



Title	AlGaInP 混晶半導体における長距離秩序構造
Author(s)	近藤, 正彦
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3054410
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

AlGaInP混晶半導体における長距離秩序構造

1990年

近藤 正彦

AlGaInP混晶半導体における長距離秩序構造

1990年

近藤 正彦

要 旨

本研究は、可視光半導体レーザの材料である $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 混晶半導体に関するものである。

この材料で起こるバンドギャップの異常を明らかにするため、原子配列を透過電子顕微鏡を用いて調べた。その結果、CuPt型長距離秩序構造が発生している事が明かとなった。種々な条件の下で成長した結晶の原子配列を調べることにより、この長距離秩序構造の発生は (001) 面上での $(1\bar{1}1)$ または $(\bar{1}11)$ 原子ステップが関係した結晶成長機構に原因している事が分かった。

また、エレクトロリフレクタンス測定、ラマン散乱測定、及びEXAFS測定により、バンドギャップの異常と長距離秩序構造の発生の関係を調べた。そして、最終的にバンドギャップの異常の直接の原因は、長距離秩序構造が原子ステップで形成される際に生じるボンドの変化であると結論した。

こうして得られた知見を $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 可視光半導体レーザの特性改善に役立てた。

目 次

第 1 章 序論

参考文献-1	4
------------------	---

第 2 章 AlGaInP 混晶半導体中の長距離秩序構造

2-1 結晶成長	6
2-2 AlGaInP 混晶半導体中の長距離秩序構造	7
2-3 第 2 章のまとめ	17
参考文献-2	18

第 3 章 長距離秩序構造の発生原因

3-1 基板結晶の面方位と長距離秩序構造	19
3-2 $Ga_{0.7}In_{0.3}P$ における長距離秩序構造	21
3-3 $GaInP$ における CuPt 型長距離秩序構造の発生機構	31
3-4 第 3 章のまとめ	36
参考文献-3	37

第 4 章 長距離秩序構造の発生とバンドギャップの異常

4-1 エレクトロリフレクタンス測定	39
4-2 バンドギャップの異常の原因	
4-2-1 長距離秩序性の影響	46
4-2-2 ボンドの変化の影響	52
4-3 ER スペクトルと長距離秩序構造	59
4-4 第 4 章のまとめ	62
参考文献-4	63

第 5 章 長距離秩序構造と可視光半導体レーザの特性

5-1 長距離秩序構造の発生と可視光半導体レーザの特性	65
---------------------------------------	----

5-2	(5 1 1) A基板を用いた可視光半導体レーザの作製.	68
5-3	(5 1 1) A基板を用いた可視光半導体レーザの特性.	70
5-4	第5章のまとめ.	74
	参考文献-5.	75

第6章	結論.	76
-----	-------------	----

謝辞

本研究に関する発表

第一章 序論

半導体レーザは、CDプレーヤ、レーザビームプリンタ、バーコードリーダ、そして光ファイバ通信と私達の生活の中核に入り込んでいる。半導体レーザの実用化の歴史は1970年の室温連続発振に始まったと言ってもよいが¹⁾、商品化されるにはさらに10年以上もの年月を要した。こうして誕生した半導体レーザもさらに特性の改善を要求され続けている。発振波長の短波長化つまり可視光化は大きな要求の一つである。しかし、その実現はなかなか進んでいない。これは、発振波長が材料の物性定数で直接決定されることに原因している。言い換えれば、発振波長を変えるためには新しい材料を創製しなければならない。1980年代も後半になってようやく可視光（赤色）で発振する半導体レーザが実用化されるようになった²⁻³⁾。このレーザの材料には従来のAlGaAs混晶半導体に代わってAlGaInP混晶半導体を用いられている。本論文ではこのAlGaInP混晶半導体を扱う。世の中には既成の概念では新しい物事を理解できない事がしばしばあるが、このAlGaInP混晶半導体も従来の半導体物理を越えて種々な特質を示した。本論文ではそのうちでも特に大きなインパクトを与えた長距離秩序構造の発生とそれに伴うバンドギャップの異常について報告する。

ここで、混晶半導体に対する今までの概念を簡単にまとめてみる。混晶半導体は一種の固溶体であり、2種又はそれ以上の物質が混合し均一な固溶相となった結晶半導体である。例えば $A_xB_{1-x}C$ 三元混晶半導体はAC及びBC化合物半導体が混ざったものと考えることができる。 $A_xB_{1-x}C$ 混晶半導の物性定数はAC化合物半導体とBC化合物半導体の割合つまり混晶組成 x を変えることにより連続的に変化させることができる。物性定数は組成 x と一対一に結ぶ事ができ関数 $f(x)$ で表される。混晶半導体はこの特質により”設計し得る”半導体となるわけである。このように物性定数が連続的に変化するのは、AC化合物半導体とBC化合物半導体が特定の割合で結びつくことなく均一に混合するからであり、原子は結晶中の格子点上でランダムに配列していると考え

られていた。(短距離秩序などの局所的な組成の揺らぎなどは存在するかも知れないとは考えられていた⁵⁾。)それゆえ、混晶半導体中に原子が特定の割合で結びついた長距離秩序構造が発生したり、混晶組成が一定なのにもかかわらず物性定数が一定にならないと言う様な事は考えられなかった。

次に、本研究の歴史的背景について述べる。まず、AlGaInPの結晶成長について述べる。AlGaInPが可視光半導体レーザの材料として望ましい事は半導体レーザが初めて室温連続発振した1970年頃より予想されていた⁶⁾。しかし、この結晶は従来広く用いられていた液相法(Liquid Phase Epitaxy: 以下LPEと略する。)では結晶成長することができず⁷⁾、分子線法(Molecular Beam Epitaxy: 以下MBEと略する。)や有機金属気相法(Organometallic Vapor Phase Epitaxy: 以下OMVPEと略する。)の発達を待たねばならなかった。最初の報告は1980年代の初めにAsahi et al.⁸⁾やSuzuki et al.⁹⁾によりなされている。しかしながら、OMVPE法で成長したAlGaInP、特に半導体レーザの活性層となるGa_{0.5}In_{0.5}PのフォトルミネッセンスのピークエネルギーはLPEで成長したものよりも低エネルギーであった。さらに不思議なことにこのピークエネルギーは成長温度や原料ガス中のV族原子とIII族原子のモル比、いわゆるV/III比などにより変化すると報告された^{10, 11)}。フォトルミネッセンスはその発光原理から言って必ずしもバンド間遷移による発光であるとは言えず、残留不純物や結晶欠陥が介在してこのような現象が起こる可能性もあるので、従来の常識に反して”バンドギャップが結晶成長条件により変化している。”とは言い切れない。しかし、1985年になってようやく室温連続発振するようになったAlGaInP半導体レーザの発進波長が予想よりも20から30nm長波長であったことを考えると²⁻⁴⁾、やはり”バンドギャップは成長条件により変化する。”と考えるのが正しいように思えた。(ただし、この時点では本当にバンドギャップが変化するのかどうかは明らかではなく、後にエレクトロリフレクタンス測定により確かめられた^{12, 13)}。)

そして、ちょうどそのころ Nakayama et al.¹⁴⁾と Kuan et al.¹⁵⁾により”混晶半導体中にそれぞれ famatinite 型と CuAu-I 型長距離秩序構造が存在すると報告された。また、

Srivastava et al. は第一原理を用いた理論計算により” 混晶半導体ではランダムな原子配列よりも長距離秩序構造の方が熱力学的に安定になりうる。” と予測した¹⁶⁾。それゆえ、もしも本当に AlGaInP 中に長距離秩序構造が発生するのならば、バンドギャップにも何か変化が起こるのではないかと推測された。

本研究はそのような状況の下で 1986 年より始められ、AlGaInP の原子配列 (AlGaInP 中に発生する長距離秩序構造) とバンドギャップの異常を明らかにすることを目的とし、その関係について議論する。そして得られた知見を AlGaInP 半導体レーザの特性改善に活用した。

次に本論文の構成について述べる。本論文は、序論となる本章を含めて 6 つの章からなっている。第 2 章では、AlGaInP 中に発生する長距離秩序の構造を明らかにする。第 3 章では、その発生原因について議論する。第 4 章では、長距離秩序構造とバンドギャップの関係を明らかにする。第 5 章では、長距離秩序構造の発生が可視光半導体レーザの特性に及ぼす影響を調べる。第 6 章では、以上の結果を総括し、本研究の結論を述べる。

参考文献－1

- 1) I.Hayashi, M.B.Panish, P.W.Foy, and S.Sumski, Appl. Phys. Lett. 17 (1970) 109.
- 2) M.Ikeda, Y.Mori, H.Soto, K.Kaneko, and N.Watanabe, Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 1027.
- 3) K.Kobayashi, S.Kawata, A.Gomyo, I.Hino, and T.Suzuki, Electron. Lett. 21 (1985) 931.
- 4) M.Ishikawa, Y.Ohba, H.Sugawara, M.Yamamoto, and T.Nakanishi, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 207.
- 5) M.Ichikawa and A.Sasaki, Phys.Rev. B 36 (1987) 9694.
- 6) A.Onton and R.J.Chicotka, J. Appl. Phys. 41 (1970) 4205.
- 7) M.Kazumura, I.Ohta, and I.Teramoto, Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 654.
- 8) H.Asahi, Y.Kawamira, H.Nagai, and T.Ikegami, *GaAs and Related Compounds 1981*, Inst. Phys. Conf. Ser. 63 (1982) 575.
- 9) T.Suzuki, I.Hino, A.Gomyo, and K.Nishida, Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L731.
- 10) A.Gomyo, K.Kobayashi, S.Kawata, I.Hino, T.Suzuki, and T.Yuasa, J. Cryst. Growth 77 (1986) 367.
- 11) Y.Ohba, M.Ishikawa, H.Sugawara, M.Yamamoto, and T.Nakanishi, J. Cryst. Growth 77 (1986) 374.
- 12) Y.Inoue, T.Nishino, Y.Hamakawa, M.Kondow, and S.Minagawa, Optoelectronics 3 (1988) 61.
- 13) T.Nishino, Y.Inoue, Y.Hamakawa, M.Kondow, and S.Minagawa, Appl.Phys.Lett. 53 (1988) 583.
- 14) H.Nakayama and H. Fujita, *GaAs and Related Compound 1985*, Inst. Phys. Conf. Ser. 79 (1986) 289.
- 15) T.S.Kuan, T.F. Kuech, W.I.Wang, and E.L.Wilkie, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 201.

- 16) G.P.Srivastava, J.L.Martins, and A.Zunzer, Phys. Rev. B 32 (1985) 2561 and Erratum *ibid.* 38 (1988) 12694.

第2章 AlGaInP 混晶半導体中の長距離秩序構造

2-1 結晶成長

AlGaInPは、常圧横型反応管を有する一般的な高周波加熱方式のOMVPE装置で行った。原料はトリエチルアルミニウム (TEA)、トリエチルガリウム (TEG)、トリメチルインジウム (TMI)、水素希釈の50%フォスフィン (PH₃)、水素希釈の20%アルシン (AsH₃)を用いた。またドーピング材料としては、ジメチル亜鉛 (DMZ) 及びセレン化水素 (H₂Se) を使用した。成長温度 (T_g) は600℃から740℃の範囲で、気相中のV族原子とIII族原子のモル比 (V/III)*は140から1200の範囲で変えた。基板結晶はことわりのないかぎり、Siドープのn型(001) GaAsウエハ (N_D-N_A=1-3×10¹⁸ cm⁻³) を用いた。AlGaInPの混晶組成は基板結晶との格子整合の条件により (Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P (0≤x≤1) となり、x=0のときGa_{0.5}In_{0.5}P、x=1のときAl_{0.5}In_{0.5}Pとなる。AlGaInPはGaAsバッファ層を介して基板結晶上にエピタキシャル成長した。成長時間はそれぞれ30分及び10分であり、膜厚はそれぞれ0.7 μm及び0.4 μmである。本研究にはGaAs基板とはほぼ格子整合したAlGaInPを用いた。GaAs基板結晶とエピタキシャル層の格子不整合度 (Δa/a) は±0.2%以内である。

* V/III比は、長距離秩序構造の発生及びバンドギャップの異常に影響するが、その程度は大きくなく本論文では特に取り上げない事にする。

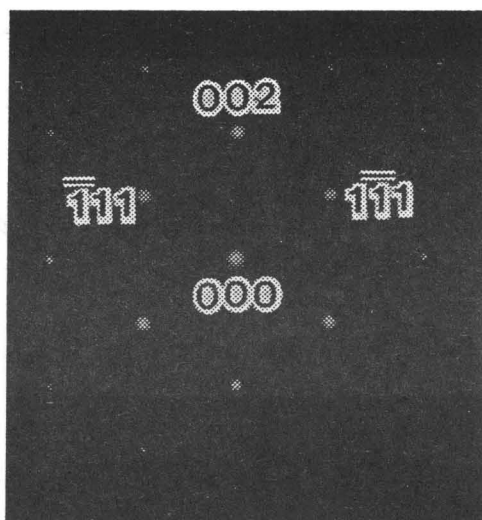
2-2 AlGaInP 混晶半導体中の長距離秩序構造

AlGaInP 混晶半導体中の長距離秩序構造を調べるために透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: 以下TEMと略す。) を用いて透過電子線回折パターン (Transmission Electron Diffraction pattern: 以下TEDパターンと略す。) と格子像の観察を行った。使用した装置はダブルチルトゴニオメータを供えた Hitachi H-800 と H-9000 である。加速電圧は 175 kV から 300 kV の範囲で観察を行なった。ほとんどの場合 H-800 を用い、加速電圧は 200 kV であった。TEM 観察試料は通常行なわれるのと同様の手法で (001)、(110)、(1 $\bar{1}$ 0) 結晶面と平行になる様、機械的研磨及びそれに引き続くアルゴンによるイオンシニングにより結晶を 10 nm から 20 nm の厚さに薄膜化して得た。

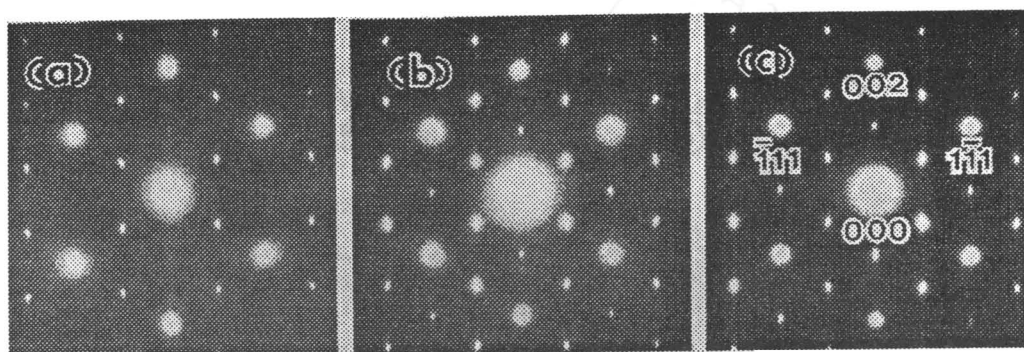
第2-1図にGaAs結晶に[110]方向から電子線を入射したときに得られるTEDパターンを示す。閃亜鉛鉱型結晶構造に対応して000、1 $\bar{1}$ 1、 $\bar{1}$ 11、002などのところに回折スポットが現われる。LPEで成長したGa_{0.5}In_{0.5}Pも同様な閃亜鉛鉱のTEDパターンを示し、長距離秩序構造は発生していない¹⁾。

第2-2図には、OMVPEで成長したGa_{0.5}In_{0.5}P、(Al_{0.5}Ga_{0.5})_{0.5}In_{0.5}P、及びAl_{0.5}In_{0.5}PのTEDパターンを示す^{2, 3)}。Ga_{0.5}In_{0.5}P、(Al_{0.5}Ga_{0.5})_{0.5}In_{0.5}P、及びAl_{0.5}In_{0.5}PのすべてのTEDパターンにおいて閃亜鉛鉱構造に対応するスポット以外に、1 $\bar{1}$ 1と000のちょうど中央の $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ や、 $\bar{1}$ 11と000の間の $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ にスポットが現われている。これは[1 $\bar{1}$ 1]方向または[$\bar{1}$ 11]方向に2倍周期が存在しており、($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$)及び($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$)CuPt型長距離秩序構造が発生している事を示している。

2倍周期の原子配列をGa_{0.5}In_{0.5}P結晶について考えればGaPとInPの原子層が<111>方向に交互に積層した構造がまず考えられる。第2-3図には、この原子配列のモデル図を示す²⁾。Al_{0.5}In_{0.5}PにおいてはこのモデルでGaをAl



第2-1図 GaAsに $[110]$ 方向から電子線を入射したときに得られるTEDパターン.



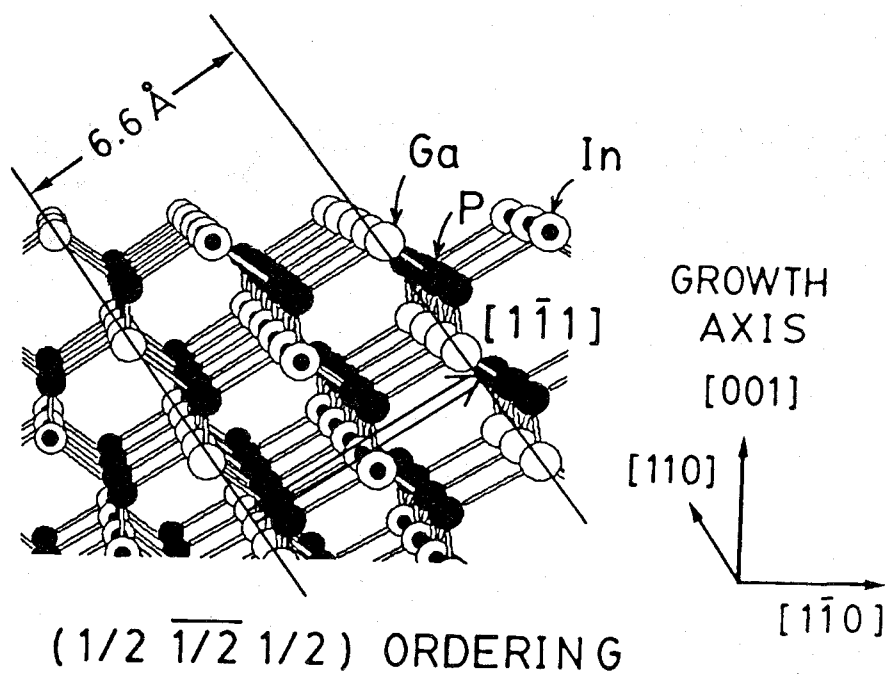
第2-2図 $[110]$ 方向から電子線を入射したTEDパターン.

(a) : $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$,

(b) : $(\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$,

(c) : $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$,

$T_g=700^\circ\text{C}$, $V/\text{III}=160\sim 180$.

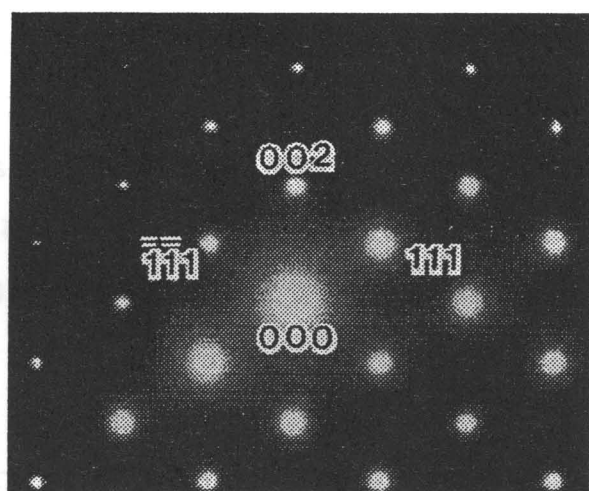


第2-3図 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ に対するCuPt型長距離秩序構造の原子配列モデル図。

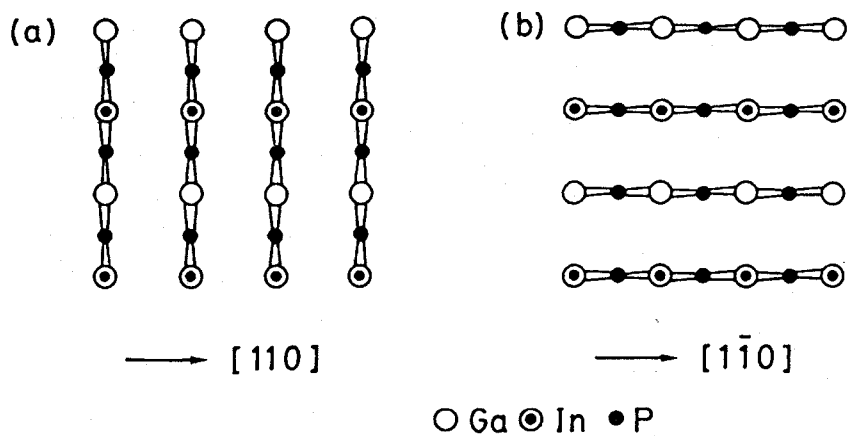
で置き換えた構造が、また $(Al_{0.5}Ga_{0.5})_{0.5}In_{0.5}P$ では Ga の半分を Al で置き換えた構造が考えられる。(第2-3図では GaP 原子層と InP 原子層が完全に分れているが、 Ga リッチな $Ga_{0.5+\delta}In_{0.5-\delta}P$ と In リッチな $Ga_{0.5-\delta}In_{0.5+\delta}P$ が交互に積層していても同様に $\langle 111 \rangle$ 方向に2倍周期ができる。TEDパターン観察では単に倍周期が存在している事がわかるだけで、完全に GaP と InP に分れているのかどうかは分からない。この問題については次章で議論する。)

ここでもう一度、第2-2図を見ていただきたい。 $\frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2}$ 及び $\frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ スポットの閃亜鉛鉱型構造に因る回折スポットに対する相対強度は $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ 、 $(Al_{0.5}Ga_{0.5})_{0.5}In_{0.5}P$ 、及び $Al_{0.5}In_{0.5}P$ ではほぼ同じである。長距離秩序構造の発生の強度は $AlGaInP$ 中 Al 組成 x にあまり依存しない事が分かる。これは、 Al と Ga の共有結合半径がほぼ同じなので長距離秩序構造の発生において Al と Ga は区別されないからなのであろう。($(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ と表されることから理解できる。) 第2-2図を詳しく見ると $\frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2}$ と $\frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ のスポット以外にも 002 と 000 の中間の 001 にもスポットが見られる。これは、 $\frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2}$ 及び $\frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $CuPt$ 長距離秩序構造が存在することによる入射電子の動力的回折効果によるものである。(001) 長距離秩序構造が実存していないことは $[110]$ 以外の方向から電子線を入射したときに 001 のところに回折スポットが現われないことから確かめられる。(第2-4図参照)

第2-4図は $[1\bar{1}0]$ から電子線を入射したTEDパターンを示す²⁾。 $[110]$ からのTEDパターンとは異なり閃亜鉛鉱型のパターンを示すばかりである。 $\frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2}$ 及び $\frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $CuPt$ 長距離秩序構造は発生していない。バルク結晶においては、 $\frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2}$ と $\frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 構造は、 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ と $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2}$ 構造と全く等価である。これらの違いは結晶の端部、つまり結晶成長の成長表面においてはじめて現われる。第2-5図に、 $\frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2}$ 及び $\frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 長距離秩序構造と $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 及び $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2}$ 長距離秩序構造の (001) 成長表面における原子の配置モデルを示す⁴⁾。左図は実際に形成される $(\frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2})$ と $(\frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ に対応し、右図は実際には形成されない $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$



第2-4図 $[1\bar{1}0]$ 方向から電子線を入射した $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の TED パターン.



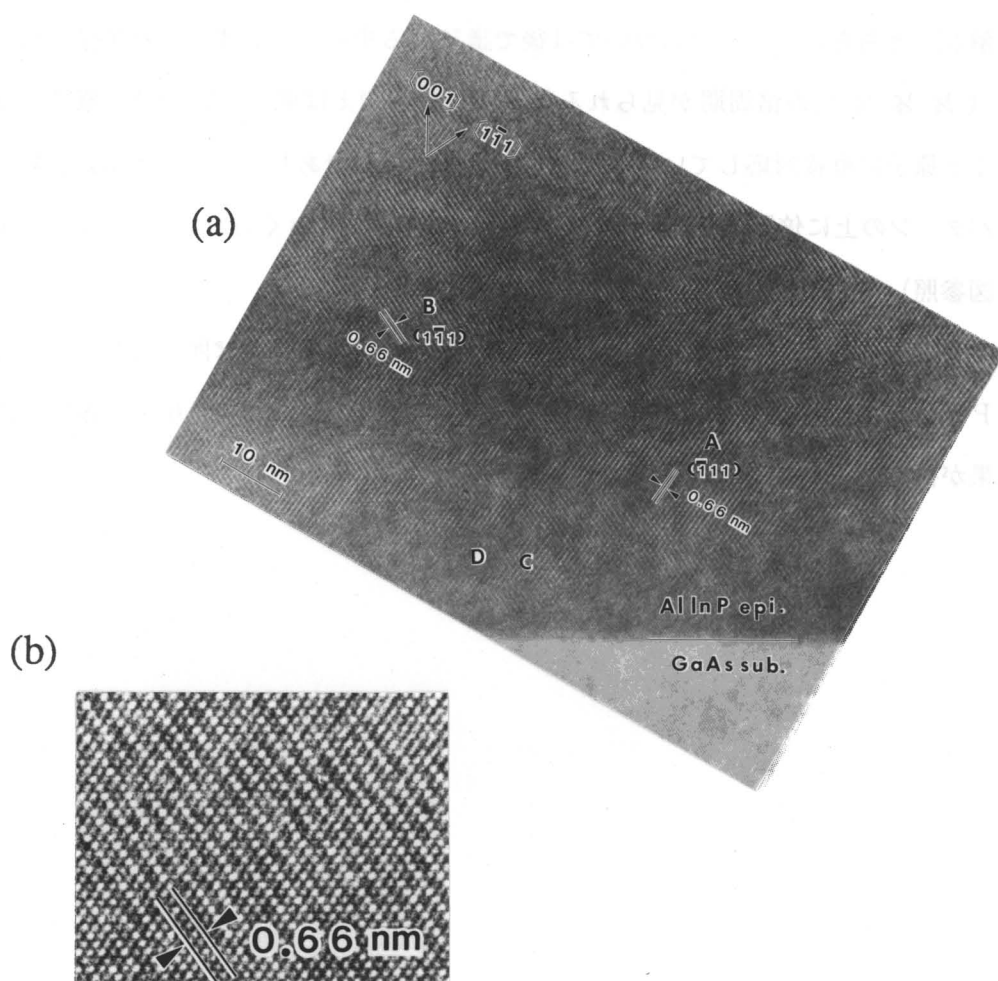
第 2 - 5 図 CuPt型長距離秩序構造の(001)成長面における原子配置モデル.

(a)は実験的に見いだされた $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$ 及び $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$ 構造,

(b)は実際には形成されない $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$ 及び $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$ 構造.

と $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \bar{\frac{1}{2}})$ に対応する。同図では、成長表面での III 族原子 (Ga 及び In)、 $1/4$ 格子分だけ下層の V 族原子 (P)、及びそれらをつなぐボンドの位置関係が示されている。Ga と In が交互に連なる構造は形成されるが、Ga もしくは In のみが連なる構造は形成されない。 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ と $\bar{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ が発生し、 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ と $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \bar{\frac{1}{2}}$ が発生しない現象はバルク結晶における熱力学的安定性の見地からのみでは説明できなく、成長表面での結晶成長機構が長距離秩序構造の発生に深くかかわっていることを示している。長距離秩序構造の発生原因については次章で詳しく議論する。

次に長距離秩序構造の空間分布について述べる。第 2-3 図から分かるように $[1 \bar{1} 1]$ に倍周期を有する $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ と $[\bar{1} 1 1]$ に倍周期を有する $(\bar{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ は同一の場所に存在しえない。第 2-6 図には、 $[1 1 0]$ 方向から電子線を入射した $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の格子像を示す³⁾。この像は第 2-2 図 c に示した $1 \bar{1} 1$ 及び $\bar{1} 1 \bar{1}$ を含むビームを用いて結像した。同図において、例えば A 及び B と示された所に $(\bar{1} 1 1)$ 及び $(1 \bar{1} 1)$ 格子面上での倍周期 (0.66 nm) が見られる。倍周期が見られる領域は層状になっており、約 5 nm の厚みを持っている。その領域は $(0 0 1)$ 面とはほぼ平行であるが、約 10 度傾いていて、 $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ 長距離秩序構造の領域と $(\bar{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ 長距離秩序構造の領域ではその方向が異なっている。この傾きは T E D パターンにおける $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ スポットと $\bar{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ スポットが $0 0 1$ 方向から約 10 度傾いている事と対応している。(第 2-2 図参照) $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ 長距離秩序構造の領域と $(\bar{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ 長距離秩序構造の領域は互いに絡み合いながらほぼエピタキシャル層全体に分布している。そして、例えば C の所では $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ と $(\bar{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ の倍周期が重なっており、また D の所では倍周期は見られない。格子像は、 10 数格子分の厚み ($10 \sim 20 \text{ nm}$) の試料を電子線が透過するときの干渉により得られるもので、必ずしも実際の結晶断面を表していない。Cu P t 長距離秩序構造が格子像に示されているように無秩序相の海の中にドメインとして存在しているのか、Cu P t 長距離秩序構造は結晶全体で発生しておりたまたま T E M 試料中で長距離秩序構造の位相がそろった所がドメインとして見えているのかを格子像だけから識別することは難しい。S T M



第2-6図 $[110]$ 方向から電子線を入射した $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の格子像。
 (b) は (a) の B 部分の拡大図, $T_g=700^\circ\text{C}$, $V/\text{III}=160$.

(Scanning Tunneling Microscope) などで結晶断面を直接観察することが望まれる。上記解釈のどちらが正しいかについては後で議論する事にする。また、格子像の解釈として $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ の倍周期が見られる領域において例えば明るい粒がGa原子に暗い粒がIn原子に直接対応していると考えるのは行き過ぎであり、単に閃亜鉛鉱型結晶の格子パターンの上に倍周期が重なった像が得られたと考えておく方がよい。(第2-6(b) 図参照)

なお、CuPt型長距離秩序構造は、著者による報告とはほぼ同じ時期にAlGaInP⁵⁻⁸⁾ 及び他の混晶半導体⁹⁻¹¹⁾ において発見、報告されており、本報告と同様な結果が得られている。

2-3 第2章のまとめ

(001) GaAs 基板結晶上に OMVPE 法を用いて成長した $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ 混晶半導体には、 $\langle 111 \rangle$ 方向に 2 倍周期を有する CuPt 型長距離秩序構造が発生し、エピタキシャル層全体に分布している。

$[1\bar{1}1]$ 及び $[\bar{1}11]$ 方向に 2 倍周期を有する $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 及び $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ CuPt 型長距離秩序構造は発生するが、 $[111]$ 及び $[11\bar{1}]$ 方向に 2 倍周期を有する $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 及び $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ CuPt 型長距離秩序構造は発生しない。

また、 $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ の混晶組成 x はこの長距離秩序構造の発生にほとんど影響せず、Al 原子と Ga 原子の置換による著しい差はない。

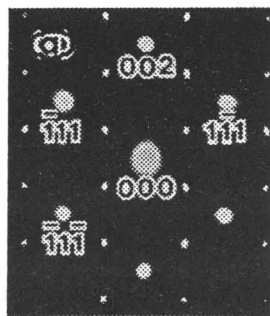
参考文献－2

- 1) O.Ueda, T.Kato, T.Matsumoto, M.Hoshino, M.Takechi, M.Ozeki, 1989秋応用物理学会
予稿集 p.251.
- 2) M.Kondow, H.Kakibayashi, and S.Minagawa, J. Cryst. Growth 88 (1988) 291 and Erratum
ibid.89 (1988) 614.
- 3) M.Kondow, H.Kakibayashi, and S.Minagawa, Phys. Rev. B 40 (1989) 1159.
- 4) M.Kondow, H.Kakibayashi, S.Minagawa, Y.Inoue, T.Nishino, and Y.Hamakawa, J. Cryst.
Growth 93 (1988) 412.
- 5) O.Ueda, M.Takikawa, J.Komeno, and I.Umebu, Jpn. J. Appl.Phys. 26 (1987) L1824.
- 6) P.Bollon, J.P.Chevallier, G.G.Martin, E.Dupont-Nivel, C.Thiebant, and J.A.Andre, Appl.
Phys. Lett. 52 (1988) 567.
- 7) A.Gomyo, T.Suzuki, and S.Iijima, Phys.Rev.Lett. 66 (1988) 2645.
- 8) S.Yasuami, C.Nozaiki, and Y.Ohba, Appl. Phys. Lett. 66 (1988) 2645.
- 9) I.J.Murgatroyd, A.G.Norman, G.R.Booker, and T.M.Kerr, *Int. Cong. on Electron
Microscopy 1986*, p.1497.
- 10) A.G.Norman, R.E.Mallard, I.J.Murgatroyd, G.R.Booker, A.H.Moore, and M.D.Scott,
Microsc.Semicond.Mater. Conf. 1987, Inst.Phys. Conf. Ser. 87 (1987) 77.
- 11) M.A.Shahid, S.Mahajan, D.E.Laughlin, and H.M.Cox, Phys.Rev. Lett. 58 (1987) 2567.

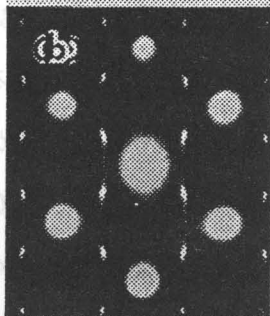
第3章 長距離秩序構造の発生原因

3-1 基板結晶の面方位と長距離秩序構造

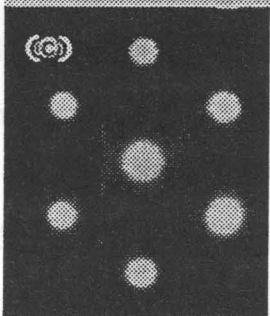
第2章で述べたとおり、長距離秩序構造の発生には成長表面での結晶成長機構が深く関係している。ここでは、基板結晶の面方位と長距離秩序構造の発生関係を調べる。第3-1図に、 (001) 面から $[110]$ 方向に傾いた面方位を有する基板結晶上に成長した $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ のTEDパターンを示す¹⁾。 (001) 面からの傾きが大きくなるにつれて長距離秩序構造によるスポットの強度は弱くなり、 10° の傾きではほぼ回折スポットは消失し、 15.8° 傾いた (511) A基板では全く長距離秩序構造が発生していない。 (001) 面からの傾きが 25.2° の (311) B、傾きが 54.7° の (111) B、そして傾きが 90° の (110) 面上に成長した $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ においても長距離秩序構造は発生しない²⁻⁴⁾。つまり、 GaInP におけるCuPt型長距離秩序構造は (001) 面近傍の面方位を有する基板を用いた場合にのみ発生する。この事実は、第2章で述べた $[110]$ 方向と $[1\bar{1}0]$ 方向における違いと並び、結晶成長の成長機構が長距離秩序構造の発生原因の少なくとも一つであることを明示している。



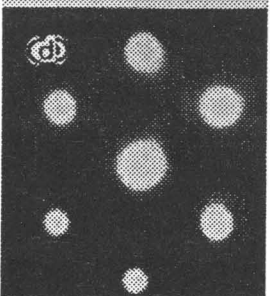
Exact (001) sub.



5° off toward [110] sub.



10° off toward [110] sub.



15.8° off toward [110] sub.
(511)A sub.

第3-1図 傾角基板上に成長したGa_{0.5}In_{0.5}PのTEDパターン.
T_g=680℃, V/III=270.

3-2 Ga_{0.7}In_{0.3}Pにおける長距離秩序構造

次に、長距離秩序構造の発生に熱力学的安定性が関与しているかどうかを調べる。

混晶半導体中に長距離秩序構造が存在する以上、無秩序構造よりも長距離秩序構造が熱力学的に安定である、つまり長距離秩序構造が最安定相であると考えるのは自然であり、少なくとも長距離秩序構造は準安定相ではある。本当に長距離秩序構造が最安定相であるならば、序論で述べたとおり混晶半導体の物理の根底が覆る事になる。

GaInPにZnを高濃度に拡散またはドーピングした場合に一度形成された長距離秩序構造が壊れるという現象が知られている⁵⁻⁷⁾。熱力学的に考えると相変化は系の自由エネルギーを下げる方向に動くので、この現象は無秩序構造の方が安定であり長距離秩序構造は最安定相ではない事を示唆していると考えられる。AlGaAs系の人工超格子でも同様にZnを高濃度に拡散またはドーピングしたとき形成された超格子構造が壊れるが、この現象は格子間位置のZnとV族空格子の複合体が結晶中を移動する事により超格子構造が壊れると説明されている^{8, 9)}。一方、このAlGaAs系超格子の崩壊と超格子の熱力学的安定性とは関係がないと言う事を示唆している実験結果も報告されている¹⁰⁾。それゆえ、これらの事実を採用してAlGaInP混晶のCuPt型長距離秩序構造が最安定相ではなく無秩序構造の方が最安定相であると結論する訳にはいかないであろう。

直接CuPt型長距離秩序構造の安定性を調べるのは難しいので、本研究では別の方向からアプローチをする。

混晶半導体中に発生する長距離秩序構造は、初期に報告されたNakayama et al.¹¹⁾、Kuan et al.¹²⁾、及びJen et al.¹³⁾のものを除いてすべてCuPt型である。そして、混晶組成はA_{0.5}B_{0.5}C (又はA_{0.5}B_{0.5}C_{0.5})のものがほとんどである。長距離秩序構造の発生が熱力学的安定性と結晶成長時の成長機構のいずれに起因していてもA_{0.5}B_{0.5}C混晶半導体中ではその組成比から、例えば(AC)₁(BC)₁構造等のA₁B₁C₂長

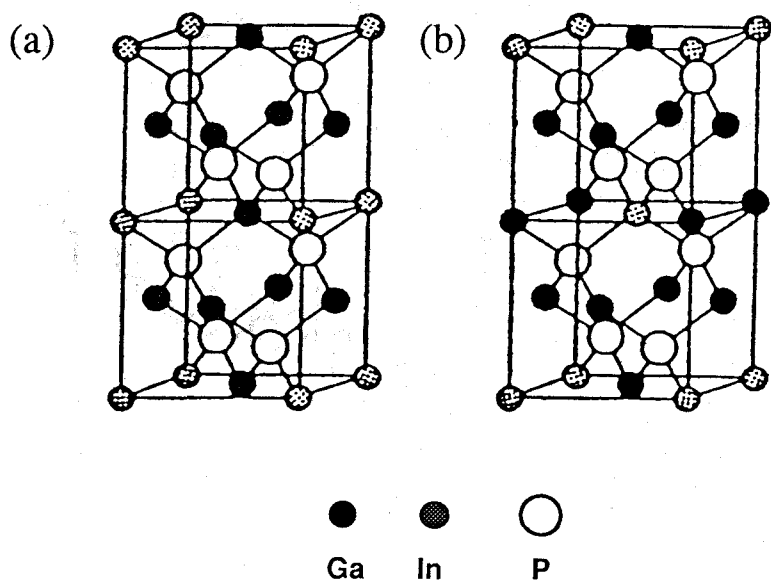
距離秩序構造の発生はありえそうである。混晶組成が $A_{0.5}B_{0.5}C$ でない場合、例えば $A_{0.7}B_{0.3}C$ では長距離秩序構造は発生するのだろうか、発生するのならばどのような構造をとるのであろうかという事は大変興味深い。

第一原理を用いた理論計算では、 $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ で発生するCuPt型長距離秩序構造に代わって $Ga_3In_1P_4$ 秩序構造が発生すると予想されている¹⁴⁾。この $Ga_3In_1P_4$ 秩序構造は、luzonite型とfamatinite型の構造をとることができる¹⁵⁾。第3-2図にluzonite型秩序構造とfamatinite型秩序構造の原子モデルを示す。famatinite構造は $\langle 210 \rangle$ 方向に3原子層のGaPと1原子層のInPが交互に積層しており、一種の超格子となっている。famatinite型長距離秩序構造が発生している場合、 $[100]$ 方向から電子線を入射したTEDパターン上にfamatinite構造に対応した回折スポットが現われる¹¹⁾。しかし、luzonite型長距離秩序構造は超格子構造ではないのでTEDパターンの観察でその存在を確かめる事はできない。

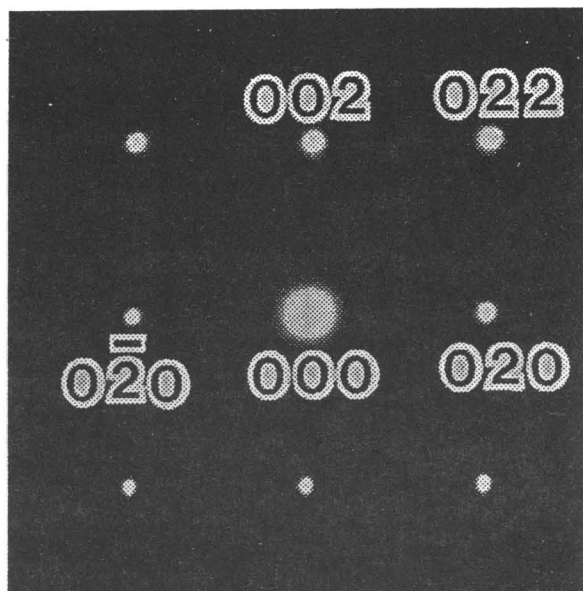
一方、長距離秩序構造の発生に熱力学的安定性が関係しておらず、結晶成長機構のみが原因で長距離秩序構造が発生するのならば、 $Ga_{0.7}In_{0.3}P$ の組成では長距離秩序構造が発生しないか、発生するとしても $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ と同じCuPt型構造であらう。

試料となる $Ga_{0.7}In_{0.3}P$ は (001) GaAsに厚膜エピされた $GaAs_{0.6}P_{0.4}$ ウエハの上にバッファ層を介さず直接 $0.7\mu m$ の厚さにエピタキシャル成長して得た。成長温度及びV/III比は、それぞれ $690^\circ C$ 、 140 であった。 $Ga_{0.7}In_{0.3}P$ エピタキシャル層の表面は、GaAsP基板から受け継いだクロスハッチパターンを有するものの鏡面であった。Ga組成 x は、 0.70 ± 0.02 と (004) X線回折により求められた。不確定性は、基準となるGaAsP基板の回折ピークが数百秒と非常に広いことに原因している。Ga組成 x については、ラマン散乱スペクトルからも $x = 0.70 \pm 0.02$ と求められた¹⁶⁾。

第3-3図に、 $[100]$ 方向から電子線を入射したTEDパターンを示す¹⁷⁾。加速電圧は $175kV$ であった。この方向からのパターンを得るために、試料を第3-4図



第 3 - 2 図 luzonite 型 (a) と famatinite 型 (b) 秩序構造の原子モデル図.



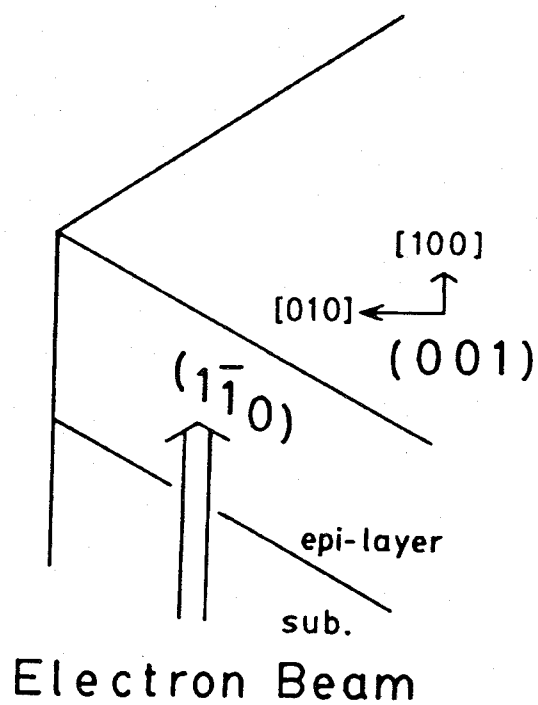
第3-3図 $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{P}$ の $[100]$ TED パターン.
 $T_g=690^\circ\text{C}$, $V/\text{III}=140$.

で示されるように配置した。楔状の試料は壁開により簡単に作成できる¹⁸⁾。TEDパターンには、閃亜鉛鉱型構造に対応する回折スポットが現われるだけである。famatinite型秩序構造は、その長軸が $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ のどの方向を向いていても $[100]$ からのTEDパターンに秩序構造によるスポットが現われると計算されている。このことから、 $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{P}$ にはfamatinite型長距離秩序構造は発生していないと結論づけられる。

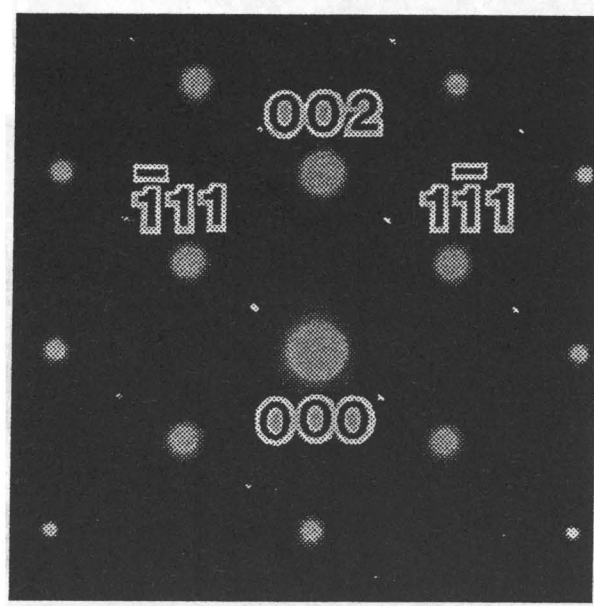
第3-5図に、 $[110]$ 方向から電子線を入射したTEDパターンを示す。試料の作成及び観察の手順は第2章で述べたものと同じである。加速電圧は分解能を上げるためにH-9000透過電子顕微鏡を用いて300kVとした。 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ と同様に $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 及び $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ に回折スポットが現われ、CuPt型長距離秩序構造が発生している。 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ の回折強度は $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ に比べると非常に弱い。(同図では見えない。)これは、TEM観察した部分のGaAsP基板表面がクロスハッチパターンの存在により $[\bar{1}10]$ 方向に少し傾いていたからだと思われる。(第3-1節で述べた $[110]$ 方向と直交する $[1\bar{1}0]$ または $[\bar{1}10]$ に方向に面方位を数度傾けた場合、長距離秩序構造による回折強度はほとんど変化しないが、 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 長距離秩序構造と $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 長距離秩序構造のうち傾けたほうの長距離秩序構造が優勢に発生すると報告されている。^{9, 10)})

第3-6図には、第3-5図のTEDパターン上の $1\bar{1}1$ 及び $\bar{1}1\bar{1}$ を含むビームを用いて結像した格子像を示す²¹⁾。 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ と比べるとコントラストはやや弱い、 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ と同様に $(\bar{1}11)$ 面上で2倍周期が見られる。そしてこの周期はエピタキシャル層のほぼ全体に広がっている。このことから、lozonite型長距離秩序構造は $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{P}$ 中でほとんど発生していないと言える。

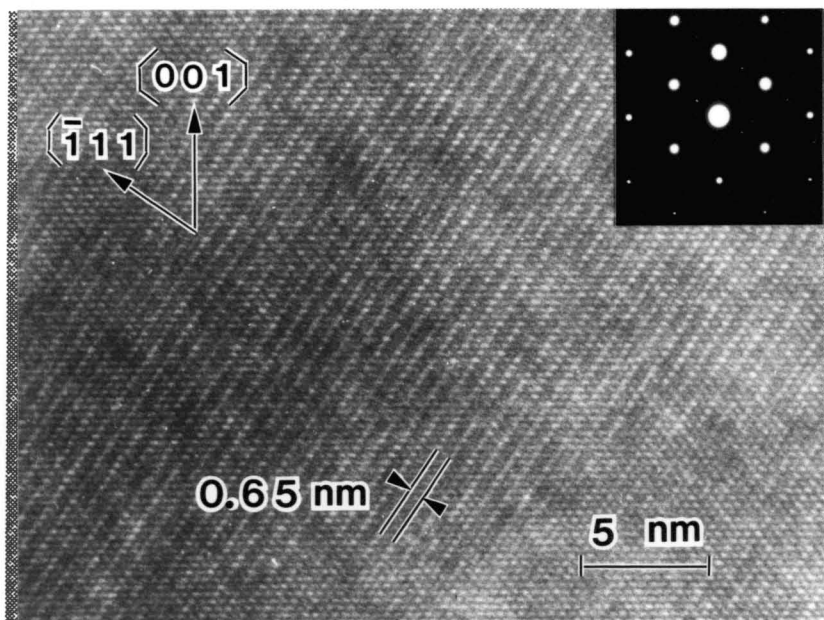
次に、 $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{P}$ 中のCuPt型長距離秩序構造の原子配置について考える。 $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{P}$ 中ではGa原子とIn原子の個数は1対1ではないので、第2-3図に示したGaPとInPが交互に積層した $(\text{GaP})_1(\text{InP})_1$ 構造がエピタキシャル層全体で発生することはない。非常に小さな $(\text{GaP})_1(\text{InP})_1$ の領域が分



第3-4図 $[100]$ TEDパターンを観察する場合の試料の配置図.



第3-5図 $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{P}$ の $[110]$ TEDパターン.
 $T_g=690^\circ\text{C}$, $V/\text{III}=140$.



第3-6図 $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{P}$ の格子像.

布しており、その重ね合わせで第3-6図ができていると考える事もできるが、TEDパターンにおいてスポットが非常に小さい事実はドメインの領域が十分大きいことを示しているので、この考えは否定される。残る可能性はGaリッチな $Ga_{0.7+\delta}In_{0.3-\delta}P$ とInPリッチな $Ga_{0.7-\delta}In_{0.3+\delta}P$ が交互に積層する $(Ga_{0.7+\delta}In_{0.3-\delta}P)_1(Ga_{0.7-\delta}In_{0.3+\delta}P)_1$ 構造である。Norman et al.はAlInAsにおいて $\delta=5\%$ の組成変動でも $\langle 111 \rangle$ 方向に倍周期は現われるとシュミレーションしており²²⁾、上記配列の可能性のある事を支持している。

この事から、逆に $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ におけるCuPt型長距離秩序構造の原子配列も完全なGaPとInPの積層ではなく、Gaリッチな $Ga_{0.5+\delta}In_{0.5-\delta}P$ とInリッチな $Ga_{0.5-\delta}In_{0.5+\delta}P$ が交互に積層していると考えるのが正しいと思われる。(ただし、どの程度GaリッチまたはInリッチなのかは分からない。) GaAs基板上に成長した $Ga_xIn_{1-x}P$ ($x \sim 0.5$)での長距離秩序構造及びバンドギャップの異常の発生は、ミスフィット転移が発生せずにエピタキシャル成長可能な範囲($0.47 < x < 0.53$)において格子不整合度、つまり混晶組成 x に依存しないが、この事はCuPt型長距離秩序構造は完全な $(GaP)_1(InP)_1$ 構造ではないとする原子配列に関する上記考えと合致している。

以上の実験結果より、GaInPにおけるCuPt型長距離秩序構造の発生はZungerのグループが予想した熱力学的安定性とは関係ないと結論できる。ただ、彼らの理論計算においても $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 以下の低温になってはじめて秩序構造が最安定相となると計算されており¹⁴⁾、 $T_g \sim 700^\circ\text{C}$ の上記結論とは直接矛盾している訳ではない。また、 $Al_1B_1C_2$ 秩序構造ではchalcopyrite型構造、CuAu-I型構造、CuPt型構造の順に安定であると計算されている²³⁾。これは、自然界に存在する3元化合物のほとんどがchalcopyrite型構造である事と良い一致を示している。

混晶半導体中で長距離秩序構造が安定相となりうると予測している理論としては他にOnda et al.のものがある²⁴⁾。この理論においても混晶半導体が熱力学的に不安定となるスピノーダル分解温度($T_c \sim 600^\circ\text{C}$)より十分低温ではじめて長距離秩序構造が安

定相となる。しかし、実際のGaInP中の長距離秩序構造は T_c よりも 100°C 以上も高温 ($T_g \sim 700^\circ\text{C}$) においても発生しており、実験結果を説明しうるものではない。

上述のとおり、長距離秩序構造が最安定相である事を支持する実験結果は何もなく、長距離秩序構造は混晶半導体が熱力学的に不安定となるスピノーダル分解温度よりも約 100°C も高温で発生する事とZnを高濃度に拡散またはドーピングした場合に一度形成された長距離秩序構造が壊れる事を考え合わせると、GaInP混晶半導体中で発生するCuPt型長距離秩序構造は熱力学的な最安定相ではないと結論してよい。

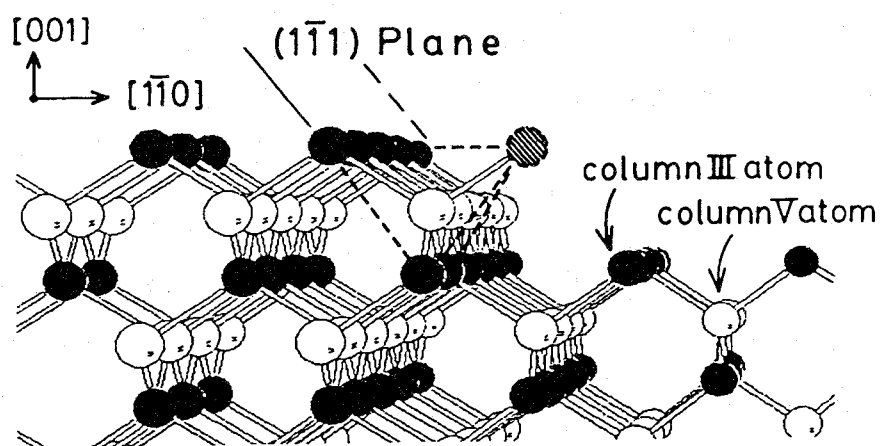
また、その発生は、長距離秩序構造が熱力学的な最安定相ではない事、長距離秩序構造の発生が (001) 面近傍の面方位を有する基板結晶を用いた場合に限られる事、及び $[110]$ 方向と $[1\bar{1}0]$ 方向との異方性を考え合わせると、熱力学的安定性は関係しておらず、結晶成長時の成長表面における成長機構が発生原因であると結論できる。

3-3 GaInPにおけるCuPt型長距離秩序構造の発生機構

この節では、どのような結晶成長機構がCuPt型長距離秩序構造を形成するか検討する。第3-1節で述べたとおり、CuPt型長距離秩序構造の発生は(001)面近傍の基板結晶を用いた場合に限られる。また、基板の面方位を $[1\bar{1}0]$ に傾けた場合 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 長距離秩序構造が、 $[\bar{1}10]$ に傾けた場合 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 長距離秩序構造が優勢に発生する^{19, 20)}。この事は(001)面上の $(1\bar{1}1)$ 面または $(\bar{1}11)$ 面ステップが長距離秩序構造の発生に重要な役割を果たしていることを示している。Pashley et al.によるSTM像の観察結果より、この $\{111\}$ ステップは2原子層、つまり1分子層ステップである事が知られている²⁵⁾。第3-7図には、 $(1\bar{1}1)$ ステップの原子モデル図を示す。

結晶成長機構による長距離秩序構造の発生モデルとしてはすでに、Suzuki et al.¹⁹⁾やAugarde et al.²⁰⁾が提案しているものがある。これらのモデルでは、長距離秩序構造は2つの過程により発生するとされている。1つは(001)面上での交互に並ぶGaとInの列の形成であり、もう1つは(001)面上で形成された秩序構造の $[001]$ 方向つまり成長方向への伝播である。両方のモデルにおいて、第1段階の(001)面でのGa列とIn列の形成はGa-PとIn-Pのボンド長の差に原因するとされている。これらのモデルではGaのとなりには必ずInがくる事になり、例えばGa_{0.4}In_{0.6}PのとなりにGaPの列は形成されないことになるので、前節で示したGa_{0.7}In_{0.3}P中の $(Ga_{0.7+\delta}In_{0.3-\delta}P)_1$ $(Ga_{0.7-\delta}In_{0.3+\delta}P)_1$ 長距離秩序構造の発生を説明することができない。

そこで、Augarde et al.のモデルを基にして新しい長距離秩序構造の発生モデルを考える。 $(1\bar{1}1)$ [あるいは $(\bar{1}11)$] 2原子層ステップは第3-7図に示すように正四面体構造を形成しながら前進して結晶成長する。Augarde et al.のモデルでは、正四面体構造の $(1\bar{1}1)$ 2原子ステップ上の3つの角をInが占めた場合、残る角には



第3-7図 $(1\bar{1}1)$ 原子ステップのモデル図.

Gaが優先的に入ると仮定している。(この仮定を仮定Aと呼ぶことにする。)この配置は成長する2原子ステップにおいてはエネルギー的に安定であるが、成長した後のバルク結晶としては最安定構造でないと考えられる。

まず始めは、ランダムな原子配置の $(1 \bar{1} 1)$ [あるいは $(\bar{1} 1 1)$]原子ステップを考える。(第3-7図参照) このステップには、確率的に底面の3つの角をすべてInが占める正四面体構造が存在する。上記仮定Aにより正四面体の残る頂点にはGaが入るので、新たに形成される $(1 \bar{1} 1)$ ステップはランダムな原子配置よりもGaリッチとなる。

新たに形成された $(1 \bar{1} 1)$ ステップは平均組成よりもGaリッチとなっているのでそのステップの平均格子定数は下層の格子定数よりも短くなってしまい、その次のステップは格子整合することができず、このままではステップが前進して結晶成長することができない。

そこで、もう1つの仮定を導入する。次のステップでは、下層の格子定数と格子整合するためにInリッチとなり、前のGaリッチなステップと合わせて平均組成となる事により格子ひずみを緩和する。(ここで、この仮定を仮定Bと呼ぶことにする。)次に形成されるステップは仮定Aにより再びGaリッチとなる。このステップでは、前のステップが既にInリッチなので仮定Aを満たす正四面体が多くなりよりGaリッチとなっている。この様にして、Gaリッチな列とInリッチな列が交互に並んだ (001) 面が形成されていく。

次の層におけるGaリッチな列とInリッチな列の形成はよりスムーズに行なわれるだろう。なぜならば、下の層は既にGaリッチな列とInリッチな列が交互に並んでいるので仮定Aを満足する正四面体構造の存在確率が高いからである。また、上の層と下の層における位相の関係は仮定Aにより自動的に保たれる。

この仮定AとBにより、 $\frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2}$ 及び $\frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ CuPt型長距離秩序構造の発生を説明する事ができる。 $\frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2}$ 及び $\frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 長距離秩序構造が発生して $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 及び $\frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2}$ 長距離秩序構造が発生しない理由は、 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 及び $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2}$ 長距離秩序構造に

対応する原子ステップは、それぞれ $(1\ 1\ 1)$ A面及び $(1\ 1\ \bar{1})$ A面であり、 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 及び $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 長距離秩序構造に対応する $\{1\ 1\ 1\}$ B面ではないので、第3-7図で示したような原子配置がとれないからである。また、3-1節で示した傾角基板上では長距離秩序構造の発生が抑制される理由は、原子ステップと原子ステップの間のテラスの間隔が狭くなり長距離秩序構造の発生の位相がそろいにくいからである。(長距離秩序構造が全く発生しない $(5\ 1\ 1)$ 面では、テラスの幅はわずかに長距離秩序構造の1周期分しかない。)

この仮定Aと仮定Bにより、 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ の任意の組成におけるCuPt型長距離秩序構造の発生を説明することができる。これらの仮定は長距離秩序構造の発生の十分条件ではあるが、必ずしも本当の発生機構であるとは限らない。しかし、仮定Aに限らずとも成長ステップにおいて特定の原子が取り込まれ易いという現象はあり得るだろうし、またその場合は格子整合の条件を無視することはできないので仮定Bの様に何らかの作用が生ずるであろう。

また、上記仮定Aでは3つのInと1つのGaで安定な正四面体構造が形成されると仮定したが、逆に3つのGaと1つのInであっても同様にCuPt型長距離秩序構造の発生は説明できる。ただ、In原子が長距離秩序構造の発生の鍵を握っていることは確かであろう。これはInの共有結合半径が他の構成原子であるAl, Ga, Pに比べてかなり大きいからである。事実、AlGaInPのラマンスペクトルにおいてIn-Pのボンドに対応するLOモードが他のものに比べて異常にブロードになっている。

(第4-7図参照)

CuPt型長距離秩序構造は、OMVPE法に限らずクロライドVPE法²⁶⁾や、超高真空のMBE法²⁷⁾、ガスソースMBE法²⁸⁾で成長した混晶半導体中でも発見されており、また混晶半導体の種類も(AI)GaInPのほか、AlInAs²²⁾, GaInAs²⁹⁾, GaInAsP²⁹⁾, GaAsSb²⁷⁾と多岐にわたっている。この事は、CuPt型長距離秩序構造の発生機構、ひいてはIII-V族混晶半導体の結晶成長機構が成長方法や混晶半導体の種類にあまり依存せず共通している事を示していると思わ

れる。

一方、液相法で成長した混晶半導体中ではC u P t 型長距離秩序構造は存在しないと報告されている^{2 6)}。この原因としては、液相法では成長速度が上述の気相法に比べて非常に速いので秩序構造が形成されるには時間が十分でない事と、気相法はV族雰囲気中で成長が行なわれるのに対して液相法ではIII族リッチの溶液中で成長が行なわれるので仮定Aで示した様な構造が形成されない事の2つが考えられる。

3-4 第3章のまとめ

CuPt型長距離秩序構造は(001)面近傍の面方位を有する基板結晶を用いた場合にのみ発生する。傾角基板の使用は長距離秩序構造の発生を抑制し、15.8度傾いた(511) A面では長距離秩序構造は発生しない。

CuPt型長距離秩序構造はGa_{0.7}In_{0.3}Pでも発生する。従って、A_{0.5}B_{0.5}Cという特定の混晶組成においてのみ発生するのではなく、A_xB_{1-x}Cの任意の組成で発生すると考える方が妥当である。

また、(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P混晶半導体に発生するCuPt型長距離秩序構造の原子配列は、Inリッチな(A_{1-x}Ga_{1-x})_{0.5-δ}In_{0.5+δ}P分子層とInプアーな(A_{1-x}Ga_{1-x})_{0.5+δ}In_{0.5-δ}P分子層が交互に積層しており、必ずしも完全に(A_{1-x}Ga_{1-x})PとInPに分かれてはいないと考えられる。

この長距離秩序構造は熱力学的な最安定相ではなく、その発生に熱力学的安定化は関係しておらず、(001)面上での(1 $\bar{1}$ 1)または($\bar{1}$ 11)原子ステップが関係した結晶成長機構が発生原因である。

A_xB_{1-x}Cの任意の組成における長距離秩序構造の発生を説明する新しいモデルを提案した。

参考文献 - 3

- 1) S.Minagawa, M.Kondow, and H.Kakibayashi, Electron. Lett. 25 (1989) 1439.
- 2) M.Kondow, H.Kakibayashi, S.Minagawa, Y.Inoue, T.Nishino, and Y.Hamakawa, J. Cryst. Growth 93 (1988) 412.
- 3) S.Minagawa and M.Kondow, Electron. Lett. 25 (1989) 758.
- 4) A.Gomyo, T.Suzuki, S.Iijima, H.Hotta, H.Fujii, S.Kawata, K.Kobayashi, Y.Ueno, and I.Hino, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L2370.
- 5) M.kondow and S.Minagawa, J. Appl. Phys. 64 (1988) 793.
- 6) A.Gomyo, T.Suzuki, K.Kobayashi, S.Kawata, I.Hino, and Yuasa, Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 673.
- 7) F.P.Dabkowski, P.Gavrilovic, K.Meehan, W.Stutis, J.E.Williams, M.A.Shahid, and S.Mahajan, Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 2142.
- 8) W.D.Laiding, N.Holonyak, Jr., M.D.Gamras, k.Hess, J.J.Coleman, P.D.Dapkaus, and J.Bardeen, Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 776.
- 9) J.A.VanVechten, J. Appl. Phys. 53 (1982) 7062.
- 10) J.Kobayashi, M.Nakajima, Y.bamba, T.Fukunaga, K.Matui, K.Ishida, H.Nakashima, and K.Ishida, Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) L385.
- 11) H.Nakayama and H. Fujita, *GaAs and Related Compound 1985*, Inst. Phys. Conf. Ser. 79 (1986) 289.
- 12) T.S.Kuan, T.F. Kuech, W.I.Wang, and E.L.Wilkie, Phys. Rev. B 54 (1985) 201.
- 13) H.R.Jen, M.J.Jou, Y.T.Cherng, and G.B.Stringfellow, J. Cryst. Growth 85 (1987), 175.
- 14) A.A.Mbaye, L.G.Ferreira and A.Zunger, Phys.Rev. Lett. 58 (1987) 49.
- 15) S.H.Wei and A.Zunger, Phys. Rev. B 39 (1989) 3279.
- 16) T.Kato, T.Matamoto, and T.Ishida, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 983.

- 17) M.Kondow, H.Kakibayashi, T.Tanaka, and S.Minagawa, Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 884.
- 18) H.Kakibayashi and F.Nagata, Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 1944.
- 19) T.Suzuki, A.Gomyo, and S.Iijima, J. Cryst. Growth 93 (1988) 389.
- 20) E.Augarde, M.Mpaskoutas, P.Bellon, J.P.Chevalier, and G.P.Martin, *Int. Cong. on Electron Microscopy 1989*.
- 21) M.Kondow, H.Kakibayashi, and S.Minagawa, *GaAs and Related Compound 1989*.
- 22) A.G.Norman, R.E.Mallard, I.J.Murgatroyd, G.R.Booker, A.H.Moore, and M.D.Scott, *Microsc.Semicond.Mater. Conf. 1987*, Inst.Phys. Conf. Ser. 87 (1987) 77.
- 23) J.E.Bernard, L.G.Ferreira, S.H.Wei, and A.Zunger, Phys.Rev B 38 (1988) 6338.
- 24) T.Onda and R.Ito, 1989秋応用物理学会 予稿集 p.252.
- 25) M.D.Pashley, K.W.Habern, W.Friday, J.M.Woodall, and P.D.Kirchner, Phys.Rev. Lett. 60 (1988) 2176.
- 26) O.Ueda, T.Kato, T.Matsumoto, M.Hoshino, M.Takechi, M.Ozeki, 1989秋応用物理学会 予稿集 p.251.
- 27) I.J.Murgatroyd, A.G.Norman, G.R.Booker, and T.M.Kerr, *Int. Cong. on Electron Microscopy 1986*, p.1497.
- 28) T.Yokotsuka, A.Takamori, Kuchiyama, T.Abe, T.Kouzaki, and M.Nakajima, 1989秋応用物理学会 予稿集 p.251.
- 29) M.A.Shahid, S.Mahajan, D.E.Laughlin, and H.M.Cox, Phys.Rev. Lett. 58 (1987) 2567.

第4章 長距離秩序構造の発生とバンドギャップの異常

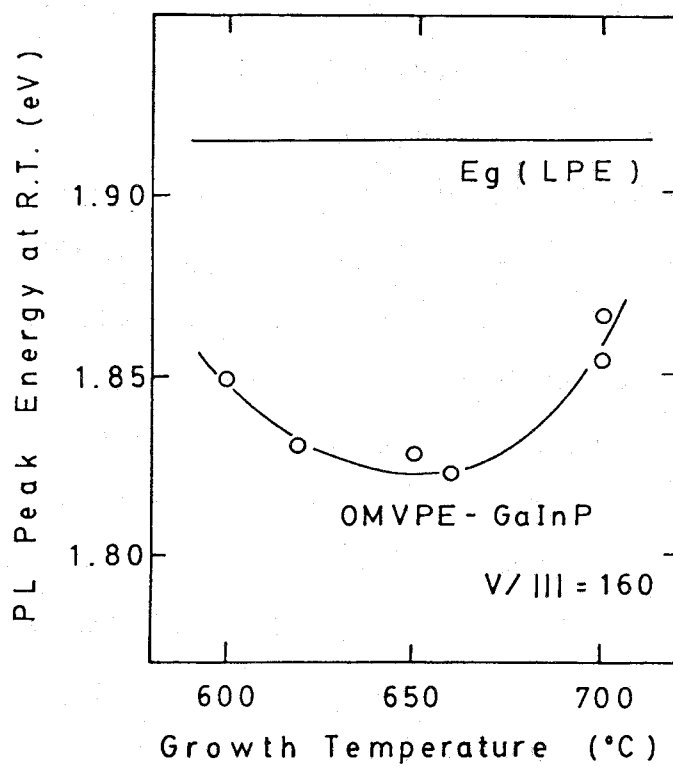
4-1 エレクトロリフレクタンス測定

この節では、OMVPE-GaInPのエネルギー帯構造におけるバンドギャップの異常について調べていく。まず、最初に本研究で用いた試料においてもフォトルミネッセンス(PL)のピークエネルギー異常が起こるかどうか確認する。

第4-1図に、成長温度とPLのピークエネルギーの関係を示す¹⁾。ピークエネルギーは、LPEで成長したものに比べて低エネルギーであり、成長温度に対してU字型の依存性を示す。この結果は、今までに報告されているのもと同様であり、本研究で用いた試料においてもPLにおける異常が発生している事が分かる。

序論でも述べたとおり、PLは発光の原理から考えても必ずしもその発光がバンド間発光、換言すればバンドギャップを表しているとはいえず、PLにおける異常は残留不純物や結晶欠陥が介在した現象である可能性もある。バンドギャップを決定するのはエネルギーと状態密度の関係であり、マクロスコピックには誘電率のエネルギー分散で決まる。通常、誘電率は吸収係数のエネルギー分散を測定して求めるが、本試料の場合、AlGaInPを透過した光も基板であるGaAsに吸収されてしまい吸収係数の測定は難しい。このような場合、反射率を測定し誘電率を求める事ができる。エレクトロリフレクタンス(Electroreflectance、以下ERと略す。)測定は、半透明電極もしくは電解液により試料表面にショットキー界面電場を与えて、それを変調することにより微分反射率のエネルギー分散を求めるものであり、反射率のエネルギー分散よりも、より明確にバンドギャップを決定できる。また、この測定は基礎帯間(バンドギャップ)以外の帯間遷移も同時に調べる事ができるので様々な半導体の電子帯構造の解析のメインツールとして用いられている。

以下、ER法によりOMVPE-GaInPのエネルギー帯構造を調べた結果を述べ



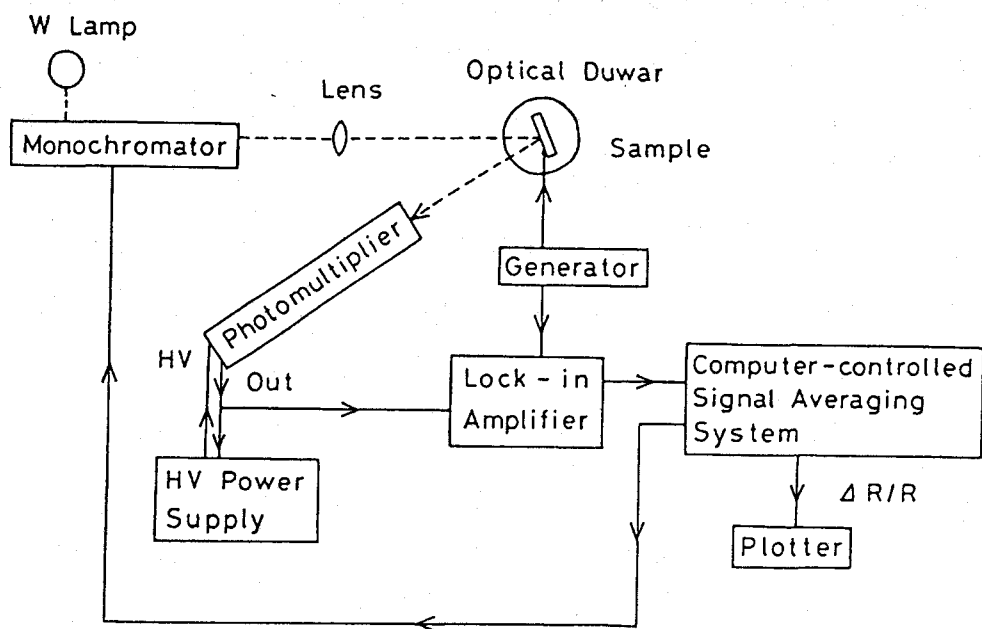
第4-1図 OMVPE-Ga_{0.5}In_{0.5}Pにおける成長温度とPLピークエネルギーの関係.

る。第4-2図に、ERの測定系を示す。タングステンランプを光源に用いSpex社製1704型回折格子分光器で分光した光を試料に入射させる。反射光を光電子増倍管(浜松、R-1508)で検出し、微分反射率成分(ΔR)をロックインアンプ(PA R EG & G 124A)で検出する。反射率Rが一定になるように光電子増倍管の高電圧にフィードバックをかける。このため、ロックインアンプからは $\Delta R/R$ に比例する出力が得られる。測定は変調周波数が1kHzで、フラットバンド変調の条件の下で行った。ER用の試料は、基板結晶の裏面にオーミック電極を作成した後、 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=4:1:1$ で30秒ほど軽くエッチしたエピタキシャル層表面に半透明のAuショットキー電極を蒸着し作製した。

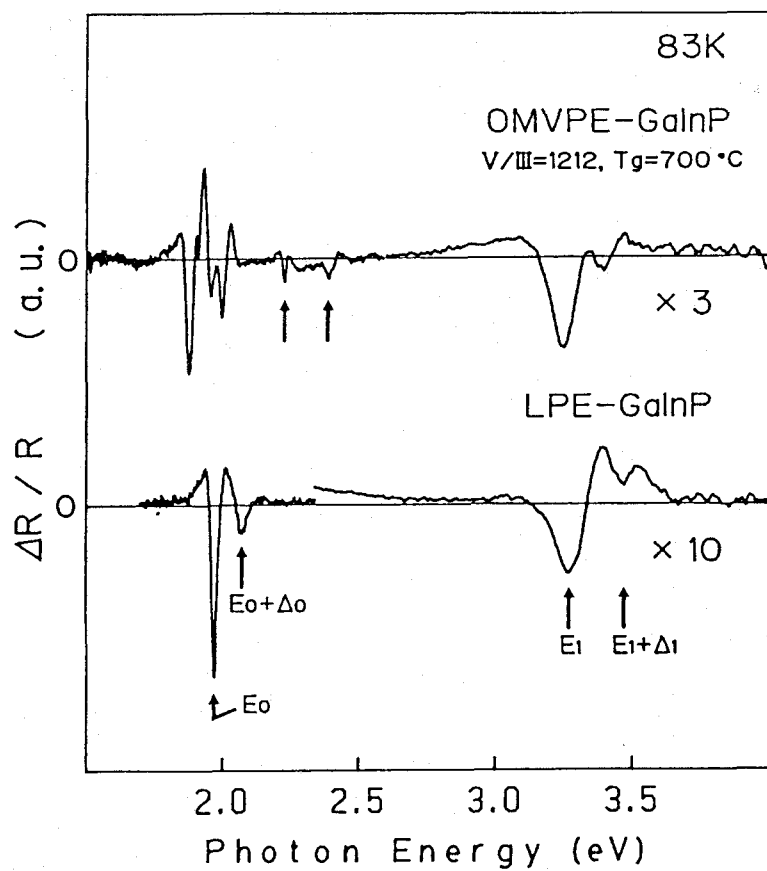
第4-3図に、OMVPE及びLPEで成長した $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の E_0 基礎帯端と E_1 ハイヤーインターバンド端の領域におけるERスペクトルを示す²⁾。LPEで成長した $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ においては、 E_0 端が1.97eV、 E_1 端が3.28eVに見られる。また、スピン軌道相互作用による価電子帯の分離に対応した信号が2.07eV ($E_0 + \Delta_0$) および3.47eV ($E_1 + \Delta_1$) で見られ、スピン軌道分離エネルギーは、 $\Delta_0 = 0.10\text{eV}$ および $\Delta_1 = 0.19\text{eV}$ である。以上の値はAlibert et al.がバルクの $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ で報告している値と良く一致している³⁾。

一方、OMVPEで成長した $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ も基本的には同様なスペクトルを示す。 E_0 端付近では、複数の信号が重なって複雑な形を示している。これは、長距離秩序性の発生により重い正孔の縮退が解けかかっている為である^{4, 5)}。縮退の解けた重い正孔のエネルギー差は数meV程度とバンドギャップの異常(>50meV)に比べて十分に小さいので、以下、エネルギー状態の分離を無視して単一の E_0 端として議論を進める。尚、縮退の解けた重い正孔のスペクトルを分離するには偏光測定を行わなければならない。第4-3図より、OMVPEで成長した $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の E_0 端はLPEのものに比べると低エネルギー側に位置しており、また E_1 端もわずかながら低エネルギー側へ移動している事が分かる。

OMVPE- $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ においては、2.2eVと2.4eVに新しい信号が見られる。



第4-2図 エレクトロリフレクタンスの測定系.



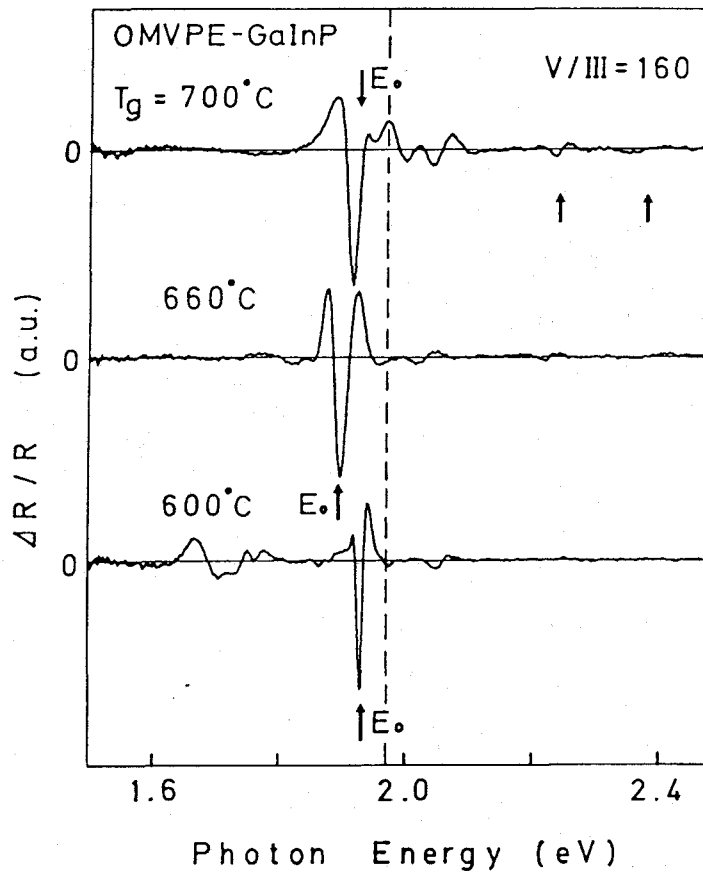
第4-3図 OMVPE法及びLPE法で成長した $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ のERスペクトル.

これらの信号は、長距離秩序構造が発生しない液相法で成長した $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ やバルクの $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ では決して現われることがなく、長距離秩序構造の発生に関係している。これらの信号に関しては第4-3節で議論する。尚、Kurtz et al. もほぼ同じ時期にエレクトロリフレクタンク測定において同様な結果を得ている⁶⁾。

第4-4図に、 $T_g=700^\circ\text{C}$ 、 660°C 、および 600°C で成長した $\text{OMVPE-Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の E_0 端付近の ER スペクトルを示す⁷⁾。 E_0 端の値は成長温度に対してU字型の依存性を示し、その値は同じ温度の PL ピークエネルギーと数 meV の範囲で一致している。また $\text{OMVPE-Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の ER スペクトルでは $\text{LPE-Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の正常な E_0 端 (1.97 eV 付近) のエネルギー領域において特別な信号は見られない。

以上の事から、フォトルミネッセンスの異常は直接バンドギャップの異常に原因しており、 E_0 端付近においては正常なバンドギャップは存在せず異常に低いバンドギャップのみが存在すると結論できる。この事は、正常なバンドギャップをもつ相中に異常に低いバンドギャップをもつ相が点在しているのではなく、バンドギャップの異常は $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ エピタキシャル層全体で起こっている事を示している。この事実から第2章で示した透過電子顕微鏡の格子像を無秩序相の海の中に CuPt 長距離秩序構造がドメインとして存在しているのではなく、長距離秩序構造が結晶全体で発生しておりたまたま TEM 試料中で長距離秩序構造の位相がそろった所がドメインとして見えていると解釈する方が良いと思われる。

尚、 600°C のスペクトルにおいて 1.7 eV 付近で見られる信号は、低温で成長した $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ において 1.6~1.8 eV の範囲にしばしば現われるもので多量の結晶欠陥に原因していると思われる。 600°C の付近の低温で成長した $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ を用いてレーザダイオードを作製すると閾値電流密度が高い、素子寿命が短い等、良い結果が得られない。従って 600°C の付近の低温で成長した $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ は、 700°C 付近の高温で成長したものと同一バンドギャップをもつが、その結晶性は劣ると思われる。



第4-4図 $T_g=700, 660$ 及び 600°C で成長した OMVPE-Ga_{0.5}In_{0.5}P の ER スペクトル. 破線は LPE-Ga_{0.5}In_{0.5}P の E_0 端の値 (1.97 eV) を示す.

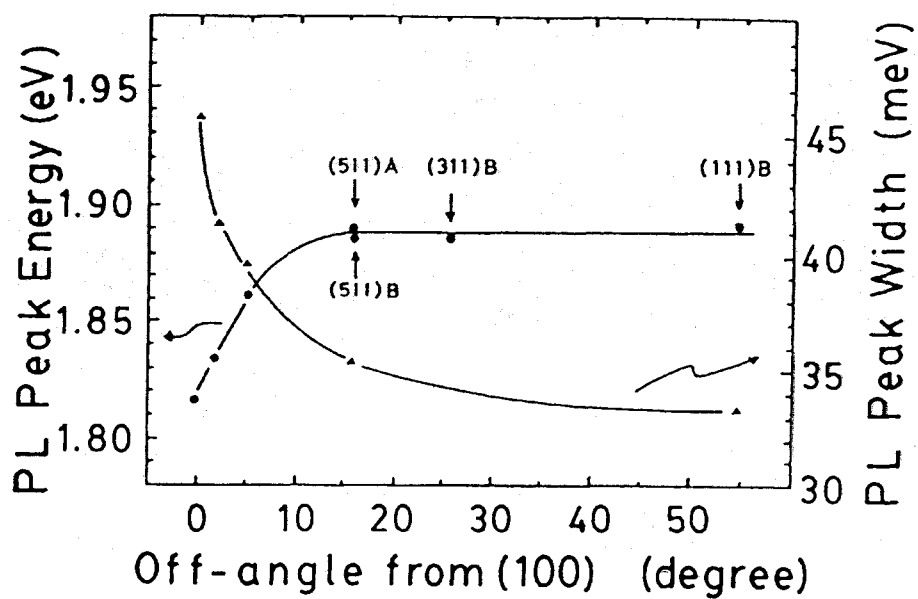
4-2 バンドギャップの異常の原因

4-2-1 長距離秩序性の影響

第4-5図に、OMVPE-Ga_{0.5}In_{0.5}Pにおける基板結晶の(001)面からの傾きとPLピークエネルギーおよび半値幅FWHMの関係を示す⁸⁾。第3-1節で示したように(001)面からの傾きが大きくなるに従って長距離秩序構造の発生の程度が弱くなり、15.8度傾いた(511)面では長距離秩序構造は発生しない。第4-5図の結果は、この事と良い相関を示している。

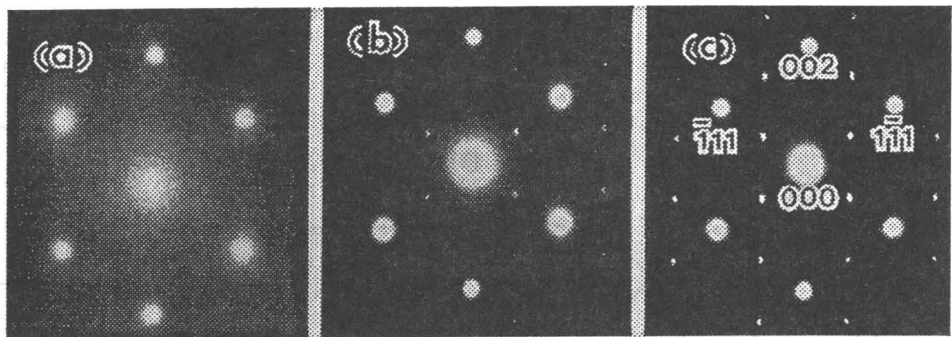
バンドギャップの異常は、長距離秩序構造が発生している試料で起こっている事は確かであるが、はたして何が直接の原因なのであろうか？この節では長距離秩序性の影響について検討する。Kurimoto et al. は長距離秩序構造、つまり超格子構造は同じ平均組成の混晶半導体に比べてバンドギャップが低くなると理論計算している⁹⁾。異常に低いバンドギャップの値は超格子のバンドギャップを表しているのだろうか？しかし、Usui et al. は、人工的に作製した(GaP)₁(InP)₁超格子のバンドギャップは同じ組成の混晶半導体とはほぼ同じであると報告している¹⁰⁾。(ただし、この報告では(GaP)₁(InP)₁超格子は<111>方向に周期をもつCuPt型ではなく<100>方向に周期をもつCuAu-I型である。)また、異常に低いバンドギャップが本当にCuPt型超格子のバンドギャップを示しているのなら、第4-1図や第4-5図に示した様にバンドギャップが連続的に変化するというのは理解しがたい。超格子のバンドギャップか、無秩序構造の(正常な)バンドギャップのうちのどちらか1つの値を示す筈である。

第4-6図に、T_g=600℃、660℃、及び700℃で成長したOMVPE-Ga_{0.5}In_{0.5}PのTEDパターンを示す¹¹⁾。700℃の試料では $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ と $\bar{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ のスポットがはっきりとしているが、660℃の試料では弱くなり[001]方向(上下方向)に伸びている。[001]方向への伸びは秩序構造のドメイン(正確には、長距離秩序構造の位相がそろっていて格子像でドメインと見える領域)の厚さが薄くなっている事を示し



第4-5図 OMVPE-Ga_{0.5}In_{0.5}Pにおける基板結晶の(100)面からの傾きとPLピークエネルギー及び半値幅の関係。

$\Delta a/a = +0.2\%$, $T_g = 680^\circ\text{C}$, $V/\text{III} = 270$.



第4-6図 $T_g=600^{\circ}\text{C}$ (a), 660°C (b) 及び 700°C (c) で成長した OMVPE- $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の $[110]$ TED パターン. $V/\text{III}=160$.

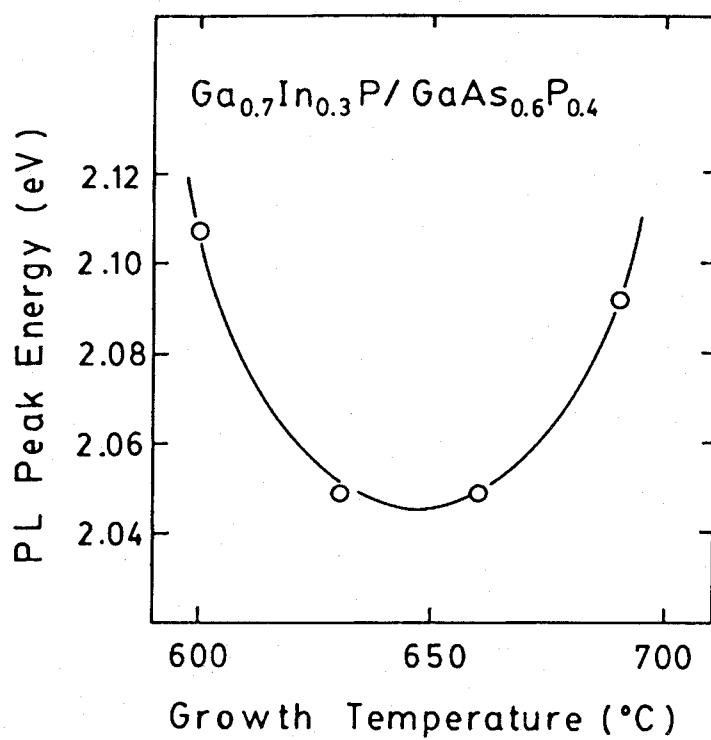
ている。600℃の試料では、スポットは上下方向に伸び、上下のスポットはつながって帯となっている。さらに左右方向にはうねりが見られる。Otsuka et al. は、このうねりは秩序構造のドメインの単原子層程度の非常に薄さに因る動的回折効果に原因するとしている¹²⁾。(うねりの他の解釈としては、格子変形による面間隔の変化に因るというものもある¹³⁾。)

以上の結果より、700℃の高温で秩序構造の発生の程度は高く、成長温度が下がるにつれてその程度は低くなる事が分かる。従って、秩序構造の発生の程度と第4-4図で示した650℃付近で最低値をとるバンドギャップの異常は直接関係がないと言える。Kurtz et al. も同様にX線回折により、バンドギャップの異常と秩序構造の程度には関係がないと報告している¹⁴⁾。

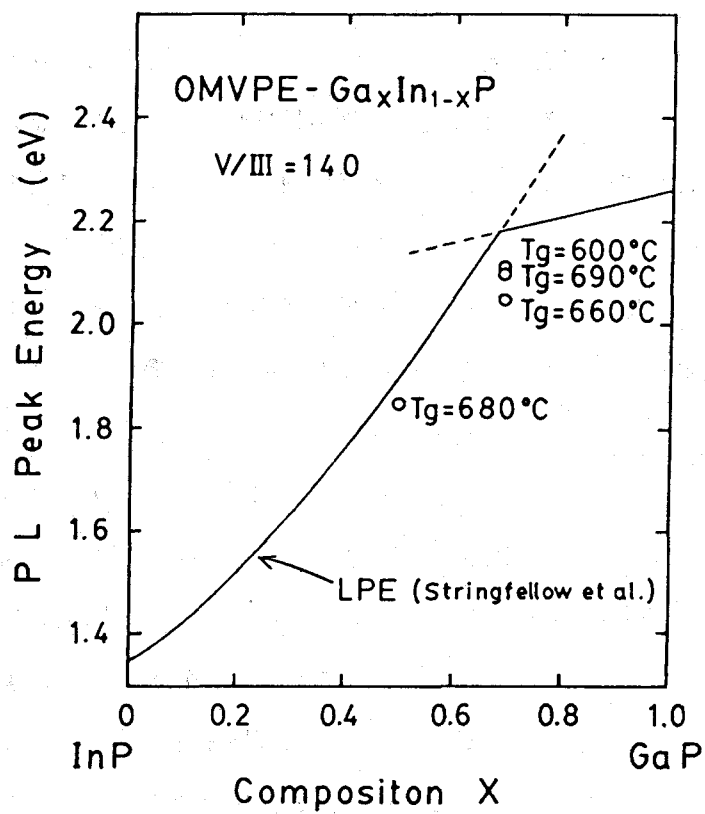
尚、成長温度が下がるにつれて秩序構造の発生の程度が低くなる理由としては、結晶成長界面における原子の移動度が低下する事が考えられる。(第4-1節の最後で述べたとおり低温で成長した $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の結晶性は良くなく、秩序構造が形成され難い事と合致すると思われる。)

第4-7図には第3-2節で述べた $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{P}$ のPLピークエネルギーと成長温度の関係を、第4-8図には $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ のPLピークエネルギーと混晶組成 x との関係を示す¹⁵⁾。 $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{P}$ においても $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ と同様、バンドギャップの異常が認められる。さらに興味深いことには、バンドギャップの低下の値は150 meVもあり、この値は $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ における値の約2倍の大きさである。 $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{P}$ における長距離秩序構造(組成変動が最大の場合でも $(\text{Ga}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{P})_1(\text{GaP})_1$ である。)の秩序性は $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ における長距離秩序構造に比べて高いとは考えられないので、バンドギャップの低下が超格子構造、つまり長距離秩序性に原因していると考えerには無理がある。

上記の実験結果より、最終的に異常に低いバンドギャップは超格子構造のバンドギャップを表しており秩序構造の程度に応じてその値が変化するという考えは否定される。ただし、完全なCuPt型 $(\text{GaP})_1(\text{InP})_1$ 超格子が無秩序構造の $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ と



第4-7図 $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{P}$ におけるPLピークエネルギーと成長温度の関係.



第4-8図 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ のPLピークエネルギーと混晶組成 x との関係.

同じバンドギャップを持つのか、Kurimoto et al. が予測するように低いバンドギャップを持つのかという問題は未解決であり、仮に低いバンドギャップを持っていたとしても OMVPE-GaInP におけるバンドギャップの異常とは別な問題である。

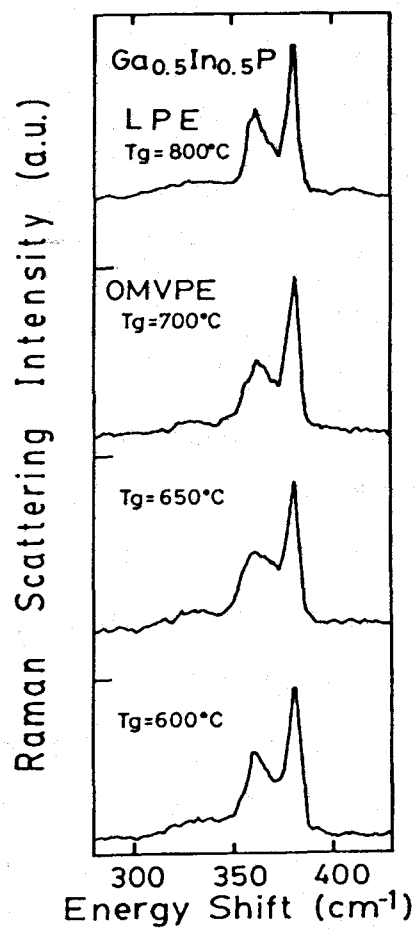
4-2-2 ボンドの変化の影響

半導体のバンドギャップを決定するのは近接する原子どうしの相互作用であり、アモルファスシリコンで見られるように長距離秩序性は必ずしも必要でない。バンドギャップの大きさは主として最近接原子間での相互作用、つまりボンドで決まるので、この節では、OMVPE-GaInP におけるバンドギャップの異常とボンドの関係を調べる。

ラマン散乱測定では、格子振動を調べる事ができる。特に、光学フォノンボンドの情報を直接反映するので、ラマン散乱測定によりボンドを調べる事が可能である。

第4-9図には、 $T_g=600^{\circ}\text{C}$ 、 650°C 、及び 700°C で成長したOMVPE-Ga_{0.5}In_{0.5}P及びLPE-Ga_{0.5}In_{0.5}Pのラマン散乱スペクトルを示す¹⁶⁾。測定は、3連の分光器を有するVarian社製Cary-82を使用した。励起光源は530.9nmのクリプトンイオンレーザであり、出力150mWのレーザ光を光学レンズで約 $100\mu\text{m}\phi$ に絞って試料表面に入射した。ラマン散乱光は光学レンズで集光され分光器に導かれた後、光電子増倍管で受光し、パーソナルコンピュータでデータ処理を行った。測定は室温、大気中で、後方散乱配置の下で行った。入射光は試料表面と約 30° の角度をもって入射させるが、半導体の屈折率は3-4と高いので試料中で入射光はほぼ垂直に入射し、侵入長($\delta \sim 0.1\mu\text{m}$)だけ侵入しほぼ 180° 後方に散乱される。測定の分解能は $2-3\text{cm}^{-1}$ である。

第4-9図において、 380cm^{-1} と 360cm^{-1} のピークはそれぞれGaPとInPのLOフォノンモードである¹⁷⁾。また、 330cm^{-1} 付近に見られるブロードな信号は、閃亜鉛鉱型構造では本来禁制であるTOモードである¹⁷⁾。同図より、GaPとInPモードのピーク位置は変わっていないが、ピークの幅、特にInPモードのピークの幅が変化していることが分かる。



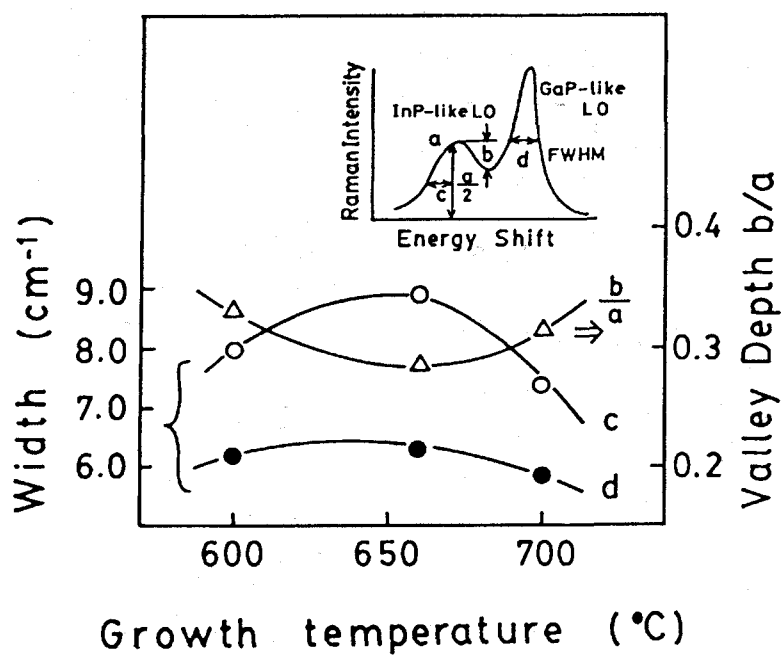
第4-9図 OMVPE法及びLPE法で成長した $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ のラマンスペクトル。

第4-10図には、成長温度とピーク幅の関係を示す。 $T_g=650^{\circ}\text{C}$ 付近でもっともブロードになる。これは、第4-1図に示したバンドギャップの異常と良い相関を示す。ラマン散乱スペクトルのピークの広がり、原子間結合（ボンド）におけるボンド長か結合角に何か変化が発生している事を意味している、バンドギャップの異常はボンドの変化に原因していると思われる。

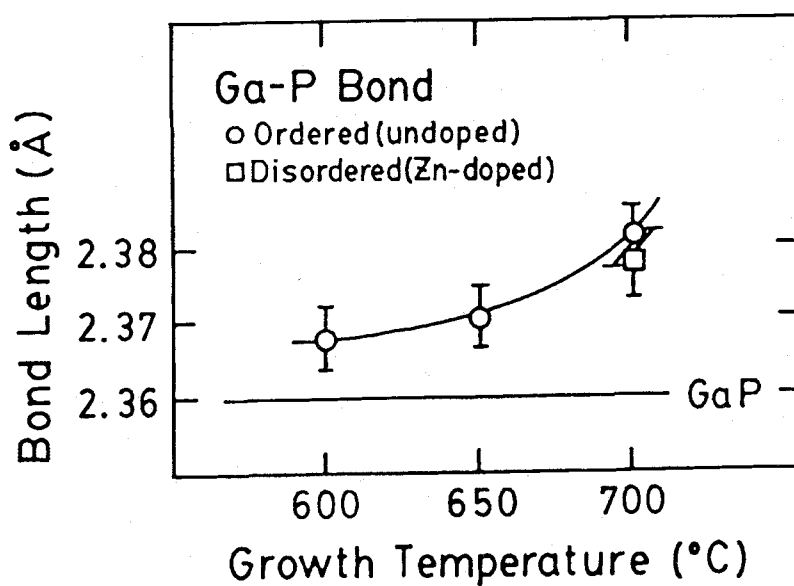
ボンドの変化をより直接的に調べるためにEXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 測定を行った。EXAFSとはX線吸収スペクトル上の吸収端付近に現われる微細構造であり、X線によって励起された内核電子が隣接する原子から出る電子と干渉する事により生じる。この微細構造をデータ解析する事により干渉を受けた隣接原子との距離を求める事ができる。測定は京都大学工学部佐々木研究室に依頼して行った。詳細は文献を参照されたい¹⁸⁾。

第4-11図には、Ga-Pのボンドの成長温度依存性を示す。 $T_g=700^{\circ}\text{C}$ では、秩序化した $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の値と無秩序化した $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の値に有意な差はなく、液相法で成長した $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の値とはほぼ同等である。しかし、成長温度が下がるにつれ秩序化した $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ のGa-Pのボンド長は徐々に短くなり、GaP結晶単体の値に近づいていく。この変化は第4-6図で示した秩序構造の発生の程度の変化とよく対応している。一方、長距離秩序構造の発生とバンドギャップの異常の直接の原因の鍵を握っているであろうIn-Pのボンドについては装置の関係から残念ながら測定できなかった。尚、EXAFSでもボンドの結合角を直接調べることはできない。

以上の結果はボンドに変化が起こっていることを明示しており、バンドギャップの異常な変化と良い相関があるので、バンドギャップの異常の直接の原因はボンドの変化であると考えるのがもっとも無理がない。このボンドの変化は、 $(1\ \bar{1}\ 1)$ または $(\bar{1}\ 1\ 1)$ 原子ステップで長距離秩序構造が形成される際に生じると考えられる。原子ステップでGaリッチ又はInリッチな列が形成されるときには原子の納まる位置は原子配置がランダムであるときの位置からずれると考えられるし、さらには成長温度が変わ



第4-10図 OMVPE-Ga_{0.5}In_{0.5}Pにおける成長温度とラマンスペクトルの線幅の関係.



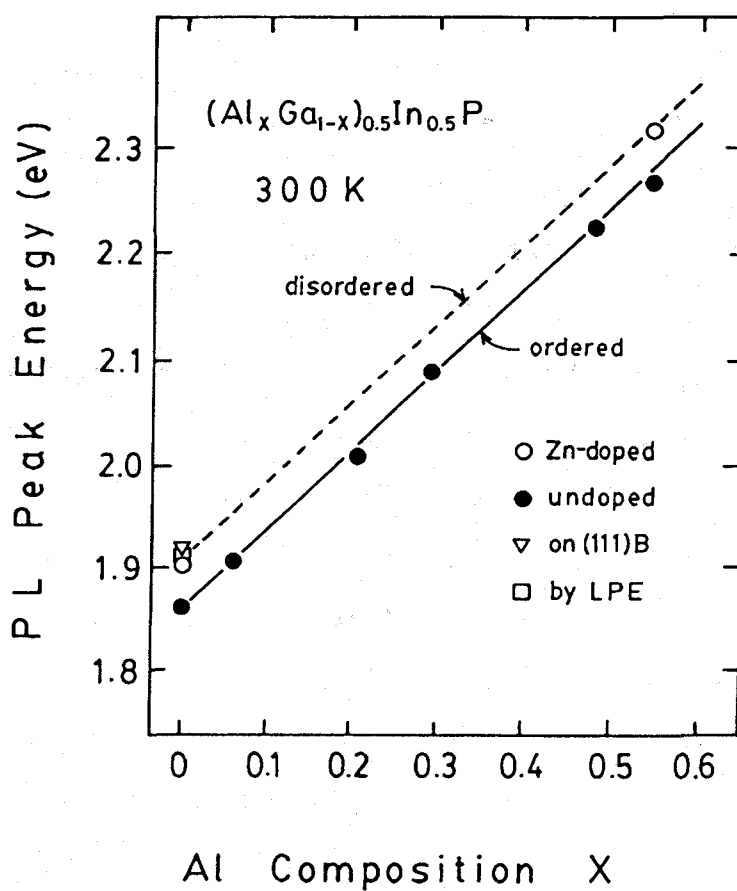
第4-11図 OMVPE-Ga_{0.5}In_{0.5}Pにおける成長温度とGa-Pボンドのボンド長の関係。

ると成長界面（ステップ）に供給される原子の成長表面での運動エネルギーが変わるのでステップの形成の様子が変化すると考えられる。（このときに、 $(Ga_{0.5+\delta}In_{0.5-\delta}P)_1$ $(Ga_{0.5-\delta}In_{0.5+\delta}P)_1$ の組成変動の値 δ も変化するかも知れない。）これらが複雑に絡み合いながらボン드가形成されてゆくので、ボンドは成長条件により変化し、さらにはバンドギャップもボンドの変化に対応して変化すると考えられる。前節で明かとなったバンドギャップの異常はエピタキシャル層全体で起こっているという事実も上記説明でうまく説明できる。

$T_g=650^\circ\text{C}$ 付近でラマン散乱のピークが広がる（バンドギャップが最も低くなる）理由はよく分かっていないが、以下のような推論は可能である。 700°C の高温では成長表面における原子の運動エネルギーが高いため、原子は規則正しく自分のサイトに収まることができ、長距離秩序構造もよく発達する。一方、 600°C の低温では成長表面における原子の運動エネルギーが低いため、うまく結晶成長することができず、多量の結晶欠陥が発生する。この多量の結晶欠陥は混晶半導体中に本来内存するボンズの歪みを緩和し、 $Ga-P$ のボンド長は GaP 結晶単体に近い値となる。（第4-9図参照）しかし、中間の 650°C 付近においては原子は規則正しく自分のサイトに収まる事もできず、また結晶欠陥によりボンズの歪みも緩和することもできないので最もボンズの変化が大きくなり、ラマン散乱のピークが広がる。

第4-12図には、 $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ の Al 組成 x とPLピークエネルギーの関係を示す¹⁹⁾。バンドギャップの異常は $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ ばかりではなく、 $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ の全組成で発生している事を示している、これは第2-2節で示した様に長距離秩序構造の発生は Al 組成に依存しない事と対応している。

以上、この節をまとめると、バンドギャップの異常は $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ のすべての組成で起こっており、長距離秩序構造が原子ステップで形成される際に生じるボンズの変化に原因すると結論できる。



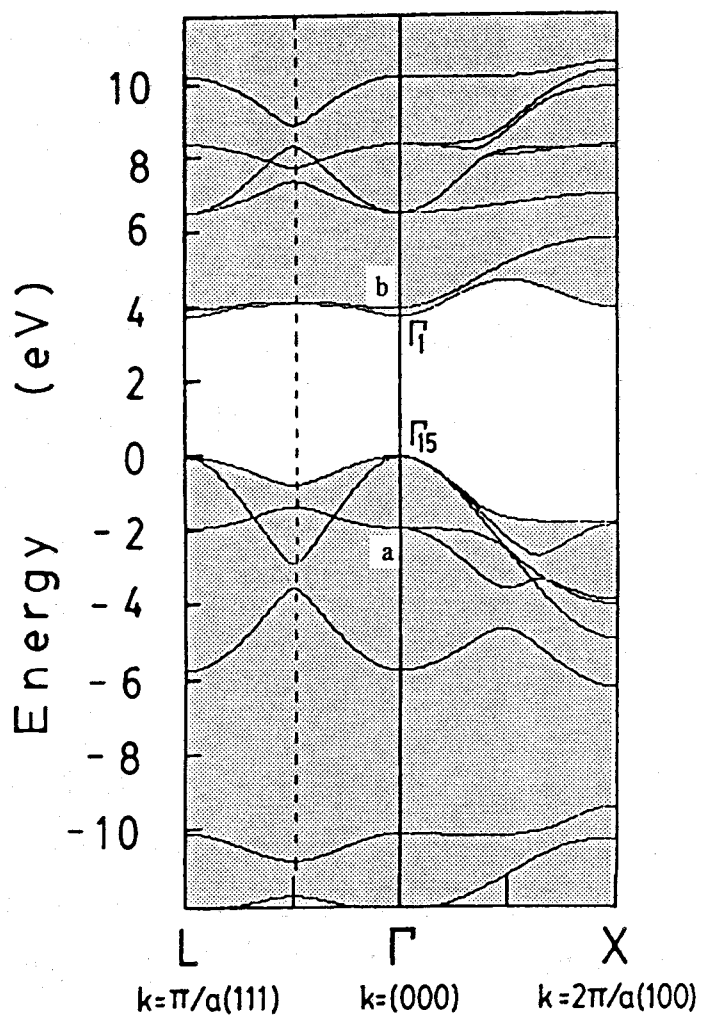
第4-12図 $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ におけるAl組成 x とPLピークエネルギーの関係。実線は長距離秩序構造が発生している試料、破線は長距離秩序構造が発生していない試料のデータを示す。

4-3 ERスペクトルと長距離秩序構造

第4-1節で述べた様に、OMVPEで成長したGa_{0.5}In_{0.5}PにおいてはERスペクトル上に2.2eVと2.4eV付近に信号が現われる。これらの信号は長距離秩序構造が発生しない液相法で成長したGa_{0.5}In_{0.5}PやバルクのGa_{0.5}In_{0.5}Pでは決して現われない。長距離秩序構造は700℃の高温で発生 の程度が高く、成長温度が下がるにつれてその程度は低くなるが、第4-4図における2.2eVと2.4eVの信号強度は長距離秩序構造の発生 の程度と良い相関がある。以上の事から、2.2eVと2.4eVの信号の起源は長距離秩序構造に関係していると考えられる。

第4-13図に、タイトバインディング法により計算したCuPt型(GaP)_i(InP)_j長距離秩序構造のエネルギー帯構造図を示す¹⁹⁾。計算では、スピン相互作用を無視し次の4つの仮定をおいた。(1)各原子は正規の閃亜鉛鉱のサイトに位置する。(2)各原子の電子軌道関数としてS、P_x、P_y及びP_zの4つを考える。(3)隣接する原子間の軌道関数の重なりは無視する。(4)最近接原子間での相互作用のみを考え、第2近接原子以遠の原子間相互作用は無視する。また、各軌道関数間の相互作用の大きさはHarrisonの理論値を用いた²⁰⁾。得られた結果は、例えば基礎帯間(バンドギャップ)が4.0eVと実際の約2倍の大きさになる等、定量的には問題がある。しかし、CuPt型長距離秩序構造のエネルギー帯構造を考える上で定性的な参考となる。第4-13図では、<111>方向の倍周期の存在によりL点がΓ点に折り返される事が分かる。また、価電子帯の頂上では折り返される準位(図中ではaと示される)はエネルギー的にかなり離れるが、伝導帯の底ではすぐ近く(図中ではbと示される)に折り返される事が分かる。

以上の考察より、2.2eVと2.4eVの信号は、伝導帯のL点からの折り返しによりできた準位に起源しており、また、これらの信号は必ずペアで現われる事から2.4eVの信号は2.2eVのスピン軌道分離に因るものであると考えられる。ただ、これらの2つの信号



第4-13図 CuPt型 (GaP)₁(InP)₁長距離秩序構造のタイト
バインディング法により計算したエネルギー帯構造図。

のエネルギー差は約0.2eVなので Γ 点におけるスピン軌道分離エネルギー ($\Delta_0=0.1\text{eV}$)とは異なるので、L点から Γ 点に折り返された擬直接遷移の準位に因るものではなく、 $k \neq 0$ でのインターバンド遷移によると思われる。

4-4 第4章のまとめ

エレクトロリフレクタンス測定の結果から、フォトルミネッセンスの異常は直接バンドギャップの異常に原因しており、 E_0 端付近においては正常なバンドギャップは存在せず異常に低いバンドギャップのみが存在すると言える。つまり、正常なバンドギャップをもつ相中に異常に低いバンドギャップをもつ相が点在しているのではなく、バンドギャップの異常は $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ エピタキシャル層全体で起こっている。

バンドギャップの異常は長距離秩序構造の発生に伴われて起こるが、その直接の原因は、長距離秩序構造が (001) 面上の $(1\bar{1}1)$ または $(\bar{1}11)$ 原子ステップで形成される際に生じるボンドの変化である。

バンドギャップの異常は長距離秩序構造の発生と同様 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の全組成で起こる。

参考文献－ 4

- 1) M.Kondow, H.Kakibayashi, and S.Minagawa, J. Cryst. Growth 88 (1988) 291 and Erratum
ibid.89 (1988) 614.
- 2) T.Nishino, Y.Inoue, Y.Hamakawa, M.Kondow, and S.Minagawa, Appl.Phys.Lett. 53
(1988) 583.
- 3) C.Alibert, G.Bordure, and A.Laugier, Surf. Sci. 37 (1971) 623.
- 4) S.Nara, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 1819.
- 5) A.Mascarenhas, S.Kurtz, A.Kibbler, and J.M.Olsen, Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 2108.
- 6) S.R.Kurtz, J.M.Olson, and A.Kibbler, Solar Cells 24 (1988) 307.
- 7) Y.Inoue, T.Nishino, Y.Hamakawa, M.Kondow, and S.Minagawa, Optoelectronics 3 (1988)
61.
- 8) S.Minagawa and M.Kondow, Electron. Lett. 25 (1989) 758.
- 9) T.Kurtimoto, N.Hamada, and A.Oshiyama, Superlattices and Microstruct.5 (1989) 171.
- 10) A.Usui and H.Sunakawa, *Solid State Devices and Materials 1988*, p.379.
- 11) M.Kondow, H.Kakibayashi, S.Minagawa, Y.Inoue, T.Nishino, and Y.Hamakawa, Appl.
Phys. Lett. 53 (1988) 2053.
- 12) N.Otsuka, Y.E.Ihm, Y.Hirotsu, J.Klem, and H.Morkoc, *Int. Conf. on MBE 1988*, p.49.
- 13) A.Gomyo, T.Suzuki, and S.Iijima, Phys.Rev.Lett. 66 (1988) 2645.
- 14) S.R.Kurtz, J.M.Olson, and A.Kibbler, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 719.
- 15) M.Kondow, H.Kakibayashi, and S.Minagawa, *GaAs and Related Compound 1989*.
- 16) M.Kondow and S.Minagawa, J. Appl. Phys. 64 (1988) 793.
- 17) M.Kondow, S.Minagawa, and S.Satoh, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 2001.
- 18) Y.Takeda, H.Oyanagi, T.Yamaguchi, T.Matsushita, T.Yao, and A.Sasaki,
Electronic Material Conference 1990.

- 19) M.Kondow, H.Kakibayashi, S.Minagawa, Y.Inoue, T.Nishino, and Y.Hamakawa, J. Cryst. Growth 93 (1988) 412.
- 20) W.A.Harrison, "Electronic Structure and the Properties of Solids", (Freeman, San-Francisco, 1980), P.48.

第5章 長距離秩序構造と可視光半導体レーザーの特性

5-1 長距離秩序構造の発生と可視光半導体レーザーの特性

長距離秩序構造が発生した結晶を用いて可視光半導体レーザーを作製した場合、バンドギャップの異常によりその分だけ波長が長くなる¹⁻³⁾。表5-1及び表5-2には、既に製品化されているHL6711G型 $0.6\mu\text{m}$ 帯可視光半導体レーザーの最大定格及び25℃における電気光学特性を示す。第3章で述べた様に長距離秩序構造は最安定相ではないが、通常の使用では半導体レーザーの動作中に秩序構造が壊れて波長が変化するという様な事もなく、動作温度50℃、光出力5mWの最大定格の条件下でも数1万時間の素子寿命を有する。長距離秩序構造が発生した結晶を用いて可視光半導体レーザーを作製しても素子特性は発振波長が少し長いことを除けば実用上特に問題となることはない。

しかし、長距離秩序構造は最安定相ではない事が分かった以上、半導体レーザーに用いる結晶中で長距離秩序構造は発生しない方が良いと思われる。また、結晶性の面から考えても長距離秩序構造が発生した結晶は発生しないものに比べて良いとはいえない。例えば、フォトルミネッセンスやラマン散乱のスペクトルにおいて長距離秩序構造が発生する結晶のスペクトルはブロードになっている。(第4-5図及び第4-9図参照)これは、第4章で考察した様にボンドの揺らぎに原因している。そして、極低温でフォトルミネッセンスを測定するとピークエネルギーと測定温度の関係に異常な振る舞いがみとめられており、この原因は長距離秩序構造の発生に関係した結晶欠陥であると考えている⁴⁾。

さらに、素子作製の歩留りを考えても長距離秩序構造は発生しない方がよい。一般に、OMVPE法では大面積のウエハ内でエピタキシャル層の組成分布を良くすることは難しいが、仮に組成分布が均一な領域が得られたとしてもその部分に成長温度分布があるとバンドギャップに分布が出てしまい発振波長のスペックを満たす素子の歩留りは低下する。(低温で成長した結晶の結晶性は良くないので実際の素子は700℃付近の高温で

表5-1 HL6711Gの最大定格

項目	単位	定格
光出力(P _o)	mV	5
逆電圧(V _R)	V	-2
動作温度(T _o)	℃	-10 ~ +50
保存温度(T _s)	℃	-40 ~ +85

表5-2 HL6711Gの25℃における電気光学特性

項目	単位	測定条件	規格		
			最小	標準	最大
—	—	—	—	—	—
光出力	mV	キンクフリー	5	—	—
発振波長	nm	P _o =5mW	—	670	680
閾値電流	mA	—	—	80	95
スロープ効率	mW/mA	$\frac{3mW}{I(5mW)-I(3mW)}$	0.4	0.6	—
ビーム拡がり角(水平)	度	P _o =5mW	—	8	—
ビーム拡がり角(垂直)	度	P _o =5mW	—	34	—
動作電圧	V	P _o =5mW	—	2.3	2.7

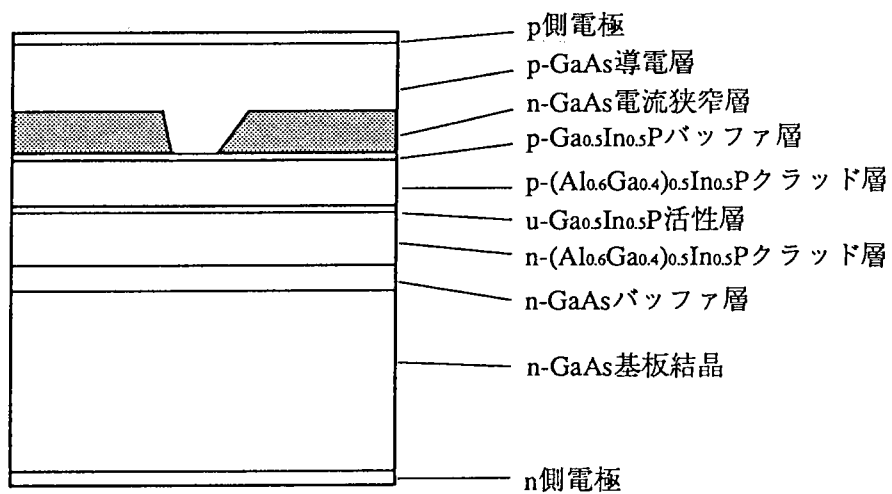
成長した結晶を用いる。この成長温度ではバンドギャップの成長温度依存性が大きい。

(第4-1図参照)

以上の考察から、可視光半導体レーザには長距離秩序構造が発生していない結晶を用いる方がよいと思われる。第3-1項で述べたように、傾角基板の使用は長距離秩序構造の発生を抑制する。そこで(511)A基板を用いて可視光半導体レーザを作製することを試みた。(長距離秩序構造が発生していない結晶を用いるとバンドギャップの異常が起こらないので発振波長を短波長化することができ、素子の応用でも大きな利点が生まれる。)

5-2 (5 1 1) A基板を用いた可視光半導体レーザの作製

作製したレーザの断面構造を第5-1図に示す。一般的な利得導波型構造である。以下、その作製手順を述べる。(5 1 1) Aの面方位を有するSiドープ-GaAs基板上に、Seドープn型GaAsバッファ層 ($n=1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $0.2 \mu\text{m}$)、Seドープn型 ($\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}$) $_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ クラッド層 ($n=1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $0.8 \mu\text{m}$)、アンドープGa $_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 活性層 ($0.07 \mu\text{m}$)、Znドープp型 ($\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}$) $_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ クラッド層 ($p=4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $0.7 \mu\text{m}$)、Znドープp型Ga $_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ バッファ層 ($p=1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $0.09 \mu\text{m}$)、Seドープn型GaAs電流狭窄層 ($n=3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $0.8 \mu\text{m}$)を順次OMVPE成長する。次にn-GaAs電流狭窄層を硫酸系エッチャントを用いてウェットエッチングし、電流通路となる $7 \mu\text{m}$ 幅のストライプを形成する。そして、Znドープp型GaAs導電層 ($p=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $2 \mu\text{m}$)を再成長させる。このダブルヘテロウエハにp側電極Cr/Au及びn側電極AuGeNi/Cr/Auを蒸着法により形成し、 $300 \mu\text{m}$ の共振器長を有するチップに劈開する。得られたチップをp側電極を下にし、SiCサブマウントを介してヒートシンクに取り付ける。最後にn側電極に配線を施し、半導体レーザ素子とする。第5-1図において、n-GaAs電流狭窄層が左右非対称になっているのは、エッチング停止面が $\{111\}$ A面であり、(5 1 1) A面は(0 0 1)面から約16度傾いている為である。



第5-1図 作製した半導体レーザの断面構造図。

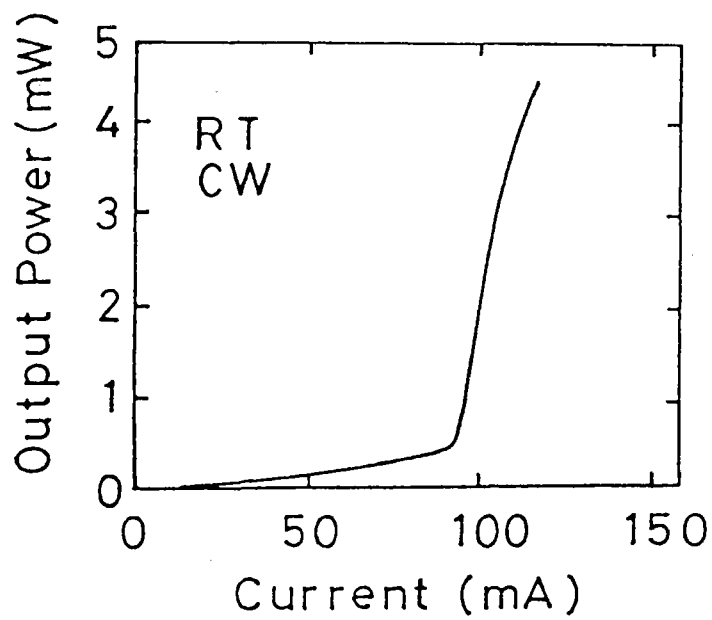
5-3 (511) A基板を用いた可視光半導体レーザの特性

第5-2図に、室温における電流-光出力特性を示す⁵⁾。閾値電流は90 mAである。これは、(001)基板を用いて同じ構造のレーザを作製したときの値とほぼ同じである。

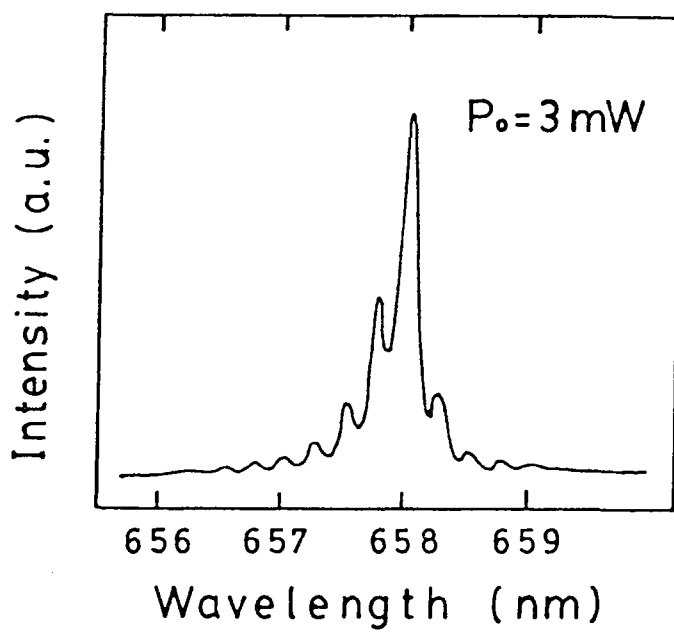
第5-3図には、発振スペクトルを示す⁵⁾。中心波長は658 nmで、予想どおり(001)基板を用いた場合よりも10-20 nm短波長になっている。この素子のGa_{0.5}In_{0.5}P活性層からのPLスペクトルのピーク波長は650 nmであり、正常なバンドギャップの値を示している。レーザ発振波長とPLピーク波長の差は、半導体レーザのCW動作による発熱の為であり、正常な値である。

第5-4図には、遠視野像を示す⁵⁾。一般に利得導波型構造では単一のピークを有するパターンを得ることは難しいが、非常にきれいな特性が得られている。また、水平方向の遠視野像もほぼ左右対称であり、n-GaAs電流狭窄層の非対称性はほとんど影響していない事が分かる。垂直及び水平方向の半値幅はそれぞれ34°と5°である。これらの値は、この素子構造において予想される値と良く一致している。

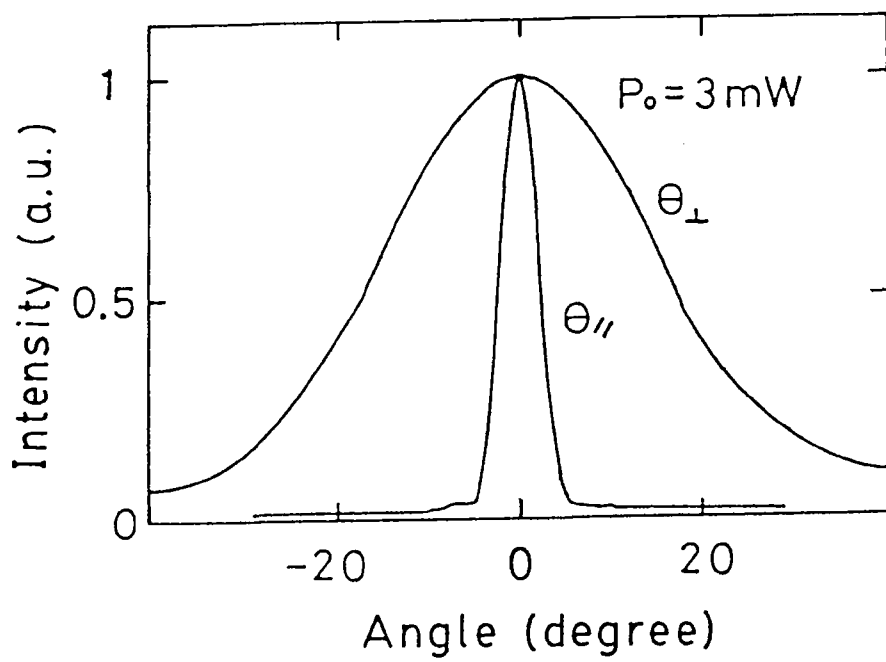
以上の様に、(511) A基板を用いて可視光半導体レーザを作製した場合、バンドギャップの異常が発生しないのでその分だけ短波長化が達成される。その他の特性も(001)基板を用いた素子と同等である。また、(511) A基板を用いると従来問題であった低い最大正孔濃度を約2倍の $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度まで上げれる事も分かっており⁶⁾、最適化を行なう事によりさらに素子特性を改善できると思われる。



第5-2図 作製した半導体レーザの電流-光出力特性.



第5－3図 作製した半導体レーザの発振スペクトル。



第 5 - 4 図 作製した半導体レーザの遠視野像.

5-4 第5章のまとめ

長距離秩序構造は最安定相ではないが、通常の使用では半導体レーザの動作中に秩序構造が壊れて波長が変化するという様な事もなく、波長が少し長いことを除けば素子特性で特に問題となることはない。

しかし、長距離秩序構造は最安定相ではない事が分かった以上、半導体レーザに用いる結晶中で長距離秩序構造は発生しない方が良いと思われる。

傾角基板の使用は長距離秩序構造の発生を抑制するので(511)A基板を用いてAlGaInP可視光半導体レーザを作製すれば、バンドギャップの異常が起こらないのでその分だけ発振波長を短波長化できる。さらに、最適化によりその他の素子特性も改善することができると思われる。

参考文献－5

- 1) M.Ikeda, Y.Mori, H.Soto, K.Kaneko, and N.Watanabe, Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 1027.
- 2) K.Kobayashi, S.Kawata, A.Gomyo, I.Hino, and T.Suzuki, Electron. Lett. 21 (1985) 931.
- 3) M.Ishikawa, Y.Ohba, H.Sugawara, M.Yamamoto, and T.Nakanishi, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 207.
- 4) M.Kondow, S.Minagawa, Y.Inoue, T.Nishino, and Y.Hamakawa, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 1760.
- 5) S.Minagawa, T.Tanaka, and M.Kondow, Electron. Lett. 25 (1989) 925.
- 6) S.Minagawa and M.Kondow, Electron. Lett. 25 (1989) 413.

第6章 結論

(001) 基板結晶上にOMVPE法を用いて成長した $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 混晶半導体には、 $[1\bar{1}1]$ 及び $[\bar{1}11]$ 方向に2倍周期を有する $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$ 及び $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$ CuPt型長距離秩序構造が発生し、エピタキシャル層全体に分布している。原子配列は、Inリッチな $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5-\delta}\text{In}_{0.5+\delta}\text{P}$ 分子層とInプアーな $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5+\delta}\text{In}_{0.5-\delta}\text{P}$ 分子層が交互に積層していると考えられ、必ずしも完全に $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{P}$ と InP に分かれてはいない。また、Al原子とGa原子の置換による著しい差はなく、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の混晶組成 x は長距離秩序構造の発生にほとんど影響しない。

このCuPt型長距離秩序構造は熱力学的な最安定相ではなく、長距離秩序構造の発生は(001)面上での $(1\bar{1}1)$ または $(\bar{1}11)$ 原子ステップが関係した結晶成長機構に原因している。 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ の任意の組成における長距離秩序構造の発生を説明する新しいモデルを提案した。

長距離秩序構造の発生に伴ってバンドギャップの異常が生じるが、長距離秩序構造が原子ステップで形成される際に生じるボンドの変化がこのバンドギャップの異常の原因である。故に、バンドギャップの異常は長距離秩序構造の発生と同様 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 全組成で起こる。

傾角基板の使用は長距離秩序構造の発生を抑制する。(511) A基板を用いて AlGaInP 可視光半導体レーザを作製すれば、バンドギャップの異常が起こらないので10～20 nm 発振波長を短波長化できる。さらに、最適化によりその他の素子特性も改善することができると考えられる。

謝 辞

本論文をまとめるに当たり、終始暖かい御指導、御助言を賜りました大阪大学基礎工学部浜川圭弘教授、難波進教授、蒲生健次教授、小林猛教授、末田正教授、山本錠彦教授に心からの謝意を表します。

本研究の過程で直接御指導、御助言いただきました日立製作所中央研究所皆川重量博士、神戸大学工学部西野種夫教授に心から感謝します。

E X A F S 測定をして頂ました京都大学工学部佐々木昭夫教授、京都大学工学部竹田美和講師、電子技術総合研究所大柳宏之博士に深く感謝します。

有意義な御討論、御助言を賜りました愛媛大学工学部白方祥博士、大阪市立大学工学部中山正昭博士、山梨大学工学部加藤孝正博士に深く感謝します。

また、共同実験者の柿林博司博士、井上陽二氏に感謝いたします。さらに、本研究の過程で御世話になった方々に心よりの謝意を表します。

本研究に関する発表

投稿論文

"Raman scattering from AlGaInP"

M.Kondow, S.Minagawa, and S.Satoh
Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 2001.

"Ordered structure in OMVPE-grown Ga_{0.5}In_{0.5}P"

M.Kondow, H.Kakibayashi, and S.Minagawa
J. Cryst. Growth 88 (1988) 291 and Erratum *ibid.*89 (1988) 614.

"Study on photoluminescence and Raman scattering of GaInP and AlInP grown by organometallic vapor-phase epitaxy"

M.kondow and S.Minagawa
J. Appl. Phys. 64 (1988) 793.

"Electroreflectance of Ga_{0.5}In_{0.5}P alloys grown by organometallic vapor phase epitaxy"

Y.Inoue, T.Nishino, Y.Hamakawa, M.Kondow, and S.Minagawa
Optoelectronics 3 (1988) 61.

"Crystalline and electronic energy structure of OMVPE-grown AlGaInP/GaAs"

M.Kondow, H.Kakibayashi, S.Minagawa, Y.Inoue, T.Nishino, and Y.Hamakawa
J. Cryst. Growth 93 (1988) 412.

"Electroreflectance study of ordered Ga_{0.5}In_{0.5}P alloys grown on GaAs by organometallic vapor phase epitaxy"

T.Nishino, Y.Inoue, Y.Hamakawa, M.Kondow, and S.Minagawa
Appl.Phys.Lett. 53 (1988) 583.

"Influence of growth temperature on cystalline structure in Ga_{0.5}In_{0.5}P grown by organometallic vapor phase epitaxy"

M.Kondow, H.Kakibayashi, S.Minagawa, Y.Inoue, T.Nishino, and Y.Hamakawa
Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 2053.

"Zinc-doping of (511)A layers of $(\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ grown by atmospheric metalorganic vapour phase epitaxy"

S.Minagawa and M.Kondow

Electron. Lett. 25 (1989) 413.

"Anomalous temperature dependence of the ordered $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ photoluminescence spectrum"

M.Kondow, S.Minagawa, Y.Inoue, T.Nishino, and Y.Hamakawa

Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 1760.

"Dependence of photoluminescence peak energy of MOVPE-grown AlGaInP on substrate orientation"

S.Minagawa and M.Kondow

Electron. Lett. 25 (1989) 758.

"Atomic arrangement of spontaneously ordered $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}$ "

M.Kondow, H.Kakibayashi, and S.Minagawa

Phys. Rev. B 40 (1989) 1159.

"Ordered structure in $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{P}$ alloy"

M.Kondow, H.Kakibayashi, T.Tanaka, and S.Minagawa

Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 884.

"Room-temperature continuous-wave operation of short-wavelength $\text{GaInP}/\text{AlGaInP}$ laser grown on (511)A GaAs substrate by metalorganic vapour phase epitaxy"

S.Minagawa, T.Tanaka, and M.Kondow

Electron. Lett. 25 (1989) 925.

"Disappearance of long-range ordering in $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ with tilting of substrate from (100) to (511)A"

S.Minagawa, M.Kondow, and H.Kakibayashi

Electron. Lett. 25 (1989) 1439.

"Ordered structure in the OMVPE-grown $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{P}$ alloy"

M.Kondow, H.Kakibayashi, and S.Minagawa

Inst. Phys. Conf. Ser. No 106 (1990) 93.

"Effect of substrate orientatiuon on Zn-doping of AlGaInP grown by atmospheric organometallic vapor phase epitaxy"

S.Minagawa and M.Kondow

J. Electron. Mater. 19 (1990) 597.

国際会議

The 4th International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, Hakone, 1988

"Crystalline and electronic energy structure of OMVPE-grown AlGaInP/GaAs"

M.Kondow, H.Kakibayashi, S.Minagawa, Y.Inoue, T.Nishino, and Y.Hamakawa

The 1989 Electronic Materials Conference, Boston, 1989

"Effect of substrate orientation on Zn-doping of AlGaInP grown by atmospheric OMVPE"

S.Minagawa and K.Kondow

The 16th International Symposium on Gallium-Arsenide and Related Compounds, Karuizawa, 1989

"Ordered structure in the OMVPE-grown $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{P}$ alloy"

M.Kondow, H.Kakibayashi, and S.Minagawa

The 1990 SPIE's International Conference on Modulation Spectroscopy, San-Diego, 1990

"Characterization of OMVPE-grown AlGaInP by optical spectroscopy"

S.Minagawa and K.Kondow

The 1990 Electronic Materials Conference, Santa Barbara, 1990 (Invited Paper)

"Ordering and bandgap shrinkage in AlGaInP alloy semiconductor"

M.Kondow, S.Minagawa, and H.Kakibayashi

