

原子層エピタキシー法による GaAs(001)基板上の MnAs 成長

原口智宏¹⁾・尾関雅志²⁾・藤田陽³⁾

Atomic layer epitaxy of MnAs on GaAs(001)

Tomohiro HARAGUCHI · Masashi OZEKI · Akira FUJITA

Abstract

Atomic layer epitaxy(ALE) of MnAs on GaAs(001) has been investigated using bismethylcyclopentadienylmanganes($(CH_3C_5CH_4)_2Mn$) and trisdimethylaminoarsine $As[N(CH_3)_2]$ for manganese and arsenic precursors, respectively. The α -MnAs layer of “type B” orientation was successfully grown by an alternative source supply with a wide growth temperature range from 320 to 500°C. The grown layer showed a smooth surface morphology, reflecting the self-limiting growth. The decreased growth rate was observed was realized at higher growth temperatures but the saturation thickness was $9.5 \times 10^{-2} nm/cycle$, which was attributed to the formation of a stable surface-reconstruction of manganese stabilized surface.

Keywords : Atomic layer epitaxy, Inorganic compounds, Magnetic materials

1. はじめに

半導体 GaAs 上の強磁性体 MnAs の結晶成長は、MnAs のヘテロ構造が将来のスピン트로ニクス応用における可能性を持っているため、多くの関心を引き付けている¹⁾。また、このヘテロ構造の超格子は新しい電子光学分野に応用される可能性があるため、この材料系の有効性はさらに増している。MnAs 薄膜は主に分子線エピタキシー(MBE)、または反応性 MBE によって研究されている^{2,4)}。しかしながら、単一の超格子や原子層ドーピングの成長において、いくつかの問題が存在する。

原子層エピタキシー(ALE)は MBE や有機金属化学気相成長法(MOCVD)のような従来の成長法と比較して多くの優位性を持っている^{5,6)}。多くの場合、MBE や

MOCVD における成長膜厚は、成長時間に比例して増加する。要求する膜厚の成長層を得るためには、成長温度や分子線フラックス(ガス流量)、成長時間や run to run 過程での原料ソース分圧の変化など、様々なパラメータを正確に制御しなければならない。さらに温度や分子線フラックスは基板表面の位置によって変わる。これらは原子層オーダーでの成長膜厚制御を難しくしている。これに対し、ALE ではこれらの問題を解決することを可能とする。ALE における核心は成長の自動停止機構にある。これは成長が一定の原子層で自動的に停止することであり、この機構によって原子層オーダーでの完全な成長膜厚制御が可能となる。

我々は GaAs(001)基板上の MnAs 成長の ALE 法を開発しており、それはマンガンと砒素の前駆体として、それぞれビスメチルシクロペンタジエニルマンガンとトリシジメチルアミノ砒素を使用する。本報告では GaAs(001)基板上での MnAs の結晶成長機構について 320°C から 500°C の広い成長温度範囲で論じる。

1) 教育研究支援技術センター職員

2) 電気電子工学科教授

3) 電気電子工学専攻大学院生

2. 実験方法

MnAs の ALE は単層の砒素原子上に単層のマンガン原子が堆積することによって行われる。本実験に用いた原料系は、Mn 原子の有機金属ガス原料が $(\text{MeCp})_2\text{Mn}$ 、砒素原料が TDMAAs である。また、キャリアガスは水素を用いた。成長方法として、パルスジェットエピタキシー法(PJE)を用いて実験を行った。PJE の反応管はチムニータイプ構造を持ち、その特徴はキャリアガスと反応体の両方が大容量真空ポンプによって下部から導入され、上部から排気されることである。反応管の構造は渦流が発生せず、滑らかなガス流が得られるように設計した。基板は熱分解された原料分子が基板表面での停滞を防ぐため、ジェットノズルからの速いガス流中に配置する。反応ガスの切替はベントアンドランガスマニフォールドを使用することによって行った。また、 $(\text{MeCp})_2\text{Mn}$ と TDMAAs 原料のガスパルスの間には水素によるパージパルスを入れ、互いの反応ガスが混合しないようにした。

反応管に流れるガス流量の合計は 180sccm で、標準的なガス流の速度は $2.8 \times 10^2 \text{ m/s}$ である。反応管の圧力は 10.0torr である。 $(\text{MeCp})_2\text{Mn}$ の Mole 分率は 4.9×10^{-6} であり、また、TDMAAs の mole 分率は 2.3×10^{-4} である。

成長膜厚は成長表面と成長前にシリコン酸化膜をマスクし、成長後にシリコン酸化膜を除去した基板表面との差を測定することによって見積もることができる。また、成長速度は成長膜厚をガスサイクル数で割ることによって計算を行う。

3. 実験結果および考察

図1は GaAs(001)上の MnAs 層の結晶成長における $\theta - 2\theta$ の X 線回折スペクトルである。成長膜厚は 100nm であり、その成長層の成長条件は、成長温度：450°C、 $(\text{MeCp})_2\text{Mn}$ のパルス時間：5 秒、TDMMAAs のパルス時間：12 秒である。1 秒間の水素パージパルスは $(\text{MeCp})_2\text{Mn}$ と TDMMAAs のパルス間に挿入した。成長中における反応管の気相圧力は約 10.5torr を保った。六

方晶系 MnAs は $a=0.3715\text{nm}$ 、 $c=0.5736\text{nm}$ の格子定数を持っている。42.4° でのピークは GaAs(400)および GaAs(200)のピークとともに観察され、それは MnAs($\bar{1}\bar{1}02$)に一致する。このピークはいわゆる TypeB と呼ばれる構造に一致し、MnAs($\bar{1}\bar{1}02$)面は GaAs(001)面に平行となる⁸⁾。

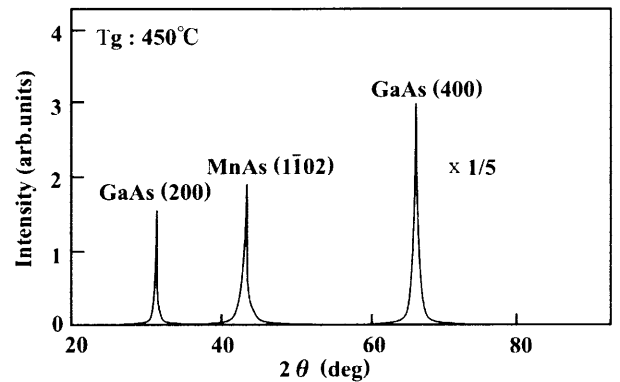


図1 MnAs 層の X 線回折曲線 ($\theta - 2\theta$ スキャン)

MBE 成長において成長の初期段階での表面状態が GaAs(001)上の MnAs 成長層の結晶方位に重大な影響を与えると報告されている⁹⁾。As フラックスが MnAs 成長時の最初の段階で供給されたとき、いわゆる Type-A と呼ばれる MnAs 結晶が成長する。一方、Mn の単層が初期成長段階において最初に堆積された場合、Type-B の MnAs が成長する。現在、ALE 成長では、GaAs バッファ層(10nm)の成長後、Mn パルス($(\text{MeCp})_2\text{Mn}$ パルス)が MnAs 成長の最初の成長ステップにて供給される。それ故に現在の ALE 成長プロセスでは MBE における Mn の単層成長と似た表面構造になる。

ALE にて Type-A の MnAs を成長させるためには、成長初期段階において異なるパルス供給条件、例えば最初のパルスを十分長い As パルスとし、その後に $(\text{MeCp})_2\text{Mn}$ および TDMMAAs を混合したパルスを供給するような条件が必要とされる。

今回、ALE での自動停止機構を実現するために新しい原料分子を用いた。この原料系を用いる成長では、次の原料分子が供給されるまで原料分子や熱分解された原料原子は成長表面に残る。図1の XRD の結果は、MnAs 薄膜が新しい原料である $(\text{MeCp})_2\text{Mn}$ と TDMAAs によって成長すること、及び成長基板温度が 450°C 両

方の原料が共に 1 秒以上の十分長い存在時間を持つことを示している。

図 2 は成長温度 450°C における MnAs の成長速度と 1 サイクルあたりの (MeCp)₂Mn のパルス供給時間の依存性を示している。1 サイクルとは Mn 原料パルスから As 原料パルスの一連のガスシーケンスとして定義している。成長条件は上記で示した (MeCp)₂Mn のパルス供給時間と同じである。この図から自動停止機構が観察できる。MnAs 層の成長速度は $(9.6 \pm 0.3) \times 10^{-2}$ nm/cycle に増加し、パルス時間が長くなると一定となる。同様に成長速度の飽和は (MeCp)₂Mn のモル分率依存性でも観察され、そこでは $(9.5 \pm 0.5) \times 10^{-2}$ nm/cycle となった。成長の自動停止機構が働く条件(図 1 においてパルス時間が 8 から 15 秒の間)では、MnAs 層の表面は、鏡面となっている。しかしながら、サンプルを (MeCp)₂Mn のパルス時間 20 秒で成長させると、表面は粗さのある表面に変化した。この表面の粗さは図 2 のエラーバーで示している。(MeCp)₂Mn のパルス時間がさらに長くなると成長膜厚が飽和膜厚を超えて劇的に増加し、表面には様々なファセットが現れる。

ALE での自動停止成長はレイヤーバイレイヤー成長が基となっている¹⁰⁾。自動停止機構は基板表面と原料分子による固有の化学反応が起こることによって可能となる。それ故に ALE 成長の間は基板表面と原料分子による自動停止機構が機能し続けることが重要となる。

(MeCp)₂Mn と TDMAAs を用いた自動停止機構での成長は、MnAs(1102)面の成長が可能となる。よって、一度でも自動停止機構が機能しない結晶面が成長面に

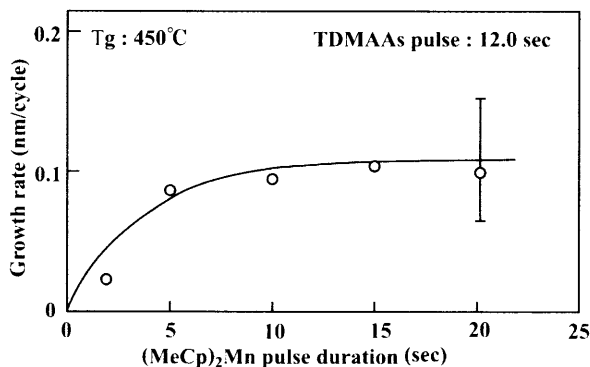


図 2 MnAs の成長速度に対する (MeCp)₂Mn パルス時間依存性

現れるとレイヤーバイレイヤーの自動停止成長は簡単に破綻して異常成長となる。このようなレイヤーバイレイヤー成長の破綻はヘテロ成長においてしばしば発生する。ヘテロ界面での格子不整合は自由エネルギーを増加させ、成長モードをレイヤーバイレイヤー成長から Volmer-Weber 型や Stranski-Krastanov 型のような三次元成長へと移行させる。(MeCp)₂Mn のパルス時間が 20 秒以上になると三次元成長の原因となる核が成長表面に現れ、自動停止機構の破綻によって異常成長が始まる。

同様に成長温度 450°C での TDMAAs のパルス時間を変化させた場合、成長速度の飽和が観察された(図 3)。この実験における (MeCp)₂Mn のパルス時間は 10 秒であり、他の成長パラメータは図 1 のサンプルと同じである。 $(9.5 \pm 0.5) \times 10^{-2}$ nm/cycle での成長速度の飽和は十分長いパルス時間でも観察された。

ALE における成長機構の解析は速度方程式が有用である^{6,7)}。 $1/\tau_s$ は (MeCp)₂Mn 分子が成長表面に到着する速度である。吸収された Mn 分子が τ_{dc} のライフタイムで分解し、短い時間で MnAs 結晶に組み込まれると推測される。また、未反応の (MeCp)₂Mn 分子は成長表面から τ_{ds} のライフタイムで脱離する。(MeCp)₂Mn 分子の表面密度 n_{mcMn} と最表面層の Mn の表面密度、 n_{Mn} は次の速度方程式によって説明することができる。

$$\frac{dn_{mcMn}}{dt} = \frac{1}{\tau_s}(1 - n_{mcMn} - n_{Mn}) - \frac{n_{mcMn}}{\tau_{dc}} - \frac{n_{mcMn}}{\tau_{ds}}, \quad (1a)$$

$$\frac{dn_{Mn}}{dt} = \frac{n_{mcMn}}{\tau_{dc}} \quad (1b)$$

(MeCp)₂Mn の割合が 1.3×10^{15} 分子/scm² に到達すると、ガス流量条件と反応管の圧力から ALE の MnAs(1102)での飽和濃度単位である 9.5×10^{-2} nmr において $1/\tau$ は $2.5 \times 10^1 s^{-1}$ と等しいと計算できる。成長速度はフィッティングパラメータ τ_{dc} と τ_{ds} の速度方程式より計算を行った。図 2 における実線はフィッティングパラメータ $\tau_{dc} = 0.4$ 、 $\tau_{ds} = 0.039s$ における成長速度で計算した。また、TDMAAs のパルス時間の成長速度依存性についても同様の速度方程式の解析を行っ

た。その結果は図3の実線でプロットしている。

ここで、 $1/\tau_s = 2.4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 、フィッティングパラメータ τ_{dc} と τ_{ds} はそれぞれ $1.9 \times 10^{-1} \text{ s}$ 、 $5.9 \times 10^{-5} \text{ s}$ となった。ALEにおいて、TMGaとAsH₃を用いるGaAs成長の場合、成長速度は短いAsH₃パルス時間(1秒以下)においてもちょうど1モノレイヤーとなり、その表面は完全に平坦である⁹⁾。しかしながら、今回のケースにおいて、成長速度はTDMAAsのパルス時間によって徐々に増加した。これはTDMAAs分子の τ_{ds} が時定数 τ_s よりもかなり小さいこと、また、TDMAAs分子の表面反応が2次の反応によって記述されることで説明することができる。図4は成長温度に対するMnAs層の成長速度変化を示している。ここで、成長速度は350~500°Cという広い温度範囲において一定の値を保っていることを意味している。先に述べたようにMnAs成長における成長速度の飽和は原料供給量によって決まるのではなく、(MeCp)₂Mn分子およびTDMAAs分子とMnAs(1102)表面との化学反応によって決まる。このような成長温度と成長速度の依存性はALEにおける自動停止機構の特有な特長である。

成長温度が350°C以下の場合、成長速度は成長温度の減少に伴い劇的に低下する。この成長速度の減少はおそらくTDMAAsの分解速度の減少によるものである。その時の成長速度の減少時の活性化エネルギーは $46 \pm 3 \text{ kcal/mol}$ であり、それはTDMAAsの活性化エネルギー 44 kcal/mol と一致する¹¹⁾。

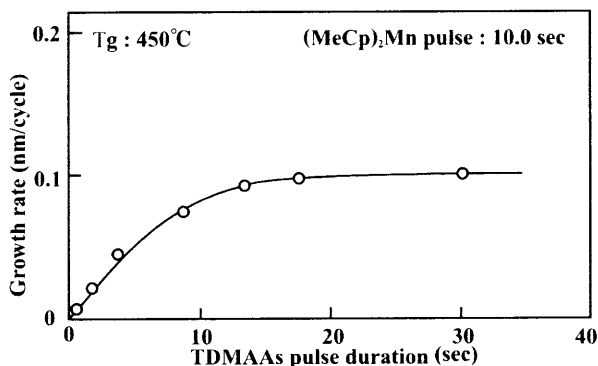


図3 MnAsの成長速度に対するTDMAAsパルス時間依存性

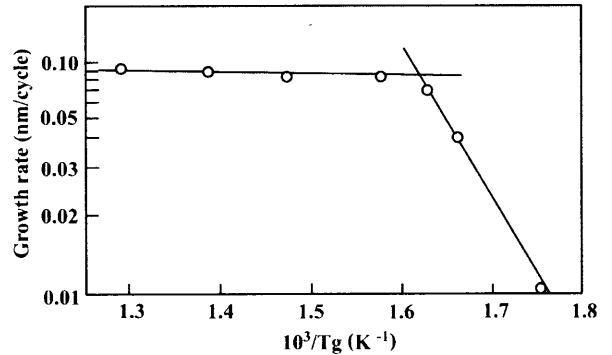


図4 ALEによって成長したMnAs層の成長速度の飽和と温度依存性

立体障害モデル、脱離選択モデル、分解選択モデルを含め、様々なモデルが化合物半導体ALEにおける自動停止機構のために提案されている⁹⁾。ALEにおける成長膜厚の飽和は反応体と成長表面の化学反応によって決定される。一連の成長プロセスの終了後、1つの前駆体(原料分子)が活性から不活性に変化するとき成長が停止する、すなわち、自動停止機構が現れる。そこでの飽和膜厚はこの不活性になる表面の原子密度によって決まる。現在の原料システム((MeCp)₂MnとMnAs(1102)表面)において、原子密度は $9.6 \times 10^2 \text{ nm}$ の膜厚に一致すると考えられる。

尾関らによってトリメチルガリウム(TMGa)およびTDMAAsを用いたGaAsのALEでは、GaAs層の成長速度はちょうど1原子層/サイクルであり、TDMAAsは成長温度500°Cにて分解されると報告されている¹⁰⁾。これはマンガン安定表面上のTDMAAs分子がAs原子に分解され、表面がマンガン安定表面から砒素安定表面に変わるとことを示唆している。MnAs(1102)上の(MeCp)₂Mn分子の振舞いについて、さらなる研究が自動停止機構の解明に必要である。

4. まとめ

GaAs(001)上のMnAsの原子層エピタキシー(ALE)はマンガンおよび砒素の前駆体として、それぞれ(MeCp)₂Mn、TDMAAsを用いて実験を行った。Type-Bの方位を持つ α MnAs層は、新しい原料供給によって320~500°Cの広い範囲の成長温度にて成長した。その

成長層は滑らかな表面モフォロジーが観察され、自動停止機構によるレイヤーバイレイヤー成長を反映していた。明らかな自動停止機構が 350~500°C の成長温度にて可能となった。飽和膜厚は $9.5 \times 10^{-2} \text{nm/cycle}$ であり、それはマンガン前駆体の不活性な表面におけるマンガン原子表面密度によって説明された。

謝辞

本研究の遂行にあたり、XRD 測定や技術的な援助を頂いた宮崎大学工学部電気電子工学科の前田幸二助教授、境助手、横山助手に深く感謝致します。また、ALE 装置の構築に支援頂いたソニーセミコンダクタ九州の坂本徹氏に感謝致します。

参考文献

- 1) G.A.Preintz, *Science* 250(1990) 1092.
- 2) T.Tanaka, J.P.Harbison, J.DeBoeck, T.Sanada, B.Phillips, T.L.Cheeks, V.G.Keramidas, *Appl.Phys.Lett.*62 (1993) 1565.
- 3) Y.Morishita, K.Iida, A.Tsuboi, H.Taniguchi, K.Sato, *J.Crystal Growth* 187(1998) 228.
- 4) T.Sands, J.P.Harbison, M.L.Leadbeater, S.J.Allen Jr., G.W.Hull, R.Ramesh, V.G.Keramidas, *Appl.Phys.Lett.*57 (1990) 2609.
- 5) M.Ozeki, *Mater.Sci. Rep.*8 (1992) 97.
- 6) T.Suntola, *Mater.Sci. Rep.*4 (1989) 261.
- 7) M.Ozeki, K.Mochizuki, N.Ohtsuka, K.Kodama, *Appl.Phys.Lett.*53 (1998) 1509.
- 8) S.H.Chun, S.J.Potashinik, K.C.Ku, J.J.Berry, P.Schiffer, N.Samarth, *Appl.Phys.Lett.*78 (2001) 2530.
- 9) M.Tanaka, J.P.Harbison, M.C.Park, Y.S.Park, T.Shin, G.M.Rothberg, *Appl.Phys.Lett.*65 (1994) 1964.
- 10) M.Ozeki, T.Haraguchi, T.Takeuchi, K.Maeda, *J.Crystal Growth* 276(2005) 374.
- 11) S.Salim, C.K.Lim, K.F.Jensen, *Chem.Mater.*7 (1995) 507.