

半導体スーパーヘテロ界面

深津 晋*・定 昌史・安原 望

石田和外・川本 清

東京大学大学院総合文化研究科 〒153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1

(2004 年 9 月 4 日受理)

Semiconductor Superheterointerface

S. FUKATSU*, Masafumi JO, Nozomu YASUHARA,

Kazuto ISHIDA and Kiyoshi KAWAMOTO

Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo

3-8-1 Komaba, Meguro, Tokyo 153-8902

(Received September 4, 2004)

Superheterointerfaces have been developed as a new class of engineered interface offering another degree of freedom in the design of semiconductor-based quantum structure. Forced epitaxial mating of non-allied semiconductors provides the superheterointerface that allows self-assembly of quantum dots driven by interface instability. An attempt is made to explore the important functions afforded by these unique quantum dots. Enhancement of the otherwise meager light-emitting capability of Si is demonstrated using column III-V/Si superheterointerfaces.

1. はじめに

半導体ヘテロ構造といえば、一般に AlAs/GaAs, Ge/Si のような同族元素同士もしくは GaAs/ZnSe のように族は異なりながらも同じ結晶系をもつ物質同士の接合を指す。本稿では、III-V 族/IV 族ヘテロ接合を具体例として既成の枠組みを越えた族・結晶系横断型の新しい半導体ヘテロ構造（スーパーヘテロ界面）について解説する。

半導体エピタキシの主たる目的のひとつは、異種物質の接合、すなわちヘテロ構造の実現にある。エピタキシの分野ではよく知られた事実であるが、極端な結晶系の不一致や格子不整合の条件下では、ヘテロ接合界面（以下、単にヘテロ界面）は潜在的に不安定である。この界面不安定性は、弾性的な歪緩和を駆動力として基板表面

に吸着した異種原子の排他的な凝集を促すことが知られている（Fig. 1）。凝集は自発的に進行するからそのカINETIXを制御すればナノメートル尺度の量子ドットが作製できる。ある意味で自然まかせのこのような微細構造形成は自己組織化ともよばれ、Volmer-Weber (VW) ないしは Stranski-Krastanow (SK) 型の成長モードにしたがう物質系において微細構造を構築するための常套手段である¹⁾。

ここでとりあげる Si 基板上の III-V 族化合物半導体の成長においても自己組織化による III-V 族化合物半導体の量子ドットが生じる^{2, 3)}。Si と同族である Ge でも自己形成量子ドットは得られるが、III-V 族ドットの場合、IV 族元素どうしの組み合わせからは得られない新しい物性の発現が期待できる。ここではとくにシリコンが不得手とする光発生を基軸とした物性制御の試み^{4, 5)}について紹介する。

2. スーパーヘテロ界面と自己組織化量子ドット

Si 上の III, V 族原子層や、分子層吸着層は表面科学

E-mail: cfkatz@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

* 科学技術振興機構 戦略的創造研究
「情報、バイオ、環境とナノテクノロジーの融合による
革新的技術の創製」領域

でもなじみ深い系である。しかし、Si/III-V 族化合物スーパーヘテロは、これらの単なる吸着系や従来から知られている GaAs-on-Si とは本質的に異なる概念である。とくに後者では Si が単なる基板としての意味しかもたないのに対し、スーパーヘテロでは後述のように Si が III-V 化合物のエネルギー障壁として機能し、ポテンシャル制御の上で重要な役割を果たす^{4, 5)}。

Si/III-V 族化合物スーパーヘテロ界面は、シリコン分子線エピタキシ (Molecular Beam Epitaxy: MBE) によって作製した。このためには化合物半導体 (III 族={In, Ga}, V 族={As, Sb}) を導入する必要があるが、実はこれが研究を行う上での関門である。従来、シリコン MBE では IV 族 (C, Ge, Sn) が主に使用され、III 族、V 族元素はドーピングにごく少量使用されるのみである。これらの元素を大量に蒸発させると、背景雰囲気に残留する V 族原子が成膜中にとりこまれるいわゆるメモリ効果が発生することが知られており、物性の質的低下を避けるべく敬遠されてきた⁶⁾。ところが、あらためてキャリアの散逸にとくに敏感な輻射再結合を基準として SiGe/Si 歪量子井戸の成長再現テストを行ったところ、III-V 族の大量蒸着を経ても顕著な散逸の増大は生じないことがわかった。この結果は、蛍光発生に関する限りメモリ効果は杞憂であることを示している。

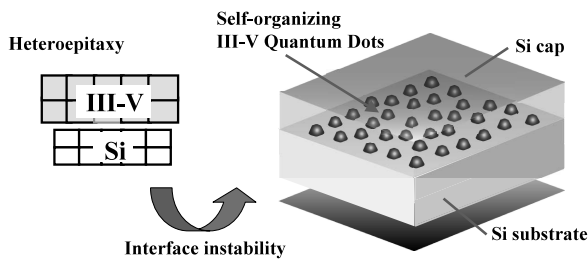


Fig. 1. Self-assembly of quantum dots driven by the inherent instability of superheterointerface.

スーパーヘテロ界面における量子ドット発生の様子は概ね以下のようなものである。**Fig. 2** に、InAs/Si スーパーヘテロ界面形成における反射高速電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED) 像の変化を示す。基板温度は 300°C とした。Si(001)2×1 構造 (a) が InAs 量子ドット発生直後に 1×1 に変化し (b) (高次スポットの消失)、急速な輝度減衰をとまって 3 次元透過パターンへと移行する。この後 Si の成長を行うとストリークパターンを経由して成長初期の 2×1 再構成表面 (a) が回復してくる³⁾。

量子ドットを特徴づけるベース長、高さ、分布密度、配向は、基板温度、III 族分子線強度、V/III 比などの成長パラメータによって系統的に変化する³⁾ (**Fig. 3**)。また、**Fig. 4** に示すごとく密度とサイズの間には明確な負の相関がある³⁾。これらはよく知られた SK ドットと共通の性質であるが、InSb ドットの場合、SK と VW が共存した成長モードにしたがうと考えられる。

量子ドットのサイズ・密度変化は、表面拡散および反応律速でほぼ説明できる³⁾。特徴的な事実として通常の III-V 族 SK 量子ドットとは異なり、V/III フラックス比が 1 程度で密度とサイズ (高さ、ベース長) がそれぞれ最大 (10^{10} cm^{-2}) および最小となる (基板温度 300°C)。一方、量子ドットのサイズ分布は単峰で 40 nm 近辺に安定なモードが存在する。量子ドットのモフォロジは極端に大きな場合を除き、大きさにほぼ無関係に [110] およびその直交方向にベースが配向したピラミッドとなる。

量子ドットの初期核発生位置は、拡散距離に相当する相関距離をもって面内ではほぼ無相関かつランダムに分布する。微傾斜基板のステップ端には選択的かつ準規則的な構造をもって量子ドットが発生するが、これは唯一、位置制御の可能性を示唆する結果である。

以上のように InSb 量子ドットの分布と構造は、限ら

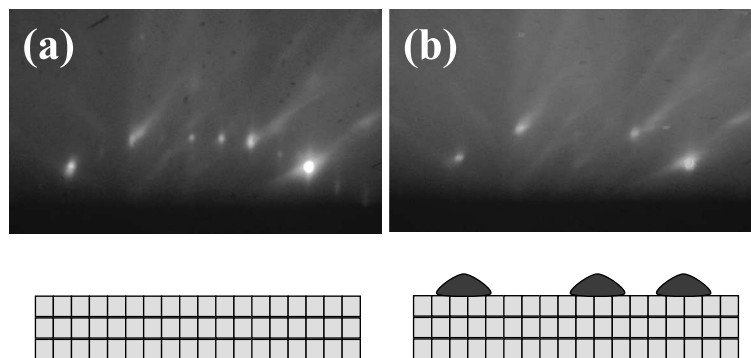


Fig. 2. RHEED patterns during InAs/Si superheterointerface growth: (a) as-cleaned Si(001), (b) after InAs growth.

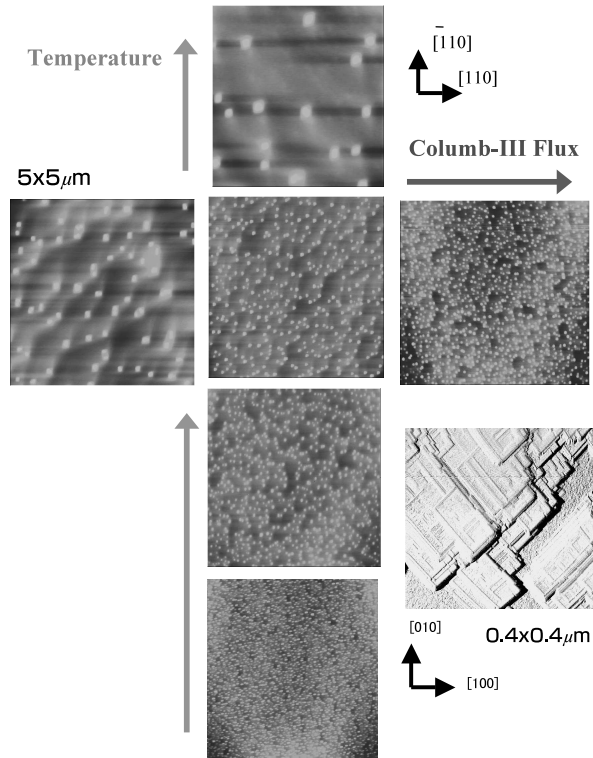


Fig. 3. AFM scans of uncapped InSb quantum dots on Si (001) under different growth conditions. Lower right is an STM image.

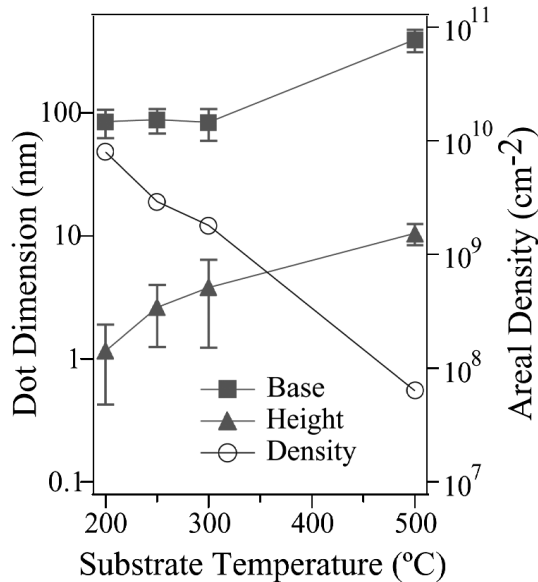


Fig. 4. Temperature dependence of base length, height and areal density of InSb quantum dots grown on Si (001).

れた範囲ではあるが成長パラメータの選択により制御可能である。これは、他の III-V 族半導体を用いた場合でもほぼ同様である。以下では再結合中心の増大を意図して密度最大条件の近傍で作製した量子ドットを用いた。

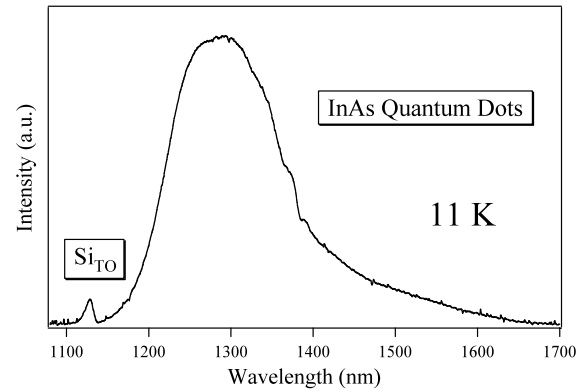


Fig. 5. 11-K luminescence spectrum of InAs quantum dots in Si.

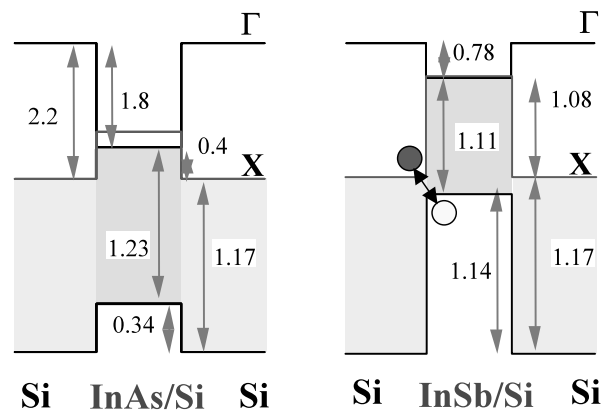


Fig. 6. Band lineup of In-based column-III-V/Si superheterointerface. Figures are in units of eV.

3. Si 障壁中埋め込み III-V 量子ドットの光学特性

上記の被覆のない「オープン」量子ドットに Si キャップ (>30 nm) を施すことで埋め込み量子ドットが形成される。これにより初めて電子、正孔に対するポテンシャルが制御可能となる^{3~5)}。

In ベースの量子ドットからは、Si サブギャップの 1.29 μm 付近にピークをもつブロードバンド蛍光が得られた (Fig. 5)。蛍光の励起光強度依存性、温度消光特性からは低温の蛍光が励起子の近バンド端遷移に起因すること、数百 ns 以上に及ぶ輻射再結合寿命からは Si 由来の間接遷移である可能性のあることがわかった³⁾。以上の実験結果は、伝導帯端が空間的には Si 内に位置する一方、正孔は III-V 族量子ドット内に局在することを示唆する。すなわちタイプ II 型のバンド接続となる。Fig. 6 は第一原理にもとづくフラットバンド極限での計算結果であり、変形ポテンシャルによるバンド端のシフト⁷⁾が考慮されている。ただし量子ドット構造に特徴的な静水

圧の寄与の増大は考慮されていない。図には In ベースのスーパーヘテロ界面のバンド接続を示したが、ほぼすべての III-V 族と Si の接合において Si の伝導帯がバンド端を担う間接遷移となる。これはまた伝導帯底が III-V 族ドット内にないがゆえに III-V 族化合物の直接遷移特性をこのままでは享受できないことをも意味する。

一方、蛍光輝度という観点からは、GaSb 量子ドットが最も強い蛍光を発することがわかった^{4, 5)}。Si 同族物質では最もバンド間蛍光輝度の高い SiGe/Si 量子井戸と比較しても数桁の優位性がある。これを裏付けるように室温動作のフォトダイオードでも良好な S/N 比でスペクトルが測定できたほか、赤外カメラによる直接イメージングが可能であった (Fig. 7)。これらは SiGe などでは到底考えられないことである⁸⁾。

Fig. 7 のように GaSb 量子ドットの蛍光は、1.24 μm 付近にピークをもつブロードなスペクトルとなる。In 系量子ドットには見られない新たな特徴として、Si のフォノン線よりも高エネルギー位置に鋭い発光線が現れた。一方、温度上昇とともにスペクトル全体は大きな赤方偏位を示しながら室温まで明瞭な蛍光が観測された⁵⁾。これは、ブロードなスペクトルが電子・正孔を捕獲するエネルギー準位の不均一幅によるものであることを示している。

一方、再結合寿命の測定結果からは、In ベース量子ドットと比べて電子の局在性が極めて強いことがわかった。電子・正孔の重心運動が制限されると、非発光中心の影響を受けにくくなり、高輝度蛍光が発生するというシナリオである。局在は界面近傍で生じる (Fig. 7)。また、やや定性的ではあるが、界面強局在のもたらすもうひとつの効果は、電子の波動関数の変調である。シリコンのバンド端 (Δ 点) にある電子の波動関数はポンテ

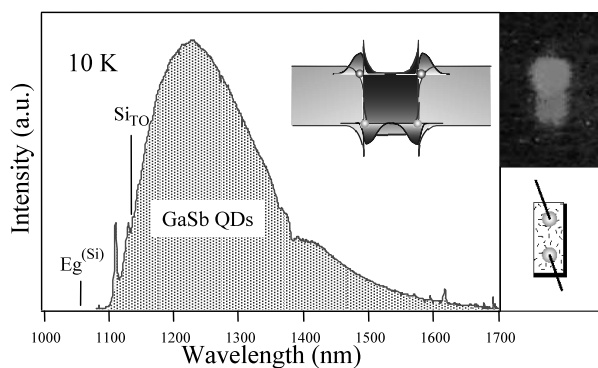


Fig. 7. 10-K electroluminescence spectrum of GaSb quantum dots embedded in Si. Shown in the upper right is the image captured with an infrared camera. Inset illustrates the interface potential and the wavefunctions of electrons and holes.

シャル中でその一部がバリアである GaSb 内に浸みだす。バリア内のバンド端は GaSb の X 点の電子が担っているが、 Γ 点がエネルギー的に接近しているため s 対称性の波動関数どうしの混合が生じる。これによって双極子許容光学遷移が直接遷移の性質を帯びることになる^{4, 5)}。励起スペクトル測定からは、GaSb 量子ドット内の直接遷移に相当する吸収ピークが観測されている。

さらに、蛍光エネルギーに明確な量子サイズ効果が観測されないこともヘテロ界面への電子の局在を支持する。量子ドット内部の電子状態ではなく界面局在準位が光学遷移に寄与するため、局所的なポテンシャルの変化によって界面局在準位に大きなゆらぎが生じる。強結合近似の計算によれば、Sb-Si 界面における自発双極子によってバンド湾曲が生じ、界面局在準位が発生する (Fig. 7)^{4, 5)}。

GaSb/Si スーパーヘテロ界面に発生する量子ドットから得られたいまひとつの重要な性質は、光利得の発生である^{4, 5, 9)}。Fig. 8 は、ポンプ・プローブ配置で測定した光増幅の初期の実験結果である。第一チップから発生するプローブ光を低周波で変調し、疑似 cw のパルスレーザでポンプした 5 mm 長のアンプ部を 1 回だけ通過する光の見かけの増幅度を測定した。ポンプの増加とともに増幅度は増加するが、1.5 付近で飽和した^{4, 5)}。最近の実験では、見かけで 10 倍を越えるところまで増幅度は向上している⁹⁾。この値はもはや屈折率変化や他の非線形効果では説明できない大きさである。

一電子近似の範囲では、光利得発生には電子状態の反転分布が必要である。したがって、上の実験結果はシリコン中で電子の反転分布が形成されることを示していると考えられる。この反転分布をもたすミクロなメカニズムの全容が明らかになっているわけではないが、Si が単体では反転分布形成できない理由のひとつである励起状態の脱励起 (自由キャリア散乱) が、GaSb/Si 量子ドット内部とスーパーヘテロ界面近傍では終状態の減少

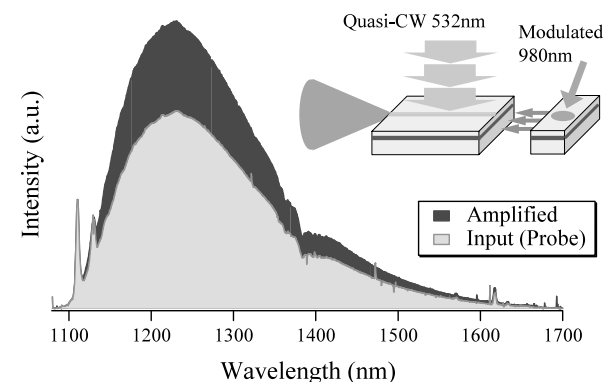


Fig. 8. Light amplification with GaSb quantum dots in Si.

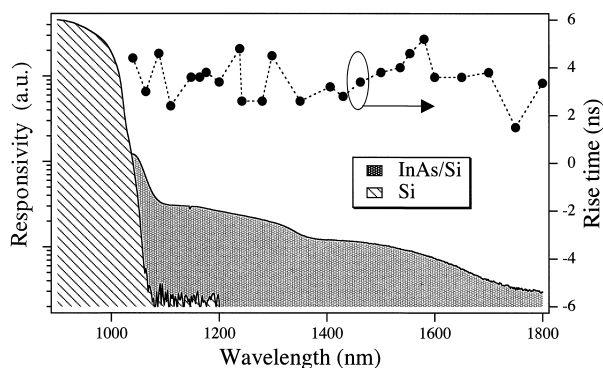


Fig. 9. Spectral and temporal responsivities of a redistributed InAs/Si broadband near-infrared photodetector.

によって抑制されていることが予想される。これに加えて、前述の GaSb の Γ 点波動関数の混合が重要な役割を果たすと考えられるが、今後の検証が必要である。

現況、利得発生は 40 K 以下の低温に限定されているものの近バンド端遷移によるシリコン光増幅器のはじめの実証例として極めて重要な意味をもっている¹⁰⁾。

4. InAs/Si ブロードバンド近赤外検出器

スーパーヘテロ界面の光学機能は蛍光発生のみに限定されるわけではない。In 系量子ドットは蛍光効率において GaSb より優位にたつことはできないが、光検出器としての利用可能性が残されている。実際、熱処理再分布した In は Si サブギャップに広がった準位を形成することが知られており、この効果を利用して極薄活性層をもつ雑音限界型の近赤外検出器を形成可能である。InAs をデルタドープした Si 試料を熱処理することで MSM 配置の検出器を試作し、広帯域波長可変レーザ¹¹⁾を用いて 1-2 μm 帯での波長感度 (Fig. 9) とサブ GHz の動作帯域を検証した。本検出器は障壁層に Si を有するため本質的にタンデム構成であり、紫外域まで連続的な光検出が可能である。また波長感度は、数分子層 InAs のみを活性層とした検出器よりも 1 桁以上高かった。

5. ま と め

III-V 族/Si スーパーヘテロ界面における量子ドット発生と蛍光に特化した光機能発現について述べた。ここでは紹介できなかったもののヘテロ界面の性質を利用した光機能化は非線形効果を含めバラエティに富んでいる。また新しいヘテロ接合としてのスーパーヘテロ界面は III-V 族/Si に限定されるものでもなく、これを端緒として新たな結晶成長、表面科学の研究・応用分野が開くことを期待したい。

謝 辞

この研究の一部は、科学研究費補助金を受けて行われた。

文 献

- 1) 中嶋一雄編：“エピタキシャル成長のメカニズム” 結晶成長のダイナミクス 3 巻 (共立出版, 2002) 第 4 章, 第 5 章.
- 2) N.D. Zakharov, P. Werner, U. Gosele, R. Heitz, D. Bimberg, N.N. Ledentsov, V.M. Ustinov, B.V. Volovik, Zh. I. Alferov, N.K. Polyakov, V.N. Petrov, V.A. Egorov and G.E. Cirlin: Appl. Phys. Lett. **76**, 2677 (2000).
- 3) M. Jo, K. Ishida, K. Kawamoto and S. Fukatsu: Phys. Status Solidi (c) **0**, 1117 (2003).
- 4) S. Fukatsu, M. Jo, K. Ishida, N. Yasuhara and K. Kawamoto: Materials Science and Engineering C **23**, 683 (2003).
- 5) M. Jo, N. Yasuhara, K. Kawamoto and S. Fukatsu: Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures **21**, 354 (2004).
- 6) 日本表面科学会編：“表面科学の基礎と応用” 2. 2 節, 3. 2 節 (エヌ・ティー・エス, 2004).
- 7) C.G. Van de Walle: Phys. Rev. B **39**, 1871 (1989).
- 8) S. Fukatsu: “Optical Properties of Low-Dimensional Materials”, ed. by T. Ogawa and Y. Kanemitsu (World Scientific, Singapore, 1998) Vol. 2, p. 231.
- 9) M. Jo, N. Yasuhara, Y. Sugawara, K. Kawamoto and S. Fukatsu: J. Cryst. Growth (to be published).
- 10) 深津 晋：OHM 8 月号, 10 (2004).
- 11) 特願 2001-231555 「広帯域波長可変レーザ光発生装置」.