半導体材料・デバイスの最新の進展

2. 分子線エピタキシャル成長とデバイス応用

富永依里子*

Recent Advancement of Semiconductor Materials and Devices

II: Molecular Beam Epitaxial Growth and Device Application Using This Growth Method

by

Yoriko TOMINAGA*

Key words: Molecular beam epitaxy, Compound semiconductors, Optical and electronic devices

1 緒 言

半導体結晶工学の分野には、様々な結晶成長の手法が存在する。中でも、基板結晶上に同じ方位関係を持った結晶層を成長させるエピタキシャル成長(Epitaxial Growth)は、多くの半導体デバイスの製作に非常によく用いられている。エピタキシャル成長手法は、成長原料の輸送形態によって気相成長や液相成長、固相成長、分子線成長と分類される。

本稿では、分子線エピタキシャル(Molecular Beam Epitaxial, MBE)成長法を取り上げる。MBE法と同程度に広く知られている結晶成長手法は他に、液相エピタキシャル(Liquid Phase Epitaxial, LPE)成長法や気相エピタキシャル(Vapor Phase Epitaxy, VPE)成長法等であるが、これらの成長方法で最も大きく異なるのは成長の「駆動力」である。この駆動力は、結晶状態と原料の状態との自由エネルギーの差から生じる。LPE法では、液相と固相の平衡状態からわずかにずらすことで成長の駆動力を得ており、平衡状態から大きくずらした成長はできない。VPE法では気相と固相の化学平衡からのずれを用いるため、気相原料の供給量を増すことで大きく化学平衡からずらすことができ、成長の大きな駆動力が得られる。MBE法においては、原子や分子の状態の原料を一気に固相状態にするため、極めて大きく化学平衡からずらすことができ、成長の最大駆動力が得られる。こうしたことから、LPE法は平衡からの成長、VPE法やMBE法は非平衡からの成長としばしば言われる。このため、VPE法やMBE法は、平衡状態図上では安定な固相が存在しない「ミシビリティギャップ領域」の結晶を成長することが可能という非常に大きな利点を有する。この中でMBE法は、VPE法では成長に必要な雰囲気ガスによる影響のために困難な成長表面のその場観察ができ、結晶を成長して得るだけではなく結晶の成長機構の解明にも威力を発揮する。よって、MBE法は比較的良好に基礎研究に用いられてきた。以下では、MBE成長法の更なる特徴と、その特徴を活かして取り組まれている半導体デバイス開発について解説する。

2 分子線エピタキシャル成長法

2.1 原理と特徴

MBE成長は、結晶の構成元素の入った別々のるつ

図1 MBE成長室の概略図¹⁾

ぼを超高真空中で加熱し、蒸発して出てくる蒸気を分子線の形でつぼから放出させ、その分子線を加熱されている基板に照射することで単結晶薄膜をエピタキシャル成長させる結晶成長法である。

MBE装置の概観を図1に示す¹⁾。分子線の蒸発源となるセルはクヌードセンセル(Knudsen-cell, K-セル)と呼ばれている。K-セルはGaやAl等のIII族元素の場合には1,000℃以上に加熱する必要があるため、超高真空中でよく脱ガス処理されたPyrolytic Boron Nitride (PBN)を用いて作られたるつぼに原料が充填される。MBE法は 10^{-8} - 10^{-9} Paという超高真空中で結晶成長する手法であることから、高温に加熱されるセル周辺からのアウトガスを抑える必要がある。そのため、各K-セルは液体窒素で冷却可能なシュラウドの中におさめられている。成長室の超高真空を得るために、イオンポンプとチタンサブリーメーションポンプを組み合わせ使用するのが一般的であるが、その他目的に応じてターボ分子ポンプやクライオポンプ等も用いられる。超高真空を維持するために、MBE装置は通常2つ以上の複数のチェンバで構成されている。この多チェンバ構造により、成長室の真空を破らずに試料を交換することができる。セルを加熱することにより得られる分子線は、成長室内が超高真空中であるために平均自由行程が1,000km程となってセルから成長基板に到達する。ここで、GaAsの成長を例にとる。

+ 原稿受理 平成28年8月25日 Received Aug. 25, 2016 ©2017 The Society of Materials Science, Japan

* 正会員 広島大学 大学院先端物質科学研究科 〒739-8530 東広島市鏡山

Graduate School of Advanced Sciences of Matter, Hiroshima University, Kagamiyama, Higashihiroshima 739-8530

GaAs 薄膜を成長する場合、別々の K-セルのつぼに入れられた Ga と As を、それぞれ GaAs 単結晶基板に向けて蒸発させる。この時、Ga に比べて As の分子線強度を充分大きくしておく。まず Ga が基板に付着し、そこに As の分子線が照射されると、この基板に付着した Ga と同数の As が Ga と結合して基板に吸着し、過剰の As は基板表面から脱離してポンプ系へと運び去られる。その結果、Ga と As が 1:1 の GaAs 薄膜が GaAs 基板上に成長する。よって、GaAs 薄膜の成長速度は、Ga の分子線強度で決定される。この例が示す通り、その他の薄膜の成長時も含め、K-セルの温度を調整することで各材料の分子線の強度を変えることができ、それによって基板上での結晶成長速度を変えることができる。また、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ のような混晶を成長する際には、Ga と Al それぞれのセルの温度を調整して Ga と Al の分子線強度比を変え、組成比 x を制御することができる。各セルの分子線放出口には機械的に開閉動作するシャッターが取り付けられており、シャッターの開閉によって基板上に成長させる薄膜の種類を決めることができる。そのため AlGaAs/GaAs のようなヘテロ構造や量子井戸のような任意の構造を成長させることが可能である。

更なる具体的な MBE 成長法の特徴として、次のような点が挙げられる。

- ① 結晶の構成元素となる原料を供給するソース (Source) 系と成長用基板の系が充分に離れており、それぞれ独立に制御が可能。ソース系から基板への物質の輸送は分子線となった物質そのもののみにより行われる。
- ② 超高真空内での結晶成長のため、成長室内の残留不純物を取り込まれにくく、基板表面を清浄に保つことができるため、成長速度を遅くすることができ、成長温度も下げることができる。
- ③ 成長速度を遅くすることができることから、原子 (分子) レベルの膜厚制御が可能である。
- ④ 多元系の混晶薄膜や不純物ドーピングが、分子線源 (つぼの数) を増やすことで比較的容易に得られる。混晶の組成分布や不純物の濃度分布も任意に高精度で制御することができる。そのため急峻なヘテロ界面、ほぼ任意のバンドプロファイルをもつヘテロ構造を作製することができる。
- ⑤ 成長室に取り付けられた反射高エネルギー電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED) を用い、結晶成長中に成長表面をその場観察することができる。これにより、表面の状態、成長速度や混晶の組成比などの様々な情報を得ることができ、これを成長制御にフィードバックすることができる。

このような MBE 法の利点を活かし、第 3 章で後述するような様々な半導体薄膜の成長や複雑な構造が必要となる半導体デバイスの作製が行われている。

2.2 分子線エピタキシャル成長の例

本節では、GaAs 基板上の GaAs 単結晶薄膜の MBE 成長を例にとり、その基本過程を解説する。

GaAs 系半導体薄膜の成長には、GaAs 基板(001)面がしばしば用いられる。エピタキシャル成長用に表面加工されたエピレディ基板を用いる場合、基板は有機洗浄等の前処理をせず MBE 装置に入れることができる。まず成長室の前室で、ヒータ加熱により脱ガス処理を行う。前

室で As 分子線を照射せずに基板温度を 400°C 以上にすると、基板表面から As が脱離し、表面が荒れてしまうため、ここでは 350°C 程度で脱ガスをする。その後、基板を成長室に運び、As 分子線を当てながら 580°C 程度まで基板温度を上げる。当初、基板表面はアモルファス状の酸化膜に覆われているが、 580°C 程度まで基板を熱することで表面の酸化膜が脱離し、GaAs の結晶表面が現れる。この酸化膜の脱離は、RHEED パターンを用いて確認することができる。RHEED は、基板表面から $1\text{--}5^\circ$ 程度の表面すれすれに 10keV 程度のエネルギーをもつ電子線を入射させ、図 1 に示した通り、電子銃の反対側に設置した蛍光スクリーンにその電子線回折像を映し出すものである。GaAs 基板表面が酸化膜に覆われている時の RHEED パターンは同心円状のハローパターンであるが、熱を加えて酸化膜を蒸発させるとスポットパターンに変化する。超高真空中で As 分子線を基板に当てながら基板温度を上げているため、基板から As が脱離して表面が荒れることはなく、チェンバ内の残留ガスの付着も抑制される。そのため、GaAs の清浄表面を得ることができる。

このようにして清浄表面を得た後、Ga シャッターを開き、Ga 分子線と As 分子線を同時に GaAs 基板に照射する。基板の温度、すなわち成長温度が $500\text{--}700^\circ\text{C}$ 付近では、Ga の付着係数はほぼ 1 となるのに対し、As は Ga が基板表面に存在する場合にのみ付着し、単独ではほとんど付着しない。そのため、As 分子線の強度を Ga の分子線に比べて充分大きくしておけば、2.1 節で述べた通り、Ga と As が 1:1 の化学量論比の GaAs を成長させることができる。図 2 に、MBE 成長開始直後の GaAs の RHEED 振動を示す。²⁾ GaAs 基板表面に As 分子線を当てた状態で Ga シャッターを開いた際の RHEED パターンの回折ビームが図 2 のような周期的な振動をする。この振動の 1 周期が GaAs 単分子層 (モノレイヤー) の成長に対応している。³⁾ この振動が起こる際の GaAs 成長表面の様子を図 3 に示す。成長層の表面が平坦な時 ($\theta = 0$ または 1) は、RHEED パターンの回折ビーム強度は大きくなり、表面が荒れている時 ($\theta = 0.5$) は小さくなる。このため RHEED

図2 MBE 成長開始直後の GaAs の RHEED 振動。²⁾

図3 単分子層成長時の成長表面の模式図。²⁾

振動の周期一つ一つは、GaAs 単分子層の形成における表面平坦性の変化に対応していることになる。²⁾ その一方で、図2のRHEED振動の振幅は、成長時間と共に少しずつ減衰している。これは、実際の成長時には、図3の $\theta = 0$ または1のような完全に平坦な表面にまで回復せず、完全に平坦な面が形成される前に次の層の成長が始まってしまうことによる。つまり、図3の $\theta = 0.25$ に示すような核形成の起きるタイミングが、成長が進むにつれて成長表面上の場所ごとにずれてくるため、表面の平坦性の回復を示す周期振動が見られなくなる。⁴⁾ 更に、周期振動の振幅が小さくなってきたところで Ga シャッタを閉じ、分子線の供給を止めて成長を停止すると、図2に示す通り RHEED の強度が回復する。RHEED 強度が表面の平坦性を反映しているとする、この強度の回復は、成長を中断したことにより表面平坦性が回復していることを示唆しており、⁵⁾ 表面で原子が動くことによって平坦化が促進されるためと理解されている。この平坦性の回復現象は、走査型トンネル顕微鏡を用いて実際に確認されている。⁴⁾ このような、成長を意図的に途中で停止する成長中断は、例えば GaAs 層と AlAs 層や GaAs 層と AlGaAs 層などの周期構造からなる量子井戸の成長時に利用され、異なる半導体の界面の平坦性を回復するのに非常に有効であることが明らかにされている。⁵⁾

3 デバイス応用

本章では、第2章で述べた MBE 法の特徴を活かして成長された半導体や素子構造を利用した半導体デバイスについて解説する。

3.1 量子カスケードレーザー

量子カスケードレーザー (Quantum Cascade Laser, QCL) は半導体レーザーの一種であり、1994 年に Faist らによって、中赤外領域において初めて QCL の発振が実現された。⁶⁾ QCL は、大まかには図4に示すような、伝導帯 (または価電子帯) でのエネルギー障壁高さの異なる半導体材料をナノメートルオーダーの厚みで積層した構造になっている。そのため QCL の製作においては、2.1 節に挙げた MBE 法の 5 つの特徴のうち、「③原子レベルの膜厚制御」と「④急峻なヘテロ界面・任意のバンドプロファイルをもつヘテロ構造の実現が可能」という 2 点を特に活かすことができることから、QCL の多くは MBE 法を用いて製作されている。

図4 QCLの活性層の構造の例。

半導体レーザーは、半導体の伝導帯にある電子と価電子帯にある正孔の再結合、つまりキャリアのバンド間遷移による発光を利用してレーザー光を得ている。一方 QCL は、伝導帯にある電子のみ、または価電子帯の正孔のみを利用し、量子井戸を作製した際に現れる量子準位間の遷移、つまりサブバンド間遷移により発光を得る (図4)。このような原理から、半導体レーザーの場合には、発光波長が活性層の半導体材料のバンドギャップでほぼ決まってしまう (量子井戸レーザーの場合には、これに量子準位によるエネルギーシフト分も加わる)。これに対し、QCL では量子井戸の幅によってサブバンド間のエネルギーの大きさを変えることができるため、用いる半導体材料に依存せずに発光波長を任意に決めることができる。QCL の活性層は、図4に示した通り、上位準位と下位準位間のサブバンド間遷移により発光を得る利得領域と、下位準位に緩和したキャリアを次の領域に引き渡すキャリア引き抜き/注入領域を1組とし、この1組を多数接続した構造になっている。よって QCL では、一度発光遷移を起こしたキャリアが次のユニットに移動後、再び発光に寄与することになるため、利得領域とキャリア引き抜き/注入領域1組の接続数に比例した大きな量子効率を得られる。また、こうしたサブバンド間遷移を利用していることにより、高い光学利得・狭い光学利得幅を得ることができることも QCL の大きな特徴の一つである。⁶⁾

このように、QCL は、量子準位とそのサブバンド間遷移を利用した光学デバイスであるため、発光波長の設定や量子効率および光学利得の向上のためには量子準位の制御が極めて重要となる。サブバンド間のエネルギーの大きさの制御は量子井戸の幅 (膜厚) の制御にかかっているため、ここで効力を発揮するのが膜厚の制御性の良い MBE 法である。前述の Faist らによる中赤外領域における初めての QCL の発振は、MBE 法を用いて製作した InGaAs/AlInAs を利用したものである。⁶⁾ 2002 年には同じ InGaAs/AlInAs を用いた QCL の室温連続波発振が達成されている。⁷⁾ こうした中赤外 QCL の実現以来、短波長側と長波長側両方向への発振波長領域の拡大が行われ、長波長側としてテラヘルツ (THz) 帯に発振周波数を有する QCL が議論されてきた。THz 帯での光子のエネルギーは、周波数 1 THz がエネルギー 4.1 meV に相当し、これは中赤外領域の光子のエネルギーの約 1/10 の値である。また、GaAs 系や InP 系半導体材料を QCL に用いる場合、THz 帯の光子のエネルギーは、これらの材料の縦光学フォノン (LO フォノン) エネルギーよりも小さい。GaAs、InP の LO フォノンエネルギーはそれぞれ 36 meV、43 meV である。そのため、キャリアの熱励起や熱による量子準位の広がり、光学フォノン吸収の影響を最小限に抑え、レーザー発振に必須の反転分布を作れるのかという懸念があった。しかし 2002 年に、MBE 法を用いて製作した GaAs/AlGaAs を利用し、4.4 THz (波長: 約 68.1 μm) に発振周波数を有する QCL 動作が初めて実証された。⁸⁾ 現在では、2.6 μm (InAs/AlSb) から 1.2 THz (GaAs/AlGaAs) という中赤外領域から THz 領域までの広い波長範囲でレーザー発振が実現されている。^{9), 10)} 特に、発振波長が 4-10 μm の中赤外 QCL は研究開発段階を脱し、環境計測等や極微量ガス分析に最適な光源として国内光学メーカーを含む複数箇所から販売されている状況である。また、光学フォノンエネルギーが GaAs などの 3 倍程度大きい窒化物半導体を用い、GaAs、InP、InSb 系半導体材料では光学フォノンエ

エネルギーの大きさから実現が困難な5-12 THz帯QCLの実現を目指した研究も進められている。¹¹⁾ この場合もMBE法によってGaN/AlGaInが作製されており,^{12), 13)} 今後の更なる研究の進展が期待される。

QCLは、膜厚の制御性が良いという特徴を有するMBE法によって基礎実験研究から実デバイスにまで発展した代表的な例と言えるであろう。

3.2 発振波長温度無依存レーザ

本節では、周期律表第13族と第15族最下端に位置するタリウム(Tl)およびビスマス(Bi)を含むGaAs系III-V族半導体混晶について解説する。2.1節に挙げたMBE法の5つの特徴のうち、特に「②成長温度を低くすることができる」を活かすことができることから、これらの半導体混晶はMBE法を用いて成長される。

現代社会を支える高速大容量光通信においては、大陸間や基地局間の通信手段として、一本の光ファイバーに異なる波長の複数の光を通し、伝送容量を飛躍的に増大させる波長分割多重(Wavelength division multiplexing, WDM)通信方式が適用されている。この通信では、混信を防ぐために各チャンネルの波長は一定に維持されている必要がある。しかし一般に、半導体レーザの発振波長は周囲温度の変化に対して変動しやすい。そのため、温度が変化しても発振波長が変動しない半導体レーザの開発が必要である。TlおよびBiを含むGaAs系III-V族半導体混晶は、この発振波長温度無依存レーザ用材料として期待されている。

半導体レーザダイオードの発振波長の温度依存性は、主として活性層に用いる半導体材料のバンドギャップの温度依存性で決まる。つまり、バンドギャップが温度変化に対して変動しない半導体材料を得ることができれば、発振波長が温度に依存しない半導体レーザを実現できると考えられる。ここで、 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ を例として取り上げる。 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ は、半導体であるCdTeと半金属であるHgTeの混晶である。一般に、半導体のバンドギャップは負の温度依存性を、半金属のバンドギャップは正の温度依存性を示す。 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ のバンドギャップは小さい温度依存性を示し、組成 x が0.6の時には温度無依存となる。¹⁴⁾ 同様に、半導体であるGaAsと半金属であるTlAsやGaBi、半導体であるInGaPと半金属であるTlPなどの各混晶を成長すれば、小さい温度依存性を示すバンドギャップを有するGaAs系III-V族半導体混晶が得られると考えられる。^{14), 15)} 実際にGaAsやInP各基板上のTlGaPやTlInGaP, TlInGaAs, GaAsBiやInGaAsBi, GaNAsBiが創製され、レーザダイオードの試作にまで至っている。これら混晶からの発光波長やレーザの発振波長の小さい温度依存性が実証されている。¹⁵⁾⁻²⁸⁾

これらの混晶の成長には、前述の通りMBE法が主に用いられている。その理由は、Tl系半導体混晶が概ね450°C、Bi系半導体混晶が400°C以下という成長温度が必要であることに因る。通常、GaAsやAlGaAs, InGaAsの成長温度が580-600°C程度であることを考えると、これは低温成長であると言える。特にBi系半導体混晶の場合には、成長時に成長表面からBiが蒸発しやすく、GaAsにBiを取り込むためには400°C以下の成長温度にする必要がある。²³⁾ 当初、GaAsBiは有機金属気相成長(Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy, MOVPE)法を用いて創製された。²⁹⁾ しかし、GaAsBiは低温でなければ成長できないため、MOVPE法による低温成長では成長表面で

の有機金属の分解が完全ではなく、GaAsBi内に不純物である炭素が同時に取り込まれてしまう。よって、この炭素の取り込みを避けるため、GaAsBiのような低温成長が必要な半導体混晶の結晶成長にはしばしばMBE法が用いられる。

GaAsにTl原子やBi原子を取り込むと、その取り込み量に応じてバンドギャップが小さくなり、発光波長は長波長化する。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ の場合、通信用波長帯での発光を得るためにBiの組成 x を増加させるには、Biと同じV族元素であるAsの分子線量をGaAsBiの結晶性を悪化させない程度に少なくするか、成長温度を400°Cより更に低くすることが有効である。²³⁾ 通信用波長帯でのレーザ動作に向け、こうしたAsとBiの分子線量比や成長温度といったMBEの成長条件を最適化していくことが求められている。

3.3 テラヘルツ波発生検出用光伝導アンテナ

本節では、前節で述べたGaAsBiの成長温度よりも更に低温の250°C以下でMBE成長したGaAsおよびGaAs系III-V族半導体混晶を利用したTHzデバイスについて解説する。これもまた、2.1節に挙げたMBE法の5つの特徴のうち、特に「②成長温度を低くすることができる」を活かした結果であると言える。

THz技術分野では、空港の保安検査や薬品・食品工場での不純物検査に非破壊かつ簡便で有効な手法として、THz時間領域分光システム(THz Time-domain spectroscopy, THz-TDS)が注目を集めている。このシステムではフェムト秒パルスレーザを光伝導アンテナや電気光学結晶に照射することでほぼモノサイクルのTHz電磁波パルスを発生させる。このTHz波を測定したい試料に照射し、透過または反射してきたTHz波を発生側と同じく光伝導アンテナや電気光学結晶を用いて光電流または電気光学効果によって検出する。検出側でもゲート光としてフェムト秒パルスレーザを使用する。試料を透過・反射後のTHz波の吸収ピークをみることで、試料の中に含まれている物質を明らかにすることができる。ここではこの代表的なTHz電磁波の発生検出素子である光伝導アンテナを取り上げる。

図5に光伝導アンテナの構造とTHz波が発生する様子を示す。構造は極めてシンプルで、GaAsやInP基板上に250°C以下でMBE成長した低温成長GaAsまたは低温成長GaAs系半導体混晶を利用する。その表面に金属蒸着でアンテナパターンを形成する。フェムト秒パルスレーザ光をアンテナのギャップ部分に照射し、半導体中にキャリアを生成する。アンテナには電圧が印加されているので、キャリアの移動によりTHz波が発生させることが

図5 光伝導アンテナからのTHz波発生の様子。

できる。これは、単純に電流の微分に比例して放射される電界に因るもので、 $E(r, t) \propto \partial J(t) / \partial t$ で説明される。つまり、電流の時間変化が1ピコ秒程度で変化する場合、THz波を発生させることができる。光伝導アンテナには、0.8 μm 帯に発振波長を有するチタンサファイアレーザをキャリアの励起光源として、しばしば低温成長 GaAs が用いられる。レーザで光励起されたキャリアは、瞬時に電流として低温成長 GaAs 中を流れ、双極子放射によって THz 波が基板の裏面から自由空間に放射される。一方検出側は、発生側と同じレーザ光源から分岐されたフェムト秒パルス光によって光伝導アンテナ内にキャリアが励起され、基板の裏面側から光伝導アンテナに到達した THz 波により電流が生じる。この電流 $J(t)$ は電界 $E(t)$ と励起キャリアによる導電率 $\sigma(t)$ の重畳積分 $J(t) = \int \sigma(t-t') E(t') dt'$ で求められる。THz-TDS システム内においてはディレイステージを使って、検出用の光伝導アンテナに照射される励起光パルスに時間遅延を与えることで時間領域用検出器として機能させる。この検出用光伝導アンテナに求められるのは、 $\sigma(t)$ ができる限り大きく、かつ時間幅が小さいことである。よって発生側も含めて、光伝導アンテナに求められる特性は、高抵抗かつ短キャリア寿命を有し、低温成長半導体としては比較的高い移動度を有するという3点である。低温成長 GaAs はこれら3つの特性を有することから、光伝導アンテナ用半導体として最も広く用いられてきた。

図6に低温成長 GaAs の簡略化したバンド図とキャリアを光励起した後の再結合過程を示す。低温成長 GaAs が高い抵抗値・短キャリア寿命・比較的高い移動度を有するのは、GaAs を 300°C 以下で MBE 成長した際に、その成長温度の低さから Ga と As 両原子が成長表面で十分に動き回れず、アンチサイト $\text{As}(\text{As}_{\text{Ga}})$ や Ga 空孔 (V_{Ga}) といった点欠陥が GaAs 結晶内に取り込まれることによる。図6に示す通り、これらの欠陥が GaAs のバンドギャップ内に形成する欠陥準位によって、短キャリア寿命が得られる。³⁰⁾ 低温成長 GaAs そのままでは、 As_{Ga} 由来の欠陥準位を電子がホッピング伝導してしまい高い抵抗値は得られない。しかし、低温成長 GaAs を 600°C 程度で熱処理すると、点欠陥として過剰に取り込まれた As が凝集して As 凝集体となり、³⁰⁾ ホッピング伝導が抑制される。また、この As 凝集体と GaAs の界面に形成されるショットキー障壁も抵抗値の増加に寄与する。このため、熱処理後の低温成長 GaAs では高い抵抗値を得ることができる。また、Gregory らは、キャリアの再結合過程は図6に示したものだけではなく、熱処理後の低温成長 GaAs 内の As 凝集体に捕獲された電子が価電子帯の正孔と再結

図6 低温成長 GaAs の簡略化したバンド図とキャリアの再結合過程。

合する過程も提唱している。³¹⁾

最近の光伝導アンテナの開発動向としては、大型で価格が高いチタンサファイアレーザではなく、1.5 μm 帯に発振波長をもつ小型かつ比較的安価なファイバーレーザをキャリアの励起光源に利用可能なものが求められている。この光通信帯光源が利用可能な光伝導アンテナが実現できた暁には、THz-TDS システムを低コストで省スペースなものとでき、より実用的である。キャリアの励起光源の波長が 0.8 μm 帯から 1.5 μm 帯に変わるので、バンドギャップが 1.5 μm 帯光源に適した光伝導アンテナ用半導体材料を選ぶ必要がある。この目的に対し、低温成長 GaAs よりもバンドギャップの小さな半導体である低温 MBE 成長 InGaAs や Sb, Bi 両系 III-V 半導体で製作した光伝導アンテナの特性、低温成長 GaAs の2段階励起または2光子吸収などの基礎光学特性の解明が進められている。^{32)~36)} 低温成長半導体混晶の場合、低温成長 GaAs ほどの高い抵抗値および短いキャリア寿命が得にくく、また、低温成長 GaAs の2段階励起や2光子吸収を利用したキャリアの励起効率には十分には高くはないなど、0.8 μm 帯光源を利用した低温成長 GaAs のキャリアの励起に比べて解決すべき問題が多数存在している。従来の結晶成長技術は、高い成長温度で、より高品質な半導体結晶を得ることを目的として発展してきた。しかし、光通信帯光源が利用可能な THz 波発生検出用光伝導アンテナの実現に向けては、これら各種半導体材料の低温 MBE 成長条件の探索によって結晶欠陥を意図的に導入し、かつそれらを制御する必要がある。光伝導アンテナは、低温成長を得意とする MBE 法を用いながら、これまでとは逆行した成長条件最適化が求められているデバイスであると言える。

3.4 様々な電子デバイス - ドーピング技術と材料から -

前節までは、光学(および THz)デバイスについて解説してきた。最後に本節では、2.1 節に挙げた MBE 法の特徴のうち、「④不純物の濃度分布も任意に高精度で制御することができる」という点が活かされて実現されてきた様々な電子デバイスに触れる。代表的な方法として挙げられるのが、図7に示す MBE 法による『変調ドーピング』である。変調ドーピングとは、ヘテロ接合や超格子において、不純物をポテンシャル障壁のみに添加することをいう。これにより、キャリア(電子または正孔)とイオン化した不純物とを空間的に分離することができる。このため、変調ドーピングを利用すれば、キャリアの移動度を大幅に向上させることができ、³⁷⁾ 極めて高い移動度を持つ2次元電子または正孔が得られる。この変調ドーピングの概念は n 形 AlGaAs と GaAs の単一ヘテロ構造に拡張され、³⁸⁾ 高電子移動度トランジスタ (High Electron Mobility Transistor, HEMT) の実現に応用された。³⁹⁾ 近年では、GaAs 系半導体よりもバンドギャップが大きい GaN/AlGaIn で構成された HEMT にも変調ドーピングは応用されている。⁴⁰⁾ 紙面の都合上割愛するが、他に MBE 法によるドーピングが鍵となって発展してきた電子デバイスにヘテロバイポーラトランジスタ (Heterojunction Bipolar Transistor, HBT) やトンネルダイオード (Tunnel Diode), 共鳴トンネルダイオード (Resonant Tunneling Diode, RTD) などが挙げられる。

また、「最新の進展」という点では、新たなパワーデ

図7 変調ドーピングの例。(a)と(b)はそれぞれショットキー電極を持つヘテロ構造と超格子。

バイス用半導体材料として研究が展開されるようになった酸化物半導体(酸化ガリウム, Ga_2O_3)も MBE 法を用いて電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor, FET)が製作されるなどしている。⁴¹⁾

4 結 言

本論文では、主に GaAs および GaAs 系混晶半導体の MBE 成長とそのデバイス応用について取り上げたが、その他にも窒化物半導体、酸化物半導体、II-VI 族半導体といった多くの半導体の成長や、量子細線、量子ドットのような量子井戸以上に複雑な構造の製作にも MBE 法は活用されている。基礎研究から実用化まで、半導体デバイスの開発において MBE 法が成し遂げてきた功績は極めて大きい。今後も素子構造の製作、新規半導体材料の成長、結晶欠陥の制御など様々な要求のある結晶成長時に MBE 法は活用され続けるであろう。

本論文の作成にあたり、MBE 法を用いた酸化物半導体の電子デバイス開発の最新の状況について、情報通信研究機構の上村崇史 博士にご教示いただいた。厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) M. Henini, "Molecular beam epitaxy from research to mass production", Chap. 1 (2012) Elsevier, Oxford.
- 2) J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson, and N. Norton, "Dynamics of film growth of GaAs by MBE from rheed observations", Applied Physics A Solids and Surfaces, Vol.31, Issue 1, pp.1-8 (1983).
- 3) J. J. Harris, B. A. Joyce, and P. J. Dobson, "Oscillations in the surface structure of Sn-doped GaAs during growth by MBE", Surface Science Vol.103, Issue 1, pp.L90-L96 (1981).
- 4) T. Ide, A. Yamashita, and T. Mizutani, "Direct observation of the growth-interruption effect for molecular-beam-epitaxy growth on GaAs(001) by scanning tunneling", Physical Review B, Vol. 46, Issue 3, pp.1905-1908 (1992).
- 5) H. Sakaki, M. Tanaka, and J. Yoshino, "One atomic layer heterointerface fluctuations in GaAs-AlAs quantum well structures and their suppression by insertion of smoothing period in molecular beam epitaxy", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.24, Part 2, Number 6, pp.L417-L420 (1985).
- 6) J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho, "Quantum cascade laser", Science, Vol. 264, Issue 5158, pp.553-556 (1994).
- 7) M. Beck, D. Hofstetter, T. Aellen, J. Faist, U. Oesterle, M. Ilegems, E. Gini, H. Melchior, "Continuous wave operation of a mid-Infrared semiconductor laser at room temperature", Science, Vol. 295, Issue 5553, pp. 301-305 (2002).
- 8) R. Köhler, A. Tredicucci, F. Beltram, H. E. Beere, E. H. Linfield, A. G. Davies, D. A. Ritchie, R. C. Iotti, and F. Rossi, "Terahertz semiconductor-heterostructure laser", Nature, Vol. 417, pp.156-159 (2002).
- 9) O. Cathabard, R. Teissier, J. Devenson, J. C. Moreno, and A. N. Baranov, "Quantum cascade lasers emitting near 2.6 μm ", Applied Physics Letters, Vol. 96, Issue 14, pp.(141110-1)-(141110-3) (2010).
- 10) C. Walther, M. Fischer, G. Scalari, R. Terazzi, N. Hoyler, and J. Faist, "Quantum cascade lasers operating from 1.2 to 1.6 THz", Applied Physics Letters, Vol. 91, Issue 13, pp.(131122-1)-(131122-3) (2010).
- 11) W. Terashima, and H. Hirayama, "Development of terahertz quantum cascade laser based on III-nitride semiconductors", The Review of Laser Engineering, Vol.39, No.10, pp.769-774 (2011).
- 12) W. Terashima, and H. Hirayama, "The utility of droplet elimination by thermal annealing technique for fabrication of GaN/AlGaIn terahertz quantum cascade structure by radio frequency molecular beam epitaxy", Applied Physics Express, Vol. 3, No. 12, pp.(125501-1)-(125501-3) (2010).
- 13) W. Terashima, and H. Hirayama, "Molecular beam epitaxy growth of GaN/AlGaIn quantum cascade structure using droplet elimination by thermal annealing technique", Physica Status Solidi A Vol. 208, No. 5, pp.1187-1190 (2011).
- 14) K. Oe, and H. Asai, "Proposal on a temperature-insensitive wavelength semiconductor laser", IEICE Transactions on Electronics, Vol.E79-C, No.12, pp.1751-1759 (1996).
- 15) H. Asahi, K. Yamamoto, K. Iwata, S. Gonda and K. Oe, "New III-V compound semiconductors TlInGaP for 0.9 μm to over 10 μm wavelength range laser diodes and their first successful growth", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.35, Part 2, Number 7B, pp.L876-L879 (1996).
- 16) M. Fushida, H. Asahi, K. Yamamoto, H. Koh, K. Asami, S. Gonda, and K. Oe, "TlGaP layers grown on GaAs substrates by gas source molecular beam epitaxy", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.36, Part 2, Number 6A, pp.L665-L667 (1997).
- 17) H. Asahi, H. Koh, K. Takenaka, K. Asami, K. Oe, and S. Gonda, "Gas source MBE growth and characterization of TlInGaP and TlInGaAs layers for long wavelength applications", Journal of Crystal Growth, Vol.201/202, pp.1069-1072 (1999).

- 18) H. -J. Lee, A. Mizobata, O. Maeda, K. Konishi, K. Asami, and H. Asahi, "Gas source molecular beam epitaxy growth of TlInGaAs layers on GaAs substrates", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.41, Part 1, Number 2B, pp.1016-1018 (2002).
- 19) H. -J. Lee, K. Konishi, O. Maeda, A. Mizobata, K. Asami, and H. Asahi, "Temperature-stable wavelength TlInGaAs/InP double heterostructure light-emitting diodes grown by gas source molecular beam epitaxy", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.41, Part 1, Number 2B, pp.1168-1170 (2002).
- 20) A. Fujiwara, H. -J. Lee, A. Imada, S. Hasegawa, and Hajime Asahi, "Observation of small temperature variation of longitudinal-mode peak wavelength in TlInGaAs/InP laser diodes", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.42, Part 2, Number 11B, pp.L1359-L1361 (2003).
- 21) A. Fujiwara, T. Mukai, T. Matsumoto, S. Hasegawa, and H. Asahi, "Current injection laser oscillation in TlInGaAs/GaAs double quantum well diodes with InGaP cladding layers", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.44, Number 32, pp.L1002-L1005 (2005).
- 22) K. Oe, "Characteristics of semiconductor alloy $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ ", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.41, Part 1, Number 5A, pp.2801-2806 (2002).
- 23) M. Yoshimoto, S. Murata, A. Chayahara, Y. Horino, J. Saraie, and K. Oe, "Metastable GaAsBi alloy grown by molecular beam epitaxy", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.42, Part 2, Number 10B, pp.L1235-L1237 (2003).
- 24) G. Feng, M. Yoshimoto, K. Oe, A. Chayahara, and Y. Horino, "New III-V semiconductor InGaAsBi alloy grown by molecular beam epitaxy", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.44, Number 37, pp.L1161-L1163 (2005).
- 25) W. Huang, K. Oe, G. Feng and M. Yoshimoto, "Molecular-beam epitaxy and characteristics of $\text{Ga}_{1-x}\text{As}_x\text{Bi}_y$ ", *Journal of Applied Physics*, Vol.98, Issue 5, pp.(053505-1)-(053505-6) (2005).
- 26) Y. Tominaga, K. Oe, and M. Yoshimoto, "Low temperature dependence of oscillation wavelength in $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ laser by photo-pumping", *Applied Physics Express*, Vol.3, Number 6, pp.(062201-1)-(062201-3) (2010).
- 27) T. Fuyuki, R. Yoshioka, K. Yoshida, and M. Yoshimoto, "Long-wavelength emission in photo-pumped $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ laser with low temperature dependence of lasing wavelength", *Applied Physics Letters*, Vol.103, Number 20, pp.(202105-1)-(202105-4) (2013).
- 28) T. Fuyuki, K. Yoshida, R. Yoshioka, and M. Yoshimoto, "Electrically pumped room-temperature operation of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ laser diodes with low-temperature dependence of oscillation wavelength", *Applied Physics Express*, Vol.7, Number 8, pp.(082101-1)-(082101-4) (2014).
- 29) K. Oe, and H. Okamoto, "New semiconductor alloy $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ grown by metal organic vapor phase epitaxy", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.37, Part 2, Number 11A, pp.L1283-L1285 (1998).
- 30) S. Gupta, J. F. Whitaker, G. A. Mourou, "Ultrafast carrier dynamics in III-V semiconductors grown by molecular-beam epitaxy at very low substrate temperatures", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol.28, Issue 10, pp.2464-2472 (1992).
- 31) I. S. Gregory, C. M. Tey, A. G. Cullis, M. J. Evans, H. E. Beere, and I. Farrer, "Two-trap model for carrier lifetime and resistivity behavior in partially annealed GaAs grown at low temperature", *Physical Review B*, Vol.73, Issue 19, pp.(195201-1)-(195201-8) (2006).
- 32) A. Takazato, M. Kamakura, T. Matsui, J. Kitagawa, and Y. Kadoya, "Terahertz wave emission and detection using photoconductive antennas made on low-temperature-grown InGaAs with 1.56 μm pulse excitation", *Applied Physics Letters*, Vol.91, Issue 1, pp.(011102-1)-(011102-3) (2007).
- 33) R. J. B. Dietz, B. Globisch, H. Roehle, D. Stanze, T. Göbel, and M. Schell, "Influence and adjustment of carrier lifetimes in InGaAs/InAlAs photoconductive pulsed terahertz detectors: 6 THz bandwidth and 90dB dynamic range", *Optics Express*, Vol.22, Issue 16, pp.19411-19422 (2014).
- 34) J. Sigmund, C. Sydlo, H. L. Hartnagel, N. Benker, H. Fuess, F. Rutz, T. Kleine-Ostmann, and M. Koch, "Structure investigation of low-temperature-grown GaAsSb, a material for photoconductive terahertz antennas", *Applied Physics Letters* Vol.87, Issue 25, pp.(252103-1)-(252103-3) (2005).
- 35) A. Urbanowicz, V. Pačebutas, A. Geizutis, S. Stanionytė, and A. Krotkus, "Terahertz time-domain-spectroscopy system based on 1.55 μm fiber laser and photoconductive antennas from dilute bismides", Vol. 6, Number 2, pp.(025218-1)-(025218-5) (2016).
- 36) Y. Kadoya, "Terahertz wave detection using a low-temperature-grown GaAs photoconductive antenna excited by 1.5 μm pulses", *OYO BUTURI*, Vol.83, Number 7, pp.576-579 (2014).
- 37) R. Dingle, H. L. Störmer, A. C. Gossard, and W. Wiegmann, "Electron mobilities in modulation-doped semiconductor heterojunction superlattices", *Applied Physics Letters*, Vol.33, Issue 7, pp.665-667 (1978).
- 38) H.L. Störmer, R. Dingle, A.C. Gossard, W. Wiegmann, and M.D. Sturge, "Two-dimensional electron gas at a semiconductor-semiconductor interface", *Solid State Communications*, Vol.29, Issue 10, pp.705-709 (1979).
- 39) T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii, and K. Nanbu, "A new field-effect transistor with selectively doped GaAs/n-Al_xGa_{1-x}As heterojunctions", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.19, Number 5, pp.L225-L227 (1980).
- 40) S. Rajan, A. Chini, M. H. Wong, J. S. Speck, and U. K. Mishra, "N-polar GaN/AlGaN/GaN high electron mobility transistors", *Journal of Applied Physics*, Vol.102, Issue 4, pp.(044501-1)-(044501-6) (2007).
- 41) M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, "Gallium oxide (Ga_2O_3) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (010) substrates", *Applied Physics Letters*, Vol. 100, Issue 1, pp.(013504-1)-(013504-3) (2012).