

液滴エピタキシー法による GaAs エピタキシャル微結晶の成長

小 口 信 行*

1. は じ め に

大きさ $10\text{ nm} \times 10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$ 程度の微細な半導体単結晶を、別の半導体単結晶の中に埋め込んだ擬ゼロ次元構造は、量子井戸箱あるいは量子ドットと呼ばれている。このような構造をもつ材料では、量子サイズ効果が顕著になるため、従来の3次元的なバルク状半導体には期待できないさまざまな物性や機能が現れてくることが予想されている。たとえば、量子井戸箱の集合体で半導体レーザを作ることができれば、わずかの電流でも単色性に優れたレーザを発振させることが可能になると考えられている⁽¹⁾。また、多数の量子井戸箱をその間隔が 10 nm 程度になるように規則的に並べることができれば、この構造をもつ材料の中では電子が非常に高速で動くだろうという予測もある⁽²⁾。これらの特性を実現するためには、 10 nm 程度の大きさで、そのサイズの揺らぎが20%以内の⁽³⁾多数の半導体微細単結晶を、お互いの距離が 10 nm 程度になるように、別の半導体単結晶内にエピタキシャル状態で埋め込んだ構造を作製する必要がある。

このような構造を作製することは容易ではなく、現在、おもに GaAs あるいは InGaAs を対象として、種々の方法が研究されているが⁽⁴⁾⁻⁽¹³⁾、上記条件をすべて満たす作製法はまだ確立されてはいない。

我々は、このような半導体微細構造を作製するための方法として、液滴エピタキシー法という成長法を提案し、現在研究を進めている。本報告においては、この液滴エピタキシー法による GaAs エピタキシャル微結晶の成長に関する研究成果を紹介する。GaAs 単結晶基板表面に、Ga と As 分子線を

同時に照射する通常の MBE 成長では GaAs の2次元的な薄膜ができるが、MBE 装置中でまず Ga 分子線を照射すると、多数のほぼ均一な大きさの微小な Ga 液滴が生成される。この Ga 液滴に続けて As 分子線を照射することにより、MBE 装置中で気相-液相-固相(VLS)機構を利用して GaAs の3次元的なエピタキシャル微結晶を作製できるのではないだろうか、という素朴な着想がこの研究の発端になった。

2. GaAs(001) 面上における Ga 液滴を利用した GaAs の結晶成長

まず、はじめに液滴エピタキシー法の特徴を明確にするため、通常のマイグレーションエンハンスドエピタキシー(MEE)成長⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾と同じ、GaAs 基板表面における、Ga および As 分子線連続供給時の GaAs 成長の様子⁽¹⁶⁾について述べる。なお、以下の実験には、液体窒素シュラウドで囲まれたクローズセルに構成元素をいれて分子線源とし、加速電圧 30 kV の反射高速電子線回折装置(RHEED)を備えた MBE 装置を使用した。また RHEED における回折強度は、蛍光スクリーン上の蛍光強度で観察したが、この強度と電子線の強度をあらかじめファラディカップで測定して電子線の強度に換算してある。

GaAs(001)単結晶基板表面の、基板の熱処理および Ga と As 分子線の供給時の RHEED 図形の変化を図1に示す。 $8 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ の等価蒸気圧をもつ As_4 分子線を照射しながら 863 K で $1.8 \times 10^3\text{ s}$ 保持すると、 $\beta(2 \times 4)$ の表面超構造をもつ平坦な As 安定化面が現れる。この基板の温度を、 As_4 分子線セルの温度を下げるるとともに、 473 K まで下げると、

* 金属材料技術研究所筑波支所表面界面制御研究部第3研究室室長(〒305 つくば市千現1-2-1)

Growth of GaAs Epitaxial Microcrystals by Droplet Epitaxy; Nobuyuki Koguchi (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, Tsukuba)

Keywords: *molecular beam epitaxy, gallium arsenide, epitaxial microcrystals, quantum well boxes, sulfur-termination, vapor-liquid-solid growth*
1993年4月16日受理

$c(4\times 4)$ の表面超構造をもつAs吸着相が現れる。同基板温度で、GaをGaAs換算で0.135分子層/sの速度で総量2.7分子層分堆積させると、RHEED図形にはハロウが現れ、表面超構造は、 (1×1) に変化する。さらに、このGa分子線の照射を止め、この試料にAs単原子分子換算で $5.8\times 10^{18}\text{ m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ のAs₄分子線を照射すると、RHEED図形は、ハロウが消えて、透過斑点の位置に節をもった (1×3) の表面超構造を示すストリーク状の図形に変化する。

GaおよびAs分子線照射時の、RHEED図形における鏡面反射点、ハロウおよび(004)透過斑点の強度変化を図2に示す。Ga分子線を照射した場合、鏡面反射点の強度は、照射時間の増加に伴い、1分子層でAs安定化面、最後はGa安定化面が現れるように変化する。この時、ハロウはGa照射初期には現れないが、1.7分子層堆積後にその強度が増加し始める。この試料に続けてAs分子線を照射した場合、鏡面反射点は、As安定化面を示す2つの極大およびGa安定化面を示す極小が現れるようにその強度が変化する。すなわち、As照射によりAs安定化面とGa安定化面が交互に現れる。また、この際ハロウは、その強度が鏡面反射点の最初の極大が現れた後に減少し始め、2番目の極大が現れたあとに消失する。

このRHEED図形および回折強度の変化の様子は、Ga堆

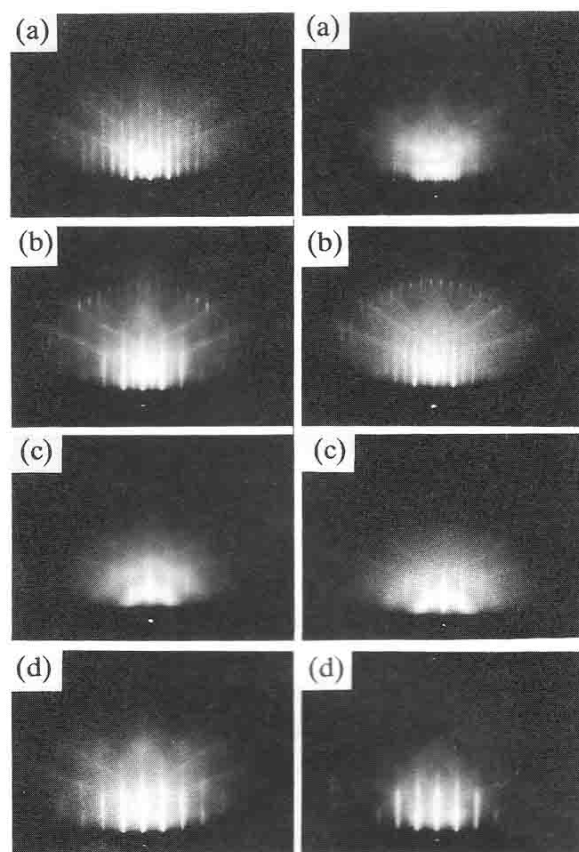


図1 GaAs(001)面上へのGaおよびAs分子線連続照射時のRHEED図形の変化。(a)As分子線を照射しながら863 Kで熱処理をした後の表面、(b)基板温度を473 Kに下げたあとの表面、(c)473 Kの基板温度でGaを堆積させた後の表面、(d)473 Kの基板温度でAs分子線を照射した後の表面、左側は電子線を $\langle 110 \rangle$ 方向から、また右側は $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向から入射させた場合の結果である。

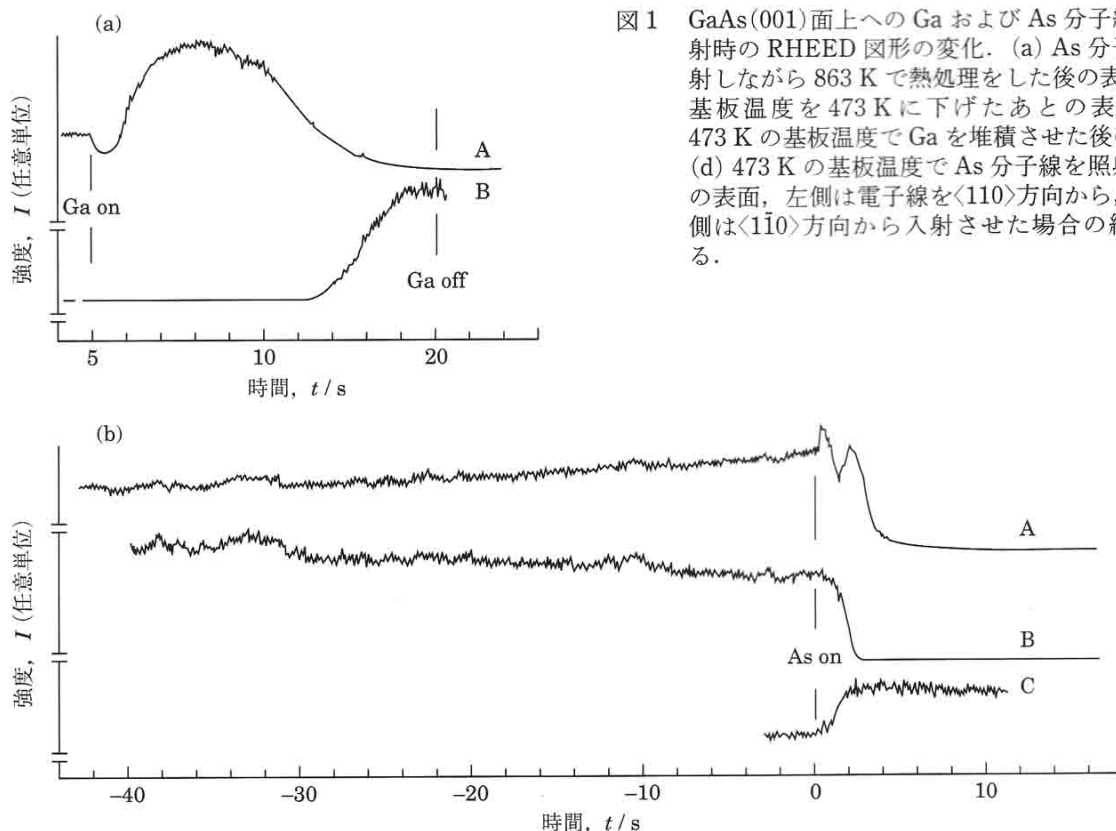


図2 GaAs(001)面上へのGaおよびAs分子線連続照射時のRHEED強度変化。(a)はGa分子線照射時、(b)はAs分子線照射時の結果であり、Aは鏡面反射点、Bはハロウ、Cは(004)透過斑点の強度を示す。

積前の基板の表面が $c(4 \times 4)$ の超構造をもつAs吸着相であることを考慮に入ると次のように理解できる。すなわち、 $c(4 \times 4)$ の表面超構造をもつAs吸着相の実空間における様子は、最近走査トンネル顕微鏡(STM)により明らかにされているが、図3に示すように、Asの2原子層で覆われた構造と考えられている⁽¹⁷⁾。この2原子層のうち、下層のAsは被覆率1でGaと結合しているが、上層のAs原子は被覆率0.75でAs原子同士がダイマーを形成するようにAs表面に吸着している。したがって、この表面にGaを照射した場合、Gaは最表面のAsを置換して層状に堆積され、その供給量が1原子層のところでAsの被覆率が0.75と考えられている $\beta(2 \times 4)$ As安定化面が現れる。さらにGa分子線を照射し続けると、Gaはこの残りのAsとも結合しGa安定化面が現れ、その後、表面における化学量論的組成以上のGaが供給された時に、余分なGa原子はお互い結合し液滴となる。次にこの表面にAs分子線を照射した場合、Ga液滴部分以外の基板上のGa安定化面に被覆率0.75のAsの原子の吸着が起こってAs安定化面が現れる。その後、Ga液滴からGa原子がAs面上に供給されて再びGa安定化面が現れ、その面に分子線として供給されているAsが再び吸着して、最終的にはGa液滴が消失するとともに、基板温度473 KにおけるAs吸着相である (1×3) の超構造をもつ表面が現れる。すなわち、GaおよびAs分子線の照射によりGaある

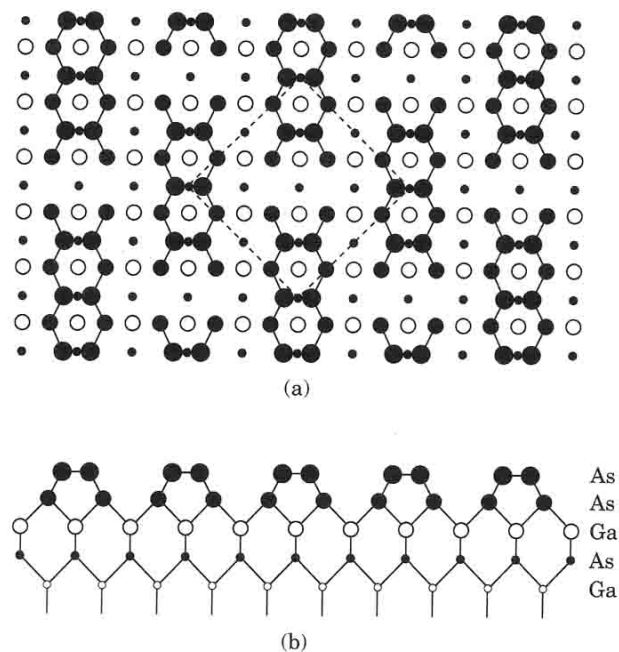


図3 $c(4 \times 4)$ の表面超構造をもつGaAs(001)As吸着相の構造⁽¹⁷⁾。(a)は上から、(b)は横から見た場合。点線は $c(4 \times 4)$ の単位格子。

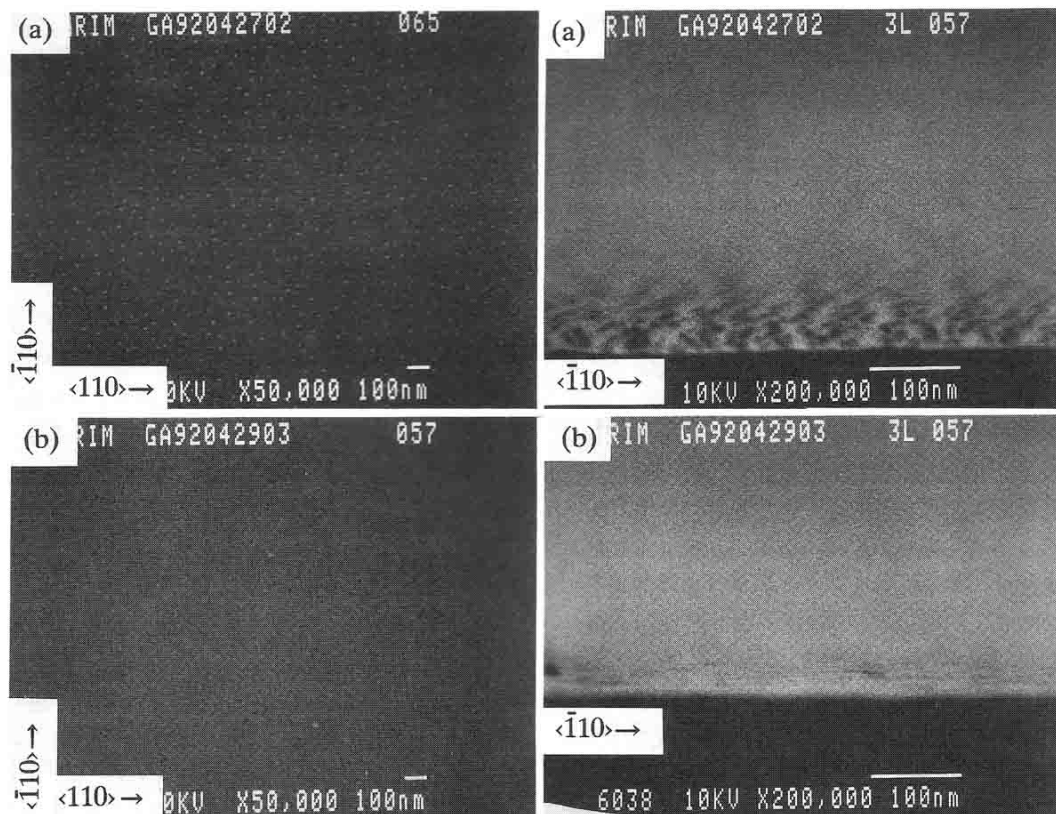


図4 GaAs(001)面上へのGaおよびAs分子線供給後の試料の表面形態。(a)はGa分子線照射後、(b)はAs分子線照射後の結果であり、左側は上から、右側は横から観察した結果である。

いは GaAs の層状成長が起こる。ただし As 分子線を Ga 液滴の存在している基板表面に照射した場合、完全に GaAs の層状成長のみが起こるのではなく、(004)透過斑点の強度もわずかに増加するので、3 次元的な GaAs の成長もわずかに起こっていると考えられる。

Ga および As 分子線の連続的な供給によって基板表面で起こっているこのような現象は、Ga 供給および As 分子線照射後の試料の表面形態を走査電子顕微鏡により観察することによっても確認することができる。図 4 に Ga および As 分子線照射後の試料の表面形態を示す。2.7 分子層分の Ga 分子線の照射により、直径 10 nm 程度の大きさをもつ多数の Ga 液滴ができる。この液滴中に存在する Ga 原子の総量は、液滴の直径、密度および液滴と基板との接触角から計算することができ、この値は 1 分子層相当と推定される。これは上述の RHEED の強度変化から推定した値と同じである。さらに、As 分子線照射後の表面は平坦であり 2 次元的な層状成長が優勢であることが分かる。

3. 液滴エピタキシ法

(1) 基板表面の不活性化

上述したように、通常の GaAs(001)基板を用いた場合は、Ga と As 分子線の連続照射により、多数の微小な Ga 液滴はできるが、これは続く As 分子線の照射により 2 次元的な GaAs 層状成長のための Ga 源として消耗されてしまい、GaAs の 3 次元的な微結晶の成長は優勢にはならない。この場合、Ga 液滴は薄膜の成長様式としてよく知られている Stranski-Krastanov 型の成長様式にしたがって、2 次元成長後 3 次元成長し、続く As 分子線の照射により、Frank-van der Merwe 型の様式の 2 次元的な GaAs の成長が起こる。これらの 2 次元的な成長様式は、基板の表面エネルギーが、表面上に凝結する物質の表面エネルギーよりも大きい場合に起こる⁽¹⁸⁾。基板の表面エネルギーを凝結物質の表面エネルギーより小さくし、また表面の格子定数を GaAs とほぼ同じにすることができれば、Ga と As 分子線の連続供給により、Volmer-Weber 型の 3 次元的な大きさのよくそろった GaAs エピタキシャル微結晶の成長が起こると考えられる。

ところで、基板の表面エネルギーは、表面の結合手の強さを単位面積当たり直して平均化した巨視的な量であり、表面エネルギーを小さくすることは、すなわち表面の結合手の強さを小さくすることである。著者らは当初この条件を満たす基板として、微結晶を作ろうとする目的の III-V 族化合物半導体と格子整合する II-VI 族化合物半導体を基板として用いて、InSb あるいは GaAs の微結晶を作製していた⁽¹⁹⁾⁻⁽²²⁾。しかし、この方法は、実用的に重要で材料技術も進んでいる GaAs/GaAlAs 系に対しては適用できず、また格子整合条件を満足する III-V 族化合物半導体と II-VI 族化合物半導体の組合せも少ない。

最近、III-V 族化合物半導体の表面を硫化物で処理すると、表面に 1 原子層の S 原子が吸着し、その表面が外来元素の吸着に対して不活性になることが報告され注目されている⁽²³⁾⁻⁽²⁶⁾。この処理による表面安定化の機構は次のように理解されている⁽²⁴⁾。すなわち、S 原子が GaAs(001)Ga 面上のとりうる色々な位置に吸着した時の全エネルギーの計算結果から、これは、GaAs(001)As 理想表面において As が存在する場所と同じ表面ブリッジ位置に最も安定に吸着することが分かっている。また、GaAs(001)Ga 理想表面の表面電子構造、およびこの Ga 表面のブリッジ位置に S 原子が吸着した場合の表面電子構造が計算されているが、S 原子が吸着した場合の表面電子構造においては、Ga のダングリングバンドに起因するエネルギーギャップ中の表面準位が価電子帯側に移動し、エネルギーギャップ中央付近の表面準位が消失している。S 原子を吸着させたことによるこの電子構造変化は、図 5 に示すような簡単な原子軌道の議論で理解することができる。すなわち、S 原子が表面ブリッジ位置に吸着することは、S 原子が sp^3 型の混成軌道を形成して表面 Ga 原子のダングリングバンドと結合することを示している。その結果、表面には Ga 原子のダングリングバンドに代わり、S 原子のダングリングバンドが現れる。S 原子のポテンシャルは Ga 原子より深いので、図に示すように、S 原子のダングリングバンドは Ga 原子のダングリングバンドより低いエネルギーに位置する。そのため、S 原子に起因する表面準位は価電子帯側に押し下げられ、エネルギーギャップ内の表面準位密度が低減する。また、電子数の計算から、表面 Ga 原子のダングリングバンドは 0.75 個の電子でしか占有されない

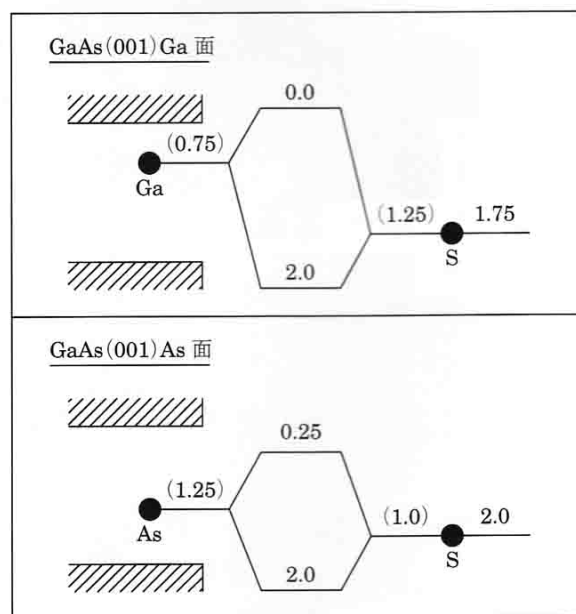


図 5 GaAs(001)面上 S 原子吸着層の電子構造の模式図⁽²⁴⁾。エネルギー準位上の数字は占有電子数を表す。

が、表面 S 原子のダングリングボンドは1.75個の電子によりほぼ完全に占有されるため、表面の反応性が弱まる。なお、GaAs(001)As 面に関しては、同図に示すように、As-S 反結合軌道がエネルギーギャップ中に現れるため、S 原子は表面安定化効果を示さないと考えられている。

この S 原子の吸着による表面安定化は他のⅢ-V 族化合物半導体についても普遍的にみられる現象であり、したがって、このような処理を施した基板は、上述の3次元的なエピタキシャル微結晶を成長させるために適した表面を備えていると言える。なおⅢ-V 族化合物半導体の表面の S 終端処理の方法としては、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液中にウェーハを浸す方法が広く用いられているが、この方法は、GaAs エピタキシャル微結晶を GaAlAs 上に成長させる場合の、GaAlAs 表面に対しては適用できない。これは、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液中で Al が酸化されやすいためである。著者らは MBE 中で GaAs 基板上に GaAlAs 薄膜を成長させた後、真空を破ることなくゲートバルブで仕切られた処理室に試料を移送して、S 蒸気雰囲気中でこれを熱処理することにより、その表面を S 終端処理する方法を開発した⁽²⁷⁾。

(2) S 終端 GaAs(001)面上における Ga 液滴を利用した GaAs の結晶成長⁽¹⁶⁾⁽²⁸⁾

MBE 装置中で GaAs(001) 基板に対し上記 2 で述べた方法と同じ処理を施し、 $c(4 \times 4)$ の超構造をもつ表面を作った後、続いて真空中あるいは $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液中で S 終端処理を施した。この基板上に、MBE 装置中で上記 2 に述べた条件と同じ条件、すなわち基板温度を 473 K に保持し、まず Ga を GaAs 換算で 0.135 分子層/s の速度で総量 2.7 分子層分堆積させ、ついで Ga 分子線の照射を止めて、この試料に As 単原子分子換算で $5.8 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の As_4 分子線を照射した。

この一連の過程において観察される RHEED 図形を図 6 に示す。図は GaAs 基板を $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液中に浸すことにより S 終端処理を施した場合の結果であるが、真空中で S 終端処理を施した基板を用いた場合にも同様の結果が得られる。S 終端処理を施した表面は (2×1) の超構造をもち、この表面に Ga 分子線を照射すると、RHEED 図形には (2×1) ストリークのほかに Ga 液滴からのハロウが現れる。この試料に As 分子線を照射すると、ハロウが消えると同時に、 $\langle 111 \rangle$ 方向にストリークの発達した点状の透過回折図形に変化する。このストリークは、 $\langle 110 \rangle$ 方向から電子線を入射させた場合には明確に観察されるが、 $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 方向から入射させた場合には認められない。また、これらのいずれの方向からの観察においても双晶からの回折斑点も現れる。

これらの各過程における RHEED の鏡面反射点、ハロウおよび (004) 透過斑点の強度変化を図 7 に示す。Ga 分子線を照射した場合、鏡面反射点の強度は、照射時間の増加に伴い単調に減少するとともに、ハロウは Ga 分子線照射後すぐ

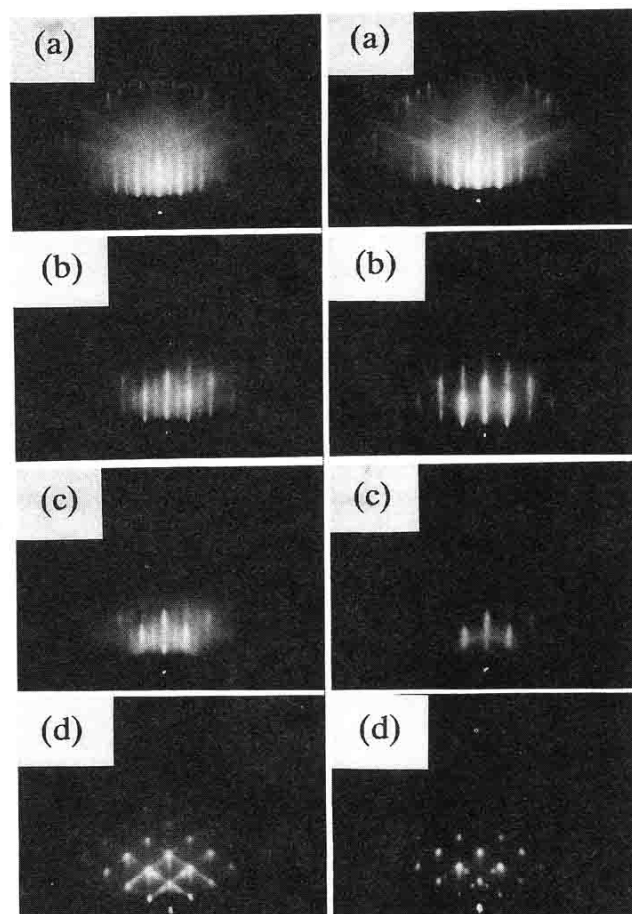


図 6 S 終端処理を施した GaAs(001) 面上への Ga および As 分子線連続照射時の RHEED 図形の変化。(a) 終端処理を施す直前の表面、(b) 終端処理を施し基板温度を 673 K に昇温したあとの表面、(c) 473 K の基板温度で Ga を堆積させた後の表面、(d) 473 K の基板温度で As 分子線を照射した後の表面。左側は電子線を $\langle 110 \rangle$ 方向から、また右側は $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 方向から入射させた場合の結果である。

にその強度が増加し始める。このハロウの強度は極大に達した後減少し始めるが、これは個々の Ga 液滴の成長による液滴体積増加に伴う電子線の吸収に起因していると考えられる。As 分子線の照射により、鏡面反射点の強度は変化を示さないが、ハロウはその強度が減少し、これとは逆に (004) 透過斑点の強度は増加し、これらの変化は約 20 s で終了する。

これらの RHEED 図形および各強度の変化の様子は、前述の GaAs 表面での同じ過程において観察される変化とは明らかに異なっている。これらの相違は Ga および As 分子線照射後の試料の表面形態を走査電子顕微鏡で観察することによっても確認することができる。図 8 に Ga および As 分子線照射後の試料の表面形態を示す。2.7 分子層分の Ga 分子線の照射により平均直径 24 nm で 15% 程度のサイズの揺らぎをもつ多数の Ga 液滴ができる。真空中で S 終端処理を施

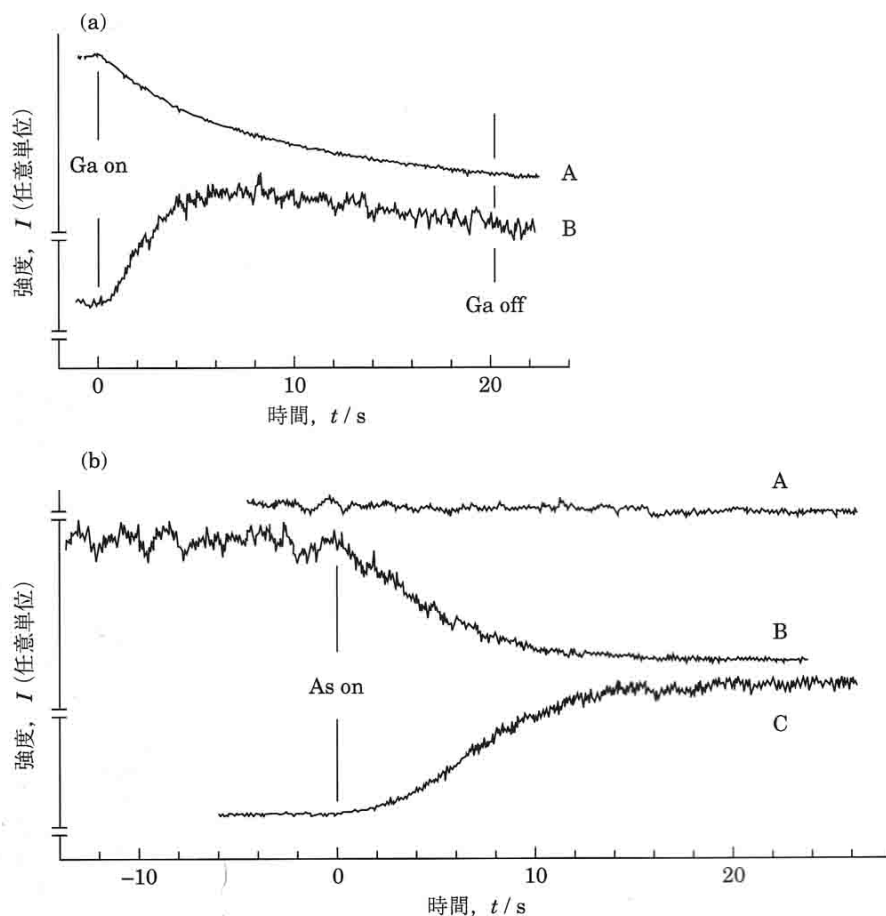


図7 S 終端処理を施した GaAs(001)面上への Ga および As 分子線連続照射時の RHEED 強度変化。(a)は Ga 分子線照射時、(b)は As 分子線照射時の結果であり、A は鏡面反射点、B はハロー、C は(004)透過斑点の強度を示す。

した基板上でも多数の Ga 液滴ができるが、この場合のサイズの揺らぎは 5% 以内に収まっている。この液滴と基板表面との接触角は 90° であるので、液滴の直径と密度から基板上に存在する全 Ga 液滴中の Ga 原子数を見積もることができるが、これは Ga 分子線として基板に供給された Ga 原子の数に等しい。すなわち、基板表面に到達した Ga 原子は再蒸発することなくすべて基板表面に付着し、付着した原子は、前述の GaAs 表面上における場合と異なり、層状に吸着することなくすべて液滴となる。これは、RHEED において、Ga 分子線照射後すぐにハローが見え始めることとも一致する。さらにこの Ga 液滴に As 分子線を照射すると、これらの液滴は、底面が平均 $25\text{ nm} \times 43\text{ nm}$ の長方形で、高さが 15 nm の微結晶に変化する。この微結晶の底辺のサイズの揺らぎは、20% 程度である。多くの微結晶は、その底辺が $\langle 110 \rangle$ 方向に延びており、 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向の長さは、もとの液滴の直径にほぼ等しい。また、微結晶の(111)A フェースットに比較し(111)B フェースットの方が良く発達している。

(3) S 終端 GaAs(001) 面上における Ga 液滴の生成と GaAs 微結晶成長の機構

ここで、まず Ga 液滴の発生機構について考えてみよう。基板表面に飛来してきた Ga 原子は、前述したように再蒸発することなくすべて液滴に組み込まれるので、基板表面で付着原子どうしが衝突するまでの時間 τ_c が核の生成と成長を決定する因子と考えられる。熱力学的な考察から導きだされる古典的な気相成長理論では、表面上での付着原子の滞在時間 τ_s が τ_c に比較して短く、表面から気相への原子の再蒸発が繁雑に起こることを前提にしており、したがってこれらの理論は τ_s が核の生成と成長に重要な役割を果たしている場合にしか当てはまらず本実験結果を説明するためには適切ではない。 τ_c を考慮にいれた速度論的な核の発生と成長に関する考察は、最初 Lewis と Campbell により行われ⁽²⁹⁾、最近 Irisawa らにより⁽³⁰⁾ MBE 成長時の RHEED 鏡面反射点の強度振動の説明に適用展開されている。Irisawa らによれば、基板表面における付着原子の表面拡散係数を D 、付着単原子の密度を N_1 とすると、1 個の付着原子は単位時間に

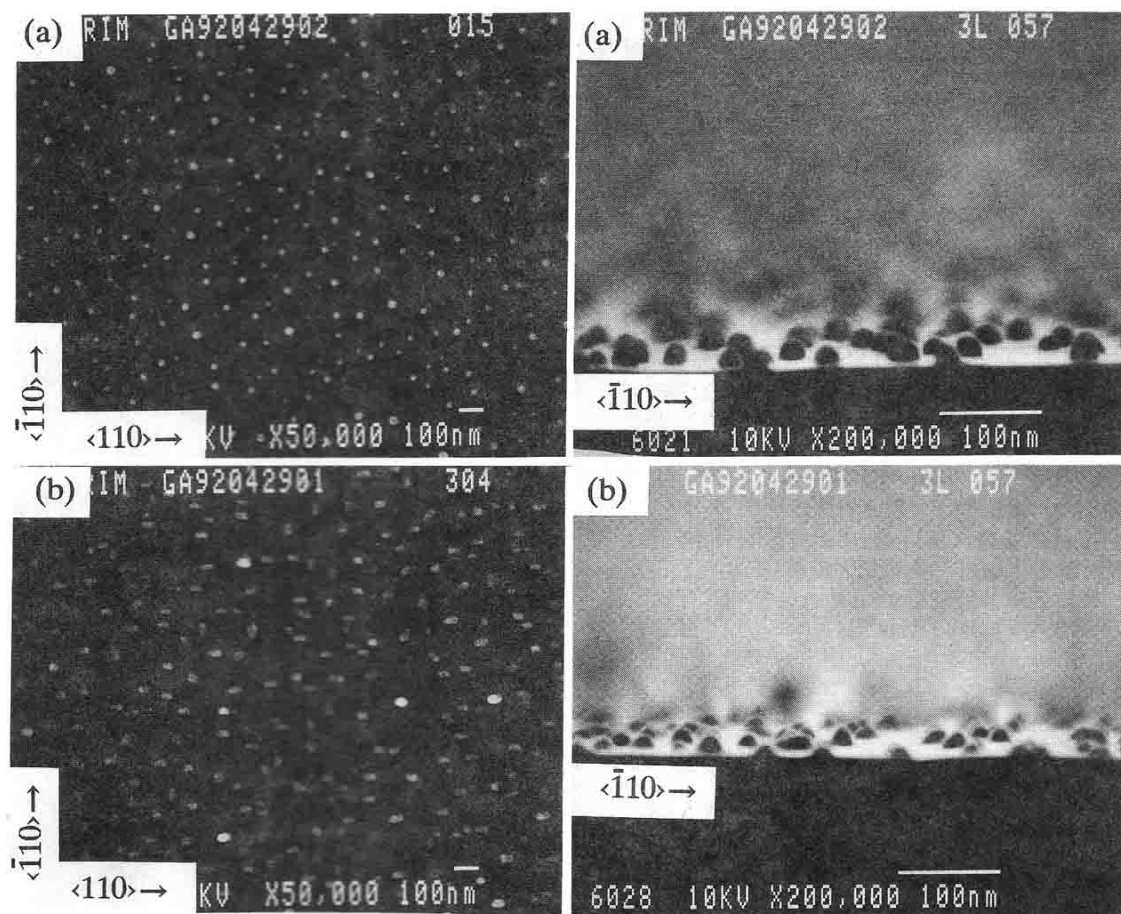


図8 S 終端処理を施した GaAs(001) 面上への Ga および As 分子線照射後の試料の表面形態。(a)は Ga 分子線照射後、(b)は As 分子線照射後の結果であり、左側は上から、右側は横から観察した結果である。

DN_1 個の他の付着原子と衝突する。したがって付着原子の寿命は

$$\tau_c = 1/DN_1 \quad (1)$$

である。ここで基板表面の単位面積、単位時間当たりに入射する原子の強度が J の場合、これが十分大きく、液滴の臨界核の構成原子数が 1 であると仮定すると、ダイマーの解離は起こらず、また $t \leq \tau_c$ ではダイマーより大きな安定核は無視できる。また、 $\tau_c < \tau_s$ と考えているので表面からの再蒸発による付着原子密度の減少 $-N_1/\tau_s$ も無視でき、 $t \leq \tau_c$ では N_1 の時間変化は次式にしたがう。

$$dN_1/dt = J - DN_1^2 \quad (2)$$

この式から定常状態における付着原子密度は

$$N_1 = (J/D)^{1/2} \quad (3)$$

となる。

時間が τ_c 経過すると、付着原子の衝突により安定な核が $N_s = (N_1/\tau_c) \cdot \tau_c = N_1$ だけ発生し、1 個の核の勢力範囲は

$$\lambda^2 = 1/N_s = (Ds/J)^{1/2} \quad (4)$$

となる。ここで λ は核の平均間隔であり、付着原子がその寿命 τ_c の間に動き回る平均拡散距離であるから、この勢力範囲の中にはただ 1 個の付着原子しか存在せず、付着原

子の衝突による新たな核生成は起こらない。すなわち、核は基板表面に次々と入射し表面に付着した原子をすべて捕獲して成長していくが、もはや新たな核生成は起こらない。したがって、 N_s は核の飽和密度を意味する。

真空中で S 終端処理を施し、453 K に保持した GaAs(001) 基板上において、種々の Ga 分子線強度のもとで、GaAs 換算で総量 2.7 分子層分の Ga を堆積させた場合に生成される Ga 液滴の 1 個当たりの勢力範囲、すなわち液滴の密度の逆数を測定した結果を図 9 に示す。また図中 A で示す Ga 分子線強度においては、総量 0.5 分子層分の Ga を堆積させた場合にも測定したが結果は変わらない。すなわち、図の液滴の密度は核の飽和密度を表していると考えられる。図の結果は上記式(4)の予測を支持している。したがって、この場合の液滴の発生機構は、基板表面に入射して付着した Ga 原子が表面上を拡散し、2 個の Ga 原子が会合することにより安定核が発生し、これが次々と入射して表面に付着して拡散してくる Ga 原子をすべて捕獲して成長して液滴となると理解することができる。また、いずれの場合も液滴のサイズの揺らぎは 5% 以内に収まっているので、基板上では優先的に核が発生する場所はないと考えられる。さらに、供給

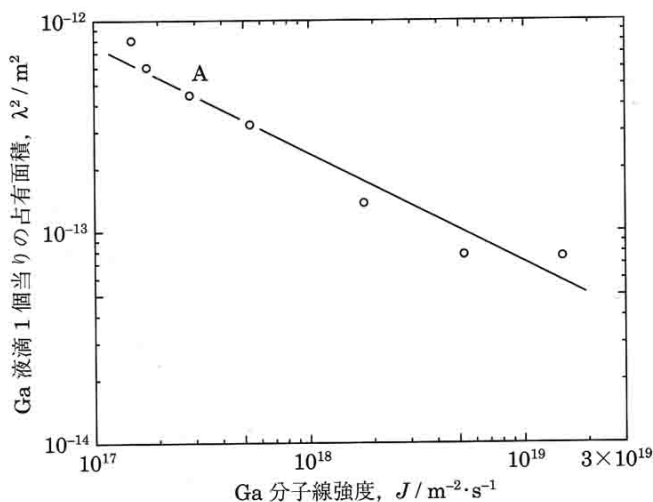


図9 S終端処理を施したGaAs(001)面上へ堆積されたGa液滴1個当たりの勢力範囲(密度の逆数)のGa分子線強度依存性. 基板温度453 Kにおける結果を示す. 実線は式(4)に基づく傾きを示す.

したGa原子の総量を変えても、液滴の密度が変わらないので、液滴の成長はGibbs-Thomson効果に基づくオストワルド成長⁽³¹⁾には支配されていないと考えられる。

次にこのGa液滴にAs分子線を照射した場合の、Ga液滴内におけるGaAs微結晶成長の機構の模式図を図10に示す。Ga液滴に照射されたAs原子はGaに溶解するが、液滴表面と、液滴と基板界面におけるAsの溶解度の差を駆動力としてこのAs原子は界面まで拡散し、界面においてGaAsの結晶が成長し始め、最終的にはGa液滴がすべてGaAsに変わってしまうと考えられる。なおこの際、S原子の吸着している基板表面の格子定数はGaAsの格子定数とほぼ同じ値をもつため、エピタキシャル成長が起こる。この結晶成長様式は、金属のひげ結晶の成長機構として古くから知られている気相-液相-固相(VLS)機構と同じである⁽³²⁾。終端処理を施し、Ga液滴を堆積させていない基板表面に前述の条件と同じ条件で、As分子線を照射しても基板表面の超構造は変化しないこと、およびGaAsの微結晶の成長が完了するまでの時間内に、気相からGa液滴に直接供給されるAs原子数は、Ga液滴内に存在するGa原子数と等しいことから、As原子は基板表面には付着しないで、Ga液滴のみに、気相から直接適合係数1で選択的に取り込まれてGaAsの結晶が成長することが分かる。

液滴内のAs原子は図のAあるいはBの位置に取り込まれてGaAsの結晶成長に関与する。この成長はGa液滴内で起こり、Asの供給量が成長速度を律速していることを考慮すると、(111)B面ではBあるいはB'いずれの位置もエネルギー的に等価であるが、(111)A面ではB'よりBの位置の方がエネルギー的に安定である。したがって(111)Aファセットより(111)Bファセットは明確に現れるが、 $\langle 110 \rangle$ 方

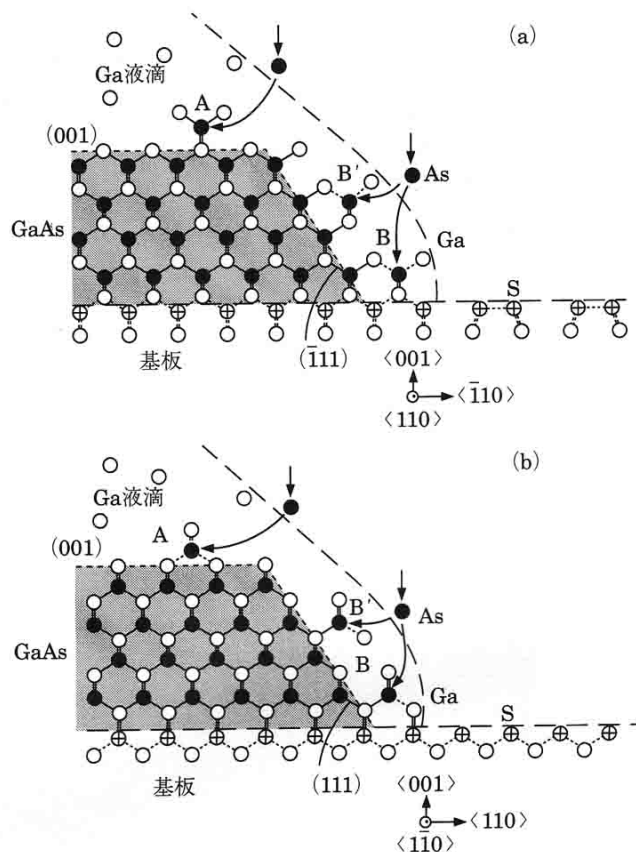


図10 S終端処理を施したGaAs(001)面上におけるGa液滴内でのGaAs結晶成長の模式図(a)は $\langle 110 \rangle$ 、(b)は $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向からみた場合を示してある。

向への横方向の成長が起こりやすく、微結晶はこの方向へのびやすいと考えられる。

S終端処理を施したGaAs基板表面において、通常のMBE成長と同じようなGaおよびAs分子線の同時照射を行うことによってGaAs微結晶を成長させることができる。真空中でS終端処理をしたGaAs(001)基板を473 Kに保持し、上記GaおよびAs分子線と同じ条件で総量2.7分子層分のGaAsを堆積させた場合の試料の表面を図11に示す。この場合も、Volumer-Weber型の成長様式にしたがった3次元的な微結晶の成長が起こるが、その核発生および成長機構の詳細は分かってはいない。微結晶のサイズの揺らぎは上記Ga液滴からの成長の場合に比較しはるかに大きく、これを量子井戸箱として使うことはできない。さらにこの場合は、Ga液滴からの成長と異なり、成長の自己停止機構が働かず、分子線を照射し続けると最終的には連続膜になってしまい、この意味でも同時照射による方法は量子井戸箱の成長法としては適していない。

SとGaの間にはいくつかの化合物が存在することが知られている。特にGa₂S₃はGaAsと同じせん亜鉛鉱型の結晶構造をもち、また格子定数もGaAsの値に近い。この化合物

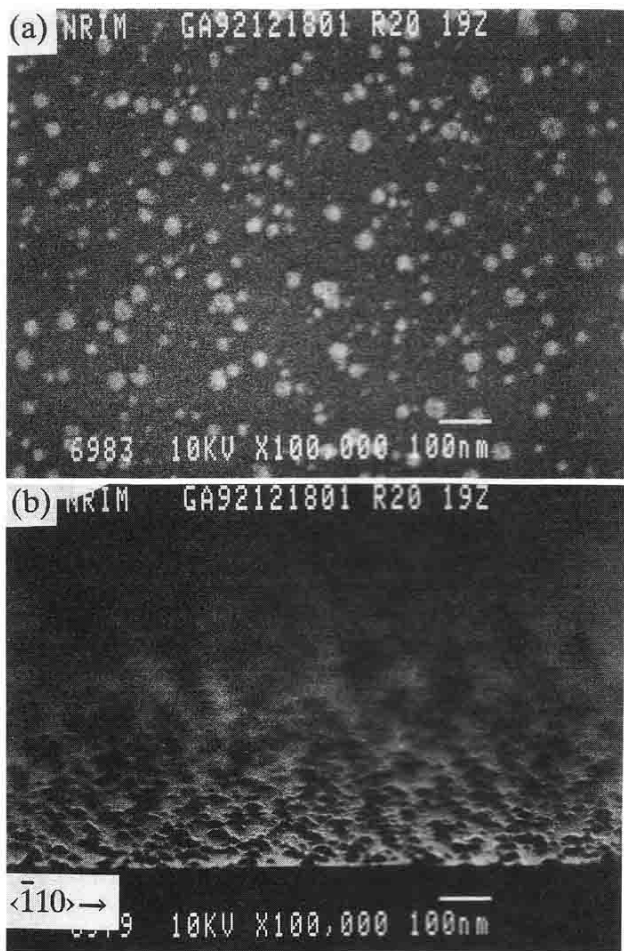


図11 S 終端処理を施した GaAs(001) 面上への Ga および As 分子線同時照射後の試料の表面形態。(a)は上から、(b)横から観察した結果である。

の生成自由エネルギーは GaAs の生成自由エネルギーよりも大きく、したがって GaAs より安定と考えられるが⁽³³⁾、この化合物は上にのべた 473 K 程度の低い基板温度では生成されない。これは Ga と S との反応の活性化エネルギーが大きいためと考えられる。事実、基板温度を 623 K に保持した場合は、Ga 分子線を S 終端 GaAs 表面に照射した際、Ga 原子は一部基板表面にも層状に堆積する⁽¹⁶⁾。

S と同じ VI 族元素である Se で終端処理を施した GaAs あるいは GaAlAs 基板表面でも同様にして GaAs エピタキシャル微結晶が成長する⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾。この場合の高分解能透過電子顕微鏡による格子像の観察によれば、GaAs 微結晶は基板上にエピタキシャル状態で成長しているが、界面には 2, 3 原子層の GaAsSe 化合物層が存在する。ただし、GaAsSe 化合物層は Se 原子により終端処理を行った時点ですでに GaAs 基板表面に生成されているが⁽³⁶⁾、S 終端処理時にこのような化合物層が生成されるという報告はない。上記の方法で成長させた GaAs 微結晶と S 終端 GaAs 基板との界面の構造についてはまだ明らかにはなっていない。

このような界面層の存在が量子井戸箱の特性にどのような影響を与えるのかはまだ明確にはなっていないが、GaAs 中に 1 原子層の Se がドーピングされた場合の電子構造は計算されている⁽³⁷⁾。この結果によれば、Se に起因するバンドがバルク伝導帯直下に形成されるが、その状態密度は小さいと考えられる。詳細は今後の研究の進展に待ちたい。

4. お わ り に

S 終端処理を施した GaAs 基板上における GaAs エピタキシャル微結晶の成長を例にとり、液滴エピタキシャル法による半導体エピタキシャル微結晶の成長について紹介した。この方法の特徴は、結晶成長のみの簡単なプロセスで、大きさの良くそろった極微細構造を加工損傷なしにつくれることである。S あるいは Se のほかに同じ VI 族の元素である Te も終端処理のための元素として用いることができる⁽³⁸⁾。現在まで、S で終端された GaAlAs 基板上での GaAs エピタキシャル微結晶の成長も試み⁽³⁹⁾、大きさのよくそろった 10 nm サイズの GaAs 微結晶ができています。この微結晶をさらに GaAlAs エピタキシャル薄膜で覆えば量子井戸箱構造が完成する。微結晶間の距離、すなわち微結晶の密度は、最初に堆積させる Ga 液滴の密度で決まるが、基板温度および Ga 分子線の強度を適切な値に選べば、10 nm 程度に制御することは可能であろう。ただし、このままの方法では、まだ基板表面の任意の位置に微細構造を規則的に並べることはできないので、今後走査トンネル顕微鏡 (STM) によるリソグラフィあるいは微斜面基板の利用等により、配置制御技術を確認していく必要がある。

なお、本研究は金属材料技術研究所の高橋 聡、知京 豊裕、石毛桂子、および H. Noerenberg の各氏との共同で行われたものである。金属材料技術研究所の新居和嘉所長、前表面界面制御研究部 戸叶一正部長および横浜市立大学の小川恵一教授には、本研究遂行に関し適切な助言、援助をしていただきました。これらの方々に深く感謝いたします。

文 献

- (1) Y. Arakawa and H. Sakaki: Appl. Phys. Lett., **40**(1982), 939.
- (2) H. Sakaki: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), L314.
- (3) 荒川泰彦: 超高速光エレクトロニクス, 末田 正, 神谷武志 共編, 培風館, (1991), 121.
- (4) T. Fukui, S. Ando, Y. Tokura and T. Toriyama: Appl. Phys. Lett., **58**(1991), 2018.
- (5) Y. Nagamune, S. Tsukamoto, M. Nishioka and Y. Arakawa: Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Yokohama, Japan Society of Applied Physics, (1991), 689.
- (6) J. A. Lebens, C. S. Tsai, J. Vahala and T. F. Kuech: Appl. Phys. Lett., **56**(1990), 2643.
- (7) Y. D. Galeuchet, H. Rothuizen and P. Roentgen: Appl. Phys. Lett., **58**(1991), 2423.

- (8) K. C. Rajkumar, K. Kaviani, J. Chen, P. Chen, A. Madhukar and D. H. Rich: Proc. Material Research Society, **263**(1992), 163.
- (9) J. Ahopelto, A. A. Yamaguchi, K. Nishi, A. Usui and H. Sakaki: Ext. Abst. Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Tsukuba, Japan Society of Applied Physics, (1992), 281.
- (10) L. Samuelson, I. Maximov, A. Gustafsson, X. Liu, W. Seifert, H. C. Hansson and A. Wiedensohler: Proc. Material Research Society, **283**(1993), 789.
- (11) H. Temkin, G. J. Dolan, M. B. Panish and S. N. G. Chu: Appl. Phys. Lett., **50**(1987), 413.
- (12) K. C. Rajkumar, K. Kaviani, J. Chen, P. Chen and A. Madhukar: Appl. Phys. Lett., **60**(1992), 85023.
- (13) O. Brandt, L. Tapfer, K. Ploog, R. Bierwolf, F. Philipp and M. Hohenstein: Surf. Sci., **267**(1992), 204.
- (14) Y. Horikoshi, M. Kawashima and H. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **25**(1986), L868.
- (15) 堀越佳治: 応用物理, **59**(1990), 27.
- (16) N. Koguchi and K. Ishige: Jpn. J. Appl. Phys., **32**(1993), 2052.
- (17) D. K. Biegelsen, R. D. Bringans, J. E. Northrup and L. E. Swartz: Phys. Rev., **B41**(1990), 5701.
- (18) 後藤芳彦: 日本結晶成長学会誌, **10**(1983), 167.
- (19) N. Koguchi, S. Takahashi and T. Chikyow: J. Crystal Growth, **111**(1991), 688.
- (20) S. Takahashi and N. Koguchi: 9th Record of Alloy Semiconductor Physics and Electronics Symposium, (1990), p. 117.
- (21) T. Chikyow and N. Koguchi: Jpn. Appl. Phys. Lett., **29**(1990), L2093.
- (22) T. Chikyow, S. Takahashi and N. Koguchi: Surf. Sci., **267**(1992), 241.
- (23) Y. Nannichi, J. F. Fan, H. Oigawa and A. Koma: Jpn. J. Appl. Phys., **27**(1988), L2367.
- (24) T. Ohno and K. Shiraishi: Phys. Rev., **B42**(1990), 11194.
- (25) H. Oigawa, J. F. Fan, Y. Nannichi, H. Sugahara and M. Oshima: Jpn. J. Appl. Phys., **30**(1991), L322.
- (26) T. Ohno: Surf. Sci., **255**(1991), 299.
- (27) N. Koguchi, K. Ishige and S. Takahashi: J. Vac. Sci. Tech., **B11**(1993), 787.
- (28) K. Ishige and N. Koguchi: 11th Record of Alloy Semiconductor Physics and Electronics Symposium, (1992), p. 245.
- (29) B. Lewis and D. S. Campbell: J. Vacuum Sci. Technol., **4**(1967), 209.
- (30) T. Irisawa, Y. Arima and T. Kuroda: J. Crystal Growth, **99**(1990), 491.
- (31) M. Zinke-Allmang, L. C. Feldman and M. H. Grabow: Surf. Sci. Rep., **16**(1992), 377.
- (32) R. S. Wagner and W. C. Ellis: Appl. Phys. Lett., **4**(1964), 89.
- (33) O. Kubaschewski and C. B. Alock: *Metallurgical Thermochemistry*, 5th ed Pergamon Press, Oxford, (1979).
- (34) T. Chikyow and N. Koguchi: Proc. Material Research Society, **283**(1993), 765.
- (35) T. Chikyow and N. Koguchi: Appl. Phys. Lett., **61**(1992), 2431.
- (36) S. Takatani, K. Kikawa and M. Nakazawa: Phys. Rev., **B45**(1992), 8498.
- (37) T. Saito and T. Ikoma: Surf. Sci., **267**(1992), 57.
- (38) K. Ishige and N. Koguchi: 10th Record of Alloy Semiconductor Physics and Electronics Symposium, (1991), p. 255.
- (39) N. Koguchi, K. Ishige and S. Takahashi: Proc. Material Research Society, **283**(1993), 815.

略 号

- MBE: molecular beam epitaxy, 分子線エビタキシィ法.
 VLS: vapor-liquid-solid growth mechanism, 気相-液相-固相成長機構.
 MEE: migration enhanced epitaxy, マイグレーションエンハンストエビタキシィ.
 RHEED: reflection high energy electron diffraction, 反射高速電子線回折.

