OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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（$Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$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（0 0 1）面上での（1 $\bar{1}$ 1）または（$\bar{1}$ 1 1）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（$Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$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　（５１１）Ａ基板を用いた可視光半導体レーザの作製. 68
5－3　（５１１）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枢に入り込んでいる。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混晶半導体が用いられている。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様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 a.l.[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（PH_3）、水素希釈の２０％アルシン（AsH_3）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（H_2Se）を使用した。成長温度（Ｔｇ）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（$N_D-N_A=1-3\times10^{18}cm^{-3}$）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（$Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$（$0\leqq x\leqq 1$）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０．７μm及び０．４μmである。本研究にはＧａＡｓ基板とほぼ格子整合した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中では特に取り上げない事にする。

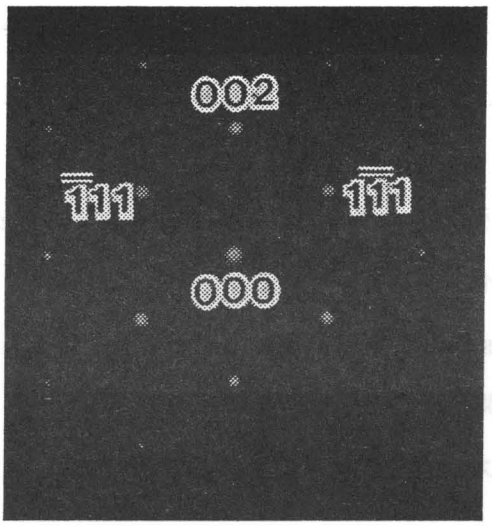
２－２　ＡｌＧａＩｎＰ混晶半導体中の長距離秩序構造

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１７５ｋＶから３００ｋＶ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２００ｋＶ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１０nmから２０nmの厚さに薄膜化して得た。

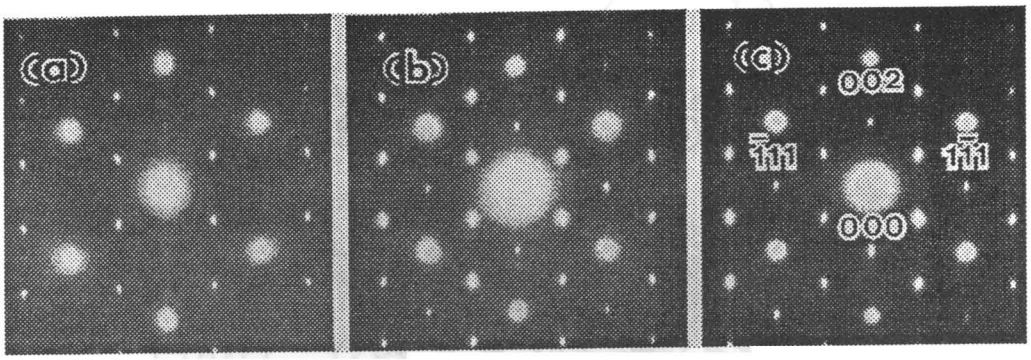
第２－１図にＧａＡｓ結晶に［１１０］方向から電子線を入射したときに得られるＴＥＤパターンを示す。閃亜鉛鉱型結晶構造に対応して０００、$1\bar{1}1$、$\bar{1}11$、００２などのところに回折スポットが現われる。ＬＰＥで成長した$Ga_{0.5}In_{0.5}P$も同様な閃亜鉛鉱のＴＥＤパターンを示し、長距離秩序構造は発生していない[1)]。

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 $\frac{1}{2}\ \bar{\frac{1}{2}}\ \frac{1}{2}$ や、$\bar{1}11$と０００の間の $\bar{\frac{1}{2}}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ 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、$(\frac{1}{2}\ \bar{\frac{1}{2}}\ \frac{1}{2})$及び$(\bar{\frac{1}{2}}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ＣｕＰｔ型長距離秩序構造が発生している事を示している。

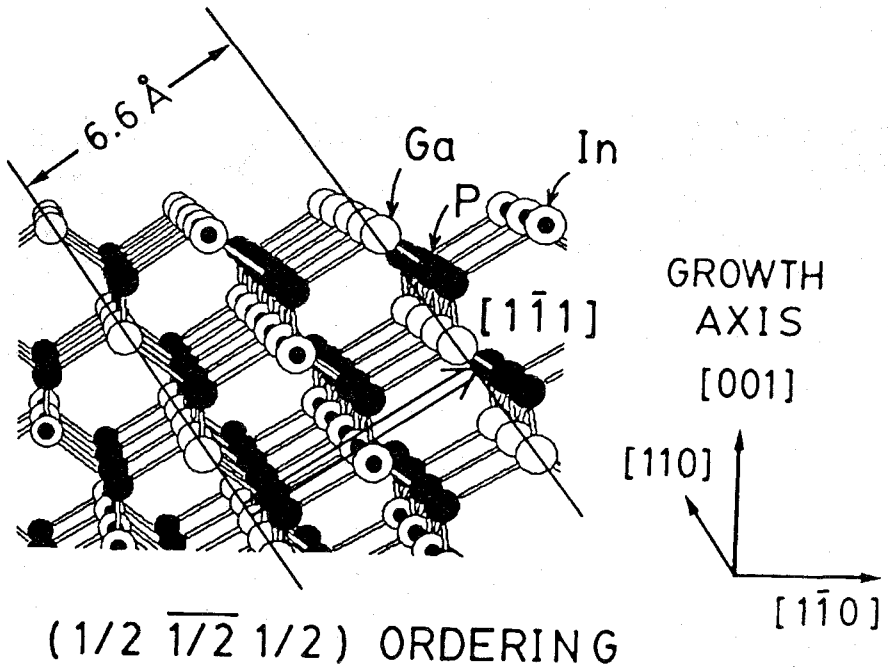
２倍周期の原子配列を$Ga_{0.5}In_{0.5}P$結晶について考えればＧａＰとＩｎＰの原子層が<１１１>方向に交互に積層した構造がまず考えられる。第２－３図には、この原子配列のモデル図を示す[2)]。$Al_{0.5}In_{0.5}P$においてはこのモデルでＧａをＡｌ



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）：$Ga_{0.5}In_{0.5}P$,
（ｂ）：$(Al_{0.5}Ga_{0.5})_{0.5}In_{0.5}P$,
（ｃ）：$Al_{0.5}In_{0.5}P$,
Tg=700℃,　V/III=160～180.

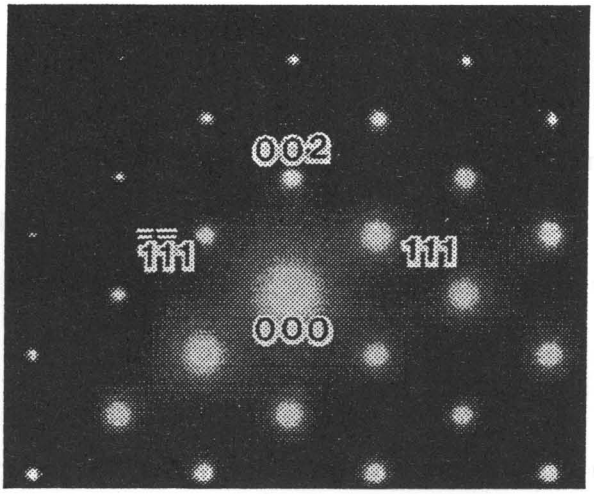


第２－３図　$Ga_{0.5}In_{0.5}P$に対するＣｕＰｔ型長距離秩序構造の原子配列モデル図.

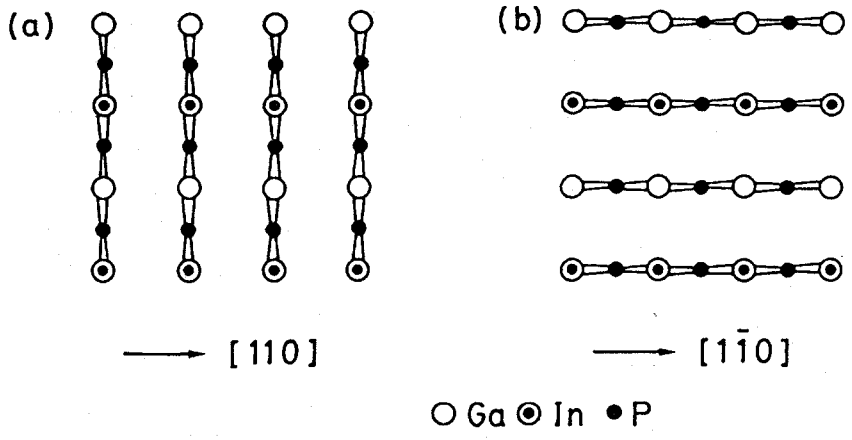
で置き換えた構造が、また（$Al_{0.5}Ga_{0.5}$）$_{0.5}In_{0.5}P$ではGaの半分をAlで置き換えた構造が考えられる。（第2－3図ではGaP原子層とInP原子層が完全に分れているが、Gaリッチな$Ga_{0.5+\delta}In_{0.5-\delta}P$とInリッチな$Ga_{0.5-\delta}In_{0.5+\delta}P$が交互に積層していても同様に＜111＞方向に2倍周期ができる。TEDパターン観察では単に倍周期が存在している事がわかるだけで、完全にGaPとInPに分れているのかどうかは分からない。この問題については次章で議論する。）

ここでもう一度、第2－2図を見ていただきたい。½ $\bar{½}$ ½ 及び $\bar{½}$ ½ ½ 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も理解できる。） 第2－2図を詳しく見ると ½ $\bar{½}$ ½ と $\bar{½}$ ½ ½ 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、½ $\bar{½}$ ½ 及び $\bar{½}$ ½ ½ 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学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。½ $\bar{½}$ ½ 及び $\bar{½}$ ½ ½ 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、½ $\bar{½}$ ½ と $\bar{½}$ ½ ½ 構造は、½ ½ ½ と ½ ½ $\bar{½}$ 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、½ $\bar{½}$ ½ 及び $\bar{½}$ ½ ½ 長距離秩序構造と ½ ½ ½ 及び ½ ½ $\bar{½}$ 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（½ $\bar{½}$ ½）と（$\bar{½}$ ½ ½）に対応し、右図は実際には形成されない（½ ½ ½）



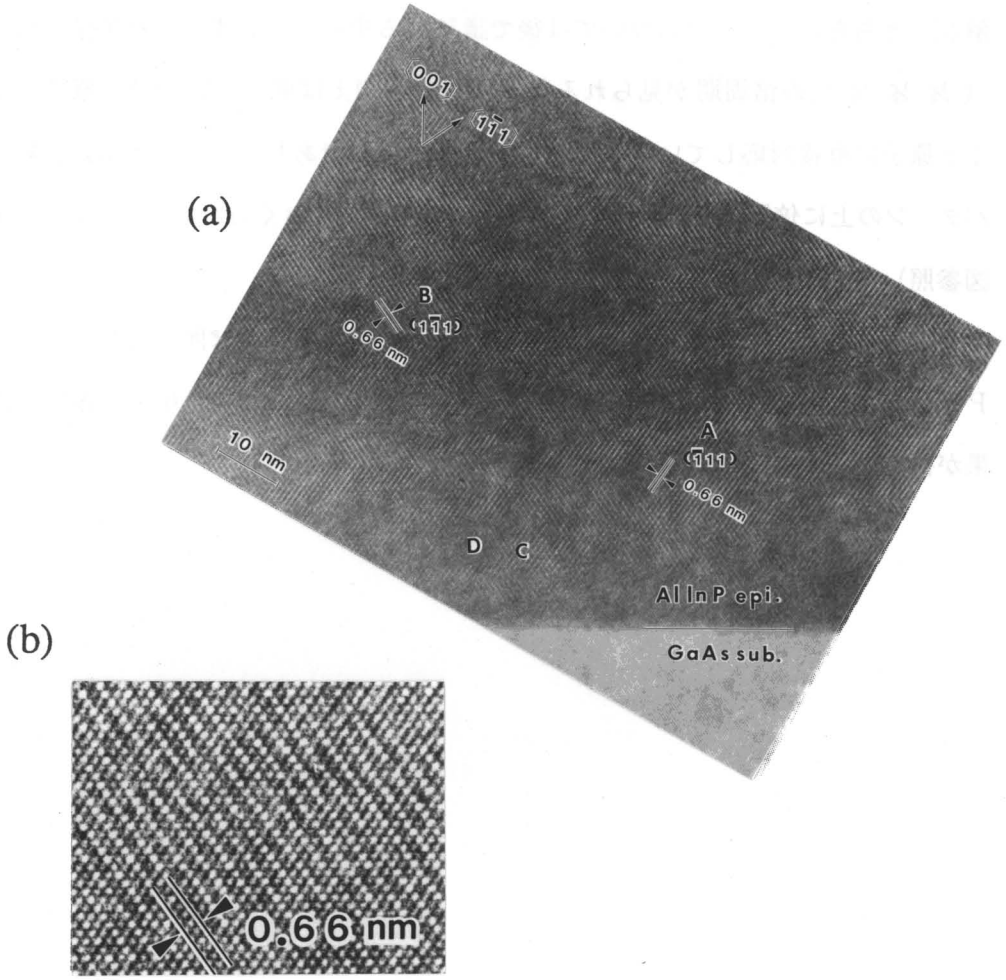
第２－４図　［$1\bar{1}0$］方向から電子線を入射した$Ga_{0.5}In_{0.5}P$のＴＥＤパターン.



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 ½ $\bar{½}$ ½ 及び $\bar{½}$ ½ ½ 構造,
(b)は実際には形成されない ½ ½ ½ 及び ½ ½ $\bar{½}$ 構造.

と（½ ½ $\bar{½}$）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。½ $\bar{½}$ ½と $\bar{½}$ ½ ½が発生し、½ ½ ½ と½ ½ $\bar{½}$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（½ $\bar{½}$ ½）と［$\bar{1}$ 1 1］に倍周期を有する（$\bar{½}$ ½ ½）は同一の場所に存在しえない。第２－６図には、［１１０］方向から電子線を入射した$Al_{0.5}In_{0.5}P$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（０．６６ｎｍ）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５ｎｍの厚みを持っている。その領域は（００１）面とほぼ平行であるが、約１０度傾いていて、（½ $\bar{½}$ ½）長距離秩序構造の領域と（$\bar{½}$ ½ ½）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ＴＥＤパターンにおける ½ $\bar{½}$ ½スポットと $\bar{½}$ ½ ½ スポットが００１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）（½ $\bar{½}$ ½）長距離秩序構造の領域と（$\bar{½}$ ½ ½）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（½ $\bar{½}$ ½）と（$\bar{½}$ ½ ½）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（１０～２０ｎｍ）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。ＣｕＰｔ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、ＣｕＰｔ長距離秩序構造は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のかを格子像だけから識別することは難しい。ＳＴＭ



第２－６図　［１１０］方向から電子線を入射した$Al_{0.5}In_{0.5}P$の格子像.
（ｂ）は（ａ）のＢ部分の拡大図,　Tg=700℃,　V/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（½ $\bar{1}$/2 ½）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、著者による報告とほぼ同じ時期にＡｌＧａＩｎＰ[5-8]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、＜１１１＞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［$\bar{1}$ １ １］方向に２倍周期を有する½ $\bar{½}$ ½ 及び $\bar{½}$ ½ ½ CuPt型長距離秩序構造は発生するが、［１ １ １］及び［１ １ $\bar{1}$］方向に２倍周期を有する½ ½ ½及び ½ ½ $\bar{½}$ 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.Nozaki, 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.

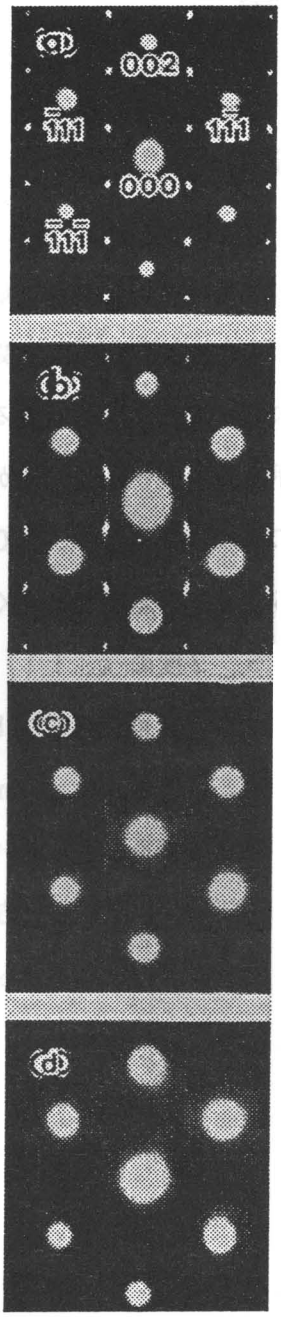
10) A.G.Norman, R.E.Mallard, I.J.Murgatroyd, G.R.Booker, A.H.Moore, and M.D.Scott, *Microsc.Semicond.Mater. Conf. 1987*, Inst.Phys. Conf. Ser. 87 (1987) 77.

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$Ga_{0.5}In_{0.5}P$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度の傾きではほぼ回折スポットは消失し、１５．８度傾いた（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度の（３１１）Ｂ、傾きが５４．７度の（１１１）Ｂ、そして傾きが９０度の（１１０）面上に成長した$Ga_{0.5}In_{0.5}P$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事を明示している。



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.
Tg=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に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$AB_{0.5}C_{0.5}$）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$A_1B_1C_2$長

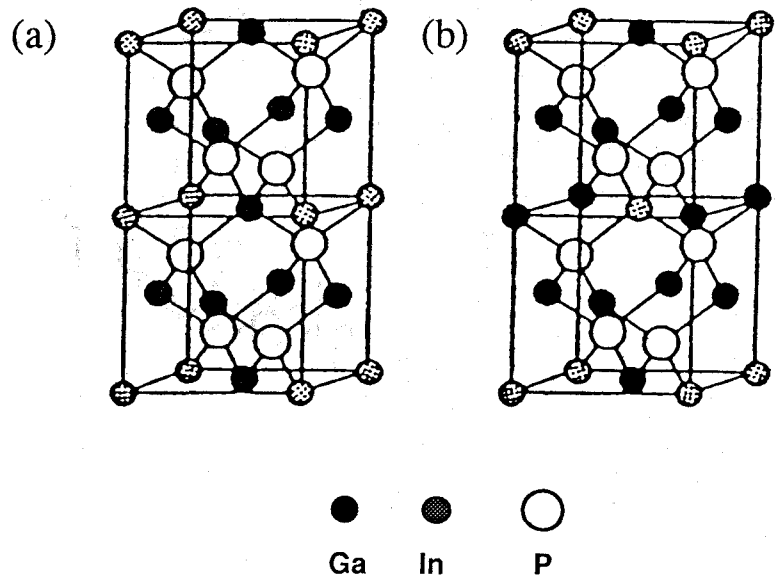
距離秩序構造の発生はありえそうである。混晶組成が$A_{0.5}B_{0.5}C$でない場合、例えば$A_{0.7}B_{0.3}C$では長距離秩序構造は発生するのかだろうか、発生するのならばどのような構造をとるのであろうかという事は大変興味深い。

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＜２１０＞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。

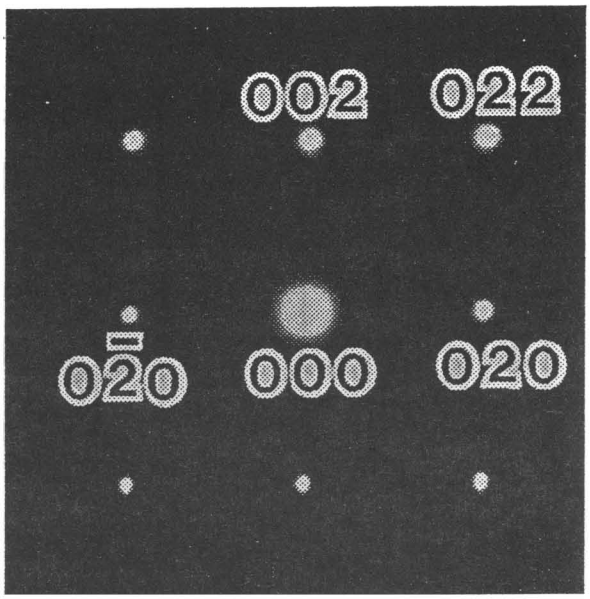
一方、長距離秩序構造の発生に熱力学的安定性が関係しておらず、結晶成長機構のみが原因で長距離秩序構造が発生するのならば、$Ga_{0.7}In_{0.3}P$の組成では長距離秩序構造が発生しないか、発生するとしても$Ga_{0.5}In_{0.5}P$と同じＣｕＰｔ型構造であろう。

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０．７μm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℃、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±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.



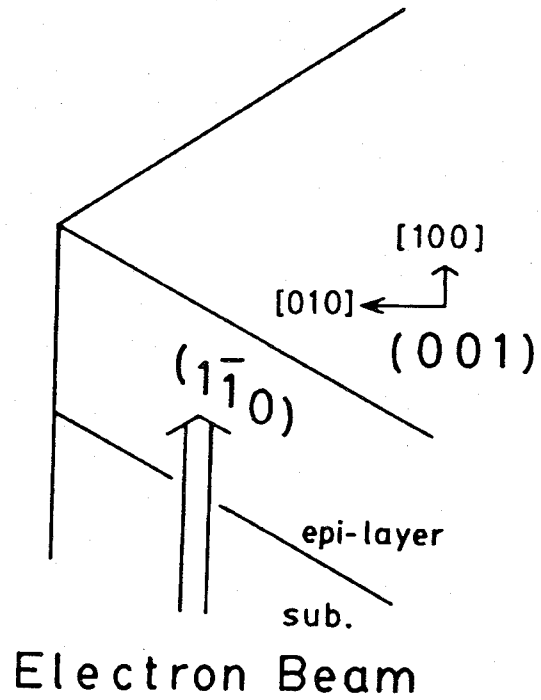
第３－３図　$Ga_{0.7}In_{0.3}P$の［１００］ＴＥＤパターン.
Tg=690℃,　V/III=140.

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。この事から、$Ga_{0.7}In_{0.3}P$にはfamatinite型長距離秩序構造は発生してないと結論づけられる。

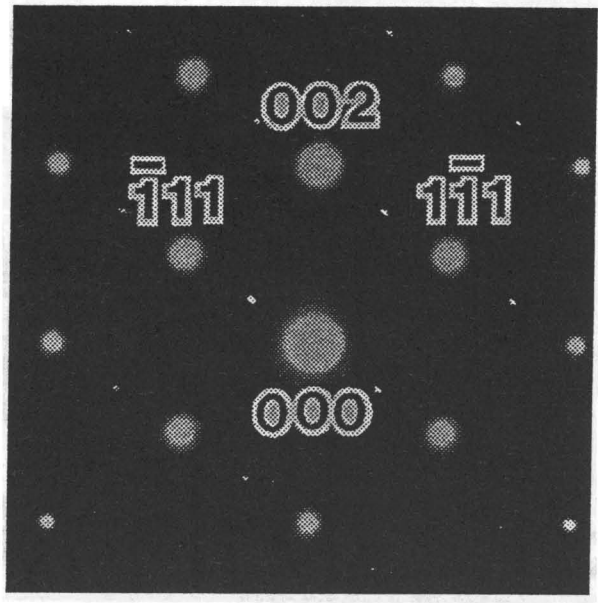
第３－５図に、［１１０］方向から電子線を入射したＴＥＤパターンを示す。試料の作成及び観察の手順は第２章で述べたものと同じである。加速電圧は分解能を上げるためにH-9000透過電子顕微鏡を用いて３００kVとした。$Ga_{0.5}In_{0.5}P$と同様に$\frac{1}{2}\ \bar{\frac{1}{2}}\ \frac{1}{2}$及び$\bar{\frac{1}{2}}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$に回折スポットが現われ、ＣｕＰｔ型長距離秩序構造が発生している。$\frac{1}{2}\ \bar{\frac{1}{2}}\ \frac{1}{2}$の回折強度は$\bar{\frac{1}{2}}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$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}\ \bar{\frac{1}{2}}\ \frac{1}{2}$長距離秩序構造と$\bar{\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}$を含むビームを用いて結像した格子像を示す[21]。$Ga_{0.5}In_{0.5}P$と比べるとコントラストはやや弱いが、$Ga_{0.5}In_{0.5}P$と同様に（$\bar{1}$１１）面上で２倍周期が見られる。そしてこの周期はエピタキシャル層のほぼ全体に広がっている。この事から、lozonite型長距離秩序構造は$Ga_{0.7}In_{0.3}P$中でほとんど発生していないと言える。

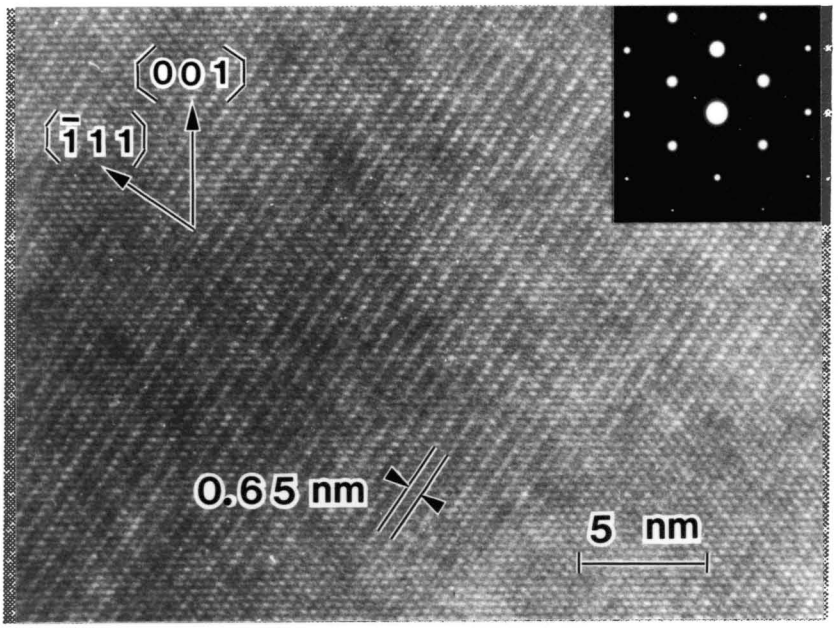
次に、$Ga_{0.7}In_{0.3}P$中のＣｕＰｔ型長距離秩序構造の原子配置について考える。$Ga_{0.7}In_{0.3}P$中ではＧａ原子とＩｎ原子の個数は１対１ではないので、第２－３図に示したＧａＰとＩｎＰが交互に積層した$(GaP)_1(InP)_1$構造がエピタキシャル層全体で発生することはない。非常に小さな$(GaP)_1(InP)_1$の領域が分



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　Ｇａ$_{0.7}$Ｉｎ$_{0.3}$Ｐの［１１０］ＴＥＤパターン.
Tg=690℃,　V/III=140.



第３－６図　$Ga_{0.7}In_{0.3}P$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δ＝５％の組成変動でも＜１１１＞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]、上記配列の可能性が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～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２００～３００℃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]、Tg～700℃の上記結論とは直接矛盾している訳ではない。また、$A_1B_1C_2$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（Tc～６００℃）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Tcよりも１００℃以上も高温（Tg～７００℃）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℃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。

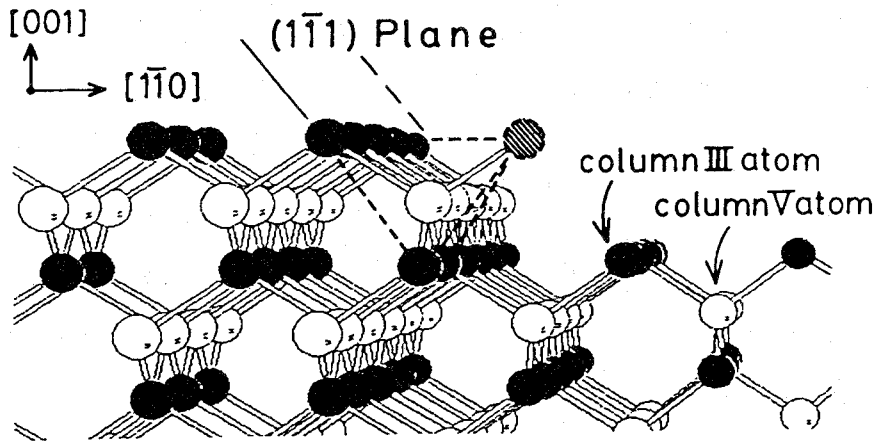
また、その発生は、長距離秩序構造が熱力学的な最安定相ではない事、長距離秩序構造の発生が（００１）面近傍の面方位を有する基板結晶を用いた場合に限られる事、及び［１１０］方向と［$1\bar{1}0$］方向との異方性を考え合わせると、熱力学的安定性は関係しておらず、結晶成長時の成長表面における成長機構が発生原因であると結論できる。

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、どの様な結晶成長機構が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}$０］に傾けた場合 ½ ½ ½ 長距離秩序構造が、［$\bar{1}$１０］に傾けた場合 ½ ½ ½長距離秩序構造が優勢に発生する[19, 20]。この事は（００１）面上の（１$\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、½ $\bar{½}$ ½及び$\bar{½}$ ½ ½ CuPt型長距離秩序構造の発生を説明する事ができる。½ $\bar{½}$ ½及び$\bar{½}$ ½ ½ 長距離秩序構造が発生して½ ½ ½ 及び½ ½ $\bar{½}$ 長距離秩序構造が発生しない理由は、½ ½ ½ 及び ½ ½ $\bar{½}$長距離秩序構造に

対応する原子ステップは、それぞれ（１１１）Ａ面及び（１１$\bar{1}$）Ａ面であり、½ $\bar{½}$ ½及び$\bar{½}$ ½ ½長距離秩序構造に対応する｛１１１｝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（５１１）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、$Ga_xIn_{1-x}P$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(Ａｌ)ＧａＩｎＰのほかに、ＡｌＩｎＡｓ[22]，ＧａＩｎＡｓ[29]，ＧａＩｎＡｓＰ[29]，ＧａＡｓＳｂ[27]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ＣｕＰｔ型長距離秩序構造は存在しないと報告されている[26]。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$(Al_xGa_{1-x})_{0.5-\delta}In_{0.5+\delta}P$分子層とＩｎプアーな$(Al_xGa_{1-x})_{0.5+\delta}In_{0.5-\delta}P$分子層が交互に積層しており、必ずしも完全に$(Al_xGa_{1-x})P$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$(\bar{1}\ 1\ 1)$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.Matumoto, 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

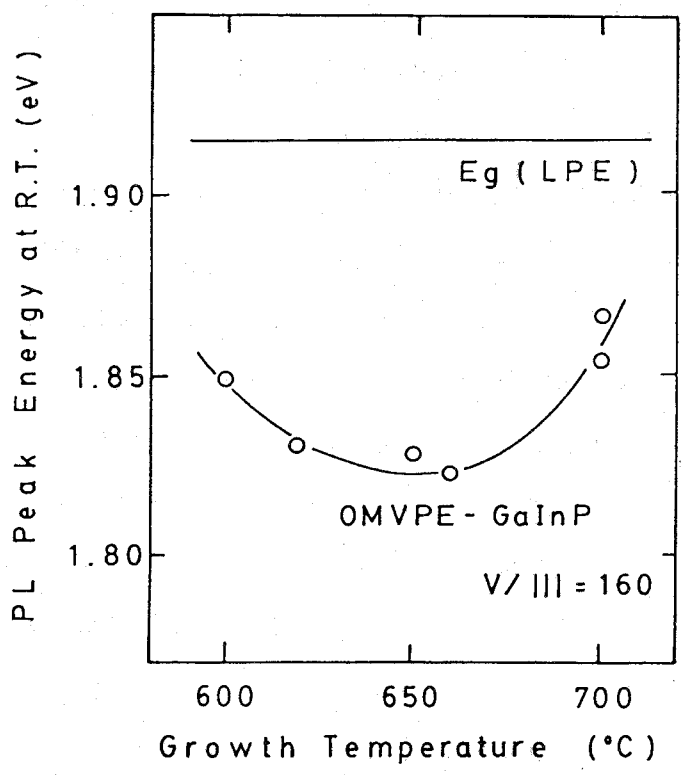
４－１　エレクトロリフレクタンス測定

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なく、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。この様な場合、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



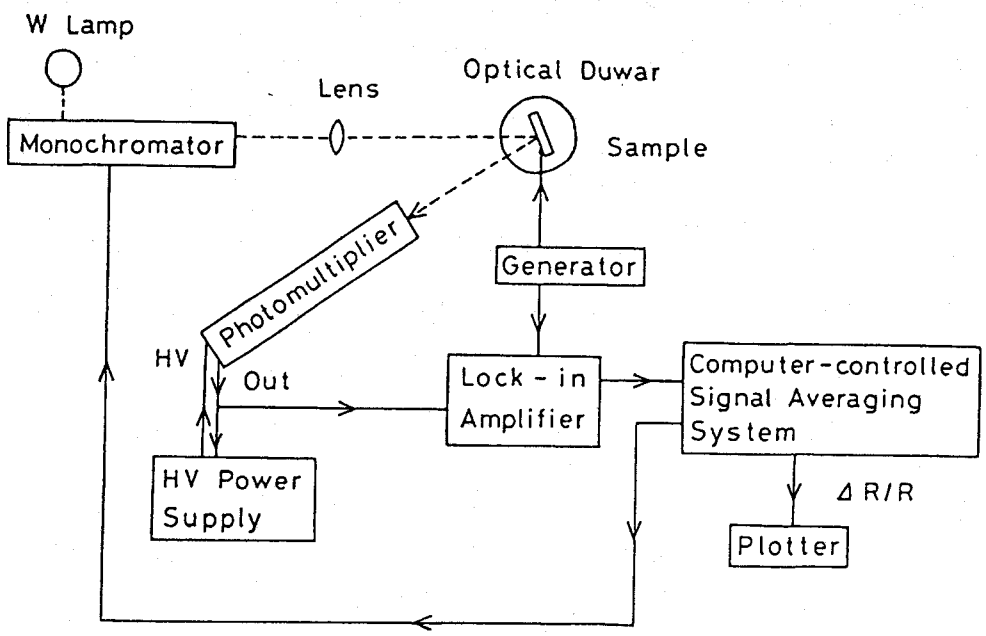
第４－１図　ＯＭＶＰＥ－$Ga_{0.5}In_{0.5}P$における成長温度と
ＰＬピークエネルギーの関係.

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（ＰＡＲ　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ΔＲ／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、H_2SO_4:H_2O_2:H_2O=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。

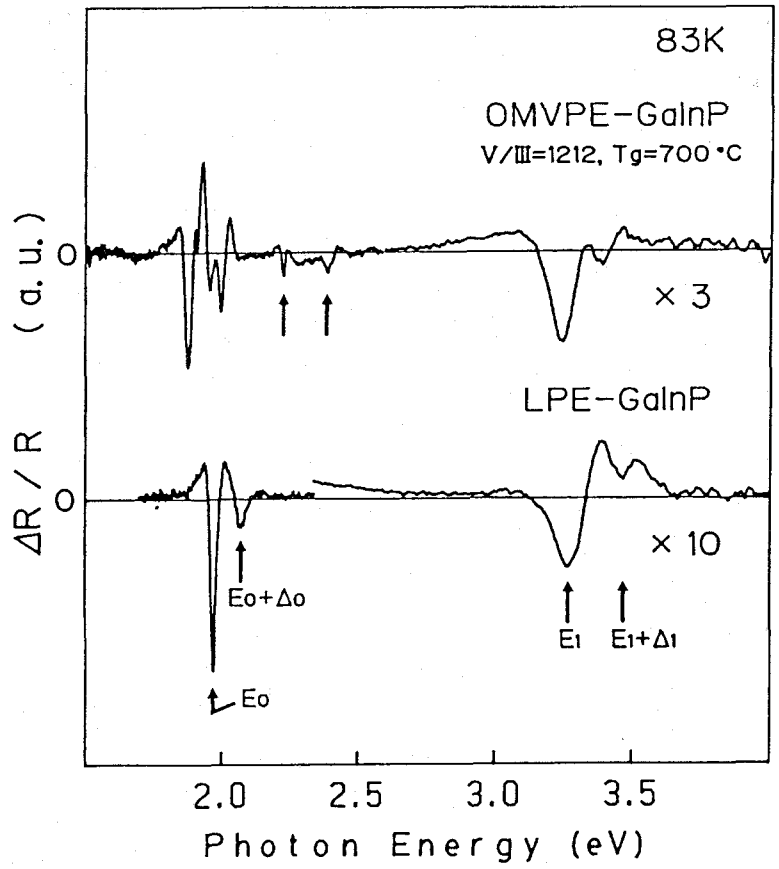
第４－３図に、ＯＭＶＰＥ及びＬＰＥで成長した$Ga_{0.5}In_{0.5}P$のE_0基礎帯端とE_1ハイヤーインターバンド端の領域におけるＥＲスペクトルを示す[2)]。ＬＰＥで成長した$Ga_{0.5}In_{0.5}P$においては、E_0端が1.97eV、E_1端が3.28eVに見られる。また、スピン軌道相互作用による価電子帯の分離に対応した信号が2.07eV（$E_0+\Delta_0$）および3.47eV（$E_1+\Delta_1$）で見られ、スピン軌道分離エネルギーは、Δ_0=0.10eVおよびΔ_1=0.19eVである。以上の値はAlibert et al.がバルクの$Ga_{0.5}In_{0.5}P$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$Ga_{0.5}In_{0.5}P$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$Ga_{0.5}In_{0.5}P$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－$Ga_{0.5}In_{0.5}P$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.



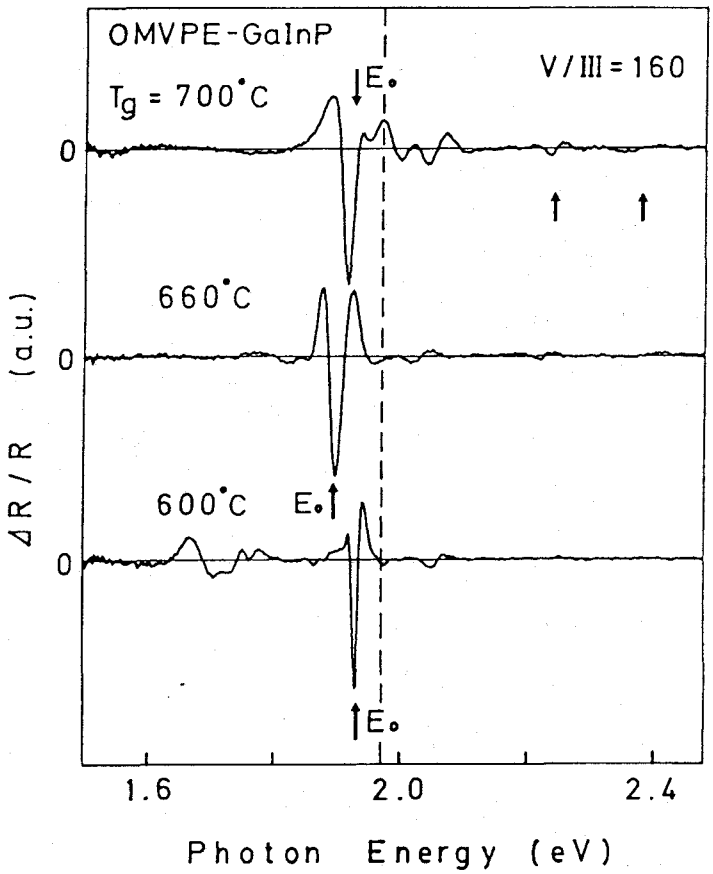
第４－３図　ＯＭＶＰＥ法及びＬＰＥ法で成長したＧａ$_{0.5}$Ｉｎ$_{0.5}$Ｐの
ＥＲスペクトル.

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、Tg=700℃、660℃、および600℃で成長したOMVPE－Ga$_{0.5}$In$_{0.5}$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OMVPE－Ga$_{0.5}$In$_{0.5}$PのERスペクトルではLPE－Ga$_{0.5}$In$_{0.5}$Pの正常なE$_0$端（1.97eV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Ga$_{0.5}$In$_{0.5}$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℃のスペクトルにおいて1.7eV付近で見られる信号は、低温で成長したGa$_{0.5}$In$_{0.5}$Pにおいて1.6～1.8eV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℃の付近の低温で成長したGa$_{0.5}$In$_{0.5}$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℃の付近の低温で成長したGa$_{0.5}$In$_{0.5}$Pは、700℃付近の高温で成長したものと同じ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　Tg=700, 660及び600℃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(1.97eV)を示す．

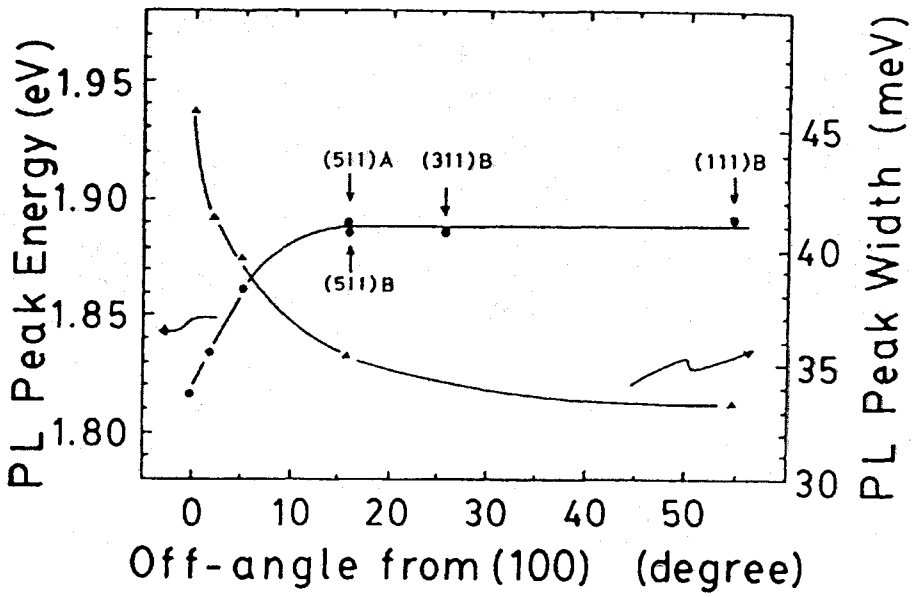
４－２　バンドギャップの異常の原因

４－２－１　長距離秩序性の影響

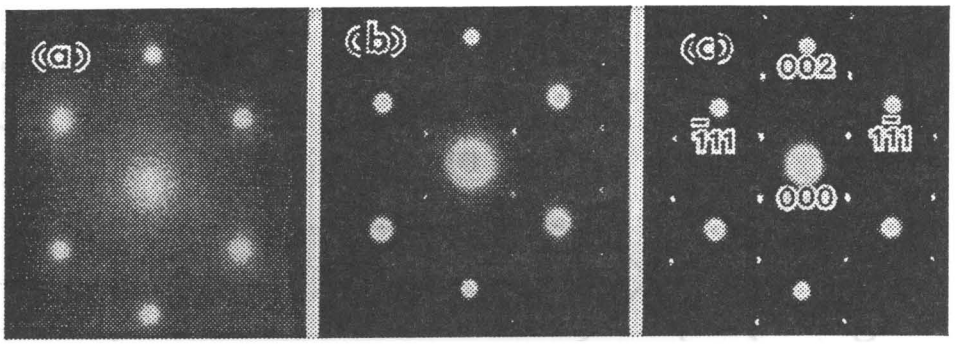
第４－５図に、ＯＭＶＰＥ－Ｇａ$_{0.5}$Ｉｎ$_{0.5}$Ｐにおける基板結晶の（００１）面からの傾きとＰＬピークエネルギーおよび半値幅ＦＷＨＭの関係を示す[8]。第３－１節で示したように（００１）面からの傾きが大きくなるに従って長距離秩序構造の発生の程度が弱くなり、15.8度傾いた（５１１）面では長距離秩序構造は発生しない。第４－５図の結果は、この事と良い相関を示している。

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、Tg=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½ ½̄ ½と½̄ ½ ½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.
Δa/a=+0.2%, Tg=680℃, V/III=270.



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

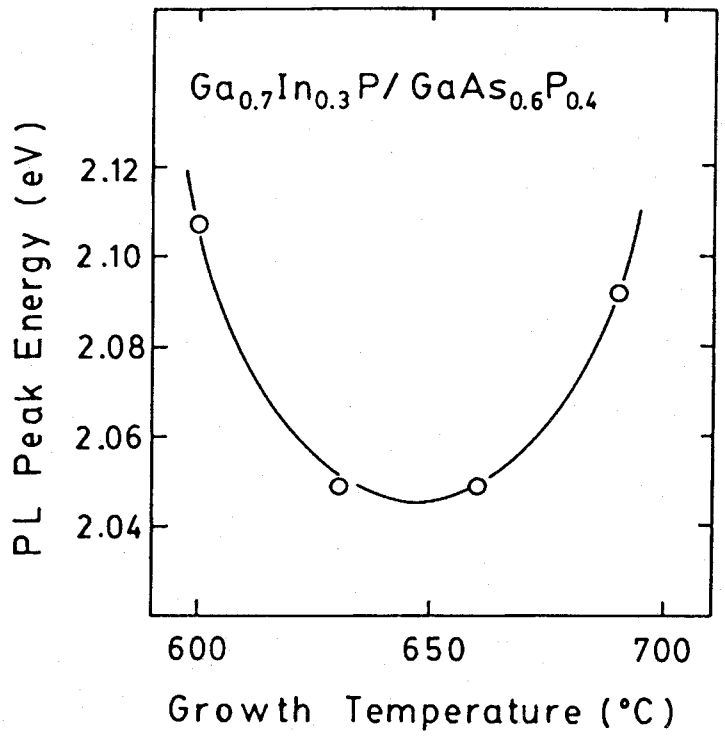
ている。600℃の試料では、スポットは上下方向に伸び、上下のスポットはつながって帯となっている。さらに左右方向にはうねりが見られる。Otsuka et al. は、このうねりは秩序構造のドメインの単原子層程度の非常な薄さに因る動的回折効果に原因するとしている[12]。（うねりの他の解釈としては、格子変形による面間隔の変化に因るというものもある[13]。）

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相関がないと報告している[14]。

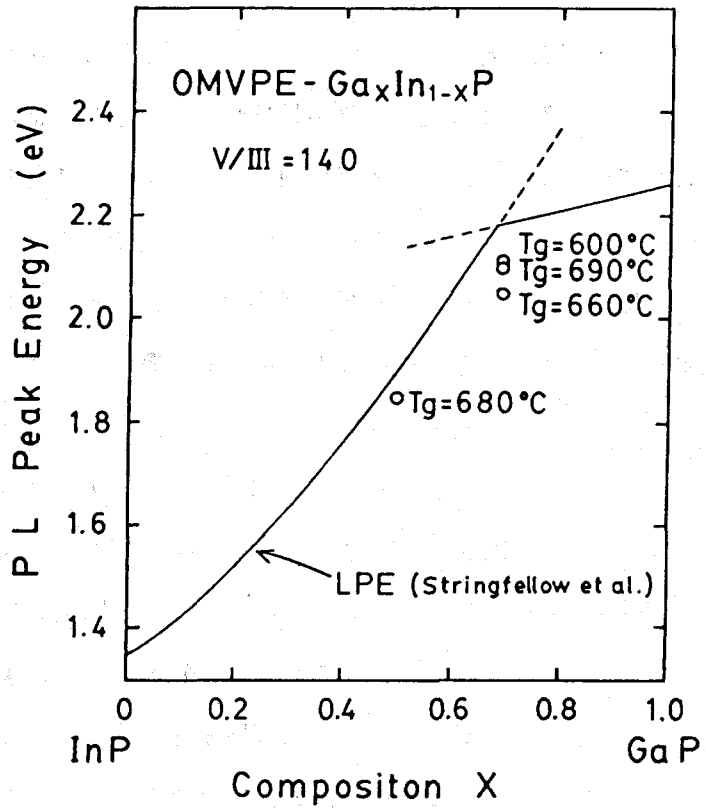
尚、成長温度が下がるにつれて秩序構造の発生の程度が低くなる理由としては、結晶成長界面における原子の移動度が低下する事が考えられる。（第４－１節の最後で述べたとおり低温で成長した$Ga_{0.5}In_{0.5}P$の結晶性は良くなく、秩序構造が形成され難い事と合致すると思われる。）

第４－７図には第３－２節で述べた$Ga_{0.7}In_{0.3}P$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$Ga_xIn_{1-x}P$のＰＬピークエネルギーと混晶組成ｘとの関係を示す[15]。$Ga_{0.7}In_{0.3}P$においても$Ga_{0.5}In_{0.5}P$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１５０meVもあり、この値は$Ga_{0.5}In_{0.5}P$における値の約２倍の大きさである。$Ga_{0.7}In_{0.3}P$における長距離秩序構造（組成変動が最大の場合でも$(Ga_{0.4}In_{0.6}P)_1(GaP)_1$である。）の秩序性は$Ga_{0.5}In_{0.5}P$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るには無理がある。

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$(GaP)_1(InP)_1$超格子が無秩序構造の$Ga_{0.5}In_{0.5}P$と



第４－７図　Ｇａ$_{0.7}$Ｉｎ$_{0.3}$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　ＧａｘＩｎ１-ｘＰ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。

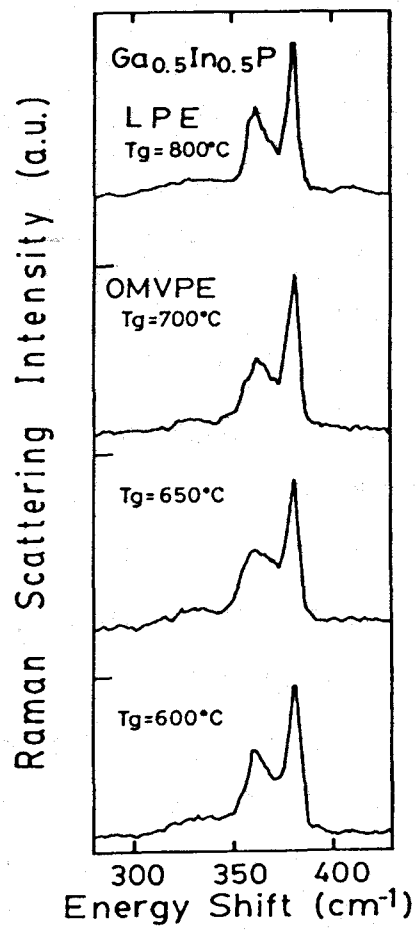
４－２－２　ボンドの変化の影響

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、光学フォノンは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、Tg＝600℃、650℃、及び700℃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$\mu m\phi$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（$\delta \sim 0.1\mu m$）だけ侵入しほぼ180°後方に散乱される。測定の分解能は２－３cm^{-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。



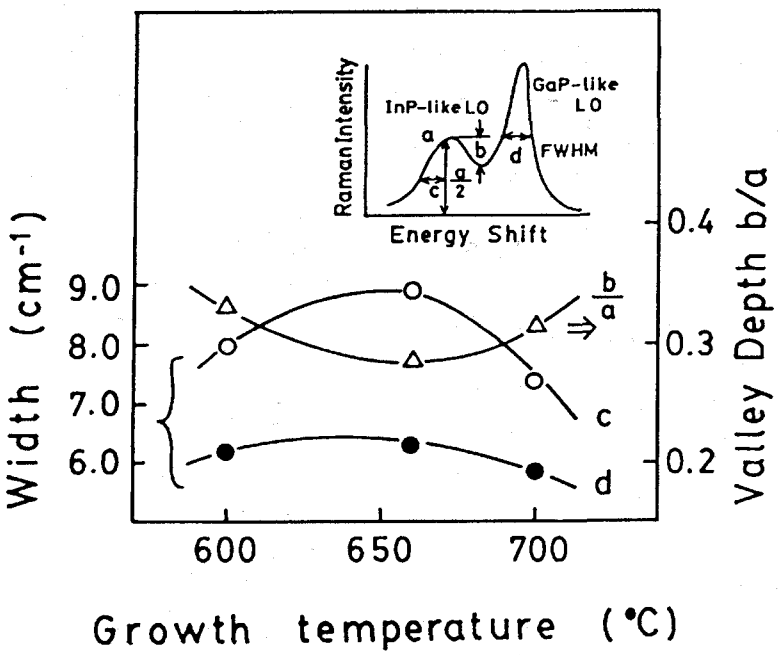
第４－９図　ＯＭＶＰＥ法及びＬＰＥ法で成長したＧａ0.5Ｉｎ0.5Ｐの
ラマンスペクトル.

第４－10図には、成長温度とピーク幅の関係を示す。Tg=650℃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は、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ので、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。

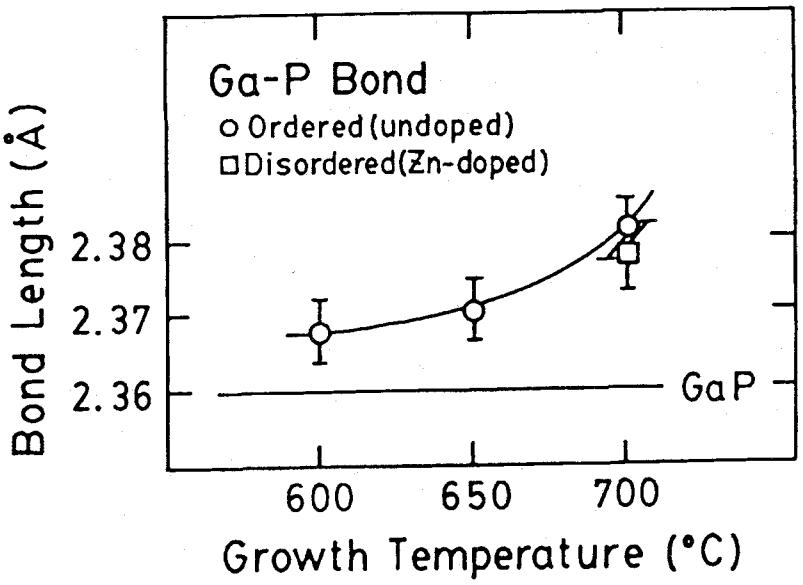
ボンドの変化をより直接的に調べるためにＥＸＡＦＳ（Extended X-ray Absorption Fine Structure）測定を行った。ＥＸＡＦＳとはＸ線吸収スペクトル上の吸収端付近に現われる微細構造であり、Ｘ線によって励起された内核電子が隣接する原子から出る電子と干渉する事により生じる。この微細構造をデータ解析する事により干渉を受けた隣接原子との距離を求める事ができる。測定は京都大学工学部佐々木研究室に依頼して行った。詳細は文献を参照されたい[18]。

第４－11図には、Ｇａ－Ｐのボンドの成長温度依存性を示す。Tg=700℃では、秩序化したＧａ$_{0.5}$Ｉｎ$_{0.5}$Ｐの値と無秩序化したＧａ$_{0.5}$Ｉｎ$_{0.5}$Ｐの値に有意な差はなく、液相法で成長したＧａ$_{0.5}$Ｉｎ$_{0.5}$Ｐの値とほぼ同等である。しかし、成長温度が下がるにつれ秩序化したＧａ$_{0.5}$Ｉｎ$_{0.5}$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.



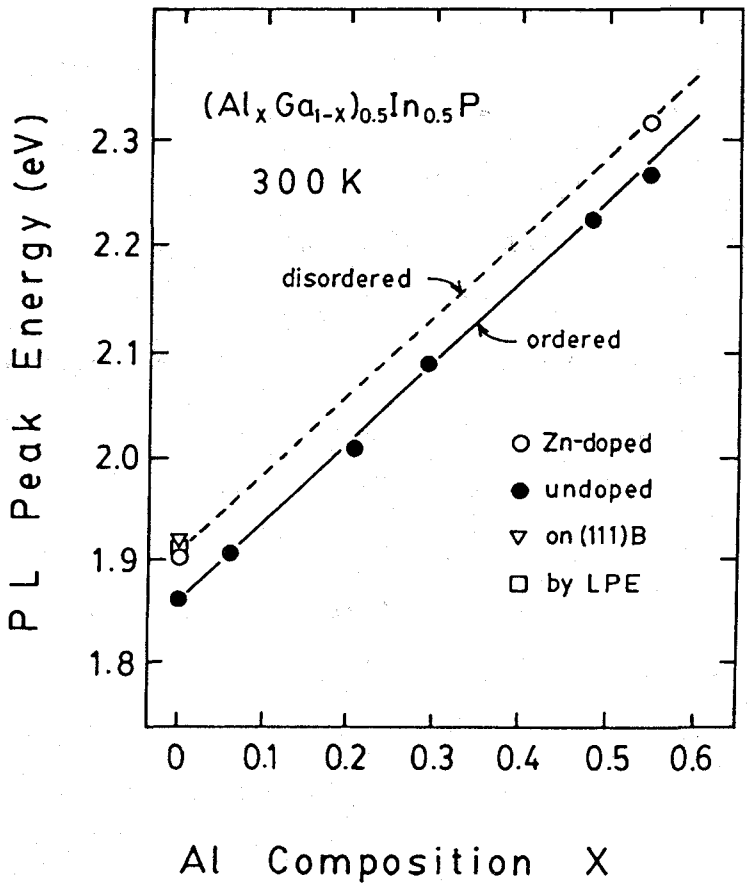
第４－11図　ＯＭＶＰＥ－Ｇａ$_{0.5}$Ｉｎ$_{0.5}$Ｐにおける成長温度と
Ｇａ－Ｐボンドのボンド長の関係.

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$\delta$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ドが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。

Tg=650℃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℃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ので、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℃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ので、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ドの歪みを緩和し、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℃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ドの歪みも緩和することもできないので最もボンド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ドの変化に原因すると結論できる。



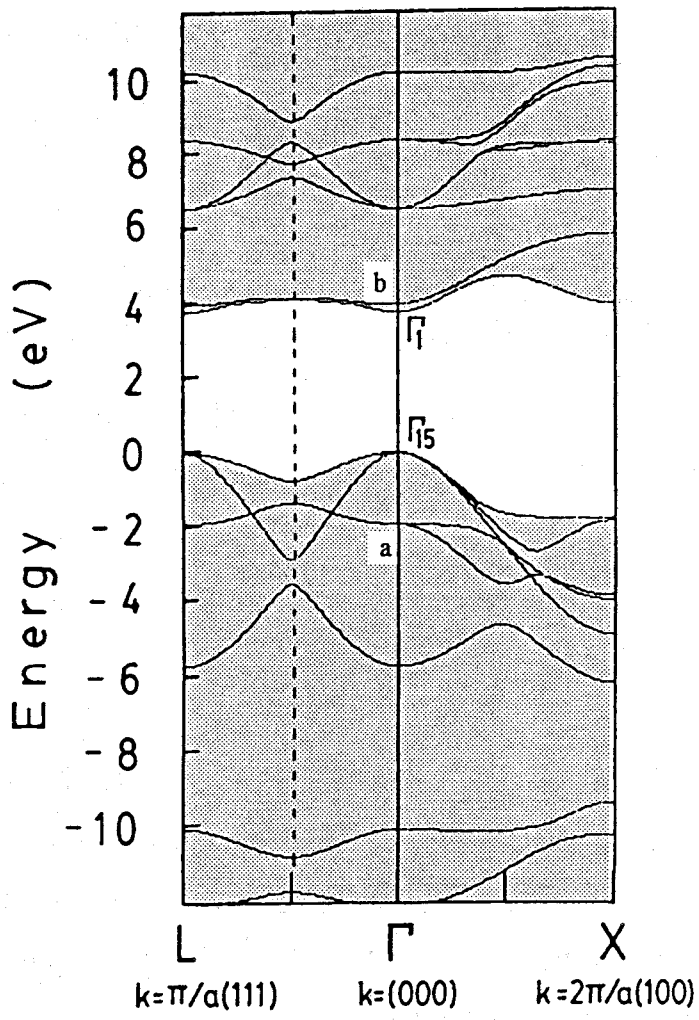
第４－12図　（Ａｌ$_x$Ｇａ$_{1-x}$）$_{0.5}$Ｉｎ$_{0.5}$ＰにおけるＡｌ組成ｘとＰＬピークエネルギーの関係．実線は長距離秩序構造が発生している試料，破線は長距離秩序構造が発生していない試料のデータを示す．

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$(GaP)_1(InP)_1$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ーで現われる事から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（Δ_0=0.1eV）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$Ga_{0.5}In_{0.5}P$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（0 0 1）面上の（1 $\bar{1}$ 1）または（$\bar{1}$ 1 1）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$(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$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

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0.6μm帯可視光半導体レーザの最大定格及び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5meV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(Po)	mV	5
逆電圧(V_R)	V	-2
動作温度(To)	℃	-10 ～ +50
保存温度(Ts)	℃	-40 ～ +85

表５－２　ＨＬ６７１１Ｇの２５℃における電気光学特性

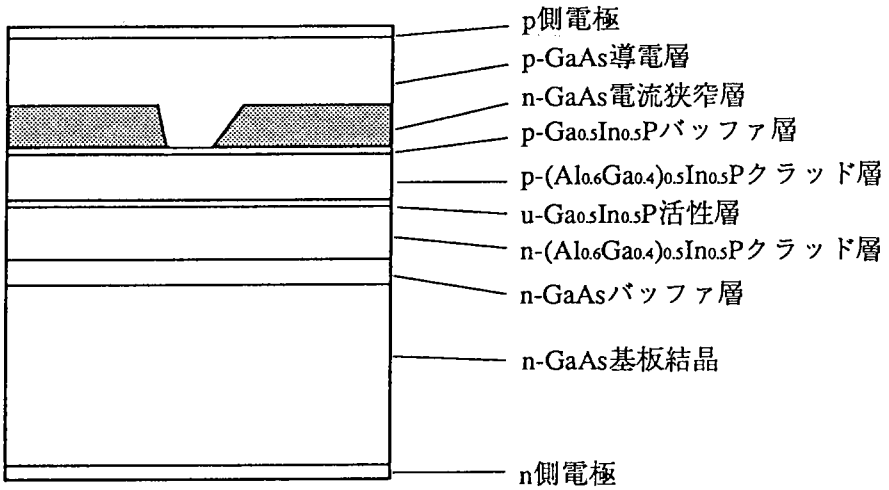
項目	単位	測定条件	規格		
—	—	—	最小	標準	最大
光出力	mV	キンクフリー	5	—	—
発振波長	nm	Po=5mW	—	670	680
閾値電流	mA	—	—	80	95
スロープ効率	mW/mA	$\frac{3mW}{I(5mW)-I(3mW)}$	0.4	0.6	—
ビーム拡がり角(水平)	度	Po=5mW	—	8	—
ビーム拡がり角(垂直)	度	Po=5mW	—	34	—
動作電圧	V	Po=5mW	—	2.3	2.7

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　（５１１）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。（５１１）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バファ層（$n=1\times10^{18}cm^{-3}$，０．２μm）、Ｓｅドープn型（$Al_{0.6}Ga_{0.4})_{0.5}In_{0.5}P$クラッド層（$n=1.6\times10^{18}cm^{-3}$，０．８$\mu m$）、アンドープ$Ga_{0.5}In_{0.5}P$活性層（０．０７$\mu m$）、Ｚｎドープp型（$Al_{0.6}Ga_{0.4})_{0.5}In_{0.5}P$クラッド層（$p=4\times10^{17}cm^{-3}$，０．７$\mu m$）、Ｚｎドープp型$Ga_{0.5}In_{0.5}P$バッファ層（$p=1\times10^{18}cm^{-3}$，０．０９$\mu m$）、Ｓｅドープn型ＧａＡｓ電流狭窄層（$n=3\times10^{18}cm^{-3}$，０．８$\mu m$）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７μm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（$p=5\times10^{18}cm^{-3}$，２μm）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、３００μm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、（５１１）Ａ面は（００１）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.

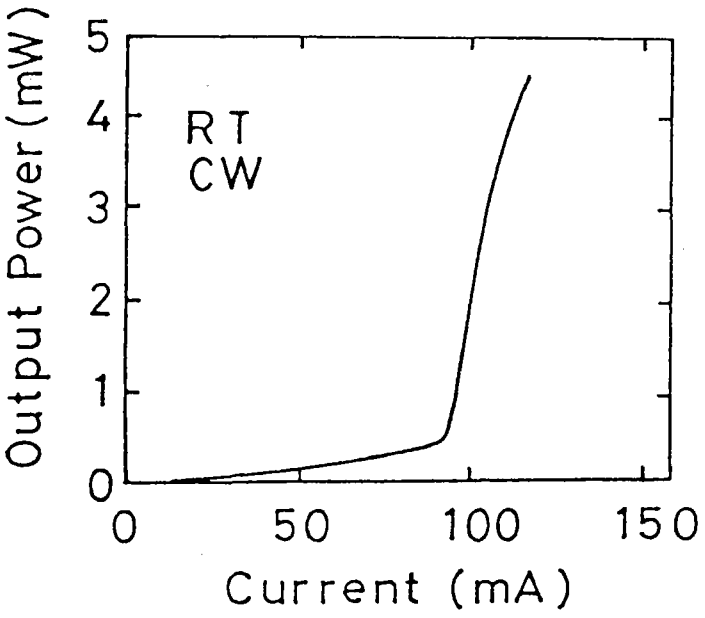
５－３　（５１１）Ａ基板を用いた可視光半導体レーザの特性

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９０ｍＡ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。

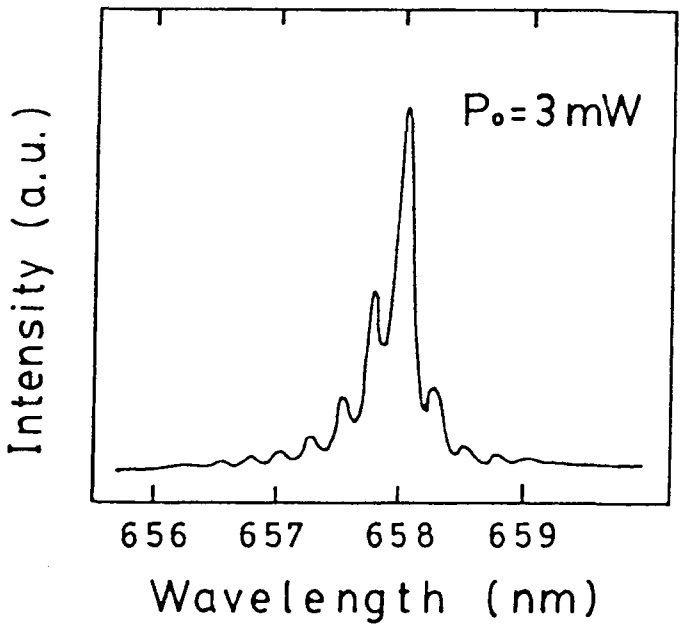
第５－３図には、発振スペクトルを示す[5]。中心波長は６５８ｎｍで、予想どおり（００１）基板を用いた場合よりも１０－２０ｎｍ短波長になっている。この素子の$Ga_{0.5}In_{0.5}P$活性層からのＰＬスペクトルのピーク波長は６５０ｎｍであり、正常なバンドギャップの値を示している。レーザ発振波長とＰＬピーク波長の差は、半導体レーザのＣＷ動作による発熱の為であり、正常な値である。

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。

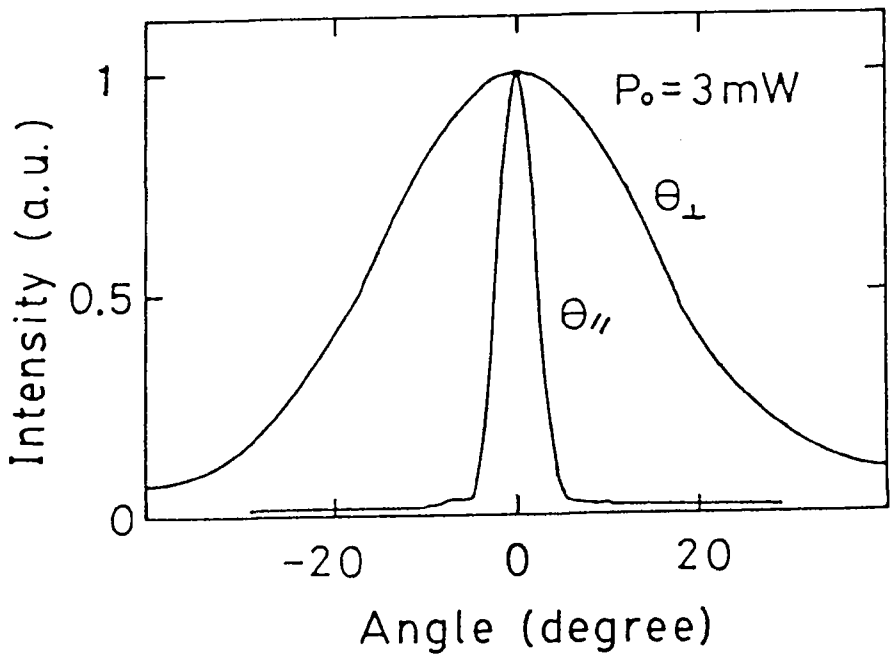
以上の様に、（５１１）Ａ基板を用いて可視光半導体レーザを作製した場合、バンドギャップの異常が発生しないのでその分だけ短波長化が達成される。その他の特性も（００１）基板を用いた素子と同等である。また、（５１１）Ａ基板を用いると従来問題であった低い最大正孔濃度を約２倍の$1\times10^{18}cm^{-3}$程度まで上げれる事も分かっており[6]、最適化を行なう事によりさらに素子特性を改善できると思われる。



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考えられる。

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（Al_xGa_{1-x}）$_{0.5}In_{0.5}P$混晶半導体には、[1 $\bar{1}$ 1]及び[$\bar{1}$ 1 1]方向に2倍周期を有する½ $\bar{½}$ ½及び $\bar{½}$ ½ ½ 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（Al_xGa_{1-x}）$_{0.5-\delta}In_{0.5+\delta}P$分子層とInプアーな（$Al_xGa_{1-x}$）$_{0.5+\delta}In_{0.5-\delta}P$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（Al_xGa_{1-x}）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、（Al_xGa_{1-x}）$_{0.5}In_{0.5}P$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（$\bar{1}$ 1 1）原子ステップが関係した結晶成長機構に原因している。$Ga_xIn_{1-x}P$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（Al_xGa_{1-x}）$_{0.5}In_{0.5}P$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10～20nm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。

ＥＸＡＦＳ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 $(Al_{0.6}Ga_{0.4})_{0.5}In_{0.5}P$ grown by atmospheric metalorganic vapour phase epitaxy"
S.Minagawa and M.Kondow
Electron. Lett. 25 (1989) 413.

"Anomalous temperature dependence of the ordered $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ 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 ordereed $Al_{0.5}In_{0.5}P$/GaAs"
M.Kondow, H.Kakibayashi, and S.Minagawa
Phys. Rev. B 40 (1989) 1159.

"Ordered structure in $Ga_{0.7}In_{0.3}P$ alloy"
M.Kondow, H.Kakibayashi, T.Tanaka, and S.Minagawa
Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 884.

"Room-temperature continuous-wave operation of short-wavelength GaInP/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 longe-range ordering in $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ 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 $Ga_{0.7}In_{0.3}P$ 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 orientatuion 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 $Ga_{0.7}In_{0.3}P$ 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