

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

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2011-10-27 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="https://doi.org/10.11501/3055323">https://doi.org/10.11501/3055323</a>

電子科学研究科

GD

0

0002515286

R

36

静岡大学附属図書館

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

静岡大学図書

平成3年3月

河合 弘治

---

# 目次

---

## 第1章 緒言

- 1-1 本研究の背景 ----- (1)  
    [ヘテロ接合デバイスの出現と結晶成長法]
- 1-2 本研究の目的 ----- (2)
- 1-3 本文の構成 ----- (3)

## 第2章 有機金属気相成長(MOCVD)装置の開発と基本性能の評価

- 2-0 はじめに ----- (9)
- 2-1 AlGaAs MOCVD の原理 ----- (9)
- 2-2 AlGaAs MOCVD 装置の概要 ----- (12)
- 2-3 反応装置の操作 ----- (17)
- 2-4 原料供給速度とAlGaAs結晶成長速度 ----- (21)
- 2-5 成長速度の面内分布 ----- (22)
- 2-6 傾斜組成層 $Al_xGa_{1-x}As$ の作製と評価 ----- (23)
- 2-7 まとめ ----- (25)

## 第3章 単層成長 (Al)GaAs 薄膜結晶の評価

- 3-0 はじめに ----- (27)
- 3-1 AlGaAs 中の不純物 (4.2 K フォトルミネセンス) ----- (27)
- 3-2 AlGaAs 中の活性不純物のV/III比依存性 ----- (29)
- 3-3 GaAs中の添加不純物濃度の成長条件依存性 ----- (31)
  - 3-3-1 [SiH<sub>4</sub>によるSiドーピング] ----- (31)
  - 3-3-2 [GaAs中のSeのドーピング] ----- (34)
  - 3-3-3 [AlGaAs中のSiとSeとのドーピング特性の比較] ----- (36)
- 3-4 まとめ ----- (38)

## 第4章 成長中に於けるその場観察法の開発

- 4-0 はじめに ----- (40)
- 4-1 垂直入射光反射法 ----- (40)
- 4-2 実験結果 ----- (42)
- 4-3 成長温度(600~700°C)に於ける  $Al_xGa_{1-x}As$ の光学定数 ----- (47)
- 4-4 実時間成長制御方法 ----- (49)

4-5	まとめ	-----	(50)
第5章 MOCVD法によるAlGaAs/GaAs ヘテロ接合の形成と評価			
5-0	はじめに	-----	(52)
5-1	AESによるAlGaAs/GaAs ヘテロ界面急峻性の評価	-----	(52)
5-2	AlAs/GaAs 超格子とTEM による構造解析	-----	(59)
5-3	AlGaAs/GaAs 量子井戸の作製と量子状態の解析	-----	(65)
5-4	共鳴二重量子井戸とその量子状態の解析	-----	(79)
5-5	GaAs/AlGaAs/GaAs 単一量子障壁とトンネル電子伝導	-----	(93)
5-6	まとめ	-----	(98)
第六章 MOCVDのヘテロ接合デバイスへの応用			
6-0	はじめに	-----	(101)
6-1	AlGaAs/AlGaAs 多重量子井戸レーザの作製と評価	-----	(102)
6-2	AlGaAs/GaAs ヘテロ接合バイポーラトランジスタ(HBT) の作製と評価	-----	(107)
6-3	コレクタ アップ型 再成長 AlGaAs HBT の作製と評価	-----	(111)
6-4	GaInP/GaAs HBT の作製と評価	-----	(115)
6-5	InP/GaInAs HBT の作製と評価	-----	(122)
第7章 結言			
----- (128)			
Appendix			
----- (133)			
謝辞			
----- (137)			
付記			
-----			
	学術誌 発表論文	-----	(138)
	関連特許	-----	(141)

# 第1章 緒言

## 1-1 本研究の背景

### [ヘテロ接合デバイスの出現と結晶成長法]

GaAs を中心とする III-V 族化合物半導体の研究は、この系の半導体が Si や Ge と異なり直接遷移型バンド構造をもつものが多く、再結合発光に有利なため、主として発光素子への応用を目的として開始された。1961年に半導体中での誘導放出の条件が確立されるに及んで、これを GaAs系で実現しようと研究が開始された。p/n 接合注入型半導体レーザが GaAs [1]および GaAsP [2] III-V 族化合物半導体を用いて研究され、翌1962年に窒素温度でパルス発振に成功した。しかし、しきい値電流は大きく、1968年頃まではレーザの駆動電流密度は室温で約  $5 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>以上あった。そしてこれまでの単純なホモ p/n 接合構造では電流密度は下らないことがはっきりしてきた。Hayashi [3]とPanish [4] は AlGaAs/GaAs ダブルヘテロ(DH) 構造を用いて駆動電流を劇的に下げることに成功した[4]。DH 構造は電子と正孔および光を狭い GaAs 活性層に効果的に閉じ込める画期的なアイデアであり、1970年に室温連続発振した。この DH 構造半導体レーザ ダイオード (double heterostructure laser diode, DHLD) はヘテロ構造の効能をもたらした最初で、しかも現代の科学技術に最も大きな影響を与えたデバイスの一つである。

さて、DH レーザ作製のための結晶成長技術としては当時最も進んでいた液相成長法 (Liquid phase epitaxy) が用いられた。一方、AsCl<sub>3</sub> や AsH<sub>3</sub> (PH<sub>3</sub>) を用いた CVD 技術は 1964 年頃から研究が始まったが、発光素子への適用にはまだ不十分であった。また、CVD 技術の一つである MOCVD 法は 1969 年に[7] 初めて III-V 族結晶成長に応用された。しかし、レーザ作製までにその後 10 年間を必要としていた。

液相成長法による半導体レーザの 1980 年頃までの研究はレーザ構造の開発とその寿命特性の研究であり、特に寿命特性は結晶欠陥の存在、発生および増殖に深く関係しており結晶成長技術の高度化、又は新しい結晶成長法が待たれていた。上記 CVD 法の一つである MOCVD 法では、1977 年に至り室温連続発振に成功した[8]。この時より MOCVD の研究が活発となってきた。(MOCVD による半導体レーザの工業生産はソニーによって 1983 年から開始された。)

もう一つの物理学の流れとして、1970 年頃から Esaki等[9]により半導体超格子 (semiconductor superlattices) の研究がはじめられた。半導体超格子とは禁制帯幅の異なる半導体を数原子層から数10原子層の周期で交互に積層し(エピタキシャル成長)、結晶が持っている本来の格子間隔とは異なる長周期構造を人工的に造り込んだ構造のものである。彼等が用いた結晶成長法は分子線結晶成長法 (molecular beam epitaxy, MBE) である。これは  $10^{-10}$  Torr 以下の背圧下での真空蒸着である。真空チャンバ内

での残留ガスは殆ど無視できるので成長表面の汚染がなく高品質な結晶が得られる。又、エフェュージョンセルのシャッタの開閉によって、原料の基板への供給をオンオフできるので、AlのセルとGaのセルとを交互に開閉すれば原子層レベルの急峻なAlAs/GaAsヘテロ界面が得られる。MBEを用いた半導体超格子の研究によってヘテロ構造の電子物性が次第に明らかにされていったのである。

MBE法は多くの研究機関の組織的な研究により、原子層レベルの極薄膜作製の技術のスタンダードとして確立している。MBE法は高真空中(成長中は $<10^{-6}$  Torr)での成長であるので種々の表面測定が成長中にできる。例えばRHEED, REM, QMS, AES, RBS, X線回折などがそれであり、成長のkineticsが詳細に研究されている。その研究規模の大きさと成果はMOCVD法による極薄膜作製研究の意欲を失なわせる程大きいものであった。しかしながらMBE法によるヘテロ接合の研究の進展が逆にそのヘテロ界面の不完全さを明らかにしていった[12,13]。更にヘテロ接合デバイスの実用化の観点からみると、MBE装置には技術的に解決すべきところが多く残されている。表面欠陥, ドーピング特性, 光学特性およびそれらのウエファー面内均一性, 等は現在でも一般的には貧弱であり結晶成長技術の高度化が必要となっている。

## 1-2 本研究の目的

MBE法による研究の成果であるヘテロ接合デバイス, 例えばHEMTやHBT, 量子井戸レーザなどの素子は単成分半導体では決して得られない際立ったデバイス性能を有している。従って、工業的規模でこれらのヘテロ接合デバイスを生産できる成長技術が望まれている。MOCVD法は工業的生産法の第一の候補である。MOCVD法は1気圧から数10分の1気圧の範囲で行われ、特別な高真空は必要としない。又、開管系であるため原料の供給, 基板の出し入れは従来のCVDと基本的に同一である等、高いスループットが得られる。実験的には表面欠陥が皆無に近いことなどもあり、工業生産的にはMOCVDがMBEよりも利点が多い。

しかしながらMOCVD法は、一方で量子井戸レーザの成功に見られるように10 nm程度の薄膜ヘテロ構造は作製できることが明らかになっているものの、Holonyak等[14]が報告しているように構造欠陥が見つかり、これはMOCVDに本質的なものであると考えられてきた。1982年12月にFrijlink [15]によりnm級のMOCVD量子井戸が作製された。このことはMOCVD法も基本的には極薄ヘテロ構造の作製が可能であることを示した点で重要である。しかし"良くできた量子井戸"はこの一件だけであり、しかもその界面構造には解明すべき多くの点が残されている。我が国では本研究の以前にはMOCVD極薄膜の研究は報告されていなかった。従って、この研究開発は極めて重要である。

第二に、前にも述べたようにMBE成長ヘテロ界面は詳細に調べられているが、MOCVD製のヘテロ界面は研究されていない。これは世界的に見ても十分満足のいく試料が得られていないので当然のことである。そして、たとえMBEと同じレベル

の急峻なヘテロ界面が得られたとしても成長メカニズムの違いからその界面状態も異なるはずである。MBE 製ヘテロ界面との比較は科学的、工学的に重要な領域である。

第三に、工業生産に応用するためには成長中の組成や成長速度をモニタし、成長装置にフィードバックすることがどうしても必要になってくる。ところが MOCVD は 1 ~ 1/10 気圧下での化学反応であるため、プローブとしては光しか入れられない。膜厚測定法としてエリプソメトリ法 (Ellipsometry) の一例の報告 [16] はあるが、エリプソメトリはオプティクス複雑さから実用的であるとはいえない。つまり、このモニタリング技術は工業的に重要であるにもかかわらず、今だに手付かずの領域である。

第四に MOCVD によるヘテロデバイスは半導体レーザ以外あまり実用化されていない。これは今までに満足なヘテロ構造が MOCVD により作製できていないのであるから当然のことである。従って、MOCVD により作製した極薄膜ヘテロ構造が、提案されている光電子デバイス、例えば量子井戸レーザ、HBT, そして HEMT などに十分応用できるのかどうか実証することは重要である。

以上 III-V 族化合物半導体ヘテロデバイスの作製技術としての MOCVD の時代的背景および要請されている技術開発の一面を概観した。本研究の目的とするところは従って、

1. 原子層レベルの成長制御性をもつ MOCVD 技術の確立、
2. それに伴い、MOCVD 成長ヘテロ界面の性質を解明すること、
3. 実用的なその場観察手法を提案、開発し工学的有用性を示すこと、
4. 更に、急峻なヘテロ界面を応用した光電子デバイスを MOCVD によって実現し MOCVD の極薄膜ヘテロ接合デバイス作製の適応性を実証すること、

である。

### 1-3 本文の構成

本論文は筆者がおこなった、主として 1982 年から 1988 年までの研究 [17-32] をまとめたものである。MOCVD では達成されていない原子レベルの極薄膜ヘテロ多層膜の作製技術の開発とその評価に関するものである。第6章では MOCVD を用いたデバイス応用として 1983 年から 1988 年までの研究をまとめた。本文の構成を Fig.1 に示す。

第2章に AlGaAs 系 MOCVD の原理を記述した後、開発した原子レベルの極薄膜作製装置の概要を述べた。まず MOCVD の配管系として具備していなければならない VENT/RUN 方式について述べる。次に、今まで世界で使用されている反応管を考察し、その特徴を明らかにした後、今回新たに開発した反応管を示す。反応管のデッド

スペースを（物理的にではなく）取り除く構造について考察し、本反応管構造がその条件を満たしていることを示す。急峻なガス切り替えができると同時に、供給する原料ガスの人為的な変化が反応管入口まで殆ど瞬時に応答する配管システムを実現した。

次に、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  単層膜の成長速度および Al 組成の成長条件依存性と、その基板面内分布を調べ、本装置が組成制御性、均一性に優れていることを示す。次に、1つの層内で組成を変化させることは MOCVD では比較的容易だと考えられているが報告例はない。本節で 10 nm 級の AlGaAs 組成傾斜層の作製例を示す。

第3章では、GaAs, AlGaAs エピタキシ薄膜の結晶評価を行う。次に、GaAs, AlGaAs への不純物ドーピングの研究を行う。不純物ドーピングは各研究機関にて異なる結果が報告されており、その導入のメカニズムも確定していない。成長装置にも大きく依存すると云われており、極薄膜ヘテロ構造を目的とした本装置による不純物導入の結果は価値のある知見をもたらすと考えている。 $n$ 型ドーパントの Si および Se についてドーピング特性が互いに際立った結果を与えているが、そのメカニズムは速度論的扱いで良く説明できることを示す。

第4章は MOCVD 結晶成長中の膜厚および組成をその場測定する方法の開発である（CVD 中の成長膜の *in-situ monitoring* は半導体工業で重要な Si CVD でさえ行われていない）。今回提案した方法は垂直入射光反射法である。この研究の過程で 600~800 °C における  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x = 0 \sim 1$ ) の光学定数が決定できたので併せて報告する。

第5章は本研究の中心的な部分で、AlGaAs/GaAs ヘテロ界面の評価についてである。尚、本章で作製したテストデバイスは MOCVD では我が国では勿論のこと世界でも初めてかそれに準ずるものである。まず、オージェ電子分光法 (AES) により AlGaAs/GaAs ヘテロ界面を評価した。この方法では今までで最も組成急峻性が良く、急峻性の測定値は AES の理論分解能に達していることを示す。次に、透過電子顕微鏡 (TEM, transmission electron microscope) による直接観察の結果を示す。 $(\text{AlAs})_{17}(\text{GaAs})_{11}$  および  $(\text{AlAs})_5(\text{GaAs})_2$  超格子の作製が確認される。次に、3 nm 級の量子井戸を作製し、光学測定を行う。MOCVD 製量子井戸のスペクトル半値幅は報告されている MBE 製量子井戸よりも小さかった。その理由として MOCVD に特有の界面構造に由来することを明らかにする。新しい評価方法として共鳴二重量子井戸を作製し量子状態の解析を行う。これにより、1.2 nm 厚みの AlGaAs 膜が均一に作成されていることが示される。更に、軽い正孔の有効質量の K 依存性を実験的に決定した。最後に、GaAs/AlGaAs/GaAs 単一量子障壁を作製し、トンネル電子伝導の解析を行う。以上、構造的、光学的、電子伝導的評価により、本 MOCVD による ヘテロ界面が MBE 製のそれと、ある点では等価であり、又、別の点では特異的であることを示す。



6章では MOCVD がヘテロデバイスの作製装置として実用的であるかどうかを、実際にデバイスを作製して検討する。本章では光デバイスとして、

1. 780 nm 台 AlGaAs/AlGaAs 多重量子井戸レーザを示す。このデバイスは活性層として  $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{As}$  を用いた初めての量子井戸レーザである。
2. 次に電子デバイスとしてヘテロ接合バイポーラトランジスタ (HBT) を示す。本装置による組成傾斜技術が最もよく生かされたデバイスである。AlGaAs/GaAs HBT としては Zn ドーパントによりベース中ホール濃度  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  を初めて達成した。
3. エミッタが上にある従来構造の他に、理想的にはコレクタが上にある所謂 C-up 型の方が高速であることが理論的に予測されているが作製は困難であった。本 MOCVD 装置を用いて改良型 C-up HBT を作製した。この構造は MOCVD のもつ特徴を十分に発揮したものである。
4. 材料系の異なる HBT として GaInP/GaAs HBT を世界で初めて、しかも *Npn*, *Pnp* 両方共作成した例を示す。
5. 次に HBT 材料として最も優れている GaInAs/InP HBT を本装置で作成した。MOCVD では日本で初めて、世界で二番目である。

7章では結言として第2章から第6章までを、本研究の成果を総括する。

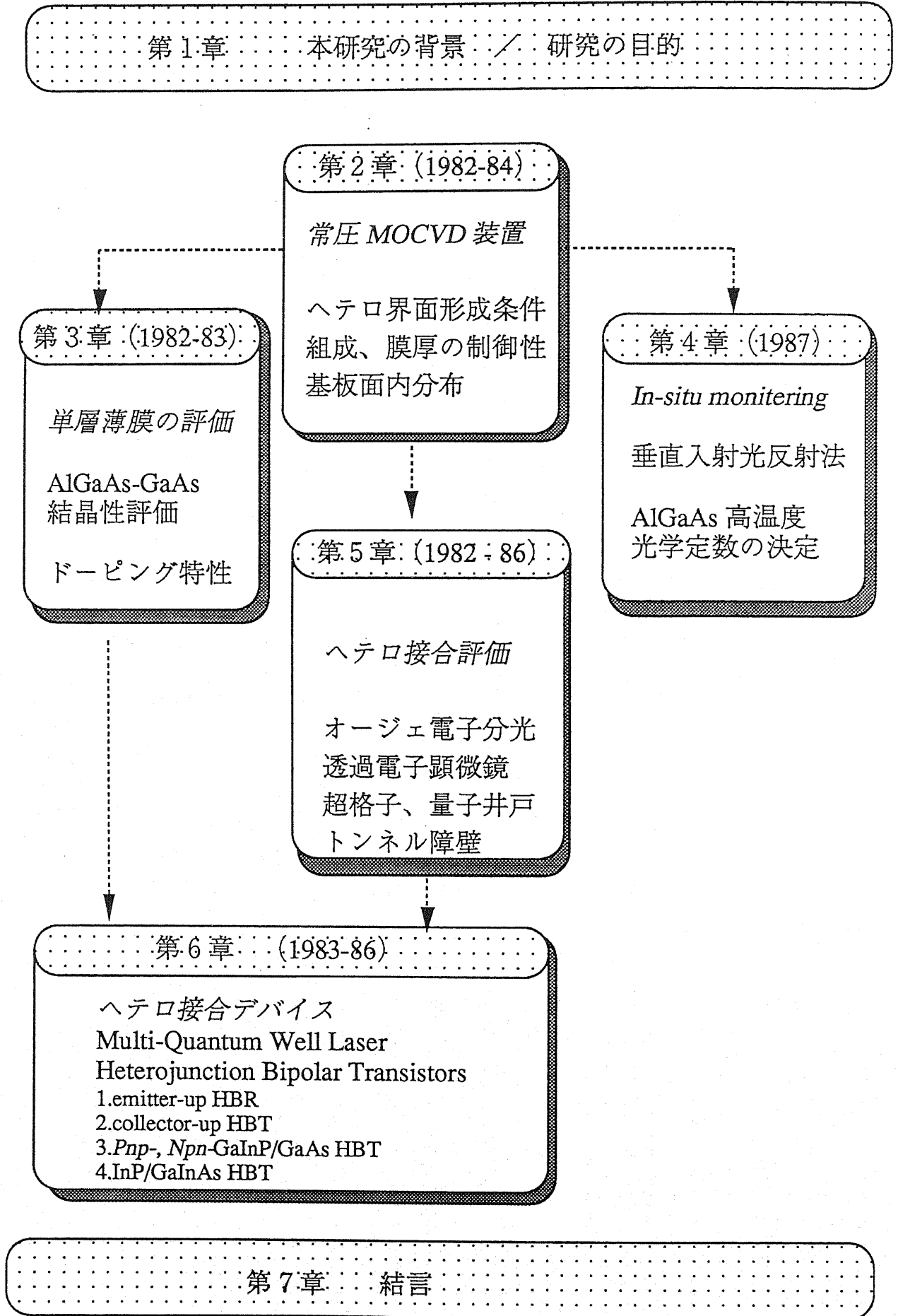


Fig.1 The architecture of this paper

## [参考文献]

- [1] R.H.Hall, G.E.Fenner, J.D.Kingley, J.Soltys, and R.O.Carlson, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 336 (1962).
- [2] N.Holonyak,Jr. and S.F.Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 82 (1962).
- [3] I.Hayashi, N.B.Panish, and S.Sumski, *IEEE Quantum Electron.* **QE-5**, 211 (1969).
- [4] M.B.Panish, I.Hayashi, and S.Sumski, *Appl. Phys. Lett.* **16**, 326 (1970).
- [5] R.D. Dupuis and P.D.Dupkus, N.Holonyak,Jr., E.A.Rezek, and R.Chin, *Appl. Phys. Lett.* **32**,295 (1978).
- [6] N.Holonyak,Jr., R.M.Kolbas, R.D.Dupuis, and P.D.Dupkus, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 73 (1978).
- [7] H.M.Manasevit, *Appl. Phys. Lett.* **12**, 156 (1968).
- [8] R.D.Dupuis and P.D.Dupkus, *Appl. Phys.Lett.* **31**, 466 (1977).
- [9] L.Esaki and R.Tsu, *IBM J. Res. Dev.* **14**, 61 (1970).
- [10] R.Dingle, *festkorper Probleme XV, Advances in Solid State Physics*, Ed, H.J. Queisser (Pergamon-Vieweg, Braunschweig, Germany,(1975) p.21.
- [11] T.Mimura, et al., *Japan J. Appl. Phys.* **19**, L225 (1980).
- [12] L.Goldstein, Y.Horikosi, S.Tarucha, and H.Okamoto, *Japan J. Appl. Phys.* **22**, 1489 (1983).
- [13] C.Weisbuch, R.Dingle, A.C. Gossard, and W.Wiegmann, *Solid State Commun.* **38**, 709 (1981).
- [14] N.Holonyak,Jr., W.D.Laidig, B.A.Vojak, J.J.Coleman, P.D.Dupkus, and J.Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1703 (1980).
- [15] P.M. Frijlink and J. Maluenda, *Japan J. Appl. Phys. Lett.* **21**, L574(1982).
- [16] F. Hottier, J. Hallais, and F. Simondet, *J. Appl. Phys.* **51**, 1599(1980).
- [17] 河合、第2回次世代産業基盤技術制度, 新機能素子シンポジウム予稿集, pp. 53-62 (1983).
- [18] 河合、第3回次世代産業基盤技術制度, 新機能素子シンポジウム予稿集, pp. 77-89 (1983).
- [19] 河合、第4回次世代産業基盤技術制度, 新機能素子シンポジウム予稿集, pp. 43-54 (1983).
- [20] 河合、第5回次世代産業基盤技術制度, 新機能素子シンポジウム予稿集, pp. 295-307 (1983).
- [21] H.Kawai and N.Watanabe, *IEEE GaAs Integrated Circuits Symposium, Technical digest*, pp.75-78 (1987).
- [22] H.Kawai, S.Imanaga, K.Kaneko, and N.Watanabe, *J. Appl. Phys.* **61**(1), pp.328-332 (1987).
- [23] K.Kajiwara, H.Kawai, K.Kaneko, and N.Watanabe, *Japan J. Appl. Phys.* **24**(2), pp.

L85-88(1985).

- [24] H.Kawai, I.Hase, K.Kaneko, and N.Watanabe, *J.Crystal Growth*, **68**(1), pp.406-411 (1984).
- [25] H.Kawai, K.Kaneko, and N.Watanabe, *J.Appl. Phys.* **56**(2), pp463-467 (1984).
- [26] H.Kawai, K.Kaneko and N.Watanabe, *Japan Annual Reviews in Electronics, Computers, and Telecommunications*, **19**, pp.95-109 (1986).
- [27] H.Kawai, K.Kaneko, and N.Watanabe, *J.Appl. Phys.* **58**(3), pp.1263-1259 (1985).
- [28] H.Kawai, O.Matsuda, and K.Kaneko, *Japan J. Appl. Phys.* **22**(11), pp.L727-729 (1983).
- [29] H.Kawai, I.Hase, S.Imanaga, K.Kaneko, and N.Watanabe, *Superlattices and Microstructures*, **4**(4-5), pp.545-549 (1988).
- [30] H.Kawai, T.Kobayashi, and K.Kaneko, *IEEE Electron Device Lett.* **9**(8), pp.419-421 (1988).
- [31] H.Kawai, Y.Kobayashi, F.Nakamura and K.Taira, *Electron. Lett.* **25**(9), pp.609-610 (1989).
- [32] T.Kobayashi and H.Kawai, *J. Appl. Phys.* **65**(12), pp.4898-4902 (1989).

## 第2章 有機金属気相成長(MOCVD)装置の開発と 基本性能の評価 [8, 9]

### 2-0 はじめに

有機金属気相成長法 (MOCVD, metalorganic chemical vapor deposition) は AlGaAs/GaAs 半導体レーザに適用されて成功した。しかしMOCVD法が次のステップである量子井戸や超格子の作製、更に実用デバイスである HEMT (high electron mobility transistor) や HBT (heterojunction bipolar transistor) などへの適用には越えなければならない技術課題が存在する。それらは特に

1. 配管抵抗のあるパイプを通じて、有限の圧力、体積をもった反応管上でのガスの瞬時の切り替え、
2. ガス切り替えに伴う、反応ガス量の過度的な変動の抑止、
3. 配管や反応管中でのドーパントのメモリ効果や固相中の拡散の抑止、
4. 上のことを満たした上で、結晶品質の維持向上

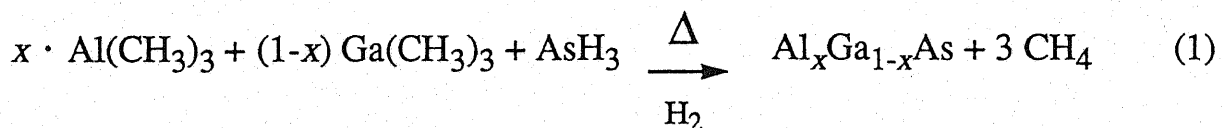
などである。ところがこれらの課題に対する研究は世界で数例のみである。

本章では、接合界面で原子層レベルでの急峻性を得るために成長装置が具備すべき条件 (工夫) について考察する。次に、本報告者は急峻なヘテロ界面を得るだけの装置では、高度なデバイス作製には不十分であり、数10原子層内での組成の自在な制御 (組成傾斜) が不可欠であると考えている。この組成傾斜層の形成が可能となる機能を装置に付加しようとする、単純な等価電気回路的アナログによる設計方法が通用しにくいことを指摘する。

つぎに製作した装置による AlGaAs 結晶成長の特性の評価を行う。成長速度および結晶組成はガス中の原料組成と完全に一対一対応していることを示す。成長膜厚 (成長速度) の基板面内の分布は2%以内で均一である事を示す。さらに組成傾斜した  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x=0\sim 1$ ) について、100 Å厚みクラスの傾斜組成層を作製し、その評価を行う。そして本設計思想が実現されていることを示す。

### 2-1 AlGaAs MOCVD の原理

有機金属を用いた AlGaAs 半導体生成に於ける熱分解の基本反応式は (1) のように表わされる。



10~100 ppmの  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  (Trimethyl aluminum; TMA) と  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  (Trimethyl gallium; TMG) および 0.1~1 %の  $\text{AsH}_3$  (arsine) とを  $\text{H}_2$  をキャリアガスとして 600~800 °C に加熱した GaAs 単結晶基板上に導き、熱分解した  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  が基板上にエピタキシ的に成長する。副生成物としてメタン ( $\text{CH}_4$ ) が生じる。V族原料としては  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$  (Trimethyl arsine), TBA (Tertiary buthyl arsine) など有機物(毒性が弱い又は、液体で危険性が少ない)が用いられる場合もあるが、純度がまだ確立していないので水素化物,  $\text{AsH}_3$  が使用されている。上式では III族原料としてメチル化合物を示したがエチル化合物も用いられている。

結晶成長は気相から固相への反応である。通常のCVD条件では供給量が数10 ppm のオーダーで希薄であり、表面反応の方がかなり速い。従って、気相中の境界層を通じての物質輸送速度が結晶成長反応を律速している。それ故、固体表面の詳細は成長速度を追っているだけでは見えてこない。(一方、結晶の品質や不純物ドーパントの取り込みは表面反応に従う部分が多い。) 次に、 $\text{AlGaAs}$  では、600 °C~800 °C の範囲では、温度変化に対し結晶成長速度は変化しない(気相中の拡散律速)。気相中での有機金属や  $\text{AsH}_3$  の、又は、両者の分解反応は何十種類も考えられている。又、表面での吸着中間体も種々提案されている[1]。しかし GaAs 成長に限っても反応の素過程がそれ程明らかになっていない訳ではない。成長した  $\text{AlGaAs}$  膜の電氣的、光学的性質は成長条件を通じて反応のダイナミクス(表面反応メカニズム)に依存している。高品質な成長層を得るための研究は各所で多くなされている[2-4] が、本研究では第3章で若干触れるが、研究目的が異なるので深くは立ち入らない。

$\text{AlGaAs}$  半導体に導電性を付与するためにN型としてSi や Se を、P型として Zn や Mg の不純物を微量添加する。これには  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  (cyclopentadienyl Mg) などの水素化物や有機金属を(1)式に加えることで達成される。Table-2-1 に III-V族 MOCVD で用いられる原料を示す。Fig.2-1 に本研究で用いた有機金属 (TMG, TMA,  $\text{TMIn}$ , DMZ等) の飽和蒸気圧を示す。又、Table 2-2 に V 族水素化物と有機金属の物理化学データを示す。Table 2-2に示されているようにTMGは-16 °C以上で、又、TMAは 15 °C 以上では液体となっている。

反応装置へこれら有機金属を供給するために水素をキャリアガスとして用いる。水素を液体有機金属の中にバブリングさせて気化させ、水素とともにラインに乗せてやる。水

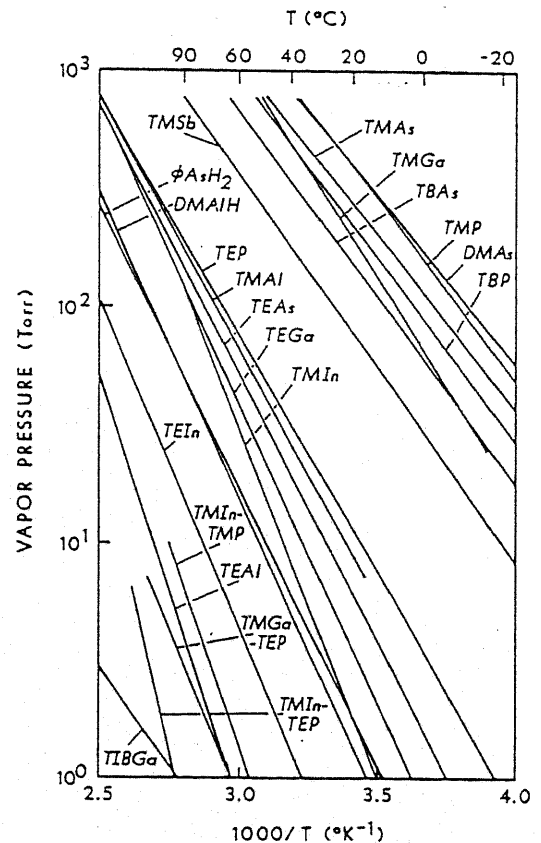


Fig.2-1 Saturated vapor pressure of the metalorganic chemicals used in III-V MOCVD. (after Stringfellow)

素のバブラへの供給速度を調節することによって、気化した有機金属の供給速度を制御する。Fig.2-1の飽和蒸気圧曲線によれば、同じ温度ではTMGの飽和蒸気圧とTMAの飽和蒸気圧とは約2桁異なっている。従って、適当な組成のAlGaAs結晶（例えば $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ ）を同程度の水素バブリング量で成長させるためにはTMGの温度をTMAの温度より約 $30^\circ\text{C}$ 下げなければならない。（具体的にはTMGを $-12^\circ\text{C}$ に、TMAを $+18^\circ\text{C}$ に設定する。）

Table 2-1 Precursors used in the III-V MOCVD.

## Sources used for MOCVD

II	III	IV	V	VI
DMZn	TMAI	$\text{SiH}_4$	$\text{AsH}_3$	$\text{H}_2\text{S}$
DEZn	TEAI	$\text{Si}_2\text{H}_6$	TMA <sub>s</sub>	$\text{H}_2\text{Se}$
DMCd	TIBAI	$\text{GeH}_4$	$\text{PH}_3$	DETe
DECd	TMG	TESn	TMP	$\text{H}_2\text{Te}$
$\text{Cp}_2\text{Mg}$	TEG		$\text{SbH}_3$	
DEHg	TMI <sub>n</sub>		TMS <sub>b</sub>	
Hg	TEI <sub>n</sub>			

Table 2-2 Physico-chemical properties of the selected precursors used in the III-V MOCVD.

Precursors	Melting Point C	Boiling Point C	Vapor Pressure	
			a,	b, K
TMG	-15.8	55.8	8.501	1824
TEG	-82.5	143	9.172	2532
TMAI	15	126	8.224	2135
TEAI	-52.5	186	10.784	3625
TMI <sub>n</sub>	88	135.8	10.52	3014
TEI <sub>n</sub>	-32	184		
DMZn	-42	46	7.802	1560
DEZn	-28	118	8.280	2109

(after Stringfellow)

$$\log(p [\text{Torr}]) = a - b/T$$

## 2 - 2 開発した MOCVD 装置の概要

Fig.2-2 に MOCVD 装置の配管模式図を示す。管径は1/4" を基本とし必要な箇所には 1/8" 径を用いている。TMA や TMG は空気中の酸素や水と激しく反応する。配管中の微量リークによっても成長させた半導体の品質を劣化させる。そこで配管は SUS316 ステンレスを用い 接続はアルゴン溶接と VCR 接続とした。水素はパラジウム膜透過法により 1 ppm 以下に高純度化した。ガス流量は Electronic Mass Flow Controller (MFC) を用いフルスケール値の1% 以内の精度で制御している。Fig.2-2 では便宜上,1つのMOラインと1つのボンベラインとが示されている。実際の装置では 6 系統のMOラインと 4 系統のボンベラインとが接続されている。配管の特徴は後に詳述する。

本研究で開発した石英反応管をFig.2-3 に示す。GaAs基板を取り付けるサセプタはカーボンであり、長さ60 mm, 巾30 mm, 厚み15 mmの大きさである。加熱は反応管の外から高周波誘導加熱により行なう。水素ガスは、Fig.2-2 では MFC6 により 1本のラインで供給していることになっているが、実際はバブラ系 (TMG, TMA, DMZ, TMI<sub>n</sub> 等)とボンベ系(AsH<sub>3</sub>, SeH<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 等)とに分けて別々のラインで供給し、反応管

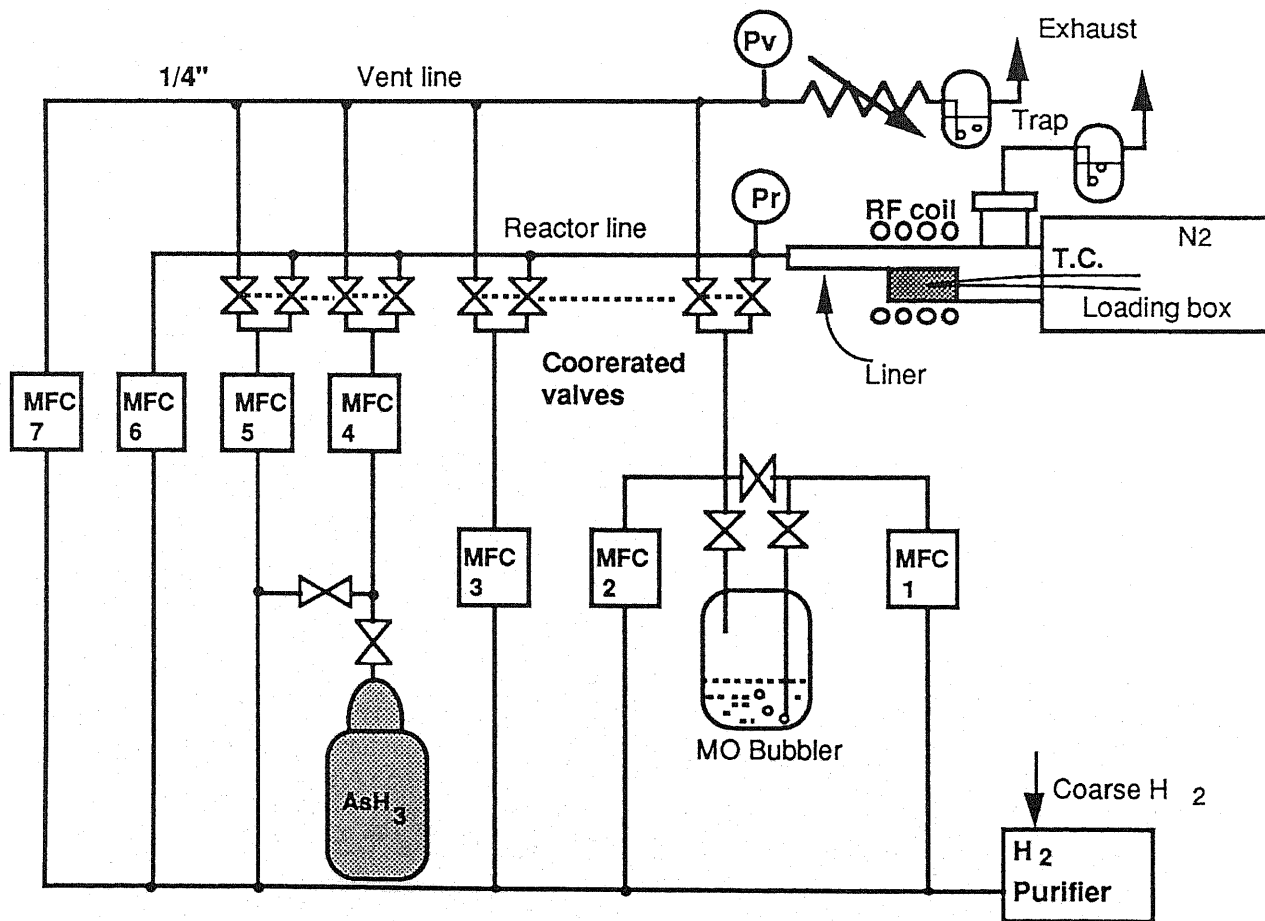


Fig. 2-2 Schematic diagram of the growth apparatus, in which one MO-line and a gas cylinder line are illustrated for simplicity.



上部の矩形ライナの先端で合流され、供給される。ライナの長さは約 22 cm あり、計算上はサセプタ直前で均一層流が得られる。ライナの終端とカーボンサセプタの先端とを一致させ断面積変化がない様にしている。これによりガスの流れに淀みが生じない。これが本装置の他の、MOCVD の反応管と決定的に異なる改良点である。

通常は1気圧で結晶成長を行なう。H<sub>2</sub>ガス供給量は17 l/min.であり、サセプタ上の流速は1 m/s 以上となりサセプタ上のガス置換速度を0.1秒以下にしている。サセプタはガスの流れに対して $\sim 3^\circ$ 程度の tilt 角が付けられている。これは温度境界層および流れの境界層の厚みを流れ方向に沿って一定となるようにするためである。これによって、成長速度の面内分布の均一性を確保している(均一性については2-5節で論じる)。

Fig.2-4 に参考のため従来から用いられている反応管の典型的な構造を示す。(a)の構造では反応ガスは上部から供給される[5]。反応管内の大きな死容積および熱対流のため GaAs/AlGaAs 多層膜の成長では組成の急峻なヘテロ界面が得られない。(b)は横型反応管である[6]。この型に於いても渦流や熱対流のため界面組成の急峻なものは得難い。又、反応管の天井に付着した GaAs 微粉又は、気相中で分解した GaAs によって表面モフォロジを悪くするなどの欠点がある。(c)は煙突型反応管と呼ばれ1984年に提案された[7]。従来の反応管と異なり、かなり独創的なものである。この反応管では基板をカーボンサセプタの側面に固定し、原料ガスは下から上に向けて供給する。熱対流やデッドスペースによるガスの乱れは生じなく、急峻な組成変化が期待できる。欠点としては、分解生成した GaAs 粉や As 微粉がサセプタの上部の石英管に析出するので、基板の出し入れのときの振動によりこれらの粉末が飛散、落下し基板表面を汚す。そして成長させた結晶表面のモフォロジを悪化させる。又サンプルの装着や出し入れの機構部が複雑になる。

本研究は1981年から開始されたが、(c)の構造は我々とは同じ設計思想に基づいたものである。我々の反応管構造はそれ以前に開発したものであるが(c)の欠点を除去したものとなっている。Fig.2-3の反応管では

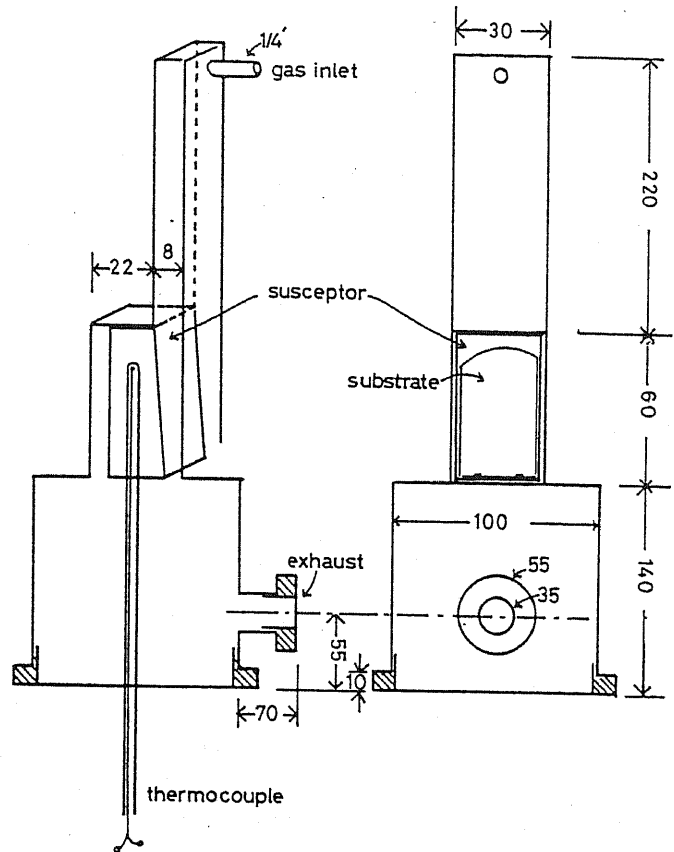


Fig.2-3 The quartz reactor developed.

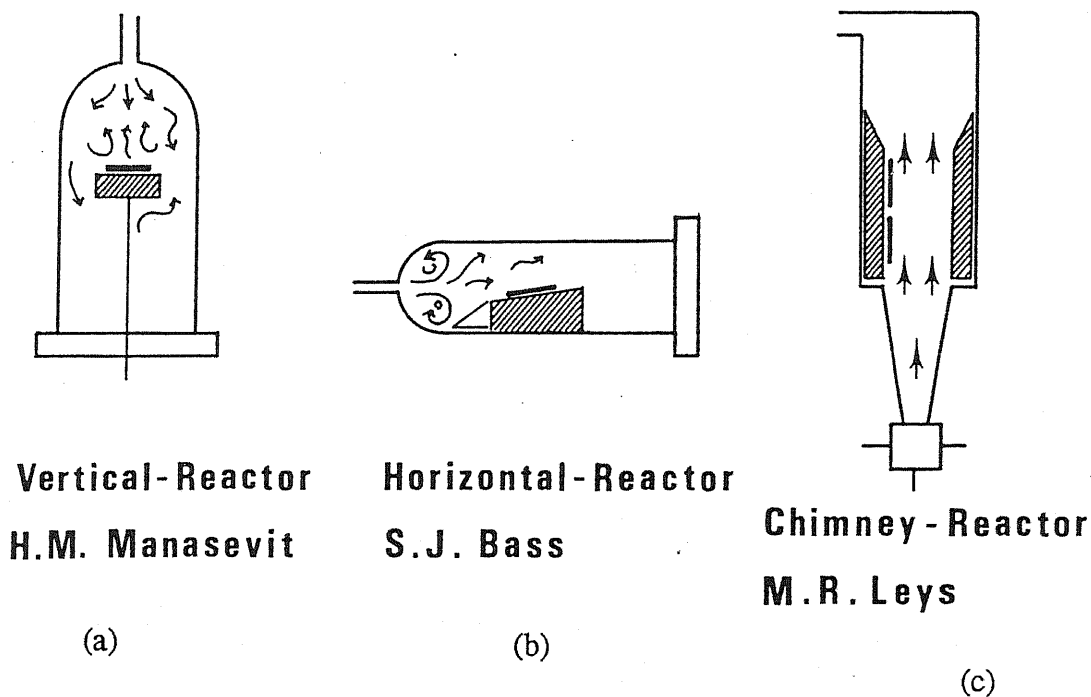


Fig.2-4 Typical reactor structures reported else where.

- 第一に、デッドスペースを極限まで減らし、
- 第二に、カーボンサセプタの先端とライナの端の位置とを一致させて、渦流をなくし、
- 第三に、1 m/s の高流速ダウンフローによって熱対流を防ぎ、
- 第四に、基板が垂直であるので気相中で生成するかも知れないGaAs 微粉の基板への降下を防ぐことができ、
- 第五に、高流速ダウンフローであるので石英管の上部では原料ガスは分解せず、供給ガス濃度が安定する構造となっている。

成長速度は  $5 \text{ \AA/s}$  程度であるので反応管の構造だけを考えるならば AlGaAs/GaAs 界面のAl 遷移層は 1 原子層以下となる筈である。実際は、しかし原子層レベルの組成の切り替えは他の要因、たとえば 配管系のガス切り替えの時定数や切り替えに伴う過度的な圧力変動によって成長界面での成長方向（時間軸方向）の組成ゆらぎが生じる。Fig.2-2 に示した配管図ではガス切り替えに伴う変動を極力小さくしている。

次に、その配管の特徴について述べる。MOラインでは Fig.2-2 に示すようにチャンネルあたり3個のMFCを用いる。MFC1は  $\text{H}_2$ による液体有機金属のバブリング用である。MFC2はバブリングされてMOガスの乗った $\text{H}_2$ ガスを希釈しメインラインまで運ぶためのものである。MFC3はカウンタライン用で、この MFC の役割は次のようになる。MFC1の流量とMFC2の流量との和を MFC3の流量と等しくする。さて、カウンタライン(MFC3側)がリアクタ側に流れているとすると、MFC1+MFC2 のラインがヴェ

ント側に流れている。次にオン信号が4個のバルブにかかるるとカウンタラインがヴェント側に、それと同時にMFC1+MFC2のラインがリアクタ側に切り替わり、反応管にMOガスが供給される。バルブ切り替えの前後でヴェントおよびリアクタラインに流れる総流量が変わらないようにしている。こうすることによって、切り替え後のH<sub>2</sub>の総供給量を一定としている。このことによって、リアクタ/ヴェント両ラインの圧力変化を少なくしている。AsH<sub>3</sub>やSiH<sub>4</sub>などのボンベから供給するラインも図のように同様な配管としている。

これだけの配管では、ガス切り替え時の過度的な変動は抑えられない。ヴェントラインとリアクタラインとの圧力差が殆どゼロに制御されていないと、切り替えに伴い、反応ガスの"引き込み"や"押し出し"が生じるからである。III族ガスの供給量(MFC1+MFC2)は~100 ml/min.であるから、数mlの過度的な供給量の変動は数秒間の成長時間の変動に相当する。これは膜厚の変化にとどまらず界面組成の"だれ"につながることは容易に想像がつく。従って、本配管構造では、ヴェントラインおよびリアクタラインの圧力を検出して(Fig.2-2のP<sub>v</sub>, P<sub>r</sub>がそれ)、その差圧が設定値(~0 Torr)に等しくなるようにMFC7の流量を通じてヴェント圧力を調節している。差圧の制御の精度は0.1 Torr以下である。これにより、過度的な流量変動は原理的には抑えられる。

さて初期設定したまま放置しておけば、ヴェントラインおよびリアクタラインは成長中に、なだらかな圧力シフトが生じる。なぜ長期的なシフトが起こるかという、原料ガスが粘性を持っているからである。例えば実験的には0.1%の有機金属<sup>脚注1)</sup>がヴェントラインに供給されるだけで圧力は数Torr徐々に上昇する。この数Torrの圧力差は、もしバブラおよび配管のデッドスペースの合計が200 mlあるとすると~1 ml程度<sup>脚注2)</sup>のpush/pullがスイッチング後に生じる訳であり、装置としては不十分である。従って、本装置では、ヴェント/リアクタラインの差圧が常に一定となるように、その差圧情報をMFC7に常にフィードバックする機構を備えている。

MFC6によって石英管に供給するH<sub>2</sub>の総流量を調整する。配管は1/4"で内径は~5 mmである。キャリアガスとしては標準~17 l/min供給するので管内のスピードは~14 m/sとなり、配管内のガスの滞留は無視できるだろう。しかし、ステンレス管壁への原料ガスの吸脱着や境界層内のガス交換の時間は理論的には0ではない。しかし、ここでは一応無視できるとした。反応管のライナ断面積は0.8 x 3 cm<sup>2</sup>でありガス流速は1 m/sとなり、サセプタ上を通過する時間は<0.1 sである。結晶成長速度は~5 Å/sであるのに対し、切り替えに伴うガスの混合や滞留時間は計算上は1原子層の成長

脚注1)

たとえば、飽和蒸気圧76 mmHgのTMGの中にH<sub>2</sub>を20 ml/min.供給するとして、2000 ml/minのヴェントライン中に吐き出されると、約0.1%となる。

脚注2)

200[ml] x (~数[Torr])/760 [Torr] ~ 1 ml

時間より充分小さくなっている。

さて、以上考察した様に ヴェントラインとリアクタラインとの圧力差 (0.1 Torr 以下) の厳密な制御がヘテロ界面の形成にとって最も重要な点であることがわかった。本装置では高感度圧力センサとフィードバック システムでこれを実現している。一方、次のような等価電気回路を考えてみれば過度的な push/pull は厳密な圧力制御なしにもっと簡単に回避することができると思われる。

Fig.2-5 はガス流を電流、ガス圧を電圧、容積をコンデンサと置き換えたときの配管の等価回路を示したものである。MFC は高抵抗に置き換えることができる。電流の大小は  $i_1 < i_3 < i_2$  であるので、 $R_1 > R_3 > R_2$  である。(  $i_1$  が非常に小さいということで、Fig.2-2 の MFC3 に相当する回路は簡単化のため省いた。) MO バブラは液体を押下げるための逆極性電池と容量 (空間体積) とで表わされる。ヴェントライン上には  $i_3 < i_2$  であるために余分な配管抵抗  $R_v$  を挿入して圧力を高める。まず、ヴェント圧力を適当な値にとるために、 $R_3$  を変化させて流量を調節し、ヴェント/リアクタの間

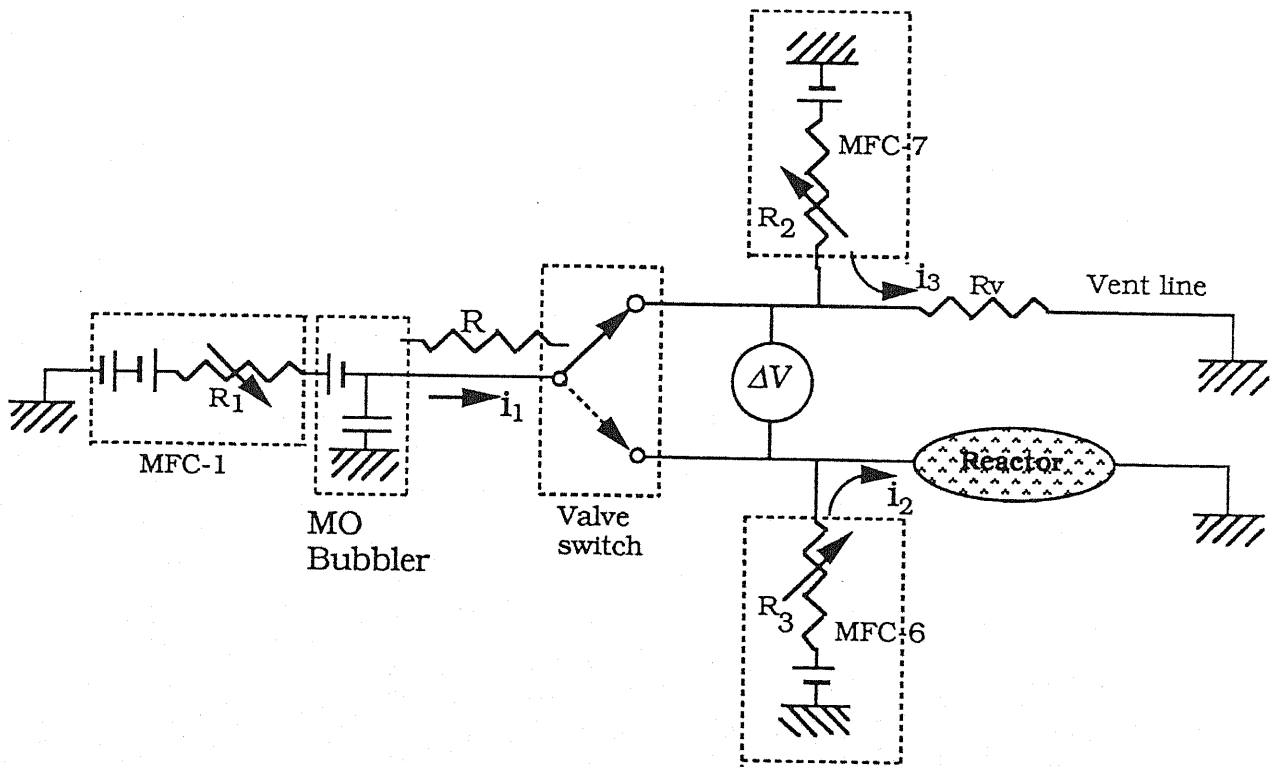


Fig.2-5 An electro- acousto-mechano analog for pipe assembly.

の圧力差  $\Delta V$  をゼロにする。そうすれば、バブラから出た流量は無変化に ヴェントからリアクタ又はその逆に切り替わる。このとき  $\Delta V$  としては前にも考察した通り 1 Torr では大きすぎる。本装置とは別のアプローチとして、MOバブラとスイッチとの間に大きな抵抗  $R$  が入っていると、 $R_1$  と  $R$  とで全体で定電流回路とみなすことができ、 $\Delta V$  が存在しても push/pull は抑えられる。 $R$  はニードルバルブで実現できる。

本装置では、しかしこの圧力抵抗をつける方法は採用していない。その理由は、

数10秒の短い時間内（数10原子層）に組成傾斜層を実現したいからである。抵抗Rが挿入されていると、R1を変化させてMFC流量を変えてもバブラ容器内圧力を高めるために消費されてしまい、スイッチを通過する原料ガスの流速はすぐには変化しない。応答速度を犠牲にするこの様な方法は傾斜組成層の形成には適用できない。

### 2-3 反応装置の操作

開発したMOCVD装置はHP9816コンピュータにて制御される。制御系のブロック図をFig.2-6に示す。制御系は40台のMFC, 40 channelのバルブ, 圧力入力用8ch. A/Dコンバータ, そして基板加熱用高周波電源を制御する。緊急停止はキーボード入力によるソフトで行う。Fig.2-6で示されるように本制御系がコントロールする項目として,

1. MFCの流量(時間の関数として)
2. バルブの開閉
3. ライン圧力の制御
4. 高周波加熱装置のON/OFF,

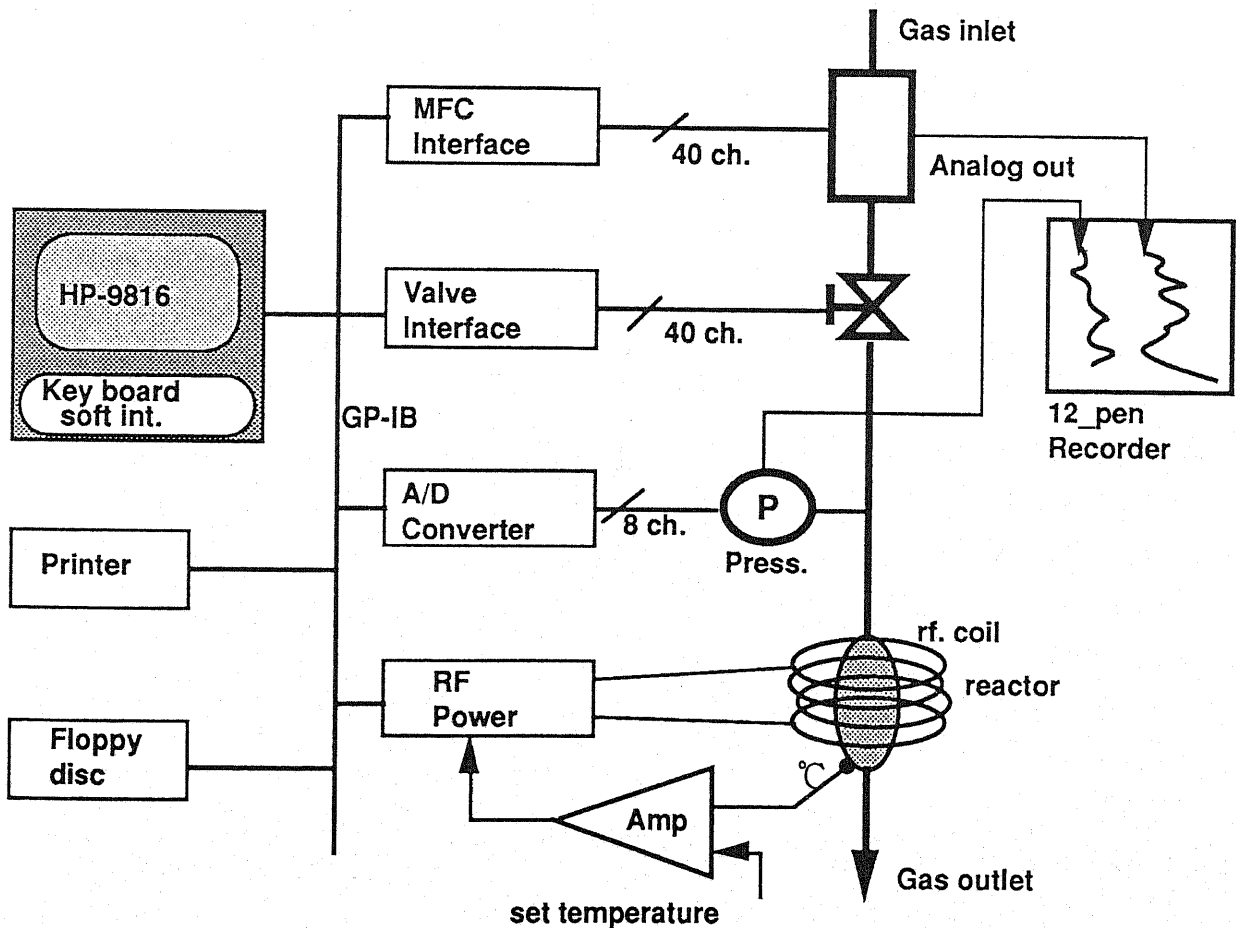


Fig.2-6 A block diagram of a control system for III-V MOCVD apparatus developed here.

である。

本制御系が扱わないパラメータは加熱温度(加熱装置が担う), 有機金属のバブラの温度(電子恒温槽), そして自動緊急遮断である。緊急遮断については外部の警報器(アルシン検知器, 地振感知器)がボンベ系統の高圧バルブを直接駆動するようになっている。

結晶成長の一連のシーケンスを Fig.2-7 に示す。まず成長させる多層膜の構造を入力する。入力の仕方はメニュー方式になっておりコンピュータの指示に従って項目の選択, 又は数字を入力するだけでどんな複雑な多層構造でも入力できるようになっている。又は, 以前に成長した層構造は Disc から呼び出し, 手直しして成長させること

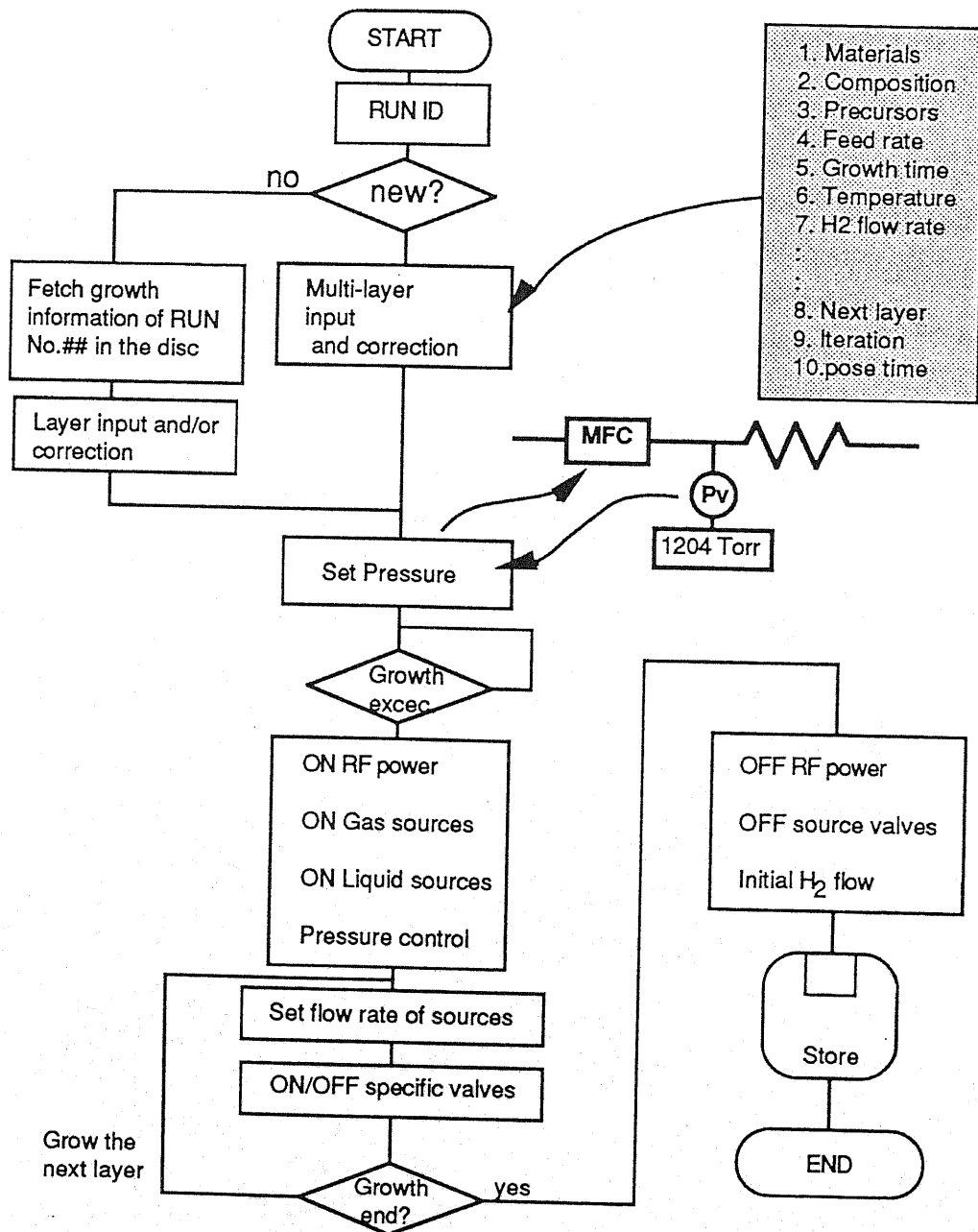
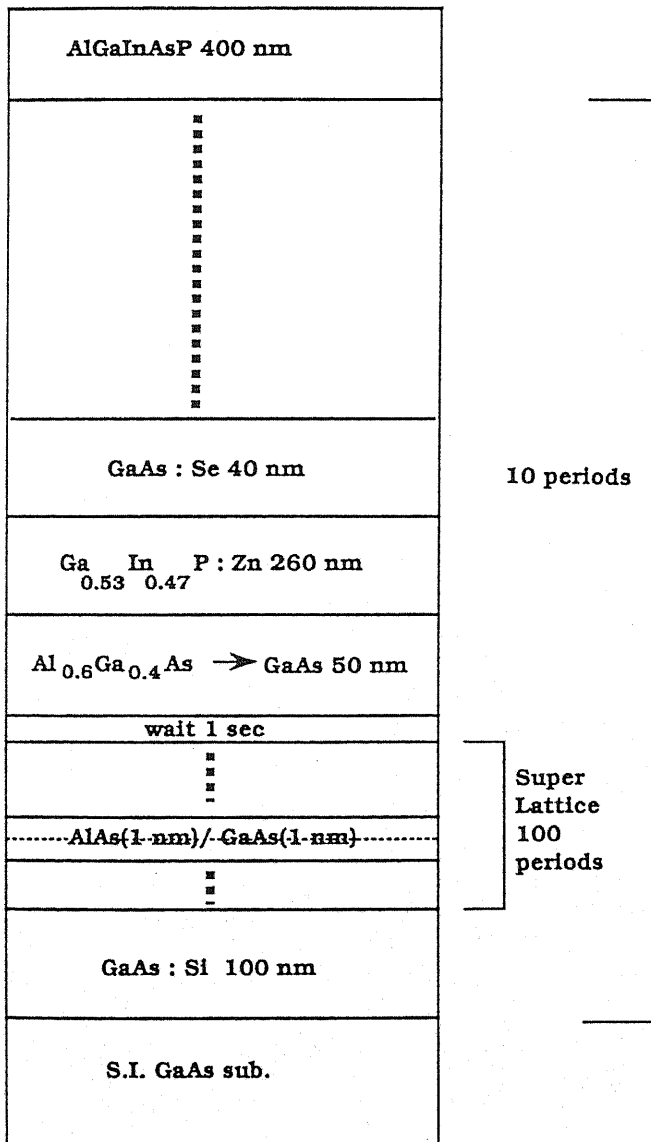


Fig.2-7 A flow diagram of the growth sequence.

もできる。

Fig.2-8 に一例としてこのシステムが成長させることのできる多層構造を示した。(この構造に特別の意味はない。) Fig.2-9(a) に入力した結果を示した。この例では、まず GaAs 基板の上に 100 nm (300 s) の GaAs を成長した後  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  (ノンドープ、1 nm) / GaAs (ノンドープ、1 nm) の超格子を 100 周期積む。No.4 のステートメント (ST) が ST.2 から ST.3 までを 100 回繰り返すことを示している。次に 1 秒間の成長中断を置いてから  $Al_{0.6}Ga_{0.4}As$  から GaAs まで連続的に組成傾斜層 (Si ドープ、~50 nm) を形成している (ST. 5 - 6)。ここで特徴的なのは Al のソースは 2 本 (もう 1 つの設定された MFC がバブリングして待機している。) 同時に用いられていることである。これは ST.2 の  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  成長の TMA を用いたのでは  $Al_{0.6}Ga_{0.4}As$  となる TMA 流量を 4 秒間で立上げるには問題無しとは言えないからである。組成傾斜の ST では任意のチャンネルの MFC を時間の関数として変化させることができる。ここでは Al と Ga、

及び Si ドープ量が変化している。もちろん全  $H_2$  キャリア流量は傾斜中でも 17 l/min. に保つようにプログラム上で流量を調整している。ST.7 では  $Ga_{0.53}In_{0.47}P$  が成長する。V 族  $PH_3$  と  $AsH_3$  とは瞬時に切り替わる。ST.9 によって ST.1 から ST.8 まで (つまり以上に述べた構造) が 10 回繰り返される。Fig.2-9(b) に計算機が出力した原料供給のシーケンスチャートを示す。



目的とする多層膜の入力が完了するとつぎはリアクタ側とヴェント側との差圧調整を行う。これは Fig.2-2 の配管図の MFC7 を通じてヴェント側の圧力を調整する。まず MO チャンネルの 4 つのリアクタ/ヴェントバルブを手動で ON/OFF し、リアクタ側のガスをヴェント側に、同時にヴェント側のガスをリアクタ側に切り替える。そしてその時の MFC2 の流量変動をレコーダで測定する。次に MFC7 を増減してリアクタ/ヴェントバルブ ON/OFF に於いても MFC2 の流量が変動しな

Fig.2-8 A layer structure available in this MOCVD system.

(a)

Op.No.= 1467 / Date= 880401 / Operator= 92567 / Device No.= 68

```

1
1 -th GaAs:Undope Ga= 10 ml
    300 sec,(As= 300.) 700 C
-----
2
2 -th Al(.3)Ga(.7)As:SiH4( 20 ml) Al= 8 Ga= 10 ml
    2.1 sec,(As= 300 ) 700 C
-----
3
3 -th GaAs:Undope Ga= 10 ml
    3 sec,(As= 300 ) 700 C
-----
4
Iteration from 2 -th 100 times
-----
5
wait= 1 sec
4 -th Al(.6)Ga(.4)As:SiH4( 20 ml) Al= 8 add= 19.9 Ga= 10 ml
    1 sec,(As= 300 ) 700 C
-----
6
Graded layer, Terminal composition is,
5 -th Al(.01)Ga(.99)As:SiH4( 1 ml) Al= .1 add= .1 Ga= 8 ml
    105 sec,(As= 300 ) 700 C
-----
7
4 -th In(.47)Ga(.53)P:DMZ( 5 ml) In= 42 Ga= 8 ml
    500 sec,(P= 600 ) 700 C
-----
8
7 -th GaAs:SeH2( 30 ml) Ga= 8 ml
    160 sec,(As= 400 ) 700 C
-----
9
Iteration from 1 -th 10 times
-----
10
8 -th In(.3)Al(.3)Ga(.4)AsP:Undope In= 42 Al= 8 Ga= 8 ml
    555 sec,(As= 345 P= 678 ) 700 C
-----
17000 ml/min, 0: GaAs ; Cr-Dope HB(100), Purify source= 2
    
```

(b)

Op.No.= 1467 / Date= 880401 / Operator= 92567 / Device No.= 68

Step	Time sec	1 TMG	5 TMA	6 add	15 Si	17 As1	19 As2	21 PH3
4 GaAs:Undope	300.0!	10.0!	0.0!	0.0!	0.0!	300.0!	0.0!	0.0!
5 AlGaAs:SiH4	2.1!	10.0!	8.0!	0.0!	20.0!	300.0!	0.0!	0.0!
6 GaAs:Undope	3.0!	10.0!	0.0!	0.0!	0.0!	300.0!	0.0!	0.0!
7 Repeat frm 5, 100!	-2.0!							
8 Awaitng	1.0!	0.0!	0.0!	0.0!	0.0!	300.0!	0.0!	0.0!
9 AlGaAs:SiH4	1.0!	10.0!	8.0!	19.9!	20.0!	300.0!	0.0!	0.0!
10 Graded AlGaAs:SiH!	-105.0!	8.0!	.1!	.1!	1.0!	300.0!	0.0!	0.0!
11 InGaP:DMZ	500.0!	8.0!	0.0!	0.0!	0.0!	0.0!	0.0!	600.0!
12 GaAs:SeH2	160.0!	8.0!	0.0!	0.0!	0.0!	300.0!	100.0!	0.0!
13 Repeat frm 4, 10!	-2.0!							
14 InAlGaAsP:Undope	555.0!	8.0!	8.0!	0.0!	0.0!	300.0!	45.0!	678.0!

Step	Time sec	23 Se	25 TMI	28 DMZ
4 GaAs:Undope	300.0!	0.0!	0.0!	0.0!
5 AlGaAs:SiH4	2.1!	0.0!	0.0!	0.0!
6 GaAs:Undope	3.0!	0.0!	0.0!	0.0!
7 Repeat frm 5, 100!	-2.0!			
8 Awaitng	1.0!	0.0!	0.0!	0.0!
9 AlGaAs:SiH4	1.0!	0.0!	0.0!	0.0!
10 Graded AlGaAs:SiH!	-105.0!	0.0!	0.0!	0.0!
11 InGaP:DMZ	500.0!	0.0!	42.0!	5.0!
12 GaAs:SeH2	160.0!	30.0!	0.0!	0.0!
13 Repeat frm 4, 10!	-2.0!			
14 InAlGaAsP:Undope	555.0!	0.0!	42.0!	0.0!

(b) で示されていないステップ(1,2,3)はヒータオン、MFC、Valveの初期設定等に使用されている。(a)でのST番号とは一致しない。

Fig. 2-9 (a), A multi-layered structure input, which includes AlGaAs/GaAs superlattices, graded layers, and GaInP layers, (b) A timing sequence of the operated valves for the layer structures shown in (a)



いようにする。このとき圧力バランスがとれたとする。尚, 0.02 ml/min の MFC の増減はレコーダ上では 2 cm (50 mV) 程度を示し実際には完全な圧力一致が可能である。リアクタ/ヴェントの圧力調整が終わるとシステムはそのときの MFC7 の流量とリアクタ/ヴェント 圧力をメモリし、次いでエピタキシを開始する。以後, システムはリアクタ/ヴェントの差圧が初期差圧 (殆ど 0 Torr) と等しくなるように MFC7 を制御してゆく。本 MOCVD 装置の制御プログラムは HP-BASIC で約 4000 行である。

### 2-4 原料供給速度と結晶成長 [8]

本研究の主題はヘテロ接合形成に於ける原子レベルの膜厚の制御とその評価であるが、その前に MOCVD 成長による GaAs, AlGaAs の基本的特性について、本装置によって得られた実験結果について議論する。

Fig.2-10 に AlGaAs 成長の成長条件を示す。Fig.2-11 は TMG を 10, 20, 40 ml/min. と固定し、

	TMG	TEG	TMAI	TEAI
Bath temperature	-11	20	18	20
Vapor pressure	35	12	9	0.025
Typical flow rate	10-20	10-100	10-20	10-100
AsH <sub>3</sub>	10% Flow rate: 200-500, V/III=20-100 (for GaAs)			
Growth temperature;	650-800			
H <sub>2</sub> flow rate;	17 l/min., Pressure; 1 atm.			

Fig.2-10 A typical growth condition of AlGaAs.

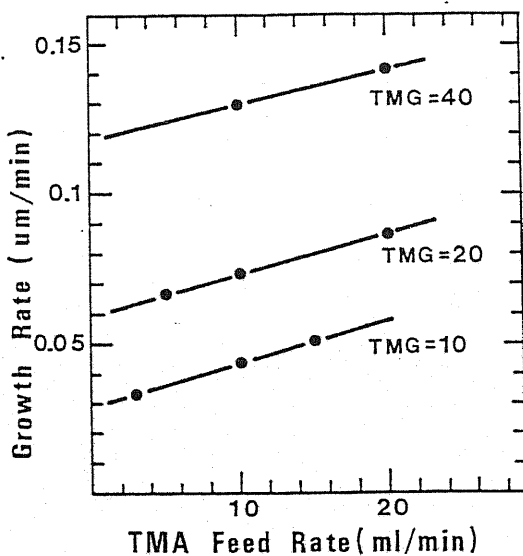


Fig.2-11 Growth of AlGaAs as a function of TMA feed rate. TMG feed rate was fixed at 10, 20, and 40 ml/min.

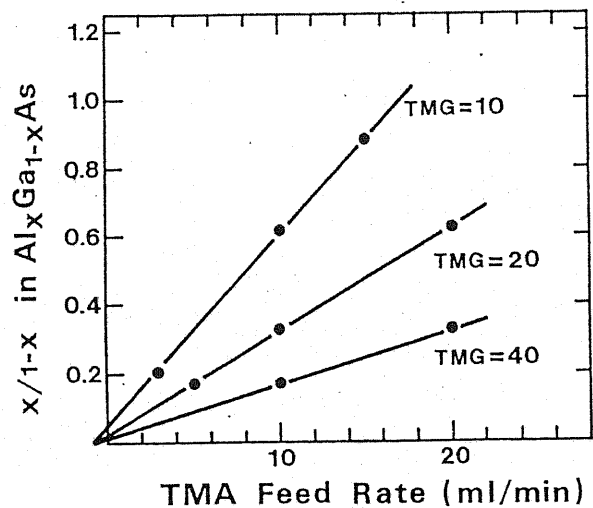


Fig.2-12 Al to Ga ratio in growing AlGaAs plotted as a function of TMA feed rate. The data are the same as that shown in Fig.2-11.

TMA 供給量を変化させたときのAlGaAs 薄膜成長速度の変化を示す。ここで供給量とは液体の有機金属中を通じるH<sub>2</sub>キャリアの流量である。反応管中では17 l/min. の水素で希釈されている。膜厚は壁開断面をSEM(scanning electron micrograph) によって測定した。

成長速度はTMG, TMA, の供給量に比例している。成長速度は 1気圧の場合600 °C ~800 °C の範囲では成長温度によらないこと, 又, V族原料, アルシンの供給量によらず、この系のMOCVDが III族原料の供給律速であることが知られている。

Fig.2-12 は縦軸を  $x/(1-x)$ , ( $x$ は結晶中のAl 組成), としてプロットしたものである。Fig.2-12 より, 結晶中の組成比は供給した有機金属の組成比に比例していることがわかる。直線が原点を僅かにはずれているのはTMGのMFCにオフセット(目盛りが0でも流れている) があるからであると思われる。

## 2 - 5 成長速度の面内分布

Fig.2-13(a), (b) にAlGaAs 成長に於ける基板面内の均一性を示す。均一性はよい。データ点が上下しているのはSEM測定 of 誤差である。高流速と基板の傾きが基板上的ガスの濃度境界層の厚みを一定にしていると思われる。Fig.2-14 にAlGaAs 成長層のフォトルミネセンス(PL)のピーク波長の基板面内分布を示す。エッジ部分でAl組成が2% 増加しているもののほぼ均一である。

さて、17 l/min のH<sub>2</sub>中に於いてFig.2-10 の蒸気圧からTMG = 40 ml, TMA = 20 ml/min. の条件を計算すると, TMGは 103 ppm, TMAは14 ppmの濃度である。このガス組成比  $[TMA]/[TMG]= 0.14$  と結晶組成比  $x/(1-x)= 0.3$  とを比較してみると, 結晶組成比の方が約 2 倍大きいことがわかる。これは TMAがガス中で二量体を形成してい

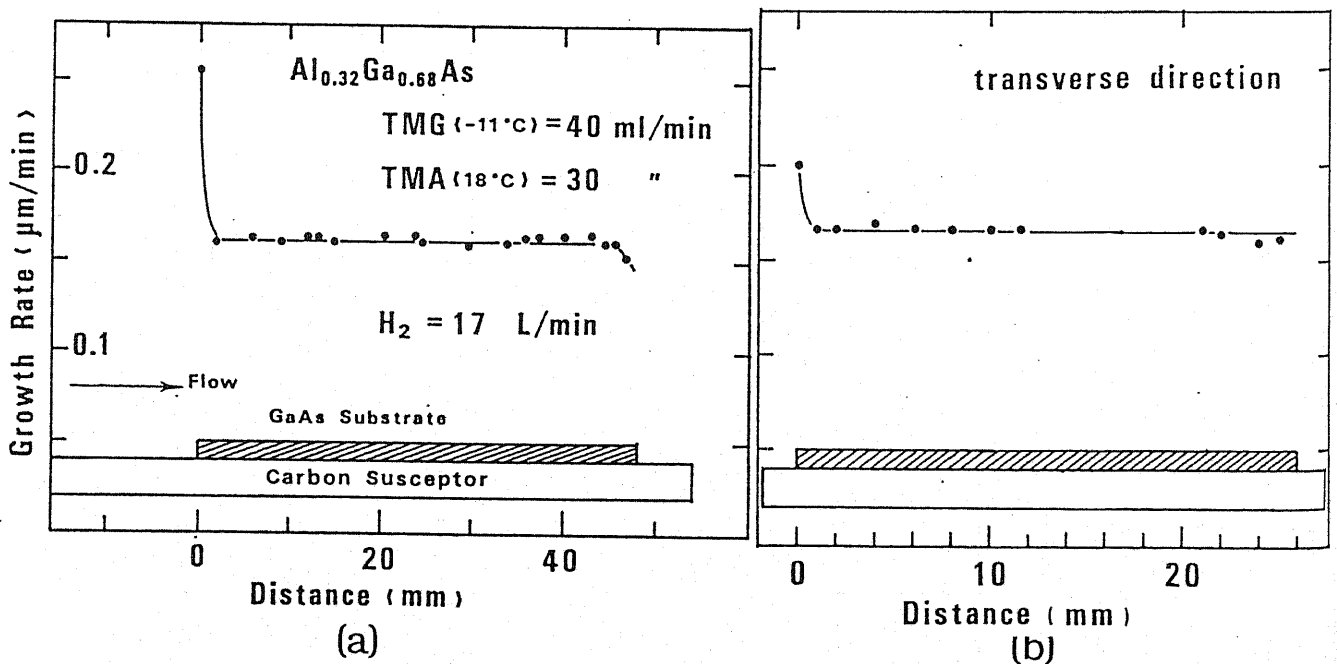


Fig.2-13 Uniformity of the growth rate of AlGaAs (a)along, and (b) perpendicular to the gas flow direction.

ることによると言われている[3]。

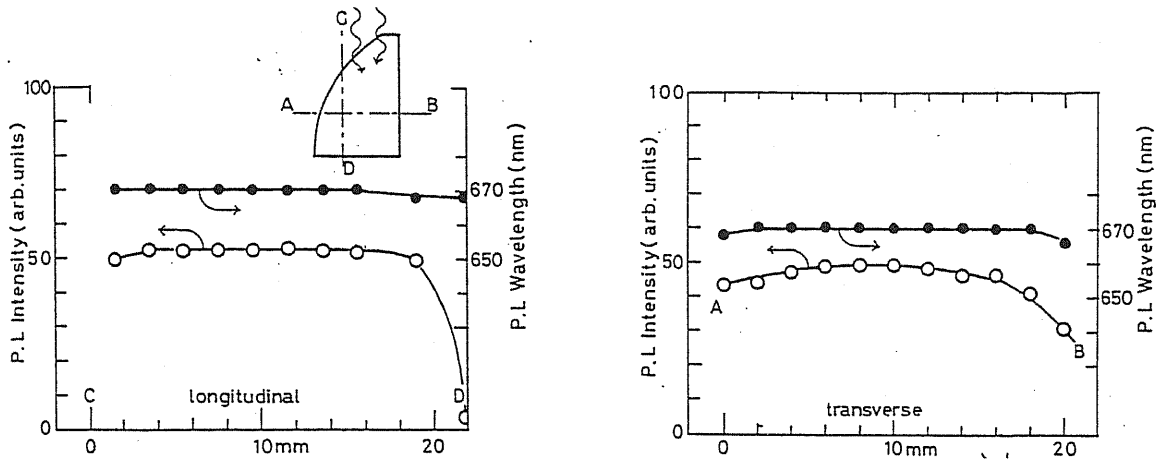


Fig.2-14 Compositional uniformity of AlGaAs layer on a 2" wafer.

## 2-6 傾斜組成層 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の形成と評価 [9]

Thermal valve を用いた MFC の応答速度は数秒あり、オーバーシュートやアンダーシュートも大きい。従って  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ , ( $x \neq y$ ) を一対の TMG, TMA バブラで成長させることは難かしい。これにはもう一つの MO バブラからの出力がヴェントラインで待機していればよい。本装置は TMG, TEG, および 2 本の TMA が取り付けてあり、一層の成長が 10 秒程度の余裕があるならどんな多層構造でも連続成長可能である (Fig.2-8 に示した)。傾斜組成層を形成するには TMA や TMG の流量を時間の関数とする。流量を変化させると組成とともに成長速度も変化するので流量プログラムの作成には注意が必要である。通常は成長速度一定の条件にして TMG, TMA の両者ともに変化させる。

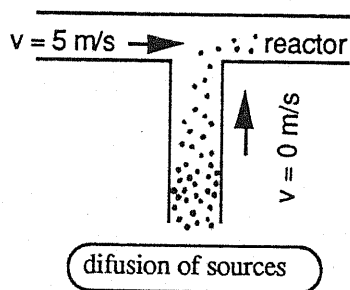
Fig.2-15 は直線的傾斜組成層の一例である。同図で下図が設計値で上図がスパッタリング オージェ分光(AES) による組成プロファイルである。AES の詳細については第 5 章で報告する。この AES の空間分解能は 2 ~ 3 nm である。成長はまず GaAs 基板上に GaAs を成長させ、その上に制御信号を 0 ml/min. に絞った TMA をヴェント側からリアクタ側にスイッチし、TMA 流量をリニアに増加させると同時に、既に流している TMG をリニアに減少させる。成長膜厚は設計値で 38 nm (60 s) である。AES の結果を見てみると、初期の TMA のスイッチオンのときに、push out と見られる Al 組成の突起が見られるが、その後は Al 組成がリニアに増加している。次の層の 10 nm の GaAs 成長では今使用した TMG は 0 ml に絞られているので、この GaAs 層の形成には使うことはできない。それ故、ヴェント側で待機していた TEG をスイッチして成長させる。この間に TMG, TMA はヴェントラインで所定流量に調整され、

第2の傾斜組成層形成のためにスタンバイしている。第2の傾斜組成層は  $X = 0.3 \rightarrow 1.0$  で厚みは 18 nm である。結果は設計値と良く一致している。

一つの注意点としては表面側の AlAs (10nm) の Al オージェ信号強度に比較してノコギリ刃の先端の Al 信号強度は小さいことである。これは先端の AlAs は1原子層厚みもない訳であるから、信号強度が小さいのはオージェ分光の空間分解能によるものである。第5章1で詳述するが、AESでは表面 1.5~2.0 nm の情報を拾ってくるので1原子層 0.28 nm のAlの場合、残りの4原子層の GaAs の情報が混じり見かけの Al 濃度が低く分散してしまうからである。

Fig.2-16 は Al 組成を 80 nm の範囲でパラボリックに変化させたものである。実線が設計値で点線が Al のオージェ信号である。測定値は実測値と良く一致している。しかし曲線の底の Al = 0 付近では測定値が高い。これはバブラを通る水素の量は正確に制御されて0となっているのだけれどもバブラ配管はリアクタラインに開放となっているので、

原料ガスは拡散によってラインに導入されてしまうからである。今のところこれを回避することはできない。



以上を総合すると、Fig.2-15, 16 の結果はMOCVD の原料供給の制御性の良さを十分に発揮したものであり、MOCVD のポテンシャルを十分に示したといえる。このような極薄層中での組成傾斜は今だに報告例がないと思われる。もし、極薄層形成の設計思想として高抵抗をバブラの後に付ける方式をとったなら上の結果は得られないであろう。

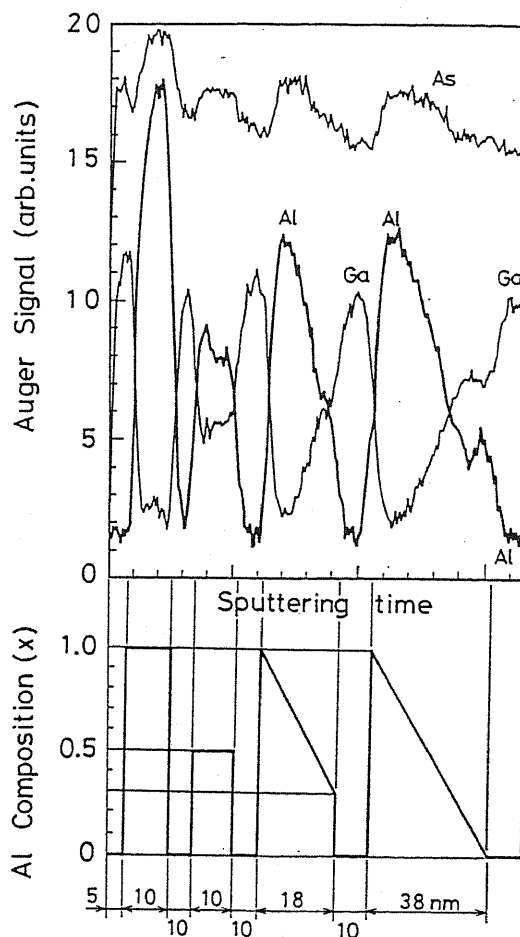


Fig.2-15 A linear grading in Al composition in very thin AlGaAs layers. The depth profile was obtained by sputtering Auger Electron spectroscopy.

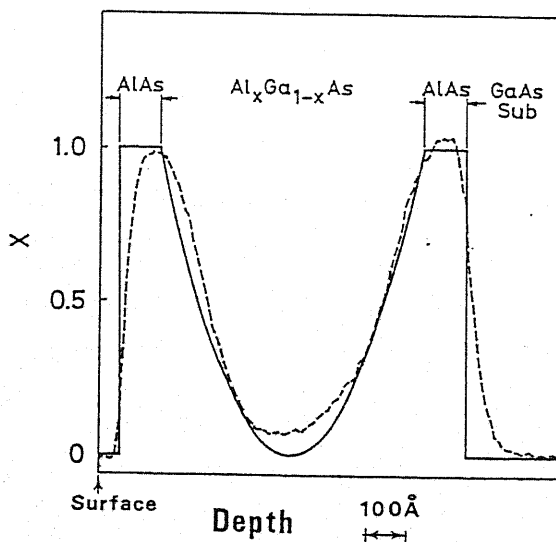


Fig.2-16 A parabolic well structure.

この傾斜組成層のデバイスへの応用は第6章で報告する。

## 2-7 まとめ

本第2章では MOCVD の新しい発展の方向として原子レベルで制御された極薄多層膜の形成技術が必要となるとの観点から、そのような装置の開発を行なった。本章で得られた結果を総合すると次のようになる。

上記特性を備える装置条件として

1. ヴェントラインとリアクタラインとの圧力バランスを厳密に制御することが必要である。それを実現するために、
  - (a). 原料供給ラインと流量バランスをとるカウンタラインを考案した。
  - (b). ヴェントラインの圧力をリアクタラインの圧力と合わせるための圧力フィードバック機構をつけた。
  - (c). 組成傾斜層の形成が可能となるように、管路圧力吸収方式ではなく差圧厳密制御方式をとった。
2. 層流を維持し、デッドスペースのない独自の石英反応管を開発した。
3. 如何なる層構造をも成長しえる、入力容易な結晶成長プログラムを開発した。

結晶成長の実験結果では、

4. AlGaAs 成長では成長速度、組成は供給する III 族原料ガス流量に1対1対応し、装置の基本性能を確認した。
5. AlGaAs 成長の膜厚、組成の2インチ基板面内分布は2%以下であった。
6. AlGaAs 結晶中の Al 組成は供給する TMG, TMA 原料ガス組成の2倍となっており、TMA が dimer となっているという報告と一致した。
7. 10 数 nm の極薄 AlGaAs 層内での 0 → 100% の組成傾斜に成功した。

[参考文献]

- [1] M.Tirtromidjodo and R.Pollard, J. Crystal Growth **93**, 108(1988).
- [2] G.B.Stringfellow, J.Crystal Growth **55**, 42(1981).
- [3] T.Nakanishi, J. Crystal Growth, **55**, 255(1981).
- [4] M.Hata, N. Fukuhara, and Y.Zemo, J.Crystal Growth **93**, 543(1988).
- [5] H.M.Manasevit, Appl.Phys. Lett. **12**, 156(1968).
- [6] S.J.Bass, J. Crystal Growth **31**, 172(1975)
- [7] M.R. Leys, C.Van Opdrorp, M.P.A. Vieggers, and M.J. Talen-Van der Miheen,J. Crystal Growth **68**, 431 (1984).
- [8] 河合, 第2回新機能素子シンポジウム, 予稿集 p.53 (1983)
- [9] H. Kawai and N. Watanabe, Proceeding of the IEEE GaAs IC symposium (1987) p.76

## 第3章 MOCVD 単層成長 (Al)GaAs 薄膜結晶の評価 [12,13]

### 3-0 はじめに

前章で開発した、言わば特殊目的（極薄膜作成用、別の言い方では"新しい方向"）の装置によるエピタキシ層が結晶品質としてどのようなものであるか調べる必要がある。そこで本章では、まず作成した AlGaAs の結晶性を、報告されている最も高純度な結晶と比較し、それらが従来の高品質エピと全く遜色ないことを示す。次に、MOCVD AlGaAs 中の不純物ドーピングについては多数の文献があるものの、装置依存性の壁に阻まれ、研究者間での不一致が見られ、そのメカニズムは統一的に明らかになっていないとは云い難い。ドーピングの制御はデバイス作成にとって不可欠である。従って、本章では AlGaAs 中への Si および Se ドーピングの実験を行なった。本報告では従来明らかにはされていなかったドーピング特性の、両者間での際立った違いを明らかにする。そして、そのドーピング特性の違いは成長表面での反応速度論的解釈によってよく説明できることを示す。

### 3-1 GaAs, AlGaAs 中の残留不純物 -- 4.2 K PL (Photoluminescence)

GaAs, AlGaAs 中の残留不純物を 4.2 K PL スペクトルによって調べた。励起波長は Ar<sup>+</sup>レーザーによる 514.5 nm である。Fig.3-1(a) に GaAs の PL スペクトルを、Fig.3-1 (b) に Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As のそれを示す GaAs のスペクトルについて、短波長側からそれぞれ、自由エキシトン (FX; 817.7 nm, 1.516 eV), 中性ドナ束縛エキシトン (D<sup>0</sup>X; 818.54

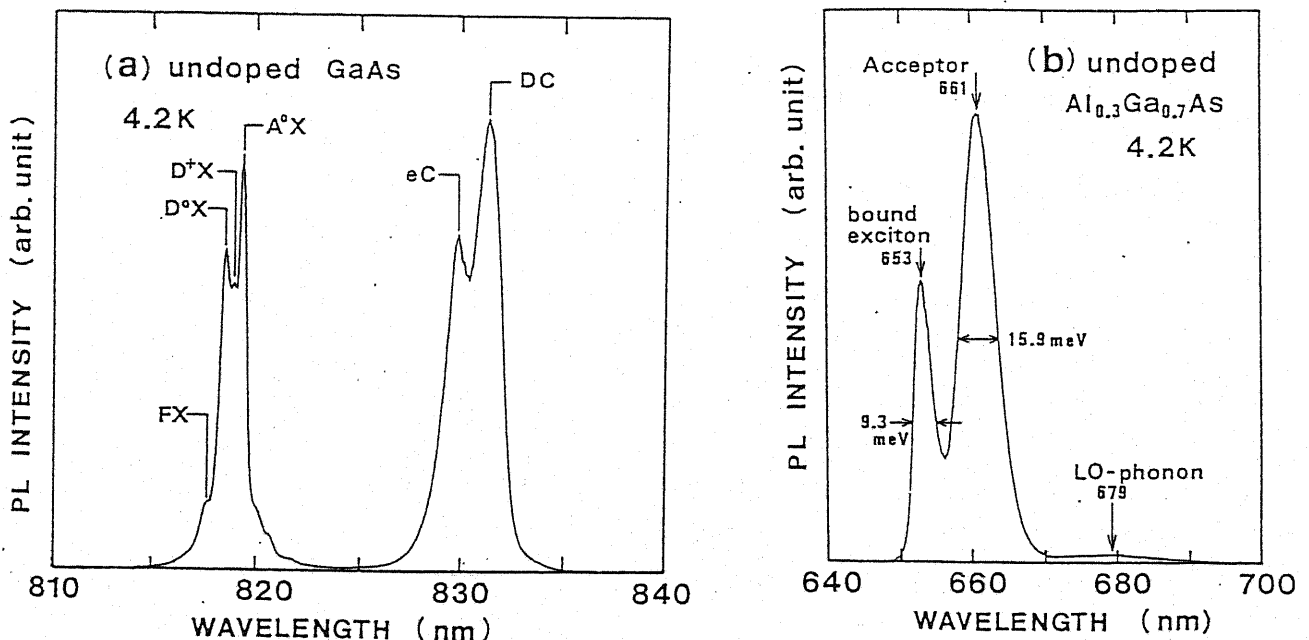


Fig3-1 Photoluminescence spectra at 4.2 K for (a)GaAs and (b)Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As layers grown at 720 °C.

nm, 1.5146 eV), イオン化ドナ束縛エキシトン ( $D^+X$ ; 818.96 nm, 1.5138 eV), アクセプタ束縛エキシトン ( $A^0X$ ; 819.38 nm, 1.513 eV), そして更に長波長側に 伝導帯対アクセプタ ( $eC$ ; 830 nm, 1.4937 eV, 1.4937 eV) および ドナ対アクセプタ ( $DA$ ; 831.25 eV, 1.4914 eV) のピークが見られる。ここでアクセプタとは As サイトの C (炭素) である。と言うのは  $eC$  ラインが 830 nm にあるからであり [1], もし Mg, や Zn であるとする と 831 nm にピークとなるからである。ドナのオリジンについてはピーク位置からは判定できない。と言うのは Si, Ge, Se, S, Te などのドナの結合エネルギーは総て 5.6 meV~6.0 meV と非常に値が近いからである [2]。ドナのオリジンを調べるには磁場中の赤外光伝導スペクトルによって、水素原子近似ドナーの内殻レベルのケミカルシフトを調べることで明らかになる [3]。一般には TMG 中の不純物は Si が最も多く [4], 又、magneto-infrared photo-conductivity の研究 [3] から Si であることが実証されているので本研究でもドナーは Si であると考えておく。820 nm - 822 nm 付近の構造は  $D^0X$ ,  $D^+X$  のフォノンレプリカであると考えられる。

Fig.3-1(a) の GaAs 結晶の電気特性として 77 K 電子移動度  $\mu = 65000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 電子濃度  $n = 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  が得られた。電子濃度と移動度との関係 [5] からこの試料の補償比 (compensation ratio) は  $N_A/N_D = 0.9$  と見積もられ、ドナー濃度として  $N_D = 3.15 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , アクセプタ濃度として  $N_A = 2.85 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  と見積もられた。この活性な不純物濃度 ( $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) は MOCVD としては低いものの MBE 成長のベスト試料と比較すると一桁程度高い。比較のため、Fig.3-2 に M.Hata [6] によって報告された GaAs PL スペクトルを示す。TMG 及び  $\text{AsH}_3$  は精製を施した最も高純度な原料を用いている。FX(FE) に対し  $D^0X$ ,  $D^+X$ ,  $A^0X$  の強度は小さい。又  $eC$  や  $DA$  ラインも極めて小さく、非常に高純度であることを窺わせる。その他 Nakanishi [7], Keuch [8] 等の報告は我々の Fig.3-1(a) と同レベルのスペクトル純度を示している。

Fig.3-1(b) の  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の PL スペクトルでは、エキシトンピークは一つとなり、細かい構造は見られない。これは電氣的に活性な不純物濃度が高くなると不純物間相互作用やスクリーニングなどの効果によって遷移レベルがブロードになってしまうからである。 $\text{AlGaAs}$  では Al が非常に活性であり  $\text{O}_2$  を取り込み易く  $\text{O}_2$  による深いレベルをつくり発光強度を低下させる。又、同じように

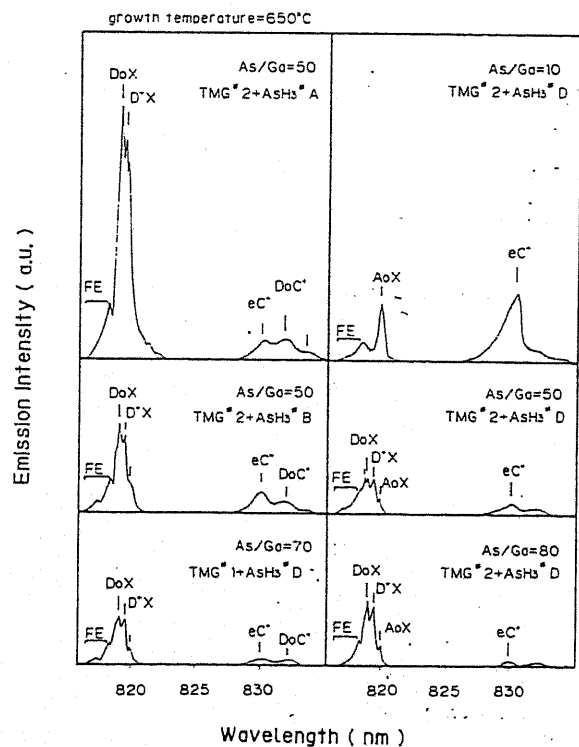


Fig.3-2 4.2 K photoluminescence spectra of GaAs using specially purified TMG and  $\text{AsH}_3$  by ref.[6].



Al-C 結合も強く、より多くの C を結晶中に取り込み P 型伝導となってしまう[9]。Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As ではエキシトンピークに構造が見られたという報告はない[8,9]。C の取り込まれ方は AsH<sub>3</sub> の流量に関係づけられ、これは次節で考察する。C の導入は原料に TMA を用いる限り、取り去ることは困難であるように思われ、高純度 AlGaAs の成長には別の原料の探索が必要であるかも知れない。

### 3-2 GaAs, AlGaAs 中の活性不純物の V/III 比依存性 [12]

GaAs および AlGaAs ではノンドーパ成長層の伝導のタイプは [AsH<sub>3</sub>] と [TMA+TMG] との供給比 (V/III 比) によって異なり V/III 比が小さいときには P 型に、大きいときには N 型伝導となる [9]。本節ではこれを追試した [12]。Fig.3-3 に GaAs のキャリア濃度と V/III 比との関係を示す。V/III 比が 10 以下では P 型, V/III > 15 以上では N 型となっている。V/III ~ 10 ではホールと電子とが相殺してキャリアが生じない(測定できない)領域となっている。P 型伝導のオリジンは炭素であり, N 型伝導のそれは Si であることがわかっている。正孔(カーボン)濃度は V/III 比に逆比例し、電子濃度(Si)は V/III 比に比例している様子がみら

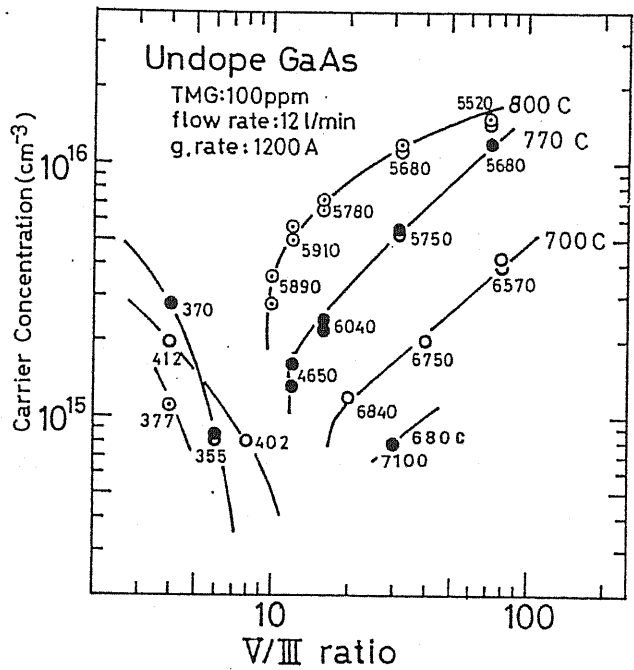
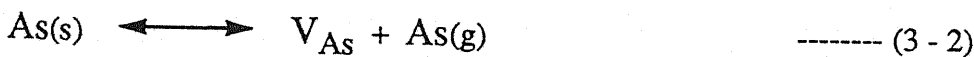
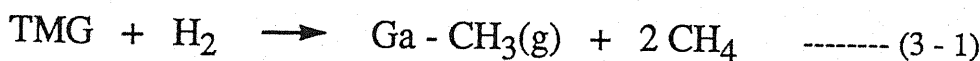


Fig. 3-3 Dependence of carrier type and carrier concentration in undoped GaAs on arsine feed rate.

れる。炭素不純物が結晶中に取り込まれるメカニズムは 1984 年に報告されている [7]。ここではしかし 1983 年度 [12] の結果に基づいて炭素不純物が As サイトに取り込まれる理由はもっと簡単に次の様に考えることができる。

炭素の出処は TMG のメチル基の炭素である。GaAs 中の As は飽和蒸気圧が高く高温 (>500 °C) では俗にいう "As 抜け" が生じる。これを防ぐため過剰の AsH<sub>3</sub> を供給し、蒸発と付着とを均衡させている。次の表面反応を考えてみよう。



ここで As(s) は格子点にある As, V<sub>As</sub> は As 空孔 As(g) は気相中の As である。(3-2)

で Ga-C の C は As サイトを占める。カーボン は Ga サイトには殆ど入らないことが知られているので (3-2) 式のみを考える。(3-2), (3-3) 式より、

$$[\text{Ga-C}] \propto [\text{Ga-CH}_3][\text{V}_{\text{As}}] \propto [\text{TMG}]/[\text{As(g)}] \quad \text{----- (3-4)}$$

となって V/III 比に逆比例することが示される。

Fig.3-3 でホール濃度は(V/III比即ち) As 供給量に概略逆比例しており、定性的には (3-1)-(3-3)式で説明することができる。N型不純物の方はV/III 比に比例している。又、温度が高い程より多くN型不純物を取り込まれている。この不純物はSi である。Si ドーピングの詳細は次の不純物ドーピングの節で議論する。

Fig.3-4 に  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x = 0., 0.1, 0.2, 0.3$ ) 成長層のキャリア濃度とV/III 比との関係を示す。特徴はAl 組成比が増加するとホール濃度が著しく増加し、P/N 反転するV/III 比が大きい方へシフトすることである。これは次のように考えると定性的には理解出来る。Al とCとの結合エネルギーはGa と C との結合エネルギーより大きい[11]。従って反応表面に於けるAl-CH<sub>3</sub>濃度はGa-CH<sub>3</sub>濃度よりも多くなるから(3) 式に従って、AlGaAsの方がより多くC が取り込まれる。

もし、AlGaAs 中の C ドーピングが (3) 式の Ga が Al に置き変わるだけならば C 濃度は Al 組成に単純に比例するはずである。Fig.3-5 は Fig.3-4 の V/III = 10 に於けるホール濃度 (C 濃度に等しいとおいた) を Al 組成 x に対してプロットしたものである。両対数プロットに於いて直線が得られ、傾きは3であった。C の取り込みは Al 組成の三乗に比例する。即ち (3) 式には従っていないことがわかる。メカニズムはわ

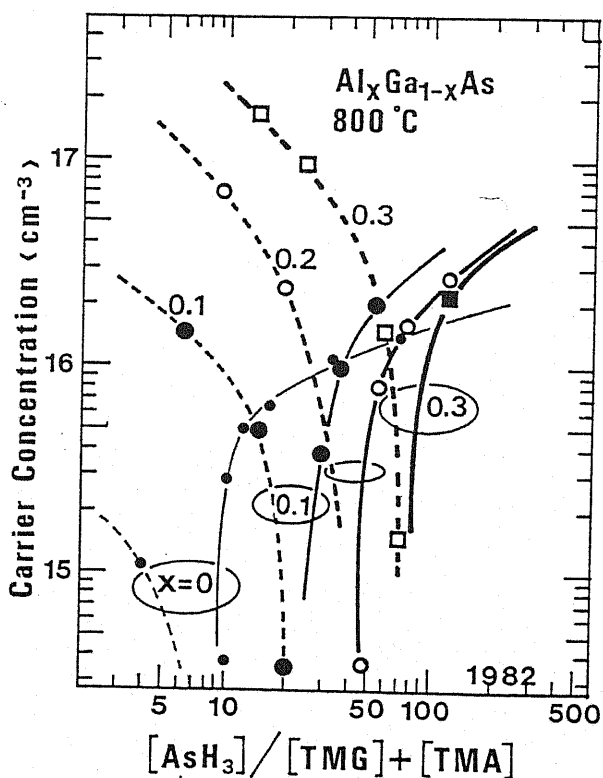


Fig.3-4 V/III ratio dependence of carrier type carrier concentration of undoped  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x = 0., 0.1, 0.2, 0.3$ ), the solid lines; electron, and the dotted lines; hole.

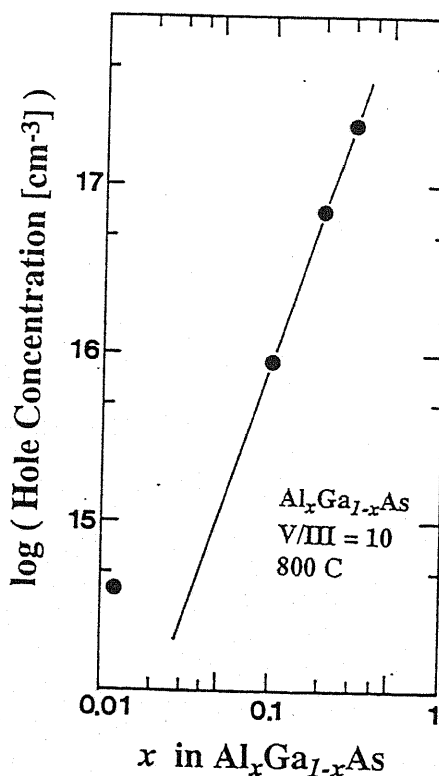


Fig.3-5 Plot of hole concentration vs. Al mole fraction in AlGaAs grown at 800 °C and V/III = 10.

からない。この三乗則を説明する為に、気相中で TMA 又は C を含むその分解物が 3 分子会合したもののみが C の源になっている、とはどうも考えにくい。それなら減圧にして気相中の反応を抑えてやれば C の取り込みは劇的に減少するはずであるが C の取り込みは減少しない。別の考え方としては、表面の三つの Al が近接したある位置をとる場所に C が選択的に結合すると考えたらどうか。C 又は CH<sub>3</sub> がマイグレートするならば行き着く場所はステップであるし、AlCH<sub>n</sub> がマイグレートするとすれば表面の二つの最近接 Al と AlCH<sub>n</sub> と考えてもよいかもしれない。これらは推測はに過ぎないが、今回見いだされた三乗則は非常にはっきりしており C のドーピングメカニズムを考える上で重要である。本研究ではこれ以上の実験を行っていないので今後の課題として残さざるを得ない。

AlGaAs の場合、電子濃度も GaAs と比較して大きい。これは Si 不純物もより多く取り込まれていることを示しているが、Al 組成の増加に伴って増加する Si 不純物の由来はよくわからない。気相中の Si 不純物濃度は一定であるとする、Al の増加とともに Si 濃度が増加する理由は考えにくく、おそらく TMA による石英反応管のエッチングによるのではないかと想像される。(TMA を用いた AlGaAs 成長では長時間加熱された石英管の表面が白濁する。)

### 3-3 GaAs 中の添加不純物濃度の成長条件依存性

#### 3-3-1 SiH<sub>4</sub> による Si ドーピング [12,13]

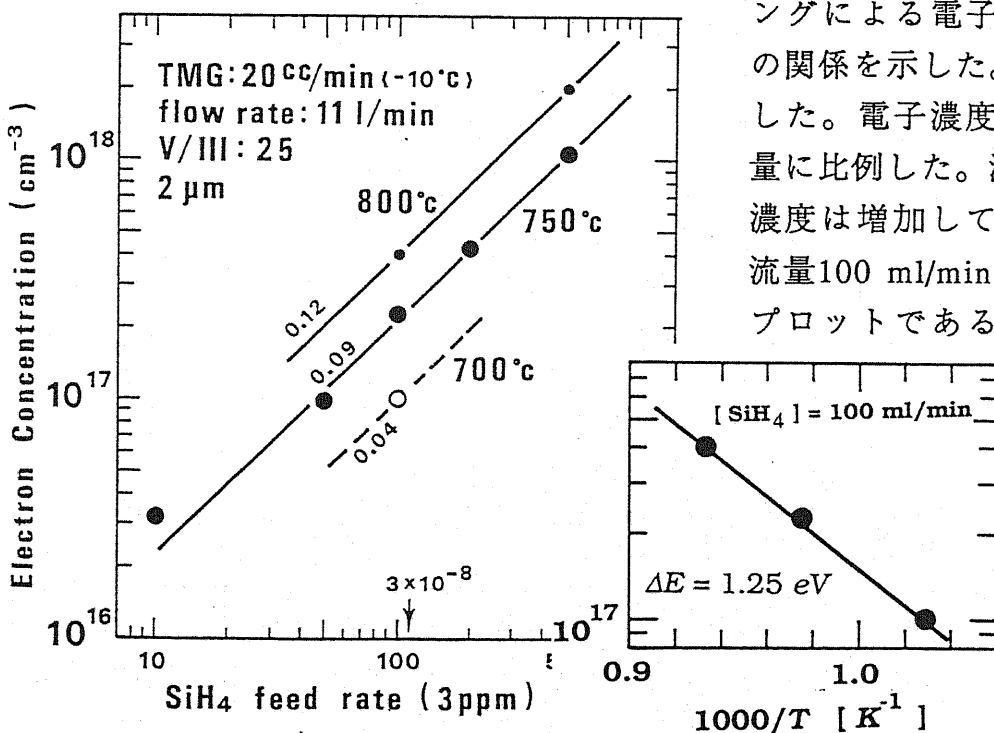


Fig.3-6 Plots of the electron concentration as a function of silane feed rate. The values shown on each line denote the incorporation efficiency defined by  $n/(2.2 \times 10^{22} [\text{SiH}_4]/[\text{TMG}])$ ,  $n$ : electron concentration. The insert is an Arrhenius plot of the Si incorporation.

Fig.3-6 に GaAs 成長中 Si ドーピングによる電子濃度と SiH<sub>4</sub> 供給量との関係を示した。成長条件は図中に示した。電子濃度は添加した SiH<sub>4</sub> 供給量に比例した。温度の増加に伴い電子濃度は増加している。挿入図は SiH<sub>4</sub> 流量 100 ml/min. に於けるアレニウスプロットである。活性化エネルギーは 1.25 eV であった。直線の近くの少数は、[Si]/[Ga] が [SiH<sub>4</sub>]/[TMG] と同じ割合で取り込まれるとしたときからのずれであり、これから見るとドーピング効率は低い。このグラフの

中の二つのデータについて SIMS により Si 濃度の定量分析を行なった。脚注) 二つのサンプルは  $[\text{SiH}_4] = 100 \text{ ml/min}$  で温度がそれぞれ  $700^\circ\text{C}$  と  $800^\circ\text{C}$  のものである。SIMS 分析による Si 濃度はキャリア濃度よりも 30 ~ 40% 大きかった。キャリアに寄与しない形態として V 族サイトに入って補償する場合と、深い順位を形成してキャリアを出さない場合とが考えられる。今回は数 10% の差の範囲内であるのでこれ以上深入りはしない。とにかく Si のドーピング効率は低い。

Fig.3-7 は V/III 比を一定にし, TMG を増加させ, 成長速度を増加させたときの電子濃度の変化をみたものである。電子濃度は逆比例している。これは表面の Si 原子は再蒸発しないことを示唆している。Fig.3-8 は Si ドープ GaAs の電子濃度の V/III 比依存性である。電子濃度、従って Si 濃度は V/III 比が 10 以上であるときは V/III 比に依らないことがわかる。

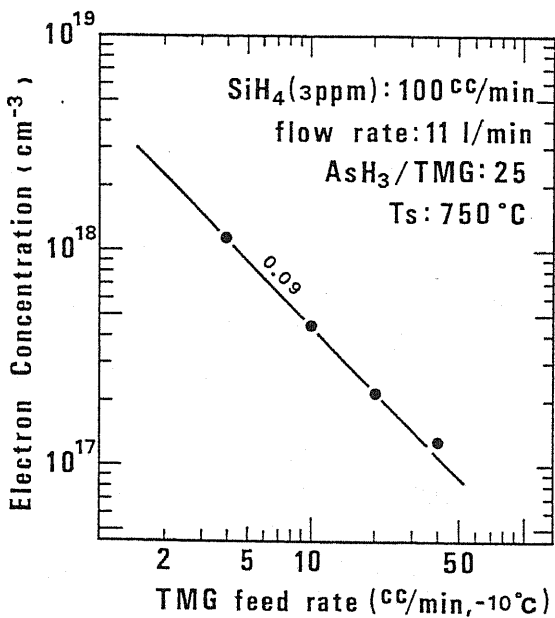


Fig.3-7 Plots of the electron concentration as a function of TMG feed rate.

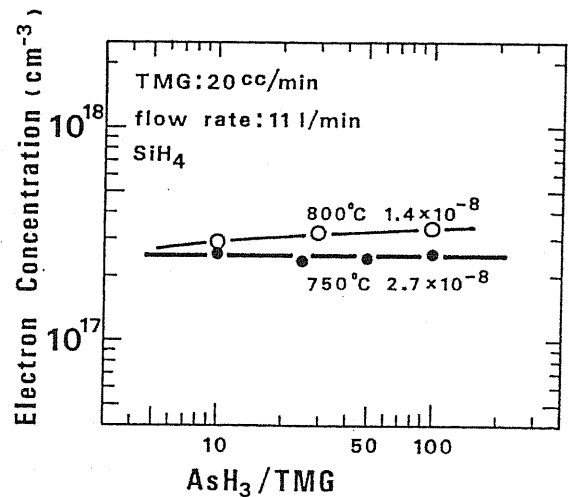
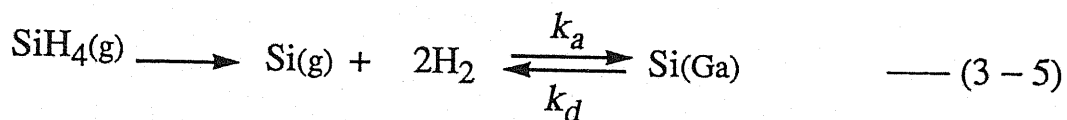


Fig.3-8 V/III ratio dependence of electron concentration in Si-doped nGaAs.

ここで Si のドーピングメカニズムの考察をしよう。次式に従って Si が Ga サイトを占めると仮定する。



脚注)

SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) とは 5~15KeV のイオンビームを試料表面にあて、そのスパッタリングによって試料から発生する二次イオンを質量分析する方法である。ここでは装置として IMS-3F を用いた。一次イオン種として  $\text{Cs}^+$  を使い加速電圧 14.5 KeV, 電流 ~ 700 nA でスパッタした。標準試料は GaAs 中に  $^{28}\text{Si}$  をピーク濃度  $2.4 \times 10^{19} \text{ atom/cm}^3$  打ち込んだものを用いた。測定中は  $^{69}\text{Ga}^-$  をモニタし、信号強度を確認している。本実験では  $^{28}\text{Si}$  の質量分解能は  $M/\Delta M = 250$  程度である。

ここでここで, Si(g)は気相中で生成したSi, Si<sub>(Ga)</sub>はGaサイトを占めたSiである。Siに対して次のレート方程式が成立する。

$$k_a(1-\theta_1-\theta_2)[Si(g)] = k_d\theta_2 + g \cdot \theta_2 / (\theta_1 + \theta_2) \quad \text{----- (3 - 6)}$$

ここで,  $\theta_1$ は表面Ga原子の占有率,  $\theta_2$ は表面Si原子の占有率,  $(1 - \theta_1 - \theta_2)$ はAsの表面占有率である。SiはGaサイトを占める。(3 - 6)式の左辺はSiの吸着速度である。右辺第一項は蒸発(脱着)速度, 第二項は結晶成長が $g$ であるとき膜中に取り込まれるSiの取り込まれ速度である。Siのドーピング効率の面方位依存性は $k_a/k_d$ および成長速度 $g$ の値によるとする。GaサイトのSiのモル分利率 $n$ は

$$n = \theta_2 / (\theta_1 + \theta_2),$$

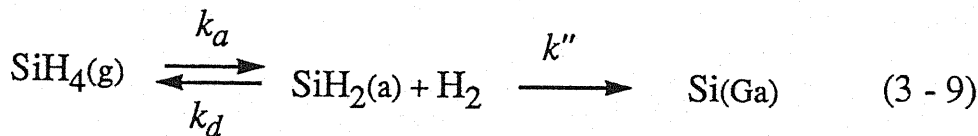
であるから,

$$\theta_2 = n\theta_1 / (1 - n) \sim n\theta_1. \quad (3 - 7)$$

(3 - 7)式を(3 - 6)式に代入すると,

$$n = [Si(g)](1 - \theta_1) / (g/k_d + ([Si(g)] + k_a/k_d)\theta_1), \quad (3 - 8)$$

となる。V/III比が10以上であり、 $\theta_1$ はかなり小さいこと、および蒸発速度は小さいとして $k_a/k_d = 0$ とすると、(3 - 8)式は $[Si(g)]$ 濃度に比例し、成長速度に逆比例することがわかる。更に、V/III比が大きくなれば $\theta_1$ は小さくなるがV/III比が10以上で更に大きくなっても $\theta_1$ は小さい値である(0より小さくならないのだから)ので変化量は小さい。従って、大きなV/III比に対して $n$ は変化しないことが(3 - 8)式よりわかる。結局、(3 - 8)式、即ち上で示したメカニズムは Fig.3-6~Fig.3-8 を定性的によく説明する。しかし、本当のところはまだわからない。と言うのは、次の反応式を考察してみるとよくわかる。



これは、 $SiH_4$ 又は、Hが一部取れたものがGaAs表面で吸脱着反応し、それが非可逆的に分解しGaサイトをしめるとしたモデルである。(3 - 9)式のレート方程式は

$$k_a(1 - \theta_1 - \theta_2)[SiH_4(g)] - k_d\theta_2 = k''\theta_2 \quad (3 - 10)$$

となる。ここで、 $\theta_1, \theta_2$  は前と同じ意味である。左辺は正味の吸着速度であり、右辺は Si 原子の表面分解速度である。結晶中の Si のモル分率  $n$  は

$$n = k'' \theta_2 / g \tag{3 - 11}$$

であるから、(3 - 11)式の  $\theta_2 = ng / k''$  を(3 - 10)式に代入すれば、

$$n = \frac{[\text{SiH}_4(\text{g})](1 - \theta_1) / g}{([\text{SiH}_4(\text{g})] + k_a / k_d) / k'' + 1 / k_d} \tag{3 - 12}$$

となる。(3 - 12)式は、成長速度に逆比例し、V/III 比に対し、不変であり更に、もし  $k''$  が大きい、即ち吸着した  $\text{SiH}_2(\text{a})$  が容易に分解するとすれば  $\text{SiH}_4$  供給量に比例し、前のメカニズムと同じ結果、即ち Fig.3-6~Fig.3-8 の実験結果を定性的に説明してしまう。どちらのメカニズムが正しいか、又 もっと別の反応経路があり得るかどうかははっきりしない。

### 3 - 3 - 2 GaAs への Se のドーピング特性

Fig.3-9 に見られるように電子濃度は  $\text{H}_2\text{Se}$  供給量に比例する。(AlGaAs に対するドーピング特性は次節で考察する) Fig. 3-10 に温度依存性を示した。二つの Se 濃度について示されている。一つは大過剰の  $\text{H}_2\text{Se}$  を添加した場合で温度に対してあまり大きな依存性を示さないこと もう一つは、添加量の少ない場合で 680 °C から 820 °C の範囲では、温度増加に対して電子濃度は減少している。これは、 $\text{SiH}_4$  の場合と逆であり興味深い。大過剰の添加で飽和傾向が見られるのは Se の溶解度が  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  程度であるからと考えられる。

Fig.3-11 に Se ドープ GaAs 成長に於ける電子濃度の V/III 比依存性を示す。電子濃度は V/III 比に逆比例している。 $\text{SiH}_4$  による Si ドープの場合(Fig.3-8)と全く異なっている。そのメカニズムを定性的に与えると次のようになる。V/III 比に対して逆比例になるのは Se が As サイトを占めることに起因している。V/III 比が大であるということは成長中に表面は As で覆われていると考えられ Ga が表面を占めている割合  $\theta_1$  は小さい。Se は Ga と結合し As サイトを占める。従って Se の取り込まれ速

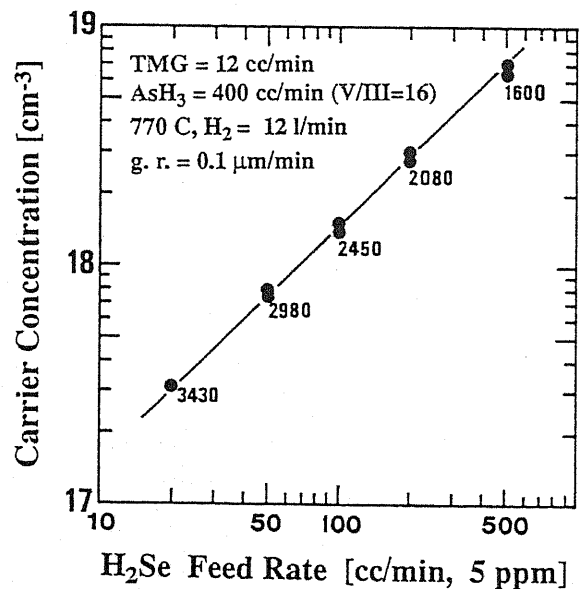
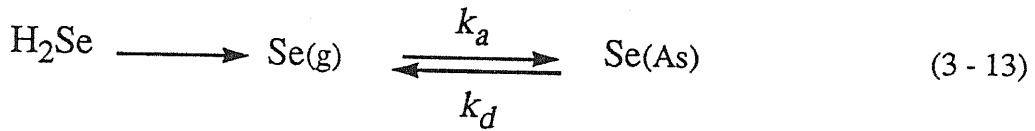


Fig.3-9 Plots of the electron concentration as a function of  $\text{SeH}_2$  feed rate.

度は $\theta_1$ に比例するだろう。Gaの表面占有率はV/III比と逆の関係(逆比例かどうか分からないが)にあるから、定性的にはSeがV/III比に対して逆比例することはよく理解できる。

Seのドーピングのメカニズムについて考察してみる。Seは気相中で分解すると仮定すると、次式が成り立つ。



Seの、表面での吸脱着を考えているが、これは飽和蒸気圧がかなり高いという知識を念頭に置いている。次のレート方程式が成り立つ。

$$k_a[\text{Se(g)}]\theta_1 = k_d\theta_2 + g\theta_2/(\theta_1 + \theta_2) \quad (3-14)$$

ここで $\theta_1$ はGaの表面サイト占有率、 $\theta_2$ はSeの占有率、 $g$ はGaAs成長速度である。左辺は気相からの吸着速度である。右辺、第一項は脱着速度、第二項は固相に取り込まれる速度である。Seのモル分率は

$$n = \theta_2 / (\theta_1 + \theta_2) \sim \theta_2 / \theta_1 \quad (3-15)$$

と置けるから、(3-15)式を(3-14)式に代入して

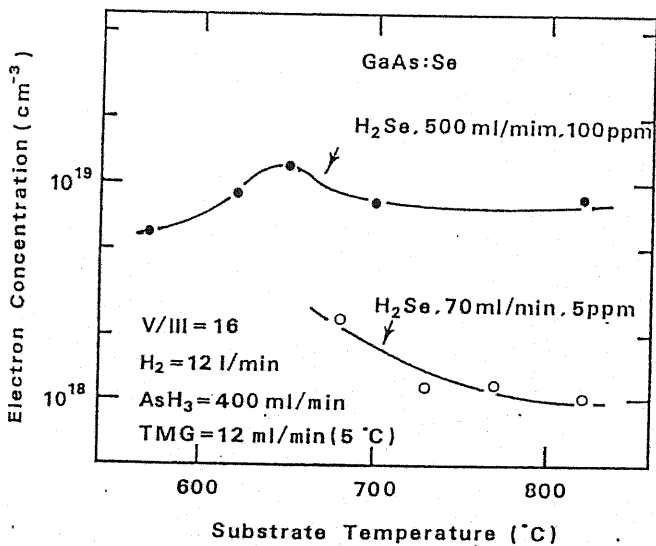


Fig.3-10 Growth temperature dependence of electron concentration in Se doped GaAs.

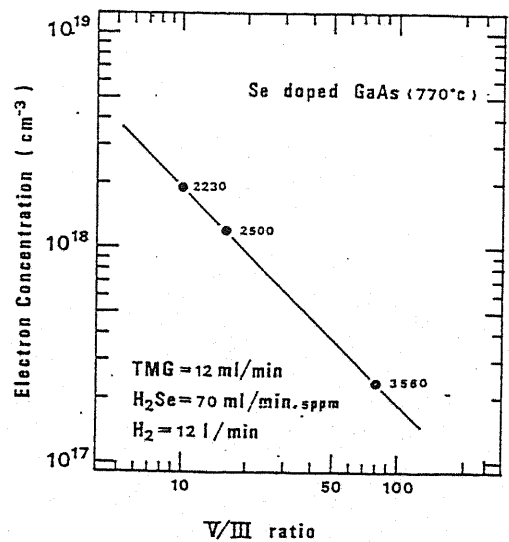


Fig.3-11 Dependence of the electron concentration of Se doped GaAs on V/III ratio.

$$n = \frac{(k_a / k_d) [\text{Se}(g)]}{(g/k_d) (1/\theta_1) + 1} \quad (3-16)$$

と書ける。(3-16)式より電子濃度は  $\text{H}_2\text{Se}$  供給量に比例する。成長速度に対しては分母の第一項と1との大小関係がわからないと判断できないが  $1/\theta_1 > 10$  (V/III 比が大きいので)とすれば成長速度  $g$  の増加とともに  $n$  は減少しよう。V/III 比に対しては  $1/\theta_1$  を通じて大きな影響を与える。V/III 比の大きいところでは Ga の占有率  $\theta_1$  は小さい。V/III 比に対し  $\theta_1$  の変化率は( $\theta_1$  はすでに小さいので)小さいが、 $1/\theta_1$  はかなり大きくなるからである。結局、V/III 比に対して逆比例の傾向にある。成長温度に対しては温度が大となれば脱着速度が大きくなり  $n$  は減少する。(3-16)式は結局、実験結果 Fig.3-9 ~ Fig.3-11 を概略説明することができる。

### 3-3-3 AlGaAs中の SiとSeとのドーピング特性の比較

Fig.3-12 に Se 及び Si ドーピング AlGaAs の電子濃度(実線)および Se と si 原子濃度(脚注)と Al 組成との関係を示す。成長条件は図に示してあるが、TMG 供給量は 40 ml/min. である。ドーピング量は  $\text{H}_2\text{Se}$  が  $4.5 \times 10^{-9}$  ( $4.5 \times 10^{-3}$  ppm),  $\text{SiH}_4$  が  $1.4 \times 10^{-8}$  ( $1.4 \times 10^{-2}$  ppm)で  $\text{SiH}_4$  のほうが3倍多いことに注意する。まず、GaAs 成長 ( $x = 0.$ )のところを見ると、Si ドープ GaAs 電子濃度は  $\text{H}_2\text{Se}$  ドープ GaAs の3倍となり、キャリアの出かたとしては効率 0.09 と同じとなっている。ここで V/III 比は

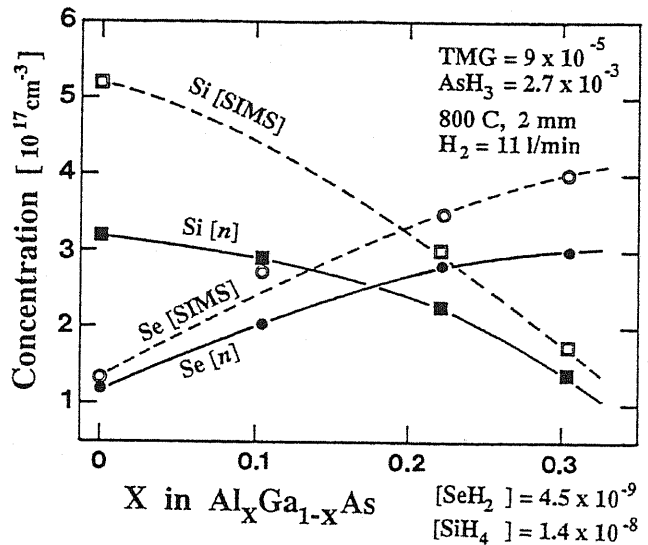


Fig.3-12 Electron concentration vs. x in Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As epi-layers doped with Se or Si at 800 °C.

脚注)

#### AlGaAs 中の Si の SIMS 分析について

2 次イオン種として  $\text{AlH}^-$  が生成する。これが Si 分析の邪魔をする。 $^{27}\text{AlH}$  の mass は 27.99828 で、一方  $^{28}\text{Si}$  の mass は 27.98584 である。両者の質量差 0.0124 を分離するには  $M/\Delta M = 28/0.0124 = 2300$  以上の質量分解能が必要となる。本研究の SIMS 分析では AlGaAs 中の Si 分析に限って高分解能条件 ( $M/\Delta M = 4000$ ) とした。次に  $^{28}\text{Si}$  の自然存在率は 0.92 であるので試料中の Si 濃度は SIMS 分析値に 0.92 を除して得られる。ところで、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  の分析の reference 試料も  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  中に  $^{28}\text{Si}$  イオンを注入したものをを用いている。Cs<sup>+</sup> の一次イオン電圧、14.5KeV、電流値 1.4μA でスパッタした。

#### Se の SIMS 分析について

reference 試料として  $^{78}\text{Se}$  をイオン注入したものをを用いた。 $^{78}\text{Se}$  の自然存在率は 0.235 だからエピ層中の Se 濃度は SIMS 分析値に 0.235 で除した値を用いた。一次 Cs<sup>+</sup> イオン電圧 14.5 KeV、2μA である。



300 以上であるので、表面は殆ど As で覆われていることを考慮すると、As と結合して Ga サイトを占める Si は Se に比較してもっとドーピング効率が高くてよいと考えられる。と云うのは、Se は Ga と結合し As サイトを占めるが既に占めるべき場所はないからである。Fig.3-12 には SIMS による不純物分析の結果も示してある。GaAs の点を再び見てみると、Se 濃度は電子濃度とほぼ一致し、100 % 活性化していることが判る。GaAs 中の Si ではしかし 1/2 しか活性化していない。Si は 2 倍程度 Se よりドーピング効率が高くなっているだけで高い V/III 比のことを考えれば依然として Si は入りにくいと言わざるを得ない。Si 自身は高融点金属であるので、もし As 表面に吸着すれば脱着するより前に As-Si ボンドを形成すると思われる。逆に、Se は蒸発しやすいにもかかわらず、少ない Ga をうまく見つけて Ga-Se ボンドを形成している。従って、Fig.3-12 の GaAs の結果は Si 原子が表面にほんのわずかししか来ていないことを示しているだろう。つまり  $\text{SiH}_4$  又は  $\text{SiH}$  の表面分解が Si ドーピングを律速している。前節で考察した後のメカニズムが尤もらしい。 $\text{SiH}_4$  による Si エピタキシは  $\sim 1000^\circ\text{C}$  の高温が必要であることから  $\text{SiH}_4$  の分解が少ないことがわかる。

AlGaAs 成長中での Se と Si とのドーピング特性を比較してみる。まず Se ドーピングでは Al 濃度に対して電子濃度および Se 濃度は増加している。 $x = 0.2 \sim 0.3$  で電子濃度が飽和しているのはドナーレベルが  $\text{Al} > 0.2$  で深くなっていくからである。 $800^\circ\text{C}$  の高温では  $\text{H}_2\text{Se}$  は表面で殆ど分解し Se 原子となっていると考えられるので、Al 添加に伴い Se のドーピング効率が大きくなる理由は、Al-Se 結合エネルギーのほう Ga-Se 結合よりも十分に大きく、Se の蒸発の前に結晶表面の V 族サイトに取り込まれてしまうのではないだろうか（付着係数の増大）。つまり、(3-12) 式で  $k''$  が Al サイトにおいて大きくなっている。

一方、Si ドーピングでは逆に Al の存在によって電子濃度および SIMS 分析による Si 濃度は減少していく。減少の仕方は急激であり、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  では GaAs のときより Si 濃度が 1/3 となっている。脚注にも示したように今回の SIMS は絶対値の若干の誤差はあるかもしれないが、Al 組成に対する減少傾向は明白である。そして、Al の添加に対しての Si の減少量はあまりにも大きい。このような AlGaAs 成長中の Si のドーピング効率の減少の理由は TMA が加わったための表面 As 上での単純な競争反応では説明がつかない。一方、Fig.3-12 を生じさせるような  $\text{SiH}_n$  の表面反応も今のところ考えつかない。（一つのスペク

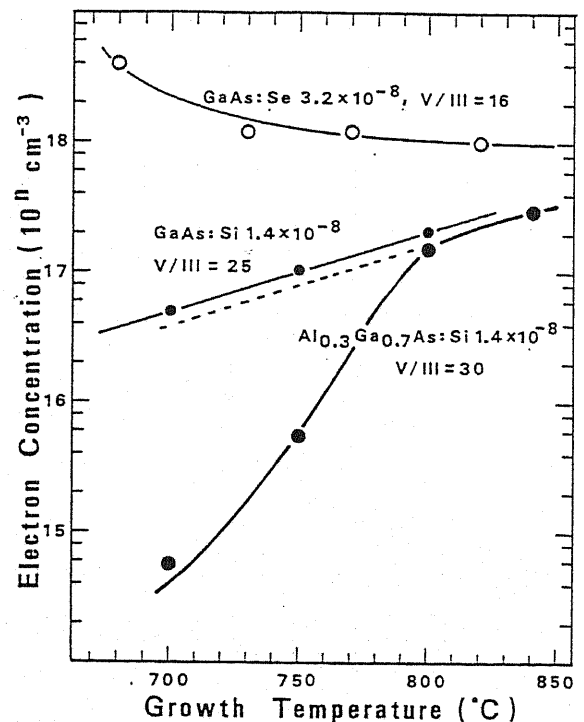


Fig.3-13 Temperature dependence of electron concentration in Si-doped  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  and GaAs.

ーションとして、気相反応に目を付けて、TMA またはガス状 Al と SiH<sub>4</sub> とは気相反応を起こし会合分子をつくり拡散定数が大きくなり、表面へは、到達しにくくなるも考えるのはどうだろうか。)

Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As への Si ドーピングの温度依存性を Fig.3-13 に示す。成長温度が高くなると電子濃度は急激に増大する。特に 700~800℃の間で傾きが急となっている。一方、GaAs では傾斜は緩やかである。700 ~ 800 °Cでは発光強度も弱いことを考え併せるとアクセプタレベルや深い不純物準位が低温成長では多く生じドナーを補償していると考えられる。比較のために同図に Se ドープ GaAs のデータも示した。Si とは傾向が異なり成長温度が高いと電子濃度が減少している。これは Se 原子の表面脱着速度が大きいからである(蒸気圧が大きい)。

### 3-4 まとめ

本章では開発した MOCVD 装置を用いて AlGaAs 単層膜の結晶評価を行った。又、Si 及び Se の不純物ドーピングに於いて反応速度論的観点から実験結果をよく記述できることが示された。本章で得られた結果および新しい知見は次のとおりである。

1. GaAs 及び AlGaAs の PL 測定により得られた結晶品質は従来の最高値のものと同レベルであった。
2. GaAs 中の炭素不純物は TMG 中の炭素が As サイトに置換するとしたときの熱力学的考察に一致した振る舞いを示した。  
AlGaAs 中の炭素濃度は GaAs のそれよりも大きかった。また Al 組成の三乗に比例することを見い出した。しかし、この三乗則については満足な解釈を与えることはできなかった。
3. SiH<sub>4</sub> による Si の GaAs へのドーピングでは、濃度は SiH<sub>4</sub> 供給量に比例し、成長速度に逆比例し、温度に対して増加し、V/III 比には依存しなかった。
4. H<sub>2</sub>Se による Se のドーピングでは、ドーピングは H<sub>2</sub>Se 供給量に比例し、温度に対し減少し、V/III 比に逆比例した。
5. 結果 3 および 4 にみられる Si と Se とのドーピング特性の際立った違いは、Si は III 族サイトを占め Si の再蒸発がないとし、Se は V サイトを占め Se の再蒸発がある、としたときの表面反応を速度論的に考察することにより定性的に説明することができた。

以上、第2章、3章を総合すると、本 MOCVD 装置は MOCVD 装置としての基本特性は従来の装置以上に満足していると考えられる。第5章の結果をこれに含めるとすれば、“高流速かつ層流および VENT/REACTOR 圧力差を無限小”とする考えはこれからの MOCVD 装置設計の方向を与えるものである。

## [第3章 参考文献]

- [1] D.J. Ashen, P.J. Dean, D.T.J. Hurle, J.B. Mullim, and A.H. White, *J. Chem. Phys. Solid* **36**, 1041(1975).
- [2] H.C. Casey Jr., and M.B. Panish "Heterostructure Laser" (Academic, 1978) New York p.119
- [3] P.D. Dupkus, H.H. Manasevit, and K.L. Hess, *J. Crystal Growth* **55**, 10(1981).
- [4] T. Nakanishi, *J. Crystal Growth*, **55**, 255(1981).
- [5] W. Walukiewicz, J. Lagowski, and H.C. Gastos, *J. Appl. Phys.* **53**(1), 769(1982).
- [6] M. Hota, N. Fukurara, and Y.Z. empo, *J. Crystal Growth*, **93**, 543(1988).
- [7] T. Nakanishi, *J. Crystal Growth*, **68**, 282(1984).
- [8] T.F. Keuch, D.J. Wolford, E. Venhoff, V. Deline, P.H. Mooney, R. Potemski, and J. Bradley, *J. Appl. Phys.* **62**(2), 632(1987).
- [9] Y. Mori, M. Ikeda, H. Sato, K. Kaneko, and N. Watanabe, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **63**, 95 (1981).
- [10] J.P. Andre, M. Boulou, and A.M. Rousel, *J. Crystal Growth* **55**, 192(1981).
- [11] H.A. Skinner, in *Advances in Organo-metallic chemistry*, **2** (Academic Press, New York, 1964) pp49-114.
- [12] 河合、第二回新機能素子シンポジウム予稿集 p.53(1983)
- [13] 河合、第45回 秋季応用物理学会 予稿集13a-S-3, p638(1984)

## 第4章 AlGaAs 成長中に於けるその場観察手法の開発[1]

### 4-0 はじめに

結晶成長中に成長パラメータ（成長速度、組成、表面状態、不純物濃度など）およびそれらの時間変動が判れば、それらを制御系にフィードバック出来るので量産的な観点からは成長のモニタリング技術は極めて重要である。又、もしそこから表面の情報のみを抽出することができるならば成長の kinetics を直接調べることも可能となる。

極薄膜成長技術として最も進んでいる MBE では成長中  $10^{-6}$  Torr 程度の高真空に維持されているので、種々の分析技術を成長チャンバ内に持ち込むことができる。その中でも RHEED(reflection high energy electron diffraction) は入射角が数度の電子ビームにより結晶表面の構造を観察する手法であり、layer-by-layer の成長が観察されている。そして結晶成長のメカニズムを調べるのに威力を発揮している。もっとも MBE では基板全面に均一成長させるためには基板回転をしなければならないので、デバイスの作製中にモニタリングすることは出来ない。

MOCVD では反応管内の圧力は数 10 Torr 以上であるので、真空分析機器は導入できない。従って、成長中の表面のその場観察としては石英反応管の外から光によるモニタリングしか方法はないと今のところ考えられる。MOCVD による成長のその場観察として報告されている例としてエリプソメトリ法 (Ellipsometry) があるだけである [2]。エリプソメトリ法はその原理から光源の強度の変動や表面モフォロジには敏感ではないが、実際に MOCVD のその場観察手法として導入するとなると、その光学系の複雑さのために躊躇してしまう。実際、報告例としては 2 件しかない。システムとしては石英反応管を中心にして一方の側面から低角度で入射した光は基板表面で反射して反対側の側面から出て偏光板と  $1/4 \lambda$  シフト板を通じて受光器に至る。この場合、相互の位置が確実に固定されている必要があり、振動や基板の回転はできない。従って、反応管の構造に制約があり、実用には不向きである。それ以外の手法の MOCVD へのその場観察手法は目的は異なるが 1988 年に Aspnes[3] によってなされている。本章の内容は筆者等が 1987-1988 年にかけておこなった研究をまとめたものである [1]。

今回開発した方法はレーザ光を基板に垂直にあて、反射光強度をモニタするという極めて簡便な方法である。この方法により膜厚および AlGaAs の組成を成長後数 10 nm 程度で決定することができる。更にこの方法を用いて、今まで報告の少なかった [4]  $600 \sim 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  に於ける AlGaAs の屈折率と禁制帯巾  $E_g$  を求めることができた。

### 4-1 垂直入射光反射法の原理

Fig.4-1 に薄膜の光反射のモデルを示す。ある基板 ( $j=1$ ) の上に厚み  $d$  の薄膜 ( $j=2$ ) が例えば空気 ( $j=3$ ) と接していると仮定する。波長  $\lambda$  の光がこの系にはほぼ垂直に入射したときの反射係数  $R$  は次式で表わされる。

$$R = \frac{r_1 + r_2 \exp(-i\delta)}{1 + r_1 r_2 \exp(-i\delta)}, \quad \delta = 4\pi n_2 d / \lambda, \quad (4-1)$$

$$r_1 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, \quad r_2 = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3}, \quad (4-2)$$

$$n_j = n_j - ik_j, \quad k_j = \alpha_j \lambda / 4\pi, \quad (4-3)$$

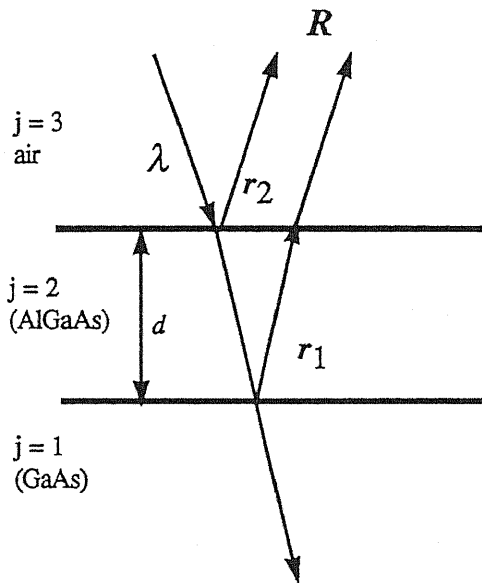


Fig.4-1 Schematic diagram of a normal incidence optical path in a thin film.

ここで、 $\alpha_j$  は各層の波長  $\lambda$  に於ける吸収係数 ( $\text{cm}^{-1}$ )、 $n_j$  は複素屈折率である。反射強度は  $RR^*$  である。(4-1) 式より  $d/\lambda$  の関数として反射強度は振動することがわかる。 $\delta$  から振動の周期は  $2n_2 d / \lambda$  である。基板を GaAs にとり、薄膜を AlGaAs とすると、屈折率 (実部) の大小関係は  $n_1 > n_2 > n_3$  である。このとき 2/1 および 3/2 の界面での反射光は位相が  $\pi$  だけシフトする。界面での透過光の位相は変わらない。従って、光学的光路長  $2n_2 d$  が  $\lambda$  の整数倍のとき表面反射光と薄膜からの透過光との位相は一致し、強め合い強度はピークとなる。又  $2n_2 d$  が  $\lambda$  の半整数倍を含むとき、3/2 界面の反射光の位相と薄膜から抜けてきた光の位相とは逆位相となり打ち消し合うので強

度は振動の谷底となる。即ち、  
反射光  $R$  がピークするとき、

$$2n_2 d = m\lambda, \quad m = 1, 2, \dots \quad (4-4)$$

反射光  $R$  が谷底のとき、

$$2n_2 d = (m - 1/2)\lambda, \quad m = 1, 2, \dots \quad (4-5)$$

となっている。従って、 $d_p$  を振動の 1 周期の厚みとすると、

$$2n_2 d_p = \lambda \quad (4-6)$$

によってこの薄膜の屈折率が求まる。この 1 周期の厚みは成長の終了後 SEM などで総膜厚みを測定し、それを振動の回数で割って得られるのでこのときの成長温度で屈折

率が求まる。

この方法では反応管の窓を通じての光の入射実験であるので、 $R$  の絶対値は求められない。しかし (4-6) 式を適用するには薄膜を積む前の基板表面の反射強度との相対値で十分である。もし薄膜が光を吸収すれば膜み厚が増加するにつれて膜を抜けて来る光は少なくなるので反射光の振動振幅は減衰してゆく。そしてついには表面反射だけとなり振動はなくなり、表面反射率  $r_2$  に基づくものだけとなる。この振動の減衰を測定することによって、吸収係数を求めることができる。Fig.4-2 に膜厚に対する反射光強度の計算の一例を示す。基板に GaAs、薄膜に  $\text{Al}_{0.57}\text{Ga}_{0.43}\text{As}$  を想定している。計算に用いた光学定数を図の中に示した。この例ではバンドギャップ、 $E_g$  は He-Ne レーザ (632.8 nm, 1.96 eV) より小さくダンピングの様子を示されている。

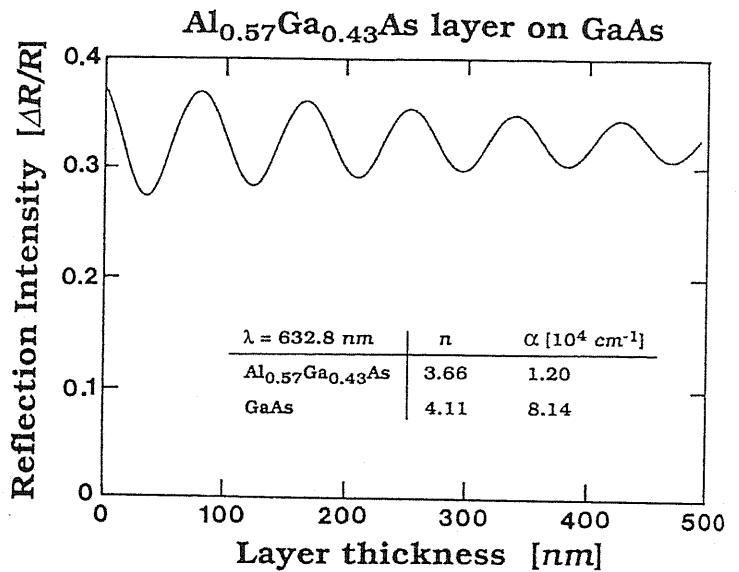


Fig.4-2 Calculated reflection amplitude vs. film thickness of an  $\text{Al}_{0.57}\text{Ga}_{0.43}\text{As}$  on GaAs

### 4-2 実験 および 結果

Fig.4-3 にシステムのブロック図を示す。入射光として 632.8 nm の He-Ne レーザ光をチョッパを介して、石英反応管を通じて GaAs 基板にほぼ垂直に入射する。レーザーパワーは  $\sim 3\text{mW}$  でスポットサイズは約  $0.2 \text{ mm}\phi$  とした。図のように GaAs 基板上と前面の石英板とは平行になっていない。この理由は第2章で述べたように元々は成長膜厚の均一化のため

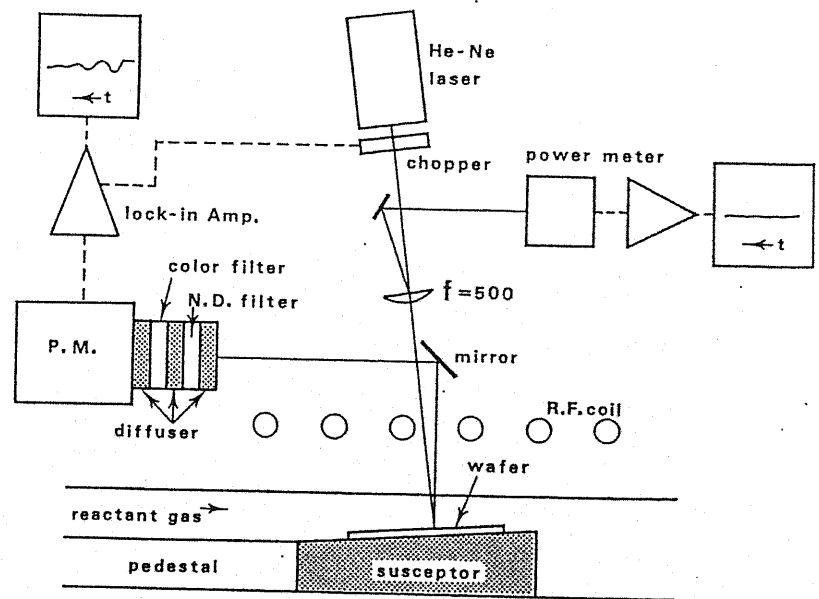


Fig.4-3 Configuration for the reflectivity measurement during growth by MOCVD. The incident and reflected lights go through a small space between the coils of an rf heater surrounding the quartz reactor. There was no trace of cracking of the source gas on the reactor wall in front of the substrate throughout a few tens of experiments.

であるが、今回は別の意味で有効となった。それは平行となっていないので石英板からの反射光は、GaAs 基板からの反射光とは方向がずれる。従って検出器への光は純粋に GaAs からのものだけ受けようにすることが出来る。フォトマルの前に光拡散板と光フィルタ(R-62)を置いた。拡散板は光点が測定中に振動してもフォトマル前面ではどこに光点があるのかわからないようにし、位置に鈍感にするためである。フォトマル信号はロックインアンプを通じてレコーダチャートに記録する。測定中最も問題となるのは成長中に石英反応管にも析出し、それによる光の入射反射光量の減少がある場合である。今回はこのような反応管のくもりは全く生じなかった。というのはやはり 1 m/s の流速によりガスの温度境界層は対向する石英壁のところまでは達していないからであろう。

Fig.4-4 は GaAs 基板上に 4 種類の  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x = 0, 0.26, 0.40, 0.57, 7.2$ ) 層の成長中に於ける反射光の強度を時間軸に対してプロットしたものである。成長温度は 700 °C である。 $x=0.26$  および 0.40 の試料については室温 PL スペクトルのピークエネルギーから Al 組成を決めた。このようにして決めた 2 つの試料の組成は ([TMA]/[TMG]+[TMA]) に比例しており信頼性があることがわかる (Fig.4-4 の挿入図)。Fig. 4-4 を見てみると、まず最初に TMG = 10 ml/min で 3 分間流して GaAs を成長している間はヘテロ界面は存在せず表面反射光のみであるので、反射光の強度は成長中は一定である。TMG をそのまま流し続け、TMA = 5 ml/min をヴェントラインから reactor へ切り換え  $\text{Al}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{As}$  を成長させる。すると反射光は下降から始まる減衰振動となった。振動の位相が下降から始まるのは表面反射光の位相と AlGaAs 膜内から外へ抜けてくる透過光からの位相とは最初 (膜厚 0 のとき) は *in phase* であり、それが成長とともに *out of phase* にシフトする過程であるからである。そして最初下降の谷の底の条件は  $4n_2d=\lambda$  なる膜厚に成長したときである。このような振動は光学的にはあたりまえではあるが、 $d$  を変化させる事、とりわけ MOCVD その場観察としては初めてである。

4 つの試料を比較してみよう。まず、

1. Al 組成が大きくなると振幅が大きくなる。これは Al 組成が大きくなると AlGaAs/GaAs(基板)との間の屈折率差が大きくなりヘテロ界面での反射率  $r_1$  が大きくなり表面反射光  $r_2$  と干渉する光量が増すからである。
2. Al 組成が大きくなると振動の減衰率が小さくなり振動が持続する。これは AlGaAs 層の吸収係数が Al 組成とともに小さくなっていることを意味しており、バンドギャップ、 $E_g$  が Al 組成とともに大きくなってゆくのだからである。
3. 1 周期の時間の長さが Al 組成が大なるにつれて短くなっているが、これは TMA の供給量を増しているから成長速度が大きくなっているからである。
4. 最終的に減衰し切ったところの反射強度は Al 濃度が大きくなるにつれて小さくなっているが、これは  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  の屈折率は  $x$  が大きくなるにつれて小

さくになるので反射率が低下するからである ( $R \rightarrow r_2$ )。

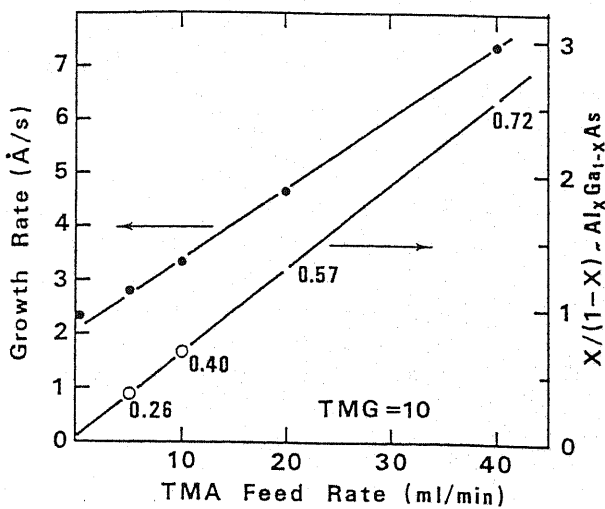
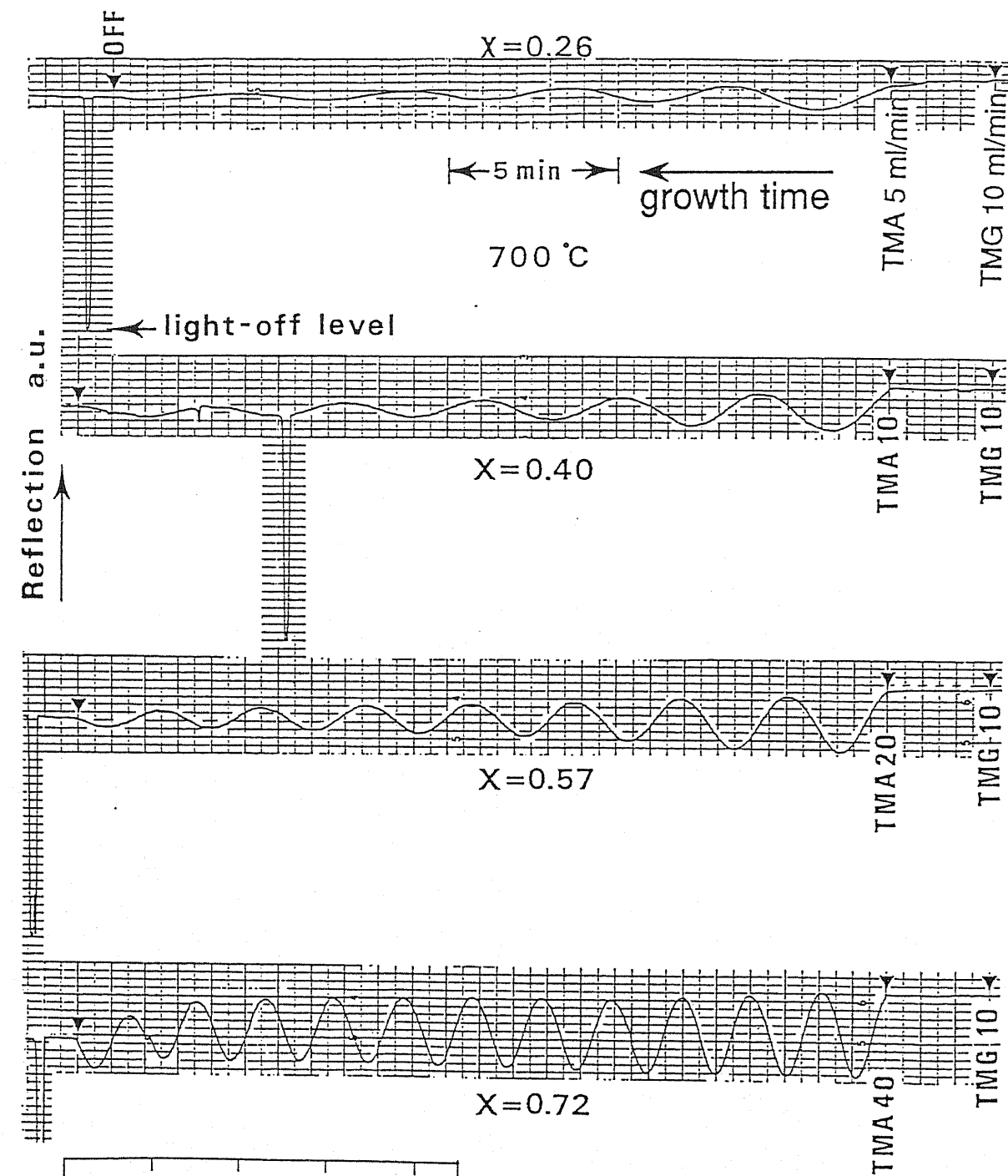


Fig.4-4 Reflection on  $Al_xGa_{1-x}As$  layers recorded during deposition at 700 °C. An appropriate amount of TMA was added to TMG just after a 3-min. deposition of GaAs. The Al composition of each experiment was determined by photoluminescence peak energy or by linear increase of the growth rate with the increase of TMA. The unit of the ordinate is arbitrary but the value relative to the initial plateau obtained from GaAs on the chart is meaningful.

The insert shows a plot of Al content or growth rate versus TMA feed rate, indicating the linear relation between solid composition and gas composition.



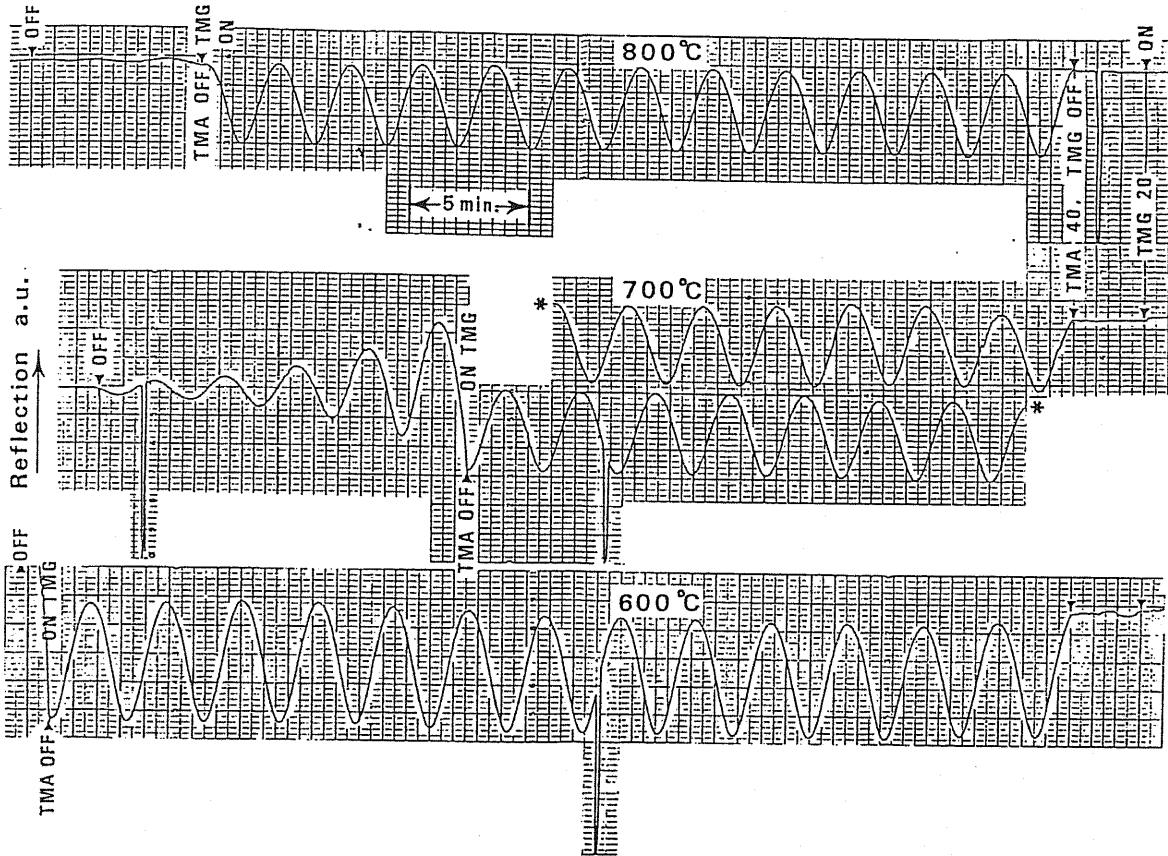


Fig.4-5 Reflection recorded during the growth of AlAs followed by the GaAs layer. The growth temperature were 800, 700, and 600 °C, in order from the top. The oscillation during AlAs deposition did not decay. The oscillation frequency slightly increased with the increase of the substrate temperature, which implies the increase of the refractive index with temperature.

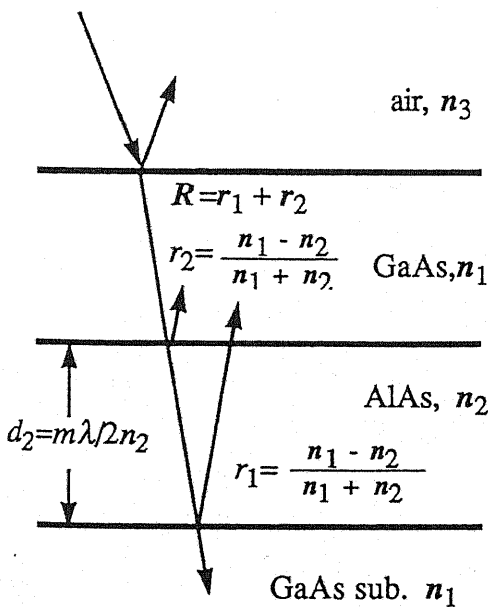


Fig.4-6 An optical path length of AlAs for anti-reflection condition.

以上、Fig.4-4 により垂直入射光反射法により、単層 AlGaAs の成長中の様子が調べられることが判った。次に、GaAs 成長時のモニタリングを試みた。これには AlAs 上への成長を行えばよい事がわかる。Fig.4-5 にその結果を示す。成長温度は上から 800, 700, 600 °C である。まず AlAs 成長では大きな振動とともに減衰は全く起こらない。これは 800°C の AlAs の間接遷移禁制帯巾  $E_g$  が 632.8 nm (1.96 eV) よりも大きいことを示している。振動周期が温度増加とともに少し短くなっている。これは (次節の光学定数の計算で示されるように) この温度範囲で AlAs の屈折率が増加 (optical path:  $2n_2d$  が増加) しているからであると考えられる。

TMA をストップし TMG を流し GaAs をその上に成長した場合を説明しよう。まず AlAs 振動のピークで切り換えた場合 (Fig.4-5 最上図)、GaAs 成長による振動は殆どみられない。これに対して TMG を AlAs 振動の谷底で切り換えた場合、GaAs 成長による振動が AlAs の振動の 2 倍の振幅で現われた。そして、その大きな振幅は GaAs の大きな吸収係数のために急激に減衰している。この振動の出現または非出現は薄膜の反射理論から説明することができる。多重干渉を考えない簡単な説明は次のようになる。

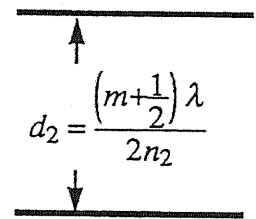
AlAs の薄膜が  $m\lambda/2n$  ( $m = \text{integer}$ ) のとき (Fig.4-5 top)、GaAs 基板/AlAs 界面で反射し AlAs/GaAs epi 界面を通過した光  $r_1$  と AlAs/GaAs epi 層界面での反射光  $r_2$  とは位相が  $\pi$  だけずれており強度は等しい。これを (4-1) 式の表現では、 $\exp(-i\delta) = 1$  となるから、

$$R = (r_2 + r_1) / (1 + r_1 r_2) \quad (4-7)$$

の分子、 $(r_2 + r_1)$  は 0 となるから、AlAs/GaAs エピ界面での合成光強度は 0 となる。つまり出てくる光の反射強度は表面 GaAs からの反射のみである。従って GaAs 厚みに関係なくなってしまう。一方、AlAs 振動の谷底では  $d_2 = (m + 1/2)\lambda/2n_2$  の条件であり、1 と 2 とは *in-phase* となって強度が増す。(4-1) 式で表わせば、 $\exp(-i\delta) = -1$  だから、

$$R = \frac{r_1 + r_2}{1 + r_1 r_2} = \frac{\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} - \frac{n_2 - n_1}{n_1 + n_2}}{1 + \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2} \approx \frac{2n_1/(n_1 + n_2)}{1} \approx 1$$

となり、AlAs/GaAs epi 界面で全反射の条件となっている。この光の GaAs 表面での位相は  $4\pi n_1 d/\lambda$  ( $d$  は GaAs 厚み) であるので表面反射光と干渉するので合成反射光強度は GaAs 厚みに対し振動することがわかる。



High reflection condition.

### 4-3 成長温度に於ける $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の光学定数の算出

Fig. 4-4, Fig.4-5 にみられるように振動の減衰が起こるのは成長層が厚くなるにつれて層内から表面に抜けてくる光量が減少し干渉量が減るからである。従って、その減衰の包絡線は層内の光の透過率と直接に関係づけられる。Fig.4-7 にピーク強度の対数と平均値との差を膜厚に対してプロットした。全ての試料について直線関係が成立している。ただし、AlAs は全く減衰していないのでプロットしていない。傾きは AlGaAs の吸収係数に対応する。これにより得られた吸収係数  $\alpha$  を Fig.4-8 に示す。Fig.4-8 では SEM によるエピ層の膜厚と振動の周期との関係から得られた屈

折率も同時に示した。Table 4-1 にここで得られた  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x = 0, 0.26, 0.40, 0.57, 0.72, 1.0$ ) の光学定数 ( $n, \alpha$ ) をまとめた。

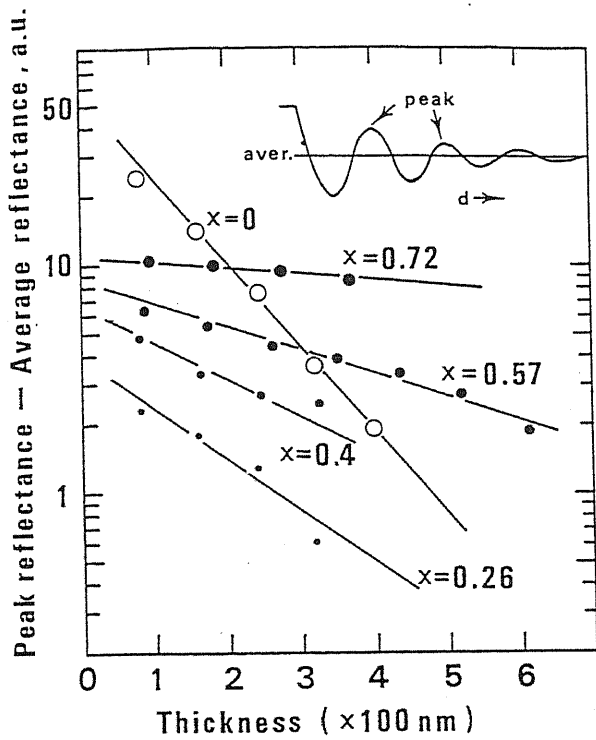


Fig.4-7 Plots of the difference in intensity between the peak and the average reflections oscillated as a function of layer thickness. The slope represents the absorption coefficient of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . The growth temperature was 700 °C.

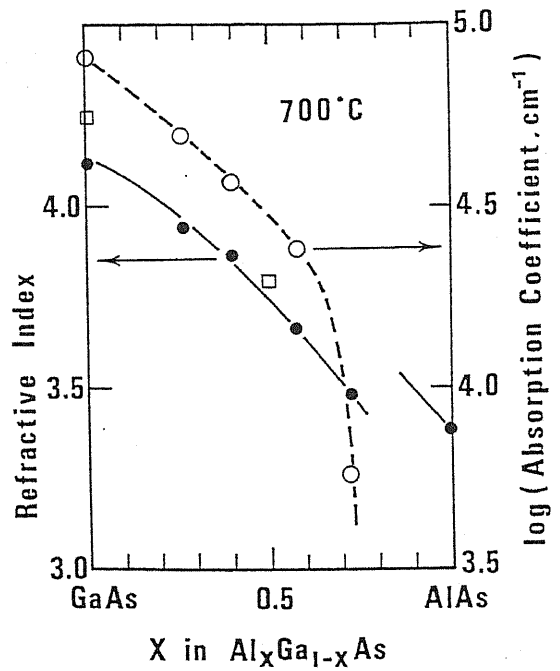


Fig.4-8 Refractive index and absorption coefficient of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  obtained by the present reflectivity measurement at 632.8 nm as a function of Al composition. The growth temperature was 700 °C. The data represented by the open squares were obtained by Hottier, and Hallais, and Simondet using ellipsometry.

Table 4-1 Refractive index and absorption coefficient of AlGaAs at 632.8 nm.

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (x)	600 °C		700 °C		800 °C	
	n	$\alpha$ ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ )	n	$\alpha$ ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ )	n	$\alpha$ ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ )
0.00			4.11	8.2		
0.24			3.94	4.9		
0.40			3.86	3.7		
0.57	3.70	2.4	3.66	2.4	3.79	4.0
0.72			3.48	0.6		
1.00	3.36	0.0	3.38	0.0	3.42	0.0

[考察]

(吸収係数について)

バンドギャップよりも大きな光子による GaAs の室温の吸収係数は Pankov [5]

及び Aspnes [6] によって与えられており  $h\nu = 1.96 \text{ eV}$  では  $\alpha \sim 4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  である。この値は  $700^\circ\text{C}$  で得られた値 ( $8.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) の  $1/2$  である。彼等のデータでは  $\alpha = 8.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  を与える光子  $h\nu$  とは  $h\nu - E_g = 1 \text{ eV}$  である。もし吸収係数の  $h\nu - E_g$  依存性が高温でも室温と同じであるならば(変わる理由はない), 我々の結果は  $700^\circ\text{C}$  に於いて  $E_g$  が 0.96 eV に減少していることになる。Panish と Casey[4] はバルク GaAs の  $E_g$  を  $973^\circ\text{C}$  まで反射法で求めている。その結果は

$$E_g(T) = 1.52 - 5.40 \times 10^{-4} T^2 / (204 + T) \quad [\text{eV}] \quad (4-8)$$

と表わされ、驚くべきことに、 $T = 0$  から  $973 \text{ K}$  まで一つの式で記述されている。高温では  $E_g$  は  $T$  に概略逆比例する。我々が今回得た  $700^\circ\text{C}$  に於ける  $0.96 \text{ eV}$  に対して (4-8) 式で計算される  $E_g$  は  $1.085 \text{ eV}$  であり、比較的良く一致している。これにより今回の成長中の垂直入射法の妥当性が検証されたといえる。

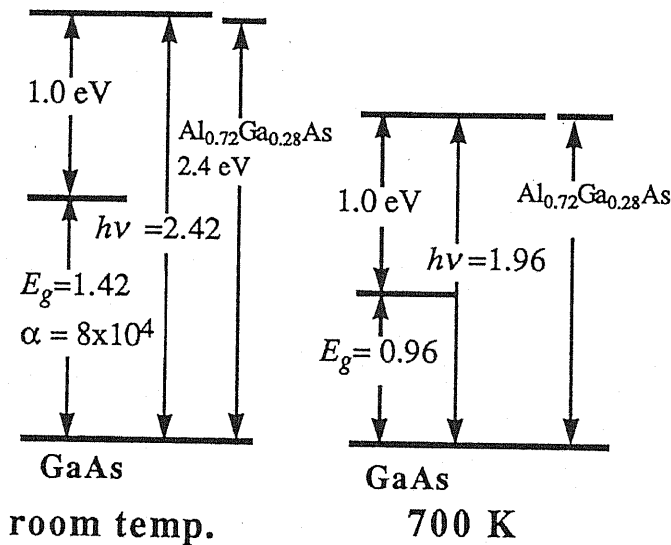


Fig.4-9 The band gap of both GaAs and  $\text{Al}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}$  at room temperature and  $700^\circ\text{C}$  deduced by absorption coefficient. The decrease of the gap was the same value between the two materials.

さて、Fig.4-8 で Al の増加とともに吸収係数  $\alpha$  が減少するのは  $h\nu - E_g \text{ Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  が  $x$  とともに減少するからである。そして  $\alpha$  が急激に小さくなる点の  $x$  は  $\sim 0.72$  であり、この点が  $700^\circ\text{C}$  に於いて直接遷移バンドギャップを与える。即ち  $\text{Al}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}$  の  $E_g^{\text{direct}} = 1.96 \text{ eV}$  at  $700^\circ\text{C}$  である。室温の  $\text{Al}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}$  の  $E_g^{\text{direct}}$  は  $2.4 \text{ eV}$  であるのでその差は  $0.5 \text{ eV}$  となる。これは GaAs の室温と  $700^\circ\text{C}$  との差 ( $1.42 - 0.96 \sim 0.5 \text{ eV}$ ) と同じであり、AlGaAs の直接遷移  $E_g$  の温度係数は (4-8) 式と全く同じであることがわかった。

AlAs では  $800^\circ\text{C}$  に於いても吸収がなかった。これは室温の  $E_g^{\text{direct}}$  が  $3 \text{ eV}$  であることから  $800^\circ\text{C}$  に於いても  $1.96 \text{ eV}$  までには下がっていないからである。更に全く吸収がないということは間接遷移 X バンドギャップ ( $E_g^x = 2.17 \text{ eV}$  at  $300\text{K}$ ) もまだ  $1.96 \text{ eV}$  まで下がっていないことを意味している。即ち X バンドギャップの温度依存性は  $\Gamma$  バンドの  $1/2$  以下であることが示唆される。

### [ 屈折率について ]

屈折率の温度変化については、GaAs では  $300 \text{ K}$ ,  $178$  および  $103 \text{ K}$  に於いて測定

されている[7]。それによれば

$$\Delta n = 4 \times 10^{-4} \Delta T \quad (4-9)$$

である。室温に於ける 1.96 eV の光子の屈折率は 3.85 である[5, 8]。(4-9) 式を使って 700 °C まで外挿すると  $n$  として 4.1 を得る。これは正に Fig.4-8 の GaAs の値と、又は Table4-1 の GaAs の値と一致する。

Fig.4-8 には参考のためにエリプソメトリで得られた GaAs および  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  の 650 °C での屈折率[2]を示した。これらは実質的に今回得られたものとおなじものである。

次に、 $x$  が 0.72 と 1.0 との間で屈折率がなめらかにつながっていない。この屈折率の異常は吸収係数のアノマリと関係しており直接遷移バンドギャップがこの点で間接遷移ギャップと交差していることから生じている。このような  $n$  の不連続は室温でも観測されている[9]。

#### 4-4 成長速度および組成の実時間制御法の提案

垂直入射光反射法によって実時間で成長パラメータを得、またフィードバックする手続を提案する。前述のように反射光強度は薄膜成長中、減衰を伴った振動を示す。

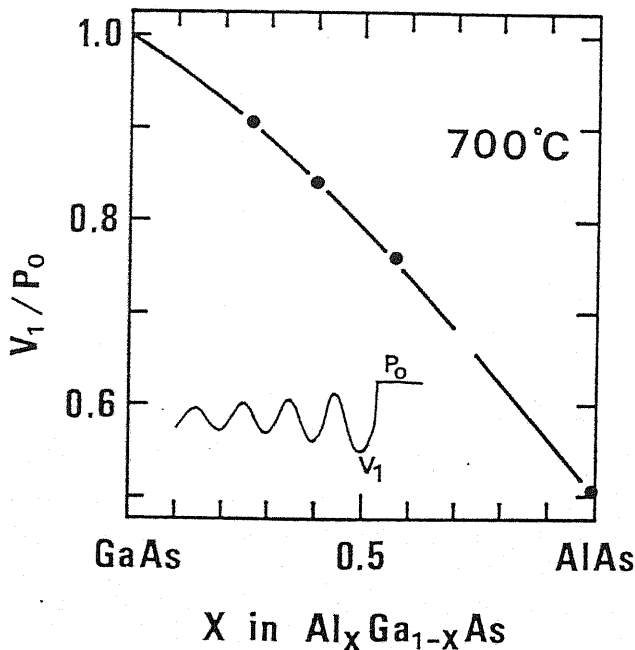


Fig.4-10 Intensity ratio of the first valley of oscillation to the plateau before the AlGaAs deposition vs. Al composition at 700 C. This figure is obtained from Fig. 4-4 and 4-5. Referring to this figure, we can obtain the Al composition of an  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  layer, up to 50 nm thick, when the growth goes through the first valley

この様子は層の複屈折率と一対一対応しており  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  の組成に固有なものである。そこで、Fig.4-4, Fig.4-5 の各々の AlGaAs の振動の最初の谷の信号強度  $V_1$  と成長前の GaAs 信号強度  $P_0$  との比  $V_1/P_0$  を Al 組成値に対してプロットすると Fig.4-10 が得られる。この比は Al 組成に対して、滑らかに繋がっている。但し、 $x = 0.72$  以降は  $\Gamma$ -L バンド交差のために滑らかにつなげることはできないと思われる。Fig.4-10 は組成を算出する検量線のようなものである。

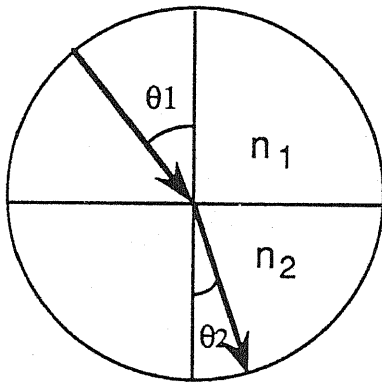
成長速度と組成を求める手続きは次のようになる。まず、ある所望の AlGaAs を成長させ、振動の最初の底  $V_1$  を読み  $V_1/P_0$  の値

を Fig.4-10 のグラフの上に置き、そのときの  $x$  値を読めば直ちに今積んでいる成長層の Al 組成が決定される。組成決定の精度は単に  $V_1/P_0$  の値の精度に依っているが、これは反射率の絶対値ではないので反応管や測定系に依らない。エレクトロニクス精度だけに依っており Fig.4-4, Fig.4-5 にみるように、この比は 2桁の精度は得ることができる。

さて、組成が決定されれば Fig.4-8 を用いて屈折率を求めることができる。すると、最初の谷底までの厚みは (5) 式に  $m=1$  を入れて、

$$d = \lambda / 4n = 158.2 / n \text{ [nm]} \quad (4-10)$$

によって求めることができる。 $n$  は 3~4 であるから、 $d$  の値は高々 50 nm 程度である。そしてこの谷底までの成長時間 (Fig.4-4 の  $x = 0.57$  では、 $\sim 1.5$  min) で割れば成長速度が求められる。このようにして成長後 1~2 分の内に組成と成長速度が求まり、設計値どりのデバイス構造となるように、以後 MFC やバルブスイッチ系にフィードバックし、確実に形成することができる。



次に垂直入射からずれたときの測定誤差について考察しておく (左図を参照)。垂直からずれた場合光の光路長は膜厚の  $1/\cos\theta_2$  倍となり、これが誤差となる ( $\theta_2$  は膜中の光の角度)。気相からの入射角を  $\theta_1$  とすれば

$$1/\cos \theta_2 = 1/\sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \sin \theta_1\right)^2}$$

である。今、仮に  $\theta_1 = 30^\circ$ 、 $(n_1/n_2 = 1/4)$  とすれば、この値は  $(64/63)^{1/2}$  となり、膜厚誤差として 2% 程度の値を与える。このことより実際上は入射角は気にしないでよいということがわかる。

#### 4-5 まとめ

実用上の観点にたつて MOCVD に於けるその場観察手法の新しい方法を提案した。その方法は垂直入射光反射法であり、原理的に最も単純である。その特徴を要約すると、

1. 観測量である表面反射強度は全く同じ光路を通る GaAs 表面反射強度との相対値であるので誤差は非常に小さい、
2. 光学系が単純であるので反応管と測定系との間の整合性がとりやすい、ことである。

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  系について実験を行った。その結果、成長中に反射光の振動と減衰

とが見られた。それらは光路と光学定数およびバンドギャップとから説明することができた。今回、成長中の高温度に於ける光学定数とバンドギャップとを初めて測定した。又その温度依存性をも明らかにした。最後にモニタリングをする手続きについて述べた。

今回の方法は実用上有益な情報を与えるが、成長中の表面の詳細な情報を与えることはできない。MBE における RHEED のように MOCVD でも表面観察手段を得たものである。これは可能であるとしたら波長が短く、且つ石英をも透過する硬X線または $\Gamma$ 線領域のモニタリングであると思われる。

#### [第4章 参考文献]

- [1] H. Kawai, S. Imanaga, K. Kaneko, and N. Watanabe, *J. Appl. Phys.*, **61**(1), 328 (1987).
- [2] F. Hottier, J. Hallais, and F. Simonet, *J. Appl. Phys.*, **51**, 1599(1980).
- [3] D.E. Aspnes, S.M. Kelso, R.A. Logan, and R. Bhat, *J. Appl. Phys.* **60**, 745 (1986).
- [4] M. B. Panish and H. C. Casey, Jr., *Appl. Phys.*, **40**, 163(1969).
- [5] J. I. Pankov, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover, New York, 1975), p.53.
- [6] D.E. Aspnes, S. M. Kelso, R. A. Logan, and R. Bhat, *J. Appl. Phys.*, **60**, 754 (1986).
- [7] D.T. F. Marple, *J. Appl. Phys.*, **35**, 1241(1964).
- [8] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic, London, 1985), p. 438.
- [9] H. C. Casey, Jr. and M. B. Panish, *Heterostructure Lasers - Part A* (Academic, New York, 1978), p.44.

## 第5章 AlGaAs/GaAs ヘテロ接合の形成と評価

### 5-0 はじめに

1-1で述べたように、MOCVDによるAlGaAs/GaAsヘテロ接合の研究は1980年の前半に於いては殆ど進展していなかった。ヘテロ接合の作成が困難であったからである。しかしながら、MOCVDによる極薄膜ヘテロ構造の作製は工学的観点から必要であるばかりでなく、成長条件（成長モードと言ってもよい）がMBE法（Molecular beam epitaxy）とは全く異なるということから理学的にみても興味のある課題である。

本研究では第2章で急峻な組成変化が得られる装置条件および成長条件を考察した。そして理論的には一原子層の尺度での急峻性が得られることが結論された。しかし一原子層のヘテロ界面が本当に得られるであろうか、また表面化学反応や高い成長温度がAlとGaとの相互拡散を引き起こさないだろうか、などが問題である。本第5章では、実際にAlGaAs/GaAs多層膜を作成し、そのヘテロ界面を解析した結果を報告する。

まず最初にイオンスパッタリングオージェ電子分光法（AES; Auger electron spectroscopy）の結果を述べる。低エネルギー側のオージェ電子を用いて空間分解能として世界最高の13 Åを達成し、それによって30 Å級のヘテロ界面を解析した。次に、直接的な評価法として最も高い分解能をもつ透過電子顕微鏡（TEM; Transmission electron microscopy）を用いてMOCVDで初めて作成した原子層超格子を評価した。次に、単一量子井戸構造および共鳴二重量子井戸を作製し、PL(photoluminescence)法により解析した。この量子井戸の解析により、1. AlGaAs/GaAsヘテロ界面のバンドオフセット、2. ヘテロ界面の構造、そして3. 軽い正孔の有効質量などについて重要な知見を得た。最後に、量子井戸構造とは逆構造である単一量子障壁を作製し、そのトンネル電子伝導を測定した。

### 5-1 AESによるAlGaAs/GaAs極薄膜のヘテロ界面急峻性の評価 [1]

Figure 5-1に基づいてAESの説明をする。結晶を構成している原子の内核電子を高エネルギーの入射電子によって核外に叩きだし、例えば*i*軌道を空にする。次に、その空軌道に外側の*j*軌道の電子が落ち込む。その軌道間のエネルギー $\Delta E_{ij}$ が状態*k*の軌道内電子に受けわたされてエネルギー、 $\Delta E_{ij} - E_k$ を持った*k*電子が真空中に放出される。これをオージェ電子という。オージェ電子は従って構成原子種に固有のエネルギーを持ち $E_{ijk}$ （*M*は原子の種類、*i, j, k*は原子軌道）によって表わされる。高エネルギー電



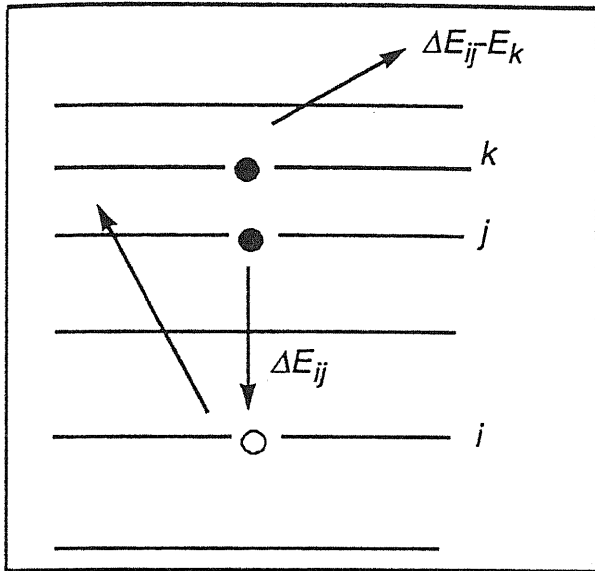


Fig.5-1 An Auger transition process of core electrons of an atom in a solid.

子を結晶に入射して、出てくるオージェ電子のエネルギーをスペクトル分解すると色々な(i, j, k)に対応した構造をみる事ができる。Fig.5-2(a)に GaAs, AlGaAs, および AlAs のオージェスペクトルを示す[1]。測定にもちいた装置は日本電子製 JAMP10S である。

縦軸は検出電子のカウント数のエネルギー微分である。1000 eV ~ 1400 eV 付近にオージェ信号が dip となって現われている。GaAs のスペクトルと AlAs のスペクトルとを比較すると1396 eV に Al<sub>KLL</sub> の信号、1070 eV に Ga<sub>LMM</sub> の信号がみられる。共通の信号として 1228 eV に As<sub>LMM</sub> が観測される。AlGaAs の Al 組成の増加に伴って、Al<sub>KLL</sub> の強度が増加していることがわかる。この図の 0~100 eV の範囲を拡大して示したのが Fig.5-2(b) である。この範囲にもオージェ電子のスペクトルがみられる。互いに明瞭に分離できる dip (切れ込み) として As<sub>MNN</sub>(32 eV), Ga<sub>MMM</sub>(55 eV), Al<sub>LVV</sub>(64.5 eV) のオージェ電子が観測される。As 信号はすべての試料に現われている。Al のオージェ信号は分離性がよいが、Ga のオージェ信号は Al が多い場合 Al の信号の肩に含まれてしまって誤差が入ってくるようである。これは定量分析のとき注

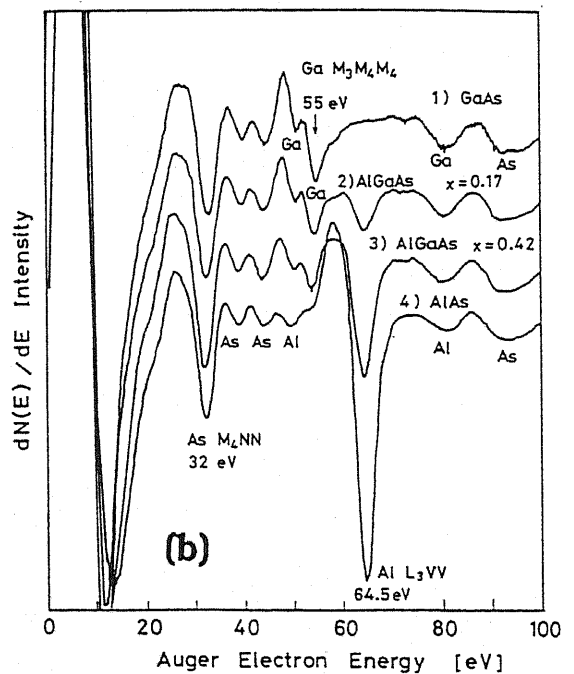
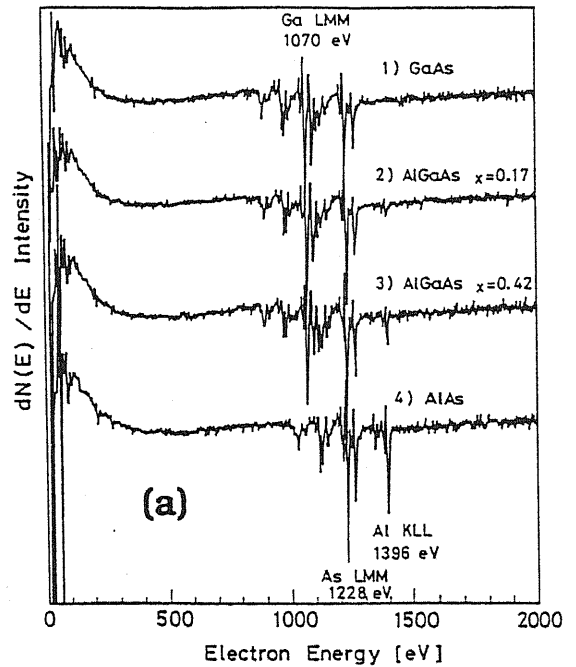


Fig.5-2 Auger electron spectra in GaAs, Al<sub>0.17</sub>Ga<sub>0.83</sub>As, Al<sub>0.42</sub>Ga<sub>0.58</sub>As, and AlAs in the spectral range of (a), 0-2000 eV and (b), 0-100 eV.

意しなくてはならない問題である。

さて、プローブ電子としての高エネルギーオージェ電子と低エネルギーオージェ電子との違いは真空中へ飛びだしてくるオージェ電子の表面からの深さの違いである。この深さはオージェ電子が結晶中でエネルギーを失うまでの平均自由距離であり、脱出深さ (escape depth) と言っている。脱出深さより深いところのオージェ電子は検出されない。低エネルギー側のオージェ電子の脱出深さは 5 Å であり、高エネルギー側のそれは 10 - 20 Å である[2]。深さ分解能は当然この脱出深さが小さいほうがよくなる。従って、以降の解析では低エネルギー  $Ga_{MMM}$ ,  $Al_{LVV}$ ,  $As_{MNN}$  を用いることにした。

組成の定量分析では、標準試料に用いて組成と各オージェ信号強度との関係をあらかじめ求めておけばよい。Fig.5-2の4つの試料の各オージェ信号強度と Al 濃度との関係を Fig.5-3 に示した。Fig.5-3 は AES 測定から Al 組成を求めるための検量線として用いることができる。 $As_{MNN}$  で規格化してある。 $Al_{LVV} / As_{MNN}$  は Al 組成に比例している。一方、 $Ga_{MMM} / As_{MNN}$  は少しボーイングしている。これは Al 組成が多い領域では  $Al_{LVV}$  のテールが  $Ga_{MMM}$  のエネルギーまですそを引くからである。 $Al_{LVV}$  の脱出深さは 5 Å といわれている[3]。

さて、AlAs/GaAs 多層膜を Ar イオンでスパッタエッチしながら特定のオージェ電子 (たとえば、 $Ga_{MMM}$ ,  $Al_{LVV}$ ) の強度をモニタすると深さ方向のプロファイルが得られる。Fig.5-4 は Garner [4] が報告した AlAs/GaAs ヘテロ界面の Al 組成変化を示したものである。MBE 成長、

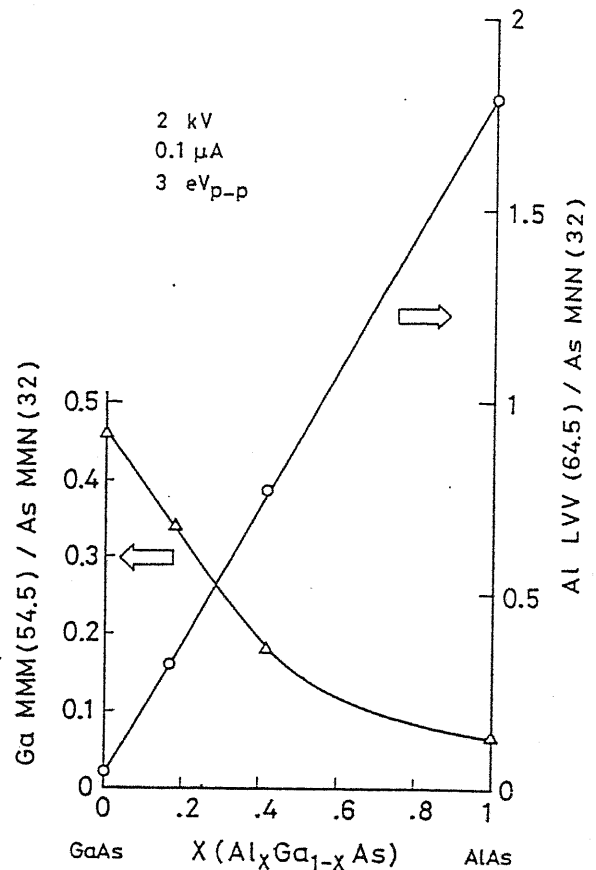


Fig.5-3 Normalized intensity of  $Ga_{MMM}$  and  $Al_{LVV}$  as a function of Al composition in AlGaAs.

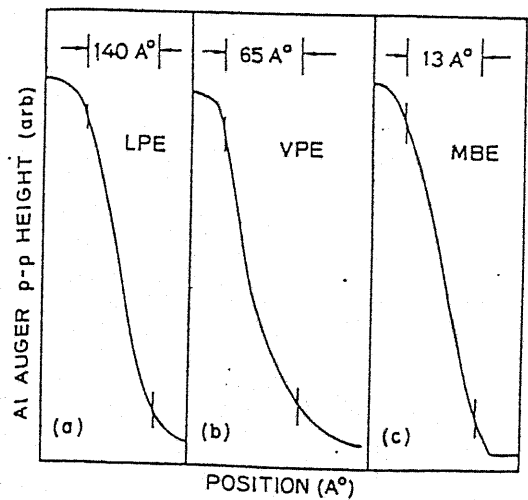


Fig.5-4 Transition width of (a)LPE, (b)MOCVD, and (c)MBE grown  $Al_xGa_{1-x}As$  hetero-interface reported by Garner et al. [4].  $Ar^+$  sputtering energy was 250 eV. Note that a large transition width of the MOCVD grown hetero-interface.

MOCVD 成長および LPE 成長についての比較がなされている。MBE の試料は完全なヘテロ界面であると仮定すると、図に見られる MBE のデプスプロファイルがオージェ分光法の深さ分解能を示している。定義長を1/10-9/10遷移幅とすると AES の深さ分解能は 13 Å となる。同図の MOCVD 成長 AlAs/GaAs ヘテロ界面 ( $L_{1/10-9/10} = 65 \text{ \AA}$ ) は MBE 成長のものと比較して確かにだれており、

$$65 [\text{\AA}] = (13^2 + d^2)^{1/2}$$

で評価したときだれの大きさ  $d$  は 64 Å となる。これが1979年の MOCVD の実力であり、1983年に至ってもこれを凌駕するデータは報告されていない。

[ AlAs(30 Å)/GaAs(30 Å) 多層膜の AES 分析 ]

本研究で開発した MOCVD 装置により AlAs/GaAs 多層膜を形成した。GaAs 基板の上に 30 Å の AlAs, 30 Å の GaAs, 30 Å の AlAs, そして 60 Å の GaAs を順次積層した。GaAs と AlAs 成長との間には停止時間を置かず連続成長である。成長温度は 640°C、成長速度は GaAs で 4 Å/s, AlAs で 3 Å/s である。Fig.5-5にこの試料の AES による深さ方向の組成分布を示す。ここで検出したオージェ電子は  $Al_{LVV}(64.5 \text{ eV})$ ,  $Ga_{MMM}(55.0 \text{ eV})$ , および  $As_{MNN}(32.0 \text{ eV})$  である。Al 組成値は  $As_{LMM}$  強度に対する  $Al_{LVV}$  強度の比によって求めた (Fig.5-3)。Fig.5-5では横軸をスパッタ時間にとってあるが、長さに換算するには  $Ar^+$  イオンによるスパッタレートを知る必要がある。そこで、Fig.5-6はスパッタレートの Al 組成依存性を調べたものである。GaAs と AlAs とではスパッタレートの比は1対0.5となっている。その理由はよくわからないが、スパッタ

AES 測定条件	
電子線加速電圧;	2 KV,
$Ar^+$ 加速電圧;	300 V,
$Ar^+$ ガス圧;	$6.2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ,
プローブ径;	5 $\mu\text{m}$ ;
平均エッチング速度;	1.1 A/min

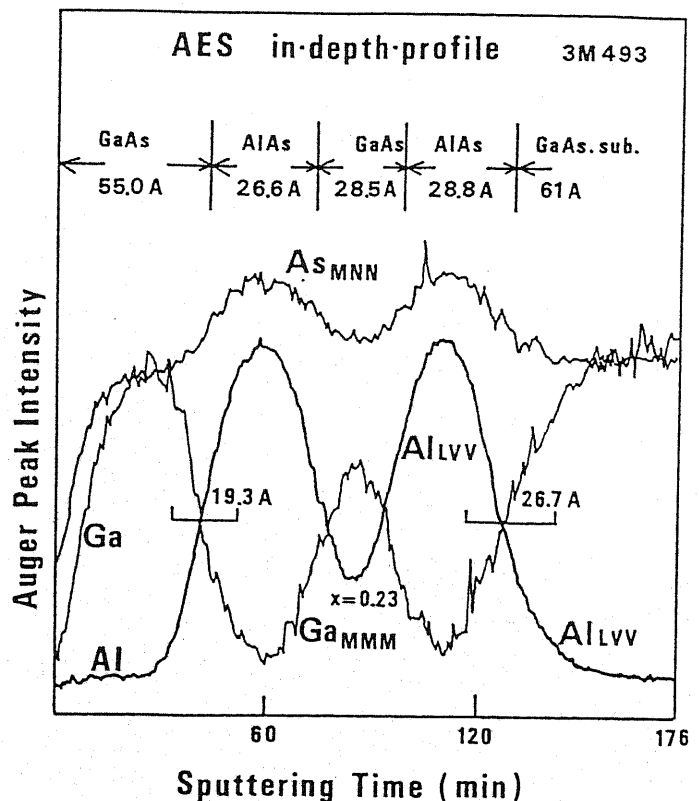


Fig.5-5 An in-depth profile of an AlAs(30 Å)/GaAs(30 Å)/AlAs(30 Å)/GaAs(60 Å) multi-layer structure measured by  $Ar^+$  sputtering AES.

レートは 1 Å/min と遅いので酸素と反応し易い Al は微量に混入している酸素の吸着による酸化が影響していると考えられる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はスパッタレートが究めて遅い事が知られている。図中に各層の膜厚を示してあるが、これは AES 測定後にスパッタ後のクレータをタリステップ プロファイラにて実測し、エッチングレートの違いを考慮しながら各層に配分しながら求めた。

Fig.5-5 では 30 Å厚みの各層が明瞭に分離している。エッチングレート から算出した各層は、設計値より 1 ~ 2原子層 少なくなっているが、むしろよく合っているとしたほうが良いだろう。表面側 GaAs/AlAs 界面のみかけの遷移層厚みは  $L_{1/10-9/10}$  で評価すると 19 Åであり、また基板と AlAs との界面では 27 Åであった。

さて、みかけの遷移層厚みは

$$L_{1/10-9/10} = (L_{ko}^2 + L_{es}^2 + L_{rough}^2 + L_{int}^2)^{1/2} \quad \text{----- (5-1)}$$

で表わされる[4]。ここで、 $L_{ko}$  は knock-on による深さで、300 eV の Ar<sup>+</sup> 加速電圧では 15 Åである。knock-on とは結晶の構成元素 (Al,Ga,As) が、衝突した Ar<sup>+</sup> のエネルギーを受けて結晶の内部に埋め込まれる現象のことである。加速電圧を小さくすれば knock-on 深さは小さくなるが 300 V以下にするとエッチレート が余りに小さくなり、測定時間が長く (~10 hr.) 掛かる。また残留酸素ガスが表面に吸着して  $Al_{LVV}$  がケミカルシフトして測定できなくなるのでこれ以上は下げられなかった。 $L_{es}$  はオージェ電子の脱出深さ (又は結晶中の生存距離) であり  $Al_{LVV}$  では ~5 Åである。 $L_{rough}$  はスパッタリングによって導入される表面の凹凸であり、スパッタリングの進行に伴って大きくなって行く。表面に凹凸が生じればいろ

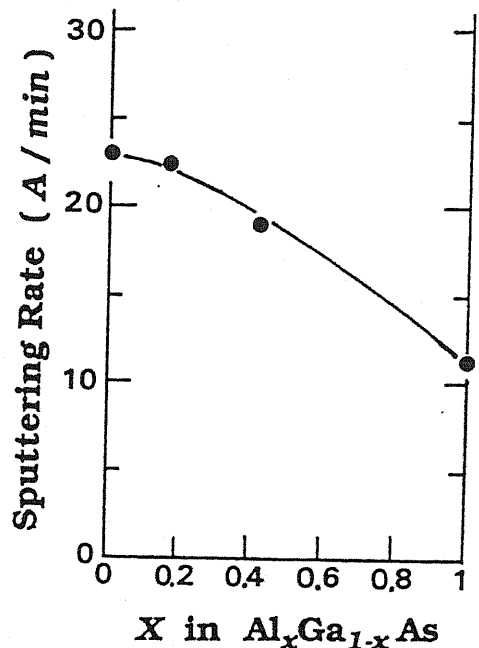


Fig.5-6 Etching rate of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As layers as a function of Al composition. Ar<sup>+</sup> acceleration voltage was 300 eV.

いろな深さの原子層を同時に測定してしまうことになり空間分解能を下げる訳である。 $L_{rough}$  は深さの平方根に比例するといわれているが比例定数は装置依存性がある[5]とされている。 $L_{int}$  は真の組成遷移層厚みである。もし、60 Åエッチング後でも表面荒れがない ( $L_{rough} = 0$ ) と仮定すると、(5-1) 式より深さ分解能は ~16 Åとなる。表面側のヘテロ界面の 19 Åのみかけの値は 10 Å程度の  $L_{int}$ 、つまり ~3 原子層程度のグレーデッド層があるように見える、が、はたしてそうであろうか。その疑問は第 1 に分解能 16 Åは理論上のことであり現実はもっと大きくてもよいこと、第 2 に、

原子が削られてゆくということは  $2.8 \text{ \AA}$  の段差が必ず存在すること、従って第3に、スパッタリングの進行に伴ってその段差は確率的（深さの平方根）に大きくなることなどである。それ故、 $\sim 3$  原子厚みの見かけの組成傾斜は  $L_{\text{rough}}$  によるものとは考えてもよいだろう。

次に最下層のヘテロ界面の  $27 \text{ \AA}$  の厚みについて考える。この第一層目 AlAs は GaAs 基板に直接積層したものであり、その前には GaAs を積んでいない。つまり TMG を反応管に流してはいない。従って反応装置に起因する TMG と TMA とのガスの混じりによる組成のだれは考えられない。成長中の Ga と Al との相互拡散がないものと仮定すれば(実際、 $640 \text{ }^\circ\text{C}$  では拡散しない)  $27 \text{ \AA}$  のみかけの遷移層の内訳は、理論分解能、脱出深さ、およびスパッタリングに伴う表面 roughness と、もともと存在していた基板表面の凹凸であろう。前に考察した最表面のヘテロ界面を見直して見ると、もし、基板の凹凸が重要であるとすると数  $10 \text{ \AA}$  の AlAs の積層厚みでは基板の凹凸が修復しきれておらず  $1\sim 2$  原子層の凹凸が残っていたのだとも見ることができる。

次に表面側ヘテロ界面の Al 組成のテールを見てみると、GaAs 側で殆ど 0 であることがわかる。つまり反応ガスの交換において長い時定数成分を持っていない。従って、二つの AlAs 層に挟まれた GaAs 層の中に Al オージェ信号が混じっているのも両界面のみかけの信号の単純和であることが理解できる。

Fig.5-7に  $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}(60 \text{ \AA}) / \text{GaAs}(60 \text{ \AA})$  超格子の AES デプス プロファイルを示す。この超格子の作成は次のようにして行った。 $640 \text{ }^\circ\text{C}$  の GaAs 基板の上に TMG と TMA とを同時に流して AlGaAs を形成する。次に TMA をヴェント側に切り替え GaAs のみを成長させる。第二の AlGaAs ではヴェント側に流していた TMA を再びリアクタ側に切り替えた。TMG は連続的に流している。

プロファイルは AlGaAs 層、GaAs 層ともに  $20 \text{ \AA}$  以上に亘って組成の平坦な領域が見られる。みかけの遷移層は各ヘテロ界面で  $25 \text{ \AA}$  程度あり AES の理論分解能 ( $\sim 16 \text{ \AA}$ ) より大きい。各

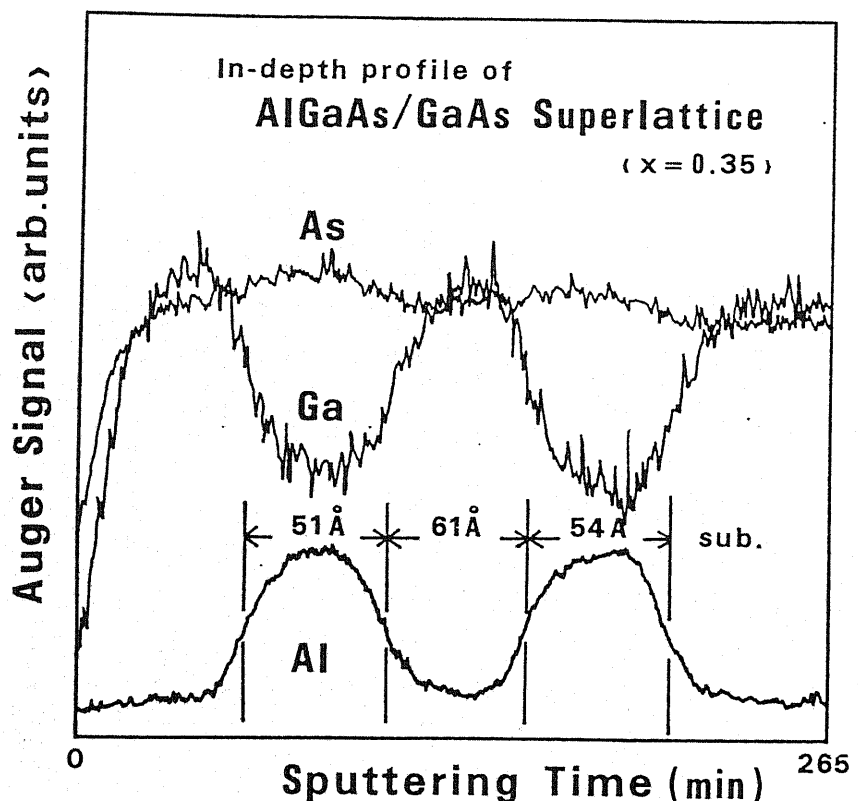


Fig.5-7 An in-depth profile of an  $\text{AlGaAs}(60 \text{ \AA})/\text{GaAs}(60 \text{ \AA})$  multi-layer structure measured by AES.

ヘテロ界面の遷移層幅は sub/epi 界面のそれと殆ど同じであり、これは AlAs/GaAs 超格子の場合と異なり、基板/エピ界面の凹凸がエピ層に引き継がれているためと考えられる。この超格子の場合、第一層の AlGaAs と第二層の AlGaAs とでは積層の操作条件が異なっている（第一層目の開始では TMA と TMG とが同時に導入、一方第三層目では TMG は既に導入されているところへ TMA の導入）。それにもかかわらず両者の膜厚、組成、およびプロファイルが殆ど等しい。これは本装置の制御性が高いことの一つの証拠でもある。Fig.5-5 から MOCVD ヘテロ界面は殆ど原子層レベルで組成急峻であることが示唆される。そして、Garner 等が報告した MOCVD ヘテロ界面の遷移層厚み (Fig.5-4) をも遥かに凌駕している。

## 5-2 TEM によるヘテロ界面の評価 [10]

固体の原子配列を探る最も分解能の高い手法の一つは透過電子線回折 (TEM: transmission electron microscopy)である。TEMによれば結晶格子の配置を明らかにすることができる。それは電子線のドブロイ波長 ( $k = 2\pi/\lambda = (2mE)^{1/2}/(h/2\pi)$ ) は加速電圧 200 KeV として  $\sim 3 \times 10^{-2}$  A と構成原子より格段に小さいからである。もちろん実際には電子の位相コヒーレンス長(数100 A)と試料厚みとの関係が格子分解能を決めるので極薄層の試料が必要ではある。AlGaAs/GaAs 超格子構造への TEM の導入は 1977 年の Petroff [6] が最初である。もちろん成長は MBE 法である。彼は、この頃すでに  $(\text{AlAs})_2\text{-(GaAs)}_2$  超格子を評価している。MOCVD 試料では 1983 年の Griffiths [7] が最初である。もっとも試料の界面急峻性は良いものではなかった。1984 年になって Brown [8], Leys [9] が AlAs/GaAs 超格子像を発表している。我々も 1984 年に発表した[10]。

AlAs/GaAs 超格子の TEM の結像理論は確立されている。しかし、実際の像を解釈するときには結像条件の詳細なデータと注意とが必要であり、計算機シミュレーションとの比較が要請される。本研究では計算との比較はおこなっていない。また TEM の評価方法に対しては、今回我々が寄与するものはあまりない。ヘテロ界面の評価に TEM は欠かすことは出来ない。そして、上の意味で定性的ではあるが、AES で結論した数原子層 (分解能) 以下のヘテロ界面の急峻性を TEM により一原子層であることを実証する。

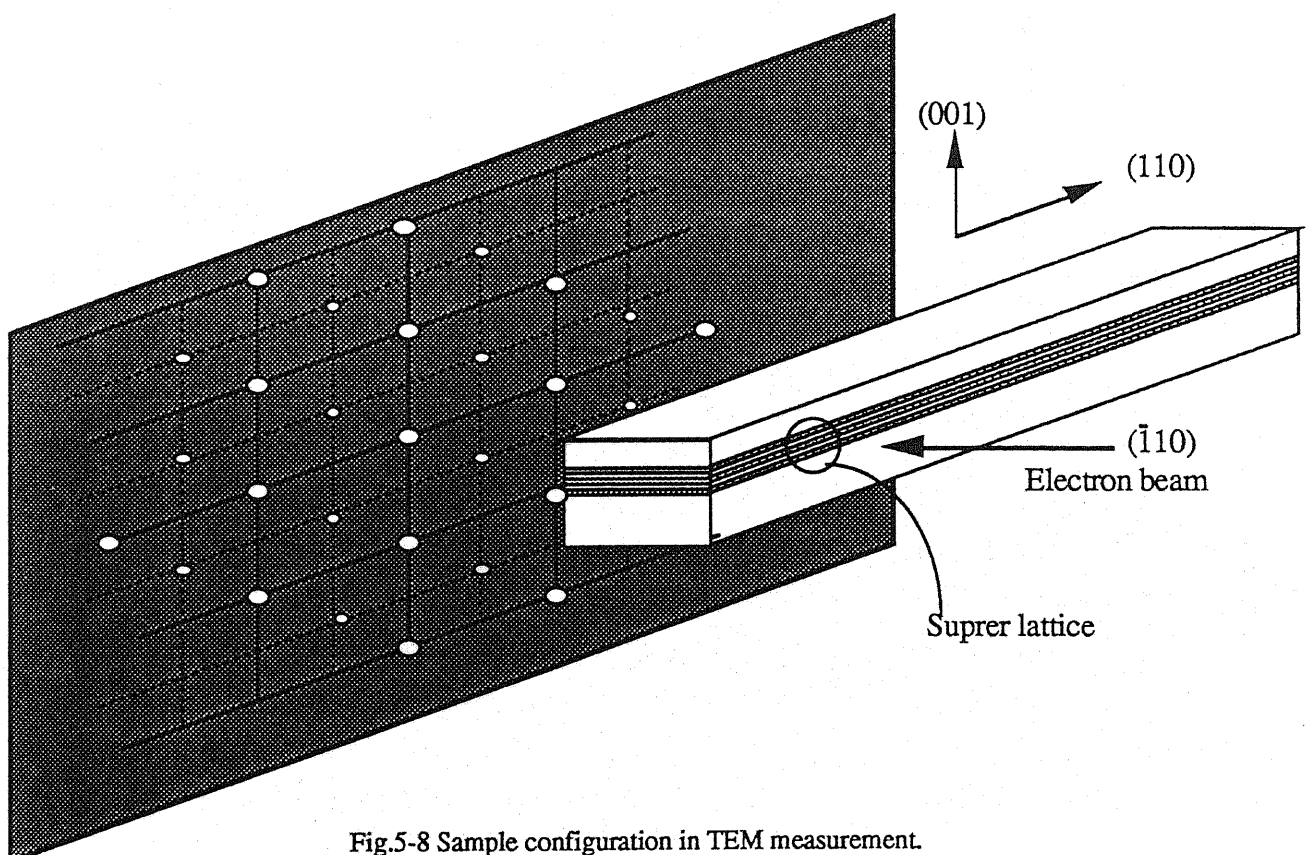


Fig.5-8 Sample configuration in TEM measurement.

## [ TEM 試料の作成 ]

成長条件は AES 試料とほぼ同じである。すなわち Cr ドープ GaAs (100) 基板に GaAs を成長速度  $4 \text{ \AA/s}$  で、AlAs を  $3 \text{ \AA/s}$  で成長させた。超格子構造を Table 5-1 に示す。超格子厚みは  $3 \mu\text{m}$  である。ただし、温度は  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  と高くした。高くするということは Ga と Al との相互拡散という観点からは厳しいものであるが、敢えてこの温度を選択した。それは Al を含む材料 (AlGaAs, AlInP, AlInAs 等) では MOCVD, MBE を問わず高温成長ほど光学品質がよくなることが知られているからである。また、後に述べるが MBE 成長との差異を顕著にするという意味も含まれている。

TEM 試料は次のようにして作成した [11]。まず超格子試料を (110) 方向に壁開して二分し、結晶軸を合わせてエピ面同志重ね合わせる。そのままエポキシ樹脂で固める。次に (110) 方向と平行にソーカットし、 $500 \mu\text{m}$  程度のバーを作製し、ラッピングによって  $100 \mu\text{m}$  以下に薄くする。この試料を斜め入射アルゴンビームによって試料の一部に穴のあく程度に薄くする。穴の周辺に数  $100 \text{ \AA}$  の極めて薄い部分が形成される。ここを観測する。試料、電子ビームおよび回折スポットとの関係を Fig.5-8 に示す。

超格子構造の一周期はそれぞれ複数枚の AlAs 原子層と GaAs 原子層とから成っている。超格子はその超格子周期を持った結晶ポテンシャルを伴っている。その結晶ポテンシャルは入射電子に対して位相グレーティングとして作用する。もし超格子の周期が入射電子の位相コヒーレンス長 ( $\sim 200 \text{ \AA}$ ) より短いときには超格子結晶ポテンシャルによるスーパースポットが Fig.5-8 の各面からの一次の回折スポットの回りに生じる。今回超格子の周期は (001) 方向であるのでスーパースポットも (001) 方向に付随して現われる。

## [ 実験結果と考察 ]

Fig.5-9 に sample-1 の回折パターンを示す。用いた電子顕微鏡は JEOL JEM-200CX で加速電圧は  $200 \text{ KeV}$  である。なお分解能は  $2.6 \text{ \AA}$  である。Fig.5-9 では各面の一次回折スポットの (001) 方向に超格子によるサテライトスポットが (2次まで) 見られる。このサテライトスポットと主スポットとの距離は  $k$ -空間において (000)-(002) 間の距離の  $1/7$  であることがわかる。すなわち超格子周期は 7 原子層である。この図で注意するもう一つの特徴はサテライトスポットがストリーク状ではないことである。入射電子ビーム径 (正確にはアパーチャ  $2 \mu\text{m}\phi$  の中の数  $10 \text{ nm}$  の厚みの領域) の範囲

Table 5-1 Superlattice samples for TEM observation.

Sample 1	$(\text{AlAs})_5\text{-(GaAs)}_2$
Sample 2	$(\text{AlAs})_{17}\text{-(GaAs)}_{11}$

The subscript means the number of atomic plane in one superlattice layer. The average Al composition was confirmed by EPMA (electron probe microanalysis).



では超格子の周期の変動は全くないことを示している。

試料の平均 Al 組成は EPMA (electron probe microanalysis) で調べて、0.79 が得られた。この値は設計値  $5/7 = 0.71$  と異なっている。EPMA 値に誤差を含んでいると思われるが設計どおり、 $(\text{AlAs})_5\text{-(GaAs)}_2$  であるということもたぶんないと思われる。EPMA 値が正しいとすれば超格子は  $(\text{AlAs})_{5.5}\text{-(GaAs)}_{1.5}$  となる。もし各層が非整数であると

したら回折パターンにどのようなことが見られるであろうか。これは超格子の各層のヘテロ界面の構造に依存していると考えられる。Fig.5-10(a), (b) のように各層の組成分布が面方向に均一である場合、7原子周期しか存在しない。一方、(c) のように例えば AlAs どうしで島状成長するとヘテロ界面の急峻性は良いとしても、 $(\text{AlAs})_6\text{-}$

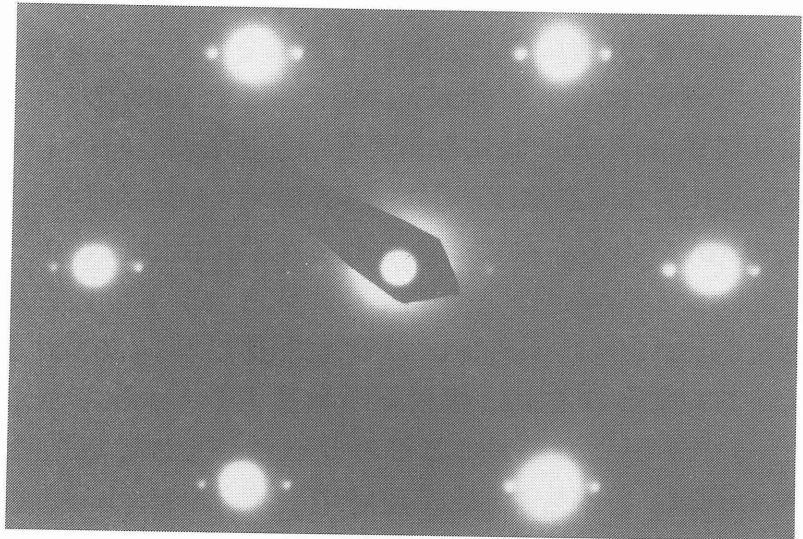


Fig.5-9 Transmission electron diffraction pattern of sample-1. The spacing of the superlattice satellite spot is  $1/7$  of the  $[002]$  reciprocal lattice vector along  $[001]$  direction, indicating that the periodicity is seven atomic layers.

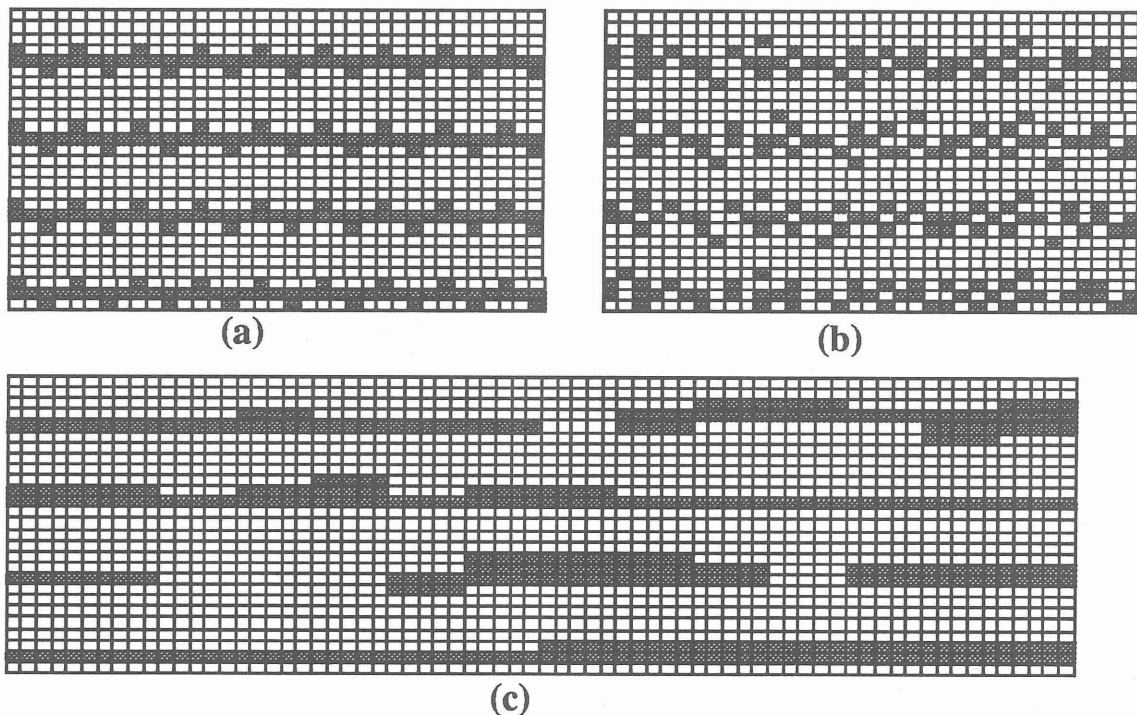


Fig.5-10 Possible arrangement of the  $(\text{AlAs})_{5.5}\text{-(GaAs)}_{1.5}$  multi-layers. (a); Transverse and longitudinal coherence in periodicity is conserved, (b); only longitudinal (growth direction) coherence is conserved, (c); no coherence is conserved.

(GaAs)<sub>1</sub>, (AlAs)<sub>5</sub>-(GaAs)<sub>2</sub>, (AlAs)<sub>4</sub>-(GaAs)<sub>3</sub> の部分が面方向に形成される。このような分布が統計的に成長方向にも形成されるとすると7原子周期の位相が保たれなくなるのでサテライトスポットは弱くなるばかりでなく、別の周期成分も混じってくる。従ってストリーク状になるだろう。sample-1 が (AlAs)<sub>5</sub>-(GaAs)<sub>2</sub> か又は (AlAs)<sub>5.5</sub>-(GaAs)<sub>1.5</sub> であるかは不明であるが、ヘテロ界面の構造としては (c) ではなく、(a) または (b) である。次にそのことを詳細に検討してゆく。

Fig.5-11 は sample-1 の暗視野像である。(002) 回折スポットのみにより結像させた。Ga 原子の (002) 反射原子散乱因子 (atomic scattering factor;  $f_{\text{Ga}}$ ) と As のそれ ( $f_{\text{As}}$ ) とは同じ大きさであるので GaAs 層からの (002) 反射 ( $f_{\text{Ga}}-f_{\text{As}}$ )<sup>2</sup> は  $\sim 0$  である。一方 AlAs 層からの (002) 反射 ( $f_{\text{Al}}-f_{\text{As}}$ )<sup>2</sup> は none-zero である。従って、GaAs は暗く AlAs は明るく結像する。同図で薄いもやの中に直線状のストライプが観察できる。Fig.5-12 にこの試料の格子像を示す。格子像とは各面からの回折ビームを互いに干渉させることによって擬似的に格子イメージを結像させたものである。ここでは (000) 直接ビーム、4個の (111) および 2個の (002) ビームを用いた。格子像を得るときにはレンズの収差とか試料の厚みとかを補正するためのデフォーカシング技法を用いておりデフォーカシングの操作によって格子像は異なった様相を呈する。従って、格子像によって構造を議論するときには結像条件と、その結像条件に基づいた計算シミュ

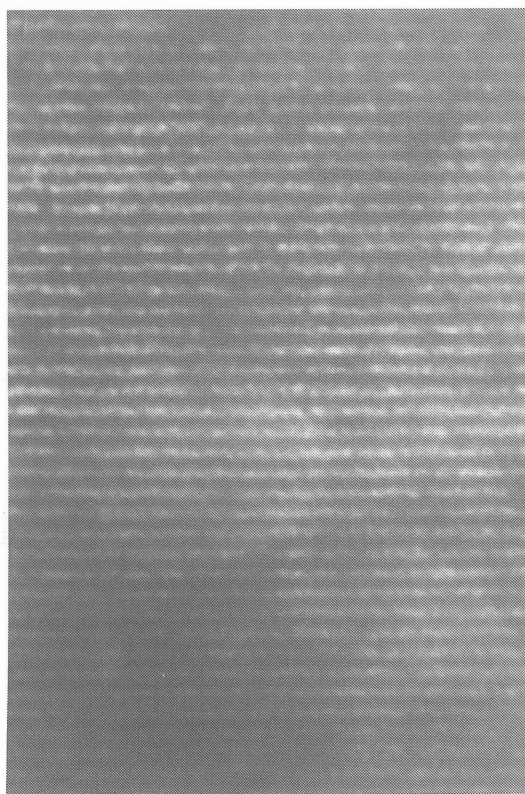


Fig.5-11 Dark-field TEM image of sample-1 superlattice. Note that the stripes are regular and no fluctuation in layer thickness is seen.

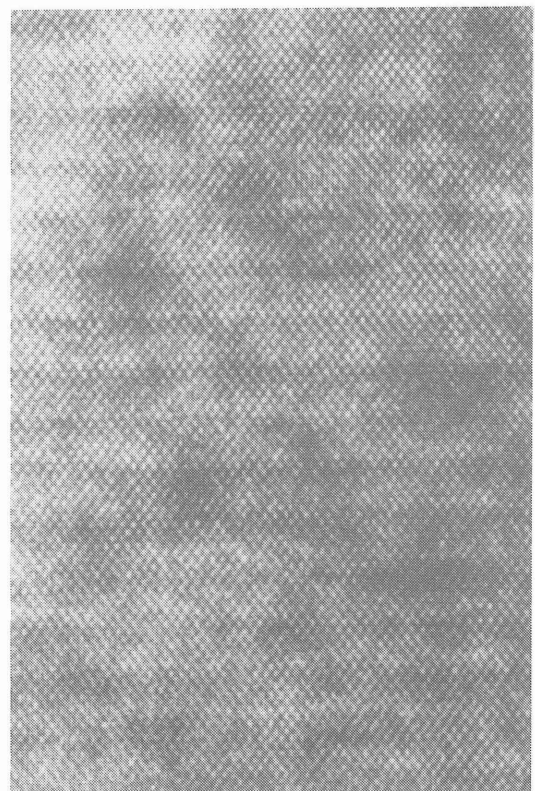


Fig.5-12 Lattice image of sample-1. The periodicity of the superlattice is found to be seven atomic layers. The images obtained using the direct transmission beam, four (111) and two (002) equivalent beams.

レーションが不可欠であるといわれている。本研究ではそこまで踏み込むことはできなかったので定性的な考察にとどめる。

格子像でもかすかに GaAs ストライプが見分けられ、GaAs と GaAs とのストライプ間隔は 7原子層 となっている。GaAs 層が2原子層であるのか 1.5 原子層であるのかは残念ながら見分けることはできない。それでも興味深い点は GaAs ストライプが直線であることが確認できたことである。

Fig.5-13 に sample-2 の暗視野像を示す。白黒のコントラストの幅は一定の太さであり、直線性もよい。Fig.5-14 はこの試料の格子像である。AlAs/GaAs ヘテロ界面の急峻性は定性的ではあるが $\sim 1$ 原子層である。各々の原子層を数えることができ、GaAs 層は 11 原子 AlAs 層は 17 原子層で構成されていることがわかる。ヘテロ界面でステップが存在するかどうかまでは判定できない。もし存在するとしても紙面に垂直にほとんど試料厚み分だけ延びていなければ half tone となってよくわからないだろう。Fig.5-12 でも見られるが、得られた超格子像には黒い不鮮明な部分やフォーカ

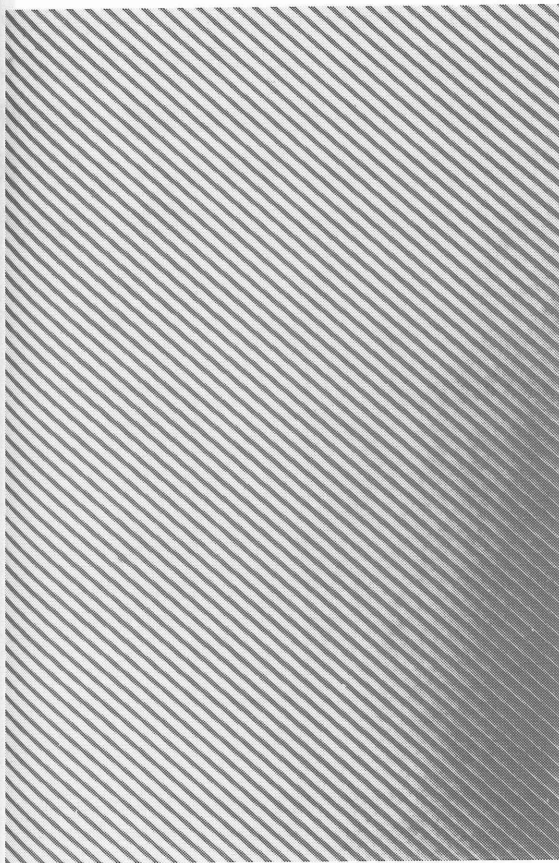


Fig.5-13 Dark field image of a  $(\text{AlAs})_{17}(\text{GaAs})_{11}$  superlattice.

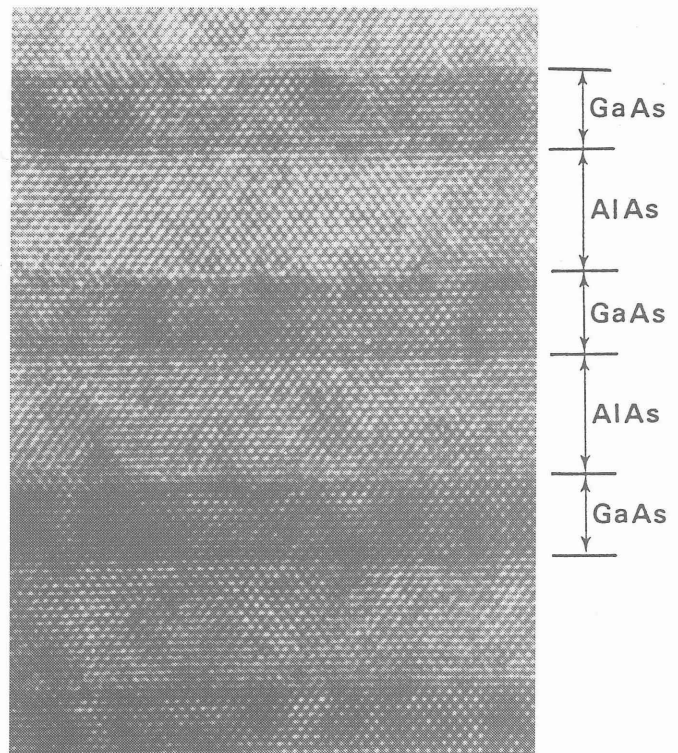


Fig.5-14 Lattice image of the same sample in Fig.5-2-6. The image was obtained using the direct transmission beam, four (111) and two (002) equivalent diffracted beams.

シングが合っていないような部分が多く見られる。これらは高エネルギーの Ar<sup>+</sup> イオンによるミリングのときのダメージにより表面の結晶が不均一にアモルファス化したことによると考えられる。1984年の時点においては最もシャープな結果である。とは云うものの、ヘテロ界面の構造を議論するには、もう少しよい解像度と TEM に対する深い知識とが、要求される。

ヘテロ界面の構造については量子井戸のルミネセンスを用いた別のアプローチで詳細に論ずるつもりである。この TEM の観察によって次の結論が得られた。

- (1) AlAs/GaAs 超格子の作製において～1原子レベルの急峻なヘテロ界面が形成されていること、
- (2) 数原子層の超格子が MOCVD によって初めて確認できた、
- (3) 超格子サテライトスポットにより、厚みの変動は面内および積層方向とも無視しえる程小さい。

以上の結論は後に議論する量子井戸ルミネセンスから得られる結果とよく一致している。

次に、この超格子が 750 °C と高温成長で得られている点にも注目する必要がある。MBE 成長では 610 °C 以上では (AlAs)<sub>4</sub>-(GaAs)<sub>4</sub> 超格子でさえ相互拡散によってヘテロ界面がアロイ化する[12]。何故 MOCVD では 750 °C 以上のような高温でもヘテロ界面は崩れないのだろうか。バルクの Ga, Al の拡散係数は同じ温度なら MOCVD と MBE とで異なる理由はない。(実際には MOCVD では 750 °C でも拡散しない) 従って MBE のヘテロ界面が崩れるというのは成長中の表面反応の極く短い時間内の出来事であろう。MOCVD では一気圧の水素分子の存在と過剰な As 分圧が表面にかかっていることが MBE と大きく異なっているが、両者のヘテロ界面の差のメカニズム明らかにすることは今後の大きな問題である。

## 5-3 AlGaAs/GaAs量子井戸の作成と量子状態の解析 [16,20]

光学的手法による AlGaAs/GaAs 超格子の解析は Dingle 等[13]によって1974年に始められた。用いられた試料は勿論 MBE の試料である。MOCVD による試料では Vojak *et al.*[14]が 1980 年になって量子井戸レーザの解析を行ったのが最初であるが信頼性があるとは云難かった。1982 年にフランス LEP 社の Frijlink [15] が初めて良質な量子井戸の作成に成功した。これは低温フォトルミネセンスの解析を行い確かめたものであり、MOCVD にとって画期的であった。筆者らも発表は数ヵ月遅れたが [16], Frijlink と同じ研究を行っていた。

本研究ではまず最初に単一量子井戸の作製方法を述べ、次にフォトルミネセンス測定によるヘテロ界面の急峻性の評価を行う。そのために、まず量子井戸中の量子準位の計算を行った。この計算には種々のバンドパラメータ、特にバンド不連続と有効質量のエネルギー依存性やヘテロ界面での波動関数の接続、などの情報が必要となる。しかしそれはかならずしも明らかになっているとは云い難い。逆に測定結果の解析からこれら物理パラメータの値を検証しなければならない状況である。次に、量子井戸の研究によって MOCVD のヘテロ界面はMBE成長ヘテロ界面とは際立った特徴が見出されたのでこれについて考察する。最後に 物性的な見地から、exciton 生成及び強励起モードに於けるバンドギャップ縮小効果について新しい知見を得たので報告する。

## [ 単一量子井戸のエネルギー準位 ]

Fig.5-15 のような幅が  $2a$  の一次元の箱型量子井戸を考え、領域を (I), (II), (III) に分ける。ポテンシャル  $V(x)$  は偶関数であるから波動関数は偶または奇関数だけである。

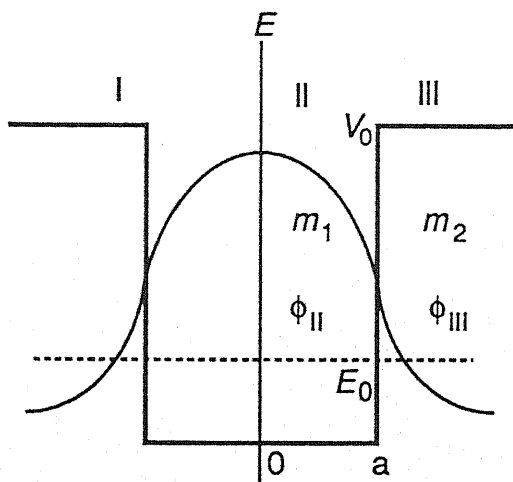


Fig.5-15 A potential profile of a single quantum well and the lowest envelope function.

ここで波動関数というのは有効質量近似が成り立つとしての包絡関数である。波動関数を  $\phi(x)$  とすると次式のように簡単に表わされる。

$$\phi_{\text{III}} = A \exp(k_2 x) \quad (5-2)$$

$$\phi_{\text{II}} = B \sin k_1 x + C \cos k_1 x \quad (5-3)$$

ここで、

$$k_1 = (2m_1 E)^{1/2} / \hbar' \quad (5-4)$$

$$k_2 = (2m_2 (V_0 - E))^{1/2} / \hbar' \quad (5-5)$$

である。ここで、 $\hbar' = \hbar / 2\pi$ ,  $m_1, m_2$  は固体媒質中の粒子の有効質量である。波動関数

が偶関数であるときには  $C=0$  である。接続条件は

$$\varphi_{II}(a) = \varphi_{III}(a), \quad \text{および} \quad \varphi_{II}'(a) = \varphi_{III}'(a) \quad (5-6)$$

又は

$$\varphi_{II}(a) = \varphi_{III}(a), \quad \text{および}, \quad \varphi_{II}(a)/m_1 = \varphi_{III}(a)/m_2 \quad (5-6')$$

である。(5-6) を接続条件にとると

$$B \cos k_1 a = A \exp(-k_2 a), \quad \text{および} \quad B k_1 \sin k_1 a = A k_2 \exp(k_2 a)$$

これより、

$$\tan k_1 a = k_2/k_1 \quad (5-7)$$

又, (5-4), (5-5) より

$k_2/k_1 = (m_2(V_0-E)/m_1E)^{1/2}$  を (5-7) に代入すると

$$\tan^2 ((2m_2E)^{1/2}a/\hbar) - m_2(V_0-E)/(m_1E) = 0 \quad (5-8)$$

を得る。(5-6') の接続条件をとると、

$$\tan^2 ((2m_2E)^{1/2}a/\hbar) - m_1(V_0-E)/(m_2E) = 0 \quad (5-8')$$

を得る。

(5-6) の接続条件と (5-6') のそれとの物理的意味について述べると、両条件とも一価連続という波動関数の条件は同じである。(5-6) では波動関数は界面の前後で微分値すなわち傾きが等しいとしているのに対して、(5-6') では確率密度の流れが等しいという条件である。イメージ的には (5-6) のほうが判りやすいが物理的には (5-6') のほうが正しい。と言うのは、ヘテロ界面の前後で粒子が見いだされる確率 (の平方根) が波動関数  $\varphi_{II}$ ,  $\varphi_{III}$  であるから界面の向こうとこちらとで粒子の移動の変化が等しくなければならない。つまり、連続の式が成り立たなくてはならない。式で現せば

$$-\frac{d}{dt} \int \varphi \varphi^* dx = \frac{i\hbar}{2m} \left( \frac{\partial \varphi^*}{\partial x} \varphi - \varphi^* \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)$$

$$\begin{aligned}
 &= \left( \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \varphi^* \right)^* - \frac{i\hbar}{2m} \varphi^* \frac{\partial \varphi}{\partial x} \\
 &= \frac{1}{m} \operatorname{Re} \varphi^* (-i\hbar \nabla \varphi)
 \end{aligned}$$

となるが、これを界面に適用すれば

$$\frac{1}{m_1} \operatorname{Re} \varphi_{II}(a) (-i\hbar' \varphi'_{II}(a)) = \frac{1}{m_2} \operatorname{Re} \varphi_{III}(a) (-i\hbar' \varphi'_{III}(a))$$

となり、(5-6') が得られる。 $m_1$  と  $m_2$  とが大きく異なれば波動関数は界面でおれ曲がっていることになる。このことは不思議でもなんでもない。光が屈折率の異なる媒体を通過するとき折れ曲がったり、電界が誘電率の異なる界面で折れ曲がるのと等価である。

さて、それでは物理的に正しい (5-6') の条件を用いて得られた (5-8') によって量子準位を求めることにすると、一つ困難なことに直面する。Fig.5-15 のポテンシャル井戸が伝導帯で構成されているとすると、井戸の中の有効質量  $m_1$  は  $k$  と  $E$  との分散関係

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \quad \text{--- (5-9)}$$

によって、与えることができるが、障壁 (領域 III) では粒子は禁制帯の中にしみ込んでおり、ここでは  $k$  は虚数である。禁制帯の中での分散関係も考えられない訳ではない [17] がその分散が正しく、有効質量として信頼できる値であるかどうかわからない。Ando and Mori [18] は界面の接続に新しい方法を提案している。界面行列を

$$\begin{pmatrix} \varphi_I \\ \frac{1}{m_1} \varphi'_I \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} \\ \chi_{21} & \chi_{22} \end{vmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_{II} \\ \frac{1}{m_2} \varphi'_{II} \end{pmatrix} \quad \text{--- (5-10)}$$

で定義し、 $|\chi|$  を第一原理に近い方法で求めようとするものである。非対角項の存在の分だけ更に複雑になっている。以上のようにヘテロ界面の波動関数の接続はそう簡単ではないことがわかる。

価電子帯については次のことが伝導帯の場合と異なる。 $\Gamma$ 点 ( $k=0$ ) 近傍の価電子は最低レベルのバンドを除いて主に p 電子からなっている。p 軌道は軌道角運動量  $l=1$  を持っているので スピン  $s=1/2$  と合成されて、合成角運動量  $j=3/2$  と  $1/2$  の状態をとる。この二つの状態はスピン-軌道相互作用  $H_{so} = \xi l s = \xi/2(j^2 - l^2 - s^2) = \xi/2((j+1)l - l(l+1) - s(s+1))$ , ( $\xi$  はスピン-軌道相互作用係数) によって縮退が解ける。 $j=3/2$  の四つの成分 ( $j_m = \pm 3/2, \pm 1/2$ ) は  $\Gamma$ 点では縮退しているが、 $k \neq 0$  のとき  $k p$  摂動によって縮退が解ける。即ち  $j_m = \pm 3/2$  と  $\pm 1/2$  とで  $k$ - $E$  分散が異なる。つまり  $j=3/2$

では有効質量 (eq.5-9) の異なる二つの成分が生じる。細かく見れば、 $k \neq 0$  のとき2つの  $j_m$  は混じり合い、良い量子数ではなくなっているが、大雑把には  $j_m = \pm 3/2$  を重正孔バンド、 $j_m = \pm 1/2$  を軽い正孔バンドとよんでいる。(5-6) 又は (5-6') を見てみると量子準位  $E$  は粒子の質量の関数であるから、量子井戸では heavy hole と light hole とは異なったエネルギー準位 ( $E_{hh}$ ,  $E_{lh}$ ) をとることがわかる。

量子井戸での粒子の有効質量について考えてみると状態は井戸の中で定在波がたっていると考えると  $k$  と  $-k$  の重ね合わせであり ( $\exp(ikr) + \exp(-ikr) = \cos(kr)$ )、従って、 $E-k$  分散に基づいた有効質量が適用できる。しかし、これは厳密には正しくはないと思われる。というのは波動関数は壁の中までしみだしておりそこでの分散関係は異なるからである。従って、量子井戸状態の有効質量のエネルギー依存性を厳密に与えることは困難であると思われる。しかし井戸の障壁が高くてしみだしが少なければ質量は井戸の材料の分散関係のみを適用しても良いと思われる。本研究で用いた AlGaAs/GaAs 量子井戸の計算に用いたパラメータ等は実験結果の項で詳しく述べる。

### [量子井戸からのフォトルミネセンス]

電磁場のもとでの電子遷移  $\langle f | er | i \rangle$  の選択則は電磁場のオペレータ、 $er$  が odd であるので始状態と終状態との間で波動関数の parity が異ならなければならない。伝導帯と価電子帯とのあいだの光学遷移を考えよう。伝導帯の底の波動関数は大部分が s 電子で構成されているのでその角運動量は0で even であり、価電子帯の底の波動関数 (p 電子)の角運動量は1で odd である。従って、波動関数のその他の量子数や指表が始状態と終状態とで同一であるとき光学遷移は許容となる。量子井戸の中での光遷移を考えてみると Fig.5-15 で偶関数と奇関数とが示されているが、上の考察から偶と偶、または奇と奇との間で許容となることがわかる。波動関数の直交性という言葉借りれば両者の重なり積分が0にならないことである。即ち、量子井戸の準位を基底レベルから番号をつけると、選択則は  $\Delta n = n_e - n_h = 0$  である。例えば、

$$\begin{array}{l} e_1 - hh_1, \quad e_1 - lh_1, \\ e_2 - hh_2, \quad e_2 - lh_2, \\ | \\ | \\ e_n - hh_n, \quad e_n - lh_n. \end{array}$$

の組み合わせが許容である。ここで、 $hh_n$  は  $n$  番目の量子数の重正孔、 $lh_n$  は軽正孔である。量子井戸の中の吸収スペクトルでは選択則により可能な遷移は原則として観測される (実験結果としては例えば Dingle [13])。一方、発光では基底レベルへの格子緩和の速度が各準位間の発光の遷移確率よりも大きい ( $10^3$ 倍) ので、通常は  $e_1 - hh_1$  及び  $e_1 - lh_1$  しか観測されない。



## [AlGaAs/GaAs 量子井戸の作製と PL 測定]

量子井戸の作製の第一の目的は MOCVD による高品質ヘテロ界面の形成の実証である。フォトルミネセンス(PL) ピーク波長から (eq.5-8 または5-8') により (バリア高さが分かっているならば) 井戸幅が求められる。実験ではその井戸幅は計算値からずれることがある。そのみかけの井戸幅の変化は次の三つの要因で起こると考えられる。1つは成長速度の変動、2つ目は成長速度そのものの見積り違い、3つ目は井戸/バリア間のヘテロ界面の組成のだれに起因するものである。これらの三つの変動を分離して評価するためには、1つの GaAs 基板の上に井戸幅の異なる量子井戸を作ることによって、ある程度解析することができる。

そこで井戸幅の異なる四つの単一量子井戸を一つの GaAs 基板上に作製した[1, 16]。Fig.5-16 にその構造を示す。成長条件は AES 試料とほぼ同じであるが TMG=4 ml/min, TMA=7ml/min とした。GaAs の成長速度は 230 Å/min と遅くした。まず、Cr ドープ GaAs 基板に  $\text{Al}_{0.54}\text{Ga}_{0.46}\text{As}$  を 300 Å 積層し、次に 500 Å の  $\text{Al}_{0.54}\text{Ga}_{0.46}\text{As}$  のバリアを挟みながら GaAs を 100 Å, 71 Å, 42.3 Å, 30.7 Å 成長させた。井戸幅の狭い井戸を表面側にしたのは、この高エネルギーの光子が幅の広い (量子レベルの低い) 井戸に吸収されないで外部に放射されるためである。井戸幅が整数でないのは Fig.5-16 に示すように TMG, TMA のバルブの ON/OFF を秒単位で制御したからである。成長温度は 770 °C である。バリアの Al 組成は AES 測定から求めた。500 Å のバリア厚みは両隣の井戸の波動関数のしみだしがオーバーラップしないのに十分な厚みである。

PL 測定は次のようにして行った。ウエファを約 5 mm 口にカットしオクスフォード社製フロー型クライオスタットのヒートシンクにグリースではりつける。サンプルの隅の表面に Au/Fe-Au 熱電対をグリースで固定する。励起は Ar<sup>+</sup> レーザ (5145 Å, 300 mW) を用いた。分光器は SPEX-1402 Double monochrometer (0.8m) を使い、RCA-C31034 フォトマルを通し、Keithley-427 カレントアンプにて測定した。エミッションスペクトルは分光器およびフォトマルの分光感度を用いて計算機にて補正した。

Fig.5-17 に量子井戸からの PL スペクトルを示す。各井戸からの発光が明瞭に現われている。これが基底準位からの電子と重正孔との間の遷移である。定性的にこの量子井戸について考察してみると、70 Å, 100 Å のピークでは短波長側にショルダが見られる。これが

$\text{Al}_{0.54}\text{Ga}_{0.46}\text{As}$ 1000Å
GaAs 30.7 Å (8s)
$\text{Al}_{0.54}\text{Ga}_{0.46}\text{As}$ 500 Å
GaAs 42.3 Å (11s)
$\text{Al}_{0.54}\text{Ga}_{0.46}\text{As}$ 500 Å
GaAs 71 Å (18.5 s)
$\text{Al}_{0.54}\text{Ga}_{0.46}\text{As}$ 500 Å
GaAs 100 Å (26)
$\text{Al}_{0.54}\text{Ga}_{0.46}\text{As}$ 3000Å
GaAs substrate

Fig.5-16 Four GaAs/AlGaAs single quantum wells grown on a GaAs substrate

電子と軽い正孔との間の遷移である。30 Å, 40 Å 井戸では単峰性のピークのみであるが、これは軽い正孔のエネルギー準位は高くなっており、75 K の温度では軽い正孔は分布していないから発光はおこらないのである。図中に示した。矢印は計算による期待値である。

つぎに計算に用いた物理パラメータを述べる。式は (7) 式と同じものである。ヘテロ界面の接続条件は (5) である。バリアの高さはここでは Dingle 則に従った。即ち  $\Delta E_c / \Delta E_g = 0.85$  を採用した。伝導帯電子の有効質量のエネルギー依存性は文献 [19] を採用した。AlGaAs バリアの電子の有効質量は以前に述べたようにまだ確立していない問題であるがここでは慣例にしたがって伝導帯の底の質量を採用した。しかしこの値を採る根拠はなにもない。次に正孔側のバンドパラメータであるがこれは伝導帯のそれよりももっと不確かである。とりあえずバンドは完全にパラボリックであると仮定し、有効質量も尤もらしいと思われる値を採っただけである。しかし、厳密な (~meV レベルの) 議論をするのでなければ正孔の有効質量の値は全発光エネルギーにはそれほど影響しない。それはもともと正孔の質量は大きいし、価電子帯のポテンシャル井戸も AlGaAs/GaAs 系では浅いので量子化エネルギーが小さいからである。量子井戸の幅は発光エネルギーに最も効くので採った物理パラメータの不確かさをもつにもかかわらず正しい方向で井戸幅に関する議論ができ

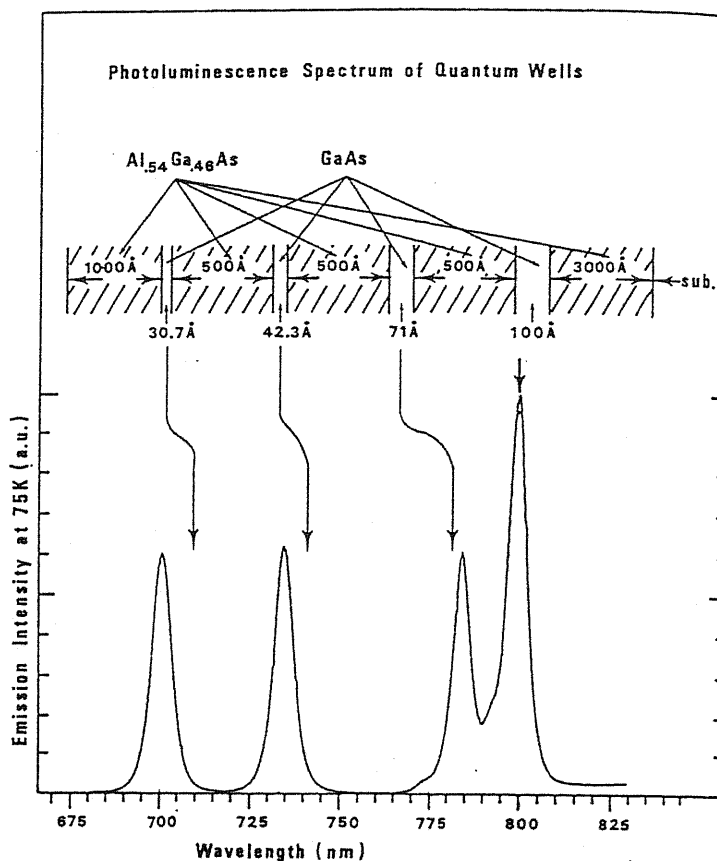


Fig.5-17 GaAs/AlGaAs quantum well photoluminescence at 75 K.

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

Equation:	$\text{Tan}^2\left(\sqrt{\frac{m_w E L_z^2}{2\hbar^2}}\right) - \frac{m_b(V-E)}{m_w E} = 0$
<p><math>E</math>: eigenvalue in the 1D finite square potential well  <math>m_b</math>: barrier mass of the particle  <math>m_w</math>: well mass of the particle  <math>L_z</math>: well width  <math>V</math>: barrier height</p>	
Band parameters	
	$m_0 = 9.11 \times 10^{-28} \text{ g}$
	$V_c = 0.85[1.247x + 1.147(x - 0.45)^2]$
	$V_v = 0.15[1.247x + 1.147(x - 0.45)^2]$
	$E_g(T) = 1.519 - 5.405 \times 10^{-4} T^2 / (204 + T)$
	$m_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}}^{\text{hh}} \text{As} = (0.48 + 0.31x)m_0$
	$m_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}}^{\text{e}} \text{As} = (0.0665 + 0.83x)m_0$
	$m_{\text{GaAs}}^{\text{hh}} = (0.48)m_0$
	$m_{\text{GaAs}}^{\text{e}}(E) = (0.0665 + 0.0436E + 0.236E^2 - 0.147E^3)m_0$ (E in eV)

Fig.5-18 The equation and the band parameters used in the calculation of single quantum wells[].

る。Fig.5-18 にここで計算に用いた式とバンドパラメータをまとめた。

さて、Fig.5-17 で 100 Å の井戸のピーク波長と計算値とが一致しているにもかかわらず 30 Å, 40 Å 井戸では、測定されたピーク波長は短波長側にずれている。又、70 Å 井戸ではピーク波長が長波長側に少しシフトしている。これは結晶成長に問題があると思われる。可能性としては 1. 膜厚成長速度の変動 と、2. ヘテロ界面の組成のずれ が考えられる。このうち界面組成のずれ (実効井戸幅の減少) によるシフトは短い井戸幅ほど顕著になるので 脚注)、確かにヘテロ界面の混晶化が起きていると考えられる。Fig.5-19 は、挿入図のようなヘテロ界面のずれが生じているとして、そのような井戸からの発光波長がどの程度短波長側にシフトするかを示したものである。(このような井戸の解析解は存在せず、解くには数値解法による。ここでは文献.[15] の結果を用いた。) これより量子井戸のヘテロ界面の混晶化は約 5 Å 程度と見積もられた。

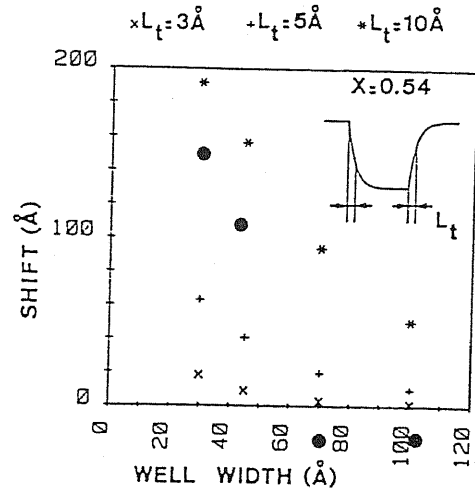


Fig.5-19 Luminescence peak shift to shorter wavelength. The drawing shows the assumed exponential composition profile with characteristic length  $L_t$ .

ヘテロ界面の異常は成長条件の厳密な制御がまだ不十分であると考えられる。特に RUN/VENT の圧力制御が最も重要である。そこで TMG と TMA の MFC の流量およびリアクタ/ヴェントの圧力をレコーダでモニタし、TMA のリアクタ/ヴェントバルブの ON/OFF を切り替えたとき MFC の流量変化がチャート上で全く生じないようにヴェントの圧力を調節した。(この調節した圧力は成長中コンピュータによって維持される。) Fig.5-20 に新たに作製した量子井戸の PL スペクトルを示す[20]。30 Å, 40 Å, 70 Å, 100 Å の各井戸からのピークが明瞭に見られると同時に、各ピーク的位置は計算値と殆ど一致した。70 Å 及び 100 Å ピークの短波長側のショルダは、前にも述べたように電子-軽い正孔対の遷移によるものである。Fig.5-23 に 4 K の PL スペクトルを示すがこれにはショルダは現われていない。これは 4 K (0.3 meV) の温度では軽い正孔はポピュレートしていないからである。又  $k_x, k_y$  方向のエネルギーも温度による分布は小さいので高エネルギーエッジは切り立ったスペクトル形状が得られている。

Fig.5-21 に量子井戸とピーク波長との関係を示した。曲線 (a) はFig.5-18 を用い

脚注)

簡単のため、無限ポテンシャル井戸を例にとると、量子化エネルギー  $E_n$  は  $(n^2 h^2 / 8m^*) L_z^{-2}$  であるので井戸幅の2乗に反比例する。従って井戸幅の変化  $\Delta L_z$  に対する量子化エネルギーの変化  $\Delta E_n$  は  $\sim -L_z^{-3} \Delta L_z$  となり、短い井戸程シフトは大きくなる。

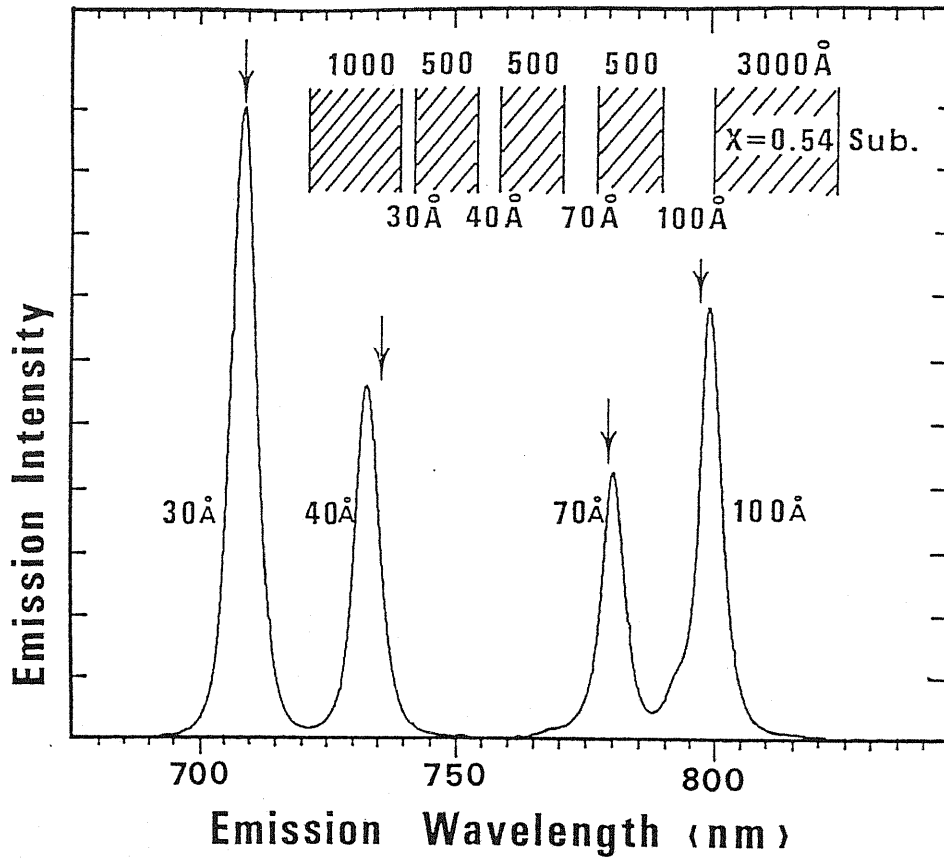


Fig.5-20 Photoluminescence spectrum at 75K for a sample with four single quantum wells 100, 70, 40, and 30 Å thick, in order from the GaAs substrate. Al<sub>0.54</sub>Ga<sub>0.46</sub>As barriers are 500 Å wide, as is shown in the inset. The arrows correspond to the calculated wavelength, as is explained in the text.

た計算値であり、○印は Fig.5-20 の実験値である。更に曲線 (b) は挿入図に示されるような界面組成のなれた量子井戸からの発光波長を示したものである。図のような組

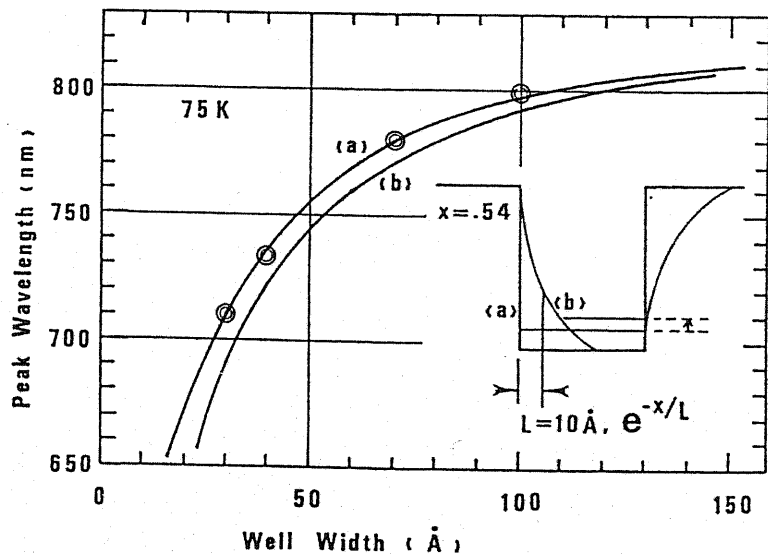


Fig.5-21 Emission wavelength plotted against the well width of the quantum well. Curve (a) denotes the calculated values for the rectangular wells derived by the equation in Table 3-1. Curve (b) shows the values obtained by the direct numerical solution for the Schroedinger equation in the case of a graded well/barrier interface, as is shown in the inset. Circles on curve (a) are the observed peak wavelengths at 75K.

成のだれを指数関数的減衰曲線で近似するのは配管や反応管のガスの置換の時定数によって界面の Al 組成が変化すると想定したものである。曲線 (b) は 10 Å のだれを仮定したものであるが実験値は矩形型の井戸の線上にあり、界面の急峻性は一原子 (2.8 Å) レベルであると結論される。

[電子の感じるポテンシャル障壁]

計算に用いた電子に対する障壁の高さ ( $V_c = 0.577$  eV, see Fig.5-18) は GaAs/ $Al_xGa_{1-x}As$ , ( $x=0.54$ )間の  $\Gamma$  バンドの差である。ところで、 $Al_{0.54}Ga_{0.46}As$  は間接遷移型であり、Xバンド ( $k=k < 100 >$ ) の底は $\Gamma$ バンドの底よりも 94 meV 低い。従って、GaAs 井戸の中の電子 (これは  $\Gamma$  電子であるが) にとってはもっと低いバリアがある。にもかかわらず実験結果 (Fig.5-21) はバリア高さとして $\Gamma$ バンドを用いた計算と極めてよく一致する。(このまま AlGaAs の Xバンドの値を用いて計算しても、計算値は低エネルギーとなり合わない) 電子は障壁として高いほうの $\Gamma$ バンドによって束縛されている。これは次のように考えると理解できる。井戸中の電子は有限なポテンシャル障壁の中までトンネルによりしみ出している。しみ出すというのは電子が壁

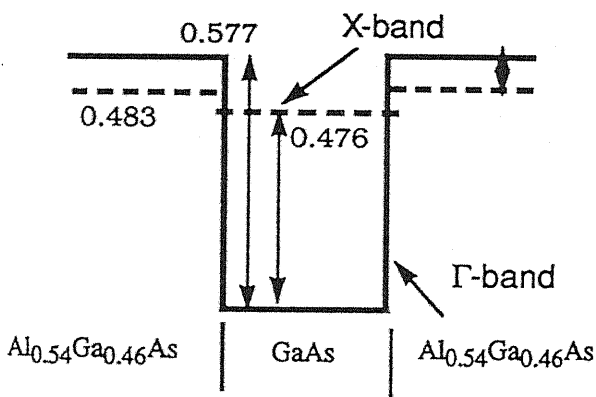


Fig.5-22 Band lineup for  $\Gamma$  and X band minima in GaAs/ $Al_{0.54}Ga_{0.46}As$  quantum well.

の中へ移動するということであるから移動の前後で波動関数の対称性が保存されなければならない。 $Al_{0.54}Ga_{0.46}As$  /GaAs/ $Al_{0.54}Ga_{0.46}As$  構造では Xバンドのプロファイルは Fig.5-22 のようになり、Xバンドの井戸はGaAs中に存在できるがエネルギーが高く、電子は必然的にGaAsの $\Gamma$ バンドに落ち込む。実験結果は $\Gamma$ 電子は (対称性保存のため) どこにいても $\Gamma$ 電子である (ことが要求される) ことの自然な帰結であると考えられる。

[4 K PLスペクトル]

Fig.5-23 の 4 K の PL スペクトルでは量子井戸からの発光の他に GaAs 基板からの発光も見られる。1-4 の番号を付けたのがそれである。それぞれ (1) FE, (2)DX, (3)e-C, (4)DC 遷移で Fig.3-1(a) と基本的に同じスペクトルである。しかし、Cr ドープ基板であるためスペクトル純度はわるい。次に量子井戸以外の帰属のはっきりしないスペクトルピークはなにもないことに注意したい。と言うのは MBE 成長の量子井戸ではしばしばアサインできない発光が現われるからである [21]。

さて、75 K ではピーク値と計算値とは一致していたが 4 K では一致せず全ての井

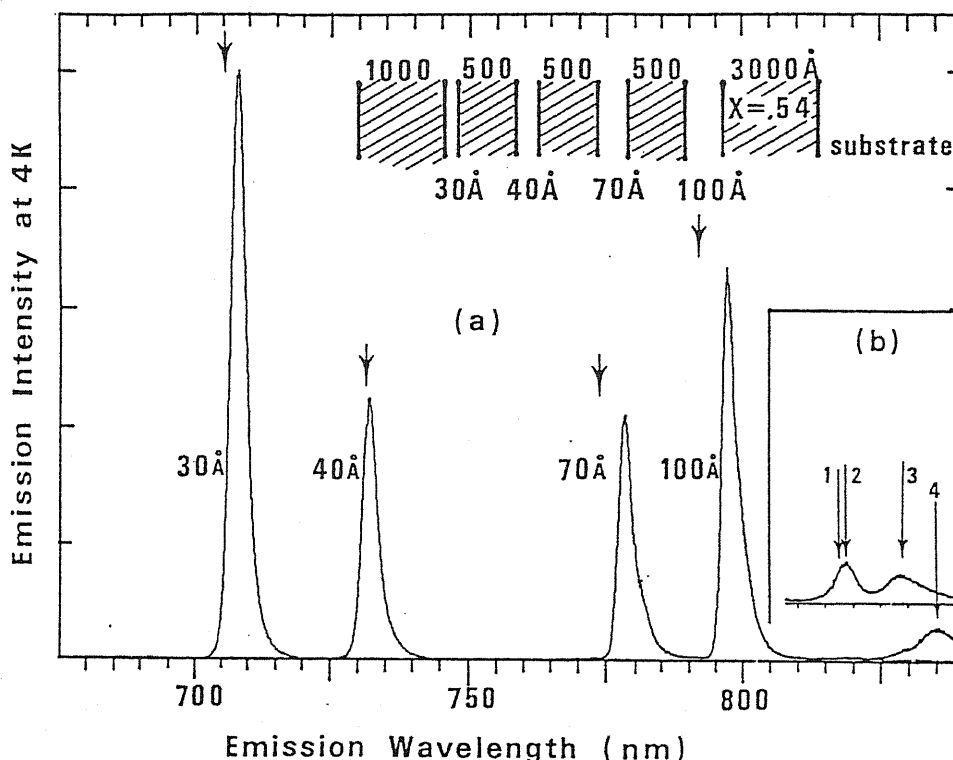


Fig5-23 Photoluminescence spectrum at 4.2 K for the same sample and excitation conditions as is shown in fig.5-20. Calculated emission wavelengths are shown by the arrows near the peaks. The spectrum denoted by (b) designates the GaAs substrate emission which appears when the excitation is raised to about 100 W/cm<sup>2</sup>. Peaks marked by numbers 1-4 correspond to transitions FE, (D,x), (e-C), and (D-C), respectively.

戸で ピーク値は計算値より長波長側にシフトしていることがわかる。Table 5-2 では量子井戸スペクトルのピーク値、ライン幅等を示してあるが、右端の列に量子井戸エネルギーの計算値と測定値との差、 $\Delta E_{*K}$ 、を 75 K と 4 K との間で比較したものである。 $\Delta E_{*K}$  の値そのものは井戸が理想的に出来ていなかったり、計算に用いるパラメータの値が悪かったりで+-に振れることはあり得よう。実際 75 K のスペクトルでは  $\Delta E_{75K}$  は -8meV(40-Å well) から +4meV(100-Å well) の変動をしている。しかし、もし発光のオリジンが 4 K でも同じであれば (物理パラメータの温度依存性は既知であるとして)、ひとつの井戸について  $\Delta E_{4K}$  と  $\Delta E_{75K}$  とはほぼ一致するはずである。ところが  $\Delta E_{4K}$  は全ての井戸で低エネルギー側にシフトしている。 $\Delta E_{75K} - \Delta E_{4K}$  の値をみ

Table 5-2 Peak energy and line width for quantum well photoluminescence

Well thickness (Å)	75 K				4.2 K				
	$E_{meas}$ (meV)	$E_{calc}$ (meV)	$\Delta E_{75K}$ (meV)	Line width (meV)	$E_{meas}$ (meV)	$E_{calc}$ (meV)	$\Delta E_{4K}$ (meV)	Line width (meV)	$\Delta E_{75K} - \Delta E_{4.2K}$ (meV)
30	1750.10	1747.39	-2.71	14.08	1751.83	1758.17	6.34	8.41	9.1
40	1692.06	1683.79	-8.27	13.16	1693.68	1694.60	0.92	7.63	9.2
70	1589.45	1590.88	1.43	9.57	1593.54	1601.77	8.23	5.70	6.8
100	1550.68	1554.96	4.28	9.89	1555.55	1565.96	10.41	6.40	6.13

<sup>a</sup> $E_{calc}$  denotes the calculated transition energy between the lowest-confined particle state of electron and heavy hole in the GaAs well layer barrierd with Al<sub>0.54</sub>Ga<sub>0.46</sub>As layers.

<sup>b</sup> $\Delta E_{(j)K}$  equals  $E_{calc} - E_{meas}$  at ( ) K.

れば、4 Kでの発光は、例えば30 Å 井戸についていえば  $n=1$  の電子-正孔対の再結合より確かに 9 meV 低いエネルギーで遷移していることがわかる。同様に、100 Å 井戸では 75 Kより 6.4 meV 低い量子レベルで遷移していることがわかる。4 Kで井戸幅の減少に伴って系統的に低エネルギーシフトするメカニズムは何であろうか。これは励起子形成のためであると考えられる[13, 22]。Miller は励起スペクトルの解析から励起子エネルギーは 30 Å 井戸で 12 meV, 100 Å 井戸で 9 meV と見積もった。我々の値 (9 - 6 meV) はこれらより少し小さい。

完全な二次元励起子のエネルギーは理論的には三次元励起子の4倍と計算されている[23]。バルクGaAsの励起子エネルギーは $\sim 4$  meVであるからそれは高々 16 meVである。実際の量子井戸は2次元系とはいっても厚みを持っており擬2次元系であり4倍である必要はない。MOS反転層中の不純物準位は2次元系であるが binding energy は小さく [24,25], それは電子濃度が高いことによるスクリーニング効果であるといわれている。今回の場合、励起子束縛エネルギーが理論計算より若干小さいのは励起密度が文献[21]より大きいために同様のスクリーニング効果が効いているからと考えられる。とにかく、75 Kでは電子-正孔の再結合遷移であり、4 Kでは量子準位に束縛された励起子 (bound exciton) 遷移であることが結論される。

### [量子井戸フォトルミネセンス スペクトルの半値幅]

バルク半導体の発光スペクトルのライン幅は次のような原因によって広がる。一つは電子-正孔対またはエキシトンのライフタイム ブロードニング ( $\Delta E \Delta \tau \sim h$ ) である。ライフタイムの減少には  $k=0$  付近でのフォノン散乱、不純物散乱などがある。二つめは、温度による  $kT$  広がり、三つめは、不純物による band tailing などがある。一次元量子井戸中では状態密度関数は  $k=0$  付近で一定であるので  $k=0$  付近での電子の收容能力が大きく  $kT$  広がり は小さくなる。しかし、上記の原因の他に一つの特徴あるライン広がり の原因が付け加わる。それはヘテロ界面のラフネスによるものである。

AlGaAs/GaAs ヘテロ界面での組成分布が一原子層の尺度で急峻であると仮定した場合、ヘテロ界面の位置は  $a/2$ , ( $a$ : 格子定数, 5.6 Å) の整数倍で変化する。従って、全く理想的な2次元成長モデルを仮定すると、一原子層成長の途中で組成が切り替わった場合、ヘテロ界面に一原子層の厚みの段差または2次元の島が生成する。このようなヘテロ界面を有する量子井戸や超格子では一原子層分だけ異なった井

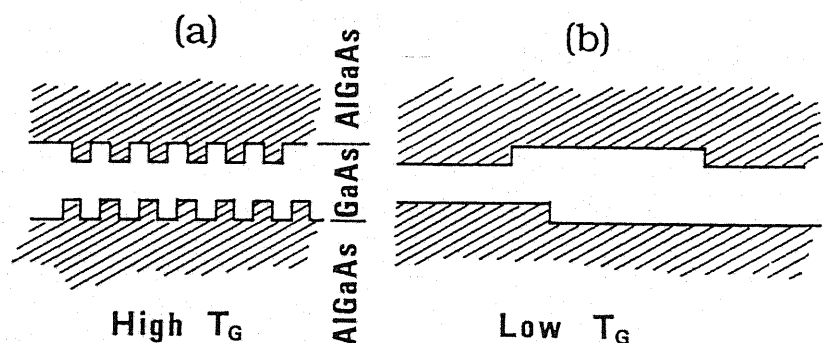


Fig.5-24 Schematic illustration of the arrangement for the AlGaAs/GaAs heterointerface

戸幅の量子井戸が一つの GaAs 層内に形成されていることになる。2次元の島の大きさが考察の対象である。エキシトン直径または電子-正孔のドブロイ波長よりもこの段差の面積が大きい (Fig.5-24(b)) と、電子-正孔対はそこに局在していることになり、この段差の岡 (島) は独立な発光エネルギーをもつ独立な量子井戸とみなすことができる。このとき PL スペクトルにシヨルダやサブピークが現われるはずである。Goldstein[26] は MBE 成長 AlAs/GaAs SQW によって1原子層の島を PL スペクトルによって観測した。しかし、報告されている他の MBE 成長ではスペクトルは半値幅の増大になることのほうが多い[27]。これは平坦な島が形成されていないことと共に基本的には、もともとのバルクの PL の半値幅が大きいのでサブピークが隠れてしまうためであると思われる。

さて、Fig.5-20, 5-23 では発光は単峰性であり一つの井戸幅の厚みの変動に伴うサブピークは見られない。ところで井戸幅は  $2.8 \text{ \AA}$  (一原子層) の整数倍には設計されていないのであるから、単峰性であるということは、界面は Fig.5-24(b) ではなく (a) のようになっているのであろうか。今回の AlGaAs/GaAs 量子井戸 (Fig.5-20, 5-23) の半値幅の井戸幅依存性を Fig.5-25 に示す。比較のために MBE 成長量子井戸 [28, 29] と Frijlink[15] の MOCVD 成長量子井戸の半値幅についても示した。一見してわかることは、他の研究者の量子井戸は井戸幅の減少に対して半値幅が急激に増大していることである。一方、今回の我々の半値幅の増加は緩やかであるということである。井戸幅の小さいところで半値幅が大きくなる理由は、Fig.5-21 または脚注 (p.71) に示したように、量子井戸エネルギーが井戸幅の減少に対して非線形的に大きくなるからである。同じ理由で膜厚の変動に対する量子井戸エネルギーの変動は井戸幅の小さいところで大きくなることがわかる。Fig.5-25 の点線はこれを計算したものである。井戸層内で厚みが1原子層分 ( $\pm 2.8/2 \text{ \AA}$ ) 変化したときの発光エネルギーの変化を井戸幅に対してプロットした。図中に示された他の報告例はこの点線とよく似た形をしている。半値幅の変化が1~2原子程度の厚みの変動に伴うスペクトルの重ね合わせになっていることを示唆している。

一方、今回得られた我々の半

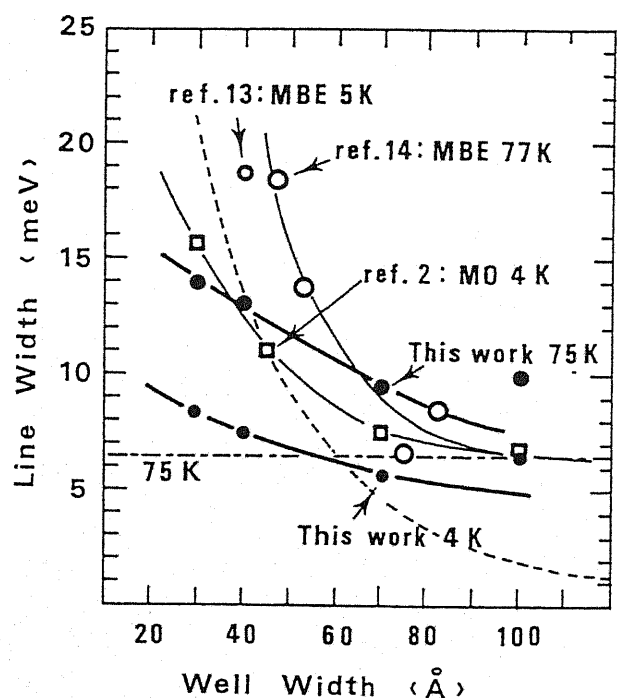


Fig.5-25 Photoluminescence line width vs. quantum well thickness. Broken line denotes the calculated energy variation against well thickness with fluctuation in thickness of one atomic layer at 0 K. Some published data are also shown in the figure.



値幅の井戸幅依存性は非常に小さい。Fig.5-24 に沿って考えれば、ヘテロ界面の AlGaAs/GaAs の分布は (b) のようになっていると、その周期または島の大きさは正孔のドブロイ波長 ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) よりもかなり小さいと結論付けることができる。電子-正孔対はヘテロ界面の個々の凹凸を感じることができず井戸幅としては中間の非整数原子層数となる。

5-2 節の超格子の TEM 観察に於いて  $(\text{AlAs})_{5.5}(\text{GaAs})_{1.5}$  の超格子回折スポット (Fig.5-9) がストリーク状にならず、スポット状になっていた。これは層が半整数厚みにもかかわらず層厚のフラクチュエーションがみられないということで、その構造として Fig.5-10(a), (b) のようであるべきであると結論した。本節の量子井戸に於いても全く同じ議論が成り立っていることがわかる。

ところで、このようなヘテロ界面が得られた理由として挙げられるのは、成長温度の高さであると考えられる。通常 MBE では  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  前後であり MOCVD でも Frijlink は  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  である。我々は  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  で行っている。高温により 2 次元核成長が阻害されるためである。MBE では  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  以上の高温成長ではヘテロ界面の intermixing が生じ急峻なヘテロ界面が作成できない [12]。従って、低温で成長せざるを得ずヘテロ界面は大きなステップ状となる。これはこの量子井戸を HEMT 素子のように電流通路として用いる場合には電子に対する散乱ポテンシャルとなるので重大な問題である。MOCVD ではこのようなことが回避できる可能性があり、将来の量子化素子の作製には適していると考えられる。

### [量子井戸発光ピークエネルギーの励起強度依存性]

この節では MOCVD ヘテロ界面の問題ではなく量子井戸へのキャリア輸送と井戸中でのキャリアの緩和の問題を考察した。Fig.5-26 に量子井戸発光エネルギーの励起強度による変化を示した。励起強度は  $300 \text{ mW}$  の  $\text{Ar}^+$  レーザと neutral filter とを組み合わせ約 2 桁変化させた。 $\text{Ar}^+$  レーザの出力そのものを 2 桁も安定に変化させるのは困難であり、且つその度に出力を測定するのも繁雑であるからである。サンプルの温度上昇がもしあるとすれば全ての励起強度で同じであるように、アパーチャ可変の  $200 \text{ Hz}$  ロータリーチョッパを用いて時間平均励起強度を同一にした。励起密度 ( $5 \text{ W/cm}^2$ ) はレーザ励起強度をウエファ上のスポットサイズ ( $\sim 200 \text{ } \mu\text{m}$ ) で割って求めた。しかし励起密度の絶対値はスポットサイズの測定が厳密でないので、それほど正確ではない。

Fig.5-26 よりピークエネルギーは励起強度の増加とともに長波長側にシフトした。そしてシフトの量は幅の大きい井戸のほうが顕著である。たとえば 2 桁の励起強度アップで  $70 \text{ \AA}$  井戸は  $12 \text{ \AA}$  シフトしたが  $30 \text{ \AA}$  井戸は  $6 \text{ \AA}$  のシフトにとどまった

励起強度に対して発光エネルギーが変化する原因は二つある。一つはキャリアの交換相互作用によるバンドギャップ縮小効果 [30] であり、二つめはバンドフィリングである。この二つは相殺する方向である。障壁から拡散によって注入されたホットな

キャリアはすぐに熱緩和して基底レベルに分布する。と言うのは LO フォノンによる熱緩和時間は  $10^{-14}$  s [31] であり、これに対して電子-正孔再結合時間は  $10^{-9}$  s と非常に大きいからである。それ故にピーク波長に影響を及ぼすような(普通の PL 測定にかかるような) hot electron は殆どないとしてよいだろう。量子井戸では階段状のフラットな状態密度のため、キャリアは基底サブバンドの底に分布し、バンドフィリング効果はパラボリックな状態密度を持つバルクよりも重要でなくなる。従って、量子井戸中では強励起効果としてはバンドギャップ縮小効果の方がよく効くようになる。

次に井戸幅によるシフト量の違いについて考察しよう。井戸幅の小さい井戸はバンドギャップ縮小効果が小さい。もし、井戸幅が LO フォノン散乱の平均自由行程 ( $\sim 60 \text{ \AA}$ ) よりも小さいとすると、障壁から井戸層に拡散してきた電子は井戸中でエネルギーロスしないので井戸の中に落ち込まず反対側の壁を通過してしまう。従って、幅の小さい井戸はキャリアを有効に捕獲できないのである。これは結局井戸中のキャリア密度が高くなることであり、バンドギャップ縮小効果が弱くなることである。70  $\text{\AA}$  井戸と 100  $\text{\AA}$  井戸とで効果が同じ強さであるのはこのくらいの井戸幅ではもうキャリア捕獲に十分であるからと考えられる。

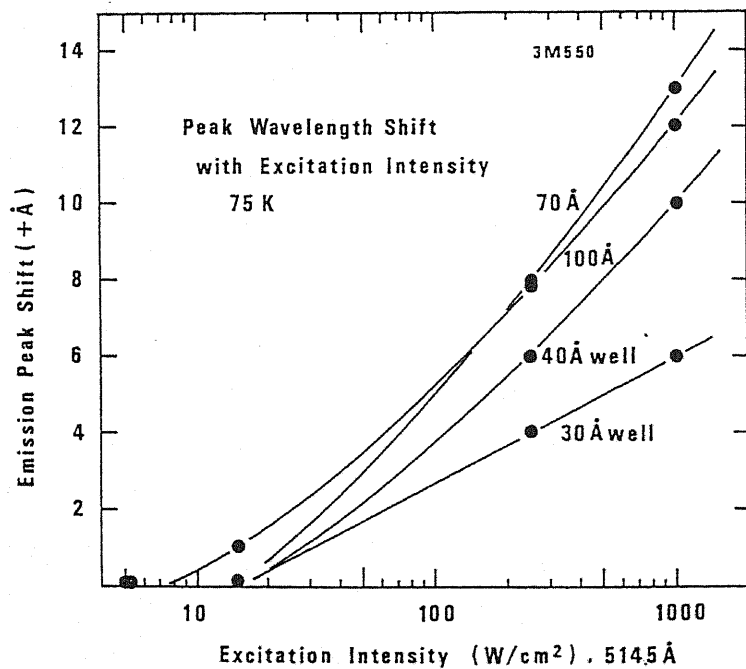


Fig.5-26 Luminescence peak wavelength shift for GaAs quantum wells against the excitation power density.

## 5-4 共鳴二重量子井戸とその量子状態の解析 [32-35]

前節の単一量子井戸の研究では MOCVD によって原子レベルで急峻な、しかも設計値通りの量子井戸ができるかどうかを調べるのが大きな目標であった。そして、今回開発した MOCVD 装置は十分にそれが可能であることを明らかにした。本節では引き続き MOCVD 法に固有の欠点と考えられているアロイクラスタリングの形成 [36] を二重量子井戸によって調べる。次にこの共鳴二重量子井戸という新しい構造を用いて従来提唱されているいくつかのヘテロ接合パラメータについて考察を行った。

非常に薄いバリアを挟んだ有限個の量子井戸のエネルギー準位の研究は Dingle [37] によって先駆的になされている。彼は 2 ないし 3 個の 5-20 nm 幅の GaAs を 1.2-1.8 nm 厚みの  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x = 0.19-0.27$ ) で挟んだ構造の光吸収スペクトルを測定した。スペクトルピークは井戸間の波動関数の mixing によって説明できたとしているが計算については少々粗っぽいものである。その 1975 年以来、共鳴量子井戸の研究はなされていない。

## [共鳴二重量子井戸の固有状態]

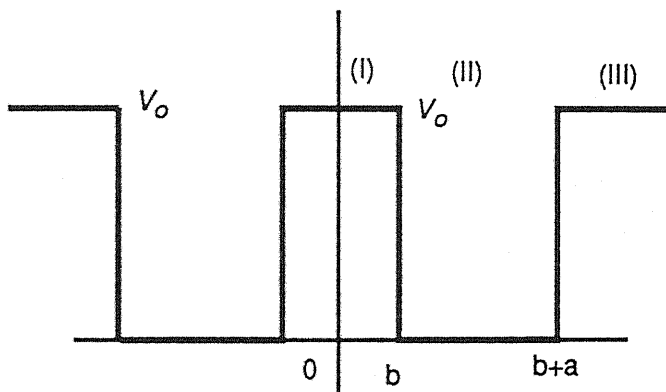


Fig.5-27 An one dimensional double quantum well with finite potential barriers.

Fig.5-27 のような二重の一次元量子井戸 (DQW, double quantum well) を考える。中央のバリアの厚みは  $2b$  であり、両側の井戸幅は  $a$  であるとする。バリアの高さは共に  $V_0$  であるとする。原点を中央のバリアの真ん中にとる。ポテンシャルは偶関数であるので、波動関数は偶または奇関数となる。領域を図のように (I), (II), (III) にわけ、偶関数、奇関数それぞれについて解く。

## (i) 偶関数

領域 (I) ;

波動関数は

$$\varphi_I(x) = A e^{\alpha x} + B e^{-\alpha x}, \quad (5-11)$$

とかける。ここで

$$\alpha = \sqrt{2m_B(V_0 - E)/\hbar^2}$$

ここで、 $\hbar = h/2\pi$ ,  $m_B$  はバリアの有効質量、 $V_0$  はバリアの高さである。偶関数であるから、

$$\varphi_I'(0) = \alpha A - \alpha B = 0, \quad \rightarrow \quad A = B.$$

領域 (II) ;

波動関数は

$$\varphi_{II}(x) = C \cos kx + D \sin kx, \quad (5-12)$$

とかける。ここで、

$$k = \sqrt{2m_W E / \hbar^2}$$

ここで、 $m_W$  は井戸内の有効質量である。  $x = b$  で連続であるので

$$A (e^{\alpha b} - e^{-\alpha b}) = C \cos kb + D \sin kb. \quad (5-13)$$

接続条件として微分値が等しいと仮定すると、

$$\alpha A (e^{\alpha b} - e^{-\alpha b}) = -Ck \sin kb + Dk \cos kb. \quad (5-14)$$

領域 (III) ;

波動関数は

$$\varphi_{III}(x) = F e^{-\alpha x}, \quad (5-15)$$

とかける。領域 (II) と (III) との間の接続条件から

$$C \cos k(a+b) + D \sin k(a+b) = -F e^{-\alpha(a+b)}, \quad (5-16)$$

$$-Ck \sin k(a+b) + Dk \cos k(a+b) = -F\alpha e^{-\alpha(a+b)}, \quad (5-17)$$

を得る。(5-14) / (5-13) より、

$$\alpha \tanh \alpha b = \frac{-Ck \sin kb + Dk \cos kb}{C \cos kb + D \sin kb}, \quad (5-18)$$

(5-17) / (5-16) より、

$$\frac{-Ck \sin k(a+b) + Dk \cos k(a+b)}{C \cos k(a+b) + D \sin k(a+b)} = -\alpha, \quad (5-19)$$

(5-19) 式の左辺の分母分子に加法定理を施し、それに (5-18) を代入すると、

$$\frac{k^2 \sin ka - \alpha k \cos ka \tanh \alpha b}{k \cos ka + \alpha \sin ka \tanh \alpha b} = \alpha, \quad (5-20)$$

を得る。

(ii) 奇関数

奇関数については波動関数は同じであるが領域(I)の  $x=0$  における条件が、

$$\begin{aligned} \alpha_1'(0) &= 0 \text{ の代わりに} \\ \alpha_1(0) &= 0, \end{aligned} \quad (5-21)$$

となることは容易にわかる。以下展開を省略して解を (12) 式に示すと

$$\frac{k^2 \sin ka - \alpha k \cos ka \coth \alpha b}{k \cos ka + \alpha \sin ka \coth \alpha b} = \alpha, \quad (5-22)$$

となる。

次に、 $b=0$  とすれば、これは井戸幅  $2a$  の単一量子井戸となるが  $b=0$  を (5-20) 式に代入すれば  $\tanh(0) = 0$  だから

$$k \tanh ka = \alpha. \quad (5-23)$$

となり、

$$\tan ka = \alpha/k = [(m_B/m_W)(V_0 - E)/E]^{1/2} \quad (5-24)$$

から、(5-8) の式が得られる。又、界面接続条件として確率密度保存をとる場合には計算を進めれば容易にわかるように、(5-20) 式、および (5-22) 式の  $\alpha$  および  $\alpha k$  のみをそれぞれ、 $(m_W/m_B)\alpha$  および  $(m_W/m_B)\alpha k$  で置き換えた式となる。

(5-20), (5-22) によって与えられる波動関数とエネルギー固有値の定性的理解は次のようになる。量子井戸に閉じ込められている粒子が近づいて波動関数が重なりだすとクーロン相互作用する。相互作用には一次結合で表わせば  $(\varphi_1 + \varphi_2)$  と  $(\varphi_1 - \varphi_2)$  の2つがある。前者が対称性結合であり、後者は反対称性結合である。これは水素類似二原子分子と同じ構造である。ただし、一次元方向のみで他の二次元方向は独立である。

AlGaAs/GaAs DQW の計算を具体的に行って見る。Table 5-3 に計算式 (5-20), (5-22) および用いたバンドパラメータの値を示す。ここでパラメータはSQW の計算に用いた値と全く同じである。SQW では軽い正孔については議論しなかったが今回は少し触れることにする。軽い正孔の質量は、GaAs では  $0.09 m_0$ 、 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  では GaAs と AlAs との中間の値の  $0.13 m_0$  とし、質量のエネルギー依存性は知られていないので取り敢えず一定とした。Fig.5-28 に固有値の計算結果を示す。両方の GaAs 井戸幅は  $3 \text{ nm}$  と固定した。バリアは  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  とし、間のバリア厚みを  $0.1 \text{ nm}$  から  $5 \text{ nm}$  まで変化させた。伝導帯の電子、価電子帯の重い正孔および軽い正孔それぞれについ

て計算した。実線は Dingle の接続条件 ( $\Delta E_c/\Delta E_g = 0.85$  と  $\phi_W' = \phi_B'$ ) を用いたものである。

固有エネルギーのバリア幅依存性を定性的に理解するために、どちらの計算結果を用いてもよいのであるが、Dingle の方 (実線) に注目しよう。伝導帯電子について調べて見ると中央のバリアの幅が 5 nm と大きいとき対称関数と反対称関数とは同じ固有値をもち、バリア幅が狭くなってゆくにつれて対称関数のエネルギーは小さくなり、反対称関数のエネルギーは大きくなってゆく。ここで当然ではあるが、バリア幅 0 nm のときの対称関数の固有値は井戸幅  $3+3=6$  nm の SQW の基底エネルギーであり、反対称関数のそれは 6 nm SQW の第一励起準位の固有値となっている。

バリア幅を 2 原子分子の結合距離と解釈すれば、これは水素類似原子の線形結合による水素分子モデルと全く同じであることがわかる。

(ただし、原子波動関数は一次元のみであり関数の表式は (5-11), (5-12), (5-13) である)。対称関数は結合軌道 ( $\phi_I + \phi_{II}$ ) を現わし、反対称関数は反結合軌道 ( $\phi_I - \phi_{II}$ ) を現わしている。結合距離 5 nm 以上では二つのレベルは縮退しており、原子エネルギー準位をもっているが、距離が短くなるにつれて縮退がとれて二重項状態となる。水素分子と異なるところは、水素分子では二つの核のクーロン反発項により結合状態においてもエネルギー極小点 (つまり、ある結合距離) があるが一次元量子井戸の場合、反発項がないので結合距離 0 nm (つまりバリア幅 0 nm) のとき最低エネルギーをとる。また普通の分子軌道エネルギーと異なるところは重心法則が成り立っていないことである。すなわち反結合エネルギーの上がり分が少ない。これは無限大でない井戸ポテンシャルがエネルギーの増加を妨げるからである。(つまり反結合状態は二重項の一つであるから必ず存在しなければならない。しかし存在するためには井戸の中になければならないので小さくなる。)

次に正孔のエネルギー固有値を見てみると、重い正孔では有効質量が  $0.48m_0$  と重

Table 5-3 Equations and band parameters used in the calculation.

Symmetrical state:

$$\frac{k \cos(ka) + \gamma \alpha \sin(ka) \tanh(\alpha b)}{k^2 \sin(ka) - k \gamma \alpha \cos(ka) \tanh(\alpha b)} = \frac{1}{\gamma \alpha}$$

Antisymmetrical state:

$$\frac{k \cos(ka) + \gamma \alpha \sin(ka) \coth(\alpha b)}{k^2 \sin(ka) - k \gamma \alpha \cos(ka) \coth(\alpha b)} = \frac{1}{\gamma \alpha}$$

$$k = \sqrt{2m_w(E)\hbar}/\hbar, \quad \alpha = \sqrt{2m_b(V-E)\hbar}/\hbar$$

$$\gamma = \begin{cases} 1, & \text{when } \psi'_w = \psi'_b, \\ m_w(E)/m_b, & \text{when } \psi'_w/m_w = \psi'_b/m_b, \end{cases}$$

at a heterojunction.

Here,

$E$ : eigenvalue in the 1D finite square potential well,

$m_b$ : barrier mass of the particle,

$m_w$ : well mass of the particle,

$L_x$ : well width,

$V$ : barrier height,

$b$ : one half of the barrier thickness,

the band parameters are

$$m_0 = 9.11 \times 10^{-28} \text{ g},$$

$$V_c = 0.85[1.247x + 1.147(x - 0.45)^2],$$

$$V_v = 0.15[1.247x + 1.147(x - 0.45)^2]$$

$$E_g(T) = 1.519 - 5.405 \times 10^{-4} T^2 / (204 + T)$$

$$m_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}}^{\text{hh}} = (0.48 + 0.31x)m_0,$$

$$m_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}}^{\text{e}} = (0.0665 + 0.83x)m_0,$$

$$m_{\text{GaAs}}^{\text{hh}} = 0.48m_0,$$

$$m_{\text{GaAs}}^{\text{lh}} = 0.09m_0,$$

$$m_{\text{AlAs}}^{\text{lh}} = 0.15m_0,$$

$$m_{\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}}^{\text{lh}} = 0.13m_0,$$

$$m_{\text{GaAs}}^{\text{e}}(E) = (0.0665 + 0.0436E$$

$$+ 0.236E^2 - 0.147E^3)m_0, \quad (E \text{ in eV}).$$

いのでエネルギーレベルは上がらず、又、波動関数のしみだしも小さいので分裂は小さいことがわかる。軽い正孔の分裂がバリア幅の大きいところすでに始まっているのは、有効質量が  $0.09m_0$  と小さいだけでなく価電子帯のポテンシャルバリアが  $0.1$  eV と低く波動関数のしみだしが大きいからである。一方励起準位は先の議論により、井戸のバリア高さを越えることはできないので反対称軌道のエネルギーレベルがバリア幅に対して飽和しているのがみられる。

さて、この縮退の解けた準位間でどのような光学遷移が可能であるか考えて見よう。まず、電子、重い正孔、軽い正孔それぞれの中で、基底レベルと第一励起レベルとの間で遷移が可能である。というのは光学遷移オペレータ,  $er$  は odd parity であるので、波動関数が even/odd の関係にありその他の parity は同じである基底レベルと励起レベルとは光学遷移が可能となる。(この場合、遷移エネルギーは  $<200$  meV であ

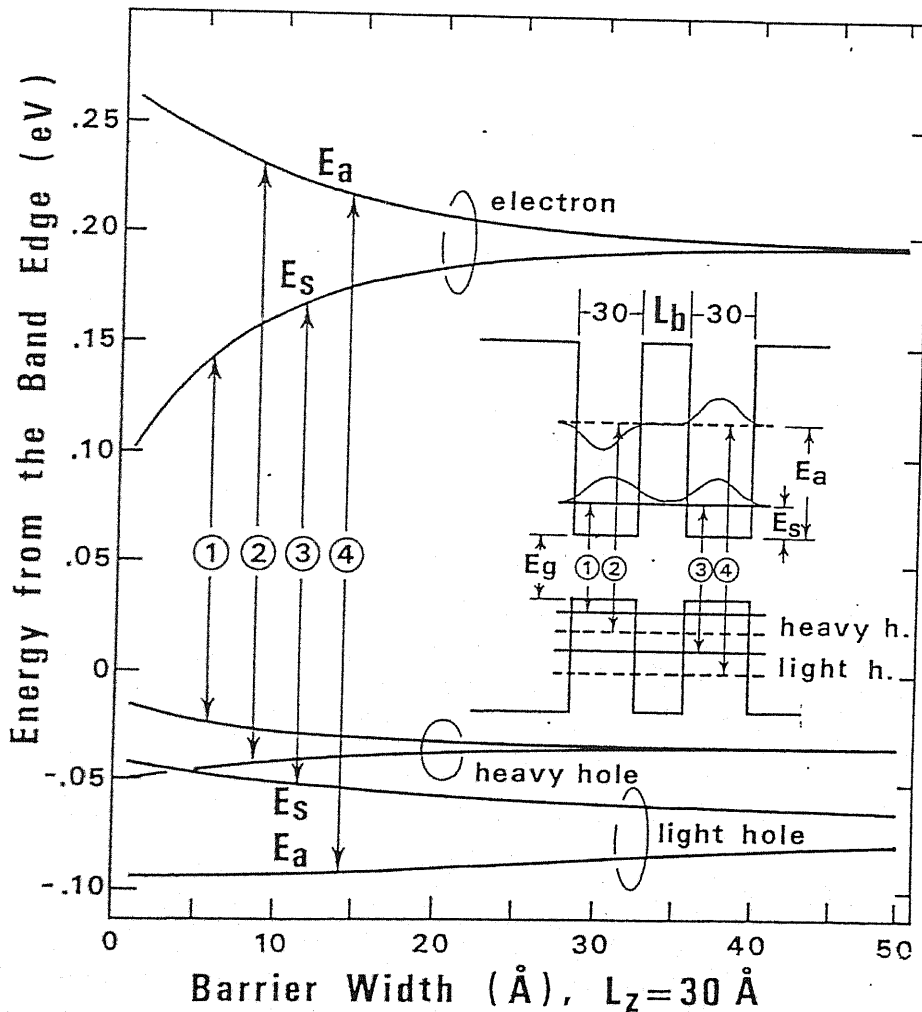


Fig.5-28 Energy levels of the coupled double quantum well system as a function of interwell barrier thickness. Calculations are performed using the equations and band parameters listed in Table 5-3. Four kinds of transitions are allowed: symmetrical transition (1,3) and antisymmetrical transitions (2,4). States 1 and 2 are the transitions to the heavy holes and states 3 and 4 the transitions to the light holes. The solid curves are

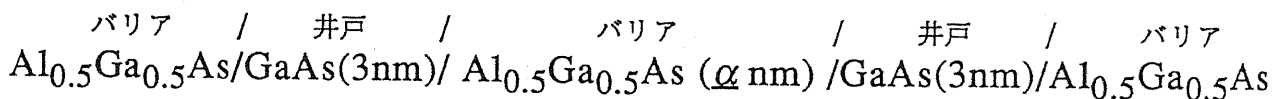
り、今回は検出することはできない) 電子 - 正孔間の遷移ではこれとは反対に even/even (ここでは基底状態/基底状態) または odd/odd (励起/励起) 間でのみ可能である。というのは正孔と電子との合成軌道角運動量  $J$  の差  $DJ$  は  $3/2-1/2=1$  で parity が1だけ異なっているからである。まとめてみると、選択則として電子 - 正孔間の光学遷移は

- |                     |                       |
|---------------------|-----------------------|
| (1): $e_S - hh_S$ , | (S; symmetric state)  |
| (2): $e_A - hh_A$ , | (A; asymmetric state) |
| (3): $e_S - lh_S$ , | (e: electron)         |
| (4): $e_A - lh_A$ , | (hh: heavy hole)      |
|                     | (lh: light hole)      |

の4種が可能であることがわかる。Fig.5-28 に許容遷移を番号で示しておいた。最低遷移エネルギーは(1)、最大エネルギーは(4)である。又(2)と(3)との大小は井戸幅によることがFig.5-28 からわかる。

### [二重量子井戸, DQW の作製]

成長条件は単一量子井戸とほぼ同じである。バリアの Al 組成は 0.5 とし、成長温度は 780 °C である。ヘテロ界面での成長の一時中断はしていない。作製した DQW 構造は次の4種類である。すなわち、真ん中のバリアの厚み,  $\alpha$  を変えた,



に於いて、 $\alpha = 1.2, 1.6, 2.0, 4.0$  nm とした。また、3 nm および 6 nm の SQW も作製した。これらはそれぞれ  $\alpha = \infty$  nm, および  $\alpha = 0$  nm の条件に対応する。更に、これらの SQW のエネルギーは前節の Fig.5-20 のスペクトルと一致しなければならず、再現性のチェックも兼ねている。

### [PL スペクトル]

Fig.5-29(a),(b) に井戸幅 3 nm, 6 nm の SQW の室温および 75 K での発光スペクトルを示す。まず 75 K でのピーク波長を見ると、Dingle 則に基づいた計算値 (軸上の□印) とほぼ一致していることがわかる。計算値の□の幅は 3 nm  $\pm$  0.1 nm または 6 nm  $\pm$  0.1 nm の範囲を示したものであるが、これによると 3 nm 井戸は  $\sim$ 2.9 nm, 6 nm 井戸は  $\sim$ 6.3 nm となり、ほぼ設計どおりである。半値幅については前節と全くおなじである。次に室温スペクトルを見てみると thermal broadening による半値幅の広がりとともに、電子 $\rightarrow$ 軽正孔遷移によるシヨルダが見られる。(ピーク波長のシフトはバンドギャップ,  $E_g$  の温度変化によるものである。) 重正孔と軽正孔との間のエネ



ルギ差は Dingle 則による計算とほぼ一致している。同図にA<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>で示した矢印は接続条件の異なった計算の結果である。A は界面での確率密度保存の条件であり、B は所謂 Miller 則と呼ばれる条件で、 $\Delta E_c/\Delta E_g \sim 60\%$ , および 重正孔の質量を $0.34 m_0$  と小さくしたものである。A および B 条件ともに 3 nm 井戸では全く合わない。又 6 nm 井戸ではエネルギーそのものが小さいので違いは小さくなっているが、Dingle 則のほうがよりよくあっているといえる。しかしここで Dingle 則の  $\phi_I' = \phi_{II}'$  の条件は物理的には正しくないことは前節での議論の中で明らかにしてある。では何故実験値と一致しているかという  $\Delta E_c/\Delta E_g = 0.85$  とし、かつバリアの有効質量をバンドの底の有効質量にとっている (正しくは禁制帯中のエネルギーレベルに対応した有効質量を用いるべき) という間違いを二重におかしているためであると考えられる。

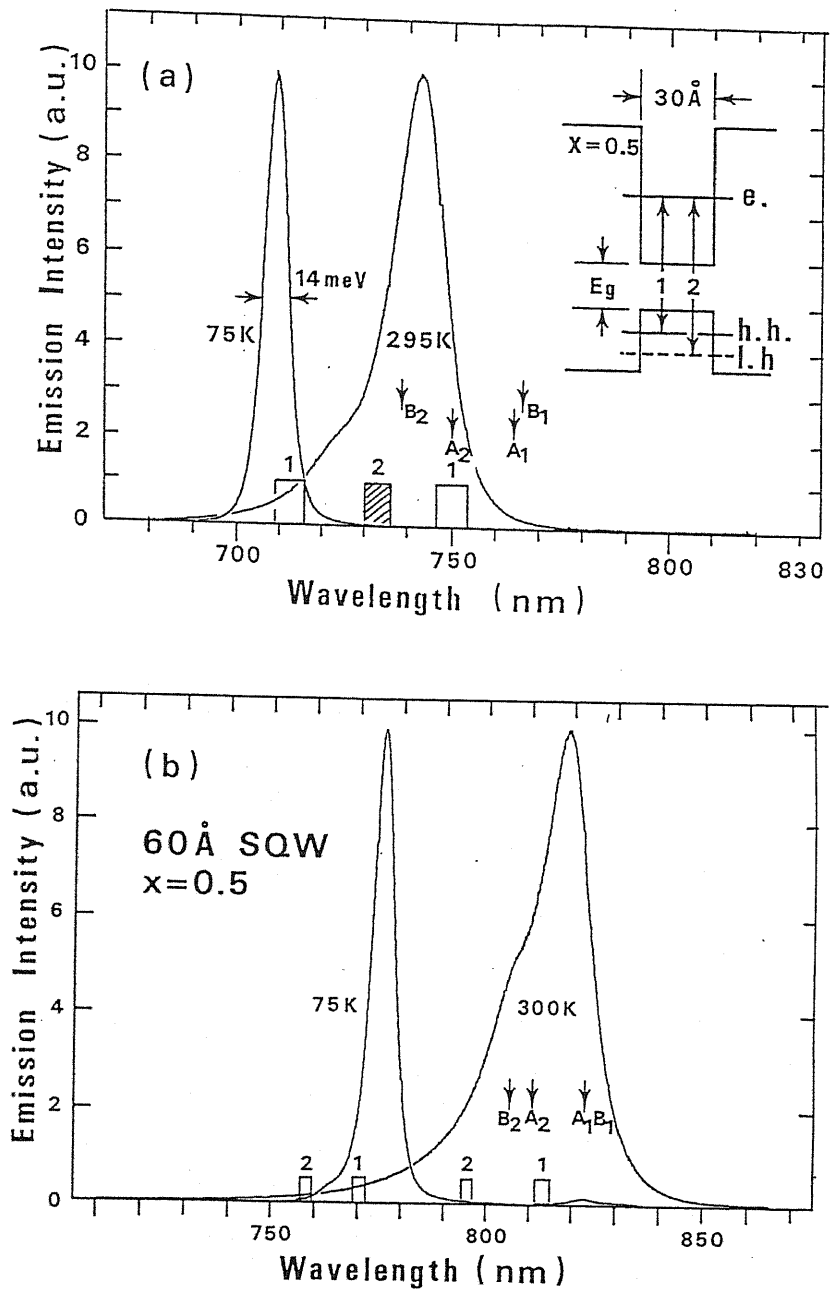


Fig.5-29 Photoluminescence spectra of GaAs/Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As SQWs at both 75 K and room temperature: (a) 30-Å SQW and (b) 60-Å SQW. The short bars on the abscissa represent the calculated emission wavelength using Dingle's rule. The numbers labeled on the bars specify the kind of transitions as shown in the inset. The width of the bars represents the distribution in emission wavelength that would result if the well width were distributed + or - 1Å from designed. The arrows A<sub>n</sub> represent the emission wavelength calculated assuming the continuous probability current density. The arrows denoted by B<sub>n</sub> are calculated using the condition proposed by Miller[ref. 39].

Fig.5-30 にバリア幅 1.2 nm の DQW の室温および 75 K の PL スペクトルを示す。まず 75 K スペクトルに注目する。この単一ピークは対称電子-対称重正孔間の遷移であることは前述の考察から明らかである。1.2 nm バリア厚みは ~ 4 原子層の厚

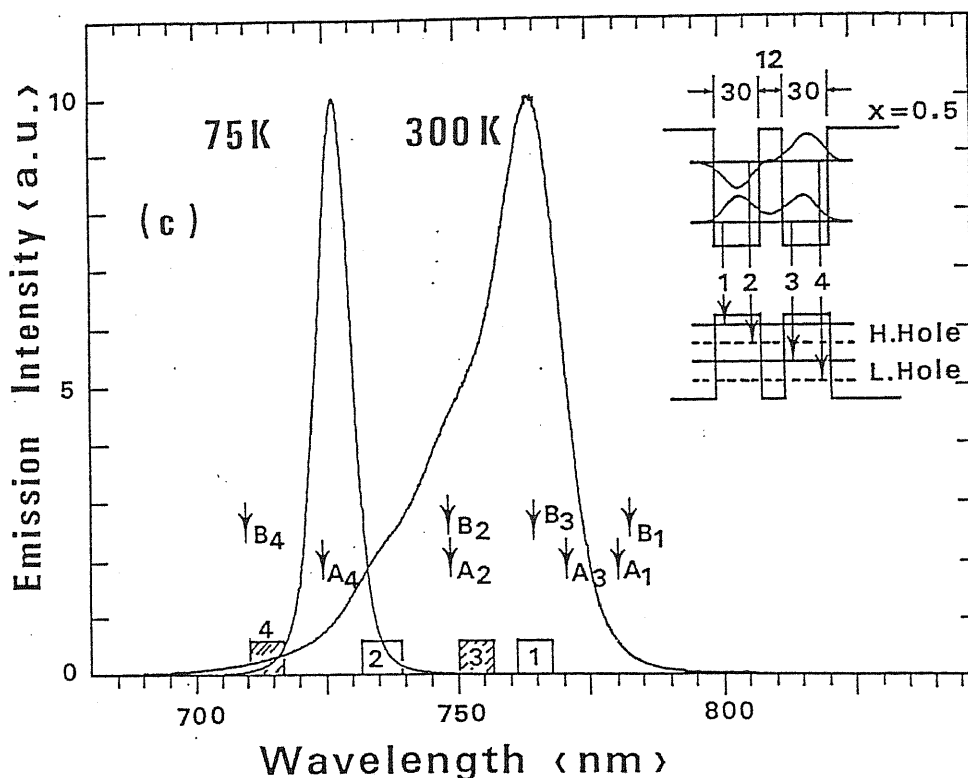


Fig.5-30 Photoluminescence spectra of GaAs/Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As double quantum/well separated by 12 Å-thick AlGaAs barrier.

たは GaAs の穴) があるとすると  $3+1.2+3 = 7.2$  nm の幅の井戸が存在し  $\sim 782$  nm 付近に付加的な発光が見られるはずである。しかし、Fig.5-30 にはその付近にはなにも見られていない。

この Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As の壁にあいた GaAs の穴が 10 nm 以下と小さい場合には穴自体が量子化されるので穴に由来する付加発光は 782 nm より短波長側にシフトするだろう。さらに非常に小さい穴なら主ピークに近くづきシヨルダとなって半値幅を広げるはずである。

では半値幅を Fig.5-29 と比較してみよう。半値幅は 17 meV と 3 nm の SQW での値 (14 meV) より若干大きくなっている。これはミクロな数原子程度の GaAs の穴があいていることを示しているのだろうか。このことを議論するために、4 原子層の Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As バリア薄膜の Al の分布を考えて見る。今、統計的にランダムに Al がバリア中に分布していると仮定すると、これは Al 原子が完全に均一でチェッカーボードのようになっているのではなく、確率的に組成のゆらぎが存在すると云うことである。次に、1.2 nm のバリア厚みというのは  $1.2/0.283 = 4.3$  原子層に相当し、4 原子層の平面に 1 原子層の小さな島が形成されていることになる。この島の大きさは前節の SQW の Fig.5-25 の半値幅の井戸幅依存性(p.76)でみたようにエキシトン半径に比較してかなり小さいが完全に無視できるわけではなく (井戸幅の減少に対して半値幅の増加がある) 半値幅を広げる要因となっている。以上のことから 3 meV の増加の原因は 1.2 nm のバリアに特別な穴が存在する訳ではなく、単純にヘテロ界面の数が SQW の

2面から4面に増えただけと見るか、または統計的組成揺らぎ分が増加したとみることが出来る。

DQWで半値幅を広げるもう一つの要因として、両井戸の井戸幅の違いが考えられる。というのは井戸幅が異なればそれらはもともと異なった発光エネルギー（たとえば3 nm 井戸では0.1 nm の変化で8 meV 異なる）を持っておりカップリングが弱ければオリジナルな成分が残るからである。しかし今回のDQWの半値幅はそのような井戸幅の違いは考慮しなくてもよい程に小さい。これは今回のMOCVDの膜厚制御性の高さを現している。

Fig.5-30のDQWの室温のスペクトルを見てみよう。

(ピーク波長は $E_g$ の温度変化により長波長シフトしているがこれは考察の対象とはならない。) SQWとDQWとのスペクトルの違いは歴然としている。765 nmのピークは対称電子-対称重正孔間の遷移である(3 nm SQW (Fig.5-29)よりエネルギーが下がっていることに注意する)。このピークの短波長側に三つのシヨルダが見られる。そしてシヨルダの強度は高エネルギー程小さくなっている。これはその準位の電子-正孔の熱分布(thermal population)に従って電子正孔の数が減少しているからである。これについては次節で考察する。この三つのシヨルダは挿入図に示してあるように二重項の残りの可能な組み合わせからの光学遷移に相当する。横軸のバーがDingle則に基づく計算値である。バーの幅は井戸幅が2.9-3.1 nmまでの(0.2 nmの)変化に対する値を示している。 $A_{1\sim4}$ ,  $B_{1\sim4}$ は前に述べた接続

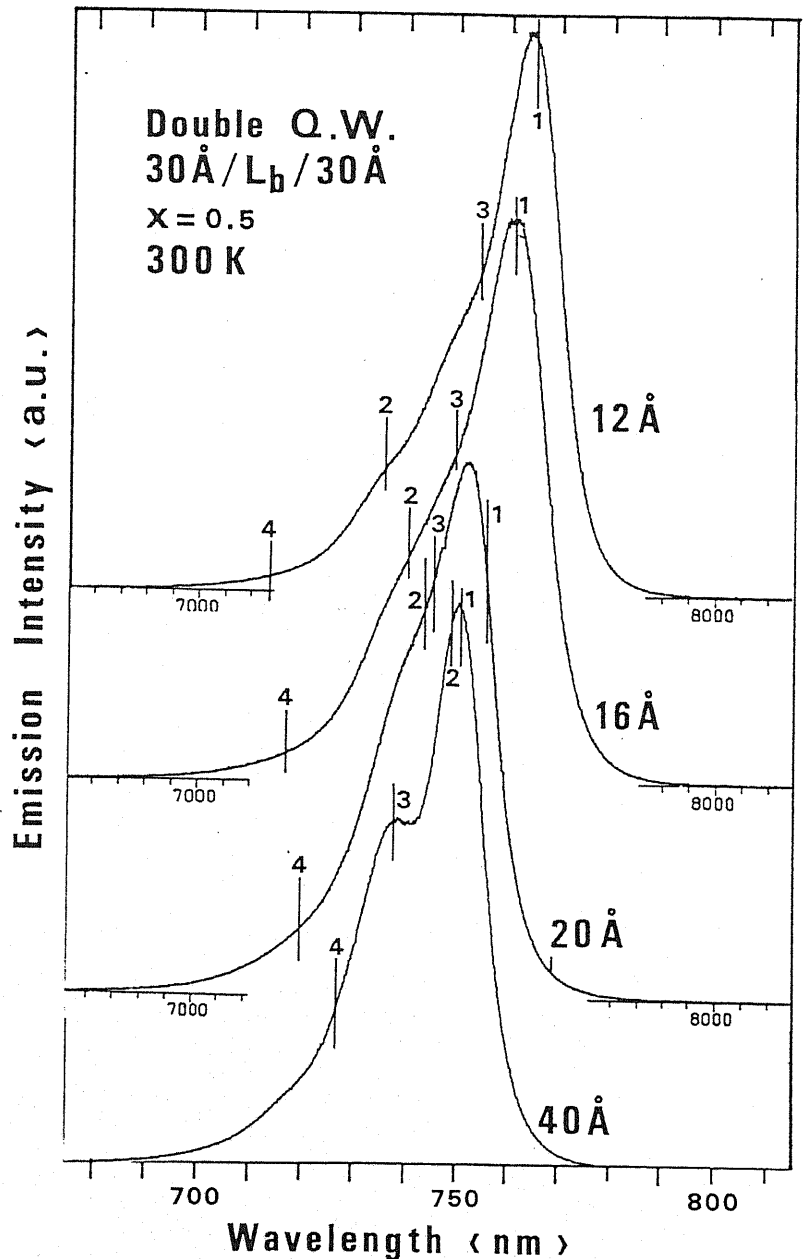


Fig.5-31 Photoluminescence spectra of four DQWs at room temperature. Barrier thickness varies from 12 to 40 Å. Lines 1-4 intersecting the spectra stands for the calculated emission wavelength. The numbers refer to those in Fig.5-28. The spreading of the shoulders and lowering of the main peak are seen when the thickness of the interwell barrier decreases, which is a result of the increase of the resonance coupling between the two envelopes in each well.

条件のもとに計算したものである。結果は Dingle 則によく一致している。

Fig.5-31 にバリア幅が 1.2 nm, 1.6, 2.0, および 4.0 nm の DQW の室温 PL スペクトルを示す。ピーク波長は、バリア幅が 4.0 nm から 1.2 nm へと小さくなるに伴い長波長シフトしている。これは井戸間の相互作用が大きくなり結合エネルギーが大きくなってゆくからである。図中スペクトルを切る縦線は計算値で、Fig.5-27 の相当するバリア幅に対するエネルギー値を示したものである。数字は遷移の種類である。1, 3 は対称-対称の遷移であるのでバリア幅が小さくなり相互作用が大きくなるに伴い長波長シフトし、一方、2, 4 は反対称 (反結合) - 反対称間の遷移であるのでバリア幅の減少に伴い、同じ理由で短波長シフトしている様子がわかる。

遷移エネルギーはたぶん偶然に値が不確かなパラメータ ( $\Delta E_c / \Delta E_g$ , barrier mass,  $\phi_I / \phi_{II}$  など) が相殺しあって Dingle 則がよく合っているのであろうが、この節ではっきり示せたことは、我々は MOCVD により数原子層の AlGaAs 極薄膜や GaAs 量子井戸を設計どおりに作り込み、人工的に量子力学的効果 (波動関数の共鳴) を制御して引き出すことができたことである。

### [ DQW PL スペクトルの温度依存性 ]

測定温度を変えることによって励起準位の電子および正孔のポピュレーションを変化させ、スペクトルを変化させることができる。室温と 75 K とは既に示したが、

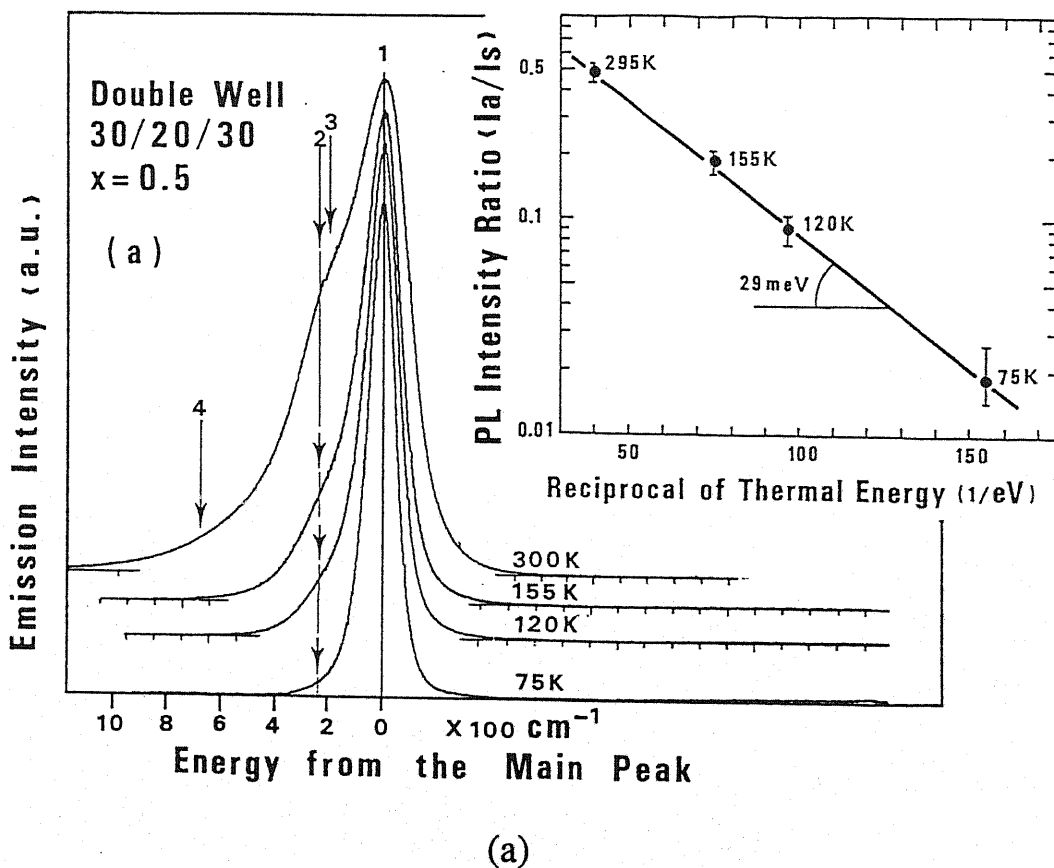


Fig.5-32 (a) Temperature dependence of the photoluminescence spectra of the DQWs with 30-Å thick wells and a 20-Å-thick barrier. The insert shows the Arrhenius plot of the intensity of the nearest peak to the intensity of the peak. Note that the spectral separation between the peaks and the shoulder is equal to the energy difference between the two states deduced from the slope of the Arrhenius plot.

その中間の温度についても Fig.5-32(a),(b) に示す。スペクトルの絶対エネルギーは  $\Delta E_g$  の温度依存性によって変化するので、横軸はピーク波長を基準にしてある。これによって thermal population の様子がよくわかる。Fig.5-32 (a) はバリア幅 2 nm のスペクトルであるが温度増加と共にシヨルダが成長してゆく様子がよく示されている。挿入図はピークとシヨルダとを(半定量的に)スペクトル分解し、シヨルダの強度をメインのピーク強度に対してアレニウスプロットしたものである。脚注)

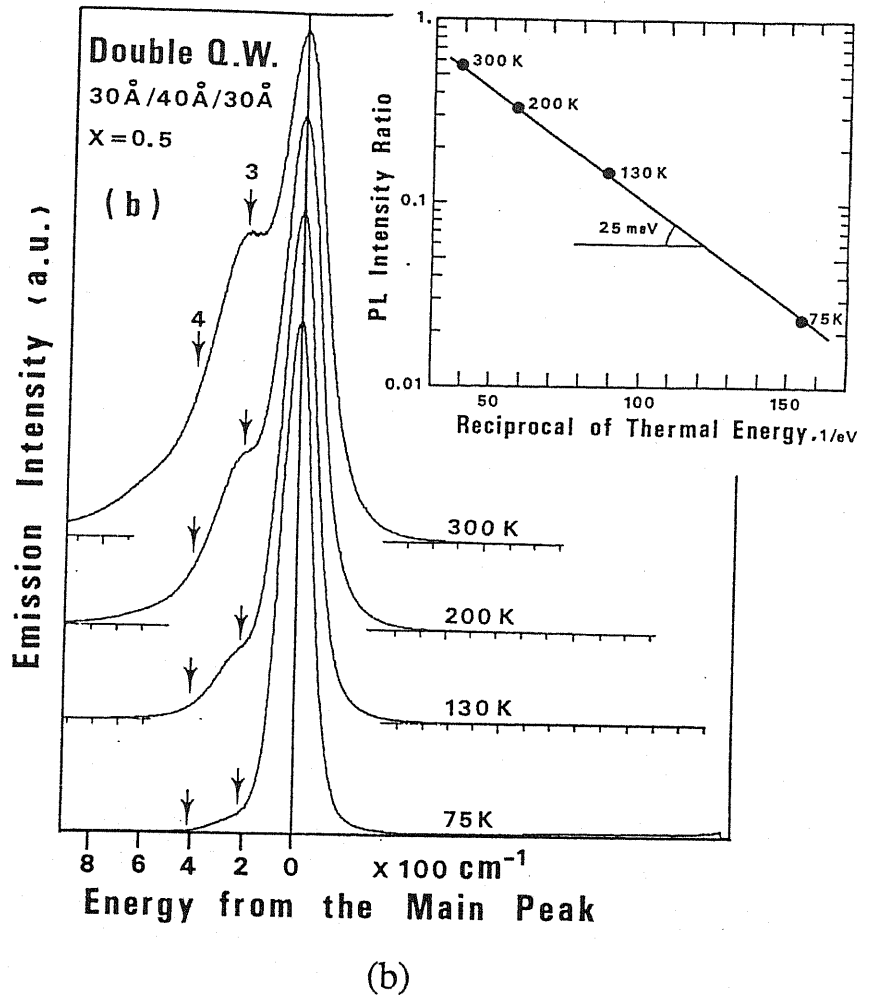


Fig.5-32 (b) Temperature dependence of the photoluminescence spectra of the DQWs with 30-Å thick wells and a 40-Å-thick barrier. The insert shows the Arrhenius plot of the intensity of the nearest the peak to the intensity of the peak.

(a) のアレニウスプロットの傾きは 29 meV である。これは (a) のピーク 1 と 2, 3 とのエネルギー差  $\sim 28$  meV と一致している。これは、つまり 2, 3 が 1 のかたわれ (associated state) であることを完全に証明するものである。

(a) のシヨルダの形と (b) のシヨルダの形とを比べてみよう。(a) のシヨルダはブロードではっきりしていないが (b) のシヨルダは温度の増加と共にサブピークとなっている。これは、(a) のシヨルダがエネルギーの少し異なった二つの遷移 2 と 3 とからなっているからである。一方、(b) の 4 nm バリアでは計算によれば遷移 3 ( $e_s - lh_s$ ) の single state のみからなっているからである。又、(b) の活性化エネルギーは 25 meV でこれもピークとシヨルダ間のスペクトルの間隔 27 meV に殆ど一致している。

脚注)

アレニウスプロットの意味は、基底レベルと励起レベルとの間の population の比がボルツマン分布に従うと仮定するものである。これは妥当である。というのは試料はアンドープで作製されており、不純物濃度はバリア層では p タイプであるがキャリアは殆どなく、GaAs 井戸でも  $n \sim 10^{15} \text{cm}^{-3}$  でフェルミレベルは禁制帯の深い位置にあるからである。励起強度も弱い。又、幸いにも状態密度は各々のレベルではエネルギーによらず一定であるという必要条件も一次元量子井戸であるから満たしている。

[軽い正孔の有効質量の k 依存性]

今回作製した DQW は細かいところを無視すれば構造的には設計どおりでき上がっている。そこでこの DQW のスペクトルを基にして AlGaAs/GaAs バンド接続をもう一度考えてみる。Fig. 5-33 は3つのショルダの位置を基底レベルを基準にしてプロットしたものである。同時に、3 nm, 6 nm SQW の軽い正孔のレベルもプロットしてある。実線は Dingle 則 ( $\Delta E_c / \Delta E_g = 0.85$ ,  $\phi_I' = \phi_{II}'$ ) であり、点線は  $\Delta E_c / \Delta E_g = 0.85$  で  $\phi_I' / m_I = \phi_{II}' / m_{II}$  の接続条件によるものである。

各ショルダのデータは誤差をいくらか含んでいる。それはショルダの位置は厳密にスペクトル分解して求めたものではないからである。しかし図から見てわかるとうり、誤差は±5 nm または±10 meV より小さいだろう。基底レベルからの差でみるかぎり両接続条件とも実験値とよく一致している。

しかし、よく調べてみると 4-1 はあっていない。実測値は 1.2 nm 井戸幅で低エネルギーシフトしている。遷移 4 というのは反対称の軽正孔への遷移である。これは計算の中に、軽い正孔の有効質量のエネルギー依存性[38]が入っていないからであると考えられる。軽い正孔の(100)方向(成長方向)への有効質量は、エネルギーが75 meV以上になると急激に大きくなり200 meVになると重い正孔と同じ程度(0.48 $m_0$ )になってしまう。Fig.5-28の計算(軽正孔の有効質量一定)のように2 nmでは反対称結合軽正孔のレベルは90 meVを越えている。従って、有効質量は大きくなっているはずであり、計算ではこの質量の増加を考慮しておらず大きめに出てしまう。これが4-1の実測値が計算値より低い理由である。

さて、Fig.5-29, 5-30の $B_n$ シリーズの矢印はMiller則[39]といわれる条件である。Miller則は $\Delta E_c / \Delta E_g = 0.63$ で重い正孔の有効質量を0.34  $m_0$ としたものである。Miller則は自分のSQWのエネルギーを合わせるために、2つもの重要なバンドパラメ

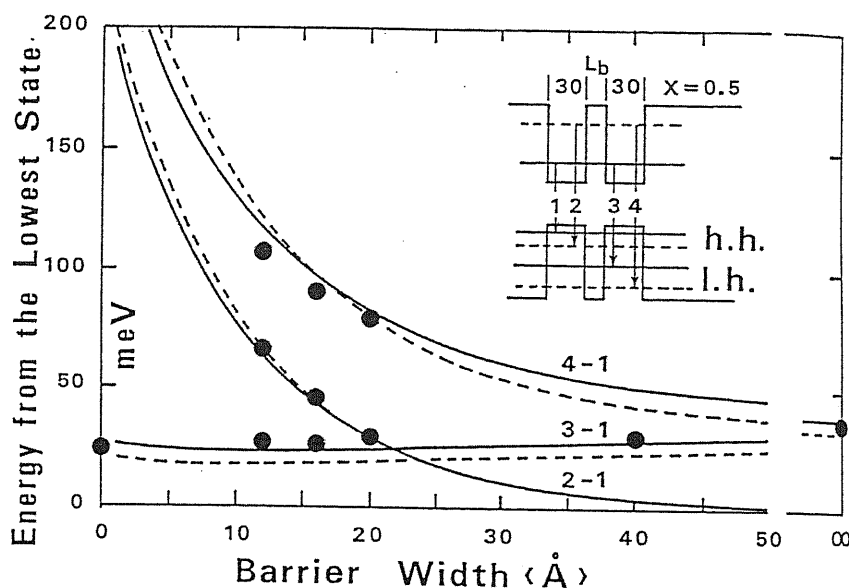


Fig.5-33 Energies of the emitting state measured from the lowest component (a symmetric electron and heavy hole pair). Curves denoted by n-1 are calculated using the data in Table 5-3; solid curves:  $\gamma = 1$ ; dotted curves:  $\gamma = m_w(E) / m_b$ . Circles are the energies of the shoulders measured from the peak position in Figs.5-31. The data point on the left hand edge is the energy difference between  $n = 1$  light and heavy holes in the 60 Å-thick SQW and the point on the right hand edge is that in the 30 Å-thick SQW.

ータを動かしてしまった。 $\Delta E_c/\Delta E_g$  は確立したものではないが、価電子帯質量はかなり確立しているので ( $m^{hh}=0.48 m_0$ ) これを  $0.34 m_0$  にするのは無理であると考えられる。我々の DQW に Miller のルールを用いて計算しても全く一致しないことは Fig.5-30 を見ても明らかである。しかし、Miller の提案のうち partition ( $\Delta E_c/\Delta E_g = 0.63$ ) は世間で注目された。いままで Dingle が正しいとされていたところへ一石を投じたからである。その後 partition として 65% 前後の値を支持するデータがヘテロ界面の capacitance-voltage 法[40], HBT[41] などによって出されてきた。

Miller の partition 条件では DQW のデータと一致させることはできないが、もし軽正孔の質量にエネルギー依存性を付与すれば軽正孔のエネルギー準位が下がるのでスペクトル間隔は実験値と合わせることができる。軽正孔の有効質量を

$$m^{lh}(E) = (m^{lh} E_0 + m^{hh}E)/(E_0 + E) \quad \text{----- (5-25)}$$

で表わそう。ここで、 $E_0$  はパラメータである。(14) 式は  $E$  が増加すると  $m^{hh}$  に近づく  $E$  が 0 のとき  $m^{lh}$  に近づく。これは Blakemore [38] の説明を表現したものである。14式の形式ではパラメータが1つですむ。ここで  $E_0$  を  $0.45 \text{ eV}$  として  $\Delta E_c/\Delta E_g = 0.62$ ,  $m^{hh} = 0.48m_0$  としたときの各準位のレベル間隔を Fig.5-34 に示す。絶対値は長波長シフトするが間隔は図のように一致する。Fig.5-35 はここで計算された電子と正孔の分散関係を示したものである。傾きが  $\hbar^2/2m^*$  を現わす。重い正孔は有効質量のエネルギー依存性がないとしているから直線であるが電子および軽い正孔は非線形となっている。特に今回用いた簡単な表式 (5-25) は文献 [38] の Fig.47 と非常によく一致している。

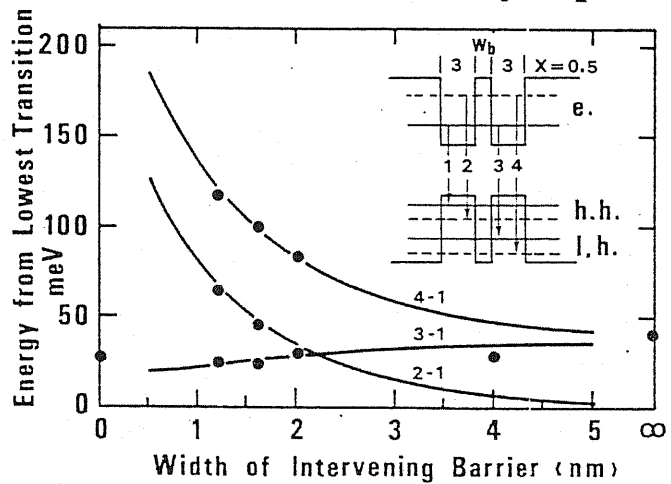


Fig.5-34 A coupled double well: energy difference of the satellite shoulders from the main peak plotted vs. the intervening barrier thickness. Well thickness is 30 Å. The curves are calculated using the 62% partition rule, assuming an energy-dependent light hole mass.

以上バンド接続について考察してきたが、どれが最も正しいものであるかまだ結論を出すことは出来ないと思われる。partition としては Miller 則を支持する報告が最近多くなってきている。実際、次に報告するトンネルダイオードや、HBT[42] などでも 65% 程度がよく合う。しかし光学測定では確かに合わない。Dingle 則がよく合う(偶然ではあるが)。この問題は有効質量(特にバリアの)問題を正しく扱い、Ando [18] が示した接続法が複雑ではあるが正しいと思われる。

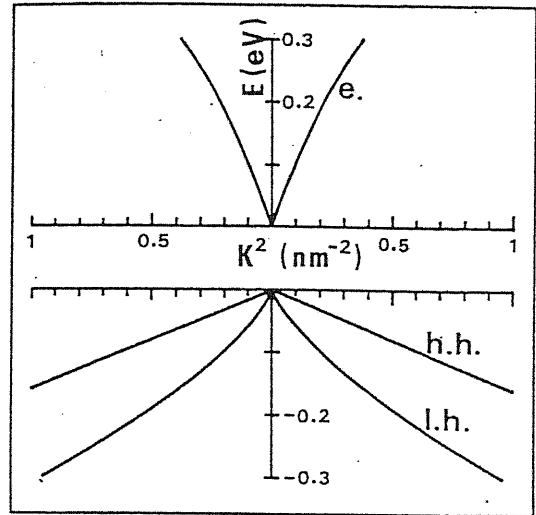


Fig.5-35 Energy vs. square of the momentum: the relation for the light-hole band is calculated using eq.14 with an  $E_0$  of 0.45 eV.



### 5-5 単一量子井戸障壁とトンネル電子伝導 [33]

超格子の概念は歴史的には極薄膜の層に垂直に流れる電子素子の研究が発端である[42]。単一障壁中の電子のトンネル伝導が全ての多層膜の縦伝導の基礎であり、この現象の理解が超格子電子デバイス、例えばブロッホ発振器、ホットエレクトロントランジスタ、共鳴トンネリング素子などの開発にとって必要である。

前節の量子井戸のように有限な高さの障壁では電子は一部浸み込みが生じている。もし障壁が非常に薄いと波動関数は壁の外にまで存在確率を持つようになる。そして電位差が壁の前後に印加されると電流が流れる。これがトンネル電流である。

トンネル電流は障壁の特性に非常に敏感である。従って半導体ヘテロ接合によって電子障壁を構成し、その伝導特性を調べることはヘテロ界面のみならず、膜厚、結晶性、不純物分布など総合的に評価するのに好都合な素子である。しかし現在までに、この単一量子障壁ダイオード(single barrier tunneling diode, SBTD)はMBEにおいても数編報告されているに過ぎない[43, 44]。又それらの素子は理論計算とは一致していない。MOCVDでは作製の報告さえない。本研究ではMOCVD法による極薄膜ヘテロ接合の研究の一環としてトンネルダイオードを作製し、縦伝導特性を調べた[33]。

#### [トンネル電流]

Fig.5-36のような単一量子障壁を考える。ここで $\Phi_B$ は障壁の高さ、 $eV$ は印加電圧、 $E_f$ はフェルミ準位、 $E_x$ は入射電子の入射方向のエネルギーである。図では単純化のため入射側ヘテロ界面での電子蓄積および出口側(アノード)での空乏化はひとまず考えない。トンネル電流は次式で表わされる。

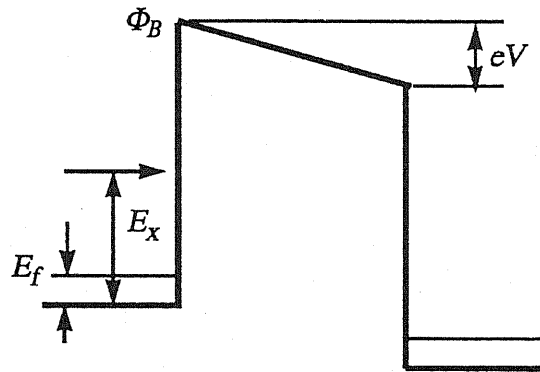


Fig5-36 Band diagram for semiconductor/insulator/semiconductor tunnel diode.

$$J = \int dE_x D(E_x) N(E_x) \quad (5-26)$$

ここで、

$$N(E_x) = \frac{4\pi m e k T}{h^3} \ln \left( \frac{1 + \exp[(E_f - E_x)/kT]}{1 + \exp[E_f - E_x - eV]/kT} \right) \quad (5-27)$$

(5-26)式で $D(E_x)$ は透過係数である。 $D(E_x)$ は半古典的にはWKB法を適用すれば

$$D(E_x) = \exp \left[ -\frac{4\sqrt{2m}d}{3h'eV} \{(\phi_B - E_x)^{3/2} - (\phi_B - E_x - eV)^{3/2}\} \right] \quad (5-28)$$

で与えられる。ここで  $h' = h / 2\pi$  である。(5-26)~(5-28) 式の導出については本節の Appendix に記しておいた。印加電圧が小さいときには(5-28) 式は (5-29) 式のように簡略化される。

$$D(E_x) = \exp\left(\frac{-2\sqrt{2m} \phi_B - E_x d}{h'}\right) \quad (5-29)$$

又、(5-26) の積分で  $E_x$  が大きく、 $\phi_B - E_x < eV$  では障壁は三角形となり実効厚みも薄くなる。このような条件では、透過係数は

$$D(E_x) = \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m} d}{3 h' eV} \left\{ (2\phi_B - 2E_x - eV)^{3/2} - (\phi_B - E_x - eV)^{3/2} \right\}\right] \quad (5-30)$$

を用いる。

### [ Thermionic emission 電流 ]

温度が有限で障壁の高さ  $\phi_B$  が小さいとき  $\phi_B$  以上の熱電子が存在するようになる。この熱電子は障壁を乗り越えて左から右側へ達する。このような電流を thermionic emission current と言い、次式で記述される。

$$J_{th} = A^* T^2 \exp\left\{ -(\phi_B - E_f)/kT \right\} \quad (5-31)$$

ここで、 $A^*$  は Effective Richardson constant ( $A^* = 4\pi em^*k^2/h^3$ , 120 amp  $cm^{-2}K^{-2}$  for vacuum electron) である。以上のことから有限なポテンシャル障壁を  $T \neq 0$  で流れる  $n-I-n$  型ダイオードの  $I-V$  特性はトンネル電流 (5-26) と thermionic emission 電流 (5-31) との和によって表わされる。

### [ 試料作成と評価 ]

試料の構造を Fig.5-37 に示す。  
 $n^+$ GaAs 基板に、順に  $n$  GaAs (50 nm,  $n = 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), アンドープ GaAs (5 nm), アンドープ  $Al_xGa_{1-x}As$  (20 nm,  $x = 0.4, 0.7$ ), アンドープ GaAs (5 nm), GaAs (500 nm,  $n = 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), GaAs キャップ層 (200 nm,  $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) を成長させた。温度は 730 °C である。アンドープ  $Al_xGa_{1-x}As$  障壁として厚み 20 nm で Al

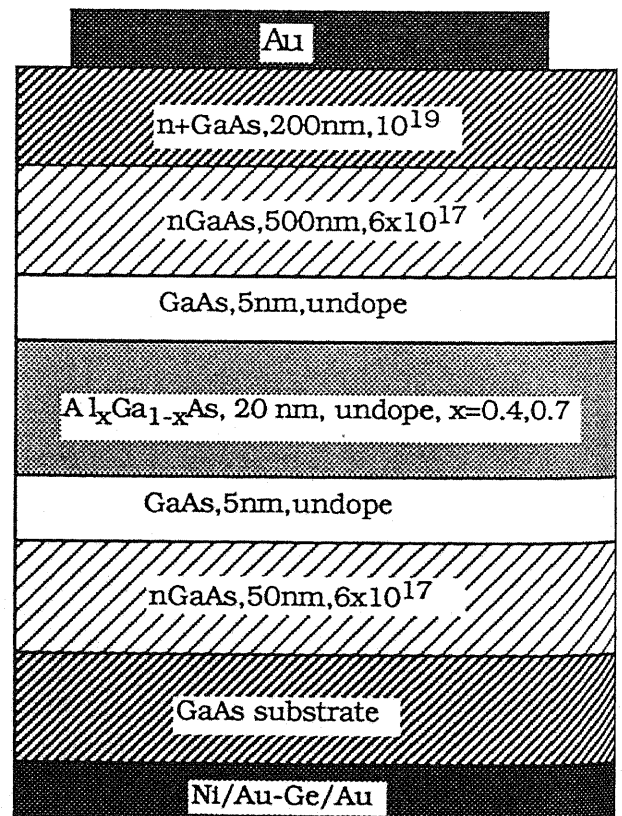


Fig.5-37 An layer structure of an GaAs/AlGaAs/GaAs single barrier diode.

組成は 0.4 と 0.7 の二種類を作成した。AlGaAs 障壁の前後に 5 nm の GaAs スペーサ層をいれた。これは今回ドーパントとして Se (H<sub>2</sub>Se) を用いており潜在的な Se の拡散を考慮したためである。

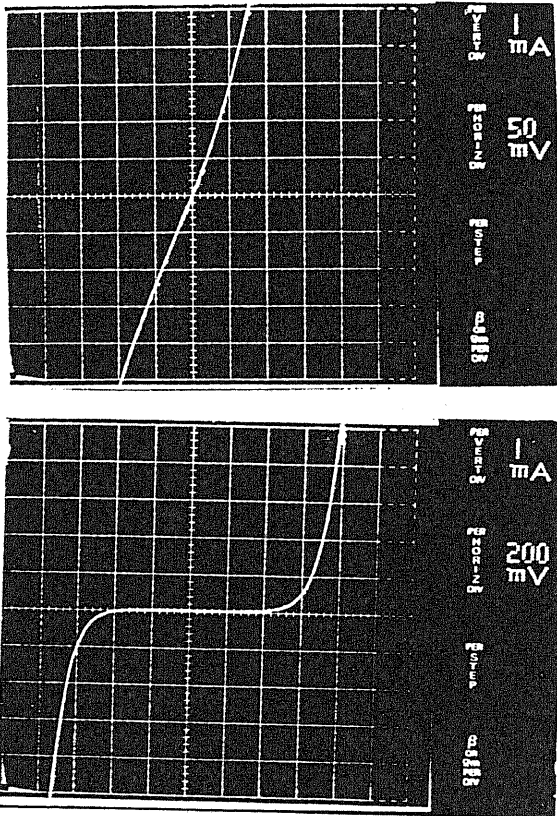


Fig.5-38 I-V characteristics of a 20 nm-thick Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>As single barrier diode at (a) 300K, (b) 77K. Note that the thermionic emission dominates at 300K due to low barrier height whereas at 77K, the tunnel current is appeared as the thermionic emission is suppressed.

ダイオード作製ではまず、基板側に全面にAu/AuGe/Ni アロイ電極を形成し 450 °C, 1min 加熱し電極をアロイ化した。表面を KOH /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> エッチング液で軽くエッチングした後, Au ノンアロイ電極を形成する。最後に素子をメサエッチングで分離した。素子の面積は 240 x 280 μm<sup>2</sup> である。

Fig.5-38 に Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>As 障壁をもつダイオードの 300K および 77K の I-V 特性を示す。300 K ではほぼオーミックに電流が流れている。しかし、77 K では、正負対称に±0.4 V 程度まで流れず、それ以上で急に立ち上がっている。300 K では thermionic emission 電流もかなり流れておりバリア高さが、300 K の電子分布に対しては低いことを示している。77 K では、トンネル電

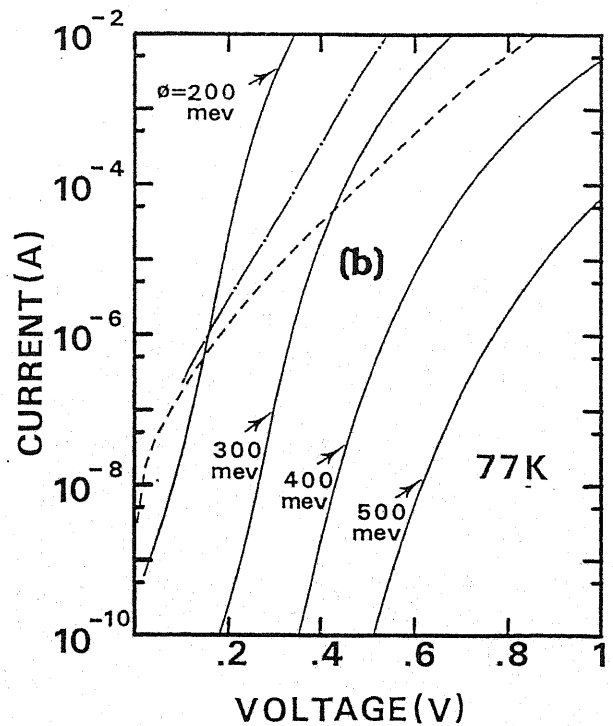
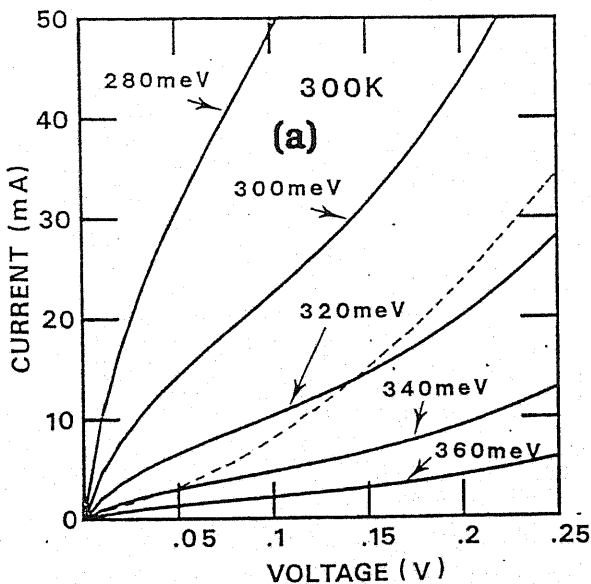


Fig.5-39 Comparison of the tunneling current of the 20 nm-thick SBTD between the measured and the calculated at (a) room temperature and (b) 77 K. Bold lines are calculated using barrier height as parameters.

流が支配的である。

これらの  $I$ - $V$  特性がリーズナブルであるか半定量的に調べてみる。Fig.5-39に測定値と計算値との比較を示す。計算では  $E_f = 20$  meV,  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$  の有効質量は  $0.1m_0$  を使い、トンネル電流と thermionic emission 電流とを用いた。Fig.5-39(a) で、バリア高さをパラメータにとった。定性的には低電圧のとき thermionic 電流が支配的で高電圧のときはバリアの頂上近くの電子のトンネル電流が支配的となる。測定値 (点線) は一つのバリア高さの計算値と良く一致しているとはいえない。印加電圧の増加に伴い計算値より多く流れている。これはカソード側ヘテロ界面の電子の蓄積による実効的バリア高さの低下によるものである。このことを考慮すると  $\phi_B$  としては  $320 \sim 340$  meV が妥当な値である。77 K では電流の低いところをみるために縦軸を対数表示にした。実測値 (点線) は計算値と一致していない。この原因の一つは印加電圧の高いところではアノード側ヘテロ界面の GaAs 層の空乏化に印加電圧が食われてしまって、 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$  バリア両端にかかる電圧が小さくなっているからである。電流が流れていないという条件でポアソン方程式を解き、空乏層形成に必要な電圧 (電圧ドロップ) を差し引いてプロットし直したものが一点鎖線である。それでもまだまだ一致しているとは言えないが、見積もられる障壁高さとして  $\sim 250 \pm 50$  meV 程度が得られる。300 K で見積もられる値  $320 \sim 340$  meV とは数 10 meV 異なっている。 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$  と GaAs とのバンドギャップ差  $\Delta E_g$  は 500 meV である。Dingle 則の  $\Delta E_c / \Delta E_g = 0.85$  を適用すると  $\Delta E_c$  として 420 meV でなければならないが、計算との比較では障壁高さは非常に小さい。Miller 則の 65% を適用すると  $\Delta E_c \sim 320$  meV となるが、これでやっと手がとどいたという感じである。しかしこのことで Miller 則が正しいということにはならない。計算の精度や試料の完成度について考察し直す必要がある。

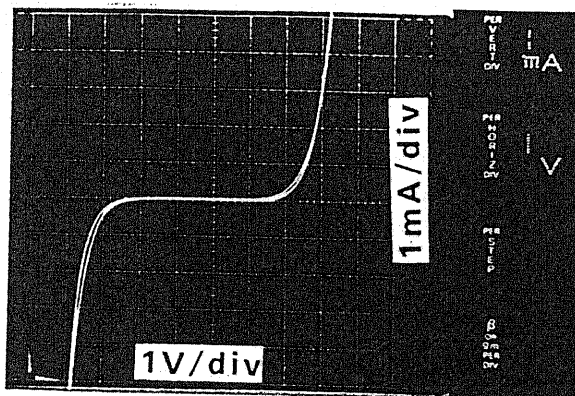


Fig.5-40  $I$ - $V$  characteristics of a 20-nm thick GaAs/ $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$  single barrier diode at 300 K.

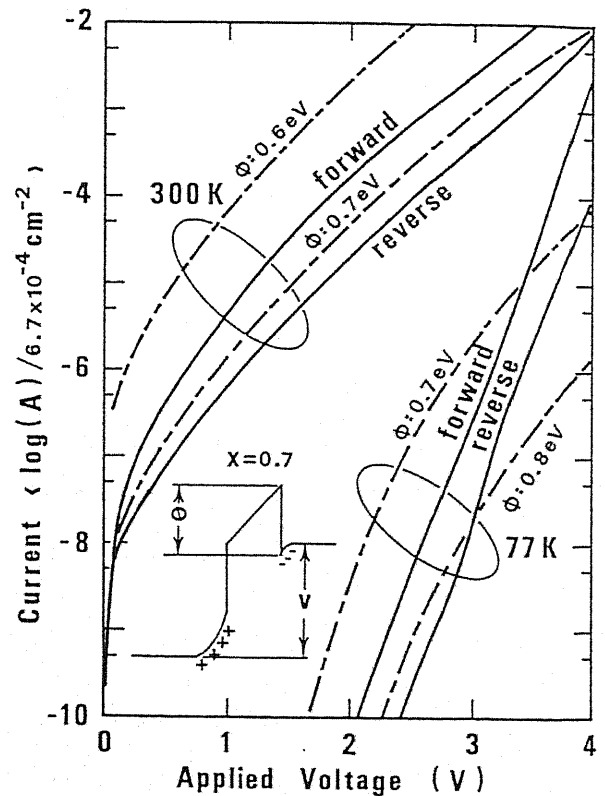


Fig.5-41  $I$ - $V$  characteristics of the same diode as in Fig.5-40 at 300 K and 77 K. The dotted lines are the calculated ones with barrier height as a parameter. The bold-lines are the measured data.

Fig.5-40 に障壁として $Al_{0.7}Ga_{0.3}As$  を用いたトンネルダイオードの 300 K の  $I-V$  特性を示す。高い障壁を反映して $\pm 1V$  までの耐圧を示している。Fig.5-41 に  $I-V$  特性をパラメータ アナライザで調べたものを計算とともに示した。計算では障壁高さをパラメータとし、 $Al_{0.7}Ga_{0.3}As$  の有効質量は $\Gamma$ バンドを採用し $0.12m_0$ とした。測定値(点線)はアノード側の空乏層による電圧ドロップを含んでいるので、これを補正したものを太線で示した。これが計算値と比較できるデータである。障壁高さとして $\sim 700$  meV, 77 K では $\sim 750$  meV が得られた。また傾きも計算値と概略一致しており確かに、トンネル電流を(そして300 K で低電圧のときには thermionic emission 電流を)みている。

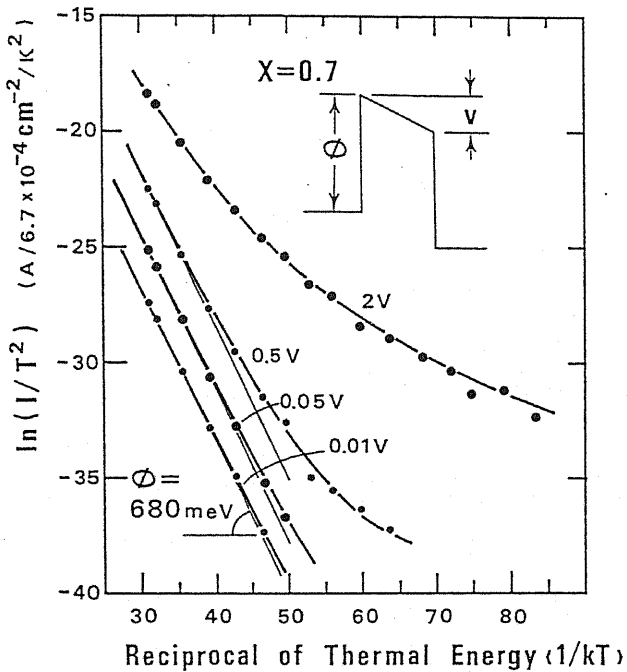


Fig.5-42 Plots of  $\ln(I/T^2)$  vs.  $1/kT$  for the same diode as in Fig.5-40 at constant bias voltages.

Fig.5-42 は 150 K から 400 K までの温度特性を示したものである。縦軸は  $\ln(I/T^2)$  であり、温度の高い領域での直線は thermionic emission 電流(バリアを乗り越えて流れる)であることを示している。低温側での直線からのずれはトンネル電流の寄与によるものである。また印加電圧 2V と大きい場合は直線からのずれが比較的高温からでも生じているが、これは障壁が三角ポテンシャルとなり、実効厚みも薄くなるのでトンネル電流の寄与が大きいためである。直線の傾きから障壁高さを求めると、 $\sim 680$  meV が得られた。これは Fig.5-41 で見積もられた値 650 $\sim$ 700 meV の範囲内で整合性がとれている。

[バンド接続と測定値との関係]

$Al_{0.7}Ga_{0.3}As$  の GaAs に対する  $\Gamma$  点の  $\Delta E_c$  は Dingle 則 ( $\Delta E_c/\Delta E_v = 0.85$ ) を用いれば  $\Delta E_c \sim 800$  meV であるから測定値はそれより低い。また Miller 則では  $\Delta E_c \sim 600$  meV となるからそれより大きい。次に、

Table 5-4 The barrier height of  $Al_xGa_{1-x}As$

x	measured	calculated (Miller's)	calculated (Dingle's)
0.4	$\sim 250$ meV	320	420
0.7	700 (300K) 750 (77K)	600	800

$Al_{0.7}Ga_{0.3}As$  は間接遷移材料であり X バンドギャップは 2.06 eV で最も低い。仮に分配則が Dingle 則に従うとすると GaAs 伝導帯からみた  $Al_{0.7}Ga_{0.3}As$  の X バンドの高さは 0.5 eV であり、Miller 則

のように  $\Delta E_c / \Delta E_g = 0.65$  とすると、X-バリアは 400 meV の高さとなる。GaAs/Al<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>As 単一障壁では 400 ~ 500 meV の高さの低い X バンド障壁が存在しており、これは考えようによっては電子のバイパスがあるようなものである。しかし実験結果はバリア高さとして 700 meV ~ 750 meV が得られており、 $\Gamma$  バンド障壁に近い。計算に用いたバリアの有効質量の曖昧さ及び WKB 法を用いた透過係数  $D(E_x)$  の不正確さを無視して議論すればこの現象は、GaAs 中の  $\Gamma$  電子はトンネルや熱電子として Al<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>As を通過するに際して、その対称性  $|S\rangle$  を Al<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>As (最もエネルギーの低い X 点では  $\phi$  は  $(|S\rangle + |P_x\rangle)$ ) 中でも保存している

ということであり、このことは整合性があるように思える。しかし、X バンドを介して電流パスが全く生じていないとはいえないだろう。これを議論するためには試料の完成度を高めると同時に計算も精度を上げてゆく必要があるだろう。例えば、 $D(E_x)$  を WKB でなく  $E_x = \infty$  まで量子力学的に解くこと、鏡像効果およびバリア中の電荷を取り入れること、バリア中の有効質量 (imaginary part を含めて) を含めて正確に取り込むこと、そしてダイオードのバンド構造を Schrodinger 方程式と Poisson 方程式を 2 バレーまたは 3 バレー モデルで、電圧印加中にセルフ コンシステントに解くことなどであろう。

[まとめ]

以上まとめると MOCVD 法を用いて GaAs/Al<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>As 単一障壁ダイオードを作製し、電流-電圧特性を考察した。電子伝導特性はトンネル伝導と thermionic emission 伝導で記述できた。バリア高さとして Dingle 則 ( $\Delta E_c / \Delta E_g = 0.85$ ) から予想される値よりも若干小さい値が得られた。今回得られた結果は MBE により作製されたトンネルダイオード [44] に比較してより定量性のある結果が得られ MOCVD の有効性が示された。これは今後の量子効果を用いた素子の MOCVD による開発の可能性を拓くものである。

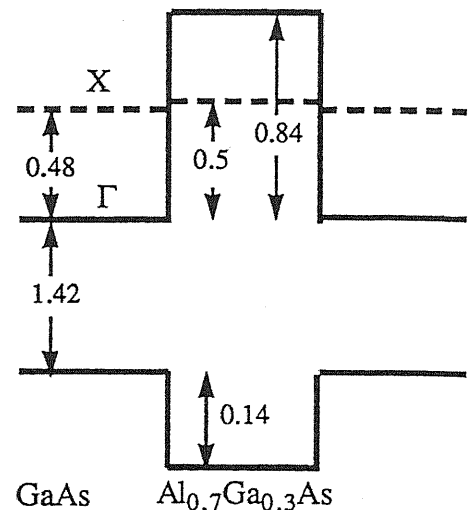


Fig.5-43 Band diagram of Al<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>As/GaAs single barrier. Dingle's connection rule is employed.

## [第5章 参考文献]

- [1] 河合、梶原、長谷、金子、渡部、日本學術振興会、薄膜第131委員会、第120回研究会資料、P1, (1983).
- [2] C.M. Garner, Y.D. Sheu, J.S. Kim, G.L. Pearson, and W.E. spicer, J. Vac. Sci. Technol. **14**(4), 985(1977).
- [3] P.Pianetta, I.Lindau, C.M.Garner, and W.E. Spicer, Appl.Phys. Lett., **29**, 497 (1976).
- [4] C.M.Garner, C.Y.Shen, C.S.LEE, G.L.Pearson, and W.E. Spicer, J. Appl. Phys. **50** (5),3383,(1979).
- [5] C.C.Chang, in "*Characterization of Solid Surface*", edited by D.E.Kane (Plenum, New York,1974), p.509.
- [6] P.M. Petroff, J. Vac. Sci. Technol., **14**(4), 973(1977).
- [7] R.J.M. Griffiths, N.G. Chew, A.G. Cullis, and G.C. Joice, Electron. Lett. **19**(23), 989(1983).
- [8] J.M. Brown, N. Holonyak, M.J. Ludowisw, W.T. Dietze, and C.R. Lewis, Elecron. Lett. **20**(5), 205(1984).
- [9] M.R.Leys, C. van Opdrop, M.P.A. Viegers, and H.J. Mheen, J. Crystal growth **68**, 431(1984).
- [10] K.Kajiwara, H.Kawai, K.Kaneko, and N.Watanabe, Japan J. appl. Phys. **24**(2), L85(1985),  
H.Kawai, K.Kajiwara, I.Hase and K.Kaneko, Japan Annual Reviews in Electronics, Computers & Telecommunications, **19**, pp.95-110, (1985,1986).
- [11] D.R.G. Lidburg, H.R. Retit, and G.R. Booker, Electron. Eng. **43**, 50(1971).
- [12] P.M. Petroff, A.C. Gossard, W. Wiegmann, and A. Savage, J. Crystal Growth, **44**, 5(1978).
- [13] R.Dingle, W.Wiegmann, and C.H.Henry,Phys. Rev. Lett. **33**, 827(1974). R.Dingle, in *Festkoerper probleme*, Advances in Solid State Physcs, edited by H.J. Queicer (Pergamonn/Vieweg Braunschweg, 1975, vol XV, p.21).
- [14] [B.A.Vojak, N.Holonyak,Jr., W.D. Laidig, K.Hess, J.J. Coleman, and P.D. Dupkus, Solid State Commun. **35**, 477(1980).
- [15] P.M. Frijlink and J. Maluenda, Japan J. Appl. Phys. **21**, L574(1982).
- [16] 河合、第33回春季応用物理学会 予稿集 7d-s-3, p.645 1983.  
、河合、第2回新機能素子シンポジウム予稿集 p.53(1983).
- [17] J. N. Schulman and Y. C. Chang, Phys. Rev. **B27**, 2346(1983).
- [18] T. Ando and S. Mori, Surface science **113**, 124(1982).
- [19] R.M. Kolbas, Ph D. dissertation, Urbana, Illinois, 1979.
- [20] 河合弘治、第44回秋季応用物理学会 予稿集、25a-I-4, p.488(1983),

- H. Kawai, K. Kaneko, and N. Watanabe, *J. Appl. Phys.* **56**(2), 463(1984).  
河合弘治、第3回新機能素子シンポジウム 予講集、p.77(1984).
- [21] R.C. Miller, A.C. Gossard, W.T. Tsang, and O. Munteanu, *Phys. Rev. B* **25**, 3871(1982).
- [22] R.C. Miller, D.A. Kleinman, W.T. Tsang, and A.C. Gossard, *Phys. Rev. B* **24**, 1134(1981).
- [23] Basterd, *Phys. Rev. B* **24**, 5693(1981).
- [24] B. Vinter, *Phys. Rev. B* **26**, 6808(1982).
- [25] Y. Takeda, *J. Phys. Soc. Japan* **46**, 114(1979).
- [26] L. Goldstein, Y. Horikoshi, S. Tarucha, and H. Okamoto, *Japan J. Appl. Phys.* **22**, 1489(1983).
- [27] C. Weisbuch, R. Dingle, A.C. Gossard, and W. Wiegmann, *Solid State Commun.* **38**, 709(1981).
- [28] R.C. Miller, and W.T. Tsang, *Appl. Phys. Lett.* **39**(4), 334(1981)
- [29] L. Goldstein, Y. Suzuki, S. Tarucha, K. Horikoshi, and H. Okamoto, 30-th Spring Meeting of Jpn. Soc. Appl. Phys. 6p-N-9, 514(1983).
- [30] H.C. Casey Jr. and F. Stern, *J. Appl. Phys.* **47**, 631(1976).
- [31] これはLOフォノン散乱に対する mean free path  $\sim 63 \text{ \AA}$  と電子のkT速度  $3 \times 10^7 \text{ cm/s}$  から求められる。今回のように2次元空間では状況はそんなに簡単ではないかも知れないがオーダは変わらないだろう。
- [32] 河合、第32回春季応用物理学会、講演予稿集(29-p-V-13), p.572 (1985).
- [33] H. Kawai, I. Hase, K. Kaneko, and N. Watanabe, *J. Crystal Growth*, **68**, 406(1984)
- [34] H. Kawai, K. Kaneko, and N. Watanabe, *J. Appl. Phys.* **58**(3), 1263(1985).
- [35] N. Watanabe and H. Kawai, *J. Appl. Phys.* **60**(10), 3696(1986).
- [36] N. Holonyak Jr., W.D. Laidig, B.a. Vojak, J.J. Coleman, P.D. Dupkus, and J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1703(1980).
- [37] R. Dingle, A.C. Gossard, and W. Wiegmann, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 1327(1975).
- [38] J.S. Blakesmore, *J. Appl. Phys.* **53**, R123(1982).
- [39] R.C. Miller, D.A. Kleinman, and A.C. Gossard, *Phys. Rev. B* **29**, 7085(1984).
- [40] M.O. Watanabe and Y. Ohba, *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 906.
- [41] K. Taira, C. Takano, H. Kawai, and M. Arai, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-34** (10), 2040(1987)
- [42] L. Esaki and R. Tsu, *IBM J. Res. Develop.* **14**, 61(1970).
- [43] D. Delagebeaudeuf, P. Delescluse, P. Etienne, J. Massies, M. Laviro, J. Chaplart, and T. Linh, *Electron. Lett.* **18**, 85(1982).
- [44] P.M. Solomon, T.W. Hichmott, H. MorKoc, and R. Fischer, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 821(1982).



## 第6章 MOCVD のヘテロ接合デバイスへの応用

### 6-0 はじめに

本研究の目的は原子層レベルの急峻なヘテロ接合を作製し得る技術の開発とそれを用いたヘテロ界面の評価である。もし MOCVD 成長ヘテロ接合が評価に耐えるものであるなら、それらはデバイスによっても実証されなければならないであろう。工学的観点からはデバイス応用が一つのゴールである。そこで本章では5章までの研究の総括として種々のデバイスを本装置により作製し、デバイスによる MOCVD のポテンシャルを議論する。

まず第一に、活性層に  $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{As}$  を導入した 780 nm 台の多重量子井戸レーザー (Multi-quantum well double heterostructure laser diode, MQW DH LD) の作製結果について報告する。このデータは筆者らが 1983 年に発表したものであるが当時わが国において MOCVD による MQW LD の報告はなく、またこのように活性層に Al を導入し 780 nm を実現した例は初めてである。第2節では AlGaAs HBT (heterojunction bipolar transistor) について報告する。HBT は 1990 年に至っても MOCVD による HBT は数える程しか報告されていない。ポイントは良好な p ドープメントのプロファイルである。第3節では Collector-up 型 AlGaAs/GaAs HBT の試作である。デバイス構造的にはこの型の方が高速性に優れているが実現されてはいなかった。MOCVD は AlGaAs 上への再成長が可能であり、これを利用して従来にはない新しい型の C-up HBT を試作した。本研究では主として AlGaAs/GaAs 成長について詳細に論じてきたが (本装置がコンセプトとして universal であれば) GaAs に格子整合する GaInP や、InP に整合する GaInAs 等が原料を換えるだけで精密に成長できなくてはならない。そこで第4節では GaInP 成長とそれを応用した GaInP/GaAs HBT について報告する。この HBT は世界でも初めてであり、1990 年に至ってもまだ報告されていない。第5節では MOCVD により国内では始めて、世界では2例目の InP/GaInAs HBT について報告する。

本章で報告するデバイスは次の通りである。

- 6-1 Visible multi-quantum well heterostructure lasers.
- 6-2 AlGaAs/GaAs conventional heterojunction bipolar transistors.
- 6-3 A collector-up HBT grown by three step MOCVD.
- 6-4 GaInP/GaAs HBTs.
- 6-5 InP/GaInAs HBTs.

## 6-1 AlGaAs/GaAs 可視光多重量子井戸レーザの作製と評価 [1]

コンパクトディスク用光源の波長規格は 780 nm であり、本節では、この波長帯域を意識して AlGaAs 系で短波長 LD を MQW を用いて作製することを目標とした。量子井戸中では電子、正孔は量子化され遷移波長は短波長化されるが、GaAs 量子井戸で 780 nm まで短波長化するには井戸幅として ~4 nm となる。しかし、狭い井戸では 5 章 3 節で議論したようにキャリアの注入効率または捕獲効率が低下するので、発振しきい値電流 ( $I_{th}$ ) が増大し実用的ではない。今回の方法は井戸層に Al を添加しバンドギャップの底上げをはかる方法を用いた。井戸層に Al を添加して短波長化をはかった報告としては Burham 等[2] があるが井戸幅として 40~60 nm であり量子効果は現れておらず、我々の実験が実質的に最初である。

### [構造]

Fig.6-1 にレーザ活性層付近の量子構造を示す。Table 6-1 に変化させた構造パラメータの値を示す。井戸層、バリア層およびクラッド層の Al 組成は固定した。井戸幅を変化させた。全体の活性層厚みを概略一定とするために井戸の層数をも変化させている。井戸幅 70 nm と云うのは比較のために作製した通常の LD である。上記の MQW LD 構造は、MBE 成長における Tsang の詳細な研究 [3] に基づいたものである。

全体の素子構造を井戸幅 15 nm の素子を例として Fig.6-2 に示す。電流挟搾方法は所謂 inner stripe と云われるもので p クラッド層中に n 型 GaAs を挿入して pnpn サイリスタ構造によって電流ストップ層を形成する。Fig. 6-2 のような構造を実現するためには、p クラッド層の上に n GaAs を積んだ後、装置から引出し n GaAs をストライプ状にエッチングで取り除き再度成長装置に入れ残りの p GaAs を成長させなければなら

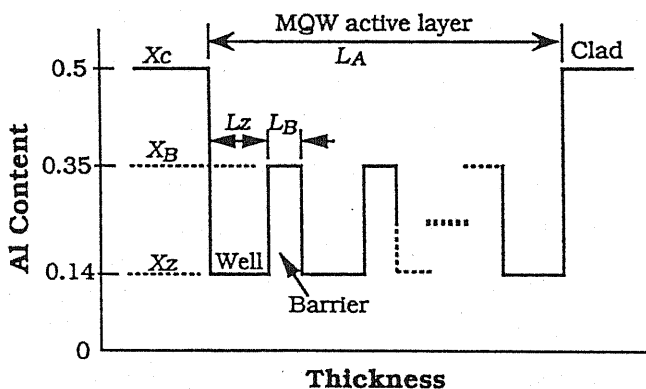


Fig.6-1 MQW structure in the active layer.

は所謂 inner stripe と云われるもので p クラッド層中に n 型 GaAs を挿入して pnpn サイリスタ構造によって電流ストップ層を形成する。Fig. 6-2 のような構造を実現するためには、p クラッド層の上に n GaAs を積んだ後、装置から引出し n GaAs をストライプ状にエッチングで取り除き再度成長装置に入れ残りの p GaAs を成長させなければなら

Table 6-1 Structural parameters of the fabricated MQW laser diodes.

LD No.	Al content					
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
well width (nm)	0.14	4.0	5.0	8.3	15	76
well number		8	7	6	5	1
barrier	0.3					
active layer (nm)		60	5	69.8	91	76
cladding layer	0.5	2 μm for n-clad and 1 μm for p-clad				

い。図の構造では活性層から  $n$  GaAs 挟搾層までの距離は  $1\ \mu\text{m}$  あり、 $n$  GaAs による光吸収はなく、発振モードとしては純粋な利得導波型レーザである。

成長は次のようにして行った。Si ドープ (001) GaAs 基板の上に  $800\ ^\circ\text{C}$  で成長させた。成長速度は GaAs で  $21\ \text{nm}/\text{min}$  と少し低めにした。まず Se ドープ GaAs バッファ層を  $0.5\ \mu\text{m}$  積層し、次に Se ドープ  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  ( $n \sim 3 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ ) を  $2\ \mu\text{m}$  積み、Table 6-1 の構造の量子井戸を形成し (試料の数として5 試料) Zn ドープ  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  ( $p \sim 2 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ ) を  $1\ \mu\text{m}$  積み、最後に Se ドープ GaAs ( $3 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ ) ストップ層を  $1\ \mu\text{m}$  積んだ。ここまでの成長で、次に通常のフォトリソグラフィ技術により (110) 方向  $5\ \mu\text{m}$  幅ストライプを形成し、 $n$  GaAs エッチングを行った。その後 MOCVD 装置に入れ2回目の成長を行い Zn ドープ GaAs ( $p \sim 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ ) キャップ層を  $2\ \mu\text{m}$  積層した。

Fig.6-2 の写真はレーザ素子の断面 SEM である。 $n$  GaAs 及び  $N$  AlGaAs は黒く、 $P$  AlGaAs,  $p$  GaAs は明るく見えている。活性層は薄すぎて見えていない。量子井戸が  $800\ ^\circ\text{C}$  の高温成長と再成長によって崩れていないかを確認するために、活性層付近の低角度ラッピング ( $\sim 30^\circ$ ) により見かけの井戸幅を拡大して SEM 観察した。Fig.

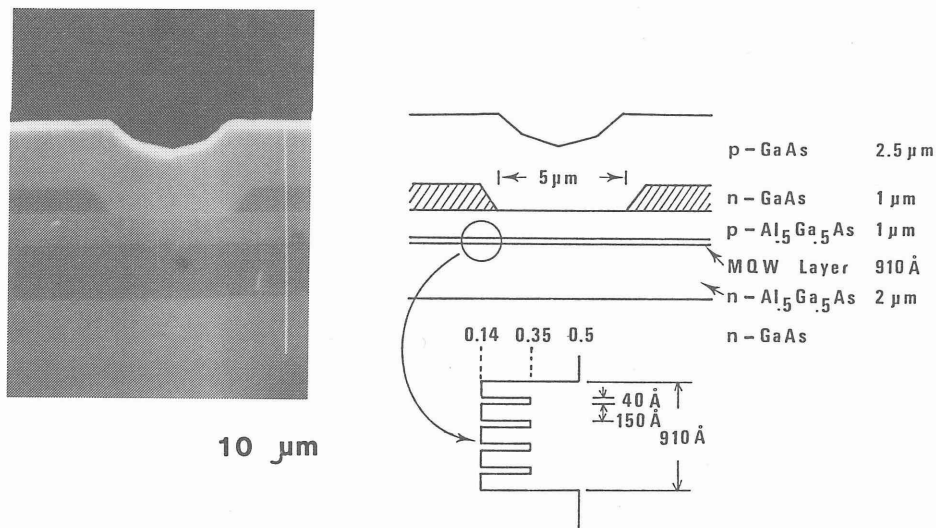


Fig.6-2 An SEM photograph of the laser cross-section and a schematic drawing of the 15 nm-well laser.

6-3 にそれを示す。Fig.6-3 では明るい  $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{As}$  well の中に4本の  $4\ \text{nm}$   $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  バリアが存在しているのがはっきりと分かる。 $4\ \text{nm}$  のバリア間隔が等しくないのはラッピング面が湾曲しているからである。(この1983年時にはまだTEMの薄片化技術を持っていなかったため、この手法を用いた。) またスト

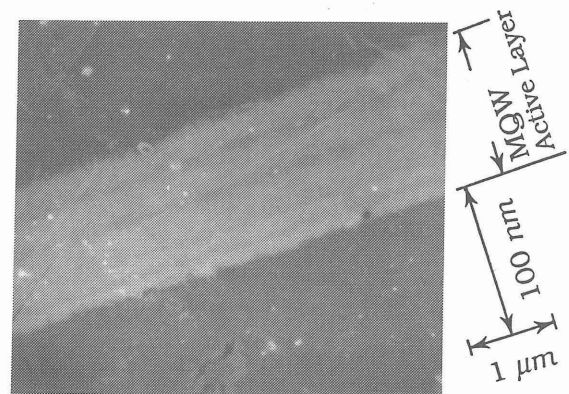


Fig.6-3 An SEM image of the MQWs in the active layer. The sample was made by shallow-angle lapping.

ライブが波打っているのはラッピング表面の数 nm の凸凹によるものである。この図より 800 °C の熱サイクルを 2 度通しても 4 nm の AlGaAs バリアが存在していることが確かめられた。

レーザ作製は次のようにして行った。まず 350 μm の基板を 200 μm までラッピングで薄くした後、基板側を AuGe/Au 電極、表面側に Ti/Pt/Au 電極を全面蒸着および熱処理を行いオーミック電極を形成した。次に(110) 方向に 250 μm に劈開し、共振器を形成した。素子は p-side down で Cu ヒートシンクにマウントした。

[レーザ特性]

Fig.6-4 に室温 CW 動作時の光出力-電流特性を示す。70 nm LD と比較すると 15 nm MQW LD ではしきい値はかなり低く、又、自然放出光 (spontaneous emission) 成分も減少している。これに反し 4 nm, 5 nm MQW ではしきい値は上昇した。Tsang の MQW LD の結果では  $L_z/L_B \sim 3.5$  くらいが最もしきい値が低くなる [2]。今回の結果でも同じ結果が得られた。短い井戸では  $I_{th}$  の上昇はキャリアの井戸への捕獲確率が小さく、バリア中で無効遷移することによると考えられている。

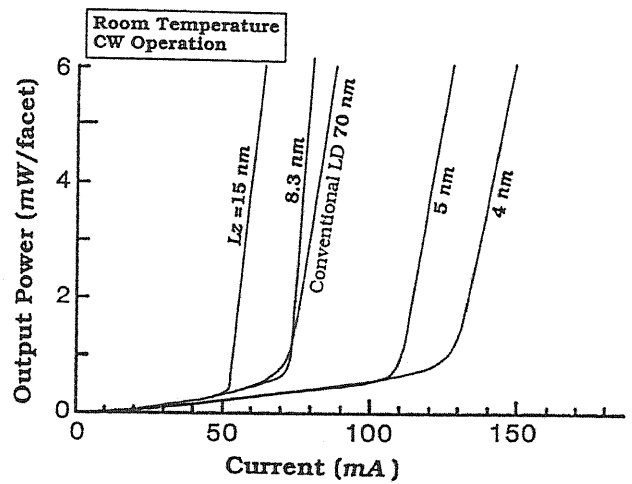


Fig.6-4 CW light output power versus driving current for various MQW lasers and a conventional laser at room temperature.

Fig.6-5 に  $L_z = 15$  nm と 5 nm MQW LD の縦モードを示した。素子としては利得導波型であるので縦多モード発振となる。Fig.6-5 で、 $L_z = 5$  nm LD では  $I = 1.10 I_{th}$  で多モードであるが、 $L_z = 15$  nm 素子では  $1.10 I_{th}$  で単一モードに収束している。 $L_z = 5$  nm では通常 LD モードと変っていない。これは隣接井戸との干渉が大きく井戸の二次元性が小さくなるからである。一方 15 nm 井戸では孤立井戸として記述できるから二次元性は大きく、量子井戸レーザ特有の縦単一モード性が得られている。

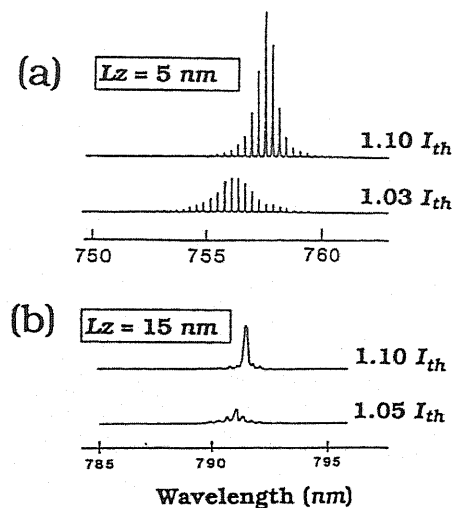


Fig.6-5 CW emission spectra of MQW lasers with (a)  $L_z = 5$  nm and (b)  $L_z = 15$  nm.

Fig.6-6 は  $L_z = 15$  nm の MQW LD と  $L_z = 70$  nm の通常 LD との PL 発光波長の比較を示したものである。量子化によって MQW LD の波長は 8 nm 程短波長化している。一

方発振波長は通常 LD と殆ど同じ 782 nm で発振している。LD の発振波長が PL 波長より長波長側にシフトするのはキャリア多体効果 (第5章3節 p.76) および温度上昇によるバンドギャップ縮小効果であるが, MQW LD がより長波長側にシフトするのは二次元状態密度の形状によるバンドフィリング効果の減少があるからである。

Fig.6-7 は発振しきい値の温度依存性を示したものである。

$$I_{th}(T) = I_{th}^0 \exp(T/T_0),$$

( $I_{th}^0$ : 0K に於けるしきい値電流)

で定義される特性温度  $T_0$  は MQW LD で ~230 °C で通常 LD と殆ど同じであった。高温側での  $T_0$  の通常 LD のそれより少し小さいのはバリア中での再結合ロスによると考えられる。

Fig.6-8 に MQW LD の  $I_{th}$  の wafer 面内の分布を示す。試料は各々のレーザペレットに分離する前の 1000 x 250  $\mu\text{m}^2$  のバー (この中に 25 本のレーザが並んでいる) に電極針を立てて Si デイテクタにより測定した。 $I_{th}$  の均一性は非常によいことが分かる。このデータは, 量子井戸構造やその結晶性が均一に形成されていることが  $I_{th}$  と云う敏感な測定器によって示している。

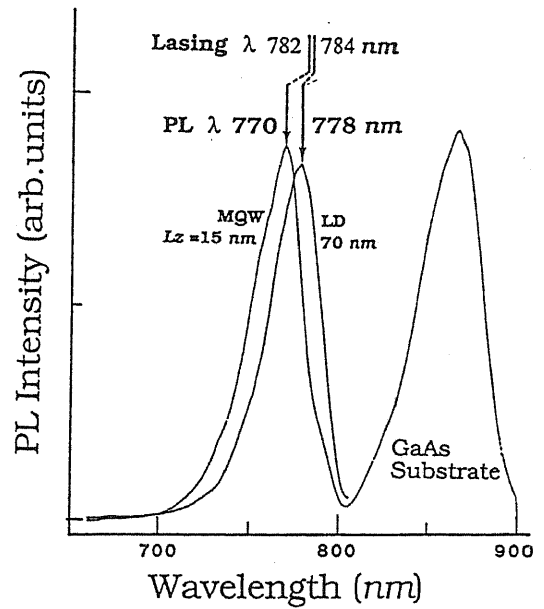


Fig.6-6 Comparison of the emission wavelengths of 15 nm-MQW LD and that of the 70-nm LD.

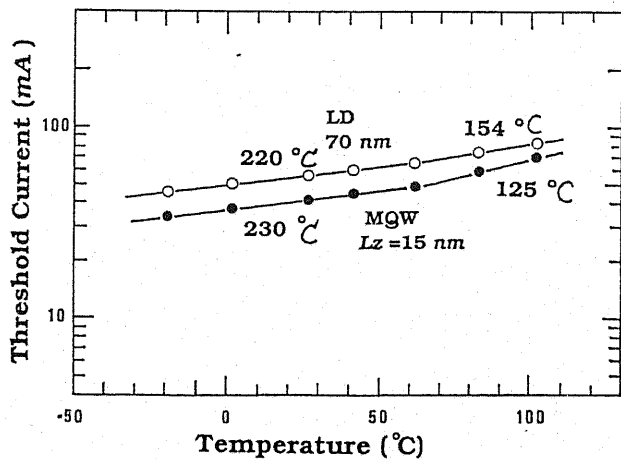


Fig.6-7 Temperature dependence of the threshold current of the MQW LD and the conventional LD.

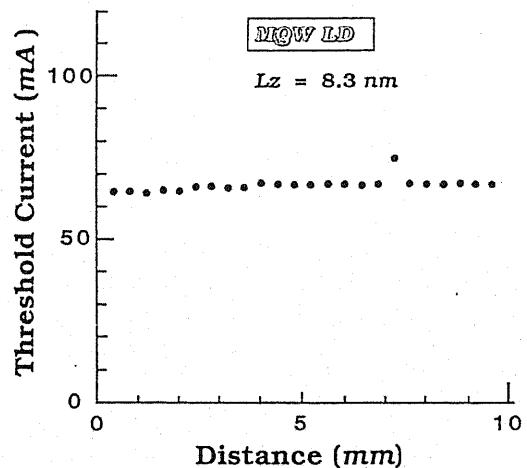


Fig.6-8 In-wafer distribution of Threshold current of the MQW-LD with 8.3 nm well width.

### [まとめ]

井戸層に  $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{As}$  を用いた初めての可視光 MQW LD を試作した。バリア層の組成および厚みを固定し、井戸層 ( $L_z$ ) の厚みをそれぞれ 4, 5, 8.3, 15 nm, と変化させた一連のレーザを試作した。SEM により量子井戸の形成を確認した。2度の 800 °C 高温過程を通過しているにも係わらず 4 nm のバリアが保存されていた。又、PL 波長はクローニヒペニ計算にしたがった値と一致しており、これからも MQW の形成が確かめられた。 $L_z=15$  nm 素子を中心に結果を要約すると

1. 発振しきい値 ( $I_{th}$ ) は井戸幅  $L_z=4$  nm, 5 nm では通常 LD よりも増加した。一方
2.  $L_z=15$  nm では  $I_{th}$  は通常 LD の2/3 と減少し、自然放出光も減少した。
3.  $L_z=15$  nm 素子では  $1.10 I_{th}$  で縦単一モード化した。
4. 発振波長は通常 LD よりも長波長シフトが大きかった。

以上の結果は電子状態の低次元性に基づく結果である。又、発振しきい値の分布はウェファー面内で極めて均一であった。以上により MOCVD により可視光 MQW LD の作製が確認された。

## 6-2 AlGaAs/GaAs Conventional HBT の作製と評価 [4]

MOCVD による HBT (heterojunction bipolar transistor) の最初の報告は 1984 年の Azoulay[5] (Npn-HBT) および Glew[6] (Pnp-HBT) である。Azoulay の HBT のベース濃度は  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (エミタベース間スペーサ層 15-30 nm) と低いものの最初の HBT として記憶されるべきであろう。SIMS 分析による Zn プロファイルは得られていない。そしてこの報告以後、MOCVD HBT の研究は我々の報告までなかった。

HBT の研究では 2 つの大きな技術上のポイントがある。一つはエミッタの組成傾斜をいかに制御できるか、もう一つはベース濃度をいかに高く且つ薄く形成するかと云うことである。この報告は以上の 2 点に重点を置いて HBT の作製結果を報告する。

## [作製]

まず最初に Zn ドーピングについて報告する。Fig.6-9 に GaAs への DMZ (dimethyl zinc) によるドーピング結果を示す。正孔濃度は DMZ の供給量に比例している。ここでは  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  までしか示していないが、低温成長によって  $p = 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  までのドーピングを確認している。HBT のベースは  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以上の高濃度が必要であるが、問題は Zn が成長中に比較的拡散し易いことである。これがいままで MOCVD のよい報告がなされていない理由の一つである。

Table 6-2 に作製した HBT の典型的な層構造を示す。成長温度は  $800^\circ\text{C}$ 、V/III 比は GaAs で 50、成長速度は  $100 \text{ nm/min}$  と通常の成長条件である。DMZ を用いて p 型 GaAs を成長させた後 10 nm のアンドープ GaAs (スペーサ層) を成長する。この層は Zn の拡散を吸収することと、配管または反応管の Zn メモリを (もしあるとすれば) 吸収するためである。次に、TMA を  $0 \text{ ml/min}$  から  $17 \text{ ml/min}$  まで (約 18 sec) 連続して増加させてゆく。TMG は  $20 \text{ ml/min}$  で一定とした。別の試料として、ベース中にも Al をエミッタ方向に 0 から 0.1 組成傾斜した HBT も作製した (デバイスとして

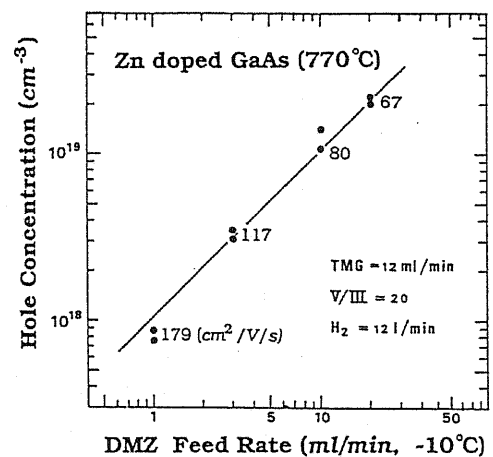


Fig.6-9 Linear dependence of hole concentration in GaAs on DMZ feedrate.

Table 6-2 A typical AlGaAs/GaAs HBT structure.

Typical			
	Al content	n, p [ $\text{cm}^{-3}$ ]	thickness [nm]
Cap	GaAs :Si	$5 \times 10^{18}$	100
Graded	X = 0.3→0	$3 \times 10^{17}$	60
Emitter	X = 0.3	$3 \times 10^{17}$	150
Graded	X = 0→0.3	$3 \times 10^{17}$	30
spacer	GaAs		10
Base	GaAs :Zn	$5 \times 10^{18}$	200
Collector	GaAs :Si	$5 \times 10^{16}$	500
Sub. Col.	GaAs : Si	$5 \times 10^{18}$	500

のメリットはここでは省略する)。標準試料として、急峻なエミッタ組成の HBT (Abrupt HBT)も作製した。

[HBT 構造の SIMS による評価]

Fig.6-10 に3個の HBT の SIMS 分析の結果を示す。SIMS 分析の条件はここでは省略する。

(a): Abrupt HBT の組成プロファイルについて、

エミッターベース間の Al のプロファイルがこの SIMS の空間分解能 (1/10-9/10 で 10 nm 以下) そのものを示している。(5章2で示したようにヘテロ界面は原子オーダーで急峻である。) 電極側の 60 nm の Al 組成傾斜が観察できる。Zn は急峻なプロファイルを示している。濃度は  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  と得られたがこれは  $^{197}\text{ZnCs}$  ( $^{64}\text{Zn}$ ) を検出しているからであり, isotope  $^{64}\text{Zn}$  の存在率は自然界で約 50% であるので実際は  $\sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  である。

(b): 傾斜組成エミッタ HBT

組成傾斜の様子がはっきりと示されている。またエミッタおよびコレクタ領域の Si の濃度分布が示されている。プロファイルは平坦であり、遷移層は Al の分布と同じ傾きをもっており急峻である。

(c): エミッタおよびベース組成傾斜

Zn 濃度のプロファイルとともにベース中での Al の直線的分布がよく示されている。

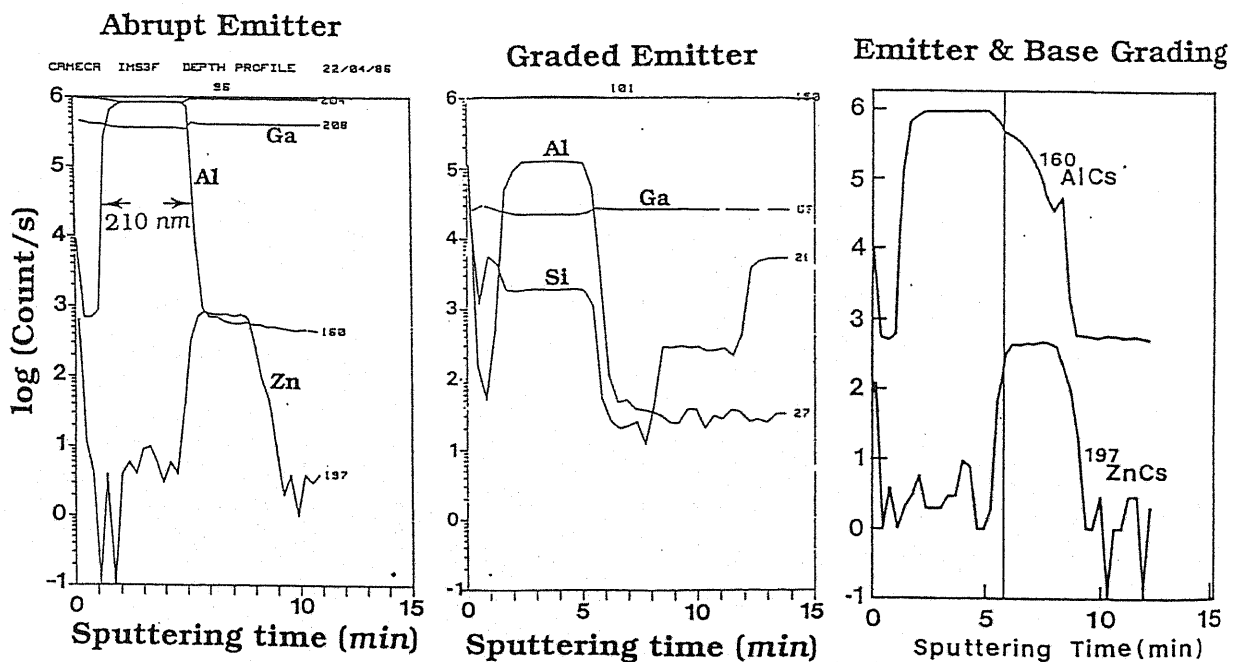


Fig.6-10 SIMS profiles of the three kinds of HBT layer structure, (left) an abrupt emitter HBT, (middle) a graded emitter HBT, (right) a graded both emitter and base HBT. Dopant profiles are also plotted.



[素子作製と静特性評価]

Fig.6-11 に HBT の断面図を示す。通常のフォトリソグラフィ技術を用いてエミッタサイズ 120  $\mu\text{m}$  の単純なメサ型素子を作製した。エッチングは  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3:1:50$  を用いた。n 電極は AuGe/Au アロイ電極、ベースは AuZn/Au である。Fig.6-12 に abrupt emitter HBT のエミッタ接地静特性を示す。飽和特性のよい特性が得られた。電流増幅率  $\beta (I_c / I_b)$  は  $\sim 30$  でこの素子構造では MBE 製と同程度の標準的な値が得られた。

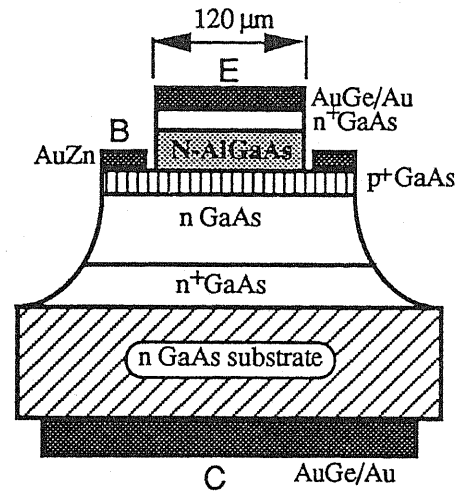


Fig.6-11 A cross sectional structure of a mesa type HBT fabricated here.

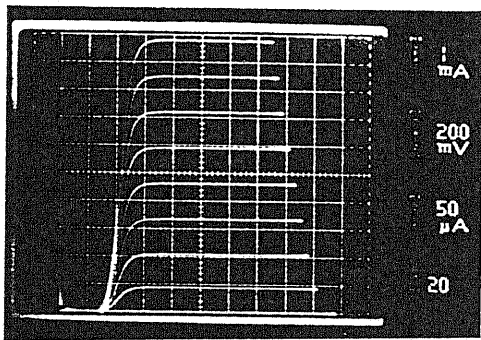


Fig.6-12 Common emitter I-V characteristics of An abrupt emitter-HBT, 120 $\mu\text{m}$  in emitter size.

Fig.6-13 に graded emitter HBT の Gummel plot (ベース接地特性) を示した。コレクタ電流  $I_c$  の  $n$  値 (電流を  $\exp(V_{be}/nRT)$  で定義したときの  $n$  の値) は 1 であり、ベース電流の  $n$  値は 2 で素直な特性と云える。Fig.6-14 は MOCVD HBT の均一性を示したものである。ベース接地特性において、 $I_c$  が  $10^{-5}$  A ながれる  $V_{be}$  をしきい値電圧  $V_{th}$  と定義したときの、 $V_{th}$  の 10 mm x 10 mm のウエファア面内分布を調べた。前の Fig.6-13 に示されるように  $I_c$  は  $\exp(V_{be}/kT)$  によって流れるので電流の変化に対し、バイアス電圧の変化は小さいことが分かる。このことを反映して Fig.6-14 では均一性は極めて良くなっている。Abrupt HBT では

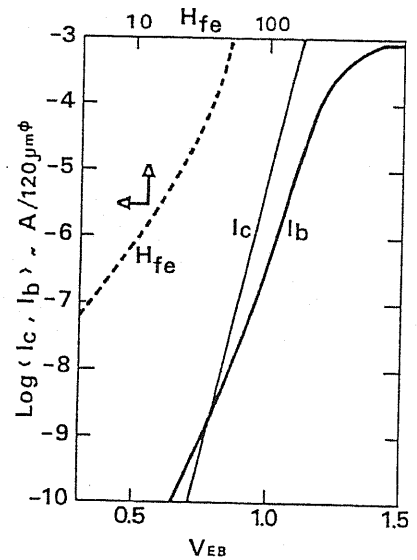


Fig.6-13 Gummel plots of  $I_c$  and  $I_b$  for the graded emitter-HBT.

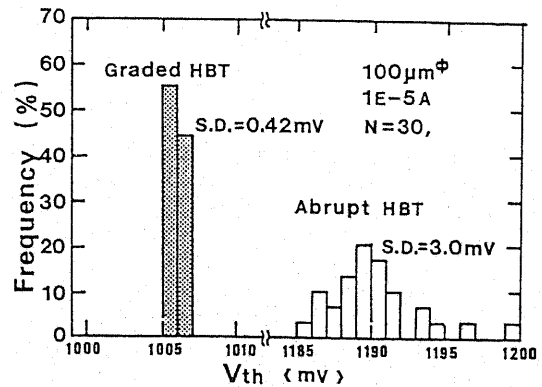


Fig.6-14 A  $V_{th}$  uniformity of the two HBTs in a wafer.

標準偏差 3 mV と Graded HBT に比較して大きいのは、 $pn$  接合の位置の僅かな違い又は Al 組成の場所による違い (3 mV の  $V_{be}$  の変動を与えるには  $Al = 0.3$  に対し  $\Delta E_c$  200~meV だから、3meV では  $x = 0.3 \times 3/200 = 0.005$  の Al の変動) よると考えられる。Graded HBT ではエミッタに potential spike が存在しないのでしきい値の変動要因はなく、Fig.6-14 のように均一性が 0.42 mV と極めて良好となっている。バイポーラ素子を用いた digital IC の logic swing は ECL で 400mV であり、 $V_{th}$  の均一性は全く問題がないことが分かる。(尤も実際には  $\mu\text{m}$  オーダの微細化のプロセスに起因した不均一性が生じる。)

### [まとめ]

MOCVD 法によって初めて高濃度ベースの AlGaAs/GaAs HBT を作製した。SIMS 分析による Al のプロファイルでは組成のグレーディングが良く制御されていた。又、最も重要な Zn のプロファイルは非常に急峻であった。素子の電気測定では HBT の縦構造を反映した特性が得られた。静特性は他の方法 (MBE:Be) で作られる素子と同等であった。素子の面内分布は、しきい値電圧の分布として Graded HBT の場合  $\sigma_{V_{th}} \sim 0.4$  mV と究めて良かった。今回の結果によって高性能 HBT が MOCVD によって工業的規模で作製できることが実証された。

### 6-3 Collector-up HBTの作製と評価 [8]

C-up HBTの報告例としては1986年のYuan [9]及びEvans [10]のものがある。これは $n^+$ GaAs基板上に順に $n$ AlGaAs,  $i$ -GaAs,  $n^-$ GaAsをMOCVDで積んだ後 $i$ 層にBeのイオン注入を施して $n^-$ AlGaAsエミッタの濃度と同程度の $p$ 層を形成しHI<sup>2</sup>L (heterojunction inverted injection logic)用素子を形成するものである。この方式は低消費電力でほとほとどど(とは云ってもSi素子より格段に速いが)スピードを引き出すためのものであり、HBT本来の超高速性を求めるものではない。ECL回路が可能なC-up HBTの最初の報告はMBE成長のものである[11]。しかしデバイス特性は電流増幅率 $\beta \sim 2$ で良くはなかった。このように一般にC-up HBTの作製困難な理由は外部ベースの形成法に良い技術が見いだされていないからである。

本研究は従来のC-up HBTの概念に因われず、HBTとして寄生容量や寄生抵抗のない構造とはどんなものかということから出発し、新しい構造のC-up HBTに到達した。

#### [デバイス構造]

Fig.6-15に一つの理想的なHBT構造を示す。特徴は1.外部ベースが高濃度で真性ベースとは独立に厚くなっている。2.ベース-エミッタは同一面上にある。3.コレクタはメサ型である。これにより4.ベース抵抗および

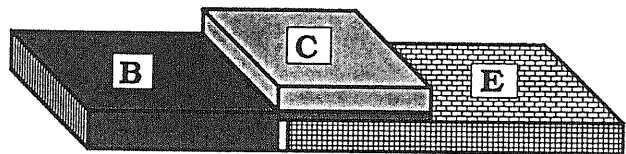


Fig.6-15 An ideal C-up HBT structure with minimal parasitics

エミッタ容量は小さい。5.コレクタ容量は真性部分のみとなっている。理論的には高速性に影響する因子を取り除くことができている。また、素子間でエミッタを共有にできるのでECL構成が容易となる。この構造の実現には次に述べるMOCVD成長を3回用いることにより可能となった。

#### [素子作製]

Fig.6-16に素子構造と作製手順を示す。

##### (1回目 MOCVD)

半絶縁性(001)GaAs基板上にまずアンドープ $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$  ( $0.2 \mu m$ )バッファ層を積層する。これはエミッタと外部ベースとのhomo接合による電流リークを絶つためである。次に $N-Al_{0.25}Ga_{0.75}As$  ( $N = 3 \times 10^{18} cm^{-3}$ ,  $0.5 \mu m$ ,  $\rightarrow N = 5 \times 10^{17}$ ,  $0.1 \mu m$ ),  $N-Al_xGa_{1-x}As$  ( $x = 0.25 \rightarrow 0$ ,  $N = 5 \times 10^{17} cm^{-3}$ ,  $30 nm$ )そして $n-GaAs$  ( $n = 5 \times 10^{17} cm^{-3}$ ,  $10 nm$ )を順次積層した。尚、 $n$ ドーパントはSe ( $H_2Se$ ,  $5 ppm$ ),  $p$ ドーパントはZn (DMZ)を用いた。成長温度は $730^\circ C$ である。表面の $n-GaAs$ は後のプロセスの保護膜として及び2回目の成長のときのZnの拡散スペーサとしての役割も兼ねている。

成長後 $Si_3N_4$ 絶縁膜 ( $0.1 \mu m$ )をプラズマデポし、フォトリソグラフィによりエ

ミッタ領域にこの  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を残す。この  $\text{Si}_3\text{N}_4$  をエッチングマスクとして N-AlGaAs 層を wet etching により取り除き、エミッタ領域を形成する。

(2回目 MOCVD)

このウェファを装置に再度投入し、第2回目の MOCVD によって外部ベース領域を形成する。真性ベース領域はまだ形成されておらず、また AlGaAs エミッタ層に拡散しても支障はなく Zn 濃度に制限はない。今回は  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  とした。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  マスク上には GaAs は析出しない。Fig.6-16 (a) に2回目成長後の断面模式図を示す。又、Fig. 6-17(a) に2回成長までの断面 SEM 写真を示す。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  マスクの下に、AlGaAs が黒く見える。又、その両サイドに  $p^+\text{GaAs}$  が明るく見える。マスク上には何も析出していない。(これは GaAs MOCVD の特徴である。)

(3回目 MOCVD)

成長装置から取り出し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  マスクを RIE (Reactive ion etching) で除いた後、表面を 5 nm 程度軽くウェットエッチングする。残りの 5 nm の GaAs はスペーサ層として3回目の Zn ドープ層の拡散ストップ層として利用する。最後の MOCVD によって真性ベース層  $p^+\text{GaAs}$  ( $p = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , 30 nm), コレクタ層 n GaAs ( $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 0.4  $\mu\text{m}$ ) そしてキャップ層  $n^+\text{GaAs}$  ( $n = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , 0.2  $\mu\text{m}$ ) を順次積層する。

Fig.6-16(b) に3回成長後の断面模式図を示す。

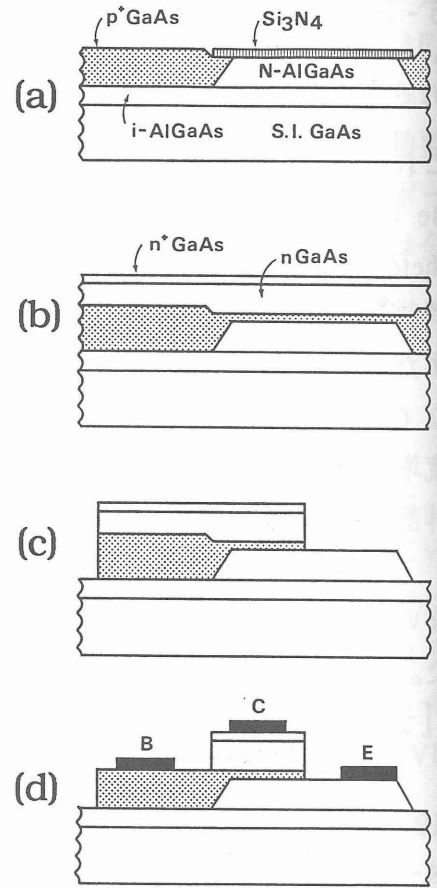
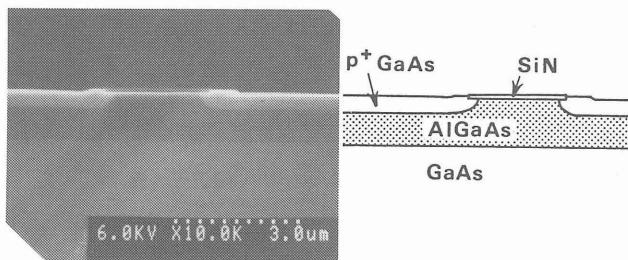
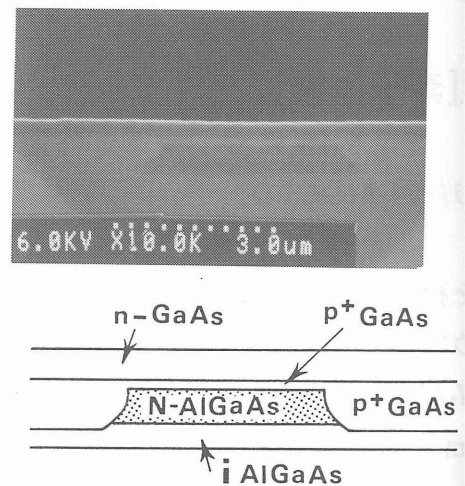


Fig.6-16 Schematic of processing sequence for C-up HBT. (a) Uncover extrinsic base regions followed by selective epitaxy of  $p^+\text{GaAs}$ . (b) Remove  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mask and grow intrinsic base and collector. (c) Reactive ion etching to uncover extrinsic emitter and to isolate device. (d) Uncover extrinsic base region followed by metal depositions.



(a)



(b)

Fig.6-17 Cross sectional SEM image of the HBT structure, (a) one after the second growth, (b) one after the final growth.

Table 6-3 Epitaxial layer structure of C-up HBT

	Layer	$\mu\text{m}$	Doping Nd [ $\text{cm}^{-3}$ ]	AlAs fraction
Third epi.	cap	0.2	$3 \times 10^{18}$	0
	collector	0.4	$1 \times 10^{17}$	0
	intrinsic- base	0.03	$2 \times 10^{19}$	0
Second epi.	external- base	0.65	$4 \times 10^{19}$	0
First epi.	emitter	0.03	$1 \times 10^{18}$	0.25 $\rightarrow$ 0
	sub- emitter	0.6	$4 \times 10^{18}$	0.25
	buffer- layer	0.2	--	0.5

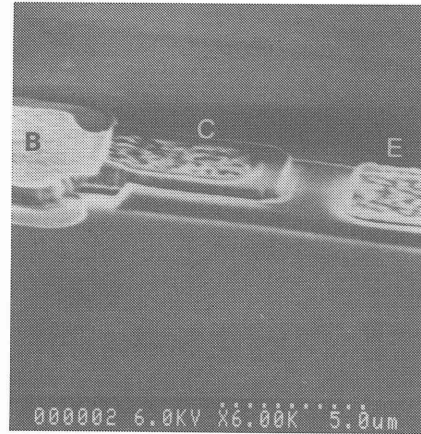


Fig.6-18 The collector-up HBT with a  $5 \times 4\text{-}\mu\text{m}^2$  collector. The base-metal electrode is not yet deposited.

又、Fig.6-17(b) に3回成長後のHBTの断面SEM写真を示す。N-AlGaAsエミッタが奇麗に埋め込まれている様子がわかる。Table 6-3にC-up HBTの層構造をまとめた。

さて、Fig.6-16(c) および (d) はその後のプロセスを示したものである。コレクタと外部ベース領域をマスクしRIE ( $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{He}$ ) によりエッチングを行うと、AlGaAsはこのガスではエッチングされないのでAlGaAs面が出たところで自動的に止まる。

次にコレクタ部分のみをマスクし直して再度RIEを行い、外部ベース領域の頭出しを行う。今度は自動的に止まらないが外部ベースの厚みは $0.6\ \mu\text{m}$ あり、エッチングの精度は $0.1\ \mu\text{m}$ あれば充分である。次に、通常の方法でエミッタとコレクタにはAuGe/Auを、ベースにはAuZn/Au電極を形成した。Fig.6-16(d)の構造で注目すべき点は素子間分離が自動的になされていることである。Fig.6-18に作製したHBTのSEM写真を示す。コレクタ領域は $5 \times 4\ \mu\text{m}^2$ である。外部ベースとコレクタとの重なりはマスク上で $1\ \mu\text{m}$ である。実用的にはこんなに余裕をとる必要はない。又、次にエミッタに接する外部ベースエミッタ間は $0.6 \times 4\ \mu\text{m}^2$  (縦方向) となり非常に小さいことがわかる。これ以外の寄生部分は見あたらない。

### [デバイス特性]

Fig.6-19にエミッタ接地I-V特性を示す。サイズは $5 \times 14\ \mu\text{m}^2$ である。コンタクト抵抗はエミッタで $4 \times 10^{-6}\ \Omega\text{cm}^2$ 、ベースで $10^{-5}\ \Omega\text{cm}^2$ と大きかった。まだプロセスが最適化されていないことが原因である。このことを反映して電流の立ち上がりに大きな抵抗成分が見られる。飽和特性が良くないのはベースの厚みが $30\ \text{nm}$ と極端に薄くEarly効果が顕著に

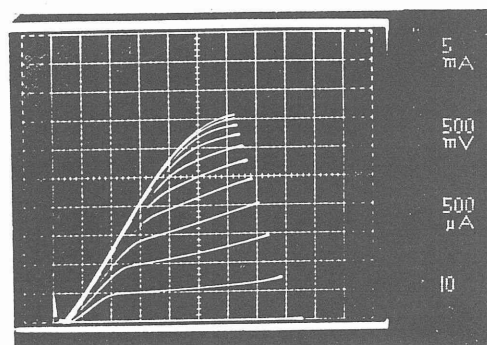


Fig.6-19 Common-emitter dc characteristics for the fabricated HBT with a  $5 \times 14\ \text{mm}^2$  collector.

出ているからであると思われる。むしろここでは、通常ではコンタクトさせることの難しい 30 nm の極薄ベース層 HBT が動作していることの方が重要である。

コレクタ オフセット電圧は約 200 mV である。これはエミッタ抵抗か、又は  $pn$  接合位置が若干 graded emitter 側にシフトしているか、どちらかである。電流増幅率  $\beta$  は  $\sim 15$  程度が得られた。Fig.6-20 にこの素子のベース接地特性 (Gummel plot) を示す。ベース電流  $I_b$  の  $n$  値は低電流側で 2 である。 $n = 2$  のオリジンは外部ベース エミッタ間か真性ベース エミッタ間か今のところ不明であるが周辺長に依存した。高電流域で電流が上詰まりしているのはベースのコンタクト抵抗が高いので実効的バイアスが掛かっていないことに起因している。

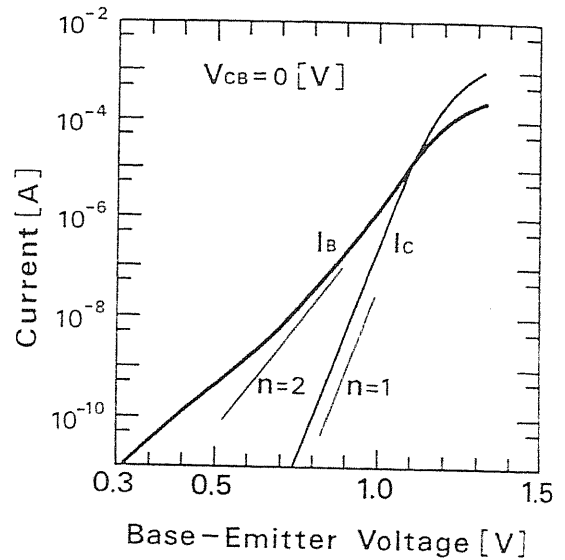


Fig.6-20 Transfer characteristics of collector current  $I_c$  and base current  $I_b$  as a function of base-emitter bias for the HBT in Fig.6-3-5.

### [まとめ]

ユニークな C-up HBT を提案し、MOCVD の 3 回成長で実現した。電流増幅率は 15 程度が得られた。ベース厚みは 30 nm と今までで最も薄いものを実現した。プロセス技術が最適化されていないために設計どりの特性 (高電流での高い増幅率) は得られていないが、高速性に有害な寄生成分を極限まで排除したデバイス構造は将来の HBT 研究に役立つと考える。又、このような多段成長が可能な MOCVD は他の成長法よりも柔軟性に富んでいることを実証した。

## 6-4 GaInP/GaAs HBTの作製とバンド不連続の評価 [11]

HBTの材料としてはAlGaAs/GaAsが最もよく研究されており、MBE成長法では実用化研究が今盛んに行われている。ところで、GaInPをエミッタとするGaInP/GaAs系は殆ど研究されていないがHBT材料としては潜在的には優れていると考えられる。と云うのはGaInPとGaAsとの $\Delta E_g$ は0.5 eVもあり、しかも $\Delta E_c$ はAl<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As/GaAsのそれ( $\Delta E_c \sim 0.2$  eV)より小さいからである。1985年にこの材料のHBTによる1例の報告[12]があるが、特性は悪かった。この結果がかえってGaInP HBTの研究の妨げになり、今回のMOCVD HBTまで行われなかった。MBEでは一般にP化合物の成長はその高い蒸気圧のために不得意であるのでMOCVDのよる研究が待たれていた。

次にGaInP/GaAsヘテロ接合のバンド不連続はまだ確立されていない。2、3の報告があるのみである[13,14]。それによれば $\Delta E_c$ は0.19~0.22 eVと報告されている。測定方法はC-V法である。C-V法は理論としては優れていると思われるがヘテロ接合に要求されるスペックがきつすぎる。それに耐えられる素子であるかどうかが問題である。 $\Delta E_c$ が評価できるためには界面固定電荷が無視できること、及びドーピング濃度はヘテロ界面を通じて一様であることなどである。これらは直接検証することが難しく実現されているかどうか証明できない。また実際にもC-Vプロファイルのフィッティングの結果は測定プロファイルを再現していない。従って、上記C-V法による報告の値は確かであるとは言い難い。今回報告するHBT法は任意パラメータを含まないより直接的な方法である。よいHBT(pn接合がベース側ヘテロ界面にあること)さえできれば信頼性のあるバンド不連続値を導くことができる。以上の2点がこの仕事の動機である。Npn-, および Pnp-HBTの両方を作製し、 $\Delta E_c$ ,  $\Delta E_v$ を求め $\Delta E_g$ との整合性を議論した。

### [GaInP 結晶成長]

用いた材料はTMG, TMI, PH<sub>3</sub>(20%), 及びAsH<sub>3</sub>(10%)である。ドーパントはH<sub>2</sub>SeとDMZである。GaAs上にGaInPを成長させるには特別に注意が必要である。V族元素が入れ換わるからである。AsH<sub>3</sub>は700℃の成長温度では100%分解するがPH<sub>3</sub>の分解率はかなり小さい。従って、分解している[ヒ素]/[燐]の比は供給している[AsH<sub>3</sub>]/[PH<sub>3</sub>]よりかなり大きくなる。そうするとGaAs成長後GaInPを積むとき(AsH<sub>3</sub>供給を絶つが)AsH<sub>3</sub>が少しでも残っていると、[ヒ素]/[燐]比では大きくなるのでGaInP中へのAs混入が顕著となる。界面は格子不整合となり界面劣化の原因となる。もともとAsH<sub>3</sub>は多量に流れているのでAsH<sub>3</sub>の混入には十分注意しなくてはならない。

結晶成長のシーケンスとして次の方法をとった。GaAsを成長させた後、H<sub>2</sub>以外の全ての原料ガスをヴェントラインに捨てる。4秒後にTMG, TMIとPH<sub>3</sub>とをリアクタ側に同時に切り換え、GaInP成長を行う。このようなパージを行わないときに

は GaInP 表面が曇ってしまった。1 秒以上のパージをとると鏡面成長した。成長温度 700 °C、成長速度 0.7 nm/s, GaInP 成長の V/III 比は 400 である。

Fig.6-21 は  $Ga_{1-x}In_xP$  の In 組成を TMI 供給量に対してプロットしたものである。GaInP 中の In 組成は X 線回折ピークの GaAs 基板のそれからのずれによって算出した。固層中の In 濃度はガス中の TMIIn 濃度に比例していることがわかる。この図から GaAs に対して  $\Delta a/a \sim 10^{-4}$  程度の格子整合をとることが出来る。Fig.6-22 に室温の PL ピークエネルギーを In 組成に対して示す。格子整合する  $Ga_{0.52}In_{0.48}P$  の PL エネルギーは 1.848 eV である。これは LPE や MBE 成長の  $E_g$  の値, 1.91 eV より 0.06 eV 小さい。このバンドギャップ縮小効果は MOCVD 成長では広い成長条件で起こる良く知られた事実である [15]。(100) 基板に成長すると (111) 方向に自然超格子  $(GaP)_n-(InP)_n$ , ( $n = 1 \sim 2$ ) が生じ、この超格子のバンドギャップ  $E_g$  が混晶の  $E_g$  より小さいことが原因である。

さて本装置によって GaInP/GaAs が成長できることがわかったので HBT を試作した。Table 6-4 に  $Npn$ - および  $Pnp$ -

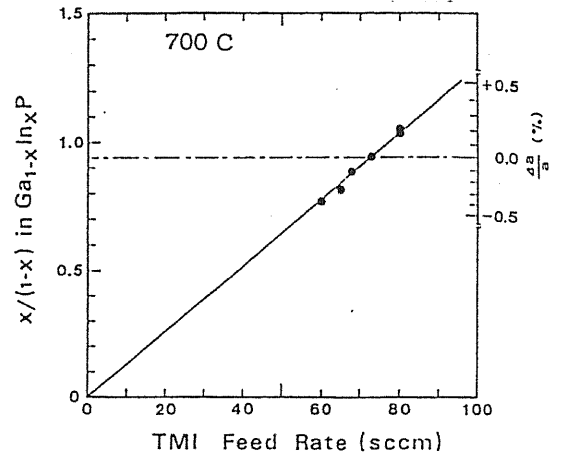


Fig.6-21 Indium content in GaInP as a function of TMIIn feed rate. The composition was deduced from the degree of lattice mismatch to the underlying GaAs substrate.

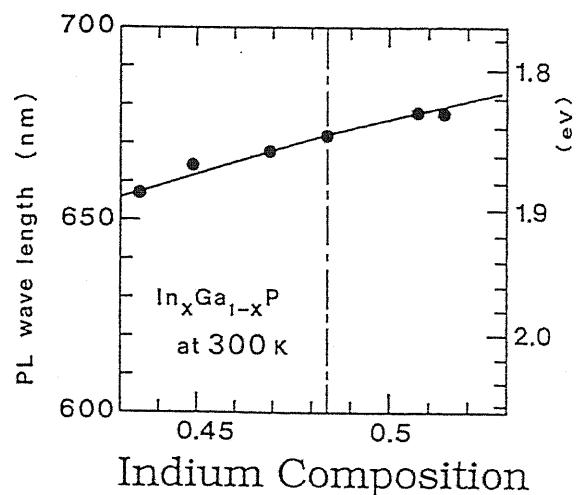


Fig.6-22 Plots of the PL peakenergy of GaInP at room temperature as a function of indium content in GaInP. The gap energy of the lattice-matched sample was 1.848 eV which is 60

Table 6-4 HBT layer structures

Layer	<i>Npn</i> HBT			<i>Pnp</i> HBT		
	Thickness (nm)	Doping $n,p$ ( $cm^{-3}$ )	Composition	Thickness (nm)	Doping $n,p$ ( $cm^{-3}$ )	Composition
Cap	300	$5 \times 10^{18}$	GaAs	100	$5 \times 10^{19}$	GaAs
Cap	20	$2 \times 10^{18}$	GaInP	20	$2 \times 10^{18}$	GaInP
Emitter	70	$5 \times 10^{17}$	GaInP	80	$1.5 \times 10^{18}$	GaInP
Spacer	25	undoped	GaAs	6	undoped	GaInP
				2	undoped	GaAs
Base	150	$8 \times 10^{18}$	GaAs	70	$4 \times 10^{18}$	GaAs
Collector	500	$1 \times 10^{17}$	GaAs	30	undoped	GaAs
				500	undoped	$Al_{0.07}Ga_{0.93}As$
Subcollector	300	$5 \times 10^{18}$	GaAs	500	undoped	$Al_{0.07}Ga_{0.93}As$
				500	$5 \times 10^{18}$	GaAs



HBTの層構造を示す。*Npn*-HBTではベース濃度は  $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  でe-b間のスペーサ厚みは25 nmである。GaInPエミッタの厚みは90 nmと薄く、*n*-GaAsキャップ層を300 nm積層した。*Pnp*-HBTについては少し異なった構造とせざるを得なかった。*p*ドーパントのDMZの蒸気圧は高いので1 ml/minの最低バブリング量でも  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  添加されてしまう。これでは濃度の薄い *p*-GaAsコレクタ ( $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) が作れない。そこで *p*タイプとなるアンドープ  $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{As}$  をコレクタとして用いた。AlGaAsコレクタを用いてもベース-コレクタ界面はAlの組成傾斜を行っているのでAlGaAsの存在がデバイス特性に影響することはあり得ない。(この  $\Delta E_v$  は13 meVと小さく、組成傾斜がなくても問題はない程である。) コレクタと同様に  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  位の薄いエミッタも形成できない。そこで *p*ドーピング濃度は  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  で我慢する代わりに、ここではGaInPエミッタ側にも6 nm程度のスペーサ層を置いて、潜在的なZn拡散を吸収した。

素子サイズは  $360 \mu\text{m}\phi$  のメサ型である。GaAsのエッチングには  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 3:1:50$  溶液を、又GaInPのエッチングには  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 3:2$  溶液を用いた。GaAsベースの頭出しのプロセスはAlGaAs/GaAs系と比較して究めて容易であった。と云うのは  $\text{H}_3\text{PO}_4$  系はGaInPをエッチングしないし、又、HCl系はGaAsをエッチングしない、完全選択性を示すからである。*n*電極はAuGeNi/Auを、*p*電極はTiPtAuノンアロイ電極を用いた。

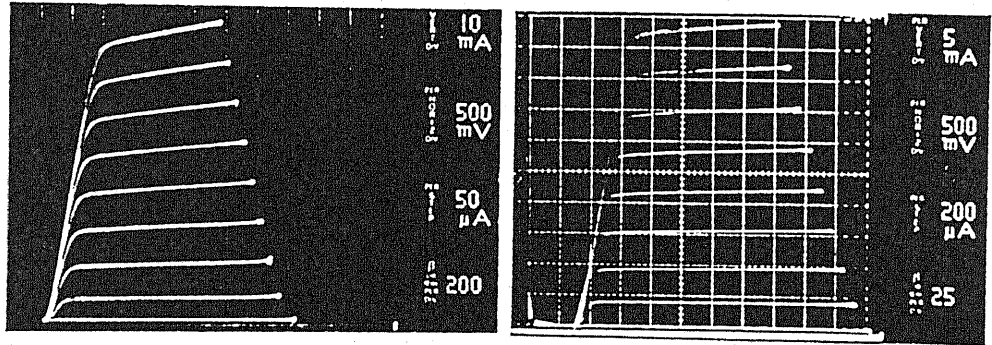


Fig.6-23 Common emitter *I-V* characteristics for (a) an *Npn*-GaInP/GaAs HBT and (b) *Pnp*-HBT with  $360 \mu\text{m}$  in diameter.

### [HBT 静特性]

Fig.6-23に *Npn*-及び *Pnp*-HBTのエミッタ接地静特性を示す。*Npn*-HBTでは電流増幅率、 $\beta = 250$ 、*Pnp*-HBTでは  $\beta = 25$ 程度が得られた。*Npn*ではAlGaAs HBTよりもむしろ大きいくらいである。飽和特性も良好である。次にオフセット電圧(立ち上がり電圧)は *Npn*で50 mVと小さく、*Pnp*では0.8 Vと非常に大きかった。offset電圧は(後に考察するが)エミッタに存在するポテンシャルのスパイクよるから、価電子帯に大きな  $\Delta E_v$ が存在することが予想される。Fig.6-24は2つのHBTの  $I_c$ のGummel plotである。*Npn*-HBTの  $I_c$ の  $n$ 値は1.05であるが、*Pnp*-HBTの  $I_c$ の  $n$ 値は1.34と1から大きく外れている。この1.34と云う値は *Pnp*-HBTのドーピングの構造を調べてみると理解できる。 $n$ 値は(後で記述されるが)

$$n = (\epsilon_b N_b / \epsilon_e N_e + 1) / (\epsilon_b N_b / \epsilon_e N_e) \quad \text{----- (6-1)}$$

( $\epsilon_b, \epsilon_e$  : dielectric constant,  $N_b, N_e$  : エミッタベース濃度) で表わされるから、計算してみると、 $\epsilon_b = \epsilon_e, N_b / N_e = 4 / 1.5$  だから、 $(4 + 1.5) / 4 = 1.38$  となり測定値とぴったり一致する。(普通 HBT で  $I_c$  の  $n$  値が 1 と云うのはベース濃度が非常に高いときのみである。) Fig.6-24 をみると、ある値の  $I_c$  を流すためには Pnp-HBT は Npn-HBT よりも大きなバイアス電圧を必要とすることがわかる。例えば、 $I_c = 10^{-5}$  A では  $V_{be} = 1.2$  V となり Npn-HBT の  $V_{be}$  よりも 0.3 V 大きい。これはまさに価電子帯のエミッタスパイク (又は discontinuity,  $\Delta E_v$ ) が Npn-HBT のそれよりもかなり大きいことを示している。

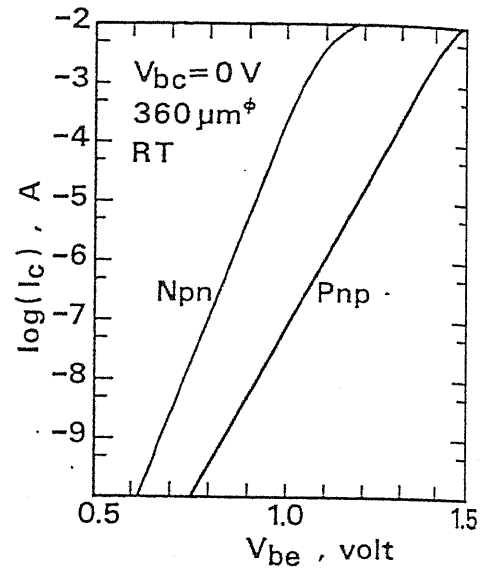


Fig.6-24 Gummel plots of collector current for the Npn- and the Pnp-HBT.

[静特性解析]

デバイス解析は本論の目的ではないが、このデバイス解析によって GaInP/GaAs のバンド不連続の詳細が明らかになるので解析を行う。Fig.6-25 に HBT のエミッタベース間のバンド構造を示した。ここで、 $\delta_1, \delta_2$  は Fermi level,  $\Delta E_{c,v}$  はヘテロ接合の discontinuity,  $qV_{be}$  はバイアスポテンシャル,  $E_a$  は emitter 電子のベース注入に対する活性化エネルギーである。さて、 $I_c$  は  $I_e$  がベース中を流ってコレクタに流れたものである。 $\beta$  が数 10 あるからベース中で失われる電子は無視できるので、 $I_c$  は  $I_e$  と等しく (thermionic emission theory に従えば、) 次式で現わされる。

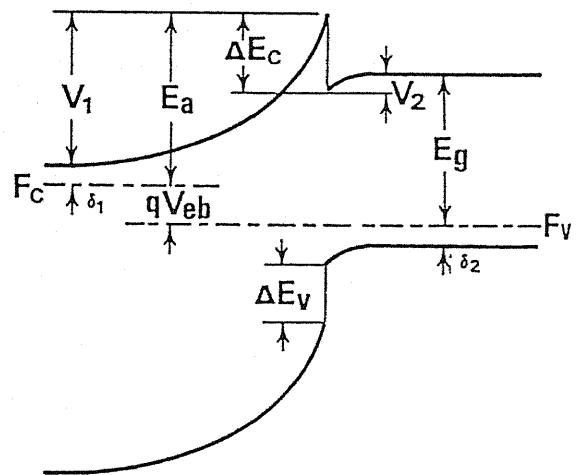


Fig.6-25 Schematic illustration of band lineups for GaInP/GaAs emitter-base heterojunction.

$$I_c = A^* T^2 \exp(-E_a / kT) \quad \text{----- (6-2)}$$

ここで  $A^*$  は effective Richardson constant である。Fig.6-25 を参照すると  $E_a$  は次式のように書ける。

$$E_a = (E_g(\text{GaAs}) + \Delta E - V_{be} - \delta_1 - \delta_2)\gamma / (\gamma + 1) + \delta_1 \quad \text{----- (6-3)}$$

ここで  $\Delta E = \Delta E_c$  for *Npn*,  $\Delta E_v$  for *Pnp* であり、分配率  $\gamma$  は

$$\gamma = V_1/V_2 = \epsilon_b N_b / \epsilon_e N_e. \quad \text{----- (6-4)}$$

である。さて、 $N_b \gg N_e$  であるので  $\gamma / (\gamma + 1) \sim 1$ , 及びエミッタの濃度は  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  のオーダーすると Fermi level  $\delta_1$  は  $\sim 0$  となるので、(6-3) 式は

$$E_a = (E_g(\text{GaAs}) + \Delta E - V_{be} - \delta_2) / n \quad \text{----- (6-5)}$$

となる。ここで、 $n = \gamma / (\gamma + 1)$  であり、これは (6-1) 式で示したものである。又、(6-2) 式と比較するとこの  $n$  が Fig.6-24 の Gummel plot の傾きであることがわかる。

Fig.6-25 の図の  $\Delta E_c$  または  $\Delta E_v$  を求めることが目標である。それは (6-5) 式の  $E_a$  を求めることに他ならない。その1つの方法は (6-2) 式に基づき  $I_c$  の温度特性を調べることである。温度特性を求めれば  $A^*$  が不明でも  $E_a$  が求まるからである。Fig.6-26 にそれぞれ、*Npn*-, *Pnp*-HBT の  $I_c$  の温度特性を示す (Richardson plot)。エミッタバイアス電圧をパラメータにとった。温度範囲は 260 K から 360 K に制限した。あまり大きくとると、 $E_g$  の温度変化を招き  $\Delta E_c$  そのものも変化する可能性があるので大きくは振れない。両 HBT ともきれいな直線が得られた。これは  $I_c$  がエミッタからの thermionic emission であることの直接的な証拠である。この傾きは (6-5) 式で表わされる活性化エネルギーを与える。

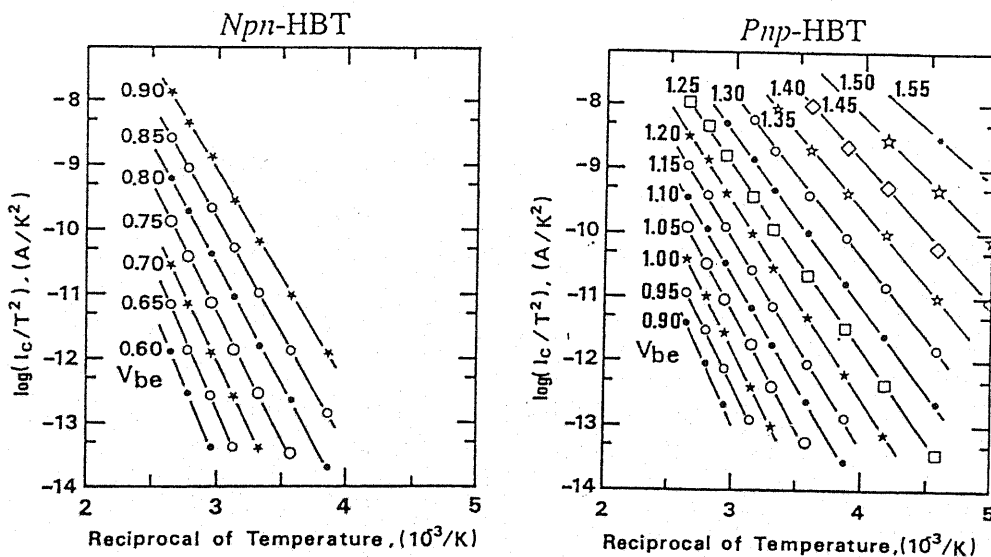


Fig.6-26 Richardson plots of collector current at various  $V_{be}$  for the *Npn*-HBT and the *Pnp*-HBT.

次に、この活性化エネルギーをエミッタバイアス ( $V_{be}$ ) に対してプロットすると Fig.6-27 のようになる。まず *Npn*-HBT であるが、最初の2点を除けば直線が得られ、

その傾きは 1/1.05 となり, Fig.6-24 の Gummel plot の  $n$  値と一致した。また  $Pnp$ -HBT についても直線が得られ、その傾き 1/1.34 は Gummel plot の  $n$  値と一致した。理論的には合わなければおかしいのであるが、Fig.6-24 と Fig.6-25 とは独立の実験から得られたことに注意すれば、この一致が確かめられたことは後の議論に信頼性を与えることになる。

さて、Fig.6-27 で  $E_a$  を 0 eV まで外挿したときの横軸との交点の  $V_{be}$  の値はそれぞれ

1.57 eV for  $Npn$ -HBT,

2.00 eV for  $Pnp$ -HBT

であるが、これを eq.5 に代入すれば

$$\Delta E = V_{be} - E_g(\text{GaAs}) + \delta_2$$

$$\Delta E_c = 1.57 - 1.42 - 0.01 = \underline{0.14 \text{ eV}} \quad \text{for conduction band,}$$

$$\Delta E_v = 2.00 - 1.42 - 0.13 = \underline{0.45 \text{ eV}} \quad \text{for valence band.}$$

が得られる。ここでベースの Fermi level,  $\delta_2$  (-0.01 eV for  $Npn$ , -0.13 eV for  $Pnp$ ) は有効質量近似と Fermi-Dirac 分布を基に計算した[16]。ベース中の GaAs のドーピンによる band gap 縮小効果は小さいとして無視した。

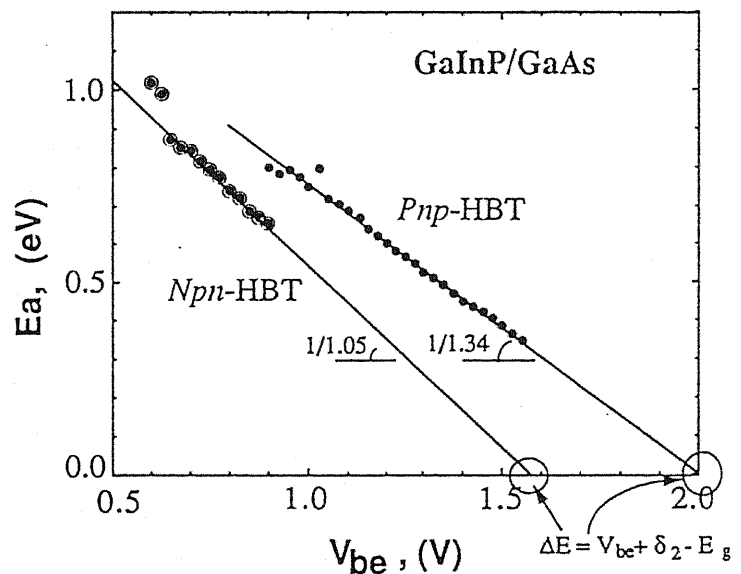


Fig.6-27 Plots of activation energy  $E_a$  versus  $V_{be}$  for both  $Npn$ - and  $Pnp$ -HBTs.

### [考察]

上で求められた  $\Delta E_c$  と  $\Delta E_v$  との和 0.59 eV は GaInP と GaAs との  $E_g$  の差 ( $\Delta E_g = 0.49 \text{ eV}$ ) より 0.1 eV 大きくなった。この原因の 1 つは Fig.6-27 を見れば  $Npn$ -HBT 側にあると思われる。データがばらついていることと、x 軸上まで外挿するには少し遠すぎる事が信頼性を落している。もう一つは理論的な事であるが、 $\Delta E_c = 0.14 \text{ eV}$  の値そのものは thermionic emission theory で近似するには小さすぎるのではないかと云うこと。と云うのは band bending,  $V_2$  によって emitter spike は数 10 meV と小さくなっており、上の理論が使えない可能性もある。事実、 $Npn$ -HBT については、ホモ接合 transistor の関係である  $\ln I_c$  vs,  $1/T$  プロット (拡散電流支配) でも直線が得られた。

ところで、ここで得られた結論は、 $Npn$ -HBT の電流がどちらであるにせよ、 $\Delta E_c$ ,

と  $\Delta E_v$  との差は歴然としていると云うことである。 $\Delta E_c$ ,  $\Delta E_v$  の信頼性についてももう少し違った視点から考えよう。デバイス作製の観点から考えると、 $\Delta E_c$ ,  $\Delta E_v$  の導出に影響を与える因子として、1.  $pn$  接合の位置および 2. ヘテロ接合の崩れの2つがある。1. の場合、もし Zn が拡散して  $pn$  位置が  $Npn$  HBT の GaInP エミッタ側に入ったと考えよう。すると  $E_a$  は明らかに大きくなり、従ってそこから算出される  $\Delta E_c$  は真の  $\Delta E_c$  よりも大きくなってしまふ。同じようにエミッタの Zn が拡散し  $Pnp$ -HBT で  $pn$  接合が GaAs 側に入るとすれば同じ考えで見かけの  $\Delta E_v$  は真の  $\Delta E_v$  より小さくなるのがわかる。従って Fig.6-27 で得られた  $\Delta E_c$  の値は上限を与え、 $\Delta E_v$  の値は下限を与えることができる。

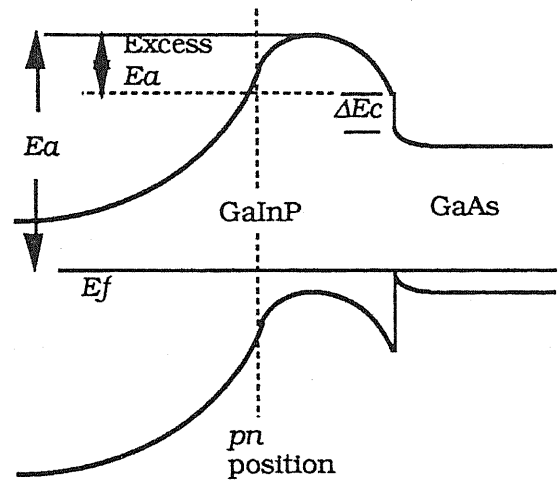
真の  $\Delta E_c$  は 0.14 eV 以下,

真の  $\Delta E_v$  は 0.45 eV 以上.

2. ヘテロ接合の崩れについて考察する。As の GaInP への混入があれば GaInP は  $\text{GaInAs}_8\text{P}_{1-\delta}$  となり、 $\Delta E_g$  は小さくなる。しかし我々のデータ ( $\Delta E_c + \Delta E_v = 0.59 \text{ eV}$ ) はそれより 0.1 eV 大きくなっており As は混入していないことになる。また As の混入によっては、Harrison のルール [17] に従えば、主に valence band discontinuity が小さくなるので、もし混入があったとすれば  $\Delta E_v$  をより小さくしているはずであり、この点からも真の  $\Delta E_v$  は 0.45 eV 以上である。

### [まとめ]

$Npn$ -,  $Pnp$ -GaInP/GaAs HBTs を初めて作製した。トランジスタ特性は  $Npn$  で  $\beta > 250$ ,  $Pnp$ -HBT で  $\beta = 25$  であった。またエミッタ接地 offset 電圧はそれぞれ 50 mV, 800 mV であった。これらの特性は GaInP/GaAs ヘテロ接合の  $\Delta E_g$  の分配則によって説明できた。更に、 $\Delta E_c$ ,  $\Delta E_v$  を見積もるために HBT の温度特性を調べ  $\Delta E_c < 0.14 \text{ eV}$ ,  $\Delta E_v \sim 0.45 \text{ eV}$  の値を得た。これらの値は  $C$ - $V$  法によって得られた値とは異なっているが考察の結果、今回の値は信頼性が高いと信じられる。



## 6 - 5 InP / GaInAs HBT の作製 [18]

InP/GaInAs 系 HBT は近年注目されてきている。その理由はこの系の  $\Delta E_g$  が 0.6 eV と大きいことに加えて、下の表に示すように電子物性的にも超高速 HBT として期待がかかっているからである。そして、結晶成長技術の進歩 (Gas source MBE, MOCVD) がこの系の HBT の作製を可能にしてきた。この系の最初の発表は 1986 年でガスソース MBE を用いたものである [19]。1988 年になって MOCVD の発表があった [20-23]。これらはいずれも AT&T Bell Lab. と Bell.Comm. Res. のグループである。P 系を用いるこの系では固体ソース MBE は今のところできない。その代り InP

	GaInAs	InP	GaAs
$E_g$ (eV)	0.75	1.35	1.42
$m^*/m_0$	0.045	0.077	0.067
$\Delta E_{FL}$ (eV)	0.6	0.9	~0.3
	(InP)		(AlGaAs)

の代りに AlInAs を用いた AlInAs/GaInAs HBT が MBE で行われている [24, 25]。InP 系 HBT は、本邦ではまだ試みられていない。そこで本節では MOCVD による InP/ GaInAs HBT を種々のデバイスパラメータについて作製し、このデバイス及び作製手段としての MOCVD のポテンシャルを評価する。

### [デバイス構造の結晶成長]

P 系と As 系とが混在するときの成長の留意点について前節で詳述したのでここでは省略する。成長温度は 640 °C で、成長速度は InP で 23 nm/min, GaInAs で 42 nm/min である。TMIn の供給量は両者で一定であるので GaInAs では約 2 倍の成長速度となっている。V/III 比は前者で 176, 後者で 53 である。作製した HBT の構造を Table 6-5 に示す。n<sup>+</sup>InP (100) 基板の上にまず n InP buffer 層を 200 nm 積む。厚みは特に意味はないし、この層はなくてもよい。次に GaInAs コレクタ層を 300 nm 積層し、ドーパントを Si から DMZ に切り換えて p<sup>+</sup>GaInAs ベース層を成長させる。厚みは 50 ~1500 nm, 濃度は  $2 \times 10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  までのものを数種類作製した。次に DMZ をストップし GaInAs スペーサ層を 10 nm 積層した。エミッタは InP で 200 nm 厚みである。最後に GaInAs キャップ層を成長させた。

HBT 構造は単純メサ型で用いたマスクは前節と同じであるので記述は省略する。InP と GaInAs とのエッチング特性の関係は GaInP と GaAs との関係と

Table 6-5 Epitaxial Layer Structure of InP/GaInAs HBT.

	material	length (nm)	n, p (cm <sup>-3</sup> )
Cap	GaInAs : Se	100	10 <sup>19</sup>
Emitter	InP : Si	30	10 <sup>19</sup>
		170	$2 \times 10^{17}$
Spacer	GaInAs	10	nominal ( $n = 10^{16}$ )
Base	GaInAs : Zn	50 ~ 1500	$2 \times 10^{18} \sim 10^{19}$
Collector	GaInAs : Si	300	10 <sup>16</sup>
		200	$2 \times 10^{18}$
Buffer	InP : Si	200	10 <sup>18</sup>

n InP substrate.

よく似ており、相互選択性があるので、デバイス作製は容易である。用いたエッチング液は  $H_3PO_4 : H_2O_2 : H_2O = 3 : 1 : 50$  と  $HCl : H_2PO_4 = 1 : 19$  である。エミッタサイズは  $120 \mu m - 1000 \mu m$  まで変化させた。

Fig.6-28 に HBT の In, Ga 及び Zn の SIMS による深さ方向の濃度プロファイルを示す。まずエミッタベース界面に注目すると、Ga および Zn の遷移は非常に急峻である。トータルのエッチング深さは  $2 \mu m$  であるので、e-b 間の Ga の急峻性 ( $1/10 - 9/10$  遷移幅) は  $8 \text{ nm}$  と見かけ上は出ている。これは SIMS の空間分解能 ( $5-10 \text{ nm}$ ) と同程度であり、真の遷移層はこれより小さいと思われる。又、Ga と Zn の遷移点の間隔は約  $10 \text{ nm}$  程度でこれはスペーサ層の幅と等しく、Zn は "動いていない" と云うことが分かった。ベース中では Zn 濃度は平坦に分布し、 $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  を若干上回っている。コレクタ-ベース界面も Zn プロファイルは急峻であるがエミッタ-ベース間程ではない。これにはスパッタリングの進行に伴う表面ラフネスによる効果が入っている。Ga と In のプロファイルは平坦であり MOCVD の時間軸上での安定性がよいことが分かる。

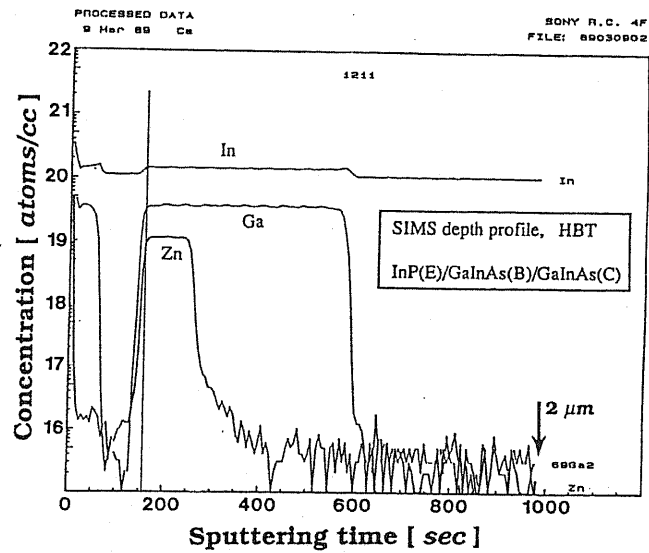


Fig.6-28 A SIMS depth profile of InP/GaInAs HBT. Note that Zn does not diffuse toward the emitter.

### [HBT 静特性]

Fig.6-29 に代表例としてベース濃度  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、ベース幅  $150 \text{ nm}$  の HBT の Gummel plot およびエミッタ接地特性を示す。エミッタ接地の  $\beta$  は 40 程度でこのベース濃度、ベース幅では AlGaAs 系と同程度である。Gummel plot で興味を引く点は 2 つある。第 1 はコレクタ電流が、低いバイアス電圧で立ち上がっていることである。AlGaAs 系のそれ (Fig.6-13) と比較すると約  $0.65 \text{ V}$  低いことが分かる。これは AlGaAs HBT の

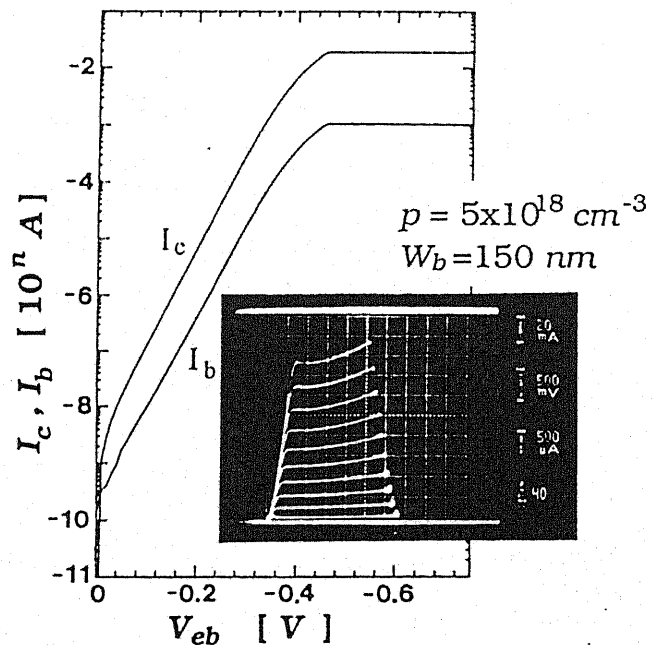


Fig.6-29 Gummel plots of  $I_c$  and  $I_b$  for the InP/GaInAs HBT. The insert is the common emitter  $I-V$  characteristics.

活性化エネルギー (built-in potential) が 1.4 eV とすると、本系の活性化エネルギーは  $0.85 \text{ eV} = 0.75 \text{ eV} + \Delta E_c (0.1 \text{ eV})$  であるからその差 (0.55 eV) と概略一致しており、リーズナブルである。当然ながら駆動電圧が低い分だけ InP/GaInAs 系は消費電力の低減化に有効となる。第2点としてベース電流の  $n$  値 (傾き) がコレクタ電流のそれと等しくほぼ1であることである。従って低電流領域でも  $\beta$  が大きくなっている。これは後に見るが、エミッタ空乏層での recombination current が無視できる程小さいことを示している。

Fig.6-30 は  $I_c$  と  $I_b$  のエミッタ面積依存性である。 $I_b$  は面積に完全に比例している。AlGaAs 系のように周辺長依存性ではない。これは InP 材料の表面再結合速度が AlGaAs に比較して小さいことの結果である。このことから、素子の微細化によっても大きい  $\beta$  を維持できるので、HBT 材料としては理想的である。Fig.6-31 は  $\beta$  のベース中ホール濃度依存性である。真性ベース中での電子-正孔の再結合速度はそれぞれのキャリア濃度に比例するので  $\beta$  の大きい領域では  $\beta = I_c/I_b \sim I_c/N_b$  となるので Fig.6-31 の直線関係は  $I_b$  の殆どが真性ベース領域での再結合電流であることを示唆している。このことを定量的に調べるために  $\beta$  のベース厚み依存性を調べた (Fig.6-32)。ベース厚みを 50 nm から 1500 nm まで変化させた。(ところで  $1.5 \mu\text{m}$  の高濃度 Zn を流す時間は 36

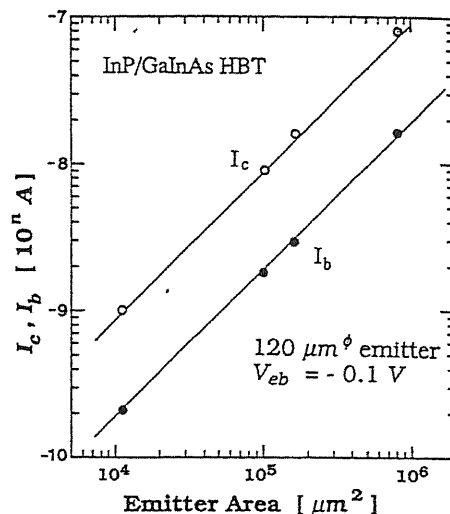


Fig.6-30 An emitter area dependence of  $I_c$  and  $I_b$ . Note that  $I_b$  is proportional to the emitter area, which is quite different from the area dependence for AlGaAs HBT.

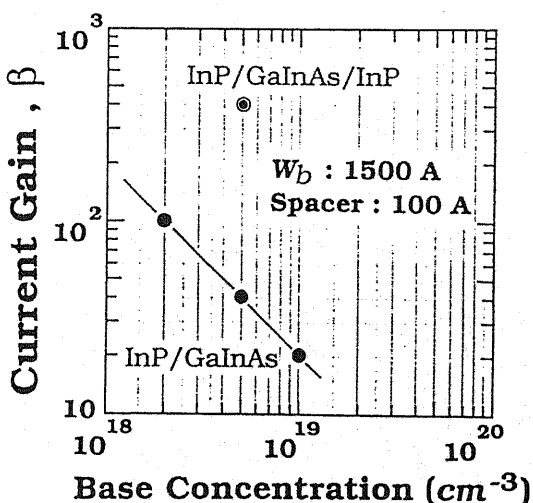


Fig.6-31 A linear dependence of the current gain,  $\beta$  with increasing base concentration, indicating the proportional increase of  $I_b$  with base concentration.

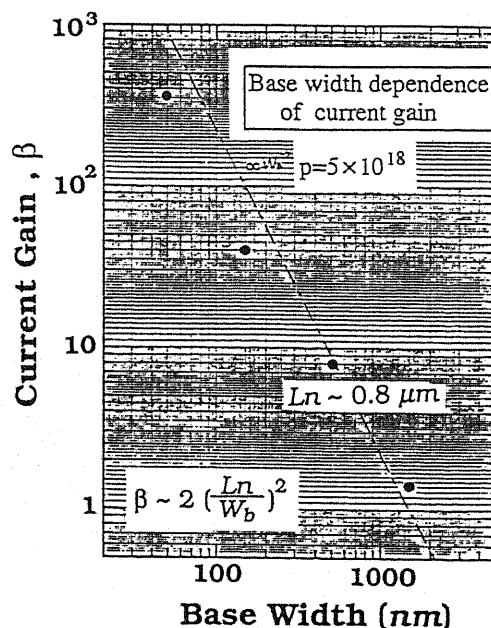


Fig.6-32 Current gain,  $\beta$  versus base thickness. The inverse cubic relation also represents that  $I_b$  originate from the recombination in the intrinsic base region.



分であり、この長時間ドーピングでも配管や反応管にメモリー効果が生じていないことも注目すべきである。)  $\beta$  はベース厚みの約2乗に逆比例していることが分かる。 $\beta$  とベース幅との関係は

$$\beta = 2 (L_n / W_b)^2 \quad (6-6)$$

で与えられる [26]。ここで  $L_n$  は電子の拡散長である。Fig.6-32 の点線は (6-6) で  $L_n \sim 0.8 \mu\text{m}$  として計算した結果である。 $W_b$  が小さい所でのずれは Zn の少しの拡散により実効的ベース長が大きくなっていると解釈したい。そうすると  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の  $p^+\text{GaInAs}$  中の電子の拡散長として  $0.8 \mu\text{m}$  を得たことになる。この値は LPE 成長で求められた値 [27] と大体同じでつじつまが合っていると云える。

### [まとめ]

InP/GaInAs HBT の試作を行った。その結果、この材料系の物性を反映した HBT 特性が得られた。結果を要約すると、

1. 急峻な InP/GaInAs ヘテロ界面の形成に成功した。Zn ドーピングのプロファイルもヘテロ界面の急峻性と同程度であった。
2. Zn 濃度は  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ドーピングすることができた。
3.  $I_c$  は GaInAs の低い  $E_g$  を、および InP/GaInAs 間の小さな  $\Delta E_c$  を反映して AlGaAs 系 HBT よりも  $0.65 \text{ V}$  低電圧で動作した。
4.  $I_b$  の  $n$  値は 1 であり、エミッタ面積に比例した。このことは  $I_b$  のオリジンが真性ベース中での再結合電流であり、AlGaAs 系と異なっていることを示した。
5. ベース中の電子の拡散長は  $p = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  のとき  $0.8 \mu\text{m}$  であった。

以上の結果、この材料系は HBT に適した材料であり、かつ MOCVD 成長法が、この系の HBT 作製に必要な十分な性能を持っていることが明らかになった。

[参考文献]

- [1] H. Kawai, O. Matsuda, and K. Kaneko, Japan J. Appl.Phys. **22** (11), L727(1983).
- [2] R.D. Burham, D.R. Scifers, and W. Steifer, Appl.Phys. Lett. **41**, 228(1982).
- [3] W.T. Tsang, Appl. Phys. Lett. **39** (10), 786(1981).
- [4] H.Kawai and N.Watanabe, GaAs IC symposium Technical digest p.75 (1987) .
- [5] R. Azoulay, L. Dugrand, D. Ankri, and E.V.K. Rao, J. Crystal Growth, **68**, 453(1984).
- [6] R.W. Glew and M.S. Frost, J. Crystal Growth, **68**, 450(1984).
- [7] K. Taira, C. Takano, H. Kawai, and H. Arai, Appl. Phys. Lett. **49**, 1278(1986).
- [8] H. Kawai, T. Kobayashi, and K. Kaneko, IEEE Electron. Device Lett. **9** (8), 419 (1988).
- [9] H-T. Yuan, J. Delaney, H. Shin, and L. Tran, ISSCC Dig. Tech. papers, 74(1986).
- [10] S. Evans, J. Delaney, C. Fuller, D. Boone, C. Dubberley, J.Hoff, Tech. Dig. GaAs IC Symposium, p.109(1987).
- [11] H. Kawai, T. Kobayashi, F. Nakamura, and K. Taira, Electron. Lett. **25** (9), 609 (1989).
- [12] M.J. Mondry and H. Kroemer, IEEE Electron Dev. Lett. **EDL-6**, 175(1985).
- [13] M.A. Rao, E>J> Caine, H.Kroemer, S>I> Long, and D.I. Babic, J. appl.Phys. **61**, 643 (1987).
- [14] M.O. Watanabe and Y. Ohba, Appl. Phys. Lett. **50**, 906(1987).
- [15] A. Gomyou, K. Kobayashi, S. Kawata, I.Hino, T.Suzuki, J. Crystal Growth, **77**, 367 (1986).
- [16] H.C. Casey Jr. and M.B. Panish, *Heterostructure Lasers* (Academic, New York, 1978) 208.
- [17] W.A. Harrison, J. Vac. Sci. Technol. **14**, 1016 (1977).
- [18] 中村, 河合, 第37回春季応用物理学会 予稿集, 28p - M - 8 (1990).
- [19] R.N. Nottenburg, H. Temkin, M.B. Pnish, and R.A. Hamm, IEEE Electron Device Lett. **EDL-8** , 282(1987).
- [20] O.Sugiura, A.G. Dentai, C.H. Joyner, S. Chandrasekhar, and J.C. Campbell, IEEE Electron Device Lett. **9** (5), 253(1988).
- [21] J.R. Hayes, R. Bhat, H. Schumakher, M. Koza, Electron. Lett. **23** (24), 1298(1987).
- [22] H. Schumacher, L.G. Shantharama, J.R. Hayes, , R. Bhat,t, R. E Esagui, M. Koza, Electron. Lett. **24** (20), 1293(1988).
- [23] R.N. Nottenburg, Y-K Chen, M.B. Panish, R. Hamm, and D.A. Humphrey, IEEE Electron Device Lett. **9** (10), 524(1988).
- [24] R.J. Malik, J.R. Hayes, F. Capasso, K. Alavi, and A.Y. Chyo, IEEE Electron Device LETT. **EDL-4**, 383(1986).
- [25] U.K. Mishra, J.F. Jensen, D.B. Rensch, A. S. BrOwn, M.W. Pierce, L.G. McCray, T.

V. Kargodorian, W.S. Hofer, and R.E. Kastris, IEDM technical digest, 873 (1988).

[26] A.S. Grove, "*Physics and Technology of Semiconductor Devices*", John Wiley & Sons, New York, p.220 (1967).

[27] M.M. Tashima, L.W. Cook, and G.E. Stillman, *J. Electron. Materials*, **11**, 831(1982).

## 第7章 結言

1970年代がSi LSIの基板となる単結晶Siの引き上げ技術(CZ, LEC)の確立の時代とするならば1980年代はエピタキシーの時代であった。Si系では今はイオン注入がデバイス作製の主体ではあるが、CCDやbipolar LSIではエピタキシーが必須となっている。AlGaAs系を主体とした化合物半導体では80年代のMBE, MOCVDの爆発的とも云える進化によって1原子層の制御性を獲得した。MBE, MOCVD薄膜成長技術は現在各種半導体レーザ, HEMTなど現在の通信, 超高周波フロントエンドのキーデバイスとして産業界に展開されている。更に, HBT, OEIC等, 1990年代に必須のデバイスの一部も既に用意されている。又, これらMBE, MOCVDの技術なしには将来のデバイスは開発不可能である。

本研究はこの様な化合物半導体エピタキシャル技術の進化と軌を一にしている。本研究はその多彩な進化の内のヘテロ接合成長技術の一端を担ったものと位置づけられる。1980年初頭ではMOCVDの研究と云うのは, 作製したバルク結晶や薄膜の解析および結晶の高純度化であり, 装置そのものの科学的アプローチは殆どなかった。その結果, 量子井戸, 超格子などの超薄膜ヘテロ構造の作製はMOCVDでは不可能であり, 従って, そのデバイスの物理, 物性の研究は当然MBEと結び付く事となった。言い替えれば超格子の研究は一部MBEの研究でもあった。

このような状況に於て, 本研究はまず原子層レベルで急峻なAlGaAs/GaAsヘテロ界面を得るMOCVD装置の条件を考察し, 実行した。配管系として具備していなければならない事としてリアクタ/ヴェント方式は勿論であるが, スイッチング後のヴェントライン, リアクタラインの流動の無変動, 圧力の0.1 Torr以下の精密制御およびそれを時間的に維持するフィードバックシステムが必要である事を示した。配管の抵抗を大きくしてCR定数によってスイッチング変動を抑える方式は無意味である事も示した。管内で対流, 淀み, 渦流が存在しない, 新しい反応管を提案した。

更に, 周辺技術とも考えられるが, コンピュータ制御を積極的に導入した。短い時間でスイッチングを繰り返す超格子や, ヘテロ接合を駆使した光電子デバイスの作製にはコンピュータによる操作が不可欠である。本研究ではhard wearの開発とともに複雑な層構造を簡単に入力出来る強力な前処理プログラムを開発した。リアクタ/ヴェント差圧の厳密制御方式の採用とコンピュータ制御によって, 数10 nmの薄い膜中での組成傾斜が可能となった。以上が装置に係わる第2章までの結果である。

第3章ではこの装置による結晶が品質の点に於て今までのトップデータと比較してどうであるか調べた。急峻なヘテロ接合を可能にするとは云っても結晶品質を犠牲

にする事は許されないからである。解析結果は報告されているトップデータと同一レベルであった。文献値以上の値がでないのはもはや原料の純度が品質を決める因子である事が示唆された。AlGaAs 中のカーボン不純物の取り込まれ方にAl 濃度の3乗に比例する関係が見いだされた。

GaAs, AlGaAs 中への Si および Se の  $n$  型不純物ドーピング研究を行った。これは、ドーピング特性は装置依存性が大きくユニヴァーサルな結果が得にくい事があり、この装置での特性を把握しておく必要があったからである。結論的にはドーピング特性は非常に素直な、熱力学的および線型的な特性を示した。Si と Se とのドーピングの挙動は際立って異なっており、これらは元素の周期律に由来する性質および反応速度論によって大部分説明できる事が示された。得られた結果のこの単純さは、この装置が反応環境の単純さ（副反応が少ないエピタキシ装置）を実現していると云事を示している。

MBE 法と比較したときの CVD 法の欠点は成長のその場観察が難しいことである。実際、高真空環境でないので、入力できるプローブは光、又は硬X線しか考えられない。しかし、*monitoring* は工学的観点からは見過ごす事のできない大きな問題である。第4章ではこの *In-situ monitoring* の開発を行った。新しい垂直入射光反射法を提案した。これにより成長膜  $\sim 50$  nm 以内、成長時間 1~2 分で  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  の組成と成長速度をリアルタイムで抽出することができた。又、この実験により  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  の高温 (600, 700, 800 °C) での  $E_g$  と屈折率を測定する事ができた。得られた高温での  $E_g$  と屈折率は 0 から 300 K までに与えられている式が 800 °C まで成立しているという驚くべき結果であった。

第5章は本研究の本論とも云うべき部分である。3 nm 級、1 nm 級の超格子および量子井戸を作製した。1980 ~ 83 年に於ては、まだ TEM 測定に要求される数 10 nm の薄片化技術を我々はもっていなかったので、まずスパッタリング AES により解析した。3 nm 級の AlAs/GaAs 超格子の評価で、ヘテロ界面の組成遷移層として 1.9 nm 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ことが示されており、1.9 nm は真の遷移層ではなく、実際はもっと小さい事が解った。それでもこの値は従来報告されている MOCVD ヘテロ界面の遷移層 6.5 nm を大幅に更新した。

ところで AES で測定する限り原子層レベルのヘテロ界面は見えない訳であり、1983 年頃から TEM によるヘテロ界面の解析を進めた。超格子試料としては  $(\text{AlAs})_5$ - $(\text{GaAs})_2$  および  $(\text{AlAs})_{17}$ - $(\text{GaAs})_{11}$  を作製した。前者試料では暗視野像でストライプが見えるとともに、スポット状の超格子サブ回折パターン (TED, transmission electron diffraction) が  $1/7$  (200) 間隔で 2 次まで得られ、確かに 7 原子周期である事を確認した。又、スポット状の TED パターンは 2 原子層の GaAs が二次元的にも、積層方向にも均一に分布していることを示していた。後者の超格子では格子像がはっきりと観

察された。この格子イメージから AlAs/GaAs ヘテロ界面は 1~2 原子レベルで急峻であることが証明された。この節では次の問題が新たに提起された。何故 MOCVD では 750 °C でもヘテロ界面が壊れないのか。MBE では 600 °C で壊れるので、この際立った性質は今後の研究課題として残された。

MOCVD ヘテロ界面の性質を光学的に調べた。1983 年の春に量子井戸 (QW) の発表を行ったが、これは Frijlink の最初の発表に対し 4 ヶ月後であった。本研究の最初の量子井戸は井戸層の厚みに対して理論値からのシフトがあり、ヘテロ界面に 0.5 ~ 1 nm のだれがあるとの結果を得た。その後、成長条件の最適化により理論値と一致させる事ができた。理論値とは所謂 Dingle の接続条件である。本研究に於て作製した QW の PL スペクトルの半値幅依存性が緩やかであり、かつ MBE 製の半値巾よりも狭いという結果が得られた。この解釈として MOCVD 製ヘテロ界面はエキシトン半径以上の大きな原子ステップは存在せず、波動関数とその個別の凸凹を感じない程にステップは小さいとした。これは MOCVD 成長温度が高いことと関係があると考えられた。

先の量子井戸のエネルギーの計算では、Dingle の接続条件を用いたのであるが、これは理論的には正しくはないとされている。しかし、この接続条件で他の研究者のも含めて一致するのも事実である。我々は一致する理由として次のように考えた。1. バリアの有効質量, 2.  $\Delta E_c$  の見積もり, 3. 界面接続法, の三つが正しくないのであるが、この事が偶然に *compensate* されて見かけ状の一致を与えている。

共鳴二重量子井戸 (DQW) を作製した。共鳴 DQW の研究は Dingle が 1975 年に先駆的に行って以来である。(しかし彼の測定は発光ではなく吸収であった。) 本研究では井戸の間の障壁層を 3 原子層から 14 原子層まで変化させた。その発光スペクトルは理論計算値と一致した。数原子厚みの AlGaAs バリア内の組成の偏析 (クラスタリング) はスペクトルからは見いだされず、従来報告されていた MOCVD に対する疑念はここに払拭された。4 つの family levels 間のエネルギー差を、発光エネルギーおよび発光強度の温度特性により独立に調べ、一致することを確かめた。この研究で軽い正孔の有効質量の  $K$  依存性が明かにされたことも注目したいところである。DQW の変形はその後、光デバイス電子デバイスへの応用として重要な研究対象となっていることを付け加えておく。

超格子の研究の発端は Bloch 振動を人工的に実現したいという希望であり、これは人工的長周期ポテンシャルの中の電子のトンネル現象を基礎としている。従って、原点に遡ればトンネルバリアの作製は MOCVD にとって一つの試練でもあった。又、1980 年前半は MBE 法によっても満足な単一バリアは発表されてはいなかった。本研究では GaAs/Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>As(20 nm)/GaAs および GaAs/Al<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>As(20 nm)/GaAs トンネルバリアを作製し、その電流-電圧特性を解析した。この素子で理論特性に近

いトンネル電流が得られ、又  $\Delta E_c$  として  $\sim 0.65 \Delta E_g$  程度の合理的な値が得られた。この単一障壁の結果はホットエレクトロントランジスタ (HET) 作製の技術的根拠を与え、1985年ソニーの長谷によって世界で2例目 (MOCVDではじめて) の HET の成功につながった。又これ以降 MBE ではトンネル素子の研究が盛んとなり、二重トンネル障壁による負性抵抗 (NDR) の研究へと発展した。

以上 AlGaAs/GaAs ヘテロ接合の作製評価によって、MOCVD がそのポテンシャルに於て他の成長法と比較して何等遜色がないばかりか、MOCVD ヘテロ界面の特徴はむしろ将来のデバイスの実現に有用である事が示された。

第6章では本MOCVDによって実現したデバイスの一部を示したものである。量子効果の現れる素子としてまず量子井戸レーザを試作した。活性層に AlGaAs を用いた、 $Al_xGa_{1-x}As/Al_yGa_{1-y}As$  MQW LD を初めて作製した。この LD は MOCVD の特徴の一つである再成長技術を生かして、内部狭窄構造とした。発振波長は井戸幅に依存し 750 nm から 790 nm まで分布した。発振しきい値  $I_{th}$  は通常の LD よりも 30% 下がり、自然放出光も抑制されていた。又、構造によっては通常 LD よりも  $I_{th}$  が上がることもあったが、それらは全て理論的説明が付けられた。また発振波長の長波長シフトの大きさは通常 LD よりも大きかった。以上の結果は全て電子状態の低次元性に基づく結果である事が示された。発振しきい値の面内分布は極めて均一であった。

HBT の作製は MOCVD にとってチャレンジングなテーマである。それは高濃度薄層の  $p^+$  ベース層の形成とエミッタ組成のグレーディング技術が一般には確立していないからである。そこで本研究では AlGaAs/GaAs HBT を先駆的に試作した。SIMS による構造分析ではエミッタグレーディングおよび Zn 濃度プロファイルが設計値どおりに形成されていることを確認した。従来指摘されている Zn の拡散は無視し得るほど小さく、成長条件および反応環境により十分に制御可能である事が示された。HBT 静特性は MBE 製 HBT と同等の特性であった。しきい値電圧  $I_{th}$  の分布は 10 mm x 10 mm 上で標準偏差が 0.42 mV ( $I_{th} = 1.000$  V) と極めて均一であった。これにより高性能な HBT が MOCVD によって工業的規模で作製できることが実証された。

理論的には高速性に優れる collector-up 型 (C-up) HBT を本装置によって試作した。従来の C-up HBT の作製方法は単にエミッタとコレクタとを入れ換える構造であるが、よい特性は得られなかった。本研究では従来の C-up HBT の概念に囚われない、MOCVD の再成長を用いた新しい構造を提案した。5  $\mu$ m 級の小さい素子に於て電流増幅率  $\beta \sim 15$  が得られた。又、ベース厚みは 30 nm と今までで最も薄い物が容易に作製できることも示された。

さて、AlGaAs 系だけでなく多様な化合物半導体 MOCVD 材料への展開も重要で

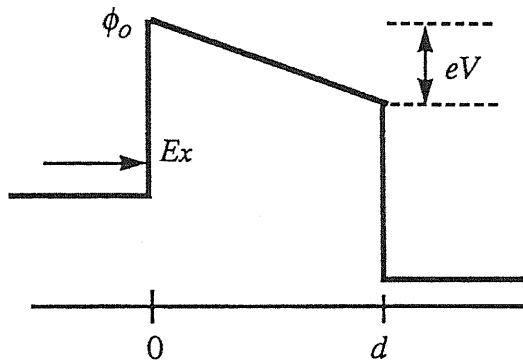
ある。そこで HBT の材料として AlGaAs より優れていると考えられる GaInP/GaAs および InP/GaInAs の HBT を MOCVD により初めて試作した。GaInP/GaAs 系ではそのバンド接続がまだ不明であり、HBT を素材としてその値を得ることも重要な使命であると考えた。本装置により GaInP は GaAs との格子整合、 $10^{-4}$  以内で再現性よく成長できた。デバイスの結果では、*Npn*-HBT は高電流増幅率 ( $\beta \sim 250$ ) でオフセット電圧がなく、一方、*Pnp*-HBT では  $\beta \sim 25$  で、オフセットは 0.8 V もあった。これは GaInP/GaAs の  $\Delta E_c \ll \Delta E_v$  に起因しており、この値をコレクタ電流の温度依存性から精密に求め、 $\Delta E_c < 0.14$  eV,  $\Delta E_v \sim 0.45$  eV の値を得た。

InP/GaInAs 系ではベース濃度  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> と高濃度ドーピングが可能であった。そのときの SIMS による Zn プロファイルは InP/GaInAs 金属接合のプロファイル (SIMS の空間分解能) と全く同じであり、Zn 拡散の兆候はなかった。ベース濃度およびベース厚みの系統的变化により、ベース中電子の拡散長が 0.8  $\mu$ m と得られた。これは LPE 成長による GaInAs バルク結晶の電子拡散長 (0.83  $\mu$ m) と同レベルであった。 $\beta$  は最高 400 が得られた。



## Appendix

## トンネル電流の導出



一般に電流  $J$  は  $env$  で表わされるが、これをトンネル電流に適用すると次のようになる。Fig.A-1 において、左から右への電流  $J_{LR}$  は次のように表わされる。

Fig.A-1 Schematic illustration of a planer semiconductor/metal/semiconductor tunnel junction under the bias.

$$J_{LR} = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \int dk_x \int d^2k_{||} f(E) [1 - f(E + eV)] D(E_x) \frac{1}{h'} \frac{\partial E}{\partial k_x} \quad \text{----- (A-1)}$$

ここで、 $h'$  は  $h/2\pi$  である。運動量  $k_x \sim k_x + dk_x$ ,  $k_{||} \sim k_{||} + dk_{||}$ ,  $E_x \sim E_x + dE_x$  ( $E_x = E - E_{||}$ ), をもつ電子の内、障壁を透過し得る数は、

$$\frac{2}{(2\pi)^3} dk_x d^2k_{||} f(E) [1 - f(E + eV)] \quad \text{----- (A-2)}$$

である。A2 の最初の項が状態密度の項、 $f(E)$  はL側のフェルミ分布関数  $[1 - f(E)]$  はR側の空席の分布、そして  $D(E_x)$  は透過係数である。また2はスピン多重度である。A1の内

$$(1/h') \partial E / \partial k_x$$

は電子速度である。x方向のみの透過を問題にしているのであるから、

$$(\partial E / \partial k_x) \rightarrow (\partial E_x / \partial k_x) \quad \text{----- (A-3)}$$

とおける。すると、A1は、

$$J_{LR} = \frac{2e}{(2\pi)^3 h'} \int_0^\infty dE_x \int_{-\infty}^\infty d^2k_{||} f(E) [1 - f(E + eV)] D(E_x) \quad \text{----- (A-4)}$$

となる。  $J_{RL}$  は同様に考えて、

$$J_{RL} = \frac{2e}{(2\pi)^3 h'} \int_0^\infty dE_x \int_{-\infty}^\infty d^2k_{\parallel} f(E + eV) [1 - f(E)] D(E_x) \quad \text{---- A5}$$

従って、正味のトンネル電流は、

$$\begin{aligned} J &= J_{LR} - J_{RL} \\ &= \frac{2e}{(2\pi)^3 h'} \int_0^\infty dE_x \int_{-\infty}^\infty d^2k_{\parallel} f(E) [1 - f(E)] D(E_x) \quad \text{---- (A-6)} \end{aligned}$$

ところで、

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^\infty d^2k_{\parallel} &= \int_{-\infty}^\infty dk_y \int_{-\infty}^\infty dk_z = \int_{-\infty}^\infty k_{\parallel} dk_{\parallel} \int_0^{2\pi} dk_{\theta} \\ &= \int_{-\infty}^\infty 2\pi k_{\parallel} dk_{\parallel} = \frac{2\pi m^*}{h^2} \int_0^\infty dE_{\parallel} \quad \text{----- (A-7)} \end{aligned}$$

だから、

$$J = \frac{4\pi m^* e}{h^3} \int_0^\infty dE_x \int_0^\infty dE_{\parallel} [f(E) - f(E + eV)] D(E_x) \quad \text{--- (A-8)}$$

となる。

次に、

$$\begin{aligned} \int_0^{E_x} f(E) dE &= \int_0^{E_x} \frac{dE}{1 + \exp[(E - E_f)/kT]} \\ &= kT \ln\{1 + \exp(E_f - E_x)/kT\} \quad \text{---- (A-9)} \end{aligned}$$

を A6 に代入すると、

$$\begin{aligned} j &= \frac{4\pi m^* e kT}{h^3} \int_0^\infty dE_x D(E_x) \ln \left\{ \frac{1 + \exp[(E_f - E_x)/kT]}{1 + \exp[(E_f - E_x - eV)/kT]} \right\} \\ &= \int_0^\infty dE_x D(E_x) N(E_x) \quad \text{--- (A-10)} \end{aligned}$$

を得る。

次にトンネル確率  $D(E_x)$  を導く。WKB 近似によれば

$$D(E_x) = \exp\left(-2 \int_0^x |k_x| dx\right), \quad \text{--- (A-11).}$$

$$k_x = \sqrt{2m(\phi_x - E_x)}/\hbar$$

である。

$eV$  が小さく障壁が台形するとき

$$\phi(x) = \frac{eV x}{d} + (\phi_0 - eV)$$

ここで、 $\phi_0$  は障壁の高さである。計算を続けると、

$$\begin{aligned} D(E_x) &= \exp\left[-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \int_0^d \left(\frac{eV x}{d} + \phi_0 - eV - E_x\right)^{1/2} dx\right] \\ &= \exp\left[-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{2}{3} \frac{d}{eV} \left\{(\phi_0 - E_x)^{3/2} - (\phi_0 - E_x - eV)^{3/2}\right\}\right] \quad \text{--- (A-12)} \end{aligned}$$

もし、 $eV$  が小さいとすれば、

$$(\phi_0 - E_x - eV)^{3/2} \rightarrow (\phi_0 - E_x)^{3/2} - \frac{3}{2} eV \sqrt{\phi_0 - E_x} \quad \text{--- (A-13)}$$

だから、

$$D(E_x) = \exp\left[\frac{-2\sqrt{2m} d \sqrt{\phi_0 - E_x}}{\hbar}\right]. \quad \text{---- (A-14)}$$

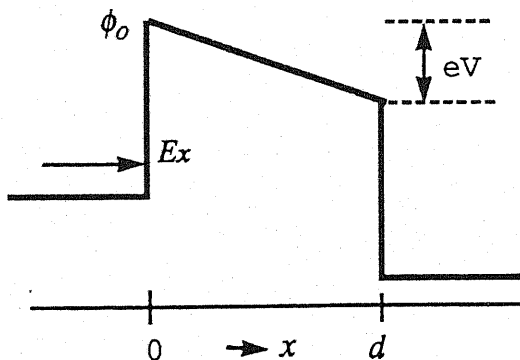


Fig.A-2 A trapezoidal barrier approximation.

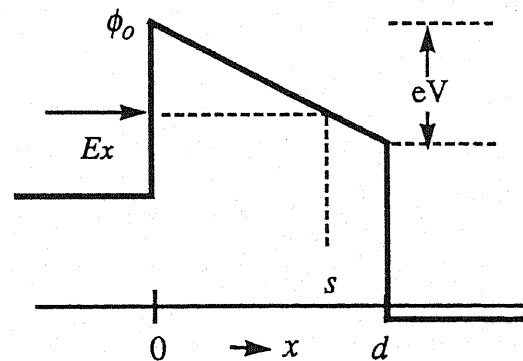


Fig.A-3 A triangle approximation.

次に、 $\phi_0 - eV < E_x < \phi_0$  のときは  $E_x$  にとって障壁は三角形となるので

$$D(E_x) = \exp\left[-\frac{2\sqrt{2m}}{h'} \int_0^s \left(\frac{eVx}{d} + \phi_0 - eV - E_x\right)^{1/2} dx\right] \quad \text{--- (A-15)}$$

ここで、 $eVs/d = \phi_0 - E_x \rightarrow s = (\phi_0 - E_x)d/eV$  だから、

$$\begin{aligned} D(E_x) &= \exp\left[-\frac{2\sqrt{2m}}{h'} \frac{2}{3} \frac{d}{eV} \left\{\left(\frac{eVx}{d} + \phi_0 - eV - E_x\right)^{3/2} \frac{(\phi_0 - E_x)d}{eV}\right\}\right] \\ &= \exp\left[-\frac{2\sqrt{2m}}{h'} \frac{2}{3} \frac{d}{eV} \left\{(2\phi_0 - eV - 2E_x)^{3/2} - (\phi_0 - eV - E_x)^{3/2}\right\}\right] \quad \text{--- (A-16)} \end{aligned}$$

このように、トンネル確率  $D(E_x)$  が  $eV$  および  $E_x$  によって表式が異なるので A10 の実際の計算では二つに分ける必要がある。

## [謝辞]

本研究遂行に当たってご指導御、便宜をいただきました、渡辺誠一ソニー株式会社中央研究所長、菊地誠元中央研究所長（現東海大学教授）、金子企画部長、森光機能デバイス研究部長に感謝申し上げます。

本研究論文をまとめるにあたってご指導いただきました静岡大学電子工学研究所、助川徳三教授、畑中義式教授、静岡大学工学部、小林純一前工学部長、福家俊郎教授、稲垣訓宏教授に心から感謝致します。特に、小林純一教授には数年前から忍耐強く励ましご指導いただきました。ここに心から感謝いたします。

筆者が III-V 族半導体の仕事を行うことになったのは、1979 年当時、ソニー（株）中央研究所、半導体研究部、渡部尚三部長（現神奈川大学教授、元ソニー中央研究所副所長）のお誘いがあったからです。それまでは故星名課長のご指導のもとに ZnS 蛍光体の仕事を行っていました。故星名課長は研究者のあるべき姿を身をもって示され、未熟な筆者を導いて下さいました。渡部部長からは、未経験な筆者に次々とチャレンジなテーマと自由な研究環境とを与えていただきました。又、学位論文をまとめるようにとのご指示を 5 年以上も前から与えて、筆者の怠惰に忍耐強く付き合ってくださいました。両氏に対しては感謝の言葉を見つけることができません。

本研究は多くの共同研究者や諸先輩のご援助なくしては到底遂行不可能でありました。森実課長（当時）からは 当時まだ日本で数える程しかなかった手作りの MOCVD 装置にて基礎を御指導していただきました。梶原主任研究員からは AES、TEM その他機器分析に於いて、世界一の技術と知識を提供していただきました。MOCVD の結晶解析、評価では池田係長に特にお世話になりました。デバイス作製、解析、評価に当たっては松田主任研究員（半導体レーザ）、平係長、小林係長、中村係長（HBT）、長谷係長（トンネル素子）との共同研究なくしては不可能でありました。装置の開発にあたって筆者の無理な注文をいとも簡単に具現化して見せてくれたのは榎本課長でした。ここに深く感謝いたします。

[付記]

1. 学術誌 発表論文

ここでは筆者の筆頭論文、又は筆頭ではないが深く関与したかまたは、代筆したもののみをリストした。和文雑誌への投稿論文（研究会、応用物理、化学会、蛍光体同学会、依頼レビュー記事など）は省略した。1972年～1980年頃はZnS蛍光体の仕事をしてきた。本論文の内容とは分野が異なっているが筆者の研究履歴として挙げておいた。1980年～現在までがIII-V族に関するものである。本文に引用していないものも含まれている。

Research on phosphors (1974-1981)

1. *Concentration dependence of green-Cu luminescence in ZnS;Cu, Al,*  
H. Kawai, S. Kuboniwa, and T. Hoshina,  
Japan J. Appl. Phys. 13(10), 1593(1974)
2. *Concentration dependent nonradiative processes in ZnS phosphors,*  
T. Hoshina and H. Kawai,  
J. luminescence 12-13, 453(1976).
3. *Exciton structure in luminescence excitation spectra of ZnS phosphors,*  
H. Kawai and T. Hoshina,  
Solid State Commun. 22(6), 391(1977).
4. *Exciton structures in excitation spectra of impurity emission in ZnS,*  
H. Kawai and T. Hoshina,  
J. luminescence 18-19, pt.1, 293(1979).  
Proceedings of the 1978 international conference on luminescence, Paris  
France.
5. *Cathodoluminescence saturation and decay characteristics of ZnS:Cu,Al  
phosphors,*  
S. Kuboniwa, H. Kawai, and T. Hoshina,  
Japan J. Appl. Phys. 19(9), 1647(1980).
6. *Effects of fluxes on particle growth of ZnS phosphor,*  
H. Kawai, T. Abe, and T. Hoshina,  
Japan J. Appl. Phys. 20(2), 313(1981).
7. *Cathodoluminescent properties of ZnS: Ce, Li phosphors,*  
H. Kawai and T. Hoshina,  
Japan J. Appl. Phys. 20(7), 1241(1981).
8. *Luminescent properties of ZnS:Ce, Li,*  
H. Kawai and T. Hoshina,  
J. Luminescence 24-25, pt.1, 163(1981).  
Proceedings of the 1981 international conference on luminescence, Berlin  
Germany.

Research on III-V compound semiconductors (1983- 1989)

9. *High Al-content visible AlGaAs/GaAs multiple quantum well heterostructure lasers grown by metalorganic chemical vapor deposition,*  
H. Kawai, O. Matsuda, and K. Kaneko,  
Japan J. Appl. Phys. 22(11), L727(1983).
10. *Effects of an active layer thickness on lateral and longitudinal modes of a gain guided laser with a tapered stripe structure,*  
T. Mamine and H. Kawai,  
Appl. Phys. Lett. 43(3), 235(1983).
11. *Electron transport through the MOCVD grown GaAs/AlGaAs/GaAs heterojunction barrier,*  
I. Hase, H. Kawai, H. Kaneko, and N. Watanabe,  
Electron. Lett. 20(12), 491(1984).
12. *Photoluminescence of AlGaAs/GaAs quantum wells grown by metalorganic chemical vapor deposition,*  
H. Kawai, K. Kaneko, and N. Watanabe,  
J. Appl. Phys. 56(2), 463(1984).
13. *AlGaAs/GaAs quantum structures grown by MOCVD - Coupled quantum well photoluminescence and vertical transport through hetero-barriers,*  
H. Kawai, I. Hase, K. Kaneko, and N. Watanabe,  
J. Crystal Growth, 68(1), 406(1984).  
Proceedings of the second international conference on metalorganic chemical vapor phase epitaxy, 1984, Sheffield England.
14. *Structure of MOCVD grown AlAs/GaAs hetero-interfaces observed by transmission electron microscopy,*  
K. Kajiwara, H. Kawai, K. Kaneko, and N. Watanabe,  
Japan J. Appl. Phys. 24(2), 85(1985).
15. *Doublet state of resonantly coupled AlGaAs/GaAs quantum wells grown by metalorganic chemical vapor deposition,*  
H. Kawai, K. Kaneko, and N. Watanabe,  
J. Appl. Phys. 58(3), 1263(1985).
16. *Monte Carlo simulation of AlGaAs/GaAs hot-electron transistors,*  
S. Imanaga, H. Kawai, K. Kaneko, and N. Watanabe,  
J. Appl. Phys. 59(9), 3281(1986).
17. *Single and coupled double-well GaAs/AlGaAs and energy dependent light-hole mass,*  
N. Watanabe and H. Kawai,  
J. Appl. Phys. 60(10), 3696(1986).
18. *AlGaAs/GaAs superlattice structures grown by metalorganic chemical vapor*

*deposition,*

H. Kawai, K. Kajiwara, I. Hase, and K. Kaneko,  
Japan Annual Reviews in Electronics, Computers, and Telecommunications,  
19, 95-109 (1986).

19. *Complex refractive indices of AlGaAs at high temperatures measured by in situ reflectometry during the growth by metalorganic chemical vapor deposition,*  
H. Kawai, S. Imanaga, K. Kaneko, and N. Watanabe,  
J. Appl. Phys. 61(1), 328(1987).
20. *MOCVD grown AlGaAs/GaAs HBTs with epitaxially embedded p<sup>+</sup> layers in extrinsic base,*  
K. Taira, H. Kawai, and K. Kaneko,  
Electron. Lett. 23(19), 989(1987).
21. *MOCVD Technology for compound semiconductor devices,*  
H. Kawai and N. Watanabe,  
GaAs IC Symposium: IEEE GaAs Integrated Circuits Symposium, Technical digest p.75 (1987).
22. *Non-integer InAs monolayer well InAs/GaAs single quantum well structures grown by metalorganic chemical vapor deposition,*  
K. Taira, H. Kawai, I. Hase, K. Kaneko, and N. Watanabe,  
Appl. Phys. Lett. 53(6), 495(1988).
23. *A collector-up AlGaAs/GaAs heterojunction bipolar transistor fabricated using three-stage MOCVD,*  
H. Kawai, T. Kobayashi, and K. Kaneko,  
IEEE Electron Device Lett. 9(8), 419(1988).
24. *Hot electron transistors grown by MOCVD,*  
H. Kawai, I. Hase, S. Imanaga, K. Kaneko, and N. Watanabe,  
Superlattices and microstructures 4(4-5), 545(1988),  
(invited) Third International Conference on Superlattices, Microstructures, and Microdevices, 1987, Chicago USA.
25. *Non-equilibrium electron transport in an AlGaAs/GaAs double heterojunction bipolar transistor,*  
K. Taira, H. Kawai, and K. Kawako,  
J. Appl. Phys. 64(5), 2767(1988).
26. *Uniform AlGaAs/GaAs crystal growth and microwave HIFETs grown by barrel-reactor MOCVD,*  
F. Nakamura and H. Kawai,  
J. Crystal Growth, 93(1-4), 292(1988).
27. *Npn and Pnp GaInP/GaAs heterojunction bipolar transistors grown by MOCVD,*  
H. Kawai, Y. Kobayashi, F. Nakamura, and K. Taira,



Electron. Lett. 25(9), 609(1989).

28. *Band lineup for a GaInP/GaAs heterojunction measured by a high gain Npn heterojunction bipolar transistor grown by metelorganic chemical vapor deposition,*

T. Kobayashi and H. Kawai,

J. Appl. Phys. 65(12), 4898(1989).

## II. 特許

## 本研究により取得した工業所有権のリスト

出願日	出願番号	包帯番号	公開番号	名称
83.05.13	P58-082807	HAP19216		半導体装置
86.01.15	P61-031100	HAP26603	62-189722	気相成長装置
86.02.15	P61-031101	HAP26604	62-189723	気相成長装置
86.02.15	P61-031102	HAP26605	62-189724	気相成長装置
86.06.09	P61-133041	HAP28256		Hot electron transistor
86.06.25	P61-149188	HPA28400	63-005564	HBT
86.06.26	P61-150497	HAP28414	63-006877	HBTの製造方法
86.10.23	P61-252378	HAP29510	63-107070	FETおよびその製造方法
86.10.29	P61-257293	HAP29557	63-110774	HBT
86.10.31	P61-259906	HAP29619	63-114258	HBT
86.10.31	P61-259907	HAP29620	63-114270	FET
86.11.18	P61-274270	HAP29740	63-127574	半導体装置
86.11.18	P61-274271	HAP29741	63-128673	半導体装置
86.11.22	P61-279213	HAP19793	63-132484	FET
86.11.26	P61-279770	HAP30063		Hot electron transistor
87.02.18	P62-035386	HAP30570	63-202972	FET
87.02.23	P62-039778	HAP30618	63-205918	半導体装置の製造方法
87.05.12	P62-115298	HAP31366	63-280455	HBT
87.05.1	P62-114045	HAP31351	63-278370	HBT
87.06.25	P62-158345	HAP31750	64-002363	半導体集積回路
87.06.30	P62-163445	HAP31826	64-007660	半導体集積回路
87.07.30	P62-190781	HAP32076	64-035909	バレル型気相成長装置
87.08.27	P62-213346	HAP32310	64-055864	HBT
87.08.31	P62-217580	HAP32380	64-059912	減圧MOCVD装置
88.02.24	P63-041101	HAP33849	01-215065	HBT
89.10.25	P01-278266	HAP39318		化合物半導体装置及びその製造方法
89.07.12	P01-179748	HAP38397		DHBT