GaP, GaAs_{1-x}P_x の分子線エピタキシャル成長

松島 裕一*・権田 俊一**

(昭和51年7月18日受理)

Molecular Beam Epitaxial Growth of GaP and GaAs_{1-x}P_x

Yuichi MATSUSHIMA and Shun-ichi GONDA

(Electrotechnical Laboratory, Tanashi, Tokyo 188)

(Received July 18, 1976)

Epitaxial films of GaP and GaAs_{1-x}P_x were grown on (100)-oriented GaP substrates by molecular beam epitaxy. According to evaluation of crystallographic quality by RHEED and SEM, at the deposition rate of 15 ~ 30 Å/min the deposited GaP and GaAs_{1-x}P_x were single crystalline at the substrate temperature, T_s , of $550 \leq T_s \leq 600^\circ\text{C}$ and $540 \leq T_s \leq 600^\circ\text{C}$, respectively. IMA and photoluminescence studies show the epitaxial films include few impurities and few defects. Composition ratio, x , of GaAs_{1-x}P_x is dependent both substrate temperature, T_s , and the intensity ratio of P to As molecules, and the rate of decrease of x with T_s , $-dx/dT_s$, is 0.003°C^{-1} for all the intensity ratio concerned ($n_P/n_{As} = 2 \sim 11$). The sticking coefficient of P is found to vary inversely proportional to substrate temperature.

1. ま え が き

分子線エピタキシ (Molecular Beam Epitaxy, MBE) は BTL の Arthur らによって最初に行われた薄膜結晶成長法の一つである^{1), 2)}. この方法は本質的には従来の真空蒸着法, 特に三温度法をさらに改良した方法である. MBE の方法は 10^{-10} Torr 程度の超高真空中に適当な温度に熱した基板をおき, クヌーセン型の噴出セルから組成元素の分子線を噴出させ基板に衝突させて堆積化させるという方法である.

MBE 法の特徴は, 第 1 に, 超高真空中で蒸発ビーム (分子線) と成長基板とが独立に制御でき, 成長過程で液相エピタキシの溶媒, 気相エピタキシの反応ガスといった媒介を必要としない飛来分子 (原子) と基板との直接反応であることである. 第 2 に, MBE 法では成長速度を遅くできる (1 Å/sec 以下) ので 10 Å 程度の極めて薄い膜まで制御性よくつくることができる. 第 3 に, 成長温度も他のエピタキシャル法と比較して低い (600°C 以下) ため拡散などの影響が少なくなり混晶比やドーピングプロファイルを広い範囲にわたり変化させる

ことができる. 第 4 に, LPE, VPE などと比べた場合成長表面が真空中に露出しているので表面分析, 結晶解析機器を同一チャンバーに装着することにより成長機構, 結晶性を“その場”で観察することができる. 観察手段としては, 反射高速電子回折 (RHEED) やオージェ電子分光 (AES) エネルギース分光 (ELS) などが利用されている. このため MBE 装置を用いて表面吸着現象, 結晶成長機構の研究を行うことも可能である.

これらの特徴を利用して電子素子の MBE による試作が行われ, 数十 Å の極めて薄い膜を 100 層程度積層した superlattice のような特徴ある素子も実際につくれるようになった. また, ダブルヘテロ構造半導体レーザのような光素子も試作され, MBE による素子作成の研究はよりさかんになってきている.

成長物質については III-V 族化合物半導体の中で GaAs については多くの報告があり, われわれも先に GaAs の MBE を試み, 成長層の結晶評価, 基板温度依存性について報告したが³⁾, MBE はまだその歴史も浅いため他の III-V 族化合物や II-VI 族化合物についての研究は少ない. ここでは GaAs と同じように光素子材料としてよく使われる GaP, GaAs と GaP の混晶である GaAs_{1-x}P_x の MBE 成長を行った.

* 電子技術総合研究所 (東京都田無市), 早稲田大学理工学部 (東京都新宿区)

** 電子技術総合研究所 (東京都田無市)

MBE 法による GaP の成長については Cho らによる $\text{CaF}_2(111)$ 基板を用いた場合の表面モロロジー⁶⁾および光の透過測定⁶⁾の報告がある。それによると、 $\text{CaF}_2(111)$ 上の GaP は $\{111\}$ 面をもったピラミッド成長を行ないそれらが合体することにより 300 単原子層以上の膜厚では表面が平坦となる。また $\text{GaF}_2(111)$ 上よりも CaF_2 上に一度 GaP を成長させた基板上の方が単結晶となる温度が 65°C 程低いことが報告されている。さらに、得られた薄膜のバンド構造がバルクのそれとほぼ一致することが光学測定により認められた。この光学測定に使用した薄膜により光導波路実験が行なわれ、二次高調波の発生が最近報告されている⁶⁾。一方、Naganuma らは GaP (III) 基板上への GaP の成長を行ったが⁷⁾、この場合もやはりピラミッド状の表面モロロジーが得られている。

$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ については Arthur らによる GaAs(III) 基板上への成長⁸⁾と Naganuma らによる成長方向に混晶比 x を傾斜状に変化させた薄膜成長の報告⁹⁾があるのみで、得られた薄膜の結晶性に関して詳しい報告はない。また上で述べたように GaP, $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ とともに (111) 面基板上への成長の報告で (100) 面については行なわれていない。光素子への応用を考えると (100) 面上への成長は (110) へき開面が共振器などに利用できる点で重要である。

そこで本研究では GaP(100) 上への GaP, $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の成長を試み、得られた薄膜結晶について RHEED, SEM, IMA, EPMA, フォトルミネッセンスにより結晶

評価を行なった。また、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ のような三元化合物半導体においては混晶比 x が異なると電気的、光学的性質が変化するので目的に応じた x の制御が必要となる。MBE の場合 x の制御は基板に到達する As, P 分子の個数の制御つまりセル温度の制御によって行うのが一般的であるが、ここでは As と P の付着係数の基板温度依存性が異なることに注目し、基板温度の変化による x の変化についても調べた。この実験から As, P 分子の付着係数の温度依存性について議論した。これらの結果を以下に報告する。

2. MBE 装置

実験装置は大別して、真空系、分子線発生系、基板系および成長過程の測定系から構成されている。われわれの使用した装置の概略を Fig. 1 に示す。清浄な雰囲気を得るため、真空排気系はオイルレス系で 2 台のソーブションポンプ、4 台のイオンポンプおよびチタンサブリメーションポンプから成る。試料の交換に際して蒸着室を大気にさらすと蒸着室、蒸発物質の汚染を招き、 10^{-9} Torr 以下への真空排気に長時間を要する。これを避けるため特に装置の上部にエアロックシステムを設けた。これにより蒸着室を 10^{-7} Torr 以下に保ったまま基板の交換が可能である。成長中、蒸着物質と共に基板へ入射する不純物の多くは分子線発生室内のセル、加熱部分の汚染からと考えられるが、この不純物の基板への入射を極力減らすためセルの囲りに液体窒素のシュラウ

Fig. 1 Schematic of the molecular beam epitaxy system.

Fig. 2 Schematic view of the effusion cell, A: molecular beam path, B: orifice, C: source material, D: BN effusion cell, E: alumina support, F: thermocouple, G: panel cooled by liquid nitrogen, H: tantalum reflector, I: tungsten heater, J: stainless steel support jig, K: stainless steel support.

ドを設け、さらにこの分子線発生室に差動排気系を加えることによって蒸着中のバックグラウンドの清浄化を計った。

分子線発生系は液体窒素のシュラウドに囲まれた5個の噴出セルからできている。このうちV族元素用の噴出セルは材料の消費が早いので形状の大きなものを用意した。MBEでは基板温度が一定に保たれている場合、蒸着速度、混晶比の制御は噴出セルの温度のみによるため、セルの構造はその制御性を左右する大きな要因とな

る。われわれが現在使用している噴出セルの構造を**Fig. 2**に示す。セルの材質はグラシーカーボンまたはBNを用い、加熱はタングステン線を用いた抵抗加熱方式である。温度検出はGaのように1000℃付近で使用するものには白金-白金ロジウム13%、PやAsのように300℃程度のものにはアルメルクロメル熱電対を用い、実際のセル温度と熱電対出力はあらかじめオプティカルパイロメータで補正した。温度制御はPID方式により $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内で行えるようにした。噴出セルはタンタルの熱しゃへい板で囲みアルミナ治具に固定した。アルミナ治具は各セルの中心軸が平行となるようにステンレス板に固定した。蒸発材料の出し入れは前面（オリフィス面）のネジ込みをはずして行った。噴出セルのオリフィスの形状は基板に飛来する分子線の空間分布を決定するが、噴出セルとオリフィスと基板の位置関係は、一般に**Fig. 3(a)**のように示すことができる。すなわち噴出セルの前面に対し角度 α をなす半径 R 、長さ L のオリフィスの中心軸が基板の垂直方向に対し角度 γ をなすような配置をとっている。 $\alpha = \beta = 0$ つまりセル全体が基板方向を向いていて、オリフィスもセル前面に対し傾いていない場合が一般的であるが、比較的大きなセルを複数個用いるためには液体窒素シュラウドを大きくすることが必要となる。一方**Fig. 2**のようにセルの前面に対してオリフィスの中心軸が傾いている場合、そこから出た分子線の分布は、基板までの距離 z を適当に選ぶとクヌーセン型セルの余弦法則分布ではなくむしろ**Fig. 3(b)**に示す

Fig. 3 Spatial distribution of molecular beam, (a) configuration of orifice of cell and substrate, (b) distribution of molecular beam on x axis at substrate with parametric variation of z , calculated by Monte-Carlo method under the condition that $R = 2 \text{ mm}$, $L = 5 \text{ mm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 20^\circ$ and 30000 molecules are generated at the entrance of orifice.

Fig. 4 Typical mass spectra by a quadrupole mass spectrometer, (a) residual gases in the MBE system, (b) during growth of GaP, and (c) during growth of $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$.

ように基板上で一様な分布となる⁹⁾。それゆえ、この構造は狭い空間に複数個のセルを配置したいときに有効な方法である。今回の実験では $R = 2 \text{ mm}$, $L = 2 \sim 10 \text{ mm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 20^\circ$ のオリフィスをもつ噴出セルを用いた。噴出セルにいたる蒸発物質は数十時間使用することが可能であり、またエアロック機構により基板試料交換の際に大気にさらされることもない。

基板はモリブデンの加熱台に取りつけ、温度は PID 制御 (大倉 EC-61) による抵抗加熱により $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内で制御できる。温度検出は基板の脇にアルメルクロメル熱電対を密着させることにより行った。この加熱台では任意の形状の基板を三個とりつけられ、連続して成長させることができる。

測定系としては、蒸着前の残留ガス分析や分子線量のモニター用に基板のうしろに四重極質量分析計 (NEVA NAG 530) をつけた。飛来する分子線量はセルの形状、

基板とセルの配置、セル温度により計算することはできるが、実際は蒸着物質表面の正確な温度検出は困難であるし、セル内の蒸発物質の残量の影響などの不確定要素も多い。したがって、飛来する分子線量を常に質量分析計でモニターし、レコーダに記録することにより、再現性の良いエピタキシャル成長を行うことができた。分子線の飛来する方向と垂直に RHEED (VG HEG-4) を設けた。成長中 $30 \sim 50 \text{ keV}$ の電子線を約 1° の角度で基板や成長層に入射させ、その回折パターンを見ることにより基板表面の平坦度や成長層の結晶性について“その場”観察ができた。

3. 成長実験

用いた基板は S ドープ ($7 \sim 9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) の GaP(100) である。基板は $0.2 \mu\text{m}$ アルミナで研磨したのち、 $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (2:1:1) の混合液を用い $40 \sim 50^\circ\text{C}$ で 1 分

間エッチングを行った。

蒸発源物質には Ga (7N), P (赤リン 5N), As (6N) を用いた。これらは薬品処理はせず、アンプルから出したものを直接使用したが、蒸着前に設定セル温度より 20~30℃高温で数十分間保ってから蒸着を開始した。セル温度は GaP の場合 Ga が 1010~1030℃, P が 280~310℃ とし到達個数比 n_P/n_{Ga} は 100 程度とした*。GaAs_{1-x}P_x の場合にはさらに As のセル温度を 260~290℃ とし, n_{As}/n_{Ga} は 5~20 とした。このとき成長速度は Ga の到達個数のみで決まり約 0.5 Å/sec であった。

真空中のガス成分の成長前、成長中の測定は成長層の質の予想と分子線量の推定に有効である。この実験における成長前の質量分析計によるガス分析の結果を Fig. 4 (a) に示す。残留ガス成分としては H₂, H₂O, CO が主であるが、H₂O はベーキングを十分に行ない、液体窒素トラップの使用により減少する。次に噴出セルを加熱し実際の GaP, GaAs_{1-x}P_x の成長状態にすると真空度は 2~5×10⁻⁸ Torr 程度になった。このときのガス分析の結果を Fig. 4 (b), (c) に示す。飛来分子線として P_i (i = 1, 2, 3, 4), As_i (i = 1, 2), Ga のピークが観測されるが、これ以外にも As_i (i = 3, 4) のピークが存在する。Ga のピークはシャッタを閉じることによりほとんどゼロとなるが、一方 P や As のピークは減少するが残存している。これは P や As の蒸気圧が高く壁に吸着されずにまた排気されずに残っているものと考えられる。また、H₂O のピークは成長時 P を蒸発させると成長前より減少するが、これは P による一種のゲッタ作用の結果であると考えられる。先にわれわれが文献[3]で報告したガス分析の結果と比較すると、成長中のバックグラウンドは差動排気系、エアロックシステムの採用により著しく減少しているのがわかる。

基板温度を 350~600℃ に設定して、分子線を基板に衝突させると、入射分子が堆積し、適当な温度では単結晶薄膜が得られた。

4. 結晶解析と評価

4.1 RHEED, SEM による表面状態

RHEED による“その場”観察により基板表面の凹凸や、研磨加工層の状態などを知ることができる。成長中には成長層がアモルファスかまたは多、単結晶であるかといった結晶学的な情報や、成長が進行するときの表面状態の移行を観察することができる。GaP 基板上の GaP 成長の場合について基板に分子が到達し始め

てから結晶として成長していく過程を RHEED により観察した。600℃で10~20分間熱処理した基板の GaP の RHEED パターンは Fig. 5 (a) のようにスポット状となる。これは表面に凹凸が存在し、そこを電子線が透過するためと考えられる。実際、基板の SEM 写真には基板の前処理を行っても残っている凹凸が見られた。成長が進行すると同時にこのスポットパターンは縦に細長く伸びたストリーク状パターンへと変化するが、GaP の場合は成長条件によってはスポットパターンのままで成長するものかなり存在した。このことは GaP の成長においては表面が三次元的なピラミッド成長をする傾向があることを示すものと考えられる。この点は以前の Cho らの CaF₂(111) 上への成長と類似している⁴⁾。次に基板温度 T_s を変えて GaP を 3000 Å 成長させた場合の RHEED パターンと対応する表面の SEM 写真を Fig. 5 (b)-(d) に示す。 T_s が 350℃ のときは Fig. 5 (b) に示すように RHEED パターンはスポットとデバシエー環の混在したものが得られ多結晶性の強い成長層であることがわかる。実際その時の表面の SEM 写真は 1000~2000 Å 程度の多結晶粒より構成されている。 T_s が 550℃ の場合は Fig. 5 (c) に示すように RHEED パターンはスポット状となり成長層は単結晶であることがわかるが、SEM 観察によれば表面にはまだ基板と同程度の凹凸が残っている。 T_s を 580~600℃ に上げると Fig. 5 (d) に示すように RHEED パターンは T_s が 550℃ の時より縦に細長く伸びたものとなり表面が平坦になっているのがわかる。この温度は GaAs (100) 基板上の GaAs 成長に比べて 50℃ 以上高い。

GaP 基板上への GaAs_{1-x}P_x の成長の場合、単結晶が成長する基板温度は GaP の成長の場合とほぼ同様で 540 ≤ T_s ≤ 600℃ であった。また GaAs_{1-x}P_x の成長においては T_s が 540~550℃ 程度の比較的低い成長温度においては Fig. 6 (a) の SEM 写真に見られるような部分的にステップ成長しているものが見られた。Fig. 6 (b) はステップ成長部分のみを拡大したものであるが、成長表面は平坦であることがわかる。また基板温度が 540℃ と低い場合には 1000 Å 程度の膜厚では Fig. 7 (a) の SEM 写真からわかるようにピラミッド状の成長をしており、これに対応する RHEED パターンもスポット状となっている。先に述べたステップはこれらのピラミッドが合体して形成されたものと考えられる。一方、基板温度が 560℃ 以上になると表面は膜厚の薄いものにおいても Fig. 7 (b) のように極めて平坦であり、このとき RHEED パターンもストリーク状となって平坦な表面であることを裏付けている。このように GaP, GaAs_{1-x}P_x の成長も条件を適当に選ぶことにより極めて薄い平坦な

* GaAs の成長では n_{As}/n_{Ga} の値は数 10 程度で十分であるが GaP の成長においては P の付着係数が As のそれに比べ小さいため、P の量が少ない場合、実験を行った基板温度の範囲 (350~600℃) では表面は金属 Ga が析出してくる。

Fig. 5 RHEED patterns ($\langle 110 \rangle$ azimuth) and SEM photographs of (100)-oriented surface of GaP substrate at 600°C (a), and deposited films of 3000 Å at substrate temperatures of 350°C (b), 550°C (c), and 600°C (d).

Fig. 6 SEM photographs of the deposited $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($x = 0.4$) film on GaP substrate at substrate temperature of 540°C, (a) the step growth, (b) flatness on the step-growth surface.

膜が得られることがわかった。

4.2 フォトルミネッセンス

GaP は間接遷移型のエネルギー帯構造をもち、Ⅲ-V 族半導体のなかでは大きな禁制帯幅 (2.26 eV 300K) を持っており、C-S, Zn-O, N などの不純物を仲介とした発光機構は光物性的にも興味をもたれ、赤、緑などの可視域で発光可能なので発光材料としても興味をもたれている。

フォトルミネッセンスは発光機構の解明に有力な手段であるが、その発光効率等は結晶性の良否に大きく影響されるため、結晶性の評価手段としても有効である。MBE による GaP についてはまだフォトルミネッセンス

Fig. 7 RHEED patterns ($\langle 110 \rangle$ azimuth) and SEM photographs of the deposited $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ films, (a) 1200 Å in thickness at substrate temperature of 540°C ($x = 0.8$), (b) 1800 Å at 580°C ($x = 0.7$).

の報告はなされていない。ここでは GaP 上に成長させた GaP 薄膜のフォトルミネッセンスを測定し、基板のそれと比較することにより結晶評価を試みた。測定方法としては、励光起源に Ar^+ レーザ (457.9 nm) を用い、放出されるルミネッセンス光を分光器 (Spex 1704) を通し、フォトマル (EMI 9659 QB) で受光しロックイン増幅器を用いてスペクトルを測定した。測定温度はすべて 2 K で行った。

Fig. 8 (a)-(c) に基板の GaP, T_s が室温 (RT) のとき, T_s が 580°C のときの三種類の GaP 試料の測定結果を示す。基板 GaP からのスペクトルは 538 nm の S ドナーに束縛されたエキシトンからの発光 (So), 560 nm にピークをもつ S-C ドナー-アクセプタ対による発光 (C-S) および、540 ~ 570 nm にわたる S-C ドナー-アクセプタ対発光の微細スペクトルと、やはり S-C ドナー-アクセプタ対発光のフォノンレプリカ (C-S 1, 2, 3 LO) が観測される¹⁰⁾。この S はドーパントに S を使用しているためであり、これと母体中の不純物 C が S-C の発光中心を形成したのと考えられる。一方 T_s が室温のアモルファス GaP と考えられる試料 (厚さ 0.4 μm) は 550 nm 付近に弱いピークが存在するだけで他のピークは存在しない。 T_s が 580°C で成長させた単結晶の試料においては基板と同様なスペクトルが得られ、その発光量も等しく、成長層からのスペクトルに欠陥等による新しいピークも観測されない。測定に用いた試料は膜厚 0.3 μm で薄く、不純物を入れていないので成長した薄

Fig. 8 Photoluminescence spectra at 2K for GaP substrate (a), and for GaP deposited on GaP at room temperature (b) and at substrate temperature of 580°C (c).

膜単結晶層は単に窓になっており、基板のスペクトルがそのまま観測されたものと思われる。

4.3 IMA による組成分析

IMA (Ion Microprobe Analyser) は加速された一次イオンのスパッタ作用により試料より飛び出してくる原子、分子を質量分析するもので、試料の組成、不純物、表面の吸着物などを知ることができる。IMA による MBE 成長層の評価は少ないが、 $\text{GaAs-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ について Mg のドーピング特性について調べた報告がある¹¹⁾。

ここでは GaP 基板とその上に T_s が 600°C で成長させた GaP 薄膜および T_s が 560°C で成長させた $\text{GaAs}_{0.60}\text{P}_{0.40}$ 薄膜について IMA 分析を試み比較検討した。測定には日立 IMA-2 を使用し、一次イオンとして 7 kV で加速した O_2^+ を用いた。この表面のスペクトルの一例を GaP

Fig. 9 Typical IMA mass spectra, (a) the deposited GaP surface, (b) the deposited film of GaP ion-etched by several hundred Å, (c) the GaP substrate after ion etching and (d) the deposited $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ after ion etching.

成長層について **Fig. 9 (a)** に示す。基板、成長層とも表面には Na, Ca, K, Mg 等のピークが存在するが、これは試料を MBE 装置より IMA 装置に移すさい大気につれたための表面汚染と考えられる。これらの表面汚染は一次イオンの照射時間の増加すなわち深さ方向にけづった距離に対し指数関数的に減少する。またこれら不純物のイオン収率¹²⁾は Ga のその数倍、P の数 100 倍程度であるため見かけ上大きなピーク値を示す。また O^+ 、 O_2^+ は試料中のものよりむしろ O_2^+ 一次イオンの影響である。表面より数 100 Å エッチングした GaP の成長層および基板からのスペクトルを **Fig. 9(b), (c)** に示す。Ga と P の強度比が 1 とならないのは両者のイオン収率

Fig. 10 EPMA line profiles from the deposited $\text{GaAs}_{0.68}\text{P}_{0.32}$ surface to the GaP substrate surface.

が異なるためであるが、個別に見ると Ga, P のピーク値は基板、成長層で同様な強度を示している。

GaP 基板上へ成長させた $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 試料の場合はその組成比 x の変化に従って As と P のスペクトル強度比が変化する。一例として $\text{GaAs}_{0.60}\text{P}_{0.40}$ の IMA スペクトルを **Fig. 9 (d)** に示す。この場合の組成比 $x = 0.40$ は次に述べる EPMA の測定から求めたものであるが、一方 IMA の測定から求めた x は 0.37 と EPMA の値に比べ 10% 程度低い値が得られた*。この傾向は他の組成比をもつ結晶についても同様であったが、厳密な定量化を行っていないのでこの程度の差は止むを得ないであろう。

5. $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の組成比 x の基板温度依存性

5.1 実験結果

$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ のような三元混晶で二つの元素が V 族で蒸気圧が高い場合には As と P の付着係数は基板温度依存性が高いことが予想される。そこでここでは As と P の分子線強度比をかえるとともに基板温度も変化させて $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の MBE 成長を行なった。

$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の組成比 x の決定には EPMA を使用し、定量のために GaAs, GaP および組成比が既知の Ga

* IMA による組成比 x の決め方はまず既知の組成比 ($x = 0.43$) をもつ $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の IMA スペクトルを測定しその P, As のピーク値の大きさの比較から P, As のイオン収率を補正し、その補正係数を用いて他の結晶の組成比 x を計算した。

Fig. 11 The relation between the composition ratio, x , and the substrate temperature, T_s , in $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$. The parameter, n_P/n_{As} , is the ratio of impinging P molecules to that of As molecules.

$\text{As}_{0.87}\text{P}_{0.43}$ を標準試料として用いた。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($x = 0.7$)の試料の表面の線分析結果を **Fig. 10** に示す。基板をマスクして GaP 面がでていいる部分と $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 成長層にわたって分析した結果である。Ga は基板、成長層にわたって一定であり、成長層部分では P, As とともに一様な強度を示しており、成長層が一様な組成比 x をもっていることがわかる。

次に基板に到達する P と As の比 n_P/n_{As} と基板温度 T_s の両方をパラメータにとり得られた $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の組成比 x を EPMA により測定した。その結果を **Fig. 11** に示す¹⁹⁾。 n_P/n_{As} の決定には基板台の後方にあるヌードイオンゲージを用い、(基板台を別の場所に移動したのち) シャッターで P あるいは As 分子線のみにして測定したゲージの変化分から質量を考慮に入れて基板面におけるそれらの個数比を求めた。従って P および As は P_i , As_i ($i = 1, 2, 3, 4$) のすべての成分を含むものと考えられる。図中の $540 \leq T_s \leq 600^\circ\text{C}$ は全て単結晶成長を行

* このときの到達個数は $n_{Ga} \approx 8 \times 10^{13}$, $n_{As} \approx 5 \sim 10 \times 10^{14}$, および $n_P \approx 2 \sim 6 \times 10^{15}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ である。

Fig. 12 The ratio of the sticking coefficient of P molecules, s_P , to that of As molecules, s_{As} , as a function of substrate temperature.

う範囲である。この図より x は n_P/n_{As} と T_s の両方に依存することがわかり、かつ n_P/n_{As} が一定の場合は T_s が増加するに従い x はほぼ全範囲で直線的に減少することがわかる。この傾きから求めた x の T_s に対する減少の割合 $-dx/dT_s$ は 0.003°C^{-1} である。

5.2 As と P の付着係数

基板温度と基板に到達する P と As の比の両者を変化させた結果成長層の組成比 x はこの両者に依存し、特に飛来する P と As の分子線量が一定の条件下では x は基板温度 T_s の上昇に併ない $1/T_s$ に比例して直線的に減少することがわかった。また、係着係数 s , 組成比 x , 飛来する分子線量 n の間には次の関係がある

$$\frac{s_P}{s_{As}} = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{n_{As}}{n_P} \quad (1)$$

ここで s_P , s_{As} はそれぞれ P, As の付着係数, n_{As} , n_P はそれぞれ基板に到達する As, P の個数である。 x および n_{As}/n_P の値は実験から得られるので(1)式より s_P と s_{As} の比 s_P/s_{As} が求められる。 **Fig. 12** に s_P/s_{As} を基板温度 T_s の関数として示す²⁰⁾。図からわかるように付着係数の比 s_P/s_{As} は明らかに基板温度依存性を示し、基板温度 T_s が上昇するに従って減少する。これは P の表面滞在時間が T_s の上昇に併ない短くなるため結晶として組みこま

** この場合の s_P/s_{As} は飛来してくる P_i , As_i ($i = 1, 2, 3, 4$) の総量について求めたものである。

Fig. 13 The ratio of the sticking coefficient, s_p/s_{As} , as a function of the ratio of impinging molecules, n_p/n_{As} , at various substrate temperatures.

れる量が減少することを反映している。Arthur らの T_s が 602°C の一点で測定した結果では⁸⁾, s_p/s_{As} は 0.24 であり, この値はわれわれの得た結果から推定できる値とほぼ一致している。次に, s_p/s_{As} の n_p/n_{As} による依存性を T_s パラメータとして Fig. 13 に示す。 T_s が高い場合, s_p/s_{As} は n_p/n_{As} に依らずほぼ一定であるが, T_s が低くなると s_p/s_{As} は n_p/n_{As} が増すにつれ大きい値を取ることがわかる。これは飛来する分子数が多くなると基板温度が低い場合は分子同志の相互作用が働いて付着係数を大きくする傾向があることを示している。

6. あとがき

MBE 法によって GaP(100) 基板上に GaP, $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の成長を行った。その結果 GaP の成長では, 成長速度が $15\sim 20 \text{ \AA}/\text{min}$, $\text{P}/\text{Ga}\sim 100$ のとき基板温度 T_s が $550 \leq T_s \leq 600^\circ\text{C}$ で GaP の単結晶薄膜が得られた。特に $580 \leq T_s \leq 600^\circ\text{C}$ では RHEED パターンもストリーク状となり, 表面の平坦な良質の結晶が得られた。フォトルミネッセンスの測定からも成長層に欠陥等のレベルが少ないことが確認され, また IMA の測定では以前存在する場合のあった, Fe, Mn 等の不純物もセル室の

差動排気, エアロックシステムの採用によりバックグラウンドが向上したため全くみられなかった。

GaP 基板上への $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の成長では, 成長温度が $540 \leq T_s \leq 600^\circ\text{C}$ で RHEED パターンは単結晶を示した。また $(\text{P}+\text{As})/\text{Ga}$ の比が数10と小さい場合や成長温度が 540°C と低い場合, $1000 \text{ \AA}$ 程度までの薄い膜においてはピラミッド状の三次元的な成長が見られ, 膜厚が厚くなるにつれこのピラミッドが合体しステップ状の平坦な面で成長していくのがみられた。逆に $(\text{P}+\text{As})/\text{Ga}$ の比が約100と大きく, 成長温度が $560 \leq T_s \leq 600^\circ\text{C}$ と高い場合には, $1000 \text{ \AA}$ 程度の膜厚においても極めて平坦な成長面であることが RHEED, SEM によって確認された。

また $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の成長において基板温度の 1°C の変化により組成比 x が 0.003 変化することがわかった。これは基板面の温度分布を均一にしないと面上で均一な組成の成長層が得られないことを示している。しかし逆に MBE の場合, 他の成長法とは異なり成長中基板は真空中に成長表面を露出しているため外部からレーザ, 電子線を局部的に照射することによってその部分の温度上昇を計り, 照射部分近傍だけ非照射部分と違った組成にすることが可能なことを示している。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の場合, x が減少すると屈折率は高くなるので¹⁴⁾, 照射部分を光導波路などオプトエレクトロニクスな素子として使用することができる¹⁵⁾。さらに成長層の膜厚方向への x の変化は As, P の噴出セル温度を制御すれば可能であるので, これと基板温度の適当な分布を組み合わせることにより将来, 三次元的な x のプロファイルを持つ成長層をつくることが可能となるであろう。このことは $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ など $\text{AIII}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)\text{V}$ といったⅢ族元素が共通で揮発性の強いⅤ族元素の組成比が異なる三元化合物半導体についても同様に言えるであろう。この三次元構造の MBE 結晶成長については現在さらに検討中である。

おわりに, MBE 装置の設計にあたって助言して頂いた小野雅敏氏, フォトルミネッセンス測定をして頂いた牧田雄之助氏, IMA 測定をして頂いた向井誠二氏, EPMA 測定を手伝って頂いた伊集院八郎氏, 成長実験を手伝って頂いた広藤裕一氏, 薄井道朗氏に感謝の意を表します。また研究に進めるにあたってご援助を頂く当所島田潤一オプトエレクトロニクス研究室長, 桜井健二郎電波電子部長に感謝いたします。

〔文 献〕

- 1) A. Y. Cho and J. R. Arthur: Prog. Solid State Chem. **10** (1975) 157.
- 2) L. L. Chang and R. Ludeke: *Epitaxial Growth* (Ed. by J. W. Matthews, Acad. Press, 1975)

- Part A p. 37.
- 3) S. Gonda, Y. Matsushima, Y. Makita and S. Mukai: Japan J. appl. Phys. **14** (1975) 935.
 - 4) A. Y. Cho: J. appl. Phys. **41** (1970) 782.
 - 5) A. Y. Cho and Y. S. Chen: Solid State Commun. **8** (1970) 377.
 - 6) J. P. van der Ziel, R. M. Mikuiyak and A. Y. Cho: Appl. Phys. Lett. **27** (1975) 71.
 - 7) M. Naganuma and K. Takahashi: Phys. Stat. Sol. (a) **31** (1975) 187.
 - 8) J. R. Arthur and J. J. LePore: J. Vac. Sci. Technol. **6** (1969) 545.
 - 9) 権田俊一, 松島裕一, 西川孝: 電総研彙報 **37** (1974) 914.
 - 10) D. G. Thomas, M. Gershenzon and F. A. Trumbore: Phys. Rev. **133** (1964) A269.
 - 11) A. Y. Cho and M. B. Panish: J. appl. Phys. **43** (1972) 5118.
 - 12) R. P. Gittins, D. V. Morgan and G. Dearnaley: J. Phys. **D5** (1972) 1654.
 - 13) 松島裕一, 権田俊一, 牧田雄之助: 応用物理学会 (1976春) 予稿集 28a-D-10.
 - 14) G. D. Clark, Jr. and N. H. Holonyak, Jr.: Phys. Rev. **156** (1967) 913.
 - 15) 権田俊一, 松島裕一 他: 応用物理学会 (1975秋) 予稿集 22a-R-7 ~ 8.