

電子科学研究科 GD

K

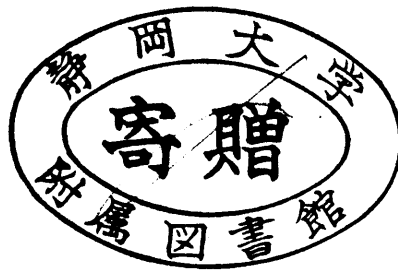
0002513455

R

127

静岡大学附属図書館

分子線エピタキシ法を用いた
化合物半導体ヘテロ成長機構と格子歪緩和



1996年2月

大学院電子科学研究科
電子材料科学専攻

吉川昌宏

論文概要

高速で多機能な半導体デバイスを作製するために、化合物半導体ヘテロ成長を用いた超格子構造の作製が重要である。良質なエピタキシャル膜を成長するためには、成長前の基板表面の状態を明らかにする必要がある。格子不整合をもつヘテロ成長において成長初期のコヒーレントな層構造は量子井戸として利用されている。最近、格子不整合をもつヘテロ成長の初期に2次元から3次元的な成長へと成長モード遷移が起こり、この成長モード遷移に伴って表面にナノメートルサイズのコヒーレントな島構造が形成されることが報告されている。この島構造を量子箱に利用することが提案され、注目を集めている。格子不整合をもつヘテロ成長において量子井戸構造を作製するためには、成長モード遷移の起こる臨界膜厚を増加させることが必要である。一方、量子箱構造を作製するためには表面に形成される島構造のサイズを制御することが重要である。これらのことから、成長モード遷移付近における成長機構を明らかにすることは重要となる。本論文ではGaP(001)表面に3.7%大きい格子定数をもつGaAsを分子線エピタキシ(MBE)法を用いてヘテロ成長を行い、成長モード遷移付近における成長機構を調べた結果について述べる。

第1章では本研究の背景と目的を述べる。

第2章では固体ソースを用いたMBE法について説明し、その成長条件の決定方法を述べる。また、ヘテロ成長過程を調べるために用いた反射高速電子線回折(RHEED)のパターン解析法および表面の化学状態を調べるために用いた表面光吸収(SPA)法について述べる。

第3章ではRHEEDとSPA法を相補的に用いることにより、基板となるGaP(001)表面における再構成構造とストイキオメトリの関係を明らかにする。P安定な表面にGaを供給することによって再構成構造は 2×4 構造から 4×4 構造へ変化する。表面におけるGaの堆積量が2MLを越えると再構成構造は 2×4 構造へ変化する。この 2×4 の再構成構造をもつ表面に過剰な

Gaが存在することが、SPA信号強度とRHEEDのPの取り込み振動から明らかになった。つまり、GaP表面において再構成構造が 2×4 構造をしていることだけから、GaAs(001)表面の場合のように、表面に過剰なGaが存在しないV族安定な状態であることを単純に判断することができない。以上のことから、GaP表面においてP安定面を得るためにはRHEED法だけではなく、SPA法のように表面における化学状態の情報を得ることができる測定方法を相補的に用いる必要がある。

第4章では成長モード遷移が起こる前の2次元的な成長をしている膜厚領域における格子歪緩和過程を明らかにする。成長膜の格子間隔は表面におけるステップ密度が最大の際に最大となり、1MLのGaAsが成長したところで基板の格子定数に戻る。これより、格子歪が表面に形成される2次元核のステップ付近における弾性変形によって緩和していることがわかる。また、GaP基板上に成長したGaAs膜は少なくともはじめの1MLまではコヒーレントな層構造をしていると考えられる。さらに、MEE法を用いてGaとAsの供給を分けることにより、Ga原子が格子歪緩和過程に及ぼす影響を調べた。成長膜の格子間隔はGaの供給時にのみ変化し、Asの供給時には変化しない。Ga供給時における成長膜の格子間隔に振動が観察されたことから、Ga供給中の格子歪は2次元核のステップ付近における弾性変形によって緩和していると考えられる。以上のように、2次元的な成長をしている膜厚領域における格子歪緩和は2次元核のステップ付近における弾性変形によるものである。

第5章では成長モード遷移が起こる膜厚領域における成長機構のモデルを提案し、格子歪緩和過程を説明する。GaAsヘテロ成長を停止した後にも、成長膜は層から島へと構造を変化させながら格子歪を緩和していく。ヘテロ成長中のGaの供給速度を大きくすることなどにより、成長モード遷移が起こる臨界膜厚を厚くできる。基板温度を下げることによって、表面にサイズの小さい島構造が形成されていると考えられる。これらのことから、成長モード遷移付近における成長機構は、以下の二つのプロセスから成り立っていると考えられる。一つは、(a)基板表面に供給された原子が近くのキンクサイトに取り込まれ

て、準安定な層構造を形成する過程である。もう一つは、(b)格子歪を緩和するために、一度準安定な層を形成した原子がマイグレーションすることによる成長膜の層から島への構造変化の過程である。これらの二つの過程の速度を制御することによって、成長モード遷移の起こる臨界膜厚や表面に形成される島構造のサイズを制御できることを明らかにした。

以上、本研究ではMBE法による格子不整合をもつヘテロ成長において、成長モード遷移付近における成長機構を明らかにした。さらに、基板として用いたGaP(001)表面の再構成構造とストイキオメトリの関係を明らかにした。これらのことは、今後のGaP基板上におけるエピタキシャル成長および格子不整合をもつヘテロ成長において有益な情報を与えるものである。

第1章 序論	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 量子構造	1
1. 3 ヘテロ成長技術	2
1. 4 格子歪緩和モデル	4
1. 4. 1 2次元層成長	4
1. 4. 2 成長モード遷移	6
1. 5 本論文の目的	8
参考文献	9
第2章 MBE法とSPA法	12
2. 1 はじめに	12
2. 2 MBEシステム	12
2. 3 MBE装置	14
2. 4 基板温度の制御	15
2. 5 分子線源	16
2. 5. 1 セル構造	16
2. 5. 2 Ga分子線源の温度	19
2. 5. 3 As分子線源の温度	20
2. 5. 4 P分子線源の温度	23
2. 6 シャッター制御	24
2. 7 RHEEDパターンの解析法	25
2. 8 SPA法	31
2. 8. 1 SPA法の概要	31
2. 8. 2 反射光強度の計算モデル	33
2. 9 まとめ	35
参考文献	35

第3章 表面再構成構造と表面ストイキオメトリ	37
3. 1 はじめに	37
3. 2 S P A測定装置	37
3. 3 G a A s (0 0 1)表面	38
3. 3. 1 前処理	38
3. 3. 2 G a の供給量と表面の化学状態	39
3. 3. 3 G a ドロップレット	42
3. 3. 4 S P A信号強度の計算	44
3. 3. 5 S P A信号強度の入射方位依存性	45
3. 4 G a P (0 0 1)表面	49
3. 4. 1 前処理	49
3. 4. 2 G a の供給量と表面再構成構造	50
3. 4. 3 G a の供給量と表面の化学状態	54
3. 4. 4 G a ドロップレット	56
3. 4. 5 S P A信号強度の計算	58
3. 4. 6 S P A信号強度の入射方位依存性	60
3. 4. 7 G a の供給量と表面状態	63
3. 5 まとめ	65
参考文献	65
第4章 成長モード遷移前の格子歪緩和過程	67
4. 1 はじめに	67
4. 2 弾性緩和モデル	67
4. 3 実験方法	69
4. 4 2次元層成長中における格子歪緩和	69
4. 5 M E E法によるヘテロ成長	73
4. 5. 1 M E E法	73
4. 5. 2 M E E法における格子歪緩和過程	75

4. 6	まとめ	78
	参考文献	78
第5章	GaAs/GaP(001)へテロ成長における成長モード遷移	80
5. 1	はじめに	80
5. 2	格子不整合系における成長モード遷移	80
5. 3	実験方法	81
5. 4	GaAs/GaPへテロ成長初期過程	81
5. 4. 1	成長モード遷移	82
5. 4. 2	GaAsへテロ成長後の格子歪緩和	83
5. 4. 3	成長速度とへテロ成長過程	85
5. 5	へテロ成長過程と基板温度	89
5. 5. 1	成長モード遷移と基板温度	90
5. 5. 2	格子歪緩和過程と基板温度	94
5. 6	成長モード遷移付近における成長機構	97
5. 7	まとめ	100
	参考文献	100
第6章	結論	102
6. 1	GaP(001)表面	102
6. 2	2次元層成長中の格子歪緩和過程	103
6. 3	へテロ成長機構	103
6. 4	結言	104
	謝辞	106
	研究業績一覧	107

第1章 序論

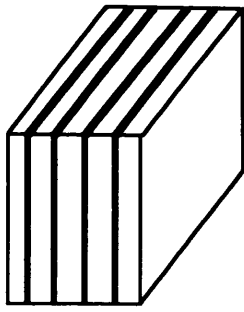
1. 1 はじめに

電子技術がさまざまな分野の機器やシステムへ応用されるにつれて、電子デバイスの多機能化および高速化が要求されている。このようなデバイスとして、高速動作を目的とした高電子移動度トランジスタ¹⁾、ホットエレクトロントランジスタ²⁾や共鳴トンネルトランジスタ³⁾、光学デバイスとして半導体量子井戸レーザ⁴⁾や超格子ヘテロ接合アバランシェフォトダイオード⁵⁾などが提案されている。

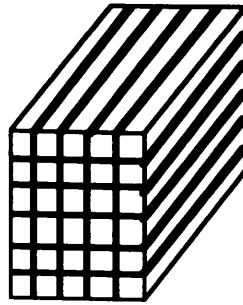
このようなデバイスを実現させるためには、ナノメートルサイズのヘテロ構造の作製が重要となる。このときに、形成するヘテロ構造は界面で転位のないコヒーレントな構造である必要がある。コヒーレントな構造を作製するためには、ヘテロ成長の初期における成長機構を明らかにすることが重要である。

1. 2 量子構造

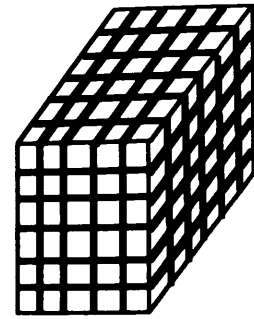
1970年に、Esakiらはエピタキシャル成長の過程において半導体の組成を周期的に変化させることにより、1次元的な周期構造をつくるというアイデアを提案した⁶⁾。それ以来、半導体超格子構造における量子閉じこめ効果や、超格子構造を作成するための様々な成長方法や加工技術などについて多くの研究がなされている⁷⁾。結晶構造が3次元から2次元（量子井戸）、1次元（量子細線）さらに0次元（量子箱）へと変化するにつれて、Fig.1-1に示すように電子の状態密度も変化する。量子井戸構造では成長層の膜厚方向のみで電子を閉じ込めているが、垂直方向は閉じ込め効果がないために、ポテンシャルは階段状になる。膜厚方向に対して垂直方向に障壁層を形成することによって、量子細線構造を作成するとポテンシャルはのこぎり状になる。さらに、それぞれの障壁層に垂直な方向に障壁層を形成して量子箱構造を作成すると、完全に離散的な値を取るようになる。このようにナノメートルサイズの場所に電子を閉じ込めることによって、新しい機能を持つデバイスを作製することが可能となる。



量子井戸

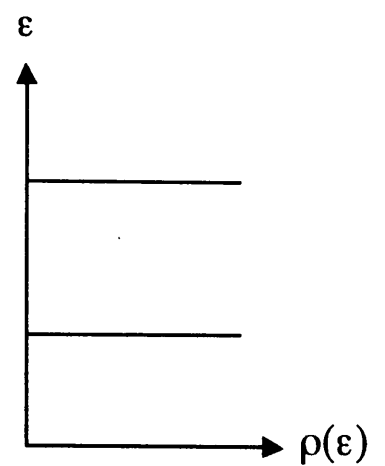
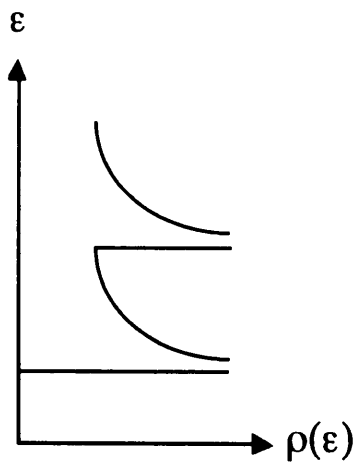
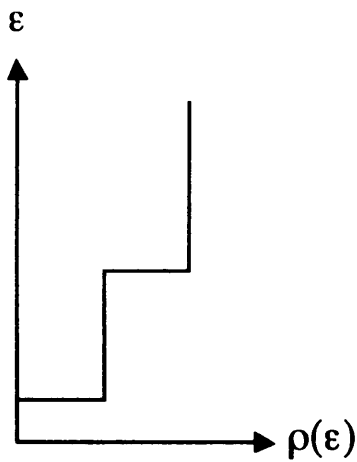


量子細線



量子箱

(a) 超格子構造



(b) 状態密度

Fig. 1-1 超格子構造と電子の状態密度関数の形状

1. 3 ヘテロ成長技術

半導体結晶中に量子効果を顕在化させるためには、電子のde Broglie波長程度以下の微細な構造を形成する必要がある。つまり、量子効果を利用したデバイスを作製するためには、ヘテロ構造における界面や薄膜の成長を原子的尺度で制御する必要がある。このようなヘテロ構造を作製するためには以下のような制御性がエピタキシャル成長技術に要求される。

- (1) 成長膜厚の単分子層レベルでの制御。
- (2) 成長表面の原子的尺度での平坦性の制御。

(3) 不純物分布の単分子層レベルでの制御.

このような制御性を実現させるエピタキシャル結晶成長技術としては、分子線エピタキシ(molecular beam epitaxy : M B E)法、有機金属気相エピタキシ(metal organic vapor phase epitaxy : M O V P E)法がある.

M B E法は超高真空中において成長したい結晶の構成物質を分子線として基板表面に供給することによって、エピタキシャル成長する結晶成長方法である. その他の成長方法に比べて、成長速度を極めて遅くできること、成長機構が比較的簡単であることや、成長表面を反射高速電子線回折(reflection high-energy electron diffraction : R H E E D)法によって、その場で観察が可能であるという特徴をもっている. 最近、堀越らによって低温でも原子的尺度で平坦な成長表面を得ることができるマイグレーション・エンハンスト・エピタキシ(migration enhanced epitaxy : M E E)法が提案されている⁸⁾. M E E法は G a A s の成長において、G a と A s の分子線を交互に供給することにより G a の拡散距離を実効的に長くして、低温成長を可能とする方法である.

M O V P E法は、例えばIII族原子としてトリメチルガリウムのような有機分子を、V族原子としてアルシンのような水素化合物を用いて、これらのガスを基板表面に輸送することによってエピタキシャル成長する結晶成長方法である. その他の成長方法に比べて、材料の供給源としてガスを用いているために制御性が優れていることや、原料ガスを混合させることによって多元系混晶化合物の成長が比較的容易に行えるという特徴をもっている. さらに、構成原子を含む原料ガスを交互に供給することによって、自己形成的に原子層単位での成長が可能な原子層エピタキシ(atomic layer epitaxy : A L E)法が提案されている. A L E法は成長表面における下地結晶との反応で生じる原料ガスの分解や、吸着によって表面が吸着分子で覆われるとそれ以上成長が進まないことを利用している. この作用を利用することにより、原料ガスの供給量や供給時間に対して、成長膜厚が大きく依存しなくなり、膜厚制御が容易となる⁹⁾.

以上に述べたように、M B E法は成長表面を実時間で観察できることなどにより、M O V P E法に比べて成長機構を解明するためには、適した成長方法で

ある。本研究では結晶成長方法としてMBE法を用いた。

1. 4 格子歪緩和モデル

半導体超格子構造を形成するためには、コヒーレントなヘテロ構造の形成が必要となる。ヘテロ構造を形成する場合に、一般にその界面では格子不整合が生じる。格子不整合はヘテロ成長過程に大きな影響を与える。これより、格子歪緩和過程を明らかにすることは重要である。

1. 4. 1 2次元層成長

量子井戸のような半導体超格子構造を形成するためには、基板表面に基板と異なる材料でコヒーレントな層構造をもつ成長膜を形成することが必要となる。格子不整合が存在しても、成長層の膜厚が薄い場合には、基板と成長層の界面に平行方向の格子定数が一致するように格子歪が生じ、成長膜はコヒーレントな層を形成する。しかし、成長が進むにつれて歪エネルギーが徐々に増加するために、ある臨界膜厚以上になると界面転位を発生させることによって格子歪を緩和する。この界面転位が生じる臨界膜厚について、van der Merweら¹⁰⁾、Matthewsら¹¹⁾、Peopleら¹²⁾によって理論的な計算が行われている。

最近、格子不整合をもつヘテロ成長において、成長初期に成長モードが2次元的な層状成長から3次元的な島状成長へ変化することが報告されている。上記のモデルでは、2次元的な成長モードのみを取り扱っているために、この成長モード遷移については考慮されていない。Priceらは成長モード遷移の起こる膜厚が界面転位を生じる臨界膜厚とほぼ等しいことから、成長モード遷移は界面転位によって引き起こされるというモデルを提案している¹³⁾。一方、GuhaらはInGaAs/GaAsヘテロ成長において、透過電子顕微鏡(transmission electron microscope: TEM)を用いることにより、成長モード遷移に伴って表面に形成される島構造の断面観察を行っている¹⁴⁾。彼らのTEM観察によれば、表面に形成される島構造は内部に転位を含まないコヒーレントな構造をしており、島内部における格子歪は界面からの距離が大きくなるに従って緩和し

ていく。これより、成長モード遷移が転位によってのみ引き起こされるとは考えにくい。

1991年に、Snyderらは島構造のエッジ付近における弾性変形により、必ずしも転位を発生させなくても、格子歪を緩和することができるモデルを提案した¹⁵⁾。1993年に、MassiesらはInGaAs/GaAsヘテロ成長において、格子歪緩和は1ML以下の膜厚領域から始まっており、その格子歪緩和が表面のステップ密度に依存することを報告している¹⁶⁾。

このように、InGaAs/GaAsヘテロ成長においてはInとGaの組成比を制御することによって格子不整合を変化させることができるために、格子不整合をもつヘテロ成長機構についての研究が盛んに行われている。しかし、InGaAsは格子間隔を自由に変化することができる反面、ナノメータサイズ以下の微視的な領域を考慮する場合には、原子がGaであるか、Inであるかによって、その格子の付近の格子間隔が異なることが考えられる。つまり、InGaAs/GaAsヘテロ成長において提案されている格子歪緩和モデルが格子不整合をもつヘテロ成長に一般に適用できるかを検討する必要がある。これより、InGaAs/GaAsヘテロ成長以外の格子不整合をもつヘテロ成長において、成長モード遷移が起こる前の2次元的な成長をしている膜厚領域における格子歪緩和過程を調べることにより、格子不整合がヘテロ成長過程に及ぼす影響を明らかにする必要がある。

本研究では格子不整合がヘテロ成長機構に及ぼす影響を調べるために、III-V族化合物半導体であるGaAs/GaPヘテロ成長を選んだ。GaAsとGaPの物理定数をTable1-1に示す。GaAsはGaPよりも格子定数が約3.7%大きい、その他の物理定数はほぼ同じである。これより、GaAs/GaPヘテロ成長を詳しく調べることにより、格子不整合がヘテロ成長機構におよぼす影響のみを調べることができる。Armellesらは原子層分子線エピタキシー(atomic layer molecular beam epitaxy: ALMBE)法¹⁷⁾を用いることにより、短周期のGaAs/GaPの歪超格子を作製し、量子閉じ込め効果を得たことを報告している¹⁸⁾。

Table 1-1 GaAs および GaP の物理定数

	GaAs	GaP
結晶構造	閃亜鉛構造	閃亜鉛構造
格子定数 (Å)	5.65	5.45
線熱膨張係数 ($10^{-6}/K$)	6.0	5.3 ~ 5.81

以上のことから、格子不整合をもつヘテロ成長において2次元的な成長をしている膜厚領域における格子歪緩和過程を明らかにすることにより、成長膜がコヒーレントな層構造を形成する臨界膜厚を知ることができる。臨界膜厚を知ることが量子井戸のような半導体超格子構造を形成するにあたって重要である。

1. 4. 2 成長モード遷移

前述のように格子不整合をもつヘテロ成長において、2次元から3次元への成長モード遷移に伴って、表面にナノメートルサイズのコヒーレントな島構造が形成されることが報告されている¹⁴⁾が、この島構造を量子箱として利用することが提案されている。LeonardらはInGaAs/GaAsヘテロ成長において、成長モード遷移後に形成される均一でコヒーレントな島構造を量子箱として利用し、量子閉じ込め効果を得たことを報告している¹⁹⁾。このように成長モード遷移に伴って表面に形成される島構造を量子箱として利用するためには、形成される島構造のサイズを制御することが重要となる。島構造のサイズを制御するためには島構造のサイズを決定するメカニズムを明らかにする必要があるが、その詳細はまだ明らかにされていない。

GaAs上のInGaAsヘテロ成長における成長モード遷移を説明しているSnyderらのモデル¹⁵⁾の概略図をFig.1-2に示す。成長膜が2次元的な層構造をしているときには、成長膜の格子間隔は基板の格子定数と一致しており格子

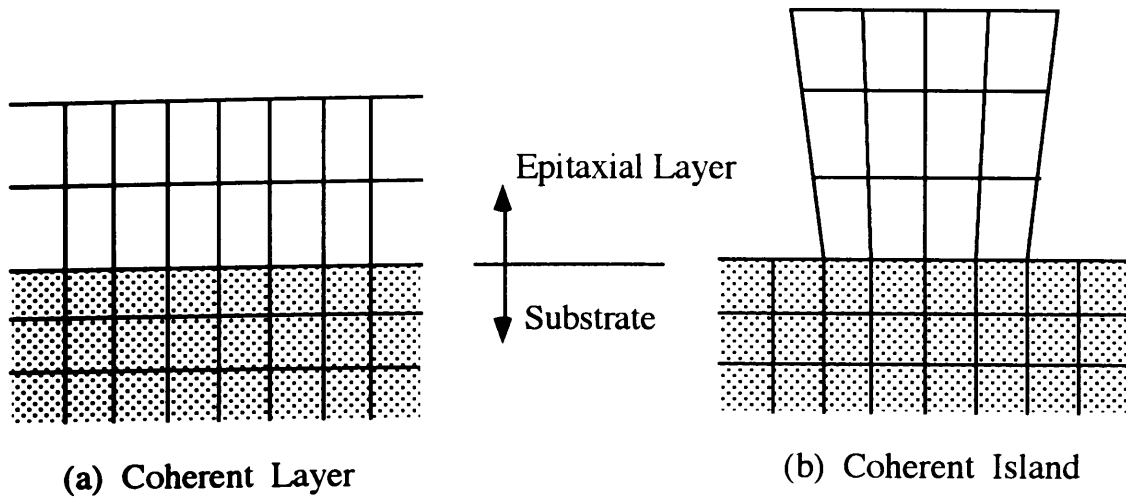


Fig. 1-2 格子歪緩和モデル

歪を緩和することができない。しかし、成長膜の構造が3次元的な島構造に変化することにより、島のエッジ付近における格子が外側に緩むことができるので、格子歪を緩和することが可能となる。このように島のエッジ付近における弾性変形により、格子歪が緩和されるとしているので、このモデルによれば必ずしも転位を発生させなくても格子歪を緩和することができる。つまり、格子不整合をもつヘテロ成長において成長初期に観察される成長モード遷移は、成長膜が均一に歪んだ層構造を形成するよりも、島を形成して格子歪を緩和した方が全体のエネルギーが低くなるために起こるとしている。彼らのモデルによれば、成長モード遷移の起こる臨界膜厚が表面における島形成の動力学(カインティック)によって決定されるとしているが、その詳細は必ずしも明らかにされていない。

Nomuraらは3.7%の格子不整合をもつGaAs/GaPヘテロ成長においても、ヘテロ成長初期に2次元から3次元への成長モード遷移が起こり、この成長モード遷移に伴って表面にナノメートルサイズの島構造が形成されることを見出している^{20, 21)}。彼らはRHEEDパターン解析法とX線光電子分光(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)法から、GaAs/GaPヘテロ成長において2次元から3次元への成長モード遷移は膜厚2ML付近で起こるとしてい

る. 走査トンネル顕微鏡(scanning tunneling microscope : S T M)を用いて成長モード遷移後の成長表面を観察することにより, 表面にナノメータサイズの島構造が形成されていることも報告している. 表面に形成される島構造は $[1\ 1\ 0]$ 方向に 8 nm, $[1\ \bar{1}\ 0]$ 方向に 20 nm 程度であり, $[1\ \bar{1}\ 0]$ 方向にのびた構造をしている. また, 彼らは G a A s ヘテロ成長中の $[1\ 1\ 0]$ および $[1\ \bar{1}\ 0]$ に沿った方向の成長膜の格子歪緩和に異方性があることも見出している²¹⁾. この格子歪緩和の異方性は Snyder らによって提案されている弾性変形による格子歪緩和モデルから予想される傾向と一致している. しかし, 成長モード遷移が起こる膜厚領域付近における格子歪緩和過程は必ずしも明らかにされておらず, その成長機構は明らかにされていない.

成長モード遷移付近における格子歪緩和過程を調べることによって, ヘテロ成長機構を解明することにより, 島構造のサイズを決定するメカニズムを明らかにすることができると考えられる. 表面に形成される島構造のサイズを制御することができれば, 島構造を量子箱に利用する場合に有益な情報となる.

1. 5 本論文の目的

本研究は M B E 法を用いた格子不整合をもつヘテロ成長において, 2次元から3次元への成長モード遷移付近における成長機構を明らかにすることを目的として行ったものである.

格子不整合をもつヘテロ成長における成長機構を解明するために, R H E E D パターンを定量的に解析し, 成長モード遷移が起こる膜厚領域付近における格子歪緩和過程を詳しく調べた. G a と A s の分子線を交互供給する M E E 法を用いることによって, G a および A s 原子が格子歪緩和過程に及ぼす影響を調べた. 成長モード遷移が起こる前の2次元的な成長をしている膜厚領域において, 成長速度を 0.04 ML/s と遅くすることにより, 2次元核形成が格子歪緩和過程に及ぼす影響を調べた.

良質なエピタキシャル膜を成長するためには, 成長前における基板の表面状態を明らかにすることが重要となる. 本研究で基板として用いた G a P

(0 0 1)表面のストイキオメトリと再構成構造の関係を明らかにするために、RHEEDと表面光吸収(surface photo-absorption : SPA)^{2,2)}を相補的に用いることによって、GaPの表面状態を詳しく調べた。RHEED法は原子の再配列や原子的尺度の凹凸および化学種の変化など、表面におけるさまざまな情報に敏感であり、MBE法において成長表面の状態を観察するためには適した方法である。しかし、RHEEDの回折強度には成長表面における多くの情報が含まれているために、化学状態に関する情報のみを分離することは困難である。そこで、光をプローブとして用いたSPA法をRHEED法と併用することによって、表面における化学状態に関する情報と原子の再配列などの表面構造に関する情報を分離した。

本論文は以下のように構成されている。第2章では本研究で用いたMBE装置および解析方法について述べる。第3章ではRHEEDとSPA法を相補的に用いることにより、基板となるGaP(0 0 1)表面におけるストイキオメトリと再構成構造の関係を明らかにする^{2,3)}。第4章では成長モード遷移が起こる前の2次元的な成長をしている膜厚領域における格子歪緩和過程を明らかにする^{2,4, 2,5)}。第5章では成長モード遷移付近における格子歪緩和過程を詳しく調べ、それらを説明できる成長機構のモデルを提案する^{2,4, 2,5)}。最後の6章では本論文の総括を行う。

参考文献

- 1) T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii and K. Nanbu: Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980)L225
- 2) N. Yokoyama, K. Imamura, T. Ohshima, H. Nishi, S. Muto, K. Kondo, and S. Hiyamizu: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984)L311
- 3) T. C. L. G. Sollner, W. D. Goodhue, P. E. Tannenwald, C. D. Parker and D. D. Peck: Appl. Phys. Lett. 43 (1983)588
- 4) W. T. Tsang: Appl. Phys. Lett. 39 (1981)786

- 5) F. Capasso, W. T. Tsang, A. L. Hutchinson and G. F. Willams: Appl. Phys. Lett. 40 (1982)38
- 6) L. Esaki and R. Tsu: IBM J. Res. Develop. 14 (1970)61
- 7) O. Brandt, L. Tapfer, K. Ploog, R. Bierwolf, M. Hohenstein, F. Phillipp, H. Large and A. Heberle: Phys. Rev. B 44 (1991)8043
- 8) Y. Horikoshi, M. Kawashima and H. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986)L868
- 9) T. Suntola and M. Simposon: *Atomic Layer Epitaxy*, (Blackie and Son Ltd, London, 1990)
- 10) J. H. van der Merwe and C. A. Ball: *Epitaxial Growth*, (Academic Press, 1975)
- 11) J. W. Matthews and E. A. Brakesle: J. Cryst. Growth 27 (1974)118
- 12) R. People and J. C. Bean: Appl. Phys. Lett. 47 (1985)322
- 13) G. L. Price: Phys. Rev. Lett. 28 (1991)469
- 14) S. Guha, A. Madhukar and K. C. Rajkumar: Appl. Phys. Lett. 57 (1990)2110
- 15) C. W. Snyder, B. G. Orr, D. Kessler and L. M. Sander: Phys. Rev. Lett. 66 (1991)3032
- 16) J. Massies and N. Grandjean: Phys. Rev. Lett. 71 (1993)1411
- 17) F. Briones, L. Gonzalez and A. Ruiz: Appl. Phys. A 49 (1989)543
- 18) G. Armelles, M. Recio, J. Melendez, A. Ruiz, F. Briones, K. Khirouni and J. Barrau: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989)L1495
- 19) D. Leonard, M. Krishnamurthy, S. Fafard, J. L. Merz and P. M. Petroff: J. Vac. Sci. Technol. B12(1994)1063
- 20) T. Nomura, K. Murakami, K. Ishikawa, M. Miyao, T. Yamaguchi, A. Sasaki and M. Hagino: Surf. Sci. 242 (1991)166
- 21) T. Nomura, K. Ishikawa, K. Murakami and M. Hagino: J. Cryst. Growth 127 (1993)584
- 22) N. Kobayashi and Y. Horikoshi: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989)L1880
- 23) M. Yoshikawa, A. Nakamura, T. Nomura and K. Ishikawa: Jpn. J. Appl. Phys.

35 (1996), in press

24) 吉川昌宏, 野村卓志, 石川賢司 : 静岡大学大学院電子科学研究科研究報告
16 (1994)27

25) M. Yoshikawa, T. Nomura, K. Ishikawa and M. Hagino: Jpn. J. Appl. Phys. 34
(1995)1094

第2章 MBE法とSPA法

2.1 はじめに

MBE法は成長させる結晶を構成する元素をそれぞれ別々の蒸発源として基板に照射することによって、単結晶を成長させる気相成長法の一つである。MBE法は成長室の圧力が 10^{-10} Torr以下と低いことから気相中における分子の平均自由行程が長いために、蒸発源から蒸発した分子は他の分子に衝突することなく基板に到達し、成長に寄与する。このために、成長過程を考えると基板表面におけるプロセスのみを考えれば良く、成長機構を解明するためには適した結晶成長方法である。MBE法を用いてIII-V族化合物半導体の結晶成長を行う場合には、分子線の供給源として全ての構成要素に固体材料を用いるものやV族の分子線源としてガスを用いるものなど、その目的に応じて様々な分子線源が使用される。本研究では比較的容易に成長過程を素過程に分解して考えることができる固体ソースを用いた。固体ソースを用いたMBE法は成長される結晶を構成する元素の固体材料を加熱することによって、分子線を得る方法である。このために、ガスソースを用いたときにおこる化学的な分解反応などの複雑な過程を含まない。これより、基板表面における再構成構造とストイキオメトリの関係や、成長機構を解明することに適している。

本章では固体ソースを用いたMBE法およびSPA法について述べる。はじめに、本研究で用いたMBE装置の概要について述べる。続いて、固体ソースを用いたMBE法によってIII-V族化合物半導体の結晶成長を行う場合に、重要な成長条件である基板温度と、III族およびV族元素の分子線源の温度を決定する方法について述べる。次に、本研究で用いたRHEEDパターン解析システムおよび解析方法について述べる。最後に、基板表面の化学状態を調べることに用いたSPA法について述べる。

2.2 MBEシステム

本研究で用いたMBEシステムの概略図をFig.2-1に示す。MBEシステムは

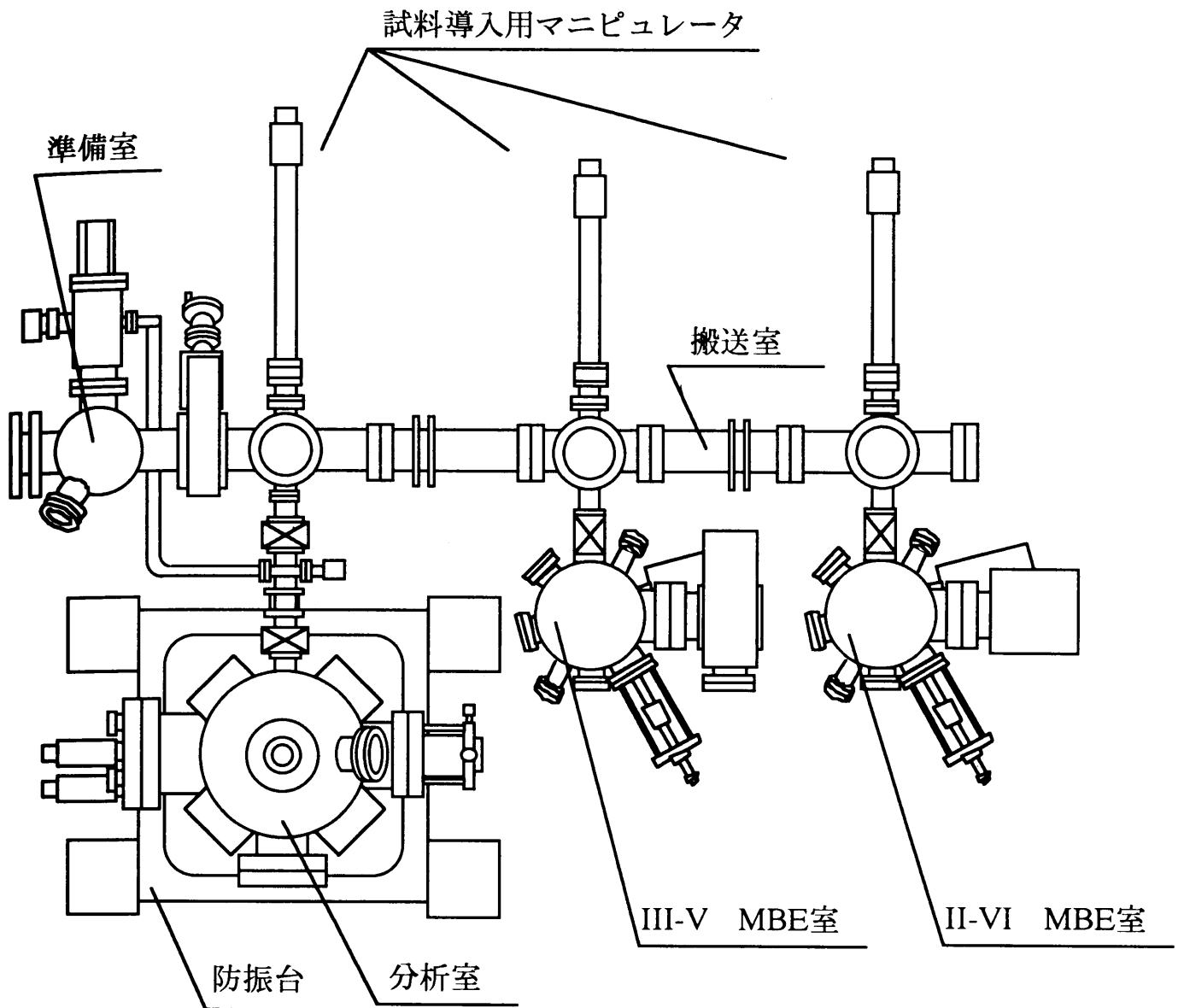


Fig. 2-1 分子線エピタキシ装置の構成図

準備室，搬送室，分析室，III-V族化合物半導体用MBE室およびII-VI族化合物半導体用MBE室の五つのチャンバーから成り立っている．それぞれのMBE室は日本真空技術株式会社の小型MBE装置(MBC-100)によって構成されている．分析室，III-V族用MBE室およびII-VI族用MBE室は搬送室で接続されており，チャンバー間における試料の搬送を超高真空中で行うことが可能である．準備室はロードロックチャンバーであり，その他のチャンバーを大気にさらすことなく基板を導入することができる．また，基板は準備室および搬送室で台車に乗せて移動するために，1度に最高4枚の基板を搬送

室内にストックしておくことが可能である。大気から導入したときに基板および基板ホルダーに付着している水分などの不純物を除去するために、準備室には基板を150°C程度に加熱することができる加熱機構が備え付けられている。準備室に導入された基板は、150°Cで2時間のプレベークを行った後、台車に乗せられて搬送室に移動する。搬送室に移動した台車は成長室の前まで移動させて、上下機構で基板を台車から持ち上げた後、マグネットカップリング式の манипуレーターによって基板を成長室に導入する。

2.3 MBE装置

本研究で用いたIII-V族化合物半導体用MBE室の概略図をFig.2-2に示す。成長室の下部に分子線源を発生させるための複数のセルが備え付けてある。セルに対向した位置に基板を取り付ける。基板はモリブデンで構成された基板ホルダーにインジウムによって張り付け、基板ホルダーの上部に備え付けられたヒーターによって背面から加熱する。基板温度は基板ホルダーの背面に備え付

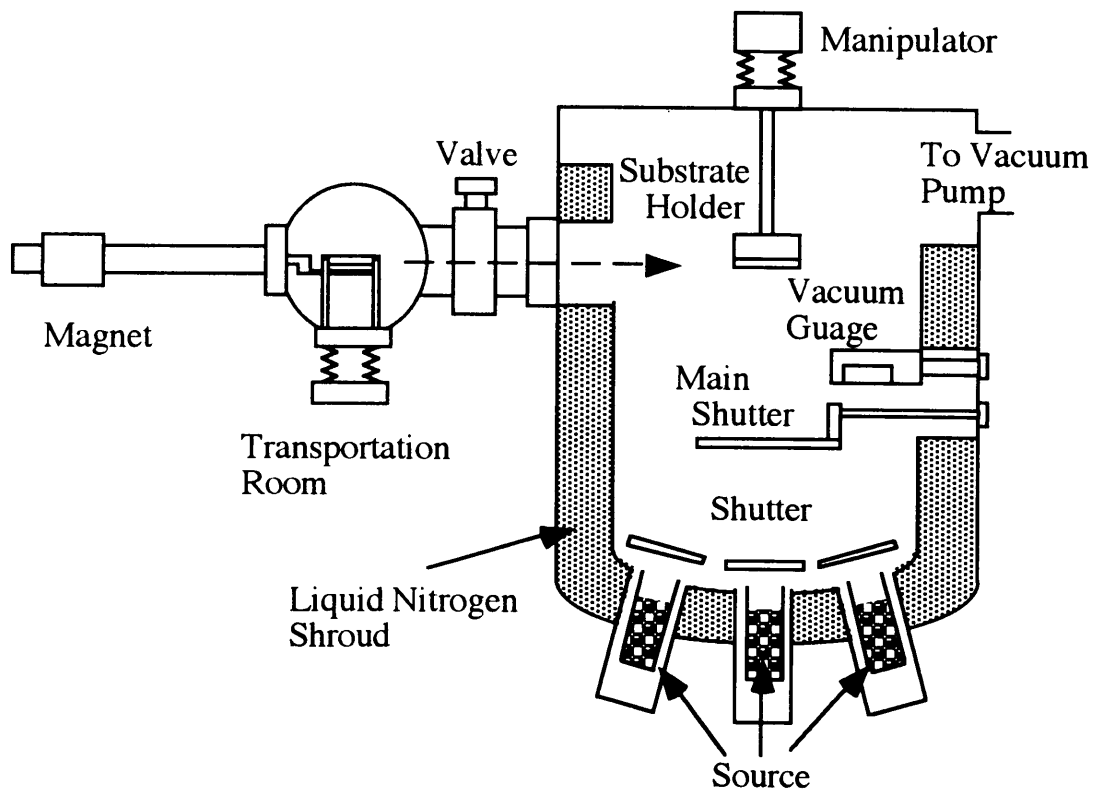


Fig. 2-2 分子線エピタキシ装置

けられた熱電対によって測定し，PID制御することによって， $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ の精度で所定の温度に保つ．基板ホルダーを支えているマニピュレーターは，回転機構と上下機構が備え付けられている．これにより，RHEEDの入射方位および入射角を変えることができる．材料の供給はそれぞれのセルの前面に取り付けられたシャッターを圧搾空気により，機械的に駆動することによって制御する．これより，材料の供給および中断は0.1 s以下という短い時間で行うことができる．セルの周囲および成長室の内壁にはシュラウドが備え付けられている．成長中はシュラウド内に液体窒素を充満させることにより，熱伝導による分子線源の熱の相互作用を防ぐとともに，基板に堆積しなかった分子線などの残留ガスを吸着し，成長室の背圧を下げるができる．

排気系をロータリーポンプと直列につないだ150 lおよび500 lのターボ分子ポンプによって構成することにより，イオンポンプでは引きにくいP分子の排気能力を上げている．超高真空用のポンプとしてイオンポンプとチタンサブリメーションポンプが備え付けられている．

2. 4 基板温度の制御

既に述べたように基板の温度は基板ホルダーの背後に取り付けられた熱電対によって測定される．このために，基板表面の温度を直接測定することはできず，熱電対の温度から実際の基板温度を推定する必要がある．ここで，重要となるのは実際の基板温度と熱電対によって測定される温度との関係である．基板は熱伝導率の大きいインジウムによって基板ホルダーに張り付けられているが，基板ホルダーは実験ごとに出し入れするために，基板の張り付け方によって基板面内の温度分布および基板と基板ホルダーの温度関係が実験ごとに異なる可能性がある．この温度関係を一定とするために，基板が平行にしっかりと基板ホルダーに張り付けられることに注意して基板を取り付け，できるだけ同じ状態で基板が基板ホルダーに取り付けられているようにした．

以上のようにして，基板温度と熱電対の温度の関係を一定に保つように努力してもその関係が常に同じであるとは限らない．MBE法を用いたGaAs成

長においては、基板表面に付着した酸化物が脱離する過程をRHEEDによって観察することができる。この酸化物の脱離温度を基準として基板温度を更正した。基板はアルカリ性および酸性のエッチング液によってエッチングを行い、表面の汚れや酸化物などを取り除きから、MBE装置内に導入する。しかし、エッチングによって表面に付着した酸化物を全て取り除くことはできない。このために、装置内に基板を導入した後に、表面からのAsの脱離を押さえるためにAs分子線を照射した状態において、基板温度を上げることによってヒートクリーニングを行い、表面の酸化物を完全に除去する。この酸化物の脱離は基板温度が580℃付近で急激に起こり、その温度はRHEEDのパターン変化を観察することによって、±1℃の精度で決定することができる¹⁾。このようにして、各実験において基板表面の温度を正確に測定することができる。しかし、実際には装置に導入したときの基板表面に形成されている酸化物の膜厚や構造、基板温度の上昇率の変化などにより酸化物が脱離する温度が変化する可能性がある。そこで、本研究ではエッチングの処理条件を一定とすることにより、装置に導入したときの基板表面の酸化物の膜厚が一定となるように注意した。また、基板温度の上昇率を一定とすることにより、基板表面の温度と熱電対の温度の関係が温度の上昇率によって変化しないようにした。このように、酸化物の脱離温度を基準として基板温度を決定することにより、再現性が得られることに注意した。

2. 5 分子線源

本研究では、III族の材料として高純度(8N)ガリウムを、V族の材料としては、砒素および赤リンの固体ソースを用いた。材料の性質によって二つのタイプのセルを用いた。

2. 5. 1 セル構造

GaおよびAs分子線源として、MBE法で一般に用いられているKnudsenセルを用いた。セルの構造をFig.2-3に示す。セルはるつぼを加熱するためのヒ-

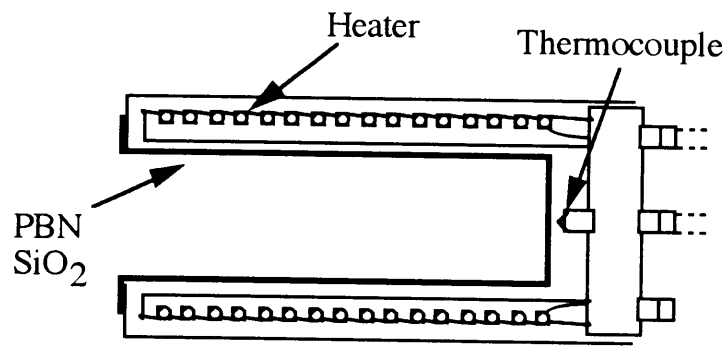


Fig. 2-3 Knudsenセル

ター部分とるつぼから構成されている。目的の分子線強度を得るためにるつぼの下部に接触させた熱電対によって、るつぼの温度を測定し、セル温度をPID制御した。

分子線の蒸発源は分子線放射中において、るつぼからの不純物の放出ガス量が極小になるようにする必要がある。また、分子線源の温度は使用する分子線材料によって大きく異なる。そこで、分子線源の材料によって異なる材質から作製したるつぼを用いた。Gaのような蒸気圧が低い材料の場合には、分子線を発生させるために、るつぼの温度を800~900°Cという高温にする必要がある。そのために、Ga分子線源のるつぼの材質として、超高真空中で良く脱ガス処理されたPBN(pyrolytic boron nitride)を用いた。Asのような蒸気圧の高い材料は、比較的低温である250~300°C程度で、成長に十分なフラックスを得ることができる。これより、As分子線源のるつぼの材質としては、安価なSiO₂を用いた。

P分子線を発生させるための蒸発源の材料として赤リンを用いたが、赤リンを加熱して発生させるP₄分子の蒸気圧は高く、基板上での反応性も低い。さらに、成長に寄与しなかったP₄分子は、シュラウドなどに白リンとして堆積する。白リンは室温で高い蒸気圧を示すために、ベーキング時の排気などに問題が生じる。KroemerらはP分子線源のソースとして赤リンの代わりに材料としてGaPを用い、これによって得られるP₂分子線を用いてGaPのMBE成長を行っている²⁾。P₂分子はP₄分子に比べて成長時の雰囲気中の圧力が1

桁以上小さい。これは P_2 分子は P_4 分子に比べて活性であるために、成長に寄与しなかった P_2 分子はシュラウドなどに高い率で付着するためである。また、 P_2 分子は赤リンとして堆積するためにベーキング時の排気が容易となる。しかし、 P_2 分子線を得るための分子線源の材料としてGaPを用いると、P分子線中にGa原子が含まれることになる。このために、 P_2 分子線を得るための材料としてGaPを使用した成長過程は、GaとP分子線と分けて供給して成長を行った場合の成長過程と異なる可能性がある。一方、StatleyはMBE法を用いてInPの結晶成長を行う場合に、 P_4 分子の代わりに P_2 分子を用いることによって、少なくとも20倍程度の結晶内へのPの取り込み効率が改善されることを見出した³⁾。

このように、P分子線源として P_4 分子ではなく、 P_2 分子を用いることによってさまざまな利点がある。本研究ではP分子線源用のセルとして、クラッキングセルを用いた。クラッキングセルの構造をFig.2-4に示す。クラッキングセルは材料を蒸発させる蒸発部と、蒸気分子を熱分解するクラッキング部から構成されている。蒸発部で赤リンを加熱して P_4 分子の蒸気を発生させて、その蒸気をクラッキング部で高温に加熱することにより、 P_4 分子を分解することによってPおよび P_2 分子線を発生させる。蒸発部の温度はセルの中心に取り付けられた熱電対により、クラッキング部の温度はクラッキング用のヒーターの中間に取り付けられた熱電対によって測定し、目的の温度になるようにPID

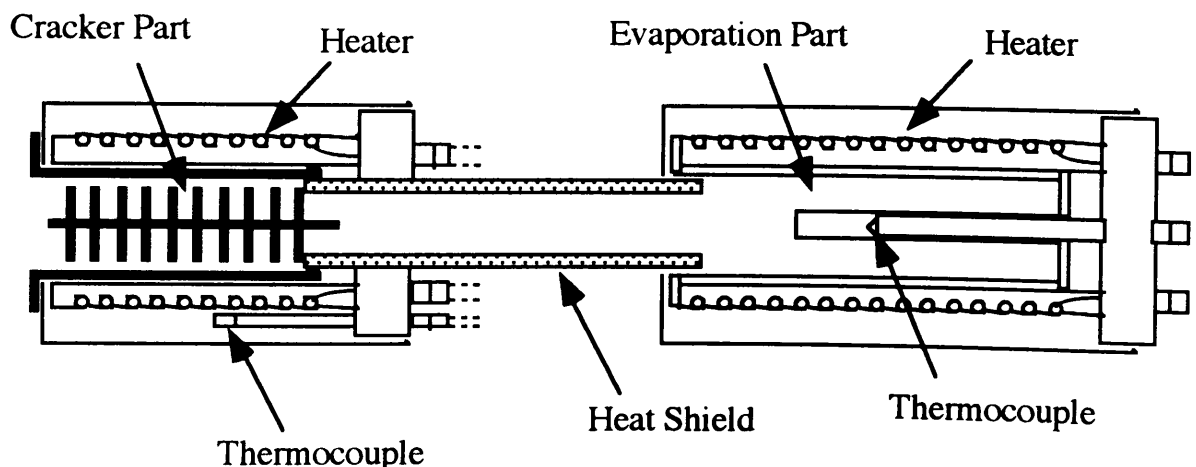


Fig. 2-4 クラッキングセル

制御する。

2. 5. 2 Ga 分子線源の温度

Ga 分子線源の温度を決定するために、RHEEDの鏡面反射点における回折強度振動を利用した。通常のMBE法を用いた結晶成長において、Fig.2-5に示すような鏡面反射点における回折強度振動が観察される。RHEEDに用いる入射電子線の加速電圧が20 kV程度と高いことから、電子線のde Broglie波長は0.1 Å以下となる。このために、回折強度は成長表面における原子レベルの凹凸に敏感になる。つまり、鏡面反射点における回折強度は成長表面の被覆率に依存して変化し、回折強度振動の1周期は成長表面における単分子の成長に対応する⁴⁾。MBE法を用いてIII-V族化合物半導体であるGaAsの結晶成長を行う場合には、As安定化状態において基板温度が660°C以下のときには、成長表面からのGa原子の脱離を無視することができる⁵⁾。これより、通常のIII-V族化合物半導体の結晶成長に用いる基板温度では、成長表面におけるIII族原子の付着係数は1として考えることができる。V族分子の付着係数

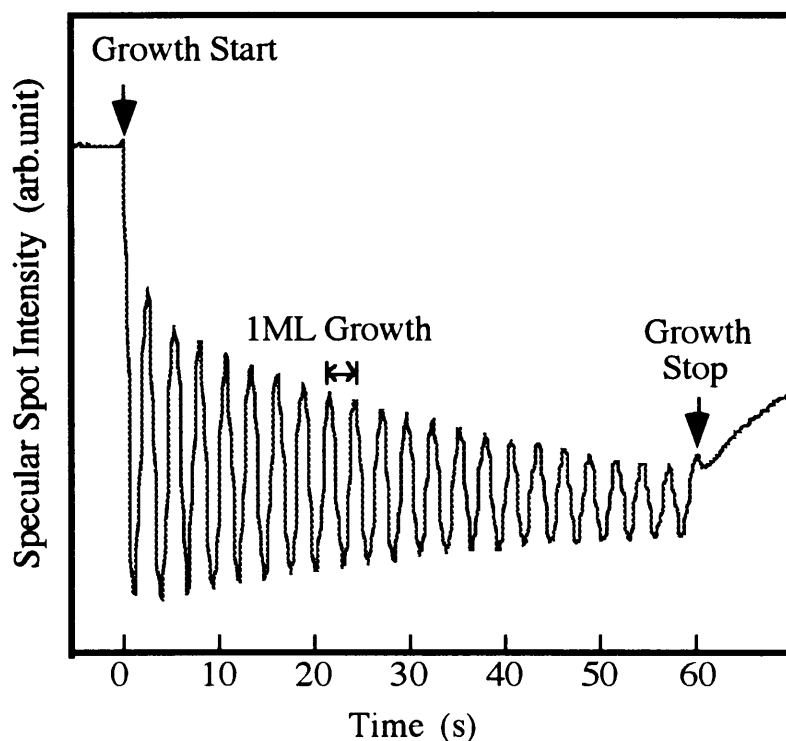


Fig. 2-5 MBE成長における鏡面反射点での回折強度振動

は成長表面におけるIII族原子の量によって著しく変化する。しかし、MBE法を用いた結晶成長においては、通常、V族分子の過剰状態で成長を行うために成長速度はIII族原子の供給速度によって決定される。これより、MBE成長中の鏡面反射点における回折強度振動の周期を測定することによって、Gaの供給速度を測定することができる。

GaAs(001)表面にGaAsをホモ成長させたときのRHEEDの鏡面反射点における回折強度振動の周期から求めたGaの供給速度とセル温度の関係をFig.2-6に示す。このグラフからGaの供給速度を求め、Gaの分子線のセル温度を決定した。

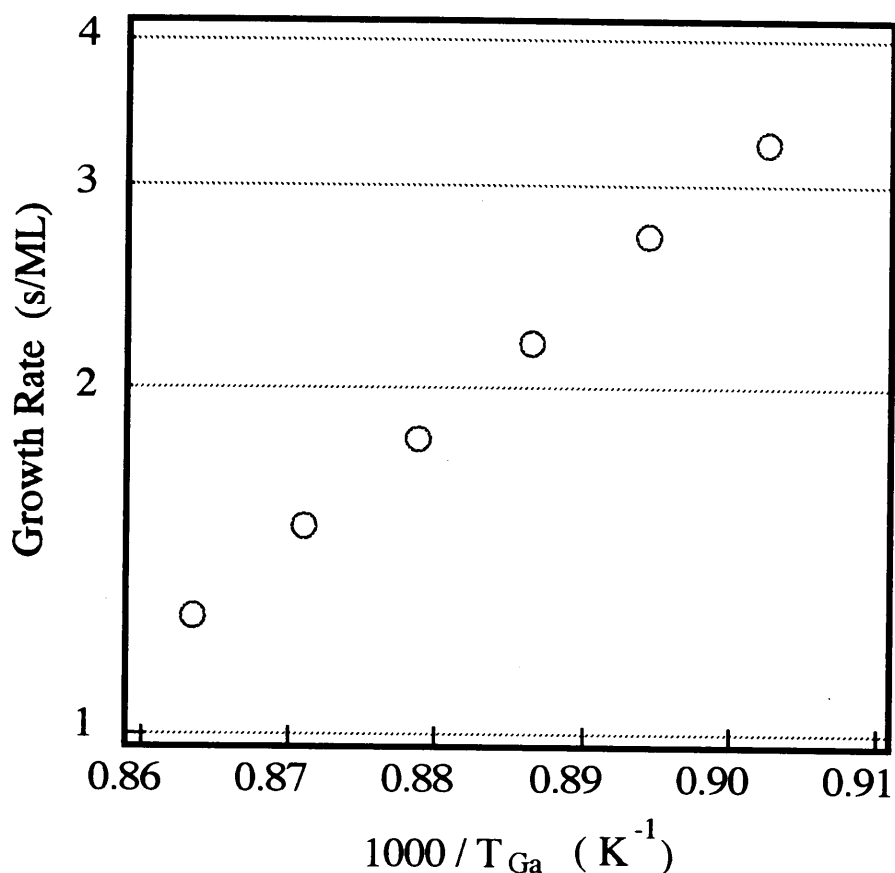


Fig. 2-6 成長速度とGaの分子線源の温度の関係

2. 5. 3 As分子線源の温度

Asの供給速度は、RHEEDにおけるAsの取り込み振動から求めることができる⁶⁾。Fig.2-7に、GaAsの結晶成長におけるAs取り込み振動とその

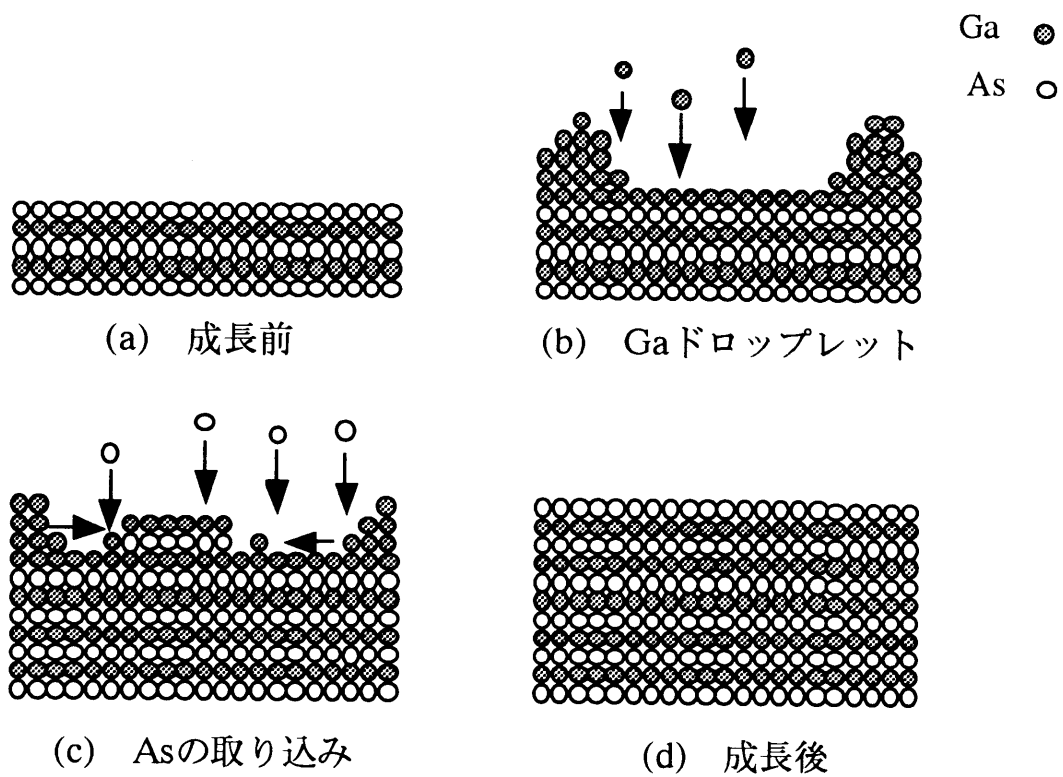
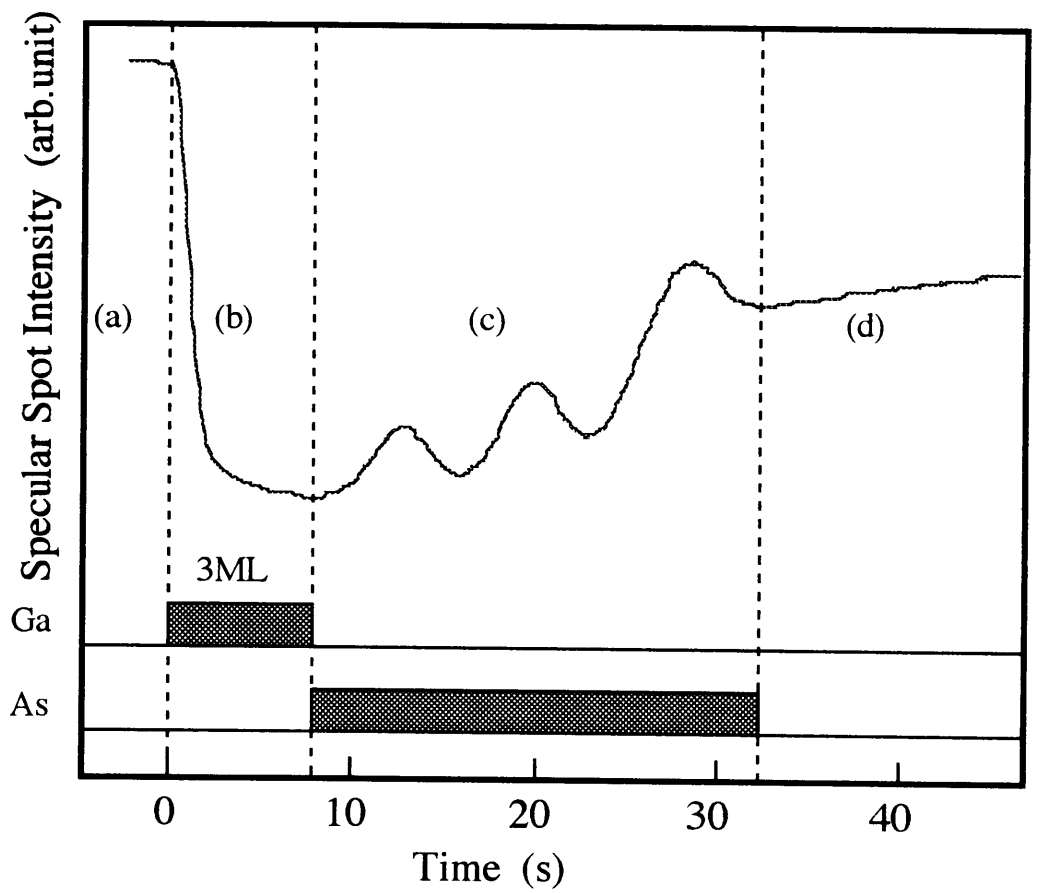


Fig. 2-7 Asの取り込み振動と表面状態

時の表面状態の模式図を示す。通常のMBE法においては、Asの分子線を常に供給しているために、表面はAs安定化面を形成している。Asの供給を停止した後にGaを供給することによって、表面に過剰なGaを堆積させる。その後、Asを供給することにより、表面に堆積していたGa原子が表面を拡散してAs原子と結合することによって、GaAsを生成する。表面にGa原子が存在し、Ga原子の拡散速度は十分速いので、このときの成長はAsの取り込み速度によって律速されることになる。このときに観察される鏡面反射点におけるAs取り込み振動の周期から、Asの取り込み速度を計算することができる。このようにして求めた基板温度を600°CとしたときのAsの取り込み速度と分子線源の温度の関係をFig.2-8に示す。このグラフから、Asの取り込み速度を求めて、As分子線源の温度を決定した。

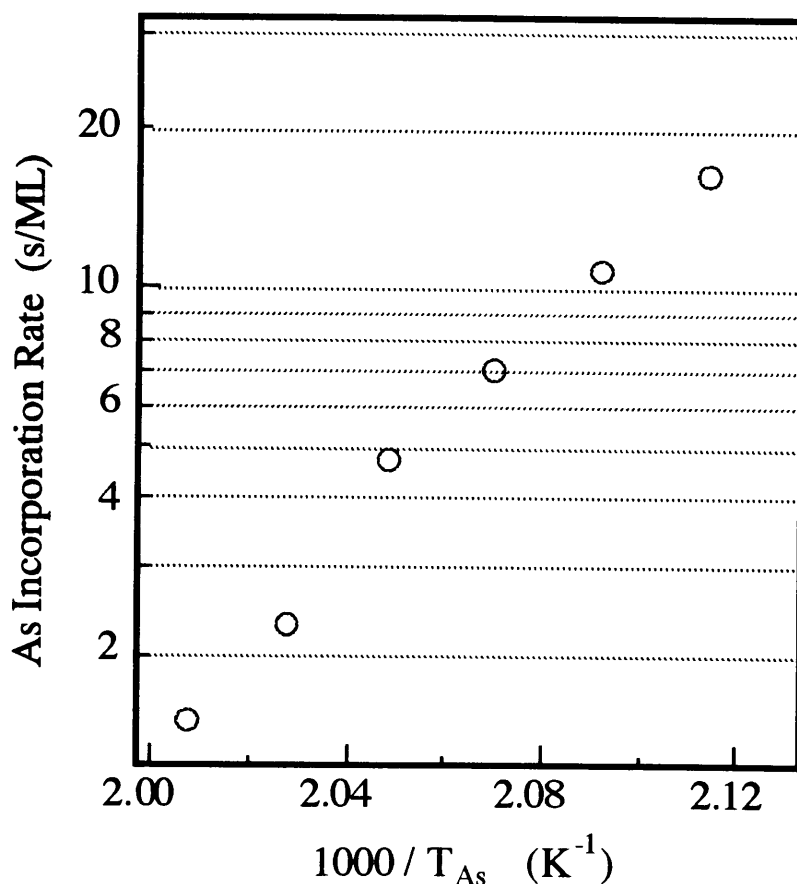


Fig. 2-8 Asの取り込み速度とAs分子線源の温度の関係

2. 5. 4 P分子線源の温度

2.5.1節で述べたようにクラッキングセルは、蒸発部で発生した P_4 分子をクラッキング部で加熱することによって活性である P_2 分子およびP原子の分子線を発生させる。しかし、そのためには P_4 分子を P_2 分子およびP原子に分解するために必要なクラッキング部の温度を決定する必要がある。クラッキング部の温度を決定するためにMBE室内に四重極質量分析計(quadrupole mass spectrometer: QMS)を取り付けて、P分子線源から照射される分子線に含まれる分子の質量数を測定した。蒸発部を 204°C とし、クラッキング部を 900°C としたときに、 $25\sim 160$ までの質量数において測定を行ったときの測定結果をFig.2-9に示す。縦軸がQMSのイオン電流であり、横軸が質量数である。P分子線に関する質量数は、P原子の31、 P_2 分子の62、 P_4 分子の124である。 P_4 分子よりも P_2 分子およびP原子の質量数における信号強度が大きい。これより、蒸発部において P_4 分子として蒸発した分子を P_2 分

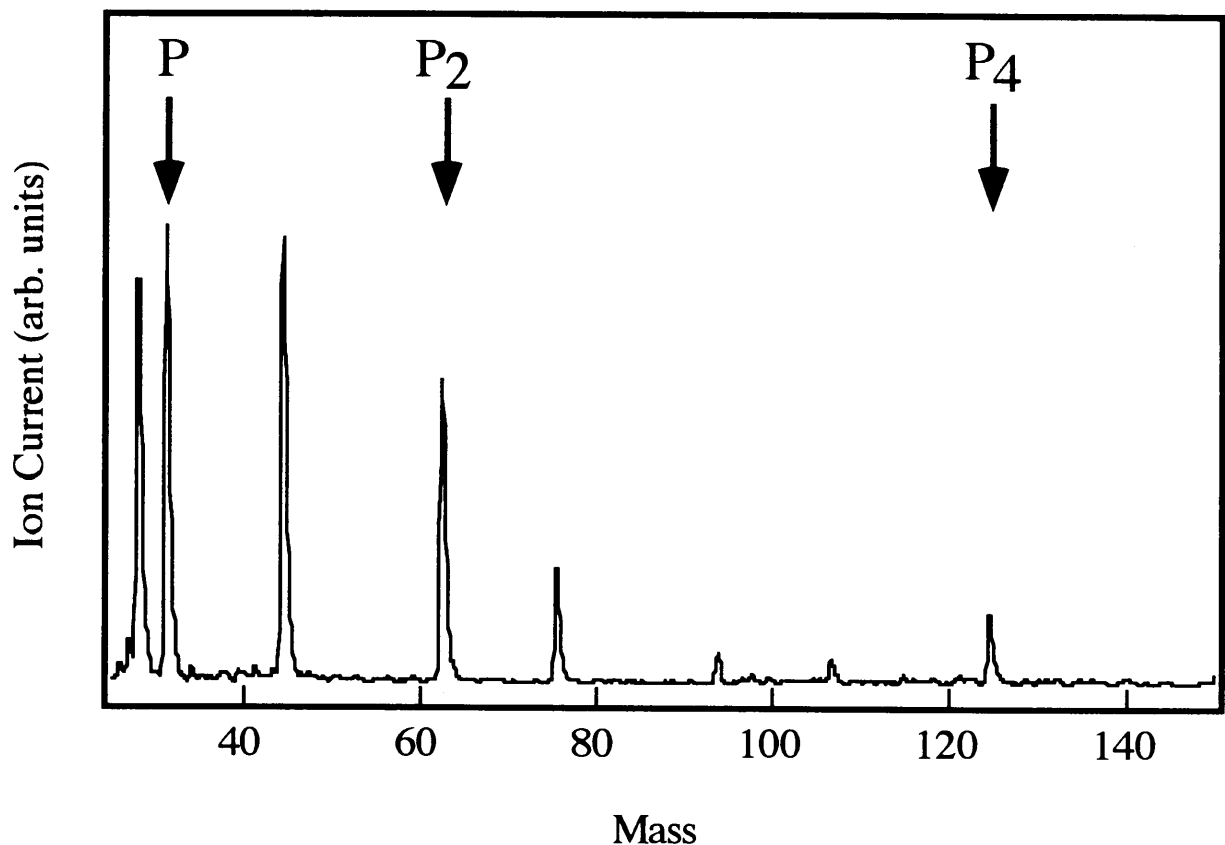


Fig. 2-9 P分子線のQMS法による質量分析

子またはP原子に分解するためには、クラッキング部の温度が900℃であればよいことがわかる。そこで、本研究ではクラッキング部の温度は900℃とした。Fig.2-9に示した質量分析において、P分子線に関係しない質量数においてもピークが観察された。これは成長室内に残留している窒素や二酸化炭素およびAs分子によるものである。

QMS法は入射分子をイオン化することによって、その質量を検出することから、 P_4 分子が入射した場合には、一部の P_4 分子が P_2 分子およびP原子に分解されている可能性がある。このために、実際にクラッキングセルから放出されている分子線に含まれる P_4 分子、 P_2 分子およびP原子の比率を正確に測定するためには、TOF-MS (Time of Flight Mass Spectrometry)法による測定が必要である。しかし、MBE法を用いた結晶成長においては、成長表面におけるPの取り込み速度をRHEEDのPの取り込み振動から正確に求めることができる。このために、分子線に含まれる P_4 分子、 P_2 分子およびP原子の比率を正確に知る必要はなく、 P_4 分子がクラッキング部において、効率よく P_2 分子およびP原子に分解されているかを知るだけで十分である。

2. 6 シャッター制御

MBE法を用いた結晶成長においては、成長の制御は分子線源の前に取り付けられたシャッターの開閉によって行う。シャッターの開閉は圧搾空気によって機械的に行われるために、開閉速度は0.1 s以下と高速である。これにより、急峻な界面を形成することが可能である。ヘテロ成長における分子線源の同時切り替えや、膜厚が数原子層程度の成長膜を形成するためには、1 s以下の精度でシャッターの開閉時間を制御する必要がある。このようなことを手動で行うことは不可能である。そこで、これらの制御にコンピュータを用いることによって、シャッターの開閉時間を正確に制御できるようにした。

本研究で製作したMBE制御装置のブロック図をFig.2-10に示す。シャッターは専用のコントローラにコンピュータから信号を送信することによって、開閉操作をすることができる。コンピュータにおいて、それぞれの分子線源の供給

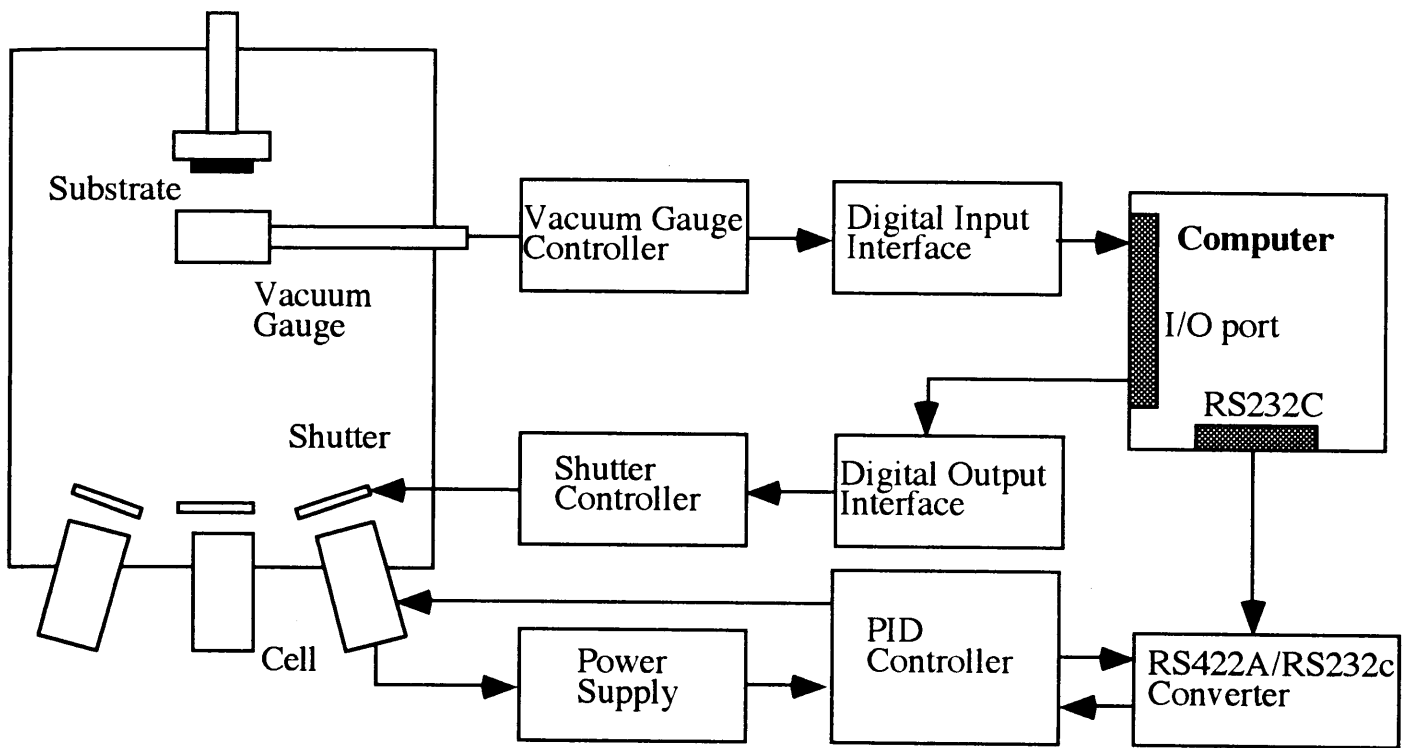


Fig. 2-10 MBE制御装置のブロック図

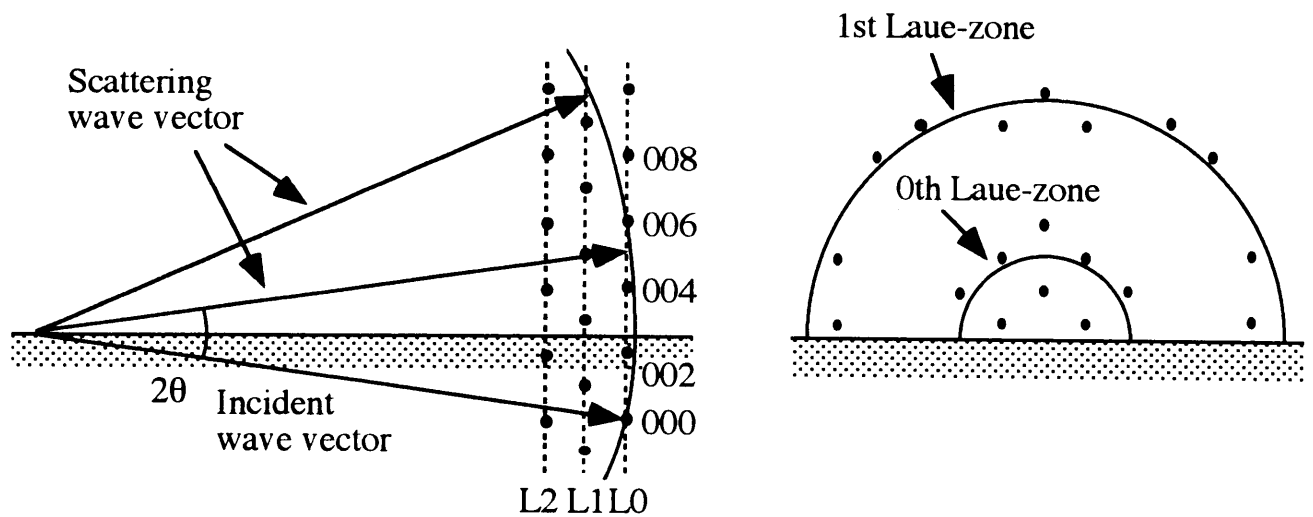
時間を設定し、その設定した時間でそれぞれのシャッターを同時に操作できるようにした。

基板温度および分子線源の温度は目的の温度になるようにPID制御している。しかし、目的の温度と現在の温度差が大きい場合には、オーバーシュートなどにより分子線が必要以上に放出されて成長室を汚染してしまう可能性が大きい。このオーバーシュートを防ぐためには、徐々に設定温度を上げることが必要となる。そこで、セルの温度コントローラとコンピュータをシリアル通信でつなぐことにより、コンピュータで設定した各パラメータに従って任意の昇温速度で設定温度まで自動的に昇温できるようにした。また、電離真空計のコントローラとコンピュータを繋ぐことによって、現在の成長室の真空度をコンピュータのディスプレイ上で確認することができるようにした。

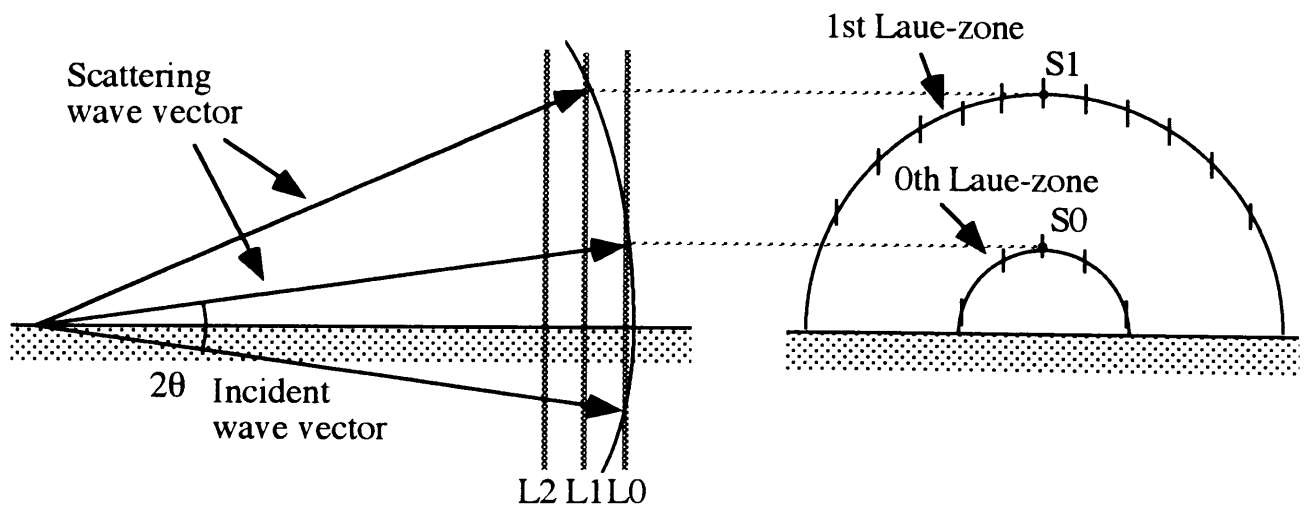
2. 7 RHEEDパターンの解析法

RHEED法は電子線の入射角度が浅いことから、表面の平坦性に敏感であ

る⁷⁾。表面に3次元的な凹凸がある場合と平坦であるときの逆格子とRHEEDパターンをFig.2-11に示す。表面に幅が数100Å以下の隆起物がある場合には、入射した電子線はその隆起物を透過する。これにより、隆起物の中の3次元構造によって電子線が回折されるために、RHEEDパターンはFig.2-11(a)に示すように整数次回折点(integral spot)に強度をもつ3次元のスポットパターンを示すことになる。一方、原子的尺度で平坦な表面になると、表面と垂直方向の回折条件がゆるむために、その逆格子はFig.2-11(b)に示すように



(a) 3次元的な回折の場合



(b) 2次元的な回折の場合

Fig. 2-11 逆格子とEwald球の関係に対応したRHEEDパターン

結晶表面に垂直な線(逆格子ロッド)となる。このような逆格子ロッドとEwald球の交点は点となる。これより、原子的尺度で平坦な表面におけるRHEEDパターンはラウエゾーンに沿ったスポットパターンを示すことになる。0次のラウエゾーンと(0 0)の逆格子ロッドの交点(S 0)を鏡面反射点(specular spot)と呼ぶ。このようにRHEEDパターンから表面モフォロジの情報を得ることができる。

ヘテロ成長の初期過程で観察されるRHEEDパターンの急激な変化を定量的に調べるために、パターンの画像解析を行った。RHEEDパターンの回折点は、結晶表面の2次元格子の面間隔に対応している。ここで、蛍光面が結晶面から十分遠方にあり、Ewald球面とほぼ並行であるとする、蛍光面上の回折点の間隔 D と2次元格子の面間隔 d は以下の式で表される⁸⁾。

$$d = \frac{2\lambda L}{D} \quad (2-1)$$

- λ : 入射電子線のde Broglie波長
- L : 結晶表面から蛍光スクリーンまでの距離
- D : 回折点の間隔
- d : 2次元格子の面間隔

RHEEDにおける電子線のde Broglie波長 λ と加速電圧 V_{acc} の関係は、近似に次のような式で表される⁷⁾。

$$\lambda \approx \frac{12.247}{\sqrt{V_{acc}(1+10^{-6}V_{acc})}} \text{ \AA} \quad (2-2)$$

(2-2)式から電子線の加速電圧を一定にすることによって、 λ を一定にできる。 L は装置固有の定数である。つまり、RHEEDパターンにおける回折点の間隔を測定することによって、ヘテロ成長中の成長膜の格子間隔変化を測定することができる。

RHEEDパターンは表面のモフォロジを反映していることから、パターン解析を行うことによって成長膜の構造変化を定量的に測定することができる。(00)ロッドに沿った回折強度プロファイルの変化を測定することにより、成長膜の平坦性を定量的に取り扱うことができる。しかし、パターン解析を行うためには、画像データを取り扱う必要がある。このために、処理するデータ量は膨大なものとなる。これより、実時間でパーソナルコンピュータを用いてRHEEDパターン解析処理を行うことは非常に困難である。そこで、RHEEDパターンを一度ビデオテープに録画した後、録画したビデオ信号を画像データとしてコンピュータに取り込み、パターン解析処理を行った。通常のビデオレコーダーシステムを使用しても1秒間に30枚の画像を録画することができる。本研究で用いたGaAsヘテロ成長における成長速度は最も早い成長速度でも0.4ML/s程度であることから、ビデオテープに録画された画像データを解析することによって、ヘテロ成長過程を調べることができる。

本研究で用いたRHEEDパターン解析システムをFig.2-12に示す。蛍光スクリーンに写ったRHEEDパターンをCCDカメラで撮影し、ビデオテープに録画する。録画された画像はビデオインターフェイスボードでデジタル化されて、コンピュータにFig.2-13に示すような640×480の2次元配列のデータとして取り込まれる。取り込まれた画像データから格子間隔の変化を計算するために以下のようにデータ処理を行った。S/N比を上げるために基板表面と平行な方向に回折点を含むように4画素分の平均を取り、Fig.2-13の下に示すような回折強度プロファイルを得る。S/N比を増加させるために回折強度プロファイルをその後5フレームにわたって積算する。

このようにして得られた回折強度プロファイルにおいて、回折点付近における回折強度プロファイルをガウス関数を用いてフィッティングを行うことによって、回折点の位置を決定する。GaAsヘテロ成長前のGaP基板による回折点の間隔が D_{GaP} である場合に、成長中の成長膜による回折点の間隔が D_{GaAs} であるとすれば、(2-1)式から成長膜の格子間隔 a_{GaAs} は、以下の式で求められる⁸⁾。

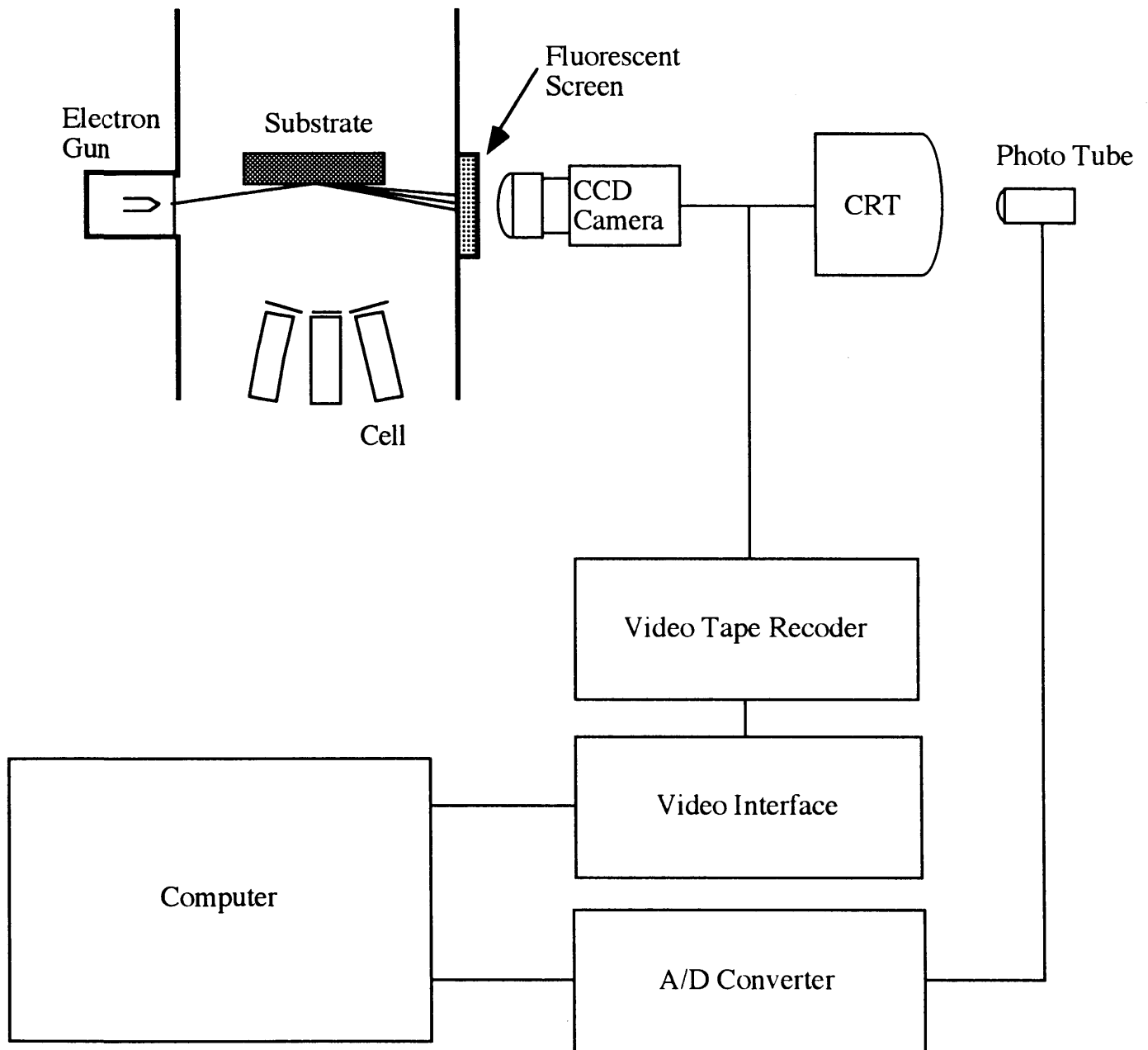


Fig. 2-12 RHEEDパターン解析システム

$$D_{\text{GaAs}} \times a_{\text{GaAs}} = D_{\text{GaP}} \times a_{\text{GaP}} = \text{Constant}$$

$$a_{\text{GaAs}} = \frac{D_{\text{GaP}} \times a_{\text{GaP}}}{D_{\text{GaAs}}} \quad (2-3)$$

a_{GaP} : GaPバルクの格子定数

a_{GaAs} : GaAs成長層の格子間隔

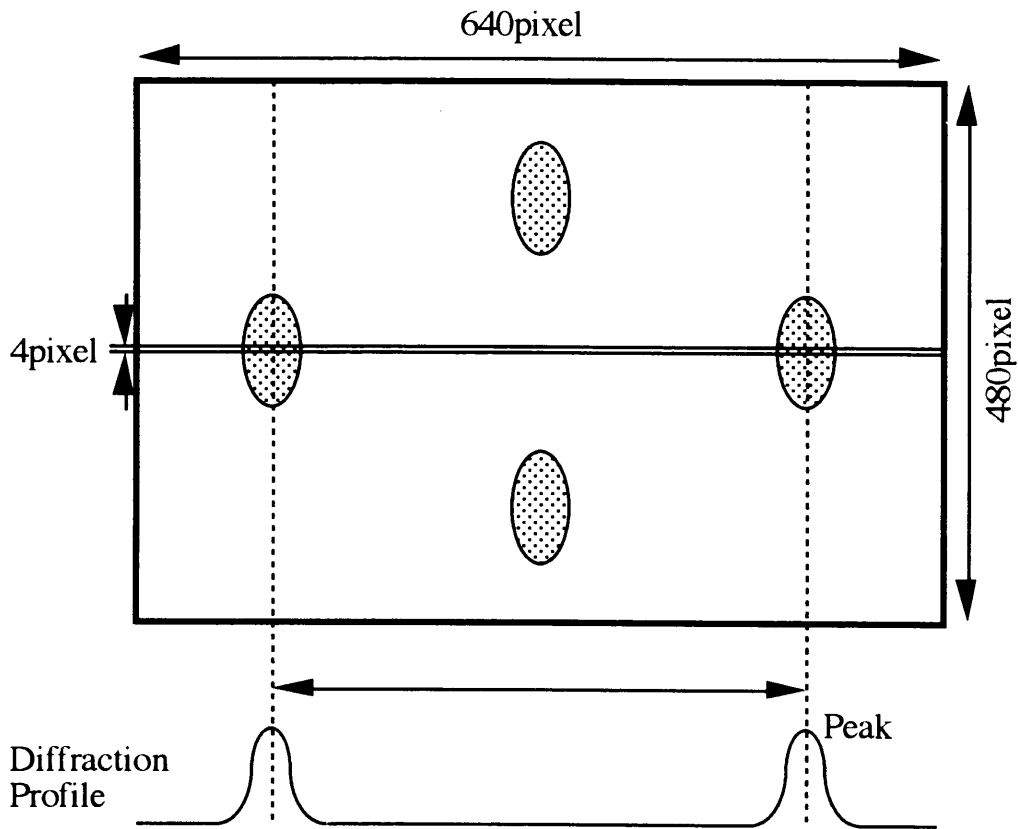


Fig. 2-13 RHEEDパターンの解析方法

このようにして，GaAs/GaPヘテロ成長における成長膜の格子間隔の変化を測定した。

本研究ではRHEEDの加速電圧を20kVとし，基板の最表面の状態に敏感になるように入射角度を 1° と浅くした。電子線の入射角が 1° であるときの電子線の侵入深さを考えてみる。一般に，試料に電子線を照射した場合は，加速電圧が20kVの電子線のときは200Å程度まで透過する⁹⁾。電子線の入射角度が 1° のときに電子線が200Å透過したときの垂直成分は3.5Åである。GaAsの1MLの高さは2.8Åである。これより，試料表面に照射された電子線は表面から1ML程度しか侵入できない。以上のことから，このとき観察されるRHEEDパターンから求められる格子間隔は最表面における原子間隔を強く反映していることになる。

2. 8 S P A法

RHEED法は成長表面における原子配列に敏感であり、原子の結合状態や表面の原子レベルでの凹凸に関する情報を知ることができる。しかし、RHEEDの回折強度には表面におけるさまざまな情報が含まれており、それらの情報を分離することは困難である。一方、SPA法¹⁰⁾や反射率差分光(reflectance-difference spectroscopy: RDS)法¹¹⁾のような光をプローブとして用いた測定方法は表面の化学状態による情報のみを取り出すことができる。

本節では、SPA法の概要および信号強度変化を計算するとき用いたモデルについて述べる。

2. 8. 1 SPA法の概要

反射光強度変化によって成長表面を観察する場合に、成長表面における変化によって生じる信号強度の変化は、基板である母体内部からの反射による信号強度に比べて極めて小さい。このために、基板からの反射による信号を除去する必要がある。SPA法はFig.2-14に示すように、p偏光の光をBrewster角で成長表面に入射させることによって、基板である母体内部からの反射を低減し、表面における成長層の変化を高感度に検出する方法である。

表面に原子が化学吸着したり、表面の化学種が変化することによって、表面

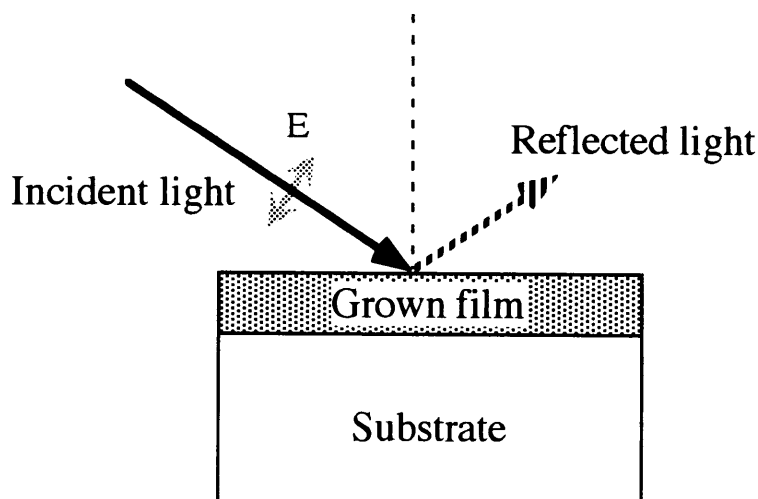


Fig. 2-14 SPA法の原理

における誘電率は変化する。誘電率が変化することにより、表面における複素屈折率の虚数部が変化する。これに伴って反射率も変化するのので、表面の化学種の変化が反射光強度変化に現れることになる。

Uwaiらによれば、GaAs(001)表面において、再構成構造を $c(4 \times 4)$ 構造から 2×4 構造へ変化したときに、470 nm付近におけるSPA信号強度は、入射方位を $[110]$ としたときには減少するが、 $[1\bar{1}0]$ としたときには増加する¹²⁾。このように、入射方位を $[110]$ としたときと、 $[1\bar{1}0]$ としたときでは、信号強度変化が大きく異なる。この異方性は表面に形成されているAsダイマーの異方性によるものであると考えられている。一方、入射方位を $[100]$ とした場合と、 $[010]$ とした場合では、信号強度変化において同じようなスペクトルが得られている。これらの入射方位において異方性が観察されないことは、これらの入射方位においては、入射光が $c(4 \times 4)$ の再構成構造を形成している表面におけるAsダイマーと 2×4 の再構成構造を形成している表面におけるAsダイマーと同じくらい相互作用を受けるためであると考えられている。Changらによる理論計算によれば、As原子の孤立電子対の一つの電子を非結合のAs-Asボンドの σ^* 軌道に励起するためのエネルギーは2.9 eVである¹³⁾。以上のことから、波長が470 nm付近におけるSPA信号強度はAsダイマーのボンドと相互作用していると考えられる。このようにSPA信号強度変化は表面における化学結合との相互作用によるものであると説明されている¹⁴⁾。つまり、SPA信号強度を測定することによって、表面における化学結合の変化を知ることができる。SPA法は用いている光の波長が基板の原子間隔に比べて非常に大きいため、SPA信号強度は原子レベルの凹凸や最配列など表面の微細構造によって影響されない。このために、SPA信号からは表面における化学状態に関する情報のみを得ることができる。SPA法の特徴を以下に示す。

- (1) 表面化学結合に関する知見を得ることができるために、最表面原子種を識別できる。
- (2) 成長表面をその場かつ実時間で観察できるために、原子層オーダー

の成長制御に応用が可能である。

(3) 入射光電界ベクトルが成長表面に水平な成分だけでなく垂直な成分も含んでいるため、表面に異方性がある場合はもちろん等方的な場合でも観察が可能である。

(4) 測定システムが比較的簡単である。

MBE法を用いた結晶成長において、光による実時間測定法であるSPA法をRHEED法と同時に用いることにより、RHEED法からは主に成長表面における再構成と原子的尺度での凹凸などの表面構造に関する情報を、SPA法から表面における化学状態に関する情報を得ることができる。このようにSPAとRHEED法を併用することによって、基板および成長表面の状態をより詳しく調べることができる。

2. 8. 2 反射光強度の計算モデル

SPA信号強度は表面におけるボンドの吸収の変化を測定している¹⁴⁾。しかし、表面のボンドが変化したことによる吸収の変化を計算することは、計算量が膨大となるため困難である。そこで、表面におけるボンドが変化することによる誘電率変化に着目して、SPA信号強度の変化を計算した。

表面における誘電率の変化によるSPA信号強度を理論的に計算するために、McIntyreらによって提案されているモデルを用いた¹⁵⁾。そのモデルの概略図をFig.2-15に示す。

基板表面に入射した光の反射光強度を $R(0)$ とし、表面に光の波長よりも十分薄い厚さ d の成長膜が形成されたときの反射光強度を $R(d)$ とする。このときの基板からの反射光強度で規格化した反射光強度変化は、 s 偏向および p 偏向の入射光に対してそれぞれ以下の式で与えられる。

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(d) - R(0)}{R(0)}$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_s = \frac{8\pi d n_1 \cos \varphi_i}{\lambda} \operatorname{Im} \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{\text{sub}}}{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{sub}}} \right) \quad (2-4)$$

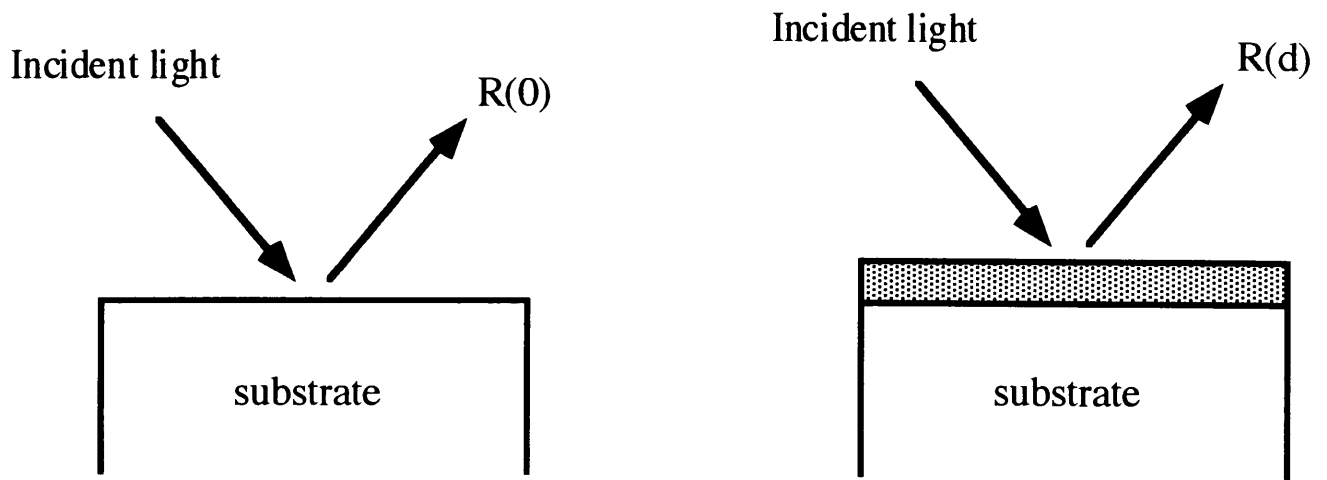


Fig. 2-15 McIntyreらの反射光強度変化のモデル

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_p = \frac{8\pi d \cos \varphi_i}{\lambda} \operatorname{Im} \left[\left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_{\text{sub}}}{\epsilon_1 - \epsilon_{\text{sub}}} \right) \left\{ \frac{1 - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2 \epsilon_{\text{sub}}} (\epsilon_2 + \epsilon_{\text{sub}}) \sin^2 \varphi_i}{1 - \frac{1}{\epsilon_{\text{sub}}} (\epsilon_1 + \epsilon_{\text{sub}}) \sin^2 \varphi_i} \right\} \right] \quad (2-5)$$

- d : 薄膜の厚さ
- n_1 : 雰囲気屈折率
- λ : 入射光の波長
- φ_i : 入射光の入射角度
- ϵ_1 : 雰囲気複素誘電率
- ϵ_2 : 薄膜複素誘電率
- ϵ_{sub} : 基板複素誘電率

ここで、SPA法では入射光としてp偏光された光を用いる。これより、(2-5)式を用いることによって、基板表面に厚さdの成長膜が形成されたときのSPA信号強度変化を計算することができる。

2. 9 まとめ

MBE法はその他のエピタキシャル成長技術に比べて原理が簡単であり、表面再構成構造とストイキオメトリの関係や成長機構を解明するためには有効な結晶成長方法である。分子線源として固体ソースを用いることによって、ガスソースを用いた場合におこる化学的な分解反応などの複雑な反応を除去した。固体ソースを用いたMBE法によるIII-V族化合物半導体の結晶成長における重要な成長条件として、基板温度、III族分子線源およびV族分子線源の温度がある。これらは、酸化物の脱離温度やRHEEDにおける回折強度振動から正確に決定することができる。成長パラメータを正確に制御するためにコンピュータを用いた制御システムを製作した。これにより、再現性よく実験を行うことを可能とした。

ヘテロ成長機構を解明するためにRHEEDパターン解析法を用いた。RHEEDパターン解析は画像データを取り扱う必要があるために、処理するデータ量は膨大なものになる。このために、RHEEDパターンをビデオテープに録画し、録画したビデオ信号を画像データとしてコンピュータに取り込むことによって、パターン解析を行うことができるRHEEDパターン解析システムを製作した。

表面の化学状態を調べるためにSPA法を用いた。RHEEDとSPA法を相補的に用いることによって、原子配列などの表面構造による情報と化学状態の情報を分離することができた。

参考文献

- 1) A. J. SpringThorpe, S. J. Ingrey, B. Emerstorfer, P. Mandeville, W. T. Moore: Appl. Phys. Lett. 50 (1987)77
- 2) S. L. Wright and H. Kroemer: J. Vac. Sci. Technol. 20 (1982)143
- 3) 権田俊一編著：分子線エピタキシー（培風館，1994）
- 4) P. J. Dobson, B. A. Joyce, J. H. Neave and J. Zhang: J. Cryst. Growth 81

(1987)1

- 5) R. Heckingbottom: *J. Vac. Sci. Technol.* B3 (1985)572
- 6) B. F. Lewis and R. Fernandez, A. Madhukar, F. J. Grunthaner: *J. Vac. Sci. Technol.* B4 (1986)560
- 7) H. A. Herman and H. Sitter: *Molecular Beam Epitaxy*, ed. M. B. Panish (Springer-Verlag, Beclin, 1998)
- 8) P. J. Goodhew and B. E. P. Beeston: *Practical Methods in Electron Microscopy*, ed. A. M. Glauert (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1972)
- 9) J. W. Edington: *Electron Diffraction in the Electron Microscope* (Macmillan Press, London, 1975)
- 10) T. Makimoto, Y. Yamauchi, N. Kobayashi and Y. Horikoshi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990)L207
- 11) D. E. Aspnes, J. P. Harbison, A. A. Stuhna and L. T. Florez: *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987)1687
- 12) K. Uwai, Y. Yamauchi and N. Kobayashi: *Extended Abstracts of the 1993 International Conference on Solid State Devices and Materials*, p. 300
- 13) Y. C. Chang and D. E. Aspnes: *Phys. Rev.* B41(1990)12002
- 14) N. Kobayashi: *J. Cryst. Growth* 145 (1994)1
- 15) J. D. E. McIntyre and D. E. Aspens: *Sur. Sci.* 24 (1971)417

第3章 表面再構成構造と表面ストイキオメトリ

3.1 はじめに

バンドギャップが広いために可視光で透明であるなど、GaPは光デバイスの材料および基板として有用である。同じIII-V族化合物半導体であるGaAs(001)表面については多くの研究がなされており、表面再構成構造とストイキオメトリの関係が明らかにされている。一方、GaP(001)表面については、ほとんど明らかにされていない。また、良質なエピタキシャル膜を成長するためには、ヘテロ成長前の基板の表面状態を明らかにすることは重要である。

MBE法を用いた結晶成長において、RHEED法は成長表面をその場で観察することができる最も一般的な方法である。しかし、RHEEDの回折強度には表面におけるさまざまな情報が含まれており、それらの情報を分離することは困難である。一方、SPA¹⁾やRDS²⁾法のような光をプローブとして用いた測定方法は、表面における化学種の変化による情報のみを取り出すことができる有効な手段である。

本章ではRHEEDおよびSPA法を相補的に用いることにより、GaAsおよびGaP(001)表面における再構成構造とストイキオメトリの関係を詳しく調べる。GaP表面において、Gaの堆積量が2MLまではGaダイマーを形成して表面はGa安定面となる。Gaの堆積量が2ML以上になると過剰なGaはドロップレットを形成して、表面にPダイマーが現れる。

3.2 SPA測定装置

本研究で製作したSPA測定装置をFig.3-1に示す。入射光には、光学系の設計が簡単であるHe-Neレーザ(632.8nm)を用いた。入射角度はBrewster角とほぼ等しい78°とした。入射光は偏光板を用いてp偏光とした後、チョッパーを通して基板表面に照射した。反射光強度は、反射光をホトダイオードで検出し、ロックインアンプを通して直流成分を除去した後に、A/D

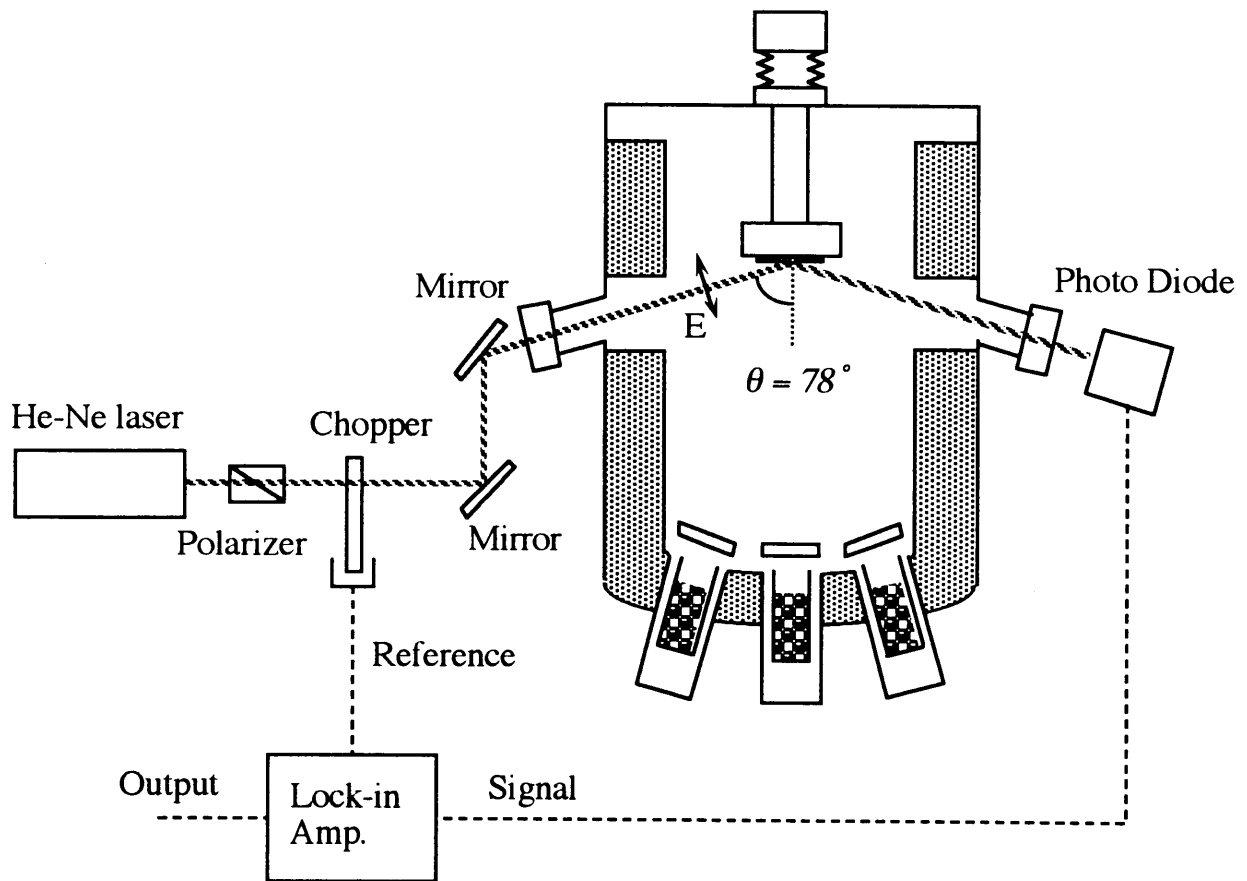


Fig. 3-1 SPA測定装置

変換してコンピュータに取り込む。

3. 3 GaAs(001)表面

GaAs(001)表面におけるGaの化学状態を調べるために、RHEED, SPA法および走査電子顕微鏡(scanning electron microscope : SEM)を用いて、Gaを過剰供給したときのGaAs表面を観察した。

3. 3. 1 前処理

再現性よく実験を行うために、MBE装置へ基板を導入する前に以下のような手順を用いて、GaAs基板の前処理を行った。

- 1) トリクロロエチレン(2回), アセトン, メチルアルコールで煮沸洗浄して脱脂する。

- 2) アルカリ性のエッチング液であるセミコクリーン23(フルウチ化学 K. K. 製)で5分間の超音波洗浄を行う。
- 3) $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1 : 1$ の溶液を用いて、 60°C で1分間のエッチングを行う。

以上のようにして、基板の表面加工などにより生じた欠陥や、表面に付着している酸化物や不純物を除去することができる。このようにして前処理を行った基板に膜厚が400 nm程度のバッファ層を成長させることにより、原子的尺度で平坦であること示すラウエゾーンに沿ったパターンが観察される表面を得た。Gaを供給する前に、表面がAs安定であることを示す 2×4 の表面再構成構造をしていることをRHEEDにより確認した。

3. 3. 2 Gaの供給量と表面の化学状態

RHEEDの加速電圧は20 kVとし、電子線の入射方位は $[110]$ とした。基板表面の最上層における情報にできるだけ敏感にするために電子線の入射角度を 1° という浅い角度で行った。基板温度は 600°C とし、Gaの供給速度は0.35 ML/sとした。

成長室内における雰囲気中のAsの圧力を下げるために、Gaを供給する30秒前にAsの供給を停止した。これにより、Gaの供給を開始するときの基板表面におけるAsの分子線強度は、通常基板に照射されているAsの分子線強度の $20 \sim 30$ 分の1にすることができる。Asの供給を30秒間中断した後、6 ML分のGaを供給し、供給が終了すると同時にAsの供給を再開した。このときの鏡面反射点における回折強度の時間変化をFig.3-2に示す。縦軸が回折強度であり、横軸がAsの供給を停止してからの時間である。鏡面反射点における回折強度はAsの供給を停止してもほとんど変化しないが、Gaの供給を開始すると急激に減少し、Asの供給が再開されると振動する。一般に、MBE法を用いたGaAsの結晶成長において、観察される鏡面反射点における回折強度振動はGaの供給速度によって律速されている。しかし、今回観察された回折強度振動の場合には、あらかじめ表面に過剰なGaを供給してから

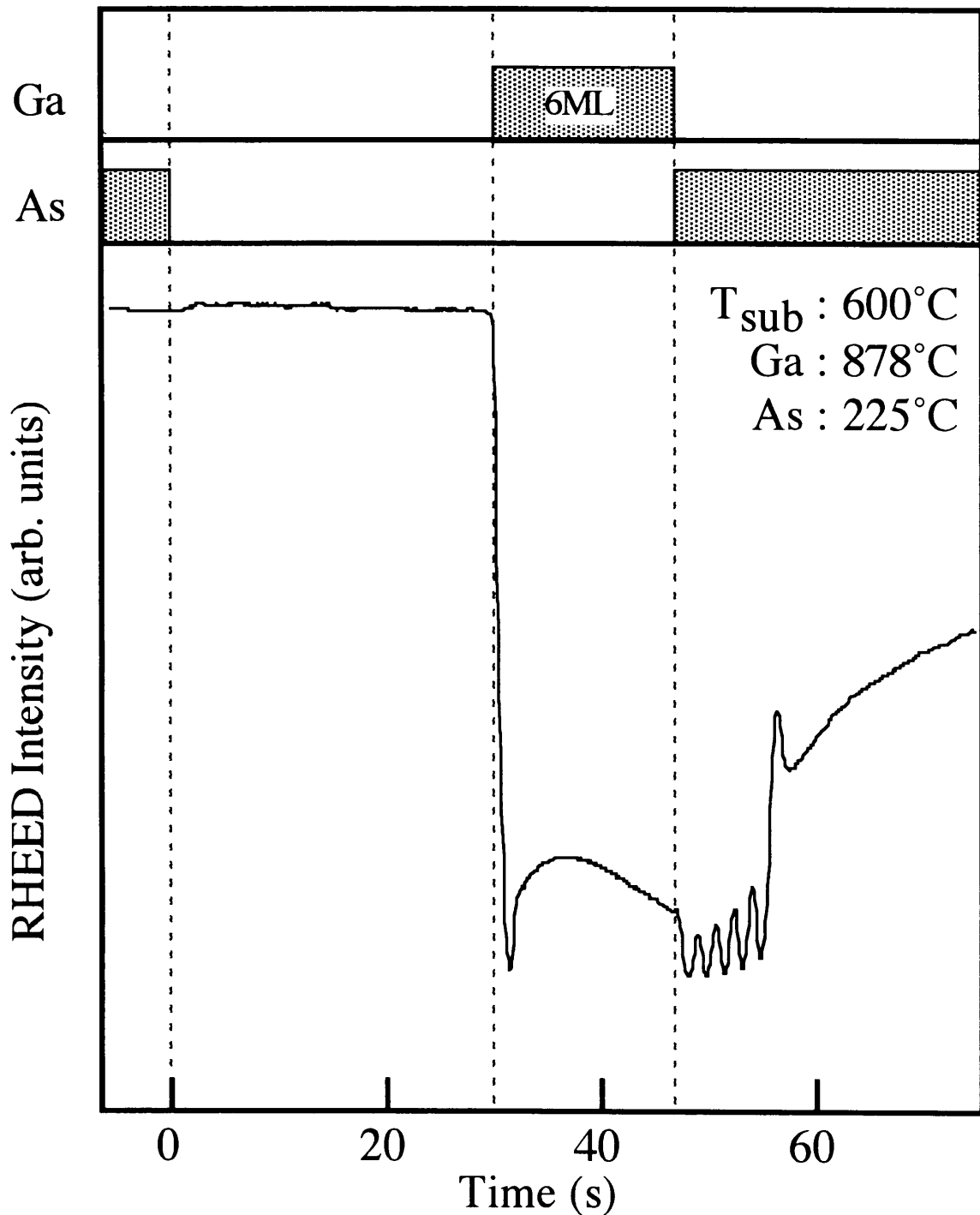


Fig. 3-2 GaAsにおけるAsの取り込み振動

Asを供給しているため、通常のMBE法において観察される振動とは異なる。この振動は表面に過剰なGaが存在するために、成長表面におけるAsの供給速度によって律速されている³⁾。この振動の周期から、このときのAsの取り込み速度は、0.6ML/sと求められる。

上記過程における表面の化学状態の変化を調べるためにSPA信号強度を測

定した. Fig.3-3に S P A 信号強度の時間変化を示す. 縦軸が A s 安定の信号強度で規格化した変化量であり, 横軸が A s の供給を停止してからの時間である. G a を供給しているときのグラフ中の縦線は, R H E E D の回折強度振動から求めた G a の 1 M L 分の供給時間であり, A s 供給中は 1 M L 分の A s が取り

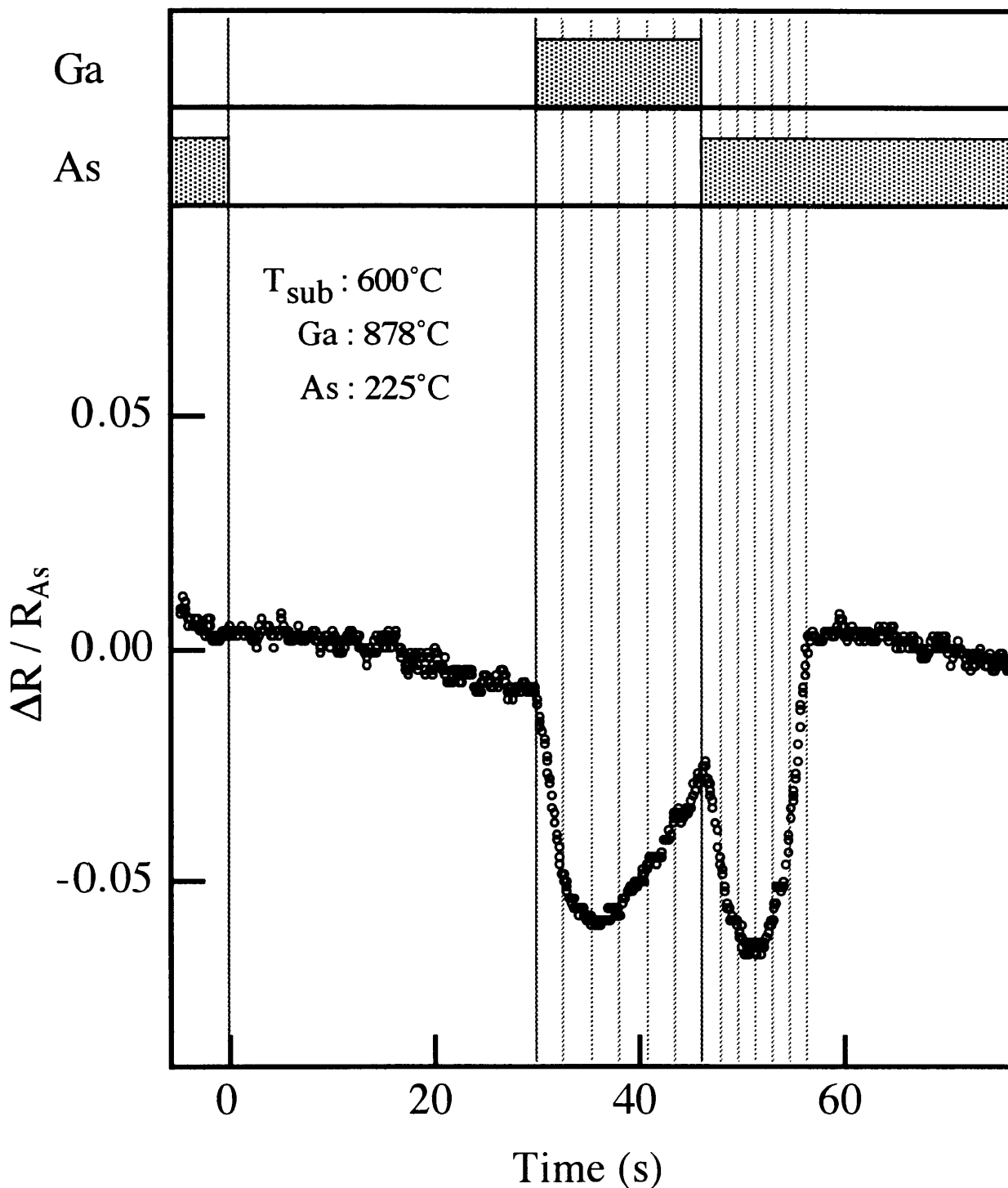
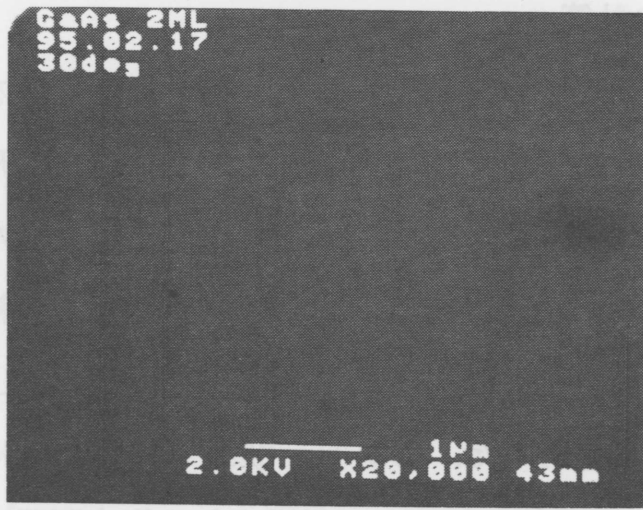


Fig. 3-3 G a A s (0 0 1) 面の G a 過剰面における S P A 信号強度変化

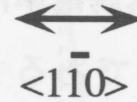
込まれる時間を示している。SPA測定中にRHEEDパターンも同時に観察できるように、SPAの入射方位は[100]とした。SPA信号強度はAsの供給を停止しても変化しない。これより、Asの供給を停止してもGaAs表面における化学状態が変化していないことがわかる。つまり、成長室内に存在する残留As分子の圧力下において、As安定化面を形成しているGaAs表面は基板温度が600℃である場合には、安定であることを示している。Gaの供給を開始すると、供給と共にSPA信号強度は減少する。しかし、Gaの供給量が2MLを越えた付近から、SPA信号強度は減少から増加に変化し、Asの供給を開始するまで増加を続ける。Asの供給が開始されると、SPA信号強度はAs供給と共に減少する。GaAs表面に堆積しているGaの量が3ML程度になる付近において、SPA信号強度は減少から増加に変化する。Asが6ML分取り込まれた時間において、Gaを過剰供給する前のAs安定な表面における信号強度まで、SPA信号強度は回復する。

3. 3. 3 Gaドロップレット

Ga供給中におけるSPA信号強度が減少から増加に変化する前後において、GaAs表面におけるGaの化学状態が変化していることが予想される。これを調べるために、SPA信号強度が最小となる2ML分のGaを供給した表面と今回の実験において表面にGaが最も多く堆積している6ML分のGaを供給した表面についてSEM観察を行った。試料の作製は以下のように行った。はじめに、Gaを供給する前の表面が原子的尺度で平坦であることを示すラウエゾーンに沿ったパターンが観察されていることと、As安定な状態であることを示す2×4の表面再構成構造を形成していることをRHEEDパターンによって確認した。Gaの供給を開始する30秒前にAsの供給を停止して、成長室内の残留As分子の圧力を低くした。その後、2ML分あるいは6ML分のGaを表面に供給し、供給が終了すると同時に試料を急冷(-1℃/s程度)し、表面におけるGaとAsができるだけ反応しないようにした。このようにして作成した試料のSEM写真をFig.3-4に示す。2ML分のGaを供給した表



2ML



6ML

Fig. 3-4 GaAs (001) のGa過剰面のSEM観察

面において、この倍率ではドロップレットらしき構造は観察されなかった。

6ML分のGaを供給したGaAs表面において、直径約200nm程度のドロップレットが観察された。6ML分のGaを供給した表面において、過剰なGa原子はドロップレットとして堆積していることから、金属的な性質を示すと考えられる。SPA信号強度は表面における化学状態の変化に敏感である。これらのことから、Gaの供給量が2ML以上におけるSPA信号強度の増加は、GaAs表面においてGaの化学状態が変化することと関係があると考えられる。

3. 3. 4 S P A信号強度の計算

2.8.2節に示した式を用いることによって、S P A信号強度変化を計算することができる。しかし、G a A s表面に厚さが数MLのG a薄膜が形成されたときのG a薄膜の複素誘電率は知られていない。そこで、このような薄膜であってもG aは金属的な性質をもつと仮定して、金属バルクのG aの複素誘電率を用いて計算を行った。本研究では、S P A測定の入射光として波長633nmのHe-Neレーザを用いた。しかし、波長633nmにおけるG a A sの複素誘電率は知られていないために、利用できる複素誘電率の中で最も近い波長である540nmにおける複素誘電率である $16.93 - 2.58i$ を用いた⁴⁾。G aの複素誘電率は、波長540nmにおける金属バルクのG aの複素誘電率である $-26.93 - 11.05i$ を用いた⁵⁾。G a A s表面に金属的なG aが1ML堆積したと仮定して、計算を行ったときの反射光強度変化の入射角依存性をFig.3-5に示す。縦軸が基板の反射光強度によって規格化した反射光強度変化であり、横軸が入射角度である。今回の測定で用いた入射角度である 78° 付近では、反射光強度変化の値は正となる。このことから、G a A s表面に金属的なG aの薄膜が形成されると、S P A信号強度は増加していくことがわかる。これより、前節のFig.3-3に示したS P A測定においてG aの過剰供給量が2MLを越えた付近からのS P A信号強度の増加は、表面に堆積したG a原子が金属的な振る舞いをすることによるものであると考えられる。

S P A信号強度変化を計算するために用いたMcIntyreらのモデルによる計算は、基板表面に薄膜が形成されたことが前提である。S E M観察からもわかるようにG a A s(001)表面においてG aを過剰供給すると、過剰なG a原子はドロップレットを形成する⁶⁾。表面に金属微粒子が形成されることによって、表面の複素誘電率が変化することが知られている⁷⁾。複素誘電率の変化は表面に形成される金属微粒子の直径に大きく依存し、微粒子の直径が10nm以下の場合に顕著となる。しかし、直径が10nmを越えるような微粒子の場合には、ほぼバルクの複素誘電率と同じとなることが報告されている⁸⁾。S E M写

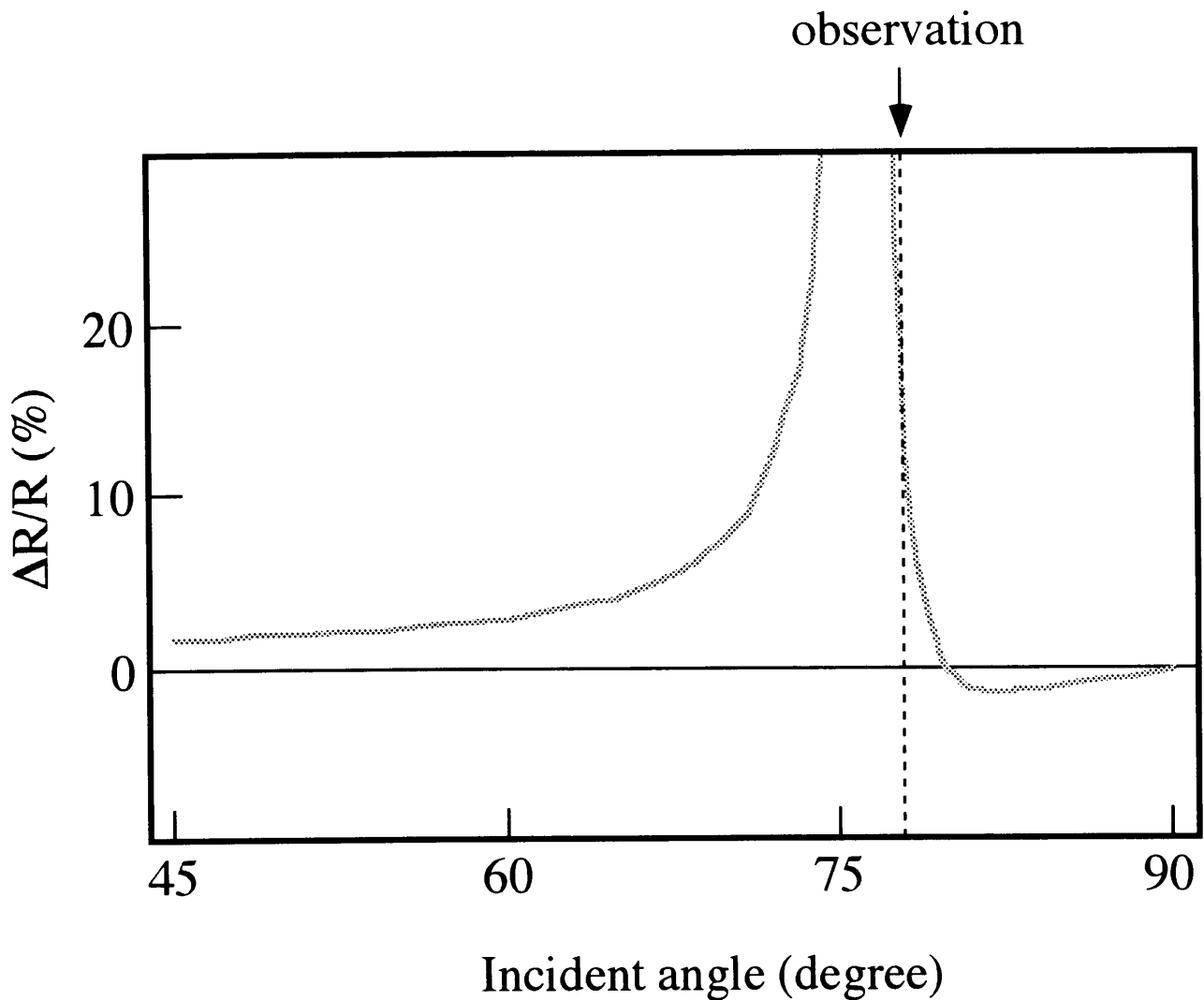


Fig. 3-5 GaAs 表面の反射光強度変化の計算

真からGaAs 表面に形成されるGa ドロップレットの直径は200 nm 程度である。これらのことから、GaAs 表面にGa がドロップレットを形成した場合でも、Ga ドロップレットの複素誘電率として金属バルクのGa の値を用いることができる。

以上のことから、GaAs 表面にGa ドロップレットが形成されたことによる誘電率変化は、表面に金属バルクの薄膜が形成された場合と等価的に計算できると考えられる。

3. 3. 5 SPA 信号強度の入射方位依存性

GaAs 表面においてGa ドロップレットが形成されると、表面におけるGa

原子は金属結合をするので、Gaのボンドは異方性を持たないことが予想される。これより、GaAs表面にGaを過剰供給したときのSPA信号強度変化において、2ML以上のGaを供給したときのSPA信号強度の増加が、表面におけるGaがドロップレットを形成して金属的な性質を示すことと関係があるならば、SPA信号強度変化は入射方位に依存することなく一定であると考えられる。一方、2MLまでのSPA信号強度の減少が、表面におけるGaダイマーと関係があるならば、SPA信号強度は以下のように入射方位に依存すると考えられる。GaAs(001)表面におけるGaダイマーはFig.3-6に示すような異方性を持っている⁹⁾。SPA信号強度は表面における化学結合と相互作用することによって変化する。そのために、GaAs表面におけるGaダイマーのように表面に異方性をもつ構造があると、SPA信号強度の変化に入射方位依存性が観察されるはずである。

入射方位が $[1\bar{1}0]$ 方向の場合には、GaAs表面に形成されているGaダ

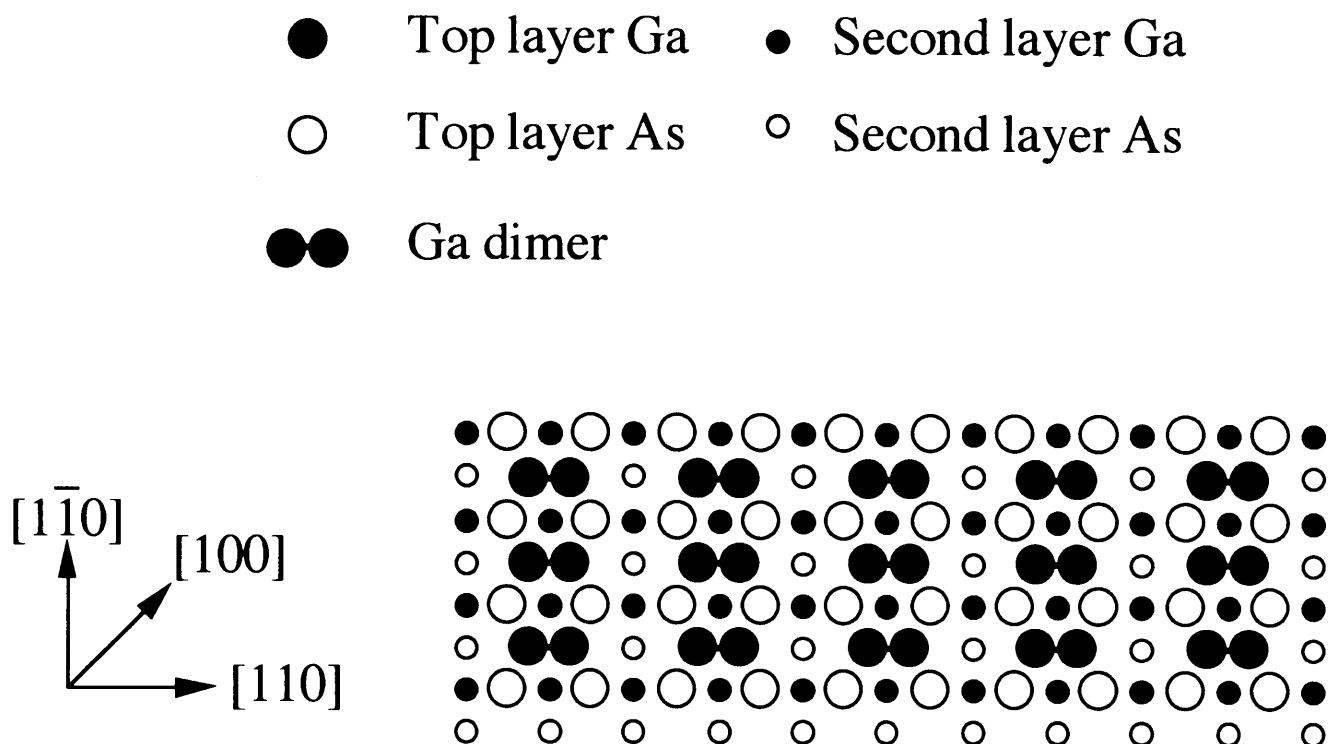


Fig.3-6 GaAs(001)表面におけるGaダイマーの構造

イマーのGa-Gaボンドの方向と入射方位が一致することから、入射光は表面のGa-Gaボンドと大きく相互作用をして、SPA信号強度は大きく変化する¹⁰⁾。一方、レーザの入射方位が[1T0]の場合には、表面に形成されているGaダイマーのGa-Gaボンドと入射光が垂直になるために、SPA信号はGaダイマーと相互作用を受けにくくなるはずである。そこで、レーザの入射方位のみを変化させて、GaAs表面においてGaを過剰に供給したときのSPA信号強度変化を測定した。

レーザの入射方位を[110]、[100]、[1T0]と変化させたときのSPA信号強度の時間変化をFig.3-7に示す。すべての入射方位においてSPA信号強度は、2ML分のGaが供給されるまでは減少し、その後は増加する。Gaの供給量が2MLまでのSPA信号強度の減少の傾きを求めると、[110]入射の場合は-5.8%/ML、[100]入射の場合は-3.4%/MLであり、[1T0]入射の場合は-2.8%/MLである。このときのSPA信号強度変化の測定誤差は0.1%以下である。これより、この傾きの大きさの違いはレーザの入射方位が変化したことによるものである。レーザの入射方位がGaダイマーのGa-Gaボンドの方向と一致する[110]としたときにSPA信号強度の減少は最も大きく、垂直となる[1T0]としたときには減少の傾きが最小となっている。以上のことから、Ga供給開始から2ML分のGaが供給されるまでのSPA信号強度の減少は、表面にGaダイマーが形成されることによるものであると考えられる。

SPA信号強度の減少がGaダイマーのGa-Gaボンドとの相互作用によるものならば、ボンドの方向と垂直となる[1T0]方向から入射したときにはSPA信号強度は減少しないはずである。しかし、実際には[1T0]方向から入射したときのSPA信号強度においても、同じような信号強度の減少が観察された。これは以下のように考えられる。SPA法はp偏向した光をBrewster角で成長表面に入射している。このために、入射光の電界ベクトルには、表面に平行な成分だけではなく、垂直な成分も存在する。これにより、SPA信号強度は成長表面の面内異方性による相互作用だけではなく、垂直な方向のボン

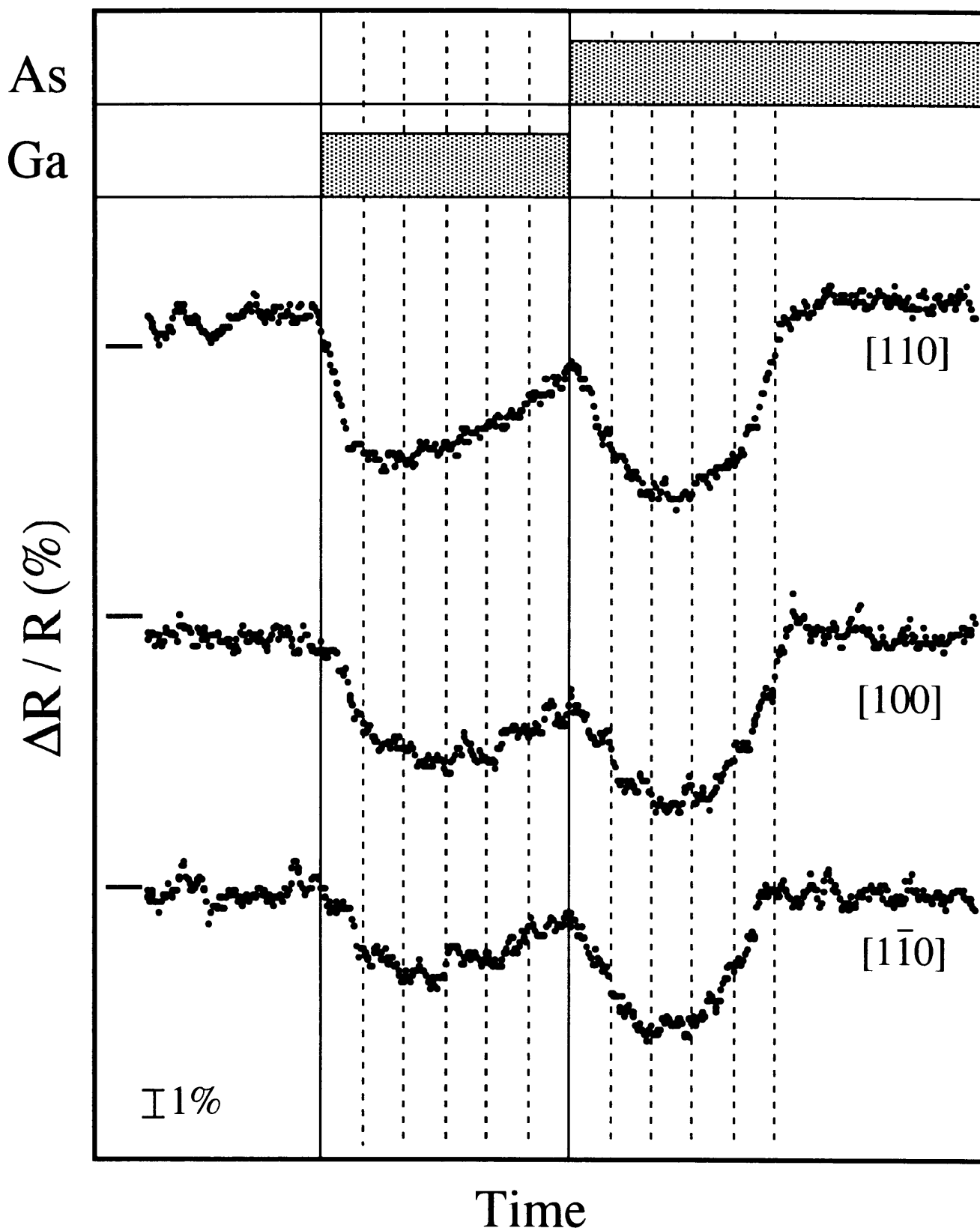


Fig. 3-7 GaAs 表面のSPA 信号強度の入射方位依存性

ドに対しても相互作用を起こすことになる¹¹⁾。GaAs表面におけるGaダイマーにおいて、表面に垂直なボンドはダングリングボンドである。以上のことから、[110]方向から入射したSPA信号強度においても信号強度が減少したことは、入射光がGaダイマーのGa-Gaボンドだけではなく、ダングリングボンドとも相互作用をしているためであると考えられる。

Gaの供給が2ML以上になった領域におけるSPA信号強度の増加の傾きを求めてみると、入射方位に依存することなく、1%/MLと一定となった。これより、Gaの堆積量が2ML以上のGaAs表面におけるGaのボンドは異方性を持たないことを示している。表面のGaが金属的な性質を示して、金属結合をするようになるとボンドには異方性が無くなる。以上のことから、Gaの堆積量が2ML以上になるとGaAs表面におけるGaは金属的な振る舞いをすると考えられる。また、3.3.4節のFig.3-5に示したように、GaAs表面に金属Gaの薄膜が形成されると反射光強度は増加する。このことは、GaAs表面のGaが金属的な振る舞いをすることによってSPA信号強度が増加することと矛盾しない。

以上のことから、GaAs(001)表面において、供給されたGaの堆積量が2ML以上になると、表面のGa原子はバルクのGaとしての振る舞いが顕著になると考えられる。

3.4 GaP(001)表面

GaP(001)表面における再構成構造とストイキオメトリの関係を明らかにするために、Gaを供給したときの表面をRHEED、SPA法およびSEM観察を用いて調べた。

3.4.1 前処理

再現性よく実験を行うために、MBE装置へ基板を導入する前に以下のような手順を用いて、GaP基板の前処理を行った。

- 1) トリクロロエチレン(2回)、アセトン、メチルアルコールで煮沸洗

浄して脱脂する.

- 2) アルカリ性のエッチング液であるセミコクリーン23(フルウチ化学 K. K. 製)で5分間の超音波洗浄を行う.
- 3) $\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 2 : 1$ の溶液を用いて, 室温で3分間のエッチングを行う.

以上のようにして, 基板の表面加工などにより生じた欠陥や, 表面に付着している酸化物や不純物を除去することができる. このようにして前処理を行った基板にバッファ層を400nm程度成長させることにより, 原子的尺度で平坦であること示すラウエゾーンに沿ったパターンが観察される基板表面を作製した. Gaを供給する前に, 表面がP安定であることを示す 2×4 の表面再構成構造をしていることをRHEEDにより確認した.

3. 4. 2 Gaの供給量と表面再構成構造

RHEEDの加速電圧は20kVとし, 電子線の入射方位は $[110]$ とした. 基板表面の最上層における情報にできるだけ敏感にするために電子線の入射角度を 1° と浅くした. 基板温度はバッファ層の成長温度と同じである 650°C とし, Gaの供給速度は 0.35ML/s とした.

GaP表面のストイキオメトリーを変化させるために, 次のような方法で表面にGaとPを供給した. 成長室内における雰囲気中のPの圧力を下げるためにGaを供給する30秒前にPの供給を停止した. Gaを供給する30秒前にPの供給を中断させることによって, Ga供給中の基板表面におけるPの分子線強度を, 通常基板に照射されているPの分子線強度の $30 \sim 20$ 分の1にすることができる. これにより, 供給したGaと雰囲気中のPの反応をできるだけ抑えることができる. Pの供給を30秒間中断した後, 6ML分のGaを供給し, 供給が終了すると同時にPの供給を再開した.

このときの鏡面反射点における回折強度の時間変化をFig.3-8に示す. 縦軸が回折強度であり, 横軸がPの供給を停止してからの時間である. 図の上部にはGaとPの供給状態を示している. Pの供給を停止しても鏡面反射点における

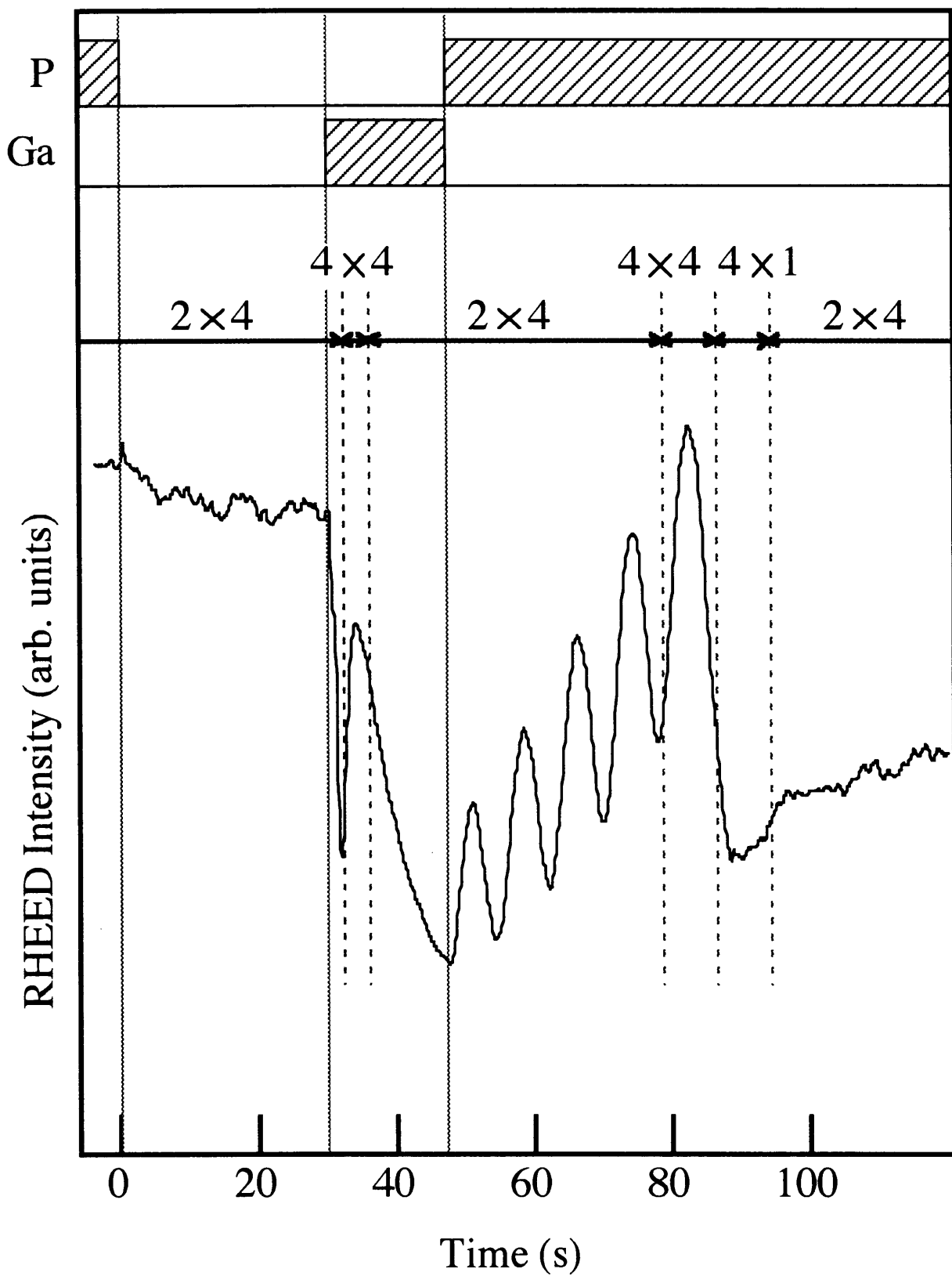


Fig. 3-8 GaP(001)表面におけるPの取り込み振動と表面再構成構造変化

回折強度は変化しない。また、表面再構成構造は 2×4 構造を維持している。これらのことから、成長室内に存在する残留P分子の圧力下において、P安定なGaP表面は基板温度 650°C では安定である。鏡面反射点における回折強度はGaの供給を開始すると急激に減少するが、Gaが 0.75ML 分供給された付近から増加を始める。それ以上の供給量においては再び減少する。Pの供給を開始すると、鏡面反射点における回折強度は振動を始める。この回折強度振動は表面に供給されたV族分子と過剰に存在するGa原子が結合することによる2次元核形成をともなう層状成長によるものである。この振動の周期はPの取り込み速度によって律速されている³⁾。これにより、Pの取り込み速度は 0.13ML/s と計算される。

Fig.3-8にはRHEEDパターンから測定した表面再構成構造の変化も示している。Pの供給を停止しても表面再構成構造はP安定であることを示す 2×4 構造を維持したまま変化しない。表面に 0.75ML 分のGaを供給したところで、再構成構造は 2×4 構造から 4×4 構造へと変化する。Gaの供給を続けると供給量が 2ML 付近でGaの供給中であるにもかかわらず、再構成構造は 4×4 構造から 2×4 構造に変化する。Gaの供給を停止してPの供給を開始しても 2×4 の再構成構造は変化しない。しかし、Pが 4ML 分供給されたところ、つまり、表面に 2ML 分のGaが堆積しているところで、再構成構造は 2×4 構造から 4×4 構造へと変化する。5ML分のPが供給されたところで、再構成構造は 4×4 構造から 4×1 構造へと変化する。6ML分のPが供給されたところで、再構成構造は 4×1 構造から 2×4 構造へと変化する。

GaAs(001)表面における再構成構造においては、STMによって表面の直接観察が行われており、RHEEDパターンと再構成構造の関係が明らかにされてきている^{1,2)}。GaAs表面において、 2×4 の再構成構造はAsダイマーが形成されて、表面がAs安定な状態になっていることを示している。また、 4×2 の表面再構成構造はGaダイマーが形成されて、表面がGa安定な状態になることを示している。これらの再構成構造は表面における電荷中性条件を満たすために、最表面の原子が再結合することによるものである^{1,3)}。

このため、同じIII-V族化合物半導体であるGaP(001)表面においても、 2×4 の再構成構造はPダイマーが形成されて、表面がP安定な状態になっていることを示すものであると考えられる。また、GaP表面にGaダイマーが形成されて表面がGa安定な状態になれば、再構成構造は 4×2 構造を示すと考えられる。しかし、表面におけるGaの堆積量が2MLまでの再構成構造は 4×4 構造を示した。これは、表面においてP安定である 2×4 構造とGa安定である 4×2 構造が混在しているためであると考えている。

6ML分のGaを供給したにもかかわらず、Pの取り込みによる回折強度振動は5回しか観察されなかった。その原因として以下のことが考えられる。Gaの供給を開始する前の表面再構成構造が 2×4 構造であることから、表面はP安定化面を形成している。鏡面反射点における回折強度はGaの供給を開始すると減少を始めるが、0.75ML分のGaを供給したときに減少から増加へと変化する。このとき、表面再構成構造もP安定化面であることを示す 2×4 からGa安定化面であることを示す 4×4 へと変化する。つまり、Gaの供給量が0.75ML付近において、表面がP安定な状態からGa安定な状態へと変化する。その後、回折強度は再び減少を始めるが、これは表面に供給されたGaがドロップレットを形成するためであると考えられる。Pの供給を再開したときに観察されるPの取り込み振動は5.25ML分のPが表面に供給されたところ、つまり、表面におけるGaの堆積量が0.75MLまで減少したところで終了している。その後、表面再構成構造も 4×1 構造から 2×4 構造へと変化する。この表面再構成構造の変化は、表面がGa安定な状態からP安定な状態へ変化していることを示している。これらのことから、表面におけるGaの堆積量が0.75MLになった付近で、表面の安定面を形成する化学種が変化することがわかる。つまり、供給したGaの中で0.75ML分のGaが表面再構成構造を変化させるために用いられていると考えられる。以上のことから、Gaの全供給量が6MLであるにもかかわらず、Pの取り込み振動が5回しか観察されないのは、表面再構成構造を変化させるために0.75ML分のGaが用いられているので、その分のGaが回折強度振動に反映されずに、残りの

5.2 5 ML分のG aのみがPの取り込み速度によって律速された2次元核形成による層成長に寄与しているためであると考えられる。

表面に2 ML以上のG aを供給した場合に、再構成構造がP安定化面を示す 2×4 構造を示していることから、最表面にPダイマーが形成されていると考えられる。G aの供給量が2 ML以上の領域において、G a P表面にPダイマーが形成されている原因として、表面からのG aの脱離が考えられる。しかし、6 MLのG aを供給した後において4 MLのPを供給したときに、表面再構成構造が 2×4 構造から 4×4 構造へと変化したことや、P供給を再開したときにPの取り込み速度によって律速された回折振動が観察されたことから、表面再構成構造が 2×4 構造を示しているにもかかわらず、表面に過剰なG aが存在することがわかる。これより、G a供給中における 4×4 構造から 2×4 構造への再構成構造の変化は、表面からのG aの脱離によるものではない。

以上のことから、G a P(0 0 1)表面においては、G aの供給量が2 MLまではG a A s表面と同じようにG a安定面を形成する。G aの供給量が2 ML以上になると表面に過剰なG aが存在するにもかかわらず、Pダイマーが形成されていることを示す 2×4 の再構成構造を形成する。これはG aの供給量が2 ML以上になると、ドロップレットを形成するためにG aが凝集することによって、最表面にPダイマーが現れるためであると考えられる。この原因として、G a P(0 0 1)表面においてはG aダイマーよりもPダイマーの方が安定であるために、P安定な表面にG aドロップレットを形成した方がエネルギー的に低いのではないかと考えている。

3. 4. 3 G aの供給量と表面の化学状態

G a P(0 0 1)表面におけるストイキオメトリと再構成構造の関係は、表面に過剰なG aが存在するにもかかわらず、再構成構造が 2×4 構造を形成することから、G a A s(0 0 1)表面とは異なる性質を示す。G a P表面の化学状態の変化を調べるために、表面ストイキオメトリを変化させたときのSPA信号強度変化を測定した。SPA測定中と同時にRHEEDパターンを観察する

ためにレーザの入射方位として[100]を用いた。Gaの供給速度は0.37 ML/s，全供給量は5 ML，基板温度は640℃とした。6 ML分のGaを供給したときと同じように供給したGaと雰囲気中のP分子との反応をできるだけ抑えるために，Gaの供給を開始する30秒前にPの供給を停止した。その後，5 ML分のGaを供給し，Gaの供給が終了すると同時にPの供給を再開した。このときのSPA信号強度変化をFig.3-9に示す。縦軸がP安定な表面からの信号強度で規格化したSPA信号強度の変化量であり，横軸はPの供給を停止してからの時間である。Ga供給中におけるグラフ中の縦破線の間隔

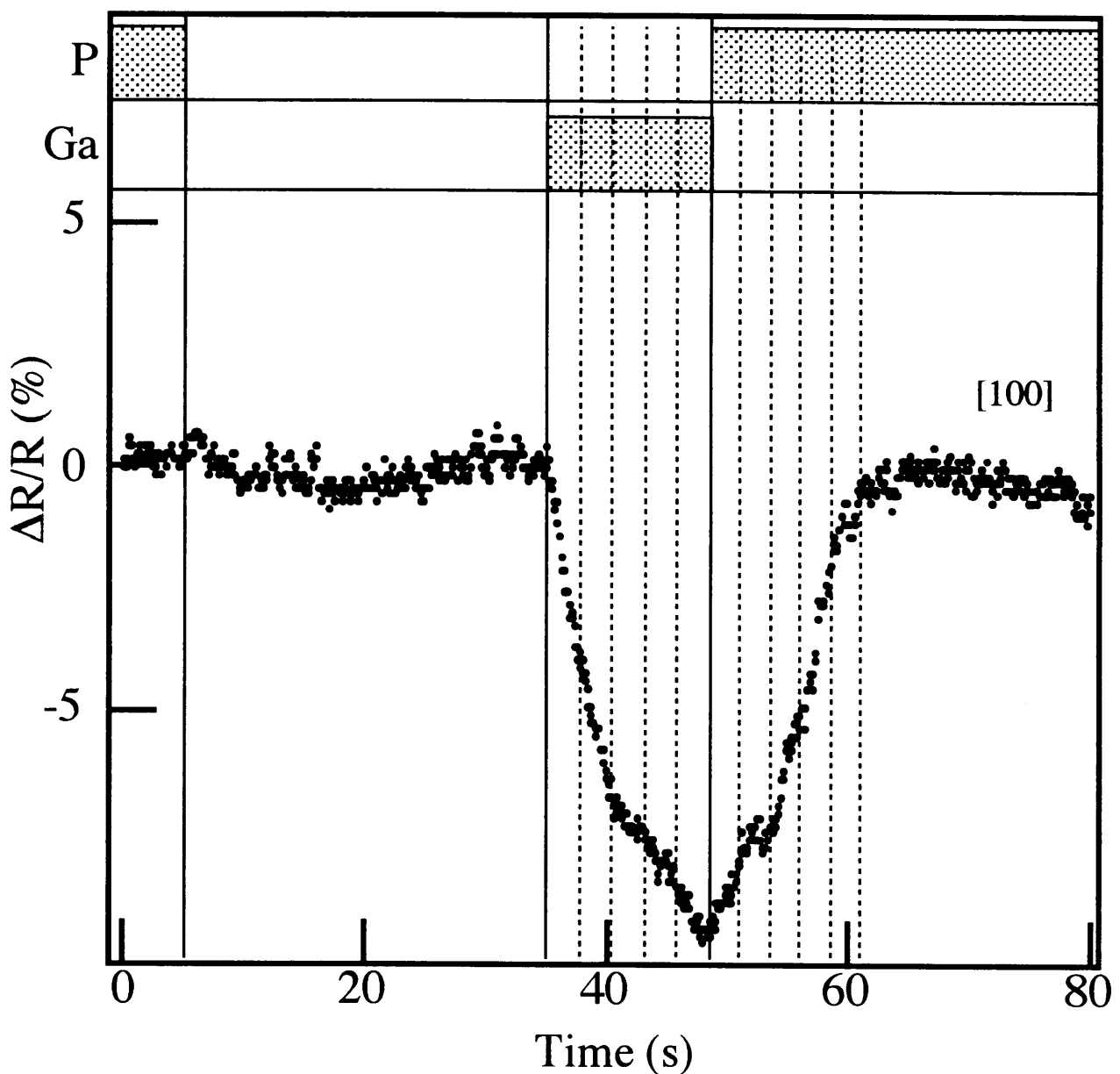


Fig. 3-9 GaP表面のSPA信号強度変化

はRHEEDの回折強度振動から求めたGaの1ML分の供給時間であり、Pの供給中の縦破線は1ML分のPが取り込まれる時間を示している。GaとPの供給状態をグラフの上部に示す。SPA信号強度はPの供給を中断しているときは変化しない。これより、Pの供給を停止してもGaP表面における化学種の結合状態が変化していないことがわかる。すなわち、P安定なGaP表面は成長室内に存在する残留P分子の圧力下において、基板温度640°Cで安定である。Gaの供給を開始すると、供給量とともにSPA信号強度は減少し、供給が終了するまで単調に減少する。Pの供給を開始するとSPA信号強度は減少から増加へと変化する。その後のPの供給と共に信号強度は増加し、表面に5ML分のPが供給されたところで、Gaを供給する前のP安定なGaP表面のSPA信号強度まで回復している。これより、GaP表面が過剰なGaを供給する前のP安定化面に回復していることがわかる。

3. 4. 4 Gaドロップレット

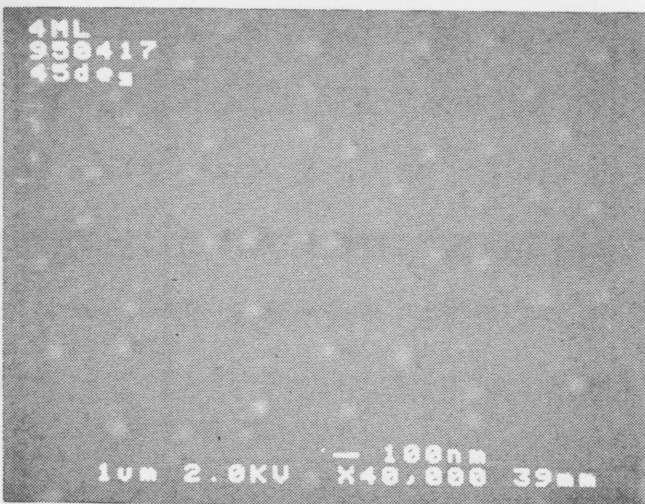
Fig.3-9に示したSPA測定において、Gaの供給量が2ML付近における信号強度変化に注意してみると、傾きが変化していることがわかる。この傾きの変化がGaP表面におけるGaの化学状態の変化に関係があると考えられる。そこで、2ML、4MLおよび6ML分のGaを供給したときのGaP表面についてSEM観察を行った。

試料は以下のようにして作製した。はじめに、Gaを過剰供給する前の表面が原子的尺度で平坦であることを示すラウエゾーンに沿ったパターンが観察されていることと、P安定な2×4の表面再構成構造を形成していることをRHEEDパターンによって確認した。Pの供給をGaの供給を開始する30秒前に停止して、成長室内の残留P分子の圧力をできるだけ低くした。その後、基板表面に2ML、4MLおよび6ML分のGaを供給した。Gaの供給を終了すると同時に試料を急冷(-1°C/s程度)し、試料表面においてGa原子とP分子ができるだけ反応しないようにした。

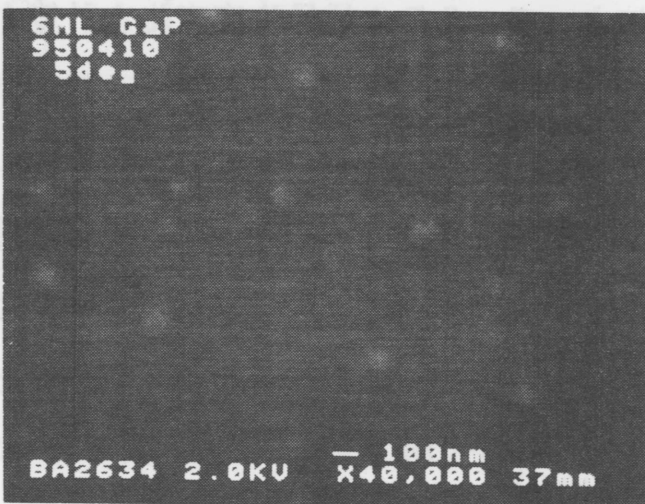
このようにして作成した試料のSEM写真をFig.3-10に示す。2ML分のGa



2ML



4ML



6ML

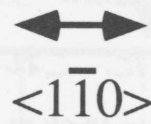


Fig. 3-10 GaP(001)表面のGa過剰面のSEM観察

を供給したGaP表面には、この倍率の範囲ではドロップレットらしき構造は観察されなかった。4MLおよび6ML分のGaを供給した表面においては、ドロップレット構造が観察された。観察されたGaドロップレットの直径は、4ML分のGaを供給した表面においては、約100nm程度であり、6ML分のGaを供給した表面においては、約125nm程度である。Fig.3-8に示した表面再構成構造の変化において、表面にGaを2ML以上供給したときに、最表面にPダイマーが形成されていることを示す2×4の再構成構造が観察されたけれども、SEM観察から2ML以上のGaを供給したGaP表面には過剰なGaがドロップレットして堆積していることがわかった。

3.4.2節で述べたようにGaP(001)表面の再構成構造は、表面におけるGaの堆積量が2MLを越えるとGa安定な構造からP安定な構造に変化する。一方、SEM観察から、2ML以上のGaを供給した表面にドロップレット構造が観察された。これらのことから、GaP(001)表面におけるGaの化学状態は、Gaの堆積量が2MLとなる付近で変化すると考えられる。つまり、2ML付近におけるSPA信号における傾きの変化が表面におけるGaの化学状態の変化と関係があると考えられる。

3.4.5 SPA信号強度の計算

2.8.2節で示した式を用いることによって、SPA信号強度変化を計算することができる。しかし、GaP表面において膜厚が数MLであるGa薄膜が形成されたときのGa薄膜の複素誘電率は知られていない。そこで、GaAsにおける計算の場合と同じように、GaP表面上におけるGa薄膜の複素誘電率として金属バルクの値を用いて計算を行った。複素誘電率は波長によって変化する。本研究では入射光として波長が633nmであるHe-Neレーザを用いた。しかし、波長633nmにおけるGaPの複素誘電率は知られていない。そこで、利用できる複素誘電率で最も近い波長である600nmにおける複素誘電率である $8.53 - 0.04i$ を利用した⁴⁾。Gaの複素誘電率は波長600nmにおけるバルクのGaの複素誘電率である $-10.64 - 10.8i$

を用いた⁵⁾。GaP表面に膜厚1MLの金属的なGa薄膜が形成されたと仮定して、計算を行ったときの反射光強度変化の入射角依存性をFig.3-11に示す。縦軸が反射光強度変化であり、横軸が光の入射角度である。今回の測定で用いた入射角度である78°付近において、反射光強度変化の値は負となる。このことから、GaP表面に金属的なGaの薄膜が形成されると、SPA信号強度は減少していくことがわかる。

GaAs表面における反射光強度変化の計算を行ったときにも述べたが、表面に金属微粒子が形成されると複素誘電率が大きく変化する。しかし、表面に金属微粒子が形成されたことによる複素誘電率が変化する現象は、形成される

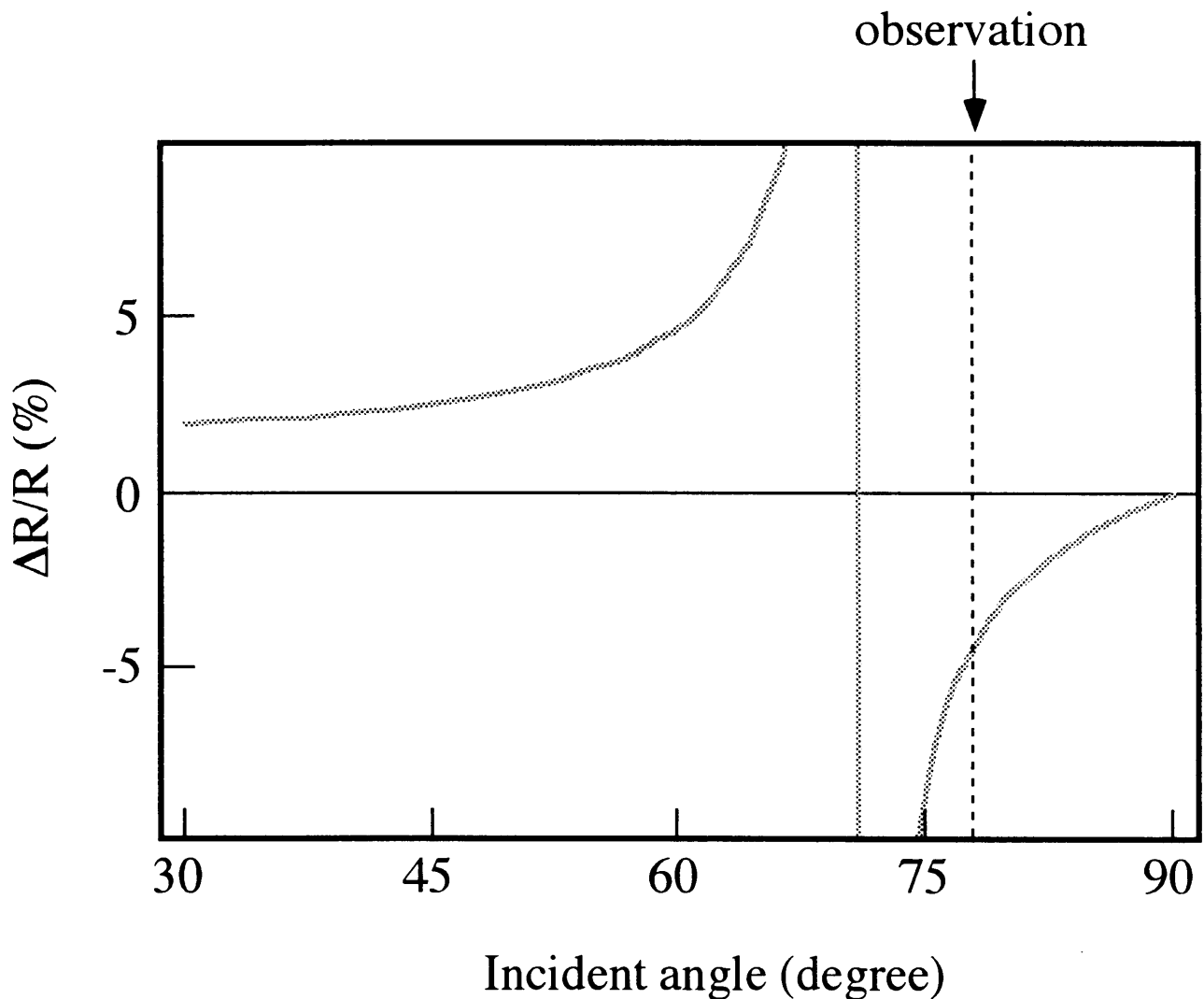


Fig. 3-11 GaP表面の反射光強度変化の計算

金属微粒子の直径が 10 nm 以下の場合に顕著となり、10 nm を越えるような金属微粒子の場合には、ほぼバルクの複素誘電率と同じとなることがわかっている⁸⁾。GaP(001)表面に形成されるGaドロップレットの直径は100 nm以上あることから、GaP表面にGaがドロップレットを形成しても、その複素誘電率は金属バルクのGaの値と同じように考えることができる。以上のことから、GaP表面にGaドロップレットが形成されたことによる誘電率変化は表面にGaの薄膜が形成された場合と等価的に計算できると考えられる。

3. 4. 6 SPA信号強度の入射方位依存性

Fig.3-9に示したSPA信号強度変化において、Gaの供給量が2 ML付近において傾きが変化している。また、3.4.2節で述べたように、表面に過剰なGaが存在するにもかかわらず、Gaの供給量が2 ML以上になると再構成構造は4×4構造から2×4構造へと変化する。これより、Gaの供給量が2 ML付近でGaP表面においては、Gaダイマーが形成されている表面からPダイマーが形成されている表面に変化していることがわかる。一方、SEM観察から4 ML以上のGaを供給した表面にはGaドロップレットが形成されていることがわかった。これらのことから、2 MLのGaを供給したときのSPA信号強度における傾きの変化が表面におけるGaの化学状態の変化と関係があるのではないかと考えられる。そこで、入射方位を[110]、[100]、[1T0]と変化させてSPA信号強度の測定を行った。

Fig.3-12に入射方位を変化させたときのSPA信号強度変化を示す。縦軸がP安定なGaP表面からの信号強度で規格化したSPA信号強度の変化であり、横軸は時間である。グラフの上部にはGaとPの供給状態を示してある。Pの供給は雰囲気中におけるPとGaの反応をできるだけ抑えるためにGaの供給を開始する30秒前に停止した。Ga供給中におけるグラフ中の縦波線はRHEED振動から求めた1 ML分のGaを供給する時間であり、P供給中における縦波線はPの取り込み振動から求めた1 ML分のPが取り込まれる時間

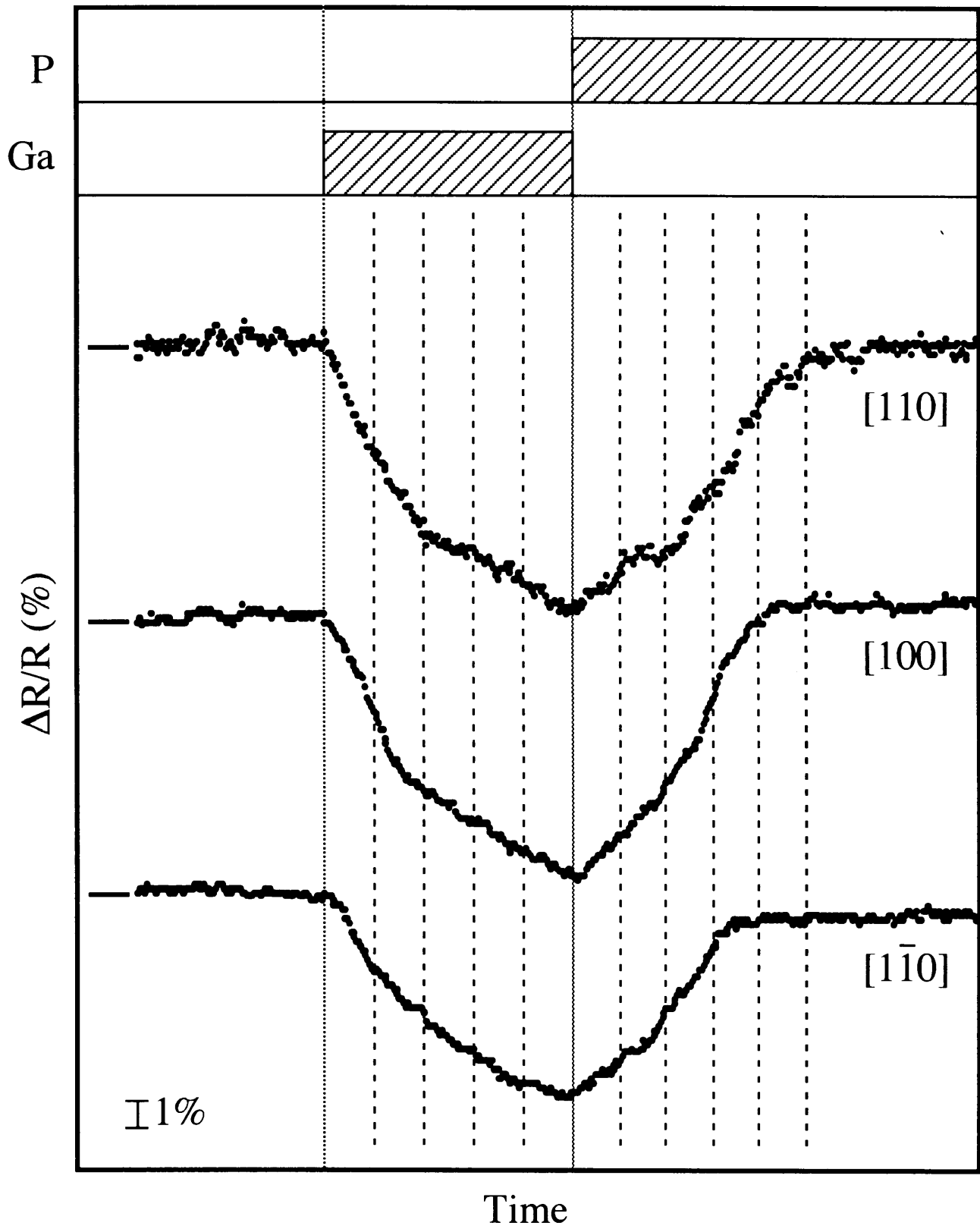


Fig. 3-12 GaP表面のSPA信号強度の入射方位依存性

である。基板温度は640°Cとした。Gaの供給速度は0.37 ML/sとし、Gaの供給量は5 MLとした。Pの取り込み速度は0.40 ML/sである。

Gaの供給量が2 ML付近における信号強度の傾きの変化は、入射方位が[110]および[100]のときには観察されたが、[1T0]では観察されず、単調に減少しているだけである。Gaの供給量が2 MLまでの減少の傾きを求めると、[110]の場合は-4.3%/MLであり、[100]の場合は-3.8%/ML、[1T0]入射の場合は-2.8%/MLである。このときのSPA信号強度変化の測定誤差は0.1%以下である。

Fig.3-6に示したようにGaAs(001)表面に形成されるGaダイマーは[110]方向に沿った形状をしている。化合物半導体表面における再構成構造は、表面において電荷中性条件を満たす構造を形成している。これより、同じIII-V族化合物半導体であるGaP(001)表面においても、GaAs(001)表面と同じようにGaダイマーが形成されていると考えられる。Gaダイマーのような表面に異方性をもつ構造が形成されていると、SPA信号強度変化は入射方位依存性を示す¹⁰⁾。入射方位を[110]方向とすると、GaダイマーのGa-Gaボンドの方向と一致することから、表面におけるGa-Gaボンドと大きな相互作用をすることにより、信号強度は大きく変化すると考えられる。しかし、入射方位が[1T0]方向になると、Ga-Gaボンド方向と垂直となるために、入射光は表面におけるGa-Gaボンドからの相互作用を受けにくくなるので、SPA信号強度はGaダイマーの変化に鈍感となると考えられる。GaP表面において、Gaの供給が2 MLまでのSPA信号強度変化は入射方位が[110]方向の場合が最も大きく、[1T0]方向の場合が最小となることから、Gaの供給量が2 MLまでの信号強度は表面に形成されているGaダイマーのGa-Gaボンドによる相互作用によるものであると考えられる。

Gaの供給量が2 ML以上におけるSPA信号強度変化の傾きを求めると、入射方位によらず、-1%/MLと一定となった。これは、表面におけるGaのボンドが、2 ML以上において異方性をもたないことを示している。表面にお

けるGaが金属的な性質を示すとGa原子は金属結合するために、そのボンドは異方性をもたない。これらのことから、GaP表面におけるGaの堆積量が2ML以上になると、表面のGa原子は金属的なGaとしての振る舞いが顕著になると考えられる。

3. 4. 7 Gaの供給量と表面状態

前項までに述べたように、GaP(001)表面におけるGaの堆積量が2MLまでは表面再構成構造は4×4構造をしており、表面はGa安定な状態であり、Gaダイマーが形成されていると考えられる。また、Gaの供給量が2MLまでのSPA信号強度変化も入射方位に依存しており、その異方性は表面にGaダイマーが形成されていることを支持している。表面におけるGaの堆積量が2ML以上になると、再構成構造はGa安定化面であることを示す4×4構造からP安定化面であることを示す2×4構造に変化する。これより、Ga表面はP安定な状態となり、最表面にはPダイマーが形成されていると考えられる。一方、Fig.3-8におけるPの取り込み振動やFig.3-10に示したSEM写真から、再構成構造が2×4構造を示している表面においても過剰なGaは存在しており、Gaドロップレットが形成されていることがわかる。また、Fig.3-12に示したようにGaの堆積量が2ML以上におけるSPA信号強度変化が入射方位に依存しないことも、表面にGaダイマーが存在しないことやGaドロップレットが形成されていることと矛盾しない。

これらの結果から、GaP(001)表面におけるGaの化学状態は表面におけるGaの堆積量によって以下のように変化すると考えられる。その模式図をFig.3-13に示す。P安定な表面に供給されたGa原子はGaダイマーを形成し、表面をP安定な状態からGa安定な状態へと変化させる。Ga安定な表面はGaの堆積量が2MLまで維持される。Gaの堆積量が2ML以上になると、表面に存在するGa原子がドロップレットを形成するために凝集することによって、最表面にP原子が現れる。最表面に現れたP原子は再結合することによってPダイマーを形成する。このために、再構成構造は表面に過剰なGaがドロップ

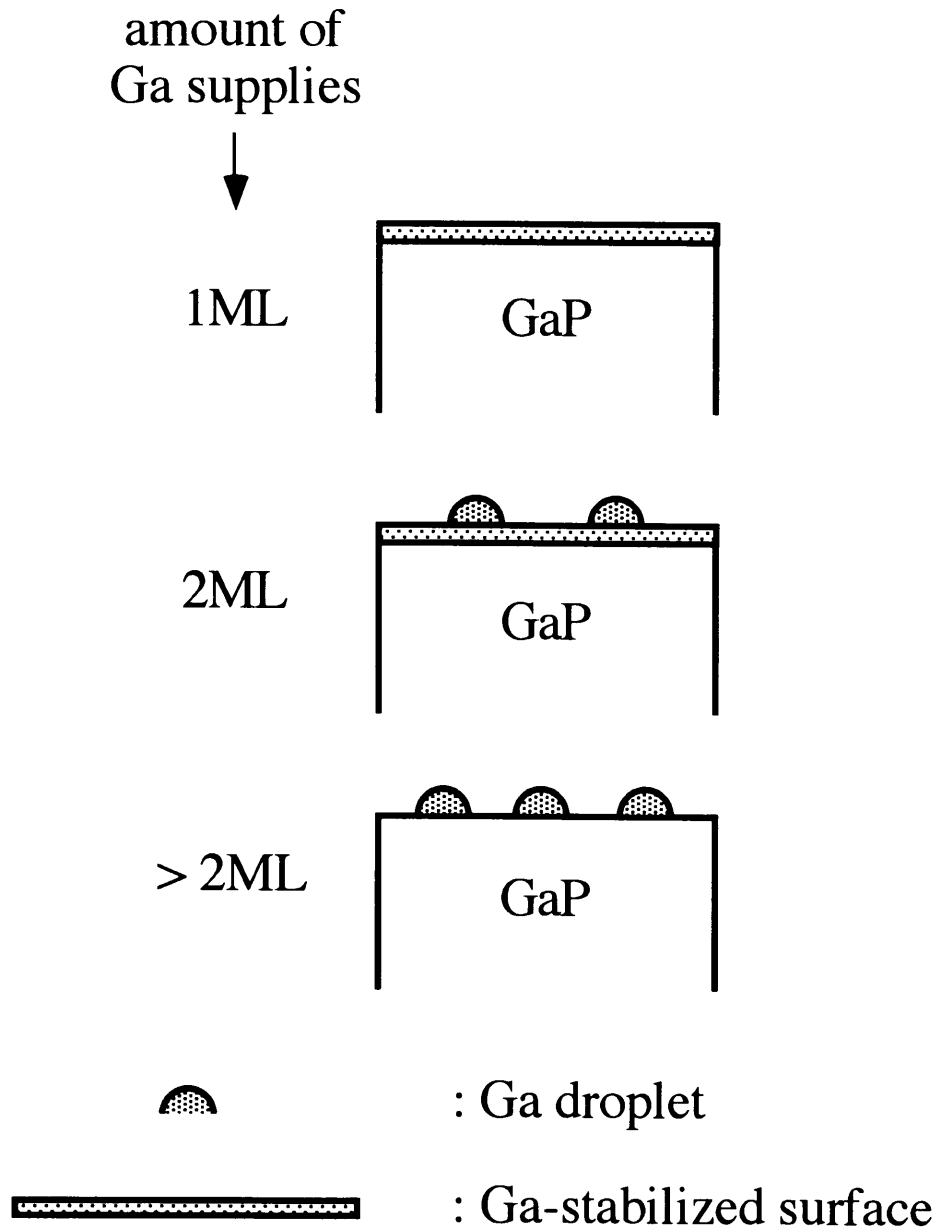


Fig. 3-13 GaP (001) 表面のGa堆積過程

レットとして存在するにもかかわらず、 2×4 構造を示すことになる。Pダイマーが形成された表面上に過剰なGaがドロップレットとして形成されている状態は、Pの供給を再開しても表面におけるGaの堆積量が2ML以上であるならば変化しない。Pの供給を続けることによって、表面におけるGaの堆積量が2MLまで減少するとドロップレットを形成していたGa原子が移動してGaダイマーを形成する。これにより、表面はGa安定な状態である 4×4 の再構成構造を示すことになる。表面におけるGaの堆積量が2ML以上である

ときに、Pダイマーが形成されている表面に過剰なGaがドロップレットを形成することは、GaP(001)表面におけるPダイマーがGaダイマーに比べて非常に安定であるために、Pダイマーが形成されている表面にGaドロップレットを形成した方がエネルギー的に低いためではないかと考えている。

3. 5 まとめ

本章ではGaAs(001)およびGaP(001)表面における再構成構造とストイキオメトリの関係を、RHEEDとSPA法および、SEM観察を用いて調べた。

P安定なGaP表面にGaを供給すると再構成構造は 4×4 構造へ変化する。表面におけるGaの堆積量が2MLを越えると、再構成構造は 2×4 構造へ変化し、最表面にPダイマーが形成されていると考えられる。しかし、SPA信号強度とRHEEDのPの取り込み振動および、SEM観察から再構成構造が 2×4 構造を示している表面において、過剰なGaがドロップレットとして存在することがわかった¹⁴⁾。つまり、GaP表面においては再構成構造が 2×4 構造を形成していても、GaAs表面の場合のようにV族安定化面であり、表面に過剰なGaが存在しないと単純に判断することができない。以上のことから、GaP表面においてP安定な表面を得るためにはRHEED法だけではなく、SPA法のような表面における化学状態の情報のみを得ることができる測定方法を相補的に用いる必要がある。このことは、今後のGaP(001)基板上におけるエピタキシャル成長において、有益な情報を与えるものであると考えている。

参考文献

- 1) N. Kobayashi and Y. Horikoshi: Jpn. J. Appl. Phys. 30(1991)L1443
- 2) D. E. Aspnes, J. P. Harbison, A. A. Stuhna and L. T. Florez: Phys. Rev. Lett. 59(1987)1687

- 3) B. F. Lewis and R. Fernandez, A. Madhukar, F. J. Grunthner: *J. Vac. Sci. Technol. B* 4(1986)560
- 4) B. O. Seraphin and H. E. Bennett: *Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, 1966
- 5) O. Hunderi and R. Ryberg: *J. Phys. F: Metal. Phys.* 4(1974)2084
- 6) H. Norenberg and N. Koguchi: *Sur. Sci.* 296(1993)199
- 7) T. Yamaguchi, H. Takahashi and A. Sudoh: *J. Opt. Soc. Am.* 68(1978)1039
- 8) T. Yamaguchi, M. Takiguchi, S. Fujioka and H. Takahashi: *Sur. Sci.* 138(1984)449
- 9) S. L. Skala, J. S. Hubacek, J. R. Tucker, J. W. Lyding, S. T. Chou and K. Y. Cheng: *Phys. Rev.* B48(1993)9138
- 10) N. Kobayashi: *J. Cryst. Growth* 145(1994)1
- 11) N. Kobayashi and Y. Horikoshi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 28(1989)L1880
- 12) M. D. Passhley, K. W. Haberern, W. Friday, J. M. Woodall and P. D. Kirchner: *Phys. Rev. Lett.* 60(1988)2176
- 13) M. D. Pashley: *Phys. Rev.* B40(1989)10481
- 14) M. Yoshikawa, A. Nakamura, T. Nomura and K. Ishikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* 35(1996), in press

第4章 成長モード遷移前の格子歪緩和過程

4. 1 はじめに

格子不整合をもつヘテロ成長において、ある臨界膜厚までは、成長膜は基板の界面に平行な方向の格子定数と一致するようにコヒーレントな層構造を形成する。しかし、それ以上の膜厚になると界面転位が発生し、成長膜は転位を生じながら層状成長することによって、格子歪を緩和していく。コヒーレントな層構造を形成するためには、界面転位が発生する臨界膜厚を知ることは重要であり、van der Merweら¹⁾、Matthewsら²⁾、Peopleら³⁾によって界面転位が発生する臨界膜厚について理論的な計算が行われている。最近、格子不整合をもつヘテロ成長において、成長初期に2次元から3次元へと成長モード遷移が起こることが報告されている⁴⁾。このような成長モード遷移による格子歪緩和は、van der Merweらのモデルでは考慮されていない。量子井戸のような超格子構造を形成する場合には、界面における格子歪緩和過程を明らかにすることは重要である。

本章では格子不整合をもつ材料であるGaAs/GaPをMBE法およびMEE法を用いて成長し、成長モード遷移が起こる前の2次元的な成長をしている膜厚領域における格子歪緩和を、RHEEDのパターン解析を用いて詳しく調べる。成長モード遷移が起こる前の2次元的な成長をしている膜厚領域における格子歪は、成長方法がMBE法およびMEE法どちらの場合でも、表面に形成される2次元核のステップ付近における弾性変形によって緩和されている。MEE法を用いたGaAsヘテロ成長においては、成長膜の格子間隔はGaを供給したときのみ変化する。

4. 2 弾性緩和モデル

1章で述べたようにSnyderら⁵⁻⁶⁾のモデルによれば、2次元から3次元への成長モード遷移が起こる原因は、成長膜が島構造を形成することによりエッジ付近において弾性変形することによって、格子歪を緩和することができるため

であるとしている。つまり、成長膜が層構造を形成するよりも島構造を形成した方が、全体のエネルギーが低くなるためである。このモデルによれば、必ずしも転位を生じなくても格子歪を緩和することができる。InGaAs/GaAsヘテロ成長における成長モード遷移が起こる前の2次元的な成長をしている膜厚領域において、Massiesらは成長膜の格子間隔が表面の凹凸に対応して変化することを報告している⁷⁾。格子歪緩和は膜厚1ML以下から始まっており、緩和量は表面の被覆率に依存して変化する。格子歪は表面の被覆率が0.5のとき、つまり、表面におけるステップ密度が最大のときに最も緩和され、表面の被覆率が1になると緩和されなくなる。また、Grandjeanらはモンテカルロ法による計算を行い、表面の被覆率が変化したときの格子定数の振動をFig.4-1に示すようなモデルで説明している⁸⁾。InGaAs/GaAsヘテロ成長において、成長膜であるInGaAsの格子定数は基板であるGaAsの格子定数よりも大きい。表面にステップが形成されることにより、そのエッジ付近の格子間隔が外側に緩むことによって格子間隔が広がるので、格子歪を緩和することができる。つまり、Fig.4-1(b)のように表面のステップ密度が最大である(被覆率が0.5)ときに成

長膜の格子歪は最も緩和する。表面のステップ密度が減少するに従って基板の格子定数へ戻り、Fig.4-1(c)のように1MLの成長が終了すると格子歪は緩和できなくなる。このように、Grandjeanらによれば、InGaAs/GaAsヘテロ成長において成長モード遷移前の2次元的な成長をしている膜厚領域における成長膜の格子間隔の振動は、格子歪が表面に形

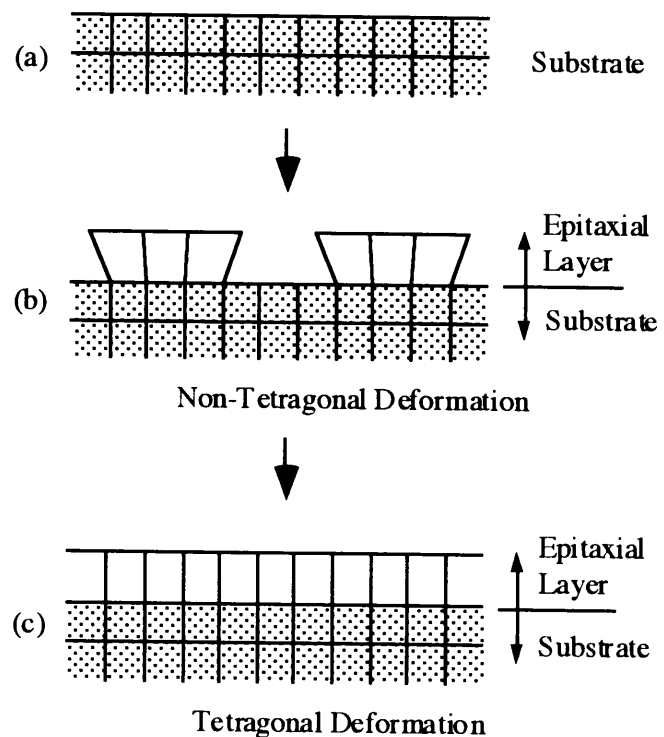


Fig. 4-1 弾性緩和モデル

成される2次元核のエッジ付近における弾性変形によって緩和されてるためであるとしている。

4. 3 実験方法

原子的尺度で平坦なGaP基板表面を得るために、基板温度を600°Cとして、膜厚400nm程度のGaPバッファ層を成長させた。V族分子線のPからAsへの切り替えは、V族安定であることを示す2×4の表面再構成構造を維持していることをRHEEDにより確認しながら行った。GaAsヘテロ成長における成長量はGaAs(001)表面におけるRHEED振動の周期から成長速度を測定し、Gaのシャッターの開閉時間によって制御した。

4. 4 2次元層成長中における格子歪緩和

大きな2次元核を形成させるために成長速度を0.04ML/sと遅くしてGaAsヘテロ成長を行った。6MLのGaAsヘテロ成長を行ったときの鏡面反射点における回折強度の時間変化をFig.4-2に示す。縦軸は回折強度であり、

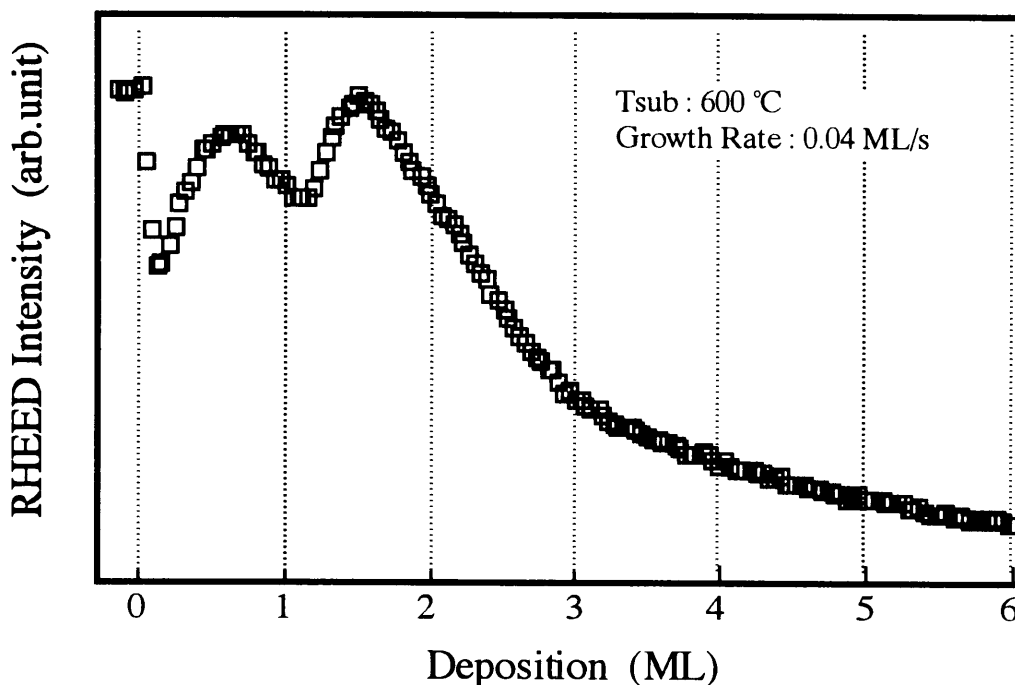


Fig. 4-2 ヘテロ成長中の鏡面反射点での回折強度変化

横軸は成長時間から計算した成長量である。基板温度は600℃とし、電子線の入射方位は[110]とした。成長を開始すると鏡面反射点における回折強度は振動を始め、回折強度振動は2回続く。成長膜厚が増加するにつれて回折強度は徐々に減少していく。これより、GaAsの成長膜は、はじめの2MLまでは、2次元核形成によるLayer-by-Layerの層状成長し、その後は3次元的な島状成長へ変化していくことがわかる。以上のことから、GaP表面におけるGaAsヘテロ成長において、基板温度を600℃とし、成長速度を0.04 ML/sとした場合には、2ML付近において2次元から3次元への成長モード遷移が起こると考えられる。

表面における成長膜の平坦性を定量的に調べるために、ヘテロ成長中におけるRHEEDパターンの(00)ロッドに沿った回折強度プロファイルを測定した。成長膜厚に対する(00)ロッドに沿った回折強度プロファイルの時間変化をFig.4-3に示す。縦軸が回折強度であり、横軸はロッドに沿った距離である。グラフ中の矢印はそれぞれ鏡面反射点および整数次回折点の位置を示している。GaAsの成長膜厚はGaの供給時間から計算した。成長前は鏡面反射点における回折強度が強く、基板表面が平坦であることがわかる。GaAsの成長膜厚が2MLまでは鏡面反射点における回折強度は強い回折を示すが、成長膜厚が3MLになると急激に減少し、3次元的な回折を示す整数次回折点における回折強度が強くなる。これは、GaAsの成長膜厚が2MLから3MLに変化するときに成長膜の構造が2次元的な層構造から3次元的な島構造に変化していることを示している。Fig.4-2に示したように、はじめの2MLまでは2次元的な成長をしているが、その後は3次元的な島状成長へと遷移していく。GaAsヘテロ成長中における(00)ロッドに沿った回折強度プロファイルの変化も、2ML付近において2次元から3次元への成長モード遷移が起きていることを支持している。

GaP(001)表面上のGaAsヘテロ成長は、はじめの2MLまでは2次元的な層状成長していることがわかった。この成長モード遷移が起こる前の2次元的な成長をしている膜厚領域における成長膜の格子間隔をFig.4-4に示す。

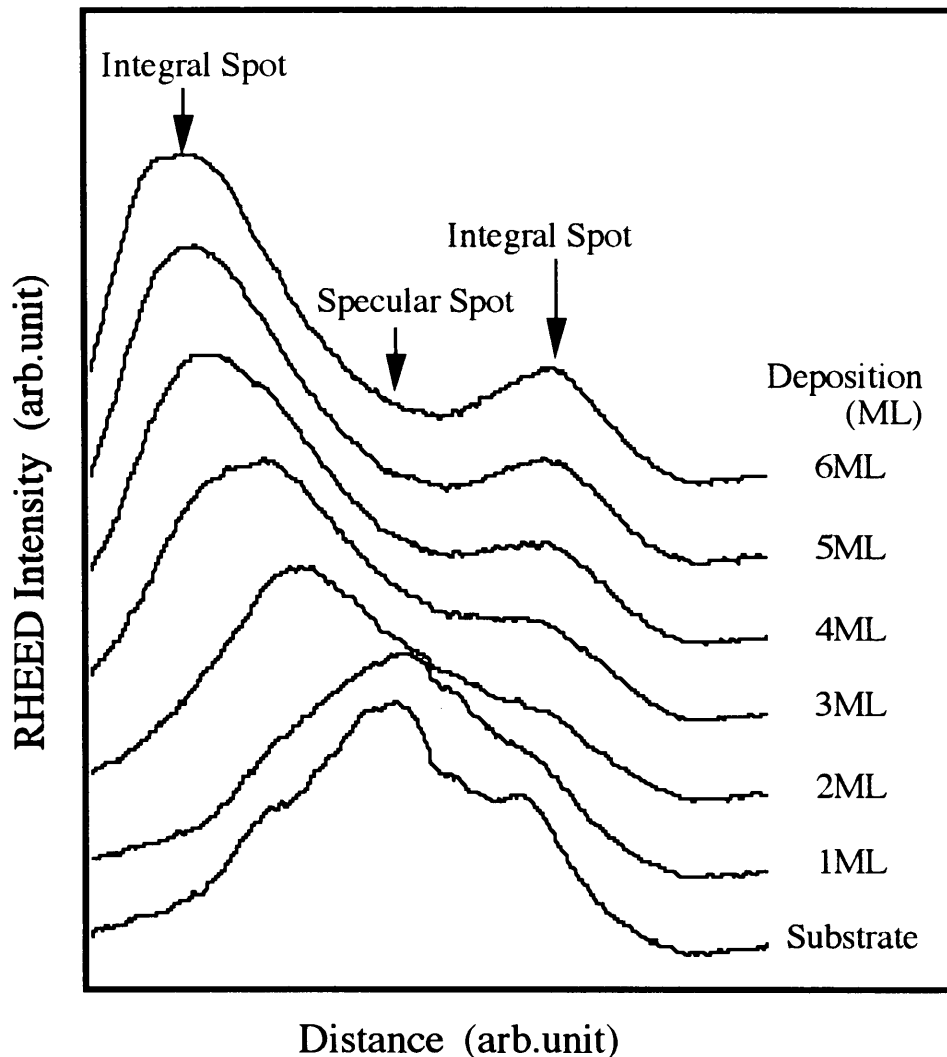


Fig. 4-3 (00)Rodに沿ったRHEEDの回折強度プロファイル

縦軸が格子間隔であり，横軸が成長時間から求めた照射量である．表面に形成される2次元核における格子間隔をよりよく反映するために，格子間隔はRHEEDパターンのラウエゾーンに沿った位置のピーク間隔から計算した．格子間隔はGaAsの成長を開始すると，一度減少して基板のGaPの格子定数の値まで戻る．その後1回の振動をした後，徐々にバルクのGaAsの格子定数の値に向かって増加していく．Fig.4-2に示した鏡面反射点における回折強度変化と対応させてみると，はじめに格子間隔が減少してバルクのGaPの値になっているときに回折強度が極大となっている．はじめの格子間隔が極大値を取るときに回折強度は極小値を取る．また，格子間隔が極小値を取るときに回折強度は極大値を取る．鏡面反射点の回折強度は，成長表面における原子的

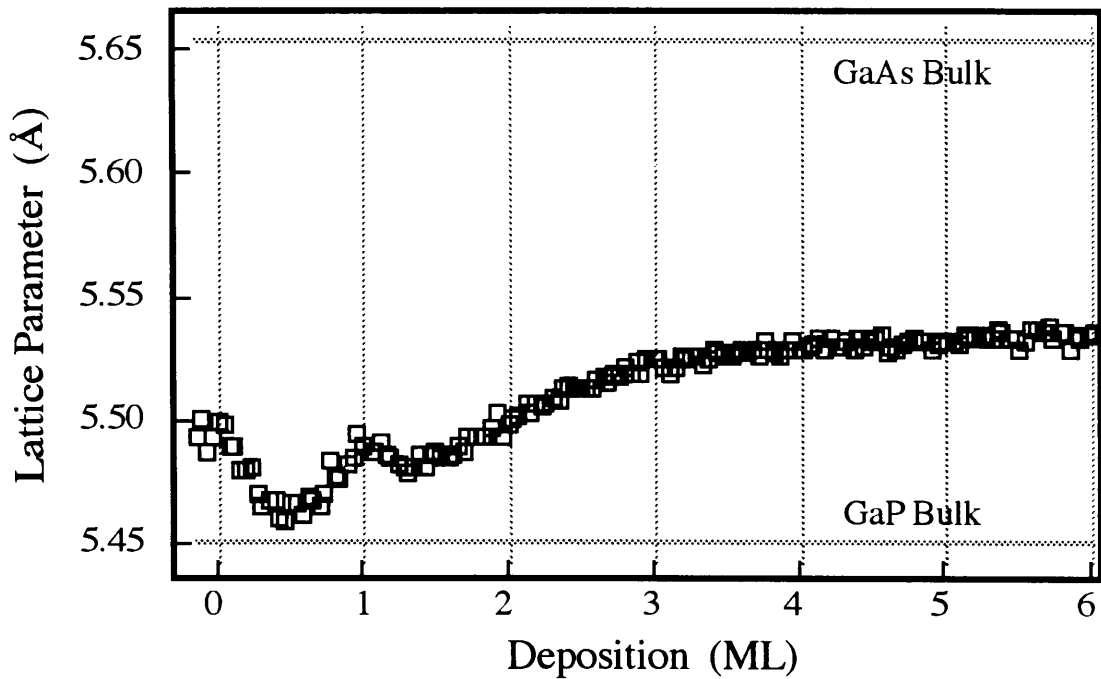


Fig. 4-4 ヘテロ成長中の格子間隔の時間変化

尺度の凹凸を示しているもので、回折強度が極小のときに成長表面におけるステップ密度が最大となる。つまり、表面の被覆率 θ が0.5となるときである。一方、鏡面反射点における回折強度が極大値を取るときには、表面のステップ密度が最小となることから、成長表面は平坦性を取り戻していることになる。これらのことから、2次元的な成長をしている膜厚領域における成長膜の格子間隔は以下のように変化する。表面のステップ密度が大きくなると成長膜の格子間隔は大きくなり、バルクのGaAsの値に近づき、成長膜の格子歪が緩和される。表面のステップ密度が小さくなると成長膜の格子間隔は小さくなり、基板であるGaPの値に近くなる。つまり、1MLのGaAsの成長が終了して表面の平坦性が回復すると成長膜の格子歪は緩和することができず、成長膜は歪んだ層構造を形成する。以上のことから、GaAs/GaPヘテロ成長における成長初期の2次元的な成長をしている膜厚領域においても、InGaAs/GaAsヘテロ成長において観察されたように格子歪が2次元核のステップ付近における弾性変形によって緩和していることがわかった。

Fig.4-4において成長膜の格子間隔が極小となる場所は0.5MLおよび

1.5 MLのGaAsが成長した付近である。このときは上記で述べた議論によれば、最も緩和するはずである。また、成長開始前の成長膜の格子間隔がバルクのGaPの値と異なる。これらのことはV族安定の表面を維持するために、GaAsヘテロ成長を開始する前からAs分子線を基板表面に照射することによって、表面の一部のP原子がAs原子と置換されているためではないかと考えている。

もう一つ重要なことは、格子間隔がはじめの極小値において基板であるGaPの値に戻っていることである。この時のGaAsの成長量は1 MLではない。しかし、鏡面反射点における回折強度がほぼヘテロ成長前の強度まで回復していることから、表面のステップ密度が小さく、平坦であると考えられる。これらのことから、成長膜は少なくとも最初の1 MLはコヒーレントな層構造をしていると考えられる。

4. 5 MEE法によるヘテロ成長

MBE法を用いたGaAs成長において、Gaのマイグレーションなど表面におけるGaの様子は結晶成長に大きな影響を与える。Ga原子が格子歪緩和過程に与える影響を調べるために、GaとAsの供給を分けることができるMEE法を用いてGaAs/GaPヘテロ成長を行い、その格子歪緩和過程を調べた。

4. 5. 1 MEE法

MEE法はMBE法において材料の供給方法を変化させた方法である⁹⁾。MEE法によってIII-V族化合物半導体を結晶成長する場合はIII族原子とV族原子を交互に供給する。この方法を用いることによって、以下に述べるように、低温でも良質なエピタキシャル膜を成長することが可能となる。

GaAsを通常のMBE法によってエピタキシャル成長を行う場合には、Fig.4-5(a)に示すように成長表面にGa分子線とAs分子線を同時に供給することにより、基板表面上でGaとAsが反応してGaAs単結晶薄膜を生成させ

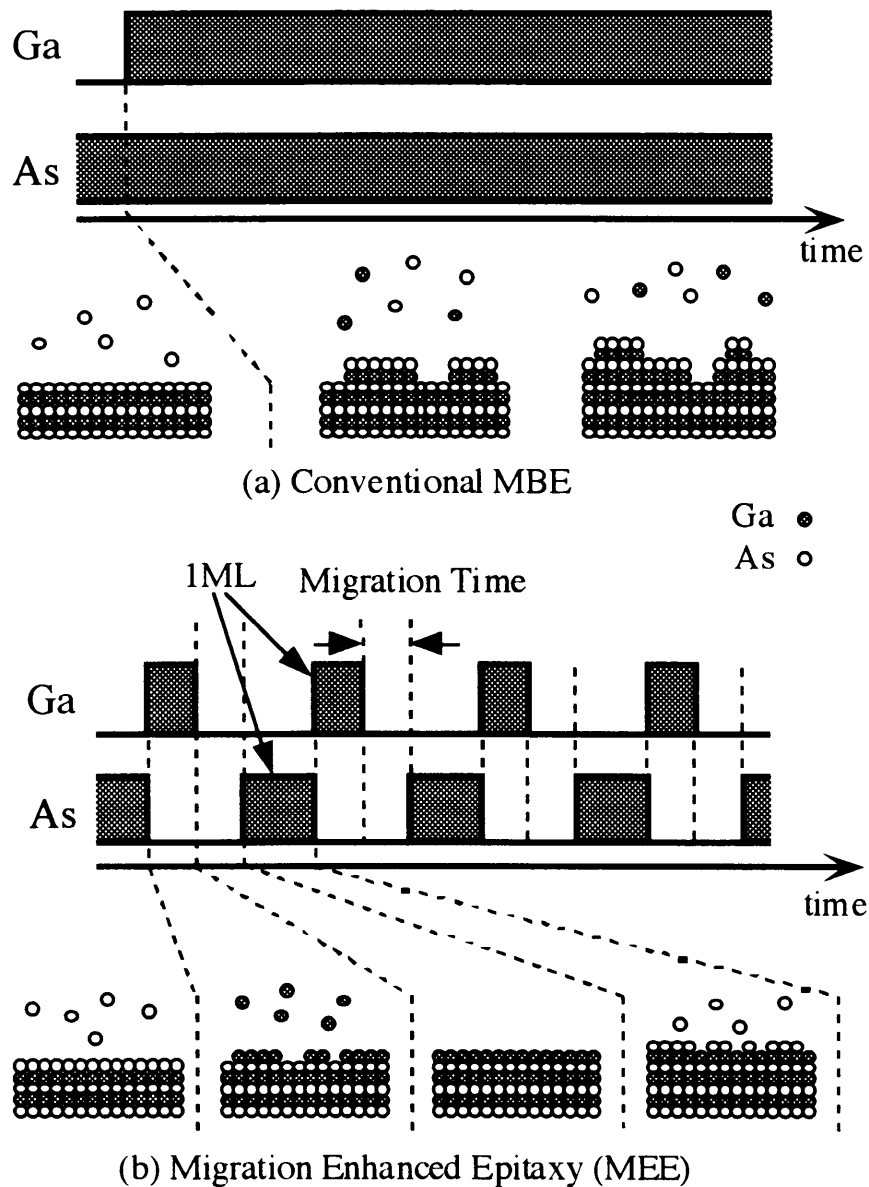


Fig. 4-5 分子線の供給方法と成長表面の模式図

る。表面に供給されたGa原子は基板温度やAsの取り込み速度によって決定される一定時間内の間に成長表面を移動してステップやキンクなどの安定なサイトに取り込まれた後、As原子と結合してGaAsを生成する。しかし、成長表面に供給されたすべてのGa原子がステップやキンクなどの安定なサイトに取り込まれるとは限らず、いくつかのGa原子は安定なサイトに到着する前にAs原子と結合して成長表面に2次元核を形成する。すなわち、成長に伴って表面では層成長が完了する前に2次元核の上に新しい2次元核が形成されるので、成長表面の平坦性が徐々に劣化して表面に数原子層の凹凸ができる。界

面における相互拡散を防ぐためなどの理由により基板温度を下げると、成長表面におけるGa原子が自由に移動できる距離が短くなるために、低温成長において原子的尺度で平坦な表面を得ることはMBE法では困難となる。

成長表面におけるGa原子がAs原子と結合してGaAsを形成するまでに移動する距離 λ_s は表面におけるGa原子の拡散係数 D_s とライフタイム τ_s によって、以下の式で決定される。

$$\lambda_s = \sqrt{D_s \tau_s}$$

拡散係数はGa原子と成長表面の化学的な関係によって決定されるために大きく変化させることは非常に困難である。しかし、成長表面におけるGa原子のライフタイムは表面のAs原子を減少させることにより大きく変化させることができる。つまり、Ga分子線とAs分子線を成長表面に交互に供給することによって、表面におけるGa原子の拡散距離を大きくすることができる。

このように、Ga原子とAs原子を1ML分ずつ交互に成長表面に供給することによって、低温においても2次元的な成長を可能とした成長方法がMEE法である。Fig.4-5(b)にMEE法を用いて、GaAsを成長させるときのGaおよびAs分子線の供給方法とその時の成長表面の様子を模式的に示す。As分子線の供給を中断した後に表面に供給されたGa原子はAs安定な成長表面を自由に移動してGa安定な面を形成する。1周期に供給するGaの原子数を表面サイトの密度と等しくすることによってGa原子は原子的尺度で平坦なGa安定面を形成して、次のAs分子線の供給の間にAs原子と結合して、1MLのGaAsを生成する。このような供給サイクルを続けることによって1ML分ずつのGaAs成長が維持される。

4. 5. 2 MEE法における格子歪緩和

MEE法を用いてGaAsを6ML成長したときの格子間隔の時間変化をFig.4-6に示す。縦軸が基板と平行方向の格子間隔であり、横軸がGaAsの成長膜厚である。基板温度は600℃とし、電子線の入射方位は[110]とした。

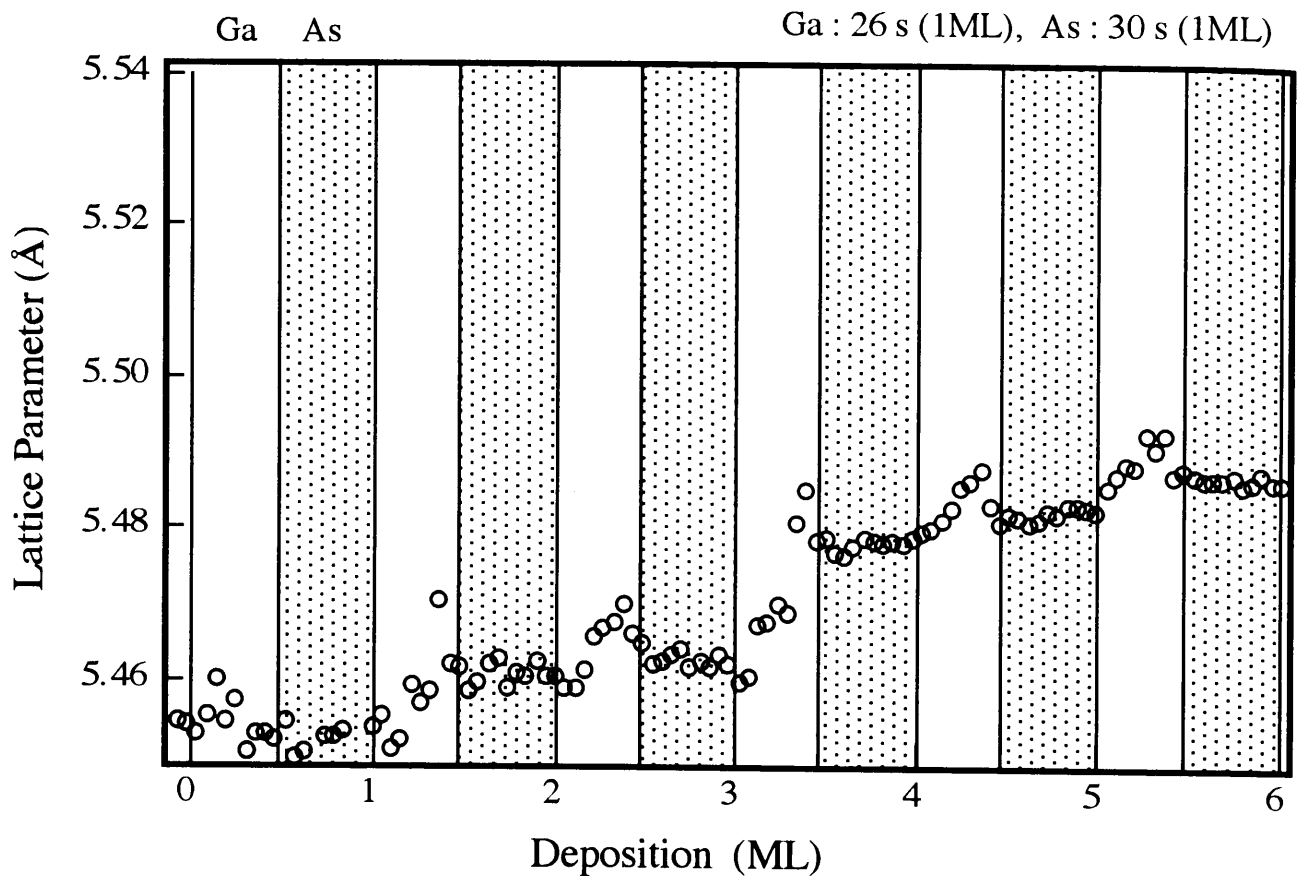


Fig. 4-6 M E E法によるヘテロ成長における格子間隔の時間変化

成長膜の格子間隔はG a原子を供給したときに変化し，A s分子線を供給したときにはほとんど変化しない．G a供給中の格子間隔は供給と共に単調に増加するのではなく，0.75 MLのG aが供給された付近で最大となり，その後のG a供給においては逆に減少し，基板であるG a Pの格子定数に近づく．

これは以下のように考えられる．供給されたG a原子は表面をマイグレーションして2次元核を形成するので，G a供給中は表面のステップ密度が変化する．つまり，G a供給中の格子間隔の振動はM B E法で成長した場合と同じように，格子歪が表面に形成された2次元核のステップ付近における弾性変形によって緩和されるためである．その後に供給されるA s原子は表面においてほとんどマイグレーションせずに，表面に到達した付近でG a原子と結合してG a A sを生成する．このために，表面にはさまざまな大きさの2次元核が形成される．R H E E D法は回折パターンを観察していることから，表面の不規則な構造を測定することができない．以上のことから，A s供給中の格子間隔が変化しな

いと考えられる。

MEE法を用いてGaAsを成長する場合には、1ML分のGa原子とAs分子を交互に供給するために、成長中の表面はGa安定化面とAs安定化面を交互に形成する。GaAs(001)表面におけるGa安定化面の再構成構造は 4×2 構造であり、 $[110]$ 方向に沿ってGaダイマーを形成している。一方、As安定化面の再構成構造は 2×4 構造であり、表面には $[1\bar{1}0]$ 方向に沿ってAsダイマーが形成される。このように、ダイマーを形成するために、表面における原子の結合状態は異方性をもつ。この結合状態の異方性が格子歪緩和に異方性を引き起こす可能性がある。表面再構成構造が格子歪緩和過程に与える影響を調べるために、RHEEDにおける電子線の入射方位を、Fig.4-6の測定に対して垂直方向である $[1\bar{1}0]$ としたときの格子間隔を測定した。

電子線の入射方位を $[1\bar{1}0]$ として、6MLのGaAsを成長したときの成長膜の格子間隔の時間変化をFig.4-7に示す。縦軸が成長表面に平行で $[110]$ 方向に沿った格子間隔であり、横軸がGaAsの成長量である。基板温度は

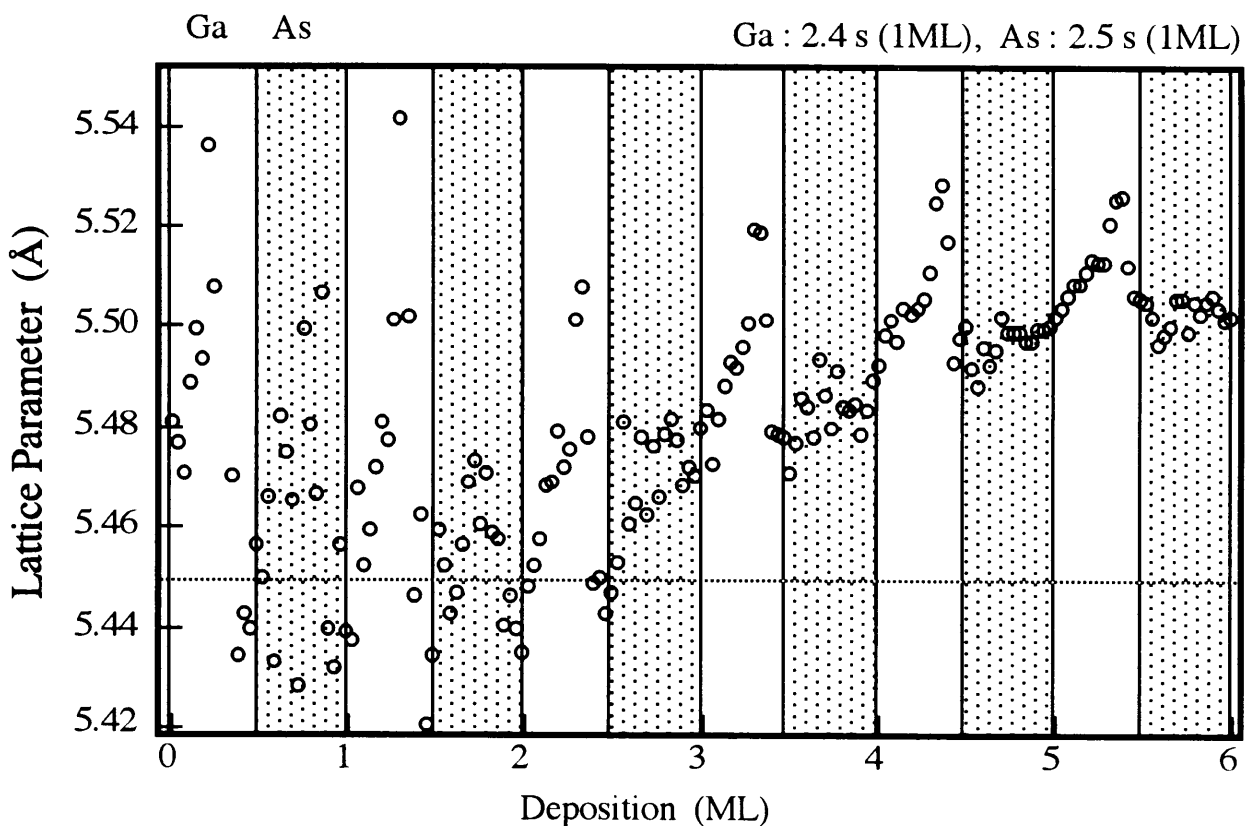


Fig. 4-7 $[110]$ 方向に沿った格子間隔の時間変化

600°Cとした。格子間隔は電子線を[110]方向から入射した場合と同じように、表面にGa原子を供給したときに変化し、As分子を供給したときには変化しない。以上のことから、MEE法を用いたGaAsヘテロ成長において、成長膜の格子間隔は表面再構成構造の異方性に影響されることなく、Ga原子が供給されたときに変化して、As分子の供給をしたときには変化しない。

以上のことから、MEE法を用いたGaAs/GaPヘテロ成長において、Gaが供給されているときの格子歪は、MBE法を用いて成長を行った場合と同じように、表面に形成される2次元核のステップ付近における弾性変形によって緩和される。

4.6 まとめ

本章ではGaAs/GaPヘテロ成長において、成長モード遷移前の2次元的な成長をしている膜厚領域における格子歪緩和過程を明らかにした^{10, 11)}。成長モード遷移が起こる前の膜厚領域では、格子歪は表面のステップ密度が最大のときに最も緩和し、1MLの成長が終了したところにおいて成長膜の格子間隔が基板の格子定数に戻る。以上のことから、2次元的な成長をしている膜厚領域において、格子歪が表面に形成される2次元核のステップ付近における弾性変形によって緩和していることがわかる。また、GaP(001)基板上に成長したGaAsの成長膜は、少なくともはじめの1MLまでは、コヒーレントな層構造を形成していると考えられる。

MEE法を用いたGaAs/GaPヘテロ成長においては、成長膜の格子間隔がGaを供給したときのみ変化し、Asを供給したときには変化しない。Gaを供給したときの格子歪緩和は2次元核のステップ付近における弾性変形によるものであることを明らかにした。

参考文献

- 1) J. H. van der Merwe and C. A. Ball: *Epitaxial Growth* (Academic Press, 1975)

- 2) J. W. Matthews and E. A. Brakesle: *J. Cryst. Growth* 27 (1974)118
- 3) R. People and J. C. Bean: *Appl. Phys. Lett.* 47 (1985)322
- 4) S. Guha, A. Madhukar and K. C. Rajkumar: *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990)2110
- 5) C. W. Snyder, B. G. Orr, D. Kessler and L. M. Sander: *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991)3032
- 6) B. G. Orr, D. Kessler, C. W. Snyder and L. Sander: *Europhys. Lett.* 19 (1992)33
- 7) J. Massies and N. Grandjean: *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993)1411
- 8) N. Grandjean and J. Massies: *J. Cryst. Growth* 134 (1993)51
- 9) Y. Horikoshi, M. Kawashima and H. Yamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 25 (1986)L868
- 10) 吉川昌宏, 野村卓志, 石川賢司 : 静岡大学大学院電子科学研究科研究報告 16 (1994)27
- 11) M. Yoshikawa, T. Nomura, K. Ishikawa and M. Hagino: *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995)1094

第5章 GaAs/GaP(001)ヘテロ成長における成長モード遷移

5. 1 はじめに

格子不整合をもつヘテロ成長において、成長初期に2次元から3次元へと成長モード遷移が起こり、成長モード遷移に伴って表面にナノメートルサイズのコヒーレントな島構造が形成されることが報告されている¹⁾。この島構造を量子箱として利用することが提案されており、注目を集めている。量子箱として利用するためには、サイズの等しい島構造を均等に形成することが重要である。希望する構造を形成するためには、格子不整合をもつヘテロ成長において、成長モード遷移付近における成長機構を明らかにすることが重要となる。

本章ではGaAs/GaPヘテロ成長において、成長モード遷移付近における格子歪緩和過程をRHEEDのパターン解析を用いることによって詳しく調べ、成長モード遷移付近における成長機構をよく説明できるモデルを提案する。

5. 2 格子不整合系における成長モード遷移

InGaAs/GaAsヘテロ成長において、成長モード遷移を説明する格子歪緩和モデルがSnyderらによって提案されている²⁾。彼らは成長膜が島構造を形成することにより、島のエッジ付近における弾性変形によって格子歪を緩和することができるので、層成長するよりも島状成長した方が全体のエネルギーが低くなるために成長モード遷移が起こると説明している。彼らのモデルによれば、成長モード遷移が起こる臨界膜厚は表面における島形成のカイネティックによって決定されることになる³⁾としているが、その詳細は必ずしも明らかにされていない。

4章で述べたようにGaAs/GaPヘテロ成長において、成長膜が2ML以上になると成長モード遷移が起こる。その結果、成長表面にナノメートルサイズの島構造が形成される。GaP表面に10MLのGaAsをヘテロ成長したときの成長表面のSTM写真をFig.5-1に示す。表面に形成される島構造は

[1 1 0]方向に8 nm, [1 T 0]方向に2 0 nm程度であり, [1 T 0]方向にのびた構造をしている⁴⁻⁵⁾.

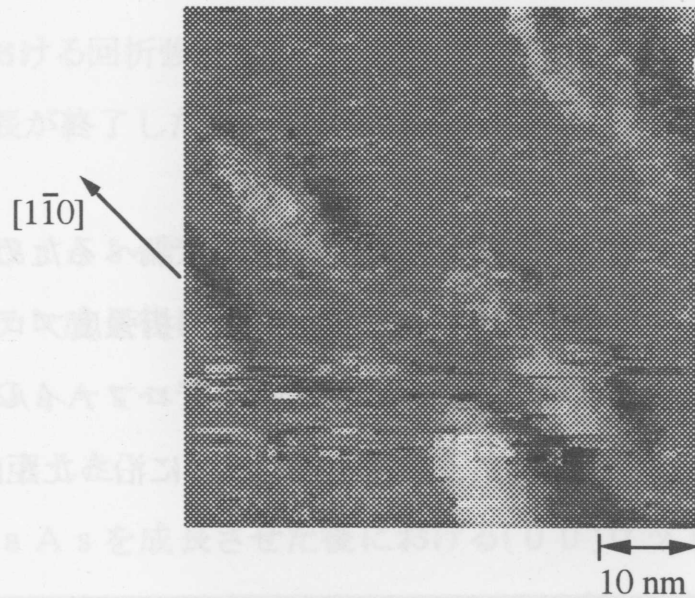


Fig. 5-1 GaP基板上にGaAsを10ML成長後の成長表面のSTM観察像

5. 3 実験方法

再現性良く実験を行うためにGaP(0 0 1)基板上に基板温度を6 0 0℃とし, 膜厚4 0 0 nm程度のGaPバッファ層を成長させることにより, 原子的尺度で平坦であることを示すラウエゾーンに沿ったパターンを示す基板表面を得た. V族分子線のP分子からAs分子への切り替えは, 基板表面がV族安定面である2×4の再構成構造を維持していることを, RHEEDによって確認しながら行った. GaAsへテロ成長における成長量はGaAs(0 0 1)表面のホモ成長におけるRHEED振動の周期から成長速度を測定し, Gaのシャッターの開閉時間によって制御した.

5. 4 GaAs/GaPへテロ成長初期過程

GaAs/GaPへテロ成長における成長モード遷移付近における成長機構を調べるために, MBE法を用いて, 6 MLのGaAsを成長させたときの

RHEEDパターンを測定し，パターン解析を行った．実験に用いたRHEEDの加速電圧は20kVとし，基板の最表面の状態に敏感になるように入射角度を 1° と浅くした．鏡面反射点における回折強度と表面再構成構造による回折強度の分離を容易にするために，電子線の入射方位として $[110]$ を用いた．

5. 4. 1 成長モード遷移

GaAsヘテロ成長中の成長膜の平坦性を定量的に調べるために，成長中におけるRHEEDパターンの(00)ロッドに沿った回折強度プロファイルを測定した．成長膜厚に対する(00)ロッドの回折強度プロファイルの時間変化をFig.5-2に示す．縦軸が回折強度であり，横軸はロッドに沿った距離である．グ

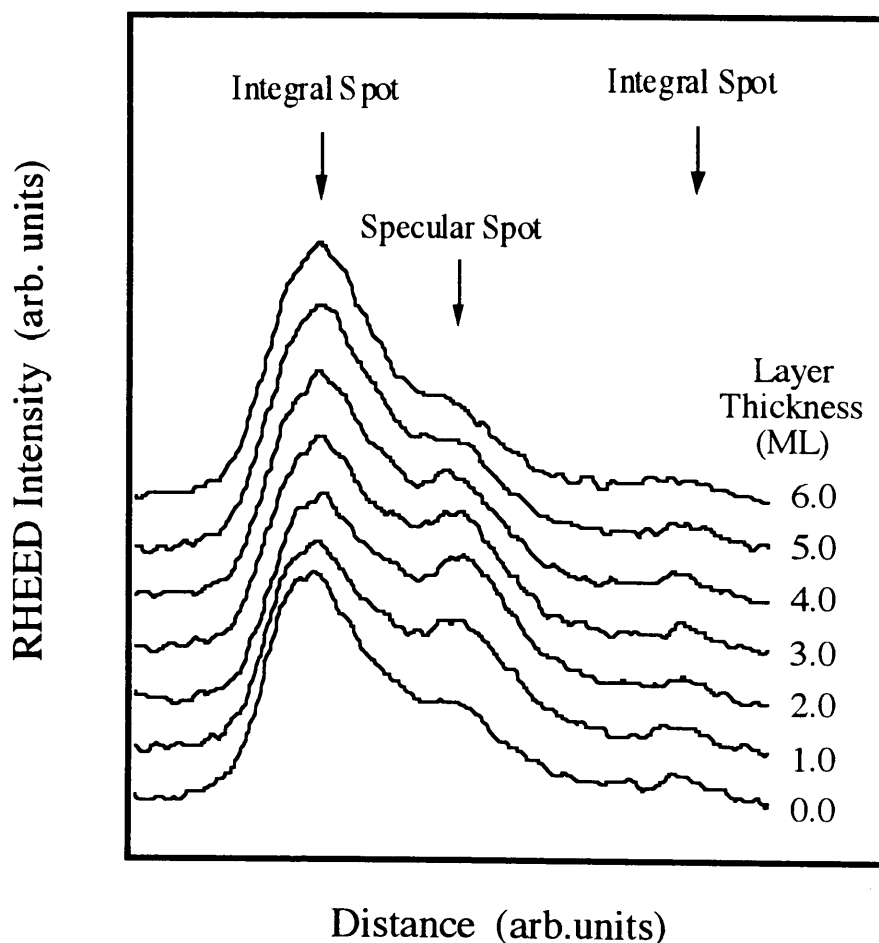


Fig. 5-2 RHEEDの回折強度プロファイルの時間変化

ラフ中の矢印はそれぞれ鏡面反射点および整数次回折点の位置を示している。基板温度は600℃とし、GaAsの成長速度は0.4 ML/sとした。成長膜厚はGaの供給時間から計算した。成長前は鏡面反射点における回折強度が強く、基板表面が平坦であることがわかる。GaAsの膜厚が増加するにつれて鏡面反射点における回折強度はわずかに減少するものの、あまり変化しない。これより、成長が終了した後も成長膜は層構造を形成していることがわかる。

5. 4. 2 GaAsヘテロ成長後の格子歪緩和

GaAsヘテロ成長後における成長膜の構造変化および格子歪緩和過程について調べた。GaAsヘテロ成長における基板温度は600℃とし、成長速度は0.4 ML/sとした。

6 MLのGaAsを成長させた後における(00)ロッドに沿ったRHEEDの回折強度プロファイルの時間変化をFig.5-3に示す。縦軸がRHEEDの回折強度であり、横軸は(00)ロッドに沿った距離である。成長を停止した後も基板温度は成長中と同じ600℃で、一定に保った。表面からのAsの脱離を防ぐために、成長が終了した後も成長中と同じ分子線強度でAsの供給を続けた。成長を停止したときに、鏡面反射点の位置に回折強度のピークが観察されることから、成長を停止した直後は、成長膜は層構造をしていることがわかる。

Gaのシャッターを閉じてGaAsの成長を停止したにもかかわらず、鏡面反射点における回折強度は減少し、それに伴って整数次回折点における回折強度が増加していく。すなわち、成長を停止した後も成長膜は2次元的な層構造から3次元的な島構造に変化している。これより、成長終了直後の成長膜は準安定な層構造を形成していることがわかる。この成長膜の構造変化が成長中に緩和することができなかつた歪エネルギーによるものであるとすれば、成長終了後における2次元から3次元への構造変化にともなって、格子歪が緩和されるはずである。

6 MLのGaAsを成長した後に観察された成長膜の構造変化における成長膜の格子間隔をRHEEDパターン解析から測定した。6 MLのGaAsを成

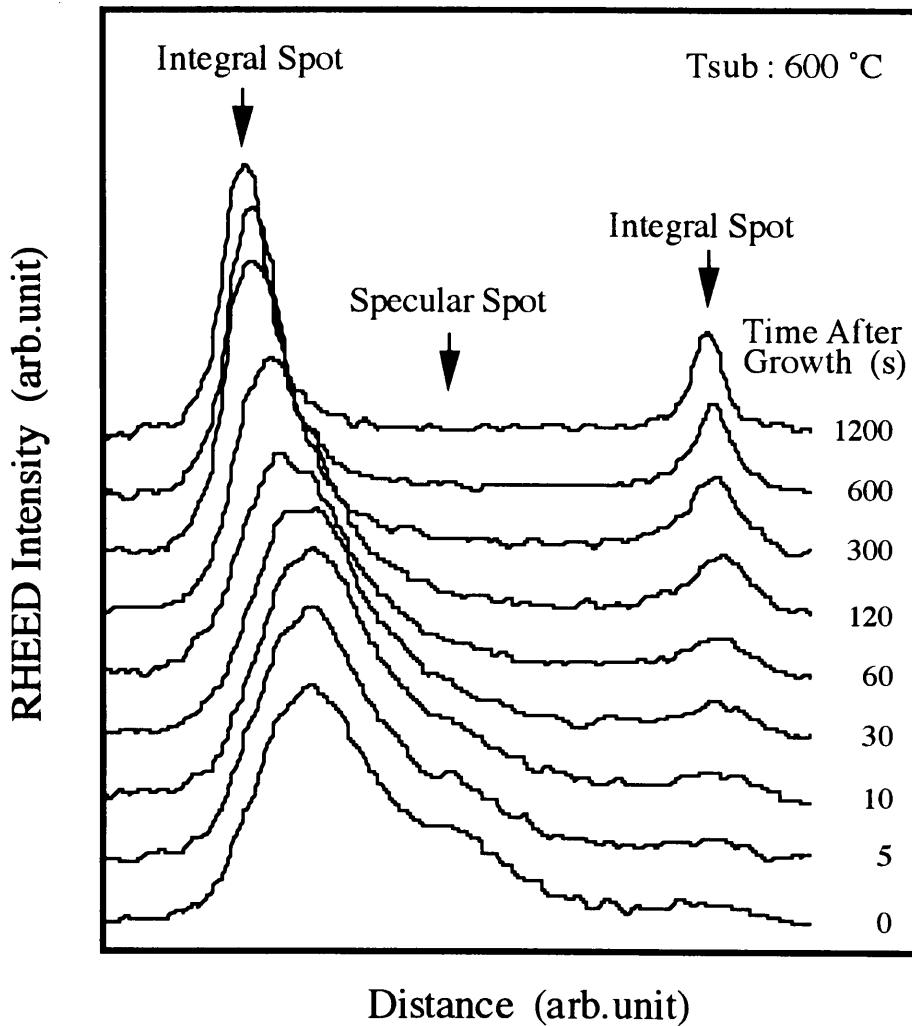


Fig. 5-3 GaAs 6 ML成長後のRHEEDプロファイルの時間変化

長ささせた後における成長膜の格子間隔の時間変化をFig.5-4に示す。島構造からの格子間隔をよりよく反映させるために、RHEEDのパターン解析において整数次回折点における回折強度からピーク位置を求め、その間隔から成長膜の格子間隔を計算した。縦軸が格子間隔であり、横軸がGaのシャッターを閉じて成長を終了してからの時間である。横軸の負の値は成長中を示している。このように、格子間隔が成長中だけではなく、成長を停止した後もバルクのGaAsの値に近づいていくことが観察された。以上のことから、基板温度を $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ とし、成長速度を 0.4 ML/s として、6 MLのGaAsを成長したときの成長膜における構造変化は以下のように考えられる。成長を終了した直後において成長膜は準安定な構造を形成している。成長終了後に、一度層構造を形成した原子がマイグレーションすることによって、成長膜の構造が変化し、

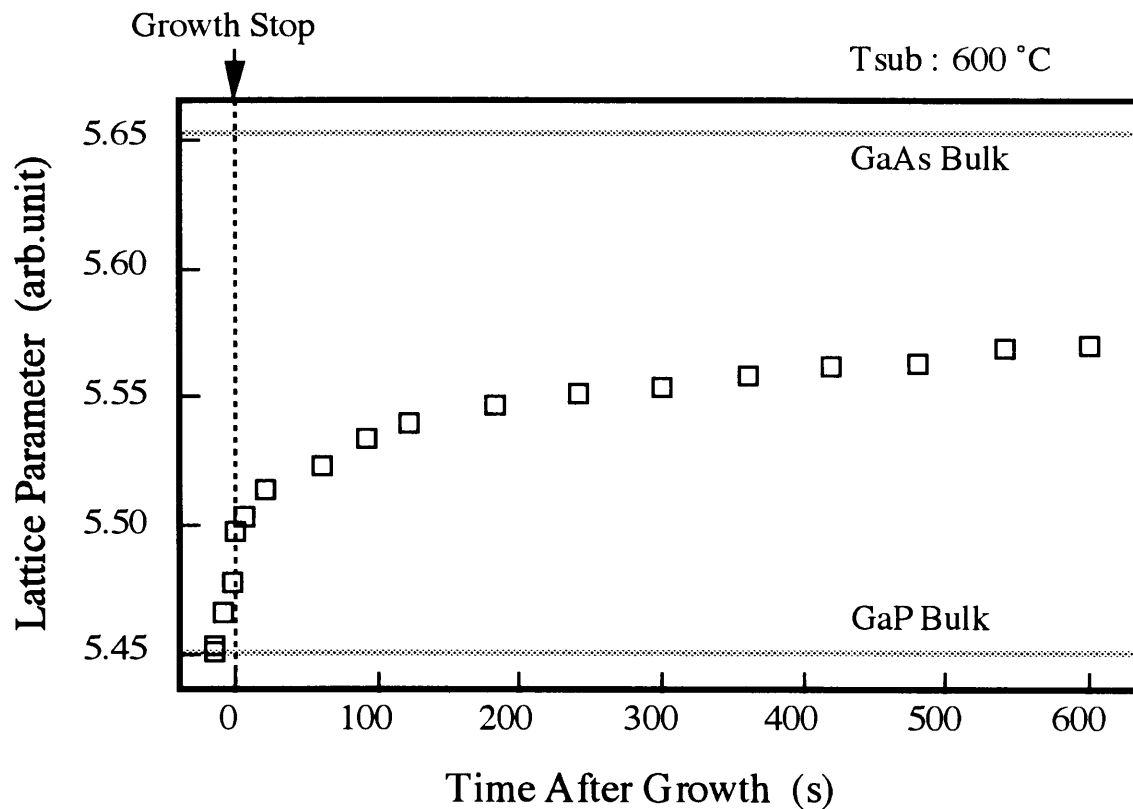
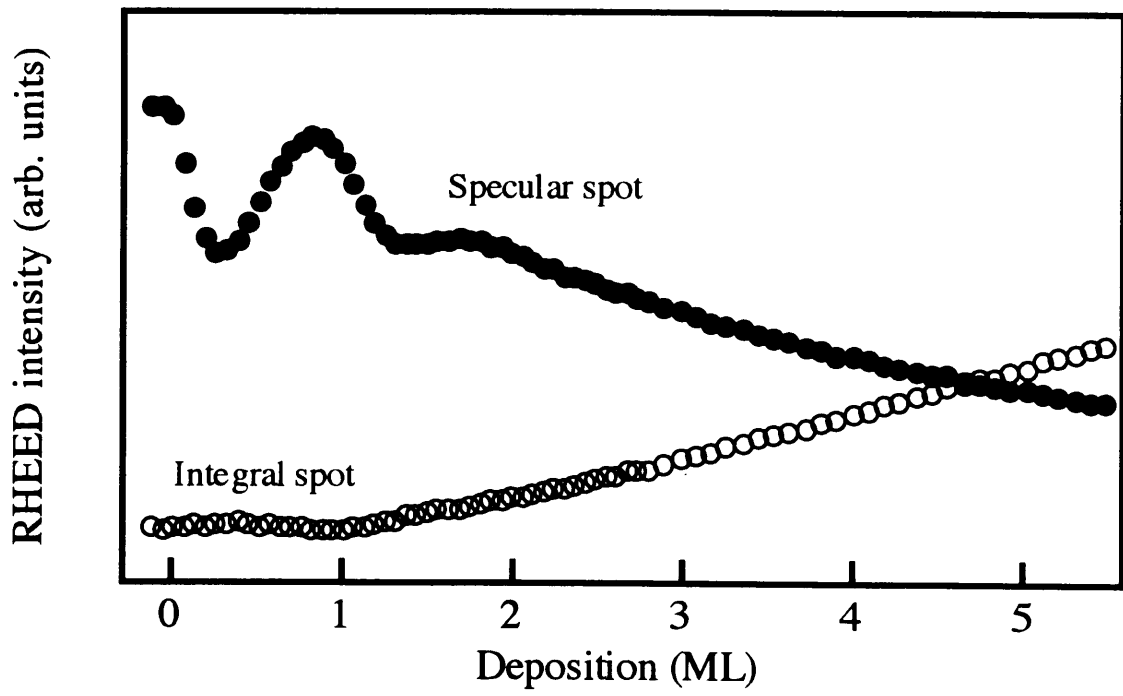


Fig. 5-4 6 ML成長後の格子間隔の時間変化

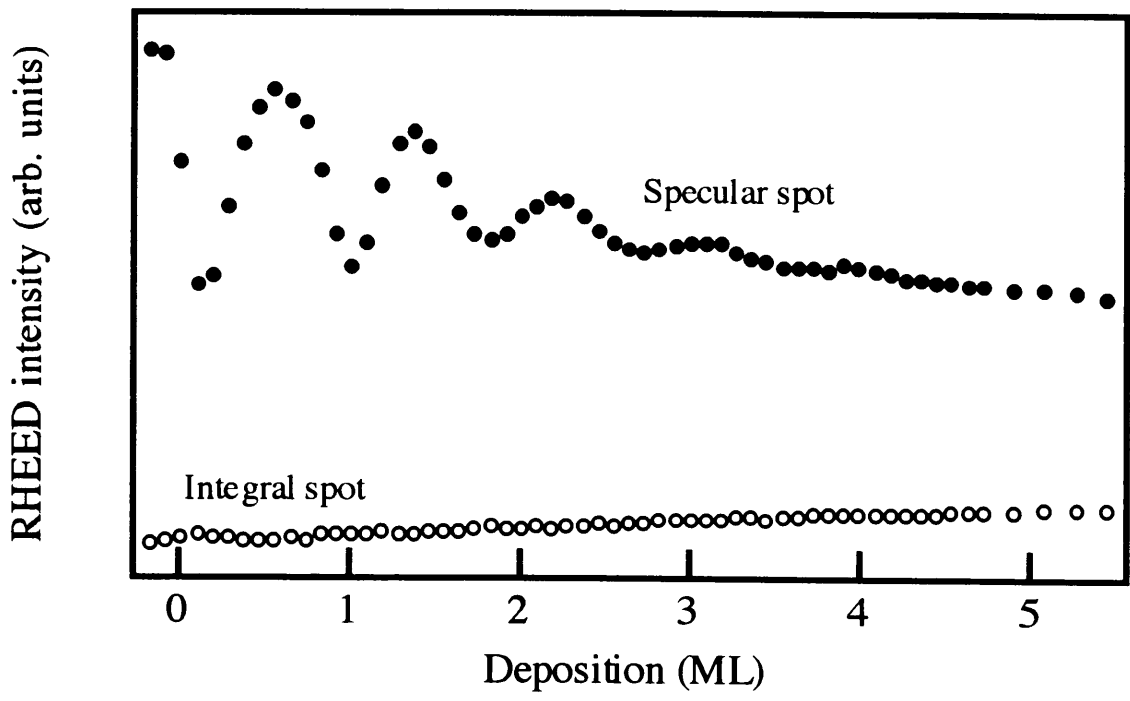
成長中に緩和できなかった格子歪を緩和する。つまり，成長終了後に，成長膜の構造が準安定な歪んだ層構造から安定な緩和した島構造へと変化する。

5. 4. 3 成長速度とヘテロ成長過程

Gaの供給を停止して成長を停止した後でも成長膜の構造が層から島へと変化したということは，成長を停止した直後に，成長膜は準安定な構造を形成していることになる。成長膜が準安定な層構造を形成するとすれば，成長モード遷移が起こる臨界膜厚を成長速度を増加することによって，成長モード遷移が起こる臨界膜厚を増加することができると考えられる。成長速度がヘテロ成長過程に与える影響を調べるために，成長速度のみを変化させて成長を行い，成長過程をRHEEDパターン解析によって調べた。成長速度以外の影響を避けるために，成長速度にかかわらず，基板温度は600℃と一定とした。Fig.5-5に鏡面反射点および整数次回折点における回折強度の時間変化を示す。縦軸は回折強度であり，横軸は成長時間から計算した照射量である。どちらの場合も



(a) 成長速度0.04 ML/s

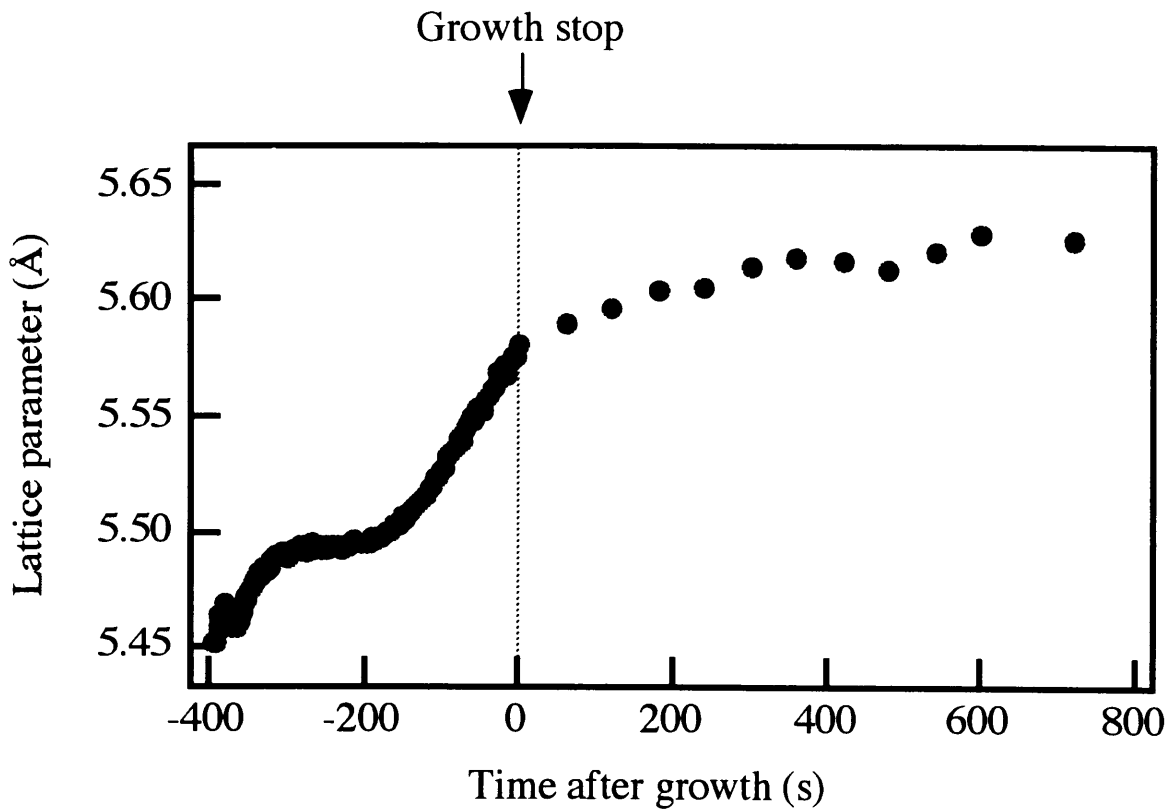


(b) 成長速度0.2 ML/s

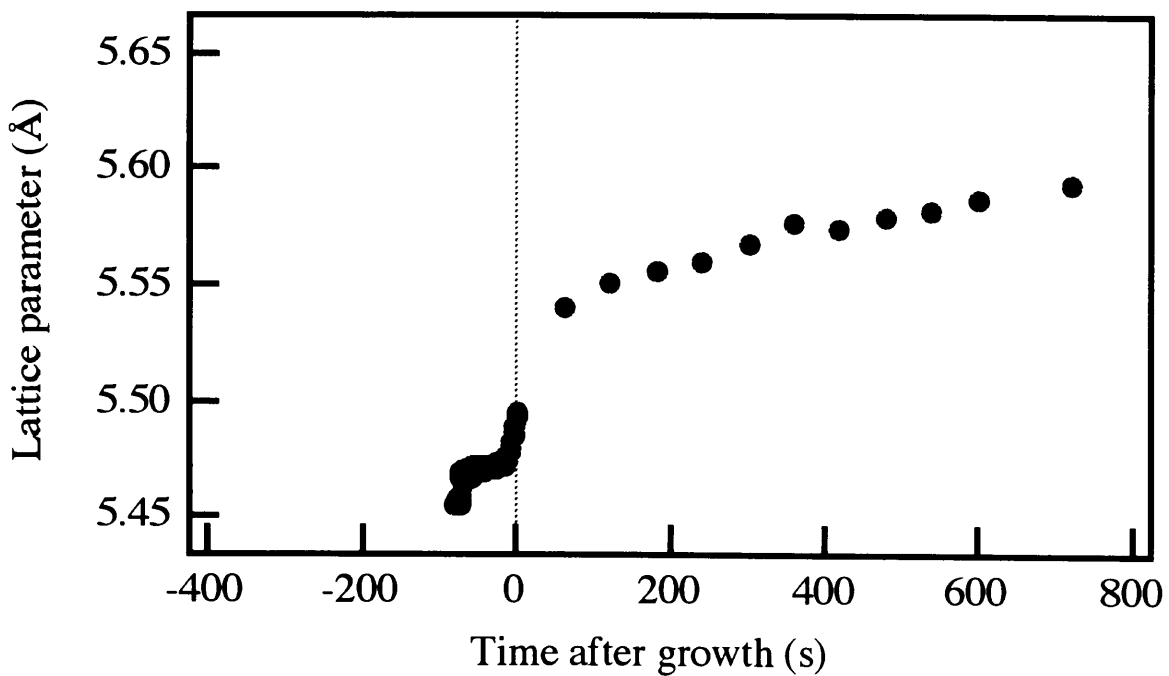
Fig. 5-5 成長速度を変化させたときのRHEED強度変化
Incident azimuth : [110], Tsub : 600 °C

成長初期にLayer-by-Layerの2次元的な成長をしていることを示す鏡面反射点における回折強度振動が観察された。成長速度を0.04 ML/sとした場合には、鏡面反射点における回折強度は2回振動した後、急激に振幅が減少し回折強度も減少する。整数次回折点における回折強度は鏡面反射点における回折強度の減少と共に次第に増加していく。これより、成長速度を0.04 ML/sとしたときには、成長モード遷移が2 ML付近で起こっていると考えられる。成長速度を0.2 ML/sに増加させることにより、5回の鏡面反射点における回折強度振動が観察され、その後徐々に回折強度が減少していく。整数次回折点における回折強度の増加の傾きも0.04 ML/sの場合に比べて小さい。このことから、成長速度を0.2 ML/sとしたときには、5 ML付近で成長モード遷移が起こっていると考えられる。これらの結果から、成長速度を増加させることによって成長モード遷移が起こる臨界膜厚を増加できる。つまり、成長モード遷移が起こる臨界膜厚を増加させるためには、成長速度を増加させることなどによって、準安定度を大きくすればよい。

以上のことから、成長速度を増加させることによって、成長表面における島形成のカイネティックを制御することができることがわかった。そこで、成長速度が格子歪緩和過程に及ぼす影響を調べるために、基板温度を600°Cと一定にして成長速度のみを変化させてGaAsの成長を行った。Fig.5-6に、6 MLのGaAsを成長させたときの成長中および成長後における成長膜の格子間隔の時間変化を示す。縦軸が格子間隔であり、横軸は成長を停止してからの時間である。横軸における負の値は成長中を示している。成長速度を0.04 ML/sとしたときには、成長中に格子間隔はバルクのGaAsの値に近づく。成長終了直後における格子間隔は約5.6 Åであり、その後は余り変化しない。つまり、成長速度を0.04 ML/sと遅くした場合には、成長中に格子歪はほぼ緩和している。成長速度が0.2 ML/sと速くすることによって、成長中に格子間隔はほとんど変化せず、格子歪を緩和することができなくなる。成長終了直後における格子間隔は約5.5 Åであり、成長終了後にバルクのGaAsの値に近づいていく。このことから、成長速度を0.2 ML/sとした



(a) 成長速度0.04 ML/s



(b) 成長速度0.2 ML/s

Fig. 5-6 成長速度を変化させたときの格子間隔の時間変化
Incident azimuth : [110], Tsub : 600 °C

場合には、成長中に格子歪はあまり緩和できずに、GaAsの成長が終了した後格子歪が緩和されていくことがわかった。

これらの結果から、成長速度を増加させることによって、より歪んだ準安定な層構造をもつ成長膜が形成されることがわかった。成長を終了して800s後における成長膜の格子間隔は成長速度によらず、ほぼ同じ値となった。これより、成長膜が平衡状態になるまで十分時間をおくことによって、成長膜の構造はGaAsの成長膜厚で決定される安定な構造へ変化すると考えられる。

5. 5 ヘテロ成長機構と基板温度

成長表面における原子の拡散係数を減少させることによって、成長膜を熱平衡状態から遠ざけることにより、ヘテロ成長機構に与える影響を調べるために、基板温度のみを変化させてGaAsヘテロ成長を行った。成長方法として低温でも良質なエピタキシャル膜を成長することが可能であるMEE法を用いた。

4章で述べたように、MEE法は通常のMBE法とはGaおよびAs分子線の供給方法が異なる。この供給方法の違いがGaAsヘテロ成長機構に影響を及ぼす可能性がある。成長方法が異なることによる影響を避けるために、MEE法を用いて基板温度を500°Cおよび600°Cとして、成長を行なった。ヘテロ成長を行う前に、MBE法を用いて基板温度を600°Cとして、膜厚400nm程度のGaPバッファ層を成長させることによって、原子的尺度で平坦であることを示すラウエゾーンに沿ったパターンを示す表面を作製した。

基板温度を500°Cとしてヘテロ成長を行う場合に、基板温度を下げるときに以下のことに注意した。通常、MEE法を用いてGaAsの結晶成長を行う場合に、表面におけるAsの被覆率が0.75である 2×4 の再構成構造を形成する状態で成長を始める。600°Cで成長を行ったときと同じ分子線強度でAsの供給を維持したまま、基板温度を下げると表面にAsが過剰吸着して、Asの被覆率が1.75である $c(4 \times 4)$ の再構成構造を形成することがある。同じIII-V化合物半導体であるGaP(001)表面においても、GaAs表面と同じように基板温度を下げることによって、Pが過剰吸着することが考えられる。

このような基板の表面状態が、ヘテロ成長過程に影響を与える可能性がある。基板表面における再構成構造による影響をさけるために、基板温度を下げる場合にRHEEDパターンがP安定であることを示す 2×4 の再構成構造を維持するように、Pの分子線の強度を下げながら、 500°C まで冷却した。

GaAsヘテロ成長におけるGaおよびAs分子線の1ML分の供給時間は次のようにした。基板温度を 500°C とした場合には、Gaの供給時間を26.2sとし、Asの供給時間を60sとした。基板温度を 600°C とした場合には、Gaの供給時間を26.2sとし、Asの供給時間を30sとした。

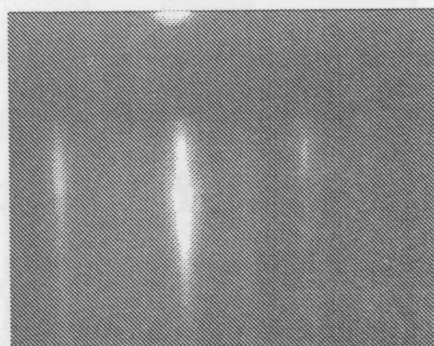
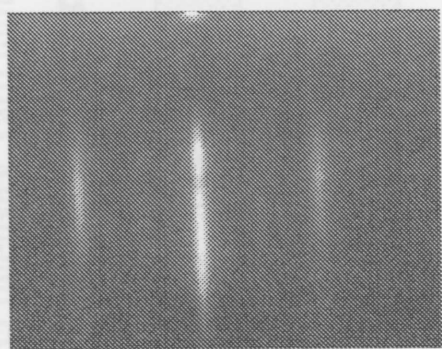
5. 5. 1 成長モード遷移と基板温度

MEE法を用いて基板温度を 500°C および 600°C として、6MLのGaAsを成長させたときの成長前、3ML成長後および成長終了後のRHEEDパターンをFig.5-7示す。成長前はどちらの場合も、ストリークパターンを示しており表面が平坦である。3ML成長後においては、基板温度を 600°C としたときにはRHEEDパターンは既にスポットパターンに変化している。6MLの成長が終了した後においては、完全にスポットパターンとなっている。これより、 600°C で成長を行った場合には、3MLの成長が終了したときには、既に成長モードが3次元的な成長になっていることを示している。一方、基板温度を 500°C としたときには、3ML成長後において、RHEEDパターンはストリークパターンを保っている。6MLの成長が終了した後においても、やや整数次回折点における回折強度が強いが、ストリークパターンを残している。これより、 500°C の場合には、成長終了まで成長モードは2次元的な成長を維持していると考えられる。ヘテロ成長前に比べて、整数次回折点における回折強度が強くなっていることから、成長終了後の表面は原子的尺度平坦ではなく、2~3ML程度の高さの凹凸をもつ表面になっていると考えられる。

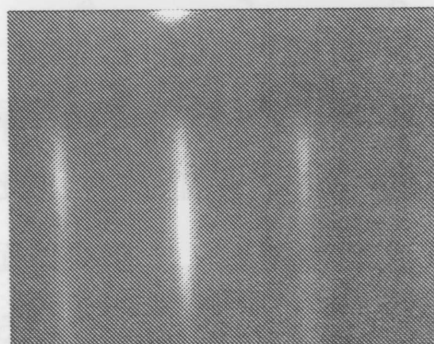
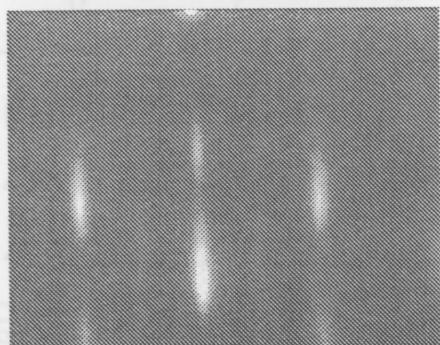
RHEEDパターンの変化のみから、2次元から3次元への成長モード遷移が起こる臨界膜厚を決定することは困難である。そこで、MEE法を用いて基

(a) 基板温度600°C

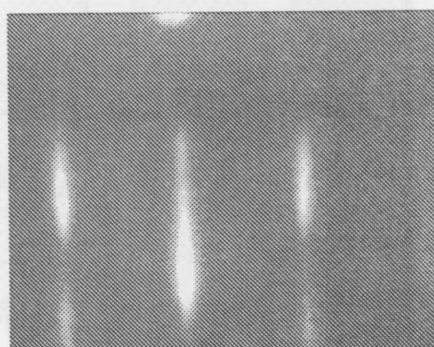
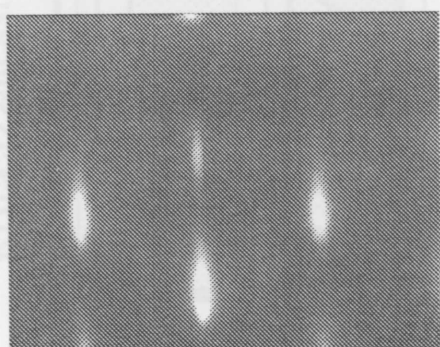
(b) 基板温度500°C



GaP Substrate



3ML



6ML

Fig.5-7 MEE法でヘテロ成長したときのRHEEDパターン変化

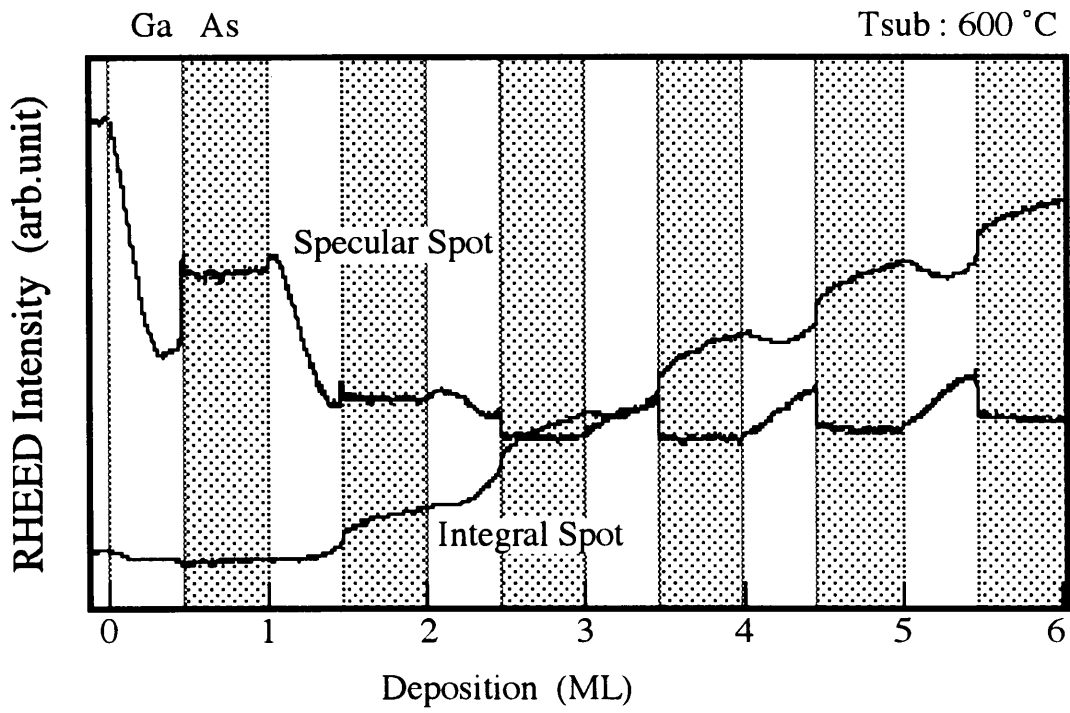
基板温度を500°Cおよび600°Cとして6MLのGaAsを成長させたときの鏡面反射点および整数次回折点における回折強度の測定を行った。Fig.5-8に鏡面反射点および整数次回折点における回折強度の時間変化を示す。縦軸が回折強度であり、横軸が成長膜厚である。

基板温度が600°Cのときには、鏡面反射点における回折強度が2ML付近で急激に減衰し、それに伴って整数次回折における回折強度が急激に増加している。一方、基板温度が500°Cのときには、鏡面反射点における回折強度は成長終了まで振動を維持し、600°Cで成長を行ったときに比べて、減衰も緩やかである。3次元的な回折を示す整数次回折点における回折強度の増加の傾きも、600°Cのときに比べて小さい。

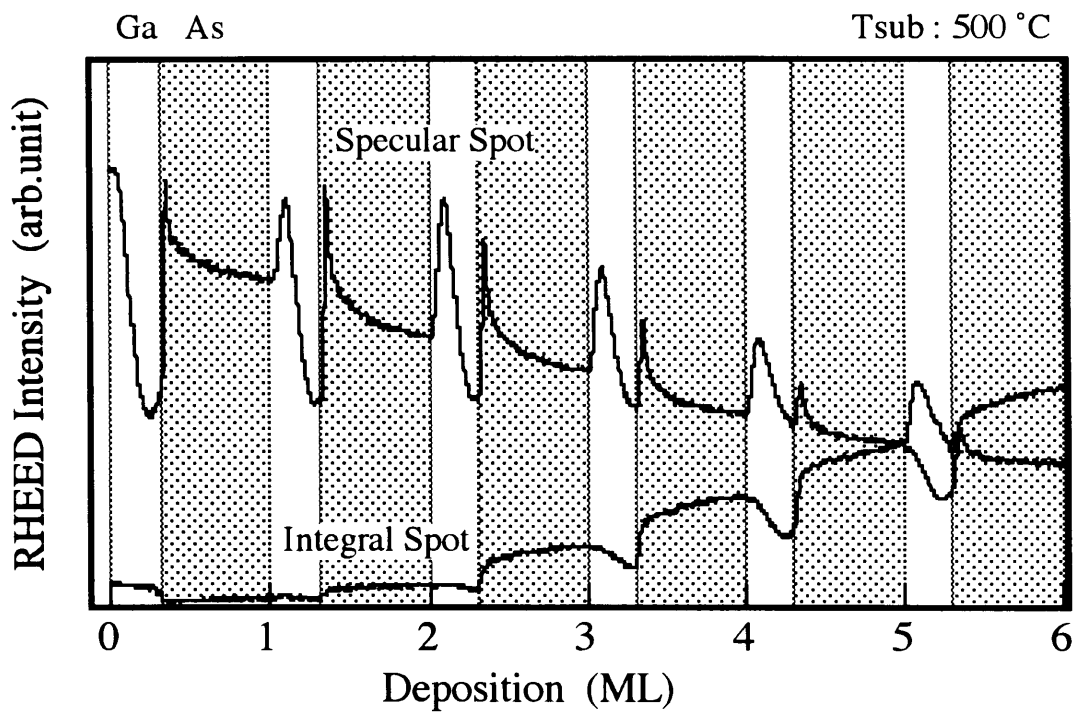
MEE法では、その原理からGaとAs分子線を交互に供給するために、成長中の表面はGa安定な状態とAs安定な状態を交互にくり返す。このために、回折強度は成長を終了するまで振動を続ける。これは、回折強度に表面の平坦性の情報の他に、表面における化学状態の変化による情報も含まれているためである。このために、単純に鏡面反射点における回折強度の変化のみから、成長膜が2次元的な成長をしていることを判断することは困難である。しかし、600°Cのときには、鏡面反射点における回折強度振動が2ML前後において明らかに異なることや、整数次回折点における回折強度が2ML付近から増加していることから、2ML付近で成長モード遷移が起こっていると考えられる。一方、500°Cの場合は、鏡面反射点における回折強度振動は、振動の振幅は小さくなるが、振動の様子は成長終了まで変化しないことから、成長モード遷移は6ML以上で起こると考えられる。これらのことは、Fig.5-7に示したRHEEDパターンの変化とも矛盾しない。

以上のことから、600°Cのときには、2次元から3次元への成長モード遷移が2ML付近で起こり、500°Cのときには、6ML以上の膜厚で起こると考えられる。これより、基板温度を低くすることによって、成長モード遷移が起こる臨界膜厚を増加できることがわかった。

成長方法をMBE法からMEE法へと変えたことによる成長モード遷移が起



(a) 基板温度600°C



(b) 基板温度500°C

Fig. 5-8 MEE法によって成長したときの回折強度変化

この臨界膜厚への影響について考えてみる。MEE法とMBE法はGaとAsの供給方法が異なるために、単純に成長速度を比べることができない。しかし、4章で述べたように、MEE法によるGaAsヘテロ成長においては、Gaを供給したときにのみ、成長膜の格子間隔が変化する。MEE法で用いた1ML分のGaの供給時間は、MBE法において成長速度を0.04ML/sとして成長を行ったときの1MLのGaAsが成長する時間とほぼ等しい。これらのことから、1MLのGaAsヘテロ成長中に格子歪が緩和することのできる時間は、この成長条件においてはMBE法とMEE法では等しいと考えられる。MBE法において成長速度を0.04ML/sとした場合には、成長モード遷移が起こる臨界膜厚は2MLであった。以上のことから、MBE法からMEE法へと供給方法を変化させても、成長モード遷移が起こる臨界膜厚は変化しないと考えられる。

5. 5. 2 格子歪緩和過程と基板温度

前項では、基板温度を下げることにより成長モード遷移が起こる臨界膜厚を増加することができることを示した。このときの格子歪緩和過程の違いをRHEEDパターン解析から調べた。6MLのGaAsを成長させたときの成長中および成長後の成長膜の格子間隔の時間変化をFig.5-9に示す。縦軸は基板に平行な方向の格子間隔であり、横軸が成長を停止してからの時間である。横軸における負の時間領域は成長中を示している。基板温度を600℃とした場合には、MBE法による成長のときと同様に、成長表面からのAsの脱離を防ぐために、成長終了後も成長中と同じ分子線強度でAsの供給を維持した。一方、500℃のときには、成長終了後に表面におけるAsの過剰吸着を防ぐために、成長終了後にはAsの供給を停止した。

基板温度が500℃および600℃のどちらの場合においても、格子間隔は成長膜厚が増加するにつれてバルクのGaAsの値に近づいている。成長終了直後の格子間隔は、600℃の場合には5.49Åであり、500℃の場合には5.53Åである。このことから、基板温度が低い方がより格子歪が緩和してい

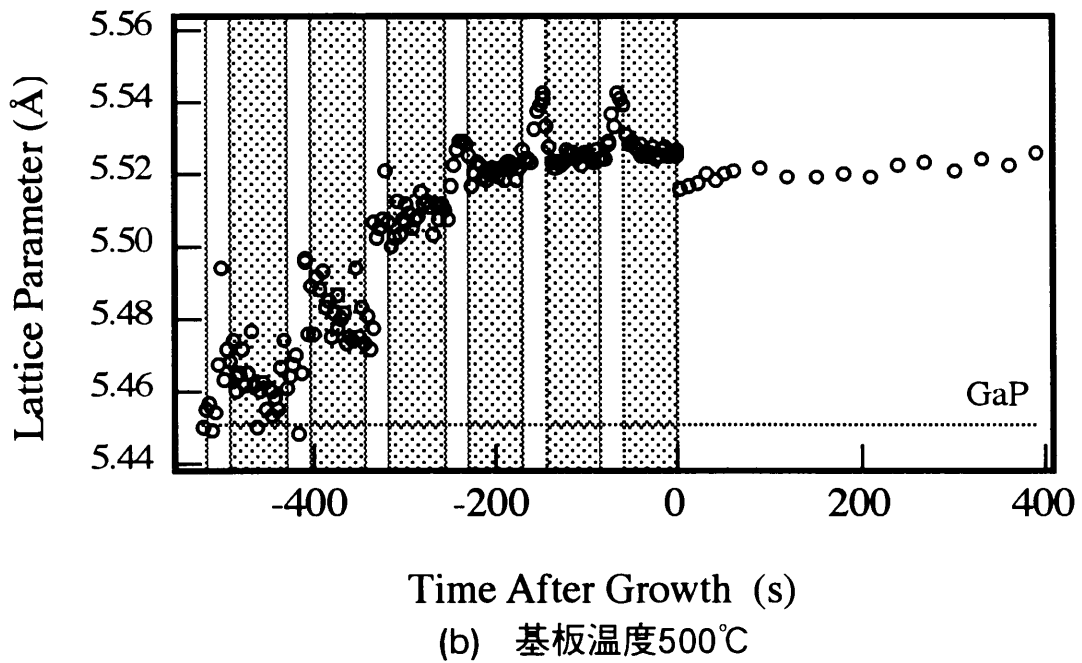
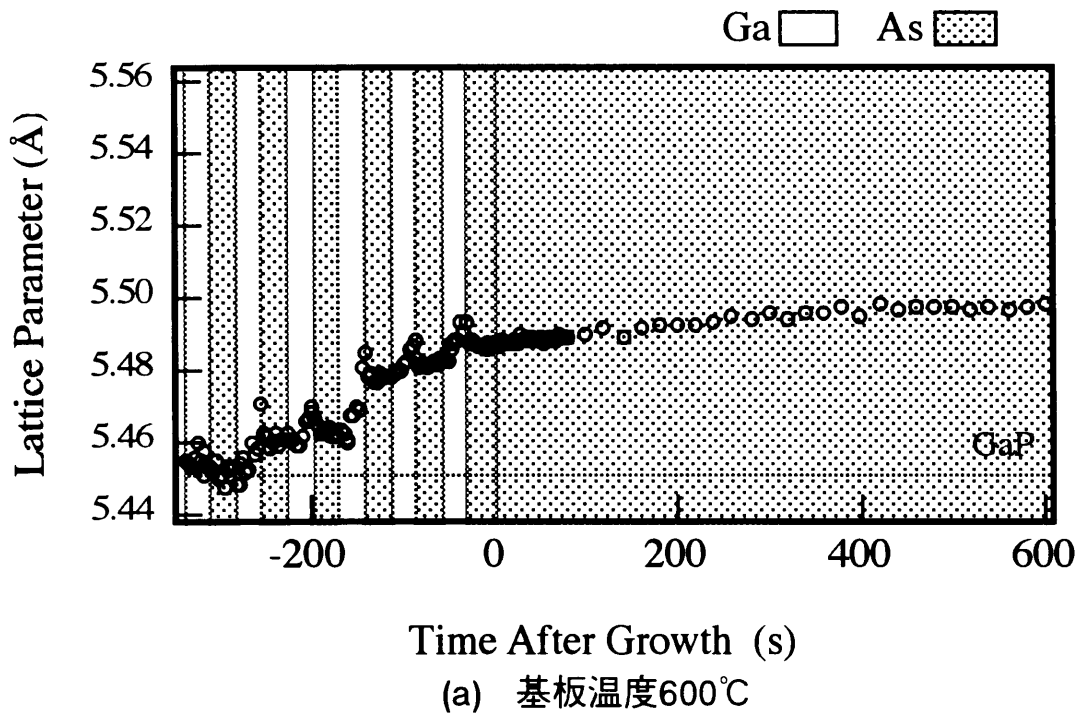


Fig. 5-9 ME E法によるヘテロ成長における格子間隔の時間変化

る。一方、RHEEDのパターンと回折強度は、基板温度が低い方が成長膜は2次元的な層構造をしていることを示している。これらのことは、低温で成長した膜は高温で成長した膜に比べて平坦であるにもかかわらず、格子歪がより緩和していることを示している。その原因を以下に考えてみる。

表面に島構造が形成されることによって、格子歪が緩和されるとすれば、高温で成長した膜の方が3次元的な構造をしているので、低温で成長した膜よりも高温で成長した膜の方が格子歪の緩和量が大きいはずである。これより、低温で成長した膜の方が緩和量大きいという実験結果は、格子歪が島のエッジ付近における弾性変形によって緩和されるというモデルと矛盾しているように思われる。

ここで、表面に形成される島構造のサイズを考慮に入れてみる。OshinowoらはInGaAs/GaAsヘテロ成長において、表面に形成される島構造のサイズが基板温度によって変化することをSEM観察から明らかにしている⁶⁾。彼らによれば、基板温度を低くすることにより、表面における原子の拡散距離を短くすることによって成長膜の凝集が抑制されるために、島構造のサイズが小さくなるとしている。また、島構造のサイズが小さくなると島の密度が高くなることも示している。

Yagoらは、Keating法を用いてGaAs/GaPヘテロ成長における格子歪緩和の計算を行っている⁷⁾。彼らの計算によれば、格子歪緩和はエッジ付近で起こっており、島の中心付近ではあまり格子歪を緩和することができない。成長量が等しい場合には高密度でサイズの小さい島構造を形成することによって、低密度でサイズが大きい島構造を形成するよりも島構造に対するステップの割合が増加する。これらのことから、表面で高密度な小さい島構造を形成することによって、低密度で大きい島構造を形成するよりも格子歪が大きく緩和することができると考えられる。

表面が原子的尺度で平坦であり、理想的な2次元格子となっている場合には、RHEEDパターンはラウエゾーンに沿ったスポットパターンを示す。表面に数ML以下の高さをもつ島構造や高さ1ML程度のステップが存在すると、逆

格子ロッドはある程度の太さをもつことになる。これより、RHEEDにおけるストリークパターンは、表面の不完全性によるものであると考えられている。表面の凹凸が数ML以上になるとストリークパターンは観察されなくなり、整数次回折点に強度をもつスポットパターンが観察されるようになる。これらのことから、低温成長において観察されたストリークパターンは、表面に数MLの高さをもつ島構造が形成されていることを示していると考えられる。

以上のことから、低温で成長することによって、高温で成長を行った場合に比べて、表面が平坦であるにもかかわらず格子歪がより緩和することは、低温成長により、表面に高さが数ML以下であり、サイズの小さい島構造が高密度に分布されているためであると考えられる。しかし、これはRHEEDパターンと格子歪緩和からの推測であり、実際にはSTMによる表面観察などによって、成長表面の構造を観察する必要がある。しかし、成長表面の構造を観察するために、一度大気にさらしたり、表面を保護するためにキャップ層を形成することにより、表面の状態が変化する可能性がある。このために、成長終了後の表面を大気にさらすことなく、表面を観察する必要がある。しかし、超高真空中における試料の搬送など問題点も多く、現時点では困難である。

5. 6 成長モード遷移付近における成長機構

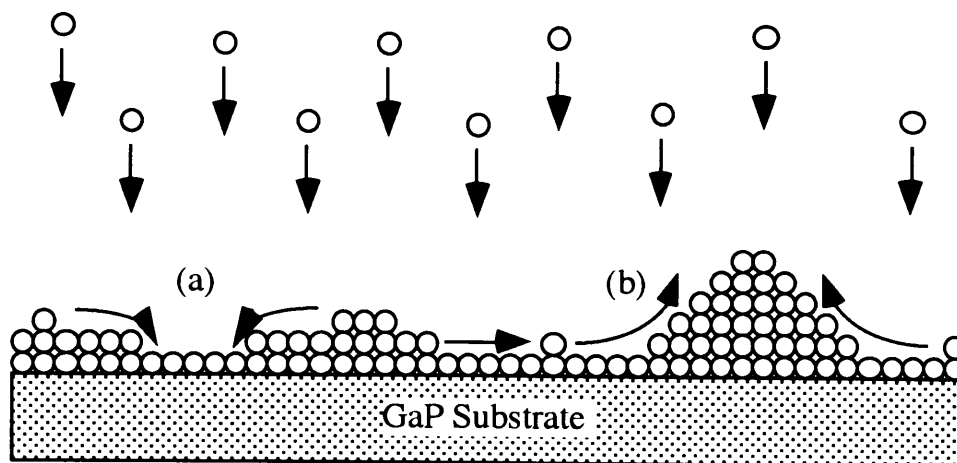
GaAsヘテロ成長を停止した後成長膜の構造が層から島へと変化するにつれて、格子歪が緩和されていくことが観察された。これより、層から島への構造変化の駆動力は成長中に緩和できなかった格子歪であると考えられる。この構造変化が起きているときは、GaAsの成長は停止している。従って、成長膜の層から島への構造変化は、成長中に準安定な層構造を形成した原子が、成長後にマイグレーションすることによって、島構造を形成することにより、格子歪を緩和するためであると考えられる。

成長速度を増加させることによって、成長モード遷移が起こる臨界膜厚を増加することができる。また、成長速度を増加させることによって、成長膜厚が同じであっても、成長直後の成長膜における残留格子歪が大きくなる。以上の

ことから、成長速度を増加させると成長膜の格子歪は成長中にあまり緩和することができずに、成長を終了した直後はより大きく歪んだ層構造をもつ成長膜が形成されると考えられる。

これらのことから、GaAs/GaPヘテロ成長において、成長モード遷移付近における成長機構は、以下に述べる二つの過程から構成されていると考えられる。一つは、(a)基板表面に供給された原子が近くのキンクサイトに取り込まれて準安定な層構造を形成する過程である。もう一つは、(b)格子歪を緩和するために、一度準安定な層構造を形成した原子が移動することによって、成長膜の構造が層から島へ変化する過程である。成長機構の模式図をFig.5-10に示す。

時間を考えないで平衡状態だけを考えると、格子不整合をもつヘテロ成長における成長モード遷移が起こる臨界膜厚以下の膜厚領域において、成長膜は島構造を形成することによって、表面エネルギーを大きくして格子歪を緩和するよりも、歪んだ層構造を形成することによって、表面エネルギーを小さくした方が全体としてエネルギー的に有利なために、歪んだ層構造を形成すると考えられる。一方、臨界膜厚以上の膜厚領域においては、成長膜は島構造を形成す



- (a) 準安定な層を形成する過程
- (b) 準安定な層が凝集して島を形成する過程

Fig. 5-10 GaAs/GaPヘテロ成長の成長機構

ることによって表面エネルギーが増加しても格子歪を緩和した方が、全体のエネルギーが低くなるために島構造を形成すると考えられる。つまり、成長モード遷移が起こる臨界膜厚以下の膜厚領域においては、成長膜は歪んだ層構造を形成するが、それ以上の膜厚領域においては、緩和した島構造を形成すると考えられる。

しかし、実際の成長においては時間を考える必要があるために単純にそのようにならない。このために、それぞれの過程の速度が重要になる。それぞれの過程の速度が何によって決まるかを考えてみる。準安定な層を形成する過程の速度は表面に供給される原子の数によってほとんど決定される。一方、格子歪を緩和するために、一度準安定な層構造を形成した原子がマイグレーションすることによる成長膜の構造が層から島へと変化する過程の速度は、表面における原子のマイグレーション速度で決まるので、基板温度によってほぼ決定される。

成長速度を増加させることによって、成長モード遷移が起こる臨界膜厚が増加し、成長を停止した後の成長膜がより大きい残留格子歪をもつ。一方、成長速度が遅いときには、成長を停止した後に成長膜の格子間隔がほとんど変化しなかったことから、成長速度が遅いときには成長中に成長膜はほぼ平衡状態に達していると考えられる。これは、成長速度を増加させることによって、準安定な層構造を形成する過程の速度のみが増加するので、準安定な層構造を形成する過程の速度が層から島へ構造変化する過程の速度より大きくなったためであると考えられる。つまり、成長速度を増加させることなどにより、準安定な層を形成する過程の速度のみを増加させて成長膜を平衡状態から遠ざけることによって、層から島への構造変化が抑えることができる。MEE法を用いたGaAsヘテロ成長から、基板温度を下げることによって、表面に形成される島構造のサイズが小さくなると考えられる。

以上のことから、二つの過程の速度を調整することによって成長モード遷移が起こる臨界膜厚や表面に形成される島構造のサイズを制御することができると考えられる。

5. 7 まとめ

本章では格子不整合をもつGaAs/GaPヘテロ成長において、2次元から3次元への成長モード遷移付近における成長機構をRHEEDの回折強度を解析することによって詳しく調べた。RHEEDパターン解析からGaの供給を停止してGaAsヘテロ成長を終了した後にも成長膜が準安定な層構造から島構造へと変化することがわかった。この構造変化に伴って成長膜の格子歪が緩和されることを明らかにした。成長速度を増加することや基板温度を下げることによって、成長モード遷移が起こる臨界膜厚を厚くしたり、表面に形成される島構造のサイズを小さくすることができることを明らかにした。成長モード遷移付近における成長機構は、準安定な層を形成する過程と格子歪を緩和するために層から島へと構造変化する過程という二つの過程から成り立っていることを明らかにした^{8, 9)}。この二つの過程の速度を調整することによって、成長モード遷移が起こる臨界膜厚および表面に形成される島構造のサイズを制御することができる可能性を示した。

参考文献

- 1) S. Guha, A. Madhukar and K. C. Rajkumar: Appl. Phys. Lett. 57(1990)2110.
- 2) C. W. Snyder, B. G. Orr, D. Kessler and L. M. Sander: Phys. Rev. Lett. 66 (1991)3032
- 3) B. G. Orr, D. Kessler, C.W. Snyder and L. sander: Europhys. Lett. 19(1992)33.
- 4) T. Nomura, K. Murakami, K. Ishikawa, M. Miyao, T. Yamaguchi, A. Sasaki and M. Hagino: Surf. Sci. 242(1991)166
- 5) T. Nomura, K. Ishikawa, K. Murakami and M. Hagino: J. Cryst. Growth 127 (1993)584
- 6) J. Oshinowo, M.Nishioka, S. Ishida, and Y. Arakawa: Appl. Phys. Lett. 65 (1994)1421
- 7) H. Yago, T. Nomura, K. Ishikawa: Appl. Sur. Sci. 84(1995)119

- 8) 吉川昌宏, 野村卓志, 石川賢司 : 静岡大学大学院電子科学研究科研究報告
16(1994)27
- 9) M. Yoshikawa, T. Nomura, K. Ishikawa and M. Hagino: Jpn. J. Appl. Phys. 34
(1995)1094

第6章 結論

本研究はMBE法を用いた格子不整合をもつヘテロ成長において、2次元から3次元への成長モード遷移付近における成長機構を解明することを目的に行ったものである。第2章では本研究で用いたMBE装置および実験条件の決定方法、成長機構を解明するために用いたRHEEDパターン解析法および、表面の化学状態を調べるために用いたSPA法について述べた。第3章では基板となるGaP(001)表面およびGaAs(001)表面における再構成構造とストイキオメトリの関係を明らかにした。第4章ではGaAs/GaPヘテロ成長において成長モード遷移前の2次元的な成長をしている膜厚領域における格子歪緩和過程を明らかにした。第5章では成長モード遷移が起こる膜厚付近における格子歪緩和過程を詳しく調べ、その格子歪緩和過程を説明できるヘテロ成長機構のモデルを提案した。本章では以上に述べた結果のまとめとして、本研究で明らかになったことを述べる。

6.1 GaP(001)表面

RHEEDとSPA法を相補的に用いることにより、GaP(001)表面における再構成構造とストイキオメトリの関係を明らかにした。

GaP表面における再構成構造とストイキオメトリの関係は以下に述べるように、GaAs(001)表面と異なる性質を示す。GaP表面にGaを供給すると、表面におけるGaの堆積量が2MLまではGaダイマーを形成して、表面はGa安定化面である 4×4 の再構成構造をもつ。Gaの堆積量が2MLを越えると、GaP表面の再構成構造はP安定化面である 2×4 に変化する。この 2×4 の再構成構造をもつ表面に過剰なGaが存在することが、SPA信号強度とRHEEDのPの取り込み振動から明らかになった。これらのことから、GaP表面におけるGaの化学状態はGaの堆積量によって、以下のように変化すると考えられる。表面におけるGaの堆積量が2MLまではGaAs表面と同じように、Ga安定化面を形成する。Gaの堆積量が2MLを越えると、

表面のGa原子が移動してドロップレットを形成するために、最表面にPダイマーが現れる。これより、P安定な表面上に過剰なGaがドロップレットを形成することになる。つまり、GaP表面においては再構成構造が 2×4 構造をしていても、GaAsの場合のように過剰なGaが存在しないV族安定な表面であると単純に判断することができない。以上のことから、P安定なGaP表面を得るためには、RHEED法だけではなく、SPA法のように表面の化学状態に関する情報のみを得ることができる測定方法を相補的に用いることが必要である。

6. 2 2次元層成長中の格子歪緩和過程

GaAs/GaPヘテロ成長においても、InGaAs/GaAsヘテロ成長と同じように成長初期の2次元的な層状成長している膜厚領域において、表面のステップ密度に依存した格子歪緩和が観察された。格子歪緩和は膜厚1ML以下から始まっており、格子歪は成長表面のステップ密度が最大の時に最も緩和する。成長膜の格子間隔はGaAsが1ML成長したところで基板のGaPの格子定数に戻る。以上のことから、GaAs/GaPヘテロ成長においても、表面に形成された2次元核のステップ付近における弾性変形によって、格子歪が緩和されることがわかった。また、GaP(001)基板上に成長したGaAs膜は少なくともはじめの1MLまでは、コヒーレントな層構造を形成していると考えられる。

ME E法を用いたGaAs/GaPヘテロ成長から、成長膜の格子間隔がGaを供給したときのみ変化し、Asを供給したときには変化しないこと、Gaを供給したときの格子歪緩和が2次元核のステップ付近における弾性変形によるものであることを明らかにした。

6. 3 ヘテロ成長機構

Gaの供給を停止してGaAsヘテロ成長を終了させたにもかかわらず、成長膜の構造が層から島へと変化する。この構造変化に伴って格子歪が緩和する。

つまり、ヘテロ成長終了直後の成長膜は準安定な層構造をもつ。ヘテロ成長中の成長速度を速くすることや基板温度を下げることによって、ヘテロ成長終了直後における成長膜の構造が、より歪んだ準安定な層構造にすることができる。また、基板温度を下げることによって、サイズの小さい島構造が表面に形成されると考えられる。これらのことから、成長モード遷移付近における成長機構は以下に述べる二つの過程から構成されていると考えられる。一つは、(a)基板表面に供給された原子が近くのキンクサイトに取り込まれて、準安定な層構造を形成する過程である。もう一つは、(b)格子歪を緩和するために一度準安定な層構造を形成した原子がマイグレーションすることによって、成長膜が層から島へと構造変化する過程である。以上のことから、準安定な層を形成する過程と層から島への構造変化する過程の二つの速度を制御することによって、成長モード遷移の起こる臨界膜厚や表面に形成する島構造のサイズを制御できることを明らかにした。

6. 4 結言

本論文ではMBE法を用いてGaAs/GaPヘテロ成長を行い、格子不整合をもつヘテロ成長において、成長モード遷移付近における成長機構を調べた。基板となるGaP(001)表面は、Gaが過剰な状態でも表面にPダイマーが形成されるという特異な性質をもつことを明らかにした。このことは、今後のGaP(001)基板表面におけるエピタキシャル成長に有益な情報を与えるものであると考えている。GaAs/GaPヘテロ成長においても格子歪緩和は膜厚1ML以下の領域から始まっており、表面に形成される2次元核のステップ付近における弾性変形によって、格子歪が緩和されることを明らかにした。2次元から3次元への成長モード遷移付近における成長機構が準安定な層を形成する過程と、層から島構造へと変化する過程という二つのプロセスから成り立っていることを明らかにした。これらの過程の速度を調節することによって、表面に形成される島構造のサイズや成長モード遷移の起こる臨界膜厚を制御できることを明らかにした。この成長機構のモデルは格子不整合をもつヘテロ成長

に一般的に適用しうるものであり、ヘテロ成長成長技術を進展させるための重要な知見を与えるものであると考えている。

謝辞

本研究を進めるにあたり，終始懇切なる御指導，ご鞭撻を賜りました静岡大学電子工学研究所・石川賢司助教授に深く感謝の意を表します。

また，本論文をまとめるにあたり，適切な指導，御助言をいただきました静岡大学電子工学研究所・皆方誠教授，助川徳三教授，福田安生教授，静岡大学工学部・福家俊郎教授に深く感謝します。

研究を進めるにあたり，御助力をいただき，有益なご検討をしていただいた静岡大学電子工学研究所・野村卓志助手に深く感謝いたします。

研究を進めるにあたり，御助力，御助言をいただきました萩野實静岡大学名誉教授(現：浜松ホトニクス株式会社顧問)，静岡大学電子工学研究所・栗野春之技官に深く感謝いたします。

試料のSEM観察にあたり，浜松ホトニクス株式会社・内山昌一氏に一方ならずお世話になりました。深く感謝いたします。

MBE制御装置を製作するにあたり，山中政彦，内田好則氏に，SPA測定装置の製作には，中村敦史氏にお世話になりました。深く感謝します。

実験の進行にご協力いただいた藁科英永，亀井宏記，阿井稔晴，砂田正史，流田賢治，金谷宗樹の諸氏に厚く感謝します。

研究を進めていく途中で大変お世話になりました静岡大学電子工学研究所超高速デバイス部門に在籍された皆様に感謝します。

最後に，本論文の完成まで絶えず励ましてくれた父母に感謝します。

研究業績一覧

A. 本論文に関する研究論文

1. GaAs/GaP(001)へテロ成長における島形成と格子歪緩和,
野村卓志, 山中政彦, 吉川昌宏, 石川賢司, 萩野 實,
表面科学 15 (1994)354-358
2. GaAs/GaP(001)へテロ成長における成長モード遷移,
野村卓志, 吉川昌宏, 石川賢司, 萩野實,
静岡大学電子工学研究所研究報告, 29 (1994)73-80
3. Growth Process in Intial Stage of GaAs/GaP(001) by Molecular Beam Epitaxy,
Masahiro Yoshikawa, Takashi Nomura, Kenji Ishikawa and Minoru Hagino,
Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995)1094-1097
4. GaAs/GaP(001)における成長初期過程,
吉川昌宏, 野村卓志, 石川賢司,
静岡大学大学院電子科学研究科研究報告 16 (1994)27-31
5. Surface Reconstruction of GaP (001) for Various Surface Stoichiometries,
Masahiro Yoshikawa, Atsushi Nakamura, Takashi Nomura and Kenji Ishikawa,
Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996), in press

B. その他の研究論文

1. Takao Nagatomo, Katsuhiko Endo, Masahiro Yoshikawa, Yasuhiro Higashi, and Osamu Omoto: Photovoltaic Properties of Al/Poly(3-methylthiophene) Schottky Diodes, Proceedings of the 5th International Photovoltaic Science and Engineering Conference(1990.11)

C. 研究会および学術講演発表

1. GaAs/GaP(001)へテロ成長における島形成と格子歪緩和,
野村卓志, 山中政彦, 吉川昌宏, 矢後栄郎, 石川賢司, 萩野實,
第54回応用物理学会学術講演会, 27aSZS13 (1993.9)
2. GaAs/GaP(001)へテロ成長における島形成と格子歪緩和,
山中政彦, 吉川昌宏, 野村卓志, 石川賢司, 萩野實,
第13回表面科学講演大会, 2b04 (1993.12)
3. GaAs/GaP(001)へテロ成長における基板へのAs照射効果,
野村卓志, 山中政彦, 吉川昌宏, 石川賢司, 萩野實,
第41回応用物理学関係連合講演会 28pY14(1994.3)
4. GaAs/GaP(001)における成長モード遷移,
野村卓志, 吉川昌宏, 石川賢司, 萩野實,
電子情報通信学会研究会 ED94-23(1994.5.20)
5. Growth Mode Transition in GaAs/GaP(001) by Molecular Beam Epitaxy,
Masahiro Yoshikawa, Takashi Nomura, Kenji Ishikawa, Minoru Hagino,
The 1994 International Conference on Solid State Devices and Materials:
Symposium I, The 3rd International Meeting on Advanced Processing and
Characterization Technologies, PB 1-8
6. GaAs/GaP(001)における成長モード遷移の臨界膜厚,
吉川昌宏, 野村卓志, 石川賢司, 萩野實,
第55回応用物理学会学術講演会, 19aMK10 (1994.9)
7. GaAs/GaP(001)成長における島構造の制御,
吉川昌宏, 内田好則, 野村卓志, 石川賢司, 萩野實,
第14回表面科学講演大会, 3A24 (1994.12)
8. GaAs/GaP(001)成長初期過程における島構造,
吉川昌宏, 矢後栄郎, 野村卓志, 石川賢司,
表面科学会中部支部 (1994.12)

9. GaP(001)面のSPA(Surface Photo-Absorption)観察,
吉川昌宏, 中村敦史, 内田好則, 野村卓志, 石川賢司,
第42回応用物理学関係連合講演会 28pZD5 (1995.3)

- 1 0. Surface Stoichiometry and Reconstruction of GaP(001),
Masahiro Yoshikawa, Atsushi Nakamura, Takashi Nomura, Kenji
Ishikawa,
The 1995 International Conference on Solid State Devices and Materials:
Non Si Materials, PD 3-2(1995.8.23)

- 1 1. Ga-rich GaAs(001)表面のSPA観察,
吉川昌宏, 中村敦史, 野村卓志, 石川賢司,
第56回応用物理学会学術講演会 26aZF9 (1995.8)

- 1 2. GaP(001)表面におけるGaの堆積過程,
中村敦史, 吉川昌宏, 野村卓志, 石川賢司,
第15回表面科学講演大会, 3A16(1995.11)

- 1 3. MEE法によるGaAs/GaPヘテロ成長における格子歪緩和,
吉川昌宏, 内田好則, 中村敦史, 野村卓志, 石川賢司,
第43回応用物理学関係連合講演会 28pZC3(1996.3)

- 1 4. Al/ポリ-3-メチルチオフェンショットキーダイオードの光起電力特性
(II),
遠藤克彦, 吉川昌宏, 長友隆男, 大本修,
第51回応用物理学会学術講演会 28aPB16(1990.9)

- 1 5. ポリ-3-メチルチオフェンの電気化学反応,
吉川昌宏, 白井誠, 長友隆男, 大本修,
第39回応用物理学関係連合講演会 30aP1 (1992.3)