

TR-o-0026

48

GaAs (111) MBE成長とSiドーピング

岡野 善道	瀬戸 弘之	辻 誠滋
中西 健司	西根 士郎	藤本 勲

1990. 3. 30.

ATR光電波通信研究所

1. 概要
2. MBE成長Si高濃度ドーピングGaAsの成長基板面方位依存性
 - 2-1 はじめに
 - 2-2 実験
 - 2-3 表面モルホロジー
 - 2-4 電気的特性の成長基板面方位依存性
 - 2-5 PLスペクトルの成長基板面方位依存性
 - 2-6 XFR法によるSi占有位置の決定
 - 2-7 まとめ
3. MBE (111)A面成長SiドーピングGaAsの成長条件依存性
 - 3-1 はじめに
 - 3-2 実験
 - 3-3 表面モルホロジー
 - 3-4 電気的特性の成長条件依存性
 - 3-5 PLスペクトルの成長条件依存性
 - 3-6 成長メカニズム
4. 謝辞
5. 参考文献

1. 概要

分子線エピタキシャル (MBE) 法は超高真空下での結晶成長法であり、化合物半導体の結晶成長法として最近広く用いられている。MBE法では、結晶の組成は原料セルの温度で制御し、結晶構造は原料セルの前に取り付けられたシャッターの開閉により制御する。この方法組成及び膜厚が厳密にコントロールされた量子井戸構造や超格子構造が作製されている。

MBE法によるGaAs等の化合物半導体の結晶成長においては、従来(100)面基板が用いられている。この理由として、(100)基板を用いると成長表面が鏡面になること、(110)面がへき開面であるので(100)面を用いると半導体レーザを作製する際都合が良いこと等が挙げられる。しかし、(100)面以外の面方位に関しては余り研究されておらず、他の面方位基板上へのMBE成長に興味を持たれる。

本研究では、MBE法によるGaAs結晶成長の成長機構に関する知見を得ることを念頭において、(111)A面及び(111)B面上へのSiドーパGaAsのMBE成長を調べた。第2章では、Si高濃度ドーパ時に問題となっているドーパントの不活性化について成長面包囲の影響を調べた。Siの入るサイトは成長面包囲に大きく影響されるが、それに伴い高濃度ドーパ特性も成長面包囲により大きく変わることがわかった。第3章では、(100)面方向に僅かに傾けた(111)A面基板上への成長を調べた。Siの入るサイトが原料供給比や基板温度だけでなく僅かの基板傾斜で大きく変わることが見出された。得られた結果に基づいて、ドーピング機構について考察した。

2. MBE成長Si高濃度ドーパGaAsの成長基板面方位依存性

2-1 はじめに

半導体材料への不純物ドーピングは様々なデバイスを作製する上で基本的なプロセスである。分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy; MBE)法によるGaAs薄膜結晶成長では、*n*-型不純物としてはSiが最も広く用いられている。その主な理由は、付着係数が1に近いこと及び拡散が極めて遅いことである。Siは4族元素であるので、GaAsのようなIII-V化合物半導体においてはその占有位置によってドナーにもアクセプターにもなり得る。すなわち、GaサイトのSi(Si_{Ga})はドナーとして働き、AsサイトのSi(Si_{As})はアクセプターとして働く。SiドーパGaAsの電気的・光学的特性はこのSiの両性不純物としての性質に大きく影響される。(100)基板へのMBE成長では、Siは通常の濃度ではほとんどすべてドナーとして活性化することが知られている。

半導体材料への不純物高濃度ドーピングは、HBTや電極抵抗の低減による素子の高速化、また発光素子の高効率・高速化にとって重要である。しかし、一般に高濃度ドーピングは、固有欠陥の導入、ドーパントのクラスター化、複合センターの形成等を伴い、設計通りの結晶を得ることは難しい。MBE法により(100)基板に成長して得られるSi高濃度ドーパGaAsの場合、通常の条件で成長すると電子濃度はSiセル温度(T_{Si})に対応して $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ まで増大する。しかし、それ以上にドーピングするとキャリア濃度は逆に減少し、フォトルミネッセンス(PL)スペクトルにおいてディープレベルの発光が現れ、発光強度は大きく低下してしまう¹⁾⁻³⁾。この原因として、多くのグループが Si_{Ga} と Si_{As} による自己補償の機構²⁾を提案している。しかし、X線準禁制反射(X-ray quasi-forbidden reflection; XFR)法⁴⁾によりMBE(100)成長したSiドーパGaAs中のSiの占有位置を調べると、キャリア濃度飽和後もSiはほとんどがGaサイトを占めているという結果が得られる⁵⁾。この結果は、MBE(100)成長で得られるGaAsにおけるキャリア濃度飽和の原因が、 Si_{Ga} と Si_{As} による自己補償ではなく高濃度領域で不活性な Si_{Ga} (ドナーとして働かないGaサイトのSi)が存在することを示している。

MBE法は、LPE法のような熱力学的な平衡に近い状態での結晶成長法ではなく、結晶表面での成長反応がかなり速度論的に支配されたものであると考えられる。従って、表面モルホロジーやドーピング特性に大きな影響を及ぼす成長挙動は用いる基板の表面状態に左右される⁶⁻⁸⁾。実際、MBE成長SiドーパGaAsのドーピング特性が基板面方位により大きく変わる事が知られており、GaAs(111)A面基板を用いると伝導型が*p*-型になることが報告されている⁷⁾。しかし、高濃度領域におけるドーピング特性の成長基板面方位依存性についてはまだ調べられておらず、これまで詳細に研究されてきた(100)成長と異なる伝導型を示す(111)A面成長の高濃度領域におけるドーピング特性に興味を持たれる。

本研究では、MBE法により高キャリア濃度のSiドープGaAsを得ること及び高濃度領域におけるSi不活性化の原因に関する知見を得ることを目的として、Si高濃度ドープGaAsの成長基板面方位依存性を調べた。基板としては、*p*-型の伝導型を示す代表的な面包囲であるGaAs(111)Aとその逆の性質の表面を持つGaAs(111)B、及び比較のためGaAs(100)を用いた。

2-2 実験

(100)、(111)A、(111)B面方位の各GaAs基板($<\pm 0.2^\circ$)は、硫酸系のエッチャント(硫酸:過酸化水素水:水=5:1:1)でエッチングした。(111)A面はエッチングがきれいに行なわれず、表面に多数のピットが形成された。成長は、通常のMBE装置で各面方位同時に行ない、特に断らない限り、基板温度 600°C 、フラックス比 γ ($J_{\text{As}_4}/J_{\text{Ga}}$) 1.4である。成長速度の基板面方位による差はほとんど見られず、いずれも約 $1.2\mu\text{m/h}$ であった。キャリア濃度は室温でC-V法により測定し、フォトルミネッセンス(PL)スペクトルの測定は、励起光源アルゴンイオンレーザ(514.5nm)、測定温度 11K で行った。結晶中のSi濃度([Si])は、2次イオン質量分析(Secondary Ion Mass Spectroscopy; SIMS)により求めた。Siの占有位置は、Mo K α 線を用いてX線準禁制反射法(XFR法)により測定した。

2-3 表面モルホロジー

Si濃度があまり高くないとき、(100)成長の結晶表面は鏡面であるが、(111)A面および(111)B面では三角形のピラミッドが無数に観測された。ピラミッドの大きさは、前者が $1\sim 2\mu\text{m}$ 、後者が $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度であった。(111)B成長の場合、(111)B面から僅かに傾斜した基板を用いると成長表面が鏡面になることが報告されている。(111)A面成長の場合も、傾斜基板を用いると鏡面が得られた。(111)A面成長の成長条件依存性については次章で触れる。

2-4 電気的特性の成長基板面方位依存性

MBE法でGaAs(111)A面上に成長したSiドープGaAsは、既に報告されている⁷⁾ように*p*-型である。 $T_{\text{Si}}=1080^\circ\text{C}$ で成長した試料の正孔濃度は $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ で、SIMSで測定したSi濃度と良く一致しており、図1に示すように深さ方向のキャリア濃度プロファイルは一定である。それに対し、 $T_{\text{Si}}=1150^\circ\text{C}$ で3時間以上成長した試料では、表面付近の正孔濃度は $5.5\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ でSi濃度と実験誤差内で一致しているのに対し、基板との界面付近では $1.4\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ に減少していた。SIMS分析によれば、この試料中のSiは深さ方向に均一に分布しており、またこの試料をアニールすると正孔濃度 $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ で平坦なキャリア濃度プロファイルが得られることから、初期に成長した領域でキャリア濃度が低いのは成長中のアニール効果が大きい

ためと考えられる。成長時間が短いほどキャリアプロファイルは平坦になる傾向があった。

図2に、各面方位成長したSiドーブGaAsのキャリア濃度とSi濃度との関係を示した。(111)A面の正孔濃度は結晶表面付近の値を用いた。成長面方位の違いによる成長膜中のSi濃度に、有為な差は見られなかった。図から明らかなように、(111)A成長した試料の正孔濃度は $6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ までSi濃度と一致して増大し、(100)成長より高キャリア濃度化が可能である。しかし、それ以上のドーピングでは正孔濃度はSi濃度よりも低い値となり、(111)A成長でも何らかの不活性化の機構が働き始めることがわかる。(111)B成長は、(100)成長と同様にn-型伝導を示すが、キャリア濃度飽和の傾向は最も顕著であった。

2-5 PLスペクトルの成長基板面方位依存性

図3に、各基板上に成長したSi高濃度ドーブGaAsの典型的なPLスペクトルを示す。(111)A面成長したGaAsは、 $[\text{Si}] = 1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ のとき鋭いバンドエッジの発光のみを示した。それに対し、同じSi濃度の(100) GaAsではバンドエッジの発光は弱くなり1000nmを中心とするディープレベルの発光が支配的になり、(111)B GaAsではほとんどディープ発光のみになる。この結果は、キャリア濃度飽和の傾向とよく一致している。発光強度は(111)Aの方が(100)や(111)Bより1桁以上大きい。 $[\text{Si}] = 6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ では、(111)A GaAsの発光ピークは873nmに現れ1000nm付近に弱いショルダーが見られる。一方、(100)では1060nmを中心とする幅広いディープレベルの発光のみになる。Si濃度がさらに高くなると、(111)Aにおいてもディープ発光が強くなるが、しかし(100)や(111)Bの場合のようにディープ発光が支配的になることは決してない。ディープ発光の正確な起源はよくわかっていないが、PLの結果は(111)A成長で得られる結晶の方が(100)成長や(111)B成長で得られるものより欠陥が少ないことを示していると考えられる。ちなみに、LPE成長で得られるSiドーブGaAsは高度に補償されているが、 $[\text{Si}] \sim 1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ でもディープ発光を示さない。このことから、(100)成長におけるキャリア濃度飽和の原因が単純な Si_{Ga} と Si_{As} とによる自己補償ではないと考えることができる。

$[\text{Si}] = 1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の(111)A GaAsをアニールしてもPLスペクトルは全く変化しない。それに対し、 $[\text{Si}] = 6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の試料では、PLスペクトルは大きく変化する。図4に示したように、アニールにより1000nmを中心とする弱いディープレベルの発光が消え、バンドエッジの発光が低エネルギー側の930nmへシフトした。アニールしていない試料の表面をキャリア濃度が低くなっている領域までエッチングにより除去すると、そのPLスペクトルはアニールしたものと同一になり、図1で示した基板に近い領域でのキャリア濃度の低下が成長中のアニール効果によるものであることを支持している。

図5は、アニール前後の試料のPL発光ピークエネルギーの励起強度依存性を示したものである。アニール後の試料の発光ピークは励起強度を強くすると対数的に高

エネルギー側へシフトした。高度に補償したLPE成長SiドープGaAsのPLにおいて同様の励起強度依存性が報告されており、ドナー・アクセプターペアーの再結合による発光の特徴であるとされている⁹⁾。以上のことから、アニールによりSiの占有位置がAsサイトからGaサイトへ移り多数のドナーが発生したことがわかる。アニールによる正孔濃度の低下は、 Si_{As} と Si_{Ga} とによる自己補償が原因であると考えられる。

2-6 XFR法によるSi占有位置の決定

X線ロックンクカーブを二結晶法によって測定し、各成長試料の結晶性、基板との格子整合性を比較した(表1参照)。(111)Aでは $[\text{Si}] = 6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ まで変化を示さず、ロックンクカーブの幅の広がりも殆どなく、高濃度添加でも格子歪みは小さい。 $[\text{Si}] = 6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の熱処理後および $[\text{Si}] = 2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の試料では、それぞれ $\Delta a/a = 5 \times 10^{-5}$ 、 1×10^{-4} 程度のわずかな変化を示す。一方、(100)、(111)B成長では、 $[\text{Si}] = 3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 程度以上になるとブロードなピークとなり、結晶性の劣化が認められる。これらの違いは、各面方位成長した試料における電氣的及び光学的特性の違いに大きく関連していると考えられる。

次にXFR法により決定した各結晶中のSiの占有位置について述べる。XFR法の原理⁴⁾及びMBE(100)成長したSiドープGaAsの結果⁵⁾は既に報告されている。図6は、Si濃度の関数としてXFRの強度変化を示したものである。LPE成長試料の場合、観測されるXFR強度はアンドープ試料のものほとんど変わらない。すなわち、LPE試料ではSiが両方のサイトを同程度占有しており、自己補償によりキャリア濃度が決まっていることと一致する。それに対し、MBE(100)成長の場合、高濃度領域においては電子濃度はSi濃度に比べてはるかに小さい値となるが、XFRの結果は結晶中のSiがほとんどすべてGaサイトを占めていることを示している。このことから、MBE(100)成長試料において Si_{Ga} と Si_{As} とによる自己補償が起こっているとは考え難い。自己補償に代わるMBE(100)成長試料のキャリア濃度飽和の機構として、 Si_{Ga} -クラスターのような Si_{Ga} -complexの形成が提案されている。最近、キャリア濃度が飽和する高濃度領域においてもSiがかなり選択的にGaサイトを占めることの証拠が幾つかのグループから報告された^{10), 11)}。彼らはキャリア濃度飽和の機構として、DXセンターによるモデルを提案しているが、 Si_{Ga} のみによる飽和機構を考えている点では上記の実験結果を支持している。

図6に示すように、 $[\text{Si}] = 6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の(111)A面成長試料の場合、222反射の強度変化はSiがすべてAsサイトを占めると仮定した計算値と良く一致した。(111)A成長試料の測定に際しては、成長中のアニール効果の影響が出来るだけ小さくなるよう、キャリアプロファイルが平坦なものを選んで測定した。図に示した実験結果のばらつきが比較的大きいのは、成長中のアニール効果の程度の違いを反映していると考えられる。 $[\text{Si}] = 2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ では、XFR強度の変化は Si_{As} の仮定からの計算値よりもかなり小さくなり、Gaサイトを占めるSi原子が相当量存在している

ことを示している。この Si_{Ga} は、結晶表面における成長反応中に形成されたものと成長中のアニール効果によるサイトの移動で形成されたものとの両方が考えられるが、現時点でそれらを区別することはできない。以上より、SiドーピングGaAsのMBE(111)A成長においては、 $[\text{Si}] = 6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以上では自己補償によりキャリア濃度が飽和していると結論することができる。より高濃度領域においては、(111)A成長の場合でもPLスペクトルにおいてディープ発光が現れ始めることから、(100)成長の場合と同様に不活性な Si_{Ga} が存在するようになっていると考えられる。

(100)試料の場合、アニールによるSi占有位置の変化(GaサイトからAsサイトへ)は図中に示したようにXFR強度変化の減少により示される。(111)A成長試料の場合も、アニール後の試料のXFR強度の変化は小さくなり、成長直後はほとんどAsサイトを占めていたSiがアニールによりGaサイトへ移動したことがわかる。いずれの場合も、成長直後にいずれか一方のサイトを選択的に占有していてもアニール後は両サイトを占めるようになる傾向が認められる。これは、MBE成長が、LPE成長ほど熱力学的な平衡に近い状態での成長ではなく、結晶表面における成長反応がかなり速度論的に支配されていることを示している。

2-7 まとめ

(100)、(111)A、(111)B面成長GaAsのSiドーピング特性は表2のようにまとめることができる。すなわち、(100)、(111)B基板上にMBE成長して得られるSiドーピングGaAsはいずれもn型伝導を示し、高濃度領域においてディープレベルの発光が支配的になる。(100)GaAs中のSi占有位置は、キャリア濃度飽和後もGaサイトであり、Si不活性化のメカニズムは Si_{Ga} -クラスターのような Si_{Ga} -complexの形成であると考えられる。(111)Bに対するXFRの結果は得られていないが、電気的特性PLスペクトルが(100)と類似の挙動を示すことから、表に示したように、ここでも Si_{Ga} -complexの形成が起こっていると思われる。

一方(111)Aの場合、伝導型は通常p型であるが、次章で示すように成長条件によってはn型にもなり、PLにおけるディープレベルの発光は小さい。このことは、LPE成長とよく似ている。SiはAsサイトとGaサイトの両方に入り、その割合は成長条件によって大きく変わる。従って、これらの場合、キャリア濃度飽和の原因は Si_{As} と Si_{Ga} とによる自己補償である。しかし、(111)Aもかなりの高濃度領域においてはディープレベルの発光を示すようになることから、ここでも Si_{Ga} -complexの形成が起こりはじめていると考えられる。

ドーピングされた不純物の周囲の正確な微細構造は不明であるが、(111)A試料が(100)試料と比べて欠陥が少なく、高キャリア濃度までドーピング可能で結晶性が良いのは、結晶表面における成長反応が(111)A成長と(100)成長とで大きく異なっていることと関連していると考えられる。

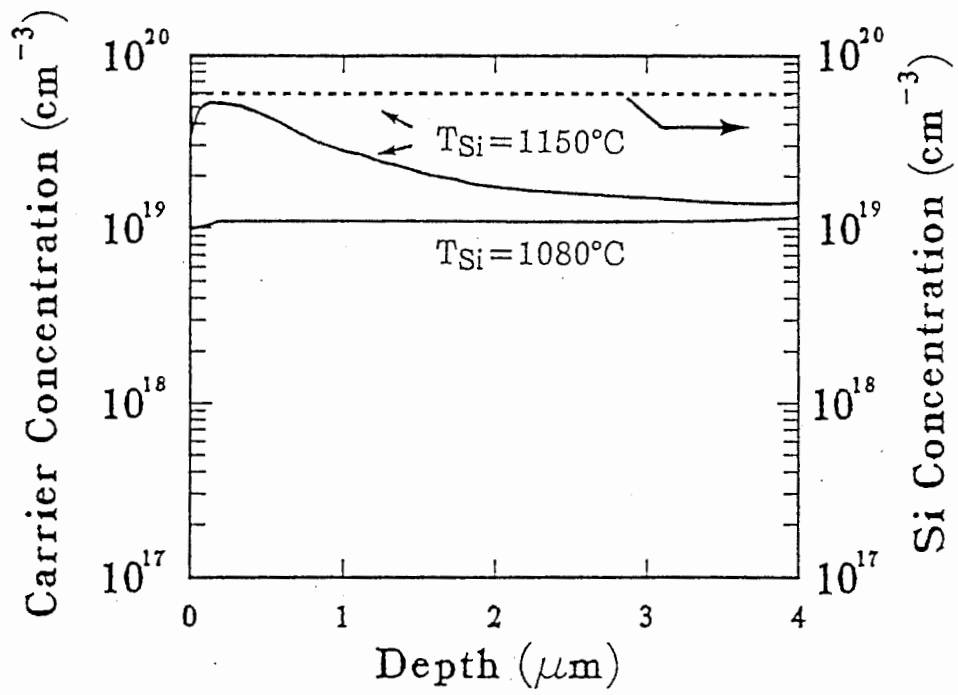


図 1. キャリア濃度 (C-V 法: 実線) 及び Si 濃度の深さ方向のプロファイル。

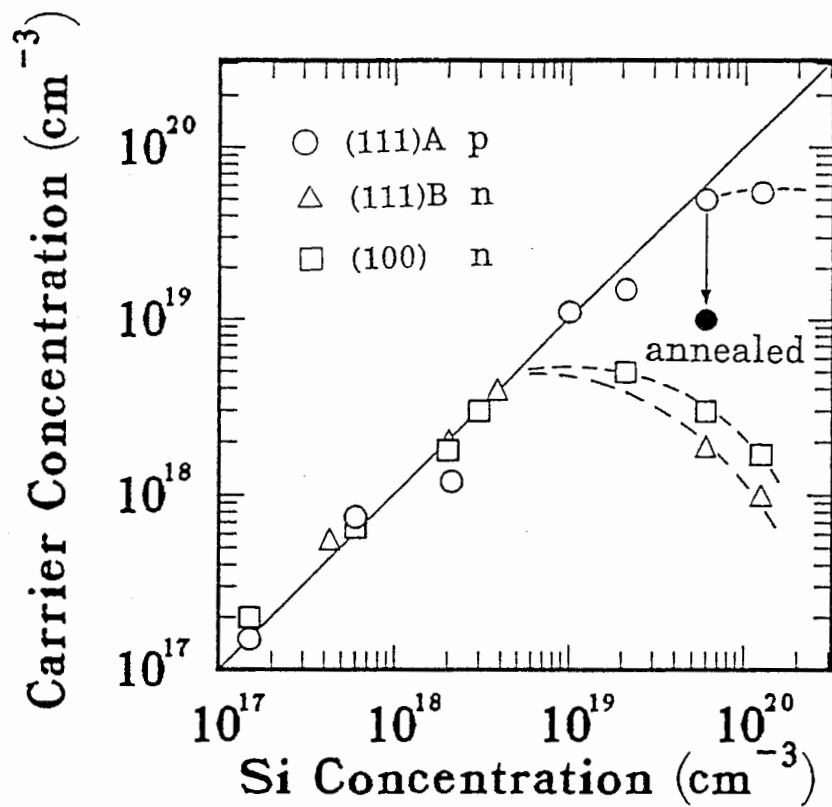


図 2. MBE 成長 GaAs のキャリア濃度と Si 濃度との関係の基板面方位依存性。

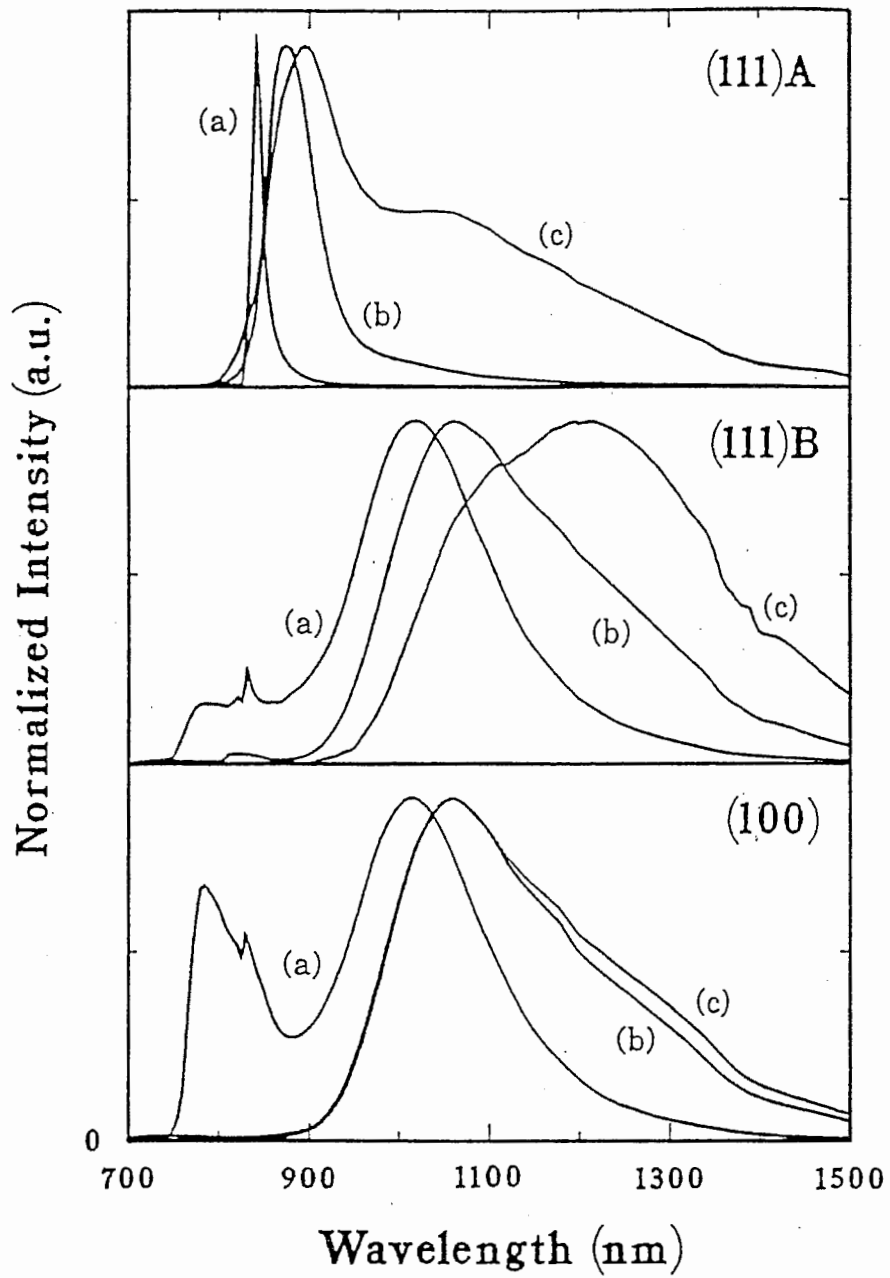


図 3. (111)A, (111)B, (100)面基板の上に MBE 成長した Si 高濃度ドーパ GaAs の PL スペクトル。

[Si] (a) $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
 (b) $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
 (c) $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

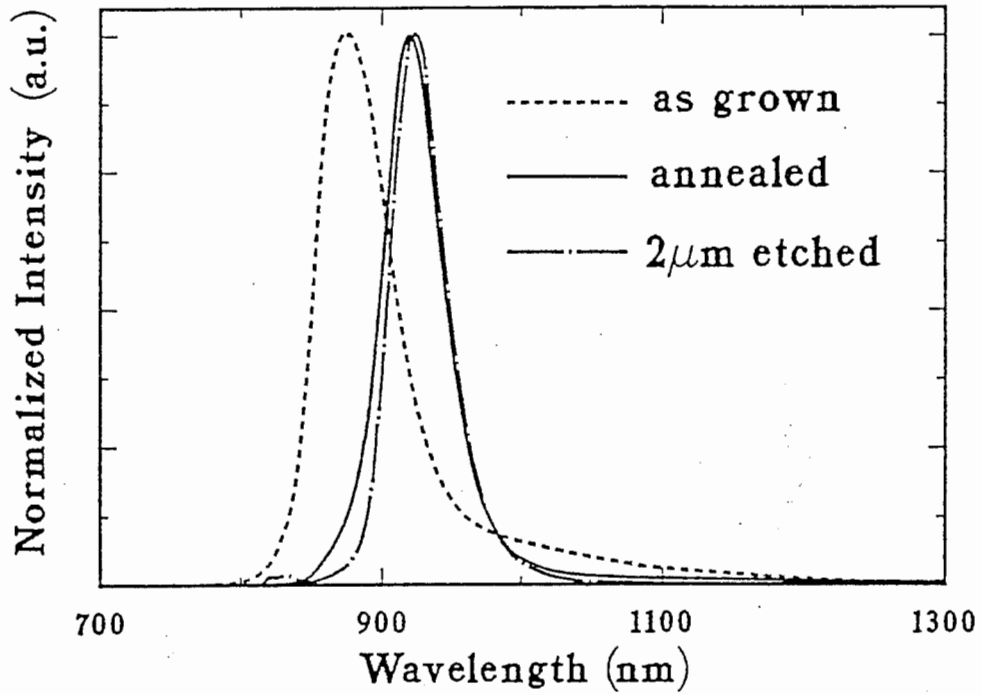


図 4. アニールおよび表面エッチングによる Si 高濃度ドープ GaAs の PL スペクトルの変化。[Si] $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

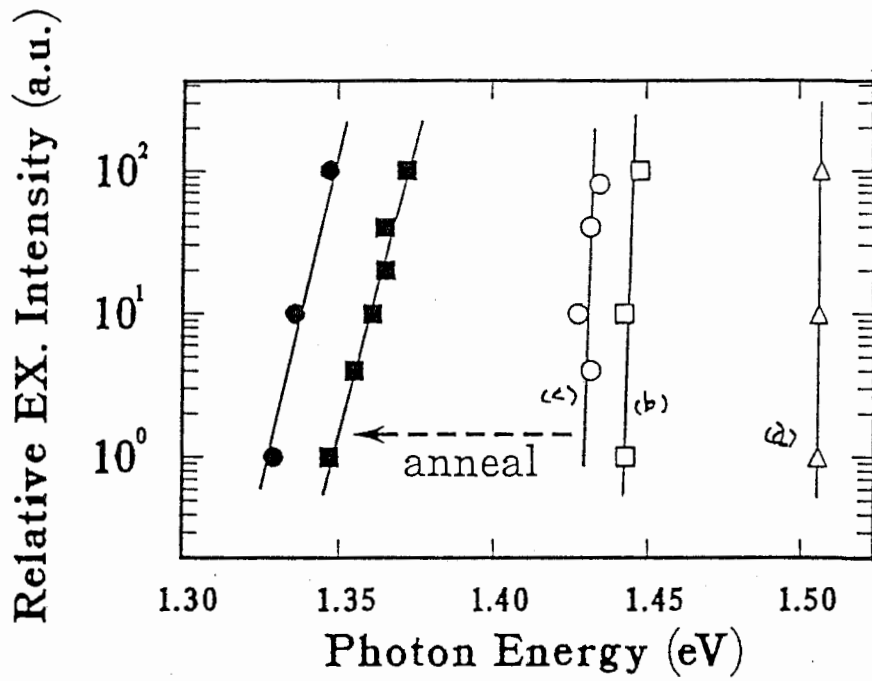


図5. Siドープ(111)GaAsのPL発光ピークの励起強度依存性
 (a) $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
 (b) $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
 (c) $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

表1. エピタキシャル層の半値幅と格子整合性

		(100)	(111)A	(111)B
半値幅 (arc sec)	実 測	26.3	11.7	—
	計 算	8.7	5.2	5.2
$\Delta a/a (\times 10^{-4})$		1.9	1.1	—

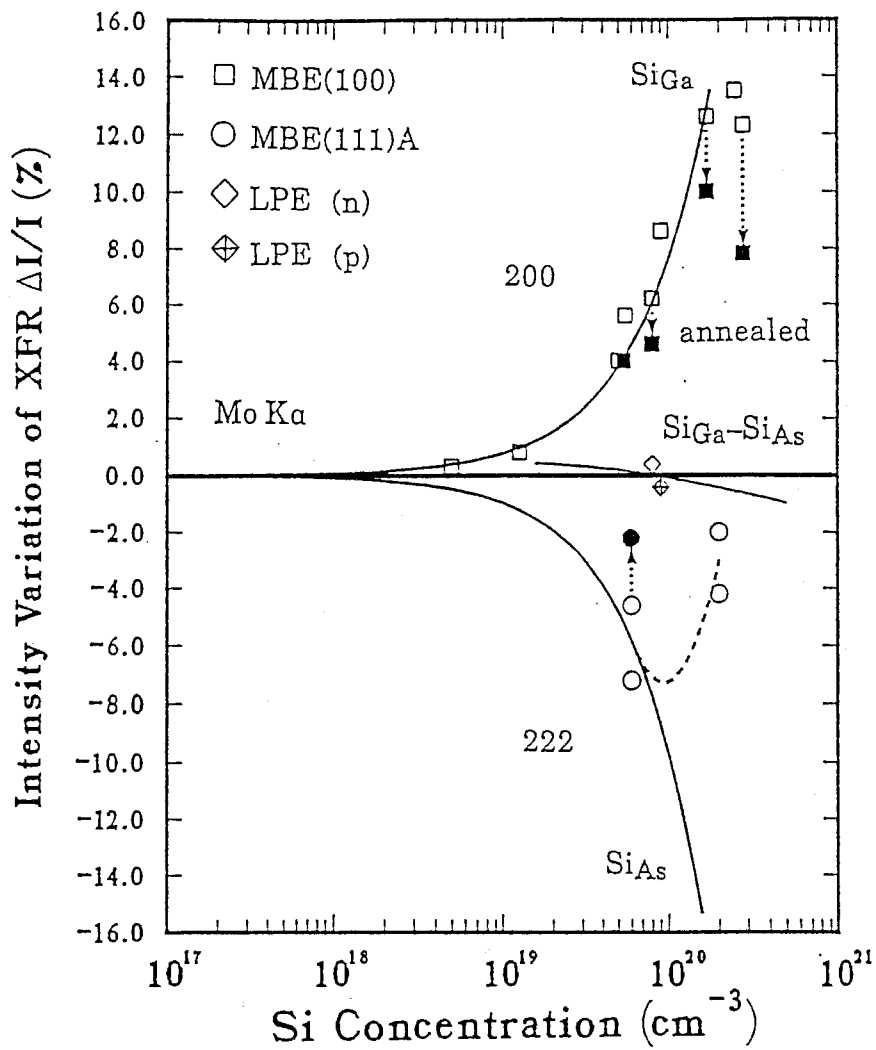


図6. SiドープGaAsのXFR強度のSi濃度依存性。
 実線はそれぞれSiが全てGaサイトあるいはAsサイトを
 占めたときの計算値。

表2. Si 高濃度ドーピング GaAs

成長法	基板面方位	伝導型	発光特性	Si占有位置 (XFR)	不活性化メカニズム
MBE	(100) (111)B	n	Deep Level: 大	Si _{Ga}	Si _{Ga} -complexes 自己補償(Si _{Ga} -Si _{As})ではない!
	(111)A	p (n)	Deep Level: 小	Si _{As} + Si _{Ga}	自己補償(Si _{Ga} -Si _{As}) + Si _{Ga} -complexes
LPE	(100)	n, p			自己補償(Si _{As} -Si _{Ga})

3. MBE (111)A面成長SiドーピングGaAsの成長条件依存性

3-1 はじめに

近年、半導体材料の研究において、量子細線、量子箱等の超微細構造の作製技術に期待が寄せられている。これらの構造は、シャッターの開閉を制御することで作製可能な量子井戸構造とは異なり、その作製法にブレークスルーが必要である。現在、超微細加工と成長との組合せにより作製が試みられている。しかし、エッチングの際のダメージ等が本質的に避けられない問題としてあり、成長の制御だけで高次に構造制御された結晶を作製することが理想である。この実現には、結晶表面での成長反応を制御することが必要である。しかし、エピタキシャル成長の成長反応機構に関しては、理解不十分な点が多く、成長反応を制御するにはこの問題を解決しなければならない。本研究ではこれらの事柄を踏まえ、MBE法によるGaAs結晶成長の機構に関する知見を得ることを目的として、Siドーピング機構を調べた。

前章で述べたように、MBE成長SiドーピングGaAsのキャリアタイプが基板面方位に大きく依存することが知られている。SiドーピングGaAsを、(111)A, (211)A, (311)A面上に成長すると、他の面方位とは異なり伝導型が p -型になることが報告されている。Wangらは⁷⁾(111)A面成長でSiがAsサイトに入り易い原因として、(111)A面表面に対するAsの付着係数が非常に小さいことを挙げている。すなわち、成長中の(111)A面上に吸着したAs原子は1本の結合だけで表面のGaと結合しているため遊離し易く、このためSiはGaと結合しAsサイトに入り易くなると説明されている。基板面方位の効果に対しては、基板表面に存在するダングリングボンドの(111)A的な性質と(100)的な性質との優劣で説明されている。すなわち、(111)A的な性質が優勢な(311)A面までは(111)A面成長と同様 p -型になり、(511)A面以上では(100)的な性質の方が強くなるため n -型になると解釈されている。Nobuharaらは¹²⁾(100)基板のgraded-step表面へのSiドーピングGaAsの成長を調べ、(111)Aセグメント面と(100)セグメント面との比が1以上の領域で p -型、1以下の領域で n -型になる結果を得たことから、基本的にはWangらと同様の解釈を行っている。

(110)面上への成長の場合、伝導型が基板温度やフラックス比によって変わることが知られており、Asの表面被覆率の変化が原因とされている。しかし、上記(N11)A成長に対するこれら成長条件の影響は調べられておらず、提案されている解釈の妥当性は証明されていない。そこで、本研究ではSiドーピングGaAsの(111)A面成長に対する各成長条件の影響を調べ、Siドーピング機構を考察した。成長条件としては、フラックス比と基板温度の他に(111)A面からの基板傾斜の影響について調べた。その結果、基板面方位を(111)A面から僅かに傾けるだけでフラックス比や基板温度によっては伝導型が n -型になることが明らかとなった。

3-2 実験

(111)A傾斜基板として(111)A面から(100)面方向に1°、3°及び5°傾けた3種類の基板を用いた。成長は、これらの(111)A傾斜基板と(111)Aジャスト基板の上に同時に、GaフラックスおよびSiセル温度一定で行なった。伝導型及びキャリア濃度は77Kでホール測定により求めた。他の測定は、これまでと同様に行った。

3-3 表面モルホロジー

(111)Aジャスト基板上に γ 1.4で成長した結晶の表面は1-2 μm のピラミッド構造が無数に見られ、肉眼では白濁して見える。 γ の増加あるいは基板温度の低下により、結晶表面は肉眼では鏡面に近づくが、顕微鏡ではより小さなピラミッド構造が高密度で観測された。これは、結晶表面上でのGa原子の平均拡散距離が小さくなったことによるものと考えられる。一方、傾斜基板上への成長では結晶表面は大幅に改善され鏡面が得られた。以上のことは、ジャスト基板上では島状成長であるが傾斜基板上ではラテラル成長^{ラテラル}起^ルこ^ッて^テいる可能性を示している。

3-4 電気的特性の成長条件依存性

前章で示したように、(111)Aジャスト基板上に γ ~1.4、600°Cで成長すると伝導型はp型で正孔濃度とSi濃度は実験誤差内で良く一致する。すなわち、ほとんどのSiはAsサイトに入りアクセプターとして働く。 γ ~1.4で基板の傾斜角を1°から5°まで大きくしていくと、図1に示すように正孔濃度は少し低下するが伝導型はp型であった。しかし γ ~3.3では、傾斜角を1°から3°に変えると正孔濃度は大きく低下し、傾斜角5°では伝導型はn型に反転した。 γ ~5では、伝導型の反転は1°と3°の間で起こった。SIMS測定によれば、基板傾斜角やフラックス比の違いによる結晶中のSi濃度に有意差は見られなかった。すなわち、伝導型およびキャリア濃度はSiのサイトによって決まっており、基板の僅かな傾斜がSiの取り込まれるサイトに大きな影響をおよぼすことがわかる。基板温度を低くするとSiはドナーサイトに入り易くなる傾向が見られた。(図2)

図3に、キャリア移動度のキャリア濃度依存性を示した。上で述べたように、すべての試料は実験誤差内で同じSi濃度である。図から明らかなように、伝導型によらずキャリア濃度が低いほど移動度は小さい。すなわち、キャリア濃度が低い試料ではSiの自己補償が激しいことがわかる。

3-5 PLスペクトルの成長条件依存性

PLスペクトルは、上記の電気的特性に従って変化した。すなわち、図4に示すように、ジャスト基板上に低い γ で成長したp型の試料は870nm付近にバンドエッジの発光を示すが、傾斜角及び γ の増大により自己補償の程度が大きくなるに従い発

光ピークは低エネルギー側へシフトし、伝導型が反転した後GaサイトのSiが増大するに従い高エネルギー側へシフトした。自己補償している試料の発光ピークは励起強度と併に対数的に高エネルギー側へシフトした。図5から明らかのように、自己補償の程度が激しい程、励起強度依存性が大きかった。この結果は、前章のアニールした(111)A成長Si高濃度ドーピングGaAsと同様に、自己補償した試料の発光がドナー・アクセプターの再結合によるものであることを示していると考えられる。

11Kでの時間分解測定は、高度に補償している(111)A成長試料の decay 時間が補償していない試料に比べ極めて長いことを示した。例えば、図6に示したように、3°傾けた基板上に $\gamma \sim 5$ で成長した試料の decay 時間は、ジャスト基板上に $\gamma \sim 1.4$ で成長したものより5倍以上大きかった。補償の程度の高い試料の長い decay 時間は、上記のドナー・アクセプターの再結合による発光を支持している。しかし、図4の高度に補償した試料に見られる低エネルギー側への大きなシフトは、この発光メカニズムだけでは説明出来ない。ここで、図5から明らかのように、補償していない(111)A成長試料の decay 時間が標準的な(100)成長試料より短いことは注目すべきことである。

3-6 成長メカニズム

はじめに触れたように、Wangらは一連の(N11)A面成長において、 N が3以下のときSiは p -型不純物として働き、 N が5以上のとき n -型不純物として働くことを明らかにし、この結果を基板表面の(111)A-的なダングリングボンドの数と(100)-的なダングリングボンドの数との比で説明している。またNobuharaらは、基本的にはWangらと同様の解釈を行い、(111)Aセグメント面と(100)セグメント面との比が1以上のとき p -型、1以下のとき n -型になると報告している。

(110)面成長の場合、伝導型は基板温度とフラックス比に依存して変わり、ヒ素の表面被覆率によって説明されている。本研究の場合も、フラックス比と基板温度の影響はこれと同様に考えることが出来る。しかし、本研究で得られた基板傾斜角と伝導型との関係は、上記の基板表面の(111)A-的な性質と(100)-的な性質との優劣だけでは説明出来ない。従って、本研究の場合(111)A面基板の僅かな傾斜により成長様式が大幅に変わったと考えるのが妥当である。

Gaは3族元素であり、3個の価電子を持つ。(111)A表面のGa原子は、結晶内の3個のAs原子との結合に3個の価電子の大部分の密度を使っていると考えられる。従って、理想的な(111)A表面のGa原子からのダングリングボンドの価電子密度はかなり小さいと予想される。本研究の場合ヒ素原料として As_4 分子を使っており、ヒ素が成長に関与する際には As_4 分子が分解する過程を経なければならない。しかし、上記のような状態の(111)A表面では(100)表面と比べると As_4 分子の分解はかなり遅いと考えられる。Subbannaらは、 As_2 分子を使った(211)A面上への成長において、Ga原子からのダングリングボンドの位置でのヒ素分子の分解エネルギー不足を指摘している。このような状況では、成長に寄与するAs原子の数が少なく、成

長表面のGaにはSiがより結合し易くなると推察される。もちろん、はじめに述べた(111)A表面からのヒ素の遊離もSiがAsサイトに入り易くなる方向に働く。現時点では、上記のAs₄分子の分解エネルギー不足とAsの遊離し易さとのどちらが支配的な要因かを区別することは出来ない。

図7に示すように、(111)A基板を(100)面方向に傾けると(100)面のステップが導入される。このステップでのヒ素分子の分解は、テラスでの分解に比べてはるかに容易であると考えられる。すなわち、ヒ素分子の分解はステップで優先的に起こり、成長はラテラル方向になる。もちろん、ジャスト基板上での成長と同様の島状成長も、テラスで起こっていると考えられる。Siがどちらのサイトにどれだけ入るかは、ステップからのラテラル成長とテラス上での島状成長との相対的な成長速度の比で決まっていると思われる。

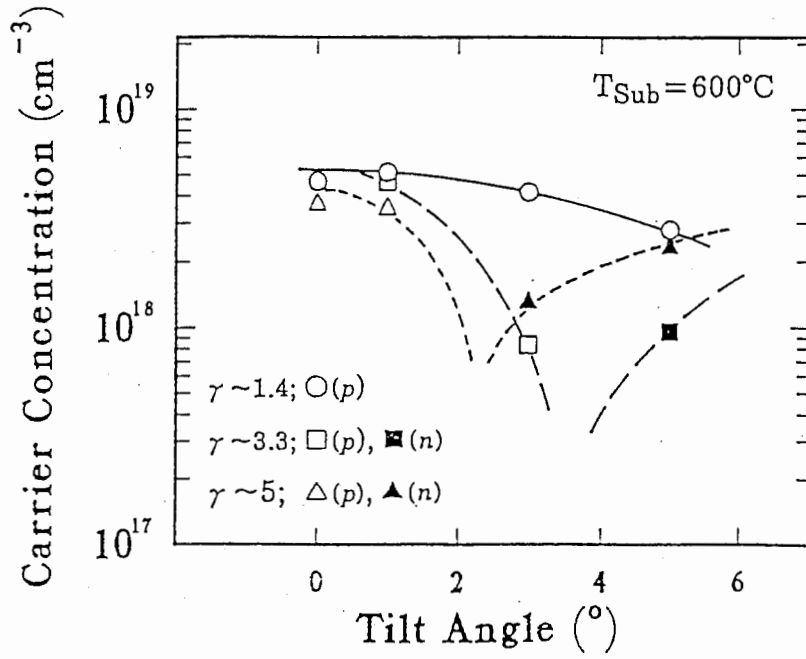


図 1. (111)A傾斜基板上へ成長したSiドープGaAsのキャリア濃度、キャリアタイプと傾斜角との関係。

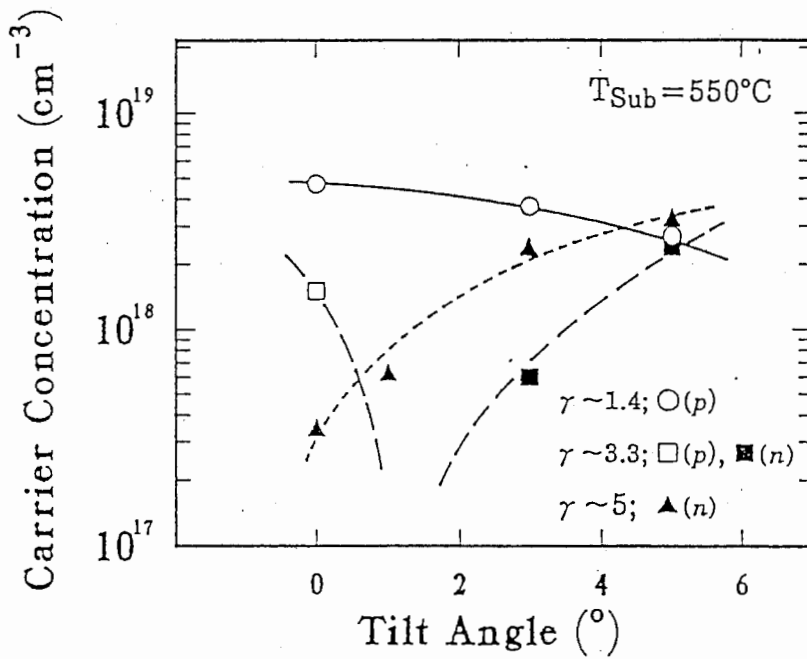


図 2. (111)A傾斜基板上へ成長したSiドープGaAsのキャリア濃度、キャリアタイプと傾斜角との関係。

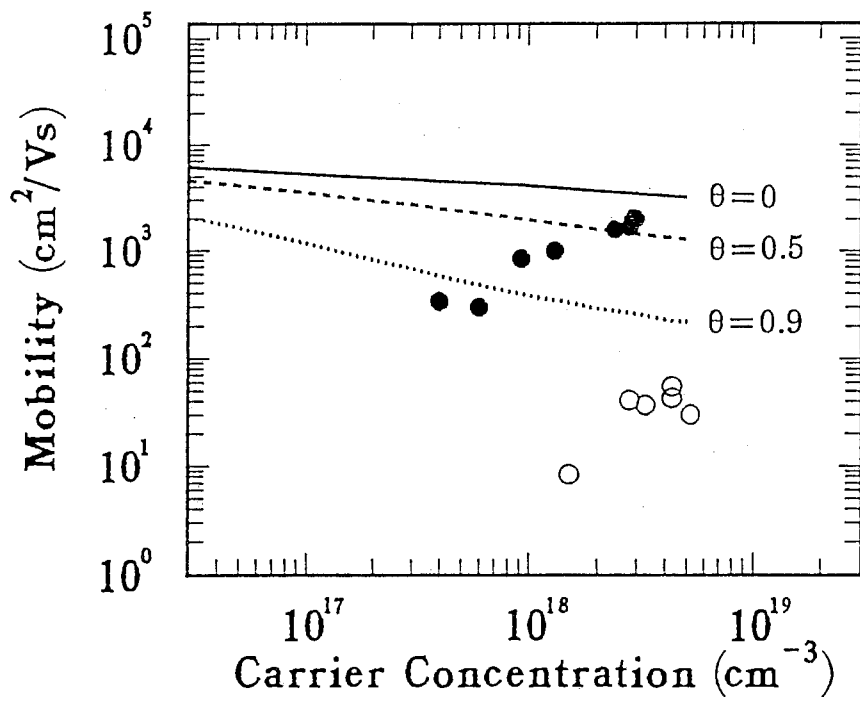


図3. キャリア移動度とキャリア濃度との関係。
 [Si] $4.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

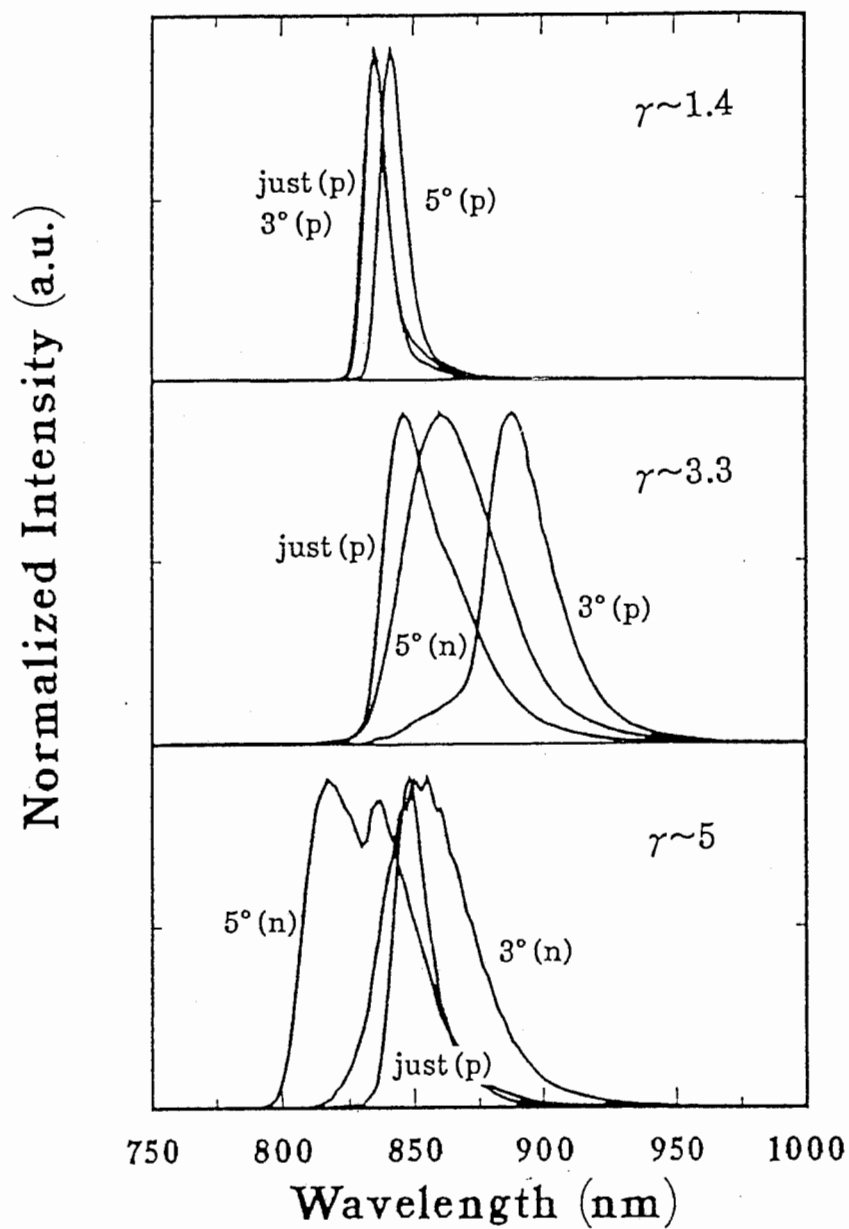


図 4. (111)A傾斜基板上へ成長したSiドーパGaAsのPLスペクトル。

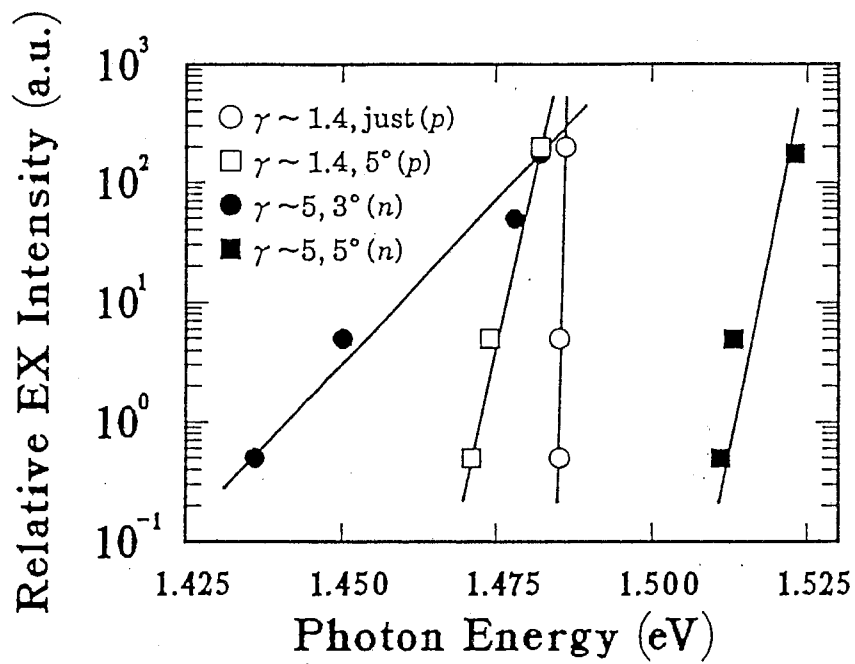


図 5. (111)A 傾斜基板上へ成長した Si ドープ GaAs の PL 発光ピークの励起強度依存性。

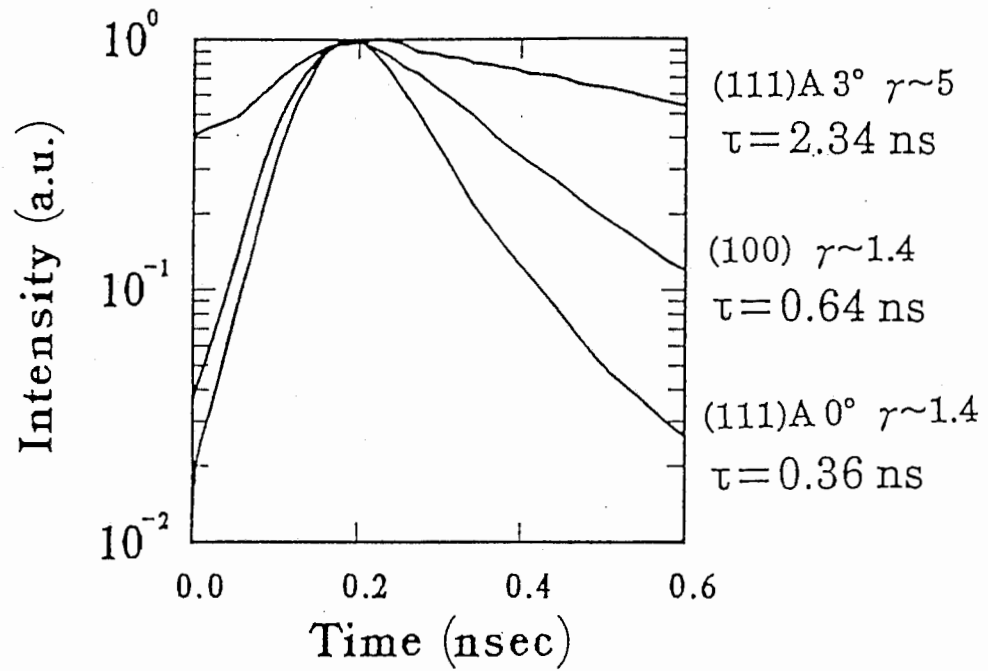


図6. SiドープGaAsのPL時間分解測定。

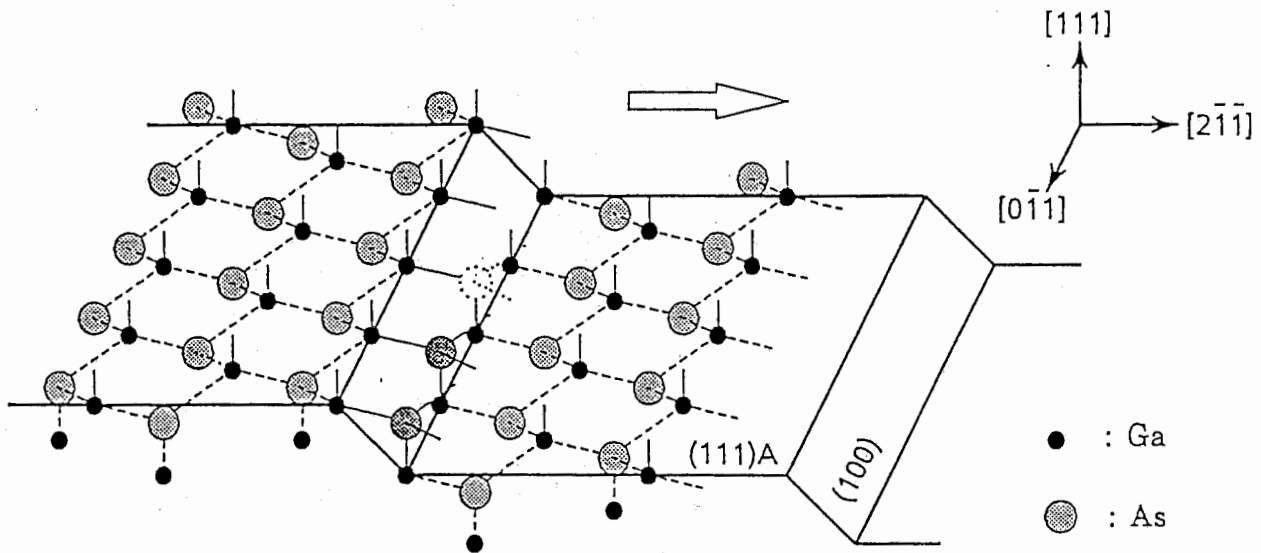


図 7. (100)面方向に僅かに傾けたGaAs(111)A基板の理想的な表面のモデル。

4. 謝辞

本研究の遂行に際し、常に温かい理解と幾多の便宜を図っていただいた(株)エイ・ティ
ー・アール光電波通信研究所古濱洋治社長、小林規矩男室長に感謝します。本研究のM
B E結晶成長はすべてNHK放送技術研究所で行ったものであり、NHK鈴木健夫博士
には試料の作製で多大の協力をいただいた。また、NHK佐藤史郎博士にはX線による
評価に際し多くの便宜を図っていただいた。鎌田憲彦博士、片浜久博士、土屋博氏には
フォトルミネッセンスの測定及び解析に際し、多大の協力をいただき多くの助言をいた
だいた。これらの諸氏に深く感謝の意を表します。最後に日頃有益な討論をしていただ
いた通信デバイス研究室の方々に感謝します。

5. 参考文献

- 1) Y. G. Chai, R. Chow and C. E. C. Wood, Appl. Phys. Lett., 39, 800(1981).
- 2) T. Narusawa, Y. Uchida, K. Kobayashi, T. Ohta, M. Nakajima and H. Nakashima, Inst. Phys. Conf. Ser. No.74, Chap.3, p127 (Institute of Physics, Bristol, 1985).
- 3) J. Mauguire, R. Hurray, R. C. Newman, R. B. Beall and J. J. Harris, Appl. Phys. Lett., 50, 516(1987).
- 4) I. Fujimoto, Jpn. J. Appl. Phys., 23, L287(1984).
- 5) I. Fujimoto, N. Kamata, K. Kobayashi and T. Suzuki, Inst. Phys. Conf. Ser. No.79, Chap.4, p199 (Institute of Physics, Bristol, 1986).
- 6) J. M. Ballingall and C. E. C. Wood, Appl. Phys. Lett., 41, 947(1982).
- 7) W. I. Wang, E. E. Mendez, T. S. Kuan and L. Esaki, Appl. Phys. Lett., 47, 826(1985).
- 8) S. Subbanna, H. Kroemer and J. L. Merz, J. Appl. Phys., 59, &&&(1986).
- 9) H. Takano, T. Kamijoh and M. Sakuta, J. Luminescence, 31&32, 442(1984).
- 10) T. N. Theis, P. M. Mooney and S. L. Wright, Phys. Rev. Lett., 60, 361 (1988).
- 11) D. K. Maude, J. C. Portal, L. Dmowski, T. Froster, L. Eaves, M. Natan, M. Heiblum, J. J. Harris and R. B. Beall, Phys. Rev. Lett., 59, 815(1987).
- 12) H. Nobuhara, O. Wada and T. Fujii, Electronics Letters, 23, 35(1987).