

オリジナル (7)

As 取り込みによる AlAs, GaAs 結晶成長の RHEED 振動

小 島 猛・太 田 公 広・中 川 格

電子技術総合研究所 〒305 茨城県新治郡桜村梅園 1-1-4

(1987 年 2 月 16 日 受理)

RHEED Intensity Oscillation during Growth of AlAs and GaAs in Incorporating As

Takeshi KOJIMA, Kimihiko OHTA and Tadashi NAKAGAWA

Electrotechnical Laboratory

1-1-4, Umezono, Sakura-mura, Nihari-gun, Ibaraki 305

(Received February 16, 1987)

Intensity oscillations of reflection high-energy electron diffraction (RHEED) spots, initiated by As incorporation, have been observed for both Ga and Al accumulated layers on GaAs (001) surfaces. Dependences of reconstruction patterns on the As pressure and the substrate temperature have been studied. Applications of this phenomena to a vapor pressure monitor and to crystal growth are also discussed.

1. はじめに

反射高速電子線回折法 (RHEED) は分子線エピタキシャル成長 (MBE) 法の初期より結晶成長時の基板のモニター及び結晶成長モードや結晶性の良否決定のために用いられてきた。近年 MBE 成長中に RHEED の輝度が結晶成長開始と同時に振動し、その振動の 1 周期は GaAs, AlAs の 1 分子層, Ge, Si の 1 原子層等に相当していることが知られてきている。RHEED 強度振動は現在 III-V¹⁻⁷⁾, IV^{8,9)}, II-VI¹⁰⁾ 族及び金属¹¹⁾ などにおいても報告されている。この RHEED 強度振動の原因はいまだ明確にはされていないが、RHEED 強度振動は基板表面上の二次元核形成時における rough-flat 遷移に起因する正反射-乱反射強度変化という見解が大勢である。しかし、高温で長時間成長後、振動しなくなった“荒れた表面”においても成長を停止すると層状蒸発による RHEED 強度振動が生じる。このことは rough-flat 遷移に疑問を抱かせるものである。ここでは As 取り込み成長について報告する。この As 取り込み成長も

この問題に関するもう一つの例である。

一方 GaAs 及び AlAs の基板上にそれぞれ Ga, Al フラックスのみを数分子層分照射したのち、Ga, Al フラックスをシャ断し、その上に As フラックスのみを照射すると、先に蒸着された Ga や Al は As を取り込み、GaAs, AlAs 結晶が成長する¹²⁻¹⁵⁾。これを As 取り込み成長と呼んでいる。この時 RHEED 強度が振動する。従ってこの成長は Layer-by-Layer で生じているものと考えられる。この取り込みによる RHEED 強度振動は通常の結晶成長時の振動と同一の原因によるか否かは、現在の所不明であり、成長機構の微視的な面からの解明のためにもより多くのデータを整える必要がある。

2. 実験方法

実験に用いた MBE 装置は RIBER 2300-R/D で到達真空度 5×10^{-11} Torr, 成長中は 2×10^{-9} Torr である。GaAs 基板は有機洗浄し、化学エッチ (H_2SO_4 : H_2O_2 : $\text{H}_2\text{O} = 6:1:1$) した後、その表面を HCl にて洗浄した。この基板を In にて Mo ブロックに張り付

け, MBE 装置に導入した。GaAs (001) 面にバッファ層約 3000 Å 以上成長させた後, RHEED 強度振動では電子線の加速電圧は 40 kV とし, それを (100) 方位に入射角 1 度で入れ, 最も輝度の強い鏡面反射点を観測した。GaAs, AlAs の成長速度は 0.1~1.0 μm/h の範囲とし, 通常の As 雰囲気中での成長による RHEED 強度振動から決定した。As 取り込みによる GaAs, AlAs 結晶成長の成長速度は 0.1~1.0 μm/h の範囲であり, As 蒸気圧で 5×10^{-7} Torr~ 6×10^{-6} Torr の範囲において実験を行った。

3. GaAs における取り込み成長

3.1 RHEED パターン変化

GaAs 基板上に GaAs を数 1000 Å 成長し, 10 分間程度 600°C にてアニールした後に, 得られた RHEED パターンの相図を Fig. 1 に示す。上半部は Ga を照射していないとき As 蒸気圧のみを変化させた (As 蒸気圧は As の取り込み速度で示しており, 蒸気圧との換算は Fig. 4 参照のこと) 時のパターンであり, 基板温度 500°C 以下では c(4×4) になり, 550°C の As 圧の低い所では (2×4) となる。さらに 620°C 以上では (3×1) となる。“NoAs” は As シャッターを閉じた場合であるが, 約 1×10^{-9} Torr のバックグラウンドの As 蒸気圧があり, その場合のパターンを示している。下半部は

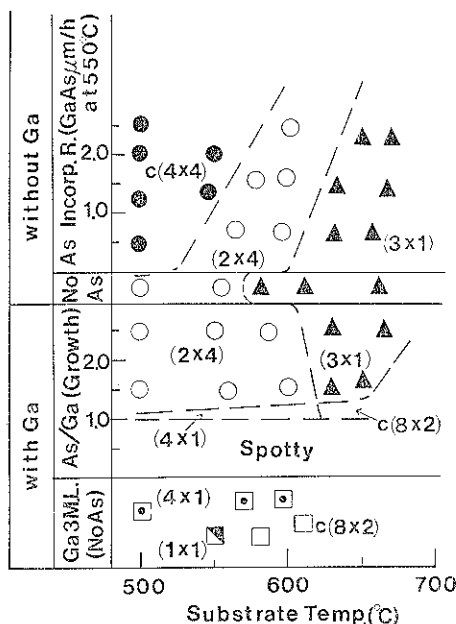


Fig. 1 Phase diagram for GaAs RHEED pattern. 'No As' shows that the shutter of As cell is closed.

Ga を照射した場合であり, GaAs 成長中 (縦軸の数値は V/Ⅲ 比) に観察されるパターンは As 安定化と同じような (2×4) と (3×1) であり, Ga: As=1:1 に近づくと (4×1) または c(8×2) になる。(3×1) は時として (1×1) となることもある。

As フラックスを与えず, Ga フラックスのみを 3 分子層分照射した時は 600°C 位まで (4×1) となるが, ごく狭い温度範囲の 530~550°C で (1×1) が出ることもある。さらに 600°C 以上では c(8×2) である。580~600°C 近くでは (4×1) か c(8×2) が判定できず, ミックスしていることが多い。

さて基板温度 620°C 程度以下においては GaAs 基板上に As フラックスを与えず, Ga フラックスのみを GaAs 成長膜厚に換算して数分子層照射したのち, As フラックスのみを照射すると RHEED の強度に振動が生じる。この現象の概念図を Fig. 2 に示す。左側のモデル図において番号 1 は基板のみを示しており, 蒸着前の GaAs 基板表面は As 安定化の (2×4) 構造を示している。この基板上に Ga フラックスのみを蒸着した場合には, Ga のフラックス量にもよるが, RHEED パターンは Ga 安定化の表面再構成のパターン (4×1) や c(8×2) などを示す。このとき, バックグラウンドはハローパターンほどの明るさにはなっていない。これらのことから, 番号 2 に示すように Ga が 2~3 分子層であるならば, Ga 表面は平坦となっており, ドロップレットのようにはなっていないと考えられる。この Ga 原子の並んだ表面に番号 3, 4 に示すように As を照射することによって Ga 上に As が分散し, Ga が As を取り

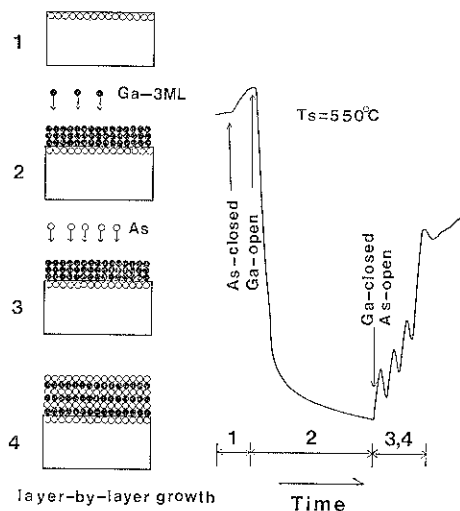


Fig. 2 Schematic diagram for As incorporation into Ga layer.

込み, GaAs 結晶が Layer-by-Layer に成長して, RHEED 強度振動が生じると考えられる。右側の RHEED 波形は実際に生じた鏡面反射点の強度の変化を示したものであり, それぞれの時間領域の番号はモデルの番号に対応している。またこの時 RHEED パターンは As 取り込みによって Ga 安定化 (4×1) から (3×1) さらに As 安定化 (2×4) に変化する。この過程において RHEED 強度に有限回数の振動が見られる。この RHEED 強度の振動回数は与えられた Ga フラックス量によって決まり, GaAs が形成される分子層数の数だけ RHEED 強度が振動する。この時に得られる振動の回数は現在 12 分子層分程度まで観測されている。この現象の基板温度および As フラックス依存性について次に述べる。

3.2 As フラックス依存性

Ga 原子が As を取り込んで, GaAs 結晶となる成長速度は RHEED 強度振動の周期の逆数に比例する。今後, この成長速度を As の取り込み速度と呼ぶことにする。As セルの温度を変化させた時の As 取り込みによる RHEED 強度振動を Fig. 3 に示す。この RHEED 強度振動の周期に着目すると As セルの温度 207°C では周期が短く, 温度 178°C では周期が長くなっている。

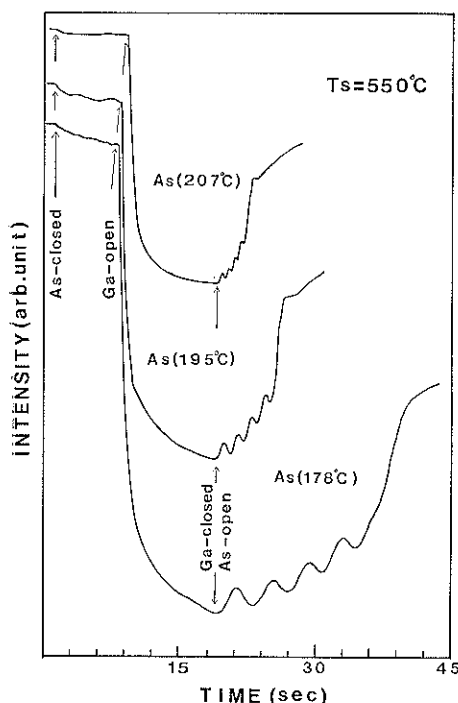


Fig. 3 Temperature dependence of RHEED intensity in incorporation of As into Ga on GaAs (001).

As セルの温度が高い場合には, As フラックスが多くなり, 取り込み速度が速くなったと考えることができる。これら As セルの温度と取り込み速度の関係を Fig. 4 に示した。

他方, As フラックスの蒸気圧はフラックスモニターとしての B-A ゲージで測定できる。As フラックスを与えないときの蒸気圧 P_{BG} (back ground pressure) と As フラックスを照射したときの蒸気圧 P_B (beam pressure) を読み, その差を $P_B - P_{BG} = P_{BE}$ とすると, この P_{BE} は beam equivalent pressure であり, この値を As フラックスの量とすることが出来る。As セルの温度と, この As フラックスの蒸気圧曲線も Fig. 4 に同時に示した。As フラックスの蒸気圧が 2.3×10^{-6} Torr の時は As 取り込み速度は GaAs 結晶の成長速度として $1.0 \mu\text{m/h}$ となっている。さらに As 取り込み速度と As 蒸気圧に少しずれが見られる。これは取り込み速度が早くなると振動計測において測定誤差が生じやすい計測法であったこと, また蒸気圧の低い場合は As の back ground pressure が高く蒸気圧測定に誤差が生じ易かったためと考えられ, これらを改善するならばもっと二者の一致は良くなるものと考えられる。少々のがずれがあったとしても Fig. 4 の結果は P_{BE} に取り込み速度が比例することを示しており, As 取り込み成長による RHEED 強度振動の周期は As フラックスの蒸気圧の

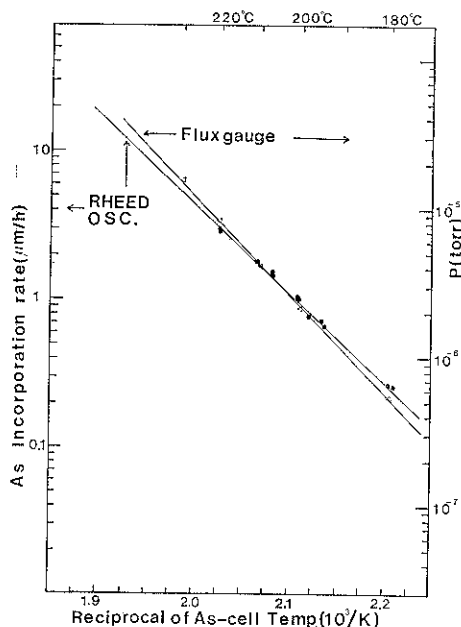


Fig. 4 Incorporation rate for GaAs at 550°C vs. As cell temperature, calculated from the RHEED oscillation period.

良いモニターになる。

3.3 基板温度依存性

GaAs においては As 取り込みによる RHEED 強度振動が As フラックスの量を一定にして保っていても基板温度を変化させると、その RHEED 振動の周期に変化が見られる。その周期は基板温度 550°C 程度以上から徐々に伸びており取り込み速度が減少する。Fig. 5 は As フラックスの蒸気圧を 1.6 , 2.3 , 3.9×10^{-6} Torr と固定したとき、As 取り込み速度の変化を示す。Fig. 5 から明らかなように As 取り込み速度は基板温度 580°C 以上では大きく減少しはじめる。この減少は GaAs 基板表面から As が再蒸発し、高温になるほどそれが激しくなるためと考えることができる。また基板温度 630°C 以上では取り込みによる RHEED 強度振動の振幅が減少しついには振動として検出できなくなり、As 取り込みによって RHEED の輝度の回復のみが見られた。RHEED 強度振動の原因が表面上の二次元核形成に起因するとする解釈を援用すれば、この振動が生じない理由としては、基板上から As の蒸発が激しくなると同時に、Ga 原子の再蒸発も生じはじめ、さらに表面に出た Ga 原子の表面拡散距離が大きくなり、表面上に GaAs としての二次元核形成が起こらなくなるためと言える。

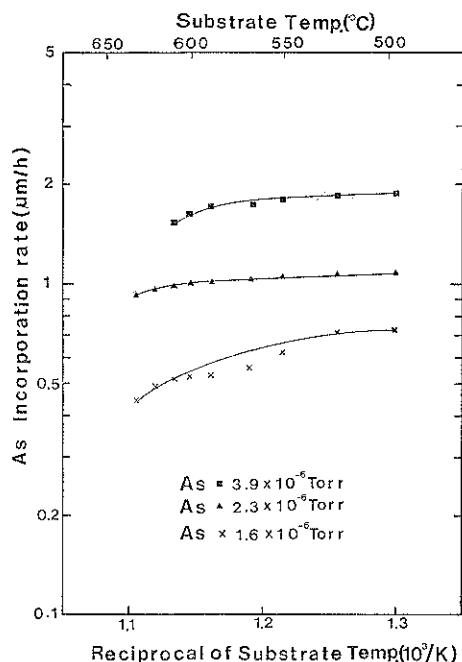


Fig. 5 Temperature dependence of As incorporation rate for GaAs at three vapor pressures, 1.6 , 2.3 , and 3.9×10^{-6} Torr.

4. AlAs における取り込み成長

4.1 AlAs の RHEED パターン

Fig. 6 は AlAs (001) 面の RHEED パターンの相図である。As 安定化で基板温度 600°C から 640°C 程度では (1×2) になり、700°C 位までは (2×4) になる。700°C から 750°C までは (3×4) になり、これ以上は (3×2) になる。また AlAs 面に As フラックスを与えず、Al フラックスのみ 8 分子層分照射した時は基板温度 600°C から 700°C 位まで三次元的な微弱なスポット一点が RHEED パターン (4×1) 上に現われる。また基板温度 750°C 以上では $c(8 \times 2)$ が (4×1) に重なって見える。AlAs における RHEED 強度振動は基板温度 600°C ~ 700°C では生じず、輝度の回復のみが見られる。一方 700°C 以上になると AlAs における As 取り込みによる振動が GaAs と同様に観測される。

4.2 基板温度依存性

AlAs における As 取り込み実験を行う前には GaAs 基板上に約 1000 Å 以上 AlAs の結晶を成長させた。この表面上に As フラックスを与えずに Al フラックスのみを 4 分子層分照射し、その後 As フラックスのみを照射した時に起こる RHEED 強度振動を Fig. 7 に示す。AlAs においては、基板温度を 700°C ~ 850°C 間で変化させたが As 取り込み速度に変化がなく、GaAs で見られたような基板温度の上昇による As 取り込み速度の減少は観測されなかった (Fig. 8)。このことから AlAs では基板温度を上げてても基板上からの As の再蒸発は

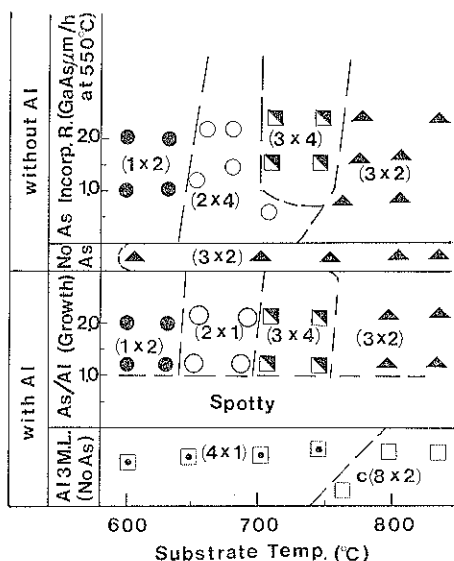


Fig. 6 Phase diagram for AlAs RHEED pattern.

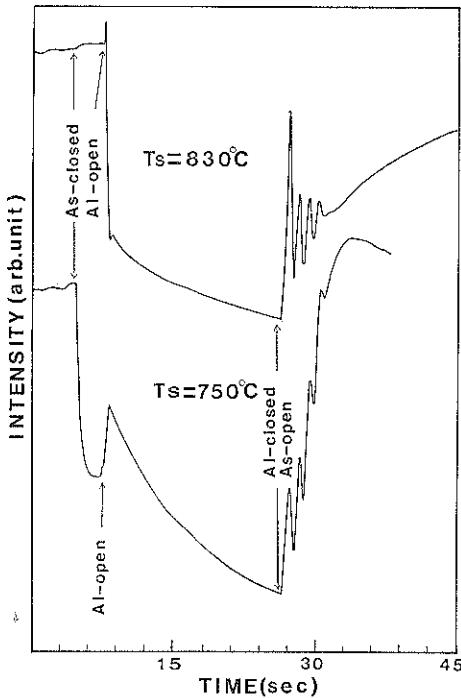


Fig. 7 RHEED intensity in incorporating As into Al on AlAs (001).

少ないことがわかる。これは GaAs における Ga と As の結合力は AlAs における Al と As の結合力より弱いことを示しており、融点が GaAs では 1238°C, AlAs では 1740°C と高くなっていることにも対応するものと考えられる。AlAs においても As 取り込み速度を測定できるので AlAs 上の As フラックスの蒸気圧の良いモニターとなることは GaAs と同様である。

5. As 取り込み振動を用いた応用例

以上の実験結果に基づいた取り込み成長及びそれに伴う RHEED 振動の応用例について述べる。まず第一の利用方法は前述のように As 取り込み速度が As フラックスの蒸気圧に比例するのであるから、As フラックスの蒸気圧の良いモニターとなることである。基板温度による As 取り込み速度の変化の少ない AlAs において蒸気圧曲線をつくるか、または 500°C 位の低温の基板温度の GaAs における As 取り込み速度でこれを行うとよい。GaAs で較正するときは高温では As 取り込み速度が減少するため高温での較正は不適当である。

取り込みによる RHEED 振動は結晶成長にも応用できる。Table 1 の 2 に示したように Incorporation Phase-Locked Epitaxy (IPLE) がその一例である。Ⅲ族 (Ga や Al 等) と V 族 (As や Sb 等) を交互に照

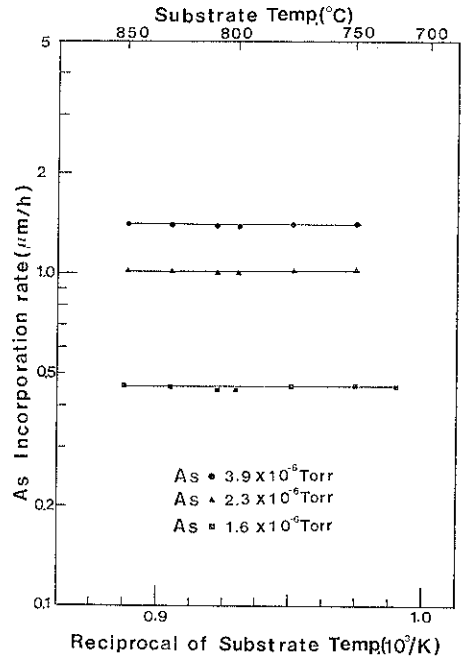


Fig. 8 Temperature dependence of As incorporation rate for AlAs at three vapor pressures, 1.6, 2.3, and 3.9×10^{-6} Torr.

射する方法であり、V 族の取り込み量がⅢ族の量に相当した RHEED 振動回数や振動位置の所で切り換えるものである。このような場合には、V 族原子を取り込むまでは表面上のⅢ族の原子は完全に固まった固体というより、再配列点の格子点を動き回りやすいどちらかというやわらかい液体の形で留まっていると考えられるため、あたかもⅢ族液体薄膜による“液相成長”と見なすことが出来るため、液相エピタキシャルと同じ効果が期待できる。従って MBE というより LPE に近い結晶品質が期待される。

また V 族 (As) の取り込み速度を正確に測定し、Ⅲ族 (Ga や Al) の速度と一致させることにより、Ⅲ族 : V 族 = 1 : 1 となるようにストイキオメトリを制御した結晶成長も可能であろう (Table 1 の 3)。Ga : As = 1 : 1 の成長時の RHEED パターンは $c(8 \times 2)$ であり、この成長では Ga 原子が表面を拡散する速度は早いと考えられる。このようにストイキオメトリを制御することにより GaAs 結晶の完全性が期待でき、高品質の結晶成長が可能となろう。

Fig. 9 には IPLE 方法による結晶成長を実際に行ったときの RHEED 強度振動波形が示されている。基板温度を 550°C とし (001) 面の GaAs 基板上に成長速度 $0.1 \mu\text{m/h}$ (GaAs 換算), As 取り込み速度 $0.3 \mu\text{m/h}$ と

した。Ga フラックスを 3 分子層分の時間で切り、その後、As フラックスを照射し、3 分子層分の振動が終った位相点で切り、すぐ Ga フラックスを照射することをくり返し行った。この時の RHEED パターンは、Ga 3 分子層分後は (4×1) が現れ、次に As を照射すると (4×1) がぼけ出し (3×1) パターンが振動中に現われ、3 周期の最後近くではぼんやりした (2×4) となり、3 層分が完結すると As 安定な (2×4) になる。また Ga を照射した後のパターンは (4×1) であり、それに十分 As を照射すると (2×4) になるため、Ga と As の交

互照射では RHEED パターンが Ga 安定化 (4×1) と A 安定化 (2×4) のパターンが交互に現われる。このパターンの入れ替わりは交互照射のときは必ず現われるものであり、結晶の良し悪しに無関係に RHEED 振動らしく交互照射中は限りなく続く。従って一見 RHEED 強度振動と見誤りがちである。IPLE ではこの交互のパターンの変化による RHEED 強度変化は常に生じるが、いわゆる単分子層に対応した振動である RHEED 強度振動は条件によっては途中から出現しなくなることもある。この場合は途中で成長を中断し、As を十分に供給し、RHEED 強度の回復を行い再開しなければならない。Ga が 4 分子層分以上では RHEED パターンにときどき三次元成長を示すスポッティなパターンが現われるが、そのときも As を十分に照射してこのスポッティなパターンが消えるまで待つ必要がある。IPLE 法では 1～3 分子層分程度を単位としたくり返し成長が最も適していると考えられる。Fig. 9 の IPLE 法で作製した結晶では GaAs 表面が鏡面であった。しかしウェハーの端の方では通常の MBE 成長よりは As が不足したと思われるにおい輝き方のする場所のあることが観察された。高品質の結晶を得るには 1～3 分子層分の Ga と As との交互照射において IPLE 法に最も適する基板温度、As 蒸気圧、切りかえのタイミング、回復の有無等、種々の条件を今後見出ししていく必要がある。

6. ま と め

GaAs のみならず AlAs においても As 取り込みに

Table 1 Applications of As incorporation.

1	As pressure monitor
2	Incorporation PLE Normal RHEED OSC. III V Real RHEED OSC.
3	Stoichiometric Growth $v_{\text{III}} = t_{\text{V}}/t_{\text{III}} = 1$
(2,3)	Large diffusion length of III → High quality crystal?

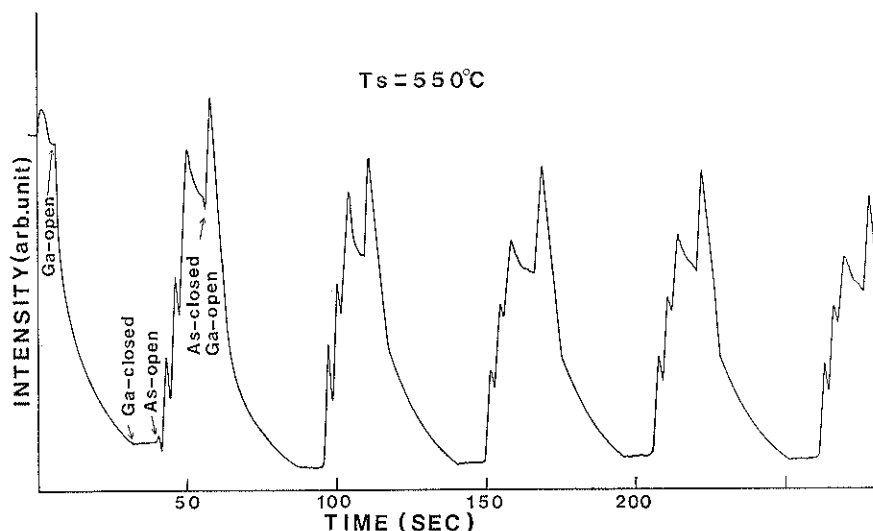


Fig. 9 RHEED intensity for the incorporation phase-locked epitaxy (IPLE), which is shown in Table 1.

よる RHEED 強度を観測した。GaAs では基板温度の上昇と共に As 取り込み速度が減少するものの、AlAs では基板温度に関係なく As 取り込み速度が変らない。従って AlAs や低温での GaAs においては As 取り込み速度を As フラックスの蒸気圧のモニターとすることができる。さらに As 取り込み振動を利用して新しい結晶成長を行うこともできる。その一つの方法は Ga (Al) と As を交互に照射する方法であり、As 取り込みが Ga (Al) の分子層数分に相当した RHEED 強度振動回数の位相点で切り換える成長法である。他方 As の取り込み速度を正確に測定し、Ga (Al) の速度と完全に一致させることによりストイキオメトリック成長も可能であろう。

謝 辞

実験の一部を助けて頂いた立石電機(株)の佐藤文彦氏、井上十九男氏及び御指導頂いた川島光郎氏(住友金属鉱山(株))、河合直行氏(日立製作所)、さらに日頃御指導頂いている電総研鶴島稔夫氏、橋爪信郎氏及び坂本統徳氏に感謝します。

文 献

- 1) J. J. Harris and B. A. Joyce: Surf. Sci. Lett. **103**, L90 (1981).
- 2) C. E. C. Wood: Surf. Sci. Lett. **108**, L441 (1981).
- 3) J. J. Harris, B. A. Joyce and P. J. Dobson: Surf. Sci. Lett. **108** (1981).
- 4) J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson and N. Norton: Appl. Phys. **A31**, 1 (1983).
- 5) J. M. Van Hove, C. S. Lent, P. R. Pukite and P. I. Cohen: J. Vac. Sci. Technol. **B1**, 741 (1983).
- 6) T. Sakamoto, H. Funabashi, K. Ohta, T. Nakagawa, N. J. Kawai and T. Kojima: Jpn. J. Appl. Phys. **23**, L657 (1984).
- 7) T. Kojima, N. J. Kawai, T. Nakagawa, K. Ohta, T. Sakamoto and M. Kawashima: Appl. Phys. Lett. **47**, 286 (1985).
- 8) T. Sakamoto, N. J. Kawai, T. Nakagawa, K. Ohta and T. Kojima: Appl. Phys. Lett. **47**, 617 (1985).
- 9) 小島 猛, 太田公広, 坂本統徳, 中川 格: 第33回応用物理関連学術講演会 4p-V-12.
- 10) T. Yao, H. Taneda and M. Funaki: Jpn. J. Appl. Phys. **25**, L952 (1986).
- 11) T. Kaneko, M. Imafuku, C. Kokubu, R. Yamamoto and M. Doyama: J. Phys. Sci. Jpn. **55**, 2903 (1986).
- 12) J. H. Neave and B. A. Joyce and P. J. Dobson: Appl. Phys. **A34**, 179 (1984).
- 13) 河合直行, 坂本統徳, 小島 猛, 中川 格, 太田公広: 応用電子物性分科会 No. 408 (1985).
- 14) B. F. Lewis, R. Fernandeg, A. Madhukar and J. Gruntnaner: J. Vac. Sci. Technol. **B4**, 560 (1986).
- 15) 小島 猛, 太田公広, 中川 格, 佐藤文彦, 井上十九男: 第47回応用物理関連学術講演会 30p-L-6.