

卒業研究報告

題目

分子線エピタキシー法による
III-V族半導体の作製及び構造評価

指導教員

河東田 隆

報告者

安岡 圭介

平成 13 年 2 月 9 日

高知工科大学 電子・光システム工学科

目次

第 1 章	序章	2
1 - 1	はじめに	2
1 - 2	本論文の構成	4
第 2 章	分子線エピタキシー概論	6
2 - 1	本章の内容	6
2 - 2	はじめに	7
2 - 3	分子線エピタキシーとは	8
2 - 4	分子線エピタキシーの特徴	9
2 - 5	分子線エピタキシーのメカニズム	10
第 3 章	分子線エピタキシー装置	13
3 - 1	本章の内容	13
3 - 2	装置の構造と各部分の役割	14
3 - 3	その場観察の為の評価装置	17
第 4 章	評価手法について	20
4 - 1	本章の内容	20
4 - 2	X 線回折による評価法	21
第 5 章	分子線エピタキシーによる 試料作製	35
5 - 1	本章の内容	35
5 - 2	試料作製の為の準備	36
5 - 3	試料作製	37

第 6 章	作製した試料の評価	40
6 - 1	本章の内容	40
6 - 2	X 線回折による評価	41
6 - 3	測定結果	43
6 - 4	本章のまとめ	50
第 7 章	結論	52
7 - 1	本章の内容	52
7 - 2	結論	53
	謝辞	54

第 1 章 序章

- 1 . 1 はじめに
- 1 . 2 本論文の構成

1.1 はじめに

今日の IT・高度情報通信社会において、半導体デバイスの重要性はますます高まってきている。現在の集積回路デバイスではシリコンが主流であり、これが変わることは当分ないであろう。しかし化合物半導体も材料選択・特性の多様性があり、様々なデバイスとして開発されている。例えばそれは光デバイスや量子効果デバイス等としてである。このような化合物半導体デバイスの応用が進んだのは、分子線を用いた新しい技術である分子線エピタキシャル成長法 (Molecular Beam Epitaxy :MBE) や、有機金属化学気相堆積法 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition :MOCVD) といった半導体結晶成長技術の進歩があったためである。化合物半導体の場合、特にヘテロ構造を用いたデバイスが多く、このヘテロ界面の状態によってその性能が左右される。性能向上のためには良好なヘテロ界面を得ることが必要であったため、上記のような結晶成長技術が開発・発展してきたのである。またこれら技術で成長させると、その成長速度は約 1 ML/sec と遅く、平坦かつ急峻なヘテロ界面を得ることが出来、同時に超格子構造や量子井戸等の低次元構造の作製を可能にした。こうすることでデバイスの特性を決定付けるエネルギーバンドを制御することが出来る。

ヘテロ構造を用いたデバイスの作製や物性の研究は、初期の段階では格子整合の系において主に行われてきた。これは、格子不整合のある系では、膜厚の増加に伴い貫通転移などの欠陥が入ることによって良好なヘテロ界面が形成されず、デバイスの特性に悪影響があると考えられてきたことによる。しかし上述した結晶成長技術の進歩により、格子不整合のある材料を用いたヘテロ界面においても、実用に耐え得るエピタキシャル結晶が作製できるようになり、デバイスの材料選択の幅が大きく広がった。

格子不整合のある系を用いてデバイスを作製する場合、格子整合の系では存在しなかった物理現象について考慮しなければならない。格子不整合によって生じる物理現象は様々なものがあるが、デバイスの応用という面から考えると結晶性の良し悪しやバンド構造に大きな影響を及ぼす格子歪みについて考える必要がある。

歪みの振舞いを正確に見積もるために、その第 1 の指標として、結晶にミスフィット転移の導入される膜厚、つまり臨界膜厚がある。臨界膜厚は 1962 年に提唱されており、理論的、実験的に様々な角度から検討されているが全ての場合を説明できるモデルはまだ提案されていない。これは、平衡状態を仮定して、歪みの緩和過程のある 1 点(この場合ミスフィット転移が導入される時点)を臨界膜厚というパラメータで表現しようとしたためであると思われる。これらの結果を踏まえ、1980 年代後半からは成長初期における歪みの動的な緩和過程に着目した研究が行われるようになってきた。また臨界膜厚よりはるかに厚い成長層においても歪みが完全に緩和されず、かなり大きな歪み(残留歪み)が存在することが明らかになったことから、成長周期における研究も行われている。研究対象としては InGaAs(InAs)/GaAs、SiGe/Si、InGa(AL)As/InP などがよく用いられている。特に

InGaAs/GaAs 系はデバイス応用の観点からは言うまでもなく、物理的観点からも格子不整合が最大 7.2%にもなり、また In 組成比により緩和過程が大きく異なるなど非常に興味深い研究対象である。また同じように InAlAs/GaAs も In 組成に依存している点で非常に興味深い。しかしそれらについてまだ解明されていないことも多く、今後の課題になっていることは間違いない。

本研究では装置の立上げから行い、GaAs/GaAs のホモエピ、AlAs/GaAs、InAs/GaAs のヘテロエピ、InGaAs/GaAs、AlGaAs/GaAs、InAlAs/GaAs の混晶半導体のヘテロエピ等を行った。それらの評価として、走査電子顕微鏡(scanning electron microscope :SEM)、X 線測定装置を使用した。本研究では、MBE 装置を用いて III 族のヘテロエピ、超格子構造を作製・評価することが目的で、そこから量子効果デバイスへ展開することが出来る前までの足がかり的な実験である。

1.2 本論文の構成

本論文では、まず本章で本研究の背景や目的について述べた。以下、

第2章では MBE 装置の説明・特徴、

第3章では MBE 装置の構造、

第4章では MBE で作製した試料の評価手法、

第5章では MBE 装置での試料作製、

第6章では評価結果と考察、

第7章で、本論文の結論
を述べる。

参考文献

- [1] A. Y. Cho and J. R. Arthur, Prog. Solid State Chem., **10**, 157(1975)
- [2] L. L. Chang, L. Esaki and R. Tsu, Appl. Phys. Lett., **24**, 593(1974)
- [3] 権田 俊一, 「分子線エピタキシー」, 培風館 (1994)
- [4] J. H. Van der Merwe, J. Appl. Phys., **34**, 123(1962)
- [5] J. W. Matthews , J. Cryst. Growth, **27**, 118(1974)
- [6] R. People , Appl. Phys. Lett., **47**, 322(1985)
- [7] D. J. Westwood and D. A. Woolf, J. Appl. Phys. **73**, 1187(1993)
- [8] D. J. Eaglesham , Phys. Rev. Lett., **64**, 1943(1990)
- [9] B. R. Bennett , J. Appl. Phys., **73**, 3195(1993)
- [10] B. W. Dodson, Appl. Phys. Lett.,**51**, 1325(1987)

第2章 分子線エピタキシー概論

2.1 本章の内容

電子デバイスは、一部の例外もあるが結晶を用いている。その結晶はかなりの高品質が必要とされており、電子デバイス製作工程において、エピタキシー技術は極めて重要である。この章では本研究で試料作製に使用した分子線エピタキシー法の概論について述べる。

- 2.1 本章の内容
- 2.2 はじめに
- 2.3 分子線エピタキシーとは
- 2.4 分子線エピタキシーの特徴
- 2.5 分子線エピタキシーのメカニズム

2.2 はじめに

1970年にベル研究所で、超高真空中の結晶法としてGaAs成長を研究し始めたところからMBEの歴史は始まる。それから現在に至るまで発展を繰り返し、様々な研究が行われている。

エピタキシー (epitaxy) という言葉は、「epi」と「taxy」からなるものでそれぞれ「epi」=「on」、「taxy」=「arrange」「order」を意味する。エピタキシーは適当な基板の上に基板の結晶軸と、次の物質の結晶軸をそろえて堆積させることを意味している。エピタキシーのこの意味から、基板上にある物質を結晶成長させるというイメージで使われることも多い。エピタキシーといっても色々な方法で行われている。例えば液相エピタキシー (liquid phase epitaxy, LPE)、気相エピタキシー (vapor phase epitaxy, VPE) や有機金属を原料として利用した有機金属気相エピタキシー (metal organic VPE, MOVPE) 等がある。LPE法は最初に実用化され、AlGaAs系レーザの開発でも主な役割を演じた。前記の3つエピタキシー技術は、熱平衡状態での成長という共通の特徴があり、今回のMBEとは一線を画す成長技術である。すなわち、MBEは非平衡状態での成長である。上記にあげたエピタキシー技術の中で特にLPEは熱平衡に近い状態での成長法であるため、他の全ての成長法の基礎をなすものである。

GaAsのエピタキシャル成長はLPE、VPE、MOVPE、MBEおよびこれらを変形させた成長法などで行われている。LPEやVPEは古くから行われている成長法であるが、例えば半導体レーザや発光ダイオード(LED)などの光デバイスの生産手段としては、現在でも最も重要な成長技術である。最近では、これらにMOVPEが加わっている。

しかし、それぞれのエピタキシー技術は既に生産ラインで使われており、そのエピタキシー技術の得意とするデバイスの生産が行われている。

MBEは三温度帯水平ブリッジマン法が原型となっており、ガスソースMBE、MOMBE、今では原子層エピタキシー (atomic layer epitaxy, ALE) まで発展している技術でもある。

2.3 分子線エピタキシーとは

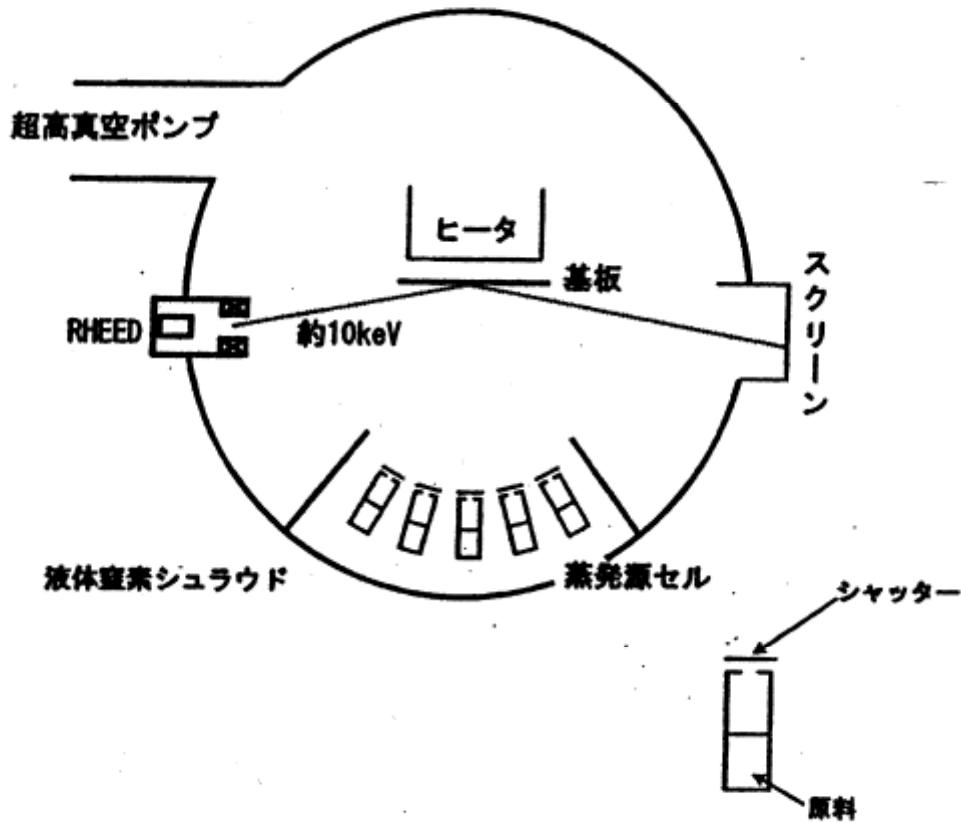


図 2-1 MBE 装置成長室の概念図

図 2-1 のように分子線エピタキシーは、 10^{-10} Torr 以下の超高真空中に基板を置き、これを数 100 に加熱をする。そして原料となる堆積させたい物質をそれぞれ異なるルツボ状のセルに入れて加熱し、蒸発昇華によって気相として基板上に供給することによって結晶成長を行う方法である。例えば一般的に GaAs を成長させる場合、Ga と As を別々のセルに入れて加熱して基板に供給される。この Ga 原子、As 分子は高真空中で供給されるため、気相分子の平均自由行程は約 1000km 以上になり、セルから飛び出した分子は衝突することなく基板に到達する（ちなみに、MOVPE は 1mm 程度と短い）。これは原料を特定の方角に向けるような工夫されていて、ビームとして基板に供給されている。このような進む方向の揃った分子の流れのことを分子線と呼んでいることから、この成長法を分子線エピタキシー (molecular beam epitaxy, MBE) と呼ぶ。

2.4 分子線エピタキシーの特徴

MBE の一番の特徴として、超高真空中における原料の一方向供給により、熱平衡から少しずれた結晶成長法であることがいえる。このことから次のような特徴が派生する。

MBE の分子線は熱的に作られるため、エネルギーに換算すると $0.1 \sim 1 \text{ eV}$ と低く、供給された分子は基板に“ソフトランディング”して表面を移動し、結晶サイトに取り込まれたり、再蒸発していく。

成長過程が熱平衡からずれているため、熱平衡に近い結晶成長では成長しにくいような物質も作製可能である。例えば



などの系では、LPE では均一な結晶が得られない。このような組成領域は、非混和領域またはミシビリティギャップと呼ばれている。

また MBE の特徴として 1 分子層ずつの成長(layer by layer)がある。成長速度も他の成長技術とは異なり、 $1 \mu\text{m/h}$ 程度と遅い。このため、分子線の断続をセルのシャッターを開閉することで行え、膜厚制御、組成の切り替えが瞬時に出来る。このことにより、組成の異なる多層膜、超格子半導体を作製するのに向いている。

MBE が適している物質材料としては -- 族化合物半導体、中でも GaAs 系は昔からやられており、それらのデータもかなり存在している。他には、' 族混晶半導体も行われている。得意な ' 族は ' 族の付着係数はほぼ 1 なので、分子線の供給量によって組成を変化させることが出来るが、' 族は特徴として揮発性が非常に高く、付着係数が低い。よって制御するのは容易ではないため、' 族の混晶は作製困難な物質である。

-- 族化合物半導体も比較的初期から MBE での成長を試みられた物質である。' 族、' 族は再蒸発するような温度であっても、両方とも分子線を入射すると結晶の中に取り込まれていくということが分かっている。この点で -- 族化合物半導体は MBE での成長に適している材料であるといえる。分かりやすく例をあげると、-- 族化合物半導体を用いた青色半導体レーザー結晶がどの成長法よりも早く作れた点で分かる。

2.5 MBEによる成長メカニズム

この節では主に GaAs の成長を述べる。

MBE における結晶成長は表面近傍での局所的な熱平衡条件を満たしながら進行する。この意味で原料系も含めた成長系全体での熱平衡関係の成立を成長原理とする LPE や VPE とは対称的である。MBE による -- 族化合物半導体のエピタキシャル成長機構は、成長プロセスの直接観察の容易さから、他のエピタキシャル成長法に比べ最も理解が進んでいる。最近まで GaAs を中心に研究が行われてきたが、他の -- 族化合物半導体でも基本的なプロセスは同じだということも分かっている。

GaAs の成長では Ga 原子線と As 分子線を同時に基板表面に入射して成長を行う。Ga 原子線は Ga 金属を加熱蒸発して得、As 分子線もまた As 金属を熱して得るのが一般的である。基本的には As 分子線は As₄ 分子としてセルから基板へ供給される。他にも高い温度で蒸発させたり、アルシン(AsH₃)を高熱で熱分解(クラッキング)することで As₂ 分子を得ることが出来る。変調分子線を用いた Arthur の実験によれば、GaAs 表面からの Ga 原子の脱離は基板温度 480 以下では無視できるほど小さく、付着係数はほぼ 1 になり、脱離は 480 以上で始まる。しかし通常の成長に使われる As 分子線の強度では、ほぼ 650 に至るまで Ga 原子の脱離は無視できる。一方、As 分子の付着係数は基板表面に存在する Ga 原子の密度に強く依存する。すなわち As 分子の吸着は基板表面に未反応の Ga 原子が存在する場合に限られる。Foxon 及び Joyce らは変調分子線法を用いて As₂ 及び As₄ 分子の (001)GaAs 面上における吸着プロセスを詳しく調べ、あるモデルに到達した。

As₂ 分子、As₄ 分子は共に基板表面に弱く吸着して比較的自由に移動し、一定の滞在時間を経て表面から脱離する。この滞在時間中に未反応の Ga 原子と遭遇すると原子に分解して反応し、結晶格子に組み込まれる。As₂ 分子の場合、表面に十分な数の Ga 原子が存在すれば、付着係数はほぼ 1 である。これに対し、As₄ 分子の付着係数は 0.5 を超えることはない。この理由は As₄ 分子が単純に原子に分解して結晶に取り込まれるわけではなく、2 個の As₄ 分子が表面の Ga 原子と反応して 4 個の As 原子と 1 個の As₄ 分子を形成することによる。このような As 分子の吸着特性のために、成長速度は Ga 原子線強度 J_{Ga} によって一意的に決定される。すなわち、

$$R\left(\frac{ML}{s}\right) = \alpha \frac{J_{Ga}}{n_0} \quad (2.1)$$

となる。ここで n_0 は基板表面における Ga 吸着中心の密度で、(001)GaAs 表面の場合はほぼ $6.25 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ である。 α は Ga 原子の基板表面への付着係数で、通常の As 安定化条件下で成長する場合、ほぼ 650 以下の基板温度で $\alpha = 1$ となる。したがって成長速度は J_{Ga} に比例し、基板温度には依存しない。

このような供給律速の成長は、いわば付着成長と同じであり、表面に飛来する原子を捕獲する多数のキンクやステップが存在しなければならない。MBE 成長での通常の成長速度

は 1ML/s 程度であり、この場合、付着成長が成立するためには毎秒 $6.25 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ ものキ
ンクが供給されなければならない。しかし通常 GaAs 成長の基板として用いる(001)GaAs
表面にはそのように多数のキンクが存在しない。このようにキンク密度が小さい表面で、
付着成長に似た供給律速の成長が可能な理由は、1981 年に発見された反射高速電子線回折
(RHEED)強度の振動によって明らかになった。

参考文献

- [1] A. Y. Cho and J. R. Arthur, Prog. Solid State Chem., **10**, 157(1975)
- [2] 赤崎 勇, 「 -- 族化合物半導体」, 倍風館, 14--40(1994)
- [3] 西永 頌, 平松 和政, 応用物理, **50**, 1065(1981)
- [4] 尾鍋 研太郎, 応用物理, **53**, 802(1984)
- [5] C. T. Foxon and B. A. Joyce, Surface Sci., **64**, 293(1977)
- [6] J. J. Harris, B. A. Joyce and P. J. Dobson, Surface Sci., **103**, L90(1981)

第 3 章 分子線エピタキシー装置

3 . 1 本章の内容

本章では研究に用いた MBE 装置の構造と各部分の説明、また MBE 装置におけるその場観察の評価装置の説明を述べる。

3 . 1 本章の内容

3 . 2 装置の構造と各部分の役割

3 . 3 その場観察のための評価装置

3.2 装置の構造と各部分の役割

MBE 装置は主に 2 つのチャンバ、すなわち試料投入室、成長室で構成されている。各チャンバはゲートバルブで遮断されており、それぞれイオンポンプやロータリーポンプなどによって超高真空に保たれている。また、ゲートバルブは資料搬送時のみ開けられ、試料交換の際に成長室を大気にさらすことのないようになっている。装置の構造を図 3-1 に示す。

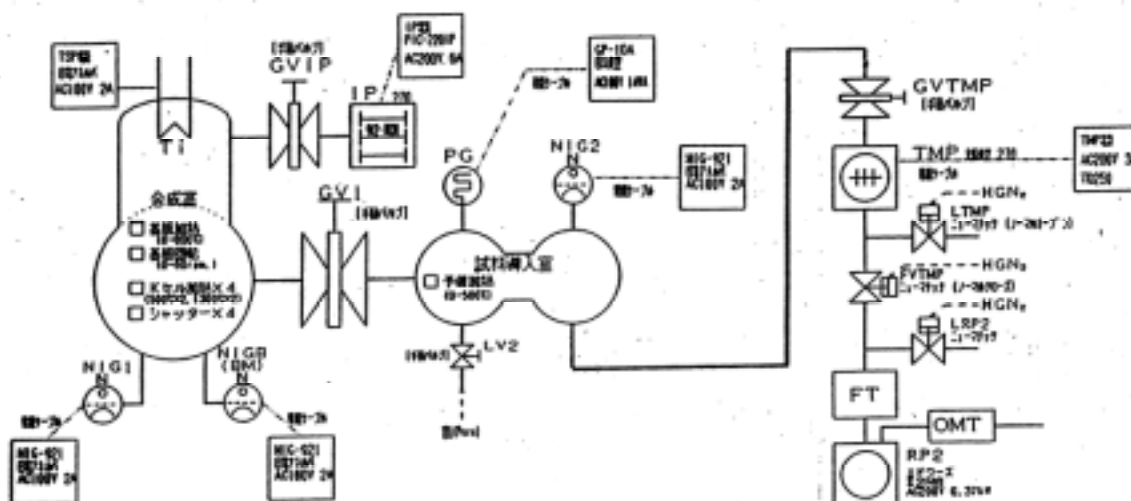


図 3 - 1 MBE 装置の構造

試料投入室

試料投入室は、基板洗浄により準備された基板を In によって貼り付けた Mo ブロック(基板ホルダ)を一時収納するところである。本研究に用いた装置では 3 枚まで収納可能で、成長が終了したのものに関しても同様に収納する。また、成長前に準備した Mo ブロックを予備加熱しあらかじめ余計な水分をとばしておくための準備室でもある。予備加熱後は基板搬送アームに Mo ブロックをのせ、成長室に搬送し、成長室のマニピレーターにとりつける。

試料投入室は資料交換のたびに大気圧(乾燥窒素)にさらされる唯一のチャンバである。したがって真空度は投入室に比べてやや低い。

試料成長室

試料成長室は、実際に成長を行うためのチャンバである。搬送アームによって搬送された Mo ブロックをマニピレーターにより受け取る。

成長室では、成長中高温に加熱される各蒸発源セルの周りから出るアウトガスを抑えるため、各セルは液体窒素で冷却されたシュラウドの中に収められている。

成長室の残留分子は質量分析器(quadrapole mass analyzer, QMA)によって測定することができる。材料の補充や部品の修理などの理由で成長室を大気にさらした後でも、できるだけ質の高い真空度を得るためには、数日間にわたる長時間のチャンバベーキングと各蒸発源セルなどのベーキングが必要である。

成長室には RHEED が備え付けられており、成長中のその場観察の最も有力な手段として、成長表面の評価分析、成長速度や混晶組成など成長条件の設定等に使われている。

蒸発源セル

成長室の下部に位置し分子線を得たい原料を加熱する場所である。

分子線を得るための蒸発源セルとしては、クヌーセンセル(Knudsen cell, K cell)が使われている。Al、Ga、In の 族元素の必要な分子線を得ようとする場合、K セルを 800 ~ 1200 に加熱しなければならないため、これらの材料を入れた坩堝には、超高真空中でよく脱ガス処理された PBN(pyrolytic boron nitride)が用いられる。PBN はほとんどの材料に対して反応性が極めて低く、約 1250 までの高温に耐えるので、高融点金属を除く様々な材料の坩堝として広く使われている。図 3-3 に標準的な K セルの一例を示す。材料の入られた PBN 坩堝は、周囲のタンタルまたはタングステンのヒータの抵抗加熱によって加熱される。ヒータはタンタルでできた多層構造のヒートシールドで囲まれている。坩堝の底には熱電対が取り付けられており、1 °C 以内の精密さで温度制御できるようになっている。

セルの口径が、セル内の分子の平均自由行程よりも小さく、セル内の蒸気圧が材料の平衡蒸気圧に等しいと仮定(Knudsen 条件)すると、得られる分子線のフラックス($\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$)は次式で表される。

$$J = \frac{A}{\pi L^2} \cdot \frac{p \cos \theta}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (3.1)$$

ここで、 p はセル内の平衡蒸気圧、 m は分子の質量、 k はボルツマン定数、 T は温度、 A はセル出口の面積、 L はセル出口と基板との距離、 θ は分子線と基板の垂線がなす角である。

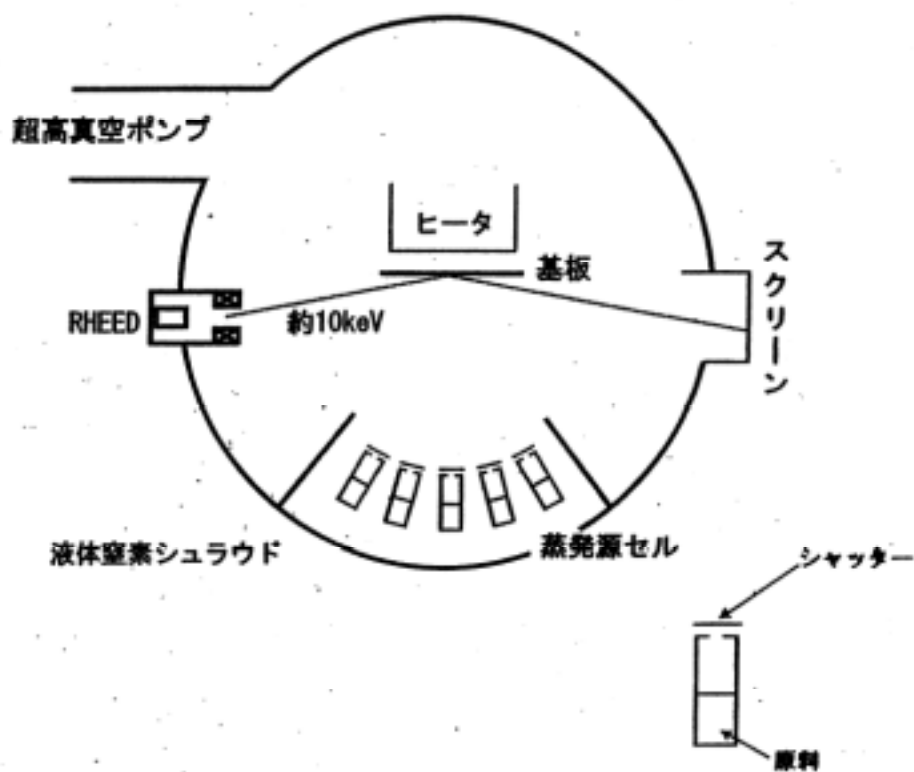


図 3-2 成長室の概要図

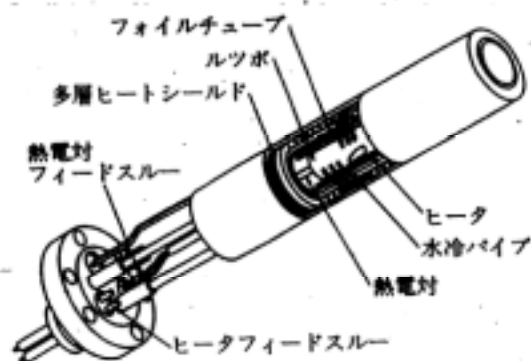


図 3-3 Kセルの構造

3.3 その場観察のための評価装置

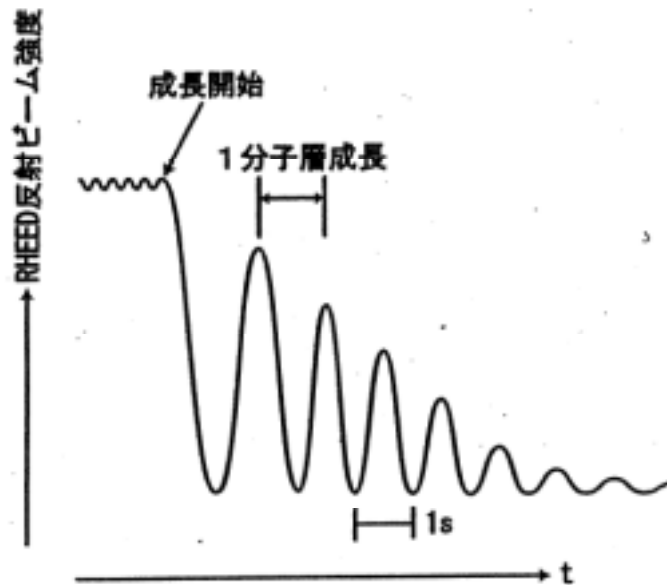


図 3-4 GaAs 成長に伴う RHEED 反射ビームの強度変化

反射高速電子線回折(RHEED)

図 3-4 に示すように GaAs 成長に伴って、RHEED の反射ビーム及び回折ビームの強度は顕著な反応を示す。この振動は当初、不純物として添加した Sn 原子の表面蓄積によるものと考えられたが、その後の実験からこの振動は成長表面の凹凸の程度が成長に伴って周期的に変化することによって生じており、周期はちょうど単原子成長に対応することが明らかにされた。このため RHEED の反射・回折ビーム強度の振動は成長速度や成長量の決定に広く用いられている。

図 3-4 の RHEED 振動は、定性的に次のように表される。MBE 法では成長中に Ga 原子と As 分子が同時に供給される。基板表面に供給される Ga と As は、GaAs 表面との平衡関係でいえば著しい過飽和状態にあり、Ga と As は成長表面で反応して GaAs を生成する。しかし拡散する Ga 原子が As と反応するにはある時間 τ_c を要し、その間に Ga 原子は $\sqrt{D_s \tau_c}$ に相当する距離だけ拡散するものと考えられる。ここで D_s は表面 Ga 原子の拡散係数である。 τ_c は Ga と As の原子数比と基板温度によって決まるものと考えられる。成長表面には基板温度や As の供給量によって決定されるある有限な密度の未反応の Ga 原子が存在し、これらは τ_c 間に限り表面を自由に移動してステップやキンクに吸収される。未反応の Ga 原子は外部からの Ga 原子の供給や、小さい GaAs アイランドの周囲部分から As が再蒸発すること

によって発生する。表面の活性なステップやキクの密度を N_k とすると、基板表面は原子レベルで平坦性のよい表面になっていると考えられるから N_k は小さくなり

$$N_k < \frac{1}{2D_s\tau_c} \quad (3.2)$$

が成立する。このような表面ではよい平坦性を反映して RHEED 反射ビーム強度は最大となる。式(3.2)の条件下では、表面に到達した Ga 原子が移動できる面積の中に、ステップまたはキクが1個以下しか存在しないため、表面の Ga 原子の多くはその限られた寿命の間にステップやキクに到達することが出来ず、As と結合して平坦な表面上に微小な高密この GaAs のアイランドを形成する。すなわち2次元核生成による成長が生じる。このため成長と共に成長表面の凹凸は激しくなり、表面で反射、回折される電子ビームの強度は散乱を受けて減少する。ところが発生したアイランドは新たに供給される Ga 原子に対し、多くのキクやステップを供給する。このため、 N_k が増加して

$$N_k > \frac{1}{2D_s\tau_c} \quad (3.3)$$

のような状況が現れる。この結果、表面に供給される Ga 原子の多くはその寿命 τ_c の間にステップやキクに到達することが可能になる。このためステップフロー成長が実現し、表面のステップやキクの密度は減少に向かう。すなわち成長に伴って平坦化のプロセスが進む。これに対応して RHEED の反射ビーム強度は増加する。そして GaAs 1 分子層の成長が完了した時点で表面は再び平坦になり、RHEED 反射ビーム強度は極大値をとるようになる。このように式(3.2)と式(3.3)の状態が交互に現れることによって RHEED 強度の振動が生じることになる。拡散理論に基づく GaAs 微小島の発生メカニズムについては微傾斜基板を用いて西永らによって詳しく検討され、RHEED の実験をよく説明する結果が得られている。

以上のように平坦性のよい基板上的成長では、表面に供給される原子はステップやキクに捕獲される前に過冷却となって微小な島を形成する。これらの島によって新たに供給されるステップやキクに対してステップフロー成長(沿面成長)が生じ、成長が維持されるわけである。したがって RHEED 強度振動は、一種のカイネティックラフニングとステップフロー成長が交互に生じているプロセスを反映している。

図 3-4 のように時間の経過と共に RHEED 強度の振動が減衰するのは、層成長が完了する前に島の上に新たな島が形成されることにより、表面の平坦性が徐々に劣化していくためである。成長が進むと成長表面に常に行われる島の供給、すなわちステップやキクの供給と、上記の平坦性機構が平衡に達し、ついには RHEED 強度振動は消失してしまう。このような成長に伴う凹凸の発生を軽減するため、原子層エピタキシー(ALE)をはじめ、マイグレーション・エンハンスド・エピタキシー(MEE)等いろいろな成長法が提案されている。

参考文献

- [1] J. H. Neave and B. A. Joyce, Appl. Phys., A31(1983)
- [2] Y. Horikoshi, H. Yamaguchi, F. Briones and M. Kawashima, J. Cryst. Growth **105**, 326(1990)
- [3] 西永 頌、「 -- 族化合物半導体」, 倍風館, 14 - 40(1994)
- [4] 権田 俊一、「分子線エピタキシー」, 倍風館, (1994)

第4章 評価手法について

4.1 本章の内容

本章では、本研究の評価手法に用いた X 線回折法について述べる。本研究では、X 線回折法によって、回折ピークの角度から格子定数を、半値幅から結晶性を評価している。

- 4.1 本章の内容
- 4.2 X 線回折法による評価法
 - 2-1 はじめに
 - 2-2 X 線の発生と測定
 - 2-3 X 線回折法
- 4.3 X 線回折図形の解釈

4.2 X線回折法による評価法

4.2-1 はじめに

X線は、波長が0.01 - 100 程度の電磁波である。物体によるX線の吸収は、使用するX線の波長、物体の厚さ、物体を構成している元素の種類及びそれらの比率に依存している。X線透過法は古くから医療を始めとする広い分野で利用されており、我々の生活に深く関わっている。

X線のスペクトルは可視光線のスペクトルに比べてはるかに簡単で、特性X線の波長は原子番号と密接な関係がある。したがって、X線分光法によって化合形態に関係なく物体の元素解析を行うことができる。

X線解析で用いられるX線の波長は原子やイオンの大きさと同程度であって、結晶によって回折する。X線回折法は、結晶構造を解析するための最も有力な評価手段のひとつであり、関係する分野はきわめて広い。

4.2-2 X線の発生と測定

(a) X線の発生

真空中でフィラメントを加熱して得られる熱電子を高い電圧で加速して金属の陽極（対陰極、target）に衝突させるとX線が発生する。その際には電子の運動エネルギーの大部分が熱に変換され、X線に変わるのはわずかに0.1%程度である。また、X線管球から発生するX線は、電子の制御放射による連続X線と、輝線スペクトルである特性X線からなる。

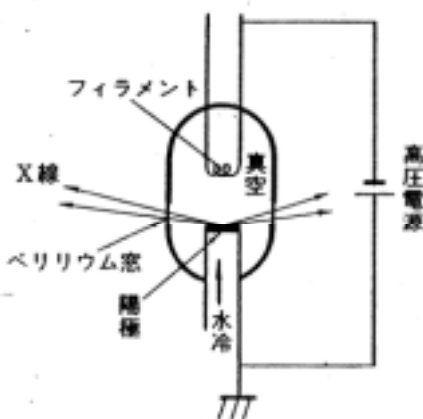


図 4-1 X線発生装置

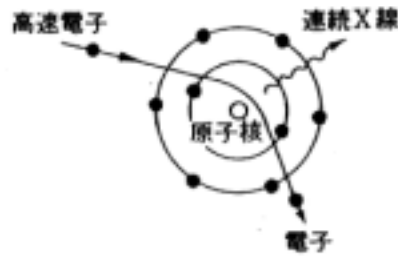


図 4-2 高速電子の制動で生ずる連続 X 線

連続 X 線は電子が陽極に衝突して阻止されるときに放射される。電子の衝突は同じでないから、1 回の衝突で失うエネルギーもまちまちである。衝突は電子がエネルギーを完全に失うまで繰り返されるから、放射される X 線のスペクトルは連続になる。タングステン管球から発生する連続 X 線のスペクトルは図 4-3 のようである。

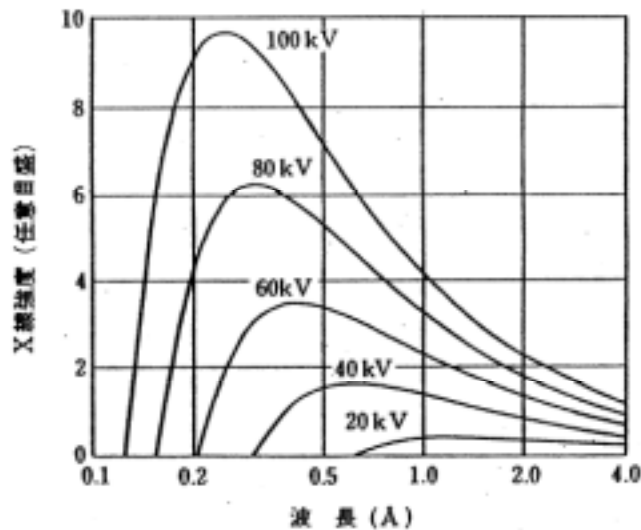


図 4-3 タングステンの X 線スペクトル

連続 X 線の短波長側には明瞭な限界が存在するが、これは電子の全運動エネルギーが 1 回の衝突で X 線に変わるときの値である。連続 X 線の最短波長値は電子の加速電圧で決まり、陽極の材質には無関係である。

連続 X 線の強度は加速電圧と共に著しく増加し、陽極材料の原子番号と管球電流に比例する。したがって、連続 X 線用の陽極材料としては、原子番号が大きく融点が高いタングステンが適している。連続 X 線のスペクトルは加速電圧と共に短波長側に移動する。また連続 X 線は特定の波長の X 線を必要としない用途、例えば医療用や工業用の透過法の光源として用いられる。

X線管球の加速電圧を高くしていくと、陽極材料によって決まる励起電圧以上で、連続X線に重なって数本の線スペクトルが現れる(図4-4)。これを特性X線という。

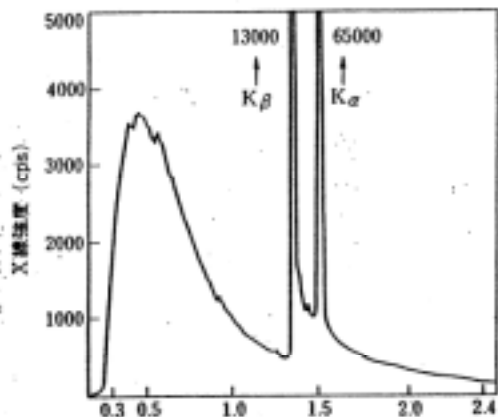


図 4-4 銅の X 線スペクトル

特性X線の波長は原子構造と密接な関係を持っている。モーズリーは、特性X線の波長（もしくは振動数）と陽極材料の原子番号 Z との間に規則正しい関係が成立し、重原子ほど波長が長いことを明らかにした(図4-5)。

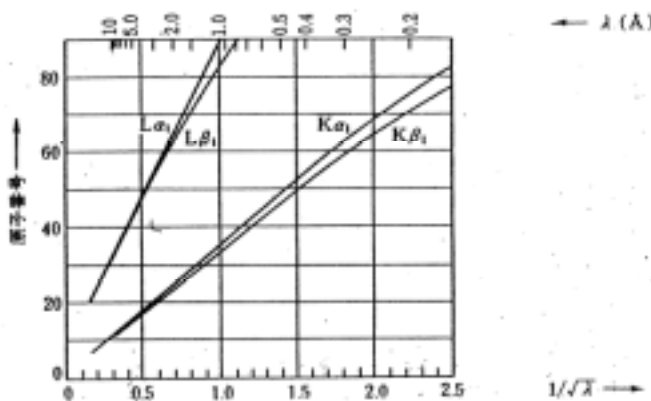


図 4-5 モーズリーの関係

特性X線のスペクトルは波長の短いほうから K,L,M などの系列がある。特性X線発生機構は次のとおりである。

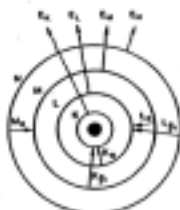


図 4-6 特性 X 線の発生機構

高速電子が原子に衝突すると、核に近い内側の殻の電子が叩き出されて空孔を生じ、この軌道に外側の殻を占めていた電子が落ち込む。エネルギーの高い高い軌道から低い軌道に遷移した電子はそのエネルギー差を電磁波として放射して、これが特性X線となる。外側の殻の電子がK殻に遷移するときに放出されるX線がK系列のスペクトルをつくる。同様に、L系列、M系列と続いて、この順に波長が長くなる。K殻の空孔がL殻からの電子によって埋められて生ずるX線をK_α線、M殻からの電子によって生ずるX線をK_β線という。K_α線はK_β線よりも波長が少し短い。また、L殻は、L₁、L₂、L₃、M殻はM₁、M₂、M₃、…M₅というようにエネルギー準位が微細構造をもっている。K_α線はK_{α1}とK_{α2}の二重線からできているが、K_{α1}はL₃殻からの遷移、K_{α2}はL₂殻からの遷移によって生ずる。これらの遷移の確率は約2：1でこれがK_{α1}とK_{α2}の強度比になる。

陽極材料	X線の波長 (Å)				
	K _{α1}	K _{α2}	K _β	K _{β1}	K _{β2}
Cr	2.2896	2.2935	2.2909	2.0848	2.0701
Fe	1.9360	1.9399	1.9373	1.7565	1.7433
Co	1.7889	1.7928	1.7902	1.6207	1.6072
Cu	1.5405	1.5443	1.5418	1.3922	1.3804
Mo	0.7093	0.7135	0.7107	0.6323	0.6198
Ag	0.5594	0.5637	0.5608	0.4970	0.4858

陽極材料	各線の強度比			励起電圧 (kV)	K _β 除去フィルター
	K _{α1}	K _{α2}	K _β		
Cr				5.98	V
Fe				7.10	Mn
Co				7.71	Co
Cu	100	50	20-30	8.86	Ni
Mo				20.0	Zr
Ag				25.5	Pd

表 4-1 特性X線の波長と励起電圧

K系列のスペクトルが放射されるには束縛電子を解放することが必要で、それに要する最低の加速電圧をK線の励起電圧という。X線回折でよく使われる特性X線の波長と励起電圧を上を示す。

K_{α1}、K_{α2}、K_β各線の強度比は、どの元素でもおよそ100：50：20～30である。X線回折では光源にK_α線を用いるのがほとんどで、K_β線はフィルターなどを用いて除去することができる。K_{α1}線とK_{α2}線は、単結晶を用いた高分解能の分光器でなければ分離できない。特性X線の波長は元素の種類だけに関係し、原子の結合状態や化合物の種類によって影響を受けることはほとんどない。したがって、電子線やX線の照射によって生じた特性X線を分解して物質の元素分析を行うことができる。特性X線の波長はX線管球の電圧や電流の影響を受けないから、X線装置の高圧電圧や管球電流が変動しても回折角の測定値は全く変化しない。

(b) 薄膜の X 線回折

薄膜技術の進歩と共に、通常の X 線回折計では検出が難しい非常に薄い膜について X 線回折を行う必要が生じた。通常の X 線回折計では、膜の厚さが薄くなるにつれて回折強度が弱くなり、また基板の回折図形が重なって観測されるから両者を分離する必要がある。薄膜測定用 X 線回折計は、試料面に対して非常に小さい角度で X 線を入射させて、膜からの回折 X 線を効果的に検出すると同時に X 線の侵入深度を減少させる(図 4-7)。この装置で 100 程度の薄膜の X 線回折図形を記録することができる。

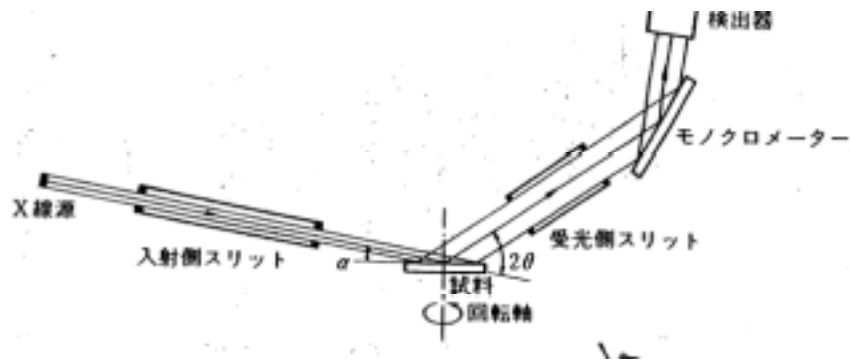


図 4-7 薄膜用 X 線回折計の原理

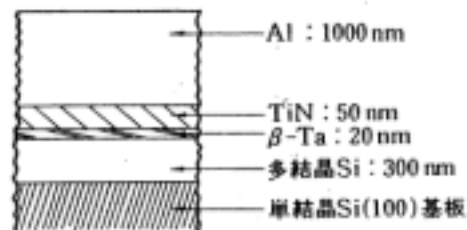


図 4-8 単結晶シリコン基板上に作製した多層膜

例えば上図に示した多層膜試料について、入射角 α を変えて測定した X 線回折図形を図 4-9 に示す。図 4-9 で、 $\alpha < 0.4^\circ$ では基板の回折線は現れないことがわかる。

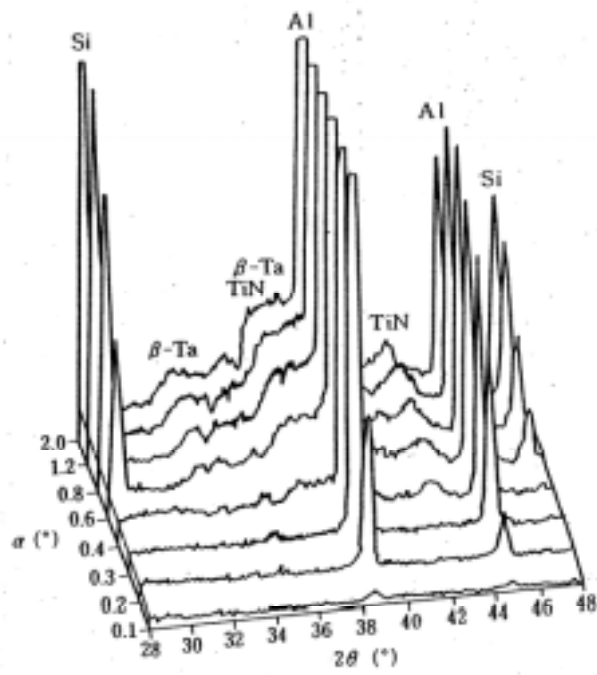


図 4-9 入射角を変えて測定した多層膜の X 線回折図形

4.2-3 X線回折法

(a) X線の散乱と回折

X線は物体によって散乱される。物体を構成する原子が規則正しく並んでいて、各原子によって散乱されるX線の位相がよくそろって互いに強めあう場合に回折線が観測される。回折現象は原子の並び方に密接に関係しており、X線回折図形は物質の結晶構造によって定まる。

X線は物質中の電子によって散乱される。物質によるX線の散乱には弾性散乱と非弾性散乱とがある。弾性散乱では弾性波の波長が入射波の波長と同じで、散乱の前後で一定の位相関係を保っている。したがって、散乱波は互いに干渉しあって回折現象を生ずる。非弾性散乱では散乱する際にエネルギーを失って波長がわずかに長くなるので、回折現象には関係しない。

X線が物質に入射すると、物質中の電子が励起されて双極子的な振動を生ずる。その加速度によって同じ振動数のX線電磁波が球面波として電子から放出される現象が弾性散乱(トムソン散乱 Thomson scattering)である。

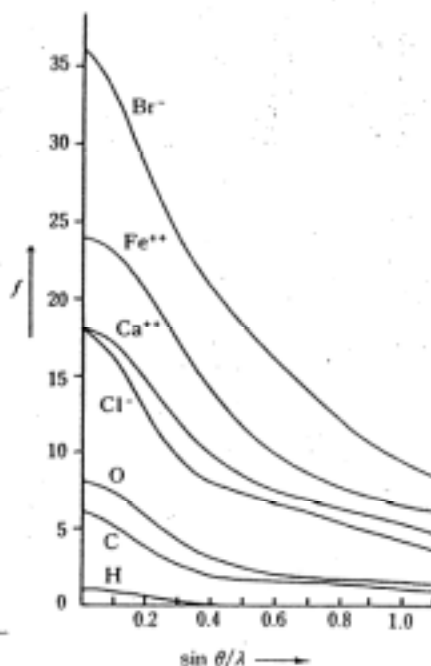


図 4-10 原子散乱因子

非弾性散乱(コンプトン散乱 Compton scattering)はX線光子と電子との粒子的な衝突によって生じる。その際にエックス線のエネルギーの一部が電子に移るので、散乱波の波長は一次X線の波長よりもわずかに長くなる。コンプトン散乱は散乱角の大きい後方散乱ほ

ど著しく、入射 X 線の波長が短いほど電子の反跳を起こしやすいので散乱が大きい。また、束縛のゆるい外殻電子が主に寄与し、原子番号の小さい軽元素ほど散乱が著しい。コンプトン散乱は非干渉性で回折図形のバックグラウンドを高くする。

物質による X 線の干渉性散乱は、物質を構成している各原子の核外電子によって生ずる。したがって、核外電子が多い重元素からなる物質ほど散乱が大きい。X 線の回折は、物質中の各原子からの散乱 X 線が互いに干渉された結果観測される現象である。回折 X 線の強度は入射 X 線の強度に比べて非常に弱い。X 線の回折では、原子核そのものによる散乱は無視できる。

1 個の原子から散乱される X 線の振幅を、同じ条件下で 1 個の原子からの散乱振幅を単位として表した散乱効率を原子散乱因子または原子構造因子と呼ぶ。

それぞれの元素について計算した原子散乱因子 f の詳しい値が International Table Vol. と Vol. に記載されている。 f の値は前ページの図 4-10 に示すように $\sin \theta / \lambda$ の小さい領域でイオン状態に対応した f の値を使用する。

(b) 結晶による X 線回折

同じ原子が等間隔 a で並んでいる点列に、波長 λ の X 線が点列に対して α_0 の角度で入射して、 α 方向で回折線が観測されたとする。点列上の各原子からの散乱線が互いに強めあうには、各原子からの散乱 X 線の行路差が、波長 λ の整数倍でなければならないから次式が成り立つ。

$$a (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h \lambda \quad (4.1)$$

ここで、 h は 0 を含む正または負の整数で、回折の次数という。

点列中の原子数が十分多ければ上の式の条件を満足する方向に強い回折が生じ、その方向からわずかにそれただけで回折強度が急激に減少する。

つぎに、三次元の空間格子の各格子点に同じ原子が存在する場合について考える。入射 X 線と散乱 X 線の方法が空間格子の a, b, c 軸となす角を、 $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ 及び α, β, γ とすれば、各格子点からの散乱 X 線が強めあうには下の式が同時に成立する必要がある。

$$\begin{aligned} a (\cos \alpha - \cos \alpha_0) &= h \lambda \\ b (\cos \beta - \cos \beta_0) &= k \lambda \\ c (\cos \gamma - \cos \gamma_0) &= l \lambda \end{aligned} \quad (4.2)$$

これをラウエの条件と呼んでいる。 h, k, l は、回折の次数である。

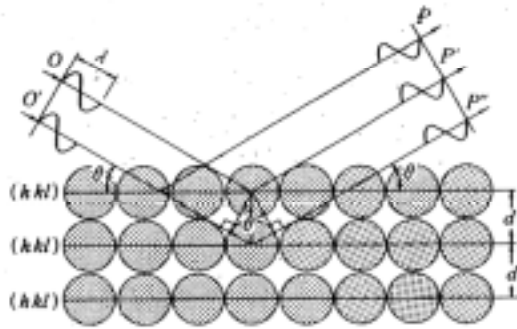


図 4-11 ブラッグの条件

結晶を三次元的な回折格子として導いたラウエの理論式は実用的ではなかった。ブラッグは直感的にX線の回折を光の反射と対応する現象であると考えて、等間隔に並んだ原子網面によってX線が反射するとした。平行に並んでいる原子網面の間隔を面間隔 d []、網面に対するX線の入射角と反射角を θ とする(図 4-11)それぞれの網面からの散乱波は、隣接する網面からの散乱波と、光路差 $2d \sin \theta$ が波長の整数倍 $n\lambda$ に等しいときだけに位相がそろって回折が起こる。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.3)$$

これをブラッグの条件と呼び、 θ をブラッグ角または回折角、 n を反射の次数という。上の式から、 $\lambda \leq 2d$ でなければ回折は起こらないことがわかる。 n は反射の次数であるが、その代わりに面間隔が d/n であるような仮想的な網面からの一次反射であると考えることができる。この面の面間隔を d_{hkl} とすれば、次の関係が成立する。

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (4.4)$$

ラウエの式とブラッグの式が全く同じ内容であることは厳密に証明できる。

また、立法晶系に属する結晶では、 (hkl) 面の面間隔 d_{hkl} と格子定数 a との間に次の関係がある。

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (4.5)$$

したがって、各回折線のミラー指数 hkl がわかれば、面間隔 d_{hkl} を精密に測定して、上式を用いて格子定数 a の値を計算することができる。装置が十分に調整されていて、測定が正確であれば、それぞれの回折線から求めた格子定数の値は原理的には完全に一致するはずである。格子定数を精密に測定するには、高角度の回折線について測定するのが有利である。

結晶によってそれぞれの方向に回折される X 線の強度は、単位格子中の各原子によって生ずる散乱波の振幅（原子散乱因子）に、位相差項を掛けたものの総和で与えられる。[2]

単位格子中に N 個の原子が存在するとき、 n 番目の原子構造因子を f_n 、各主軸の周期を単位として測った n 番目の原子の座標値を x_n, y_n, z_n とする。 n 番目の原子と原点の位相差は、 $2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$ で表せるから、回折に対する n 番目の原子の寄与は f_n を振幅として上記の位相差を持つ X 線波で示される。単位格子内のすべての原子について和をとると、式

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (4.6)$$

が得られる。

F_{hkl} を結晶の構造因子（structure factor）と呼ぶ。 F_{hkl} は実数部と虚数部に分けることができる。 $|F_{hkl}|$ を回折 X 線の構造振幅といい、回折 X 線の強度は構造振幅 $|F_{hkl}|$ の自乗に比例する。

単位格子内の微小体積 $V dx dy dz$ 内の電子密度が $\rho(xyz) V dx dy dz$ で与えられるような関数 $\rho(xyz)$ を電子密度分布関数という。ただし V は単位格子の体積である。このときの構造因子はさらに一般化される。

$$F_{hkl} = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dx dy dz \quad (4.7)$$

電子密度分布関数 $\rho(xyz)$ は、結晶の単位格子と同じ周期を持つ三次元周期関数であるから、フーリエ級数に展開できる。

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (4.8)$$

したがって、結晶構造因子が分かれば電子密度分布関数を計算して結晶構造を求めることができる。

4.2-4 X線回折図形の解釈

複雑な回折図形を正しく解釈し、図形に含まれている各種の情報を正確に読み取るにはある程度の経験を必要とする。回折図形を解釈する際には、試料の結晶構造や結晶状態を考慮しなければならないが、装置に関係する様々な因子についても理解する必要がある。

格子定数がやや異なる同型の物質の混合物などで、結晶の単位格子が、基本となる構造からわずかに変化している場合、よく調整した装置で記録した回折図形において、いくつかの回折線が分裂している場合がみられる。装置の調整が不十分であるときや、使用条件が不適当な場合には、回折線の形状にも影響が現れ回折線の幅が広がっていることがある。また、装置から得られた図形は、横軸に 2θ 、縦軸に回折強度を示すことになるが、理想の結晶状態であれば、式(4.3)より強めあう場所での回折線に対応するそれぞれの I はただひとつの値に決まるわけであり、逆にいえば回折線の広がりすなわち $\Delta 2\theta$ のばらつきはその結晶性の完全性に依存しているといえる。同時に回折線の強度が低下することも結晶性の劣っていることを示している。次に示す表は、試料側と装置側における主な回折図形の異常と原因をまとめたものである。

X線回折図形の異常とその原因

1. 回折線が鮮鋭で、回折線の面間隔と相対強度が標準データとよく一致する。
 - ・試料の結晶性、純度がよい。
 - ・装置がよく整備されている。
2. 回折線の 2θ 値が移動している。もしくは、高角度の回折線ほど変化が大きい。
 - ・固溶による結晶格子の膨張や、収縮、高温回折では結晶格子の熱膨張による。
3. 各回折線の面間隔と指数から求めた格子定数の値が一致しない。
 - ・指数付けの間違い。共存する不純物の回折線や $K\alpha_2$ 回折線の誤認などによる。
 - ・角度マークのずれなど装置の調整が悪い。

- 4 . バックグラウンドが高い。
 - ・ 試料による一次 X 線の吸収が多く、蛍光 X 線の影響が大きい。
 - ・ スリットやカバーからの散乱、装置光学系の調整不良による。

- 5 . 回折線が弱い。
 - ・ 試料の結晶性が悪い。試料中の非晶質混入物が多い。
 - ・ 一次 X 線が弱い。装置の調整不良。計数回路不良。計数記録条件が不適当である。

- 6 . 回折図形全体がぼやけている。
 - ・ 試料が無定形（非晶質）である。

- 7 . 特定の回折線が特に強い（弱い）。再現性がある。
 - ・ 試料の配向性が著しい。試料結晶の生成に異方性がある。

- 8 . 主成分以外の回折線が現れる。
 - ・ 共存する不純物や多形の回折線、規則格子線や K 回折線などである。
 - ・ 試料板やスリットなどからの散乱線がある。

- 9 . 回折線が分裂している。再現性がある。
 - ・ 単位格子が僅かに歪んで、対称が低下している。組成（個溶度）が僅かに違う化合物が混入している。
 - ・ 装置の調整がかなり悪い。

- 10 . 高角度の回折線ほど幅が広がっている。
 - ・ 結晶格子が不完全で、格子不整や内部歪が大きい。試料の組成が局所的に不均質である。

1 1 . 回折線のプロフィールが非対称である。

- ・ 試料が層状構造をもつ。試料の組成が不均質である。
- ・ 光学系の分解能が悪い。装置の調整が悪い。

参考文献

- [1] 加藤誠軌 「X線回折分析」内田老鶴圃 (1990)
- [2] 菊田惺志 「X線回折・散乱技術 上」東京大学出版 (1992)

第5章 分子線エピタキシー法による試料作製

5.1 本章の内容

本性で測定に用いた試料は、分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy :MBE)により成長した。この章では成長の手順および試料作製について述べる。

5.1 本章の内容

5.2 試料作製の準備

2-1 基板洗浄

2-2 装置での準備

5.3 試料作製

5.2 試料作製の準備

5.2-1 基板洗浄

GaAs 基板上の自然酸化膜を取り除くために、フルウム化学製の“半導体洗浄液 23”を使用して、次の方法で基板洗浄を行った。

- ・約 10mm 四方にへき開させる。
- ・ビーカーの中に“半導体洗浄液 23”を適量注ぎ、GaAs 基板を 10 分間放置する。
- ・ビーカーの中に超純水を適量注ぎ、“半導体洗浄液 23”から取り出した GaAs 基板を入れ洗浄液を取り除く。一度では十分でないので、この作業を数回繰り返す。
- ・GaAs 基板をろ紙に取り出し窒素ガンで、水をとばした後、In で Mo ブロック(基板ホルダー)に貼り付ける。基板ホルダーは基板洗浄の開始前に塩酸によって In を完全に取り除いておく。

5.2-2 装置での準備

基板ホルダーを装置の中に入れてから、大気圧と隔離した状態からの準備は、以下のとおりである。

- ・MBE 装置に液体窒素を流し装置の冷却の準備を整える。
- ・真空引きを行い、 1.0×10^7 Torr 以下より約 250 で 3 時間予備加熱を行う。
- ・In によって GaAs 基板を取り付けた Mo ブロックを、予備加熱しておいた投入室から成長室に搬送する。
- ・成長に使用する As 以外の原料セルの温度を予備加熱する。
- ・真空計を成長室に投入し、セル上げをした原料のフラックスを測る。各原料のフラックスは、値の低いものから順に目的の値になるようセルの温度を調節する。
- ・基板温度を約 390 にあげる。
- ・As のセルの温度を上げ、As のフラックスを測る。
- ・As のセルを開け、As の分子線をあてながら基板を約 390 度から約 550 に上げる。

5.3 試料作製

buffer 層の成長の前に、基板表面の酸化膜を飛ばしておく。このときのその場観察は RHEED によって行う。基板の温度を徐々に上げていくと約 580 で RHEED のパターンが、表面が荒れた状態（酸化膜が存在している）であることを示すスポット状のパターンからストリーク状のパターンに変化し、基板洗浄面が現れたことを示す。ここでさらに基板温度を 20~30 上昇させて、酸化膜をとばす。その後、基板温度を約 550 に下げ、成長を開始する。いずれの成長も As フラックスは 1.5×10^{-5} Torr である。

(a) GaAs の作製

GaAs 基板 (100) 面上に、まず GaAs の buffer 層 AlAs の marker 層を成長し、試料を成長した。構造を図 5-1 に示す。

(b) InAlAs の作製

GaAs 基板 (100) 面上に、GaAs の buffer 層を成長し、InAlAs 薄膜を成長、最後に GaAs をキャップ層として用いた。構造は図 5-2 に示す。

(c) AlAs GaAs の超格子の作製

GaAs 基板 (100) 面上に、GaAs の buffer 層を成長し、InAlAs 薄膜を成長、AlAs/GaAs の超格子を成長した。構造は図 5-3 に示す。

成長後の処理

- ・ 成長が終了すると基板温度が下がるのを待って Mo ブロックを取り出す。
- ・ In を溶かし、基板を取り外す。
- ・ 基板の裏側に In が付着していて X 線回折評価のとき妨げとなるので取り除く、ガラス版に化学ワックスで、付着した In のみが表になるように取り付ける。
- ・ 希塩酸に約 120 分つけ In を落とす。アセトンでワックスを溶かし基板を取り外してからメタノールで軽く洗浄する。

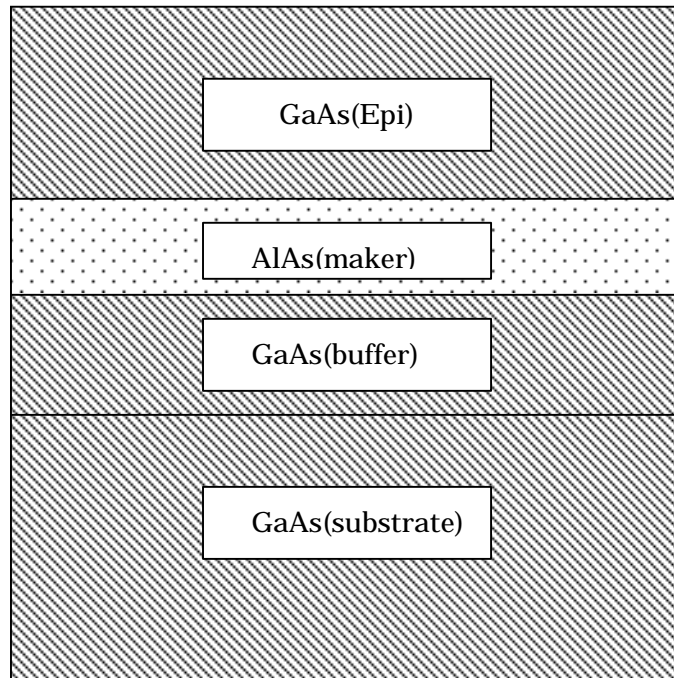


図 5-1 成長した GaAs 薄膜試料の構造

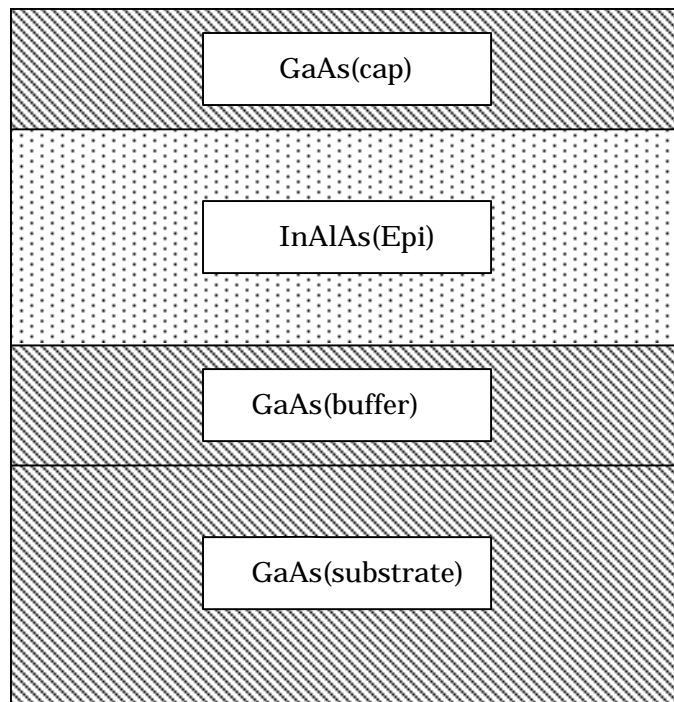


図 5-2 成長した InAlAs 薄膜試料の構造

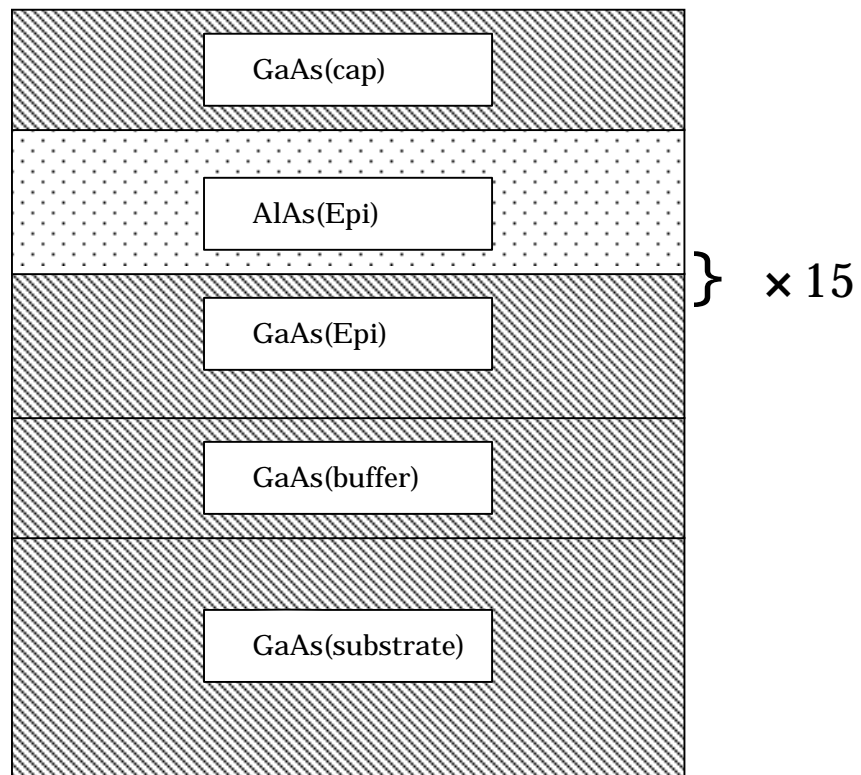


図 5-3 成長した InAlAs/GaAs 超格子の構造

第6章 作製した試料の評価

6.1 本章の内容

この章では、X線回折法により、作製したGaAs薄膜の結晶性、InAlAs薄膜におけるInフラックスの違いによるInの組成およびそれに伴う結晶性の変化について述べる。最初に格子定数、組成の割合の算出に用いた法則の説明を述べ、X線回折法による評価結果からの考察を述べる。

6.1 本章の内容

6.2 X線回折法による評価

2-1 X線測定

2-2 測定結果

6.3 まとめ

6.2 X線回折法による評価

6.2-1 X線測定

本研究では、四結晶 X 線回折測定により観測された回折線の位置およびその半値幅から薄膜結晶の格子定数および結晶性を評価している。検出器が入射 X 線となす角 2θ は、測定する面間隔に応じて決定する。試料の傾き ψ は、測定する結晶面の法線が入射角と検出方向を 2θ 等分するように決定する。なお、本研究に記載するグラフは横軸をあらかじめとしてある。

(a) 格子定数

ブラッグの回折条件から面間隔を d 、X 線の波長を λ (本研究では Cu の K 線、 $\lambda = 1.5406$ を用いている。) n を回折の次数とすると、

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (6.1)$$

のときに回折強度が極大になる。また、本研究で作製した InAlAs など立法晶系に属する結晶では、面間隔 d と格子定数との間に、

$$d = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (6.2)$$

が成り立つから、各回折線のミラー指数 (hkl) から面間隔 d を精密に測定して、上式を用いて格子定数 a の値を計算する。

(b) 3元混晶 $A_x B_{1-x} C$ の組成

3元混晶 $A_x B_{1-x} C$ の縦方向の格子定数 a_0^\perp は、混晶のピーク位置 から、

$$2a_0^\perp \sin \theta_0 = n \lambda \quad (6.3)$$

として求められる。AC、BC の縦方向の格子定数をそれぞれ a_{AC}^\perp 、 a_{BC}^\perp とすると、 a_0^\perp は Vegard's law によって

$$a_0^\perp = x a_{AC}^\perp + (1-x) a_{BC}^\perp \quad (6.4)$$

のように組成に対して直線的に変化するものとして与えられる。式から A 組成 x は、

$$x = \frac{a_0^\perp - a_{BC}^\perp}{a_{AC}^\perp - a_{BC}^\perp} \quad (6.5)$$

と表わされる。

(c) $(AC)_m (BC)_n$ 超格子の膜厚および周期

1次元超格子では単位構造が成長方向に拡大されているため、回折ピークの間隔は狭くなる。また成長方向に対しては結晶構造因子による制限がなくなるため、1周期の厚さを d_{SL} とすると、 $2\theta_0$ とその隣のサテライトピークに対して(2.1)式は

$$2d_{SL} \sin \theta_{-1} = (N-1)\lambda \quad (6.6)$$

$$2d_{SL} \sin \theta_0 = n\lambda \quad (6.7)$$

$$2d_{SL} \sin \theta_{+1} = (N+1)\lambda \quad (6.8)$$

となる。ここで、 $d_{SL} = (ma_{AC} + na_{BC})/2$ であることから $N \cong (m+n)l/2$ である。上の3つの式の差をとると、

$$d_{SL} = \frac{\lambda}{\sin \theta_{-1} - \sin \theta_0} \quad (6.9)$$

$$d_{SL} = \frac{\lambda}{\sin \theta_0 - \sin \theta_{+1}} \quad (6.10)$$

となる。これらの平均をとって、

$$d_{SL} = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{1}{\sin \theta_{-1} - \sin \theta_0} + \frac{1}{\sin \theta_0 - \sin \theta_{+1}} \right) \quad (6.11)$$

とする。一方、縦方向の格子定数 a_0^\perp および A 組成 x は、(b) と同様にして求められる。

以上により

$$m = \frac{xd_{SL}}{a_0^\perp/2} \quad n = \frac{(1-x)d_{SL}}{a_0^\perp/2} \quad (6.12)$$

が得られる。

6.2-2 測定結果

(a) GaAs 薄膜の評価

X 線回折によって得られたピークは図 6-1 のようになり、2つのピークから構成されている。回折強度の高いほうが GaAs 基板、低いほうのピークが GaAs 薄膜であると思われ、marker 層に用いた AlAs の影響で格子定数が僅かに大きくなっている(θ の値が僅かに低角度側にシフトしている)。また、buffer 層の GaAs と marker 層の AlAs のピークは層の薄さから現れてないと考えられる。得られたピークのグラフを、基板と薄膜の2つのピークの合成と考えて、それぞれのピークに分解したものが図 6-2 である。

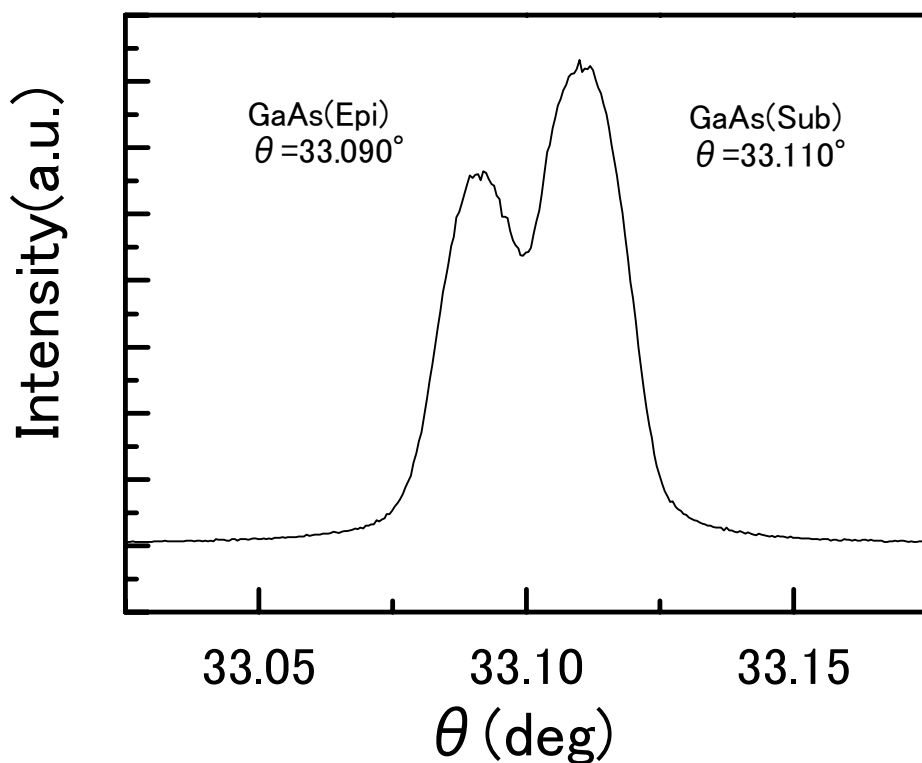


図 6-1 GaAs 薄膜と GaAs 基板の X 線回折による回折線

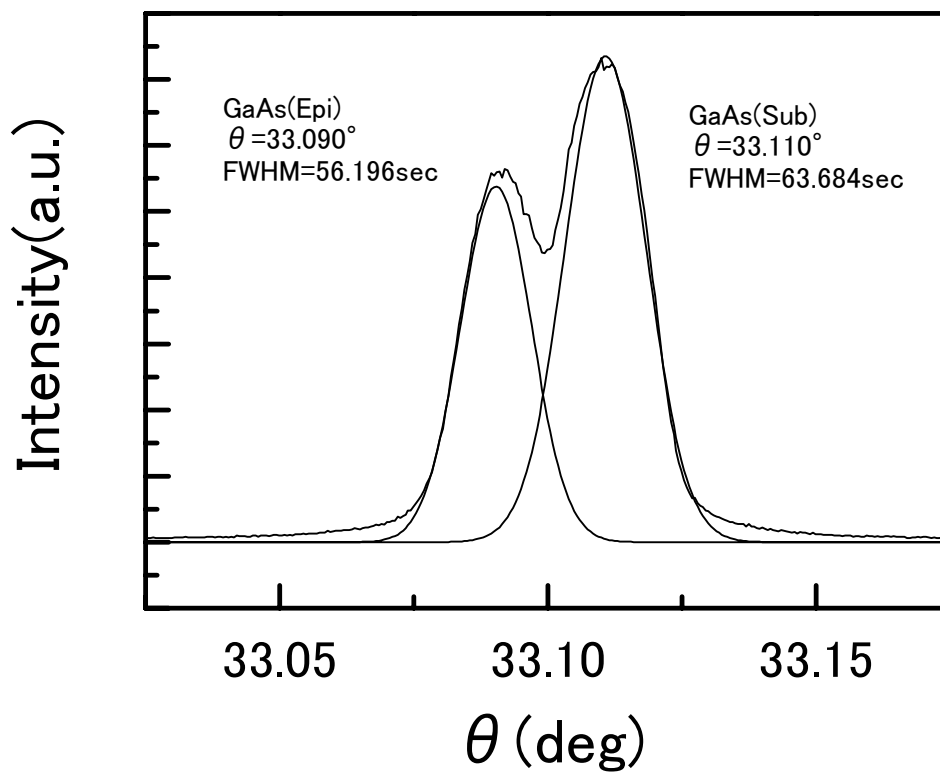


図 6-2 分解された GaAs 薄膜(左)と GaAs 基板(右)の回折線

分解したピークから得られたピーク位置と半値幅は以下のものである。

	ピーク位置 (deg)	半値幅(sec)
GaAs 薄膜	33.090	56.196
GaAs 基板	33.110	63.684

2つのピークの半値幅から、成長させた GaAs 薄膜の結晶性は、GaAs 基板のそれに比べて優れている。したがって結晶性の非常に優れた GaAs 薄膜の作製に成功したといえる。

(b) InAlAs 薄膜の評価

回折強度から高角度側に現れたピークが GaAs 基板によるもので、低角度側に現れたピークが InAlAs 薄膜のものであると考えられる。In フラックスの変化に対するピークは、図 6-3、6-4 に示したとおりである。

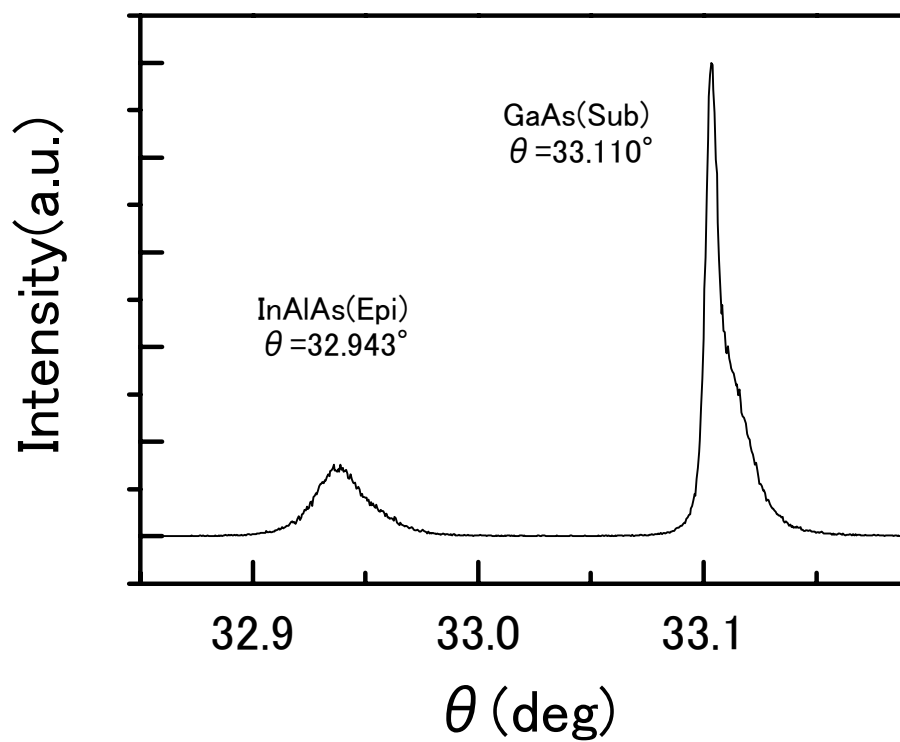


図 6-3 In フラックス 8.0×10^{-8} でのピーク

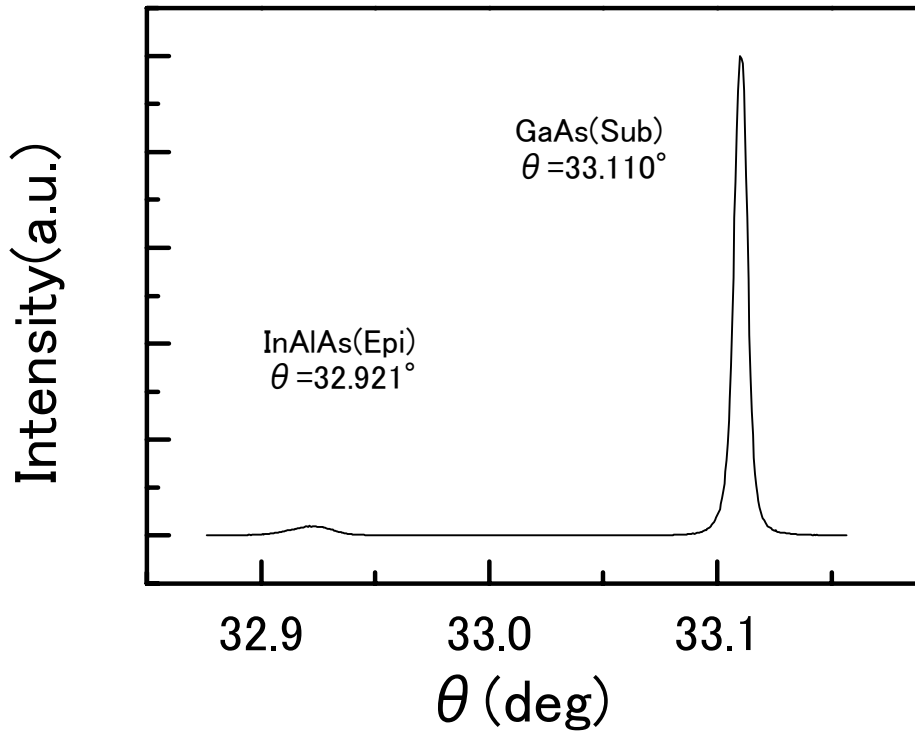


図 6-4 In フラックス 9.0×10^{-8} でのピーク

In フラックスの増加に対する InAlAs のピーク位置、および格子定数は、次のように変化した。

In フラックス(Torr)	ピーク位置 (deg)	格子定数()
8.0×10^{-8}	32.943	1.4165
9.0×10^{-8}	32.921	1.4173

これをもとに、ベガード則から In の組成を調べた結果下の表のようになった。

In フラックス(Torr)	格子定数()	In 組成 x
8.0×10^{-8}	1.4165	0.024
9.0×10^{-8}	1.4173	0.033

したがって In のフラックスを増加させると、それに伴いピークは低角度側にシフトし、成長させた InAlAs 薄膜の格子定数には減少が見られ、In の組成の割合は増加したといえる。ここで、In の組成と結晶性の関係を調べるためにそれぞれの回折データを薄膜と基板のピークのみに分離した。(図 6-5 6-6) また、GaAs のところで述べたとおり、成長させた薄膜の結晶性はそのピークの半値幅によって調べることができるが、今回はそれぞれ別の基板に成長させた薄膜のデータを使用するので、結晶性について次のように定義する。

成長させた InAlAs 薄膜のピークの半値幅を W 、同時に現れる GaAs 基板のピークの半値幅を W_0 として、結晶性を

$$q = \frac{W}{W_0} \quad (6.6)$$

と定め、GaAs 基板の半値幅 1 に対しての割合で比較した。

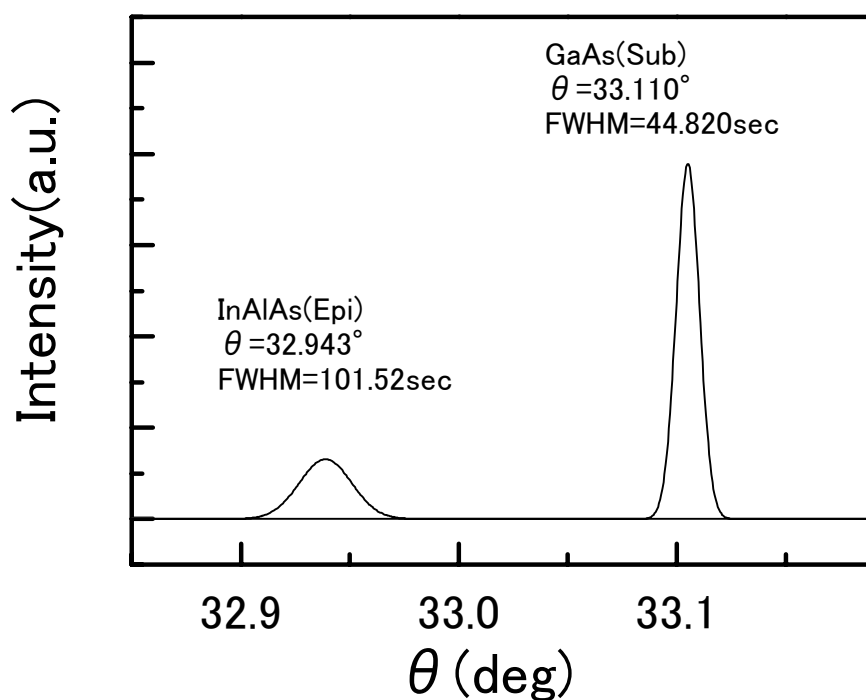


図 6-5 In 組成 $x=0.024$ の分離ピーク

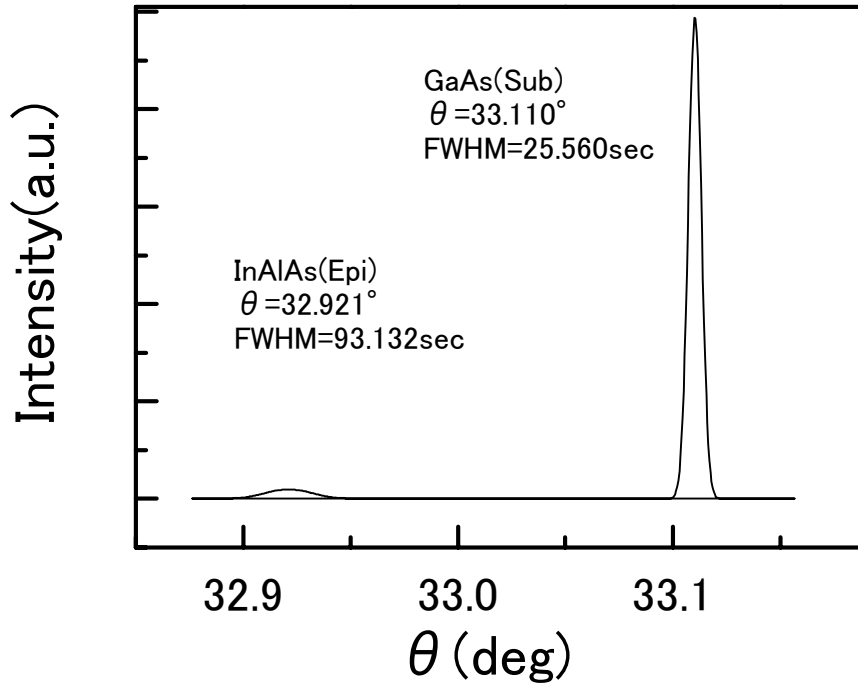


図 6-6 In 組成 $x=0.033$ の分離ピーク

ベガード側によって求めた In の組成、半値幅および結晶性 q の比較を下の表にまとめると、In の組成が増加するに伴い結晶性は悪化することがわかった。

In 組成 x	半値幅(sec)	結晶性 q
0.024	101.52	2.27
0.033	93.921	3.64

したがって、混晶 InAlAs において、In のフラックスを増加させると、それに対しピークは低角度側にシフトし、成長させた InAlAs 薄膜の格子定数には減少が見られ、In の組成の割合は増加することがわかるが、それに伴い結晶性は低下する。

(c) AlAs/GaAs 超格子の評価

作製した超格子についての X 線回折図形を図 6-7 に示す。超格子特有のサテライトピークが現れており、超格子構造の成長に成功したといえる。

また、6.11 式から膜厚を求めた結果 1.46(nm)であった。

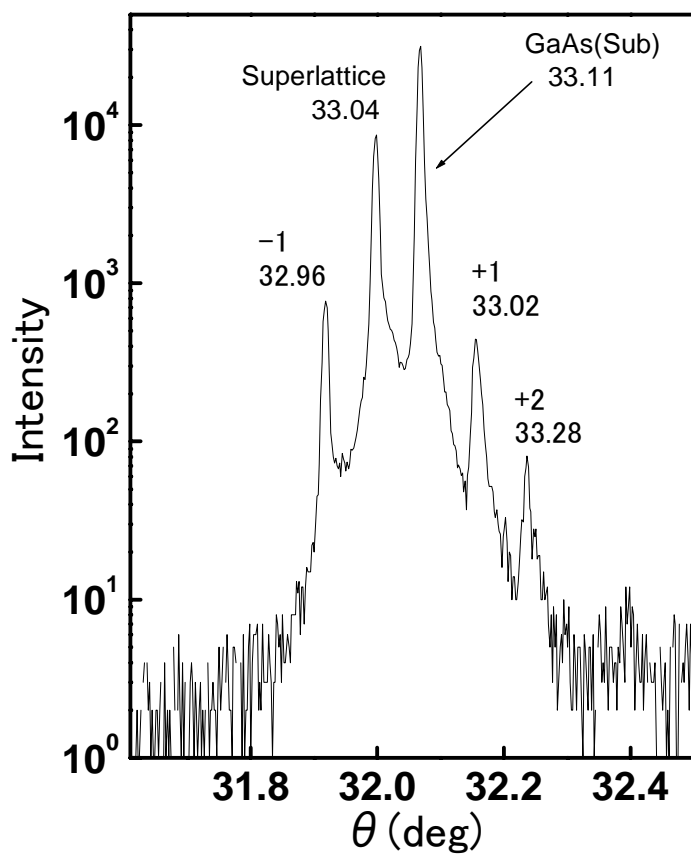


図 6-7 AlAs/GaAs 超格子の X 線回折ピーク

6.3 本章のまとめ

X線回折法により、作製した GaAs 薄膜の結晶性、InAlAs 薄膜における In フラックスの違いによる In の組成およびそれに伴う結晶性の変化について評価した結果、

- ・作製した GaAs 薄膜の結晶性は優れていることがわかった。
- ・混晶 InAlAs において、In のフラックスを増加させると、それに対しピークは低角度側にシフトし、成長させた InAlAs 薄膜の格子定数には減少が見られ、In の組成の割合は増加するが、それに伴い結晶性は低下することがわかった。
- ・AlAs/GaAs 超格子の X 線回折ピークにおいて、超格子特有のサテライトピークが現れており、良好な試料の作製に成功した。またその膜厚は 1.46(nm)であった。

参考文献

- [1] 白石 健一、東京工業大学大学院 総合理工学研究科 修士論文 (1996)
- [2] 権田 俊一、「分子線エピタキシー」、倍風館, (1994)

第7章 結論

7.1 本章の内容

本章では、本研究の結論を述べる。

7.1 本章の内容

7.2 本研究の結論 謝辞

7.2 本研究の結論

MBE 装置による III 族半導体の作製と構造評価について

1. 本研究で作製した試料は、X 線回折法による回折線の半値幅より、結晶性の優れたものを作製することに成功した。
2. X 線回折法による格子定数の変化により、混晶 InAlAs において、In のフラックスを増加させると、それに対し、In の組成の割合は増加するが、それに伴い結晶性は低化することがわかった。
3. AlAs/GaAs 超格子の X 線回折ピークにおいて、超格子特有のサテライトピークが現れており、良好な試料の作製に成功した。

謝辞

本研究は、高知工科大学工学部 電子・光システム工学科の河東田隆教授のもとに行われたものである。

河東田隆先生には大変貴重な助言と丁寧な御指導、何より学ぶための機会をいただいたことに心から深く感謝いたします。何にもとられることなく、自らが何をすることが大切だということにはじまり、物事の本質を見抜くことの重要さや厳しさを教わったと思っています。また一年間にわたって大切な装置を使わせて頂きありがとうございました。ここに深く感謝申し上げます。

西田謙助手には、装置の使用方法や実験の手順など、まだ何もわからなかった頃から親切かつ丁寧に御指導頂きました。実際の実験の中での助言などたいへん役に立ちました。深く感謝いたします。

東京大学工学部中野研究室の加藤正樹氏には、X線回折の測定に大変ご尽力頂きました。ここに御礼申し上げます。

修士2年の森澤桐彦氏には、身近なことや実験に関することなど何でも親切に、またわかりやすく教えて頂き大変たすかりました。感謝申し上げます。

成沢研究室の修士1年の長木正錦氏には、学問のことはもちろん、私生活に関しても助言していただきありがとうございました。感謝申し上げます。

同じ河東田研究室の赤木敏和氏、安部智規氏、石田祐樹氏、上條富士太氏、熊谷耕一氏、白川宰氏、寺西正臣氏、野中英治氏、前田裕子さん、松岡学氏には同じ卒研究生としてお世話になりました。ここに感謝いたします。特に同じMBEチームの寺西正臣氏には実験に始まり様々なことで力になって頂きました。心から感謝いたします。

河津研究室の大橋健二氏にはMBE装置の制御プログラムを作って頂きました。作業が滞りなくスムーズに行えるようになり大変たすかりました。深く感謝いたします。

秘書の安岡文子さん、北村多樹子さんにはいつも笑顔で励ましていただき、本当にありがとうございました。

