

論文の内容の要旨

論文題目 III-V 混晶半導体の秩序形成機構に関する研究

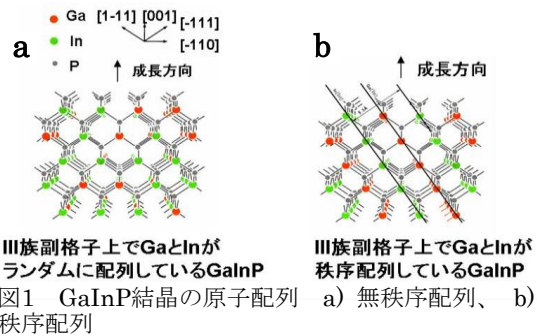
氏 名 五明 明子

今日の情報通信分野でのブロードバンド、ワイヤレス、情報処理など技術進展は目覚ましく、多様に社会に普及しそのスピードも高速化している。これらの技術の進歩に対する III-V 混晶を用いたデバイスの寄与は大きい。III-V 混晶による半導体レーザや高速ワイヤレス素子を代表とする混晶半導体デバイスの開発や高性能化のスピードは目覚ましく、III-V 混晶の結晶成長における高度な技術開発や制御性の向上は III-V 混晶デバイス特性の向上を支えてきた。GaAs 上 AlGaInP 系混晶では赤色半導体レーザのデバイス化が目標とされ、エピタキシャル成長の研究開発の中で GaInP におけるバンドギャップ異常の問題が提起された。半導体レーザでのバンドギャップの高精度な制御の要請からバンドギャップ異常の原因解明がなされ、この問題に関わる秩序構造形成の発見と両者の対応関係が明らかにされた。バンドギャップ制御のため秩序形成制御も必要とされ、AlGaInP 系赤色レーザ研究開発では発振波長の短波化や波長制御のため傾斜基板上の結晶成長も試みられた。本論文では、III-V 混晶半導体に形成される秩序構造の形成機構の解明を目指して行った基板表面の果たす役割についての研究に関して述べる。

第 1 章では、III-V 混晶中に形成される秩序構造の研究の背景と本研究の意義と位置づけについて述べた。まず III-V 混晶の秩序構造の研究に至る歴史的経緯を顧みた。バルク結晶基板上への III-V 混晶半導体素子の開発を目指し種々の III-V 混晶のエピタキシャル成長法の開発がなされた。その開発過程において、幅広い混晶領域や組成制御を可能にするエピタキシャル成長法として、有機金属気相成長法や分子線エピタキシー法などが開発された。これらの成長法を用いて GaAs 基板上の GaInP を活性層とする赤色半導体レーザの研究開発が着手され、その中で発振波長異常の問題が顕在化した。この発振波長異常の問題の原因解明がなされ、その結果、GaInP に<111>B

方向の 2 倍周期構造をもつ CuPt-B 型秩序構造が形成されていること (図 1) バンドギャップ変化が CuPt-B 型秩序構造の形成と対応していることが明らかにされた。この秩序構造は他の III-V 混晶でも広く観察され、デバイス特性上の観点においても、良好な結晶性を保ちつつ秩序構造を制御する成長条件や秩序構造の形成機構の解明が課題であった。その後秩序構造形成には基板表面が重要な役割を果たしていることが明らかにされた。しかしながら、秩序構造形成に対して成長基板がどのような役割を果たしているのか、また、基板表面の状態によって秩序構造形成がどのような影響を受けるのか等、秩序構造の形成機構について明らかにすべき課題が残されていた。

この様な歴史的経緯を踏まえ、本研究では、GaInP を代表とする種々の III-V 混晶エピタキシャル層に形成される<111>方向の秩序構造に関して、実験結果を踏まえてその形成機構の実証に臨んだ。CuPt-B 型形成機構の解明のための研究の中で新たに<111>A 方向の 2 種の秩序構造 TP-A 型と CuPt-A 型を見出し、これら 3 種の秩序構造に対して形成機構の解明を試みた。その結果、III-V 混晶に形成される<111>方向の秩序構造形成に対して基板表面の果たす役割について実験に基づき論じ系統的な結論を得た。



第 2 章では、MOVPE 法による GaAs 上 $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ 層に関して、(001)面から(111)面まで大きく基板傾斜を変化させた場合の CuPt-B 型秩序構造形成とバンドギャップの振る舞いについて述べた。秩序構造の形成とバンドギャップは、(001)面から[111]A 方向へ傾斜させていった場合と[-111]B 方向へ傾斜させていった場合とで傾斜角の依存性の振る舞いが大きく異なるが、傾斜角が 15.8° 面以上で傾斜方位に関わらずほぼ正常値をとる (図 2)。また、CuPt-B 型の形成を透過電子線回折像と透過型電子顕微鏡像により観察し、秩序形成強度とバンドギャップ変化の対応関係を確認した。

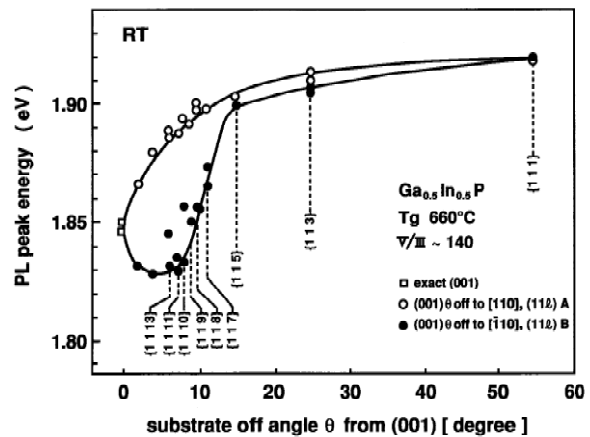


図 2 GaInP の室温における PL ピークエネルギーと(001)面からの基板傾斜角依存性

第 3 章では、<111> 方向の秩序構造形成と成長中の表面再配列構造との関係に関して調べ、ミクロスコピックにみた原子レベルでの成長中の表面構造と秩序構造の関係について論じ

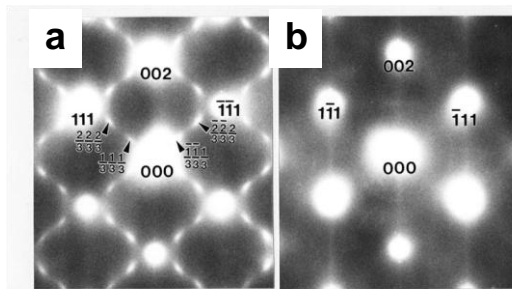


図 3 $460^\circ C$ で成長した $Al_{0.48}In_{0.52}As$ の TED 像 a) [-110]*ゾーン、b) [110]*ゾーン (TP-A 型秩序構造の形成を示す)

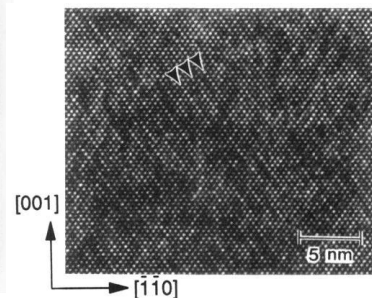


図 4 $460^\circ C$ で成長した $Al_{0.48}In_{0.52}As$ の TEM 明視野像

た。ガスソース MBE により両者の関係を調べる実験の中で、新たに 2 種の<111>A 方向の秩序構造を見出した。2 種の秩序構造は 3 倍周期の TP-A 型 (図 3,4,5) と 2 倍周期の CuPt-A 型である。そこで従来の<111>B 方向の 2 倍周期の CuPt-B 型と併せ、3 種の秩序構造に関して混晶の秩序構造の型と成長中の成長表面再配列構造の関係を調べた。形成方位や周期が異なる 3 種の秩序構造に対して特徴的な比較を行うことが可能となった。GSMBE 成長による(001)InP 上の AlInAs と GaInAs の高エネルギー電子線回折像による表面再配列構造の観察と結晶の断面 TEM 観察により両者の関係を調べた。CuPt-B 型 が形成されるとき成長中の表面再配列構造は 2×1 構造であり、TP-A 型るとき 2×3 構造 (図 6) である (表 1)。

また、GSMBE 成長による (001)GaAs 上 AlInP と GaInP についても両者の関係について調べ、CuPt-A 型と CuPt-B 型の形成時に、成長中表面はそれぞれ 2×2 構造と 2×1 構造であることを明らかにした。以上から、

CuPt-B 型、TP-A 型、CuPt-A 型の 3 種の秩序構造の型とエピタキシャル層成長中の表面再配列構造の周期が一对一対応しており、秩序構造の(001)平面内の周期性とその周期の方向が、成長中の表面再配列構造の周期性とその方向に良く一致していることを明らかにした。本結果から、エピタキシャル層成長中の表面再配列構造が秩序構造形成に重要な役割を果たしていることを強く示唆するものと結論した。更に、上記 4 種の III_A-III_B-V 型混晶について秩序構造の形成強度を比較すると (表 2)、構成基本 2 元の III_A-V と III_B-V の間のボンド長差とボンド結合エネルギー差の大きい混晶で、秩序構造形成の強度が大きい。このことからボンド長差と、さらにボンド結合エネルギー差 (表 3) の存在が、秩序構造形成に影響を及ぼしていることを示唆するという結論を得た。

第 4 章では、第 3 章で述べた秩序構

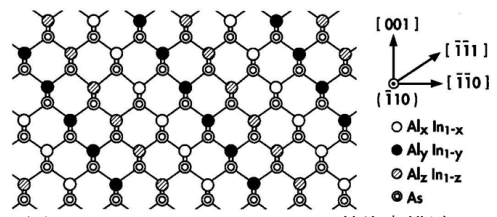


図 5 Al_{0.48}In_{0.52}As の TP-A 型秩序構造の原子配列モデル

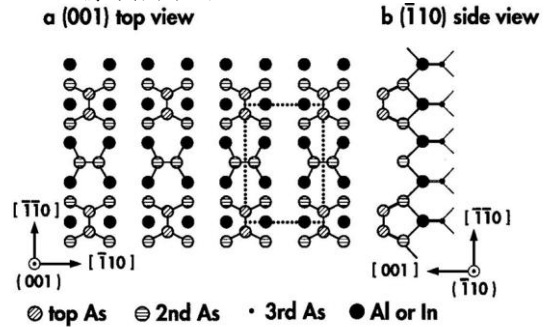


図 6 Al_{0.48}In_{0.52}As 成長中の(2×3)表面再配列構造の原子配列モデル a) (001)表面、b) (-110)断面

表 1 GSMBE 成長 AlInAs の成長温度、成長中の表面再配列構造、秩序構造の型・出現方位・相対的な強度

T _g (°C)	Surface reconstruction	Ordered structure and ordering direction in epilayers			
		[111]A	[-1-1]A	[1-1]B	[-11]B
415	2×3(medium)	TP(strong)	TP(strong)	None	None
460	2×3(medium)	TP(strong)	TP(strong)	None	None
520	2×1(weak)	None	None	CuPt(weak)	CuPt(weak)
570	2×1(weak)	None	None	CuPt(weak)	CuPt(weak)

表 2 AlInAs、GaInAs、AlInP、GaInP の 3 元混晶における、TP-A 型、CuPt-A 型、CuPt-B 型の超構造の形成を示す断面 TED 像。一線は、その欄の超構造の形成が観測されないことを示す。

	AlInAs	GaInAs	AlInP	GaInP
TP-A			—	—
CuPt-A	—	—		
CuPt-B				

表 3 混晶 III_A-III_B-As 系と III_A-III_B-P 系のボンド長差とボンド結合エネルギー差

III _A -III _B -V	III _A -III _B -As		III _A -III _B -P	
	Al _{0.5} In _{0.5} As	Ga _{0.5} In _{0.5} As	Al _{0.5} In _{0.5} P	Ga _{0.5} In _{0.5} P
Bond length difference* (%)	7.0	7.2	7.5	7.7
Bonding energy difference** (eV)	0.34	0.12	0.39	0.19

* |d(III_A-V)-d(III_B-V)| / d(III_A-V)

** E_c(III_A-V)-E_c(III_B-V) ; 1 つのボンドごとの結合エネルギー (Cohesive energy, E_c) 差

造を中心に 3 種の秩序構造形成と基板の微傾斜との関係について調べ、秩序構造形成におよぼす成長中の表面再配列構造と原子ステップ列の効果に関して 3 種の秩序形成に対して系統的に明らかにした。それを踏まえ、エピタキシャル成長中の秩序構造の形成機構について論じた。微傾斜(001)InP 上の AlInAs の TP-A 型の形成 (図 7) について、高分解能断面透過型電子顕微鏡像と高分解能断面走査型トンネル顕微鏡像の観察結果からステップ列の効果について明らかにした。GaAs 上 AlInP で促進される CuPt-A 型のバリエーションと成長表面ステップ列の方向の関係について透過型電子線顕微鏡観察により明らかにした。これらと第 2 章の結果と併せ、(001)微傾斜基板上混晶の TP-A 型、CuPt-A 型と CuPt-B 型の 3 種の<111>方向の秩序構造において、共通して成長表面上の原子ステップが秩序構造の特定の方向の形成を促進することを系統的に明らかにした。

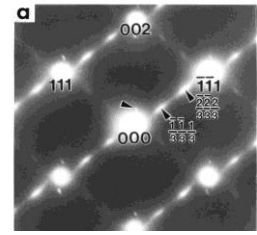


図 7 460 °C で成長した (001)4A 基板上 Al_{0.48}In_{0.52}As 層の [-110]*断面 a) TED 像

表 4 バンチング距離と CuPt-B 型秩序構造のドメイン

基板	V/III比	バンチング距離(nm)		秩序構造ドメインサイズ(nm)
		TEM	AFM	
(-1,1,13)B	55	100	140	130
	1500	45	67	53
(-1,1,8)B	55	30-90	—	80
	1500	20-30	—	20

第 5 章では、MOVPE 成長 GaInP について CuPt-B 型における傾斜基板上の形成機構について論じた。CuPt-B 型ドメイン形成と傾斜基板上の混晶にしばしば観測されるステップバンチングについて調べ、その後 CuPt-B 型のドメイン形成の両者の関係に着目した。傾斜面上の GaInP 成長中のステップバンチングについて透過型電子顕微鏡像観察と原子間力顕微鏡観察を行い、

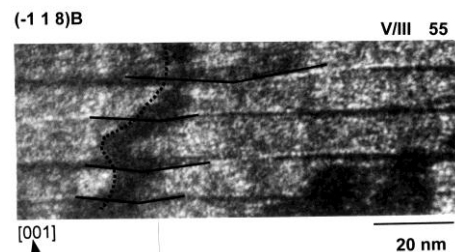


図 8 (-118)B 基板上に V/III 比 55 で成長した GaInP の [110]*ゾーン断面 TEM 暗視野像

低 V/III 比で顕著でありステップバンチングの高さとバンチング間隔が大きいことを明らかにした。また、AlGaInP にはバンチング面で Ga/In リッチな、テラス面で Al リッチな成長が生じ組成変調構造が形成される。これは V 族との結合エネルギーの大きい Al 原子が結合密度の低いテラス面で吸着し易いことによると推論した。CuPt-B 型ドメインの成長面上のサイズとステップバンチング距離の関係を調べ、両者の間に良い相関関係のあることを明らかにした(表 4)。さらに、ドメイン境界の発生機構について論じた。すなわち、低 V/III 比下では CuPt-B 型ドメイン境界はバンチング面上に無秩序領域として形成され (図 8)、CuPt-B 型の無秩序化の生じる傾斜面と対応している。また高 V/III 比下でテラス面上に反位相境界が発生するが、これはテラス面上の表面再配列構造に V 族ダイマーが部分的に 2 層になり両側で半位相ずれることによると推論した。

第 6 章では、本論文を総括し、今後の課題について述べた。今日までの閃亜鉛鋅型の III-V 族混晶の成長技術の成熟は目覚ましい。最近では太陽電池用材料としても III-V 族混晶が益々有用となっている。本研究で論じてきた閃亜鉛鋅型 III-V 族混晶の秩序構造の形成機構を含み、III-V 族混晶のエピタキシャル成長機構の理解に対する更なる深化が望まれている。今後更に、エピタキシャル成長中のその場観察などにより、本論文で論じてきた形成機構をさらに詳細なレベルで解明してゆける可能性があると共に、新たな知見を得ることも可能であろう。また、ウルツ鋅型混晶にも秩序形成は観測されており、それらを含めた統一的な理解につながることを期待される。