

原子層エピタキシーによる GaMnAs/GaAs(001)成長

藤田陽¹⁾ ・ 尾関雅志²⁾ ・ 原口智宏³⁾

Atomic layer epitaxy of GaMnAs on GaAs(001)

Akira FUJITA, Masashi OZEKI, Tomohiro HARAGUCHI

Abstract

A self-limiting mechanism in atomic layer epitaxy (ALE) has been investigated for the heterogrowth of GaMnAs on GaAs(001) substrate. In the ALE, trimethylgallium, bis(methylcyclopentadienyl)manganese and trimethylaminoarsine were used as source materials of gallium, manganese and arsenic atoms, respectively. Although the growth of GaMnAs was carried out at a high growth temperature of 500°C, a distinct self-limiting mechanism was observed for the manganese alloy composition up to 6% and the epitaxial layer had no indications of including MnAs phase. The layer showed an atomically flat surface morphology reflecting the self-limiting growth. The self-limiting mechanism was largely affected by the lattice mismatch between GaMnAs epitaxial layer and GaAs substrate. When the manganese alloy composition exceeded 7%, the self-limiting mechanism was broken and MnAs precipitates were observed in the epitaxial layer.

Key Words ;

self-limiting mechanism, atomic layer epitaxy (ALE), GaMnAs, MnAs

1. はじめに

GaMnAs/GaAs や MnAs/GaAs のような半導体への強磁性薄膜の成長は大きな関心を呼び、これらのヘテロ構造は将来のスピンロニクスアプリケーションの可能性を秘めている。これらのヘテロ構造の超格子は、この材料系でさらに有用性が増し、また、将来の電子デバイスにおける新たな電氣的・光学的特性を生み出すものと考えられる。これらの材料は主に分子線エ

ピタキシー (MBE) やその一種である反応性 MBE で評価されてきた。しかし、MnAs 相の混入を防ぐため、300°C という低い成長温度でエピタキシーが行われるため、結晶の品質においていくつかの困難があった。

原子層エピタキシー (ALE) は、従来の成長手法である MBE や有機金属気相成長法 (MOCVD) にはない特長がある。MBE や MOCVD では、ほとんどの場合膜厚は成長時間の関数で、成長時間と共に単調に増加する。これらの成長法で要求される膜厚を 1 原子層の精度で得るためには、成長温度や分子フラックス (ガス流量率)、また原料の局所的な圧力などの様々なパラメータを精密にコントロールする必要がある。これらのパラメータは、成長時間や実行中に無作為に変化する。基板表面における成長温度と分子フラックス比も同様

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科教授

3) 教育研究支援技術センター職員

のことが言える。このことが、成長膜厚を原子層オーダーで制御することを困難にしている。そしてALEはこれらの問題を解決する手法である。ALEの根幹となるアイデアは、原子層で層成長が確実にかつ自動的に停止するセルフリミティングというメカニズムにある。このメカニズムによって単原子層の精度で膜厚を完全にコントロールすることができる。

我々は多くのALEによるヘテロ構造にたいして、セルフリミティングが良い状態で起こるエピタキシャル成長に成功してきた。しかしながら、材料系によってALEのセルフリミティングは簡単に崩壊してしまうという、深刻な状況も観測された。ALEによるヘテロエピタキシャル成長には、ホモエピタキシャルのそれに比べてより複雑な手続きが必要となる。ヘテロ界面におけるエピタキシャルの成長メカニズムはホモ界面におけるそれとは異なる。それは基板表面における化学的特性に依存する前駆体の脱離、マイグレーション、そして分解の違いによる。さらに、格子定数のミスマッチから生じる界面の歪みによる自由エネルギーの増加は、成長モードに大きく影響し、時にはセルフリミティングを崩壊させる。

我々は、有機金属原料を用いた気相システムをベースとしたALEによる、 $GaMnAs$ 成長を発展させた。 $MnAs$ 相を含まない高品質な $GaMnAs$ 層は、 $GaAs(001)$ 基板上に $500^{\circ}C$ という高い温度で成長される。本論文では、ALEの $GaMnAs$ におけるセルフリミティングと、 Mn 合金組成に依存する崩壊について議論する。

2. 実験

本研究では、“パルスジェットエピタキシー”または“PJE”と呼ばれるALEで、 $GaMnAs$ の成長を行う。有機金属原料としてガリウム原子にはトリメチルガリウム(TM Ga)、マンガン原子にはビスメチルシクロペンタジエニルマンガン($CH_3C_5H_4$) $_2Mn$ (M eCp) $_2Mn$ 、As原子にはトリシメチルアミノ砒素 $AsN(CH_3)_3$ (TDM AAs)を用いた。また、これらの原料のキャリアガスには水素を用いた。ALEによる $GaMnAs$ は、1原子層のAs原子に続き1原子層のGa原子とMn原子

を交互に堆積することで実行される。MnとGa原料ガスは、混合してから反応管に供給される。PJE反応管は蒸気上昇管のような構造を持ち、キャリアガスと反応体は高性能真空ポンプにより反応管の底から上部に向けて排気される。反応管の構造は、ガスが渦などを巻くことがなく、スムーズに流れるように設計されている。基板は、ジェット噴出口から出る最初のガス流が当たる位置にあり、基板に当たった原料ガスが熱分解されて原料分子になる。反応ガスの変換は、圧力調整されたvent and run ガスマニフォールドによって行う。ガリウム/マンガンと砒素の有機金属原料の交互パルスは、お互いに混合しないように水素パージパルスによって分断されている。1回のガスサイクルは、正イオン(ガリウムとマンガン)原料パルスから負イオン(砒素)原料パルスまでのガスシーケンスと定義する。 $Ga_{1-x}M_nAs$ はガリウム及びマンガンの混合ガス(TM Ga, BM CPM n)とV族原料(TDM AAs)の交互供給により、作製される。 $Ga_{1-x}M_nAs$ の組成は、TM GaとBM CPM nの原料容器の温度を変化させることでそれぞれの蒸気圧を制御し、調整する。膜厚は、成長前にマスクされた SiO_2 表面を成長後に取り除き、表面と成長層の段差を測定することで得られる。成長速度は成長膜厚をガスサイクル数で割ることで得る。また、成長層の表面モフォロジーは原子間力顕微鏡(AFM)により観測する。

3. 結果と考察

図1はALEにより作製した $Ga_{0.98}Mn_{0.02}AsGaAs$ において、ガリウム/マンガンのパルス時間を2秒から15秒の間で変化させた時の成長速度の変化を示したものである。成長温度は $500^{\circ}C$ である。この図では $GaAs(001)$ の単原子層(0.28nm)を単位とし、成長速度を成長膜厚/サイクル数と定義してプロットしてある。 $GaMnAs$ の成長速度は1monolayer/cycle付近に上昇し、パルス時間を長くするとほぼ水平に推移していることがわかる。これに類似した成長速度の飽和は、ガリウム/マンガン前駆体や砒素前駆体のガス流量変化などの他の成長パラメーターにおいても観測されている。 $GaMnAs$ の成

長速度の飽和は、GaAsのそれよりも比較的高いポイントで出現している。成長中の安定表面構造における原子密度は、ALEの飽和膜厚を決定するための重要な要素となる。このことにより、図示した飽和膜厚の説明が可能となる。その原因の明瞭な理解には更なる研究が必要である。

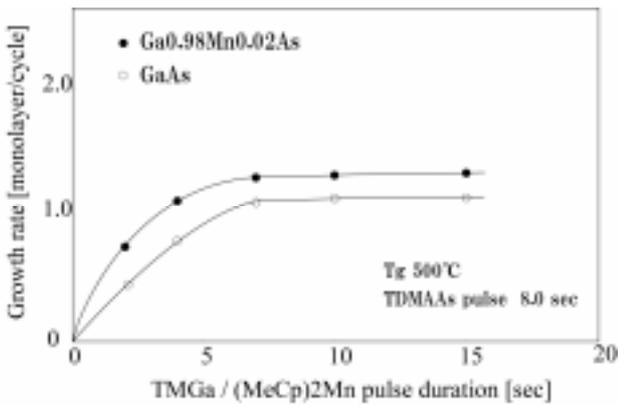


図1 GaMnAsとGaAsの成長速度のTMGa/(MeCp)₂Mnパルス時間依存性

GaAs(001)基板上に成長させたエピタキシャルGa_{0.98}Mn_{0.02}AsのAFM画像を図2(a)に示す。このサンプルの膜厚は100nmである。表面は原子オーダーで平坦であり、凹凸は0.5nm以下であった。この原子層オーダーでの平坦性は、ALEにおける自動停止機構成長の特性である。

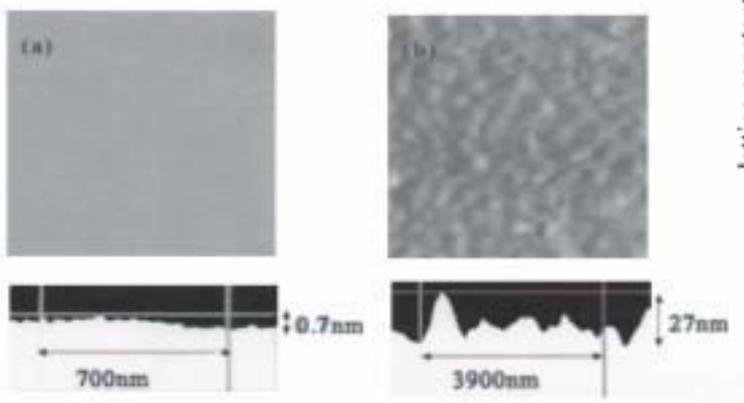


図2 ALE成長GaMnAs表面のAFMイメージ

(a) Ga_{0.98}Mn_{0.02}As表面 (b) Ga_{0.92}Mn_{0.08}As

図3はALEで成長した組成x=0.05%のGaMnAsのXRD

$\theta-2\theta$ スキャン結果である。図から読み取れるように、(400)K α_1 回折ピークでは、GaMnAs(001)薄膜とGaAs(001)基板のピークが共に出現している。格子定数は、Ga_{1-x}M_xAsが完全に歪んでいて、なおかつGaAs基板と同じ弾性定数を有するものと仮定して、Ga_{1-x}M_xAs(400) 回折ピークから求められる。マンガン組成は電子プローブマイクロ分析法 (EPMA) により求めた。

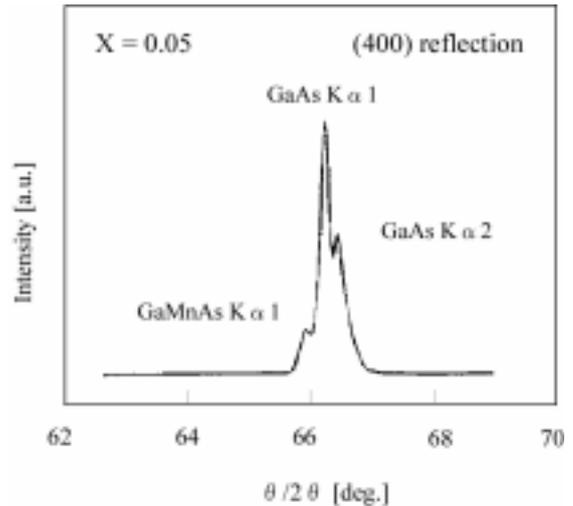


図3 GaMnAs/GaAs(001)のXRDスキャン結果 (Mn組成は0.05)

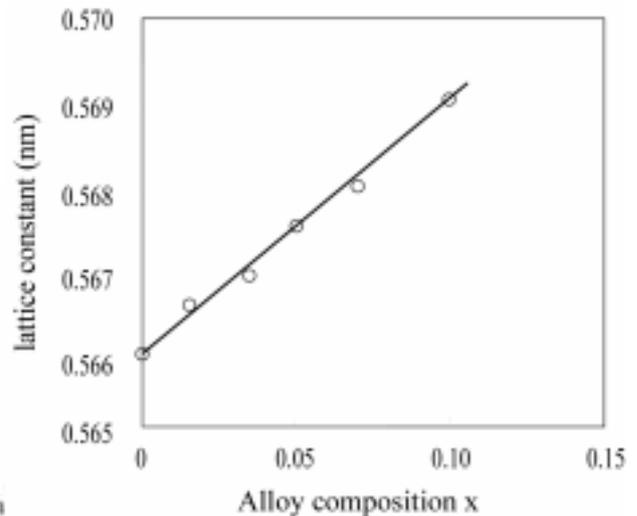


図4 GaMnAs格子定数のMn組成依存性

図4に、Ga_{1-x}M_xAsの格子定数の混合物組成x依存性を示す。マンガン組成x>0.1の範囲で、格子定数が線形に増加していることが分かる。図中の実線は、実験

データに対応させた最小 2 乗法近似で、以下の理論式によるものである。

$$a = 0.031x + 0.5668 \text{ (nm)}$$

ここで a は GaMnAs の格子定数、 x はマンガン組成を表す。MnAs ($x=1$) の格子定数 0.597nm はこの理論式から得られたものである。この値は ref10 で報告されている MnAs の格子定数と一致するが、一方で GaMnAs の格子定数は成長条件に大きく依存し、欠陥を発現させることも報告されている。^{11,12)} 残念ながら、この格子定数の食い違いの原因を明らかにするモデルは未だ確立されていない。

ここで、ALE 法と有機金属気相成長 (MOCVD) 法で 500°C で成長させた GaMnAs を比較する。成長は ALE 反応管により ALE と同じ成長条件、すなわち、同じ原料条件及び同じ成長温度で実行した。唯一の違いは、MOCVD ではマンガンとガリウム原料が砒素原料と同時に成長表面に供給されているのに対し、ALE では交互に供給されている点である。

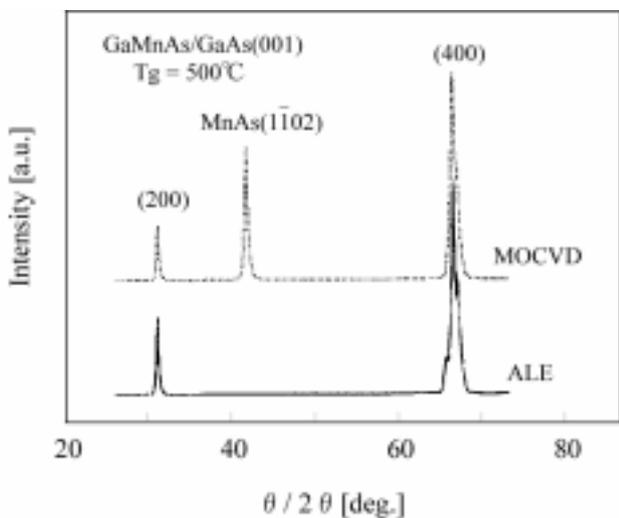


図5 GaMnAs の XRD θ - 2θ スキャン結果

図5は GaMnAs 層をそれぞれ ALE と MOCVD で成長させた場合の X 線回折曲線を比較したものである。この 2 つのサンプルは、それぞれ近いマンガン組成 ($x=0.05$) である。ここで注目すべき事は、ALE のサンプルでは MnAs を示すピークが出現していない、すなわち MnAs 相を含んでいない、と言う事である。ALE 成長層とは異なり、MOCVD 層では 42° の角度に

MnAs(1102)を示す明瞭な回折ピークが現れている。これは、MOCVD 層では MnAs を含んでいることを示す。MBE で GaAs(001)基板上に GaMnAs を成長させる場合、低温成長が必要となる。 300°C 以上の高温成長だと、GaMnAs 合金と共に強磁性 MnAs 金属が析出する傾向がある。しかしながら、その様な低い成長温度では、成長層の結晶品質において、いくつかの問題を生じる可能性がある。これらの層は、As アンチサイトや格子間 Mn など、多くの欠陥を含むのである。これらの欠陥は、Mn 原子や p 型不純物のコンペンセーターとして働く。従って、悪い結晶品質を回復するために、成長層に対し成長後のアニーリングが必要となるのである。¹³⁾ しかし、成長後アニーリングを施すと、成長層に存在する As アンチサイトに関連する Mn-As 複合体が構成されるため、マンガン組成 x の低下に繋がる。¹¹⁾ 今回の ALE で成長した GaMnAs において、 x が 6% 以下では MnAs 相を含む兆候は確認されなかった。

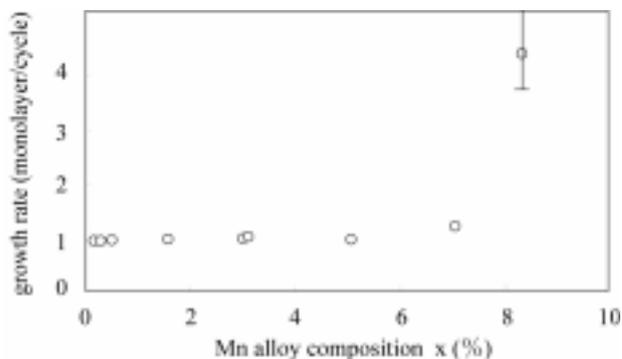


図6 GaMnAs 飽和膜厚の Mn 組成依存性

ALE の自動停止機構成長は layer-by-layer 成長によるものである。⁷⁾ 自動停止機構のメカニズムは、ある特定の表面 (GaAs(001)など) と原料で化学反応により効果的に作用する。従って、ALE 成長では常に表面状態を保つことが重要となる。今回の自動停止機構成長に用いた TMGa, $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mn}$ (BMCPMn) と TDMAs は、GaAs と GaMnAs では (001) 表面でしか作用しない。従って、成長表面に一度 (111) などの異なる結晶面が出現すると、自動停止機構は容易に崩壊し、異常成長が始まる。

この様に、様々な要素が layer-by-layer 成長の崩壊の原因となる。自動停止機構の崩壊はしばしばヘテロ成長で起こる。ヘテロ界面での格子不整合の結果、自由エネルギーが増加し、layer-by-layer 成長から Volmer-Weber モード成長や Stranski-Krastanov モード成長などの 3次元成長に移行して行く。

GaMnAs 成長層の自動停止機構は、マンガン組成 5% までは明確に作用する。しかしながら、組成が 7% を超えると、成長モードが劇的に変化し、表面は原子層平坦とは程遠い、粗いモフォロジーとなる。図 2 (b) に組成 8% の GaMnAs 表面の AFM 画像を示す。表面には様々なファセットが確認でき、自動停止機構が作用していない事が分かる。

組成が 7% を超えると、GaMn 原料のパルス時間が単調に増加するに従って、成長速度は 1 原子層/サイクルを越えて増加する。図 6 は、ALE 飽和膜厚とマンガン組成 x の関係を表すグラフである。組成 6% 以下では飽和膜厚は 1 原子層付近であるが、7% を超えるところの飽和が確認できなくなる。

4. まとめ

本研究により、ALE で 500°C という高い成長温度での GaMnAs の成長を可能とした。これは、マンガン組成が増加しても自動停止機構が強大に作用していることを示している。マンガン組成が 7% を超えると、自動停止機構は容易に崩壊し、MnAs の析出が確認された。しかし、6% 以下のマンガンでは、高い成長温度にも関わらず、MnAs の析出が見られない、高品質な GaMnAs 層を成長することができた。この結果から、ALE が GaMnAs 層を成長させるための有効な手段であると言えることができる。

謝辞

本研究の遂行にあたり、XRD 測定に関する技術的支援を頂いた電気電子工学科の前田幸治助教授と横山宏有助手に感謝を致します。

参考文献

- 1) H Munekata, H Ohno, S von Molnar, *Ann in Segmuller*, L L Chang, L Esaki, *Phys.Rev.Lett.* 63, 1849 (1989)
- 2) H Ohno, H Munekata, S von Molnar, L L Chang, *Physica E 2*, 372 (1998)
- 3) M Tanaka, *Physica E 2*, 372 (1998)
- 4) H Ohno, A Shen, F Matsukura, A Oiwa, A Endo, S Katsumoto, Y Iye, *Appl.Phys.Lett.* 69, 363 (1996)
- 5) G Borghs, J De Boeck, *Mater.Sci.Eng.B* 84, 75 (2001)
- 6) T Hayashi, M Tanaka, T Nishinaga, H Shimada, H Tsuchiya, Y Otsuka, *J.Crystal Growth* 175/176, 1063 (1997)
- 7) M Ozeki, *Mater.Sci.Rep.* 8, 97 (1992)
- 8) M Ozeki, T Haraguchi, T Takeuchi, K Maeda, *J.Crystal Growth* 276, 374 (2005)
- 9) M Ozeki, K Mochizuki, N Ohtsuka, K Kodama, *Appl.Phys.Lett.* 16, 1509 (1988)
- 10) R P Campion, K W Edmonds, L X Zhao, K Y Wang, C T Foxon, B L Gallagher, C R Staddon, *J.Crystal Growth* 251, 311 (2003)
- 11) G M Schott, W Faschinger, L W Molenkamp, *Appl.Phys.Lett.* 79, 1807 (2001)
- 12) J Masek, J Kudronovsky, *Phys.Rev.B* 67, 153203 (2003)
- 13) K W Edmonds, P Poguslawski, K Y Wang, R P Campion, S N Novikov, N R S Farley, B L Gallagher, C T Foxon, M Sawicki, T Dietl, M Buongiorno Nardelli, J Bernholc, *Phys.Rev.Lett.* 92, 037201 (2004)