OVERVIEW

MBE 法による薄膜形成の素過程と評価

矢 田 雅 規・上 田 隆 三

早稲田大学理工学部応用物理学科 〒160 東京都新宿区大久保 3-4-1

(1982年 8 月 5 日 受理)

Growth Kinetics and Characterization of Thin Films by Molecular Beam Epitaxy (MBE)

Masanori YATA and Ryuzo UEDA

Department of Applied Physics, School of Science and Engineering, Waseda University
3-4-1 Ohkubo, Shinjuku-ku, Tokyo, 160 Japan

(Received August 5, 1982)

There are several methods of epitaxial growth in thin films which have been used mainly for producing electron devices: vapor phase epitaxy (VPE), liquid phase epitaxy (LPE), and solid phase epitaxy (SPE). Molecular beam epitaxy (MBE) is a rather new technique which has been developed as one of the VPE methods.

MBE is currently being used to produce thin film devices such as heterojunction lasers, superlattices devices for negative resistance, tunnel diodes, and field effect transistors. Moreover, MBE has been shown to be a powerful means to study fundamental processes in crystal growth on very clean surfaces in ultra-high vacua (UHV).

The fundamental aspects of MBE are reviewed with emphasis on growth kinetics and surface interaction of impinging particles, such as adsorption-desorption, life time of impinging particles, surface migration, and reaction between molecules on surfaces. The characterization and assessment of thin films synthesized by MBE are also discussed.

1. MBE 研究の歴史的背景

分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy, 以下 MBE と略称する) 法とは, およそ 10^{-10} Torr 前後またはそれより真空度の高い, いわゆる超高真空(UHV)中で強度 (入射分子数 $10^{11} \sim 10^{16}$ molecules/cm²·sec) のよく制御された 1~数種類の熱エネルギーをもった分子 (または原子) 線を用いて, 主として単結晶基板上における反応過程を経て単体または化合物薄膜をエピタキシャル成長させる方法である¹⁾. その特徴とするところは, セルから射出される 蒸発分子線のひろがり角が立体角 15°程度で, さらにスリットによってコリメートされ制御しやすいビーム状となることに依存している。

MBE の発祥は真空蒸着薄膜の研究の歴史の中に端を発している。真空蒸着法により化合物薄膜を作製する試みは古くからなされてきた。たとえば, 化合物半導体薄

膜については, 1958 年 Günther^{2,3)}がⅢ族及びⅤ族元素の蒸発源それに基板の 3 つの温度を制御する, いわゆる「3 温度法」により InAs, InSb 薄膜を作製した^{2,3)}。これが MBE の先駆的研究と思われる。一方, Collinds らは蒸発源として 2 つのルツボを用いて GaSb 薄膜を成長させた⁴⁾。しかし, これらの得られた薄膜は総べて多結晶であった。1964 年, Schoolar と Zemel は噴出セルを用い, おそらく初めて単結晶 PbS 膜を NaCl 上にエピタキシャル成長させた⁵⁾。1966 年 Steinberg と Scruggs は NaCl 上に単結晶の GaAs 薄膜を成長させ⁶⁾, 更に 1968 年 Davey と Pankey は「3 温度法」の改良により GaAs および Ge 基板上に GaAs 薄膜をエピタキシャル成長させた⁷⁾。一方, 時同じく 1968 年, Arthur は分子 (原子) 線を基板結晶表面に入射させて単結晶薄膜を作製することを明確に意図し, 超高真空中で GaAs および GaP 基板上に GaAs, GaP, GaAs₂P_{1-x} 薄膜をエ

ピタキシャル成長させることに成功した^{8,9)}。これにより新しい結晶成長技術、すなわち MBE 法の幕が開けたといつてよい。

MBE 法の大きな特長は、次の如くに言える。i) 超高真空中でセル温度を一定に保つことにより入射分子線の強度、従って薄膜の成長速度を精度良く制御し、比較的ゆっくりと成長させられる (成長速度 $\sim 1 \text{ \AA/sec}$) ii) シャッターの開閉により分子線を遮蔽して成長膜厚や成長方向の組成の変化を単層の程度で制御できる。Esaki, Chang らはこの MBE の特長を十分に生かして、GaAs および $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の 2 種類の結晶を層状 (1 層の厚さ数 $10\sim 100 \text{ \AA}$ 程度) に交互に成長させ、多層の周期構造をもった結晶薄膜、いわゆる、人工超格子 (man-made superlattice) を作製した^{10,11)}。この多層周期構造結晶は従来の結晶成長法 (気相エピタキシー (VPE) および液相エピタキシー (LPE) では殆ど作製が不可能であり、従って MBE の特長が最も発揮された好例であろう。一方、Cho らによっても MBE 技術のデバイスへの応用が活発に行われた。彼等は MBE 法による GaAs および GaAs 系 3 元化合物をデバイスに应用して既存の種々のタイプのデバイスと比較することを試みた。以来、今日に至るまで数多くのデバイスの開発と応用についての研究が成されてきている。MBE 技術とその応用については既に多くの解説が行われ、様々な問題点についての検討もされてきているのでここでは深く立ち入らない¹²⁾。

さて、一方、MBE 研究の発展のもう 1 つの様相として、近年急速に進歩した表面分析手段と相まって分子線-固体表面の相互作用、吸脱着構造、薄膜の核形成と成長過程等の基礎的研究が重要な部門を形成している。分子線の研究を分子線-固体表面間の相互作用という観点で眺めた場合、これらの研究は本報告に関係ある次の如き主要な 3 つの流れに大別することができよう。

第 1 は、希ガスまたは軽元素 (H_2 等) の分子線を用い、固体表面での散乱、回折現象に関する研究である。1930 年 Esterman と Stern による He 原子線の LiF 表面における弾性散乱およびそれに伴う回折現象の研究がこの分野の研究の始まりである^{13,14)}。

第 2 は、反応性気体と固体表面との相互作用の研究で、Mckinley らによる Cl_2 分子線と Ni 表面との相互作用¹⁵⁾ および Fite らによる同じ系についての変調ビームを用いた方法 (Modulation Relaxation Spectrometry) による研究¹⁶⁾、同じ手法を用いた Schwarz らによる Cl_2 と Si および Ge との間の反応の研究¹⁷⁾、更には Somorjai らによる N_2O と Pt 表面の反応の研究¹⁸⁾ 等が挙げられる。

第 3 に、分子線源として金属および半金属を用い、その分子線と結晶表面との相互作用、表面反応、吸着および脱離、薄膜の核形成と成長過程等についての研究は、1967 年 Hudson と Sandejas による質量分析計 (MS) を用いた研究に始まる¹⁹⁾。彼等は W 表面に Cd 分子線を入射させ表面から脱離する Cd フラックスの強度を MS を用いて測定することにより、Cd 原子の表面滞在時間、熱適応係数、脱離エネルギー、および核形成の過程を調べた^{20,21)}。

これら 3 つの研究の流れはそれぞれの歴史を持っているが、吸着および凝縮現象の研究という点では共通性があり、事実互いに密接な影響を及ぼし合っている。Hudson らの分子線の手法を用いて、1968 年前述の Arthur は GaAs 表面上における Ga および As_2 の分子線の相互作用について調べた⁸⁾。一方、1970 年 Cho は RHEED を用いて GaAs ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), (111), (100) 表面上に成長した GaAs 薄膜の表面構造について詳細な研究を行い、これらの表面構造が成長条件によって変化することを指摘した²²⁻²⁵⁾。その後、分子線法による薄膜成長の研究は、1 種類の分子線を用いた研究と数種類の分子線の同時入射による研究が相まって進められてきた。前者の流れは、1971~1973 年 Voorhoeve らの MSMB (Mass-Spectrometric Molecular Beam) 法による Ge 表面上の Cd 薄膜成長の研究²⁶⁻²⁹⁾、1972~1974 年 Nguyen と Chakraverty らによる Si (111) 表面上の In 薄膜成長の研究³⁰⁻³²⁾、1973 年 Arthur と Cho によるグラファイト表面上の Cu および Au 原子の吸着、核形成機構の研究³³⁾、同じく Arthur による GaAs 上 Zn 原子の吸着の研究³⁴⁾、そして、1977 年以降 Kawazu らによる Si 表面上の Bi 薄膜成長の研究³⁵⁻⁴⁰⁾ へと受け継がれている。他方、後者の流れは 1968 年~1975 年前述の Arthur 等による GaAs (100) および ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 表面上 Ga 原子と As_2 分子あるいは As_4 分子との相互作用、表面の化学量論的組成と表面構造との関係についての研究から、1974 年以降は Foxon と Joyce らの変調分子線法⁴¹⁾ (Modulated Molecular Beam Measurement) による GaAs 表面上の GaAs 薄膜成長機構の研究が主流となっている。変調分子線法とは、入射分子線および脱離分子フラックスを回転チョッパーで断続させ強度変調をかけることにより、SN (Signal-Noise) 比を高め、更に変調入射分子線と脱離フラックスとの位相差および振幅の変化から、脱離分子種の同定、脱離速度、付着係数、化学反応次数、熱適応係数、表面滞在時間、脱離エネルギー等を測定する方法である。1973 年以降 Joyce および共同研究者等は、この変調分子線法を用い、III-V 族化合物についてクヌーセン型の蒸発法とラングミュアー型

の蒸発法との比較を行ない、また、その入射分子線特性について詳細に検討した⁴²⁻⁴⁴⁾。更に同方法を用いて、GaAs {100} 表面上の Ga 原子と As₂ あるいは As₄ 分子との相互作用、化学量論的組成 GaAs 薄膜の成長条件および成長過程等を詳しく調べた^{45,46)}。一方、近年では II-VI 族化合物半導体薄膜の研究も盛んになってきている^{47,48)}。

最近、MBE 研究は、新たな 3 つの方向に展開しつつあると言えよう。

第 1 には、従来通り、MBE 技術のデバイスへの応用および開発である¹²⁾。一例を挙げると 1980 年 Hiyamizu らによって MBE 法を用いて作製された高電子移動度トランジスタ (High Electron Mobility Transistors) は、液体窒素温度で低消費電力かつ高速性を示し、ジョセフソン素子と十分に比較し得るものとして、その将来が期待されている^{49,50)}。

第 2 は、MBE 薄膜の成長条件および成長過程と作製した薄膜の電子物性との関連性についての研究である。Grange らは、GaAs (100) 上にヘテロエピタキシャル成長させた InAs 層の電気的性の成長パラメーター依存性について調べ⁵¹⁾、また、Neave らは、n-GaAs における電子トラップと成長過程との相関について報告している⁵²⁾。

そして第 3 は、表面分析手段を用いた薄膜成長機構の研究で、LEED, RHEED 等による表面構造、吸着構造の研究、RBS, ISS, ARUPS 等を用いた表面の原子的構造の定量的解析、AES, XPS, UPS 等を用いた表面組成および表面化学結合状態についての研究結果を考慮して、より原子・分子のレベルで成長の素過程を解明しようとする方向が進められている。たとえば、Ino らは Si および Ge 表面についてその超構造および吸着構造について詳細に調べている⁵³⁻⁵⁷⁾。Jacobi らは、ARUPS を用いて MBE 法により成長した GaAs (111) 表面の電子的性質を研究し⁵⁸⁾、また、Larsen らも同様に GaAs (100) 表面について調べている⁵⁹⁾。さらに、Ludeke らは LEELS を用いて GaAs {111}, (100) 面における表面電子状態についての観察を行っている⁶⁰⁾。

2. 清浄表面と表面の再構成

MBE 法により、単結晶基板表面上に良好なエピタキシャル薄膜を成長させるためには、基板表面が“清浄”であることが不可欠な条件である。また、薄膜成長の機構および過程には、基板表面構造、表面化学組成等も大きな影響を与える。ここでは、MBE の基板として用いられる半導体の表面を取り上げ、清浄表面の作製と評価および分子線入射による表面再構成 (Surface reconstr-

uction) について述べる。

2.1 清浄表面

清浄表面は、しばしば Clean Surfaces あるいは、Well-defined Surfaces と呼ばれるが、現実には清浄表面と言えども汚染が全くない理想的に完全な結晶格子面から成り立っているわけではない。それが“実在結晶”である限り、その表面には多くの欠陥構造、スラップ、転位等を含みまた不純物も存在する。従って、清浄表面の定義はそれ程簡単ではない。その表面に関する物性や構造の信頼度、研究結果の再現性も重要な因子となる。現在のところ、清浄表面の診断は主として RHEED, LEED による表面の超構造 (Superstructure) の観察と AES による表面化学組成分析との組み合わせで行われている。

超高真空中で“清浄表面”を得る方法として、i) 真空劈開法、ii) 高温加熱法、iii) イオン衝撃-アニール法等が挙げられる。

真空劈開法は、超高真空中で試料を劈開することによって新しい表面をつくり出す方法で、任意の温度で即座に吸着物のない文字通り清浄な表面を作り出せる利点がある。しかし、露出面が限定され、また劈開時の衝撃により表面が準安定状態で、多くの歪の集中や密度の高いステップが存在するという欠点がある。たとえば、劈開した Si (111) 面には数原子～数 100 原子に至る様々なステップが存在する⁶¹⁾。この劈開面は準安定な Si (111) 2×1 構造を示し、350°C 以上の熱処理により安定な Si (111) 7×7 構造となる^{62,63)}。

一方、UHV 中で劈開を行わない場合には表面の汚れを除去しなければならない。大気中で化学洗浄された基板表面の汚れには、一般に、カーボンおよび酸素 (1～数原子層); Fe, Ni, Cu 等重金属 (<0.05 原子層); ドーパント (>5×10¹⁸ atoms/cm²) 等がある⁶⁴⁾。

高温加熱法は、基板を急速に高温加熱 (Flash heating) することによって表面不純物を昇温脱離あるいは内部拡散させる方法である。この方法は Si 基板表面の清浄化によく用いられる。Si 酸化物は 800°C 以上の加熱で簡単に除去でき、更にカーボンを除去するには 1200°C 以上の加熱が必要である。化合物半導体表面の場合にも酸化物の除去は比較的簡単である。Fig. 1 は GaAs の表面清浄過程についての AES 分析結果である⁶⁵⁾。酸素は 500°C 以上数分間の加熱によりほぼ完全に除去することができる。一方、カーボンを除去するには 650°C 以上の加熱が必要である。しかし、この加熱により (後述するように) GaAs 表面の化学組成が変化し、表面における As 濃度が減少する。化学量論的組成を回復させるためには As フラックスを供給する必要がある。高温加熱に

Fig. 1 Auger spectra showing the cleaning stages of GaAs. The upper spectrum shows the surface after polishing and insertion from ambient. The middle spectrum shows the surface after heating to 550°C which removes the oxides. Removal of the carbon shown in the bottom spectrum requires argon ion bombardment. [from Bachrach⁶⁵⁾]

よる表面化学量論的組成のずれは InP や InAs の場合さらに大きくなる。

イオン衝撃アニール法は、不活性ガス（アルゴン等）イオンの衝撃（0.2~2 keV）によって表面不純物を除去し、一方、基板の表面構造の損傷をアニールによって回復させる方法である。イオン衝撃によって GaAs 上のカーボンのはほぼ完全に除去し得る (Fig. 1)。しかし、反面、アニールによる損傷の回復には時間を要し、またアニール後も高濃度の空孔やマイクロ双晶が残ることがある。イオン・ノックオン混合 (ion-knock-on mixing) の影響も考慮しなければならない。また、選択スパッタにより表面が化学量論的組成でなくなる場合がある。従って、処理後これらについてのチェックが必要である。

Fig. 2 As_2/Ga molecular beam flux as a function of substrate temperature when the transition between As-stabilized and Ga-stabilized structures occurs. Since there is hysteresis in the transitions, depending on whether the substrate temperature is increasing or decreasing, two sets of curves are shown. [from Cho²⁴⁾]

2.2 分子線入射による表面の再構成

GaAs, InSb, InP 等閃亜鉛鉱形結晶の劈開面 (110) は、非極性面であり、化学量論的組成をもっていると考えられる。一方、(100) 面および (111) 面は極性を有し、最外層はいずれか一方の原子から成り立っている。Cho らは、このような極性面 GaAs (100), (111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) における成長表面の構造について研究した²²⁻²⁵⁾。RHEED 観察の結果によると、GaAs (100) 表面において成長した GaAs 表面の構造は、Fig. 2 に示すように入射分子線強度比 (As_2/Ga_1) と基板温度に依存し、i) As_2/Ga_1 が小さいか、あるいは基板温度が高い場合には、GaAs (100)-C(8×2) 構造を示し (Ga-安定化面)、ii) As_2/Ga_1 が大きい、あるいは基板温度が低い場合には GaAs (100)-C(2×8) 構造を示す (As-安定化面)。Fig. 3 は、a) Ga-安定化面および、b) As-安定化面におけるそれぞれの AES 結果である。 $\text{L}_3\text{M}_4\text{M}_4$ ピーク比 ($\text{GaL}_3\text{M}_4\text{M}_4/\text{AsL}_3\text{M}_4\text{M}_4$) は Ga-安定化面では、1.1、また As-安定化面では、0.8 となっている⁶⁶⁾。Ga-安定化面であるかあるいは As 安定化面であるかを知る 1 つの方法は、基板温度を高温にして Ga_1 及び As_2 分子線の入射を止め、表面構造の変化を観察することである。表面構造が変化しない場合、その表面は Ga-安定化面である。一方、表面構造が変化して、[100] 軸に対して 90° 回転した様相を呈した場合には、As-安定化面から Ga 安定化面に転移したことを意味する。この As-安定化面から

Fig. 3 Auger spectra of Ga-stabilized $C(8 \times 2)$ and As-stabilized $C(2 \times 8)$ surface structures of (100) GaAs indicating the change in Ga and As peak intensities. [from Ploog et al.⁶⁶⁾]

Fig. 4 Time dependence of As_2 desorption flux from a GaAs (111) surface exposed to an As_2 beam of intensity 3×10^{13} molecules/cm²·sec. Dashed vertical lines indicate time when beam was turned on and off. Substrate temperature: 845 K (A), 450 K (B). [from Arthur⁶⁷⁾]

Ga-安定化面への転移に要する時間は基板温度に大きく依存する。これは、 As_2 分子線の入射を止めると一端吸着した As 原子が表面から As_2 となって再び脱離するためである。**Fig. 4** は、 As_2 分子線を入射し、あるいは入射を止めた時の As_2 脱離量の時間的変化を質量分

Fig. 5 Flash desorption of As_2 from the GaAs (100) surface. (A) As-stabilized structure; (B) Ga-stabilized structure. [from Arthur⁶⁷⁾]

析計 (MS) で測定したものである。基板温度が高温の場合 (A), 入射時に吸着した $As_2 (1.7 \times 10^{14} As_2/cm^2)$ は、入射を止めるとほぼ総べて脱離する。一方、基板温度が低温の場合 (B), 吸着した As_2 は大部分脱離せず表面に停まり As-安定化面を形成する。Arthur は、更に昇温脱離により GaAs (100) 面から脱離する Ga および As について MS で調べた⁶⁷⁾。その結果、脱離分子種は測定温度範囲においては Ga_1 と As_2 であり、 As_2 の場合は **Fig. 5** に示すように As-安定化面 (A) と Ga-安定化面 (B) においてそれぞれ異なった脱離曲線を描く。As-安定化面 (A) においては、基板温度の上昇と共に As_2 脱離量が増加し、875 K 以上ではほぼ完全に As-安定化面から Ga-安定化面に変化する。一方、Ga 安定化面 (B) においては、800 K 付近でようやく As_2 の脱離が始まり、875 K 以上で (A), (B) 両者の脱離強度は一致する。曲線 (A), (B) で囲まれた部分の面積に相当する As_2 量 ($1.8 \times 10^{14} As_2/cm^2$) は、即ち As-安定化面から Ga-安定化面へ表面構造が転移する際表面から失われた As 量を意味し、この量は As 原子約 0.5 Mololayer に相当する。このような結果から、Arthur は As-安定化面における転移の様相について次の 3 つの過程を考えた。

i) 入射 $As_2 (As_2(g))$ が弱い結合で表面に吸着している状態 (前駆状態)

ii) 前駆状態の $As_2(As_2^*)$ が解離し、 As_1 となって基板表面上の As 空格子点 ($V^*(As)$) に化学吸着する。

これら 2 つの過程は可逆的で、As-安定化面となる過程は (i) から (ii) へ右向きに、また、Ga-安定化面となる過程は (ii) から (i) へ左向きに反応が進行すると考えられる。更に、As 空格子点を埋める過程として、

iii) バルク中の As 原子が拡散して、次のように表面

の As 空格子点を埋める。

3. MBE 薄膜の成長機構

3.1 GaAs ホモエピタキシャル成長

MBE 法による III-V 族化合物薄膜のホモエピタキシャル成長については、GaAs の他、InAs⁶⁸⁾、InP⁶⁹⁾、AlAs¹⁾等種々の物質についてその成長条件や成長過程の研究がなされている。ここではその一例として GaAs の成長機構について述べる。

分子線発生のための材料としては単体 (pure element) を使用する場合と、適当な化合物を使用する場合とがある。Ga を加熱すると Ga₁ 原子線が得られる。一方、As 分子線においては、As 単体を加熱して As₄ 分子線を得る場合と、GaAs 結晶を加熱して As₂ 分子線を得る場合とがある。この分子種の相違により薄膜の成長過程は異なり、また薄膜の物性も多少異なってくる^{52,70)}。Foxon と Joyce は変調分子線法を用いて GaAs (100) 表面上 As₄-Ga₁ 相互作用および As₄-Ga₁ 相互作用について調べた^{45,46)}。

3.1.1 As₄-Ga₁ 相互作用

Fig. 6 Surface lifetime of As₄ on {100} GaAs surfaces, with and without excess Ga, as a function of temperature. [from Foxon and Joyce⁴⁵⁾]

As₄ および Ga₁ 分子 (原子) 線を用いて、GaAs(100) 表面上で GaAs 薄膜をホモエピタキシャル成長させる場合、その成長過程は3つの基板温度領域 (300~450 K, 450~600 K, 600 K~900 K) において異なった様相を呈する。

300~450 K において、As₄ の表面滞在時間および付着係数は、表面に過度の Ga 原子が存在する場合とそうでない場合とで異なる。Fig. 6 は、As₄ の表面滞在時間の基板温度による変化を示す。表面に $\sim 10^{15}$ atoms/cm² の Ga 原子が過度に存在する場合、その滞在時間は $10^{-3} \sim 10^{-2}$ sec で、そうでない場合に比べ約1桁長くなる。一方、両者の場合において、基板温度の逆数と滞在時間の対数との間には線型関係が存在する。これより、次の Frenkel の関係式⁷¹⁾が当てはまる。

$$\tau = \tau_0 \exp(E_d/kT)$$

ここで τ は表面滞在時間、 τ_0 は吸着原子の表面垂直方向の固有振動周期、 E_d は脱離エネルギー、 R はボルツマン定数、 T は基板温度である。直線の傾きから求めた脱離エネルギー E_d は、過度の Ga 原子が表面に存在する場合とそうでない場合、共に $E_d \approx 0.4$ eV である。従って、この温度領域においては、As₄ は比較的弱い結合状態で表面に束縛 (物理吸着) されていて、表面からの脱離の過程は表面上における過度の Ga 原子の存在に関係なく等しいものと考えられる。また、付着係数 (S_{As_4}) は、過度の Ga 原子が表面に存在しない場合には $S_{As_4} \approx 0$ であるが、存在する場合には有限の値を持つ。すなわち、As₄ の付着に関しては、表面上における Ga 原子集団の存在が大きく関与する。しかし、この Ga 原子集団の存在状態 (層状または島状等)、分布状態などはまだ明らかではない。

450~600 K においても As₄ の付着には Ga 原子の存在が大きな影響を及ぼす。表面に過度の Ga 原子が存在しない場合、 $S_{As_4} \approx 0$ であり、 τ は、測定限界以下 ($\tau < 10^{-5}$ sec) となる。一方、Ga₁ と As₄ を同時入射した場合、 S_{As_4} は基板温度に依存せず Ga₁ の入射強度に依存した有限の値を持つ。Fig. 7 は、As₄ の入射強度を一定に保ち Ga₁ の入射強度を変化させた時の S_{As_4} の変化を示す。 S_{As_4} は、Ga と As の到達速度が等しくなるまでは Ga₁ 入射量と共に増加するが、Ga₁ の入射量が As₄ のそれより多くなっても S_{As_4} は 0.5 以上にはならない。

これらの事実から、As₄ の吸脱着について Fig. 8 のようなモデルが考えられる⁷²⁾。すなわち、入射した As₄ は弱い束縛状態 (前駆状態) で表面上を拡散 (Surface diffusion) と移動 (Surface migration) を行い、あるいは滞在時間 τ を経てそのまま脱離する (1次反応過程)。また他のものは Ga 原子の隣接位置に解離して化

Fig. 7 The sticking coefficient of As_4 on (100) GaAs at 600 K as a function of Ga flux. [from Foxon and Joyce⁴⁵⁾]

Fig. 8 Model of the growth of GaAs from molecular beams of Ga and As_4 . [from Foxon and Joyce⁷²⁾]

学吸着する。この吸着の際、2個の As_4 (8個の As 原子) のうち4個の As 原子が Ga 原子と化学反応して GaAs 格子に組み込まれ、残り4個の As 原子は As_4 分子となって表面から脱離する (2次反応過程)。すなわち、見かけ上では、2個の As_4 分子が同時に Ga 原子との反応に関与するが、このうち結局は As_4 1個分が脱離するため付着係数は 0.5 となると考えられる。

600~900 K においては、Ga が入射しなくても As_4 の付着が起きる。この付着係数は基板温度に依存し温度と

共に増加する。また各温度における S_{As_4} は、 As_4 の入射強度に依存するがこの場合も 0.5 以上にはならない。 GaI を入射しなくても As_4 の付着がおきるのは、前節 (2.2) で述べたように、この温度領域では基板の表面から As が As_2 となって蒸発するため、表面は Ga が豊富な状態となるためである。復って、この温度領域においても、 As_4 の吸脱着過程には前述と同じモデルがあてはまると考えられる。

3.1.2 As_2 -GaI 相互作用

As_2 の付着の場合も As_4 同様 Ga の存在が大きな影響を及ぼす。 GaAs 結晶を加熱して得られる As_2 分子線中には約 20% 以下の Ga が含まれている。この As_2 分子線を GaAs (100) 表面に入射し、As 分子の脱離量を基板温度を変化させて測定すると Fig. 9 の結果が得られる。

基板温度 600 K 以下では、脱離する As 分子には、 As_2 の他に As_4 が存在する。基板温度が低くなるに従って As_2 の脱離量は減少するが、 As_4 の脱離量は、450 K までは増加し、450 K で最大となり、それ以下では次第に減少する。この As_4 の脱離は、即ち、表面で2個の As_2 が会合して As_4 となったもので、基板温度が低くなり As_2 の表面滞在時間が長くなるにつれ As_2 の会合度が増すため As_4 となつての脱離量は増加する。一方、450 K 以下になると、 As_4 となる会合は依然起きているがもはや脱離せず As_2 と共に表面に付着するため、 As_4 および As_2 の脱離量は共に減少する。

600 K 以上の場合、脱離する As 分子は As_2 のみであり、その脱離量は基板温度に依存せず一定である。

Fig. 9 Relative desorption rates of As_2 and As_4 for an incident As_2 flux as a function of temperature. [from Foxon and Joyce⁴⁶⁾]

Fig. 10 Desorption flux and sticking coefficient of As_2 on {100} GaAs as a function of substrate temperature; no separate Ga flux. $J_{\text{As}_2} = 1 \times 10^{13}$ molecules/cm²·sec. [from Foxon and Joyce⁴⁶⁾]

Fig. 11 Model of the growth of GaAs from molecular beams of Ga and As_2 . [from Foxon and Joyce⁷²⁾]

一方、この基板温度領域では基板の As 原子が As_2 となって蒸発している。従って As_2 の脱離量は、入射した As_2 の脱離量と基板から蒸発した As_2 量の総和となっている。この両者を区別するため入射 As_2 強度に変調を施し脱離量を識別すると **Fig. 10** のようになる。入射した As_2 の脱離量は基板温度が上昇するにつれて減少し、表面での付着量が増加する。基板から蒸発する As_2 の量と、それによって生じた As 空格子点に捕えられる入射 As_2 の量は見かけ上一定となる。**Fig. 11** にこれらのモデルを示す⁷²⁾。

3.2 InSb ヘテロエピタキシャル成長

MBE 法による III-V 族化合物ヘテロエピタキシャル成長の例として Si (100) 表面上の InSb 薄膜の成長についてその成長過程をのべる⁷³⁾。

分子線と固体表面との相互作用を調べるには、4 重極質量分析計 (QMS) が有用な手段である。既知の分子種、強度の分子線を固体表面に入射し、固体表面から脱離する分子の分子種およびフラックス強度を QMS で測定することによって固体表面での素過程を知ることができる。しかし、その定量分析においては、i) QMS イオン化室における開裂 (fragmentation), ii) SN の分離, iii) 絶対値較正 (Calibration) 等の問題点が存在する。とりわけ多原子分子の開裂の問題には十分な注意と検討を要する^{42-44, 74-76)}。

In および Sb 分子線の発生のためそれぞれの単体を加熱すると、In₁ および Sb₄ の分子線が得られる。Si (100) 2×1 構造の表面に一定強度の Sb₄ を入射させ、基板温度を高温から徐々に下げていくと、基板から脱離する Sb フラックス量は基板温度に依存し変化する (**Fig. 12**)。この変化は基板温度により 3 領域即ち、i) 高温領域 (820 K 以上), ii) 中間温度領域 (630 K ~ 820 K), iii) 低温領域 (630 K 以下) に大別できる。

高温領域においては、脱離 Sb フラックスに Sb₄ の他、Sb₁ および Sb₂ が存在する。基板温度が減少するにつれ Sb₄ 脱離量は増加するが、Sb₁ および Sb₂ 脱離量は減少する。一方、この温度領域において Sb₄ の付着係数 S_{Sb_4} は、 $S_{\text{Sb}_4} \approx 0$ である。従って、この領域では入射した Sb₄ のうち、あるものは Sb₄ のままで脱離し、他のものは表面上で解離し Sb₁ あるいは Sb₂ となって脱離する。また、この解離度は基板温度の降下と共に低下し、Sb₄ としての脱離が増加すると考えられる。

中間温度領域では、Sb₄ のみの脱離が起こり、その脱離曲線は基板温度に依存した降下を示す。これは付着係数が有限値を持つことを意味する。さらに、630 K 付近

Fig. 12 Relative desorption rates of Sb_4 , Sb_1 and Sb_2 for an incident Sb_4 flux as a function of temperature. $J_{\text{Sb}_4} = 6.4 \times 10^{12}$ mol./cm²·sec. [from R. Ueda and M. Yata: to be published]

Fig. 13 Relative desorption rates of Sb_4 and Sb_2 for incident Sb_4 and In_1 fluxes as a function of temperature. [from R. Ueda and M. Yata: to be published]

における脱離量の急激な増加は Sb_4 の吸着量が飽和値に達したことを意味する。

一方、低温度領域では、基板温度の減少とともに Sb_4 の脱離量も減少していく。従って、この領域では、 Sb 薄膜の成長がおきる。

Fig. 13 は、一定強度の Sb_4 と In_1 を同時入射させた時の Sb 脱離量の基板温度依存性を示す。 Sb_4 の脱離量は、900 K 以下で減少し始める。すなわち、900 K 以下で Sb_4 の付着が始まる。 In_1 の入射により Sb_4 の付着は Sb_4 のみの入射の場合に比べ高温で起こり始める。さらに 900 K 以下では Sb_4 と共に Sb_2 の脱離が始まり、 Sb_2 脱離量は基板温度の低下と共に 700 K 付近までは増加し、700 K で最大となり、さらに低温では減少する。これらのことから、 Sb_4 と In_1 との相互作用は以下のように考えられる。すなわち、入射した Sb_4 は表面上を拡散して In_1 と会合する。その際、 Sb_4 は Sb_2 に解離した後 2 個の In_1 と反応し InSb となって表面に吸着する。一方、 In_1 と会合しない Sb_4 および反応に与らない Sb_2 はそのまま表面から脱離する。基板温度が低下するに従って In_1 と会合する割合が増加し、 $\text{Sb}_4 \rightarrow 2\text{Sb}_2$ の解離反応が促進する。これに従い Sb_2 となる脱離も多くなる。一方、700 K 以下では、 In_1 と会合しなくとも Sb_4 , Sb_2 共に表面で吸着すると考えられる。

3.3 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 混晶薄膜の成長

MBE 法において、組成を良く制御した混晶薄膜をエピタキシャル成長させるには、一般に、分子線強度比および基板温度の設定が重要な条件となる。これらの成長条件を決定するには、基板温度と付着係数との関係を知ることが大切である。 $\text{III}^a\text{III}^b\text{V}$ 混晶の場合、 III 族元

Fig. 14 The sticking coefficient of As_4 on GaAs and InAs as a function of temperature. [from Foxon and Joyce⁶⁸⁾]

素の付着係数と、 $\text{III}^a\text{-V}$ 化合物、 $\text{III}^b\text{-V}$ 族化合物の熱安定性についての定量的な知見を得る必要がある。

例えば、(100) GaAs 上に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 膜を成長させる場合⁶⁸⁾、この薄膜の成長温度領域においては In_1 および Ga_1 の付着係数は共に 1 である。一方、 As の供給に As_4 分子線を用いた場合、 InAs (100) および GaAs (100) 上の付着係数 S_{As_4} は Fig. 14 のような温度依存性がある。 As_4 の入射前、 InAs および GaAs 表面は共に As -安定化面でありその表面構造は共に $\text{C}(2 \times 8)$ あるいは (2×4) である。 As_4 の付着は、 InAs および GaAs の場合共に 550 K 以上で始まり、温度の上昇と共に S_{As_4} は増加する。 S_{As_4} の温度依存性は InAs の方が大きい、両者共に $S_{\text{As}_4} = 0.5$ 以上にはならない。また、 InAs の場合、720 K 付近で表面は In -安定化面 ($\text{C}(8 \times 2)$ あるいは (4×2) 構造) に変化するが、 GaAs の方はこの温度領域では Ga -安定化面のままである。基板温度が高くなるにつれ S_{As_4} が増加するのは、 InAs および GaAs 基板から As が As_2 となって蒸発したために生じた As 空格子点に入射 As_4 が解離吸着するためである。更に、 InAs および GaAs の基板温度と As_2 脱離量との関係についてそれぞれ調べると、600 K 付近までは、その脱離量は両者共に等しいが、600 K 以上では、 InAs からの脱離量の方が GaAs からのそれに比べ多くなる。

Fig. 15 に、(100) GaAs 表面に Ga_1 を入射した場合、 In_1 を入射した場合、同量の Ga_1 と In_1 を同時入射した場合、それぞれについての As_4 付着係数 ($S_{\text{As}_4}(\text{Ga})$, $S_{\text{As}_4}(\text{In})$, $S_{\text{As}_4}(\text{Ga} + \text{In})$) の温度依存性を示す。600 K 以

Fig. 15 Apparent temperature dependence of S_{As4} for alloy growth in the system $Ga_{1-x}In_xAs$. (from Foxon and Joyce⁶⁸⁾)

下では、それぞれの場合において付着係数は温度に依存せず一定で、次の関係が成り立っている。

$$S_{As4}(Ga) = J_{Ga}/4J_{As4} = 0.1$$

$$S_{As4}(In) = J_{In}/4J_{As4} = 0.1$$

$$S_{As4}(Ga+In) = (J_{Ga} + J_{In})/4J_{As4} = 0.2$$

従って、この温度領域において組成の制御された $In_xGa_{1-x}As$ 薄膜を成長させるには、 Ga_1 および In_1 の入射量を組成比の値より、

$$x = J_{In}/J_{In} + J_{Ga}$$

となるように調整し、また As_4 の入射量は、

$$J_{As4} \geq 0.5(J_{Ga} + J_{In})$$

となるようにすればよい。

一方、600 K 以上の場合には、成長中の薄膜表面において In 原子から離れる As_2 の量を考慮に入れそれに見合う As_4 入射量の増加が必要となり、それ故、成長条件は複雑になる。更に 700 K 以上では、In の蒸発も起き始め、組成の制御は困難になる。

同様なことが $In_xGa_{1-x}P$ 薄膜の成長の場合にもあてはまる。この場合も組成を制御し得る基板温度の上限は 700 K である。一方、 $Al_xGa_{1-x}As$ の場合、 $AlAs$ は $GaAs$ より熱的に安定であるため、 Ga の蒸発が起こり始める 800 K までは制御可能となる。

4. MBE 薄膜の結晶学的評価

MBE 法によって作製された薄膜の結晶の完全性については、さまざまな観点から評価がなされている。例えば、次の因子が考えられる。i) 結晶性(Crystallinity),

ii) 表面構造, iii) 表面形態, iv) 結晶欠陥, v) 化学量論的組成とその均一性, vi) 表面電子状態等である。

結晶性および表面構造の観察には、RHEED, LEED が主として用いられている。殊に RHEED の場合は、薄膜成長中のその場観察ができるため、成長過程を知ろううえにも有効な手段である。また、回折点の強度分布から表面の平坦さについての定性的な知見が得られる。Cho らの $GaAs$ の他、Neave と Joyce も $GaAs(100)$ 成長表面について RHEED により、基板温度と表面構造の関係を調べている^{72,77)}。Kübler, Ranke, Jacobi らは、 $GaAs(110)$ 面について LEED の I-V 曲線からアニール面と MBE 成長面との比較を行い、両者の原子配列に差がないと結論している⁷⁸⁾。結晶性については、この他にフォトルミネセンスによる評価も有力である。結晶性が完全に近い標準結晶との発光強度の比較による判断、スペクトル観測による格子欠陥および不純物の同定、不純物添加の結晶性に及ぼす影響等も調べることができる⁷⁹⁾。また、RBS も結晶性を判定する有力な手段である。

表面形態については、SEM や微分干渉顕微鏡(DIM), あるいはレプリカ法を用いた TEM などにより観察が行われる。MBE デバイスとしては、成長表面が平坦であることが望ましい。表面の平坦さには、薄膜の成長様式(層状成長の島状成長か)の他に、基板表面の清浄さも大きな影響を与える。Farrow は、 $InP(100)$ 面上のホモエピタキシャル成長において、SEM, RHEED, AES による観察の結果、表面がカーボンや酸素により汚染されている場合、島状成長すると報告している^{80,81)}。

結晶欠陥については、TEM による転位観察の他、RBS, ISS による格子歪状態の観察が挙げられる。殊に RBS により、単結晶性の判定はもとより、格子欠陥、不純物の拡散などについての詳細を知ることができる⁸²⁾。Tabe らは、Si MBE 薄膜における基板温度と結晶性との関係について RBS および RHEED を用いて調べている⁸³⁾。Fig. 16 は、600~680°C において作製した Si MBE 薄膜の RBS スペクトルである。エネルギー $E = 0.5$ MeV におけるピークは、Si 基板-薄膜界面に存在する双晶によるものと言われている。

化学量論的組成および組成の均一性については、AES, XMA, RBS 等が使用される。薄膜表面の組成の同定には AES が適している。組成比を知るには、その分析手段の定量性の問題が精度に大きく影響する。XMA および RBS は共に定量性の良い分析手段であるが、得られる情報の深さ(XMA: 0.2~1 μm , RBS: ~ μm)も考慮せねばならない。Foxon と Joyce は $GaAs_{1-x}P_x$ 薄膜について成長条件と組成の関係を調べるにあ

Fig. 16 RBS channeling spectrum of sample with MBE film grown at 600-680°C. [from Tabe et al.⁸³⁾]

たり、その組成比 x を AES および蛍光X線法により決定し、また組成の均一性については TEM のモアレ図形の観察により評価を行っている⁸⁴⁾。

表面電子状態については、LEELS (Low Energy Electron Loss Spectroscopy)⁸⁵⁾、ARPES (Angle Resolved Photoemission Spectroscopy)⁵⁸⁻⁶⁰⁾を用いた MBE GaAs (100), (111), (110) 成長面の観察が行われている。もっとも、この分野においては、現在のところ MBE は清浄表面の作製法の一手段として扱われているにすぎず、広く一般に MBE 薄膜を評価するには至っていない。しかし、薄膜の成長過程を電子論的見地で眺め検討することは MBE においてばかりでなく一般的に重要である。

5. むすび

MBE 法による薄膜成長の素過程とその結晶学的評価一般について述べた。その歴史的背景をたどり、清浄表面に分子線が入射する場合について、基板表面における吸脱着、拡散移動、解離会合、核発生およびエピタキシャル成長等に重点をおいた。また最後に、得られた薄膜の結晶学的評価についても述べた。

MBE 法は、きわめて良質の超高真空中で分子線が清浄な結晶表面に入射するときに生ずる素過程を、分子論

的立場から解釈する場合に有力な手懸りを与えるものと考えられる。今後、一層の研究の発展が期待される分野である。

文 献

- 1) A. Y. Cho and J. R. Arthur: Progress in Solid State Chemistry (ed. J. O. McCaldin and G. A. Somorjai) vol. 10 (1975), Pergamon, New York, p. 415.
- 2) K. G. Günther: Naturwissenschaften, **45** (1958) 415.
- 3) K. G. Günther: Compound Semiconductors (ed. R. K. Willardson and H. L. Goering) vol. 1 (1961), Reinhold, New York, p. 313.
- 4) R. J. Collinds, F. W. Reynolds and G. W. Stilwell: U. S. Patent No. 2,759 (1956) 861.
- 5) R. B. Schoolar and J. N. Zemel: J. Appl. Phys., **35** (1964) 1848.
- 6) R. F. Steinberg and D. M. Scruggs: J. Appl. Phys., **37** (1966) 4586.
- 7) J. E. Davey and T. Pankey: J. Appl. Phys., **39** (1968) 1941.
- 8) J. R. Arthur: J. Appl. Phys., **39** (1968) 4032.
- 9) J. R. Arthur and J. J. LePore: J. Vac. Sci. Technol., **6** (1969) 545.
- 10) L. L. Chang, L. Esaki, W. E. Howard and R. Ludeke: J. Vac. Sci. Technol., **10** (1973) 11.
- 11) L. Esaki: J. Jpn. Soc. Appl. Phys., **43** (1974) 452.
- 12) 例えば,
L. L. Chang and L. Ludeke: Epitaxial Growth (ed. J. W. Matthews) part A (1975). Academic, New York, p. 37; A. Y. Cho: J. Vac. Sci. Technol., **16** (1979) 275; B. A. Joyce: Surface Sci., **86** (1979) 92; B. A. Pamplin: Molecular Beam Epitaxy, Pergamon Press, Oxford (1980); 柳山脩: 電子通信学会, **62** (1979) 1021; 岡本紘: 応用物理, **51** (1982) 158.
- 13) I. Esterman and O. Stern: Z. Physik, **61** (1930) 95.
- 14) 槌田敦: 応用物理, **45** (1976) 80.
- 15) J. D. McKinley and K. E. Shuler: J. Chem. Phys., **28** (1958) 1207.
- 16) J. N. Smith and W. L. Fite: Proc. 3rd Intern. Symp. Rarefied Gas Dynamics, vol. 1 (1963) p. 430.
- 17) R. J. Madix and J. A. Schwarz: Surface Sci., **24** (1971) 264.
- 18) L. A. West and G. A. Somorjai: J. Vac. Sci. Technol., **9** (1972) 668.
- 19) J. B. Hudson and J. S. Sandejas: J. Vac. Sci. Technol., **4** (1967) 230.
- 20) J. S. Sandejas and J. B. Hudson: Surface Sci., **11** (1968) 175.
- 21) J. B. Hudson: J. Vac. Sci. Technol., **7** (1970) 53.

- 22) A. Y. Cho : J. Appl. Phys., **41** (1970) 2780.
- 23) A. Y. Cho : J. Appl. Phys., **42** (1971) 2074.
- 24) A. Y. Cho : J. Vac. Sci. Technol., **8** (1971) S. 31.
- 25) A. Y. Cho and S. E. Stokowsk, Solid State Commun., **9** (1971) 565.
- 26) R. S. Wagner and R. J. H. Voorhoeve : J. Appl. Phys., **42** (1971) 3948.
- 27) R. J. H. Voorhoeve and R. S. Wagner : Met. Trans., **2** (1971) 342.
- 28) R. J. H. Voorhoeve, R. S. Wagner and J. N. Carides : J. Vac. Sci. Technol., **9** (1972) 780.
- 29) R. J. H. Voorhoeve and J. N. Carides : J. Vac. Sci. Technol., **10** (1973) 513.
- 30) T. T. A. Nguyen, R. Cinti and B. K. Chakraverty : J. Crystal Growth, **13/14** (1972) 174.
- 31) T. T. A. Nguyen : Surface Sci., **43** (1974) 562.
- 32) T. T. A. Nguyen, B. K. Chakraverty and R. Cinti : Surface Sci., **43** (1974) 577.
- 33) J. R. Arthur and A. Y. Cho : Surface Sci., **36** (1973) 641.
- 34) J. R. Arthur : Surface Sci., **38** (1973) 394.
- 35) A. Kawazu, Y. Saito and G. Tominaga : Proc. 7th IVC & 3rd ICSS, Venina (1977) p. 1659.
- 36) A. Kawazu, Y. Saito, N. Ogiwara, T. Otsuki and G. Tominaga : Surface Sci., **86** (1979) 108.
- 37) Y. Saito, A. Kawazu and G. Tominaga : Surface Sci., **103** (1981) 563.
- 38) A. Kawazu, T. Otsuki and G. Tominaga : Jpn. J. Appl. Phys., **20** (1981) 553.
- 39) A. Kawazu, T. Otsuki, H. Sekiguchi, M. Nagai and G. Tominaga : J. Surface Sci. Soc. Jpn., **2** (1981) 28.
- 40) T. Oyama, S. Ohi, A. Kawazu and G. Tominaga : Surface Sci., **109** (1981) 82.
- 41) C. T. Foxon, M. R. Boudry and B. A. Joyce : Surface Sci., **44** (1974) 69.
- 42) C. T. Foxon, J. A. Harvey and B. A. Joyce : J. Phys. Chem. Solids, **34** (1973) 1693.
- 43) R. F. C. Farrow : J. Phys. D, **7** (1974) 2436.
- 44) C. T. Foxon, B. A. Joyce, R. F. C. Farrow and R. M. Griffiths : J. Phys. D, **7** (1974) 2422.
- 45) C. T. Foxon and B. A. Joyce : Surface Sci., **50** (1975) 434.
- 46) C. T. Foxon and B. A. Joyce : Surface Sci., **64** (1977) 293.
- 47) T. Yao, Y. Miyoshi, Y. Makita and S. Mae-kawa : Jpn. J. Appl. Phys., **16** (1977) 369.
- 48) T. Yao, S. Amano, Y. Makita : Jpn. J. Appl. Phys., **15** (1976) 1001.
- 49) T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii and K. Nanbu : Jpn. J. Appl. Phys., **19** (1980) L225.
- 50) 冷水佐寿, 三村高志 : 応用物理, **50** (1981) 1316.
- 51) J. D. Grange, E. H. Parker, R. M. King : J. Phys. D, **12** (1979) 1601.
- 52) J. H. Neave, P. Blood and B. A. joyce : Appl. Phys. Lett., **36** (1980) 311.
- 53) S. Ino : Jpn. J. Appl. Phys., **19** (1980) L61.
- 54) T. Ichikawa and S. Ino : Solid State Commun., **27** (1978) 483.
- 55) Y. Goto and S. Ino : Jpn. J. Appl. Phys., **17** (1978) 2097.
- 56) Y. Goto, S. Ino and H. Komatsu : J. Cryst. Growth., **56** (1982) 498.
Y. Goto, S. Ino and H. Komatsu : Vapour Growth and Epitaxy (ed. M. Schieber, G. M. Blom and E. Kaldis, North-Holland, Amsterdam, 1982) p. 498.
- 57) T. Aiyama and S. Ino : Surface Sci., **82** (1979) L585.
- 58) K. Jacobi, C. V. Muschwitz and W. Ranke : Surface Sci., **82** (1979) 270.
- 59) P. K. Larsen, J. H. Neave and B. A. Joyce : J. Phys. C, **12** (1979) L869.
- 60) R. Ludeke and A. Koma : J. Vac. Sci. Technol., **13** (1976) 241.
- 61) Henzler : Surface Sci., **36** (1973) 109.
- 62) J. J. Lander, G. W. Gobei and J. Morrison : J. Appl. Phys. **34** (1963) 2298.
- 63) F. Barerle, W. Mönch and M. Henzler : J. Appl. Phys., **43** (1972) 3917.
- 64) B. A. Joyce : Surface Sci., **35** (1973) 1.
- 65) R. Z. Bachrach : Prog. Crystal Growth Charact., **2** (1979) 115.
- 66) K. Ploog and A. Fischer : Appl. Phys., **13** (1977) 111.
- 67) J. R. Arthur : Surface Sci., **43** (1974) 449.
- 68) C. T. Foxon and B. A. Joyce : J. Cryst. Growth, **44** (1978) 75.
- 69) R. F. C. Farrow, J. Phys. D, **7** (1974) L121.
- 70) H. Kunzel and K. Ploog : Appl. Phys. Lett., **37** (1980) 416.
- 71) J. Frenkel : Z. Physik, **26** (1924) 117.
- 72) C. T. Foxon and B. A. Joyce : Current Topics in Materials and Science (ed. E. Kaldis) vol. 7 (1981), North-Holland, Amsterdam, p. 1.
- 73) R. Ueda and M. Yata : to be published
- 74) C. T. Foxon, B. A. Joyce and S. Holloway : Intern. J. Mass Spectrometry and Ion Phys., **21** (1976) 241.
- 75) F. J. Kohl, O. M. Uy and K. D. Carston : J. Chem. Phys., **47** (1967) 2667.
- 76) R. E. Fox, W. M. Hickam, D. J. Grove and T. Kjeldaas, Jr. : Rev. Sci. Instr., **26** (1955) 1101.
- 77) J. H. Neave and B. A. Joyce : J. Cryst. Growth, **43** (1978) 204.
- 78) B. Kübler, W. Ranke and K. J. Jacobi : Surface Sci., **92** (1980) 519.
- 79) 例えば,
A. Y. Cho and Hayashi : J. Appl. Phys., **42** (1971) 4422 ; H. C. Casey, Jr., A. Y. Cho and P. A. Barnes : IEEE J. Quantum Electron., **QE-11** (1975) 467.

- 80) R. F. C. Farrow : Paper 214, Electrochemical Society Fall Meeting, Dallas, October 5-10 (1975).
- 81) R. F. C. Farrow : 1976 Crystal Growth and Materials (ed. E. Kaldis and H. J. Scheel) 1977, North-Holland, Amsterdam, p. 237.
- 82) 平木昭夫 : 応用物理, **50** (1981) 236.
- 83) M. Tabe, K. Arai and H. Nakamura : Jpn. J. Appl. Phys., **20** (1981) 703.
- 84) C. T. Foxon and B. A. Joyce : J. Cryst. Growth, **49** (1980) 132.
- 85) W. Gudat and D. E. Eastmann : Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces (eds. B. Feuerbacher, B. Fitton and R. F. Willis) 1978, Wiley, New York, p. 315.