



Title	原子層エピタキシ法によるInAs/GaAs量子井戸の形成と評価
Author(s)	樋口, 恵一; Higuchi, Keiichi; 後藤, 修 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 159, 11-18
Issue Date	1992-05-27
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42309
Type	departmental bulletin paper
File Information	159_11-18.pdf



原子層エピタキシ法による InAs/GaAs 量子井戸の形成と評価

樋口 恵一¹⁾ 後藤 修²⁾ 福井 孝志¹⁾ 長谷川英機^{1),2)}

(平成 3 年 12 月 25 日受理)

The Fabrication and Properties of InAs/GaAs Quantum Wells by ALE

Keiichi HIGUCHI, Shu GOTO, Takashi FUKUI and Hideki HASEGAWA

(Received December 25, 1991)

Abstract

The atomic layer epitaxy (ALE) of GaAs and InAs, and properties of InAs/GaAs quantum wells (QW) are studied. Trimethylgallium, Trimethylindium and AsH₃ were used as source materials in a vertical atmospheric pressure metalorganic vapor phase epitaxial (MOVPE) system. Successful ALE growth conditions for InAs/GaAs QWs are determined. The properties of QWs were characterized by the Hall effect and photoluminescence (PL) measurements.

1. はじめに

今日のエレクトロニクスおよび高度情報化社会を支えている半導体集積回路には、主として Si が用いられている。このため、Si のプロセス技術およびデバイスに関して研究・開発が盛んに行なわれている。一方、III-V 族化合物半導体は①一般に Si よりも電子移動度が大きいため超高速電子デバイスを製作することが可能である、②直接遷移形のバンド構造を有するため、高効率の光デバイスを製作することが可能である、③数種類の元素を組み合わせた混晶が得られるため、デバイス製作の自由度が広がる、などの利点がある。このような電子デバイスおよび光デバイスを作製するためには、良質で均質な薄膜結晶の形成技術が不可欠である。

化合物半導体薄膜結晶を成長する技術として大面積のウェハに均一なエピタキシャル層を成長できる有機金属気相成長 (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy : MOVPE) 法がある。MOVPE 法は、III 族原料に有機金属ガス、V 族原料に水素化合物ガスを用いて、原料を気体として反応管に送り込み結晶成長を行なう方法であるが、最近、この技術を応用して原子を 1 層ずつ着実に制御しながら成長を行なう原子層エピタキシ (Atomic Layer Epitaxy : ALE) 法が開発され、今日盛んに研究されている¹⁾⁻⁴⁾。

通常の MOVPE 法では、III 族原料ガスと V 族原料ガスを同時に反応管に導入して成長するのに対して、ALE 法では、III 族原料ガスと V 族原料ガスを互いに混じることなく交互に反応管に供給する。ALE 法を用いた結晶成長では、1 サイクルにおいて成長が原子層 1 層で自動的に停

1) 量子界面エレクトロニクス研究センター

2) 電気工学科 電気物性工学講座

止する結晶成長条件（セルフリミティング機構）を用いている。この結果、III族原料、V族原料をそれぞれ1回供給するのを1サイクルとして1原子層が形成される。したがって、成長層の膜厚を原料ガス切り換えの回数というデジタル量で決められ、また、基板表面上どこでも膜厚が一定になるため、大面積に均一な成長を行なうことができる。さらに、成長温度も通常の成長モードに比べて著しく低くなり、ヘテロ接合界面を形成する際の原子の相互拡散による影響が小さくなるのが期待され、ヘテロ接合界面の急峻性が原子層サイズで得られる。

III-V族化合物半導体のヘテロ接合系として、AlAs/GaAs系およびInAs/GaAs系の研究が盛んに行なわれている。このうち、InAs/GaAs系は、InAsの電子の有効質量が他の材料に比べて小さく移動度が大きい、InAs/GaAsヘテロ接合を形成した場合、伝導帯不連続量がひじょうに大きくとれるといった特徴を持っている。

本研究では、ALE法によりGaAs薄膜およびInAs薄膜を成長し、InAsに関しては電気的特性およびInAs/GaAs量子井戸を作製し、その光学的特性について調べた。第2節ではALE法による成長条件について、第3節ではInAs薄膜の電気的特性について、第4節ではALE法により形成したInAs/GaAs量子井戸の形成と評価についてそれぞれ述べる。

2. ALE法によるGaAsおよびInAs薄膜の形成

2.1 成長システム

図1に、本研究で使用した成長システムの概略図を示す。このシステムは常圧縦型流下式MOVPE装置であり、大きく分けて原料ガス制御系、反応系、排気系に区別される。

原料ガスの流量制御にはマスフローコントローラが用いられており、再現性よくガス流量を制御することができる。また、原料ガスの流れるラインには、反応管に通じるライン(Furnace line)

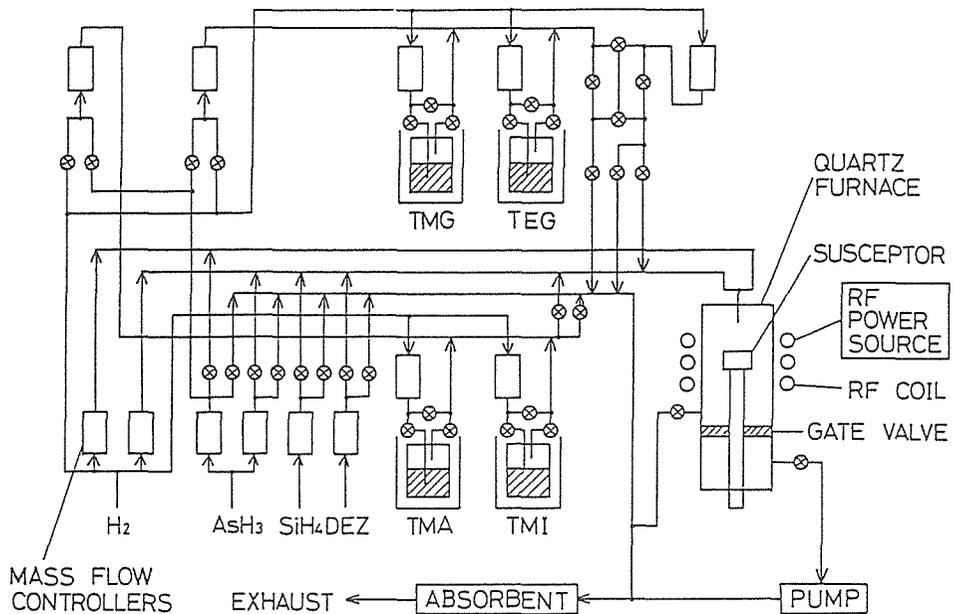


図1 成長システムの概略図

と直接排気系に通じるライン (Vent line) があり、電磁弁作動型空気圧バルブを用いてガスの流れを切り換えている (Vent & Run 方式)。したがって、成長の開始・終了という動作を、バルブの切り換えによって自由に行なうことができる。ALE法による成長では、バルブの切り換えをパソコンにより制御している。

反応管は石英製で管壁が二重になっており、その部分に冷却水を流して管壁での反応を防止している (コールドウォール方式)。試料を設置するサセプタは高純度カーボン製で、ガスの流れに対して約 30 度の傾きを有している。基板の加熱には高周波誘導加熱方式を採用している。これは、反応管外部に巻かれたコイルによって高抵抗のサセプタ内部を通る磁束を変化させて、発生した渦電流のジュール損により発熱させるものである。基板温度のモニタは、サセプタ中央にクロメル・アルメル (CA) 熱電対を挿入することにより行なわれている。

MOVPE法では毒性の強い原料ガスを使用するため、排気ガスの処理には細心の注意を要する。本システムでは、反応管を通過した有毒ガスを除去するために固体吸着剤を用いている。また、成長終了後に配管内のガスを強制的に排気するために、油回転ポンプを備えている。

2.2 成長方法

原料ガスには、III族原料としてトリメチルガリウム (Tri-methyl Gallium : TMG), トリメチルインジウム (Tri-methyl Indium : TMI), V族原料として AsH_3 (水素ベース 10%) をそれぞれ用いた。キャリアガスには水素を用いており、その流量は 6.0 SLM一定とした。エピタキシャル成長層は、半絶縁性および n^+ InP(100) 基板と同 GaAs(100) 基板上に成長された。

成長は、 AsH_3 雰囲気中で基板を加熱し (InP 基板では 480°C, GaAs 基板では 700°C), 基板表面に形成された自然酸化膜を除去した後に行なわれる。図 2 に、各原料を反応管に導入するタイミングを示す。 t_{III} は 1 サイクルあたりの III 族

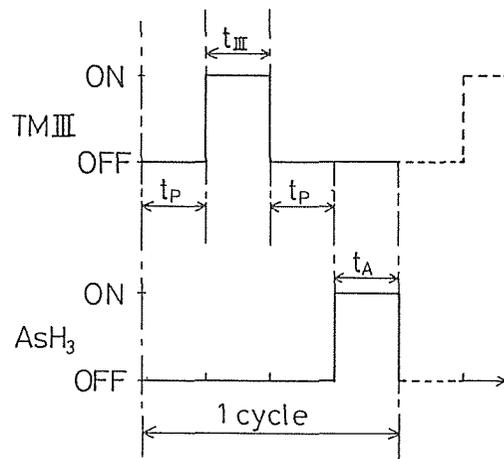


図 2 原料導入のタイミング図

原料導入時間を、 t_A は 1 サイクルあたりの AsH_3 導入時間を、 t_P はパージ時間をそれぞれ示している。GaAs および InAs は、図 2 に示すタイミングにしたがい、TMIII (III=Ga, In) と AsH_3 を交互に供給することにより成長される。いずれの成長でも、パージ時間は 5 秒一定とした。

2.3 膜厚測定法

成長層の膜厚測定には、選択エッチング法を用いた。これは、成長層を選択的に基板から除去し、その結果生じた段差を表面粗さ計を用いて測定する方法である。この方法は、測定誤差が非常に小さいため、成長層の膜厚を正確に求めることができる。InP 基板上に成長した GaAs 成長層は $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 1$ (20°C) により、また GaAs 基板上に成長した InAs 成長層は HCl (20°C) によりそれぞれ選択的に除去される。

2.4 成長結果

図3に、GaAsの成長速度のTMG供給量に対する依存性を示す。成長は、基板温度385°C、AsH₃供給量を9.3 μmol/cycle一定とし、 $t_{III}=t_A=5$ 秒で行なわれた。成長層表面はすべての試料で鏡面が得られた。図3より、TMG供給量1.4 μmol/cycle以上で成長速度が1 ML/cycleに飽和している。これは、成長のセルフリミティング機構が働いていることを示しているため、上記の成長条件でGaAsのALE成長が実現していることがわかる。

図4に、InAsの成長速度のTMI供給量に対する依存性を示す。成長は、基板温度305°C、AsH₃供給量を37.2 μmol/cycle一定とし、 $t_{III}=10$ 秒、 $t_A=5$ 秒で行なわれた。試料表面はすべての試料で鏡面が得られた。図4より、TMI供給量1.7 μmol/cycle以上で成長速度が1 ML/cycleに飽和しており、GaAsと同様に、上記の成長条件でInAsのALE成長が実現していることがわかる。

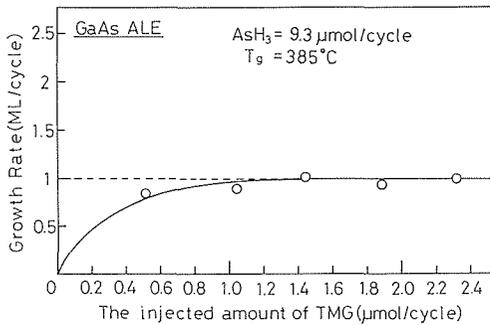


図3 GaAsの成長速度のTMG供給量に対する依存性

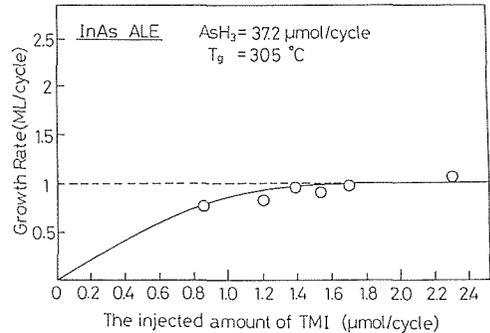


図4 InAsの成長速度のTMI供給量に対する依存性

3. ALE法により成長したInAs薄膜の電気的特性

InAsとGaAsは、格子定数の違いが約7%と非常に大きいため、臨界膜厚(格子不整合系の界面に転位が発生するのを抑制する最大の膜厚)を越えて成長したGaAs基板上的InAs初期成長層中には、ミスフィット転位が発生する。ALE法による成長では、2次元的に成長が行なわれるため、臨界膜厚を越えることによって発生したミスフィット転位の密度は減少することが考えられる。したがって、ここではALE法によりGaAs基板上に成長したInAs薄膜のキャリア密度および移動度を測定して、その結晶性について考察した。

図5に、製作した試料の構造と、キャリア密度および移動度のInAs膜厚に対する依存性を示す。基板は、半絶縁性GaAs(100)を用いた。キャリア密度は、膜厚が厚くなるにしたがって減少していく傾向にある。これに対して、移動度は膜厚が厚くなるとともに増加していく傾向にある。図6に、バンド構造のモデルを示す。InAs層の膜厚が臨界膜厚を越えると、ヘテロ接合界面には大量のミスフィット転位が発生する。InAsは、電荷中性点が伝導帯内部に存在する特殊な材料である⁵⁾ため、ミスフィット転位の発生により界面が乱れると高電子濃度となるが、界面の乱れにより移動度は著しく小さくなると考えられる。このことから、膜厚が薄い領域では界面の影響が大きく、膜厚が厚くなっていくにしたがって、InAsが2次元成長していくことにより結晶性が改善され、界面の影響が小さくなりバルクの特性を示すようになると考えられる。

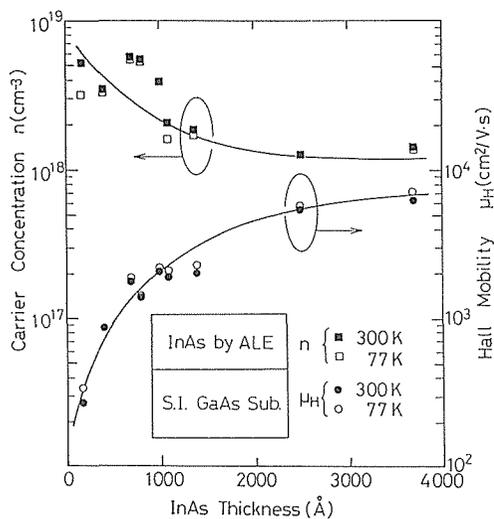


図5 試料の構造とキャリア密度および移動度の InAs 膜厚に対する依存性

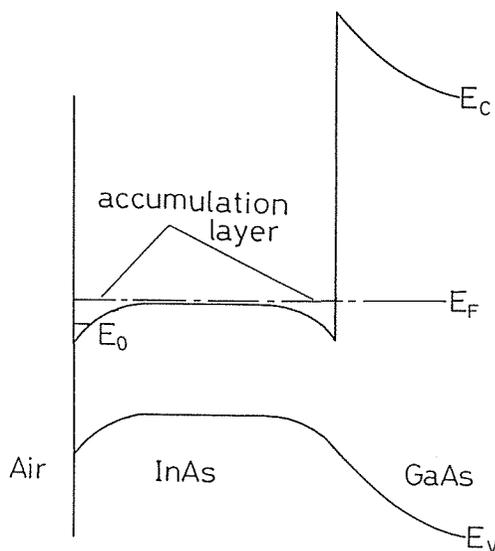


図6 バンド構造のモデル

図7に、InAs 膜厚 900 Å の試料のホール抵抗率 (ρ_{xy}) および磁気抵抗率 (ρ_{xx}) と磁場との関係を示す。前者に量子ホールプラトーが、後者に磁気抵抗率の振動が観測されており、InAs 層内に2次元電子が形成されていることがわかる。図8に、磁気抵抗率の最大値を与える磁場の逆数をランダウ数 N に対してプロットした結果を示す。この直線の傾きから、2次元電子の濃度は $1.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ と求められる。なお、InAs 膜厚 200 Å の試料では量子ホールプラトーは観測されず、膜厚 400 Å の試料では高磁場において2つの量子ホールプラトーが観測された。したがって、ヘテ

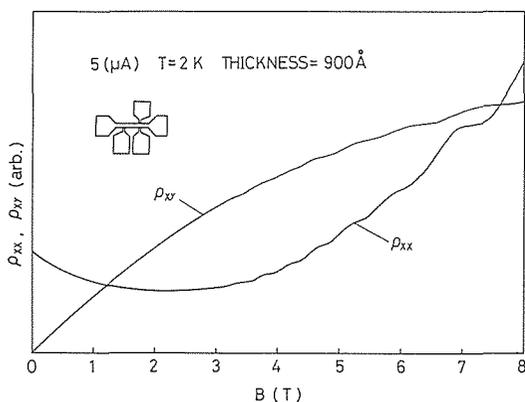


図7 InAs 膜厚900Åの試料のホール抵抗率および磁気抵抗率と磁場との関係

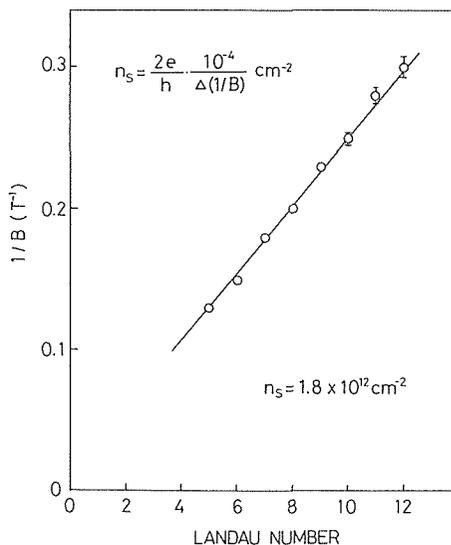


図8 磁気抵抗率の最大値を与える磁場の逆数をランダウ数 N に対してプロットした結果

口接合界面の格子不整合による影響は、InAs 膜厚が 400 \AA 程度から緩和されていると考えられ、この結果はホール測定の結果とかなりよく一致している。

S. Holmes ら⁹⁾ は、MBE法により GaAs 基板上にバッファ層を成長したのち InAs を成長して、成長中の RHEED パターンの観測結果から、InAs の膜厚が $475 \text{ \AA} \sim 950 \text{ \AA}$ で As 安定化面がみられると報告している。すなわち、この程度の膜厚から成長層が平坦化していると述べている。本研究の測定結果は、バッファ層がなくても彼らと同程度の膜厚で成長層の平坦化がなされていることを示唆しているため、ALE法による成長は、ヘテロ接合界面の平坦化に有効であると考えられる。

4. ALE 法による InAs/GaAs 量子井戸の形成と評価

前節では、臨界膜厚を越えた InAs 薄膜の電気的特性を評価することにより、ALE法により成長した薄膜は良好であることを示した。本節では、臨界膜厚程度の超薄膜の特性について、GaAs/InAs/GaAs 単一量子井戸の PL 測定により調べた結果について述べる。

4.1 試料の構造と形成方法

図 9 に、試料の構造を示す。試料は、半絶縁性 GaAs(100)基板上にバッファ層として GaAs を通常モードで 5500 \AA 成長した後 ALEモードに移り、障壁層として GaAs を 500 \AA 、井戸層として InAs を N 原子層 (Mono Layer: ML; $N = 1 \sim 5$), 最後に再び障壁層として GaAs を 500 \AA 成長した。第 2.4 節で述べたように、GaAs と InAs では、ALE最適温度が異なるため、それぞれの成長間で約 5 分間成長を中断し、温度を徐々に上昇または下降させている。試料表面は、すべての試料で鏡面が得られた。

4.2 PL測定による評価

図 10 に、GaAs/InAs/GaAs 単一量子井戸の PL 測定による発光スペクトルを示す。PL 測定は 77 K および 10 K の温度で行なわれ、励起光には波長 514.5 nm の Ar^+ レーザを用いた。いずれの測定温度でも井戸層幅が大きくなるにしたがって、ピーク強度は小さくなり半値幅は大きくなる傾向にある。この結果は、臨界膜厚に関係していることが予想される。

図 11 に、PL ピーク位置の InAs 井戸層幅に対する依存性を示す。本研究での測定結果は 77 K の結果を黒丸で、 10 K の結果を白丸でそれぞれ示している。また、他の研究グループの結果をあわせて示している⁷⁾⁻¹²⁾。一点鎖線 A は、他の研究グループが ALE 法、MBE 法、MEE 法、FME 法により成長した試料の測定結果の傾向を、破線 B は他のグループが MOVPE 法の通常モードで成長した試料の測定結果の傾向を、実線は 77 K の温度で InAs 井戸層がリラックスしていると仮定した場合の PL ピーク位置をそれぞれ示している。破線 B は、実線と同様の傾向を示している。これは、成長する際の基板温度が高いため、ヘテロ接合界面において原子の相互拡散が盛んになって、膜厚に関わりなくアイランドやバレーが形成されていることが予想される。一方、一点鎖線 A は、2 ML までは実線と異なる傾向を示すが、3 ML を越えると実線に近づく傾向にある。この線に沿う試料の成長法は、いずれも MOVPE 法の通常モードで成長する際の基板温度よりも低い温度で成長するため、原子の相互拡散が小さく、臨界膜厚以下では急峻なヘテロ接合界面になると考えられる。しかし、臨界膜厚を越えると、転位が発生することにより歪が緩和され、PL 発光位置に変化が現われることが予想される。したがって、2 ML までは InAs 井戸層

が歪んで擬似的に格子整合をとっているが、3 MLからは転位の発生により歪が緩和されていると考えられる。本研究での測定結果は、いずれの測定温度においても一点鎖線Aに沿う傾向にあるため、ALE法によるInAs井戸層の臨界膜厚は3 MLであると考えられる。Ploogら¹³⁾は、臨界膜厚が3 MLであると報告しており、本研究の結果はこの結果と一致している。

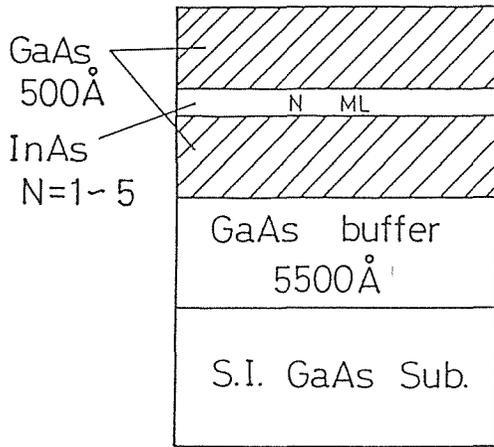


図9 試料の構造

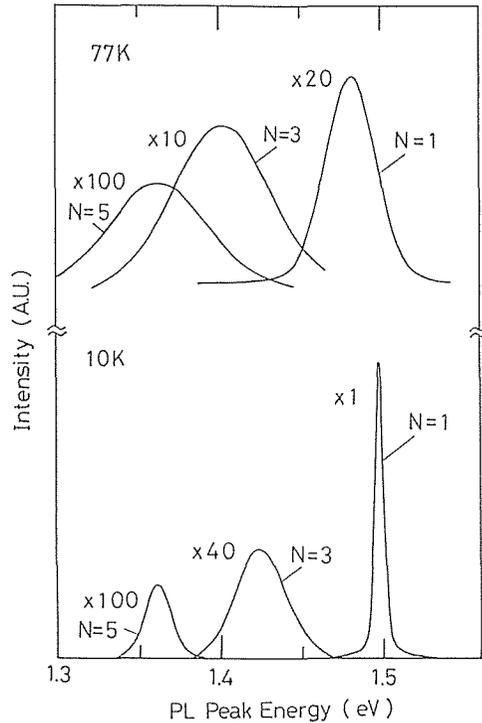


図10 GaAs/InAs/GaAs 単一量子井戸の PL 測定による発光スペクトル

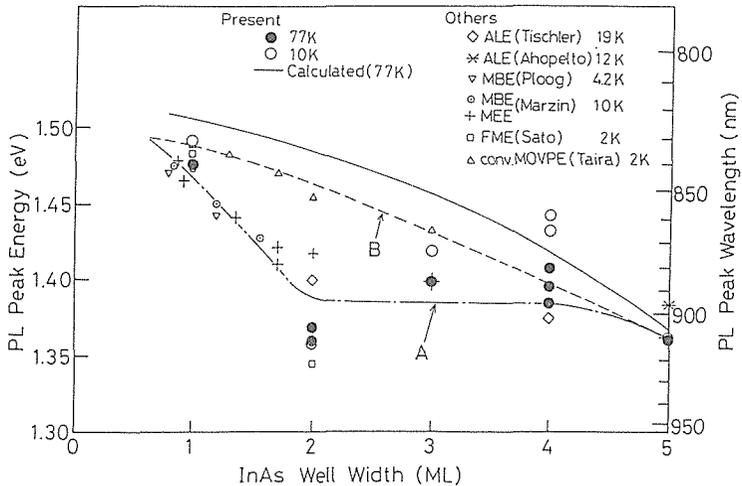


図11 PLピーク位置のInAs井戸層幅に対する依存性

5. ま と め

本研究では、A L E法により GaAs 薄膜および InAs 薄膜を成長し、InAs 薄膜の電気的特性および InAs/GaAs 量子井戸の光学的特性について調べた。その結果、

- (1) A L E法により GaAs 薄膜および InAs 薄膜を成長する条件が明らかになった。
- (2) A L E法により GaAs 基板上に成長した InAs 薄膜のホール効果および量子ホール効果の測定結果から、InAs 薄膜の膜質が良好であることを確認した。
- (3) A L E法により形成した GaAs/InAs/GaAs 単一量子井戸の P L測定による結果から、InAs 井戸層の臨界膜厚は 3 ML であることが示唆された。

参 考 文 献

- 1) S. M. Bedair, M. A. Tischler, T. Katsuyama and N.A.El-Masry : Appl. Phys. Lett., 47 (1985) 51
- 2) A. Doi, Y. Aoyagi and S. Namba : Appl. Phys. Lett., 49 (1986) 785
- 3) H. Ohno, S. Ohtsuka, H. Ishii, Y. Matsubara and H. Hasegawa : Appl. Phys. Lett., 54 (1989) 2000
- 4) K. Kitahara, N. Ohtsuka and M. Ozeki : J. Vac. Sci. Technol., B7 (1989) 700
- 5) H. Hasegawa and H. Ohno : J. Vac. Sci. Technol., 4 (1986) 1130
- 6) S. Holmes, R. A. Stradling, P. D. Wang, R. Droopad, S. D. Parker and R. L. Williams : Semicond. Sci. Technol., 4 (1989) 303
- 7) M. A. Tischler, N. G. Anderson and S. M. Bedair : Appl. Phys. Lett., 49 (1986) 1199
- 8) J. Ahopelto, H. P. Kattelus, J. Saarilahti and I. Suni : J. Cryst. Growth, 99 (1990) 550
- 9) O. Brandt, R. Cingolani, L. Tapfer, G. Scamarcio and K. Ploog : Superlattices and Microstructures, 9 (1991) 147
- 10) J. Y. Marzin and J. M. Gerard : Superlattices and Microstructures, 5 (1989) 51
- 11) M. Sato and Y. Horikoshi : J. Appl. Phys., 66 (1989) 851
- 12) K. Taira, H. Kawai, I. Hase, K. Kaneko and N. Watanabe : Appl. Phys. Lett., 53 (1988) 495
- 13) K. Ploog : presented at "IEEE Advanced Heterostructure Transistor Workshop", Hawaii, Dec. 1990