura, T. Koyama, M. Kumagawa, Y. Hayakawa:
3rd International Conference on Global Research and Education “Inter-Academia 2004” (Budapest, Hungary, 2004) p. 387-392 (2004.9),
“Growth of InAs_xSb_{1-x} Layers on GaAs Substrates by Hot Wall Epitaxy”.
- [3] P. Jayavel, S. Nakamura, R. Kesavamoorthy, G. P. Srivastava, W. Tomoda, T. Koyama and Y. Hayakawa:
Phys. Stat. Sol. (b) 243, No. 4, R19-R21 (2006),
"Surface Morphology Effects on the Optical Phonon Modes in InAs_xSb_{1-x} Epilayers on GaAs (001)".

研究会及び学術講演発表
国際会議

- [1] S. Nakamura, N. Ooba, K. BALAKRISHNAN, M. Kumagawa, Y. Hayakawa:
Proc. Joint International Conference on Advanced Science and Technology by Shizuoka University and Zhejiang University (JICAST 2000) (Hamamatsu, Japan, 2000) ELM-18 (2000.12),
“Growth of InAs Layers on GaAs Substrate by Hot Wall Epitaxy”.
- [2] S. Nakamura, T. Koyama, M. Kumagawa, Y. Hayakawa:
3rd International Conference on Global Research and Education “Inter-Academia 2004” (Budapest, Hungary, 2004) p. 387-392 (2004.9),
“Growth of InAs_xSb_{1-x} Layers on GaAs Substrates by Hot Wall Epitaxy”.

国内会議

- [1] 中村慎吾, Pachamuthu Jayavel, 小山忠信, 熊川征司, 早川泰弘:
第 34 回結晶成長国内会議 NCCG-34, 25aB07 (2004.8),
“ホットウォール法による InAs_xSb_{1-x} 結晶成長”.
- [2] 中村慎吾, 小林裕司, 新船幸二, Pachamuthu Jayavel, 小山忠信, 熊川征司, 早川泰弘:
第 52 回応用物理学関係連合講演会 30p-ZM-8 (2005.3),
“ホットウォールエピタキシー法による GaAs 基板上への InAsSb 結晶成長と評価”.
- [3] 中村慎吾, Pachamuthu Jayavel, 小山忠信, 熊川征司, 早川泰弘:
第 35 回結晶成長国内会議 NCCG-35, 17aB06 (2005.8),
“ホットウォールエピタキシー法によるバッファ層上への InAs_xSb_{1-x} 結晶成長”.