

TR-O-0084

47

MBE成長による(111) A面GaAs基板上への  
GaAs/AlGaAsの成長とその応用

山本 悌二      稲井      誠

1995. 3. 31

ATR光電波通信研究所

MBE成長による  
(111) A面GaAs基板上への  
GaAs/AlGaAsの成長とその応用

ATR光電波通信研究所  
通信デバイス研究室

山本 悌二

(1990年3月1日~1993年5月31日)

稲井 誠

(1991年4月1日~1993年3月31日)

復帰先

(株)村田製作所

技術本部 デバイス開発一部 開発一課

〒520-23 滋賀県野洲郡野洲町大字大篠原2288番地

Tel: (0775) 86 5111

# 概要

## MBE成長による(111) A面GaAs基板上への GaAs/AlGaAsの成長とその応用

本報告書は、これまで結晶成長が困難であるために、物性の解明やデバイス化がほとんど行われていなかったGaAs(111) A面に関して、鏡面結晶成長法を確立し、更に、成長膜の物性、Si両性不純物の振る舞いやヘテロ構造の特性を解明し、GaAs(111) A面のデバイス基礎技術を確立することを目指して行われた研究の成果報告である。

本研究の第1の課題は、(111) A面GaAsに鏡面、高品質な結晶を成長できる方法を研究開発することである。第2章の「(111) A面GaAs基板上の表面処理法と表面モホロジー」では、本課題を解決すべくMBE法を用いて、成長条件は言うまでもなく、基板の表面処理、基板挿入時のMBE真空槽内の砒素背圧、熱クリーニング条件の最適化に努め、鏡面成長のための表面処理条件を明らかにした。そして、(111) A面での欠陥発生原因を解明し、(111) A面独自の成長法を見出すことで、(111) A面での鏡面成長を世界で初めて成し遂げた。

そのテクノロジーは、成長面のストイキオメトリ制御にある。(111) A面は、Ga面であり極性を持つ。そのために、(100)面とは異なる表面特性を有する。酸系エッチャントで処理すると表面は、As過剰面となりGa原子位置をAs原子が占めるアンチサイト欠陥が発生する。アンチサイト欠陥を核に積層欠陥が形成され、成長とともに巨大化し、高品質なエピタキシャル成長を妨げることになる。表面ストイキオメトリを維持する手段として表面Ga酸化物を酸で除去した後にNH<sub>4</sub>OH系エッチャントで表面をエッチングすることが有効であることを見出した。更に、表面原子ステップを減少させることで成長表面での3次元成長を激減できることも見出した。以上のように、(111) A面でのGaAsをはじめとするAlGaAs系混晶をMBEで鏡面成長できることに成功したことで、(111) A面の研究応用を飛躍的に進展させた。

第3章では、「(111) A面GaAsへのSi, SeドーピングGaAsの成長」と題してデバイス応用で重要な(111) A面でのドーピング特性について論じた。(111) A面で特徴的なこととして、Siが両性不純物として働き、成長条件、基板面方位によりドナーにもアクセプタにもなり得る現象がある。本研究では、異なる面方位を持つ段差基板を応用することを目的にしていることから、SiドーピングGaAs、AlGaAsの

オフ角度依存性を詳細に研究した。(111) A ジャスト面で補償の無い p 型 GaAs、(100) 面方向へ  $10^\circ$  傾けた面で補償の無い n 型 GaAs や AlGaAs が得られる MBE 成長条件を見出した。また、(211) A、(311) A、(411) A 面と広い範囲の面方位で Si ドープ GaAs の電気特性について研究を行い、Si 不純物が占有する格子点は基板表面の V/Ⅲ比と各基板面方位に関連した (100) 面、(110) 面と (111) A 面との面積比率が重要であることのほかに、表面再配列構造 ( $2 \times 2$  構造) の (111) A 面テラスでの存在に着目し、n 型ドーピング特性のオフ角度依存性について考察した。そして、( $2 \times 2$ ) 構造がステップフローモードを誘起し、Si 不純物の (100) 面ステップでの選択的な取り込み現象を助長するというモデルを新たに考慮することで、伝導型のオフ角度依存性を良好に再現できた。

(111) A 面 GaAs で高濃度 n 型層を得る目的で、As サイトに入りドナーとして働く IV 族元素 Se をドーパントとして用いた (ソースは PbSe)。IV 族元素で Se を選択したのは、Se ドープ AlGaAs 中では DX センターの影響が小さいため、(111) A 面上での n 型電子デバイスにとって非常に有効であるという理由からである。本報告では、AlGaAs への前段階として、Se ドープ GaAs の成長を行い、(111) A 面 GaAs での Se 原子の取り込まれ方とドーピング制御性、得られた Se ドープ GaAs の特性について調べた。そして、Se の取り込まれ方は、表面ストイキオメトリ、(111) A 面のオフ角度、V/Ⅲ比、基板温度に大きく依存することが明らかになった。特に、Si の占有サイトと Se の吸着現象の (111) A 面オフ角度依存性は、As 原子の付着率のオフ角度依存性と定性的に共通した傾向を示すことにより、その因果関係を解明した。

また、第 4 章では、「(111) A 面上の六方晶系 AlAs の成長」と題して、世界で初めてウルツ鉱型 AlAs を (111) A 面上で作製し、その格子定数、バンドギャップ、格子振動について評価した結果を考察している。興味深いことに、ウルツ鉱型 AlAs の成長は、オフ角度、基板温度、As 圧に強く限定され、基板温度  $660^\circ\text{C}$  で、(111) A 面ジャストから (100) 方向にわずかに  $0.4^\circ$  オフした面ではもはや、ウルツ鉱型から閃亜鉛鉱型へ構造が変遷するのである。この結果より、2 次元成長ではウルツ鉱が成長し、ステップフロー成長では閃亜鉛鉱が成長するというモデルを立て検証した結果、実験結果を良好に説明できた。また、ウルツ鉱型 AlAs は、 $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以上にまで高濃度に Si ドープされても、高抵抗率 ( $> 10^7 \Omega \text{ cm}$ ) を示すという特長を有する。これは、(111) A 面での Si 両性不純物による補償効果ではなく、閃亜鉛鉱型 AlAs では見られないウルツ鉱型 AlAs の固有の特性であることを確認した。この他にも、バンドギャップが  $0.1 \text{ eV}$  大きいとか、格子振動で TO フォノンが  $13 \text{ cm}^{-1}$  低いとか、AlAs の構造変化を受けて材料定数の変遷を確認できた。

第5章では、「GaAs/AlGaAsヘテロ界面の作製」と題して、量子デバイス应用到に欠かすことのできないAlGaAsの成長と量子井戸の形成について論じた。鏡面成長法の確立にともない、1原子層未満の揺らぎを持つ急峻なGaAs/AlGaAs界面を持つ量子井戸を形成できること、(111)面での重い正孔質量が(100)面の2.65倍となること、遷移確率の増大等を確認できた。また、AlGaAs膜中のGa組成変調現象とステップバンチングのデバイス応用上の問題に対し、成長条件の最適化を行うことで急峻なヘテロ界面が得られること、また、微傾斜面に現われるステップバンチングとGa濃度変調による低次元量子構造の実現可能性を光学的評価によって明らかにした。

本研究成果は、これまで研究やデバイス応用の対象から外されていたGaAs(111)A面に関して、新たな研究分野を構築する契機を与えたものと確信している。この面に関する研究は、(111)A面GaAsに関する結晶成長機構を解明するだけでなく、ウルツ鉱の発見のような新たな材料を見出す可能性を十分に秘めている。更に、(111)A面のSiの両性不純物としての特長と、量子構造を組み合わせることにより、新しいデバイス構造である横方向サブバンドp-n接合などが実現されつつある。このように、GaAs(111)A面に関する研究は、新たな基礎物性の発見以外に(100)面では実現できない新しいデバイスの研究開発に進展でき得るものと期待している。

# 目 次

第1章 序論.....	1
1-1 研究動向.....	1
1-2 (111) A面GaAs基板へのMBE成長の現状と課題.....	2
1-3 本論文の構成.....	3
1-4 MBE成長装置機構.....	6
参考文献.....	6
第2章 (111) A面GaAs基板上の表面処理法と表面モホロジー.....	9
2-1 序論.....	9
2-1-1 背景.....	9
2-1-2 評価項目と方法.....	10
2-2 As過剰面と成長表面.....	11
2-2-1 (111) A面GaAs表面処理と欠陥.....	11
2-2-2 表面ストイキオメトリと欠陥生成.....	17
2-2-3 表面マイクロラフネスと熱クリーニング.....	20
2-2-4 (111) A面成長SiドープGaAsの光学電気的特性.....	23
2-3 鏡面成長条件.....	24
2-3-1 成長条件と表面モホロジー.....	24
2-3-2 Gaビーム照射効果(表面ストイキオメトリの制御).....	25
2-4 まとめ.....	28
参考文献.....	30
図表.....	33
第3章 (111) A面GaAsへのSi, SeドープGaAsの成長.....	61
3-1 序論.....	61
3-1-1 (111) A面GaAs上のSiドーピング特性.....	61
3-1-2 (111) A面GaAs上へのSeドーピング特性.....	62
3-1-3 評価項目と方法.....	63
3-2 SiドープGaAs、AlGaAsオフ基板依存性.....	63
3-2-1 成長表面モホロジーとステップバンチング.....	63
3-2-2 SiドープGaAsのオフ基板角度依存性.....	69

3-2-3	SiドープGaAs、AlGaAs成長条件依存性	74
(1)	基板温度依存性	74
(2)	V/III比依存性	76
(3)	Si $\delta$ ドープGaAs	77
(4)	SiドープAl <sub>0.25</sub> Ga <sub>0.75</sub> Asの成長温度依存性	79
3-3	SeドーピングGaAsの成長	80
3-3-1	Se供給量とドーピング濃度のセル温度依存性	81
3-3-2	Se原子の取り込みの基板オフ角度依存性	83
3-3-3	(111) A面ストイキオメトリとSe吸着	85
3-3-4	(111) A表面でのSeの反応	88
3-4	考察(まとめ)	89
3-4-1	Siドーピングまとめ	89
3-4-2	Seドーピングまとめ	91
	参考文献	93
	図	96
第4章	(111) A面上の六方晶系AlAsの成長	132
4-1	序論	132
4-1-1	背景	132
4-1-2	評価項目及び方法	132
4-2	オフ基板依存性	133
4-2-1	表面モホロジーと結晶構造	133
4-2-2	六方晶(ウルツ鉱型)AlAs	135
4-2-3	SiドープAlAsの電気特性	137
4-2-4	ラマン散乱による格子振動モード	138
4-3	成長条件依存性	140
4-3-1	はじめに	140
4-3-2	結晶構造に対するオフ基板依存性の成長依存性	140
4-3-3	電気伝導特性に対するオフ基板依存性の成長条件依存性	142
4-3-4	微傾斜基板での六方晶、立方晶AlAs形成メカニズム	144
4-4	電氣的・光学的特性	147
4-4-1	ノンドープAlAsの格子振動(ラマン散乱測定)	147
4-4-2	光学的バンドギャップ	148

4-5	まとめ	150
	参考論文	150
	図表	152
第5章	GaAs/AlGaAsヘテロ界面の作製	178
5-1	序論	178
5-1-1	背景	178
5-1-2	評価項目と方法	179
5-2	(111) A面上へのAlGaAs/GaAs単一量子井戸	180
5-2-1	AlGaAs/GaAs単一量子井戸の光学特性	180
5-2-2	微傾斜(111) A面基板上の単一量子井戸	182
5-2-3	AlGaAs偏析現象と量子井戸の成長条件依存性	184
5-3	AlGaAsの組成偏析現象	186
5-3-1	(111) A面just基板でのGa組成変調	186
5-3-2	Ga変調効果のオフ方向/角度依存性	188
5-3-3	量子細線構造	193
5-4	まとめ	194
	参考文献	195
	図表	197
第6章	結論	228
	謝辞	231



## 第1章 序論

### 1-1 研究動向

1947年トランジスタが発明されて以来半世紀間、半導体デバイスの代表格であるSi（シリコン）デバイスは、メモリー回路、ロジック回路などに代表される情報化社会の中核的存在となっている。しかし、Siは材料的に間接遷移型半導体であるために発光効率が悪く光デバイスとしては受光素子以外用いられていなかった。そこで、直接遷移型半導体で発光効率がよく電子移動度がSiの5倍あり非線形バルク効果など多彩な特性を兼ね備えたGaAs（砒化ガリウム）が脚光を浴び、高速に動作するガンダイオード、電界効果トランジスタや半導体レーザなどGaAsを初めとするⅢ-V族半導体材料研究開発、デバイス研究開発が活発に行われるようになった。そして、1970年、江崎、Tsuから化合物半導体を主体とした超薄膜を積層することでバルクにはない新しい現象（量子効果）を生み出す超格子の概念[1]が提案実証され、ヘテロ、量子効果デバイスの研究開発の出発点となった。それを受けて、1960年代の末頃から始められた、分子線エピタキシー法（MBE）[2]などの超薄膜形成技術は、多くの研究者の精力的な研究により飛躍的な進展を遂げ、現在では、比較的簡単に原子層レベルで厚さ制御できるようになった。高品位で急峻なヘテロ界面の実現により、変調ドープ型トランジスタ（MODFET）[3]、量子井戸レーザ[4,5]、ホットエレクトロントランジスタ[6]が作製され、その後の研究開発の努力により、その幾つかは実用に至っている。

近年の高度情報化社会に向けて、ミリ波帯で動作する超高速トランジスタや、RHETの多重負性抵抗を用いた多値演算回路[7]、光ファイバー通信に欠かせない超高速レーザ[8]、超並列処理光演算器の超高速光変調器[9]など多くデバイスやシステムが研究開発されている。今後、光電子デバイスに要求される高度な性能を実現するためには、バルク材料にはない新奇な優れた特性をもつ材料や構造の発見が待たれている。これを満たすものとして期待されるのは、バンド構造を自由に設計するバンドエンジニアリングという考えである[10]。量子閉じこめを量子井戸の1次元から、さらに2次、3次へと高次元化し、デバイスサイズもnmサイズとした、メゾスコピックデバイス、または、ナノメータデバイスが提案

されている。例えば、1次元方向への電子伝導での散乱の抑制により、電子の弾道走行の可能性をもつ量子細線構造[11]や、非常に低いしきい値電流密度を持ち、発光特性の優れた量子細線・量子箱レーザ[12]、電子の波動性を応用した電子波干渉素子[13]などがある。このようなデバイスはマイクロな構造なので現在の微細加工技術を越えた寸法精度と制御性、それに、低加工損傷技術が要求される。

現在、量子構造の実現に向けて多くのアプローチがなされている中で、通常エピタキシャル成長の困難さから用いられなかった(100)面以外の面方位のもつ結晶成長機構の特異性を利用し、低次元量子構造の作製に関する提案と研究が多くの研究機関から発表されてきている[14-17]。寸法精度の制御性に関して課題は多いものの、低損傷作製技術であることから非常に注目され期待されている研究分野である。本研究では、(100)面以外で他の面にはない特長を多く有している(111)A面での結晶成長法の確立と、新規材料開発とその材料の持つ特長を利用したデバイスの提案と試作評価を行った。

## 1-2 (111)A面GaAs基板へのMBE成長の現状と課題

(111)A面GaAsへのMBE成長は1970年初期[18]から行われているが、(100)面上のように簡単には鏡面成長面を得にくく、その後、素子開発の対象面から外されていた。しかし、基礎研究は継続され、①Siドープ不純物が、(111)A面上でアクセプタとして振る舞うこと[19-21]、②(111)A面では、Ga原子で終端されているために、表面エネルギーが低く[21]表面準位密度が小さいこと、③(111)面では、重い正孔質量が(100)より大きいこと[22]、④遷移確率が高く発光効率が高いこと[23]、⑤ピエゾ効果が大きく歪効果により内部電界が誘起されること[24]など興味深い特性が見いだされてきたが、結晶品質の高いものが得られにくいということから残念ながら素子応用には至らなかった。

しかし、1987年に、(111)B面において高品質のGaAs、AlGaAsが得られるようになり低閾値レーザ[25]などが作製され、(111)面に関する量子現象やピエゾ効果に関する研究が飛躍的に進展した。しかし、(111)A面についてはMOCVDなどでの報告例[26]と我々の研究所からの(111)

A面上のSi不純物の振る舞いに関する系統的な実験報告[27-31]、最近では、ヘテロ界面の報告があるだけで[32]高品質な結晶層が得られないことから素子応用に関する報告は皆無であった。

本研究の第1の目的は、(111) A面GaAs上にデバイスを作製できるレベルの品質を持つ結晶膜を成長することである。(111) B面でも高品質のエピタキシャル成長に成功することで飛躍的な前進を遂げたように(111) A面関連の研究の前進にも、本課題は必要不可欠な要素である。第2の目的は、(111) A面でも量子効果を観測できる高品質の膜を成長し、この面が持つ特長をデバイス応用することで、(111) A面特有のデバイス構造を作製することである。具体的には、エッチングにより段差加工を施した異なる面方位が共存する基板にMBE成長し、異種面界面(横方向)でp-n接合やヘテロ接合を作製することである。これにより、成長方向での量子構造閉じ込め効果と横方向ヘテロ接合、p-n接合を組み合わせることで、(100)では実現困難なデバイスを提案、そして実証することである。第3の目的は、(111) A面において、新しい特性や現象を見だし、新たな研究分野を形成すること、及びデバイスへ展開できる特長ある構造や材料を発見することである。

以上が(111) A面に関する現状と課題である。Si両性不純物、量子効果やピエゾ効果など、応用面で(100)面にはない優れた特長を持つ(111) A面は、様々な可能性を秘めた面であり、未だ誰も成功していない面であるということが、私が本研究を進めた大きな動機付けである。

### 1-3 本論文の構成

本研究論文は、(111) A面GaAs面へのMBEエピタキシャル成長とその結晶膜のデバイスへの応用に関することを論じたものであり、第2章「(111) A面GaAs基板上の表面処理法と表面モホロジー」、第3章「(111) A面GaAsへのSi, SeドープGaAsの成長」、第4章「(111) A面上の六方晶系AlAsの成長」、第5章「GaAs/AlGaAsヘテロ界面の作製」、第6章「横方向p-n接合とその応用」の5章から成り立つ。以下に各章の内容を簡単に紹介する。

本研究の最大の課題は、前述したように(111) A面GaAsに鏡面、高品

質な結晶を成長することである。第2章では、本課題を解決すべくMBE法を用いて、成長条件のみならず、基板の表面処理、基板挿入時のMBE真空槽内の砒素背圧、熱クリーニング条件にも着目し、最適化を行った。そして、(111) A面での欠陥生成原因を明確にし、(111) A面独自の成長法を見出すことで、鏡面成長を世界で初めて成し遂げた。これにより、(111) A面において研究分野を飛躍的に広げることができたのである。

第3章では、デバイス応用に重要な(111) A面でのSi不純物のドーピング特性について述べる。前述したように(111) A面では、Siが両性不純物として働き、成長条件、基板面方位によりドナーにもアクセプタにもなりえる。本研究では、異なる面方位を持つ段差基板への応用を目的にしていることから、SiドープGaAs、AlGaAsのオフ角度依存性を詳細に研究した。その結果、(111) A面just面で補償の無いp型GaAs、(100)面方向へ $10^\circ$ 傾けた面で補償の無いn型GaAsやAlGaAsが得られるMBE成長条件を見いだした。また、(211)A、(311)A、(411)A面と広い範囲の面方位でのSiドープGaAsの電気特性について研究を行い、Si不純物の占有サイトに関して、従来から論じられている基板表面のV/Ⅲ比、基板面方位の他に、微傾斜面でのテラス上に存在する表面再配列構造(2×2構造)を新たに考慮することで、電気伝導特性のオフ角度依存性を解明できた。

また、(111) A面GaAsにおいてSi不純物は、主としてアクセプタとして働くために、高濃度n型層を得にくい欠点がある。そこで、ドーパントとしてAsサイトに入りドナーとして働くⅥ族元素Seを用いた(ソースはPbSe)。本章では、AlGaAs膜への応用の前段階としてSeドープGaAsの成長を実行し、(111) A面GaAsでのSe原子の取り込まれ方とドーピング制御性、得られたSeドープGaAsの特性について評価した。その結果、Seは、表面ストイキオメトリ、(111) A面のオフ角度、V/Ⅲ比、基板温度に大きく依存することを明らかにした。

一方、Se原子は、(111) A面GaAs成長表面のAsに大きく影響を受けるために、Se原子を観測することで、間接的にAsの(111) A面での振る舞いを評価できる。本章で、Siドーピング特性と絡めて(111) A面でのGaAsドーピング特性に関して考察する。

第4章では、世界で初めて(111)A面上に成長したウルツ鉱型AlAsの格子定数、バンドギャップ、格子振動の評価結果について述べる。また、ウルツ鉱型AlAsが成長できる条件は、オフ角度、基板温度、As圧に強く限定され、Alの表面拡散現象に起因したMBE成長機構(2次元核成長、ステップフロー成長)に大きく影響を受けることを見いだした。また、ウルツ鉱型構造を持つSiドープAlAsは、 $10^{18}\text{cm}^{-3}$ 以上の高濃度にドープされても高抵抗率( $>10^{-7}\Omega\text{cm}$ )を示すという特長を持つ。これは、(111)A面でのSi両性不純物による補償効果ではなく、ウルツ鉱型AlAsの固有の特性であることも確認された。

第5章では、量子デバイス応用に欠かすことのできないAlGaAsの成長とGaAs/AlGaAs量子井戸の形成について述べる。鏡面成長法の確立にともない、1原子層未満の揺らぎを持つ急峻なGaAs/AlGaAs界面を持つ量子井戸を形成でき、(111)面での重い正孔質量が(100)面の2.65倍となること、遷移確率の増大等を確認できた。また、AlGaAs膜中のGa組成変調現象とステップバンチングのデバイス応用上の問題に対し、成長条件の最適化を行なうことで急峻なヘテロ界面が得られること、また微傾斜面に現れるステップバンチングとGa濃度変調による低次元量子構造の実現の可能性について提示した。

第6章では、連続した異なる面方位をもつ(111)A面段差基板にSiドープGaAsを成長させ、界面で形成される横方向にp-n接合の電気的特性を評価し、急峻なp-n接合の形成条件について検討した。界面でのGa原子の拡散現象の影響を避けるために、Si $\delta$ ドープ法を導入することで、(111)A面段差基板上接合界面に形成されたp-n接合の電流電圧特性に、負性微分抵抗が観測された。これは、急峻なp-n接合の形成を意味し、GaAsを用いて横方向トンネル素子を世界で初めて作製した。これに合わせて、縦方向の量子閉じ込め構造と横方向p-n接合を組み合わせ、量子準位間でのp-n接合を作製し、横方向サブバンドp-n接合(LSJ)を提案した。

その実施例の1つとして、GaAs/AlGaAs量子井戸内にSi $\delta$ ドープを施し、横方向p-n接合ダイオードを作製し、p-n接合へ電流注入することで、計算されるサブバンド間エネルギーに一致したエレクトロルミネッセンス観

測した。この構造の最大の特徴は、 $p-n$  接合面積を量子井戸幅レベルにまで微小化できること、また接合面積の制御性がよいことである。提案したLSJは、他の微細加工技術を組み合わせることで量子細線  $p-n$  接合をプレーナ型に作製でき、クーロン・ブロケード、シングル・エレクトロン・トランジスタ、スクイーズド光、自然放出光によるレーザなどナノメータデバイスに展開できる有望な微小  $p-n$  接合構造を実現できる可能性がある。

第6章は、共同研究者である稲井 誠氏により詳細に報告する。

以上は、(111) A面GaAs上のMBE結晶成長に関連した私（共同研究者も含む）の研究成果である。

#### 1-4 MBE成長装置機構

本研究で用いた成長装置は全て分子線エピタキシャル装置(MBE)である。MBE装置は、Varian(Intevac) GEN IIと日本真空製(ULVAC) NC S-2000 Sである。双方とも固体ソースのMBE装置であり(111) A面での高いAs圧の要求のため固体Asセルを2本装備している。扱える材料は、In、Ga、Al、As、Be、Si、(PbSe)の8種であり、後者MBE装置は特に、Seedープ用のセルが装備されている。Seに関するデータは後者のMBEを用い、それ以外は全てVarian-MBEを用いた。分析装置としては、4重極質量分析器(QMASS)、反射型高速電子線回折(RHEED)を備えており、セル温度、シャッターの開閉は、コンピュータで全て制御されている。

#### 参考文献

- [1] L. Esaki and R. Tsu, IBM J. Res. & Dev. 14, (1970) 61.
- [2] A.Y.Cho, and J.R.Arthur, Prog. Solid state Chem. 10, (1975) 157.
- [3] T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii, K. Nanbu, Jpn. J. Appl. Phys. 19, (1980) L225.
- [4] J. P. van der Ziel, R. Dingle, R. C. Miller, W. Wiegmann, and W. A. Nordland Jr., Appl. Phys. Lett. 26, (1975) 463.

- [5] W. T. Tsang, Appl. Phys. Lett. 39, (1981) 786.
- [6] M. Heiblum, Solid State Electronics 24, (1981) 343.
- [7] N. Yokoyama, K. Imamura, S. Muto, S. Hiyamizu, and H. Nishi, Jpn. J. Appl. Phys. 24, (1985) L853.
- [8] Y. Arakawa, T. Sogawa, M. Nishioka, M. Tanaka, and H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. 51, (1987) 17, 1295.
- [9] D. A. B. Miller, J. S. Weiner, and D. S. Chemla, IEEE J. Quantum Electron. QE-22, (1986) 1816.
- [10] H. Sakaki, extended abstracts of 15th Conf. Solid State DEvices and Materials, Tokyo, (1986) 3.
- [11] H. Sakaki, Jpn. J. Appl. Phys. 19, (1980) L735.
- [12] Y. Arakawa, and H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. 40, (1982) 939.
- [13] S. Datta, M. R. Margaritondo, P. Perfetti, C. Quaresima, and M. Capozzi, Phys. Rev. Lett. 55, (1985) 2344.
- [14] T. Fukui, S. Ando, Y. Tokura, and T. Toriyama, Appl. Phys. Lett. 58, (1991) 2018.
- [15] H. P. Kapon, D. M. Hwang, and R. Bhat, Phys. Rev. Lett. 63, (1989) 430.
- [16] R. Notzel, L. Dawerite, N. N. Ledentson, and K. Ploog, Surf. Sci. 267, (1992) 209.
- [17] S. Hasegawa, M. Sato, K. Maehashi, H. Asahi, and H. Nakajima, J. Crystal Growth 111, (1991) 371.
- [18] A. Y. Cho, J. Appl. Phys. 41, (1970) 2780.
- [19] J. M. Ballingall and C. E. C. Wood, Appl. Phys. Lett. 41, (1982) 947.
- [20] W. I. Wang, E. E. Mendez, T. S. Kuan, and L. Esaki, Appl. Phys. Lett. 47, (1985) 826.
- [21] S. Sabbanna, H. Kroemer, and J. L. Merz, J. Appl. Phys. 59, (1986) 488.
- [22] T. Hayakawa, K. Takahashi, M. Kondo, T. Suyama, S. Yamamoto, and T.

- Hijikata, Phys. Rev. Lett. 60, (1988) 349.
- [23] W. Batty, U. Ekenberg, A. Ghiti, and E. P. Reilly, Semicond. Sci. Technol. 4, (1989) 909.
- [24] D. L. Smith, Solid State Commun. 57, (1986) 919.
- [25] T. Hayakawa, K. Takahashi, M. Kondo, T. Suyama, S. Yamamoto, and T. Hijikata, Jpn. J. Appl. Phys. 26, (1987) L302.
- [26] S. Fuke, M. Umemura, N. Yamada, and K. Kuwahara, J. Appl. Phys. 68, (1990) 97.
- [27] I. Fujimoto, Y. Okano, H. Seto, S. Nakanishi, S. Tsuji, H. Katahama, S. Nishine, and T. Suzuki. in Defects Control in Semiconductors (ed. K. Sumino ; Elsevier Science Publishers), (1990) 1015.
- [28] Y. Okano, M. Shigeta, H. Seto, H. Katahama, S. Nishine, and I. Fujimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 29, (1990) L1357.
- [29] M. Shigeta, Y. Okano, H. Seto, H. Katahama, S. Nishine, K. Kobayashi, and I. Fujimoto, J. Cryst. Growth 111, (1991) 284.
- [30] Y. Okano, H. Seto, H. Katahama, S. Nishine, I. Fujimoto, and T. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys. 28, (1989) L151.
- [31] Y. Okano, H. Seto, M. Shigeta, S. Nishine, I. Fujimoto, and T. Suzuki, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 160, (1990) 369.
- [32] Y. Kadoya, A. Sato, H. Kano, and H. Sakaki, J. Crst. Growth 111, (1991) 280.



## 2-1 序論

### 2-1-1 背景

(111) A面GaAsへのMBE成長は、A. Y. Choら[1]によって1970年初期から行われているが、(100)面上のように簡単には鏡面成長面を得にくく、その後、素子開発の対象面から外されていた。しかし、基礎研究は継続され、①Siドープ不純物が、(111) A面上でアクセプタとして振る舞うこと[2,3]、②(111) A面では、Ga原子で終端されているために、表面エネルギーが低く表面準位密度が小さいこと[4]、③(111) 面では、重い正孔質量が(100)より大きいこと[5]、④遷移確率が高く発光効率が高いこと[6]、⑤ピエゾ効果が大きく歪効果により内部電界が誘起されることなど[7]興味深い特性が見いだされてきたが、結晶品質の高いものが得られにくいということから残念ながら素子応用には至らなかった。

しかし、1987年、早川等により(111) B面において高品質のGaAs、AlGaAsエピタキシャル成長が実現され(100)面レーザより低い閾値電流密度で発振するレーザが作製され[8]、ピエゾ効果を応用した光変調器[9]や変調ドープ型FET (HEMT) [10]など(111)面の固有の特性を持たせた素子を実現されている。また、異なる面方位を有する段差基板などへのエピタキシャル成長の特異性を利用した量子構造作製に関する研究も活発化する中、にわかに、(100)面以外の結晶面に関する研究が活発化し再度注目されるようになった。

(111) A面に関する研究は、結晶成長の困難さから報告例は少ないが、我々の研究グループでは系統的に行われており[11-15]、最近では、他のグループでも(111) A面GaAsに関する研究が行われヘテロ接合等が作製報告されている[16]。しかし、未だデバイス応用に耐えうる特性のものは得られておらず基礎物性評価の領域を脱していないのが現状である。

(111) A面の研究での最大の障害は、鏡面状態の高品質結晶を成長できないことである。この欠点は、(111) A面の研究者にとって最大の難関であり

課題でもあった。もし、(111) Aに量子構造を作製できるぐらいに鏡面成長できたならば、(100)面にはない多くの魅力ある特徴を取り入れた素子を作製できるであろうし、この面に隠されている特有の現象を新たに見いだせる可能性がでてくるのである。一般的なMBE成長は、GaAs基板の表面加工層エッチング除去処理に始まり、処理基板の保存方法、基板の装着方法、成長前の脱ガス処理、サーマルクリーニング条件(温度・時間・砒素圧等)、MBE成長(基板温度、V/Ⅲ比、成長速度)と幾種ものプロセスを得て行われるのである。これらをすべて(111) A面に対し最適化されて初めて、(111) A面での鏡面成長を成し遂げれると考えられる[17]。(100)面では、ほぼ基本的なMBEプロセスは確立しており高品質の結晶薄膜が得られている。しかし、(111) A面GaAsに同じように処理を行こなっても鏡面成長は実現できない。多くの研究者が辛苦をなめてきたように、(111) A面GaAsに鏡面、高品質な結晶を成長することは非常に難しいことである。それは、通常用いている(100)面で簡単に鏡面を得られるMBE成長手法が、(111) A面には全く通用しないからである。

## 2-1-2 評価項目と方法

本研究で用いた表面評価設備は、走査型電子顕微鏡(SEM:日本電子製JEO-2000)と光学顕微鏡である。SEM観察において表面に被覆金属は蒸着せず直接試料を観察した。加速電圧は、5kV-25kV、倍率は、5000倍から20000倍以内で選択した。また、表面荒さや段差を定量する目的で探針段差計(DEKTAK-3030)を用いた。

低温フォトルミネッセンス(PL)測定での励起光は、Arイオンレーザの488nm励起線を用い光出力を10-15mW(励起光パワー密度は、約0.7Wcm<sup>-2</sup>と推定される。)で、試料に対し約45°の角度で入射した。被測定試料は、5mm×3mmに分割され、He冷凍器型クライオスタットのCuブロックフィンガーにAl片とビスで挟んだり、グリースなどでマウントした。測定温度は、Cuブロックに埋め込まれた熱電対によりモニターされ、通常11K-15K、77K-80Kの範囲に設定された。試料からの発光は前方の集光レンズ

を通し分光器のスリットに入射させ分光された光をGaAsもしくは、InGaAs光電面ホトマルで検出した。スリット幅は0.1mmから0.5mmで分解能は、0.1nmとなっている。一連の操作は全てコンピューターで制御されデータ処理及び、解析等も全て、コンピューター上で行われた。

光学的特性の試料面内分析を行うときには、カソードルミネッセンス（CL）法が有効である。SEM装置内に備え付けた凹面ミラーと光ファイバーで電子線の照射された領域からのルミネッセンス発光を集光し、それにリンクしている分光器とホトマルを用いて、CLスペクトルを観測することができる。測定温度は、室温から液体窒素温度までで、面内分解能は、約1 $\mu$ m、測定波長の分解能は、約0.1nmとなっている。

ホール測定には、5 $\times$ 5mm<sup>2</sup>の正四角形に分割された試料の四隅に、Inオーミック電極をアロイ形成したものをを用いた。In電極のオーミック性を確認し、また測定の際に導出される形状係数が0.95を切る試料のデータは、再度オーミック性を取り直して測定し直した。印加磁場は、2kG、供給電流は0.1~1mAで行っているため、磁気抵抗効果は無視できる。また、測定は、ことわりのない限り全て室温で行っている。

表面の結合状態を観測するのに有効な分析方法の一つにX線光電子分光法（XPS）がある。その原理は、超高真空中に置かれた半導体表面に特性軟X線を照射し試料内の電子を外に飛び出させて電子の運動エネルギーと強度を測定することである。それにより、物質固有の電子の結合エネルギーや、電子のエネルギー準位と量を得ることができ、表面の化学結合状態や吸着物質を同定できるのである。今回、表面のGa/As原子数比（ストイキオメトリー）を評価するために、表面化学エッチングされた後、30分以内に1 $\times$ 10<sup>-9</sup>torrのXPS真空槽に導入し、表面酸化、他元素吸着を極力避けた。また、光電子の取り出し角度を10 $^{\circ}$ 、45 $^{\circ}$ と選択することで、深さ方向の情報を得ることができるようにした。

## 2-2 As過剰面と成長表面

### 2-2-1 (111) A面GaAs表面処理と欠陥

本項では、(111) A成長面に現れる欠陥と表面処理との関係について述べ

る。荒れた(111)A成長面には、2種類の構造が観察される。1つは、図2-1(a)3つの三角形が集まり星のような形をしたもの(3重四面体欠陥)と、もう1つは、図2-1(b)正三角形のピラミッド状のもの(単一四面体構造ファセット)である。前者は、非発光型の欠陥であり、電気的特性も劣悪であり、高密度に発生した場合、もはや単結晶膜形成は不可能になる(微結晶GaAs膜を形成する)。この欠陥は積層欠陥といわれ(111)面成長に於いて他の材料でも確認されている。それに対し後者は、成長膜の電気的光学的特性や結晶性に余り影響を及ぼさない。図2-2(a)、(b)にファセットの平面写真と断面SEM写真、及び模式図、それに図2-2(c)に単一四面体ファセットの立体図を示す。側面1, 2と基板とのなす角度が断面写真(a)より $\theta_1 = 11^\circ$ 、 $\theta_2 = 15^\circ$ となり、四面体構造の幾何学的計算(2-1)式を満足することにより側面は全て(221)A面に等価な面と推定される。

$$\theta_1 = \tan^{-1}\left(\frac{\tan\theta_2}{2}\right) \quad (2-1)$$

欠陥と言うよりは側壁に一定の結晶面((221)A面)をもつファセットのようなものと考えられる。しかし、このファセットも、成長表面を凸凹にし急峻なヘテロ界面や量子構造作製の妨げとなる。この2種類の構造は、大きく異なる性質を持つが、その発生原因については、わからないところが多い。基板のオフ角を大きくすれば2つの表面構造は消滅し、鏡面が得られることは既に報告されている[11, 12]。しかし、僅かなオフ角度で表面状態が大きく変化する可能性も否定できないため、(111)A面の基本的な性質を失わず、研究開発の裾野を広げるためにも(111)A面just上への鏡面GaAsの成長条件を得ることは必要不可欠と考えた。

電子・光デバイスなどに用いられている(100)面は、表面第1原子層に2本のボンドでお互いに結合したAsとGa原子の双方が露出しているのに対し、(111)A面表面は、第2層のAsと3本のボンドで結合したGa原子で覆われている。そのため化学反応、特に化学腐食法(湿式エッチング)では、他の面方位、例えば(100)、(111)B、(110)とは異なる特徴を示す。その理由は、以下のようなエッチング機構に由来している。①酸化剤で酸化された表面原子のうち酸化ガリウムは、酸系エッチャントで、酸化砒素はアルカリ系

エッチャントでエッチングされる。②Gaは、砒素より電子エネルギーが低く化学的に活性でないため反応しにくく、その結果、(111)A面は、全ての面方位のなかで単位時間当たりのエッチング量(エッチング速度)が一番小さい。このため、結晶面方位の確認や、欠陥評価法で表面に表れるエッチピット面は決まって(111)A面であることが多い。結晶成長用基板表面に要求されるのは、ダメージレス、不純物フリーかつ滑らかな表面状態である。(100)面では、結晶成長することで基板表面に存在したマイクロラフネスは解消する性質を持つため、表面凹凸よりも表面酸化膜(特に蒸発温度の高いGa酸化膜)、表面不純物を除去することの方がより重要視された。速いエッチング速度をもち、表面凹凸を大きくする硫酸系( $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ )エッチング液が一番ポピュラーに持ちいられたのは、この理由のためだけである。

(100)面では、通常成長前の基板表面処理と成長表面欠陥に関する研究が1980年代に盛んに行われ酸処理状態による表面欠陥種、密度等詳細なるデータが報告されている[18,19]。しかし、表面ストイキオメトリはあまり厳密に論議されたことがなかった。最近、硫酸エッチングにかわり弗酸(HF)を用いることで、表面がAs層で覆われ、不純物の吸着やより低い温度でのクリーニングを可能にする点でよく[20]、同じ理由で、硫黄処理等の研究も盛んに行われている[21]。また、アルカリエッチングでは、表面が滑らかになるという理由で $NH_4OH$ エッチャントが用いられていたが、あまり一般的に用いられていない。そして、既に報告されている(111)A面への成長に関する論文では、ほとんどが(100)面で用いられる硫酸系で基板処理している。我々も当初硫酸系を用いていたが鏡面成長の再現性に乏しいことやエッチピットの出現など問題も多く、(111)A面GaAs基板の表面加工層エッチング除去処理について最適化実験を行うに必要性が生じた。そこで、表2-1に示すプロセスフローに従い、(111)A面に対して6種類の表面処理を実行した。

(111)A面に対する基板処理法としてアルカリ系エッチング液(アンモニア系 $NH_4OH:H_2O_2:H_2O=2:1:96$ (A、B)  $2:1:10$ (C))と酸系エッチング液(硫酸系 $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O=1:1:5$ (D),  $5:1:15$ (E))を選択した。アルカリ溶液としてアンモニア水を選んだ理由は、 $NH_3$ ガスの水溶液で表面に不純物残留の危険性が一番少ないことによる。この組成でのpHは9程度であるが、pHがGaAs

表面の原子レベルでの粗さに影響を与えるという報告もあることから、より大きな pH (約 11 - 13) でのエッチャントでも表面処理を行った (C)。pH はリトマス紙により検定した。また、硫酸系エッチングは、従来の方法の典型として行った。硫酸エッチング 5 : 1 : 1 組成のものは、非常に粘性が高いため、エッチング停止時に行う超純水での洗浄リンスに時間が掛かると予想される。このとき、基板表面では、リンス液 (水) と基板表面に付着している高濃度エッチング液との混合が不均一に起き、GaAs 表面は、その薄められたエッチャントに数秒曝らされることになる。しかし、水で薄められた硫酸エッチングの (111) A 面 GaAs に対するエッチング特性は、5 : 1 : 1 と大きく異なる可能性もあるために面状態の不均一さを与える要因の 1 つとして確認する必要があるため 5 : 1 : 1.5 組成の硫酸エッチャント (D) を用いた。

さらに、エッチング後に基板表面に影響を与える作業として、GaAs 基板をモリブデン (Mo) ホルダーにインジウム (In) ソルダ (融点 153°C) で接着することが挙げられる。そのとき基板は、約 200°C 以上に加熱されるため、基板表面の酸化は促進される。これを疑似的に再現したのが表 2-1 B フローである。また、比較のために表面処理無し (111) A 面 (F) と (111) A1° [001] オフ基板 (G) と (100) 基板 (H) も同時に成長した。そして、8 種類すべての基板を、1 つの Mo ホルダーに In ソルダを用いずにマウントし MBE 成長した。まず、Mo ホルダーを MBE 導入室に挿入し  $1 \times 10^{-7}$  torr の真空度で 120°C で加熱し、水分等のガス出しを 8 時間以上行った。次に、 $1 \times 10^{-10}$  torr の超高真空に保たれた準備室で 350°C 1 時間のガス出しを行った。成長槽の真空度は  $1 \times 10^{-10}$  torr 以下で、As フラックスを照射しての熱クリーニングは 620°C、5 分間行った。成長条件は、600°C、ビームフラックス比 (As / Ga) は 6、成長速度は、 $1 \mu\text{m}/\text{h}$  とした。

A 処理を施した (111) A 面の表面構造を RHEED で観察した結果を図 2-3 に示す。基板導入時は、表面酸化膜の影響でハローもしくは、 $1 \times 1$  のバルクパターンが観測されたが、基板温度 600°C 前後での表面酸化膜の離脱とともに  $2 \times 2$  の表面再配列構造に変化した。この時、スポットではなくストリークなパターンであることから表面は、非常にスムーズであろうと推察される。GaAs 成長直後、より半値幅の狭いストリークな  $2 \times 2$  パターンに変化したこ

と、そして、この状態は、成長終了後まで維持されたことから、良好な結晶成長が実現できたことが理解される。

GaAsを $1\mu\text{m}$ 成長した後の表面を電子走査顕微鏡 (SEM) で観察した結果を図2-4に示す。図2-4 (A) から明らかなようにAプロセスのみ (100) 面 (H) に匹敵する鏡面が得られた。同じエッチャントを用いてはいるがオープン $125^\circ\text{C}$ で30分間、GaAs表面酸化を促進させたもの (B)、pHの高い $\text{NH}_4\text{OH}$ エッチング (C) などは、ピラミッドのような四面体構造のファセットが表面に観測された。一方、硫酸系で処理されたものは、3重四面体と単一四面体構造が多数観測された。アンモニアエッチャントで処理されたGaAs成長表面には、まったく、3重四面体欠陥が存在しないことから、成長表面に出現する3重四面体欠陥と単一四面体ファセットの生成起源は明らかに異なることがわかった。また、成長前の基板処理が重要な要因であることが判明した。後に明らかになったが結晶品質に大きく影響を与える3重四面体欠陥は、他の酸 (例えば、弗酸 (HF)、磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) などのエッチャント) で処理された成長基板表面にも多く観測された。

一方、単一四面体ファセットはアンモニア処理された基板からも観測されていることから、エッチングにより形成されるマイクロステップ (原子ステップ) と関係があると推察される。その根拠は、元からマイクロステップの存在する微傾斜基板G ( $(111)$  A面 $1^\circ$  オフ $[100]$ ) では、成長中にマイクロステップが集結し巨大化 (マクロ化) するバンチング現象が起こり、 $1\mu\text{m}$ サイズの巨大なステップが観測されたからである。そこで、成長前の $(111)$  A面基板表面にマイクロステップ (原子ステップ) を形成するエッチング液の特性について考察した。図2-5は、各エッチング液の各面方位に対するエッチング速度を $(111)$  A面で規格化したものである。 $(111)$  A面に対するエッチング速度は表2-1に記載した。) 全てのエッチャントが $(111)$  A面を第1エッチング停止面 (エッチング速度の一番遅い面方位) としている。しかし、今回エッチングする基板面方位が $(111)$  A面であるため、重要なのは第2エッチング停止面となる。アンモニア $2:1:96$ 組成のものは、エッチング速度も $77\text{nm}/\text{min}$ と非常に遅く、第2エッチング停止面は、 $(100)$ 面、 $(110)$ 面、 $(111)$  B面であり $(111)$  A面とのエッチング速度の比率も3.7と大きい。こ

のような、エッチング液でエッチされると、一定の決まった面方位をもつマイクロステップが基板表面に形成されることはなく、元から存在している表面凹凸は逆にエッチングされ最終的に(111) A面のフラットな面が形成されると推察される。しかし、このようなフラットな面が得られたとしても、Bフローのように表面酸化膜を強制的に形成するプロセスでは、熱クリーニング時での酸化膜離脱による表面荒れが表面原子ステップを形成する。一方、pHの高いアンモニア2:1:10組成では、第2エッチング停止面は(100)面で、かつエッチング速度も約7倍強にまで速くなっていることから、処理表面に(100)面の多数のマイクロステップが選択的に形成されると推察される。以上の様な、成長初期段階に存在するマイクロステップは、熱クリーニング過程において成長核となるまでに巨大化し、成長開始とともに四面体構造に成長していくと考えられる。(詳細は2-2-3で述べる。)

硫酸系は、5:1:1組成は等方性エッチングでかつエッチング速度が速いために表面には、多くのマイクロステップが形成される。そして、水で薄められた5:1:15組成では、(111) A面に対するエッチング速度は遅くなるが他面方位に対するエッチング速度は逆に速くなるため、このようなエッチャントにさらされた(111) A表面に成長したGaAs表面(E)は、5:1:1組成の時より凹凸が大きくなる。従来の硫酸エッチャントで成長表面のモロロジーに不均一が多く発生したのは、このようなエッチャントの性質が激変するというプロセス上の問題に起因していたと考えられる。

マイクロステップとエッチャントとの関係に関しては、(100)面でAspnes等[22]により既に考察されており、(100)面に対してアルカリ液では処理表面は安定であるのに対し、酸では表面が荒れると述べている。また、この現象の要因は、Ga-O(酸素)結合のイオン配位でかつ、pHに大きく依存すると報告されていることから、Ga原子で覆われた(111) A面では、低いpH(酸)での処理がマイクロステップの形成を促進することにつながると予想される。NH<sub>4</sub>OHエッチャント2:1:96と硫酸エッチング5:1:1での処理の他に、GaAsをエッチングしない濃硫酸で処理した(111) A面GaAs上へGaAs成長を試み、表面SEM観察により単一四面体ファセットの形成状態を図2-6に示し、比較検討した。熱クリーニングは680°Cで成長温度は、600°C、V/



Ⅲ比は6で行った。後述するが処理後形成される原子ステップを強調するために理想的な成長条件より熱クリーニング温度を高くし単一ファセットの形成しやすい条件で行った。(成長速度、厚さは、 $1\ \mu\text{m}/\text{h}$ ,  $1\ \mu\text{m}$ )単一四面体ファセットの大きさは、成長厚と等しい $1\ \mu\text{m}$ 程度である。 $\text{NH}_4\text{OH}$ エッチャントでエッチ処理した基板では、 $10\ \mu\text{m}^2$ 内に約2個確認されるのに対し硫酸エッチャントでエッチ処理した基板ではほぼ全面に70~100個のファセットが確認された。濃硫酸だけで処理した基板では、約35~40個のファセットが確認され硫酸エッチ程ではないが $\text{NH}_4\text{OH}$ の20倍弱にまでファセット密度が増大した。(111)A面GaAsでの四面体ファセット形成には、エッチングでの基板表面除去による原子ステップ生成のみならず、pHの異なる溶液中での表面安定性の違いが処理表面に大きく寄与することが明確になり、(100)面でのpHと表面マイクロステップの形成の関係と定性的に一致した。当然ながら硫酸以外の酸でも同じ現象が確認されたことをつけ加えたい。

最近、エッチングによるマイクロステップの形成を避けるために(100)面などでは表面処理無しでMBE成長できるGaAs基板がメーカより入手可能となってきた。(111)A面でもエッチング無しで行いたいメーカからは不定形で供給されかつ、段差加工などの工程が入るために、基板を加工することは避けられない。試しに基板洗浄と表面処理を行わずに同様に成長を行ったが図2-4(F)のようにラフな成長面となり鏡面を得ることはなかった。これは、基板加工工程を通すとき、表面が汚染されたこと、保存時の表面酸化とか不純物の吸着とかが考えられ、複雑な実験とかデバイス応用まで考慮すると基板表面洗浄工程は(111)A面では省略できないのが現状である。

## 2-2-2 表面ストイキオメトリと欠陥生成

表面の化学結合状態を評価するのに適している角度分解X線光電子分光法(XPS)で処理Aと処理Dを施した(111)A面表面を観測した。深さ方向の情報を得る目的で光電子の取り出し角度を $10^\circ$ (1原子層)、 $45^\circ$ (数原子層)と $2^\circ$ 角度で測定した。そのXPSスペクトルを図2-7に示す。上がGa2p、下がAs2pを表し、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 系エッチャント(実線)と硫酸系エッチャント

(破線)で比較した。(As 2pピークは、酸化物を含んでいるためにダブルピークとなっているが基本的にスペクトルの積分強度は原子の存在数を表す。) 取り出し角度によりAs 2pのスペクトルは、変化がみられない。しかし、Ga 2pスペクトルでは、角度45°でのスペクトル強度比は、As 2pと同じだが、角度10°では、硫酸系によって処理した表面からのピーク強度が減少している。つまり、Ga原子の減少(逆をいうとAs過剰)が観測されたのである。Ga 2p, As 2pのそれぞれのイオン化断面積と光電子脱出深さから計算して、原子数比(As/Ga)は、アンモニア系で処理された表面で1.07に対して、硫酸系では1.57となった。軽くスパッタエッチングされたGaAs表面での原子数比(As/Ga)が1.05であることからあきらかに、硫酸エッチャントで処理された(111)A面表面では、1原子層レベルでAs過剰になっている。これは、硫酸エッチングでのGa原子(酸化物)の除去に起因し、酸のGaAsに対するエッチング機構に関係している。このことは、表2-1に示した表面プロセス中での、(111)A面と(100)面の基板表面状態をXPSで観察することでより明らかになる。図2-8、図2-9、図2-10に表2-2に示した各プロセスでの、(111)A面、(100)面上のGa/As原子比、酸化膜厚さ、吸着炭素量を示す。

図2-8より(100)面のAs/Ga原子数比は、初期状態を除き、全てのプロセスを通してほぼ0.9-1.1でストイキオメトリが維持されることが理解される。しかし、(111)A面のAs/Ga原子数比は、酸処理後1.6とAs過剰となるが、その後のアンモニアエッチャントでのエッチ処理でほぼ1となり表面ストイキオメトリが維持された。しかし、硫酸エッチャント処理では、前述したように(111)A面は1.57とAs過剰となった。この違いは基板表面の極性に反映したエッチング機構の違いにより起ったと考えられ[23]、硫酸エッチング処理で(111)A面と(100)面の成長表面の違いを際立たせている原因であろうと考えられる。図2-9より、酸化膜厚は、(100)面、(111)A面とも10Å未満である。しかし、特徴的なことには、(100)面では、有機洗浄や酸処理で大きな厚さ変化はみられないのに対し、(111)A面では、酸処理の時点でAs酸化膜がGa酸化膜より厚くなった。As/Ga原子数比もAs過剰になっていることから、Ga酸化膜が酸で選択的に除去され

たことによるものと考えられる。酸処理後、アンモニアエッチングを行うことで、過剰なAs酸化膜が選択的に除去され、Ga酸化膜と同じ、もしくは薄くなった。一方、硫酸エッチング処理した(111)A面では、Ga酸化膜とAs酸化膜は、ほぼ同じ厚さであるが、表面原子比はAs過剰であることから判断して、処理表面には、As単体の存在が示唆される。その他の特徴的なこととして、①(100)面では、(111)A面より酸化膜が厚いこと、②(100)面での酸化膜は、Ga酸化膜がAs酸化膜より厚いこと、③表面原子比も僅かにGa過剰であることから、(100)面では、Ga酸化膜の多い厚い表面酸化膜で覆われていると判断できる。

図2-10より、表面炭素(有機物)膜の存在が処理方法で変化することがわかる。特に注意したいのは、段差基板作製で用いたレジストをアセトン等の有機溶媒で表面洗浄しても表面1-2原子層は、多量の炭素(有機物)で覆われていることである。しかし、濃硫酸で処理することで、表面炭素(有機物)は、初期状態まで減少し、レジスト剥離に非常に有効であることがわかる。その後のプロセスでは、アンモニア処理直後の(111)A面での炭素の存在が多い以外は、(111)A面と(100)面での大きな変化は見られない。また、アンモニアエッチング処理直後と30分間の静水放置後の差は、さほど大きくはないが、30分間の静水放置でAs酸化膜の減少とGa酸化膜の増大、それを受けてAs/Ga原子数比が1.23が1.07まで減少した。

以上より、硫酸エッチング処理された(111)A面表面には、過剰にAs原子(As酸化物+単体As)が存在し、これが3重四面体欠陥の原因となっていると考えられる。

では、表面組成の砷素過剰状態が3重四面体欠陥の生成原因となることは、たとえアンモニア系でエッチングした基板(表面組成比=1)でもMBE成長槽への導入後、基板加熱、成長に至るプロセス中で表面に砷素吸着することで、同じ欠陥を生成する可能性の高いことが予想される。

As<sub>4</sub>の蒸発温度は、約160℃で、それ以下の温度であれば吸着過程が支配的となる。通常As<sub>4</sub>の残留圧力は10<sup>-7</sup>torr以上であるため、数秒間で基板表面はAsでおおわれる計算となる。要するに酸で処理された(111)A面GaAs表面と同じ状態が実現されるわけである。As残留圧力が10<sup>-8</sup>torrの時と10

$10^{-7}$  torr台の時との成長表面モロロジーを図2-11に、図2-12には、PLスペクトルを示す。残留砒素圧  $3 \times 10^{-8}$  Torrでは、表面に3重四面体欠陥は存在せず、良好なp型のPLスペクトルを示す。しかし、欠陥が存在する  $2 \times 10^{-7}$  Torrでの試料からは、810 nm付近にn型特有のPLピークが観測された。この結果より、欠陥部分若しくは、その周辺で(111) A面とは異なる面が露出し、n型GaAsが成長したと推察される。

(111) A面へのMBE成長には、(100)面で用いるよりはるかに高いAsフラックス強度 ( $4 \times 10^{-5}$  torr)を必要とする。しかし、GaAs表面から単体Asが蒸発する基板温度である300°C以上になるまでの時間、GaAs表面にAsが吸着しないように残留As圧を  $10^{-8}$  torr台に維持する必要がある。このためには、Asセルにゲートバルブをつけるとか、基板温度300°Cを保ちながら成長室に搬送する等の工夫を施す必要がある。こうして、(111) A面基板表面をアンモニア系エッチャントで処理し、成長前のMBE装置内の残留As<sub>2</sub>圧を十分に下げ、加熱された基板を導入し、直ちに基板温度を300°C以上に昇温することで、3重四面体欠陥を激減させることに成功したのである。

### 2-2-3 表面マイクロラフネスと熱クリーニング

(111) A面成長面で凹凸の原因となるのに3重四面体欠陥の他に単一四面体ファセットがある。単一四面体ファセットを拡大してみると図2-13のように四面体斜面は平らではなく[011]方向に垂直にステップテラスが走っており、ピラミッドのように石を積み上げた形をしている。これに似た状態が、[100]方向への微斜面基板上に観測される(図2-4G)。まるで魚の鱗のように(011)方向に向かってステップが延び、三角形や菱型の(111) A面テラスが存在する。本項では、基板表面の原子層レベルのステップやキック(原子のくびれ)の存在が、このような巨大ステップ形成に結びつくのだと考え、(111) A面でのマイクロステップの生成原因について考察する。

2-2-1では、表面処理の違いが四面体ファセットの形成に大きく寄与することを述べた。ここでは、熱クリーニングによる基板表面でのマイクロステップの形成に着目し以下のような実験を行い考察する。

通常、完全にフラットな(111) A面は基板最上層がGa原子で第2層のAsと3本のボンドで結合しているために、高温で熱処理しても他の面よりAs抜けしにくく表面荒れは起こりにくいと予想される。そこで、NH<sub>4</sub>OHエッチャント(2:1:96)と硫酸エッチャント(5:1:1)で処理された(111) A面基板をそれぞれ850℃、15分間、Asフラックを照射せずに熱処理した。硫酸処理基板表面には図2-14(a)で見られるようなAs抜けによるピットが多数観察された。ピットを拡大すると(110)面を側壁に持ち、(100)方向に延びた正三角形になっていることがわかった。これは、(111) A面や(110)面よりも(100)面でAs抜けしやすいことに起因する。一方、同時に熱処理したにも関わらず、NH<sub>4</sub>OHエッチャント(2:1:96)で処理された方は、図2-14(b)で明らかのように、ピットがまったく見られない。また、同様な実験を(100)面で行うと、表面処理の違いは観測されず、四角いAs抜けピットが全面に多数観測された。以上の結果、(111) A面は(100)面よりもAs抜けの起こりにくい面であること、(111) A面においてアルカリ(NH<sub>4</sub>OH pH = 9前後)で処理した表面には、As抜けを起こすきっかけとなる原子ステップ密度は非常に低いことが明らかになった。よって、表面処理で形成されたマイクロな原子ステップも熱クリーニング等の熱処理過程をくぐることでマクロな巨大ステップに変化し成長に影響を及ぼすものと考えられる。

他に表面を荒らすプロセスについて述べる。通常(100)面でのMBE成長プロセスでは、基板はAs過剰圧下に置かれ、580℃の表面酸化膜蒸発温度より高い温度で表面酸化膜除去を行う。これを熱(サーマル)クリーニングと呼ぶ。(100)面でも高い温度での熱クリーニングは、熱ファセットの生成が起きるとされ問題となっているが、(111) A面での成長でも重要なパラメータの一つである。

図2-15に(a)硫酸系5:1:1(Dフロー)と(b)アンモニア系2:1:96(Aフロー)で処理された(111) A面にSiドープGaAsを0.5μm成長した表面モロロジーの熱クリーニングの温度依存性を示す。成長温度より20℃高い620℃で熱クリーニングを5分行った硫酸系試料では3重四面体欠陥が多数観察されるのに対しアンモニア系試料は鏡面成長していた。660℃、700℃と温度が高くなるにつれて硫酸系の試料で3重四面体欠陥密度は激減した。しかし、

単一四面体ファセットは依然多数残存している。これは、酸系処理された表面に酸化Asが多く存在しても、温度が高ければ表面の過剰Asや酸化Asは蒸発し、ついでGa酸化物も蒸発し、表面ストイキオメトリは維持されたため、3重四面体欠陥は激減したと考えられる。逆に、酸化膜、Asの脱離等で表面凹凸は増大し、単一四面体ファセットが多く生じる原因となった。一方、アンモニア系処理試料には、3重四面体構造こそ存在しないが、温度の増大に伴い単一四面体構造が観測された。アンモニア系でエッチングされ表面のマイクロステップの少ない基板でも、サーマルクリーニング温度を高くしたりすると熱による表面欠陥（サーマルファセット、As抜け等）の形成のため四面体ファセットが増大すると考えられる。図2-16にホール測定によるキャリア密度と移動度を示す。また、(111)A $1^\circ$ オフ[100]と(100)面でのホール測定結果も追記した。(111)A面justでは、処理温度の上昇に伴い四面体ファセットが生成し、ホール濃度の減少が観測された。これは、 $1^\circ$ オフ微傾斜基板でもキャリアの補償が生じている事から判断して、四面体ファセットの微傾斜面で起きているキャリアの補償効果が影響していると考えられる。硫酸系処理基板では、熱クリーニング温度の上昇と共に、表面の欠陥密度の減少を反映して伝導型はn型からp型に変化した。just同様、高密度の四面体ファセットの影響を受け補償効果が残存し、移動度の高い良好な結晶膜には至らなかった。

次に成長表面の熱クリーニングの時間依存性を図2-17に示す。熱クリーニング温度は、700℃に設定した。アンモニア系でクリーニング時間5分では、成長表面には大きな四面体構造が存在するが数は少ない。しかし、硫酸系では、四面体構造の形成途中の状態が数多く見受けられるが基本的に大きさはアンモニア系と同じである。一方、15分間クリーニングを行ったものは、図2-17(b)に示すように表面処理の違いは見受けられず成長表面全体にサブ $\mu\text{m}$ の大きさの四面体構造が多数観察された。長時間のクリーニングのためにAs抜けがおりマイクロラフネスの増大やGa液滴の発生、不純物の吸着等が生じたものと考えられる。

以上をまとめると、良好な成長膜を得るためには、アンモニアエッチャントで表面処理し、導入時のAs圧と温度を最適化し熱クリーニングを十分なAs圧の元で必要最低限の温度と時間で行うこと、そして、最適な成長条件が必要不可欠

であることが明言できる。

#### 2-2-4 (111) A面成長SiドープGaAsの光学電气的特性

本項では、エッチャント表面処理実験で成長した結晶膜の電气的光学的性質について述べる。前述したGaAs膜には、 $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ものSi不純物を添加している。図2-18に各試料のキャリア濃度と移動度を示す。本成長条件で(111) A面GaAs上に鏡面成長したAタイプなどの様な試料は通常p型伝導を示す。しかし、微傾斜表面では他の面方位が関係してくるので、成長膜はn型伝導を示すようになる。これは、Siが両性不純物という性質を持ち、(111) A面でのみAsサイトに、他の面方位ではGaサイトに取り込まれることに起因している。単一四面体構造が成長表面に存在すると完全な意味で(111) A面ではなく、ミクロにみて微傾斜基板と等価になる。このために、試料B, Cではp型領域とn型領域の混在のためにおこる不純物補償のために正孔濃度は低下し、移動度も低い。図2-19に示すように、PLスペクトルもA試料からは、p型特有の835nmの強いPL発光が観測されたが、B, C試料からは、D-Aペア発光によるPLピークのみ観測され強度も1/5と弱い。これらは、ホール測定の結果と一致している。

一方、硫酸エッチングで処理された基板上の成長膜は、3重四面体が多く存在するために、結晶品質そのものが劣化していると考えられ、伝導型は、もはやp型からn型に遷移し移動度も低い値となっている。結晶の品質や伝導型を顕著に反映するフォトルミネッセンス特性において、3重四面体構造の多数観測される硫酸系エッチャント処理試料DでのPL強度は鏡面のA試料の1/20と弱く(図2-20)。ピーク波長は、高濃度ドープD-Aペア発光であり不純物補償が起きている点で電气的特性と整合している。

電气的特性は、欠陥等が僅かに存在しても影響を受けることは少ないが、光学的な評価を行うと欠陥は非発光再結合領域として観測される。欠陥と発光特性とを対応させるためにSEM像と室温カソードルミネッセンス(CL)像を比較対照することが有効である。観測試料には、NH<sub>4</sub>OHエッチャントで処理されたGaAs基板と硫酸エッチャントで処理し高温熱クリーニングで3重四面体欠陥の

少なくなった試料（図 2 - 1 5）を用いた。欠陥がないもの、欠陥の存在する試料の表面 SEM 像と全波長 CL イメージを図 2 - 2 1 に示す。黒い部分は、非発光領域であり、これは非発光再結合中心となる欠陥を表す。欠陥のない試料の表面に存在する微小粒子は焦点合わせ用で、CL 像では、その粒子の影以外にも数個暗い点状の非発光領域が観測された以外は、良好な発光特性を示した。一方、数個の 3 重四面体欠陥と多数の四面体ファセットが存在する試料でも、強い発光特性が得られた。そして、SEM で観察される欠陥（矢印）と CL 像での非発光領域が一致していることと、SEM 観測可能な欠陥部分以外にも非発光領域が存在していること、四面体ファセットは、非発光中心とはならないことがわかった。

以上より鏡面成長できても成長表面に現れない欠陥等が多く存在していることから、表面に現れない欠陥の存在が明らかになった。よって、デバイス応用に向けて（1 1 1）A 面でのエピタキシャル成長条件を最適化するにおいて、単に鏡面成長条件だけでなく光学的品質も高い結晶膜を成長できる成長条件の追究が求められる。

## 2 - 3 鏡面成長条件

### 2 - 3 - 1 成長条件と表面モホロジー

（1 1 1）A 面での成長表面は表面処理のみならず成長条件にも大きく依存する。その理由の 1 つに（1 1 1）A 面の As の付着係数（吸着確率）の低くさ [2 4] が上げられる。そのため、V / III 比（ $\gamma$ ）で（1 0 0）面のより数倍大きく設定する必要がある。当然ながら基板温度は、As の付着確率、Ga の拡散距離等に大きく影響を与えるために、表面モホロジーが大きく変化する。

図 2 - 2 2 に（1 1 1）A 面 just 表面状態の成長条件依存性を示す。NH<sub>4</sub>OH 処理を行い、サーマルクリーニング温度を低めにし、成長速度を 1  $\mu$ m/h と一定にして、V / III 比と基板温度を変化させた。まず、基板温度を 6 2 0 °C に固定して、V / III 比を  $\gamma = 2, 5, 7, 9$  のときの基板表面を示す。（1 1 1）A 面成長表面には、四面体ファセットが多数観測されたが、ファセットの大きさと側壁の様子の異なることがわかる。V / III 比が低いとき、As の吸着しにくさを反映して Ga の析出が生じ、それが成長核となり Ga 拡散長の増大も伴って、



成長表面が四面体ファセットで覆われる事になったと考えられる。 $\gamma = 5$ 以上では、四面体ファセットの側壁の(111) A面(基板面)に対する傾斜角度が緩やかになることファセット数の減少が観測された。V/Ⅲ比を $\gamma = 7$ とし、基板温度を540, 580, 620, 680℃と変化させると、低温では、As圧過剰状態となり三重四面体欠陥が多数存在するが、620℃付近で鏡面状態が得られ、基板温度の上昇に従い、四面体ファセットが形成されその大きさも増大したことから、580℃以上620℃以下が最適温度と判断した。成長温度の増大とともに四面体ファセットが現れるのは、Ga原子の拡散長が基板温度の上昇と共に増大したことに起因している。

この様に基板の表面処理法、MBE装置内の残留砒素圧、サーマルクリーニング温度時間そして成長条件を最適化してはじめて鏡面の高品質のGaAs膜が得られることがわかった。表2-2に鏡面GaAsを(111) A面GaAs基板上に成長するための条件を列記した。

表2-2 最適化された(111) A面GaAs成長条件

項目	条件
表面処理	NH <sub>4</sub> OH:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O=2:1:96 表面約100~200nmエッチング除去
Inソルダー	使用せず
脱ガス処理	10 <sup>-11</sup> torrで200℃ 1hr.
MBE装置導入時のAs <sub>4</sub> 圧力	10 <sup>-8</sup> torr未満 かつ5min以内に基板温度300℃以上にすること
熱処理温度	620℃以下 5min以下
成長条件	580-620℃ V/Ⅲ比 6-7 成長速度 1μm/h

### 2-3-2 Gaビーム照射効果(表面ストイキオメトリの制御)

欠陥の断面構造を観察するために8μmのGaAsを成長し、3重四面体欠陥が存在する基板をSEM観察した。図2-23(a)の表面写真より3重四面体欠陥は、種々の大きさを持ち{110}方向に辺を持つ正三角形を示す。1辺の長さは約10μmで成長厚の1.26倍程度ある。また、ステンエッチ後表面観察

すると、フラット成長していたと思われる領域にも三角形の溝（図2-23（b））が浮かび上がってくる。いわゆる、積層欠陥（stacking faults）の一種で、（100）面では、基板／成長界面に存在するAs酸化物[19]が原因とされている。

図2-24に表面に存在する3重四面体欠陥の断面SEM像（a）、そして欠陥生成の概念図（b）を示した。SEM断面写真より欠陥は基板成長界面を起点に成長方向に滑り面 $70^\circ$ で、（111）面に囲まれた四面体構造を有していることがわかる。三角錐の底面の1辺の長さは、高さ（膜厚）との幾何学的関係で理解される。また、（100）面でもAs過剰状態が同様な欠陥を導くという報告がある[25]。低温でAs過剰状態で成長したGaAsを熱処理することで発生した欠陥は、（111）面に囲まれたピラミッド型で成長界面から生成している積層欠陥であり、その起源は、As過剰な基板表面で起き、Ga原子格子点を占有したアンチサイトAsであるという報告がなされている。（111）A面は、Ga空孔を形成することで表面エネルギーが下がるため、比較的表面には、Ga空孔点が多く存在すると考えられる。そのため、過剰As状態に置かれたときは、Ga空孔点をAsが占有する確率は極めて高くアンチサイトAsの生成は、非常に起こりうることを考えられる。こうして、アンチサイトAsを起源に積層欠陥が生成し（111）A面の結晶成長の特異性も加わり巨大な欠陥生成に至ったと考えられる。欠陥の三角形内部に見られる異常成長は、欠陥境界部の結晶不連続性と表面のGa拡散長の異方性を反映して、境界部でのGa原子の異常分布が起き成長速度が速くなったために起きたと考えられる。

3重四面体欠陥は、成長中断（ $\delta$ ドーピング法）によっても起こる。3重四面体欠陥の生成原因がGa空孔によるアンチサイトAsであるとする、GaAsの表面にGaを供給することで空孔の存在密度を減らしアンチサイトAs欠陥の生成を抑制できることが期待される。 $\delta$ ドーピング法とは、Gaフラックスの供給を止め（成長中断）、不純物のみ供給し、スパイク状のドーピングプロファイルを実現する手法である。詳細は6章で述べるが、（111）A面でこの手法を段差基板に取り入れた興味深い現象も幾つか報告されている[26,27]。（100）面などでは、成長中断中は、Ga原子供給のみ中断し、Asフラックスは表面As抜け抑制のため断続的に供給される。同様な方法を（111）A面に対し行くと、基板

表面は、As過剰な面になり、成長後、表面には3重四面体欠陥が多数観察される。(111)A面表面のGa原子は、表面エネルギーを低下させる効果から、離脱し、2×2の再配列構造を持つ[28]。(111)A面表面での、2×2の代表的な表面再配列構造として、Ga空孔(Ga vacancy)モデルとAs3重体モデル(As triangle or trimer)の2種存在する(詳細は、3章に記述した)。彼らの計算によるとAs<sub>4</sub>過剰状態での表面エネルギーは、Ga空孔構造がAs3重体構造より、0.3eV大きいにすぎない。この構造は、結晶成長に大きく影響を及ぼすと考えられ、成長中の表面ストイキオメトリや置かれた環境に大きく依存すると考えられる。そこで、表面にAsを照射したりGaを照射したりして表面ストイキオメトリを変化させて成長表面やRHEEDを観測した。成長中断シーケンスを図2-25に、図2-26にGaフラックスビームの照射時間と成長表面SEM写真を示す。成長中断直前の10秒及び中断50秒間 $1 \times 10^{-5}$  torrのAs<sub>4</sub>フラックスのみ照射することで、図2-26(a)では多数の四面体ファセットと3重四面体欠陥が出現した。しかし、成長中断直前(中断中はAsセルはoff)にAsフラックス10秒間照射後Gaフラックスのみ1秒間照射したことで、3重四面体欠陥は消滅し(図2-26(b))、単一四面体ファセットのみ観察された。このことから、Gaフラックスのみ照射することが3重四面体欠陥の生成を妨げるのに非常に効果のあることがわかった。図2-26(c)に示すように2秒照射では、四面体ファセットも消滅して鏡面成長となった。4秒では、一回り小さな四面体ファセットが多数観測された(図2-26(d))。GaAsの成長速度は、1原子層/秒なので約2原子層分のGaが供給された(111)A面表面では、3重四面体欠陥の生成を防ぎ、単一四面体ファセットをも消滅させ鏡面成長が起きたことになる。これは、以下のように考察される。Asを断続的に供給したGaAs表面では、絶えずAsの吸着脱離が起きていると考えられる。再蒸発するときに、Asと結合した表面Ga原子も同時に脱離されるためにGa空孔が生成される。このGa空孔にはAsが入り、アンチサイトAs欠陥を形成する可能性を持つ。Ga照射によりGa空孔を埋め合わせ、表面ストイキオメトリを保ちつつ、Gaのマイグレーションにより表面に存在するマイクロラフネスは消滅し、鏡面成長に至ったと考えられる。理想的には、1原子分のGa供給で十分であるはずだが成長中の(111)A面justはAs過剰面になってい

ること、高いAs圧での成長であるため残留Asが多いことなどから、2原子層分のGa原子の供給により初めて成長表面がGa過剰面になったのであろう。そして、Gaの拡散距離の増大と表面マイクロラフネスの消滅をもたらし、鏡面成長が起きたと考えられる。

さらに、表面構造の変化を観測する目的で、Ga照射中のRHEED  $2 \times 2$  パターンの1/2次パターン（ハーフスポット）と1次パターン（メインスポット）の強度比を測定した。照射前の強度比で規格化した値を照射時間で図2-27にプロットした。照射後1-2秒では、0.91であったのが、2-2.5秒の間に0.67近くまで減少した。その後、振動しながら0.58付近に漸近した。ハーフスポットは、表面超構造の単位胞内の情報を反映するといわれ[29]、このGa 2秒照射後の急激な減少は、表面構造で大きな変化が生じていることを示唆している。これは、表面状態をAs過剰からGa過剰状態へと変化させていること、 $2 \times 2$  RHEEDパターンが維持されていることからAs 3重構造からGa空孔構造へと変化したものと考えられる。Ga 2層以上の供給（4秒照射）では、Ga過剰状態となりGa液滴が発生し、その後の成長でGa液滴を核としたサイズの小さい四面体構造が形成されたものと思われる。

このように、Gaフラックス照射が、表面状態の変化をもたらす表面ストイキオメトリの制御と表面凹凸の抑制を実現し、3重四面体欠陥を消滅させて鏡面成長に非常に有効であることを実証できた。この技術は、(111)A面GaAsでの $\delta$ ドープ構造を有するデバイスの作製に不可欠なものとなっている。

## 2-4 まとめ

本章では、(111)A面GaAs基板で鏡面成長を妨げる欠陥、表面凹凸を2種に選別し個々についての発生原因について考察を行い、(111)A面に対する表面処理成長条件を最適化することで、鏡面成長を実現できることを述べた。以下に、欠陥の特徴をまとめた。

### 3重四面体欠陥（積層欠陥（stacking faults））

- ① 基板表面処理後、As過剰表面に成長すると形成される。

- ② 成長条件に依存しない。
- ③ 成長前の高い残留As圧下でのAs吸着でも起こる。
- ④ 熱クリーニング温度を上げることで欠陥形成を抑制できる。
- ⑤ 成長を中断し、表面をAs過剰状態にすることでも起こる。
- ⑥ 成長温度でGa原子のみを基板に照射することで欠陥形成を抑制できる。
- ⑦ 成長膜厚の増大と共にその大きさは増大する。
- ⑧ オフ基板で消滅する。

#### 四面体ファセット

- ① 正三角形の底面〔(111)A面〕とし(221)Aに関連した側面の構造を持つ。
- ② 表面の凹凸の増大(酸による表面処理)と共にその存在密度を増す。
- ③ 熱クリーニング温度を高温にすることで発生しやすくなる。
- ④ 成長条件でV/Ⅲ比の低いとき密度が増大する。
- ⑤ 大きさは、成膜厚さによらず一定、基板温度の上昇に伴い大きさを増す。
- ⑥ オフ基板では、消滅する。

(111)A面成長表面に現れる欠陥は、三重四面体欠陥(積層欠陥の1種)と四面体ファセットである。前者の生成原因は、成長前、成長中での基板表面のAs過剰状態によってできた、Ga原子格子点を占有するアンチサイトAsで有ろうと考えられる。成長前に行う基板処理を酸エッチャントで行うと表面には単体As過剰状態となり欠陥が多数発生する。しかし、酸処理後アンモニア系エッチャントでエッチングを施し、表面ストイキオメトリを維持することで、欠陥生成を抑制できることがわかった。前述した表面処理により表面ストイキオメトリを調整した状態もAs過剰なMBE成長槽へ導入した場合でも欠陥が発生するため、残留As圧を $10^{-8}$ torrの低いレベルに抑えるような装置上の工夫が必要である。

そして、 $\delta$ ドーピング法などのように成長面が成長中に長時間As雰囲気さらされるようなプロセスでは、表面ストイキオメトリを制御するためにGaフラックスのみを照射することが、表面欠陥生成を抑制することに有効であることを見いだした。このように、欠陥とAs過剰状態とは密接な関係があり鏡面成長には、

各プロセスにおける最適化が要求される。

一方、後者の四面体ファセットは、微傾斜基板で発生するステップバンチング機構と(111) A面基板表面のマイクロラフネスの増大と特に密接な関係をもつ。このために、表面にピラミッドの様な四面体ファセットが多数形成される。ファセット形成の主な原因である基板表面のマイクロラフネスの増大を招く要因として成長前の基板処理エッチャントのpHやエッチング速度の面方位依存性が特に重要である。非常にフラットな(111) A面基板面を実現するためには、 $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} (= 2 : 1 : 96)$  エッチャントが有効であることが見いだされた。その他、マイクロラフネスを増大させる要因として成長直前の熱クリーニング温度の高温化と長時間化がある。この2条件は、酸処理された基板表面のAs過剰状態をストイキオメトリの維持された状態( $\text{As}/\text{Ga} = 1$ )にするのに都合がよく、3重四面体欠陥除去には有効なプロセスではあるが、成長表面には、多数の単一四面体ファセットが観測され決してデバイスを作製できる品質は実現できない。

その他、表面酸化を防ぐ意味でInソルダーによるMoホルダーへの貼付けを行わないことも鏡面成長への条件となっている。

このように(111) A面GaAs基板上への鏡面をもつMBE成長膜を実現するためには、(100)面では問題にならなかつたようなことまでを考慮し細心の注意を払って成長を行う必要がある。工業的には短所となるが、良好な結晶成長を断続的に行えることが、(111) A面に関する研究を活発化させ、(111) A面の特性を十分に引き出した、他の面方位では実現できないような優れたデバイスの作製や、新しい特性をもつ材料の発見に導くのである。

#### 参考文献

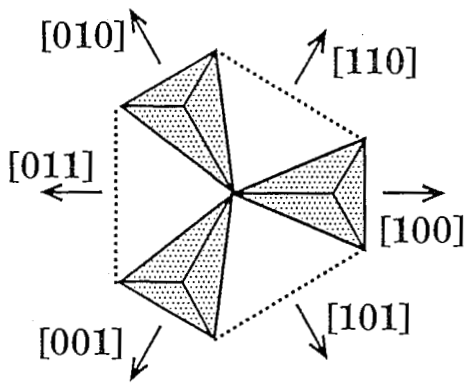
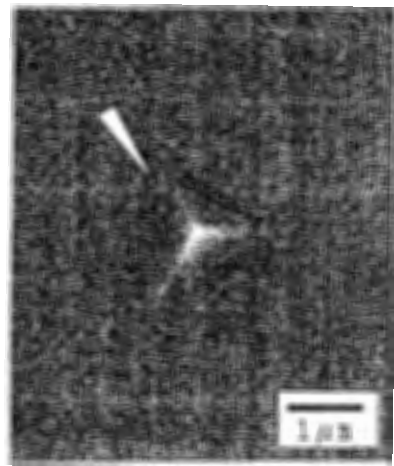
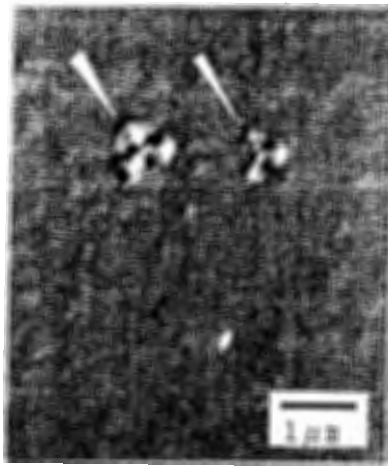
- [1] A. Y. Cho, J. Appl. Phys. 41, (1970) 2780.
- [2] J. M. Ballingall and C. E. C. Wood, Appl. Phys. Lett. 41, (1982) 947.
- [3] W. I. Wang, E. E. Mendez, T. S. Kuan, and L. Esaki, Appl. Phys. Lett. 47, (1985) 826.
- [4] D. R. Lovel, T. Takebe, T. Yamamoto, M. Inai, K. Kobayasi and T. Wa

- tanabe, Jpn. J. Appl. Phys. 31, (1992) L1740.
- [5] T. Hayakawa, K. Takahashi, M. Kondo, T. Suyama, S. Yamamoto, and T. Hijikata, Phys. Rev. Lett. 60, (1988) 349.
- [6] W. Batty, U. Ekenberg, A. Ghiti, and E. P. Reilly, Semicond. Sci. Technol. 4, (1989) 909.
- [7] D. L. Smith, Solid State Commun. 57, (1986) 919.
- [8] T. Hayakawa, K. Takahashi, M. Kondo, T. Suyama, S. Yamamoto, and T. Hijikata, Jpn. J. Appl. Phys. 26, (1987) L302.
- [9] K. W. Goossen, E. A. Caridi, T. Y. Chang, J. B. Stark, and D. A. B. Miller, Appl. Phys. Lett. 56, (1990), 715.
- [10] E. S. Snow, B. V. Shanabrook, and D. Gammaon, Appl. Phys. Lett. 56, (1990) 758.
- [11] Y. Okano, H. Seto, H. Katahama, S. Nishine, I. Fijimoto, and T. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys. 28, (1989) L151.
- [12] Y. Okano, M. Shigeta, H. Seto, H. Katahama, S. Nishine, and I. Fijimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 29, (1990) L1357.
- [13] Y. Okano, H. Seto, M. Shigeta, S. Nishine, I. Fijimoto, and T. Suzuki, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 160, (1990) 369.
- [14] I. Fujimoto, Y. Okano, H. Seto, S. Nakanishi, S. Tsuji, H. Katahama, S. Nishine, and T. Suzuki. in Defects Control in Semiconductors (ed. K. Sumino ; Elsevier Science Publishers), (1990) 1015.
- [15] M. Shigeta, Y. Okano, H. Seto, H. Katahama, S. Nishine, K. Kobayashi, and I. Fujimoto, J. Cryst. Growth 111, (1991) 284.
- [16] Y. Kadoya, A. Sato, H. Kano, and H. Sakaki, J. Crst. Growth 111, (1991) 280.
- [17] T. Yamamoto, M. Inai, T. Takebe, T. Watanabe, J. Vac. Sci. technol. A11, (1993) 631.
- [18] K. Fujiwara, K. Kanamoto, Y. N. Ohta, Y. Tokuda, and T. Nakayama, J. Crst. Growth 80, (1987) 104.
- [19] H. Fronius, A. Fischer, and K. Ploog, J. Crst. Growth 81, (1987) 16

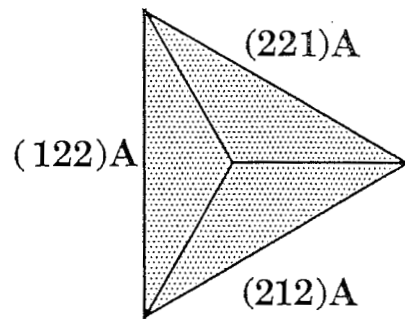
9.

- [20] K. Menda, E. Kanda and T. Yokoyama, Jpn. J. Appl. Phys. 29, (1990) L391.
- [21] Y. Wu, T. Toyoda, Y. Kawakami, S. Fujita, and S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. 29, (1990) L144.
- [22] D. E. Aspnes and A. A. Studna, Appl. Phys. Lett. 46, (1985) 1071.
- [23] R. E. Williams, Gallium Arsenide Processing Techniques, Chap.5, Art ech House, Inc., Dedham (1984).
- [24] W. I. Wang, J. Vac. Sci & Technol. B1, (1983) 634.
- [25] K. M. Yu, M. Kaminska, and Z. Liliental-Weber, J. Appl. Phys. 72, (1992) 2850.
- [26] M. Inai, T. Yamamoto, M. Fujii, T. Takebe, and K. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys. 32, (1993) 523.
- [27] T. Yamamoto, M. Inai, T. Takebe, and T. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys. 32, (1993) 4454.
- [28] E. Kaxiras, Y. B. -Yam, J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B35, (1987) 9623.
- [29] A. Y. Cho, and J. R. Arthur, Prog. Solid State Chem. 10, (1975) 157.



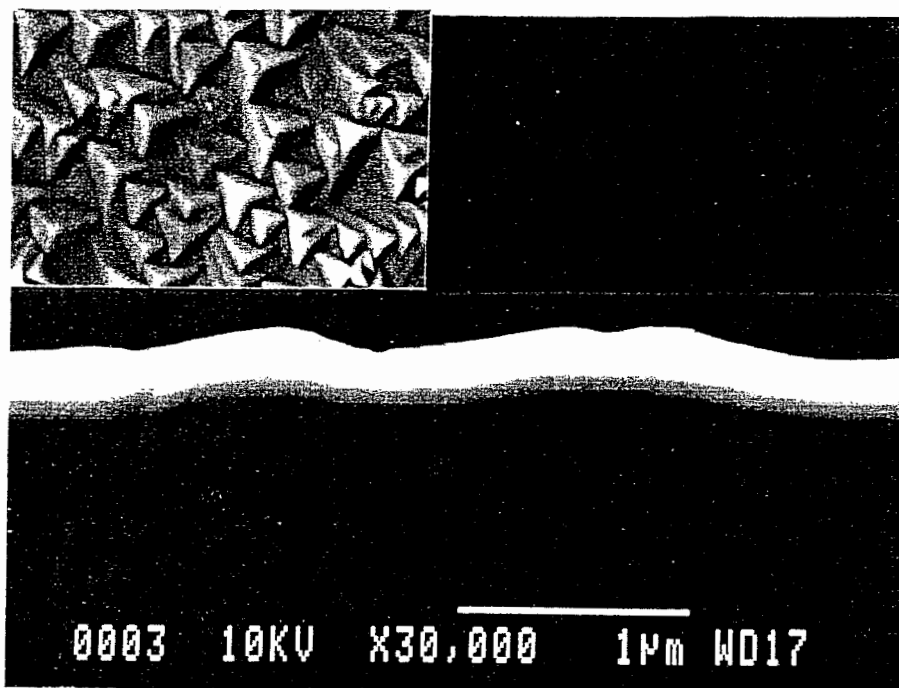


(a)

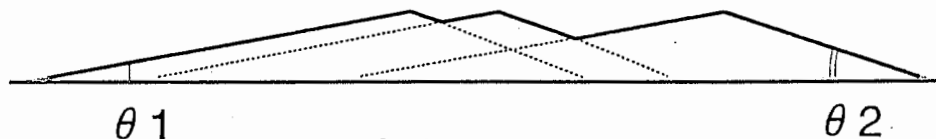


(b)

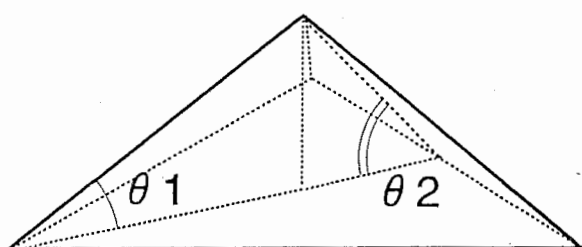
図 2 - 1 (111) A 面 GaAs 成長表面の構造欠陥 (a) 3 重四面体欠陥  
(b) 単一四面体ファセット



(a)



(b)



(c)

図 2 - 2 (a) 単一四面体ファセットの断面 (b) 概略図 (c) ファセット  
ト立体図

表 2 - 1 MBE 成長前の (111) A 面 GaAs 表面処理法

Process type	A	B	C	D	E	F
Removed surface Oxide layer	dipping in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O solution for 1min. rinsing by water and drying by N <sub>2</sub> gas					
Etching-process	NH <sub>4</sub> OH:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O		No etching passed	
	2:1:96		2:1:10	5:1:1		
Drying-process	rinsing for 5min and drying by N <sub>2</sub> gas					
surface treatments before loading wafers	none	125°C 30min Baking in the air	none	none		none
Etching rate (nm/min) for (111)A GaAs	77		541	709	321	

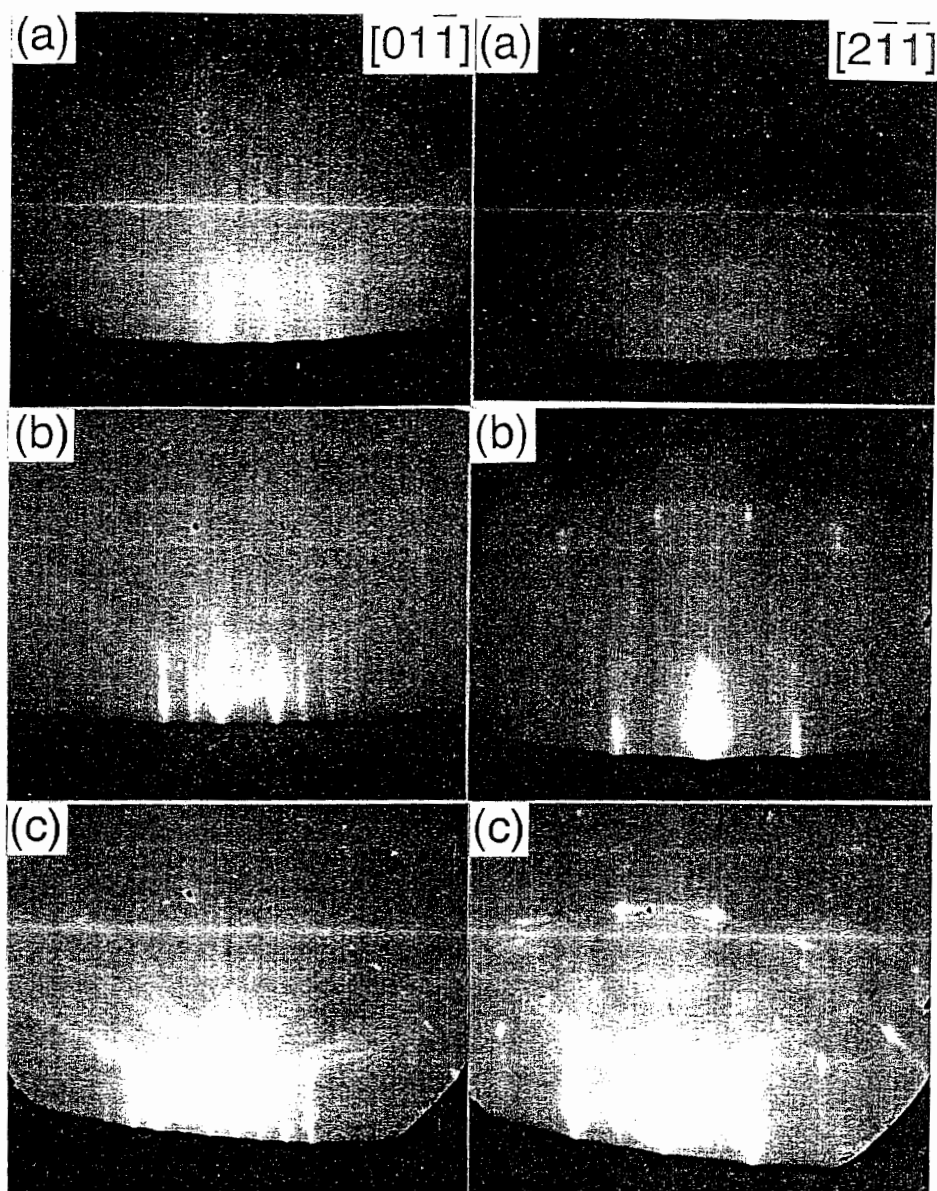


図 2 - 3 RHEEDパターン 電子線  $[01\bar{1}]$  入射、 $[2\bar{1}\bar{1}]$  入射  
 (a) 導入直後、(b) 熱クリーニング：620℃、(c) 成長直後  
 (約200Å成長後)

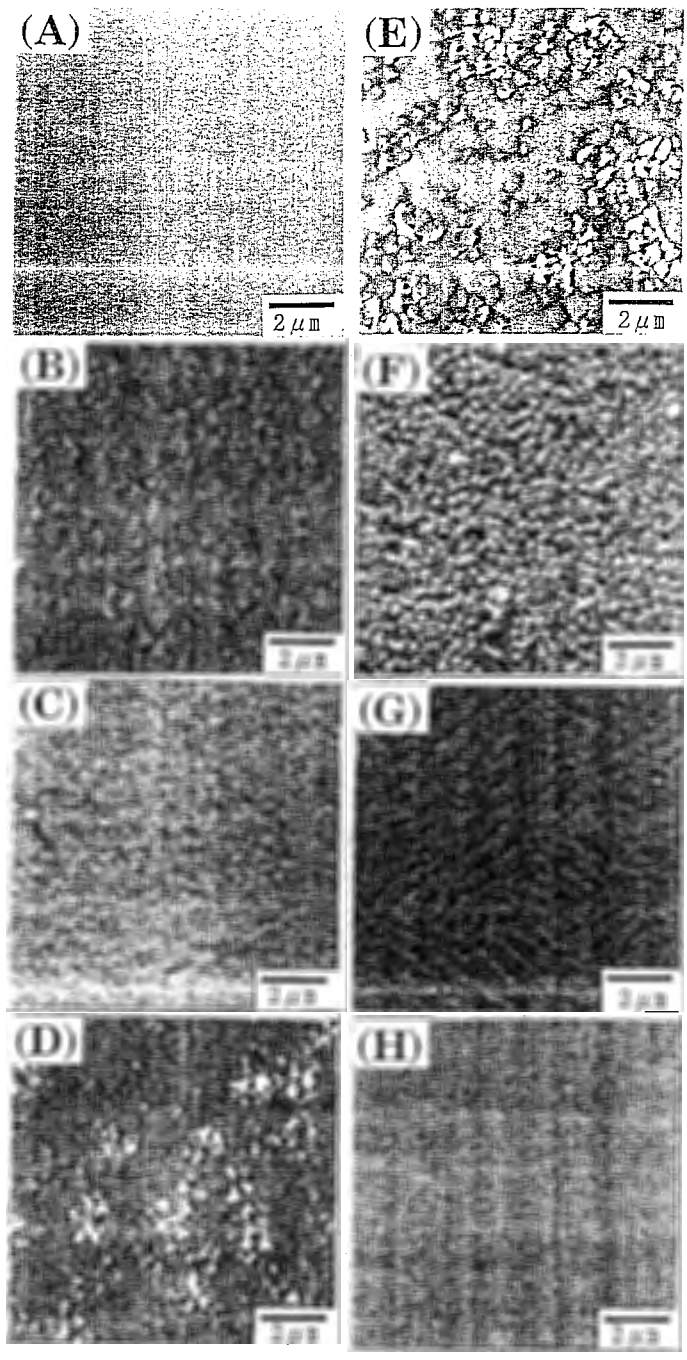


図 2 - 4 (111) A面成長表面モロロジー (SEM像) の表面処理法依存性  
 表面処理 A - H プロセスに関しては、表 2 - 1 を参照のこと。

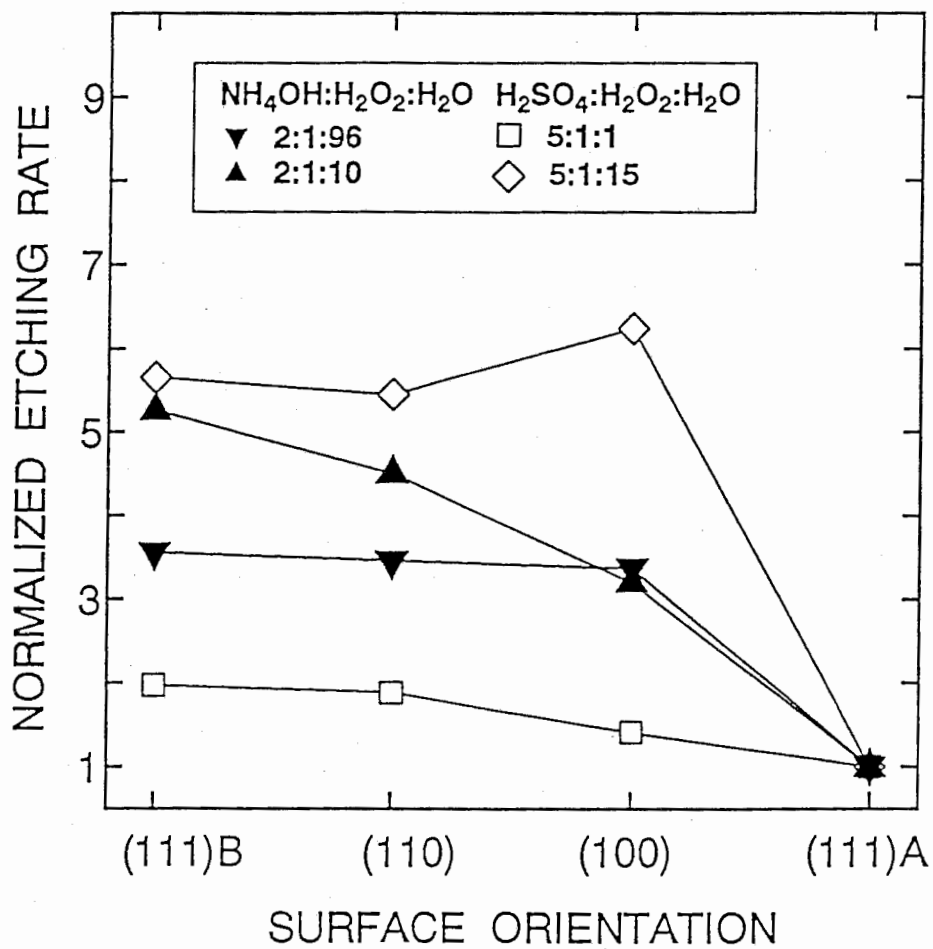


図 2 - 5 アンモニア系、硫酸系エッチャントのエッチ速度の面方位依存性  
 ( ( 1 1 1 ) A 面のエッチ速度で規格化されている。 )

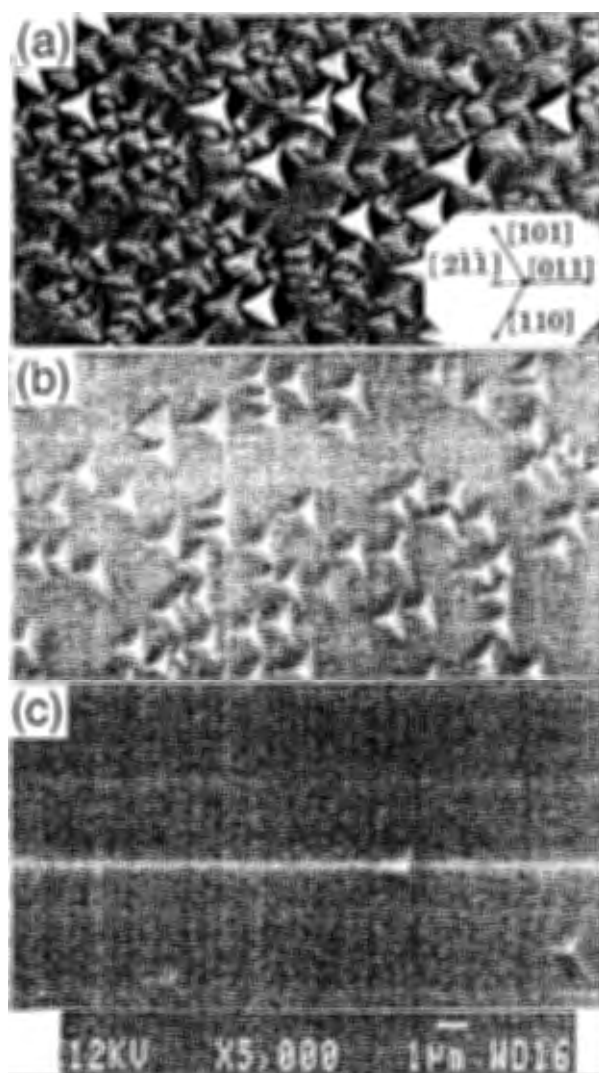


図 2 - 6 (111) A 面 GaAs 成長表面の単一四面体ファセット密度の表面処理依存性 (a)  $\text{NH}_4\text{OH}$  系エッチャント (2:1:96) (b) 濃硫酸、(c) 硫酸系エッチャント (5:1:1)

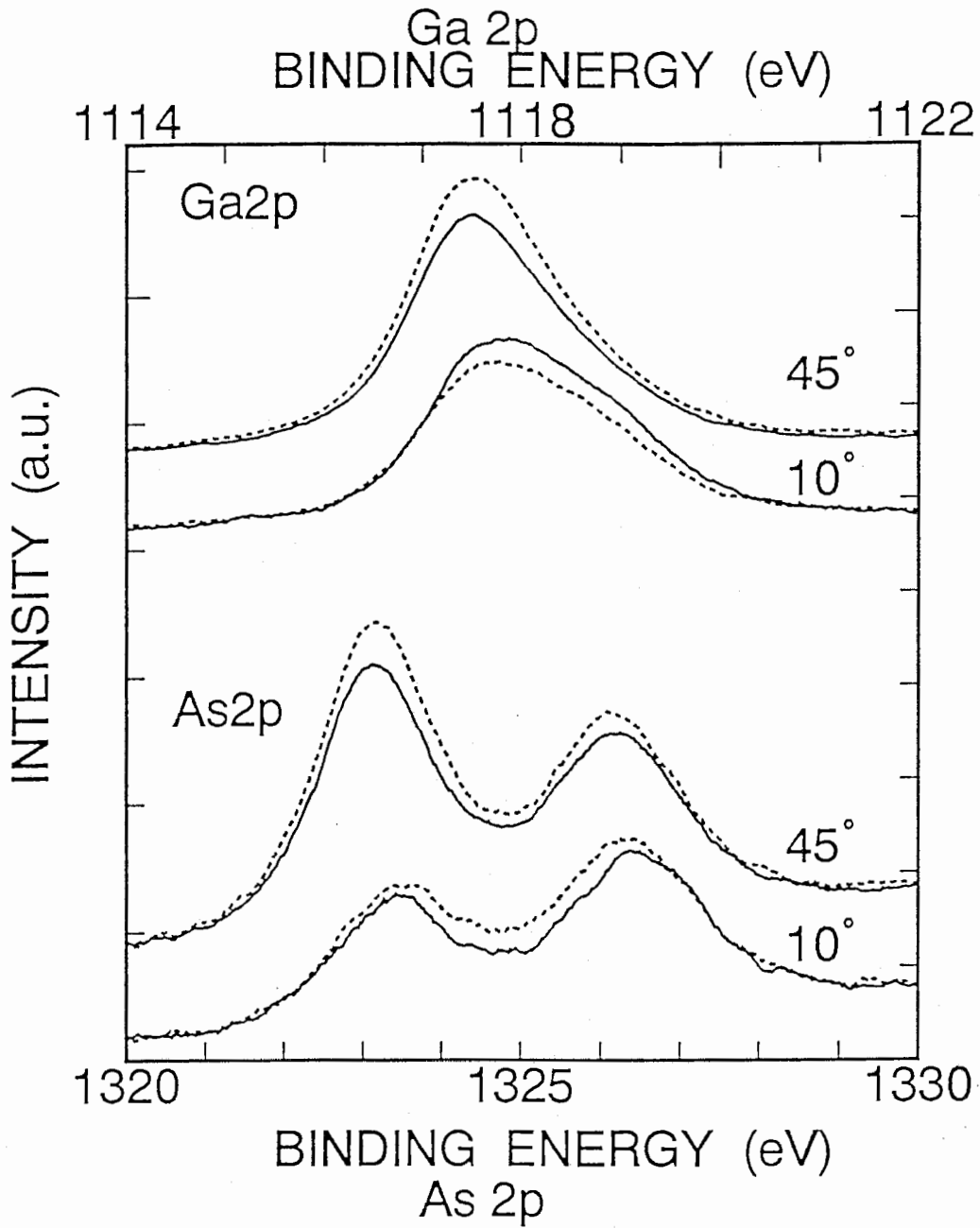


図 2 - 7 アンモニア系(2:1:96)と硫酸系(5:1:1)エッチャント処理された(111) A面 GaAs 表面から Ga 2p, As 2p の XPS スペクトル



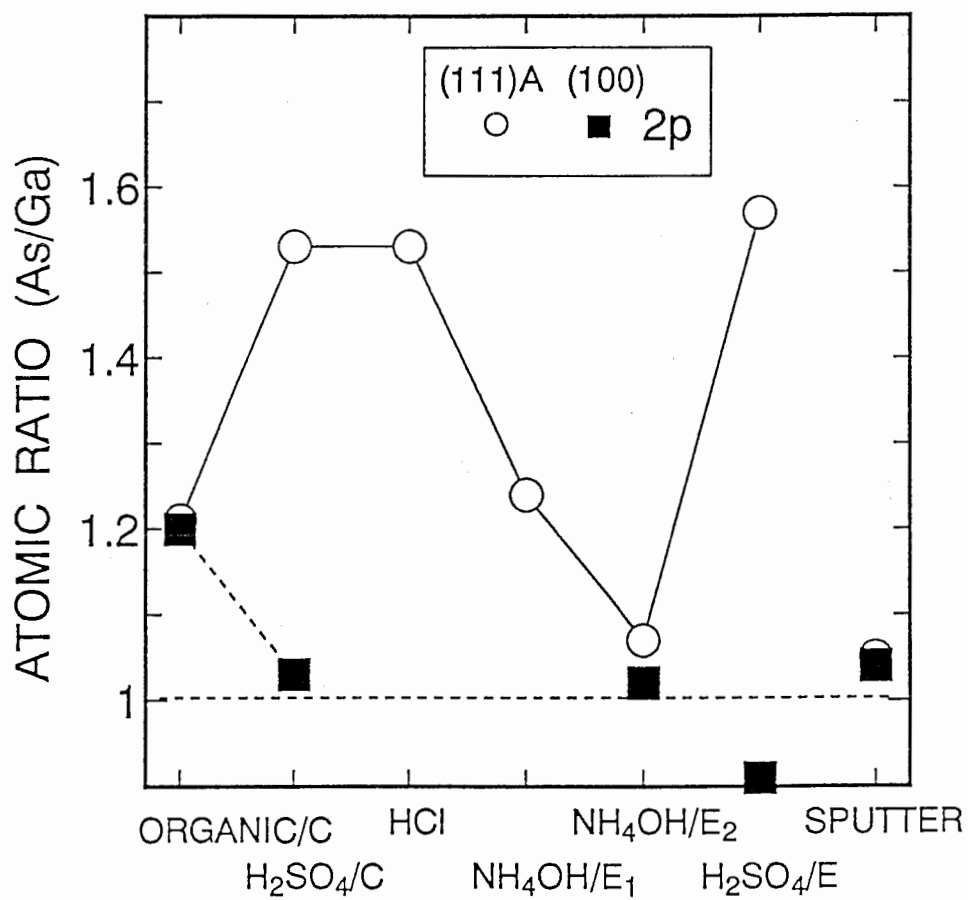


図 2 - 8 xpsによるAs/Ga原子数比の表面処理プロセス依存性  
 (表 2 - 2 のプロセス一覧表を参照)

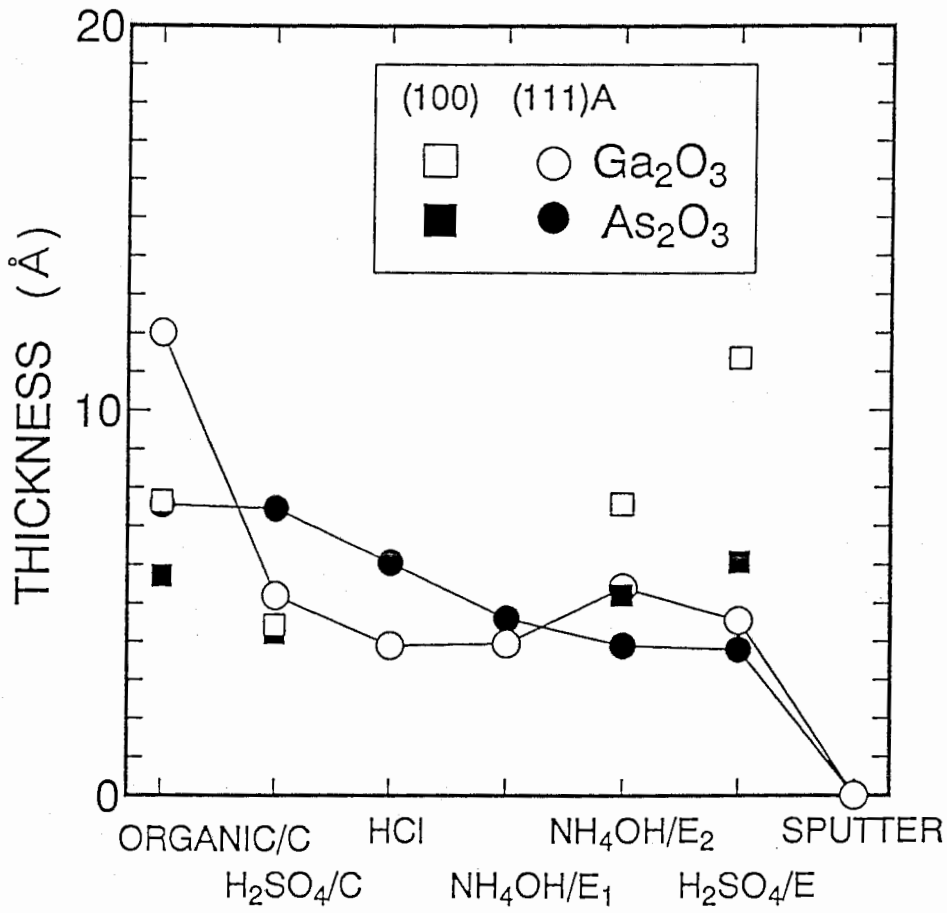


図 2 - 9 表面 Ga 酸化膜厚、As 酸化膜厚のプロセス依存性 (□ Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、■ As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (100) 面)

(表 2 - 2 のプロセス一覧表を参照)

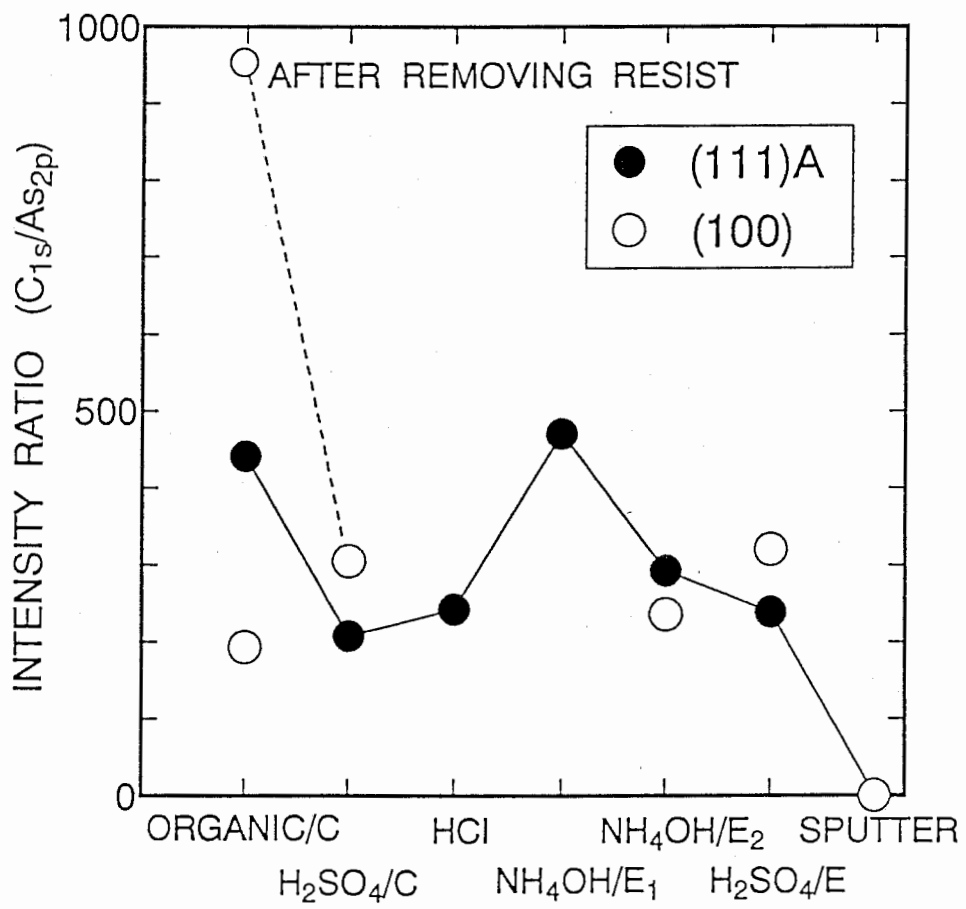


図 2 - 1 0 表面炭素濃度のプロセス依存性 (有機洗浄 (100) 面はレジスト除去直後)

(表 2 - 2 のプロセス一覧表を参照)

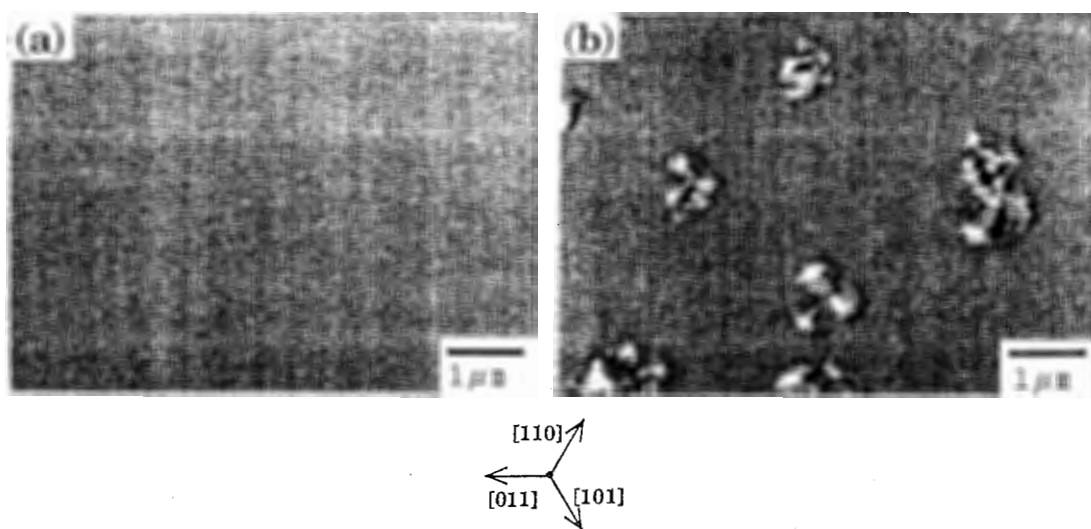


図 2 - 1 1   ( 1 1 1 ) A 面 G a A s 成 長 表 面 モ ホ ロ ジ ー の 残 留 A s 圧 依 存 性

( a ) 残 留 A s 圧    $3 \times 1 0^{-8}$  Torr   ( b )  $2 \times 1 0^{-7}$  Torr

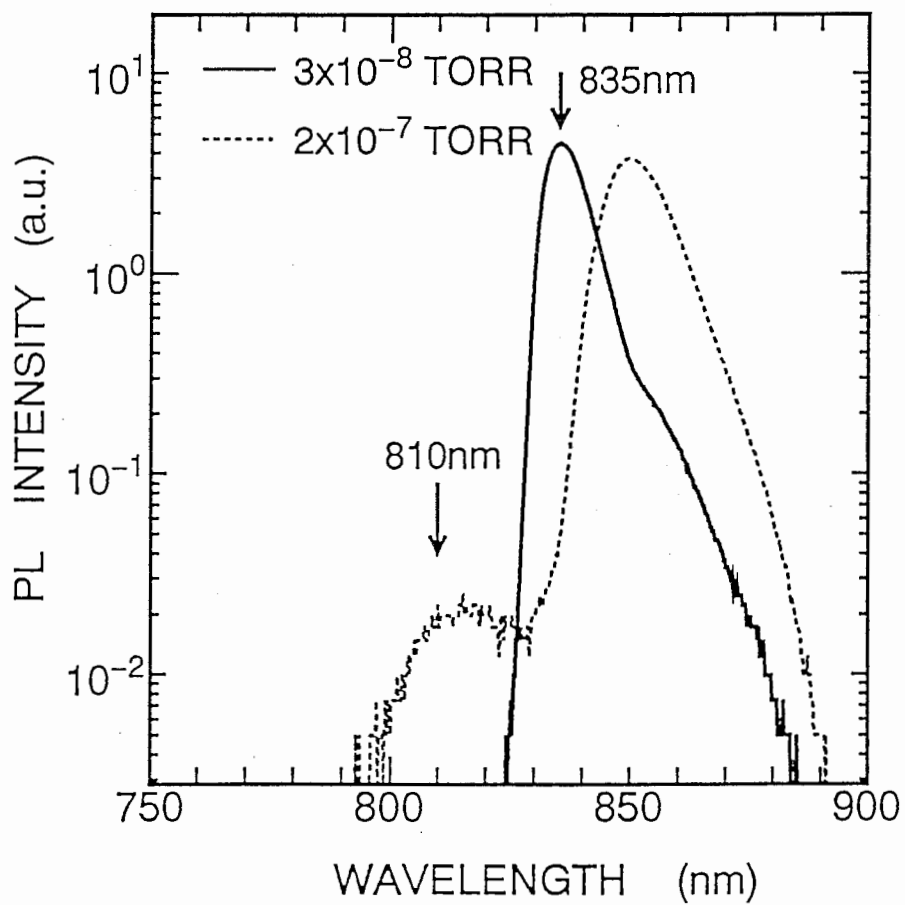


図 2 - 1 2    図 2 - 1 1 の成長表面からの低温 PL スペクトル (15 K)

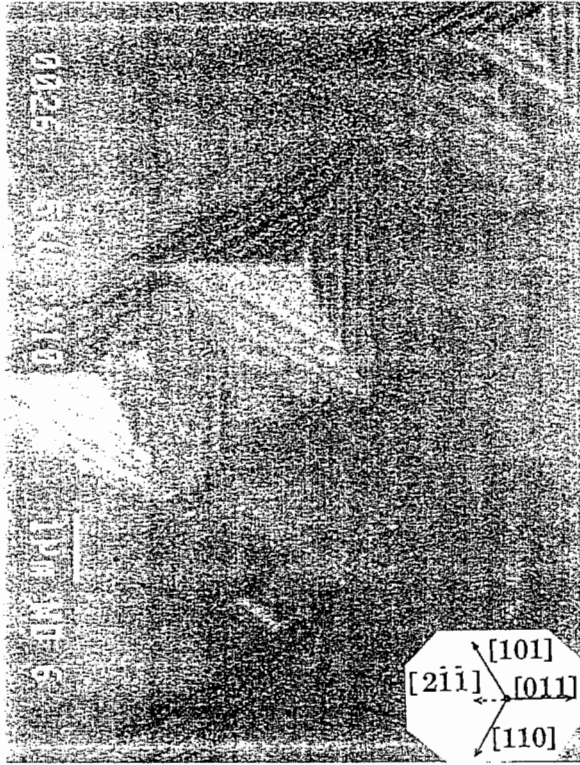


図 2 - 1 3 高温成長 ( $T_s = 680^\circ\text{C}$ ) し、形成された単体四面体ファセット  
SEM写真



図 2 - 1 4 (111) A 面 GaAs 表面からの As 抜け状態  
 (a) 上図：硫酸エッチャント処理(5:1:1)、下図：As 抜けピットの拡大図  
 (b) アンモニアエッチャント処理(2:1:96)

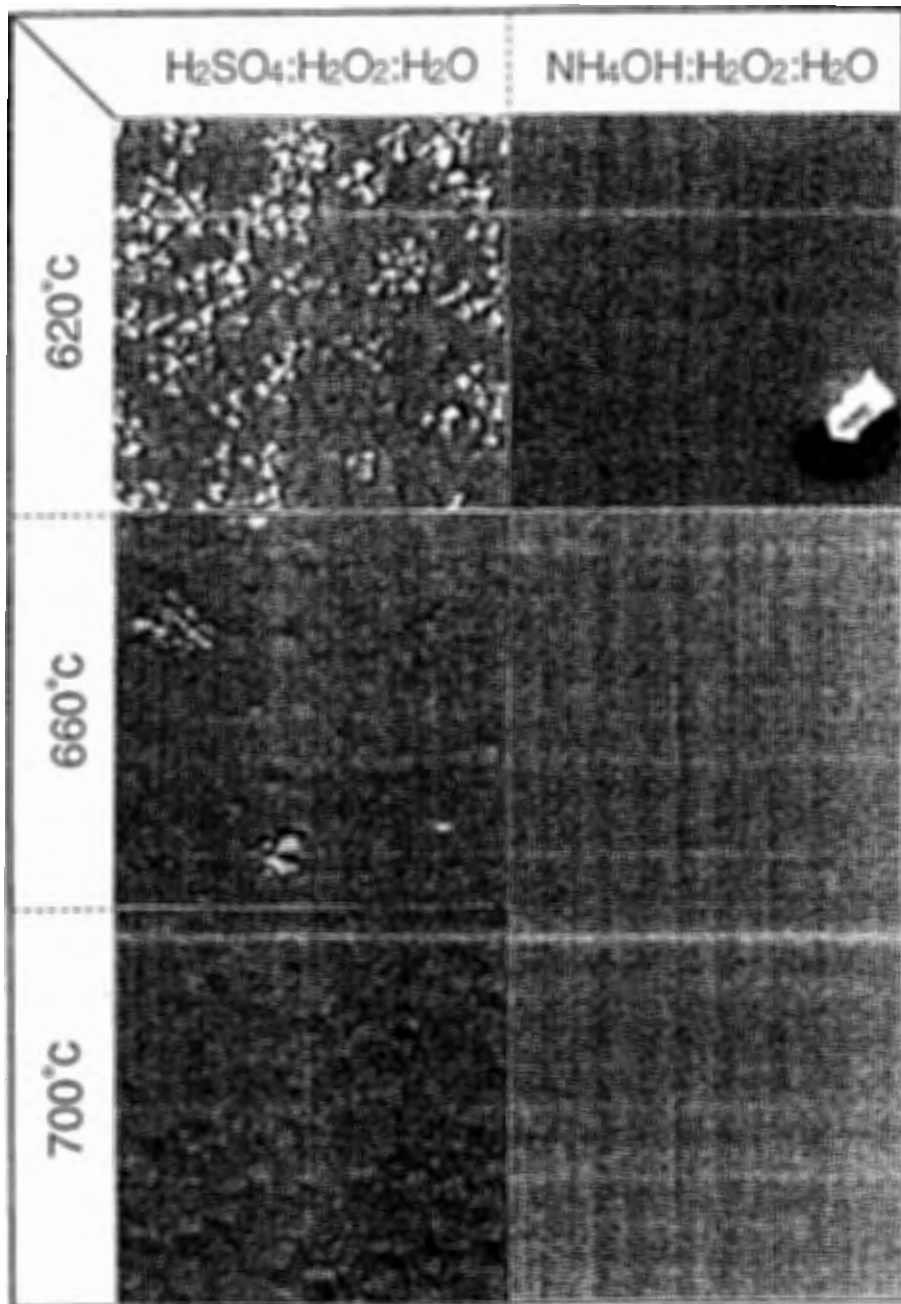


図 2-15 熱クリーニング温度 ( $T_c$ ) と成長表面モロロジー エッチング組成は、硫酸エッチング  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=5:1:1$ 、アンモニアエッチング組成  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=2:1:96$  である。 $T_c = 620^\circ\text{C}$ 、アンモニア処理表面にある凸部は、焦点合わせ用の微小粒子である。



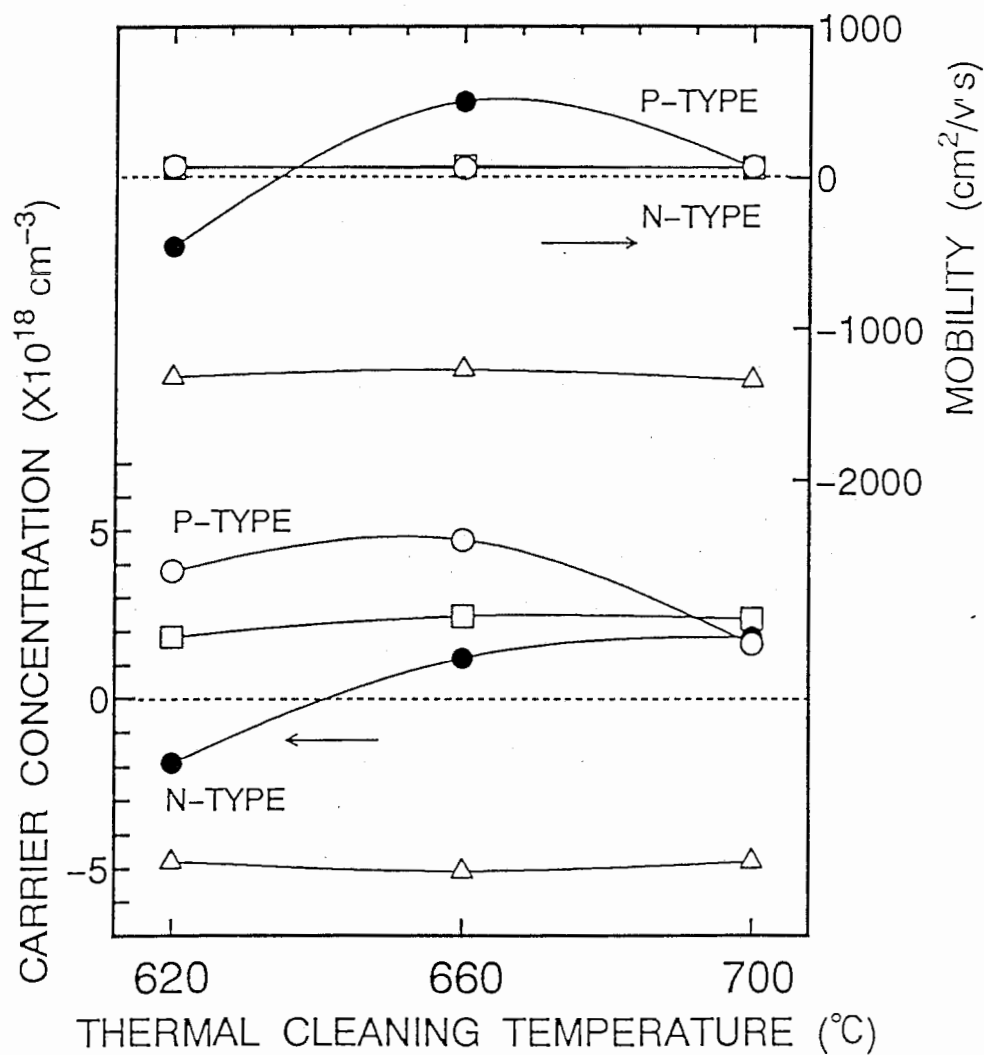


図 2 - 1 6 キャリア密度とホール移動度 (300 K) の熱クリーニング処理依存性 (● : 硫酸エッチング処理、○ : アンモニアエッチ処理、□ : (111) A 面、△ : (100))

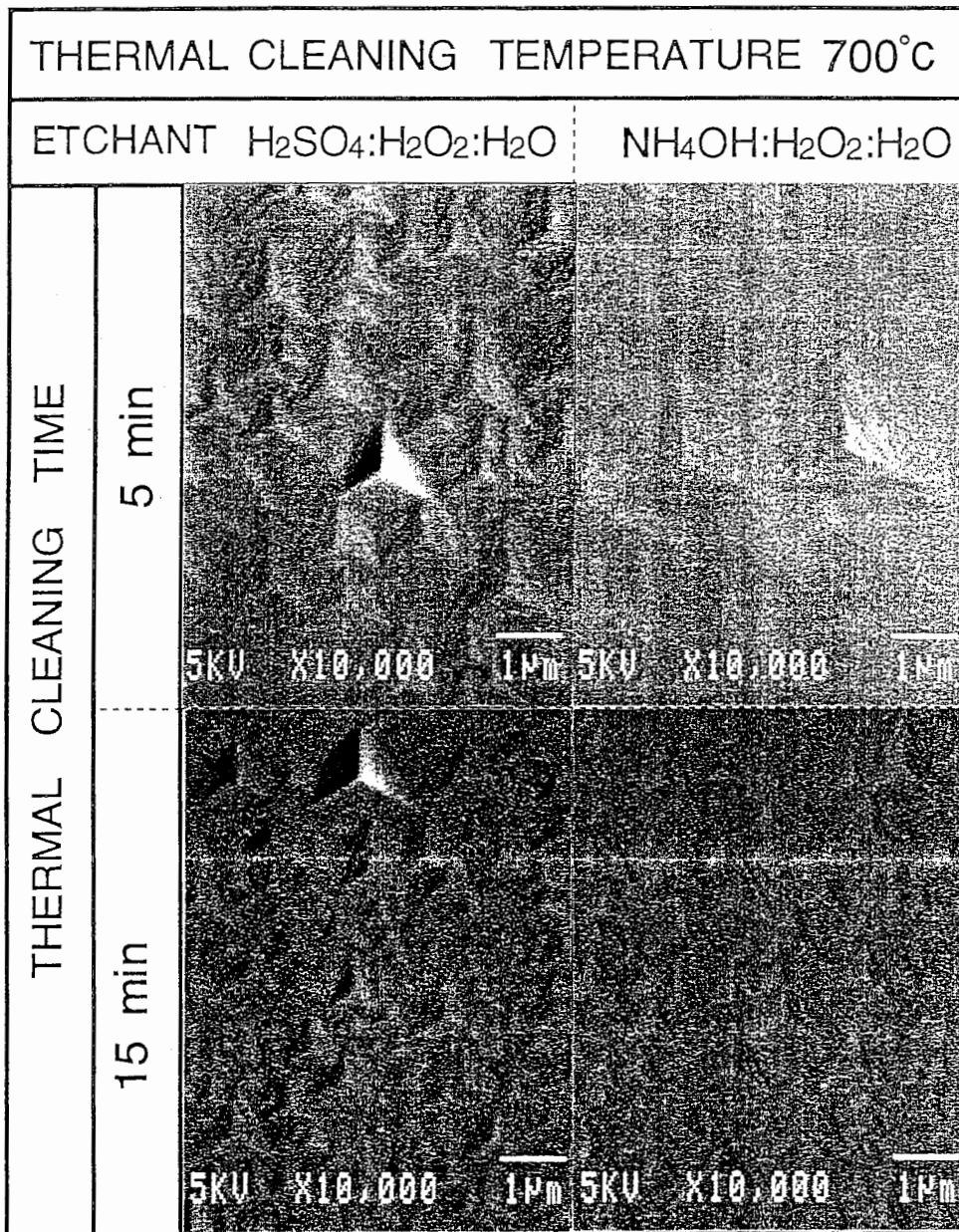


図 2-17 (111) A 面 j u s t 成長表面の熱クリーニング時間依存性  
 (クリーニング温度 700°C 5分間、15分間 成長温度 (T s) = 600  
 °C、V/Ⅲ比 (γ) = 7)

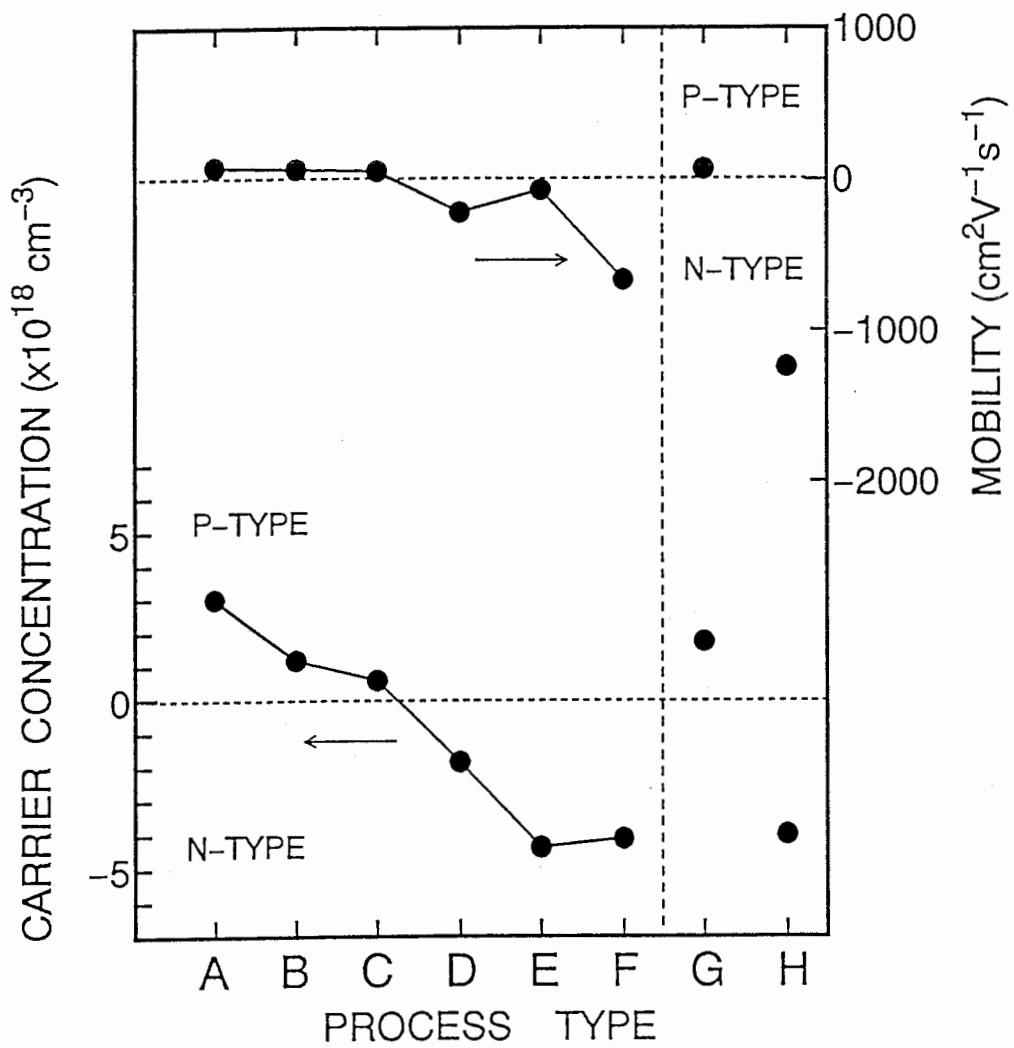


図 2 - 1 8 図 2 - 4 の Si ドープ GaAs のキャリア濃度とホール移動度の表面処理依存性 (A - H 処理は表 2 - 1 を参照)

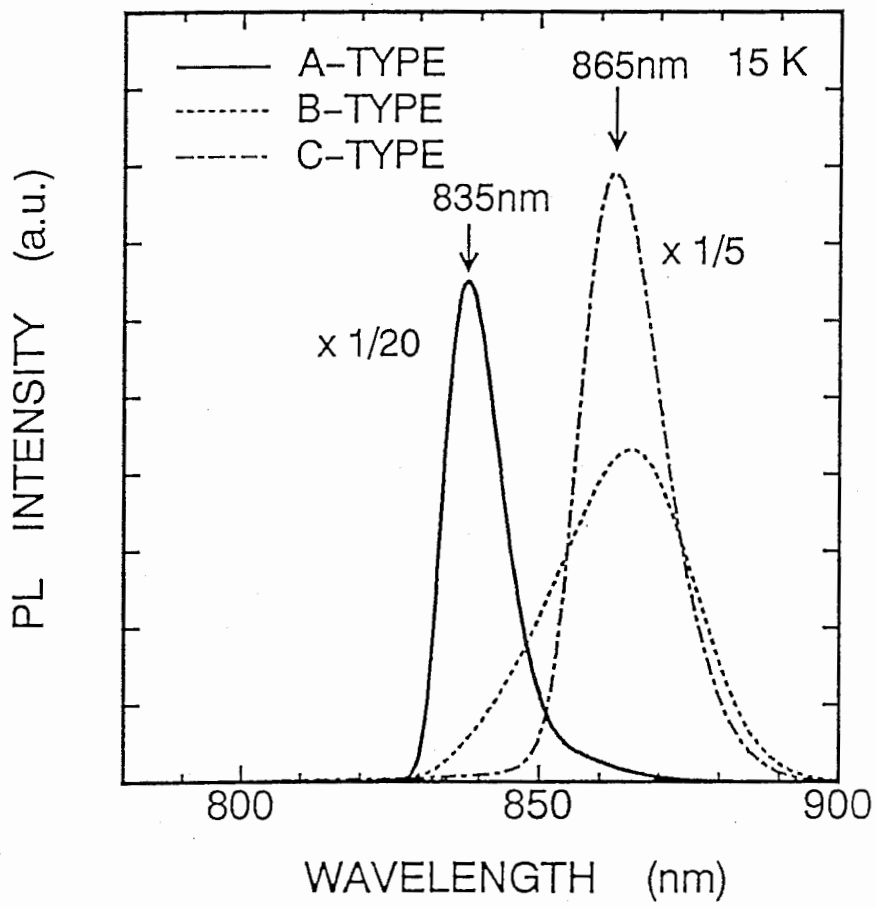


図 2 - 1 9 アンモニア系エッチング処理試料 (A, B, C) からの PL スペクトル

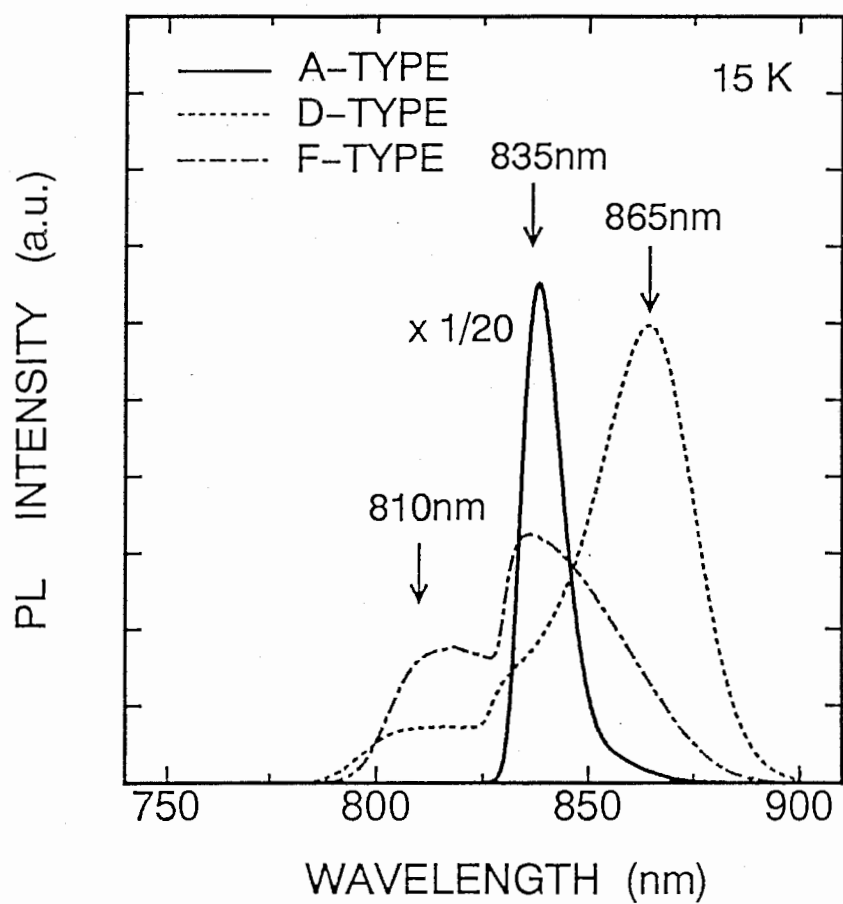


図 2 - 2 0 アンモニア系処理 (A)、硫酸系 (D)、処理なし (F) 試料からの PL スペクトル

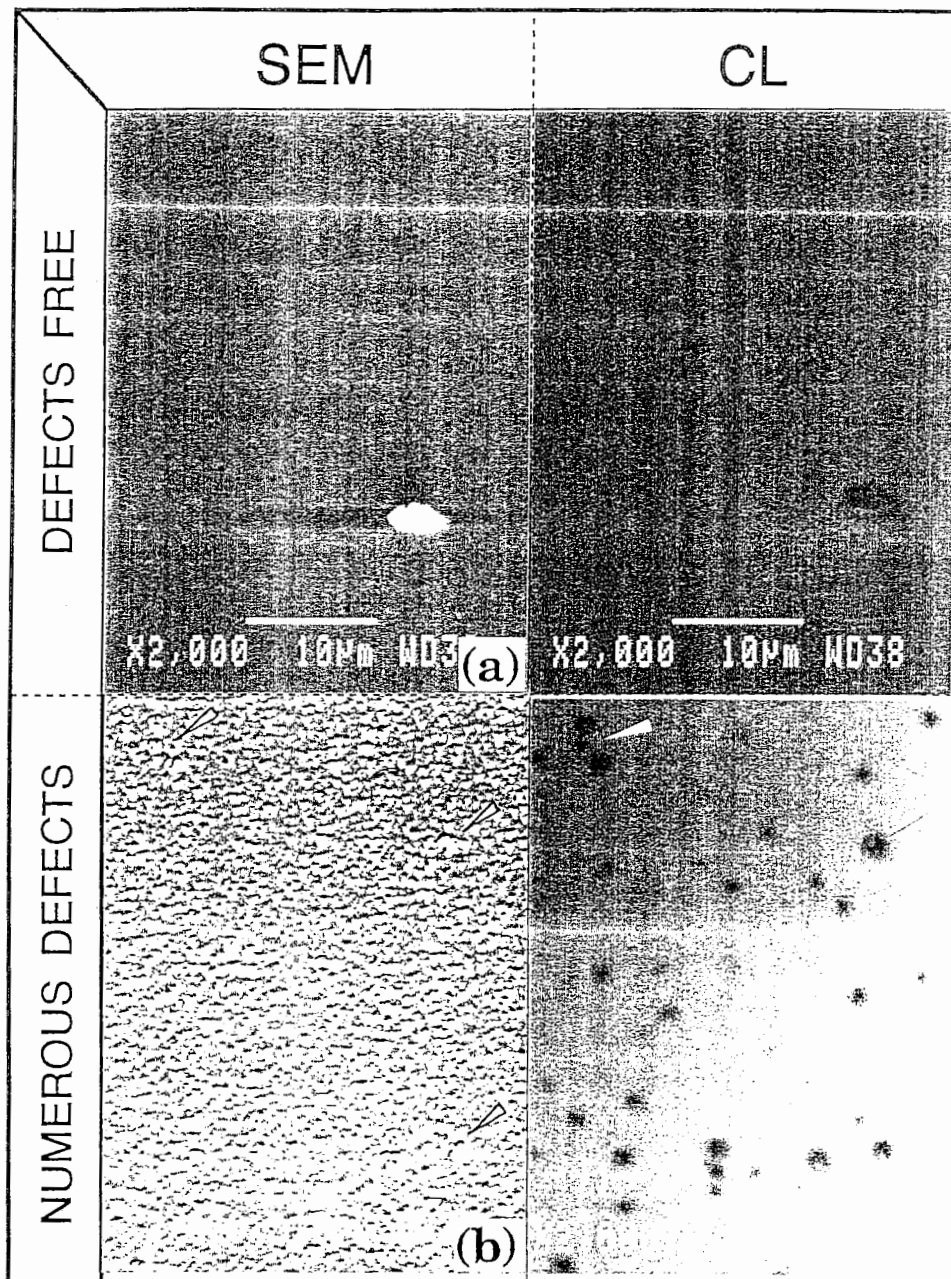


図 2 - 2 1 (111) A 面 GaAs 成長表面の SEM 像と室温 CL 発光イメージ  
 欠陥のない試料（鏡面表面）の表面に存在する微小粒子は焦点合わせ用。3  
 重四面体欠陥の存在する試料は、硫酸エッチ処理で高温クリーニング処理され、  
 成長した GaAs 表面。（矢印が相対する欠陥と非発光点）


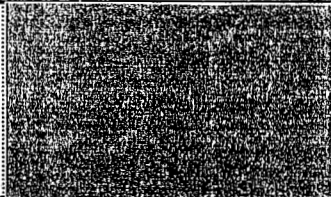
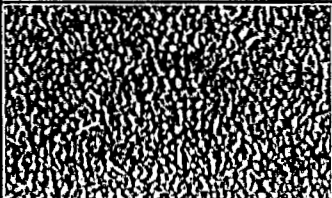
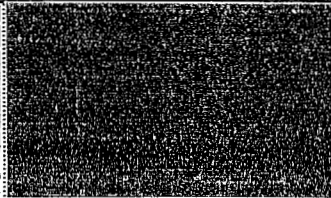
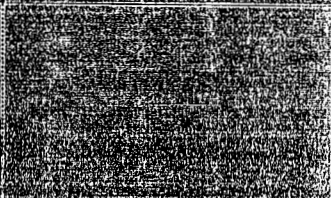

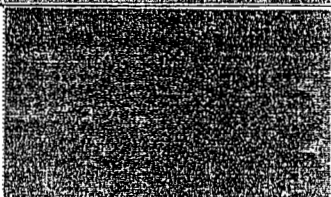
As <sub>4</sub> /Ga ratio $\gamma$	SUBSTRATE TEMPERATURE (°C)			
	540°C	580°C	620°C	680°C
2				
5				
7				
9				

図 2-22 (111) A 面 j u s t 成長表面モホロジーの成長条件  
(基板温度  $T_{sub}$  / フラックス比  $\gamma$ ) 依存性

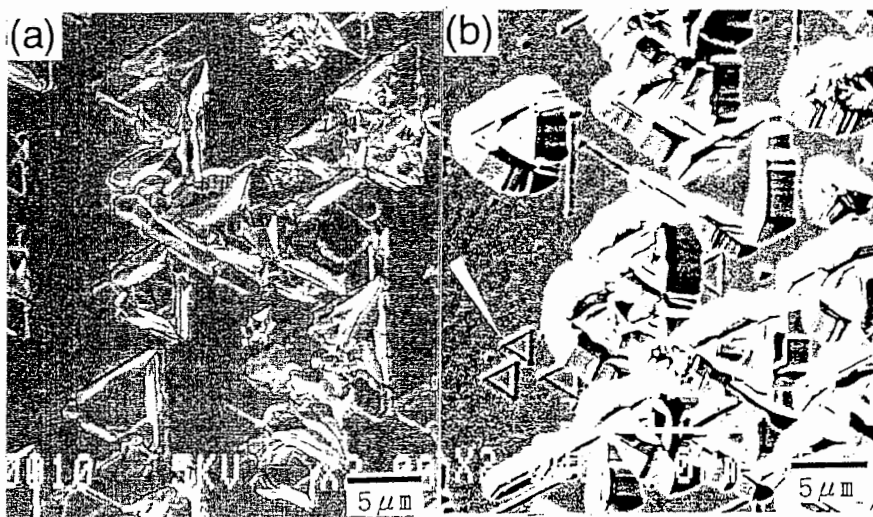


図 2-23 (111) A面 just 上への  $8\mu\text{m}$  成長層厚を持つ GaAs 表面 SEM 像 (a) とステンエッチ後の表面 (b) (新たに現れた積層欠陥がある。  
(矢印: 正三角形のエッチ溝))



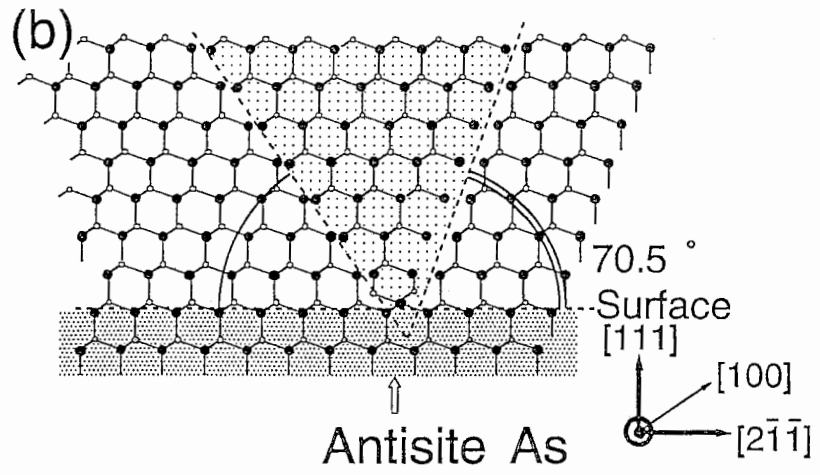
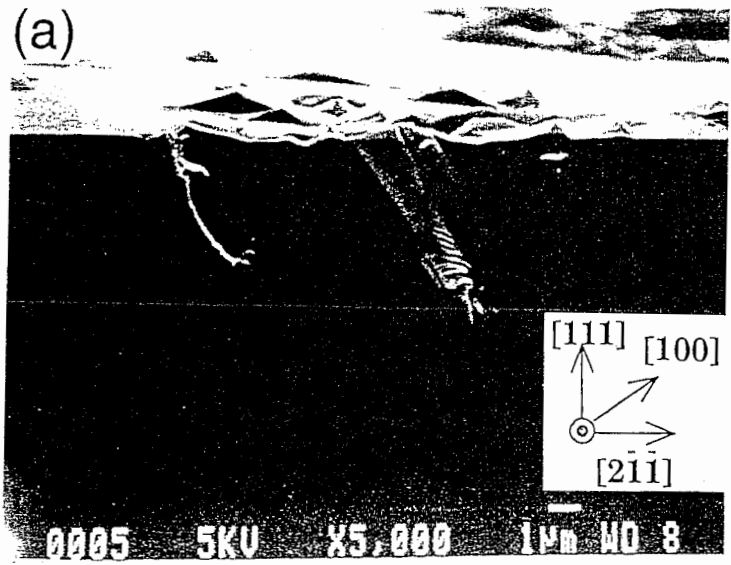


図 2-24 8  $\mu\text{m}$  成長した (111) A 面 GaAs (a) (011) 方向から見た積層欠陥断面図、基板界面付近に発生起源を有する。(b) 断面模式図

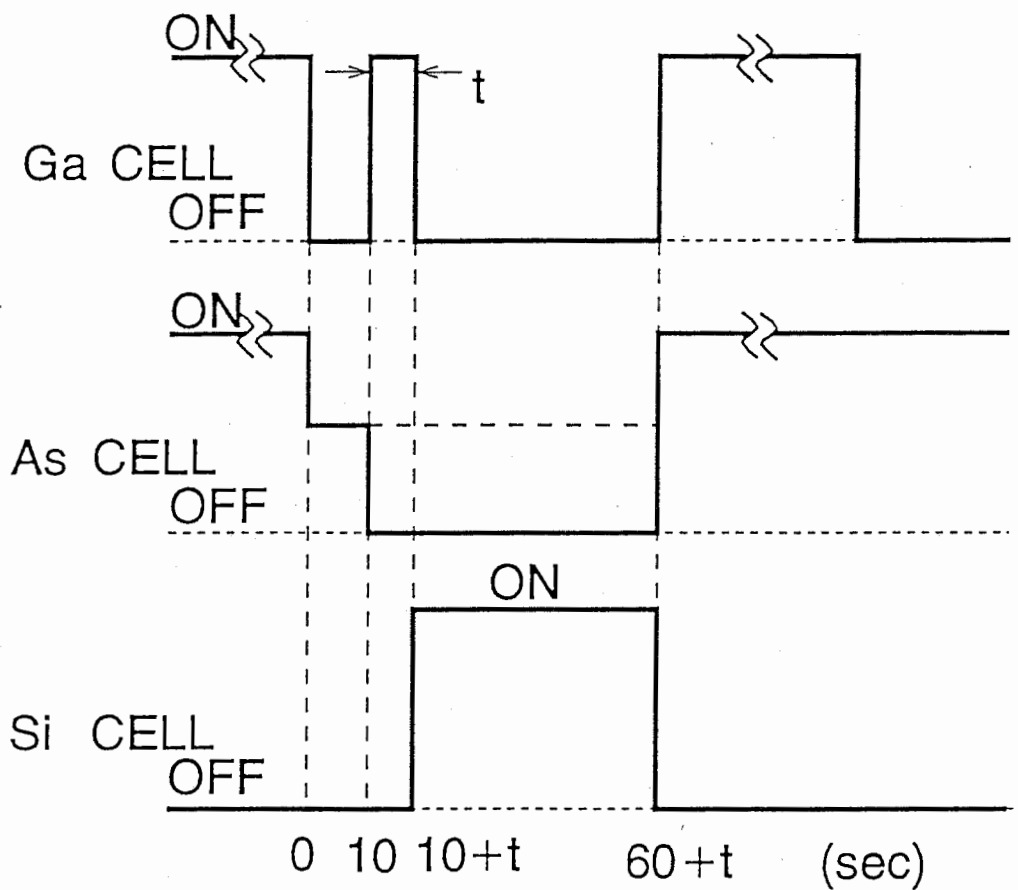


図 2 - 2 5 成長中断と Ga 照射法シーケンス

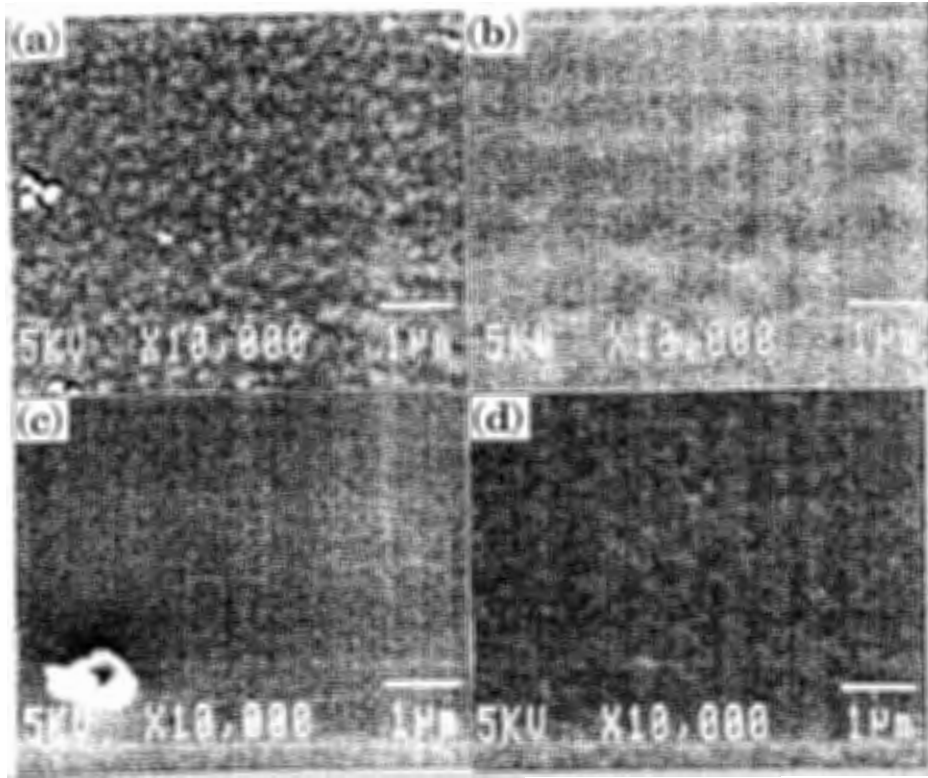


図 2 - 2 6 Ga 照射時間と成長表面モロロジーの変化 ( a ) A s 照射 ( b ) Ga 照射 1 秒、 ( c ) 2 秒 ( d ) 4 秒

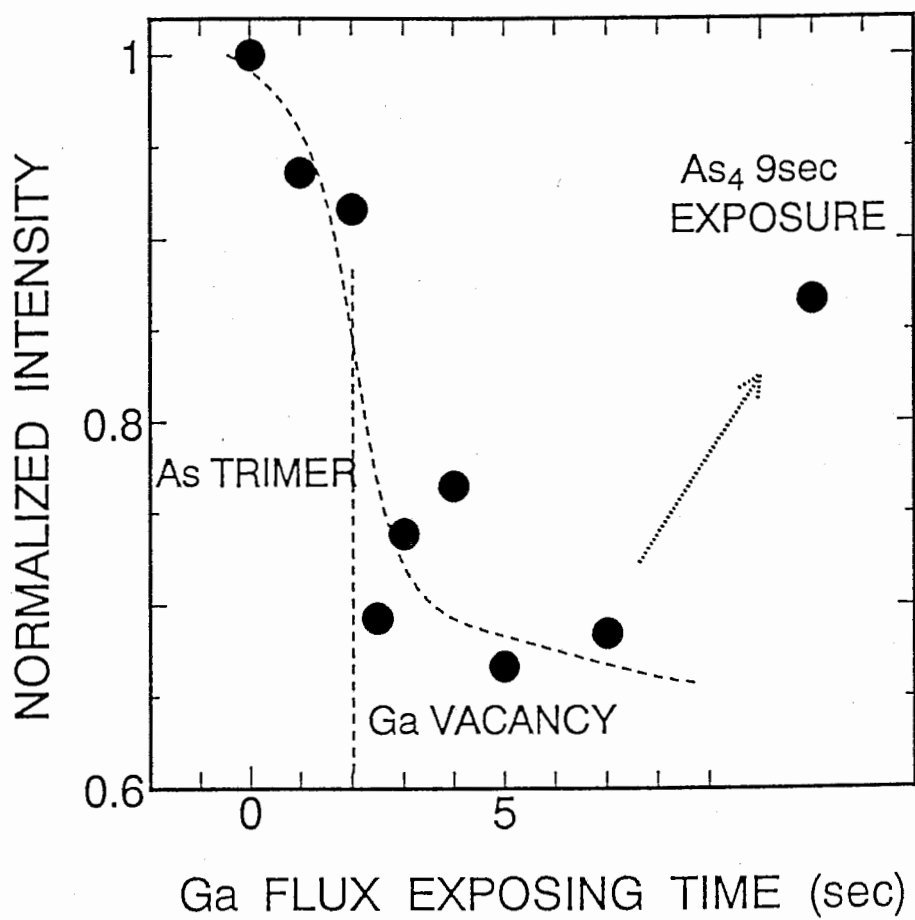


図 2 - 2 7 R H E E D 1 次 / 2 次 回 折 ス ポ ッ ト 強 度 比 の G a 照 射 時 間 依 存 性

3-1 序論

3-1-1 (111) A面 GaAs 上の Si ドーピング特性

(100) 面以外の面方位への Si ドープ GaAs、AlGaAs の MBE 成長と電気伝導特性については、Ballingall[1]や、Wang[2]等によって報告されている。Si ドープ (Al) GaAs は、(100) 面、(N11) B ( $N \geq 1$ ) 面、及び (N11) A ( $N \geq 4$ ) 面上では、Si は III 族元素格子位置に入ってドナーとして働き n 型伝導をもたらすが、一方 (011) 及び (N11) ( $N \leq 3$ ) 面上では Si は As 格子位置に入ってアクセプターとして働き p 型伝導をもたらす。これは、(111) A 面の Ga 面の価電子数の少なさのため As<sub>4</sub> の解離エネルギー不足を招いたり、成長表面での結合ボンド数が 1 であるという不安定さも加わって As 原子の付着確率が低いことが原因と言われている[3]。このような特徴のデバイス応用として、(100) 面と (N11) A ( $N \leq 3$ ) 面を持つ段差基板の上に Si ドープ GaAs、AlGaAs を成長させ、横方向 p-n 接合を用いたレーザなどの研究発表が Miller[4]等によって行われた。しかし、急峻な p-n 接合や (111) A 面への高品質なエピタキシャル成長が不可能であったために、実用化には至らなかった[5]。その後、(111) A 面上の GaAs の MBE 成長及び Si ドーピングについては、ATR 光電波通信研究所で系統的な研究を続けてきたが[6-8]、それ以外では最近、角屋らによる報告のみである[9]。これまでに報告されている (111) A 面での Si ドーピングの特長について以下に簡単にまとめてみた。

- ①  $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  まで無補償で p 型高濃度ドーピングができる。
- ② V/III 比や基板温度で伝導型の p n 反転を制御できる。
- ③ (111) A 面からのオフ角度で p n 反転を制御できる。

(111) A 面 GaAs への GaAs 鏡面成長の実現を成し遂げ、GaAs / AlGaAs 量子構造の作製に成功し、デバイス作製に向けての研究を再度取り

組む段階にきている。今後、(111) A面または段差基板でSiの両性不純物としての特徴を取り入れた素子構造の研究に展開するためには、(111) A面のみならず他の高次面方位におけるSi不純物の挙動に関して更に詳細に研究することは必要不可欠と考えられる。

### 3-1-2 (111) A面GaAs上へのSeドーピング特性

GaAs、AlGaAs等III-V族半導体をベースにデバイスを作製しようとしたとき、高品質のn型層の形成技法は必要不可欠である。近年、GaAsをはじめとした(100)面での光電子素子には、n型不純物としてSiがよく用いられている。その理由として、拡散しにくいこと、MBEではSiそのものを加熱することでドーパントとして簡便に用いることができること、表面偏析効果が少ないこと、無害物質であることがあげられる。

しかし、(111) A面ではAs原子の取り込まれ難さという結晶成長上の特性から、SiがAsサイトに入りアクセプタとして振る舞うという両性不純物としての本来の特徴が強調される。そのため、Siを用いて補償のない高品質なn型結晶薄膜層を得ることは、(111) A面での高品質な結晶成長条件との兼ね合いから困難である。そこで、同じAsサイトに入りドナーとして働くVI族元素は、(111) A面上でのn型ドーパントとして有望である。VI族元素のS(硫黄)、Se(セレン)、Te(テルル)等がGaAsのドーパントとして報告があるが、その中でも特に、AlGaAs中でDXセンターの影響を少なくできるSeを選択した[10]。また、GaAs、AlGaAsへのSeの取り込まれ方について(100)面では既に基板温度、As圧に大きく依存することが[11, 12]、報告されている。

特に、As原子は、(111) A面上で他の面方位とは異なる挙動を示すことは上述したが、実際のところ、母体元素であるAs原子の微小な変化を観測することは非常に困難である。Se原子を単なる(111) A面に対するn型ドーパントとしてのみ観測するのではなく、As原子と吸着競合するSe原子を観測することでAs原子の(111) A面上での吸着の度合いを推察することが期待される。本節では、(111) A面上へSeドーパGaAsを成長させた最初の試みについて報告する。

### 3-1-3 評価項目と方法

SEMにて、表面モロロジーを観察し、電気的特性は、室温でのホール測定で、光学的特性は、低温PL測定で評価した。GaAs $\delta$ ドープSi、Seの成長方向の濃度分布は2次イオン質量分析器(SIMS)を用いて評価した。SIMSとは、イオン(Cs<sup>+</sup>、O<sub>2</sub><sup>+</sup>)を加速し試料に照射すると、表面の原子はスパッタされ中性もしくは、イオンの状態で放出される。入射したイオンを1次イオンといい試料表面から放出されたイオンを2次イオンという。この2次イオンを質量分析することで試料の組成や微量元素(不純物等)を定量することができる。1次イオンでのスパッタ機能を利用して深さ方向の組成分析も可能で、この時の深さ方向の分解能は約50 Å程度となる。深さ方向の組成分布測定では、被測定物によってスパッタ効率に差があるため、スパッタされた部分の深さを段差計で測定しスパッタ速度を補正し正確な深さを算出している。そして、深さ方向での測定分解能の向上のためにスパッタ領域の面荒れの少ない1次イオンの加速電圧を選択している。一般的には、1次イオンには、感度の高いCs<sup>+</sup>を用い加速電圧14.5 kVで行う。しかし、Cs<sup>+</sup>はインパクトエネルギーが高く深さ方向の分解能が悪いため $\delta$ ドープなどの半値幅を評価するときには、O<sub>2</sub><sup>+</sup>を用い加速電圧5.5~8.0 kVで測定した。また、SIMSで定量した原子数(密度)は、すべて標準試料での補正を行っている。

## 3-2 SiドープGaAs、AlGaAsオフ基板依存性

### 3-2-1 成長表面モロロジーとステップバンチング

(111) A面just基板上にGaAsを成長すると表面凹凸が成長前の基板処理法に大きく依存することは第2章で述べた。本節では、微傾斜基板にGaAsを成長し、成長面に現れたステップバンチングを電子顕微鏡(SEM)にて評価し、その生成機構について論じる。

(111) A面は、図3-1(a)に示すように{100}面と{011}面の2種類の等価な面で囲まれている。よって、(111) A微傾斜面は、図3-1(b)に示すように、2種類のオフ方向を持つことになる。一方は、

[100] 方向微傾斜 (オフ) 基板で、ステップ面は、As 原子が 2 本の結合手を出す (100) 面となり、そのステップは、 $[0\bar{1}1]$  方向に平行に走る。他方は、[011] 方向にオフした基板で、ステップ面は、As と Ga の双方が 1 本ずつボンドを出す (011) 面となり、ステップは、 $[0\bar{1}1]$  方向に平行に走る。理想的には、成長面も同様な表面構造を持つと考えられるが (111) A 面での微傾斜成長表面には、成長条件やオフ角度により、四面体ファセットやステップバンチングが現れる。

just 表面で観測される四面体構造は、 $3^\circ [100] - 3^\circ [011]$  の微傾斜基板上でも形成される。それは、成長温度が高いとか、V/Ⅲ比の低いなどの基板表面での Ga 原子の拡散長の大きい条件の時、つまり Ga リッチな成長条件で成長された基板表面に観測される (図 3-2 (a)、(b)、(c))。3 種類のファセットの概念図と SEM 像を、[100] 方向へのオフ基板は図 3-2 (a)、just は図 3-2 (b)、[011] 方向は、図 3-2 (c) にそれぞれ示す。オフ方向により四面体形状は特長的な変化を示し、幾何学的な考察により以下のことが理解される。図 3-2 より、微傾斜面上であろうが、四面体構成面として、底面はあくまで (111) A 面、側面は (221) A に等価な面を維持することがわかった。

次に、標準的な V/Ⅲ比、基板温度での  $5^\circ [011] \sim 5^\circ [100]$  微傾斜面へ成長した GaAs 表面の SEM 写真を図 3-3 に示す。MBE 成長は、(111) A 面 just で鏡面が得られる条件 ( $T_s = 600^\circ\text{C}$ 、 $\gamma = 7$ ) で行った。(111) A- $0^\circ$  (just) に関しては、図 3-3 から明らかなように鏡面状態を示した。三角形ファセットが多く存在した表面も参考のために示した。[100] 方向にオフした微傾斜面で、 $5^\circ$  オフでは鏡面成長するが  $1^\circ$ 、 $3^\circ$  とも表面にステップバンチングが現れた。ステップバンチングとは、単原子ステップが集まり多重ステップを形成することで、テラス幅が理想状態よりも増大する現象であり、(100)、(011) 微傾斜面等でも観測される。しかし、元来の基板表面に存在するはずの原子ステップの走る向き ( $[0\bar{1}1]$  に平行) には一致せずほぼ (101) と (011) 方向にステップが走るのこぎり歯のような形状となった。



この特異なステップバンチングは、基板温度に大きく依存することもわかった。 $3^\circ$  オフ  $[100]$  では、基板温度の変化と共に図 3-4 に示すようなステップ形状の変遷が観測された。基板温度が低いとき ( $540^\circ\text{C}$ ) は、バンチングは起きていない。しかし、基板温度の上昇と共に、前述した鋸のようなバンチングが現れ、更に高温では、鋸状のバンチングは次第に消滅し、 $[0\bar{1}1]$  に平行に走る本来のステップとなり巨大なステップ間隔は急速に狭まった。 $700^\circ\text{C}$  の高温成長では、全面に  $[0\bar{1}1]$  に平行なバンチングステップが形成され、明らかに表面の成長モードの変遷を示唆している。

一方、 $[011]$  オフ方向では、 $1^\circ$  オフ以外は、 $(0\bar{1}1)$  方向に平行にステップが走り、成長前のステップ構造を反映した形となっている。しかし、テラス幅は、50 倍近くにまで増大し、オフ角度から見積もったステップ端の高さは、 $100\text{ \AA}$  ( $30$  原子層  $[\text{ML}]$ ) にまで達していることがわかった。また、テラス面でのバンチングは観測できないことから、テラス表面は、 $(111)$  A 面 *just* であると予想される。 $(111)$  A 面で観察されたステップバンチングの大きさは、通常  $(100)$  面の MBE で観測されている数原子層のバンチングよりはるかに巨大なものである。また、Ga 表面拡散が大きくバンチングも起きやすいと言われる MOCVD でも  $10$  原子層程度のバンチングしか観測されないことから、この巨大なバンチング現象は、 $(111)$  A 面特有の現象であると考えられる。

テラス幅とステップ高さに関する考察を与えるために、SEM 写真から観測されたステップ構造パラメータであるテラス幅  $W_s$  の成長温度と  $V/\text{III}$  比でのオフ角度依存性を図 3-5 (a), (b) にプロットした。単原子層ステップの場合とバンチングステップ高さを  $100\text{ \AA}$  (約  $30$  原子層) としたときの各オフ角度における (3-1) 式で計算したテラス幅を図 3-5 (a) の破線で示した。 $5^\circ$  オフ  $[100]$  面でのステップ幅は観測限界 ( $500\text{ \AA}$ ) 以下であるので、 $10$  原子層未満のステップ高さで見積もられるが、第 5 章でも述べるように、単一量子井戸からの PL スペクトルの半値幅が非常にせまいことから判断して、実際は単原子層のステップであろうと推測される。図 3-5 (a), (b) より明らかなように  $[100]$  オフ方向では、オフ角度  $\phi$  の増大と共にステップ幅  $W_s$  は単調

減少し5° [100]で完全に消滅しているが、[011]オフ方向では、オフ角度が増しても2500 Å付近に漸近し、ステップバンチングは消滅しない。

$$W_t = \frac{h_{s,t}}{\tan \phi} \quad (3-1)$$

また、100 Åのステップ高さとは仮定したときのテラス幅変化を表す破線と実際のテラス幅のオフ角度依存性とは、一致しないことがわかる。そこで、ステップの高さをオフ角度の増大と共に増加するように設定し(3-2)式を用いて再度テラス幅の計算を行い、その結果を実線でプロットした。

$$W_t = \frac{h_{s,t}(1+c \cdot \phi)}{\tan \phi} \quad (3-2)$$

比較的、テラス幅の測定データが揃っている620°Cでの実測値に対して表3-1で示したパラメータでフィッティング(実線)を行った結果、特に(011)オフ方向で、よい一致が得られた。(100)オフ方向では、逆にオフ角

表3-1 フィッティングパラメータ

		h <sub>s,t</sub> (ステップ高さ Å)	c (比例係数)
(100)オフ方向	T <sub>s</sub> & V/Ⅲ比	250	-0.2
(011)オフ方向	T <sub>s</sub>	80	0.4
	V/Ⅲ比	60	0.45

度と共にステップ高さを減少させることで(c < 0)、比較的良い一致が得られた。

基本的にステップバンチングが起きている(微傾斜基板で単原子ステップでのテラス幅より成長表面のテラス幅の方が大きいこと)ということは、Ga原子がテラス上を拡散しステップ端(ポテンシャル障壁)を乗り越え、隣のテラス表面を拡散していることを意味し、つまりはステップキンクに取り込まれにくいことを表す。

十分にAsが供給されている状態(γ = 7)での、ステップ幅の基板温度依存性について述べる。基板温度が高い時(620°C以上)、[011]オフ方向での(011)ステップ面では、Asの吸着が起こりにくいため、ステップ端での

Ga原子に対するポテンシャル障壁は低い。そのために、Ga原子の拡散長は増大することから、ステップ端では捕獲されにくくなり、結果としてテラス幅は増大する。逆に、低い基板温度（580℃）では、Asの吸着が高まりGa原子は、ステップ端で捕獲されるため、テラス幅は減少する傾向にある。

[100]方向では、ステップ面が(221)A面と(100)面とで異なる挙動を示す。1°オフでは、ステップ面は、(221)A面であるために、[011]オフ方向の傾向と同じである。しかし、(100)面ステップ(3°オフ[100]面以上)では、基板温度の増大によるGa拡散長増大が起きても、基本的にGa原子はステップ端で捕獲されやすいため、テラス幅は大きな変化を示さなかった。

次に、(011)ステップ面でのAsが吸着しにくい基板温度620℃でのV/Ⅲ比依存性について述べる。[011]オフ方向は、 $\gamma = 7$ から $\gamma = 9$ のAs圧の増大にともない、テラス幅は減少する傾向にある。しかし、 $\gamma = 5$ では、逆に減少したが、これは、表面でのステップ構造が前述した四面体ファセット的になったことによる。(  $\gamma = 5$ の1°オフ、 $\gamma = 2$ の1°、3°オフ面は全て四面体ファセットとなりテラス幅を定義できなかった。 )

[100]オフでは、As圧の増大と共にテラス幅は減少する傾向にある。これは、Ga原子の拡散長の減少、つまりは、ステップ端でのポテンシャルの増大が考えられる。

(100)面では、Ishizaki等[13]が、ステップバンチングでのテラス幅は、オフ角度に依存しないという結果を得ており、テラス幅は、表面のGa原子の拡散長でのみ決まり、ステップ端での捕獲は、その要因ではないと結論づけているが、篠原等[14]は、ステップのGaの拡散に対するポテンシャルがテラス幅に伴い変化することとテラス内を拡散する実効拡散長の存在を提案している。嘉数ら[15]は、ステップバンチングの形成は、オフ角度に上限を持ち、成長温度に強く依存していることを示し、バンチング現象は、表面エネルギーを低くするために現れた表面構造であると報告している。

(111)A面は、最上層が結合ボンドを1本もつGa原子であるため、価電子帯のエネルギーが低いとされている。そのために、As<sub>4</sub>はAs<sub>2</sub>に分解されにくくAsの付着確率の低下の原因となっている。(111)A面のAsの被覆率の

低さのため、供給された Ga 原子の拡散長は大きいといわれている。特に微傾斜面では、As 被覆率の高い面方位がステップ面として共存すると表面拡散する Ga 原子は、その面に選択的に取り込まれるステップフローモード成長が起こり易いと考えられる。微傾斜 (111) A 面表面に現れるステップバンチングは、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて、Pachleyらが MBE によるステップフロー成長した (100) 微傾斜面ステップテラスで観測した A ステップ、B ステップに明らかに類似している [16]。A ステップとは、[111] A 面方向にオフした基板のステップテラス上で、ステップ面に並行に成長が進む状態で、それに対し B ステップは、ステップ面に対して鋸歯のようなステップが形成されることを指す。彼らは、(100) 面での表面再構成の基本構成である (2×4) As ダイマーが [111] A オフ方向では、ステップ面に平行に、[111] B オフ方向では、ステップ面に垂直に構成されることでステップフローモードでの Ga As の成長の大きな異方性の生成を証明している。(111) A 面 Ga As で As 過剰状態での表面再配列構造は、図 3-6 に示すような As 三重体構造であるといわれている [17,18]。(100) 面方向に頂角をもつ正三角形構造をしているため、(100) 面ステップにおいて、B ステップのように鋸型のような形状で (111) A 面テラス面にステップが伸びると考えられる。逆に (011) 面方向では、ステップに平行に伸張するものと思われる。

(111) A 面微傾斜面の場合、(011) 微傾斜面と同じ様な傾向 [19] を示していることから、(111) A 面と (011) 面との組み合わせが大きなステップバンチングを起こす大きな要因と思われる。要するに、(111) A 面で観測されたオフ方向での違いは、ステップ原子面の特性に大いに関連すると考えられる。[011] オフ方向では、(011) 面に関連するステップ面であり、(111) A 面と同様、1本のボンドで As 原子と結合する Ga 原子から成り、不安定な状態となっている。またステップフロー成長のためには、As 原子の吸着が必要となる。そのため、As 吸着しにくい成長条件では、Ga 原子に対するステップ端のポテンシャルは低いと考えられる。一方、[100] オフ方向は、ステップ面には、2本のボンドを持つ As 原子があり、ステップ端に拡散してくる Ga 原子を確実に捕獲すると考えられる。また、バンチングにより形成されるステップファセットは、[011] オフ方向で最初に現れる低指数面 (221)

A面である。この面が、(111) A面と(011)面とで形成されるステップ密度が最大となる面であることから、拡散してくるGa原子が吸着しやすく(111) A面や(011)面に比べて成長速度の速い面となっていると考えられる。

以上より(111) A面でのステップバンチング形成は、(111) A面と(011)面から成るステップでのAs原子の吸着の不安定性にともなうGa原子の捕獲率の低下が大きな要因としてあげられる。

### 3-2-2 SiドープGaAsのオフ基板角度依存性

過去に、(111) A面justから(311) A面までのSiドープGaAsに関する伝導特性について論じた報告がある[8]が、(111) A成長面は鏡面状態ではなくモホロジーが悪い。今回、オフする方向を[011]から[100]へと、0, (0.2, 0.4, 0.6, 0.8), 1, 3, (4), 5, 10, 15, (211) A (311) A、(411) A面、(100)とワイドに変化させることでSi不純物の挙動を電気的特性とPL特性で詳細に評価することにした。

SiをはじめとするIV族元素はIII-V族半導体中において両性不純物として振る舞うことはよく知られている。そのメカニズムは4族元素が、III-V族半導体ではIII族元素と置換してドナーに、V族元素と置換してアクセプタとして働くことによる。そして、(111) A面と(100)面でのSiドーピング特性の違いは、(111) A面でのGaの単結合手と(100)面でのAsの2重結合手の差と考えられる。最上層原子がGaである(111) A面では、Gaの単結合手の価電子帯の電子密度は極めて低く、As<sub>4</sub>分子の分解の低下と低い付着係数の原因になっている。そのため、(111) A面上に供給されたSiとAs<sub>4</sub>は表面拡散するGa原子と競合しながら結合する。そのとき、Ga原子と結合したSiはAs位置に入ってアクセプタとなる。高いAs圧(V/III比)や低温成長では、表面As被覆率が高まるのでSiは、As原子と結合してGa原子位置にも入るようになる。これが定性的な電気的特性のV/III比( $\gamma$ )、基板温度依存性に関する説明である。その時、通常Siの占有サイト比なるものは(3-3)式[20]で表される。(3-3)'は(3-3)式を変形したものである。

$$\log_e \frac{[SiGa]}{[SiAs]} = \log_e \left\{ f \left( \frac{J_{As4}}{J_{Ga}} \right) \right\} - \frac{\Delta E_a}{kT_s} \quad (3-3)$$

$$\frac{[SiGa]}{[SiAs]} = \exp \left[ \left\{ f \left( \frac{J_{As4}}{J_{Ga}} \right) \right\} - \frac{\Delta E_a}{kT_s} \right] \quad (3-3)$$

ここでの  $\Delta E_a$  は活性化エネルギーで  $Si_{Ga}$  と  $Si_{As}$  間のギブスの自由エネルギー差を意味し  $J_{As4}$ 、 $J_{Ga}$  は  $As_4$ 、 $Ga$  のフラックス強度を、 $T_s$  は基板温度を意味する。(3-3)式から考慮すると  $Si$  の占有サイト比は  $V/III$  比と基板温度に依存することがわかる。 $Si$  占有サイト比は、 $Si$  が成長表面の  $Ga$  と結合するか  $As$  と結合するかで決まるため、(3-3)式は、基板表面の  $Ga$ 、 $As$  の被覆率と付着係数の積と等価と考えられるが、あくまでも、2次元成長モードで適応されるためにオフ基板上で生じるステップフローモード成長、そして  $pn$  反転については別の機構を考慮する必要がある。

では、標準的な成長条件 ( $T_s: 620^\circ C$ 、 $\gamma = 7$ 、成長速度 =  $1 \mu m/h$ ) における  $5^\circ [011]$  から  $(100)$  面までの  $Si$  ドープ  $GaAs$  のキャリア濃度と移動度を図3-7にプロットした。 $(111)A$  面  $just$  を中心に  $[100]$  方向へのオフ角度を正に、 $[011]$  方向へのオフ角度を負とした。 $(111)A$  面での正孔濃度と  $(100)$  面での電子濃度がほぼ一致し、供給した  $Si$  濃度は約  $4 \times 10^{18} cm^{-3}$  で、すべて活性化しているものと考えられる。

まず、 $[100]$  方向であるが、わずか  $1^\circ$  付近から急激に正孔濃度が減少し、 $5^\circ$  オフでは  $n$  型に転換、 $10^\circ$  オフでは、 $(100)$  面の約  $95\%$  の電子濃度となった。その後、 $(211)A$ 、 $(311)A$  面に至るまでキャリア濃度は  $70\%$  まで減少し、再度  $(100)$  面で  $4 \times 10^{18} cm^{-3}$  となった。後で論議するが、このオフ角度依存性は成長条件により多少変化はするものの全体的に共通している。伝導型の  $As$  圧依存性とオフ依存性に関して同様な特性を岡野や繁田等が報告し、図3-8に示す様な  $(111)A$  微傾斜面での  $Si$  の取り込みに関するモデルが提案された[7,8]。

微傾斜  $(111)A$  面では、結晶成長上性質の異なるステップとテラスが共存することになるので、 $(111)A$  面上での  $(100)$  面ステップ密度は、 $Si$  占有サイトを決める重要な要因の一つとなる。そこで、 $(111)A$  面テラス(ス

トップ) と (100) 面ステップ (テラス) の面積比をオフ角度  $\phi$  の関数として表し、(100) 面ステップと (111) A面テラスでの Si の Ga 表面、As 表面に対する付着係数 K、Ga と As の表面被覆率  $\theta$  をそれぞれ定義して、 $\gamma$  とオフ角度  $\phi$  との関数で Si ドナー、アクセプタ濃度を見積もりキャリア濃度を計算した。

$$dN_b/dt = J_0 N_T K_3 \theta_2 \quad dN_b/dt = J_0 N_T K_3' \theta_2' \quad (3-4)$$

$$dN_A/dt = J_0 N_T K_4 \theta_1 \quad dN_A/dt = J_0 N_T K_4' \theta_1' \quad (3-5)$$

$$N_A - N_b \sim J_0 N_T (K_4 \theta_1 - K_3 \theta_2) + J_0 N_S (K_4' \theta_1' - K_3' \theta_2') \quad (3-6)$$

$$\theta_1 = \theta_1' = K_1 J_1 / (K_1 J_1 + K_2 J_2) \quad (3-7)$$

$$\theta_2 = \theta_2' = K_2 J_2 / (K_1 J_1 + K_2 J_2) \quad (3-8)$$

$$\left(\frac{N_T}{N_S}\right) = \frac{2\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{(\tan 54.7 - \tan \phi)}{\tan \phi} \cos 54.7 \quad (3-9)$$

$\theta$  : 被覆率 (1:As, 2:Ga (111)Aテラス上、3:As, 4:Ga (100)ステップ)

K : 付着係数 (1:Ga, 2:As, 3:Si→As, 4:Si→Ga) J : 供給量 (0:Si, 1:Ga, 2:As)

$\phi$  : オフ角度、 $N_i$  : テラス上の格子点、 $N_s$  : ステップ面での格子点

図 3-7 から伝導型は、(111) A面 just で補償のない p 型、(100) 面で n 型を示すことから、(111) A面テラスでの 2次元核成長領域では、As の被覆率は 0 で、全ての Si は Ga と結合し As サイトに取り込まれ、アクセプタとして働くとした。一方、(100) 面ステップ面では As 被覆率  $\theta$ 、付着係数とも 1 で Ga サイトに取り込まれドナーとして振る舞うとしたと仮定した。まず、ステップフローを考慮しないときには、図 3-7 の点線のようにオフ角度増大と共に単調にキャリア濃度は減衰し (311) A面 (100) 面ステップと (111) A面テラス面積がほぼ等しくなるところで pn 反転した。しかし、この計算曲線は実験値を全く満足していない。そこで、図 3-8 に (111) A面テラス上に存在する Si 原子でも Ga As ステップフロー成長の影響を受けて Ga サイトに取り込まれる領域 (X) を設定した。ステップフロー領域を  $\lambda = 16 \text{ \AA}$  としたとき、図 3-7 の破線で示すように just から  $10^\circ$  オフまでのキャリア濃度の変化と一致した。ステップバンチング、ステップフローモード成長

などオフ角度領域別に以下のような考察を与えた。

### (100)面へオフした微傾斜(111)A面基板

#### ① $just = 0.4^\circ$ [100]

傾斜角度が浅く十分にテラス幅の広い ( $Wt > \lambda_{Ga} > \lambda_{As}$ ) 時、テラス上に2次元成長もしくは、四面体ファセットが形成される。この範囲でのドーピング機構は、(111)A面特有の性質を維持する。

#### ② $0.4^\circ - 3^\circ$ [100]

テラス幅の縮小にともない  $\lambda_{Ga} \geq Wt > \lambda_{As}$  となると成長は、ステップフローモードとなりGa原子は、単原子ステップを乗り越えて次のテラスにも拡散する事になりステップバンチングの原因となる。ステップバンチングで形成されるステップ面は、(011)面に等価となる理由は、As<sub>3</sub>重体の構造的な特徴からと(111)A面の次に成長速度の遅い面であるためと考えられる。また、Siの取り込みで1°オフ基板がjustと変化がみられないのは、Asの吸着係数の低い(011)に関連したステップ面のために、ステップでのSiがAsサイトに取り込まれるため、p型伝導が維持されたものと考えられる。

#### ③ $3^\circ - 10^\circ$ [100]

オフ角度が深くなると、(100)面ステップ密度の増大と共に成長面のトータル的な表面エネルギーの増大により、As<sub>4</sub>のAs<sub>2</sub>への解離と共に、As原子の吸着係数の増大が起こる。そのため、(011)面に関連したステップ面での成長速度も増しステップ面は、(100)面本来のオフ方向を維持するようになる。そして、As原子被覆率増大に伴いステップ端でのポテンシャル障壁が高まりGa原子の拡散長は減衰し、 $Wt \geq \lambda_{Ga}$  が実現されることでバンチングステップは消滅し5°付近から鏡面成長となると考えられる。また、テラス幅と表面再配列構造の大きさがほぼ一致することなどからエネルギー的に安定な面だとも考えられる。このように急激なAsの吸着増大と安定したステップフロー成長によりドーピングされたSiは、ほとんどがステップ端のAsと結合しGaサイトに入ることで、n型を示すようになる。

### (011)面へオフした微傾斜(111)A面



④ j u s t - 1 ° [ 0 1 1 ]

オフ角度が浅いため広いテラス上に、四面体ファセットが形成される。

ドーピング機構は、( 1 1 1 ) A面の特長を維持する。

⑤ 1 ° - 5 ° [ 0 1 1 ]

テラス幅の縮小にともない  $\lambda_{011} > W_t$  となっている。ステップ密度は増すが ( 0 1 1 ) 面に関連した面方位であり、エネルギー的には低いため、A s 被覆率は高くない。そのため、G a 原子の拡散長はオフ角度 5 ° でも (約10%が(110)面)テラス幅  $W_t$  より大きいためステップバンチングが観測され、( 0 1 1 ) ステップ面での S i は A s サイトを占有することになり、p型伝導を維持しやすい。すなわち、( 1 1 1 ) A面的なドーピング機構とステップファセット面 ( 2 2 1 ) A面でのドーピング機構の混合型と考えられる。

j u s t - 1 0 ° オフまでは、図 3 - 7 に示すようにステップフロー成長で説明できるが、何故 1 0 ° [ 1 0 0 ] オフ基板までステップフロー成長が起こるのか、何故高指数面でp型になりやすいのか、S i ドーピング機構のオフ角度依存性に対し以下のような観点から考察を与えた。

( 1 1 1 ) A面での表面再構成(reconstruction)は ( 2 × 2 ) を基本とし、A s 過剰状態では、A s 三重体構造、G a 過剰状態では、G a 空孔構造をとることが知られており (図 3 - 9)、特に成長中は、前者が支配的となると考えられる。( 2 × 2 ) のユニットセルは、[ 0 1 1 ] と [ 1 0 1 ] 方向に 8 Å の菱形であり、[ 1 0 0 ] 方向に関しては 1 3 . 9 Å ある。オフ角度とテラス幅及びテラス上に存在している 2 × 2 構造の個数との関係を図 3 - 1 0 に示す。j u s t 表面から、オフ角度 3 . 4 ° まではテラス幅から考慮して 4 個以上存在でき、逆に最低 1 個以上存在できるのは、オフ角度 1 1 . 4 ° 付近までであることがわかる。これ以上のオフ角度では、( 2 × 2 ) 表面再構成は存在できないため、表面での成長機構が大きく変化すると予想される。成長前と成長中の各面方位での R H E E D パターンを図 3 - 1 1 に示す。予想された通り j u s t ~ 1 0 ° オフ面まで良好に ( 2 × 2 ) パターンが観測できている。しかし、( 2 1 1 ) A面、( 3 1 1 ) A面では 1 × 1 構造しか観測されず超構造は存在しないことがわかった。( 2 1 1 ) A面[21]や( 3 1 1 ) A面[22]では、表面に ( 0 1 1 ) 面に関連したファセット

面が出現すると言われており Si ドープ GaAs は p 型伝導を示しやすいことを裏付けている。また、(411) A 面には別の超構造が観測され、テラスに (100) と同じ 2 × 4 表面再配列構造を持つという報告[23]もあり n 型伝導を示しやすい原因となっている。このように、高指数面での Si 不純物の取り込みは表面微細構造 (ファセット面) に影響され、成長条件に大きく依存するのである。

### 3-2-3 Si ドープ GaAs、AlGaAs 成長条件依存性

Si ドープ GaAs の伝導特性は、基板温度、V/Ⅲ比に大きく依存する。特にオフ基板では、基板温度や V/Ⅲ比によって p-n 反転制御を行え、5° オフ [100] 基板上で Si 不純物だけ用いて成長方向の p-n 接合を実現している [24]。ここでは、Si ドープパントの占有格子点に関する成長条件依存性

(3-3) 式を用いて、本実験で得られた種々の面方位での Si 不純物のドーピング特性を解析することで、Si の挙動についての詳細な考察を行い、Si 両性不純物特性を積極的にデバイス応用するための指針を与えることを目的とする。

#### (1) 基板温度依存性

基板オフ角度を 5° [011] - (100) まで広範囲に 12 種の試料を Mo ホルダーにマウントし、1 回の成長で得られた成長膜の表面モロロジーや電気伝導特性について詳細に調べた。V/Ⅲ比は、比較的表面モロロジーの良好な  $\gamma = 7$  前後に固定し、基板温度  $T_s = 540, 580, 620, 670, 700$  °C で成長した Si ドープ GaAs のキャリア密度とホール移動度のオフ角度依存性を図 3-12 (a), (b), (c), (d), (e), (f) に示す。基板温度が、低い 540 °C のときには、全体的に、伝導型は、n 型となった。そのなかでも、(111) A 面 just 付近では、多数の表面欠陥が存在し表面凹凸が激しくなり、As サイトを占有する Si 不純物の存在 ( $N_a/N_d = 3/5$ ) のため補償が起き始め、移動度での急激な減少が生じた。数度のオフ角度で補償もなく移動度も回復し (100) 面とほぼ同等の値を示した。基板温度が 580 °C と上昇するに従い (111) A 面 just 付近は、表面モロロジーの急速な回復にともない、伝導型も移動度も p 型に転換し、Si の As サイト占有が優勢になった。それでも、Si ドーピング量  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  に対し、 $S i_{As}/S i_{Ga} (= N_a/N_d) = 5$

／3 と僅かに A s 格子点を占有する S i が多い程度で、キャリア濃度は、正孔濃度で  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  が上限であった。この時、 $5^\circ$  オフ [100] 以上のオフ角度ではドーピングされた S i 全てが G a サイトに入り良好な n 型を示している。

620°C では、j u s t 面での S i は、全て A s 格子点を占有し、p 型を示した。ここで、 $10^\circ$  [100] 付近で、 $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  でほぼ 100% ドナーで活性化してるのに対し、(211) A、(311) A は、40% 近い S i が A s サイトを占有してることから、 $10^\circ$  [100] 以上の高次面指数は、p 型になりやすい領域であると考えられる。また、オフ角度  $5^\circ$  で [011] 方向と [100] 方向では、明らかに [011] 方向の方が p 型になり易い。これは前述したようにステップ面での A s の吸着率の差であると理解される。

基板温度が、670°C、700°C と上昇すると  $15^\circ$  オフ [100] 付近と (211) A 面の間と (311) A 面と (411) A 面との間で不連続が生じ p 型になりやすい領域が存在することが理解される。ここで、S i 不純物の占有格子点比の基板温度依存性から、両性不純物 S i の (111) A 面をはじめとする各面方位でのドーピングメカニズムの究明を行う。図 3-12 の  $5^\circ$  オフ [011]、j u s t、 $1^\circ$ 、 $3^\circ$ 、 $5^\circ$ 、 $10^\circ$  オフ [100]、(311) A 基板での基板温度の逆数に対する S i 不純物の占有格子点比 ( $S i_{Ga} / S i_{As}$ ) を図 3-13 のようにアレニウスプロットした。計算には式 (3-10) を用いキャリア濃度は、ホール測定より、S i ドープ量は、(100) 面でのキャリア濃度の値を用いた。

$$\left( \frac{S i_{Ga}}{S i_{As}} \right) = \left( \frac{N_{Si} - n}{N_{Si} + n} \right) \quad (3-10)$$

$n : N_a - N_d$

(111) A 面等のようにほぼ、p 型 (アクセプター) となった試料では、ホール測定精度の関係から直線から外れるデータも存在するが比較的直線性の良い領域で活性化エネルギー  $\Delta E_a$  を求めた。また、そのフィッティングから求められる活性化エネルギー  $\Delta E_a$  をオフ角度でプロットしたのが図 3-14 である。

通常不純物 S i は、熱平衡状態でバルク中であれば、G a 格子点を占有する方が安定と言われている。例えば、(111) A 面 G a A s に S i をイオン注入し活性化すると S i は G a 格子点を占有しドナーとなり、既に M E S F E T 等が形

成されている[25]。(111) A面でSiが両性不純物となり得るのは、MBE成長中、成長表面でSiがAs原子、Ga原子のどちらと結合するかが重要で、Ga原子とAs原子の成長表面での存在比(被覆率比)に大きく影響されると考えられる。Siの占有格子点比率 $S_{i,As}/S_{i,Ga}$ は、Siの付着確率を1、Ga原子は絶えず供給されるため付着係数を1と仮定できるので、Asの被覆率のみに大きく影響受けると考えることができる。このことから、得られた $\Delta E_a$ は、As被覆率の活性化エネルギーであると見なせる。今回得られたすべての活性化エネルギーが負の値を持つことは、基板温度が上昇することで表面のAsの被覆率が減少すること、つまりp型の傾向を強めることを意味しており矛盾点はない。

$\Delta E_a$ (活性化エネルギー)には、強い面方位依存性が存在し、just、1°では、2.7 eVと大きいのに対し、3°、5°とオフ角度の増大とともに1 eVまで減少した。このエネルギー値は、As原子が吸着に要するエネルギーと見なされ、justや1°オフでのテラス、ステップ面が(111) A面や(011)面であることから起こるAsの被覆率の低下と、3°、5°でのAs原子のステップ端への吸着の容易さによるSiのGaサイトへの優先的占有、ひいてはn型伝導への急激なる遷移を引き起こしていることを裏付ける。(100)面並の鏡面成長が比較的簡単に得られるのも、Asの吸着エネルギーの減少によるGa原子のステップフロー成長の促進のためと解釈できる。10°、(311) Aでは、活性化エネルギーは、再度2 eV強まで増大し、表面のステップ密度が増大しているにもかかわらず表面でのAs被覆率が低下しSiがAsサイトに入りやすい状況になっていることを意味し、成長表面に形成されるマイクロファセット等に大きく関連しているものと考えられる。

## (2) V/Ⅲ比依存性

図3-15(a), (b), (c), (d)にV/Ⅲ比 $\gamma = 2, 5, 7, 9$ で基板温度620°Cで成長したSiドープGaAsのオフ角度依存性を示す。低い $\gamma = 2$ では(311) A面でp型を示す。 $\gamma$ の増大と共に15° - (211) A面の範囲でn型への転換の兆しが見られた。 $\gamma = 7$ では15°以上でほぼ(100)面並のキャリア濃度を得ることができた。 $\gamma = 9$ と非常に高いAs圧では、[011]方向オフ面でもp型からn型変化のため補償している。

一般的に、Asの被覆率は、V/Ⅲ比 ( $\gamma : J_{As_4} / J_{Ga}$ ) に大きく依存する。この依存性は、比例関係があるとされるが面方位によって大きく異なることがわかる。特徴的な変化を示すものは、10° オフと(311) A面である。

図3-15に示すように、表面As被覆率を下げるために、V/Ⅲ比を下げたり、基板温度を高くするのであるが、特に(311) A面では、高いV/Ⅲ比 ( $\gamma = 7$ ) では、基板温度を高くしても ( $T_s = 670^\circ\text{C}$ ) p型ができにくい反面、低いV/Ⅲ比 ( $\gamma = 2$ ) では、基板温度620°Cでp型GaAsが得られる。非常にV/Ⅲ比に影響され易い面方位であることが理解される。

次にSi占有格子点比のV/Ⅲ比依存性を考察する為に、図3-15の5° オフ[011]、just、1°、3°、5°、10° オフ[100]、(311) A基板における( $Si_{Ga} / Si_{As}$ )の $\gamma$ 依存性を求め両対数でフィットした。その結果図3-16に示すような良好な相関が得られた。 $(Si_{Ga} / Si_{As})$ と $\gamma$ 間には、(3-3)'を簡略化した(3-11)式のような関係が存在すると仮定できる。

$$\left( \frac{Si_{Ga}}{Si_{As}} \right) = e^{-\alpha} \left( \frac{J_{As_4}}{J_{Ga}} \right)^\beta \quad (3-11)$$

その結果を図3-17に示す。justでは、V/Ⅲ比に対する依存性を示さず、べき数 $\beta$ は1未満となった。5° [011] オフ面においてもjustと同様な値を得ており、本質的に基板温度に強く影響を受ける面であることが理解される。それに対し、[100] オフ方向では、オフ角度の増大により $\beta$ は3まで達し、Siの占有サイトは、As圧に大きく影響されることがわかった。まさに、オフステップ面を(100)面とすることで高いAs被覆状態を生みだし、これが、Si原子のGa格子点への占有を優先的に引き起こす原因になっていると考えられる。また、(100)面ステップ面が、ステップフロー成長時のSi、Ga原子の引き込み口になっていることも示唆している。以上よりSi不純物でp-n接合を形成するとき、僅かなV/Ⅲ比の変化でpn制御を行うには、5° オフ～(311) A面を用いることが有効であると判断される。

### (3) Si $\delta$ ドーブGaAs

GaAsの成長を中断しドーパントを1原子面にのみ供給する方法をそのドー

ピングプロファイルから $\delta$ ドーピング法とか、プレーナドーピング法とか呼ばれる。HEMTやGaAsMESFETなどに応用され、デバイス構造作製上で重要な技術の1つとなっている。(111)A面でのSiドーピングの $\delta$ ドーピングはデバイス応用上重要な技術であるが、一方で、Siの両性不純物特性より成長表面のAs被覆率の定性的な情報を得ることができる。そこで、Si $\delta$ ドーピングを(111)A面を含む多種の面方位に実行し、オフ角度(面方位)依存性や表面ストイキオメトリ依存性に関して情報を得た。実験方法は、 $5^\circ$  [011]オフ面から(100)面までの範囲でSi $\delta$ ドーピングを行い、 $\delta$ ドーピング直前のGa照射時間によるドーピング特性変化を観測した。(同様の実験を第2章で行っていることから、詳細は図2-25を参考のこと)

図3-18にSi $\delta$ ドーピングGaAsのキャリア濃度のオフ角度依存性を示す。キャリア濃度( $\text{cm}^{-3}$ )は、ホール測定で導かれ、SIMS測定での半値幅100Åから、ドーピング幅を100Åと仮定して導出した。Siドーピング時にAsを照射したものでは、(100)面、(411)A面、(211)A面では、 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ で良好な同様な特性を示した。(111)A面では $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ のp型を示し、Si不純物は90%しか、As格子点を占有していないことが明らかになった。一方、(311)A面では、強い補償が起き、高濃度n型ドーピングは実現できなかった。Ga2秒照射した試料でも同様の傾向を示し、(100)面等では、電子濃度の減少が観測されAs安定化面での $\delta$ ドーピングの必要性が再認識された。そして、図3-18中に示したように、また $\delta$ ドーピング特性のオフ角度依存性は、連続成長したSiドーピングGaAsとは異なる振る舞いを示した。連続成長時には、(211)A面と(311)A面とは同様の振る舞いを示すにも関わらず、 $\delta$ ドーピングでは、正反対の振る舞いを示すこと、そして、 $10^\circ$ オフ付近での伝導型のpn反転も $\delta$ ドーピングでは連続成長時のような急激な変化は見られなかったことなどである。連続成長では表面を拡散できるGa原子が存在し、 $10^\circ$ オフまでは、Ga表面拡散によるステップフロー成長が支配的で、Siは選択的にステップキックのGaサイトに取り込まれていた。しかし、成長中断したことでステップフロー成長が止まり、ステップキックの移動が起こらないときは、Siの占有サイトは表面ステップテラスの面積比に近づくようになる。つまり、連続成長よりp型になりやすくなる。

図3-19に(111) A面just、(211) A面、(311) A面、(100)面でのGa照射時間に対するSiの占有サイト比( $S_{i0}/S_{iA}$ )を示す。(100)面、(211) A面はGa照射を行うことで、SiのAs占有率の急激な増大が確認され、Ga照射時間と共に微増している。(311) A面では、Ga照射時間に依存性は見られず(311) A面特有の表面構造(ステップテラス間隔が1原子間隔でSi不純物はドナー・アクセプタ間の遷移が容易で、ドナーSiとアクセプタSiが隣接する可能性も大)を反映したものとなっている。一方、(111) A面justはGa照射後2-4秒の間でAsサイトSiの増大を確認した。図3-20にGa照射時間に対する(111) A面just上の正孔濃度を示す。Ga照射2秒後の変化と図2-26, 27で示した成長表面の急変とRHEEDの変化と良好な一致を確認した。以上より、(111) A面での表面状態に関する多用な角度からの情報を得ることができ、その結果、次のようなことが推測できる

- ① (111) A微傾斜面( $\sim 10^\circ$  オフ)では、連続成長時よりもSi原子は表面のステップテラス面積比( $(111) A / (100)$  比 $\gg 1$ )を反映しAs格子点に取り込まれ易くなる。これは、成長中断のためにステップフロー成長が起こらず、ステップキンクが移動しないためである。基本的にSiはテラス表面を拡散しない、もしくは、拡散距離が非常に小さいことを示唆している。
- ② Gaの供給を中断(成長中断)し、Siを供給しても、全てのSiがAsサイトに入らないことから、As照射しない時でも(111) A面表面ではAsの脱離は起こらず、逆に1割程度のAs被覆率があることを意味する。
- ③ Ga照射2秒(2原子層)の供給で表面モホロジーやSiのAsサイト占有率の増大が起きたことから、供給したGaが60秒間のSi $\delta$ ドープ間に(111) A面表面を拡散し、表面ステップキンクでの捕獲により原子マイクロステップの減少とアンチサイトAsの解消が鏡面成長を実現し、Siと拡散Gaとの結合がAsサイトSiを増大させる原因と考えられる。

#### (4) SiドープAl<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>Asの成長温度依存性

図3-21(a), (b), (c)に $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のSiドープAlGaAs(A<sub>1</sub> = 0.25)の電気的特性のオフ基板依存性を示す。基板温度は、5

80℃、620℃、680℃で、V/Ⅲ比を $\gamma = 7$ とした。同一条件でのSiドープGaAsのオフ角度依存性も比較のために追記した。GaAs同様、オフ角度によりpnの伝導型制御が可能であることがわかる。しかし、基板温度670℃で成長したGaAsで観測されたような、10°オフから(311)A面にかけてのp型への変遷現象はなく、(100)面でのキャリア濃度に漸近していることがわかる。n型でドーピング濃度が低いのは、DXセンターに電子が捕獲されたためである。GaAsの時と同様にキャリア濃度からSiの占有サイト比を計算し基板温度でアレニウスプロット(図3-22)することで活性化エネルギーを算出し、オフ角度に対してプロットした結果を図3-23に示す。justでの活性化エネルギーはGaAs 2.7 eVに対しAlGaAsは1.6 eVと低い値となった。これは、表面Asの被覆率が基板温度に対しGaAsの時ほど変化しないことを意味し、Al原子がAsと反応しやすいこととSi不純物が、Alと結合しやすくドナーとして働きやすいためであろうと考えられる。また、オフ方向が[011]方向ではjustと同じ1.6 eVと大きな変化を示さないことと[100]方向では、1-3°間で1.6 eVから1 eV未満へと急激に減少したことなど、定性的にはGaAsと同様な傾向を示した。これは、Asの吸着が急速に促進され、As被覆率が高まったことと、Siがステップエッジへ拡散しⅢ族格子点を優先的に占有したことによると考えられる。さらには、GaAsの時は、10°-(311)A面の範囲で活性化エネルギーの増大が確認されたが、AlGaAsでは、オフ角度の増大と共に単調減少となった。これは、明らかにGaAsとAlGaAsで10°~(311)A面での成長メカニズムや表面構造に違いがあることを示唆している。また、DXセンターの発生にともなうキャリアの不活性化も原因の一つに挙げられる。

また、V/Ⅲ比に対しても、ドーピング特性は大きく変化することは、共同研究者である藤田等により確認され、5°オフ[100]~(211)A面でAl<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>Asを鏡面成長し、V/Ⅲ比=2~7の範囲でpn反転制御が可能であることを報告している[26]。

### 3-3 SeドーピングGaAsの成長



SeドーパントはVI族に属しGaAs、AlGaAsでは一般的にドナーとして振る舞うとされている。Se元素は沸点が低く高い蒸気圧を持つため、ビーム強度の制御性が困難とされていた。しかし、Wood達は、PbSe化合物を用いて制御性の高いSeドーピング法を実現した[27]。そのほかにはDavies達が提案したGalvanic Cell[28]等があるが、我々は、MBE法にて、セル温度300-400°Cの範囲でドーピングレベルの制御性を実現でき、かつデバイス作製において実績の高いPbSeを用いた。しかし、Seは(100)面においていくつかの問題点が指摘されている。それは、基板温度やAs圧により成長膜中に取り込まれる量が増えることとメモリー効果である。同じ様な現象が(111)A面でも予想されるが、(111)A面は、(100)面と大きく異なり最上層原子面がGa面であること、Ga面であるためAs空孔が一番多い面であること、Asの付着確率が他の面より低いことなどより大きな変化を期待できる面と考えられる。

本研究の目的は、(100)面での現象と異なる性質を見だし、(111)A面でのSe不純物の挙動を考察すること、(111)A面でのSeドーピング法を確立することの2点である。

### 3-3-1 Se供給量とドーピング濃度のセル温度依存性

PbSeセルをMBE装置に取付け、セル温度を変化させてドーピング量を制御した。図3-24にセル温度に対する(100)面と(111)Ajust面でのSeドーパGaAsの電子濃度のアレニウスプロットを示す。成長条件は基板温度615°C、 $\gamma = 7$ である。(100)面に成長したSeドーパGaAsのホール測定で得られた電子濃度の対数がセル温度の逆数に対して直線的に変化していることから、優れたドーピング濃度の制御性を実現できていることがわかった。そして、SIMSによるSe原子濃度も同じ値を示すことから活性化率もほぼ1であることがわかった。

一方(111)A面においては、 $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 付近を境にしてドーピング濃度の低い領域と高い領域で異なる性質を示した。

まず高濃度ドーピングでは、 $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 付近で(111) A面、(100)面での電子濃度とSIMSでのSe濃度とはほぼ一致した。しかし、それ以上ドーピングしても電子濃度は飽和状態に入り、高濃度Seのドーピングにより欠陥等が導入され電子の深い準位へのトラップとか、不活性化が起きていることを示唆している。

$1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度に高濃度SeドープしたGaAsの低温でのPLスペクトルを図3-25に示す。高濃度n型半導体のためフェルミ準位が伝導帯に入り込むという縮退状態のために発光波長はGaAsのバンド間エネルギーより大きい780 nmとなった(Bursteinシフト)。また、特徴的なことに900 nm以上の長波長側に欠陥に伴う発光ピークが観測された。これは、Gaサイトに入ったSeに起因した発光ピークであるとの報告があり、我々の作製した試料もこれと同じ現象が生じていると考えられる。

$7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と高濃度にSeドーピングされたGaAsからのPLスペクトルの発光強度は著しく減少し、観測限界を下回っていた。成長表面は、図3-26に示すように(111) A面 just,  $5^\circ$  オフのとき、ほぼ鏡面であるのに対し(100)面は欠陥表面となった。(100)面でSeビームを照射した表面のRHEEDパターン観測によりファセットが形成される[29]等の報告がある。その時の、(100)面の欠陥は、{111}面で囲まれた[111] A方向に延びた形をしており図3-26(100)面の欠陥の向きと一致してる。今回の実験では、あくまでSeはドーパントとして用いられているが、高密度に基板表面に供給されると(100)面上に微少なファセットが形成され、それが核となり大きな欠陥が生成されるものと考えられる。一方、(111) A面では、SeとGaビームが照射されることで、層状化合物であり6回対称性の結晶構造をもつGaSeがファンデルワールス力で良好に形成されるという報告[30]から判断して、成長中、基板表面にGaSe微結晶が形成されたとしても、3回対称性と6回対称性という結晶構造のもつ特徴のためにGaSeの存在が許容されたと考えられる。

以上より、高濃度にSeをドープする時、(111)面の方が(100)面より欠陥の少ない成長膜が得られることが判明した。

反対に、 $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 未満のドーズ量では、(100)面に取り込まれたSe

不純物濃度より(111) Adjust面に取り込まれたSe原子量は少なくなる。この現象には強い面方位依存性が存在している。図3-27はGaAs中の電子濃度の(111) Adjust面からのオフ角度依存性を各ドーピング濃度について示したものである。5° [100]方向へのオフ基板ではドーピング濃度が異なってもほぼ(100)面と同じ電子濃度を持つ。10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>未満のドーピング濃度では、0° (just) ~ 3°のオフ角度で、電子濃度は1/2から1/10まで減少した。残留アクセプタが10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>台であることを考慮しても、この減少は明らかにSeドナーの減少として考えることができる。一方、10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>を越えるドーピング濃度では、基板のオフ依存性は観測されずほぼ一定の値を示した。4 × 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>のキャリア濃度の(111) A面justと(100)面と同じ濃度(3 × 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>)である5° オフ[100]面の低温PLスペクトルを図3-28に示す。815 nmは自由エキシトンとドナー基底状態によるもので、834 nmピークはAsサイト炭素ドナーペア発光によるものと考えられる。841 nmは、ドーピング量を増やすと(5° オフ基板)長波長にシフトすることからSeに起因した欠陥に基づく発光と思われる。以上のことからSe原子の取り込まれ方にSe分子ビームの強度依存性が存在していることは明かである。

次に、図3-29に示すように作製したSeドーピングGaAsの移動度とキャリア濃度の関係を(100)面でのSiドーピング、SeドーピングGaAsと比較した。移動度とキャリア濃度との相関関係において、(100)面と(111) A面では差が見られなかった。また、(111) A面justなどでの結晶性不良による移動度の低下した試料を除けば、(111) A面でのSeドーピングGaAsは、(100)面でのSiドーピングGaAs、SeドーピングGaAsと遜色ない良好な特性が得られた。

### 3-3-2 Se原子の取り込みの基板オフ角度依存性

(111) A面を基準とした別の低指数面に向けてのオフ方向には2種類ありそれは、[100]と[011]である。ドーピング濃度7 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>で、[100]方向と[011]方向にそれぞれオフした(111) A面基板に取り込まれたSe原子をSIMSで測定した結果と電子濃度とを図3-30に示し

た。この場合、S e 原子濃度を直接測定しているので吸着量の面方位依存性を詳細に評価できる。[100] 方向は明らかにオフ角度  $1^\circ$  以上で S e 濃度が (100) 面の 80% のレベルまで回復しているが、[011] 方向ではオフ角度  $3^\circ$  以上で回復した。この結果より、S e 原子の取り込まれやすさは、[100] 方向へオフした基板の方が [011] 方向へオフした基板より大きいことは明かである。

これは [100] 方向へのオフ基板では、ステップ面が (100) 面と同じ性質を持つのに対し、[011] 方向へのオフ基板では、ステップ面は (011) 面と同じ性質を持つことに起因する。2-1 節で述べたように S i ドープした G a A s で、伝導型のオフ方向依存性より、[100] 方向オフの方が [011] 方向オフより n 型になり易い、つまり [100] オフ基板の方が A s を吸着しやすい (脱離しにくい) ことがわかる。これは、(100) 面の特徴であり、A s が 2 つの G a と結合するために、いったん吸着すると脱離しにくいことに起因する。(011) 面では、(111) A 面と同じように最表面原子である G a 原子と A s 原子が 1 配位で結合するために、その結合力の弱さのため A s は吸着しにくい (脱離しやすい) といわれており、同じ結合状態を持つ S e も A s 同様に吸着しにくい (脱離しやすい) のであろうと予想される。また、オフ角度依存性は基板温度により大きく変化する。図 3-31 は、S I M S による S e 濃度のオフ角度依存性を基板温度  $600^\circ\text{C}$ 、 $555^\circ\text{C}$  においてそれぞれ示したものである。基板温度が低いと (111) A j u s t 面での S e 濃度は (100) 面と等しくなり、 $600^\circ\text{C}$  で成長したときの様な基板面依存性は示さない。これは、明らかに S e の脱離温度の面方位依存性が存在し、それが (111) A 面からわずか  $5^\circ$  の範囲で急激に変化していることを示唆している。S e 脱離温度が面方位依存性を持つことは、報告されており[31]、その脱離温度は、(111) A 面 ( $607^\circ\text{C}$ ) < (100) 面 ( $637^\circ\text{C}$ ) < (111) B 面 ( $667^\circ\text{C}$ ) の順番になっている。より低い温度で脱離が起きるのは、S e 原子と G a 原子との結合ボンド数に関連しており、(111) A 面において、1 本のボンドでの結合であることに起因している。他には、揮発性の高い G a<sub>2</sub>S e が成長表面に生成され、この生成量は G a の拡散長と比例関係にあるという共同研究者の報告[32]から、(111) A 面 j u s t からオフ角度が増すにつれて拡散長が短くなり G a<sub>2</sub>S e が形成

されにくくなったことも考えられる。

### 3-3-3 (111) A面ストイキオメトリとSe吸着

以上は、全て連続的にSeを供給しGaAsを連続成長したときの結果について述べてきた。次にGa供給を止め基板表面のストイキオメトリを制御するためにSeの $\delta$ ドーブを試みた。

一般的に、GaAsへのPbSeを用いたSe原子のドーピングメカニズムは、Asの空孔とPbSeが反応して、AsサイトにSeを取り込みPbが蒸発するという、Wood等が唱えた表面交換ドーピング反応式(3-12)式で表される。



通常(111)A面はGa面で成長中でもAs空孔が表面に多く存在していると言われている。その証拠に(111)A面に於いてドーピングSiはAs空孔に入りアクセプタとして働くのである。この点から考えると(111)A面でのドーピングSeは、取り込まれやすいはずである。通常(111)A面で安定にエピ成長させるために、通常V/Ⅲ比を高くしAs過剰状態で成長を行っている。Seは基板に本来存在しているAs空孔を必要とするのか、Ga原子の供給により生成するAs空孔が必要なのかは重要な点である。連続成長と比較する目的で、(111)A面の表面ストイキオメトリをGaフラックス照射や基板温度で変化させ、Seの $\delta$ ドーブを実行し、その深さ方向の濃度分布、ピーク濃度を評価することでSe吸着(取り込み率)のAs空孔依存性を考察した。

成長中断中の表面As空孔濃度を制御する目的で、Gaフラックス照射実験を行った。以下に成長のシーケンスを述べる。

#### 標準的な $\delta$ ドーブSeのシーケンス

- ① Gaセルシャッター、及びAsセルシャッターを閉め成長中断する。
- ② 60秒後Asシャッターを開ける。
- ③ 10秒後PbSeシャッターを60秒間開ける。
- ④ ノンドープGaAs 500Å~1000Å成長する。

#### Ga照射 $\delta$ ドーブSeのシーケンス

- ① Gaセルシャッター、及びAsセルシャッターを閉め成長中断する。
- ② 60秒後Asシャッターを開ける。

- ③ Asセルを閉じGaセルを設定時間(1, 2.5秒間)開ける。
- ④ Gaセルを閉じて、PbSeシャッターを60秒間開ける。
- ⑤ ノンドープGaAs500Å~1000Å成長する。

図3-32にSe原子の深さ分布のGa照射時間依存性を示す。Se濃度は、標準試料にて構成されたものである。基板表面側より奥の方でSe濃度が裾を引き非対称となるのは、SIMS測定で用いているCeイオンによりSe原子を奥に追いやるノックオン効果とスパッタされたSeの残留物をモニターしているために起きたと考えられる。このため、半値幅は、ピークから基板表面側で評価した。また、Seドーパ特有の基板方向に裾を引くメモリー効果は観測されていない。

また、(100)面でのSeの取り込み率は、620℃以下の基板温度では、セル温度に1対1対応しているために、ほぼ1であろうと考え、ドーズ量は(100)面で観測された値を基準にした。Se原子の分布状態から表面のGa原子の被覆率が、大きくSeの取り込みに影響を与えている。Asを照射しながらSeδドーパした試料はピーク濃度が低く、Ga照射時間の増大と共にSeピーク濃度が増大した。しかし、半値幅は100~140ÅでGa照射により大きく変化していない。ピーク濃度をGa照射時間でプロットしたのが図3-33である。基板温度を545℃と低めにし、Ga照射2.5秒間行った試料も同時にプロットした。比較のために同時に成長した(100)面でのSeのピーク濃度も四角(□)で示した。As照射しながらのSeδドーパの場合、Seの取込み率がほぼ1である(100)面に比べて1/20以上も低くなっていることがわかる。Ga照射時間と共に単調にSeピーク濃度は増大するが、1原子層のGa原子を照射では、Seピークは回復せず、2.5原子層で2/3まで回復したにとどまった。

Asを供給しているとき、(111)A面表面の格子点中、Ga原子(As空孔)の存在確率は、1割に満たないことなどが判明した。また、(111)A面表面に存在する2×2表面再配列構造は、Asのみ供給されたときAs3重体構造と言われており、Seは、Asと反応しAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>となり基板には吸着しないものと推測される。

一方、(100)面でのGa照射効果は見られずピーク濃度は常に一定であり、

基板温度を545℃と低くした実験では、(100)面、(111)A面とも  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  と同じ値を示した。

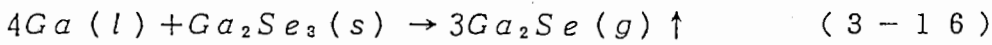
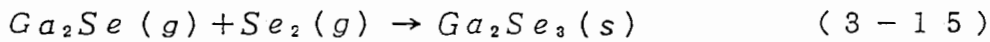
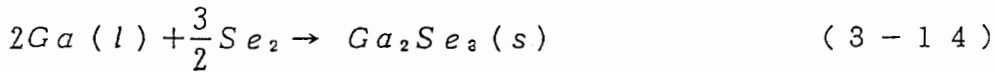
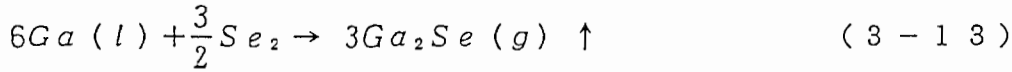
次に、基板温度による(111)A面 just の Se ピーク濃度変化を図3-34に示す。590℃と低くし Ga 分子線を2.5秒間照射したとき(111)A面では、1.5倍強増大し、Se ピーク濃度の(111)A面/(100)面比は、50%から70%まで回復した。そして、基板温度を545℃と更に低くし Ga 分子線を2.5秒間照射したときの(111)A面オフ角度依存性はなくなり(100)面と(111)A面はほぼ同じ Se ピーク強度を示した。ここから、(111)A面における Se 原子の吸着係数を(100)面を基準とし求め図3-35に示すようにアレニウスプロットした。Se の脱離エネルギーは、545~590℃の間で吸着係数が飽和したと考えると0.68 eV、545℃付近で1なったと考えると、0.36 eV が得られる。これは Andrews 等が報告している(100)面の Se の脱離の活性化エネルギー3.0 eV (70 kcal/mol) よりはるかに低い値である。これは、(111)A面の Se 原子が(100)面より脱離しやすいことを反映していると考えられる。

Se のピーク濃度がオフ面に依存することは既に述べたが、半値幅も変化することも明らかになった。図3-36に615℃と545℃での Se ピーク濃度と半値幅のオフ角度依存性を示す。 $\delta$ ドーピング直前に Ga 照射2.5秒間行っている。基板温度615℃の時、連続成長ほど大きくはないが(111)A面 just でのピーク濃度の減少が観測され、オフ角度増大に伴いピーク濃度は増え5°オフではほぼ(100)面と一致した。このようにオフ角度5°では、連続成長ドーピングでも  $\delta$ ドーピングでも、Se の取り込み率は、(100)面と同じでほぼ1である。これは、Se が As と同じようにステップテラスで Ga と2本のボンドで結合し脱離しにくいことから起こるものと考えられ、よって供給された Se はステップテラスまで拡散しているものと推測される。

一方で、オフ角度増大と共に半値幅は増大し Se が表面に拡散していることが判明した。Si でも(111)A面 just からオフ角度を増すにつれて拡散しやすくなることが報告[33]されていることから Se でも同様なことが起きている可能性がある。しかし、545℃の基板温度では、ピーク濃度も半値幅も変化がなく安定した  $\delta$ ドーピングを実行できることがわかった。

### 3-3-4 (111) A表面でのSeの反応

以上実験から得られた結果をSeの(111) A表面での反応を考慮し諸現象について考察する。一般に以下のような表面反応が起きることはAndrewsらにより報告されている[11,12]。



各生成物の後の添え字は、反応生成物の固相(s)、液相(l)、気体(g)を表し、成長温度ではGa(l)は基板表面に拡散するGa原子、Ga<sub>2</sub>Se(g)がガス状態の反応生成物Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(s)は固相化し取り込まれた物質を意味する。上記反応式より成長表面でのGa原子とSe原子濃度比が表面でのGaとSe生成物の状態に大きく影響を与えることが考えられる。

連続成長の時、絶えずGa原子が供給されるため基板表面にはGa原子(l)が存在する。ドーピングSe濃度が低いときには、(3-13)式より揮発性の反応生成物が形成され、基板より脱離する確率が高くなるのに対し、

(3-14)式よりSe濃度が高くなると逆に反応生成物は、固相化するために成長膜中に取り込まれる。また、たとえ、(3-13)式反応が起きても

(3-15)式よりGa<sub>2</sub>Se(g)は反応し膜中に取り込まれることになる。以上より、高濃度Seドーブ時には、飛来したSe原子は全て成長膜中に取り込まれ、低濃度Seドーブ時、取り込まれるSe原子数が減少することは説明できる。また、V/Ⅲ比を増大することで、基板表面のGa原子の被覆率を減らすことは、相対的に基板表面でのSe原子濃度を上昇させることになり低ドーブでもSe原子を取り込むことができることにもなる。また基板温度を下げることでAs被覆率を上げGa/Se原子濃度比を相対的に減少させることでもSe取り込みは助長される。当然ながらV/Ⅲ比の高い状態がSeの取り込みを助長することは言うまでもない。



$\delta$  ドープ時、Ga 原子の供給を中断し、As のみ供給しても Si  $\delta$  ドープするとアクセプタとして振る舞うことから、(111) A 表面の 9 割近くは、Ga 原子で覆われていると考えられる。しかし、As 照射中 Se  $\delta$  ドープするとその 5% しか取り込まれない。これは、供給 Se が、(111) A 面最上層 Ga 原子とは直接結合しにくいことを意味している。それを Ga 照射により表面を拡散する Ga 原子を増大させることで、Se の取込率は増大する。ここで、たとえ  $Ga_2Se$  生成が起きても Se 過剰供給状態であるために脱離の主たる原因である  $Ga_2Se$  は (3-15) 式のように  $Ga_2Se_3$  に変化し Se の脱離は起こりにくくなると考えられる。その他にも、Ga 分子線を 2.5 原子層分供給しても Se 原子濃度は、(100) 面の 1/2 までしか到達しないことや、基板温度を 60 °C 低くしたことで Se 原子の取り込み量は、(100) 面と同等までに増大したことなどから判断して、取り込まれた Se 原子の表面からの再脱離も Ga 原子との結合の弱さ (結合ボンド数 = 1) のため、起こりやすくなっていると考えられる。

### 3-4 考察 (まとめ)

#### 3-4-1 Si ドーピングまとめ

(111) A 面 GaAs 上への Si ドープ GaAs、AlGaAs の成長を行い、様々なオフ角度、面方位でのドーピング特性の成長条件依存性に関する詳細なデータを得た。成長条件を選択することで、(111) A 面 just で無補償の p 型 GaAs を、(100) 面方向に 10° 以上のオフ基板で、無補償の n 型 GaAs を 1 度に成長できることを明らかにし、段差基板での横方向 p-n 接合実現にむけて前進した。また、(111) A 面での Si の挙動に関して新たな知見を得た。

両性不純物 Si は、Ga サイトを占有しドナーに、As サイトを占有しアクセプタになるため、占有サイト比は、理想的には、オフ面でのテラス面とステップ面の比率に比例すると考えられる。実際は、ステップテラスの組み合わせや成長条件でステップバンチングが起こるため、ドーピング特性や表面モロロジーに大きく影響を与える結果となっている。またテラスに存在する 2×2 表面再配列構造の存在が、ステップフロー成長の原動力となっているようでテラス上に 2×2 超構造が存在できないオフ角では、表面に (011) 面に関連したマイクロファ

セットが成長して p 型になりやすい傾向を示した。本章で明らかになったことを以下にまとめた。

#### (1 0 0) 面へオフした微傾斜 (1 1 1) A 面基板

##### ① j u s t - 0。 4° [1 0 0]

テラス上に 2 次元成長もしくは、四面体ファセットが形成され、ドーピング機構は、(1 1 1) A 面特有の性質を維持する。

##### ② 0。 4° - 3° [1 0 0]

ステップフローモード成長だが G a 原子は、単原子ステップを乗り越えるため、ステップバンチングを形成。A s の吸着係数の低い (0 1 1) に関連したステップ面のために、ステップでの S i が A s サイトに取り込まれ、p 型伝導が維持される。

##### ③ 3° - 4° [1 0 0]

(1 0 0) 面ステップ密度の増大と共に A s 原子の吸着係数の増大を招き、バンチングファセット面は (1 0 0) となる。ステップ面での A s 原子被覆率増大に伴い S i は G a サイトを占有するため、n 型伝導を示す。

##### ④ 5° [1 0 0] - 1 2° [1 0 0]

A s の吸着が激増し、バンチングは消滅し、鏡面成長が得られる。S i もほぼ G a サイトを占有することで、無補償に近い良好な n 型伝導が得られる。δ ドープでは、ステップフロー成長が起きないために、S i は、ステップキックの G a サイトに取り込まれにくく、連続成長よりも n 型を得にくい。

##### ⑤ 1 2° [1 0 0] - 高面指数 (2 1 1) A、(3 1 1) A

テラスに 2 × 2 表面再配列構造が存在できないオフ角度範囲では、表面エネルギー低下のため、(0 1 1) 面に関連したマイクロファセット構造を取る。このため、(2 1 1) A 面、(3 1 1) A 面などでは、成長条件によっては p 型を示す傾向がある。

#### (0 1 1) 面へオフした微傾斜 (1 1 1) A 面

① j u s t - 1° [ 0 1 1 ]

オフ角度が浅いため広いテラス上に、四面体ファセットが形成される。  
ドーピング機構は、( 1 1 1 ) A面の特長を維持する。

② 1° - 5° [ 0 1 1 ]

ステップ密度は増すが( 0 1 1 )面に関連した面のため、A s被覆率は低く、  
G a原子の拡散長は依然大きいためにステップバンチングが起こり、( 0 1 1 )  
ステップ面でS iはA sサイトを占有するため、p型伝導を維持しやすい。

3 - 4 - 2 S eドーピングまとめ

( 1 1 1 ) A面でのS e不純物は、連続成長と $\delta$ ドーブ時では、異なった挙動  
を示す。それは以下の通りである。

連続成長の時

- ① ( 1 0 0 )面への $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を越える高濃度ドーピングでは欠陥が生じやす  
く鏡面が得られにくい反面( 1 1 1 ) A面では、3回対称性の結晶構造を持つた  
めに欠陥が発生しにくい。
- ② S e分子線強度が強いほど( 1 1 1 ) A面にS e原子は、取り込まれやすい。
- ③ S eの吸着率は( 1 1 1 ) A面j u s tで $1/2 \sim 1/10$ まで減少するが、  
3° - 5° オフ付近で急速に回復し( 1 0 0 )面とほぼ同じ1となる。
- ④ S e濃度のオフ角度依存性にはオフ方向依存性があり[ 1 0 0 ]方向が[ 0 1  
1 ]方向よりS eが取り込まれやすい。
- ⑤ 基板温度565°Cから610°Cの間にS e原子の脱離の臨界温度が存在する。

$\delta$ ドーブの場合

- ①  $\delta$ ドーブでも615°Cの基板温度では、S eピーク濃度にオフ基板依存性が観  
測され、5° オフ[ 1 0 0 ]でほぼ( 1 0 0 )面と一致する。
- ② ①のオフ面依存性は、550°C付近でほぼ消滅し、( 1 1 1 ) A面j u s t  
でも( 1 0 0 )面と同じS eピーク密度が得られた。これは、連続成長とほぼ一  
致した。
- ③ S e  $\delta$ ドーブ時にA sフラックスも供給するとS eの吸着は、( 1 0 0 )面の  
 $1/20$ 以上まで低くなる。
- ④ S eの $\delta$ ドーブ直前に( 1 1 1 ) A j u s t面にG a分子線のみを照射し成長

表面にGa原子を供給することでSeの吸着が飛躍的に回復し、吸着量はGa照射量に比例した。

⑤  $\delta$ ドーピング直後、残留Seによるメモリー効果は(100)面より(111)A面の方が抑制される。

以上のことから総合的に考察を与えると以下のようなになる。

(3-11~14) 反応生成式より表面に存在する(Se/Ga)原子密度比が0.5未満のときはSeは吸着しにくく、1.33以上の時は、吸着しやすくなる。連続成長の時、Ga原子は絶えず供給されるためにGaとAsの結合とGaとSeの結合の競合が起こる。Asの吸着しやすい面方位や成長条件では、Se原子に対し表面拡散するGa原子数が相対的に減少しSeも取り込まれ易くなる。逆に、(111)A面でV/Ⅲ比や基板温度が高いとき、表面にAs空孔(若しくは、Ga表面原子)が多数存在し、表面でのGa原子の相対的な増大が起こる。すると、Seは揮発性の高いGa<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>反応物に変化するため、取り込まれにくい。しかし、供給されるSeと反応するGa原子が全く無いような状態では、Seは、表面吸着できない。それが、Ga原子の供給を中断しSeのみ供給する $\delta$ ドーピング法であろう。この方法では、Asを照射し、かつSe供給しても1/20以下しかGaAsに吸着しなかった。しかし、Se供給直前に表面に数原子層分のGaを照射することで、取り込まれたSe原子数は、飛躍的に増大した。この時、Seの取り込まれ量はGa供給量に比例して増大した。

(111)A面へのSeドーピング法は、連続成長では、基板温度600℃前後でも高濃度でドーピングを行うには問題はなく、再現性、また膜の性質も良好で、 $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ まで、電子濃度を得ることができた。また、 $7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と高濃度でも(100)面にみられた表面欠陥は生成せず鏡面が得られた。しかし、 $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 未満のドーピングに関しては、Seの取り込みは、基板温度に大きく依存し560℃以上では、As圧、Seのドーピング量など表面状態に大きく依存することがわかった。これは、Seの高い蒸発気圧特性のためであり、表面でのGa原子との反応生成に依存している。高いAs圧と低い基板温度で成長を行うことで、制御性、再現性とも問題はなく、(111)A面justでも補償のない良好なn型GaAsが成長できた。

(111) A面 $3^\circ$  オフを境にして様々な現象の変遷が起きている。

- ① GaAs ステップバンチングが縮小し、鏡面成長が起きる。
- ② SiドープGaAsのpn反転が起こり始めるオフ角度である。
- ③ Se吸着のオフ角度依存性の結果より $3^\circ - 5^\circ$  オフ付近から急速に回復する。

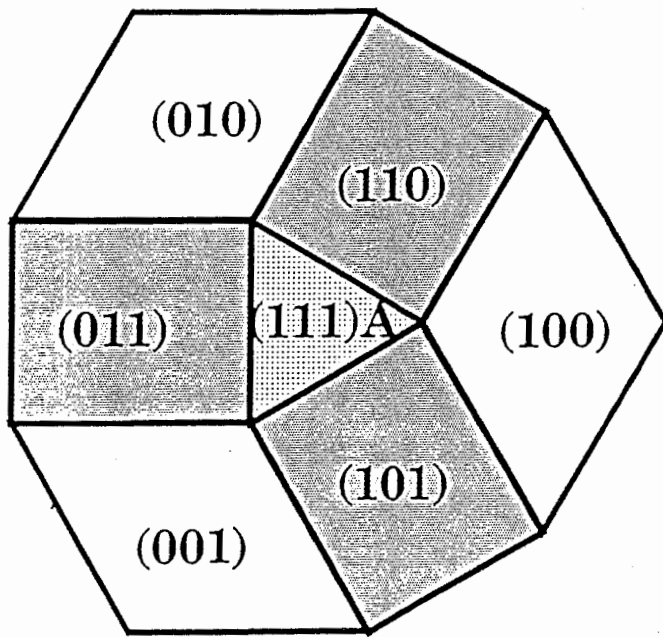
①～③より、As原子の吸着（被覆率）の急激な増大に関連した表面Ga原子の拡散長の減少が起きていると考えられる。このような変化をもたらす要因として $2 \times 2$ の表面再配列構造がテラスに1～2個しか存在できないことに深く関連していると予想される。

#### 参考文献

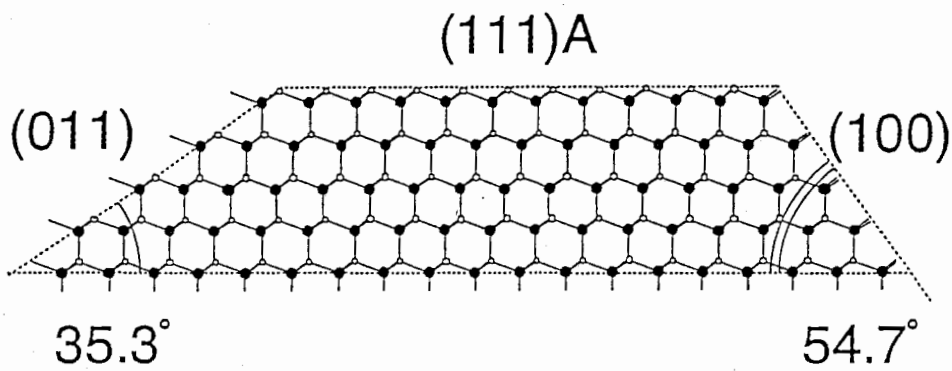
- [1] J. M. Ballingall and C. E. C. Wood, Appl. Phys. Lett. 41, (1982) 947.
- [2] W. I. Wang, E. E. Mendez, T. S. Kuan, and L. Esaki, Appl. Phys. Lett. 47, (1985) 826.
- [3] S. Sabbanna, H. Kroemer, and J. L. Merz, J. Appl. Phys. 59, (1986) 488.
- [4] D. L. Miller and P. M. Asbeck, J. Crst. Growth 81, (1987) 368.
- [5] H. P. Meier, R. F. Broom, P. W. Epperlein, E. van Gieson, Ch. Harder, H. Jackel, W. Walter, and D. J. Webb, J. Vac. Sci. & Technol. B 6, (1988) 692.
- [6] I. Fujimoto, Y. Okano, H. Seto, S. Nakanishi, S. Tsuji, H. Katahama, S. Nishine, and T. Suzuki. in Defects Control in Semiconductors (ed. K. Sumino ; Elsevier Science Publishers), (1990) 1015.
- [7] Y. Okano, M. Shigeta, H. Seto, H. Katahama, S. Nishine, and I. Fujimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 29, (1990) L1357.
- [8] M. Shigeta, Y. Okano, H. Seto, H. Katahama, S. Nishine, K. Kobayashi, and I. Fujimoto, J. Cryst. Growth 111, (1991) 284.
- [9] Y. Kadoya, A. Sato, H. Kano, and H. Sakaki, J. Crst. Growth 111, (1991) 280.

- [10] T. Ishikawa, T. Maeda, and K. Kondo, Appl. Phys. Lett. 53, (1988) 1926.
- [11] D. A. Andrews, M. Y. Kong, R. Heckingbottom, and G. J. Davies, J. Appl. Phys. 55, (1984) 841.
- [12] D. A. Andrews, R. Heckingbottom, and G. J. Davies, J. Appl. Phys. 60, (1986) 1009.
- [13] J. Ishizaki, S. Goto, M. Kishida, T. Fukui and H. Hasegawa, Extended Abstract of the 1993 International Conference of SSDM. (1993) 294.
- [14] M. Shinohara, M. Tanimoto, H. Yokoyama, J. Osaka, and N. Inoue, Technical report of IEICE, ED93-113, (1993) 13.
- [15] M. Kasu, and N. Kobayashi, Technical report of IEICE, ED93-115, (1993) 25.
- [16] M. D. Pashley, K. W. Haberen, and J. M. Gaines, Appl. Phys. Lett. 58, (1991) 406.
- [17] E. Kaxiras, Y. Bar-Yam, J. D. Joannopoulos, and K. C. Pandey Phys. Rev. B35, (1987) 9625.
- [18] T. Hayakawa, M. Morishita, and S. Chen, Appl. Phys. Lett. 59, (1991) 3321.
- [19] S. Hasegawa, K. Kimura, M. Sato, K. Maehashi, and H. Nakashima, Surf. Sci. 267, (1992) 5.
- [20] C. E. C. Wood, G. Mertz, J. Berry, and J. J. Harris, Inst. Phys. Conf. Ser. 45, (1979) 28.
- [21] P. Hern, D. W. Tu, and A. Kahn, Surf. Sci. 146, (1984) 69.
- [22] R. Notzel, L. Daweritz, N. N. Ledentsov, and K. Ploog, Surf. Sci. 267, (1992) 209.
- [23] S. Simomura, A. Wakejima, A. Adachi, Y. Okamoto, N. Sano, K. Murase, and S. Hiyamizu, Jpn. J. Appl. Phys. 32, (1993) L1728.
- [24] K. Fujita, A. Shinoda, T. Yamamoto, M. Fujii, D. Lovell, T. Takebe, and K. Kobayashi, J. Crst. Growth 127, (1993) 50.

- [25] T. Onodera, H. Kawata, H. Nishi, T. Futatsugi, and N. Yokoyama, IEE E Trans. Electron Devices ED-31, (1989) 1586.
- [26] K. Fujita, T. Yamamoto, T. Takebe, and T. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys. 32, (1993) L978.
- [27] C. E. C. Wood, Appl. Phys. Lett. 33, (1978) 770.
- [28] G. J. Davies, D. A. Andrews, and R. Heckingbottom, J. Appl. Phys. 52, (1981) 7214.
- [29] H. Abe, K. Ueno, K. Saiki, A. Koma, Jpn. J. Appl. Phys. 32, (1993) L1444.
- [30] K. Ueno, T. Shimada, K. Saiki, and A. Koma, Appl. Phys. Lett. 56, (1990) 327.
- [31] T. Scimeca, Y. Watanabe, R. Berrigan, and M. Oshima, Phys. Rev. B46, (1992) 10201.
- [32] H. Ohnishi, T. Yamamoto, to be presented on Conference MBE VIII in Osaka, (1994) Japan
- [33] A. Shinoda, T. Yamamoto, M. Inai, T. Takebe, and T. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys. 32, (1993) L1374.



(a)



(b)

図 3 - 1 (111) A 面の特徴

(a) (111) A 面から見たオフ方向 (b) (111) A 断面図



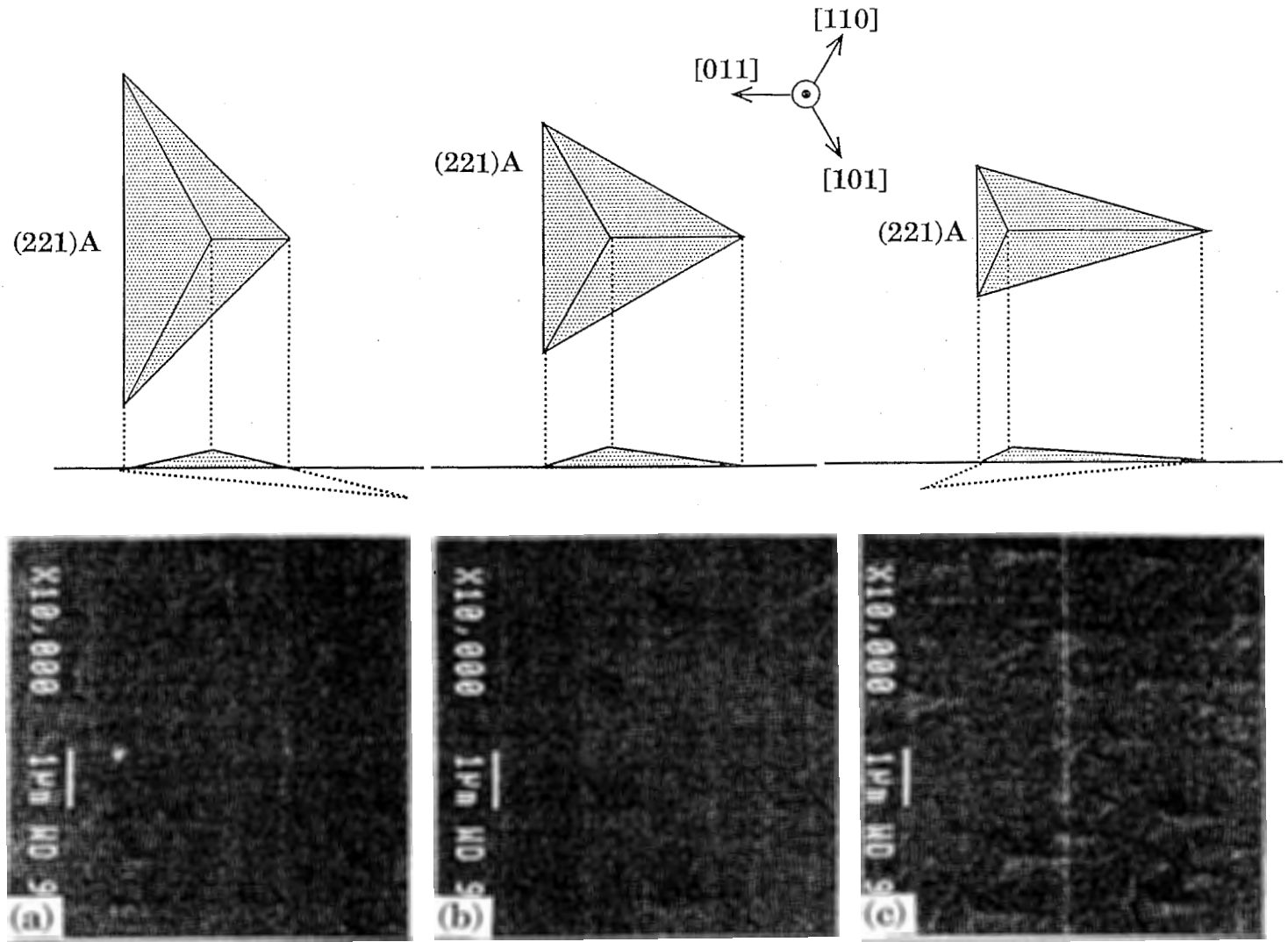


図3-2 四面体ファセット構造とオフ方向依存性 (概念図とSEM像)

(a) [011] オフ方向 (b) i u s t (c) [101] オフ方向

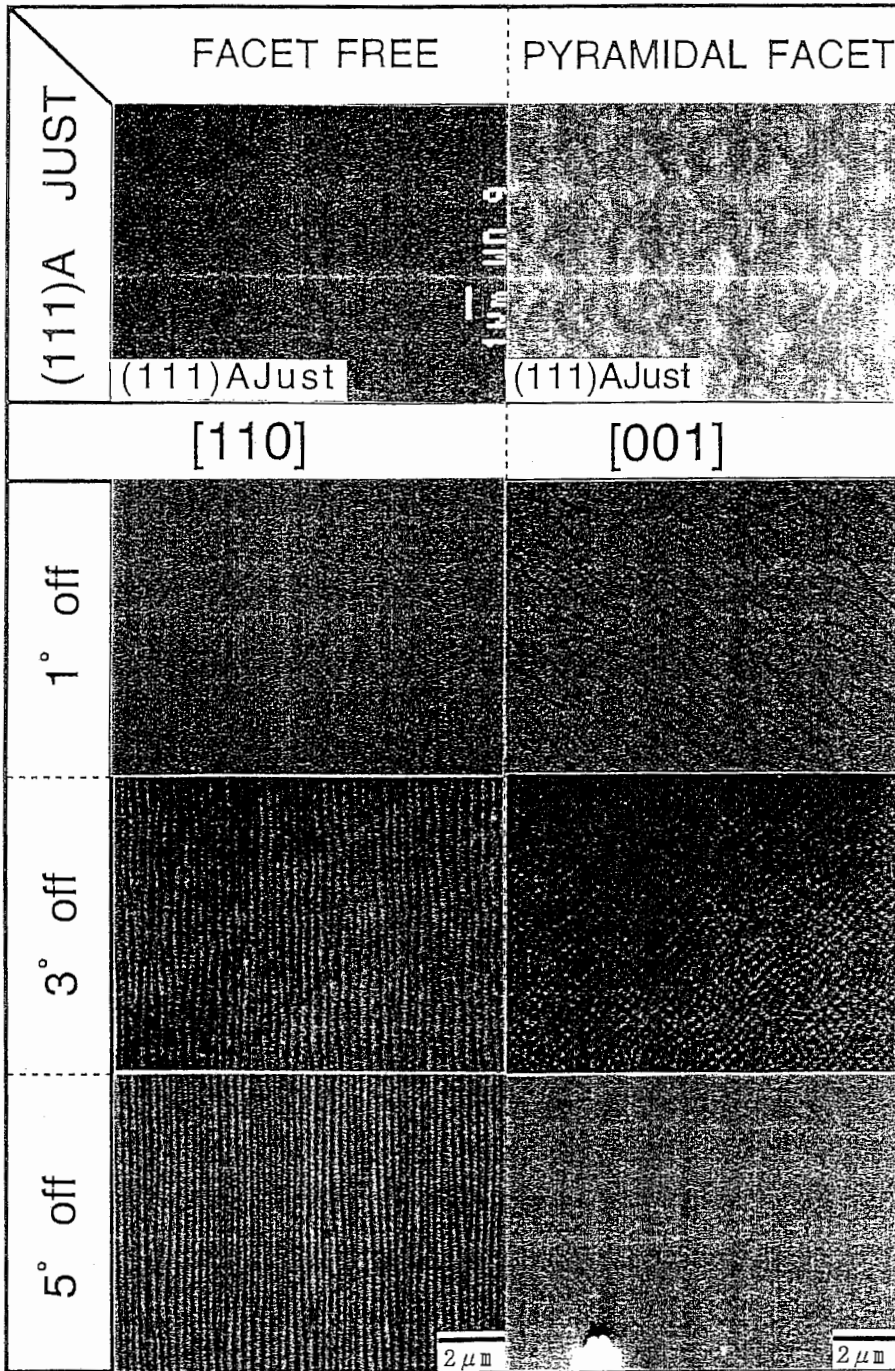


図 3 - 3 (111) A 面成長表面に形成されたバンチングステップ構造

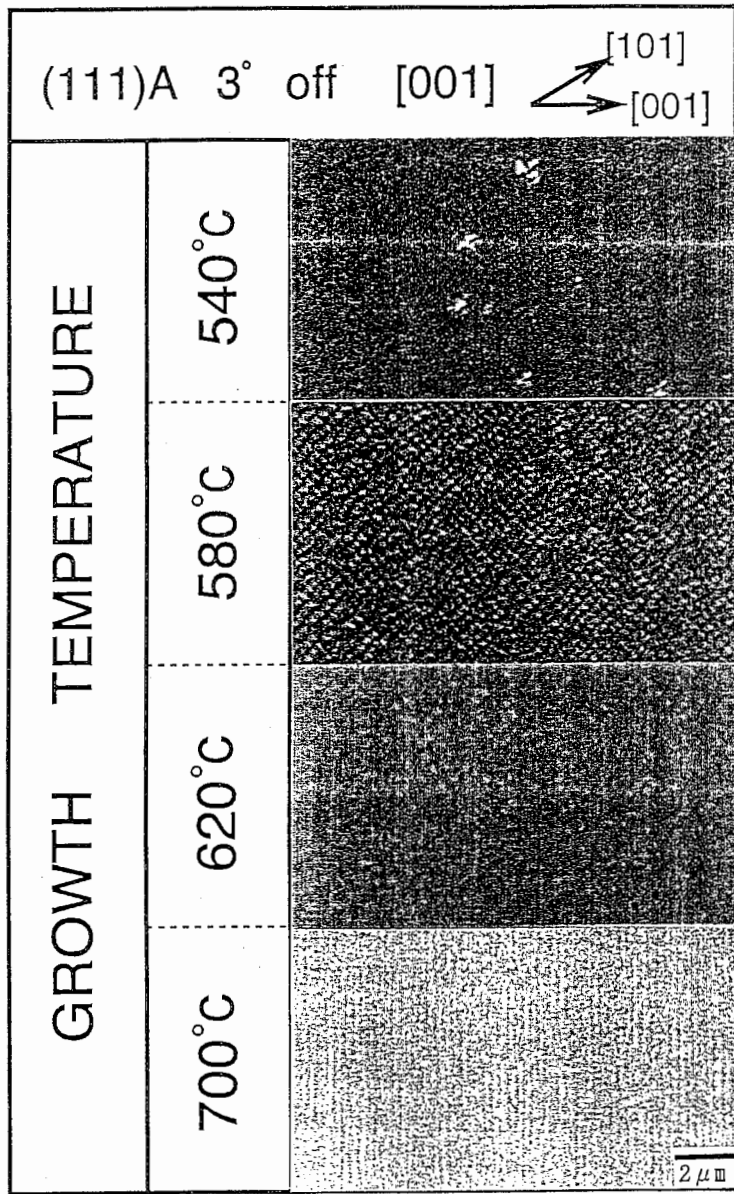


図 3 - 4 3° オフ [100] 基板面のステップ構造の成長温度依存性

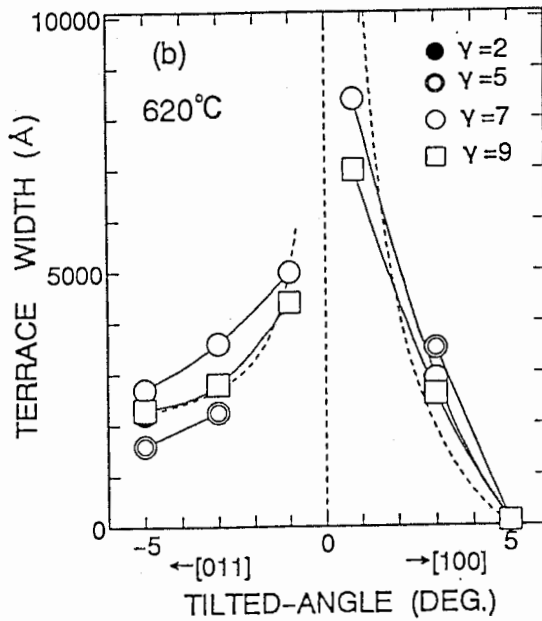
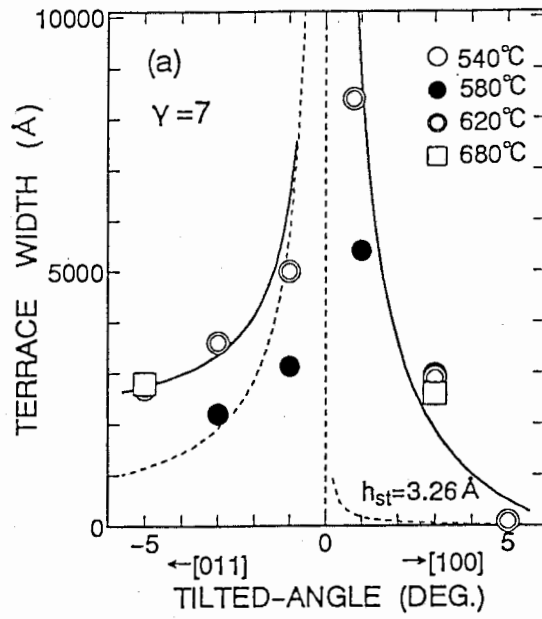


図 3 - 5 微傾斜面上のテラス幅とオフ角度依存性  
 (a) 成長温度依存性 ( $\gamma = 7$ ) (b) V / III 比依存性 ( $T_s = 620^\circ\text{C}$ )

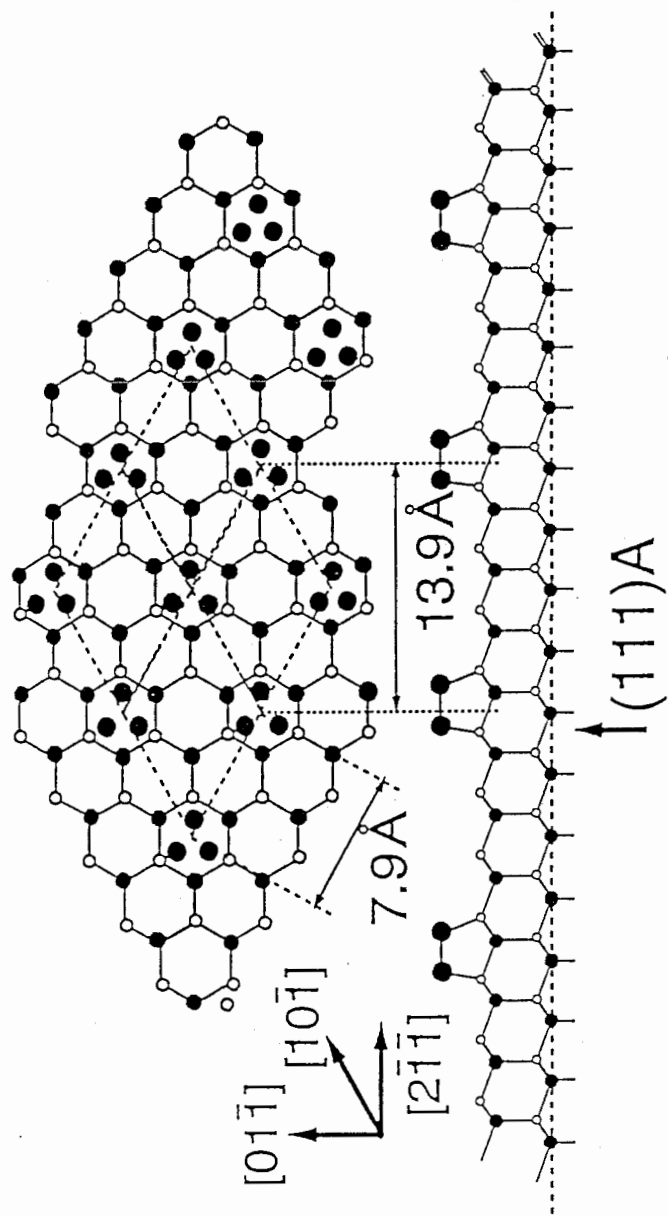


图 3 - 6 As 三重体构造 (As Trimer)

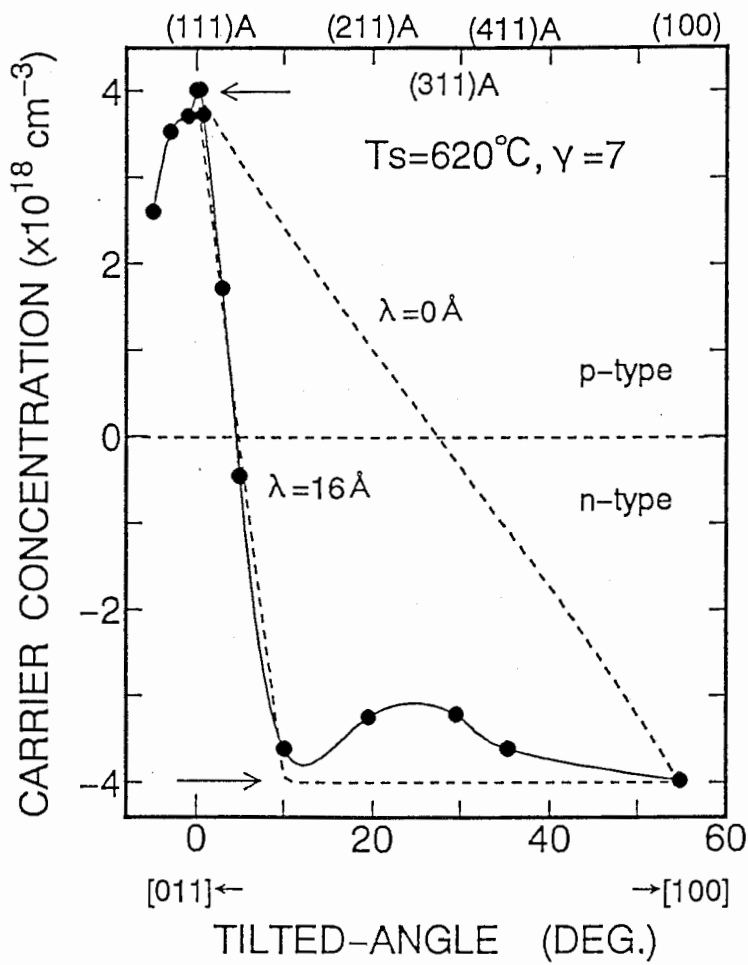


図 3-7 SiドープGaAsのキャリア濃度とホール移動度のオフ角度依存性 ( $T_s = 620^\circ\text{C}$ ,  $\gamma = 7$ )  
 点線はステップフローを考慮していないときの計算曲線、  
 破線はステップフローを考慮しステップ端でのSiがGaサイトを占有すると仮定し、計算している。

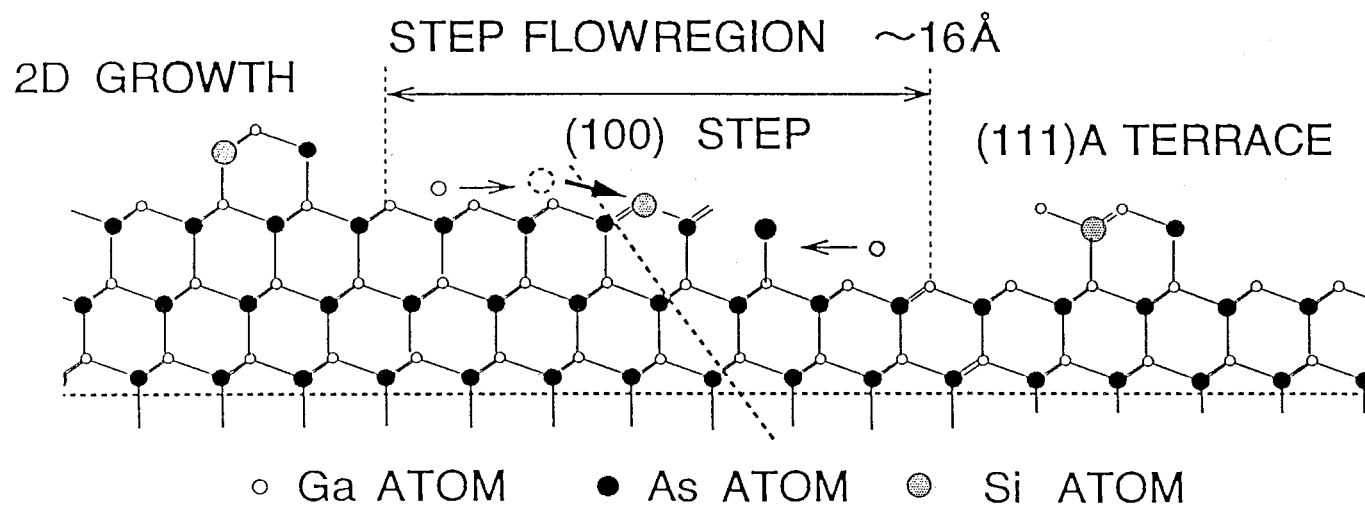


図3-8 (100)面方向オフ(111)A面GaAs微傾斜面でのSiの占有サイトとステップフローモデル

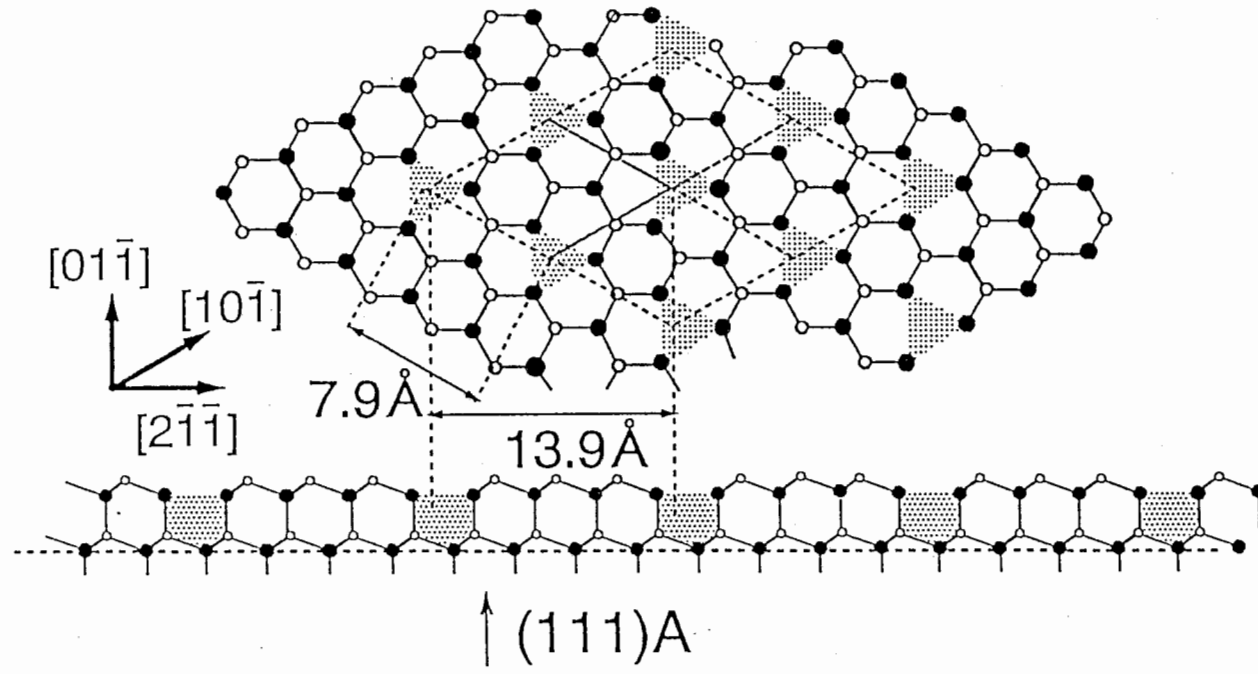


图 3 - 9 Ga 空孔構造 (Ga Vacancy)



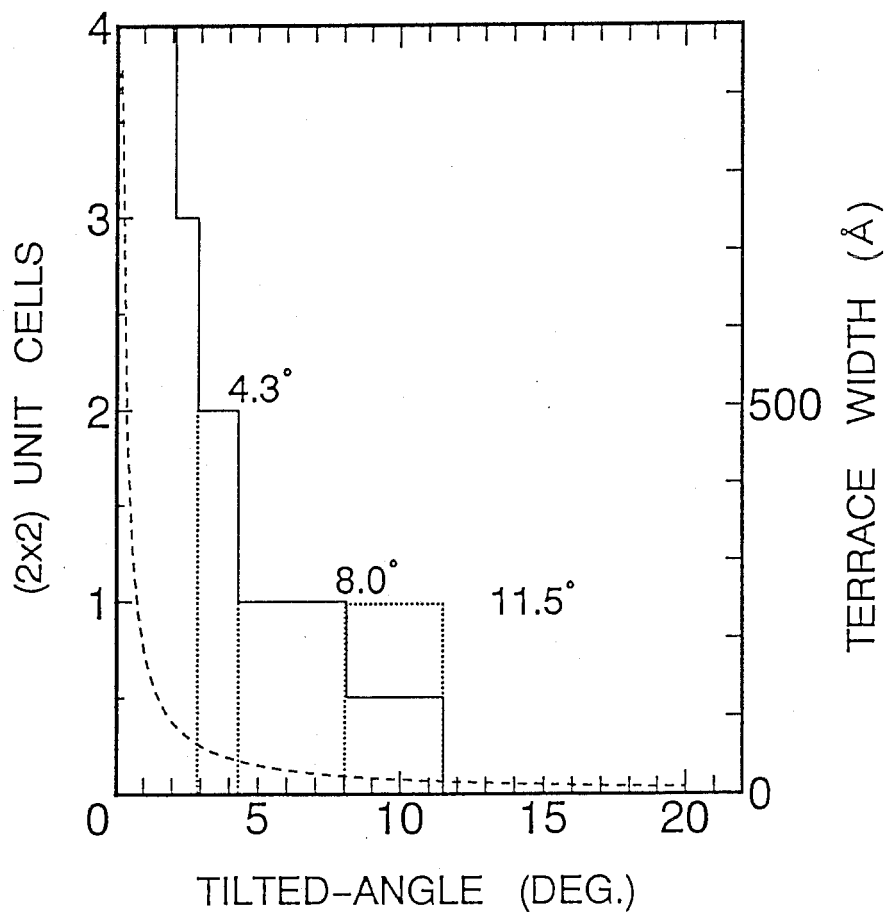


図 3 - 1 0 テラス幅のオフ角度依存性とテラス上に存在できる (2 × 2) 単位胞の個数

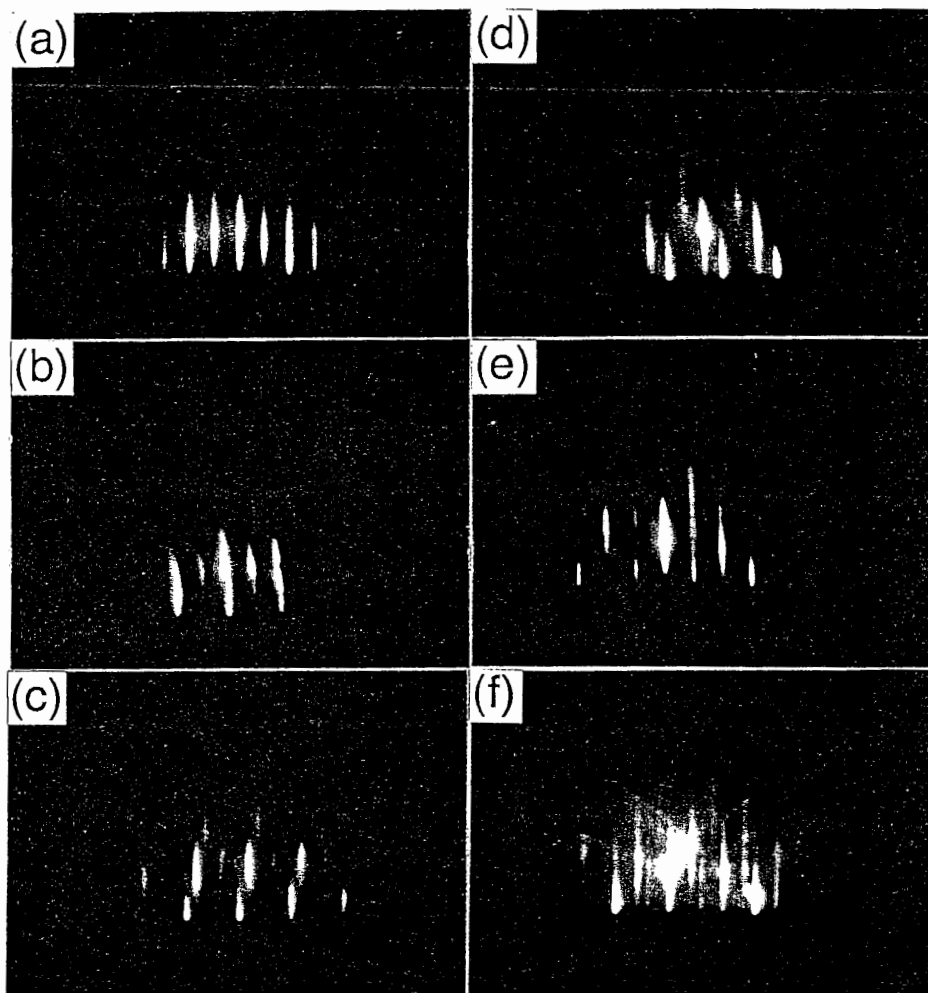
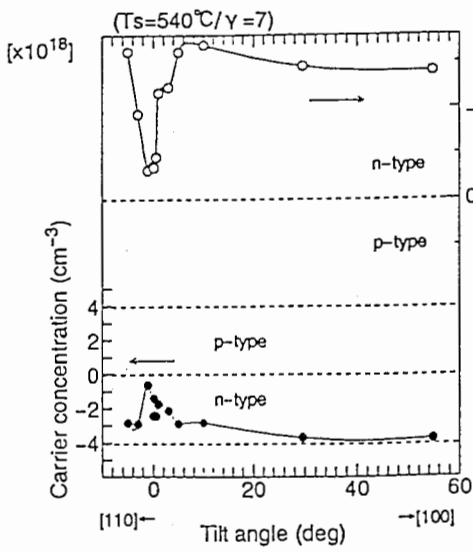
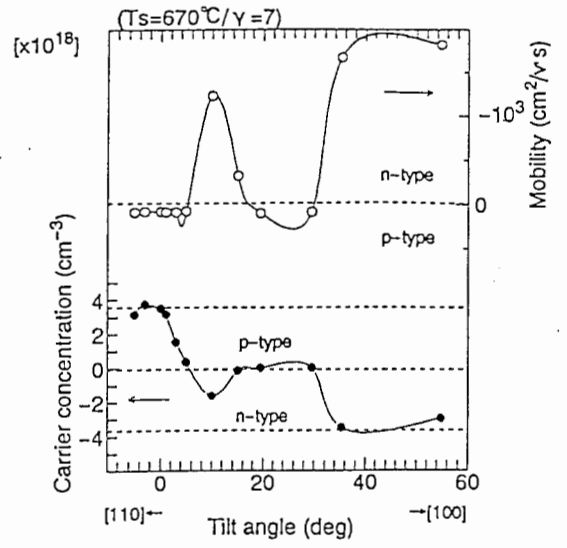


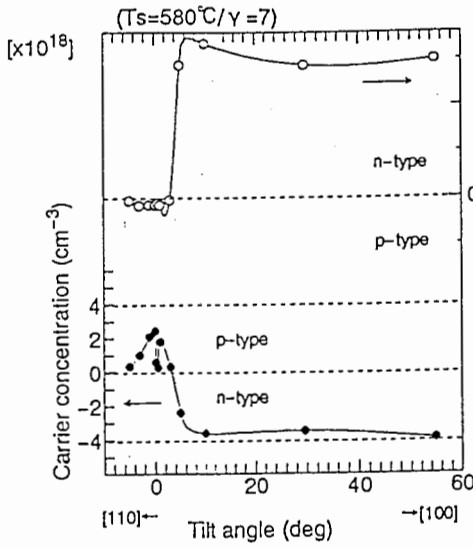
図 3-11 GaAs 成長中の RHEED パターン ( $[0\bar{1}1]$  より電子線入射)  
 (a) just、 (b)  $5^\circ [100]$ 、 (c)  $10^\circ [100]$ 、  
 (d)  $(211)A$ 、 (e)  $(311)A$ 、 (f)  $(411)A$



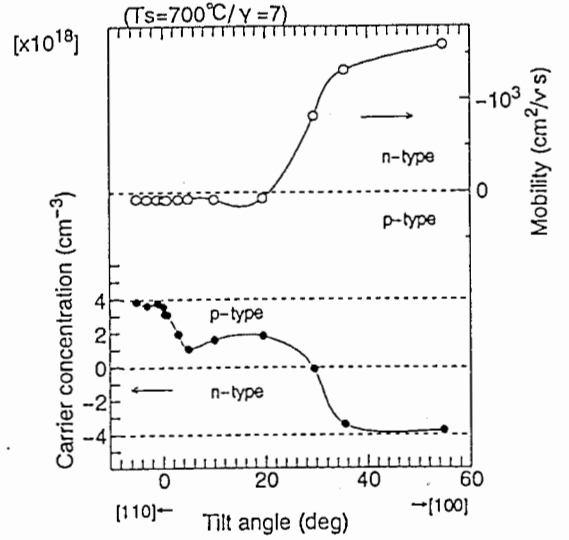
920124-1



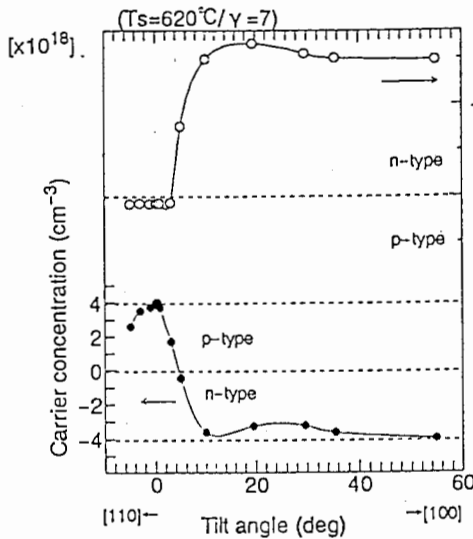
9300421-3



9200203-1



920130-4



920130-3

図 3-12 SiドープGaAsの基板温度依存性と面方位依存性 ( $\gamma = 7$ )

(a) Ts=540°C、(b) Ts=580°C、(c) Ts=620°C、  
(d) Ts=670°C、(e) Ts=700°C

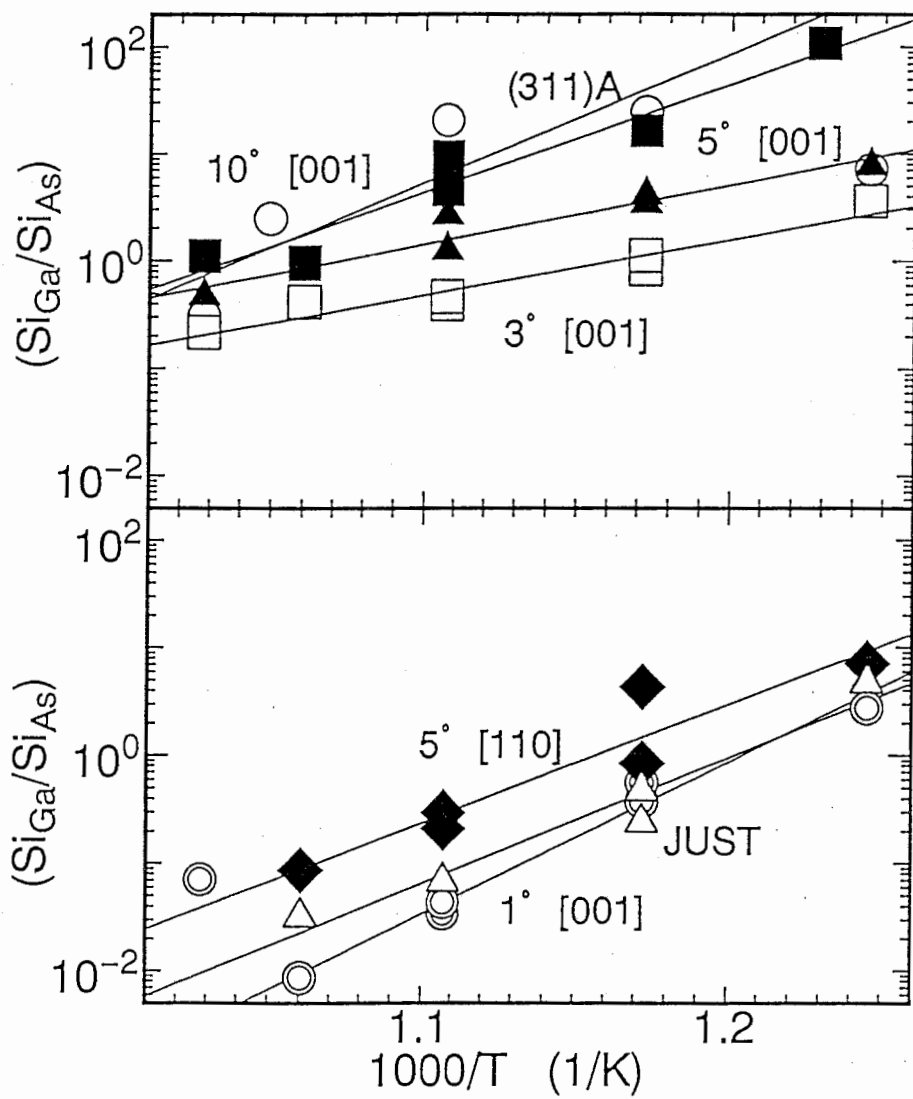


図 3-13 各面方位での Si 占有格子点比 ( $Si_{Ga}/Si_{As}$ ) の成長温度のアレニウスプロット

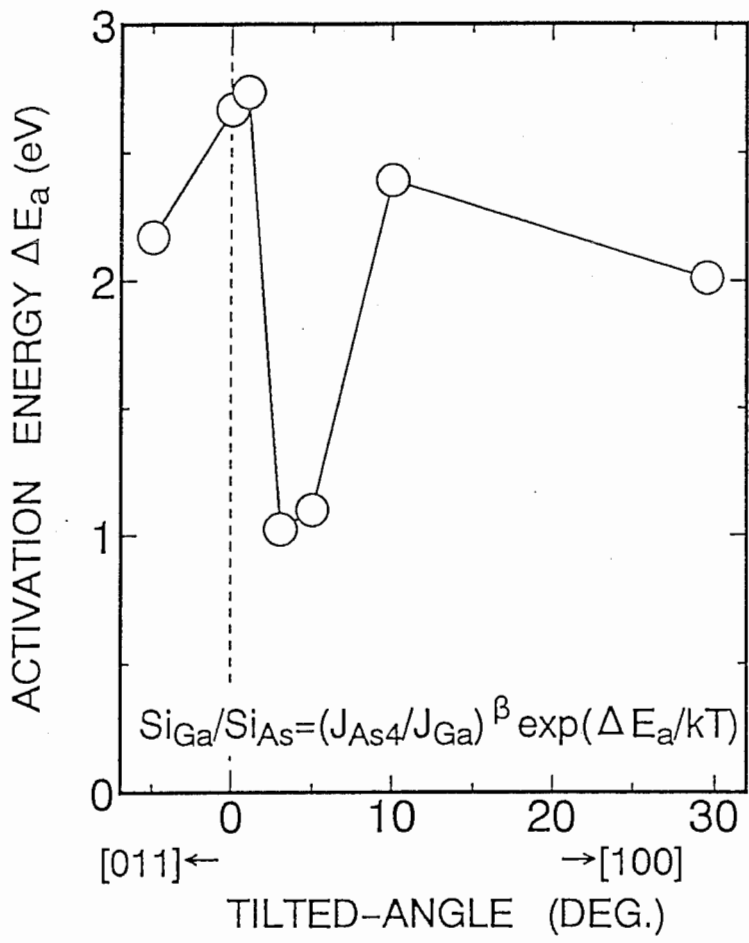
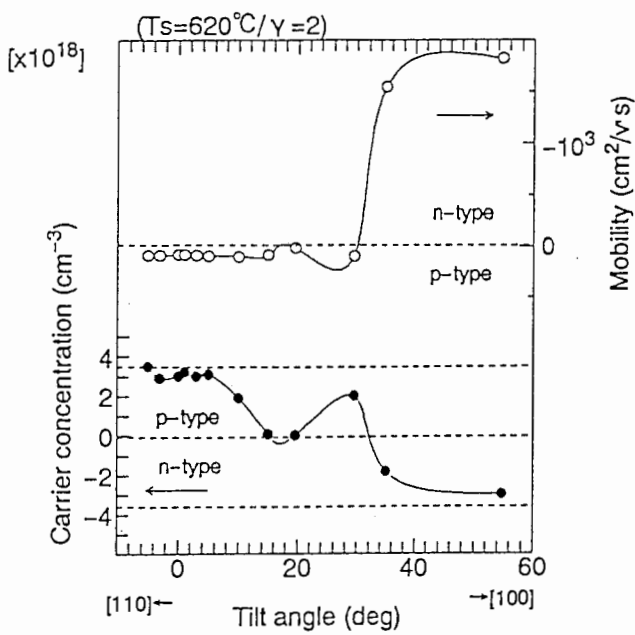
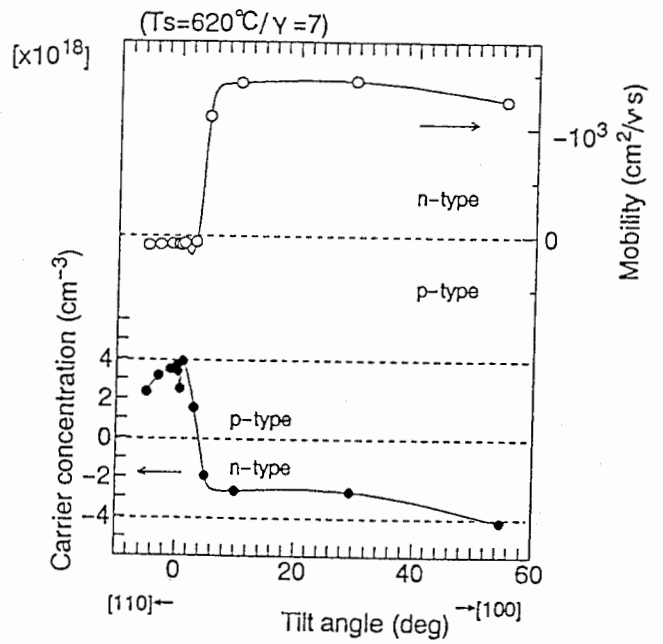


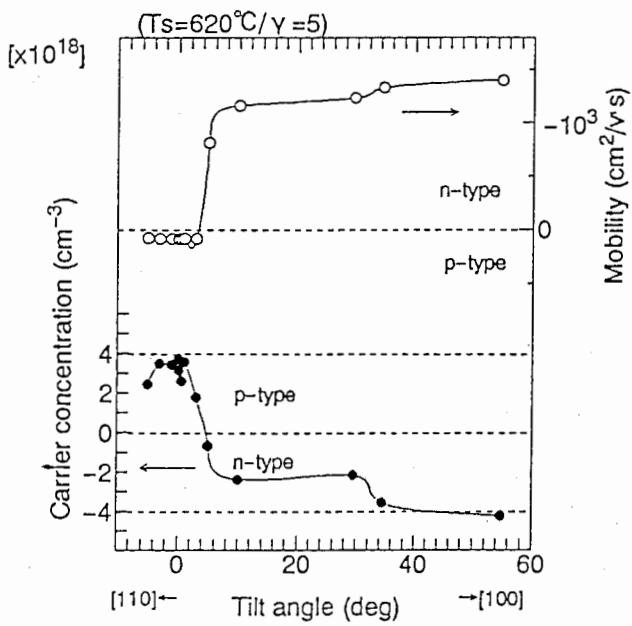
図 3 - 1 4 図 3 - 1 3 より得られた活性化エネルギーの面方位依存性



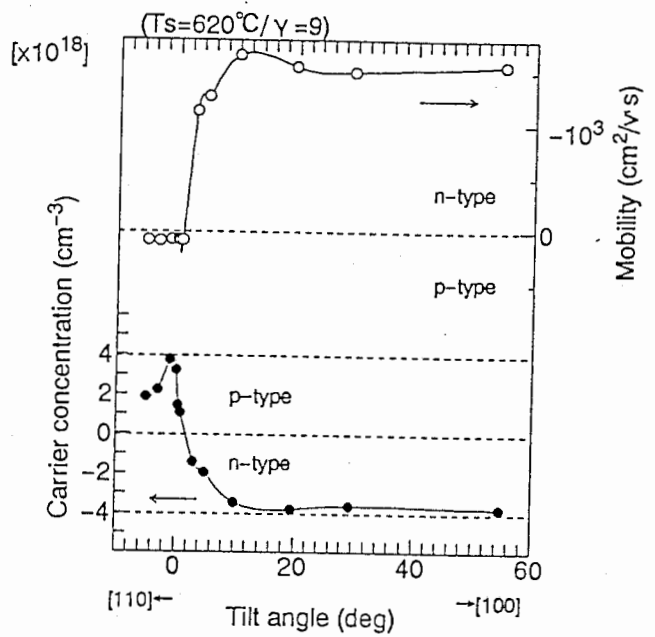
9300419-2



920130-2



9200203-2



920203-3

図 3 - 1 5 SiドープGaAsのV/Ⅲ比依存性と面方位依存性

(Ts = 620°C) (a) γ = 2 (b) γ = 5 (c) γ = 7 (d) γ = 9

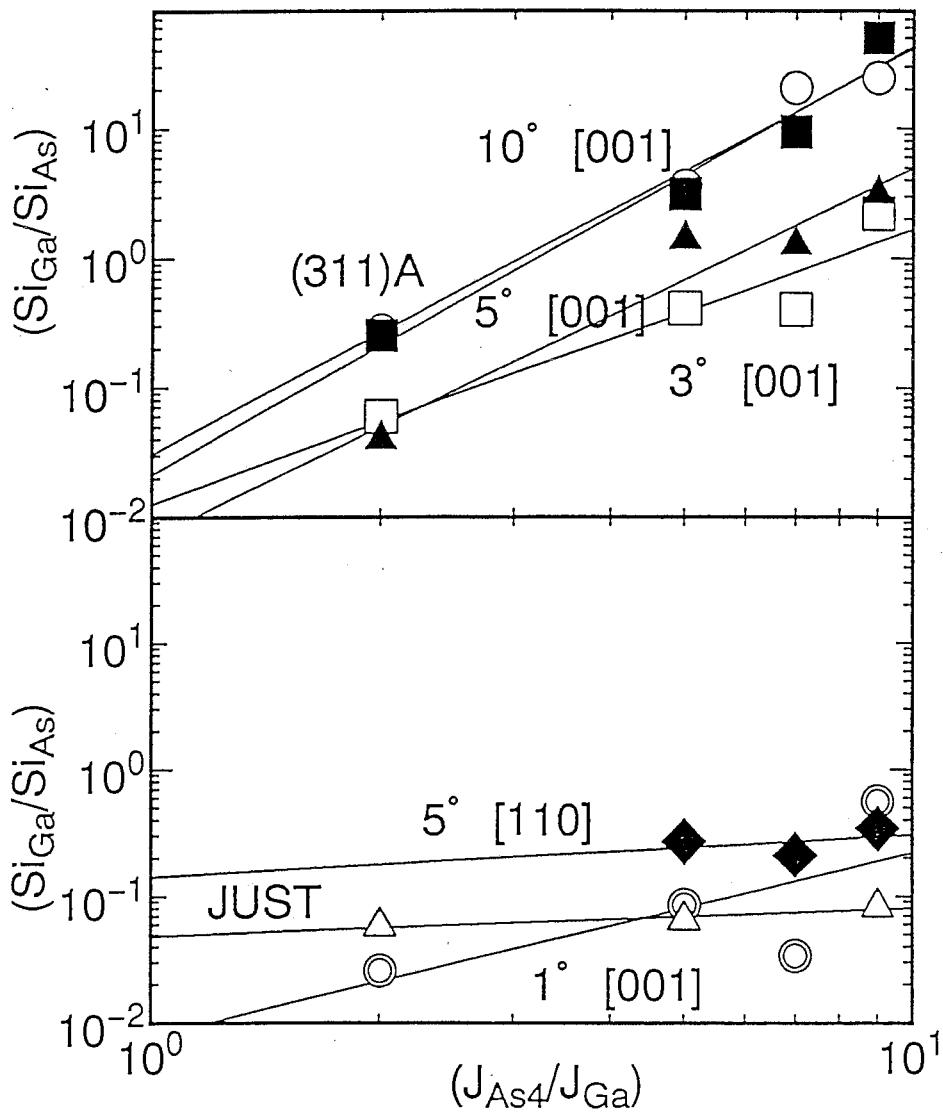


図 3 - 1 6 異なる面方位での Si 占有格子点比  
 $(Si_{Ga}/Si_{As})$  の V / III 比 ( $\gamma$ ) 依存性

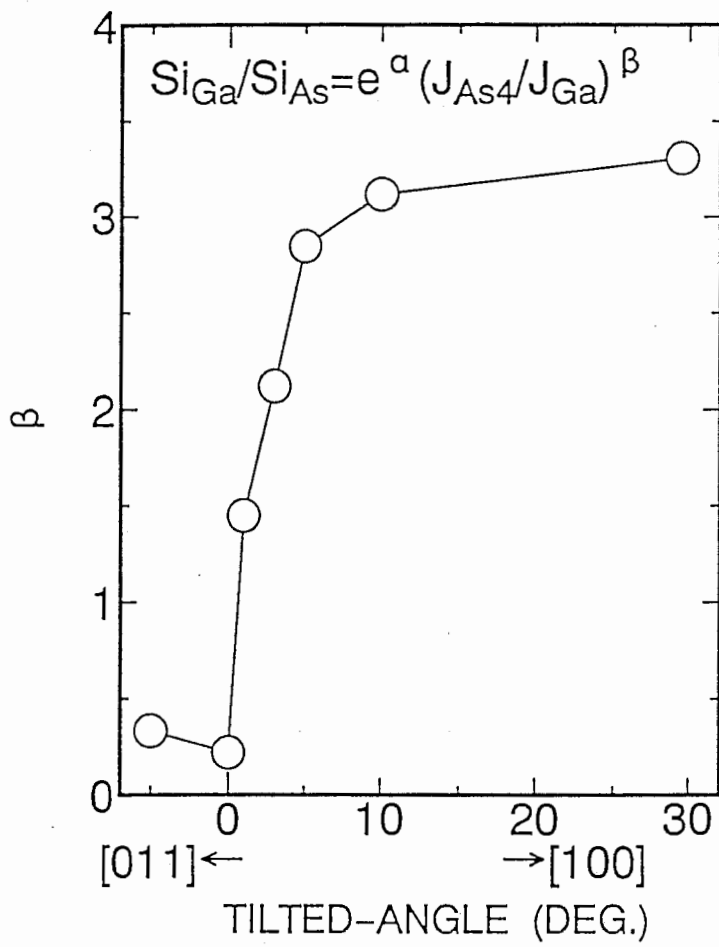


図 3 - 1 7 As 吸着度 ( $\beta$ ) のオフ角度依存性



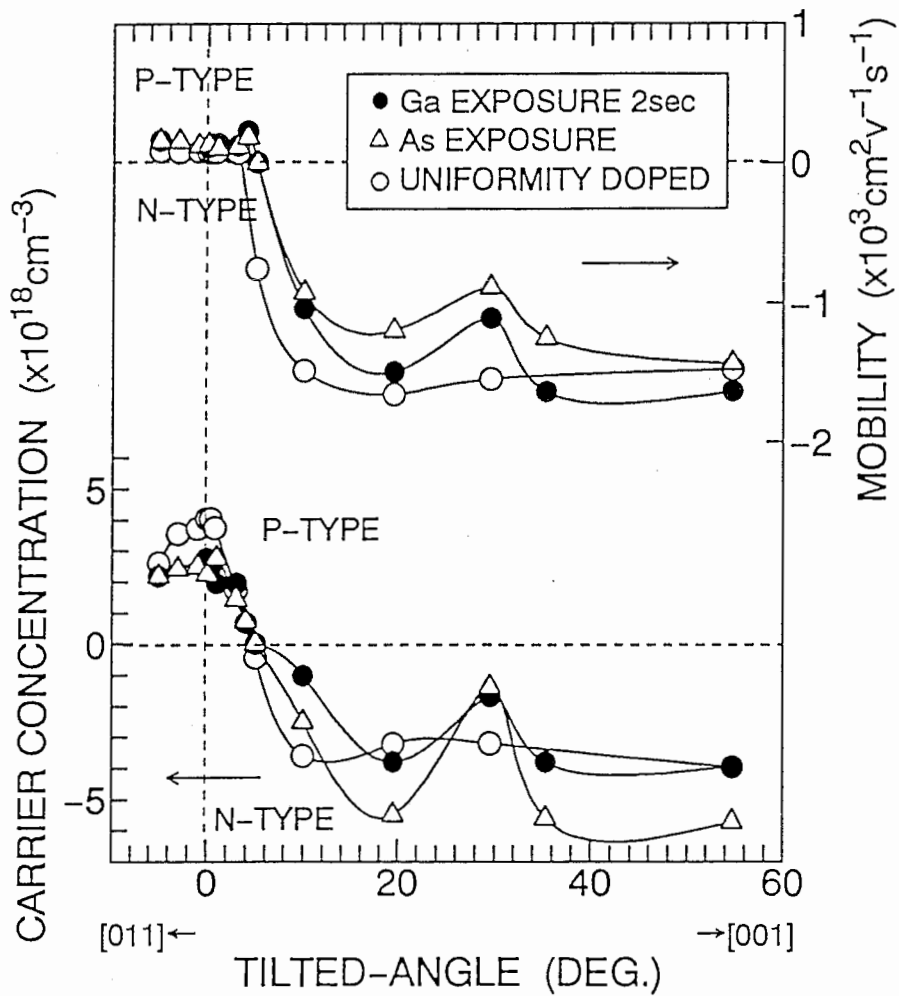


図 3 - 1 8 Si  $\delta$  ドープ GaAs の電気特性のオフ角度依存性

(As 照射、Ga 2 秒照射：比較のため連続成長 Si ドープ GaAs のデータも記載する)

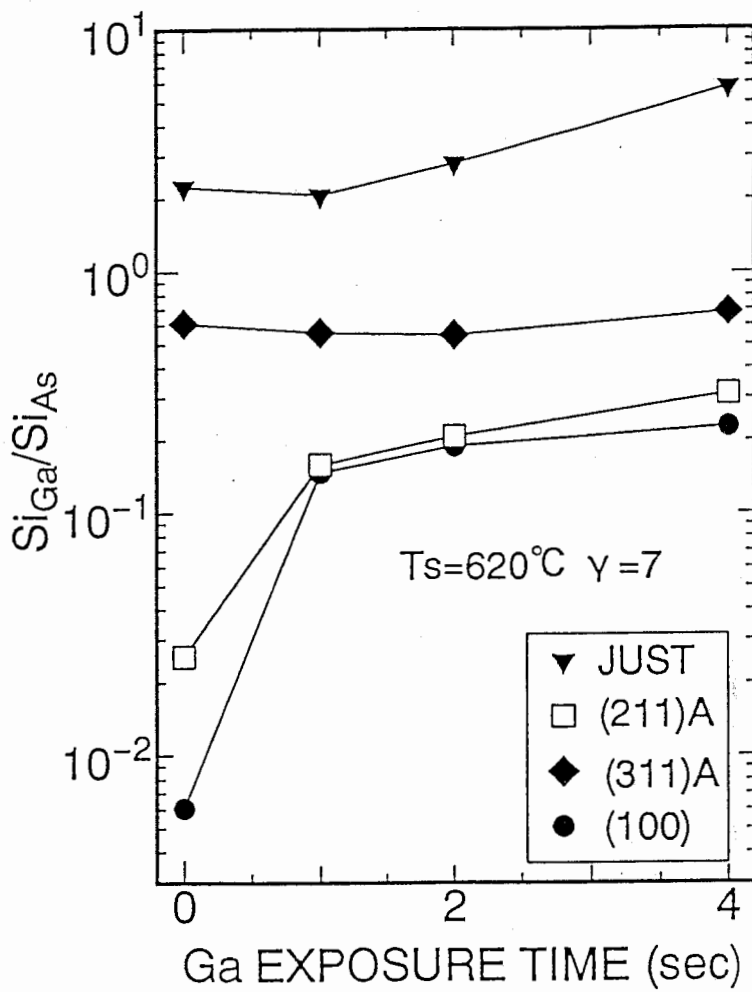


図 3-19 (111) A 面、(211) A 面、(311) A 面、(100) 面の  $\delta$  ドープ Si の占有サイト比 ( $S i_{G a} / S i_{A s}$ ) の Ga 照射時間依存性

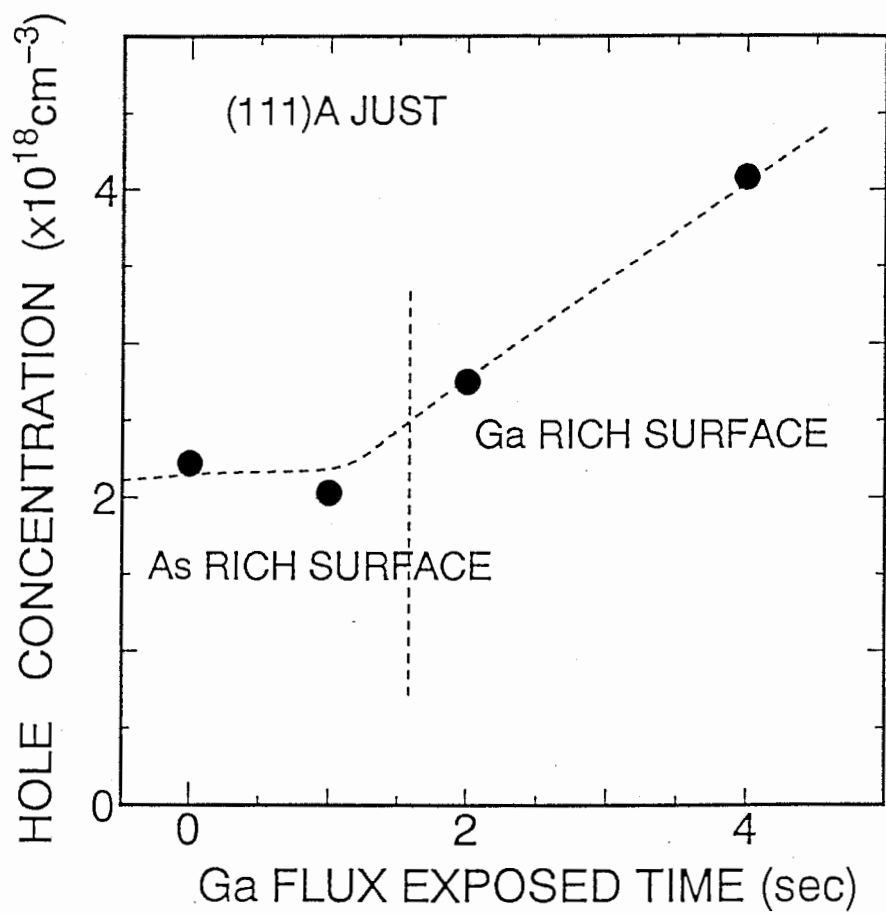
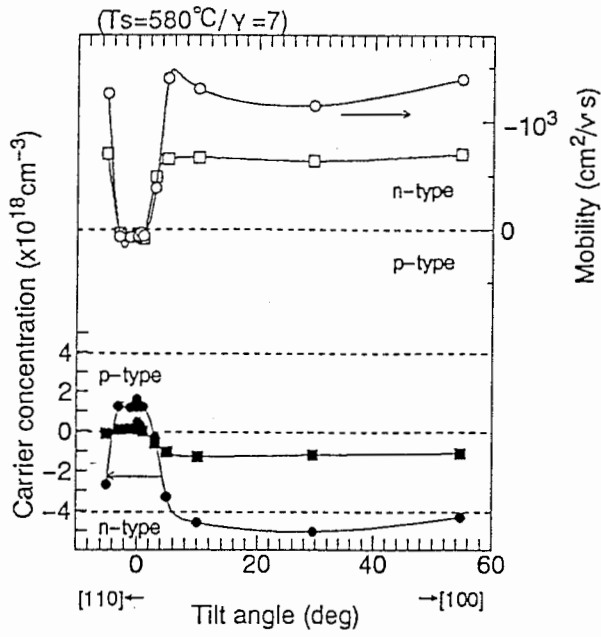
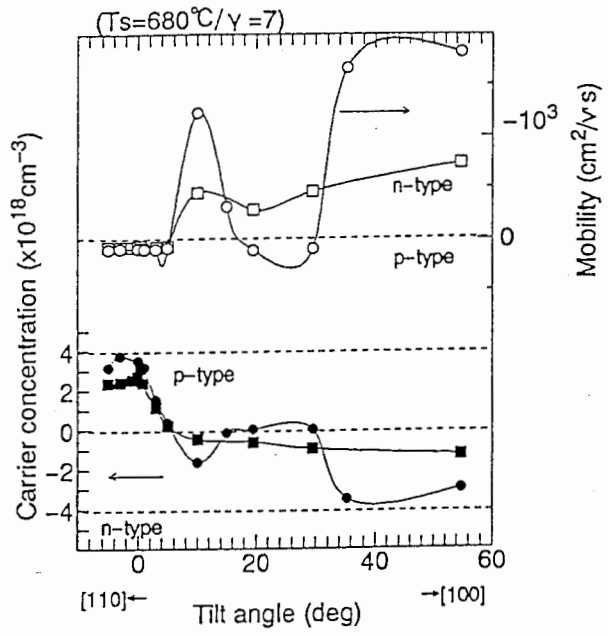


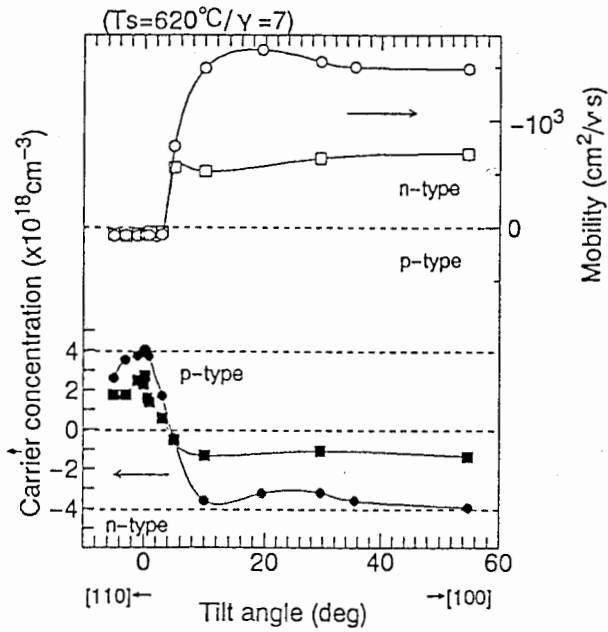
図 3 - 2 0 ( 1 1 1 ) A 面 j u s t での S i δ ドープ  
G a A s の 正 孔 濃 度 の G a 照 射 時 間 依 存 性



920207-1 (AlGaAs/x=0.25)



920207-3 (AlGaAs/x=0.25)



920207-2 (AlGaAs/x=0.25)

図 3-21 SiドープAlGaAsの電気特性のオフ角度依存性  
(比較のために同一条件でのGaAsの特性も丸(●,○)で示した。)

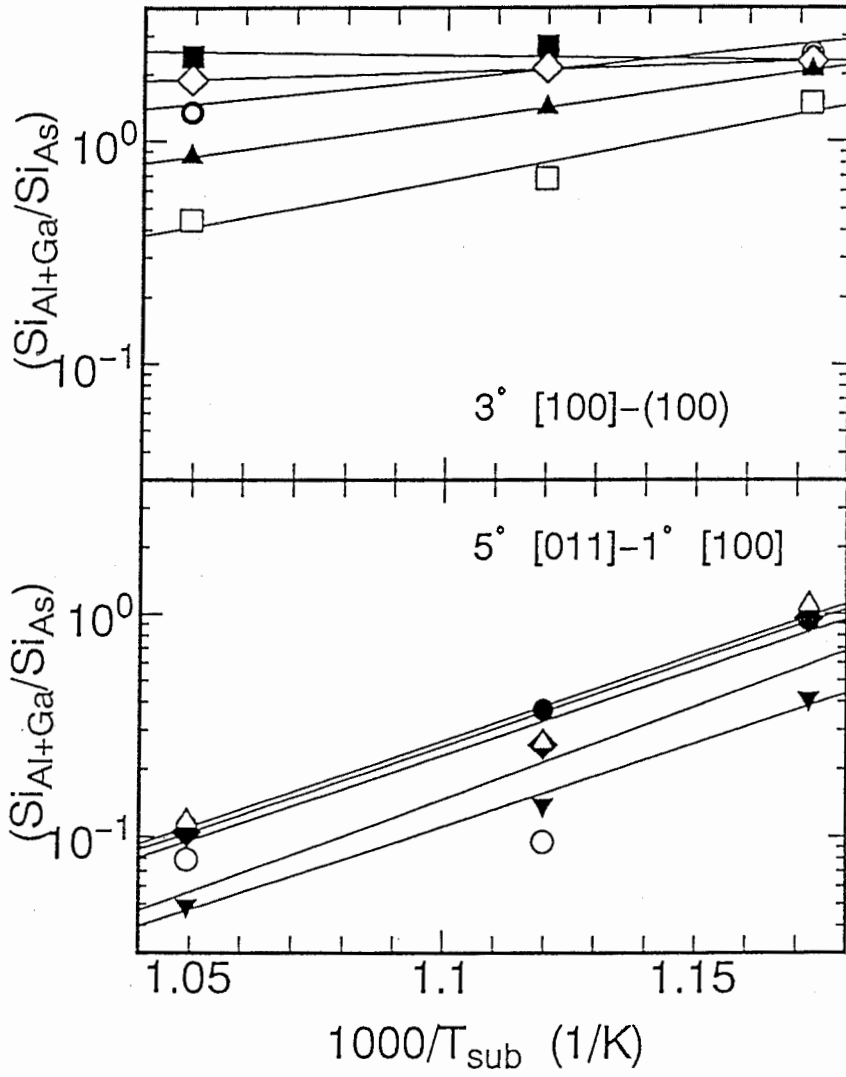


図 3-22 各面方位での Si 占有格子点比 ( $S i_{G a} / S i_{A s}$ ) の成長温度のアレニウスプロット

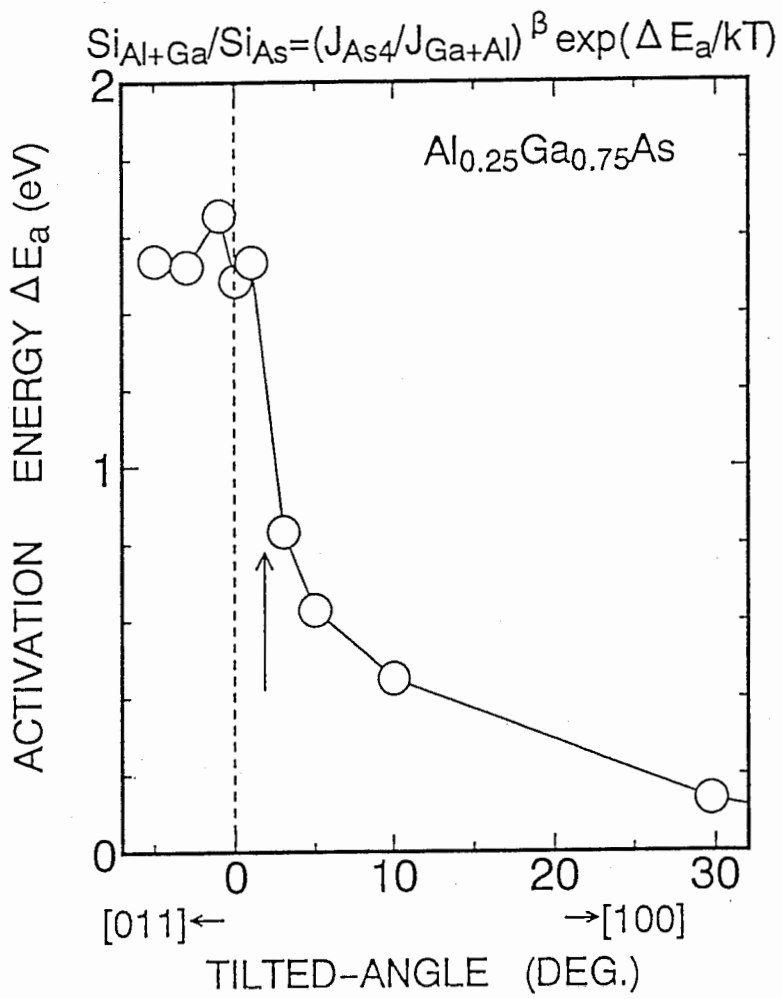


図 3 - 2 3 図 3 - 2 2 より得られた活性化エネルギーの  
 面方位依存性

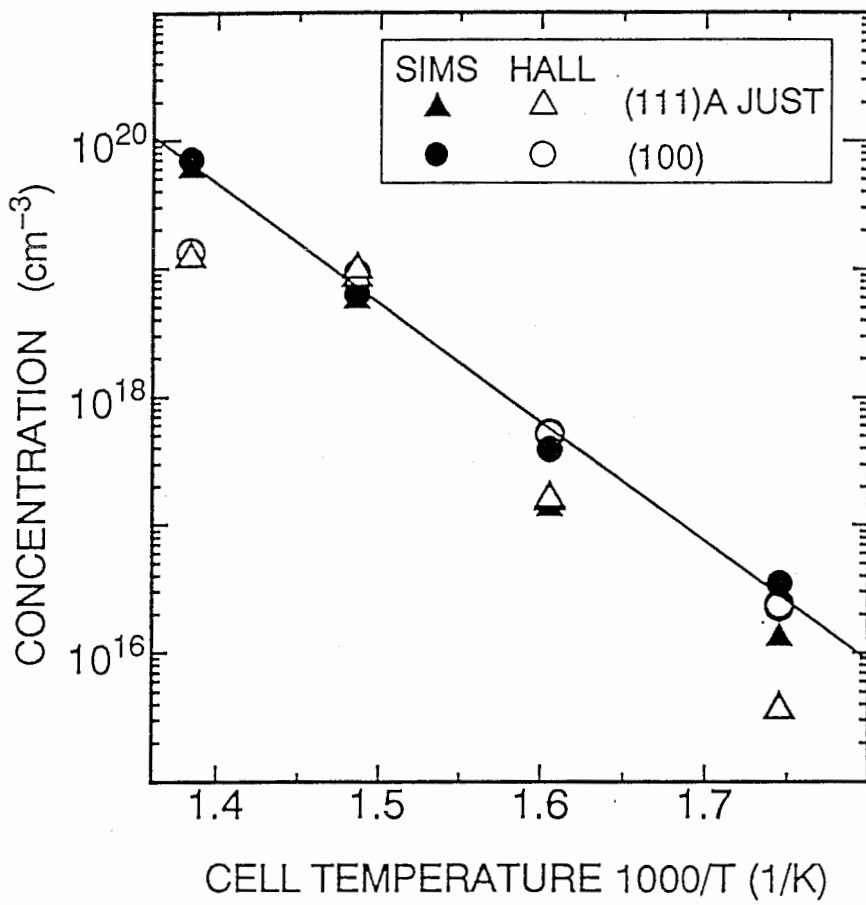


図 3 - 2 4 S e ドープ量と電子濃度の P b S e セル温度依存性

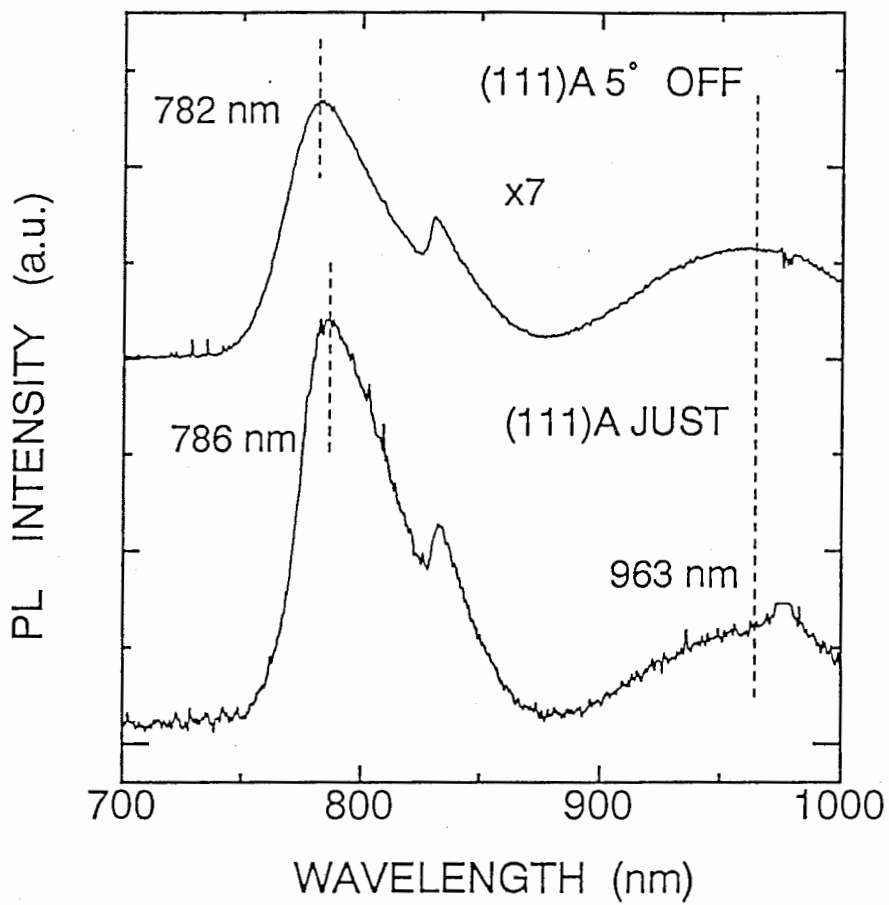


図 3 - 2 5 高濃度 ( $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) Se ドープ GaAs の低温 PL スペクトル (15 K)



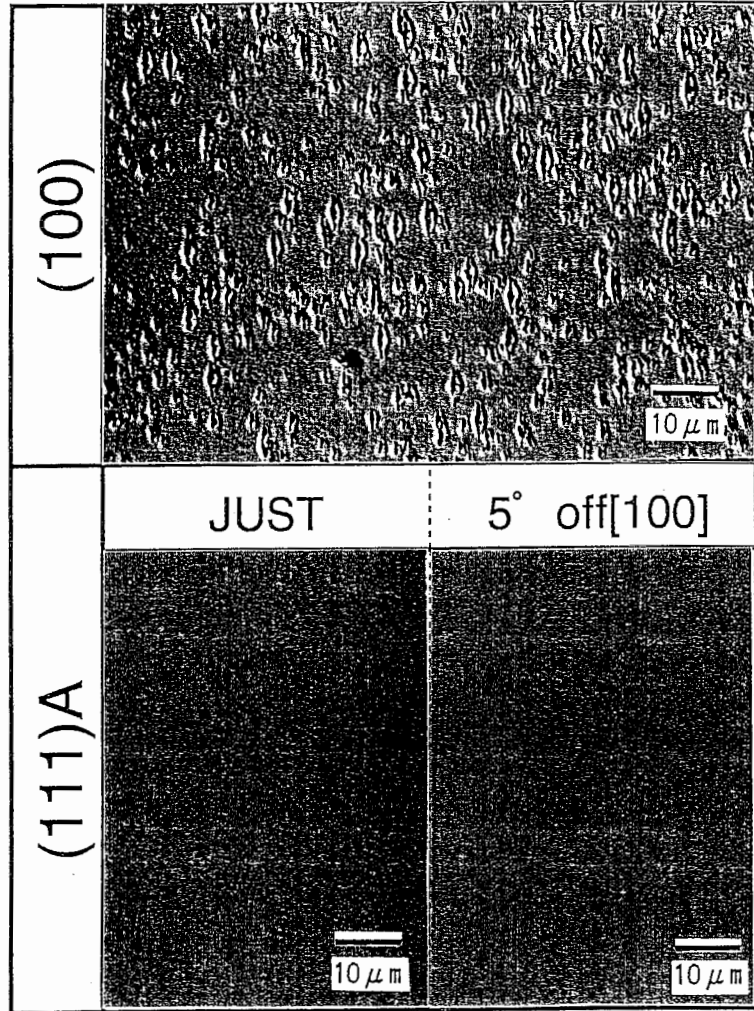


図 3 - 2 6 高濃度 ( $7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) Se ドープ GaAs 表面

- (a) (100) 面 (b) (111) A 面 just  
(c) 5° オフ [100]

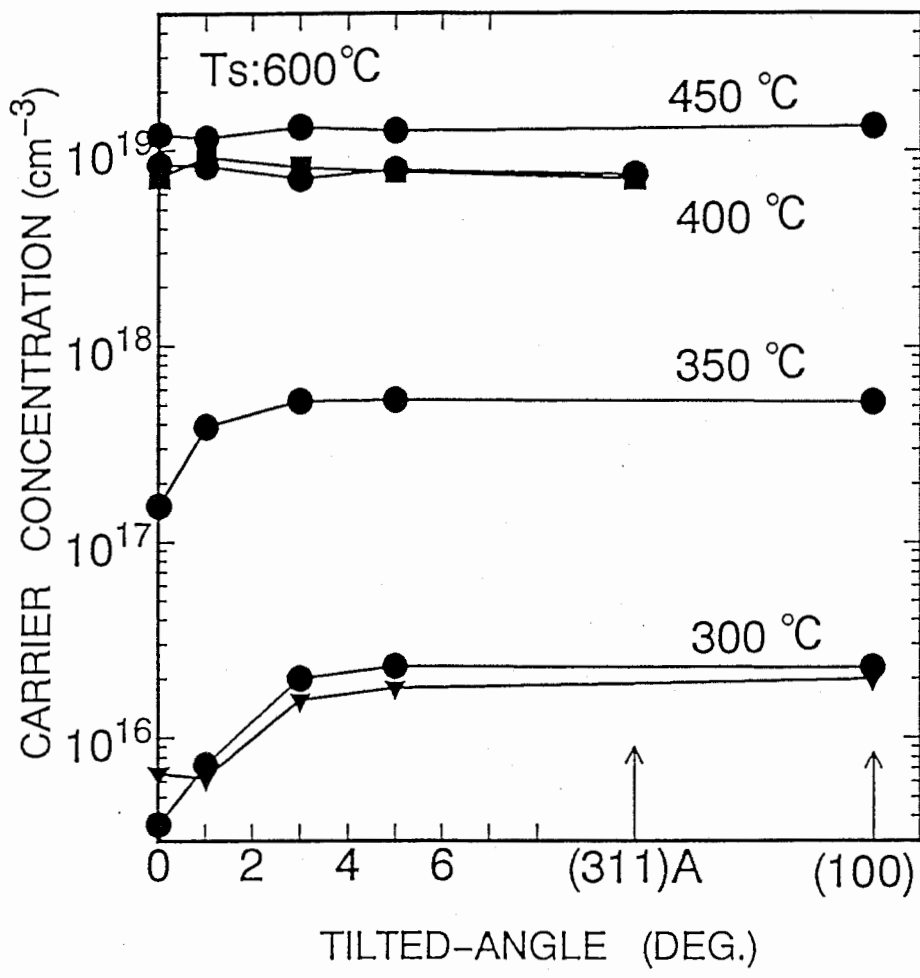


図 3-27 SeドープGaAsの電子濃度のオフ角度依存性とドーピング量依存性

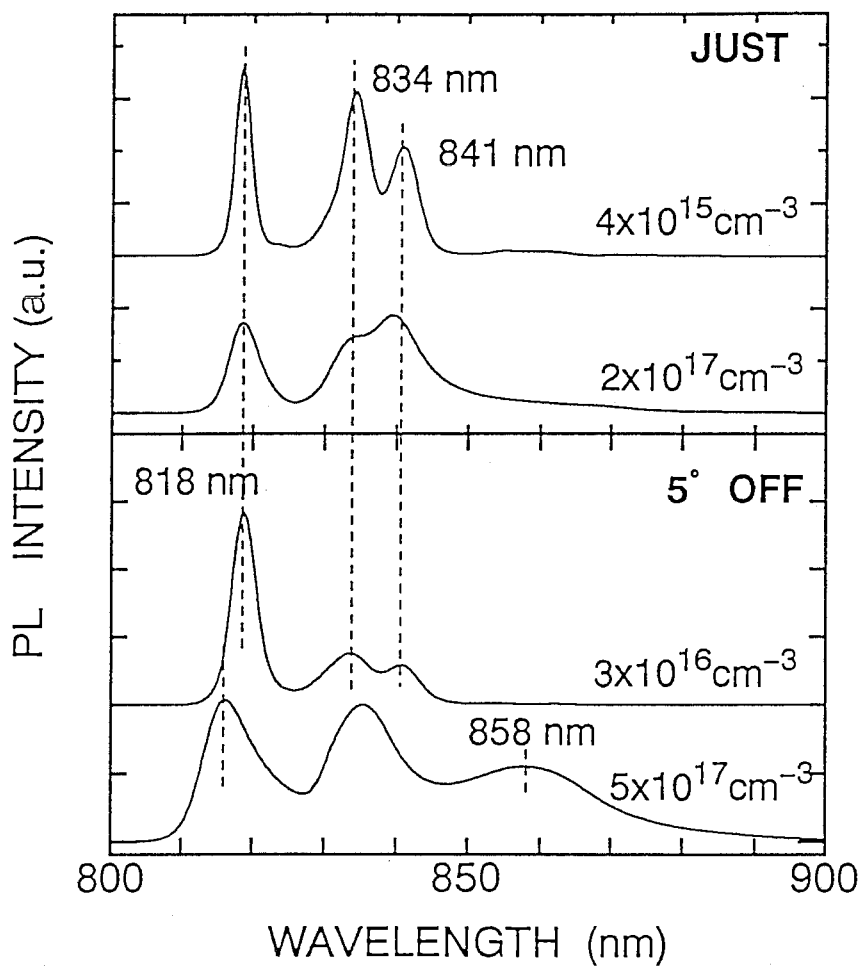


図 3 - 2 8 (111) A 面 j u s t、5° オフ基板での低温 PL スペクトル

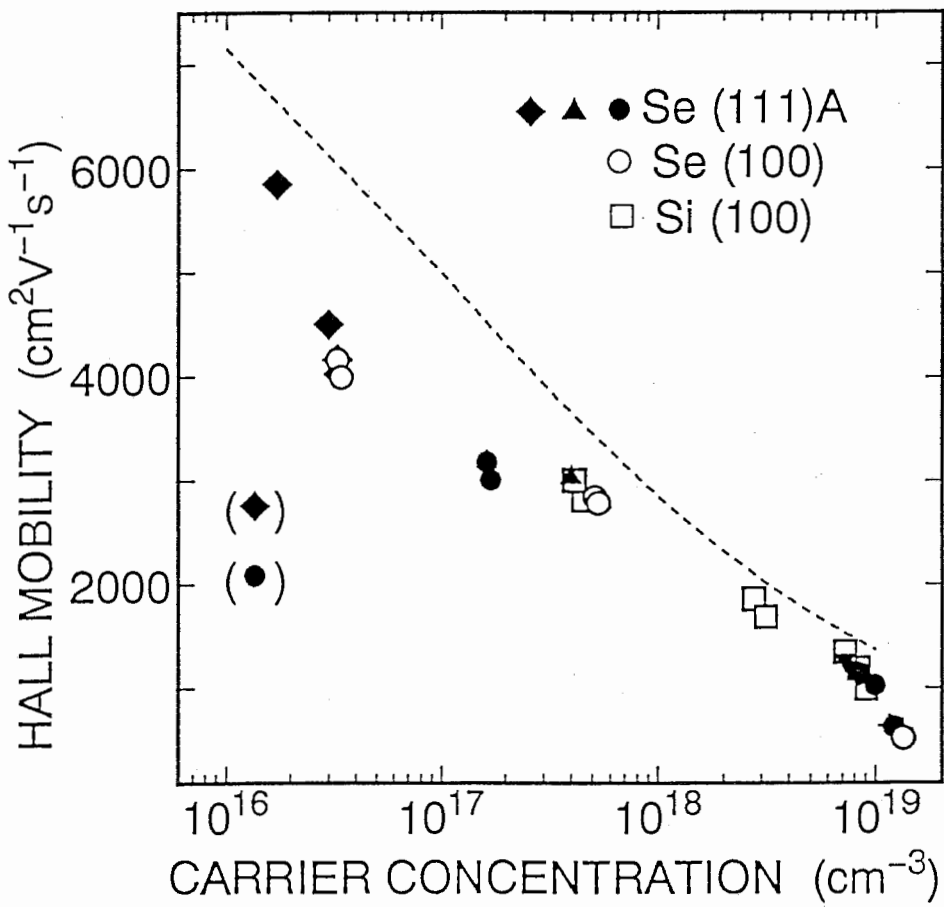


図 3 - 2 9 SeドープGaAsの移動度とキャリア濃度の相関関係 ((111)A面、(100)面、及びSiドープGaAs on (100)面)

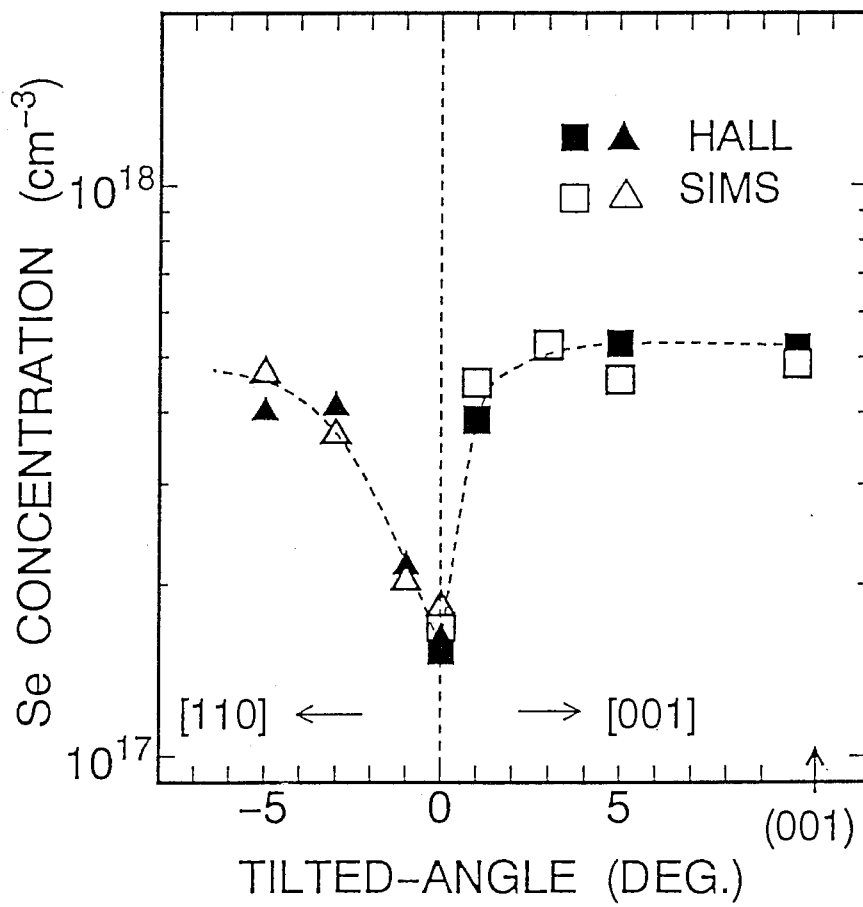


図 3 - 3 0 低ドーピング領域での Se 濃度のオフ方向、角度依存性

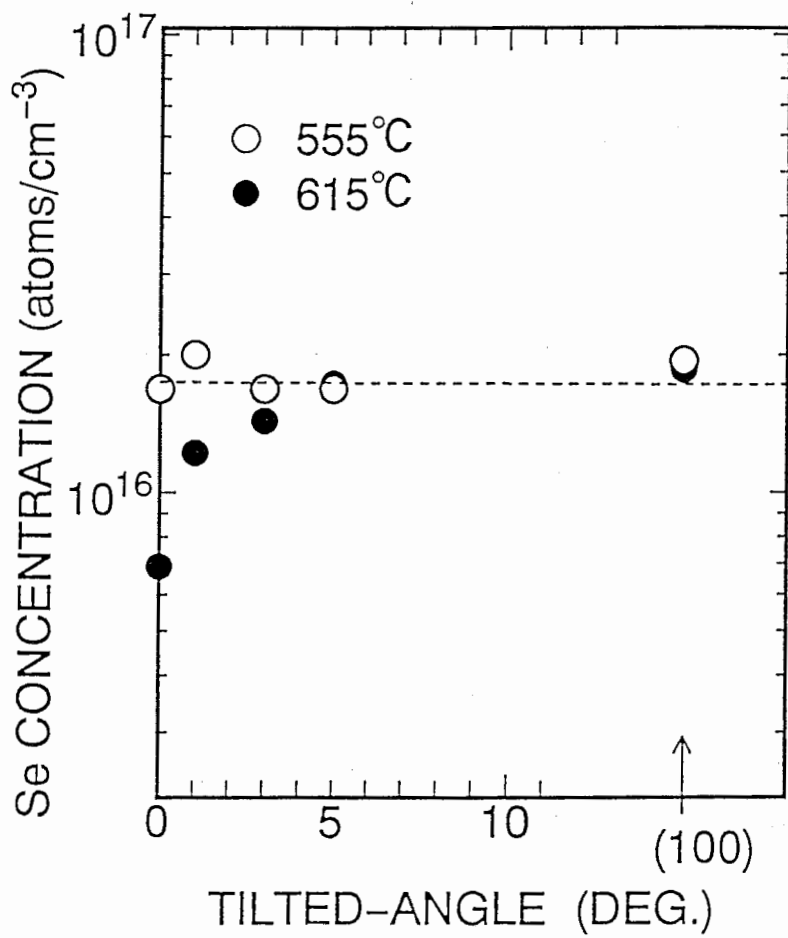


図 3 - 3 1 Se 濃度のオフ角度依存性 ( $T_s = 600^\circ\text{C}$ ,  $555^\circ\text{C}$ )

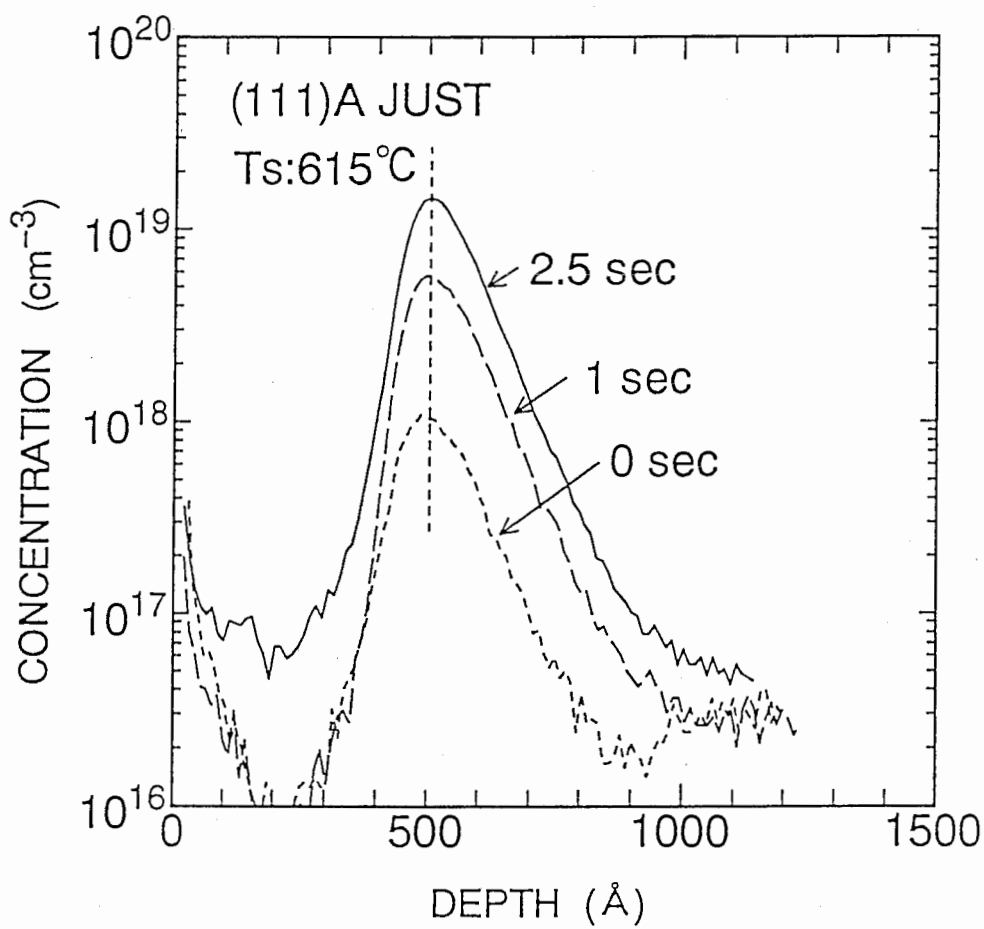


図 3 - 3 2  $\delta$  ドープ Se 濃度の深さ方向分布の Ga 照射時間依存性

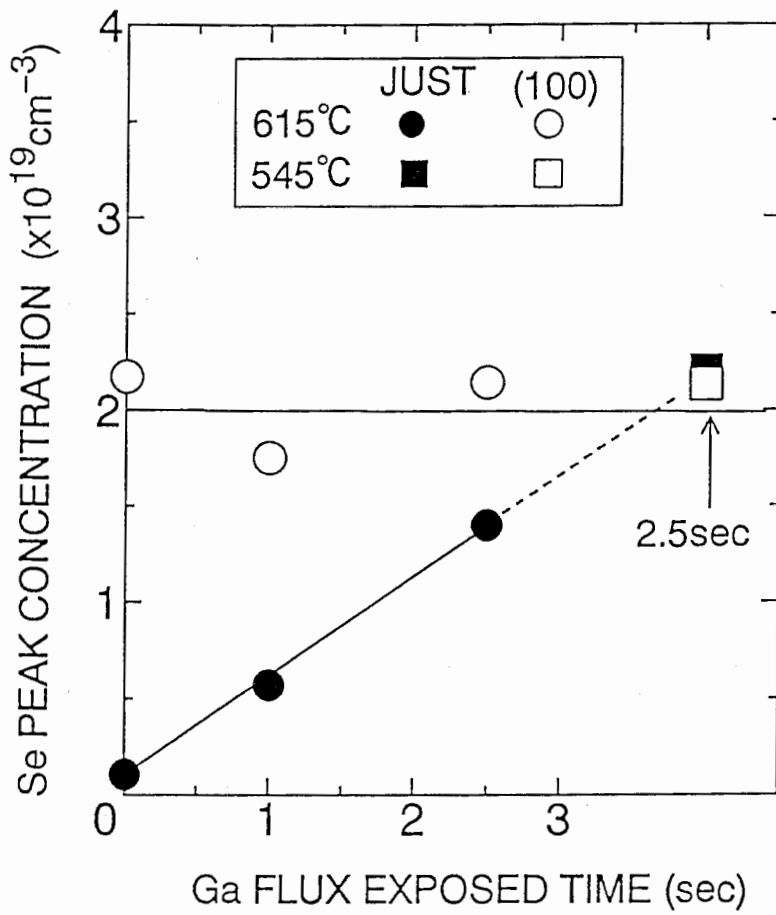


図 3 - 3 3  $\delta$  ドープ Se のピーク濃度の Ga 照射時間依存性と基板温度効果



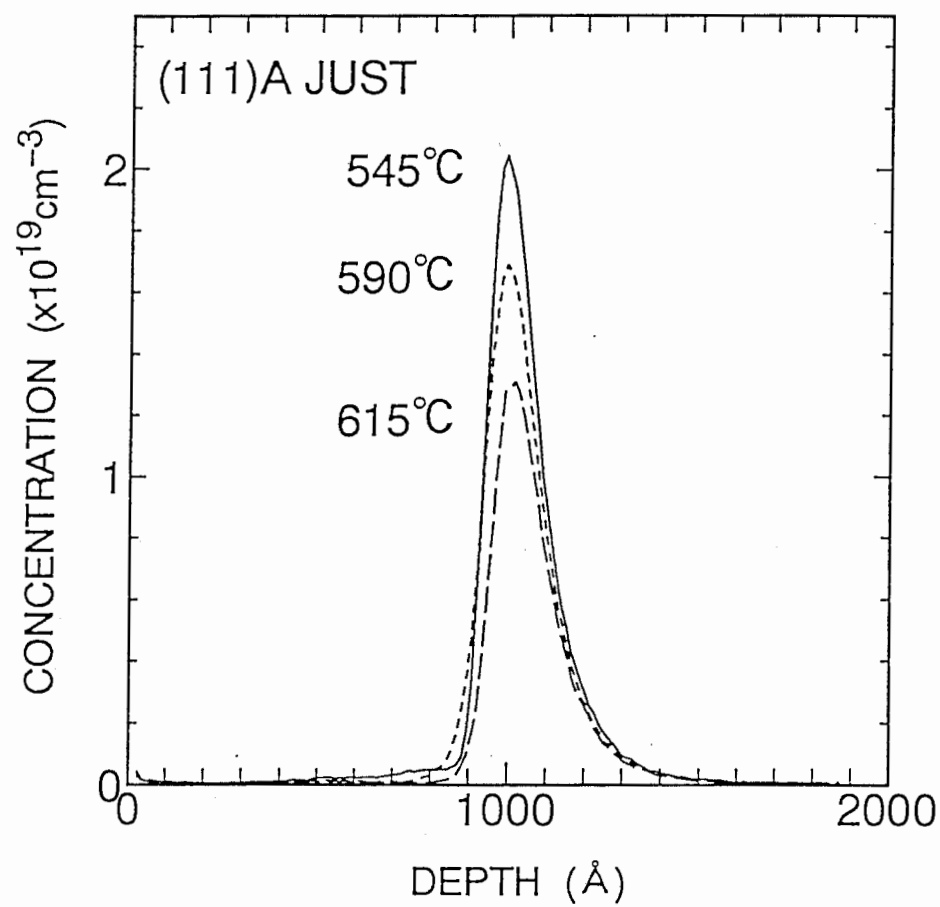


図 3 - 3 4  $\delta$  ドープ Se 濃度の深さ方向分布の基板温度依存性

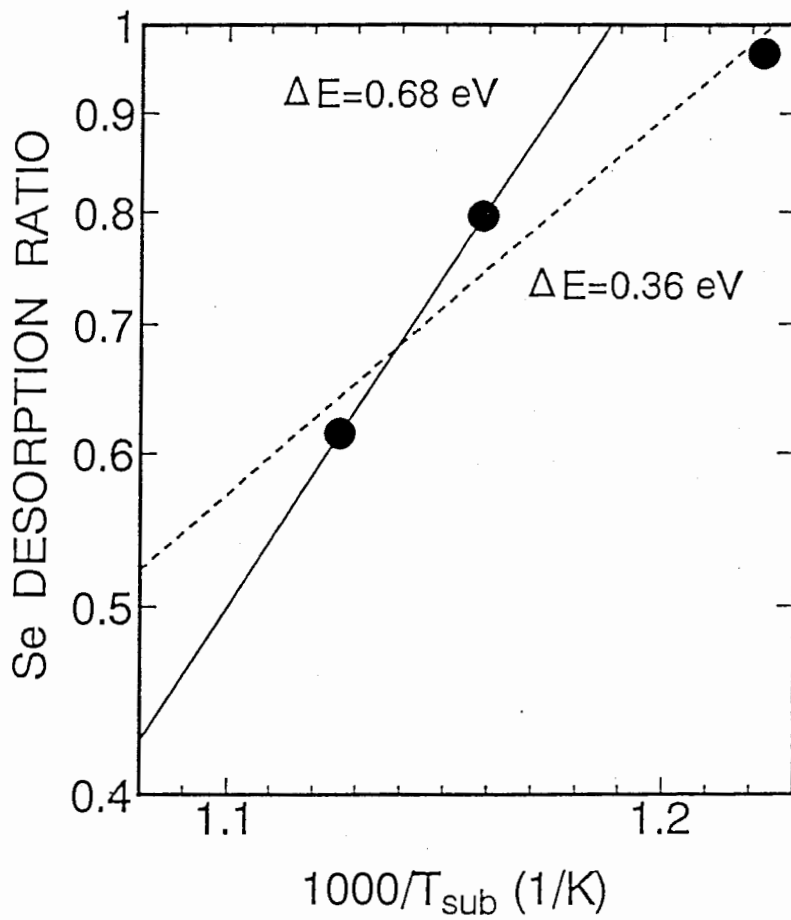


図 3 - 3 5 (111) A面での S e の吸着係数の基板温度に対するのアレニウスプロット 活性化エネルギーは、  
0.36 ~ 0.68 eVの間と考えられる。

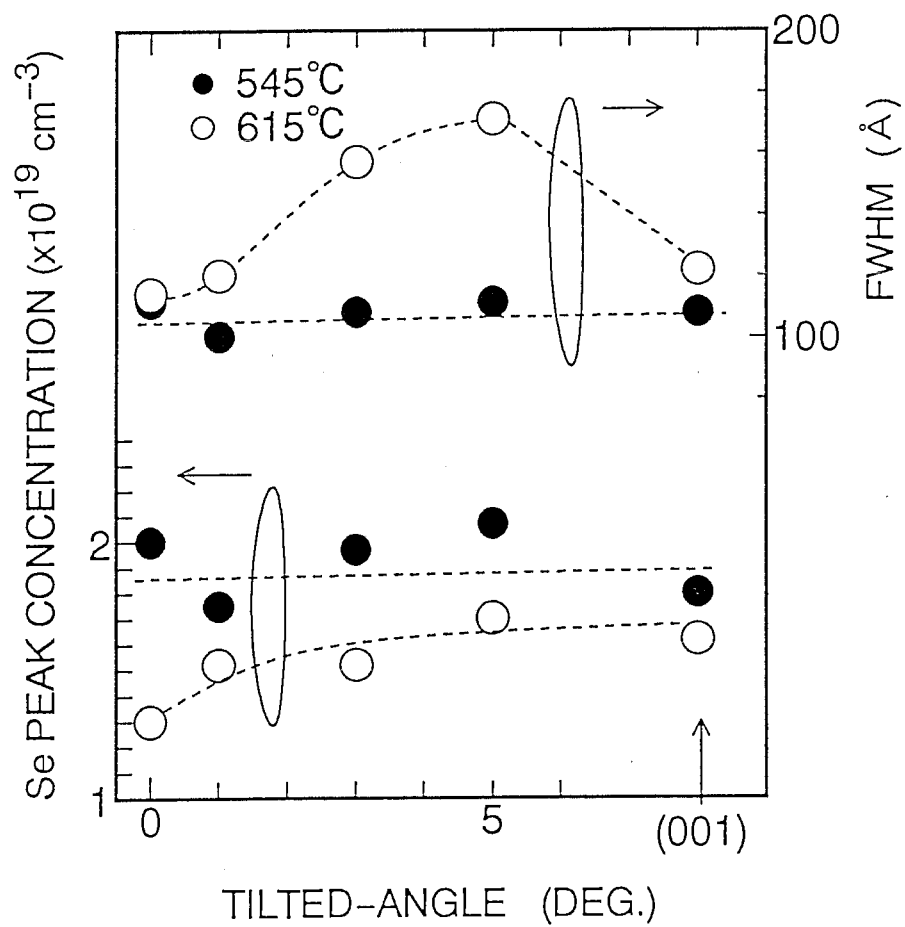


図 3 - 3 6 Se ピーク濃度、半値幅のオフ面角度依存性と基板温度 (545°C, 615°C) 変化

## 第4章 (111) A面上の六方晶系AlAsの成長

### 4-1 序論

#### 4-1-1 背景

通常Ⅲ-V族半導体は閃亜鉛鉱型とウルツ鉱型の2種類の結晶構造を持つと言われている。これまで、窒化物のウルツ鉱型結晶系の他はすべて閃亜鉛鉱型を持つとされてきた。1992年、詳細な結晶構造計算からⅢ-V族、Ⅱ-VI族、Ⅳ族化合物で2つの構造間の生成エネルギーが計算され、その結晶の存在性について論議された[1]。その中で、必ず閃亜鉛鉱型になるといわれている砒素化合物においても、(111)面方向における閃亜鉛鉱とウルツ鉱の積層状態の類似性から、比較的ウルツ鉱構造を造り易いとされ、いくつか報告されている[2,3]。AlAsもGaAsよりウルツ鉱型と閃亜鉛鉱型間のエネルギー差は小さく(111)A面に形成される可能性はある。

これとは別に、(111)A面上に超格子やヘテロ界面などの量子構造を形成する上でAl(Ga)Asの成長はキーテクノロジーの1つである。そのAlGaAsの成長に大きく影響を与えるAlの挙動について詳細に調べることは重要であり、今回AlAsを(111)A面上に成長させそのオフ基板依存性、Siドーピング特性の成長条件依存性について調べ論議した。

#### 4-1-2 評価項目及び方法

用いた評価法は以下の通りである。

結晶構造は、2結晶X線回折法で評価した。X線回折装置SLX-1(RIGAKU)の構成は、第1結晶にGe(111)面を、線源にはCuK $\alpha$ 1、波長1.5405Åを用い、 $\theta-2\theta$ 測定を初め、ロックンクカーブ、小角散乱を1つのゴニオメータで実行できる特長を有している。ゴニオコントロール、X線量モニター等は全てコンピュータで制御され軸合わせ等も自動的に行われている。基板面内の結晶性分布は、ラングカメラで撮影し、回転対称性は図4-1(a)で示したラング法でおこなった。また、本節で用いる角度表示を図4-1(b)に示した。

電気特性は、基本的にはホール測定を行い、 $10^{12}\Omega$ を越える高抵抗層はホール測定が行えないので微小電流測定器で抵抗を評価し、また、そのときの伝導型(p/n)は、2端子電極試料の1端を加熱し、熱起電力の極性で判定した。

光学的特性に関しては顕微ラマン散乱測定を行った。Arイオンレーザ5145Å、20mWでビーム口径 $1\mu\text{m}\phi$ 、全ての測定は室温で行った。分光器にはダブルモノクロメータを、受光器には、CCDアレーをもちい、1回の走査で $125\text{cm}^{-1}$ の範囲を記録することができる。装置は全てコンピュータ制御され解像度は $0.1-0.25\text{cm}^{-1}$ であった。また基準波数である分光器の絶対波数はNe光源で補正されている。

光学バンドギャップの評価のために、AlAs膜の光吸収測定を行うが試料作製が困難なこと(AlAs薄膜が非常に酸化しやすいため基板を除去できない。)から行えず、代わりに光伝導測定法で評価した。測定は室温で行い、光源は、30cm分光器で分光されたハロゲンランプ光を試料に照射し得られた光電流量をピコアンペアメータ(微小電流測定器)でモニターした。波長は、分解能 $0.1\text{nm}$ 以下で分光されておりノイズレベルは $1\times 10^{-10}\text{A}$ 以下であった。得られた光電流スペクトルは光源パワーの波長依存性を考慮して補正されている。本測定システムは、コンピュータで制御され測定データ等処理も同時に行っている。

## 4-2 オフ基板依存性

### 4-2-1 表面モホロジーと結晶構造

(111)A面GaAs基板にAlAsを成長させた。基板のオフ角度は[111]方向に5, 3, 1°, [100]方向に0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 3, 5°を選択し、それぞれの角度誤差は $\pm 0.1^\circ$ である。それぞれの基板を1章で紹介した表面処理とサーマルクリーニング処理を施した後にGaAsのバッファ層 $1000\text{Å}$ をMBEで成長し、その後アンドープAlAsをもしくは、SiドープAlAsを $1\mu\text{m}$ 成長した。基板温度は、580, 620, 660°C、成長速度は、約 $1\mu\text{m/h}$ 、基板の熱クリーニング温度は、700°C、5分、V/Ⅲ比は、7(もしくは4)で行った。図4-2に(111)A面justに成長したAlAs膜の成長表面写真とRHEEDパターンを示す。また、AlAs成長中のRHEED像は $2\times 2$ 構造のストリークパターンで在ることから2次

元成長していることを裏付ける。しかし、その上に酸化防止用に100 Å厚のGaAsを成長しはじめたとたんにスポッティに変化し、このことは、3次元成長を示唆している。(111) A面justに成長したAlAsの表面は図4-2(a)のように光学的に鏡面であるが、SEMでコントラストを強めて観察すると図4-2(b)の様な直径0.1 μm程度の凹凸が観測された。RHEEDパターンから積層欠陥(双晶)ができていたことがわかった。

次に構造的解析を行う。図4-3に(333)のX線回折ピークの面方位依存性を示す。横軸は、GaAs基板(333)回折線( $\omega = 45.07^\circ$ )を基準に $\Delta\theta$ で表している。5° [100]オフ基板ではGaAs基板から433 secのところ(333)の強い回折ピークが観測されている。これは、(111) A面にて成長した $Al_xGa_{1-x}As$ 薄膜( $0 \leq x < 1$ )の(333)からの回折線 $\Delta\theta$ を $x = 1$ まで外挿したものと一致する(ベガード則)。これに対して、just基板からは、 $\Delta\theta = 1296 \text{ sec}$ でブロードなピークが観測された。このjust基板上に成長したAlAsからは、(111)に関連したピーク(例えば(111)、(444)等)は観測されるが他の結晶面に関するピーク(133, 422等)はまったく観測されなかった。

図4-4は、(a) 5°オフ基板上のAlAsと(b) just-AlAsの(133)回折付近からのピークを示したものである。5°オフAlAsの(133)ピークからは、GaAs基板からとその低角側にAlAsのピークが観測された。しかし、図4-4(b)のjust-AlAsからはGaAs基板以外のピークはまったく観測されなかった。(133)は、閃亜鉛鉱での積層欠陥や双晶に起因した回折ピークがまったく観測されない回折線である。そこで、just-AlAsが閃亜鉛鉱以外の結晶構造をもつと判断した。

通常、III-V族半導体では、立方晶に属する閃亜鉛鉱と六方晶に属するウルツ鉱型とがある。図4-5に閃亜鉛鉱とウルツ鉱との結晶構造の断面図を示す。結晶軸は、閃亜鉛鉱の(111)、ウルツ鉱の(0001)で等価である。両者の違いといえば、閃亜鉛鉱は対をなす層は、1番目と4番目、7番目・・・であり、ちょうど真上に並んでいる。そのために、積み重ね順は、1-2-3-1-2-3・・・となる。ウルツ鉱は1番目、3番目、5番目・・・の対の層がお互いに真上にくるようになっており、1-2-1-2-・・・と積層順となる。要するに、

最近接原子の配置で閃亜鉛鉱とウルツ鉱は同じだが、第2近接原子の配置では異なることになる。閃亜鉛鉱とおなじ(111)面内原子配置で(111)軸方向に交互に180°回転させ積層させたものをウルツ鉱と考えてよい。両者の関係をステレオ図(図4-6(a))で見ると閃亜鉛鉱が3回対称性に対しウルツ鉱は6回対称性を持つ。閃亜鉛鉱の(133)面に関連した回折ピークの近くにはウルツ鉱型の(10 $\bar{1}$ 5)ピーク(以後(105)と書く。\*(h, k, i, l) = (h, -(h+i), l))が観測され、この面は、図4-6(b)に示したウルツ鉱型結晶構造単位包内の斜面部分を指す。(133)回折ピーク付近に(105)ピークを観測することができればjust-AlAsはウルツ鉱もしくは六方晶と判定することができることになる。そこで、(105)ピーク位置の目安を決めるために(4-1)式を用い計算した。

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + l^2 / (c/a)^2}} \quad (4-1)$$

dは格子面間隔、ミラー指数(h, k, i, l) (c/a)軸比を表す。X線回折で求めたjust-AlAsの(001)面、つまりc軸方向に関する結晶面間隔を表4-1に示す。六方晶は、最密六方構造(hcp)をとるため、c軸方向の格子定数cとa軸方向の格子定数との比は理想的には1.633であることがわかっている。よってc = 6.568 Å、a = 4.022 Åからdを計算し、 $\omega = 17.612^\circ$ 、 $2\theta = 78.143^\circ$ と決め、ロッキングカーブをとった。予想されたように、回折ピークが観測され $\omega$ 、 $2\theta$ を回折ピーク強度値が最大になるようにゴニオメータを再調整した結果が図4-4(d)である。 $\omega = 17.946^\circ$ 、 $2\theta = 77.648^\circ$ から(105)の回折ピークが観測された。当然ではあるが5°オフAlAsからは、図4-4(c)の様にこの回折付近でまったくピークは観測されなかった。こうして、just-AlAsが六方晶系に属する結晶構造を持つことは確認された。

#### 4-2-2 六方晶(ウルツ鉱型) AlAs

just-AlAsが六方晶系に属する結晶であることはわかったが基板面内の分布とか回転対称性を調べることも重要である。そこで、リング法を用いて

面内均一性とか基板面内 ( $\phi$ ) に回転し (105) に関連する回折ピークを観測し、回転対称性を評価した。

図4-7にリングカメラで撮影された(105)回折ピーク(a)とGaAs基板からの(133)回折ピーク(b)を示す。白い部分はX線が回折されたことを意味し、指定した結晶面が存在していることを意味する。図4-7(a)で全体的に白いことから部分的に六方晶が形成されているのではなく基板全体に存在していることがわかる。しかし、図4-7(b)のような鮮明さにかけていることからGaAs基板程良好な結晶性はないことが予想される。

次に基板面内 $\phi$ に $360^\circ$ 回転させ(105)に関する回折ピークを観測した結果を図4-8に示す。 $60^\circ$ 間隔で強いピークが観測され六方晶系結晶の特徴である6回対称性が確認された。以上より六方晶系結晶の特徴は全て確認された。

では、歪の内包した薄膜ではあるがjust-AlAsの格子定数を求めようと試みた。まず、GaAs基板(133)面とW-AlAs(105)面とのロッキングカーブを観測した。この時、 $2\theta$ だけは(133)と(105)でそれぞれ選択し、 $\omega$ は連続走査し測定した。その結果を図4-9に示す。(133)と(105)間の $\Delta\omega$ は12948秒である。その中には、基準面と閃亜鉛鉱の(133)面、六方晶の(105)面と面角度差 $\eta$ の差が内包されたことを考慮にいれる必要があり残念ながら以上の測定から直接(105)の格子定数を求めることはできない。そこで、(4-2)式から $\eta_{105}$ を求め計算した。そのとき $c = 6.568 \text{ \AA}$ とし、W-AlAsの格子定数を仮に初期値 $a_0$ と設定する。

$$\eta_{105} = \tan^{-1}[(1/5) \cdot (c/a_0) \cdot (3/4)^{1/2}] \quad (4-2)$$

$\eta_{105}$ とは、(105)面とw-(001)面(c-(111)面と等価)とのなす角度を意味する。次に $\eta_{133}$ と $\eta_{105}$ を $\Delta\omega_{105}$ (12948秒)から差引、正確な回折ピーク差 $\Delta\theta_0$ を(4-3)式から求めた。

$$\Delta\theta_0 = \Delta\omega_{105} - (\eta_{133} - \eta_{105}) \quad (4-3)$$

そして、 $\Delta\theta_0$ から(4-4)式を用いて(105)面間隔 $d_{105}$ を計算する。

$$d_{AlAs} = d_{GaAs} \cdot [1 - \cot(\theta_{133})] \quad (4-4)$$

最後に(4-4)式で計算された $d_{AlAs}$ を用い(4-5)式から再度、格子定数



a を求める。

$$a = [3/4 \cdot (1/d_{111}^2 - 5^2/c^2)] \quad (4-5)$$

そして、計算された a と初期値  $a_0$  との差が  $0.00001 \text{ \AA}$  未満になるまで (4-2) 式 - (4-5) 式を繰り返すことでより正確な格子定数 a を得ることになる。こうして得られた格子定数は、 $a = 4.034 \text{ \AA}$ 、 $d_{105} = 1.230 \text{ \AA}$  であった。

こうして、just-AlAs の格子定数が計算され、 $c = 6.568 \text{ \AA}$ 、 $a = 4.034 \text{ \AA}$ 、軸比 ( $c/a$ ) = 1.628 となった。

最近 2 元混晶系で閃亜鉛鉱とウルツ鉱との間での結晶構造の持つエネルギーを Yeh 等は計算し、そのときのエネルギー差はわずかに  $20 \text{ meV}$  ウルツ鉱の方が大きいと報告されている。よって、AlAs は閃亜鉛鉱型結晶構造をとりやすいことになるが、同じエネルギー差でも ZnSe などは両構造の存在が確認されている。彼らが計算したウルツ鉱型 AlAs の格子定数は、 $c = 6.497 \text{ \AA}$ 、 $a = 3.979 \text{ \AA}$ 、( $c/a$ ) = 1.633 であることから、今回の結果はわずかに大きくなっている。この差に関して考察はできないがあくまで今回の結果は薄膜 AlAs の格子定数であることをつけ加えておきたい。

そして、補足ではあるが求められた格子定数から、 $(20\bar{2}5)$ 、 $(10\bar{1}6)$  回折ピークが計算通りの回折角度で観測された。

#### 4-2-3 Si ドープ AlAs の電気特性

Si ドープ AlAs を (111) A 面上に成長しその電氣的測定を行い表 4-2 にまとめた。 $3^\circ$ 、 $5^\circ$  - AlAs や (100) 面上の AlAs はホール測定ができたが、just、 $1^\circ$  は高抵抗であるために微小電流測定器での抵抗測定にとどまった。Si ドープ量は、 $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  で基板のオフ角度に依存せず一定であることは SIMS で既に確認している (図 4-10)。移動度は、AlAs としては大きな値を示した。これは、GaAs / AlAs 界面にできた 2 次元電子ガスによるものを含んで評価していることによると考えられる。抵抗測定に用いた試料は、半絶縁性 GaAs 基板 ( $\rho > 10^7 \Omega \text{ mm}$ ) に厚さ  $0.97 \mu\text{m}$  の AlAs を成長した幅  $1 \text{ mm}$ 、長さ  $5 \text{ mm}$ 、厚さ  $0.35 \text{ mm}$  の形状のもの

表 4 - 2 Si ドープ AlAs の電気特性

(W:1mm, L:5mm, d:0.97 $\mu$ m,  $d_{sub}$ :0.35mm)

sample	n(cm <sup>-3</sup> )	$\mu$ (cm <sup>2</sup> v <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	resistivity ( $\Omega \cdot$ cm)
JUST-AlAs	-----	-----	>10 <sup>5</sup>
1° -AlAs	-----	-----	11
3° -AlAs	4.9x10 <sup>17</sup>	287	4.49x10 <sup>-2</sup>
5° -AlAs	1.0x10 <sup>18</sup>	213	2.87x10 <sup>-2</sup>
(100)-AlAs	7.6x10 <sup>17</sup>	316	2.61x10 <sup>-2</sup>

である。図 4 - 1 1 に測定した抵抗と換算した抵抗率を示した。ホール測定から求めた抵抗率 (●) は、抵抗測定から求めた抵抗率と一致した。オフ角度が低くなるほど高抵抗を示し、just-AlAs は 10<sup>10</sup> $\Omega$  を越える高抵抗を示した。基板だけでも 1.45 x 10<sup>9</sup> $\Omega$  の抵抗しか示さないことを考慮すると正確にどの程度高い抵抗率かはここでは判定付かない。

Si 不純物は、前述したとおり面方位に依存せずに (100)、(111) A 面同数取り込まれている。Si の (111) A 面での両性不純物としての特徴から、ドナーとアクセプタの数が同数の時に起こる補償のために高抵抗を示すと考えられるが、この抵抗率から計算すると補償比は 10<sup>6</sup> と異常なくらい大きくなる。他の可能性として、just-AlAs の様な六方晶系結晶では II-VI 族化合物半導体で観測される自己補償効果のために Si が活性化できないとか、大量の深いトラップ準位のためにキャリアが枯渇しているのかなど考えられる。これは興味深い問題であり、成長条件に大きく依存していることから 4 - 3 節で詳細に述べる。

#### 4 - 2 - 4 ラマン散乱による格子振動モード

ラマン散乱測定を行うことで結晶構造を反映した様々な特徴ある結果が得られることは、立方晶や六方晶が混在する SiC などの研究で明らかになっている [3]。また、(111) 面では LO フォノン (Longitudinal optics mode) と TO フォノン (Transverse optics mode) の両方が許容されるので、この面におけるラマン散乱測定は有意義な評価方法であると確信する。では、各フォノンモードの特徴に

ついて簡単に説明する。TOモードは、 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を越える自由キャリアが存在しても決して影響を受けない[4]。なぜならTOは、横波であるために縦波であるプラズモンと干渉しないためである。よって構造的な情報を正確に読みとることができるのである。LOフォノンは、縦波である自由キャリアプラズモンと結合する。それは、イオンと相対置換による電気2重極モーメントと自由キャリアの引き起こす電場によるものとされている。そして、2つの結合モード(L<sub>+</sub>とL<sub>-</sub>)が観測される[6]。これら結合モードでは、その自由キャリア濃度に応じた波数のシフトや強度変化が起こることから逆に、LOフォノン-プラズモン結合モードを観測評価することで材料のキャリア濃度等を評価できるのである。

不純物ドーピングしていない(100)面でのAlAsのTOフォノン、LOフォノン波数は、 $361.8 \text{ cm}^{-1}$ 、 $404.1 \text{ cm}^{-1}$ であった。この波数は、Merlin等[7]が報告したものとほとんど同じであった。図4-12に各SiドーピングAlAsからのラマンスペクトルを示す。

TOフォノンが観測される $340-370 \text{ cm}^{-1}$ の範囲は(100)-AlAs(d)の $361.5 \text{ cm}^{-1}$ や5°オフAlAs(c)の $360.9 \text{ cm}^{-1}$ などほとんどドーピングしていないAlAsと一致している。しかし、just-AlAsからは、 $11.1 \text{ cm}^{-1}$ 低波数側にシフトした $349.8 \text{ cm}^{-1}$ で観測された。同様な低波数へのシフトは、SiCにおける3C(立方晶)から6H(六方晶)への結晶構造の変遷でも起きている[8]。また、興味深いことには1°オフAlAsからは2つのTOフォノンピークが観測された。それは、just-AlAsから観測された同波数でのピークと(100)や5°オフAlAsで観測された閃亜鉛鉱AlAs本来のTOフォノンピークである。1°オフAlAsは、図4-3に示したようにX線回折測定でも2つのピークが観測されている。よって、just-AlAsや1°-AlAsから観測された低波数側のTOフォノンピークは、単にTOフォノンが低波数へシフトしたのではなく、六方晶結晶構造からのピークであることをほぼまちがいないと確信する。

LOフォノンが観測される $380-440 \text{ cm}^{-1}$ の範囲では、(100)、5°オフAlAsの試料で、プラズマ-LO結合モード(L<sub>+</sub>)が、 $404.1 \text{ cm}^{-1}$ より高波数側でブロードに観測された。L<sub>+</sub>モード波数 $\omega^+(n)$ はキャリア密度nに依存する。計算により求めたキャリア濃度と理論波数の図4-13から、

測定波数  $410\text{ cm}^{-1}$  では、 $3 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  程度のキャリアの存在が示唆され、ホール測定の結果及びドーピング濃度とほぼ一致した。

一方、 $1^\circ$ 、just-AlAsからは、 $2\text{ cm}^{-1}$ 程度の低波数側へのピークシフト以外は観測されず、プラズモン-LO結合モードは確認されなかった。これは、高抵抗でキャリアが存在していないからであり、電氣的評価と一致した結果を得た。

結論として、TOフォノン、LOフォノン散乱ピークを観測し結晶構造による波数の違い、電氣的特性との整合性を確認でき、just-AlAsが閃亜鉛鉱と異なる結晶構造、要するに六方晶系に属することを確認した。

#### 4-3 成長条件依存性

##### 4-3-1 はじめに

六方晶系AlAsのもつ特徴は、高濃度にSiドーピングしても高抵抗になること、オフ基板には成長しにくいこと等であった。本節では、六方晶系AlAsの成長条件依存性とオフ基板依存性を組み合わせた実験を行い六方晶系AlAsの形成メカニズムを考察していく。

まず、オフ基板のオフ角度のピッチを当初の $1^\circ$ 、 $3^\circ$ 、 $5^\circ$ に対し、急峻に変化するであろうと予想される $0^\circ$ から $1^\circ$ の間に $0.2^\circ$ ピッチでオフ基板を準備し追加した。また、オフ方向依存性も重要な要因であるため、従来の $[001]$ 方向に加え $[110]$ 方向にも $1^\circ$ 、 $3^\circ$ 、 $5^\circ$ オフ基板を準備し、参照基板である $(100)$ 面とjust- $(111)$ A面を入れ、計12枚に同時にAlAsをMBEで成長した。MBE成長は、基板温度( $T_s$ )を $580^\circ\text{C}$ 、 $620^\circ\text{C}$ 、 $660^\circ\text{C}$ (V/III比=7)、V/III比( $\gamma$ )を4と7( $T_s=620^\circ\text{C}$ )で行った。Siドーピング濃度は、 $1 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ で行い、各オフ基板に対するSi濃度は、高分解能SIMSにてオフ角度依存性のないことを確認している。また、測定される格子振動波数(TO, LOフォノン)の標準試料として不純物添加していないAlAsも同様に成長した。

##### 4-3-2 結晶構造に対するオフ基板依存性の成長依存性

オフ方向の異なる $1^\circ$  オフ $[001]$ と $1^\circ$  オフ $[110]$ 、そして *just-AlAs* の $(333)$  回折ピークを図4-14に示す。成長条件は、 $T_s = 660^\circ\text{C}$ ,  $\gamma = 7$ である。*just-AlAs*での1296秒のブロードなピークは六方晶 *AlAs* からのピークである。 $1^\circ [100]$  - *AlAs*からは、441秒に閃亜鉛鉱 *AlAs* からの $(333)$  回折ピークが観測された。 $1^\circ [011]$  - *AlAs*からは2つの回折ピークが観測された。それは、閃亜鉛鉱 *AlAs* からの441秒ピークと六方晶系 *AlAs* からと思われる1010秒ピークである。

次に基板温度 ( $T_s$ ) を $620^\circ\text{C}$ にしたときの同じ基板上的 *AlAs* 回折ピークを図4-15に示す。*just-AlAs*からのピークは、1290秒と $660^\circ\text{C}$ の時とほぼ同じであったが、 $1^\circ$  オフ $[011]$  - *AlAs*からは、1100秒に単一ピークが観測されるのみであった。一方、 $1^\circ$  オフ $[100]$  - *AlAs*からは、441秒 (閃亜鉛鉱 *AlAs*) と1010秒 (六方晶系 *AlAs*) の複数のピークが観測された。(これは、4-2-1項と同様な結果を得ている。) 図4-14と図4-15から2つのことが明確になった。1つは、 $[110]$  オフ方向の方が $[001]$  オフ方向よりも六方晶系 *AlAs* が成長し易いこと、もう一つは、成長した *AlAs* の結晶構造のオフ基板依存性が成長温度に大きく影響されるということである。では、観測された $(333)$  回折線の角度で500秒以下 (立方晶系) と1000秒以上 (六方晶系) にわけて回折ピークの回折角と回折強度を図4-16 (a)、図4-16 (b) に成長温度 $580^\circ\text{C}$ ,  $620^\circ\text{C}$ ,  $660^\circ\text{C}$ と基板オフ角度を変数としてプロットした。

$580^\circ\text{C}$ の成長温度は、今回の実験での最も低い基板温度であった。結晶構造は六方晶 *AlAs* が支配的であり、その存在は、オフ角度 $\pm 1^\circ$ までおよぶ。その回折角の最大値は1350秒でありオフ角度が増すにつれて回折角は減少する傾向にある。また強度は、あるオフ角度で劇的に変化し、それが六方晶 *AlAs* が成長する限界オフ角度 (以後、遷移臨界角と呼ぶ) になる。

基板温度が上昇するにつれて、遷移臨界角も低角側にシフトし、特に $660^\circ\text{C}$ では、 $0.2^\circ$ と $0.4^\circ$ の間で劇的な結晶構造変化が起きた。また、どの温度においてもオフ方向 $[110]$ の方がオフ方向 $[001]$ より六方晶になり易いことも明きらかとなった。

また、結晶構造の変化は、4-2-4項で述べたようにラマン測定での格子振動に大きな影響を与える。X線回折測定で観測された $0.2^\circ - 0.4^\circ$  [100]間の劇的な構造変化は、格子振動のTOフォノン波数にも反映されている。詳細については、4-4-1で述べる。

次にV/Ⅲ比の依存性について述べる。図4-17に基板温度 $620^\circ\text{C}$ で成長速度を一定とし、V/Ⅲ比のみを $\gamma = 4, 7$ と変化させたときの各回折ピークの強度をプロットした。但し横軸は、より低角度領域を詳細に見るために $1/\tan(\omega)$ で再プロットしており、その大きさは、オフ基板に存在するステップテラスの幅に相当する。よって、(111)A面justでは無限大 $\infty$ となる。閃亜鉛鉱型AlAsピークでは、V/Ⅲ比 $\gamma = 7$ の方(○)が $\gamma = 4$ (●)より最大強度が大きい。これは、高品質なAlAs成長に高いAs圧は欠かせないことを意味する。また、 $1/\tan(\omega)$ の増大(オフ角度の減少)に伴い閃亜鉛鉱AlAsの強度は激減する。しかし、 $\gamma = 4$ で成長した方の回折強度は微傾斜面が(111)A面justに近づいてもゼロになりにくいことから閃亜鉛鉱AlAsは基板に成長し、成長膜中に存在していると推察される。他の大きな違いは観測されない。一方、六方晶の方では $\gamma = 4$ (●)の方がjust基板上で $\gamma = 7$ (○)より大きい強度を示し、より質の高い六方晶結晶AlAsが得られることがわかる。しかし、 $1/\tan(\omega)$ が低くなると $\gamma = 4$ の方は急激に強度が減少するのに対し、 $\gamma = 7$ はオフ角度 $0.7^\circ$ まで、強度をほぼ一定のまま維持する。オフ基板上での六方晶構造の成長という観点から見ればAs圧の高い( $\gamma = 7$ )方が有効であることを意味している。このように六方晶AlAsの成長は、As圧に大きく依存している。

#### 4-3-3 電気伝導特性に対するオフ基板依存性の成長条件依存性

Siドープメントは、よく知られるように両性不純物であり、(111)A面上で成長条件やオフ角度に伴いドナーやアクセプタとして振る舞う。図4-18(a)、(b)、(c)に各成長温度( $T_s = 580^\circ\text{C}, 620^\circ\text{C}, 660^\circ\text{C}$ )での抵抗率とその伝導型のオフ角度依存性を示す。四角(□、■)が六方晶AlAs、丸(○、●)が閃亜鉛鉱AlAsで白抜きはn型伝導、黒塗りはp型伝導

を意味する。580℃の時、六方晶 AlAs が支配的である。また、閃亜鉛鉱 AlAs であるにもかかわらず(100)面と5°オフ[011]面以外全て高抵抗を示した。これは閃亜鉛鉱 AlAs の結晶性が悪いためであろうと考えられる。580℃でp型伝導を示しているのは1°オフ[100] AlAs だけであり、Si が(111) A面上の AlAs 中でも両性不純物として働くことを示している。図4-18(b)は、620℃、図4-18(c)は660℃で、成長温度の上昇と共に結晶性が向上し、抵抗率も下がった。これにより、オフ基板依存性がより鮮明に現れて基板温度依存性を明確に判断できるようになった。660℃では、just、0.2°オフ基板に成長した六方晶 AlAs の抵抗率は $10^5 \Omega \text{mm}$ を越え高抵抗を示すが、0.4°オフ基板に成長した閃亜鉛鉱 AlAs はp型伝導を示し $1.3 \Omega \cdot \text{mm}$ と低い値となった。そして、2°オフ付近でpn反転が起き、3°、5°オフ基板ではn型伝導を示し $1 \Omega \text{mm}$ 未満の低い抵抗率を示した。

以上の結果より、Si ドープ六方晶系 AlAs が $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上の高濃度にドープされているにもかかわらず高抵抗を示すのは、Si の持つ両性不純物性から引き起こる補償ではないこと、pn反転が起こるのはSi ドープされた閃亜鉛鉱型結晶構造をとる AlAs のみであることが判明した。また、成長条件依存性は、成長した AlAs の結晶構造にこそ影響を与えるものの、六方晶 AlAs の伝導型、それに抵抗率はまったく成長条件に依存しないことがわかった。そして、閃亜鉛鉱型 AlAs でも GaAs と同じようにオフ方向[100]の方がオフ方向[011]よりn型に成りやすいことが確認された。

六方晶結晶構造のSi ドープ AlAs は高抵抗を示し、熱起電能の測定の結果、n型であることがわかった。この理由については、六方晶 AlAs 結晶内に存在する欠陥等に捕らえられた電子が熱で伝導帯に放出され、膜中での多数キャリアとなったことからn型と判断されたのではないかと推測されるが依然不明である。六方晶 AlAs の自己補償効果に関しては、今後の課題として残される。

次に、V/Ⅲ比依存性について述べる。前述したように(4-3-2項)V/Ⅲ比が高いことはオフ基板上での六方晶 AlAs の成長には重要である。よって図4-19(a)、(b)に示すように、 $\gamma = 7$ の方が $\gamma = 4$ より、六方晶 AlAs はオフ基板上で成長しやすい。そして、 $\gamma = 7$ の時、1°オフ[011]か

ら  $0.6^\circ$  オフ  $[100]$  まで六方晶 AlAs が成長し、高抵抗となった。また、 $\gamma = 4$  において、 $0.6^\circ$  未満のオフ基板上で六方晶 AlAs とならず閃亜鉛鉱 AlAs となったものは、p 型伝導を示し、pn 反転は  $[100]$  オフ方向で  $1.5^\circ$  付近、 $[011]$  オフ方向で  $2^\circ$  付近で起きている。一方で、閃亜鉛鉱 AlAs で  $\gamma = 7$  の方が  $\gamma = 4$  よりも p 型、n 型双方で低い抵抗率を示すことは、結晶性がよいことを反映していると考えられる。

以上よりオフ基板上の閃亜鉛鉱型 Si ドープ AlAs が、pn 反転現象を示すことから、 $(111)$  A 面 just に近づくとつれ、Si は、As サイトを占有することから、As 被覆率が低減していると予想される。六方晶 AlAs の成長が  $(111)$  A 面でのみ観測されることは、 $(111)$  A 面の As 被覆率の低さと相関関係があると予想されるが、低い V/III 比 (As の被覆率の低減) では、六方晶 AlAs は、オフ基板上で成長しにくく、just 基板では、成長しやすくなり現象は複雑である。そこで、オフ基板での AlAs 結晶構造の変遷を次節で考察した。

#### 4-3-4 微傾斜基板での六方晶、立方晶 AlAs 形成メカニズム

六方晶 AlAs は  $(111)$  A 面上のみに成長し、その MBE 成長条件に大きく依存する。その特徴を下記に列記してみる。

- ① 基板温度の上昇に従い、 $(111)$  A 面 just を中心とした六方晶 AlAs が成長できるオフ角度幅は狭くなる。
- ② V/III 比の増大に伴い (As 圧が高い)、成長できるオフ角度幅は広がる。
- ③  $(111)$  A 面 just 上には、六方晶 AlAs が成長条件に依存せず成長する。
- ④ 微傾斜基板面上では六方晶と閃亜鉛鉱が共存できる。
- ⑤ 六方晶 AlAs は、 $[110]$  方向より  $[001]$  オフ方向が成長しにくい。

六方晶 AlAs は初めて観測され参考例はないが、GaN、InN、InAs 等では、 $(100)$  面より  $(111)$  面の方で六方晶が成長しやすいと報告されている。これは、面内の原子配列は変わらず、 $(111)$  軸方向へ積層する時、



180° 交互に回転することでウルツ鉱型構造を形成するという、積層構造の類似と、Ⅲ族原子面、Ⅴ族原子面という極性を持つ原子面を成長面とすることなどが大きな要因となっていると考えられる。閃亜鉛鉱(111)A面GaAs上に六方晶AlAsが成長していく過程についての詳細は明らかになっていない。しかし、RHEEDパターンが2×2パターンから変化しないことから、基本的な表面再配列構造は、大きく変化していないものと予想される。もし、閃亜鉛鉱AlAsが六方晶AlAsに変化していても正三角形を表面再配列構造の基本ユニットとしているため、たとえ成長面内に180°回転した表面構造となっても2×2のRHEEDパターンの変化は観測しにくいからである。

一方、微傾斜基板上での六方晶AlAsの結晶成長には、成長条件依存性が観測された。その依存性から、表面Al原子の振る舞いを考察してみることにする。

まず、図4-20に微傾斜基板上でのAlAsの成長モデルの概念図[9]を示す。また、計算を行うに於いて設定した仮定を下記に示す。

①(111)A面just面で2次元成長するとき、成長面の原子配置に対し180°回転したAlAs原子面が成長する。たとえ2次元成長での原子ステップでステップフローが起きても180°回転した原子配置となり六方晶結晶が成長する。

②微傾斜基板のテラス上でステップ近傍のステップフローモード成長の領域では、原子ステップにマイグレーションしてきたAl原子は全て取り込まれ、ステップキックでは最上層原子配列と同じように取り込まれ成長していく。このため、原子配列で180°回転現象は起きず、閃亜鉛鉱型AlAsが成長するのである。

図4-21に、上記①、②を基に、1200-1300秒付近に観測されたX線回折ピークの強度が基本的に六方晶AlAsの存在確率を表すと考え、580°C, 620°C, 660°Cの基板温度で成長した六方晶AlAsのピーク強度(半値幅がほとんど変化しなかったために積算強度と等価と見なせる)をその最大強度(通常はjust基板上のAlAsからの回折強度)で規格化したものをオフ角度でプロットした。オフ角度の増大とともに六方晶AlAsの強度(存在量)

は減衰する。また、成長した基板温度の上昇と共に、わずかのオフ角度で急激に六方晶 AlAs は、結晶成長しなくなることがわかる。このオフ基板依存性と基板温度依存性を下記に示すモデル計算で再現した。また、実線、破線は、以下の要領で求められた計算式からのフィッティング曲線である。

まず、テラス上の Al 原子濃度分布  $n_s(y)$  は、(4-6) 式で表される。

( $\lambda_s \gg \lambda_0$ )

$$n_s(y) = n_{step} + \left( \frac{J \lambda_0^2}{8D_s} \right) \left[ 1 - \left( \frac{2y}{\lambda_0} \right)^2 \right] \quad (4-6)$$

$\lambda_0$  はテラス幅、 $J$  はフラックス強度、 $D_s$  は拡散係数、 $n_{step}$  はステップでの原子密度を表す。 $n_s(y)$  は、ステップ間のほぼ中央で最大値を取り、過飽和比率  $\alpha (= n_s(0)/n_{step})$  は、 $\alpha_{max}$  となる。 $\alpha_{max}$  が 2 次元核成長できる臨界濃度  $\alpha_{crit}$  を越えるとき 2 次元核成長が起こる。それ以外では、原子は、ステップに取り込まれる。

$$\alpha_{crit} = \exp \left[ \frac{\Omega \pi h^6}{(65 - 1 n 10^{12}) k^2 T^2} \right] \quad (4-7)$$

$$\alpha_{max} = \left( \frac{J \lambda_0^2}{8D_s n_{step}} \right) + 1 \quad (4-8)$$

$n_s(y) = \alpha_{crit}$  となる  $y$  座標から、2 次元核成長できる領域幅  $W_{2D}$  を求めると (4-9) 式となる。

$$W_{2D} = \lambda_0 \sqrt{1 - \frac{8D_s n_{step}}{J \lambda_0^2} (\alpha_{crit} - 1)} \quad (4-9)$$

この  $W_{2D}$  は、 $\lambda_0$  に依存した式となることがわかる。ステップ間隔  $\lambda_0$  は、

$$\lambda_0 = \frac{a_0}{\tan \theta} \quad (4-10)$$

で表され、 $\theta_0$  は (111) A 面からのオフ角度、 $a_0$  は原子ステップ高さである。こうして、図 4-21 で規格化された値は、 $W_{2D}/\lambda_0$  と等価で (4-11) 式で表される。

$$N_{2D} = \sqrt{1 - \frac{8D_s n_{step} (\alpha_{crit} - 1)}{J} \cdot \frac{1}{\lambda_0^2}} \quad (4-11)$$

$$\beta = \frac{8D_s n_{step} (\alpha_{crit} - 1)}{J} \quad (4-12)$$

フィッティングパラメータを $\beta$  (4-12) 式と置きフィッティングした結果、 $\beta$  がアレニウスプロットでフィットされ、活性化エネルギーは 2.3 eV となった。(図 4-22) これは、 $\beta$  内に内包されている表面拡散係数  $D_s$  が (4-13) 式で表されることを反映していると考えられる。

$$D_s = a^2 \nu \exp\left(\frac{-E_s}{k_B T}\right) \quad (4-13)$$

このように六方晶 AlAs は、(111) A 面 just に 2 次元核成長したときに形成され、閃亜鉛鉱型 AlAs は、オフ基板でステップキンクに Al 原子が取り込まれかつ、成長モードが、ステップフローモードに変化したときに形成される。このオフ角度に関する結晶構造の変遷は、表面拡散係数  $D_s$  に関連した表面拡散長  $\lambda =$  ステップ間隔  $\lambda_0$  のとき起こると考えられる。

As 圧 (V/III 比) 依存性の実験結果 (図 4-19) も同様に説明できる。As 圧の高いとき、六方晶系 AlAs が成長できるオフ基板角度は広がる。これは、表面拡散長  $\lambda$  が As 圧の増大に対して減少したためと考えられる。(表面拡散係数と表面拡散長の関係は、 $D_s = \lambda^2 / \tau$  となり密接な関係がある。)

#### 4-4 電気的光学的特性

##### 4-4-1 ノンドープ AlAs の格子振動 (ラマン散乱測定)

4-2-4 項では、Si ドープした六方晶 AlAs と閃亜鉛鉱 AlAs の格子振動を観測し結晶構造と伝導特性に反映した結果を得ることができた。本項では、ドーピングを行っていない AlAs を成長し LO フォノン、TO フォノンの各結晶構造での振動波数を求めることが目的である。ここでの測定に用いた試料の MBE 成長条件は、基板温度 660 °C、 $\gamma = 7$  で行った (詳細は、4-2-1 を参照)。また、ラマン散乱測定を行った試料の基板オフ角度は just, 0.2°, 0.4°, 1° [100]、5° [011] である。

図 4-23 に各試料からのラマン散乱スペクトルを示す。ラマン散乱の選択則により、閃亜鉛鉱型の結晶を後方散乱の配置で測定を行うと、(100) 面からは、LO フォノンのみが、(011) 面からは、TO フォノンのみが、(111)

面からは、TOフォノン、LOフォノン両者が観測されることが理論的にわかっている。図4-23(a)アンドープAlAsの(100)面AlAsからは、TO、LOフォノン両者とも観測されたが、強度比からみてLOフォノンが圧倒的に支配的でありほぼ(100)面AlAsの特長を反映していると言える。それぞれの波数は、TO:  $361\text{ cm}^{-1}$ 、LO:  $403\text{ cm}^{-1}$ であり、報告されている理論値TO:  $363\text{ cm}^{-1}$ やLO:  $400\text{ cm}^{-1}$ とほぼ一致した。また、図4-23(b), (c)の(111)A面 $5^\circ$  [110]、 $0.4^\circ$  [100]オフ基板からは、LOフォノン、TOが観測され、それぞれの波数は、(100)面と一致した。そして、TO、LOフォノン強度比較から、(111)A面AlAsは、TOフォノンの方が大きいという(111)面の特長を有している。しかし、図4-23(e), (d)での(111)A面just、 $0.2^\circ$  [100]オフ基板のAlAsからのTO、LOフォノンは $348\text{ cm}^{-1}$ 、 $401\text{ cm}^{-1}$ と低波数側に観測された。X線回折測定では、図4-16(c)に示すように $0.2^\circ$ 、 $0.4^\circ$ 間での六方晶から閃亜鉛鉱型への変遷を反映して、LOフォノンとTOフォノンとも同様に急変していることがわかる。ただ、 $0.2^\circ$ オフからのスペクトルは、justのものに較べてブロードで、わずかではあるが高波数にシフトしている。しかし、これは、高波数に単独にピークシフトしているのではなく、高波数に新たなピークが出現し、全体的に高波数にピークシフトしているように見える。これは、構造変遷が起こりかけており準安定状態を反映しているものと考えられる。

#### 4-4-2 光学的バンドギャップ

六方晶AlAsと閃亜鉛鉱AlAs間の特性の違いについて述べてきた。結晶構造が違ふことで電気伝導特性等が大きく異なることは証明された。またラマン散乱測定による格子振動も異なることは述べた通りである。では、バンドギャップはどうであろうか。AlAs薄膜のバンドギャップを測定することは、AlAsそのものが酸化しやすいため測定試料の作成が困難であった。そのため、AlAsを透過してくる光をGaAsバッファ層で受けて、その光伝導度の波長依存性を測定することで光学バンドギャップを得ようと試みた。電気伝導測定に用いた2端子の試料にハロゲンランプを分光して得られた光を照射し、得られた微小

電流をモニターした。その結果を図4-24に(111) A面 just と 0.2° オフ基板上のものと1° オフ、5° オフ基板上の AlAs の光電流の波長依存性を示す。400nm以上(3.1eV未満)の AlAs 膜の透過領域では、各試料のスペクトルに、ファブリーペロー型多重干渉の波が発生した。これは、表面 GaAs キャップ層を透過した光が AlAs 膜を透過し基板 GaAs との間で多重反射したことを意味し、GaAs バッファ層(基板)を励起し光電流が流れたものと考えられる。よって、光電流の波長依存性(多重反射による干渉縞等)は AlAs 膜の透過特性を反映しているものと考えられる。そして、350nm 付近での減衰は、AlAs 膜質により異なることから、AlAs 膜の光吸収特性を反映していると予想される。しかし、300nm 付近で電流が流れないのは、光源の励起強度が弱いことか AlAs の光伝導度が低いことを反映していると思われる。

前述したように、(111) A面 just の AlAs と 5° オフ基板 AlAs では、光電流スペクトル波形は明らかに異なる。そこで、AlAs の光学バンド幅の違いを確認する目的で、膜の光学特性反映しているファブリーペロー振動の消滅点を比較検討した。詳細な比較のために、干渉縞が消滅する450nm 付近でかつ電流値をエネルギーで微分し、光電流の変化量を読み取ることで干渉縞の消滅点を見いだした。その結果を図4-25に示す。六方晶系 AlAs (just, 0.2° オフ)と閃亜鉛鉱型 AlAs (0.4°, 1°, 5° オフ)とで大きな特長的な違いが明らかに見受けられる。干渉縞の消滅点は、閃亜鉛鉱型 AlAs の方がエネルギー的に低く、2.96eV となった。これは、報告されている AlAs の光学的バンドギャップ[10](3.03eV)とほぼ一致した。これに対し、六方晶系 AlAs の消滅点は、3.05eV と 0.1eV 程高いことがわかった。結晶構造が変化することでバンドギャップが大きく変化する例は、SiC[11](Wで3.33eVでZBでは2.42eV)を初め、Ⅲ-V族半導体での報告例(例えば GaN[12]は、Wで3.39eVで、ZBでは、3.30eV)でも観測されており、いずれもウルツ鉱型の方が大きいバンドギャップを持つことからこの結果は、定性的に矛盾しない。今回の測定結果は、あくまで参考データではあるが、構造変化に伴うバンドギャップの変化を観測できた。

(111) A面 GaAs 上での AlAs の MBE 成長を行い、成長条件やオフ角度依存性、Si ドーピング特性などを評価し以下のような結果を得た。

(111) A面 GaAs 上に成長した AlAs は、GaAs で見られたような表面欠陥やファセット成長、バンチングステップなどは観測されず(100)面と光学的には、遜色ない鏡面状態の表面が実現できた。そして、(111) A面 GaAs just に成長した AlAs の結晶構造が、III-V 族半導体の As 化合物では、世界で初めてウルツ鉱型となることを発見した。ウルツ鉱型 AlAs の格子定数は  $c = 6.568 \text{ \AA}$ 、 $a = 4.034 \text{ \AA}$ 、軸比 ( $c/a$ ) = 1.628 で報告されている理論値とほぼ一致した。また、光学バンド幅は閃亜鉛鉱型 AlAs の  $2.96 \text{ eV}$  より  $0.1 \text{ eV}$  大きい、 $3.06 \text{ eV}$  と見積もられた。格子振動も TO フォノン波数:  $348 \text{ cm}^{-1}$ 、LO フォノン波数:  $401 \text{ cm}^{-1}$  と閃亜鉛鉱型の TO フォノン波数の  $361 \text{ cm}^{-1}$  より低波数に  $13 \text{ cm}^{-1}$  シフトした。

高濃度 Si ドープした AlAs は結晶構造により伝導度は大きく変化し、閃亜鉛鉱型 AlAs 中の Si 不純物は、(111) A面でもオフ角度や成長条件で p/n 反転するために両性不純物として振る舞っている。一方、ウルツ鉱型 AlAs では、Si は活性化できず、高抵抗な膜となった。これは、GaAs 等で観測される両性不純物 Si の補償ではなく、結晶構造に起因した自己補償効果等が働いているものと推察される。

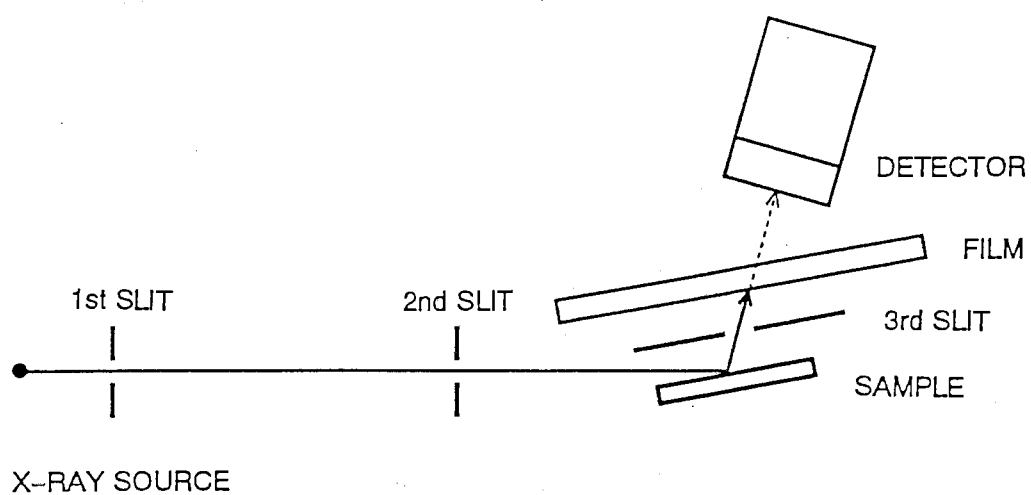
ウルツ鉱型 AlAs は、(111) A面に成長する。そして、オフ基板での表面テラス幅が Al 原子の表面拡散長より広いときでも、2次元核成長が支配的となりウルツ鉱 AlAs が成長する。しかし、テラス幅が狭くなるとか、拡散長が大きくなるなどステップフローモード成長が支配的になると閃亜鉛鉱型 AlAs の成長になることが定性的に証明された。その時、(111) A面での Al 原子の拡散長の活性化エネルギーは  $2.3 \text{ eV}$  と見積もられた。

#### 参考論文

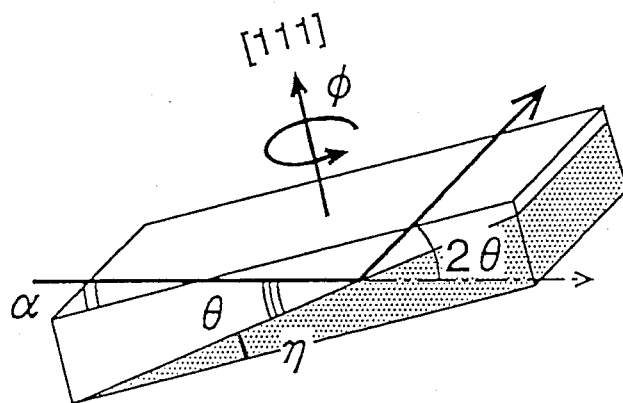
- [1] C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, Phys. Rev. B 46, (199

2) 10087.

- [2] M. Koguchi, H. Kakibayashi, M. Yazawa, K. Hiruma, and T. Katsuyama, Jpn. J. Appl. Phys. 31, (1992) 2061.
- [3] J. Ross, and M. Rubin, J. Mater. Res. 8, (1993) 2613.
- [4] S. Nakajima, H. Katahama, Y. Nakakura, and A. Mitsuishi, Phys. Rev. B 33(1986) 5721.
- [5] T. Yuasa, S. Naritsuka, M. Mannoh, K. Shinozuka, K. Yamanaka, Y. Nomura, Y. Mihara, and M. Ishii, Phys. Rev. B32 (1986)1222.
- [6] G. Abstreiter, E. Bauser, A. Fischer, and K. Ploog, Appl. Phys. 16, (1978) 345.
- [7] R. Merlin, C. Colvard, M. V. Klein, H. Morkoc, A. Y. Cho, and A. C. Gossard, Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 43.
- [8] H. Okumura, E. Sakuma, J. H. Lee, H. Muraida, S. Misawa, K. Endo, and S. Yoshida, J. Appl. Phys. 61, (1987) 1134.
- [9] T. Nishinaga, and K. I. Cho, Jpn. J. Appl. Phys. 27, (1988) L12.
- [10] B. Monemar, Phys. Rev. B8, (1973) 5711.
- [11] For example, L. Patrick, D. R. Hamilton, and W. J. Choyke, Phys. Rev. 143, (1966) 526.; R. G. Humphreys, D. Bimberg, and W. J. Choyke, J. Phys. Soc. Jpn. 49 Suppl. A, (1980) 519.
- [12] For example, H. P. Maruska and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. 15, (1969) 327.; R. C. Powell, G. A. Tomasch, Y. -W. Kim, J. A. Thornton, and J. E. Greene, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 162, (1990) 525.



(a)



(b)

図 4 - 1 (a) ラング法概略図 (b) 試料の X 線回折角度表示



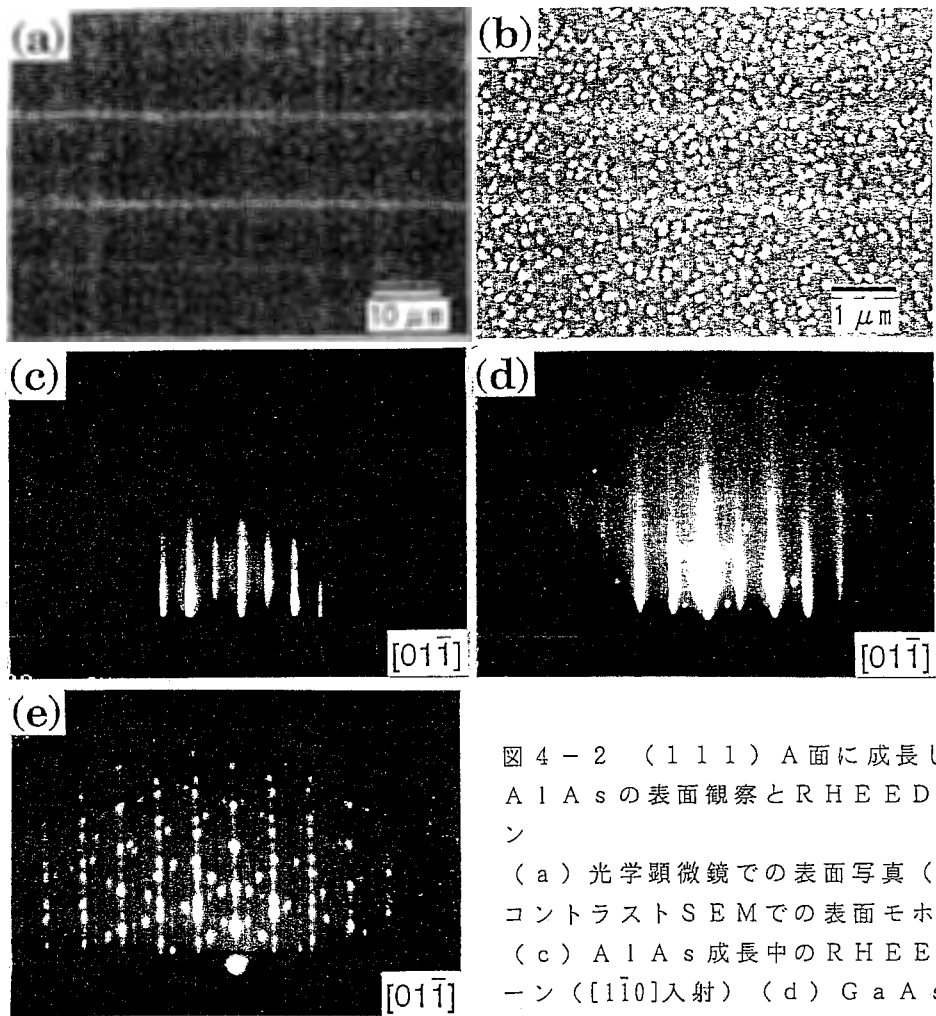


図 4 - 2 (111) A 面に成長した AlAs の表面観察と RHEED パターン

(a) 光学顕微鏡での表面写真 (b) 高コントラスト SEM での表面モロロジー  
 (c) AlAs 成長中の RHEED パターン ( $[1\bar{1}0]$  入射) (d) GaAs キャップ層成長直後の RHEED パターン (e) 加速電圧 200 kV RHEED パターン

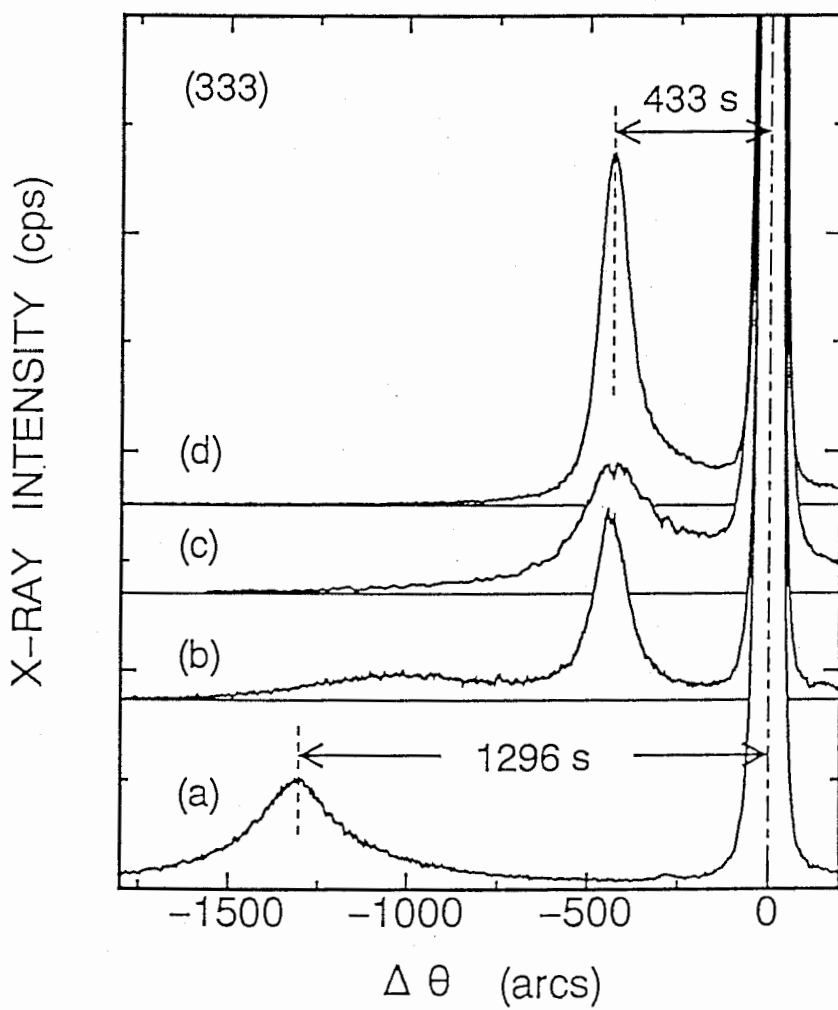


図 4 - 3 (111) A面に成長したAlAsの(333)  
 X線ロックンクカーブ (a) (111) A面 just  
 (b) 1° オフ [100] (c) 3° オフ [100]  
 (d) 5° オフ [100]

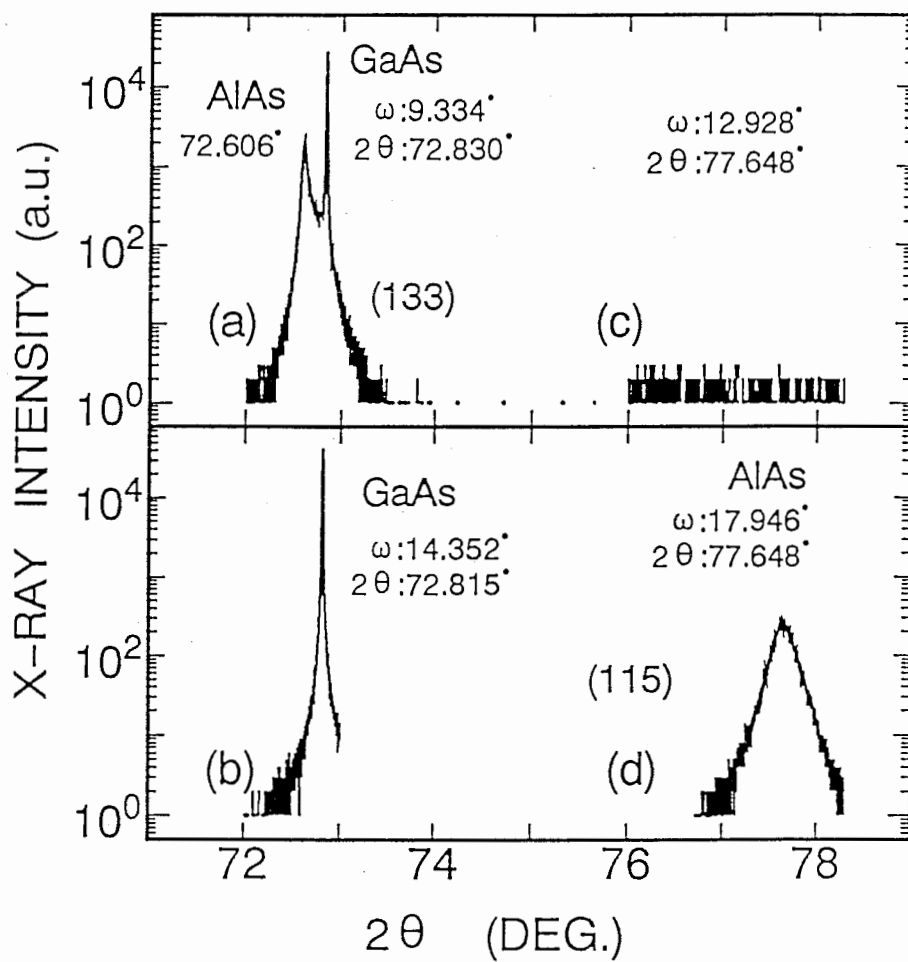


図4-4 just基板と5°オフ基板上のAlAsからの(133)回折線と(105)(=10 $\bar{1}$ 5)回折線強度

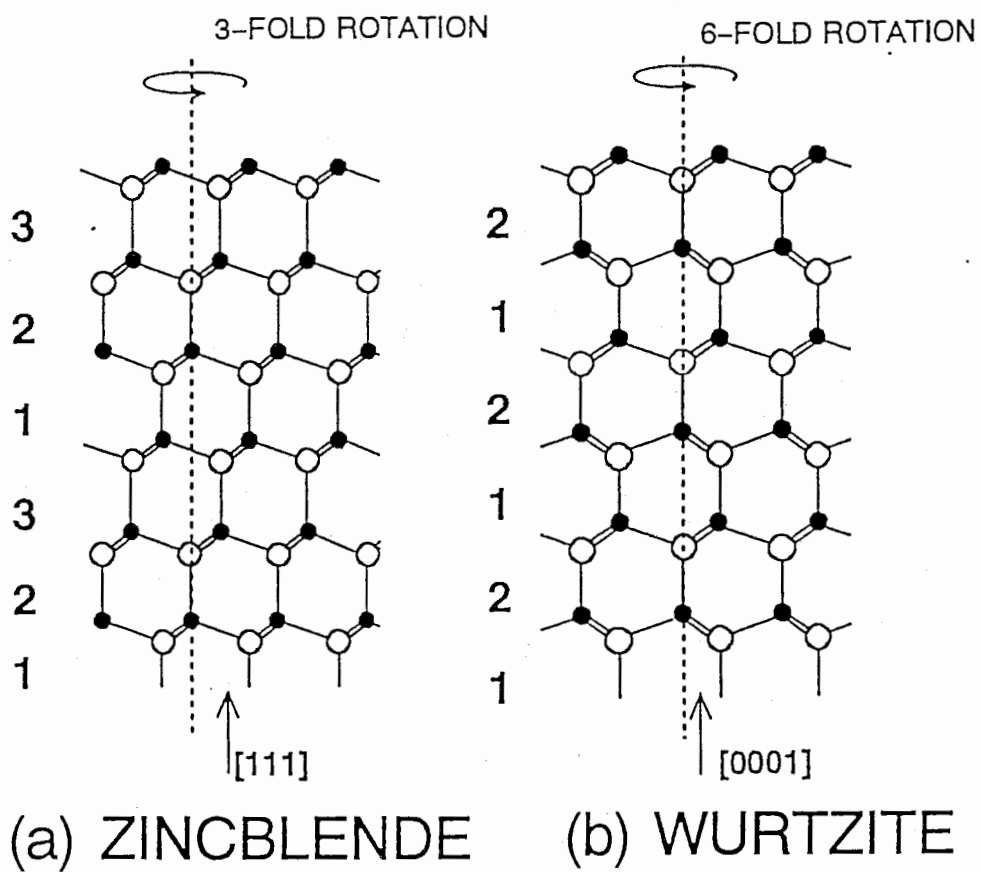
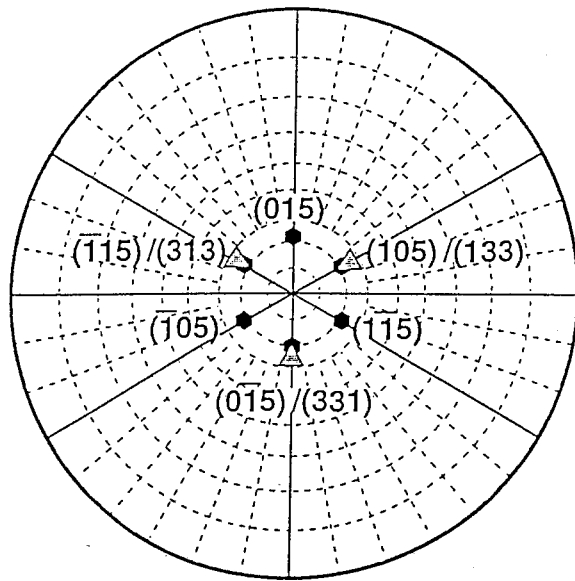


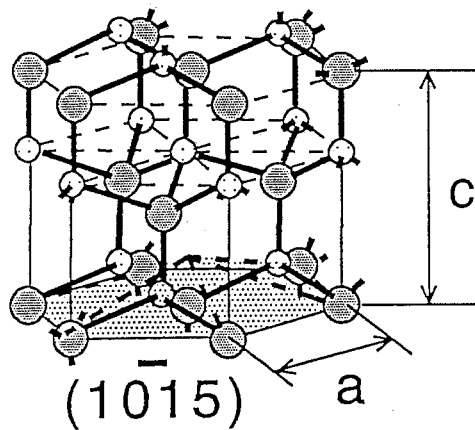
図 4 - 5 ( 1 1 1 ) 軸方向への積層断面構造

( a ) 閃亜鉛鉱型 ( b ) ウルツ鉱型



▲ {133} ZINCBLLENDE  
 ● {105} WURTZITE (HEXAGONAL)

(a)



(b)

図 4-6 (a) ステレオグラフでの {133} と {105}

(b) ウルツ鉱型結晶での  $(10\bar{1}5)$  面 (=  $(105)$ )

斜線で示した面

表4-1 ウルツ鉱AlAsのC軸方向の格子定数

LATTICE PLANE	$\Delta \theta_{s,j}$ (SEC)	$\theta_{\text{GaAs}}$ (DEG)	$d_{\text{GaAs}}^*$ (Å)	$d_{\text{W-AlAs}}$ (Å)	C (Å)
(0002)	312	13.654 (111)	3.263	3.2833	6.5666
(0004)	690	28.164 (222)	1.6319	1.6421	6.5684
(0006)	1296	45.063 (333)	1.0881	1.0949	6.5695
(0008)	3619	70.703 (444)	0.9161	0.9211	6.5689
					6.568±0.001 Å

\* JCPDS (1990) /  $d_{\text{W-AlAs}} = d_{\text{GaAs}} \cdot (1 - \Delta \theta_{s,j} \cdot \cot \theta_{\text{GaAs}})$   
 $\Delta \theta_{s,j}$  : ANGULAR SPACING OF AlAs,  $\theta_{\text{GaAs}}$  : GaAs DIFFRACTION ANGLE  
 $d_{\text{GaAs}}, d_{\text{W-AlAs}}$  : LATTICE SPACING OF WURTZITE AlAs AND ZINCBLLENDE  
C : LATTICE CONSTANT ALONG C AXIS

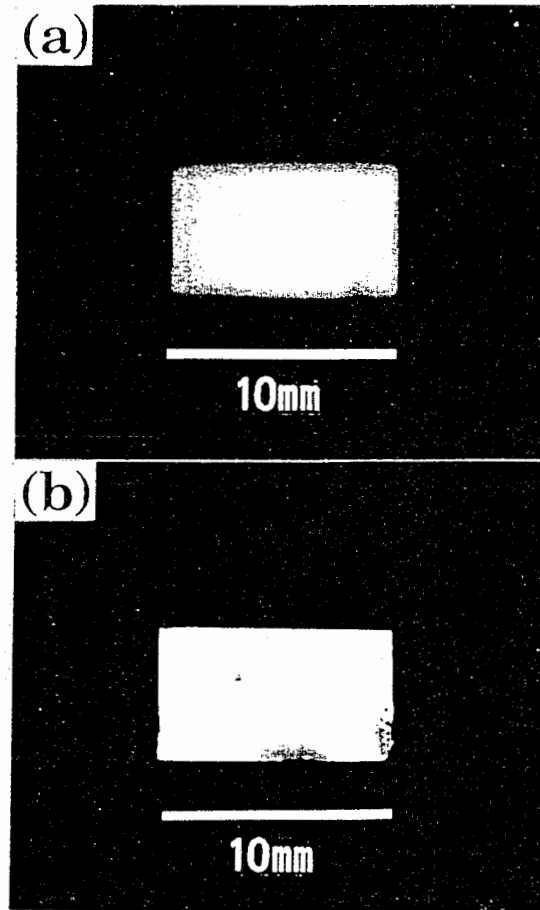


図 4 - 7 X線トポグラフ (a) GaAs基板(133)  
回折線 (b) AlAs(105)回折線

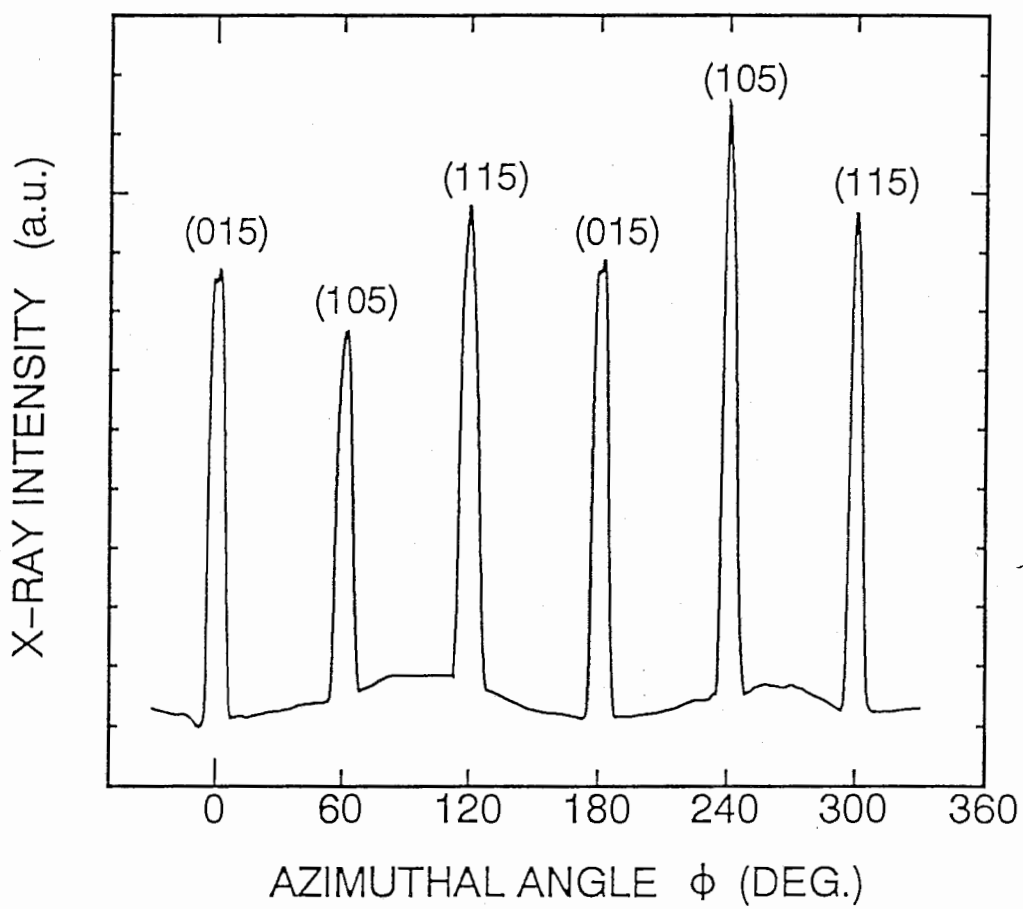


図4-8 just 基板上的AlAs膜の(105)回折線の基板面内回転角 $\phi$ 依存性



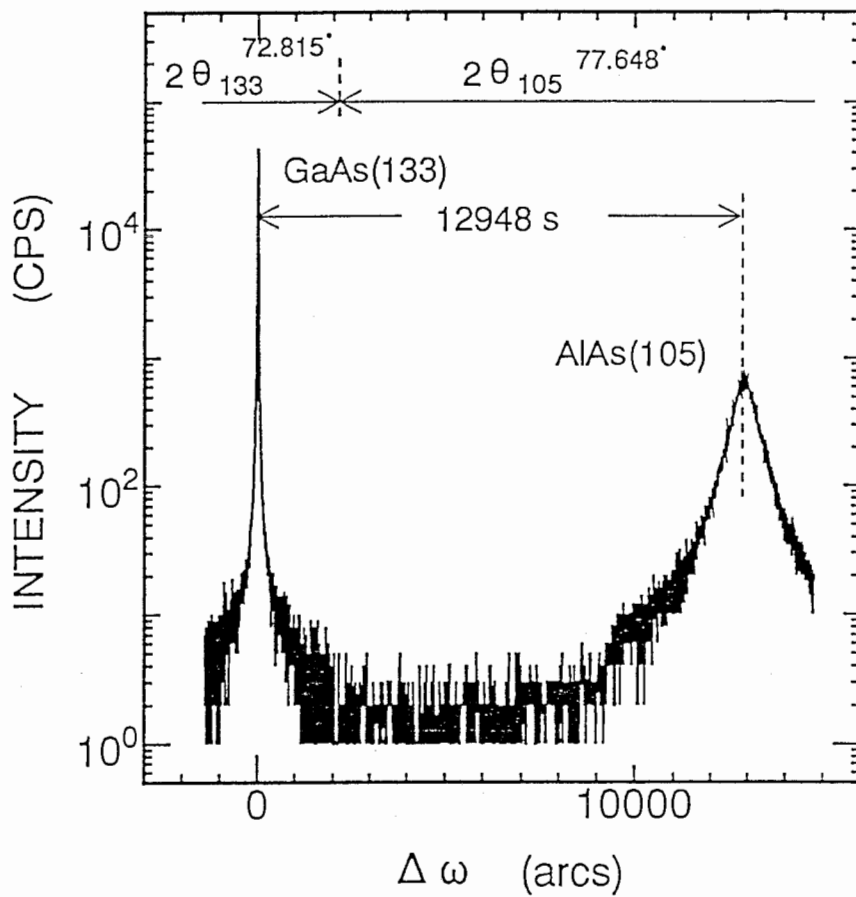


図 4-9 GaAs 基板 (133) 回折と AlAs (105) 回折線のロックアップカーブ

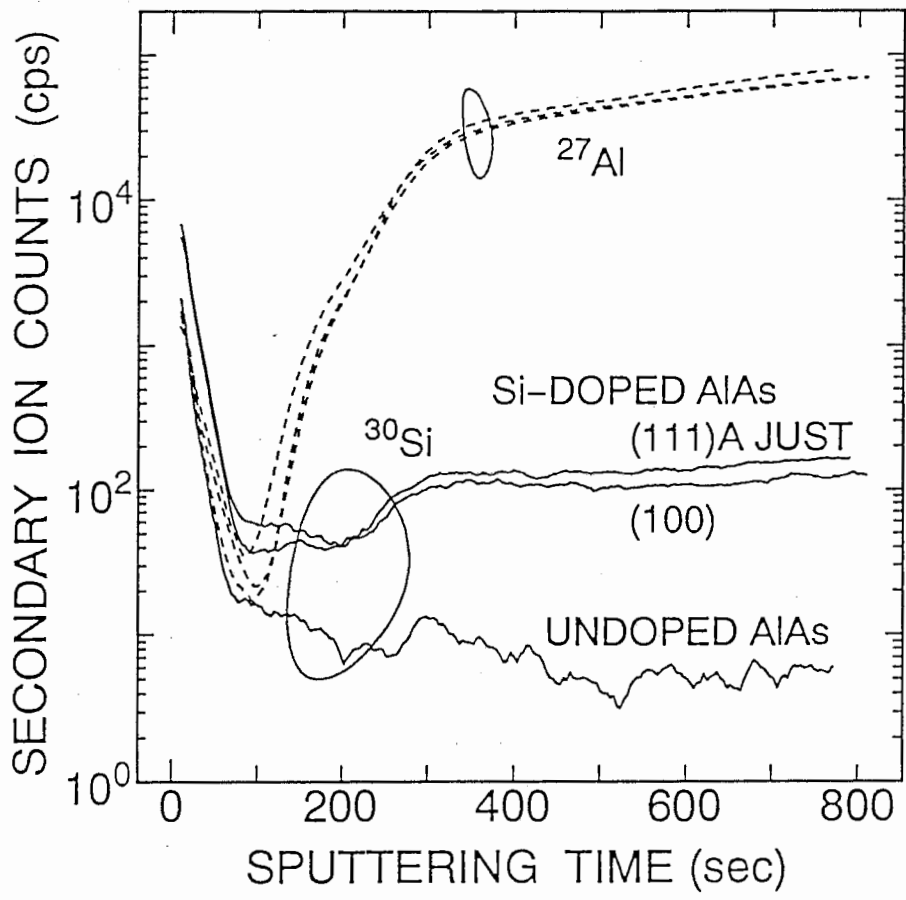


図 4-10 SIMSによるSiドープAlAs中のSi不純物の深さ方向分布 ((100)面と(111)A面just)

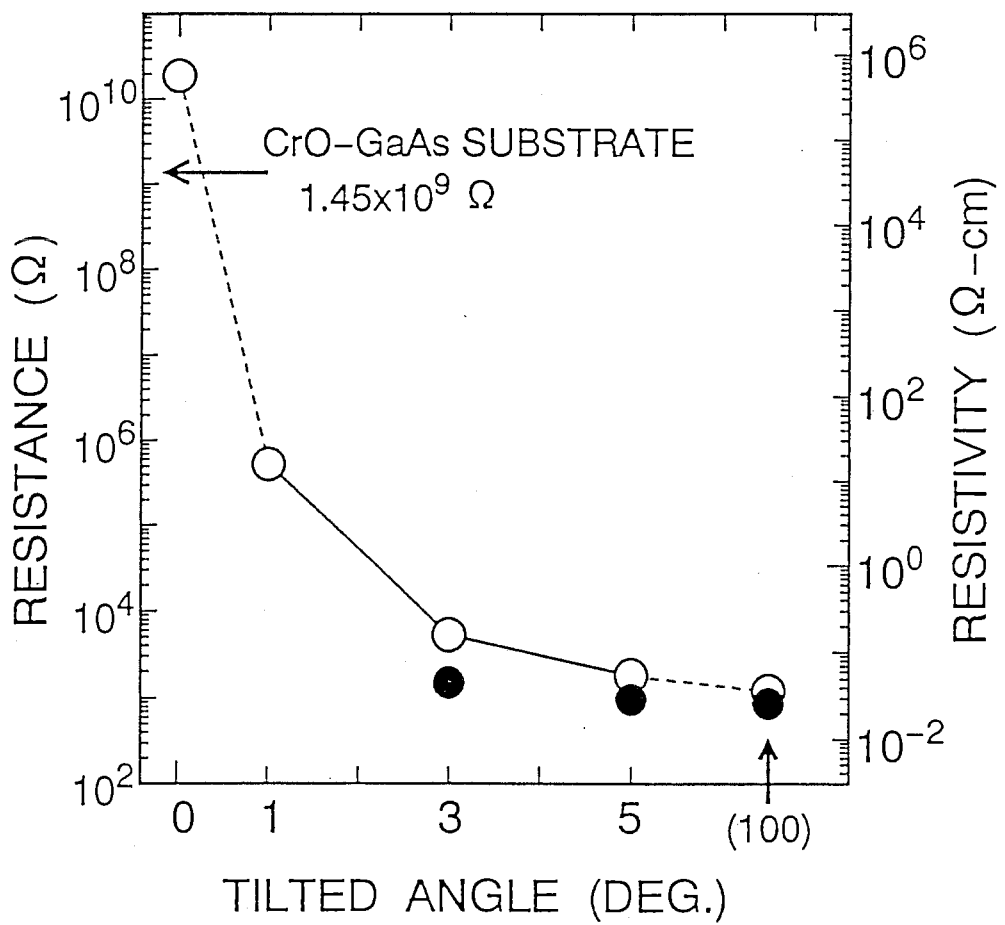


図 4-11 Siドープ-AlAsの抵抗率の成長基板  
 オフ角度依存性

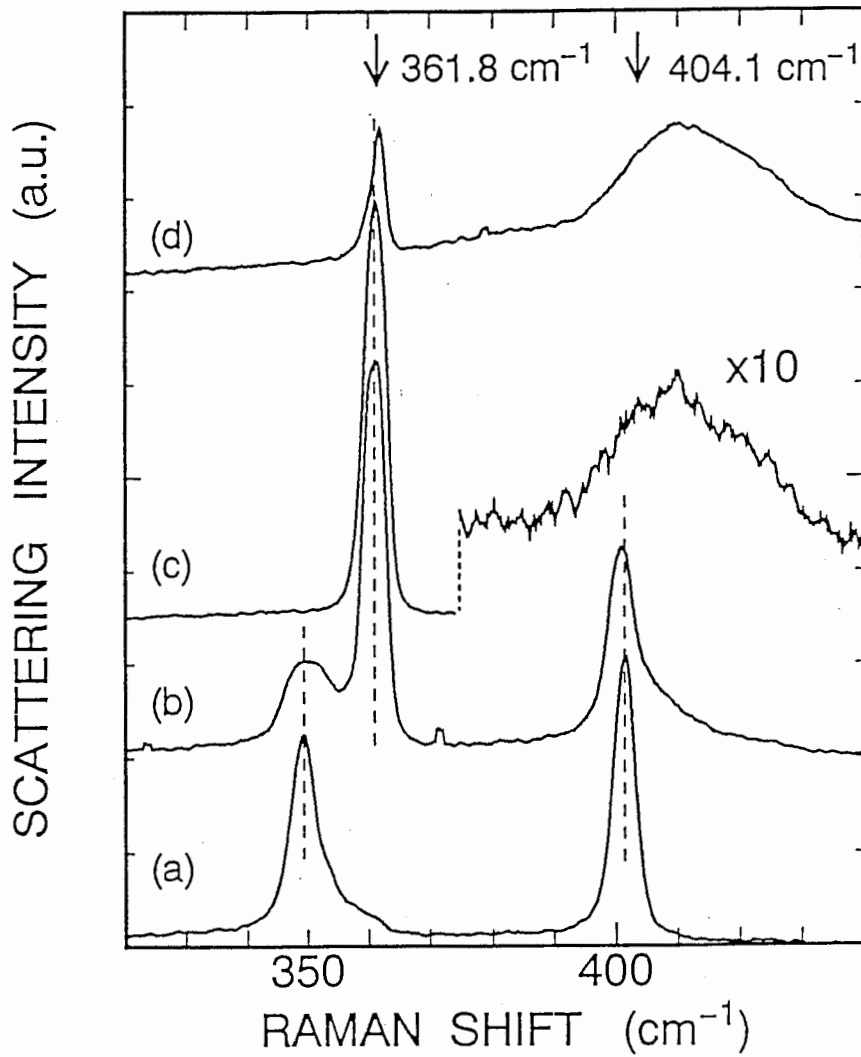


図4-12 Siドープ-AlAsからのラマン散乱スペクトルの基板面方位依存性

(a) (111) A面 just、(b) 1° オフ [001]、  
 (c) 5° オフ [001] (d) (100)

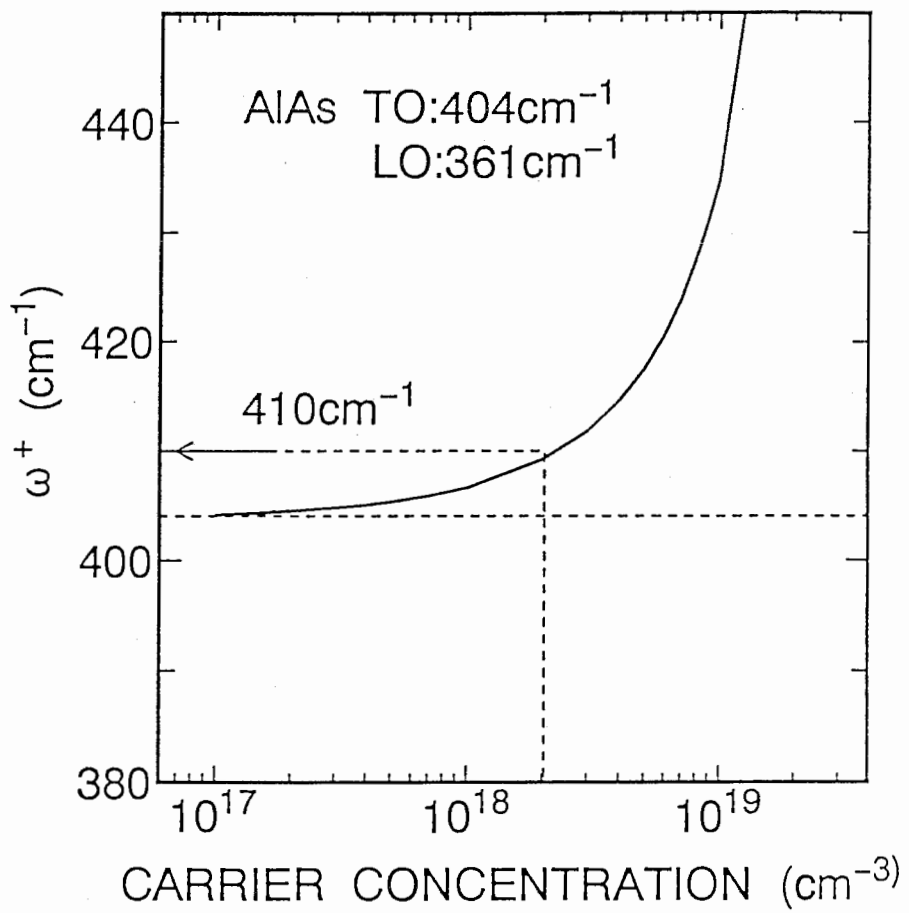


図 4 - 1 3 プラズモン-LO 結合モードによる波数シフトの自由キャリア濃度依存性

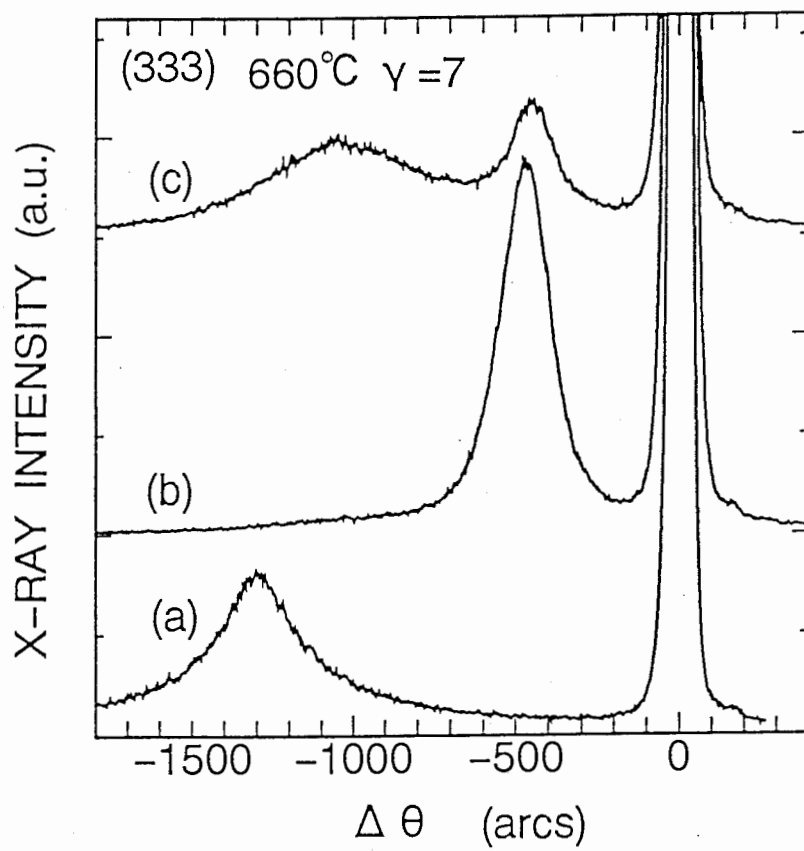


図4-14 (111) A面に成長したAlAsの(333)回折線のオフ方向依存性(基板温度660°C、 $\gamma=7$ )  
 (a) 1°オフ[110]、(b) 1°オフ[001]  
 (c) just

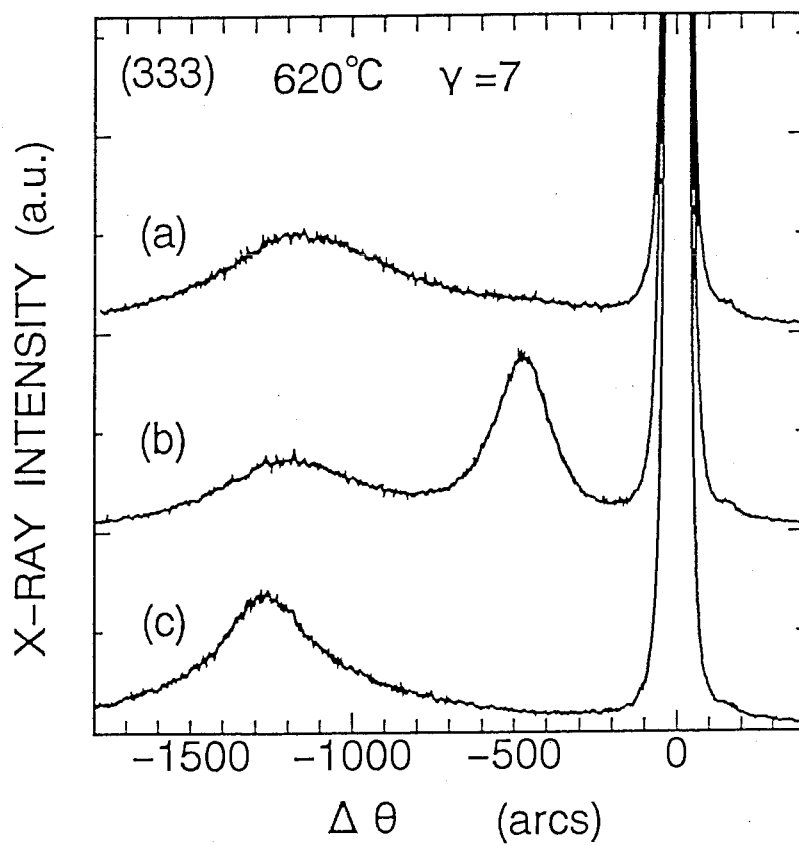


図4-15 (111) A面に成長したAlAsの(333)回折線のオフ方向依存性(基板温度620°C、 $\gamma=7$ )  
 (a) 1° オフ [110]、(b) 1° オフ [001]  
 (c) j u s t

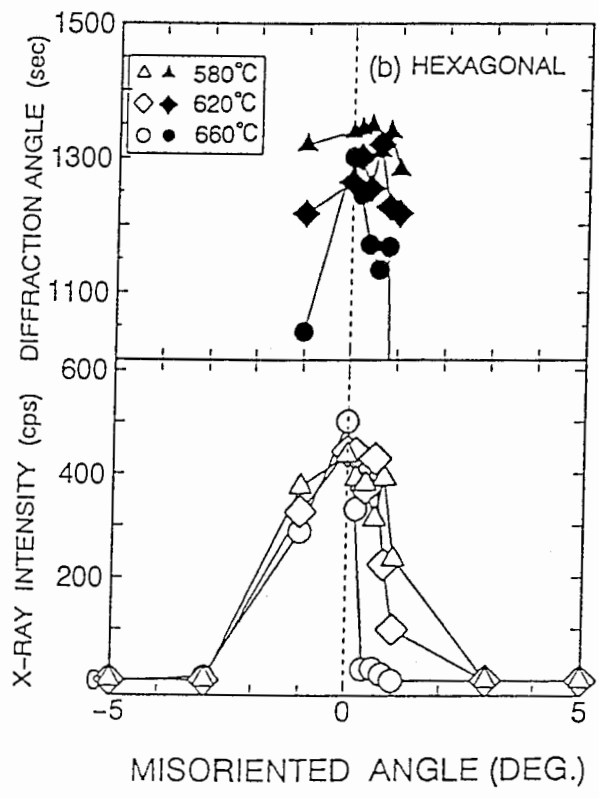
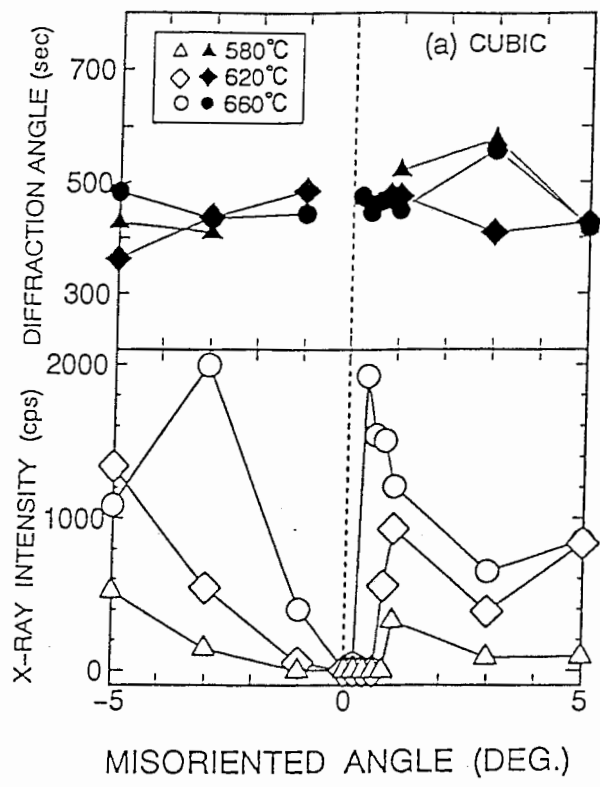


図 4-16 回折ピーク強度と回折角度の基板オフ角度、成長（基板）温度依存性 (a) 立方品 AlAs からの (333) 回折線、(b) 六方品 AlAs からの (006) 回折線



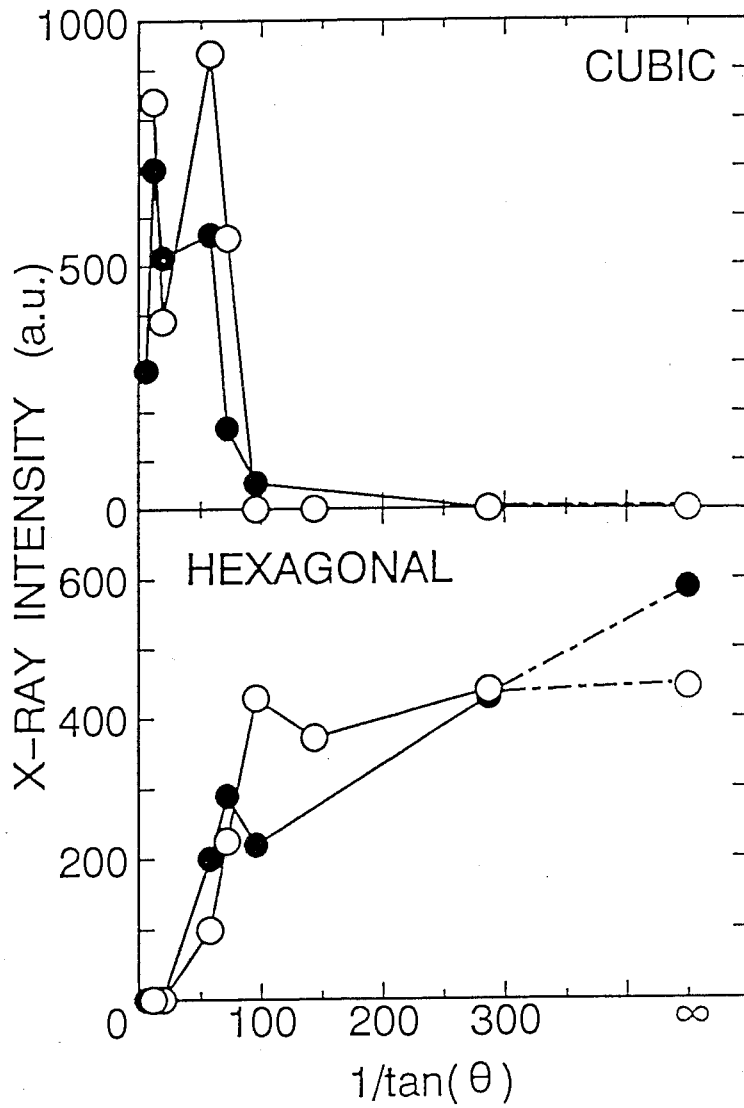


図4-17 立方晶AlAs(333)と六方晶AlAs(006)回折ピーク強度のテラス幅( $1/\tan\theta$  : 基板オフ角度 $\theta$ )とV/Ⅲ比依存性

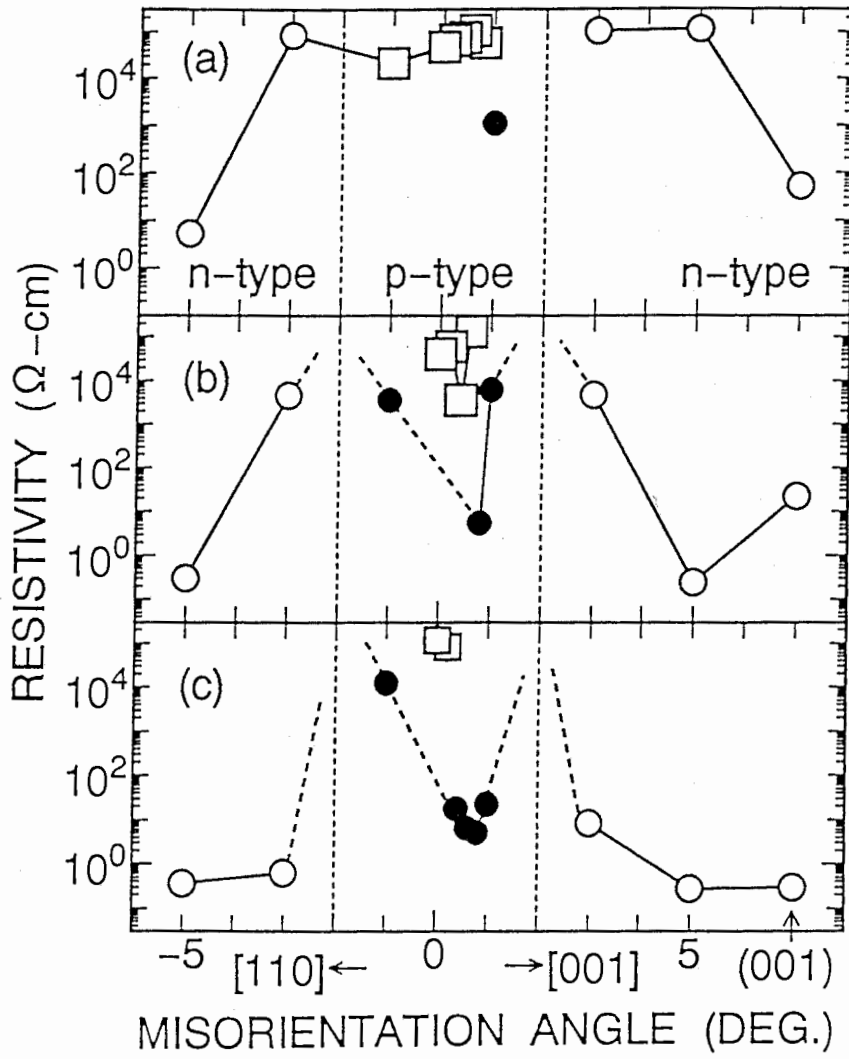


図 4 - 1 8 Si - AlAs の抵抗率の成長温度依存性と  
 オフ角度依存性 ( a )  $T_s = 580^\circ\text{C}$   
 ( b )  $T_s = 620^\circ\text{C}$  ( c )  $T_s = 660^\circ\text{C}$

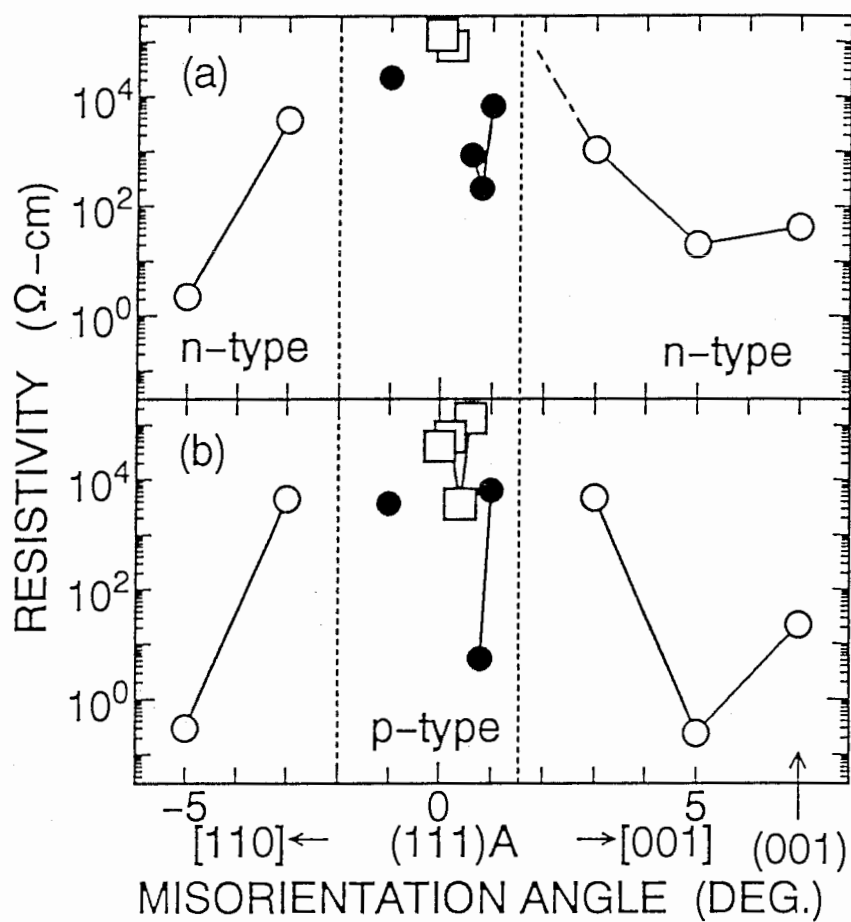


図 4 - 1 9 Si - AlAs の抵抗率の V / III 比依存性と  
オフ角度依存性 (a)  $\gamma = 4$ 、(b)  $\gamma = 7$

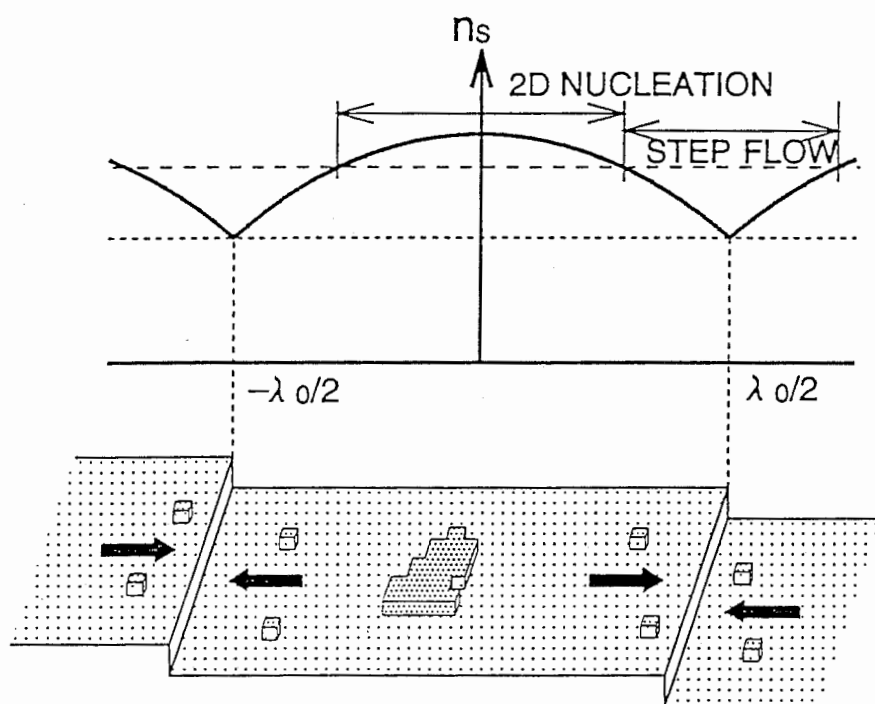


図 4 - 2 0 ( 1 1 1 ) A 面テラス上での成長モード遷移  
幅の概略図

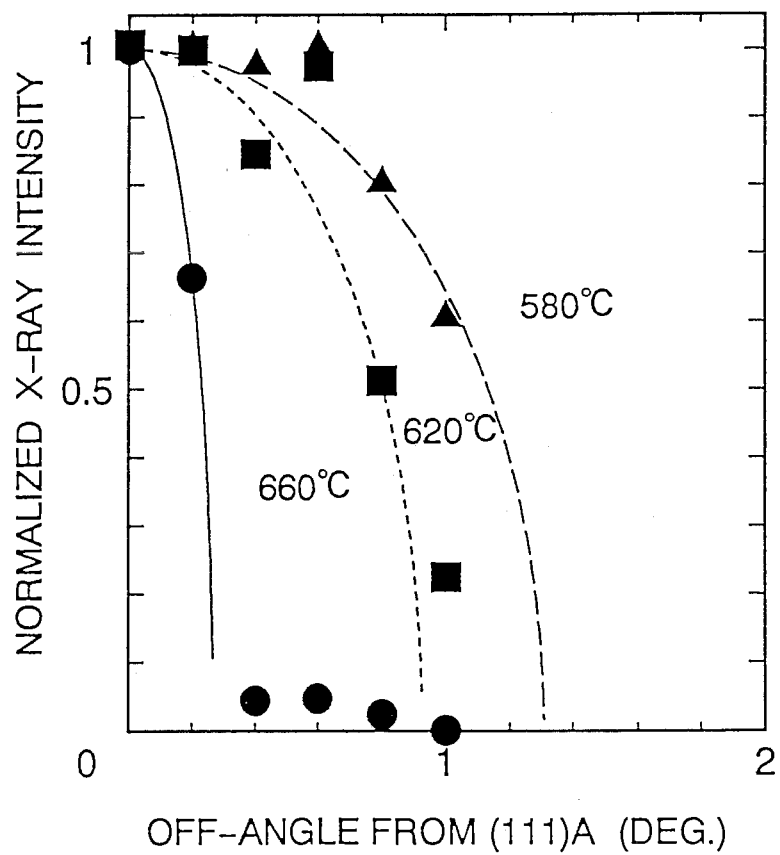


図 4 - 2 1 各成長温度でのウルツ鉱型 AlAs の  
 (006) 回折ピーク強度のオフ角度依存性  
 実線は式 (4-11) によるフィッティング線

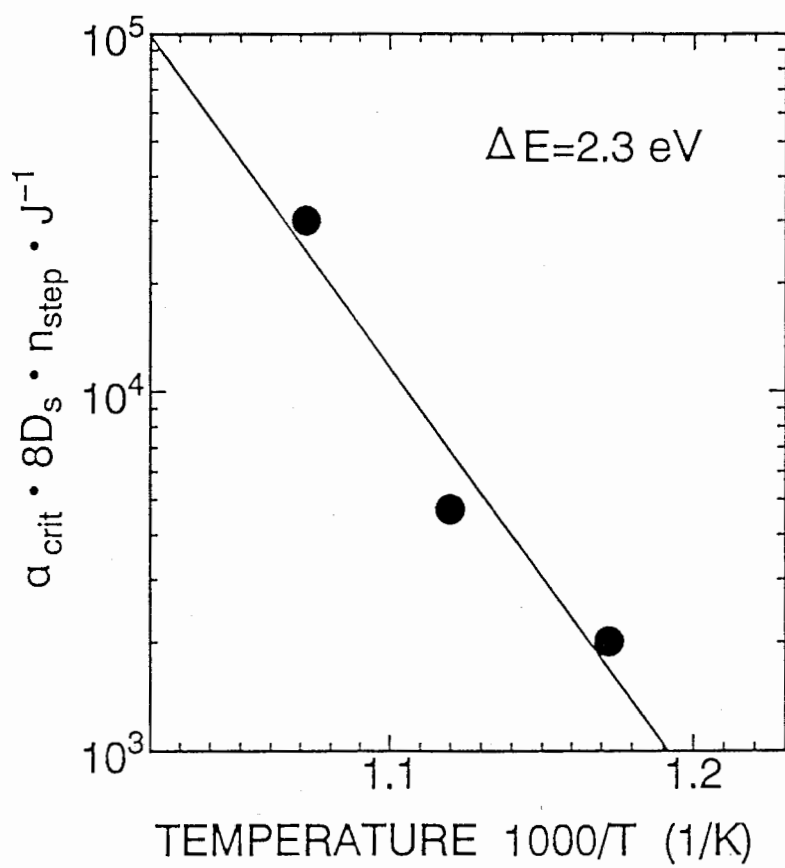


図 4 - 2 2 図 4 - 2 1 でのフィッティングパラメータ  $\beta$   
 の基板温度とのアレニウスプロット

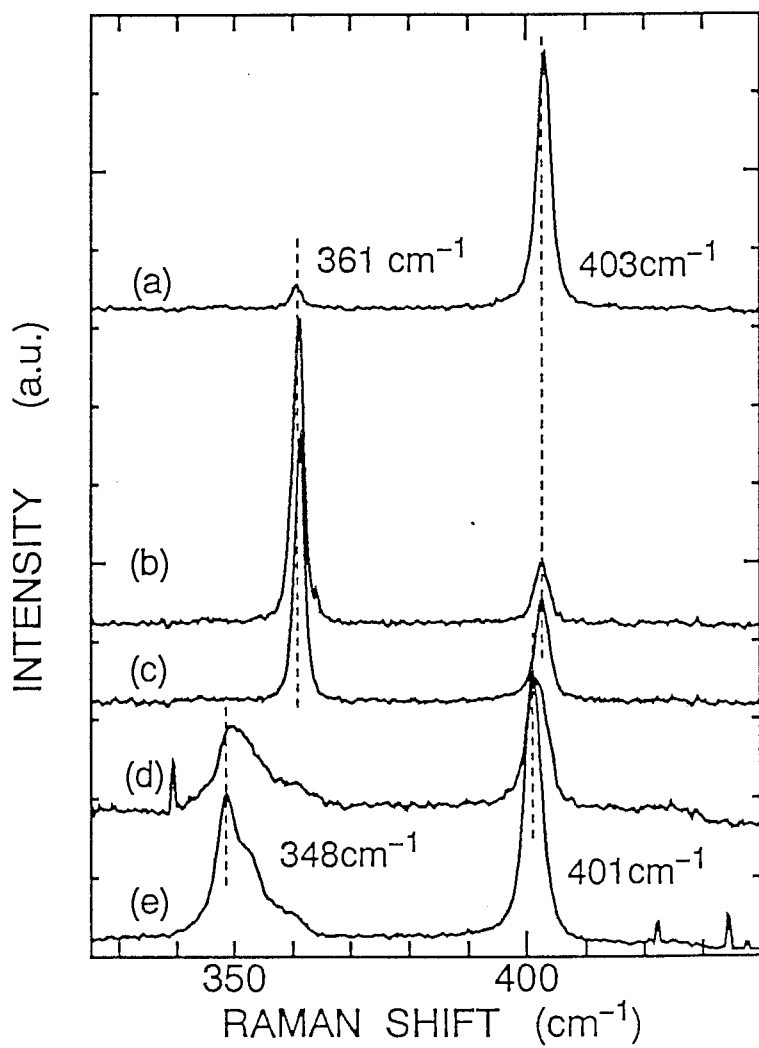


図 4-23 ノンドープ AlAs のラマン散乱スペクトル  
 (a) (100) (b) 5° オフ [001] (c) 0.4° オフ [001]  
 (d) 0.2° オフ [001] (e) just

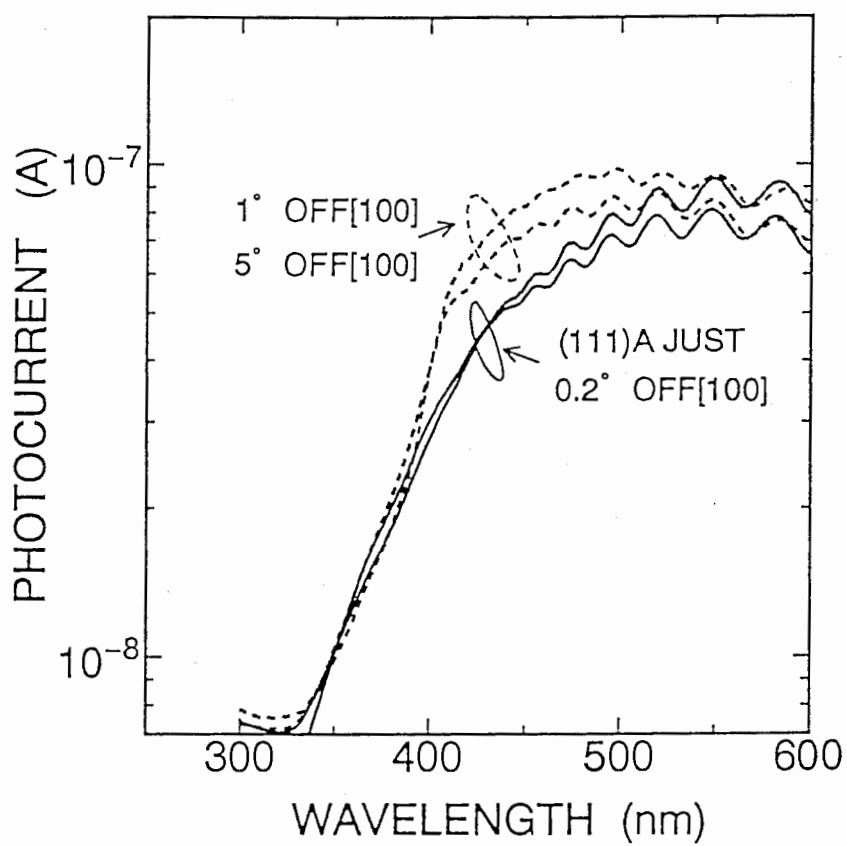


図4-24 閃亜鉛鋅型AlAs ( $1^\circ$  オフ [100]、 $5^\circ$  オフ [100]) とウルツ鋅型AlAs (just,  $0.2^\circ$  オフ [100]) の光電流スペクトル



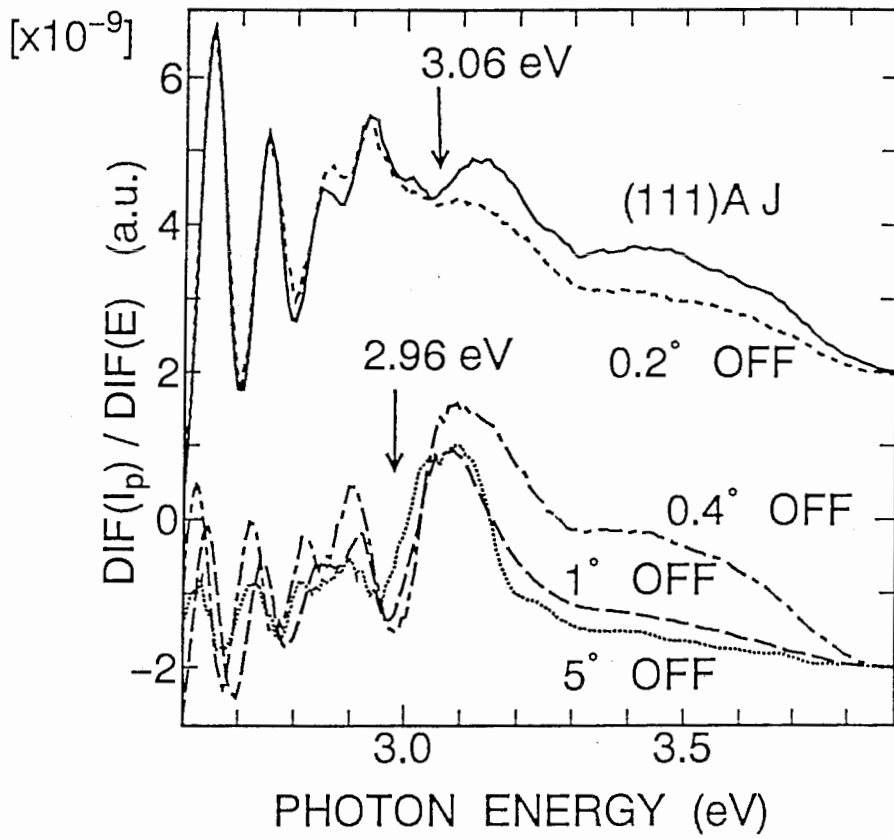


図 4 - 2 5 図 4 - 2 4 の A l A s 光学バンドエネルギー  
 付近の光電流のエネルギー微分曲線

5-1 序論

5-1-1 背景

Ⅲ-V族半導体の(111)面では量子構造やヘテロ構造など興味ある現象が多く報告されているが、そのほとんどが(111)B面での研究である。それは、早川等らが、(100)方向に $0.5^\circ$ オフした(111)B面基板に高品質のGaAs/AlGaAsエピタキシャル成長に成功したことに端を発する[1]。彼らは、ダブルヘテロ接合レーザを作製し、(100)面より低いしきい値電流密度でのレーザ発振を実現し、(111)面での量子井戸構造での光学評価より重い正孔の有効質量が(100)面での2.65倍となることも明らかにした[2]。(111)B面での結晶成長の成功から、(111)B面での研究が活発になり(111)方向に働くピエゾ効果により歪井戸層に発生する2次元電子ガス[3]、そして、ピエゾ電界によりおこるシュタルク効果の増大を利用したSEED素子[4]なども多くの研究成果が報告されてきた。

一方、(111)A面は、量子井戸構造にて(111)B面と対をなしている。よって、ピエゾ効果(極性的には(111)B面の反対)や、量子井戸構造での光学的遷移確率の増大による強い発光強度など(111)B面と同様な特性が期待できる。また、1985年、W.I.Wang[5]らにより(111)A面GaAsにGaAs/AlGaAsヘテロ接合の形成が試みられ、(111)B面と同様、オフ基板で良好な結晶成長ができることが報告されている。しかし、デバイスを作製できる程度の品質はなく、その後(111)A面に関するヘテロ構造の報告はない。(111)A面に光電子量子デバイスを実現するためには、高品位なAlGaAs膜を成長できることが必要不可欠である。そこで、GaAs成長で培った表面処理とMBE成長技術を $Al_xGa_{1-x}As$ に適応することで急峻なヘテロ接合を得ることが本研究の目的であり、界面急峻性の成長条件依存性、オフ角度依存性などの評価を詳細に行った。

また、微傾斜基板に成長したAlGaAs膜中に起こるGa組成の変調は、発光波長のシフトや発光ピークの半値幅増大などデバイス特性にとって大きな問題となっている。このような現象は、(110)微傾斜面[6,7]や(100)微傾斜

面[8]でも観測されているが、最近では自然にできるGa組成の変調構造を研究し制御することで低次元量子構造（量子細線・量子箱）を実現しようとする動きもあり、非常に興味深い研究分野の一つである[9,10]。それに、(111)A面に成長したAlGaAs膜のGa組成変調構造に関する報告例は少ない。そこで、積極的に低次元構造の実現に向けて、Ga変調構造の発生要因（成長条件依存性）とその構造に対する評価を行い、応用に関する知見を得るために光学的特性を行った。そして、(111)A面GaAsでの低次元構造作製法に関する新しい提案を行った。

### 5-1-2 評価項目と方法

ヘテロ界面を簡便に評価する方法として単一量子井戸のホトルミネッセンス観測法がある。PLピーク波長から量子井戸の幅が、PLスペクトルの半値幅からヘテロ界面の急峻性が評価されるのである。その簡便さから多くの研究で報告されている[11,12]。その理論的考察は以下の通りである。

Weisbuch等は、GaAs/AlGaAs量子井戸幅を狭くしていくと半値幅が広がることを明らかにし井戸幅の均一性との関連を論議した。この半値幅増大の原因は、ヘテロ界面に島状（同じ井戸幅を持つ領域）ステップ構造が存在し、成長面内で井戸幅が異なることによって生ずる量子エネルギーの揺らぎのためであるとし、この揺らぎは井戸幅が狭くなるにつれて大きくなることによる。島状ステップは、単原子層の整数倍となるため、(100)面での井戸幅は $Lz + 2.83 \text{ \AA} \times n$ で計算される。また、島状ステップ構造の大きさが、電子のド・ブroy波長（ $\sim 250 \text{ \AA}$ ）以上の時、その幅に応じた量子準位間でのエネルギーで発光するため、井戸幅の揺らぎに応じて、半値幅の狭い複数のPLピークが観測される。一方、島の大きさが電子のド・ブroy波長未満と小さいときには、ヘテロ界面の凹凸を平均化した井戸幅での量子準位エネルギーで発光するため単一で半値幅の大きいPLピークが観測されることになる[13]。計算の基本となる単一量子井戸（SQW: Single quantum well）の模式図を図5-1に、理論値の計算には表5-1に示す各種パラメータを用いた。有限のポテンシャル壁を有するSQWの量子準位を伝導帯と価電子帯に対して計算式(5-1)を用いて行い、その計算はエネルギー（E）に対しセルフコンシステントに行った。

$$\tan^2 \left( \sqrt{\frac{m_w E L_z^2}{2h^2}} \right) = \frac{m_b (V-E)}{m_w E} \quad (5-1)$$

$E$ : 量子準位、 $m_b, m_w$ : 障壁層、井戸層の有効質量、 $L_z$ : 井戸幅、 $V$ : 障壁の高さ

そして、GaAsのバンドギャップ $E_g$ に式(5-1)で計算された $E_1$ と $E_{hh}$ を加え、エキシトンの束縛エネルギー $E_b$ だけ差し引いたものが量子井戸での基底準位間遷移の発光エネルギー(5-2)式となる。

$$E_{ex} = E_g + E_{1c} + E_{hh} - E_b \quad (5-2)$$

半値幅は(5-2)式の発光エネルギー $E_{ex}$ の井戸幅 $L_z$ で微分した形と井戸幅の揺らぎ $\Delta L_z$ の積として(5-3)式のように表される。

$$E_{ex} = \left( \frac{dE_{ex}}{dL_z} \right) \Delta L_z \quad (5-3)$$

このように単一量子井戸のPLスペクトル観察による発光スペクトル形状や半値幅、ピークエネルギーより界面凹凸、島状ステップ構造に関する様々な情報が得られるのである。

また、本評価法の基本である低温PL、CL測定法に関しては第2章に詳細に述べている。

作製した量子井戸の断面構造は透過型電子顕微鏡(TEM)で、表面状態は、走査型電子顕微鏡(SEM)で観測した。

## 5-2 (111) A面上へのAlGaAs/GaAs単一量子井戸

### 5-2-1 AlGaAs/GaAs単一量子井戸の光学特性

前項で紹介したようにヘテロ界面を簡便に評価する方法として単一量子井戸のホトルミネッセンス観測法がある。PLピーク波長から量子井戸の幅が、PLスペクトルの半値幅からヘテロ界面の急峻性が評価されるのである。測定に用いた単一量子井戸の構造を図5-2に示し、試料作製は以下の通り行った。MBE成長前の基板表面処理は第2章で紹介した通りに行い、MBE成長条件は、基板温度540℃、V/Ⅲ比5、サーマルクリーニング温度680℃ 5分である。成長速度は、GaAs 0.5 μm/h、AlGaAs 1 μm/hで、各成長速度は(100)面でのRHEED振動で較正されている。量子井戸構造は、Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As (x=0.5)を障壁層にGaAsを井戸層に厚さ2, 3, 5, 9, 13nmの5層を挿入した構

造となっている。AlGaAsのAl組成はX線回折法を用いて $x=0.5$ であることを確認した。各ヘテロ界面での成長中断等の操作は行っていない。図5-3に各面方位に成長した単一量子井戸からの低温(15 K)でのフォトルミネッセンス発光スペクトルを示す。左から2, 3, 5, 9, 13 nmの井戸からの発光である。(111) A面は(111) B面に対し基板面側と表面側が反対になっただけで量子閉じ込め効果としてはまったく同じと見なせる。(100)方向に5°オフした(111) A面基板上図5-3(d)からの量子井戸からは、(100)面の図5-3(e)と同程度に半値幅が狭くシャープで、PL強度も(100)面の5倍と強かった。これは、界面急峻性がよいことと(111)面での遷移確率の増大を反映したものである。そして、(100)に比べて5°オフ基板からのPL発光ピーク波長が全体的に大きいのは、(111) A面での重い正孔の有効質量が(100)面の2.65倍大きいことを反映している。このことは、(111) B面で観測された基本的な現象が同じように(111) A面でも観測できたことを意味する。(111) A面 just 面では、わずかに長波長側にテールを引くものの、5°オフ基板と同じ波長にピークが観測された。しかし、オフ角度1°、3°ではPLピークの長波長側への大きなシフトとピーク半値幅の増大、そして短波長側への新たなピークの出現が観測された。

図5-4に各基板からのPLピーク波長の測定値と(100)面と(111) A面に成長した各量子井戸からのPLピーク波長の理論値を実線(111) A、破線(100)で示す。理論値の計算には、(5-1)式と各材料パラメータ(表5-1)を用いた。(100)面では、重い正孔有効質量を $0.34m_0$ 、(111) A面では、 $0.9m_0$ を用いて計算している。(111)面の重い正孔の有効質量が(100)面の2.65倍も重いことは、早川等によって(111) B面上に成長されたGaAs/AlGaAs量子井戸をPLやPLE(excitation PL)で評価した結果、明らかにされたことである。(100)面、(111) A面 just、5°オフ基板上での理論値と測定値の良い一致から、ほぼ設計値通り量子井戸ができていること、早川等が示した(111) B面での量子構造での重い正孔有効質量の値を(111) A面でも適応できることが明らかになった。

図5-5は、各オフ基板に成長した量子井戸からのPLスペクトルの半値幅(FWHM: Full width at half maximum)を量子エネルギーに対しプロットしたものであ

る。理論曲線は、(5-1)式を井戸幅に関し微分し、量子井戸幅に揺らぎ( $\Delta L_z$ )を持たせたときの量子準位エネルギーの揺らぎ幅( $\delta E$ )を半値幅と定義し計算したものである。(111)A面と(100)面で理論曲線が異なるのは、井戸の揺らぎ幅としての最小単位である単原子層幅が異なること( $\Delta L_z = a/2 = 2.83 \text{ \AA}$ (100)、 $3.26 \text{ \AA}$ (111)A)と有効質量が異なることに起因している。GaAs井戸層でのヘテロ界面で1原子層の凹凸を想定して2原子層幅( $\Delta L_z = a = 5.67 \text{ \AA}$ (100)、 $6.53 \text{ \AA}$ (111)A)の揺らぎも計算した。図5-5から、(100)面、(111)A面 just、 $5^\circ$ オフにおいて、 $50 \text{ \AA}$ 未満の幅の狭い量子井戸では、井戸層の揺らぎが1原子層未満であることがわかる。この場合、スペクトルが単一でかつ半値幅は、測定温度から想定される電子のボルツマン分布エネルギーの揺らぎ程度までは狭くないこと、ヘテロ界面での成長中断を行っていないことから、島状ステップの大きさはド・ブロイ波長より小さくヘテロ界面凹凸を平均化したときの井戸幅の揺らぎが1原子層未満であったことに注意したい。しかし、(111)A面GaAs基板を用いた量子井戸の報告でもっとも急峻なヘテロ界面を初めて形成できたことは事実である。一方、幅の広い量子井戸の半値幅が計算値より広いのは、成長初期における不純物の取り込みとか結晶性の悪さを反映したものと考えられているがはっきりした理由はわからない。一方、 $1^\circ$ 、 $3^\circ$ オフ基板からのPLピークは、明らかにレッドシフトし、ピーク半値幅も増大していることから、障壁層Al組成の減少もしくは、井戸幅の増大が起きていることが予想されるが詳細は次項に述べる。図5-6に電子走査顕微鏡(SEM)で観察した表面写真を示す。(111)A面 just、 $5^\circ$ オフ基板上は、鏡面であることが理解できる。一方 $1^\circ$ 、 $3^\circ$ オフ基板上には、 $\{110\}$ 方向にステップ面をもつ鱗のような模様が観測された。この表面構造は、(111)A微傾斜面へのGaAs成長の時と同じ表面構造でステップバンチングである。

#### 5-2-2 微傾斜(111)A面基板上の単一量子井戸

$1^\circ$ 、 $3^\circ$ オフ基板上に成長した量子井戸からのPLスペクトルは異常な特性を示した。特に $3^\circ$ オフ基板上での変化が特徴的なため、 $3^\circ$ オフの基板の高倍率での表面SEM観察と断面の透過電子顕微鏡(TEM)観察を行った。

図5-7(a)に $3^\circ$ オフ基板上へ成長したAlGaAs表面SEM写真を示す。

通常(100)方向にオフしているので段差ステップ表面は、(100)面であるはずだが、成長表面に形成された菱形(鱗状)の段差ステップは、(011)方向を向いている。また、本来の基板のステップ間隔よりはるかに広いステップが観測されているために、明らかに、ステップバンチングが生じている。バンチング現象は、GaAsの成長時にも観測され、第3章で既に述べた様に、Ⅲ族原子がテラス表面を拡散してステップ端を(ポテンシャル障壁)乗り越え、隣のテラス表面を拡散することにより発生するとされている。第3章、4章で述べたように、GaAsはバンチングが起こり、AlAsでは起こらないことから判断してGa、Al原子の表面拡散長は明かに異なる。よって、全てのAl原子は原子ステップに捕獲され、Ga原子は、捕獲されずに乗り越えて拡散し、バンチングステップファセットを形成することでGa原子の選択的な捕獲が起き、そこでのGa組成変調現象が生じるものと予想される。実際に他の面では、ステップバンチング現象は、Ga組成変調なども伴うことが報告されている[7,8]。3°オフ面でGa組成変調が起きているということを確認するために、Ga組成の高い領域だけをエッチングするNH<sub>4</sub>OH系の選択エッチング液でエッチ処理した。図5-7(b)のSEM写真に示すようにバンチングの起きていた段差付近にエッチ溝を観測できた。

このようなGa変調構造を直接確認するため同じ試料の断面TEM観察を行い、結果を図5-8に示した。白い部分は、Al組成の高い領域(AlGaAs障壁層)、黒い部分はGa組成の高い領域(GaAs井戸層)である。本来濃淡が観測されるはずのないAlGaAs膜中に同じ方向に黒い領域が筋状に観測されることからGa濃度の高い領域の存在が確認できた。また、Ga濃度の高い領域とGaAs井戸層の交点付近では井戸幅の増大が観測された。これは、表面にできたバンチングステップ部分であり、まさにGaAsの成長速度が速くなっていることを裏付けている。この巨大ステップ面は、TEM写真の解析から(221)面((111)となす角度15.7°)と読み取れる。この面が(111)Aから(011)方向への最初に現れる成長速度の速い低指数面ということになる。(221)A面にGaAsが成長しやすい理由は以下の通りである。(221)A面は、(111)A面と(110)面からなる表面ステップ密度が最大となり、Ga原子がステップキンクに取り込まれ易いためと考えられる。本来ならば間接遷移型半導

体で発光しない  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  障壁層であるが、 $3^\circ$  オフ基板に現れる短波長側の発光ピークは、 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  膜中のステップ部に形成された高濃度な Ga 濃度領域からの発光を観測したと考えられる。TEM 観察よりステップ領域での量子井戸幅の増加分を約 1.7 倍、ステップ領域での  $\text{AlGaAs}$  の Al 組成を PL ピークより求めた  $x = 0.37$  を用いて量子井戸からの発光波長を計算した結果、図 5-9 に示すように  $3^\circ$  オフからの PL 波長測定値とほぼ一致した。すなわち、 $3^\circ$  オフからの PL スペクトルは、ステップで GaAs 成長が速くなったための量子井戸幅の増大と障壁層  $\text{AlGaAs}$  の Ga 組成の増大のため、井戸内に形成される量子準位エネルギーが減少したためと考えられる。

### 5-2-3 $\text{AlGaAs}$ 偏析現象と量子井戸の成長条件依存性

(111) A 面 GaAs に量子効果デバイス構造を形成するとき、前節で述べた Ga 組成変調問題は、素子応用上重大な問題であり、その生成に関する MBE 成長条件の最適化をはかる必要がある。そこで、 $\text{AlGaAs}$  膜で起こる Ga 組成変調効果と、GaAs 量子井戸幅の増大とを区別するために以下のような簡単な構造を MBE 成長した。

(111) A 面 GaAs 上に MBE 成長した  $\text{AlGaAs}$  膜中におこる Ga 組成変調現象は、Ga 原子の表面拡散長に左右されると予想されるので、基板温度依存性や As 圧依存性が観測されることが考えられる。そこで、(111) A 面 just 基板に GaAs バッファ層を  $1000 \text{ \AA}$  成長させ、その後所定の基板温度になるように 9 分間の間隔を開け、そして  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  障壁層を  $500 \text{ \AA}$ 、引き続き GaAs 量子井戸層 (SQW)  $36 \text{ \AA}$  を成長し、最後に  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  を  $1 \mu\text{m}$  を成長した。成長温度は、 $540^\circ\text{C}$ 、 $580^\circ\text{C}$ 、 $620^\circ\text{C}$  を選択した。V/III 比と成長速度は、前節の条件と同じにしている。

図 5-10 に  $620^\circ\text{C}$  で成長した (100) 面と  $5^\circ$  オフ基板からの  $80 \text{ K}$  の CL ピークを示す。(100) 面と (111) A  $5^\circ$  オフ面からのピーク波長は、 $730.7 \text{ nm}$  ( $730.8 \text{ nm}$ )、 $741.5 \text{ nm}$  ( $743.5 \text{ nm}$ ) となり、括弧内の計算値とほぼ一致することから設計通りの量子井戸を形成できたと考えられる。他のオフ基板においては  $\text{AlGaAs}$  からの CL 発光と考えられるピークが観測された。図 5-11 に (111) A 面 GaAs just 基板上に各成長



温度で成長した AlGaAs (+SQW: GaAs 井戸幅 36 Å) 膜の CL スペクトルを示す。縦軸は、発光強度を対数プロットしたものである。基板温度 540 °C のとき SQW からの発光ピークは観測されたが AlGaAs からの発光は僅かに確認できる程度で非常に弱いものであった。一方、580 °C では、SQW の発光と比較的強い AlGaAs 膜からの発光が観測された。すなわち、この温度付近から Ga 組成変調が起きていることが示唆される。更に基板温度を上げて 620 °C で成長を行うと AlGaAs 膜からの発光波長は長波長側にシフトし、強度も大きくなった。観測された波長 640 - 645 nm (Ts: 540, 580 °C) と 657 nm (Ts: 620 °C) から求めた Ga 組成はそれぞれ  $x = 0.35$  と  $x = 0.3$  である。図 5-12 に各成長温度で成長した AlGaAs 膜の Ga 組成を X 線回折により求め、CL 発光ピークから求められた Ga 組成と比較した。参考のため、(100) 面に同時に成長した AlGaAs の X 線回折から求めた Ga 組成もプロットした。X 線回折によるマクロ的な組成解析を行うと設計組成  $0.5 \pm 0.02$  の範囲内であるのに対し、CL 発光から求めた Ga 変調組成は、その発光波長から  $0.3 - 0.35$  と判断される。また Ga 組成変調に伴う発光波長は成長温度の上昇に対し長波長にシフトすること、その強度は増大を示すことから、Ga 組成変調現象は組成変調の領域増大と Ga 原子の表面拡散距離の増大とステップバンチングを起こした巨大ステップ面での Ga 取り込み増大を示唆している。

この成長温度依存性を単一量子井戸を形成し比較検討した。図 5-13 に (111) A 面 just 基板に成長した 6 層 (20, 30, 50, 90, 130, 1000 Å) から成る量子井戸の PL スペクトルを示す。540 °C と AlGaAs 障壁層での Ga 組成変調が起こりにくい成長温度においては、計算された波長で PL 発光しているのが確認された。しかし、1000 Å 厚の井戸からの発光は弱く確認されなかった。これは、成長初期において井戸層に不純物が多く取り込まれたとか、結晶品質が悪い等考えられるがはっきりとした原因はわかっていない。基板温度が上昇すると AlGaAs の Ga 偏析が起こり PL 発光波長はレッドシフトし半値幅も広くなった。また、620 °C においては、各井戸層からの PL ピーク強度は、弱くかつ半値幅も広がり、各井戸層で区別できないような状態にまで悪化した。もはや設計した井戸幅や障壁層の組成ではないのであろう。しかし、

図5-14のように(111) A面5°オフ[100]では全ての成長温度で良好な量子井戸が形成されることが確認された。当然ではあるが(100)面においても量子井戸が良好に成長できている。

量子井戸形成のV/Ⅲ比(A s 圧)依存性に関して調べた結果を図5-15に示す。A s 圧 $2.7 \times 10^{-5}$  torrに対して $4.7 \times 10^{-5}$  torrと倍近い成長条件に対してAlGaAsのGa組成変調によるPL発光ピーク波長のシフトは、短波長化しておりGa組成が設計組成( $x = 0.5$ )に近づいていること、各量子井戸からのPL発光ピークがシャープになってきていること等から判断してGa偏析現象はA s 圧の高いほど抑制されることがわかった。このことは、Ga組成変調効果がGa原子拡散長に依存していると解釈できる。

以上、基板温度を $540^{\circ}\text{C} \sim 580^{\circ}\text{C}$ と少し低めに設定し高いA s 圧( $4 \times 10^{-5}$  torr以上: V/Ⅲ比 $\geq 7$ )の成長条件で行うことで(111) A面justにおいても良好なGaAs/AlGaAs量子井戸構造やヘテロ界面構造が得られることがわかった。そして、低い基板温度、高いA s 圧でGa変調効果が抑制されることから判断して、Ga組成変調には、Gaの表面拡散距離(もしくはこれに影響を与えるA s 原子の被覆率)が大きく寄与していると考えられる。

### 5-3 AlGaAsの組成偏析現象[14]

AlGaAs膜中のGa組成変調という現象は、デバイス作製において大きな問題となる。一方で、結晶成長機構を利用した量子構造の作製は、微細加工損傷もなく現在の加工水準をはるかに越える寸法が可能となるために注目され、特に、偏析・変調効果を利用した量子細線や量子箱等低次元量子構造作製に向けての研究報告が多数なされている。そこで、(111) A面での成長で起こるGa原子の偏析の効果について調べ、低次元量子構造作製への可能性を更に検討することにした。

#### 5-3-1 (111) A面just基板でのGa組成変調

偏析現象はオフ基板で最も顕著に現れるが、詳細は5-3-2で述べるとして、本項では、Ga組成変調領域が点在する(111) A面justについて論じる。

5-2-3で成長した(111) A面justへの $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As} (+\text{S})$

QW) 膜を低温 CL 測定で観測した。この表面の 80 K における CL スペクトルとピーク波長 657 nm で発光している領域の CL 像を図 5-16 に示す。発光領域は、正三角形で辺の向きは (110) 方向、そして大きさは、1.5 ~ 2 μm であった。まさしく成長表面に存在している正四面体構造での発光であると理解できる。そして、電子ビームの径を絞り、三角形発光領域 (四面体構造: ファセット) と平面 (フラット) をそれぞれ励起したときに観測される CL スペクトルを図 5-17 に示す。ファセット領域からは、657 nm の強い発光ピークと SQW からのスプリットした発光ピークが観測され、Ga 組成変調領域と四面体ファセットとが対応していることを明確に示している。ファセット領域の SQW からの 2 重の発光ピークは、ステップ領域で起こる Ga 組成偏析の為に障壁層 AlGaAs の組成が低くなったこと、及び GaAs 井戸幅が広がった領域の存在により量子準位間エネルギーの低下のため、発光ピークがレッドシフトした現れであると考えられる。一方、フラット領域からは SQW からの単一発光ピークだけで 657 nm 付近の発光ピークはまったく観測されなかった。

低温 CL 測定 (80 K) や低温 PL 測定 (15 K) では、ファセットからの発光は強い。しかし、欠陥や不純物による発光の可能性も否定できない。そこで、Ga 組成が増大したファセット上の AlGaAs 膜の光学的品質を評価するために室温で CL 観測を行った。図 5-18 に示すように、室温であるにもかかわらずファセット上の Ga 組成増大領域からは、量子井戸から観測された発光強度より強い発光が観測された。また、フラット領域からは、低温 80 K (図 5-17) のときと同じように量子井戸からの発光のみ観測された。これらの結果、ファセットすなわち、(111) A 面 just にできる四面体構造は、欠陥ではなく結晶成長の過程でできるファセット的なものであると判断できる。

表 5-2 AlGaAs ファセットの CL 発光波長からの Al 組成

測定温度	Al <sub>0.30</sub> Ga <sub>0.70</sub> As 発光波長	理論値	実験値
80K		659.3nm	658.0nm
300K		690.2nm	692.0nm

80 Kと300 KでのファセットからのCLスペクトルの発光波長を表5-2に示す。AlGaAs膜中のファセットから各温度で観測したCLスペクトルから計算したAl組成は、 $X_{Al} = 0.30$ で良い一致を得た。この組成値から、ファセット部のGa原子は、Al原子の約2倍存在することを意味し、このファセット生成はGa原子の異常吸着によると解釈できる。

(111) A面justでは、GaAs成長面に特徴的な正四面体構造が、成長条件により自然に形成される。この四面体構造は、その断面観察から側面に(221) A面を基本とする構造となっており、凸構造がまさしくその面でのGaAsの成長速度の増大を示唆している。これは、前節で述べたように、偏析効果にはステップバンチングで形成された(221) Aファセット面が大きく関与しており、Ga原子の付着確率が大きい(成長速度が速い)ことがGa組成変調を起こす要因になっていると考えられる。

以上より(111) A面justではAl組成の低い直接遷移領域( $X = 0.3$ )がAl組成の高い間接遷移領域( $X = 0.5$ )に囲まれた構造が形成され、Ga組成変調が局所的におこる特異な事例となっている。そして、第2章で述べたように完全にフラットな(111) A面に存在する原子ステップにより、微小ファセットが形成されることがわかっている。では、図5-19の様に電子線や走査型トンネル顕微鏡(STM)の探針で(111) A面GaAs表面に原子ステップの凹凸を形成することで、その領域を核にした正四面体構造がMBE成長で自然に形成でき、その後AlGaAs膜もしくはInGaAs膜等を成長することで横方向に組成変調を起こし所望した領域に局所的に組成を変えることが可能となるであろう。また、成長方向にバンドギャップの異なる膜を形成できること、ファセットサイズ(約 $1 \mu\text{m}$ )は、成長膜厚や基板温度に依存していることなどから条件の最適化を図ることで量子箱形成の可能性が期待される。

### 5-3-2 Ga組成変調効果のオフ方向/角度依存性

AlGaAs膜成長で起こるGa組成変調は微傾斜基板で顕著に観測される。オフ角度、オフ方向依存性に関する詳細な知見を得るために、(111) A面justの他に[100]と[011]方向に $0.2^\circ$ 、 $0.6^\circ$ 、 $1^\circ$ 、 $3^\circ$ 、 $5^\circ$  オフした(111) A面基板上に $1 \mu\text{m}$ のAl<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As膜 $1 \mu\text{m}$ と井戸幅 $50 \text{ \AA}$ の量

子井戸構造を形成し、低温PL測定、カソードルミネッセンス(CL)測定を行った。全体組成は、図5-20に示すようにX線回折測定よりAl組成が0.5であることを確認した。基板温度は、偏析が起こりやすい620°Cで行い、比較的良好な成長膜が得られるようにV/Ⅲ比は7 (As圧: 約 $4 \times 10^{-5}$  torr) でMBE成長した。

図5-21にノンドープ $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ の低温(15 K)でのPLスペクトルを、図5-22に各ピークの積算強度のオフ角度依存性を示す。5°オフ[001]からは、600 nm付近に格子振動に関するフォノンピークが観測される以外、発光強度も弱く間接遷移AlGaAsが成長し、Ga組成変調は起きていないと推測される。Just(Exact)基板に関しては、625 nm付近にわずかにピークを観測するが、強度は弱く偏析領域も少ないことが読み取れる。

1°オフ[100]では、急激な偏析現象の増大のため、複数のピークの重なり合いや半値幅の増大が観測され、積算強度も測定試料中最大値を示した。一方、オフ方向[011]では、PLスペクトルは単一のピークからなり半値幅も狭く強度も強い。そして、5°オフ[011]でもAlGaAsからのPLスペクトルが観測されている。積分強度図(図5-22)から、[100]方向で1°付近に、[011]方向で3°付近にPL発光強度の最大を示し、Ga組成変調効果には、オフ角度依存性の他にオフ方向依存性が存在することが理解される。

そこで、各スペクトルを波形分離し、発光エネルギー、強度、半値幅のオフ角度依存性を調べた結果を図5-23(a)(b)(c)に示し詳細に解析した。観測されたPL波形は、コンピュータ上で最大6個のガウス波形を使って誤差1%未満でフィッティングを行った。図5-23(a)に示したように波形分離されたピークのエネルギーをオフ角度でプロットすると6種のエネルギーで分類されることに気づく。そして、PLスペクトルの積算強度のオフ依存性を破線で重ねてみると強度の強い領域ではエネルギーの低いピークが支配的であり、Ga組成変調が起きていない角度では、エネルギーの高いピークで構成されている。つまり、前述してきたように、Ga組成変調は、オフ角度により出現する特徴的な微細な結晶面で起こり、その結晶面はオフ角度に大きく依存していることを示唆している。また、決して基板、膜全体に均一にGa変調が起きていないことを指示している。

図5-23(b)は高い発光エネルギーを持つPLピーク強度と半値幅のオフ角度依存性を示したものである。2.05 eVの範囲に観測されるピークは、強度も弱く、半値幅も10 meV未満と狭いことから間接遷移AlGaAsからのフォノンに関連したピークと考えられる。そのため、偏析の少ない5°オフ[100], 5°オフ[011]、just、0.2°にしか観測されなかった。1.98~2.03 eVの範囲にあり5°オフ[011]、1°[011]~0.6°[100]、5°オフ[100]で観測された2つのピークは、いずれもjustと5°オフ[110], [011]でピーク強度が弱く、全体的に半値幅も30~50 meVと比較的大きいことから、AlGaAsの比較的弱いGa組成変調が起きた領域からの発光であろうと考えられる。

また、図5-22から、0.2°オフ面では、just面とほぼ同じ積算強度を示すのに対し、わずかに0.4°大きい0.6°オフ面では、急激に偏析が強まり発光強度も10倍弱にまで激増している。この領域(just, 0.2°, 0.6°, 1°[100])でのPL発光スペクトルを図5-24に示しスペクトル変化を解析した。just、0.2°オフで観測される2.05 eV付近のピークは、5°オフ[100]から観測されたのと同様、間接遷移型AlGaAsからのピークである。また、just、0.2°オフ面で支配的である1.98 eV付近のピークは、オフ角度増大と共に短波長にシフトし、1°オフ面では完全に消滅した。0.6°付近でPLスペクトルの劇的な変化が観測された。一連の変化は、表面モロロジーと深い関連がある。図5-25のSEM観察の結果からjust面(a)では、四面体ファセットが全面に観測され、0.2°オフ面(b)でも、密度は減少してはいるものの依然四面体ファセット構造が観測された。0.6°オフ(c)では巨大な正四面体ファセット構造は明瞭には観測されず、[211]オフ方向に伸びる低いステップ構造が存在していた。1°オフ表面(d)では、鋸型の巨大ステップが明瞭に観測されることから、ステップの高さが増しバンチングが増大した。ステップバンチングは、0.6°から観測され始め3°オフまで表面に存在し、5°オフで完全に消滅することになる。0.6°~3°[001]とjust~5°[110]オフ基板には、(110)面に関連したバンチングステップ(ファセット)面が存在し、Ga組成変調を示す主たるPLピークが、1.83~1.95 eVで強く観測されるのである。ま

た、図5-23(c)から明らかなように $[100]$ オフ方向では、3つのPLピークで構成された複雑なスペクトルとなっているのに対し、 $[011]$ オフ方向では、2つのPLピークのみで重なり合いがかつ強度バランスが一方に片寄った構造となっている。これは、Ga組成変調領域が単一化していることを示唆している。

図5-25のSEM写真より微傾斜面で起こるステップバンチングは、 $[100]$ オフ方向と $[011]$ オフ方向とで異なった形状を示す。この特性は、第2章で既に述べているようにGaAs成長の時と同じである。ステップバンチングが起こり始めると $[100]$ 方向への微傾斜面では、平行ステップが $[110]$ 方向にそれぞれ向いた鋸状のステップに変化し、ステップ面は、そのステップの方向から判断して $(110)$ 面に関連したステップ面になっていると考えられる。逆に、 $[110]$ 方向微傾斜では、初期状態でのステップ面は、 $(110)$ 面で、バンチングにより形成される面も $(NN0)$ 面となる。通常、 $(111)$ A面テラス上ではAsの被覆率は低く、そのために供給されたGa原子の拡散長は大きい。特にAs被覆率の大きい面方位がそれもステップ端に存在するとGa原子は、その面に選択的に取り込まれることになる。一方Alは、拡散長が小さいため比較的取り込まれ易いことからステップ間での分布は少ないと考えられる。

土屋等[8]は、 $(100)$ 面微傾斜基板( $[110]$ オフ)上にAlGaAsをMEE成長し、Ga組成変調効果を観測している。微傾斜面におけるステップ端でAlが取り込まれ易いのに対してGa原子は、ステップで取り込まれにくいことからエッジ端のAl組成が高くテラスではGa組成の高い領域が形成されると考察している。このように、ステップのバンチングは、多くの面方位で観測されているが、とくに、 $(110)$ 面方向が大きく観察されるのは共通した現象である。これは、3章でも述べたが $(110)$ ステップは、1本のボンドでAs原子と結合するGa原子からなっているために不安定な状態である。成長条件等で、Asが吸着しにくいときは、Ga原子は捕獲されず、As原子が吸着されたとき、Ga原子も捕獲されステップフローモードの成長が起こる。 $(100)$ ステップでは2本のボンドをもつAs原子が存在し、拡散してきたGaを確実に捕らえるため、ステップバンチングは起きにくい。 $(011)$ 方向へのオフ基板で、偏折現象を観測しやすいのはこの理由のためである。 $0.6^\circ - 3^\circ$ オフ $[100]$ まで

の微傾斜基板で観測されたPLピークの複数化、半値幅の増大は、Ga偏析組成のばらつきを意味し、表面に現れる微細構造（バンチングステップ面）がオフ角度や成長条件によって複数存在することによる、Ga原子の拡散、吸着現象の複雑化が原因である。一方、(011)方向へのオフ基板では、ステップバンチング面が終始(110)に関連した面であるために、オフ角度依存性や成長条件依存性は小さい。そのため、Ga原子の組成変調メカニズムが一元化したことにより、PL発光スペクトルの単一化（Ga変調組成の少ないバラツキ）となったと考えられる。

同時に成長したSQWからの発光ピークを図5-26に示す。障壁層AlGaAsの組成変化やGaAs井戸層幅の増大に伴い、GaAs量子井戸層からのPLスペクトルに影響を与えることになる。障壁層AlGaAs組成に関して、1° [100]オフや3° [011]オフ基板で最もGa組成変調が大きくなったことを反映して、発光ピークの長波長側への大きなシフトが観測された。しかし、他のオフ面からのPLピークとは異なり、5° [011]オフ基板からは2重ピークが観測された。これは、ステップ端とテラス上での偏析現象の差異を反映しており横方向への組成変調構造が急峻になったことを反映したものと考えられる。

以上の結果は、(011)方向へオフした基板の方が(221)A面が形成されやすいことに起因しており、表面SEM写真からも巨大ステップの構造が明確に観測されている。このように[011]オフ基板上に自然に形成された巨大ステップ部分にGa組成の大きい領域が形成され、Al組成の高い領域に横方向から囲まれることで横方向キャリアの閉じ込め構造が実現されるのである。これにより、(011)方向にオフした基板からはPLスペクトル強度の異方性が観測された。（この件は次項で述べる。）これは、キャリア閉じ込め構造が疑似量子細線となっていることを示唆している。

次に直接遷移型領域でのAlGaAs膜でも偏析現象が起こるのかどうか、また偏析領域がマクロ的に起きているのであれば設計組成に対してGa過剰領域とAl組成過剰領域からの両方の発光を観測できると考え、HEMT等のヘテロ接合デバイスによく用いられるノンドープAl<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>As膜を種々の面方位を持つ基板に成長させPL特性を観測した。

図5-27に15KでのPLスペクトルを示す。(100)面と(111)A



面 *just* ではバンド端発光が観測され、Al 組成  $x = 0.25$  で計算される波長  $673 \text{ nm}$  に対し、 $674 \text{ nm}$  とよい一致を示し、偏析の起こっていない領域の存在が確認された。しかし、*just* 面では、低エネルギー側に、Ga 偏析領域からの PL 発光が観測された。そして、 $1^\circ$ 、 $3^\circ$  からは長波長でブロードなピークを観測し Ga 偏析が Al 組成  $x = 0.5$  の膜と同じように起きていることが判明した。しかし、 $5^\circ$  オフ、 $(311)$  面でも  $(100)$  面のような波長をもつバンド端発光が観測されず、約  $30 \text{ meV}$  低エネルギー側に炭素（アクセプター）からと思われる PL ピークが観測された。 $1^\circ$ 、 $3^\circ$  では部分的に Ga 組成が設計値より増大しているため、反対に Ga 原子密度が粗密になった領域（Al 組成の高い領域）からの PL 発光が観測されてもよいのであるが実際 PL スペクトルの対数プロットを行っても短波長側での PL ピークは観測されなかった。これらの結果から、Al 組成の高い領域での AlGaAs の Al 組成が間接遷移領域である  $x = 0.45$  以上になったとか、Al 組成の高い領域と低い領域は自然に量子構造を形成しており障壁層 AlGaAs で励起された電子正孔は、Ga 組成の濃い領域（量子井戸）に遷移し、そこで再結合発光するために障壁層 AlGaAs からの PL スペクトルは観測されにくいとかが考えられる。X線回折からの組成解析でマクロな領域で組成変調が起きていないこと等から考えて後者の可能性が高いと考えられる。

### 5-3-3 量子細線構造

偏向 PL 測定は、第 2 章で述べた PL 測定と基本的に同じであるが、分光器入射光スリット前面に偏向板を配置し、PL 光の偏向特性を観測する特徴を持つ。試料は、 $[01\bar{1}] - [0\bar{1}1]$  方向を縦方向とし、オフ方向  $[100]$ 、 $[011]$  を水平方向として試料台にセットした。励起光源である Ar<sup>+</sup> レーザ光は、垂直偏向特性を有しているため、レーザ光軸を回転させることで、励起光の偏向面を回転させた。

SQW は閉じ込め方向が成長方向であるために、PL の偏向特性は観測されない。しかし、量子細線構造では、価電子帯の最上に位置する重い正孔バンドで、1 次元的に閉じ込められた重い正孔は、光学的遷移において、細線方向に対し平

行に偏向すると理論的に予言されている[15]。そこで、成長温度680℃、V/Ⅲ比はGaAs成長時 $\gamma = 12$ 、AlGaAs成長時 $\gamma = 6$ で、GaAs井戸層は4層(7ML, 14ML, 28ML, 42ML)、障壁層はAl<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>AsのSQW構造をバンチングステップ間隔の揃いやすい5°オフ[011]基板上に成長した。成長表面は、図5-28のSEM像から明らかなように、バンチングステップがオフ方向に対し垂直に走っている。この試料からの偏向PLスペクトルを図5-29に示す。励起光の偏向面が表面ステップに対し垂直の時(E $\perp$ )と平行の時(E//)を比較した。量子井戸の特に膜厚の厚い井戸からのスペクトルは、励起光の偏向面が変化しても強度は変しない。Ga組成変調に起因したAlGaAsや、井戸幅が狭く細線構造を形成した領域からのピークは、強い偏向特性を示した。表面構造に存在するバンチングファセットは、[110]方向に平行に走りこのステップ方向と励起光の偏向面が一致したとき、強い発光強度が得られることから、キャリアの閉じ込めが、横方向に働いていることを示唆している。(110)微傾斜面([111]A方向オフ)上の細線構造[16]からも同様のPL偏向特性が観測されていることから(111)A面微傾斜面([110]方向オフ)でも量子細線構造作製への展開が期待できる。

#### 5-4 まとめ

表面ステップバンチングのない、Ga組成変調も起こっていない量子構造やAlGaAsを成長する成長条件を決定することができた。そして、AlGaAs/GaAs量子井戸を作製し、界面急峻性を評価した結果、界面の揺らぎが1原子層未満となり世界で初めて(111)A面で急峻なヘテロ界面を得ることに成功した。また、(111)面の量子井戸で、重い正孔の有効質量が(100)面の2.65倍になるとか発光強度が強いなどの特徴も再現できた。そして、(111)A面justや微傾斜基板でおこるGa偏折現象を解析し、低次元の量子構造への可能性を検討し、構造の低損傷と量子細線構造の特徴であるPL強度の偏向特性を確認した。成長条件に関連したGa偏折量の制御、サイズの制御に関する知見を得て、形成場所の選択性(形成場所の指定)を持たせるための手法の提案を行った。

参考文献

- [1] T. Hayakawa, M. Kondo, T. Suyama, K. Takahashi, S. Yamamoto, and T. Hijikata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, (1987) L302.
- [2] T. Hayakawa, K. Takahashi, M. Kondo, T. Suyama, S. Yamamoto, and T. Hijikata, *Phys. Rev. Lett.* 60, (1988) 349.
- [3] E. S. Snow, B. V. Shanabrook, and D. Gammaon, *Appl. Phys. Lett.* 56, (1990) 758.
- [4] K. W. Goossen, E. A. Caridi, T. Y. Chang, J. B. Stark, and D. A. B. Miller, *Appl. Phys. Lett.* 56, (1990), 715.
- [5] W. I. Wang, E. E. Mendez, T. S. Kuan, and L. Esaki, *Appl. Phys. Lett.* 47, (1985) 826.
- [6] P. M. Petroff, A. Y. Cho, F. K. Reinhat, A. C. Gossard, and W. Wiegmann, *Phys. Rev. Lett.* 48, (1982) 170.
- [7] M. Sato, K. Maehashi, H. Asashi, S. Hasegawa, and H. Nakashima, *Superlattice Microstruct.* 7 (1990) 279.
- [8] M. Tsuchiya, P. M. Petroff, and L. A. Coldren, *Appl. Phys. Lett.* 54, (1989) 1690.
- [9] O. Brandt, L. Tapfer, and K. Ploog, *Surf. Sci.* 267, (1992) 204.
- [10] R. Notzl, L. Daweritz, N. N. Ledentsov, and K. Ploog, *Surf. Sci.* 267, (1992) 209.
- [11] C. Weisbuch, R. Dingle, A. C. Gossard, W. Wiegmann, *Solid State Commun.* 38, (1981) 709.
- [12] M. Tanaka, H. Sakaki, J. Yoshino, and T. Furuta, *Surf. Sci.* 174, (1986) 65.
- [13] M. Tanaka, and H. Sakaki, *J. Cryst. Growth* 81, (1987) 153.
- [14] T. Yamamoto, M. Inai, T. Takebe, M. Fujii, K. Kobayashi, *J. Cryst. Growth* 127, (1993) 865.
- [15] C. R. McIntyre, and L. J. Sham, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 9443.
- [16] K. Inoue, K. Kimura, K. Maehashi, S. Hasegawa, and H. Nakajima, *J.*

Cryst. Growth, 127 (1993) 1041.

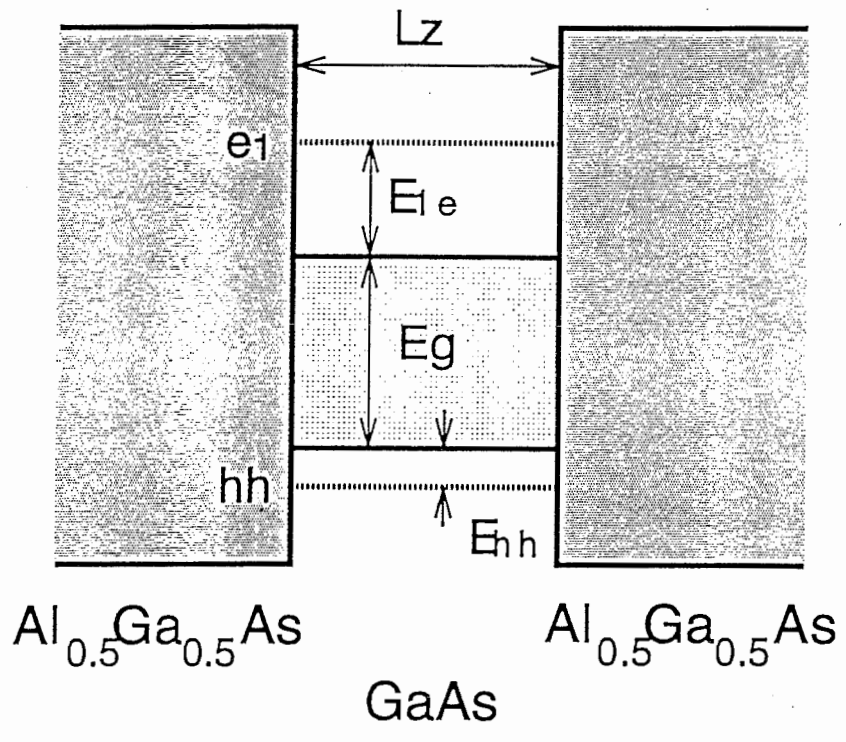


图 5 - 1 GaAs / Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As 量子井戸概略図

表 5 - 1 計算式及び材料パラメータ

Table I. The equation and band parameters used in the calculation.

---



---

Equation : 
$$\tan^2 \left( \sqrt{\frac{m_w E L_z^2}{2h^2}} \right) = \frac{m_b (V_c - E)}{m_w E}$$

E: eigenvalue in the 1D finite square potential well  
 $m_b, m_w$ : barrier and well mass of the particle  
 $L_z$ : well width, V: barrier height

Band parameters       $m_0 = 9.11 \times 10^{-28}$  g  
 $V_c = 0.63[1.247x + 1.147(x - 0.45)^2]$   
 $V_v = 0.37[1.247x + 1.147(x - 0.45)^2]$   
 $E_g(T) = 1.519 - 5.405 \times 10^{-4} T^2 / (204 + T)$   
 $m^{*hh} \text{GaAs}[100] = (0.34)m_0,$        $m^{*hh} \text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}[100] = (0.34 + 0.41x)m_0$   
 $m^{*hh} \text{GaAs}[111] = (0.90)m_0,$        $m^{*hh} \text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}[111] = (0.90 + 0.41x)m_0$   
 $m^{*e} \text{GaAs}(E) = (0.0665 + 0.0436E + 0.236E^2 - 0.143E^3)m_0$       (E in eV)  
 $m^{*e} \text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As} = (0.0665 + 0.083x)m_0,$

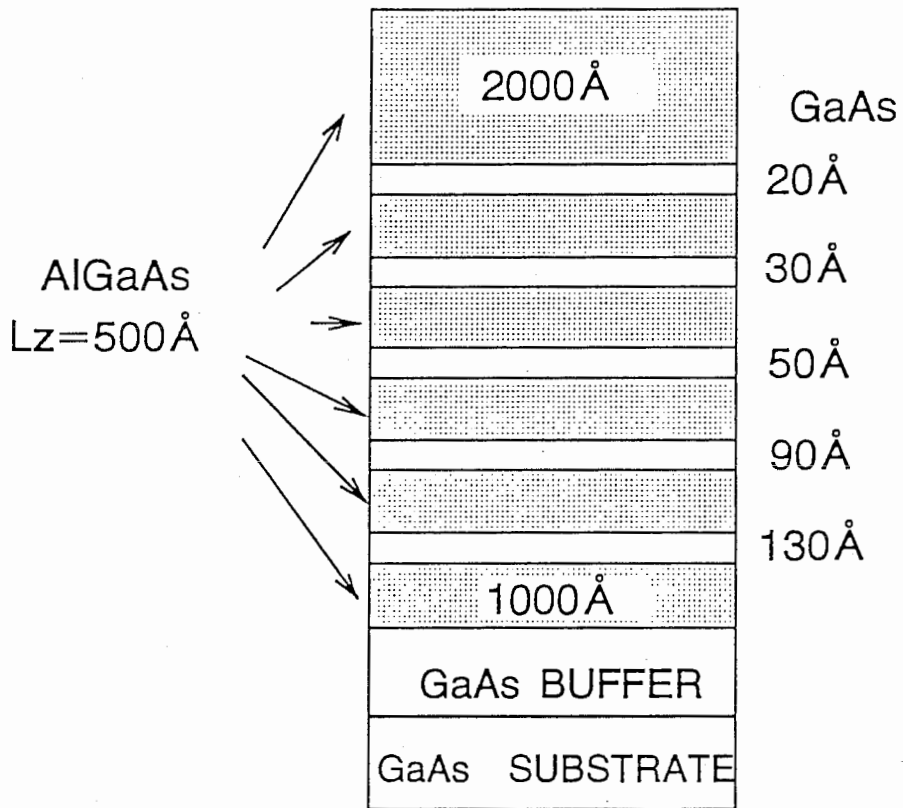


図 5 - 2 MBE 成長した量子井戸構造

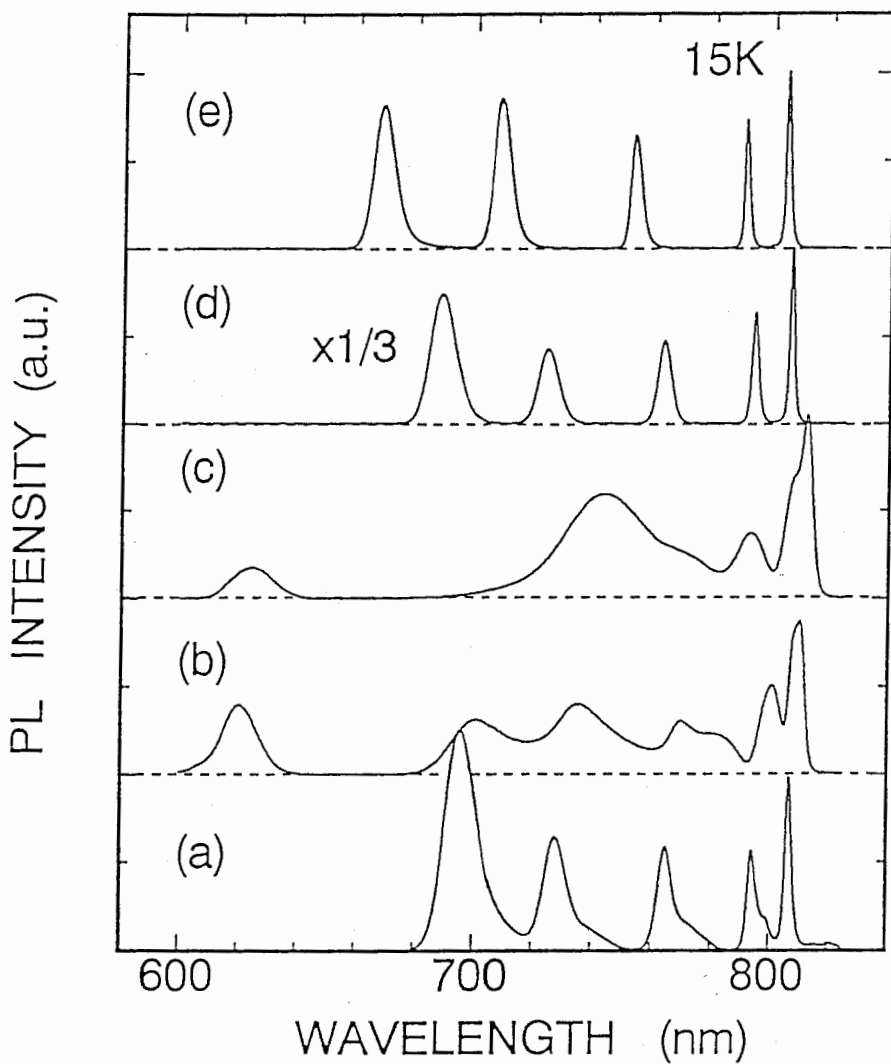


図5-3 GaAs/AlGaAs量子井戸の低温PLスペクトラム(15K) (a) (111) A面 just  
 (b) 1° オフ [100] (c) 3° オフ [100]  
 (d) 5° オフ [100] (e) (100)  
 左からGaAs井戸幅20, 30, 50, 90, 130 Å



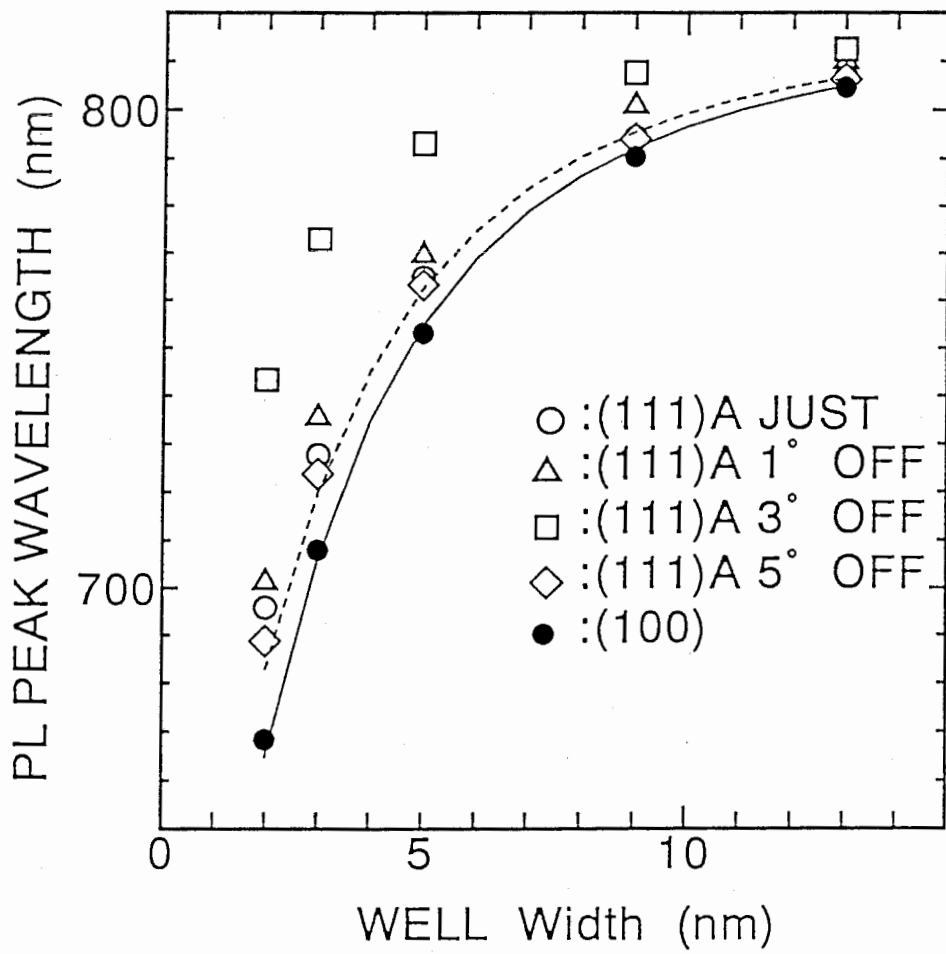


図5-4 各面方位基板上の量子井戸からの発光波長と井戸幅の関係

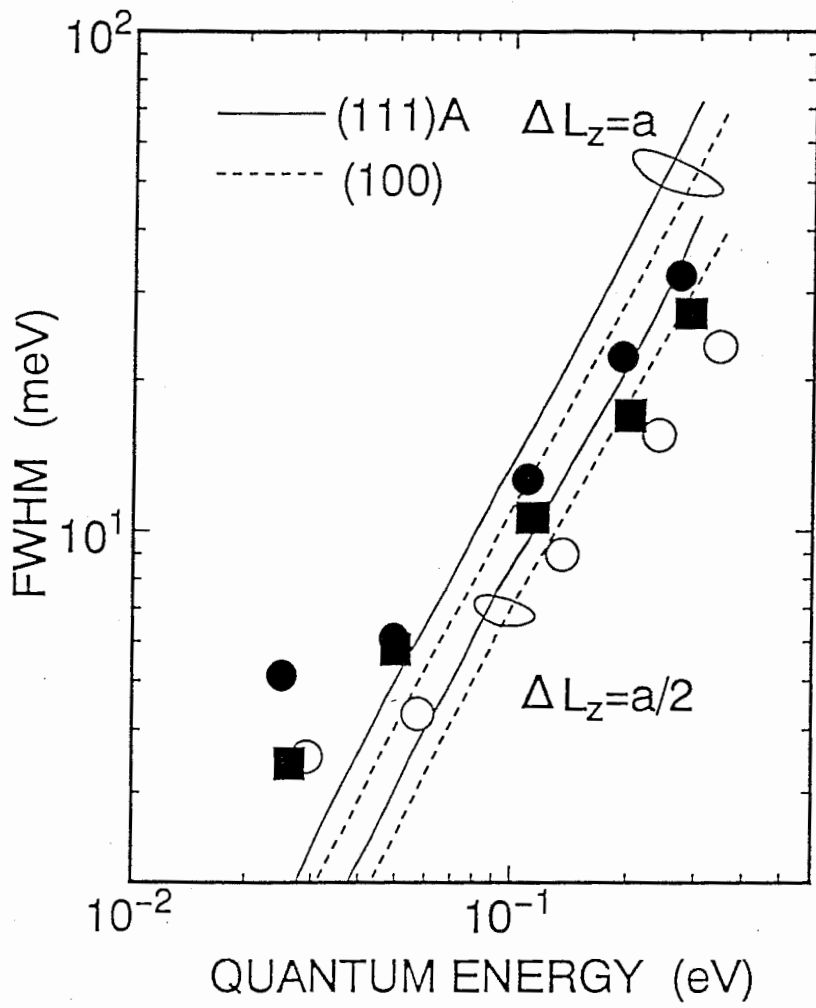


図 5 - 5 発光ピークの半値幅と量子化エネルギー依存性

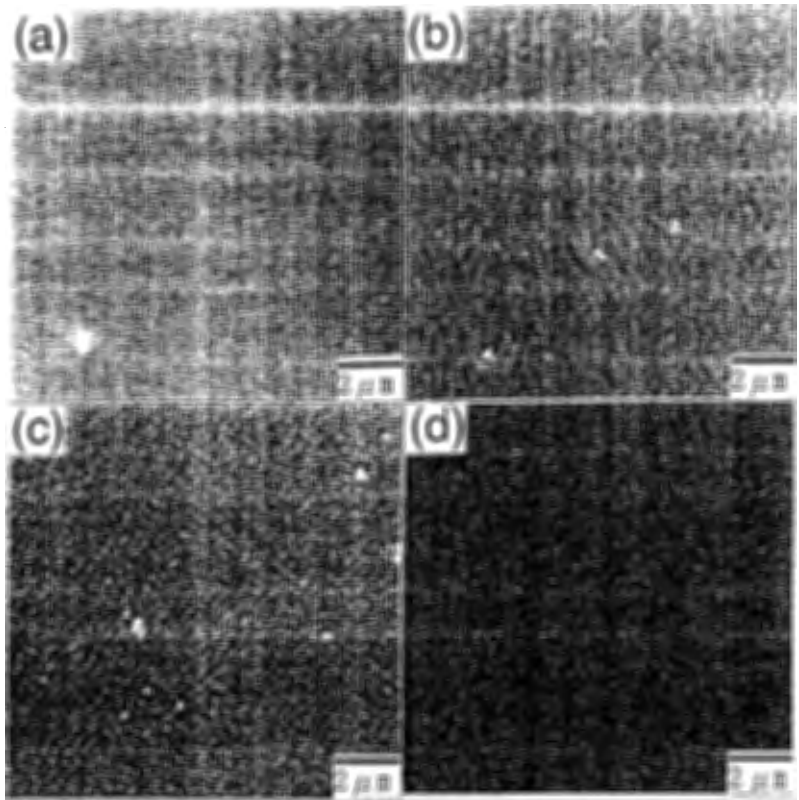


図5-6 (111)A面GaAsに成長した単一量子井戸構造表面モロロジー

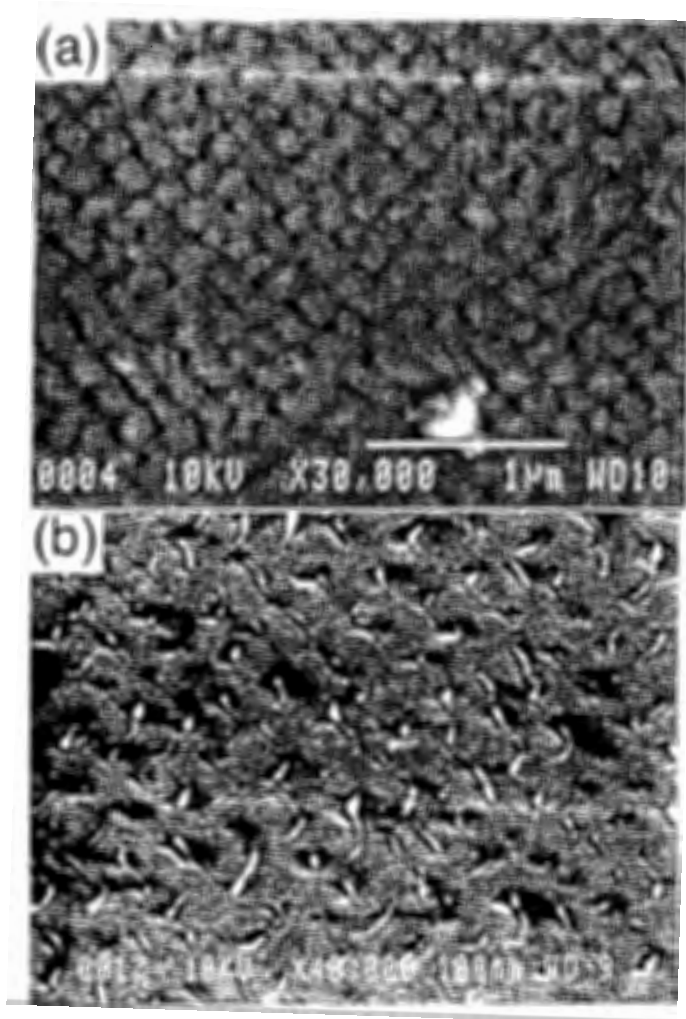


図 5 - 7 ( a )  $3^\circ$  オフ  $[001]$  基板への成長表面 SEM 像 ( b ) ステンエッチ処理後の基板表面 SEM 像

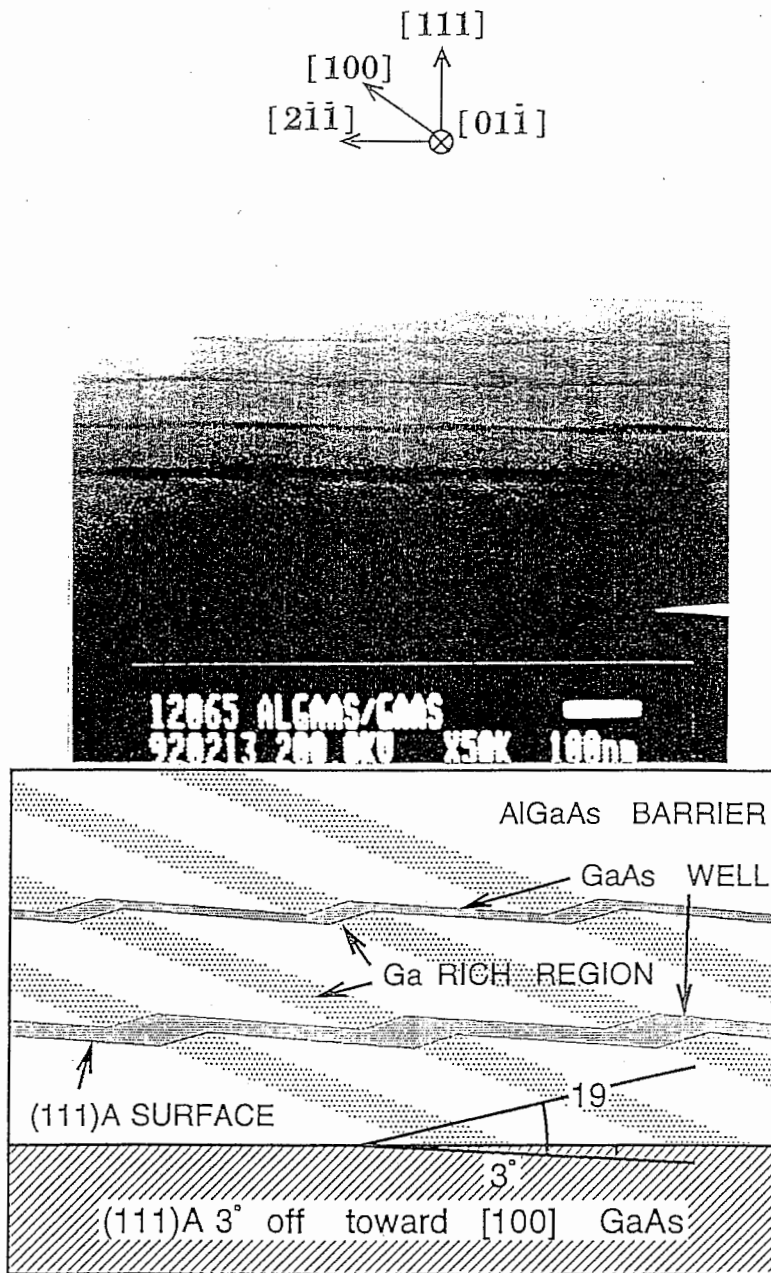


図 5 - 8 3° オフ基板上に成長した量子井戸構造の断面 TEM 像と概略図 (白い領域は Al 組成の高い領域を示す。)

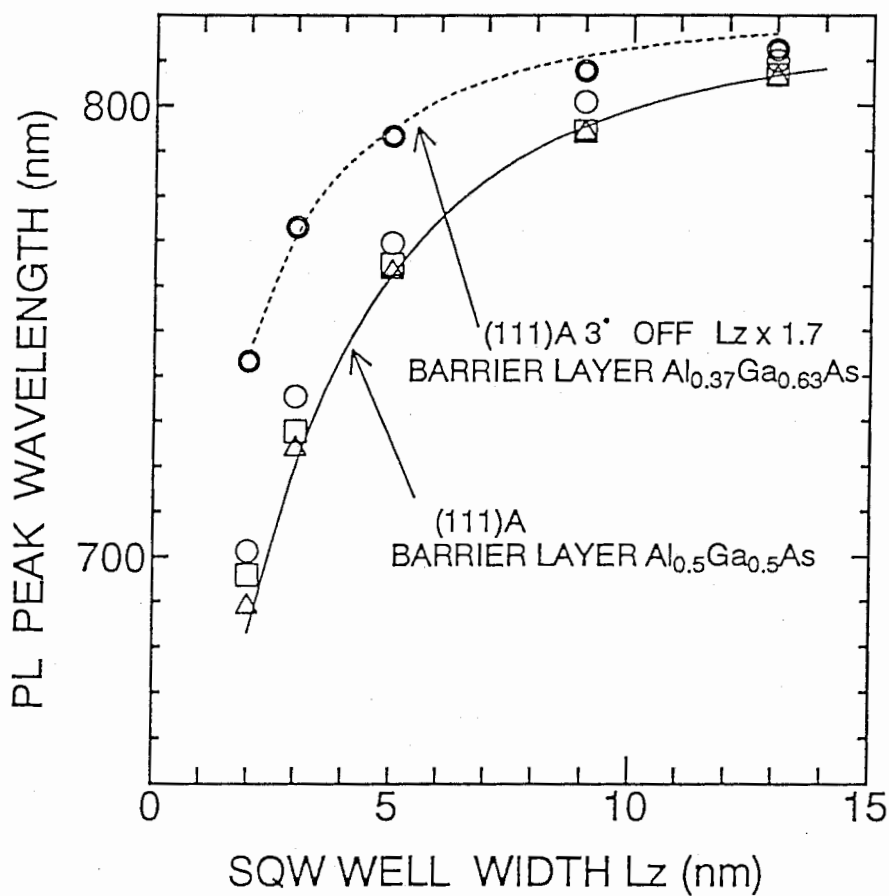


図 5 - 9 量子井戸からの発光ピークと井戸幅依存性

破線のフィッティング曲線は、 $3^\circ$  オフ基板の試料に関して  $\text{AlGaAs}$  障壁層の  $\text{Al}$  組成を  $0.37$  とし、井戸幅を設計値の  $1.7$  倍とすることで計算された。

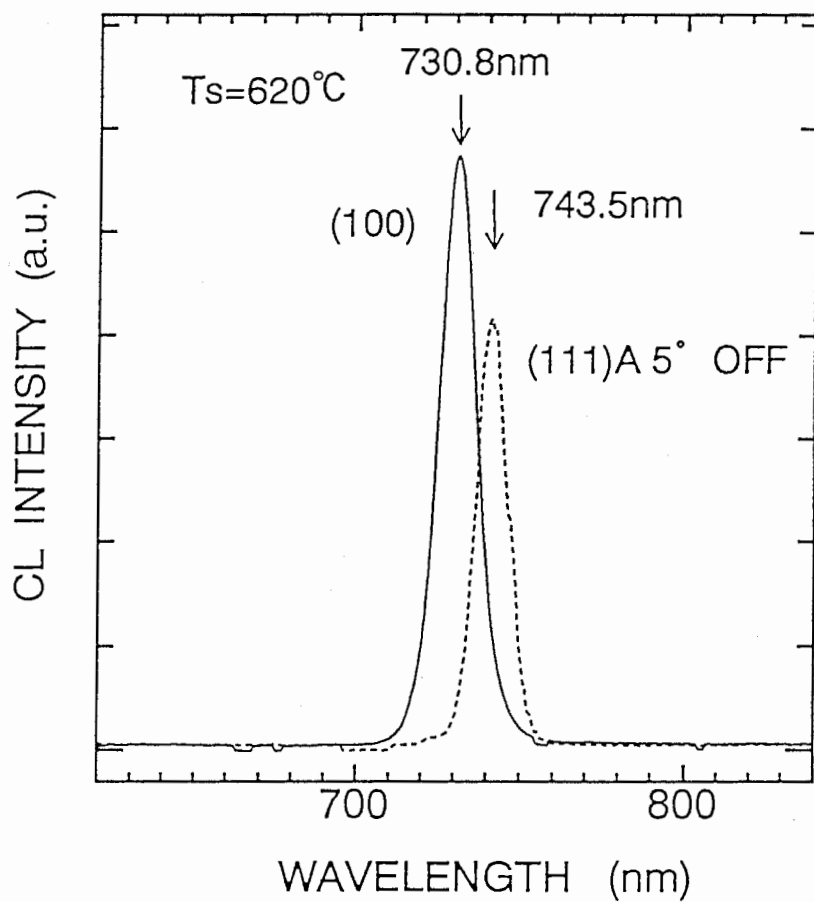


図 5 - 1 0 ( 1 0 0 ) 面と 5 ° オフ [ 1 0 0 ] ( 1 1 1 )  
 A 面基板に成長した AlGaAs 膜 1 μ m + SQW ( 井戸  
 幅 3 6 Å ) の低温 CL スペクトル ( 8 0 K )

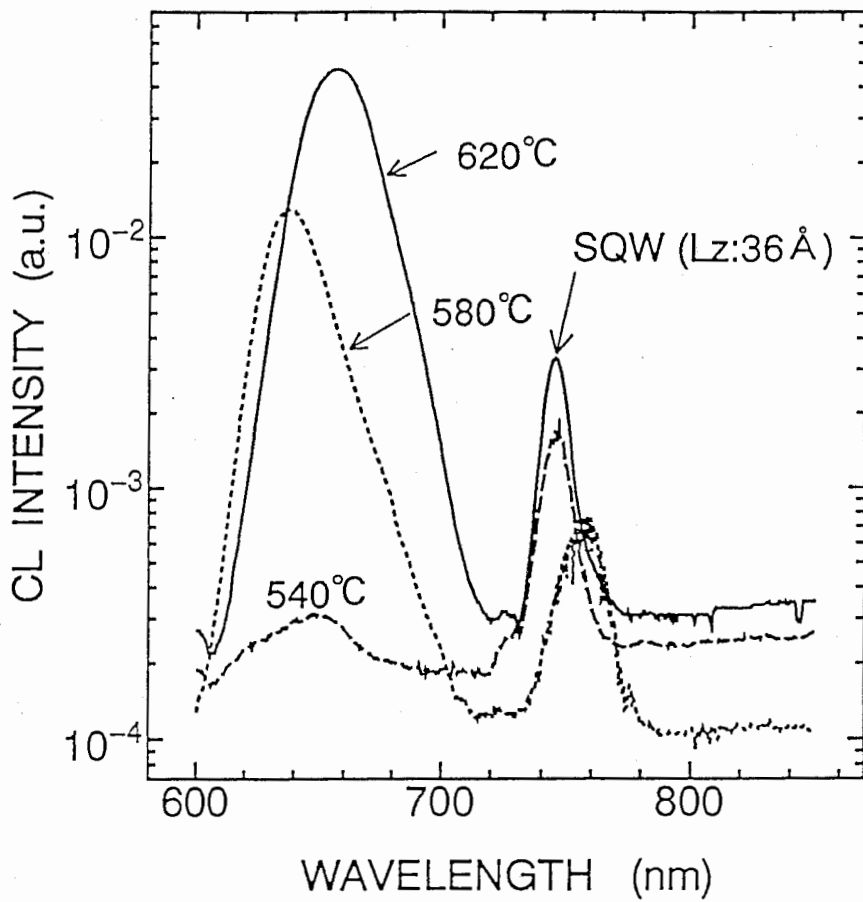


図 5-11 (111) A 面 j u s t 基板上に成長した A  
 l G a A s 膜  $1 \mu\text{m} + \text{SQW}$  (井戸幅  $36 \text{ \AA}$ ) の低温 CL  
 スペクトル  
 (成長温度  $T_s = 540^\circ\text{C}$ ,  $580^\circ\text{C}$ ,  $620^\circ\text{C}$ )



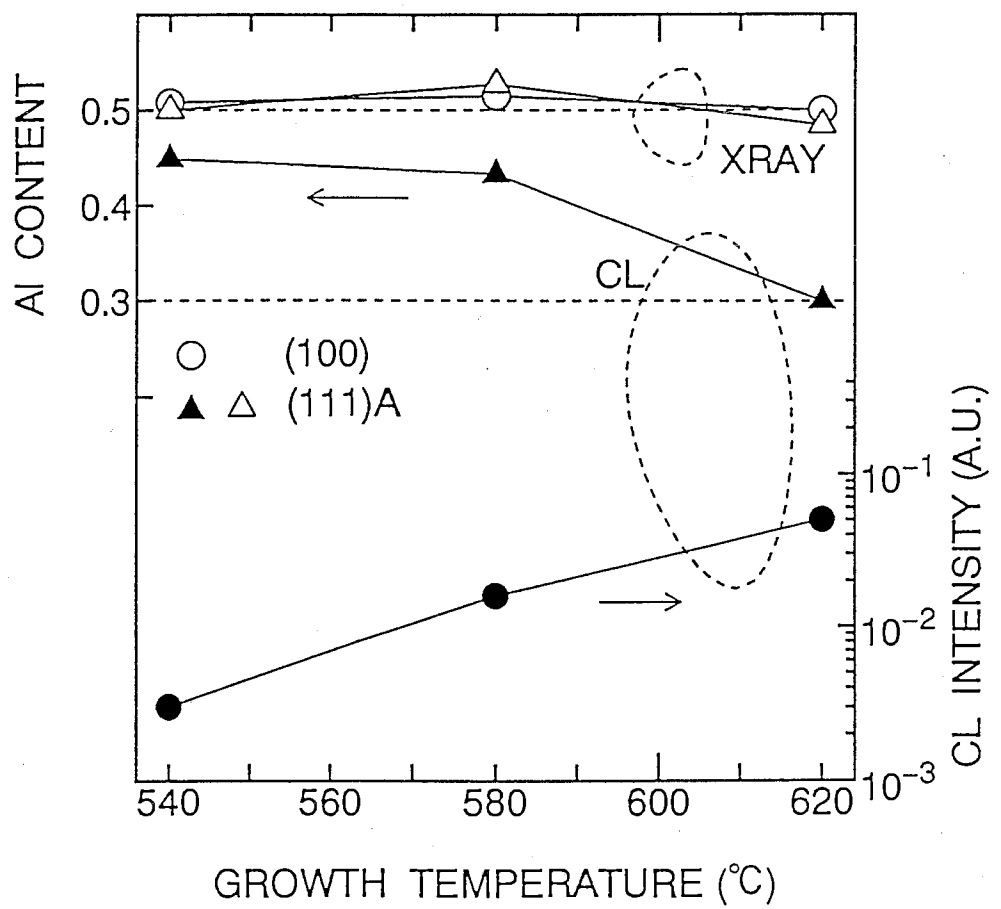


図 5 - 1 2 AlGaAs 成長膜の X 線回折により求められた Ga 組成と CL ピークから求められた Ga 組成の比較 (成長温度  $T_s = 540^\circ\text{C}$ ,  $580^\circ\text{C}$ ,  $620^\circ\text{C}$ )

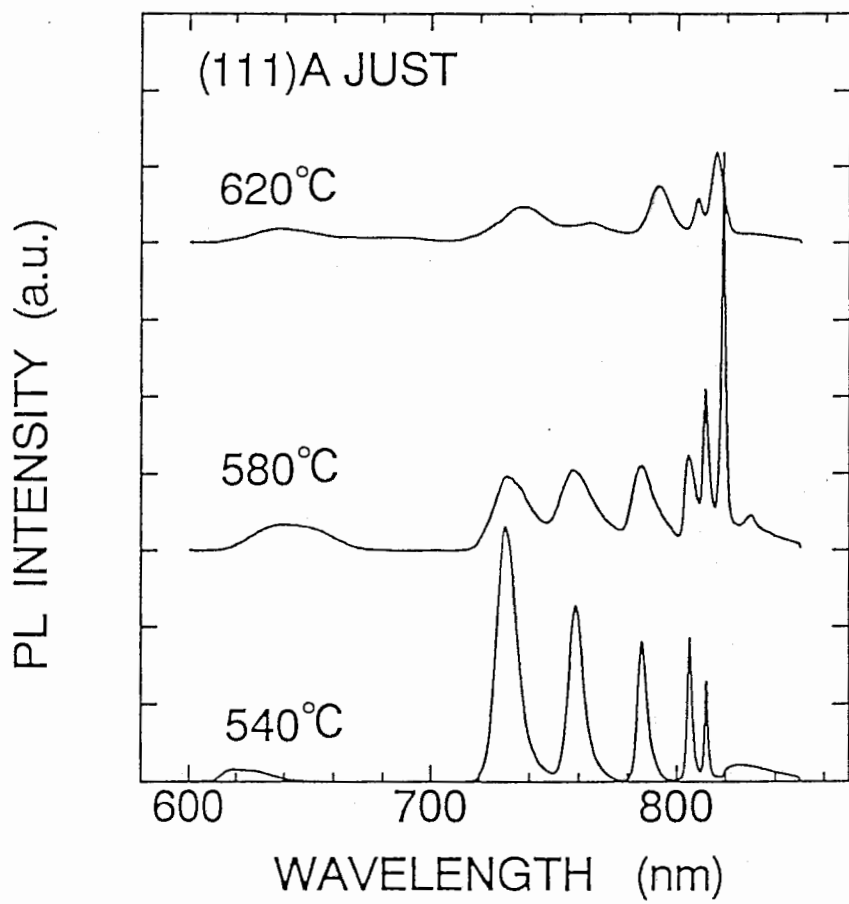


図5-13 (111)A面just基板上の量子井戸からのPLスペクトルの成長温度依存性

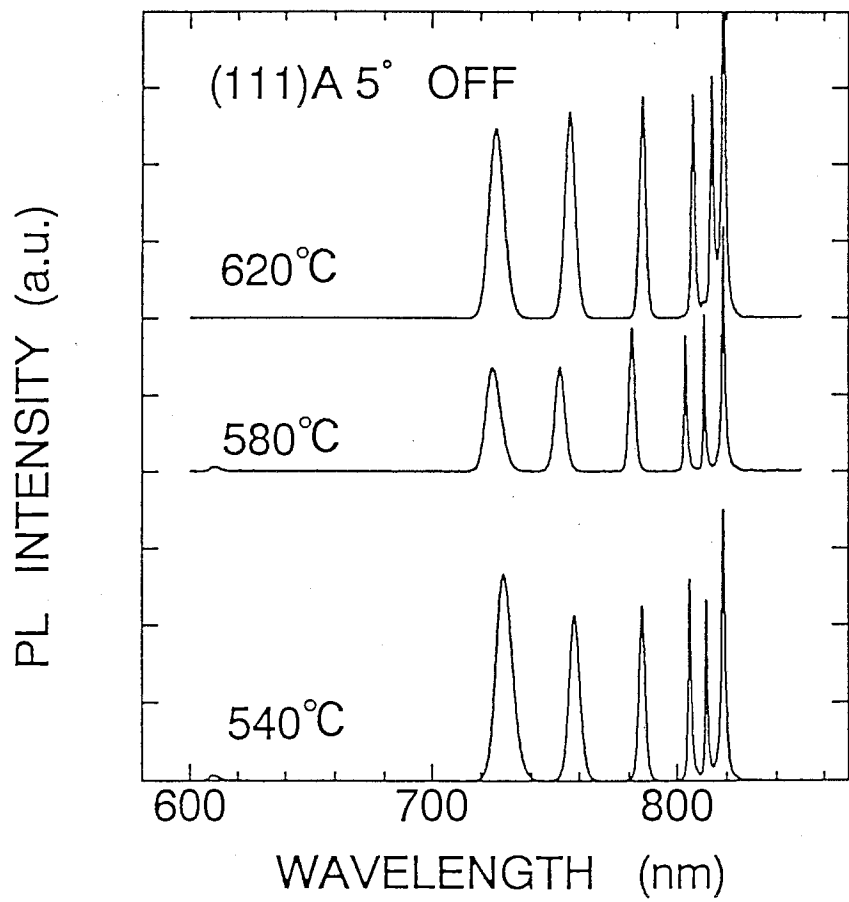


図 5 - 1 4 ( 1 1 1 ) A 面 5 ° オ フ [ 1 0 0 ] 基 板 上 の  
 量 子 井 戸 か ら の P L ス ペ ク ト ル の 成 長 温 度 依 存 性

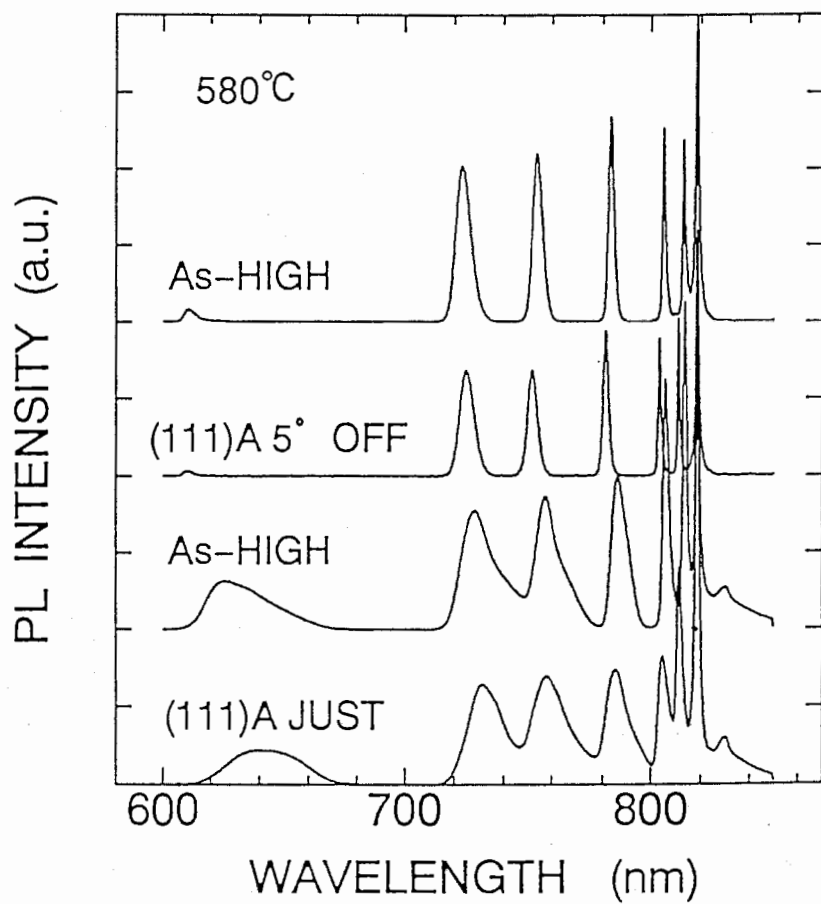


図 5 - 1 5 ( 1 1 1 ) A 面 j u s t 基 板 上 の 量 子 井 戸 か  
 ら の P L ス ペ ク ト ル の A s 圧 依 存 性

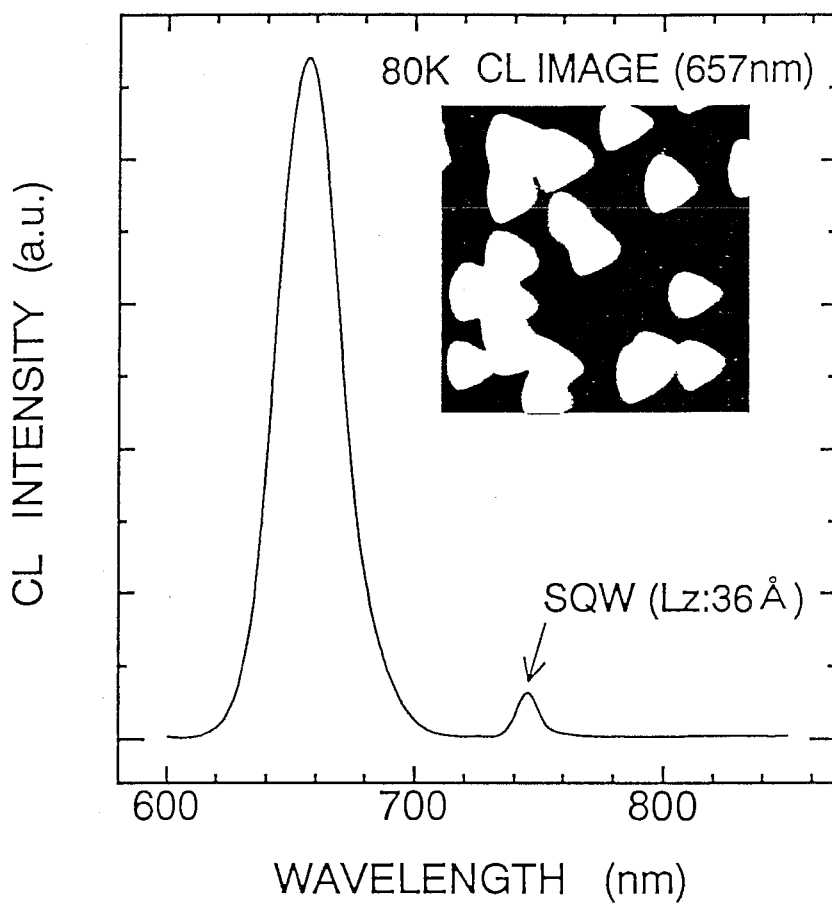


図 5 - 1 6 ( 1 1 1 ) A 面 j u s t 基 板 上 の  $A l_{0.5}G a_{0.5}A s$  ( + S Q W ) 膜 の 低 温 C L 像 ( 6 5 7 n m )

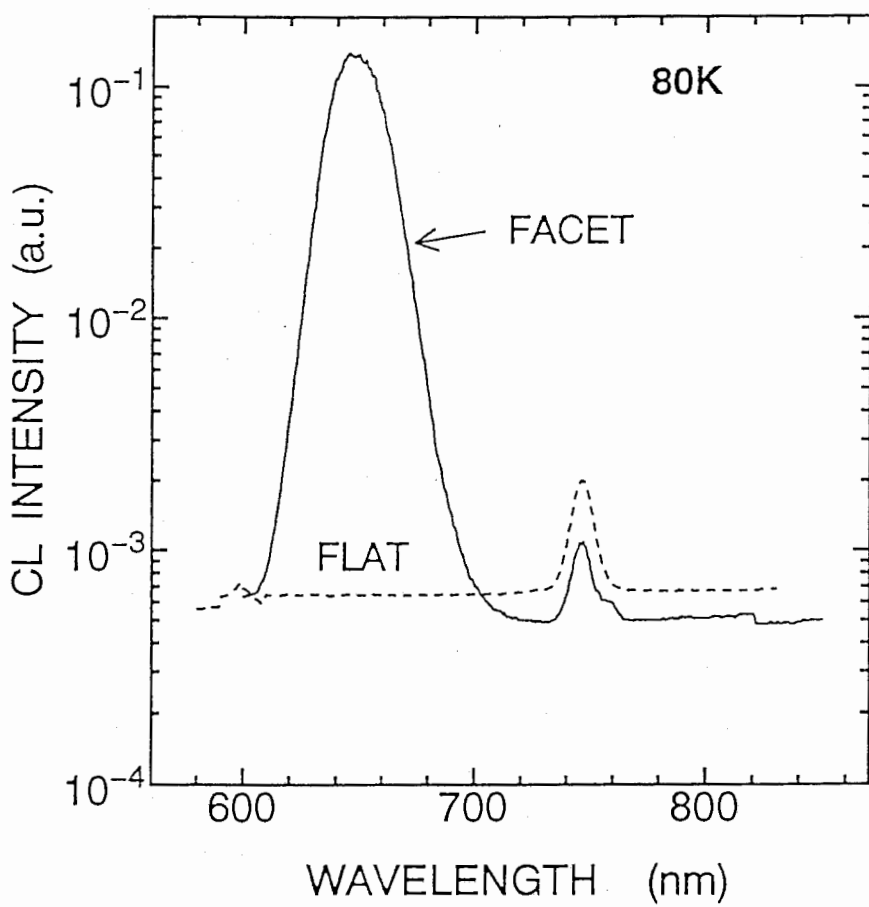


図 5 - 1 7 四面体構造ファセットからと平面（フラット）  
基板領域からの低温 CL スペクトル（80 K）

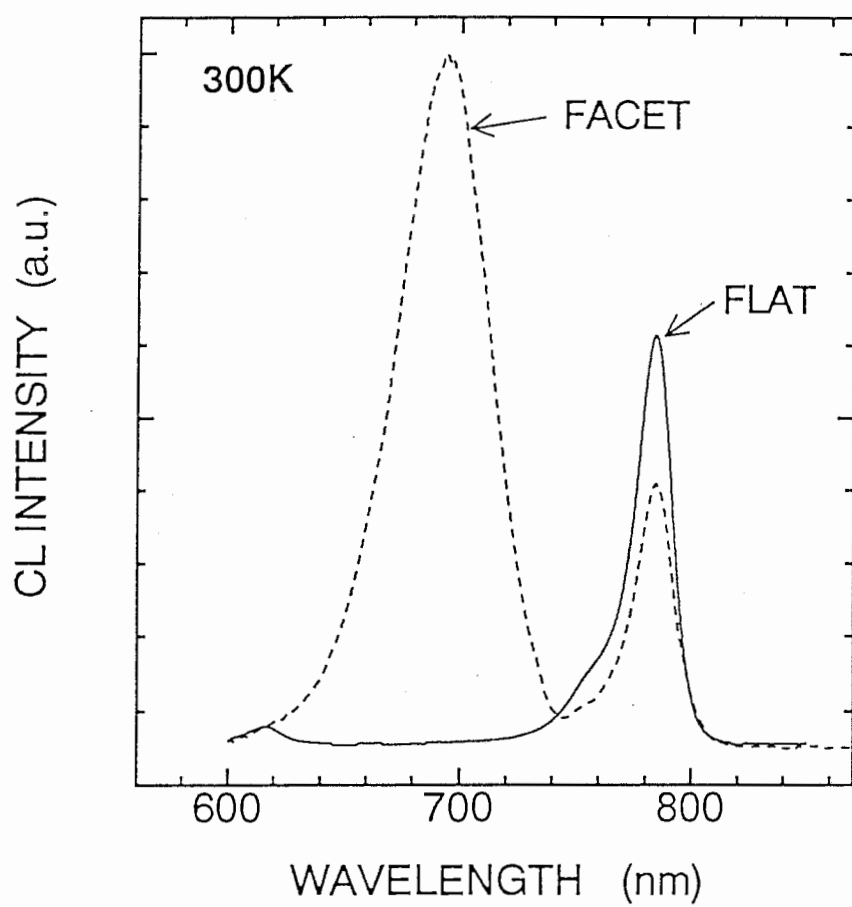


図 5 - 1 8 四面体構造ファセットからと平面（フラット）  
基板領域からの室温 CL スペクトル（300K）

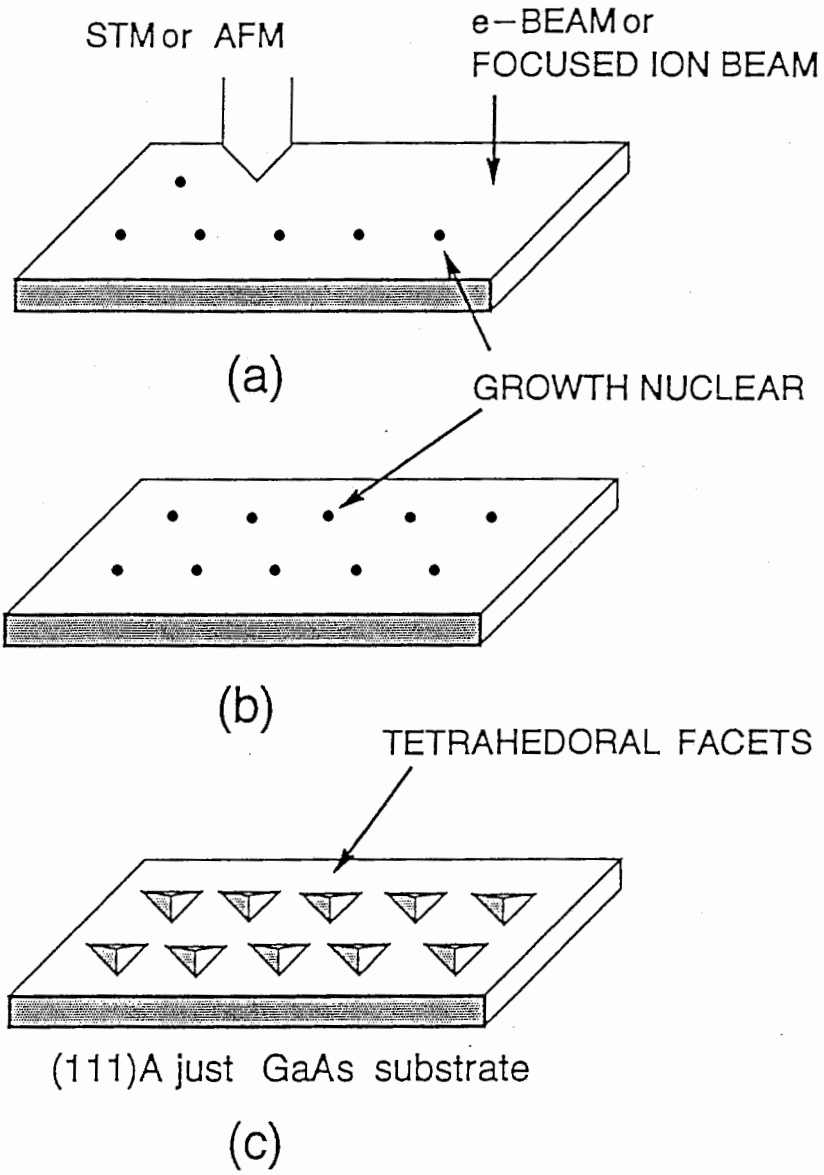


图 5 - 1 9 低次元量子構造作製概念図



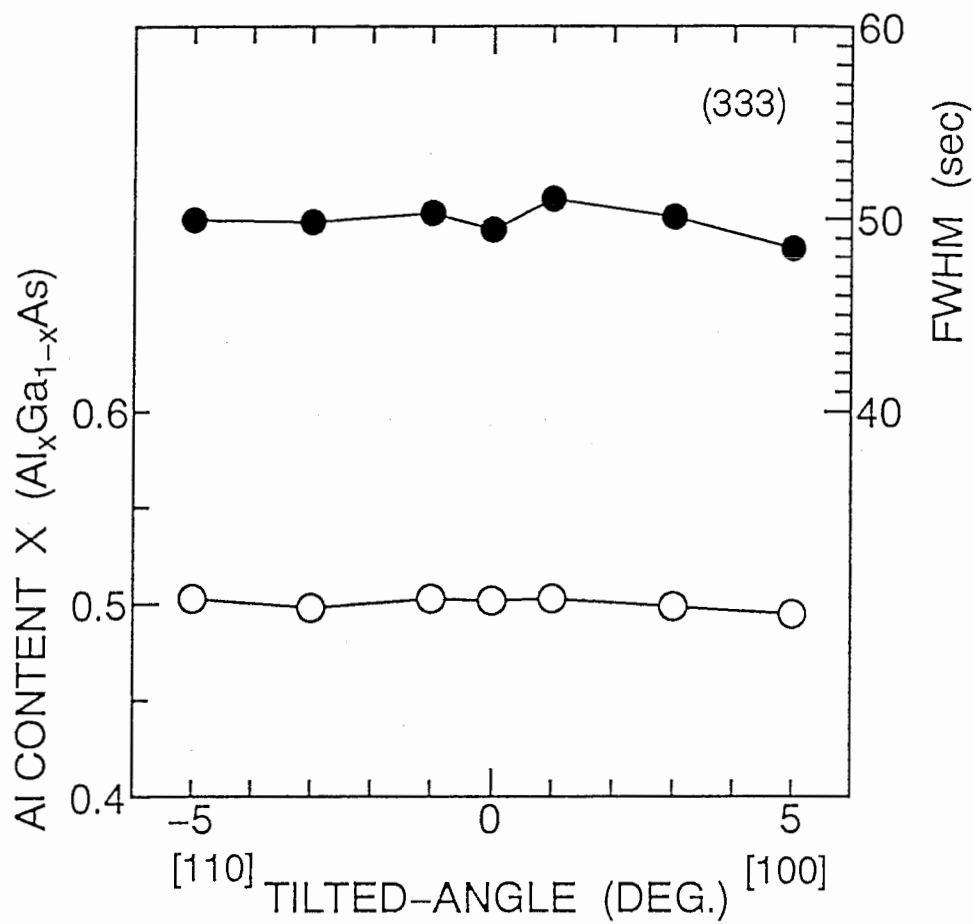


図 5 - 2 0 微傾斜 (1 1 1) A 面に成長した AlGaAs 膜の Al 組成 (X 線回折より導出)

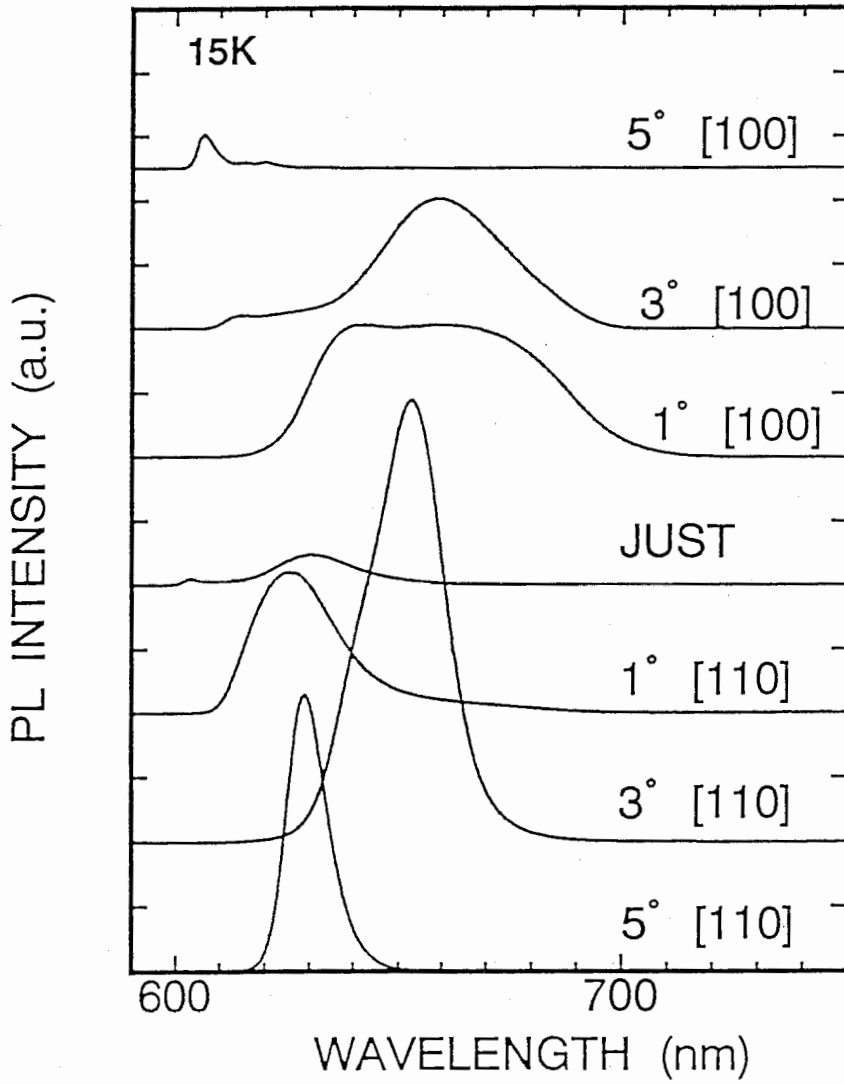


図 5 - 2 1 ノンドープ AlGaAs 膜の低温 (15 K) PL スペクトル

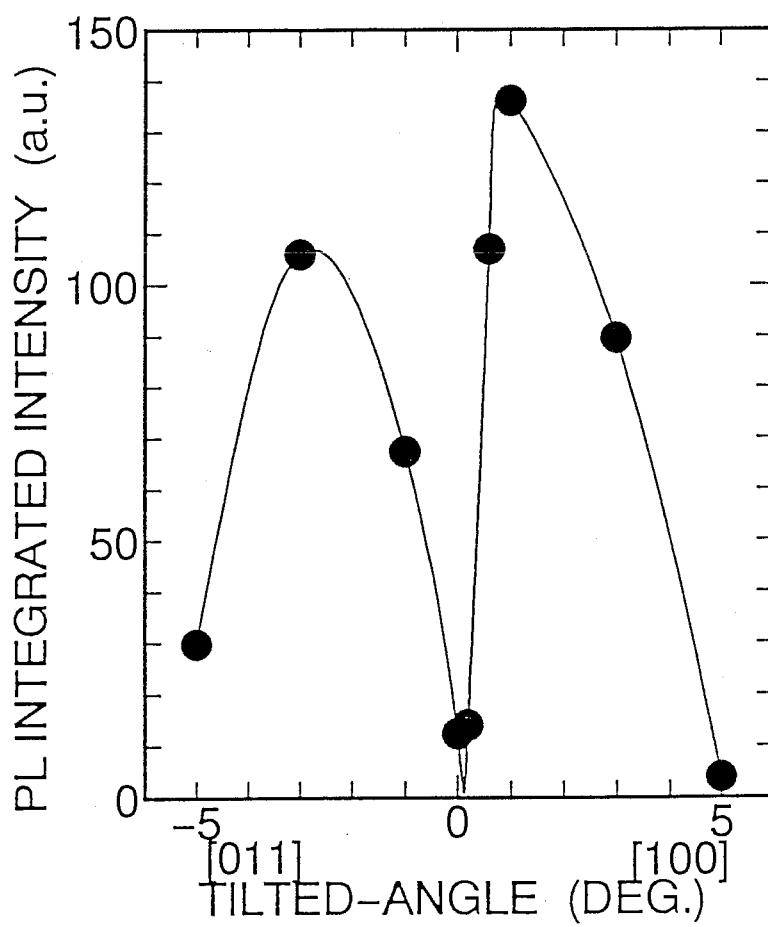


図 5 - 2 2 P L ピーク積算強度のオフ角度依存性

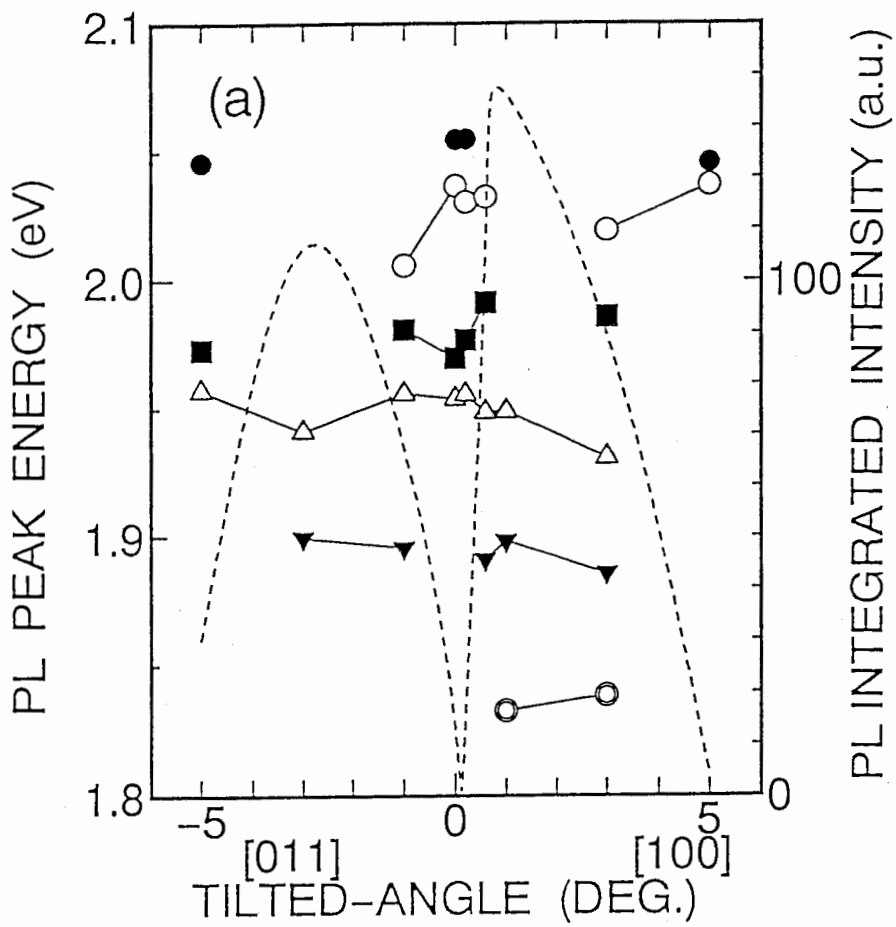


図 5 - 2 3 複合 PL スペクトルの波形分離処理後の発光特性

(a) 全ピークの発光エネルギー (左軸)、破線は、ピーク強度を表す。(右軸)

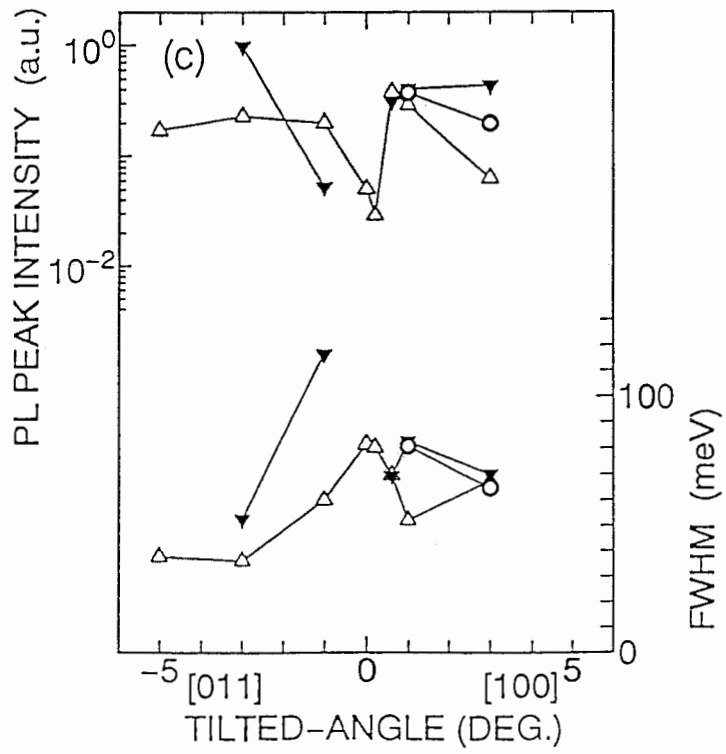
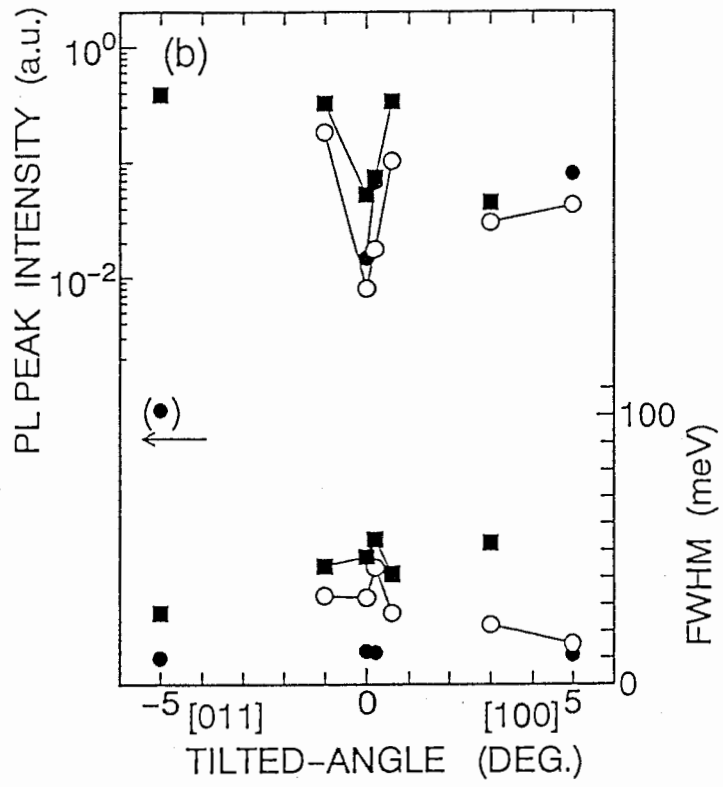


図 5 - 2 3

(b) 高エネルギー側のピークの発光強度と半値幅

(c) 低エネルギー側のピークの発光強度と半値幅

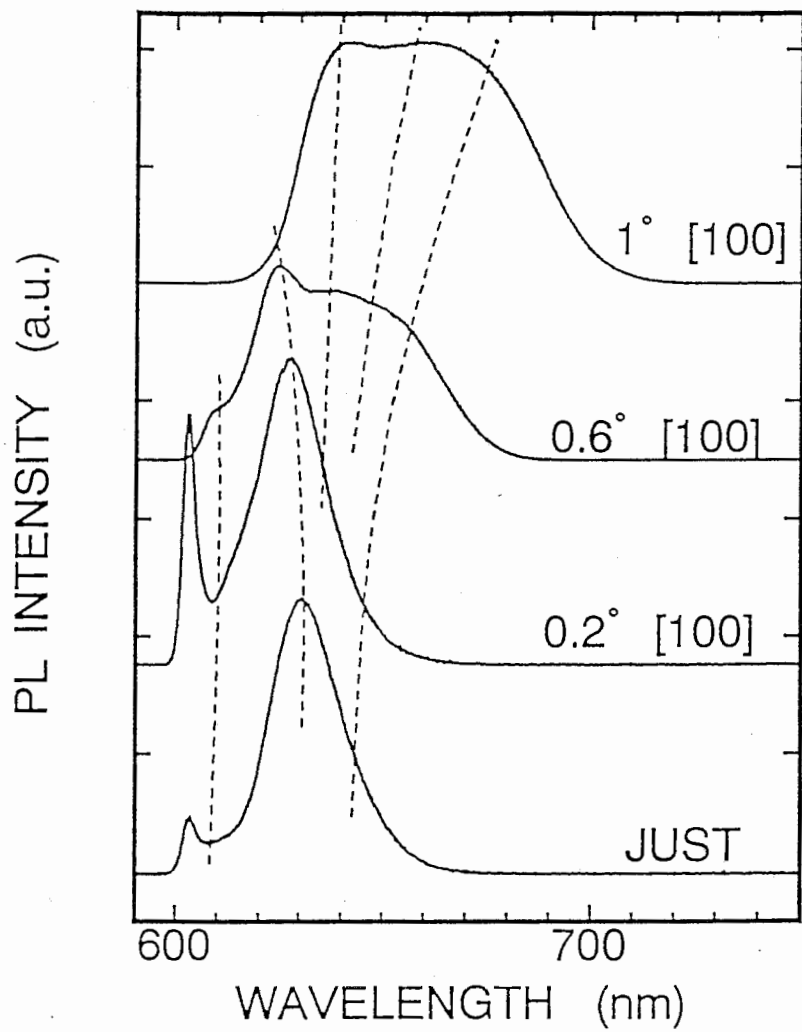
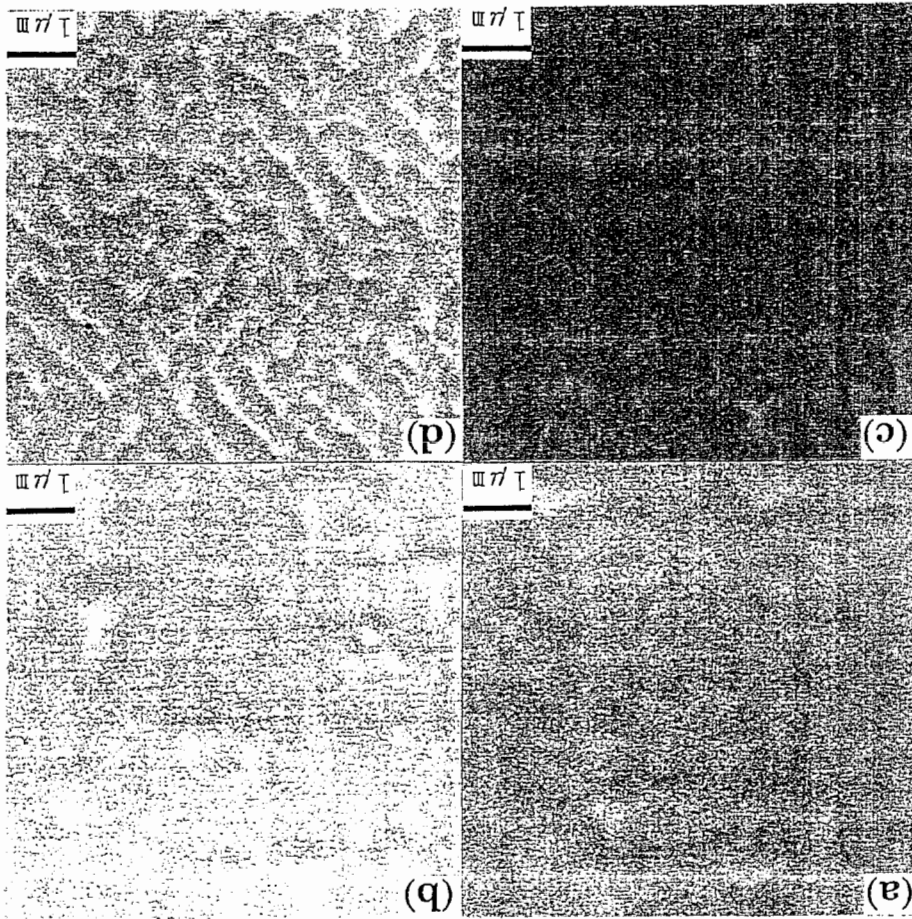


図 5 - 2 4 微傾斜基板 (just ~ 1° オフ [001])  
 へ成長した AlGaAs 膜の低温 (15 K) PL スペクトル

図 5-25 AlGaAs 成長膜表面モロロジー (SEM 像)



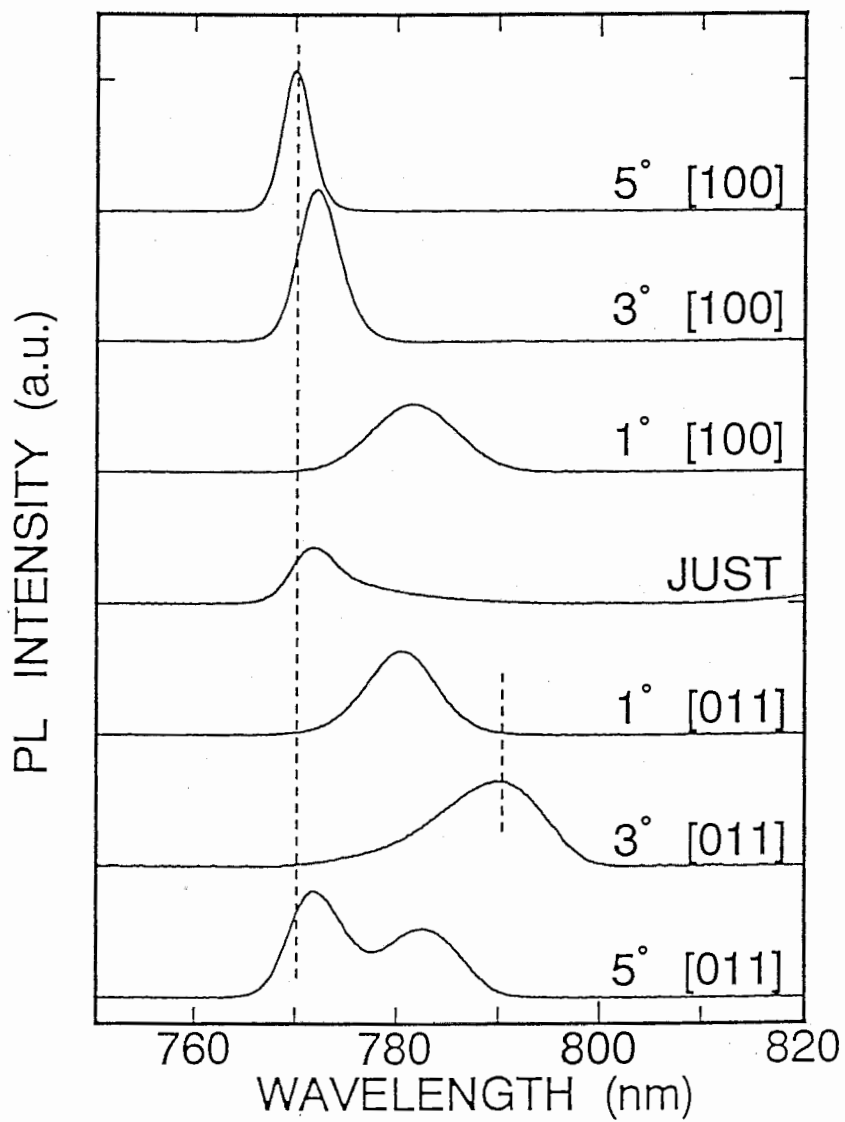


図 5 - 2 6 S Q W からの P L スペクトル



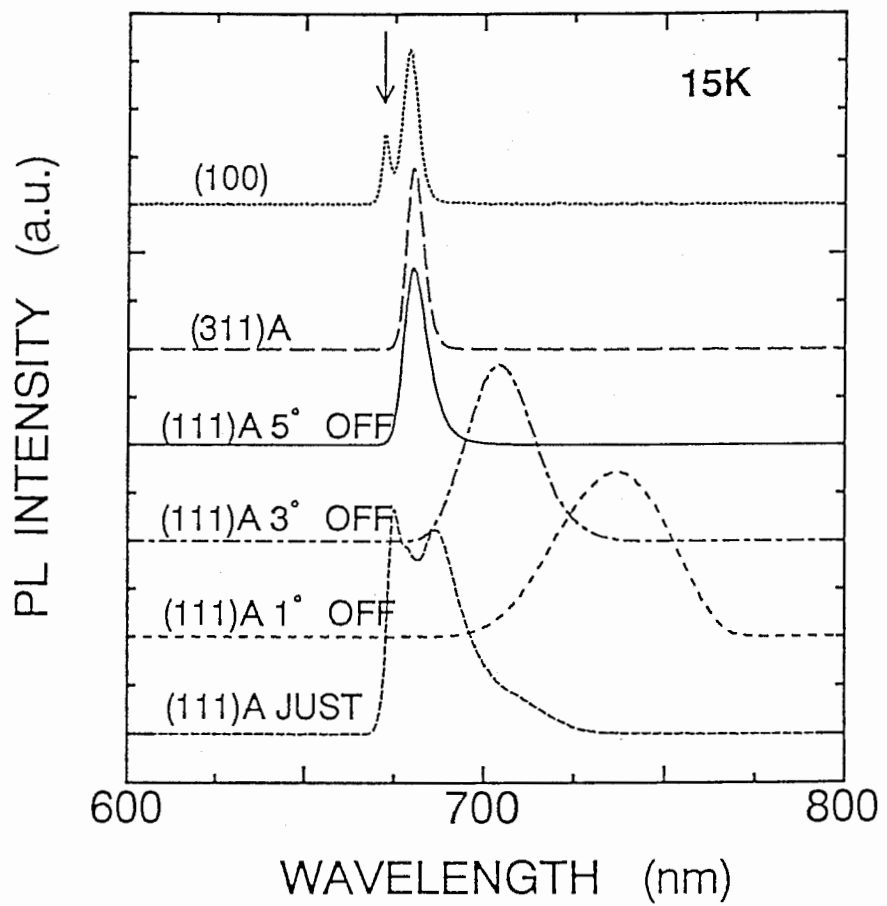


図 5 - 2 7 直接遷移型  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x=0.25$ ) の PL スペクトルのオフ角度依存性

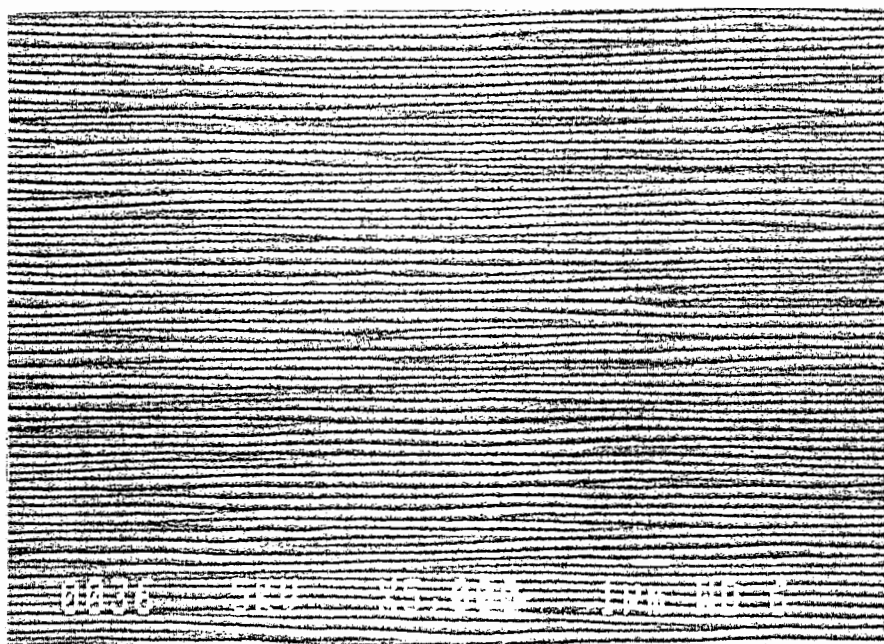


図 5 - 2 8  $5^\circ$  オフ  $[011]$  基板の上に形成した SQW 膜の表面

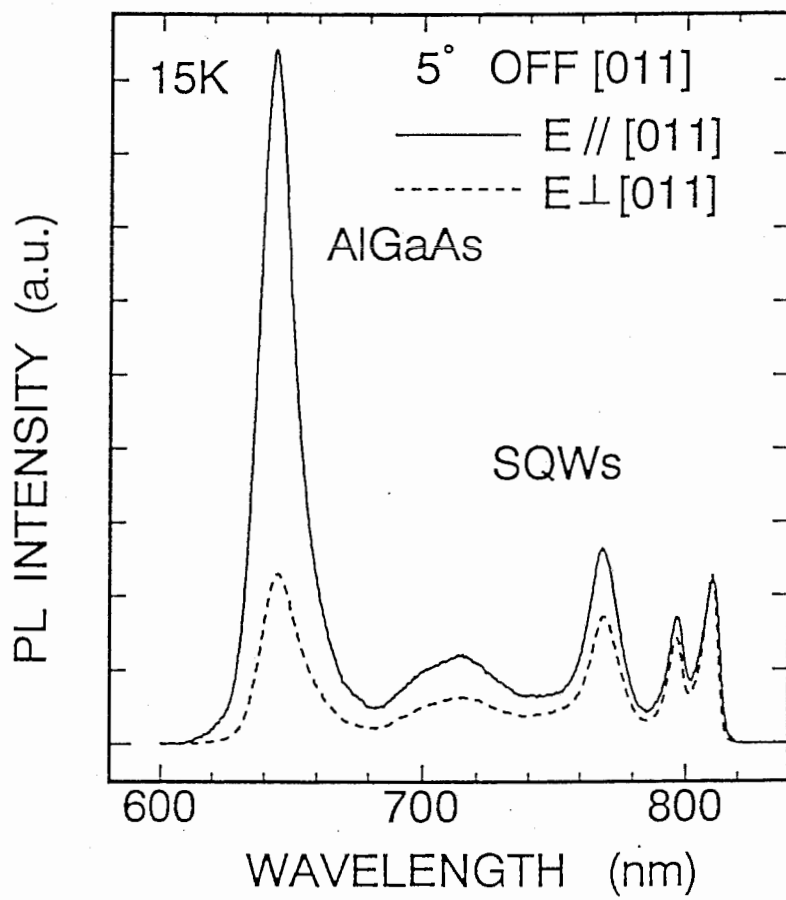


図 5 - 2 9 5° オフ [ 0 1 1 ] 基板の上に形成した S Q W 膜からの P L 偏向特性

本研究では、高品質膜が得にくいとされた(111) GaAs 基板上に、MBE法を用いて、GaAs、AlGaAsエピタキシャル膜の鏡面成長に成功し、その(111) A面という面方位の特徴を利用した新奇なデバイス構造を提案し実証した。

まず、第2章では、(111) A面 GaAs 基板での鏡面成長を妨げる欠陥を三重四面体欠陥(積層欠陥の1種)と四面体ファセットの2種に分類し、その発生原因を解明した。前者の生成原因は、成長前、成長中での基板表面のAs過剰状態によってできた、Ga原子格子点を占有するアンチサイトAs(欠陥)であることがわかった。成長前に行う基板処理を酸エッチャントで行うと(111) A表面には単体As過剰状態となるが、酸処理後にアンモニア系エッチャントでエッチングを施すことで、表面ストイキオメトリを維持でき、欠陥生成を抑制できることがわかった。また、As過剰なMBE成長槽へAs<sub>4</sub>蒸発温度未満で導入した場合でも欠陥が発生するため、残留As圧を $10^{-8}$  torrの低いレベルに抑える装置上の工夫が必要不可欠であることが明らかになった。

δドーピング法など成長中断中に長時間As雰囲気さらされるようなプロセスでは、表面ストイキオメトリを制御する目的のためにGaフラックスのみを照射することで表面欠陥生成を抑制することができることを見いだした。

一方、後者の四面体ファセットは、(111) A面基板表面のマイクロラフネス(原子ステップ密度)と密接な関係をもつことが明らかになった。基板表面のマイクロラフネスを形成することなく、逆に原子レベルで平坦な面を得るためのエッチャントとしてNH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O(=2:1:96)が有効であることがわかった。その他、マイクロラフネスを増大させる要因として成長直前の熱クリーニング温度とクリーニング時間が挙げられるが、この2条件も含めて、基板処理・表面状態を最適化し、高As圧( $4 \times 10^{-5}$  torr)かつ、最適成長温度(580℃~620℃)で、鏡面成長を実現することに成功した。

第3章では、(111) A面 GaAs 上へのSiドーピングGaAs、AlGaAsの成長とSeedドーピングGaAsの成長を行い、様々なオフ角度、面方位でのドーピング特性の成長条件依存性に関する詳細なデータを得た。

基板温度  $T_s = 620^\circ\text{C}$ 、 $V/\text{III}$ 比  $\gamma = 7$  という成長条件を選択することで、 $(111)$  A面 *just* で無補償の  $p$ 型  $\text{GaAs}$  を、 $(100)$  面方向に  $10^\circ$  以上のオフ基板で、無補償の  $n$ 型  $\text{GaAs}$  を1回の成長で実現できることを見いだした。また、*Si*ドープ  $\text{GaAs}$  の伝導特性のオフ角度依存性に関し、オフ基板でのテラス面とステップ面の面積比と、 $V/\text{III}$ 比や成長温度以外に、ステップバンチングや、テラスに存在する  $2 \times 2$  表面再配列構造の存在を考慮することで、微傾斜面での伝導型の急変を解明できた。表面に  $(011)$  面に関連したマイクロファセットの存在は、 $p$ 型伝導を得やすくすることも明らかになった。

$(111)$  A面への *Se*ドープ法は、連続成長では、基板温度  $600^\circ\text{C}$  前後でも高濃度でドーピングを行うには問題はなく、再現性、また膜の性質も良好で、 $1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  まで、電子濃度を得ることができた。また、 $7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  と高濃度でも  $(100)$  面にみられた表面欠陥は生成せず鏡面が得られた。しかし、 $10^{18} \text{cm}^{-3}$  未満のドーピングに関しては、*Se*の取り込みは、基板温度に大きく依存し、 $560^\circ\text{C}$  以上では、*As* 圧、*Se*のドーピング量など表面状態に大きく依存することがわかった。これは、*Se*の高い蒸発気圧特性のためであり、表面での  $\text{Ga}$  原子との反応生成に依存している。高い *As* 圧と低い基板温度で成長を行うことで、制御性、再現性とも問題はなく、 $(111)$  A面 *just* でも補償のない良好な  $n$ 型  $\text{GaAs}$  が成長できた。

第4章では、 $(111)$  A面  $\text{GaAs}$  上での  $\text{AlAs}$  の *MBE* 成長を行い、成長条件やオフ角度を限定することで、 $\text{III-V}$  族半導体の *As* 化合物では、世界で初めてウルツ鉱型となることを発見した。得られたウルツ鉱型  $\text{AlAs}$  の格子定数は  $c = 6.568 \text{ \AA}$ 、 $a = 4.034 \text{ \AA}$ 、軸比  $(c/a) = 1.628$  であった。また、光学バンド幅は閃亜鉛鉱型  $\text{AlAs}$  の  $2.96 \text{ eV}$  より  $0.1 \text{ eV}$  大きい、 $3.06 \text{ eV}$  と見積もられた。格子振動も *TO*フォノン波数： $348 \text{ cm}^{-1}$ 、*LO*フォノン波数： $401 \text{ cm}^{-1}$  と閃亜鉛鉱型の *TO*フォノン波数の  $361 \text{ cm}^{-1}$  より低波数に  $13 \text{ cm}^{-1}$  シフトした。

高濃度 *Si*ドープした  $\text{AlAs}$  は結晶構造により伝導度は大きく変化し、閃亜鉛鉱型  $\text{AlAs}$  は、*Si* 本来のドーピング特性を示し、 $(111)$  A面でオフ角度や成長条件で  $p/n$  反転することを確認した。一方、ウルツ鉱型  $\text{AlAs}$  では、*Si* を高濃度ドーピングされても高抵抗状態を維持した。これは、 $\text{GaAs}$  等で観測

される両性不純物 Si の補償ではなく、結晶構造に起因した自己補償効果等が働いているものと推察される。

ウルツ鉱型 AlAs は基本的に (111) A 面表面に成長し、オフ基板での表面テラス幅が Al 原子の表面拡散長より広いとき、2次元核成長が起こりウルツ鉱 AlAs が成長するが、テラス幅が狭くなるとか、拡散長が大きくなるなどステップフローモード成長が支配的になると閃亜鉛型 AlAs の成長になることを定性的にはあるが証明し、(111) A 面での Al 原子の拡散長の活性化エネルギーは 2.3 eV と見積もられた。

第5章では、表面ステップバンチングのない、Ga 組成変調も起きていない量子構造や AlGaAs 膜を成長するには、基板温度 540 °C で成長することが条件であることがわかった。そして、AlGaAs / GaAs 量子井戸構造を作製し、界面急峻性を評価した結果、界面の揺らぎが 1 原子層未満となり世界で初めて (111) A 面で急峻なヘテロ界面を得ることに成功した。また、(111) 面の量子井戸で、重い正孔の有効質量が (100) 面の 2.65 倍になるとか発光強度が強いなどの特徴も再現できた。そして、(111) A 面 just や微傾斜基板でおこる Ga 偏析現象を解析し、低次元の量子構造への可能性を検討し、構造の低損傷と量子細線構造の特徴である PL 強度の偏向特性を確認した。成長条件に関連した Ga 偏析量の制御、サイズの制御に関する知見を得て、形成場所の選択性（形成場所の指定）を持たせるための手法の提案を行った。

以上のように本研究を通して、(111) A 面 GaAs への鏡面成長に成功したことで、(100) 面では見られなかった (111) A 面特有の現象が多く発見でき、(111) A 面の特異性と将来性を明確にできた。段差基板と両性不純物、それに量子構造を組み合わせて作製された LSJ（マイクロ p-n 接合）などは、これらの特徴を積極的に取り入れた (111) A 面特有のデバイス構造といえるであろう。他に、(111) A 面特有の成長機構を取り入れた量子構造やウルツ鉱型 AlAs など (100) 面では実現できない新しい現象であり、新たなデバイス構造を生み出す可能性を秘めていることは確かである。この研究成果が、新たな研究開発の進展に役立てば幸いである。

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたりご指導を賜りました、ATR光電波研究所 猪股英行社長 古濱洋治前社長（現 郵政省通信総合研究所）、渡辺敏英室長、小林規矩男前室長（現 NHK技研）に深く感謝します。日頃、ご指導頂いた通信デバイス研究室の皆様に深く感謝いたします。特に、着任当初、指導していただいた繁田光浩主任研究員（現 シャープ）、当時グループリーダーで有意義な討論をしていただいた西根士郎主幹研究員（現 住友電工）、武部敏彦主任研究員（現 住友電工）、藤原賢三主幹研究員（現 九州工大 教授）、藤田和久主任研究員に深く感謝いたします。光学測定装置を使わせて頂き、有意義なアドバイスを頂いた細田主任研究員、川島健児研究員（現 三洋電機）、本研究で行ったラマン散乱測定を快く使わせていただいた大阪大学の中島信一教授、溝口 幸司助手に感謝いたします。SIMSの測定を快く引き受けていただいた篠田明典研究員にも深く感謝します。