

---

## 第3章 InP結晶の評価と高品質化

---

本章では、光通信用レーザ用結晶の母結晶となるMOVPE成長InPの高品質化について、深い準位の低減の観点から検討する。まず、3.1節において、Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) 法による評価結果に基づく結晶成長条件の最適化について示す。次に、3.2節において、本研究に用いたInP結晶中で支配的な深い準位が、In過剰欠陥と不純物からなる複合欠陥に起因することを示す。

### 3.1 InP結晶中の深い準位の評価と高品質化

InP結晶中の深い準位の電氣的性質に関する研究はいくつか報告されているが[1-4]、高純度のバルクおよびエピタキシャル結晶に関するものはほとんどない。Nicholasら[1]とPudensiら[2]はMOVPE成長InP中の深い準位を観測したが、その成因について言及していない。McAfreeら[3]は、LEC (Liquid Encapsulated Czochralski) 成長InP中で観測された電子トラップをIn空格子などのP過剰欠陥に関係するものと説明した。Oguraら[4]もMOVPE成長InP中に同様のトラップを観測した。しかしながら、彼らが測定に用いた結晶は高濃度の不純物を有していたため、観測されたトラップへの不純物の影響を避けることはできなかった。このように不純物の影響が大きかったため、深い準位と結晶品質の関係について十分に研究がなされているとは言えなかった。

本研究の目的は、不純物の影響を最低限に抑えた試料についてDLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) 法[5]を用いて深い準位の評価を行い、InP結晶の高品質化について深い準位の観点から検討することである。まず、本節では、本研究で用いた試料、実験条件について説明した後、深い準位を低減して高品質の結晶を得るための最適な結晶成長条件について検討する。

#### 3.1.1 実験

##### (a) 試料

試料は、減圧MOVPE法によりFeドープInP基板上に4-5  $\mu\text{m}$ の厚さで成長されたエピタキシャルアンドープInPである[6]。減圧MOVPE成長条件は以下の通りである。

成長温度：500-700℃

V/III比：29-290

圧力：76Torr

III族原料：トリメチルインジウム (TMI,  $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ )

V族原料：フォスフィン ( $\text{PH}_3$ )

これらの試料の結晶成長条件と電気的性質は表3.1に示す。比較のために、LEC法により成長されたバルクアンドープInP（市販）も用意した。LEC成長InPは、ブロム・メタノール混合溶液により表面を清浄化した後に用いた。

表3. 1 本研究で用いたMOVPE成長InPの成長条件と電気的性質

成長温度 (°C)	キャリア濃度 (77 K) 移動度(77 K)		
	$[\text{PH}_3]/[\text{TEI}]$	( $10^{14}/\text{cm}^3$ )	( $10^4 \text{ cm}^2/\text{V s}$ )
500	174	10	0.6
575	174	3.0	12
600	174	9.6	8.5
700	174	30	2.0
575	29	18	5.5
575	58	6.8	9.1
575	174	3.0	12
575	290	3.0	12

本研究におけるDLTS測定では、不純物の影響を避けるためにpn接合試料ではなくショットキー障壁試料を用いた。通常n型InP試料においては良好なショットキー特性を得るのは困難であるため、ショットキー障壁を形成する際にInP/金属界面に酸化薄膜を挿入してその特性を改善した。試料の作製手順を以下に示す。

(1)n型オーミックコンタクトの形成：

試料表面端部にAuGeNiを蒸着→アロイング（窒素雰囲気中、300℃、5分間）

(2)酸化薄膜の形成：

(2-1)陽極酸化法[7]による酸化膜の形成；

陽極酸化は図3.1(a)に示すセッティングでAGW溶液を用いて電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>、3分間行った。AGW溶液は酒石酸水溶液(3%)とプロピレングリコ

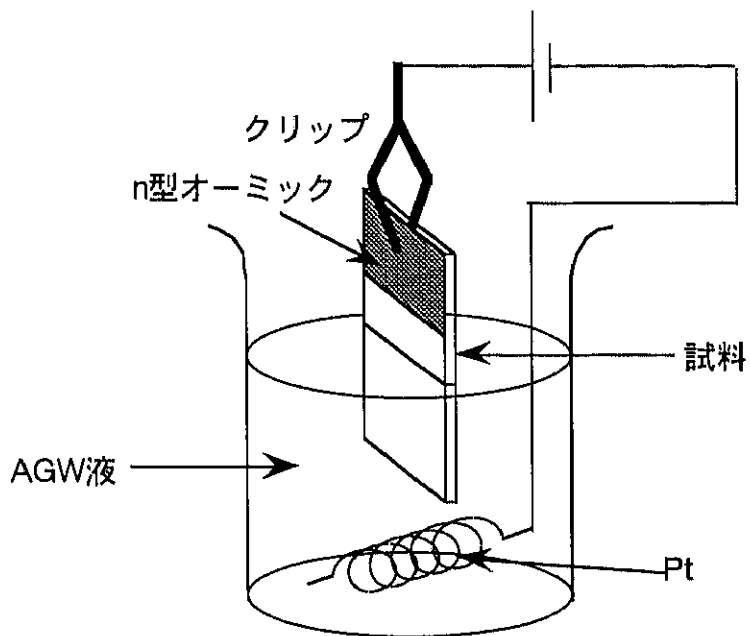


図 3. 1 (a)陽極酸化法のためのセッティング

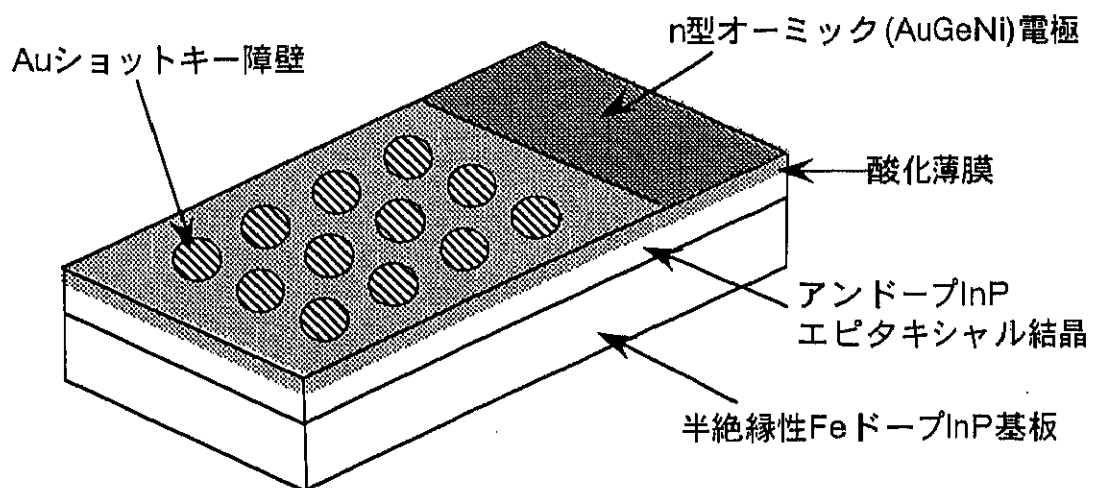


図 3. 1 (b)DLTS測定用試料

ールを混合した後、アンモニア水によってpHを5.0-7.0に調整して用意した。

(2-2)熱処理；窒素雰囲気中、200℃、5分間。

(2-3)酸化膜薄膜化；塩酸水溶液（1%）を用いて5秒間、酸化膜をエッチングした。

(3)ショットキー金属Auの蒸着：

試料表面にAuを蒸着してショットキー障壁を形成した（400 $\mu\text{m}$   $\phi$ ）。

上述の手順により作製された試料について、I-V測定により良好なショットキー障壁特性が形成されていることを確認した（n値=1.3、拡散電位 $V_{bi}$ =0.4eV）。

また、トラップの成因を調べるために、MOVPE成長InPとLEC成長InPにおけるトラップの熱処理による変化を測定した。MOVPE成長InPには成長温度が575℃、 $[\text{PH}_3]/[\text{TEI}]$ が29である条件下で成長したものをを用いた。この試料を水素雰囲気中450℃、4時間の条件で熱処理した。熱処理のショットキー特性への影響を避けるために、熱処理の後に試料表面にAuショットキー障壁を形成した。

熱処理したLEC成長InPにおける深い準位の深さ方向分布を調べるために、酸溶液でエッチングした表面にショットキー障壁を形成して測定を行った。酸溶液には $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ3:1:1の比率で混合した液を60℃で用いた。本実験で施したエッチング深さは1.5 $\mu\text{m}$ と3 $\mu\text{m}$ である。

### (b) DLTS測定

図3.2にDLTS測定における印加パルス、容量過渡応答、測定のサンプリングの関係を示す。本論文で用いた測定パラメータは下記の通りである。

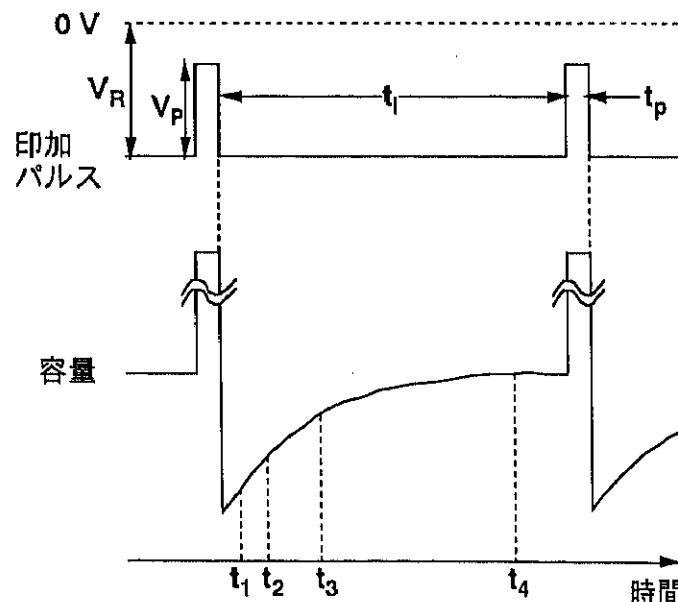


図 3. 2 DLTS測定における印加パルスと容量過渡応答

逆方向印加バイアス( $V_R$ ): 主に1.2 V (深さ方向分布測定時には0.5–5.0 Vで変化)。

印加パルスバイアス( $V_p$ ): 主に1.0 V。

サンプリング時間( $t_1$ ): 主に0.03または0.09 msec( $t_2 = 10 t_1, t_3 = 100 t_1, t_4 = 1000 t_1$ )。

時定数 ( $\tau$ ):  $\tau = (t_n - t_{n+1}) / \ln(t_n / t_{n+1})$ 。 ( $n = 1, 2, 3$ )。

### 3.1.2 結果と考察

図3.3に500、600、700°CでMOVPE成長されたInPのDLTSスペクトルを示す。500°Cで成長された試料では、3つの電子トラップ (今後本論文ではA, B, Cと呼ぶことにする) が観測された。トラップA、B、Cの活性化エネルギーは各々0.80、0.44、0.24eVである。これらのトラップについて表面近傍での分布を測定するために、逆方向バイアスを変化させて測定した [8]。その結果、深さ方向に一様に分布すること

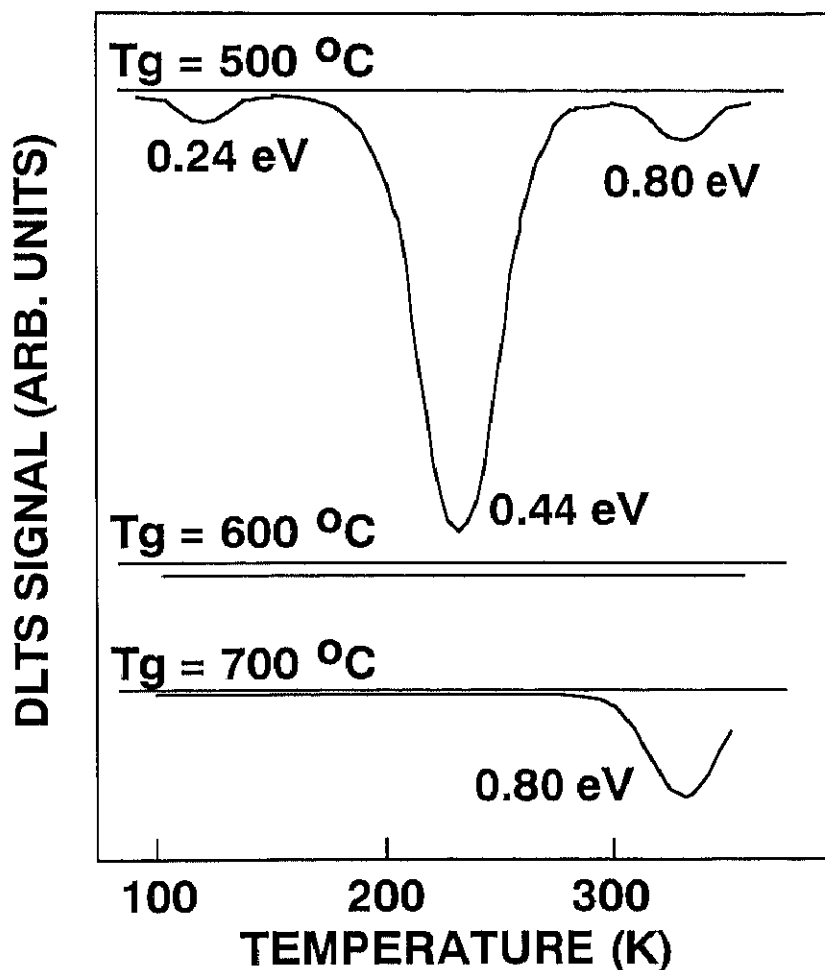


図 3.3 MOVPE成長InPにおけるDLTSスペクトル。MOVPE成長条件は $[PH_3]/[TEI]$ が170、成長温度は(a)500 °C、(b)600 °C、(c)700°C。DLTS測定時の多数キャリアパルス幅は20msec、パルス間時間は33msec、時定数は11msecである。

がわかった。この結果は、これらのトラップが表面酸化膜に起因するものでないことを示す。また、トラップBが他のトラップに比べて1桁以上高い濃度を示すこともわかった。これらのトラップは成長温度を600℃にすると観測されず、700℃ではトラップAのみが観測された。

次に、これらのトラップ濃度の $[PH_3]/[TMI]$ モル分率比依存性を測定した。図3.4に示すように0.44eVのトラップBは $[PH_3]/[TMI]$ 比の増加により減少するが、他のトラップに関しては相関は見られなかった。 $[PH_3]/[TMI]$ 比を29から58に増加させると、キャリア濃度が $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 程度で大きく変化しないが、トラップBの濃度は $1.4 \times 10^{13}$ から $7 \times 10^{12}/\text{cm}^3$ に減少する。 $[PH_3]/[TMI]$ 比を170以上に増加するとトラップBは観測されない。以上の結果からトラップBはリン圧の低い成長条件でのみ生じることがわかった。

以上のように、MOVPE結晶成長条件を最適化することにより（成長温度：575-600℃、 $[PH_3]/[TMI]$ 比：170以上）、深い準位が低減された高品質のInP結晶を得られることがわかった。

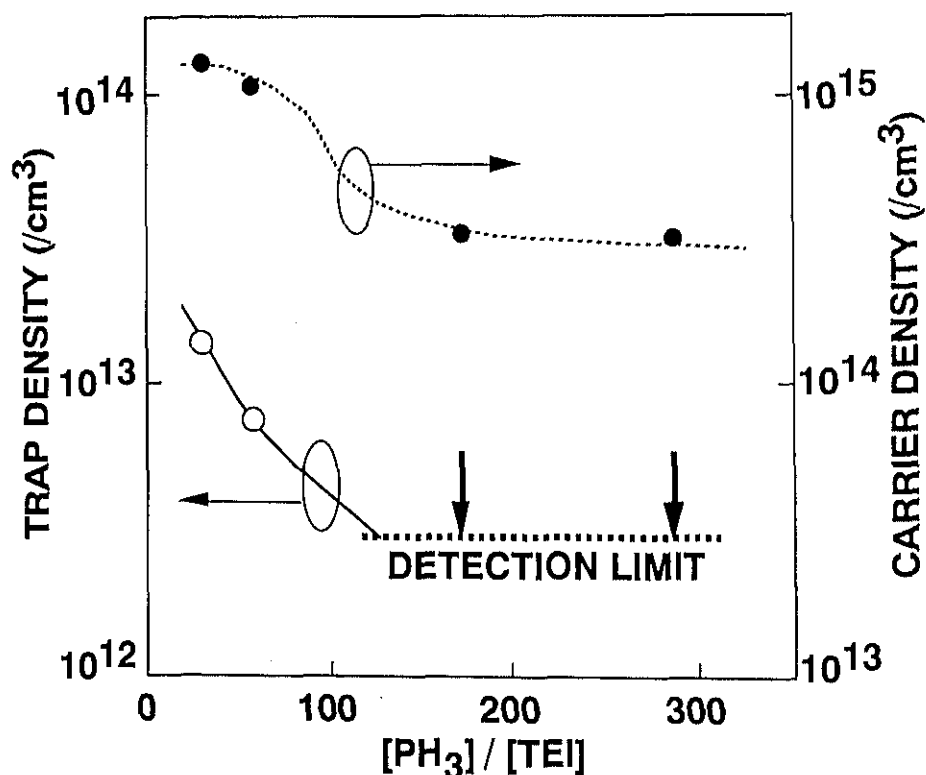


図3.4 キャリア濃度とトラップBの濃度のモル分率比 $[PH_3]/[TEI]$ 依存性。MOVPE成長温度は575℃。黒丸がキャリア濃度、白丸がトラップ濃度を示す。また、点線は本研究で用いたDLTS測定におけるトラップの検出限界濃度を示し、その線上の矢印はトラップBが検出できなかった測定点を示す。

### 3. 2 InP結晶中の深い準位の成因

本節では、本研究で用いたMOVPE成長InP結晶において支配的な電子トラップBの成因について詳細な検討を行う。はじめに、既に報告されているトラップとの比較を行う。次にトラップBの性質（熱処理変化、双安定状態）について述べる。最後にトラップBの成因について考察する。

#### 3.2.1 深い準位の同定

図3.5に示すアレニウス・プロットからわかるように、トラップBはMcAfreeらにより報告されたLEC InP中のトラップ(0.49eVトラップ)と同程度の活性化エネルギーを持っている[3]。しかしながら、トラップBについてDLTS信号のピーク高さの測

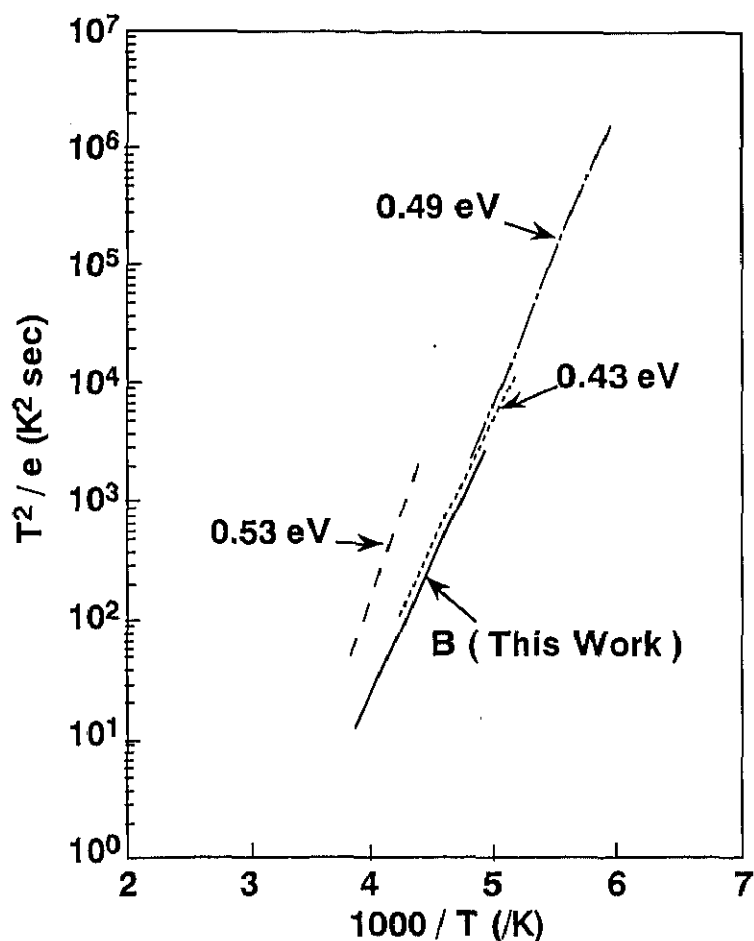


図 3. 5 本研究で観測されたトラップBと、すでに報告されているトラップ (0.43eVトラップ[1]、0.49eVトラップ[3]、0.53eVトラップ[4]) のアレニウスプロット。実線が本研究で観測されたトラップBを示す。

定時の印加パルス幅依存性から得られる捕獲断面積[9]は $1.5 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ であり、0.49eVトラップより2桁大きい。また、熱処理をしたときに、トラップBはLEC成長InPにおいて増加し、MOVPE成長InPにおいて変化しない(3.2.3節にて後述)。一方、0.49eVトラップは著しく減少したと報告されている[3]。このように、熱処理による変化がトラップBと0.49eVトラップについて異なる。以上の結果から、トラップBは0.49eVトラップと異なるものと考えられる。Nicholasらにより報告された0.43eVトラップも同程度の活性化エネルギーを有する[1]。しかし、彼らは詳細な振る舞いや成因について言及していないので詳細な比較はできない。

### 3.2.2 深い準位の双安定状態

トラップBは、Levinsonらにより観測されたMFe中心[10]と類似した双安定状態をもつことがわかった。MFe中心はFeドープLEC-InP結晶で観測される0.66eVの活性化エネルギーを有する準位であり、成因はFeに関係するものと考察されている。MFe中心の活性化エネルギーがトラップBのそれと異なるため同一の準位とは考え難いが、類似した双安定状態を有することは興味深い。この双安定状態は、熱刺激容量法(Thermally Stimulated Capacitance, TSCAP)測定とDLTS測定により観測される。

図3.6はTSCAP測定に用いた2通りの印加バイアスである。(a)では、降温時(室温 $\rightarrow$ 77K)バイアス印加なし $\rightarrow$ 77Kで逆バイアス2Vを印加 $\rightarrow$ 測定(昇温)の順にバイアスが印加された。この場合、トラップBの電子捕獲は室温でされている。一方、(b)では、降温時(室温 $\rightarrow$ 77K)逆バイアス2Vを印加 $\rightarrow$ 77Kで印加バイアス0Vに戻してトラップにキャリアを充填 $\rightarrow$ 逆バイアス2Vを印加 $\rightarrow$ 測定(昇温)の順にバイアスが印加された。この場合、トラップBの電子捕獲は77Kでされている。各々のバイアス印加時に観測されるスペクトルを図3.7(a)、(b)に示す。(a)では容量が170Kで変化して、単一の熱的励起によるキャリアの放出過程BAが観測される。一方、(b)では容量が120K、140Kで変化して、各々2つの放出過程BB1とBB2が観測される。BB1、BB2の方がBAに比べて低温で観測されることから、BB1、BB2の方が活性化エネルギーが低いものと考えられる。このように、トラップBが電子を捕獲する温度によって、異なるTSCAPスペクトルが観測されることがわかった。このことは、トラップBが双安定状態を有することを示す。

図3.8にDLTSスペクトルにおけるトラップBの双安定状態を示す。このスペクトルは、図3.2に示したパルス間の時間 $t_i$ を33msecで一定にして、印加パルス時間 $t_p$ を



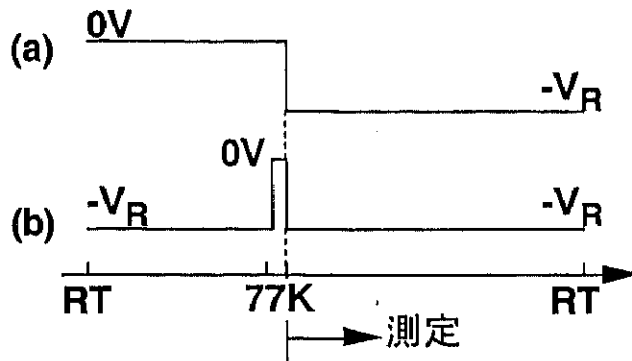


図 3. 6 TSCAP測定時の昇温降温過程における印加バイアス。(a)降温時 (室温→77K) バイアス印加なし→77Kで逆バイアス2Vを印加→測定 (昇温)、(b)降温時 (室温→77K) 逆バイアス2Vを印加→77Kで印加バイアス0Vに戻してトラップにキャリアを充填→逆バイアス2Vを印加→測定 (昇温)。

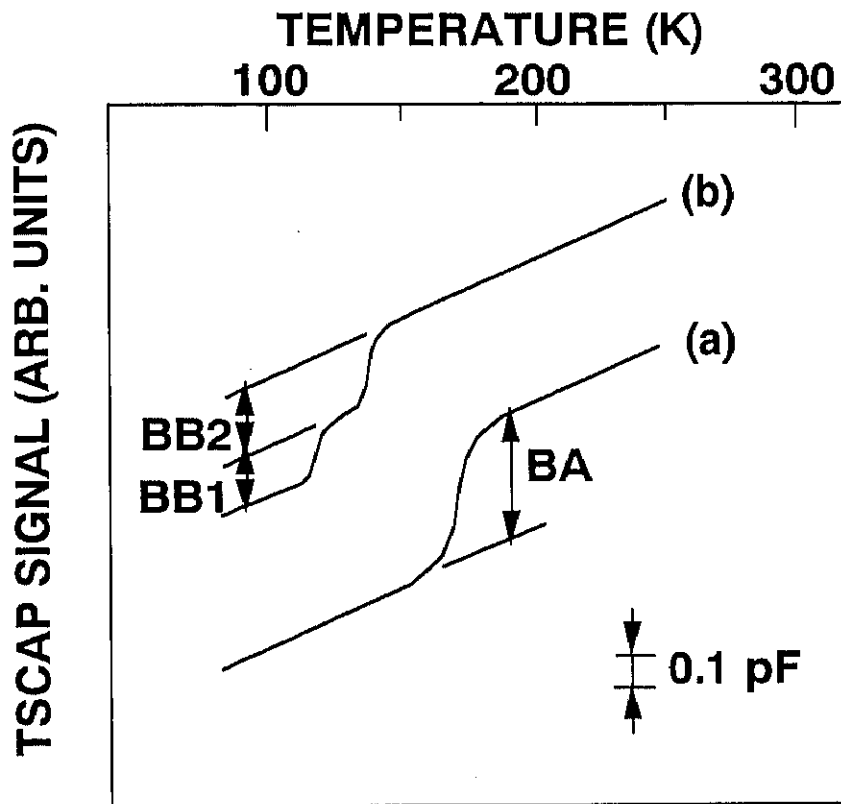


図 3. 7 トラップBのTSCAPスペクトルにおける双安定状態。スペクトル(a)、(b)は各々図3.6に示したバイアス印加(a)、(b)に対応して観測される。

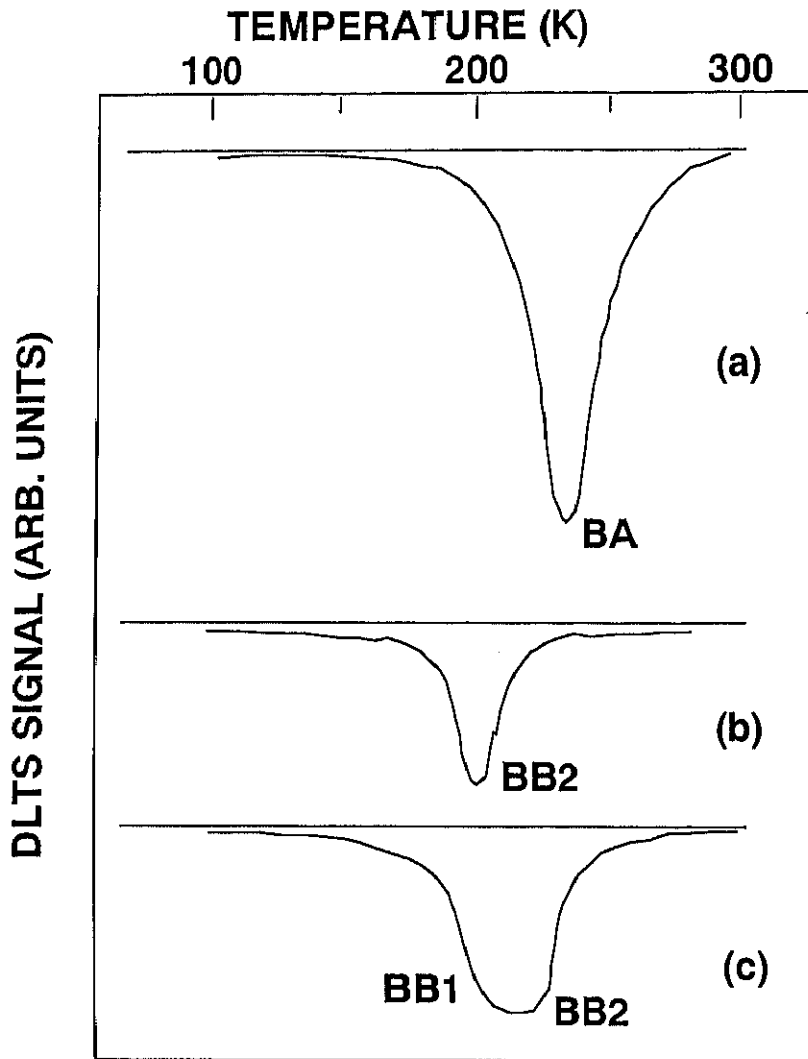


図 3. 8 トラップ B の DLTS スペクトルにおける双安定状態。スペクトル (a)、(b)、(c) はそれぞれ下記の測定条件で観測される：(a)  $t_p=20\text{msec}$ 、 $\tau=11.7\text{msec}$ 、(b)  $t_p=100\text{nsec}$ 、 $\tau=11.7\text{msec}$ 、(c)  $t_p=100\text{nsec}$ 、 $\tau=0.117\text{msec}$ 。

変化させることにより測定された。3.1.1(b)節に示したように、サンプリング時間  $t_3$ 、 $t_4$  をそれぞれ  $3\text{msec}$  と  $30\text{msec}$  にすることにより、時定数 ( $\tau$ ) を  $11.7\text{msec}$  に設定した。また、 $t_1$ 、 $t_2$  を  $0.03\text{msec}$  と  $0.3\text{msec}$  にすることにより速い時定数 ( $0.117\text{msec}$ ) での測定も行った。図 3.8(a) に示すように、 $t_p$  を  $20\text{msec}$  にするとトラップ B に相当するピークが  $230\text{K}$  で観測される。 $t_p$  を  $100\text{ns}$  にすると、図 3.8(b) に示すように (a) におけるピークが消失して新たなピークが  $190\text{K}$  で観測される。さらに  $t_p$  が  $100\text{nsec}$  であるときに最も速い時定数 ( $\tau = 0.117\text{ms}$ ) で測定すると、図 3.8(c) に示すようにもう 1 つの新たなピークが (b) におけるピークの低温側に現れる。ここで、スペクトル (b) と (c) において測定時の時定数  $\tau$  が異なるため、(b) において観測されたピーク

が (c) においては高温側で観測される。以上の観測されたスペクトル(a)、(b)、(c)におけるピークは、TSCAP スペクトルにおける双安定状態と比較して、各々 BA、BB2、BB1 に相当するものと考えられる。このように、DLTS 測定時の印加パルス時間  $t_p$  を変化させることによって、トラップ B の DLTS スペクトルが変化することがわかった。この結果は、トラップ B は電子を捕獲する温度だけではなく、電子を捕獲する時間によっても異なる状態に遷移することを示す。

Levinson らは、図 3.9 に示す配位座標を用いて上述の現象を考察した[10]。彼らの考察に従い、トラップ B の双安定状態を以下のように説明する。はじめに、電荷状態  $n$  を有するトラップ B の成因である欠陥の配位  $BA^n$  を考える。 $BA^n$  が電子を捕獲すると  $BA^{n-1}$  となる。この  $BA^{n-1}$  がさらに電子を捕獲すると  $BA^{n-2}$  になる。ここで、この  $BA^{n-1}$  から  $BA^{n-2}$  への遷移には、十分な電子の供給と熱エネルギーを必要とするものとする。一方、 $BA^n$  が電子を捕獲して  $BA^{n-1}$  になるとき、欠陥の電荷状態が変化するので構造が緩和して  $BB^{n-1}$  に遷移する場合も考えられる。ここで、この構造の緩和による遷移は  $BA^{n-1}$  から  $BA^{n-2}$  の遷移よりも速いものとする。この  $BB^{n-1}$  がさらに電子を捕獲すると  $BB^{n-2}$  になる。

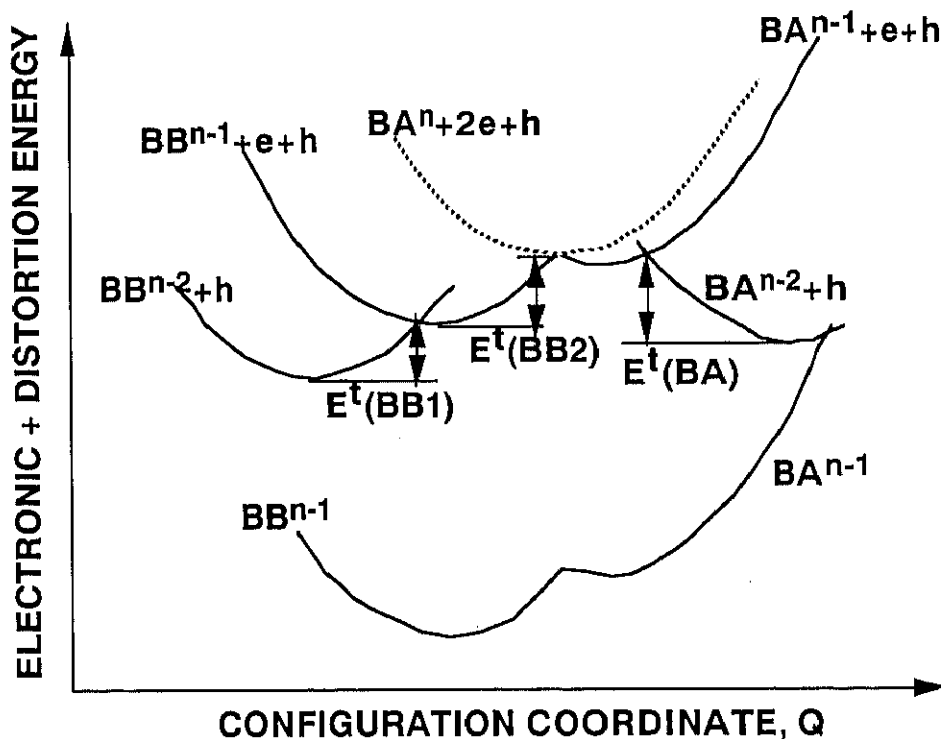


図 3. 9 深い準位の双安定状態を説明するための配位座標[10]。(説明を容易にするために状態の表示のみ BA、BB に変更している。)

TSCAPにおいては、室温で電子捕獲がされるスペクトル(a)が、 $BA^{n-2}$ に相当する。この状態  $BA^{n-2}$  から昇温して測定すると、 $BA^{n-2}$  が電子を放出して  $BA^{n-1}$  に遷移する。この測定時の温度領域では、 $BA^{n-2}$  はより安定な  $BB^{n-1}$  に遷移してすぐに  $BB^{n-1}$  から電子が放出される。そこで、BA における電子の放出過程は1つのスペクトルで観測されるものと考えられる。一方、77K で電子捕獲がされるスペクトル(b)が、 $BB^{n-2}$  に相当する。この状態  $BB^{n-2}$  から昇温して測定すると、 $BB^{n-2}$ 、 $BB^{n-1}$  それぞれの電子の放出過程  $BB1$ 、 $BB2$  が観測される。

DLTS においては、 $BA^{n-2}$  への遷移に十分な電子の供給を必要とするため、電子を供給するパルス時間が長いときに、スペクトルBAが観測されるものと考えられる。また、 $BB1$  から  $BB2$  への遷移が速いと考えれば、より短い時定数の測定により  $BB1$  が観測されることも理解できる。

このような欠陥準位の双安定状態は、複数の荷電状態を有する欠陥Dと不純物Xが形成する複合欠陥モデルによって説明されている[10, 11]。 $BA^{n-2}$ から $BA^{n-1}$ 、 $BA^{n-2}$ から $BA^{n-1}$ の荷電状態の変化は、Dの荷電状態の変化によって説明される。また、BAからBBへの状態の遷移における構造の緩和は、密接していたDとXの距離（BAに相当）が離れること（BBに相当）と考察されている。このモデルが完全にトラップBにおける双安定状態の説明に当てはまるとは言えないが、後述するトラップBが複合欠陥に起因するという考察を否定するものではない。

### 3.2.3 深い準位の熱処理による変化

トラップBの成因を調べるために、MOVPE成長InPとLEC成長InPにおける熱処理による変化を測定した。はじめに、熱処理をする前のMOVPE成長InPとLEC成長InP中の深い準位を比較した。その結果、LEC成長InP中に、MOVPE成長InP中のトラップBと同じ活性化エネルギーと捕獲断面積をもつ電子トラップが観測された。また、LEC成長InP中のトラップについて、トラップBと同様の双安定状態が観測された。したがって、LEC成長InP中で観測される電子トラップの1つが、MOVPE成長InP中で観測されたトラップBと同じものであると考えられる。

次に、それぞれの試料を水素雰囲気中450℃、4時間で熱処理した後に表面にAuショットキー障壁を形成した。表3.2に熱処理によるキャリア濃度とトラップ濃度の変化を示す。MOVPE成長InPについては、キャリア濃度、トラップ濃度ともに熱処理による変化は観測されなかった。一方、LEC成長InPについては、キャリア濃度が半減する一方、トラップBの濃度は1桁増加した。この熱処理により増加したLEC

表 3. 2 未処理と熱処理したInPのキャリア濃度とトラップ濃度

	MOVPE InP		LEC InP	
	未処理	熱処理後	未処理	熱処理後
キャリア濃度 ( $10^{14}/\text{cm}^3$ )	35	30	75	34
トラップ A ( $10^{14}/\text{cm}^3$ )	検出限界以下		3.6	2.7
B ( $10^{14}/\text{cm}^3$ )	0.20	0.22	0.26	2.3
C ( $10^{14}/\text{cm}^3$ )	検出限界以下		0.39	0.84

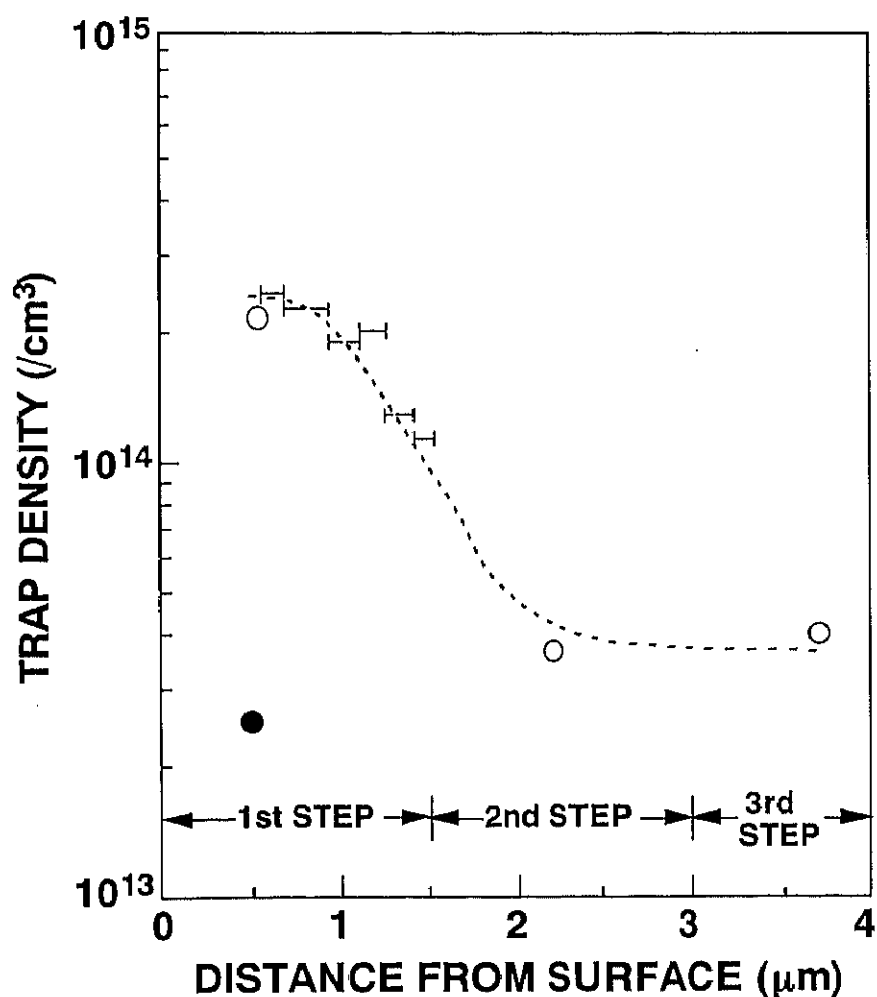


図 3. 10 熱処理したLEC InP中のトラップBの深さ方向分布。熱処理は水素雰囲気中、450 °C、4時間で行われた。白丸は酸処理によりエッチングされた表面で測定された濃度を示す。水平バーはDLTS測定時の逆方向印加バイアスを変化させて測定された濃度を示す。黒丸は未処理試料の濃度を示す。

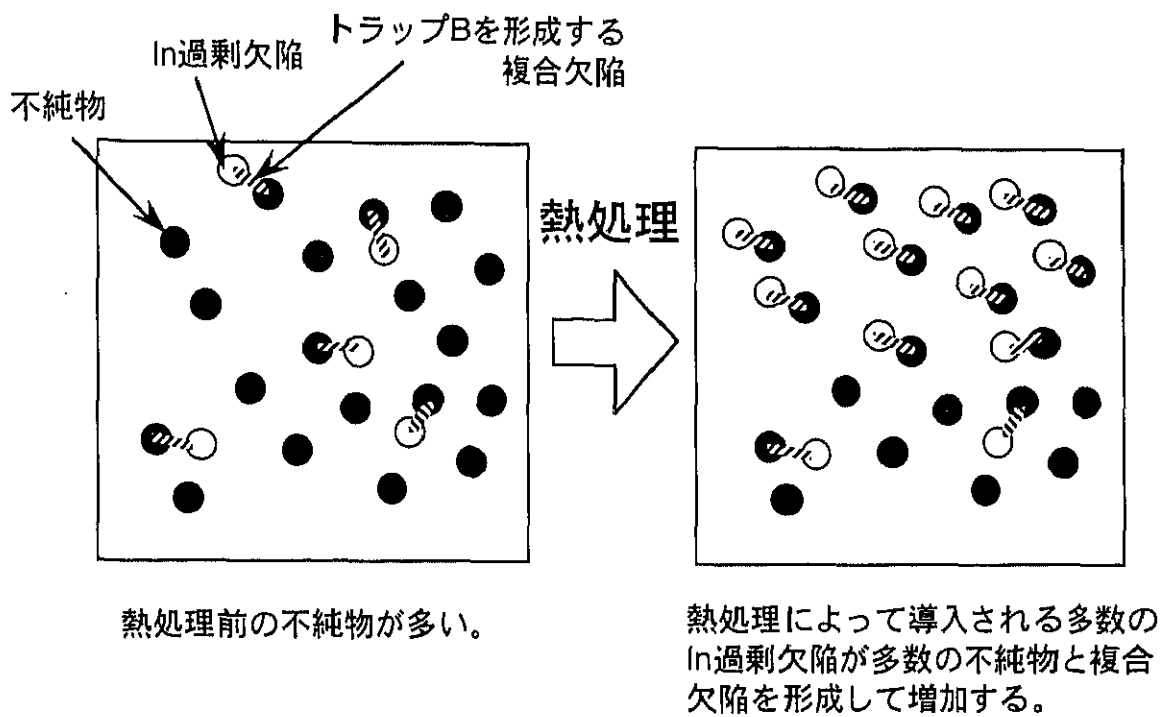
成長InP中のトラップBの深さ方向分布を図3.10に示す。深さが1.5 $\mu\text{m}$ 未満の表面近傍での詳細な分布については、逆方向バイアスを変化させて測定を行った[8]。その結果、表面で $2 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 程度のトラップ濃度が、深さが1.5 $\mu\text{m}$ 程度で $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 程度に減少することがわかった。このとき、キャリア濃度は $3 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 程度で深さ方向にほぼ一定に分布する。1.5 $\mu\text{m}$ 以上の深さの分布については、酸溶液によりエッチングした試料表面にショットキー障壁を形成して測定を行った。その結果、熱処理により表面近傍で増加したトラップBは、2 $\mu\text{m}$ 深さで1桁程度減少して未処理試料と同程度の濃度になることがわかった。このとき、キャリア濃度も未処理試料と同程度( $7 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ )の値を示す。

この熱処理により表面近傍のトラップBが増加する結果は、リンの外部拡散が関係していることを示唆する。しかしながら、同じ欠陥に起因すると考えられるMOVPE成長InP中のトラップBについて、熱処理による変化は観測されなかった。この理由については、3.2.4節に後述する。

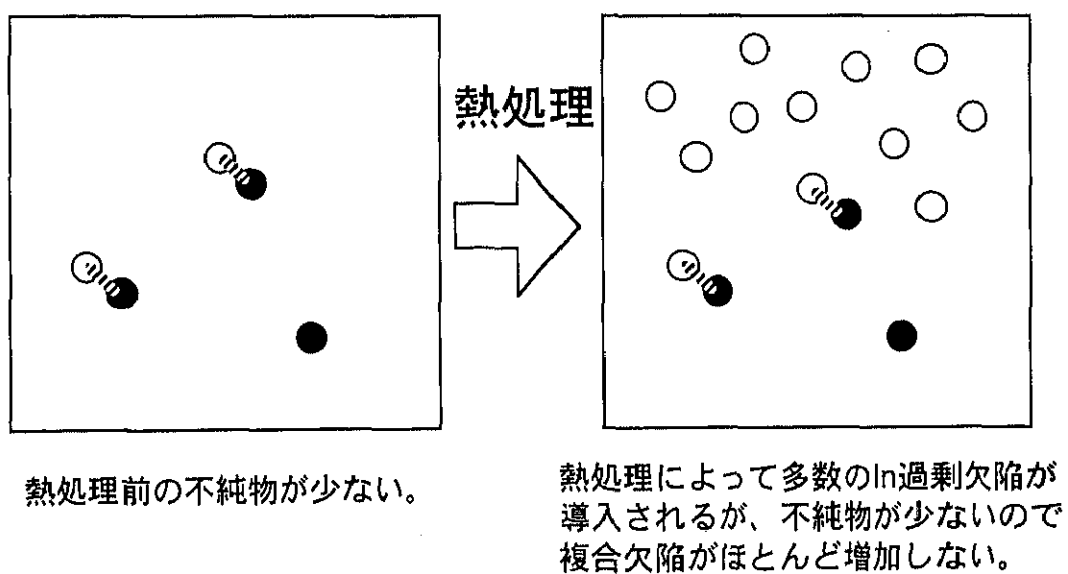
### 3.2.4 考 察

本節では、トラップBの熱処理による変化から、トラップBの成因について考察する。LEC結晶中のトラップBは、水素雰囲気中の熱処理によって増加する。この結果より、トラップBは熱処理により生じるリンの外部拡散に起因するP空格子、In格子間原子、アンチサイト欠陥(In<sub>p</sub>)などのIn過剰(P欠落)欠陥に関係するものと考えられる。この熱処理によるリンの外部拡散は、MOVPE結晶においてもLEC結晶と同様にIn過剰欠陥を生じさせるはずである。にもかかわらず、熱処理によってMOVPE結晶中のトラップBは変化せず、LEC結晶中のものだけが增加する。この相違点は、トラップBがIn過剰欠陥D<sub>p</sub>と残留不純物Xの複合欠陥D<sub>p</sub>-Xに起因すると考えることにより説明できる。

図3.11を用いてLEC成長InPとMOVPE成長InPにおけるトラップBの熱処理による変化の違いを説明する。通常、残留不純物濃度は、LEC結晶では高く、高純度MOVPE結晶では低い。図3.11(a)に示すように、高濃度のXが残留するLEC結晶においては、熱処理により増加したD<sub>p</sub>のほとんどが複合欠陥D<sub>p</sub>-Xを形成する。したがって、D<sub>p</sub>の増加によりD<sub>p</sub>-Xに起因するトラップBが増加する。このように、LEC結晶においてはトラップBの濃度はD<sub>p</sub>の濃度によって支配される。一方、図3.11(b)に示すように、Xの濃度が低いMOVPE結晶においては、熱処理によってD<sub>p</sub>が増加しても複合欠陥D<sub>p</sub>-Xが形成されない。したがって、D<sub>p</sub>の増加によりD<sub>p</sub>-Xに起因するトラップBは増



(a) LEC成長InPの場合



(b) MOVPE成長InPの場合

図 3. 1 1 (a) LEC成長InPと(b) MOVPE成長InPにおけるトラップBの熱処理変化を説明するための図

加しない。このように、MOVPE結晶においてトラップBの濃度はXの濃度によって支配される。以上のことから、トラップBの成因がIn過剰欠陥 $D_p$ と不純物Xとの複合欠陥 $D_p$ -Xであると考えられる。

また、上述のようにMOVPE結晶中のトラップBは残留不純物Xの濃度により支配される。したがって、3.1節で示したトラップBの成長温度依存性とV/III比依存性は、MOVPE成長中の残留不純物Xの混入に起因するものと考えられる。したがって、不純物Xはリン圧の低いとき、または $PH_3$ の分解が不十分である成長温度が低い(500℃)ときに混入しやすいものであると考えられる。表3.1に示すように、トラップBが観測されない成長温度(700℃)においてキャリア濃度が増加しているため、キャリア濃度の変化が不純物Xの変化に直結しているとは言えない。しかしながら、低いリン圧や低い成長温度におけるキャリア濃度は増加は、この結晶成長条件下で不純物が混入しやすいことを否定するものではないものと考えられる。以上の結果は、InPのMOVPE成長において不純物の混入を抑制することが、深い準位の抑制について重要な要因の1つであることを示唆する。

最後に不純物Xについて検討する。トラップBがMFe中心と類似した双安定状態を有することから、Feは不純物Xの重要な候補である。そこでトラップBとFeの関係を調べるために、FeドープInPにおけるトラップBの熱処理効果を検討した。しかし、前述した条件でFeドープLEC成長InPを熱処理した結果、トラップBの濃度はアンドープLEC成長結晶の場合と同程度しか増加しなかった。このようにトラップBとFeの密接な関係は得られなかった。

また、今回用いたMOVPE成長InP結晶に混入している不純物は、フォトルミネッセンス測定と遠赤外光電流測定により、主にドナー不純物S、Siとアクセプタ不純物Znであることがわかった[12, 13]。また、表3.1に示したキャリア濃度と移動度から、少なくとも電氣的に活性な総ドナー濃度が $4 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 、総アクセプタ濃度が $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ であることがわかった[14]。一方、トラップBの濃度は $1 \times 10^{13} / \text{cm}^3$ と低濃度であり、ドナー濃度、アクセプタ濃度とは絶対値の上で大きな隔たりがある。以上のように、現状では不純物Xを特定できないが、少なくとも上記不純物(S、Si、Zn)の中で電氣的に活性なもの、つまり格子位置を占有するものではないと考えられる。

以上の結果から、InP結晶中で観測された0.44eVの活性化エネルギーを有する電子トラップBは、P空格子、In格子間原子、アンチサイト欠陥などのIn過剰欠陥と格子間不純物などの残留不純物との複合欠陥に起因するものと考えられる。



### 3. 3 まとめ

光通信用レーザ用結晶の母結晶となるMOVPE成長InPの高品質化について、深い準位の低減の観点から検討した。MOVPE成長されたInP結晶中の深い準位をDLTS法により測定した結果、0.80eV、0.44eV、0.24eVの活性化エネルギーを有する3種類の電子トラップが観測された。その中で0.44eVのトラップがMOVPE成長条件に強い依存性を示した。このトラップ濃度は $[\text{PH}_3]/[\text{TEI}]$ の増加に伴い減少して、 $[\text{PH}_3]/[\text{TEI}]$ が170以上で検出限界 ( $5 \times 10^{12} / \text{cm}^3$ ) 以下に減少した。さらに、MOVPE成長結晶とLEC成長結晶における熱処理変化の違いから、このトラップがIn過剰欠陥と残留不純物の複合欠陥に起因するものと考察した。また、このトラップがMFe中心と同様の双安定状態を有することも見出した。

以上のように、深い準位の評価結果に基づき、MOVPE結晶成長条件を575℃から600℃の成長温度、 $[\text{PH}_3]/[\text{TEI}]$ が170以上の高いリン圧に最適化した。その結果、非発光再結合中心となり得る深い準位を低減して、欠陥の少ない高品質のInP結晶を成長することができた。この深い準位の低減においては、MOVPE成長中の不純物の混入を抑制することが重要な要因であることも見出した。

## 参考文献

- [1] D. J. Nicholas, D. Allsop, B. Hamilton, A. R. Peaker, and S. J. Bass: *J. Crystal Growth* **68** (1984) 326.
- [2] M. A. A. Pudensi, K. Mohammed, J. L. Merz, D. Kasemset, and K. L. Hess: *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 2788.
- [3] S. R. McAfree, F. Capasso, D. V. Lang, A. Hatchinson, and W. A. Bonner: *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 6158.
- [4] M. Ogura, M. Mizuta, N. Hase, and H. Kukimoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** (1983) 658.
- [5] D. V. Lang: *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 3023.
- [6] K. Uwai, O. Mikami, and N. Susa: *Electron. Lett.* **21** (1985) 181.
- [7] A. Yamamoto, M. Yamaguchi, and C. Uemura: *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 2795.
- [8] A. Mircea, A. Mitonneau, L. Hollan, and A. Briere: *Appl. Phys.* **11** (1976) 153.
- [9] L. H. Henry and D. V. Lang: *Phys. Rev.* **B15** (1977) 989.
- [10] M. Levinson, M. Stavola, P. Besomi, and W. A. Bonner: *Phys. Rev.* **B30** (1984) 5817.
- [11] M. Levinson, J. L. Benton, and L. C. Kimerling: *Phys. Rev.* **B27** (1983) 6219.
- [12] S. Yamada, K. Uwai, E. Kubota, Y. Kawaguchi, and S. Kondo: *Semi-Insulating III-V Materials*, ed. H. Kukimoto and S. Miyazawa (Ohmsha, Tokyo, 1986), p. 207.
- [13] K. Uwai, S. Yamada, and K. Takahei: *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 1059.
- [14] P. Whitney and K. Uwai: *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 1585.