

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 21 年度

修士論文

MOVPE 法による InPN 混晶薄膜の成長と評価

2010 年 1 月 26 日提出

指導教員：尾鍋 研太郎 教授

086029：関 裕紀

目次

第1章	序論	1
1.1	本研究の背景	1
1.2	本研究の目的	2
1.3	本論文の構成	2
第2章	結晶成長方法と薄膜結晶評価方法	3
2.1	有機金属気相成長(MOVPE)法	3
2.1.1	反応管の改良	4
2.2	表面モフォロジー観察方法	5
2.2.1	微分干渉顕微鏡	5
2.3	X線構造評価法	6
2.3.1	結晶面間隔	8
2.3.2	2θ - ω scan	8
2.3.3	ω scan	9
2.4	フォトルミネッセンス測定	9
第3章	InP(001)基板上 InP 緩衝層の検討	11
3.1	成長前基板処理	11
3.1.1	基板洗浄	11
3.1.2	サーマルクリーニング	11
3.2	InP 薄膜成長	12
3.2.1	結晶成長条件	12
3.2.2	表面モフォロジー観察	13
3.2.3	X線構造評価	18
3.2.4	フォトルミネッセンス測定	21
3.2.5	まとめ	24
3.3	Fe 基板における InP 緩衝層の検討	25
3.3.1	表面モフォロジー観察	25
3.3.2	X線構造評価	25
3.3.3	フォトルミネッセンス測定	27
3.3.4	まとめ	28
第4章	InP(001)基板上 InPN 薄膜成長	29
4.1	成長前基板処理	29

4.2 InPN 結晶の成長.....	29
4.2.1 結晶成長条件.....	29
4.2.2 表面モフォロジー観察.....	30
4.2.3 X線構造測定.....	36
4.2.4 フォトルミネッセンス測定.....	45
4.2.5 まとめ.....	46
 第5章 結論.....	 47
 参考文献.....	 48
謝辞.....	49

第 1 章 序論

1.1 本研究の背景

InPN は他の III-V-N 型混晶と同様に、InP への N 添加によりバンドギャップが大きく長波長化するという巨大バンドギャップボウイングを持つ系と予想されるが、その詳しい物性は未だ明らかでなく、成長例もきわめて少ない[1-3]。

これは III-V 型半導体対する N の高い非混和性に起因しており、その原因は III 族と N 原子の結合距離が III 族と V 族の結合距離に比べて短いことが挙げられる。更に窒素が強い電気陰性度を持つことにより III-N 型の半導体の最安定構造がウルツ鉱であることに対し、III-V 族半導体の最安定構造が閃亜鉛鉱であり、混晶化する際に結合角のねじれが起こることも原因の一つとして挙げられる。

このため高い窒素濃度の III-V-N 型半導体は得られにくくある窒素濃度を超えると相分離して混晶化しないというミッシェリティーギャップが存在すると考えられている。

InPN 混晶半導体に関しては窒素がダイマーとして V 族サイトに取り込まれ、通常の III-V-N 型半導体を得られにくいと言う報告や、少量の窒素添加によって大きく光学特性が悪化するという報告もあり、成長及び評価の難しい物質である。

InPN 混晶では 500 °C における平衡固溶度は $\sim 2.7 \times 10^{-6}$ と計算され[4]窒素の混晶を平衡状態で得ることは難しいが、平衡固溶度を超える窒素濃度を有する混晶を得るためには非平衡度の高い成長方法を採用することが必要である。

この候補として MOVPE 法が挙げられ、より低温での成長を試みることで高い非平衡度を実現できると考えられる。この低温成長においては原料の熱分解温度が低いジメチルヒドラジン(DMH₂ : 50%熱分解温度=420 °C)を窒素原料として用いることが有効である。

しかしながら InPN の構成要素である InN の MOVPE 成長法は確立されておらず、水素存在下で InN がエッチングされてしまうことが一つの問題であった。しかし N₂ を H₂ の代わりに使用することで InN の分解を抑制できる[5]。さらに他の問題として、原料であるトリメチルインジウム(TMIn)と DMH₂ を室温で混合すると付加反応により成長に寄与しないアダクトが形成される可能性がある。これは原料を基板直前で混合することにより回避できる[6]。

InN の成長に成功した分離供給法を用い、InPN 結晶を成長することによって、InP への窒素の添加が行えると考えられる。

1.2 本研究の目的

本研究は MOVPE 法を用いて InPN 混晶薄膜を成長温度と原料供給比を変化させて作製し、その成長特性や光学特性を評価することを目的とした。この結晶成長の際、原料は分離供給法を用い、窒素キャリアガスを用いた。窒素キャリアガスは InN のエッチングを回避できるほか、窒素のオーバープレッシャーにより InPN 混晶中の窒素濃度の増加が見込まれる。本論文では全ての結晶成長を窒素雰囲気下で行うため、大きく分けて以下の二つを目的とした。

第一に、InP 緩衝層の最適成長条件を探るため、窒素キャリア中で InP 成長を行うこととした。成長条件を検討する過程で、InP 結晶の成長可能条件も得ることができるため後の InPN 作製にも有意義な結果を得ることができる。

第二に、InPN 混晶を作製することとした。MOVPE 成長により InPN 結晶を実際に作製し、高窒素濃度の試料を作製することを目指した。

1.3 本論文の構成

本論文においては第 1 章で InPN 混晶薄膜作製の背景を述べ、本研究の目的を挙げた。第 2 章では本研究で用いた結晶作製および評価法についてまとめた。第 3 章では InP 基板上の InP 緩衝層について検討した。第 4 章では InP 基板上に InPN 混晶を成長させ評価した。最後に第 5 章で本研究の結論を述べる。

第2章 結晶成長方法と薄膜結晶評価方法

本研究では InPN 薄膜作製方法として、有機金属気相成長法を用いた。更に作製した試料の評価として表面観察および構造評価を行った。そこで、2.1 節では有機金属気相成長法について、2.2 節では表面観察法、2.3 節では X 線による構造評価法について述べる。

2.1 有機金属気相成長(MOVPE)法[7][8]

有機金属気相成長法(Metalorganic Vapor Phase Epitaxy:MOVPE)は化合物半導体のエピタキシャル成長に広く用いられる方法であり、薄膜を形成する元素のうち少なくとも一つに有機金属原料が用いられる気相熱分解成長法である。

MOVPE 法で用いる有機金属材料に要求される条件として、原料が気体状態で反応管まで運ばれるため、室温付近で液体または固体で適度な蒸気圧(数～数百 torr)を持つこと、加熱された基板上での成長であるため加熱により金属炭素結合が分解することが不可欠である。不純物濃度が低い結晶作製のためには高純度の原料を使用することも必要である。

MOVPE 法の長所として、気相と固相の自由エネルギーの大きな差から急峻な界面を有する超格子が作製できること、原料の組み合わせにより無数の材料を成長できること、気体を用い高い真空度を必要としないので工業的な生産に向いていることが挙げられる。短所としては、原料に炭化水素を用いるため炭素不純物が混入しやすいこと、雰囲気ガスの影響でその場観察が困難であること、有機金属原料の多くは大気にふれると自然発火し、人体にも有害であるから、取り扱いに十分注意する必要があることが挙げられる。

図 2.1 に本研究 InPN 製作に用いた MOVPE 装置の概念図を示す。In 原料としてトリメチルインジウム(TMIn)、P 原料としてターシャリーブチルホスフィン(TBP)、N 原料として 1,1,ジメチルヒドラジン(DMHy)を用いた。TMIn と DMHy は InN の分解温度が低い($\sim 600^{\circ}\text{C}$)ことを考慮し、低温での分解効率の高い原料として選択された。特に DMHy は NH_3 に比して、50%熱分解温度が低く($\sim 550^{\circ}\text{C}$)優良な窒素源として期待される。

これらの原料はそれぞれ常温で固体、液体である。原料は恒温槽により一定の温度に保たれており原料シリンダー内に水素ガスまたは窒素ガスをキャリアガスとして注入することでその温度での、飽和水蒸気圧で気化され、キャリアガスとともに反応管へと運ばれる。反応管内では、グラファイト製のサセプターが高周波コイルにより加熱されており、サセプター上に置かれた基板上で原料ガスが熱分解し、化学反応により結晶が成長する。反応生成物のうち、気体成分は基板表面から脱着し真空ポンプにより直ちに排気される。

キャリアガスの流量は質量流量コントローラ (MFC)によって制御されており、原料の流量及び加速ラインにおける流量を調整することができる。反応管内での濃度分布をなくすため、加速ラインに大量のガスを流し、反応管内を減圧することで層流を得ている。

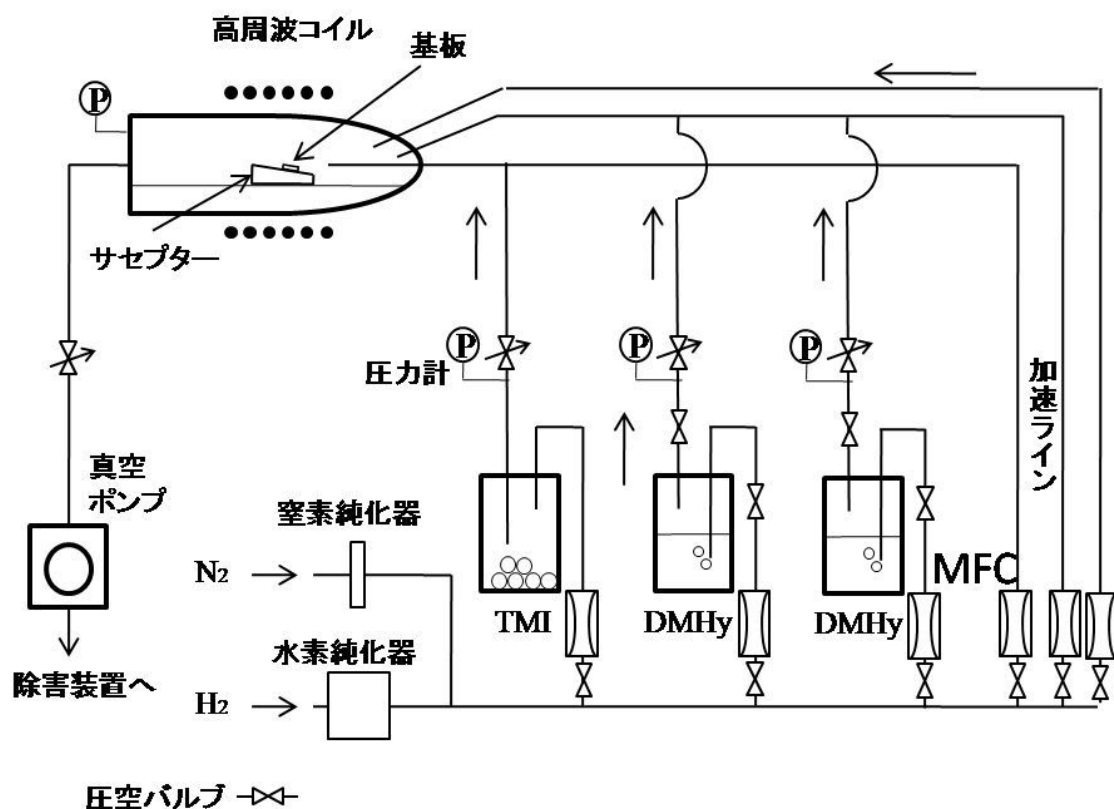
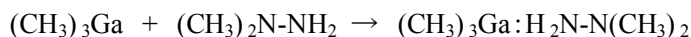


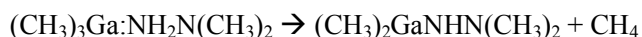
図 2.1 MOVPE 装置概念図

2.1.1 反応管の改造

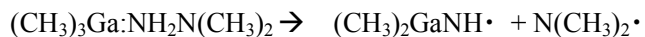
更に本装置の特徴は、Ⅲ族ラインを基板直近に導入したことである。これは TMGa と DMHy が室温付近で



と adduct を形成してしまい、250℃付近では



という分解を起こし、350℃、以上で以下の分解反応を起こすことが知られている。[9]



In 原料として TMIIn を用いているが、TMGa と同様の反応を起こし、成長に寄与しづらくなり結果として成長駆動力が落ちてしまうことが考えられる。本研究室用いている MOVPE 装置では発熱し、原料の分解反応を誘起するサセプターから離れた位置で原料どうしが混合していたため、InN が成長しなかったのではないかと考えられた。そこで、原料をサセプター近傍で混合させアダクトの生成を抑制する目的で、サセプター近くまで TMIIn を供給する直径 6mm の石英細管を設けた。

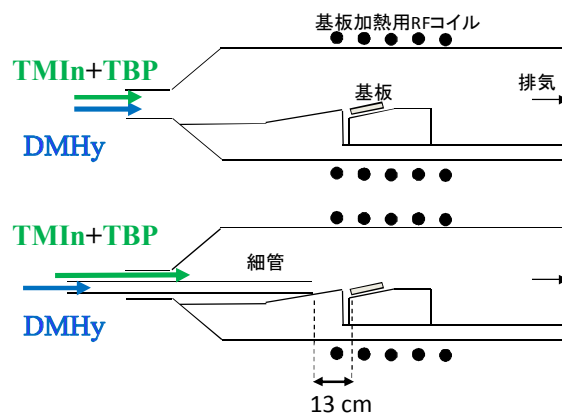


図 2.2 反応管改良

2.2 表面観察方法

作製した薄膜を評価するため、微分干渉顕微鏡(ノマルスキー顕微鏡)、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて表面観察を行った。

2.4.1 微分干渉顕微鏡[10][11]

微分干渉顕微鏡は物体の凹凸や屈折率により生じた光の位相差に基づく光の干渉を用いて、像をコントラストで表現する装置である。微分干渉顕微鏡は明視野顕微鏡に偏光子とノマルスキープリズムを加えたものだが、光の干渉を利用するため明視野顕微鏡に比べて解像度が高く 10nm 程度の凹凸も見ることができる。しかし同時に明視野顕微鏡のように実際の姿を現したものではない。

本研究で用いた微分干渉顕微鏡は試料表面からの反射を利用することで、ノマルスキープリズムと集光レンズを一組に省略したものである。

図 2.2 にノマルスキー顕微鏡の概念図を示す。光源から出た光は、偏光子によって直線偏光となり、ノマルスキープリズムで互いに直交する偏光に分割される。これら二つの光は互いに $0.2 \mu\text{m}$ 程度離れて試料に照射され、反射した光は再びノマルスキープリズムによって同じ偏光面を持つ。これらの光は光路に依存した位相をもち、干渉を起こしコントラストとして見える。

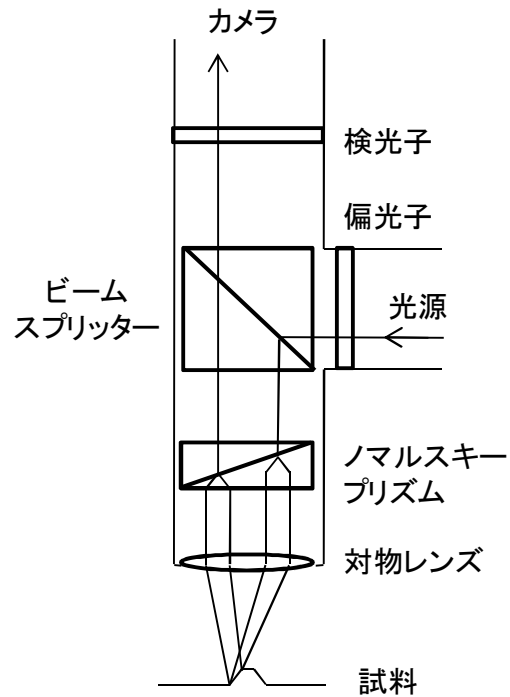


図 2.3 ノマルスキー顕微鏡概念図

2.2 X 線構造評価方法[12]

構造評価法として X 線回折装置を用いた。本研究で用いた装置は X 線発生源として Cu ターゲットを用いた。特性 X 線 $\text{Cu K}\alpha 1$ ($\lambda = 1.54056$) $\text{K}\alpha 2$ ($\lambda = 1.54439$) が試料に入射し、回折を起こす。以下その原理を示す。

X 線は原子内の電子と相互作用して散乱される。ここで、図 3.5 のように表面第一原子層と、第二原子層に注目すると散乱された X 線は位相差によって干渉し、ある特定の角度で強めあう。これを Bragg の条件といい、次式で示される。ここで、 d は面間隔である。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

ここで、 $n=1$ でない回折は式(2.2)より $\frac{d}{n}$ の面間隔からの回折として扱われる。

$$\lambda = 2 \frac{d}{n} \sin \theta \quad (2.2)$$

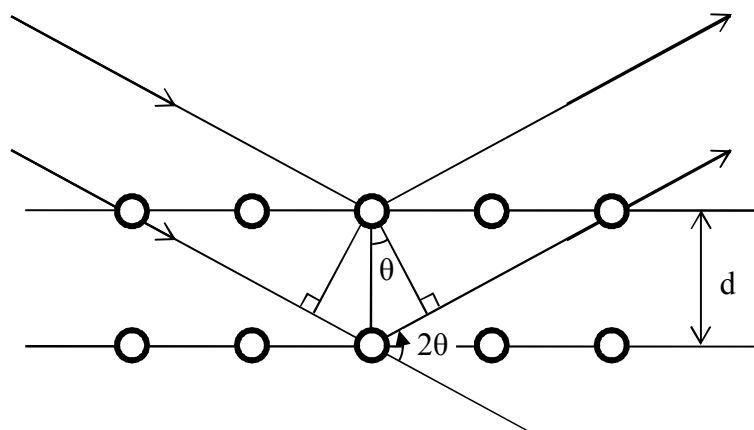


図 2.3 Bragg 反射

次に用いた X 線回折装置の概略図を図 2.4 に示す。評価する試料はサンプルステージに固定されており、X 線回折装置の自由度に従って移動し、回折 X 線強度を観測することができる。

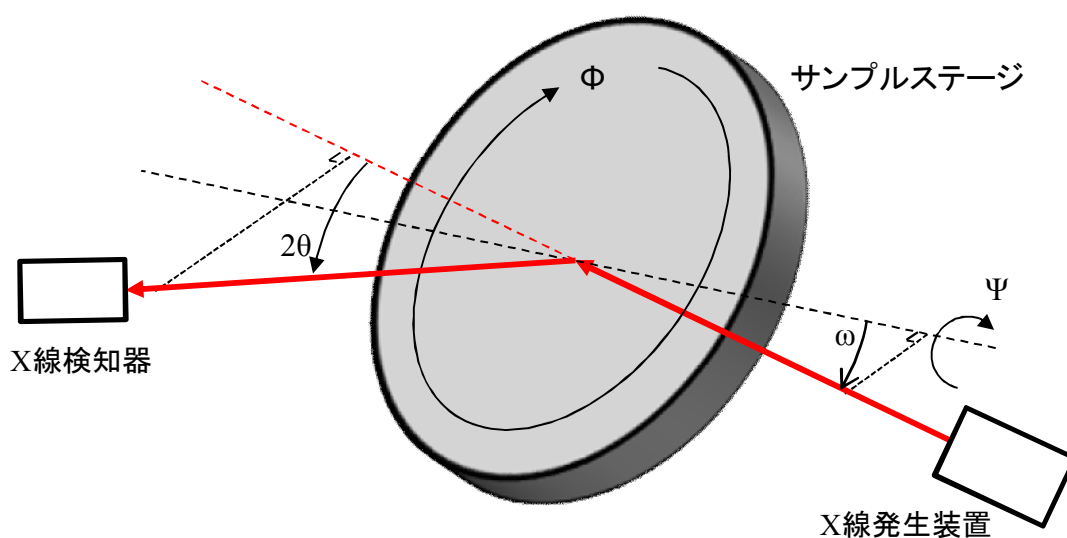


図 2.4 X 線回折装置概念図

X 線開設装置が持つ自由度について付記する。入射 X 線を含む面内で X 線がサンプルステージに入射する角度を ω 、同一面内で試料から X 線検知器に向かう回折 X 線と入射 X 線のなす角度を 2θ とする。また、サンプルステージはその面内で回転し、時計回りを正として回転角 ϕ を定義する。更に、サンプルステージは、入射 X 線を含む面とサンプルステージの交線を中心として回転させあおり角を付けることができ、これを ψ とする。入射 X 線を含む面とサンプルステージが垂直であるとき $\psi=0$ とする。

これら 4 自由度を持つ X 線回折装置を用いればあらゆる結晶面からの回折を計測することができる。

2.4.1 結晶面間隔[19]

立方晶の(hkl)面の間隔は

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.3)$$

六方晶の(hkl)面の間隔は

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.4)$$

立方晶(001)面と(hkl)面とのなす角 ω は

$$\omega = \cos^{-1} \left(\frac{l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \right) \quad (2.5)$$

と表せる。

2.4.2 $2\theta - \omega$ scan

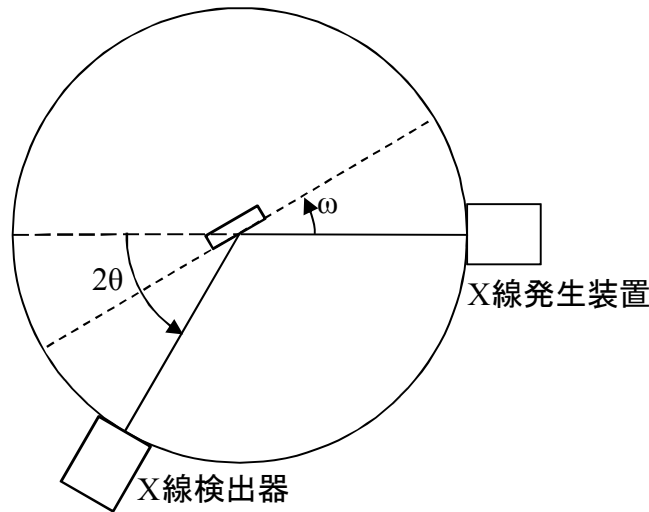


図 2.5 $2\theta - \omega$ スキャン配置

X 線発生装置と検出器を図 2.5 の様に配置する。X 線検出器と X 線入射方向の角度を 2θ 、サンプルステージと X 線入射方向とのなす角を ω とする。 $\delta \omega = \delta \theta$ と動かしその方向の X 線回折強度を測る。サンプルステージには基板を固定してあり、基板と平行つまり、基板と同じ法線方向を持つ面からの回折を観測することができる。更に、(2.1)式を適用することで、基板と法線方向にある面間隔を算出することができる。また、これを用いて、物質を特定することができる。

2.4.3 ロッキングカーブ(ω scan)測定

ロッキングカーブ測定はある Bragg 回折を起こす面について $2\theta, \omega$ を設定し

ω のみ角度を変化させることで回折を起こす面が ω に対してどのように分布しているかを知ることができる測定である。この測定によって結晶の配向性を知る事ができる。

2.3 フォトルミネッセンス測定

フォトルミネッセンス測定は励起光により価電子帯の電子を伝導体へ励起し、励起された電子が発光再結合する際の PL 光を計測する測定である。励起された電子は次々とフォノンを放出し

ながら直ちに価電子帯の底まで到達し、価電子帯のホールと再結合するため、バンドギャップを直接計測する方法として用いることができる。また、結晶中の不純物に由来する発光や、励起子からの発光を観測することで結晶品質を非破壊に評価できる評価方法である。

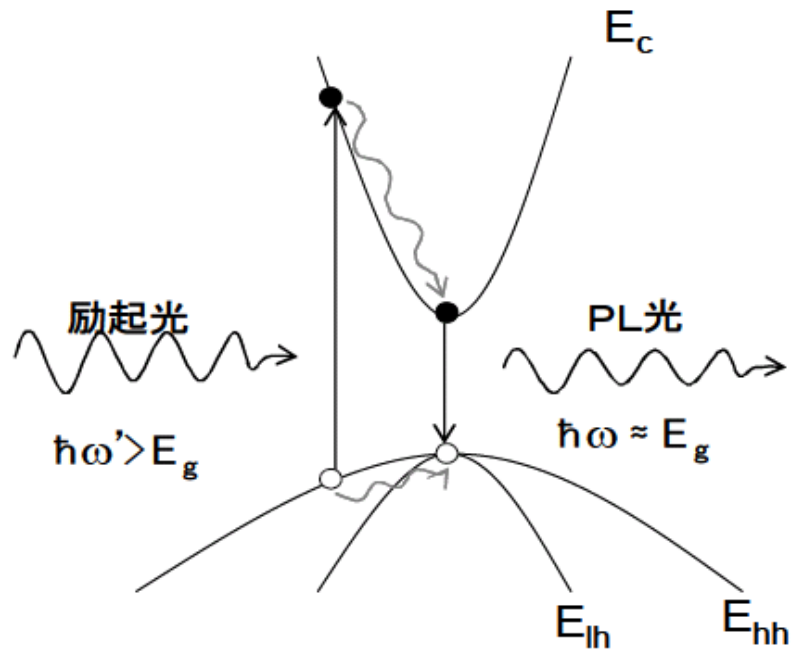


図 2.6. フォトルミネッセンス測定概念図

第3章 InP(001)基板上 InP 緩衝層の検討

InPN 結晶作製において InP(001)基板と InPN 層の間に InP 緩衝(バッファ)層を挿入する構造を検討した。InP 基板上へ結晶性の良い InP 緩衝層を作製することで上部の InPN 結晶成長条件を検討し、更に上部の InPN 層の結晶品質を向上させることができると考えられる。今回 MOVPE 成長により InPN 結晶作製を窒素キャリアガス中で行うために、成長プロセスを全て窒素キャリア中で行うことを目指した。この時、InP 結晶成長がどのような条件でよく成長するか見極めることを目的とし、同時にその条件周辺で InPN 薄膜が得られることが予想されるため InP バッファ層を検討することは InPN 結晶作製に於いて重要な作業である。成長条件は成長温度、原料供給比である [TBP]/[TMIn]比を変化させ、結晶成長に与える影響を調査した。

3.1 成長前基板処理

基板は直径 50.8 mm、厚さ 0.350 mm、片側研磨の InP(001)基板を劈開して用いた。バッファ層の検討に用いた基板は S ドープの n-type 基板を用いた。InP 基板は通信用デバイスに多く用いられているために LPE 法によって得られた品質の良い基板が容易に入手可能であり、MOVPE 法により TBP を用いたホモエピタキシャル成長例が多数存在する[13-15]。今回の成長は以下基板の成長前における処理を述べる。

3.1.1 基板洗浄

購入した基板には油脂などの汚れが付着している可能性があるため、有機洗浄を行う。その手順は以下の通りである。アセトン、メタノールによる 10 分間の超音波洗浄を行い、その後残留有機薬品を除去するため超純水により 10 分間流水洗浄した。更に購入時基板表面が傷つくなどして荒れている可能性があり、表面平坦性を回復させるため酸によるウェットエッチングを施した。エッチャントとして硫酸、過酸化水素水、水を 4:1:1 に混合し 60°C に保ち 1 分間のエッチングを施した。その後残留酸を除去するため超純水により 10 分間流水洗浄を行った。

上記処理後、窒素ガスを吹き付け表面に付着した水分を吹き飛ばし、サセプター上に置く。サセプターの置く位置は RF コイルとの位置関係で温度ムラが発生するため各成長に依らず定位置とした。

3.1.2 サーマルクリーニング

薄膜成長前に基板表面に付着した分子を脱離させるため、成長温度で約 5 分間加熱した。サーマルクリーニングの時間は昇温時間を含めて 15 分であった。加熱中の P 原子の解離を防ぐため、サーマルクリーニング中に P 原料である TBP を導入した。

3.2 InP 薄膜成長

3.2.1 結晶成長条件 (x=0 cm)

表 3.1 に MOVPE 成長条件を示す。成長圧力は 60 Torr とし減圧 MOVPE 成長である。成長温度は 440 °C~620 °C、[TBP]/[TMIn]=18~40 の間で変化させた。キャピラリーの先端の位置は装置の都合上それ以上挿入できない場所が存在しこの場所を x=0 cm とする。このとき基板とキャピラリーの先端は 5 cm 離れている。

表 3.1 窒素キャリアガス中 InP 成長条件

成長圧力	60 Torr
成長温度	440 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 620 °C
成長時間	15 min
[TBP]/[TMIn]比	18, 20, 30, 40
TBP (μ mol/min)	157, 174, 261, 348
TMIn (μ mol/min)	8.71
キャリアガス流量	~1700 sccm
V 族加速ライン	500 sccm
III 族加速ライン	500 sccm
DMHy 加速ライン	500 sccm

図 3.1 は sapphire 基板上 InN 薄膜の MOVPE 成長シーケンスと試料構造である。成長シーケンスは上記サーマルクリーニングおよび InP 成長から成る。InP の成長は、反応管への TMIn 導入を以て開始し 15 min の InP 成長を行った。成長後 5 分間 TBP を供給し続けた。これはサーマルクリーニング同様基板からの P 原子の脱離を防ぐためである。

(a)

(b)

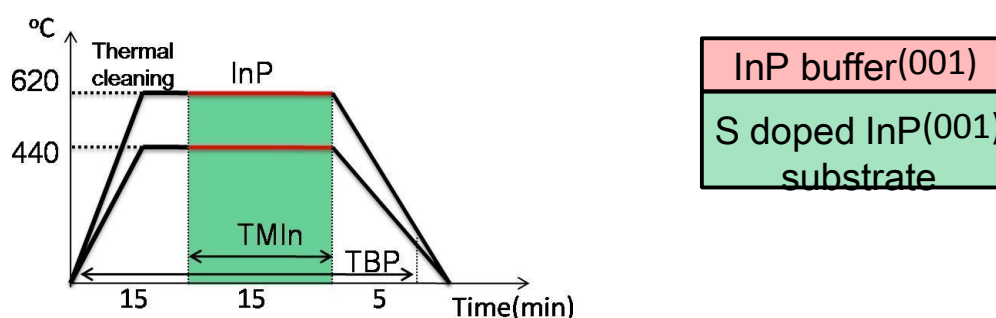


図 3.1 InP(a)成長シーケンスと(b)試料構造

3.2.2 表面モフォロジー観察

用いた InP 基板は黒色鏡面であった。成長後の試料を目視にて観察したところ、500 °C、[TBP]/[TMIn]=20、30、40 という条件で成長した試料と 440 °C、[TBP]/[TMIn]=40 という条件で成長した試料は鏡面表面を持っていた。しかし、その他の試料においては表面が白濁しており平坦な表面が得られていないことが示唆された。以下これらの試料の表面を微分干渉顕微鏡、SEM、AFM を用いて観察した。

微分干渉顕微鏡像

図 3.2 に表面微分干渉顕微鏡像と面方位を示した。成長温度 600 °C 以上の試料では表面に長方形の突起が観察された。この長方形の各辺は $[-110]$ または $[110]$ に平行であった。550 °C の試料は表面に細かな突起が多数観測された。500 °C の試料では[TBP]/[TMIn]=18 のとき表面に細かな凹凸が見られた。[TBP]/[TMIn]=20、30、の試料では表面は平坦であったが、[TBP]/[TMIn]=20 の試料では表面に卵型の形状が、[TBP]/[TMIn]=30、40 の試料では $[1-10]$ の方向に沿ってボート型の形状が観察された。これらは InP の defect である[15]。成長温度 440 °C の試料では[TBP]/[TMIn]=20、30 のとき表面は平坦でなく、40 のとき平坦であった。

これらのことより、表面微分干渉顕微鏡像が平坦であった試料は目視では鏡面として観察されたことが分かる。

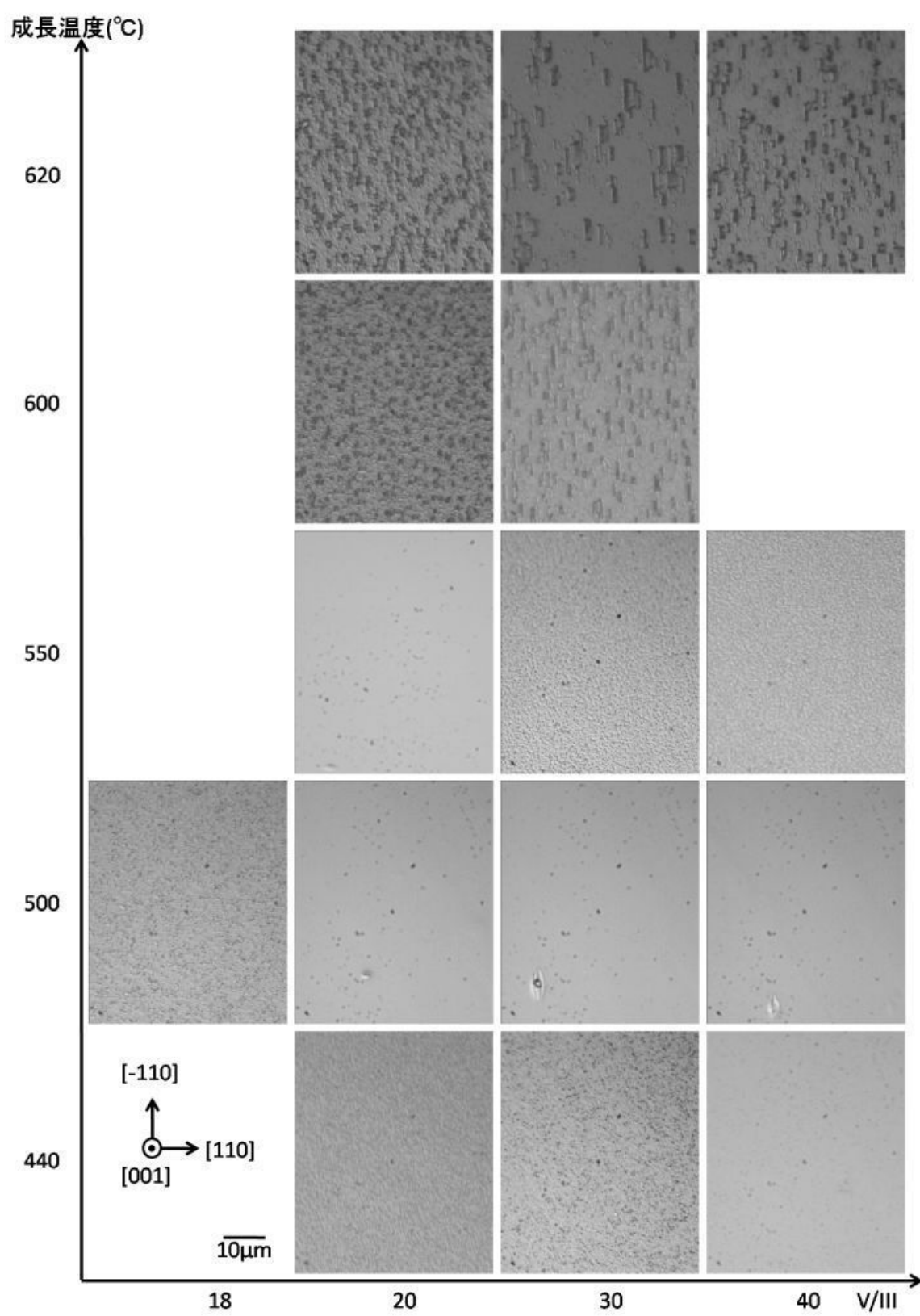


図 3.2 InP 表面微分干涉顕微鏡像

表面 SEM 像

さらに成長温度 440~600 °C の試料について表面 SEM 観察を行った結果を図 3.3 に示す。

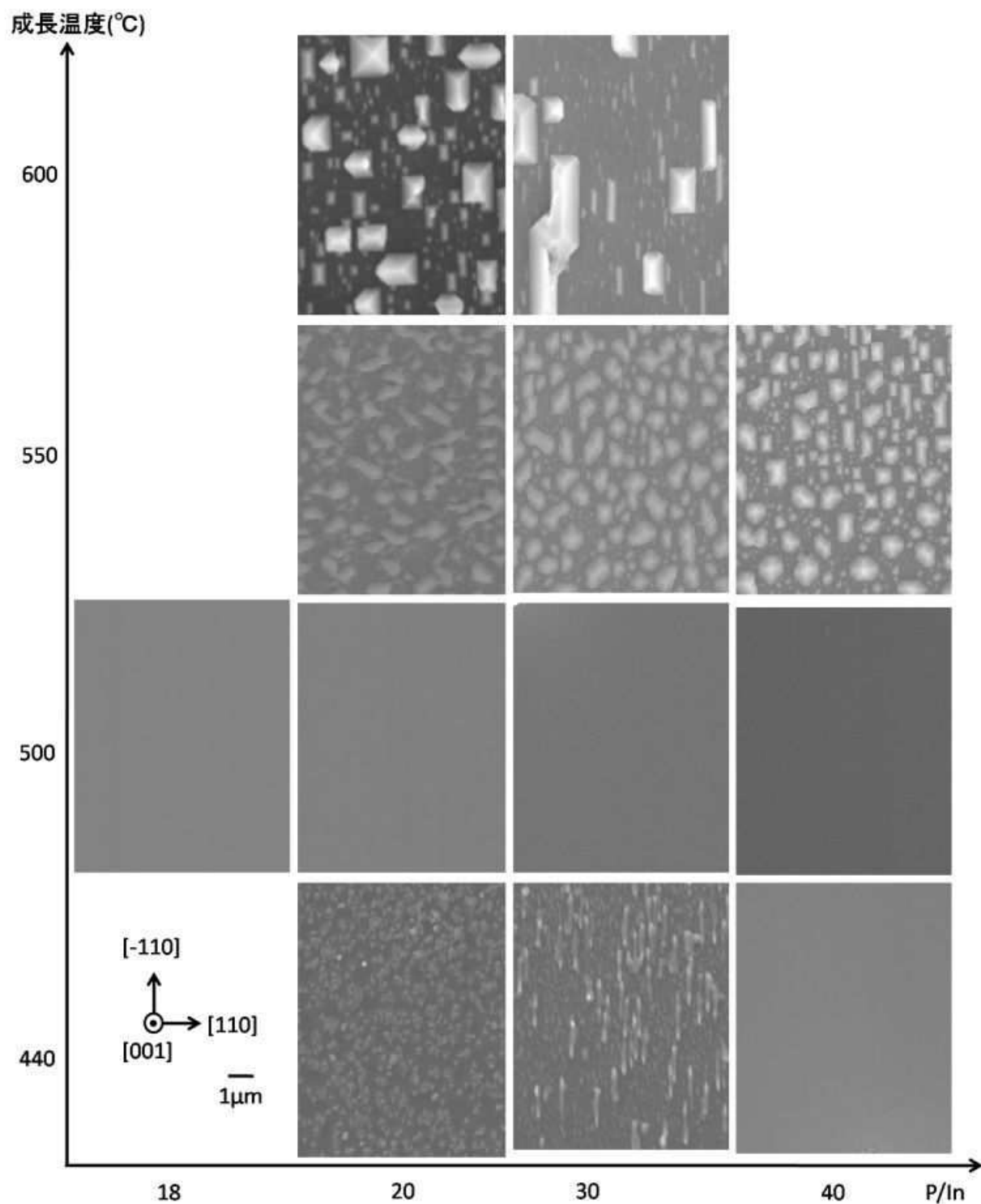
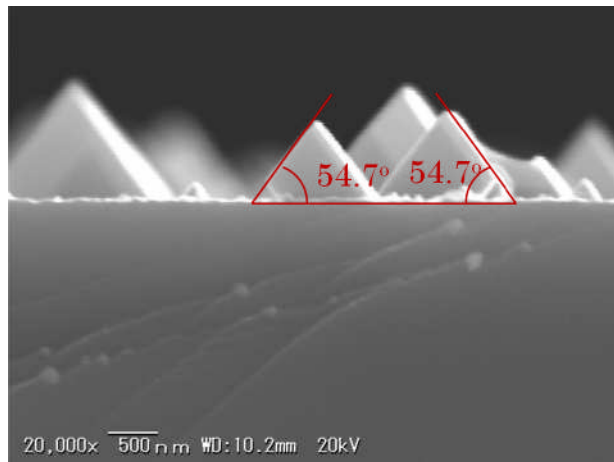


図 3.3 InP 表面 SEM 像

600 °C の試料では表面に屋根型の形状が観察された。この底面は長方形であり、長方形の各辺が[110]または[-110]と平行であることから、微分干渉像に観察された形状であることが分かる。

この屋根型形状の各面は平坦で特定の結晶面が表出していると考えられる。これを確かめるために試料を劈開し、断面 SEM 像を観察した。これを図 3.4 に示す。InP の劈開は[110]に沿って行った。



断面観察により屋根をなす二つの面は紙面に対して垂直であり、各面は(001)面に対して 54.7° 傾いていた。これは(111)面と(-110)面が $\langle 001 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ のベクトルが張る平面に対して垂直であることと、(001)と{111}のなす角 54.7° であることと一致する。故に屋根の各面は{111}であると考えられる。

図 3.4 InP 断面 SEM 像(成長温度 600°C 、[TBP]/[TMIn]=30 の試料)

成長温度 550°C の試料については表面に島状の形状が多数観察された。これは InP が島状に成長した物と考えられる。[TBP]/[TMIn]=40 の試料では屋根型の成長も見られる。

成長温度 500°C では表面の平坦な試料が得られたことが見て取れる。

成長温度 440°C の試料では[TBP]/[TMIn]=20、30 のとき島状の形状が観察された。これは InP が島状成長していることを示している。[TBP]/[TMIn]=40 では平坦な所と一部凹みが存在している箇所があった。この凹みは InP 被覆していない箇所と考えられ、InP が 2 次元的に成長しているが、完全に層状の成長ではなく 3 次元的な成長要素も含んでおり、完全に表面を覆う前に次の InP 層がせいちょうしたためにこのような凹みが生まれたと考えられる。

表面 AFM 像

次に成長温度 $440\sim 550^\circ\text{C}$ の試料について表面を AFM 観察を行った結果を図 3.5 に示す。図中には表面粗さを表す RMS 値も付記した。

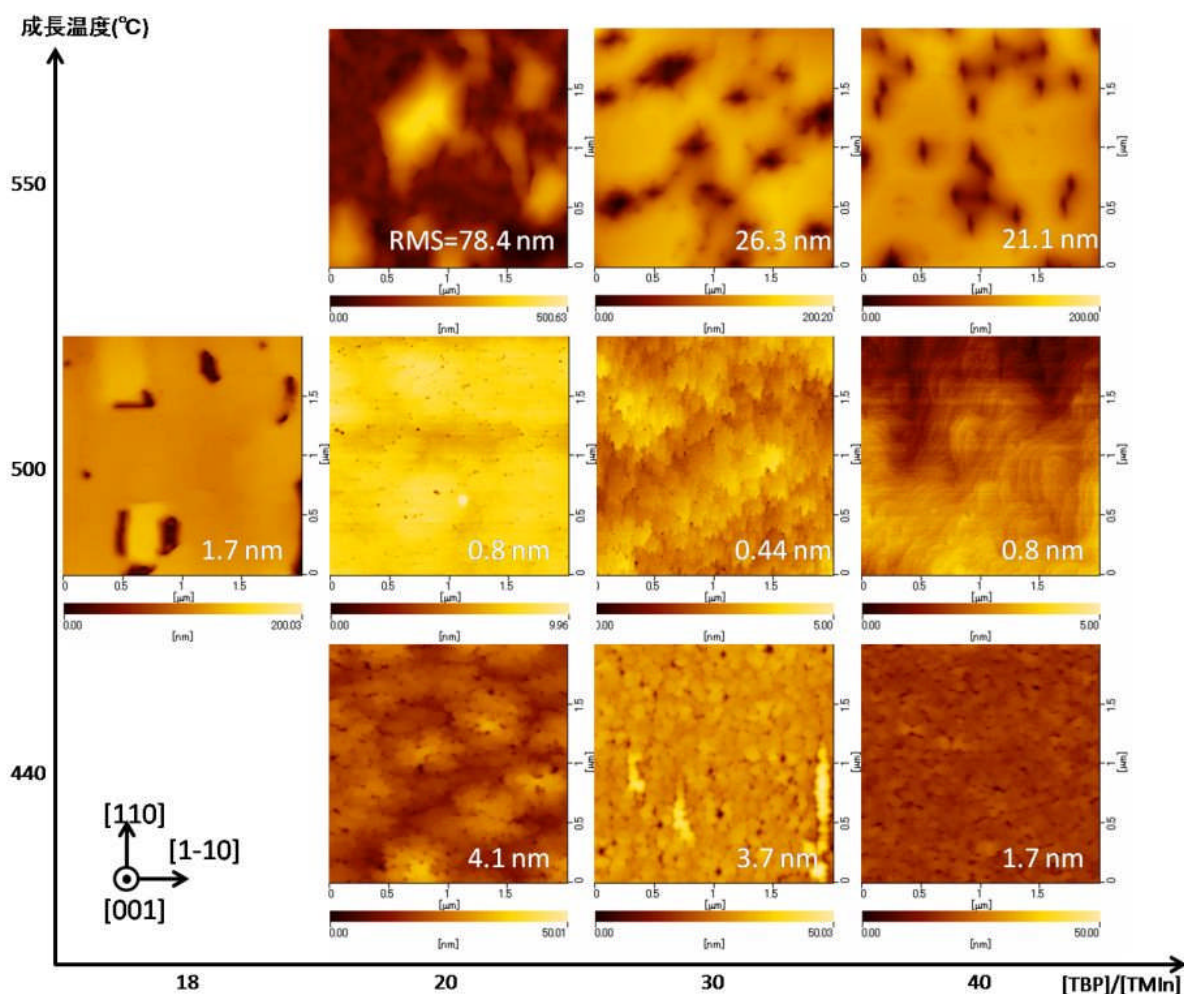


図 3.5 InP 表面 AFM 像

全体的に[TBP]/[TMIn]比の増加と共に InP の RMS 値が減少している傾向が見て取れる。これは P 原料の増加に伴い表面の平坦性が増しているということである。低[TBP]/[TMIn]領域または高温領域では P 原料の供給が十分でなく InP 成長が表面に対して一様に起こらず 3 次元的な成長を見せるためこのような傾向が見られると解釈される。

個別の温度に対して見ると、550 °C では[TBP]/[TMIn]=20 のとき 3 次元的な成長の要素が強く 2 μm 程の大きさで 300 nm 程度の高さを持つ島が観察された。[TBP]/[TMIn]=30、40 の試料ではそれぞれ 130 nm、120 nm の凹みを持つ試料が得られ、凹みの大きさは[TBP]/[TMIn]比が大きくなるに従い小さくなる様子が観察された。

500 °C の試料では[TBP]/[TMIn]=18 のとき平坦な表面と 120 nm の深さの凹みが観測された。[TBP]/[TMIn]=20、30 では平坦な表面と 1.5 nm 程の小さな穴が無数に祖温剤することが分かった。これは InP から P が脱離したピットだと考えられる。[TBP]/[TMIn]=40 ではステップテラス構造が観察された。ステップの幅は nm であり、これは InP 結晶の 格子分に相当する。

440 °C の試料では 100 nm 程度の径の島が観察された。成長核がぶつかり成長していると解釈できる。

3.2.3 X 線構造解析

X 線構造解析は 2θ - ω 測定、ロッキングカーブ測定を行った。

2θ - ω 測定

2θ - ω 測定の結果を図 3.6 に示す。

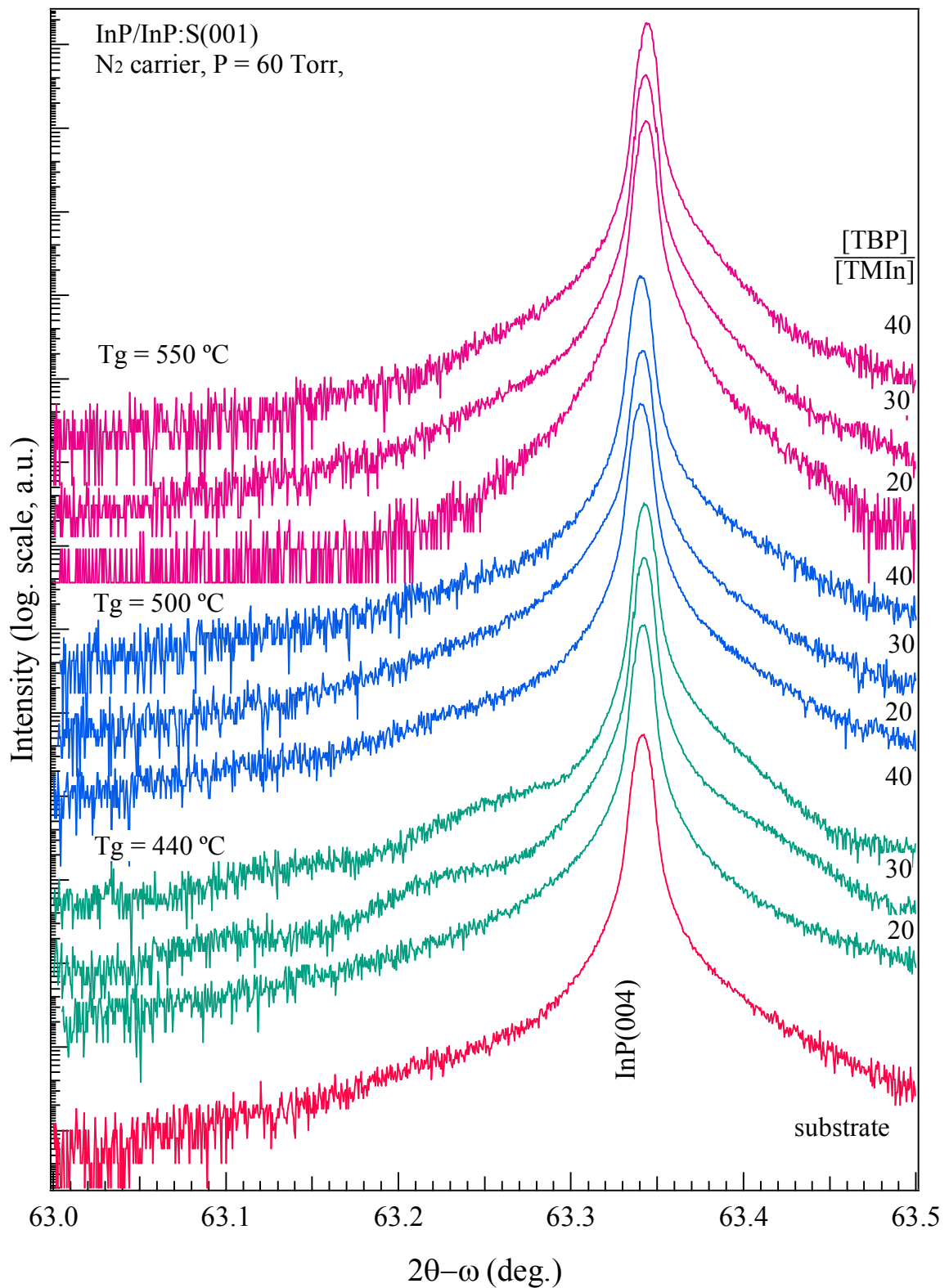


図 3.6 InP $2\theta-\omega$ 測定

$2\theta=63.3365$ に X 線回折ピークが観測された。これは InP(004) 面からの回折ピークである。これらのうち成長温度 440°C の試料では InP(004) ピークのまわりに長周期の揺らぎが観測された。ホモエピタキシャル成長においてこのような回折パターンが観測される理由は今のところ不明であ

る。

成長温度 500 °C 以上の試料では InP(004)面からの回折ピークのみ観察された。

ロッキングカーブ測定

得られた InP 結晶の配向性を調べるために行ったロッキングカーブ測定の結果を図 3.7 に示す。

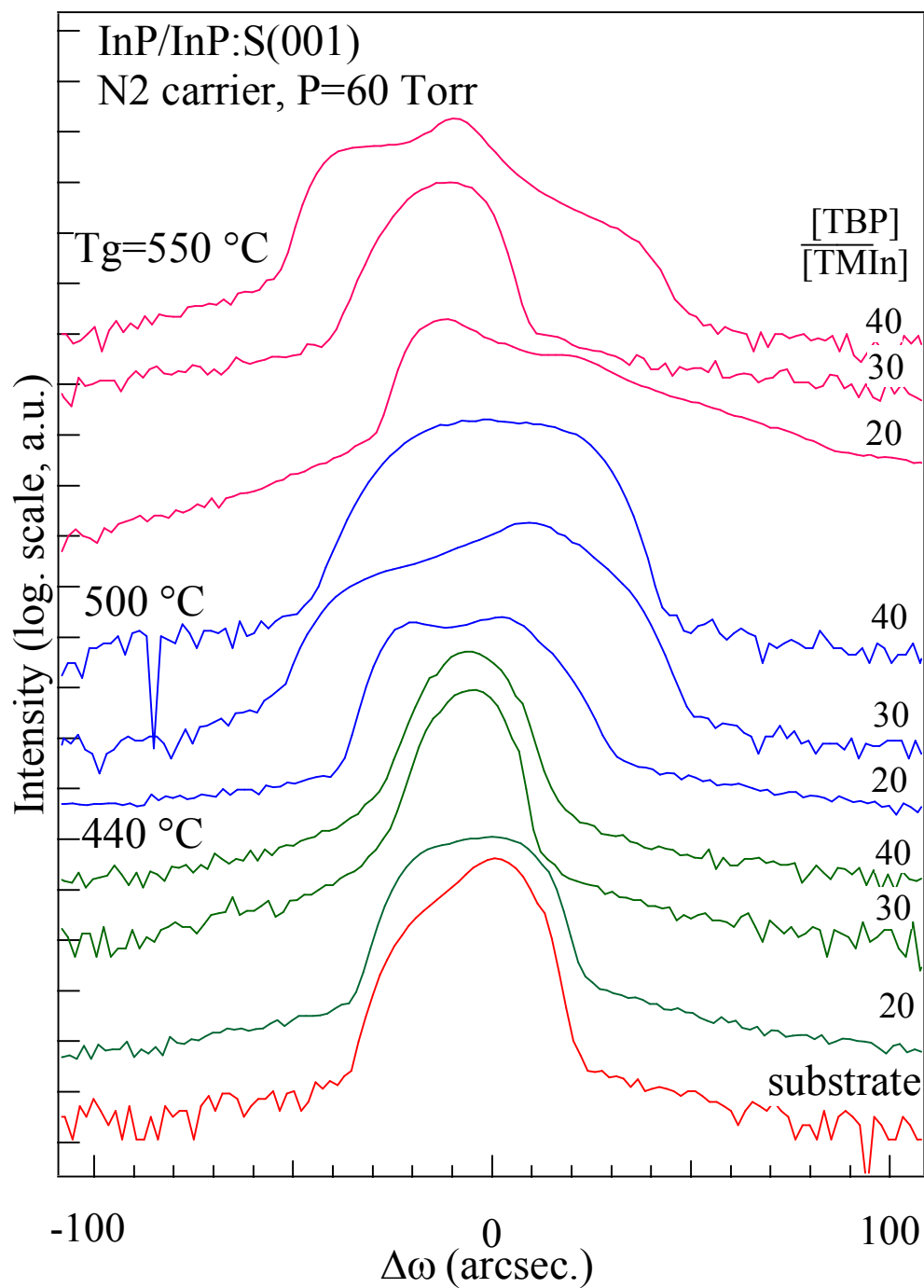


図 3.7 InP ロッキングカーブ測定

更にロッッキングカーブから半値全幅(FWHM)を求め表 3.2 に示した。

表 3.2 各成長条件における InP(004)面 X 線回折ピークの半値全幅

試料構造	成長温度 (°C)	[TBP]/[TMIn]	FWHM (arcsec.)
InP/InP substrate	550	40	12.9
		30	17.3
		20	15.5
	500	40	41.6
		30	22.5
		20	48.1
	440	40	14.2
		30	12.9
		20	26.7
基板	—	—	13.5

成長温度 550 °C の試料では複数のピークが観測された。結晶配向性が基板に比べて悪化していることが分かる。また成長温度 500 °C、[TBP]/[TMIn]=20、30 の試料でも同様に複数のピークが観測された。これも配向性の悪化を示している。成長温度 500 °C 、[TBP]/[TMIn]=40 の試料と 440 °C の試料では基板と同程度の配向性が見られた。

3.2.4 フォトルミネッセンス測定

得られた試料のフォトルミネッセンス測定を行った。フォトルミネッセンス測定は励起レーザーとして Ar⁺レーザーを用い、試料は 11 K に冷却して行った。結果は図 3.8 に示す。

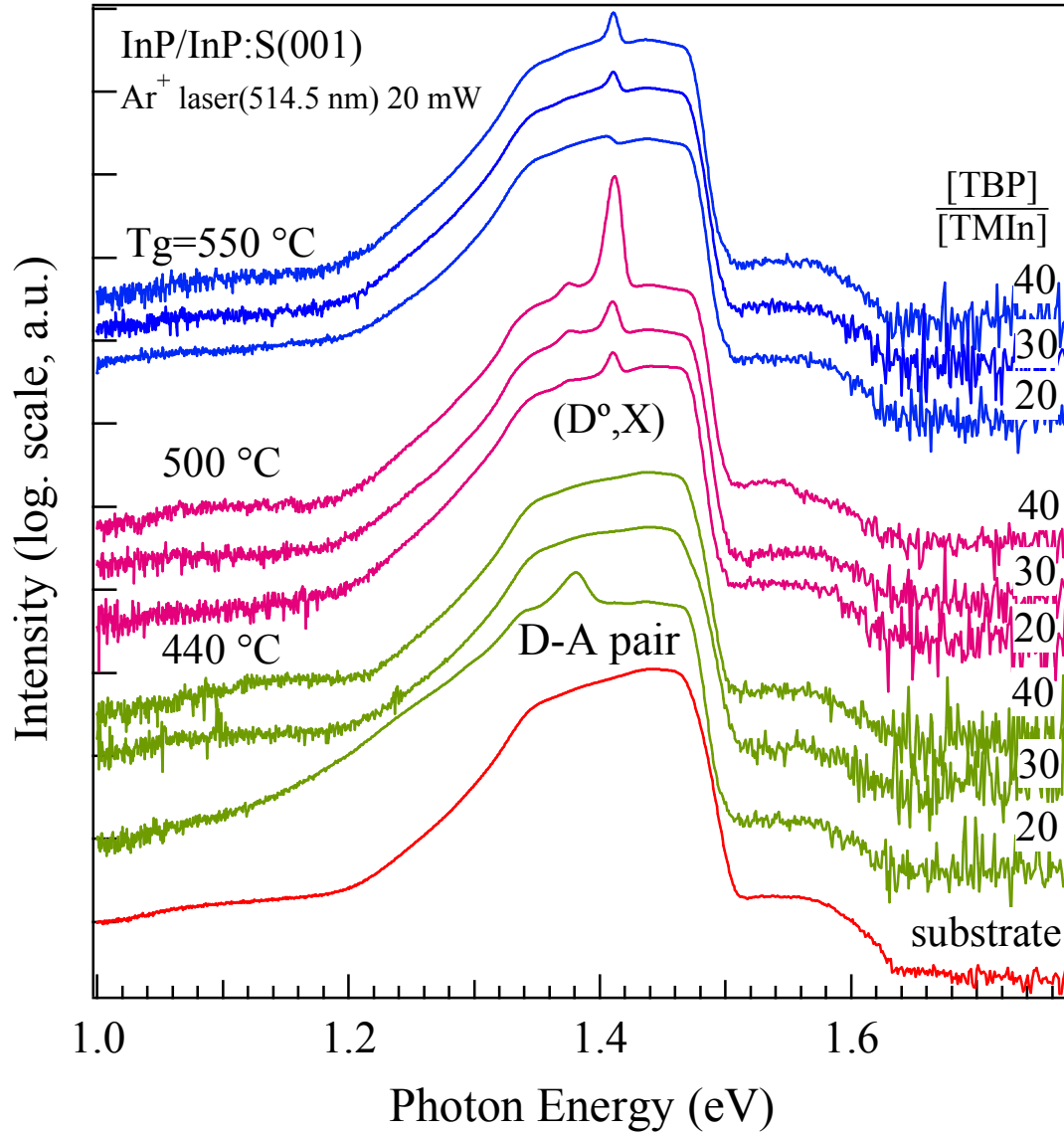


図 3.8 11 K における InP フォトルミネッセンス測定結果

基板からの発光に加え 1.41 eV と 1.37 eV に発光ピークが見られた。これらはそれぞれ exciton からの発光と D-A pair からの発光と考えられる[14,16]。成長温度 440 °C、[TBP]/[TMIn]=20 の試料では D-A Pair からの発光が支配的であった。他の成長温度 440 °C の試料では基板由来の発光以外は観測されなかった。成長温度 500 °C の試料においても D-A Pair からの発光が観測された。500 °C 以上の試料では exciton からの発光が支配的であった。このうち最も exciton からの発光強度が大きかった試料は成長温度 500 °C、[TBP]/[TMIn]=40 であった。これらのことからフォトルミネッセンス測定において最もよい InP の成長条件は成長温度 500 °C、[TBP]/[TMIn]=40 であったといえる。

この試料について Ar⁺レーザー(浸入長 785 nm[17])に比べてより表面敏感な He-Cd(浸入長 149 nm)レーザーを用いて温度特性を評価した。この結果を図 3.9 に示す。

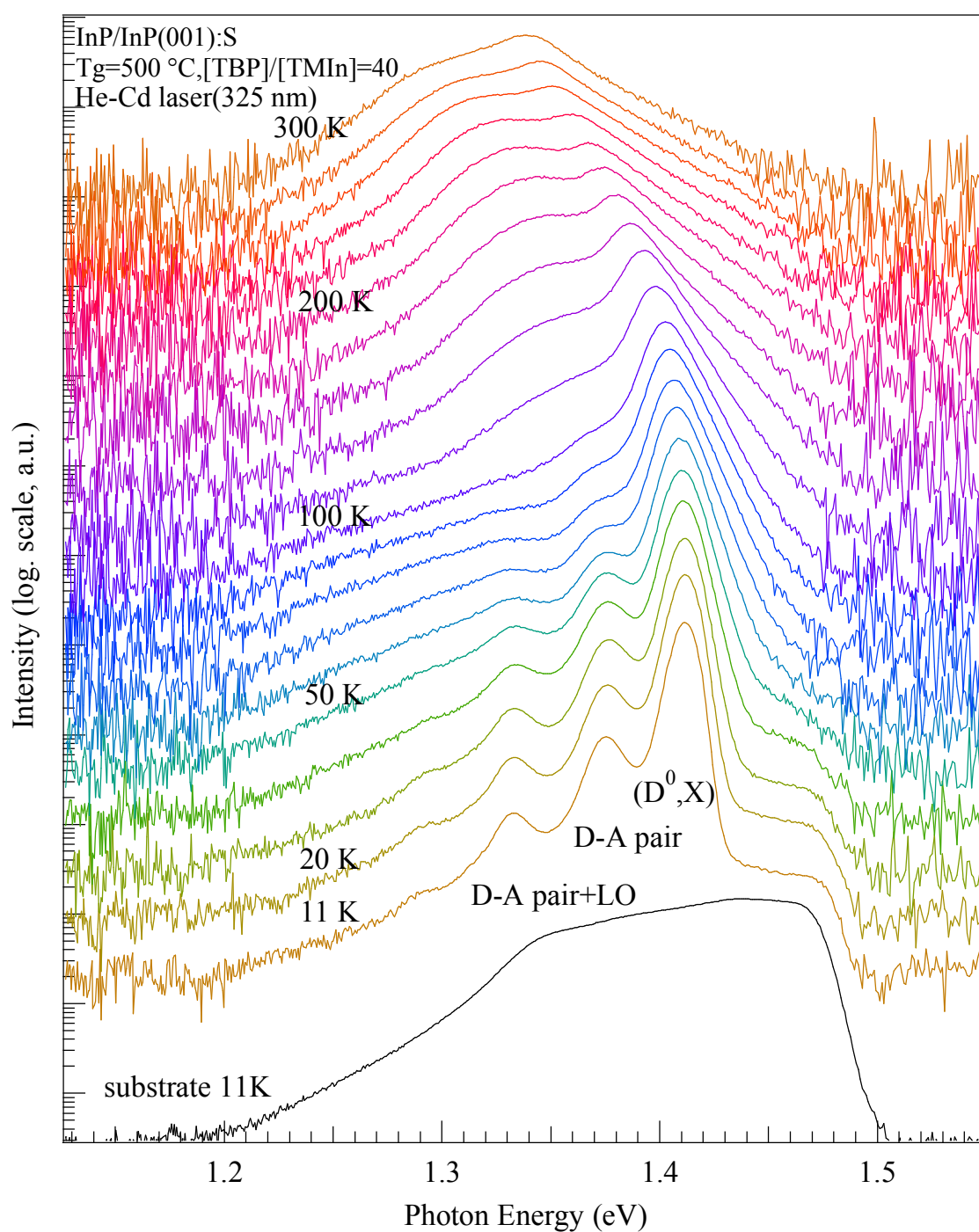


図 3.9 He-Cd レーザ励起によるフォトルミネッセンス温度特性

11 K において 1.41 eV と 1.37 eV に発光ピークが観測された、加えて 1.333 eV にも発光が観測された。これらは exciton の発光と D-A pair、D-A pair のフォノンレプリカであると考えられる。表 3.3 にフィッティングによって求めた発光ピークエネルギーとその差をまとめた。この差は Γ 点における LO フォノンエネルギー[18]と一致した。

表 3.3 D-A pair と D-A pair

温度 (K)	D-A pair (eV)	DA + LO (eV)	ΔE (eV)
11	1.37586	1.3334	0.04246
20	1.37666	1.33382	0.04284
30	1.37718	1.33414	0.04304
40	1.37689	1.33461	0.04228
50	1.37653	1.335	0.04153
60	1.37695	1.33477	0.04218

また exciton の発光ピークの温度変化をプロットし Varshni フィッティングした結果が図 3.10 である。

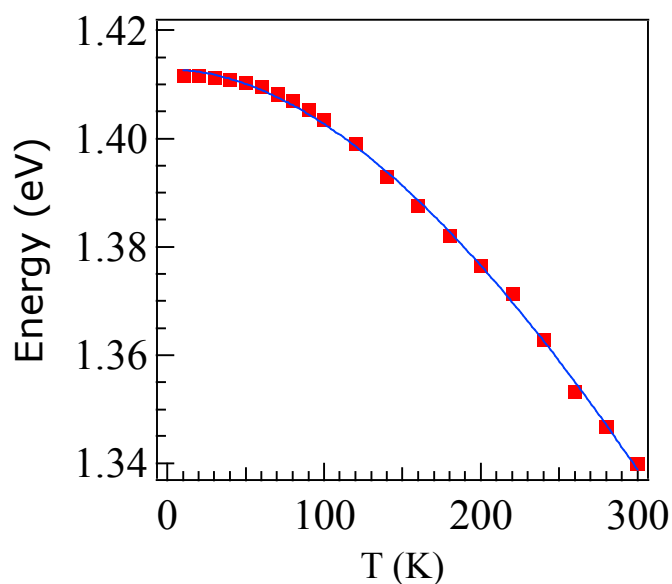


図 3.10 Exciton 発光ピークの温度依存性

ピークエネルギーは Vershni の半経験則[19,20]に良く一致している。良好な InP 結晶が得られたことを示している。

3.2.5 まとめ

表面観察の結果から InP は成長温度 500 °C のとき層状成長していることが分かった。また X 線ロックンブカーブ測定の結果から結晶配向性は 500 °C 以下で基板と同程度の結晶が得られることが分かった。フォトルミネッセンス測定からは成長温度 500 °C、[TBP]/[TMIn]=40 のとき最も exciton 発光強度が大きかった。以上のことより InP 緩衝層は成長温度 500 °C、[TBP]/[TMIn]=40 のとき最適であると考えられる。

3.3 Fe 基板における InP 緩衝層の検討

前節から分かるとおり、S 基板は強い PL 光を発するため、エピタキシャル層の発光特性の評価を阻害する。エピタキシャル層の光学評価には PL 光を発しない基板を用いる事が光学特性評価の鍵となり得る。そのため今後は半絶縁性基板である。鉄ドーパ基板を用いる事とする。同時に半絶縁性基板は伝導体のキャリア密度が小さいため、エピタキシャル層の電気伝導特性を評価する上エピタキシャル層と基板との平行コンダクションを防ぐ意味でも利点がある。しかしながら、Fe ドープ基板は Fe が非発光再結合中心となることで半導体中のキャリアを消費し発光効率を低下させるため注意が必要である。

また、今回はキャピラリーから基板までの距離も 5 cm($x=0$ cm)または 13 cm($x=8$ cm)として変化させ成長を行った。成長温度、[TBP]/[TMIn]比はそれぞれ前節で最適の条件と分かった 500 °C,40 とした。

3.3.1 表面観察

表面 SEM 観察の結果を図 3.11 に示す。

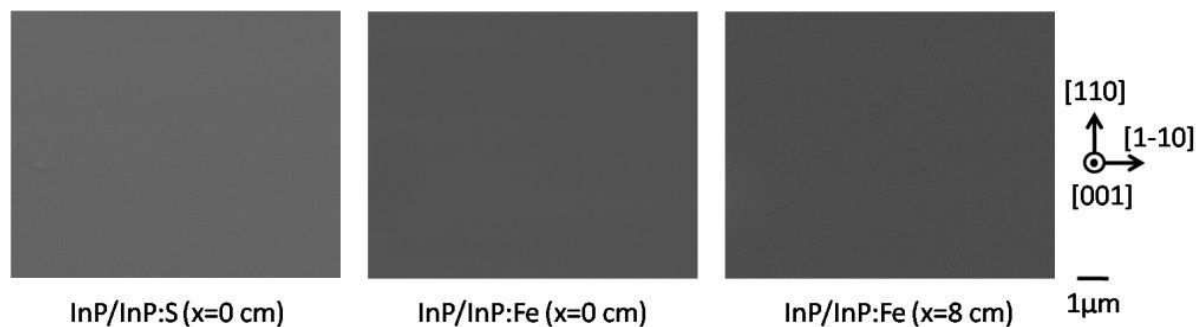


図 3.11 異なる基板、キャピラリー位置による InP 表面 SEM 像

キャピラリーの先端位置およびドーパントの違いに関わらず平坦な試料が得られた。

3.3.2 X 線構造評価

図 3.12 に $2\theta-\omega$ 測定、図 3.13 にロックンクカーブ測定の結果を示す。ロックンクカーブから求めた半値全幅を表 3.4 にまとめた。

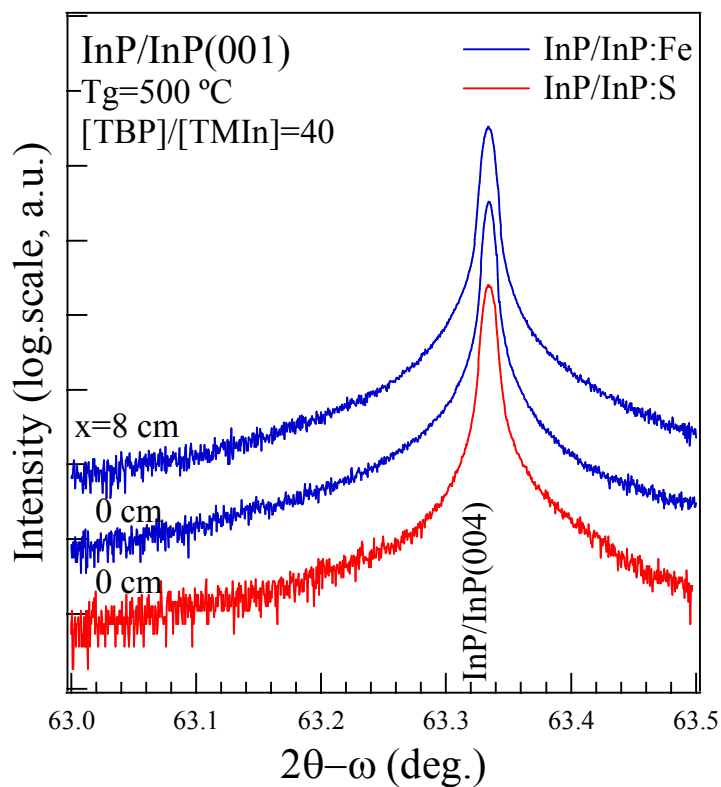


図 3.12 異なる基板、キャピラリー位置による InP $2\theta - \omega$ 測定

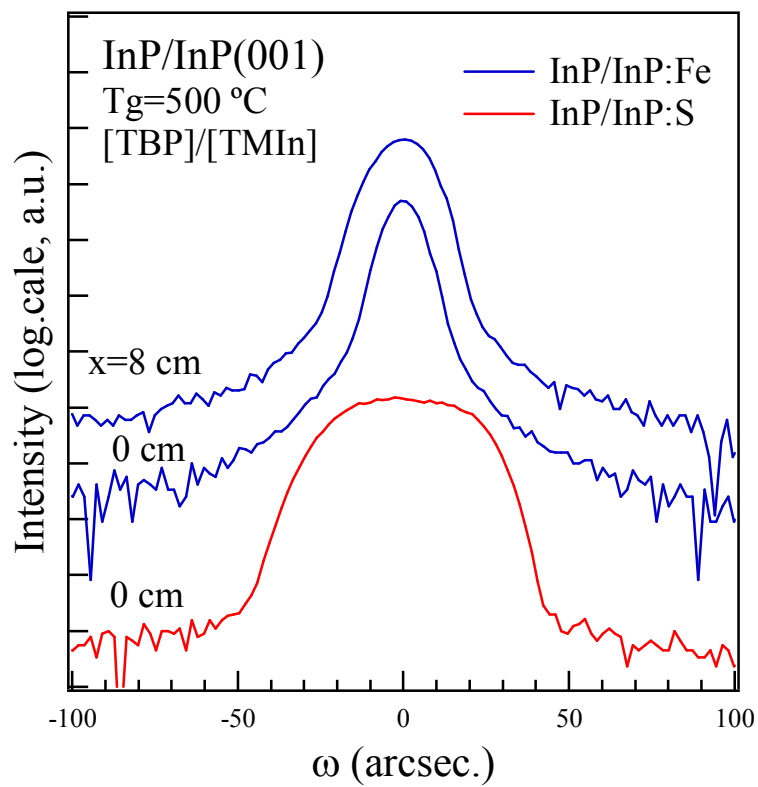


図 3.13 異なる基板、キャピラリー位置による InP ロッキングカーブ測定

表 3.4 異なる基板、キャピラリー位置による InP ロッキングカーブ半値全幅

試料	S ドープ基板(x= 0cm)	Fe ドープ基板(x=8cm)	Fe ドープ基板(x=80cm)
FWHM (arcsec.)	41.6	14.7	9.4

いずれの試料も同程度の結晶配向性を持っていることが分かる。Fe ドープ基板においてはロッキングカーブ半値全幅が小さく、より配向性の高い試料が得られていることを示唆している。

3.3.3 フォトルミネッセンス測定

得られた試料に対して He-Cd レーザーを励起光として用いた 11 K におけるフォトルミネッセンス測定を行い、結果を図 3.14 に示す。

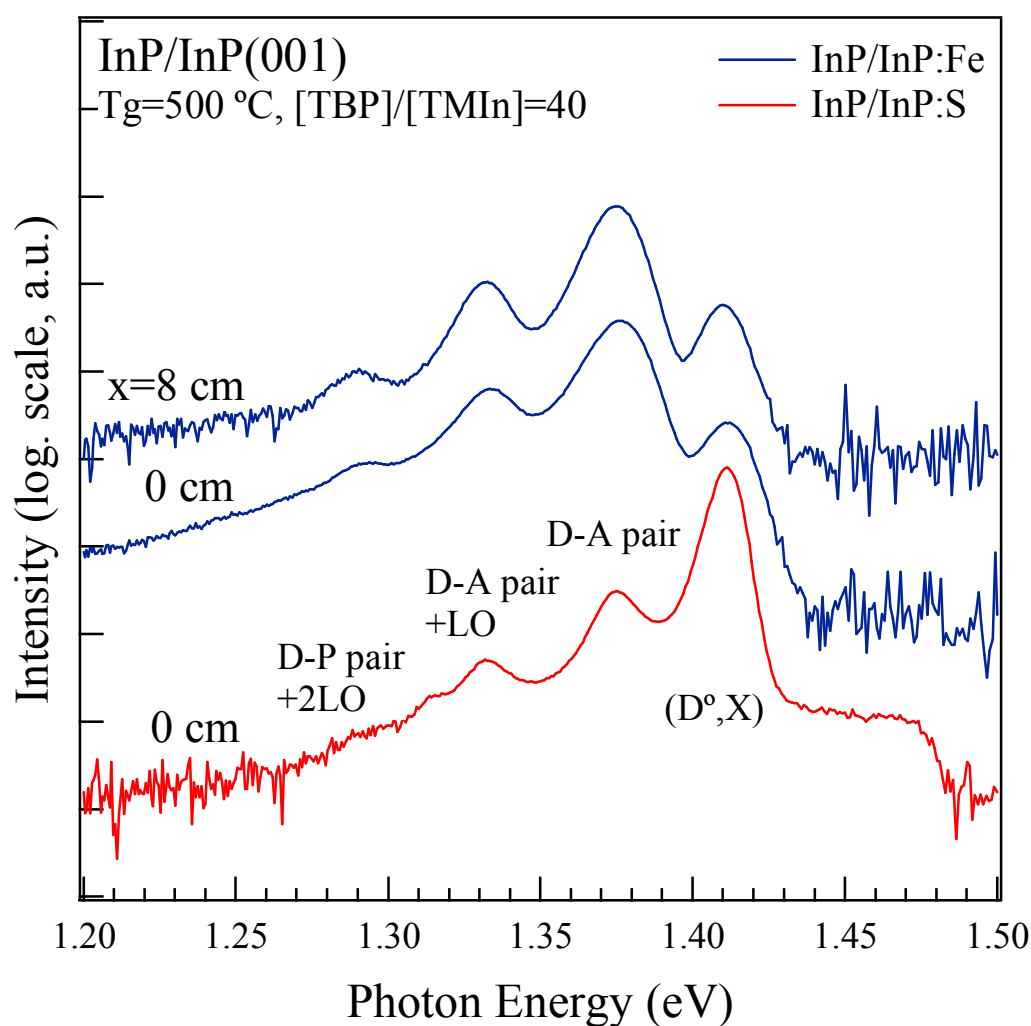


図 3.14 異なる基板、キャピラリー位置による InP フォトルミネッセンス測定

Fe ドープ基板を用いた場合 S ドープ基板を用いた際観測される、高エネルギー側のピークの肩が観測されなくなった。これは Fe ドープの基板が光学測定に有利であることを意味している。しかしながら exciton に由来するピーク強度が低下していた。これは基板からのキャリアの流入が無くなったことと Fe 原子が非発光再結合中心になることに由来すると考えられる。基板とキャピラ

リーの先端位置の違いについては認められない。

3.3.4 まとめ

表面観察、X 線構造評価によって基板の違いキャピラリー先端位置の違いは大きく認められなかった。しかしながら、フォトルミネッセンス測定においては Fe ドープ基板を用いると S ドープ基板に比して exciton 発光強度が低下する反面基板からの発光が抑制された。基板からの発光が押さえられたことで発光エネルギーの解析が容易になるため、今後は Fe ドープ基板を用いる事とする。また、 $x=0$ cm と $x=8$ cm の違いも認められないことから、InP は $x=0\sim 8$ cm の範囲で良く成長しているといえる。InPN 層は InN が最も成長する条件が $x=8$ cm の位置であったので今後、 $x=8$ cm の条件で InP 緩衝層と InPN 層を成長することとする。

第4章 InP(001)基板上 InPN 成長

4.1 成長前基板処理

基板の成長前処理は InP 緩衝層と同じである。サーマルクリーニングは 500 °C、[TBP]/[TMIn]=40 で行った。

4.2 InPN 結晶の成長

4.2.1 結晶成長条件

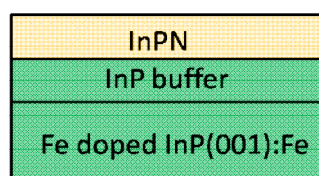
表 4.1 に MOVPE 成長条件を示す。成長温度は 460 °C~520 °C、[TBP]/[TMIn]=20~50 の間で変化させた。キャピラリーの先端は基板から 13 cm(x=8 cm)とした。

表 4.1 N₂ キャリアガス中 InPN 成長条件

成長圧力	60 Torr
成長温度	460 °C, 480 °C, 500 °C, 500 °C, 520 °C
成長時間	20 min
[TBP]/[TMIn]比	20, 25, 27.5, 28.75, 30, 40, 50
TBP (μ mol/min)	174, 218, 250, 261, 348, 436
TMIn (μ mol/min)	8.71
DMHy (μ mol/min)	1000
キャリアガス流量	~1700 sccm
V 族加速ライン	500 sccm
III 族加速ライン	500 sccm
DMHy 加速ライン	500 sccm

図 4.1 は sapphire 基板上 InN 薄膜の MOVPE 成長シーケンスである。成長シーケンスは上記サーマルクリーニング、InP 成長から成る。

(a)



(b)

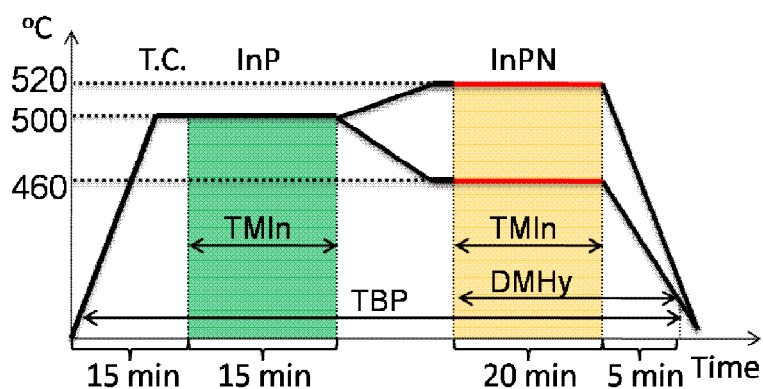


図 4.1 InPN(a)試料構造と(b)成長シーケンス

4.2.1 表面モフォロジー観察

得られた試料の表面を微分干渉顕微鏡像、SEM、AFM で観察した。

微分干渉顕微鏡像

図 4.2 に微分干渉顕微鏡像を示す。

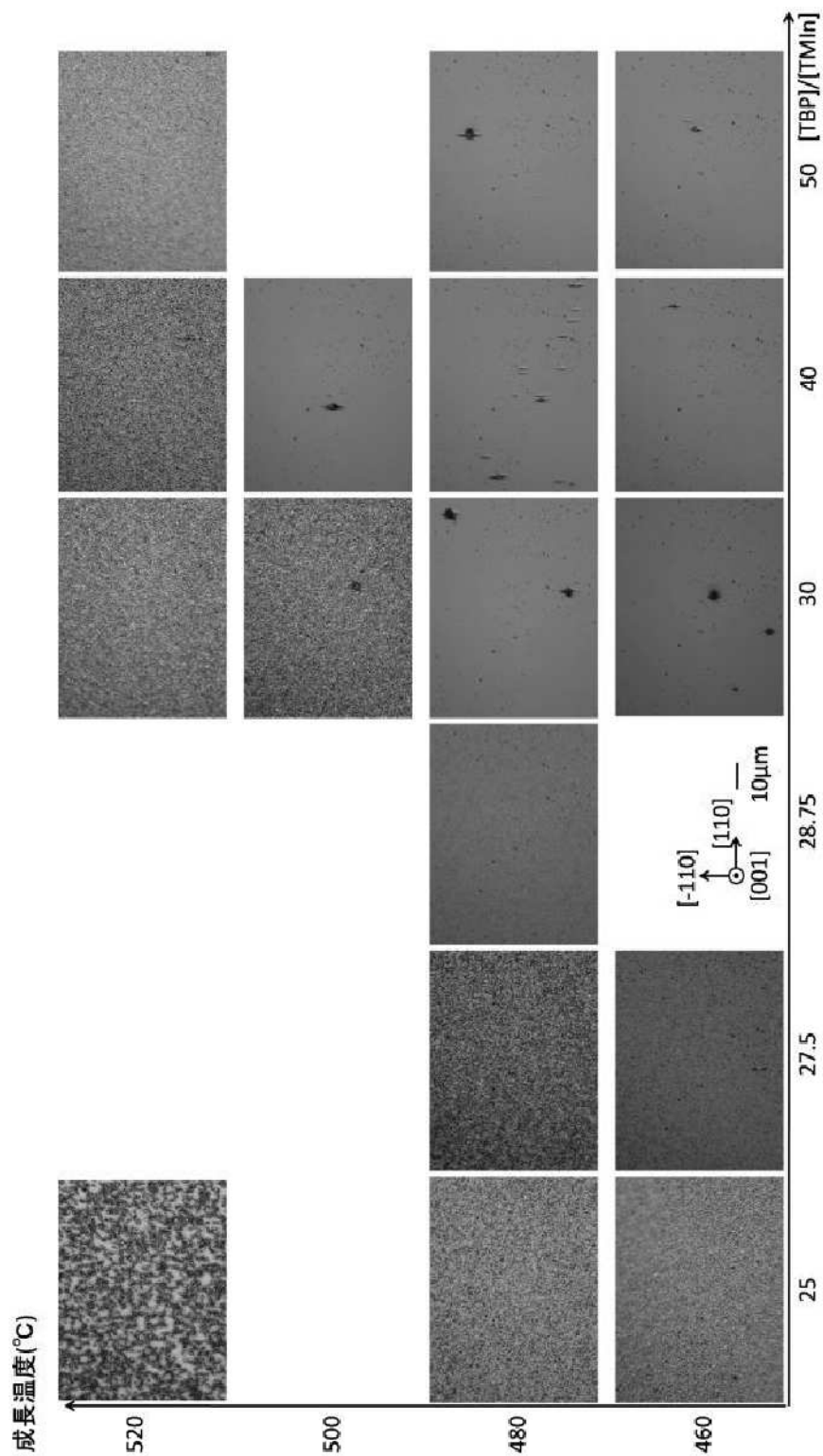


図 4.2 InPN 表面微分干渉顕微鏡像

成長温度 520 °C の試料はどれも表面が平坦でなかった。500 °C の試料では[TBP]/[TMIn]=30 のとき平坦でなかったが、[TBP]/[TMIn]=40 のとき平坦な表面の試料が得られた。480 °C の試料で[TBP]/[TMIn]=27.5 以上で平坦な表面の試料が得られ、460 °C では[TBP]/[TMIn]=30 以上で平坦な試料が得られた。

また平坦な表面が得られた試料では [-110]方向に沿ってボート型の defect が存在した。この defect は低温での成長時多く見られた。

表面 SEM 像

表面 SEM 像を観察し図 4.3 に示す。

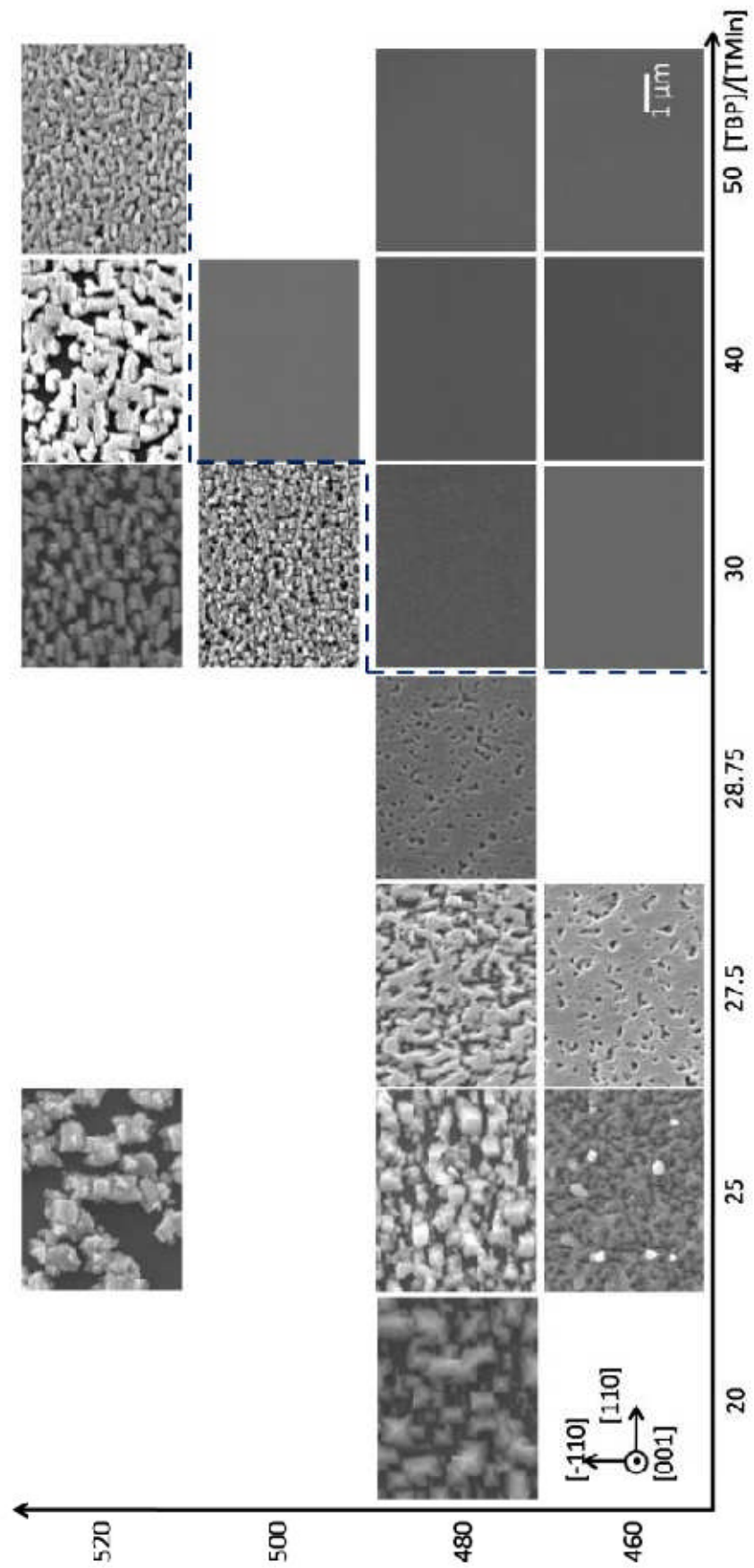


図 4.3 InPN 表面 SEM 像

[TBP]/[TMIn]比が大きくなるに従い、表面が平坦に被覆されていく様子が観察された。また成長温度が高くなると表面に島状のグレインが観察された。これにより、高温、低[TBP]/[TMIn]比での成長モードは 3 次元的、低温高[TBP]/[TMIn]比での成長モードは 2 次元的だと分かった。図 4.3 には成長モード違いに沿って波線を挿入した。

個別の成長温度についてみると 520 °C の試料では全てが 3 次元的な成長を見せた。[TBP]/[TMIn]比が大きくなると表面の隙間が小さくなっていくことが分かる。500 °C の試料では 2 次元成長と 3 次元成長をまたぐ試料が得られている。480、460 °C では[TBP]/[TMIn]比が大きくなると 3 次元島を核として 2 次元的に成長した島同士がぶつかり基板表面を被覆していく様子がよく観察された。

表面 AFM 像

次にそれぞれの試料を AFM 観察し結果を図 4.4 に表示した。同時に RMS 値も付記した。SEM 表面像から求めた 2 次元 3 次元成長モードの境界をまたいで RMS 値が一桁変化することが分かり、[TBP]/[TMI]比が大きくなるに従い RMS 値が小さくなる傾向にあった。また成長温度が高くなると RMS 値が大きくなる傾向にあった。

520 °C の試料について観察すると[TBP]/[TMIn]=25 のとき島の高さは 660 nm であるが、[TBP]/[TMIn]=30、40、50 となるに従い島の高さが 390 nm、310 nm、230 nm と低くなっていることが分かる。同様に 460 °C の試料についても[TBP]/[TMIn]=20、25、27.5 となるに従い、島の高さは 490 nm、210 nm、230 nm と変化した。このことから[TBP]/[TMIn]比が大きくなると 3 次元島は縦方向への成長から横方向への成長へと移行している様子がみられた。

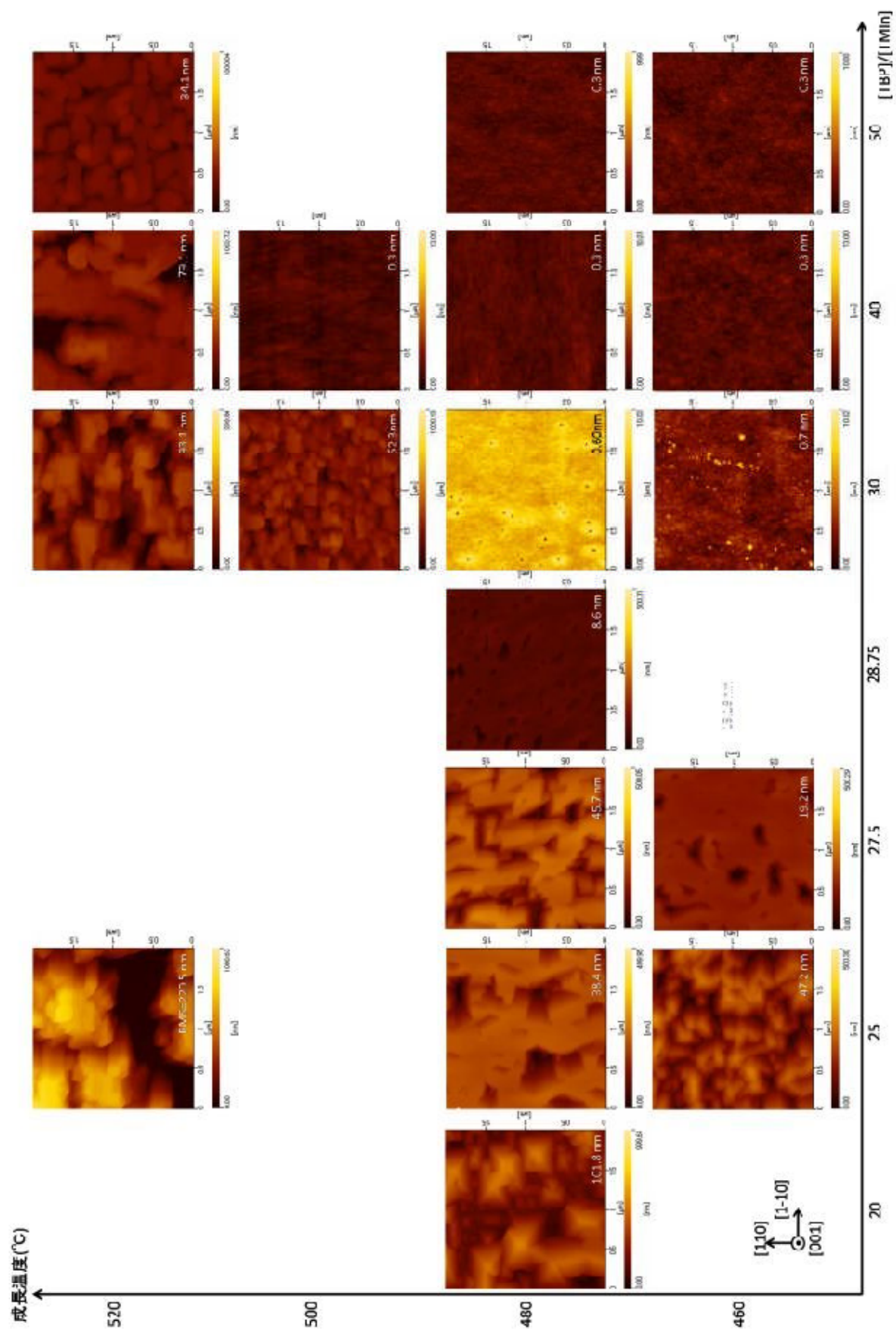


図 4.4 InPN 表面 AFM 像

4.2.2 InPN と InP の表面モフォロジーの違い

表面観察の結果から、成長温度 500 °C において $[TBP]/[TMIn]=30$ の時 InP ホモエピタキシャル成長では表面が平坦であったのに対し、InPN 成長では表面が 3 次元成長的であった。この原因として、InPN 成長時には InP 成長時と違い DMHy をバブリングするガスがキャピラリーを 140 sccm 余分に通っていること、キャピラリー先端位置が 8 cm 違うことが原因と考えられる。このため、キャピラリーの先端位置は $x=8$ cm で固定し、原料をバブリングするガスの量を余分にキャピラリー内に導入し、単純に DMHy ガスが存在するか否かで比較できるように InP を成長した。成長条件は 480 °C とし、 $[TBP]/[TMIn]=25, 30, 40, 50$ として実験した。

得られた試料の表面 SEM 像を図 4.5 に並べて表示した。

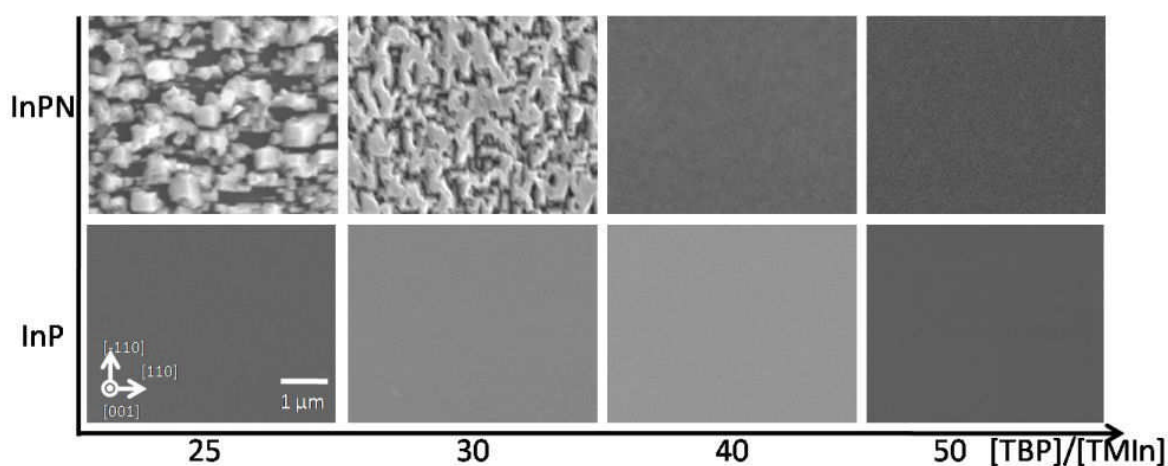


図 4.5 InPN 表面と InP 表面の比較

表面 SEM 像の観察結果から InPN と InP を比較すると、InP はどの試料においても平坦な表面を持ち成長していた。つまり、キャピラリー内のガスの量ではなく、DMHy が気相に存在することでこのような表面平坦性の低下を招いたことが示唆されている。

この原因は、N 原子が過剰に存在することで In のマイグレーションを阻害したと考えられるが、P 原料の増加に伴って表面平坦性が増加していることから単純に V 族原料が増加したことによる表面平坦性の悪化とは言い切れない。しかし、第 3 章では InP 成長において P 不足が表面平坦性を低下させるという結果が出ており、これを考え合わせると N の存在により P の取り込みが相対的に減少し、平坦な成長を阻害していると解釈できる。

4.2.2 X 線構造解析

X 線構造解析として 2θ - ω 測定と(115)逆格子空間マッピング測定を行った。

2θ - ω 測定

図 4.6 に成長温度 520 °C の試料における InP(004)面まわりの 2θ - ω 測定の結果を示す。

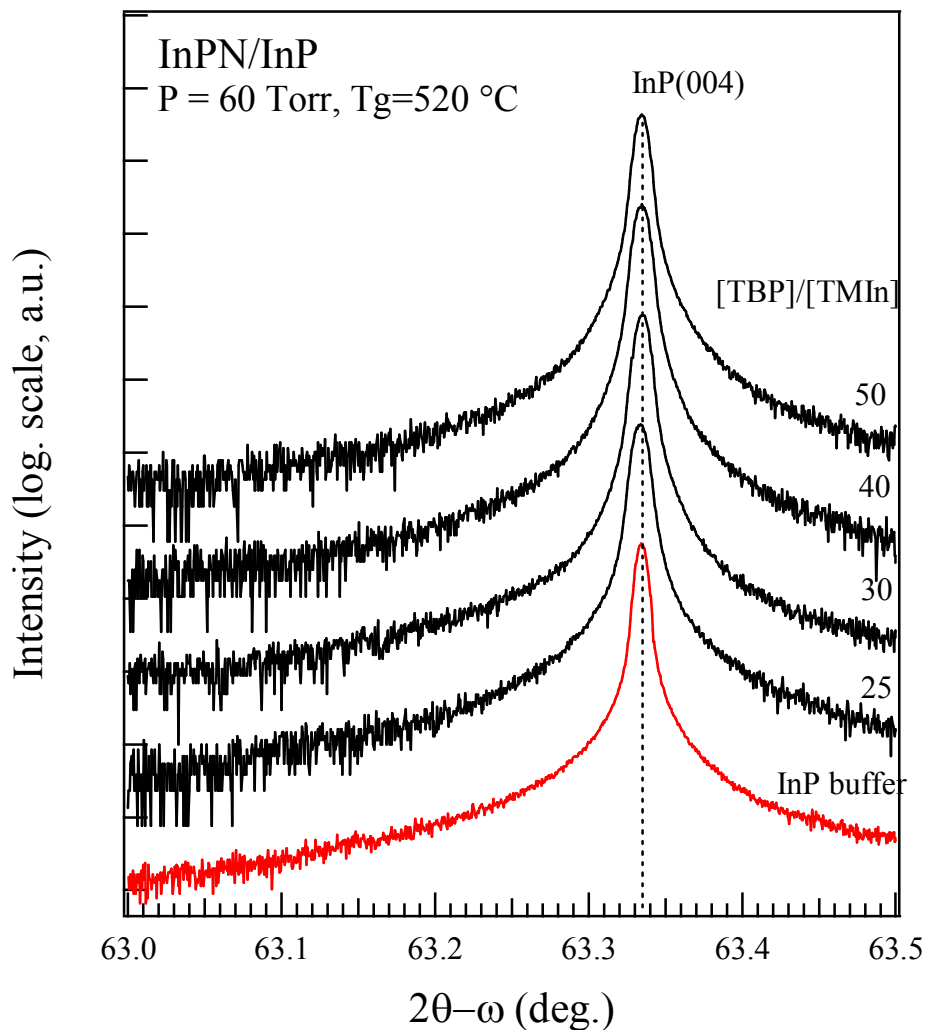


図 4.6 成長温度 520 °C の試料における 2θ - ω 測定

成長温度 520 °C では[TBP]/[TMIn]比に依らず InP バッファ層と同様の X 線回折プロファイルであった。InPN 混晶が成長したという痕跡は X 線 2θ - ω 測定からは見つからなかった。III-V-N 型混晶半導体では高温では N の脱離が起こりやすく、N 濃度が低下すると考えられるしかし、表面観察の結果は 3 次元成長的であったため、X 線回折に寄与するほど十分な結晶の体積が得られなかったとも考えられる。

次の図 4.7 には成長温度 500 °C における InPN 成長の 2θ - ω 測定の結果を示した。

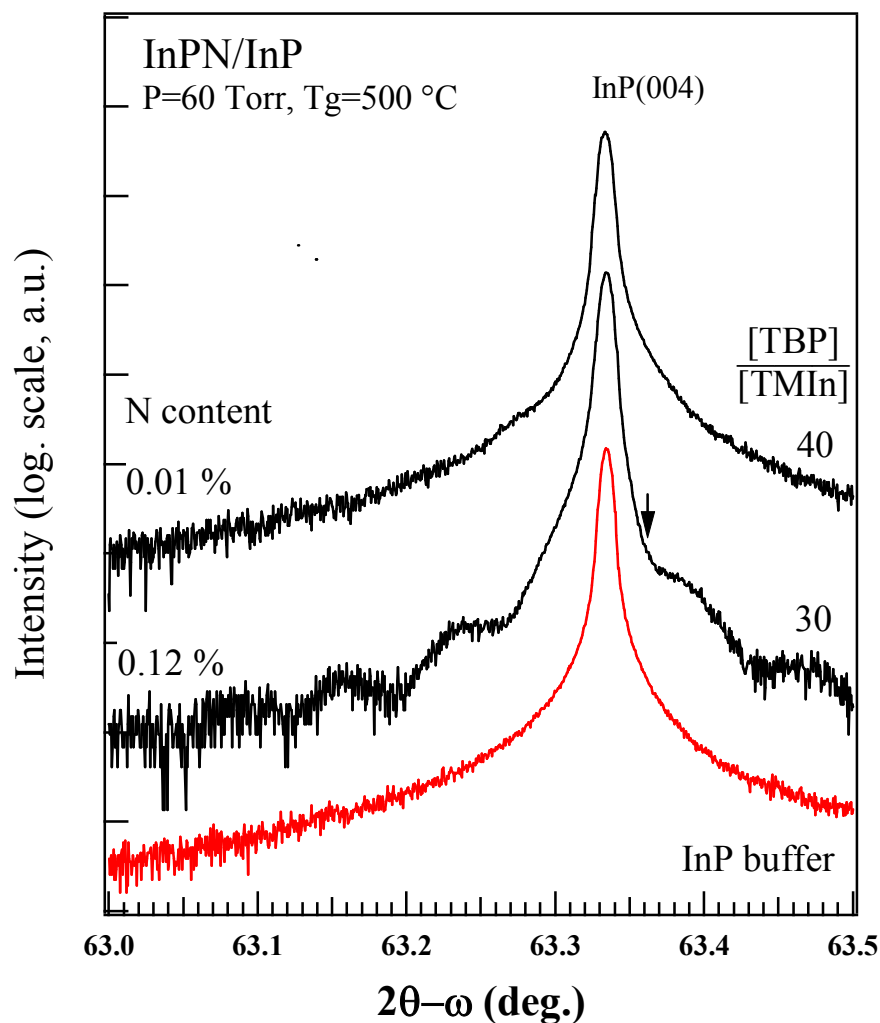


図 4.7 成長温度 500 °C の試料における 2θ-ω 測定

[TBP]/[TMIn]=30 のとき明確なフリンジが観測され InP(004) 面における回折ピークの高角側に肩が観測された。また、同様に [TBP]/[TMIn]=40 の時もわずかにフリンジが見えた。フリンジは X 線が InPN 層の膜に対して干渉を起こすことに由来しているので、フリンジの存在は急峻な InPN と InP のヘテロ界面の存在と、InPN 表面の平坦さを示している。同時にこのフリンジ間隔から InPN 薄膜の膜厚を求めることができる。また InP(004) 面からの回折ピークに現れた肩とフリンジから InPN 混晶が緩和せずエピタキシャル成長したとして動的シミュレーションによるフィッティングで InPN 中の N 濃度を見積もった。必要なパラメータは文献[21]の値を用いた。この N 濃度は図中に付記した。この N 濃度から予想される InPN(004) 面からの回折ピークの位置を図中に矢印で示した。

[TBP]/[TMIn] 比が小さいとき N 濃度が高いという結果が得られたが、これは P の供給が少ない成長条件では V 族サイトを占める P 原子が N 原子に対して不足するため N 濃度の増加が起こったと考えられる。

成長温度 480 °C の試料における 2θ-ω 測定の結果を図 4.8 に示す。

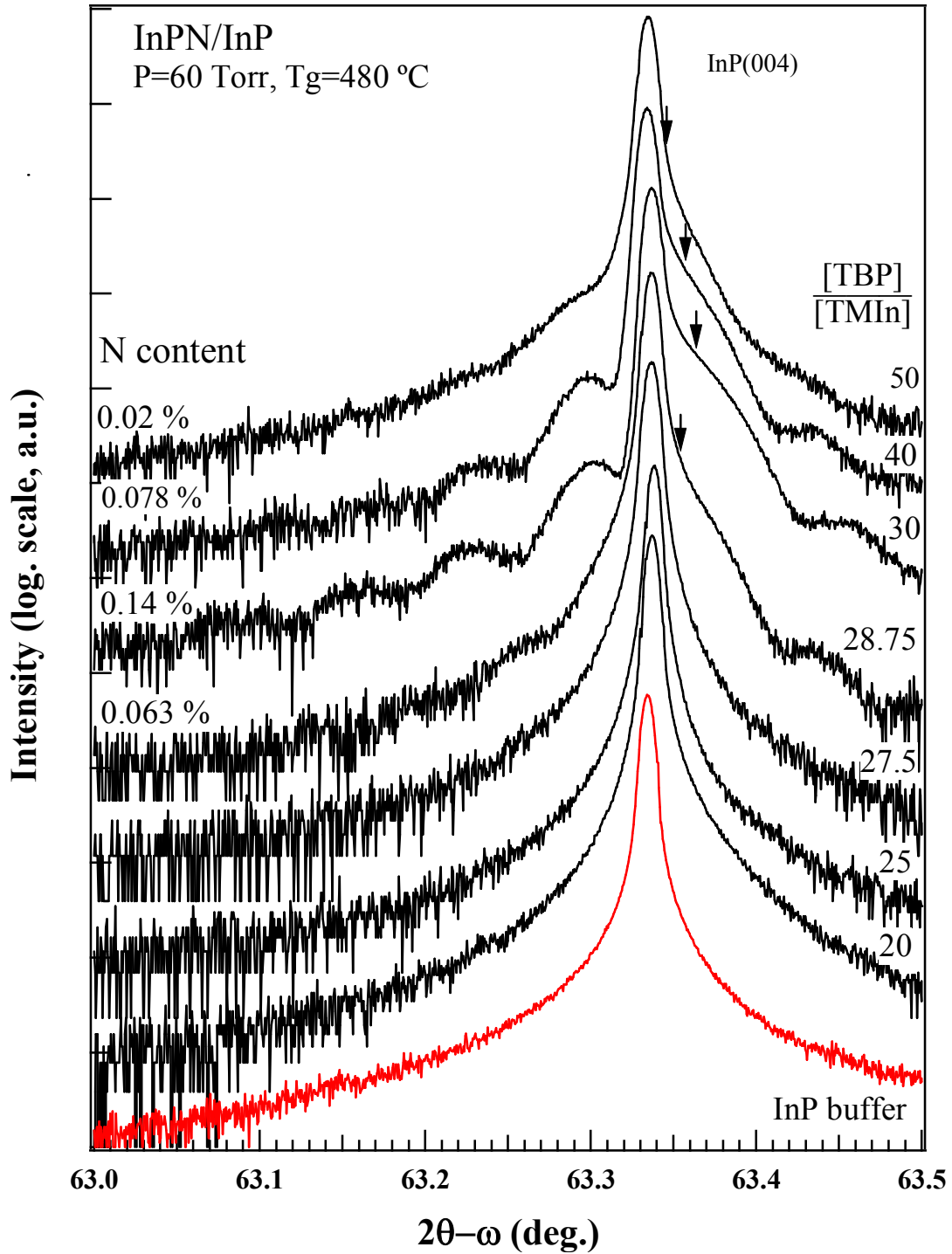


図 4.8 成長温度 480 °C の試料における 2θ-ω 測定

[TBP]/[TMIn]=28.75~50 の試料においてフリンジが観測された[TBP]/[TMIn]=27.5 以下の試料ではフリンジは観測されなかった。これは InPN 薄膜の表面像と関係しており平坦性の低い試料ではフリンジが観測されなかったと理解される。N 濃度に関しては[TBP]/[TMIn]=50 から 30 となるに従い N 濃度は増加した、これは前述の V 族サイトでの効果と考えられるが、[TBP]/[TMIn]=28.75 において N 濃度は減少した。

この原因は今のところ不明である。

成長温度 460 °C の結果について図 4.9 に示した。

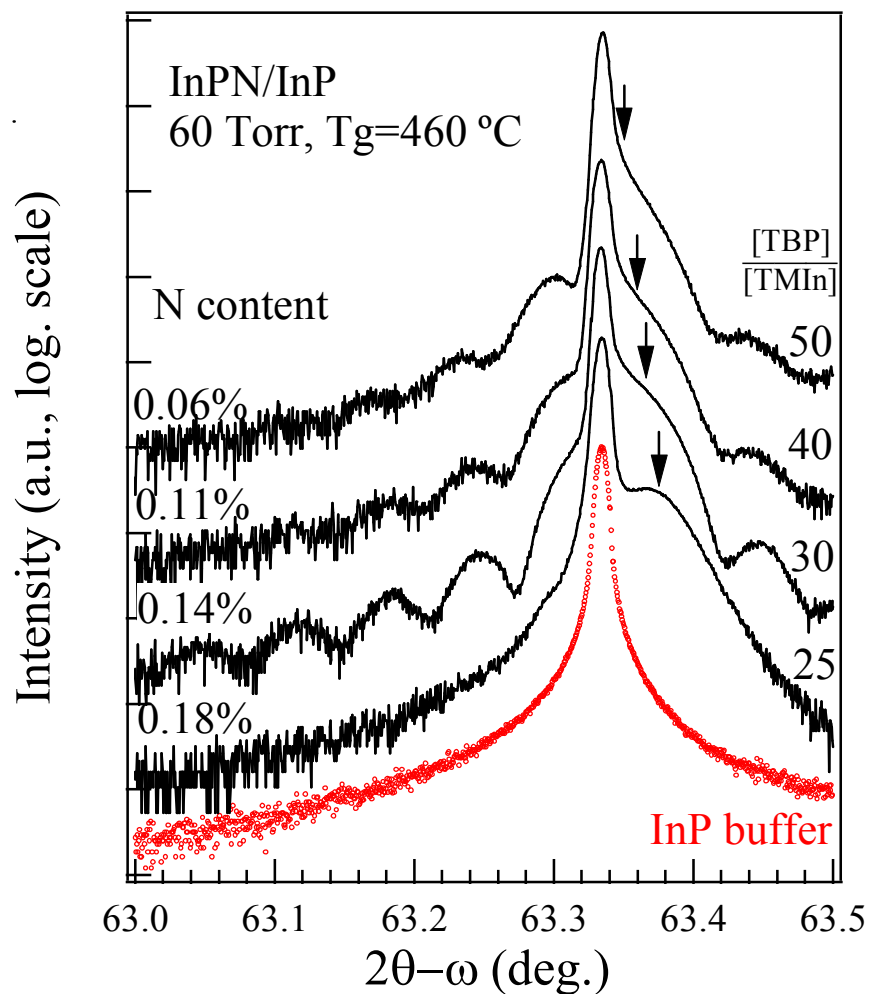


図 4.9 成長温度 460 °C の試料における $2\theta - \omega$ 測定

フリンジは $[TBP]/[TMIn]=30$ 、 40 、 50 の試料で観測された。これは表面観察の結果と一致し、表面平坦性の高い試料においてフリンジが観測されたことが分かった。また $[TBP]/[TMIn]$ 比が 50 から 25 と小さくなるに従い N 濃度は増加した。この 460 °C における成長では $[TBP]/[TMIn]=25$ のとき、最も N 濃度の高い InPN 混晶が得られた。その N 濃度は 0.18% であった。

これらのフィッティングによって見積もられた N 濃度を図 4.10 にまとめた。このとき表面観察により 2 次元成長であると考えられる試料は塗りつぶした図形で、3 次元成長であると考えられた試料は白抜きの図形でプロットした。また、表面観察により平坦だと考えられる試料に関して $2\theta - \omega$ のフリンジから見積もられた膜厚を図 4.11 にまとめた。

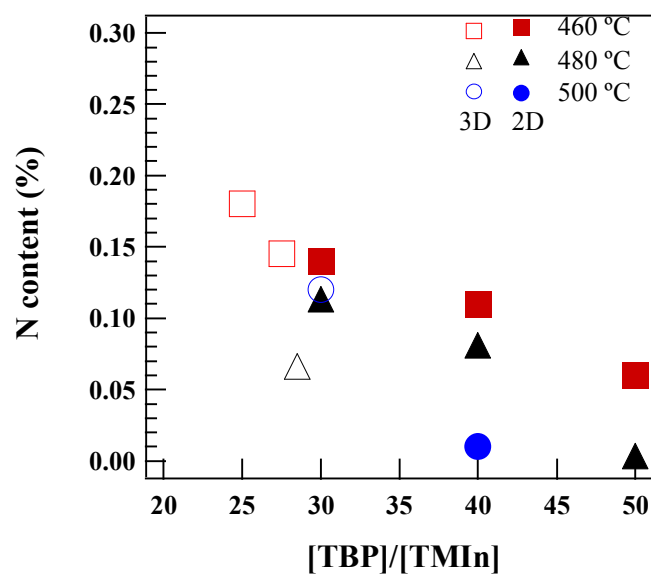


図 4.10 見積もられた N 濃度

[TBP]/[TMIn]比が小さい領域で N 濃度が大きくなることに加え、低温の試料で N 濃度が増加した。これは窒素の平衡蒸気圧が高温において高くなるためで結晶中に窒素が取り込まれにくくなるためである。

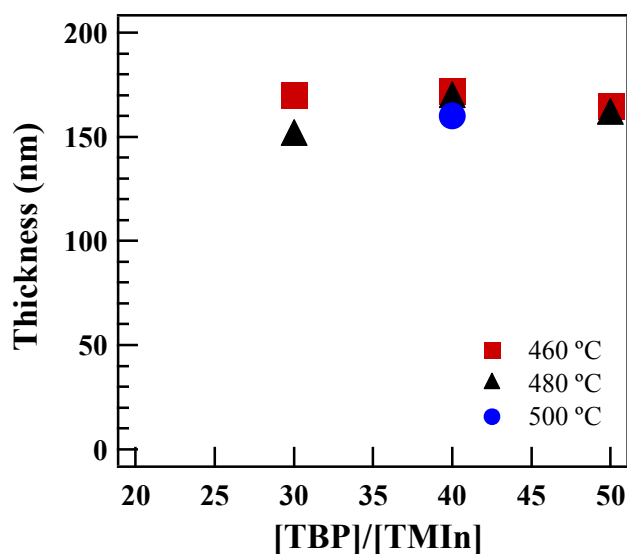


図 4.11 2次元成長時の膜厚

膜厚は成長温度 500 °C、[TBP]/[TMIn]=40 の時 160 nm、成長温度 480 °C で、[TBP]/[TMIn]=30、40、50 のときそれぞれ 150 nm、168 nm、160 nm と見積もられた。成長温度 460 °C で、[TBP]/[TMIn]=30、40、50 のとき 168 nm、172 nm、165 nm と求まった。見積もられた膜厚は 150 nm~172 nm の範囲でほとんど変わらず III 族供給律速成長であると言える。また、低温成長時は InPN 薄膜の膜厚が厚い傾向があった。これは InPN 薄膜の分解反応が高温で促進されるためと考えられる。

(115)面逆格子空間マッピング測定

図 4.12～図 4.21 に(115)面逆格子空間マッピングの結果を示す。成長条件と $2\theta-\omega$ 測定から求めた N 濃度を付記する。

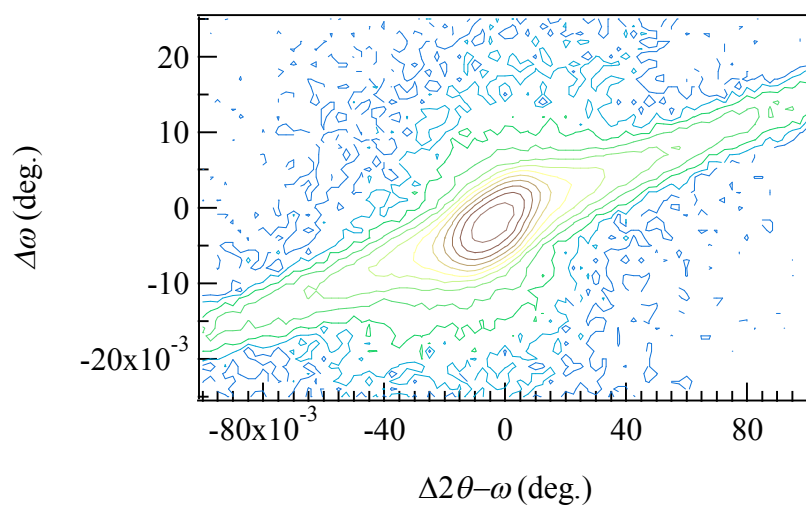


図 4.12 InP 基板(115)面逆格子空間マッピング

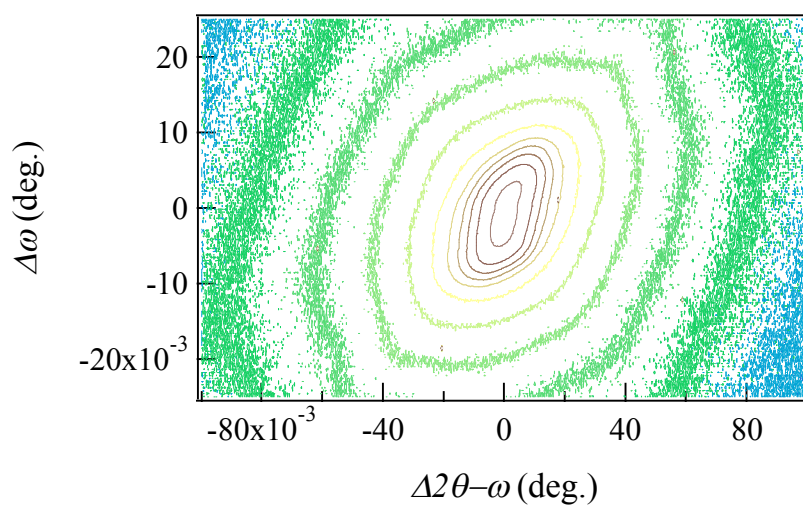


図 4.13 成長温度 520 °C、[TBP]/[TMIn]=40、N 濃度 0.01 %

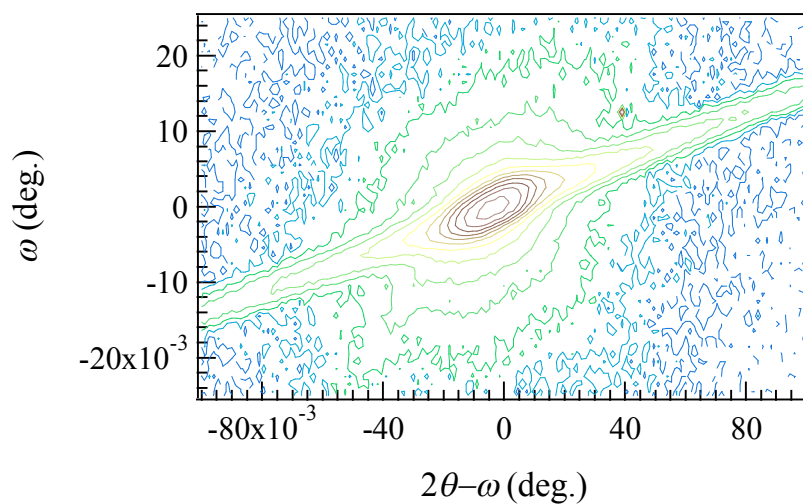


図 4.14 成長温度 500 °C、[TBP]/[TMIn]=40、N 濃度 0.11 %

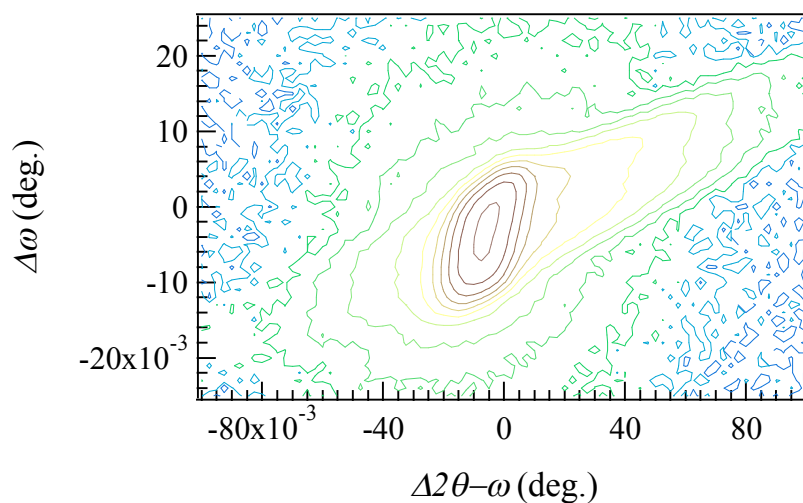


図 4.15 成長温度 480 °C、[TBP]/[TMIn]=30、N 濃度 0.078 %

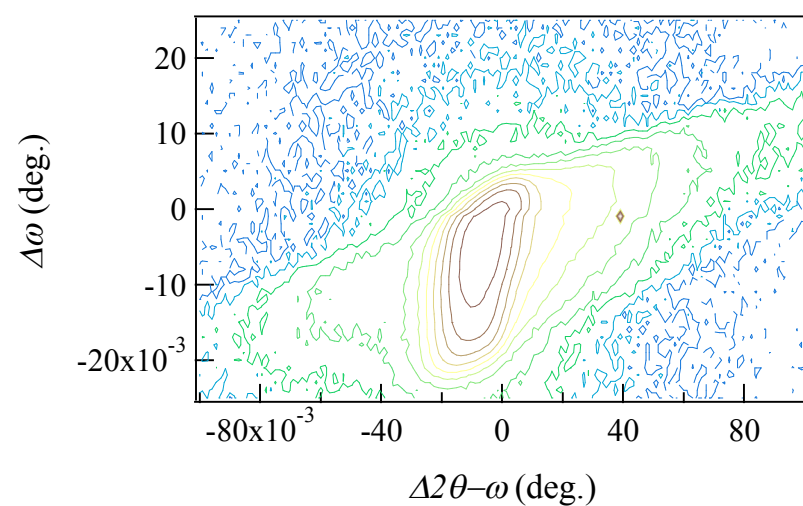


図 4.16 成長温度 480 °C、[TBP]/[TMIn]=40、N 濃度 0.11 %

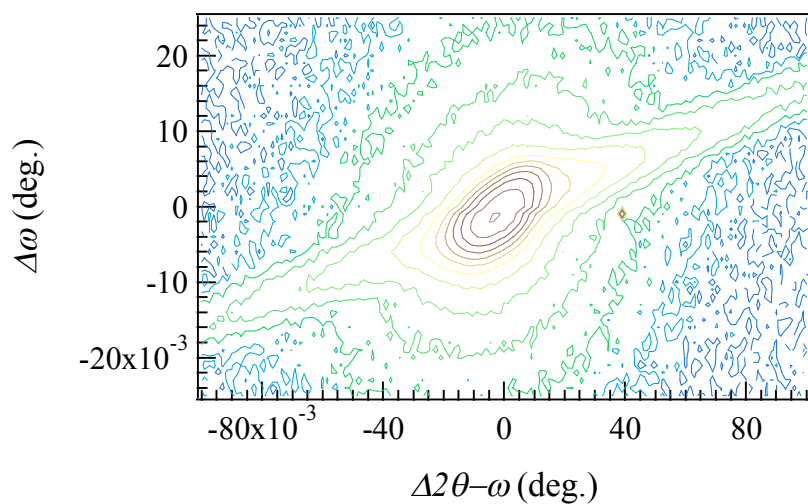


図 4.17 成長温度 480 °C、[TBP]/[TMIn]=50、N 濃度 0.02 %

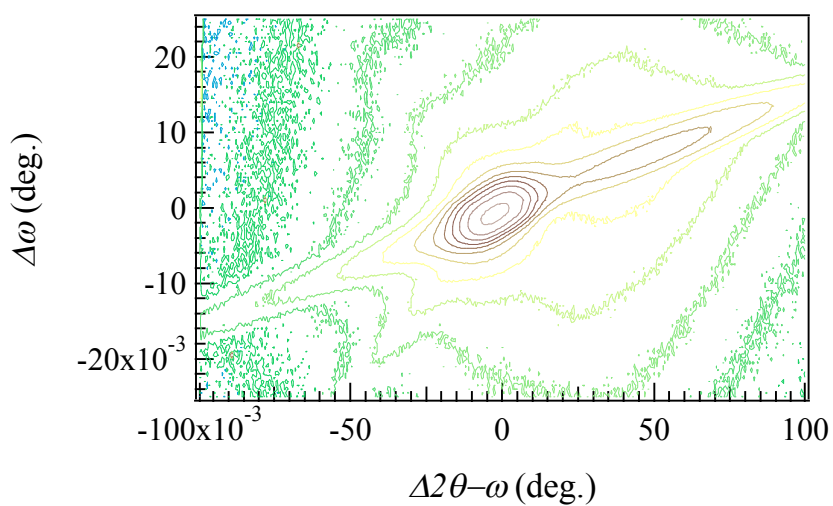


図 4.18 成長温度 460 °C、[TBP]/[TMIn]=25、N 濃度 0.18 %

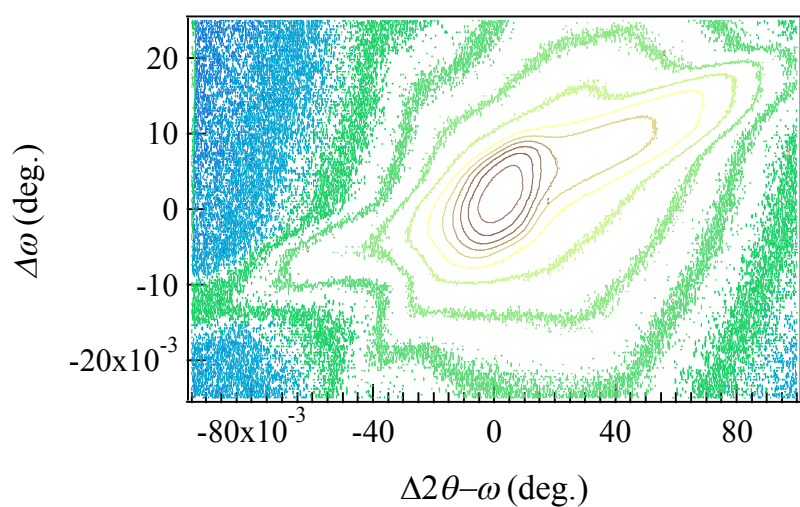


図 4.19 成長温度 460 °C、[TBP]/[TMIn]=27.5、N 濃度 0.14 %

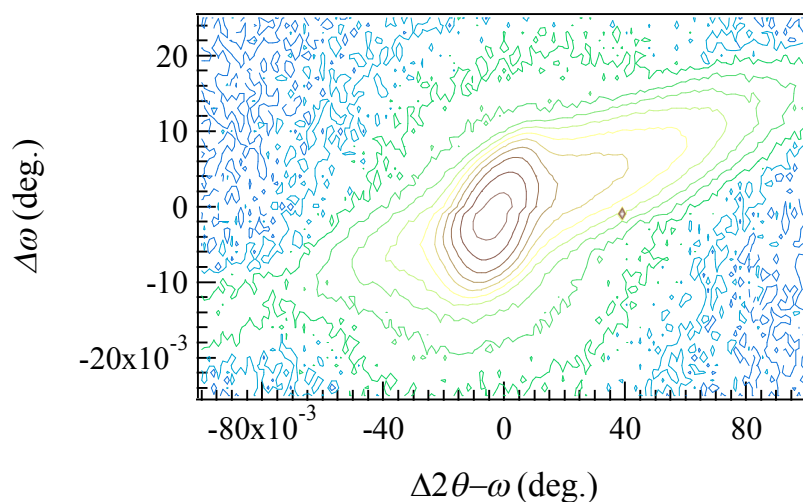


図 4.20 成長温度 460 °C、[TBP]/[TMIn]=40、N 濃度 0.11 %

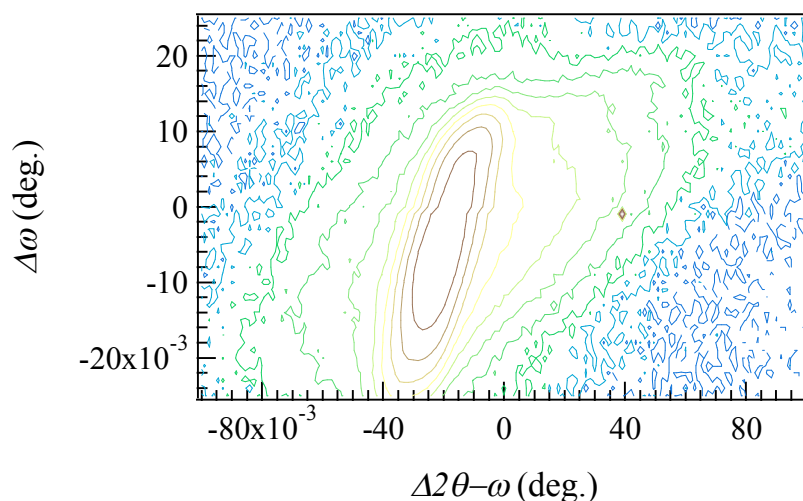


図 4.21 成長温度 460 °C、[TBP]/[TMIn]=50、N 濃度 0.06 %

高[TBP]/[TMIn]条件では基板に比して InPN 層は ω 方向に広がりもつ傾向があった。これは結晶配向性の低下を意味している。

窒素濃度の増加に伴い InP(115)面からの回折ピークの $2\theta-\omega$ 、 ω 方向正の向きに肩が現れている様子が見られた。この様子は成長温度 460 °C のときはっきりと見て取れた。また成長温度 460 °C、[TBP]/[TMIn]=25 の試料ではピークが分離して観測された。これらのピーク位置の推移はコヒーレントラインに乗っており、緩和せずにエピタキシャル成長したことを示している。

4.2.3 フォトルミネッセンス測定

次に、得られた試料のうち成長温度 480 °C の試料に関して、フォトルミネッセンス測定を行った。比較のため 4.2.2 節で成長した InP 試料のフォトルミネッセンス測定も同時に図 4.22 に示す。励起レーザーとして He-Cd レーザーを用い 11 K において測定をおこなった。

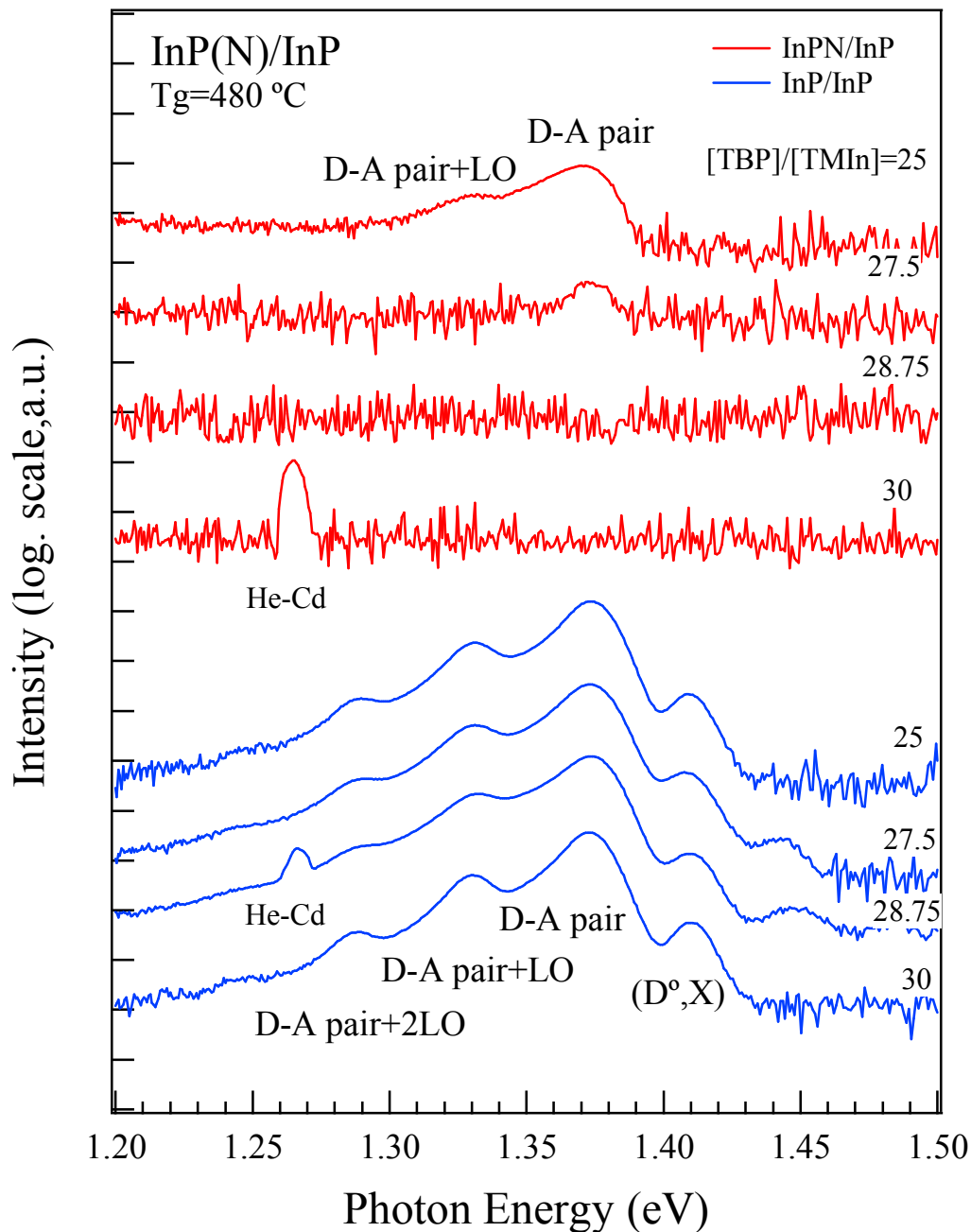


図 4.22 InPN フォトルミネッセンス測定

全ての InP 試料からは exciton、および D-A pair からの発光が観測された。また 1.27 eV にもピークが見られた。これは He-Cd レーザーからの散乱光である。InPN 試料からは低[TBP]/[TMIn]の試料で発光が見られた。しかしこのピークエネルギーは InP の D-A pair からの発光エネルギーと同じであった。これは InPN 層からの発光ではなく InP 緩衝層からの発光であると考えられる。低

[TBP]/[TMIn]比条件で発光強度が大きいのは図4.23に示すように InPN の成長がより 3 次元的で緩衝層が表面に対してより露出しているためと考えられる。また InPN 層からの発光が観測されないのは、少量の窒素添加によって結晶の光学特性が劇的に低下するためと考えられる。

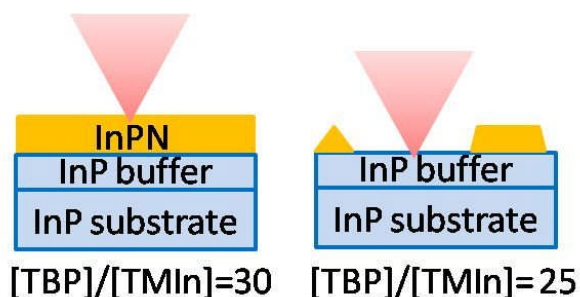


図 4.23 InP 緩衝層からの発光の様子

4.3 まとめ

表面観察の結果から成長条件によって InPN 混晶は 2 次元成長または 3 次元成長することが分かった。高温、低[TBP]/[TMIn]比では 3 次元成長をする傾向があり、低温、高[TBP]/[TMIn]比では 2 次元成長する傾向があった。

X 線 2 θ - ω 測定から InP 上に InPN 混晶が成長したことが確かめられた。2 次元的な成長をしている試料からは明確なフリンジが観測された。さらに InPN 混晶中の N 濃度は低温、低[TBP]/[TMIn]比の試料で高くなっており、最高で 0.18 %の N 濃度の InPN 混晶が得られた。この試料は成長温度 460 °C、[TBP]/[TMIn]=25 の条件で作製された物であった。また 2 次元成長する試料の膜厚は 150 nm~172 nm であり、III 族供給律速成長であることが分かった。

X 線(115)面逆格子空間マッピングにより、InPN 混晶が InP 上に緩和せずに成長していることが確かめられた。

フォトルミネッセンス測定の結果から InPN 混晶は少量の窒素の添加で急激な光学品質の低下が起こることが分かった。しかしながら、今後えられた試料をアニールすることにより良好な光学特性を実現することが期待できる。

第5章 結論

本研究では InP(001)基板上 InPN 成長を MOVPE 法を用いて行い構造特性および光学測定評価を行った。その結果を総括する。

InP 緩衝層の検討では以下のことが明らかとなった。

- 1) 550 °C 以上の高温成長条件では{111}面をファセット面とする結晶が成長し 440 °C の低温ではランダムな島状成長をすることが分かった。2 次元成長する InP は成長温度 500 °C、[TBP]/[TMIn]比が 20 以上という条件のとき得られた。
- 2) X 線構造評価の結果より InP 結晶は成長温度 550 °C 以上の温度で結晶配向性が低下することが分かり、成長温度 500 °C、440 °C では基板程度の配向性を持った結晶が得られた。
- 3) Exciton の発光強度から最も強い試料は、成長温度 500 °C 、[TBP]/[TMIn]=40 の時得られ、これを緩衝層とすることとした。

InPN 混晶作製においては以下のことが明らかとなった。

- 1) InPN 混晶を分離供給法と窒素キャリアガスを用いて作製することに成功した。
- 2) 成長温度、原料供給比の違いで InPN 結晶は 2 次元または 3 次元的な成長をすることが分かった。高温、低[TBP]/[TMIn]比条件では 3 次元成長し、低温、高[TBP]/[TMIn]比条件では 2 次元成長した。
- 3) 得られた InPN 混晶は基板に対して歪んで成長しており、動的シミュレーションでフィッティングした結果、最も窒素濃度の高い試料は 0.18 %であった。この時の成長条件は成長温度 460 °C ,[TBP]/[TMIn]=25 のときであった。
- 4) フォトルミネッセンス法による光学測定を行ったところ、InPN 層からの発光は見られなかった。

参考文献

- [1] W. G. Bi, C. W. Tu, J. Cryst. Growth. **175**, 147 (1997).
- [2] K. M. Yu, W. Walukiewicz, J. W. Beeman, J. W. Ager III, and E. E. Haller, W. Shan, H. P. Xin and C. W. Tu, **78**, 1077 (2001).
- [3] T. D. Das, S. Dhar, and B. M. Arora, J. Appl. Phys. **104**, 103715 (2008).
- [4] H. Ho and G. B. Stringfellow, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **449**, 871 (1997).
- [5] 板垣清太郎：東京大学大学院新領域創成科学研究科、修士論文 (2004)。
- [6] Q. T. Thieu, Y. Seki, S. Kuboya, R. Katayama and K. Onabe, J. Cryst. Growth **311**, 2802 (2009).
- [7] 権田俊一監修, 薄膜作製応用ハンドブック (2003)
- [8] S・M ジー, 半導体デバイス基礎理論とプロセス技術
- [9] R. T. Lee G. B. Stringfellow., J. Electron. Mater. **28** 963 (1999)
- [10] 河東田隆, 半導体エピタキシー技術 (1982)
- [11] 河東田隆, 半導体評価技術
- [12] 有山兼孝, 三宅静雄, 茅誠司, 武藤俊之助, 小谷正雄, 永宮健夫, 結晶物理学 (1958)
- [13] R. R. Saxena, J. E. Fouquet, V. M. Sardi, and R. L. Moon, Apple. Phys. Lett. **53**, 304 (1988)
- [14] Y. Takeda, S. Araki, S. Noda, A. Sasaki, J. J. Appl. Phys. **29**, 11 (1990).
- [15] D. Keiper, R. Westphalen, G. Landgren, J. Cryst. Growth. **204**, 256 (1999).
- [16] J. Oh, F. Fukuchi, H. Kang, M. Konagai, J. Cryst. Growth. **164**, 425 (1996).
- [17] Aspnes, D. E. and A. A. Studna, Phys. Rev. **B27**, 985 (1983).
- [18] P. J. Dean, A. M. White and E. W. Williams and M. G. Astles, Solid State Communications, **9**, 1555 (1971).
- [19] Y. P. Varshni, Physica **34**, 149 (1967)
- [20] Stefan Zollner, Sudha Gopalan, and Manuel Cardona, Solid State Communications, **77**, 485 (1991).
- [21] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, L. R. Ram-Moham, Appl. Phys. Rev. **89**, 5816 (2001).

謝辞

尾鍋研太郎教授には、MOVPE 法による InN 薄膜成長という大変興味深い研究テーマとすばらしい研究環境を与えていただき、また本研究にあたり懇切丁寧にご指導を賜るばかりでなく、日頃より輪講・ミーティングを通して論理的思考および研究方法についても熱心に御教示下さり、研究者としてあるべき姿勢・態度を学び取ることができました。また公私にわたり暖かくご指導賜ったこと心より感謝しております。

新領域創成科学研究科物質系専攻の高木英典教授、野原実准教授ならびに同研究室博士課程卒業生藤原宏平氏には、原子間力顕微鏡および走査型電子顕微鏡を使用するに当たり便宜を図っていただき、深く感謝いたしております。

物性研究所先端分光研究部門高橋敏男教授ならびに、同研究室修士課程卒業生の関口浩司氏には薄膜 X 線回折装置を使用するに当たり便宜を図っていただき、深く感謝しております。

東北大学金属研究所片山竜二准教授には、本研究に対して的確なご指摘、アドバイスを戴きました。ありがとうございます。また成長が終了する頃にはいつも夜中なってしまう、大変ご迷惑をお掛けしました。

チュラロンコン大学サクンタム・サノーピン助教には本研究に於いて様々のアドバイスとご指導を戴きました。ありがとうございます。

尾鍋研究室助教窪谷茂幸さんには、博士課程在籍時より MOVPE 装置のご指導を頂きました。また日常から様々な面でご指導いただきました。ありがとうございます。

尾鍋研究室博士課程 2 年 Thieu Quang Tu さんには本研究 InN 分離供給成長に関して様々なアドバイスを下さり大変感謝しております。

尾鍋研究室博士課程 1 年の角田雅弘さんには居室内の装置・研究生活についてご指導を賜りました。ありがとうございます。

尾鍋研究室修士課程 2 年の加藤宏盟さんには MOVPE 装置について教えて頂きました。感謝しております。

尾鍋研究室修士課程 2 年の福原裕次郎君とは同期として励まし合いながら三年間頑張ったことをうれしく思います。また、研究室内の福利厚生にも尽力してくださいました。ありがとうございます。

尾鍋研究室修士課程 2 年の中村桂土君とは日頃から活発な議論を交わしたことを感謝しています。

尾鍋研究室修士課程 1 年の菊地健彦君、王彦哲君には MOVPE 装置の運転で大変お世話になりました。ありがとうございます。