UDC 621.793.14: [546.681' 181.1+546.681' 191.1

論 文

50-A24

分子線エピタキシャル GaP, Ga(AsP)

東京工業大学 立 石 和 義

東京工業大学 永 沼 充

東京工業大学 高 橋 清

1. ま え が き

Ⅲ-V 族化合物半導体薄膜の成長法として、最近注目を浴びているのが分子線エピタキシー⁽¹⁾⁽²⁾(Molecular Beam Epitaxy)である。半導体レーザをはじめとするオプトエレクトロニクスの進歩に伴い、半導体薄膜の重要性はますます大きくなってきており、分子線エピタキシーはその要求に答える唯一の結晶成長法であると言っても過言ではないであろう。

分子線エピタキシーについては筆者らにより先に報告されている⁽³⁾⁽⁴⁾で詳しい説明は省略するが、種々の改良により、従来の真空蒸着より著しく結晶性が改善され、現在では液相成長法や気相成長法にもまして劣らぬほどの結晶が得られている (GaAs では本研究室で $\mu=4,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $n=5\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (室温) 程度のものが容易に得られている)。加えて成長速度が非常に遅くできることから膜厚の制御が極めて精密にできる。DH レーザなど近年ではオングストロームのオーダーの制御が要求されているが、これを実現させることができるのは分子線エピタキシー以外には考えられない。また、液相成長法や気相成長法に比べると成長温度が格段に低い (GaAs では 530°C) が、これも分子線エピタキシーの大きな利点である。成長温度が低いので成長中における不純物の拡散などの影響が少なく、ドーピングプロファイルあるいは混晶比を思いのままに変化させることが可能である。

分子線エピタキシーによる成長では付着係数という量が重要な意味を持っている。これは基板への全入射分子数に対する基板に付着する分子数の割合である。Arthur 氏⁽⁵⁾によれば GaAs 基板に対して Ga の付着係数は ~ 1 (基板温度 750°C 以下)、As の付着係数は表面に Ga がある場合は有限の値をもち、表面に Ga がない場合は 0 である。従って、Ga 分子に対して As 分子を常に過剰に供給しておけば、正確に化学量論比の GaAs が得られるということになる。

全く同じことが GaP についても予想される。結晶性の良い GaP, Ga(AsP) が得られれば、分子線エピタキシーの特徴を生かした光ガイドなど薄膜 IC 素子への応用が考えられる。しかし、分子線エピタキシーによる GaP の成長については BTL の簡単な報告⁽⁶⁾⁽⁷⁾があるのみで詳しい研究はなされていない。そこで本研究では、基礎的なデータを得るために分子線エピタキシーによる GaP の成長を試みた。更に、分子線エピタキシーでは蒸発源のセルを増すだけで三元化あるいは四元化も可能である。そこで実際に Ga と As と P とを同時に供給して Ga(AsP) 混晶の成長も試みたので、ここで報告する。

2. 分子線エピタキシーの実験装置

装置の概略図は先の論文⁽³⁾⁽⁴⁾にも記載したので省略する。分子線エピタキシーは三温度法に改良を加えたものであるが、Ⅲ-V 族化合物半導体の蒸着の場合、Ⅲ 族と V 族の元素の蒸気圧の差異が非常に大きいので、V 族元素を常に過剰に供給しておかなければならない。すると、蒸着中の真空度は V 族元素の分圧にほとんど依存する。分子線エピタキシーでは液体窒素トラップで蒸発源をおおい、成長に不要な V 族元素

Molecular Beam Epitaxial GaP, Ga(AsP). By K. TATEISHI, Non-member, M. NAGANUMA, Associate & K. TAKAHASHI, Member (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology).

立石和義: 東京工業大学

永沼 充: 准員, 東京工業大学

高橋 清: 正員, 東京工業大学

をトラップし、極力ベルジャー内に充満しないように配慮してある。V 族元素が過剰に供給される点では三温度法と同じであるが、液体窒素トラップによって蒸着中のバックグラウンドの真空度が極めて改善され、それによって不純物の混入が減少させられる。また、この液体窒素トラップはいったん基板に入射し、それから反射される分子のトラップも兼ねており、基板には常に新しい分子だけが入射する。また、入射分子は Knudsen セルを用いてビーム状にしばらくされる。本研究では特に V 族元素には更にノズルを用いて極力広がりやを少なくし、真空度の向上に努めた。蒸着中の真空度は 10^{-8} Torr 以下に保つことができた。

排気系はロータリーポンプ、ソーブションポンプで荒引きを行なった後、チタニウムサブリメーションポンプ、イオンポンプで高真空を得た。300°C で数時間ベークすることにより、 10^{-9} Torr 以下の高真空が得られる。

蒸発源としては高純度のグラファイトの Knudsen セルを用い、As あるいは P 用のセルとしては石英ガラス製のセルを用い、その先端にノズルをつけてビームを細くしぼった。基板への到達分子数は Knudsen セルの開口部の大きさ、ノズルの形状、基板とセルの幾何学的配置、セルの温度などにより計算することができる⁽⁸⁾。Knudsen セルからの分子ビームは更に液体窒素トラップタンクにかけられた穴を通り、更に細くしぼられて基板に到達する。セルの加熱にはタングステンヒータを直接巻いて用いた。グラファイトセルにはアルミナコートしたタングステンヒータを用いた。温度はセルの下部にクロメル-アルメル熱電対をそう入して検知し、温度制御は $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内で行なわれた。基板はステンレスブロック上に取り付け、加熱はステンレス内にそう入したタングステンヒータで行ない、基板の温度は $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内に制御された。基板は一度に2個マウントすることができるようにして、GaAs, GaP, Si, CaF_2 , 石英などを必要に応じて組合せて用いた。

蒸着中の膜厚はベルジャー内部に組み込んだ膜厚計によっても検知できるようになっているが、本研究では蒸着速度はすべて $100 \text{ \AA}/\text{分}$ に制御した。

また、蒸着前あるいは蒸着中のベルジャー内の残留ガス分析は質量分析計で行なうことができる。第1図は残留ガス分析のスペクトルである。図中 (a) は蒸着前、液体窒素トラップを使用する前のスペクトルであり、 H_2O が多く残っていることがわかる。(b) 図は (a) 図に液体窒素トラップを使用しているときのものである。(a) 図と比較してみると、 H_2O の減少

(a) 蒸着前 液体窒素トラップ使用前

(b) 蒸着前 液体窒素トラップ使用中

第1図 残留ガス分析

Fig. 1. Mass spectrum of residual gases.

がはっきりと認められる。液体窒素トラップはやっかいな残留ガスである H_2O に対して非常に有効であることがわかる。(c) 図は蒸着中のものである。縦軸は10分の1に縮めて書いてあるが、蒸着中の残留ガスはほとんどが V 族成分であると言える。

2. 実験

用いた基板は GaP, Si, GaAs, CaF_2 , 石英である。GaP の成長には GaP 基板と Si 基板を用いた。Si を用いたのは GaP とのミスマッチが非常に少ないことによる。 CaF_2 , 石英などは光学的特性を測定するための試料用として用いた。GaAs の基板は Ga(AsP) の成長において GaP 基板とともに用いた。

基板の処理は GaP が 50°C の王水で1分、Si が $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 5 : 1$ の混合液で室温において30秒、 CaF_2 はへき開面、石英ガラスは重クロム酸カリウムの硫酸飽和溶液で数時間、GaAs は $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 3 : 1$ の混合液で 80°C で90秒間行なった。こうした基板は、基板ホルダーにすばやくマウントし、高真空中で蒸着直前に約30分、 600°C に保ち、表面の付着物を落とした。

蒸発源物質としては高純度の Ga, P(赤リン), As, Sn を用いた。これらも蒸着直前に実際の蒸発温度よ

りやや高い温度に数分保った後、蒸着を行なった。

4. 実験結果

〈4・1〉 最適成長条件 まず最初に GaP (111) B 基板, Si (111) 基板を用いて, GaP の最適成長条件を検討した。分子線エピタキシーにおいて薄膜の結晶性を左右するのは基板温度と Ga 分子に対する P 分子の割合であろうと考えて, 種々の条件下で成長を行なった。第1表は基板温度と P/Ga の割合を変えて成長させ, 電子線回折によって結晶性を評価した結果の一例である。これによると基板に到達する P/Ga の割合は100倍程度に保っておけば問題はなく, 結晶性に大きく影響するのは基板温度であった。第2図は GaP (111) B 基板を用い, P/Ga を十分に大きくして, 基板温度を変えたときの成長膜の電子線回折パターンである。(a) 図は基板温度 350°C の場合である。回折パターンはデバイ環のみで, 成長層が多結晶であることを示している。(b) 図は基板温度を上げ, 450°C にした場合の回折パターンである。デバイ環とスポットの両方のパターンが見られ, (a) 図よりも結晶性は良い。(c) 図は基板温度 550°C の場合である。きれいな線状のパターンを示しており, 完全な単結晶成長をしていることがわかる。(d) 図は(c) 図と同一の試料で, 電子線の入射方向を 30° 回転させたものである。(c) 図は線状のパターンであるのに対して, (d) 図はスポットのパターンになっている。多くの試料で同一の現象が見られたが, これは次のように解釈される。すなわち, 成長層は (1 $\bar{1}$ 0) 方向に底面の一つの辺をもつ正三角すい形の成長を基本としており, (c) 図は底辺の一つに平行に電子線が入射している場合で,

第1表 基板温度および P/Ga に対する GaP 成長膜の電子線回折パターン

Table 1. HEED patterns of GaP films vs substrate temperature and P/Ga ratio.

$T_{Ga}=1,005^{\circ}C$								
P/Ga	基板温度 350°C		450°C		500°C		550°C	
	GaP	Si	GaP	Si	GaP	Si	GaP	Si
200 $T_P=265^{\circ}C$			DS	DS				
120 $T_P=250^{\circ}C$	DS	DS	DS	DS	SP +DS	DS	ST	SP +DS
40 $T_P=230^{\circ}C$			DS	DS				
6 $T_P=200^{\circ}C$			表面に Ga 析出					

略 DS: デバイ環
SP: スポット
ST: ストリーク

第2図 GaP 基板上的 GaP 成長膜の電子線回折パターン

Fig. 2. High energy electron diffraction patterns of GaP films on GaP.

(d) 図は辺の一つに垂直に入射している場合と考えられる。表面にはこのようなピラミッドが数多く存在していると考えられるが, 幾何学的に考えて, (d) 図の場合には平らな (111) 面からの反射よりも三角すいの稜を透過する電子線のほうが優勢で, 図のような透過形のスポットパターンを示すものと思われる。(c) 図のほうはもちろん透過もあるが, 平らな (111) 面からの反射が (d) 図の場合より多く, 線状のパターンになると解釈される。また反射電子線回折では電子の進入の深さは非常に浅く, 回折はほとんど表面の2次元メッシュ構造からのみと考えてよい。そうすると, 回折線の間隔は電子ビームの入射方向から見た原子間隔に逆比例し, (d) 図の場合は(c) 図の場合の $1/\sqrt{3}$ 倍となるはずである。実際に測定するとそうなっている。基板温度を更に高くすると結晶性はやや悪くなる。これは P の再蒸発によるものと思われる。GaP とのミスマッチの少ない Si 基板も同時に用いたが, 第1表にも見られるように GaP 基板の場合よりもやや結晶性は悪い。

以上の結果, GaP の最適成長条件は基板温度 550°C であると思われる。この温度は GaAs の分子線エピタキシャル温度 530°C に比べてやや高い。蒸発分子は基板に衝突するとエネルギーの大部分を基板に与えてしまい, その後の分子の運動は基板温度だけによる。従って, エピタキシャル温度は蒸発分子のエネルギー, すなわちセルの温度には影響されないと考えられる。また As, P 分子の基板表面滞留時間は非常に小さく, 基板表面での運動に As や P の密度が問題になることもないと思われる。従って, このエピタキシャル温度の差は As と P との付着係数の差によるものだろう

(a) Ga(AsP) 膜の電子線回折パターン
(a) High energy electron diffraction pattern of Ga(AsP) film.

(b) 表面電子顕微鏡写真
(b) Electron micrograph of the surface of Ga(AsP) film.

第 3 図

Fig. 3.

う。以後の実験はすべて基板温度 550°C として行なった。

〈4・2〉 **GaAsP 混晶膜** 分子線エピタキシーでは蒸発源の個数を増すだけで容易に三元化を行なうことができる。そこで本研究では, As を加えて Ga(AsP) 混晶の成長を試みた。基板としては GaP と GaAs を同時に用いた。成長条件は GaP で最適と思われる基板温度 $T_{\text{sub}}=550^\circ\text{C}$, Ga 温度 $T_{\text{Ga}}=1,005^\circ\text{C}$, P 温度 $T_{\text{p}}=265^\circ\text{C}$ 一定とし, As セルの温度を変化させて種々の組成の結晶成長を試みた。第 3 図は $T_{\text{As}}=270^\circ\text{C}$ での Ga(AsP) 成長膜の電子線回折パターンと表面レプリカ法による電子顕微鏡写真である。非常にきれいな単結晶パターンを示している。また表面写真によるとかなり段差は大きい, ステップ状の成長が見られる。表面が平らであるということはデバイスを考える場合に極めて重要なことであり, 条件のコントロールにより GaP, Ga(AsP) でもこれが可能であることを示している。第 4 図に Ga(AsP) の X 線回折パターンの一例を示す。このような X 線回折パターンから組成比を見積り (おおよその組成比 x を知るために Vegard の法則を拡張して用いたので正しい値とは言えない。以下, x の値についてはすべて同じ方法で決めたものである), As 温度に対してプロットしたの

第 4 図 Ga(AsP) 膜からの X 線回折パターン
Fig. 4. X-ray diffraction pattern of Ga(AsP) film.

第 5 図 As セル温度に対する組成比の変化
Fig. 5. Mole fraction of GaP in Ga(AsP) vs. As cell temperature.

が第 5 図である。Honig 氏らの蒸気圧データによれば, この温度範囲では As の蒸気圧の対数は近似的に温度に比例する。基板への到達分子数は蒸気圧に比例するから, As の到達分子数 n_{As} は

$$n_{\text{As}} = n_0 \exp(0.06059 T_{\text{As}})$$

となる。P の到達分子数を n_{p} , P と As の付着係数を α, β とすると混晶比 x は次のように書ける。

$$x = \frac{\alpha n_{\text{p}}}{\alpha n_{\text{p}} + \beta n_{\text{As}}}$$

いま, P の温度は一定であるから $x=0.5$ となる T_{As} を T_0 とすると x は次のように書き換えられる。

$$x = \frac{1}{1 + \exp\{0.06059(T_{\text{As}} - T_0)\}}$$

この式は Honig 氏の蒸気圧データから導いた理論値

であるが、これに実験データ $T_0=542\text{K}$ を入れると曲線は第5図とだいたい一致する。As と P のセルの形などから計算によって As/P を求めることができる。それによると As/P=1 になる As セルの温度は 285°C である。第5図でこの温度の部分を見ると $x \approx 0.2$ となっており、非常に GaAs に近い Ga(AsP) ができている。これは As のほうが P よりも付着係数が大きいことを示すものである。実際のデータから計算すると、As のほうが P よりも2~8倍付着係数が大きい。第5図における As 温度 T_{As} と組成比 x の関係の再現性は非常に良い。

また、 $x=0.44$ 付近では相の分離をしていると思われる試料があった。第6図はその X 線回折パターンである。この相の分離を生ずる近辺を除けば、任意の組成比をもつ単結晶 Ga(AsP) 混晶を容易に成長させることができる。液相成長法では溶解度などの問題で Ga(AsP) に関してはすべてのモル比にわたって混晶膜を成長させることは不可能である。しかし、以上のように分子線エピタキシーによれば容易に可能である。分子線エピタキシーの最大のメリットの一つが実験的に確かめられた。

〈4.3〉 傾斜形バンドギャップ Ga(AsP) これまでの実験で任意の組成比をもつ Ga(AsP) が再現性よく得られることが確認された。そこで、この特徴を生かす試みとして傾斜形バンドギャップを作成した。

傾斜形バンドギャップは厚さ方向に徐々にバンドギャップの変化したもので、種々の応用が考えられている。例えば、Kroemer 氏⁽⁸⁾はトランジスタのベース領域を傾斜形バンドギャップにして、ベース内にドリフト電界を形成させ、シャ断周波数を高くすることを提唱している。これは不純物濃度にこう配をもたせてドリフト電界を作る場合と比較して、高注入レベルでもドリフト電界が弱められることはないという長所をもっている。また他にも傾斜形バンドギャップは GaAs を用いた太陽電池や光検出器などへの応用が考えられ、筆者らにより研究されている⁽¹⁰⁾。これは傾斜形バンドギャップにしてドリフト電界を作り、表面再結合の影響を少なくして効率を上げようとする試みである。

このような応用のために、現在 (GaAl)As を中心に傾斜形バンドギャップの形成が研究されつつある。(GaAl)As の場合、気相成長では酸化の問題と組成比の制御が困難なために不可能である。液相成長でも溶媒中での Al の拡散の過程を利用して組成を変えようという試み⁽¹⁰⁾が筆者らによってなされているが、任意の組成を持ち、任意の傾きを持つ傾斜形バンドギャップ

第6図 Ga(AsP) 膜の相分離

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of Ga(AsP) in a two-phase nonequilibrium condition.

プを精密に制御して得ることは分子線エピタキシー以外では不可能と言っても過言ではない。特に上述のような Kroemer 氏の提案などは非常に狭い範囲でバンドギャップを変化させなければならず、このような要求に答えるのは分子線エピタキシーだけであろう。

この分子線エピタキシーの大きな特徴を実証するために、Ga(AsP) の傾斜形バンドギャップを作成した。分子線エピタキシーではセルの温度制御だけで容易に精密な組成比の制御ができる点が大きな長所である。本研究では As セルの温度のみを変化させることによって、GaAs 基板上に GaAs, Ga(AsP), GaP と徐々に組成を変え、バンドギャップが徐々に大きくなる傾斜形バンドギャップを作成した。As 温度のプログラムは第7図(a)に示す。230°C から 290°C までが組成比 x の遷移領域である。膜厚は約 $1\mu\text{m}$ であり、この中で組成は GaAs から GaP 近くまで全域にわたって変化している。第7図(b)はこうして得られた膜の X 線回折パターンである。GaAs と GaP に近い Ga(AsP) の二つのピークの間が傾斜形バンドギャップを持つ Ga(AsP) からの回折である。第4図と比較してもわかるが、雑音に対するピーク間の散乱強度が非

(a) As セルの温度プログラム
(a) The programmed temperature of As cell as a function of time.
(b) 傾斜形バンドギャップ Ga(AsP) の X 線回折パターン
(b) X-ray diffraction pattern of the graded band gap structure Ga(AsP).

第 7 図

Fig. 7.

常に強いことから、傾斜形バンドギャップが得られていることがわかる。第 8 図に深さ方向の組成比を Auger 分析によって解析した結果を示す。確かに予想されたとおり、すべての組成比にわたって Ga(AsP) 傾斜形バンドギャップが形成されている。

5. 結 論

本研究では分子線エピタキシーにより GaP 薄膜の成長を試み、その結果、結晶性の非常に良い GaP 結晶が得られた。成長温度は 550°C と低く、電子線回折によると完全な単結晶であった。また、同じ条件で As を導入し、Ga(AsP) 混晶の成長を試みた。その結

第 8 図 傾斜形バンドギャップ Ga(AsP) の深さ方向の組成 (Auger 分析による)

Fig. 8. Mole fraction profile in the Ga(AsP) graded band gap layer. (by sputter-etching-Auger Electron Spectroscopy)

果、As セルの温度制御のみで任意の組成比をもつ Ga(AsP) 単結晶が得られた。そこで、このことを利用して傾斜形バンドギャップをもつ Ga(AsP) を作成した。

狭い範囲で任意の組成比と任意の傾きを持つバンドギャップを作ることが可能であることが実証されたわけであるが、これは最近注目をあびている材料 (Ga-Al)As にも当然適用することができよう。そうすれば前述の Kroemer 氏の提唱する傾斜形バンドギャップを持つベース、あるいは現在液相成長で進めている太陽電池などのデバイスへ利用されることも遠い日のことではないであろう。

最後に本研究に関して、終始貴重ご助言とご指導をいただいた本学 酒井善雄教授に深く感謝いたします。また Auger 電子分光分析を行なって下さった日電バリアンの関係各位に厚くお礼申し上げます。

(昭和 49 年 12 月 3 日受付)

文 献

- (1) A. Y. Cho: J. Appl. Phys. **42**, 2074 (1971)
- (2) L. L. Chang & L. Esaki: J. Vac. Sci. Technol. **10**, 655 (1973)
- (3) 永沼・高橋: 電気学会論文誌 **93-A**, 434 (昭 48-10)
- (4) 永沼・高橋: 電気学会論文誌 **94-A**, 389 (昭 49-9)
- (5) J. R. Arthur: J. Appl. Phys. **39**, 4032 (1968)
- (6) J. R. Arthur & J. J. LePore: J. Vac. Sci. Technol. **6**, 545 (1969)
- (7) A. Y. Cho, M. B. Panish, & I. Hayashi: Proc. Symp. on GaAs p. 18 (1970)
- (8) 楠: 真空 **14**, 10, 347 (昭 46)
- (9) H. Kroemer: Arch. Elektrotech. Ubert. **8**, 223 (1956)
- (10) 小長井・高橋: 応用物理学会応用電子物性分科会 p. 1 (昭 49-9)