

原子層エピタキシーによる InAs/GaAs と GaP/GaAs ヘテロ構造、 歪超格子の成長機構の研究

原口智宏¹⁾ ・ 尾関雅志²⁾ ・ 武内健³⁾

A comparative study of the growth mechanism of InAs/GaAs and GaP/GaAs heterostructures and strained layered superlattices by atomic layer epitaxy

Tomohiro HARAGUCHI, Masashi OZEKI, Takeshi TAKEUCHI

Abstract

A self-limiting mechanism in atomic layer epitaxy (ALE) has been investigated for the heterostructures and superlattices of III - V compounds. InAs/InAs(001), InAs/GaAs(001), GaAs/InAs(001), $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}(001)$, GaP/GaP(001), and GaP/GaAs(001), $(\text{InAs})_m(\text{GaAs})_n/\text{GaAs}(001)$ were grown by pulse-jet-epitaxy with trimethylgallium, trimethylindium, trisdimethylaminoarsine, trisdimethylaminophosphine, arsine and phosphine as source materials. The self-limiting mechanism was largely affected by lattice mismatch between epitaxial layer and the substrate and by an atomic level surface morphology. The incorporation of misfit dislocation at the heterointerface played an important role in the self-limiting mechanism. The strained-layered superlattice of $(\text{InAs})_m(\text{GaAs})_n$ enabled us to grow InGaAs layer with an effectively high indium composition.

Key Words :

Growth method, Atomic layer epitaxy, Semiconducting III-V materials

1. はじめに

原子層エピタキシー(ALE)はナノテクノロジーの結晶成長の新しい方法として注目されている^{1,2)}。

ALEの核心は成長の自動停止機構にあり、それは成長が原子層単位で自動的に停止することである。これにより、ALEは原子一層で完全な膜厚制御を可能にする。今までIII-V族半導体材料のホモエピタキシーにおいては良好な結果が得られてきた³⁻⁷⁾。しかしながら、いくつかのヘテロエピタキシーの自動停止機構はしばしば破綻するという深刻な問題が存在

1) 教育研究支援技術センター技術職員

2) 電気電子工学科教授

3) 電気電子工学専攻大学院生

する。

ALEによるヘテロエピタキシャル成長は、ホモエピタキシャル成長よりも多くの複雑なプロセスが必要である。ヘテロ表面に最初の一原子層を成長させる成長メカニズムは、ホモエピタキシャル成長と同じではない。なぜなら、反応前の脱離、表面マイグレーション、分解の過程が成長表面の化学的な性質に依存するからである。格子不整合による界面ストレスは時には自動停止機構に大きな影響を与える。では、結晶B(基板)上の結晶Aのヘテロエピタキシャル成長について考えてみる。このシンプルな場合でさえ、結晶A上の結晶AのALE(ホモエピタキシー)、結晶B上の結晶AのALE(ヘテロエピタキシー)、結晶A上の結晶BのALE(ヘテロエピタキシー)のように3つのタイプのALEが必要となる。成長パラメータをある成長から他の成長へ急に変えることが難しい場合、2つのALEにおいて成長条件は統一すべきことである。ヘテロ構造成長の間、成長温度を一定に保つことは、単層制御されるヘテロ表面の成長にとって特に重要なことである。

我々はIII-V族化合物のALE法(パルスジェットエピタキシー:PJE)を発展させた。この成長法は、有機金属化合物と水素化物を使用する気相成長法が基となっている⁹⁾。PJEは理想的な自動停止機構が働くIII-V族化合物のホモエピタキシャル成長を可能としている。本論文では、ALEでのヘテロエピタキシー(InAs/GaAs, GaAs/InAs, InGaAs/GaAs, GaP/GaAs)および歪超格子(InAs)_m/(GaAs)_nの成長メカニズムについて検討を行う。

2. 実験方法

ALE成長はPJE法によって行われ、III族原料供給によって基板に化学吸着した単層のIII族原子は、次のV族原料供給により単層のV族原子によって覆われる。III族原子の有機金属ガス原料はトリメチルガリウム(TMGa)とトリメチルインジウム(TMIn)、V族原子の有機金属ガス原料はアルシン(AsH₃)、フォスフィン(PH₃)、トリスジメチルアミノ砒素(TDMAAs)、トリスジメチルアミノフォスフィン(TDMAP)を用い、キャリアガスには水素を用いた。ALEの反応管はチムニータイプ構造を持ち、キャリアガスと反応体が下部(底)から導入され、大容量排気ポンプによっ

て上部より排気される。反応管の構造は流体力学的にガスの溜まりがなく、スムーズ、且つ、効率化された流れになるように設計した。ジェットノズルからの速いガス流により基板表面の淀み層(stagnant layer)での原料分子の熱分解を防ぐように設計されている。反応ガスの交換は、圧力調整されたベントアンドランマニフォールドを使うことにより実現できた。III族およびV族有機金属原料の交互のガスパルスは水素パージパルスによって分けられ、それはIII族およびV族反応ガスの混ざりを防いでいる。1ガスサイクルは、H₂パルス→III族原料パルス→H₂パルス→V族原料パルスという一連のガスシーケンスとして定義した。なお、In_xGa_{1-x}As混晶はIII族原料(TMGaとTMIn)の混合ガスとV族原料(TDMAAs)の交互供給により成長させた。In_xGa_{1-x}As混晶の組成はTMInとTMGaの蒸気圧、流量をコントロールすることによって変化させた。

成長膜厚は成長前に基板の一部にシリコン酸化膜を被せ、成長後にそれを除去し、成長面とシリコン酸化膜を取り除いた基板表面との段差を測ることで評価した。成長速度は成長膜厚を原料供給したガスサイクル数で除すことにより計算した。成長層の表面モフォロジーは原子間力顕微鏡(AFM)によって観察を行った。

3. 実験結果・考察

3.1 ホモエピタキシー

既に述べたように、成長の自動停止は、いくつかのIII-V族材料のホモエピタキシーにおいて成功している^{9,10)}。ここでは、InAs/InAs(001)とGaP/GaP(001)の2つのホモエピタキシーについて説明する。他は次以降の項にて述べる。図1は、InAs(001)基板に成長温度を変えてInAsを原子層成長させた結果を示している。成長膜厚/ガスサイクルは、TMIn原料供給時間に対するInAsの一原子層分の厚さ(0.303nm)を示している。全ての成長において、アルシンの供給時間は8.0秒一定で行った。成長速度はちょうど1原子層/サイクルまで増加し、360°Cでの成長を除き供給時間を長くしても変化がなかった。基板の温度を360°Cから420°Cへ上げると、1原子層/サイクルへ到達する時間は減少し、明ら

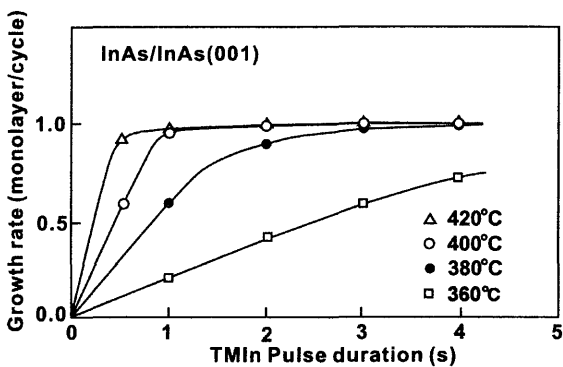


図1 InAs(001)基板上のInAs結晶成長における成長速度のTMInパルス時間依存性

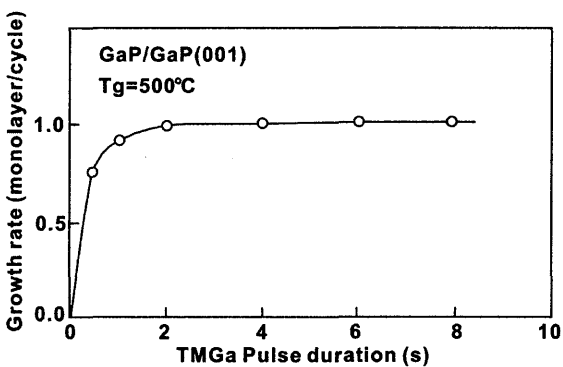


図2 GaP(001)基板上のGaP結晶成長における成長速度のTMGaパルス時間依存性

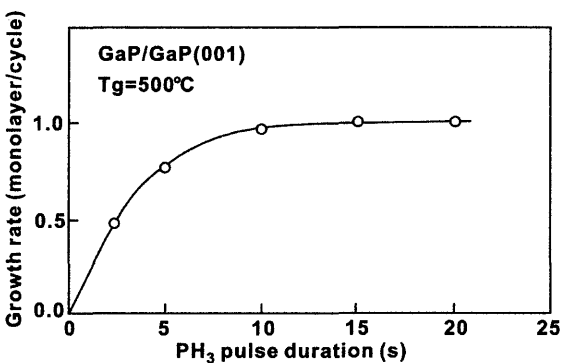


図3 GaP(001)基板上のGaP結晶成長における成長速度のPH3パルス時間依存性

かな自動停止機構が観察された。InAs成長膜のAFM像は非常に滑らかであり、表面の粗さはAFMの高分解能により数モノレイヤー以下であることを確認した。

GaP薄膜のALEではGaP(001)基板上で自動停止機構が見事に観測された。図2はTMGaパルス時間に対する成長速度の変化を表しており、それは成長速度

が一原子層で飽和していることを示す。全ての実験において、成長速度は500°C、PH₃の供給時間は20秒一定で行った。図3は成長温度500°CにおけるGaPの成長速度に対するPH₃パルス時間依存性を示している。PH₃の熱分解は基板温度500°Cでは分解しにくいことより、一原子層のGaPが成長するために長い供給時間が必要となった。成長速度はTMGaのパルス時間やPH₃のモル濃度のような他の成長パラメータにおいても自動的に停止した。表面モフォロジーは非常に滑らかであるため、エラーバーを図に示すことが出来なかった。

3.2 GaP/GaAs(001)ヘテロエピタキシー

図4はGaP/GaAs(001)ヘテロエピタキシーにおける成長速度のTMGa供給時間依存性を示している。成長温度は500°Cで、PH₃は成長時のP(リン)原料として使用した。TMGa供給時間が増加すると成長速度は明らかに自動停止機構を示し、GaP(0.273nm)の一原子層の速度が観察された。この成長実験の成長サイクルは183サイクルで、それは成長が完全な自動停止機構が働いた場合、50nmの成長膜厚となる。GaP結晶の表面はクロスハッチパターンが出現するが、それ以外は非常に滑らかであった。クロスハッチパターンの線方向は<110>と< $\bar{1}10$ >であった。この材料系において、自動停止機構が達成したという事実は注目すべきことである。なぜなら、GaPの格子定数はGaAsの格子定数よりも4.6%小さく、それは理想的なレイヤーバイレイヤー成長に大きく影響を及ぼすと考えられるからである。格子定数のX線による測定(2結晶法)はGaP結晶の格子が緩和し、成長

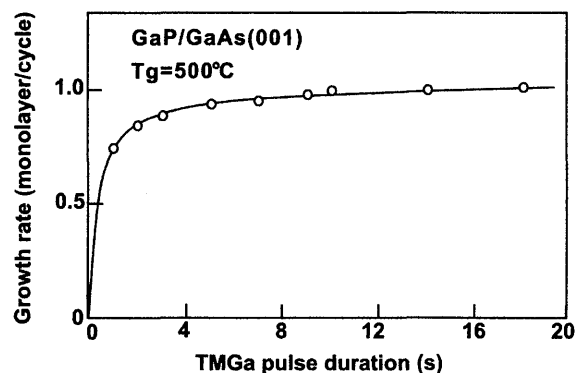


図4 GaP(001)基板上のGaAs結晶成長における成長速度のTMGaパルス時間依存性

結晶の格子定数が GaP の格子定数 ($a_{\text{GaP}}=0.54\text{nm}$) とほぼ等しいということを示した。この結果は、格子緩和を可能にするヘテロ表面のミスフィット転位の導入によって引き起こされたと思われるクロスハッチパターン出現と対応している。

成長表面のモフォロジーは ALE の自動停止機構の発現において非常に重要な要素となる。二次元でのレイヤーバイレイヤー成長は、ALE における自動停止機構に欠くことのできないものである。もし、成長が Volmer-Weber mode や Stranski-Krastanov mode のように三次元で進行すると、自動停止機構は簡単に破綻する。

ヘテロエピタキシーにおける格子不整合は 3 次元島成長の開始に最も重要な役割を果たすと考えられる。GaP/GaAs (001) の場合、ミスフィット転位の導入はヘテロ表面の格子不整合を緩和し、4.6% の大きな格子不整合があるにもかかわらず、レイヤーバイレイヤーの状態で薄膜の二次元成長を可能とする。以上の成長メカニズムによって、GaAs 基板への良好な GaP の結晶成長を実現することが出来る。

3.3 InAs/GaAs (001) および GaAs/InAs (001) ヘテロエピタキシー

GaP/GaAs (001) と反対に、InAs/GaAs (001) の ALE では自動停止機構を発現することは難しい。GaP と GaAs では格子不整合が 4.6% であるのに対し、InAs の格子定数は GaAs の格子定数より 7.1% 大きい。図 5 は GaAs (001) 基板上的 InAs 成長における成長速度に対する TMIn 供給時間依存性である。成長温度は 420°C である。また、成長サイクルは 165 サイクルで、それは成長が完全な自動停止機構が働いた場合、50nm の成長膜厚となる。その成長速度は自動停止機構から大きく外れる結果となった。成長表面は粗いモフォロジーが存在し、成長膜厚の面内分布も大きかったため、図の長いエラーバーによって表されている。InAs/GaAs (001) ヘテロシステムの MOCVD や MBE 成長において、InAs の成長層が Stranski-Krastanov mode で成長することでよく知られている。InAs の臨界膜厚は 2 原子層以下であるため、それ以上の成長膜厚では、InAs の三次元のコヒーレントな島成長が現れる。ALE においても、同様な成長モードで進行し、レイヤーバイレイヤーの成長が数原子層成長す

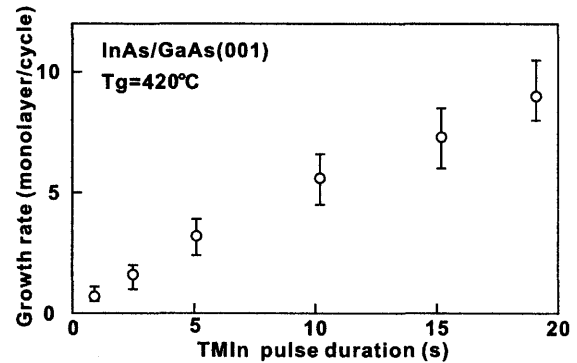


図5 GaAs (001) 基板上的 InAs 結晶成長における成長速度の TMIn パルス時間依存性

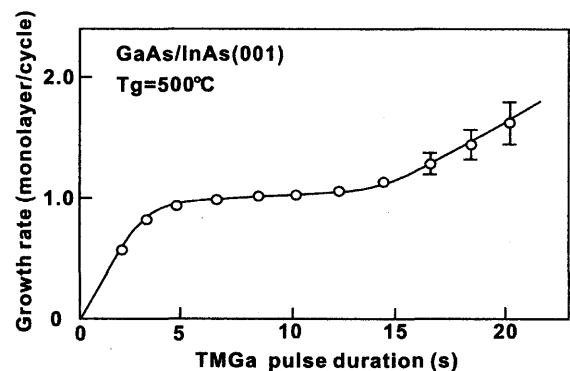


図6 InAs (001) 基板上的 GaAs 結晶成長における成長速度の TMGa パルス時間依存性

ると島成長へ変化すると考えられる。成長の自動停止機構はレイヤーバイレイヤー成長が基礎となっており、ヘテロ成長において、レイヤーバイレイヤー成長から三次元成長に移行すると自動停止機構が簡単に崩壊する。これらの議論は GaAs 基板の InAs 成長における自動停止機構の破綻を証明する。

図 6 は TMGa 供給時間に対する GaAs 層の成長速度の変化を示しており、この場合、基板に InAs (001) を使用している。1 原子層での飽和は供給時間が 15 秒以下に観察されたが、成長速度は供給時間を長時間にすると 1 原子層の範囲を越えて増加した。成長速度が 1 原子層/サイクルよりも大きくなると、InAs の表面モフォロジーはミラー状態から粗い状態へと劇的に変化した。ここで、GaAs が InAs (001) 基板上に明確な自動停止機構のもとで成長し、逆に GaAs (001) 上の InAs 結晶の成長で自動停止機構が観察されなかったことは興味を持たせることである。これは、基板よりも成長結晶の格子定数が小さい場合は自動停止機構が機能しやすく、反対に基板よりも成長結晶の格子定数が大きい場合は自動停止機構

が機能しにくいと考えられるからである。上記の結果より、自動停止機構はヘテロ表面でのミスフィット転位の導入、物質の化学的な特性、未だ明らかとなっていない効果等の要素によっても影響を受けると思われる。

3.4 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ (001) ヘテロエピタキシー

自動停止機構における格子不整合による影響をより明らかにするために、GaAs (001) 基板上的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 成長は異なる In 組成で成長させた。これらの実験は全て成長温度を一定 ($T_g=500^\circ\text{C}$) にて行った。インジウム組成 x が低い場合の成長では、厚い成長膜厚においても自動停止機構が観察された。図 7(a) において、 $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{As}$ 層の膜厚は 30nm である。これらの成長層の表面は完全なミラー状態であり、その AFM 画像は表面粗さが数モノレイヤー以下であることを証明した。インジウム組成 x が増えた場合、自動停止機構は図 7(b) に示すとおり、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の厚い成長膜厚においても自動停止機構が破綻した。図のエラーバーは表面の粗さを示しており、これらの成長層の表面モフォロジーの悪化を示している。

成長の自動停止機構の破綻は薄膜の厚さとインジ

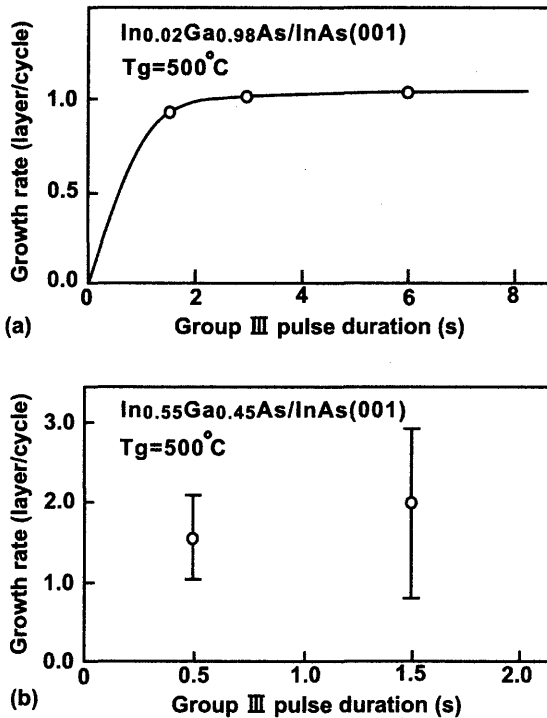


図7 InAs(001) 基板上的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 結晶成長における成長速度のⅢ族パルス時間依存性

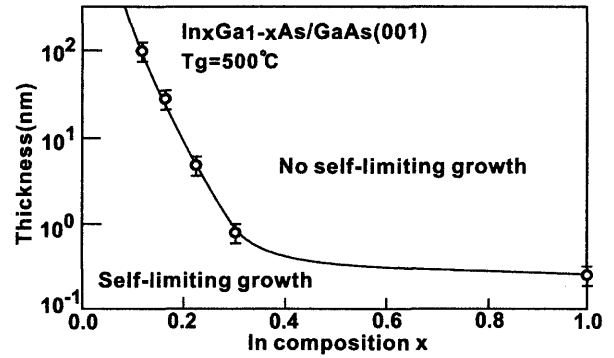


図8 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ (001) における自動停止機構が機能する臨界膜厚と In 組成 x の関係

ウム組成 x の増加により発生する。一連の成長実験から $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ (001) の自動停止機構に及ぼす格子不整合の影響を明らかにした。図 8 はこれらの実験をまとめるものである。図では自動停止機構が働く領域と自動停止機構が働かない領域の臨界膜厚をインジウム組成 x 変化に対して示している。臨界膜厚は 100nm ($x=0.04$) から 5nm ($x=1.0$) までインジウム組成 x の増加とともに減少している。これらの成長において、滑らかな表面モフォロジーとレイヤーバイレイヤーの成長が実現した時は、常に InGaAs の自動停止機構が発現した。

本研究の結果は、コヒーレントなヘテロエピタキシーの臨界膜厚について、Matthews と Blakeslee により初めて議論された¹¹⁾ことを提起させる。上記のことについて触れると、自動停止機構の破綻は、格子不整合による歪エネルギーの解放が起こす三次元成長の開始と密接な関係がある。自動停止機構による成長の臨界膜厚の変化と自動停止機構でのミスフィット転位の導入は Ref. 11 で議論されている。格子不整合による歪エネルギーの解放はミスフィット転位の発生、もしくは三次元成長への移行によって生じる。GaP/GaAs システムでは前者が、InAs/GaAs システムでは後者が支配的に行われるものと考えられる。

3.5 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ (001) ヘテロエピタキシー

ALE はⅢ-V 族半導体の歪超格子の成長において、多大な可能性を持っている¹²⁾。歪超格子は大きな格子不整合がある場合においても、原子一層一層の成長を可能とし、滑らかな成長層を実現できる。

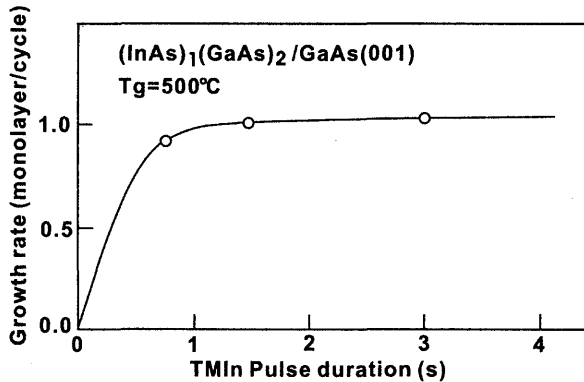


図9 超格子 $(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_2/\text{GaAs}(001)$ における成長速度のTMIパルス時間依存性

$(\text{InAs})_m(\text{GaAs})_n$ 歪超格子が同じインジウム組成の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 混晶よりも成長した場合、成長における自動停止機構の臨界膜厚が実効的に増加するのが観測された。 $(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_3$ 、 $(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_2$ 、 $(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_1$ 、 $(\text{InAs})_2(\text{GaAs})_1$ の超格子は $\text{GaAs}(001)$ 基板上に成長させた。これらの超格子はそれぞれ実効的に 0.25、0.33、0.5、0.67 と同じインジウム組成を持つと考えられる。本実験は成長膜厚を 30nm、成長温度 500°C の一定な条件で行った。自動停止機構は $(\text{InAs})_2(\text{GaAs})_1$ 以外の歪超格子の成長において確認された。図9は $(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_2$ 歪超格子における成長速度のTMI供給時間依存性を示しており、InAs層で明確な自動停止機構が観察された。これらの結果より、 $(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_n$ 歪超格子のALEは、同じインジウム組成(または同じ成長膜厚)の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 混晶と比較して、臨界膜厚(または臨界組成)が実効的に増加することを示している。

4. むすび

ALEの自動停止機構について $\text{InAs}/\text{GaAs}(001)$ 、 $\text{GaAs}/\text{InAs}(001)$ 、 $\text{InGaAs}/\text{GaAs}(001)$ 、 $\text{GaP}/\text{GaAs}(001)$ 、

$(\text{InAs})_m(\text{GaAs})_n/\text{GaAs}(001)$ で研究を行った。自動停止機構は原子レベルでの表面モフォロジーによって大きく影響され、それはヘテロ接合面における格子不整合によりしばしば破綻を生じる。ヘテロ表面へのミスフィット転位の導入は、 $\text{GaP}/\text{GaAs}(001)$ の自動停止機構に重要な役割を果たす。なぜなら、それは格子不整合を緩和し、原子一層一層の二次元成長を実現するからである。また、 $(\text{InAs})_m(\text{GaAs})_n$ 歪超格子は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 混晶と比較して、より実効的に高いインジウム組成で InGaAs 層の成長を可能とした。

参考文献

- 1) M. Ozeki, Mater. sci Rep. 8 (1992) 97.
- 2) T. Suntola, Mater. sci Rep. 4 (1989) 261.
- 3) J. Nishizawa, T. Kurabayashi, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 478.
- 4) S. M. Bedair, B. T. McDermott, Y. Ide, N. H. Karam, H. Hashemi, M. A. Tschler, M. Timmons, J. C. L. Tarn, N. A. El-Masry, J. Crystal Growth 93 (1988) 182.
- 5) M. Ozeki, K. Mochizuki, N. Ohtsuka, K. Kodama, Thin solid Films 174 (1989) 63.
- 6) A. Doi, Y. Aoyagi, S. Namba, Appl. phys. Lett. 48 (1986) 1681.
- 7) A. Usui, H. Sunakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) L212.
- 8) M. Ozeki, K. Mochizuki, N. Ohtsuka, K. Kodama, J. Appl. Phys. Lett. 16 (1988) 1509.
- 9) Y. Sakuma, M. Ozeki, N. Ohtsuka, K. Kodama, J. Appl. Phys. 68 (2000) 5660.
- 10) J. Nishizawa, Thin Solid Films 163 (1988) 149.
- 11) J. W. Matthews, A. E. Blakeslee, J. Crystal Growth 27 (1974) 118.
- 12) M. Ozeki, K. Kodama, Y. Sakuma, N. Ohtsuka, T. Takanohashi, J. Vac. Sci. Technol. B 8 (1990) 741.