研究紹介

表面科学 Vol. 19, No. 9, pp. 565-572, 1998

GaP/InP 短周期超格子成長による自己形成量子構造

朝日　一・金　成珍・盧　柱亨
筆田麻祐子・浅見久美子・権田俊一
大阪大学産業科学研究所　〒567-0047 大阪府茨木市美穂ケ丘 8-1

(1998 年 5 月 6 日受理)

Quantum Structures Self-Formed in GaP/InP Short Period Superlattices

Hajime ASAHI, Seong-Jin KIM, Joo-Hyong NOH,
Mayuko FUDETA, Kumiko ASAMI and Shun-ichi GONDA

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University
8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047

(Received May 6, 1998)

$(GaP)_n$ $(InP)_m$ short period superlattices (SLs) are grown on GaAs(N 11), (011) and (100) substrates by gas source molecular beam epitaxy. Transmission electron microscopy and scanning tunneling spectroscopy observations show that the SLs grown on GaAs(N 11)A (N=2-5) have lateral-composition-modulated dot/columnar structures with a lateral period of about 10-25 nm, while on GaAs(100) and (011), wire/vertical-superlattice structures are formed. On the other hand, the SLs on GaAs(111) show no lateral composition modulation and have quasi-perfect lateral superlattice structures. Photoluminescence (PL) peak energies are greatly dependent on substrate orientation and monolayer numbers n, m corresponding to the lateral composition modulation. Optical properties of GaP/InP SL/InGaP multilayer quantum dots (MQDs) are investigated and light emitting diodes (LEDs) are fabricated.

1. はじめに

量子細線（QWR）構造や量子ドット（QD）構造は物理的研究，素子応用の両面から大きな関心を集めている。量子細線・量子ドット構造の自己形成法は，プロセスダメージ・汚染がないために，量子デバイス応用の面から大きな関心を集めている[1]。最近，我々はガスソース MBE 法で GaAs(N 11)（N＝2-5）基板上に（GaP）$_n$（InP）$_m$ 短周期超格子（SL）を成長することにより面内２方向に組成変調が起こり，ドット構造が自己形成されることを見出した[2, 3]。他方，(111) 面上に（GaP）$_n$（InP）$_n$SL を成長した時には組成変調は起こらず設計どおりの超格子構造が形成される[2]。更に，(100) 面上に成長した場合には，[011]の面内方向に組成の周期的変調が起こり，[01$\bar{1}$]方向に量子細線構造ができることが示されている[4]。GaP と InP は格子定数が約 8% 異なっており約 2 monolayer (ML) が臨界膜厚であるが，（GaP）$_n$（InP）$_n$SL を GaAs 基板上に成長した時には平均の格子定数はほぼ GaAs の格子定数に一致し，いわゆる歪み補償超格子である。しかし，このように成長に用いる基板の面方位を変えることにより様々な量子構造が自己形成される。

量子ドット構造の自己形成法として広く研究されているのは，S-K モード成長によるものである。Leonard らは，GaAs(100)基板上に InGaAs の格子不整層を成長し，内在する歪みにより自然に自己形成される InGaAs の島を利用して量子ドット構造を作製している[5]。ところで，半導体量子ドット構造を光デバイス，特に，半導体レーザに応用するには高い光利得が得られる構造であることが重要であり，光学的品質は勿論のこと，量子構造の高密度，均一性が求められる。この観点からは，S-K モード成長による量子ドット構造はその面密度が高いとは言えず，また，ドットの高さの分布が大きく量子レベルの

E-mail: asahi@sanken.osaka-u.ac.jp

面内分布はかなり大きく，このために，フォトルミネセンス（PL）スペクトル半値全幅（FWHM）は低温でも通常 60 meV 程度と広い。更に，面内でランダムにドットが分布してしまっている。これに対して，我々の見出した方法による量子ドットは面密度が高い，高さの均一性がよいという特長をもっている。

本論文では，このようにして自己形成される量子構造と基板面方位および $(GaP)_n(InP)_m$ SL の monolayer（ML）数 n，m との関係について詳細に述べた後，構造パラメータと光学的特性の関係を紹介する。最後に発光ダイオード（LED）の試作結果について述べる。

2. 実 験

ガスソース MBE を用いて GaAs 基板上に $(GaP)_n(InP)_m$ SL を成長した。III 族は固体ソース Ga と In，V 族は熱分解した AsH_3 と PH_3 を使用した。用いた基板は GaAs(N 11)A（$N=2, 3, 4, 5$），(111)A，(111)B，(100)，(011) である。すべての試料は 600℃ で GaAs バッファ層を成長した後，面方位に応じた最適温度，400℃ から 530℃ で $(GaP)_n(InP)_m$ SL（厚さ 300 nm）を成長した。成長中の PH_3 の流量は 1.2 SCCM である。成長した試料は，透過電子顕微鏡（TEM），走査型トンネル顕微鏡（STM），フォトルミネッセンス（PL）測定で評価した。用いた TEM 装置は 100 kV の加速電圧であり，plan-view 試料は化学的 etching，断面 TEM 試料は Ar^+ion thinning により作製した。PL 測定には励起光源として 325 nm-HeCd レーザ（19 mW）および 488 nm-Ar レーザ（70 mW）を用いた。

多重量子ドット構造（MQDs）は，(1) 基板温度 600℃で GaAs バッファ層，(2) 厚さ 300 nm の $In_{0.49}Ga_{0.51}P$ 層，(3) $(GaP)_{1.5}(InP)_{1.88}$ SL（P-周期）//InGaP（B-nm）多層構造，(4) 厚さ 300 nm の $In_{0.49}Ga_{0.51}P$ 層を順次成長することによって自己形成した。LED は，直径 100 μm のメサ形の LED を作製した。

3. 基板面方位と自己形成量子構造

GaAs(100) 基板上に $(GaP)_n(InP)_m$ SL（$n \cong m \cong$整数）を成長した場合，ある条件の下では面内 [011] 方向に組成の周期的変動が起こり，縦型の超格子構造が自己形成されることは，Cheng らにより初めて見出された[4]。組成変調の起こったウェーハの TEM（透過電子顕微鏡）像およびその模式図を **Fig. 1** に示す[6]。細線構造の面内周期は 10-20 nm であり面密度は約 100 本/μm と他の方法（例えば，スッテプバンチングを利用した細線）に比べ1桁程度高い。組成の変動 $x_{max}-x_{min}$ は 0.2（20%）以上であった。組成変調が起こる [011] 方向に直角方向

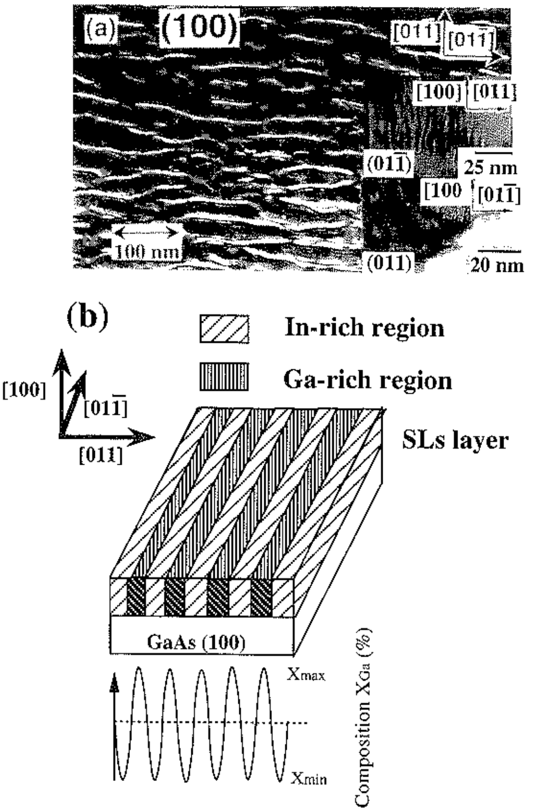

Fig. 1 (a) Plan view TEM image for the $(GaP)_{1.5}(InP)_{1.88}$SLs grown on GaAs(100) substrate. Insets are the cross-sectional TEM images for [01$\bar{1}$] and [011] directions. (b) Schematic drawing. Self-formed wire (vertical quantum well) structures are observed.

の [01$\bar{1}$] 方向は，missing As dimer 列の方向であり，III 族原子がマイグレーションしやすい方向と一致している。また，GaAs(011)面上に成長した時には，GaAs(100) 面上の場合よりも直線性，均一性のよい細線構造が自己形成された[6]。

Fig. 2 は GaAs(411)A 基板上に $(GaP)_2(InP)_2$ SL を成長した試料の (a) DF（暗視野）plan-view TEM 像，(b)，(c) DF 断面 TEM 像，(d) 格子像を示している[2]。Fig. 2 (a) から周期 10-20 nm のドット構造が観察される。これらのドット構造は面内2方向におおよそ並んでいることが見て取れる。即ちドット構造は，10^{11}-10^{12} cm^{-2} と高い面密度をもち，しかも，面内2方向に並んだ構造をもっている。1つの方向は (100) 面上同様に [01$\bar{1}$] 方向であり，もう1つの方向はこれに直角な方向の [$\bar{1}$22] 方向（[011] 方向に等価）である。更に Fig. 2 (b)，(c) より，(100) 基板上とは異なり (411)A 基板上の SL は両側面で組成変調が観察される。これより内部構造がド

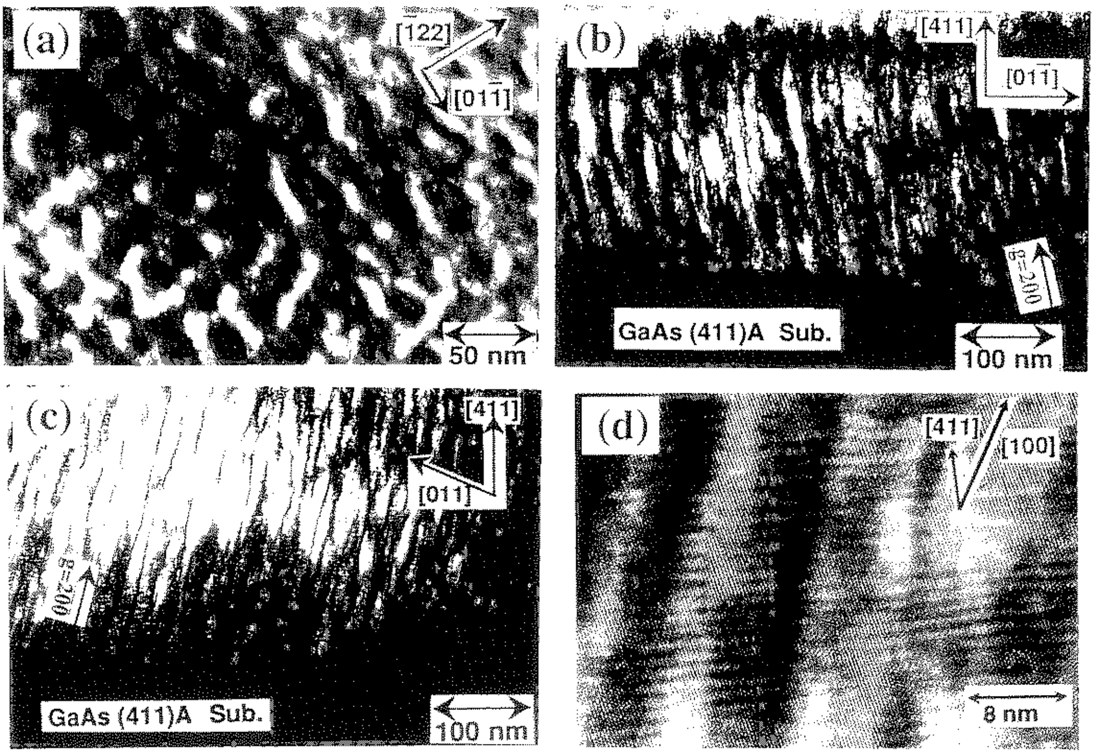

Fig. 2 TEM images for the $(GaP)_2(InP)_2$ SLs grown on GaAs(411)A substrate. (a) Plan view image taken from [00$\bar{1}$] direction. Cross-sectional images for (b) (011) and (c) (01$\bar{1}$) planes. (d) Cross-sectional lattice image for (01$\bar{1}$) plane. Self-formed dot (columnar) structures are observed.

ット（柱状）構造であることが明らかである。縦方向秩序化（柱状）の向きは［100］方向である。高分解能の断面格子像からは完全な混晶化は起こっておらず，成長方向には超格子構造が基本的に残っており，Ga-rich 領域と In-rich 領域の部分では超格子厚さの揺らぎが 1 ML 程度で起こっていることがわかる（Fig. 2（d））。この結果，面内方向の組成変調として観測されている。

(311)A 面に成長した $(GaP)_2(InP)_2$ SL でも（411)A 面と同様の結果が得られた。この場合縦秩序（柱状）の方向は［211］であった[2)]。同様の組成変調は（211)A 面，(511)A 面でも観測された。なお，$(GaP)_1(InP)_1$ SL では，N=2–5 のいずれの（N 11）面においても組成変調は見られなかった[2)]。

Fig. 3 は GaAs(111)B 基板上に $(GaP)_1(InP)_1$ SL を 490 ℃で成長した試料の（a）透過電子線回折（TED）パターン，(b)（110）方向からの DF 高分解能断面格子像を各々示す[2)]。Fig. 3（a）では［111］方向に（111）の面間隔の2倍周期を示す〈1/2 1/2 1/2〉 satellite-spot がみられる。この spot は〈111〉方向に CuPt 形の秩序化が存在していることを意味する。Fig. 3（b）では［111］方向にほぼ完全な monolayer SL がみられる。n=4 の SL の断面格子像では 4 ML の SL が観察され，TED pattern でも 1 ML の 8 倍の周期を示す satellite-spot が見られた。これは通常言われている（100）基板上での成長時の臨界膜厚より2倍以上大きい値である。

Table 1 Self-organized structures formed in the $(GaP)_n(InP)_n$ short period superlattices grown on GaAs (N 11) substrates. Depending on the substrate orientation, wire, dot or CuPt-type ordering structures are formed.

Substrate Orientation	$(GaP)_1(InP)_1$ SL	$(GaP)_n(InP)_n$ SL($n \leq 2$)	Columnar structure direction
GaAs(100)	wire	wire	[100]
GaAs(511)A	superlattice	dot	[100]
GaAs(411)A	superlattice	dot	[100]
GaAs(311)A	superlattice	dot	[211]
GaAs(211)A	superlattice	dot	[211]
GaAs(111)A&B	CuPt-type ordering	superlattice	±[111]

これらの結果をまとめたのが **Table 1** である[2)]。この

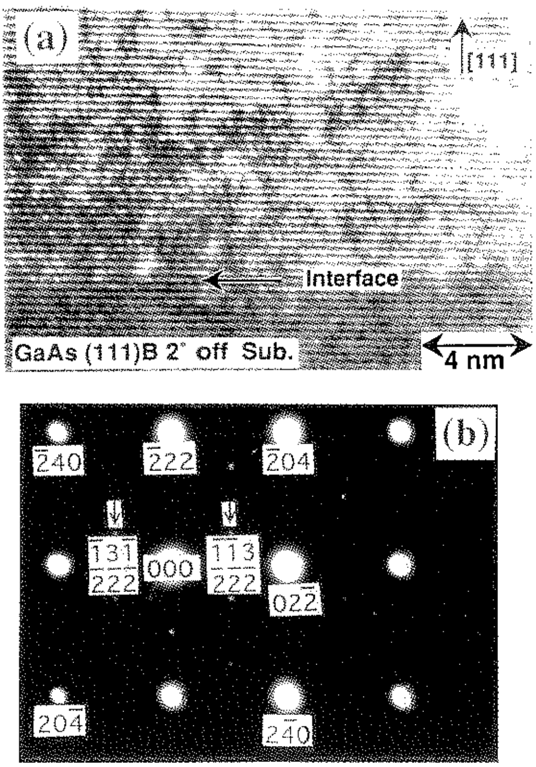

Fig. 3　(a) Cross-sectional TEM image and (b) TED pattern for the $(GaP)_1(InP)_1$SLs grown on GaAs(111)A substrate.

表より明らかなように，基板面方位を，したがって，表面原子配列を制御することにより，同じ$(GaP)_n(InP)_m$SLを成長しても，異なる自己形成構造を作製できることがわかる。

4. 自己形成メカニズム

これら自己形成量子構造の形成メカニズムについて考察する。GaAs (100) 面上での細線（縦形超格子）の自己形成メカニズムは次のように考えられている[4]。例えば$m \cong n = M \leq 2$ (M＝整数）の時にはInP層成長の際にM-MLよりも過剰のIn原子は成長表面で島を形成する。これらの島はIn原子の表面マイグレーションの起こりやすい方向 ($[01\bar{1}]$ 方向）に伸びる。このように一方向に伸びた島は次の成長では余分の歪みを生じさせ，この歪みが引き金となって組成の変動が生じさせるというものである。

GaAs(N 11) 面上においても ($N \neq 1$)，[011] 方向への組成変調の成因は (100) 面上と同様に考えられる。他方，$[01\bar{1}]$ 方向への組成変調の成因は現在のところ明らかでない。$(GaP)_{1.5}(InP)_{1.88}$ SLを (311)A面上に成長した時に各段階での表面構造をSTM観察した結果[7]，GaP 1.5 MLの成長では $[01\bar{1}]$ 方向に伸びた細線構造は観測されるがドット構造は形成されていなかった。これに対し，更にInP 1.88 MLの成長を行うとドット構造が観測されるようになる。つまり，GaP 1.5 ML，InP 1.88 MLの1周期の成長により，[011] および $[01\bar{1}]$ の両方向での組成変調が起こることがわかった。更に詳細な観測によりその成因が明らかになるものと考えられる。

(111)面上では面内組成変調が観測されない。これは，この面方位では上下の層間では化学結合が1本であり，歪みに対して島状構造を形成するよりは層状に成長する方がエネルギー的に安定なためと考えられる。Yamaguchiらは，GaAs(111)面上にInAsを成長した場合，GaAs (100) 面上とは異なり層状成長が起こることを観測している[8]。共通の成長機構によるものと考えられる。

5. STMによる組成変調の観察

Fig. 4 (a) は $(GaP)_{1.5}(InP)_{1.88}$ SLを (311)A面上に約18 nm成長したサンプル表面をSTM観察した結果である。$[01\bar{1}]$ 方向および $[\bar{2}33]$ 方向（[011] 方向と等価）に並んだドット構造が明瞭に観測された。STM像中，明るい領域，暗い領域は各々In-rich領域，Ga-rich領域に対応している。それらの周期構造は，成長した$(GaP)_n(InP)_m$ SLのML数n，mの値に依存して10–25 nmの周期を示した[9]。周期の面内分布は±10％であった。ドット内の異なる点でのdI/dV-Vカーブは，異なる$dI/dV=0$の電圧幅を示した (Fig. 4 (b))[9]。この電圧幅はその場所でのバンドギャップエネルギーと関係あると考えられる。$dI/dV=0$の電圧幅の面内分布は，Fig. 4 (c) のようにsin関数的変化を示した。このことより，面内2方向に周期10–25 nmでバンドギャップの周期的な変動が起こることが明らかとなった。

GaAs(100) 上に対しても同様の結果が得られ，細線状にバンドギャップの周期的な変動が起きていることが確認された[10]。

6. 光学特性の基板面方位依存性

これらのサンプルからのPLスペクトルは基板面方位，ML数n，mの値に大きく依存することがわかった。**Fig. 5**は $(GaP)_n(InP)_n$ SLのPLピークエネルギーの基板面方位およびML数nの依存性を示している[2]。$n=1$の場合，最も低いエネルギーは (111)B基板の試料より得られた。GaAs基板上に成長した混晶InGaPには[111]方向にCuPt形の自然超格子が形成されバンドギャップエネルギーが減少することが観測されており[11]，(111)B面上成長の $(GaP)_1(InP)_1$ SLのピークエネルギーが大き

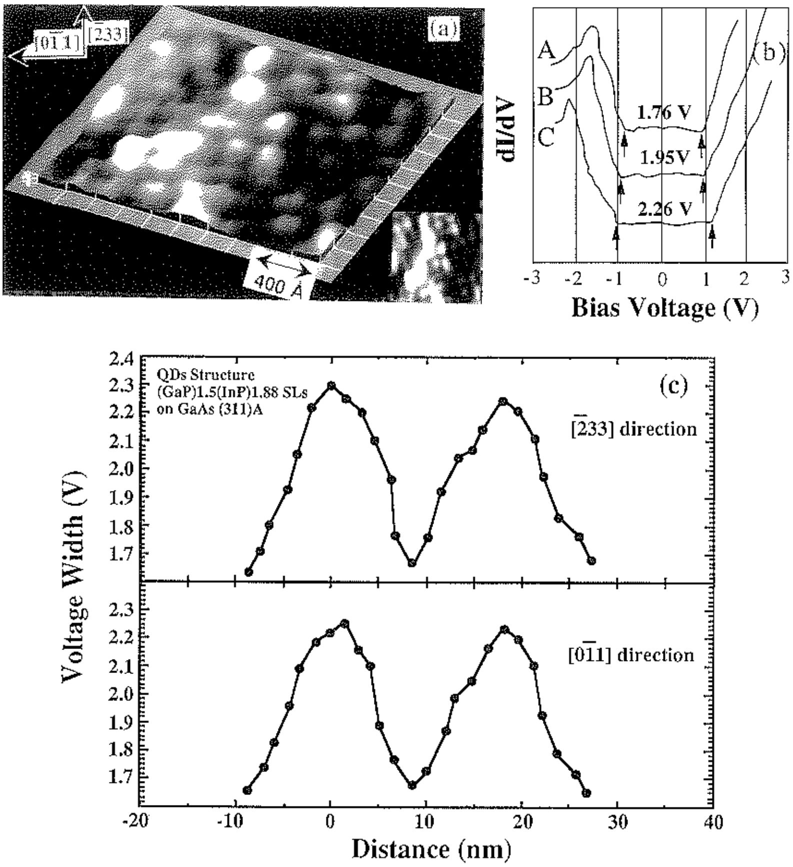

Fig. 4 (a) STM image of the QD structures self-formed in the $(GaP)_{1.5}(InP)_{1.88}$SLs grown on GaAs(411)A substrate. (b) dI/dV vs. V curves at different points on the QD structures: A=bright, B=middle, C=dark. (c) Variation along the [2̄33] and [01̄1] directions of the voltage width for $dI/dV=0$.

く低下するのは CuPt 形秩序化が形成されるためと考えられる。Fig. 5 での値は $In_{0.5}Ga_{0.5}P$ 混晶より 320 meV red-shift し，この値はこれまで報告されている 160 meV[12] より大きい。CuPt 形秩序が完全に生じていると仮定した理論値 490 meV[13] に近いことは注目に値する。

ML 数 n を増加させた場合，(100) 面上では組成変調が大きくなり red-shift する。また，(311)A と (411)A 面上では $n=1.5$ 以上に増加させることによって組成変調が起こり，PL ピークエネルギーは red-shift する。$(GaP)_2(InP)_2$ SL においては (100) より (311)A と (411) A の方が高い PL ピークエネルギーを示す。(100) では細線構造が形成され，(311)A と (411)A ではドット構造が形成され，量子局在効果に差があるためと考えられる。

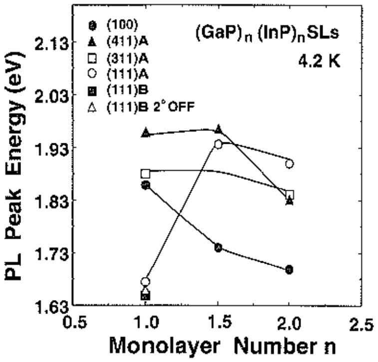

Fig. 5 Monolayer number n dependences of the 4.2 K PL peak energies as a function of substrate orientation for the $(GaP)_n(InP)_n$SLs grown GaAs(N 11) and (100).

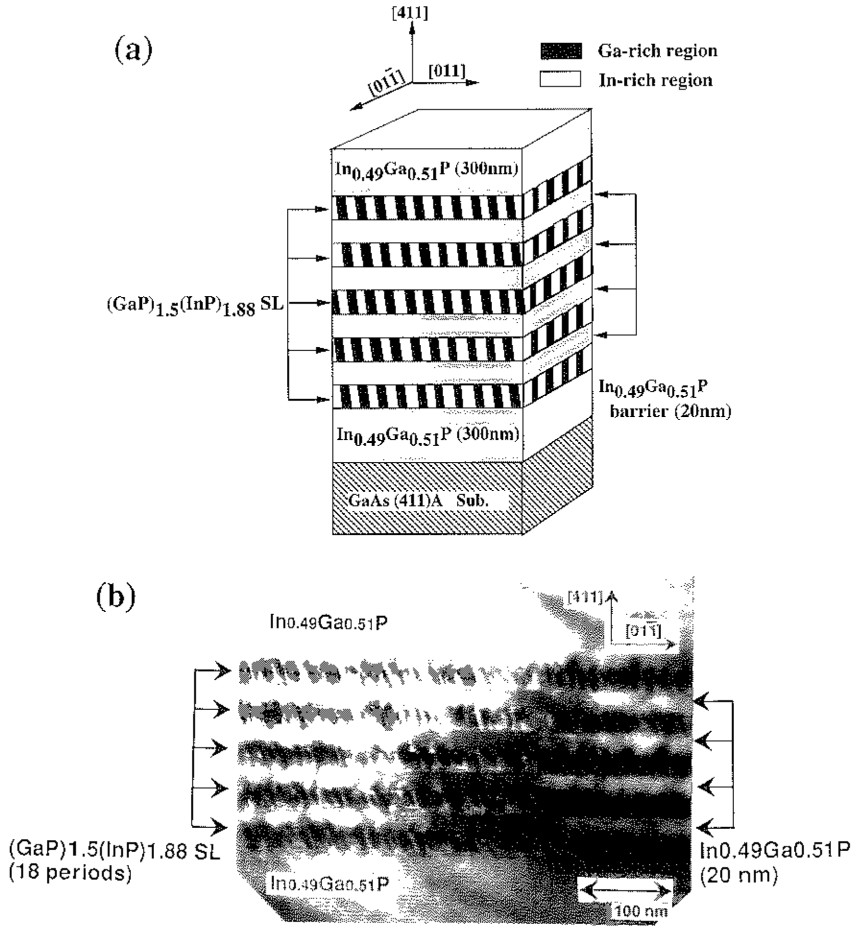

Fig. 6 (a) Schematic drawing of the MQDs formed in the $(GaP)_n(InP)_m$ SL/InGaP multilayers grown on GaAs(N 11)A substrate. (b) (011)-plane cross-sectional TEM image for the $(GaP)_{1.5}(InP)_{1.88}$SL (18-periods)/InGaP (B = 20 nm) on GaAs(411)A.

7. 多重量子ドット構造の光学特性

この面内組成変調現象を利用して量子ドット構造を自己形成するには，**Fig. 6**（a）の概略図に示すように10-20 nmオーダーの厚さの（$(GaP)_n(InP)_m$）短周期超格子をInGaPバリヤ層で挟んだ構造を成長すれば良い[2]。Fig. 6（b）は（$(GaP)_{1.5}(InP)_{1.88}$ SL（P=5, 18）/InGaP（B=20 nm）多層構造中に形成された自己形成多重量子ドット構造（MQD）の断面TEM像である。ここで，PはIn-GaP層に挟まれたSL層の周期数であり，BはInGaPバリヤ層の厚さである。組成変調は［011］と［01$\bar{1}$］の両方向に14 nmの周期で起こっており，量子ドットの形成を意味する。

Fig. 7はPL半値全幅(FWHM)の温度依存性を示す[14]。GaAs(311)Aに自己形成されたP=18の多重量子ドットのPL半値全幅は，近接量子ドット間のtunneling効果[15]により45 Kまで減少するが，さらに高温領域では線形的増加している（Fig. 7の黒丸印)。しかし，P=5の多重量子ドットのPL半値全幅は，低温で減少するが，65 K-145 K領域で線形的に増加後，145 K以上では飽和している（Fig. 7の白丸印)。理想的な量子ドットの状態密度はδ関数であり，PL半値全幅の温度変化はほとんど無いはずである。P=5の多重量子ドットのPL半値全幅は飽和しており，高温でも狭いPL半値全幅を示す。この結果はPを減少することによってPL半値全幅の温度依存性が改善されることを意味する。同様の結果はGaAs(411)A基板上の多重量子ドットでも観察された(Fig. 7の黒四角印，白四角印)。

多重量子ドット構造でPLピークエネルギーの非常に小さな温度依存性が観測された[14]。この小さな温度依存

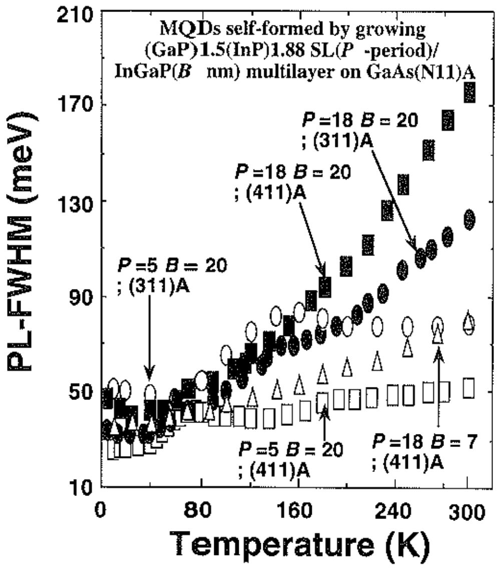

Fig. 7 Temperature variation of the FWHM for the $(GaP)_{1.5}(InP)_{1.88}$ SL (P-periods)/InGaP (B nm) MQDs structures as functions of SL-period (P) and barrier thickness (B).

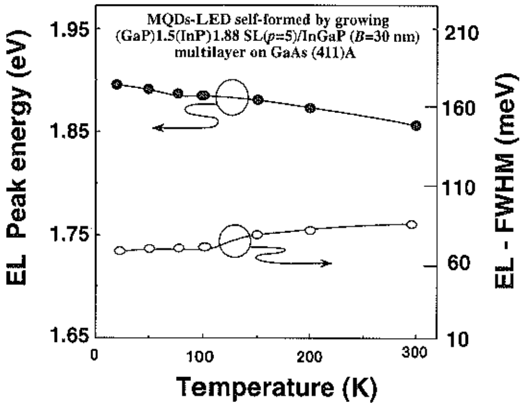

Fig. 8 Temperature dependence of the EL peak energy and EL-FWHM for the LED with MQDs.

性の定量的な説明は現在できていないが，In-rich 量子ドット領域と Ga-rich バリヤ領域間，In-rich 量子ドット領域と InGaP バリヤ層間の多軸ひずみが重要な要素と考えられる。即ち，各々の温度依存性が本来のバンドギャップの温度依存性を変化させていると考えられる。もう1つ考慮すべき要素は上位量子エネルギーレベルの PL 発光への寄与である。PL ピークエネルギーが温度に無依存であることは発光波長が温度に依存しないレーザーダイオードの作製可能性を示唆する[16]。

8. LED の特性

組成変調による自己形成量子ドットのデバイス応用の可能性を調べるために，発光ダイオード（LED）を試作した[14]。**Fig. 8** は EL（Electroluminescence）ピークエネルギーと EL 半値全幅の温度依存性を示す。EL ピークエネルギーの温度変化は小さく，77 K-300 K の範囲で $\Delta E/\Delta T$ は−0.14 meV/℃と PL ピークエネルギーと同様の結果が得られた。更に，EL 半値全幅の温度依存性も PL の場合同様小さかった。

9. ま　と　め

基板面方位を，したがって，表面原子配列を制御することにより，同じ $(GaP)_n(InP)_m$ 短周期超格子を成長しても，異なる自己形成構造を作製できることが明らかとなった。GaAs(N 11) 基板上に $(GaP)_n(InP)_m$ 短周期超格子を成長することによって自己形成される量子ドット構造は，10^{11}–10^{12} cm^{-2} と高い面密度をもち，しかも，面内2方向にドットが並んだ構造をもっている。さらに，この自己形成層を InGaP バリヤ層で挟んだ多重量子ドット構造は，量子ドットの高さの均一性がよいという特長をもっている。PL 半値全幅が低温で 30 meV 以下，室温で約 50 meV と狭く，また，ある温度領域において平坦な温度特性を示すものが得られた。また，本量子ドットを発光層とした LED を試作し，良好な EL 発光特性を確認した。現在，ガスソース MBE 装置と真空で繋がれた STM 装置を用いて，自己形成量子ドットの形成プロセスを調べている。この知見を基に，さらに均一サイズの量子ドットが自己形成されるようになるものと期待している。

文　献

1) H. Asahi: Advanced Materials **9**, 1019 (1997).
2) S.J. Kim, H. Asahi, M. Takemoto, K. Asami, M. Takeuchi and S. Gonda: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 4225 (1996).
3) H. Asahi, S.J. Kim, M. Takemoto, J.H. Noh, K. Asami and S. Gonda: Nonlinear Optics **18**, 147 (1997).
4) P.J. Pearah, A.C. Chen, A.M. Moy, K.C. Hsieh and K.Y. Cheng: IEEE J. Quantum Electron. QE-**30**, 608 (1994).
5) D. Leonard, M. Krishnamurthy, C.M. Reaves, S.P. Denbaars and P.M. Petroff: Appl. Phys. Lett. **64**, 3203 (1993).
6) S.J. Kim, H. Asahi, M. Takemoto, K. Asami and S. Gonda: Proceedings of the 9th Int. Conf. on InP and Related Materials (1997) p. 99.
7) J.H. Noh, H. Asahi, S.J. Kim and S. Gonda: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 3793 (1998).

8) H. Yamaguchi, F.R. Fahy and B.A. Joyce: Appl. Phys. Lett. **69**, 776 (1996).
9) J.H. Noh, H. Asahi, S.J. Kim and S. Gonda: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 3818 (1997).
10) J.H. Noh, H. Asahi, S.J. Kim, M. Takemoto and S. Gonda: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 3743 (1996).
11) A. Gomyo, T. Suzuki, K. Kobayashi, I. Hino and T. Yuasa: Appl. Phys. Lett. **50**, 673 (1987).
12) L.C. Su, I.H. Ho, N. Kobayashi and G.B. Stringfellow: J. Cryst. Growth **145**, 140 (1994).
13) K.A. Mader and A. Zunger: Phys. Rev. B **51**, 10462 (1995).
14) S.J. Kim, H. Asahi, K. Asami, M. Takemoto, M. Fudeta and S. Gonda: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 1540 (1998).
15) A. Tackeuchi, Y. Nakata, S. Muto, Y. Sugiyama, T. Inata and N. Yokoyama: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L 405 (1995).
16) H. Asahi, K. Yamamoto, K. Iwata, S. Gonda and K. Oe: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L 876 (1996).