材料別実例 (4)

超 格 子

中 島 尚 男

光技術共同研究所 〒211 神奈川県川崎市中原区上小田中 1333

(1986 年 4 月 21 日 受理)

Superlattices

Hisao NAKASHIMA

Optoelectronics Joint Research Laboratory
1333 Kamikodanaka, Nakahara-ku, Kawasaki 211

(Received April 21, 1986)

In this review, we discuss the heterointerface properties of AlGaAs-GaAs superlattices. Emphasis is laid on the abruptness, the induced disordering and the impurity trapping of heterointerfaces. Photoluminescence (PL) from single quantum wells clearly reveals the monolayer fluctuation of heterointerfaces. A correlation between impurity diffusion and induced disordering is obtained by secondary ion mass spectrometry (SIMS). Impurity trapping effects at heterointerfaces are discussed from PL and SIMS results.

超格子における表面，界面の分析で誰でも重要と思うものはヘテロ界面の分析である。超格子は一般に異なった半導体の非常に薄い層が交互に積み重なったものであるから，当然非常に多くの異なった半導体間の界面，すなわちヘテロ界面がある。このヘテロ界面がどれだけ急峻であるか，特に単分子層単位までせまった時界面は一樣であるかを知ることは超格子を作る側からも応用する側からも重要なことである。また，このヘテロ界面には不純物が捕まり易い。どんな不純物がどれだけ捕まったかを分析する必要は当然でくる。この項では以上の2点について主として述べる。また超格子を形成する半導体には様々なものが考えられているが，最も良く調べられている AlGaAs 系の超格子を中心にここでは述べることにする。

ヘテロ界面の急峻性を単分子層単位まで考えて調べようとした時，最初に思いつくのは透過電子顕微鏡による観察，特に格子像の観察であろう。しかしながら，いくつかの文献から推察すると，単分子層レベルまで拡大した時，AlGaAs 系ではコントラストが得にくく，観察は非常に難しく思われる。これは試料作成，測定条件の設定が難しいということだけでなく，本質的なことの様に思われる。入射電子線の方向を〈110〉から〈100〉にす

ると格子像におけるコントラストはより明瞭になるとの報告があるが^{1,2)}，それでも写真から判断するかぎり，単分子層レベルでヘテロ界面が急峻であるか否かを判断するのは困難である。

このヘテロ界面の急峻さに対して情報を与えてくれたのが，意外なことにフォトルミネセンスの測定であった^{3,4)}。分子線成長法 (MBE) で作成した4つの異なった井戸幅の量子井戸 (QW) がある試料の 77 K におけるフォトルミネセンス・スペクトルを調べると **Fig. 1** の様な結果が得られる。**Fig. 1** の上段のスペクトルは各ヘテロ界面で2分間成長を中断した試料からのものである。中段は0.5分間中断したもの，下段は中断なしのものである。成長中断は Ga ビームと Al ビームを遮断し，As ビームを照射したままで行っている。成長温度は 600°C，As₄/Ga フラックス比は 4 であり，GaAs の成長速度は 0.5 $\mu\text{m/h}$ である。

成長中断のない試料では，4つの異なった QW に対応して，幾分幅の広いガウス型の発光が4つ観測される。成長中断した試料では細い構造が観測され，成長中断時間が長くなると，この傾向は強くなり，ついに3本位の幅の狭い発光に分離する。発光ピークの井戸幅依存性を考えると，この幅の狭いピークの間隙は単分子層の

Fig. 1 Photoluminescence spectra from four different single quantum wells with and without growth interruption.

井戸幅の差と対応する。短波長側で発光ピークの分離が明瞭になるのは、短波長側では単分子層の差による発光ピークの位置の変化が大きいためである。この様な成長中断の効果は以下の様に説明できる。成長を中断しない場合、ヘテロ界面には単分子層位の高さの小さな凹凸がある。この凹凸は成長時の島状の成長ステップに対応している。Fig. 1 で観測されている発光は励起子によるものである。この凹凸の横方向の広がり（約 25 nm）より小さいと、この凹凸は発光に対して幅

を広くするだけの効果を持つ。成長を中断すると、この島状の成長ステップが表面上を動き大きな成長ステップへと進展する。この様子を **Fig. 2** に示す。この成長ステップが励起子の直径より大きいと、それぞれ独立の単分子層だけ幅が異なった QW として働き、発光が分離する。各ヘテロ界面に単分子層の成長ステップがあるとすると、Fig. 2 の下に示される様に、単分子層だけ大きいものと、小さいものができ、3つの異なった QW ができる。これに対応して発光が3本に分離することになる。

この様にフォトルミネッセンスの測定から、単分子層の高さの凹凸がヘテロ界面にあるのが分かるが、その横方向の広がりや方位についてはほとんど情報は得られない。反射高エネルギー電子線回折 (RHEED) はこれに対して幾分情報を与える^{5,6)}。MBE 成長中に RHEED を観察すると、その回折ビームが振動する。これは2次元核からの単分子層ごとの成長に対応している。入射電子線の方角を変えると振動の様子が変わる。このことから、島状の成長ステップは $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向に長い矩形になっていると考えられている⁵⁾。これは $\langle 110 \rangle$ 方向への成長ステップの進展が $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向と較べて遅いからである。しかしながら、この成長島の大きさあるいは成長ステップ間の間隙についてはほとんど情報は得られない。Si の表面のステップの観察に用いられている反射電子顕微鏡^{7,8)}が、GaAs の MBE 成長中の観察に用いられれば新しい知見が得られ、ヘテロ界面の凹凸についても定量的に評価できると思われる。

超格子の X 線回折スペクトルをとると、基本格子によるブラッグ・ピークのまわりに幾つかのサテライト・ピークが観測される。これらのサテライト・ピークは超格子の周期と対応している。このサテライト・ピー

Fig. 2 Schematic illustration of heterointerfaces with and without growth interruption.

クの強度を積分してフーリエ変換してやると、実際の組成の分布がわかる。この場合、超格子の全体の厚さが充分厚くないとサテライト・ピークの強度が弱く測定が難しい。また、全体の様子を観察しているので一つ一つの界面について詳細は分らない。この方法を用いて熱処理の影響を調べ、Ga と Al の相互拡散係数を求めることはできる⁹⁾。

ラザフォード後方散乱法によっても超格子は観察できる。しかし、深さ方向の分解能が悪いので、10 nm 以下の超格子はほとんど観察できない。また、Ga と As の分離も悪いので、ますます不利である。InAs/GaSb のような超格子で比較的厚いものでは原子の配列に関する情報が得られている¹⁰⁾。

AlGaAs 系の超格子は非常に安定で、900°C、数時間の熱処理でもなかなか壊れない^{9,11,12)}。しかしながら、Zn とか Si を超格子中に拡散すると比較的低温で壊れ、無秩序化が起る¹³⁻¹⁵⁾。このことは超格子あるいはヘテロ界面を用いた素子にとって都合の悪いことも多いが、この現象をうまく利用すると新しい素子ができる¹⁵⁾。したがって、この不純物の拡散に伴う超格子の無秩序化現象を調べることは重要なことになる。

この無秩序化の様子は透過電子顕微鏡 (TEM) で明瞭に観察できる。**Fig. 3** に部分的に Zn を拡散し、無秩序化した超格子の断面 TEM 写真を示す。黒く観察されるのが GaAs 層で、白く見えるのが AlGaAs 層である。GaAs 層の厚さは 80 Å で、AlGaAs 層の厚さは 60 Å、その組成 x は 0.3 である。この超格子の両側は AlGaAs 層である。試料は MBE で成長したもので、Zn 拡散は Si_3N_4 膜をマスクとし、 ZnAs_2 を拡散源とし、封管法で 630°C で 40 分間行っている。写真の左側の領域は Zn が拡散されていない領域で、超格子構造が明瞭に観察される。この左側の領域は Zn は拡散されていないが熱処理は受けている。はっきりと超格子構造が観察されるので、この温度の熱処理で超格子構造が壊れないことが分る。一方右側は Zn 拡散された領域で、超格子構造が観察されず無秩序化が起っていることがわかる。

この無秩序化が起っている領域と起っていない領域の間には 2000 Å 位の幅の遷移領域がある。**Fig. 3** で超格子の痕跡がみえる領域である。この遷移領域が比較的狭いのは、Zn の拡散前面が急峻であることによる。Zn は横方向にも当然拡散するので、この遷移領域は Zn 濃度が徐々に減少している領域と対応している。このことは Zn 濃度によって無秩序化の起る程度が変わることを示している。Lee らは $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 位の濃度から無秩序化が起ると報告している¹⁷⁾。

超格子に Si をイオン打込みし、熱処理すると無秩序

Fig. 3 Cross sectional TEM micrograph showing the transition region between ordered and Zn diffused disordered superlattice.

Fig. 4 Si and Al depth profiles by SIMS for the Si implanted superlattice before and after annealing. Si was implanted at 80 keV with a dose of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Annealing was carried out at 850°C for 1 h.

化が起る¹⁴⁾。成長中に Si を超格子中に 10^{19} cm^{-3} 位添加し、熱処理しても無秩序化は起る¹⁸⁾。Si を拡散させても起ることから¹⁹⁾、この超格子の無秩序化現象は Si の拡散と密接に関連していると考えられる。この無秩序化の現象を調べるのにスパッタ・オージェ電子分光法¹⁸⁾やフォトルミネセンス法²⁰⁾が用いられているが、Si の拡散との関連を調べるには二次イオン質量分析法が適している²¹⁾。

Fig. 4 にその一例を示す。試料は GaAs 300 Å, $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 300 Å の超格子に、80 keV で Si を $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 打込んだものである。熱処理は As 雰囲気中で 850°C、1 時間行っている。**Fig. 4** の実線は熱処理前の Si の分布と Al の分布を示したものである。Si は LSS 理論から予測される分布をしており、超格子は壊れてい

ない。このことはイオンビーム・ミキシングが起っていないことを示している。Fig. 4 の点線で示す様に熱処理をすると Si も Al の分布も大きく変化する。Si は内部へ拡散し、約 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の濃度で急激に減少する。このことは、Si は $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度では非常に速く拡散するが、それ以下ではほとんど拡散しないことを示している。Al の分布をみると、この速い拡散が起っている領域で無秩序化が起っていることが分る。加速エネルギーを変えたり、打込み量を変えてもこの結果は変わらない。Si の速い拡散と超格子の無秩序化とは密接な関連を持っている。

無秩序化はなぜ起るか、すなわち無秩序化の機構については必ずしも明確になっていない。不純物の拡散機構と密接な関連があると思われるので、Zn の場合と Si の場合では無秩序化の機構は異なると思われる。Zn は GaAs 中を格子間位置の Zn と As 空格子とが対となって拡散すると考えられている。この両者が相互作用しながら、最近接格子位置をホッピングし、antisite を作りながら移動することにより無秩序化は起ると提案されている²²⁾。

Si の場合は、幾分異なるようである。Si は GaAs 中で両性である。Ga 格子位置の Si はドナーであり、As 格子位置でアクセプタとなる。 10^{18} cm^{-3} 以上になると、この両者の対ができ²³⁾、この対による拡散のため速い拡散が起ると考えられている²⁴⁾。この対は As あるいは Ga 空格子と荷電状態を変えることなく位置を交換して拡散する。したがって、空格子の拡散も速くなり、これに伴い無秩序化が起ると思われる。Be を Si と同時に添加すると無秩序化が起らないのは²⁵⁾、Si と Be の対ができ、Si と Si の対の生成が妨げられるためである。事実、この場合、Si は 10^{18} cm^{-3} 以上でも速い拡散は示さない。

以上、超格子のヘテロ界面の急峻さ、横方向の一樣さ、およびその安定性について述べてきた。これ等のことは超格子の物性を理解するうえにも、超格子を用いた素子を作るうえでも重要である。その他に重要なものとしては、ヘテロ界面での不純物のトラップがある。一般にヘテロ界面では不純物はトラップされ易い^{26, 27)}。特に C がトラップされ易い様である。このことはルミネセンスの測定から推定されている。超格子の C からの発光は界面に C がある場合とそうでない場合とでピーク位置が幾分異なる²⁸⁾。このことを利用して界面での C がトラップされる様子を調べることができる。界面で成長を中断すると、界面でトラップされる C の量は増える。これは界面にある C からの発光が強くなることで確認される²⁹⁾。

Fig. 5 Al, O and C depth profiles by SIMS for the sample with GaAs-AlGaAs heterointerface.

ヘテロ界面で C あるいは O がトラップされることは、SIMS の測定からも知ることができる。この様子を Fig. 5 に示す³⁰⁾。GaAs と $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ のヘテロ界面で、O と C が幾分多くなっていることが分かる。O と C を定量的に分析することは、バックグラウンドの関係で現在ではできていない。また、GaAs 中より $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 中の方が O と C が幾分多いのはマトリックス効果か、本当にそうなのかも明らかでない。

このヘテロ界面での不純物のトラップ効果を利用して良質なエピタキシャル層を成長することも提案されている²⁶⁾。すなわち、GaAs 基板上に多くの界面を持つ超格子を最初成長させる。ここで不純物がトラップされるのでその後成長する層の純度は良くなる。実際、ルミネセンスの効率も良くなる様である。

以上、超格子のヘテロ界面における現象について述べてきた。この分野は新しいのでなかなか定量的な議論ができないところが多い。しかし、現在多くの研究者が精力的に調べているので、近い将来に多くのことが明瞭になると思われる。

文 献

- 1) C. J. D. Hetherington, J. C. Barry, J. M. Bi, C. J. Humphreys, J. Grange and C. Wood: "Layered Structures, Epitaxy, and Interfaces", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 37, (Material Research Society, 1985) p. 41.
- 2) Y. Suzuki and H. Okamoto: J. Appl. Phys. **58**, 3456 (1985).
- 3) T. Fukunaga, K. L. I. Kobayashi and H. Nakashima: Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L 510 (1985).
- 4) H. Sakaki, M. Tanaka and J. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L 417 (1985).
- 5) J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson and N. Norton: Appl. Phys. **A31**, 1 (1983).
- 6) J. M. Van Hove, C. S. Lent, P. R. Pukite and P. I. Cohen: J. Vac. Sci. Technol. **B1**, 741

- (1983).
- 7) N. Osakabe, Y. Tanishiro, K. Yagi and G. Honjo : Surf. Sci. **97**, 393 (1980).
- 8) N. Osakabe, K. Yagi and G. Honjo : Jpn. J. Appl. Phys. **19**, L 309 (1980).
- 9) R. M. Fleming, D. B. McWhan, A. C. Gossard, W. Wiegmann and R. A. Logan : J. Appl. Phys. **51**, 357 (1980).
- 10) W. K. Chu, F. W. Saris, C.-A. Chang, R. Ludeke and L. Esaki : Phys. Rev. **B26**, 1999 (1982).
- 11) L. L. Chang and A. Koma : Appl. Phys. Lett. **29**, 138 (1976).
- 12) P. M. Petroff : J. Vac. Sci. & Technol. **14**, 973 (1977).
- 13) W. D. Laidig, N. Holonyak, Jr., M. D. Camras, K. Hess, J. J. Coleman, P. D. Dapkus and J. Bardeen : Appl. Phys. Lett. **38**, 776 (1981).
- 14) J. J. Coleman, P. D. Dapkus, C. G. Kirkpatrick, M. D. Camras and N. Holonyak, Jr. : Appl. Phys. Lett. **40**, 904 (1983).
- 15) 中島尚男 : 応用物理, **54**, 1167 (1985).
- 16) K. Ishida, T. Ohta, S. Semura and H. Nakashima : Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L 620 (1985).
- 17) J. W. Lee and W. D. Laidig : J. Electron. Mater. **13**, 147 (1984).
- 18) M. Kawabe, N. Matsuura, N. Shimizu, F. Hasegawa and Y. Nannichi : Jpn. J. Appl. Phys. **23**, L 623 (1984).
- 19) K. Meehan, N. Holonyak, Jr., J. M. Brown, M. A. Nixon, P. Gavrilovic and R. D. Burnham : Appl. Phys. Lett. **45**, 549 (1984).
- 20) Y. Hirayama, Y. Horikoshi and H. Okamoto : Jpn. J. Appl. Phys. **23**, 1568 (1984).
- 21) J. Kobayashi, M. Nakajima, Y. Bamba, T. Fukunaga, K. Matsui, K. Ishida, H. Nakashima and K. Ishida : Jpn. J. Appl. Phys. **25**, L 385 (1986).
- 22) J. A. Van Vechten : J. Appl. Phys. **53**, 7082 (1982).
- 23) T. Narusawa, Y. Uchida, K. L. I. Kobayashi and H. Nakashima : Proc. 11 th Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Biarritz, 1984, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 74, (Adam Hilger Ltd. 1985) p. 127.
- 24) M. E. Greiner and J. F. Gibbons : Appl. Phys. Lett. **44**, 750 (1984).
- 25) M. Kawabe, N. Shimizu, F. Hasegawa and Y. Nannichi : Appl. Phys. Lett. **46**, 849 (1985).
- 26) P. M. Petroff, R. C. Miller, A. C. Gossard and W. Wiegmann : Appl. Phys. Lett. **44**, 217 (1984).
- 27) M. H. Megnadier, J. A. Brum, C. Delalaude and M. Voos : J. Appl. Phys. **58**, 4307 (1985).
- 28) G. Bastard : Phys. Rev. **B24**, 4714 (1981).
- 29) D. Bimberg, D. Mars, J. N. Miller, R. Bauer and D. Oertel : J. Vac. Sci. Technol. **B4** (1986), to be published.
- 30) 高森晃, 中島真人 : 未発表データ.