

TR-O-0078

46

GaAs (111) A面上におけるDBR用多層膜のMBE成長

似鳥 耕一

1995. 1. 17

ATR光電波通信研究所

G a A s (1 1 1) A 面 上 に お け る
D B R 用 多 層 膜 の M B E 成 長

A T R 光 電 波 通 信 研 究 所
通 信 デ バ イ ス 研 究 室

似 鳥 耕 一

(1 9 9 2 年 5 月 6 日 ~ 1 9 9 4 年 1 0 月 3 1 日)

復 帰 先

日 本 ビ ク タ ー 株 式 会 社
技 術 開 発 本 部 中 央 研 究 所
第 四 研 究 部 第 一 研 究 室

〒 2 3 9 神 奈 川 県 横 須 賀 市 新 明 町 5 8 - 7
Tel : (0 4 6 8) 3 6 8 3 7 8

概要

本研究では、GaAs(111)A基板上の光デバイスに応用可能なDBR反射鏡の基礎材料の確立を狙いに、Siを一様ドーピングしたGaAs/AlAs系の多層膜について系統的に検討を行った。高密度の表面欠陥発生により平坦な表面が実現されていなかったSiドーピングGaAs/AlAs多層膜の成長過程に検討を加え、①基板への僅かな傾角度(～1°)導入、②AlAs層への適量(～10%)のIn導入、によりDBR用多層膜の鏡面成長を初めて実現した。

第1章 序論

GaAsは、今日工業的な成功をおさめている化合物半導体の代表である。Siに対し、GaAsは次の二点で差別化される。

(1)発光効率が高い（直接遷移型）

(2)電子移動度が高い

これらの特長を活かし、高速電子デバイスのほか主として半導体エレクトロニクス分野に強みを発揮する基礎材料として、既存のSiと効果的に棲み分けてきたことは周知である。

結晶成長においては、(1)材料、(2)基板の供給、及び(3)結晶成長技術、の三つが基本要素となる。これらが高いコストパフォーマンスで両立可能か否かが、工業的な成功の鍵となる。特に安価で高品質な基板の供給は基礎になる。GaAsにおいても、高品質な量産基板に支えられた結晶成長技術（LPE、MBE、MOCVD、及びそれらの発展形）の発達で、上記の優れた特長をデバイスへの結実という夢の具現化に導いてきた。GaAs基板の中で最も汎用とされ、生産の基礎になっているのは面方位(100)をもつものである。

一方、研究の現場では、デバイスの高性能化に向けてキャリア状態の量子化の考え方が推し進められ、その次元数を下げる努力が払われる過程で、段差基板を利用した選択成長の手法が積極的に検討されるようになった。GaAs(100)基板を加工し、結晶成長時の成長面において(100)面と(100)面以外の低指数面が共存する形にすると、両面上におけるIII族原子の拡散の振る舞いの違いに基づき、基板表面に沿う方向で成長速度に変調が生じ、成長層の膜厚や混晶の変調となって現れる。これらは面が交差する稜線を境界に発生するため、現象のメカニズムを説明・制御することにより、量子細線等の作製が可能になる。また基板上のパターンを工夫することにより、量子箱などの作製にも応用できる。

このような選択成長の興味とは独立に、高指数面（(n11)面、 $n \leq 3$ ）を使用した結晶成長そのものも、主として物性上の特異性（SiのAsサイトへの取り込み [1]、ピエゾエレクトリック効果 [2]、量子井戸の発光効率の改善 [3] など）への関心から近年注目されるようになった。

こうした期待と要請に基づき、(100)面以外の高指数面上での結晶成長技術の確立が急務となっている。高指数面の中でも、GaAs(111)A面は3回対称性というユニークな特長を備えている。このためGaAs(111)A基板にフォトリソグラフィの手法を施して、(111)A面をもつ正三角形の領域が(100)面に等価な三つの斜面で囲まれるメジカ形状を作製した後その上にSiドープGaAsをMBE成長すると、p型の正三角形領域がn型斜面で取り囲まれる横接合が形成できる [4, 5]。これは上記の3回対称性と、

Siの両性不純物としての性質を巧みに組み合わせた結果であるが、このような構造はキャリア閉じ込め用の三次元的なポテンシャル・バリア、横接合によるキャリア注入構造などへの応用が可能であり、構造的、性能的に特長のある面発光レーザーの作製が期待できる。

ところが(111)A面上の結晶成長は、成長層の表面平坦性が悪いという大きな問題がある。材料物性が $\mu\text{-m}^2$ では、基板の前処理で AsH_3 系のエッチャントを使用すること、成長前の成長室内の残留As圧を意図的に低く抑えること、さらに基板加熱による清浄化工程以降、基板に大きなAs圧(V/III比 ~ 6)をかけることなどにより、GaAs成長層の表面平坦性を、一般的な鏡面成長の水準まで改善することに成功した[6]。しかし活性層を含むDH(ダブルヘテロ)構造やDBR反射鏡を形成するためには、GaAsとAlGaAs或いはAlAsの交互積層の実現が必須である。こうした多層膜についてはこれまでも検討[7-9]がなされてきたが、今日でも(111)A面上でのAlGaAs成長、AlAs成長[10]の難しさが障害となり、満足できる表面平坦性を備える多層膜は実現していない。このことは本格的なヘテロバイス作製における致命的な障害となっている。

多層膜の表面平坦性を改善する一つの方法は、比較的大きな θ 角度($\geq 5^\circ$)をもつGaAs(111)A基板の使用である。しかしこの場合、基板の段差部分でのフレッツ成長が顕著になり、急峻な横接合の形成が阻害されるという本質的な問題が新たに生じる[11]。このような理由から、 θ 角度の導入は微傾斜領域($\leq 1^\circ$)に抑制する必要がある。

そこで本報告は、GaAs(111)A面の特長を活かした面発光レーザーを作製する上で必須となるDBR反射鏡の基礎材料として、バイス水準の表面平坦性を備えるAlAs/GaAs系多層膜を実現することを目的とする。

第 2 章 実験

成長層は、傾角 0° 、 1° 及び 5° をもつ半絶縁性GaAs(111)A基板上に成長した。MBE装置は、ハリーソGEN II MODを使用した。基板は有機溶剤による標準的な洗浄工程の後、MBE装置への導入直前にアンモニア系エッチャント($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=2:1:96$) [6] でエッチングした。複数の基板の上に同時に成長する場合は、全ての基板を同一のモリブデンブロックにInフリーでマウントした。成長室内に導入後は、速やかに酸化膜を加熱除去した後、 3.3×10^{-5} TorrのAs圧の下で 700°C まで昇温して表面を清浄化した。

GaAs/AlAs多層膜は、 10° のGaAsバッファ層100nmに続き 650°C で成長した。多層膜はビーク反射率を波長890nmに設定し、バース数は3とした。各層の厚さはAlAs層75nm、GaAs層62nmである。V/III比、成長速度は、それぞれ6、 $0.3 \mu\text{m/h}$ とした。また多層膜にはSiを原子濃度 $1.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ で均一ドープした。

次に、Fig. 4a-4dに示すいくつかの構造を用い、多層膜の品質に対するIn導入の影響を調べた。In供給比は、In/Al (InAlAs層)、In/Ga (InGaAs層)の双方について0.16とした。さらにGaAs/InAlAs多層膜については、In供給比 (In/Al) を0.08、0.24と変えて成長を実施した。

InAlAs、InGaAsのIn組成は、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) により決定した。試料の表面観察、断面観察にはそれぞれ走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM)、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM) を用いた。また、表面欠陥の構成元素の定性分析にはXPS電子分光 (Auger Electron Spectrometry; AES) 法を用いた。多層膜の垂直反射率の測定には、日立U-4000型分光光度計を用いた。

第3章 結果と考察

3-1 Si δ -7°GaAs/AlAs多層膜の成長

図1はGaAs(111)A基板上に成長したGaAs/AlAs多層膜の表面である。基板の ω 角度が零の場合、多層膜の表面にはおびただしい数の隆起状の表面欠陥が現れる。しかしながら ω 角度を1°とすると、この表面欠陥は劇的に密度が減じ、基板の面方位に準じた本来の結晶の下地面が露出する。図1bではこの下地面上に巨大ステップが現れている。さらに ω 角度を5°とすると、表面欠陥は消失する。しかしこの場合、表面の凹凸が生じ表面平坦性が著しく低下する。これらの結果より、多層膜の表面平坦性を改善する上では、1°程度の僅かな ω 角度の導入が、多少の表面欠陥が残留しながらも最も有望であることがわかる。

TEMにより表面欠陥の原因を調べた。図2は、1° ω 基板上に成長した試料の断面TEM写真であるが、“D1”で示した転位がAlAs層中に形成された双晶の近傍の領域から縦の方向に伸び、表面欠陥の中央部に達していることがわかる。双晶境界から発生する同様な転位“D2”も観測される。この結果より、注目する表面欠陥の形成原因は、AlAs層中に形成された双晶によって導入される転位であることがわかる。ここで注目されるのは、そのような双晶がAlAs層中に選択的に形成されている点、及びそれらが全て成長面の π に平行な(111)面内に形成されている点である。

双晶が成長面の π に平行に形成される理由としては、次のような推測が可能である。図3は、 ω 角度をもつ(111)A面を成長面とした場合の、As原子の取り込まれ方を説明するための模式図である。正確に[111]Aの面方位をもつ(111)A π 上に化学吸着したAs原子は、成長面に対し単一の π で結合している。このような吸着原子は[111]方向の π を軸に自由に回転できるため、下地の結晶構造を継承した正常なAs原子の配列の仕方に対し、[111]方向を軸に60°回転して結晶に取り込まれる場合が生じる。このようなAs原子の誤配列(積層欠陥)が双晶形成の原因となる。一方、(100)面に相当する表面ステップの部分で取り込まれたAs原子は、成長面に対し複数の π で結合するため回転の自由度がなく上述の積層欠陥は発生しない。一般に微小な ω 角度(θ)をもつ(111)A基板上では上記の両方の過程が混在していると考えられるが、 θ が大きくなると(111)A π の幅が狭く、即ち(100)ステップの間隔が密になるので、ステップに支配される成長モードが次第に優勢になり、双晶の形成の機会が失われていく。とくに π 幅がIII族原子のマイクレーソン長程度に狭くなり、成長モードがステップフローモードに完全に移行すると双晶の発生は抑制される。図1cはこのような状況に相当すると考えられる。このように双晶の形成の容易さは θ と大きく相関するが、同様の相関はIII族原子のマイクレーソ

の長との間でも考えられる。即ちマイクレーション長の小さい原子ほど表面ステップに到達することが困難なため、双晶を形成し易いことになる。GaAs(111)A面上のAlAs成長では、Al原子はGa原子よりも容易に(111)A面へ取り込まれる[12]。このことは、(111)A面上でのマイクレーション長は、Al原子の方がGa原子よりも小さいことを示す。このような理由から、GaAs層中に比べAlAs層中においてより一層双晶が形成され易い可能性がある。

3-2 Si^δ-7°GaAs/InAlAs多層膜の成長

次に、表面平坦性について最も素性の良いと判断される1°w基板に検討を絞り、多層膜中へのIn導入による膜質の変化を調べた。多層膜の成長中におけるIn導入のタイミングを様々に変化させた場合の試料表面のようすを図4に示す。In_xAl_{1-x}As及びIn_xGa_{1-x}AsにおけるInAs混晶比(x)はほぼ0.1とした。図4aと図4bにおいて表面欠陥は完全に消失し、とくに図4bにおいて最も滑らかな表面が得られている。図4cと図4dでは表面欠陥が残留している。これらの結果より、GaAs/AlAs多層膜における表面欠陥を除去するためには、AlAs層中へのIn導入が効果的であることがわかる。

そこでIn導入の効果が導入量に対しどのような依存性を示すかを調べるために、0.05、0.10、0.15の各InAs混晶比(x)をもつGaAs/In_xAl_{1-x}As多層膜を成長した。結果を図5に示す。x=0.05では、おびただしい数の表面欠陥が認められる。しかし、x≥0.10では表面欠陥は見られない。図5cに現れているクロスハッチパターンは、InAs混晶比の増大に伴いInAlAsとGaAsとの間の格子不整合が顕著になって発生したものである。これらの結果より、InAs混晶比x=0.1は、GaAs/In_xAl_{1-x}As多層膜における表面欠陥を除去する上での臨界的な値であることがわかる。

図4bに示したGaAs/In_{0.1}Al_{0.9}As多層膜の断面TEM写真を図6に示す。これより、InAlAs層中には成長面のテラスに平行な双晶が全く形成されないこと、及びその結果、表面欠陥が発生しないことが明らかである。図中の矢印は、成長面と約70°をなす(111)面に沿って形成された積層欠陥を示す。これらはInAlAsの緩和によるものだが、図7が示すように、上に成長されるGaAs層の初期の数原子層において水平面内の格子の乱れは回復し、試料の表面平坦性に影響を及ぼさない点は注目すべきである。

次に、このような表面欠陥の形成のメカニズムをより詳細に調べ、In導入による改善効果の仕組みを考察するために、200nm厚のAlAs単層を主構造とする試料を成長した。図8bに示すように、Si^δ-7°AlAsのas-grownの表面は完全に鏡面である(写真中の黒っぽい斑模様はAlAs表面が大気に触れ酸化したもの)。このようなSi^δ-7°AlAs層の上に10nmのSi^δ-7°GaAs層を成長すると微小な表面欠陥が現

れる (図 8 c)。さらに GaAs 層の厚さを 200nm に増加すると、表面欠陥の寸法も増大する (図 8 d)。一方、図 8 c の構造を全て AlAs の材料で成長した場合には、表面欠陥は現れない (図 8 a)。これらの結果より、表面欠陥は GaAs から AlAs に切り替わるヘテロ界面に起源をもち、GaAs 層中へ伝搬していくことがわかる。これらの表面欠陥の形成には、GaAs/AlAs 多層膜中における Si の存在が深く関与していることが明かである。表面欠陥の直接の原因が貫通転位であることは既に示したが、一般にこうした転位は化学的に活性であり、結晶成長中に不純物を取り込み易い。そこで転位部分における Si の凝集が表面欠陥をもたらしている可能性を考慮し、表面欠陥部及びその周辺の平坦部の AES スペクトルを測定した。結果を図 9 に示す。平坦部で Si 濃度が保たれていると考え、両スペクトルの比較から表面欠陥部はやや As 過剰と評価される。しかし、トランプである Si や他の不純物の凝集は認められず、GaAs そのものが隆起状に成長したものであることがわかる。従って、GaAs/AlAs 多層膜の表面欠陥の形成における Si の関与は、(111)A 面上の成長膜における双晶の本質的な形成され易さを積極的に増大させる形で行われると考えられる。1° の基板上的 Si トランプ AlAs 成長層が電氣的に n 型傾向を示す [10] ことより、Si 原子は III 族の格子位置に入り易いと考えられる。これは、GaAs 成長層において Si 原子が V 族の格子位置に入り易い事実 [1] と対称的である。このような Si トランプ AlAs 層の成長においては、Si 原子は Al 原子に比べ結合手が 1 本多いため、成長膜のテラス面の最上層に露出する Si 原子の部分では、周辺の Al 原子の配列部分に比べ [111] 方向 (成長方向) にトランプが 1 本余分に存在している。この余分のトランプの存在がテラス面上での As 原子の捕獲 (= As 原子の化学吸着) を促進すると考えれば、Si トランプと双晶形成の相関、及び GaAs/AlAs 多層膜中の AlAs 層において双晶形成が優勢に生じる理由を説明することができる。これまでの検討により、GaAs/AlAs 多層膜の品質が、AlAs 層に限定した In 導入によって劇的に改善されることがわかった。このような改善効果は、In 導入により AlAs 層における成長モードが変化するためと考えられる。Al-As 間に比べ In-As 間の結合エネルギーは弱い [13] ため、ステップ密度の比較的低い 1° 程度の微傾斜基板の場合であっても、成長面上の In の吸着原子は Al 原子に比べ表面ステップに向かって容易に移動することができる。その結果、臨界量 ($x=0.1$) 以上の In 導入により、成長が表面ステップを起点とする横方向のモードに支配されるようになり、二次元成長をもたらすと考えられる。このことは、In 導入による表面改善において、成長面上の表面ステップの存在が決定的に重要な役割を演じていることを示す。事実、表面ステップをもたない (傾角度零) GaAs (111)A 基板上的多層膜では、同様に In を導入しても表面に変化は起こらない (図 10)。

Si 基板上的 GaAs 成長においては、GaAs 初期層に In を導入することにより、

GaAsが二次元的に成長することが報告されている [14]。この場合においても効果的なIn導入には臨界量が存在し、InAs混晶比0.05以下ではIn原子による成長面の表面被覆率の不足によりGaAsの品質に改善は見られないとされている。こうした二次元成長の作用、及び傾向は本研究における図5の結果と共通するものであり、Inの併用による成長モードの制御の可能性を示している。

図11に示すように、図4bに示したGaAs/In_{0.1}Al_{0.9}As λ/4多層膜における垂直入射反射率は波長885nmに対し約70%であり、GaAs(100)基板に成長した試料における値と同等であった。この結果より、GaAs/In_{0.1}Al_{0.9}As λ/4多層膜は、GaAs(111)A微傾斜基板におけるDBR用の基礎材料として利用可能である。

第4章 まとめ

GaAs(111)A基板上の光デバイスに応用可能なDBR反射鏡の基礎材料の確立を狙いに、一様にSi $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ したGaAs/AlAs系の多層膜について系統的な検討を実施した。傾角度零の正確なGaAs(111)A基板においては、試料の表面におびただしい数の隆起状の表面欠陥が発生する。これらは基板に1°程度の僅かな傾斜を導入することにより低減することができる。TEMによる試料断面の観察の結果、これらの表面欠陥の原因は、AlAs層中に形成された双晶によって導入される貫通転位であることがわかった。一方、微傾斜基板を使用した場合の表面欠陥は、AlAsの代わりにIn_{0.1}Al_{0.9}Asを使用することにより完全に除去できる。この結果は、GaAs(111)A微傾斜基板上において、GaAs/In_{0.1}Al_{0.9}As $\lambda/4$ 多層膜がDBR反射鏡形成の有望な基礎材料の一つであることを示す。

謝辞

本研究の推進にあたり常にご指導を頂きました猪股英行社長、渡辺敏英室長、日本ビクター株式会社 中央研究所 土井敬一郎室長に感謝致します。また、研究遂行におきまして有益な討論、並びに多大のご協力を頂きました藤田和久博士はじめ材料物性グループの方々に感謝致します。

参考文献

- [1] W. I. Wang et al., Appl. Phys. Letters. 47 (1985) 826.
- [2] K. W. Goosen et al., Appl. Phys. Letters. 56 (1990) 715.
- [3] T. Hayakawa et al., Japan. J. Appl. Phys. 26 (1987) L302.
- [4] M. Fujii et al., Surface Sci. 267 (1992) 26.
- [5] M. Inai et al., Japan. J. Appl. Phys. 32 (1993) L1718.
- [6] T. Yamamoto et al., J. Vacuum Sci. Technol. A11 (1993) 631.
- [7] Su-Huai Wei et al., Appl. Phys. Letters. 53 (1988) 2077.
- [8] R. Nötzel et al., J. Vacuum Sci. Technol. B10 (1992) 2034.
- [9] X. Q. Shen et al., J. Crystal Growth 127 (1993) 932.
- [10] T. Yamamoto et al., Japan. J. Appl. Phys. 32 (1993) 3346.
- [11] T. Takebe et al., J. Crystal Growth 127 (1993) 937.
- [12] X. Q. Shen et al., J. Crystal Growth 135 (1994) 85.
- [13] R. C. Weast, Ed., Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press, Boca Raton, FL, 1984) p.E-89.
- [14] K. Fujita et al., J. Crystal Growth 107 (1991) 473.

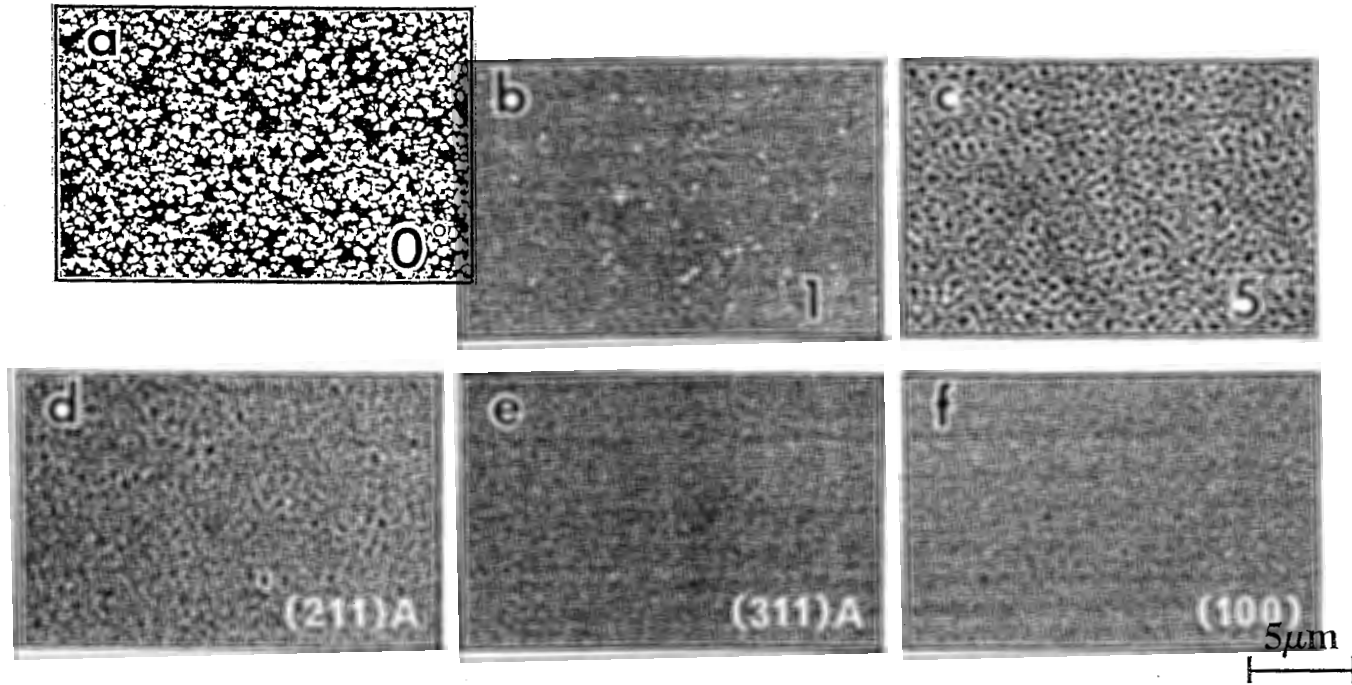


図1 Si_{1-x}Fe_xGaAs/AlAs多層膜表面の基板傾角度(θ)依存性
 $\theta = (a)0^\circ (b)1^\circ (c)5^\circ (d)(211)A \sim 20^\circ (e)(311)A \sim 30^\circ (f)(100)$

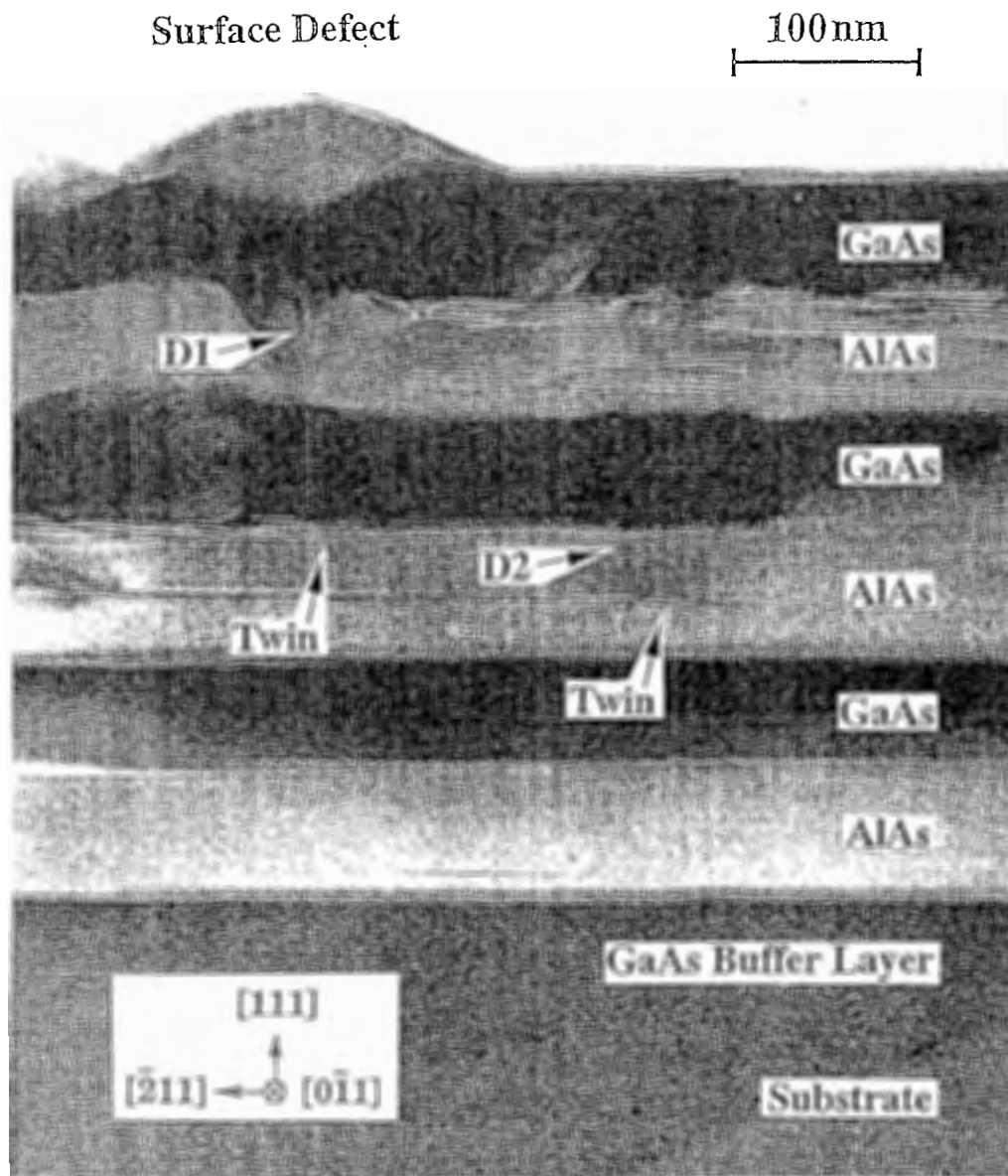


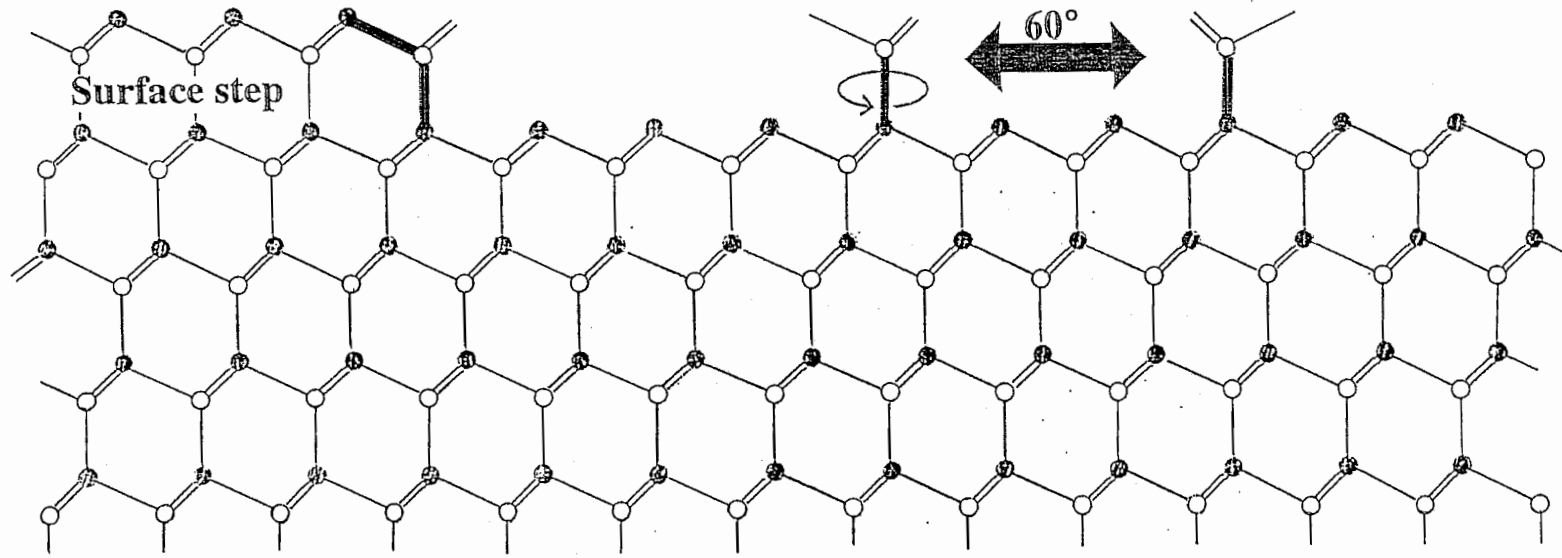
図2 1°傾斜した基板の上に成長したSiドープGaAs/AlAs多層膜（図1b）の断面TEM像

Twins form on (111)

↑

As atoms are bonded to the substrate

Twinfree growth (Step-flow mode) ← by multibonds by a single bond → Their other three bonds can rotate about the growth direction



● Ga ○ As

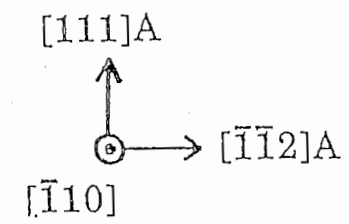


図3 GaAs(111)A面上における双晶形成過程を説明するための模式図

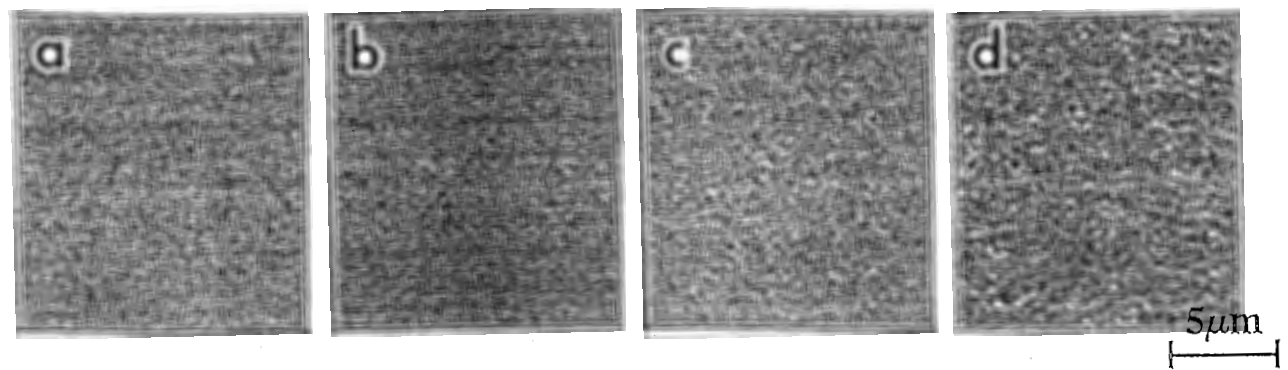
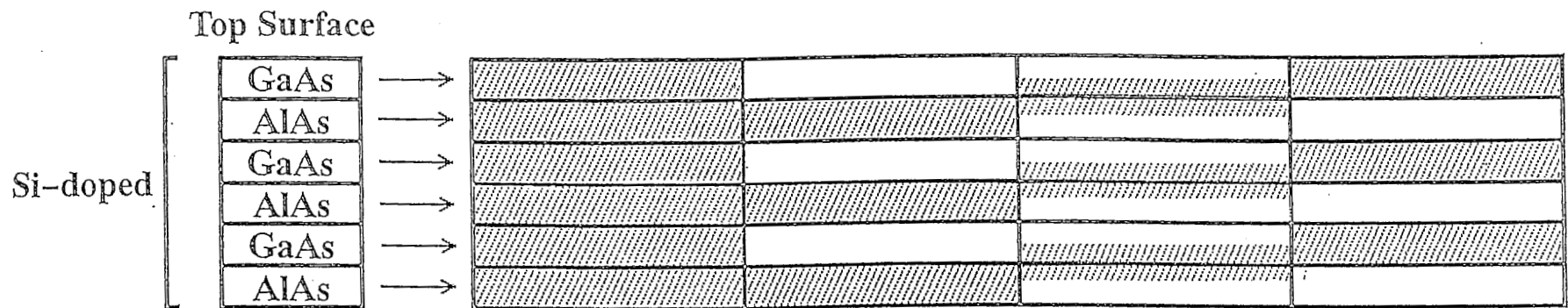


図4 SiドープGaAs/AlAs多層膜に対するIn導入箇所の違いによる多層膜表面の変化（斜線部はIn導入箇所）

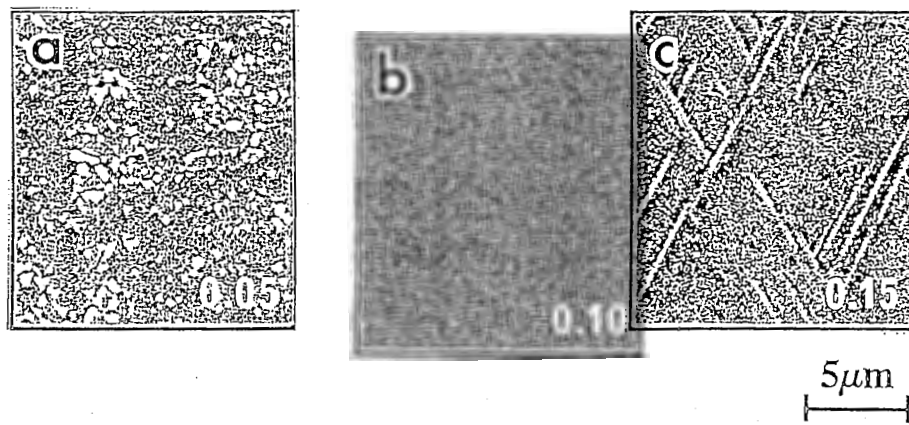


図5 InAs 混晶比(x)の違いによる $\text{Si}^{1-7}\text{-GaAs}/\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ 多層膜表面の変化
 $x =$ (a)0.05 (b)0.10 (c)0.15

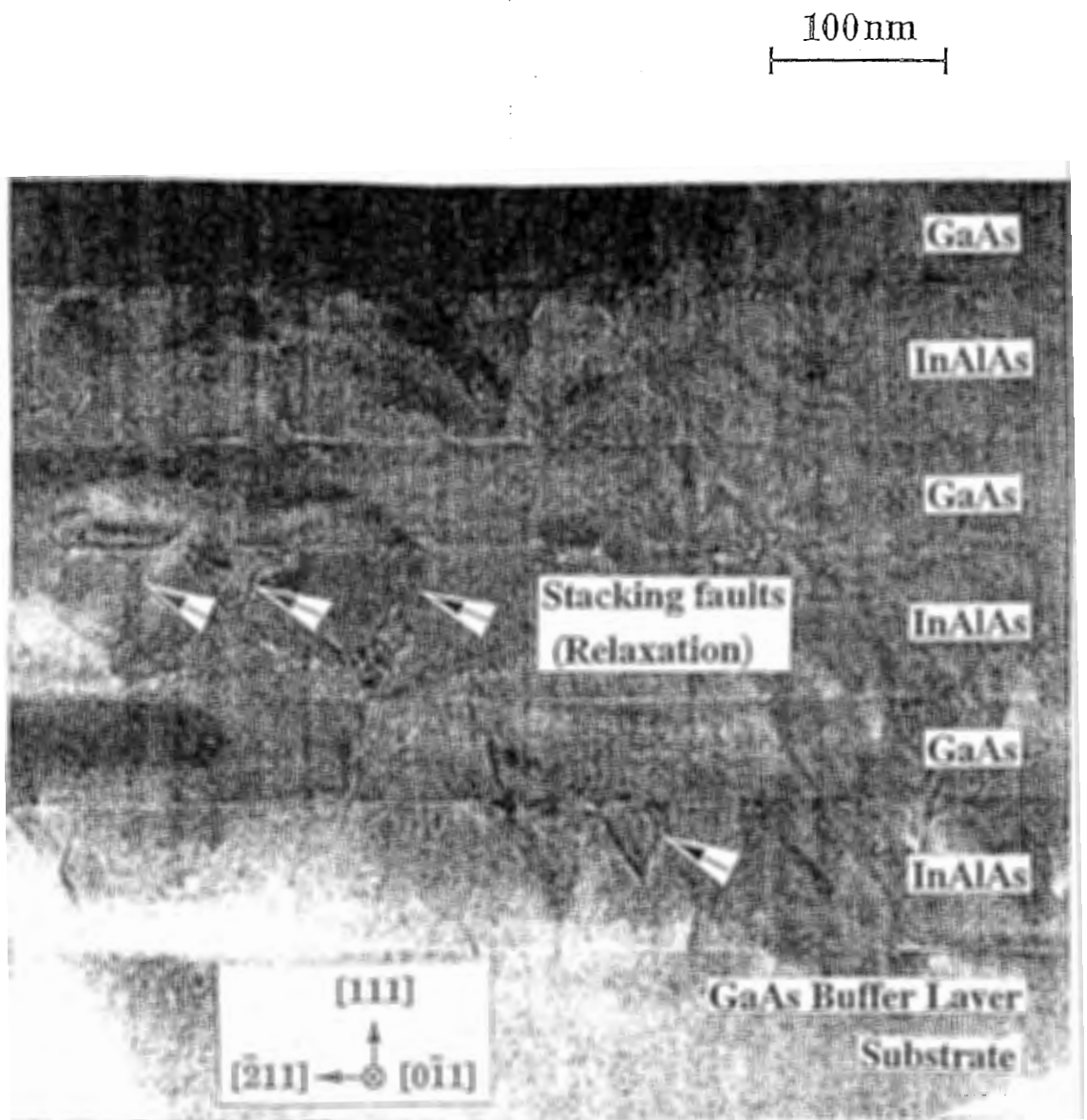


図6 $\text{Si}^{1-7}\text{-GaAs}/\text{InAlAs}$ 多層膜 (図4 b) の断面TEM像 (I)

図8 AlAs層(200nm)上へのGaAs成長における試料表面 (a)(c)GaAs_{1+y}層(10nm) (b)GaAs_{1+y}層なし (d)GaAs_{1+y}層(200nm)

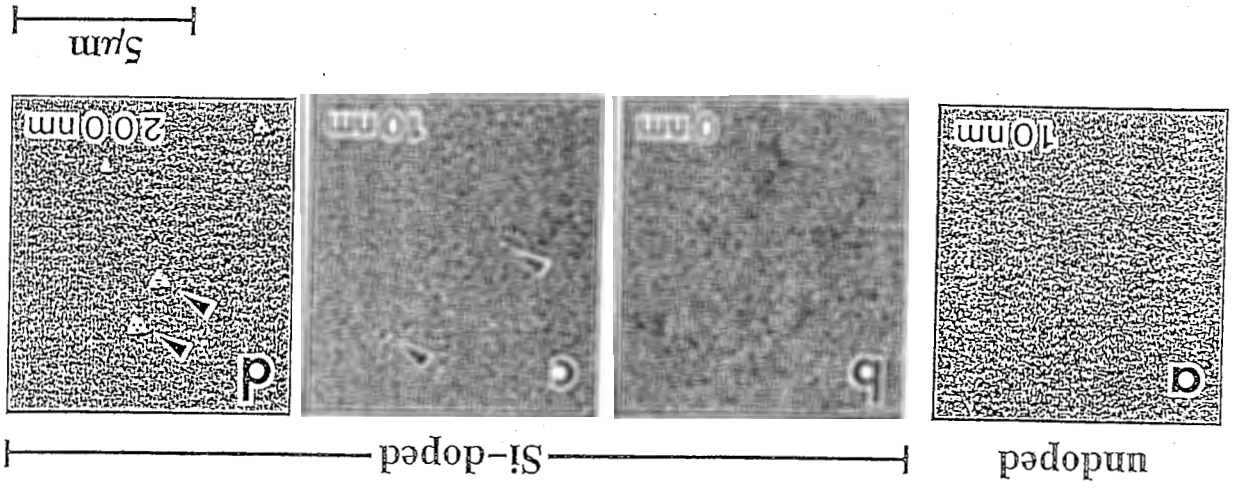
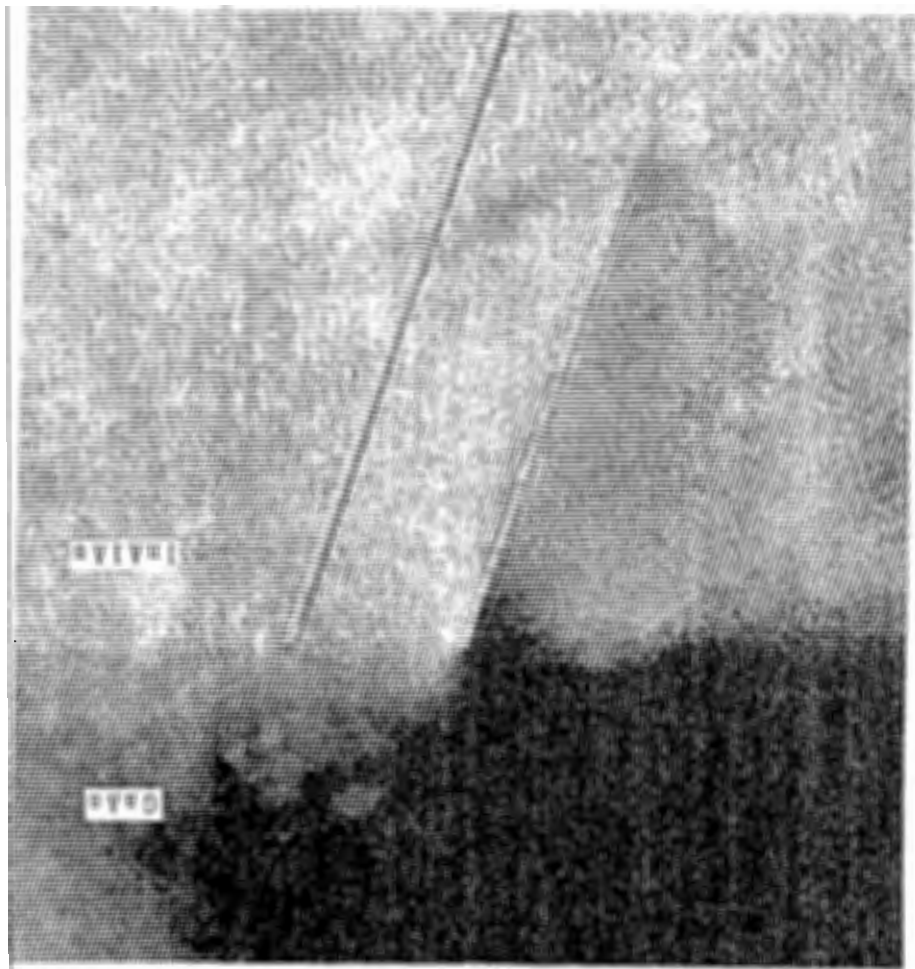


図7 Si^{1-y}-7GaAs/InAlAs多層膜(図4b)の断面TEM像(II) — A₁₀界面近傍における積層欠陥のようす —



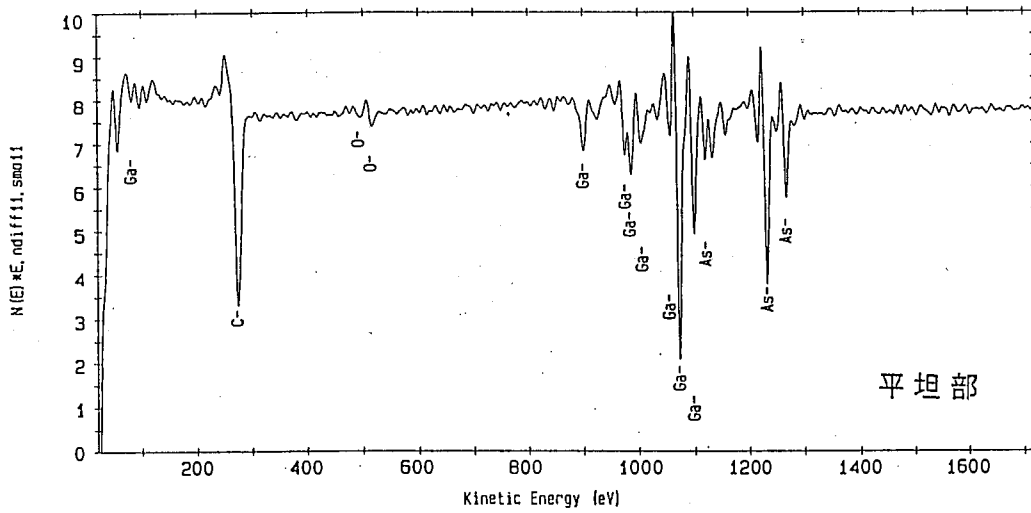
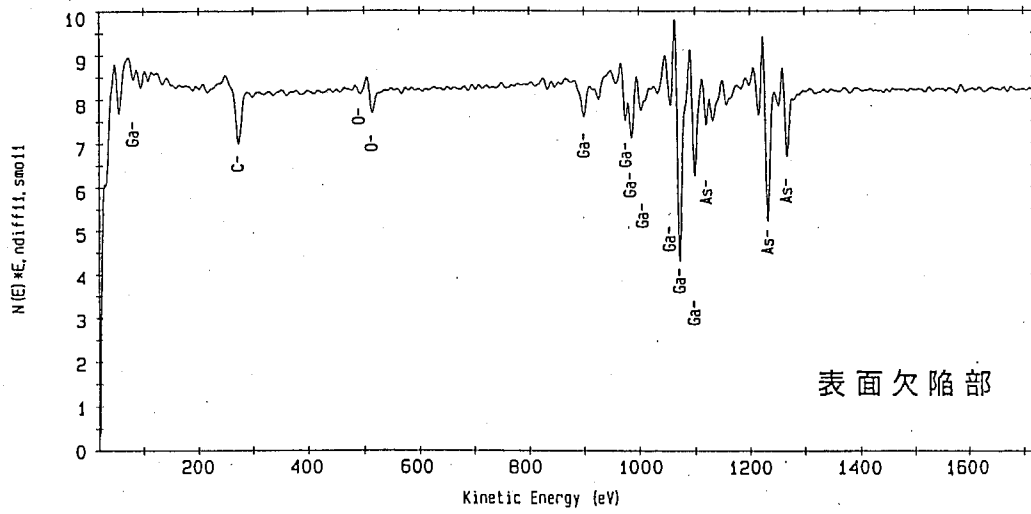
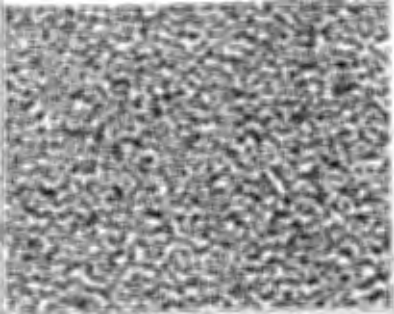
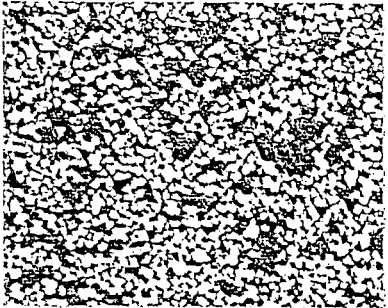
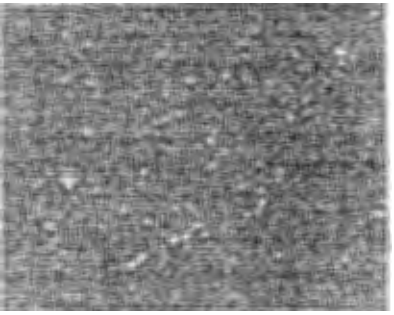
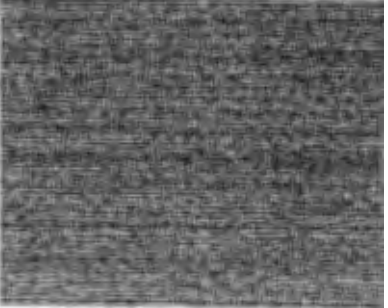


図9 表面欠陥部および平坦部（正常部）のAESスペクトル

Surface morphology of Si-doped GaAs/(In)AlAs alternating layers

	In introduction into the AlAs layers	
	Without In	With In
(111)A just		
(111)A 1°off		

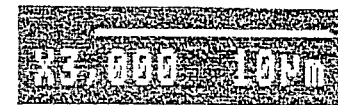


図 1 0 In導入による表面改善とむ角度導入の関係

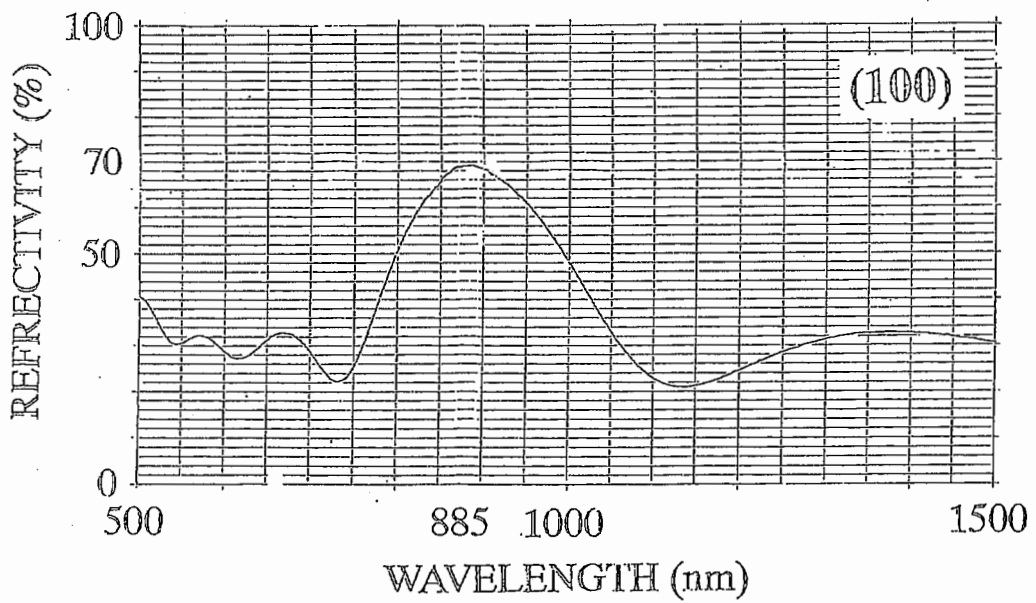
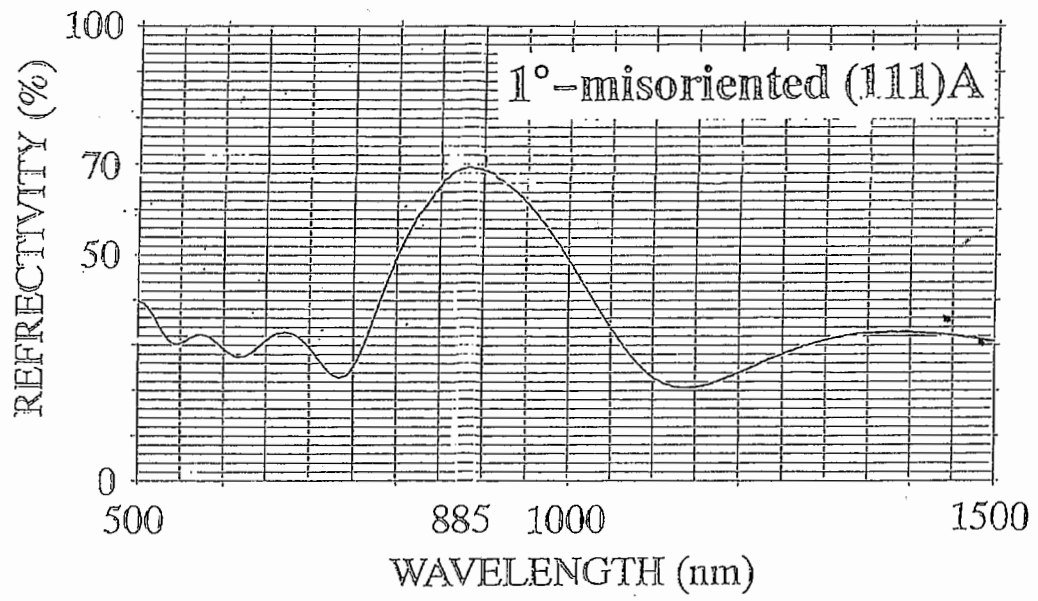


図 1 1 Si¹⁰⁰-7°GaAs/InAlAs多層膜の反射率