分子線蒸着膜の成長機構

河 津 璋*

(昭和52年11月27日受理)

Growth Kinetics of Thin Films by Molecular Beam Deposition

Akira KAWAZU

(Department of Applied Physics, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Tokyo)

(Received November 27, 1977)

1. はじめに

最近、分子線蒸着 (molecular beam deposition) 法が注目をあび^{1,2)}、この方法を用いたエピタキシャル膜の成長機構の研究がさかに行なわれるようになった^{3,4,5)}。

しかし、分子線蒸着法が具体的にどのようなものを指すかについては、いくつかの異った考え方があり、どのような立場に立つかによって、おのずと問題のとらえ方も異ってくる。

第一の立場は、蒸発源と基板の間を蒸発分子が衝突することなく、飛行できるような条件下での蒸着であるという考え方である。この場合には、根本的には装置の真空度が問題になるのであるが、従来の真空蒸着法は、ほとんどがこの条件をみたす。したがって、この立場に立てば、分子線蒸着法は今までの方法となんら変りはないことになる。

第二の立場は、蒸着分子をコリメートして、いわゆるビーム状にし、基板に到達させる方法である。この立場は、蒸着分子がビーム状になっているので感覚的には分子線蒸着法と呼ぶことが納得できる。

第三の立場は、第二の条件をみたした上に、蒸着の過程を測定、制御することのできる種々の装置をとりつけた真空槽中での蒸着である。このような方法が用いられるようになったのは、十分な制御を必要とする高品質の化合物半導体薄膜を製作することに対する必要性からである。

これら三つの立場のどれに立っても、分子線蒸着法は、基本的には、従来の蒸着法と、膜の成長機構においては変りのないものである。但し、CdS, GaAs, CdSe 等

の蒸気圧の高い材料を含む薄膜の成長の場合には、これらの蒸着材料が基板まで、どのような過程で到達するかは、実用的な見地から非常に重要なことである⁶⁾。不必要な個所に蒸着材料が到達しないようにすれば、周囲の壁などからの基板面への蒸着材料のまわりこみなどという制御の困難な要因を除くことができ、化合物半導体薄膜の蒸着には、十分に意味のあることである。

このようなことから、厳密な意味からは、第一の立場が正しいであろうが、第三の立場に立って、分子線蒸着法を考えるのが、現在の主流といえよう。

本稿でも、主として、第三の立場に立って、分子線蒸着膜の成長機構についての研究の現在までの成果についてふれることにする。

2. 分子線蒸着法の特徴

分子線蒸着法として、各種の測定、制御機構のついた装置を用いての蒸着という立場をとる場合に派生する特徴についてふれる。

蒸着中の諸条件をできるだけ精密に制御するという考えから、蒸発源としては、その形状、材料の量、蒸着開始後の時間経過により、蒸発物質の組成、強度が変化しやすい、ボート、ルツボなどは一般には用いられず、ほぼ温度のみの関数として、組成、強度の決るクヌーセンセルが用いられる⁴⁾。これにより、成長する膜の成長速度、組成をかなり精密に制御することが可能になる。

また、蒸着中の真空度は、一般に、 10^{-9} Torr 以上の超高真空が用いられるが、これにより、かなり、ゆっくりとした蒸着を行っても、残留ガスの影響をさけることができ、超格子構造をもった膜の成長の場合のような、おそい成長の場合に適當である。さらに、四重極質量分

* 東京大学工学部物理工学科 (東京都文京区本郷 7-3-1)

析計により、膜の成長機構をしらべる場合にも、バックグラウンドが低いために、かなり微小な信号を検出することができ、成長機構の精度のよい測定が可能になる。

3. 測定法

3.1 分子線強度の測定

分子線蒸着法においては、膜の成長過程を測定、制御し、その性質を制御することが重要な意味をもつのであるが、これらの手段としては、反射型高速電子線回折 (reflection high-energy electron diffraction, RHEED)、低速電子線回折 (low-energy electron diffraction, LEED)、オージェ電子分光 (Auger electron spectroscopy, AES)、水晶振動子膜厚計、マイクロバランス、四重極質量分析計 (quadrupole mass spectrometer, QMS) などが主として用いられる。

ここでは、分子線の強度を電流として測定することにより、薄膜の成長の観察、制御に有力な情報を与える QMS を用いた測定方法についてのべる。他の方法については、既に、いくつかのすぐれた解説があるので、それらを参照していただきたい⁷⁾。

QMS は、そのイオン化箱にとびこんでくる分子をイオン化して、電流に変換して、強度測定を行うのであるから、分子数 $n(i)$ と電流 $I(i)$ の間の関係をあらかじめ測定しておく必要がある。この関係は、分子 i 、および、その温度によっても変化するし、QMS の動作条件によっても変化する。分子種、温度による n と I の関係の変化のうち、 T による変化は、 T があまり大きくなければ、かなり正確な補正が可能である。 i に対する変化もある程度の補正はできるが、これについては、目的とする各 i について求めておくことがのぞましい⁸⁾。

クヌーセンセルの出口の面積を S とし、セルの出口に立てた垂線から θ だけ傾いた、立体角 $d\omega$ 中に飛び出す分子の数は、単位時間当たり、

$$N(i) = \frac{pS \cos \theta}{\sqrt{2\pi m_i k T}} \cdot \frac{d\omega}{\pi} \quad (1)$$

で与えられる⁹⁾。但し、 p はセルの内部の圧力、 m_i は i 分子の質量である。このような分子が QMS のイオン化箱でイオン化されるが、その確率は、イオン化される領域に分子が滞在する時間、または、分子の速度、 $v(i)$ の逆数に比例することになる。したがって、イオン化率やイオンの四重極への引き込みの割合が、入射分子の温度に依存しなければ、 I と N の関係は比例係数を α' として、

$$I(i) = \alpha'(i) \frac{N(i)}{v(i)} \quad (2)$$

となる。 $v(i) = \sqrt{2kT/m_i}$ とすると、セルに飛び込む分子数は、上式より、比例定数を $\alpha(i)$ として、

$$N(i) = \alpha(i) \sqrt{T} I(i) \quad (3)$$

のようになる。したがって、 T はセルの温度を熱電対などにより測定し、 $N(i)$ はある位置において、マイクロバランス、または、水晶振動子膜厚計により重量変化を測定し、それに、測定位置の差などによる幾何学的な補正を行うことにより求め、QMS の電流値との関係をプロットして、 $\alpha(i)$ を求めることができる。この $\alpha(i)$ を求める際に、セルのある温度のみについて、測定し、 $\alpha(i)$ を求めている場合もみられるが、なるべく、 T を変えて $\alpha(i)$ を求めておくことが望ましい¹⁰⁾。

As_2 , As_4 などのように、水晶振動子、または、マイクロバランスの検出部への付着係数が 1 でないために、直接 $n(i)$ を測定することが困難な場合には、付着係数が 1 であるような金属について、(3) の関係より $\alpha(i)$ を求め、この値を、QMS の i による $\alpha(i)$ の変化を適当な方法で評価して、目的の $\alpha(i)$ を知る方法がとられる。しかし、このような方法による場合には、かなりの誤差が含まれるものと思われる^{10,11)}。

測定しようとする分子線中に、分子種の異った、 P_2 , P_4 などの含まれる場合には、イオン化箱中で、一部の P_4 が分解し P_2^+ となったり、 P_4^{++} となったりする。この場合、元々、 P_2 の形で入射し、 P_2^+ となるものと混合するので、 P_2^+ に対する電流からだけでは、入射した P_2 の数を決定できないことになり、場合により色々工夫がなされるところである。そのうちの一つの方法は、セルとイオン化箱の間の分子の飛行時間を測定する方法である。即ち、 P_2 と P_4 の飛行時間に差があるために、 P_2 による寄与と P_4 による寄与を分離することができ、 $I(P_2)$ より、 P_2 の入射数を求めることができる¹²⁾。

3.2 成長機構の測定

(1) 熱適応係数

クヌーセンセルから、基板に飛来した分子は基板との相互作用の結果、エネルギーの授受がおこる。このエネルギーの値は、入射分子と基板の組合せ、両方の温度等により変化をする。この現象を研究すること自体が重要な学問的な意味を持ち、数多くの実験的、理論的研究が行われている¹³⁾。ここでは、この問題にはあまり立ち入らず、エネルギー (又は温度) 変化の様子を単純化して、指標として表わした、熱適応係数、 α_T によりこの現象を考える。 α_T は、入射分子の温度を T_i 、基板温度を T_s 、反射分子の温度を T_r としたとき、

$$\alpha_T = \frac{T_i - T_r}{T_i - T_s} \quad (4)$$

で与えられる。入射分子が表面上で、エネルギーの授受を行わないときは、 $T_i = T_r$ なので $\alpha_T = 0$ 、となり、授受の結果、入射分子が完全に基板と同じ温度になれば

ば, $\alpha_r = 1$ となる. 実際に, α_r がどのような値をもつかについては, 気体分子の固体表面における散乱の分野において多くの研究が行われている. 固体を, 3 次元的に配列した原子が互いにスプリングで連絡されているとして取扱った, F. O. Goodman 等のモデル^{14,15)}によると, 入射分子のエネルギーが, その分子が基板から脱離するのに要するエネルギーよりも小さいのならば, $\alpha_r = 1$ となるという結果が得られている. 通常の蒸着においては, この条件は成立しているのので, $\alpha_r = 1$ と考えられる.

分子線蒸着法において, α_r を測定することは, 基板面からの分子が, 基板面において反射されたものなのか, それとも, 一旦, 基板に捕えられ, 基板と同じ温度になり再蒸発したものかを判断するのに有力な情報を与えるし, (3)式において, QMS の信号から N を求めるときに必要な T_r を知る意味からも重要である.

α_r の測定は, QMS を用いて, 以下のように行うことができる.

(4)式において, T_i , T_r は, それぞれの個所において, 熱電対などにより測定を行うことが可能である. T_r の測定は, イオン電流の値の, 分子速度に対する依存性から求める. 即ち, T_r を T_i に等しくすれば, $T_r = T_i$ となるので, このときの電流値を $I(T_i)$ とすれば, (3)式により,

$$\frac{I(T_i)}{I(T_r)} = \left(\frac{T_r}{T_i}\right)^{1/2} \quad (5)$$

となる. もし, $\alpha_r = 1$ であれば, $T_r = T_i$ であるので,

$$\frac{I(T_i)}{I(T_r)} = \left(\frac{T_r}{T_i}\right)^{1/2} \quad (6)$$

となる. 故に, $\alpha_r = 1$ が成立するかどうかは, 横軸に $(T_i/T_r)^{1/2}$ を, 縦軸に $I(T_i)/I(T_r)$ をプロットして, その勾配が 1 になるかどうかでたしかめられる¹⁶⁾. 但し, この測定においては, 入射分子数を一定に保ち, さらに, 基板温度を十分に高く保ち, 基板上において膜の成長がおこらないようにしなければならない.

(2) 平均滞在時間

基板表面上における吸着原子の濃度を n とし, それらの平均滞在時間を τ とし, 入射強度を $R(t)$ とすると, 膜の成長のおこらないときは, 表面上の吸着原子の濃度の時間変化は,

$$\frac{dn}{dt} = R(t) - \frac{n}{\tau} \quad (7)$$

で与えられる. したがって, $t = 0$ で $n = 0$ として, この式をとくと,

$$n(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \int_0^t R(s) \exp\left(\frac{s}{\tau}\right) ds \quad (8)$$

となる. したがって, $t > 0$ で $R(t) = R$ なる一定の入射量では,

$$n(t) = R\tau \left\{1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right\} \quad (9)$$

となり, $t = 0$ で unit impulse として入射すれば,

$$n(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (10)$$

となる. 基板よりの蒸発量は n/τ で与えられるので, 基板温度, 入射量を一定に保ち, (9)式の場合の蒸発量の時間変化を QMS で観察すれば, $t = 0$ の接線と, $t = \infty$ の値の交点から, τ を求めることができる.

この外に, 入射分子線を回転チョッパで断続させ, 強度変調をかけ, そのときの基板からの脱離量の応答をしるべることにより, τ を求めることもできる.

unit impulse に対する, 考えている系の応答が $h(t)$ である場合, $x(t)$ なる入力に対する系の応答, $y(t)$ は,

$$y(t) = \int_0^\infty h(s)x(t-s)ds \quad (11)$$

となる¹⁷⁾. $x(t)$, $y(t)$, $h(t)$ をフーリエ変換したときの f 成分の値をそれぞれ, $X(f)$, $Y(f)$, $H(f)$ とすると,

$$Y(f) = H(f) \cdot X(f) \quad (12)$$

となる. 考えている系が, 連続した, いくつかの過程からなっているとすれば, 全体の応答は, 各々の過程の応答との間に,

$$H(f) = \sum H_i(f) \quad (13)$$

なる関係がある. 分子線の実験の場合には, $H_i(f)$ としては, 問題としている, 入射分子の基板上での過程の外に, 入射, 反射分子の速度分布を考慮した分子の飛行時間, 参照信号と分子線の変調の間の時間おくれ, 増幅器, レコーダーなど測定器の時間おくれなどによるものがある. 求める表面上での応答を $H(f)$ とし, $H(f) = H_i(f) \cdot H'(f)$ とおけば,

$$\begin{aligned} H_i(f) &= Y(f) \cdot \{H'(f) \cdot X(f)\}^{-1} \\ &\equiv Y(f)/X'(f) \end{aligned} \quad (14)$$

となる. この式で, $Y(f)$ は測定により求まり, $X'(f)$ は, 入力や, 各部分の応答から, あらかじめ求めることができるので, $H(f)$ を求めることができ, 表面上での過程を知ることができる.

unit impulse の形で, 分子線が入射したときの応答は,

$$h_i(t) = \frac{n}{\tau} = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (15)$$

で与えられるので,

$$H_s(f) = \frac{1}{1+2\pi i f \tau} \quad (16)$$

となる。したがって、 f を変えて $H(f)$ を測定し、(15)式より、 $h_s(t)$ を求めることにより、 τ を求めることができるが、一般には、 f を広い範囲に変えることができないために、精度よく $h_s(t)$ を求めることはできない。したがって、 $H_s(f)$ から直接的に τ を決める方法を用いる。入力からの位相おくれを、 $\delta\theta$ とし、減衰量を β_f とすると、

$$\tan(\delta\theta)_f = \frac{\text{Im}H_s(f)}{\text{Re}H_s(f)} = 2\pi f\tau \quad (17)$$

$$\beta_f = |H_s(f)| = \frac{1}{\sqrt{1+(2\pi f\tau)^2}} \quad (18)$$

で表わすことができる。したがって、 $\delta\theta$ 、または、 β_f を測定することにより、 τ を求めることができる。

(3) 付着係数

付着係数は、入射した分子が基板上で安定な状態で留まる割合を示すもので、膜の成長の速さを表わす係数として重要である。

この値は、入射量と反射、または再蒸発量の差から求まるので、QMS でこれらの値を測定することにより、求めることができる。

この値は、変調法によっても求めることができる。

今、仮りに、基板上に2つの吸着状態があったとする。入射分子の内、 S 割は平均滞在時間が、 τ_1 、残りの $(1-S)$ 割は τ_2 なる状態に捕えられるものとする。このときの応答関数は、unit impulse で入射した分子のうち、 S が τ_1 に、 $(1-S)$ が τ_2 に入るので、(15)、(16)式を求めたのと同様にして、

$$H_s(f) = \frac{S}{1+2\pi i f \tau_1} + \frac{1-S}{1+2\pi i f \tau_2} \quad (19)$$

となる。ここで、 $\tau_1 \rightarrow \infty$ とすると、つまり、入射した分子の S 割が表面に付着するものとすれば、(19)式より、

$$\beta_f = \frac{1-S}{\sqrt{1+(2\pi f \tau_2)^2}} \quad (20)$$

$$\tan(\delta\theta)_f = 2\pi f \tau_2 \quad (21)$$

となる。したがって、付着係数は、 $f \rightarrow 0$ のときの β_f の値を求めることにより求めることができる。このとき、位相おくれの方には、 S は含まれないので、(21)より、 τ_2 を簡単に求めることができる。

実際の測定の際に注意しなければならないことは、通常、 f の下限が存在するために、もし、 $1/f$ よりも長い有限の値の τ_1 であった場合に、測定した範囲での β_f の値を $f \rightarrow 0$ に外挿すると誤った S の値を得るということである。

(4) 反応次数

化合物半導体薄膜の成長の場合のように、基板上に多原子分子が入射し、それが分解、会合反応をおこすときには、反応次数をしらべることは、膜の生成過程を知り、その性質を制御する上で、非常に重要である。

この値は、変調法を用いることにより、ダイオードの動抵抗を測定するのと同様な手段で求めることができる。

入射分子線の強度を周波数 f で変調すると、反応次数が1でないならば、高次の周波数成分が出力に表われるので、高次の周波数成分の存否をたしかめることにより、反応が1次かどうか分る。しかし、反応次数を、より正確に求めるには、以下のようにする。

実際の分子線の変調は、シャッターの開閉により行うために、入射分子線の強度は単純な正弦波の形にはなっておらず、むしろ矩形波と考えてよい。このときは、入力波は、奇数次の項は含んでいるが、偶数次の項は含んでいない。したがって、このような入力に対し、反応が高次ならば、出力は偶数次の周波数も含むことになる。

反応が一次でないときは、入力が大きければ、線形応

図1 微少な変調された分子線、 $x(t)$ を入射させて、その応答 $y(t)$ より、反応次数を求める方法。

答の取扱いはできなくなり、解析が困難になるので、測定にあたっては、変調しない分子線と、振幅の微少な、変調した分子線を同時に入射させ、線形応答が近似的に成立するようにした上で、周波数成分 f の応答をしらべる。入力の変調成分が十分に弱いかどうかは、出力中に偶数次の項が存在するかどうかで判断できる。このようにして、バイアスの分子線強度を変化させながら、微少な入力に対する応答をしらべることにより、図 1 に示すように、全体像を知り、反応次数を求められる。

(5) 脱離エネルギーの測定

分子線を基板に入射させながら、再蒸発分子の強度を測定しているときには、 τ の測定から、再蒸発を行うに必要な、脱離エネルギーを求めることができた。この外に、基板上に安定な状態で存在する、(3) の付着係数で表わさるような分子の脱離エネルギーも、昇温脱離法により求めることができる¹⁸⁾。

この方法は、通常、基板温度を時間とともに、 $T = at + T_0$ なるように直線的に上昇させ、基板より脱離してくる吸着分子の強度を QMS で測定する。このときの脱離量は、

$$-\frac{dn}{dt} = n^m v_m \exp[-E_{ad}/k(T_0 + at)] \quad (22)$$

となる。但し、 m は反応の次数を表わし、 v_m は振動数を表わす。脱離スペクトルの極大値になる温度を T_p とすると、反応が一次反応ならば、

$$\frac{E_{ad}}{kT_p^2} = \frac{v_1}{a} \exp\left(-\frac{E_{ad}}{kT_p}\right) \quad (23)$$

となり、二次反応ならば、

$$\frac{E_{ad}}{kT_p^2} = \frac{\sigma_0 v_2}{a} \exp\left(-\frac{E_{ad}}{kT_p}\right) \quad (24)$$

が成立する。したがって、 T_p を測定し、脱離エネルギー E_{ad} を求めることができる。但し、 σ_0 は、吸着分子の初めの被覆率である。一次反応の場合には、ピークの位置 T_p は初めの被覆率によらず、また、 T_p 以上の温度での脱離量は急激に減少する。

4. 分子線蒸着膜の成長機構

一般に、薄膜の基板上への成長の様式は、以下のような、三つの場合に分けて考えることができるであろう¹⁹⁾。

第一は、KCl, NaCl, 雲母, ガラス、又は気体などの吸着した基板上に金属などを蒸着する場合がこれにあたるが、基板上に成長し、膜を形成する原子の吸着エネルギーが低い場合である。この場合は、薄膜の成長の初期段階は、核の形成をとまなり。また、有限の速度で核を形成し、膜を成長させるには、一般的に、大きな過飽和

度を必要とする。このようにして発生した核は島となり、更に膜厚が増加してから島が互に融合するので、平滑な膜になるのは、かなり膜厚が増加してからになる。

第二は、ある種の金属基板上にある種の金属を蒸着する場合や、基板上に同種の薄膜を成長させる場のように両者の表面エネルギーの差が小さく、成長がいわゆる単層膜の形成によっておこる場合である。したがって、この場合は、平滑な膜が得られることになる。両者の間の格子定数に差があるときには、界面におけるひずみを緩和するための misfit dislocation の発生が問題になる。

第三は、Stranski-Krastanov mode と呼ばれている成長様式であり、最初の数層が層状成長をし、その上に、核生成をとまなり成長をする場合で、Cd/Ge, Bi/Si などがこれにあてはまる。このような成長の様式は、一見奇異に感じるが、基板と第一層、又は数層の間との電子の transferなどを考えれば理解できないこともない。しかし、核がどのような段階でできるのか、核が、基板と層状成長をしている層の間の格子不整の結果生じた転位などの欠陥において発生するのかなどについては明らかではない。

以上、薄膜成長の 3 つの様式についてのべた。分子線法による薄膜の成長においても、現在までの諸研究のすべてについて、上の分類にしたがって整理した上で述べる事が望しい。しかし、これらの研究結果のうちには、それが、どの様式に分類されるのか不明のものもあるので、ここでは、上の分類のどれに属するのかはっきりしたものを中心にして、分子線蒸着膜の成長機構について述べる。

図 2 一定強度の Bi を Si 基板に入射させて、基板を高温より徐々に冷却したときの、再蒸発量の変化。

4.1 核生成をともなう成長

いわゆる、分子線蒸着法を用いた成長機構の研究は、この分野については、ほとんど行われておらず、電子顕微鏡を用いての、従来の方法による研究がほとんどである。

このような場合、入射分子線強度を一定にして、基板温度を徐々に下げていくと、図2のような再蒸発量の変化がみられる²⁰⁾。高温側においては、膜の成長がおこらず、(9)式で $t \rightarrow \infty$ とした、 $n = R\tau$ なる平衡吸着量が基板上に存在し、入射量と再蒸発量は釣り合っている。温度降下がゆっくりであるために、基板温度の変化にともなう、Bi の平衡吸着量の変化による再蒸発量の変化は、このグラフではみられず、蒸発量は温度に対して一定値を示す。基板温度が更に減少し、表面上の Bi の濃度が増加して、核生成がおこり、膜の成長がおこると、島に捕えられる原子の割合が増加するので、 n は減少し、蒸発量は減少することになり、図のような結果が得られる。この減少をはじめた温度と Bi の入射量から、成長のおこるとききの過飽和度を求めると、いずれも、 10^8 とかなり大きな値になる。この値は、Stranski-Krastanov の成長様式にしたがう成長をする組合せにおいて求められている過飽和度の値とくらべて、かなり大きく、核生成のエネルギーバリアが大きいことを示している。この再蒸発量の減少の段階に対して、定量的な取扱いをすることは、原理的には不可能ではなく、例えば、氷の上の CO_2 膜の成長に対して、このような取扱いの試みがなされているが²¹⁾、このような過程に対する取扱いには、いくつかの問題点があり、定量的に正しい情報を得るのには、むずかしいように思われる。

基板温度を一定に保ち、 $t = 0$ でシャッターを開放し、以後の入射量を一定にすると、再蒸発量は図3のような変化をする。基板温度の高い場合には、時間とともに n は(9)式にしたがい変化をし、 $t \rightarrow \infty$ で $n = R\tau$ なる、一定の値に近づく。基板温度が低い場合には、初めは、 n の増加により蒸発量は増加をするが、 n が増加し、成長がおこると、蒸発量は減少する。

膜の成長がおこる場合には、島の基板上で占る面積の割合が小さければ、

$$\frac{dn_1}{dt} = R - \frac{n_1}{\tau} - \sum D\sigma_k n_1 n_k \quad (24)$$

となる²²⁾。ここで、 D は原子の、表面上での拡散係数であり、 σ_k は K 個の原子を含む核において、表面を拡散している原子原子を捕獲するのに寄与し得る原子の数、 n_k は K 個のよりなる島の濃度である。ここで、 n_1 の濃度はほとんど変化しない定常状態を仮定すれば、 $dn_1/dt = 0$ より、

図3 一定温度に保たれた基板上に、 $t = 0$ より、一定強度の分子線を入射させたときの、再蒸発量の時間変化。点線は、膜の成長のおこらぬときの、実線はおこるとききの変化を示す。

$$n_1 = \frac{R\tau}{1 + \sum D\sigma_k \tau n_k} \quad (25)$$

となる。表面上の島に捕えられている全原子の数を N とすれば、 N の時間変化は、(24)式の右辺の第3項で与えられ、

$$\frac{dN}{dt} = \sum D\sigma_k \tau n_k \quad (26)$$

となる。ここで、色々な大きさの島を、平均的な大きさの島でおき換え、 $\sigma_k \rightarrow \sigma$ 、 $n_k \rightarrow n_1$ すれば、(25)式を(26)式に代入して、

$$\frac{dN}{dt} = \frac{RD\sigma \tau n_1}{1 + D\sigma \tau n_1} \quad (27)$$

となる。ここで、表面上に物理吸着の状態で捕えられ、表面を拡散している原子は、すべては島に捕えられず、かなりの割合で再蒸発するという、不完全凝縮の条件が成立すれば、島の形状が小さく、基板温度のあまり高くないときには、

$$\sigma = 2\pi / \ln(\sqrt{D\tau}/r^2) \quad (28)$$

が成立する²²⁾。但し、 r は島が基板と接している部分の半径である。この値を(27)式に代入して、島の数に飽和しているとして、積分をすれば、

$$\beta^3 \left\{ 2\pi D\tau n_1 + \frac{1}{3} + \ln(\sqrt{D\tau}/r) \right\} r^3 = 2\pi RD\tau t \quad (29)$$

となる²⁰⁾。但し、 β は島の幾何学的形状を表わす因子である。一方、(24)式で $dn_1/dt = 0$ とおいて得られる、

$$D\tau \sigma n_1 = \left(\frac{\tau}{n_1} \right) R - 1 \equiv \frac{6\pi}{v} \quad (30)$$

は、 n_1/τ 、 R が測定可能な値であることから、求めることができる。したがって、この関係を(29)式に代入して整理すると、

$$\frac{6\pi+1+v}{t} \left(\frac{\beta^3 \sqrt{D\tau}}{6\pi R} \right) = \exp v \quad (31)$$

となる。したがって、測定可能な、 $(6\pi+1+v)/t$ と $\exp v$ の関係をグラフにプロットすれば、その勾配より、 $\beta^3 \sqrt{D\tau}$ を求めることができる。ところで、

$$\sqrt{D\tau} = a_0 \exp \left(\frac{Q_{ad}-Q_d}{2kT} \right) \quad (32)$$

なる関係があるので²³⁾、32式の関係を基板温度を変えて測定すると、原子の吸着エネルギー Q_{ad} 、と拡散エネルギー Q_d 、の差を求めることができる。図4は、C、Oなどに覆われたSi(111)基板上のBi薄膜の成長に、この解析を行なった場合であり、 $Q_{ad}-Q_d = 0.32$ eVなる結果が得られている。この場合、これ以上の解析は困難であるが、通常の場合に成立する $Q_{ad}-Q_d \approx 1/2 \sim 1/3$ なる関係を考慮すると、 $Q_{ad} = 0.48 \sim 0.64$ eV、 $Q_d = 0.16 \sim 0.32$ eVなるもっともらしい値が得られる。

Arthur等はGaAs(100)面上にZnを入射させて、その付着の過程について考察している²⁴⁾。それによると、表面上に形成されたZnの島は2次元的なものと仮定し、Znは表面上を拡散ではなく、2次元ガスのように、平均自由行程で記述されるような運動をすると仮定しなければ、 Q_{ad} として合理的な値が得られず、このとき、 $Q_{ad} = 11$ kcal/molなる値を得ている。但し、この場合、島の密度は温度によらず、一定と仮定しているが、この

図4 $(\beta^3/6\pi)\sqrt{D\tau}$ の $1/T$ 依存性。この直線の勾配より、 $Q_{ad}-Q_d$ を求めることができる。

図5 Biの吸着量による、脱離エネルギーの変化。

点については検討の余地があると思われる。

核生成を経て成長した膜を、昇温脱離によりしらべると、島または膜を形成している厚子の脱離エネルギーを求めることができる。

図5は、図4に示したBi薄膜の成長後の、昇温脱離スペクトルから、32式を用いて E_{ad} を求めたものである²⁰⁾。 E_{ad} は膜厚の増加とともに1.5 eVから1.8 eVへと増加をしている。被覆率とともに E_{ad} が増加するのは、表面エネルギーの寄与が膜厚の増加とともに減少するためではないかと考えられるが、この値がどのような意味をもつかは、表面上のBiの島の大きさ、分布などもしらべ、さらに、再蒸発するBiがどのような過程を経てくるのかをはっきりさせた上でなければ分らない。というのは、32式は、吸着分子が同等な状態で分布している場合にあってはまる式であり、蒸発が連続した2つ以上の過程を経て行われる場合や、 E_{ad} が θ とともに連続的に変化する場合には、一般には成立しないからである。

Zn/GaAs(100)の場合には、Arthurは昇温脱離のスペクトルを、Znの2次元的な島から基板上にZnが解放され、それが蒸発するものとして説明している²⁴⁾。また、Znの被覆率が低い場合 ($1 \sim 2 \times 10^{13}$ ケ/cm²以下) には、脱離スペクトルに、エネルギーの値の大きなピークを観測しており、これはZnがGaのvacancyに吸着された結果であり、これが2次元的なZnの島の核になると考えている。

4.2 層状成長

基板上に薄膜が層状に成長する様式は、Frank-van der Merweの成長様式と呼ばれているが¹⁹⁾、基板の表面エネルギーが薄膜の表面エネルギーより大きな場合で、第一層で、基板との格子不整によるひずみが大きくないときにおけると考えられている。

このような成長様式にしたがう例としては、Ag, Au の Cu, W 基板上への成長がある。W(110) 基板上の Ag の成長については、E. Bauer と H. Poppa 等により、LE ED パターン、AES の信号の膜厚による変化の様子から、層状成長であるとの結論が下されている。

C. M. Lo と J. B. Hudson は W(110) 基板上の Ag の成長について、分子線法によりしらべた²⁵⁾。この場合の熱適応係数は、3.2の(1)で述べた方法で測定され、 $\alpha_T = 1$ であることがたしかめられている。図6は、シャッターの開閉にともなう、質量分析計の信号の時間変化から求めた τ の値を、基板温度の関数としてプロットしたものである。しかし、低温の場合においては、脱離量の時間変化は、(9)式で与えられる単純な指数関数型のものではなく、異なった値の τ をもつ、2つの吸着状態からの脱離の重ったものであり、その各々に対する τ は、電流値の時間微分より求めている。図から明らかなように、

各吸着状態に対する τ とも、 $1/T$ に対し指数関数的な変化をしている。このようにして成長させた Ag 膜を昇温脱離法により、脱離させたスペクトルが図7である。蒸着時間が短い間は、脱離スペクトルは高温側、即ち、脱離エネルギーの大きい方に一つしか表われない。蒸着時間を増加していくと、この吸着状態は飽和して、低温側のピークが表われるようになる。この高温側のスペクトルに対し、Readhead の式¹⁸⁾による解析を行うと、脱離の反応次数は1次で、その活性化エネルギーは、66 kcal/mole となり、図6の τ の温度依存性より求めた値とよく一致している。低エネルギー側のピークについても同様にして解析すると、活性化エネルギーの値は、41 kcal/mole となり、図6の結果とやはり一致するが、スペクトルの形は高温側における減少が急になる。これは、このピークの高温側においては、高エネルギー状態にある Ag も脱離しはじめるために、そこに低エネルギー

図6 Ag の W(110) 基板上での平均滞在時間の基板温度による変化。このグラフより、強い吸着状態に対する脱離エネルギーとして、 65.89 ± 1.11 kcal/mole、弱い吸着状態に対し、 41.02 ± 3.06 kcal/mole なる結果が得られる。

図7 W(110) 面上の Ag の昇温脱離スペクトル。一側の Ag が落ちこむためと考えられる。高エネルギー状態の吸着原子の数を、図7のスペクトルの下の面積より求めると、 6×10^{14} ケ/cm² となるが、これは、Bauer and Poppa 等により、LEED 像の研究から求められた値、 1.28×10^{15} ケ/cm² とはかなりの差がみられる¹⁹⁾。この原因は、QMS の校正の誤りによるものとされているが、どちらが正しいかは不明である。

上例のような金属基板上の金属薄膜の成長の外に、GaAs 上の GaAs 膜の成長も、この範疇に入るであろう。分子線蒸着法による GaAs 薄膜の成長に関する研究はかなりの数にのぼっており、やや極端な言い方をすれば、分子線蒸着法はこのような化合物半導体薄膜の成長のために開発された方法であると言えよう²⁶⁾。

GaAs の化学量論的な組成の膜を成長させるには、Ga 上の As₂ の蒸気圧と As 上の As₂ の蒸気圧の値が極端に異っていることを利用している。即ち、十分に高温に保たれた基板上に As₂ を入射させても、As 上の As₂ の蒸気圧は高いために、その上に As₂ は付着しない。しかし、もし Ga 原子が存在すれば、Ga 上の As₂ の蒸気圧は低いために、As₂ は付着する。したがって、Ga が存在することにより、初めて、GaAs 膜の成長がおり、化学量論的な膜ができるのである。このような、蒸気圧の差を利用した蒸着法は、1958年に K.G. Gunther により提唱されたものである²⁷⁾。最近の方法は、液体窒素で

冷却したシュラウドを用いるなどし、周囲からの余分な As のまわりこみを防ぎ、成長過程を十分制御している点が異っている。

A. Y. Cho 等の RHEED を用いての、GaAs (III), (111), (001) 面における GaAs 薄膜の成長の研究によると、これらの表面の構造は、バルクの zinc blende 形の結晶構造とは異なり、成長条件により変化する。図8に示すように^{28,29,30)}、(III) 面上においては、基板が高温か、入射する As₂ の Ga に対する比率が低いときには、いわゆる、Ga 安定化面になっており、その表面構造は、GaAs (III)- $\sqrt{19}$ 構造になる。As₂ の比率が大きいか、低温の場合には、As 安定化面、即ち、GaAs (III)-2 構造をとるようになる。GaAs(111) 面においては、基板温度を300~600℃の間で変化させても、(111)-2 構造は変化せず、As₂ の入射量を変化させても変化しない。GaAs (001) 面上においては、As₂/Ga の比が大きいか、基板温度が低い場合には、C(2×8) 構造が表われ、As₂/Ga の比が小さいか、基板温度が高ければ、[001] に対して C(2×8) 構造が90°回転した、C(8×2) 構造が表われる。

J. R. Arthur の GaAs{111}, (001) 面における As₂ の付着に関する研究によると³¹⁾、図9に示すように、シャ

図8 GaAs の表面構造の蒸着条件による変化。矢印は温度変化の方向を示す。中間は遷移領域で、Ga 安定化面を冷却すると、GaAs(001)-“6” 構造が表われる。

ッターの開放にともない入射した As_2 は、845 K では 1.7×10^{14} ケ/cm² 程度表面に付着するが、入射を止めるとほぼ同量の As_2 の蒸発が観察され、450 K の場合には、入射させた As_2 はシャッターを閉じてても蒸発しない。即ち、高温では、Ga 安定化面に、低温では、As 安定化面になっていることを示している。図 9 は (III) に関する結果であるが、(001) 面に関しても同様な結果が得られている。このことは、図 10 に示す昇温脱離による観察により一層はつきりとする。図において曲線 A は、As 安定化面からの脱離スペクトルであり、750 K 付近に、表面からの As_2 の脱離がみられる。曲線 B の、Ga 安定化面においては、これに相当するピークはみられない。また、この両曲線の間に、はさまれた面積に相当する As_2 の量は、 1.8×10^{14} ケ/cm² であり、図 9 の As_2 の付着量と、ほぼ一致している。

Arthur はこのような現象に対して、基板に入射した As_2 がそのままの形で吸着される過程、このように吸着された As_2 が表面上を拡散して、As の空の site に行き当り、分解して化学吸着される過程、結晶中より表面の As の空の site に As が拡散する過程、および、前の 2 つ

図 9 GaAs(III) 面に As_2 を入射させたときの、シャッターの開閉にともない脱離量の変化、基板温度、(a), 845 K, (b), 450 K.

図 10 GaAs(100) 面よりの、 As_2 の脱離スペクトル。曲線 A は As 安定化面、曲線 B は Ga 安定化面からのもの。

図 11 GaAs(100) 面上における As_4 の平均滞在時間の基板温度による変化。上部の直線は、表面上に余分な Ga の存在する場合を、下部は存在しない場合を示す。これらの勾配から、脱離エネルギーを求めると、それぞれ、 0.36 ± 0.03 eV, 0.38 ± 0.03 eV となる。

の過程の逆の過程を考えることにより、考察を行った。それによると、450 K においては、表面上に物理吸着されている As_2 の濃度が、定常状態のため、一定であるという仮定のもとでは、図 9 の結果が非常によく説明される。高温の 845 K の場合には、表面上の満された As の site の濃度は一定であり、脱離は内部よりの As の拡散

により決まるとすると、測定結果が良く説明される。

C. T. Foxon, B. A. Joyce 等は^{17,32)}, GaAs (100) 面に Ga, As₄ を入射させ、変調法により、基板上での成長過程をしらべた。

基板温度が300~430Kのときには膜の成長はおこらない。図11は、表面に Ga が存在する場合と、存在しない場合の As₄ の表面上の平均滞在時間の基板温度による変化である。Ga が存在しない場合には、 τ は $5 \times 10^{-3} \sim 10^{-4}$ sec であるが、あらかじめ 10^{15} ケ/cm² の Ga を付着させておいた場合には、 τ は一桁ほど長くなっている。しかし、両者とも、その勾配は等しくなっており、Ga が存在する場合も、しない場合も、同様な過程を経て脱離のおこることを示している。

この温度範囲での反応次数を、As₄ の入射量を $10^{11} \sim 10^{13}$ ケ/cm²・sec の範囲に変化させて、しらべると、再蒸発する As₄ の波形中に、偶数波成分はみられず、一次であることがたしかめられる。

この温度領域で Ga の付着係数が1であることは、既に Arthur によりたしかめられているが³³⁾、これは、この場合も確認された。As₄ の付着係数については、表面に Ga が存在しないときは、0 であり、Ga を As₄ と同時に入射させたときには、0 でない有限の値をもつ。基板温度が低い、300K では $S = 1$ なる値をもち、450K

図12 基板温度、450~600Kにおける、GaAs (100) 面上における As₄ の付着係数の Ga の入射量による変化。

図13 Ga の入射のない場合の、As₄ の GaAs (100) 面上への付着係数の、600K 以上における温度変化。

で0.5位に減少する。基板からの脱離は、As₄ の形のみでおこり、As₂ などの形では蒸発しないことも、QMS の信号の時間おくれからたしかめられている。

450~600K の基板温度の領域においても、Ga の付着係数は1である。このときの、As₄ の τ の値は非常に小さいために、測定は不可能である。表面上に Ga の存在しないときには、 $S_{As_4} = 0$ であり、Ga を同時に入射せれば、 S_{As_4} は0.5以下の値をもつ。この様子を図12に示す。これによると、入射する Ga の量と As の比が1:1 以下ならば、 S_{As_4} は Ga の入射量に比例して増加し、入射した Ga は As により消費されてしまう。Ga の入射量が As の入射量を越した範囲では、 $S_{As_4} = 0.5$ なる一定の値をもっている。

As₄ の脱離は入射量の少ないときは、入射量に対して2次反応であり、入射量が大きければ、1次反応になる。入射量の大きいときは、1次反応になるのは、As₄ が反応相手の As₄ をごく近くに容易に見出せるようになるからであり、反応は本質的には2次反応である。

600~900K の温度範囲においては、基板に Ga が入射しないときでも、図13に示すように S_{As_4} は0でない値を示し、基板温度の増加とともに増加する。但し、この場合も、 $S_{As_4} < 0.5$ であった。また、反応次数は、450~600K の場合と同様に、2次から1次へと変化した。

この領域で、Ga の入射がなくても、As₄ の分解がおこり、付着係数が零でない値をもつのは、高温のために、表面の As が As₂ の形で再蒸発し、そこで、入射した As₄ が他の As₄ と出会い、分解し、付着するからである。

低温領域での As₄ の吸着(付着)は、入射した As₄ が表面を拡散し、Ga site に出会うことにより生じる。したがって、基板温度が上昇すると、拡散距離が減少するので、 S_{As_4} は減少する。この過程に対して、物理吸着が存在する場合の G. Ehrlich の理論³⁴⁾を適用すると、 E_{ad}

$-E_d = 0.14 \text{ eV}$ なる値が得られる。この値と、図13の勾配から得られる $E_{ad} = 0.38 \text{ eV}$ から、 $E_d = 0.24 \text{ eV}$ なる値が得られる。

基板温度が450K以上のときには、600Kを境にして、表面上のAsがAs₂となり蒸発し、自発的に、Asを捕え得るGaのsiteが形成されるかどうかの差があるだけで、入射したAs₄が分解して、Ga-siteに吸着される機構は同じである。600K以上では、As₄の入射があれば、Asのぬけ穴はうめられるが、As₄の入射がなければ、Ga安定化面が形成されることになる。

450K以上で、 $S_{As_4} < 0.5$ であり、反応が2次であるのは、Ga-siteへのAsの付着が、As₄の単独の分解によるものでなく、2個のAs₄が付着に寄与し、その一方のみが分解され、付着することを示している。

GaAs{001}面に、GaとGaAsを含むクヌーセンセルより、As₂を入射させて（この場合、入射分子線中には、20%位のGaが含まれている）、色々な基板温度に対するAs₂およびAs₄の基板からの脱離量をしらべると³²⁾、図14のような結果が得られる。

600K以下の温度領域においては、As₂の脱離量は減少をし、As₄の脱離がみられる。As₄の脱離量は、基板温度の減少とともに増加をし、450K付近で最大値を示している。このことは、低温になると、入射したAs₂が基板上で会合し、As₄になることを示している。但し、入射するAs₂の強度を変調して、As₄の脱離の反応次数をしらべると、それは一次であるので、As₄の表面拡散が、このAs₂の脱離過程の律速段階ではなく、実際の会

図14 GaAs (100) 面に As₂ を入射させたときの、As₂, As₄ の脱離量の時間変化。As₂ の入射強度は、 $10^{13} \text{ ke cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。

合反応自体か、または、脱離現象自体が律速段階であると考えられる。460K以下の温度領域において、As₄の脱離量が減少をしているのは、会合反応が弱まっているのではなく、As₂とともに入射したGa上へ、As₄が分解されずに吸着されるためと考えられている。

600K以上の場合に、As₄の脱離がみとめられないのは、As₄への会合反応がおこっていないためである。

600K以上の基板温度について、基板から脱離するAs₂を変調して、その強度をしらべると、図15に示すように、それは、基板温度によらず、一定の値を示している。基板に入射するAs₂を変調すると、その場合の出力は、基板温度の上昇とともに減少しており、入射したAs₂の付着がおこっていることを示している。入射するAs₂の付着係数は、基板温度の上昇とともに、増加して、1に近づく。

したがって、600K以上においては、見かけ上、入射したAs₂が、そのまま、基板表面から脱離してくるようになるが、実際には、そうではなく、表面上で、GaAsを形成していたAsがAs₂の形で脱離し、そのぬけ穴に、表面上に物理吸着の状態で捕えられていたAs₂が、拡散して行き、捕えられるのである。この場合、入射するAs₂の強度が十分で、表面に形成されたAsの空孔を十分うめられることができれば、図のように、全脱離量は温度によらず一定になる。

これらの結果は、入射するAs₂に混って、少量のGaの存在する場合であったが、これとは別のGa源を用意して、Gaの強度を任意に変化できるようにし、 S_{As_2} のGaの入射量に対する変化をしらべると、600K以上においては、 S_{As_2} はGaの入射量の増加とともに増加を

図15 Ga用の別個のセルを用いず、 $1 \times 10^{13} \text{ ke cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ のAs₂をGaAs (100)面に入射させたときの、As₂の脱離量と付着係数の温度変化。

し、1に近づく。これは、 As_4 を入射させたときの、 As_4 の付着係数、 S_{As_4} が0.5以上にならないことと比べると興味深い。600K以下においては、この過程は、 As_4 の形成、蒸発と競合する。

4.3 Stranski-Krastanov の成長機構

この成長の場合には、初めの数層が層状の成長をし、その上に核生成をともなう成長がおこる¹⁹⁾。

この場合も、4.2の層状成長の場合のように、層状成長をする部分と、核生成をともなう成長をする部分では、脱離に要する活性化エネルギーの値が異なる。

図16は、Ge基板上にCdを成長させた場合の、再蒸発量の被覆率による変化である³⁶⁾。被覆率の低い間、再蒸発量が少ないのは、脱離エネルギーの値の大きな、層状成長がおこっているためである。この状態がみたとすると、その上に入射したCdは、脱離エネルギーの値は小さいために、再蒸発しやすくなり、再蒸発量は増加する。しかし、時間の経過にともない、このような状態に

吸着されているCdの濃度が十分に大きくなれば、核生成がおこり、膜の成長がおこるので、再蒸発量は図のように再び小さな値になる。

入射分子線強度を一定に保ち、基板温度を徐々に下げていくと、図17のように、高温側において、層状成長に対するdipがみられる³⁶⁾。この吸着状態がみたとすると、再蒸発量は再び増加するが、更に基板温度を減少させていくと、核生成をともなう成長に対する再蒸発量の減少がみられる。このような核生成の段階に対して、核生成がおこるときの基板温度より求めたバルクの蒸気圧と入射強度を圧力に換算したものより、過飽和度を求めると、その値は、数十であり、絶縁基板上の金属の成長の場合の典型的な値、 $10^6 \sim 10^9$ にくらべて、いちじるしく小さい。

図18は、同様に、この様式で成長をする、Si(111)基板上のBiの成長において、一旦基板上にBi薄膜を成長させた後、昇温脱離法により、その脱離のエネルギーをしらべたものである³⁷⁾。層状成長に対応する脱離スペク

図16 Ge(110), (111) 面よりのCdの脱離量の被覆率による変化。 v_i は入射強度を示す。(110)面では、入射強度が 2.6×10^{12} ケ $cm^{-2}s^{-1}$ と弱い場合は、成長がおこらず、被覆率は一定の値を越えない。

図17 Ge基板上に一定強度のCdを入射させ、基板温度を高温より徐々に下げた場合の脱離スペクトル。

図18 Si(111) 面上に Bi を吸着させた後の昇温脱離スペクトル. 高温側と低温側に 2 つのピークがみえる.

図19 Si(111) 面上に Au を蒸着したときの, Au の 69 eV, および, Si の 92 eV におけるオージェ信号の強さの, 被覆率による変化. 図の下部には, LEED により観察された, 表面構造の被覆率による変化が示されている.

トルが高温側に表われ, 低温側に, 核生成をともなった成長に対応する脱離スペクトルが表われる. 高温側のピークから得られる脱離エネルギーは, 2.38 eV であり, 低温側のピークから得られる脱離エネルギーの値は, 1.98 eV である. 低温側の脱離エネルギーの値は, パルクのビスマスの蒸発エントロピーの値, 1.97 eV ときわめて近い値である.

この外に, Au, Ag/Si (111) の場合も, この成長様式にしたがうことが, AES, 昇温脱離によりしらべられており, 成長の過程にしたがって, 表面構造の変化することが LEED によりたしかめられている¹⁹⁾. 図19は, G. Le Lay 等による, Si(111) 上に Au 膜の成長させたときの, Au および Si のオージェ信号の被覆率 θ による変化を示している³⁸⁾. 被覆率の変化にともない, Au の信号は増加をし, Si の信号は減少をしている. 両方の信号ともに, $\theta = 1$, および 1.5 において, 勾配が不連続的に変化をしている. $\theta = 1$ における勾配の不連続は, 第一層の層状の成長が完結して, 第二層の層状成長がはじまったことを示している³⁹⁾. 不連続が表われるのは, 第二層の成長にともない, 第一層中で生じたオージェ電子が, 第二層中で吸収されてしまうためにおこるものである. $\theta = 1.5$ での不連続は, 核生成をともなう成長の開始を示すものである. 即ち, 核生成をともなった成長においては, 核の部分部分が部分的に厚くなるために, オージェ電子の自己吸収効果を考えると, 新たに表面に捕えられた Au 原子は, オージェ信号の増加にはほとんど寄与しないので, 勾配がゆるくなるのである.

このような様式の成長と, 4.1 の層状成長の間の区別をはっきりつけるには, 十分な注意を払って実験を行う必要がある. というのは, Ag 膜を W (110) 上に成長させるときに, 低温の基板においては層状成長をするが, 高温では層状成長に引き続いて核生成のともなう成長がおこるように⁴⁰⁾, 成長条件の小さな変化により, 成長様式自体も変化するし, 測定も, オージェ信号の被覆率による微妙な変化を精度よく行わなければならないからである.

5. おわりに

分子線法による薄膜の成長機構について, 成長の様式を三つに分類してのべたが, ここであげた例以外にも, どの様式に属するかは不明であるが, たとえば, Si(111) 面上の In 膜の成長の研究⁴¹⁾などのように, 成長機構に対する興味深い結果が得られている. それは, この場合も, 脱離エネルギーの大きい第一吸着相と, 脱離エネルギーの比較的小さな第二吸着相が表われるが, 第一吸着相が 7×10^{13} ケ/cm² の吸着量で飽和するというこ

る。これと類似の結果が、浅尾等の Si(111) 面上の水素の吸着の研究においても得られている⁴²⁾。彼等によると、水素の吸着、脱離の機構が、 $(0.6 \sim 1.0) \times 10^{14}$ ケ/cm² の被覆率で変化をしており、この付近で、表面のダングリングボンドに起因する、いわゆる、S₁ ピーク⁴³⁾が消滅する。このことは、被覆率の低いところでの吸着機構の変化に、表面構造が関係していることを示唆している。

被覆率の低いときの吸着状態の変化が、基板表面の超格子構造に関係していると思われる事実が、Ge(111) 面上の Cd 膜の成長の研究において観察されている⁴⁴⁾。それは、Ge(111) 面の 2×8 の表面構造が、Cd の吸着により変化することである。 1×10^{12} 以下の Cd の付着により、8 倍の超周期がみえなくなり、 1×10^{14} の Cd の付着により、2 倍の超周期がみえなくなる。

このように、分子線蒸着法により、薄膜の成長機構について、かなり詳細な知識が得られるようになった。

しかし、これらの研究は、まだ、ほんの、その緒に付いたところであり、今後も、各種の測定手段を用いて、総合的で、一層精密な研究が期待される。

このようにして、薄膜成長の機構についての知識を十分集積し、成長についての理解を深めることにより、薄膜を利用する分野も広がり、新しい素子の開発、実用化が実現するであろう。

【文 献】

- 1) A. Y. Cho, J. appl. Phys., **41** (1970) 2780.
- 2) L. Esaki, L. L. Chang, W. E. Howard and V. L. Rideout: *Proc. 11th Int. Conf. Phys. (Semicond., Warsaw, Poland, 1972)* p. 431.
- 3) J. R. Arthur: *Proc. Int. Mater. Symp. Struct. Chem. Solid Surfaces*, (Berkeley 1968) p. 46-1.
- 4) L. L. Chang and R. Ludeke: *Epitaxial Growth, Part A*, ed. J.W. Matthews (Academic Press, New York, 1975) p. 37.
- 5) R. J. H. Voorhoeve: *Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 6A, ed. N. B. Hannay*, (Plenum, New York, 1976) p. 241.
- 6) R. F. C. Farrow and J. D. Filby: *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971) 149.
- 7) M. Prutton: *Surface Physics* (Oxford Univ. Press, 1975).
- 8) C. T. Foxon, B. A. Joyce, R. F. C. Farrow and R. M. Griffiths: *J. Phys. D.* **7** (1974) 2422.
- 9) R. Glang: *Handbook of Thin Film Technology*, eds. L. I. Maissel and R. Glang (McGraw-Hill, New York 1970) p. 1-3.
- 10) R. F. C. Farrow: *J. Phys. D.* **7** (1974) 2436.
- 11) C. T. Foxon, J. A. Harvey and B. A. Joyce: *J. Phys. Chem. Solids*, **34** (1973) 1963.
- 12) R. F. C. Farrow: *J. Phys. D.* **8**, (1975) L48.
- 13) R. M. Logan: *Solid State Surface Science Vol. 3*, ed. M. Green Marcel Dekker (New York, 1973) p. 1.
- 14) F. O. Goodman: *J. Phys. Chem. Solids*, **23** (1962) 1269.
- 15) F. O. Goodman: *J. Phys. Chem. Solids*, **24** (1963) 1451.
- 16) J. B. Hudson: *J. Vac. Sci. Technol.*, **7** (1970) 53.
- 17) C. T. Foxon, M. R. Boudry and B. A. Joyce: *Surface Sci.*, **44** (1974) 69.
- 18) P. A. Redhead: *Vacuum* **12** (1962) 203.
- 19) E. Bauer and H. Poppa: *Thin Solid Films* **12** (1972) 167.
- 20) A. Kawazu, Y. Saito and G. Tominaga: *Proc. 7th IVC & 3rd ICSS, Venina* (1977) p. 1659.
- 21) C. E. Bryson III and L. L. Levenson: *Surface Sci.*, **43** (1974) 29.
- 22) J. A. Venables: *Phil. Mag.*, **27** (1973) 697.
- 23) B. Lewis and D. C. Champbell: *J. Vac. Sci. Technol.*, **4** (1967) 209.
- 24) J. R. Arthur: *Surface Sci.*, **38** (1973) 394.
- 25) C. M. Lo and J. B. Hudson: *Surface Sci.*, **36** (1973) 141.
- 26) 高橋 清: *応用物理*, **43** (1974) 547.
- 27) K. G. Günther: *Z. Naturf.*, **13a** (1958) 1081.
- 28) A. Y. Cho: *J. Vac. Sci. Technol.*, **8** (1971) S31.
- 29) A. Y. Cho, M. B. Panish and I. Hayashi: *Third Int. Symp. on GaAs and Related Compounds*, (Aachen, Germany 1970) p. 18.
- 30) A. Y. Cho and S. E. Stokowsk: *Solid State Commun.*, **9** (1971) 565.
- 31) J. R. Arthur: *Surface Sci.*, **43** (1974) 449.
- 32) C. T. Foxon and B. A. Joyce: *Surface Sci.*, **50** (1975) 434.
- 33) J. R. Arthur: *J. appl. Phys.*, **37** (1967) 3057.
- 34) G. Ehrlich: *J. Phys. Chem. Solids*, **1** (1956) 1.
- 35) C. T. Foxon and B. A. Joyce: *Surface Sci.*, **64** (1977) 293.
- 36) R. J. H. Voorhoeve, J. N. Carides and R. S. Wagner: *J. appl. Phys.*, **43** (1972) 4876, 4886.
- 37) Y. Saito, N. Ogiwara, A. Kawazu and G. Tominaga, (to be published).
- 38) G. Le Lay, M. Manneville and R. Kern: *Surface Sci.*, **65** (1977) 261.
- 39) D. C. Jackson, T. E. Gallon and A. Chambers: *Surface Sci.*, **36** (1973) 381.
- 40) E. Bauer, H. Poppa, G. Todd and P. R. Davis: *J. appl. Phys.*, **48** (1977) 3773.
- 41) T. T. A. Nguyen: *Surface Sci.*, **43** (1974) 562, 577.
- 42) 浅尾 薫, 小林正典, 辻 泰: 第18回真空に関する連合講演会予稿集 (日本真空協会) 1977, p. 41.
- 43) H. Ibach and J. E. Rowe: *Phys. Rev.*, **B9** (1974) 1951.
- 44) K. J. Matysik: *J. appl. Phys.*, **47** (1976) 3826, 3833.