

## 半導体ヘテロ界面におけるバンド不連続の人為的制御

Artificial Control of Heterojunction Band Discontinuities

生駒 俊明\*・橋本 佳男\*\*・斎藤 敏夫\*\*\*

Toshiaki IKOMA, Yoshio HASHIMOTO and Toshio SAITO

### 1. はじめに

分子線エピタキシー (MBE) や有機金属気相堆積法 (MOCVD) などの結晶成長技術は、原子レベルで平坦であり、結晶性や不純物濃度を制御し、異種の半導体の接合した構造 (ヘテロ構造) を成長することを可能にした。半導体ヘテロ構造は、高電子移動度トランジスタ (HEMT) や、量子井戸レーザなどに応用されているのみならず、半導体微細構造を応用した新しいデバイス<sup>1)</sup>を開発するためにも不可欠な技術である。一方、これらのヘテロ接合の電子物性を支配する最も重要な量として伝導帯および価電子帯端のバンド不連続量を挙げることができる。伝導帯および価電子帯のバンド不連続は、それぞれ電子や正孔の閉じ込めや伝導に関与する。さらに、これらのバンド不連続量が適切な値になるように設計されたヘテロ構造を用いることによって、高性能なデバイスを作ることができる。これまでは GaAs/AlGaAs などの半導体混晶のヘテロ接合を用い、混晶の組成比を変えることによってバンド不連続量を調節してきた。ところが、この方法では価電子帯と伝導帯の不連続量を同時に変えてしまうだけで、同じ組み合わせのヘテロ接合において、価電子帯と伝導帯の不連続量の分配を変えることはできない。価電子帯や伝導帯のバンド不連続量を自在に制御する技術を確立すれば、ヘテロ構造を利用したデバイスの設計自由度がふえ、その性能を大きく向上させることが期待される。たとえば、価電子帯と伝導帯の不連続量の分配を変えることは電子と正孔を利用したデバイス (レーザなど) に応用できる。また、たとえば組成を変えずに伝導帯の不連続量を大きくすることで、電子デバイスにおいてより大きい電子密度を得ることが期待される。

### 2. バンド不連続の制御のコンセプト

バンド不連続を制御する方法として、ヘテロ界面に異種の原子層を挿入する方法<sup>2)~5)</sup>や、ヘテロ界面の両側に *p* 形および *n* 形のドーブ層を形成する方法<sup>6)</sup>などが提案されている。

GaAs/Ge や GaAs/Si のような価数の異なる半導体のヘテロ接合では、ヘテロ界面の状態 (すなわち、界面での Ge 原子の占める格子位置) によって大きくバンド構造が変化するものと考えられる<sup>2)</sup>。さらに、これを応用して、GaAs/AlAs (100) または (111) ヘテロ界面に 2 原子層の Ge を挿入すると、Ge 層中にダイポールを形成しバンド不連続量を変化させることが理論的に示された<sup>3)</sup>。これは、一方の Ge 原子が III 族格子位置を、もう一方の Ge 原子が As 格子位置を占める場合に、それぞれの Ge 原子がプラスおよびマイナスに帯電しダイポールを形成するためである。図 1 に GaAs (100) 面、および (110) 面上に Si 2 原子層および AlAs を成長した構造におけるバンド構造の概念図を示す。図 1(a) のように GaAs の Ga 安定化面 (最表面が Ga 原子層で終わるように成長された GaAs) 上に Si および AlAs を成長した場合は価電子帯のバンド不連続量が大きくなり、As 安定化面上に Si および AlAs を成長した場合には価電子帯のバンド不連続量が小さくなる。これに対し、Ga と As の双方が界面に存在する (110) 面では Si 層を挿入してもバンド不連続量の変化は小さい。このように、ヘテロ界面に挿入された原子層の作るダイポールの大きさは結晶面方位に強く依存することがわかる。

### 3. GaAs/AlAs ヘテロ界面への Si 原子層の挿入の効果

Sorba らは GaAs/AlAs (100) ヘテロ界面に Si を 0~2 原子層挿入した場合のバンド不連続量を X 線光電子分光法 (XPS) により調べ、価電子帯のバンド不連続量が最大 0.4eV 変化することを報告した<sup>4)</sup>。この結果は Si 原子層膜厚が 0.5 層以下の場合には界面ダイポールを生

\*東京大学生産技術研究所 第 3 部付属機能エレクトロニクス研究センター

\*\*東京大学生産技術研究所 第 3 部 (日本学術振興会)

\*\*\*東京大学生産技術研究所 第 3 部

研 究 速 報

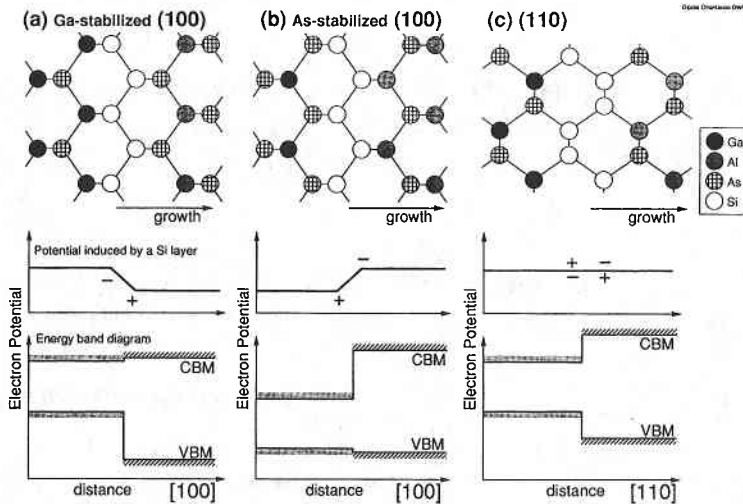


図1 GaAs/Si/AlAs 構造における界面の原子配列と Si によるダイポールポテンシャルの大きさおよびエネルギーバンド図。(a)は Ga 安定化 (100) 面, (b)は As 安定化 (100) 面, (c)は (110) 面をそれぞれ表す。

成している場合の理論予測値<sup>5)</sup>とよく合う。ところが、界面に挿入された Si 原子は Ga 格子位置に入り、ドナー不純物として振る舞う傾向にある。さらに、Si ドナーから供給された電子は表面準位により捕獲されるため、ヘテロ界面はプラスに、表面はマイナスに帯電し、この間に発生する電界により、バンド構造が曲がってしまう可能性がある。図2に、GaAs/AlAs および、ヘテロ界面に Si ドナーが挿入された GaAs/AlAs 構造のエネルギーバンド図を示す。Si がドナーとなっている場合には、XPS によって求められたバンド不連続量は GaAs 層、AlAs 層それぞれの層における価電子帯端の平均位置間のエネルギー差となり、本来のバンド不連続量に変化がない場合でも測定値が変化してしまう。

そこで、GaAs/Si 挿入層/AlAs 構造における Si 原子の効果がバンド不連続の制御なのか表面近傍でバンドを曲げているのかを明らかにするため、次の実験を行った。すなわち、Si 層を成長する直前の結晶面を GaAs (100) As 安定化面, (100) Ga 安定化面, (110) 面, および, (311) A 面と変えて成長された AlAs/Si/GaAs 構造での (見かけ上の) バンド不連続量,  $\Delta E_0$ <sup>7)</sup>, を XPS により測定し、前節に述べた面方位依存性の有無を調べた<sup>8), 9)</sup>。

図3に示すように、(100) (As および Ga 安定化面), (110), および (311) A 面についてどの場合でも Si を挿入した AlAs/Si/GaAs 構造で  $\Delta E_0$  はほぼ面方位に関係なく減少し、Si 膜厚が約0.4原子層以上ではほぼ一定の値 (約0.04eV) になる。この結果は界面ダイポールの形成から予想される変化 (図中の破線) と大きく異なる

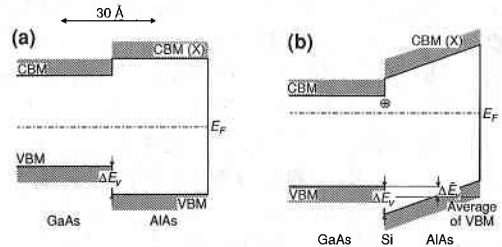


図2 (a)GaAs/AlAs 構造および, (b)GaAs/Si/AlAs 構造のエネルギーバンド図。いずれも表面近傍数 nm のみを示しているが, XPS ではこの領域を観察する。GaAs 層は  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  の n 形ドーピングがなされている。

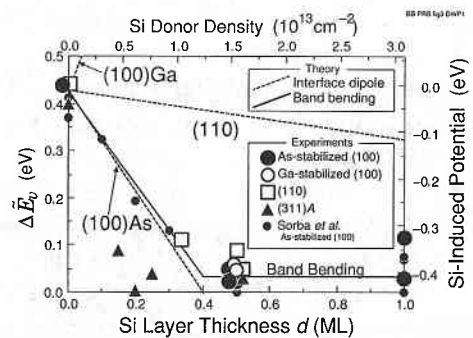


図3 GaAs/Si/AlAs 構造における Si 膜厚による見かけ上のバンド不連続量  $\Delta E_0$  の変化の結晶面方位依存性。破線は Si 層中にダイポールが形成されている場合の理論値を、実線はヘテロ界面と試料表面の間 (AlAs 層) にバンド曲がりが発生している場合の理論値を示す。なお、バンド曲がりの大きさは Si ドナーの密度の関数であり、挿入された Si 原子の 5% がドナーになっているとしている。

り、理論的に予想される大きさのダイポールが形成されていないことを示す。一方、Si 原子層が *n* 形ドープ層となっていると考えれば、この変化はうまく説明される。図 3 の実線は挿入された Si 原子の 5% がドナーとなっている (Si の活性化率が 0.05) と仮定した場合の見かけ上のバンド不連続量の変化を示し、これは実験結果をよく説明する。さらに、AlAs/Si/GaAs 構造の XPS スペクトルにおいては、Al 2*p* 準位のシグナルは約 400meV シフトするのと同時に、ピークの幅が増大することから、AlAs 中のバンドの曲がりの存在を示している。また、AlAs/Si/GaAs 構造で AlAs の膜厚を変化させると、 $\Delta E_v$  は約 100meV 変化し、バンド曲がりを考えたモデルとよく合う。以上から、図 2 (b) のようにこのヘテロ界面に Si を挿入しても単にバンドが曲がっているだけだと考えられる。

つぎに、なぜこの構造においてバンド不連続の制御ができていないのかについて考えてみたい。GaAs 中に挿入された Si 原子はたとえ 1 原子層分の Si しか供給されていなくても、約 3 原子層程度にわたって分布することが示されている<sup>10)</sup>。これは、図 1 (a) および (b) のように As 格子位置の Si および Ga 格子位置の Si を成長することによって界面ダイポールを形成する場合の原子配列とは大きく異なる。そこで、Si 原子が 3 原子層にわたって分布する場合のバンド構造の変化を理論的に考察する。図 4 はセルフコンシスタントな理論計算により求めた、GaAs/AlAs および GaAs/Si/AlAs 構造における静電ポテンシャルの変化である<sup>9)</sup>。GaAs/Si/AlAs 構造については、Si 原子が正確に 2 原子層を占める (Ga サイトと As サイト 1 つずつを Si が占める) 場合 (b) と、Si 原子が 3 原子層に分布する場合 (GaAs (100) 面上で As 格子面を半分 Si に置き換え、次の III 族格子面をすべて Si が占め、その上の As 格子面を半分 Si が置き換えた上に AlAs を成長した構造) (c) について示す。Si 原子の占める格子位置を精密に制御できる場合には (b) のように 1 eV 以上もの界面ダイポールを形成することができるのに対し、たった 1 層だけでも Si の分布が広がってしまうと (c) のようにほとんどバンド不連続量には影響を与えなくなってしまう。したがって、Si 原子の占めるサイトを制御できなければバンド不連続を制御することは困難である。

#### 4. GaAs (311) A 面への Si デルタドープングを利用したバンド不連続の制御の試み

GaAs (311) A 面に MBE 成長された Si ドープ GaAs は伝導性を *p* 形および *n* 形に制御することができる<sup>11), 12)</sup>。これは、Si 原子を GaAs 中の As サイトお

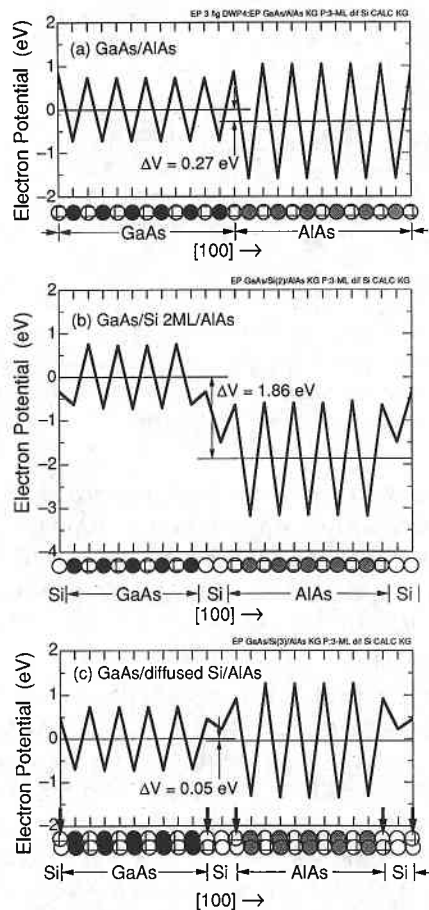


図 4 (a) GaAs/AlAs および (b, c) GaAs/Si/AlAs 構造における静電ポテンシャルの空間変化。(b) では Si 原子が界面の 2 原子層を完全に占めているのに対し、(c) では Si 原子が As サイトの 2 分の 1 を置き換え、次の III 族格子面をすべて占め、その上の As 格子面の 2 分の 1 を置き換えている場合を考えている。

び Ga サイトに選択的にドープできることを示す。また、理論計算によれば、GaAs/AlAs (311) A ヘテロ界面に Si を挿入することにより、バンド不連続の制御が期待できる<sup>13)</sup>。ここでは、(311) A 面でのこの制御性を利用して、ヘテロ界面の両側に *p* 形および *n* 形の  $\delta$  ドーピングを行うことで、ドーピング層の間にダイポールを生成させ、バンド不連続を制御することについて検討したい。

まず、GaAs に Si を  $\delta$  ドーピングする場合に結晶成長時の基板温度により伝導性が変化し、成長温度が 480°C 以下では *n* 形となる<sup>12)</sup>。ここでは、GaAs (311) A 基板上に *p* 形の GaAs および *n* 形の  $\delta$  ドーピングを行いバンド不連続を制御する実験を行った。 $n^+$ -GaAs

## 研究速報

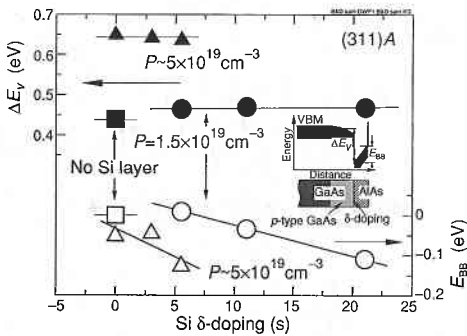


図5 GaAs (311) A 面上に成長された AlAs (3 nm)/Si  $\delta$  ドープ層/ $p$ 形 GaAs 層構造におけるバンド不連続量とバンド曲がりの大きさの  $\delta$  ドープ量依存性。

(311) A 基板に GaAs バッファ層 (1  $\mu\text{m}$ ), Si ドープ  $p$  形 GaAs (50Å), Si  $\delta$  ドープ層および AlAs (30-70Å) を MBE 成長し, Ga 3  $d$  および Al 2  $p$  準位間のエネルギーを XPS 測定し, バンド不連続量  $\Delta E_v$  と AlAs 層でのバンド曲がり  $E_{BB}$  を調べた<sup>14)</sup>。

図5に Si ドープ  $p$  形 GaAs 層の Si 濃度を 1.5 および  $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  とした場合について Si  $\delta$  ドーピングの量による  $\Delta E_v$  と  $E_{BB}$  の変化を示す。  $E_{BB}$  は AlAs 膜厚を 30Å から 70Å へと増加させた場合のバンド曲がりの変化から求め,  $\Delta E_v$  は XPS による内殻準位の変化から  $E_{BB}$  の寄与を差し引くことにより決定した。 GaAs の  $p$  形のドーピング濃度を  $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  とすることでバンド不連続量  $\Delta E_v$  は約 0.2eV 増大するが,  $\delta$  ドーピングの量を変えても  $\Delta E_v$  は一定で,  $E_{BB}$  だけが変化することから,  $p$  形層と  $n$  形の  $\delta$  ドープ層の間にダイポールが生成され, 挿入図のようなバンド不連続が制御できていると考えられる。ただし,  $p$  形と  $n$  形のドーピング量が異なると, バンドの曲がりの影響がおよぶため, ドーピングの量を Si の活性化率をも考慮して一致させる必要がある。

## 5. ま と め

GaAs/AlAs ヘテロ界面に Si を挿入しても, バンドオフセットを制御することはできず, 単にバンドを曲げているだけである。さらに, Si 原子の占めるサイトを制御することが, 人為的な界面ダイポールの形成のために最も重要なポイントである。 GaAs (311) A 面への Si の  $\delta$  ドーピングを利用することにより, Si 原子の占める格子位置を Ga サイトおよび As サイトと制御でき,

これを応用することにより, バンド不連続の制御を実現することが期待される。

## 謝 辞

本研究にあたり多くの有益な討論や助力をいただいた, 平川一彦助教授, 田中玄一氏, 阿川謙一氏に感謝する。

また, 本研究は文部省科学研究補助金および大型基礎共同研究「メソスコピックエレクトロニクス」の援助の下に行われた。  
(1993年8月25日受理)

## 参 考 文 献

- 1) たとえば, 生駒俊明, 生産研究 45, 67 (1993).
- 2) W. A. Harrison, E. A. Kraut, J. R. Waldrop, and R. W. Grant, Phys. Rev. B 18, 4402 (1978).
- 3) A. Muñoz, N. Chetty, and R. M. Martin, Phys. Rev. B 41, 1976 (1990).
- 4) L. Sorba, G. Bratina, G. Ceccone, A. Antonini, J. F. Walker, M. Micovic, and A. Franciosi, Phys. Rev. B 43, 2450 (1991).
- 5) M. Peressi, S. Baroni, R. Resta, and A. Baldereschi, Phys. Rev. B 43, 7347 (1991).
- 6) F. Capasso, A.Y. Cho, K. Mohammed, and P.W. Foy, Appl. Phys. Lett. 46, 664 (1985).
- 7) XPS によるバンド不連続量の測定法は K. Hirakawa, Y. Hashimoto, and T. Ikoma [Appl. Phys. Lett. 57, 2555 (1990)] を参照。 XPS により測定されたバンド不連続量は, 不純物密度が低くバンド曲がりが無視できる場合には正しい値を与えるが, ヘテロ界面の Si がドナーとなっている場合には実際のバンド不連続量とは異なる。この点を表すため (見かけの) バンド不連続量,  $\Delta E_v$ , と表記する。
- 8) Y. Hashimoto, G. Tanaka, K. Hirakawa, and T. Ikoma, Proc. 21st Int. Conf. Physics of Semiconductors, 725 (1992).
- 9) Y. Hashimoto, T. Saito, K. Hirakawa, and T. Ikoma, Inst. Phys. Conf. Ser. 129, (Proc. 19th Int. Symp. GaAs) 259 (1993).
- 10) S. A. Chambers and T. T. Tran, Phys. Rev. B 47, 13023 (1993).
- 11) W. Q. Li, P. K. Bhattacharya, S. H. Kwok, and R. Merlin, J. Appl. Phys. 72, 3129 (1992).
- 12) K. Agawa, Y. Hashimoto, K. Hirakawa, and T. Ikoma, Proc. International Symposium of GaAs and Related Compounds (Freiburg, Germany 1993).
- 13) T. Saito, Y. Hashimoto, and T. Ikoma, Proc. 6th International Conference on Modulated Semiconductor Structures (Garmisch-Partenkirchen, Germany 1993).
- 14) 橋本佳男, 生駒俊明, 応物学会93年春31 aD9.