

表面・界面分析 (6)

カソードルミネセンスによる GaAs-AlGaAs ヘテロ界面の評価

中 島 尚 男・福 永 敏 明*

J. Christen**・D. Bimberg**

大阪大学産業科学研究所 〒567 茨木市美穂ヶ丘 8-1

* 沖電気工業(株)基盤技術研究所 〒193 八王子市東浅川町 550-5

** ベルリン工科大学 Hardenbergstrasse 36, D-1000 Berlin 12, F.R.G.

(1989年6月5日 受理)

Cathodoluminescence Observation of GaAs-AlGaAs Heterointerfaces

Hisao NAKASHIMA, Toshiaki FUKUNAGA*,

Jürgen CHRISTEN** and Dieter BIMBERG**

Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University
8-1, Mihogaoka, Ibaraki-shi, Osaka 567

* Research Laboratory, OKI Electric Industry Co. Ltd.
550-5, Higashiasakawa-cho, Hachioji-shi, Tokyo 193

** Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Berlin
Hardenbergstrasse 36, D-1000 Berlin 12, F.R.G.

(Received June 5, 1989)

走査型カソードルミネセンス法を用いて GaAs-AlGaAs 量子井戸を評価すると、ヘテロ界面の凹凸に関する情報が単分子層の尺度で得られる。ルミネセンス・スペクトルおよびルミネセンス・パターンからどのような情報が得られるかについて紹介し、走査型カソードルミネセンス法の有用性を示す。特に、波長、時間、空間分解することにより、量子井戸の評価には有力な手段となることを示す。

1. はじめに

半導体ヘテロ界面の原子尺度での結晶学的あるいは化学結合的な情報を得ることはかなり難しい。分子線エピタキシャル成長 (MBE) 法や原子層エピタキシャル成長 (ALE) 法など、単分子層単位で膜厚が制御可能なエピタキシャル成長技術の確立に伴い、原子尺度でのヘテロ界面の観察手段に対する必要度が高まってきた。これは、共鳴トンネル素子等の高性能デバイスの特性がヘテロ界面の原子的尺度での急峻性に依存することによっている。また、MBE あるいは ALE などのエピタキシャル成長がどのような過程で起こるのかを知る上でも、原子尺度での観察手段は重要である。

通常、半導体ヘテロ界面の急峻性に関する情報を得る

のに断面透過電子顕微鏡が用いられる。特に格子像の観察は有力な方法である¹⁻³⁾。しかしながら、試料作製が難しいこと、試料の厚さ変化の影響を受けること、AlGaAs 系のヘテロ界面ではコントラストがつけにくいこと、視野が狭いことなどの欠点がある。一方、量子井戸構造からの低温でのフォトルミネセンスあるいはカソードルミネセンスは、このヘテロ界面の原子尺度での急峻性に関する情報を与えてくれる⁴⁻¹⁰⁾。これらの方法は間接的ではあるが、簡単でしかも非破壊的に評価できる。また、走査型カソードルミネセンスを用いると、単分子層ステップの様子を観察することができる⁹⁻¹²⁾。ここではカソードルミネセンスにより GaAs-AlGaAs ヘテロ界面を評価した結果について紹介し、MBE 法で成長したヘテロ界面がどの位急峻であるかを示す。

2. ルミネセンス・スペクトルによる観察

GaAs-AlGaAs 単一量子井戸構造あるいは多重量子井戸構造の低温でのフォトルミネセンスあるいはカソードルミネセンスのスペクトルは、ヘテロ界面の凹凸に敏感である。多重量子井戸構造の場合は、量子井戸間の井戸幅のパラッキを考慮しなくてはならないので、単一量子井戸構造を用いた方が有利である。単一量子井戸構造の低温でのルミネセンス・スペクトルには励起子による発光が観測される。この励起子による発光は通常の場合、井戸幅が狭くなると高エネルギー側に移行し、その半値幅は急激に広がる⁹⁾。この半値幅の増大はヘテロ界面の凹凸の程度と密接な関連がある¹⁰⁾。ヘテロ界面の凹凸の横方向の広がり励起子の直径 (200~300 Å) ぐらいになると、励起子はこの凹凸を感じ、ガウス型の発光が現れる⁹⁾。この凹凸の高さが単分子層 (GaAs の場合 ~ 2.8 Å) ぐらいであっても、井戸幅が狭くなるとその影響は大きくなり、発光の半値幅が広がる。この様な現象は量子井戸構造を作製する MBE 成長条件にも依存するが、一般に MBE 成長方法に特徴的なことである。

このヘテロ界面の凹凸の横方向の広がり、ヘテロ界面で MBE 成長を一時中断すると大きくなる。MBE 成長では反射高エネルギー電子線回折 (RHEED) の強度が成長中に振動することが知られており、この振動の周期は単分子層の成長時間に対応する。したがって、この振動が観測されると単分子層の単位で層成長が起きていることを示している。この振動の振幅は時間とともに徐々に減少していくが、GaAs 成長の場合、As₄ ビーム照射下で成長を中断すると RHEED 強度が回復する。この回復は成長表面の凹凸が少なくなり、成長島の横方向の広がりが大きくなっていることを示している。量子井戸構造を作製中にヘテロ界面で成長を中断すると、凹凸の横方向の広がりあるいは成長島の大きさを、励起子の直径より充分大きくすることが可能である。

図1に、両方のヘテロ界面で120秒間成長中断を行った4個の異なる井戸幅を持つ GaAs-Al_{0.5}Ga_{0.5}As 量子井戸からのフォトルミネセンス・スペクトルを示す¹⁴⁾。この量子井戸構造の成長温度は600°Cである。詳しい成長条件は文献5)を参照されたい。成長を中断しない場合は、4個の量子井戸に対応して4本の発光ピークが観測され、井戸幅が狭くなると発光ピークの幅は広がる。成長を中断すると、図1から分かるように、各々の発光は鋭い3本のピークに分離する。井戸幅の狭い量子井戸からの発光ではこのことが特に顕著である。また、成長中断時間を長くすると、この傾向は明瞭になってくる。詳細に観察すると、3本に分離した発光ピークはそ

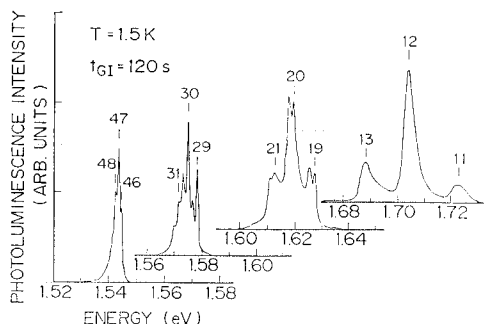


図1 両方のヘテロ界面で120秒間成長を中断した、4個の井戸幅の異なる GaAs-Al_{0.5}Ga_{0.5}As 単一量子井戸からのフォトルミネセンス・スペクトル¹⁴⁾。発光ピークの上の整数は、そのピークエネルギーから計算される井戸幅を単分子層の層数で示したものである。

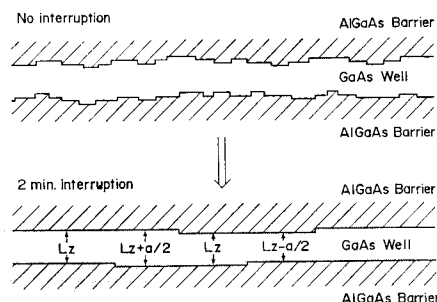


図2 成長中断によるヘテロ界面の変化 (L_z は井戸幅, a は格子定数, $a/2$ が単分子層の厚さ)。

れぞれさらに2本に分離している。これは現在のところ確定ではないが、電子と重い正孔とのスピン交換相互作用に起因していると考えている¹⁴⁾。

井戸幅と発光ピークの位置との関係を調べると、この3本の細い発光ピークの位置の差は井戸幅の単分子層の厚さ (2.8 Å) の差に対応することが分かる。図1中の発光ピークの上を示した整数は、そのピーク・エネルギーから計算される単分子層の層数である。この結果から、ヘテロ界面は図2のようにになっていることが分かる。成長中断がない場合、ヘテロ界面は小さな成長島のため小さな凹凸がある。この凹凸の横方向の広がり、励起子の直径より小さいと、励起子はこの凹凸を直接感ぜず、その発光が幅広くなるだけである。すなわち、凹凸がガウス分布をしていれば、発光スペクトルもガウス分布となる⁹⁾。成長を中断すると、小さな成長島は中断している間に表面上を移動して大きな成長島へと発展する。このことは RHEED 強度の成長中断による回復と矛盾しない。したがって、ヘテロ界面の凹凸の横方向への広がり励起子の直径より充分大きくなっていると考えられる。上下のヘテロ界面で単分子層のステップを考え

ば、3本に発光が分離するのは理解できる。1つのヘテロ界面の凹凸は単分子層ステップから成っていると考えられる。

しかしながら、このようなヘテロ界面の凹凸の様子は成長温度によって変化する。成長過程が高いと、成長中断により分離する発光ピークの数が増加する⁷⁾。この分離した発光ピーク数はヘテロ界面の凹凸の程度と密接な関連がある。例えば4本の発光ピークであれば、少なくともヘテロ界面での2段階の単分子層ステップを考えなければ説明できない。したがって、成長温度が高くなると発光ピークの数が増えることは、MBE成長において高い成長温度では3次元核成長の傾向があることを示している。

以上の議論はすべて(100)面上に成長した場合であるが、他の面上に成長した場合は様相は異なってくる。例えば(311)面上の場合、成長を中断しないと(100)面とほとんど変わらないスペクトルを示すが、成長を中断しても発光ピークが幅の狭いピークへと分離しない^{7,8)}。(311)面上では原子あるいは分子が(100)面上と比較して動きにくいことを示唆している。

ヘテロ界面で成長中断したGaAs-AlGaAs量子井戸からの発光スペクトルの形には、励起子の直径とヘテロ界面の凹凸との大小関係だけでなく、キャリアの拡散長と凹凸との大小関係も影響を与える。凹凸の横方向の広がり方がキャリアの拡散長より小さいと、空間的に熱平衡化して3本の発光ピークのうち低エネルギーの発光ピークが強くなる。場合によると3本に分離できなくなる。このような事態はMBE成長時のバックグラウンドの真空度が悪いと起こる。真空度が悪いと成長中断中に表面に酸素あるいは炭素といった不純物が吸着して、表面での成長島の動きを阻害して成長島が大きくなることを妨げる。このような場合、成長を中断すると、吸着した不純物によると思われるが、しない場合と比較して発光強度が低下する。さらに、低温での発光スペクトルを詳細にみると、ヘテロ界面にある炭素からの発光が強くなる¹⁵⁾。MBE成長時のバックグラウンドの真空度が良いと、成長中断によっても発光強度も低下せず、界面の凹凸の横方向の広がりもキャリアの拡散長より大きくなり、3本の発光ピークのうち中央のピークが一番強くなる。

時間分解スペクトルは、このヘテロ界面の凹凸の横方向の広がりやキャリアの拡散長との関係について重要な情報を与える。図3に、両方のヘテロ界面で成長中断を行ったGaAs-Al_{0.27}Ga_{0.73}As単一量子井戸からの5.1 Kでのカソードルミネセンスの励起中と励起停止後の時間分解スペクトルを示す¹⁰⁾。図中にルミネセンス強度の

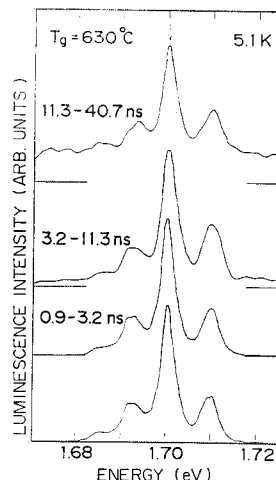


図3 両方のヘテロ界面で120秒間成長中断したGaAs-Al_{0.27}Ga_{0.73}As単一量子井戸からのカソードルミネセンス強度の励起中と励起停止後の時間分解スペクトル¹⁰⁾。ルミネセンス強度は図中の矢印で示したピーク強度で規格化されている。強度の積分時間区分がそれぞれのスペクトルに表示されている。

積分時間区分が、それぞれのスペクトルに表示されている。単分子層の成長島の大きさが、キャリアの拡散長より小さいと、拡散によってキャリアがエネルギーの低い方へ流れていくので、時間の経過とともに高エネルギー側のピーク強度が相対的に減少する¹⁶⁾。しかし、図から分かるように3本のピーク強度比が時間の経過によってほとんど変化しないので、キャリアの拡散長よりも大きな単分子層の成長島ができていたことが分かる。キャリアの寿命などからキャリアの拡散長を概算すると1 μmぐらいであるから、成長島の大きさは1 μm以上であると予想される。

3. ルミネセンス・パターンによる観察

ルミネセンス・スペクトルの測定からだけでは、実際の成長島の大きさについてはほとんど情報は得られない。図1に示される単一量子井戸からの分離した3本の発光のそれぞれの強度の結晶表面上での分布を測定するならば、ヘテロ界面で成長島の大きさを直接観察することが出来るはずである。それには走査型カソードルミネセンスが便利である。

あまり走査型カソードルミネセンス装置についてなじみがないかもしれないので、我々が用いた装置について以下に簡単に紹介する。電子線を半導体に照射するとルミネセンス光が放出されるが、その際電子線を走査すると、ルミネセンス光の2次元的な強度分布すなわちルミ

ネセンス・パターンが得られる。図4に走査型カソードルミネセンス・システムの概要を示す^{11,17,18}。試料温度は液体ヘリウムの流量を制御することにより、5 Kから300 Kまで変化できる。電子線の加速エネルギーは3 keVで通常の30 keVより低い。このため、キャリア励起の中心は表面から0.04 μm 以下で、励起されたキャリアの占める体積の直径 (Bethe-range) は約0.2 μm となる。ルミネセンス光は30 cmの真空モノクロメーターで分光され、光電子増倍管で検出される。波長分解能は約0.6 nmである。電子線は一定の矩形領域 (通常、5.6 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$) 上をデジタルに走査される。この矩形領域は128 $\times$ 100 pixels (最大: 512 $\times$ 400 pixels) に等分されている。また、パルスの電子線を照射することができるので、ルミネセンス光の時間応答が測定できる。この時間応答はキャリアの拡散の様子を知るのに便利である。したがって、この走査型カソードルミネセンス装置を用いると、波長分解され、空間分解され、時間分解されたルミネセンス光を観察することができる。

この走査型カソードルミネセンス・システムを用いると、前章で述べた量子井戸ヘテロ界面における単分子層成長島の大きさを観察することができる。その観察原理を図5に示す。単分子層の差に対応する3本の発光ピークを波長分解して、それぞれの発光ピークの強度分布を撮れば、単分子層成長島の様子が分かることになる。各成長島がきちんと分離できるためには、やはり成長島の大きさがキャリアの拡散長より大きくなくてはならない。

図6に、両方のヘテロ界面で120秒間成長を中断したGaAs-Al_{0.5}Ga_{0.5}As 単一量子井戸からのカソードルミネセンスの3つの発光ピークのそれぞれの強度分布を示す¹⁹。スペクトルは図1に示した通りであり、図6の

(a)は21分子層に、(b)は20分子層に、(c)は19分子層に対応したものである。白い部分が発光強度の強い場所となっている。この量子井戸の成長温度は600°Cである。

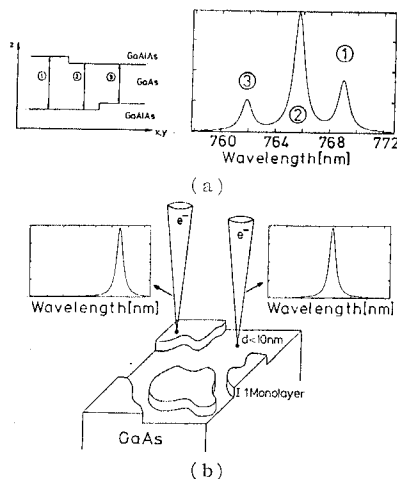


図5 走査型カソードルミネセンスによりヘテロ界面の単分子層成長島を観察するための原理図。(a)ヘテロ界面での単分子層ステップによるルミネセンス・スペクトルの分離。(b)電子線照射位置による発光ピーク波長の変化。

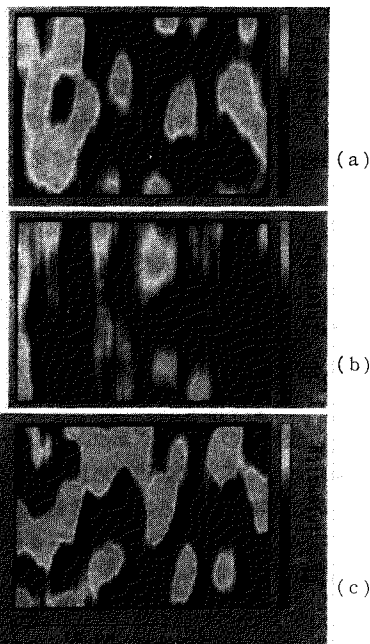


図6 両方のヘテロ界面で120秒間成長を中断したGaAs-Al_{0.5}Ga_{0.5}As 単一量子井戸の5.5 Kでの3本の発光ピークの強度分布¹⁹。(a)21分子層、(b)20分子層、(c)19分子層の井戸幅に対応。白いほど強度が強い。成長温度は600°C。

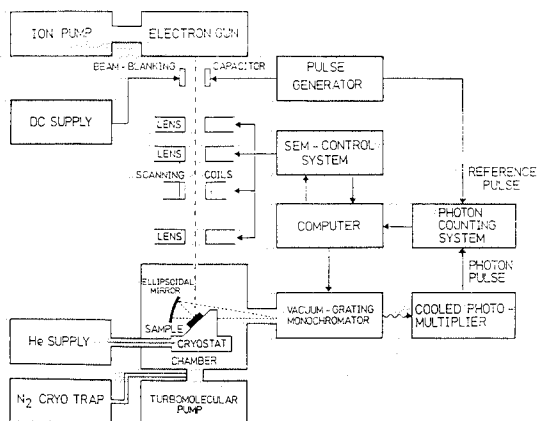


図4 走査型カソードルミネセンス・システムの概要¹⁷。

図7には、660°Cで成長した井戸幅の狭い量子井戸からの3本の発光ピークの強度分布を示す。それぞれは(a)6分子層、(b)5分子層、(c)4分子層に対応している。井戸幅が狭いので波長分解が良くでき、それぞれの発光ピークのパターンが図6より明瞭に相補的になっていることが分かる。1つの発光ピークのパターンだけであると、光らない部分は転位などの非発光中心による可能性もあるが²⁰⁾、3つのパターンを比較することにより、その可能性は除くことができる。例えば、1つのパターンの中で暗い部分は、他のパターンでは明るい部分と対応する。非発光中心の場合はいずれのパターン中でも暗くなくてはならない。したがって、図6、7の発光

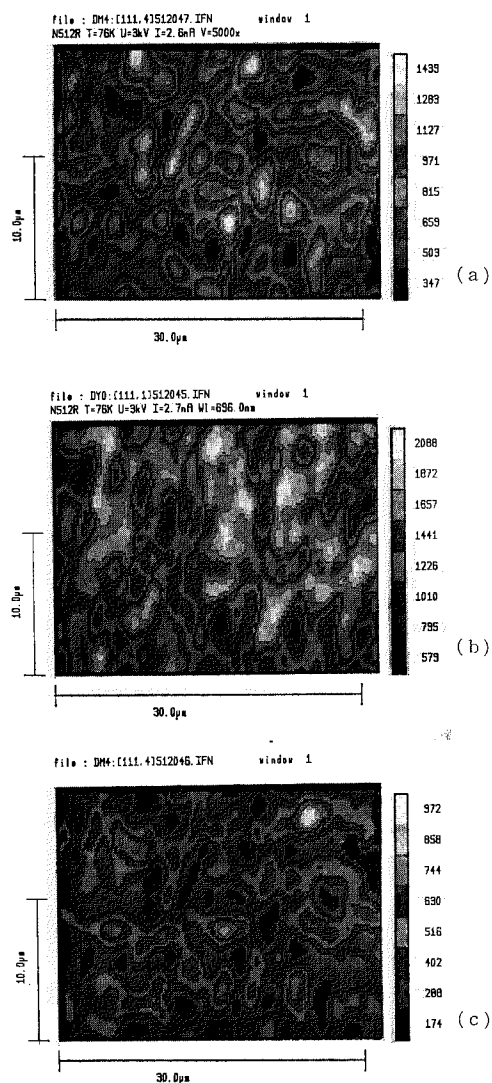


図7 井戸幅(a)6分子層、(b)5分子層、(c)4分子層に対応した発光ピークの強度分布。成長温度は660°C。

パターンは単分子層成長島の分布を直接表していると考えられる。図6から成長温度600°Cでは単分子層成長島の大きさは5μm位であり、図7から、660°Cでは3μm位であることが分かる。成長温度が高くなると層状成長から3次元核成長へと移っていく傾向にあるといえる²¹⁾。

もっと直接的に単分子層成長島の分布を観察するには、発光ピークの波長の2次元的な分布を観察すればよ

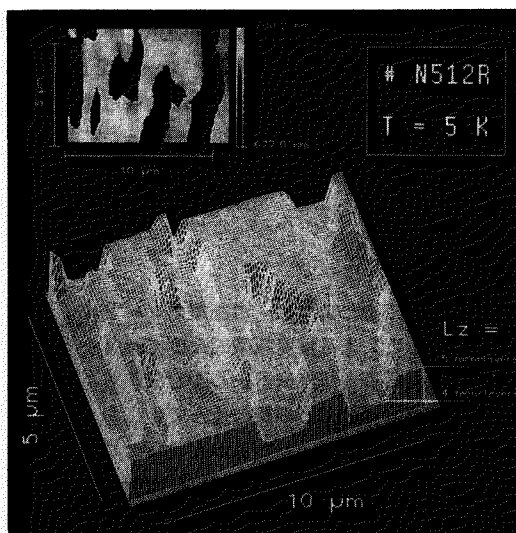


図8 発光ピーク波長の分布とそれに対応したヘテロ界面の凹凸の様子¹⁹⁾(試料は図7と同じ)。

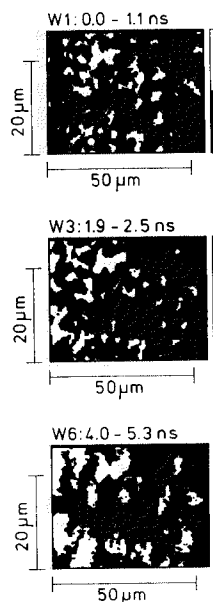


図9 時間分解ルミネセンス強度分布¹¹⁾。それぞれの写真の上を示したのは積分時間区分である。

い。図8にこの波長の分布とそれに対応したヘテロ界面の凹凸の様子を示す。実際は両ヘテロ界面の凹凸が重なったものが観察されているのだが、ここでは1つのヘテロ界面に集約している。この図あるいは図6, 7からも分かるが、単分子層成長島の形は異方的で $\langle 110 \rangle$ 方向に長い。この観察に使用した走査型カソードルミネセンス・システムは図4に示すように時間分解が可能である。したがって、波長分解し、時間分解された発光強度の分布を観察すればキャリアがどの様に拡散していくか分かることになる。図9にこの様子を示す¹¹⁾。それぞれの時間区分で積分して撮った発光パターンを比較すると、強度の強い部分が時間の経過とともに広がっていくことが観察される。いくつかの実験を行った結果、励起子の平均拡散速度は量子井戸中で約 10^6 cm/s であると概算できる。

4. おわりに

以上に述べてきたように、走査型カソードルミネセンス法を用いると、ある程度原子的尺度でヘテロ界面に関する情報を得ることが出来る。しかしながら、1個1個の原子がヘテロ界面でどの様に並んでいるか、界面での電子状態はどの様になっているかといったことは他の方法に頼らなくてはならない。透過電子顕微鏡等の他の方法と相補的に用いるなら、走査型カソードルミネセンス法は、広い領域の情報が波長、時間、空間分解して得られるので、ヘテロ界面の評価に有力な手段となるだろう。特に現在注目されている量子細線あるいは量子箱の評価には、この波長、時間、空間分解の機能が必要と予想され、走査型カソードルミネセンス・システムが不可欠になるのではないと思われる。

文 献

- 1) T. Furuta, H. Sakaki, H. Ichinose, Y. Ishida, M. Sone and M. Onoe: Jpn. J. Appl. Phys. **23**, L265 (1984).
- 2) K. Kajiwara, H. Kawai, K. Kaneko and N. Watanabe: Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L85 (1985).
- 3) Y. Suzuki and H. Okamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L696 (1985).
- 4) H. Sakaki, M. Tanaka and J. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L417 (1985).
- 5) T. Fukunaga, K. L. I. Kobayashi and H. Nakashima: Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L510 (1985).
- 6) T. Fukunaga, K. L. I. Kobayashi and H. Nakashima: Surf. Sci. **174**, 71 (1986).
- 7) T. Fukunaga and H. Nakashima: Jpn. J. Appl. Phys. **25**, L856 (1986).
- 8) T. Fukunaga, T. Takamori and H. Nakashima: J. Crystal Growth **81**, 85 (1987).
- 9) D. Bimberg, J. Christen, T. Fukunaga, H. Nakashima, D. E. Mars and J. N. Miller: J. Vac. Sci. Technol. **B5**, 1191 (1987).
- 10) 福永敏明, 中島尚男, J. Christen, D. Bimberg: 応用物理 **57**, 45 (1988).
- 11) D. Bimberg, J. Christen, T. Fukunaga, H. Nakashima, D. E. Mars and J. N. Miller: Superlattices and Microstructures **4**, 257 (1988).
- 12) D. Bimberg, J. Christen, T. Fukunaga, H. Nakashima, D. E. Mars and J. N. Miller: Acta Physica Polonica **A75**, 5 (1989).
- 13) J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson and N. Norton: Appl. Phys. **A31**, 1 (1983).
- 14) R. Bauer, D. Bimberg, J. Christen, D. Oertel, D. Mars, J. N. Miller, T. Fukunaga and H. Nakashima: Proc. 18th Int. Conf. Phys. Semicon. Stockholm, 1986 (World Scientific, Singapore, 1987) p. 525.
- 15) D. Bimberg, D. Mars, J. N. Miller, R. Bauer and D. Oertel: J. Vac. Sci. Technol. **B4**, 1014 (1986).
- 16) B. Deveaud, T. C. Damen and J. Shah: Appl. Phys. Lett. **51**, 828 (1987).
- 17) J. Christen and D. Bimberg: 応用物理 **57**, 69 (1988).
- 18) D. Bimberg, H. Munzel, A. Stenckenborn and J. Christen: Phys. Rev. **B31**, 7788 (1985).
- 19) J. Christen, M. Grundmann and D. Bimberg: Proc. Int. Conf. Formation of Semicon. Interfaces, Takarazuka, 1988, to be published.
- 20) R. Ito, H. Nakashima, S. Kishino and O. Nakada: IEEE J. Quantum Electron. **QE-11**, 551 (1975).
- 21) T. Ohta, K. L. I. Kobayashi and H. Nakashima: Jpn. J. Appl. Phys. **25**, 59 (1986).