

レーザー単原子層成長法による成長層の特性評価

三好正毅*, 飯村靖文**, 岩井荘八, 青柳克信,
瀬川勇三郎, 難波 進**

Characterization of Epitaxial Layers Grown by Laser Atomic Layer Epitaxy

Tadaki MIYOSHI, Yasufumi IIMURA, Sohachi IWAI, Yoshinobu AOYAGI,
Yusaburo SEGAWA, and Susumu NAMBA

Raman spectra were measured at 300 K in thin layers grown by laser atomic layer epitaxy in order to characterize the layers of alloy semiconductors. Two Raman lines were observed in $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ layers. The molar fractions x of Al were determined from the frequency shift of Raman lines: $x=0.20$ for the laser-irradiated region and $x=0.35$ for the nonirradiated region.

1. はじめに

高性能の半導体デバイスを作成するには、優れた膜厚制御性、組成制御性、界面急峻性を持つ結晶成長法が必要とされる。このような結晶成長法の一つとして単原子層成長法があり、1原子層単位の成長制御を行うことができる。レーザー単原子層成長法を用いて、GaAsの単原子層成長が可能であることは、すでに報告されている¹⁾。この方法を用いることによって、GaAs/AlAs多層ヘテロ構造を作成でき²⁾、また、レーザー光を走査することにより、パターン化成長層を得ることができる³⁾。さらに、混晶GaAlAsの成長も可能である。ところが、このような成長層は、厚さが薄く(400 nm程度)、また、成長領域も狭い(1 mm²程度)ので、混晶の組成や結晶性の評価が困難である。そこで、ラマン散乱によって成長層の評価を行うことを試みた。

2. 実験方法

試料として、以下のような方法で成長させたGaAlAsを用いた。Siを約 10^{18} cm⁻³ドープしたn型GaAs基板を用い、温度350°Cで(100)面上に成長させた。Gaの原料のトリエチルガリウム(TEG)、Alの原料のトリ

エチルアルミニウム(TEA)、Asの原料のアルシン(AsH₃)をH₂ガスをキャリアとして反応炉に導入した。そのさい、TEGとTEAは同時に1秒間供給し、その間にArレーザー(NEC GLG 3300)からの488.0 nmと514.5 nmの光(基板面でのパワー密度は200 W/cm²)を基板に照射した。その後、1秒間のパージ時間をおいてAsH₃を1秒間供給し、1秒間のパージ時間の後、再びTEGとTEAを供給した。したがって、1回の成長過程に必要な時間は4秒である。原料ガスの供給量は、TEG: 2×10^{-7} mol/cycle, TEA: 1.2×10^{-7} mol/cycle, AsH₃: 3×10^{-5} mol/cycle, キャリアとして用いた水素ガスの全流量は2655 sccmである。エピタキシャル層の成長速度は0.28 nm/cycle(0.28 nmはGaAlAs 1分子層の厚さ)であるので、上記の過程を1500回繰り返して厚さ約0.4 μmの成長層を得た。

ラマン散乱測定の出発点としてKrレーザー(Spectra-physics 171, 波長647.1 nm, 出力500 mW)を用いた。試料面でのレーザーパワーは約200 mWであり、レーザースポットの直径は0.1 mm以下である。測定は、後方散乱配置によって、室温で行った。試料からの散乱光は、75 cmの2重分光器(Spex 1402)を通した後、-30°Cに冷却した光電子増倍管(浜松ホトニクスR943-02)で電気信号に変え、増幅器(Hewlett-Packard 8447D)、フォトンカウンター(Stanford SR-400)、X-Yレコーダーによってスペクトルを測定した。

これらの装置を用いて、発光スペクトルも測定した。

* レーザー分子加工研究グループ流動研究員(山口大学工業短期大学部)

** 国際フロンティア研究システム量子化素子研究チーム

3. 実験結果と考察

Fig. 1 にレーザー光照射領域のラマンスペクトルを示す。二つのピークが観測されるが、 286 cm^{-1} のピークはGaAs の LO フォノンに起因し、 367 cm^{-1} のピークは AlAs の LO フォノンに起因する。ラマンシフトの値は混晶の組成によって変化するので、ラマンシフトから混晶の組成を求めることができる。Fig. 2 の実線は、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の Al のモル分率 x と LO モードの周波数との関係を示す⁵⁾。Fig. 2 の丸印 (a) は、上記の実験結果である。両者を比較することによって、混晶の組成 $\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$ を得た。この結果は、ラマン散乱が成長層を評価する有用な方法であることを示している。レーザー光非照射領域についても測定を行い、二つのピークを 278 cm^{-1} と 378 cm^{-1} に観測した。これらのラマ

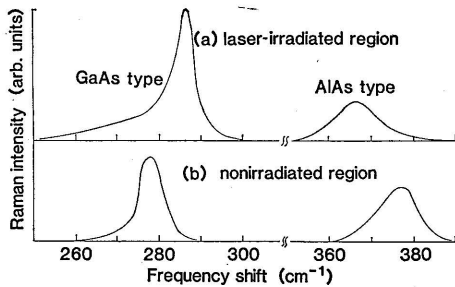


Fig. 1 Raman spectra of the laser-irradiated (a) and nonirradiated (b) region of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ grown by laser atomic layer epitaxy.

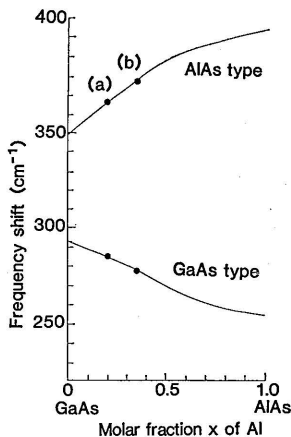


Fig. 2 Variation in the LO mode frequencies of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ with x . Solid curves are taken from Ref. 5. Closed circles are the present experimental results: (a) laser-irradiated region, (b) nonirradiated region.

ンシフトの値から $\text{Ga}_{0.65}\text{Al}_{0.35}\text{As}$ を得た。この結果は、レーザー光非照射領域でも結晶成長が起こることを示している。一方、GaAs 単原子層成長の場合は、レーザー光非照射領域での結晶成長は無視できるほど小さいことが調べられている¹⁾。GaAlAs と GaAs の違いは、TEG と TEA の性質の違いに起因する。TEG は、 350°C 付近の比較的低い温度では熱によってはほとんど分解せず、主として光によって分解するが、TEA は 350°C 程度でも熱によって分解する⁴⁾。したがって、GaAlAs の場合はレーザー光非照射領域でも結晶成長が起こる。また、レーザー光非照射領域では、照射領域に比べて TEA が TEG よりも分解しやすくなるので、成長層の Al 濃度が高くなる。

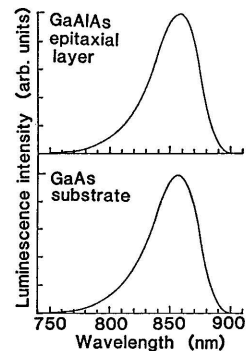


Fig. 3 Photoluminescence spectra of a GaAlAs epitaxial layer grown by laser atomic layer epitaxy and GaAs substrate.

ところで、Al のモル分率 x が変わると、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ のバンドギャップが変化し、その結果、発光スペクトルのピーク位置が変化するはずである。したがって、発光スペクトルからも混晶の組成を知ることができると考えられる。そこで、発光スペクトルを測定した。しかし、Fig. 3 に示すように、GaAlAs 成長層と GaAs 基板とスペクトルに差違が観測されなかった。これは、レーザー光の波長が比較的最長いため、レーザー光のかなりの部分が GaAlAs 層を通過し、GaAs 基板に到達して GaAs を光らせ、GaAs 基板からの強い発光が GaAlAs 層からの弱い発光を隠してしまうためであると考えられる。したがって、波長の短いレーザーや発光効率の悪い GaAs 基板を用いた場合は、発光による混晶組成の評価が可能になると考えられる。

4. おわりに

レーザー単原子層成長法によって成長させた $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 薄膜のラマンスペクトルを測定した。ラマ

ン線の周波数シフトから Al のモル分率 x を求めた。レーザー単原子層成長法においては、レーザー光の強度を変えることによって、Al のモル分率を変えることができるので、Al 濃度の異なるパターンを成長させることができる。ラマン散乱法を用いれば、このような成長層の特性評価を、非破壊的に行うことができ、原理的には、成長中の測定も可能である。また、ラマン散乱測定用レーザー光の波長を変化させることによって、表面から垂直方向の組成の変化を決定できる。さらに、ラマン散乱は、GaAs/GaAlAs 多層ヘテロ構造中の Al 組成の決定にも用いることができる。

参考文献

- 1) Doi, A., Aoyagi, Y., and Namba, S.: *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 785 (1986).
- 2) 岩井莊八, 土居功年, 青柳克信, 難波 進: レーザー科学研究, No. 9, p. 73 (1987).
- 3) 岩井莊八, 土居功年, 青柳克信, 難波 進: 同上, No. 10, p. 104 (1988).
- 4) 尾崎公一, 目黒多加志, 岩井莊八, 青柳克信, 難波 進: 同上, p. 98 (1988).
- 5) Abstreiter, G., Bauser, E., Fischer, A., and Ploog, K.: *Appl. Phys.*, **16**, 345 (1978).