

液滴エピタキシ法によるGaAs エピタキシャル微結晶の作製

小 口 信 行

金属材料技術研究所 305 つくば市千現 1-2-1

(1995年7月4日受理)

Fabrication of GaAs Epitaxial Microcrystals for Quantum Dots by Droplet Epitaxy

Nobuyuki KOGUCHI

National Research Institute for Metals

1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received July 4, 1995)

10nm 程度のサイズの半導体微結晶を他の半導体中に埋め込んだ構造は量子井戸箱あるいは量子ドットと呼ばれているが、現在この創製法を確立するための研究が盛んに行われている。これらの方法は、大別すると、紫外線あるいは電子線リソグラフィなどを用いた微細加工を利用する方法、および結晶成長を利用する自己形成的な方法とに分けられる。これらのうち、微細加工を利用する方法は、リソグラフィの際の加工損傷および空間分解能の点に関して解決すべき問題点が多い。

本報告においては、自己形成的に量子井戸箱を作製するためには、まず半導体のエピタキシャル微結晶を作製する必要があるとの観点から、GaAsのエピタキシャル微結晶を、通常の分子線エピタキシャル結晶成長装置(MBE)で作製するためにわれわれの研究している方法、液滴エピタキシ法の研究成果を紹介する。

1. はじめに

大きさ10nm×10nm×10nm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ー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ー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10nm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に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、10nm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

10nm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。

われわれは、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。薄膜の成長様式としてVolmer-Weber型の3次元的な島状成長、Stranski-Krastanov型の2次元成長後の3次元成長、およびFrank-van der Merwe型の2次元成長の3種類があることはよく知られている。MBE装置中でVolmer-Weber型あるいはStranski-Krastanov型の3次元的な島状成長を利用してGaAsの3次元的なエピタキシャル微

結晶を作製できないだろうか、という着想がこの研究の発端になった。

2. 基板表面の安定化と島状成長

通常のMBE成長においては、GaAsはFrank-van der Merwe型の2次元的な層状成長を示す。このような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¹⁴⁾。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、MBE中でVolmer-Weber型の3次元的なGaAsエピタキシャル微結晶の成長が起

くると考えられる。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りに直して平均化した量であり、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。

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^{15~18)}。この処理による表面安定化の機構はつぎのように理解されている¹⁸⁾。すなわち、S原子がGaAs(001)Ga面上のとりうるいろいろな位置に吸着したとき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

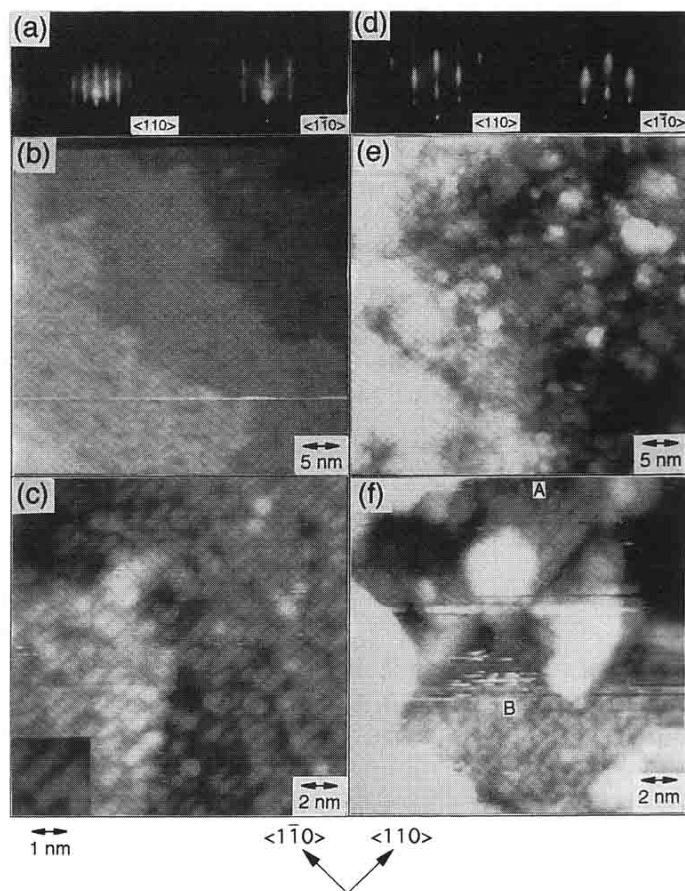


図1 S終端処理を施したGaAs(001)表面の走査トンネル顕微鏡像と反射高速電子回折図形

(a)~(c)は真空中でS終端処理を施した場合、(d)~(f)は多硫化アンモニウム溶液中でS終端処理を施した場合の結果である。(b),(c),(e)および(f)はそれぞれの表面を異なった倍率で観察した走査トンネル顕微鏡像であり、(a)および(d)はそれぞれの試料に対応する反射高速電子回折図形である。(c)に挿入した図は(c)の一部をさらに拡大してある。いずれも(001)より $\langle 110 \rangle$ 方向に 1° 傾いたGaAsウェーハを用いている。走査トンネル顕微鏡像には、1分子層の高さのステップの間に平坦なテラスが観察されている

同じ表面ブリッジ位置に最も安定に吸着することがわかっていて、このことは、S原子が sp^3 型の混成軌道を形成して表面Ga原子のダングリリングボンドと結合することを示している。その結果、表面にはGa原子のダングリリングボンドに代わり、S原子のダングリリングボンドが現れる。

硫化物処理を施したGaAs表面は、従来、反射高速電子回折(RHEED)の観察結果から (2×1) の超構造をもつと信じられてきたが、実空間における様子は明らかではなかった。従来の硫化物処理の多くは、 $(NH_4)_2S_x$ 溶液中にウェーハを浸す方法により行われてきたが、この溶液にはエッチング作用もあるため、これにより得られる表面を走査トンネル顕微鏡(STM)により観察すると、図1にその観察結果を示すように^{19~21)}、その表面には多くの2, 3原子層程度の凹凸が存在しており、これから平坦な表面の状態を調べることが困難であった。またこの試料のRHEED図形は、 (2×1) 構造を示しはするが、表面の凹凸を反映して透過斑点の位置に節のある散漫なストリーク状になっている。一方、硫化物処理法として、GaAs(001)表面にGaAsバッファ層をMBE成長させた平坦表面に対して、真空中でS原子を吸着させる方法により得られる表面は、従来の溶液中で処理することにより得られる表面よりはるかに平坦であり、RHEED図形には (2×1) ではなく、明確な (2×6) 超構造を示すストリークが現れる。この表面をSTMにより観察した結果も図1に同時に示す。硫化物処理を施したGaAs表面はS原子が $\langle 110 \rangle$ 方向にダイマーを組み、 $\langle 110 \rangle$ 方向にこのダイマーが5個並び、6番目のダイマーが消失している、図2にその模式図を示すような構造であることがわかる。この (2×6) 超構造を示す表面は、簡単な電子数の計算からも安定であることが推察できる。すなわち、5個のSダイマーと1個のダイマー欠損によりダングリリングボンド数と電子数のつじつまのあう電氣的に中

性な表面ができる。第一原理からの計算により、この表面のより詳細な考察を行う必要があるが、GaAs表面にS原子を吸着させることにより、表面のダングリリングボンドが終端された安定な表面が形成されると考えられる。

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¹⁷⁾、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いえる。

S終端処理を施すことにより安定化された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り得られる試料の表面形態を図3に示す。この図は、真空中でS終端処理をしたGaAs(001)基板を 200°C に保持し、 $8 \times 10^{-4}\text{Pa}$ の等価蒸気圧をもつ As_4 分子線のもとで、 0.15 分子層/sの速度でGa分子線を照射し、総量2.7分子層分のGaAsを堆積させた場合の結果である。S終端処理を施していないGaAs基板を用いて同様の実験を行った場合には、凹凸の激しい連続膜ができるのに対し、この場合は、確かにVolmer-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。しかし、この場合の微結晶のサ

平面図

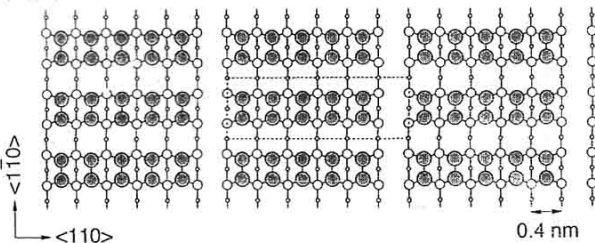


図2 S終端処理を施したGaAs(001)表面の構造モデル

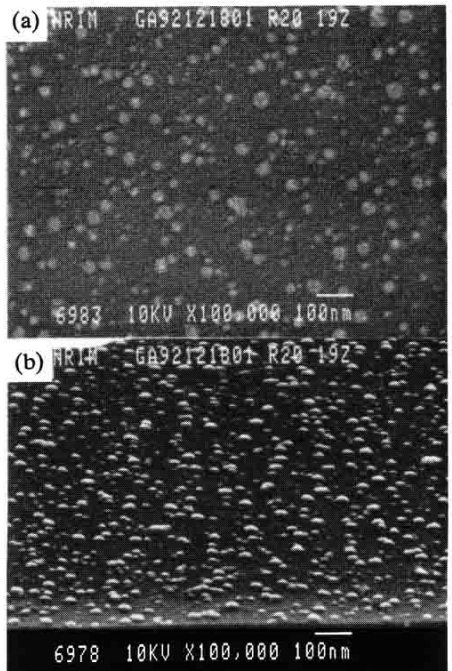


図3 S終端処理を施したGaAs(001)基板表面に、GaおよびAs分子線の同時照射を行うことにより得られる試料の表面形態 (a)は上から、(b)は斜めから観察した結果である

イズの揺らぎは非常に大きく、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、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S終端処理を施した基板表面上での、GaとAs分子線の同時照射による方法は、GaAs量子井戸箱を作製するための成長法としては適していない。

3. S終端 GaAs(001) 面上における Ga 液滴を利用した結晶成長^{22,23)}

S終端処理を施したGaAs表面上で、GaとAs分子線を同時に照射するのではなく、はじめにまずGaを、ついでAsを照射することにより、大きさのよくそろったGaAsエピタキシャル微結晶を作製することができる。

真空中でS終端処理を施したGaAs(001)基板に対し、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200℃に保持し、まずGaをGaAs換算で0.15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 5.8×10^{18} 個/m²・sのAs₄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4

に示す。S終端処理を施した表面は(2×6)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(2×6)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、ハロウが消えるとともに、<111>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、<110>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、<1 $\bar{1}$ 0>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5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、鏡面反射点および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

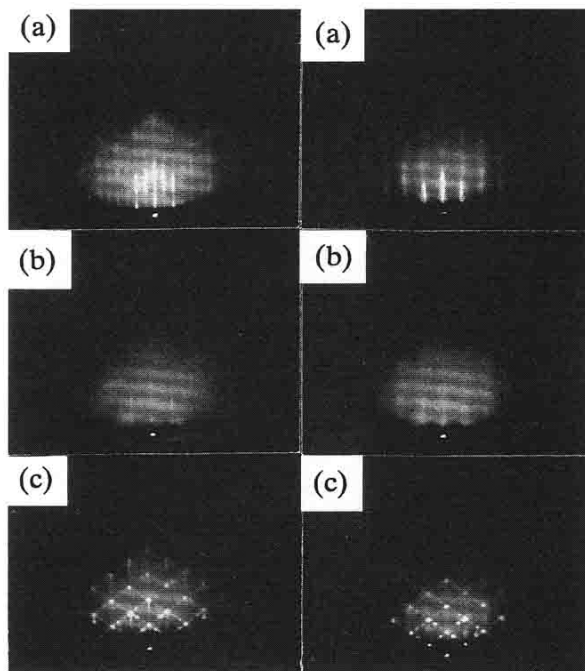


図4 S終端処理を施したGaAs(001)基板表面上へのGaおよびAs分子線連続照射時の反射高速電子回折図形の変化
(a) 真空中で終端処理を施し基板温度を400℃に升温した後の表面、(b) 200℃の基板温度でGaを堆積させた後の表面、(c) 200℃の基板温度でAs分子線を照射した後の表面。左側は電子線を<110>方向から、また右側は<1 $\bar{1}$ 0>方向から入射させた場合の結果である

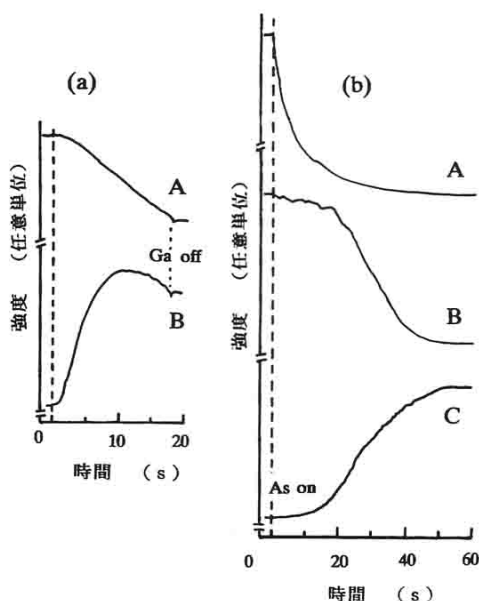


図5 S終端処理を施したGaAs(001)基板表面上へのGaおよびAs分子線連続照射時の反射高速電子回折強度の時間変化

(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。Gaは18sで2.7分子層相当分の量が照射されたことになる

50sで終了する。

これに対し、S終端処理を施していないGaAs基板表面における、GaおよびAs分子線連続供給時のGaAs成長の様子は、上述の場合とは大きく異なっており、この場合は、GaおよびAs分子線の照射によりGaあるいはGaAsの層状成長が起こり、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わかっている²²⁾。

図6に真空中でS終端処理を施したGaAs表面における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80nmで5%程度のサイズの揺らぎをもつ多数のGa液滴ができ

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原子の数にほぼ等しい。すなわち、基板表面に到達したGa原子はほとんど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、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ウ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 $70\text{nm} \times 70\text{nm}$ の正方形で、高さが約80nm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、液滴の

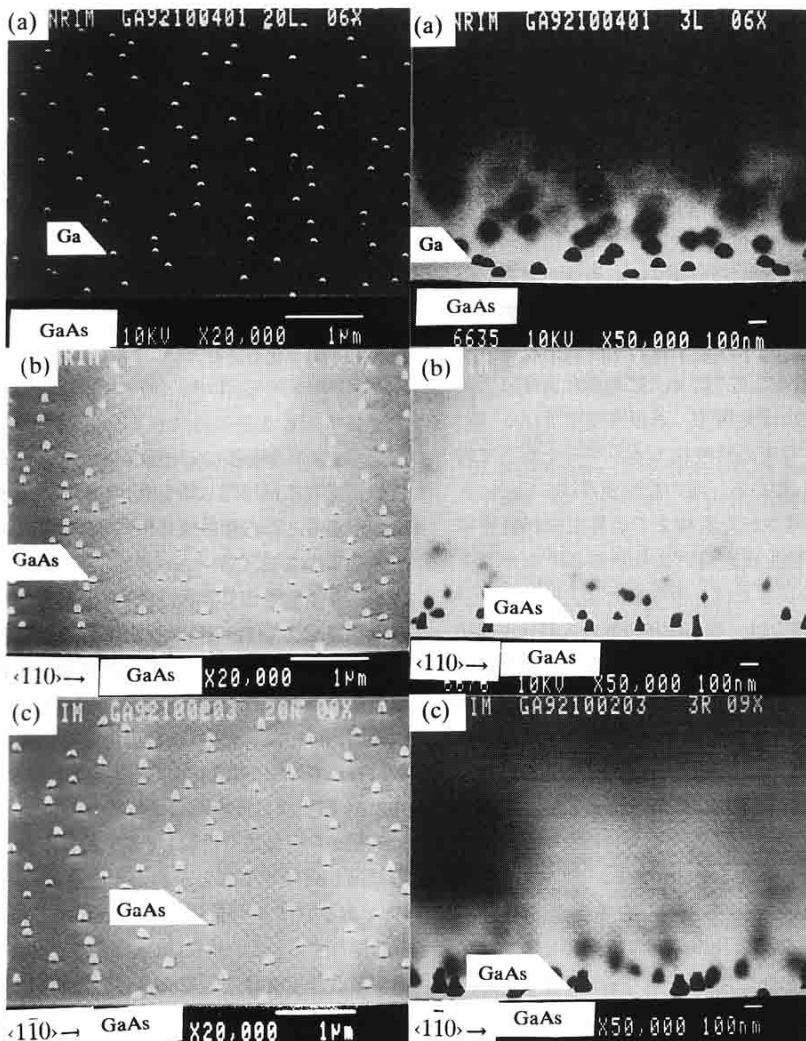


図6 真空中でS終端処理を施したGaAs(001)基板表面上へのGaおよびAs分子線連続照射後の試料の表面形態 (a)はGa分子線照射後、(b)および(c)はAs分子線照射後の結果であり、左側は斜めから、右側は横から観察した結果である

サイズの揺らぎとほぼ等しい。多くの微結晶には、 $\langle 110 \rangle$ 方向から観察した場合、明確な (111) ファセットが認められるが、 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向からは明確なファセットが観察されない。

4. Ga液滴とGaAs微結晶の成長機構

気相からの液滴あるいは結晶核生成に関してはいくつかの理論があることはよく知られている。表面エネルギーに基づく古典的な核生成理論により、Ga液滴の臨界核の半径および安定核が生成されるための活性化エネルギーを求めると、液滴と基板との接触角が上述の 90° となるような不均質核生成の場合、これらはそれぞれ $1.4\text{\AA}$ 、および 0.71eV となる。しかしこの半径は、巨視的なGa液体の密度から求まるGa原子1個の半径にも満たず、矛盾が生じる。したがって、今後、初めから臨界核は非常に小さいと考えて、表面エネルギーや接触角などを導入しないで、原子論的なモデルにより、液滴の発生機構を説明する必要がある。

また、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、Ga液滴の発生過程を超高真空走査電子顕微鏡(SEM)によりその場観察した結果によると²⁴⁾、Ga分子線の照射初期にすでに液滴の密度が飽和してしまい、この飽和密度はGaの分子線強度にほぼ比例し、基板温度を下げることで 0.67eV 程度の活性化エネルギーをもって増加することがわかっている。核の飽和密度は、LewisとCampbellにより提案された基板上での単原子の捕獲領域を考慮にいたした核生成理論により求めることができる^{25,26)}。このモデルによれば、基板表面に入射した原子の再蒸発が優勢な場合は、核の飽和密度は入射分子線強度に依存せず、一方、核の生成過程そのものが基板表面に存在する入射原子の密度を決めてしまう場合には、核の飽和密度が入射分子線強度の1/2乗に比例する。しかし上記実験結果はこれらのモデルによっては説明できず、Ga液滴の生成機構を明らかにするためには、今後、Gaの付着係数がほぼ1になることをも含めた新しいモデルによりこの結果を説明する必要がある。

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7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にかわってしまうと考えられる。なおこ

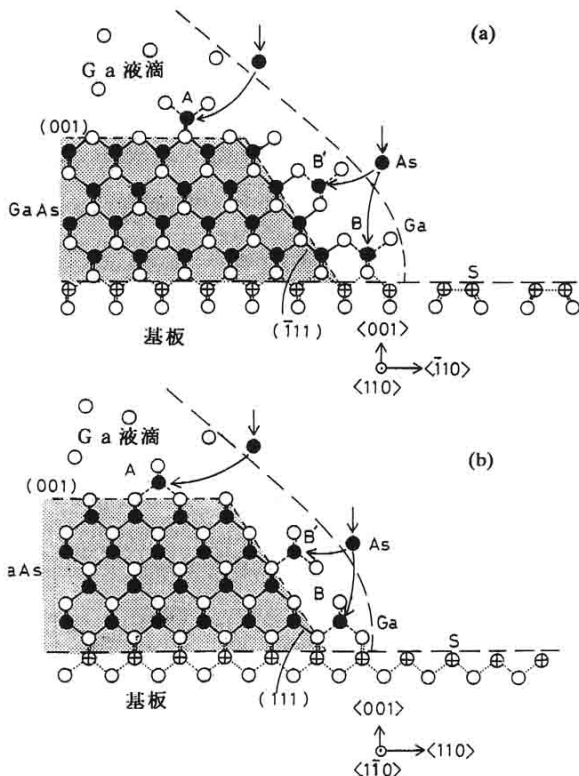


図7 S終端処理を施したGaAs(001)基板表面上におけるGa液滴内でのGaAs結晶成長の模式図
(a)は $\langle 110 \rangle$ 、(b)は $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向から見た場合を示してある

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²⁷⁾。S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^{22,23)}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わかる。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の結晶成長に参与する。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の位置のほうがエネルギー的に安定である。したがって多くの微結晶には、 $\langle 110 \rangle$ 方向から観察した場合、明確な (111) ファ

セット, 特に(111)B ファセットが認められるが, $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向からは明確なファセットが観察されないことになる。(NH₄)₂S_x 溶液中で S 終端処理を施した表面では, $\langle 110 \rangle$ 方向への横方向の成長が起りやすく, 微結晶はこの方向へのびやすい現象が観察されている²²⁾が, これは図1に示した真空中 S 終端処理と溶液中 S 終端処理の違いによる表面の状態の違いに起因していると考えられる。すなわち, 真空中で S 終端処理を施した場合は, その表面の $\langle 110 \rangle$ 方向に, S ダイマーの欠損した部分が明確に現れるため, この部分が微結晶の横方向成長を阻止していると考えられる。

5. 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, 大きさのよくそろった極微細構造を加工損傷なしに自己形成的に作れることである。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, 大きさのよくそろった 10nm 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。微結晶の形状をくずすことなくこれを GaAlAs で覆うためには, GaAlAs をマイグレーションエンハンスドエピタキシ (MEE) 法により成長させる方法が有望である²⁸⁾。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, 10nm 程度に制御することが可能である²⁴⁾。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 STM によるリソグラフィあるいは微斜面基板の利用などにより, 配置制御技術を確立していく必要がある。この際, S 終端処理を施した基板表面に存在する単原子規模のステップは Ga 液滴の優先的な核発生場所としては働かない²⁴⁾ので, たとえばパンチングステップを利用することもひとつの方法であろう。

文 献

- 1) Y. Arakawa and H. Sakaki : Appl. Phys. Lett. **40**, 939 (1982).
- 2) H. Sakaki : Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L314 (1989).
- 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) p. 121.
- 4) T. Fukui, S. Ando, Y. Tokura and T. Toriyama : Appl. Phys. Lett. **58**, 2018 (1991).
- 5) N. Koguchi, S. Takahashi and T. Chikyow : J. Cryst. Growth **111**, 688 (1991).
- 6) Y. Nagamune, S. Tsukamoto, M. Nishioka and Y. Arakawa : Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Yokohama, 689 (1991).
- 7) J. A. Lebens, C. S. Tsai, J. Vahala and T. F. Kuech : Appl. Phys. Lett. **56**, 2643 (1990).
- 8) K. C. Rajkumar, K. Kaviani, J. Chen, P. Chen, A. Madhukar and D. H. Rich : Proc. Material Research Society **263**, 163 (1992).
- 9) J. Ahopelto, A. A. Yamaguchi, K. Nishi, A. Usui and H. Sakaki : Ext. Abst. Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Tsukuba, 281 (1992).
- 10) L. Samuelson, I. Maximov, A. Gustafsson, X. Liu, W. Seifert, H. C. Hansson and A. Wiedensohler : Proc. Material Society **283**, 789 (1993).
- 11) H. Temkin, G. J. Dolan, M. B. Panish and S. N. G. Chu : Appl. Phys. Lett. **50**, 413 (1987).
- 12) K. C. Rajkumar, K. Kaviani, J. Chen, P. Chen and A. Madhukar : Appl. Phys. Lett. **60**, 850 (1992).
- 13) R. Noetzel, J. Temmyo and T. Tamamura : Nature **369**, 131 (1994).
- 14) 後藤芳彦 : 日本結晶成長学会誌 **10**, 167 (1983).
- 15) Y. Nannichi, J. F. Fan, H. Oigawa and A. Koma : Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L2367 (1988).
- 16) T. Ohno and K. Shiraishi : Phys. Rev. **B42**, 11194 (1990).
- 17) H. Oigawa, J. F. Fan, Y. Nannichi, H. Sugahara and M. Oshima : Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L322 (1991).
- 18) T. Ohno : Surf. Sci. **255**, 299 (1991).
- 19) S. Tsukamoto and N. Koguchi : Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L1185 (1994).
- 20) S. Tsukamoto and N. Koguchi : Appl. Phys. Lett. **65**, 2199 (1994).
- 21) S. Tsukamoto and N. Koguchi : J. Cryst. Growth **150**, 33 (1995).
- 22) N. Koguchi and K. Ishige : Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 2052 (1993).
- 23) N. Koguchi, K. Ishige and S. Takahashi : J. Vac. Sci. Technol. **B11**, 787 (1993).
- 24) 石毛桂子, 小口信行 : 未発表.
- 25) B. Lewis and D. S. Campbell : J. Vac. Sci. Technol. **4**, 209 (1967).
- 26) B. Lewis : Thin Solid Films **1**, 85 (1967).
- 27) R. S. Wagner and W. C. Ellis : Appl. Phys. Lett. **4**, 89 (1964).
- 28) N. Koguchi, K. Ishige and S. Takahashi : Proc. Material Research Society **283**, 815 (1993).