

寄贈	
菅谷武芳氏	平成 年 月 日

DA
1272
1393
⑤

水素原子援用分子線エピタキシー法
によるGaAs量子細線の作製と
その光物性

1994年3月

菅谷 武芳

目次

第 1 章 序論	1
参考文献	4
第 2 章 研究の物理的・工学的背景	6
2-1 半導体量子井戸構造	7
2-2 多次元量子井戸構造	10
2-2-1 量子細線、量子ドットデバイスに予想される特徴	10
2-2-2 量子細線、量子ドット構造の作製について	13
参考文献	17
第 3 章 水素原子援用分子線エピタキシー法	19
3-1 原子状水素の発生方法	20
3-2 水素原子援用MBE法による結晶成長	22
3-2-1 MBEの概要	22
3-2-2 水素原子援用MBE装置	22
3-2-3 結晶成長機構	25
参考文献	30
第 4 章 原子状水素照射による半導体基板表面の低温清浄化	32
4-1 GaAs(001)表面の低温清浄化	33
4-2 原子状水素照射によるGaAs表面構造の変化	35
4-2 Si、InP基板に対する効果	37
4-3 低温清浄化メカニズム	41
参考文献	43

第5章 GaAs(001)面における結晶成長機構	44
5-1 序論	45
5-2 GaAs初期成長メカニズム	46
5-2-1 Ga原子の表面密度	46
5-2-2 Ga原子の衝突による安定核の形成	48
5-2-3 MEEモードにおけるGaの再蒸発	51
5-3 GaAsおよびAlAsの横方向成長の異方性	53
5-3-1 $[1\bar{1}0]$ 、 $[110]$ への横方向成長	53
5-3-2 横方向成長メカニズム	62
5-4 GaAs(001)におけるGa原子の拡散長	69
5-4-1 MBEにおけるGaの拡散長	69
5-4-2 水素原子援用MBEにおけるGaの拡散	74
参考文献	76
第6章 水素原子援用MBEによるGaAsのマスク選択成長	78
6-1 序論	79
6-2 SiN_x 、 SiO_2 上でのGa、Asの再蒸発	80
6-3 選択成長とファセッティング	83
6-3-1 選択成長パターンのファセット形成	83
6-3-2 選択成長層の電気的、光学的特性	92
6-4 選択成長メカニズム	97
参考文献	98
第7章 V溝加工基板上の選択成長を利用したGaAs量子細線の作製	99
7-1 序論	100
7-2 (111)A上のGaAs成長における原子状水素照射効果	100
7-2-1 原子状水素照射効果	100
7-2-2 基板温度依存性および成長速度依存性	104
参考文献	107
第8章 量子細線の光物性	108
8-1 フォトルミネッセンス発光スペクトル	109
8-2 PLスペクトルの偏波面依存性	111
8-3 温度依存性および励起強度依存性	113
参考文献	119
第9章 結論	120
謝辞	124

第1章 序論

今日のエレクトロニクス発展は、様々な新素材の開発に負うところが大きい。半導体の分野では、Shockleyによるトランジスタの発明に端を発し、Siへと移り変わって以来、電子デバイス材料としてSiが広く用いられてきた。しかし最近の高速高密度集積回路は、材料が持つ性質でその性能が制限されるところまで開発が進み、技術的にも微小化の限界が見えてきている。そこで一層の高性能化をめざして新しい半導体材料の開発に目が向けられ、このような背景の下に、化合物半導体の研究が各研究機関で盛んに行なわれている。

化合物半導体の代表的な材料であるGaAsは、Siに比べて電子移動度が大きく、また直接遷移型半導体であるために発光や光吸収が顕著であり、発光素子や受光素子として応用できるという利点を持つ。しかしながらこのような化合物半導体においても、その材料が持つ固有の特性を超えるデバイスの作製は、その材料のみを使用している限り不可能である。この不可能を可能にしたのが、1970年にEsakiとTsuによって提案された半導体超格子である¹⁾。これは異なる材料からなる超薄膜を交互に積層させた構造をとっており、それによってこれまで考えられなかった数多くの興味あふれる現象を示すことが明らかとなった。これらの現象は、一つの層の中に電子が閉じ込められて量子サイズ効果が現れることによるものが主役である。量子サイズ効果によって2次元電子ガス²⁾や2次元励起子³⁾などが実現されるとともに、様々な新たな物性が発見され、またそれをデバイスに応用する研究が精力的に行なわれている。

これら半導体超格子構造、あるいは量子井戸構造と言われる新しい材料形態の作製を可能にしたのが、分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy:MBE)法や有機金属気相成長(Metal Organic Chemical Vapor Deposition:MOCVD)法などの薄膜成長技術の発展である。両者とも単原子層のオーダーで組成を変化させることができ、成長方向にのみ周期構造を有する量子井戸構造は、電気的にも光学的にも良質なものが得られるようになった。このように、人為的に原子配列を制御して新しい物性を引き出すことは非常に魅力的である。これまで述べてきた構造はキャリアの閉じ込め効果が1次元であり、厳密には1次元量子井戸構造、または1次元超格子構造と呼ぶべきものである。したがって、次なる興味は、残された二つの次元、すなわち成長方向のみならず、エピタキシャル薄膜面内の二つの方向にも周期構造を有するような材料改質を施して、キャリア閉じ込めの効果を2次元、3次元へと発展させることである。このような量子細線、量子ドットといった構造を実現することにより、それに伴って現れる、より新しい魅力的な物性を利用したデバイスの開発が可能となる。

これらの構造を、一次元量子井戸構造と同程度の精度で作製する技術はまだ確立されてはおらず、さまざまところで精力的に研究開発が行なわれているのが現状である。その実現手段としては、成長メカニズムを直接利用したもの^{4,5)}、選択成長⁶⁻¹¹⁾、構成物質の相互拡散を使ったもの^{12,13)}、量子井戸構造のエッチングと再成長を利用したもの¹⁴⁻¹⁶⁾などが研究されている。成長メカニズムを直接利用した方法の一つとして、微傾斜基板上にできる単原子層ステップを利用した縦型超格子が挙げられる。この方法はMBE⁴⁾、MOCVD⁵⁾の両者で試みられており、ステップエッジからのGaAsおよびAlAsの横方向成長を利用したものである。しかしながらその結晶成長メカニズムにはまだ不明な点が多

く、縦型超格子の作製方法も確立しているとは言い難い。

量子細線、量子ドット構造の作製方法として、現在もっとも注目されている方法がGaAsの選択成長を利用したものである。この方法は基板の特定の部分にのみGaAsを結晶成長させ、AlGaAsなどの障壁層で閉じ込める方法である。選択成長で、もっとも一般的なものはマスクパターンによる方法であるが、段差基板により生じたファセット面における成長速度の差を利用したものや、光、電子線により局所的に成長を助長するものなども試みられている。選択成長による量子細線や量子ドット作製に関して、MOCVDにおいて優れた結果が報告されているが⁶⁻⁸⁾、MBEでは成長機構が他の方法に比べて単純であるため、成長機構を巧みに利用した選択成長が困難であり、特に成長条件に対する制限が厳しく、MOCVDに比べて遅れを取っている。

いずれの方法にしても、このような量子細線、量子ドットといった極微構造を実現するためには、各々の方法のメカニズムを十分理解し、界面構造を原子層レベルの精度で制御する必要がある。本研究の目的は、MBEにおける結晶成長メカニズムを解明し、量子細線や量子ドットといった構造を再現性良く作製し、その物性についての知見を得ることにある。その実現のために、本研究ではタングステンフィラメントによる水素分子のクラッキングによって発生した原子状水素¹⁷⁻¹⁹⁾に着目した。水素ラジカルは結晶中では欠陥や不純物準位の不活性化、表面にあってはダングリングボンドの終端など電子状態の制御に有効であるばかりでなく、結晶成長そのものにも大きな効果を及ぼすことが知られている。電子サイクロトロン共鳴(ECR)を用いたプラズマにより発生させた水素ラジカルは、半導体表面の清浄化に有効であり²⁰⁻²²⁾、またGaAsの低温成長²¹⁾や選択成長²³⁾の報告もなされている。

本研究においては、タングステン熱フィラメントによる、熱エネルギー程度の低エネルギーの原子状水素をMBEに応用し、成長中に原子状水素を照射する水素原子援用分子線エピタキシー法を開発した²⁴⁾。この方法を用いて、半導体基板の低温清浄化を行ない²⁵⁻²⁸⁾、また通常のMBEにおける横方向成長機構の研究^{29,30)}に加えて、GaAs初期成長機構に対する知見を得た³¹⁾。さらにGaAsの低温選択成長を試み³²⁻³⁴⁾、ファセット形成の様子を詳しく調べ、その特徴を利用してV溝基板上にGaAs量子細線を作製した^{35,36)}。量子細線の光学的特性はフォトルミネッセンス(PL)測定によって調べ、その光物性に関する知見を得た。

本論文では、第2章で、半導体量子井戸構造と量子細線、量子ドットの基礎的な物性を中心に研究の背景について述べる。第3章では水素原子援用分子線エピタキシー法について、原子状水素の発生方法と結晶成長法について述べる。

第4章では、原子状水素照射による半導体表面の低温清浄化について、GaAsを中心にSi、InPについて述べ、そのメカニズムについても言及する。第5章では、MBEにおけるGaAs(100)の結晶成長機構について詳しく述べる。原子状水素を導入することによって得られたGaAs初期成長メカニズムに関する知見を述べ、GaAsの横方向成長メカニズムについても考察する。またMBE成長中におけるGa原子の拡散長についても言及する。

第6章では、水素原子援用MBEにおけるGaAsのマスク選択成長について述べる。まず、原子状水素の照射によって、GaAsのマスク選択成長が通常よりも低温で可能であるこ

とを示し、またそのマスク材料依存性について述べる。次に実際の選択成長パターンのファセット形成の様子を示し、成長層の電氣的、光学的特性について述べるとともに、選択成長メカニズムについても考察する。

第7章では、選択成長のファセット形成の様子から得られた特徴を利用し、V溝加工基板上に作製した量子細線について述べる。原子状水素の照射によって、横方向の閉じ込め効果の大きな量子細線の作製が可能となる。また作製した量子細線の光学的特性の評価をPL測定によって行ない、得られた光物性について第8章で考察する。

最後に、本研究でえられた結論を第9章に整理して示す。

参考文献

- 1) L.Esaki and R.Tsu : J. Research and Develop 14, p.61 (1970).
- 2) S.Hiyamizu and T.Mimura : J. Cryst. Growth 56, 455 (1982).
- 3) T.Ishibashi, S.Tarucha and H.Okamoto : *Proc. 8th Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Oiso, 1981*, p.587 (Inst. Phys. Conf. Ser. No.63, Bristol and New York, 1982).
- 4) P.M.Petroff, A.C.Gossard and W.Wiegmann : Appl. Phys. Lett. 45, 620 (1984).
- 5) T.Fukui and H.Saito : J. Vac. Sci. Technol. B6, 1373 (1988).
- 6) E.Kapon, S.Simhony, R.Bhat and D.M.Hwang : Appl. Phys. Lett. 55, 2715 (1989).
- 7) T.Fukui, S.Ando and H.Saito: *Ext. Abstra. 22nd. Conf. Solid. State Devices & Materials, Sendai, 1990*, p.753 (Business Center for Academic Societies Japan, Tokyo, 1990).
- 8) S.Tsukamoto, Y.Nagamune, M.Nishioka and Y.Arakawa : J. Appl. Phys. 71, 533 (1992).
- 9) Y.Nakamura, S.Koshihara, M.Tsuchiya, H.Kano and H.Sakaki : Appl. Phys. Lett. 59, 700 (1991).
- 10) X.Q.Shen, M.Tanaka and T.Nishinaga : *11th Symp. Records of Alloy Semiconductor Physics & Electronics, Kyoto, 1992*, p.333.
- 11) H.Nakashima, M.Sato, K.Maehashi, K.Kimura, H.Asahi, S.Hasegawa and K.Inoue: *Proc. AVS, Clearwater, 1991*, AIP Conf. Proc. 227, 76 (1991).
- 12) A.C.Gossard, J.H.English, P.M.Petroff, J.Cibert, G.J.Dolan and S.J.Pearnton : J. Cryst. Growth 81, 101 (1987).
- 13) M.Kawabe, Y.Ikeda, K.Ogawa, T.Shiraishi, S.Yokoyama, Y.Nannichi and Y.Bando: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* B39, p.441 (1989).
- 14) P.M.Petroff, A.C.Gossard, R.A.Logan and W.Wiegmann: Appl. Phys. Lett. 41, 635 (1982).

- 15) K.Kash, A.Scherer, J.M.Worlock, H.G.Craighead and M.C.Tamargo : Appl. Phys. Lett. 49, 1043 (1986).
- 16) K.Komori, A.Hamano, S.Arai, Y.Miyamoto and Y.Suematsu : Jpn. J. Appl. Phys. 31, L535 (1992).
- 17) T.Sakurai, M.J.Cardillo and H.D.Hagstrum: J. Vac. Sci. Technol. 14, 397 (1977).
- 18) R.Z.Bachrack and R.D.Bringans : J. Vac. Sci. Technol. B1, 142 (1983).
- 19) J.A.Schaefer, V.Persch, S.Stock, Th.Allinger and A.Goldmann : Enophys. Lett. 12, 563 (1990).
- 20) K. Asakawa : *Extended Abstracts 18th Conf. Solid State Devices & Materials, Tokyo, 1986*, p.129 (Business Center For Academic Societies Japan, Tokyo, 1986).
- 21) N.Kondo and Y.Nanishi : *Proc. AVS, Anaheim, 1987*, AIP Conf. Proc. 167, p.320 (1987).
- 22) I.Suemune, Y.Kunitsugu, Y.Kan and M.Yamanishi : Appl. Phys. Lett. 55, 760 (1989).
- 23) N.Yamamoto, N.Kondo and Y.Nanishi : J. Cryst. Growth 96, 705 (1989).
- 24) 菅谷武芳, 川辺光央 : 応用物理 62, 801 (1993).
- 25) T.Sugaya and M.Kawabe : Jpn. J. Appl. Phys. 30, L402 (1991).
- 26) Y.Okada, H.Ajisawa, A.Moki, T.Sugaya and M.Kawabe : *Extended Abstracts 23rd Conf. Solid State Devices & Materials, Yokohama, 1991*, p.692 (Business Center For Academic Societies Japan, Tokyo, 1991).
- 27) Y.Okada, H.Shimomura, T.Sugaya and M.Kawabe : Jpn. J. Appl. Phys. 30, 3774 (1991).
- 28) Y.J.Chun, T.Sugaya, Y.Okada and M.Kawabe : Jpn. J. Appl. Phys. 32, L287 (1993).
- 29) M.Kawabe and T.Sugaya : Jpn. J. Appl. Phys. 28, L1077 (1989).
- 30) T.Sugaya, S.Yokoyama and M.Kawabe : *Proc. 16th Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Karuizawa, 1989*, p.147 (Inst. Phys. Conf. Ser. No.106, Bristol and New York, 1990).
- 31) T.Sugaya, Y.Okada and M.Kawabe : Appl. Surf. Sci. 60/61, 251 (1992).
- 32) T.Sugaya, H.Shimomura, Y.Okada and M.Kawabe : *Extended Abstracts 23rd Conf. Solid State Devices & Materials, Yokohama, 1991*, p.698 (Business Center For Academic Societies Japan, Tokyo, 1991).
- 33) T.Sugaya, Y.Okada and M.Kawabe : Jpn. J. Appl. Phys. 32, L713 (1992).
- 34) T.Sugaya, Y.Okada and M.Kawabe : *Proc. 19th Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Karuizawa, 1992*, p.55 (Inst. Phys. Conf. Ser. No.129, Bristol and New York, 1993).
- 35) T.Sugaya, M.Kaneko, Y.Okada and M.Kawabe : Jpn. J. Appl. Phys. 32, L1834 (1993).
- 36) T.Sugaya, M.Kaneko, Y.Okada and M.Kawabe : *Abstracts JRDC Int. Symp. Nanostructures & Quantum Effects, Tsukuba, 1993*, p.64.

第 2 章 研究の物理学的・ 工学的背景

2 - 1 半導体量子井戸構造

2 - 2 多次元量子井戸構造

2-1 半導体量子井戸構造

通常のパルクの半導体において、そのバンド構造は、禁制帯（エネルギーギャップ）をはさんで電子で満ちた価電子帯と空の伝導帯からなる。例えば、価電子帯から伝導帯に電子を励起することによって電子あるいは正孔を作ると、これらは外場の下で有効質量 m_e^* （電子）、 m_h^* （正孔）を持って比較的自由に動くことができる。しかしながら、種類の異なる半導体を層状に積み重ねて量子井戸構造を作ると、それぞれの半導体の電子親和力やエネルギーギャップの違いにより、電子あるいは正孔の感じるポテンシャルは全く異なったものとなる。量子井戸のバンド構造は、その量子井戸を形成する材料によって異なるが、ここでは格子定数がほぼ等しく、良質なヘテロエピタキシャル膜が得られており、本研究の材料系でもあるAlAs/GaAs系について述べる^{1,2)}。

AlAs/GaAsからなる量子井戸の場合、バンド構造は図2-1に示すように、両者の伝導帯どうし、価電子帯どうしが重なり、エネルギーギャップも部分的に重なって存在している。この場合、電子にとっては伝導帯の底のエネルギーが低い、GaAs層がポテンシャル井戸層になる。また正孔にとっても、価電子帯の頂上のエネルギーが高いGaAs層がポテンシャル井戸層となる。したがって、電子および正孔はGaAs層に閉じ込められ、2次元平面内でしか運動できなくなる。この構造は電子の閉じ込めの次元が1次元であり、厳密には1次元量子井戸構造と呼ぶべきものであるが、通常量子井戸構造と言う場合には1次元の量子井戸構造をさす場合が多いため、ここでも簡単に量子井戸という表現を用いる。

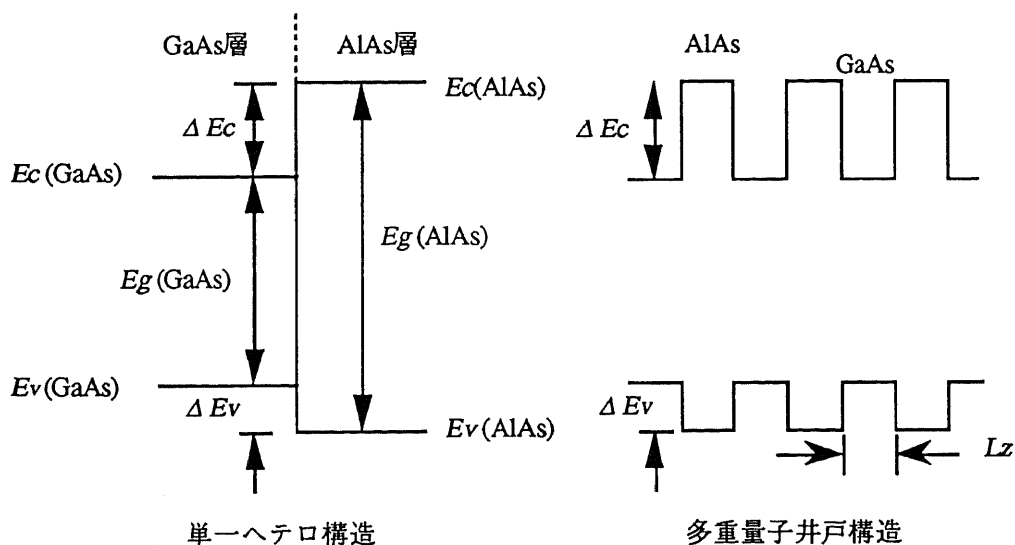


図2-1 AlAs/GaAs量子井戸構造。電子、正孔はバンドギャップの小さいGaAs井戸層に閉じ込められる。（この図では半導体に不純物がドーピングされておらず、接触前にフェルミ準位が一致していると仮定している。）

量子井戸構造における数多くの興味深い現象は、これらの閉じ込め効果による電子状態の変化に起因するものである。AlAs/GaAs量子井戸の場合、ポテンシャル井戸層であるGaAs層内の電子は、層内では自由電子として振る舞うが、層に垂直な方向では図2-1に示すように ΔEc のポテンシャル障壁があって、電子はポテンシャル井戸層内に局在する。ここで量子井戸面を x, y 面、層に垂直な方向を z 方向とし、井戸の厚さを L_z 、 x, y 方向の一辺の長さが L の直方体のポテンシャル井戸を考える。 L_z が量子サイズで、電子の閉じ込めは z 方向のみの一次元であり、 L は十分大きいとする。 z 方向の電子の運動に対するシュレーディンガー方程式を解くと、エネルギー固有値は、 n を量子数($n=1, 2, 3, \dots$)として

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left(\frac{n\pi}{L_z} \right)^2 \quad (2-1)$$

となる。 x, y 面内における自由電子としての振る舞いを考慮に入れれば、電子の全エネルギーは、 k_x, k_y を波数ベクトルの x, y 成分として、

$$E = E_n + \frac{\hbar^2}{2m_e^*} (k_x^2 + k_y^2) = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left(\frac{n\pi}{L_z} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_e^*} (k_x^2 + k_y^2) \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (2-2)$$

で表される。ここで k_x, k_y は($n=1, 2, 3, \dots$)

$$k_x = 2\pi n_x / L, \quad k_y = 2\pi n_y / L \quad (n_x = 0, 1, 2, \dots, \quad n_y = 0, 1, 2, \dots)$$

であり、 $L_z \ll L$ であるから、(2-2)式において n_x, n_y, n_z が同じ程度の場合には、第1項が圧倒的に大きいことがわかる。一方バルクの場合、自由電子の全エネルギー E は

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (2-3)$$

で示され、連続的な電子状態をとるが、(2-2)式で表されるように、量子井戸中では離散的なとびとびの値をとる。したがって単位体積あたりの電子の状態密度も、図2-2で示されるように、バルクの場合は連続的に変化し、量子井戸の場合は $E = E_n$ ($n=1, 2, 3, \dots$)で始まる階段関数を積み重ねたものとなる。この変化に伴って、光吸収や発光の様子が変化していく。状態密度が階段状になることにより、電子のエネルギー分布が狭くなり、また電子濃度が増加するため、量子井戸レーザー³⁾によってしきい値電流が大幅に減少することとなった。

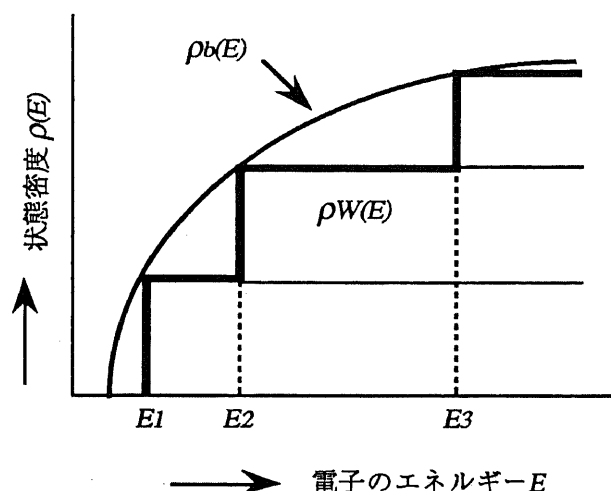


図2-2 バルク結晶における状態密度 $\rho_b(E)$ と量子井戸における状態密度 $\rho_w(E)$ 。状態密度はバルクでは放物線形であるが、量子井戸では階段状となる。

また量子井戸構造における特徴的な光物性に室温励起子⁴⁾がある。光を吸収して伝導帯に電子が励起されると、価電子帯に生じた正孔とクーロン引力を及ぼし合っ一種の束縛状態を作る。このような電子・正孔対を励起子（エキシトン）と呼ぶが、通常のバルクにおいては低温でのみ観測され、室温ではほとんど観測し得ない。しかしながら量子井戸構造においては、その閉じ込め効果によって励起子が井戸層内に閉じ込められ、束縛エネルギーがバルクの場合の約4倍に増加する。この効果によって量子井戸構造では、室温でも励起子の吸収ピークが観測されるようになった。室温励起子は応用上も大変重要な物性であり、室温励起子に伴って大きな光非線形効果や電界効果が見つけれ、新しい光デバイスの提案も行なわれている。

量子井戸構造におけるキャリアの閉じ込め効果は、電子デバイスにおいても大きな効果をもたらした。GaAsとAlGaAsのバンド構造の不連続性と変調ドープ構造を利用することにより、ヘテロ接合界面のGaAs層に2次元電子ガスを形成することができる⁵⁾。2次元電子ガスはイオン化不純物と空間的に分離されており、イオン化不純物散乱の影響を受けることがなく、また2次元電子であるためフォノンによる散乱も単純化されるため、バルク材料に比べてはるかに高移動度を示す。2次元電子ガスを利用したトランジスタは高電子移動度トランジスタ(HEMT)⁶⁾と呼ばれ、その優れた性質は理論的にも実験的にも明らかにされており、今後集積回路素子、あるいはマイクロ波素子として重要な分野を切り開いていく可能性がある。

以上のように、量子井戸構造によって様々な新たな物性が発見され、またそれを様々な電子デバイス、光デバイスに応用する研究が精力的に行なわれている。

2-2 多次元量子井戸構造

2-2-1 量子細線、量子ドットデバイスに予想される特徴

前節では量子井戸構造について簡単に述べたが、ここではキャリアの閉じ込めの次元をさらに発展させた、量子細線構造、量子ドット構造について述べる。これらの構造は、エピタキシャル薄膜面内の二つの方向にも周期構造を持たせることにより作製が可能になる。図2-3に、量子細線構造、量子ドット構造の概念図と、それぞれの電子の状態密度とエネルギーの関係を示す。電子の閉じ込めの次元が高くなるにしたがって、電子の状態密度とエネルギーの関係はさらに異なってくる。バルク結晶では放物線形、量子井戸構造では階段状をしていた状態密度は（図2-2参照）、キャリアの閉じ込め効果が2次元である量子細線構造ではのこぎり歯状になり、3次元の量子ドット構造ではパルス列状へと変化する。このような状態密度関数の変化にともなって、光吸収や発光の様子が順次変わっていくことが期待される。

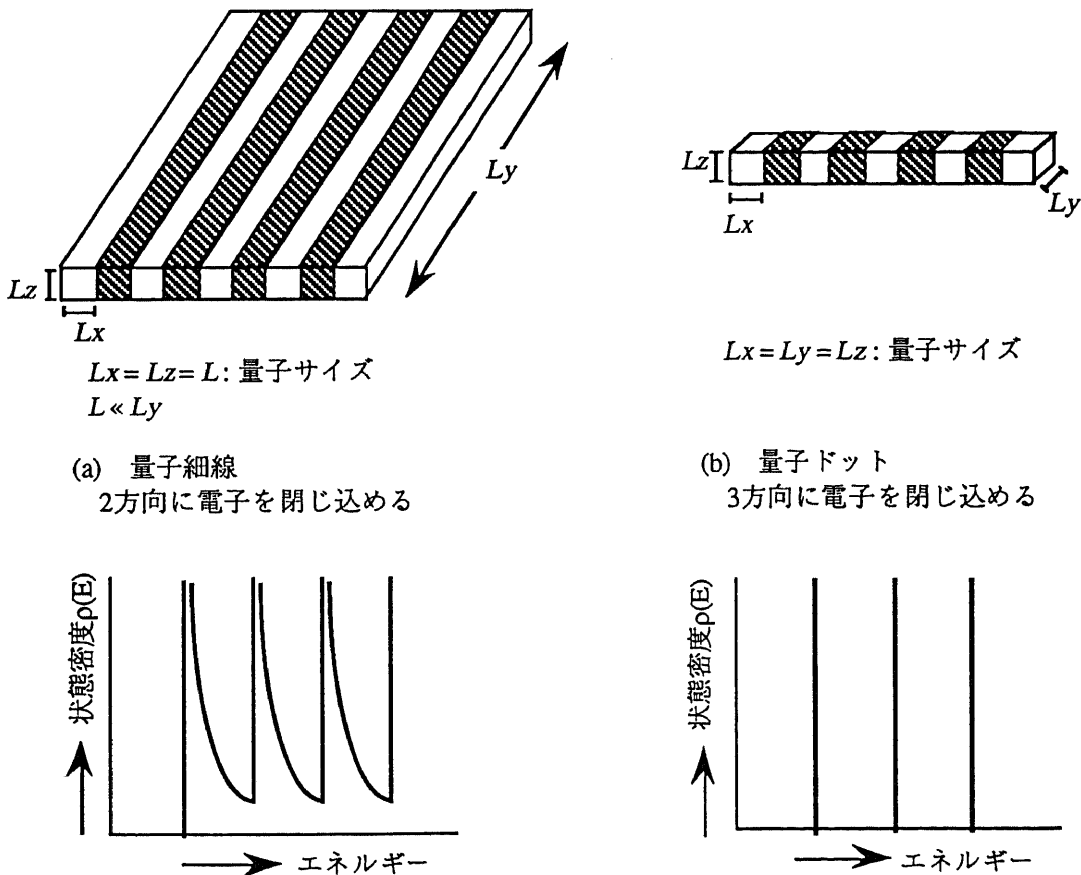


図2-3 量子細線、量子ドットの概念図とそれぞれの状態密度。電子の閉じ込めの次元が高くなるに従い、状態密度とエネルギーの関係は異なってくる。

実際の電子分布は、前記状態密度関数とフェルミ・ディラック分布関数の積で与えられる。その計算例を図2-4に、バルク半導体、量子井戸構造、量子細線構造のそれぞれについて示す¹⁾。電子の閉じ込めが一次元から二次元へと移るに従い、電子のエネルギー分布が狭くなるのがわかる。したがって量子井戸構造と量子細線構造とを比べた場合、量子細線構造の方が電子濃度が増加するため、量子細線を活性層に持つレーザーダイオードを作製すれば、著しく低しきい値の半導体レーザーが作製可能となる。

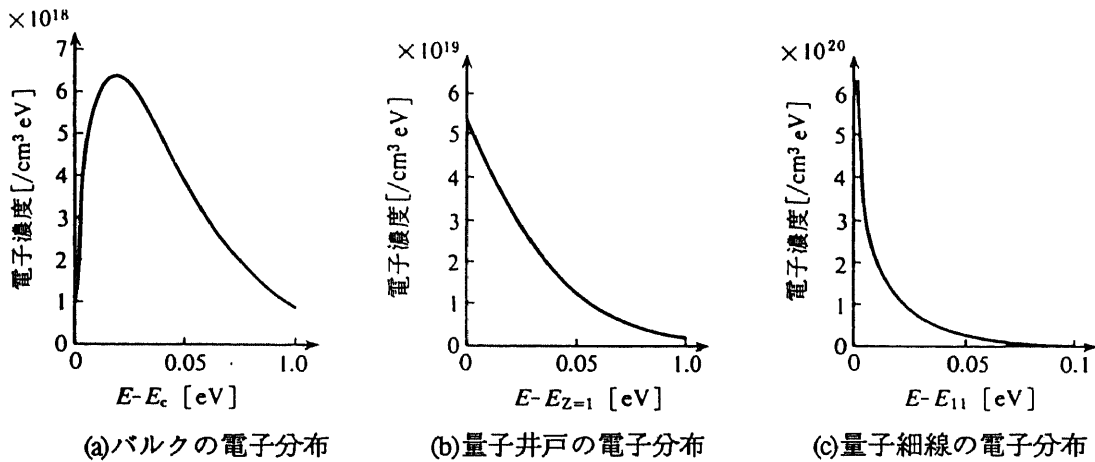


図2-4 バルク半導体、量子井戸、量子細線における電子分布⁷⁾。
閉じ込めの次元が高くなるにしたがって、電子のエネルギー分布が狭くなる。

量子細線レーザーや量子ドットレーザーに関する特性については、これまでに理論的な検討が進んでおり^{7,8)}、それによると、量子化の次元が高くなるにしたがって、以下のような魅力的な特性が現れることが示唆されている。

- (1) 低しきい値となる。
- (2) しきい値電流の温度依存性が小さくなる。
- (3) 直接変調可能な周波数上限である緩和振動共振周波数 f が高くなる。
- (4) 発振スペクトル線幅が狭くなる。

また量子細線構造は、電子デバイスへの応用に関しても重要な特性を持つ。良質な量子井戸構造の作製が可能になったことにより、2次元電子ガスの実現によって高電子移動度トランジスタ(HEMT)が開発されたことは前節で述べた。量子細線によって1次元電子ガスが実現し、トランジスタへ応用された場合、電子の閉じ込めの次元がさらに高くなるため、散乱機構のさらなる単純化により、より高い電子移動度のデバイスの出現が予想される。図2-5は、超高速トランジスタへの応用を目指して提案された量子細線の構造である⁹⁾。まずp-GaAsをp-AlGaAsでサンドイッチした構造を作製した後、V字型の溝を形成し、その側面にMOS構造を作る。p-GaAsと絶縁膜界面には断面寸法 $\sim 10\text{nm}$ のn型反転層(細線)が形成される。反転層内の電子は、成長方向にはp-AlGaAsで閉じ込められ、V溝の表面に垂直な方向では静電界により閉じ込められる。また、反転層内の電子濃度がゲート電圧で制御されるため、トランジスタ動作を示す。このような細線内では、電子の弾性散乱が抑制されるため、電子の移動度が $10^6\sim 10^7\text{cm}^2/\text{Vs}$ にも達する可能性のあることが示されている。

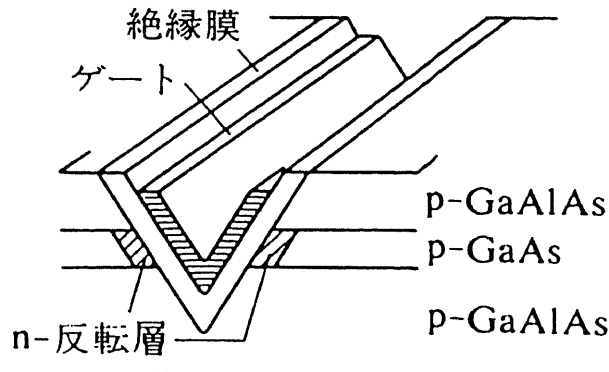


図2-5 高速トランジスタへの応用を目的に考案された量子細線構造⁹⁾. n-反転層(量子細線)内の電子は、V溝の表面に垂直な方向では静電界によって閉じ込められ、成長方向にはAlGaAsとGaAsのエネルギーギャップで閉じ込められる。

2-2-2 量子細線、量子ドット構造の作製について

以上のように、量子細線、量子ドット構造をデバイスに応用することができれば、これまでにない優れた特徴を持つデバイスの作製が可能となる。次に、そのような構造を具体的に実現するための、いくつかの試みについて述べる。

第1章でも述べたが、これらの構造を、一次元量子井戸構造と同程度の精度で作製する方法はまだ確立されていない。これまでに報告された試みは、大きく分けて次の四つの方法に分類される。

- (1)量子井戸上にマスクを作製し、選択エッチングの後、再成長^{10~12)}
- (2)量子井戸構造を不純物によって選択的に混晶化^{13,14)}
- (3)微傾斜基板にできるモノレイヤステップを利用した縦型超格子^{15~17)}
- (4)基板上的特定の部分にのみ結晶成長を行なう選択成長^{18~23)}

図2-6に、(1)の方法として、Petroffら¹⁰⁾によって試作された量子細線構造の形成法を示す。この方法では、まず量子井戸構造を形成後、フォトリソグラフィと化学エッチングを利用して三角形断面を有するメサ構造を作る。その後再びバンドギャップの大きなAlGaAsを全面に成長させてGaAs層を閉じ込め、量子細線構造を作製している。量子細線からのカソードルミネッセンスにより、量子準位の形成が確認されている。しかしながらこの方法では、量子細線の側面がエッチング液、あるいは空気に直接さらされてしまい、表面準位の影響を強く受け、その光学的特性に関しては非発光性再結合が増加してしまうという問題点が存在する。

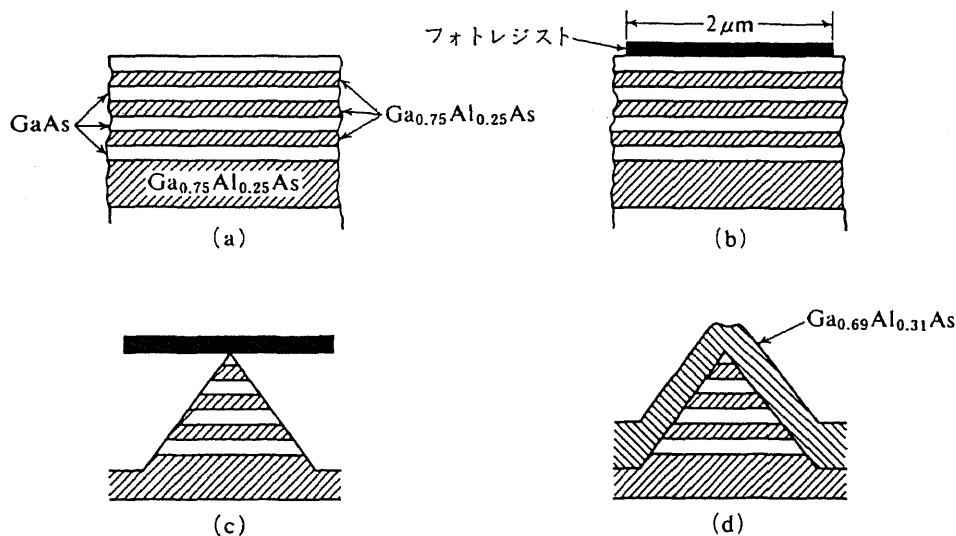


図2-6 選択エッチングと再成長を利用した量子細線の作製法¹⁰⁾。まず量子井戸構造を作製した後(a)、フォトリソグラフィと化学エッチングによるメサ構造を作製し(b)、化学エッチングによってメサ構造を作製(c)、AlGaAsを再成長する。

(2)の方法は、イオン注入による量子井戸構造の混晶化（無秩序化）を利用したものである。Gossardら¹³⁾によって報告された例を図2-7に示す。あらかじめ通常の量子井戸構造を作成しておき、次に図のように、量子細線となる部分にマスクを形成し、Gaイオンを注入する。この後、900℃程度で熱処理を行なうことにより、注入部分だけを混晶化させ、量子井戸の面内方向の微細加工を行なう。GaAs層中の電子および正孔は、成長方向と、混晶化してAlGaAsとなった領域の二つの方向から閉じ込められることになる。このようにして作成した量子細線から、カソードルミネッセンス測定によって量子準位の発光が観察されている。しかしながらこの方法は、構成物質の相互拡散を利用しているため、界面の急峻性という点で大きな問題が存在する。

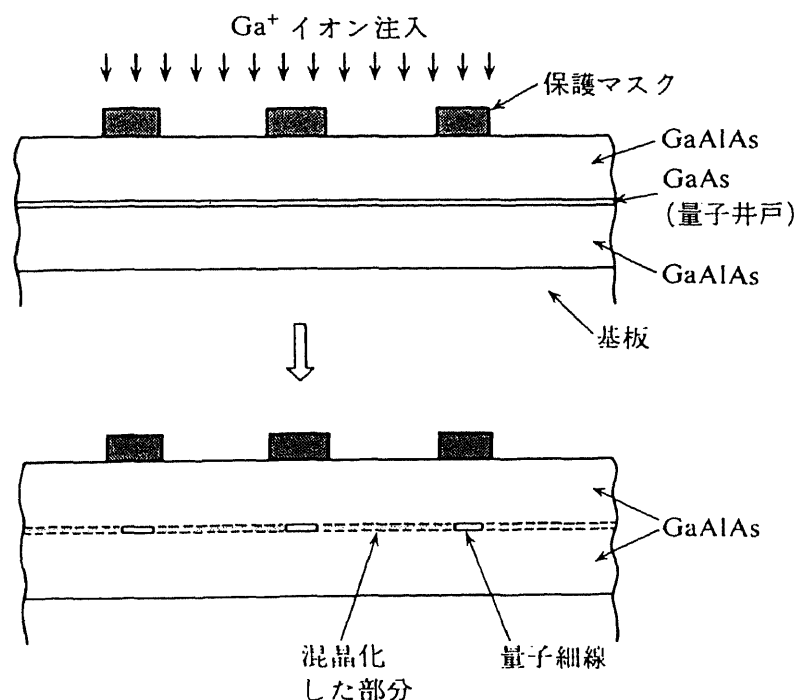
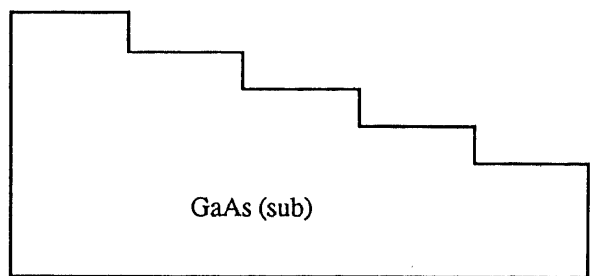


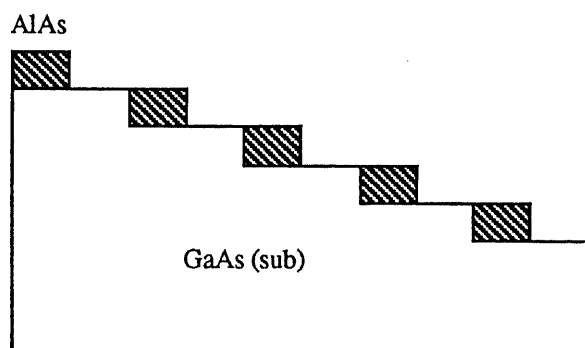
図2-7 イオン注入による混晶化（この場合はGa、Alの相互拡散）による量子細線の作製法。量子井戸構造上に保護マスクを形成し、Gaイオンを注入して注入部のみを混晶化させる。

量子細線構造を加工損傷なく、またエピタキシャル成長が終了した段階で作製可能な方法として注目されているのが、(3)の縦型超格子による方法と、(4)の選択成長を利用した方法であり、本研究でもこれらの方法に着目した。縦型超格子構造は、ベル研究所のPetroffら^{15,16}によって提案されたもので、現在MBE、MOCVDの両者で作製が試みられている。この方法はステップエッジからの横方向成長を利用したものであり、その作製方法を図2-8に示す。基板はGaAsの(001)面からわずかに傾いた基板を用いる(図2-8(a))。基板の傾斜角度(off角度)としては、 1° または 2° 程度で実現されている。この基板に、図2-8(b)のようにまずAlAsを0.5分子層エピタキシャル成長させる。このとき、基板温度やAs圧等の条件により、基板のステップエッジから横方向にエピタキシャル成長させることが必要となる。AlAsを成長させた後、引き続きGaAsを同様の成長条件で0.5分子層成長させる(図2-8(c))。これで1分子層の成長が終了であり、AlAsとGaAsの量子井戸構造が、成長方向に対して垂直に周期を持つように作製されることがわかる。基板のoff角度が 2° の時、テラスの幅は約8nmであり、この場合約8nm周期の量子井戸が作成される。この成長を繰り返すことによって図2-8(d)のような構造が作製でき、成長膜厚を量子効果の現れる程度の膜厚にすれば、量子細線構造がエピタキシャル成長のみによって実現されることになる。

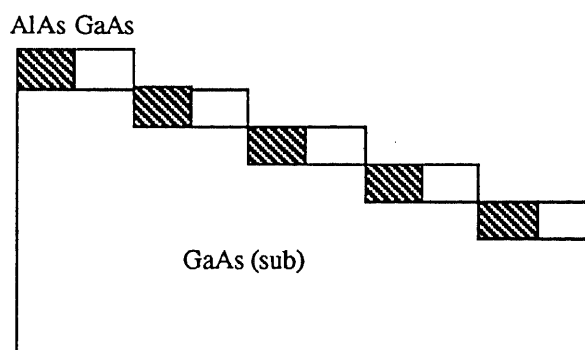
この様に縦型超格子の作製は、横方向へのエピタキシャル成長を利用したものである。しかしこの方法には、超格子界面の急峻性が悪い、超格子周期のバラつきがあるといった問題点がまだ存在している。従って、この構造を再現性良く実現するためには、結晶成長のメカニズムについて詳しく知ることが必要である。第1章でも述べたように横方向の成長メカニズムにはまだ不明な点が多く、縦型超格子の作製法もまだ確立しているとは言い難い。例えば、MBE^{15,16}とMOCVD¹⁷では縦型超格子が得られる基板の傾斜方向が 90° 異なっている。すなわちMBEでは $[110]$ に傾いた基板でできやすくMOCVDにおいては $[\bar{1}\bar{1}0]$ に傾いた基板でできやすい。これがいかなる理由によるものか、その原因がまだ明確にはされていない。横方向成長機構について、MOCVDにおいてはNTTの浅井²⁴)によってかなり詳しく調べられており、As安定化条件の下では $[110]$ への横方向成長速度が $[\bar{1}\bar{1}0]$ に比べて大きいことがわかっている。また、この現象はステップエッジにおけるAs原子のダングリングボンドの数の違いによって起こると説明されている。従ってMOCVDにおいては、横方向成長速度の遅い方向に傾いた基板で、縦型超格子ができやすい。一方MBEについては、横方向成長機構が詳しく調べられておらず、横方向成長速度と基板方位との関係もわかっていない。従ってMBEを用いて縦型超格子を再現性良く作製するためには、まず結晶成長機構について詳しく調べ、ステップエッジからの横方向成長を制御する必要がある。本研究では、原子状水素照射を利用したGaAs初期成長機構の研究に加えて、メサパターンを利用したGaAs横方向成長の研究も行なった。よって、本論文第5章は、縦型超格子を作製するうえで重要な研究意義を持ち、また重要な情報を有している。



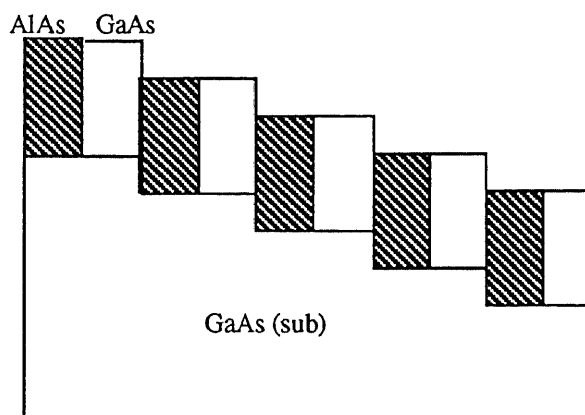
(a)



(b)



(c)



(d)

図2-8 縦型超格子作製の原理。GaAsおよびAlAsをステップエッジから横方向に成長させることによって作製する。

つぎにGaAsの選択成長を利用した方法であるが、これは量子細線、量子ドットの作製法として、現在最も注目されている方法である。選択成長技術は、基板の特定な部分にのみGaAsを結晶成長させる方法であり、主にマスクパターンを用いるものと、段差基板のファセットにおける成長速度の差を利用したものなどがある。特にMOCVDでは、それぞれの方法において量子構造作製の優れた結果が報告されている。マスクパターンを用いた例としては、福井ら¹⁸⁾が量子細線、量子ドット作製の報告をしており、また段差基板上の成長速度の差を利用する方法としては、Kaponら¹⁹⁾がV溝段差基板を用いて、量子細線レーザーの室温における連続発振を報告している。また塚本ら²⁰⁾は、マスクパターンを用いた選択成長によってV溝を形成し、その上に量子細線、量子ドットを作製している。

一方MBEによる選択成長の場合には、成長条件に対する制限が厳しく、極微構造作製技術としては遅れをとっている。たとえばマスクパターンを用いた場合には、通常の成長条件では酸化膜などのマスク材上に多結晶のGaAsが堆積し、選択成長は実現しない。基板温度を高くしたり²⁵⁾、マイグレーション・エンハンスド・エピタキシー(MEE)モードによる選択成長²⁶⁾が試みられているが、いずれも表面の平坦性に欠けたり成長条件が実用的でないなどの問題が残っている。また段差基板における成長速度差を利用する方法においても、最近その研究が進んできているが^{21~23)}、MOCVDに比べると遅れをとっているのが現状である。

本研究では、水素原子援用MBEを用いて、GaAsのマスク選択成長が通常のMBE成長温度で可能であることを示し、またその特徴を利用して段差基板上に量子細線を作製した。これは量子細線における光・電子物性を明かにするという物理的意義のみならず、MBEにおいて量子細線構造を作製したという点で、その応用、および工学的にも重要な意義を有する。

参考文献

- 1) 小長井 誠著：“半導体超格子入門”，培風館（昭62）。
- 2) 岡本 紘著：“超格子構造の光物性と応用”，コロナ社（昭63）。
- 3) J.P.van der Ziel, R.Dingle, R.C.Miller, W.Wiegmann and W.A.Nordland Jr. : Appl. Phys. Lett. 26, 463 (1975).
- 4) T.Ishibashi, S.Tarucha and H.Okamoto : *Proc. 8th Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Oiso, 1981*, p.587 (Inst. Phys. Conf. Ser. No.63, Bristol and New York, 1982).
- 5) S.Hiyamizu and T.Mimura : J. Cryst. Growth 56, 455 (1982).
- 6) T.Mimura, S.Hiyamizu, K.Joshin and Hikosaka : Jpn. J. Appl. Phys. 20, L317 (1981).
- 7) Y.Arakawa and H.Sakaki : Appl. Phys. Lett. 40, 939 (1982).

- 8) M.Asada, Y.Miyamoto and Y.Suematsu : IEEE J. Quantum Electron. QE-22, 1915 (1986).
- 9) H.Sakaki : Jpn. J. Appl. Phys. 19, L735 (1980).
- 10) P.M.Petroff, A.C.Gossard, R.A.Logan and W.Wiegmann: Appl. Phys. Lett. 41, 635 (1982).
- 11) K.Kash, A.Scherer, J.M.Worlock, H.G.Craighead and M.C.Tamargo : Appl. Phys. Lett. 49, 1043 (1986).
- 12) K.Komori, A.Hamano, S.Arai, Y.Miyamoto and Y.Suematsu : Jpn. J. Appl. Phys. 31, L535 (1992).
- 13) A.C.Gossard, J.H.English, P.M.Petroff, J.Cibert, G.J.Dolan and S.J.Pearton : J. Cryst. Growth 81, 101 (1987).
- 14) M.Kawabe, Y.Ikeda, K.Ogawa, T.Shiraishi, S.Yokoyama, Y.Nannichi and Y.Bando: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B39, p.441 (1989).
- 15) P.M.Petroff, A.C.Gossard and W.Wiegmann : Appl. Phys. Lett. 45, 620 (1984).
- 16) J.M.Gaines, P.M.Petroff, H.Kroemer, R.J.Simes, R.S.Geels and J.H.English : J. Vac. Sci. Technol. B6, 1378 (1988).
- 17) T.Fukui and H.Saito : J. Vac. Sci. Technol. B6, 1373 (1988).
- 18) T.Fukui, S.Ando and H.Saito: *Ext. Abstra. 22nd. Conf. Solid. State Devices & Materials, Sendai*, 1990, p.753 (Business Center for Academic Societies Japan, Tokyo, 1990).
- 19) E.Kapon, S.Simhony, R.Bhat and D.M.Hwang : Appl. Phys. Lett. 55, 2715 (1989).
- 20) S.Tsukamoto, Y.Nagamune, M.Nishioka and Y.Arakawa : J. Appl. Phys. 71, 533 (1992).
- 21) Y.Nakamura, S.Koshihara, M.Tsuchiya, H.Kano and H.Sakaki : Appl. Phys. Lett. 59, 700 (1991).
- 22) X.Q.Shen, M.Tanaka and T.Nishinaga : *11th Symp. Records of Alloy Semiconductor Physics & Electronics, Kyoto, 1992*, p.333.
- 23) H.Nakashima, M.Sato, K.Maehashi, K.Kimura, H.Asahi, S.Hasegawa and K.Inoue: *Proc. AVS, Clearwater, 1991*, AIP Conf. Proc. 227, 76 (1991).
- 24) H.Asai : J. Cryst. Growth : 80, 425 (1987).
- 25) A.Okamoto and K.Ohata : Appl. Phys. Lett. 51, 1512 (1987).
- 26) S.Yokoyama, J.Oogi, D.Yui and M.Kawabe : J. Cryst. Growth 95, 32 (1989).

第3章 水素原子援用

分子線エピタキシー法

3-1 原子状水素の発生方法

3-2 水素原子援用MBE法
による結晶成長

3 - 1 原子状水素の発生方法¹⁾

水素ラジカルは、結晶中では欠陥や不純物準位の不活性化²⁾、表面にあってはダングリングボンドの終端³⁾など電子状態の制御に有効であるばかりでなく、結晶成長そのものにも興味深い効果を及ぼすことが知られている。水素ラジカルの発生方法として、現在広く用いられている方法はECRプラズマによる励起を利用したものであり、この方法により発生させた水素ラジカルの半導体結晶に対する効果については、これまでに多数の報告例がある^{4,10)}。ECR-MBEにおいて、水素ラジカルは半導体表面の低温清浄化に有効であり^{4,6)}、GaAsの低温成長⁷⁾や選択成長⁸⁾、またエッチングの効果^{9,10)}なども報告されている。しかしながらこの場合、プラズマによる励起のため運動エネルギーを持った多くの水素イオンが同時に照射される。このようなイオンはたとえ数eVのエネルギーであっても、照射されることによって基板にダメージを与え、悪影響を及ぼす可能性がある。本研究ではイオン照射損傷の影響を避けるため、タングステン熱フィラメントに水素ガスを接触させることによって原子状水素を発生させ^{2,11,12)}、MBEに応用した。この方法によって、熱エネルギー程度の低エネルギーの原子状水素が得られる。本研究で使用した原子状水素も水素ラジカルであるが、通常使用されているプラズマなどで発生したラジカルと区別するため、あえて原子状水素という言葉を使用する。

自作したクラッキングセルは、図3-1に示すような簡単な構造をしており、直径6mm、長さ200mmのPyrolitic Boron Nitride (PBN)チューブの中にタングステンコイルを通しただけのものである。BNチューブはノズルの役割をしており、チューブの中を水素ガスが通るとき、高温のタングステンフィラメントに接触することで原子状に解離される。フィラメントの温度は約1500℃で、これはパイロメーターによって測定した。水素流量の計測はしていないが、クライオポンプなどで排気すればチャンバー内のバックグラウンド圧 10^{-4} Pa台で十分水素の効果があり、差動排気を必要とせずに超高真空装置に容易に装着できる。原子状水素の変換効率は今のところ明らかでないが、第6章で述べるように数%程度のクラッキング効率と考えられる。超高真空装置に容易に装着できるという特徴を利用し、通常のMBE装置に、クラッキングセルを通常のKセルと同様に装着して実験を行なった。注入する水素ガスは、純水素精製装置を通して循環させている水素ガスから、リークバルブを介してMBE装置に導入した。導入管の途中には液体窒素トラップを設け、ガス中の不純物をできる限り除去した。

水素原子援用MBEにおいて、原子状水素は成長前の基板表面の清浄化に利用され、また成長中、他の分子線とともに基板に照射される。以下の節に、MBEについての概略と、本研究で用いた水素原子援用MBE装置について、現在わかっている結晶成長機構とともに詳しく述べる。

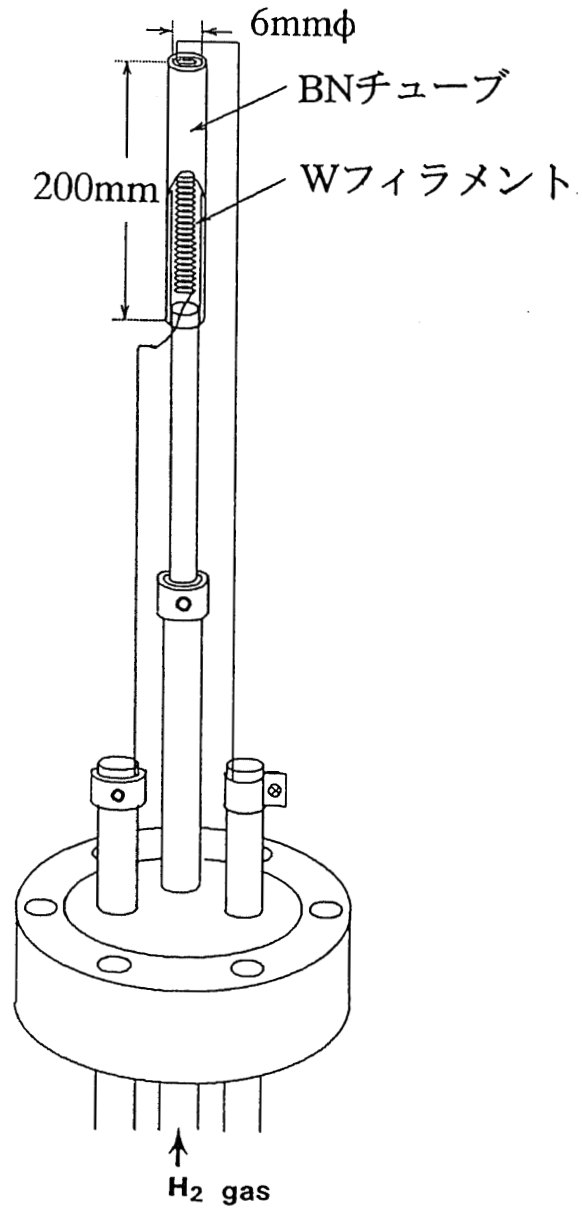


図3-1 水素クラッキングセルの模式図. 水素ガスがBNチューブを通るとき、約1500℃のタングステンフィラメントに接触することで、原子状水素にクラッキングされる。

3-2 水素原子援用MBE法による結晶成長

3-2-1 MBEの概要

超高速、大容量情報時代へ向けて、光通信関連技術の発展や電子計算機の進歩は著しく、特にそこに用いられる半導体光・電子デバイスはますます高度化し、そのデバイスを作製するためにはますます薄く平坦性の良い単結晶薄膜作製技術が必要となった。このような必要性のために、MBEやMOCVDが盛んに各研究機関で開発、研究されてきた。どちらも単原子層のオーダーで組成制御が可能であり、界面急峻性、大面積一様性を兼ね備えた薄膜成長技術として発展している。また、これにより超格子構造などの人工結晶が作製可能となり、その物性物理学的研究やデバイス応用への研究が進展を続けている。第2章でも述べたように、選択成長や縦型超格子といったこれらの結晶成長方法の特徴を生かした新しい構造の作製も試みられており、研究者の注目を集めて離すことない。

MBE技術は決して新しい技術ではない。約30年前にGuntherは、3温度法と呼ばれる真空蒸着法でIII-V族化合物半導体の多結晶を製作した¹³⁾。これは固体のV族元素の蒸気圧がIII-V族化合物上でのIII族元素の蒸気圧よりもはるかに高くなることを利用したものであり、III族及びV族原子の蒸着源、基板が三つの違った温度に保つことが要求される。MBEはこの3温度法をさらに高度化したものであり、超高真空技術の進歩とともにめざましい発展を遂げ、今日、単原子層レベルでの組成の制御性を容易に得られるまでになった。これにより、従来の液相成長法や気相成長法に比べて成長方向の厚さの制御性は約二けたの精度向上をもたらすことになった。本研究ではさらに、このMBEに原子状水素を導入することにより、成長前の半導体基板の低温清浄化からGaAsの選択成長まで、その応用の幅を広げるに至った。

3-2-2 水素原子援用MBE装置

MBEは本質的には真空蒸着技術であるが、 10^{-8} Paといった超高真空を用いることと、蒸着の結果単結晶ができることの二点で際立っている。MBEのプロセスとしては、クローズドセルと呼ばれる蒸発源セルに結晶の構成元素を入れて加熱し、分子線（方向のほぼそろった原子または分子の流れ）を発生させて単結晶基板に照射するものである。基板はあらかじめ加熱されており、結晶表面に到達した供給原子は基板の原子配列に沿って規則正しく配列されてゆく。このように分子線と基板との相互作用により、単結晶薄膜を基板の結晶軸とそろえて成長させるプロセスがエピタキシャル成長である。以下に、本研究で用いたMBE装置について記す。

本研究で用いたMBE装置は、日電アネルバ製MBE-830を改良したものである。この装置の概略図を図3-2に示す。このシステムは成長室、分析室、処理室の三つのチャンバーから構成されており、各チャンバーはゲートバルブによって分離されている。そのため試料の交換は、処理室のみをリークすることによって行われる。また試料は、マグネティックカップリング方式を用いた移送機構によって、各チャンバーに移送される。従って成長室と分析室は常に高い真空状態を保つことができる。真空排気系としては、それぞれのチャンバーに独立してイオンポンプとチタンサブリメーションポンプ(TSP)が備えられ、TSPは必要に応じて使用される。特に成長室にはクライオポンプが併用されており、それによって排気能力は一段と高められている。荒引き用にはロータリーポンプが用いられ、またターボ分子ポンプが処理室、成長室共通用として装備されている。以下、それぞれのチャンバーについて簡単に述べる。

1)処理室

試料の交換を行うチャンバーであり、試料は最大三つまで装着することができる。成長室に移動する前に試料及びホルダーの脱ガスを行うため、基板加熱機構が備えられている。

2)分析室

このチャンバーは、試料表面の組成分析などを行うチャンバーである。簡易式のオージェ電子分光装置が装備されており、試料を超高真空に保ったまま表面分析が可能で、成長前、及び成長後の基板表面の状態や組成が調べられる。

3)成長室

実際の結晶成長を行うチャンバーである。蒸発源セルにはGa、As、Al、In、Si、Beの6種類があり、Siはn型ドーパント、Beはp型ドーパントとして用いられる。As以外の各セルは、高温になるためPBNのるつぽでできており、Asセルは他に比べて蒸発量が大きいことと、温度が低いため高純度溶融石英でできている。これらはタンタル線を用いたヒーターによって加熱され、タングステン・レニウム熱電対を温度コントローラーにフィードバックさせることにより温度制御される。Asセルについては手動である。また、3-1節で述べた水素ガスを原子状水素に分解するクラッキングセルも同様に取り付けられており、他の分子線とともに基板に照射される。基板温度のモニターには赤外放射温度計を用いる。また各セルの周囲には液体窒素を流したシュラウドがあり、セルからの不純物を吸着することによってセル付近の真空度を高めている。各蒸発源の分子線強度は可動式ヌードイオンゲージによって測定される。その他の測定系としては、残留ガスのスペクトルをモニターする四重極質量分析器(Quadrupole Mass Spectromator :QMS)、結晶成長をしながら基板表面の観察が可能である反射高エネルギー電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction:RHEED)が装備されている。

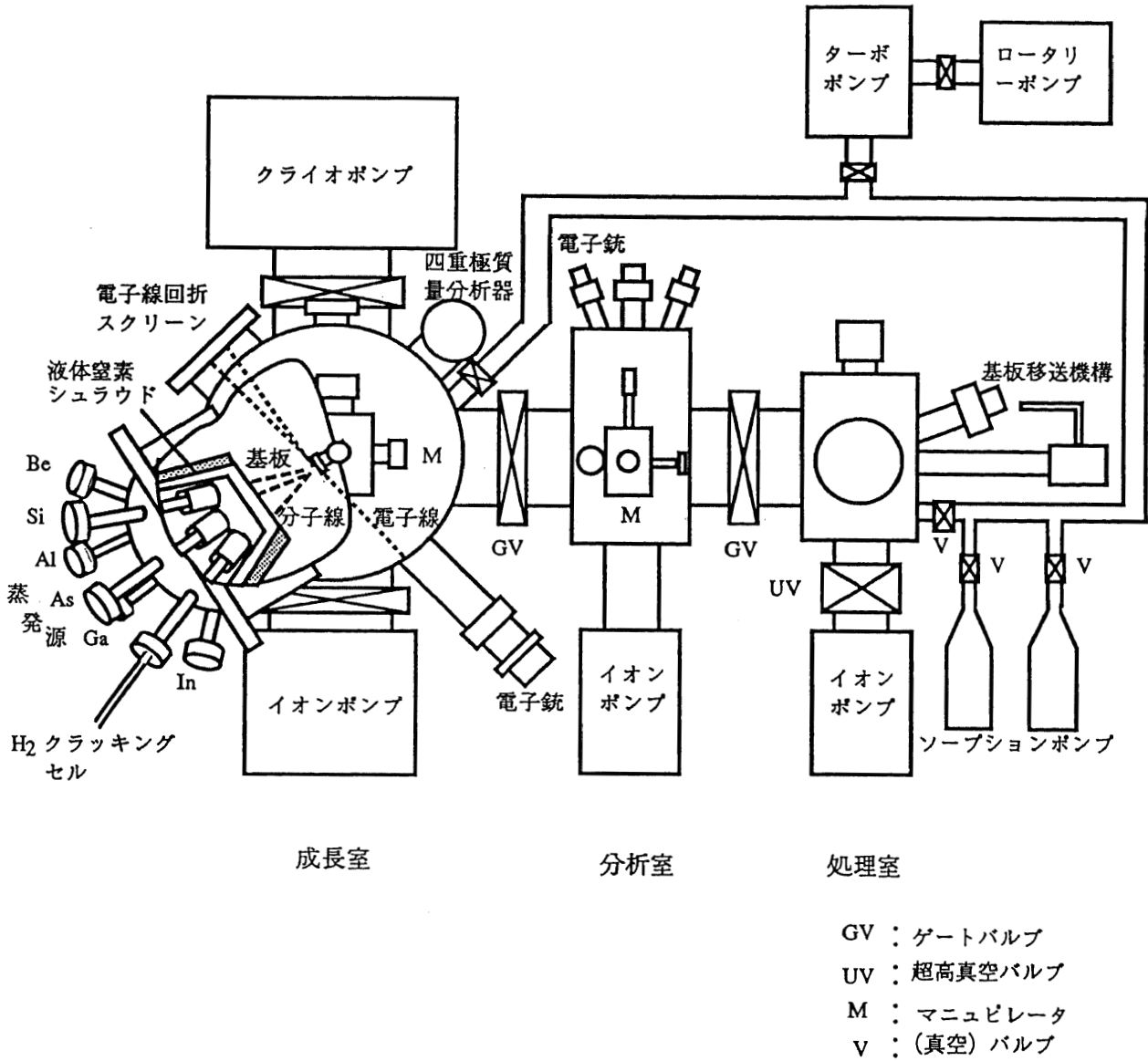


図3-2 水素原子援用MBE装置. 通常のMBE(日電アネルバ製MBE-830)に水素クラッキングセルを装着.

3-2-3 結晶成長機構

MBEにおいて、その特徴を十分に生かしてデバイス等の作製に応用するには結晶成長機構の理解が必要である。本研究では原子状水素をMBEに導入しているが、通常の成長条件(500~600℃)ではGaAs表面に水素が安定に存在することはできず、原子状水素によるGa原子の再蒸発以外は、通常のMBEと同様の成長機構であると考えられる。ここではこれまでに提案されている通常のGaAsMBEの成長機構について、GaとAsの反応過程、表面平坦化プロセス、RHEED振動、表面構造のそれぞれについて述べ、水素原子援用MBEについては簡単に触れる。

[GaとAsの反応過程]

GaAs薄膜成長の際の蒸発源としては、Gaは金属ガリウムを用いるが、As用としては金属ヒ素を用いてAs₄を発生させる方法と、GaAsを加熱してAs₂を発生させる方法とがある。両者において基板上での反応過程は異なるが、本研究ではAs₄を用いているため、As₄の場合について述べる。

FoxsonとJoyce¹⁴⁾は分子線をパルス状に基板に照射して、Ga及びAs原子が付着あるいは解離してくる様子を調べることにより、以下のような結論を導いた。通常のMBEにおけるGaAsの基板温度では、基板に到達したGaは全て基板に取り込まれる。つまりGaの付着係数は1である。一方水素原子援用MBEではこれが1にはならず、原子状水素によってGaの再蒸発が観察される。これについては後の章で詳しく述べる。As₄については、通常の成長温度では、Gaが存在しない場合にはまったく基板に取り込まれない。しかしGaが入射している時は、Gaの分子線強度に比例したAs₄の付着係数が得られる。これは原子状水素が存在する場合でも同様である。従って、As₄の分子線強度をGaの分子線強度に比べて過剰に供給することにより、GaとAsが1:1で結びつく、化学量論比（ストイキオメトリ）を持ったGaAsを成長することができる。基板表面でのGaとAsの反応過程については、図3-3に示すようなモデルが提案されている。入射したAs₄はまず基板表面に付着するが、その結合は弱く表面上を移動しやすい状態となる。このAs₄が表面を移動し、別のAs₄と対を作る。ここでAs原子を生じ、2つのAs₄から4つのAs原子と1つのAs₄分子が形成され、As₄は解離していく。残ったAs原子はそれぞれGaと結びつく。したがってAs₄の付着係数は0.5を超えることはない。またAs原子は、通常の基板温度ではGaと1:1で結び付くが、低温(400℃以下)では過剰吸着が観察されるようになる¹⁵⁾。Asの過剰吸着は、成長結晶の発光特性や熱的安定性などを著しく劣化させる。そのため低温成長では、特にAsの分子線強度を厳密に制御する必要がある。

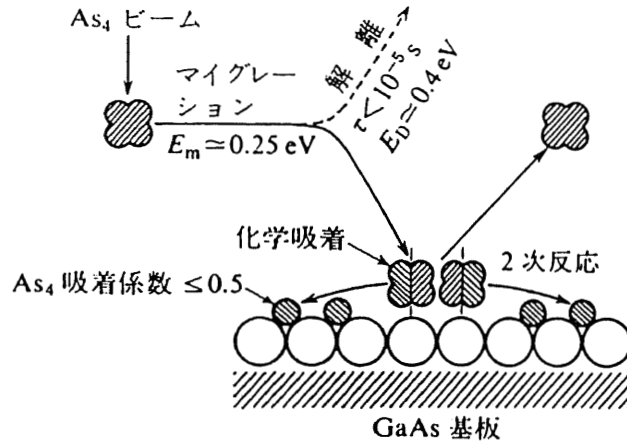


図3-3 GaAs(001)におけるGaとAsの反応過程¹⁴⁾。2つのAs₄分子から、4つのAs原子と1つのAs₄分子が形成されるため、Asの付着係数は0.5を越えることはない。また通常の基板温度ではGaとAsは1:1で結び付く。

[表面平坦化プロセス]

次に成長表面の平坦化プロセスについて述べる¹⁶⁾。MBEは不規則に供給される原料原子を、基板結晶の原子配列に沿って規則正しく配置していくプロセスである。供給される原子は必ずしも基板の安定な位置に付着するとは限らないので、原料原子が基板に到達した後、表面上をある程度自由に動き回れることが平坦な成長面を得る上で重要である。上で述べたように、基板に到達したGa原子はAs圧や基板温度で決まる一定時間表面上を移動した後、As₄と結びついてGaAsを形成する。ここでこのGaAsは微小なアイランドを作ることがわかっている¹⁷⁾。このようなアイランド中のGaAs分子は、基板と強い化学結合(sp³)を有しているため、このままでは基板上を自由に移動することはできない。しかしアイランドの周辺部分では、ダングリングボンドの発生によって局所的に表面エネルギーが上昇し、付着したAs原子は不安定で脱離しやすい状態になる。その結果、アイランドの周辺部分でAs原子(分子)の再蒸発が起こり、孤立したGa原子を生じる。GaAs成長の場合、平坦化に関与しているのは孤立したGa原子であることが、RHEEDによる成長機構の研究により明らかとなっている。孤立したGa原子が基板表面を自由に移動し、キンクやステップなどの安定な位置へ移ることによって成長表面の平坦化が進むわけである。この様子を模式的に示したのが図3-4である。水素原子援用MBEにおいても、拡散の担い手となるのはGa原子であり、同様のメカニズムで平坦化が進むと考えられる。

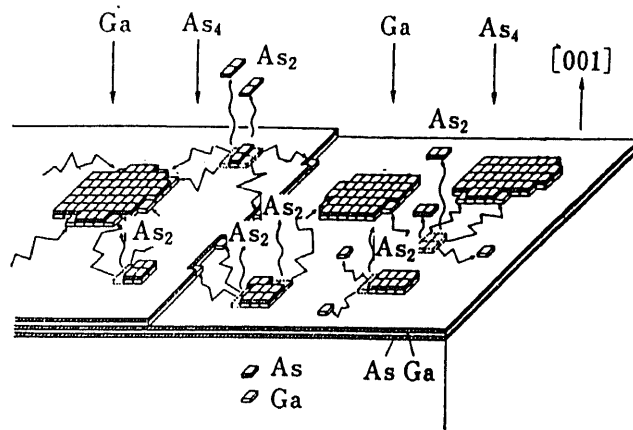


図3-4 GaAsMBE成長における平坦化プロセス¹⁶⁾。アイランドの周辺でAsの再蒸発が起こり、孤立したGa原子を生じる。MBEにおいて、平坦化に関与しているのは孤立したGa原子である。

[RHEED振動]

RHEEDはMBEでももに使われてきた結晶表面の評価法であり、MBEが超高真空技術であるが故に使用できる評価技術である。これは10kVから50kV程度（本研究では20kV）の電子線を試料表面に1°程度の小さい角度で入射させ、電子の波動性により回折された電子線を蛍光面上に投影して結晶表面の様子を調べる方法である。入射角度が浅く、電子線の侵入距離が小さいので回折パターンは表面状態に敏感である。またRHEEDは横方向から電子線を照射するので、MBEにおいて結晶を成長しながらその場で結晶表面が観察できるという利点を持っている。RHEEDを用いることにより、結晶性、表面の平坦性、表面構造の3点について調べることができる。

Neaveら¹⁸⁾のグループは、成長中にRHEEDパターンを観察すると回折強度が時間と共に振動し、その周期が正確に単分子層(1 monolayer)成長に要する時間に対応していることを報告した。これは、MBEにおける膜厚制御性の向上という点で注目すべき技術である。実際のGaAs(001)面において、成長中RHEEDの鏡面反射点が振動する様子を図3-5に示す。Gaの分子線セルのシャッターを開いて成長が始まると同時にまず強度は低下し、以後は図に示すような減衰振動となる。その周期はGaAs 1 monolayerが成長する時間と正確に一致する。Ga分子線シャッターを閉じると振動は停止し、反射強度は成長開始前の状態に戻る。さらに、振動の振幅は電子線の入射方向によって異なることがわかっている。[110]から入射した場合と[110]の場合を比べると、[110]入射の方が振幅が大きい。

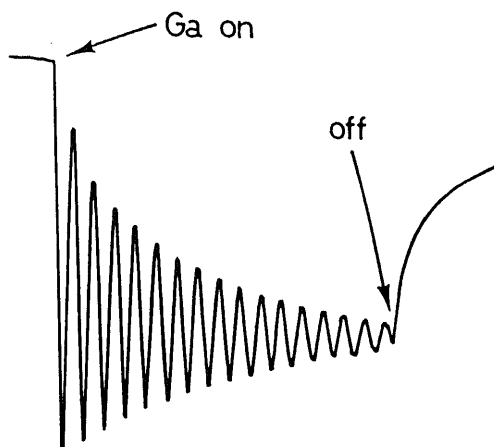


図3-5 実際のGaAs成長時のRHEED振動。振動の1周期は単分子層成長に要する時間に正確に一致する。

これらの現象はrough-flatモデルと言われるモデルによって説明されている。1 monolayerのGaAsは2.83Åであるのに対し、電子線の波長は0.05Å(50kV)と十分に短いため、RHEEDの反射強度は成長表面の平坦性をそのまま反映していると考えられる。これを考慮にいったrough-flatモデルを図3-6に示す。ここで θ は表面被覆率である。Gaシャッターを開けるとGaAsアイランドが形成され、これが $[\bar{1}10]$ 方向に沿ってまず広がり、次に $[110]$ 方向へと幅を広げて隣のアイランドとつながることにより、1 monolayerのGaAsが成長する。この平坦化プロセスは、前項で述べた孤立したGa原子の拡散メカニズムによって説明されるものであり、また孤立したGa原子が $[\bar{1}10]$ 方向に付着しやすいことを示すと考えられる。図において、 $\theta=0.5$ の時、表面は最も凹凸が激しく、つまりroughの状態となり、RHEEDパターンの回折強度は極小となる。1 monolayerのGaAs成長が完了する $\theta=1$ の時点では、成長表面は最も平坦なflatの状態になり回折強度も極大となる。 $\theta=0.25$ 、 0.75 の時はその中間である。成長の初期にはこの様な振動が明瞭に現れるが、しばらくすると減衰していく。これは1 monolayer成長する間に次のlayerが成長し始めるからだ説明されている。

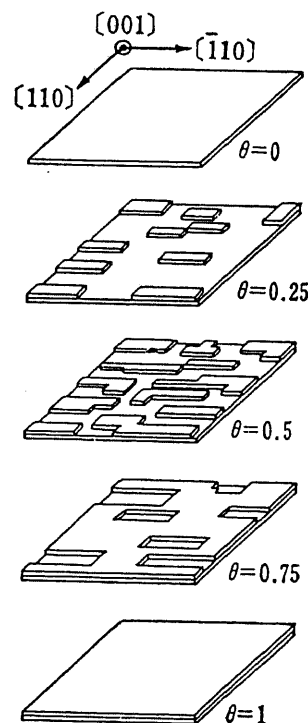


図3-6 単原子層が成長するまでの過程¹⁸⁾。

RHEED振動はこの様に成長速度の測定や膜厚の制御に利用され、本研究においても、原子状水素を照射したときのGaAsの再蒸発速度の測定に用いられている。またそのほかにGa原子の拡散長や拡散定数の測定にも応用されており¹⁹⁻²²⁾、結晶成長のメカニズムに対する知見を得るためにも重要である。結晶成長メカニズムについての理解が深まる中、一方ではrough-flatモデルで説明できない現象も観察されており²³⁾、RHEED振動の起源について再考する必要があるとも言われている。

[表面構造によるパターンの変化]

RHEEDパターンは表面構造によっても影響を受ける。結晶の表面とは原子配列の途切れたところであり、本来のバルクの配列とは異なっていることが多い。これを表面再配列(surface reconstruction)と呼び、GaAsの場合As圧や基板温度によって変化する。それに伴ってRHEEDパターンも変化する、様々なパターンを示すことがわかっている²⁴⁾。ここでは通常のAs安定化状態における、GaAs成長時のreconstructionである(2×4)構造について説明する。図3-7に(2×4)構造の模式図を示す。この表面構造は、元来RHEEDパターンと理論的な計算²⁵⁾から推察されていたものであるが、Pashleyら²⁶⁾の走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope:STM)による観察で明らかとなった。図のようにAsのダイマー(二つのAs原子が対となって結合したもの)が[110]に沿って三つならば、本来Asダイマーが存在するべき次の列にはAs原子が存在していない。この三つのAsダイマーと一つのmissing dimerがユニットセルを形成し、表面reconstructionを引き起こしている。これが(2×4) missing-dimer modelである。ユニットセルにおける原子配列の周期性に注目すると、[110]から見た場合にはバルクの2倍の周期を有し、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ から見た場合には4倍の周期を有していることがわかる。これを考慮に入れると、RHEEDパターンのストリーク幅は表面の原子配列の周期を反映し、周期の長さの逆数に対応するため、[110]から見た場合は、バルクの周期に対応するストリークの中にもう1本ストリークが見える2倍パターンとなり、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ の場合は3本ストリークが見える4倍パターンとなる。これがRHEEDにおける(2×4)パターンであり、実際の像を図3-8に示す。従ってRHEEDパターンを観察することにより、基板の方位を決定することが可能である。

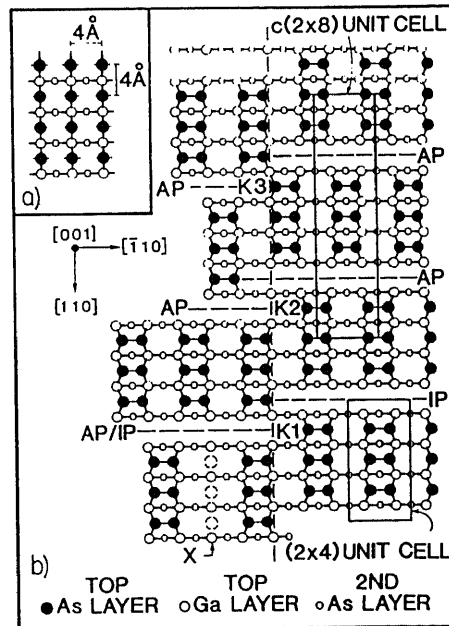


図3-7 GaAs(001)における(2×4) missing dimer model²⁵⁾。三つのAsダイマーと一つのmissing dimerがユニットセルを形成する。

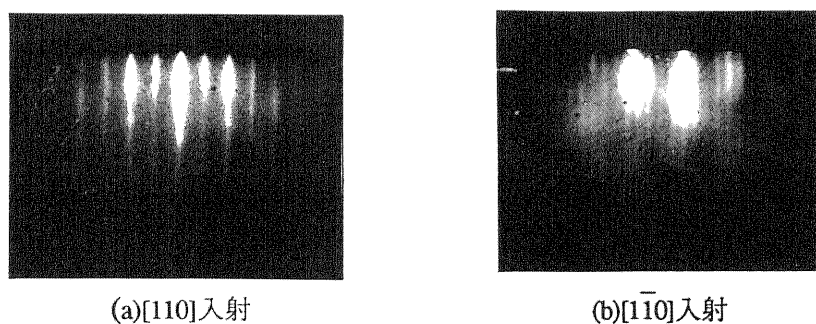


図3-8 GaAs(001)表面の(2×4)RHEEDパターン. missing dimer modelを反映して、[110]入射の場合は2倍のパターンが見え、[$\bar{1}\bar{1}0$]入射の場合は4倍が観察される.

また原子状水素を照射した場合には、(2×4)構造が観察されるような基板温度範囲では、RHEEDパターンが変化することはない。すなわち580℃程度の高温では、RHEEDで観察するかぎり、原子状水素はGaAs表面に安定には存在できない。As分子線を照射しながら基板温度を400℃程度まで下げると、通常のMBEでは、GaAs表面はAsの過剰吸着にともなうc(4×4)のreconstructionを示す。この場合、RHEEDで[110]と[$\bar{1}\bar{1}0$]から観察すると、(2×2)パターンが観察される。ここでAs分子線とともに原子状水素を照射すると、RHEEDパターンに変化が生じ、(2×2)から(2×1)へと変化する。これは400℃以下の低温では、原子状水素はGaAs表面に存在することが可能で、表面状態を変化させていることを示す。このreconstructionの変化については、第4章で詳しく述べる。

表面reconstructionの構造は、近年のSTMによる研究で、その原子配列に至るまでかなり明らかになってきた^{26,27)}。しかしこれらは、MBE成長の前や後におけるいわば静的な表面構造である。成長中の動的な過程、すなわち表面を拡散している原子の様子やアイランド形成の様子、あるいは表面原子密度やアイランドの密度などは、依然良くわかっていない。本研究のように、結晶成長メカニズムを直接利用して量子細線や量子ドットなどの極微構造を作製しようとする場合、このような動的な成長過程も重要な意味を持っており、これらの解明と十分な理解が必要である。

参考文献

- 1) T.Sugaya and M.Kawabe : Jpn. J. Appl. Phys. 30, L402 (1991).
- 2) Y.F.Chen, C.S.Tsai and Y.Chang : Appl. Phys. Lett. 57, 70 (1990).
- 3) R.Z.Bachrach and R.D.Bringans : J. Vac. Sci. Technol. B1, 142 (1983).

- 4) K. Asakawa : *Extended Abstracts 18th Conf. Solid State Devices & Materials, Tokyo, 1986*, p.129 (Business Center For Academic Societies Japan, Tokyo, 1986).
- 5) N.Kondo and Y.Nanishi : *Proc. AVS, Anaheim, 1987*, AIP Conf. Proc. 167, p.320 (1987).
- 6) I.Suemune, Y.Kunitsugu, Y.Kan and M.Yamanishi : *Appl. Phys. Lett.* 55, 760 (1989).
- 7) N.Yamamoto, N.Kondo and Y.Nanishi : *J. Cryst. Growth* 96, 705 (1989).
- 8) N.Yamamoto, N.Kondo and Y.Nanishi : *J. Cryst. Growth* 99, 302 (1990).
- 9) N.Kondo and Y.Nanishi : *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L7 (1989).
- 10) I.Suemune, A.Kishimoto, K.Hamaoka, Y.Honda, Y.Kan and M.Yamanishi : *Appl. Phys. Lett.* 56, 2393 (1990).
- 11) T.Sakurai, M.J.Cardillo and H.D.Hagstrum : *J. Vac. Sci. Technol.* 14, 397 (1977).
- 12) J.A.Schaefer, V.Persch, S.Stock, Th.Allinger and A.Goldmann : *Enophys. Lett.* 12, 563 (1990).
- 13) K.G.Gunther : *Naturwissenschaften*, 45, 415 (1958).
- 14) C.T.Foxon and B.A.Joyce : *Surf. Sci.* 64, 293 (1977).
- 15) Y.Horikoshi and M.Kawashima : *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, 200 (1989).
- 16) 堀越佳治 : *応用物理* 59, 27 (1990).
- 17) T.Nishinaga and K.-I.Cho : *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L12 (1988).
- 18) J.H.Neave, B.A.Joyce, P.J.Dobson and N.Norton : *Appl. Phys.* A31, 1 (1983).
- 19) J.H.Neave, P.J.Dobson, B.A.Joyce, and J.Zhang : *Appl. Phys. Lett.* 47, 100 (1985).
- 20) J.M.Van Hove and P.I.Cohen : *J. Cryst. Growth* 81, 13 (1987).
- 21) T.Nishinaga, T.Shitara and K.-I.Cho : *7th Records of Alloy Semiconductor Physics and Electron. Symp, Kyoto, 1988*, p.57.
- 22) K.Ohta, Y.Kojima and H.Yamaguchi : *J. Cryst. Growth* 95, 71 (1989).
- 23) 太田公廣 第51回応用物理学会学術講演会予稿集 26p-V-2.
- 24) L.L.Chang, L.Esaki, W.E.Howard, R.Ludeke and G.Schul : *J. Vac. Sci. Technol* 10, 655 (1973).
- 25) D.J.Chadi : *J. Vac. Sci. Technol.* A5, 834 (1987).
- 26) M.D.Pashley, K.W.Haberern, W.Friday, J.M.Woodall and P.D.Kirchner : *Phys. Rev. Lett.* 60, 2176 (1988).
- 27) D.K.Biegelsen, R.D.Bringans, J.E.Northrup and L.-E.Swartz : *Phys. Rev.* B41, 5701 (1990).

第4章

原子状水素照射による半導体 基板表面の低温清浄化

- 4-1 GaAs(001)表面の
低温清浄化
- 4-2 原子状水素照射による
GaAs表面構造の変化
- 4-3 Si, InP基板に対する効果
- 4-4 低温清浄化メカニズム

4-1 GaAs(001)表面の低温清浄化¹⁾

MBEにおいて、成長前の基板表面の清浄化は、高品質なエピタキシャル膜を得るうえで重要である。MBEにおけるGaAsの清浄化方法としては、通常、化学エッチングの後、装置内においてAs分子線照射下で、600～700℃程度に基板温度を昇温させて表面酸化膜を除去するサーマルクリーニング法が用いられる。しかしながらこの方法では、酸素不純物の除去は可能であるが、炭素不純物の除去が完全でないといった問題点が存在しており、また基板表面の残留炭素が、成長界面におけるキャリア密度の減少を引き起こすなど、成長層に悪影響を及ぼすことが示唆されている^{2,4)}。他の方法としては、近年報告されたECRプラズマによる水素ラジカルを用いた清浄化法がある^{5,7)}。この方法は、プロセスが400℃程度の低温であるという特徴を持ち、また炭素不純物による汚染が除去され易く、成長界面におけるキャリア密度の減少を抑制する効果がある。しかしながらこの方法では、ECRプラズマチャンバーをはじめとする大きな装置が必要であり、また試料表面の損傷の問題があることは3-1節で述べた通りである。

本研究では、原子状水素に着目してGaAs基板の低温清浄化に応用した。ここではその低温清浄化効果を、RHEEDとオージェ電子分光法(Auger electron spectroscopy : AES)を用いて述べる。

使用したGaAs基板はSiドープの(001)基板で、 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=5:1:1$ のエッチング液で3分間エッチングした後、MBEチャンバーに導入した。図4-1は、基板温度400℃、水素の背圧 8×10^{-4} Paで、5分間GaAs表面に原子状水素を照射したときのRHEEDパターンである。ここでAs分子線は照射していない。(a)は $[110]$ から電子線を入射したもの、(b)は $[\bar{1}\bar{1}0]$ 入射のものである。MBEチャンバーに導入した直後のRHEEDパターンは、表面酸化膜の影響でハローパターンに近い像をしているが、照射を開始してすぐにパターンは変化する。5分後には図に示すようなパターンとなった。これは原子状水素の照射により、通常のサーマルクリーニングに比べて低温で、 (2×4) の清浄表面が得られることを示している。ここでクラッキングセルを加熱せずに、水素ガスを直接基板に照射した場合には、このような効果は観察されなかった。

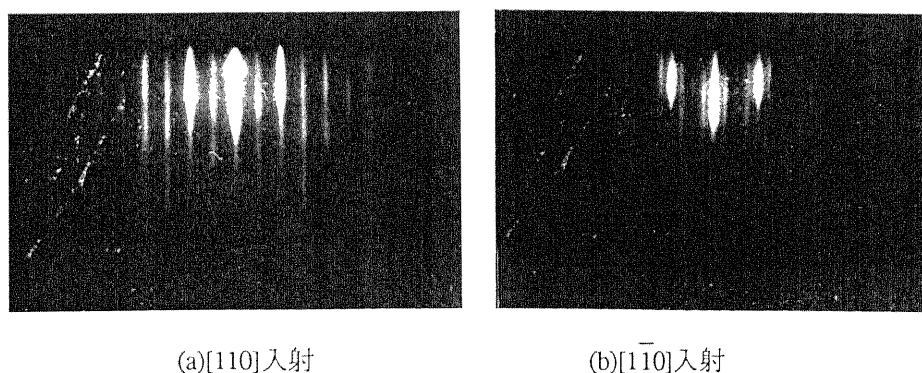


図4-1 基板温度400℃、水素の背圧 8×10^{-4} Paで5分間、GaAs表面に原子状水素を照射したときのRHEEDパターン。通常のサーマルクリーニングよりも低温で、GaAs基板の清浄化が可能である。

図4-2は、原子状水素照射による炭素と酸素の除去効果を、オージェ電子分光法を用いて示したものである。図4-2(a)は、化学エッチングの後、MBEチャンバーに導入した直後のGaAs表面のAESスペクトルで、炭素と酸素によるピークが明瞭に観察される。図4-2(b)は、基板温度200℃で30分、原子状水素照射を行なったものである。ここで注目すべきことは、酸素のピークはまだ観察されているが、炭素によるピークはノイズレベル以下に減少していることである。これは、通常のサーマルクリーニングでは除去しにくい炭素の方が、原子状水素による清浄化では除去しやすいことを示すものである。200℃、30分の照射におけるRHEEDパターンもストリークであるが、図4-1に示した像に比べると明瞭でなく、2倍や4倍の超構造を示すパターンもはっきりとは観察されなかった。これはAESスペクトルが示すように、酸素がまだ表面に残留しているためである。図4-3(c)は、400℃で30分間、原子状水素によるクリーニングを行なったものである。400℃になると酸素のピークもノイズレベル以下になり、明瞭なGaとAsのピークも観察され、清浄なGaAs表面が得られたことを示している。

このように、タングステンフィラメントにより発生させた原子状水素においても、ECRプラズマによる水素ラジカルと同様にGaAsの低温清浄化効果があり、構造が簡単で、真空装置に容易に装着できる点で優れている。

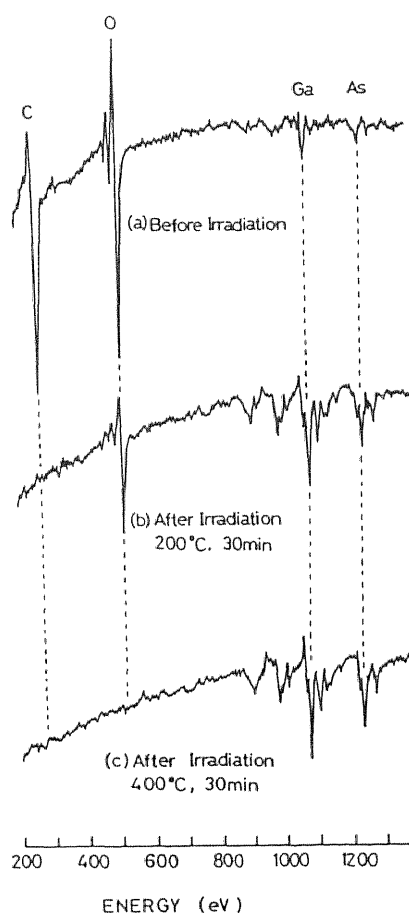


図4-2 GaAs表面のAESスペクトル。(a)チャンバー導入直後、(b)200℃、30分の原子状水素照射、(c)400℃、30分の原子状水素照射。原子状水素による清浄化では炭素の方が除去しやすい。

4-2 原子状水素照射によるGaAs表面構造の変化

低温で原子状水素を照射することにより、GaAsの表面reconstructionは変化する。ここではその変化の様子を、As面とGa面それぞれの場合について、RHEEDパターンの変化によって示す。パターン観察時の水素ガスの背圧は 8×10^{-4} Pa、As分子線強度は 5×10^{-4} Paである。GaAs表面に原子状水素を照射した場合、400°C程度では前節で述べたように、 (2×4) のAs安定化面を示す。通常のAs照射の場合、この温度では $c(4 \times 4)$ 構造を示す (2×2) パターンが観察される。これはAsの過剰吸着を示すものであり⁸⁾、原子状水素照射によって (2×4) 構造が得られるのは、水素が過剰Asを除去しているためと思われる。原子状水素を照射しながら温度を下げていくと、350°C程度で (2×1) 構造が観察されるようになる。基板温度300°CのRHEEDパターンを図4-3に示す。同図(a)は $[110]$ 入射のパターンで、(b)は $[\bar{1}\bar{1}0]$ 入射のものである。このパターンの変化は、原子状水素が表面に吸着したことを示している。また基板温度をこれ以上下げても、RHEEDパターンに変化は見られなかった。原子状水素のみを高温(500°C以上)で照射した場合にはGaAsのエッチングが観察され、RHEEDパターンは徐々にスポットティに変化していく。

原子状水素とAsを同時に照射した場合にも、同様に (2×1) 構造が観察される。ただしこの場合、観察され始める温度が水素のみの場合よりも高く、430°C程度でも (2×1) が観察される。これはAsを同時に照射した場合、水素が表面に吸着できる温度が高くなることを示している。両者の原子構造は同じ (2×1) 構造でも異なっている可能性があり、今後の詳細な研究が必要である。

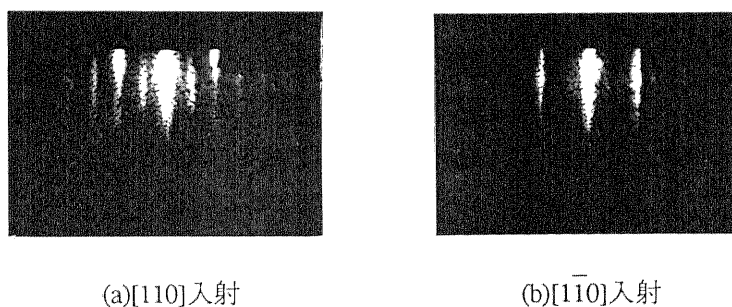


図4-3 As安定化面に水素が吸着した時のRHEEDパターン。(a)[110]入射、(b)[$\bar{1}\bar{1}0$]入射。基板温度300°C。このパターンは原子状水素のみを照射したときのものである。

これまで述べてきたように、GaAs清浄時に原子状水素を照射した場合、400°CではAs安定化面を示す (2×4) パターンが得られる。しかしながらバックグラウンドのAsが非常に少ないときには、清浄時に (4×2) のGa安定化面が得られる場合がある。たとえばAsセルを全く加熱せずに原子状水素を照射した時に見られる。これは水素によってGaAs表面からAsが脱離するためと思われる。この場合原子状水素を照射したまま温度を下げると、200°C程度で (1×2) パターンが観察されるようになる。その時のRHEEDパターンを図4-4に示す。図のように、Ga安定化表面においても200°C程度で水素の吸着が生じるが、

水素が表面に安定に存在できる温度はAs面に比べて低い。また室温まで温度を下げて、 (1×2) パターンに変化は見られなかった。

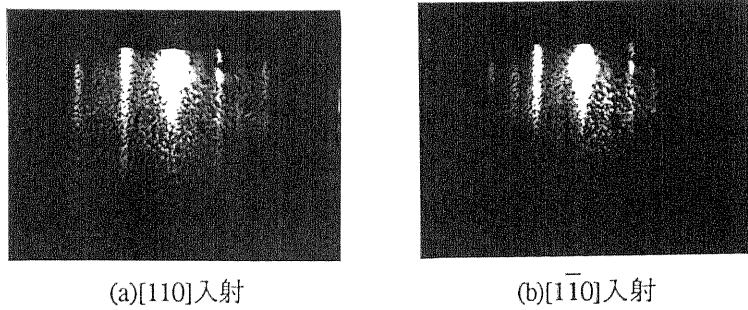


図4-4 Ga安定化面に水素が吸着した時のRHEEDパターン。
(a)[110]入射、(b)[$\bar{1}\bar{1}0$]入射. 基板温度160°C.

以上に述べたことを図4-5にまとめる。遷移領域が広いのは、水素やAsの照射条件、あるいはそのバックグラウンドの条件により、遷移する温度が変化するためである。図の傾向として、表面に存在するAsが多いほど、水素が安定に存在できる温度は高い。原子状水素のみを照射していると徐々にAsの被覆率が減少し、Ga面が現れる。Asの被覆率の変化によって遷移温度は変化し、また水素吸着の様子も変わってくると思われる。上記のそれぞれの水素吸着表面について、それらの原子構造はまだ明らかになっていない。今後STMなどによる観察で、評価していく必要がある。

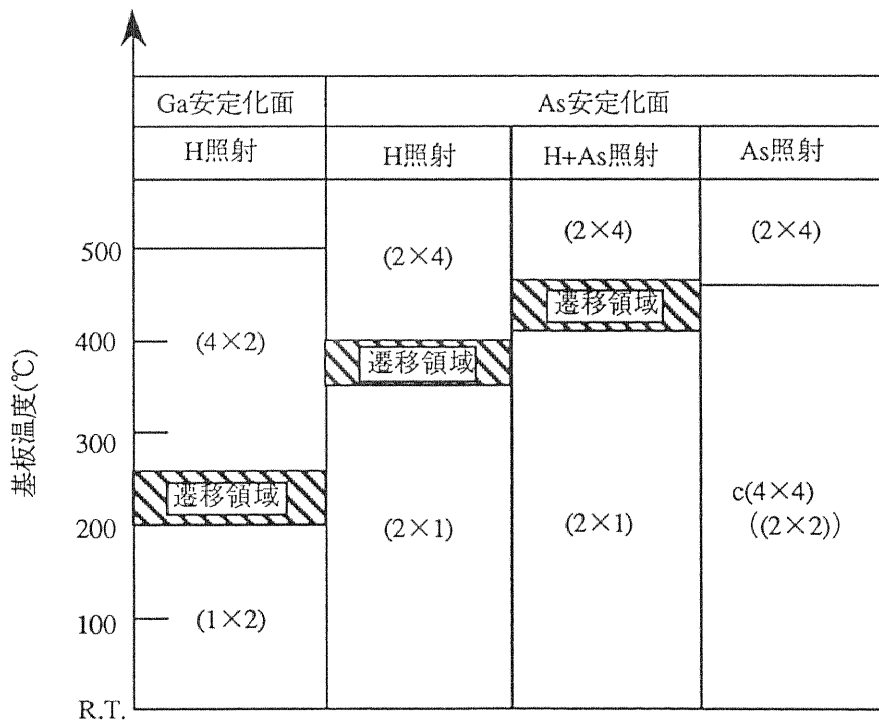


図4-5 原子状水素による表面構造の変化。原子状水素は、As面、Ga面それぞれに吸着する。

4-3 Si、InP基板に関する効果⁹⁻¹¹⁾

Si、InPについても、原子状水素の照射によって酸化膜の除去がより低温で可能である。またSi(001)に関しては、表面のシングルドメイン化もより低温で進行することがわかった。Si基板に関する結果は主に岡田が行ない、InP基板表面に関する結果は全が主に行なったものであるが、本論文で原子状水素の半導体基板の清浄化に対する効果をまとめるという意味で、ここで簡単に述べたいと思う。

Si(001)清浄面は、通常(2×1)と(1×2)の二つの等価でない表面構造、いわゆるダブルドメイン構造を形成することが多い。<110>方向に2°以上微傾斜した表面に900°C程度の熱処理を施すと2原子層ステップとなり、このステップの上下では(2×1)構造のシングルドメイン構造に変化することが知られている。Si表面のシングルドメイン化は、GaAs-on-Siをはじめとするヘテロエピタキシーの基板として使用する場合に大変重要な条件となる。

基板は[110]方向へ4°と6°にそれぞれ傾斜した試料を用い、HF:H₂O(1:1)によるエッチングとHCl:H₂O₂:H₂O(1:1:4)液による酸化のステップを数回行ない、紫外線ランプ下に10分間処理した後に真空チャンバーに導入した。850°Cで酸化膜を除去後に基板加熱を

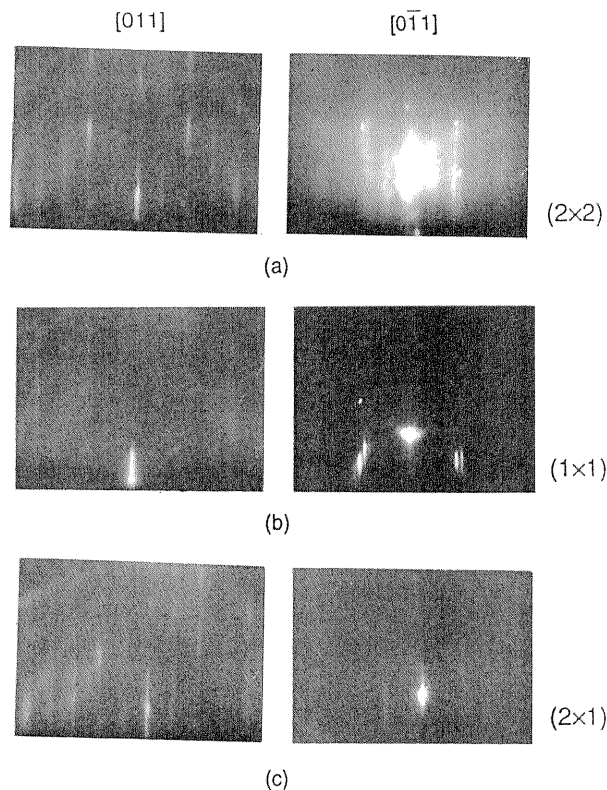


図4-6 Si(001)4-off基板におけるRHEEDパターン。(a)自然酸化膜除去直後(2×2)、(b)300°C以下におけるSi(001)、(1×1)ダイハイドライド構造、(c)(2×1)Siモノハイドライド構造。

一旦切り、750°C以下に温度が下がった時点で原子状水素を照射し始め、そのまま300°Cまで基板を冷却した。酸化膜を除去した直後は、図4-6(a)のように(2×2)のダブルドメインのパターンを示すが、300°C以下ではSiダイハイドライド構造(Si(001):2H)を示唆する(1×1)のパターン¹²⁾に変化した(図4-6(b))。そこで基板温度を約400°Cまで徐々に上げると、RHEEDは同図(c)のように(2×1)パターンとなり、これはSiモノハイドライド構造に相当すると考えられる。温度をさらに約700°Cまで上げて表面から水素を完全に除去しても、パターンは(2×1)構造のまま、Si表面はシングルドメイン構造を有している。したがって原子状水素を照射することにより、通常の熱処理温度よりも100°C以上低温でシングルドメイン化が進行することがわかった。

さらに、原子状水素を照射することにより比較的低温で酸化膜除去が可能であることも明らかになった。図4-7は、基板温度と、表面酸化膜が除去されるまでの原子状水素照射時間との関係をグラフにしたものである。尚ここでは、[110]方向のRHEEDパターンに2×のストリークパターンがクリアに確認できるまでの時間をプロットした。同図から例えば、700°C約15分間の低温クリーニングで酸化膜が除去されることがわかる。清浄化効果は、AESスペクトルを用いても確認された。また図4-7では、基板温度が750°C以上で原子状水素を照射した場合はシングルドメインが得られるのに対し、700°C以下ではダブルドメイン構造の清浄表面が得られることも示されている。以上のように原子状水素は、Si基板についても低温清浄化や低温シングルドメイン化に有効である。

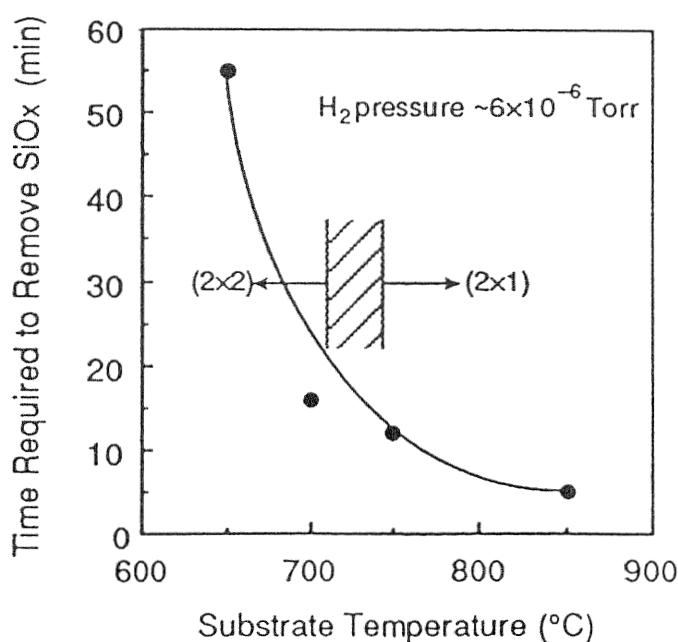


図4-7 原子状水素によるSi(001)基板の低温清浄化. 700°C、15分の低温清浄で酸化膜が除去される. ダブルドメインの清浄表面は750°C以上で得られる.

次にInP基板に対する効果について述べる。通常、InP基板表面から酸素や炭素などの不純物を除去するためには、高真空中で基板温度を500℃以上に昇温する必要がある¹³⁾。しかしながらInPの場合、360℃以上になると基板からPが脱離し始めるため、酸素や炭素は表面に残留したままInのドロップレットを生じてしまうという問題がある¹⁴⁾。したがって通常のMBEでは、クリーニング中にAsを照射しながら500℃以上に昇温する方法が用いられている^{13,15)}。本研究では通常のAs雰囲気中での清浄化と、原子状水素を用いた場合との両者について、それぞれAESとRHEEDによってその効果を調べた。

図4-8は、As雰囲気中におけるInP基板の清浄化と、原子状水素による清浄化方法のそれぞれについて、その効果をAESスペクトルによって示したものである。図4-8(a)は、化学エッチング後チャンバー内に導入した直後の、InP基板表面からのAESスペクトルで、酸素や炭素によるピークがはっきりと観察される。図4-8(b)、(c)はそれぞれAs雰囲気中のサーマルクリーニングと、原子状水素による清浄化を示したAESスペクトルである。As照射の場合は530℃で、原子状水素照射による場合は350℃で、両者とも酸素や炭素の除去された清浄なInP表面が得られていることがわかる。このようにInP基板におい

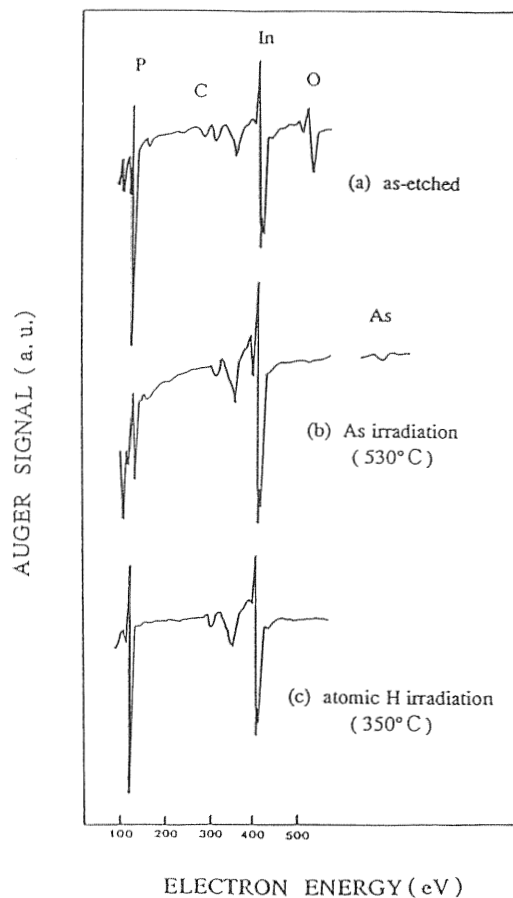


図4-8 InP基板表面のAESスペクトル。(a)化学エッチング後チャンバー導入直後、(b)As雰囲気中のサーマルクリーニング後、(c)原子状水素による清浄化後。原子状水素による清浄化は350℃で可能である。

ても、原子状水素はその清浄化温度を低温プロセスとする効果を持つ。またAESスペクトルのPとInの強度比(P/In)を測定すると、清浄化前その値は1.3、As照射の場合は0.4、原子状水素照射の場合は2.0である。通常のAs雰囲気中の清浄化では、基板温度が360℃以上になるとAsとPの入れ代わりにより、Pの脱離が生じることが知られている^{16,17)}。PとInの強度比が0.4と減少しているのは、表面からのPの脱離を示しているものと思われる。一方原子状水素による清浄化では、PとInの強度比は2.0であり、Pの脱離が抑制されることを示している。これは350℃という低温で清浄化が可能のため、P原子の脱離が抑制されるためと思われる。

図4-9に清浄化後のRHEEDパターンを示す。図4-9(a)は基板温度350℃で30分間原子状水素照射を行なったもの、同図(b)はAs雰囲気中で530℃のサーマルクリーニングを行なったものである。As照射の場合、図4-9(b)に示されるように、530℃では(4×2)の表面構造が観察される。InP表面において、450℃、30分間のAs照射ではAsとPの入れ代わりによる(2×4)のAs安定化面を生じるが、530℃では同図に見られるように、Asの再脱離によりIn安定化面となる¹⁷⁾。一方原子状水素照射の場合、表面は(2×4)のP安定な構造を有しており、これはAESスペクトルの結果と一致している。以上のように、InP基板においても原子状水素による低温清浄化が可能であり、この場合には350℃でP安定な清浄化面が得られる。

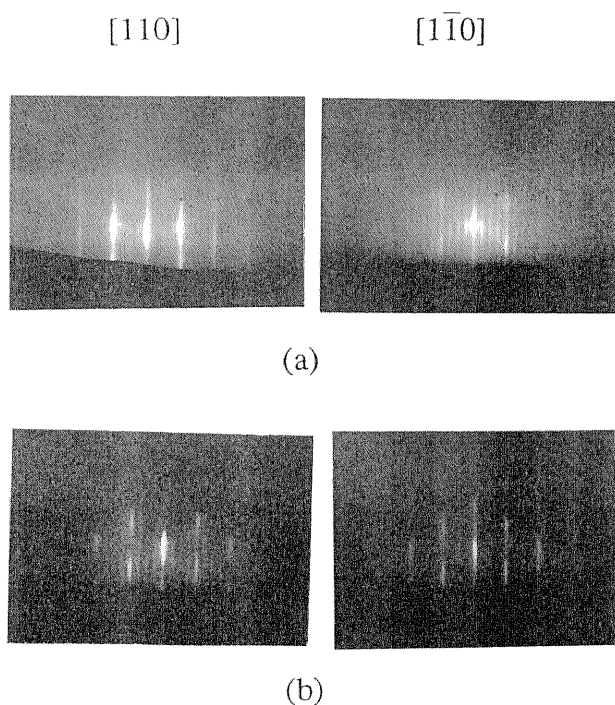


図4-9 清浄化後のInP基板のRHEEDパターン。(a)原子状水素による清浄化、(b)As雰囲気中530℃のサーマルクリーニング。As照射の場合、表面は(4×2)のIn安定化面となるが、水素照射では(2×4)のP安定化面である。

4-4 低温清浄化メカニズム

原子状水素による半導体表面の低温清浄化メカニズムについては、本研究の後に、光技研の山田ら¹⁸⁾によって検討された。ここではその報告を引用してメカニズムについて述べる。

彼らは、主に四重極質量分析計(QMS)による昇温脱離測定によってそのメカニズムの検討を行なっている。図4-10は、 $m/e=75(\text{As}^+)$ と (Ga_2O^+) でモニターした、室温形成GaAs表面酸化膜からの通常の昇温脱離スペクトルである。低温側からA、B、C三つのピークが見られ、それぞれAs酸化物の分解に伴う As_2/As_4 の脱離(脱離A)、 Ga_2O -like酸化物の脱離(脱離B)、 Ga_2O_3 -like酸化物と基板GaAsとの反応の結果生じる Ga_2O と As_2/As_4 の同時脱離に相当する。このようにGaの酸化物には Ga_2O_3 と Ga_2O の2種類の酸化物が存在し、このうち、 Ga_2O 酸化物は 400°C 程度の温度で脱離するが、 Ga_2O_3 酸化物に関しては 540°C 程度にならなければその分解、脱離が起こらない。これが通常のサーマルクリーニングにおいて、高い基板温度が必要となる理由である。

あらかじめ 500°C まで試料を加熱し、As酸化物と Ga_2O 酸化物を除去した Ga_2O_3 のみからなる酸化膜について、原子状水素照射を施した試料の昇温脱離スペクトルを示したのが図4-11(b)である。図4-11(a)は水素ガスをクラッキングせず、そのまま照射した場合のものである。水素ガスをそのまま照射した試料の場合(図4-11(a))、 Ga_2O^+ と As^+ は 500°C 付近で立ち上がり、以後も類似の挙動を示す。これは Ga_2O_3 -like酸化物を起源とする脱離Cに相当するものである。前もって 500°C の熱処理を行なっているため、低温で脱離する酸化物のピークは現れていない。これらは水素ガスのみを照射した場合には、表面上の

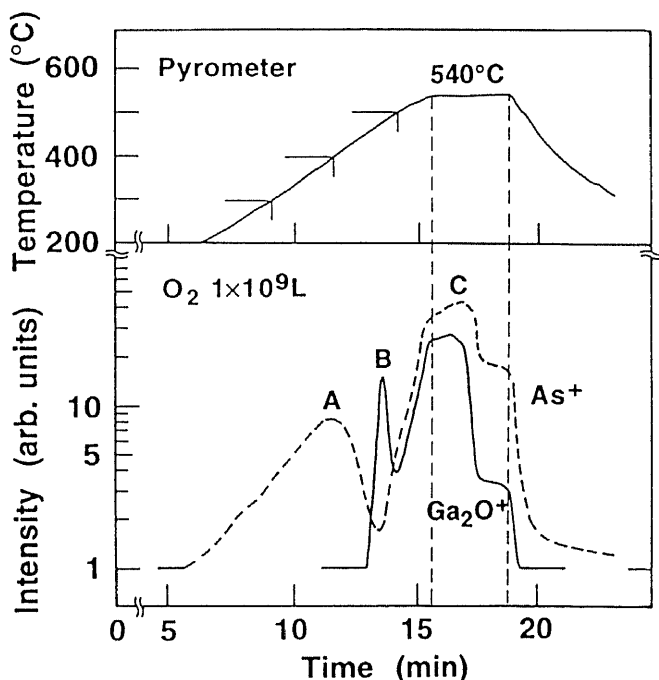
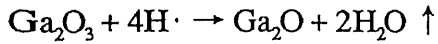


図4-10 室温形成GaAs表面からの通常の昇温脱離スペクトル¹⁸⁾。
Gaの酸化物には Ga_2O_3 と Ga_2O があり、 Ga_2O_3 は 540°C 程度にならなければその分解、脱離は生じない。

Ga₂O₃-like酸化物には何ら影響は与えず、清浄化効果のないことを示したものであり、本研究と同様の結果である。一方、300℃で12分間原子状水素照射を行なったものでは(図4-11(b))、As⁺に先行してGa₂O⁺のピークが400℃付近から見られるようになる。この原子状水素照射によって誘起されたGa₂Oのみの脱離(図4-11(b)の斜線領域)は、その温度領域、As⁺を伴わないことから、Ga₂O-like酸化物がその起源と考えられる。したがって原子状水素が表面酸化膜を改質し、Ga₂O-like酸化物を酸化膜中に生成させたことを示している。この反応を式を用いて表すと、



で表される反応が起こっている可能性が高い。

以上のように、原子状水素の照射によって、Ga₂O₃が揮発性のGa₂Oへと還元される。Asの酸化物は図4-10(a)の脱離Aで示されるように、400℃程度で分解、脱離が生じることから、Ga₂O₃がGa₂Oへと変換することが、原子状水素照射によって清浄化温度が低温となる理由である。またInPについても検討が進んでおり、この場合には不揮発性のIn(PO₃)₃の分解が、原子状水素の照射によって促進されることが報告されている¹⁹⁾。

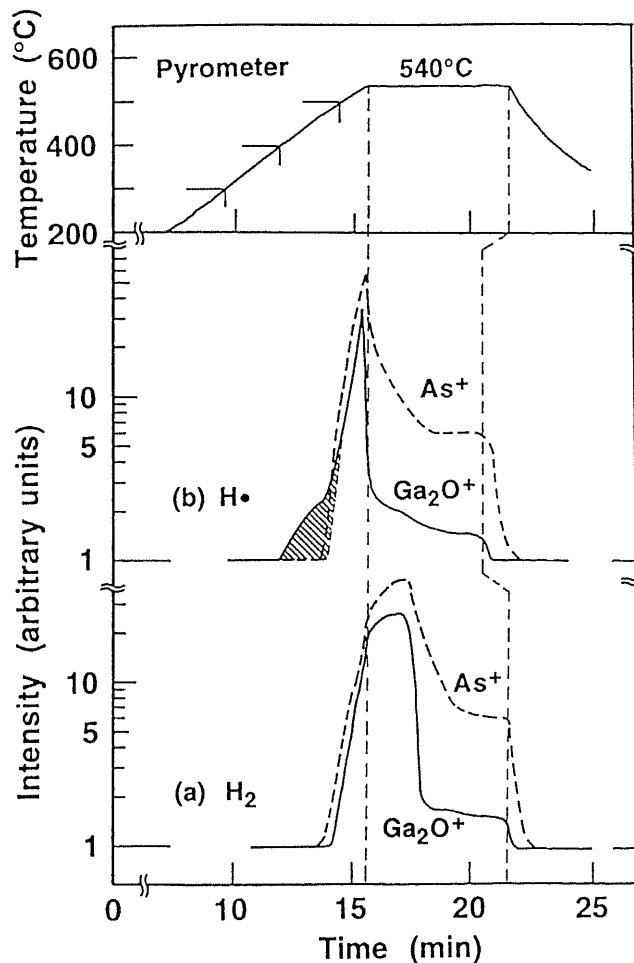


図4-11 Ga₂O₃のみからなる酸化膜の、原子状水素照射による昇温脱離スペクトル¹⁸⁾.
(a)水素ガスのみ照射、(b)原子状水素照射. 原子状水素はGa₂O₃酸化物を、400℃程度で脱離するGa₂O酸化物に改質するため、清浄化プロセスが低温となる。

- 1) T.Sugaya and M.Kawabe : Jpn. J. Appl. Phys. 30, L402 (1991).
- 2) N.J.Kawai, C.E.C.Wood and L.F.Eastman, : J. Appl. Phys. 53, 760 (1982).
- 3) A.Takamori, E.Miyauchi, H.Arimoto and Y.Bamba, T.Morita and H.Hashimoto : Jpn. J. Appl. Phys. 24, L414 (1984).
- 4) H.Takasugi, Y.Iimura and M.Kawabe : *Extended Abstracts 17th Conf. Solid State Devices & Materials, Tokyo, 1985* p.205 (Business Center For Academic Societies Japan, Tokyo, 1985).
- 5) K. Asakawa : *Extended Abstracts 18th Conf. Solid State Devices & Materials, Tokyo, 1986* p.129 (Business Center For Academic Societies Japan, Tokyo, 1986).
- 6) N.Kondo and Y.Nanishi : *Proc. AVS, Anaheim, 1987*, AIP Conf. Proc. 167, p.320 (1987).
- 7) I.Suemune, Y.Kunitsugu, Y.Kan and M.Yamanishi : Appl. Phys. Lett. 55, 760 (1989).
- 8) D.K.Biegelsen, R.D.Bringans, J.E.Northrup and L.-E.Swartz : Phys. Rev. B41, 5701 (1990).
- 9) Y.Okada, H.Ajisawa, A.Moki, T.Sugaya and M.Kawabe : *Extended Abstracts 23rd Conf. Solid State Devices & Materials, Yokohama, 1991*, p.692 (Business Center For Academic Societies Japan, Tokyo, 1991).
- 10) Y.Okada, H.Shimomura, T.Sugaya and M.Kawabe : Jpn. J. Appl. Phys. 30, 3774 (1991).
- 11) Y.J.Chun, T.Sugaya, Y.Okada and M.Kawabe : Jpn. J. Appl. Phys. 32, L287 (1993).
- 12) T.Sakurai and H.D.Hagstrum : Phys. Rev. B14, 1593 (1976).
- 13) G.J.Davies, R.Heckingbottom, H.Ohno, C.E.C.Wood and A.R.Calawa : Appl. Phys. Lett. 37, 290 (1980).
- 14) R.F.C.Farrow : J. Phys. D 8, L87 (1975).
- 15) C.R.Stanley, R.F.C.Farrow and P.W.Sullivan : *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, ed. E.H.C.Parker (Plenum Press, New York, 1985) Chap.9.
- 16) K.J.Cheng, A.Y.Cho, W.R.Wagner and W.A.Bonner : J. Appl. Phys. 52, 1015 (1981).
- 17) J.M.Moison, M.Bensoussan and F.Houzay : Phys. Rev. 34, 2018 (1986).
- 18) M.Yamada, Y.Ide and K.Tone : Jpn. J. Appl. Phys. 31, L1157 (1992).
- 19) T.Kikawa, I.Ochiai and S.Takatani : *12th Symp. Records of Alloy Semiconductor Physics & Electronics, Izunagaoka, 1993*, p.177.

第5章 GaAs(001)面における 結晶成長機構

5-1 序論

5-2 GaAs初期成長メカニズム

5-3 GaAsおよびAlAsの
横方向成長の異方性

5-4 GaAs(001)における
Ga原子の拡散長

5-1 序論

量子細線構造を、結晶成長メカニズムを直接利用して作製する方法の一つが、縦型超格子によるものである。この構造を再現性良く作製するためには、結晶成長メカニズムの十分な理解が必要であるが、現段階ではそれがまだ不完全であるため、量子細線構造の作製手段として完成されたものとはなっていない。たとえば第2章でも述べたように、MBEとMOCVDでは縦型超格子の作製しやすい方向が 90° 異なっており^{1,2)}、横方向成長メカニズムも含めてその原因がまだ明かになっていない。また縦型超格子の作製のためには、成長モードがステップエッジからのステップフロー成長であることが必要であるが、ステップフロー成長とGa原子の拡散長についても分からないことが存在する。これまでGa原子の拡散長については、Neaveら³⁾のグループが微傾斜基板におけるRHEED観察の結果から推定している。微傾斜基板を使用した場合、成長中にRHEED振動を観察すると、ある基板温度以上でRHEED振動が消滅する。このRHEED振動の消滅現象は、Ga原子の拡散長がテラス間隔に等しくなり、成長がステップフローモードとなったとき生じると解釈されてきた。すなわち、RHEED振動が消滅するステップフローモードにおけるGaの拡散長は表面の原子ステップの間隔に等しく、その長さは10nm程度と考えられる。

しかしながら最近、畑ら⁴⁾は、(001)面におけるGa原子の拡散長が数 μm に及ぶことを報告した。畑らはGaAsMBEにおいて、 μ -RHEEDを用いて{111}と隣接する(001)の成長速度の面内分布を測定することにより、Gaの拡散長を求めた。(001)におけるGaAsの成長速度は、側面に(111)Aを用いた場合、(111)Aから拡散してきたGa原子によって増加する。また側面に(111)Bを用いた場合、(111)Bに拡散していくGa原子のために成長速度は減少する。これらの成長速度は(111)との境界から指数関数的に変化するため、その面内分布を調べることによりGa原子の拡散長を見積もることができる。この方法で求めたGa原子の拡散長は、基板温度 560°C で、 $[110]$ に $1\mu\text{m}$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ に $8\mu\text{m}$ である。これはNeaveらの結果よりも、100倍程度大きな値である。

この両者の解釈の差異は、ステップフロー成長を利用する縦型超格子作製の条件を見つけるうえで、非常に重要な意味を持っている。ステップに到達したGa原子がそのステップに取り込まれる確率が大きいほど縦型超格子は作製しやすく、逆に取り込まれにくく、拡散長が非常に長い場合には作製しにくい。Neaveらの結果は、Gaがステップに到達した場合必ずステップに取り込まれるという解釈であり、また畑らの結果は逆に取り込まれにくいというものである。本研究でも、基本的には畑らと同様な方法を用いてGa原子の拡散長を見積っており、またGaAsの横方向成長機構に関する研究結果から、縦型超格子作製に関する重要な知見を得ることができた。

以上の成長メカニズムのほかにも、GaAs初期成長表面におけるGa原子の動的な成長過程には、基本的なパラメーターでまだ理解されていないパラメーターが多く存在する。成長初期にGaAsの二次元核が形成されることは報告されているが⁵⁾、例えば、二次元核の形成密度や拡散する原子の表面密度などはわかっていない。またどのように二次元核が形成されるか、あるいは付着原子がどのように拡散していくのか、どの方向に拡散し

やすいかなどの様子もはっきりとは理解されていない。

本章では、これらの結晶成長メカニズムについて、まず原子状水素を用いることによって得られたGa原子の初期成長過程を述べる。次に、化学エッチングによって作製したメサパターンの、成長に伴う形状変化から得られた横方向成長の異方性と、縦型超格子の作製しやすい方向との関係を述べる。また、成長後のメサパターンの断面プロファイルの変化からGa原子の(001)における拡散長を求め、ステップフロー成長と拡散長の関係について定性的に考察を加える。

5-2 GaAs初期成長メカニズム⁶⁾

5-2-1 Ga原子の表面密度

結晶表面に付着したGa原子は、表面を拡散した後安定点を見つけて結晶に取り込まれる。この時どのように安定核を形成するのかその機構はまだ解明されていない。ここで表面拡散しているGa原子の密度について考える。2個のGa原子が衝突によって安定核になる場合と、1個のGa原子がステップやキンクに取り込まれる場合を考える。Ga原子の拡散定数を $D(\text{cm}^2/\text{s})$ とすると、1個のGa原子は1秒間に $D(\text{cm}^2)$ の面積を動き回る。表面をマイグレーションしている表面付着原子密度を $N(\text{個}/\text{cm}^2)$ とし、ステップやキンクなどの捕獲サイト密度を $n(\text{個}/\text{cm}^2)$ とすれば、1個のGa原子は1秒間に DN 個のGa原子と衝突することができ、また捕獲サイトに Dn 回到達することができる。したがって1個のGa原子がもう1個のGa原子と衝突するまでの寿命を τ_1 とし、および捕獲サイトに到達するまでの寿命を τ_2 とすると、

$$\tau_1 = 1/DN, \quad \tau_2 = 1/Dn \quad (5-1)$$

となる。また、表面を拡散しているGa原子どうしの衝突による、表面付着原子密度の単位時間あたりの減少、および捕獲サイトに取り込まれることによる単位時間あたりの減少は、

$$-\frac{N}{\tau_1} = -DN^2, \quad -\frac{N}{\tau_2} = -DNn \quad (5-2)$$

で与えられる。入射Gaのフラックスを J とし、 τ を付着Ga原子が表面から再蒸発するまでの寿命とすれば、表面付着原子密度 N の時間変化は

$$\frac{dN}{dt} = J - \frac{N}{\tau} - C_1DN^2 - C_2DNn \quad (5-3)$$

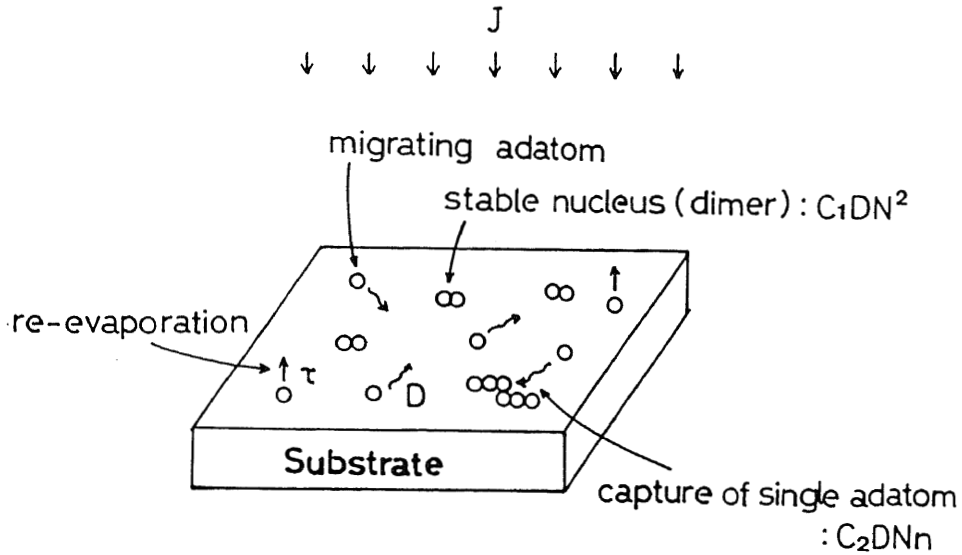


図5-1 MBE成長表面におけるGa原子の挙動. 拡散しているGa原子はダイマーを組んで安定核となるか、ステップなどの捕獲サイトに取り込まれる. また原子状水素によって再蒸発する.

となる。ここで C_1 は2個のGa原子が衝突によって安定核になる割合、 C_2 は1個のGa原子が捕獲サイトに取り込まれる割合である。図5-1は、表面におけるGa原子の挙動を示した模式図である。Ga原子は拡散定数 $D(\text{cm}^2/\text{s})$ をもって表面上を拡散し、他のGa原子と衝突することによって安定核を生じるか、あるいはステップやキックなどの捕獲サイトに捕えられる。またあるGa原子は、原子状水素照射により寿命 τ をもって再蒸発する。通常のMBEの場合 τ は十分大きい。また原子状水素によって τ は小さくなるが、再蒸発量 N/τ は右辺の他の項に比べて十分小さいため無視できる。したがって定常状態では、

$$J = C_1DN^2 + C_2DNn \quad (5-4)$$

となる。(5-4)式において、通常のMBEにおける成長条件がどのような影響を与えるか考える。まずAs圧に対する依存性は、拡散定数 D に影響を与える。例えばAs圧が増加するとGaの拡散は抑制され、拡散定数 D は小さくなり、 J が一定であれば逆に N は大きくなる。また基板温度も拡散定数 D を変化させ、温度が上昇することによって D が大きくなり、 N は減少する。次にGaフラックスの変化であるが、 J が変われば当然 N が変わり、(5-1)式における τ_1 を変化させる。すなわち、2個の付着Ga原子が衝突するまでの寿命が変化する。

(5-4)式において、 C_1 が C_2 に比べて支配的であれば、 N は

$$N = \left(\frac{J}{C_1D} \right)^{1/2} \quad (5-5)$$

で示され、 C_2 が支配的であれば

$$N = \left(J/C_2 D n \right) \quad (5-6)$$

で表せる。したがって表面付着原子密度 N が測定できれば、 C_1 と C_2 のどちらが支配的か調べることができる。

実際に N を測定することは困難であり、ここでは原子状水素照射によるGaAs成長速度の減少現象から、表面付着原子密度に関する情報を得た。GaAs成長中に原子状水素を照射するとGaAs成長速度が減少する。成長を止めると蒸発も観察されないことから、再蒸発しているのは成長中表面に付着マイグレーションしているGa原子である。したがって、原子状水素によるGaの再蒸発速度は表面原子密度に依存すると考えられ、表面原子密度に関する情報は、Gaの再蒸発速度を測定することによって得ることができる。(5-5)式および(5-6)式より、結晶成長の核形成に際して、 C_1 が支配的であれば N は J の1/2乗に比例し、 C_2 が支配的であれば J に比例することになる。ここで再蒸発速度は N に比例していると考えられるので、再蒸発速度の J に対する依存性を調べれば、 C_1 、 C_2 のどちらが支配的か判別することができる。すなわち再蒸発量を R 、比例定数を A_1 とすれば、 C_1 が支配的な場合は

$$R = A_1 N = A_1 \left(J/C_1 D \right)^{1/2} \quad (5-7)$$

となり、 C_2 が支配的な場合は

$$R = A_2 N = A_2 \left(J/C_2 D n \right) \quad (5-8)$$

となる。したがって再蒸発速度の J 依存性を測定することで、 C_1 、 C_2 に関する情報が得られる。

5-2-2 Ga原子の衝突による安定核の形成

図5-2は、原子状水素照射によるGaAsの再蒸発速度を、Gaフラックスの1/2乗に対してプロットしたもので、成長中の基板温度は470°C、V/III比は4である。また水素ガスの背圧は 8×10^{-4} Paであった。再蒸発速度は、RHEED振動から求めた成長速度の減少量から見積った。Ga原子は、水素化物を形成して表面から再蒸発するものと思われる。図から、再蒸発量はGaフラックスの1/2乗に比例していることがわかる。ここでGaフラックスの1

乗に対してプロットすると、直線にはならない。この結果は、式(5-4)において、 C_1 が支配的である可能性が高いことを示すものであり、2個のGa原子が衝突によって安定核を作ること示唆するものである。したがって N は、式(5-5)のように、 $N=(J/C_1D)^{1/2}$ と書くことができる。また式(5-4)第2項において、成長中の捕獲サイト密度 n は常に変化していると考えられるが、その変化分を考慮にいれても、第1項の方が支配的であると考えられる。また図5-2は、原子状水素の照射量にほぼ比例して、再蒸発量が増加することも示している。同様の結果は、基板温度430℃、500℃においても観察された。一方500℃以上の領域では、表面付着原子の再蒸発だけではなく、結晶に取り込まれた原子の再脱離が観察されるようになり、表面付着原子の正確な再蒸発量が測定できなかった。したがって、成長がステップフローモードになったときの C_1 、 C_2 については、現在まだわかっていない。

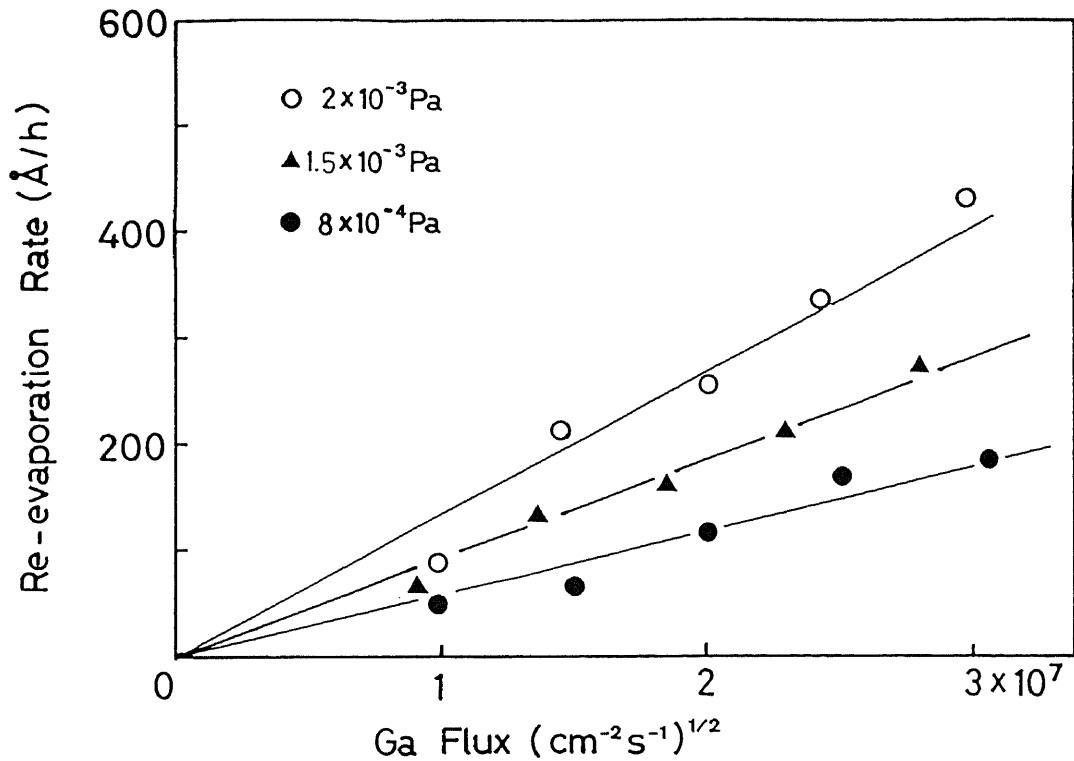


図5-2 原子状水素照射によるGaAs再蒸発速度のGaフラックス依存性。再蒸発量はGaフラックスの1/2乗に比例し、これは2個のGa原子が衝突によって安定核を形成する可能性が高いことを示唆する。

図5-3は、GaAsの再蒸発量を基板温度に対してプロットしたものである。Ga原子の再蒸発速度は、基板温度の増加とともに減少していることがわかる。これは式(5-5)、および(5-7)によって説明することができる。すなわち拡散定数 D が基板温度とともに増加するため、 N が小さくなって再蒸発速度も減少するためである。

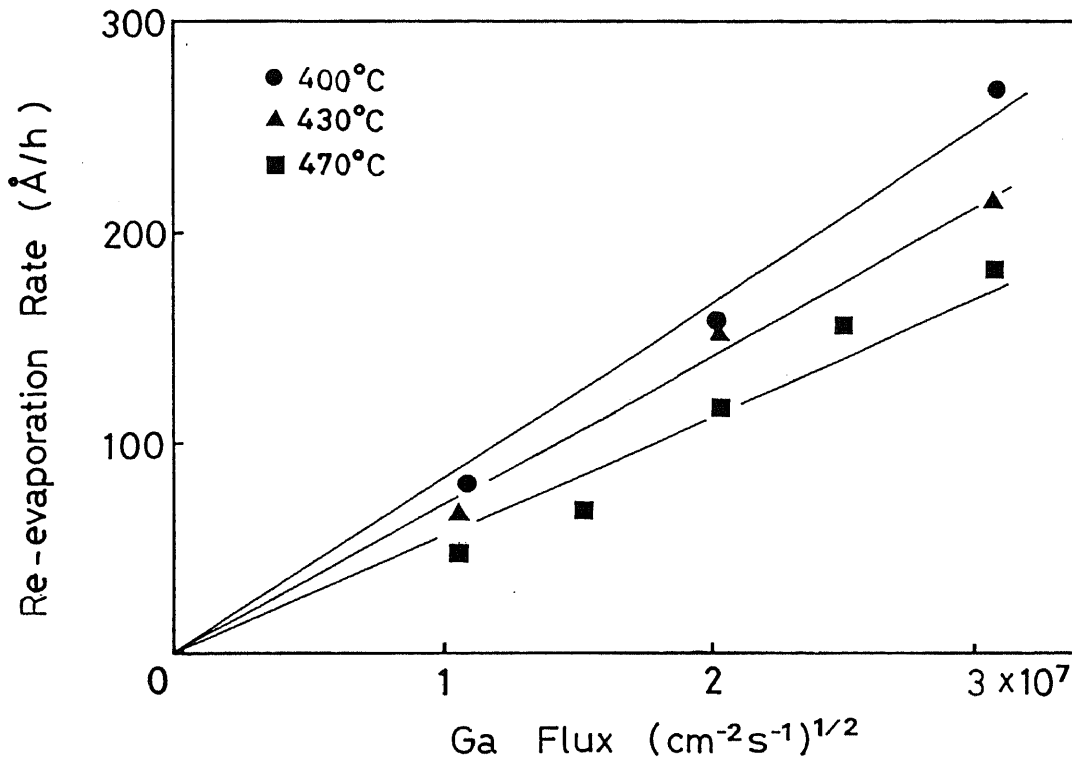


図5-3 GaAs再蒸発量の基板温度依存性。Ga原子の再蒸発量は基板温度の増加とともに減少している。これは基板温度とともに拡散定数が増加し、表面付着原子密度が小さくなるためである。

5-2-3 MEEモードにおけるGaの再蒸発

これまでの実験結果は、成長中As原子が存在する状態でGa原子の再蒸発を測定したものである。As原子の影響を避けるため、Migration-Enhanced Epitaxy (MEE)法⁷⁾におけるGa原子の再蒸発の様子を、RHEED強度の回復過程によって調べた⁸⁾。MEEではGaとAsが交互に供給されるため、Asの影響を受けずにGaの再蒸発に関する情報を得られる。図5-4に、GaとAsを交互に供給した場合の、典型的なRHEED強度のトレースを示す。基板温度は430℃、Gaフラックスは $6.4 \times 10^{14}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ である。GaおよびAsセルのシャッターシーケンスは図に示すように、Gaの照射後、3秒の間隔をおいてAs₄の照射を行なっている。RHEEDの強度はAs₄の照射によって回復し、その第一段階の回復量は、As照射の前に供給したGa原子の密度(N_{Ga})に依存する⁸⁾。すなわち N_{Ga} が表面サイト数(N_s)に等しいときは、Asの供給前に原子的に平坦なGa面が形成されているため、As供給時に直ちに平坦なGaAs層が得られる。したがってAs照射にともなうRHEED強度の回復量は最大となる。回復の最大値(図5-4、A点)の後、RHEED強度は減少している。これは本実験において成長温度が430℃と低く、またAs圧がV-III比にして4と高いため、Asの過剰吸着が生じるためと考えられる。実際図5-4、A点におけるRHEEDパターンは(2×4)構造を示すが、その後すぐにAsの過剰吸着を示すc(4×4)構造へと変化する。

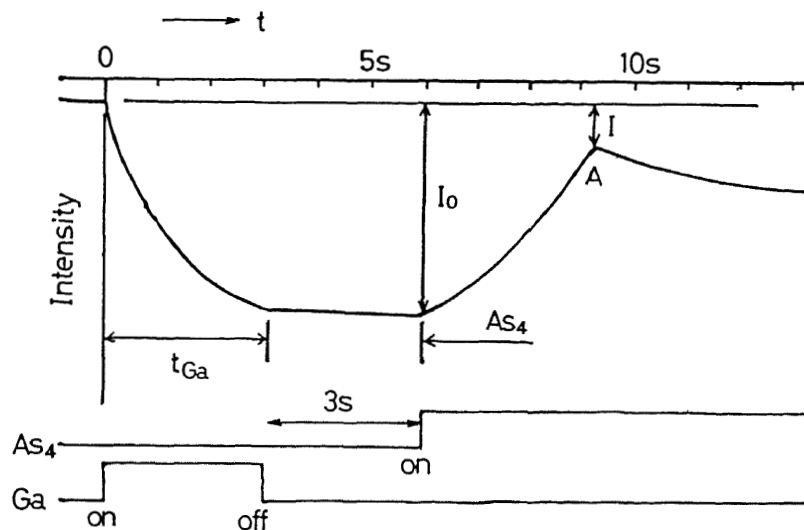


図5-4 GaとAsを交互供給した場合の典型的なRHEED強度のトレース。As₄の供給による回復量は、その前に供給したGaの量に依存する。

図5-5は、RHEED強度の回復特性を、原子状水素を照射した場合としない場合について、基板温度を変化させて調べたものである。図5-5において、図5-4におけるAでのRHEED強度 I と、Asシャッターを開く前の強度 I_0 との比 I/I_0 を、Ga原子の供給量に対してプロットしている。Gaフラックスは $2.1 \times 10^{14}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ とし、 N_{Ga} は供給時間によって制御した。原子状水素照射の場合、水素の背圧は $8 \times 10^{-4} \text{Pa}$ であった。いずれの場合も、 I/I_0 の最小値は $N_{\text{Ga}}=N_s$ の時に得られるはずである。図5-5に示すように、原子状水素を照射して

いないときは、 I/I_0 の最小値は供給したGaが表面サイト数に等しいときに得られている。一方原子状水素を照射した場合、 I/I_0 の最小値が N_s よりも大きな N_{Ga} の時に得られ、またそのシフト量が基板温度が低いほど大きいことがわかる。ここでのシフト量に値するGa原子は、原子状水素照射によって再蒸発したと考えられる。また基板温度の減少にともなって再蒸発量が増加するという結果は、図5-3に示された結果と一致する。しかしながら、再蒸発するGa原子はMEEモードの方がMBEモードよりも大きい。これはMEEの場合As原子が表面上に存在しないため、(5-7)式における比例定数 A_1 が大きくなり、Gaの再蒸発が促進されたためと思われる。

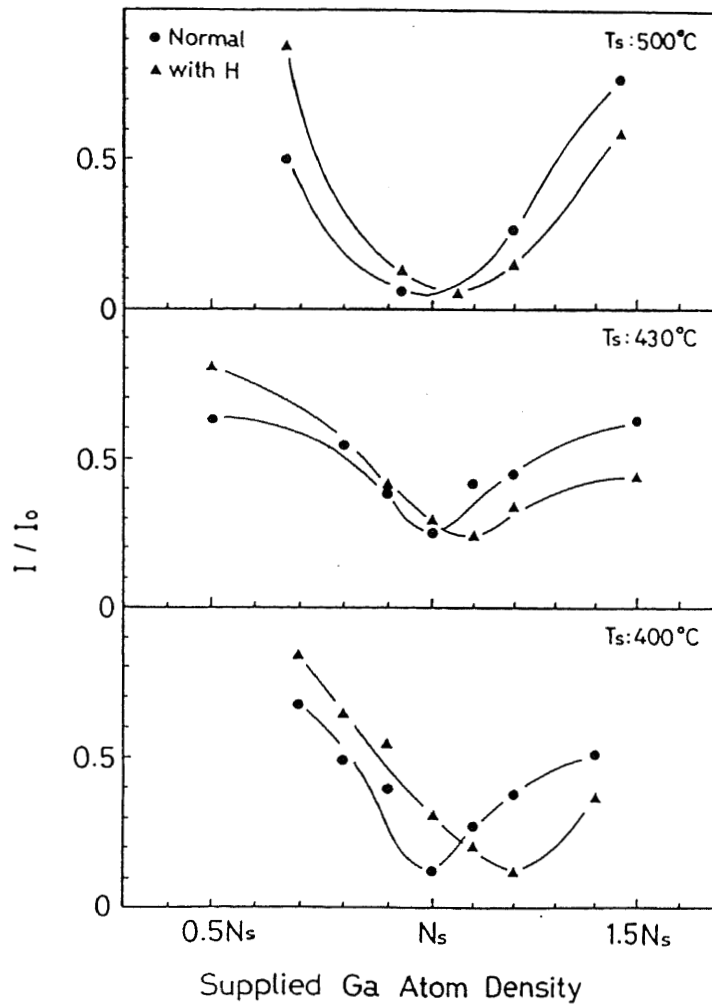


図5-5 RHEED強度の回復特性の基板温度依存性。 I/I_0 の最小値は原子状水素照射によってシフトし、そのシフト量は再蒸発したGaの量に相当する。基板温度が低いほどシフト量は多い。

以上のように、原子状水素照射によってGaAs成長初期メカニズムについての考察を行なった。表面に付着マイグレーションしているGaは原子状水素照射によって再蒸発する。その再蒸発量がGaフラックスの1/2乗に比例することから、GaAsMBE成長中に2個のGa原子が衝突によってダイマーを作り、安定核を作る可能性が高い。これは入沢らのモデル¹⁰⁾を初めて実験的に確かめたものである。

5-3 GaAsおよびAlAsの横方向成長の異方性^{11,12)}

5-3-1 $[\bar{1}10]$ 、 $[110]$ への横方向成長

前節でGaAs成長の初期過程として、Ga二原子によるダイマー形成が第一過程と考えられることを示した。成長機構を利用した縦型超格子を再現性良く作製するためには、ステップにおける横方向の成長機構や、ステップフロー条件と拡散長との関係も明確にする必要がある。

本研究では、GaAs(001)基板の上に、正方形のメサパターンをフォトリソグラフィーと化学エッチングによって作製し、MBEによる $1\mu\text{m}$ 成長後のパターン形状の変化を、光学顕微鏡と触診式段差測定器によって計測した。フォトリソグラフィーによって形成されたメサパターンは、図5-6に示すように高さが約 350nm 、広さは約 $10\mu\text{m}$ 四方である。またパターンの各辺は $[110]$ 、 $[\bar{1}10]$ 方向に平行である。ここでパターンの側面は、1 monolayerの原子ステップからなると考えられ、人為的に作られたステップエッジの役割を果たす。従ってこの基板に結晶成長を行ない、その前後でパターンの形状を観察することは、原子ステップの横方向の動作過程、さらには横方向成長メカニズムを解明するために重要な情報が得られる。

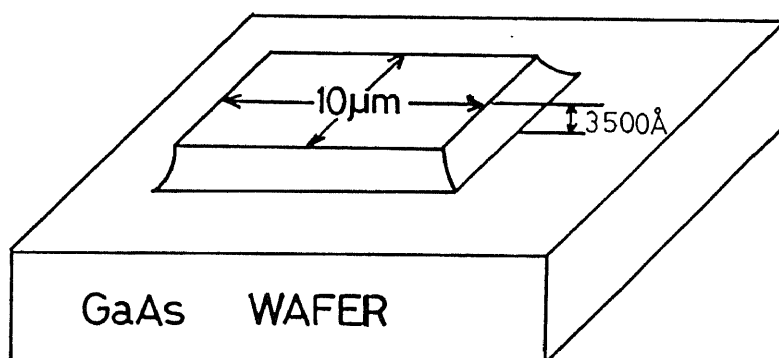


図5-6 メサパターンの模式図。メサパターンはリソグラフィーとアンモニア系のエッチングによって作製され、その側面はステップエッジの役割を果たす。

パターンニングした基板は、トルエン、アセトン、メタノールで脱脂した後MBE装置内に導入される。成長前の到達真空度は $1 \times 10^{-7}\text{Pa}$ 以下であった。成長前後のメサパターンの形状変化を図5-7に示す。これは基板温度 550°C 、 As_4 の分子線強度 $5.7 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 、成長速度 $1\mu\text{m/h}$ で1h成長したときのものである。図から、成長前ほぼ正方形であったパターンが、成長後 $[\bar{1}10]$ 方向に幅が広がり、 $[110]$ 方向には減少していることがわかる。この

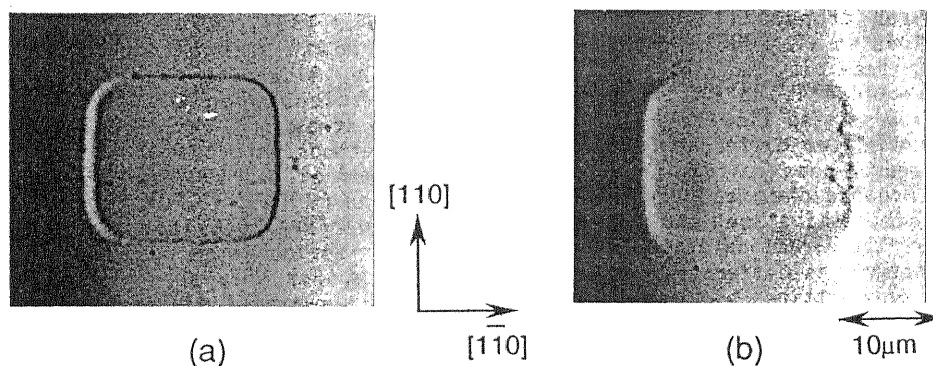


図5-7 成長前後のメサパターンの形状変化. (a)成長前、(b)成長後. メサパターンは成長後 $[1\bar{1}0]$ に幅が広がり、また $[110]$ には減少する.

広がった長さ及び減少した長さを測定し、 $[1\bar{1}0]$ では正の横方向成長速度、 $[110]$ では負の成長速度として求めた。このようにMBEにおける横方向成長速度において、二つの方向で大きな異方性が観察された。異方性を引き起こす原因としては次の二通りの理由が考えられる。一つはGa原子がステップエッジに取り込まれる割合の異方性であり、もう一つは拡散定数の異方性である。MOCVDにおいては第2章で述べたように、As安定化条件の下で $[110]$ 方向に横方向成長しやすく、MBEとは逆の結果になっている¹²⁾。従ってMBEにおける横方向成長速度の異方性は、MOCVDと同様のメカニズムでは説明できない。以下に、 $[1\bar{1}0]$ 、 $[110]$ のそれぞれの方向について、横方向成長速度とそのメカニズムについて詳しく述べる。

< $[1\bar{1}0]$ への横方向成長速度>

GaAs $[1\bar{1}0]$ の横方向成長速度の基板温度依存性を図5-8に示す。白丸は通常のMBEで、黒丸はMEEで成長したものである。MEEではGaとAsが交互に照射されるため、同時に照射されるMBEに比べてGaのマイグレーションが促進される。MBEについては、As₄の分子線強度、成長速度は図5-7と同様の条件である。MEEでは、1原子層のGaと1原子層のAsを交互に照射し、最終的に1 μmのGaAs膜を成長した。この図から、650℃までの温度範囲では基板温度とともに横方向成長速度が増加し、それ以上になると減少していることがわかる。また、MBE法とMEE法を比べた場合、同じ基板温度ではMEE法の方が成長速度が大きい。図5-9に、横方向成長速度のAs₄分子線強度依存性を示す。これは基板温度を545℃と一定にし、As₄分子線強度を変化させて測定したものである。図からAs₄の分子線強度の増加に伴って、成長速度が減少することがわかる。以上の実験結果は、560℃以下の基板温度において横方向成長速度がGa原子の表面拡散距離に依存することを示している。この温度範囲においては、Gaの表面拡散距離は基板温度とともに増加し、

またAs₄分子線強度とともに減少する。そのため、GaAs[110]の横方向成長速度が上記のような振る舞いを示したと考えられる。

560℃以上の成長速度の減少については、ステップエッジにおけるGaの取り込まれる割合が成長速度を律速しているためと考えられる。すなわち、基板温度が上昇すれば、ステップエッジに到達したGa原子が再びステップから脱離する割合が増加するため、横方向成長速度が減少すると考えられる。

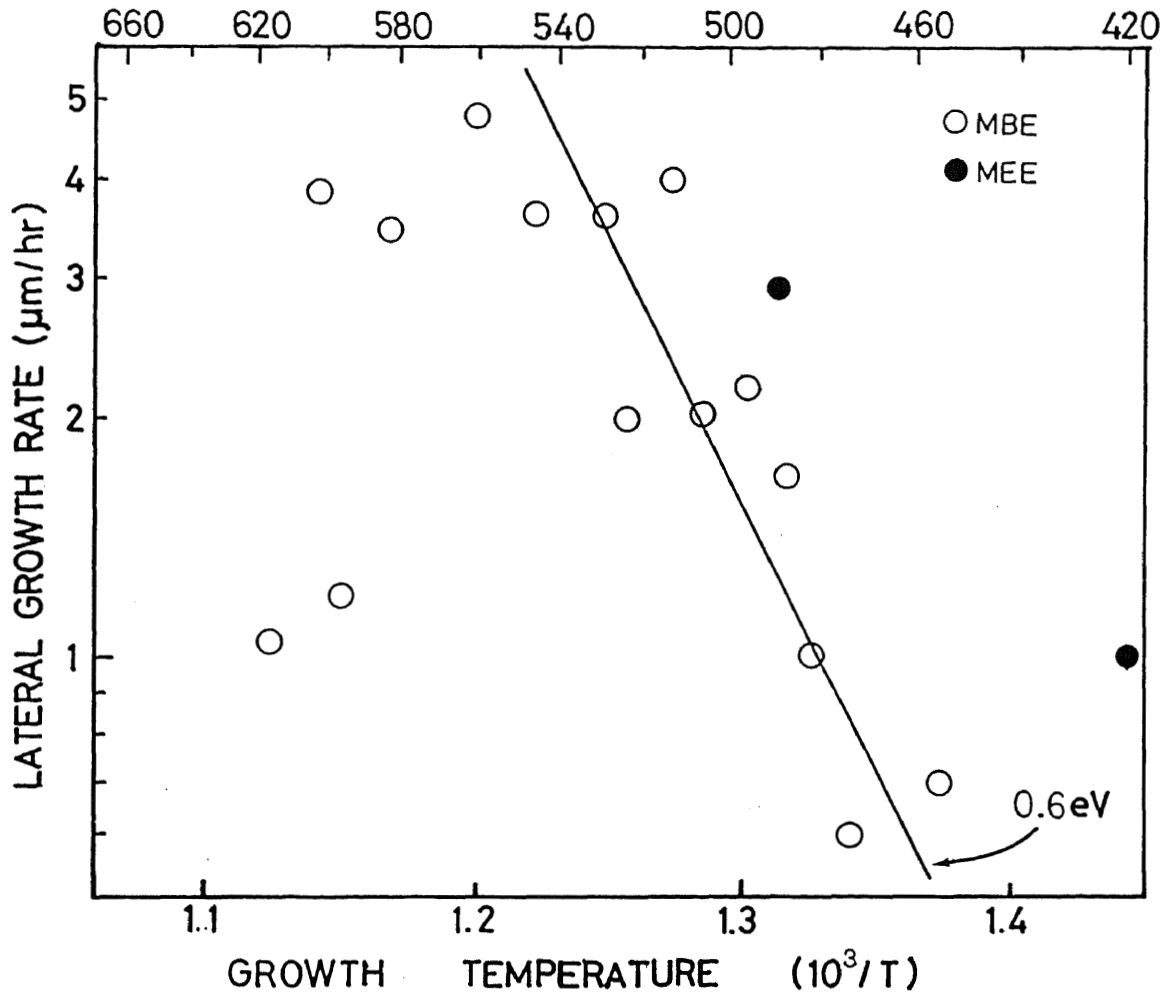


図5-8 GaAs[110]の横方向成長速度の基板温度依存性。○は通常のMBE、●はMEEで成長したもの。560℃までは横方向成長速度は基板温度とともに増加し、それ以上になると減少する。

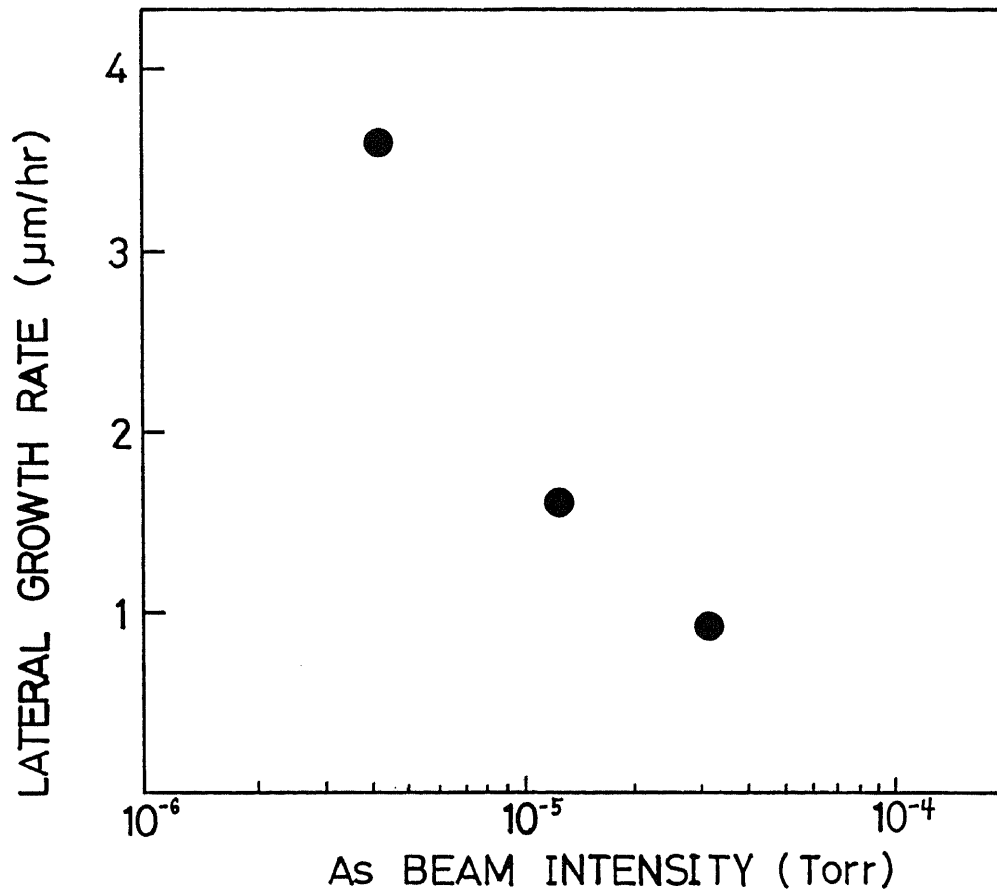


図5-9 GaAs[110]の横方向成長速度のAs₄分子線強度依存性。As₄分子線強度の増加にともなって、横方向成長速度は減少する。

これまでの議論において、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ の横方向成長速度が正であるということは、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ に垂直なステップでは、ステップエッジから優先的にGaAsの成長が生じるということである。一方5-2節においては、GaAs成長の初期過程として、Ga二原子によるダイマー形成が第一過程であり、ステップエッジなどの捕獲サイトからは成長が起こりにくいことを示した。しかしこれは通常の平坦な(001)面における成長機構であり、本節における成長条件とは異なる。すなわち、本節ではメサパターンの側面という、ステップ密度の極めて大きな条件での成長を観察しており、(5-4)式において捕獲サイト密度 n が非常に大きく、またそのステップが $[\bar{1}\bar{1}0]$ に垂直な場合には、右辺第2項も無視できなくなり、ステップエッジからの成長が生じることを示している。

以上の考察を簡単な式を用いて表せば、以下のようになる。図5-10は、ステップエッジにおけるGa原子の振る舞いを示したものである。ステップエッジにはGaがダイマーとして拡散してくる可能性もあるが、ここでは簡単のため、1個のGa原子の拡散を考える。いずれの場合においても以下の議論は成り立つ。図5-10(a)のように、あるステップエッジに単位時間あたり到達するGa原子のフラックスを J とする。Ga原子にとってステップエッジは他の平坦なテラスの部分よりも安定であるとし、Ga原子に対するそれらのエネルギーの差を E_a とする。ステップエッジに到達したGa原子の内、エッジを乗り越えて拡散する原子の確率は $\exp(-E_a/kT)$ で表せる。従ってステップエッジに取り込まれるGa原子の数 N_a は、

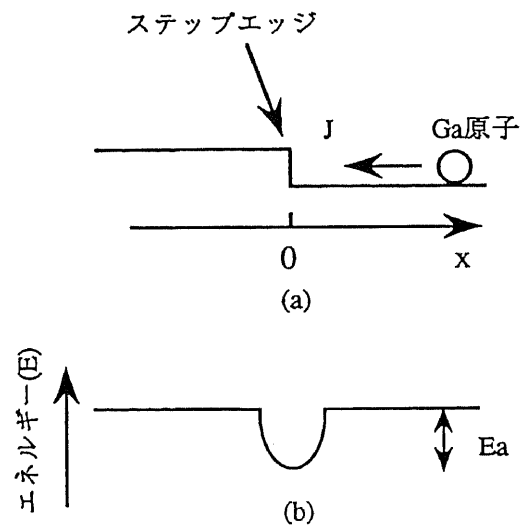


図5-10 ステップエッジにおけるGaの振る舞い

$$N_a = J \left(1 - \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \right) \quad (5-9)$$

で表せる。ここで J は、ステップエッジを原点としたとき

$$J = -D \frac{dN}{dx} = -D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \frac{dN}{dx} \quad (5-10)$$

となる。ここで D は拡散定数、 E_d は拡散の活性化エネルギー、 N は表面Ga原子密度である。(5-10)式を(5-9)式に代入すると、

$$N_a = A \left(1 - \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \right) \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad (5-11)$$

となる。 A は、 $A = -JD_0 \frac{dN}{dx}$ で表せる比例定数である。(5-11)式で表されるように、単位時間にステップエッジに取り込まれて横方向成長に寄与するGa原子の数は、エッジから脱離するための活性化エネルギー E_d と、拡散の活性化エネルギー E_s とによって決まる。従って560℃までの基板温度では、拡散の活性化エネルギーによって横方向成長は律速され、それ以上になるとステップエッジから脱離するための活性化エネルギーによって律速されるということができる。

次に、AlAsの場合について述べる。図5-11はAlAs $[\bar{1}10]$ の横方向成長速度の基板温度依存性を示したものである。As₄の分子線強度は 5.7×10^{-4} Paと一定にし、基板温度は550℃

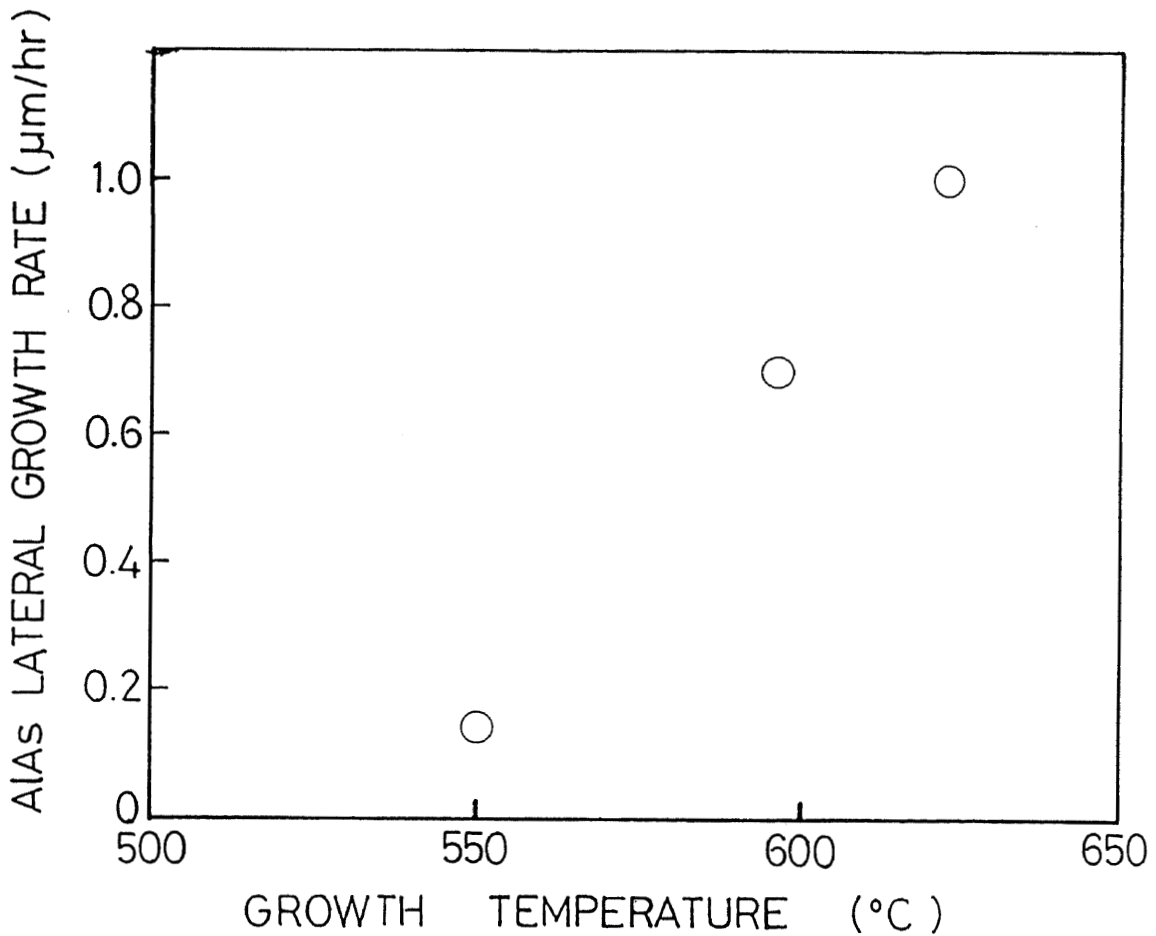


図5-11 AlAs $[\bar{1}10]$ の横方向成長速度の基板温度依存性。横方向成長速度は基板温度とともに増加するが、その値はGaAsに比べて小さく、550℃の時約1/20である。

から630℃まで変化させた。横方向成長速度はGaAsと同様基板温度とともに増加している。しかしその値はGaAsに比べて非常に少なく、550℃で比べるとGaAsの約1/20である。これはAlAs上のAl原子の拡散長が、GaAs上のGa原子の拡散長に比べて小さいことを反映したものである。また、ステップエッジからの脱離過程が律速となる温度範囲もGaAsに比べて高いと考えられるので、630℃以下では成長速度の減少が現れておらず、この実験条件では拡散律速のみがAlAsの横方向成長に寄与しているといえる。図5-12は、AlAs[110]の横方向成長速度のAs₄分子線強度依存性を示したものである。これもGaAs同様As₄分子線強度に伴って成長速度は減少し、またGaAsの場合に比べて値は小さくなっている。

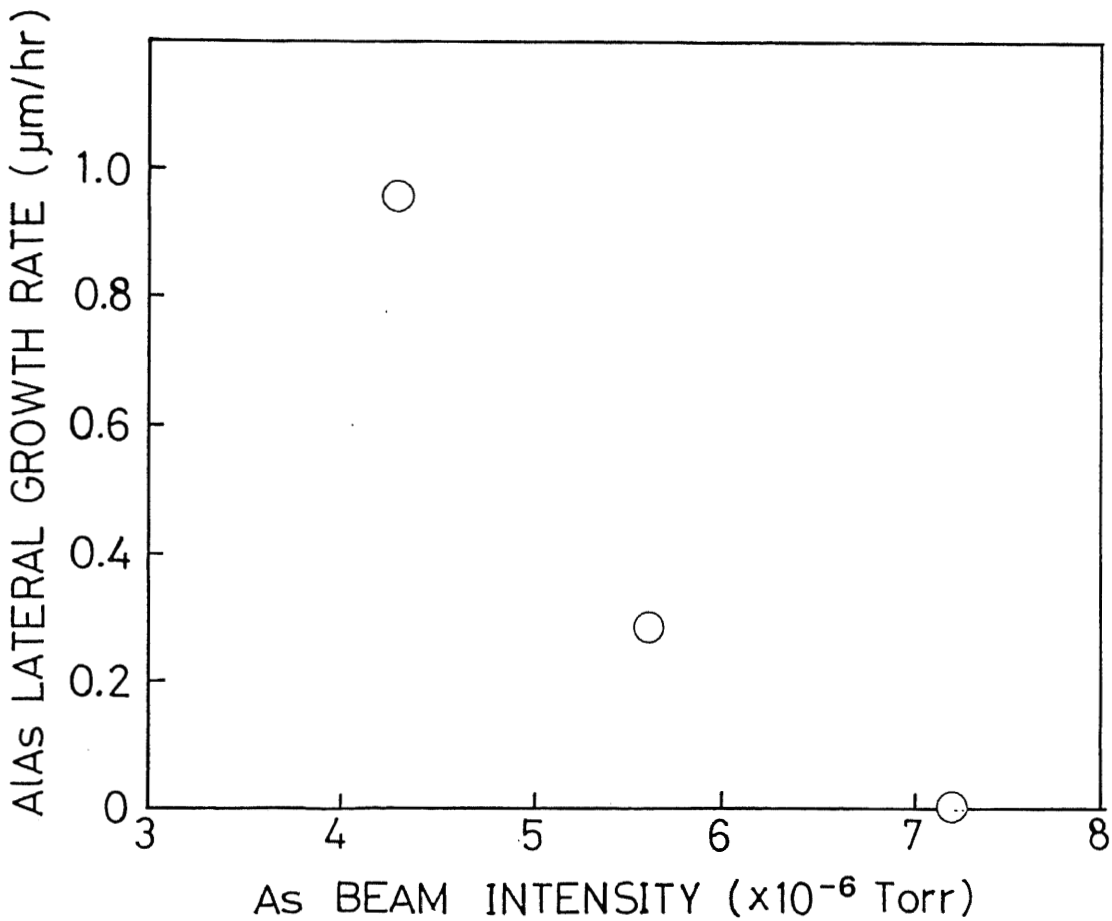


図5-12 AlAs[110]の横方向成長速度のAs₄分子線強度依存性。As₄分子線強度の増加にともなって横方向成長速度は減少し、その値はGaAsに比べて小さい。

<[110]への横方向成長>

次に、[110]への横方向成長について述べる。[110]については図5-7に示すようにパターン幅の減少現象が観察されている。このパターン幅の減少長は、メサパターンの形状に大きく依存することがわかった。成長前のパターンには、大きく分けて二種類のパターンが存在する。一つはパターン側面と(001)基板とのなす角が約 25° のもので、もう一つは $5\sim 15^\circ$ のものである。これら二種類のパターン幅の変化の、基板温度依存性を図5-13に示す。これは As_4 の分子線強度を $5.7 \times 10^{-4} \text{Pa}$ と一定にし、成長速度 $1 \mu\text{m/h}$ で基板温度を変化させ、1h成長させた結果である。図の●は約 25° のもので、▲は $5\sim 15^\circ$ のもので、縦軸は負の横方向成長速度としてプロットしてある。図から、両者とも基板温度に伴って減少幅が増加していることがわかる。従って[110]のパターン幅の減少も $\bar{1}\bar{1}0$ の成長速度と同様に、Ga原子の拡散によって律速されると思われる。また両者を比べた場合、約 25° のパターンの方が減少幅が大きい。Meierら¹³⁾の報告によれば、(311)AにおけるGa原子の拡散定数が(001)面に比べて大きく、(311)A上を拡散したGa原子は隣接する(001)面へと拡散しやすい。(311)Aは[110]に垂直なステップエッジを有する面であり、(001)面と約 25° の角度をなす。従って図5-13の結果は、メサパターンの側面に到達したGa原子が、パターン上部の(001)面へと拡散することによりパターン幅が減少し、 $5\sim 15^\circ$ のものに比べて約 25° の方がより多くのGa原子が(001)面へと拡散するためと思われる。すなわち[110]に垂直なステップでは、ステップ密度の大きい方が側面における拡散定数が大きく、幅の減少量が大きいということになる。したがってこのステップの場合には、(5-4)式において捕獲サイト密度 n が大きくても、比例定数 C_2 が非常に小さいため、ステップエッジからの成長が生じにくい。

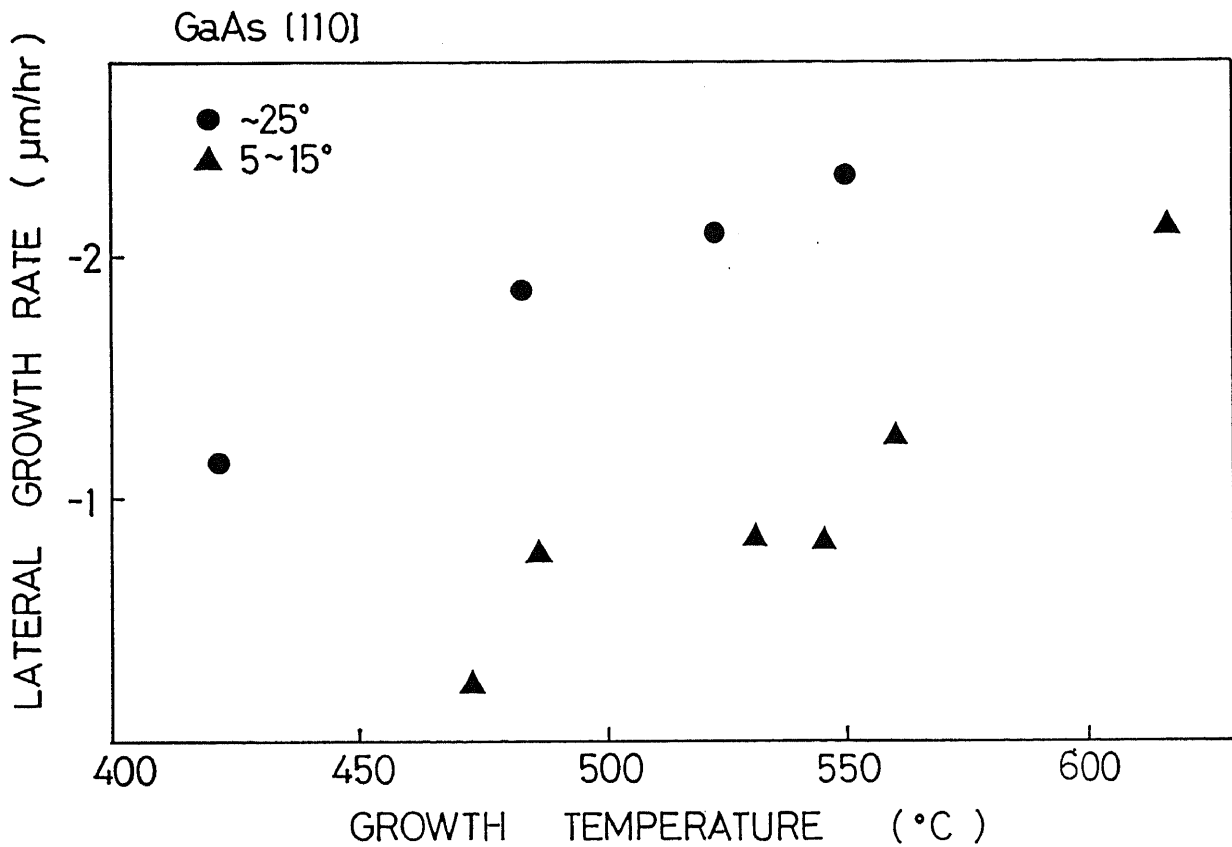


図5-13 GaAs[110]の横方向成長速度の基板温度依存性. [110]では成長後パターンの幅は縮まり、負の横方向成長速度として求めた. [110]の横方向成長速度はパターン側面の形状に依存し、側面と(001)のなす角が 25° の方が、 $5\sim 15^\circ$ のものに比べて大きい. これは 25° のパターン方が(001)に拡散するGaが多いためである.

5-3-3 横方向成長メカニズム

以上のように、MBEにおける横方向成長には大きな異方性が存在する。その異方性はMOCVDとは 90° 異なり、MOCVDにおける成長メカニズムでは説明できない。以下の図から、MBEにおける異方性の起源を考察するうえで、多くの手がかりが得られる。図5-14は触針式段差測定器により測定した、成長前後のパターンの断面プロファイルである。 $[110]$ と $[\bar{1}\bar{1}0]$ とは、プロファイルがまったく異なっている。 $[110]$ に垂直なステップエッジを側面に持つパターンでは、成長後パターン上部の(001)面のエッジにおいて垂直方向の成長速度が増加し、凸状のプロファイルを示している。一方 $[\bar{1}\bar{1}0]$ に垂直なステップエッジを持つパターンは、成長後なだらかなプロファイルを示しており、 $[110]$ で見られた凸形状は有していない。この形状の差異は、パターン側面、つまりステップエッジとGa原子との反応性の違いに寄与していると考えられる。従って横方向成長における異方性の起源を考えるには、ステップにおける原子構造を考慮に入れなければならない。この構造については堀越ら¹⁴⁾によってかなり詳しく報告されている。

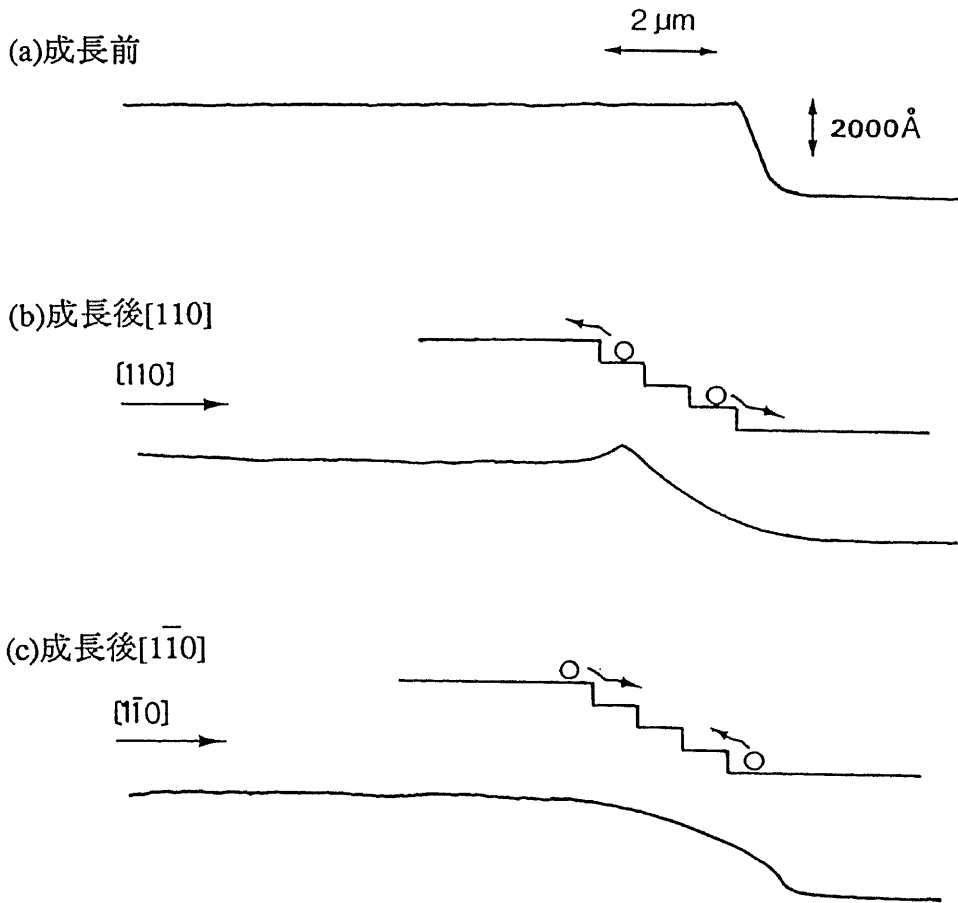


図5-14 触針式段差測定器により測定した成長前後のパターン断面プロファイル。(a)成長前、(b)成長後 $[110]$ 、(c)成長後 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 。 $[110]$ と $[\bar{1}\bar{1}0]$ で大きく異なる。

まず $[1\bar{1}0]$ について考える。図5-15に $[1\bar{1}0]$ に垂直なステップエッジにおける原子構造を示す。以下、このステップをBステップと呼ぶ。表面のAs原子は、隣接した原子同士でダイマーを形成し安定化しており、ダイマーに垂直な方向にステップは走っている。この構造の特徴はステップがAs原子で終端されていることで、このAs原子はステップのGa原子及び下地のGa原子と結合しているため、隣接したAs原子とダイマーを形成できない状態にある。従ってこのAs原子は図中Bで示すような活性な sp^3 的なダングリングボンドを有しており、Ga原子を捕獲しやすいシンクとなって存在している。従って表面を拡散しているGa原子は、Asダイマーを形成して比較的安定な構造を取っている平坦なテラスよりも、優先的に図中Bのボンドに吸着することが可能となる。Gaが吸着すると隣接したAsダイマーは分解し、新たなBボンドが次々と生じる。この様な活性なBボンドの再生により、ステップエッジからGa原子が配列し、横方向に成長が起こると考えられる。横方向から優先的に成長が起こる成長モードがステップフロー成長である。

以上の議論は1個のGa原子の拡散を考えたものであり、 $[1\bar{1}0]$ に垂直なBステップの場合には、平坦なテラス部分よりもステップエッジから成長が生じやすいことを示したものである。しかし5-2節で示したように、1個のGa原子はステップエッジから成長するよりも、ダイマーを形成して安定核となる可能性が高い。したがってGaは、ダイマーを形成した状態で拡散している可能性がある。ダイマーの拡散を考えた場合にも、BステップはGaダイマーを捕獲しやすいシンクとなり、横方向に優先的に成長が起こる。また前項で、メサパターンの側面のようにBステップの密度が高い場合には、(5-4)式右辺第2

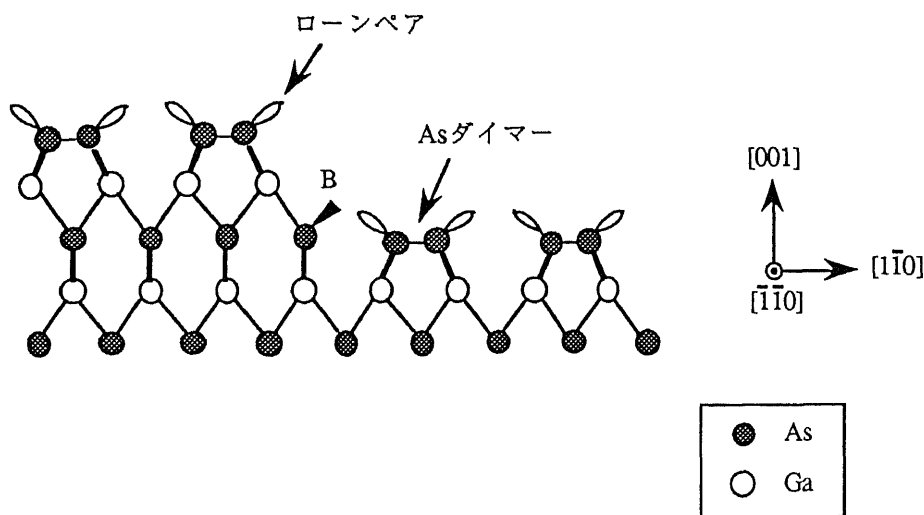


図5-15 $[1\bar{1}0]$ に垂直なステップの原子配列モデル。ステップエッジは活性なAsボンドで終端される。

項が無視できなくなり、ステップからの成長が生じることを述べた。Gaダイマーの拡散を考慮にいと、ステップ密度が増加してその間隔が小さくなったとき、ダイマーの拡散長とステップ間隔が等しくなってステップからの成長が起こると考えることもできる。

次に、ステップが[110]に垂直な場合を考える。このステップをAステップと呼ぶ。図5-16はその原子配列を示したものであり、この場合のステップは、Asダイマーの方向に沿って存在している。この構造を考えるに当たり、3-2-3節で述べたGaAs表面の(2×4) missing dimer modelを考慮しなければならない。(2×4) missing dimer modelは、図3-7に示すように[110]方向に沿って三つのAsダイマーが並び、本来Asダイマーが存在すべき次の列にはAs原子が存在しないというものである。このmissing dimer modelを考慮に入ると、ステップエッジはmissing dimerの部分形成すると思われるので、図5-16のAで示すGaのボンドにはAs原子が吸着しない。従ってこの構造の特徴は、ステップエッジがGa原子によって終端されていることである。Ga原子で終端された構造を考えると、Ga原子が優先的に横方向に成長する機構は全くはたらかない。すなわちAボンドに隣接するAsダイマーの部分は、Ga原子にとって平坦な部分のAsダイマーと構造的に何の変わりもない。従って[110]に垂直なステップエッジ、Aステップではステップフロー成長は起こりにくいということになる。この機構は、Gaがダイマーとして拡散している場合でも、同様に成り立つ。

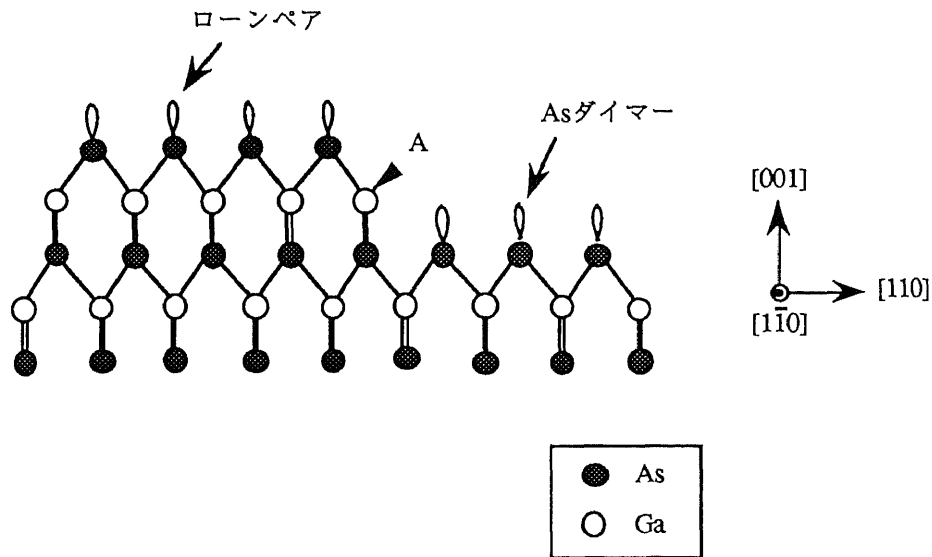
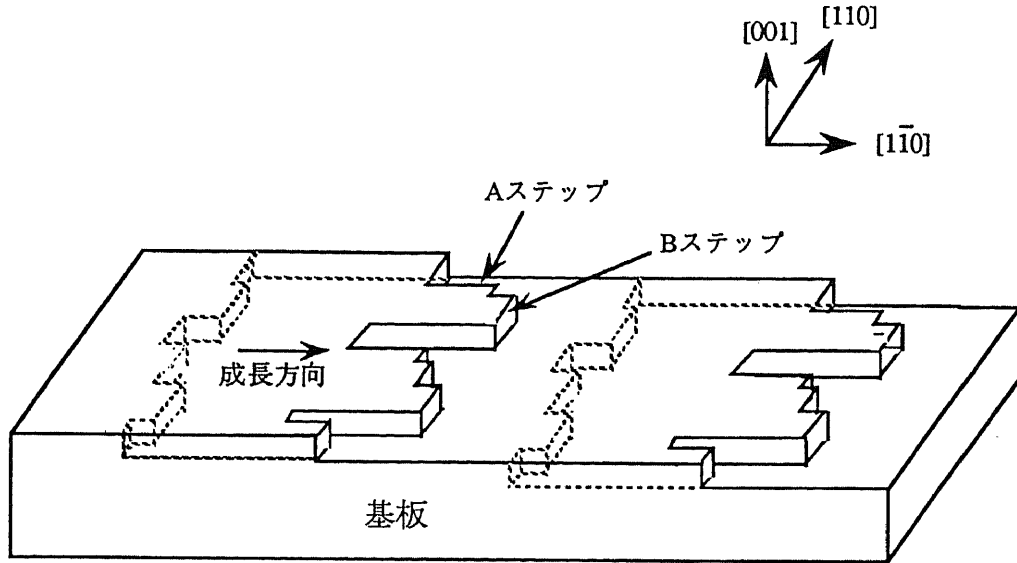


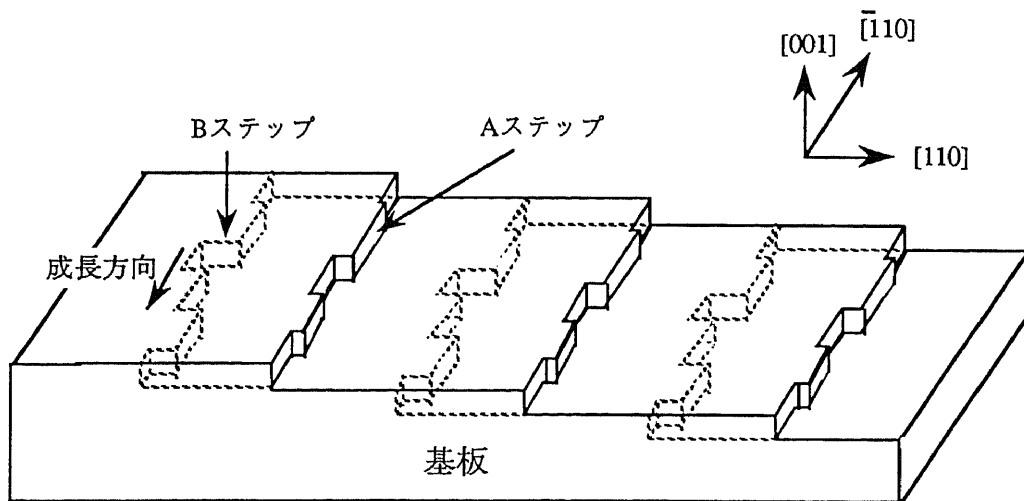
図5-16 [110]に垂直なステップの原子配列モデル。ステップエッジはGaで終端され、エッジからの成長は起こりにくい。

これまでの考察を考慮にいれ、もう一度図5-14を考える。まず $[1\bar{1}0]$ の場合（図5-14(b)）、成長後のパターンプロファイルはなだらかな形状を有していた。これは以下のように考えることができる。 $[1\bar{1}0]$ に垂直なステップエッジすなわちBステップは、GaAsが横方向に優先的に成長できるエッジである。従ってパターン側面と(001)との境界から拡散長内に到達したGa原子は、平坦な(001)に吸着するよりも側面へと拡散し横方向成長に寄与する。この結果 $1\mu\text{m}$ 成長した後、図5-14(b)に示すような形状を示したと考えられる。一方 $[110]$ に垂直なAステップは横方向には成長しにくいステップである。従って $[110]$ の場合、 $[1\bar{1}0]$ とは逆に側面に到達したGa原子が、パターンの上部あるいは下部の(001)へと拡散するため、図5-14(a)に示すようなプロファイルになったと考えられる。

以上のように、定性的ではあるが、横方向成長機構について理解を深めることができた。次に縦型超格子の形成における横方向成長の役割について述べる。縦型超格子を形成するためには、2-2節で述べたように、平坦なテラス上で成長が起こることなくステップフローモードで成長が起こらなければならない。従って上記の成長機構を考慮に入れると、 $[1\bar{1}0]$ に垂直なBステップを持つ基板、すなわち $[1\bar{1}0]$ に傾斜した基板を用いれば良いことになる。しかしながらPetroffら¹⁾の報告によれば、縦型超格子は $[110]$ に傾斜した基板を用いたとき形成されやすい。この現象は次のように考察される。 $[1\bar{1}0]$ に傾斜した基板を用いた場合、支配的となるステップはBステップでありその密度はきわめて高い。従って本研究で得られたように横方向の成長速度は大きく、 $[1\bar{1}0]$ 方向には次々とGa原子が成長する。ところがBステップと直交するAステップにはGa原子の吸着は生じないため、成長するステップの先端を平坦化する機構はまったくはたらかない。この様子を示したものが図5-17(a)である。一方 $[110]$ に傾斜した基板を用いた場合支配的となるのはAステップであり、ステップフロー成長は生じないように思われるが、実際の基板で理想的にステップエッジが直線になっていることはなく、図5-17(b)に示すようにAステップが支配的である中にBステップも存在している。従ってこの様な基板に成長を行うと、Bステップからステップに平行な方向にステップフロー成長が可能となる。この場合、ステップの先端を平坦にする機構がはたらかず、ステップエッジは直線的な形状を示すことになる。これが縦型超格子が $[110]$ に傾いた基板でできやすい理由で、この場合にはGaAsとAlAsの界面が比較的急峻となり縦型超格子の作製が可能となると思われる。



(a) $[1\bar{1}0]$ に垂直なステップ。 活性なBステップから成長が始まるため、ステップの先端を平坦化する機構は働かない。



(b) $[110]$ に垂直なステップ。 ステップに平行な方向に成長が生じるため、先端は平坦化される。

図5-17 ステップフロー成長の基板傾斜方向による差異

次に、MOCVDにおけるステップフロー成長について考える。浅井¹²⁾は、MOCVDの場合、高As圧下ではGaAsの横方向成長速度が $[1\bar{1}0]$ に比べて $[110]$ の方が大きく、本研究の結果と逆であることを示している。またこの結果は、図5-16のAで示すGaボンドに、高As圧下ではAs原子が吸着できるためと報告している。図5-18(a)にその構造を示す。MOCVDにおいて表面のAs原子がどのような構造を取っているかはわかっていないが、AボンドにAs原子が吸着すると、ステップに到達したGa原子は、このAs原子から供給されるボンドと下地から供給される2本のボンドの計3本のボンドによって安定化することができる。従ってMOCVDの場合には、As安定化条件の下で $[110]$ 方向にステップフロー成長が可能となる。一方 $[1\bar{1}0]$ のBステップの場合には、図5-18(b)に示すように、基板からの2本のボンドしかステップに存在しえない。したがって拡散してきたGa原子は、3本のボンドで安定化するAステップの方に横方向成長しやすい。以上の様なメカニズムのため、MOCVDとMBEの横方向成長がまったく逆の振る舞いを示したと考えられる。また縦型超格子の作製についても、ステップの先端を平坦化する機構がはたらく方向が 90° 異なるため、作製しやすい基板の傾斜方向が逆になったと思われる。

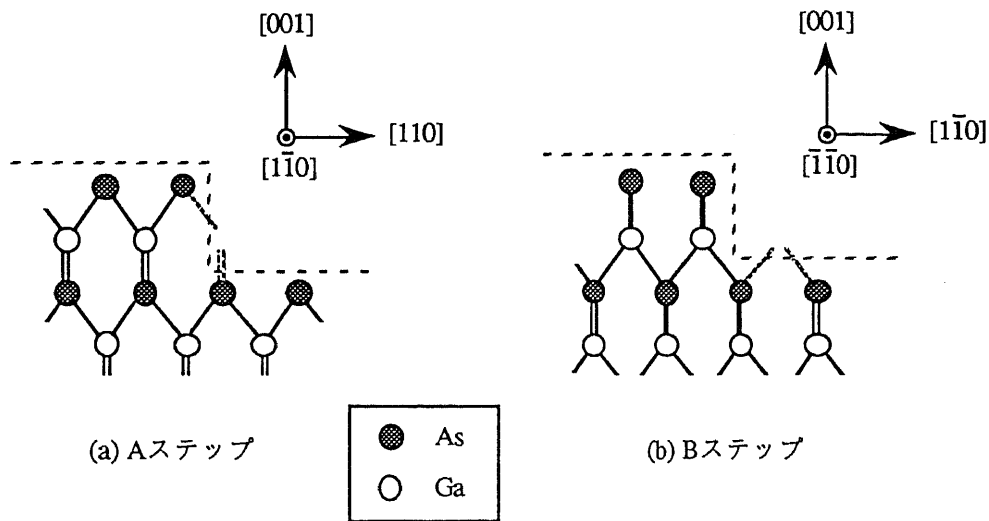


図5-18 MOCVDにおけるステップの原子配列モデル。高As圧下ではAステップにAsが吸着できる。横方向成長はステップエッジのAsダンダリングボンドの数で律速される。

以上のように、MBEとMOCVDの横方向成長において、その成長しやすい方向が 90° 異なり、縦型超格子の作製しやすい方向も異なることが明らかになった。しかしながら両者の横方向成長で、もう一つ重要な相違点が存在する。それはMOCVDの場合、横方向成長速度は $[110]$ 、 $[\bar{1}10]$ のいずれの方向にも正であることである¹²⁾。MBEの場合、図5-7に示したように、 $[110]$ 方向ではパターン幅が減少した。これはステップに到達したGa原子がステップエッジを乗り越えて拡散するためである。したがって $[110]$ に傾斜した基板では、図5-17で示したようにステップフロー成長は可能であるが、不活性なAステップが支配的なため、それは非常に起こりにくい。一方MOCVDでは、MBEのようなパターンの減少現象は観察されていない。したがってMOCVDの場合、図5-17で示したステップの先端を平坦化する機構とともに、積極的にステップフロー成長が生じるメカニズムが働くことになる。

ステップフロー成長が生じやすいということは、縦型超格子作製の上でもう一つの重要な意味をもっている。縦型超格子作製の時に使用する基板はある結晶方位からわずかに傾斜した基板であるが、この基板のテラス幅が成長前から一定であるということはいえぬ。テラス幅がそのまま超格子の周期となる縦型超格子においては、それが均一であることはきわめて重要である。成長前の基板のテラス幅が一定でなくとも、結晶成長中にそれが均一になることが報告されている¹⁵⁾。この機構は、一つのテラスに到達したGa原子の内、半数以上の原子がそのテラス上部のステップに付着する時にはたらく。したがってステップフロー成長が起こりやすいMOCVDの場合には、ステップの先端を平坦化する機構とともに、テラス幅を一定にする機構も働くことになる。一方MBEの場合には、テラスに到達したGa原子がその上部のステップエッジを乗り越えて拡散してしまうため、この機構が働かず、縦型超格子作製の大きな妨げとなる。したがってMBEの場合、ステップエッジを乗り越えて拡散するGaを制御しなければならない。しかしながらパターン幅の減少は、基板温度 300°C 程度の低温でも観察されており、MBEにおいて完全な縦型超格子を作製するためには、Gaがステップを超えて拡散しないような成長条件を見つけることが必要である。

5-4 GaAs(001)におけるGa原子の拡散長

5-4-1 MBEにおけるGaの拡散長

5-1節で述べたように、GaAs(001)におけるGa原子の拡散長は、これまでRHEED振動のステップフロー条件から求められ、その値は10nm程度であると考えられてきた。しかしこれまで述べてきたように、Ga原子はステップエッジに付着するよりもダイマーとして安定核になりやすく、またステップエッジを乗り越えて拡散する。したがってGaの拡散長がテラス幅に等しいとは考えにくい。図5-14で示したように、メサパターンの形状は成長の前後で大きく変化する。この形状の変化は、付着したGa原子の拡散を反映したものであり、その端面のプロファイルからGaの拡散長を推定することができる。以下にその見積方法を述べる。

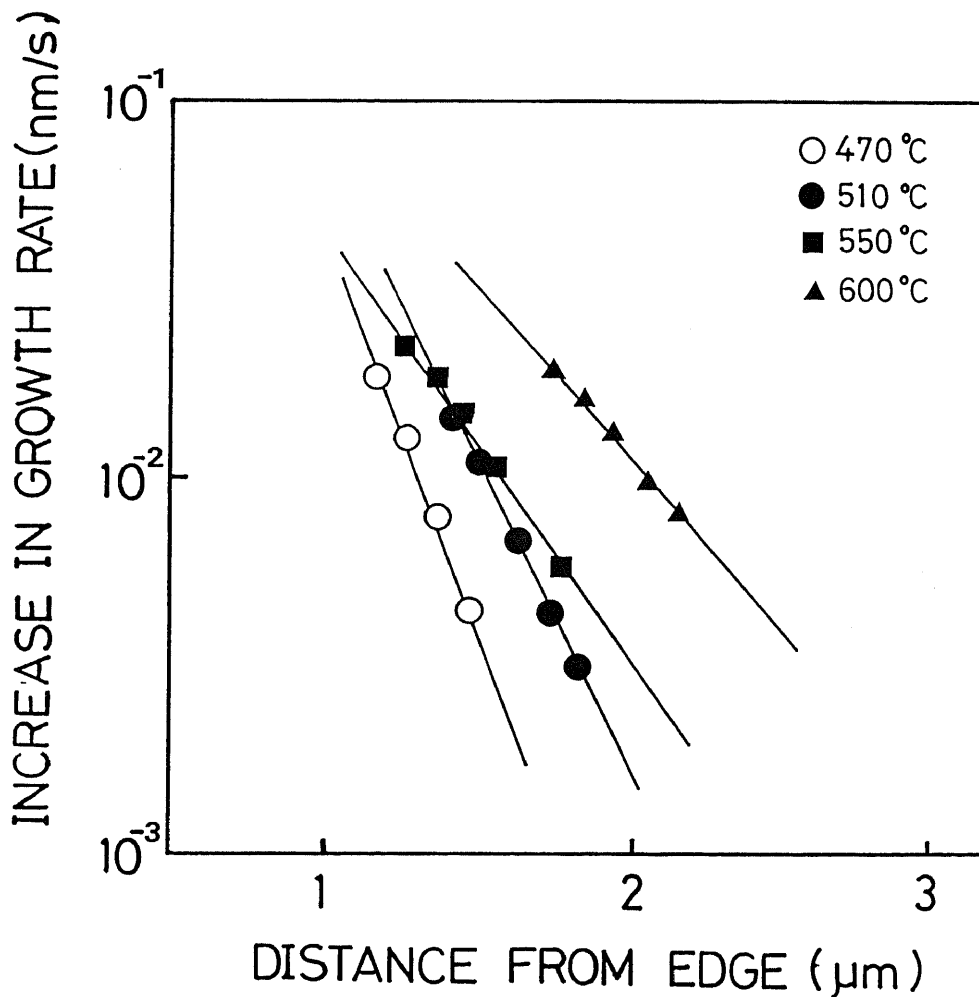
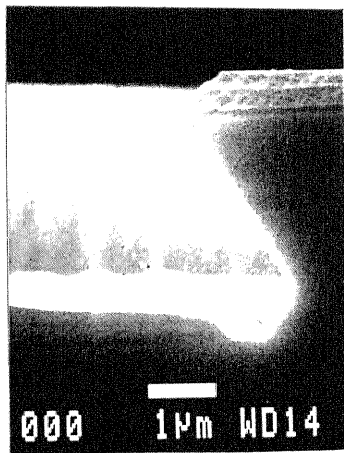


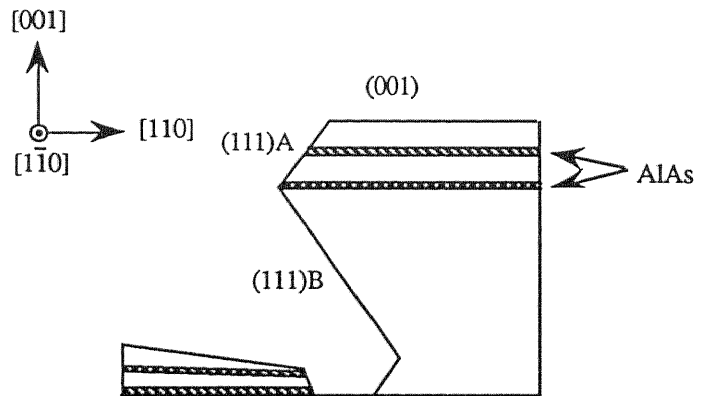
図5-19 パターン側面と隣接する(001)上の成長速度の増加量。側面からのGaの拡散により成長速度は増加し、その量は境界からの距離に対して指数関数的に減少する。

図5-14(b)の、[110]の断面プロファイルを取る。成長後パターンの形状は指数関数的なものに変化している。またパターン側面と隣接する(001)面、つまりパターン上部の平坦な面と側面との境界では成長膜厚が増加していることがわかる。この成長速度の増加分を、境界からの距離に対してプロットしたものが図5-19である。成長速度の増加分は境界からの距離に対して指数関数的に減少していることがわかる。また基板温度の増加とともに傾きが小さくなっている。

実験した基板温度の範囲ではGa原子の脱離は無視してよく、基板に到達したGaは全て結晶中に取り込まれる。従って境界付近の成長速度の変化は、パターン側面の(111)Aから拡散してきたGa原子が、(001)面上を拡散したために生ずると考えられる。ここで(001)の反対方向からの拡散により、境界付近の成長速度が増加することもありうるため、逆メサパターンに成長したサンプルの断面をSEMで観察した。逆メサパターンは、 $H_3PO_4:H_2O_2:H_2O=8:1:1$ のエッチャントを用い、(111)Bを斜面に形成する条件で作製した。成長後の断面SEM写真と模式図を図5-20に示す。GaAsの成長前および成長中に、AlAs層をマーカーとして2層成長している。成長中の基板温度は580°C、成長速度は1 $\mu\text{m/h}$ であった。この試料の場合、(001)と隣り合った斜面からの拡散がないため、その影響を排除することができる。また成長途中に形成される(111)Aファセットからの拡散を避けるため、Ga分子線は図5-20において右上から照射されている。図に示されるように、逆メサパターンに成長した場合は(001)における成長速度の増加は観察されない。したがって(001)の反対方向からの拡散の影響ははなく、図5-19における成長速度の増加は、(111)A斜面からの拡散によるものである。



(a)断面SEM写真



(b)模式図

図5-20 逆メサパターンに成長したGaAs/AlAs層の断面。逆メサパターンに成長した場合は(001)で成長速度が増加することはない。

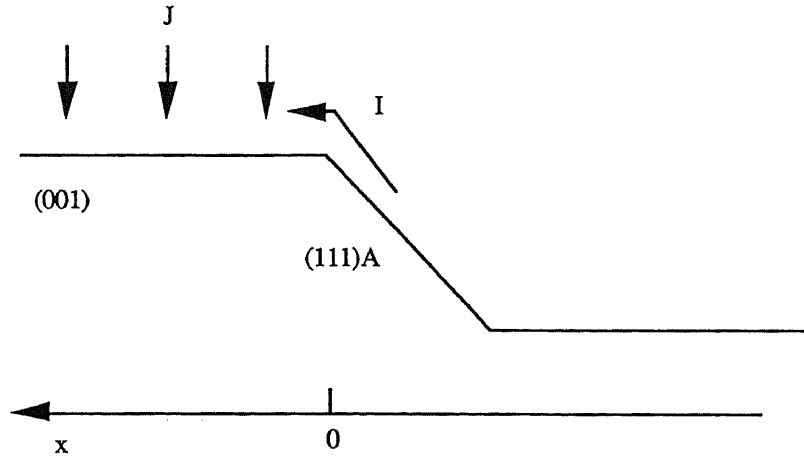


図5-21 Gaの拡散方程式の座標系。Gaは(111)Aから(001)へ拡散する。

ここで図5-21に示すような座標系を考える。Ga fluxを J 、表面Ga原子の密度を N 、境界からの距離を x とすると、拡散方程式は

$$D \frac{d^2 N}{dx^2} = J - \frac{N}{\tau_i} \quad (5-12)$$

で与えられる。 D は拡散定数、 τ_i はGa原子の寿命で、脱離は無視してよいので結晶に取り込まれるまでの時間を与える。境界条件は $x=0$ で

$$D \frac{dN}{dx} = I \quad (5-13)$$

である。ここで I はパターン側面から(001)面へのGa原子の流れ、すなわちパターン上部の平坦な面へと拡散するGa原子の流れである。(5-12)式を(5-13)の境界条件で解くと、成長速度 $R=N/\tau_i$ は、

$$R = J + \frac{I}{\lambda} \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \quad (5-14)$$

となる。ここで λ は $\lambda = \sqrt{D\tau}$ で与えられる表面拡散距離である。図5-19に示す成長速度変化の距離依存性から、Ga原子の表面拡散距離 λ を求めることができる。図5-22に、その基板温度依存性を示す。 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向の拡散長については、パターン側面と(001)面の境界付近における成長速度の減少量から、同様にして見積もっている。Ga原子の拡散長は基板温度とともに増加し、600℃の時 $[\bar{1}10]$ に約 $1\mu\text{m}$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ に約 $3\mu\text{m}$ である。この値はNeaveら³⁾によって求められた値よりも100倍程度大きく、畑ら⁴⁾の報告とほぼ一致する。

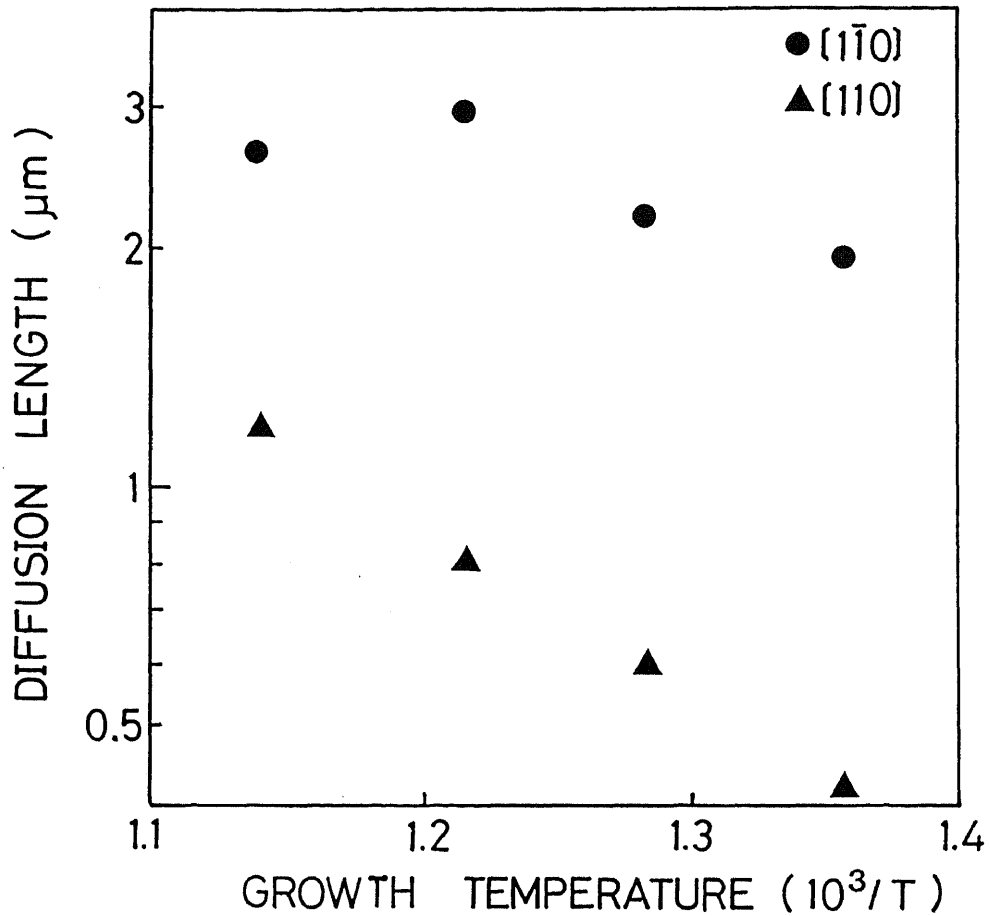


図5-22 GaAs(001)におけるGa拡散長の基板温度依存性。As分子線強度： 5.7×10^{-4} Pa、成長速度 $1 \mu\text{m/h}$ 。拡散長はミクロンオーダーであり、これまで考えられていた値よりも100倍程度大きい。また 600°C では[110]に約 $3 \mu\text{m}$ 、[110]に約 $1 \mu\text{m}$ であり、[110]の方が長い。

また図で示した拡散長は、[110]に比べて $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向により長い。5-3節で示したように、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ に垂直なステップエッジはGaを取り込みやすいBステップで、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ に拡散した場合には容易にステップに取り込まれ、拡散長は短くなるように思える。しかし実際の実験結果はそれに反して $[\bar{1}\bar{1}0]$ の方が長く、矛盾している様に見える。この現象は以下のように考えられる。ステップエッジに取り込まれるGa原子の数 N_a は、5-3節(5-11)式で表された。すなわち、

$$N_a = A \left(1 - \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \right) \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad (5-11)$$

である。ここでエッジに取り込まれるGa原子の数は、エッジから脱離するための活性化エネルギー E_a と拡散の活性化エネルギー E_d によって決まる。GaAs(001)面での拡散を考えた場合、 E_a に比べて E_d が非常に大きく支配的であると考えれば、拡散定数の異方性によって $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に拡散長が長いと考えることができる。実際の(001)面での拡散を考えた場合には、メサパターンの側面のようにステップエッジの密度が非常に高いわけではない。また $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向はAsのダイマーが存在しないmissing dimer列が走っている方向であり、そこにはGa面が露出していることを考えると、Ga原子はその溝に添って拡散することが可能である。したがって拡散定数に異方性が生じ、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ の拡散長が長くなると思われる。実際に拡散定数に異方性が存在し、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ の方が[110]に比べて4倍程度大きいという報告もなされている¹⁶⁾。

以上のように、GaAs(001)におけるGaの拡散長は、これまで考えられていた値よりも100倍程度大きい。Ga液滴のAs取り込み成長の報告¹⁷⁾から考えても、Ga原子の移動距離が $1\mu\text{m}$ 以上あることはほぼ間違いなく、拡散長がこのように非常に大きいとすると、RHEED振動が停止するステップフロー成長の解釈に新しいモデルが必要である。5-2節、および5-3節で、成長初期段階の核形成においてGaがダイマーを形成し、そのダイマーが表面上を拡散する可能性について述べた。したがって、RHEED振動が止まるステップフローモードでは、Gaダイマーの拡散距離がステップ間隔に等しくなっていると考えられることもできる。

5-4-2 水素原子援用MBEにおけるGaの拡散

以上のように、通常のMBEにおける拡散長は μm オーダーである。水素原子援用MBEにおいてGaの拡散は促進されるのか、あるいは抑制されるのか、この節では原子状水素のGaの拡散に対する効果を述べる。

(111)Aを斜面に持つ段差基板にGaAsを成長し、原子状水素を照射した場合としない場合について、それぞれ(111)Aに隣接した(001)の断面プロファイルを、触針式段差測定器によって観察した。この測定によってGaの拡散に関する情報が得られる。図5-23に、基板温度 580°C 、成長速度 $0.2\mu\text{m/h}$ で1h、GaAsを成長した試料のプロファイルを示す。同図(a)は原子状水素を照射したもの、同図(b)は照射しないものである。図中斜線領域のGaAsが、(111)Aから拡散してきたGaAsに相当する。図からわかるように、 580°C においては両者の形状にほとんど差はない。したがって原子状水素照射により、(111)A斜面でGaの拡散が促進されることはほとんどないと思われる。また(001)における $[110]$ への拡散長を前節と同様の方法を用いて見積ったところ、原子状水素を照射した場合は $1.35\mu\text{m}$ 、しない場合は $1.44\mu\text{m}$ で、照射したほうが短くなる傾向にあった。したがって通常のMBEにおける成長温度では、原子状水素によってGaの拡散が促進されることはない。

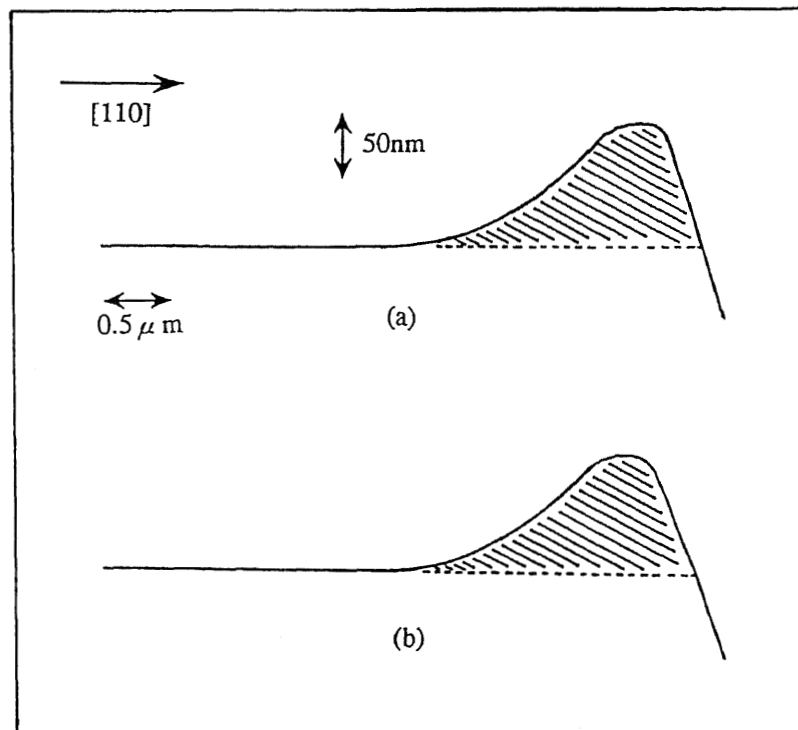


図5-23 触針式段差測定器により測定した成長後の断面プロファイル。(a)原子状水素を照射したもの、(b)照射しないもの。基板温度 580°C 、成長速度 $0.2\mu\text{m/h}$ 。 580°C ではパターン形状にほとんど差はない。

次に低温成長における原子状水素の効果について述べる。Gaの拡散に対する影響は、原子状水素がGaAs表面に存在できる低温で顕著に現れた。図5-24に、基板温度330℃、成長速度0.4 μ m/hで1 μ m、GaAsを成長したときの断面プロファイルを示す。同図(a)は原子状水素を照射しないもの、同図(b)は照射したものである。図から、原子状水素を照射しないほうが、照射したものに比べて、(001)上において(111)Aの境界から、Gaが[110]方向により遠くまで拡散している様子がわかる。また(111)A斜面から(001)に拡散したGaAsの量も、原子状水素照射を行なわないものの方が多い。したがって基板温度330℃においては、(111)AにおけるGaの拡散は原子状水素によって抑制される。また図の断面プロファイルから、(001)における[110]へのGaの拡散長を見積ると、原子状水素を照射しない場合は0.49 μ m、した場合は0.28 μ mでやはり原子状水素を照射したものの方が短い。以上の結果は、GaAs表面に原子状水素が吸着できる基板温度においては、原子状水素はGa原子の拡散を抑制する働きがあることを示唆する。またその効果は基板温度が高くなるにしたがって小さくなる。Si(001)基板上的GaAs成長において、原子状水素は三次元成長を抑制する効果がある¹⁸⁾。拡散を抑制し、二次元成長を促進するという点で、これらの効果はSi(001)のGeヘテロエピタキシーにおけるサーファクタント効果¹⁹⁻²¹⁾と同様である。

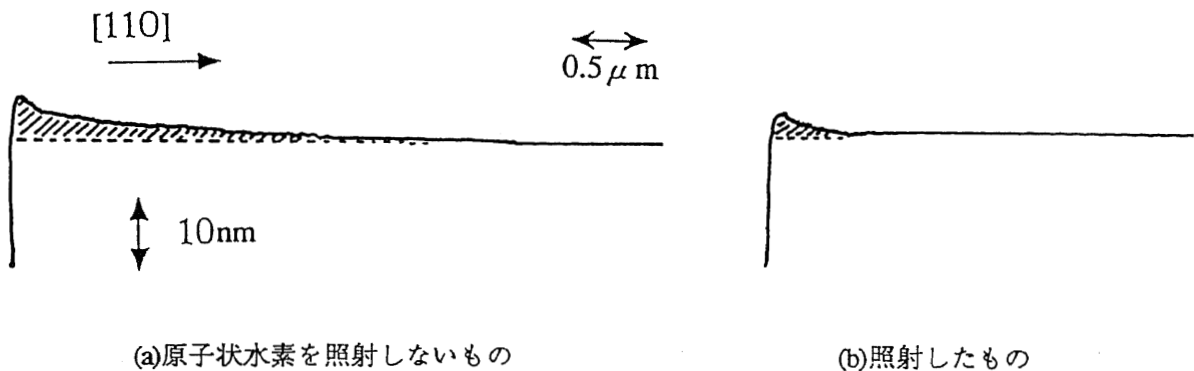


図5-24 触針式段差測定器により測定した成長後の断面プロファイル。(a)原子状水素を照射しないもの、(b)照射したもの。基板温度330℃、成長速度0.4 μ m/h。330℃では原子状水素はGaの拡散を抑制する。

原子状水素によるGa拡散の抑制メカニズムについては、現在のところまだよくわかっていない。サーファクタントの効果を考えて、Si/Geと同様にGaと原子状水素（以下Hで表す。）の入れ替わりによって拡散が抑制されている可能性がある。GaAs(001)のAs安定化状態において、GaとHが表面に付着した場合を考える。Hが表面に付着できるのは、第4章で述べたようにAs照射下で約450℃程度までであり、それ以上になると脱離してしまう。一方Gaはこの温度でGaAs上から再蒸発することなく、たとえばGa安定化面を示すc(8 \times 2)は、700℃程度で観察される構造である²²⁾。したがってAs面上での安定性を考えると、Hに比べてGaの方がはるかに安定であり、Hの付着した表面にGaが

照射されると、容易にHとの入れ替わりが生じると考えられる。ここで表面に付着していたHがGaと入れ替わるとき、活性なAsのダングリングボンドが生じるため、Gaはそのボンドに簡単に捕えられる可能性がある。したがってAsがダイマーを形成して安定な構造を取っている通常の表面に比べて、Gaの拡散は抑制されることになる。しかしながら以上の議論はすべて推測に過ぎず、今後の詳しい研究でそのメカニズムについて調べていく必要がある。

本章では、GaAs(001)面上の成長機構において、Ga原子のステップエッジに取り込まれる確率は低く、Ga原子の拡散長は μm オーダーであることを述べてきた。また水素原子援用MBEにおいても、低温では拡散は抑制されたものの通常の基板温度ではやはり μm オーダーである。これはMBEにおいてステップフロー成長の制御が困難であることを示しており、縦型超格子の作製において大きな問題となるものである。5-3節でも述べたように、MBEで縦型超格子を再現性良く作製するためには、Gaで終端されたAステップからの横方向成長を実現することが必要である。しかしながら現在、まだそのような成長条件は見つかっておらず、縦型超格子の実現は困難な状況である。

参考文献

- 1) J.M.Gaines, P.M.Petroff, H.Kroemer, R.J.Simes, R.S.Geels and J.H.English : J. Vac. Sci. Technol. B6, 1378 (1988).
- 2) T.Fukui and H.Saito : J. Vac. Sci. Technol. B6, 1373 (1988).
- 3) J.H.Neave, P.J.Dobson, B.A.Joyce and J.Zhang : Appl. Phys. Lett. 47, 100 (1985).
- 4) M.Hata, T.Isu, A.Watanabe and Y.Katayama : J. Vac. Sci. Technol. B8, 692 (1990).
- 5) T.Nishinaga and K.-I.Cho : Jpn. J. Appl. Phys. 27, L12 (1988).
- 6) T.Sugaya, Y.Okada and M.Kawabe : Appl. Surf. Sci. 60/61, 251 (1992).
- 7) Y.Horikoshi, M.Kawashima and H.Yamaguchi : Jpn. J. Appl. Phys. 25, L868 (1986).
- 8) Y.Horikoshi, H.Yamaguchi and M.Kawashima : Jpn. J. Appl. Phys. 28, 1307 (1989).
- 9) T.Irisawa, Y.Arima and T.Kuroda, J. Cryst. Growth 99, 491 (1990).
- 10) M.Kawabe and T.Sugaya : Jpn. J. Appl. Phys. 28, L1077 (1989).
- 11) T.Sugaya, S.Yokoyama and M.Kawabe : *Proc. 16th Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Karuizawa, 1989*, p.147 (Inst. Phys. Conf. Ser. No.106, Bristol and New York, 1990).
- 12) H.Asai : J. Cryst. Growth 80, 425 (1987).
- 13) H.P.Meier, E. Van Gieson, P.W.Epperlein, C.Harder, W.Walter, M.Krahl and D.Bimberg

- 14) 堀越佳治 応用物理 59, 27 (1990).
- 15) Y.Tokura, H.Saito and T.Fukui : J. Cryst. Growth 94, 46 (1989).
- 16) K.Ohta, Y.Kojima and T.Nakagawa : J. Cryst. Growth 95, 71 (1989).
- 17) J.H.Neave, B.A.Joyce and P.J.Dobson : Appl. Phys. A34, 179 (1984).
- 18) 太田殖、岡田至崇、川辺光央：第54回応用物理学会学術講演会予稿集 27a-HB-4.
- 19) M.Kopel, M.C.Reuter, E.Kaxiras and R.M.Tromp, Phys. Rev. Lett. 63, 632 (1989).
- 20) P.C.Zalm, G.F.A. van de Walle, D.J.Gravesteijin and A.A.van Gorkum : Appl. Phys. Lett. 55, 2520 (1989).
- 21) K.Sakamoto, K.Kyoya, K.Miki, H.Matsuhata and T.Sakamoto : Jpn. J. Appl. Phys. 32, L204 (1993).
- 22) D.K.Biegelsen, R.D.Bringans, J.E.Northrup and L.-E.Swartz : Phys. Rev. B41, 5701 (1990).

第6章 水素原子援用MBEによる GaAsのマスク選択成長

6-1 序論

6-2 SiN_x , SiO_2 上での
Ga、Asの再蒸発

6-3 選択成長とファセッティング

6-4 選択成長のメカニズム

6-1 序論

第5章で述べたように、ステップフロー成長を正確に制御することは困難であり、本研究において、縦型超格子によって量子細線構造を作製することは、現在のところ難しい状況である。そこで量子細線構造作製のもう一つの方法として、GaAsの選択成長技術に着目した。第2章でも述べたように、選択成長を利用した方法は、量子細線構造、量子ドット構造の作製法として、現在最も注目されている方法である。この方法は、基板の特定な部分にのみGaAsを成長させ、AlAs、AlGaAsなどの障壁層で閉じ込める構造をとる。したがってGaAs基板上で、GaAsの成長速度の差を、成長を行なう部分と他の部分とで、急峻に変化させることが必要である。成長速度の差を助長する方法として、最も一般的なものはマスクパターンによる方法である。この場合、GaAs基板上にあらかじめSiO₂やSiN_xなどのマスク材となる物質を蒸着し、リソグラフィーなどによってパターンニングした後、結晶成長が施される。MOCVDやMBEにおいて、SiO₂やSiN_xなどのマスク材上に成長が起こると、多結晶となって堆積してしまい、応用上好ましくない。したがってマスク材上では原料原子の堆積が起こらず、マスクの窓部分のGaAs表面にのみ成長が起こるような条件を見つけなければならない。MOCVDの場合、吸着種の再蒸発によって気相拡散が生じ、マスク材上に到達する原料が減少する。またマスク材上での表面拡散により、窓部分に付着原子が到達することによって堆積が抑制される。この現象は通常の成長条件でも比較的容易に起こり、ファセット成長やファセット面からの横方向成長といった、選択成長のメカニズムを巧みに利用した量子細線構造の作製が、MOCVDによって報告されるようになった^{1,2)}。

一方MBEの場合には、MOCVDのような気相拡散は生じない。したがって、表面に付着したGa、Asをマスク材上で全て再蒸発させるか、または表面拡散長をGaAs面上に比べて非常に大きくしなければならない。しかしながら、このような成長条件を達成するためには基板温度をかなり高くする必要があり、成長後のGaAs表面、あるいは膜質に悪影響を及ぼす。また選択成長を可能にする成長条件が厳しく制限されているため、MOCVDのように成長機構を巧みに利用した選択成長が困難であり、MBEは極微構造作製技術としては遅れをとっている。MBEによるマスク選択成長が基板温度700℃以上で実現されて以来³⁾、成長温度の低温化を目指し、その研究が続けられてきた。マイグレーション・エンハンスド・エピタキシー(MEE)モードにおいては、基板温度610℃で選択成長が実現されているが⁴⁾、表面の平坦性に欠けたり成長条件が実用的でないなどの問題が残っている。ECRプラズマにより発生させた水素ラジカルを用いたMBE(ECR-MBE)では、基板温度630℃でGaAsの選択成長が実現され、また、成長パターンにはクリアーなファセットが観察されている⁵⁾。しかしながら、ラジカルとともに結晶に照射される、イオンによる照射損傷を完全に制御できないという問題や、プラズマプロセスが複雑であるために制御すべきパラメータが多いという問題もある⁶⁾。また、選択成長を可能にするMBEの一つとして、有機金属分子線エピタキシー(MOMBE)法の有効性が知られている^{7,8)}。MOMBEの選択成長においては、トリメチルガリウム(TMKG)をIII族原料として使用した場合には530℃程度で選択性が生じ、トリエチルガリウム(TEG)を使用した場合

には620℃程度で選択成長が可能であることが報告されている。しかし一方で、III族原料としてGaの炭素化物を使用しているため、膜中へ炭素が混入し、成長層が高濃度のp型になってしまうという問題点がある。

本章では、原子状水素をMBEに導入した場合の、GaAsのマスク選択成長における効果について詳しく述べる。水素原子援用MBEによって選択成長は580℃という通常の成長温度で可能となり、またマスク材料に依存性が存在することも明らかとなった。実際の選択成長パターンのファセット形成の様子を詳しく観察し、また成長層の膜質について述べるとともに、選択成長のメカニズムについても言及する。

6-2 SiN_x、SiO₂上でのGa、Asの再蒸発^{9)・11)}

GaAsの選択成長ではマスク材上で成長核の形成が起こらず、露出したGaAs面上でのみ成長することが必要である。このためには、表面に付着したGa、Asがマスク材上で再蒸発するか、表面拡散長がGaAs面上に比べて非常に大きいかのいずれかであればよい。図6-1は、SiO₂マスク上に多結晶のGaAsが堆積し始めるときのGaフラックスを、通常のMBEと水素原子援用MBEのそれぞれについて、As分子線強度と基板温度を変えて測定したものである。使用した基板の大きさは1cm²以上あり、ほとんどマスク材で覆われているため、この場合付着原子がGaAs表面に拡散するメカニズムでは、選択成長は実現しない。臨界分子線強度は、RHEEDパターンの観察において、多結晶のGaAsが堆積し始めたことを示すリングパターンが観察された時、その分子線強度を臨界値とした。また通常のMBEの結果については、文献⁹⁾から引用した。同図において、それぞれの実線、あるいは点線で示された値以上のGa分子線強度では、マスク上にGaAsの堆積が起こり、選択成長は実現できないことを示す。またそれ以下の分子線強度では全てのGa、Asは再蒸発し、それによって選択成長が実現することを示している。図より、水素原子援用MBEの方が、より低温でGaAsの選択成長が可能であることが理解される。またAs圧の増加とともに、低温側ではGa臨界分子線強度が減少している。したがってAs圧を下げることによってより低温で選択成長が実現されるが、それによってGaAs成長層が影響を受け、表面モフォロジーが劣化するので注意が必要である。

図6-2は、水素原子援用MBEにおいて、マスク上にGaAsが堆積し始めるGa臨界分子線強度を、SiN_xとSiO₂のそれぞれについて比較したものである。この図より、SiN_xの方がSiO₂より臨界分子線強度が大きく、GaAs成長の選択性がよいことがわかる。例えばSiN_xを使用した場合、成長温度580℃で、約640nm/h以下の成長速度ではマスク上にGaAsの成長が起こらず、選択成長が可能であることを示している。

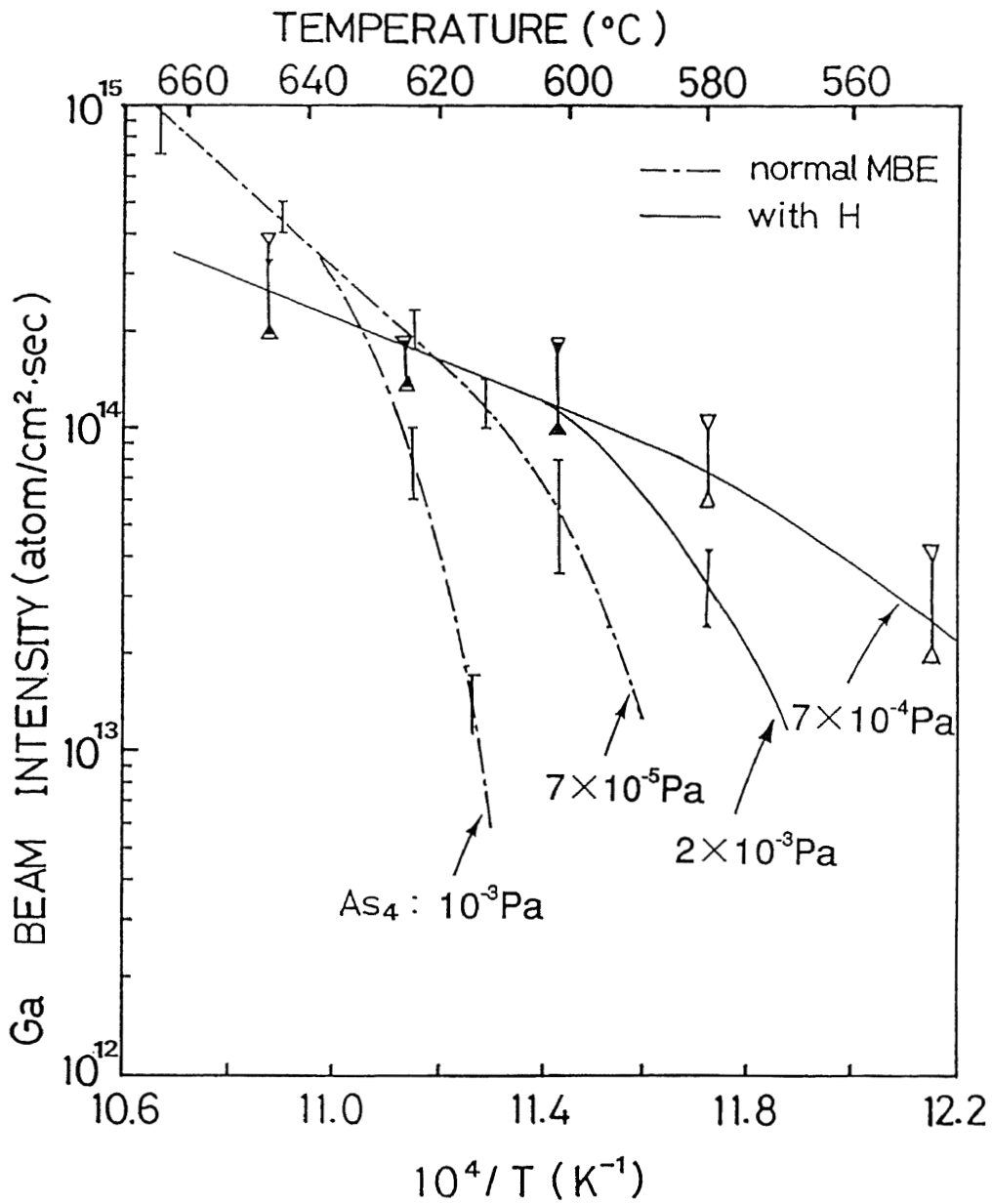


図6-1 GaAsがマスク上に堆積し始めるGa分子線強度の基板温度およびAs圧依存性. 通常のMBEと水素原子援用MBEのそれぞれについて示してある. 水素原子援用MBEの方がより低温で選択成長が可能である.

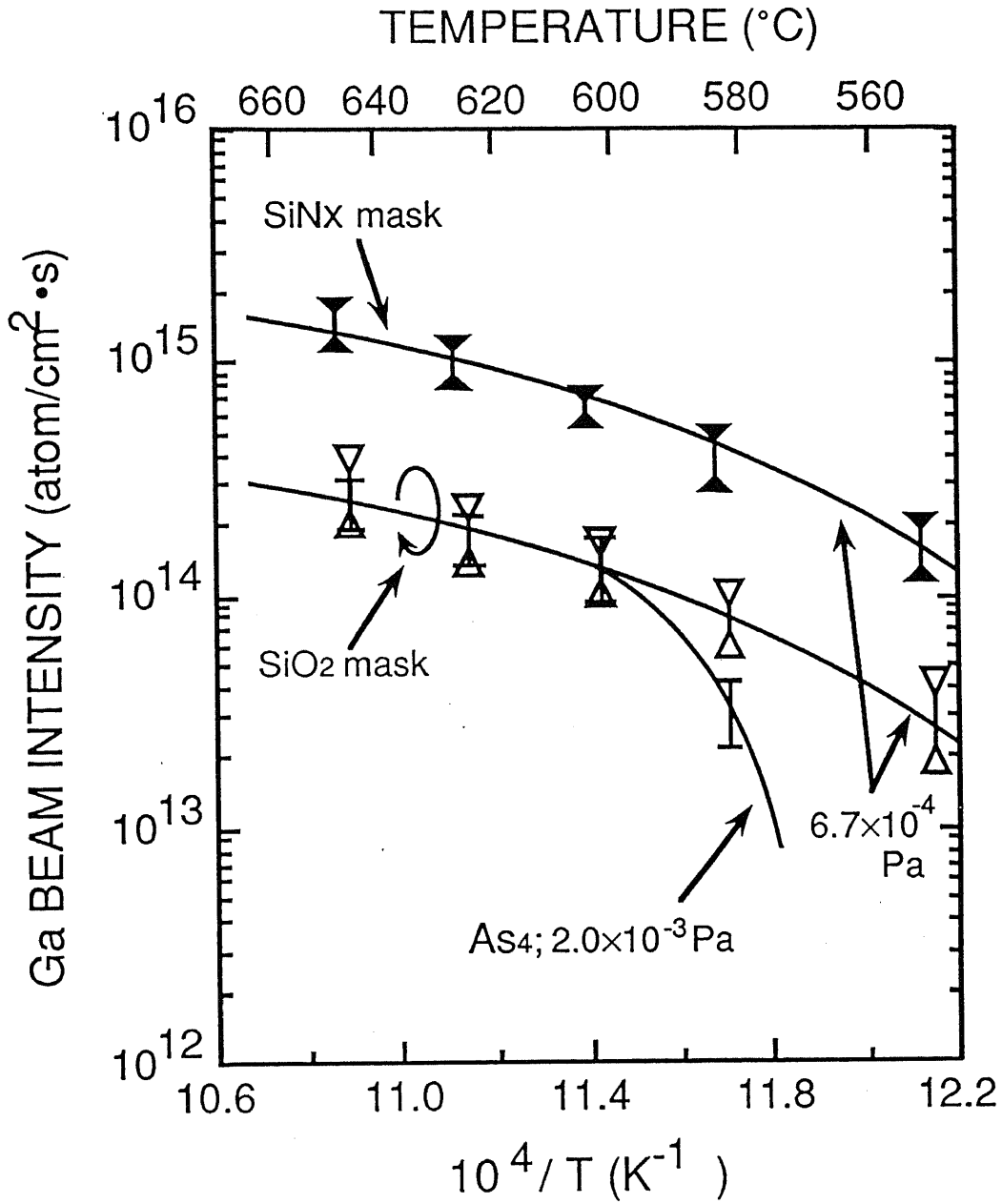


図6-2 マスク上にGaAsが堆積し始めるGa臨界分子線強度のマスク材料依存性. SiO₂に比べてSiN_xの方が臨界分子線強度が大きく、GaAs成長の選択性が良い.

6-3 選択成長とファセッティング¹⁰⁻¹²⁾

6-3-1 選択成長パターンのファセット形成

前項に述べた特徴を利用し、 SiN_x のパターンマスクを有するGaAs基板に選択成長を試みた。成長の前には、水素原子照射によるクリーニングを 400°C で20分間行っている。原子状水素によるクリーニングは、第4章でも述べたように酸素より炭素の方が除去しやすいという特徴を持ち、マスク上で核形成の要因となる不純物の除去にも有効であると考えられる。クリーニングに引き続き、水素原子を照射しながら基板温度 580°C 、成長速度 260nm/h でGaAsの選択成長を行った。成長中の水素ガス圧は $8 \times 10^{-4}\text{Pa}$ であった。成長中にも原子状水素を照射しているため、通常のMBEなどに比べても膜中の炭素汚染の低減が期待される。なお、この条件で水素ガスをクラッキングせずに照射した場合にはマスク上に多結晶が堆積し、選択成長は実現できない。

以下に示す図はすべてラインアンドスペースパターン上に成長したもので、ラインの方向は $[110]$ および $[\bar{1}\bar{1}0]$ である。それぞれの方向のファセット形成の様子を詳しく述べる。以下の議論において $(111)\text{B}$ や $(211)\text{B}$ と記した場合には、 $\{111\}$ 、 $\{211\}$ においてAsで終端された面を表し、 $(111)\text{A}$ や $(311)\text{A}$ と表示した場合には、 $\{111\}$ 、 $\{311\}$ においてGaで終端された面を表す。

図6-3に、 $[110]$ 方向にストライプを有する選択成長パターンの断面SEM写真と、その模式図を示す。 SiN_x マスクの厚さは 120nm である。図6-3(a)、(b)、(c)はパターン幅がそれぞれ 1.3 、 0.5 、 $0.8\mu\text{m}$ のもので、(a)、(b)は成長時間が約2時間、(c)は5時間である。どの図においても、GaAs成長層はGaAs表面にのみ結晶成長し、 SiN_x マスクの上には堆積していない。またGaAs成長パターンは様々な結晶ファセットを有している。線幅が広いと同図(a)のようにパターンに平坦部が生じ、側面は $(\bar{1}11)$ 、 $(1\bar{1}1)$ 、あるいは $(2\bar{1}\bar{1})$ によって形成される。 $(111)\text{B}$ および $(211)\text{B}$ は、分子線の入射方向に依存して現れる。また選択成長パターンによく見られる、マスクに近い部分が盛り上がるエッジピーキングは観察されていない。線幅が狭いと同図(b)のような断面となり、またパターンの高さは同図(a)に比べて(b)の方が高い。これは $(\bar{1}11)$ 、および $(1\bar{1}1)$ 面に付着したGaが (100) 面に拡散し、成長と共に狭くなってゆく頂上部分に成長するため、垂直方向の実効的な成長速度が速くなるためである。このパターンは断面形状に特徴があり、左右対称でないこと、パターン端から垂直に延びた $(\bar{1}\bar{1}0)$ 面があること、およびマスクパターンの端面の凹凸を反映して壁面が波形になっていることなどが挙げられる。図6-3(c)は成長をさらに続けたもので、その高さは約 $1.6\mu\text{m}$ であり、アスペクト比の非常に高いパターンとなった。選択成長でこのようなアスペクト比の高いパターンが得られたのは、われわれの知るかぎりこれが初めてである。またパターン上部は $(2\bar{1}\bar{1})$ で構成されており、同図(a)、(b)で観察された $(111)\text{B}$ は見られない。図からわかるように、 $(\bar{1}10)$ 、 $(1\bar{1}0)$ にはGaAsは全く成

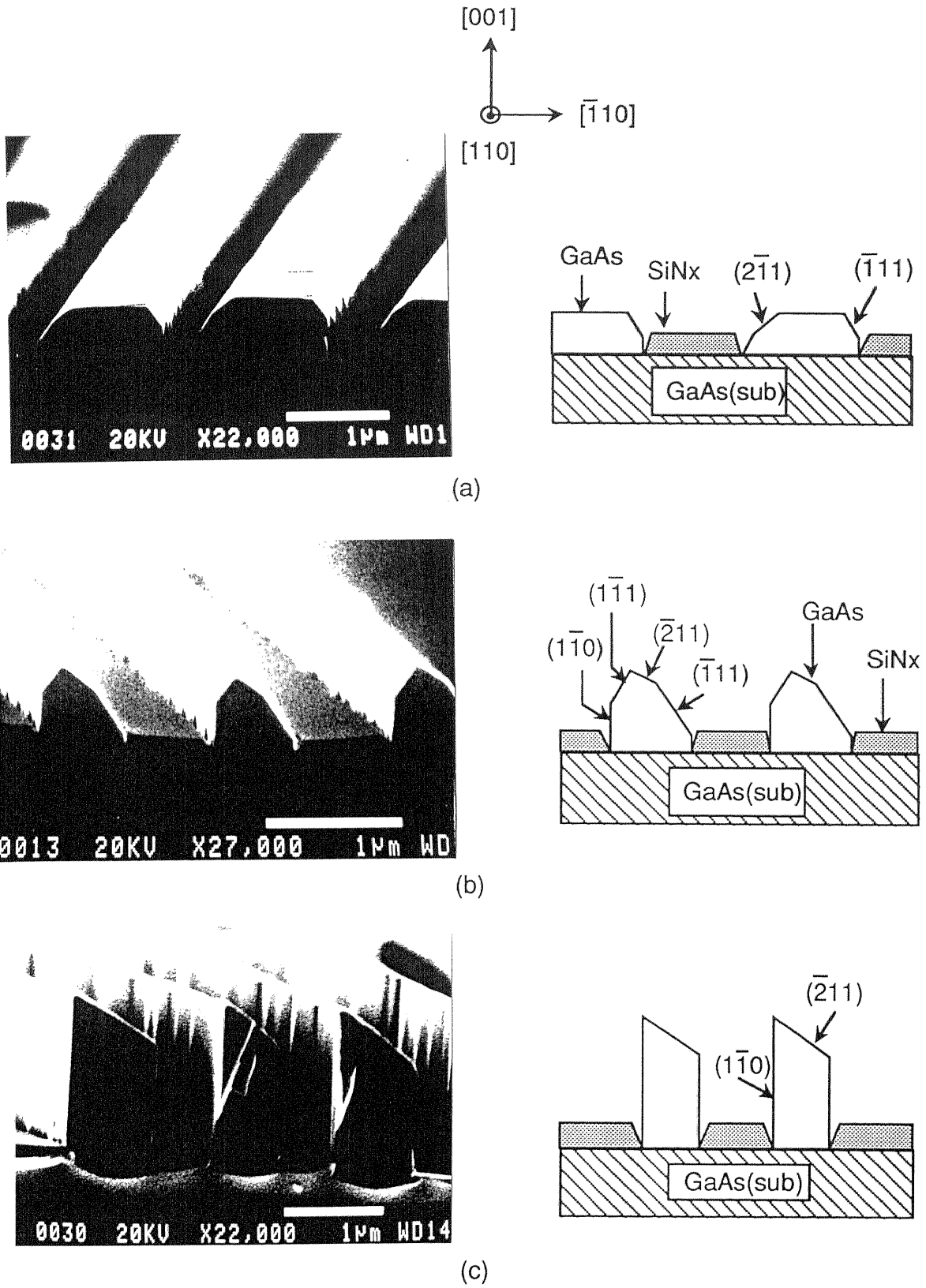


図6-3 選択成長パターンの断面 (ストライプ方向 $[1\bar{1}0]$). (a),(b)成長時間 2 h、
(c)成長時間 5 h.

長せず、またこの後GaAsの成長を続けると、パターンの高さはそれに応じてさらに高くなると考えられる。

図6-3のエピタキシャルパターンは全て左右非対称であるが、これはGaおよびAsの入射方向がパターンの中心線に垂直な $(\bar{1}10)$ 面からずれているためである。図6-3(a)ではGaは左上から入射し、Asは右上から入射している。また(b)、(c)ではその逆である。図6-4に、Ga、Asを $(\bar{1}10)$ 面に平行に入射させた場合の選択成長パターンを示す。分子線の入射方向を変化させることにより、図のような対称なパターンが得られる。またパターン上部のファセットは図6-3(c)とは異なり、 $(\bar{2}11)$ のかわりに $(\bar{1}11)$ 、 $(1\bar{1}1)$ が見られる。これは分子線の入射方向に依存して現れるファセットが異なるためで、GaおよびAsの入射方向がパターンに一様に入射される場合には、 $(111)_B$ の成長速度が $(211)_B$ に比べて遅いと思われる。また、水素原子の入射方向はGaの入射方向とほぼ同じで、ファセット形成に対する影響は、Gaのそれと比べて小さいものである。

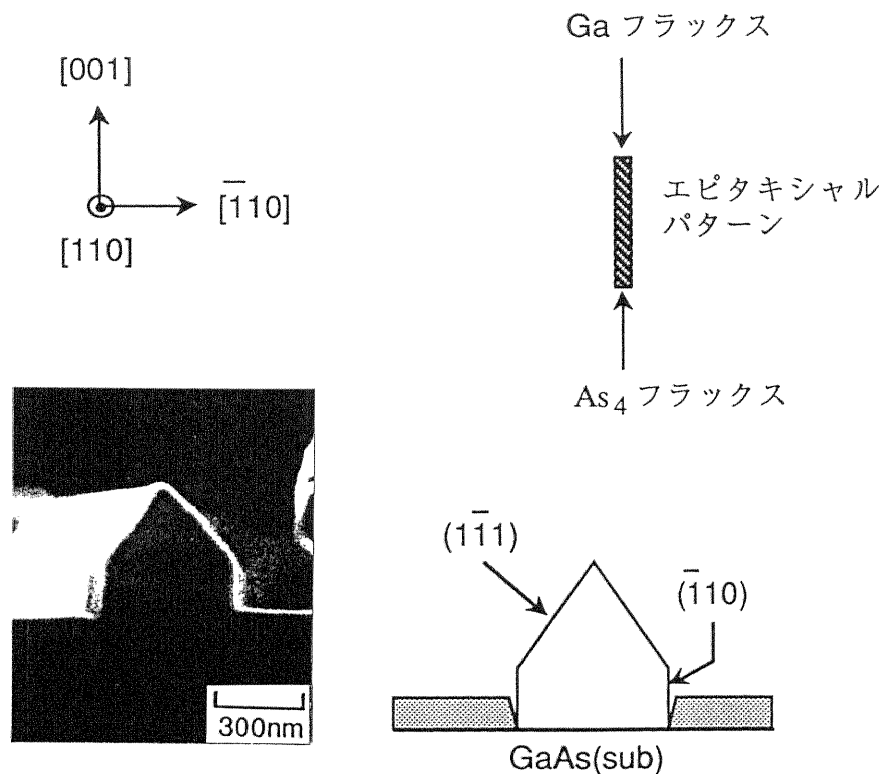


図6-4 GaおよびAs₄分子線の入射方向を、 $(\bar{1}10)$ に平行に入射させて成長した例。パターンに均一に分子線を入射させることで、左右対称な成長パターンが形成される。

図6-5は、 $[\bar{1}10]$ にストライプを持つ選択成長パターンの断面SEM写真である。図6-5(a)、(b)、(c)はパターン幅がそれぞれ2.0、2.6、0.9 μm で、成長時間は(a)が2時間、(b)、(c)が5時間である。図6-5に見られるファセットは、図6-3のファセットとは全く異なっている。この方向の場合には、成長の初期段階でまず(311)Aがあらわれ、平坦な(001)と(311)Aの側面からなるパターンを形成する。(311)Aが成長し、(311)Aで囲まれた三角形断面を有するようになったパターンが図6-5(a)である。さらに成長を続けるとパターン端から(111)Aが見え始め、パターンは(311)Aおよび(111)Aで構成されるようになる(図6-5(b))。最終的には、図6-5(c)に見られるように(111)Aで囲まれた三角形断面を有するパターンとなるが、一度(111)Aが形成されるとその上にはなにも成長しない。図6-5(c)は5時間成長したものであるが、この形状は成長中もずっと保たれていたものと思われる。図6-5のパターンは、分子線を(110)に平行に入射させて成長したものである。したがってパターンは左右対称となっているが、この方向の場合でも入射方向依存性は存在し、特に(311)A、(111)Aの形成過程で左右非対称となる。しかしながら最終的に残るファセットの面指数は入射方向に依存せず、(111)Aや(311)Aは必ず観察される。

これまでに述べた{111}や{110}といったファセットは通常のMBE法でも観察されるファセットで、またそのほかの低指数面も成長条件によって{311}や{411}など、さまざまなものが観察されている^{13,14)}。したがって本選択成長で観察されたファセット面が、水素原子援用MBEに特有なファセットという訳ではない。ファセット成長を観察した場合、成長速度の遅い面がファセットとして現れる。したがってこれまでに述べてきた結果から、各ファセットにおける成長速度は、 $[\bar{1}10]$ に沿ったパターンで現れる面に関しては、

$$\{001\} > (211)B > (111)B > \{110\}$$

の順に減少し、 $[\bar{1}10]$ に沿ったパターンで現れる面では、

$$\{001\} > (311)A > (111)A$$

の順に減少する。分子線の入射方向によっては、(211)Bの成長速度が(111)Bの成長速度よりも遅くなる場合がある。また{110}と(111)Aが形成されると、その上には成長が起らない。

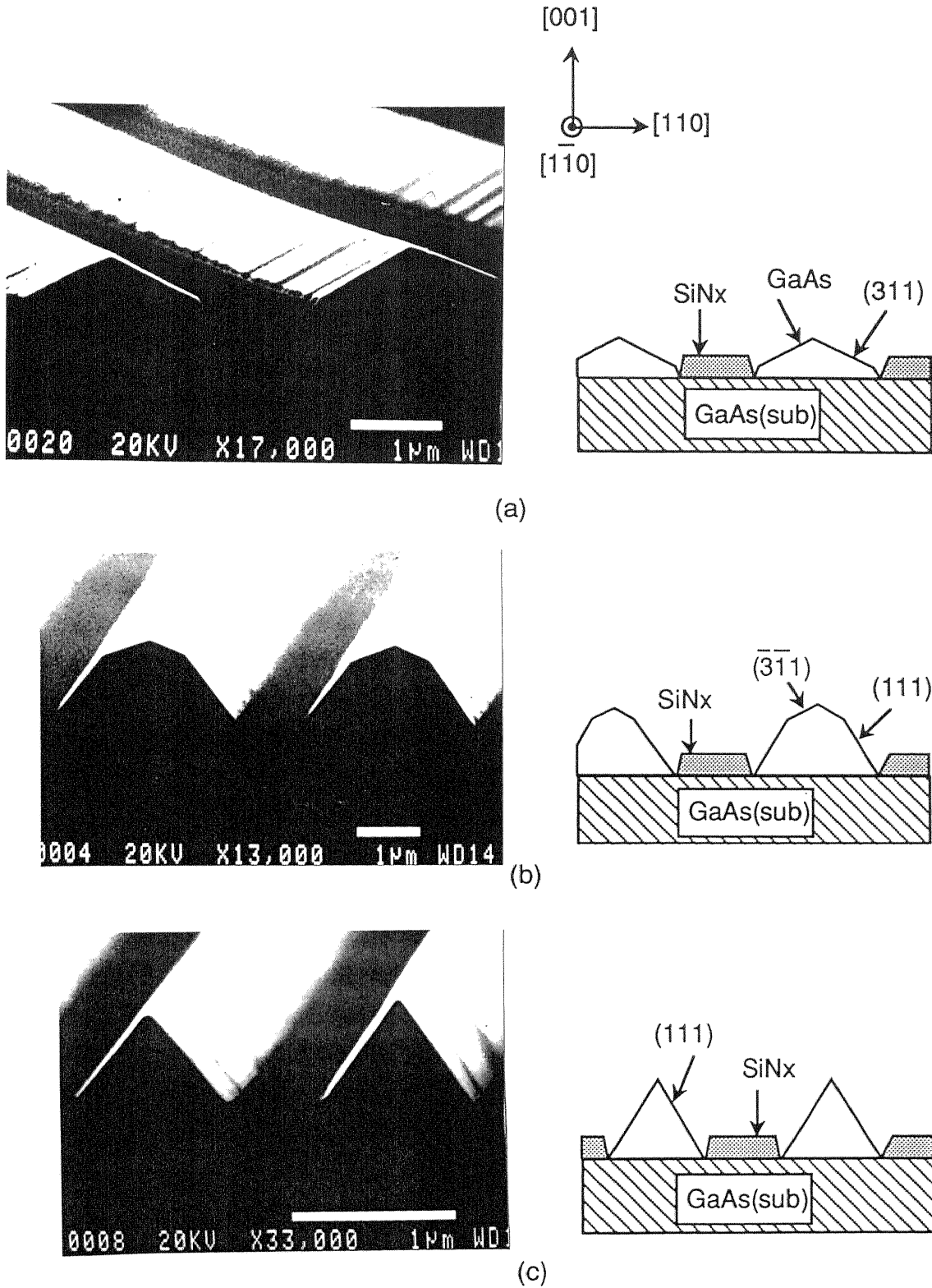


図6-5 選択成長パターンの断面(ストライプ方向 $[1\bar{1}0]$). (a)成長時間2 h、(b),(c)成長時間5 h.

以上のファセット形成の様子を量子細線構造の作製に応用するとき、Al系の選択成長も重要な意味を持つてくる。しかしながら本研究においては、Al系の選択成長は完全には達成できなかった。以下に、量子細線構造作製の初期的な実験結果として、GaAs/AlAsのヘテロ構造を、選択成長パターン上に作製した結果を示す。

図6-6(a)は、 $[\bar{1}10]$ にストライプ方向を持つラインアンドスペースパターンに、GaAs/AlAsのヘテロ構造を成長した例である。ここでGaAsの成長が、(111)Aには起こらないことを利用している。同図は、あらかじめGaAsを500nm選択成長した後、AlAs、GaAsをそれぞれ50nm、2周期成長したパターンの断面SEM写真である。台座のGaAs選択成長層は、図6-5(b)で示したパターンと同様に(111)Aと(311)Aファセットからなる。その上のAlAs層は(111)A、(311)Aの両面に成長するが、GaAs層は(311)Aのみに成長する。この成長をさらに続け、図6-5(c)のような三角形の頂上付近でGaAs層を閉じ込めれば、量子細線の作製が可能となる。しかしながらAlAsの選択成長がこの方向では困難であり、実現されていないため、マスク上に多結晶が堆積している。

図6-6(b)は、 $[110]$ にストライプを持つパターンに、GaAs/ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ ヘテロ構造を成長した結果である。成長したGaAs、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層の膜厚はそれぞれ100nmである。ここで $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層を見やすくするため、ステインエッチングをSEM観察の前に行なっている。この方向では、(111)Bに比べて(001)の方が成長速度が速いという実験結果が利用される。 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層の膜厚は(111)Bと(001)とでほとんど差はないが、GaAs層においては大きな差が存在し、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層に比べて(001)上の膜厚が増加していることがわかる。これは(111)Bから拡散したGa原子のためである。この成長をさらに続け、図6-4に示すような(111)Bの頂点付近でGaAs層を成長すれば、量子細線の作製が可能となる。この方向の場合には図6-6(a)の場合と異なり、パターンエッジから約 $0.5\mu\text{m}$ 以内のマスク上では、多結晶の堆積は観察されなかった。Alの再蒸発がほとんど生じないのは図6-6(a)の結果から明らかであるため、この方向の場合には、エッジから $0.5\mu\text{m}$ 以内に到達したAl原子が、拡散して成長パターン中に取り込まれたものと考えられる。

以上のようにAl系の選択成長では、 $[110]$ にストライプを有するパターンを用いれば、Al原子の拡散によって選択性が生じる。この理由について考えられる原因の一つとしては、両者における原子構造の違いがある。まず $[\bar{1}10]$ にストライプを持つパターンを使用した場合、成長パターンは(111)A、(311)Aファセットで形成される。この場合表面はGaで終端されたステップを有する。第5章で述べたように、Gaで終端されたステップはGa、Alに対して非常に不活性であり、成長が極めて起こりにくい。したがって $[\bar{1}10]$ にストライプを持つパターンでは、マスク上からGaAs面にAlが拡散しても、GaAs(111)A、(311)A面上で成長が起こりにくいいため、再びマスク上に反射され実効的にマスク上に滞

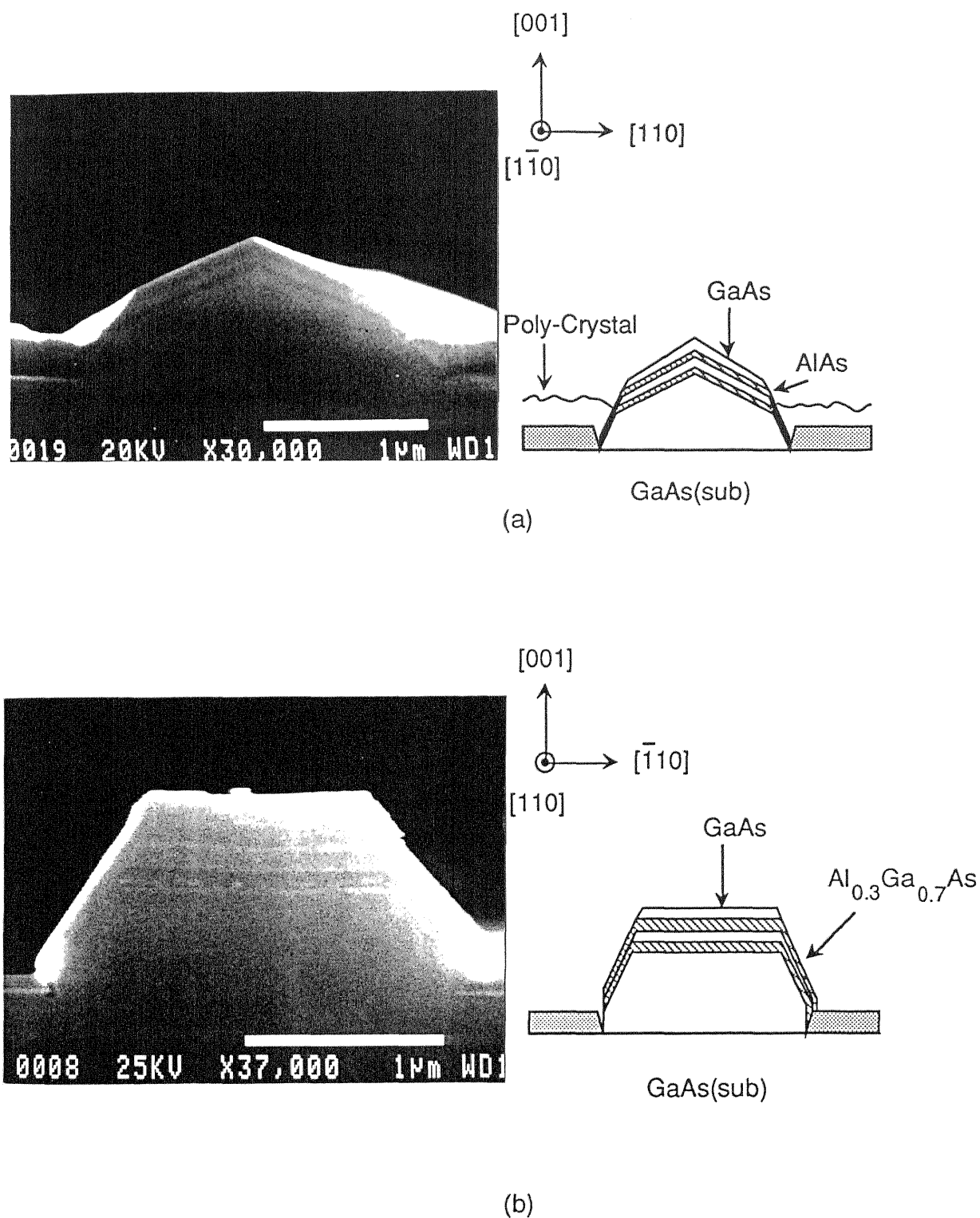


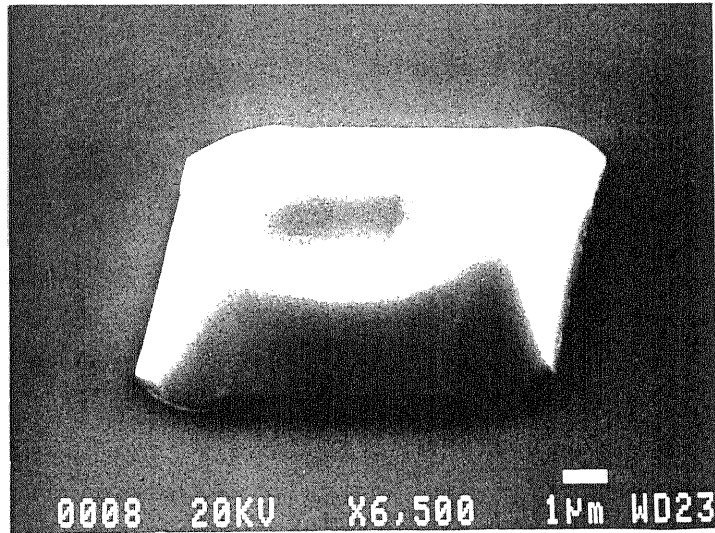
図6-6 GaAs選択成長パターン上に成長したAlAs/GaAsヘテロ構造（同図(b)は $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ ）．[110]のストライプパターンを用いれば、Al原子の拡散によって選択性が生じる．

在する時間が長くなるため、マスク上で核形成する割合が増加する可能性がある。一方[110]にストライプを持つパターンには、平坦な(001)とAs終端の(111)Bファセットが存在している。(111)Bファセットは(111)Aに比べて成長が起こりやすく、また(001)の成長速度は(111)Bよりさらに大きい。したがってエッジから拡散長内のマスク表面に到達したAl原子は、マスク上からGaAs面上に拡散し、結晶に取り込まれることができる。

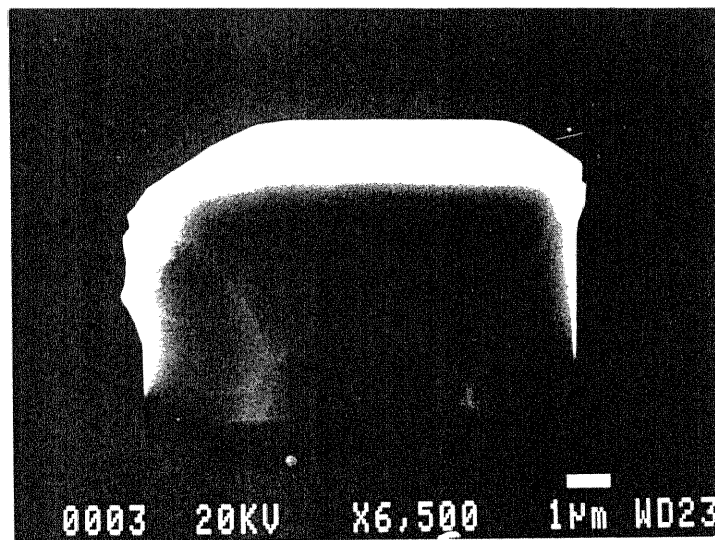
これまでに示した選択成長パターンは、全てラインアンドスペースパターンに成長したもので、量子細線構造の作製を意図したものであった。次に、量子ドット構造作製の初期的な実験結果として、正方形のドットパターンを用いたGaAsの選択成長について述べる。

図6-7は、 $\langle 110 \rangle$ を一辺に持つ、一辺 $10\mu\text{m}$ の正方形パターンに選択成長を行なった結果である。ラインアンドスペースパターンに成長を行なったときと同様のファセットが観察される。図6-7(a)で示される初期の成長段階では、[110]に垂直な辺を持つ方向で(311)Aファセットが観察され、 $\bar{1}\bar{1}0$ に垂直な方向では(111)Bファセットが観察される。またそれぞれの面の境界には過渡的なファセットが見られる。パターン上部は湾曲しており、これは(311)Aおよび(111)Bからの原子の拡散によるものと思われる。

図6-7(b)はさらに成長を行なった場合である。図6-7(a)で(311)Aが観察された方向では、パターンエッジから(111)Aが成長し始めており、(311)Aはパターン上部で観察される。成長膜厚が大きいため、パターン上部は完全に(311)Aで覆われている。また(111)Bが見られた $\bar{1}\bar{1}0$ 方向では、(111)Bは垂直な $\bar{1}\bar{1}0$ 、および $(1\bar{1}0)$ ファセットに変化している。これらのファセット形成の様子は、ラインアンドスペースパターンにおけるファセット成長と同様である。パターンサイズをさらに小さくし、図6-7(a)上部の湾曲部を利用して、AlGaAs、あるいはAlAs層でGaAs層を閉じ込めることができれば、量子ドットの作製が可能となる。



(a) 1 μm成長を行なったもの.



(b) 2 μm成長を行なったもの.

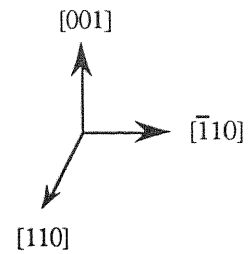


図6-7 正方形のパターンに選択成長を行なった例。ラインアンドスペースパターンと同様のファセットが観察される。正方形パターンを用いることで量子ドット構造の作製も可能になる。

6-3-2 選択成長層の電気的、光学的特性

次に成長層の電気的、光学的特性について述べる。成長層の膜質は量子細線や量子ドットの作製、あるいはデバイスへの応用を考えた場合、非常に重要である。本研究の水素原子援用MBEでは、成長中に原子状水素を照射しているため、成長層からの炭素や酸素などの不純物の除去効果が期待される。

表6-1は、マスクのない通常の基板にSiをドーピングした試料の電子移動度を、通常のMBEと水素原子援用MBEとで比較したものである。原子状水素を照射した場合、キャリア密度 $4.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ の時室温で約 $4800 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ で、水素がない場合の約 $4500 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ （キャリア密度: $2.3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ）に比べて良好である。水素によるキャリアの不活性化について、選択成長が実現できる基板温度領域では、原子状水素照射によってキャリア密度が変化することはなかった。しかしながら基板温度 330°C 程度の低温領域では、キャリア密度が $10^{16} \sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の時、原子状水素照射によって約1/3程度に減少しており、キャリアの不活性化が観察された。これは 580°C 程度の高温域では、原子状水素が表面から完全に脱離してしまうためにキャリア密度に変化はなく、原子状水素が表面に安定に存在できる低温域では、不活性化が観察されることを意味している。

	normal MBE		with H	
	室温	77K	室温	77K
キャリア密度 (cm^{-3})	2.3×10^{16}	1.9×10^{16}	4.5×10^{16}	3.8×10^{16}
移動度 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	4500	8800	4800	7100

表6-1 Siをドーピングした試料の電子移動度。成長中基板温度は 580°C で、基板は通常のマスクのない(001)基板である。原子状水素を照射した試料の方が、比較的移動度は大きい。 580°C ではキャリアの不活性化は観察されない。

次に光学特性について述べる。図6-8に、 SiN_x マスクを有する基板に選択成長したGaAs層の、4.2KにおけるPLスペクトルを示す。また図6-9は、通常の(001)基板に、MBEと水素原子援用MBEのそれぞれで成長したGaAs成長層のPLスペクトルである。それぞれの図において、1.512eV付近のピークは束縛励起子による発光で、1.49eV付近のピークは炭素不純物の関与した発光である。図6-8と図6-9を比べると、マスクパターンに成長したGaAs層は炭素によるピークが大きく、また励起子による発光強度もマスクのない基板に比べて小さい。したがって SiN_x マスクが成長層に悪影響を及ぼしている可能性がある。

図6-9において、実線は原子状水素を照射しながら成長したGaAsバルクのピークで、破線は照射しないものである。両者で炭素不純物の関与するピークに大きな差があることがわかる。原子状水素を照射した試料では、照射しないものに比べて、炭素の関与するピークが強度比にして1/2以下になっている。これはGaAs中の炭素不純物が、原子状水素の照射によって除去されたことを示している。

図6-10は、マスクのない通常の(001)基板に成長した $\text{Al}_{0.37}\text{Ga}_{0.63}\text{As}$ のバルクのPLスペクトルを、原子状水素を照射したものとしないものとで測定した結果である。図から、原子状水素の照射によって、PLスペクトルの強度が約30倍に増加していることがわかる。AlGaAs系のMBE成長においては活性なAl原子の酸化の問題が存在し、特にAlの組成が大きいときには、PLスペクトルの強度は酸素の影響を強く受けることが知られている。図6-10の結果は、原子状水素の照射によってAlGaAs中の酸素不純物が大きく低減化されたためと考えられる。これらの不純物の除去効果は、量子細線構造やデバイス構造などの作製に関して重要な意味を持っており、水素原子援用MBEのそれらに対する有効性を示すものである。

以上のように原子状水素は成長層から不純物を除去する効果を有しており、成長層の光学特性は向上する。水素ラジカルの成長層に対する影響として、ECR-MBE選択成長では、マスク材から成長層へ、 $\sim 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 程度のSiオートドーピング¹⁵⁾が観察されている。これはデバイスへの応用を考えた場合、高抵抗の成長層が得られないという点で問題である。本方法における選択成長層において、マスクから0.5mm離れた位置でSIMS測定を行ない、Si原子のオートドーピングの有無を調べた。その結果成長層のSi濃度はSIMSの検出感度以下であり、その濃度は入っているとしても 10^{15}cm^{-3} 以下であると思われる。これは本研究における原子状水素が、熱エネルギー程度の低エネルギーの水素ラジカルであることによる。

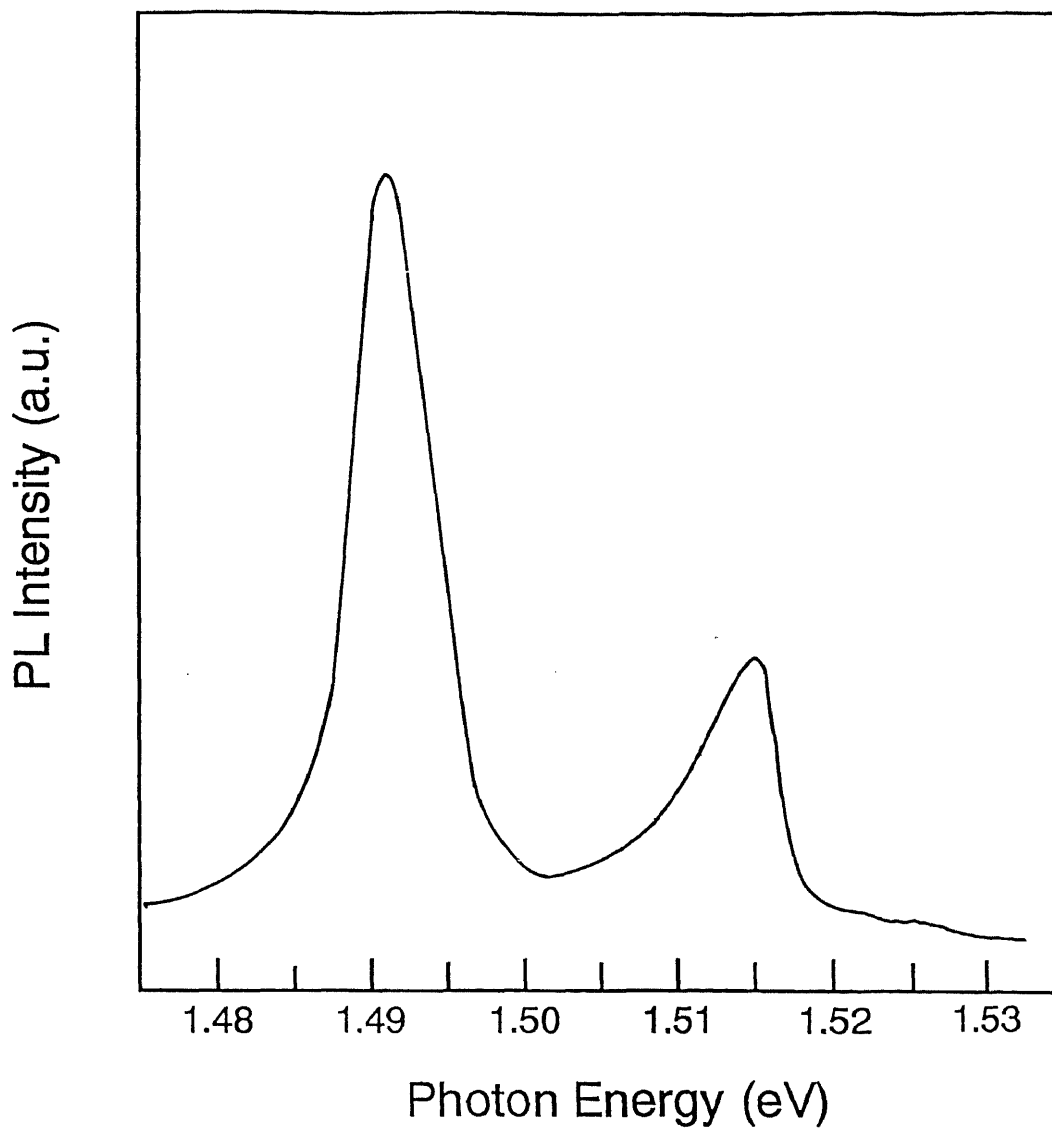


図6-8 GaAs選択成長層の4.2KにおけるPLスペクトル。通常の(001)基板に成長した試料に比べて炭素不純物が起因するピークが強く、励起子発光も弱い。マスク材料が悪影響を与えている可能性が強い。

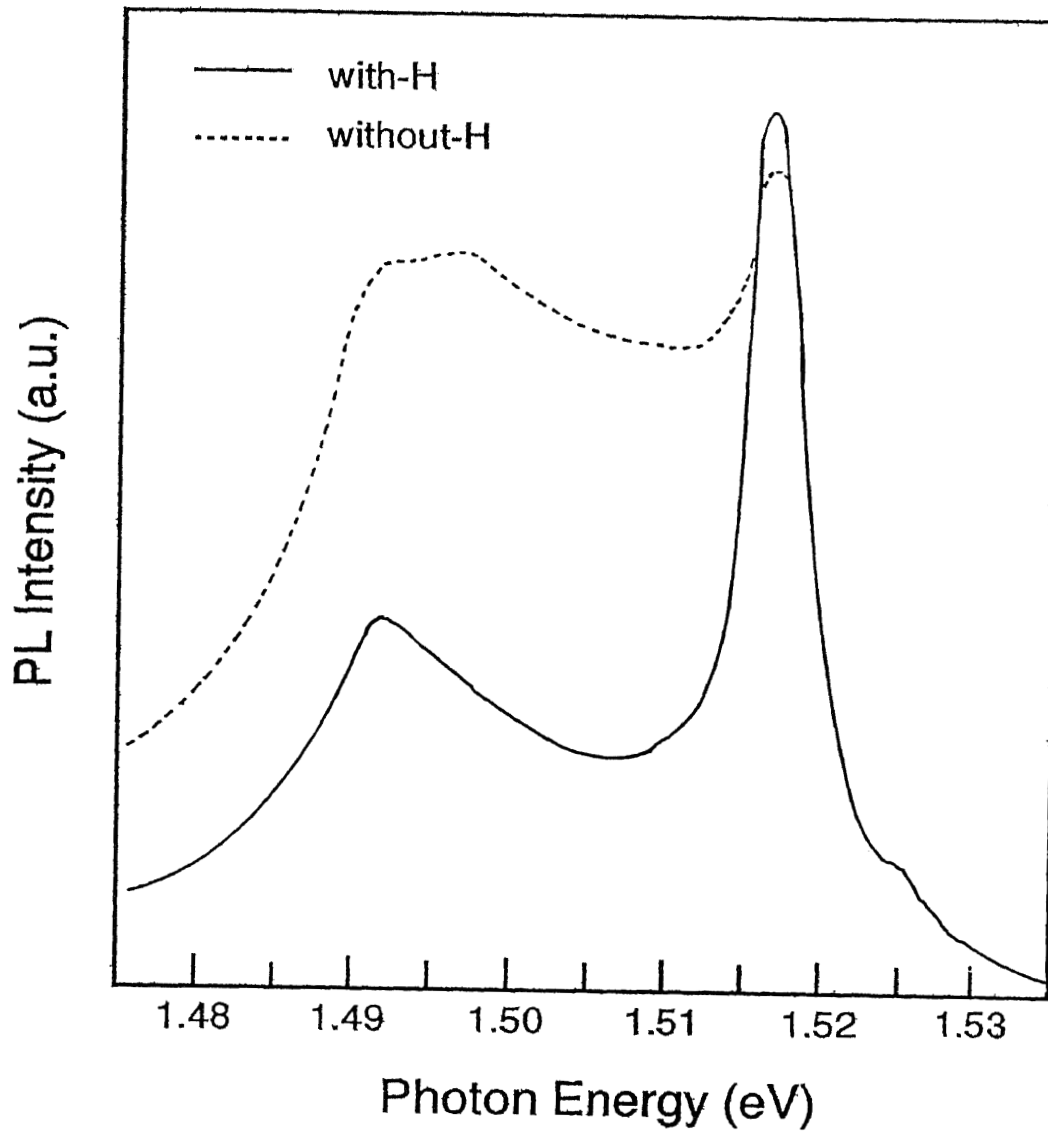


図6-9 通常の(001)基板に成長したGaAsバルクのPLスペクトル。実線は水素原子援用MBEで成長したもの、破線は通常のMBEで成長したもの。原子状水素の照射によって炭素不純物によるピークが1/2以下になる。

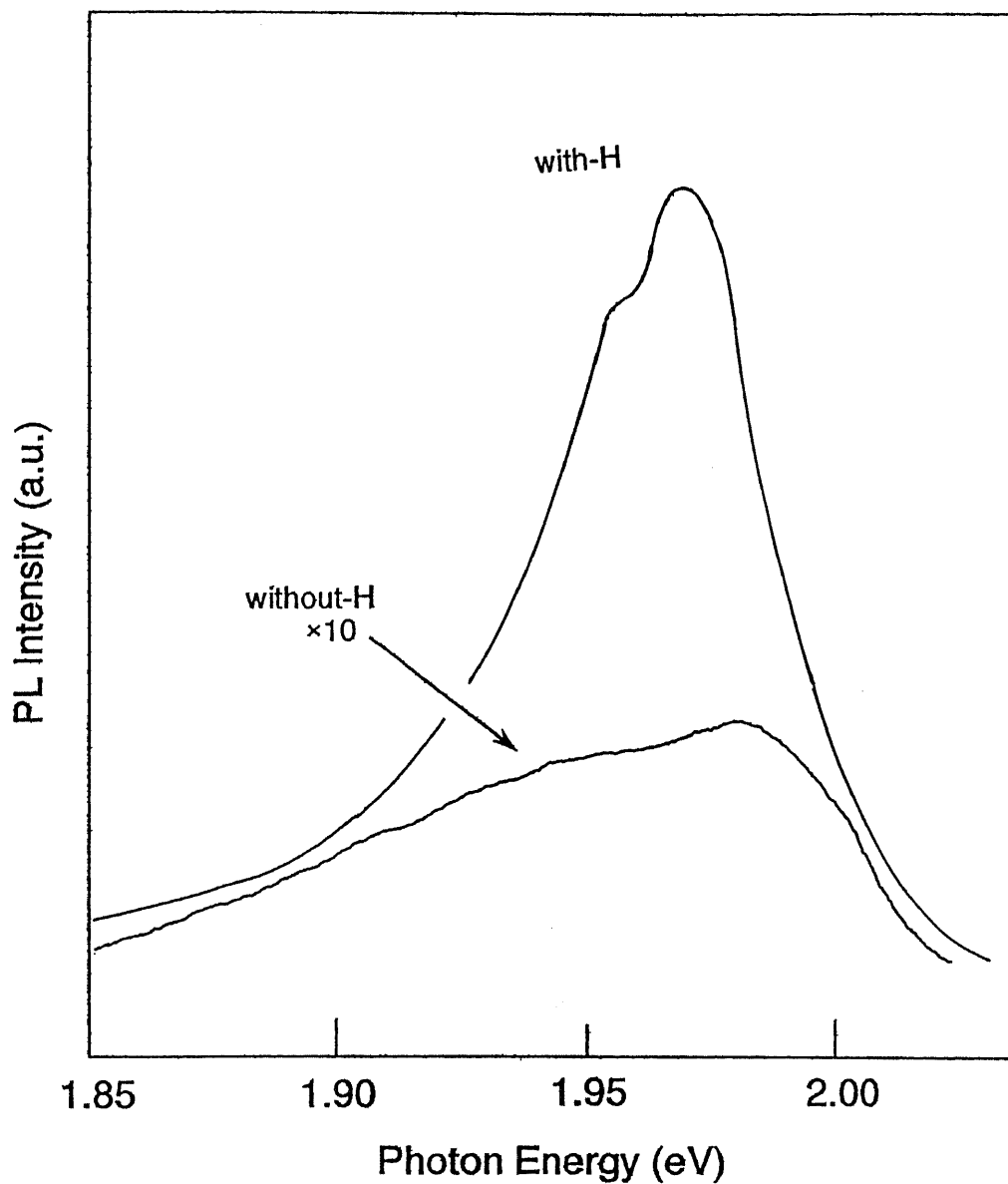


図6-10 通常の(001)基板に成長した $\text{Al}_{0.37}\text{Ga}_{0.63}\text{As}$ の4.2KにおけるPLスペクトル。水素原子援用MBE、および通常のMBEで成長したものをそれぞれ示してある。原子状水素の照射によって $\text{Al}_{0.37}\text{Ga}_{0.63}\text{As}$ のピークは約30倍に増加する。

6-4 選択成長メカニズム

6-1節でも述べたように、選択成長のメカニズムとして、マスク材上で原料原子が再蒸発するか、表面拡散長が長くなるかの二つが考えられる。図6-1、6-2で示したように広い面積のマスク上でもGaAsは堆積しないこと、図6-5(c)で三角形のパターンが成長中も保持されるといった現象や図6-4(c)で見られるようなアスペクト比の大きなパターンが得られることなどから、本研究における選択成長のメカニズムは、原料原子の再蒸発によるものといえる。GaAsMBEの核形成は基板に付着したGaとAsが表面拡散中に衝突、反応して核となる。マスク上でも同様であるが、GaAs基板に比べてマスク材料元素との結合が弱いため再蒸発が起りやすく、さらに水素との反応により促進されると考えられる。また{110}、(111)A面上でも成長が見られない。{110}面は、GaとAsが1:1で結びつく電気的に中性な面として安定化構造を取っている。また(111)AはGaで終端された面で、MBEの場合、このような面に成長しにくいことは第5章でも述べた。したがって通常のMBEでも、例えばこれらの面と{001}面などが隣接している場合、これらの面上に付着したGaは隣接の{001}に流れ込んで結晶に取り込まれる。したがってこれらの面上では1つのGaに注目すると付着拡散している時間が長く、その間に水素と反応して再蒸発すると考えられる。5-1節でも述べたように、GaAs{001}上でも原子状水素照射により再蒸発が促進されるがその量はマスク上に比べて1桁以上小さい¹⁶⁾。

原子状水素による吸着原子の再蒸発の原因はまだ完全には明らかになっていない。ECR-MBEにおける選択成長の場合には、水素イオンによってGaが物理的に脱離されるメカニズムによって説明されている¹⁷⁾。しかし、本選択成長においてはGaを物理的に脱離できるような水素イオンは存在せず、このメカニズムでは説明できない。本選択成長においては、GaおよびAsが揮発性のGaH_xやAsH_xといった水素化物を作り、マスク表面から脱離するメカニズムが考えられる。Gaの水素化物が再蒸発しているとして、Gaと同程度の原子状水素が基板に到達しているとすると、水素ガスのクラッキング効率は数%と考えられる。水素化物の確認について、Asの水素化物に関しては四重極質量分析計で直接観察することができるが、Gaの水素化物は、これが非常に不安定な化合物であるため^{18,19)}まだ観察できておらず、今後の課題である。

選択性向上のもう一つの原因として、マスク上において多結晶核の発生原因となる炭素などの不純物除去効果も挙げられよう。

以上のように水素原子援用MBEにおいて、基板温度580℃という低温でGaAsの選択成長が可能となった。また選択成長パターンには様々なファセットが顕著に現れ、特に(111)A、{110}が形成されると、その上にはGaAsの成長は起こらない。(111)AにGaAsが成長しないという特徴を利用し、段差基板を用いた選択成長によってGaAs量子細線の作製を試みた。その結果を第7、8章に記す。

- 1) 福井孝志, 安藤精後 : 応用物理 61, 141 (1992).
- 2) 荒川泰彦 : 応用物理 61, 800 (1992).
- 3) A.Okamoto and K.Ohata : Appl. Phys. Lett. 51, 1512 (1987).
- 4) S.Yokoyama, J.Oogi, D.Yui and M.Kawabe : J. Cryst.Growth 95, 32 (1989).
- 5) N.Yamamoto, N.Kondo and Y.Nanishi : J. Cryst. Growth 96, 705 (1989).
- 6) 名西懋之 : 応用物理 59, 1629 (1990).
- 7) E.Tokumitsu, Y.Kudou, M.Konagai and K.Takahashi : J. Appl. Phys. 55, 3163 (1984).
- 8) H.Heinecke, A.Brauers, F.Grafahrend, C.Plass, N.Putz, K.Werner, M.Weyers, H.Luth and P.Balk : J. Cryst.Growth 77, 303 (1986).
- 9) T.Sugaya, H.Shimomura, Y.Okada and M.Kawabe : *Extended Abstracts 23rd Conf. Solid State Devices & Materials, Yokohama, 1991*, p.698 (Business Center For Academic Societies Japan, Tokyo, 1991).
- 10) T.Sugaya, Y.Okada and M.Kawabe : Jpn. J. Appl. Phys. 32, 713 (1992).
- 11) 菅谷武芳・川辺光央 : 応用物理 62, 801 (1993).
- 12) T.Sugaya, Y.Okada and M.Kawabe : *Proc. 19th Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Karuizawa, 1992*, p.55. (Inst. Phys., Bristol and New York, 1993).
- 13) W.T.Tsang and A.Y.Cho : Appl. Phys. Lett. 30, 293 (1977).
- 14) J.S.Smith, P.L.Derry, S.Margalit and A.Yariv : Appl. Phys. Lett. 47, 712 (1985).
- 15) N.Yamamoto, N.Kondo and Y.Nanishi : Appl. Phys. Lett. 58, 604 (1991).
- 16) T.Sugaya, Y.Okada and M.Kawabe : Appl. Surf. Sci. 60/61, 251 (1992).
- 17) N.Yamamoto, N.Kondo and Y.Nanishi : J. Cryst. Growth. 108, 433 (1991).
- 18) A.J.Downs, M.J.Goode and C.R.Pulham : J.Am.Chem.Soc. 111, 1936 (1989).
- 19) C.W.Bocks, K.D.Dobbs, G.J.Mains and M.Trachtman : J.Phys. Chem. 95, 7668 (1991).

第7章

V溝加工基板上的の選択成長を利用したGaAs量子細線の作製

7-1 序論

7-2 (111)A上のGaAs成長における
原子状水素照射効果

7-1 序論

選択成長には、第6章で述べてきたマスクを用いた選択成長の他に、結晶面上の成長速度の違いを利用するものがある。後者の場合、あらかじめ基板に凹凸、すなわち連続した異なる二つの結晶面を作製し、それぞれの結晶面で成長速度が異なることを利用する。たとえば、6-3-1節で、GaAs選択成長層によってあらかじめ異なる二つのファセットを形成しておき、それに続くAlAs、またはAlGaAs層を障壁層とし、次のGaAs層の成長速度の差を利用する実験結果を示した。これは量子細線構造作製の初期的な実験であるが、結晶面上の成長速度の違いを利用する選択成長技術を、マスクを用いた選択成長に併用した例である。

成長速度の差を利用した選択成長による量子細線構造の作製は、MOCVD法によりV溝加工基板を用いて優れた結果が報告されている。Kaponらは、V溝底に作製した量子細線レーザーの室温発振を報告している¹⁾。MBE法においても、逆メサに加工した基板を用いて、エッジ量子細線やリッジ量子細線が作製されている^{2,3)}。また(110)基板や(311)基板にできるファセット面を利用した量子細線構造の作製も報告されており^{4,5)}、最近その研究が進んできている。

水素原子援用MBEのマスク選択成長において、第6章で述べたように、(111)Aファセット上にはGaAsは成長しない。この特徴を利用すると、V溝加工基板を用いた選択成長により、GaAs量子細線構造の作製が可能になる。すなわち、フォトリソグラフィと化学エッチングによって(111)Aファセットを斜面に持つV溝を作製し、AlAsを(001)と(111)Aの成長速度が同程度の成長条件でV型を保つように成長させる。ここで水素原子援用MBEによってGaAsを成長させれば、(111)Aに成長せず、V溝底のみに選択的に成長させることが可能となる。

本章では、V溝(111)A斜面上のGaAs成長に対する原子状水素照射の効果を述べる。またその基板温度依存性、成長速度依存性のそれぞれについて述べ、V溝加工基板を用いた選択成長に対する、水素原子援用MBEの有効性について述べる。

7-2 (111)A上のGaAs成長における原子状水素照射効果

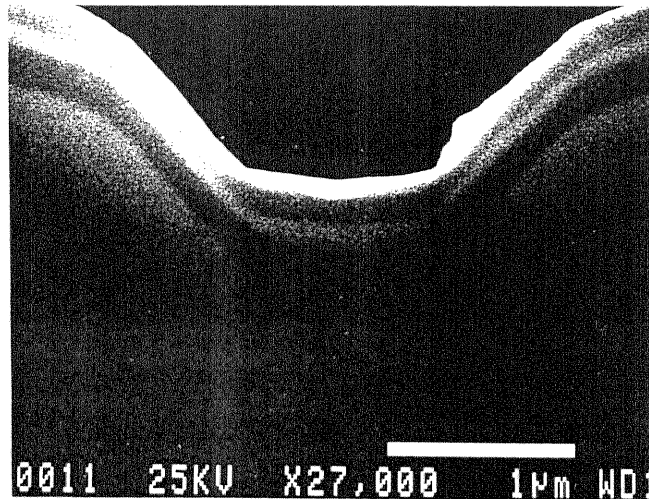
7-2-1 原子状水素照射効果

V溝加工基板を用いて量子細線を作製するとき、(111)A斜面上におけるGaAsおよびAlAsの成長の様子を詳しく調べることが必要である。ここではそれらの成長に対する、原子状水素照射の効果について述べる。

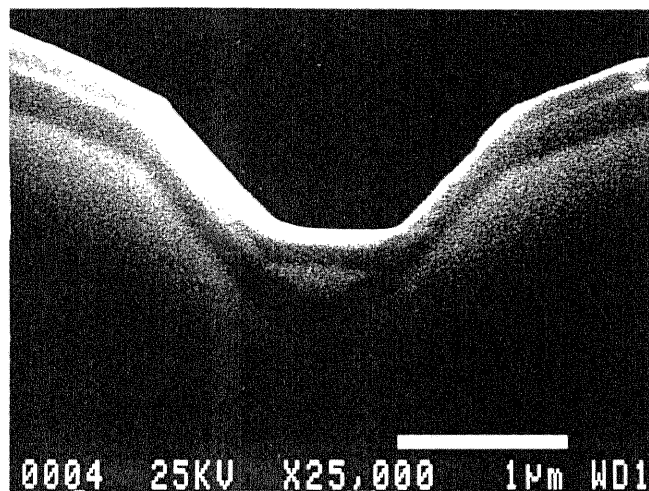
V溝は、GaAs(001)基板上にフォトリソグラフィと化学エッチングによって作製した。エッチャントは硫酸系で、体積比は $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:8:40$ であり、室温で約2.5分

のエッチングで作製される。V溝は $[1\bar{1}0]$ に沿って作製され、斜面は(111)Aで形成される。トルエン、アセトン、メタノールで十分な脱脂を行なった後、 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ の溶液に入れ、できるだけ表面の清浄化を行なった後、MBEチャンバー内に導入した。

原子状水素によるクリーニングの後、AlAs/GaAs/AlAsのヘテロ構造をV溝上に作製し、GaAs井戸層について、原子状水素を照射した場合としない場合で比較した。AlAs、GaAsの膜厚は、成長順に、(001)上で200nm、100nm、150nmにそれぞれ相当する。またキャップ層としてGaAsを50nm成長している。成長中のAs圧は分子線強度で 4.8×10^{-4} Paで、V/III比は圧力比で30である。



(a)



(b)

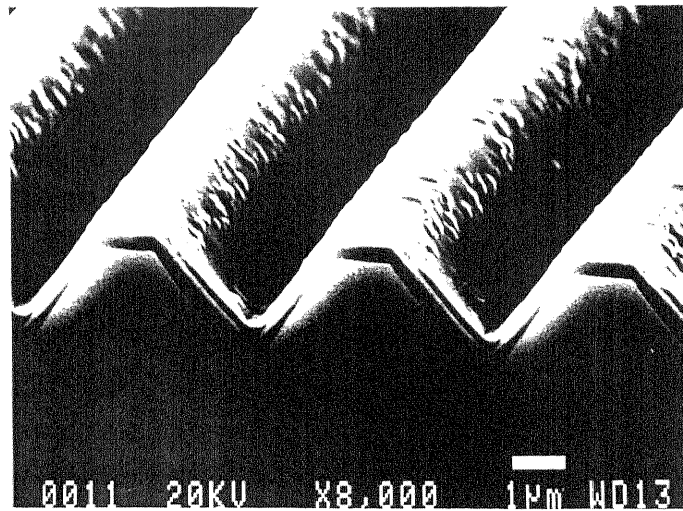
図7-1 V溝上AlAs/GaAs/AlAsの断面SEM写真. 基板温度630℃、成長速度240nm/h. (a)原子状水素を照射しないもの、(b)照射したもの. 原子状水素の照射によって(111)Aに成長するGaAsの量が減少する.

図7-1に、基板温度630℃、成長速度240nm/hで成長を行なった試料の断面SEM写真を示す。図7-1(a)は原子状水素を照射しないもので、V溝のエッチング時間が短かったため完全なV型をしていないが、(111)A斜面上にGaAsが成長している様子がはっきりとわかる。同図(b)は原子状水素を照射したもので、同図(a)に比べると(111)A斜面上に堆積するGaAsが減少していることがわかる。したがって原子状水素は、(111)A上のGaAs成長を抑制する。またAlAs層については、(111)Aと(001)で成長速度の差はほとんどなく、成長後もV溝は保たれたままである。一方AlAsの代わりにAlGaAsを用いると、Gaの拡散により、V溝が保存されることはなかった。

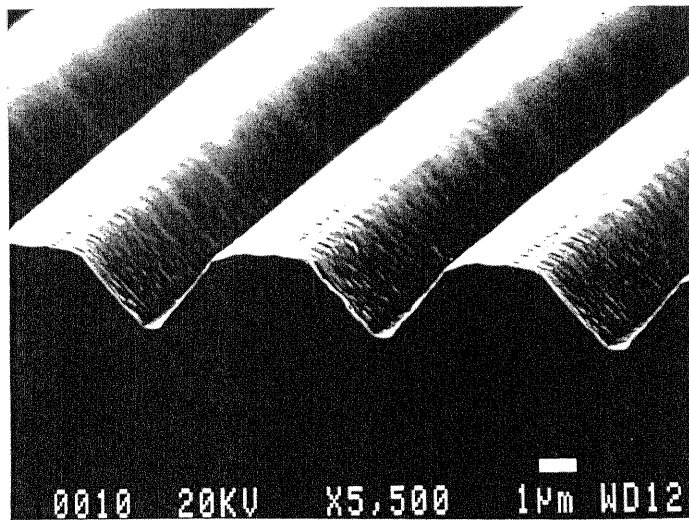
図7-1において、(a)と(b)で成長前のV溝の形状が異なっている。したがってこの形状の差によって(111)A上のGaAs成長の差が生じた可能性もある。しかしながら同図(a)のように(001)がV溝底に存在する場合、GaAsが成長しにくい(111)Aから拡散したGaは、成長しやすい(001)に取り込まれる確率が同図(b)に比べて増加する。したがって図7-1(a)におけるV溝底の(001)の存在は、どちらかといえば(111)A上のGaAs成長を抑制するはたらきをするため、図7-1(b)での(111)AのGaAs成長抑制効果は、V溝形状によるものではなく原子状水素照射によるものといえる。

次に(111)A斜面の表面モフォロジーに対する効果を述べる。MBEにおいて、(111)A上に成長したGaAs層は鏡面を得ることが難しく⁶⁾、これが(111)A斜面を用いたV溝で、MOCVDのような量子細線が得られない理由の一つであった。図7-2は成長表面のモフォロジーを、原子状水素を照射しない場合とした場合とで比較したものである。成長温度は580℃、成長速度は240nm/hである。図7-2(a)は原子状水素を照射しない場合で、(111)A斜面には大きな凹凸が観察される。一方原子状水素照射を行なった場合（図7-2(b)）は、同図(a)に見られるような凹凸は観察されず、また表面モフォロジーも比較的良好である。この効果は、量子細線のような微細構造を作製するうえで、非常に重要な効果であると思われる。

原子状水素による表面モフォロジー改善のメカニズムは、現在のところまだよくわかっていない。MBE成長における表面モフォロジーの劣化は、As圧の減少によるGaの過剰状態によって生じることが多い。特に(111)Aの場合、Asは下地のGaと一本のボンドでしか結合できないため、その付着係数は小さい。通常のMBEの場合、基板温度600℃程度でGaの再蒸発はほとんど起こらないため、Asの付着係数が小さい分、(111)AではGa過剰になりやすいと考えられる。しかしながら水素原子援用MBEでは、これまで述べてきたようにGaの再蒸発が観察される。したがって過剰なGaの再蒸発により、Asの付着係数の小さい(111)A上でもストイキオメトリーを保ったGaAsの成長が可能になり、成長後の表面モフォロジーが改善されたと考えられる。



(a)



(b)

図7-2 成長後の(111)Aの表面モフォロジー. 基板温度630℃、成長速度240nm/h. (a)原子状水素を照射しないもの、(b)照射したもの. 原子状水素の照射によって(111)Aの表面モフォロジーは改善される.

7-2-2 基板温度依存性および成長速度依存性

図7-3は、(001)面で100nmのGaAsが成長したとき、(111)Aに成長したGaAsの厚さを、基板温度を変化させて測定したものである。GaAsの成長速度は240nm/hであった。測定はSEM観察により行ない、V溝底から(111)Aに沿って1 μm 離れた部分で厚さを測定した。白丸は通常のMBE、黒丸は水素原子援用MBEによるものである。(111)A上のGaAs層の厚さは、基板温度の増加に伴って、また原子状水素の照射に伴って減少する。(111)A上の膜厚の減少には、二通りのメカニズムが考えられる。一つは(111)AにおけるGaの拡散の促進であり、一つはGaの再蒸発によるものである。基板温度の増加に伴う減少は、Ga原子の拡散の促進によるものと思われる。基板温度の増加にともなってGaの拡散が促進され、(111)AからV溝底に拡散するGaが増加したと考えられる。実際にV溝底に成長したGaAsの体積を比較すると成長温度が高いほうがより大きく、(111)AからV溝底の(001)に拡散するGaの量が増加していることが確認された。。また原子状水素による減少は、Ga原子の再蒸発によるものである。5-4節で述べたように、580°C以上の高温領域で、原子状水素によってGaの拡散が促進されることはない。したがって原子状水素の照射によって、(111)AにおけるGaの再蒸発量が(001)上よりも大きくなることにより、(111)Aでの膜厚が減少すると考えられる。再蒸発量が(001)に比べて(111)Aで大きくなるのは、それぞれの面上においてGaの拡散長が異なるためである。すなわち(111)A上ではGaは結晶に取り込まれにくく、(001)に比べて拡散している時間が長い。したがって原子状水素と反応する割合が増加し、再蒸発量が増えると考えられる。

以上の実験結果は、第6章のマスク選択成長の結果と矛盾するように見える。マスク選択成長では(111)A上にGaAsは全く成長しなかったが、図7-3では630°Cにおいても堆積が観察される。これはGa原子が拡散する、(111)Aの面積の違いによるものと考えられる。図6-5(c)におけるマスク選択成長の場合、パターン幅は0.9 μm で、(111)Aの露出している領域は狭い。Ga原子の(001)上の拡散長は第5章で述べたようにミクロンオーダーであり、(111)Aではさらに長くなる。したがって(111)Aに到達したGa原子は、すべてマスク上に拡散することができる。マスク上に拡散したGaは原子状水素によって再蒸発することが可能で、(111)Aに全く成長しない条件が生じる。一方図7-3で示した結果の場合、V溝は約3.5 μm 周期で作製されており、V溝間は(111)Aのみで形成されているため、(111)Aは約7 μm の幅をもっている。このように広い面積の(111)AをGaが拡散する場合、原子状水素によっても再蒸発できず、(111)Aに堆積するGaが生じると考えられる。したがってマスク上では全てのGaが再蒸発できるが、(111)AにおいてはGaが全て再蒸発するわけではない。

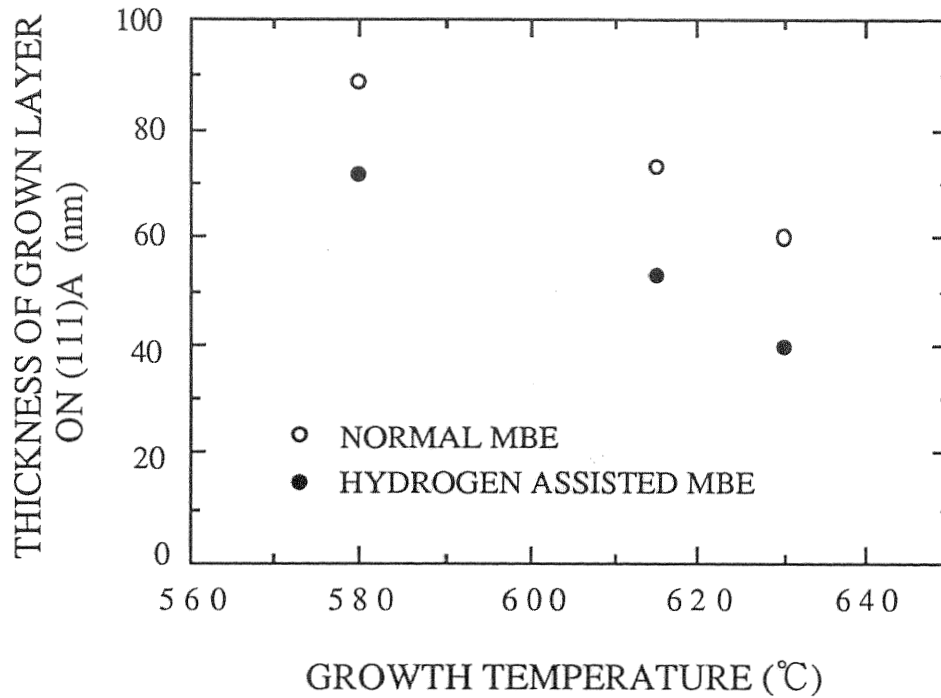


図7-3 (111)Aに成長したGaAs膜厚の基板温度依存性. (001)上で100nmのGaAsを成長させたとき、(111)Aに堆積するGaAsの厚さをSEMによって測定した. GaAsの成長速度は240nm/hである. 図中○は通常のMBE、●は水素原子援用MBEによって成長したものを示す. 基板温度の増加および原子状水素の照射により、(111)Aに堆積するGaAs層は減少する.

次に、(111)Aに堆積するGaAsの成長速度依存性について述べる。成長時のGaフラックスが減少すれば、結晶に取り込まれるまでの寿命が伸びるためGaの拡散長が長くなる。またその分原子状水素と反応する可能性が高くなるため、(111)Aに堆積するGaはさらに抑制される。図7-4は、成長速度130nm/h、基板温度630℃で成長した試料の断面SEM写真で、原子状水素の効果が最も明瞭に観察された例である。図7-4(a)は原子状水素を照射しないもので、(111)Aにはこの条件でもGaAsの堆積が見られ、また一部拡散によって溝の底に溜まっている。一方、図7-4(b)は原子状水素照射を行なったもので、この場合には(111)A上にほとんどGaAsは成長していない。

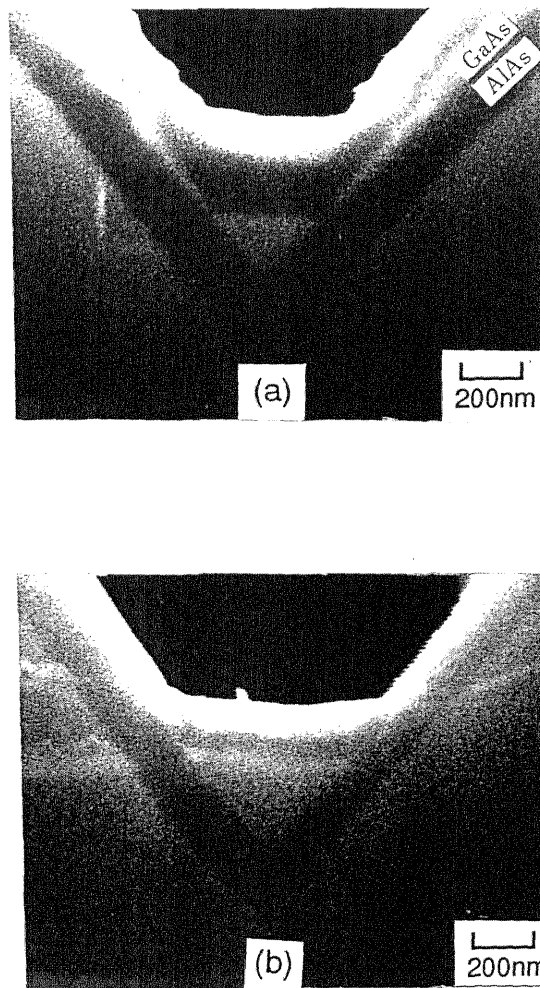


図7-4 V溝上AlAs/GaAs/AlAsの断面SEM写真. 基板温度630℃、成長速度130nm/h. (a)原子状水素を照射しないもの、(b)照射したもの. 原子状水素を照射したものは(111)AにほとんどGaAsは成長していない.

このように水素原子援用MBEにより、(111)A斜面上のGaAs成長を抑制し、横方向閉じ込め効果のより大きな量子細線を作製することができる。この特徴を利用し、実際に量子効果の現れるサイズの細線を作製し、その光学特性をPL測定によって評価した。それによって得られた量子細線の光物性は第8章にまとめて記す。

参考文献

- 1) E.Kapon, S.Simhony, R.Bhat and D.M.Hwang : *Appl. Phys. Lett.* 55, 2715 (1989).
- 2) Y.Nakamura, S.Koshiba, M.Tsuchiya, H.Kano and H.Sakaki : *Appl. Phys. Lett.* 59, 700 (1991).
- 3) S.Koshiba, H.Noge, H.Akiyama, Y.Nakamura, A.Shimizu and H.Sakaki : *Proc. 19th Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Karuizawa, 1992*, p.931 (Inst. Phys. Conf. Ser. No.129, Bristol and New York, 1993).
- 4) H.Nakashima, M.Sato, K.Maehashi, K.Kimura, H.Asahi, S.Hasegawa and K.Inoue : *Proc. AVS, Clearwater, 1991*, AIP Conf. Proc. 227, p.76 (1991).
- 5) R.Notzel and K.H.Ploog : *Ext. Abstr. 25th Conf. Solid State Devices & Materials, Chiba, 1993*, p.356 (Business Center for Academic Societies Japan, Tokyo, 1993).
- 6) T.Sugaya, M.Kaneko, Y.Okada and M.Kawabe : *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, L1834 (1993).
- 7) T.Sugaya, M.Kaneko, Y.Okada and M.Kawabe : *Abstr. JRDC Int. Symp. Nanostructures & Quantum Effects, Tsukuba, 1993*, p.64.
- 8) 武部敏彦・山本悌二・藤井元忠・小林規矩男：応用物理 61, 145 (1992).

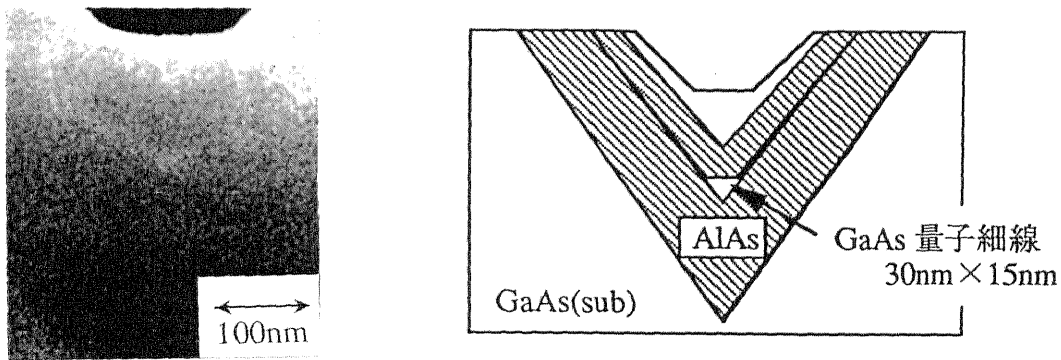
第 8 章 量子細線の光物性

- 8-1 フォトルミネッセンス
発光スペクトル
- 8-2 偏波面依存性
- 8-3 温度依存性および
励起強度依存性

水素原子援用MBEにおいて、V溝(111)A斜面上のGaAs成長が抑制され、(001)と(111)AにおけるGaAs成長速度の差が大きくなる。原子状水素照射の効果を利用して、量子効果が現れるサイズのGaAs量子細線構造を作製し、得られた量子細線の光学特性をPLスペクトルによって評価した。本章では、それによって得られた光物性を、偏波面依存性、励起強度依存性、および温度依存性についてそれぞれ述べる。

8-1 フォトルミネッセンス発光スペクトル¹⁾

図8-1に、作製した量子細線の模式図とその断面SEM写真を示す。V溝基板の上に成長したGaAs層の膜厚は、(001)面上で8nmである。AlAs障壁層は基板側で300nm、表面側で100nmとした。基板温度は630°C、V/III比は30（圧力比）で、GaAs成長速度は260nm/hである。また原子状水素はすべての成長層において照射された。成長層の断面SEM写真は高倍率のためあまりはっきりしていないが、幅約30nm、高さ約15nmの三角形断面を有する量子細線が形成されていることがわかる。また(111)A斜面上にもGaAs層が形成されている。これは図7-4における成長条件と異なり、GaAs成長速度が260nm/hと速かったためと思われる。



(a)断面SEM写真

(b)量子細線の模式図

図8-1 GaAs量子細線の断面SEM写真とその模式図。30nm×15nmのGaAs量子細線が形成されている。

図8-2は、量子細線構造を作製した試料（図8-1）の4.2KにおけるPLスペクトルを示したものである。励起光は波長514.5nmのAr⁺レーザーを用い、約200μmに集光して測定を行なった。励起された細線の本数は約40本である。1.512eVの発光スペクトルはGaAsバルクの束縛励起子によるもので、また1.49eV付近の発光は炭素不純物による発光である。GaAsバルクのピークのほかに二つのピークが存在し、1.56eV付近のピークが量子細線か

らの発光と思われる。GaAsバルクとのエネルギー差は50meVである。田中ら²⁾は、強結合法を用いて正三角形断面を有する量子細線の電子状態を解析している。その計算結果を用いると、バルクとのエネルギー差50meVは一辺が約23nmの三角形断面を有する量子細線の閉じ込めエネルギーに相当する。SEM観察から求めた細線のサイズは図8-1に示すように約30nm×15nmの三角形断面を有しており、これはPL測定の結果とほぼ一致する。また1.63eV付近のピークは量子井戸からの発光である。隣接したV溝どうしは(111)Aのみで分離されており、細線間に平坦な(001)は存在しないことから、このピークは(111)A斜面上の量子井戸からの発光と考えられる。

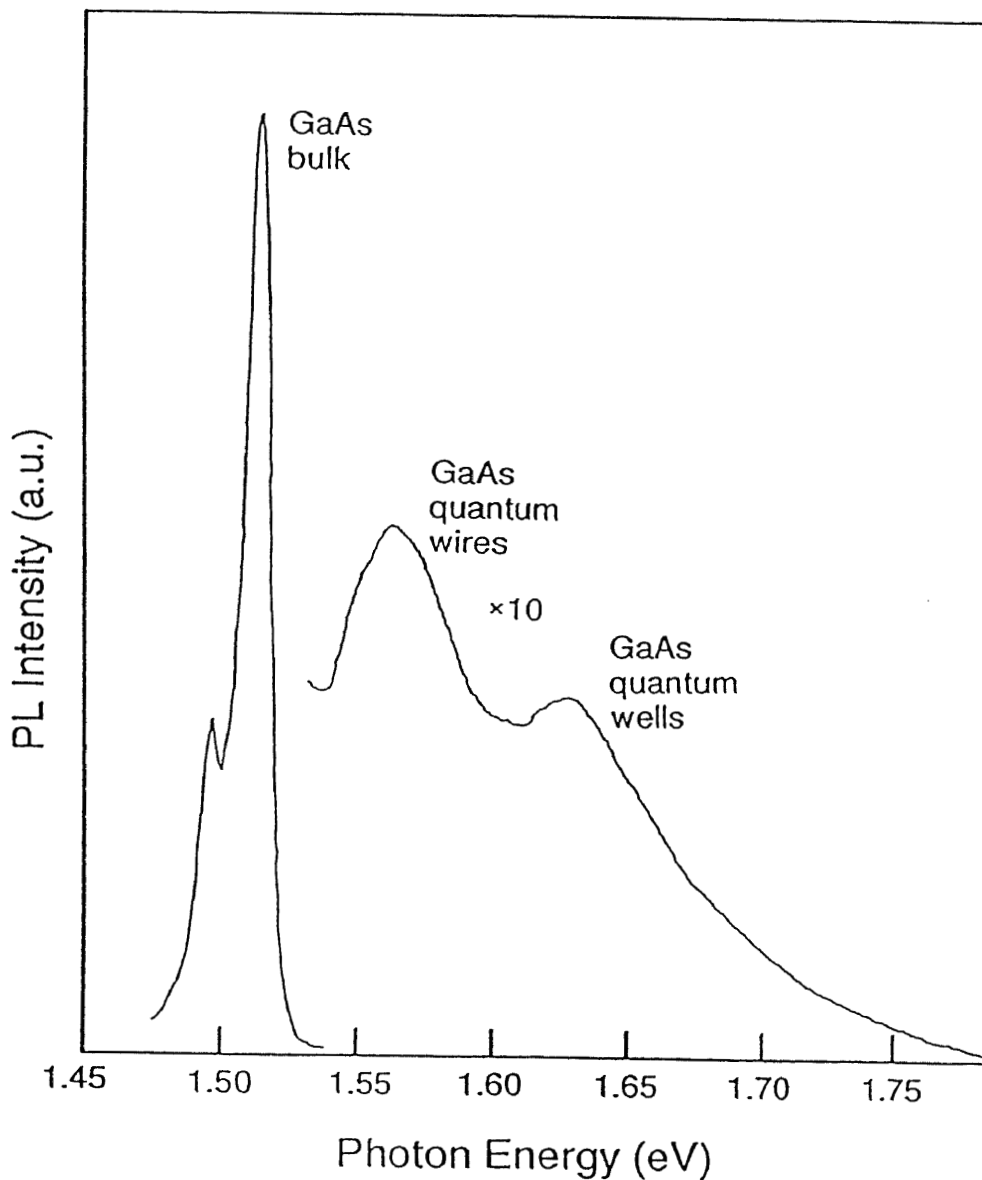


図8-2 4.2Kにおける量子細線のPLスペクトル。二つのピークが観察され、1.56eV付近のピークが量子細線からの発光である。

8-2 PLスペクトルの偏波面依存性

図8-3はPLスペクトルの偏波面依存性を測定したものである。偏波面依存性の測定は、試料からの発光を偏光板に通し、分光器に導入することによって行なった。測定した試料は図8-2のものと異なり、GaAs量子細線層の膜厚は(001)上で7nmである。この場合、量子細線からの発光スペクトルとGaAsバルクとのエネルギー差は60meVであり、図8-2の試料に比べて高エネルギー側にシフトしている。これはGaAs層が薄くなったため図8-1に示した例よりも小さなサイズの細線ができていたためであり、エネルギー差60meVは一辺が約20nmの量子細線の閉じ込めエネルギーに相当する。また1.65eV付近のピークは、(111)A斜面上の量子井戸からの発光である。

図8-3において、実線は量子細線に平行な電界ベクトルを持つ発光スペクトルを示し、破線は量子細線に垂直な電界ベクトルを持つスペクトルを示す。高エネルギー側の量子井戸からのスペクトルには異方性は見られないが、低エネルギー側の量子細線からのスペクトルには、発光強度とピークエネルギー両者に異方性が見られる。量子細線におけるスペクトルの異方性は、重い正孔と軽い正孔の光学遷移に起因するものと思われる。光学遷移の選択則によれば、細線に平行な電界ベクトルを持つ発光には重い正孔と軽い正孔の両者が関与し、細線に垂直な電界ベクトルを持つ発光には軽い正孔のみが関与する。したがって、細線に平行な電界ベクトルを持つ発光スペクトルは、垂直なものに比べて発光強度が強く、低エネルギー側にシフトすると考えられる。図8-3はこれらの考察と一致し、キャリアの閉じ込め効果が2次元であることを示している。一方量子井戸からの発光の場合、上述のいずれの測定においても量子井戸に平行な電界ベクトルをもつ発光を測定しているため、その異方性は観察されない。

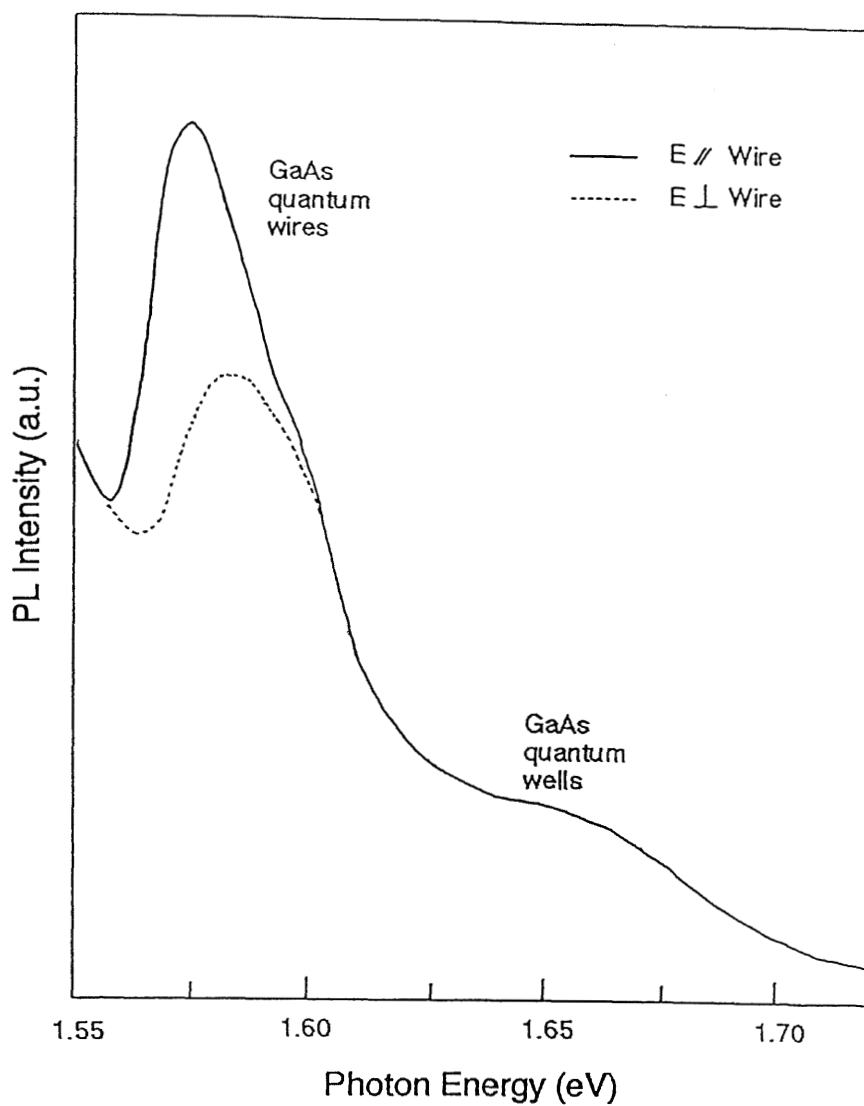


図8-3 PLスペクトルの偏波面依存性. 実線は量子細線に平行な電界ベクトルを持つ発光スペクトルを示し、破線は垂直な電界ベクトルを持つスペクトルを示す. 量子井戸のスペクトルには異方性は見られないが、量子細線のスペクトルには発光強度とピークエネルギーに異方性が観察される.

8-3 温度依存性および励起強度依存性³⁾

これまでに述べてきた構造の場合、量子細線からの発光強度はGaAsバルクに比べて約1/20程度と弱いものであった。その原因の一つとして、(111)A斜面上の凹凸が挙げられる。V溝はフォトリソグラフィによって作製されるため、形成された直後の(111)A斜面はレジスト端面の凹凸を反映して波状になっており、その平坦性は悪い。この問題を改善するため、GaAsの低温成長層を $1\mu\text{m}$ 、バッファ層として成長した。その構造を図8-4に示す。ここでGaAsバッファ層は、基板温度 330°C で原子状水素を照射しながら成長した。原子状水素はGaAsの低温成長に有効で、低温でも比較的結晶性の良いGaAs膜が成長可能である⁴⁾。またここで 330°C の低温でGaAs層を成長しても、成長後V溝は鋭い形状のまま保存される。低温バッファ層の成長によって(111)A斜面のモフォロジーは改善されるが、凹凸は依然観察されており、リソグラフィの段階でできるだけ少なくしておくことが重要である。

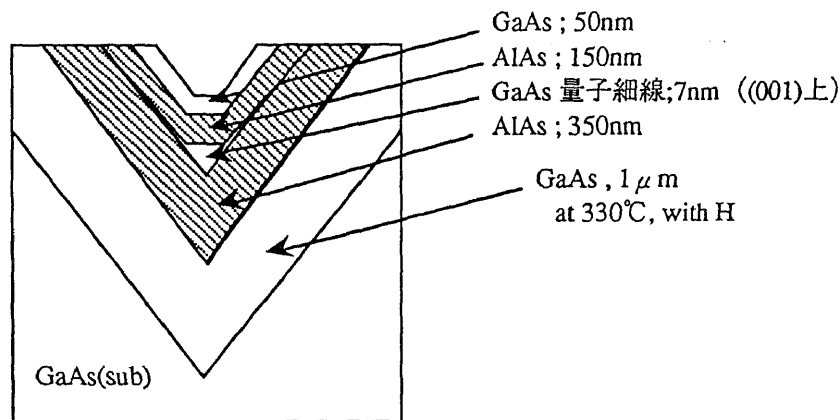


図8-4 量子細線構造断面の模式図。リソグラフィによって生じた(111)Aの凹凸を改善するため、 330°C でGaAsバッファ層を $1\mu\text{m}$ 成長した。 330°C ではV溝形状は保存される。

図8-5は、PLスペクトルの励起強度依存性を示したものである。低温バッファ層の成長によって、量子細線からの発光強度はバッファ層のないものに比べ約30倍程度に増加した。バルクのピークは低温成長のためやや減少しており、結果として図に示すようにバルクが量子細線のピークに比べて非常に小さくなった。励起強度依存性を見ると、弱励起の時には量子細線からの発光が支配的で、量子井戸の発光はほとんど観察されていない。これは励起されたキャリアが、効率的に量子細線に閉じ込められるためと思われる。励起強度が大きくなるにしたがって、量子細線からのピークと同時に量子井戸からの発光も観察されるようになる。また量子細線のピークは高エネルギー側に半値幅が広がっている。これは量子細線の準位にキャリアが飽和するためと考えられるが、そのメカニズムとして次の二つの原因が考えられる。一つは量子細線中の高次のサブバンドが飽和するためであり、一つは細線形状の不均一性によるものである。細線形状が不均一である場合、それぞれの細線の基底準位で状態密度のフィリング効果が生じれば、図8-5に示すような高エネルギー側への半値幅の増加が起こる。実際のスペクトルの半値幅は50~60meVと広く、現在いずれのメカニズムによるものか断定できないが、これを改善することにより明らかになってくると思われる。

次に、PLスペクトルの温度依存性を図8-6に示す。低温(4.2K)の時は量子細線とともに量子井戸のピークも観察されるが、測定温度の上昇に伴って、量子井戸からの発光が観察されにくくなる。これは熱的フォノンの影響により、量子井戸から量子細線へのキャリアの伝導が促進されるためと考えられる。量子細線からの発光強度は、60K、100K、150Kでそれぞれ4.2Kの約1/8、1/20、1/40と減少するが、測定温度が上昇してもはっきりと観察されている。これは細線中の1次元励起子の安定性を示すものである。1次元励起子の束縛エネルギーについてはこれまでにいくつかの計算例^{5,6)}があり、1次元系ではクーロン相互作用が有効に働くため、束縛エネルギーが大きくなることが報告されている。これらの結果と2次元励起子での計算例⁷⁾とを比較すると、完全な1次元系(図2-3(a)において、 $K_x=L_z=0$)と完全な2次元系(図2-1において $L_z=0$)において、著しい差が見られる。完全な2次元励起子($L_z=0$)の束縛エネルギーはたかだかバルクの4倍であるが、1次元励起子の場合は無数の束縛エネルギーを持つようになる^{5,6)}。実際の量子細線構造において、この効果は細線のサイズが小さくなるほど顕著になるため、本研究で得られた量子細線の場合これほど大きな差はない。それでも1次元励起子は、2次元の場合の2~3倍程度の束縛エネルギーを有しており、本研究における量子細線のサイズの場合、20meV程度⁶⁾と考えられる。図8-6で示した結果は、1次元励起子による束縛エネルギーの増加効果を実験的に確かめたものと言える。量子細線のサイズをさらに小さくすることによって、その効果をより大きくすることができる。

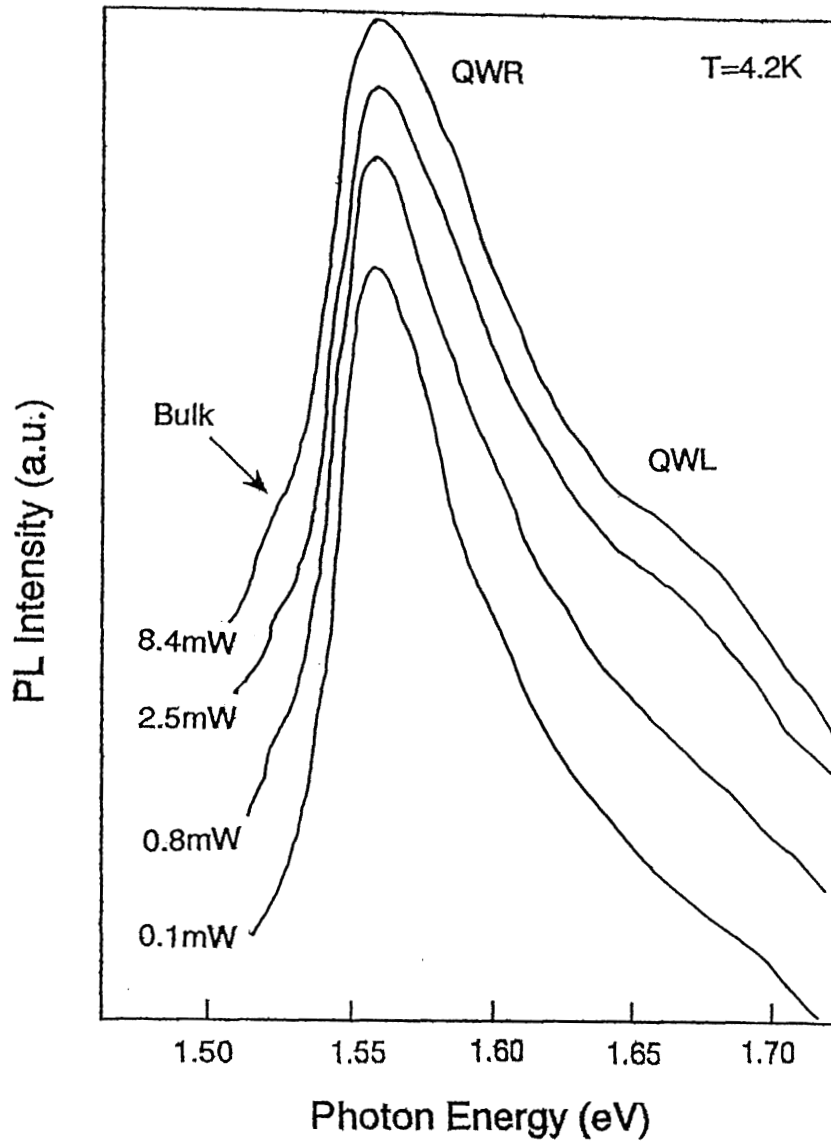


図8-5 PLスペクトルの励起強度依存性. 弱励起の時には量子井戸の発光ピークはほとんど観察されず、強励起になるにしたがって観察されるようになる. これは励起されたキャリアが効率的に量子細線に閉じ込められるためである.

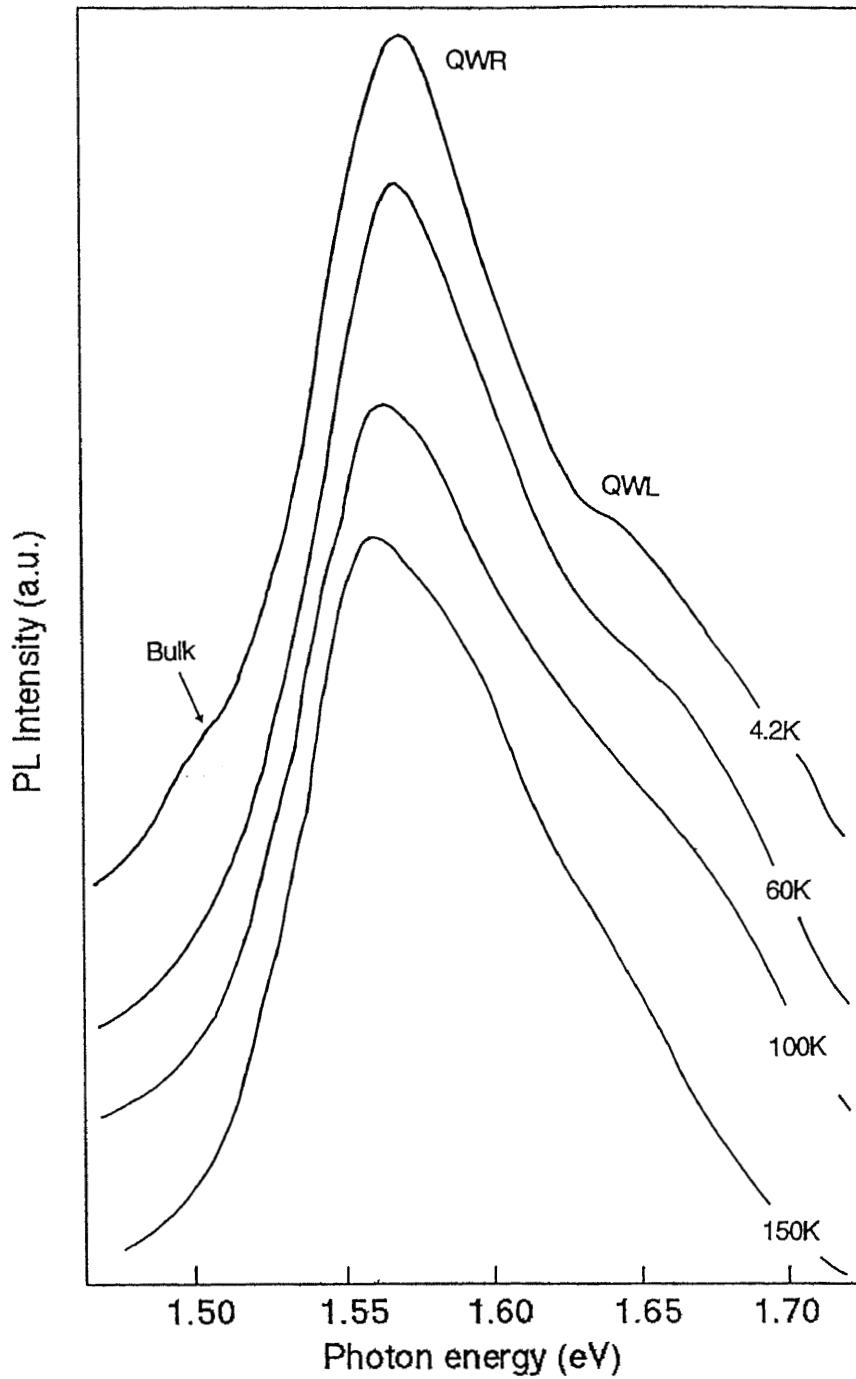


図8-6 PLスペクトルの温度依存性. 測定温度の上昇にともなって、量子井戸からの発光が観察されにくくなる。これは熱的フォノンの影響により、量子井戸から量子細線へのキャリアの伝導が促進するためと考えられる。

図8-7は室温における量子細線のPLスペクトルである。図のように、量子細線からの発光は室温においても観察された。この発光が室温励起子による発光であるか、バンド間遷移によるものであるか、現在のところまだわかっていない。室温における熱エネルギー ($k_B T$, k_B :ボルツマン定数) は約25meVであり、本研究における量子細線の束縛エネルギーとほぼ同程度と考えられる。室温励起子による発光であるか確認し、また励起子の束縛エネルギーを実験的に測定するためには、量子井戸構造において行われた実験と同様に、光吸収スペクトルの温度依存性⁸⁾や磁気光吸収法⁹⁾によって調べる必要がある。

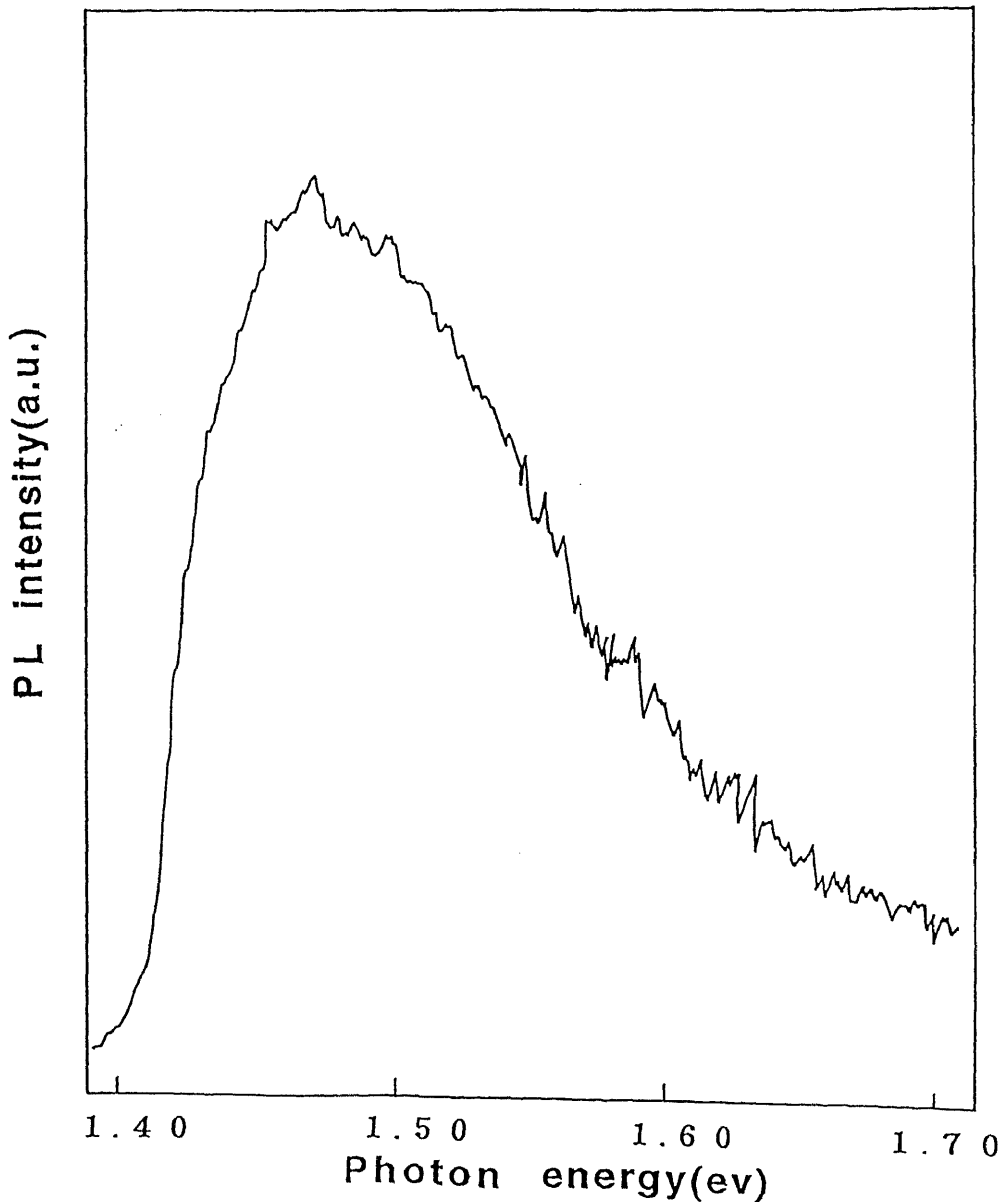
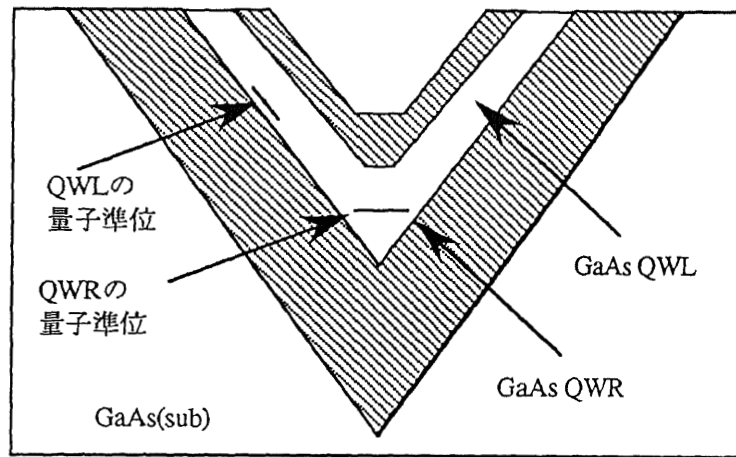
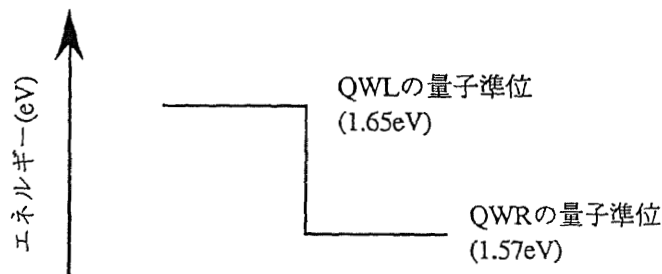


図8-7 室温における量子細線のPLスペクトル。量子細線からの発光は、室温においても観察された。

以上のPLスペクトルの励起強度依存性、温度依存性は、量子細線と量子井戸が構造上連続しているために生じる。構造の模式図とそれぞれの量子準位の関係を図8-8に示す。図8-8(a)に示すように、量子細線(QWR)の量子準位と(111)A量子井戸(QWL)の準位は連続して形成されており、キャリアは相互に伝導することが可能である。ここで図8-8(b)に示すように、量子細線の量子準位(1.57eV)は量子井戸の準位(1.65eV)よりも低く、励起したキャリアは細線の準位に効率的に閉じ込められる。したがって励起強度依存性を測定した場合、励起強度が低い場合には細線からの発光が支配的である。また励起強度が増加すると、細線の準位の飽和により、井戸からの発光も観察されるようになる。温度依存性についても同様の考察から、測定温度の上昇にともない、励起されたキャリアの量子細線への伝導が促進される。したがって高温域では量子細線からの発光が支配的であり、井戸によるピークは観察されにくくなる。



(a)



(b)

図8-8 V溝における量子細線および量子井戸構造の模式図とエネルギー準位。(a)構造の模式図、(b)両者のエネルギー準位の関係。それぞれの構造は連続しており、エネルギーの低い細線の準位にキャリアは効率的に閉じ込められる。

本研究において、水素原子援用MBEを用いてGaAs量子細線を作製し、その光学特性をPL測定によって評価した。V溝加工基板上の原子状水素の効果として、量子細線の形状に対する効果が存在することは第7章で述べた。また原子状水素は、第6章で述べたように炭素や酸素などの不純物を除去する効果を有している。これらの効果は量子細線の作製に関して重要な意味を持っており、本研究において量子細線構造の作製が可能となった要因の一つであると思われる。以上のように、水素原子援用MBEは量子細線構造の作製に有効であり、今後その応用が期待される。

参考文献

- 1) T.Sugaya, M.Kaneko, Y.Okada and M.Kawabe : Jpn. J. Appl. Phys. 32, L1834 (1993).
- 2) 田中琢爾, 山内忠昭, 荒川泰彦 : 第52回応用物理学会学術講演会予稿集, p.1165 (1991).
- 3) T.Sugaya, M.Kaneko, Y.Okada and M.Kawabe : *Abstr. JRDC Int. Symp. Nanostructures & Quantum Effects, Tsukuba, 1993*, p.64.
- 4) Y.Okada, S.Ohta and M.Kawabe : *Ext. Abstr. 25th Conf. Solid State Devices & Materials, Chiba, 1993*, p.763 (Business Center For Academic Societies Japan, Tokyo, 1993).
- 5) R.London : Am. J. Phys. 27, 649 (1959).
- 6) S.Nojima : Phys. Rev. B46, 2302 (1992).
- 7) M.Shinada and S.Sugano : J. Phys. Soc. Jpn. 21, 1936 (1966).
- 8) T.Ishibashi, S.Tarucha and H.Okamoto : *Proc. 8th Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Oiso, 1981*, p.587 (Inst. Phys. Conf. Ser. No.63, Bristol and New York, 1982).
- 9) J.C.Maan, G.Belle, A.Fasolino, M.Altarelli and K.Ploog : Phys. Rev. B30, 2253 (1984).

第 9 章 結論

本研究において、水素原子援用MBE法を開発し、半導体基板の低温清浄化、MBEにおける結晶成長機構の研究に応用した。またGaAsの低温選択成長を試み、その特徴を利用してV溝加工基板上に量子細線を作製し、その光物性をPL測定によって評価した。本研究で得られた成果を以下に記す。

1. 半導体基板の清浄化について

- (1) 原子状水素の照射によって、GaAs表面の清浄化が400℃という低温で可能であり、また原子状水素による清浄化では酸素に比べて炭素の方が除去し易い。
- (2) Si、InPの清浄化、及びSiのシングルドメイン化についても、通常より低温で行なうことが可能である。

2. GaAs(100)面における結晶成長機構について

- (1) GaAs初期成長メカニズムとして、MBE成長中に2個のGa原子が衝突によって安定核を作る可能性が高いことを示した。
- (2) MBEにおいて横方向成長に大きな異方性が存在し、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ の成長速度は $[110]$ に比べて大きい。これは両者のステップ構造に起因し、GaがAsで終端された $[\bar{1}\bar{1}0]$ に垂直なステップに取り込まれ易いことを示している。また $[110]$ に垂直なステップはGaで終端された構造を取っており、このステップにGaは非常に取り込まれにくい。この現象は縦型超格子作製の大きな妨げとなる。
- (3) GaAs(001)面におけるGa原子の拡散長は、基板温度600℃で $[110]$ に約 $1\mu\text{m}$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ に約 $3\mu\text{m}$ で、これまで考えられていた値よりも100倍程度大きい。また原子状水素の照射により、特に330℃程度の低温領域でGaの拡散は抑制される。

3. GaAsのマスク選択成長について

- (1) 水素原子援用MBEによって選択成長が低温で可能となり、通常のMBE成長温度(580℃)でGaAsのマスク選択成長が実現された。またSiO₂マスクに比べてSiN_xマスクの方がGaAsの選択性が良い。
- (2) 選択成長パターンには方向によって様々なファセットが顕著に現れる。特に(111)A、{110}ファセットが形成されると、他の面には成長するがこれらの面上には成長しない条件がある。
- (3) 選択成長のメカニズムはマスク上でのGa、Asの再蒸発である。

4. 原子状水素の成長層に対する効果について

- (1) 原子状水素の照射により、GaAs成長層の炭素不純物が減少する。
- (2) AlGaAsバルクのPL強度が約30倍に増加し、これは成長層からの酸素不純物の除去効果によるものと思われる。

5. V溝加工基板における選択成長について

- (1) V溝加工基板における選択成長によって、GaAsの量子細線を作製した。
- (2) 原子状水素の照射によって、(111)AでのGaの再蒸発が促進されることにより、(001)との成長速度の差が大きくなる。成長速度の差は、基板温度が高いほど、また成長速度が遅いほど顕著になる。

6. 量子細線の光物性について

- (1) GaAs量子細線の光物性をPL測定によって評価した。
- (2) 量子細線のPLスペクトルには偏波面依存性が観察され、これは重い正孔と軽い正孔の光学遷移に起因する。量子井戸のスペクトルではこの効果は観察されず、キャリアが1次元的に閉じ込められていることを確認した。
- (3) PLスペクトルの励起強度依存性、温度依存性から、キャリアが効率的に量子細線に閉じ込められることを観察した。励起強度の減少にともなって、また測定温度の増加にともなって、量子井戸のピークは観察されにくくなる。

水素ラジカルが半導体表面およびバルクの電氣的性質に大きな影響を与えることはよく知られている。本研究ではいわばソフトな水素ラジカルを用いて、GaAs基板の低温清浄化からGaAsの低温成長までMBEチャンバー内で可能であることを示した。また本論文では詳しく述べなかったがGaAs表面のエッチング効果も観察しており、量子構造の作製とともに、真空一貫プロセスの方法としても原子状水素の有用性が考えられ、その可能性を追及してゆく必要がある。

以上のように本研究における成果は、MBEに原子状水素を導入することにより、MBEの新たな可能性を見出したという点で大きな意義を有する。今後この成果をもとにして、MBEにより新たな量子構造やデバイス構造の作製に、さらには新たな物質の結晶成長に応用されることを求めて止まない。

謝辞

本研究を遂行するにあたり終始熱心に御指導頂いた、筑波大学物質工学系川辺光央教授に心より感謝致します。筑波大学物質工学系岡田至崇講師には親切な御指導を頂きました。御礼申し上げます。また実験装置、その他の便宜を図って頂きました筑波大学物質工学系長谷川文夫教授に深く感謝致します。低温フォトルミネッセンス測定には筑波大学低温センターの装置を使用させて頂きました。利用に関して便宜を図ってくださった、筑波大学物理工学系吉崎亮造教授に深く感謝致します。

本研究を行なうにあたり、共同実験者として協力していただいた金子誠氏、森下穰氏に深く感謝するとともに、多くの励ましを頂きました川辺、岡田研究室の皆様へ感謝致します。