



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	MBE成長によるGaAsおよびAlGaAs中の深い準位
Author(s)	赤津, 祐史; 松本, 昌治; 大野, 英男 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 126, 59-67
Issue Date	1985-05-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41929
Type	departmental bulletin paper
File Information	126_59-68.pdf



MBE 成長による GaAs および AlGaAs 中の深い準位

赤 津 祐 史 松 本 昌 治
大 野 英 男 長谷川 英 機
(昭和 59 年 12 月 27 日受理)

Deep Levels in GaAs and AlGaAs Grown by MBE

Yuji AKATSU, Masaharu MATSUMOTO,
Hideo OHNO, Hideki HASEGAWA
(Received December 27, 1984)

Abstract

Deep levels in undoped GaAs and Si doped AlGaAs grown by molecular beam epitaxy were investigated using deep level transient spectroscopy. Four electron traps were detected in undoped GaAs. Two of them showed an increase in concentration when As vapor pressure increased during growth. DX center was found in Si doped $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$.

The concentration of deep levels both in GaAs and AlGaAs was reduced by Pb flux incident upon the crystal surface during growth.

1. 緒 言

GaAs に代表される III-V 族化合物半導体は、電子移動度が大きく、直接遷移型のバンド構造を有するものもあるという Si にはない特徴を持つことから、超高速デバイス・光デバイス材料として注目されている。これら III-V 族化合物半導体を用いたデバイスの実現の基礎となるのは、結晶成長法の確立である。つまり、結晶成長の際に可能な限り結晶欠陥の導入を抑え、結晶の純度や完全性を高めることが必要である。このためには、結晶の評価により欠陥の成因や構造を明らかにし、それを取り除く方法を確立しなければならない。

結晶欠陥は結晶の性質に種々の影響を与える。例えば、不純物原子が III 族元素あるいは V 族元素と置き換った欠陥は、ドナおよびアクセプタとしてキャリア濃度の制御に利用される。これらのうち、室温で十分イオン化しているものは浅い準位と呼ばれている。これに対して、電子あるいは正孔のイオン化エネルギーが大きく、キャリアの捕獲や生成再結合を行う欠陥は深い準位 (deep level, trap) と呼ばれている。最近では、深い準位の濃度を結晶の良し悪しを表わす基準の一つとすることが定着している。

本報告では、III-V 族化合物半導体の成長法として膜厚制御性が極めて優れている分子線エビタキシャル (MBE) 法を用い、GaAs および AlGaAs を成長し深い準位の評価を行った。また、Pb 分子線を照射しながら MBE 成長を行い、通常の成長と比較することにより成長過程、成長層

の深い準位に与える Pb 分子線の影響, 効果について検討を行った。

2. 成長装置および GaAs, AlGaAs の成長

2.1 MBE 成長装置

MBE 法は気相成長法の中の真空蒸着法の一つで, 平均自由行程が十分大きい高真空中において, 結晶構成元素をそれぞれ別々の分子線噴出セルに入れ, セルを加熱して分子線の形で基板に入射させ, 基板表面で熱分解させて成長する方法である。

本研究で使用了 MBE 装置¹⁾のチェンバはスチール製で, 成長室と試料交換室とに分けられる。排気系は Ti サプリメーションポンプ, イオンポンプ, ソープションポンプで構成され, 到達真空度は 3×10^{-9} Torr である。チェンバ内の残留ガス状態は四重極質量分析計(QMS)で分析している。また, QMS は分子線のモニタにも使用する。

基板はモリブデン製のホルダに低融点金属の In で装着される。基板の加熱および分子線噴出セルの加熱は抵抗加熱により行い, 熱電対で温度測定し PID コントローラで所望の温度に制御する。セルの周囲には液体窒素により冷却されるシュラウドが設けてある。本研究で使用了原料は, 7 N の Ga, 6N の As, Si, Pb, 5N の Al を用いた。試料交換は, 成長室が大気にさらされるのを避けるため, エアロックにより成長室と試料交換室をシャ断し交換室のみを大気にさらして行く。

成長はセルの上部にあるシャッタの開閉により行い, 成長中の表面状態の観察は反射高エネルギー電子線回折 (RHEED) を用いた。

2.2 GaAs および AlGaAs の成長

本研究では, アンドープ GaAs と n 形の Si ドープ AlGaAs を成長した。成長に用いた基板は, 面方位 (100) の半絶縁性 GaAs 基板 ($\rho \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$) と Si ドープ GaAs 基板 ($n \sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$) である。基板は, アセトン, メタノールで脱脂し, $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 7 : 1 : 1$ で 1 分間エッチングを行い, その後, 蒸留水で十分洗浄し基板ホルダに固定した。基板温度を成長温度に上げる際, 基板から As が離脱するのを防ぐため, 380°C になると As 分子線の照射を開始した。基板表面に酸化膜が形成されていると良好なエピタキシャル成長ができないため, 基板温度を高温にして酸化膜を除去した。本研究では, 基板温度が 650°C 程度で酸化膜が除去されるのを RHEED により確認した。GaAs の成長は, 成長温度 $510 \sim 540^\circ\text{C}$, 成長速度 $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m/h}$ で行い, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($0.1 < x < 0.5$) の成長は, 成長温度 $630 \sim 700^\circ\text{C}$, 成長速度 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m/h}$ で行った。これらの成長はすべて As 安定化状態で行った。今までに得られたアンドープ GaAs の最高移動度は, 77 K で $11000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ($n = 4.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) である。

3. GaAs および AlGaAs の深い準位の測定

3.1 試料および測定方法

深い準位を検出する方法として Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) 法²⁾を用いた。試料は成長層の表面に Au または Al を真空蒸着したショットキダイオードを用いた。オーミック電極は, 半絶縁性 GaAs 基板を用いた場合には表面に Au-Sn を合金化して形成し, Si ドープ GaAs 基板を用いた場合には成長の際に基板を固定するのに使用した基板裏面の In 層を用いた。成長層は n 形であり, ショットキ接合を用いたので電子トラップのみが検出される。

DLTS 測定システムは, キャパシタンスメータとデジタルボックスカー積分器を基本に構成しており, キャパシタンスメータの出力波形の増幅 (2~120 倍) と補償用コンデンサによるキャ

パシタンスメータのレンジアップにより検出感度 $1 \times 10^{-4} N_D$ (N_D : 浅い不純物濃度)を得ている。温度掃引は He ガスを使用した冷凍機とヒータを用いており、掃引範囲は 10~450 K である。

3.2 GaAs の深い準位

アンドープ GaAs の DLTS 信号を図 1 に示す。図 1 の試料は、成長温度 540°C、成長速度 $0.7 \mu\text{m/h}$ 、成長中の As 圧 3.6×10^{-8} Torr で成長したものである。As の蒸気圧は Ga, Al の蒸気圧に比べて高く、成長中のチェンバ内の圧力はほぼ As によるものと考えられるため、As 圧として成長中の圧をとっている。図 1 より 4 種類の電子トラップが検出された。それぞれトラップ B, E, G, H と呼ぶ。一番低温側の DLTS 信号のピーク温度は、橋詰ら³⁾が本報告で用いた成長装置と同一のもので成長したアンドープ GaAs 中に検出したトラップ B のピーク温度より 6°C 高い。同一の試料に対して温度掃引方向を変えて DLTS 法測定を行い、ピーク温度のずれから測定の温度誤差は $\pm 2^\circ\text{C}$ と見積られた。したがって、この 6°C のずれは温度誤差では説明できず、この低温の DLTS 信号はトラップ B ともう一つのトラップの信号の重なったものと考えられる。このため、フィッティングによりトラップ B と G に分離した。

次に、他の成長条件は図 1 と同じに保ち As 圧のみを変化させた場合のトラップ B, E, G, H の濃度変化を図 2 に示す。トラップ E, G は As 圧の増加に比例して濃度が増加する。トラップ B, H の濃度変化は一定の傾向がない。

図 3 に 4 種類の電子トラップのアレニウスプロットを示す。トラップ B と G については、フィッティングにより活性化エネルギーと捕獲断面積を求めたので測定点はない。点線で示した M1, M3, M4 は Lang ら⁴⁾、EL 7 は Martin ら⁵⁾の結果である。トラップ B と G は M1 のアレニウスプロットに近い。また、トラップ E は M4 に、トラップ H は EL 7 にそれぞれ近い。M1, M3, M4 の成囚については、Stall ら⁶⁾が、成長温度を下げることにによりこのトラップ濃度が増加することから、M1, M3, M4 は Ga 空孔を含んだ複合体であるとしている。成長温度を下げると As 過剰状態となり、Ga が不足し Ga 空孔が増えると思われためである。トラップ E のアレニウスプロットは M4 のそれに近いため、トラップ E は M4 と同一であると思われる。図 2 より As 圧を増加するとトラップ E の濃度が増加しているが、Blood ら⁷⁾は M4 のトラップ濃度は As 圧を増加すると減少することを報告している。Stall らが推定したように M4 が Ga 空孔に関連したトラップである

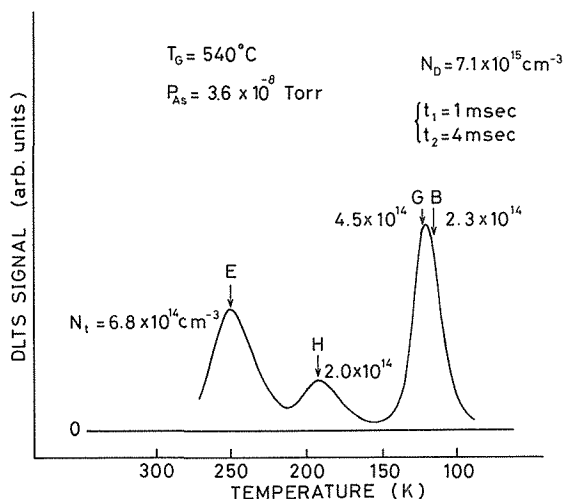


図 1 アンドープ GaAs 層の電子トラップの DLTS 信号

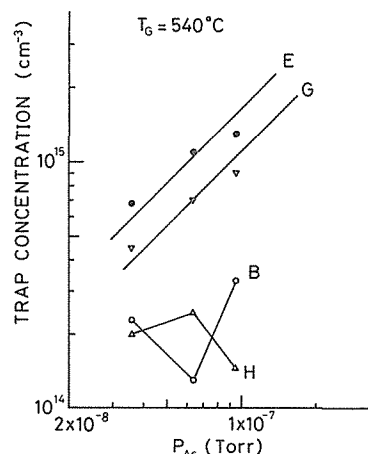


図 2 電子トラップ B, E, G, H の濃度の As 圧依存性

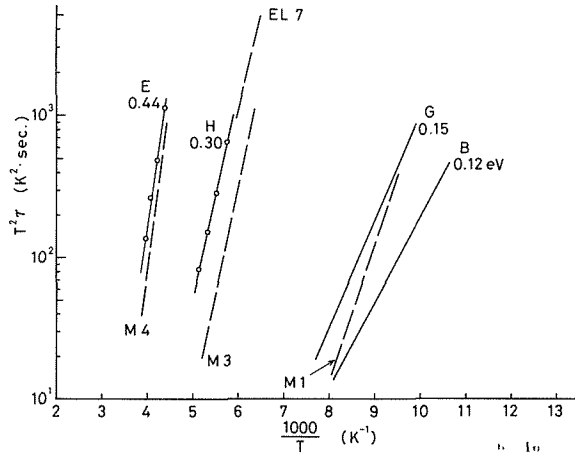


図3 アンドープ GaAs 層で検出された電子トラップのアレニウスプロット

表1 アンドープ GaAs 層で検出された電子トラップの諸パラメータ

level	activation energy(eV)	capture cross section(cm ²)	possible comparison
B	0.12	2.6×10^{-17}	M1
G	0.15	1.6×10^{-16}	M1
H	0.30	3.4×10^{-15}	EL7
E	0.44	2.0×10^{-14}	M4

とすると, As 圧の増加によって Ga が不足し Ga 空孔が増え, トラップ濃度が増える。したがって, ここで得られた As 圧依存性は Stall らの推論を支持している。

図1に示したように, 一番低温側の DLTS 信号は, その信号を詳細に分析することにより2つのトラップ B と G に分離できた。また図3より, トラップ B と G のアレニウスプロットは M1 のアレニウスプロットをはさんで両側にある。このことから M1 は2つの準位からなっていると考えられる。

以上, 検出された電子トラップのパラメータを表1にまとめた。

3.3 AlGaAs の深い準位

一般に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ は GaAs に比べ深い準位が多く存在するが, その中でも AlAs の組成比 x が 0.3 程度以上で支配的な準位である DX センタと呼ばれている電子トラップについて注目し, DLTS 法測定を行った。図4に Si ドープ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ の DLTS 信号を示す。この試料は, 成長温度 650℃, 成長速度 0.5 $\mu\text{m/h}$ で成長したものである。通常, DX センタは複数個の準位が重なった波形を示すが, 図4も同様でありフィッティングにより2つの準位に分離した。それぞれ, DX-A, DX-B と呼ぶ。0.3 $\leq x \leq 0.7$ において DX センタ濃度は浅い不純物濃度より多いことが報告されており⁸⁾, 本研究での x は 0.3 であるため深い準位の濃度が浅い不純物濃度より多いと予想される。この場合, DLTS 信号強度から深い準位の濃度を求めることは困難である。そこで, 次の方法により DX センタ濃度および浅い不純物濃度を求めた。77 K においては DX センタから電子が熱的に励起されないため, 77 K での容量-電圧(C-V)測定から求まるキャリア濃度が浅い不純物濃度になる。高温では DX センタも測定周波数 1 MHz に応答できるため, 高温での C-V 測定から浅い不純物

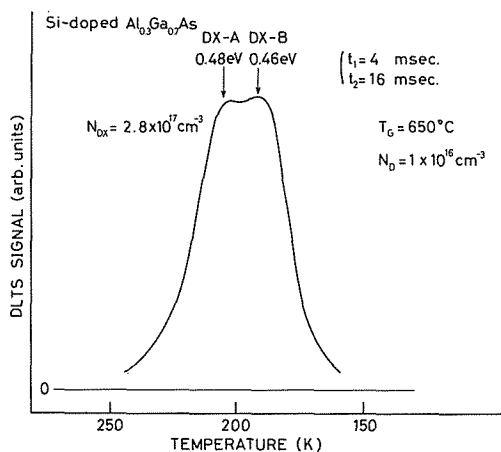


図 4 Si ドープ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層の DX センタの DLTS 信号

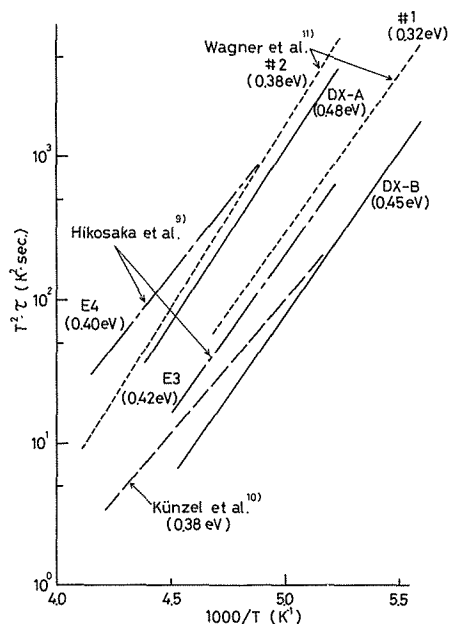


図 5 DX-A, DX-B のアレニウスプロット

濃度と DX センタ濃度の和が求まる。この濃度から 77 K の C-V 測定より求めた浅い不純物濃度を引くことにより, DX センタ濃度が求まる。高温として 140 °C を用いた。図 4 の浅い不純物濃度 N_D は $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, DX センタ濃度 N_{DX} は $2.8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であり, N_{DX} は N_D に比べ 1 桁程度多い。DX-A, DX-B のアレニウスプロットを図 5 に示す。これからわかるように他の報告例^{9)~11)}と一致しており, DX センタであるのが明らかである。

4. Pb 分子線照射した GaAs, AlGaAs の成長および深い準位

4.1 Pb 分子線照射した GaAs および AlGaAs の成長

Pb 分子線照射によるアンドープ GaAs の成長と試料作製の概略図を図 6 に示す。図 6 は Si ドー

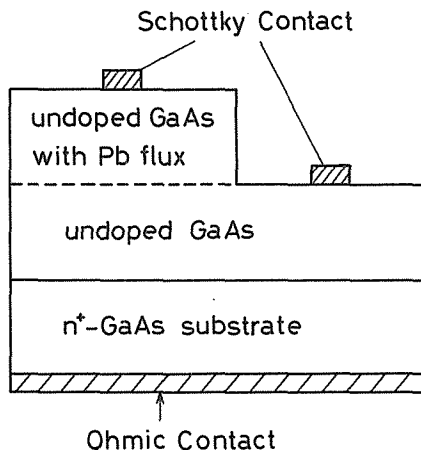


図 6 Pb 分子線照射によるアンドープ GaAs の成長および試料作製の概略図

ブ GaAs 基板上に成長した場合を示している。まず, GaAs 基板上に通常の方法によりアンドープ GaAs を成長し, その後 Pb 分子線の照射を開始し, GaAs の成長を続行した。両層での Pb 分子線以外の成長条件は同一である。Pb 分子線を照射した層の一部を $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 8 : 1.4 : 196$ のエッチング液で除去し, 両層にショットキダイオードを形成した。Pb 分子線照射による Si ドープ AlGaAs の成長と試料作製も図 6 と同様である。

4. 2 成長表面状態と電気的評価

Pb 分子線照射による GaAs 成長の RHEED 表面観察では, 図 7 (a) のように通常の成長時の RHEED パターンは (2×4) の As 安定化状態を示すが, Pb 分子線を照射するとパターンは図 7 (b) のように (1×2) に変化する。この図 7 (b) の RHEED パターンは, まだ GaAs の本来の原子配列を示しているため, Pb 分子線を照射することにより成長中の GaAs 表面に何らかの状態変化が生じていると考えられる。C-V 測定により求めた両層のキャリア濃度はほぼ同一の値を示し, また深さ方向のキャリア濃度分布は一定である。このことから, Pb が GaAs 中に取り込まれ活性な不純物として振るまっているとは考えにくい。これは, 650 K 以上の GaAs 基板上に Pb を蒸着した場合, GaAs と Pb の化学的相互作用がないとする報告¹²⁾と一致している。

Pb 分子線照射による AlGaAs の成長においては, 通常の AlGaAs 成長時の RHEED パターンは不鮮明であるため, Pb 分子線による明白なパターン変化は見られなかった。

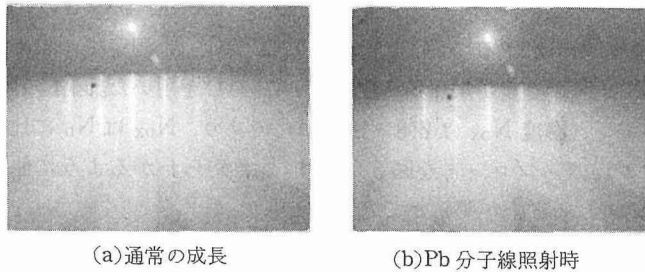


図 7 GaAs 成長時の RHEED パターン

4. 3 Pb 分子線照射した GaAs の深い準位

成長温度 540°C, Pb 分子線強度 $6.4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の成長条件で図 6 の構造を成長し, DLTS 法測定を行った。通常の成長層ではトラップ E, H が検出され, 濃度がそれぞれ $3.6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, $1.3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ であった。Pb 分子線を照射した層では, トラップ E の濃度が $2.0 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$, H の濃度が検出限界以下 ($< 1.4 \times 10^{-4} N_D : N_D = 8.8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$) と減少した。この結果は, Blood ら⁷⁾が報告している M4 (トラップ E) の濃度が Pb 分子線により減少することを裏付けている。また, Blood らは M1 も Pb 分子線により減少するとしているが, ここでは M1 (トラップ B, G) は最初から検出限界以下であった。

Pb 分子線照射によるトラップ濃度の減少の機構については不明であるが, 前節で述べたように Pb が GaAs に取り込まれてトラップに直接作用したとは考えにくく, RHEED に見られるように Pb 分子線により表面状態が変化し, Ga および As の成長層への取り込まれ方が変わりトラップの形成が抑制されたと考えられる。Pb 分子線照射により成長層表面で As のダングリリングボンドが減少したという報告¹²⁾もあり, このことから Ga 空孔が減少して Ga 空孔に関係があるトラップが減少した可能性がある。

4. 4 Pb 分子線照射した AlGaAs の深い準位

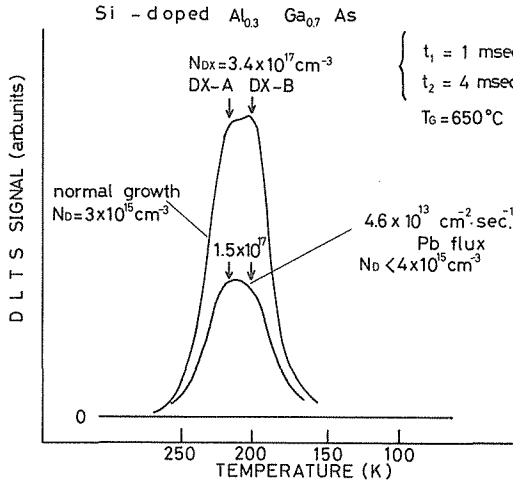


図 8 Si ドープ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層と Pb 照射した層の DX センタの DLTS 信号

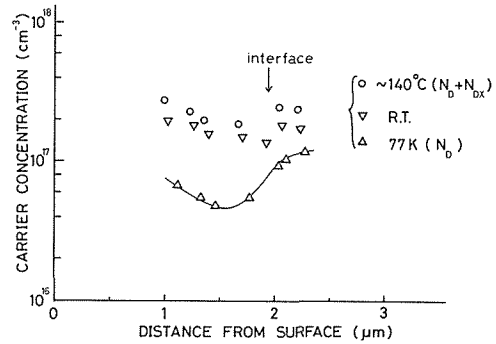


図 9 Pb 分子線照射 Si ドープ AlGaAs / Si ドープ AlGaAs の深さ方向の $N_D + N_{DX}$, N_D 分布

前節において Pb 分子線は Ga 空孔を減少させると考えたが, Ga および As の成長層への取り込まれ方が変わり, As 空孔も含めた, いわゆる結晶欠陥が減少した可能性もある。Lang らにより DX センタはドナと As 空孔の複合体であるという説が提案されている¹³⁾ が, そうであるとする欠陥を減少させることにより DX センタ濃度を制御できる可能性がある。

図 8 に示すように, 分子線強度が $4.6 \times 10^{13} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の Pb 分子線を照射した場合には, DX センタ濃度が通常の成長に比べて $1.9 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 減少した。ドーピングした Si はすべて浅い不純物準位と DX センタになり, Si のドーピング量は $N_D + N_{DX}$ に一致することが報告⁸⁾ されているので, DX センタ濃度が減少すれば浅い不純物濃度が増加すると予想されるが, 図 8 に示すように浅い不純物濃度は増加していない。この結果を検討するため, Pb 分子線照射した AlGaAs の表面からエッチングをくり返して行い, 140°C および 77 K の C-V 測定を行うことにより深さ方向の N_D , $N_D + N_{DX}$ 分布を求めた。それを図 9 に示す。Pb の分子線強度は $5.0 \times 10^{13} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ で, 両層の界面は約 $2 \mu\text{m}$ のところである。 N_D , $N_D + N_{DX}$ とも Pb を照射し始めると一旦減少し, その後徐々に増加する。尚, 比較のために常温の C-V 測定から求めたキャリア濃度を示した。C-V 測定から求まるキャリア濃度の温度依存性は, 常温から徐々に温度を上げていくと, キャリア濃度は増加し, 140°C でほぼ飽和する結果となった。常温の C-V 測定から求まるキャリア濃度が 140°C におけるものより少ないのは, 常温では DX センタは 1 MHz に完全には応答できないためであると考えられる。

この図 9 の濃度変化は偏析という現象から説明できる。偏析現象とは, 不純物原子が表面に入射したとき, すぐには取り込まれず一旦表面に蓄積し, その蓄積した不純物原子の表面濃度のうちある割合の濃度の原子が取り込まれる現象である。その取り込まれる割合を偏析係数といい, 偏析現象は次の式で表わされる。

$$\frac{dC}{dt} = J - KC \quad (1)$$

ここで C は不純物の表面濃度 (cm^{-3}), J は単位時間に表面に入射する不純物の濃度 ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$), K は偏析係数 (s^{-1}) である。単位時間に表面に入射する濃度 J から単位時間に取り込まれる濃度

KC を引いた値が表面濃度の時間変化分となる。(1)式を表面濃度 C について解き、表面に取り込まれる濃度の形で表わすと、

$$KC = -Ae^{-kt} + J \quad (2)$$

となる。ここで A は積分定数である。(2)式からわかるように、成長層中に取り込まれる不純物濃度は指数関数的に増加し、 $t = \infty$ の定常状態では $KC = J$ となり表面に入射した不純物の濃度と取り込まれる濃度は等しくなる。

例えば、不純物原子が成長層表面に J_0 の濃度で入射し偏析係数 K_0 で成長層に取り込まれているとする。定常状態に達し J_0 の濃度の不純物原子が取り込まれているとき、ある時刻 t_1 において偏析係数が K_1 へ変ったとすると、 t_1 以降の取り込まれる濃度の変化は一旦減少し、その後、(1)式で表わされるように指数関数的に増加し、定常状態では取り込まれる濃度は再び J_0 となる。したがって、Pb 分子線により Si の偏析係数が変化したため $N_D + N_{DX}$ は図 9 のような変化をすると考えられる。図 9 から Si の偏析係数を見積ると $4 \times 10^{-4} s^{-1}$ となった。

5. 結 言

MBE 法によりアンドープ GaAs および Si ドープ AlGaAs の成長を行い、DLTS 測定により深い準位を検出し、それらの成長条件依存性・成因について考察を行った。アンドープ GaAs 中には 4 種類の電子トラップが検出され、それらの濃度は、2 種類 (E, G) が As 圧とともに増加したが、残りの 2 種類 (B, H) には明確な As 圧依存性は見られなかった。Si ドープ AlGaAs 中には DX センタが検出され、この DX センタは 2 つの準位に分離された。

また、Pb 分子線を照射しながら MBE 成長を行い、通常の成長と比較することにより成長過程・深い準位に与える Pb 分子線の効果について検討した。GaAs では、Pb 分子線を照射することにより深い準位の濃度が減少した。AlGaAs では、Pb 照射により DX センタ濃度、浅い準位濃度とも一旦減少し、その後増加した。これは Si の偏析係数が Pb 分子線により変化したためであると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 勝見隆一, 大野英男, 高間俊彦, 長谷川英機: 北海道大学工学部研究報告, No, 124 (1985), p. 37
- 2) D. V. Lang: J. Appl. Phys., **45** (1974), p. 3023
- 3) 橋詰保, 勝見隆一, 大野英男, 長谷川英機: 投稿中
- 4) D. V. Lang, A. Y. Cho, A. C. Gossard, M. Ilegems and W. Wiegmann: J. Appl. Phys., **47** (1976), p. 2558
- 5) G. M. Martin, A. Mitonneau and A. Mircea: Electron. Lett., **13** (1977), p. 191
- 6) R. A. Stall, C. E. C. Wood, P. D. Kirchner and L. F. Eastman: Electron. Lett., **16** (1980), p. 171
- 7) P. Blood, J. J. Harris, B. A. Joyce and J. H. Neave: J. De Physique, **43** (1982), C5-351
- 8) M. O. Watanabe, K. Morizuka, M. Mashita, Y. Ashizawa and Y. Zohta: Jpn. J. Appl. Phys., **23** (1984), p. L103
- 9) K. Hikosaka, T. Mimura and S. Hiyamizu: Inst. Phys. Conf. Ser., **63** (1981), p. 233
- 10) H. Künzel, H. Jung, E. Schubert and K. Ploog: J. De Physique, **43** (1982), C5-175
- 11) E. E. Wagner, D. E. Mars, G. Hom and G. B. Stringfellow: J. Appl. Phys., **51** (1980), p. 5434
- 12) J. F. van der Veen, L. Smit, P. K. Larsen, J. H. Neave and B. A. Joyce: J. Vac. Sci.

Technol., **21** (1982), p. 375

13) D. V. Lang and R. A. Logan: Phys. Rev. B, **19** (1979), p. 1015

14) O. Kumagai, H. Kawai, Y. Mori and K. Kaneko: Appl. Phys. Lett., **45** (1984), p. 1322