UDC 546.681.191.1-416: 621.793.1

論 文

49-A 54

分子線エピタクシー GaAs 薄膜への ドーピング効果

東京工業大学 永 沼 充
東京工業大学 高 橋 清

1. ま え が き

極めて薄いエピタキシャル層を均一に形成する新しい方法として、分子線法が最近注目されている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。筆者らは、すでに分子線法による GaAs 薄膜のエピタクシー成長については本論文誌⁽⁵⁾で報告した。一般に真空蒸着は、不純物をドーピングしながら結晶成長を行なう場合には有利な方法である。つまり、ドーパント用の蒸発源を設けてその温度を制御するだけでよいからである。しかし、GaAs 蒸着膜に関しては不純物の同時蒸着によるドーピングの報告はほとんどない。その理由は、従来の真空蒸着では母体結晶の結晶性が悪く、ドーピングの効果が顕著に現われなかったためであると思われる。

前報で分子線法を用いれば母体結晶の結晶性がかなり良好になることがわかったので、本論文では分子線法による GaAs エピタキシャル膜の不純物ドーピングを中心として報告し、あわせて不純物の付着係数について一般的に論ずる。

2. 付 着 係 数

分子線法による結晶成長では、真空中を飛来してきた分子あるいは原子が基板に積み重なって薄膜を形成する。したがって、飛来分子の基板あるいは成長層への付着係数が薄膜の成長に大きく影響する。基板への付着係数は薄膜の成長の初期にのみ重要で、第1層が形成されてしまうか、あるいは成長核が合体して基板

表面がおおいつくされてしまえば考えなくて良い。また本論文で扱う GaAs のホモエピタクシーの場合には、基板と成長層は同じであるから成長層への付着係数を考えれば良い。GaAs の母体結晶の成長については、Ga と As の付着係数についてすでに報告されている⁽⁶⁾。これによると分子線法による GaAs 結晶の成長は、GaAs 成長層への As の付着係数の吸着 Ga 密度依存性によっている。GaAs 表面への As の付着係数はほとんど零であるが、表面に Ga が存在する場合にはこれが零でなく有限の値をもつ。すなわち、GaAs 表面上に As のみが過剰に堆積することはない。一方 Ga の付着係数は GaAs 表面上で有限な値をもち、適当な基板温度範囲では温度に対して指数関数的に変化する。すなわち、GaAs 表面に Ga のみ堆積することは可能である。また Ga 上への As の付着係数は ~ 1 である。したがって、過剰な Ga が堆積しない程度に As を Ga に対して余分に供給してやれば、Ga と結合し得なかった As は脱着してしまい、化学量論比の GaAs を形成することができる。これからわかるように、結晶成長の速度は供給する Ga 分子線の量によって決まる。

不純物の付着係数は次の二つの点で重要である。まず、第1にはドーピングしたい不純物を結晶中に混入できるかどうかということであり、第2にはできるだけ混入させたくない残留ガス中の不純物がどの程度影響を及ぼすかという点からである。一般に標準状態において結晶性の物質は、付着係数と単体の平衡蒸気圧の間に同じ傾向が見られる。つまり、蒸気圧が高く蒸発しやすい物質は付着係数が小さい。今までに報告されている GaAs 上への種々の原子、分子の付着係数を第1表に示す。ドーピング用不純物については第4章で述

Impurity Doping Effect of Molecular Beam Epitaxial GaAs Films. By M. NAGANUMA, Associate & K. TAKAHASHI, Member (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology).

永沼 充: 准員, 東京工業大学

高橋 清: 正員, 東京工業大学工学部電子理工学科

第1表 GaAs 上への種々の原子、分子の
付着係数Table 1. Sticking coefficient of several
atoms and molecules on GaAs.

	付着係数	温度
As ⁽⁶⁾	~0(吸着Gaがない場合) ~1(吸着Gaでおおわれている場合)	(560°C)
Si, Ge, Sn ⁽⁶⁾	~1	(560°C)
Mg ⁽⁶⁾	10 ⁻⁵	(560°C)
Cd, Zn ⁽²²⁾	~0	(500°C)
O ₂ ⁽¹³⁾⁽¹⁶⁾	10 ⁻⁴ (111) 10 ⁻⁵ (111)	(室温)
H ₂ , N ₂ , CO ⁽¹⁵⁾	7×10 ⁻⁵ (110) ~0	(室温)

べるので、ここでは残留ガス成分の GaAs への付着係数について述べる。

一般に真空装置内部に残される残留ガス成分中で最も多いものは H₂O である⁷⁾。特に十分なベークアウトができない場合はこの傾向が著しい。この他に O₂, CO, N₂, H₂ などが考えられる。CO, N₂, H₂ などは第1表に示されるように付着係数は~0で、これらの残留ガスについてはあまり気を配らなくてもよいことがわかる。O₂ の吸着(化学吸着であれば表面の酸化と考えてよい)は面方位によって異なり、(111)面で最も大きい。このことは O-As の結合エネルギー 114kcal/mol が O-Ga の結合エネルギー 75kcal/mol に比べて大きいことから予想される。

H₂O の付着係数は未知であるが、ある程度の確率で解離吸着するものと思われる。Al などの蒸着において蒸着中に異常に H₂ が増加することが知られており、筆者らも Ge の蒸着でこの傾向を見いだしている。O₂ は GaAs に混入されると deep trap として働き、他の不純物をドープして伝導形を制御するのが困難となる。したがって、残留ガス中の H₂O および O₂ 成分は極力減少させなければならない。従来の三温法にかわって分子線法を用いることにより O₂ の混入をできるだけおさえ、従来の蒸着膜よりも伝導形の制御が容易になったことは前報⁽⁵⁾で報告した。H₂O の除去法としては、十分なベークアウトとマイスナトラップの使用によるしかない。C は残留ガス中にはほとんどないが、炭素化合物の解離吸着によって表面に付着すると、イオンボンバードメントなどの強力な方法でないと除去できない⁽⁸⁾ので、CO, CO₂も減少させるのが望ましい。

3. 実験ならびに結果

〈3・1〉 GaAs 結晶の成長 使用した蒸着系などについては、前報で報告したので本論文では省略する

第1図 実験装置の概略

Fig. 1. Schematic of experimental apparatus.

が、その概略図を第1図に示す。高真空系は1回の running time が長いので、1回の排気で3個の試料が形成できるようにしてある。排気系はオイルフリーなゲッタイオンポンプおよびチタニウムサブリーメーションポンプを用い、バックグラウンドは $\sim 10^{-9}$ Torr である。蒸発源および蒸発室、蒸着手順については前報⁽⁵⁾のとおりである。

蒸発源からビーム状になって噴出してくる Ga, As およびドーパントの分子線は基板に到達すると同時に膜厚および蒸着速度モニタ用の水晶振動子の表面と質量分析計のガス導入口にも達するようになっている。膜厚は水晶振動子の共振周波数の変化から読みとる。1kHz の変化は GaAs の場合 300 Å の膜厚に相当する。この値と基板、水晶振動子および蒸発源の幾何学的な配置から計算によって膜厚を知ることができる。水晶振動子は水冷されているために、成長時の基板温度では付着しないドーパントも付着するので、ドーパントの分子線強度が著しく大きいときは誤差を生ずるから、これらの分子線が振動子に届かないようにくふうしてある。

質量分析計は4極子形で、質量数 1~300 までの残留ガスの分析ができる。第2図に典型的な残留ガススペクトルの測定結果を示す。これは液体窒素の冷却トラップを使用する前の分析結果であって、H₂O のピー

第 2 図 残留ガススペクトルの一例

Fig. 2. Typical mass spectrum of residual gases.

クは冷却トラップを用いることによって著しく減少する。50 以上の質量数の大きなピークは分析計(日電バリアン製 NAG-530)の感度を最大にしても As_2 を除いてほとんど検出されない。蒸着時はこれに Ga および As のピークが加わる。これらのピークの出力を増幅して蒸発源温度制御に用いることも可能であるが、質量分析計の安定度が十分でなく、現段階では蒸発源温度を熱電対で検出して蒸発分子流制御を行なっている。

すでに報告したように⁽⁶⁾, GaAs(III) 面を基板としたアンドープホモエピタキシャル層は、基板温度が約 440°C で双晶構造を伴って形成され、530°C では双晶構造のない、表面が滑らかなエピタキシャル層が形成される。

〈3・2〉 不純物のドーピング 伝導形を制御するために同時蒸着による不純物ドーピングを行なった。用いた不純物は Sn(*n*), Zn(*p*), Mg(*p*) である。付着係数はドーピングした不純物が完全にイオン化していると考え

て、成長層のキャリア濃度と不純物分子の基板への到達速度から求めた。不純物分子の基板への到達速度は、蒸発源の幾何学的配置と蒸発源温度から計算によって求めることができる。

Sn ドープではキャリア濃度 $7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ で、移動度が $1,100 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 程度のものが得られた。この移動度の値は同じキャリア濃度のバルク GaAs の 1/2 弱で、従来の真空蒸着膜 ($10^{-2} \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$)⁽²⁰⁾ と比べると良好な値である。キャリア濃度と Sn と Ga の基板への到達比は 1 対 1 の対応を示し、Sn の付着係数は ~ 1 である。

GaAs への p 形ドーパントとしては Ge, Mg, Zn, Cd などが考えられる。第 3 図に示すように Mg, Zn, Cd はその蒸気圧が高いので、第 2 章で述べたように付着係数は小さいと考えられる。このことからすると Ge のほうがドーピングしやすいことになるが、Ge は両性不純物であり、報告⁽⁹⁾されているように p 形ドーパントとして用いる場合は Ga rich の状態を保たねばなら

第 3 図 元素の平衡蒸気圧

Fig. 3. Equilibrium vapor pressure of some elements.

(a) 50 Å/s

(b) 13 Å/s

(c) 2 Å/s

第 4 図 成長表面の光学顕微鏡および電子顕微鏡写真

Fig. 4. Photo- and electron-micrographs of surface of grown layers.

ないこと、および補償されるために不純物の利用効率が落ちることなどの理由により、本実験では Zn, Mg を用いた。

第 4 図は Mg ドープ成長層表面の状態を示したもので、蒸着速度が大きいときは 3 次元的なピラミッド状成長が多くみられ、それらの中間部も大きく波打っている [(a) 図]。蒸着速度を小さくしてゆくとピラミッドは小さくなり、また中間部は平坦になって [(b) 図]、やがて光学顕微鏡観察では全く特徴のない平坦な表面になる [(c) 図]。この 2 Å/s の場合の写真は電子顕微鏡による Cr-C レプリカ像である。写真に現われているように、2 次元的な成長を示すステップがみられる。このステップの高さは Cr の斜め蒸着 (入射角約 75 度) によってできた影の部分の長さから単純に計算すると数 10~数 100 Å 程度である。

このような面の電子線回折をとると第 5 図に示すようになり、良好なエピタキシャル層が形成されていることがわかる。Mg ドープ膜のうち、(a) 図はドープ量がそれほど多くない場合 ($<1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) であって、(c) 図のアンドープの場合と同じであるが、(b) 図は多量にドープした場合 ($>10^{20} \text{ cm}^{-3}$) で、多結晶性の部分の存在を示すデバイシユラー環がわずかに現われている。パターンはいずれも線状 (streaks) であって、第 4 図で示された平坦な表面であることを裏づけている。Zn をドープした場合は Mg よりも結晶性は劣り多結晶になりやすい。これは Zn の付着係数が小さいので、基板への到達速度を Mg よりもかなり大きくしなければならぬため、GaAs の単結晶化が損なわれるためであろうと考えている。すなわち、多量に入射

(a) (b)
(Mg dope) (c)
(undope)
(110) azimuth

第 5 図 電子線回折パターン

Fig. 5. High energy electron diffraction patterns.

第 2 表 成長膜の n, ρ, μ およびドーパントの付着係数

Table 2. n, ρ, μ and sticking coefficient of dopant for some films.

試料番号 (No.)	ドーパント	抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	移動度 ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	キャリア濃度 (cm^{-3})	付着係数
1	Zn	0.51	15.6	1.3×10^{18}	5×10^{-7}
6	Mg	0.0050	22.5	5.6×10^{19}	1.5×10^{-4}
7	Mg	0.063	104	9.5×10^{17}	2.0×10^{-4}
8	Mg	0.0093	14	4.8×10^{19}	2.0×10^{-3}
9	Mg	0.0074	102.5	8.2×10^{18}	1.4×10^{-4}

する Zn 分子は Ga および As の表面移動を妨げることが考えられるし、揮発性の Zn の蒸気を真空中に噴出させることは超高真空蒸着を困難にする。

第 2 表に得られた試料のいくつかについて抵抗率, キャリア濃度, 移動度, ドーパントの付着係数を示す。基板は Cr ドープ GaAs(111) 面で基板温度 500°C , 蒸着速度は $\sim 5 \text{ \AA/s}$ である。前報⁽⁵⁾で基板温度 530°C 以上で良好なエピタキシャル層が形成されることを報告したが, 今回はドーパントの付着係数が小さいことを考慮して, 少し低い 500°C に選んだ。膜厚は No. 8 の $800 \text{ \AA}$ を除いて $\sim 0.5 \mu\text{m}$ である。付着係数は Mg の場合 $\sim 10^{-4}$ であって, Cho 氏の報告⁽⁸⁾している値 10^{-5} より大きい, Mg の基板への到達速度の計算に入る誤差を考慮するとそう大きな違いではない。Zn については 5×10^{-7} で Mg より 3 けたほど小さく, 蒸気圧の傾向から予想される値を示している。No. 8 の試料の付着係数が著しく大きく現われることの説明として, この試料は膜厚が他の試料と比べて薄いので基板からの不純物拡散が考えられる。すなわち, 蒸着開始直前に基板を真空中で $580 \sim 620^\circ\text{C}$ 程度に加熱して表面の清浄化を行なっているが, 一般に Cr ドープ GaAs 結晶中には他の不純物が相当量含まれているといわれており, この不純物の一部が表面に拡散することが考えられる。また成長層は基板表面に近い部分ほど結晶性が劣るために, 欠陥が発生しやすく, これに不純物が捕えられることにより付着係数が増大していることも考えられる。

移動度およびキャリア濃度の温度依存性は, 室温から低温になるに従い移動度は除々に増加し, たとえば No. 7 の試料では 150 K 付近で約 $400 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ となって最大となる。同時にキャリア濃度は減少し $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ となる。

この Mg ドープ p-GaAs 膜および Sn ドープの n-GaAs 膜を用いて形成した薄膜ダイオードの $I-V$ 特性を第 6 図に示す。(a) 図は n 形基板との接合, (b) 図は成長層中に形成した接合によるものである。(a)

p-GaAs(Mg) film on n-GaAs(Si) sub
(a) $V_{\text{er}}: 0.002 \text{ mA/div}, H_{\text{or}}: 1.0 \text{ V/div}$

p-GaAs(Mg) film on n-GaAs(Sn) film
(b) $V_{\text{er}}: 10 \text{ A/div}, H_{\text{or}}: 1.0 \text{ V/div}$

第 6 図 Mg ドープ薄膜ダイオードの $I-V$ 特性
Fig. 6. $I-V$ characteristics of Mg doped thin film diodes.

図では逆方向漏れ電流の小さな接合が形成されている。(b) 図は薄膜のキャリア濃度が高いため, 逆方向の降伏が明瞭でない。

4. 結果の検討

第 2 章でも述べたように, 分子線法で不純物をドーピングするにはその付着係数が大きな問題になる。したがって, 与えられた結晶について不純物の付着係数がどのくらいになるかあらかじめ予測できることが望ましい。付着係数とは表面に飛来した原子あるいは分子のうち, 表面に捕われて固体の一部となるものの割合である。したがって, 化学吸着がその性質の大部分を支配するが, 吸着の化学結合の性質についてはほとんどわかっていない。そこで, ここでは吸着の化学結合のエネルギーを適当な方法で見積って, 吸着状態の不純物原子の密度に対する速度方程式をたて, GaAs への同時蒸着による不純物ドーピングについて考察し, あわせて実験結果との比較検討を行なう。

GaAs の母体結晶の成長については, その成長速度は Ga の入射束によって律速されているので, 吸着状

態の Ga 密度の速度方程式をたてれば良い⁽⁶⁾。添字 1 を Ga に関するもの、2 を不純物元素に関するものとして速度方程式は

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{n_1}{\tau_1} - n_1 k_1 F_{As} + F_{Ga} + \Gamma \quad \dots\dots (1)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_2}{\tau_2} - k_2 n_2 + F_D + \Delta \dots\dots\dots (2)$$

となる。ここで、(1)式の第1項は表面滞在時間 τ_1 で脱着してゆく Ga 原子、第2項は入射してくる As 分子と結合して GaAs となるもの、第3項は入射してくる Ga 原子、第4項は GaAs の分解によって生成されるものを示す。また(2)式の第1項は同じく表面滞在時間 τ_2 で脱着する分子、第2項は不純物として結晶中にくり込まれてゆくもの、第3項は入射してくるもの、第4項は成長層から拡散して出てくるものを示す。第4項は定常状態で成長させているときには無視できるが、p-n あるいはヘテロ接合の多層構造を形成する場合には考慮しなくてはならない。 k_1, k_2 はそれぞれ飛来した Ga 分子が As と結合して GaAs になる割合および表面に存在する不純物が結晶中に組み込まれる割合を表わす。

(1)式および(2)式から定常的な表面密度が求まりそれぞれ

$$n_1 = \frac{F_{Ga} + \Gamma}{1/\tau_1 + k_1 F_{As}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$n_2 = \frac{F_D + \Delta}{1/\tau_2 + k_2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

となる。不純物の付着係数 S_2 は

$$S_2 = \frac{k_2 n_2}{F_D} \approx \frac{1}{1/k_2 \tau_2 + 1} \quad \dots\dots\dots (5)$$

となる。ここでは(4)式の Δ は小さいとして無視した。 $k_2 \tau_2 \ll 1$ の場合には $S_2 \approx k_2 \tau_2$ となる。一方、ドーピング密度 P は結晶中にくり込まれる Ga とドーパントの比で決まり

$$P = \frac{k_2 n_2}{k_1 n_1 F_{As}} B = \frac{k_2 n_2}{d} \quad \dots\dots\dots (6)$$

となる。ここに、 B は成長層単位体積中の Ga-As 対の数、 d は蒸着速度であって、実測によって容易に決定できる量である。分子に現われる $k_2 n_2$ なる量は、GaAs の n 形ドーパントである Sn, Si, Ge のような表面滞在時間 τ の大きいドーパントの場合は、入射する分子線の量で置き換えることができる。

表面滞在時間 τ については

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_b}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots (7)$$

と表わされると考える。つまり、表面に吸着した原子

は τ_0 なる周期で表面垂直方向に振動しており、この間に E_b 以上のエネルギーを得たものは再び脱着してゆくと考える。GaAs 上の各種元素の吸着に対する τ_0, E_b は Arthur 氏⁽⁶⁾ が Ga について測定したほかはほとんど未知である。そこで、 τ_0 については Arthur 氏の Ga における値 1.5×10^{-14} s (GaAs (III) 面での値)を採用し、結合エネルギー E_b については Pauling 氏の方法⁽¹⁰⁾によって、同種原子間の結合エネルギーと電気陰性度から次式を用いて求める。

$$E_{A-B} = \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B}) + 23(x_A - x_B)^2 \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここに、 E_{A-A}, E_{B-B} はそれぞれ A および B 分子単体での結合エネルギー、 x_A, x_B はそれぞれの電気陰性度である。Fe, Ni, W などの金属上での吸着に関して、(8)式は実験値とかなり一致した結果を示している。

ここでは、添字 A に Ga あるいは As, B に不純物元素をあててそれぞれの間の結合エネルギー E_{A-B} を求め、その値の大きいほうの組合せが吸着の過渡を律速していると考えて大きいほうの値を採用する。第3表に各種の元素について結合エネルギー E_b 、生成エンタルピー ΔE_f^0 、電気陰性度 x の値を示す。Mg-Mg の結合エネルギーの値は未知であるので、生成エンタ

第3表 結合エネルギー、生成エンタルピー
および電気陰性度

Table 3. Binding energy, enthalpy of formation and electronegativity values.

元 素	結合エネルギー ⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ (kcal/mol)	生成エンタルピー ⁽¹⁸⁾ (kcal/mol)	電気陰性度 ⁽¹⁰⁾ (eV)
Ga-Ga	33	66.0	1.6
As-As	32.1	60.64	2.0
Ge-Ge	65	90.5	1.8
Mg-Mg	6.8	35.9	1.2
Zn-Zn	6	31.19	1.6
Sn-Sn	46.7	72.0	1.8

第4表 いくつかの組合せの結合エネルギー
および表面滞在時間

Table 4. Binding energy and surface resident time for several systems.

組合せ	結合エネルギー (kcal/mol)	合金とその融点 ⁽¹⁹⁾	表面滞在時間 (s)
Ga-Mg	23.6	Mg ₃ Ga ₂ 456°C	8×10^{-6}
As-Mg	34.3	Mg ₃ As ₂ 800°C	9×10^{-6}
Ga-Zn	19.5	合金つくらず共晶点 25°C	6×10^{-9}
As-Zn	22.8	Zn ₃ As ₂ 1,015°C	5×10^{-8}
Ga-Sn	40.8		6×10^{-3}
As-Sn	37.3		6×10^{-4}
Ga-Ge	50.4		2.0
As-Ge	49.5		1.2

ルピーに比例すると考えて Zn-Zn の値から計算したものである。これらから(8)式によって計算した結合エネルギーおよびそれらの組合せが規則合金を形成する場合はその融点を第4表に示す。

また, τ_0 に 1.5×10^{-14} s を用いて 500°C の場合について計算した τ の値を同時に示してある。第4表の第1列の結合エネルギーの大小の傾向は, 第2列の合金の融点の大小の傾向と良く一致している。Ge 以外は $\tau \ll 1$ であるので, (2)式の k_2 の値は不明であるが, これが付着係数の値であると考えて差しつかえない。* 計算により求めた τ は Sn と Zn で少し小さすぎる値を示すが, Mg の場合は実験結果とほぼ一致していると考えて良い。

Mg, Zn ではともに As との結合が強く, これが吸着の過程を律速している。GaAs 上への Zn の吸着の報告⁽¹²⁾でも初期の1単原子層以下の吸着では Zn-As の形で存在していることを示唆している。Sn の場合に実験の結果(~ 1)との違いが大きすぎることにについては現在まだわかっていない。

Mg, Zn では第4表の結果のように付着係数が小さく, 同時蒸着によるドーパントとしては適当でない。付着係数が大きくなるためには, (8)式からわかるように不純物元素自身の結合エネルギーが大きく, また Ga あるいは As との電気陰性度の差が大きいほど良い。第4表で As-Mg の組合せの τ が比較的大きいのは, As と Mg の電気陰性度の差が大きいことによる。そこで, 現在問題となっている p 形ドーパントで結合エネルギーが大きく, 電気陰性度の差の大きい元素を拾い出してみると第5表のようになる。このうち C-C は理想的であり, 実際に結晶の IMA (Ion Micro Analyzer) 分析を行なうと, 注意深く作った結晶でも多量の炭素が検出される。しかし, 大部分は電氣的に不活性となっているので, ドーパントとしては向いていない。その他の系について τ を計算してみる

第5表 結合エネルギー, 電気陰性度および 500°C における平衡蒸気圧

Table 5. Binding energy, electronegativity and equilibrium vapor pressure at 500°C.

元 素	結合エネルギー ⁽¹⁷⁾ (kcal/mol)	電気陰性度 ⁽¹⁰⁾ (eV)	500°C における蒸 気圧 (Torr)
Li-Li	26.7	1.0	5×10^{-8}
C-C	114	2.5	—
Mn-Mn	21	1.5	8×10^{-9}
Co-Co	39	1.8	5×10^{-17}

*: $1/k_2$ は表面に存在する不純物が結晶中に組み込まれてゆくときの時定数の性質をもっており, いまの場合, 母体結晶の成長速度が 1 monolayer/ $\sqrt{s}$ 程度であるので, $k_2 \sim 1$ として考えても大きな誤差はない。

と Li: 15s, Mn: 3×10^{-8} s, Co: 4.5×10^{-4} s となり, Li, Co の τ が Mg よりも大きい。特に Li はこの値から求めると付着係数は ~ 1 となる。Li は GaAs 中での拡散係数が大きく (500°C で 1.6×10^{-7} cm²/s⁽¹³⁾), 比較的低温で成長を行なう分子線法が適していると考えられる。しかし, 蒸気圧の点から考えると 500°C で Mg の蒸気圧が 3×10^{-9} Torr であるのに対して, Li は 1×10^{-4} Torr の程度であるから, それほど付着係数が大きくなるか疑わしい。これに対して Mn, Co は蒸気圧が低く, 特に Co は Ge よりも蒸気圧が低く, τ の計算結果も Mg より 1 けた近く大きく有望であると思われる。

5. む す び

GaAs の同時蒸着による n 形ドーパントとしては, Si, Ge, Sn など容易にドーブされ得るものがあるが, p 形ドーパントとしては Mg, Zn, Cd など付着係数の小さなものしかない。両性不純物では Ge のみが p 形にもドーブされると報告されている⁽⁹⁾。本研究ではドーブされた不純物を効率良く用いることを考えて Mg, Zn についてドーピングを行ない, 付着係数が予想された値を示すことを確かめた。ドーパントとしては, Mg のほうが Zn よりも優れており, Mg を用いた薄膜 pn 接合の I-V 特性は良好な結果を示した。Zn は付着係数が小さいために基板への到達速度を大きくしなければならず, 母体の結晶性を損ない, 電子線回折でも多結晶のパターンが多くみられた。

これらのドーパントの付着係数を統一的に扱うために, Pauling 氏の方法により結合エネルギーを見積って表面滞在時間 τ を計算し, 吸着原子密度の速度方程式から付着係数 S を求めた。大胆な仮定を用いているためにその適用に限界はあるが, Mg についての計算結果はほぼ満足できるものであった。

これらを他の元素についても適用して同時蒸着による p 形ドーパントとしての可能性を探った。その結果 Li, Co などが付着係数が大きく容易にドーブされやすいであろうと推測される。現在, 実験的にこれを確かめることを検討中である。

終わりに, 日頃ご指導していただいている本学 酒井善雄教授, ならびに実験を行なって下さった修士学生 立石和義君ならびに卒論生 川畑清和君に感謝いたします。

(昭和 49 年 4 月 2 日受付, 同 49 年 6 月 19 日再受付)

文 献

-
- (1) J. R. Arthur, et al.: J. Vac. Sci. Technol. **6**, 545(1969)
(2) A. Y. Cho: J. Appl. Phys. **42**, 2074 (1972)
(3) 永沼・高橋: 材料科学 **9**, 221 (昭 47)
高橋: 応用物理 **43**, 547 (昭 49)
(4) 林: 真空 **16**, 91 (昭 48)
(5) 永沼・高橋: 電気学会論文誌 **93-A**, 434 (昭 48-10)
(6) J. R. Arthur, Jr.: J. Appl. Phys. **39**, 4032 (1968)
(7) H. L. Caswell: IBM J. Res. Develop. **6**, 130 (1960)
(8) A. Y. Cho & M. B. Panish: J. Appl. Phys. **43**, 5118 (1972)
(9) A. Y. Cho & I. Hayashi: J. Appl. Phys. **42**, 4422(1971)
(10) L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond p. 64 (1960)
(11) D. P. Stevenson: J. Chem. Phys. **23**, 203 (1955)
(12) J. R. Arthur: Surface Sci. **38**, 394 (1973)
(13) C. S. Fuller, et al.: J. Appl. Phys. **33**, 2507 (1962)
(14) R. E. Honig: RCA Rev. **23**, 567 (1962)
(15) D. D. Pretzer, et al.: Surface Sci. **4**, 265 (1966)
(16) A. U. MacRae: *ibid.* **4**, 247 (1966)
(17) Handbook of Chemistry and Physics ed. by R. C. Weast (Chemical Rubber Co. Ohio U.S. 1968)
(18) 化学便覧 基礎編II 日本化学会編 (1966) 丸善
(19) M. Hansen & K. Anderko: Constitution of Binary Alloys (1958) MacGraw Hill N.Y.
(20) K. Takahashi: J. Vac. Sci. Technol. **9**, 502 (1972)
-