

ガラス基板上にMBE成長した 多結晶 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ の光学的特性

鳥居 義親¹⁾, 宅島 正尚¹⁾, 高見 慎也²⁾, 大西 和義¹⁾, 奥迫 拓也²⁾, 梶川 靖友^{1,2)}

1)島根大学大学院総合理工学研究科 電子制御システム工学専攻

2)島根大学総合理工学部 電子制御システム工学科

Optical properties of polycrystalline $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ grown on glass substrates by MBE

Y. Torii¹⁾, M. Takushima¹⁾, S. Takami²⁾, T. Ohnishi¹⁾, T. Okuzako²⁾, and Y. Kajikawa^{1,2)}

1) *Department of Electronic and Control Systems Engineering,*

Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Graduate School of Shimane University

2) *Department of Electronic and Control Systems Engineering,*

Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University

Abstract

Polycrystalline GaInAs films having various Ga contents were grown on glass substrates by MBE. Optical transmission measurements as well as temperature-varying Hall-effect measurements were performed on these films. The absorption coefficient and the optical band gap of the films were deduced from the transmission spectra. The Fermi level was calculated from the free-electron concentration. The barrier height at grain boundaries was estimated as the activation energy of the electron mobility. It has been found that the optical band gap of the films is blue-shifted due to the Burstein-Moss shift for low Ga contents while it is red-shifted owing to the band bending between grain boundaries for high Ga contents.

1. はじめに

単結晶GaAsは、Siに比べ電子移動度が約6倍大きいこと、および絶縁性基板により寄生容量を抑止出来ることから、高速・高周波動作トランジスタ材料として用いられている。これに対し、多結晶GaAsは、粒界にトラップ準位が存在し、室温での電気伝導度が小さいことが知られており[1]、ほとんど実用されていない。

一方、単結晶InAsは、GaAsに比べ移動度が約4倍大きく、ホール素子に用いられている。InAsの多結晶については、我々が分子線エピタキシー(MBE)法によりプラスチック上に低温成長させたところ、 $400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高い電子移動度が得られた[2]。また、MBE法によりガラス上に成長した多結晶GaInAsの電気的特性を調べたところ、Ga組成が小さい範囲では、InAs多結晶と同等の高い電子濃度と高い電子移動度を示した[3]。これは、Ga組成が小さい時、粒界準位が伝導帯中に存在し、粒界は電子に対してポテンシャル障壁とならないためと考えられる。一方、Ga組成を大きくしていくと、電子濃度が低下すると

ともに電子移動度も低下した。これは、Ga組成が大きいと、粒界準位が禁制帯中に存在し、粒界が電子に対してポテンシャル障壁になるためと考えられる。

本報告では、MBE法によりガラス基板上に成長した多結晶GaInAsについて透過スペクトル測定を行い、上記の電気的特性との関連について調べた。

2. 実験方法

無アルカリガラス(Corning7059)基板上に、種々のGa組成($x = 0, 0.21, 0.44, 0.57, 0.65, 1$)を持つ多結晶 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ を基板温度 $T_g = 200^\circ\text{C}$ 及び 350°C でMBE成長した(ただし、GaAs($x = 1$)は 350°C での成長のみ)。この時、成長速度が約 $0.9 \mu\text{m/h}$ となるように、GaおよびInの分子線圧力をそれぞれの試料の成長に際して調整した。成長時間は全て1時間とした。Ga組成 x は電子プローブマイクロアナリシス(EPMA)により求めた。

これらの試料について、ホール効果測定により160~300Kの温度範囲で電子濃度と電子移動度を調べた。また、

二光束分光光度計により, 室温での透過スペクトルを測定した. 検出器には, 500~830 nmの波長範囲ではフォトマル, 830~3200 nmの波長範囲ではPbSを使用した. 回折格子は1775 nmの波長で切り替わるようになっている.

3. 解析方法

二光束分光光度計の参照光側にガラス基板をいれて測定することにより, ガラス基板のみの透過率 T_{sub} に対するガラス基板上に成長したGaInAs試料の透過率 T_{obs} の比 $T_{\text{obs}}' = T_{\text{obs}}/T_{\text{sub}}$ を求めた.

吸収係数 α は, GaInAs膜中の多重反射が無視できる $\alpha d \geq 2$ の波長範囲において, T_{obs}' から次の関係を用いて求めることができる[4].

$$\alpha d = \ln \left\{ \frac{(1-R_0)^2}{2T_{\text{obs}}'} + \left[\left(\frac{(1-R_0)^2}{2T_{\text{obs}}'} \right)^2 + R_0^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (1)$$

ここで, d はGaInAs層の膜厚, R_0 はGaInAsの反射率である. R_0 は, 文献[5]からとったInAs及びGaAsの反射率を用いて線形内挿により求めた.

一方, 透過スペクトルにGaInAs膜中の多重反射による振動が現れる波長範囲において, λ_{2m} および λ_{2m+1} をそれぞれ透過率の極大および極小の波長とすると, 次式が成り立つ[6].

$$4nd = \frac{\lambda_{2m}\lambda_{2m+1}}{\lambda_{2m} - \lambda_{2m+1}} \quad (2)$$

この式よりその波長での光学膜厚 nd が求まる. さらに, GaInAsの屈折率 n として, 文献[5]の単結晶InAs及びGaAsの屈折率を用いて線形内挿により求めた値を用いる事により, 膜厚 d を求めた. この結果, 膜厚は試料によって0.75~0.95 μm となった.

4. 実験結果

4.1 電気的特性

ホール効果測定の結果, 350°Cで成長したGaAs試料を除き, 試料はすべてn型伝導を示した. 350°Cで成長したGaAs試料は高抵抗のため測定できなかった. 室温における多結晶GaInAsの電子濃度をGa組成に対してプロットして図1に示す. 図1から分かるように, 350°Cで成長した試料でも200°Cで成長した試料でも, 電子濃度はGa組成 x が増加するにつれて小さくなった.

室温での電子濃度 n から(3)式のFermi-Dirac積分を用いて, 伝導帯下端から測ったFermi準位 $E_F - E_C$ を求めた.

$$n = N_C \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{1 + e^{(x-\eta)}} \quad (3)$$

$$\text{ただし, } \eta = \frac{E_F - E_C}{k_B T}$$

ここで, N_C は伝導帯の有効状態密度, k_B はボルツマン定数, T は絶対温度である. 多結晶では粒界付近でバンドが曲がるため, このようにして求めた $E_F - E_C$ の値は空間的な平均値であると考えられる.

求めた $E_F - E_C$ の値をGa組成に対してプロットして図2に示す. 図2から, Fermi準位はGa組成が0.44以下では空間平均として伝導帯下端より上にあり, Ga組成が0.44を越えると伝導帯下端より下にくることが分かる.

350°Cで成長した試料について, 電子移動度のアレニウスプロットを図3に示す. 図3から分かるように, InAsの電子移動度は測定温度によらずほぼ一定だが, Gaを添加すると電子移動度は測定温度の低下とともに指数関数的に減少し, 熱的活性化エネルギーを持っている. 図3の直線で示すように, 電子移動度の温度依存性は, 活性化エ

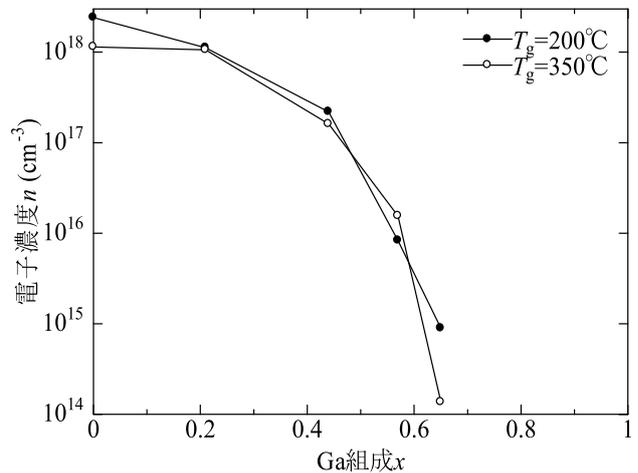


図1 室温電子濃度のGa組成依存性

●は $T_g = 200^\circ\text{C}$, ○は $T_g = 350^\circ\text{C}$

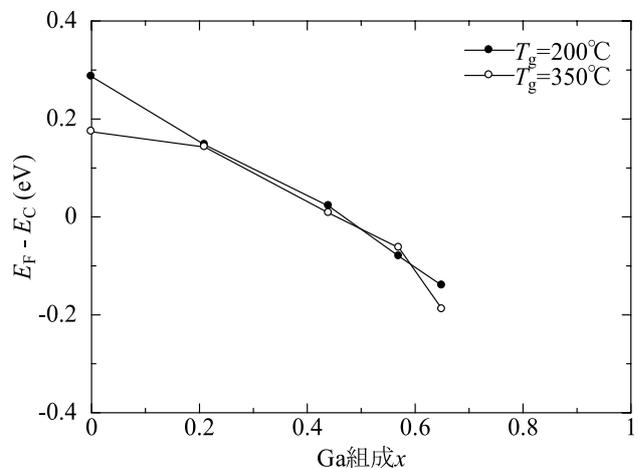


図2 $E_F - E_C$ の平均値のGa組成依存性

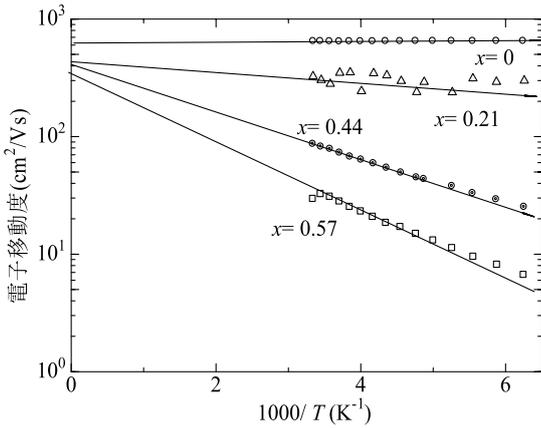


図3 350°Cで成長した試料の電子移動度の測定温度依存性

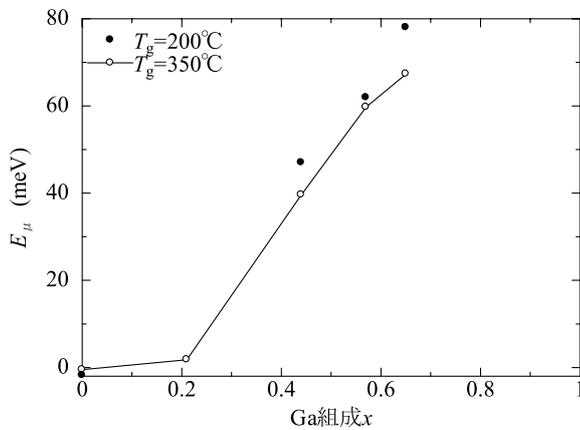


図4 E_μのGa組成依存性

●はT_g = 200°C, ○はT_g = 350°C

エネルギーを用いて次のように表わされる。

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_\mu}{k_B T}\right) \quad (4)$$

この電子移動度の活性化エネルギーE_μは粒界における障壁高さφ_qに等しいと考えられる。200°Cで成長した試料と350°Cで成長した試料について、E_μのGa組成依存性を図4に示す。図から、Ga組成0.2まではE_μはほぼ0だが、それを越えるとGa組成の増加に伴いE_μが増加しているのが分かる。

4.2 光学的特性

GaInAs膜のみの透過スペクトルT_{obs}'を、200°Cで成長した試料について図5(a)に、350°Cで成長した試料について図5(b)にそれぞれ示す。図から分かるように、透過率は高エネルギー側に向かって振動しながら減少したが、Ga組

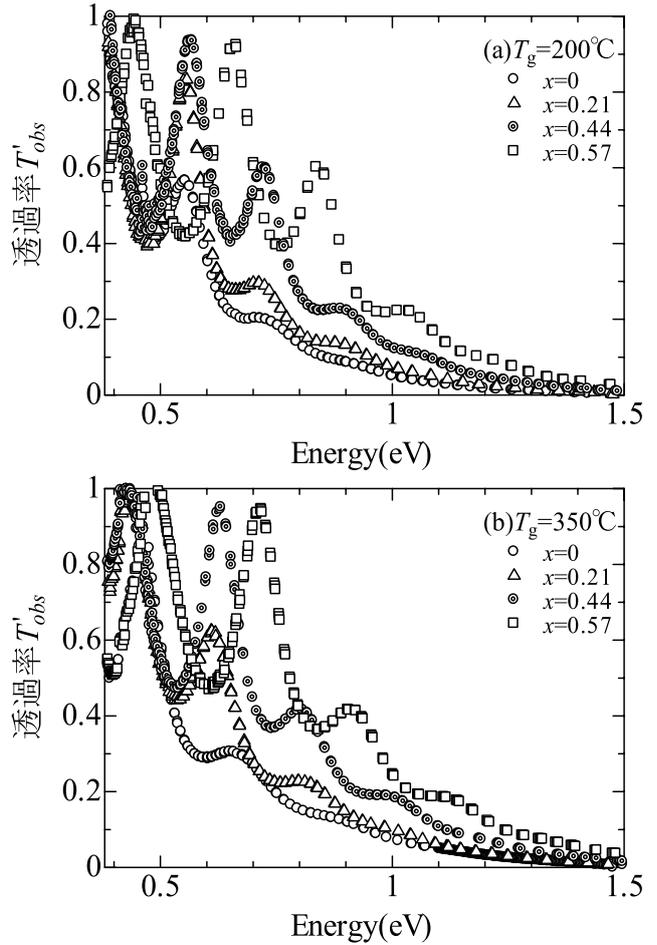


図5 GaInAs膜の透過スペクトル

(a)T_g=200°C, (b)T_g=350°C

成xの増加に伴い、透過スペクトルは全体的に高エネルギー側にシフトした。

ad ≥ 2の範囲においてGaInAs膜中の多重反射が無視できるとし、(1)式を用いて吸収係数を求めた。求めた吸収係数を光エネルギーに対してプロットして、200°Cで成長した試料について図6(a)に、350°Cで成長した試料について図6(b)に、それぞれ示す。図には比較のため、300°C及び350°Cで成長した多結晶InAsの吸収係数[7]と300°C及び325°Cで成長した多結晶GaAsの吸収係数[8]もプロットしてある。

図6(a)及び(b)から分かるように、今回200°C及び350°Cで成長したInAsの吸収係数は、SzczyrbowskiとCzapla[7]が300°C及び350°Cで成長したInAsの吸収係数とそれぞれほぼ一致した。また、図6(b)から分かるように、今回350°Cで成長したGaAsの吸収係数は、DaveyとPankey[8]が325°Cで成長した多結晶GaAsの吸収係数に比べやや大きい。彼らが300°Cで成長した多結晶GaAsの吸収係数にほぼ一致した。

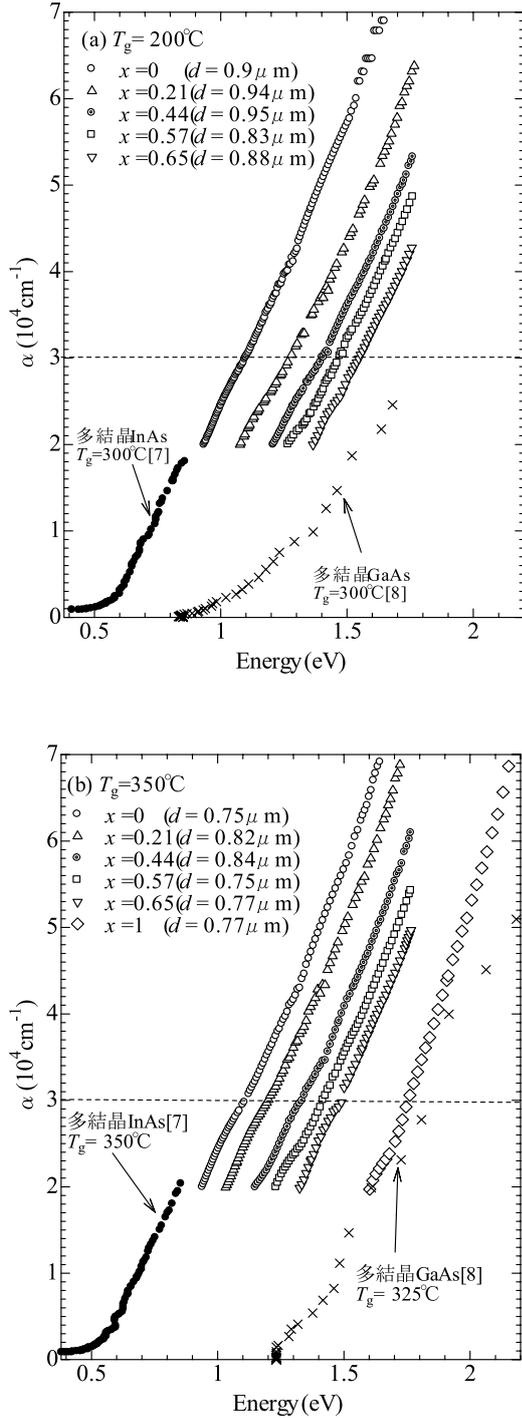


図6 GaInAsの光エネルギーに対する α のプロット
(a) $T_g = 200^\circ\text{C}$, (b) $T_g = 350^\circ\text{C}$

しかし、GaInAs試料については、同じGa組成では、 200°C で成長した試料と 350°C で成長した試料の吸収係数はほぼ一致したが、必ずしもGa組成の増加とともに高エネルギー側へシフトしているわけではない。

$\alpha = 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ となるエネルギーを光学的バンドギャップ E_{opt} とし、Ga組成に対して図7にプロットする。図に

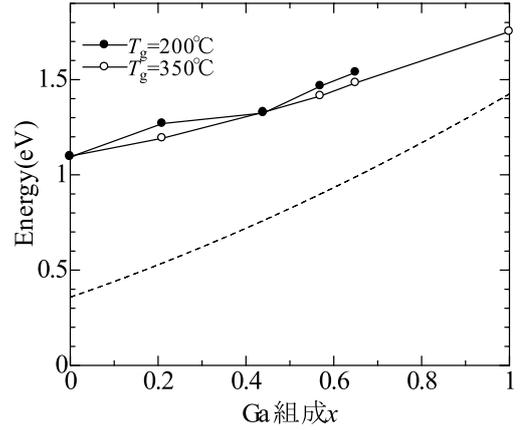


図7 E_{opt} のGa組成依存性. 破線は単結晶GaInAsの E_g

において、破線は単結晶 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ のエネルギーギャップ $E_g = 1.425 - 1.337x + 0.270x^2 \text{ eV}$ を示す。図7から分かるように、 200°C で成長した試料と 350°C で成長した試料の E_{opt} はほぼ一致したが、これらの E_{opt} のGa組成依存性は、 E_g のGa組成依存性に比べ傾きが小さい。そのため、Ga組成が小さいほど、 E_{opt} と E_g の差が大きくなっている。

5. 考察

以下では、電子濃度が高い低Ga組成の時と、電子濃度が低い高Ga組成の時に分けて、吸収端のエネルギーシフトについて考察する。電子濃度が高い縮退状態では、フェルミ準位は伝導帯下端より上にあり、Burstein-Mossシフトが起きる。Burstein-Mossシフト ΔE_{BM} は次式で表される。

$$\Delta E_{\text{BM}} = (1 + m_n/m_p) (E_F - E_C) \quad (5)$$

ここで、 m_n 及び m_p はそれぞれ電子及び正孔の有効質量である。4.1で求めた $E_F - E_C$ の平均値を使って、 $E_F - E_C > 0$ となる試料について、 ΔE_{BM} を求めた。ただし、これらの試料では、 m_n/m_p は0.06程度なので無視し、 $\Delta E_{\text{BM}} = E_F - E_C$ とした。さらに、縮退していると考えられるInAs及びGa組成 $x=0.21$ のGaInAsに対し、 $E_g' = E_{\text{opt}} - \Delta E_{\text{BM}}$ により実効的バンドギャップ E_g' を求めた。

一方、電子濃度が低い時は、粒界付近は空乏化しており、図8に示すように、粒界付近でバンド端が持ち上がる。このバンド曲りは、量子閉じ込めポテンシャルとして働き、電子状態は量子化される。量子化された伝導帯の第1準位 $C1$ と価電子帯の第1準位 $V1$ との間の光学遷移のエネルギーは、

$$E_{C1-V1} = E_g - q\phi + \zeta_{C1} + \zeta_{V1} \quad (6)$$

となる。ここで、 ζ_{C1} 及び ζ_{V1} はそれぞれ伝導帯と価電子帯の第1準位の量子化エネルギーである。ただし、X線回

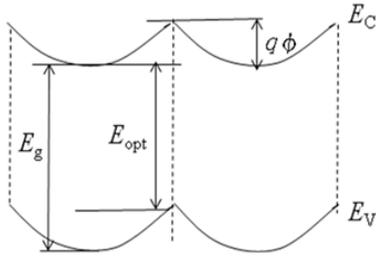


図8 空乏化した結晶粒におけるバンドの曲がり

折及びAFM観察の結果、多結晶の粒子サイズは20 nm程度であったので、 ζ_{c1} 及び ζ_{v1} は $q\phi$ に比べ無視でき、 $E_{c1-v1} \cong E_g - q\phi$ と近似できる。このことは、粒界での障壁高さ $q\phi$ だけ、吸収端 E_{opt} が小さく見えることを示している[9]。そこで、Ga組成 $x = 0.57$ および 0.65 に対しては、4.1で求めた $q\phi$ を使って、 $E_g' = E_{opt} + q\phi$ により実効的バンドギャップ E_g' を求めた。Ga組成 $x = 0.44$ の試料に対しては、Burstein-Mossシフトと、バンド曲がりの両方の効果を加味し、 $E_g' = E_{opt} - \Delta E_{BM} + q\phi$ により実効的バンドギャップを求めた。

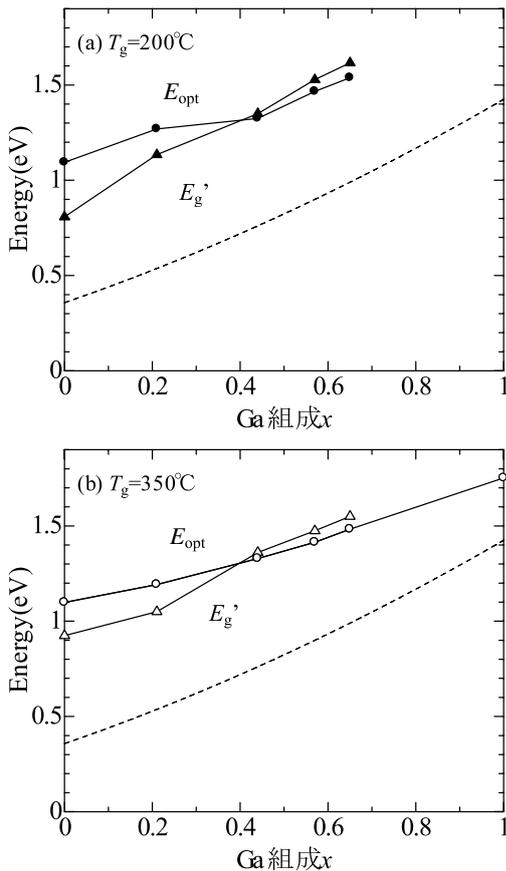


図9 E_{opt} 及び E_g' のGa組成依存性。
破線は単結晶GaInAsの E_g
(a) $T_g = 200^\circ\text{C}$, (b) $T_g = 350^\circ\text{C}$

E_g' のGa組成依存性を、 200°C で成長した試料について図9(a)に、 350°C で成長した試料について図9(b)にそれぞれ示す。図9(a)及び(b)を見ると、Burstein-Mossシフトによる高エネルギー側へのシフトと粒界におけるバンド曲がりの影響による低エネルギー側へのシフトを考慮することにより、実効的バンドギャップ E_g' のGa組成依存性が単結晶GaInAsの E_g のGa組成依存性の傾きとほぼ一致することが分かる。

6. 結論

ガラス基板上にMBE成長した多結晶Ga_xIn_{1-x}Asの透過スペクトルを測定し、吸収係数と光学的バンドギャップ E_{opt} を求めた。その結果、 E_{opt} のGa組成依存性は、単結晶GaInAsのバンドギャップのGa組成依存性に比べ、かなり緩やかであった。一方、ホール効果測定により電子濃度と電子移動度を測定した。室温での電子濃度から、伝導帯の底から測ったFermi準位 $E_F - E_C$ の平均値を求め、Burstein-Mossシフト ΔE_{BM} を見積もった。また、粒界での障壁高さ $q\phi$ を電子移動度の温度依存性における活性化エネルギーとして求めた。その結果、 E_{opt} は、Ga組成0~0.21では ΔE_{BM} だけ高エネルギー側にシフトし、Ga組成0.57~0.65では $q\phi$ だけ低エネルギー側にシフトしたと考えることにより、 E_{opt} の緩やかなGa組成依存性が説明することがわかった。

7. 謝辞

透過率測定を指導頂きました廣光一郎教授、ホール効果測定を指導頂きました北川裕之准教授に感謝します。

参考文献

- [1] J. J. Yang, P. D. Dapkus, R. D. Dupuis, and R. D. Yingling, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) pp. 3794-3800.
- [2] M. Takushima, Y. Kajikawa, Y. Kuya, M. Shiba, and K. Ohnishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) pp. 1469-1472.
- [3] 高見慎也, 宅島正尚, 鳥居義親, 梶川靖友, 2008年春季応用物理学関係連合講演会講演予稿集 29a-ZT-7.
- [4] 田幸敏治, 辻内順平, 南茂夫: 「光学測定ハンドブック」朝倉書店 (1994) p. 538.
- [5] S. Adachi, "Optical constants of crystalline and amorphous semiconductors", Kluwer Academic (1999).
- [6] 吉田貞史, 八嶋弘義: 「薄膜・光デバイス」東京大学出版会 (1990) p.182.
- [7] J. Szczyrbowski and A.Czapla, *Thin Solid Films* 46 (1977) pp.127-137.
- [8] J. E. Davey and T. Pankey, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) pp.2203-2207.
- [9] V. Srikant and D. R. Cleak, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) pp.6357-6364.