混晶成長を制御するもの — 原子的モデルの提案 —

東京大学・工学部 西 永 頌

Tatau NISHINAGA: Elemental Process in the Growth of Semiconductor Alloy
-Proposal of a Model-.

Growth process of semiconductor alloy in atomic scale is studied basing on the experimental results of compositional non-uniformity which is formed around a macrostep riser or in the region of facet to off-facet transition. The non-uniformity is measured by spatially resolved photoluminescence (SRPL) at liquid nitrogen temperature. It is found that the local composition varies with the change in the propagation velocity of atomical step. To understand this, a model is proposed, in which the step edge is assumed to have a different composition to the bulk value (step edge segregation) and this step edge composition is frozen in to give the final bulk composition.

1. はじめに

“混晶”という言葉について先ず定義しておきたい。これは英語の mixed crystal の訳から来ており、合金の結晶を意味する。金属分野では、同じ言葉が多種類の結晶の混合物を指すものとして使われているのでその意味では使い方にやゝ混乱がある。ここでは特に合金の単結晶を指す言葉として用いる。混晶には、勿論、金属をはじめ、イオン結晶や有機物結晶等非常に多くのものがあるが、ここでは半導体の混晶、それもⅢ-Ⅴ族半導体の混晶を中心にあつかうことにしたい。

半導体混晶の構造は、すでに述べた GaAs と AlAs の例をとると立方硫化亜鉛構造の、一つの面心立方格子（副格子）の位置を As が占め、もう一つの面心立方格子を Ga と Al が無秩序に占めている。Ga と Al の原子価は等しいので、この結晶は GaAs に等原子価不純物 (isoelectric impurity と呼ばれる) Al を混合したものとも言える。この混晶は $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 又は $(\text{GaAl})\text{As}$ と書かれるが、ここでは簡単のため後者の記号を用いる。混晶には (GeSi) のような二元のもの、 $(\text{GaAl})\text{As}$ のように三元または擬二元 (GaAs と AlAs の合金と考えた場合) のもの、 $(\text{GaAl}$

$\text{In})\text{As}$ のような四元または擬三元のもの、 $(\text{GaAl})(\text{AsP})$ のような四元のもの、さらに五元および六元といった混晶も考えられる。

混晶を形成する際重要なファクターは二つある。一つは構成要素となる各々の半導体のエネルギーバンド構造であり、もう一つはその格子定数である。希望のバンドギャップを持つ混晶を得ようとすると、それに合った半導体の組み合わせから適当なものを探さることになる。一方、混晶の格子定数（空間平均値）についても、多くの混晶で Vegard の法則が成立しているの、格子定数の一致するヘテロ接合の組合せを探することができる。

Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体の擬二元～同四元混晶の各々がどのようなバンド構造と格子定数を持つかというダイアグラムが Sasaki 等¹⁾によって与えられている。

混晶成長には、通常の結晶成長法のいずれも用いることができる。混晶の大型結晶を成長させる場合には、Ⅵ族混晶ではチョクラルスキー法が、Ⅲ-Ⅴ族混晶では液体カプセル結晶引上げ法または水平ブリッジマン法が用いられる。但し、バルク結晶成長の場合、一般的に組成が成長とともに変化するので、格子定数が異なる組合せからの混晶では、多くの転位をはじめとする欠陥の導入がさ

けられない。

これに比し、エピタキシャル成長を用いると完全性の高い混晶薄膜が得られる。エピタキシャル成長法には、液相成長法 (Liquid Phase Epitaxy, LPE), 分子線エピタキシ (Molecular Beam Epitaxy, MBE), ハロゲン系を用いる気相エピタキシ (Vapor Phase Epitaxy, VPE) および有機金属原料を用いた気相エピタキシ (Metalorganic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) がある。いずれも、広範囲な混晶単結晶薄膜を与えるが、この中でも LPE は熱平衡に非常に近い状態での成長であり、比較的手軽に完全性の高い結晶を与える。

しかし、LPE 法は熱平衡に近い状態での成長法であるために、基板のメルトバックの問題があり、原子層オーダーの厚さの多層薄膜を形成することはかなり困難となる。また、金属溶媒を用いていることから、大きな基板上に一様かつ平坦な薄膜を形成することはあまり容易ではない。そこで LPE 以後に注目されるようになったのが MBE, ハロゲン VPE, MOCVD といった気相を介した成長法である。このうち、ハロゲン VPE は一般に他二者とくらべ平衡状態に近い条件下での成長であるが、MBE, MOCVD は通常用いられる温度範囲では成長反応を平衡に近づけるべき溶解 (エッチング) 反応が殆んど存在していないため、この意味では非平衡状態での成長と言える。しかし、このエッチング反応がないことは、ヘテロエピタキシャル成長の場合極めて急峻な組成変化が可能であることを意味し、この点を利用することにより単原子層のオーダーで組成を変化することも可能になっている。一方、MBE 法、MOCVD 法ともに、比較的高温における成長では、組成に関し偏析を起こすことが知られており、この点から見ると両方法とも、ある程度平衡反応的な振舞も示すことがわかる。しかし、MBE, MOCVD において、偏析がどのような原子的过程で起きているか、その本当の姿はまだ明らかではない。

本報告では、Ⅲ-V 化合物半導体混晶を例にとり、かつ最も平衡に近い成長法である LPE 法で混晶を成長させた場合、組成がどのようにきめられているのかを原子レベルの成長にまで立ち戻り考察してみたい。この結果は、その本質において、MBE 法や MOCVD 法など他の成長法について

も程度の差こそあれあてはまることであり、その意味で最も基本的な考え方となるものと思う。

先ず巨視的な意味で組成を決定しているファクタを考えると、それは熱力学的自由エネルギーということになる。融液成長法、LPE, ハロゲン VPE においては、ある組成を持ち成長する結晶の自由エネルギーと、その成長母相 (気相) の自由エネルギーを等しいと置くことにより組成が決定される。この熱力学理論においては、正則溶液または正則固溶体近似 (ともに regular solution 近似) が良く成立していることが示されている^{2,3)}。固体に関して言えば、格子定数の異なる半導体から作られた混晶の場合、その原子の周囲に形成される歪場が自由エネルギーの増加をもたらすと考えられるもので、そのために二元 (または擬二元) 合金の場合、理想溶体の自由エネルギーに過剰混合自由エネルギー $\Delta G^{\text{ex}} = \alpha x \cdot (1-x)$ が加わると考える。ここに、 x は組成、 α は相互作用パラメータと呼ばれ、この近似では定数である。Stringfellow は DLP モデルを提案しこの α を与える半経験式を導いた⁴⁾。このような熱力学モデルは、ある条件下では MOCVD や MBE に応用することが可能で、成長する混晶の組成と原料組成の関係が計算により各々 Koukitsu 等⁵⁾ および Seki 等⁶⁾ によって与えられている。

しかし、熱力学的考察では、すでに述べたように、成長する混晶の固相とその成長母相の自由エネルギーを等しいと置いているので、この理論からは成長混晶組成の特定の結晶面による差や、ある低指数面からの傾きに対する変化といったものは原理的に説明不可能である。ところが、混晶を成長させるとき、明らかに組成は面方位によって変化する。このことは、混晶の成長に於て、通常熱力学では説明できない成長の原子的过程が存在していることを示している。一方、混晶組成の不均一は、半導体における不純物分布の不均一とも深い関係にある。

以下では、混晶組成が結晶成長の方位に対してどのように変化するかを実験的にくわしく調べ、理論的に解析した結果について述べ、それをもとに混晶成長において組成がどのようにきまるかにつきその原子的过程に関するモデルを提案する。

2. 空間分解フォトルミネッセンス法による混晶組成の不均一分布の測定

我々が調べた混晶は (GaAl) As と Ga(PN) である。後者は GaP と GaN の混晶としてここでは考えるが、N は GaP 中に 1% 以下しか入らず、一般にはむしろ不純物としてあつかわれている。しかし、N は GaP 中で P の位置を示める等原子価不純物であり、その意味で、非混和領域 (miscibility gap) のきわめて広い混晶であると言うことができる。GaP 中で N はエキシトンを捕獲し、発光センタとなるので、これを利用することにより N の不均一分布を正確に知ることが出来る。一方、(GaAl) As は典型的な混晶であり、この中で Al の不均一分布を知ることにより混晶成長の原子的プロセスに対する情報が得られる。GaP における N は、偏析係数が 1 より小さい不純物として振舞うが、一方、GaAs 中で Al は偏析係数が 1 より大きい不純物として振舞う。このため結果は全く逆となる。すなわち、N が多く偏析する部分に対応する所で Al は少なく偏析し、ちょうど写真のネガとポジの関係にある。従って、そのことを確認した上で、ここでは Ga(PN) について考察した結果を述べる。

2.1 フォトルミネッセンス像による GaP 中 N の不均一分布の検出

梶村等⁷⁾ はフォトルミネッセンス像 (以下 PL 像と略す) を用いて N をドーブした GaP における非発光領域の観察を行なった。彼等は、非発光

第1図 GaP に窒素をドーブしたときのエピタキシャル成長へき開面 (110) PL 像の一例。暗黒部はマクロステップが移動した跡を示しており、窒素濃度の低い部分を示す。

領域が、転位の周囲および LPE に典型的なマクロステップ (macrostep, または テラス模様と呼ばれる) 周囲に形成されていることを発見したが、その非発光の原因については明らかにするには至らなかった。以下に述べるように我々はこの原因が発光センタとしての N の不均一分布にあり、非発光領域では N のドーピングが少ないためであることを示した⁸⁾。PL 像観察装置により観察した例を第1図に示す。図から明かなように、非発光領域 (暗黒領域) がマクロステップの段部 (以下ライザ, riser と呼ぶ) に形成されていることがわかる。この非発光領域は成長時、マクロステップが移動した跡を示しており、これをくわしく解析することにより成長における種々の情報が得られる。

2.2 空間分解フォトルミネッセンス法による N 不均一分布の測定

PL 像では非発光領域が全体的にどのように分布しているかは示されるが、何が非発光をもたらしているか、その本質的な原因については解答が与えられない。そこで、各々の場所におけるルミネッセンススペクトルを調べることが必要となる。第2図には簡易型の空間分解フォトルミネッセンス装置 (Spatially Resolved Photoluminescence, SRPL) を示す⁸⁾。これは PL 像のイメージの一部を光ファイバーで取り出し分光するもので、あまり高い感度および分解能は得られない。本装置を用いて Ga(PN) へき開断面における発光および非発光領域のスペクトルを測定した結果を第3図に示す。ここに、A は発光領域からの、B は非発光

第2図 簡易型空間分解フォトルミネッセンス装置⁸⁾。

第3図 第2図の装置により測定したスペクトル。試料は第1図と同じ種類のGa(PN)成長層で、スペクトルAは発光領域から、スペクトルBは暗黒領域からのものを示す⁸⁾。

領域からのルミネッセンス・スペクトルを示す。このうちAは568.8 nmの所に小さなピークを持つ。Bachrach等⁹⁾によれば、このピークはGaP中にNが $10^{18}/\text{cm}^3$ 以上あると出現し $10^{17}/\text{cm}^3$ 以下になると消失することが示されている。このことから、非発光領域ではNが $10^{17}/\text{cm}^3$ 以下であり、これが非発光の原因であることがわかる。すなわち、マクロステップのテラス部ではNは高濃度にドーピングされるが、ライザ部では少量しかドーピングされないことが明らかとなった。

第4図 局所集光型空間分解フォトルミネッセンス装置。集光部分の径は、対物レンズ40倍（長焦点）を用いたとき $3\ \mu\text{m}$ 程度。

この点をより精密に調べるため、さらに精密なSRPL装置を試作した。これを第4図に示す。本装置ではArレーザ光を光学顕微鏡を用いて数 μm に集光する他、光学像の位置に図に示すようにピンホールを置き視野を制限する方法を用い、GaPのような間接遷移形の半導体に対しても空間分解の精度として $5\ \mu\text{m}$ を得ている。また、試料は液体窒素により、約80 Kまで冷却し、スペクトルの分解能を高めた。液体窒素温度に冷却したGa(PN)のスペクトルには、いくつかのピークが現れるが、ここでは、単体の窒素にとらえられたエキシトンからのピーク、 I_A と、最近接位置を占めた窒素対 NN_1 に捕えられたエキシトンからの発光 I_{NN_1} に注目する。この強度の比 I_{NN_1}/I_A は強励起のもとでは直接窒素濃度に比例するので、この分布を測定することにより窒素の不均一分布を定量的に求めることが出来る。第5図に、非発光領域に沿って、その内部で測定した I_{NN_1}/I_A を成長層表面からの距離の関数で示した曲線(—●—)と、その外部の発光領域における値(—○—)を示す。図からわかるように、マクロ

第5図 第4図の空間分解PL装置で測定した窒素濃度分布($\propto I_{\text{NN}_1}/I_A$)。●は非発光領域の内部、同領域に沿って測定したもの、○は非発光領域の外側で、同領域に沿って表面からの距離の関数として測定したものを示す。

ステップライザの外側（テラス部），における値はライザ部における値に比べはるかに大きく，その傾向は，表面における程，すなわち，成長の初期よりも，成長が進んだあと程顕著になる。

(GaAl) As における Al の不均一分布は上述の窒素の分布に対し，すでに述べたネガとポジの差はあるにせよ，全く同じであることが，第4図の SRPL 法により示された¹⁰⁾。

以上，Ga (P, N)，(GaAl) As の両者を例にとって組成の不均一を調べた結果は次のようにまとめることができる。すなわち，窒素およびアルミニウムを GaP，GaAs に対し，偏析係数が各各1より小さいまたは大きい不純物と見なしたとき，それぞれ，テラス（またはファセット）で不純物の偏析係数は1に近づき，ライザ（またはオフファセット）で1から遠ざかるということである。言いかえると，テラスではより非平衡に，ライザーではより平衡に近い偏析が起こると言えよう。この点については以下によりくわしく考察する。

3. 混晶成長の原子的プロセス

例を GaP 中の窒素にとる。前節で見たように，窒素はマクロステップのテラス部で多く，ライザ部で少なくとり込まれる。これを説明するために，いくつかのモデルをあてはめて見る。

不純物を添加し結晶成長を行なうとき，不純物のとり込み量は成長速度によって異なることが知られている。Burton, Prim, Slichter, は，成長界面において不純物偏析は熱平衡のもとで行なわれるが，界面で不純物の蓄積または欠乏が起るため，実効的な偏析係数は平衡偏析係数からはずれることを明らかにした (BPS 理論)。これによると母相（この場合は液相）において界面から充分はなれた所の窒素濃度と，固相における窒素濃度を各各 C_l ， C_s としたとき，実効偏析係数 k_{eff} は

$$k_{eff} = \frac{C_s}{C_l} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-V\delta/D)} \quad (1)$$

で与えられる¹¹⁾。ここに V は界面に対し垂直方向の成長速度， k_0 は平衡偏析係数， δ は境界層の厚さである。この式をマクロステップの場所にあてはめて見る。即ち，テラス部とライザ部で窒素濃度が異なるのは，各々の場所で V が異なるためと考える。そこで，テラスとライザの V を調べて

見る。すでに述べたように，第1図で非発光領域はライザの移動した跡を示しているのので，これがテラスとなす角度を調べれば各部での V の差がわかる。これを解析した結果，ライザ部の成長速度 V_r とテラス部の速度 V_t の比 V_r/V_t は1の近くで，1よりも必ず大きいことが示された。このことから，もし BPS モデルがここで成立すると考えると，ライザの方に窒素が多くとり込まれなければならない。このことは実験事実と一致しない。

そこで，界面で平衡偏析が起こるとする考え方を捨て，非平衡偏析のモデルを採用する。この考え方に入る前に，成長表面での原子ステップの分布について考察する。

マクロステップが形成されている GaP の表面を位相差顕微鏡で観察すると，テラス部に多数の成長ステップが観察される¹²⁾。この例を第6図に示す。図からわかるように，原子的ステップはマクロステップにほぼ垂直で，進行方向はマクロステップの進行方向に垂直となっている。マクロステップのライザの高さは数 $1000 \text{ \AA} \sim \mu\text{m}$ のオーダーであるのでライザ部は非常に多数の原子ステップからできている。一方，テラス上は原子ステップの数は非常に少ない。従って，テラス部での原子ステップの密度， ρ_t はライザ部の密度， ρ_r に比し圧倒的に小さい。

また，低指面に対して垂直方向の速度を R とすると

$$R = V_{step} \rho h \quad (2)$$

となる。ここに V_{step} は原子ステップの水平方向

第6図 Ga (PN) LPE 成長層の表面位相差顕微鏡写真。マクロステップの間のテラス部に，原子ステップが観察される¹²⁾。

の速度, h はその低指数面にあらわれる原子ステップの高さである。今, テラス面上とライザ面上での原子ステップの速度を比べてみる。両方の場所での値を各々サフィックス t と r で区別すると

$$R_t \simeq R_r \quad (3)$$

がフォトルミ像から容易にわかる。さらに, $\rho_r \gg \rho_t$ なので, $V_{step}^{(t)} \gg V_{step}^{(r)}$ となる。すなわち, テラス上では原子ステップは非常に早く走るが, ライザ上ではゆっくりと移動することがわかる。以上のことを認識した上で, 再び, 混晶の組成をきめている偏析現象の本質について考察して見る。

今, 例として Ga(PN) をとると, 成長時 GaP 中の窒素濃度はどのようにしてきめられるのであろうか。もし, 成長速度が著しく遅く, 成長時, 完全平衡状態に近い状態が実現しているものとする, GaP 固体中の窒素の化学ポテンシャルは, 成長母相 (LPE を想定すると Ga, P, N の混合溶液) の窒素の化学ポテンシャルに等しいはずである。窒素は偏析係数が 1 より小さいことが知られているが, これは DLP モデル⁴⁾ から考察すると, 次のように解釈される。すなわち窒素は原子半径が著しく小さいため, GaP にとり込まれたときその周囲に歪場を形成し, これによる自由エネルギーの増加が, Ga-N の結合力が Ga-P の結合より強いために生ずる自由エネルギーの低下分を上まわるためである。このため, GaP は窒素を排除しようとするが, エントロピー効果により, ある濃度でバランスし, ある分配関係が得られることになる。これと同じことを固体・液体界面の固体側第一層で考えて見る。この層を固体表面と呼ぶと, ここは結合が切れているので, 原子の固体への結合はルーズとなり歪に対してよりフレキシブルな状態にある。すなわち, 固体内部に窒素がとり込まれた所に形成される歪エネルギーにくらべ, 窒素が表面層にとり込まれたときの歪エネルギーの方が小さい。このことは, 表面第一層には内部にくらべ窒素がより多くとり込まれることを意味する。これは, いわゆる表面偏析現象であり, 真空中での表面偏析については極く最近橋詰等¹³⁾がまとめて報告している。

われわれはこの考え方をさらに進め, ステップエッジおよびキンク位置にまで拡張する。第 7 図に表面第一層, ステップ, キンク位置における窒素原子を示した。同様の考え方より, ステップに

第 7 図 成長表面での窒素原子位置。過剰に入った窒素原子は, 各場所での平衡組成を実現するため, 各々の所で母相原子と交換し母相に戻って行く。

おける窒素濃度は表面第一層における濃度よりも高く, キンク位置における窒素濃度はそれよりもさらに高いはずである。キンク位置における窒素濃度とは, すべてのキンクのうち窒素を捕えているキンクの割合である。従って,

$$N_{bulk} < N_{surf} < N_{step} < N_{kink} < N_{liquid}$$

となる。各々は, サフィックスで示す位置における窒素の濃度 (分率) である。

もし成長が無限に遅ければ, これらの位置で, 各々の濃度となるような平衡が達成される。このことは, 次のことを意味する。成長はキンク位置に原子が付着することにより生ずると考えられるので, キンクがスラップエッジに沿って移動するとき, キンクではまず N_{kink} の濃度の窒素がとり込まれることになる。しかし N_{kink} は N_{step} より大きいので, ステップエッジでは平衡に近づくべく, 窒素をはき出し, N_{step} なる平衡濃度になろうとする。その後, 成長が進むにつれてステップエッジは表面の内部にとり込まれ, 表面層に移行する。しかし, N_{surf} は N_{step} より小さいので, 再び窒素をはき出し, 表面平衡濃度 N_{surf} になろうとする。かくして, キンクでとり込まれた窒素はステップエッジではき出され, 次に表面からはき出され, 最後に結晶内部からはき出され, 最終的な固体内部の平衡濃度 N_{bulk} となると考えられる。固体内部第一層が N_{bulk} と異なることは良く知られているが, ステップエッジやキンク位置で異なる濃度をとるかどうかにについては, まだ実験的裏づけは完全ではない。しかし, 極く最近, Tsong のグループがアトムプローブを用いて Pt Rh 合金表面のステップエッジで Pt 濃度が表面

層や bulk 内部と異なることを見出しており¹⁴⁾、これが我々の問題とも関連があるのではないかと考えている。

成長速度が無限に遅く、どの位置においても原子の交換が充分に行なわれ平衡が達成されているならば、成長結晶の窒素濃度は N_{bulk} となるはずであるが、一般には成長速度は有限であり、はたして固体内部まで原子の交換が充分起こっているか疑問である。成長速度が大きくなって行くと、先ず原子の交換が一番遅い固体内部での熱平衡が破れるものと考えられる。すると固体内部は N_{surf} が凍結した状態になるはずである。これを偏析係数という概念で見ると、第8図に示すようにバルクの平衡が破れることにより見かけの偏析係数は $K_{\text{surf}} (= N_{\text{surf}} / N_{\text{liquid}})$ の値となる。さらに成長速度（ステップ速度）が大きくなると表面での原子交換が充分に起こらなくなり、ステップエッジでの濃度 N_{step} が固相内部に凍結されるようになる。これよりさらにステップ速度が大きくなると、 N_{kink} が固相内部に凍結され、キンクでの交換も間にあわない程早く成長すると、母相の組成がそのままより込まれることになり見かけの偏析係数は1となる。以上の様子を模式的に第8図に示した。

さて、通常の成長の場合、どの過程における平衡濃度が固相に凍結されるかが問題となる。もし、固相内部まで平衡が達成されているとしたら、混晶組成の面方位依存性はあらわれないはずであり、SRPL で示された窒素およびアルミニウムの不均一分布は説明できない。

次に、表面第一層の濃度が固相内に凍結される

第8図 ステップ速度（または界面過飽和度 σ ）と偏析係数の関係。偏析係数 < 1 の場合。

モデルを考えてみる。これはすでに Chernov に よって調べられており¹⁵⁾、このモデルによる偏析係数は

$$k = k_{\text{bulk}} + (k_{\text{surf}} - k_{\text{bulk}}) \exp(-D_s/Rh) \quad (4)$$

で与えられる。ここに D_s は固相における拡散係数である。しかし、すでに見たように、 $R_t < R_r$ なので、この式によると $N_t < N_r$ となってしまう、実験と逆の結果を与える。

そこで、ステップエッジの濃度が固相に凍結されるモデルに移る。これについては、今迄だれも提唱するものではなく、我々がはじめてと思う。このモデルでは、偏析係数は

$$k = k_{\text{surf}} + (k_{\text{step}} - k_{\text{surf}}) \times \exp(-D_s/V_{\text{step}} a) \quad (5)$$

で与えられる。ここに a は格子定数である。すでに見たように $V_{\text{step}} \gg V_{\text{surf}}$ であるので、 $N_t > N_r$ となり、実験結果を良く説明する。

最後にキンクでの濃度が固体に凍結されるモデルを考える。このモデルについては、Chernov¹⁶⁾ および Gilmer と Jackson¹⁷⁾ がすでに解析を行なっている。このモデルによると、ステップエッジ濃度が凍結されると考えたモデルと同じく $N_t > N_r$ を与えることがわかる。しかし、キンク位置での交換が間にあわず、非平衡になるのは、ステップ速度が非常に早い場合で、本実験のように、液相成長の場合にはあてはまらない。GaAs, GaP 等の液相成長では、テラス上においてすら、界面過飽和度は 0.1 ~ 0.01 % しかなく¹⁸⁾、このような小さい界面過飽和度を彼等の式に代入しても N_r と N_t の間に有意な差はあらわれない。

以上から、我々の結論は、次のようになる。すなわち、混晶成長においては、キンクでの交換は充分平衡に達しているが、ステップエッジでの交換は場所によっては平衡に、また場所によっては非平衡になる。一方、表面および固体内部での原子交換は非平衡になるというものである。

GaP における窒素の入り方で見ると、GaP が成長して行くと、窒素はキンク位置では平衡濃度 N_{kink} だけとり込まれるが、ステップエッジではその一部がはき出される。ステップがゆっくり移動するマクロステップライザのような所では、充分はき出す時間があるので、濃度は N_{step} に近くなるが、テラスのように原子ステップが早く走

る所では N_{step} よりかなり多い窒素をとり込んでしまう。このようにしてきめられたステップエッジでの濃度が最終的に固体の内部に凍結されると考えるのである。

4. む す び

混晶成長の原子的プロセスは本質的には不純物ドーピングプロセスであるが、混晶の場合、原子価が等しく、理論的とりあつかいが著しく簡単となる。それでもまだ推測の域を出ない問題が山積しており、この分野への積極的な取り組みが望まれる。結晶成長の問題は表面科学の問題と非常に近い関係があり、それに加えて一般に母相が存在しているので解析はさらにむずかしくなる。しかし、この分野の進歩のためには表面科学の側からと結晶成長の側からお互が手をのばし合い意見交換し合うことが不可欠であり、それなしには原子レベルでの成長のモデルの構築は不可能と考える。

最後に本研究を可能とした文部省科学研究費特定研究「混晶エレクトロニクス」No. 62104002の援助に対し謝意を表する。

文 献

- 1) A. Sasaki, M. Nishimura and Y. Takeda : Jpn. J. Appl. Phys. **19**, 1695 (1980).
- 2) 西永頌, 平松和政 : 応用物理 **50**, 1065 (1981).
- 3) 尾鍋研太郎 : 応用物理 **53**, 802 (1984).
- 4) G. B. Stringfellow : J. Cryst. Growth **27**, 21 (1974).
- 5) A. Koukitsu and H. Seki : J. Cryst. Growth **76**, 233 (1986).
- 6) H. Seki and A. Koukitsu : J. Cryst. Growth **78**, 342 (1986).
- 7) T. Kajimura, K. Aiki and J. Umeda : Appl. Phys. Lett. **33**, 949 (1977).
- 8) K. Pak, T. Nishinaga, T. Tanbo, H. Fukuhara, T. Nakamura and Y. Yasuda : Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 299 (1985).
- 9) R. Z. Bachrach and O. G. Lorimer : Phys. Rev. **B7**, 700 (1973).
- 10) T. Nishinaga, C. Sasaoka, H. Yoshinaga, and M. Washiyama : 5th Record of Alloy Semiconductor Electronics Symposium, 29 (1986), Kyoto.
- 11) J. A. Burton, R. C. Prim and W. P. Slichter : J. Chem. Phys. **21**, 1987 (1953).
- 12) T. Nishinaga, K. Tsukamoto, H. Komatsu, C. Sasaoka and K. Mochizuki : J. Cryst. Growth **79**, 806 (1986).
- 13) 橋詰富博, 桜井利夫 : 応用物理 **56**, 1000 (1987).
- 14) D. Ren and T. T. Tsong : Surface Science **184**, L439 (1987).
- 15) A. A. Chernov : *Modern Crystallography III Crystal Growth*, p.191. (1984).
- 16) A. A. Chernov : Soviet Physics, Usp. **13**, 101 (1970).
- 17) G. H. Gilmer and K. A. Jackson : 1976 *Crystal Growth and Materials*, ed. E. Kaldis and H. J. Scheel, p.80, North-Holland, Amsterdam, (1977).
- 18) T. Nishinaga, C. Sasaoka and A. A. Chernov : Proc. Oji Int. Seminar on Morphology and Growth Unit of Crystals, Zao Hot Spring, Aug., (1985) to be published.