

どこまで界面を制御できるか

人工超格子 (半 導 体)

坂 本 統 徳

電子技術総合研究所 〒305 茨城県新治郡桜村梅園 1-1-4

(1985年5月10日 受理)

Man-made Superlattice (Semiconductor)

Tsunenori SAKAMOTO

Electrotechnical Laboratory

1-1-4, Umezono, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki, 305

(Received May 10, 1985)

Invention of "man-made superlattice" is considered as the greatest advance in the solid state physics in recent years. This can be regarded as a gene-manipulation in semiconductor engineering. Activities in the semiconductor superlattices have expanded greatly with advances achieved both in scope and in depth recently. This expansion arises partly from the general recognition of the interesting physics and electronic properties underlying the superlattice structures and partly from the wide availability of a commercial system of molecular beam epitaxy (MBE). In this paper, very recent advances in the MBE growth of the semiconductor superlattices are reviewed.

1. はじめに

超格子 (Superlattice) 構造とは現在必ずしも確立された定義はない。もともとは、ある種の合金において存在する、本来の格子よりも大きな周期を有する構造を意味していたが、今日注目を浴びている超格子はそのような自然超格子ではなく、人工的に設計された周期性を持つ“人工超格子 (Man-made Superlattice)”である。この人工超格子の概念は、1970年のIBMのEsakiらの論文に端を発していると考えられている¹⁾。これはGaAsとAlAsのような二種類の半導体ヘテロ接合を、電子波長と同程度の寸法で繰り返すことによって、伝導電子のブロッホ振動を起させようというものである。すなわち、通常、自然結晶では、伝導電子をブリルアンゾーンの端にある負有効質量領域まで加速しようとしても、その前に不純物、格子振動等によって散乱されてしまう。ところが、GaAs, AlAsの層を交互に規則正しく積み重ねると、結晶中に格子間隔よりもはるかに長い周期のポテンシャルが導入され、ブリルアンゾーンがミニゾーンに分割されてしまうので、結晶中の伝導電子をゾーン端の負有効質量領域まで加速できることになり、これを利

用すれば、超高速の増幅、発振素子も実現可能となる。この提案はその後の分子線エピタキシ (MBE: Molecular Beam Epitaxy) 成長法の研究の急速な進展によって現実性のあるものになってきたが、実際にはこのような素子はまだ実現にいたっていない*。

上に述べたような一次元の周期性を持つ素子が本来の意味での半導体超格子素子と考えられるが、最近ではこの定義はより拡張され、“結晶中で組成や不純物濃度を原子層程度で急峻に変化させることによって、新しい機能、特性を示す素子”とされることが多い。これに相当する素子としては、高電子移動度トランジスタ (HEMT) や量子井戸レーザ (Quantum-well laser) 等がある。更に最近においては、超格子構造を結晶成長のパッファ層に用いると、基板側からの転位や不純物の拡散を抑制できるという、本来とは別の目的の使われ方もされている。

このように半導体超格子の概念は広いが、ここでは一応、“元祖超格子”とも言える一次元超格子に関して、

* 最近では繰り返しの周期を徐々に短く変調することによって、よりブロッホ振動を生じやすくする“チャープ超格子素子”が電総研で研究されている。

従来の MBE 成長法と、電線研において開発された位相制御エビタキシ法について述べることにする。

なお、半導体超格子材料については文献 3), 超格子結晶内の物性については文献 4) を参照されたい。

2. 従来の MBE 法による超格子の成長

超格子構造を成長させる上で最も重要なことは、結晶性自体が良くなければならないのは当然として、その他にいかに周期性良く成長させるかと、いかに界面を平坦に成長させるかが非常に重要なカギとなる。このような精密な結晶成長に最も適しているのが MBE 法⁵⁾である。MBE 法は超高真空中において分子線を用いて成長させ

る方法であり、基板温度が低くできる、成長速度を遅くできる、不純物濃度、多元化合物の組成比が正確に制御できるなどの特長を有している。特に結晶成長表面をリアルタイムでモニターし、成長制御にフィードバックできることは他の成長法では真似できないものである。このような特長は、超格子構造のような非常に複雑な結晶の作製に最適であり、最近までは超格子の研究は MBE 法がほとんどであった。

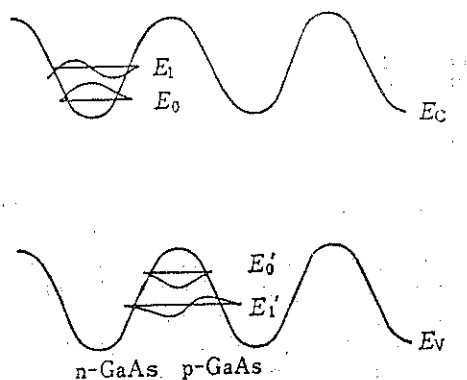
ところでこの数年間の有機金属気相成長法(MOCVD: Metalorganic Chemical Vapor Deposition)の研究の発展は目ざましいものがあり、単原子層の成長制御の報告がある⁶⁾。また MOCVD と MBE の中間の MOMBE⁷⁾, あるいは光 CVD⁸⁾等の新しい方法も研究されているが、これらについては文献を参照していただき、ここでは MBE 法に限って述べることにする。

一次元超格子素子には、その形態上、p, n の不純物を周期的にドーピングしたドーピング超格子と、異なった半導体材料を積層したヘテロ超格子に分類される。

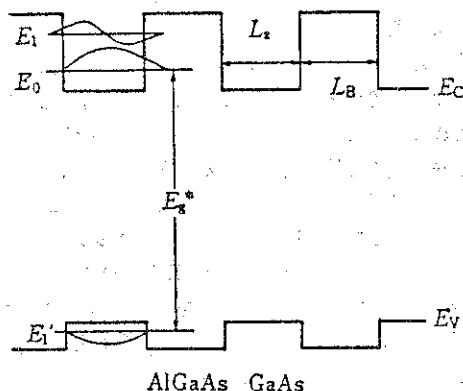
Fig. 1 にこれら二種類の超格子構造のエネルギーバンド図を示す⁹⁾。ここで E_0, E_1 は電子の、 E_0', E_1' は正孔の量子化された準位を示し、 L_A は AlGaAs, L_B は GaAs の膜厚を示す。

2.1 ドーピング超格子

Fig. 1(a) は n 型 GaAs と p 型 GaAs を交互に積層したドーピング超格子を示す。この図に示すように、短い周期で、p, n の不純物をドーピングすることによ



(a)



(b)

Fig. 1 Energy band diagram for (a) doping superlattice, (b) heterostructure superlattice.

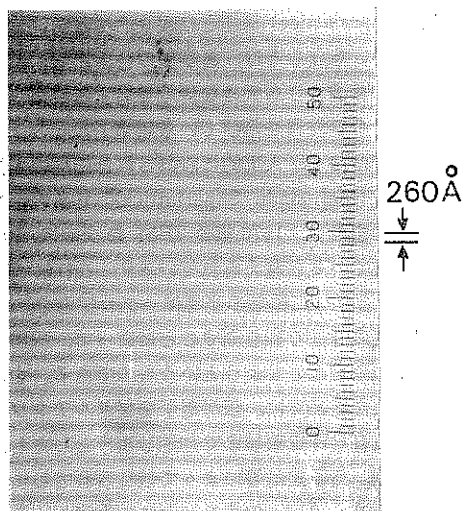


Fig. 2 Differential interference microscopic photograph of angle-lapped and stained Si doping superlattice structure with p/n doped layers of $260\text{\AA} \times 80$ layers, lapping angle is 0.5° .

て、エネルギーバンドが周期的に変化し、その結果、等価的な禁制帯幅が小さくなる。したがって自然結晶では固有である禁制帯幅が、ドーピングの濃度や周期を変えることにより、ある程度自由に換えられることになる。

ドーピング超格子を Si において実現した例を Fig. 2 に示す⁹⁾。これは Si の MBE 成長中に p 型不純物である Ga と、n 型不純物である Sb の蒸発源セルのシャッタを交互に開閉させて、pn の多層ドーピングしたサンプルを 0.5 度の角度で斜研磨し、硝酸+フッ酸でコントラストをつけて微分干渉顕微鏡で観察したものである。図中で黒く見える部分は Ga を、また白く見える部分は Sb をドーピングした層であり、それぞれの層の厚みは 260 Å である。基板温度は 630°C と低いので、ドーピングした不純物はほとんど拡散せずに分布している様子がわかる。このようなドーピング超格子を精度良く成長させるためには、不純物を制御性良くドーピングすることが重要であるが、このことは用いる不純物種に依存する。Si の MBE 成長では通常 Ga と Sb が用いられており、Al は拡散係数が大きくて急峻な分布は得られない。特に成長膜中にドーピングした不純物が成長膜表面に偏析する問題は重要であり、GaAs における Sn ではこれが顕著で、Si における Ga や Sb も問題となる。

これを避けるためには偏析しにくい不純物を選ぶことや、イオンを用いてドーピングする方法が考えられる。しかし、いくら不純物を急峻に分布させた結晶を作ったとしても、その分布を精度良く測定するのは非常に困難であるという問題は残る。

2.2 ヘテロ超格子

MBE 法では Si をはじめとしてほとんどすべての半導体材料の結晶成長が行なわれているが、GaAs/AlGaAs 系のヘテロ成長に関して圧倒的に多くの研究がなされている。この材料の組み合わせでは、格子定数の差が小さいことから理想的に近いヘテロ界面が得られるため、HEMT や量子井戸レーザなどにおいて目ざましい成果が得られている。GaAs/AlGaAs ヘテロ超格子のエネルギーバンド図は Fig. 1(b) のようになる。この材料を用いて MBE で超格子構造を初めて作製したのは Cho で¹⁰⁾、その装置の概略図を Fig. 3 に示す。これは GaAs と Al の蒸発源から成り、Al の分子線をチョップすることに

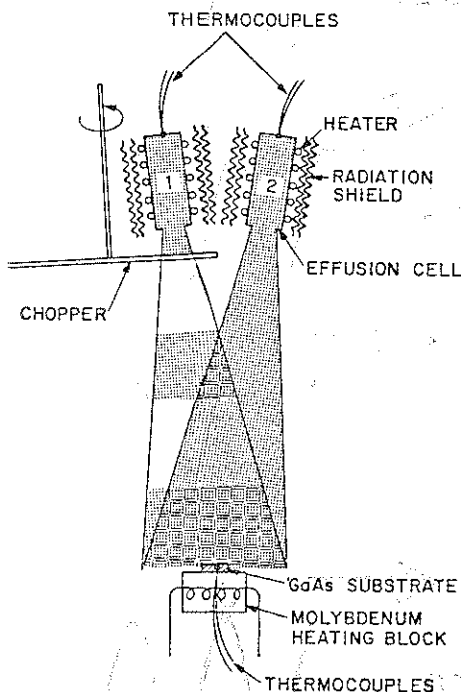


Fig. 3 Schematic of the experimental arrangement for the growth of GaAs/AlGaAs periodic structure by MBE method.

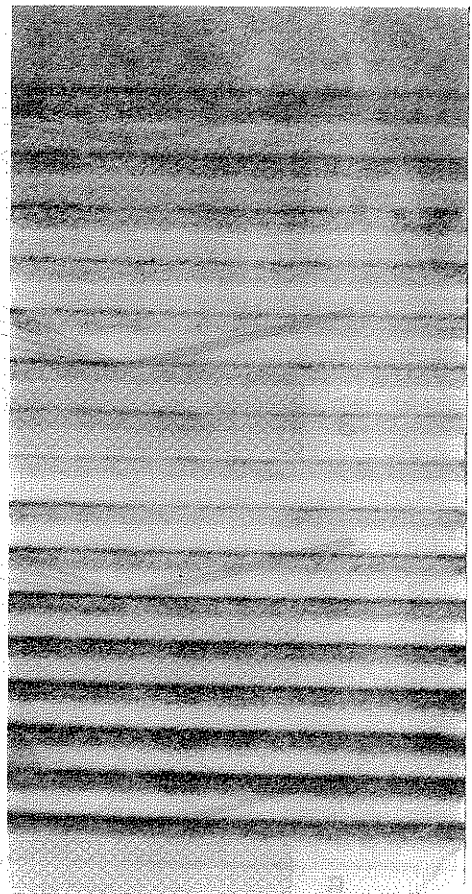


Fig. 4 TEM photograph of CHIRP superlattice of GaAs/AlGaAs system. The period varied from 280 to 440 Å, gradually.

よって GaAs/AlGaAs を周期的に成長させた。現在では Ga, As, Al は別々のルツボから蒸発されるが、超格子構造を成長させる方法は基本的にこれと変わらない。電総研で開発中の成長の周期を徐々に変調した“チャープ超格子”の断面の TEM 写真の例を Fig. 4 に示す。

Gossard らは超格子の周期を短くしていき、 $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1$ の一分子層ずつ材料の異なった超格子を作製している¹¹⁾。このような“原子層超格子”においては、 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ の混晶半導体とは異なったエネルギーバンド

構造や、光学的性質を持つことが報告されており¹¹⁾、また移動度も非常に良くなるとの予測もされている¹²⁾。

しかしながら、このような一定時間でシャッタを開閉するやり方で超格子を成長させる従来の MBE 法においては、2つの問題点がある。一つは蒸発ビームの変動であり、これは蒸発源セル温度の不安定性によるものであり、成長中に数%の変動は避けられない。また装置にもよるが、蒸発源のシャッタを開けた直後はセルの温度が下り、約1分後には10~20%低い蒸発ビーム強度で安

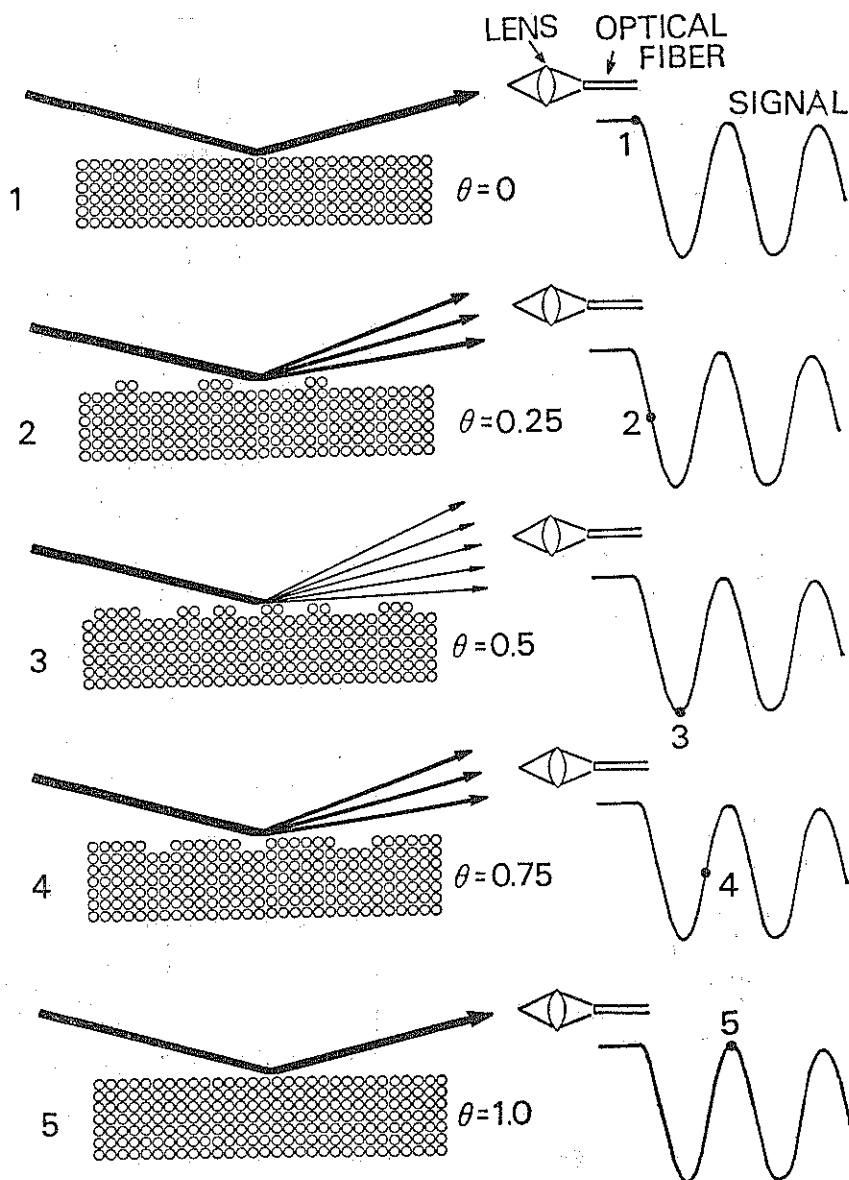


Fig. 5 Surface morphology vs reflected electron beam.

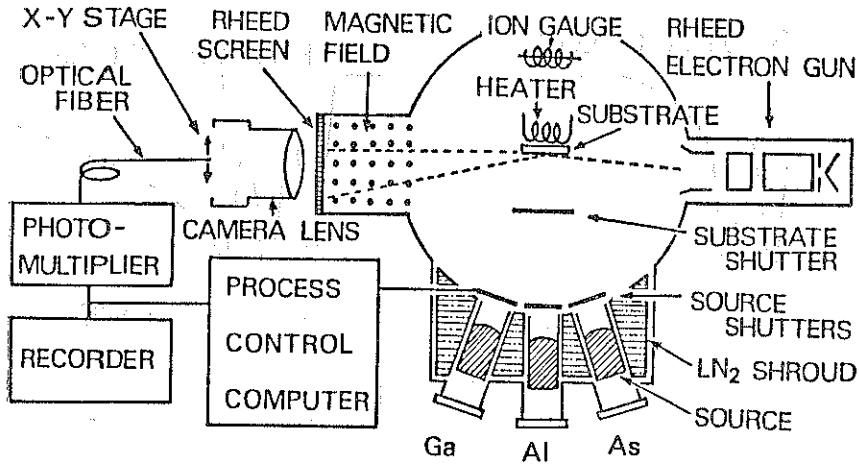


Fig. 6 Schematic diagram of a computer controlled phase-locked epitaxy using RHEED oscillation.

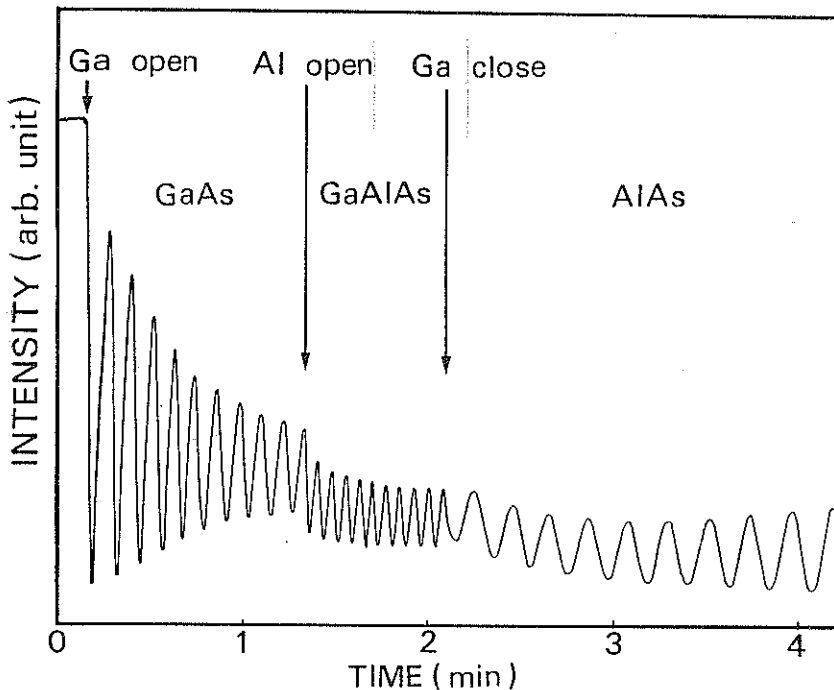


Fig. 7 Intensity oscillation of the specular beam in the RHEED pattern of GaAs, AlGaAs and AlAs on a GaAs (100)-2×4 reconstructed surface.

定に達する。このように変動の多い蒸発ビームを用いては、周期性の良い超格子は得られない。2 番目は、MBE 法においては成長膜は二次元成長をしているが、従来の MBE 成長法では、この層成長の位相を全く考慮に入れずに成長を切り換えるために、ヘテロ界面に凸凹が生じることである。そこでこの後の章では、上記の二つの問題を解決し、超格子を作製するのに最も適していると考

えられる“位相制御エピタキシ (PLE: Phase-Locked Epitaxy)”について述べる。

3. 位相制御エピタキシ法による超格子の作製

GaAs の MBE 成長中に、反射高速電子線回折 (RHEED) パターンの強度が周期的に振動し、その 1 周期が 1 分子層の GaAs の成長に相当することが 1981 年

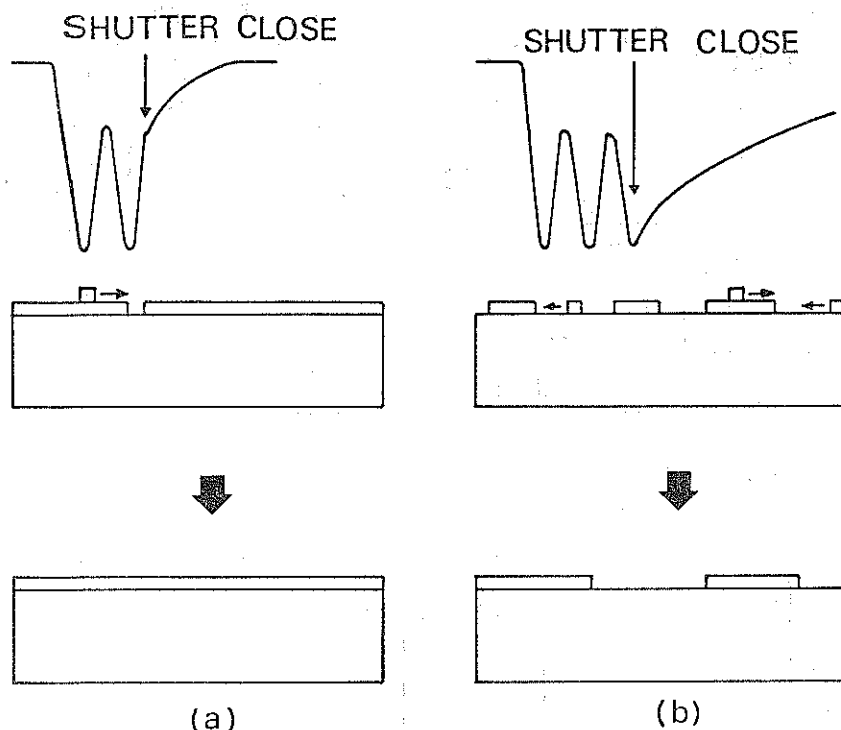


Fig. 8 Oscillation phase vs surface recovery. (a) Shutter was closed at the maximum. (b) Shutter was closed at the minimum of the oscillations.

に英国フィリップス研のJoyceらのグループから初めて報告された^{13,14)}。彼等はその時用いたドーパントのSnが成長表面の格子に歪を与えることでそのような振動が生じると説明したが、Woodは歪を生じない他の不純物をドーピングした場合も、また何もドーピングしない場合にもこのような振動が観測されることから、成長表面における二次元的成長機構の存在によって振動が生じることを示唆した¹⁵⁾。その後もフィリップス研究所、ミネソタ大学、ジェット推進研究所等からGaAs^{16,17)}、Al-GaAs¹⁶⁾、Ge¹⁶⁾、InGaAs¹⁸⁾のRHEED振動についてのいくつかの報告が出された。しかしながらこれらの振動は数10回で減衰してしまうため、成長に利用されることはなく、もっぱら成長過程のメカニズムを探る目的で研究されていた。我々は振動の観測方法を改善し、リアルタイムで700回の振動を観測できるようにした。ここでは、それらの振動波形をコンピュータでモニターしながら精密に超格子を成長する位相制御エピタキシ法について述べる¹⁹⁻²¹⁾。

3・1 RHEED パターン強度が振動する理由

RHEEDパターン強度が成長中に振動することは、直感的にはFig. 5のようなモデルで説明できる。すなわち用いている電子線のド・ブロイ波長は $0.06\text{\AA}$ (40 kV)

の程度であるので、成長表面に生じる原子層の段差数 $\text{\AA}$ に比較して十分に小さいため、このような散乱モデルで近似できる。Fig. 5において、まず表面が平坦なときは、反射電子ビーム強度は最大値を示すが、成長を開始すると表面は凸凹してくるので反射率は下り、第1層の被覆率 $\theta=0.5$ のとき最小値となる。その後は成長が進むにしたがって平坦性を回復してくるので反射ビーム強度は増加し、第1層の成長が完結した時に最大値をとり、以後このプロセスを繰り返す。したがってモニターしている振動の1周期が、1層のGaAsの成長に対応しており、(100)GaAs面上では、 $a_0/2(=2.88\text{\AA})$ の成長膜厚になっている¹⁹⁾。

3・2 PLE 成長装置

位相制御エピタキシ (PLE) 成長実験に用いた装置の概略図をFig. 6に示す。MBE装置本体はRiber 2300 R/Dで、到達真空度は $5 \times 10^{-9}\text{Pa}$ 、成長中は 10^{-7}Pa である。RHEEDの加速電圧は40 kVで、RHEEDスクリーン上の鏡面反射点のスポット強度をレンズと光ファイバを用いて検出し、ホトマルで増幅してコンピュータに入力する。コンピュータでは振動波形を解析して適当な位相のところで蒸発源シャッタの開閉の指令を出している。成長基板はCrドーパ GaAs(100)を用いており、

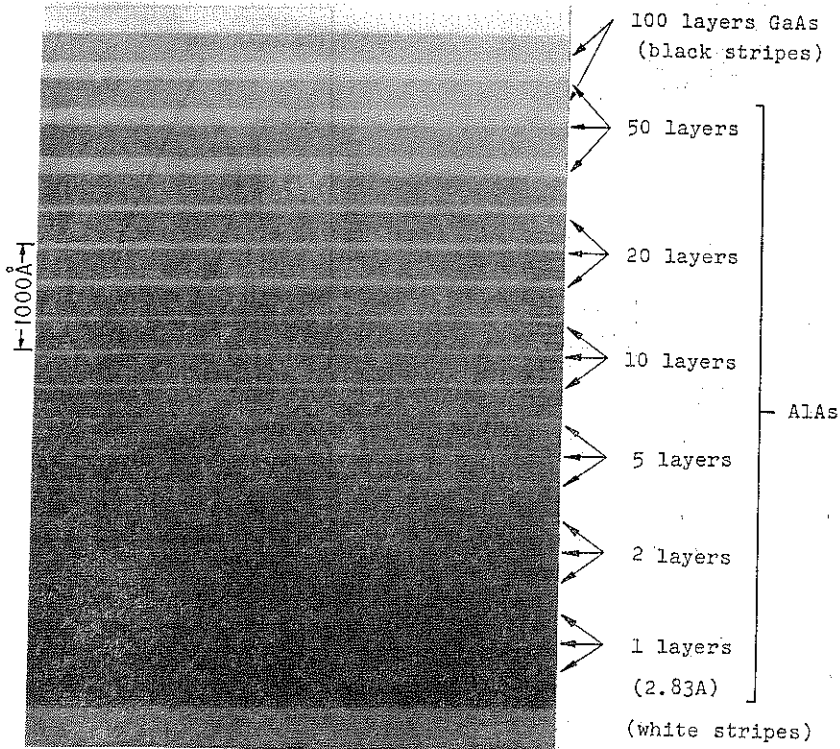


Fig. 9 TEM photograph of various periods of GaAs/AlAs superlattice structure.

成長温度 550–600°C でノンドープ GaAs を約 3000 Å バッファ層として成長させている。振動を観測するときの成長速度は、約 1 Å/sec 程度である。

3.3 実験結果

GaAs, AlGaAs, AlAs を連続的に成長させた時に観測される RHEED 振動波形の例を Fig. 7 に示す。この結果から解るように、GaAs の周波数と AlAs の周波数の和は、ちょうど AlGaAs の周波数に等しくなっている。このことから GaAs と AlGaAs の周波数の差を求めることにより、Al の組成比がその場で精度良く求まることがわかる。このような方法で求めた値の誤差は ±3% 程度であった²⁰⁾。

ヘテロ結晶を成長させる場合には、Fig. 7 のように連続的に成長させると、振動は徐々に減衰してしまうので、実際の成長の場合には、“回復時間”をもうけている。これは成長を中断して As ビームだけを基板表面に照射することによって、表面の付着原子の表面拡散効果により、平坦化するものである。振動の最大値と最小値で成長を中断した時の回復の仕方の違いを Fig. 8 に示す。Fig. 8(a) のように最大値で止めた場合には、二次元の層成長がほとんど完成した時なので、表面拡散によって平坦になる回復時間は速い。これに対して、Fig

8(b) の振動の最小値で中断した場合は、成長表面は最も凸凹しているので回復が遅い。いずれにしてもヘテロ界面において回復時間をもうけることにより、平坦性は回復するとともに反射ビーム強度が強くなるので、いつでも振動は観測できる。

このような PLE 法を用いて成長した AlAs/GaAs 超格子構造の透過電子顕微鏡写真を Fig. 9 に示す¹⁹⁾。図中で黒い部分は GaAs を成長した層で各 100 層（周期）と一定にしており、各々の層の間に 1–50 層（周期）の AlAs 層（図中の白い部分）で、振動を数えながら成長したものである。この写真では AlAs 層は 1 層まで確認されている。同一の結晶の劈開面を選択エッチングし、走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果では、AlAs 層は 2 層の厚さまで確認された²⁰⁾。このような TEM および SEM 写真を用いて測定した積層膜厚を、総振動数で割った値、すなわち RHEED 振動の 1 周期に対応する成長膜厚はそれぞれ 2.87 Å および 2.83 Å となり、これらの値はデータブックより得られる GaAs および AlAs の $a_0/2$ の値の 2.827 Å および 2.831 Å に実験誤差の範囲内で一致している。

PLE 法は、特に短い周期の超格子の成長に対しては、従来の MBE 法よりも非常に優れていると考えられる

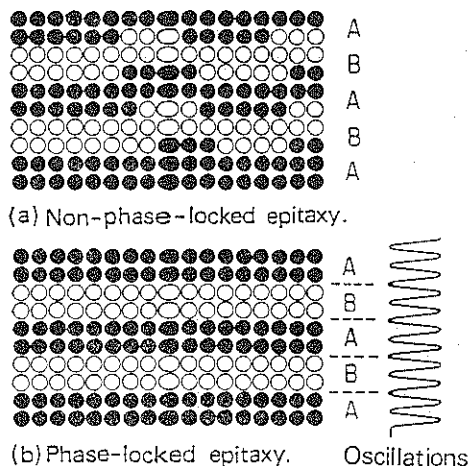


Fig. 10 Simplified models of the cross sectional view of superlattice structures grown by two methods; (a) conventional non-PLP method (time-measuring method), (b) PLP method.

が、その模式図を Fig. 10 に示す。2つの異なった材料 A, B をそれぞれ2層ずつ交互に積層する場合に、従来法では成長面の位相を考慮せず、また一定の時間間隔で成長を切り換えるため、Fig. 10(a) に示すようにヘテロ界面は凸凹しており、しかも超格子の周期も蒸発ビームの変動の影響を直接受けるため、一定にするのは困難である。これに対して Fig. 10(b) に示す PLP 法では、RHEED 振動のピークの点、すなわち、成長がほとんど

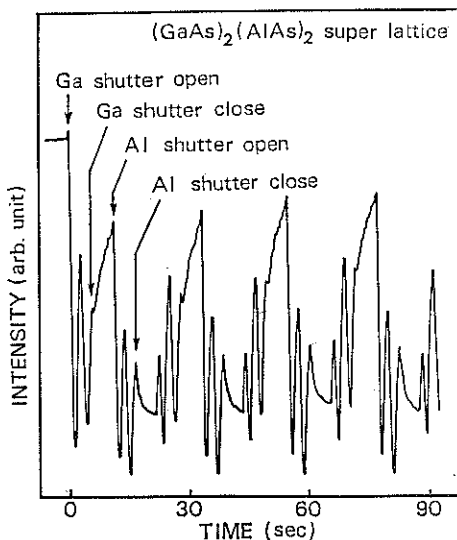


Fig. 11 RHEED intensity oscillation during the computer controlled growth of (GaAs)₂(AlAs)₂ bi-layer superlattice.

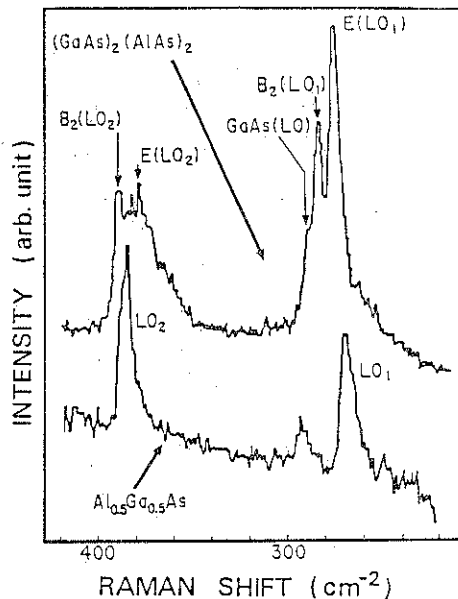


Fig. 12 Comparison of Raman scattering spectra of the (GaAs)₂(AlAs)₂ bi-layer superlattice and Al_{0.5}Ga_{0.5}As mixed crystal.

完成した時に成長を一時中断し、更に表面を平坦化した後につぎの結晶材料を成長させるため、ヘテロ界面は非常に平坦になり、しかも各々の層の厚さは振動数で規定されるので、蒸発ビームの強度変動の影響を受けない。

実際にこのような PLP 法で (GaAs)₂(AlAs)₂ の超格子を成長させた時に得られる振動の波形を Fig. 11 に示す。このようにヘテロ界面において回復時間をもうけることにより、安定した振動が成長の最後までモニターできる。

Fig. 12 は (GaAs)₂(AlAs)₂ 超格子を 699 周期、すなわち 2796 層に成長させ、ラマン散乱測定を行った結果を示す。同図中に比較のために Al_{0.5}Ga_{0.5}As (混晶) のスペクトルを示す。混晶の場合には2本のライン (LO₁, LO₂) しか見られないのに対して、超格子の場合のスペクトルには4本の分離されたライン (E(LO₁), B₂(LO₁), E(LO₂), B₂(LO₂)) が見られ、周期性の良い超格子結晶ができることを示している。

3.4 最近の PLP 法の進展

今まで述べたような RHEED 振動は、最近、Si の MBE 成長中にも非常に安定な振動が得られることが見つかかり、Si においても PLP 法が適用できる見通しが得られた²²⁾。また RHEED 振動は今まで成長中のみ観察されていたが、GaAs において、基板温度を 690°C 以上になると、基板表面からの層状の蒸発による振動が

観察され、この時の振動の1周期は1層のGaAsの蒸発に対応していることが解った²³⁾。これによってMBE成長メカニズムの解明や、成長制御への利用が更に発展するものと考えられる。

4. ま と め

半導体超格子の成長法として、従来のMBE法による成長制御とその限界、および新たに電総研において開発された位相制御エピタキシー法について述べた。半導体超格子を単原子層精度で自由に成長を制御する技術を開発することによって、まったく新しい物質を作り出す可能性が生れた。このことはまさに“エレクトロニクスにおける遺伝子組み換え⁷⁾”と呼べる革新的なことであり、これを用いた新機能素子の開発が期待される。

謝 辞

本原稿を書くにあたり、資料提供と御討論いただいた電総研超格子研究グループの大田公広、河合直行、中川格、小島 猛の諸氏、橋爪信郎固体デバイス研究室長、実験に御協力いただいた舟橋秀夫氏(日本航空電子KK)およびTEM写真の撮影に御協力いただいた板東義雄氏(無機材研)に感謝します。

文 献

- 1) L. Esaki and R. Tsu: IBM J. Res. Dev., **14**, 61 (1970).
- 2) T. Nakagawa, N. J. Kawai and K. Ohta: Superlattices and Microstructures, **1**, 187 (1985).
- 3) L. L. Chang: J. Vac. Sci. Technol., **B-1**, 120 (1983).
- 4) 櫛 裕之: 応用物理, **51**, 182 (1982).
- 5) 高橋 清編: 分子線エピタキシー技術, 工業調査会.
- 6) T. Fukui and H. Saito: Jpn. J. Appl. Phys., **23**, L-531 (1984).
- 7) 高橋 清: 応用物理, **54**, 115 (1985).
- 8) J. Nishizawa and Y. Kokubun: The 16th Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Kobe, A-0-1 (1984).
- 9) T. Sakamoto: J. Cryst. Growth, **61**, 705 (1983).
- 10) A. Y. Cho: Appl. Phys. Lett., **19**, 467 (1971).
- 11) A. C. Gossard, P. M. Petroff, W. Weigmann, R. Dingle and A. Savage: Appl. Phys. Lett., **29**, 323 (1976).
- 12) T. Yao: Jpn. J. Appl. Phys., **22**, L-680 (1983).
- 13) J. J. Harris and B. A. Joyce: Surf. Sci. Lett., **103**, L 90 (1981).
- 14) J. J. Harris, B. A. Joyce and P. J. Dobson: Surf. Sci. Lett., **108**, L 444 (1981).
- 15) C. E. C. Wood: Surf. Sci. Lett., **108**, L 441 (1981).
- 16) J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson and N. Norton: Appl. Phys., **A-31**, 1 (1983).
- 17) J. M. Van Hove, C. S. Lent, P. R. Pukite and P. I. Cohen: J. Vac. Sci. Technol., **B-1**, 741 (1983).
- 18) B. F. Lewis, T. C. Lee, F. J. Grunthaner, A. Madhukar, R. Fernandez and Maserjian: J. Vac. Sci. Technol., **B-2**, 419 (1984).
- 19) T. Sakamoto, H. Funabashi, K. Ohta, T. Nakagawa, N. J. Kawai, T. Kojima and Y. Bando: Superlattices and Microstructures, **1**, 347 (1985).
- 20) T. Sakamoto, H. Funabashi, K. Ohta, T. Nakagawa, N. J. Kawai and T. Kojima: Jpn. J. Appl. Phys., **23**, L 657 (1984).
- 21) N. Sano, H. Kato, M. Nakayama, S. Chika and H. Terauchi: Jpn. J. Appl. Phys., **23**, L 640 (1984).
- 22) 坂本, 小島, 太田, 河合, 中川: 第32回応用物理学関係連合講演会予稿集, 31 p-ZA-11 (1985).
- 23) 河合, 坂本, 小島, 中川, 太田: 応用物理学学会, 応用電子物性分科会資料 (1985).