MBE 法による半導体超格子の製作と光学的特性

石 橋 忠 夫・岡 本 紘

日本電信電話公社武蔵野電気通信研究所 〒180 東京都武蔵野市緑町 3-9-11

(1982 年 7 月 2 日 受理)

Optical Properties of Semiconductor Superlattices Grown by MBE

Tadao ISHIBASHI and Hiroshi OKAMOTO

Musashino Electrical Communication Laboratory, NTT,
3-9-11, Midori-cho, Musashino-shi, Tokyo, 180 Japan

(Received July 2, 1982)

GaAs-AlAs superlattices were grown by molecular beam epitaxy with various widths of the GaAs quantum well. A non-destructive X-ray diffraction technique was shown to be a practical method to measure the GaAs quantum well width L_z with an accuracy of 10%. Photoluminescence measurements showed the main carrier recombination process to be from the $n=1$ electron quantum level to the $n=1$ heavy hole level. Optical absorption spectra exhibited the sharply peaked structure associated with excitons at room temperature. MQW laser diodes with GaAs-As_xGa_{1-x}As superlattice active layers had lower threshold current density than in conventional DH laser diodes. This illustrated the good optical quality of the superlattices.

1. はじめに

分子線エピタキシー法 (MBE 法) や有機金属を用いた気相成長法 (MO-CVD 法) 等の技術の発展によって III-V 族をはじめとする化合物半導体のエピタキシャル結晶成長において、きわめて微細な構造制御が可能となった。半導体超格子はこれらの技術を用いて製作され、二種以上の半導体薄膜を交互に積み重ねた構造を持つ。電子はその周期的なポテンシャル井戸の中にとじ込まれ、二次元電子状態を形成する。超格子はこの電子状態の二次元性、異方性のためにバルク半導体とは異なる電氣的、光学的特性を示し、新しい半導体材料として注目されている。近年は基礎物性の研究のみならず応用面においても多重量子井戸 (MQW) レーザ^{1),2)}, 超格子 APD³⁾, HEMT³⁾ 等の新しい特性を持ったデバイスが報告されるに至っている。

光デバイスへの応用では、GaAs-AlGaAs 超格子が最も良く研究されている。Tsang 等²⁾は、MBE 法によって MQW レーザダイオードを製作し、超格子活性層構造を最適化することによって閾値電流密度として $J_{th} =$

250 A/cm² ときわめて低い値を得ており、通常の活性層構造を持つ DH レーザダイオードよりも低閾値電流密度となることを示した。GaAs-AlAs 超格子に関しては、MO-CVD 法によって製作されたものについて光励起によるレーザ動作^{5),7)} や LO フォオンが関与したレーザ発振⁶⁾ の報告がある。Vojak⁵⁾ 等は、GaAs-AlAs 超格子で短波長化を試み、GaAs 量子井戸の幅 L_z を 30 Å とすることによって室温で光励起による可視光レーザ発振 ($\lambda = 6785$ Å) を実現している。

本報告では、MBE による GaAs-AlAs 超格子の成長法、超格子パラメータ (GaAs 量子井戸の幅 L_z , AlAs バリア層の幅 L_B) の測定法及び光学的評価について述べる。非破壊的な測定法である X 線回折を用いることによって L_z を 10% 以内の精度で求められることを確かめ、その有用性を明らかにした。ホトルミネセンス測定から超格子の主発光過程が $n=1$ の電子及び heavy ホール量子準位間の遷移によることが示され、光吸収測定では、室温においても二次元励起子によるものと考えられる吸収ピークを観測した。又 GaAs-AlGaAs 超格子を活性層とする MQW レーザダイオードを製作し、通

Fig. 1 Surface morphology (Nomarski photomicrograph).

常の DH 形よりも低閾値電流密度となる事を確認した。

2. GaAs-AlAs 超格子の MBE 成長

一連の GaAs-AlAs 超格子は、試料交換室を持つ MBE 装置 (ANELVA 830) を用い、Cr ドープ GaAs (100) 基板上に 700°C で成長させた。基板のエッチャントとしては硫酸・過酸化水素系を用い、メカノケミカル研磨後の表面から 10 μm 以上のエッチングを行なった。成長室内での基板表面のクリーニングは、As ビームを照射しながら基板温度を 700°C まで上昇させる過程で可能となった。GaAs, AlAs 各層は Ga 及び Al の分子線セル上に置かれた回転式シャッターを交互に開閉することによって連続的に成長させ、 $L_z=20\sim160\text{ Å}$, $L_B=30\sim100\text{ Å}$ の範囲の超格子層を製作した。成長速度は GaAs 層に対して 0.4~0.8 μm/h, AlAs 層に対して 0.2~0.7 μm/h であり、全エピタキシャル層厚を 1.5~2 μm とした。成長表面は鏡面状であるが、 $10^3\sim10^4/\text{cm}^2$ の密度を持つ表面欠陥 (主として Ga セルからのスピittingによるものと考えられる) が見られた。一方超格子エピの表面平坦性は、AlGaAs 混晶と比べると平均的 Al 組成として同程度あるいはそれ以上含んでいる場合においてもはるかにすぐれている。Fig. 1 の 600°C 成長の場合の例に示されるように、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 混晶の表面には $\langle 110 \rangle$ 方向に沿った波状のモホロジーがしばしば観察されるのに対して超格子表面は鏡面性が保たれる。これは、混晶の成長過程で生ずる GaAs/AlAs の不均一成長等の問題が二元の半導体を積み重ねた GaAs-AlAs 超格子の場合には起りにくいことによるものと考えられる。

一部の試料を除いて、今回の超格子試料はホトルミネセンス強度を得るために Sn を用いて n 形にドーピング

されている。キャリア濃度は van der Pauw 法によって求めた。

3. 超格子パラメータ L_z, L_B の測定

GaAs 量子井戸の幅 L_z , AlAs バリア層の幅 L_B によってキャリアの量子準位が決められるので両者を精度よく測定する必要がある。今回は、主として X 線回折を用いた測定法について検討した。GaAs 及び AlAs の成長厚は Fig. 2 に示したように、GaAs 基板上に Ta 板をシャドウマスクとして一定のギャップを開けて置き、Ga ビーム、Al ビームの入射方向の差から生ずる GaAs 層及び超格子層の成長段差から求めた。段差の測定は Taly-step 法によって ~2% 程度の精度で求められ、成長速度を一定と仮定することによって L_z, L_B を算出することができる。X 線回折は通常の二結晶法を用いた。Fig. 3 に典型的な GaAs-AlAs 超格子の (400) 反

Fig. 2 MBE growth with a shadow mask.

Fig. 3 Double crystal X-ray rocking curve for a GaAs-AlAs superlattice ($L_s=31 \text{ \AA}$, $L_B=29 \text{ \AA}$) grown on a GaAs substrate.

Fig. 4 Relative angle $\Delta\theta_{0,S}/\Delta\theta_{AlAs}$ of zeroth-order X-ray diffraction peak of superlattice versus averaged AlAs fraction $L_B/(L_s+L_B)$ measured by Taly-step technique.

射のロッキングカーブを示した。この試料は GaAs 層 $L_s=29 \text{ \AA}$, AlAs 層 $L_B=31 \text{ \AA}$ を 284 周期持つ超格子である。GaAs 基板からの (400) 反射の低角側に $\Delta\theta_{0,S}$ だけ離れて超格子層からの 0 次反射, 及び ± 1 次のサテライト反射 ($\Delta\theta_{0,+1}\Delta\theta_{0,-1}$) が観測される。 $\Delta\theta_{0,S}$ から超格子の平均的 Al 組成 $\bar{x}=L_B/(L_s+L_B)$ が求められることが以下に示すように実験的に明らかとなった。**Fig. 4** は Taly-step 測定から得られた $\bar{x}$ に対して $\Delta\theta_{0,S}$ を $\Delta\theta_{AlAs}$ (GaAs 基板上の AlAs の (400) 反射のシフト) で規格化してプロットしたものである。Al 組成 $\bar{x}$ の異

Table 1 Comparison of measured values of quantum well width L_s for GaAs (unit: $\text{\AA}$)

Sample	A	B	C	D	E
Taly-step method	19	22.5	23.5	32	85
X-ray method	21	20	23	30	83

なる 6 個の超格子試料について, $\Delta\theta_{0,S}/\Delta\theta_{AlAs}$ は 5 % 以内で 45° の直線に乗っている。 $\Delta\theta_{0,S}$ は直接的には超格子内の平均格子定数を反映するものであるから, **Fig. 4** の結果は, AlGaAs 混晶で見られる Vegard's 則とは多少意味が異なるが, 超格子の場合においても組成と格子定数の直線関係が成り立つことを示している。一方すでに Segmüller 等⁹⁾によって報告されている様に $\Delta\theta_{0,+1}$, $\Delta\theta_{0,-1}$ から超格子周期 $D=L_s+L_B$ が求められる。 D は次式によって計算される。

$$D = \lambda / [\sin(\theta_{GaAs} - \Delta\theta_{0,S} + \Delta\theta_{0,+1}) - \sin(\theta_{GaAs} - \Delta\theta_{0,S} - \Delta\theta_{0,-1})] \quad (\lambda = 1.5405 \text{ \AA})$$

従って $\Delta\theta_{0,S}$ 、及び $\Delta\theta_{0,\pm 1}$ を測定することによって X 線回折のみから L_s , L_B を決定することができる。Taly-step 及び X 線測定の両測定から求められた L_s の値の比較を **Table 1** に示したが、約 10% 以内で良く一致している。**Fig. 4** で見られる直線からのズレ (格子定数の増大に対応) の原因については明らかではないが、GaAs 基板上的 AlAs が格子不整 ($\sim 0.13\%$) のために cubic-to-tetragonal の変形⁹⁾を受けていることでは説明できない。この効果はすでに $\Delta\theta_{0,S}$ を $\Delta\theta_{AlAs}$ で規格化した際に考慮されている。 L_s 及び L_B の成長方向の変動があると、超格子の 0 次ピークの半値幅が広がるが、**Fig. 3** の例では、 $14''$ であり、GaAs 基板の値 $9''$ と同程度である。又、GaAs と AlAs の回折位置の差 $371''$ (組成 100% の変化に対応) に対して半値幅の増加量 $5''$ を比べると、1.3% となる。従って L_s , L_B のゆらぎはきわめて少ないものと考えられる。

X 線回折法は非接触、非破壊であり、ウエハ面内の分布測定等も容易に行なうことができるため他の方法よりも有利な面を持っているが、今回はこれが超格子パラメータの測定に適用できることが実験的に明らかとなった。

4. ホトルミネセンス測定

GaAs-AlAs 超格子の発光過程を調べるためにホトルミネセンス測定を行なった。励起用光源として He-Ne レーザ ($\lambda=6328 \text{ \AA}$) を用い、励起パワー密度は $\sim 5 \text{ W/cm}^2$ とした。**Fig. 5** に Sn ドープ超格子の PL スペクト

Fig. 5 Photoluminescence spectrum of a GaAs-AlAs superlattice.

Fig. 6 Photoluminescence emission energy versus quantum well width L_z .

ルを示した。この試料は $L_z = 32 \text{ \AA}$ であり、 1.654 eV ($\lambda = 7530 \text{ \AA}$) の主ピーク及び 1.4 eV 付近のブロードピークが観測されている。主ピーク強度とブロードピーク強度の比は試料によって多少異なるが、ブロードピークの位置は、 1.4 eV 付近にある。主発光ピークの半値幅は、Fig. 5 の場合 48 meV であり、バルク GaAs ($n \sim 2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$) での測定値 $\sim 95 \text{ meV}$ と較べて約半分となっている。これは、超格子中のキャリアの状態密度が階段状となっていることが反映されているものと考えられ

Fig. 7 Photoluminescence emission energy versus sheet carrier concentration in a potential well of the superlattice with $L_z = 30 \text{ \AA}$.

る。主ピークの発光強度は、 $\lambda \sim 7500 \text{ \AA}$ 付近で、MBE 成長あるいは LPE 成長の GaAs の 2 倍程度であった。超格子のホトルミネセンス強度が強い事実は、GaAs/AlAs 界面の非発光再結合が少ないことを示すものと考えられる。表面再結合の効果については GaAs と超格子で異なってくるのが予想されるが、この点については検討中である。

主発光ピーク波長(エネルギー)の L_z 依存性を Fig. 6 に示す。破線は、アンドープの GaAs-AlAs 超格子における $n=1$ の電子準位と $n=1$ の heavy ホール準位間の遷移エネルギーの計算値⁵⁾である。 $L_z \geq 50 \text{ \AA}$ の領域では実験値と計算値の一致は比較的良好だが、 $L_z \leq 50 \text{ \AA}$ の領域では、PL ピーク波長は計算値よりも長波長側にシフトしている。これは以下に示すように、その主な原因はドーピング効果であることがわかった。Fig. 7 は $L_z = 30 \text{ \AA}$ と一定とし、Sn ドーピングレベルを変えて成長した GaAs-AlAs 超格子における PL ピーク波長のキャリア濃度依存性である。キャリア濃度の減少に伴って PL ピーク波長は短波長側にシフトし、アンドープの試料では計算値 (Fig. 6) に一致する。ここで波長は $\lambda \approx 7550 \text{ \AA} \rightarrow 7250 \text{ \AA}$ へ約 $300 \text{ \AA}$ シフトしている。しかしながら、この PL ピーク波長のドーピング依存性は、 n 形バルク半導体で観測されるいわゆる Burstein-Moss シフトとは逆の傾向を示している。後の光吸収測定でも述べるように、これはドーピングによるバンドテイルの効果による。

5. 光吸収測定

測定に用いた試料は、GaAs 基板上にまず $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ を $2 \sim 4 \mu\text{m}$ 成長させその上に超格子層を $2 \mu\text{m}$ 成長させたものである。試料中の光の干渉の効果を防ぐため $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Al}$ 層の裏面を化学エッチングにより粗面

Fig. 8 Temperature dependence of absorption spectrum of a superlattice.

Fig. 9 Sn-doping effect on absorption spectrum.

とし、混晶/超格子の二層構造で測定を行った。なお、 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ は測定エネルギー範囲 $\sim 1.9\text{ eV}$ までは充分透明領域にある。Fig. 8 に $L_z = 54\text{ \AA}$ のアンドープ超格子の光吸収スペクトルを示した。縦軸は、リニアスケールで示しており見やすいように各カーブは上下にシフトさせている。4.2 K $\sim$ 300 K において、 E_{e-hh} , E_{e-lh} で示したダブルピーク構造、又 4.2 K, 77 K では $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 付近にさらにピークが観測された。 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ ピークの原因についてはまだ不明である。前者のダブルピークのエネルギーは、 $n=1$ 電子準位と heavy ホール準位間、

及び light ホール準位間の遷移エネルギーの計算値に良く一致する。吸収スペクトルが階段状ではなくピーク構造を持つことからダブルピークは励起子吸収によるものと推定される。Dingle 等¹⁰⁾ は GaAs-AlGaAs 超格子において低温で励起子吸収ピークを観測しているが今回の GaAs-AlAs 超格子の場合は、ダブルピーク構造が室温まで保存されている。矢印 $\uparrow$ は PL ピークエネルギーを示したもので、 E_{e-hh} に一致している。

Fig. 9 は、光吸収スペクトルの Sn ドーピング効果を示した。ドーピングレベルが上昇するに従って E_{e-hh} , E_{e-lh} のダブルピークは分離できなくなるが、 $n \sim 2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ の場合においてもピーク構造は残っている。温度やドーピングによる吸収ピークのぼけがバルク GaAs よりも少ないのは、励起子の結合エネルギーがより大きい事による。次に PL ピークエネルギーとの関係を見ると、アンドープ試料では E_{e-hh} と PL ピークエネルギー“ $\uparrow$ ” ($\lambda = 7250\text{ \AA}$) が一致しているのに対して、Sn ドープ試料では吸収ピークエネルギーと PL ピークエネルギーに差が生じている。よって前の節で述べた Burstein-Moss シフトと逆の傾向を示す PL ピークエネルギーのふるまいは、ドーピングによってホトルミネセンスがバンドエッジ部分に移動した結果による。

6. MQW レーザダイオード

活性層に $\text{GaAs-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 超格子構造を持つ MQW-LD (multiquantum-well heterostructure laser diode) 及び通常の DH-LD (double heterostructure laser diode) を MBE 法によって製作し、両者の特性を比較した。ダイオードの構成を Fig. 10 に、活性層の構造パラメータを Table 2 に示す。N 形 AlGaAs クラッドは Sn ドープ、P 形 AlGaAs クラッドは Be ドープ又、活性層はアンドープとした。p⁺-GaAs キャップ層はメタルコンタクト抵抗を低下させるために $p \sim 3 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ (Be) までドープした。特性の比較上、活性層厚は同程度とした。

Fig. 10 Laser diode structure. (MQW-LD)

Table 2 Structural parameters of active layer

		MQW-LD (#1)	MQW-LD (#2)	DH-LD
GaAs well 幅	L_z	81 Å	100 Å	—
well 数		16	16	—
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ バリア層幅	L_B	59 Å	28 Å	—
バリア層 Al 組成	x	0.45	0.18	—
全活性層厚	t	0.22 μm	0.20 μm	0.19 μm

Fig. 11 Threshold current I_{th} versus cavity length l . Stripe width d is 25 μm .

Fig. 11 に製作した 25 μm ストライプ幅の MQW-LD (#1) と DH-LD の閾値電流 I_{th} の共振器長 l 依存性を示す。測定は、500 nsec の電流パルス、くり返し周波数 1 kHz で室温において行なった。この測定結果から以下のことがわかる。

- ① MQW-LD, DH-LD 共に I_{th} が l に対してほぼ直線上に乗っておりウェハ内の均一性は LPE 成長のものに比べ優れている。
- ② MQW-LD の I_{th} は DH-LD の I_{th} の約 2/3 となっている。
- ③ MQW-LD の直線の傾きが DH-LD よりも小さい。

②及び③に見られる特徴は、MQW 構造における光学利得の注入電流依存性が DH 構造のそれに比べてレーザ発振に有利である事を示している。

MQW-LD (#1) の J_{th} は MQW-LD (#2) のそれよりも小さかったが、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ バリア層の Al 組成が $x=0.45$ と大きかったため、10 $\mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$ のストライプでデバイス抵抗 28 Ω 、微分抵抗が $R_s=6 \Omega$ となり、CW 発振に到らなかった。一方バリア層の Al 組成を $x=0.18$ とした MQW-LD (#2) ではデバイス抵抗 13 Ω 、

Fig. 12 CW L vs I characteristics of MQW laser diode (#2). ($d=10 \mu\text{m}$, $l=250 \mu\text{m}$).

微分抵抗 $R_s=2 \Omega$ となり、室温 CW 発振が可能となった。**Fig. 12** に I - L 特性を示す。ストライプ幅 10 μm 、共振器長 250 μm のダイオードで $I_{th}(\text{CW})=140 \text{ mA}$ である。この I - L 曲線で特徴的なことは、 I_{th} 以下での自然放出光が極めて少なく、DH-LD の約 1/5 となっていることである。これは、MQW-LD の gain band 幅が狭くなっていることが反映されているものと考えられる。なお、 $T=20^\circ\text{C}$ での外部微分量子効率 (片面) は $\eta_0=20.5\%$ 、 I_{th} の温度特性は、

$$I_{th}(T^\circ\text{C}) = I_{th}(20^\circ\text{C}) \exp \left[\frac{T - 20^\circ\text{C}}{165^\circ\text{C}} \right]$$

であり、特性温度 $T_0=165^\circ\text{C}$ は通常の DH レーザ程度である。

7. ま と め

MBE 法によって GaAs 基板上に GaAs-AlAs 超格子を成長させ、超格子パラメータの測定、光学特性の評価を行なった。非破壊的な測定法である X 線回折法を用いることにより L_z を $\sim 10\%$ 以内の精度で求められることを確かめ、その有用性を明らかにした。ホトルミネセンスの主発光ピークは、 $n=1$ の電子及び heavy ホル準位間の遷移によることが示された。光吸収測定から室温においても二次元励起子によるものと考えられるダブル吸収ピークを観測した。Sn ドープ試料においてもピーク構造が認められた。

活性層に GaAs-AlGaAs 超格子構造を持つ MQW レーザダイオードを製作し通常の DH 形レーザダイオードと特性を比較した結果、MQW 形は通常 DH 形よりも低閾値電流密度となること、又自然放出光が減少することを確認した。

謝 辞

本稿をまとめるにあたって当武蔵野電気通信研究所の多くの方々にお世話になりました。X線測定では鈴木研究主任，光吸収測定では樽茶研究主任，レーザダイオードの製作と評価では岩村調査員，佐久社員に御協力と有益な討論をしていただきました。又，ホトルミネセンス測定，レーザダイオード評価では永沼調査員に，終始有益な討論をしていただきました。以上の方々に厚くお礼を申し上げます。

文 献

- 1) W. T. Tsang, C. Weisbuch, R. C. Miller, and R. Dingle, Appl. Phys. Lett. **35**, (1979) 673.
- 2) W. T. Tsang, Appl. Phys. Lett. **39**, (1981) 786.
- 3) S. Hiyamizu, T. Mimura, T. Fuji, and K.

- Nanbu, Appl. Phys. Lett. **37**, (1980) 805.
- 4) F. Capasso, W. T. Tsang, A. Hutchinson, and G. F. Williams, Int. Symp. GaAs and Related Compounds (Late News Papers) (1981)
- 5) B. A. Vojak, W. D. Laidig, N. Holonyak, Jr., and M. D. Camras, J. Appl. Phys. **52** (1981) 621.
- 6) J. J. Coleman, P. D. Dapkus, D. R. Clarke, M. D. Camras, and N. Holonyak Jr., Appl. Phys. Lett. **39**, (1981) 864.
- 7) N. Holonyak Jr., W. D. Laidig, M. D. Camras, J. J. Coleman, and P. D. Dapkus, Appl. Phys. Lett. **39**, (1981) 102.
- 8) A. Segmüller, P. Krishna, and L. Esaki, J. Appl. Cryst. **10**, (1974) 1.
- 9) H. Nagai, J. Appl. Phys. **45**, (1974) 3789.
- 10) R. Dingle, W. Wiegman, and C. H. Henry, Phys. Rev. Lett. **33**, (1974) 827.