

電子科学研究科大

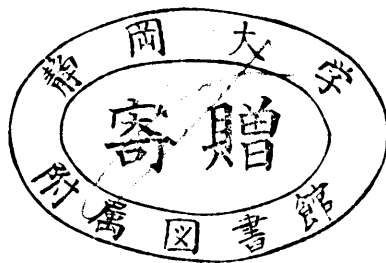
GD
K
28
静岡大学附属図書館

0002512465

R

博士論文

In-Ga-Al-Sb系混晶のLPE成長 に関する研究



昭和61年2月

静岡大学大学院 電子科学研究科 電子材料科学専攻

大島久純

ABSTRACT

Liquid Phase Epitaxial Growth of the Alloy Semiconductors in In-Ga-Al-Sb System

This dissertation describes the thermodynamic analysis of the In-Ga-Al-Sb phase diagrams and techniques of low-temperature liquid phase epitaxial (LPE) growth of the (In,Ga,Al)Sb quaternary alloys .

To calculate the In-Ga-Al-Sb phase diagram , Redlich-Kister expression was introduced to the analysis of the phase diagrams in all the binary (Al-Sb , Ga-Sb , In-Sb) and ternary (In-Ga-Sb , Ga-Al-Sb , In-Al-Sb) systems constructing the quaternary system . The calculated results of all the binary and ternary phase diagrams showed good agreement with experimental data . Using interaction parameters obtained from the calculation , the In-Ga-Al-Sb quaternary phase diagram was calculated .

The LPE growth procedure was improved to prepare the saturated solution at a low temperature . Using the improved procedure , (In,Ga,Al)Sb alloys were grown on GaSb at 450°C successfully . An (In,Ga)Sb buffered layer was introduced to reduce the strain in the (In,Ga,Al)Sb grown layer . The LPE growth was performed under the conditions of various composition ratios of Al to Ga (X_{Al}/X_{Ga}) . From this experiment , the solidus composition , the energy gap , and the lattice constant of (In,Ga,Al)Sb grown layers were obtained as a function of X_{Al}/X_{Ga} .

These experimental results confirmed the reliability of the thermodynamic analysis in the quaternary system , and provided the data to control the energy gap and the lattice constant of (In,Ga,Al)Sb grown layers for device application .

概要

光通信に用いられる光ファイバにおいて、その性質上使用する光の波長が長いほど伝送損失が減少する。このため長距離光通信で用いられる光波長は、現在主流になっている $1.55\mu\text{m}$ から、今後さらに長波長へ移行するものと思われる。従って、光通信には当然その波長帯で動作する発光、受光デバイスが必要不可欠となる。発光、受光デバイス材料としてはⅢ-V族化合物半導体がよく用いられ、長波長化にともないその波長に対応できる種々の半導体、中でも $(\text{In,Ga})(\text{As,P})$ などのような四元混晶が盛んに研究されている。しかし、この四元混晶を得るための結晶成長法としてもっともよく用いられているLPE (Liquid Phase Epitaxial)成長法を使用する場合、混晶のMG (Miscibility Gap)、つまりある組成のところで固相が相分離してしまう現象が問題になっている。 $(\text{In,Ga})(\text{As,P})$ などのよく研究されている四元系にはこのMGが広く存在し、目的とするエネルギーギャップや格子定数を持った混晶を自由に得ることができない。

これに対し、本研究で取り上げた $(\text{In,Ga,Al})\text{Sb}$ 四元混晶は長波長化によく対応するとともに通常のLPE成長においてはMGが存在しないと予測されている数少ない混晶の一つである。ところが現在まで、この混晶のLPEに関する報告は著者らを含めて2グループからしかなされていない。その原因は一つにはLPE成長用の In-Ga-Al-Sb 飽和溶液を準備するのがむずかしいことにあり、もう一つは格子整合のとれる成長用基板が得られないことによる。また所望の組成比を持つ混晶を得るために必要な平衡状態図(相図)がないことも一因となっている。

本研究はこれらの問題を解決して、 $(\text{In,Ga,Al})\text{Sb}$ のLPE成長技術の確立を目的としてなされたものである。

まず、第一の問題点である In-Ga-Al-Sb 四元系の相図の作成に対しては、 In-Ga-Al-Sb 系に含まれる Al-Sb 二元系の液相線の非対称性の問題を解決し、かつ In-Ga-Al-Sb 系全体を満足する熱力学モデルを見出さなければならない。これに対し、本研究では液相中の会合を考慮したRedlich-Kister表式を用いた熱力学モデルによりこれら熱力学解析上の問題を解決した。その結果、三元系

までの解析から得た熱力学パラメータをもとにIn-Ga-Al-Sb 四元系の解析をおこない、固相組成と液相組成の関係を与える相図を得ることができるようになった。

次に、第二の問題点であるLPE成長に用いるIn-Ga-Al-Sb 飽和溶液を低温(450℃)でも得られるようにすることに対しては、成長開始温度でIn-Ga-Sb溶液にAlをGa-Al 溶液の形で添加する方式を考え、成長プロセスと成長用ボートの改良をおこなった。その結果、良好な(In,Ga,Al)Sb成長層を得ることができるようになった。

第三に、格子整合の問題に対しては、成長用基板には現在入手できるものとして(In,Ga,Al)Sb混晶と格子定数の近いGaSbを用い、(In,Ga,Al)Sb層とのヘテロ接合界面で格子整合するように(In,Ga)Sb バッファ層の導入を考えた。そして、実際にバッファ層を取り入れた(In,Ga,Al)Sb/(In,Ga)Sb/GaSb 構造を低温LPE成長により得ることができた。この構造の場合、基板であるGaSbとバッファ層である(In,Ga)Sb との間に格子不整が生ずるが、バッファ層のInSb成分が30%程度までは良好な成長が可能である。従って、(In,Ga)Sb バッファ層の導入によって(In,Ga,Al)Sbの直接及び間接遷移領域を含むおよそ全体の1/3の組成領域をデバイスに利用できることになる。このことは(In,Ga,Al)Sb混晶を用いて波長範囲0.8~2.8 μm の光半導体デバイスを作製できることを意味する。

次に、(In,Ga,Al)Sbをデバイスに利用する場合にそのエネルギーギャップと格子定数を制御しなければならない。そのため、本研究で確立した成長技術を用いて成長実験を行い、溶媒の仕込量とその時得られる(In,Ga,Al)Sbのエネルギーギャップ、格子定数及び組成の関係を明らかにした。

最後に、実験により得た仕込量と組成の関係と熱力学解析から計算した関係とを比較した。その結果は比較的よく一致し、本研究で確立した熱力学解析の妥当性を確認した。さらに、この熱力学解析とZbitnew らが与えた実験式を組み合わせることにより所望のエネルギーギャップと格子定数を持つ(In,Ga,Al)Sbを得る原料の仕込量が計算可能になった。

以上、本研究により(In,Ga,Al)SbのLPE成長に必要な相図や低温成長技術を確立することができ、(In,Ga,Al)Sbを用いたデバイス作製への見通しを得られた。

目次

ABSTRACT

概要

目次

第一章 序論	————	1
参考文献	————	7
第二章 In-Ga-Al-Sb 四元系の熱力学解析	————	9
§ 2-1 二元系		
2-1-1 Al-Sb 二元系		
2-1-2 In-Sb 二元系		
2-1-3 Ga-Sb 二元系		
§ 2-2 Ga-Al-Sb三元系		
§ 2-3 In-Ga-Sb三元系		
§ 2-4 In-Al-Sb三元系		
§ 2-5 In-Ga-Al-Sb四元系		
2-5-1 四元系の固相、液相中の活動度係数		
2-5-2 In-Ga-Al-Sb 四元系の相図		
参考文献	————	37
第三章 実験装置と成長方法	————	39
§ 3-1 成長炉		
§ 3-2 成長方法		
§ 3-3 測定装置		
3-3-1 X線回折測定装置		
3-3-2 フォトルミネッセンス測定装置		
3-3-3 EPMA測定装置		
3-3-4 反射率測定装置		

参考文献	45
第四章 成長結果	46
§ 4 - 1 (In, Ga, Al)Sb/GaSb 一層成長	
§ 4 - 2 (In, Ga, Al)Sb/(In, Ga)Sb/GaSb 二層成長	
§ 4 - 3 仕込量と固相のエネルギーギャップ、 格子定数及び組成の関係	
参考文献	58
第五章 実験結果と解析結果の比較と討論	59
§ 5 - 1 熱力学解析の妥当性	
§ 5 - 2 デバイス作製における熱力学解析の利用	
参考文献	64
第六章 結論	65
参考文献	67
謝辞	68
付録	69
発表論文ならびに講演リスト	

現在、長足の進歩を続けている光通信は、今から20年ほど前には“夢の未来技術”と思われていた。しかし、10年ほど前になると光通信は、point-to-pointの光ファイバー通信という形で具体的に実現されるとともにかなり狭い意味で受け取られるようになってしまった。そして現在、光通信は、“第2世代”と言われるように再びそれが持つ意味が拡大してきた。¹⁾そこで、1984年の光ファイバー通信会議で講演したDr.Kaoによる光通信の分類²⁾を引用すると以下のようなになる。

- (1) 長距離(Long-distance)通信： 基幹中継線、海底線など。
- (2) 都市間(Inter-city)通信： 局間中継線など。
- (3) 加入者(Inter-subscriber)通信：
双方向CATV(有線テレビ)網、
ISDN(Integrated Services Digital Network)、
公衆電話網の加入者。局間通信など。
- (4) 装置間(Inter-processor)通信：
比較的小形のLAN(Local Area Network)、
計算機室内の通信など。
- (5) ボード間(Inter-board)通信：
計算機の中のボードのボードの間の通信。
- (6) チップ間(Inter-chip)通信：
ボードの中のチップとチップの間の通信。
- (7) デバイス間(Inter-device or Inter-chip)通信：
チップの中のデバイスとデバイスの間の通信。

この分類中、(1)に着目してみると、光ファイバーの損失が大きな問題となる。現在、もっともよく使われている石英ファイバーは、光波長 $1.55\mu\text{m}$ において最低損失値として 0.2dB/km を持つものが得られている。³⁾この値はほぼ理論的な限界値に近い。さらにファイバーの低損失化を考えるなら、

損失はファイバー材料の光波長の4乗に逆比例するレイリー散乱損失と赤外吸収損失によって規制されるため、赤外吸収波長帯が長波長側に持つ材料を選ぶことにより、損失限界を非常に小さくできる可能性がある。Fig.1-1に石英より赤外帯の透過性のよい種々の材料をファイバーとして用いたときの理論的な損失スペクトルを示す。⁴⁾

たとえば、フッ化物ガラスファイバーでは3~4μm帯で 10^{-3} dB/kmの損失値となり、このファイバーをもちいれば大洋横断海底ケーブルを中継器なしで利用できることになる。⁵⁾

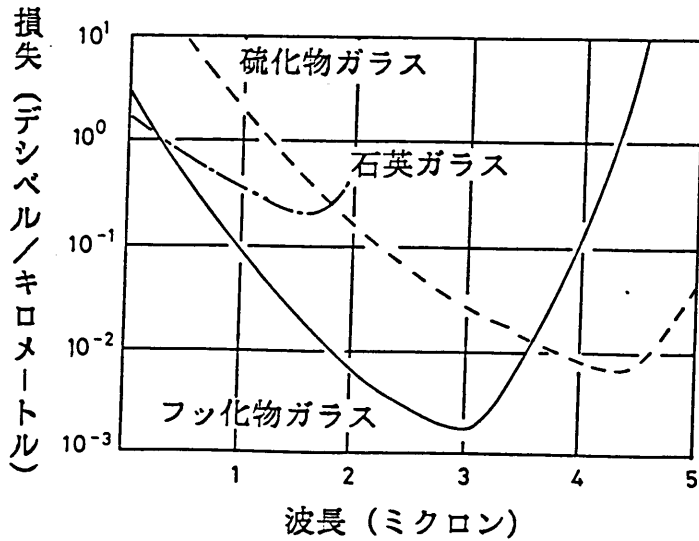


Fig. 1-1 種々の光ファイバーの理論的損失。

ここ数年の赤外ファイバーの開発状況を

Fig.1-2に示す。⁶⁾ まだまだ石英ファイバーほどの損失値には到っていないが着実に低損失化が進んでいる。

ところで、このように長波長用光ファイバーの研究が進められているが、光通信には当然その波長に適合する発光、受光素子が必要不可欠である。

発光受光素子材料としては、III-V族化合物半導体がよく用いられ、例えば波長1.55μm帯では(In,Ga)(As,P)⁷⁾のような多元混晶が広く使われている。そして、長波長化が進むにつれそれに対応できる材料として

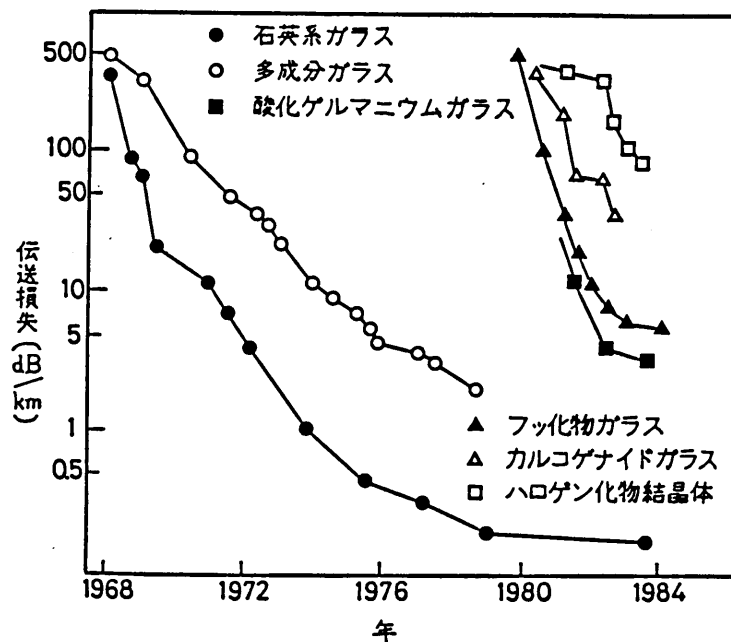


Fig. 1-2 種々の光ファイバーの開発状況。

(In,Ga)(As,P) や In(As,P,Sb)⁸⁾ や (In,Ga)(As,Sb)⁹⁾ などが研究されている。ところが現在もっとも広く用いられている結晶成長方法の一つである L P E (Liquid Phase Epitaxial) 成長法では上記材料の M G (Miscibility Gap)、つまりある組成のところで固相が 2 相分離してしまい、必要とする固相組成を得ることができない不安定領域の存在が問題となっている。

K. Onabe¹⁰⁾ は種々の四元混晶について不安定領域を示すスピノーダル曲線を理論的に求めた。Fig.1-3 にその結果を示す。

上記の四元混晶には、かなり広い範囲にわたって不安定領域が存在していることがわかる。

このような四元系に対し、著者が研究テーマとして取り上げた In-Ga-Al-Sb

四元系は、Fig.1-4

に示すようなエネルギーギャップ（以下 E_g と略す）と格子定数（以下 d と略す）の関係を持ち、次のような特徴を持っている。

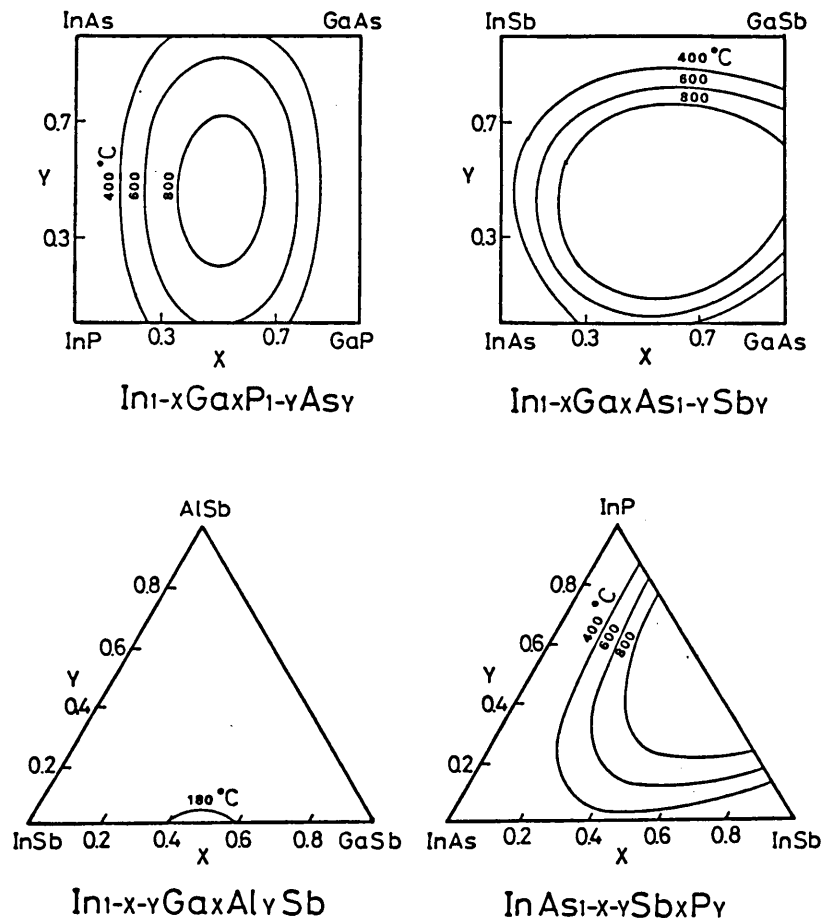


Fig. 1-3 四元系混晶の理論的に予測されたスピノーダル曲線。

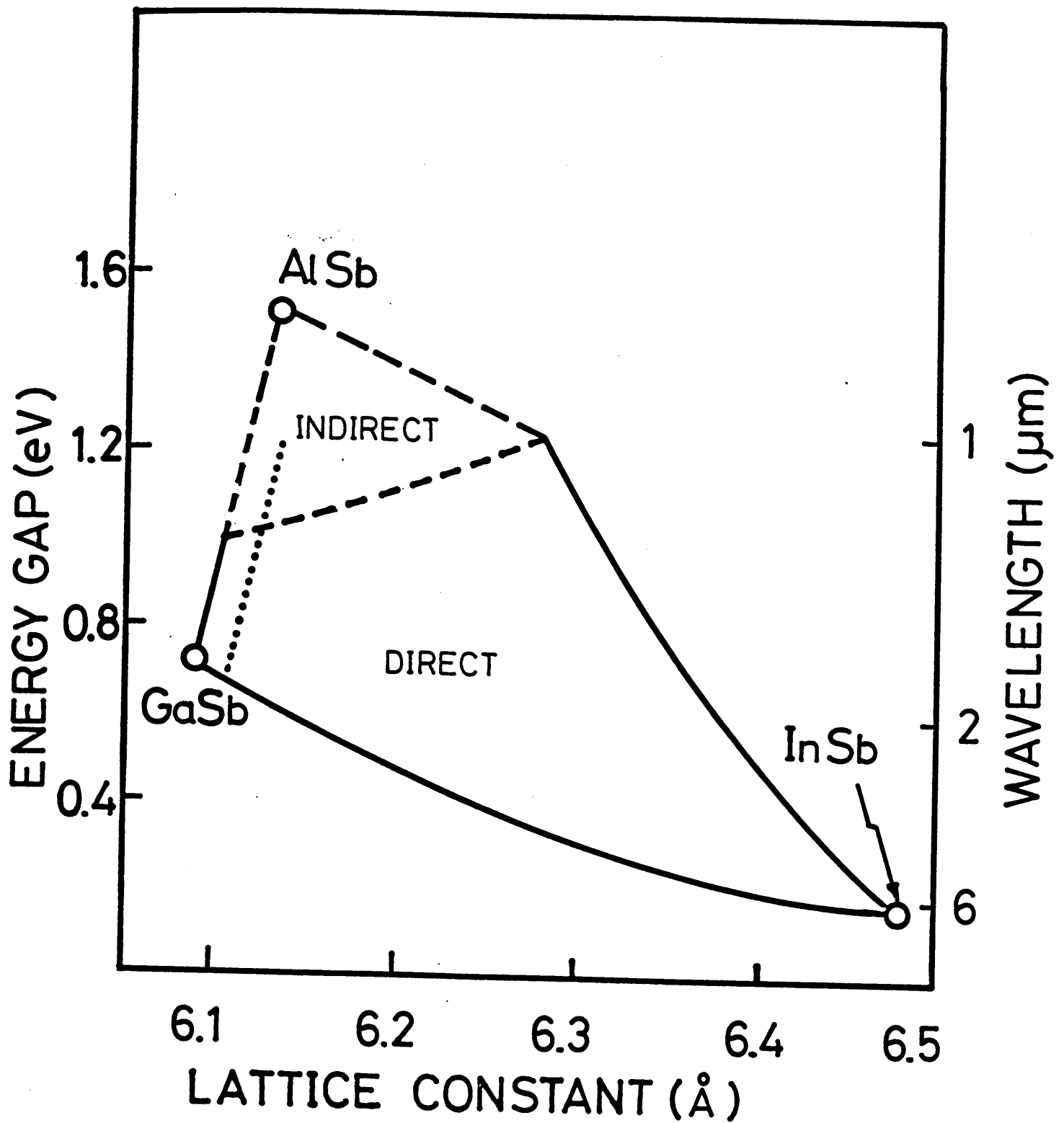


Fig. 1-4 (In, Ga, Al)Sb四元混晶のエネルギーギャップと格子定数の関係。
 図中の点線は本研究でなされた実験領域。

- (1) 光通信の長波長化に対応できる
- (2) 205℃以上において不安定領域が存在しない。
→任意の固相組成を選ぶことができる。
- (3) 同一格子定数において直接もしくは間接遷移形を選べる。
(Fig.1-4参照)
- (4) 成長温度を低くすることができる。
→成長中のSbの蒸発、成長系からの汚染やnative defectsの発生を
押さえることができる。
→成長速度を遅くでき、サブミクロン程度の薄膜制御が容易になる。

このようにIn-Ga-Al-Sb 四元系は、数々の特徴を持つ系であるにもかかわらずいままでこの系のLPE成長に関して報告している研究者は著者らを含むわずかに2グループ¹¹⁻¹⁶⁾だけである。

この理由として、

- (イ) 所望の混晶組成をLPE成長により得るために必要なIn-Ga-Al-Sb 四元系の平衡状態図がない。
- (ロ) LPE成長に用いるIn-Ga-Al-Sb 飽和溶液を準備するのがむずかしい。
- (ハ) 格子整合する成長用基板がない。
(Fig.1-4 からわかるようにAlSbが(In,Ga,Al)Sb混晶と格子整合するが、AlSbは化学的に活性で表面がすぐに酸化するなど取り扱いや保存がむずかしく基板として用いることができない。)

が考えられる。

本研究ではこれらの問題点について以下のように解決した。

(イ) の問題点。平衡状態図を与えるIn-Ga-Al-Sb 四元系の熱力学解析はいままでに報告されていず、In-Ga-Al-Sb 系には、Al-Sb 二元系における液相線の非対称性や用いる熱力学モデルが統一されていない問題がある。そこで著者はまずAl-Sb 二元系における液相線の非対称性は液相中の会合が原因であるとし

て、それを考慮したRedlich-Kister表式¹⁸⁾を擬正則溶液モデルに導入することにより解析を進めた。その結果、Al-Sb二元系における液相線の非対称性を表現できた。そして、この熱力学解析をGa-Al-Sb, In-Ga-Sb, In-Al-Sb三元系に拡張することにより満足できる結果を得た。三元系までの解析をおこなったことによりIn-Ga-Al-Sb四元系の解析が可能になり平衡状態図を得ることができるようになった。

(ロ)の問題点。Lendvay¹⁴⁻¹⁶⁾は結晶成長温度を600~700℃とかなり高くすることでIn-Ga-Al-Sb飽和溶液を準備した。しかしGaSbの融点が712℃であることを考えると、彼が行ったLPE成長にはGaSb基板への熱によるダメージや(3)、(4)のメリットを得られないなどの問題が残っている。これに対し、本研究では低温(450℃)でも飽和溶液を得られるように成長プロセスおよび成長用ボートの改良をおこない、低温LPE成長技術を確立した。

(ハ)の問題点については二つの解決方法が考えられる。一つは(In, Ga, Al)Sb混晶と格子整合する混晶基板を用意することであり、もう一つは、比較的格子不整の小さなGaSbを基板として用い、(In, Ga, Al)Sb混晶と全組成範囲で格子整合する(In, Ga)Sbバッファ層を取り入れた構造を用いてヘテロ接合界面で格子整合をとる方法である。現在、(In, Ga)Sb混晶基板の開発¹⁷⁾が進められているが、まだ混晶基板を用いることができないため後者の解決方法をとった。

本文は六章よりなっている。まず、第二章でIn-Ga-Al-Sb系の熱力学解析について述べる。そして第三章で実験装置と改良された成長方法について述べた後、第四章でその成長方法を用いて(In, Ga, Al)Sb/GaSb一層成長をおこなった結果、(In, Ga)Sbバッファ層を取り入れた(In, Ga, Al)Sb/(In, Ga)Sb/GaSb二層成長をおこなった結果、そして成長に用いる溶媒の仕込量とその時得られる混晶の組成、エネルギーギャップ、格子定数の関係を成長実験により求めた結果について述べる。第五章では第四章で得た結果をもとに熱力学解析の妥当性について討論し、溶媒の仕込量とその時得られる混晶のエネルギーギャップ、格子定数の関係などを計算から求めたことについて述べる。そして、第六章は結論である。

< R E F E R E N C E S >

- 1) 大越孝敬；日本の科学と技術、26 (1985) 24
- 2) K. C. Kao ; Progress in infra-red transmitting fibers,
TUG 1, OFC84 (1984)
- 3) S. Tomoru, M. Tasu, M. Kawachi, and T. Edahiro ;
Electron Lett., 17 (1981) 92
- 4) S. Yoshida ; Progress in infra-red transmitting fibers,
TUG 1, OFC84 (1984) 48
- 5) 朝日新聞 (朝刊) ; 1985年10月23日
- 6) 村田浩；日本の科学と技術、26 (1985) 36
- 7) J. A. Rossi, J. J. Hsieh, and J. P. Donnelly ;
Inst. Phys. Conf. Ser. No.33b (1977) 303
- 8) N. Kobayashi and Y. Horikoshi ;
Jpn. J. Appl. Phys., 20 (1981) 2301
- 9) N. Kobayashi and Y. Horikoshi ;
Jpn. J. Appl. Phys., 19 (1980) L30
- 10) K. Onabe ; Jpn. J. Appl. Phys., 21 (1982) L323
- 11) 大島久純、田中昭、助川徳三；
第45回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1984) 624
- 12) H. Ohshima, A. Tanaka, and T. Sukegawa ;
Appl. Phys. Lett., 47 (1985) 41
- 13) 大島久純、田中昭、助川徳三；
第46回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1985) 637
- 14) E. Lendvay ; Electron. Letters, 18 (1982) 407
- 15) E. Lendvay, L. Petras, and V. A. Gevorkyan ;
J. Crystal Growth, 71 (1985) 317
- 16) E. Lendvay, V. A. Gevorkyan, L. Petras, I. Pozsgai, T. Gorog,
and A. L. Toth ; J. Crystal Growth, 73 (1985) 63

17) 助川徳三、山下正史、石野雅紀、流一郎、田中昭：

第46回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1985) 630

18) O. Redlich and A. T. Kister ; Ind. Engng. Chem., 40 (1948) 345

第二章

In-Ga-Al-Sb系平衡状態図 の検討

液相成長において希望する固相組成を得るためには、その固相と成長温度で平衡する液相の正確な組成比、つまり詳細な平衡状態図（相図）が必要である。この相図は測定ならびに熱力学解析により得ることができるが、In-Ga-Al-Sb四元系の相図についての検討は、現在なされていない。また熱力学解析の妥当性を判断するのに必要な相図に関する実験データも、ほとんど報告されていない¹⁾。このため、

In-Ga-Al-Sb 四元系の
解析をおこなうには

Fig.2-1 に示したよう
に In-Sb、Ga-Sb、Al-Sb
二元系から解析を始め、
さらに Ga-Al-Sb、
In-Ga-Sb、In-Al-Sb 三
元系について熱力学解
析をおこない、

In-Ga-Al-Sb 四元系の
解析に必要な熱力学パ
ラメータを得なければならない。

本研究では液相中の会合を考慮した Redlich-Kister²⁾ 表式を導入した擬正則溶液モデルにもとずき、同一モデルにより In-Ga-Al-Sb 系全体の解析をおこなった。なお、計算式中で用いた記号の定義をまとめて Table 2-1 に示しておいた。

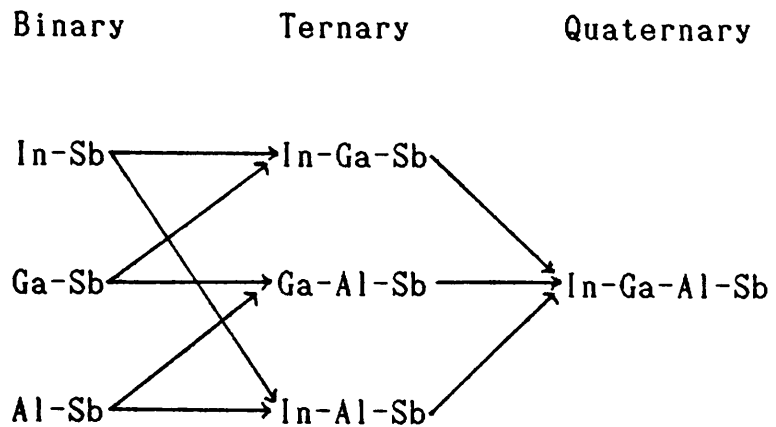


Fig.2-1 In-Ga-Al-Sb SYSTEMS

記号	意味
α	相互作用パラメータ
γ	活動度係数
T^F	融点
ΔS^F	融解エントロピー
X	モル分率もしくは原子分率
\bullet	固相
l	液相
$\bullet l$	化学量論的組成の液相
R	気体常数
T	絶対温度
ΔC_P	液相と固相の比熱差

Table 2-1 熱力学解析で用いた記号の意味

§ 2-1 Al-Sb, In-Sb, Ga-Sb 二元系

In-Ga-Al-Sb 四元系の一部である Al-Sb 二元系には液相線にかなりの非対称性があり (Fig. 2-2 参照)、一般に熱力学解析で広く用いられている Simple Solution Model (以下 S S M と省略する。) は化学量論的組成を中心に対称的な取り扱いをおこなっているためこの系に適應させることができない。このことが Al-Sb 二元系を含む系の熱力学解析を難しくしている。そのため、Al-Sb 二元系を含んでいる Ga-Al-Sb 三元系の熱力学解析ではこの非対称性を克服するため種々の手法が取られてきた。³⁻⁵⁾ Joullie ら³⁾ は S S M に含まれる擬正則溶液モデルを用いて解析を行った。彼らは解析に用いる相互作用パラメータ α^1_{Al-Sb} の値を Al リッチ側と Sb リッチ側で使い分けることにより Al-Sb 二元系の液相線の非対称性を表現しているが、そのため α^1_{Al-Sb} が不連続となり物理的あいまいさを残してしまった。Cheng ら⁴⁾ はただ単に計算的手法として α^1_{Al-Sb} に Al 組成依存性を持たせることで、三元系では実験値とのよい一致を得た。しかし提案された熱力学パラメータを用いて Al-Sb 二元系を計算した場合、実験値と計算値が大きく異なってしまった。Osamura ら⁵⁾ は Al-Sb 二元系の液相線の非対称性を液相中の Al と Sb の会合によるものだとして液相中の平衡も考えて熱力学解析をおこなった。その結果は実験値とよく一致しているが、計算においてかなり多くのパラメータを導入しなければならず、計算も複雑である。

そこで著者は Osamura らと同様に Al-Sb 二元系の液相線の非対称性は液相中の会合によるものだと考えるものの、Osamura らの計算方法より簡単な方法として、液相中の会合を考慮した Redlich-Kister の表式を擬正則溶液モデルに導入することで熱力学解析をおこなうことにした。

2-1-1 Redlich-Kisterの表式

一般にAB二元化合物を持つ A-B二元系の液相における過剰自由エネルギー G^1_{EX} は次式のように表わされる。

$$G^1_{EX} = \alpha^1_{A-B} X_A X_B \quad \text{ただし} \quad X_A + X_B = 1 \quad (2.1)$$

ここで α^1_{A-B} は相互作用パラメータと呼ばれるもので熱力学解析で重要なパラメータである。

SSMはこの相互作用パラメータを温度の関数として次式のように与えている。

$$\alpha^1_{A-B} = A(T) \quad T: \text{絶対温度} \quad (2.2)$$

ここでTの次数によって SSMはTable2-2のように分類されている。(2.1) , (2.2)式からわかるように、SSMでは化学量論的組成、つまり $X_A = X_B = 0.5$ の所を中心に対称的に取り扱っている。

Table2-2 Simple Solution Model の分類

A (T)	モデル名
a - b T	擬正則溶液
a	正則溶液
0	理想溶液

ただし a, b は定数

これに対し、Redlich-Kisterの表式では相互作用パラメータを

$$\alpha^1_{A-B} = A(T) + B(T) (1 - 2X_A) \quad (2.3)$$

と、温度依存性だけでなく組成依存性をも取り入れた形になっている。(2.3)式からわかるようにRedlich-Kisterの表式を導入した解析は基本的にはSSMを用いた解析と同じであり、解析に用いる相互作用パラメータや活動度係数が異なるだけである。例えば、A成分の活動度係数 γ^1_A は(2.4)式のようになる。

$$RT \ln \gamma^1_A = \alpha_{A-B} (1 - X^1_A)^2 - \frac{2B_A(T) X^1_A (1 - X^1_A)^2}{\quad} \quad (2.4)$$

下線を施した項はRedlich-Kisterの表式を導入したことにより派生した項である。他の項はSSMから導かれるものと同じである。このことより、Redlich-Kister表式は解析を複雑にすることなく、簡単にSSMを用いた解析に導入できることがわかる。

2-1-2 Al-Sb二元系

Redlich-Kister表式を用いて、まずAl-Sb二元系の解析をおこなった。解析において基本となる式は

$$4 X^1_{Al} X^1_{Sb} \cdot \frac{\gamma^1_{Al} \gamma^1_{Sb}}{\gamma^{s1}_{Al} \gamma^{s1}_{Sb}} \cdot \exp \frac{\Delta S^F_{AlSb} (T^F_{AlSb} - T)}{RT} = 1 \quad (2.5)$$

$$X^1_{Al} + X^1_{Sb} = 1 \quad (2.6)$$

であり、Al, Sbの活動度係数 γ はそれぞれ(2.4)式より、

$$RT \ln \gamma^1_{Al} = \alpha_{Al-Sb} (1 - X^1_{Al})^2 - \frac{2B_{Al}(T) X^1_{Al} (1 - X^1_{Al})^2}{\quad} \quad (2.7)$$

$$RT \ln \gamma^1_{Sb} = \alpha_{Al-Sb} (1 - X^1_{Sb})^2 + \frac{2B_{Al}(T) X^1_{Sb} (1 - X^1_{Sb})^2}{\quad} \quad (2.8)$$

となる。これらの式を用いて、報告されている実験値^{6,7)}とフィッティングをおこなったところ、 $A_{Al}(T)$ 及び $B_{Al}(T)$ について

$$\alpha^1_{Al-Sb} = A_{Al}(T) + B_{Al}(T) (1 - 2X_{Al})$$

$$A_{Al}(T) = 3000 - 5T \quad (\text{cal/mole})$$

$$B_{Al}(T) = 0 - 2T \quad (\text{cal/mole})$$

と求まった。フィッティングから得た理論線を実験値とあわせて Fig.2-2 に示す。実験値について注目すると、明らかに化学量論的組成を中心に非対称性を示している。そして理論線は液相線の非対称性を非常によく表現している。

2-1-3 In-Sb 二元系

Fig.2-3 に In-Sb 二元系の液相線を示す。Al-Sb 二元系の解析と同様の方法を用いて、実験値²⁸⁻³⁰⁾とのフィッティングをおこなった結果、

$$\alpha^1_{In-Sb} = A_{In}(T) + B_{In}(T) (1 - 2X_{In})$$

$$A_{In}(T) = -3000 \quad (\text{cal/mole})$$

$$B_{In}(T) = -500 \quad (\text{cal/mole})$$

と求まった。

共晶点が Sb=68% の所にあるため Al-Sb 二元系のようなはっきりした非対称性は現れていない。そこで、この非対称性を明確にするため

$\alpha^1_{In-Sb} = -3980 \text{ (cal/mole)}$ ³¹⁾として液相線を計算した結果を破線で示しておいた。これにより Sbリッチ側でわずかではあるが非対称性が現れていることがわかる。

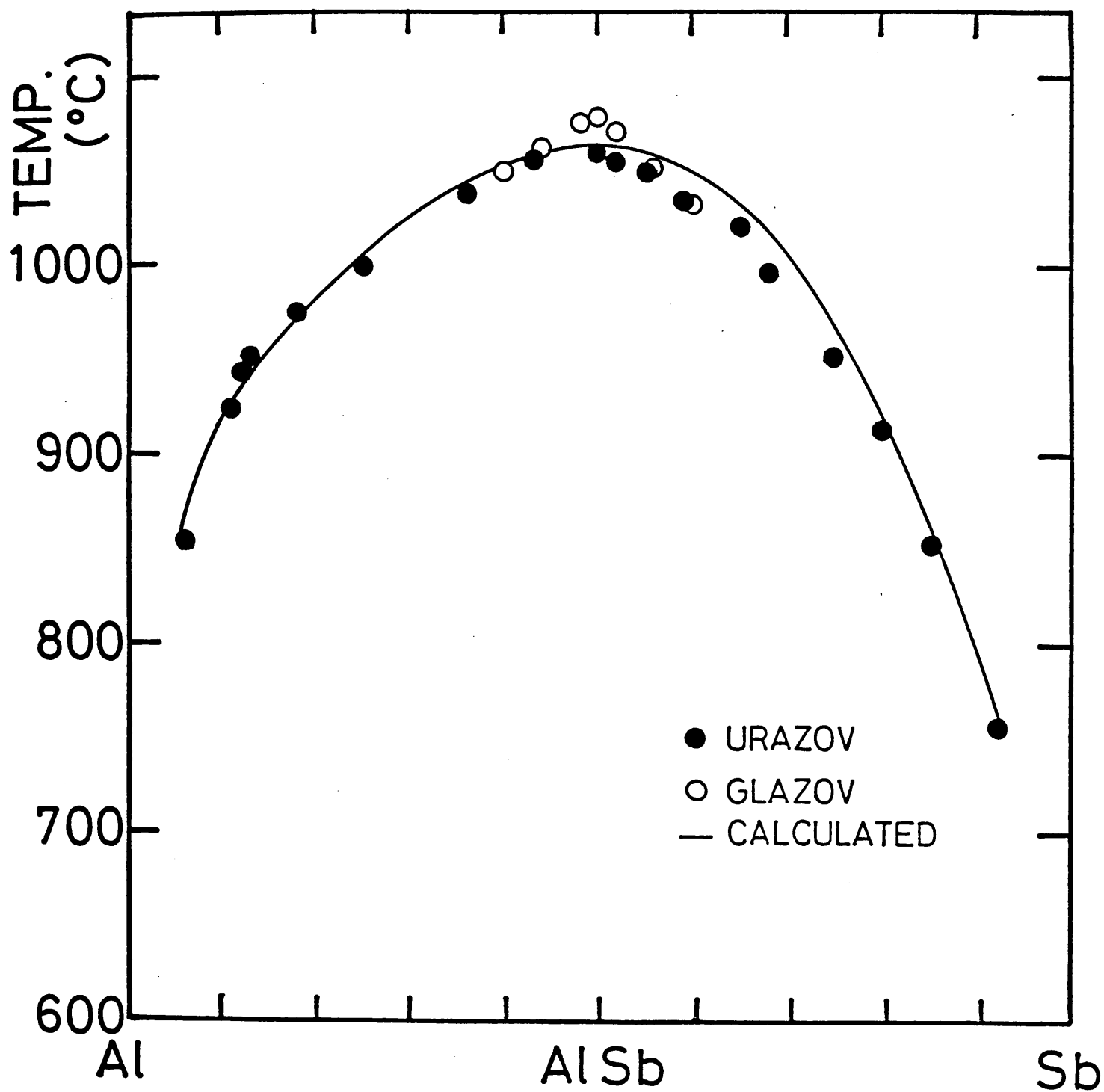


Fig. 2-2 Al-Sb二元系の液相線。

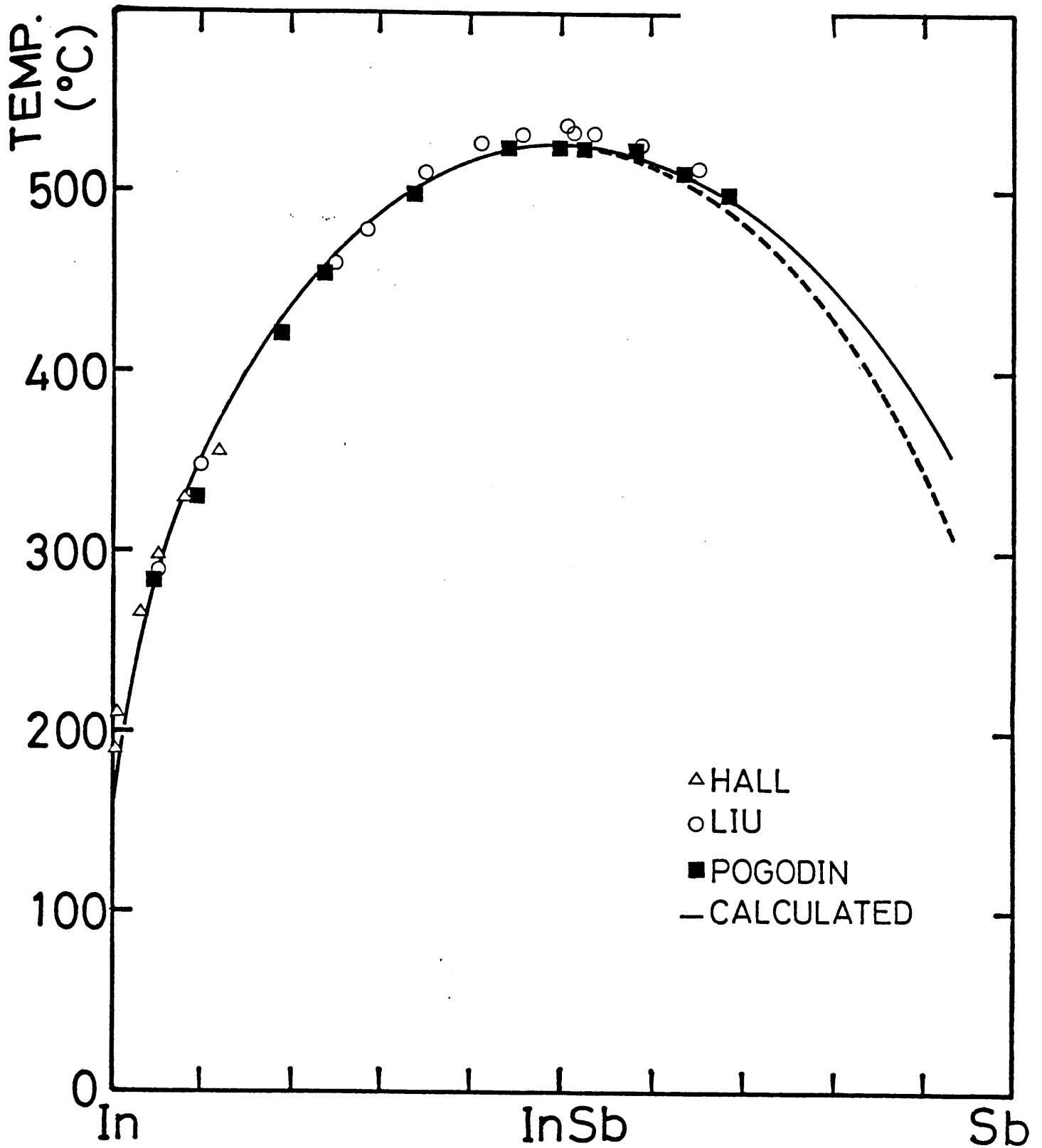


Fig. 2-3 In-Sb二元系の液相線。図中の破線は simple solution modelを用いて計算した液相線。

2-1-4 Ga-Sb 二元系

Ga-Sb 二元系の液相線はFig.2-4 に示すように対称性がよいことから Cheng らが得た値を用いた。前述の表式に従えば、 α^1_{Ga-Sb} は

$$\alpha^1_{Ga-Sb} = A_{Ga} (T) + B_{Ga} (T) (1 - 2 X_{Ga})$$

$$A_{Ga} (T) = 3425 - 5.13 T \quad (\text{cal/mole})$$

$$B_{Ga} (T) = 0$$

となる。計算値を報告されている実験値^{38,39)}とともに図に実線で示す。

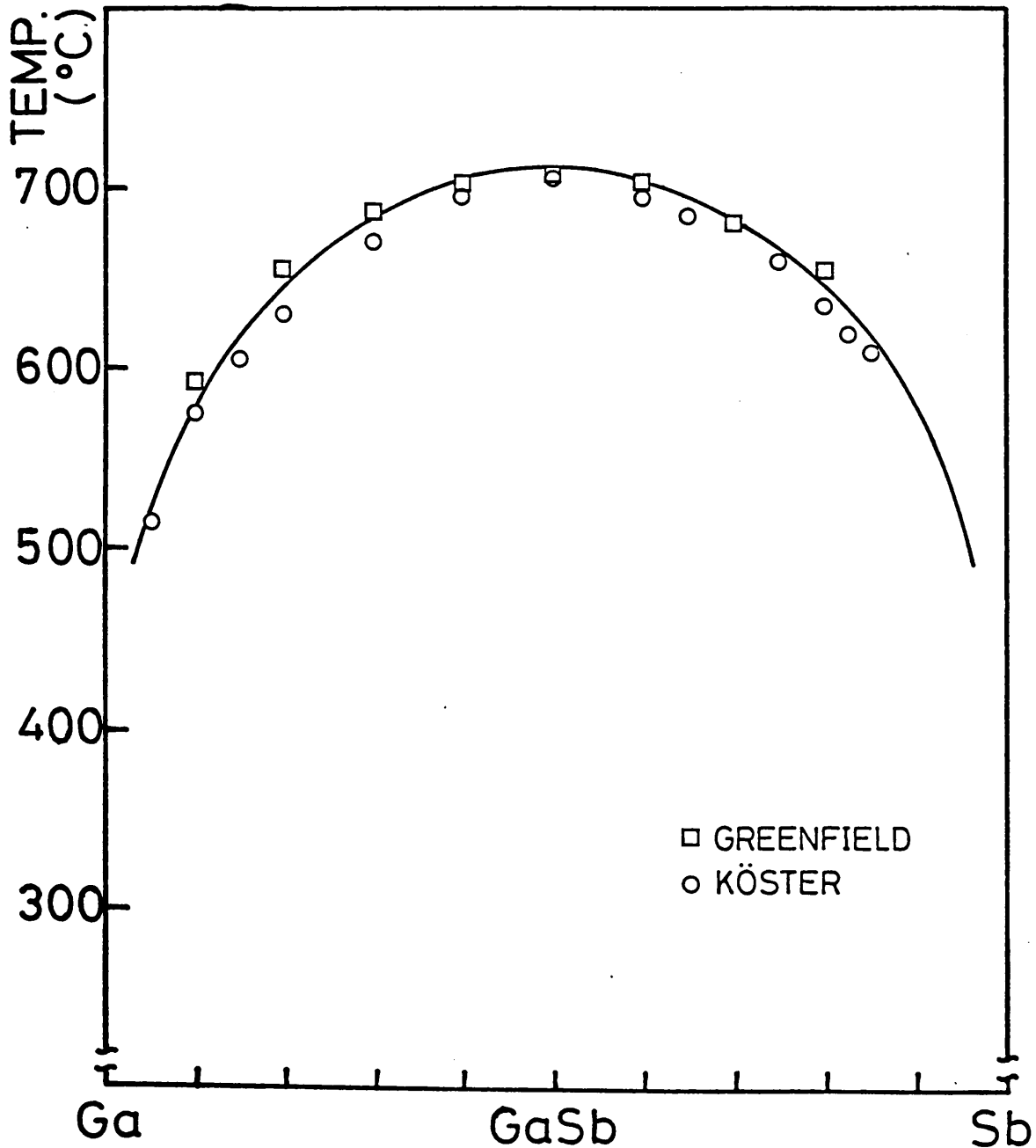


Fig. 2-4 Ga-Sb二元系の液相線。

§ 2-2 Ga-Al-Sb 三元系

Ga-Al-Sb三元系の解析には相互作用パラメータとして二元系の解析より求めた α^1_{Al-Sb} 、 α^1_{Ga-Sb} と GaSb-AlSb 擬二元系から求まる $\alpha^0_{GaSb-AlSb}$ 及び α^1_{Ga-Al} が必要である。このため、Ga-Al-Sb三元系の解析はGaSb-AlSb 擬二元系から始めた。

2-2-2 GaSb-AlSb 擬二元系

GaSb-AlSb 擬二元系の相図は $X^1_{Sb} = 0.5$ という条件で Ga-Al-Sb三元系の相図計算を行うことにより得られる。計算に用いる基本式については2-2-3 で述べるので、ここでは最終的な式を示す。

$$RT \ln(X^0_{AlSb}) + \alpha^0_{GaSb-AlSb} (X^0_{GaSb})^2 = 2\alpha^1_{Ga-Al} (X^1_{Ga})^2 + RT \ln(2X^1_{Al}) + \Delta S^F_{AlSb} (T^F_{AlSb} - T) - \frac{B_{Al}(T) X^1_{Al} (1 - 2X^1_{Al})}{(2.9)}$$

$$RT \ln(X^0_{GaSb}) + \alpha^0_{GaSb-AlSb} (X^0_{AlSb})^2 = 2\alpha^1_{Ga-Al} (X^1_{Al})^2 + RT \ln(2X^1_{Ga}) + \Delta S^F_{GaSb} (T^F_{GaSb} - T) + \frac{2B_{Al}(T) (X^1_{Al})^2}{(2.10)}$$

$$X^1_{Ga} + X^1_{Al} = 0.5, \quad X^1_{Sb} = 0.5 \quad (2.11)$$

$$X^0_{GaSb} + X^0_{AlSb} = 1 \quad (2.12)$$

ここで下線を施した項は α^1_{Al-Sb} に Redlich-Kister 表式を導入したことにより派生した項である。以上の式より液相、固相の相互作用パラメータ α^1_{Ga-Al} 、 $\alpha^0_{GaSb-AlSb}$ を実験値とのフィッティングから決定することができる。しかし、GaSb-AlSb 擬二元系に関する実験値^{5,8-10,19)} を Fig.2-5 に示すが、報告

者間で固相に関する実験値がばらついていて、正確な固相線を決めるのが困難である。このため一般に広く用いられている値として

$$\alpha^{\text{GaSb-AlSb}} = 0 \quad (\text{cal/mole})$$

を用いて固相線を計算したところ、結果はFig.2-5に示すように満足できるものであったため本研究ではこの値を採用した。また、 $\alpha^{\text{Ga-Al}}$ も Ga-Al-P系や Ga-Al-As系の熱力学解析で用いられている値として

$$\alpha^{\text{Ga-Al}} = 104 \quad (\text{cal/mole})$$

を用いた。この値により計算した結果、液相線は実験値とほぼ一致した。800~1000°Cの範囲で若干のずれがあるが、現在考えている温度範囲が600°C以下であることや、Ga-Al-Sb三元系とのフィッティングの兼ね合いからこの値を採用した。

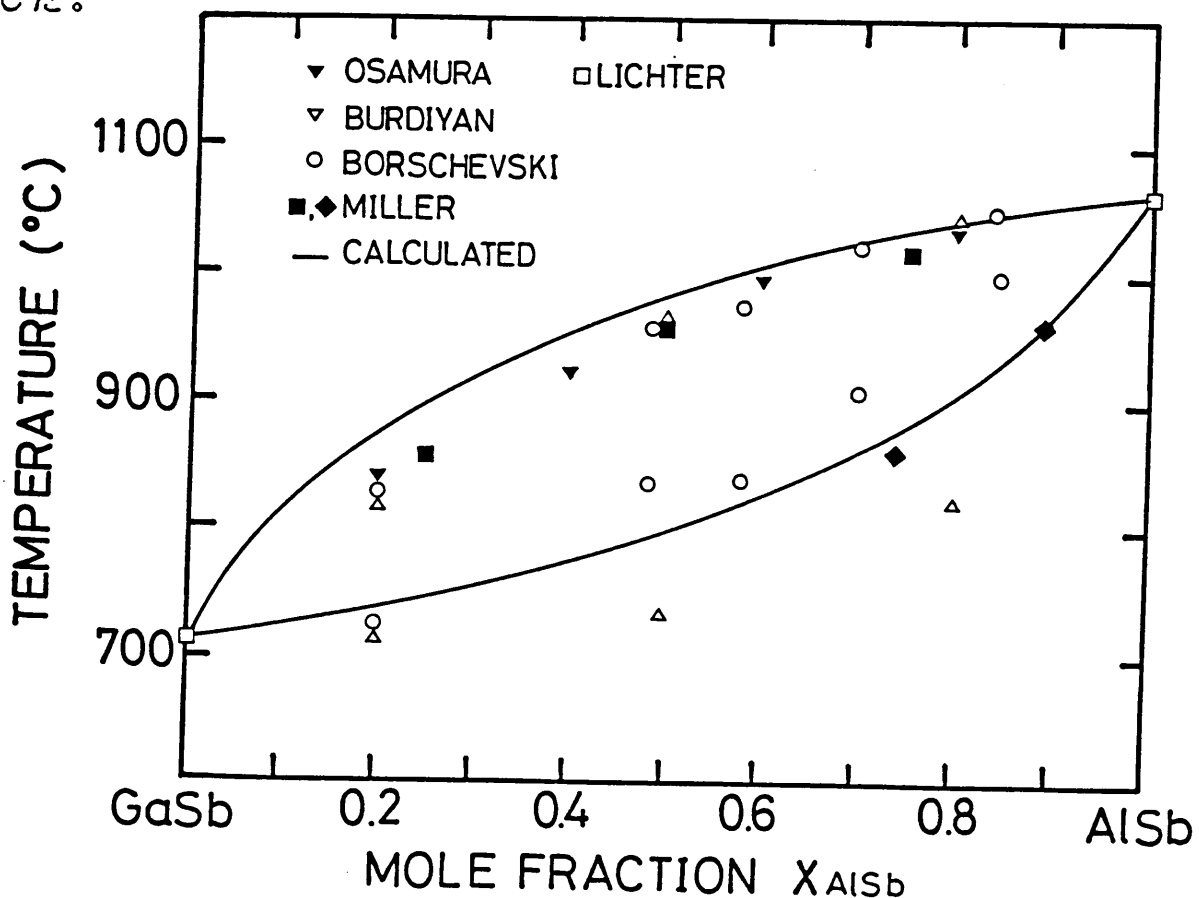


Fig. 2-5 GaSb-AlSb擬二元系の液相線と固相線。

2-2-3 Ga-Al-Sb三元系

Ga-Al-Sb三元系の相図計算において基本となる式は¹¹⁾

$$\begin{aligned} \gamma^{s_{\text{AlSb}}} X^{s_{\text{AlSb}}} = & \frac{\gamma^{l_{\text{Al}}} \gamma^{l_{\text{Sb}}}}{\gamma^{s_{\text{Al}}} \gamma^{s_{\text{Sb}}}} \cdot 4 X^{l_{\text{Al}}} X^{l_{\text{Sb}}} \\ & \cdot \exp \{ \Delta S^{F_{\text{AlSb}}} (T^{F_{\text{AlSb}}} - T) / RT \} \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} \gamma^{s_{\text{GaSb}}} X^{s_{\text{GaSb}}} = & \frac{\gamma^{l_{\text{Ga}}} \gamma^{l_{\text{Sb}}}}{\gamma^{s_{\text{Ga}}} \gamma^{s_{\text{Sb}}}} \cdot 4 X^{l_{\text{Ga}}} X^{l_{\text{Sb}}} \\ & \cdot \exp \{ \Delta S^{F_{\text{GaSb}}} (T^{F_{\text{GaSb}}} - T) / RT \} \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$X^{l_{\text{Ga}}} + X^{l_{\text{Al}}} + X^{l_{\text{Sb}}} = 1 \quad (2.15)$$

$$X^{s_{\text{GaSb}}} + X^{s_{\text{AlSb}}} = 1 \quad (2.16)$$

である。これらの式中で用いられる液相中および固相中の活動度係数は以下の式で与えられる。

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma^{l_{\text{Al}}} = & \alpha_{\text{Al-Sb}} (X^{l_{\text{Sb}}})^2 + \alpha_{\text{Ga-Al}} (X^{l_{\text{Ga}}})^2 \\ & + (\alpha_{\text{Al-Sb}} + \alpha_{\text{Ga-Al}} - \alpha_{\text{Ga-Sb}}) X^{l_{\text{Ga}}} X^{l_{\text{Sb}}} \\ & - \frac{2 B_{\text{Al}}(T) X^{l_{\text{Al}}} X^{l_{\text{Sb}}} (1 - X^{l_{\text{Al}}})}{1} \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma^{l_{\text{Ga}}} = & \alpha_{\text{Ga-Sb}} (X^{l_{\text{Sb}}})^2 + \alpha_{\text{Ga-Al}} (X^{l_{\text{Al}}})^2 \\ & + (\alpha_{\text{Ga-Sb}} + \alpha_{\text{Ga-Al}} - \alpha_{\text{Al-Sb}}) X^{l_{\text{Al}}} X^{l_{\text{Sb}}} \\ & + \frac{2 B_{\text{Al}}(T) X^{l_{\text{Sb}}} (X^{l_{\text{Al}}})^2}{1} \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned}
 RT \ln \gamma^1_{Sb} = & \alpha_{Al-Sb} (X^1_{Al})^2 + \alpha_{Ga-Sb} (X^1_{Ga})^2 \\
 & + (\alpha_{Al-Sb} + \alpha_{Ga-Sb} - \alpha_{Ga-Al}) X^1_{Ga} X^1_{Al} \\
 & + \underline{2 B_{Al}(T) X^1_{Sb} (X^1_{Al})^2}
 \end{aligned}
 \tag{2.19}$$

$$RT \ln \gamma^s_{AlSb} = \alpha^s_{GaSb-AlSb} (X^s_{GaSb})^2
 \tag{2.20}$$

$$RT \ln \gamma^s_{GaSb} = \alpha^s_{GaSb-AlSb} (X^s_{AlSb})^2
 \tag{2.21}$$

ここで下線を施した項は α^1_{Al-Sb} にRedlich-Kister表式を導入したことにより派生した項であり、それら以外はSSMにおける表式と変わらない。つまりRedlich-Kister表式を導入しても計算式は複雑にならず、活動度係数を与える式に下線を施した項を加えるだけでよく、SSMを用いて熱力学解析をおこなっている系に簡単に会合を導入することができる。このことはIn-Ga-Al-Sb四元系の熱力学解析において非常に有効である。

Fig.2-6 と Fig.2-7 に等温固相線と等温液相線の計算結果を報告されている実験値^{4, 12-18)}と合わせて示す。Fig.2-6 の等温固相線に関して、Alの偏析係数が高いことによる実験値のばらつきが見られる。また600℃におけるBedairら¹³⁾の実験値は液相中のAl濃度が6%以下で著者の計算結果やMotosugiら¹⁴⁾の実験値に比べ、かなり異なっている。Fig.2-7 に示す等温液相線に関しては300~600℃の広い温度範囲で実験値と計算結果がよく一致している。

以上、Redlich-Kister表式を導入した二元系の熱力学解析を三元系に拡張することでGa-Al-Sb三元系において実験値とよく一致する結果が得られた。

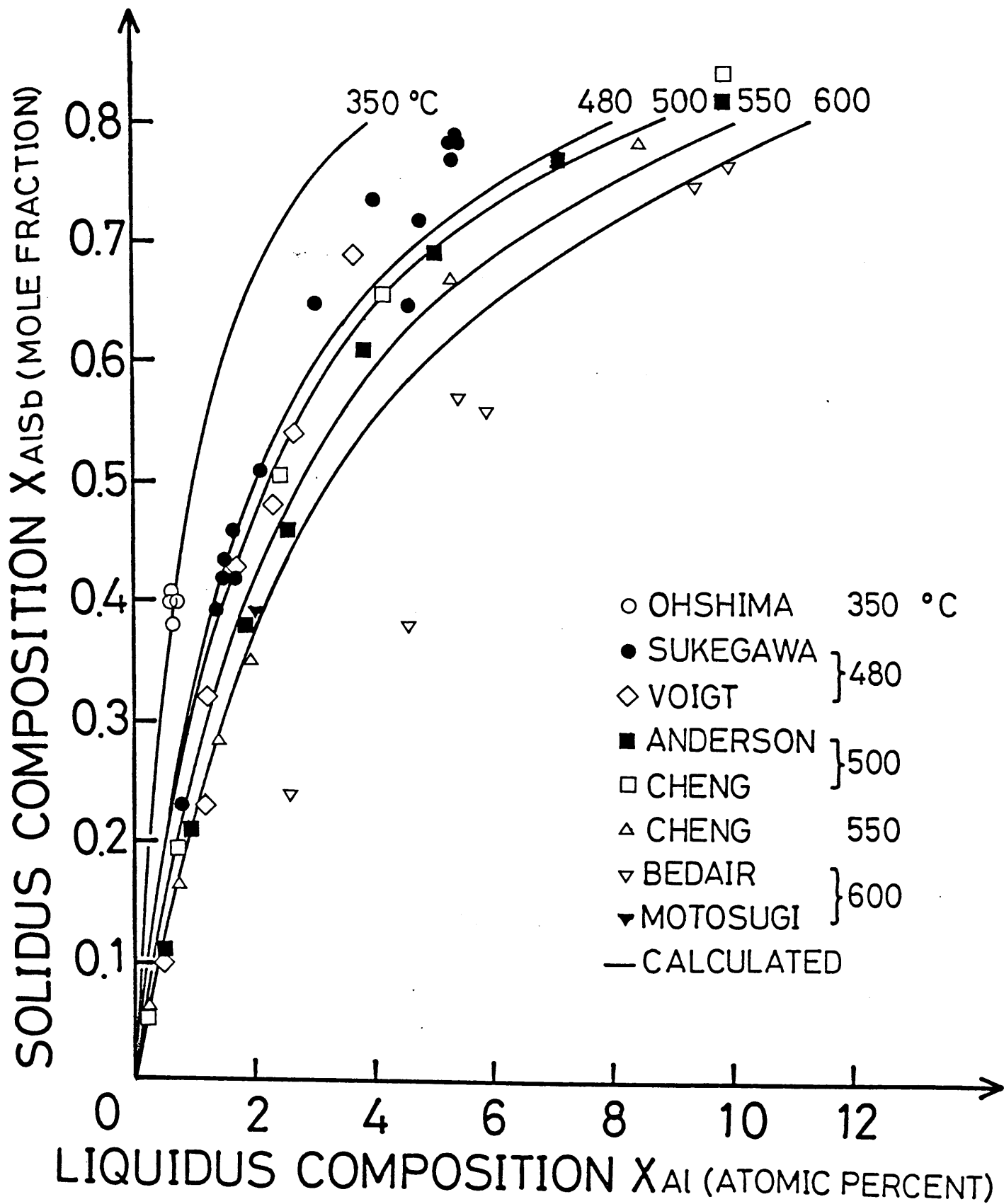


Fig. 2-6 Ga-Al-Sb三元系の350~600°Cにおける等温固相線。

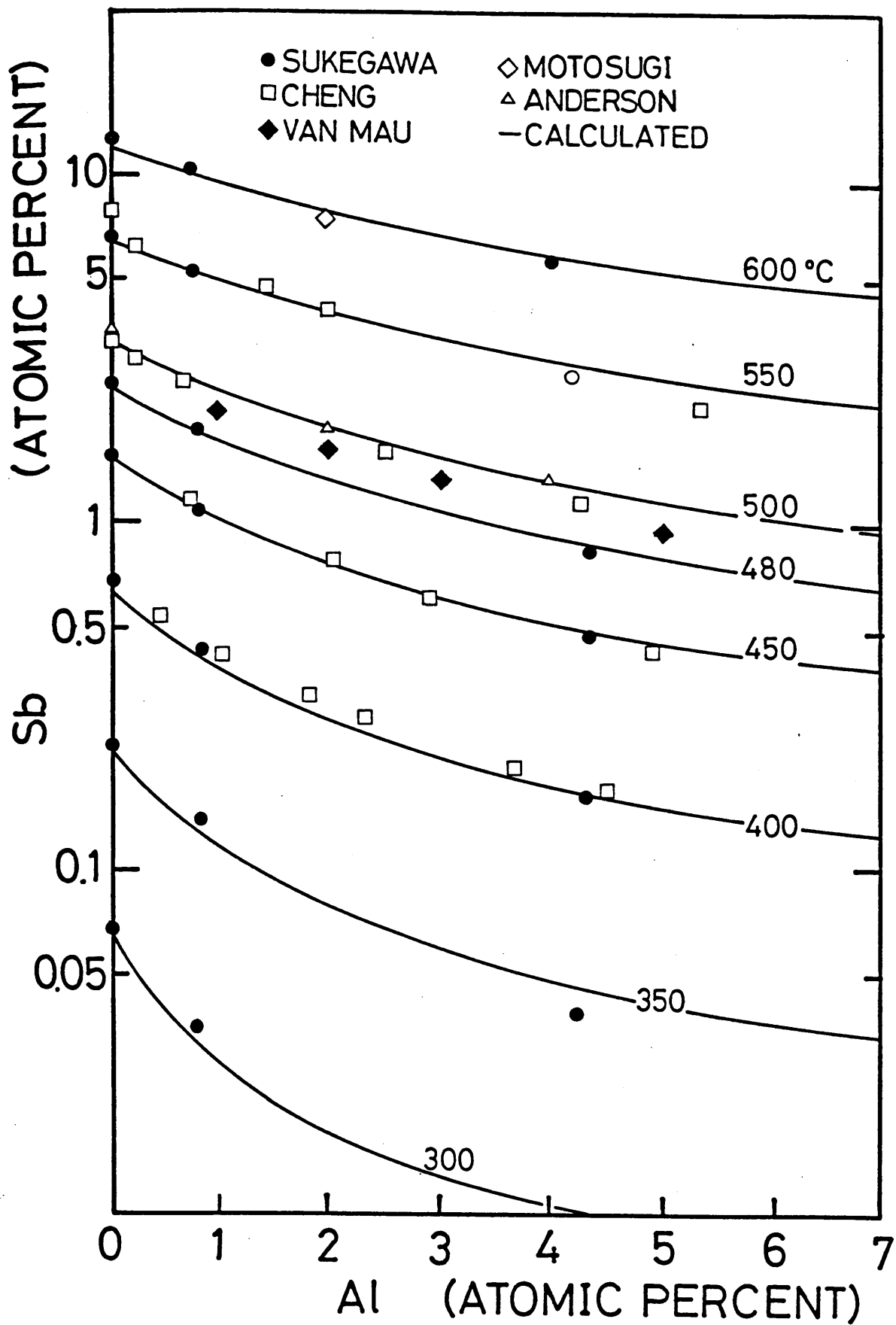


Fig. 2-7 Ga-Al-Sb三元系の300~600°Cにおける等温液相線。

In-Ga-Sb三元系に関する熱力学解析にはこれまでに多くの熱力学モデルが提案されてきた。²⁰⁻²³⁾ Fig.2-8に種々のモデルで計算した 500°Cにおける等温固相線を報告された実験値とともに示す。

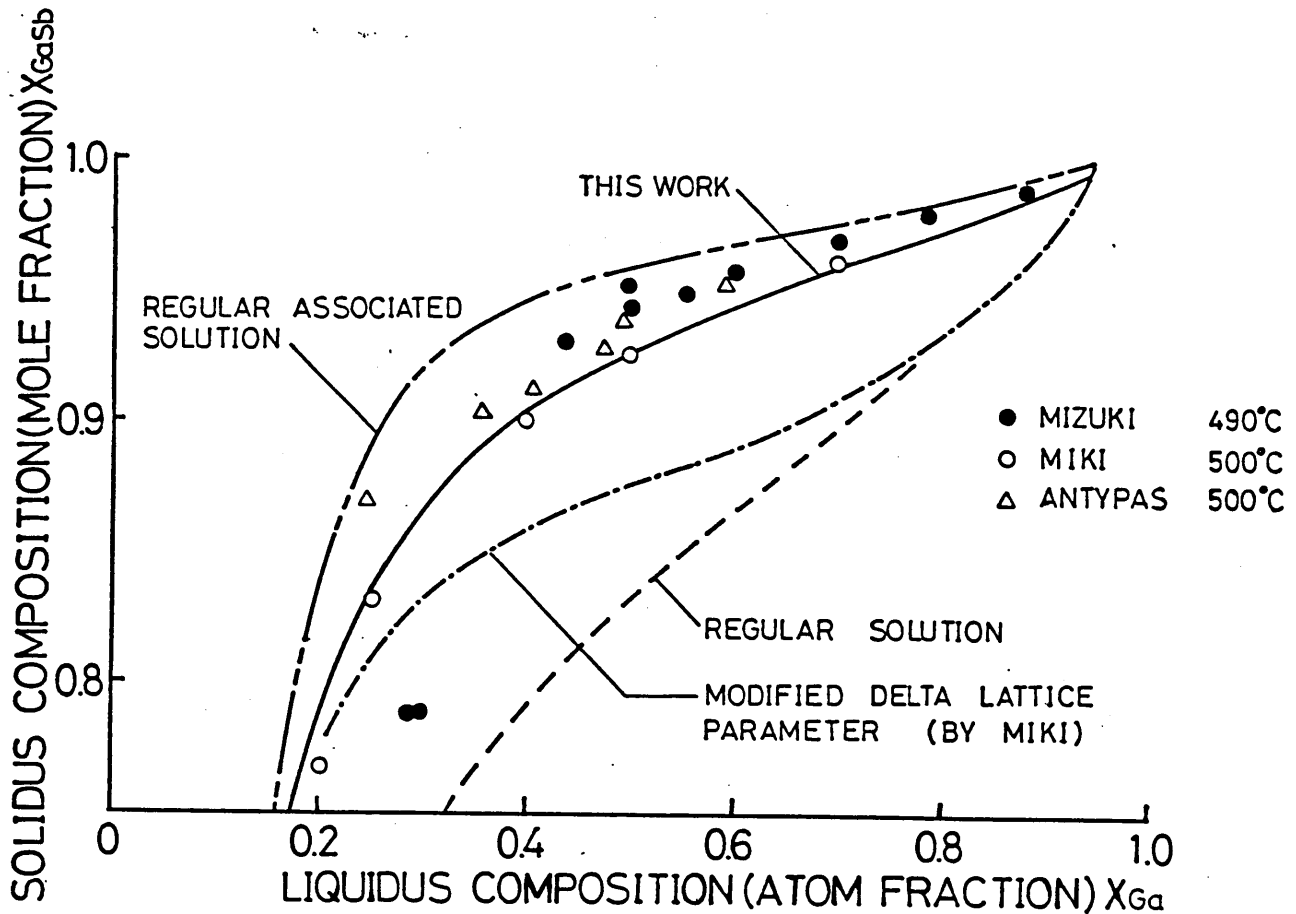


Fig. 2-8 種々の熱力学モデルにより計算された In-Ga-Sb三元系の500°Cにおける等温固相線。

Blomら²⁰⁾はRS(Regular Solution)モデルを用いて計算し、等温液相線において実験値とのよい一致を得た。しかし等温固相線では Fig.2-8の破線で示したように実験値とかなり異なっている。Grattonら²¹⁾はこのモデルによりさらに検討したが、等温固相線とのよい一致を得らなかった。彼らはその原因として熱力学解析で根本となるVieland²⁴⁾が示した

$$\begin{aligned} \mu^{s_0}_{AC} = & \mu^{s_1}_A + \mu^{s_1}_C - \Delta S^F_{AC} (T^F_{AC} - T) \\ & + \Delta C_P [T^F_{AC} - T - T \ln (T^F_{AC}/T)] \end{aligned} \quad (2.22)$$

の式で液相と固相の比熱差である ΔC_P を無視している点や、Jordan²⁵⁾ が提案した液相中の会合をあげている。しかし前者については彼らも述べているように 300°C以下でのみ ΔC_P は重要になってくるので、検討すべき 400~650°C の温度範囲では ΔC_P の影響はないと考えられる。

Mikiら²²⁾ はStringfellow²⁶⁾ が提案した固相の格子定数の差を考慮した D L P (Delta Lattice Parameter) モデルを修正した M D L P (Modified D L P) モデルにより解析を進めた。しかしその結果も満足のいくものでなかったため、水木²⁷⁾ は、M D L P モデルに用いるパラメータの検討をおこない実験値とよく一致した結果を得た。

この M D L P モデルは固相の過剰エネルギーを格子定数により与えるもので Vegard's law が成り立つ In-Ga-Sb 三元系でのみ用いることができる。しかし著者が解析しようとしている In-Ga-Al-Sb 四元系では Zbitnew ら²⁸⁾ の報告にあるように四元混晶の格子定数が Vegard's law に従わない (Fig. 2-9 参照) ため、この系への M D L P モデルの適用には問題がある。

Szapiro²³⁾ は Gratton が R S モデルで In-Ga-Sb 三元系を記述できない原因としてあげた液相中の会合について検討し、Jordan が提案した R A S (Regular Associated Solution) モデルを In-Ga-Sb 三元系に適用し、実験値と比較的よく一致した結果を得た。このことは In-Ga-Sb 三元系

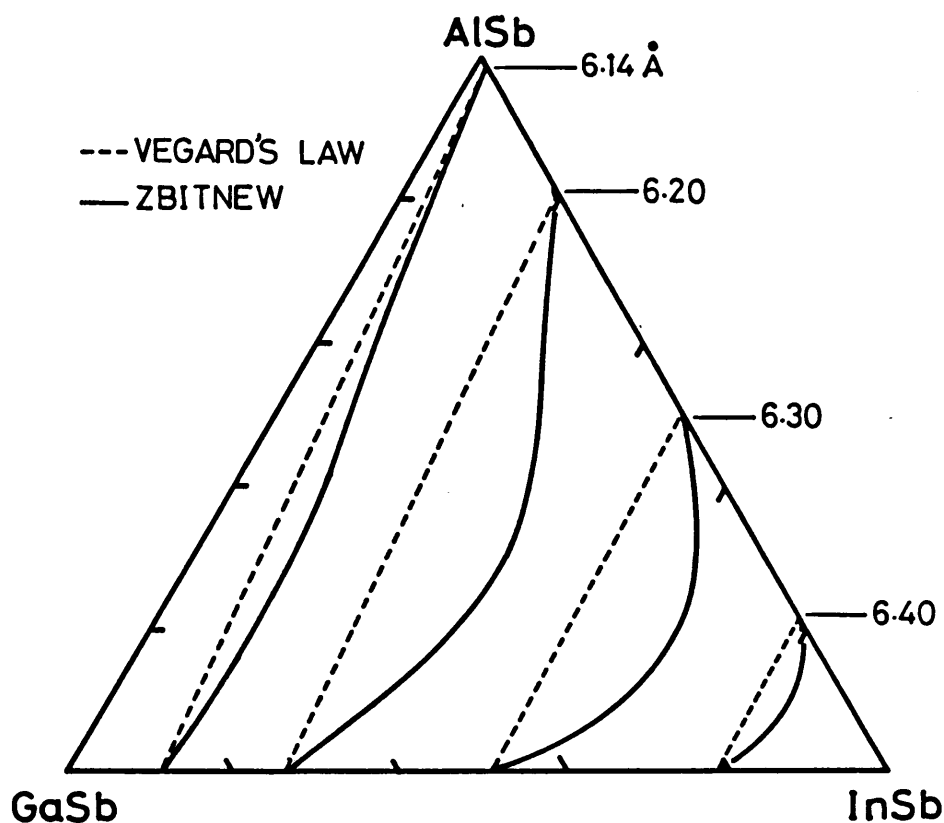


Fig. 2-9 Zbitnewらの実験式とVegard's lawより計算した(In, Ga, Al)Sb四元混晶の格子定数。

においても液相中の会合を考慮する必要があることを示している。つまり、In-Ga-Sb三元系に対してもGa-Al-Sb三元系の場合と同様、Redlich-Kister表式を用いた熱力学解析を適用することでかなりよい結果が得られることが期待できる。また、同一モデルによるIn-Ga-Al-Sb系全体の解析という面からも好都合である。そこで、著者はIn-Ga-Sb三元系に対してもGa-Al-Sb三元系と同様にRedlich-Kister表式を用いた熱力学解析を適用し、In-Ga-Sb三元系について検討した。

2-3-1 InSb-GaSb 擬二元系

InSb-GaSb 擬二元系の相図もGaSb-AlSb 擬二元系の場合と同じ方法により計算できる。用いる式は、(2.9)~(2.12) 式中のAlをInで置き換えることにより得られる。Fig.2-10は計算結果と実験値^{19, 33)}を示したもので、

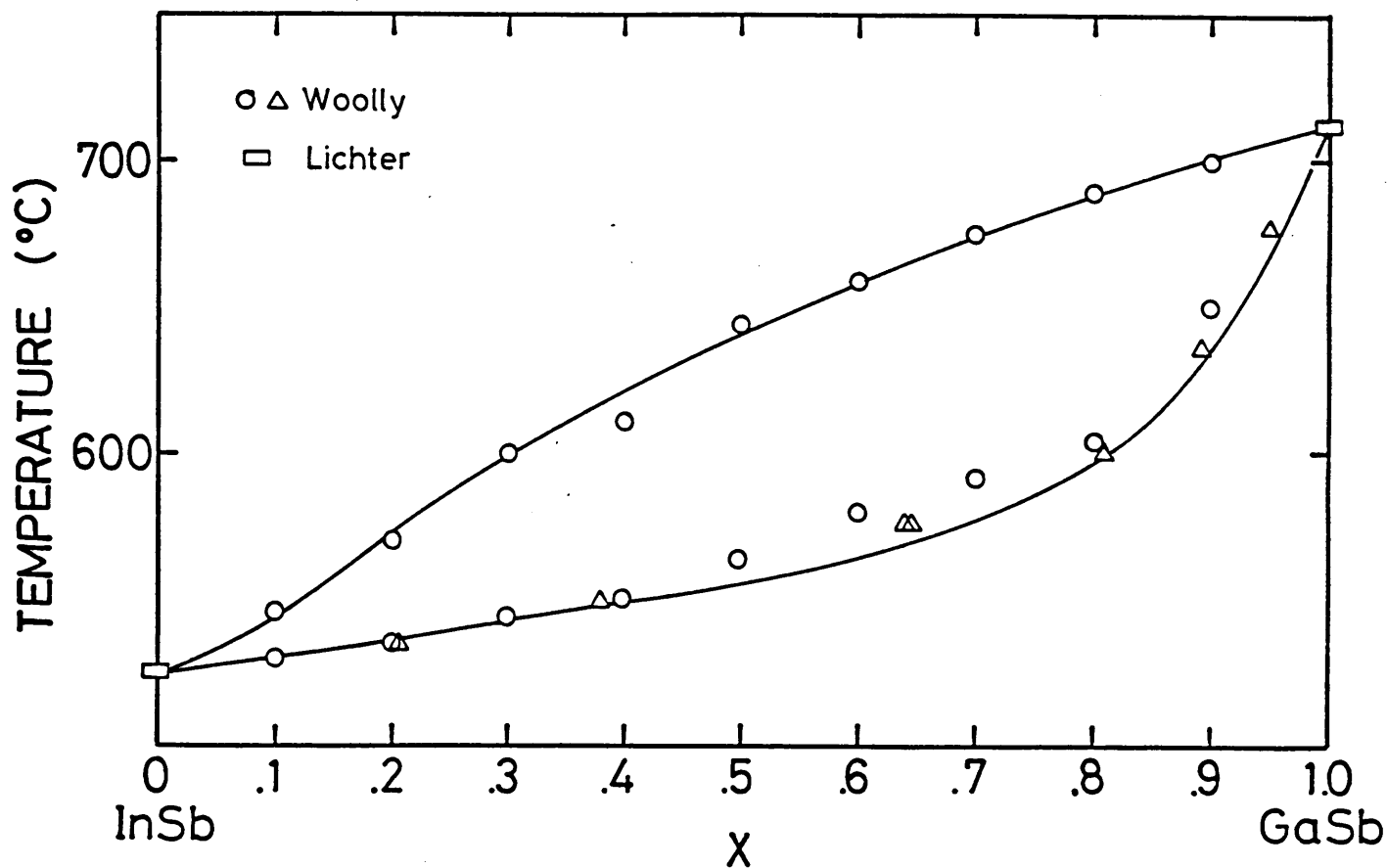


Fig. 2-10 InSb-GaSb擬二元系の液相線と固相線。

液相線、固相線ともによく一致している。フィッティングにより決定した相互作用パラメータ $\alpha^1_{\text{In-Ga}}$ 、 $\alpha^1_{\text{InSb-GaSb}}$ の値はそれぞれ

$$\alpha^1_{\text{In-Ga}} = 4900 - 5T \quad (\text{cal/mole})$$

$$\alpha^1_{\text{InSb-GaSb}} = 2780 - T \quad (\text{cal/mole})$$

となった。

3-2-2 In-Ga-Sb 三元系

In-Sb系、Ga-Sb系及び InSb-GaSb系の解析から決定したパラメータを用いて In-Ga-Sb三元系の相図を計算した。計算に用いる式は、(2.13)~(2.21)式中のAlをInで置き換えることにより得られる。Fig.2-11からFig.2-13に計算結果と報告されている実験値を示す。Fig.2-11は Ga+Inリッチ側における等温液相線を実験値^{20-22, 27, 30, 31, 33)}とともに示したものである。他のモデルと比較するためにSzapiro が計算した等温液相線を破線で示してある。400~650℃の広い温度範囲で実験値とよく一致する結果が得られた。Fig.2-12に示したのは種々の温度における等温固相線と実験値^{21, 22, 34, 35)}である。これも400~600℃の広い範囲において実験値とよく一致している。またこの等温固相線の見方を変えたのがFig.2-13である。この図は等固相線といわれるものでFig.2-11と組み合わせることで、所望の固相組成を持つ (In,Ga)Sb混晶を得るのに必要な液相組成を平衡温度を決めることにより図から簡単に求めることができる。図中の破線はSzapiro が計算した等固相線である。この場合の図も実験結果とよく対応した等固相線が得られていることがわかる。

以上、Ga-Al-Sb三元系の熱力学解析の場合と同様、液相中の会合を考慮した Redlich-Kister表式を In-Ga-Sb三元系に適用することで、等温液相線や等温固相線について充分満足のいく結果が得られた。

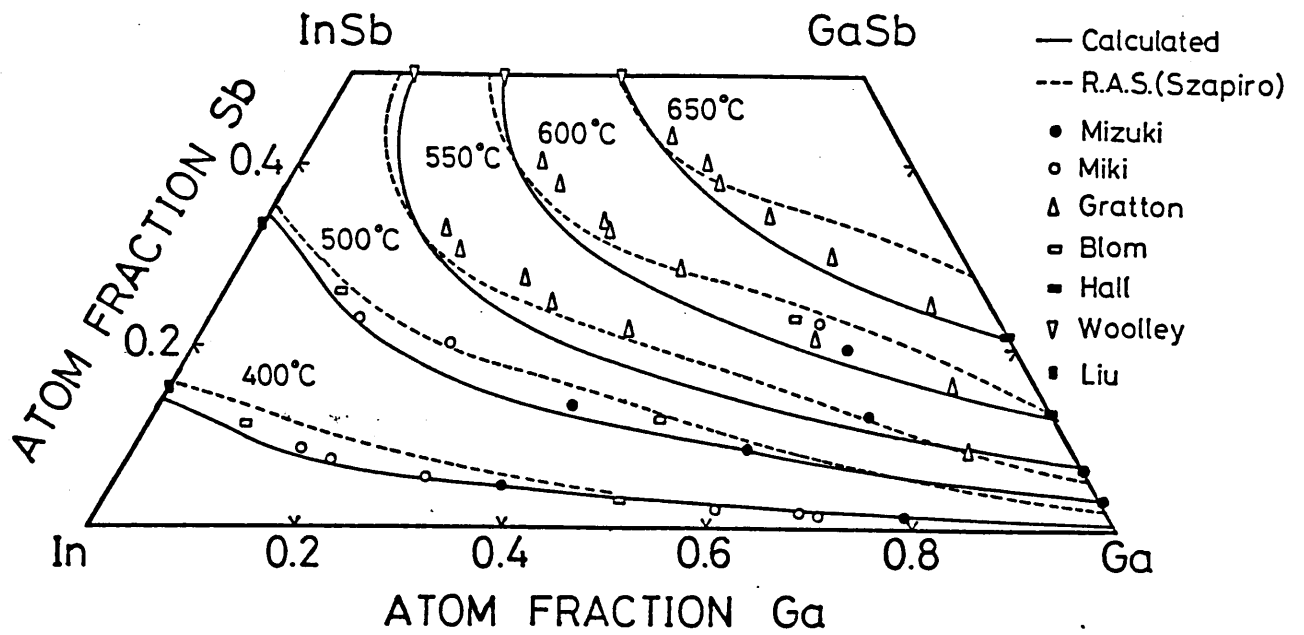


Fig. 2-11 In-Ga-Sb三元系の400~650°Cにおける等温液相線。
破線はR.A.S.モデルにより計算された等温液相線。

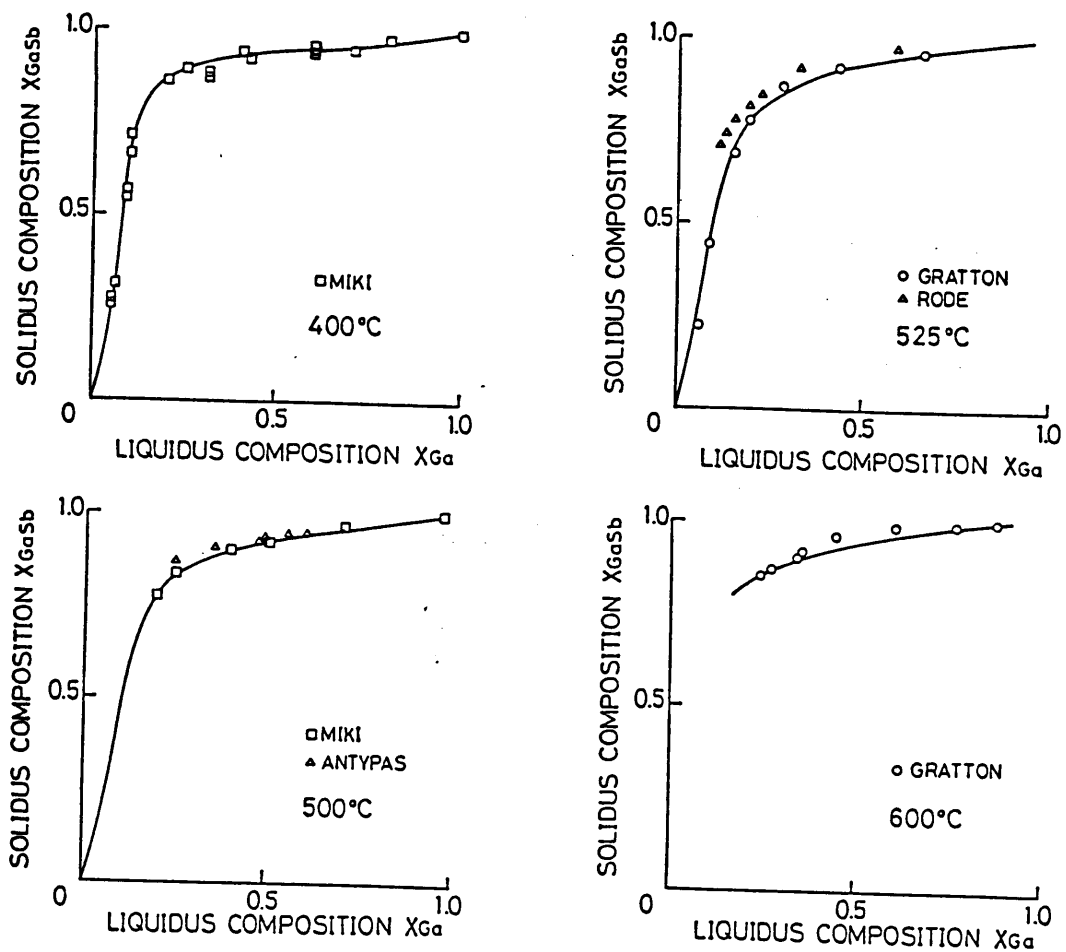


Fig. 2-12 In-Ga-Sb三元系の400~650°Cにおける等温固相線。

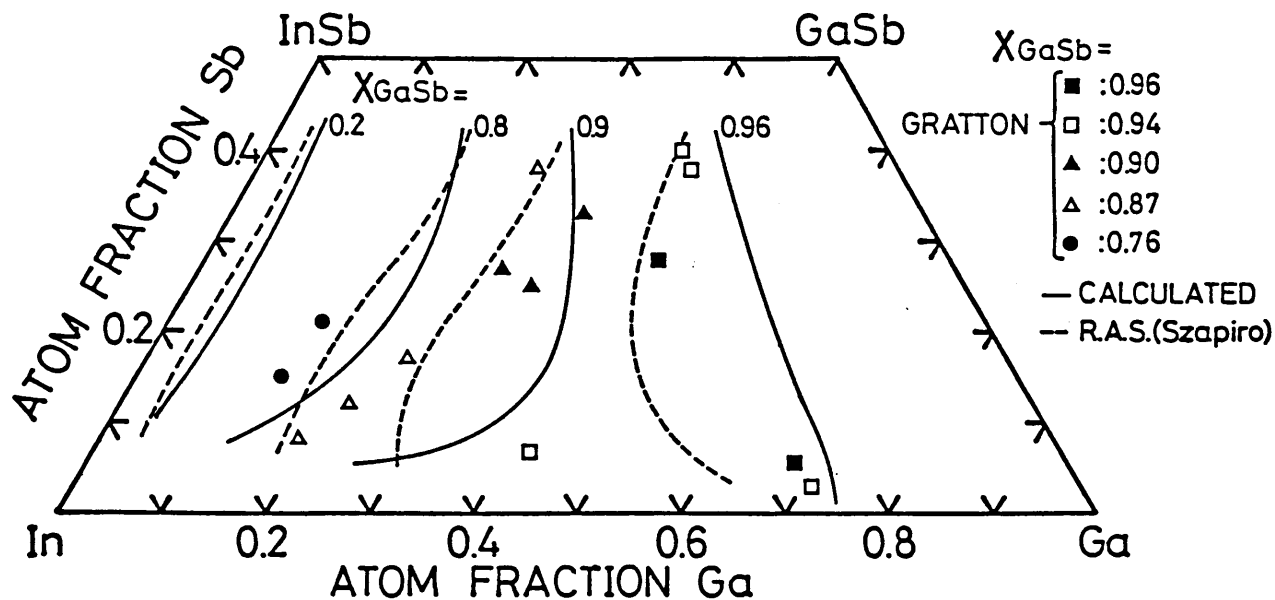


Fig. 2-13 In-Ga-Sb三元系の等固相線。

§ 2-4 In-Al-Sb 三元系

In-Al-Sb三元系の熱力学に関する実験値の報告はInSb-AlSb 擬二元系^{36, 37)}のものだけであるため、ここでは擬二元系についてのみ検討する。

InSb-AlSb 擬二元系では α^1_{In-Sb} 及び α^1_{Al-Sb} にRedlich-Kister表式を用いたため、相図計算に使用する式は次のようになる。

$$\begin{aligned}
 RT \ln (X^s_{AlSb}) + \alpha^s_{InSb-AlSb} (X^s_{InSb})^2 = \\
 2\alpha^1_{In-Al} (X^1_{In})^2 + RT \ln (2X^1_{Al}) + \Delta S^F_{AlSb} (T^F_{AlSb} - T) \\
 - \frac{B_{Al}(T) X^1_{Al} (1 - 2X^1_{Al})}{+ 2B_{In}(T) (X^1_{In})^2} \quad (2.23)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 RT \ln (X^s_{\text{InSb}}) + \alpha^s_{\text{InSb-AlSb}} (X^s_{\text{AlSb}})^2 = & \\
 2 \alpha^1_{\text{In-Al}} (X^1_{\text{Al}})^2 + RT \ln (2 X^1_{\text{In}}) + \Delta S^F_{\text{InSb}} (T^F_{\text{InSb}} - T) & \\
 - \frac{B_{\text{In}}(T) X^1_{\text{In}} (1 - 2 X^1_{\text{In}})}{+ 2 B_{\text{Al}}(T) (X^1_{\text{Al}})^2} & \\
 & (2.24)
 \end{aligned}$$

(2.23), (2.24) 式は(2.9), (2.10)式と比較するとわかるように2つの相互作用パラメータにRedlich-Kister表式を使ったとしても付加項が増えるだけです。Redlich-Kister表式の有用性を示している。実験値とのフィッティングより

$$\alpha^1_{\text{In-Al}} = -1000 \quad (\text{cal/mole})$$

$$\alpha^s_{\text{InSb-AlSb}} = 400 \quad (\text{cal/mole})$$

となった。実験値と得られた計算結果をFig.2-14に示した。よく一致していることがわかる。

以上、三元系までの解析で得た相互作用パラメータを解析に用いた定数と合わせてTable2-2に示しておく。

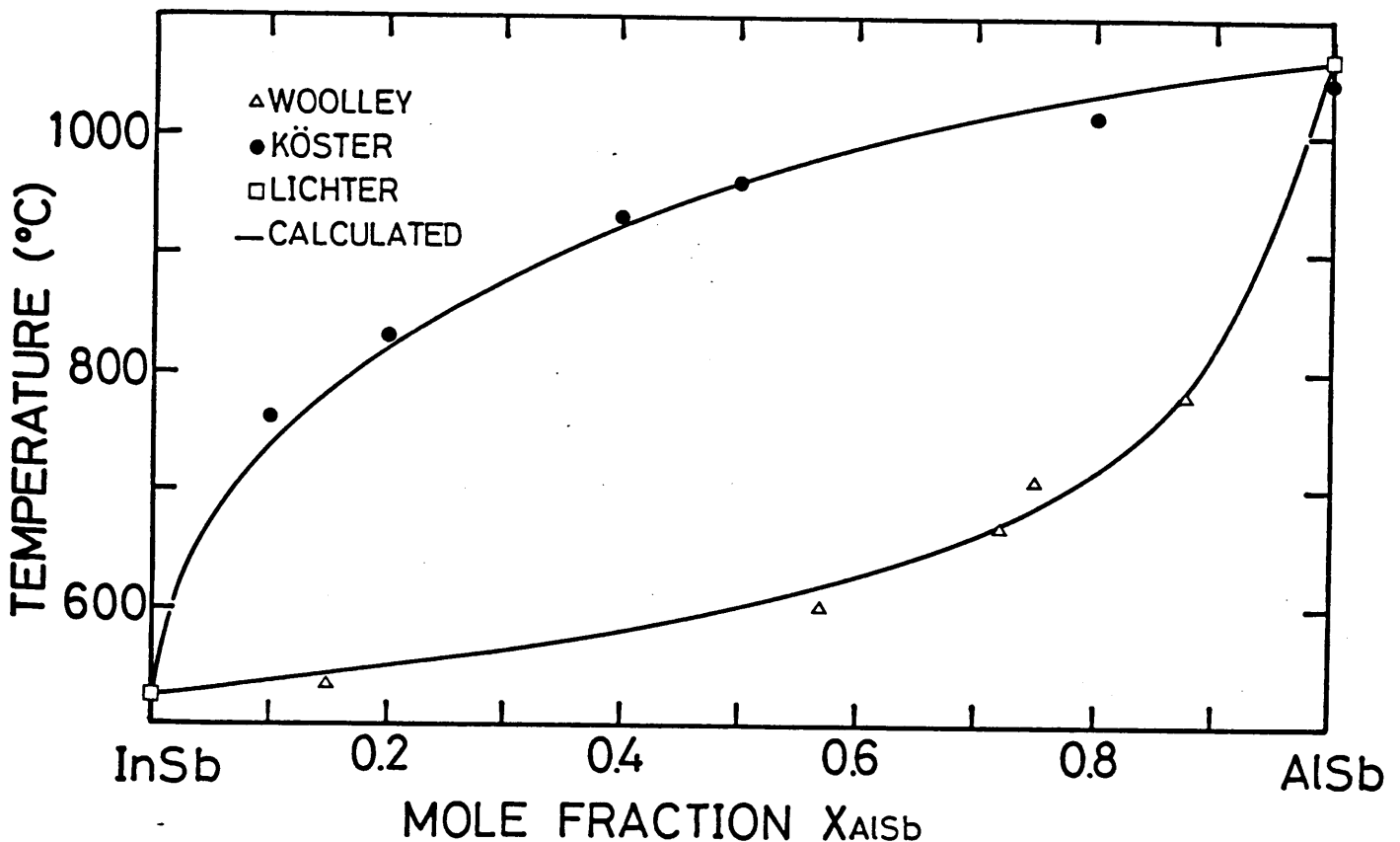


Fig. 2-14 InSb-AlSb擬二元系の液相線と固相線。

Table 2-2 解析に用いた熱力学パラメータ

	InSb	GaSb	AlSb
融点: T^F (K)	798	985	1338
融解エントロピー: ΔS^F (eu/mole)	14.34	15.81	14.74

液相相互作用パラメータ (cal/mole)

$$\alpha_{\text{In-Sb}}^l = -3000 - 500(1 - 2X_{\text{In}})$$

$$\alpha_{\text{In-Ga}}^l = 4900 - 5T$$

$$\alpha_{\text{In-Al}}^l = -1000$$

$$\alpha_{\text{Ga-Sb}}^l = 3425 - 5.13T$$

$$\alpha_{\text{Ga-Al}}^l = 104$$

$$\alpha_{\text{Al-Sb}}^l = 3000 - 5T - 2T(1 - 2X_{\text{Al}})$$

固相相互作用パラメータ (cal/mole)

$$\alpha_{\text{InSb-GaSb}}^s = 2780 - T$$

$$\alpha_{\text{InSb-AlSb}}^s = 400$$

$$\alpha_{\text{GaSb-AlSb}}^s = 0$$

§ 2-5 In-Ga-Al-Sb 四元系

前節までで述べてきたRedlich-Kister表式を用いた熱力学解析をここでは四元系に拡張し、決定してきたパラメータ(Table 2-2)をもとに相図計算をおこなった。

2-5-1 四元系の固相、液相中の活動度係数

計算において基本となる式は(2.13), (2.14) 式、及び(2.13)式中のAlをInと読み替えた式である。これらの式を解く上で必要な固相、液相中の活動度係数は以下の式で与えられる。

$$RT \ln r^s_{InSb} = \alpha^s_{InSb-AlSb} (X^s_{AlSb})^2 + \alpha^s_{InSb-GaSb} (X^s_{GaSb})^2 + (\alpha^s_{InSb-AlSb} + \alpha^s_{InSb-GaSb} - \alpha^s_{GaSb-AlSb}) X^s_{GaSb} X^s_{AlSb} \quad (2.25)$$

$$RT \ln r^s_{GaSb} = \alpha^s_{InSb-GaSb} (X^s_{InSb})^2 + \alpha^s_{GaSb-AlSb} (X^s_{AlSb})^2 + (\alpha^s_{InSb-GaSb} + \alpha^s_{GaSb-AlSb} - \alpha^s_{InSb-AlSb}) X^s_{AlSb} X^s_{InSb} \quad (2.26)$$

$$RT \ln r^s_{AlSb} = \alpha^s_{GaSb-AlSb} (X^s_{GaSb})^2 + \alpha^s_{InSb-AlSb} (X^s_{InSb})^2 + (\alpha^s_{GaSb-AlSb} + \alpha^s_{InSb-AlSb} - \alpha^s_{InSb-GaSb}) X^s_{InSb} X^s_{GaSb} \quad (2.27)$$

$$RT \ln r^l_{In} = \alpha_{In-Sb} (X^l_{Sb})^2 + \alpha_{In-Ga} (X^l_{Ga})^2 + \alpha_{In-Al} (X^l_{Al})^2 + (\alpha_{In-Sb} + \alpha_{In-Ga} - \alpha_{Ga-Sb}) X^l_{Ga} X^l_{Sb} + (\alpha_{In-Al} + \alpha_{In-Sb} - \alpha_{Al-Sb}) X^l_{Al} X^l_{Sb} + (\alpha_{In-Ga} + \alpha_{In-Al} - \alpha_{Ga-Al}) X^l_{Ga} X^l_{Al} + \frac{2B_{Al}(T)X^l_{Sb} (X^l_{Al})^2}{1 - X^l_{In}} - \frac{2B_{In}(T)X^l_{In} X^l_{Sb} (1 - X^l_{In})}{1 - X^l_{In}} \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned}
RT \ln r^1_{\text{Ga}} = & \alpha_{\text{In-Ga}} (X^1_{\text{In}})^2 + \alpha_{\text{Ga-Al}} (X^1_{\text{Al}})^2 + \alpha_{\text{Ga-Sb}} (X^1_{\text{Sb}})^2 \\
& + (\alpha_{\text{In-Ga}} + \alpha_{\text{Ga-Al}} - \alpha_{\text{In-Al}}) X^1_{\text{Al}} X^1_{\text{In}} \\
& + (\alpha_{\text{Ga-Sb}} + \alpha_{\text{In-Ga}} - \alpha_{\text{In-Sb}}) X^1_{\text{Sb}} X^1_{\text{In}} \\
& + (\alpha_{\text{Ga-Al}} + \alpha_{\text{Ga-Sb}} - \alpha_{\text{Al-Sb}}) X^1_{\text{Al}} X^1_{\text{Sb}} \\
& + \frac{2B_{\text{Al}}(T) X^1_{\text{Sb}} (X^1_{\text{Al}})^2}{2B_{\text{In}}(T) X^1_{\text{In}} X^1_{\text{Sb}} (X^1_{\text{In}})^2}
\end{aligned} \tag{2.29}$$

$$\begin{aligned}
RT \ln r^1_{\text{Al}} = & \alpha_{\text{Ga-Al}} (X^1_{\text{Ga}})^2 + \alpha_{\text{Al-Sb}} (X^1_{\text{Sb}})^2 + \alpha_{\text{In-Al}} (X^1_{\text{In}})^2 \\
& + (\alpha_{\text{Ga-Al}} + \alpha_{\text{Al-Sb}} - \alpha_{\text{Ga-Sb}}) X^1_{\text{Sb}} X^1_{\text{Ga}} \\
& + (\alpha_{\text{In-Al}} + \alpha_{\text{Ga-Al}} - \alpha_{\text{In-Ga}}) X^1_{\text{In}} X^1_{\text{Ga}} \\
& + (\alpha_{\text{Al-Sb}} + \alpha_{\text{In-Al}} - \alpha_{\text{In-Sb}}) X^1_{\text{Sb}} X^1_{\text{In}} \\
& - \frac{2B_{\text{Al}}(T) X^1_{\text{Al}} X^1_{\text{Sb}} (1 - X^1_{\text{Al}})}{2B_{\text{In}}(T) X^1_{\text{Sb}} (X^1_{\text{In}})^2}
\end{aligned} \tag{2.30}$$

$$\begin{aligned}
RT \ln r^1_{\text{Sb}} = & \alpha_{\text{Al-Sb}} (X^1_{\text{Al}})^2 + \alpha_{\text{In-Sb}} (X^1_{\text{In}})^2 + \alpha_{\text{Ga-Sb}} (X^1_{\text{Ga}})^2 \\
& + (\alpha_{\text{Al-Sb}} + \alpha_{\text{In-Sb}} - \alpha_{\text{In-Al}}) X^1_{\text{In}} X^1_{\text{Al}} \\
& + (\alpha_{\text{Ga-Sb}} + \alpha_{\text{Al-Sb}} - \alpha_{\text{Ga-Al}}) X^1_{\text{Ga}} X^1_{\text{Al}} \\
& + (\alpha_{\text{In-Sb}} + \alpha_{\text{Ga-Sb}} - \alpha_{\text{In-Ga}}) X^1_{\text{In}} X^1_{\text{Ga}} \\
& + \frac{2B_{\text{Al}}(T) X^1_{\text{Sb}} (X^1_{\text{Al}})^2}{2B_{\text{In}}(T) X^1_{\text{Sb}} (X^1_{\text{In}})^2}
\end{aligned} \tag{2.31}$$

計算では、三つの連立方程式をニュートン近似法により解いている。

(詳細な解析プログラムは付録を参照)

2-5-2 In-Ga-Al-Sb 四元系の相図

前節までで得た相互作用パラメータと2-5-1で示した式を用いることにより In-Ga-Al-Sb 四元系の液相組成と固相組成の関係つまり相図を計算により予測することができる。

予測した相図の一例として、固相組成が $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$ の混晶に平衡する液相組成と温度の関係についての図を Fig. 2-15 に示す。この図より、例えば平衡温度が 500°C のとき $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$ と平衡する液相組成比は、

$X_{\text{In}}:X_{\text{Ga}}:X_{\text{Al}}:X_{\text{Sb}}=0.71:0.18:0.04:0.07$ となることがわかる。つまり、この組成比を持つ液相を仕込量を制御することにより準備し、成長温度を 500°C にとることで $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$ を成長させることができる。

また、固相組成を変えると平衡する液相組成も変わる。例えば固相の InSb 成分は同じまま GaSb 成分を 0.7 、 AlSb 成分を 0.2 とした場合には Fig. 2-16 のような相図を得た。この例のように固相の AlSb 成分が少ない場合には Al の偏析係数が高いことから、液相の Al 成分がかなり少なくなっていることがわかる。

さらに、Fig. 2-17 に示すように溶媒である In , Ga , Al の成分比を $X_{\text{In}}:X_{\text{Ga}}:X_{\text{Al}}=1.9089:1:0.0125$ 一定としてこの溶媒に溶け込む Sb の量、つまり溶解度を計算することもできる。

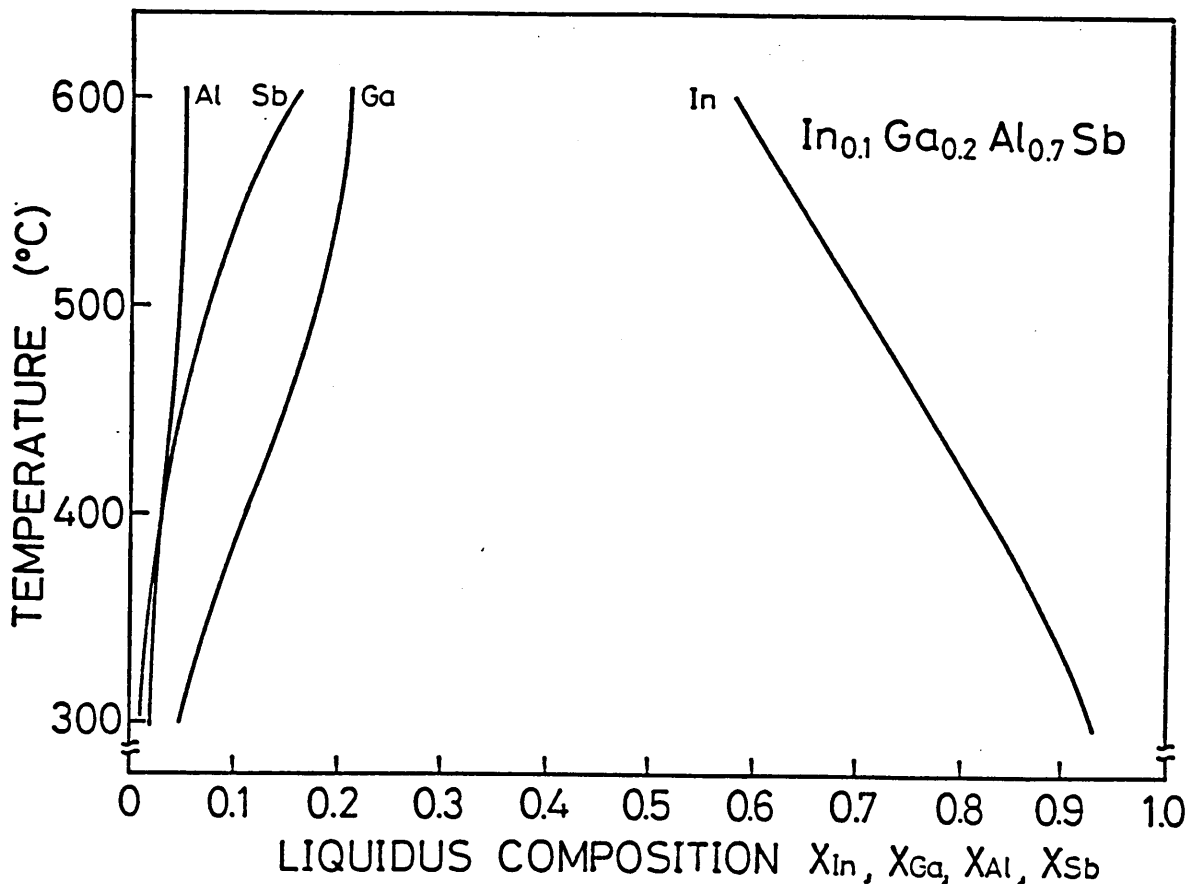


Fig. 2-15 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.7}\text{Sb}$ と各温度で平衡する液相組成比。

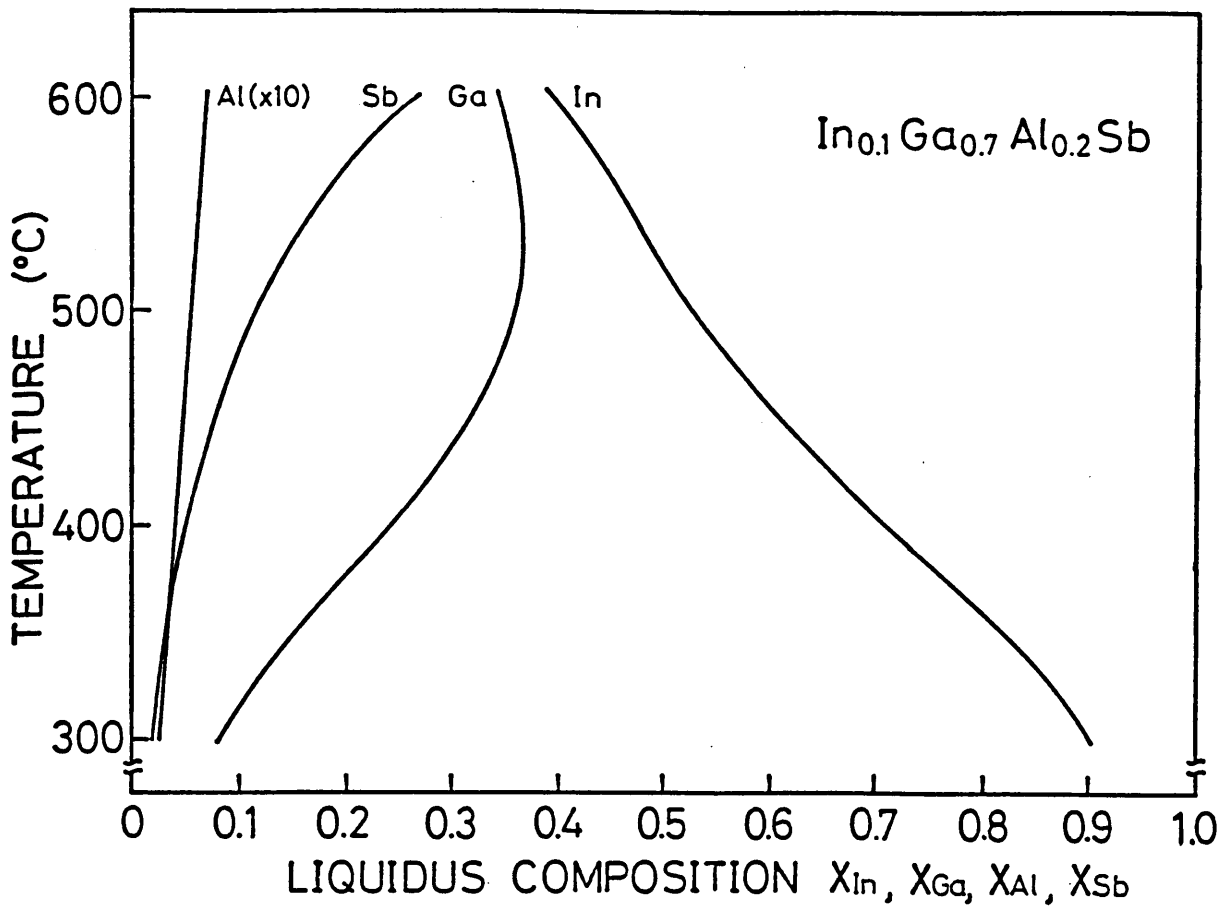


Fig. 2-16 In_{0.1}Ga_{0.7}Al_{0.2}Sbと各温度で平衡する液相組成比。

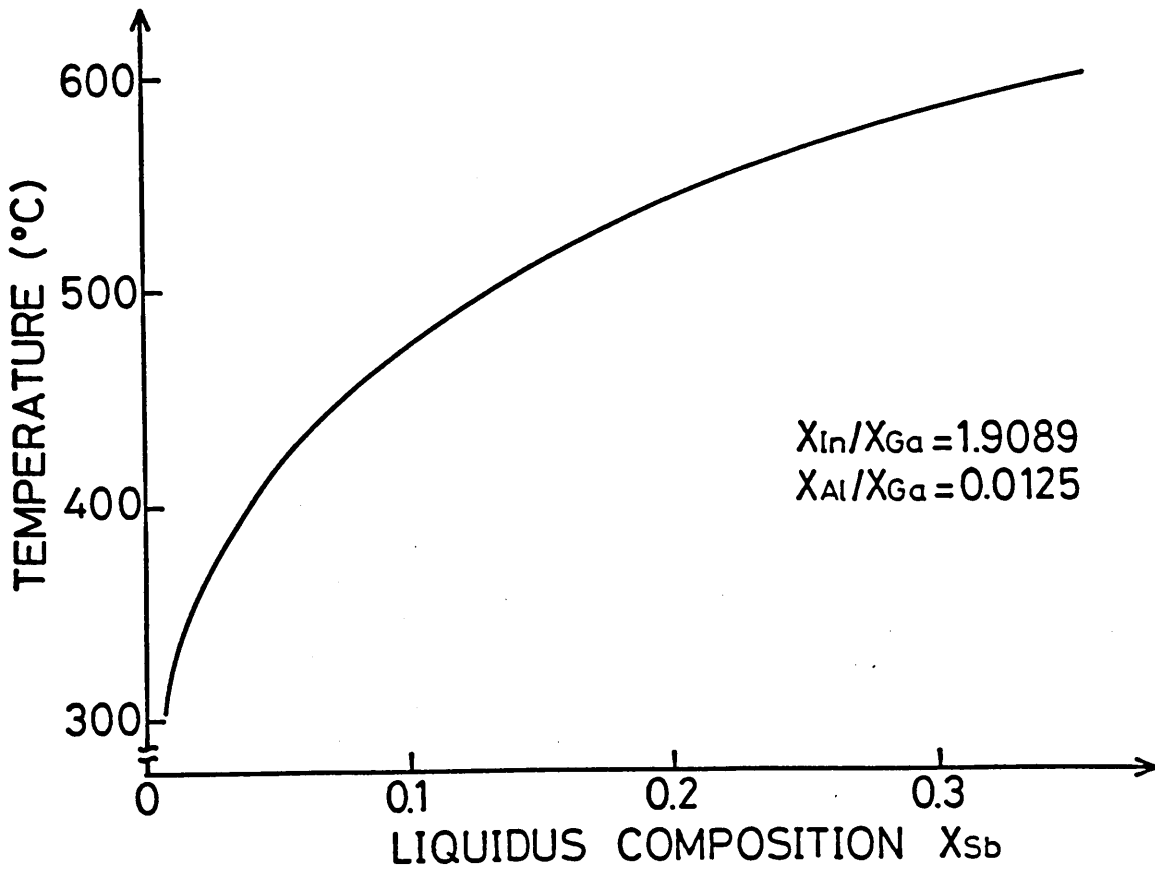


Fig. 2-17 Sb溶解度曲線。

以上、Redlich-Kister表式を熱力学解析に導入し、二元系から解析を始め、三元系に対する検討をおこない、In-Ga-Al-Sb系全体を同一モデルにより記述することに成功した。そして、最終的にLPE成長に必要な液相組成と固相組成の関係を与えるIn-Ga-Al-Sb四元系の相図が計算できるようになった。この章で確立した熱力学解析の妥当性については第四章で実験的に得た仕込量とその時得られる(In,Ga,Al)Sbの組成比の関係をを用いることにより検討することができる。このことについては第五章で議論する。

< R E F E R E N C E S >

- 1) E.Lendvay, V.A.Gevorkyan, L.Petras, I.Pozsgai, T.Gorog,
and A.L.Toth ; J. Crystal Growth, 73 (1985) p.63
- 2) O.Redlich and A.T.Kister ; Ind. Eng. Chem., 40 (1948) p.345
- 3) A.Joullie and P.Gautier ; J. Crystal Growth, 47 (1979) p.100
- 4) K.Y.Cheng and G.L.Pearson ; J. Electrochem. Soc., 124 (1977) p.753
- 5) K.Osamura, K.Nakajima, and Y.Murakami ;
J. Electrochem. Soc., 126 (1979) p.1992
- 6) G.G.Urazov ; Izv. Inst. Fiz. Khim. Analiza, 1 (1921) p.461
- 7) V.M.Glazov and D.A.Petrov ;
Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tehn. Nauk, 4 (1958) p.125
- 8) I.I.Burdiyan and A.S.Borschevski ;
Sov. Phys. Tech. Phys., 3 (1958) p.2451
- 9) A.S.Borschevski, I.I.Burdiyan, E.Y.Lubenskaya, and E.V.Sokolova ;
Zh. Nauh. Khim., 4 (1959) p.2824
- 10) J.F.Miller, H.L.Goering, and R.C.Himes ;
J. Electrochem. Soc., 107 (1960) p.527
- 11) M.Ilegems and G.L.Pearson ; 2nd Int. Symp. on GaAs (1968)
- 12) 助川徳三、田中昭、大島久純、水木敏雄 ;
静岡大学電子工学研究所研究報告, 17 (1982) p.81
- 13) S.M.Bedair ; J. Electrochem. Soc., 122 (1975) p.1150
- 14) G.Motosugi and T.Kagawa ; Jpn. J. Appl. Phys., 17 (1978) p.2061
- 15) 大島久純、田中昭、助川徳三 ;
静岡大学大学院電子科学研究科研究報告, 5 (1984) p.7
- 16) Th.Voigt, W.Schmid, K.W.Benz, and M.H.Pillcuhn ;
Inst. Phys. Conf. Ser. No.63 chap.2 (1982) p.77
- 17) S.T.Anderson, F.School, and J.S.Harris ;
Inst. Phys. Conf. Ser. No.33b chap.6 (1977) p.346

- 18) A.N.Van Mau, C.Ance, and G.Bougnot ;
J. Crystal Growth, 36 (1976) p.273
- 19) B.D.Lichter and P.Sommelet ; Trans. Soc. AIME , 245 (1969) p.99
- 20) G.M.Blom and T.S.Plaskett ;
J. Electrochem. Soc., 118 (1971) p.1831
- 21) M.F.Gratton and J.C.Wooley ;
J. Electrochem. Soc., 125 (1978) p.657
- 22) H.Miki, K.Segawa, M.Otsubo, K.Sirahata, and K.Fujibayasi ;
Jpn. J. Appl. Phys., 17 (1978) p.2079
- 23) S.Szapiro ; J. Phys. Chem. Solids, 41 (1980) p.279
- 24) L.J.Vieland ; Acta Met., 11 (1963) p.137
- 25) A.S.Jordan and M.E.Weiner ;
J. Phys. Chem. Solids, 36 (1975) p.1335
- 26) G.B.Stringfellow ; J. Crystal Growth, 27 (1974) p.21
- 27) 水木敏雄 : 静岡大学 博士論文 (1981)
- 28) K.Zbitnew and J.C.Wooley ; J. Appl. Phys. 52 (1981) p.6611
- 29) S.A. Pogodin and S.A.Dubinsky ;
Izv. Sektora. Fiz.-Khim. Anal., 17 (1949) p.204
- 30) R.N.Hall ; J. Electrochem. Soc., 110 (1963) p.385
- 31) T.S.Liu and E.A.Peretti ; Trans. Am. Soc. Metals, 44 (1952) p.539
- 32) G.B.Stringfellow and P.E.Greene ;
J Phys. Chem. Solids ; 30 (1969) p.1779
- 33) J.C.Woolley and D.G.Lees ; L. Less Common Metals, 1 (1959) p.192
- 34) G.A.Antypas ; J. Crystal Growth ; 16 (1972) p.181
- 35) J.R.Rode, E.R.Gertner, A.M.Andrews, D.T.Cheung, and W.E.Tennant ;
J. Electronic Materials, 7 (1978) p.337
- 36) W.Koster and B.Thoma ; Z. Metallk., 46 (1955) p.291
- 37) J.C.Woolley and B.A.Smith ;
Proc. Phys. Soc. (London), 72 (1958) p.214
- 38) I.G.Greenfield and R.L.Smith ; Trans. AIME, 203 (1955) p.351
- 39) W.Koster and B.Thoma ; Z. Metallk., 46 (1955) p.293

§ 3-2 成長方法

§ 3-1 成長炉

(In, Ga, Al)Sb混晶を得るために横型スライド式カーボンポートを用いた徐冷

Fig.3-1 に成長系の全景を示す。手前がパスボックスであり、成長系への水蒸気や酸素などの侵入を防ぐためのものである。成長炉はステンレス製ダクト内に入り、実験室内に熱を出さないようになっている。成長炉は抵抗加熱による電気炉であり、三つのゾーンを持つ。

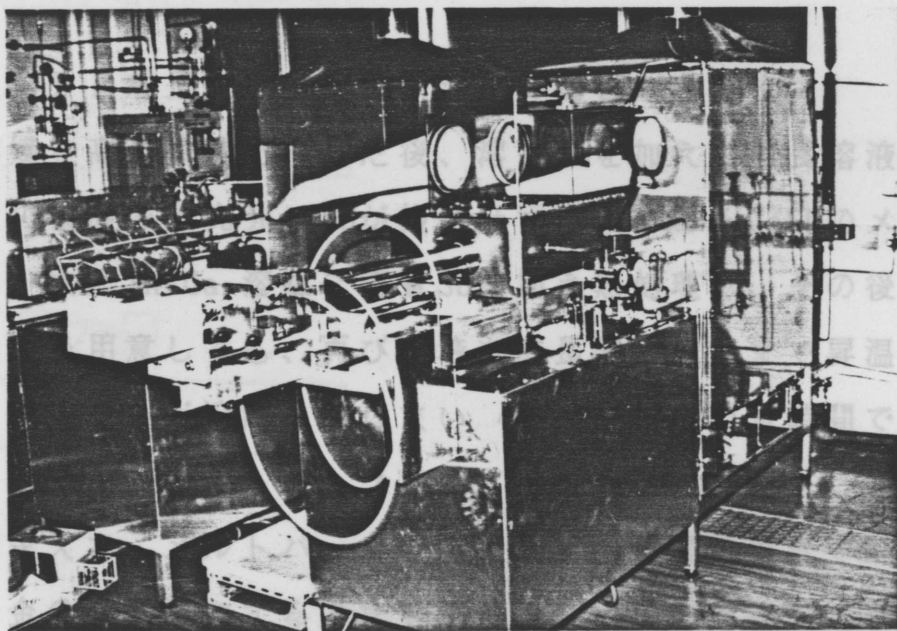


Fig. 3-1 成長系の全景。

Fig.3-2 にこの電気炉の制御系を示す。中心のゾーンの温度設定をプログラマによりおこなう。このゾーンと左右のゾーンの温度差をそれぞれ左右の温度コントローラにフィードバックすることにより、温度分布として中心より左右±10cmの所で、中心温度が 454℃ のとき±0.25℃以下を得た。

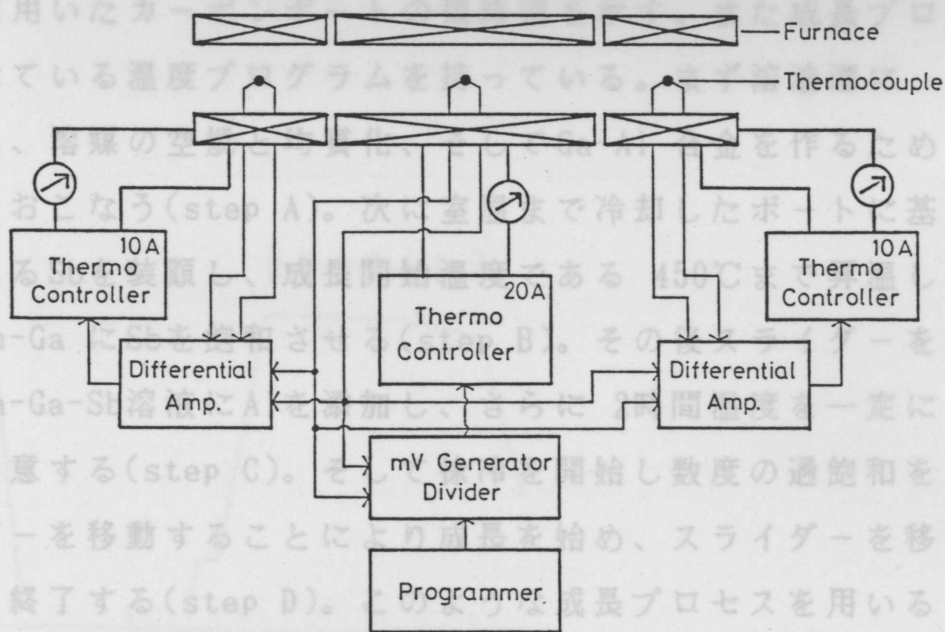


Fig. 3-2 電気炉の制御系のブロックダイアグラム。

得た。(In, Ga, Al)Sb を成長させ、引き続き (In, Ga, Al)Sb を成長させた。これらの結果については次章で述べる。

§ 3 - 2 成長方法

(In, Ga, Al)Sb混晶を得るために横型スライド式カーボンボートを用いた徐冷法によるLPE(Liquid Phase Epitaxial)成長を超高純度水素雰囲気中でおこなった。

(In, Ga, Al)Sb混晶の低温LPE成長は(Ga, Al)Sb混晶の場合¹⁾と同様に、In, Ga 及びAlからなる溶媒を高温で熱処理した後、溶質Sbを加えて成長溶液を用意すると、450℃程度の低温では十分にSbが飽和せず基板であるGaSbのメルトバックを引き起こした。またIn, Ga 溶媒に溶質Sbを加え熱処理し、その後Alを添加することで成長溶液を用意しても、再び溶液を成長開始温度まで昇温するとSbが溶解するよりもはやくAlが溶解してしまい4時間程度の均質時間では十分に成長溶液が飽和せず基板がメルトバックされてしまった。

以上のような経験を踏まえて、メルトバックを防ぐため成長開始温度でAlを溶液中にGa-Al という合金の形で添加する方法を試みた²⁾。この方法を実現するためにまずカーボンボートの改造をおこない、そして成長プロセスを改良した。Fig. 3-3 中に実験に用いたカーボンボートの概略図を示す。また成長プロセスはFig. 3-3 に示されている温度プログラムを持っている。まず溶液溜にIn, Ga 及びGa, Al を入れ、溶媒の空焼と均質化、そしてGa-Al 合金を作るため750℃で2時間熱処理をおこなう(step A)。次に室温まで冷却したボートに基板となるGaSbと溶質となるSbを装填し、成長開始温度である450℃まで昇温し2時間保つことによりIn-Ga にSbを飽和させる(step B)。その後スライダを移動させることによりIn-Ga-Sb溶液にAlを添加し、さらに2時間温度を一定に保つことで成長溶液を用意する(step C)。そして徐冷を開始し数度の過飽和をつけた時点で、スライダを移動することにより成長を始め、スライダを移動することにより成長を終了する(step D)。このような成長プロセスを用いることにより基板のメルトバックを防ぐことができ良好なエピタキシャル層を得ることができた。また、(In, Ga, Al)Sb/(In, Ga)Sb/GaSb 二層成長の場合はまず(In, Ga)Sb を成長させ、引き続き(In, Ga, Al)Sbを成長させた。これらの結果については次章で述べる。

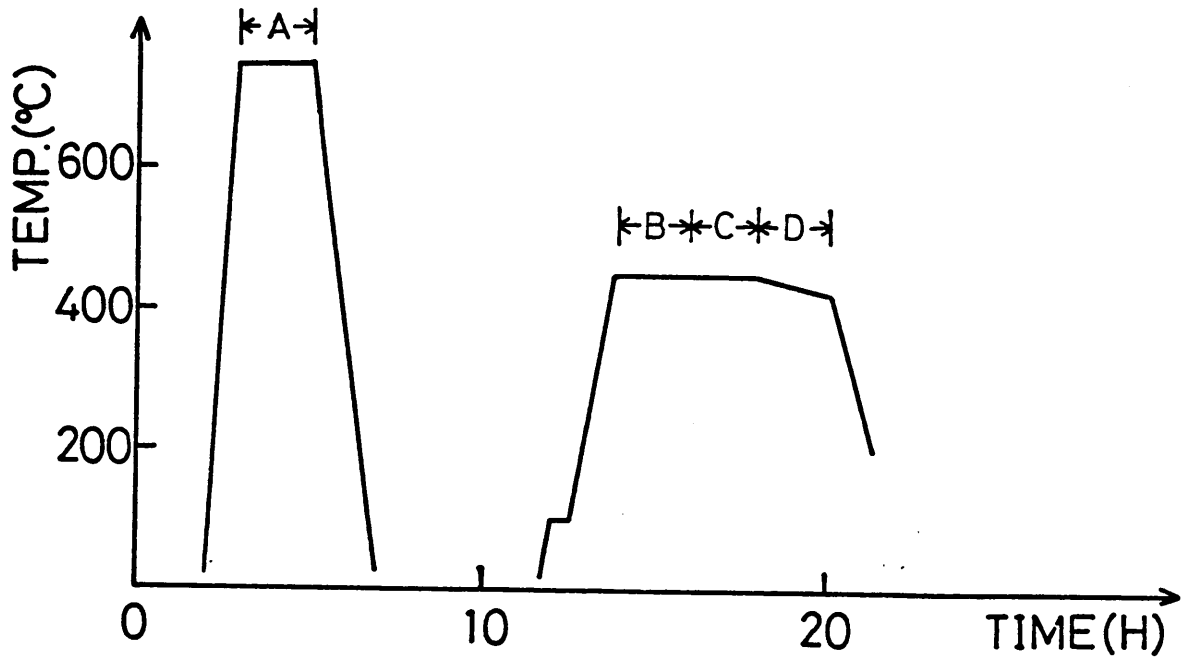
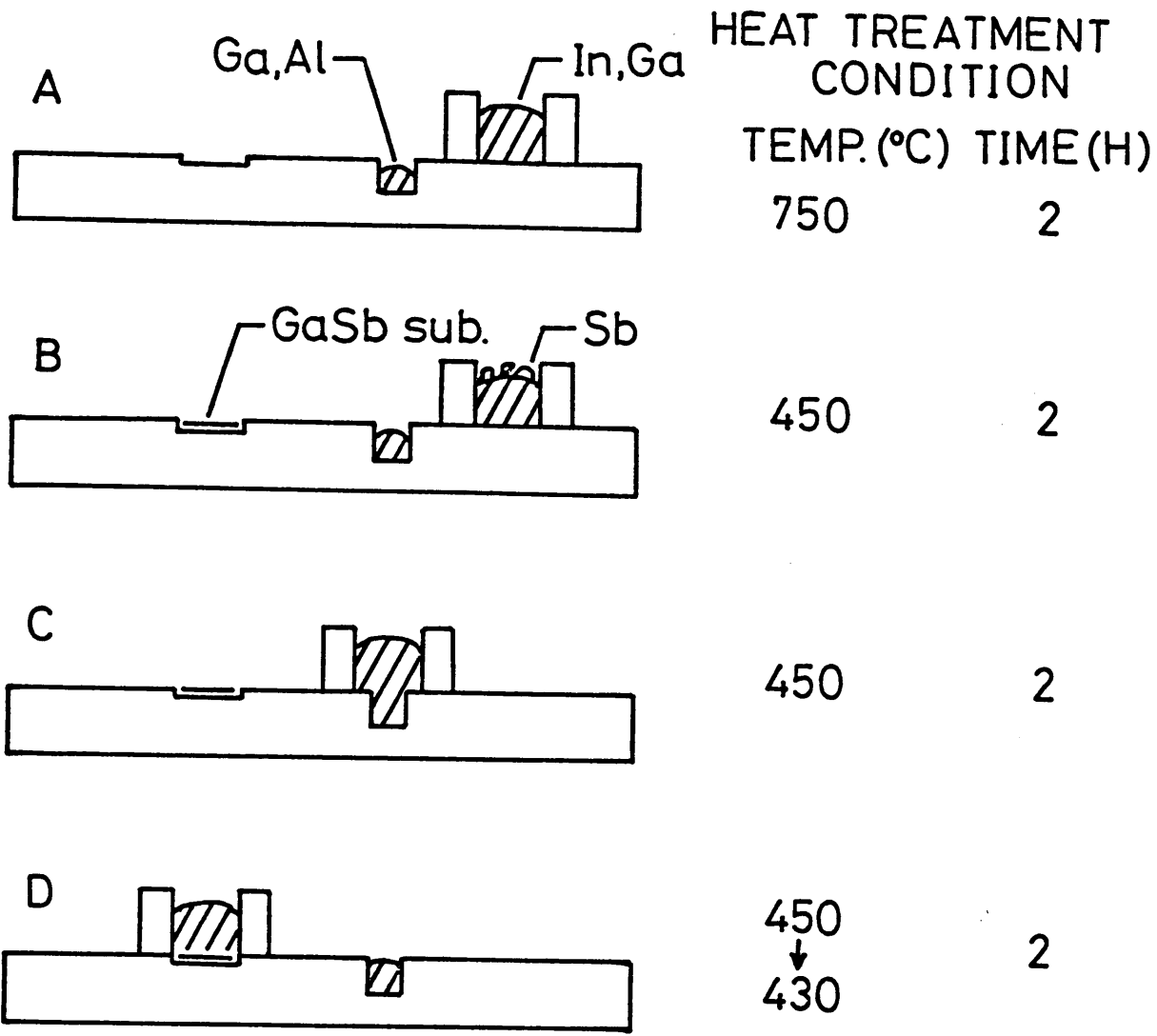


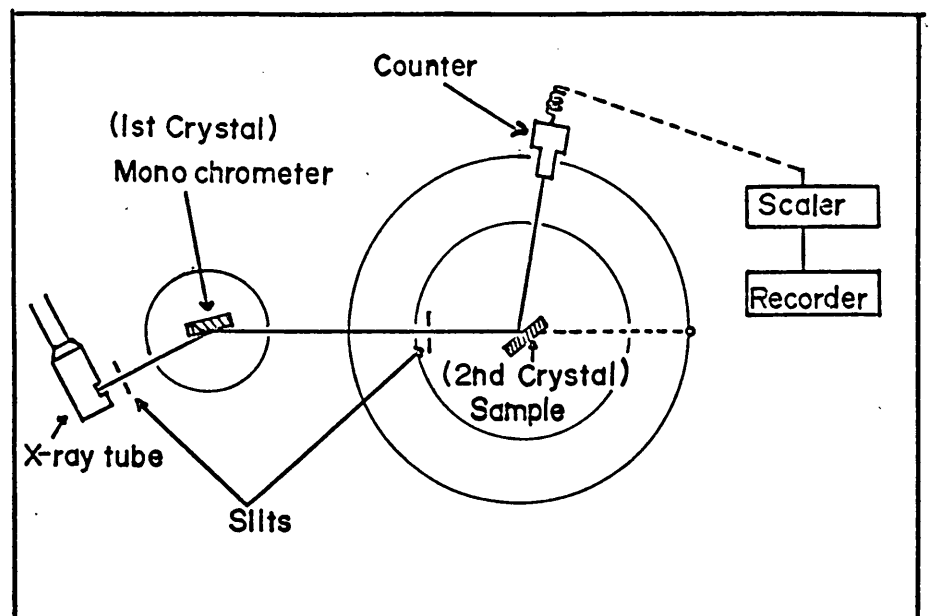
Fig. 3-3 成長プロセスと熱処理条件。

またGaSb基板は表面が活性で酸化膜ができ易く、この酸化膜は結晶成長を妨げてしまう。それ故、基板の前処理が非常に重要であり、以下に処理方法を述べる。基板はMCP社製undoped GaSb(111)Bである。まず、基板を $10 \times 10 \text{ mm}^2$ に切り出した後、SiC(#3000)で手研磨しアルミナ($1 \mu\text{m}$)で自動研磨し鏡面に仕上げ、トリクレン、アセトン、メタノールの順に脱脂を繰り返し、乾燥させた。成長をおこなう直前に $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}=1:19:30$ エッチング液にて研磨による破壊層の除去をおこなうため3分間エッチングした。そしてこのままではかなり厚い酸化膜が残ってしまうため、さらに2%Br- CH_3OH エッチング液にて2分間エッチングし、メタノールによりエッチングを停止した。この後成長装置内へ基板を装填するまで基板表面が酸化されないようにメタノール中に保存し、メタノールを乾燥させずに成長装置内へ基板を装填した。

§ 3 - 3 測定装置

3 - 3 - 1 X線回折測定装置

LPE成長により得た成長層の格子定数は二結晶法を用いたX線回折装置により測定した。Fig.3-4に測定系を示す。測定には東京芝浦電気(株)製X線回折装置ADG=501型を使用した。X線ターゲットとしてはCuを使用した。X線源からは $\text{CuK}\alpha_1$, $\text{CuK}\alpha_2$, $\text{CuK}\beta_1$ の三種類の固有X線が放射されるが、Ni箔を入れた第一スリットで $\text{CuK}\beta_1$ を吸収させ、第一結晶であるSi単結晶を用いたモノクロメー



Double Crystal Method

Fig. 3-4 X線回折装置の模式図。

タにより単色化するとともにX線ビームの平行度を増加させる。さらに第二スリットにより $\text{CuK}\alpha_2$ を除去して、X線ビームを $\text{CuK}\alpha_1$ のみとして試料に入射させる。試料で回折をおこしたX線ビームをGM計数管で検出し、スケーラをとってレコーダに記録する。試料の回折面は(333)を使用し、成長層表面よりX線ビームを入射させた。試料を回転させながら記録したロックアップカーブは試料の持つ格子定数に応じた所に回折ピークを示す。回折角の絶対測定は手間がかかるため、GaSb基板の回折ピークを基準として用いて相対測定をおこない、回折角の差から格子定数を計算した。

3-3-2 フォトルミネッセンス測定装置

LPEにより得た成長層のフォトルミネッセンス（以下PLと略す）を測定するのに用いた装置

の概略図をFig.3-5

に示す。励起光源に

は Ar^+ レーザの488nm

を用いた。光ディテ

クターにはPbSを使

い、感度を上げるた

め液体窒素の蒸気

により冷却した。また、

Lock-in-Amplifier

で信号を増幅するた

め、450Hzの光チョッパーを使用した。試料はシリコングリスでCuブロックに取り付けられパイレックス製のジャー内の液体窒素に直接浸すことにより77Kまで冷却した。PLスペクトルは分光器の波長送りをステップモーターで駆動しながらLock-in-Amplifierの出力をレコーダに記録することにより得た。

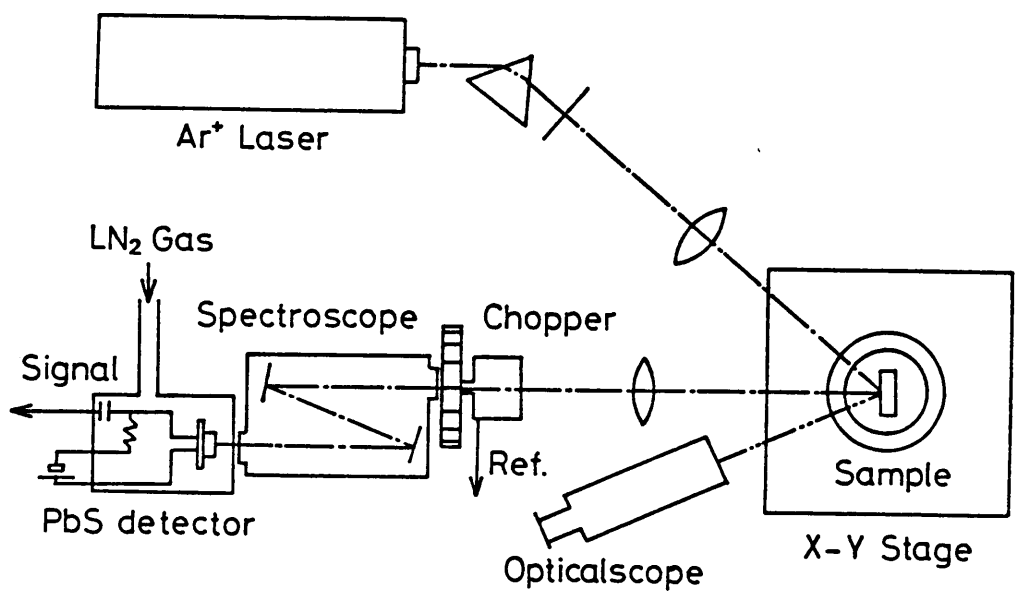


Fig. 3-5 フォトルミネッセンス測定装置の模式図。

3-3-3 その他の測定装置

得られた混晶の組成分布を調べるために、E P M A (Electron Probe Micro Analyzer) (島津製作所製 E M X - S M 7) を用いた。

この装置はきわめて細く絞った電子線ビームを試料表面に照射し、その部分から発生する特性 X 線の波長と強度を測定することにより電子線ビームが照射されている部分の元素を定性または定量する分析機である。測定条件を Table 2-1 にまとめておいた。定量分析の場合、試料間の電子線挙動の

Table 3-1 E P M A 測定条件

加速電圧	15kV
モニター電流	0.14 μ A
分光結晶	
# 1	A D P InL α_1 (3.7670 Å)
# 2	L i F GaK α_1 (1.3412 Å)
# 3	R A P AlK α_1 (8.344 Å)

差異による原子番号効果、試料間の X 線吸収の度合の差異による吸収効果、試料中の他の元素の特性 X 線の影響および試料間の連続 X 線強度の差異による蛍光励起効果が存在するために、測定結果の補正が必要となる。補正計算は Ref. 3 を参考にして補正をおこなった。また、(In, Ga, Al)Sb の組成比は InSb 成分、GaSb 成分については E P M A 定量分析から決定し、AlSb 成分は適当な標準試料がないため、 $X_{AlSb} = 1 - X_{InSb} - X_{GaSb}$ より決定した。

また、フォトルミネッセンスの得られない試料のエネルギーギャップについては反射率測定やフォトレスポンス測定から決定した。反射率測定には 340 形自記分光光度計 (日立製) を使用した。反射率は 800~2000nm の波長範囲を測定した。この範囲には 1400, 1800~2000nm のところに大気中の水蒸気による吸収があるので注意しなければならない。フォトレスポンスは単色化した光を試料に照射しその光起電力を測定することにより得た。

< R E F E R E N C E S >

- 1) 大島久純；静岡大学 修士論文 (1983)
- 2) 大島久純、田中昭、助川徳三；
第45回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1984) p.624
- 3) 内山郁、渡辺融、紀本静雄；
” X線マイクロアナライザ”、日刊工業新聞社 (1972)

§ 4-1 (In, Ga, Al)Sb/GaSb 一層成長

まず、第三章で述べた成長方法に従い(In, Ga, Al)SbをGaSb上に成長させた結果について述べる。Table 4-1に代表的な成長条件を示す。

この成長条件で得た試料の77KにおけるPLをFig. 4-1に示す。これより E_g はおよそ0.89eVであることがわかった。横軸は波長として得られたものをエネルギーに換算してある。Edge emissionのほかにおよそ100meVほど深いところからの発光も得られているが、この発光ピークが何によるもの

Table 4-1 成長条件

液相組成比

$$X_{In} : X_{Ga} : X_{Al} = 0.313 : 0.680 : 0.007$$

成長開始温度 = 450 °C

徐冷速度 = 10 °C/h

過冷却度 = 2 °C

成長時間 = 2 hours

のなのかは現在まだわかっていない。また格子定数の決定に用いられたロックンングカーブをFig. 4-2に示す。横軸は回転角度として得られたものを格子定数に換算したものである。これより格子定数は $6.1174 \pm 0.003 \text{ \AA}$ と求まった。

(In, Ga, Al)Sbの半値幅は比較的狭く、かなり結晶性のよいものが得られていることがわかる。ところでX線は成長層表面から入射しているため成長層厚みが10 μm 以上になると基準となるGaSbの回折ピーク強度が非常に弱くなってしまふ。そのため成長層厚が厚い試料は選択エッチにより部分的にGaSb基板を露出させてX線回折用試料とした。

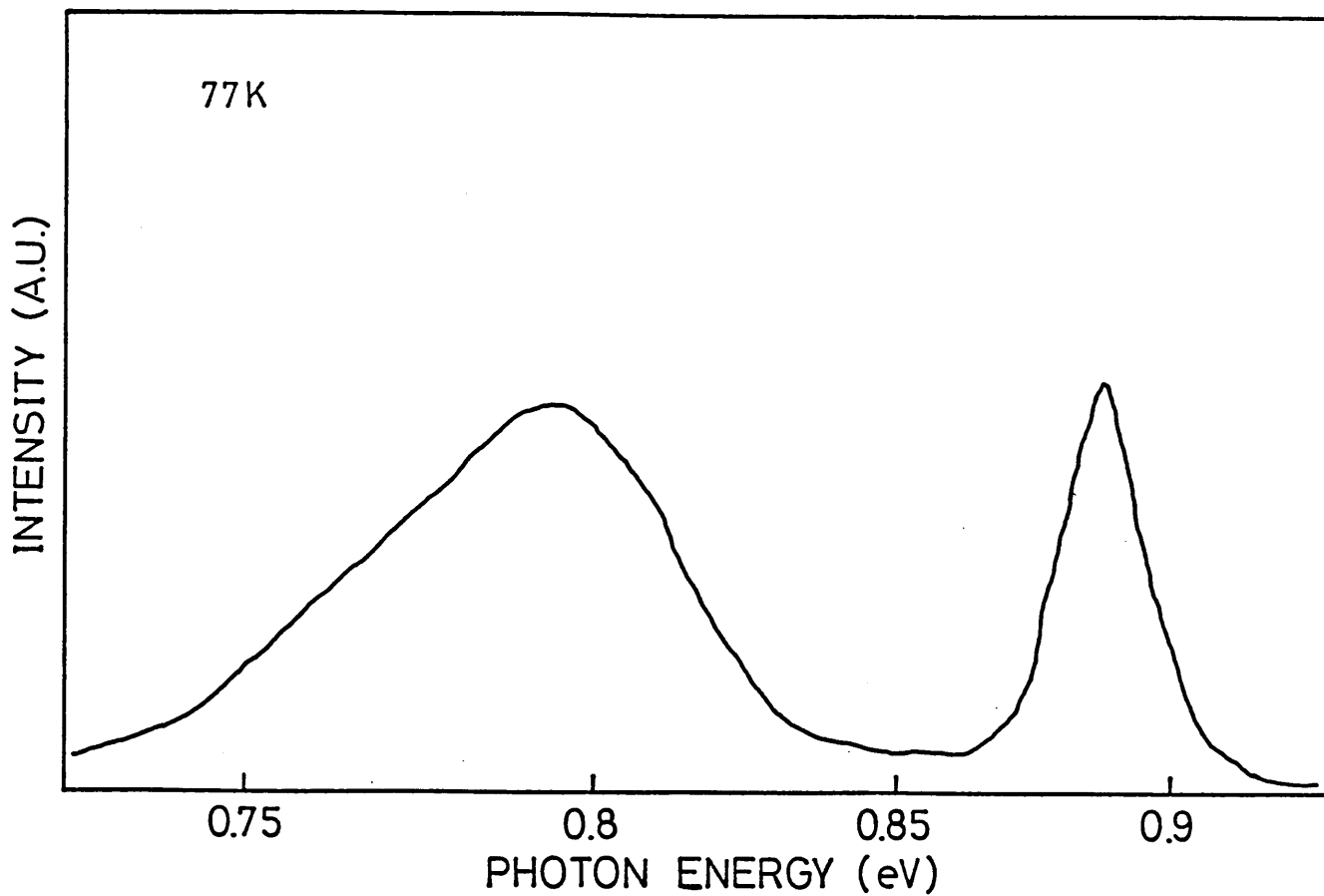


Fig. 4-1 77Kにおける(In,Ga,Al)Sb成長層のフォトルミネッセンススペクトル。

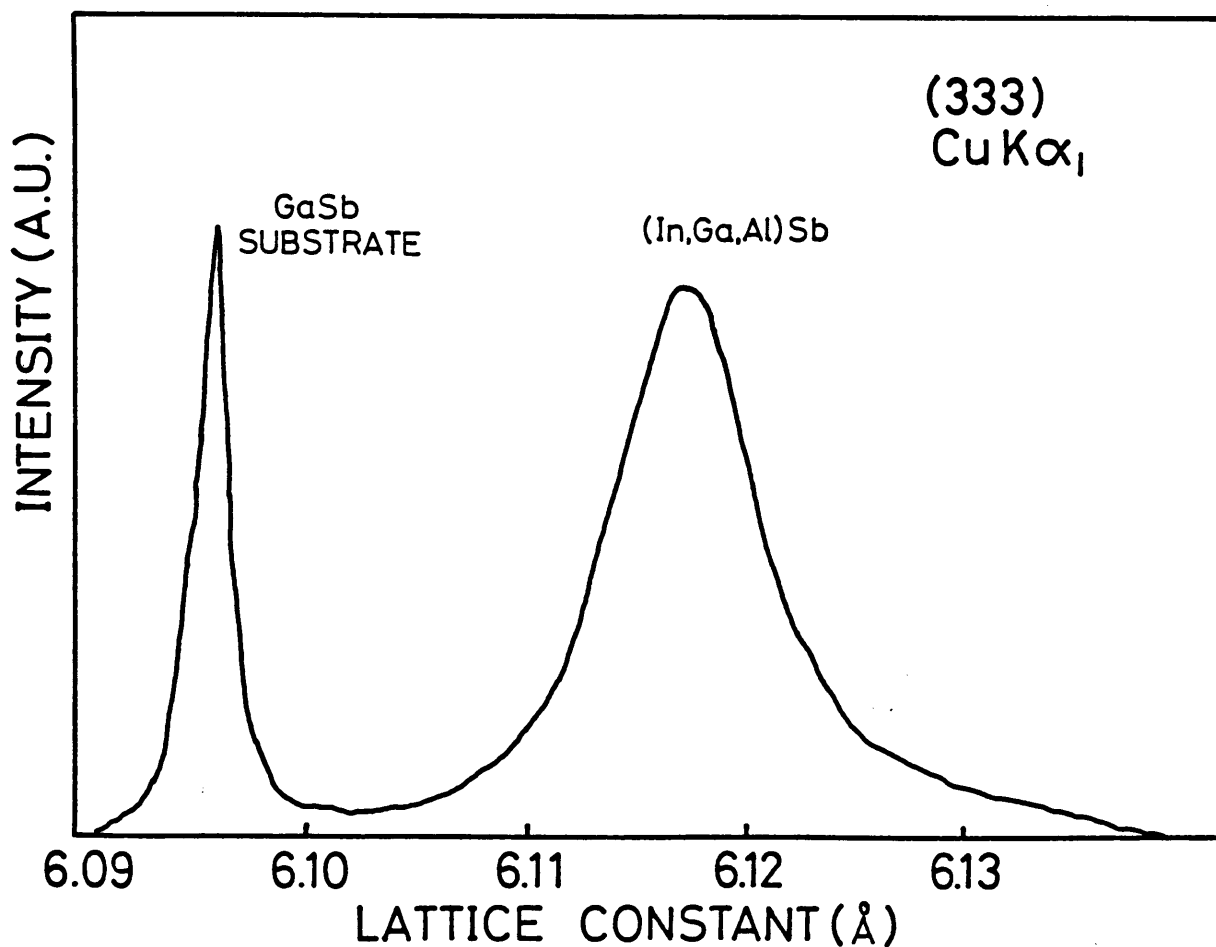


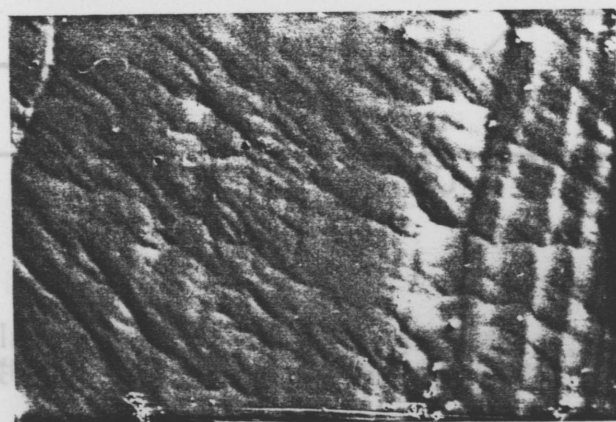
Fig. 4-2 (In,Ga,Al)Sb成長層のX線ロックンングカーブ。X線源としてはCuK α_1 線、回折面としては(333)面を使用。

さらに、この時得られた(In,Ga,Al)SbのAs-grown表面とステンエッチ後のへき開面の写真をFig.4-3に示す。ステンエッチング液としてはChin¹⁾が用いたKOH:K₃Fe(CN)₆:H₂O = 1:1:20液を使用した。成長層表面には一般にLPE成長でよく見られる波模様が現れている。GaSb基板との界面にはmelt-inclusionやmelt-backなどの乱れはなく良好である。成長層厚は24.5μmであった。

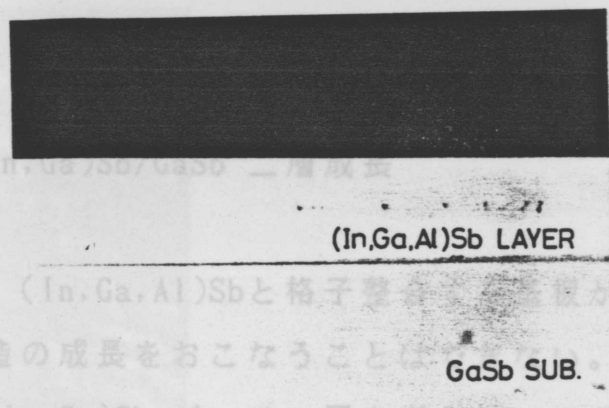
次に成長層の成長方向の組成分布を調べるためにEPMAによりへき開面を線分析した。InのLα₁線の測定値からInSb成分を、またAlKα₁線の測定値からAlSb成分を求めた。Fig.4-4がその結果である。InSb成分は成長層全体に均一に分布している。AlSb成分はAlの偏析係数が非常に高いにもかかわらず、界面から表面に向い19モル%から12モル%へとわずかに減少しているだけである。

この試料は成長層厚が24.5μmもあるにもかかわらずこの程度の組成勾配しか示していないので、数μm程度の厚さを用いる実際のデバイスでは成長層の組成は均一だと言えるであろう。また、AlSb成分の増減がInSb成分には影響せずGaSb成分にのみ影響していることも興味深い。

以上の結果からわかるように第三章で提案した低温LPE成長技術を用いることにより良好な(In,Ga,Al)Sbを得ることができた。



AS-GROWN SURFACE



CLEAVED AND STAIN-ETCHED CROSS SECTION

Fig. 4-3 (In,Ga,Al)Sb成長層の表面写真と断面写真。

4-5に示す。またこの時の成長条件をTable4-2にまとめておく。各成長層厚は(In,Ga)Sbが13.8μm、(In,Ga,Al)Sbが8.7μmであった。

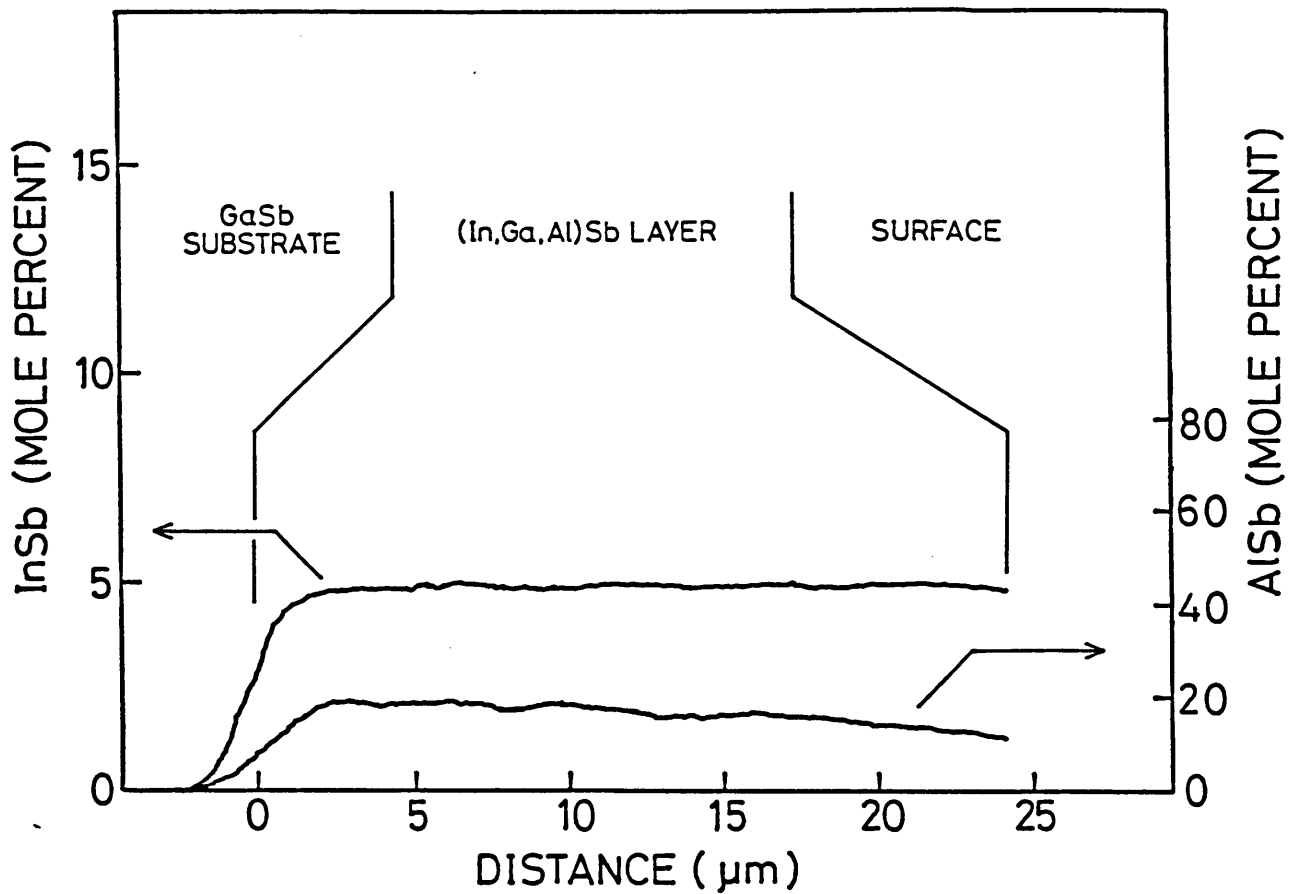


Fig. 4-4 (In,Ga,Al)Sb成長層の成長方向の組成分布。
縦軸は各特性X線の強度を組成比に換算したもの。

§ 4-2 (In,Ga,Al)Sb/(In,Ga)Sb/GaSb 二層成長

序論で述べたように現在、(In,Ga,Al)Sbと格子整合する基板がないため直接格子整合したヘテロ接合構造の成長をおこなうことはできない。この問題点を解決するために本研究では(In,Ga)Sb バッファ層を導入し、ヘテロ接合界面では格子整合するような構造を考えた。ここではこの構造を本研究で確立した成長技術を用いて実際に作製した結果について以下に述べる。

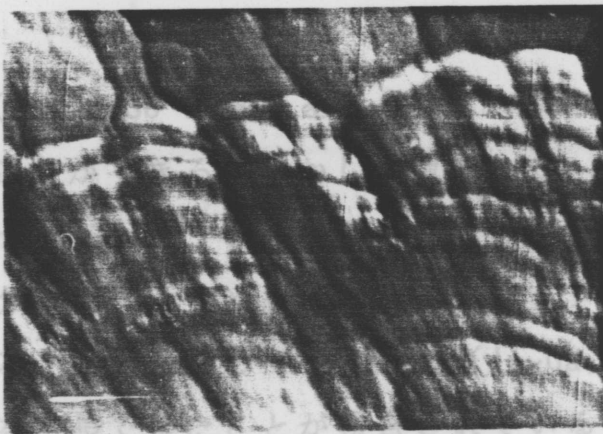
バッファ層として $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$ を用い、その上に $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.70}\text{Al}_{0.25}\text{Sb}$ を成長させた結果をFig.4-5に示す。またこの時の成長条件をTable4-2にまとめておく。各成長層厚は(In,Ga)Sbが $13.8\mu\text{m}$ 、(In,Ga,Al)Sbが $8.7\mu\text{m}$ であった。

Fig.4-5 より成長層の表面は一層成長の場合と同様の波模様が現れている。またヘテロ界面も melt-inclusion や melt-back などの乱れがなく平坦である。

さらに、ヘテロ界面で組成が乱れていないか調べた結果を Fig.4-6 に示す。これより各成分は成長層内で均一であり、界面での組成変化はなめらかである。

以上の結果より三層、四層のヘテロ成長を用いたヘテロ接合デバイスやダブルヘテロ接合デバイスを作製できる見通しがあった。

Table 4-2 成長条件	
(In,Ga)Sb 成長開始温度	= 450 °C
過冷却度	= 1 °C
成長時間	= 40 min
(In,Ga,Al)Sb 成長開始温度	= 445 °C
成長時間	= 80 min
徐冷速度 = 10 °C/h (一定)	



AS-GROWN SURFACE

100 μm



CLEAVED AND STAIN-ETCHED CROSS SECTION

(In,Ga,Al)Sb LAYER

(In,Ga)Sb LAYER

GaSb SUB.

Fig. 4-5 (In,Ga,Al)Sb/(In,Ga)Sb/GaSb二層成長層の表面写真と断面写真。

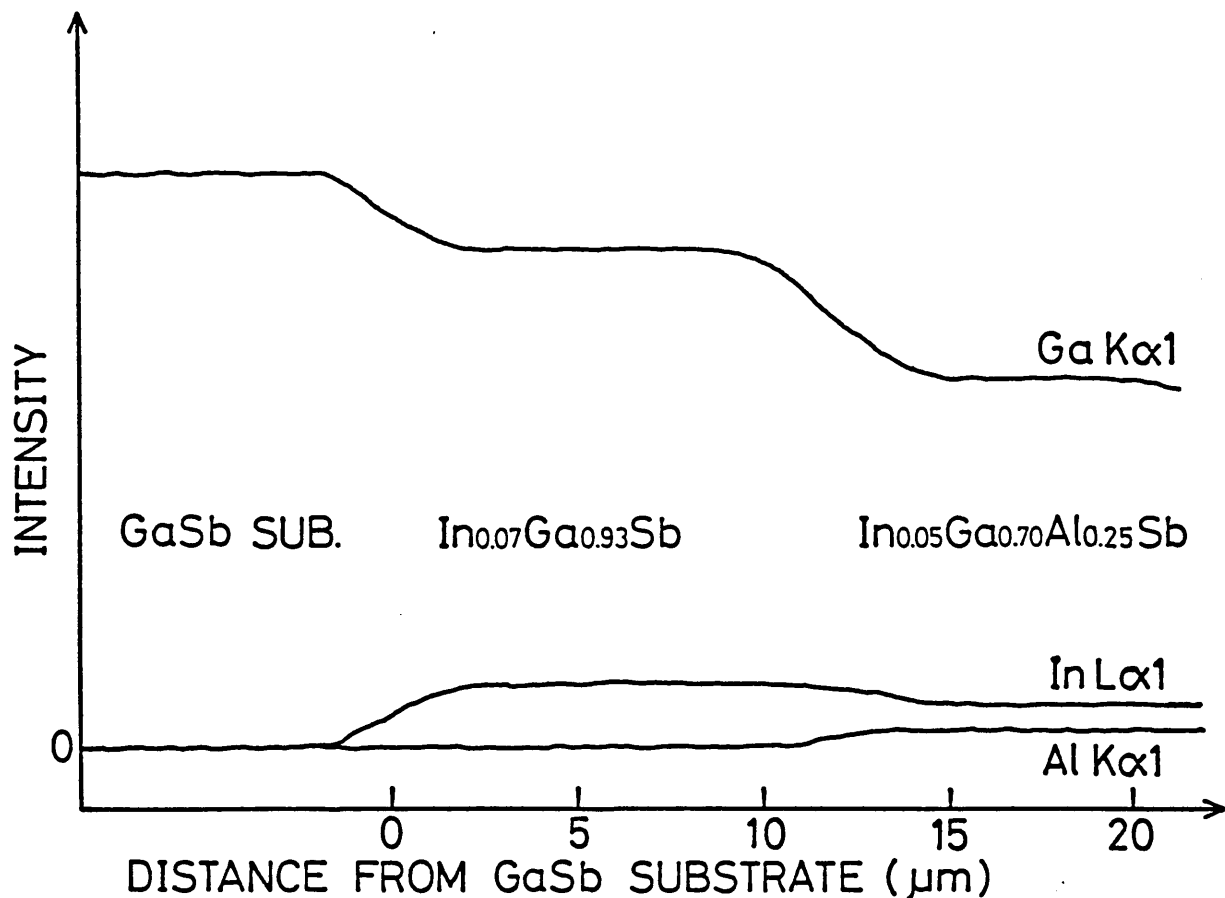


Fig. 4-6 (In,Ga,Al)Sb/(In,Ga)Sb/GaSb二層成長層の成長方向の組成分布。
縦軸は各特性X線の強度。

(In,Ga)Sb は組成を選ぶことにより(In,Ga,Al)Sbと全組成域で格子整合させることかできる。しかし基板として GaSbを用いるかぎり、GaSb基板と(In,Ga)Sb バッファ層との間での格子不整が存在するため、どの程度までInSb成分を大きくさせた(In,Ga)Sb バッファ層を用いることができるのかが問題である。これに対して $0 < X < 0.3$ ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$) の範囲でGaSb上へ(In,Ga)Sb単結晶を成長できたことが報告されている²⁾。この組成範囲は(In,Ga,Al)SbにおいてFig.4-7のハッチングした部分に対応し、間接遷移領域を含むおよそ全体の1/3の領域の(In,Ga,Al)Sbを(In,Ga)Sb バッファ層を用いることでデバイスに利用できる。また基板として直接(In,Ga)Sb単結晶を利用³⁾できるようになれば、格子不整に関する問題は一挙に解決するであろう。

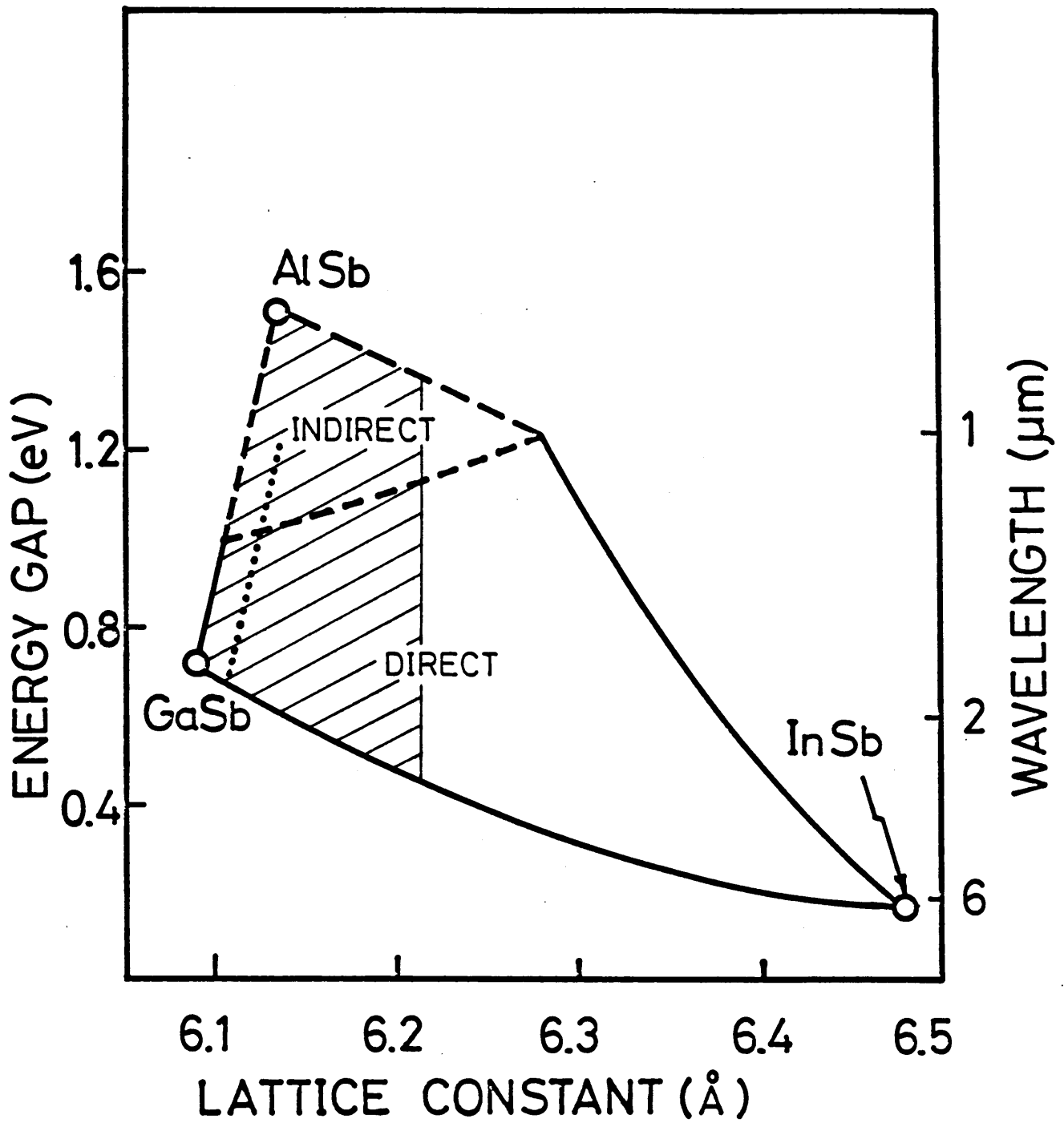


Fig. 4-7 基板としてGaSb、バッファ層として(In, Ga)Sbを用いた場合に (In, Ga, Al)Sbをデバイスに利用できる範囲 (ハッチング領域)。

§ 4-3 仕込量と固相のエネルギーギャップ、格子定数及び組成の関係

(In, Ga, Al)Sb混晶をデバイスに応用する場合にエネルギーギャップや格子定数を制御する必要がある。このために成長前の溶媒の仕込量とその時得られる(In, Ga, Al)Sbのエネルギーギャップ、格子定数及び組成の関係を仕込量を変えながら成長実験を繰り返すことにより調べた。

エネルギーギャップは反射率やフォトルミネセンス測定またフォトダイオードを作製したものはその光応答スペクトルの立上がりの部分から決定した。Fig.4-8は仕込量の内のInとGaの比($X_{In}/X_{Ga}=0.462$)を一定としてAlとGaの比(X_{Al}/X_{Ga})を変えた場合に得られた(In, Ga, Al)Sbの反射率の変化を示したものである。 X_{Al}/X_{Ga} が増えるに従い、反射率のピーク(↓)が短波長側へ、つまり高エネルギー側へシフトしている。

1.4 μ m付近の反射率の乱れは空気中の水蒸気によるものである。

反射率のピークから決定

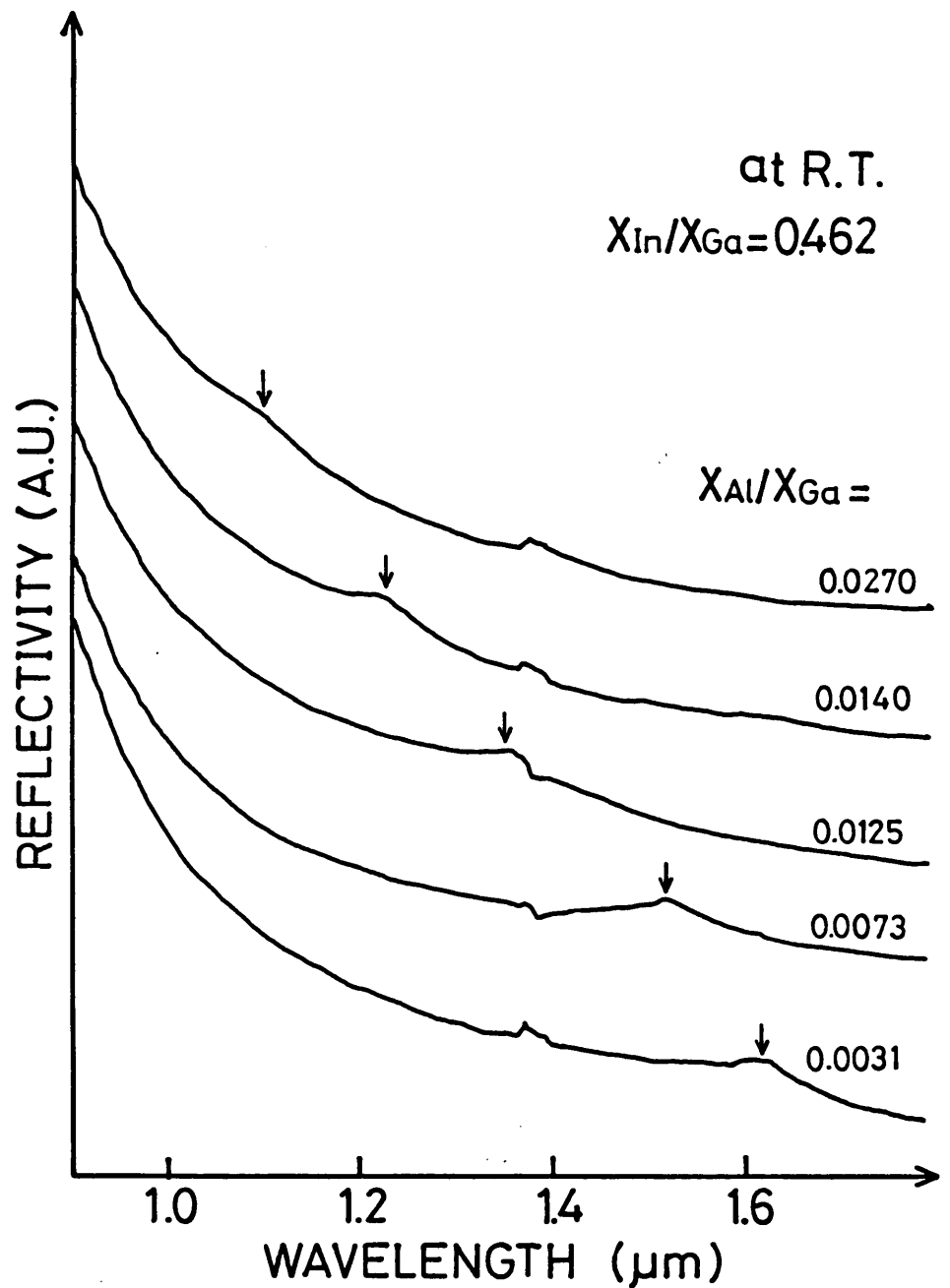


Fig. 4-8 450°Cから成長させた(In, Ga, Al)Sb成長層の反射率スペクトル。

した(In, Ga, Al)Sbのエネルギーギャップを縦軸に、 X_{Al}/X_{Ga} を横軸にとってこの図を書き換えたものがFig. 4-9である。フォトルミネッセンスや光応答から決定したエネルギーギャップも合わせて示してある。ただし、フォトルミネッセンスから求めたエネルギーギャップは測定が77Kでおこなわれたため、GaSbの温度依存性⁴⁾をもとに室温に換算した値である。Al濃度の増加にともないエネルギーギャップも増加する傾向が見られる。図中の実線は計算から得たもので第五章で議論する。

反射率などの測定をおこなった試料の格子定数を二結晶X線回折法より決定し、その結果について格子定数を縦軸に、横軸にFig. 4-9と同様 X_{Al}/X_{Ga} を取って示したものがFig. 4-10である。この場合もAl濃度の増加にともない格子定数は単調に増加する傾向が見られる。また、図の右側の縦軸は左側の縦軸の格子定数と同じ値を持つ(In, Ga)SbのInSb成分比(%)を表わしている。

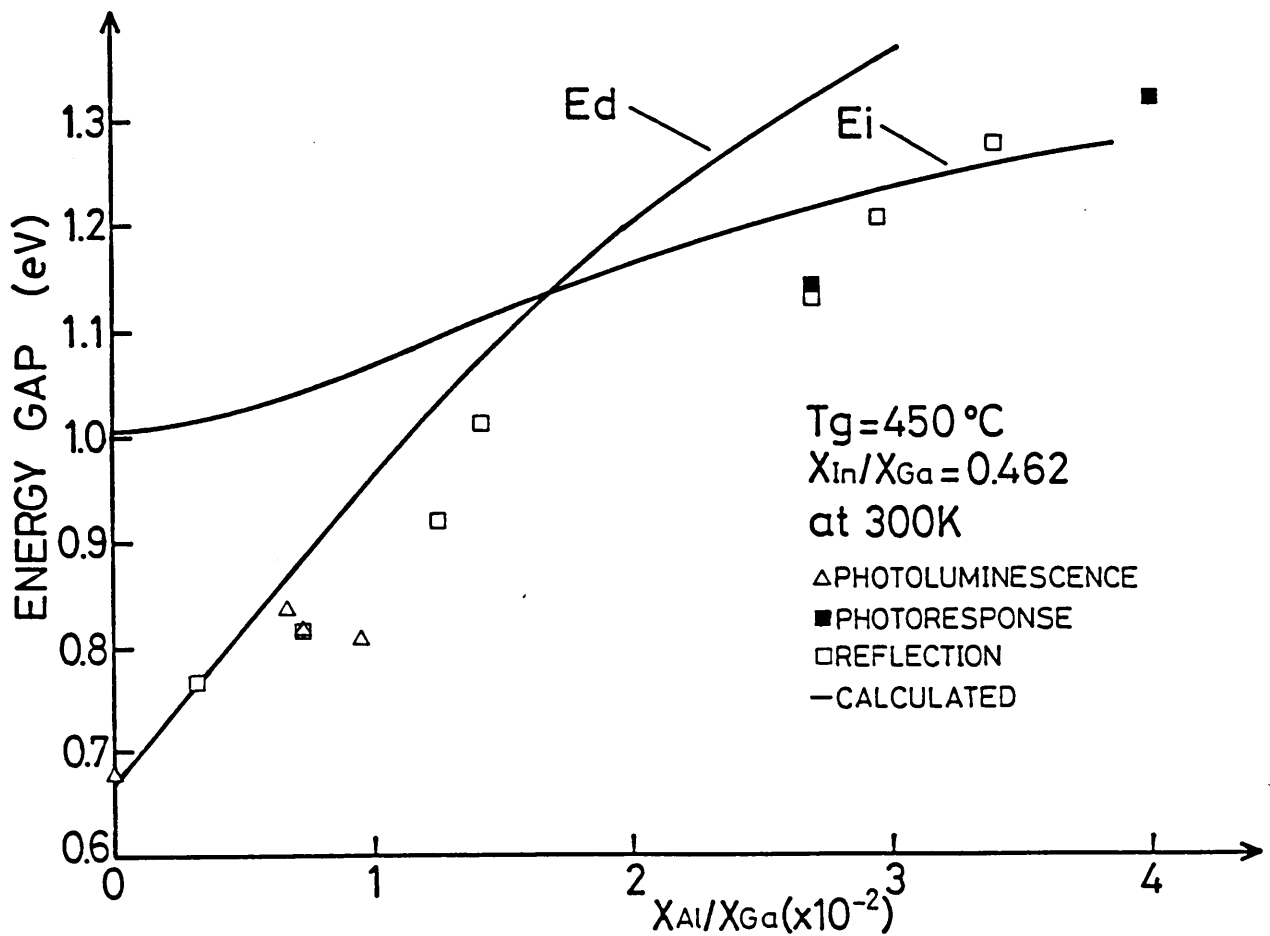


Fig. 4-9 仕込組成比とその時得られるの(In, Ga, Al)Sb成長層のエネルギーギャップとの関係。エネルギーギャップは反射率、フォトルミネッセンス、及びフォトレスポンスの測定から決定。(In, Ga, Al)Sbの成長開始温度(T_g)は 450°C 。Ed、Eiはそれぞれ直接、間接遷移型を意味する。

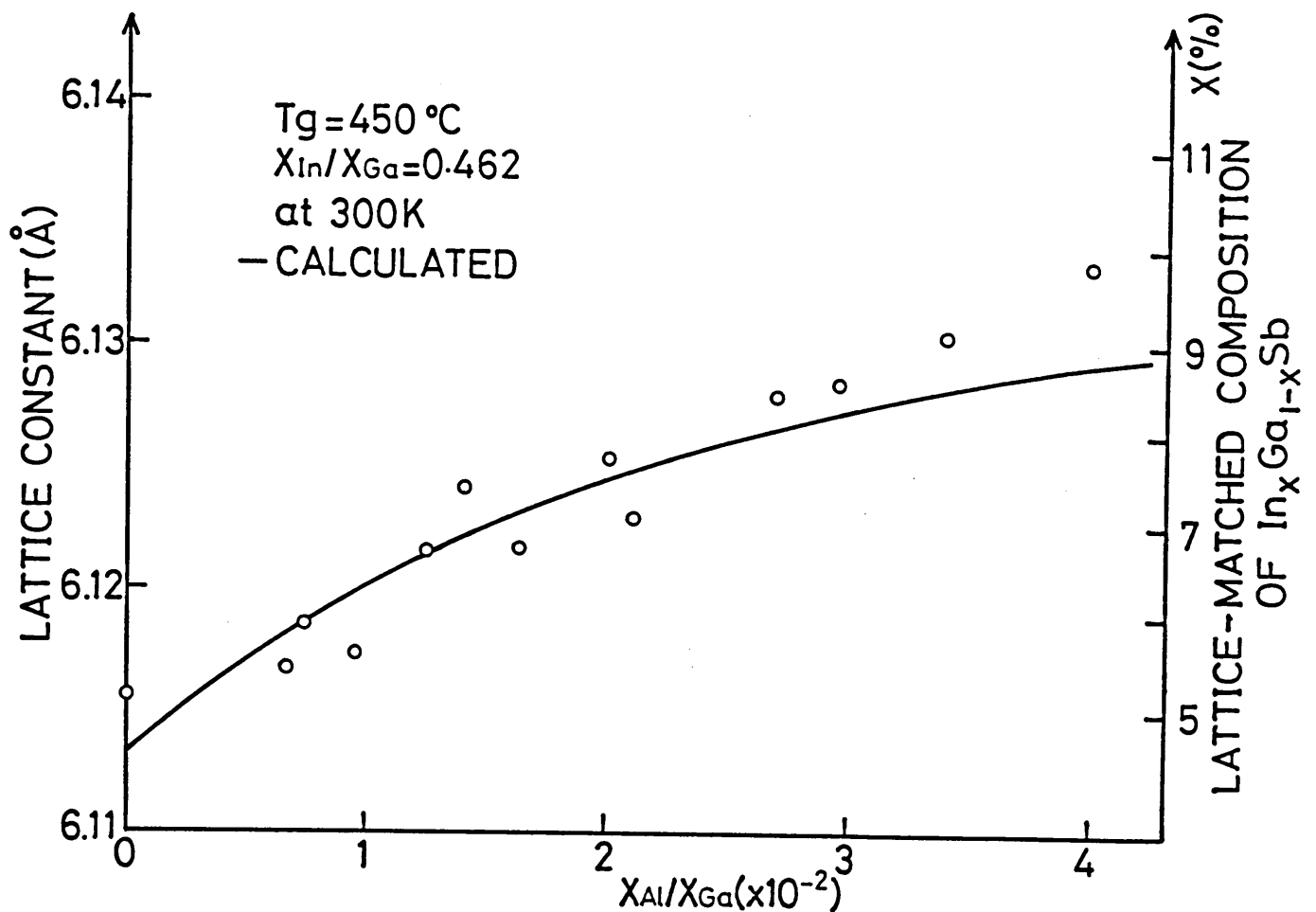


Fig. 4-10 仕込組成比とその時得られる(In, Ga, Al)Sb成長層の格子定数との関係。
 格子定数は二結晶法を用いたX線回折測定から決定。
 (In, Ga, Al)Sbの成長開始温度は450°C。

次に、(In, Ga, Al)Sbの $X_{\text{Al}}/X_{\text{Ga}}$ に対する組成の動きについて調べた。組成はEPMAを用いた成長層表面の定量分析と、得られたエネルギーギャップと格子定数を用いた組成計算により決定した。組成計算にはZbitnewら⁵⁾が実験的に与えた(In, Ga, Al)Sbの固相組成とエネルギーギャップ及び格子定数の関係式を用いた。この関係式を以下に示す。

$$\begin{aligned}
 d(\text{Lattice Constant}) &= 6.4789 - 0.3433 X_{\text{Al}} \\
 &\quad - 0.3834 X_{\text{Ga}} \\
 &\quad - X_{\text{In}} X_{\text{Ga}} X_{\text{Al}} (0.25 + 3.25 X_{\text{In}}) \quad \text{\AA} \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_d(\text{Direct Energy Gap}) &= 0.095 + 1.76 X_{\text{Al}} + 0.28 X_{\text{Ga}} \\
 &\quad + 0.345 (X_{\text{Al}}^2 + X_{\text{Ga}}^2) + 0.085 X_{\text{In}}^2 \\
 &\quad + X_{\text{In}} X_{\text{Ga}} X_{\text{Al}} (23 - 28 X_{\text{Ga}}) \quad \text{eV} \quad (4.2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_i (\text{Indirect Energy Gap}) = & 1.0675 + 0.30X_{Al} - 0.31X_{Ga} \\
 & + 0.2625(X_{In}^2 + X_{Ga}^2 + X_{Al}^2) \\
 & + X_{In}X_{Ga}X_{Al}(-5.9 + 20X_{Al}) \quad \text{eV} \quad (4.3)
 \end{aligned}$$

ただし、 E_d 、 E_i に関して約 0.4eV 以下の値は外挿値である。また格子定数に関しては標準偏差として $\sigma = 0.01\text{\AA}$ の値を持っている。

これらの式は組成から格子定数などを与えるものであるため、ここでは、これらの式に格子定数やエネルギーギャップを代入して解くことにより組成を求めねばならない。計算ではフォトルミネッセンスが得られた試料については(4.1)、(4.2)式を用い、それ以外の試料については(4.1)、(4.3)式を用いた。

Fig.4-11にエネルギーギャップと格子定数から求めた組成とEPMAの定量分析から得た組成をそれぞれ closed symbols と open symbols でプロットした結果を示す。横軸は X_{Al}/X_{Ga} である。

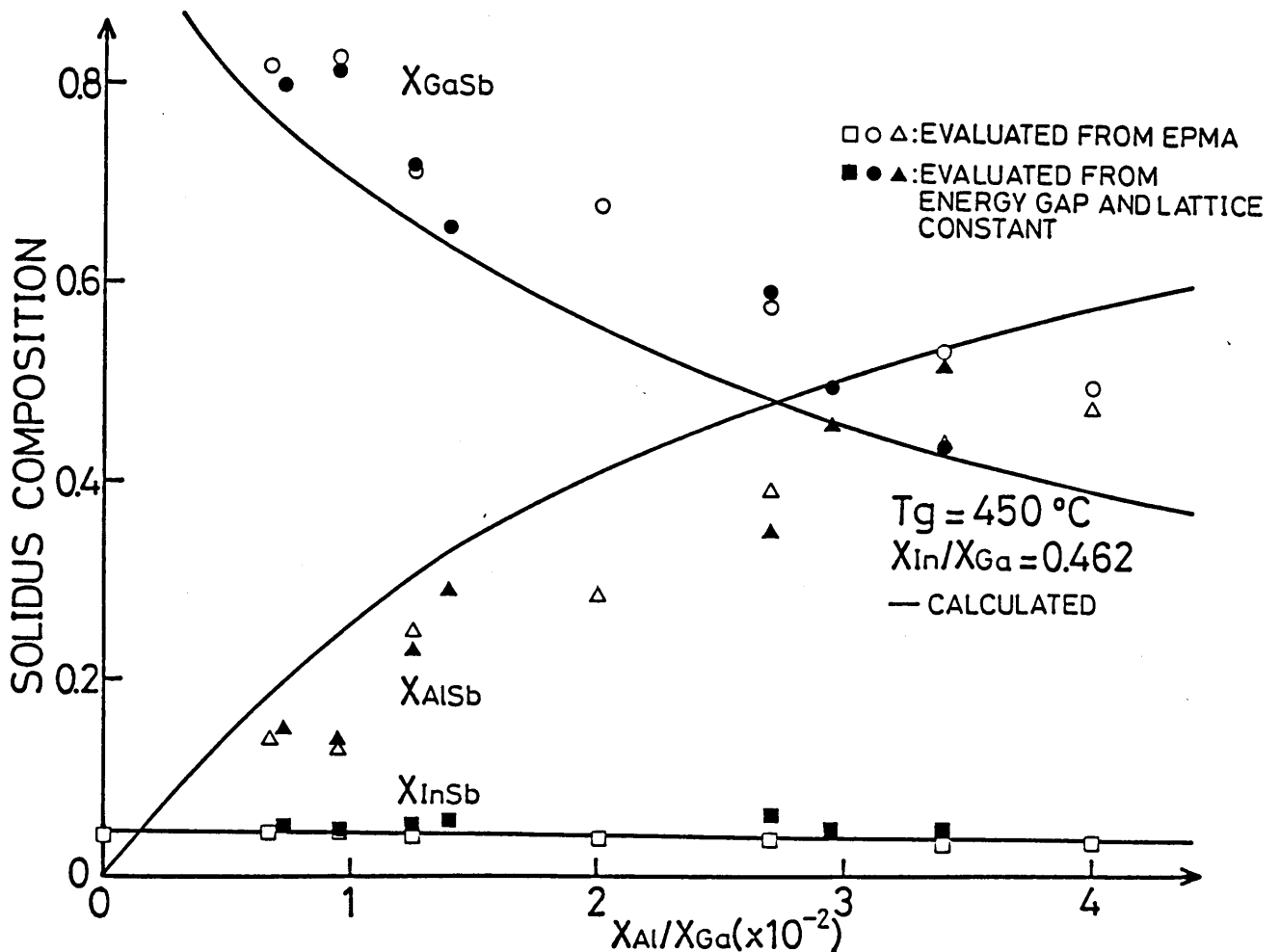


Fig. 4-11 仕込組成比とその時得られる(In, Ga, Al)Sb成長層の組成比との関係。(In, Ga, Al)Sbの成長開始温度は450°C。

この図から X_{Al}/X_{Ga} の増加に伴い AlSb成分が増加し、それに対応して GaSb成分が減少し、InSb成分は若干減少していくもののほぼ一定であることがわかった。同じ Pseudo-ternary compoundsである (In, Ga, Al)P の L P E 成長では成長初期の過冷却中に液相中の Al が枯渇してしまい成長層中に Al がはいらないという現象が報告⁶⁾されているが、この図から (In, Ga, Al)Sb の L P E 成長では液相中の Al の増加にともない固相中の AlSb成分も単調に増加し、(In, Ga, Al)P の L P E 成長で見られた現象は現れず、かなり高い濃度まで成長できることがわかった。ただ液相中の Al の枯渇の影響は先に示したような成長層がかなり厚くなる場合には問題になると思われる。

以上、この章では第三章で述べた成長プロセスに従い、L P E 成長を試み、良好な (In, Ga, Al)Sb を得ることができるようになった。さらに、格子不整を解消すべく (In, Ga)Sb バッファ層を取り入れた二層ヘテロ構造も成長できることもわかった。また、仕込量とその時得られる (In, Ga, Al)Sb のエネルギーギャップ、格子定数及び組成の関係について実験的に与えることができた。これらの関係を示す Fig. 4-9~11 は再び、第五章で解析結果との比較に用いた。

< R E F E R E N C E S >

- 1) R. Chin and H. D. Law ; J. Electrochem. Soc., 128 (1981) p.227
- 2) J. R. Rode, E. R. Gertner, A. M. Andrews, D. T. Cheung,
and W. E. Tennant ; J. Electro. Mat., 7 (1978) p.337
- 3) 助川徳三、山下正史、石野雅紀、流一郎、田中昭 ;
第46回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1985) p.630
- 4) H. C. Casey ; *Atomic Diffusion in Semiconductors* , D. Shaw
ed., Plenum Press, London-New York 1973 p.422
- 5) K. Zbitnew and J. C. Woolley ; J. Appl. Phys., 52 (1981) p.6611
- 6) M. Kazumura, I. Ohta, and I. Teramoto ;
Jpn. J. Appl. Phys., 22 (1983) p.654

第五章 実験結果と解析結果の比較 と討論

この章では、前章で得た仕込量とその時得られる(In, Ga, Al)Sbの組成、エネルギーギャップ及び格子定数の関係についての実験結果をもとに、第二章の熱力学解析により得たIn-Ga-Al-Sb 四元系の相図の妥当性について検討した。そして、熱力学解析とZbitnewら¹⁾が与えた実験式を組み合わせることにより所望のエネルギーギャップ及び格子定数を持つ(In, Ga, Al)Sbを得るための仕込量について計算した。

§ 5 - 1 熱力学解析の妥当性

現時点までは、In-Ga-Al-Sb 四元系の相図に関して報告されている測定点は非常にわずかであり²⁾、第二章でおこなった熱力学解析から得たIn-Ga-Al-Sb 四元系の相図の評価がむずかしかった。しかし、第四章の実験から得た仕込量とその時得られる(In, Ga, Al)Sbの組成比の関係は、In-Ga-Al-Sb 四元系の熱力学解析を用いて、ある温度において平衡する液相組成比と固相組成比の関係、として理論的に計算することができるので、この実験結果を用いて本研究で確立した熱力学解析を評価した。

仕込量とその時得られる(In, Ga, Al)Sbの組成比の関係を熱力学解析から求めるため、以下の手順に従って計算した。まず、実験のときと同様に平衡温度（成長開始温度）、液相中のInとGaの比(X_{In}/X_{Ga})及びAlとGaの比(X_{Al}/X_{Ga})を固定する。そして熱力学計算をすることでこの時平衡にある固相組成(X_{InSb} , X_{GaSb} , X_{AlSb})が求まる。この手順により得た結果を第四章の実験から得た結果とあわせてFig. 5-1に示す。実線が理論曲線である。各成分に関して、両者は比較的よく一致した結果を得た。

まだまだ測定点が少なくIn-Ga-Al-Sb 四元系の相図の一側面の評価しかおこなうことができないものの、ここでおこなった比較から本研究で確立した熱力学解析は実験結果に対して妥当な理論曲線を与えていることがわかり、この解析

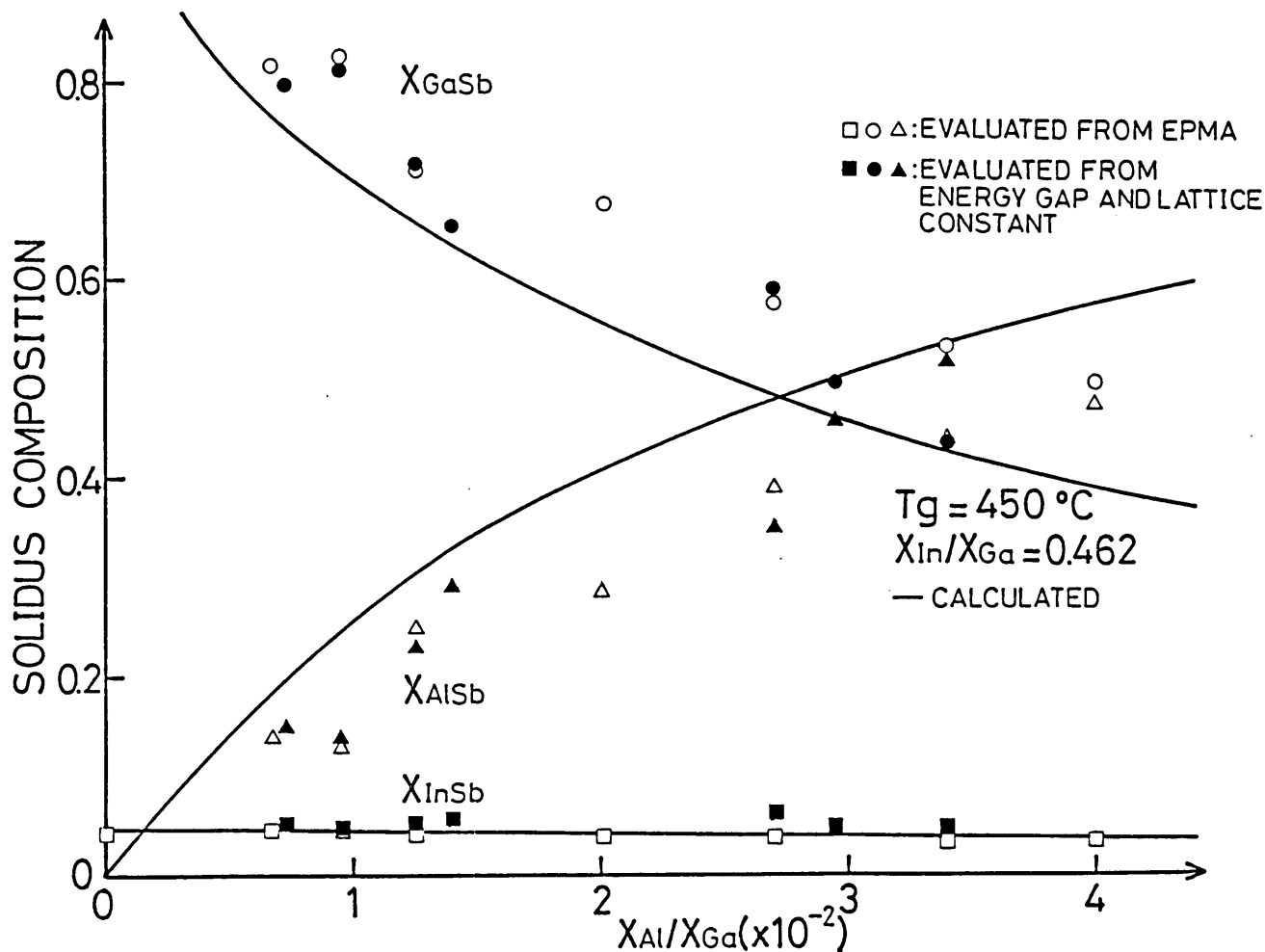


Fig. 5-1 仕込組成比とその時得られる(In, Ga, Al)Sb成長層の組成比との関係。実線は $X_{\text{In}}/X_{\text{Ga}}=0.462$ 、平衡温度 450°C 、 $X_{\text{Al}}/X_{\text{Ga}}$ をパラメータとして熱力学解析から計算した(In, Ga, Al)Sbの各組成比を示す。

より得られるIn-Ga-Al-Sb 四元系の相図は比較的信頼性の高いものであると思われる。今後は、さらに広い組成範囲におけるSbの溶解度測定やDouble Substrates Method による液相組成比と固相組成比の測定などの実験をとらした相図の検討が必要であろう。

§ 5-2 デバイス作製における熱力学解析の利用

(In, Ga, Al)Sbをデバイスに応用する場合、そのエネルギーギャップと格子定数を制御することが必要となる。このため、仕込量と得られる(In, Ga, Al)Sbのエネルギーギャップや格子定数の関係について第四章で実験的に調べた。この

関係は、本研究で確立した熱力学解析とZbitnewらを与えた実験式((4.1)~(4.3)式)を組み合わせることにより計算することができる。ここでは、この計算の結果について述べる。

仕込量(液相組成比)とエネルギーギャップの関係について計算した結果を実験から得られた結果と合わせてFig.5-2に示す。

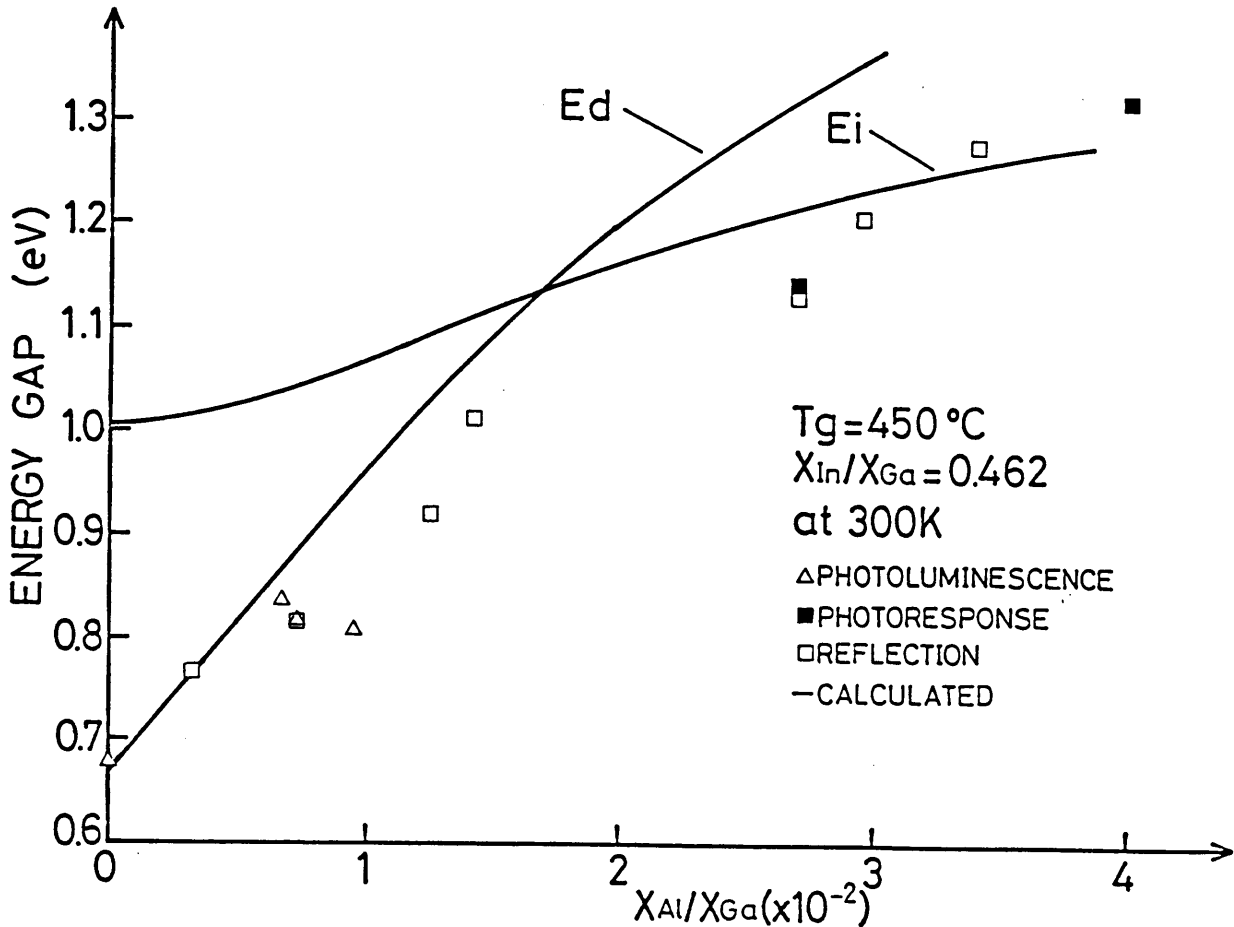


Fig. 5-2 仕込組成比とその時得られるの(In,Ga,Al)Sb成長層のエネルギーギャップとの関係。実線は $X_{In}/X_{Ga}=0.462$ 、平衡温度 $450^\circ C$ 、 X_{Al}/X_{Ga} をパラメータとした計算から得たエネルギーギャップを示す。

計算は実験点に対し妥当な理論曲線を与えている。図中、計算より得たクロスオーバーポイントがおおよそ $X_{Al}/X_{Ga}=0.016$ の所にあるが、これは $X_{Al}/X_{Ga}=0.012$ 以上でフォトルミネッセンスが得られなかった実験事実と対応している。

また、仕込量(液相組成比)と格子定数の関係について計算した結果をやはり実験結果と合わせてFig.5-3に示す。計算により得た理論曲線は実験点とよく一致している。

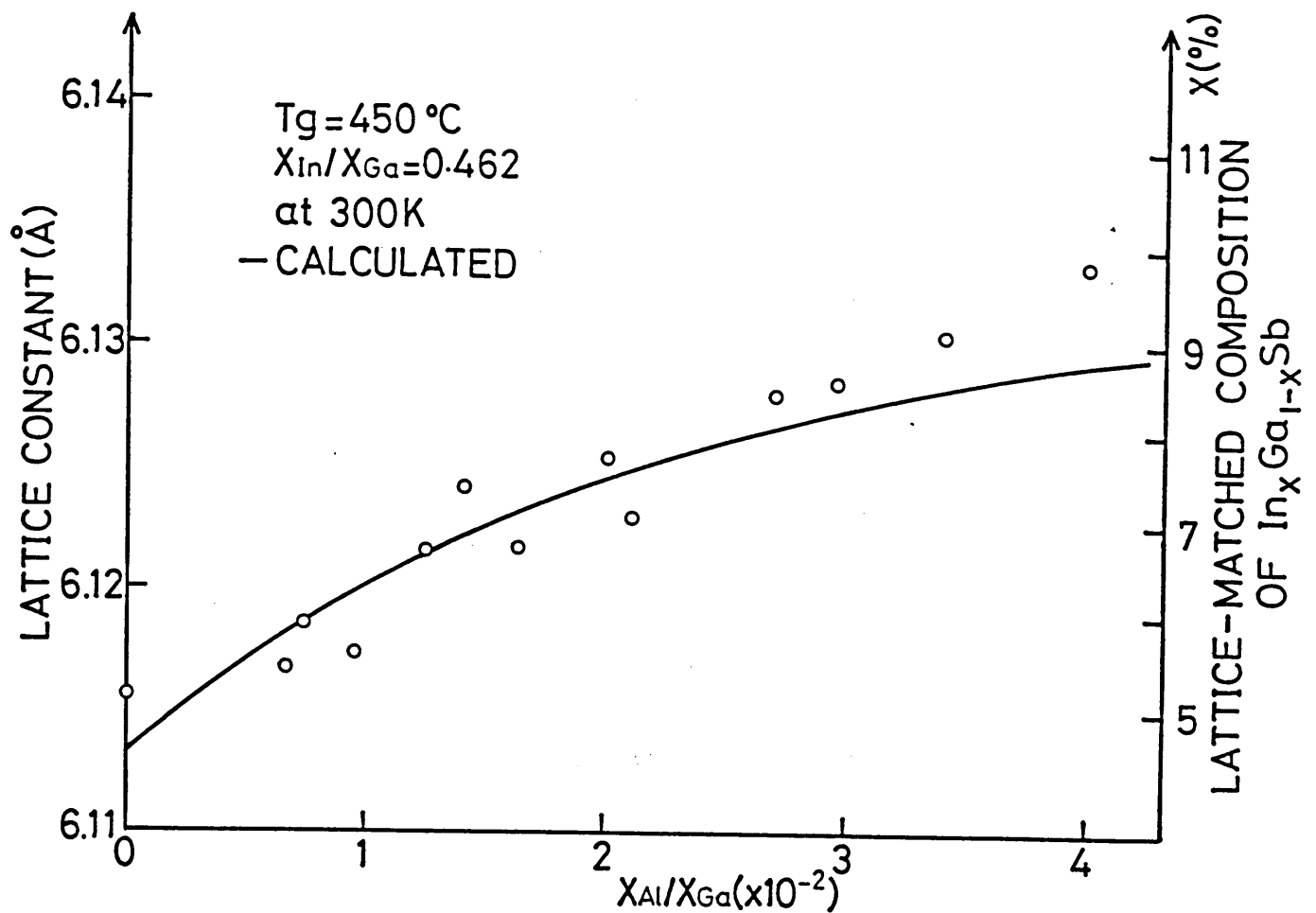


Fig. 5-3 仕込組成比とその時得られる(In,Ga,Al)Sb成長層の格子定数との関係。
 実線は $X_{\text{In}}/X_{\text{Ga}}=0.462$ 、平衡温度 450°C 、 $X_{\text{Al}}/X_{\text{Ga}}$ をパラメータとした計算から得た
 格子定数を示す。

これらの図から計算により得た曲線は実用上十分なものであることがわかる。
 デバイス作製ではこれらの図を次のように用いることができる。例えば、エネ
 ルギーギャップとして1.1eVを持つ(In,Ga,Al)Sbを得るにはFig.5-2より溶媒
 の組成比が $X_{\text{In}}:X_{\text{Ga}}:X_{\text{Al}}=0.462:1:0.016$ となるように仕込み、成長温度を
 450°C として成長をおこなえばよいことがわかる。そして、Fig.5-3からこの
 時得られる(In,Ga,Al)Sbの格子定数は6.123Åとなることがわかり、さらにバッ
 ファ層として $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$ を用いれば接合界面で格子整合がとれることまで
 わかる。

ここまでは、本研究でおこなった実験条件内での計算であったが、さらに他
 の条件を用いてデバイス作製に必要な実用的な相図を計算することができる。
 Fig.5-4はその一例である。この図は $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$ 三元混晶を基板として用
 いた場合、この混晶と格子整合し、所望のエネルギーギャップを持った
 (In,Ga,Al)Sbを得るための液相組成を平衡温度(成長開始温度)が 450°C と

550 °C の場合について求めたものである。この図により例えば $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$ と格子整合しエネルギーギャップとして 0.95eV を持つ (In, Ga, Al)Sb を得るには平衡温度が 450 °C の場合で $X_{\text{In}}=0.373, X_{\text{Ga}}=0.581, X_{\text{Al}}=0.006, X_{\text{Sb}}=0.039$ の組成比を持つ液相を用意すればよいことがわかる。各液相成分のエネルギーギャップに対する増減の傾向は平衡温度が変わっても同じ傾向にあるが、平衡温度が高い方が Sb の溶解度が増し、Al 濃度も増加している。このことから厚膜 L P E 成長をおこなうには、成長方向の組成均一性を考え、成長温度をある程度高温にした方がよいと予想される。

さらにこの図から Al の偏析係数が高いことも判る。このことは小さな AlSb 組成比を持つ (In, Ga, Al)Sb を低温で得るには Al 単体を用いては秤量誤差がかなり影響するため、予め In や Ga で希釈された Al を用いなければならないことになると思われる。

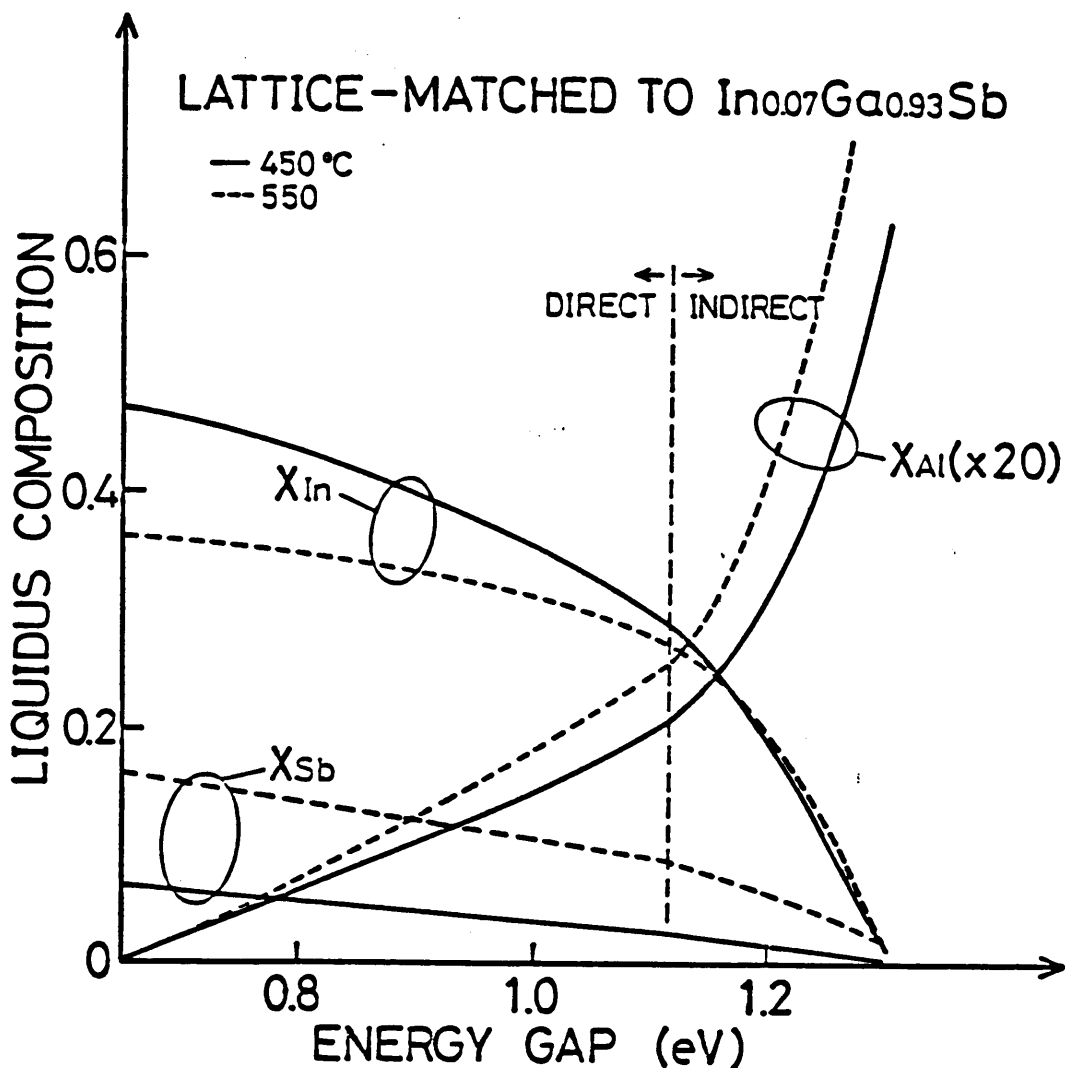


Fig. 5-4 $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$ と格子整合する (In, Ga, Al)Sb 混晶のエネルギーギャップと 450、500°C でその混晶と平衡する液相組成比との関係。

< R E F E R E N C E S >

- 1) K. Zbitnew and J. C. Woolley ; J. Appl. Phys., 52 (1981) p.6611
- 2) E. Lendvay, V. A. Gevorkyan, L. Petras, I. Pozsgai, T. Gorog,
and A. L. Toth ; J. Crystal Growth, 73 (1985) p.63

本研究は、長距離光通信における使用波長の長波長化に対応する新しいデバイス材料として、数々の特徴を持った(In,Ga,Al)Sb四元混晶を取り上げ、この混晶をLPE成長により得ようとする場合に発生する種々の問題点を解決し、(In,Ga,Al)SbのLPE成長技術の確立を目的としてなされたものである。¹⁻⁸⁾ 本研究で得た結論をまとめると以下のようなになる。

1. In-Ga-Al-Sb系の熱力学解析をおこなう上で解決しなければならないAl-Sb二元系の液相線の非対称性の問題やIn-Ga-Al-Sb系全体を満足するモデルの必要性に対し、Redlich-Kister表式を用いた熱力学解析により、これらの問題を解決した。そして、すべての二元系、三元系に対して、報告されている実験値とよく一致した解析結果を得ることができた。
2. 三元系までの解析から得た相互作用パラメータを用いてIn-Ga-Al-Sb四元系の解析をおこなうことで、固相組成と液相組成の関係を与える平衡状態図を得ることができるようになった。
3. 成長プロセス及び成長用ボートの改良により(In,Ga,Al)Sb混晶の低温LPE成長技術を確立した。
4. ヘテロ接合界面における格子不整を解消するため、(In,Ga)Sbバッファ層を導入した構造を考え、LPE成長によりこの構造を作製した。
5. 溶媒の仕込量とその時得られる(In,Ga,Al)Sb混晶の組成、エネルギーギャップ及び格子定数の関係を実験的に与えた。
6. 5. で得た結果に対し、熱力学解析から求まる結果は比較的よく一致し、熱力学解析の妥当性を確認した。

7. さらに、熱力学解析及びZbitnewが与えた実験式を組み合わせることにより所望のエネルギーギャップと格子定数を持つ(In,Ga,Al)Sb混晶を得るために必要な原料の仕込量が計算可能になった。

以上、本研究により(In,Ga,Al)Sb混晶のLPE成長に必要な不可欠な平衡状態図や低温成長技術を確立することができ、(In,Ga,Al)Sb混晶を用いたデバイス作製への見通しが得られた。

< R E F E R E N C E S >

- 1)大島久純、田中昭、助川徳三 ;
第45回応用物理学会学術講演会予稿集 (1984) p.624
- 2)H. Ohshima, A. Tanaka, and T. Sukegawa;
Appl. Phys. Lett., 47 (1985) p.41
- 3)大島久純、田中昭、助川徳三 ;
第46回応用物理学会学術講演会予稿集 (1985) p.637
- 4)大島久純、田中昭、助川徳三 ;
静岡大学電子科学研究科研究報告 第6号 (1985) p.9
- 5)H. Ohshima, A. Tanaka, and T. Sukegawa;
Phys. Stat. Solid. (a), 87 (1985) K131
- 6)大島久純、田中昭、助川徳三 ;
静岡大学電子科学研究科研究報告 第7号 (1986) : 掲載予定
- 7)大島久純、田中昭、助川徳三 ;
第33回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1986) : 掲載予定
- 8)大島久純、田中昭、助川徳三 ;
第33回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1986) : 掲載予定

謝 辞

本論文を結ぶにあたり、終始辛抱強く御指導していただきました静岡大学大学院電子科学研究科界面電子工学講座助川徳三教授に謹んで感謝の意を表します。

また、本論文の提出にあたり、数多くの御助言と御討論を賜った静岡大学工学部電子工学科今井哲二教授、同大学電子工学研究所所長島岡五朗教授、同所萩野実教授、同所熊川征司教授、ならびに同所田中昭助教授に深く感謝致します。さらに、投稿論文の作成においては同所水品静夫教授ならびに杉浦敏文助教授より多大なる御助言をいただいたことに対して、あわせて感謝致します。

最後ではありますが、研究当初よりEPMA測定などに御助力して下さった同所勝野廣宣技官、同所早川泰弘助手をはじめとし、公私ともにお世話になりました同所界面プロセス部門、同所材料部門の諸氏に心から御礼を申し上げます。

付録 熱力学解析に用いたプログラムリスト

```

100 STOP ON
110 ON STOP GOSUB 130
120 GOTO 160
130 LIST 880-1040
140 STOP OFF
150 END
160 ' save "QTRYV8.CAL
170 '
180 '
190 ' | Tc,RATE1=X1/X2,RATE3=X3/X2 ----> X14,X24,X34,X1,X4
200 ' | Alf(Al-Sb) is dependent on liquidus composition of Al
210 ' | Alf(In-Sb) is dependent on liquidus composition of In
220 ' |
230 ' | 1985. 12. 12 h. o
240 '
250 '
260 ON ERROR GOTO *ERTRAP
270 CLS 3 : SCREEN 3 : WIDTH 80,25
280 DIM MA(3,3),ALF(12)
290 SPX=400:SPY=300:XL=.2:YL=.1
300 GOTO *MENU
310 '--- determinant of matrix ma(3,3) ---
320 *DETR
330 DTMA=MA(2,2)*(MA(1,1)*MA(3,3)-MA(3,1)*MA(1,3))+MA(2,1)*(MA(3,2)*MA(1,3)-MA(1,2)*MA(3,3))+MA(2,3)*(MA(3,1)*MA(1,2)-MA(1,1)*MA(3,2))
340 RETURN
350 ' --- calc. activity co. ---
360 *ACTC
370 A2AL=FNA2AL(T) : A2IN=FNA2IN(T)
380 GS14=A1434*X34^2+A1424*X24^2+(A1434+A1424-A2434)*X24*X34
390 GS24=A1424*X14^2+A2434*X34^2+(A1424+A2434-A1434)*X14*X34
400 GS34=A2434*X24^2+A1434*X14^2+(A2434+A1434-A1424)*X14*X24
410 GL3=A23*X2^2+A13*X1^2+A34*X4^2+ALF(7)*X1*X2+ALF(8)*X1*X4+ALF(9)*X2*X4
    -2*A2AL*X3*X4*(1-X3) +2*A2IN*X1*X4*X1
420 GL2=A12*X1^2+A24*X4^2+A23*X3^2+ALF(4)*X4*X1+ALF(5)*X4*X3+ALF(6)*X1*X3
    +2*A2AL*X3*X4*X3 +2*A2IN*X1*X4*X1
430 GL1=A14*X4^2+A13*X3^2+A12*X2^2+ALF(1)*X3*X4+ALF(2)*X3*X2+ALF(3)*X4*X2
    +2*A2AL*X3*X4*X3 -2*A2IN*X1*X4*(1-X1)
440 GL4=A34*X3^2+A24*X2^2+A14*X1^2+ALF(10)*X2*X3+ALF(11)*X2*X1+ALF(12)*X3*X1
    +2*A2AL*X3*X4*X3 +2*A2IN*X1*X4*X1
450 GL3S3=A34/4-A2AL/4 : GL4S3=A34/4+A2AL/4 '
460 GL2S2=A24/4 : GL4S2=GL2S2 '
470 GL1S1=A14/4-A2IN/4 : GL4S1=GL1S1+A2IN/4 ' stoichiometric
480 RETURN

```

```

490 '--- alfa calc. ---
500 *ALFA
510   A12=FNA12(T):A13=FNA13(T):A14=FNA14(T,X1)
520   A23=FNA23(T):A24=FNA24(T):A34=FNA34(T,X3)
530   A1424=FNA1424(T):A1434=FNA1434(T):A2434=FNA2434(T)
540 ALF(1)=A14+A13-A34
550 ALF(2)=A13+A12-A23
560 ALF(3)=A14+A12-A24
570 ALF(4)=A12+A24-A14
580 ALF(5)=A24+A23-A34
590 ALF(6)=A12+A23-A13
600 ALF(7)=A23+A13-A12
610 ALF(8)=A13+A34-A14
620 ALF(9)=A23+A34-A24
630 ALF(10)=A34+A24-A23
640 ALF(11)=A24+A14-A12
650 ALF(12)=A34+A14-A13
660 RETURN
670 '--- matrix calc. ---
680 *MTRX
690 R4=- (R2+R3+1)
700 MA(1,1)=-RT/X14+2*A1424*X24+(A1434+A1424-A2434)*X34
710 MA(1,2)=RT/X1/X4*(X4+X1*R4)+2*(A14*X4*R4+A13*X3*R3+A12*X2*R2)+ALF(1)*(X4*R3+
X3*R4)+ALF(2)*(X2*R3+X3*R2)+ALF(3)*(X2*R4+X4*R2)+2*(A34*X3*R3+A24*X2*R2+A14*X1)+
ALF(10)*(R2*X3+X2*R3)+ALF(11)*(R2*X1+X2)+ALF(12)*(R3*X1+X3)
720 MA(1,3)=-2*A1434*X34+2*A1424*X24-(A1434+A1424-A2434)*(X24-X34)
730 MA(2,1)=RT/X24-2*A1424*X14-(A1424+A2434-A1434)*X34
740 MA(2,2)=RT/X2/X4*(R2*X4+X2*R4)+2*(A12*X1+A24*X4*R4+A23*X3*R3)+ALF(4)*(R4*X1+
X4)+ALF(5)*(R4*X3+X4*R3)+ALF(6)*(X3+X1*R3)+2*(A34*X3*R3+A24*X2*R2+A14*X1)+ALF(10
)* (R2*X3+X2*R3)+ALF(11)*(R2*X1+X2)+ALF(12)*(R3*X1+X3)
750 MA(2,3)=RT/X24-2*A2434*X34-(A1424+A2434-A1434)*X14
760 MA(3,1)=2*A2434*X24-2*A1434*X14-(A2434+A1434-A1424)*(X24-X14)
770 MA(3,2)=RT/X3/X4*(R3*X4+X3*R4)+2*(A23*X2*R2+A13*X1+A34*X4*R4)+ALF(7)*(X2+X1*
R2)+ALF(8)*(X4+X1*R4)+ALF(9)*(R2*X4+X2*R4)+2*(A34*X3*R3+A24*X2*R2+A14*X1)+ALF(10
)* (R2*X3+X2*R3)+ALF(11)*(R2*X1+X2)+ALF(12)*(R3*X1+X3)
780 MA(3,3)=-RT/X34+2*A2434*X24+(A2434+A1434-A1424)*X14
790 RETURN
800 *INIT
810 '----- calculation of quaternary phase diagram -----
820 ' --- parameters ---
830 '
840 '
850 '
860 '
870 '
880 TF14=798      : SF14=14.34
890 TF24=985     : SF24=15.81
900 TF34=1338    : SF34=14.74
910 '
920 DEF FNA14(T,X1)=-3000-500*(1-2*X1) :PRINT #1,"Dependence"
930 DEF FNA2IN(T)=-500
940 DEF FNA12(T)= 4900-5*T              : PRINT #1,"4900-5T"
950 DEF FNA13(T)= -1000                 : PRINT #1,"-1000"
960 DEF FNA24(T)= 3425-5.13*T          : PRINT #1,"3425-5.13T"
970 DEF FNA23(T)= 104                   : PRINT #1,"104"
980 DEF FNA34(T,X3)=3000-5*T+(1-2*X3)*(-2*T)
990 DEF FNA2AL(T)=-2*T
1000
1010
1020 DEF FNA1424(T)=2780-1*T            : PRINT #1,"2780-1T"
1030 DEF FNA1434(T)=400                 : PRINT #1,"400"
1040 DEF FNA2434(T)=0                   : PRINT #1,"0"
1050 '

```

1 ... In	T , X1/X2=RATE1, X3/X2=RATE3 fixed
2 ... Ga	
3 ... Al	X14 , X2 , X34 = val.
4 ... Sb	

```

1060 '
1070 R=1.98717
1080 '
1090 '
1100 *CAL1
1110 INPUT " T('C) = ";TC$
1120 IF VAL(TC$)=0 THEN RETURN
1130 TC=VAL(TC$):T=TC+273 : RT=R*T
1140 X14=.07:X34=.05:X1=.3
1150 GOSUB *ALFA
1160 INPUT " XIn/XGa = ";RATE1$
1170 S1=VAL(RATE1$) : IF S1=0 THEN RETURN
1180 S1=.462054
1190 FOR S3=.002 TO .05 STEP .004
1200     COUNT=0
1210     *RETRY
1220     COUNT=COUNT+1
1230     X2=X1/S1 : R2=1/S1
1240     X3=S3*X2 : R3=X3/X1 : X4=1-X1-X2-X3
1250     X24=1-X14-X34
1260     IF X4>=1 THEN X4=.9:X1=1-X2-X3-X4
1270     IF X4<=0 THEN X4=.000001:X1=1-X2-X3-X4
1280     IF X24<=0 THEN X24=.000001:X34=1-X14-X24
1290     IF X34<=0 THEN X34=.000001:X14=1-X34-X24
1300     GOSUB *ALFA
1310     GOSUB *ACTC
1320     MA(1,0)=-SF14*(TF14-T)+RT*LOG(X14/4/X1/X4)+(GS14+GL1S1+GL4S1-GL1-GL4)
1330     MA(2,0)=-SF24*(TF24-T)+RT*LOG(X24/4/X2/X4)+(GS24+GL2S2+GL4S2-GL2-GL4)
1340     MA(3,0)=-SF34*(TF34-T)+RT*LOG(X34/4/X3/X4)+(GS34+GL3S3+GL4S3-GL3-GL4)
1350     IF COUNT>20 THEN PRINT X14,X1,X34
1360     GOSUB *MTRX
1370     GOSUB *DETR : DELTA=DTMA
1380     FOR J=1 TO 3
1390         FOR I=1 TO 3 : SWAP MA(I,0),MA(I,J) : NEXT I
1400         GOSUB *DETR
1410         MA(0,J)=DTMA/DELTA
1420     IF COUNT>20 THEN PRINT MA(0,J),
1430         FOR I=1 TO 3 : SWAP MA(I,0),MA(I,J) : NEXT I
1440     NEXT J
1450     IF COUNT>20 THEN PRINT : IF INKEY$=" " THEN GOSUB *RESTART
1460     IF ABS(MA(0,1))<.000001 AND ABS(MA(0,2))<.000001
1470     AND ABS(MA(0,3))<.000001 THEN *CAL2
1480     X14=X14+MA(0,1)
1490     X1=X1+MA(0,2)
1500     X34=X34+MA(0,3)
1510     IF X14<=0 THEN X14=.000001
1520     IF X1<=0 THEN X1=.000001
1530     IF X34<=0 THEN X34=.000001
1540     XX=X14+X34
1550     IF XX>=1 THEN X14=X14/XX : X34=X34/XX
1560     IF X1>=1 THEN X1=.9
1570     GOTO *RETRY
1580 *CAL2
1590 PRINT USING "### #.### #.### #.### #.### #.### #.###
#.### ";TC,X14,X24,X34,X1,X2,X3,X4
1600 IF FL$<>"SCRN:" THEN PRINT #1,TC,X1,X2,X3,X14,X24
1610 PRINT MA(1,0),MA(2,0),MA(3,0)
1620 PRINT MA(0,1),MA(0,2),MA(0,3)
1620 NEXT S3

```

```

1630 GOTO *CAL1
1640 *RESTART
1650 INPUT " X14 = ";X14
1660 INPUT " X34 = ";X34
1670 INPUT " X2 = ";X2
1680 RETURN
1690 '----- MENU -----
1700 *MENU
1710 CLS
1720 PRINT "          CALCULATION ... 1"
1730 PRINT
1740 PRINT "          PLOT1          ... 2"
1750 PRINT
1760 PRINT "          PLOT2          ... 3"
1770 PRINT
1780 PRINT "          END            ... 9"
1790 PRINT
1800 A$=INPUT$(1):IF INSTR("1239",A$)=0 THEN 1800
1810 IF A$="1" THEN 1860
1820 IF A$="2" THEN *PLOT1
1830 IF A$="3" THEN *PLOT2
1840 IF A$="9" THEN CLS 3 : LIST 910-1040 : END : END : END
1850 GOTO 1800
1860 PRINT "FILE SAVE ? ( YES = 1 ) "
1870 A$=INPUT$(1):IF A$<>"1" THEN FL$="SCRN:" :GOTO 1920
1880 FILES
1890 PRINT:PRINT
1900 LINE INPUT "FILE NAME = ";FL$
1910 FL$=LEFT$(FL$+"",9)
1920 OPEN FL$ FOR OUTPUT AS #1
1930 GOSUB *INIT
1940 CLOSE #1
1950 GOTO *MENU
1960 '----- PLOT -----
1970 *PLOT1
1980 CLS 3
1990 FILES
2000 LINE INPUT " FILE NAME = ";FL1$
2010 IF FL1$="" THEN FL1$=FL$
2020 OPEN FL1$ FOR INPUT AS #1
2030 SPX=400:SPY=300:XL=. 2:YL=. 1:AXIX=10:AXIY=10
2040 PRINT USING " SPX = ### SPY = ### XL = #. ## YL = #. ## AXIX = ### AXIY
= ###";SPX,SPY,XL,YL,AXIX,AXIY
2050 PRINT : PRINT "Change ? ( Yes=1 ) " : A$=INPUT$(1)
2060 IF A$<>"1" THEN 2190
2070 INPUT " SPX = ";SPX$
2080 IF SPX$<>" " THEN SPX=VAL(SPX$)
2090 INPUT " SPY = ";SPY$
2100 IF SPY$<>" " THEN SPY=VAL(SPY$)
2110 INPUT " XL = ";XL$
2120 IF XL$<>" " THEN XL=VAL(XL$)
2130 INPUT " YL = ";YL$
2140 IF YL$<>" " THEN YL=VAL(YL$)
2150 INPUT " AXIX = ";AXIX$
2160 IF AXIX$<>" " THEN AXIX=VAL(AXIX$)
2170 INPUT " AXIY = ";AXIY$
2180 IF AXIY$<>" " THEN AXIY=VAL(AXIY$)
2190 GOSUB * AXI

```

```

2200 LOCATE 5,0
2210 PRINT USING " SPX = ### SPY = ### XL = #.## YL = #.## AXIX = ### AXIY
= ###";SPX,SPY,XL,YL,AXIX,AXIY
2220 FOR I=1 TO 9
2230 LOCATE 60,I+2 : INPUT #1,A$ : PRINT A$
2240 NEXT I
2250 IF EOF(1) THEN CLOSE #1 : GOTO 2350
2260 INPUT #1,TC,X1,X2,X3,X14,X24
2270 X34=1-X14-X24
2280 X=X3/X2 : Y=X14
2290 GOSUB *CONV
2300 CIRCLE (X,Y),2,2,,,F
2310 X=X3/X2 : Y=X34
2320 GOSUB *CONV
2330 CIRCLE (X,Y),2,3,,,F
2340 GOTO 2250
2350 LOCATE 5,1
2360 PRINT " COPY ? (YES=SPACE KEY)"
2370 A$=INPUT$(1)
2380 IF A$=" " THEN LOCATE 5,1 : PRINT SPC(30):COPY 5
2390 GOTO *MENU
2400 ' ---
2410 *CONV
2420 X=CINT(X/XL*SPX) : Y=380-CINT(Y/YL*SPY)
2430 RETURN
2440 ' ---
2450 *AXI
2460 CLS 3
2470 FOR X1=0 TO XL*100 STEP XL*100/AXIX
2480 Y=0:X=0 : GOSUB *CONV
2490 Y0=Y
2500 Y=YL:X=X1/100 : GOSUB *CONV
2510 LINE (X,Y0)-(X,Y),5
2520 NEXT X1
2530 FOR Y1=0 TO YL*100 STEP YL*100/AXIY
2540 X=0:Y=0 : GOSUB *CONV
2550 X0=X
2560 X=XL:Y=Y1/100 : GOSUB *CONV
2570 LINE (X0,Y)-(X,Y),5
2580 NEXT Y1
2590 RETURN
2600 ' ----- K/Zbit.PLT -----
2610 '
2620 *PROUT
2630 EGD=.095+1.76*X+.28*Y+.345*(X^2+Y^2)+.085*Z^2+X*Y*Z*(23-28*Y)
2640 EGI=1.0675+.3*X-.31*Y+.2625*(X^2+Y^2+Z^2)+X*Y*Z*(-5.9+20*X)
2650 D0=6.4789-.3433*X-.3834*Y-X*Y*Z*(.25+3.25*Z)
2660 PRINT #2,USING "### #.### #.### #.### #.### #.### #.### #.### #.### #.###^"
#.# #.# #.#";TC,X1,X2,X3,X4,X14,X24,X34,X3/X2,EGD,EGI,D0
2670 GOSUB *PLOT
2680 RETURN
2690 *PLOT2
2700 SCREEN 3,0,0,0 : CONSOLE ,,0,1 :CLS
2710 PRINT " SCREEN CLEAR? (Yes ... Space Key) ":A$=INPUT$(1)
2720 IF A$=" " THEN GOSUB *CRTINIT
2730 FILES
2740 LINE INPUT " FILE NAME (END ... RETURN KEY) = ";FL1$
2750 IF FL1$="" THEN FL1$=FL$
2760 OPEN FL1$ FOR INPUT AS #1

```

```

2770 PRINT " PRINT OUT ? (Yes ... Space Key) ":A$=INPUT$(1)
2780 IF A$=" " THEN POUT$="LPT1:" ELSE POUT$="SCRN:"
2790 CLOSE #2 : OPEN POUT$ FOR OUTPUT AS #2
2800 FOR I=1 TO 9
2810     INPUT #1,A$ : PRINT #2,TAB(10);A$
2820 NEXT I
2830 PRINT #2,"TC   XIn   XGa   XA1   XSb       XInSb XGaSb XAlSb   XA1/XGa   Ed0
      Edi   d0"
2840 IF EOF(1) THEN CLOSE #1 : GOTO 2900
2850 INPUT #1,TC,X1,X2,X3,X14,X24
2860 X34=1-X14-X24 : X4=1-X1-X2-X3
2870 X=X34 : Y=X24 : Z=1-X-Y
2880 GOSUB *PROUT
2890 GOTO 2840
2900 CLS
2910 SCREEN ,,0,1
2920 PRINT " SCREEN CHAGE? (Yes ... Space Key) ":A$=INPUT$(1)
2930 IF A$=" " THEN CLS :SCREEN ,,0,17:GOTO 2950
2940 GOTO *PLOT2
2950 PRINT " SCREEN CHAGE? (Yes ... Space Key) ":A$=INPUT$(1)
2960 IF A$=" " THEN CLS :SCREEN ,,0,1:GOTO 2920
2970 GOTO *PLOT2
2980 ' PLOT
2990 *PLOT
3000 SCREEN ,,0,0
3010 X=X3/X2
3020 Y=D0
3030 COL =2
3040 GOSUB *CONV1
3050 CIRCLE (X,Y),2,COL,,,,F
3060 SCREEN ,,1,0
3070 X=X3/X2
3080 Y=EGD
3090 COL =3
3100 GOSUB *CONV2
3110 CIRCLE (X,Y),2,COL,,,,F
3120 X=X3/X2
3130 Y=EGI
3140 COL =4
3150 GOSUB *CONV2
3160 CIRCLE (X,Y),2,COL,,,,F
3170 RETURN
3180 '
3190 *CONV1
3200 X=X*1000*10
3210 Y=390-(Y-6.11)*10000
3220 RETURN
3230 '
3240 *CONV2
3250 X=X*1000*10
3260 Y=390-(Y-.6)*300
3270 RETURN
3280 ' CRT INITIALIZE
3290 *CRTINIT
3300 SCREEN ,,0,0 : CLS 2
3310 FOR I=0 TO 50 STEP 5
3320     X=I/1000
3330     Y=6.11

```



```

3340 GOSUB *CONV1
3350 Y1=Y
3360 Y=6.15
3370 X=I/1000
3380 GOSUB *CONV1
3390 LINE (X, Y1)-(X, Y), 6
3400 NEXT I
3410 FOR I=611 TO 615 STEP .5
3420 X=0
3430 Y=I/100
3440 GOSUB *CONV1
3450 X1=X
3460 X=.05
3470 Y=I/100
3480 GOSUB *CONV1
3490 LINE (X1, Y)-(X, Y), 6
3500 NEXT I
3510 SCREEN ,,1,0 : CLS 2
3520 FOR I=0 TO 50 STEP 5
3530 X=I/1000
3540 Y=.6
3550 GOSUB *CONV2
3560 Y1=Y
3570 X=I/1000
3580 Y=2
3590 GOSUB *CONV2
3600 LINE (X, Y1)-(X, Y), 6
3610 NEXT I
3620 FOR I=6 TO 20
3630 X=0
3640 Y=I/10
3650 GOSUB *CONV2
3660 X1=X
3670 X=.05
3680 Y=I/10
3690 GOSUB *CONV2
3700 LINE (X1, Y)-(X, Y), 6
3710 NEXT I
3720 '
3730 RESTORE *EXDATA
3740 SCREEN ,,0
3750 READ X, Y
3760 IF X=1000 THEN 3820
3770 X=X*.001
3780 GOSUB *CONV1
3790 CIRCLE (X, Y), 4, 4
3800 GOTO 3750
3810 X=X*.001
3820 SCREEN ,,1
3830 READ X, Y
3840 IF X=1000 THEN RETURN
3850 X=X*.001
3860 GOSUB *CONV2
3870 CIRCLE (X, Y), 4, 4
3880 GOTO 3830
3890 ' EXPERIMENTAL DATA
3900 *EXDATA

```

' --- LATTICE CONSTANT

' --- ENERGY GAP

```

3910 ' LATTICE CONSTANT
3920 DATA 6.7,6.1168,9.5,6.1174,12.5,6.1215,20.5,6.1254,27,6.1280
3930 DATA 34,6.1304,40,6.1333,0,6.1155,16.3,6.1217,21.1,6.1230
3940 DATA 29.6,6.1285,1000,1000
3950 ' ENERGY GAP
3960 DATA 6.7,0.835,9.5,0.802,27,1.14,40,1.32,0,0.677,3.2,0.767,12.5,0.918
3970 DATA 14.2,1.014,29.6,1.206,34,1.276,1000,1000
3980 ' ----- ERROR -----
3990 *ERTRAP
4000 IF ERL=2760 THEN RESUME *MENU
4010 PRINT ERR,ERL
4020 STOP
4030 ' In0.07Ga0.93Sb
4040 OPEN "comp. 7%" FOR OUTPUT AS #1
4050 DEF FND(X,Y,Z)=6.4789-.3433*X-.3834*Y-X*Y*Z*(.25+3.25*Z)
4060 X=0 :Y=.93: Z=.07
4070 DO=FND(X,Y,Z)
4080 FOR X=0 TO 1 STEP .05
4090 D=FND(X,Y,Z)
4100 IF ABS(DO-D)<.00001 THEN 4140
4110 IF DO-D>0 THEN Z=Z+.00001 :Y=1-X-Z
4120 IF DO-D<0 THEN Z=Z-.00001 :Y=1-X-Z
4130 GOTO 4090
4140 PRINT #1,Z,Y,X
4150 PRINT Z,Y,X
4160 NEXT X
4170 CLOSE #1
4180 OPEN "comp. 7%" FOR INPUT AS #1
4190 INPUT #1,Z,Y,X
4200 ED=.095+1.76*X+.28*Y+.345*(X^2+Y^2)+.085*Z^2+X*Y*Z*(23-28*Y)
4210 EI=1.0675+.3*X-.31*Y+.2625*(X^2+Y^2+Z^2)+X*Y*Z*(-5.9+20*X)
4220 PRINT USING " ##.## ##.## ##.## #.## #.##";Z*100,Y*100,X*100,ED,EI
4230 GOTO 4190

```

A. 発表論文

- 1) 助川徳三、田中昭、大島久純、水木敏雄；
「LPE成長法による $n\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}/p\text{-Ga}_y\text{Al}_{1-y}\text{Sb}$ ヘテロ接合
フォトダイオードの製作」
静岡大学電子工学研究所研究報告 第17巻 第2号 (1983) p.81-88
- 2) 大島久純、田中昭、助川徳三；
「 $(\text{Ga,Al})\text{Sb}$ on $(\text{In,Ga})\text{Sb}$ ヘテロ接合の低温液相成長」
静岡大学大学院電子科学研究科研究報告 第5号 (1984) p.7-12
- 3) H. Ohshima, A. Tanaka, and T. Sukegawa；
" Calculation of the Ga-Al-Sb phase diagram using the
Redlich-Kister expression "
Physica Status Solidi (a) vol.87, (1985) K131-K134
- 4) 大島久純、田中昭、助川徳三；
「Ga-Al-Sb三元系の相図計算」
静岡大学大学院電子科学研究科研究報告 第6号 (1985) p.9-12
- 5) H. Ohshima, A. Tanaka, and T. Sukegawa；
" Low-temperature liquid phase epitaxial growth of an
 $(\text{In,Ga,Al})\text{Sb}$ quaternary alloy "
Applied Physics Letters, vol.47, no.1 (1985) p.41-42
- 6) 大島久純、田中昭、助川徳三；
「 $(\text{In,Ga,Al})\text{Sb}$ 四元混晶の低温LPE成長」
静岡大学大学院電子科学研究科研究報告 (1986) 掲載予定

B. 学術講演（研究会）

- 1) 助川徳三、水木敏雄、田中昭、大島久純；
「L P E 成長法による $n(\text{In}, \text{Ga})\text{Sb}$ - $p(\text{Ga}, \text{Al})\text{Sb}$ ヘテロ接合
フォトダイオード」
日本学術振興会光電相互変換第125委員会第101回研究会資料
第383号 (1982) p.7-12
- 2) T. Sukegawa, T. Mizuki, A. Tanaka, and H. Ohshima ;
" n-InGaSb/p-GaAlSb heterojunction photodiodes
fabricated by liquid-phase epitaxy "
First Record of III-V Alloy Semiconductor Physics and
Electronics Seminar (1982) p.221-232
- 3) 助川徳三、山下正史、大島久純、田中昭；
「 $(\text{In}, \text{Ga})\text{Sb}$ 大型バルク混晶半導体の成長と応用」
特定研究「混晶エレクトロニクス」第1回研究会 (1985) p.44-48

C. 学術講演（講演会）

- 1) 大島久純、水木敏雄、田中昭、助川徳三
「In-Ga-Sb系状態図の熱力学的検討」
第29回応用物理学関係連合講演会予稿集 3p-J-9 (1982) p.799
- 2) 大島久純、田中昭、助川徳三
「 $(\text{In}, \text{Ga})\text{Sb}$ 系の低温L P E成長」
第43回応用物理学会学術講演会予稿集 29a-Z-9 (1982) p.542
- 3) 大島久純、田中昭、助川徳三
「GaAlSb/InGaSb/GaSb低温L P E成長」
第44回応用物理学会学術講演会予稿集 26a-F-2 (1983) p.572

- 4) 大島久純、田中昭、助川徳三
「低温LPE成長によるGaAlSb/InGaSb/GaSbの作製」
昭和58年度電気関係学会東海支部連合大会 (1983) p.235
- 5) 大島久純、田中昭、助川徳三
「(In,Ga,Al)Sb 四元混晶のLPE成長」
第45回応用物理学学会学術講演会予稿集 14a-P-4 (1984) p.624
- 6) 大島久純、田中昭、助川徳三
「(In,Ga,Al)Sb 四元混晶のLPE成長 (II)」
第46回応用物理学学会学術講演会予稿集 1p-F-15 (1985) p.637
- 7) 大島久純、田中昭、助川徳三
「Al-Sb系、Ga-Sb系、In-Sb系状態図の検討」
第33回応用物理学関係連合講演会予稿集 掲載予定 (1986)
- 8) 大島久純、田中昭、助川徳三
「In-Ga-Al-Sb系状態図の検討」
第33回応用物理学関係連合講演会予稿集 掲載予定 (1986)

D. その他の発表 (講演会)

- 1) 中村光、大島久純、田中昭、助川徳三
「Ga-Bi 溶媒によるGaSbのLPE成長 (2)」
第30回応用物理学関係連合講演会予稿集 6p-S-9 (1983) p.641
- 2) 中村光、大島久純、田中昭、助川徳三
「Ga-Bi 溶媒によるGaSbBi混晶のLPE成長」
昭和58年度電気関係学会東海支部連合大会 (1983) p.236
- 3) 中村光、大島久純、田中昭、助川徳三
「Ga-Bi 溶媒によるGaSbのLPE成長 (4)」
第31回応用物理学関係連合講演会予稿集 31a-C-3 (1984) p.602