

有機金属気相成長法によるAlCaAs/GaAs極薄膜ヘテロ構造の作製と評価

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-04-18 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 河合, 弘治 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10297/1725">http://hdl.handle.net/10297/1725</a>

氏名・(本籍)	河 合 弘 治 (神奈川県)		
学位の種類	工 学 博 士		
学位記番号	工博乙第	35	号
学位授与の日付	平成 3 年 6 月 17 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当		
学位論文題目	有機金属気相成長法による AlGaAs/GaAs 極薄膜ヘテロ構造の 作製と評価		
論文審査委員	(委員長)		
	教授	助 川 徳 三	
	教授	小 林 純 一	教授 稲 垣 訓 宏
	教授	畑 中 義 式	教授 福 家 俊 郎

## 論 文 内 容 の 要 旨

本研究は原子レベルで成長制御される AlGaAs 系化合物半導体の MOCVD (有機金属気相成長) 技術開発に関するものである。半導体レーザはその活性層を量子井戸とすることで高性能化 (低しきい値, 高出力, 単一モード) が可能となる。GaAs FET の高性能化には HEMT 構造が提案され, bipolar transistor の高性能化には HBT が研究されている。又, 極薄膜ヘテロ構造による量子化デバイスが種々提案されている。これらの素子では AlGaAs/GaAs ヘテロ界面を原子レベルで制御することが必要となる。

AlGaAs/GaAs MOCVD 技術は一部実用レベルに達してはいるものの上記のような原子レベルで構造制御する技術はこれまで開発されていなかった。このような状況に鑑みて, 本研究では次の三つの目的を達成するために行われた。

1. 従来 MOCVD では疑問視されていた, 原子レベルの組成制御が可能な MOCVD 装置を開発すること,
2. その装置によって AlGaAs/GaAs 極薄膜を作製し, そのヘテロ構造を解明すること,
3. そのようなヘテロ接合作製技術を光デバイスや電子デバイスに適用し, MOCVD の有用性を実証すること。

以下に三つの項目についての要旨を述べる。

[原子レベル組成制御 MOCVD 技術]

1 原子層の成長制御を可能とするためには、1 原子層の成長時間よりも、気相中のガスの滞留時間が遙かに短いことが必要条件である。そのため本研究では対流、渦流、淀み層をなくした独自の反応管を設計試作した。一方、配管に於て従来見過ごされてきた点はバルブのスイッチング時の圧力変動であり、これが原料ラインでの push-pull 動作を引き起こし、原子レベルの極薄膜形成を阻害してきた。本装置では、

1. RUN/VENTの差圧を0.1Torr以下に自動制御した。
2. RUNラインの総流量をスイッチング時に一定とするカウンタラインを各チャンネルに設置した。

又、

3. コンピュータによる層構造入力簡易化および自動運転を実現した。

この装置の基本性能として2"基板上でAlGaAsの膜厚均一性1%を得た。GaAsの結晶品質は報告されているトップデータと同一レベルであることを確認した。

#### [AlGaAs/GaAs極薄多層膜の作製と解析評価]

1. 透過電子顕微鏡(TEM)による超格子断面の解析

(AlAs)<sub>n</sub>-(GaAs)<sub>n</sub>および(AIAs)<sub>s</sub>-(GaAs)<sub>z</sub>の原子層超格子のTEM測定に於て、明瞭なAlAs/GaAsコントラストをもった格子像が得られ、そのヘテロ界面は原子レベルで組成遷移していることが示された。また、後者の超格子では明瞭な暗視野ストライプが観察されるとともに超格子回折パターンは7原子層周期である事を示していた。成長温度は750°Cであり、これはMBE成長では600°C以下でなければ形成できないことを参照すると何故、高温で原子層超格子が壊れないのかと云う新たな問題を生み出した。

2. AlGaAs/GaAs量子井戸の作製とPL測定による解析

井戸巾として3nm, 4, 7および10nmのAlGaAs/GaAs単一量子井戸(SQW)を形成し最低準位電子-正孔間の発光スペクトルを解析した。各々のSQWのピークエネルギーはDingle則に基づく計算値と一致した。スペクトル半値巾の井戸巾依存性は従来MBEによる報告値より小さかった。この結果はMOCVDのヘテロ界面のポテンシャルステップの横方向広がりかエキシトン半径より小なり小さいとすることで説明された。

3. 次に、共鳴二重量子井戸(AlGaAs/GaAs(3nm)/AlGaAs( $\alpha$ nm)/GaAs(3nm)/AlGaAs;  $\alpha=1.2, 1.6, 2.0, 4.0$ )を作製し、間に置かれたAlGaAs障壁の構造を解析した。低温に於ける発光は単一ピークが得られ、この発光は理論計算による結合性電子-結合性重正孔間の遷移と一致した。障壁の組成不均一を示す新たな長波長バンドは見られず、従来云われてきたMOCVDの疑念を払拭した。測定温度の上昇に伴い3つのショルダがピークの高エネルギー側に出現した。これらは計算による、結合性電子-結合性軽正孔、反結合性電子-反結合性重正孔および-反結合性軽正孔間の遷移と一致した。また、軽い正孔に対するE-k分散関係を明らかにした。

4. AlGaAs/GaAs単一障壁によるトンネル電子伝導

n-GaAsの間にAl<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>As(20nm)又はAl<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>As(20nm)を挟んだn-I-n型トンネルダイオー

ドを作製した。Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>As 障壁は77Kで0.4Vの耐圧を示し、また Al<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>As 障壁では室温にても 2 Vの耐圧を示した。理論解析の結果これらの I-V特性は thermionic emission 電流とトンネル電流とによって定量的に記述できる事が示された。AlGaAs/GaAs間の  $\Delta E_0$ として  $0.65 \Delta E_g$ が得られた。

#### 〔極薄膜 MOCVD の光電子デバイスへの応用〕

1. 活性層に AlGaAs を用いた可視光量子井戸レーザを作製した。発振しきい値は低下し、自然放出光成分が減少した。更に単一モード発振し、明瞭な量子サイズ効果を示した。

2. 従来型 HBT と高速性に優れるコレクタアップ型 HBT とを試作した。 $10^{19} \text{cm}^{-3}$  のベース濃度とエミッタ組成傾斜により MBE 製 HBT と同等の性能が得られた。しきい値電圧の分散  $\sigma_{vth}$  は  $0.4 \text{mV}$  と高均一であった。

3. Npn-及び Pnp-GaInP/GaAs HBT, 更に InP/GaInAs HBT を試作し、増幅率400以上が得られた。従来不明であった GaInP/GaAs のバンド接続を明らかにした。

以上により原子層レベルで成長制御される III-V 族半導体 MOCVD 技術を確立し、MOCVD が量子効果ヘテロ構造光電子素子の実現に重要な技術であることを実証した。

## 論文審査結果の要旨

近年、GaAs を中心とする III-V 族化合物半導体を原子的尺度で多層構造にした超格子や量子効果デバイスが出現するに及んで、これらデバイスを工業的な規模で生産可能な極薄膜結晶の成長技術の開発が緊急課題となっている。MOCVD (有機金属気相成長) 技術は原子的尺度の構造制御性の面では、先行技術である MBE (分子線エピタキシー) 法に較べて未開拓であったが、一方 MBE 法のごとく超高真空を必要とせず常圧で成長が可能であり、また開管系であるために原料の供給および基板の出入れが簡単にできるなどの特長をもつ。さらに実験的には成長層の表面欠陥が皆無に近いなどが報告されており、原子的尺度での成長が可能となれば、工業的には本技術は MBE 法よりも利点が多いと考えられる。本論文はこのような背景のもとでおこなった原子的尺度の制御を可能とする MOCVD 技術の開発と応用に関する研究をまとめたものである。

本論文は 7 章からなる。第 1 章は序論で、本研究の背景と目的、および本論文の構成について述べている。

第 2 章では、AlGaAs 系 MOCVD 法の原理について説明した後に、本研究で開発した原子層レベルの極薄多層膜を成長可能な MOCVD 装置の構築の思想と、その装置を用いて成長した結果について述べている。1 原子層レベルで成長の制御をおこなうには、1 原子層の成長時間に較べて反応管内での供給ガスの滞留時間が遙かに短くできること、および供給ガスが基板表面に対して層流となることが必要条件である。そのため、層流が維持でき、かつデッドスペースをできる限り小さくした独自の反応管を考案した。一方反応ガスの供給ラインとして RUN/VENT 方式を採用し、かつカウンタ

ラインを各チャンネルに設置して、原料ガスのオン・オフ切替時に差圧が生じないように厳密に制御した。さらに、入力しやすい成長プログラムを開発し、コンピュータ制御方式を用いて任意に層構造を成長し得るようにした。その結果原子層レベルの成長ができるようになり、2インチ基板上へのAlGaAs層の成長で、膜厚および組成の面内分布が2%以内と良好な結果を得た。また組成分布の制御性については、10数nmの極薄膜AlGaAs層内でAlAsの組成で0から100%まで組成勾配をつけることができた。

第3章ではMOCVD法で成長した単層のAlGaAs薄膜結晶の評価について述べている。まず不純物無添加で成長したGaAsおよびAlGaAsの残留不純物に関して、4.2KにおけるPL(フォトルミネセンス)および導電型とキャリア濃度とのV/III比( $[\text{AsH}_3]$ と $[\text{TMA}+\text{TMG}]$ との供給比)に対する依存性の測定から評価した。その結果、PL測定の評価から成長したGaAsおよびAlGaAsの品質は従来の報告の最高水準にあることがわかった。そして検討の結果原料の純度が成長結晶の品質を決める因子であることが示唆された。またAlGaAs中への炭素が不純物として取り込まれる量がAl濃度の3乗に比例する関係が見出された。GaAs, AlGaAsへのSiおよびSeのn型不純物の添加に対しては、SiとSeの添加の挙動は際立った違いを示した。この違いはSiはIII族サイトを占めSiの再蒸発がないとし、一方SeはV族サイトを占めかつSeの再蒸発があるとした反応速度論的観点から定性的に説明することができた。

第4章はAlGaAs成長層中におけるその場観察の手法について述べている。本研究で開発した方法はレーザ光を基板に垂直にあて、基板と成長層界面ならびに成長層表面それぞれからの反射光の干渉をモニターする方法を用いている。この方法により膜厚およびAlGaAsの組成を数nm膜厚まで決定することができた。そして本方法によってこれらのパラメータを実時間で制御できることがわかった。さらに、本方法により600~800°CにおけるAlGaAsの屈折率と禁制帯幅Egを求めることができた。

第5章はAlGaAs/GaAsヘテロ接合の形成と評価である。3nm級のAlAs/GaAs超格子を製作し、スパッタリングAES(オージェ電子分光法)で評価をおこなった結果、ヘテロ界面の組成遷移層として1.9nmを得た。この値はこの測定条件では理論的空間分解能とほぼ等しいものであり、従って1.9nmは真の遷移層の厚みではなく、実際にはもっと小さな値であると推測できる。つぎに透過電子顕微鏡を用いて $(\text{AlAs})_n-(\text{GaAs})_n$ および $(\text{AlAs})_5-(\text{GaAs})_2$ 原子層超格子を観察した結果、明瞭な格子像が得られ、そのヘテロ界面が原子レベルで組成遷移していることが示された。さらに、井戸幅が3, 4, 7および10nmのAlGaAs/GaAs単一量子井戸(SQW)を形成して発光スペクトルを解析した結果、それぞれの発光ピークエネルギーがDingle則に基づく計算値と一致し、良好な量子井戸が形成できたことがわかった。同様に単一量子井戸構造および共鳴二重量子井戸のPL測定による評価からAlGaAs/GaAsヘテロ界面のバンドオフセット、ヘテロ界面の構造、軽い正孔の有効質量等の重要な知見を得た。また単一量子障壁を作製し、トンネル電子伝導を測定した。

第6章は本研究で開発したMOCVD技術のヘテロ接合デバイスへの応用について述べている。結晶成長技術の最良の評価法はデバイス製作に適用して、所期のデバイス特性が得られるか否かである。本研究で開発されたMOCVD技術を用いて、量子井戸レーザ、HBTおよびHEMTを試作して良好

な結果が得られた。

第7章は結論であり、本研究の成果を総括するとともに今後の展望について述べている。

以上を要約すると、本研究によって、原子的尺度で成長を制御できるⅢ-V族化合物のMOCVD技術が確立し、工業的に量子効果ヘテロ構造光電子素子が生産できるようになったことは画期的な成果である。審査の結果、本論文は工学博士に相当する内容があるものと認定する。