

分子線エピタキシー法による MnAs および GaMnAs 成長過程の研究

黒川英太郎¹⁾・尾関雅志²⁾・安田慎太郎³⁾・前田幸治⁴⁾

Growth Mechanism of MnAs and GaMnAs by Molecular Beam Epitaxy

Eitaro KUROKAWA, Masashi OZEKI, Shintaro YASUDA and Kouji MAEDA

Abstract

MnAs and GaMnAs were grown by low-temperature molecular beam epitaxy on GaAs(001) substrate. Reflection high energy diffraction (RHEED) and the X-ray diffraction (XRD) measurements showed that MnAs(1 $\bar{1}$ 00) was parallel to the GaAs(001). The surface morphology of grown layers had a strong correlation with the growth rate and the island appearance in the initial stage of the growth. From the XRD measurement the lattice constant of GaMnAs was found to deviate from Vegard's law for a larger Mn content.

Key Words:

MnAs, GaMnAs, MBE, Growth mechanism

1. はじめに

磁性金属 MnAs, 希薄磁性半導体 GaMnAs と半導体の異種接合 (ヘテロ接合) は、大容量記憶素子と論理素子の集積化、新しい複合論理素子などへの応用が期待されている¹⁻⁴⁾。

これまでの希薄磁性半導体における研究は、主としてその物性の研究や新機能素子発明の可能性を目的として行われてきた。しかしながら MnAs や GaMnAs 結晶の成長は、これまでの III-V 族化合物結晶における成長とは大きく異なる成長条件の下で行われる。最も大きな差異は、成長温度が従来成長に比べ大幅に低い 250°C 前後

であるという点である。このような熱平衡条件から大幅にずれた成長温度を用いるのは、MnAs と GaAs とが熱平衡温度付近では相分離を避けるためなどによるのであるが、このために結晶中には多量かつ多種の格子欠陥が生成されることになる。このよう格子欠陥を含む結晶は、as-grown のままでは通常用いることはできず、post-annealing と称される適当な熱処理を施して結晶性の回復を行わねばならないという問題がある。

本研究は、低温成長 GaAs 結晶、磁性金属 MnAs, 希薄磁性半導体 GaMnAs の結晶性を上げ且つこれら結晶と半導体 GaAs の良好な異種接合の作製を目指し、上記の結晶にたいする分子線エピタキシー (molecular beam epitaxy: MBE) 成長のメカニズムを解明することを目的として行われたものである。

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科教授

3) 電気電子工学専攻大学院生

4) 電気電子工学科助教授

2. 実験

2.1 MBE 装置

本実験で用いた MBE 装置を図 1 に示す。装置は、成長を行う成長室と試料準備室から構成されているロードロック方式を用いている。成長装置には、ガリウム蒸発セル、砒素蒸発セル、マンガン蒸発セルおよび不純物ドーピング用セルがついている。基板温度は、パイロメーターにより校正されたが、毎回の成長時には、GaAs 基板の表面酸化膜が蒸発する温度 540°C を基準に用いた。

成長室には反射型高エネルギー電子回折 (RHEED) 装置が装備されており、成長中の表面結晶構造にたいする「その場観測」が可能になっている。

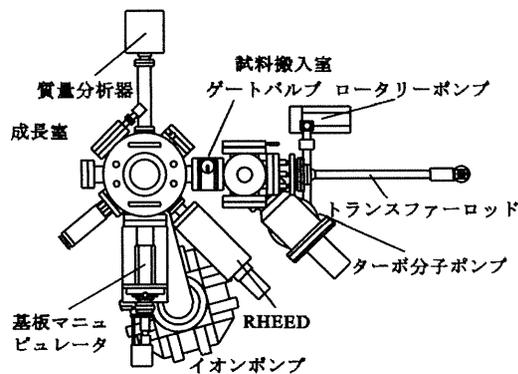


図 1 MBE 成長装置

2.2 GaAs バッファ層

基板結晶は基板メーカーが既に表面処理を施した GaAs(001) 結晶 (いわゆる epi-ready 結晶) を用いた。基板表面の凹凸に起因する異常成長や基板表面に吸着した不純物コンタミネーションの影響を防ぐために、アンドープ GaAs バッファ層を形成した。GaAs バッファ層成長は、GaAs 表面酸化膜の除去、サーマルクリーニングを行なった基板表面上に砒素安定化条件下で基板温度 500~600°C で行なった。成長膜厚は 20~100 nm であった。バッファ層表面の典型的な二つの RHEED パターンを図 2 に示す。いずれも砒素安定化成長に出現する 2×4 構造および 4×4 構造である。

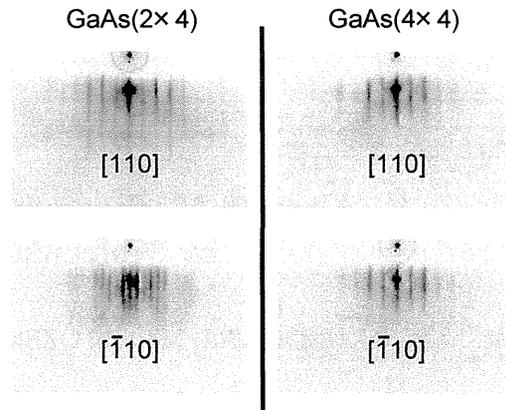


図 2 バッファ層表面における RHEED パターン

3. 低温 GaAs 成長

MBE 法により良好な結晶性を持つ GaAs を成長させるためには、成長温度を熱平衡条件に近い 500~600°C で行なう必要がある。しかしこの温度領域では低 Mn 濃度でも GaAs に固溶せず良好な結晶性を持つ GaMnAs 結晶を成長させることはできない。相分離を避けるために 250°C 程度という通常よりかなり低い温度で成長を行なう必要がある。このような事情から研究では、250°C の GaAs 成長のメカニズムを明らかにすることを最初の目的とした。

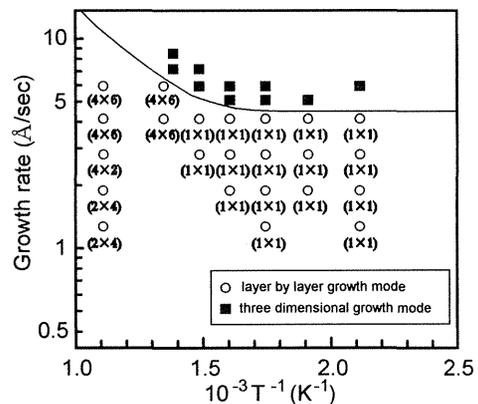


図 3 表面構造の成長温度と成長速度による変化

図 3 は、膜厚 20 nm の GaAs バッファ層成長後に成長温度 200~500°C で GaAs を成長させた時出現する成長表面の RHEED パターンと成長速度の関係を示したものである。この実験では、

砒素照射量は一定にしてガリウム照射量を変化させ成長速度を変化させている。なお成長速度は RHEED のスペキュラービームスポット強度の時間変動、いわゆる RHEED 振動から求めた。図中の■は、RHEED パターンがスポット状を呈し、三次元成長（島状成長）が行なわれた試料を示している。どの成長温度においても成長速度を上げると GaAs 成長は島状成長へと変化した。これは、過剰ガリウムによる成長表面形態の三次元化による。この三次元化は、成長温度が下がるにつれてより成長速度が低い状況で始まる傾向を示した。これは成長温度の下がることにより成長表面におけるガリウムや砒素に関連する成長前駆体の表面マイグレーションが起こりにくくなること、原料ビームである As₄ の成長反応が低下することに起因する。図 3 からわかるように、200°C まで成長温度を下げて成長速度が 5 Å/sec 以下であればほぼ 2 次元成長つまり layer-by-layer 成長を行なわれた。またその時の表面はいずれも 1 × 1 構造を呈した。

2 μm 程度まで成長を続けると RHEED パターンでは二次元成長を示しているにもかかわらず、成長速度増加とともに表面形態は原子レベルでの凹凸が大きくなるのが観測された。図 4 は、成長温度 250°C で厚さ 2 μm まで成長を行なった GaAs 表面凹凸を機械的触針計で測定した結果を示したものである。成長速度が増加するにつれて表面凹凸が増加し、三次元成長が始まる直前の成長速度では 5 nm 程度の凹凸が観測され、更なる成長速度の増加により三次元島状成長が開始する。

表面形態の成長速度増加による変化は、ラマ

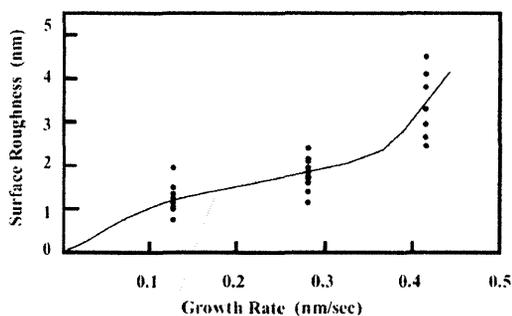


図 4 低温成長 GaAs 成長速度と表面荒さ

ン散乱スペクトルにおいても観測された。図 5 は、GaAs(001)表面にほぼ垂直に励起光を入射した後方散乱配置で観測したラマン散乱スペクトルの成長速度による変化である。このラマン散乱測定配置では、TO フォノン散乱ピークは禁制であり本来なら観測されない。しかし成長速度の増加とともにその強度は強くなるのが観測された。また LO フォノン散乱ピークの半値幅は、成長速度の増加とともに大きくなるのが観測された。これらの結果は、GaAs 表面層に成長速度の増加とともに(001)以外のファセットが出現し始めていることを示している。

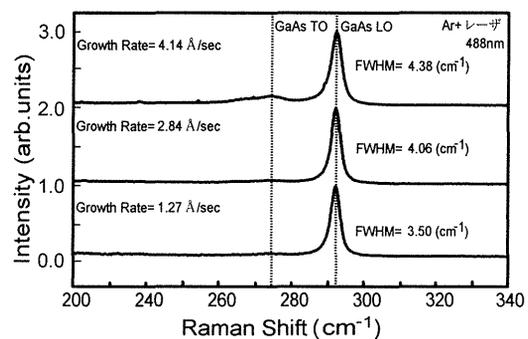


図 5 低温成長 GaAs のラマンスペクトル

低温成長 GaAs 結晶の X 線回折 (XRD) スペクトルは、いずれも熱平衡に近い成長温度で成長した結晶性の良い GaAs エピタキシャル結晶の回折スペクトルと変わらなかった。

低温成長 GaAs にたいしてフォトルミネッセンススペクトルが測定されたが、多量の非発光センターの存在によりスペクトルは観測されなかった。また電氣的測定の結果、低温成長 GaAs の比抵抗 ρ の温度依存性は、

$$\rho = 1.2 \times 10^{-3} \cdot \exp(1.50 \text{ eV} / kT)$$

のように表されることが明らかにされた。

4. MnAs の成長

GaAs バッファ層の上に MnAs エピタキシャル成長を行った。成長初期に GaAs バッファ層表面に過剰な砒素照射により形成した砒素安定化面をテンプレートとし MnAs 成長を開始した。

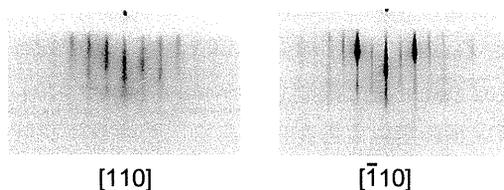


図6 MnAsの(1×2) RHEEDパターン

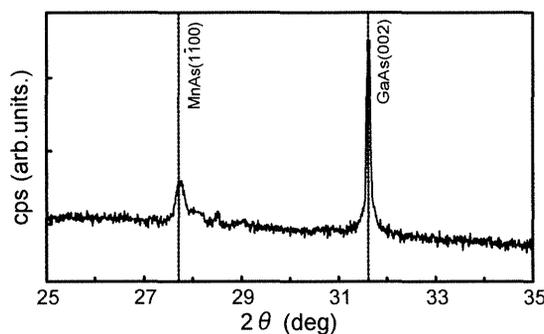


図7 MnAs/GaAs(001)のXRDスペクトル

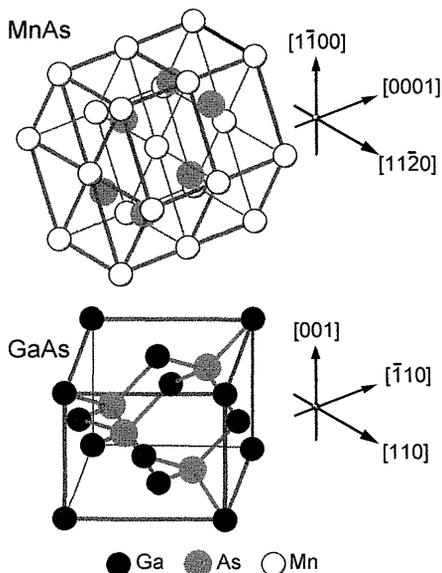


図8 MnAs/GaAs(001)の相互関係

成長温度は 250°Cで行った。MnAs 成長中の RHEED パターンを図6に示す。基板 GaAs [110] 方向に1倍周期構造を、 $[\bar{1}10]$ 方向に2倍周期を持つパターンを見ることができる。図7に XRD スペクトルを示す。MnAs による新しい回折ピークが 27.71° に出現した。RHEED パターンの格子定数の解析をも含めて図8に示すよう

に、本研究で成長したヘテロ結晶においては、六方晶 MnAs と立方晶 GaAs が配置することを結論した。

MnAs 成長時に図9に示す RHEED スペキュラースポット強度振動が観測された。この振動周期と図8で示す MnAs 結晶方位関係から MnAs 結晶の成長速度を求めることができる。本研究では、成長速度は $9 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ nm/sec の範囲で変化させた。

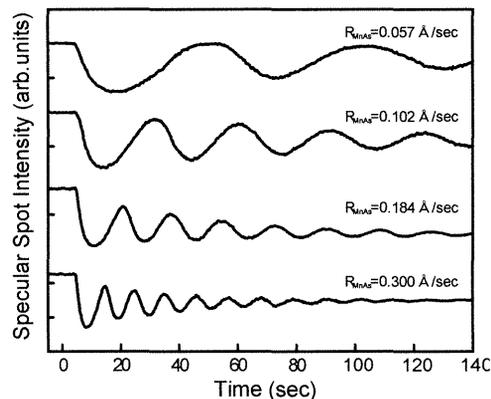


図9 MnAs 成長の RHEED 振動

MnAs の成長表面形態は、250°Cで成長した GaAs のものに比べて凹凸が大きいことが機械的触針計により明らかとされた。成長速度を下げるにより多少の凹凸の改善は見られたが依然として大きかった。これは、基板 GaAs とエピタキシャル結晶 MnAs の結晶構造の差が大きいに起因する界面形成初期に形成される成長形態に起因する。

5. GaMnAs の成長

低温 GaAs 成長および MnAs 成長で得られた基礎的データを用いて GaMnAs 成長メカニズムを研究した。成長は、GaAs 結晶に Mn を固溶させるという基本的な考え方で進めた。Mn 組成は Ga セルと Mn セルからのビームフラックス強度を制御することにより変化させた。また成長膜厚は、特別の場合を除いて 600 nm とした。

成長した GaMnAs 結晶の表面形態は Mn 組成の増加とともに凹凸が大きくなる傾向を示した。

たとえば組成 0.001 から 0.11 に増加すると、表面凹凸は 2.0 nm から 6.6 nm へと増加した。これは、基板との格子定数差の増加と Mn 固溶度を越える Mn 増加に起因する結晶成長モードの大きな変化によるものである。

Mn 組成 0.001 から 0.11 と増加させた時の RHEED パターンは、いずれも 1×1 構造を示していることがわかった。なお成長前の GaAs(001) 基板の表面 RHEED は 2×4 構造であった。図 10 は、Ga フラックス強度を一定にして Mn フラックス強度を変えた時の GaMnAs 成長における RHEED スペキュラースポットの強度振動を示したものである。この周期から GaMnAs の成長速度を求めることができる。Mn フラックス量 x の増加とともに振動周期は短くなり成長速度が期待通りほぼ (GaAs 成長速度 + x) Å/sec の関係式にしたがって増加してゆくの観測された。

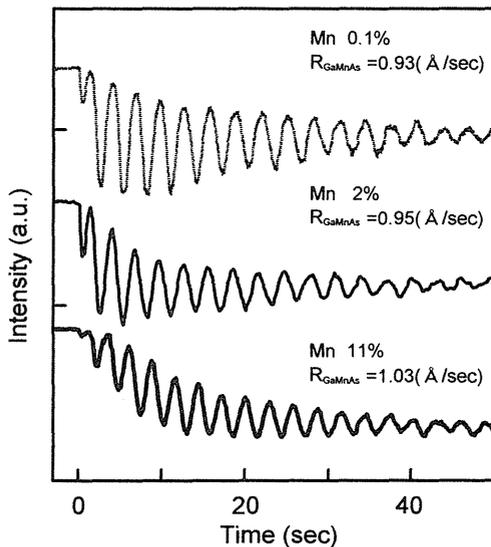


図 10 GaMnAs 成長における RHEED 振動

図 11 に組成の異なる GaMnAs の XRD スペクトルを示す。Mn 組成の増加とともに格子定数の増加が観測される。Mn 組成による格子定数の変化は、MnAs 結晶が zinc-blend 結晶であることを仮定して計算した格子定数を持つとすると (実際には六方晶)、ほぼベガーズ則に従うことが XRD 測定から明らかとなった。

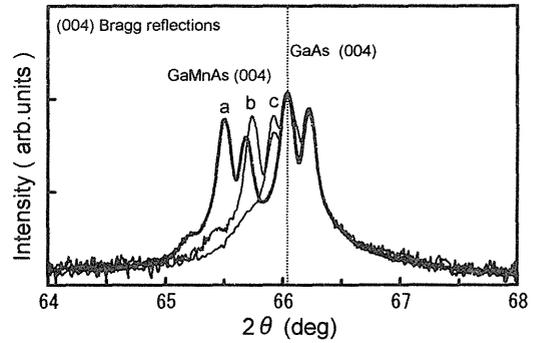


図 11 GaMnAs/GaAs(001)の XRD スペクトル。各試料の Mn 組成は a : 0.116、b : 0.059、c : 0.006。

図 12 に成長した GaMnAs のラマン分光スペクトルを示す。Mn 組成の増加とともに GaAs - LO フォノンピークの増加が観測される。また禁制である TO フォノンピークの強度も増加かつ低波数側に盛り上がりが見てとれる。LO フォノンピークの半値幅を図 13 にプロットしている。組成 0.01 程度までは半値幅は急速に増加するがそれ以降では増加率は減少した。この変化は、組成 0.01 までは、混晶化によるフォノン分散曲線で $k=0$ 付近の LO フォノン分枝の broadening によるが、それ以上の組成では GaMnAs 相と Mn 相への相分離が生じている可能性を示唆している。

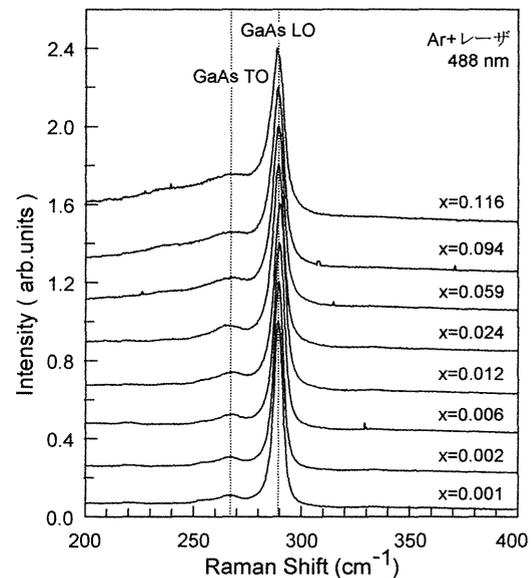


図 12 GaMnAs のラマンスペクトルの Mn 組成による変化

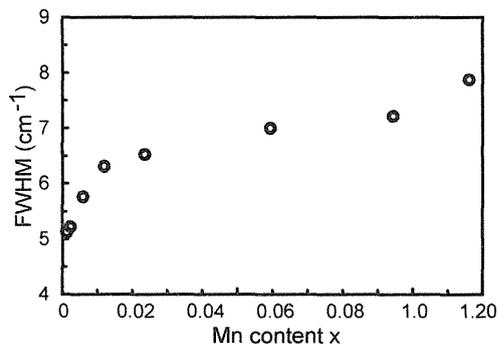


図 1 3 GaAs - LO フォノンピーク半値幅の Mn 組成依存性

成長した GaMnAs の電気的特性の Mn 組成依存性、その測定温度依存性を測定した。図 1 4 は、室温における GaMnAs の比抵抗の Mn 組成依存性を測定した結果である。興味深いことに図 1 3 のラマン散乱 LO フォノン半値幅増加率が大きく変化した組成 0.01 付近で比抵抗の減少が終わりむしろ増加に転じている。これは組成 0.01 程度までは、Mn 原子の殆どが III 族原子サイトを占めるが、この組成を超えると一部の Mn 原子は III 族原子サイト以外のサイトに入り始めることによるものであると解釈される。

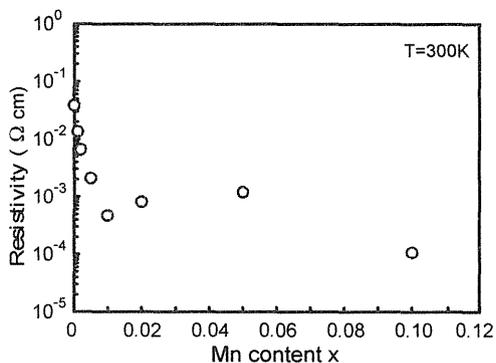


図 1 4 GaMnAs 比抵抗の Mn 組成依存性

III 族原子サイトを占めた Mn 原子は、アクセプター不純物として振舞うことが知られており、Mn 組成が 0.01 以下では、Mn アクセプターによる価電子帯の正孔が増加する。これにより図 14 に示す組成 0.01 以下での比抵抗の急速な低下が生ずるものと考えられる。ちなみに Mn 組成が 0.01 以下の GaMnAs では比抵抗の温度依存性が

ら求めた活性化エネルギーは、約 0.08eV 程度であった。この値は、GaAs 結晶の Mn アクセプター準位エネルギーに近い。

5. まとめ

低温成長 GaAs 結晶、磁性結晶 MnAs、希薄磁性半導体結晶 GaMnAs にたいする MBE 成長の成長メカニズムを RHEED その場観察、機械的針触法による結晶表面凹凸測定、XRD 測定、ラマン分光測定、ホール効果測定を用いて検討した。いずれの場合においても結晶成長速度が大きな成長因子であることを明確に示すことができた。またこのメカニズム解析により良好な結晶の成長にたいする成長条件にたいする基礎データを得た。

謝辞

本実験の遂行にあたり MBE 成長、成長装置開発、電気的測定などに助力頂いた電気電子工学科学生の中村栄希氏、岡田隆氏、長田興樹氏の皆様に感謝致します。またいくつかの技術的な援助を頂いた技術支援センターの原口智宏氏と電気電子工学科の横山宏有助手にも感謝を致します。

参考文献

- 1) L.Daweritz, F.Schippan, A.Trampert, M. Kastner, G.Behme, Z.M.Wang, M.Moreno, P.Schutzendube, K.H.Ploog, J.Cryst. Growth **227**, 227(2001).
- 2) M.Tanaka, J.P.Harbison, M.C.Park, Y.S.Park, T.Shin, G.M.Rothberg, Appl.Phys.Lett. **65**, 10 (1994).
- 3) A.Shen, F.Matsuoka, S.P.Guo, Y.Sugiwara, H.Ohno, M.Tani, H.Abe, H.C.Liu, J. Cryst. Growth **201**, 679(1999).
- 4) I.T.Yoon, Jae Hyeon Leem, T.W.Kang, J. Cryst.Growth **252**, 152(2003).