有機金属気相成長法InSb薄膜の電気的特性に与えるバッファ層の影響*

本間 秀幸*¹・石井 辰弥*¹・山口 栄雄*¹

The Effect of a Buffer Layer on the Electric Properties of InSb Thin Films Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy

Hideyuki HOMMA*¹, Tatsuya ISHII*¹ and Shigeo YAMAGUCHI*¹^{*1}Department of Electrical, Electronic and Information Engineering, Kanagawa University, 3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, 221-8686, Japan

(Received November 5, 2010, Accepted January 28, 2011)

We have studied the thermoelectric properties of InSb thin films. They were prepared by metalorganic vapor phase epitaxy on sapphire substrate using sputtered InAs buffer layer. Substrate temperature during the deposition of InAs buffer layer was changed between 65°C and 250°C. Electrical properties, thermoelectric properties, and crystalline properties of InSb thin films with a InAs buffer were assessed using Hall measurement, Power factor and X-ray diffraction. The power factor of InSb was as high as 2.1×10^{-4} W/mK² at a deposition temperature of 150°C of InAs.

1. はじめに

InSbの特徴は、高電子移動度と狭いバンドギャップが挙げられる。これらの特徴から現在赤外検出器やホールセンサとして用いられており¹⁾、また今後高電子移動度トランジスタや、我々が提案してきた熱電変換素子としても期待できる材料である。熱電材料としてのInSbは、高電子移動度から、移動度と格子熱伝導率の比の値が比較的高く、高い熱電変換効率が期待できる^{2,3)}。本研究では有機金属気相成長法(MOVPE)によりInSb薄膜の成長を行なった。基板として、サファイアC面基板(Al₂O₃(0001))を用いた。単結晶サファイアは六方晶で表すと、格子定数が、 $a=4.758 \text{ \AA}$ であり、そしてInSbは(111)面に垂直方向で成長させる場合には、 $a=4.581 \text{ \AA}$ と見積もられることから、ミスフィットが3.7%と計算され、一般的にInSbの成長用基板として用いられるGaAs基板と比べ、ミスフィットが小さくでき、良質な薄膜が作製できると考えられる。さらにバッファ層の導入を検討し、高周波スパッタ法によりInAs層を成長させ、その上にInSbを成長させた。このバッファ層の成長時の基板温度によるInSb薄膜の結晶性と電気的特性および熱電特性について報告する。

2. 実験方法

サファイアC面(Al₂O₃(0001))基板上に高周波スパッタ法によりInAs層を成膜し、その上に有機金属気相成長法(MOVPE)により、InSb層を成長させた。InAs層の成膜条件は、ターゲットには単結晶InAsと金属Inを用い、雰囲気ガスにはArを用い、膜厚は0.2 μmで基板温度を65, 100, 150, 200, 250°Cで行なった。InSb層の成長条件は、膜厚は1.0 μmで成長温度が490°Cで行なった。なおサファイアC面基板上に直接InSbを成長させた場合、上記の条件を含む様々な条件により、成長を試みたが成長しなかった。これ

はサファイアに対するInSbの濡れ性が悪いためと考えられる。

作製したInSb薄膜を、van der Pauw法によるホール効果測定により、電気的特性を測定し、熱電特性の評価は、パワーファクター P_f により行なった。パワーファクターは次式で算出される。

$$P_f = \frac{\alpha^2}{\rho} \quad (2.1)$$

ここで、 α はゼーベック係数、 ρ は抵抗率である。ゼーベック係数を測定し、van der Pauw法により、抵抗率を測定し、パワーファクターにより評価を行なった。また結晶性評価をX線回折により行なった。サファイアC面基板にはInSb(111)が成長することが確認できたので、 2θ とロックンブグカーブでのInSb(111)のピークの半値幅(FWHM)により結晶性を評価した。またInSbの残留応力を計算した。応力計算には、基板からの二軸性応力がInSbに働くものとし、弾性定数はInSb(001)についてのパラメータ値から、座標変換を行い、InSb(111)の弾性定数とした。InSb(001)の弾性定数は $C_{11}=66.7$, $C_{12}=36.5$, $C_{44}=30.2$ GPaであることより⁴⁾、応力 σ と歪み ε は次のように表される^{5,6)}。

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 81.8 & 32.5 & 26.4 & 0 & 7.1 & 0 \\ 31.5 & 81.8 & 26.4 & 0 & -7.1 & 0 \\ 26.4 & 26.4 & 86.8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 20.1 & 0 & -7.1 \\ 7.1 & -7.1 & 0 & 0 & 20.1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -7.1 & 0 & 25.2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

$$\varepsilon_{11} = \frac{a-a_0}{a_0}, \quad \varepsilon_{33} = \frac{c-c_0}{c_0}, \quad \varepsilon_{11} = \varepsilon_{12} \quad (2.3)$$

ここで c の方向がInSb(111)である。InAsバッファ層の組成比をエネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDX)により見積もり、InSb薄膜の表面観察を走査型電子顕微鏡(SEM)により行なった。

* 平成22年11月4日 第51回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 神奈川大学大学院工学研究科 (〒221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3-27-1)

3. 実験結果

van der Pauw 法による測定した電子移動度を **Fig. 1** に、キャリア濃度を **Fig. 2** に示す。これらの結果により、すべての試料でキャリアが電子であることが分かった。InAs の基板温度が100℃のとき、最も高い電子移動度となり、626 cm²/Vs を示した。キャリア濃度は150℃で最大となり、 $5.62 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。

パワーファクターによる熱電特性を **Fig. 3** に示す。150℃のとき最大値をとり、抵抗率が $1.89 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 、ゼーベック係数が $-6.3 \mu \text{ V/K}$ により $2.1 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ となった。なお一般的にキャリア濃度が大きくなると、ゼーベック係数は小さくなる。今回の試料ではキャリア濃度が大きいとパワーファクターも大きくなり、基板温度に対して傾向も同じようになった。これはゼーベック係数が全体的に低かったため、キャリア依存性が小さかったと考えられる。また実用にはパワーファクターは 10^{-3} W/mK^2 オーダー必要といわれている。電子移動度とともに特性が悪かったため、更なる膜質の改善の必要性がある。

X 線回折による InSb の結晶性を **Fig. 4** に示す。2 θ とロ

ッキングカーブの半値幅は同じ傾向であり、InAs の基板温度が高くなると半値幅が狭くなり、結晶性が向上している。250℃での 2 θ とロッキングカーブの半値幅はそれぞれ72.7と1490 arcsecであった。これは InAs バッファ成膜時の温度が高いと膜質が良くなり、この上に成長する InSb の結晶状態も向上したと考えられる。また InSb の残留応力を **Fig. 5** を示す。InAs の基板温度が65℃のみ引っ張り応力で、他の温度では圧縮応力であることが分かった。

EDX による InAs バッファ層の組成比を **Fig. 6** を示す。InAs の基板温度を65℃から150℃と温度を上げると As と In の比が0.51と1に近づくが、200℃を超えて組成比が小さくなった。これは基板温度の上昇より表面拡散により As が取り込まれ易くなると考えられるが、200℃あたりから、As の蒸発が大きくなるためと考えられる。パワーファクターは150℃が最大をとり、電子移動度も585 cm²/Vs と比べて高い方であったため、バッファ層の As と In は高い As/In 比が良いことが考えられる。またターゲットが InAs+In であるため、組成比が1以下であることは InAs と In の2成分存在することが考えられる。ターゲットの In の面積を減らすなどで、組成比を高くするに必要性が示唆される。

Fig. 1 Substrate temperature dependence of electron mobility of InSb.

Fig. 3 Substrate temperature dependence of power factor of InSb.

Fig. 2 Substrate temperature dependence of carrier concentration of InSb.

Fig. 4 Substrate temperature dependence of FWHMs of 2 θ and rocking curve for InSb (111).

Fig. 5 Substrate temperature dependence of residual stress of InSb.

Fig. 6 Substrate temperature dependence of composition ratio of As to In.

InSb の結晶性では InAs の基板温度は250°Cが良いが、結晶性の良い領域が電気的特性に表れるほど、膜の全体に存在しない可能性が考えられる。

InAs の基板温度が65°Cと250°Cバッファ層を用いた InSb 薄膜の SEM による表面画像を Fig. 7 に示す。65°Cの試料の方が、穴が多く密度が低いように思われる。これは X 線回折による応力から Fig. 7(a)の方は引っ張り応力であり、Fig. 7(b)は圧縮応力であったため、受けている残留応力が膜の形状に影響を与えたと考えられる。

4. ま と め

サファイア C 面基板上に基板温度を変化させた InAs バッファ層を用いて InSb を成長させた。バッファ層がないときと比べ、薄膜として成長させることができ、X 線回折のロックンブカーブ測定から InSb(111)が配向していることが確

Fig. 7 SEM images of InSb surface: (a) at a substrate temperature of 65°C, (b) at a substrate temperature of 250°C.

認できた。基板温度が100°Cのとき、電子移動度が626 cm²/Vs となり、150°Cのとき、キャリア濃度、パワーファクターが最大をとりそれぞれ $5.62 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $2.1 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ となった。また150°Cで電子移動度585 cm²/Vs と100°Cと比べて大きく減しているわけではなく、電気的特性および熱電特性は基板温度150°Cが良い値となった。この温度において InAs バッファ層の組成比は0.51と他の温度比べて高い結果となった。このことからバッファ層として InAs を用いる場合高い As/In 比率がよいことが考えられる。

〔文 献〕

- 1) *Infrared Technology, Applications to Electro-optics, Photonic Devices, and Sensors*, ed. by A. R. Jha (John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000).
- 2) S. Yamaguchi, Y. Nagawa, N. Kaiwa and A. Yamamoto: Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 153504.
- 3) S. Yamaguchi, T. Matsumoto, J. Yamazaki, N. Kaiwa and A. Yamamoto: Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 201902.
- 4) *Handbook Series on Semiconductor Parameters vol. 1*, ed. by M. Levinshtein, S. Rumyantsev and M. Shur (World Scientific, Singapore, 1999), p. 210.
- 5) *THEORY OF DISLOCATIONS*, ed. by J. P. Hirth and J. Lothe (Krieger Publishing Company, Florida, 1982), p. 431.
- 6) S. Yamaguchi and M. Matsumoto: Vacuum **84** (2010) 1323.