

Title	GaP/InP自己形成量子ナノ構造のガスソースMBE成長とSTM/STS評価に関する研究
Author(s)	盧, 柱亨
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3169457
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

博士論文

**GaP/InP自己形成量子ナノ構造のガスソース
MBE成長とSTM/STS評価に関する研究**

盧 柱 亨

2000年 1月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第1章 序論

1.1 本研究の背景	1
1.2 本研究の目的と意義	4
1.3 本論文の構成	5
参考文献	6

第2章 実験方法及び評価技術

2.1 緒言	7
2.2 ガスソースMBE法	8
2.2.1 ガスソースMBE装置	8
2.2.2 RHEED測定法	11
2.3 走査トンネル顕微鏡(STM)法と走査トンネルスペクトロスコピー(STS)法	14
2.4 真空一貫プロセスシステム	20
2.4.1 ガスソースMBE装置	21
2.4.2 STM/ STS装置	22
2.5 STM用探針の作製	23
2.6 PL測定	27
2.7 結言	29
参考文献	30

第3章 GaAs(100)基板上GaP/InP短周期超格子成長による自己形成量子細線構造

3.1	緒言	31
3.2	試料および実験方法	32
3.2.1	GaAs基板の前処理	32
3.2.2	GaAs(100)基板上 (GaP) _n (InP) _n 短周期超格子のガスソースMBE成長	33
3.2.3	STM観察及びSTS測定	36
3.3	STM/ STS観察結果及び考察	37
3.3.1	GaAs(100)基板上(GaP) _n (InP) _n 短周期超格子のSTM観察	37
3.3.2	GaAs(100)基板上(GaP) _n (InP) _n 短周期超格子のSTS測定	40
3.3.3	量子細線構造の自己形成過程の考察	43
3.4	結言	45
	参考文献	46

第4章 GaAs(N11)A基板上GaP/InP短周期超格子成長による自己形成量子ドット構造

4.1	緒言	47
4.2	試料および実験方法	49
4.2.1	GaAs基板の前処理	49
4.2.2	GaAs(N11)A基板上 (GaP) _n (InP) _m 短周期超格子のガスソースMBE成長	49
4.2.3	STM観察及びSTS測定	51
4.3	STM/ STS観察結果及び考察	52
4.3.1	GaAs(N11)A基板上(GaP) _n (InP) _m 短周期超格子のSTM観察	52
4.3.2	GaAs(N11)A基板上(GaP) _n (InP) _m 短周期超格子のSTS測定	59
4.3.3	GaAs(311)A基板上(InP) _{1.88} (GaP) _{1.5} 短周期超格子のSTM/ STS観察	63
4.4	結言	67
	参考文献	68

第5章 自己形成量子ドット構造の形成初期過程及び成長温度依存性

5.1 緒言	70
5.2 試料および実験方法	70
5.2.1 GaAs基板の前処理	70
5.2.2 GaAs(311)A基板上 (GaP) _{1.5} (InP) _{1.88} 短周期超格子のガスソースMBE成長	71
5.2.3 STM観察及びSTS測定	73
5.3 自己形成量子ドット構造の形成初期過程のSTM/ STS観察結果及び考察	73
5.3.1 自己形成量子ドット構造の形成初期過程のSTM観察	73
5.3.2 自己形成量子ドット構造の形成初期過程のSTS測定	76
5.4 自己形成量子ドット構造の成長温度依存性のSTM/ STS観察結果及び考察	78
5.4.1 自己形成量子ドット構造の成長温度依存性のSTM観察	78
5.4.2 自己形成量子ドット構造の成長温度依存性のSTS測定	80
5.5 量子細線構造の自己形成過程の考察	82
5.6 結言	83
参考文献	84

第6章 自己形成多重量子ドット構造の光学特性

6.1 緒言	85
6.2 試料および実験方法	87
6.3 自己形成多重量子ドット構造のPL測定結果及び考察	88
6.3.1 短周期超格子のサイクル数(p)と InGaP barrier layerの厚さ(B)依存性	88
6.3.2 PLの(GaP) _n (InP) _m 短周期超格子の n/m 比依存性	90
6.3.3 熱処理による発光特性への影響	92
6.4 結言	94
参考文献	95

第7章 結論	96
謝辭	98
研究業績	99

第1章 序論

1.1 本研究の背景

1970年、江崎らは、エピタキシャル成長の過程で半導体の組成を周期的に変化させ、1次元的なポテンシャルの周期構造を作ると組成変化の周期が電子の平均自由行程以内である場合は、電子状態が大きく変化し、格子間隔が極端に大きくなったのと同じ効果が現れることを発案し、人工超格子 (man-made superlattice) と名付けた¹⁾。さらに、超格子の周期や組成を自由に变化させ、設計に自由度をもたせて新しい結晶を合成するという新しい考え方が出された。分子線エピタキシー (molecular beam epitaxy ; MBE) 法や有機金属気相成長 (metal organic vapor phase epitaxy ; MOVPE) 法などの急速な発展もきっかけとなり、量子効果デバイスが開花し、半導体物理学が新しい局面をむかえることとなった²⁾。そして、近年、1次元的な量子閉じこめ構造である量子井戸の導入により、半導体レーザーの特性は大幅に向上し、さらなる特性向上にむけて注目されているのが量子閉じこめ次元をさらに高めた量子ドットである。

量子細線、量子ドットなどの、いわゆる「量子ナノ構造」は、1ミクロンの1000分の1という非常に小さな半導体のことであり、これが持つ光学的・物理的特性はもちろんのこと、光素子への応用などマイクロエレクトロニクスの未来を変えていく物の一つとして、多くの関心を集めている。

量子ドットについて、量子力学の予言する結論の一つに、エネルギーの離散化がある。対象とする粒子が波動性を持ち、また有限な領域に閉じ込められた場合、量子力学的考察からそのエネルギーは離散的な値しかとれないという結果がでる。しかし、従来の半導体素子の動作原理は電子の古典的運動から説明でき、そのエネルギーは連続的である。それは、これらの素子の大きさが原子のスケールに比べあまりに巨視的であるため離散的エネルギーの間隔は非常に狭くなってしまい、あたかも連続であるかのように見える。しかし、半導体結晶成長技術の発展と共に、構造のサイズを原子的スケールにまで近付けるこ

とにより、エネルギーの離散化を実現する半導体素子の開発が行われる様になった。

例えば、非常に薄い半導体2次元膜を作製したならば、その面方向に、電子はまさに原子スケールの閉じ込めを受ける。1方向に対して閉じ込め構造を作ったこのような構造が量子井戸であり、その延長で、さらに量子効果を高めるため、2方向に対して閉じ込めを行った半導体1次元構造の量子細線、3方向に対して閉じ込めを行った0次元構造の量子ドットがある。低次元になるに従いエネルギー状態密度は表1.1に示すように鋭くなり、量子ドットで遂に δ 関数的になる。そしてエネルギー準位は完全離散化する。ドットのサイズが数nm～数十nmになると、離散化したエネルギー準位の間隔は数十meVにもなり、室温の熱エネルギーをも凌ぐほどになる。このような状況下では電子はそのほとんどが基底準位に存在し、励起準位に遷移しにくくなる。つまり、1つのエネルギー準位に集まるため、量子ドットからの発光は非常に半値幅の狭いものになると予想される。実際、マイクロPL（フォトルミネッセンス）法などを用い量子ドット1つからの発光の半値幅が1meV以下であることが観測されている。量子ドットのこのような特性は物理的に非常に興味深い。また、3次元閉じ込め構造を半導体中に作り込む事により、デルタ関

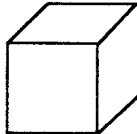
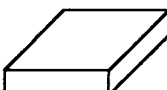


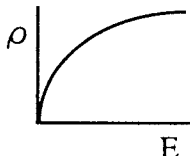
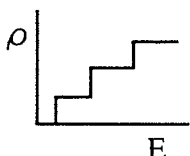
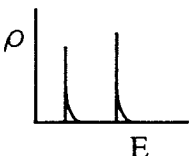
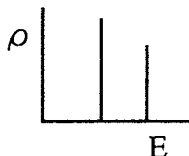
	バルク	量子井戸	量子細線	量子ドット
構造				
閉じ込め次元	0次元	1次元	2次元	3次元
電子自由運動	3次元	2次元	1次元	0次元
状態密度	放物線型 	階段型 	鋸歯状 	δ 関数 

表1.1 量子構造の基本構造と光学特性の比較

数的な状態密度が得られるため、これを半導体レーザーの活性層に応用することにより、その諸特性を大幅に改善できる可能性があることが理論的に示されている^{3~6}。

これらの構造を作製するためには、一般的に(1)選択成長による方法^{7,8}、(2) Ion beam implantation とサーマルアニーリングによる方法^{9,10}、(3) V-groove を用いる方法^{11,12}、(4) 自己形成法による方法^{13~15} など様々な作製方法があるが、多くの研究者たちの努力にもかかわらず、必ずしも十分な結果は得られていない。

ところが近年、分子線エピタキシー(MBE)や有機金属気相成長(MOVPE)での高歪みのエピタキシャル成長時に生じる量子ドットの自己形成(自己組織化)現象が見い出され、新たな状況生じつつある^{16~19}。これらの方法では、比較的高密度、高発光効率をもった量子ドットを作製でき、結晶成長で "自然に" 形成されるということから半導体レーザーへの応用に関して、大きな可能性を秘めている。自己形成技術を利用した量子ドットの代表的な作製方法として広く研究されているのは、Stranski-Krastanov成長モード (S-K mode)で、2次元成長ののちに島状の構造が形成されるのが特徴である。しかし、このような量子構造を半導体レーザなどへ応用するのに高い光利得を得るため求められるのが、その構造の高密度・均一性である。しかし、このモードでは面密度それほど高くないし、ランダム(random)な配列をしている。

その他の自己形成法として、例えば、P.J.Pearahらは、GaAs(100)基板の上にGaP/InP短周期超格子(short-period superlattice ; SL) をMBE成長すると、歪み超格子が積層されるのではなく、[011]方向に横方向組成変調 (lateral composition modulation) が起こり、 $[0\bar{1}1]$ 方向に量子細線構造 (Quantum Wire structure ; QWs) ができることを報告している²⁰。GaPとInPはGaAsに対して格子定数がそれぞれ-3.6%と+3.8%異なるが、 $(\text{GaP})_n(\text{InP})_n$ 短周期超格子をGaAs基板の上に成長すると格子定数の平均はGaAsの格子定数とほぼ一致し、いわゆる歪み補償超格子である。

我々は様々な面方位 ((100)、(N11)A (N=2~5)) を持つGaAs基板の上にGaP/InP短周期超格子をガスソースMBE成長することによって高密度の「自己形成量子ナノ構造」の作製法を見出した²¹。この作製法による量子ナノ構造の特徴はS-Kモード成長による量子ドットより1~2桁程度面内密度が高く、かつほぼ2方向にドットが並んでいることである。このような我々の量子ドットは、発光デバイスへの応用という期待と共に、基礎物性に関して未知の興味ある問題が数多く存在している。

1.2 本研究の目的と意義

本研究の目的は、ガスソースMBE法を用い、GaAs基板上への短周期超格子成長による自己形成量子ナノ構造の表面等の構成原子の分布を実観測するSTM (scanning tunneling microscopy) 観察、及び原子スケールで電流-電圧 (I-V) 測定が可能な STS (scanning tunneling spectroscopy) 法を用い、原子の分布状態、場所によるトンネル物性の違いを明らかにすることである。さらに、量子ナノ構造の自己形成プロセスにおいて、その初期過程でどのようなことが起きているのかを原子オーダでの正しく評価・解析することは重要であり、STM/ STS測定により各成長段階での自己形成量子ナノ構造の表面形状・構造ならびに面内ポテンシャルの分布を調べ、その結果をガスソースMBE成長に反映し量子ドットのサイズ・配置の均一性と成長条件の関係を明らかにすることである。また、これらの成長した自己形成ナノ構造に対して、光学的特性を測定し、多重量子ドット構造との関係を明らかにすると共にデバイスへの応用の可能性を探ることにその目的がある。

1.3 本論文の構成

本研究は、ガスソースMBE (GS-MBE) 法により、GaAs基板上に成長したGaP/InP短周期超格子において自己形成される量子ナノ構造のSTM/ STSによる評価と光学的特性に関する研究の結果をまとめたもので、次の7章で構成される。

第1章では、本研究の背景、目的及び意義について述べるとともに、本論文の構成を示す。

第2章では、本研究で用いたガスソースMBE装置による成長法、走査型トンネル顕微鏡、フォトルミネッセンスによる評価法について述べる。

第3章では、GaAs(100) just および GaAs(100) 2° off基板上にGaP/InP短周期超格子を成長することにより自己形成される量子細線構造について、STM/ STS観察による評価を試み、成長表面の実観測及び電流-電圧特性によるサンプル表面の形状やポテン

シャル分布について議論する。

第4章では、GaAs(N11)A基板上にGaP/InP短周期超格子の成長により自己形成される量子ドット構造のSTM/STS観察を通して表面の形状やポテンシャル分布などの実験結果を述べる。

第5章では、自己形成量子ドット構造のSTM/STS観察により自己形成初期過程、成長温度依存性を明らかにした。

第6章では、自己形成多重量子ドット構造を作製し、PL測定により短周期超格子または障壁層の変化、熱処理効果などの光学的評価の結果を示す。

第7章では、本研究の結論として、前章までに得られた研究結果を総括する。

参考文献

- 1) L. Esaki and R. Tsu : IBM J. Res. Develop. **14** (1970) 61
- 2) 半導体超格子入門 : 小長井 誠 (培風館、1987)
- 3) The Quantum Dot : Richard Turton (Springer-verlag Tokyo、1998)
- 4) Y. Arakawa and H. Sakaki : Appl. Phys. Lett. **40** (1982).939
- 5) M. Asada, Y. Miyamoto and Y. Suematsu : IEEE J. Quantum Electron. **QE-22** (1986) 1915
- 6) 量子電子工学 : 西原 浩 (オーム社、1994) 第6章
- 7) E. Kapon, D. W. Hwang and R. Bhat : Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 430
- 8) S. Tsukamoto, Y. Nakamune, M. Nishioka and Y. Arakawa : Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 49
- 9) Y. Hirayama, Y. Suzuki, S. Tarucha and H. Okamoto : Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) L516
- 10) H. Asahi, S. J. Yu, J. Takizawa, S. G. Kim, Y. Okuno, T. Kaneko, S. Emura, S. Gonda, H. Kobo, C. Hamaguchi and Y. Hirayama : Surf. Sci. **267** (1992) 232
- 11) P. Petroff, A. C. Gossard, R. A. Logan and W. Wiegmann : Appl. Phys. Lett. **41** (1982) 635
- 12) M. Pfister, M. B. Johnson, S. F. Alvarado, H. W. M. Salemink, U. Marti, D. Martin, F. Morier-Genoud and F. K. Reinhart : Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 1168
- 13) S. Hasegawa, M. Sato, K. Maehashi, H. Asahi and H. Nakashima : J. cryst. Growth **111** (1991) 371
- 14) D. Leonard, M. Krishnamruthy, C. M. Reaves, S. P. Denbarra and P. Petroff : Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 3203
- 15) S. Hara, J. Motohisa, T. Fukui and H. Hasegawa : Jpn. J. Appl. Phys. **34**(1995) 4401
- 16) 半導体工学 : 白藤 純嗣 (共立出版、1990)
- 17) Semiconductor Devices : S. M. Sze (John Wiley & Sons、1985)
- 18) A. Yariv : Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 1033
- 19) K. Y. Cheng, K. C. Hsieh and J. N. Baillargeon : Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 2892
- 20) P. J. Pearah, A.C. Chen, A. M. Moy, K.C. Hsieh and K.Y. Cheng : IEEE J. Quantum Electron **30** (1994) 608
- 21) S. J. Kim, H. Asahi, K. Asami and S. Gonda : Inst. Phys. Conf. Ser. 145 (1996) 91

第2章 実験方法及び評価技術

2.1 緒言

本研究では、いろいろなエピタキシー法のうち、III-V族化合物半導体の結晶成長において優れた組成制御性と膜厚制御性をもち、かつ1分子層ずつ (layer by layer) での成長が可能なMBE法を用いた。

MBE法は、 10^{-10} torr 以下の超高真空 (UHV) 中で、III族とV族の元素を別々のクヌードセル (Knudsen cell ; K-cell) で加熱し希望する蒸気圧を得、それぞれのセルの前に設けられているシャッターの開閉により分子線供給の開始終了を制御し、あらかじめ成長温度にしておいた基板の上に結晶を成長させる技術である^{1~4)}。

そこで、MBE法の主な特徴を下記の通りである。

- (1) 超高真空中での成長のため、成長速度を遅くしても不純物の混入が非常に少なく抑えられるので、遅い成長速度での結晶成長が可能で、原子層オーダーで成長膜厚の制御が出来る。
- (2) MBE法では、結晶表面の原子スケールの段差のところで結晶成長が進み易い。
このため、結晶表面は成長が進むに伴い、原子スケールで平坦な表面が得られる。
- (3) MBE法では、成長温度が、他のLPE法やVPE法等に比べ $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 低く、原子の相互拡散が抑えられる。更に、shutter 制御により成長の開始終了、組成の変化を極めて短時間で行なえる。これにより、組成やdoping特性の変化を急峻にし、良好な界面を得ることが出来る。
- (4) 成長が超高真空中で行なわれるので、反射型高速電子線回折 (reflection high energy electron diffraction ; RHEED) 等による "その場観察" が出来る。
特にRHEEDは、原子層エピタキシー技術で重要な情報を与えている。

2.2 ガスソースMBE法

2.2.1 ガスソースMBE装置

分子線エピタキシー法 (MBE法) は、前節で論じたように、 10^{-10} torr 以下の超高真空 (UHV) 中で各元素を、分子線として基板上に供給し、基板表面での反応プロセスにより成長を行うもので、RHEEDなどの手法により成長プロセスを "実観測" あるいは "その場" での観測が可能である。固体ソースMBE (solid source organic MBE ; SS-MBE) はヘテロ構造の厚さおよび組成の精密制御が可能のため、急峻なヘテロ界面を必要とするAs (ヒ素) を含むGaAs/ AlGaAs等のIII- V族化合物半導体ヘテロ構造成長に広く用いられている。この成長法はP(リン)を含むIII- V族化合物半導体の成長にも可能であるが、InGaAsP等の4元混晶とかInGaAs/ InPヘテロ構造の成長ではAs/ P比の精密制御、AsとPビームの急峻な切り替えの必要性のために非常な困難を伴う。これは、As、P分子線が固体As、P金属表面からの昇華により生成されるため、As、P金属表面の温度、表面積に敏感であり分子線強度の精密制御 ($\pm 1\%$ 以下での制御) が実際上、困難であること及び、Pの結晶への取り込み確率が非常に低いため高いP蒸気圧のもとで成長を行う必要があることによっている。このために、As、Pの水素化物 AsH_3 (アルシン)、 PH_3 (ホスフィン) のガスソースを用いたMBEが始められた。この様なものはガスソースMBE (gas source MBE ; GS-MBE) あるいはハイドライドソースMBE (hydride source MBE) と呼ばれる。この成長法では、SS- MBE法が分子線源として固体ソースのみを使用しているのに対し、V族にV族元素を含むガスソースを採用しクラッキング機構をもつクラッキングセル (cracking cell) を通じて分子線を得ていることにより、固体ソースMBEの欠点であるAs、Pのソースが涸渇するたびに成長室を大気にさらす必要がなく、外部で AsH_3 、 PH_3 のポンペを交換すれば、長期間の安定的な成長が可能となる。更に、ガスソースMBE法では、ガスの流量をマスフローコントローラー (mass flow controller ; MFC) で調節することにより固体ソースでは高い蒸気圧のために安定させるのが困難なV族分子線強度を容易に、安定に変化させる事が出来る。ガスソースのセルは、シャッター制御でなく、valve制御なので、より急速なソースの切り替えが出来るといった特徴も兼ね備えている

5)。図2.1に本研究で用いた ANELVA 社製のガスソースMBE 装置 (ANELVA GBE-830) の概略図を示す。

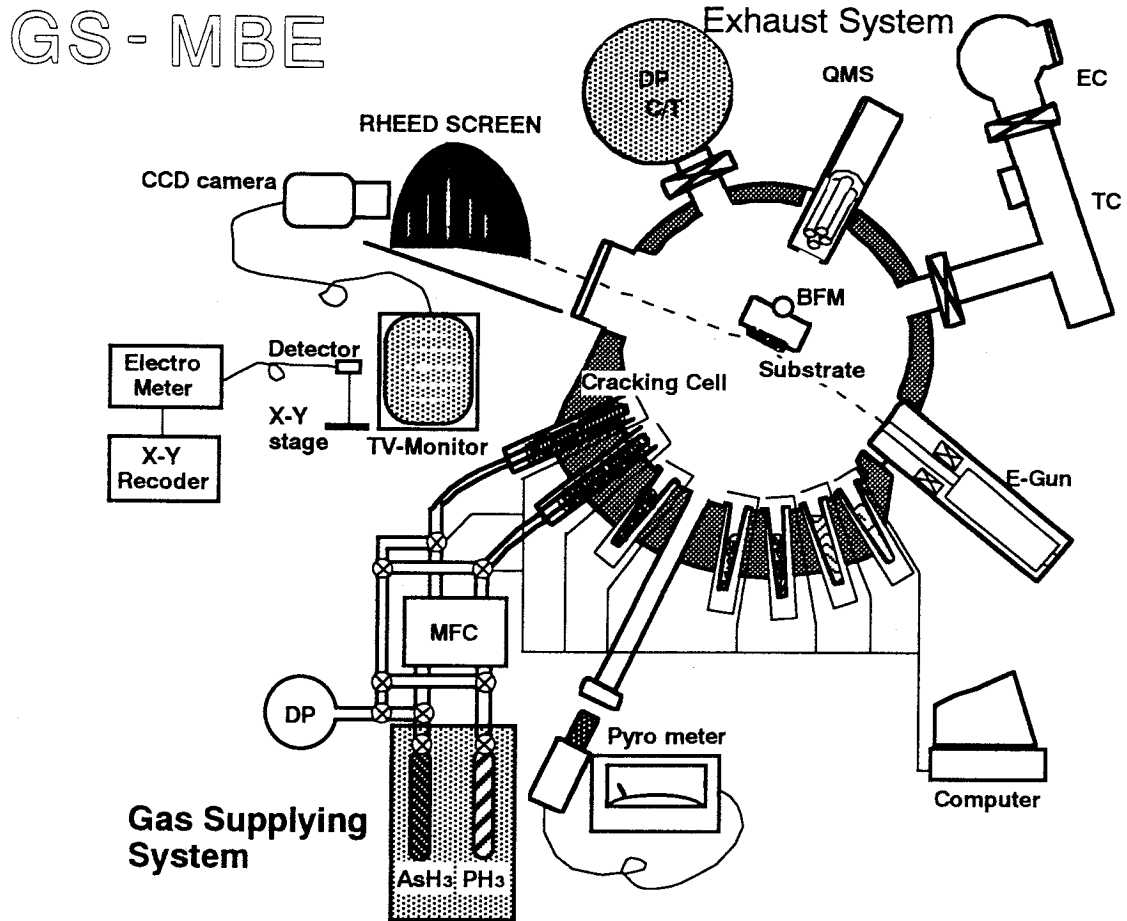


図 2.1 ガスソースMBE装置概略図

成長に用いたガスソースMBE装置の真空槽は、固体ソースのMBE装置と同じ構成となっている。この装置は成長室と準備室と交換室の3室構成で、交換室、準備室からサンプルを成長室に移送することにより成長室の真空を破ることなくサンプルの出し入れはもちろんのこと、走査型トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscopy ; STM) 観察が、サンプルが大気に触れることなく可能となっていることが最大の特徴である。成長中、ガスソースを導入することから超高真空を保つためには、幅広い真空領域で排気速度の大きい外部排出型の排気装置が必要となる。ここでは油拡散ポンプ (diffusion

pump ; DP) に液体窒素トラップを付けたものを使用している。成長室は液体窒素シュラウドを持つ構造となっており、成長時に多量のガス原料が導入される成長室の真空を高く保ち、また、雰囲気ガスが基板に再度到達しないようにする目的で設けられている。シュラウドに液体窒素を満たすことにより、成長室の壁面は、液体窒素温度 (77K) に冷却される。冷却された壁面に到達したガスは冷却され物理吸着されるため、再び成長室に戻りにくくなる。このガスは成長後、シュラウド内の液体窒素がなくなり温度が上がった後、一斉にガスとして再び放出され、成長室の真空は急激に悪化する。このため、広範囲の真空度で有効な排気速度を持つDPが必要となる。

GS-MBE法の基本的な成長条件は、基板温度、III族ソースの供給量、V族ソースの供給量などの3つである。もっとも良い結晶を得られるためには、これらを正確に制御することが重要である。III族固体原料 (Ga、In、Al) の分子線量は、K-Cellの温度における平衡蒸気圧によって決まる。この量は、基板の位置でK-Cell方向だけを検知するように覆いを付けたヌードイオン化ゲージを用い、分子線相当圧力 (BEP ; beam equivalent pressure) として測定した。また、供給量はK-Cellの温度をPID制御し、目的温度 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ に制御することにより一定に保った。V族ガス原料の供給量は、マスフローコントローラー (mass flow controller ; MFC) を用い成長室に導入する流量を制御した。

基板ヒーター中央部に設置された熱電対による温度は、基板と熱電対の距離が離れていること、熱電対がヒーターに近いことから、実際の基板温度より 100°C 程度高く測定される傾向がある上、成長毎に基板ホルダーと熱電対、基板の位置関係が微妙に変わるため再現性の点からも熱電対を基板温度測定に用いることは好ましくない。成長温度は基板ホルダーの裏に取付けられた熱電対と、基板表面からの赤外線放射の強度から温度を求める赤外線放射温度計 (Pyrometer) を使い測定し、実験ではパイロメーターによる値を基板温度として制御した。この場合、パイロメーター放射率の較正も重要であるため、InSbの融点が 525°C であることを基準にして較正を行なった。放射率 (Emission rate) はGaAs基板 (Siドープ、キャリア濃度 : $n \sim 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) に対して0.35であった。

成長中のその場計測技術には、成長表面1原子層の情報を安定に抽出できること、成長プロセスそのものに擾乱を与えないこと、の二つの特性が要求される。その技術としては、RHEEDと反射率差分光法 (reflectance difference spectroscopy ; RDS) 表面光吸収法 (surface photo-absorption ; SPA) などあるが、ここでは本研究で成長プロセスの監視・制御する目的でRHEEDを用いた。

2.2.2 RHEED 測定法

RHEED法はほとんどすべてのMBE装置に装備され、最も一般的に用いられている。この方法は10~50kVで加速された電子ビームを試料表面に対し浅い角度(1~2°以下)で入射させ、表面原子によって反射回折された電子ビームを蛍光スクリーンに投影して結晶の表面状態を調べる技術で、MBEでは最も標準的な"その場"計測技術である。図 2.2 にMBE成長に用いられるRHEEDの原理構成を示す^{1,3)}。

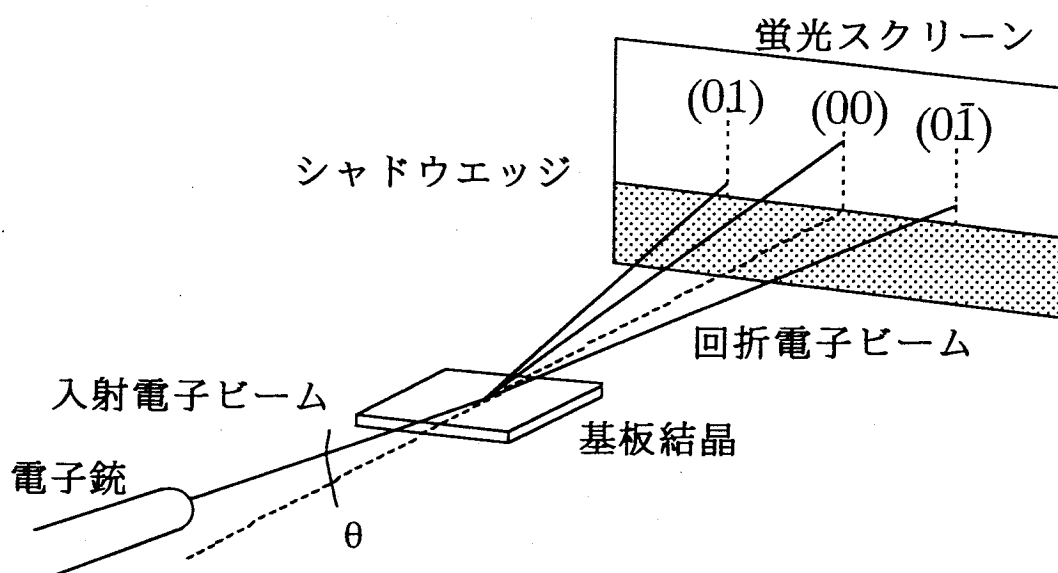


図 2.2 RHEED 測定構成

電子ビームの入射、反射・回折ビームの計測が浅い角度で行なわれ、分子線の供給に影響を与えないことが RHEEDの最大の利点である。特に、ガスソースMBE成長において、成長中の表面状態の評価に有効なので重要である。

RHEEDは電子を表面に数度以内に入射させるため、入射電子の運動量の表面に垂直な成分は極めて小さく、そのため電子の固体内部への侵入は浅く表面の原子配列のみを調

べることができる。よって、表面構造そのものの観察だけでなく、基板表面の清浄さや膜の成長様式等の観察にも適している。また、RHEEDから得られる情報は、電子線回折像だけでなく反射された電子線強度の振動、いわゆるRHEED強度振動によっても得られる。このRHEED振動は、**図2.2**のように蛍光面上に映し出されたRHEEDパターンをCCD cameraで読み取り、そのimageをTVモニターに映し、スペキュラースポット(鏡面反射点) 強度をディテクターを通してrecorder に書かせることで測定している。

MBE法では、成長中はGaとAs₄ (又はAs₂) が同時に供給され、さらにAs安定化条件のもとで成長が行なわれる。

基板表面に到着したGa原子は、成長温度、As分圧などによって決定される移動度によって基板表面を移動し、Asと結合してGaAsアイランド (island) を形成する。しかも、このようなアイランド中のGaAsは、基板表面と強い化学結合を形成しているので、基板表面に沿って自由に移動することはできない。しかし、アイランドの周辺部分では、ダングリングボンドの発生によって、表面のエネルギーが局所的に上昇し、このため吸着されたAs原子は不安定で脱離しやすい状態になる。この結果、小さいアイランドの周囲でAs原子(分子) が再蒸発し孤立したGa原子を生じる。この孤立したGa原子が表面を自由に移動してkinkやstepなどの安定なサイトに移り成長表面の平坦化が進む。このため、成長を高温で行なうか成長速度を小さくしなければ原子レベルでの平坦性の良い表面は実現できない。

以上のことから、MBE法では、Ga原子のマイグレーションの量が、結晶表面の平坦性に大きな影響を与えることが分かる。そこで、MBE法においてこのようなマイグレーションを促進するために、低いAs圧下で成長を行なう方法がある。低いAs圧下ではGa原子がAsと結合して核を生成するまでの平均時間が長くなると考えられ、実質的にマイグレーションが大きくなっている事が期待される。ただし、MBE法では**図2.3**に示すようにRHEED振動はGaAsの表面被覆率 θ によって **図2.3** のように変わり、表面が原子レベルで平坦な時に鏡面反射強度が最も強くなることからRHEED振動が生ずることに注意しなければならない。

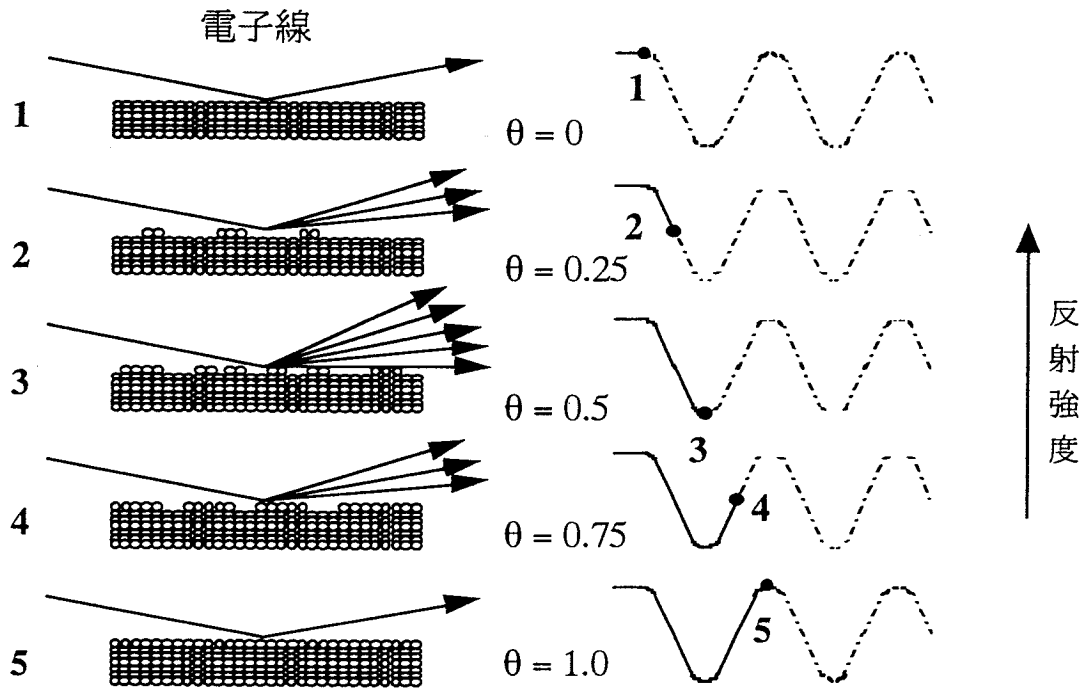


図 2.3 MBE成長におけるのRHEED 振動

図2.4は、実際のGaAs成長でのRHEED振動のグラフを示したものである。原子層レベルでの表面被覆率 θ の変化に伴う平坦化、荒れ、平坦化による振動の他に成長の進行により振動振幅の減衰が見られる。後者は、表面の完全な平坦化が終る前に次の層の核発生が起こること、及び電子線の当たる表面領域内での振動の位相のずれが生ずるためである。

いずれにしても、このようにRHEEDの反射、回折ビーム強度の振動はちょうど単分子層（モノレイヤーとも言う、monolayer ; ML）成長に対応するため、本研究での成長速度や成長量もRHEED強度振動を用い求めた。

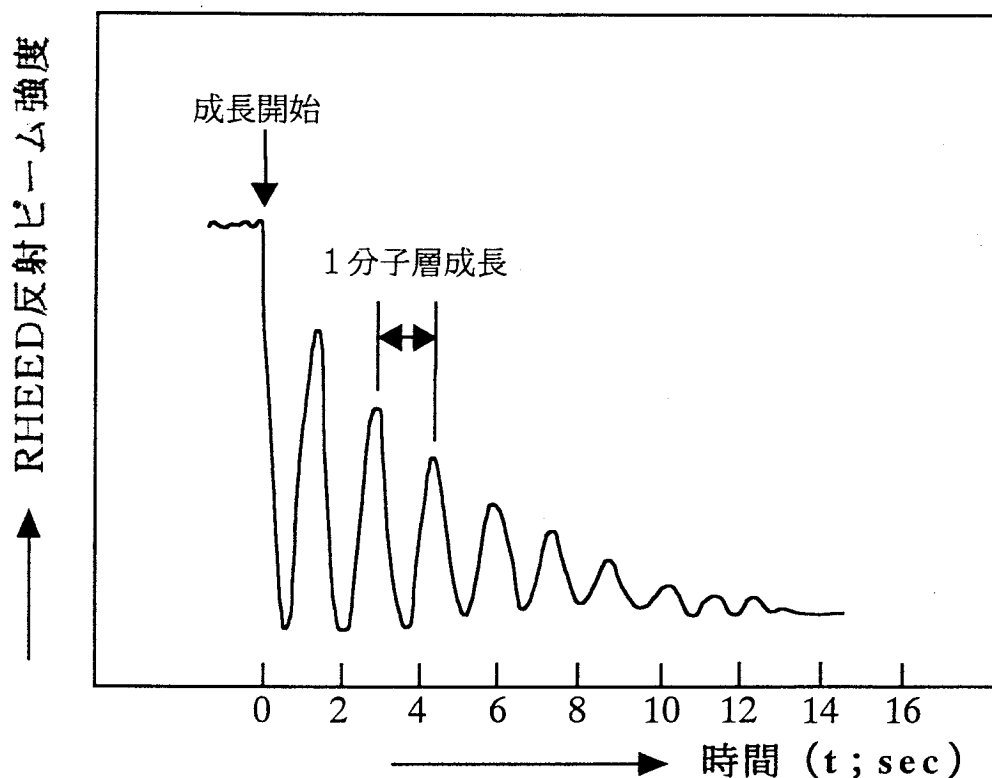


図 2.4 RHEED 強度振動

2.3 走査トンネル顕微鏡 (STM) 法と

走査トンネルスペクトロスコピー (STS) 法

1981年、G. Binnig とH. Rohrerらは金の表面構造を原子スケールで実観測できる新しい原理の顕微鏡、走査型トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscopy ; STM) を開発した⁶⁻⁸)。STMは従来の顕微鏡と異なり光学レンズ、電氣的レンズや特殊な電子源を必要としない代りに、線源には鋭く尖らせた金属探針から生ずるトンネル電子を用いる。金属探針と導電性の試料表面の距離を 10 \AA (= 1 nm) 程度に近付け、両者間に数 V の電位

差を与えると量子力学的トンネル電流が流れる。この探針を三次元的に位置制御できる固体アクチュエータ（ピエゾ素子）に取り付け試料表面に走査すると、表面の凸凹に対応してその電流が変化する。STMはこの変化を検出することにより表面の微細な形状を直接とらえることができる測定方法である⁶⁻¹³。

通常、金属の針の中の電子は電気の流れない真空中や大気中には出ることができないが、導電性の試料をすぐ近くまで近づけると試料側に出てくれるようになる。これはトンネル効果と呼ばれる現象の一種である。即ち、電子は高いエネルギー状態の左側（探針）の準位から、低いエネルギー状態の右側（試料）の準位にトンネルし、電流はその逆の方向に流れる。ただし、トンネル効果による電子の移動は試料から探針に対しても起きるので互いに打ち消し合ってしまうから測定可能なトンネル電流 (I_t) を得るためには針と試料の間に電圧 (V_t) を掛ける必要がある。(図 2.5)

そして得られるトンネル電流 I_t は一般的に、

$$I_t \propto \exp(-d \sqrt{\phi})$$

として表される。ここでトンネルバリアの厚さ d は短針と試料間の距離、その高さを ϕ とすると、トンネル確立は $d \times \sqrt{\phi}$ に指数関数的に逆比例する。通常、 d が 1 Å 変わる

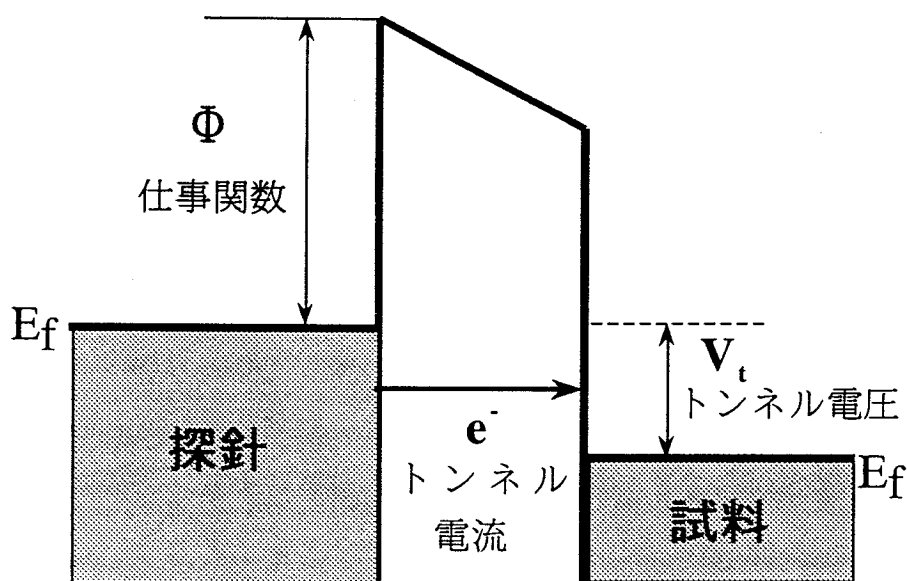


図 2.5 探針と試料間のトンネル電流

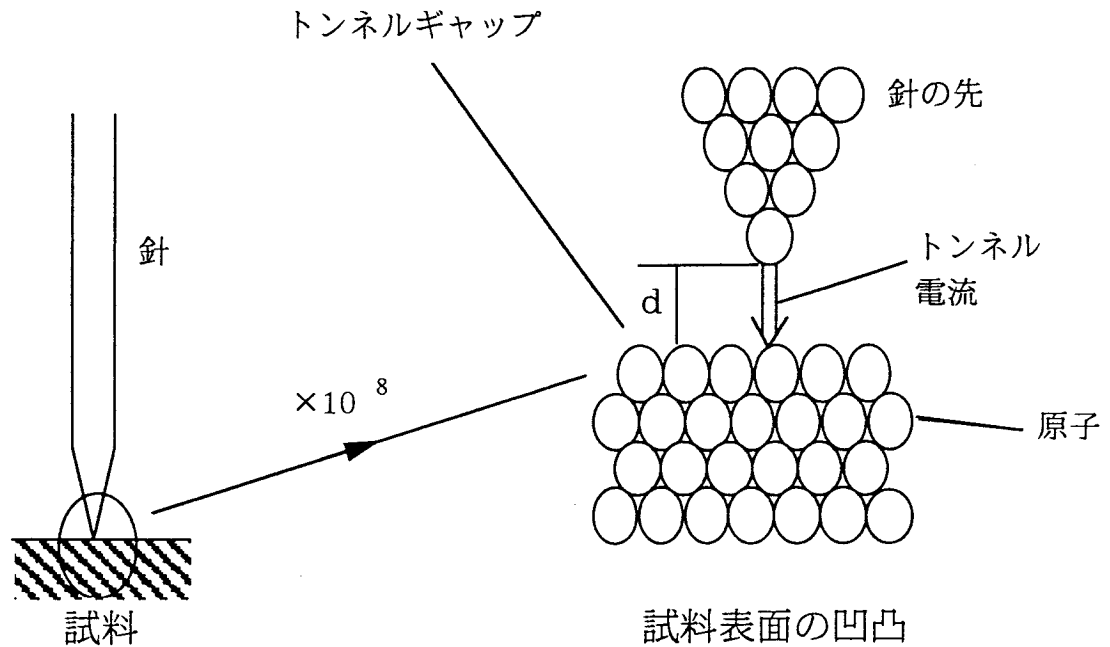


図 2.6 横方向の分解能

と、トンネル電流は約 1 桁変化するので、トンネル電流の変化を 1 割以内にとどめれば距離の変化は 0.04 \AA 以内に抑えることができる。これが STM の優れた原子オーダ分解能の起源となっている¹⁴⁾。

STM は X, Y 方向に走査しながら Z 方向の圧電体を制御して測定する。垂直方向 (Z 方向) の分解能が高い理由は、上で述べたようにトンネルギャップに対する強い距離依存性が原因だが、ではなぜ横方向 (X, Y 方向) の分解能が高いのかを次に説明する必要がある。この理由は図 2.6 に示すような針と試料の間隔を、右側に示すように一億倍に拡大した場合、トンネル電流の大半が針先端の原子一個から一番近い試料表面の原子に流れることが分かる。つまり、横方向にトンネル電流が流れると、直角三角形の斜めに相当する斜辺となり、トンネルする距離が長くなり、トンネル確率が急減する。このことは、強い Z 方向の距離依存性が、間接的に面内の分解能を高分解にしていることを示している。したがって、STM では垂直方向の分解能は、常に面内の分解能よりも高くなる¹⁵⁻¹⁹⁾。

図2.7はSTMの構成を示している。針と試料の距離 d （トンネルギャップ）を一定に保ちながら、 X 方向の圧電体に走査電圧を掛けて、針を左から右に走査すると、針は試料表面から距離 d 離れた状態で表面をなぞりながら動く。横軸に走査電圧、縦軸にトンネル電流をストレージオシロスコープ（または記録計）に記録すると、図2.7に示すように、表面の凸凹に対応してトンネル電流の変化を記録計に描くことができる。

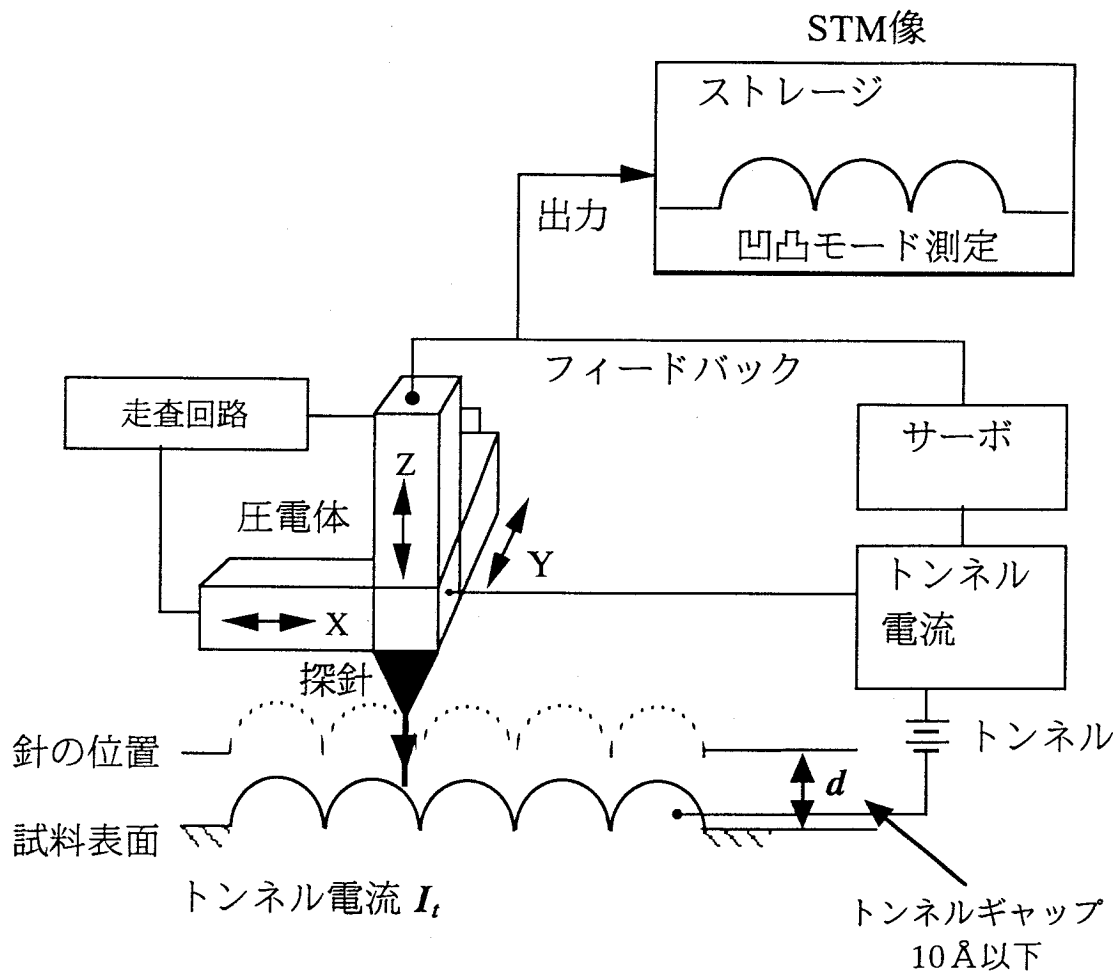


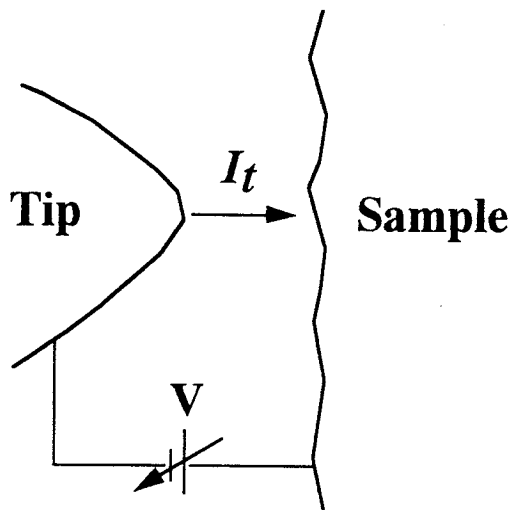
図 2.7 STM の構成

こうして得られた像が STMの可変電流モード (variable current mode)での像である。このモードは表面の凹凸が小さい場合、探針 Z 方向のピエゾ素子の伸びを一定に保ったまま表面を走査しトンネル電流の変化を走査にあわせ記録することによって微細な表面凹凸の像を得ることができる。実際には、表面における緩やかなうねりや測定中の遅い温

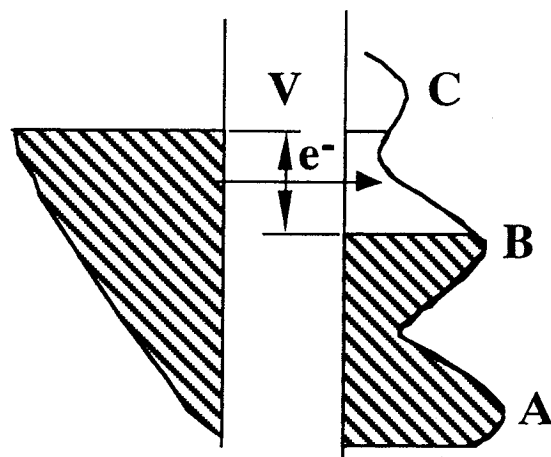
度変化によるドリフトに対してトンネル電流を平均的には保つようなフィードバック制御をかけている。制御の速度は機械的な要因で制限されるが、トンネル電流を一定に保つことができないほど速い走査を行っても、探針が表面構造に衝突しなければ、可変電流モードの像が得られる。一方、トンネル電流を一定になるように探針の高さを変化させながら走査することを定電流モード (constant current mode) と呼ぶ。このとき z 方向のピエゾ素子にはトンネル電流が一定になるように伸び縮みするよう電圧が加えられており、これを試料表面上の走査にあわせ記録することによって原子像を得ることができる。一般的に定電流モードよりも可変電流モードを用いることの方が、微細な表面構造の高速な STM 測定が可能になる。

走査トンネル分光法 (scanning tunneling spectroscopy ; STS) は、STMによる形状測定に加えて、トンネル電流を利用した電子分光を行う方法である。図2.8(a)に真空中でトンネル電流を流れる様子を模式的に示す。STMの定電流モードで測定中に、探針の位置の走査と制御を短時間中断して空間的に固定し、その間に探針に印加するバイアス電圧を変化させることによって、図2.8(c)に示すようにトンネル電流の流れている部分の局所的な電流-電圧 ($I-V$) 特性が得られる。その電流値は、探針と試料の間の状態密度のコンボリューションとなるが、探針は金属であるので状態密度を一定と仮定すると、試料のバンド構造の図2.8(b)の斜線部分の面積に比例することになる。そして、得られた $I-V$ 特性を微分することにより、図2.8(d)のように試料の状態密度が得られる。従って、STS法では原子の種類や結合状態などによって変化するバンド構造や電子状態の変化を、STMによる形状変化と同時に測定できる。この方法は電流像トンネル分光法 (current imaging tunneling spectroscopy ; CITS) とも呼ばれている¹⁸⁾。もちろん、走査をせず希望の位置で局所的な $I-V$ 特性の測定することも出来るので、この方法が原子種の特定にも有効であると考えられる。

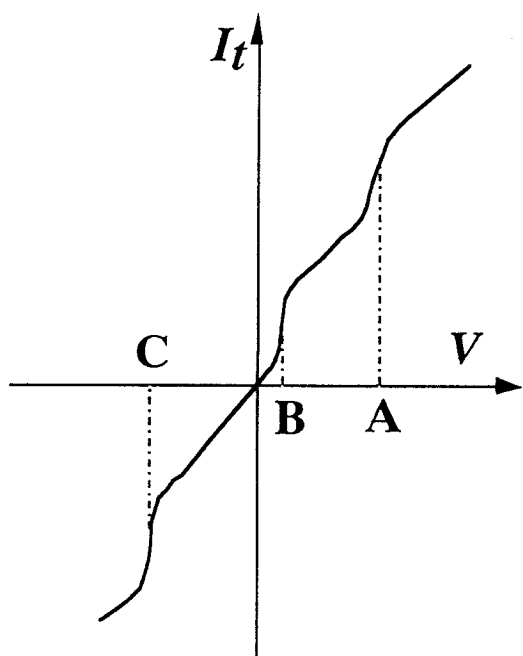
(a)



(b)



(c)



(d)

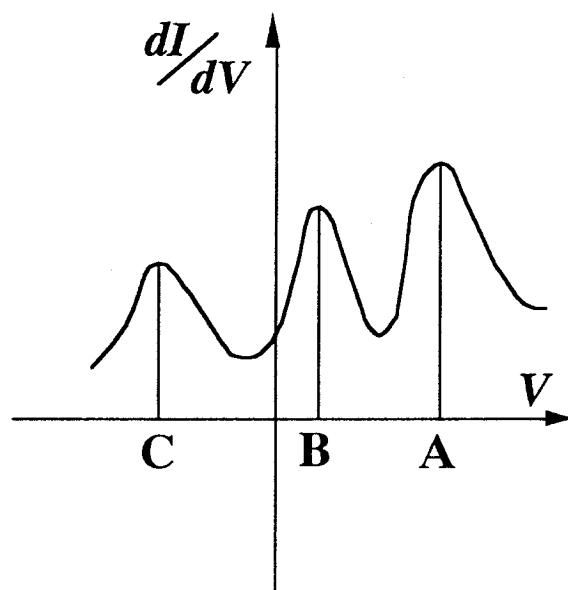


図 2.8 STS の原理

2.4 真空一貫プロセスシステム

本研究で用いた真空一貫プロセスシステムは、ガスソースMBE装置をもとに拡張する形で構成されており、三つの搬送室を通してガスソースMBE装置、エッチング装置、STMにつながれている。(図 2.9)

真空一貫プロセスシステムでは、ガスソースMBEで成長した試料を大気中に出さず超高真空中のトンネル（搬送室 (transfer chamber ; TC)）を通して清浄な表面のまま各チャンバー間を移動させることにより、不純物の吸着による表面汚染を最小限に抑えた結晶成長、結晶加工およびその観察評価が可能である。このプロセスでは、それぞれのプロセスを一方向だけではなく、例えばMBE装置で結晶成長した試料をエッチング装置により結晶加工し、さらにMBE装置により結晶成長を行うといったプロセスを繰り返すことも可能にする²⁰⁾。

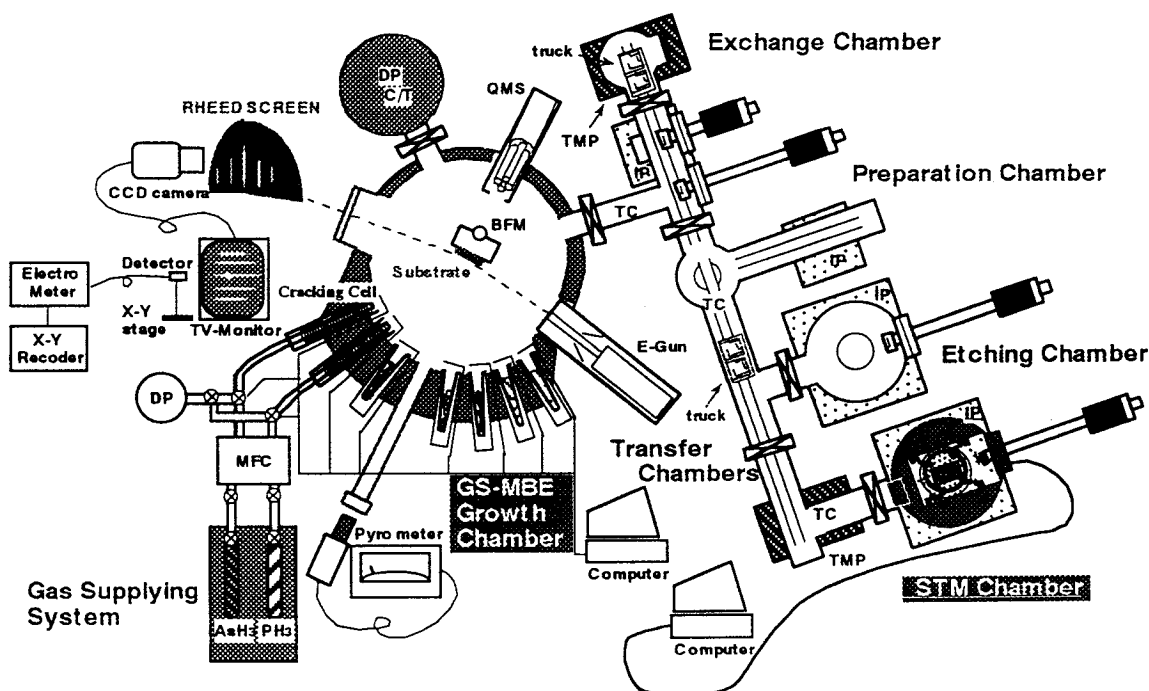


図 2.9 真空一貫プロセスシステム

それに加え、結晶成長、結晶加工プロセス間にSTM/ STSにより表面観察および評価を行うことによって、そのプロセスでどのような変化が起こったのか、その情報を得ることができる。この情報は大気による汚染のないものであるのに加え、その観察評価が非破壊的のものであれば再び結晶成長、結晶加工プロセスに戻すことが可能である²¹⁾。

もちろん、各プロセス間のみならずプロセス初期で一時中断して観察評価を行い、その初期過程で起こった変化を知ることができる。このことはプロセスの素過程を知るうえで非常に大切である。

ここでは、真空一貫プロセスシステムにおいてガスソースMBE成長したⅢ-V族化合物半導体結晶・超格子の評価手段としてSTM/ STSを用い、その構成原子の分布状態を原子オーダーで実観測することを目的とした。

2.4.1 ガスソースMBE装置

本真空一貫プロセスでⅢ-V族化合物半導体結晶・超格子作製的手段として用いたガスソースMBE装置はANELVA社製の "ANELVA GBE-830" である。この装置は成長室 (growth chamber ; GC)、準備室 (preparation chamber ; PC)、交換室 (exchange chamber ; EC) および搬送室 (transfer chamber ; TC) から構成されている。評価装置として、結晶の表面状態を成長中に実時間観察可能なRHEED、ソースの分子線の強度を測定するnude ion gauge (ビームフラックスモニターとも呼ぶ (beam flux monitor ; BFM))、雰囲気構成元素の種と量を調べる四重極質量分析装置 (quadrupole mass spectrometer ; QMS) を備えている。液体窒素シュラウド (shroud) をもつ成長室の排気には主に液体窒素トラップ(trap)のついた油拡散ポンプ (diffusion pump ; DP) を使用している。

各種のⅢ-V族化合物半導体の研究を行なえるソースを備えており、成長室内にⅢ族のAl、Ga、In、V族のSb、ドーパント用にBe、Siを固体ソースの形で、K-cellに入れ、V族のAs、Pはガスソースでそれぞれ成長室外のAsH₃、PH₃のガスボンベからガスライン、MFCを通じ成長室内cracking cellに送られるようになっている。V族ガスソースは熱分解温度が高く通常の成長(基板)温度では十分な分解が起こらないので、gas

cracking cell により高温熱分解した後、基板表面に入射される。

分子線強度の調整は、固体ソースではクヌードセンセルの温度によって蒸気圧を、ガスソースではMFCによりガス流量を、それぞれ変化させる事によって行なえる。

分子線照射のタイミングは、固体ソースではセルの前にあるシャッターの開閉によって、ガスソースではair valveの開閉によって行なえ、これは手動又はpersonal computer (PC) により 0.1 秒刻みでの自動動作が可能である。

2.4.2 STM/STS 装置

真空一貫プロセスシステムにおいてガスソースMBE成長したIII-V族化合物半導体結晶・超格子の評価手段として使用したSTM/STSはPark Scientific Instruments社製のSPM-VP2をもとに試料ホルダー一部を真空一貫プロセスシステムにあわせて試料の受け渡しができるように改造したものである。このシステムのもっとも大きい特徴は、本論文の2.4で述べた通り、交換室 (EC) から導入し、予備加熱及びMBEで成長した試料を大気中に出さず超高真空中のトンネル (搬送室; TC) を通して清浄な表面のまま各チャンバ一間を移動させることにより、不純物の吸着による表面汚染を最小限に抑えた結晶成長、結晶加工及びその観察評価が可能であることである。

実際、STM/STS観察において最も良い精度の測定を実現するためには、針と試料間の振動を極力抑えなければならないので顕微鏡部分を2重のバネ (スプリング) で吊し、これに渦電流制動を組み合わせた構造になっている。さらに、本研究で用いたSPM-VP2は、STM/STS観察を行うこと以外にも同じサンプルステージの上で探針を交換することだけで原子力間顕微鏡 (Atomic Force Microscopy; AFM) 観察の機能も揃えている。

図2.10に本研究で用いたSTM/STS装置のhead部の写真を示す。

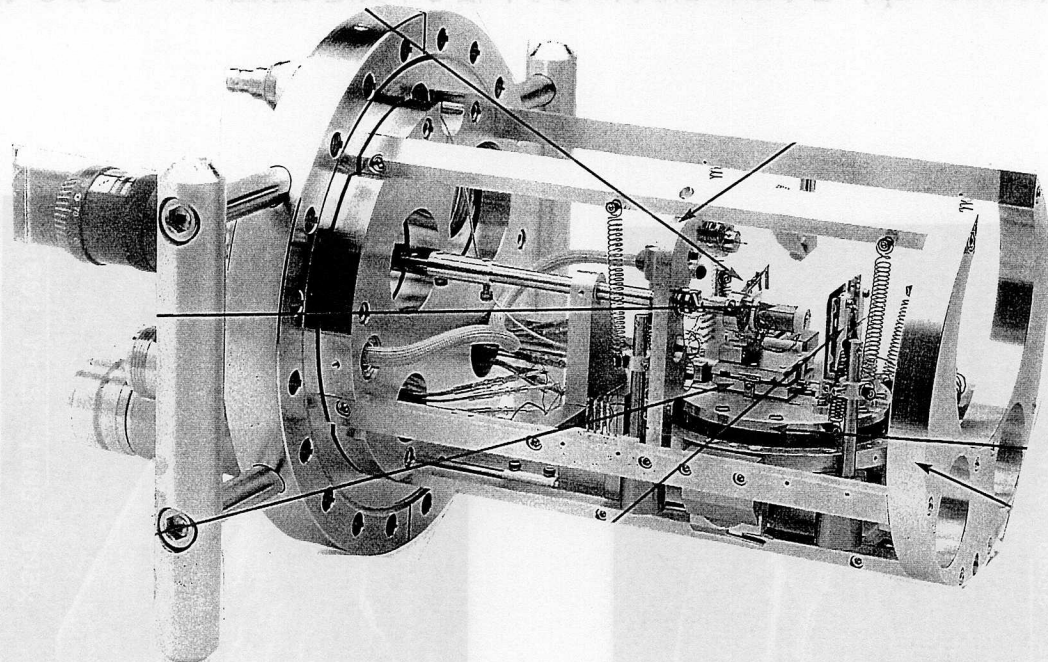


図 2.10 本研究で使した STM/STS 装置 (SPM-VP2) の head 部

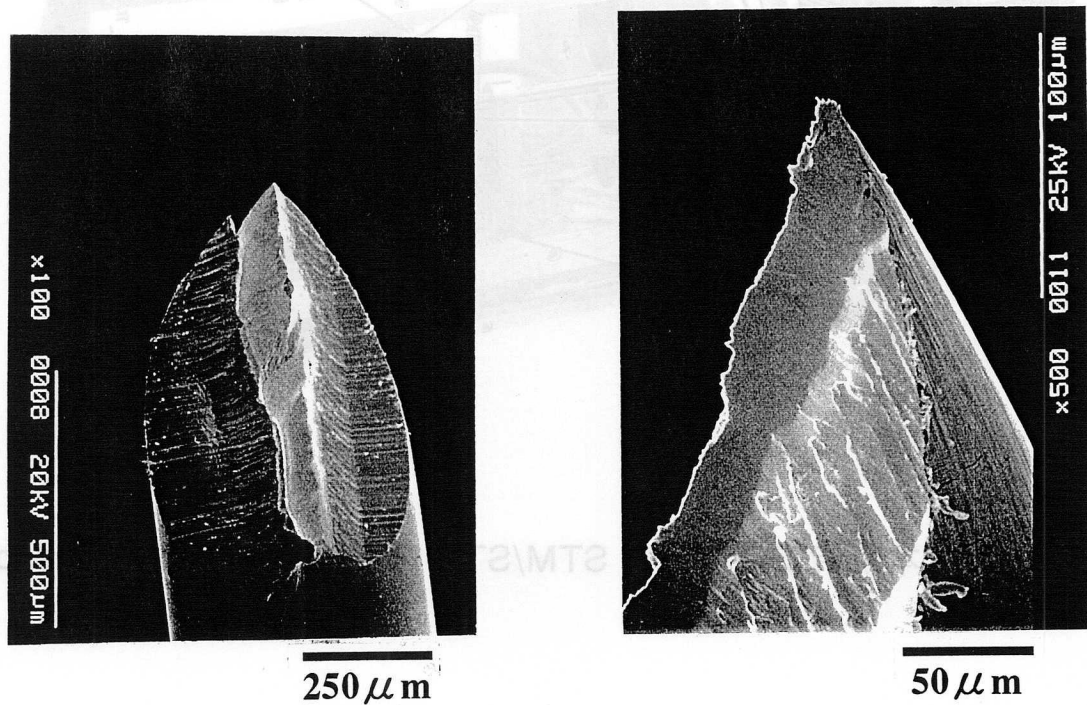
2.5 STM 用探針の作製

STM/ STS 観察において探針は、鮮明な image を得るために非常に大事であり、本研究では白金-イリジウム (Pt-Ir) とタングステン (W) の Wire を用い自作した探針を用いた。

Pt-Ir 探針の作製法は比較的簡単なもので、直径 0.5 mm の Pt-Ir の wire (Ir の含有率 =20%) をアセトン、イソプロパノールで良く拭いた後、ニッパーでおよそ 45° の角度で切断する方法である。但し、切断する時には Pt-Ir の wire に引っ張り応力がかかるようにしながら瞬時に切断しなければならない。上述の方法によって作製した Pt-Ir 探針の走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope ; SEM) の観察結果を図 2.11 に示した。

図 2.11 (b) では先端部分に飛び出している突起状が観察され、これは切断時 Pt-Ir wire にかかった引っ張り応力によるものであると思われる。Pt-Ir 探針の先端は肉眼で見ると丸く見えるが、原子レベルでは飛び出した原子があり、これを通して原子像の観察が可能である。しかし、引っ張り応力が不足した場合には図 2.11 (a) に示されているようにダブル

テイツプ (double tip) と呼ばれる形状になり、信号不安定の原因の一つとなる可能性が高い。



(a) 引っ張り応力が足りない場合

(b) 引っ張り応力が十分あった場合

図 2.11 切断したPt-Ir探針のSEM image

W 探針の作製法は直径 0.5 mm の "W" wire を 2 N の KOH 水溶液で電解研磨する方法を用いた。この作製法としては直流 (DC) もしくは交流 (AC) で電解研磨する方法があるが、本研究では、シリコンチューブ (内径=0.5 mm) と探針の受け皿を用い、交流で作製したものを用いた。

シリコンチューブと探針の受け皿を用いるこの作製法では、従来の穴を開けたテフロン棒を用い電解研磨される部分を限定する方法から発展させたもので、二つのシリコンチューブの間のみ電解研磨されるように限定した。この方法の概略図を図 2.12 に示す。

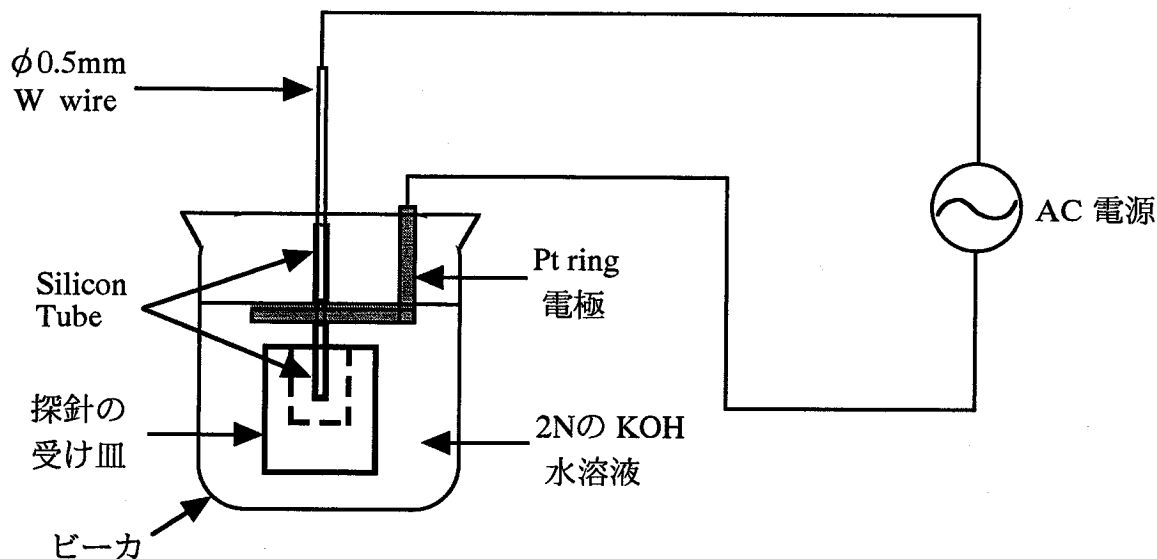


図2.12 W探針の作製法

"W" wireは電解研磨の前に油分を落とすため、アセトンとイソプロパノールで良く拭いた後、使用量より長めにして表面を少し電解研磨し清浄な状態にした。その後、4.3 VACの電圧をかけ、電解研磨されて下に落ちた部分をSTMの探針として使用した。さらに、探針の受け皿を用いた理由は使用する部分が下に落ちる時、探針の先端を保護するためである。

電解研磨が終わった探針は、エタノールと純水を同量混ぜた液中でリンスした後、純水で良くすすいだ後、フッ酸 (HF) で不純物を取り除いた。その後、純水、イソプロパノールの順で良くすすぎ高純度ドライ窒素でブローし乾かした。こうして作製・洗浄した"W"探針をSTMチャンバーに導入しSTM/STS観察を始める前に、STM chamberの中でElectro-Bombardment法で先端の表面をcleaningして仕上げた。これによりSTM imageの解像度向上の効果が得られた。

"W"探針は、上述のシリコンチューブと探針の受け皿を用い、交流 (AC) で作製する方法を用いた場合は図2.13に示すように、先端のテーパー (taper) 状になる細い部分がかつと短くなることが分かった。

先端のテーパー状の部分の長さが長い場合には、高周波数でSTM測定の際、揺れてしまい振動に弱くなり解像度低下およびimage劣化の原因となる。さらに、以前に直流電源を用いて電界研磨する方法を用い、作製した探針も先端のテーパー状の部分の長さはほとんど同じものもあったが、実際にSTM/ STS観察を行った結果、上述の今回の作製法を用いて作製した探針がより安定した信号を保つことができ、もっとも解像度の良いimageを測定することができた。

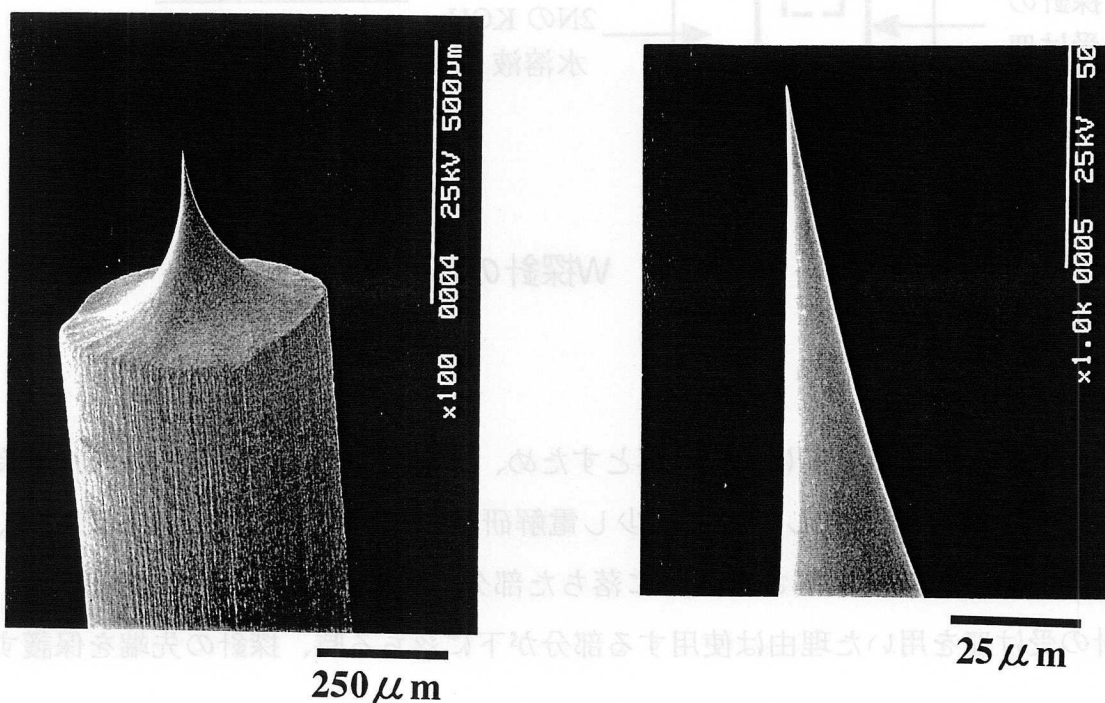


図 2.13 W 探針の先端部分

2.6 PL 測定

励起状態にある系が光を放出してエネルギーの低い状態に移る現象もしくはその現象によって放出される光をルミネッセンス (luminescence) と言う。ルミネッセンスは、可視光や紫外線などの光を照射することにより物質を励起した場合に見られるほか、X線や粒子線の照射など様々な励起に伴って観測される。励起方法により、いくつかに分類されるが、特に光により励起を行うものをフォトルミネッセンス (Photoluminescence ; PL) という^{3, 21)}。半導体の場合、光を照射し吸収させると、非平衡の電子・正孔が生じる。それらは、いくつかの準安定状態を経由し、さらに再結合することによって初めの熱平衡状態にもどる。この過程で発光性再結合により再結合された光がPLであり、結晶の様々な性質が反映されている。これを利用してPL光の分析から結晶の評価を行う方法がPL法である^{22~23)}。通常は、禁制帯幅よりも大きい光子エネルギーの光を励起源に使い、伝導帯・価電子帯に過剰の電子・正孔を発生させ、禁制帯内のすべての電子準位を測定の対象とするが、禁制帯幅よりも小さい光子エネルギーの光を用い、禁制帯内の特定の電子準位間遷移のみに着目する手法もある。微弱光測技術は、最近、非常に進歩しているので、発光性再結合確立が低い場合でもきわめて高感度でPL光を検出することができる。また、PL光は、一般に、エネルギー (波長) 分解能が高い。これらのPL法の高感度性が生み出している²⁴⁾。

さらに、PLE (Photoluminescence excitation ; PLE) とは発光測定波長をPLスペクトルのピーク位置などに固定し、励起光は白色光を分光することによって励起エネルギーを変化させてとった発光のスペクトルである。深い準位の場合等では、必ずしも禁制帯幅以上のエネルギーが必要であるわけではなく、その電子準位に固有の光吸収過程によって有効に励起が行われれば、PLが観測される。PLE測定では、光吸収と同様の光学系で試料に単色光を照射し、試料からのPLを観測する。この場合、PL光が励起波長と発光波長の2つの関数として求められることになり、情報量が飛躍的に増大する。例えば、同一形状の発光帯でも、起源が異なればPLEスペクトルが異なり、容易に区別される。また、光吸収との対応は、きわめて理解しやすくなり、PLEを測定することによって光の吸収に対応するスペクトルが得られる。

本研究のPL及びPLE測定で用いた光学機器は次の通りである。光学系の設定を図2.14に示す。

PL用励起光源 Ar⁺レーザー(488nm,70mW)

PLE用励起光源 Xenon ランプ (単色化には1200本/mmの回折格子を用いた10cmの分光器)

分光器 1200本/mm 回折格子を用いた100cm分光器

検出器 光電子増倍管

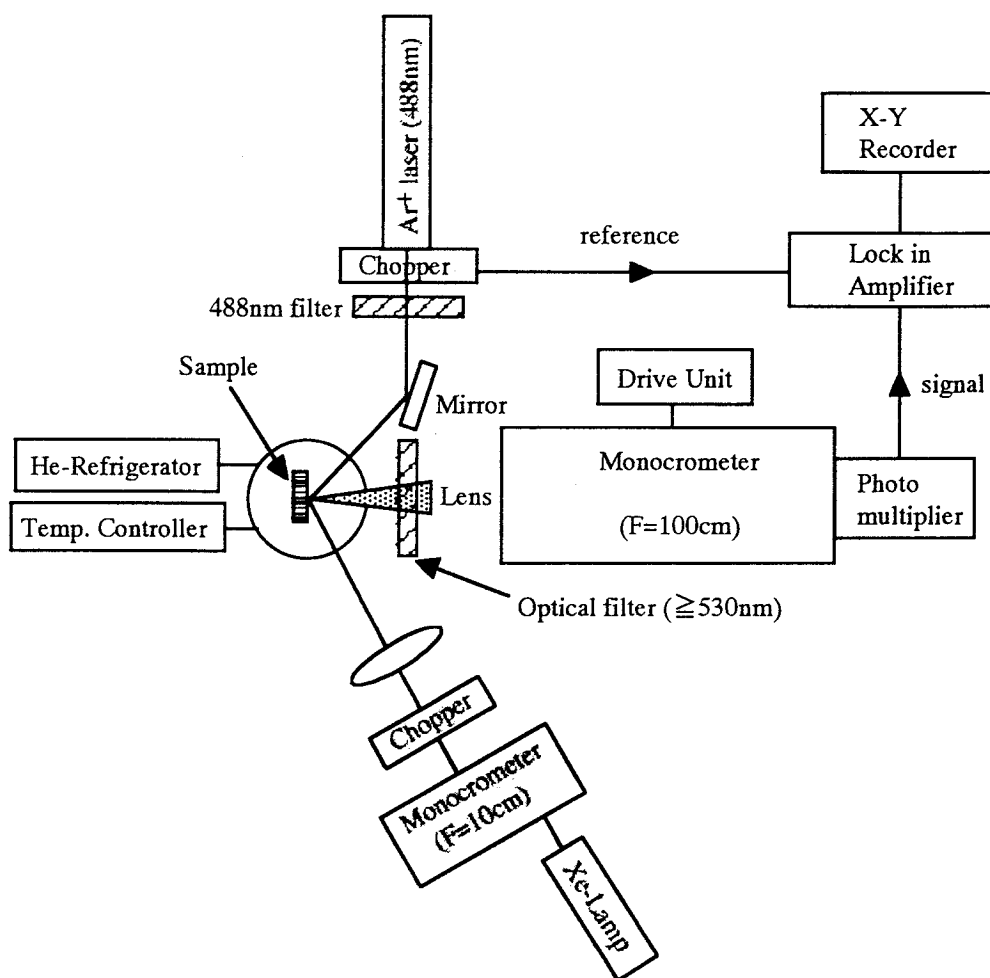


図 2.14 PL及びPLE測定装置

2.7 結言

本章では、本研究を通じて使用したGS-MBE装置及び評価技術について述べた。

GS-MBE装置については、装置の構成と特徴を、さらに本研究において主な評価技術であるSTM/STS評価については本章にて詳細を記した。

実験の手順については、第3章で述べるが、STM/STS評価の基本となる探針の作製法については本章で詳細に説明した。また、光学測定評価法のPL、PLEについても説明した。

参考文献

- 1) 分子線エピタキシー：権田 俊一編著（培風館、1994）第1章
- 2) 薄膜作製応用ハンドブック：権田 俊一（エヌ・ティ・エス、1995）
- 3) 半導体超格子入門：小長井 誠（培風館、1987）
- 4) 分子線エピタキシー技術：高橋 清（工業調査会、1984）
冷水 佐壽、佐野 直克、森 芳文 編著（SCIENCE FORUM、1987）
- 5) 分子線エピタキシー：朝日 一（権田 俊一編著、培風館、1994）第3章
- 6) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel : Phys Rev. Lett. **50** (1983) 120
- 7) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Stoll : Surf. Sci. **144** (1984) 321
- 8) H. Rohrer : Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 1335
- 9) R. Wiesendanger and D. Anselmetti : Scanning Tunneling Microscopy I、H. Guntherodt、
(springer-verlag) chap.6
- 10) Y. Kuk, P. J. Silverman and N. Q. Nguyen : J. Vac. Sci. Technol. **A 6** (1988) 524
- 11) S. Morita, S. Tsukada and N. Mikoshiba : J. Vac. Sci. Technol. **A 6** (1988) 354
- 11) 走査型プローブ顕微鏡のすべて：森田 清三（工業調査会、1992）
- 12) 表面物理入門：塚田 捷（東京大学出版会、1989） p.11、p.92
- 13) 表面・界面の分析と評価：平木 昭夫、成沢 忠（オーム社、1994）
- 14) J. Tersoff and D. R. Hamann : Phys Rev. Lett. **50** (1983) 1998
- 15) トンネル現象の物理と応用：武内 義尚・御子柴 宣夫（培風館、1987）
- 16) 西川 治：応用物理学会関西支部シンポジウム「最近のSTM-STSに関する話題」
(1993. 12. 16) テキスト
- 17) 金子 丈夫：固体物理 **24. 9** (1989) 659
- 18) 松波 弘之：大阪電気通信大学、研究者を対象とした公開講演会「原子・分子レベルに近づく電子材料開発と評価技（III）」（1995. 3. 14）
- 19) 表面科学入門：小間 篤：（丸善、1994）
- 20) 権田 俊一：電子情報通信学会誌 **77, 3** (1994) pp. 271
- 21) 盧 柱亨：修士論文、大阪大学大学院工学研究科（1996）
- 22) J. I. Pankov : Optical Process in Semiconductors (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1971)
- 23) P.J. Dean : Progress in Crystal Growth Characterization (Pergamon Press, Oxford, 1982) P.89
- 24) 結晶評価技術ハンドブック：小川・高須・坂部編（朝倉書店、1993）p.639

第3章 GaAs(100) 基板上GaP/InP短周期超格子 成長による自己形成量子細線構造

3.1 緒言

GaAs (100) 基板上に $(\text{GaP})_n(\text{InP})_m$ 短周期超格子 $m \cong n = M \leq 2$ ($M=$ 整数) を成長した場合、ある条件下では面内 [011] 方向に組成の周期的変化が起こり、縦型の超格子構造が自己形成されることは、Chengらにより初めて見出された^{1,2)}。しかし、この組成の周期的変化（ポテンシャル分布）が明らかになっていないため、我々はこの方法を発展させ、様々な面方位((100)、(N11)A ($N=2\sim 5$))を持つGaAs基板上にGaP/InP短周期超格子をガスソースMBE成長することによって「高密度の自己形成量子ナノ構造」の作製法を見出した^{3~8)}。

本研究では、**図3.1**に示しているように $(\text{GaP})_n(\text{InP})_n$ 短周期超格子を様々な面方位を持つGaAs基板上に成長することにより量子ナノ構造が自己形成される現象を用いて量子細線構造の作製を試みた。

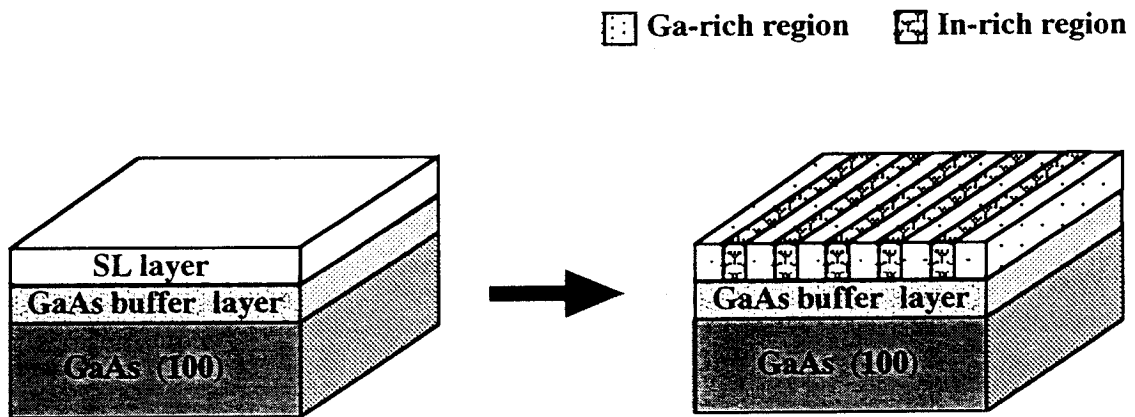


図3.1 $(\text{GaP})_2(\text{InP})_2$ 短周期超格子の成長による自己形成量子細線構造

さらに、第2章の研究に示したように真空一貫プロセス内でのSTM観察及びSTS測定が可能になったので、それを利用してガスソースMBE成長したIII-V族化合物半導体結晶・超格子のSTM観察を行った。また、原子スケールでのI-V測定の可能なSTS法を用いることによって、局所的なポテンシャル分布を明らかにすることを試みた。

3.2 試料及び実験方法

3.2.1 GaAs基板の前処理

この実験で用いた基板は GaAs (100) just 及び GaAs (100) 2° off 基板であり、Siドープの n-型でキャリア密度約 $4.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のものを $5 \times 7 \text{ mm}$ の長方形に切断し、以下の手順で基板表面の油膜の除去、エッチングを行なった。化学エッチングは基板表面の自然酸化膜、ウェーハの鏡面研磨時に導入される転位層を除去するのが目的である。

油膜の除去

- 1) トリクロロエチレンで超音波洗浄1分、温浴10分間
- 2) アセトンで超音波洗浄1分、温浴10分間
- 3) イソプロパノールで超音波洗浄1分、温浴10分間し、高純度 N_2 ブロー乾燥
- 4) 純水洗浄
- 5) イソプロパノールに置換

化学エッチング

- 1) 高純度 N_2 ブロー乾燥
- 2) セミコクリーンで30分間エッチング
- 3) 素早く純水で置換 (エッチングを止める)
- 4) イソプロパノールで置換、保存

3.2.2 GaAs(100) 基板上

$(GaP)_n (InP)_n$ 短周期超格子のガスソース MBE 成長

油膜の洗浄と化学エッチングが終わった試料をSTM専用のMo製試料ホルダーにInで貼り付け、交換室から超高真空一貫装置に導入した。準備室内520°Cでpreheatingした後、成長室に移し基板温度620°CでAsを当てながらthermal cleaningを約10分間行い、表面酸化膜を除去した。ただし、加熱する時パイロメーター (pyrometer) で試料表面温度をモニターし、約350°C以上になったときAsビームを照射し始めた。Asビームの照射量はAsH₃を1.0 SCCMとした。

クリーニング中の基板表面の状態はRHEEDによって「その場観察」を行なった。

RHEEDパターンは2次元状態の平坦性を意味するストリークパターンが得られた。

クリーニング終了後、基板温度を成長温度に降下し、より基板の平坦性を高めるためにGaAs基板上にSiドープしたGaAs buffer layerのガスソースMBE成長を約2000 Å行なった。

その成長条件は次の通りである。

基板温度 : 600 °C

成長速度 : 3.392 sec/ML (\doteq 3000 Å/hour)

AsH₃ 流量 : 1.0 SCCM

Siドープ濃度 : 約 2.0×10^{18} cm⁻³

GaAsのガスソースMBE成長により、RHEEDパターンは完全な平坦性を意味するラウエゾーンのみ鮮明なストリークパターンが得られる状態になった。

成長後、更に平坦性を上げるため5分間そのままの温度でAsビームを照射したまま保持し、アニール (anneal) した。その後、300°Cまで基板温度を下げた。基板表面温度が430°Cになるまでは、Asビームの照射をAsH₃流量で0.1 SCCMまで下げて行い、それ以下ではバルブを閉じた。

これらの操作は、かなり微妙であり常に4倍方向のRHEEDパターンを観察しながら、成長中に見られるAs安定化(2×4)再構成表面を保つために行った。

その上に、基板温度460°Cで図3.2に示す構造の(GaP)_n(InP)_n短周期超格子の18サイクル(GaP n MLとInP n MLを18回)成長を下記の条件で行った。

基板温度 : 460 °C

成長速度 : GaP=3.270 sec/ML (\doteq 3000 Å/hour)

InP=3.521 sec/ML (\doteq 3000 Å/hour)

PH₃ 流量 : 1.2 SCCM

Siドープ濃度 : 約 2.0×10^{18} cm⁻³

SLのML数 : 1.5/1.5 (\doteq 200 Å) 、 2/2

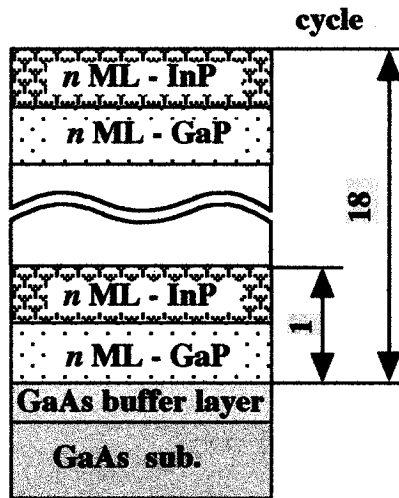


図3.2 $(\text{GaP})_n(\text{InP})_n$ 短周期超格子のサンプル構造

さらに、上記のサンプルの短周期超格子構造をもっと精密に作製するために、パソコンにより制御が可能な、ガスソースMBEのシャッター制御プログラムを用いた（図3.3）。この図では、 $(\text{GaP})_n(\text{InP})_n$ ($n=2$) 短周期超格子の2サイクル成長する一例を示しているが、Ga、Inソースのセルが一定の分子線強度を示すように各セルの温度を制御したうえで、シャッターの開閉時間を制御し、上記の短周期超格子構造を精密に作製した。

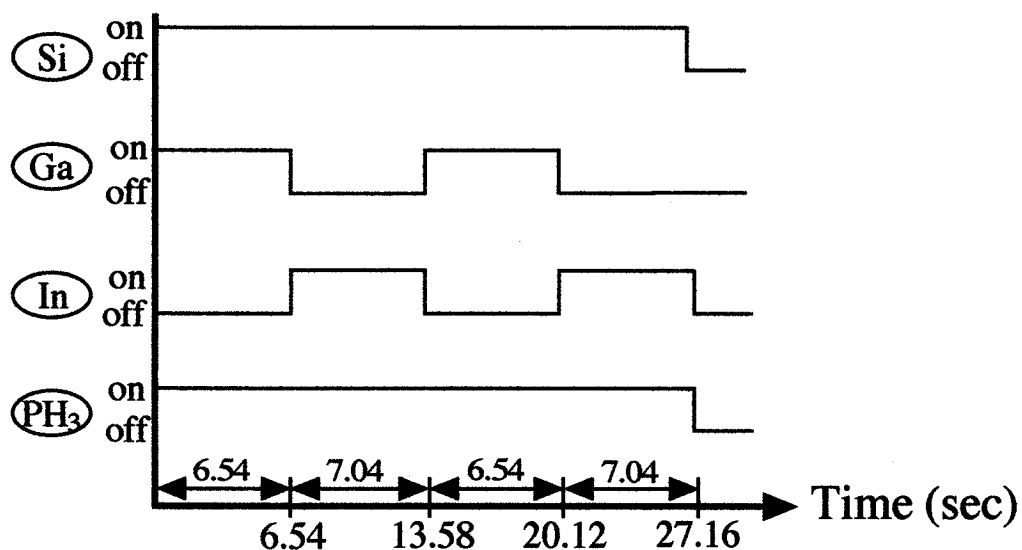


図3.3 パソコン制御によるMBEシャッターコントロールプログラム

3.2.3 STM 観察及びSTS 測定

以上の方法でガスソースMBE成長が終わったサンプルは、成長室から取り出し 2×10^{-9} Torrより良い超高真空中の搬送室を通してSTM チャンバーに移した。

その後、30～60分間待ち、温度が一定になり熱ドリフトがおさまってから第2章で述べた通りの方法でSTM観察及びSTS測定を行った。

STM観察及びSTS測定の際、チャンバー内はイオンポンプにより 2×10^{-10} Torrより良い超高真空を維持しながら、室内の照明などによるノイズを防ぐために全ての窓 (viewing port) にアルミホイルをかぶせるなどの対策を施した。さらに、最も良い精度の測定を実現するためには針と試料間の振動を極力抑え、周辺からの振動の影響を抑える必要があり、サンプルステージを2重のバネ (スプリング) で防震し、下記のような測定条件でSTM観察及びSTS測定を行った。

走査周波数：1.00 Hz ～ 5.00 Hz

走査範囲：2000 Å ～ 400 Å

サンプルバイアス電圧：-1.5 V ～ -3.5 V

トンネル電流：0.3 nA ～ 1.0 nA

探針材料：W、Pt-Ir

3.3 STM/STS 観察結果及び考察

3.3.1 GaAs(100) 基板上

$(GaP)_n(InP)_m$ 短周期超格子のSTM 観察

GaAs (100) just と GaAs (100) 2° off 基板上に $(GaP)_n(InP)_n$ ($n=1.5\sim 2$) 短周期超格子の成長による自己形成量子細線構造のSTM image を **図3.4** と **図3.5** に示す。

これらのSTM image は **図3.4**、**図3.5** とともに、 $[01\bar{1}]$ 方向に平均約 100 \AA 間隔で走っている明るいコントラストの線状の構造、自己形成量子細線構造 (Self-formed Quantum Wire Structures) が観察された。この量子細線構造の面内周期は約 100 \AA であり面内密度は約 $100\text{ 本}/\mu\text{m}$ と他の方法で作製した量子細線構造に比べて 1 桁程度高いことがわかった。 (2×4) 表面では、組成変調が起こる $[011]$ 方向に直角方向の $[01\bar{1}]$ 方向は、V 族の missing dimer row の方向であり、III 族原子がマイグレーション (migration) しやすい方向と一致している⁹⁾。これは、面内 $[011]$ 方向に横方向組成変調 (lateral composition modulation) が起こることとマイグレーションしやすい方向が $[01\bar{1}]$ 方向に一致していることなどから $[01\bar{1}]$ 方向に線状の構造が秩序化、即ち、量子細線構造が自己形成されたと考えられる^{7,8,10,11)}。

このSTM観察結果は、**図3.6** に示すように、同様のGaP/InP短周期超格子構造を 3000 \AA と厚く成長したサンプルの原子力間顕微鏡 (atomic force microscopy ; AFM) と透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy ; TEM、field-emission 加速電圧= 100 kV) 観察結果^{3,5)} とほとんど同様である。なお、 200 \AA 程度の薄い成長のサンプルに対するAFM観察結果からは、この自己形成量子細線構造の表面はほとんど平坦であり、短周期超格子の成長により組成変調が起こる際、表面モフォロジが凸凹になるよりは、GaP層 InP層が ML以下の厚さで相補的に配列・分布ことにより実効的に組成が変ることによってSTM 観察ではコントラストの差 (ポテンシャルの差) によるimageで観察されることがわかった (詳細は後述)。さらに、EDX (Energy-dispersive X-ray) 測定の結果によると $(GaP)_2(InP)_2$ 短周期超格子成長による量子細線構造での横方向の組成変調は、約20%である^{3,5)}。

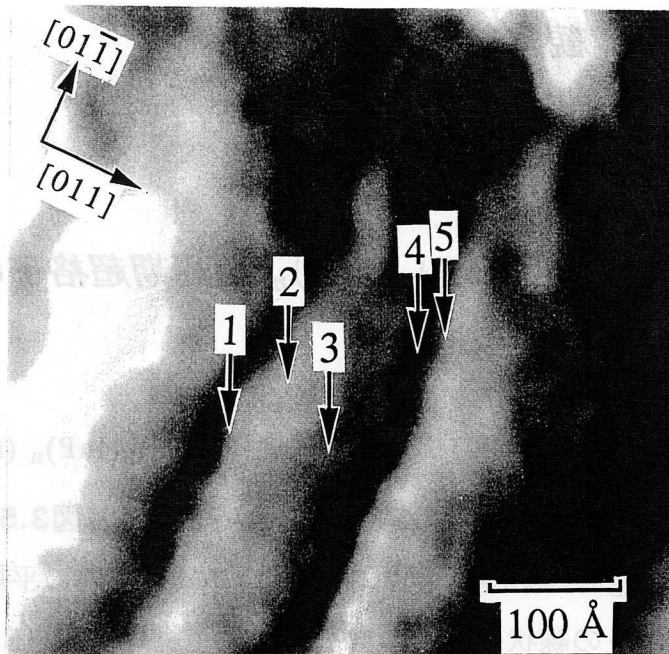


図3.4 GaAs (100) just基板上に $(\text{GaP})_2$ $(\text{InP})_2$ 短周期超格子の成長による自己形成量子細線構造のSTM image

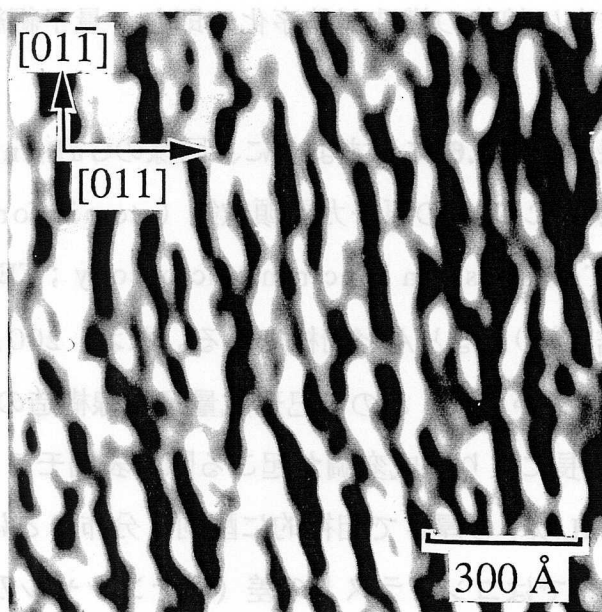
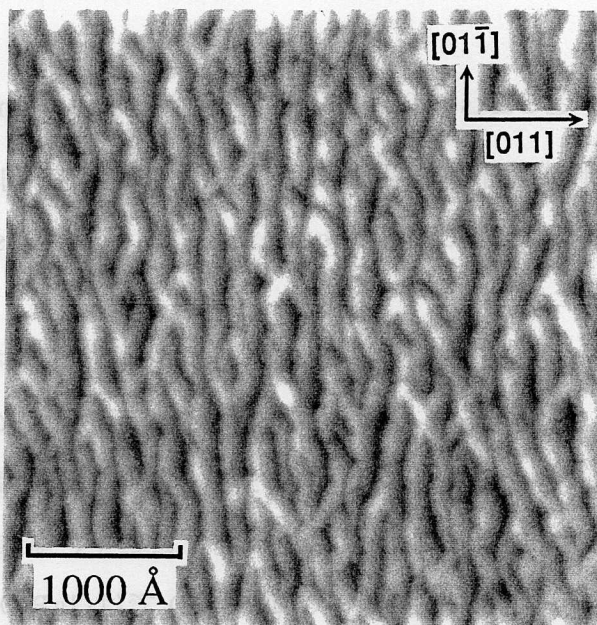


図3.5 GaAs 2° off 基板上に $(\text{GaP})_{1.5}$ $(\text{InP})_{1.5}$ 短周期超格子の成長による自己形成量子細線構造のSTM image

(GaP)_n(InP)_m短周期超格子のSTS測定

(a)



(b)

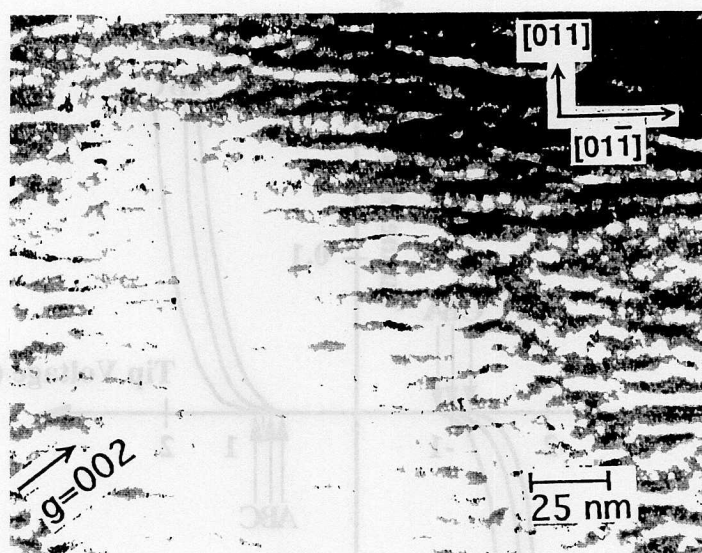


図3.6 GaAs基板上に3000 Åの(GaP)_n(InP)_n短周期超格子の成長による自己形成量子細線構造の(a)AFMと(b)TEMの観察結果

3.3.2 GaAs(100) 基板上

$(\text{GaP})_n(\text{InP})_m$ 短周期超格子のSTS 測定

GaAs (100) just と GaAs (100) 2° off 基板上に $(\text{GaP})_n(\text{InP})_n$ ($N=1.5\sim 2$) 短周期超格子の成長による自己形成量子細線構造において面内[011]方向に横方向組成変調が起こることをより詳しく調べるためにSTS (scanning tunneling spectroscopy) 測定を行った。

図3.4のSTM imageのcontrastから明るい領域を(A)、中間ほどの領域を(B)、暗い領域を(C)とし、各領域のI-Vカーブを図3.7に示す。この結果によると、明るい領域(A)では $dI/dV=0$ となる電圧幅が約1.75 Vであり、暗い領域の(C)では $dI/dV=0$ となる電圧幅が約2.10 Vであることがわかった。ここで、領域(A)での電圧幅がInPのband-gap energyである1.35 eVに近く、領域(C)ではGaPの2.26 eVに近い値を示すことは、この電圧幅はその場所でのband-gap energyと関係あると考えられる^{12~14}。

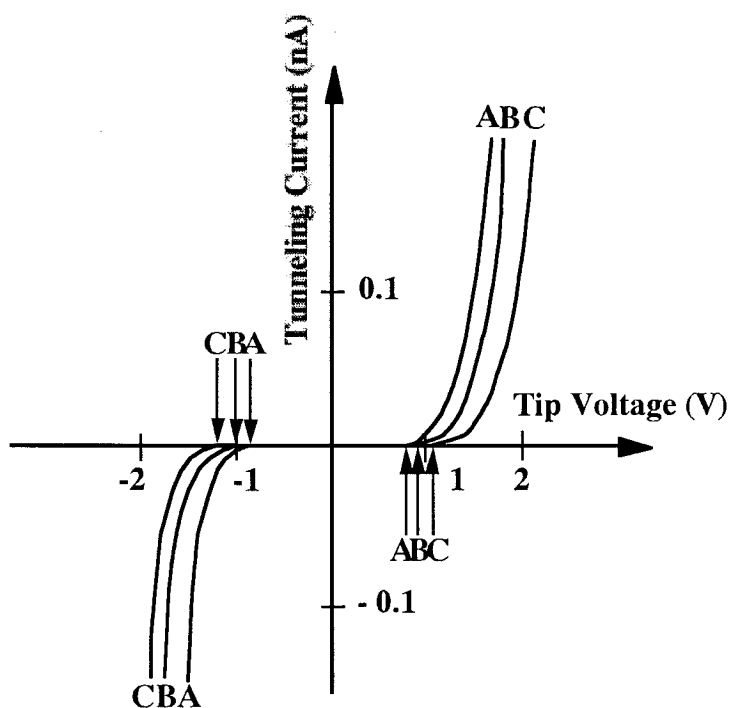


図3.7 各領域におけるI-Vカーブ

このことにより、STM imageでの明るい領域はInの組成比が高い、In-rich領域、暗い領域はGaの組成比が高いGa-rich領域であることが確認された。また、contrastの違いがある領域では、 $dI/dV=0$ となる立ち上がりの点に違いがあり、これはそれぞれの領域での band-gap energy に差があることなどがわかった。

さらに、自己形成量子細線構造の組成変調が起こることをより詳しく調べるため図3.4のサンプルに対して、図3.8に示しているように、量子細線構造が伸びている $[01\bar{1}]$ 方向 (line A~D) とその直角方向である $[011]$ 方向 (point 1~5) に沿ってSTS測定を行った

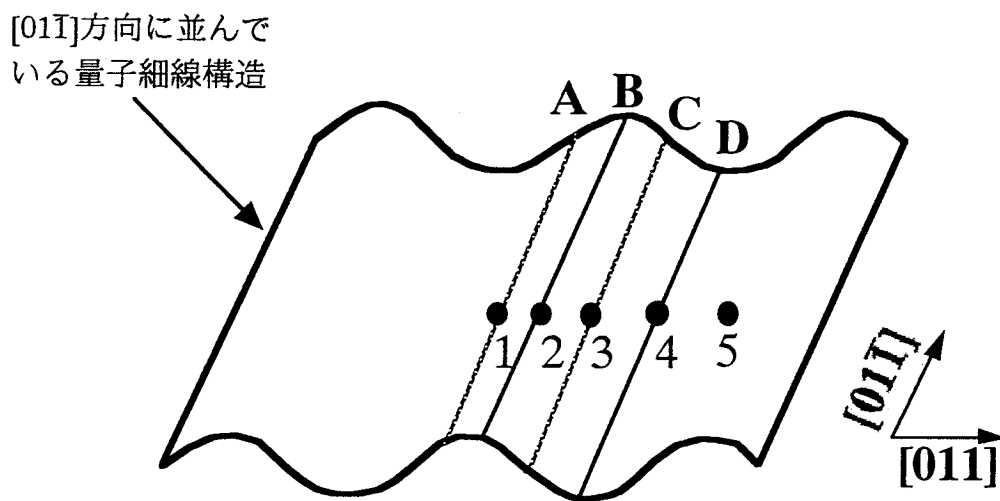


図3.8 STM imageのコントラストから想定したSTS測定方法

図3.9に量子細線構造が伸びている $[01\bar{1}]$ 方向に沿ってSTS測定を行った結果を示す。この図によると、 $dI/dV=0$ となる電圧幅は、明るい領域のLine Bでは約1.73 V~1.78 V、暗い領域のLine Dでは約2.00 V~2.08 V、中間ほどのコントラストの領域のLine AとCでは約1.87 V~1.93 Vであり、電圧幅の変動が少なくほぼ一定であることがわかった。このように同じLine上には、ポテンシャルの変化していないことから、量子細線構造が伸びている $[01\bar{1}]$ 方向には、組成変調がほとんど起こっていないことが明らかになった (8,10,11)。

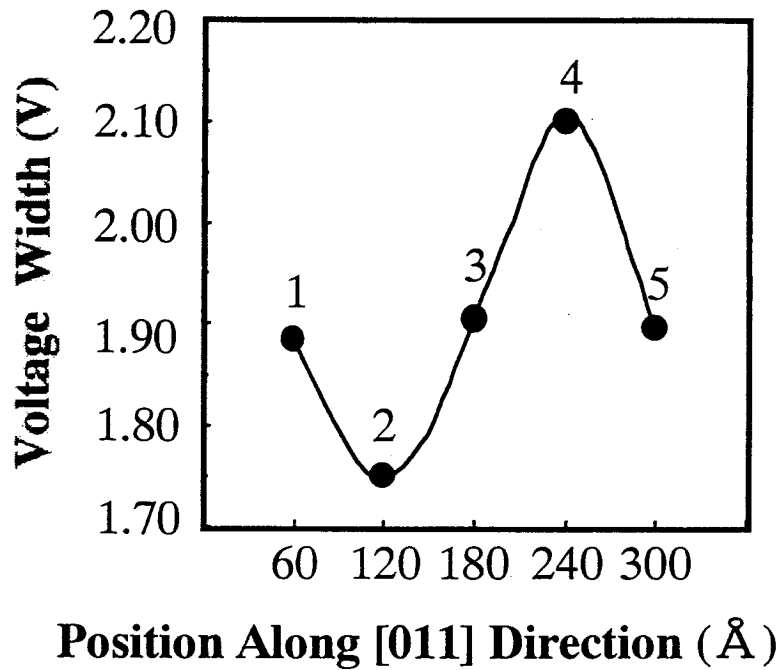


図3.9 STS測定による $[01\bar{1}]$ 方向の電圧幅の変化

しかし、図3.10に示している量子細線構造の直角方向である $[011]$ 方向のSTS測定結果では、 $dI/dV=0$ となる電圧幅が、明るい領域のPoint 2では約1.75 V、暗い領域のPoint 4では約2.10 V、中間ほどのコントラストの領域のPoint 1、3、5では約1.89 V~2.03 Vであり、sine関数的に変化していることが明らかになった。この結果によると、 $[011]$ 方向には、面内組成変調が起こったことによりポテンシャルの分布がsine曲線のように変化（組成の変動：約20%）しており、組成変動率が約20%であったEDX(Energy-dispersive X-ray)の測定結果とも一致していることがわかった^{3,5)}。（詳細は後述）

このようなことなどから、量子細線構造はGaAs基板に対して異なる格子定数をもった超格子を成長すると歪み補償効果により、歪みが緩和されながら面内組成変調が起こるため、マイグレーションしやすいV族のmissing dimer rowの方向に伸びていくことにより自己形成されると考えられる。

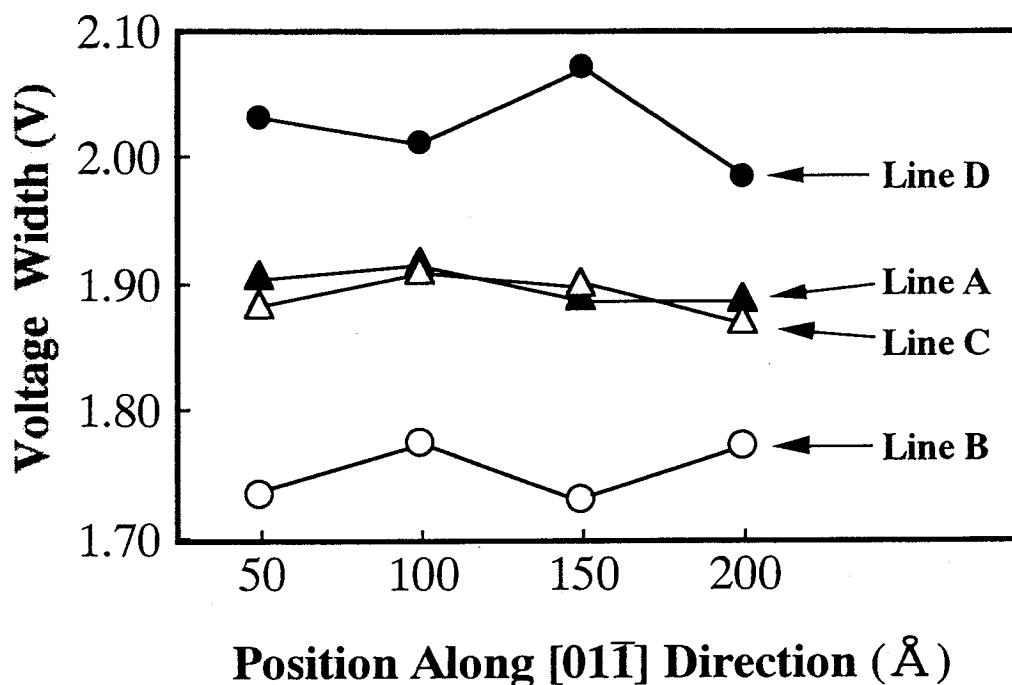


図3.10 STS測定による[011]方向の電圧幅の変化

3.3.3 量子細線構造の自己形成過程の考察

以上のSTM観察及びSTS測定結果により、GaAs(100) just とGaAs (100) 2° off基板上に $(\text{GaP})_n(\text{InP})_n$ ($n=1.5\sim 2$)短周期超格子を成長することによって、量子細線構造が自己形成されることが明らかになり、その自己形成過程は次のように考察される。自己形成過程における各段階での様子を図3.11に示す。

例えば、 $m \cong n = M \leq 2$ ($M=$ 整数) のときには、最初にGaPを成長すると、III族原子がマイグレーションしやすいV族ダイマー方向([011]方向)に移動する^{9,15}。

Ga原子は成長温度、Pの分圧などによって決定される一定時間表面を自由に移動した後、Pと結合し微小なGaPアイランド (Island) を形成する。しかし、アイランドの周辺

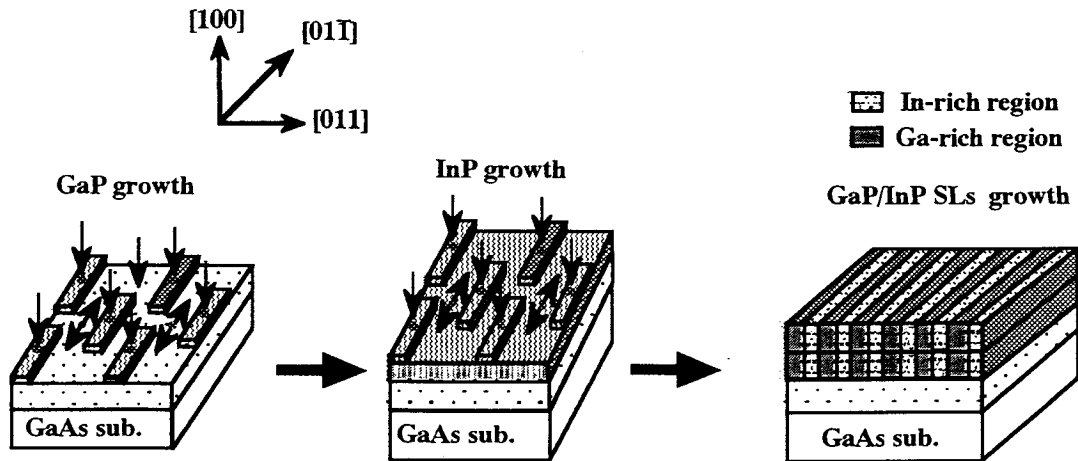


図3.11 量子細線構造の自己形成過程

部分ではダングリングボンド (dangling bond) の発生によって表面エネルギーが局所的に上昇し、このため吸着されたP原子は不安定で脱離しやすい状態になる。この結果、小さいアイランドの周囲でP原子 (分子) が再蒸発し、孤立したGa原子を作る。この孤立したGa原子とM-MLよりも過剰のGa原子は成長表面でアイランドを形成することになる。これらのアイランドはGa原子の表面マイグレーションの起こりやすい方向 ((100)面では $[01\bar{1}]$ 方向) に伸びる。このように一方向に伸びたGaPアイランドは次のInP成長では余分の歪みを生じさせ、この歪みがきっかけになり、InPはGaPアイランドを避ける形で同じ方向に伸びたInPアイランドが形成される。このように交互に組成の変動が生じさせることによって $[01\bar{1}]$ 方向に線状の構造が秩序化、即ち、量子細線構造が自己形成されると考えられる。

3.4 結言

本章では、GaAs(100) just とGaAs (100) 2° off基板上に(GaP)_n(InP)_n (N=1.5~2)短周期超格子をガスソースMBE成長したサンプルの表面を真空一貫プロセス装置内のSTM装置を用いて清浄な表面のまま観察し、STM/STS測定を行ったことについて述べた。

他の方法で作製した量子細線構造に比べて1桁程度高い、面内周期が平均約100 Åであり面内密度は約100本/ μmである自己形成量子細線構造 (Self-formed Quantum Wire Structures) が、III族原子がマイグレーションしやすい[011̄]方向に伸びながら自己形成されることがわかった。さらに、この構造の直角方向である[011]方向には、面内組成変調が起ることによりポテンシャルの分布がsine関数的に変化 (組成の変動: 約20%) していることがわかり、この量子細線構造は、歪み補償効果により、歪みが緩和されながら面内組成変調が起こるため、マイグレーションしやすい方向に伸びていくことにより自己形成されると考察した。また、自己形成量子細線構造の測定法としてSTM/STSが有効であることが明らかになった。

参考文献

- 1) K. Y. Cheng, K. C. Hsieh and J. N. Baillargeon : Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 2892
- 2) P. J. Pearah, A.C. Chen, A. M. Moy, K.C. Hsieh and K.Y. Cheng : IEEE J. Quantum Electron **30** (1994) 608
- 3) S. J. Kim, H. Asahi, K. Asami and S. Gonda : Inst. Phys. Conf. Ser. 145 (1996) 91
- 4) S.J. Kim, H. Asahi, K. Asami, T. Ishibashi and S. Gonda : Adv. Prog. of 22nd Int. Symp. Compound Semiconductors,(1995) PF-26.
- 5) 金 成珍 : 博士論文、大阪大学大学院工学研究科 (1998)
- 6) 金 成珍、朝日一、武本美紀、盧 柱亨、浅見久美子、武内道一、石橋武、権田俊一 : 応用電子物性分科会会誌、第1巻、第5号 (1996) pp.48-53
- 7) 盧 柱亨、朝日一、金 成珍、武本美紀、権田俊一 : 第43回応用物理学会関係連合講演会・予稿集 (1996) 26pS-14
- 8) 朝日一、金 成珍、盧 柱亨、筆田 麻祐子、浅見 久美子、権田 俊一 : 表面科学 Vol. **19**, No. 9 (1998) pp. 565-572
- 9) K. C. Hsieh, J. Y. Baillargen and K.Y. Cheng : Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 2244.
- 10) J.H. Noh, H.Asahi, S.J.Kim, M.Takemoto, S.Gonda : Jpn.J.Appl.Phys. **35** (1996) 3743-3748
- 11) J.H. Noh, H.Asahi, S.J.Kim, M.Takemoto, S.Gonda : Abst. The 3rd Intl. Colloquium on STM(1995), p.51
- 12) V. Bressler-Hill, M. Wassermeir, K. Pond, R. Maboudian, G. A. D. Briggs, P. M. Petroff and W. H. Weinberg : J. Vac. Sci. & Technol. **B10** (1992) 1881.
- 13) A. Gomyo, T. Suzuki, K. Kobayashi, S. Kawata and I. Hino : Appl. Phys. Lett. **50** (1987) 673.
- 14) H. Salemink and O. A. Albrektsen : Phys. Rev. **B47** (1993) 16044.
- 15) A. C. Chen, A. M. Moy, L. J. Chou, K. C. Hsieh and K. Y. Cheng : Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 2694.

第4章 GaAs (N11)A 基板上GaP/InP 短周期超格子 成長による自己形成量子ドット構造

4.1 緒言

前章では、GaAs (100) 基板上に(GaP)_n(InP)_n短周期超格子を成長すると量子細線構造が自己形成されることを示した。これに対し、様々な面方位を持つGaAs(N11)A (N=2~5)基板上に(GaP)_n(InP)_m短周期超格子をガスソースMBE成長することにより、表4.1に示すように量子ドット構造が自己形成されることが我々のグループにより見出されている^{1~3})。この表によると、GaAs(100)基板上にGaP/InP短周期超格子のMLの数(n/m)を1/1にした場合やそれ以上(n/m)にした場合の両方ともに量子細線構造になる。しかし、GaAs(N11)A基板上にGaP/InP短周期超格子のMLの数を1/1にした場合には、

Substrate Orientation	Angle(deg)	Step Width	(GaP) ₁ (InP) ₁ SL	(GaP) _n (InP) _m SL
(100)	0°	—	Wire (120 Å)	Wire (120 Å)
(511)A	15.8°	16.7 Å	superlattice (14 Å)	dot(160 Å)
(411)A	19.5°	12.9 Å	superlattice (11 Å)	dot(110 Å)
(311)A	25.2°	9.6 Å	superlattice (13 Å)	dot(220 Å)
(211)A	35.3°	13.0 Å	superlattice (10 Å)	dot(130 Å)
(111)A&B	54.7°	—	Cu-Pt type ordering	superlattice

表4.1 様々な面方位のGaAs基板上GaP/InP短周期超格子成長結果

自己形成は起こらず成長した通りの超格子構造になるのに、MLの数を n/m にして成長した場合には量子ドット構造になるということである^{4~12})。したがって、本章ではGaAs(N11)A (N=3, 4) 基板上にGaP/InP短周期超格子のMLの数 (n/m) を1.5/1.88と2/2.5に変えながら成長したサンプルとGaAs(311)A基板上に短周期超格子の成長の順序を変えた $(\text{InP})_m(\text{GaP})_n$ をガスソースMBE成長したサンプルの量子ドット構造の自己形成 (図4.1) についてSTM/ STS観察を通して自己形成構造の表面形状・構造だけではなく、面内ポテンシャルの分布などについても調べた。

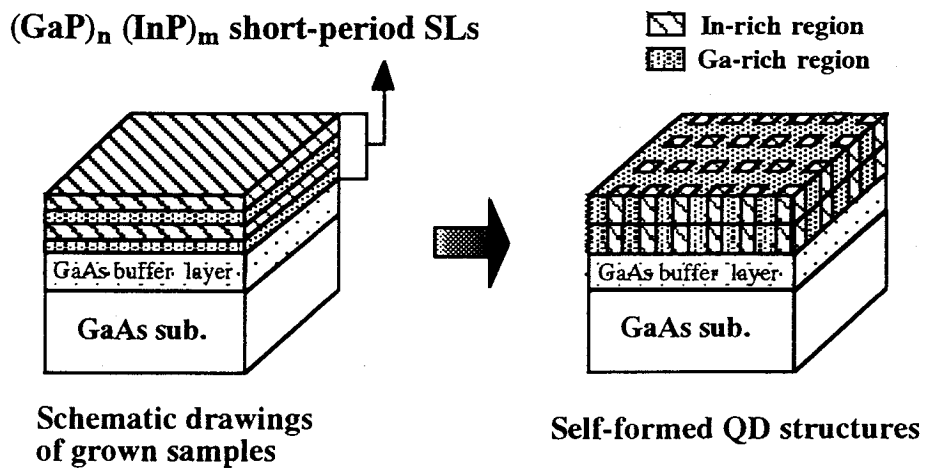


図4.1 $(\text{GaP})_n(\text{InP})_m$ 短周期超格子の成長による自己形成量子ドット構造

4.2 試料及び実験方法

4.2.1 GaAs基板の前処理

本章の実験で用いた基板はGaAs(311)Aと(411)Aであり、いずれもSiドープのn-型でキャリア密度約 $4.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のものである。

GaAs基板の前処理については、 $5 \times 7 \text{ mm}$ の長方形に切断し、本論文の3.2.1節で述べた手順と同様の方法で基板表面の油膜の除去、エッチングを行なった。

4.2.2 GaAs(N11)A 基板上

$(\text{GaP})_n (\text{InP})_m$ 短周期超格子のガスソース MBE 成長

油膜の洗浄と化学エッチングが終わった試料をSTM専用のMo製試料ホルダーにInで貼り付け、交換室から超高真空一貫装置に導入した。本章の実験でも本論文の3.2.2節で述べた方法・条件と同様に搬送室内で 520°C でのpreheating、成長室で基板温度 620°C での10分間のthermal cleaningを行い、表面酸化膜を除去した。

その後、基板温度を成長温度に下降し、本論文の3.2.2節と同様の方法・条件でGaAs基板上にSiドープしたGaAs buffer layerのガスソースMBE成長を約 2000 \AA 行なった。

これらの成長においては、かなり微妙であり成長中に見られるAs安定化(2×4)再構成表面は(N11)Aの傾斜基板の特性上2倍方向のRHEEDパターンを観察しながら保つようにした。

その上に、**図4.2**に示す構造の様に $(\text{GaP})_n (\text{InP})_m$ のMLの数、即ち、 n/m を1.5/1.88

と2/2.5の短周期超格子をそれぞれ18サイクルの成長を下記の条件で行った。サンプルの短周期超格子構造を精密に作製するために、ソースのセルが一定の流量を流すように各セルの温度を制御したうえ、パソコンによりガスソースMBEのシャッターの開閉時間を制御を行いながら作製した。

基板温度 : 460 °C

成長速度 : GaP=3.270 sec/ML (\approx 3000 Å/hour)

InP=3.521 sec/ML (\approx 3000 Å/hour)

PH₃ 流量 : 1.2 SCCM

Siドープ濃度 : 約 $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

SLのML数 : 1.5/1.88, 2/2.5

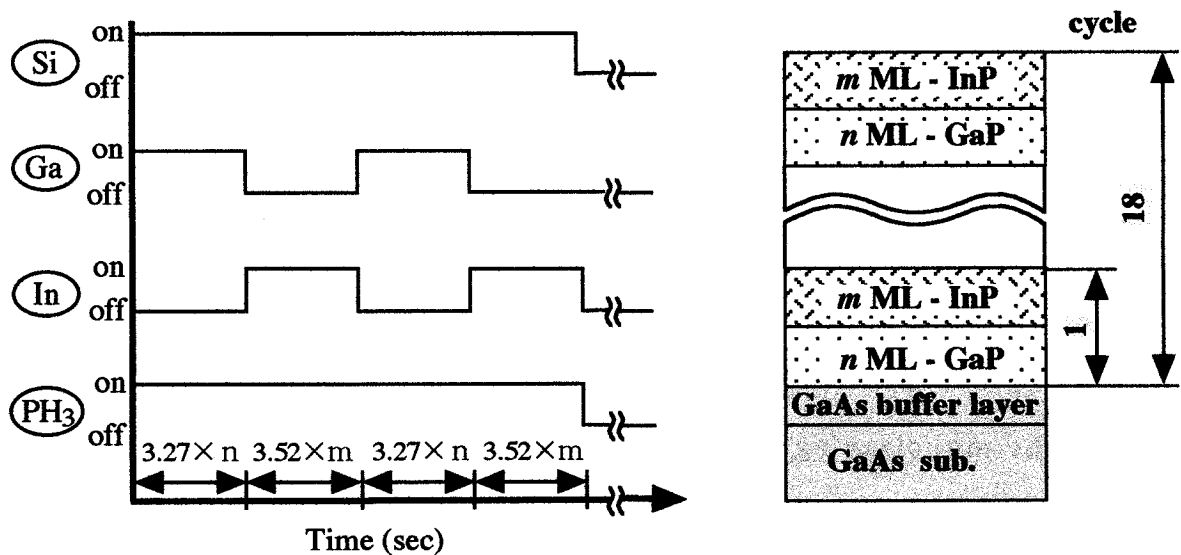


図4.2 $(\text{GaP})_n(\text{InP})_m$ 短周期超格子成長におけるシャッター制御プログラムとサンプルの構造

また、短周期超格子の成長の順番を変え、**図4.3**に示すように、先にInP層から成長を行い、 $(\text{InP})_m(\text{GaP})_n$ ($m/n = 1.88/1.5$ と $2.5/2$) 短周期超格子を上記と同様の条件でサンプルを作製した。

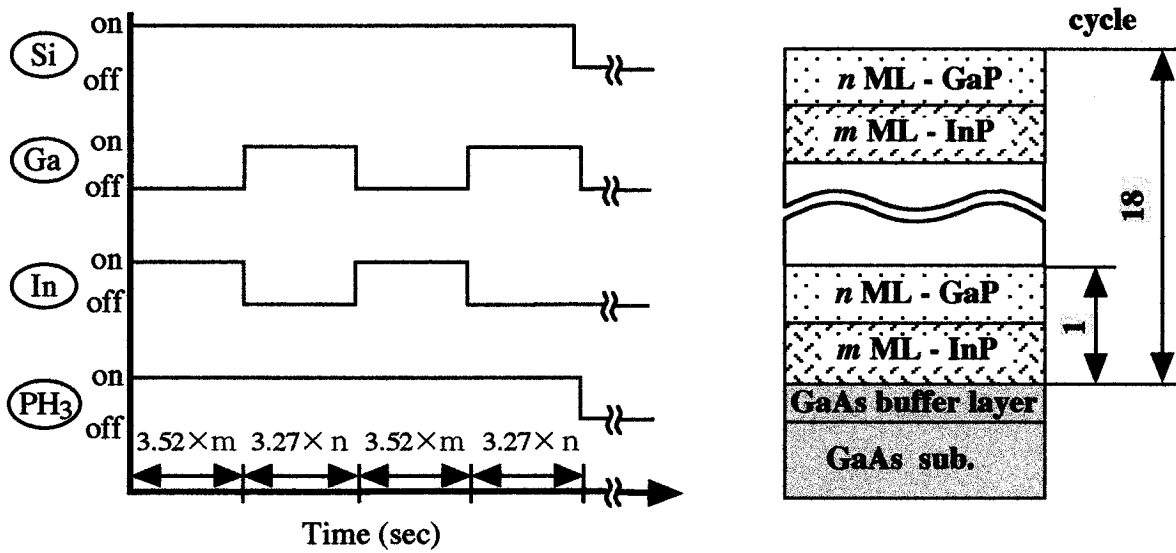


図4.3 $(\text{InP})_m(\text{GaP})_n$ 短周期超格子成長におけるシャッター制御プログラムとサンプルの構造

4.2.3 STM 観察及び STS 測定

以上の方法でガスソースMBE成長したサンプルは、成長室から取り出し、超高真空中の搬送室を通してSTMチャンパーに移した。

その後、3.2.3節と同様の手順と方法に従い下記の測定条件でSTM観察及びSTS測定を行った。

走査周波数 : 1.00 Hz ~ 5.00 Hz

走査範囲 : $\times 2000 \text{ \AA}$ ~ $\times 400 \text{ \AA}$

サンプルバイアス電圧 : -1.5 V ~ -3.5 V

トンネル電流 : 0.3 nA ~ 1.0 nA

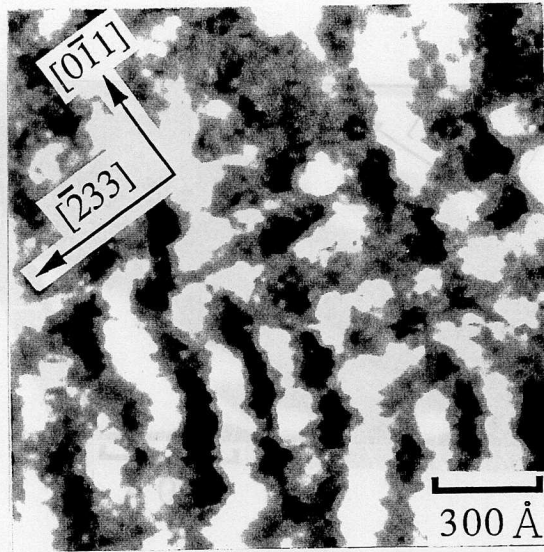
探針材料 : W、Pt-Ir

4.3 STM/STS 観察結果及び考察

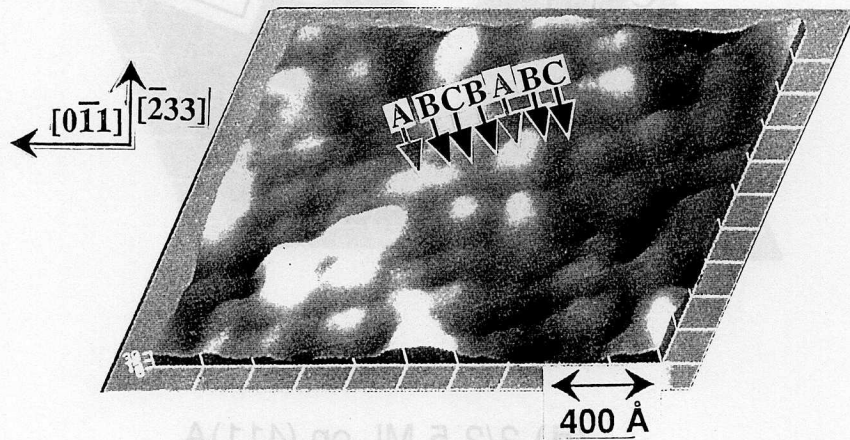
4.3.1 GaAs(111)A 基板上

$(\text{GaP})_n(\text{InP})_m$ 短周期超格子のSTM観察

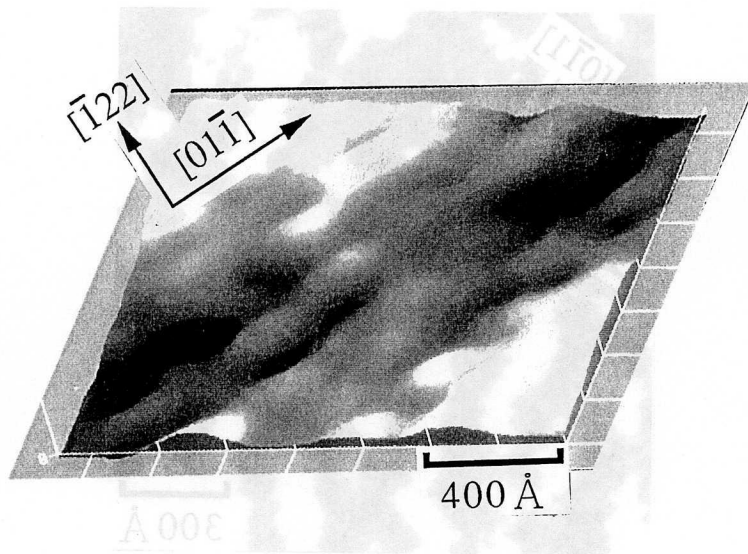
GaAs(311)Aと(411)A基板上に $(\text{GaP})_{1.5}(\text{InP})_{1.88}$ と $(\text{GaP})_2(\text{InP})_{2.5}$ 短周期超格子の成長したサンプル表面のSTM観察結果を図4.4(a)~(d)に示す。これらの量子ドット構造はGaAs(100) just 及び GaAs (100) 2° off面上に成長した場合とは異なり、4つのサンプルともに面内2つの方向 (GaAs(311)A基板上では、 $[0\bar{1}1]$ 方向と $[233]$ 方向、(411)A基板上では $[0\bar{1}1]$ 方向と $[122]$ 方向) に並んだ量子ドット構造が明瞭に観察された。さらに、面内周期分布は約15nmから25nmであり、面密度も $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ と他の方法より1桁程度高い。この2つの方向に並んだ量子ドット構造は、 $[0\bar{1}1]$ 方向と $[0\bar{1}1]$ 方向にわずかに伸びており、III族原子がマイグレーションしやすいV族のmissing dimer rowの方向と一致していることから、(100)面上での $[0\bar{1}1]$ 方向の組成変調に加えて面内 $[233]$ 方向と $[122]$ 方向 ((100)面では $[011]$ 方向) に横方向組成変調 (lateral composition modulation) が起こり、自己形成されたと考えられる。



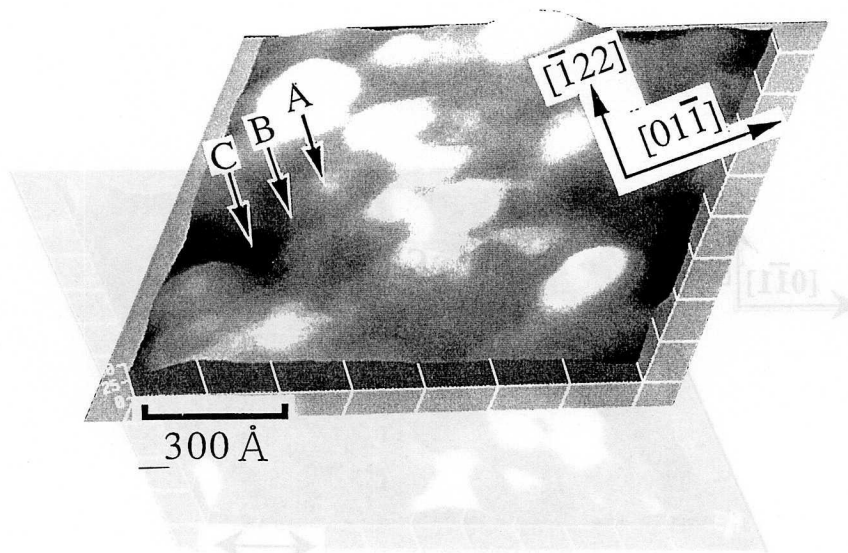
(a) 1.5/1.88 ML on (311)A



(b) 2/2.5 ML on (311)A



(c) 1.5/1.88 ML on (411)A



(d) 2/2.5 ML on (411)A

図4.4 GaAs (111)A基板上に $(\text{GaP})_n (\text{InP})_m$ 短周期超格子成長による自己形成量子ドット構造のSTM image

図4.4のSTM imageでは、自己形成された量子ドット構造が明るい領域として観察されている。量子ドット構造の面内周期（サイズ）は、cross sectional analysis modeによりそれぞれのサンプルから120個ずつ測定し、その結果をプロットしたヒストグラムを図4.5と図4.6に示す。これらの結果をまとめると表4.2に示すようになり、基板の面方位とGaP/InP短周期超格子のMLの数（ n/m ）による違いなどがわかった。それぞれのサンプル共にV族のmissing dimer row（(100)面では $[0\bar{1}1]$ 方向に当たる）の方向である $[0\bar{1}1]$ と $[01\bar{1}]$ 方向に伸びる傾向を持っている^{13,14}。ドットサイズの分布はそれぞれ平均約±10%であった。また、同サンプルにおいてAFM観察を行った結果、表面のroughnessは、平均±0.2~0.5 Åでありほとんど平坦であることがわかった。量子ドット構造のGaAs基板面方位依存性とGaP/InP短周期超格子のモノレイヤ数との関係を図4.7と図4.8に示す。これからわかるように、短周期超格子の n/m を増やすことによってドットサイズも大きくなり、GaPとInP層の間に大きいstrainが存在することを示す。つまり、このstrainが面内2方向に組成変調の原動力になり量子ドット構造が自己形成されると考えられる。即ち、同じ面方位を持つ基板上に n/m が1.5/1.88と2/2.5の短周期超格子を成長した時、 n/m を増やすことによってドットサイズが大きくなるのは、GaPを1.5ML成長した場合より2ML成長したのほうが過剰の原子が多いことと格子不整合によるstrainの増加により、2/2.5短周期超格子の成長サンプルの方がより大きいIslandが形成されるなど、結果的にその層の上にInPを成長したときにも影響を与えると考えられる。

Substrate orientation	Direction	$(\text{GaP})_n (\text{InP})_m \text{ SL}$	
		1.5 ML/1.88 ML	2 ML/2.5 ML
(311)A	$[233]$	17.6 nm	20.3 nm
	$[0\bar{1}1]$	17.6 nm	21.8 nm
Dispersion		± 9 %	± 12 %
(411)A	$[\bar{1}22]$	19.8 nm	22.9 nm
	$[01\bar{1}]$	21.9 nm	24.2 nm
Dispersion		± 12 %	± 7 %

表4.2 GaAs (N11)A基板上 $(\text{GaP})_n (\text{InP})_m$ 短周期超格子成長による自己形成量子ドット構造のサイズおよび分布

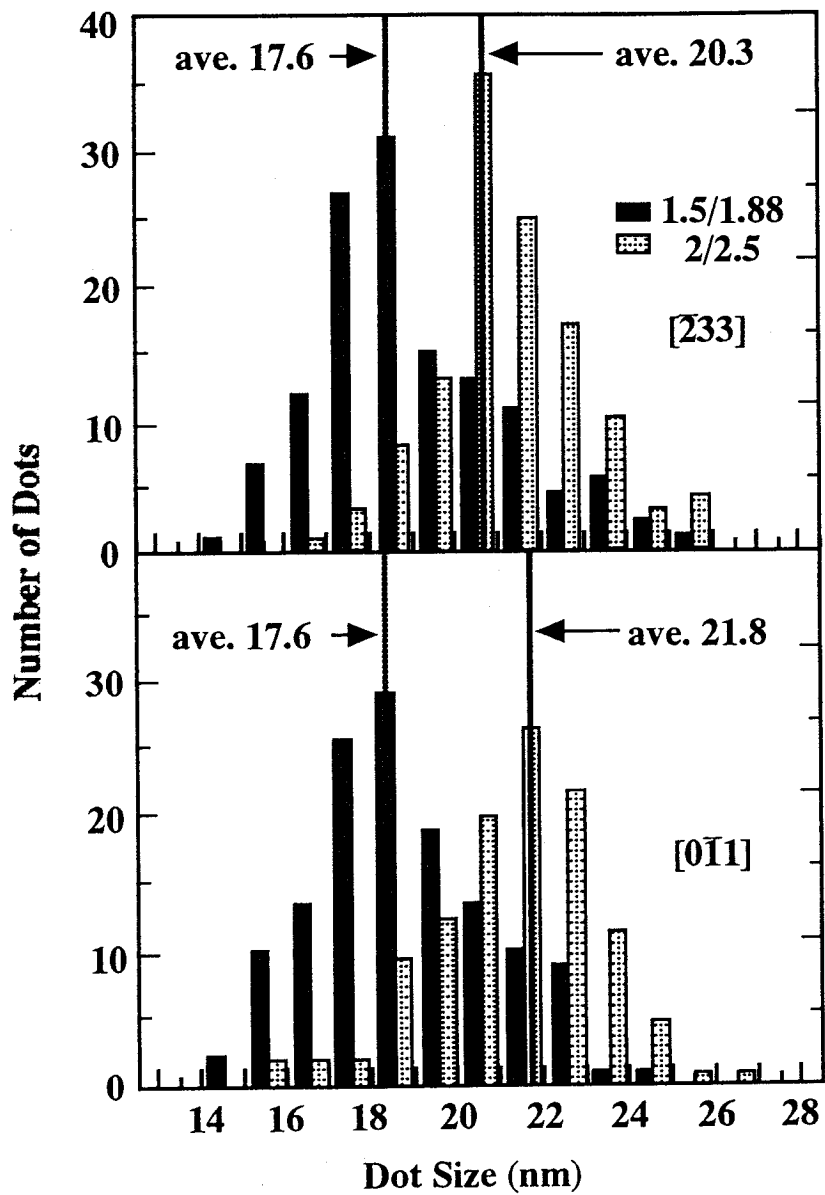


図4.5 GaAs(311)A基板上への $(\text{GaP})_n(\text{InP})_m$ 短周期超格子成長により自己形成された量子ドットのサイズ分布のヒストグラム

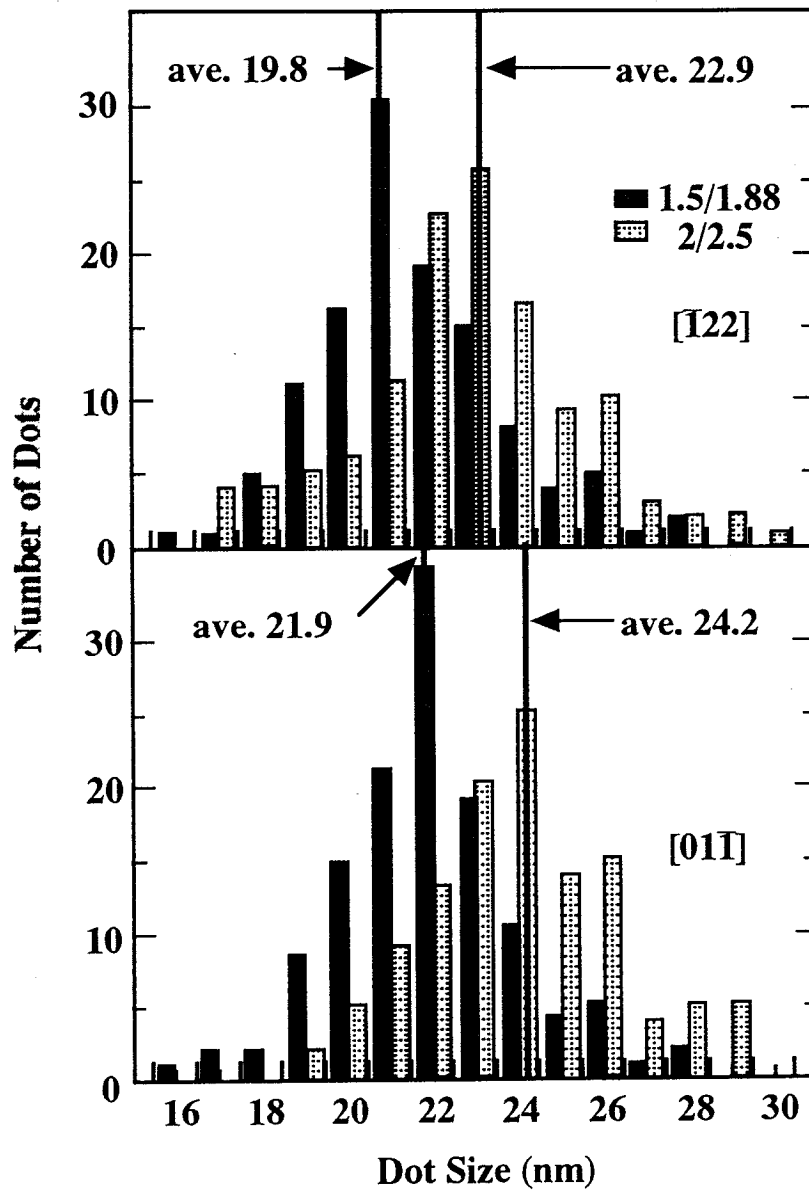


図4.6 GaAs(411)A基板上への $(\text{GaP})_n (\text{InP})_m$ 短周期超格子成長により自己形成された量子ドットのサイズのヒストグラム

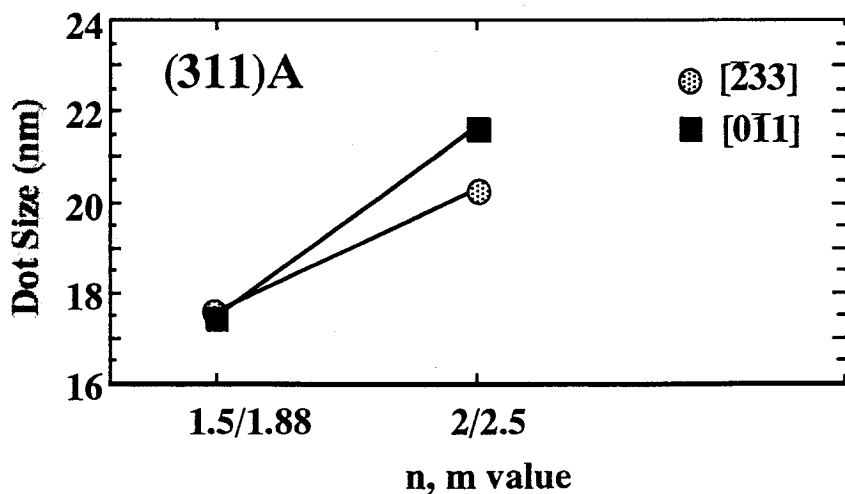


図4.7 GaAs(311)A基板上量子ドット構造サイズの基板の面方位と短周期超格子ML数(n/m) の依存性

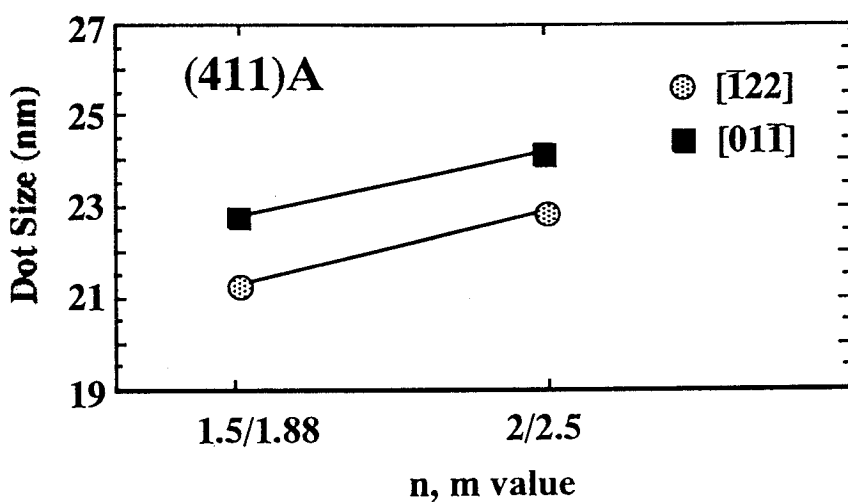


図4.8 GaAs(411)A基板上量子ドット構造サイズの基板の面方位と短周期超格子ML数(n/m) の依存性

4.3.2 GaAs(111)A 基板上

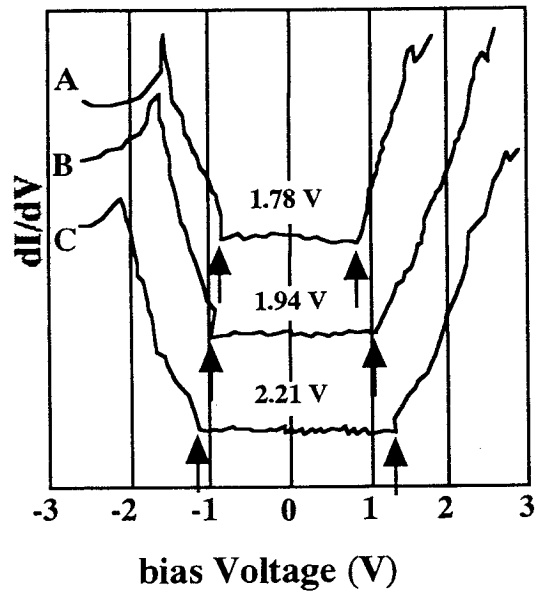
$(\text{GaP})_n(\text{InP})_m$ 短周期超格子のSTS測定

GaAs(311)Aと(411)A基板上への $(\text{GaP})_{1.5}(\text{InP})_{1.88}$ と $(\text{GaP})_2(\text{InP})_{2.5}$ 短周期超格子の成長による自己形成量子ドット構造において、面内[011]方向に横方向組成変調が起こることをより詳しく調べるためにSTS測定を行った。

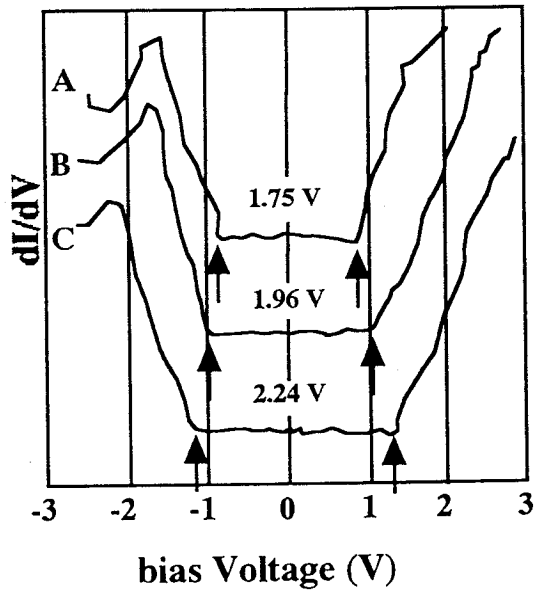
本章でも3.3.2節と同様に、図4.4のSTM imageの明るい領域を(A)、中間ほどの領域を(B)、暗い領域を(C)に区別し、量子ドット構造が並んでいる二つの方向に沿ってSTS測定を行った。それぞれのサンプルの dI/dV vs. V カーブを図4.9に示す。この結果によると、それぞれのサンプルともに、明るい領域(A)の $dI/dV=0$ となる電圧幅が約1.71 V~1.78 V、暗い領域(C)の $dI/dV=0$ となる電圧幅が約2.21 V~2.38 Vであることから、STM imageでの明るい領域はInの組成比が高い、In-rich領域、暗い領域はGaの組成比が高いGa-rich領域であることが確認された^{15~17)}。即ち、contrastの違いがある領域では、 $dI/dV=0$ となる立ち上がりの点に違いがあり、それぞれの領域でのband-gap energyに差があることがわかった。

図4.9に示しているSTS測定結果は表4.3のようにまとめることができる。即ち、それぞれの面方位 GaAs (311)A、GaAs (411)Aならびに n/m を1.5/1.88と2/2.5に変化させた時のA、B、C点での $dI/dV=0$ となる電圧幅を表4.3のようにまとめられる。 $dI/dV=0$ となる電圧幅はその場所でのband-gap energyと関係があると考えられ、この値は図4.4のSTM imageのcontrastに従って変化し、明るい領域(In-rich region)、暗い領域(Ga-rich region)は、各々電圧幅が小さい領域、大きい領域に対応している。

さらに、 n/m を増やすことによってドットサイズも大きくなるSTM観察結果(図4.5、4.6、4.8、表4.2)と対応して、表4.3では n/m を1.5/1.88から2/2.5に変化させたときに $dI/dV=0$ となる電圧幅の変化する範囲が少し大きくなっていることがわかった。この結果では、GaAsの(311)A、(411)A基板の面方位の差による影響はほとんど見出せず、2/2.5 SLサンプルの電圧幅の変化する範囲が少し大きくなっていることは n/m を大きくすると面内組成変調が起こる原動力である格子定数の差によるstrainが増加するため、ドットサイズと電圧幅の変化する範囲に違いが生じると考えられる^{18,19)}。



(a) 1.5/1.88 on (311)A



(b) 1.5/1.88 on (411)A

図4.9 STIS測定による dI/dV vs. V カーブ

contrast による領域	1.5/1.88 on (311)A	2/2.5 on (311)A	1.5/1.88 on (411)A	2/2.5 on (411)A
A	1.78 V	1.76 V	1.75 V	1.71 V
B	1.94 V	1.95 V	1.96 V	1.92 V
C	2.21 V	2.26 V	2.24 V	2.38 V

表4.3 GaAs (N11)A基板上(GaP)_n (InP)_m 短周期超格子成長による自己形成量子ドット構造のサイズおよび分布

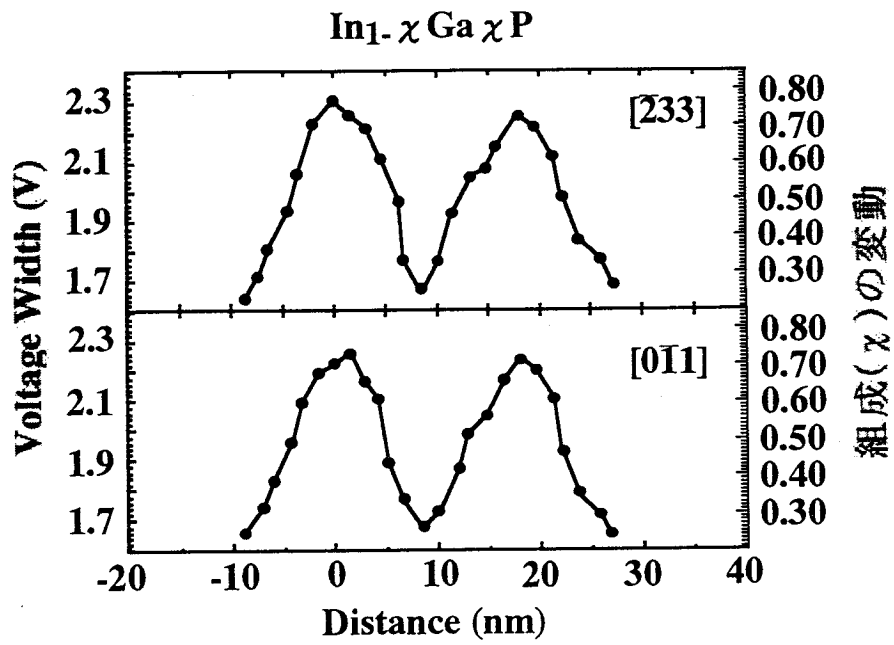
図4.10はGaAs(311)Aと(411)A基板上に (GaP)_{1.5} (InP)_{1.88} 短周期超格子を成長したサンプルでは、 $dI/dV=0$ の電圧幅の面内方向の変化の様子をプロットしてある。この結果も本論文の第3章でのSTS測定結果と同様に、自己形成された量子ドット構造の面内2方向にポテンシャルの分布がsine関数的に変化していることがわかる。

さらに、次の式²⁰⁾

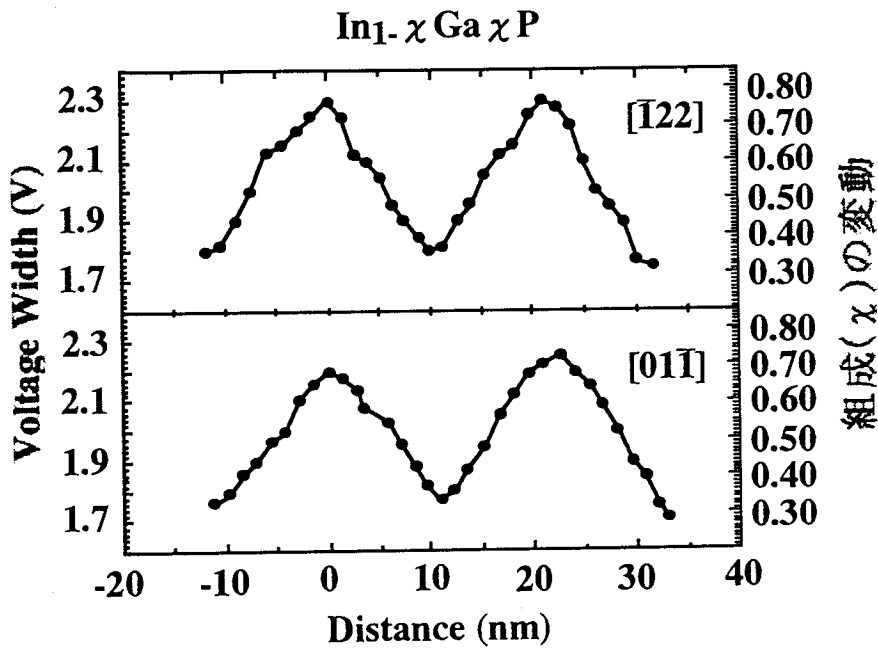
$$E_g = 1.351 + 0.643 \chi + 0.786 \chi^2$$

により $\text{In}_{1-\chi}\text{Ga}\chi\text{P}$ の組成の変動 (χ) について計算した結果、組成変動率が約20%であることがわかり (図4.10)、本研究グループのEDX(Energy-dispersive X-ray) の測定結果¹⁸⁾とも一致していることが確認された。

そして、 $[011]$ と $[0\bar{1}\bar{1}]$ の二つの方向に約15~25nmで周期的な組成変動が起こっていることが明らかになった。(100)面とは異なり、 $[0\bar{1}\bar{1}]$ 方向にもポテンシャルの分布がsine関数的に変化していることは、(311)Aと(411)A面に存在するatomic stepとkinkなどの影響によると考えられる。



(a) 1.5/1.88 ML on (311)A



(b) 1.5/1.88 ML on (411)A

図4.10 GaAs(311)Aと(411)A基板上に $(\text{GaP})_{1.5}(\text{InP})_{1.88}$ 短周期超格子を成長したサンプルでの $dI/dV=0$ の電圧幅の面内方向

4.3.3 GaAs(311)A基板上

$(\text{InP})_{1.88}(\text{GaP})_{1.5}$ 短周期超格子のSTM/STS観察

これまでのGaP/InP短周期超格子ではGaAs基板上へGaP層を最初に成長し、次にInP層という順序で超格子成長を行い、自己形成を起こさせた。ここではInP層から短周期超格子成長をスタートさせた場合の結果について述べる。 $(\text{InP})_{1.88}(\text{GaP})_{1.5}$ 短周期超格子を成長したサンプル表面のSTM観察結果を図4.11に示す。

この場合にも、ほぼ完全な形を持った量子ドット構造が $[0\bar{1}1]$ と $[\bar{2}33]$ 方向に周期的に配列した明るい領域として観察された。

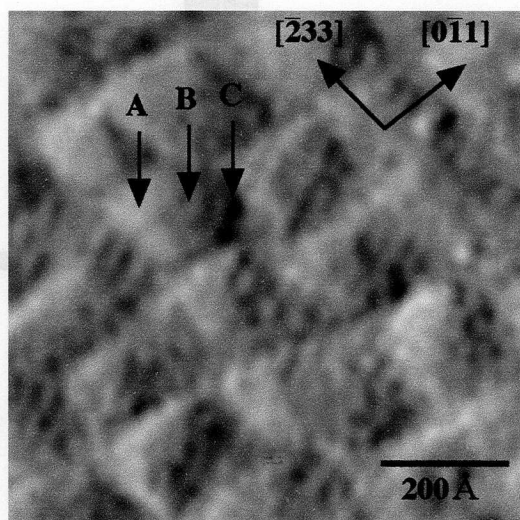


図4.11 GaAs(311)A基板上 $(\text{InP})_{1.88}(\text{GaP})_{1.5}$ 短周期超格子成長による自己形成量子ドット構造のSTM image

しかし、この量子ドット構造のサイズは、約19 nm~24 nmでありGaPから成長したサンプルの量子ドット構造よりも少し大きくなっていることがわかった(図4.12)。

図4.5のGaAs(311)A基板上に $(\text{GaP})_{1.5}(\text{InP})_{1.88}$ 短周期超格子を成長したサンプルと比較した結果を表4.4に示す。その結果によると、GaPから成長を始めた短周期超格子より

InPから成長を始めたサンプルのドットのサイズが約20~30%大きくなっていることがわかった。このことにより、一番最初に何を成長するのかによって量子ドット構造のサイズが決まるかがわかりこの自己形成過程は下地になるGaAsとその上に成長する物質の間の格子定数の差による歪みと関係すると考えられる。

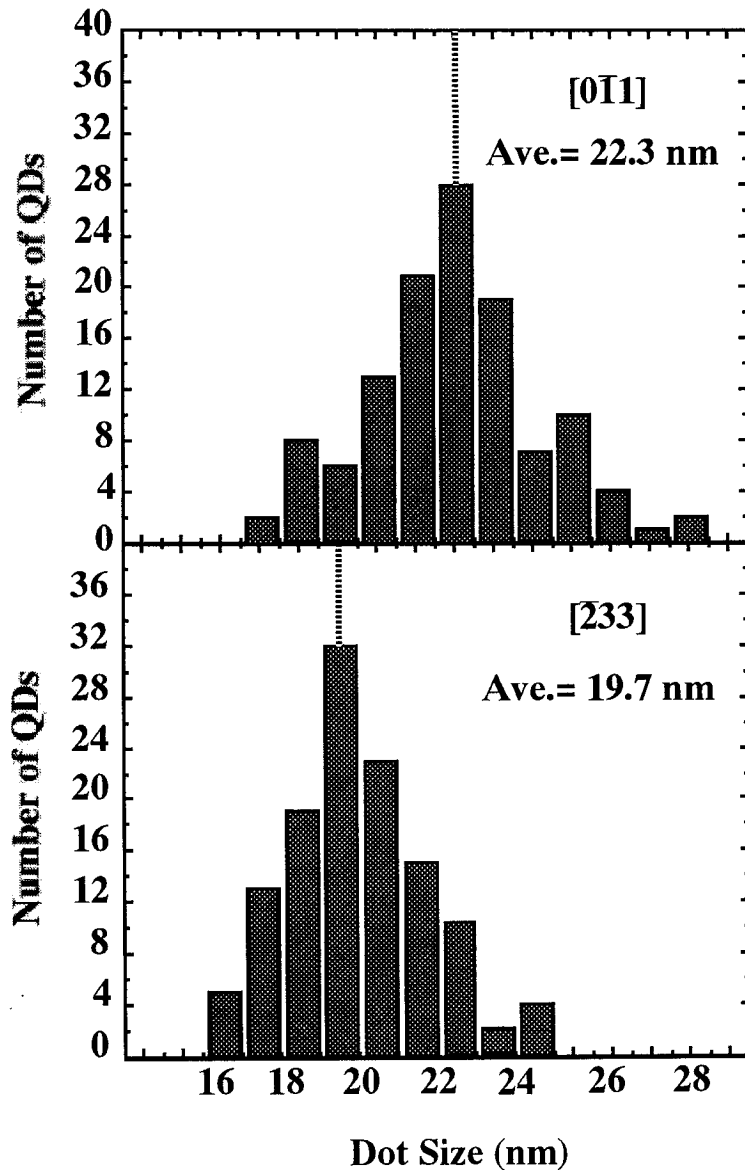


図4.12 GaAs(311)A基板上 (InP)_{1.88}(GaP)_{1.5}短周期超格子成長による自己形成量子ドット構造のサイズのヒストグラム

Substrate orientation	Direction	n=1.5 ML/m=1.88 ML	
		(GaP) _n (InP) _m	(InP) _m (GaP) _n
(311)A	[233]	17.6 nm	19.7 nm
	[011]	18.5 nm	22.3 nm

表4.4 GaAs(311)A基板上へのGaP/InP、InP/GaP短周期超格子成長による量子ドット構造のサイズの比較

さらに、InPから成長を始めた短周期超格子サンプルに対して図4.11のSTM imageのコントラストによりA、B、Cと区別しSTS測定を行った結果を図4.13に示す。その結果、面内各点での $dI/dV=0$ となる電圧幅が、明るい領域Aで1.68V、中間のコントラスト領域Bで2.14V、暗い領域Cで2.47Vになっていることがわかる。4.3.2節のSTS測定結果と電圧幅の差は少しあるが、その分布が類似な傾向をもつことから、InPから成長を始めた短周期超格子サンプルに自己形成された量子ドット構造も明るい領域はIn-rich領域、暗い領域はGa-rich領域となっていることがわかった。

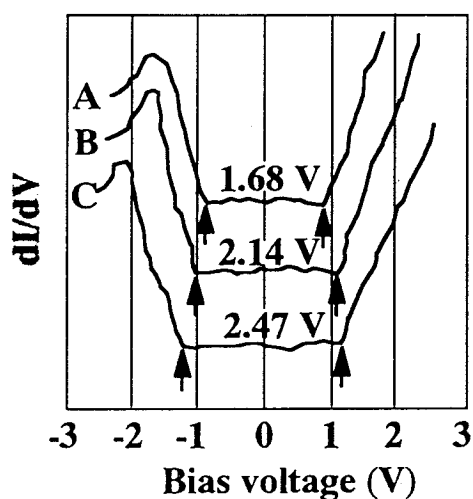


図4.13 GaAs(311)A基板上 (InP)_{1.88}(GaP)_{1.5} 短周期超格子成長による自己形成量子ドット構造のSTS測定結果

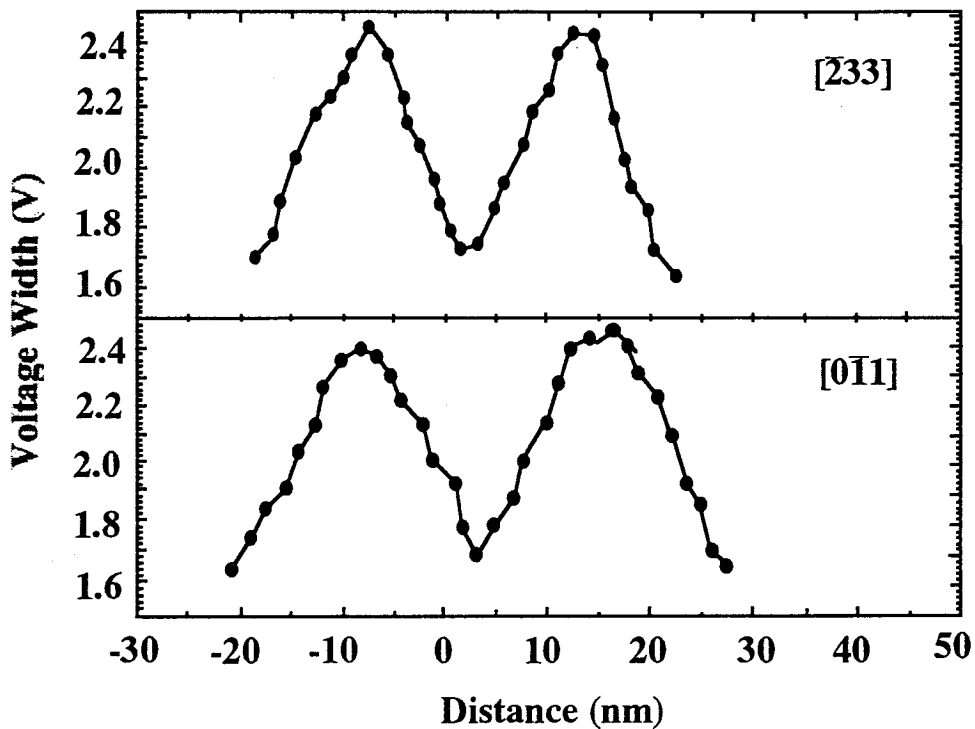


図4.14 GaAs(311)A基板上(InP)_{1.88}(GaP)_{1.5}短周期超格子成長したサンプルのdI/dV=0 電圧幅の面内方向依存性

GaAs(311)A基板上に(InP)_{1.88}(GaP)_{1.5}短周期超格子を成長したサンプルのSTS測定によりdI/dV vs. V curveのdI/dV=0となる電圧幅の変動に関してプロットした結果を図4.14に示す。この結果もGaPから成長した短周期超格子の組成変動と同様に、自己形成された量子ドット構造の面内2方向にポテンシャルの分布がsine関数的に変化していることがわかる。これらの結果は、図4.11のSTM観察結果で明らかになったように短周期超格子をInPから成長してもGaPから成長したサンプルと同様に量子ナノ構造が自己形成されるが、量子ドット構造の周期(dot size)には約19~24nmと違いがあることが確認された。このように量子ドットのサイズの違いが生じるのは、自己形成過程に過剰のIII族原子がアイランドを形成する際、GaAs基板と最初に成長されるレイヤーのIII族原子との間

の異なるstrainに起因する。即ち、GaAsに対してそれぞれ-3.6%と+3.8%のlattice-mismatchをするGaPとInPによるstrainが伸張(tensile)か圧縮 (compressive)方向と異なるため、V族ダイマー方向へのマイグレーションと絡み合い、異なる歪みを生じさせるためであると考えられる。

4.4 結言

本章では、GaAs(N11)A基板の上に $(\text{GaP})_n(\text{InP})_m$ ($n/m=1.5/1.88$ と $2/2.5$)の短周期超格子をガスソースMBE成長したサンプルと同じ短周期超格子をInPから成長したサンプルの表面についてSTM観察及びSTS測定を行ったことについて述べた。

この成長によって基板の面方位と短周期超格子のモノレイヤ(ML)の数、 n/m に依存して、面内周期が15~25 nmの量子ドット構造が自己形成されることがわかった。GaP、InPいずれから成長したサンプルでも量子ドット構造が自己形成されるが、GaAs buffer layerの上に最初に何を成長するのかによって面内周期が約20~30%異なることがわかった。

さらに、STS測定により面内組成変調が起ることによりポテンシャルの分布がsine関数的に変化していることが確認され、この量子ナノ構造の自己形成メカニズムを明らかにする一歩を進めることができた。

参考文献

- 1) K. C. Hsieh, J. N. Baillargen and K. Y. Cheng : Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 2244.
- 2) S.J. Kim, H. Asahi, K. Asami, T. Ishibashi and S. Gonda : Inst. Phys. Conf. Ser. No. **145** (1995) 91
- 3) J.H. Noh, H. Asahi, S.J. Kim, M. Takemoto, S. Gonda : Jpn.J. Appl. Phys. **35** (1996) 3743
- 4) A. C. Chen, M. Moy, L. J. Chou, K. C. Hsieh and K. Y. Cheng : Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 2694.
- 5) P. J. Pearah, A. C. Chen, A. M. Moy, K. C. Hsieh and K.Y. Cheng : IEEE J. Quantum Electron. **30** (1994) 608.
- 6) 金 成珍、朝日一、武本美紀、盧 柱亨、浅見久美子、武内道一、石橋武、権田俊一
：応用電子物性分科会会誌、第1巻、第5号 (1996) pp.48-53
- 7) 朝日一、金成珍、盧柱亨、筆田麻祐子、浅見久美子、権田俊一：表面科学
Vol. **19**, No. 9 (1998) pp. 565-572
- 8) S.J. Kim, H. Asahi, M. Takemoto, K. Asami, M. Takeuchi and S. Gonda : Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 4225.
- 9) S.J. Kim, H. Asahi, M. Takemoto, J. H. Noh, K. Asami and S. Gonda : Appl. Surf. Sci. **113/114** (1997) 97.
- 10) S.J. Kim, H. Asahi, M. Takemoto, K. Asami, J. H. Noh and S. Gonda : J. Cryst. Growth **175/176** (1997) 754.
- 11) 金 成珍：博士論文、大阪大学大学院工学研究科 (1998)
- 12) J.H. Noh, H. Asahi, S.J. Kim, M. Takemoto, S. Gonda : Jpn.J. Appl. Phys. **35** (1996) 3743
- 13) T. Yamada, H. Yamaguchi and Y. Horikoshi : J. Cryst. Growth **150** (1995) 421
- 14) W. Wassermeier, J. Sudijono, M. D. Johnson, K. T. Leung, B. G. Orr, L. Daweritz and K. Ploog : J. Cryst. Growth **150** (1995) 425
- 15) V. Bressler-Hill, M. Wassermeier, K. Pond, R. Maboudian, G. A. D. Briggs, P. M. Petroff and W. H. Weinberg : J. Vac. Sci. & Technol. **B10** (1992) 1881.
- 16) A. Gomyo, T. Suzuki, K. Kobayashi, S. Kawata and I. Hino : Appl. Phys. Lett. **50** (1987) 673.
- 17) H. Salemink and O. A. Albrechtsen : Phys. Rev. **B47** (1993) 16044.

- 18) J. H. Noh, H. Asahi, S.J. Kim and S. Gonda : Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 3818.
- 19) J.H. Noh, H.Asahi, S.J.Kim, amd S.Gonda : Abst. The 4th Intl. Colloquium on STM (1996), p.50
- 20) H. C. Casey, Jr. and M. B. Panish : heterostructures Laser (Academic Press, 1978) Chap. 5

第5章 自己形成量子ドット構造の形成初期過程 及び成長温度依存性

5.1 緒言

本章では、原子スケールでの観察が可能なSTM/STS法を用い、量子ドット構造の自己形成の初期過程をより詳しく調べ、その結果から自己形成過程を明らかにするために行ったことについて述べる。

ここでは、GaAs(311)A基板上に(GaP)_{1.5}(InP)_{1.88}短周期超格子をガスソースMBE成長する際、SLのサイクル (cycle) 数を0.5 サイクル (GaP 1.5MLのみ) から2サイクル (GaP 1.5MLとInP1.88MLを2回) まで変えて成長したサンプルの表面形状・構造及びポテンシャルの変化をSTM/STS観察により評価した。さらに、成長温度の依存性を調べるために420°Cから500°Cまで基板温度を変化させて成長したサンプルについてSTM/STS観察を行った。

5.2 試料および実験方法

5.2.1 GaAs基板の前処理

本章の実験で用いた基板はSiドープのGaAs(311)Aであり、n-型でキャリア密度約 $4.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のものである。

GaAs基板の前処理については、これまでの章と同様に5×7mmの長方形に切断し、**3.2.1**節で述べた手順と同様の方法で基板表面の油膜の除去、エッチングを行なった。

5.2.2 GaAs(311)A 基板上

(GaP)_{1.5} (InP)_{1.88} 短周期超格子のガスソース MBE 成長

GaAs(311)A基板はSTM専用のMo製試料ホルダーにInで貼り付け、交換室から超高真空一貫装置に導入した。その後、**3.2.2**節と同様の方法・条件で準備室内でのpreheating、成長室でのthermal cleaningを行い、表面酸化膜を除去した。

その後、基板温度を成長温度まで降温し、RHEEDパターンを観察しながらSiドーブ GaAs buffer layerを約2000 Å成長した。

その上に、**図5.1**に示す様に(GaP)_{1.5}(InP)_{1.88}短周期超格子を**図4.2**のシャッターコントロールプログラムを用いて、0.5サイクル(GaP 1.5MLのみ)、1サイクル (GaP 1.5 MLとInP 1.88 ML)、2サイクル (GaP 1.5 MLとInP 1.88 MLを2回) の成長を下記の条件で行った。さらに、成長温度依存性を調べるために基板温度を420°Cから500°Cの間で20°C間隔で変化させて (GaP)_{1.5}(InP)_{1.88} 短周期超格子を成長させた。

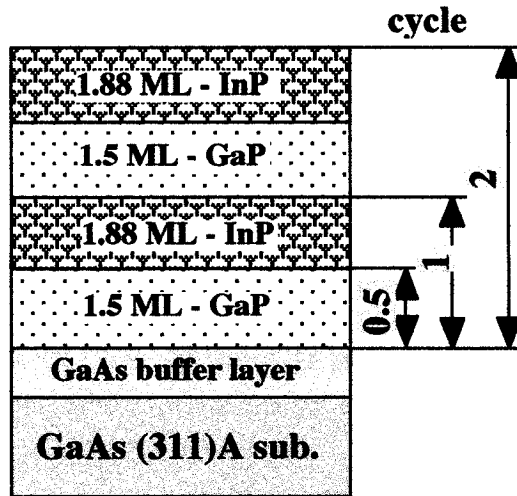


図5.1 超格子サイクル数を変化させて成長した $(\text{GaP})_{1.5}(\text{InP})_{1.88}$
短周期超格子成長におけるサンプル構造の説明図

成長速度 : GaP=3.270 sec/ML ($\approx 3000 \text{ \AA}/\text{hour}$)
InP=3.521 sec/ML ($\approx 3000 \text{ \AA}/\text{hour}$)

PH_3 流量 : 1.2 SCCM

Siドープ濃度 : 約 $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

$(\text{GaP})_{1.5}(\text{InP})_{1.88}$ SLのcycle数 : 0.5、1、2

基板温度 : $420^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$

5.2.3 STM 観察及び STS 測定

以上の方法でガスソースMBE成長したサンプルは、成長室から取り出し、超高真空中の搬送室を通してSTM チャンバーに移した。

その後、3.2.3節と同様の手順と方法に従い下記の測定条件でSTM観察及びSTS測定を行った。

走査周波数：1.00 Hz ~ 5.00 Hz

走査範囲：×2000 Å ~ ×400 Å

サンプルバイアス電圧：-1.5 V ~ -3.5 V

トンネル電流：0.3 nA ~ 1.0 nA

探針材料：W、Pt-Ir

5.3 自己形成量子ドット構造の形成初期過程の

STM/STS 観察結果及び考察

5.3.1 自己形成量子ドット構造の形成初期過程のSTM観察

GaAs(311)A基板上に(GaP)_{1.5}(InP)_{1.88}短周期超格子を0.5 サイクル (GaP 1.5MLのみ)、1 サイクル、2 サイクル成長した成長したサンプルのSTM観察結果を図5.2 (a)~(c)に示す。

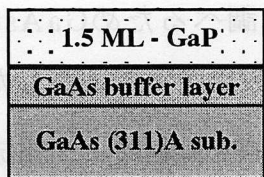
まず、GaAs buffer層の上に(GaP)_{1.5}(InP)_{1.88}短周期超格子を0.5サイクル、即ち、GaP 1.5 MLのみ成長したサンプル表面のSTM観察結果 (図5.2 (a)) では、 $[0\bar{1}1]$ 方向に

伸びた構造しか観察されなかった。しかし、その直角方向である $[\bar{2}33]$ 方向には、目立った周期的な構造の形成は観察されなかった。この段階では、まだ組成変調が不十分であり、量子ドット構造の形成はなかったと考えられる。 $[0\bar{1}1]$ 方向の線状の構造はGaAsに対して-3.6%格子定数が異なるGaPとのlattice-mismatchからのstrainにより、V族のmissing dimer rowの方向にマイグレーションしたことによるものであると考えられる。

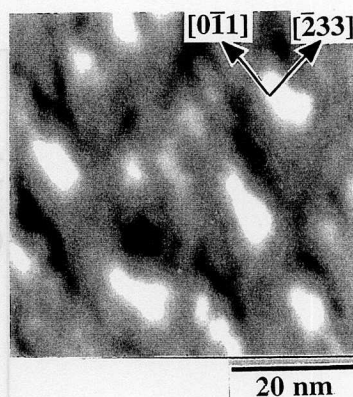
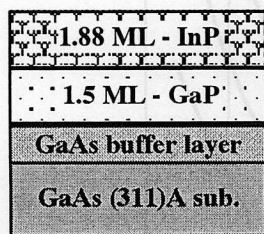
次に、その上にInP 1.88 ML成長、即ち、GaP 1.5 MLとInP 1.88 ML成長した（1サイクル）サンプル表面のSTM観察結果（**図5.2 (b)**）では、 $[0\bar{1}1]$ 方向に伸びた構造はもちろん、その直角方向である $[\bar{2}33]$ 方向にも周期的な構造が自己形成されているのが観察された。したがって、GaP 1.5 MLの上にInP 1.88MLを成長することにより2方向に組成変調が起こり、まだ完全な量子ドット構造の形にはなっていないが、この段階で自己形成が始まることが明らかになった。この結果から、GaP/ InP短周期超格子を1サイクル成長すると、歪み補償効果により歪みが緩和されながら面内組成変調が起こり、組成の変動が生じたことと考えられる。

2サイクル（GaP1.5 MLとInP1.88 MLを2回）成長したサンプル表面のSTM観察結果（**図5.2 (c)**）では、 $[0\bar{1}1]$ と $[\bar{2}33]$ 方向に周期的(約17~20nm)に配列したほぼ完全な形を持つ量子ドット構造が明るい領域として明瞭に観察された。そして、GaP/ InP短周期超格子を1サイクル成長した段階で形成された過剰のInPアイランドが成長表面に形成したアイランドがきっかけになり、2サイクルの成長でさらに完全な組成の変動が生じることにより、量子ドット構造の自己形成過程が完成されると考えられる^{1~6)}。さらに、このドット構造の中に1.6または4nmの間隔で線状の構造が $[0\bar{1}1]$ 方向に配列しているのが観察されたのはV族のmissing dimer rowであると考えられる^{7~9)}。

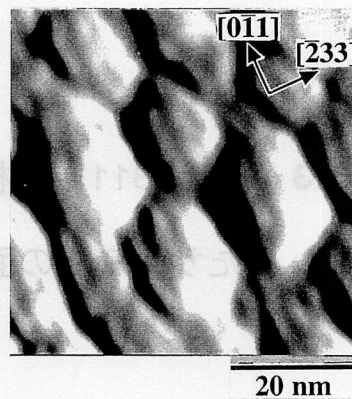
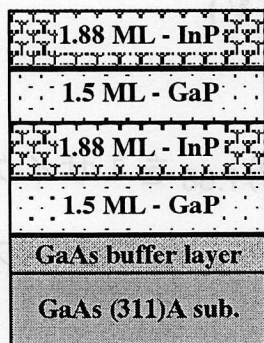
これらのサンプルに対する0.3 μm の厚さまで成長すると、AFM（原子力間顕微鏡）観察により、表面は明らかに凸凹が観察された。ただし、その周期はこれまで議論してきた周期と比べ1桁程度大きいものであった。即ち、0.3 μm の厚さまで厚く成長すると150~200 \AA の組成変調の他に残留歪みになる大きな周期の凸凹も生じるように考えられる。



(a) 0.5 Cycle



(b) 1 Cycle



(c) 2 Cycle

図5.2 GaAs (311)A基板上(GaP)_{1.5}(InP)_{1.88}短周期超格子成長による量子ドット構造の自己形成過程のSTM 観察結果

5.3.2 自己形成量子ドット構造の形成初期過程のSTS測定

量子ドット構造の自己形成初期過程をより詳しく調べるためGaAs(311)A基板の上に(GaP)_{1.5}(InP)_{1.88}短周期超格子のサイクル (cycle) 数を変えて成長したサンプルに対して、面内[011]方向に横方向組成変調が起こる様子のSTS測定により組成変調の起こる様子を調べた。

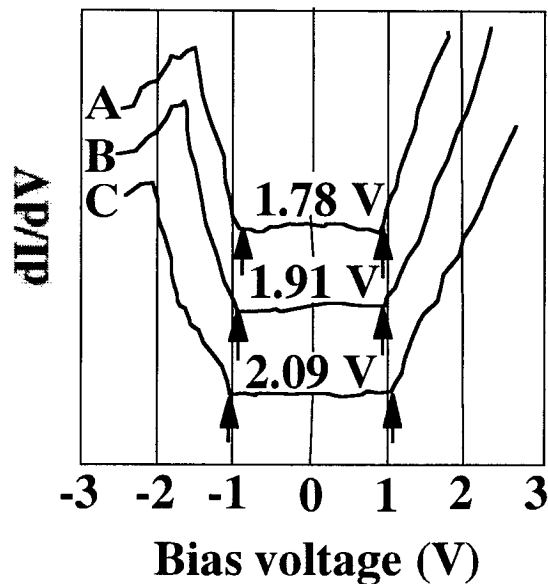


図5.3 GaAs (311)A基板の上に(GaP)_{1.5} (InP)_{1.88} を1サイクル成長したサンプルの面内異なる点での dI/dV vs. V カーブ

GaAs buffer層の上に(GaP)_{1.5}(InP)_{1.88}短周期超格子を0.5 サイクル、即ち、GaP 1.5 ML のみ成長したサンプル表面のSTM観察では、 $[0\bar{1}1]$ 方向に伸びた構造しか観察されなく、まだ組成変調が起きていなかったため、STS測定でも dI/dV vs. V curveの

$dI/dV=0$ となる電圧幅は約1.70 V~1.80 VでありGaPのband-gap energyに近い値を示した。

次に、その上にInP 1.88 ML(GaP 1.5 MLとInP 1.88 MLを1サイクル)成長したサンプルのSTS測定結果を図5.3に示す。本章でも4.3.2節と同様に、図5.2のSTM imageのcontrastから明るい領域(A)、中間領域(B)、暗い領域(C)に区別し、量子ドット構造が並んでいる二つの方向に沿って dI/dV vs. V カーブの測定を行った。この結果、 dI/dV vs. V カーブの $dI/dV=0$ となる電圧幅は、明るい領域(A)が約1.78 V、暗い領域(C)が約2.09 Vであり、図5.2のSTM imageのcontrastに従って変化していることが確認された¹⁰⁻¹²)。しかし、 $dI/dV=0$ となる電圧幅の変化幅は、約1.78 V~約2.09 Vであり、2サイクル成長したサンプルの変化幅の約1.78 V~約2.21 Vより小さいことから、この段階での組成変調はまだ完全ではなく、STM観察結果と一致している。

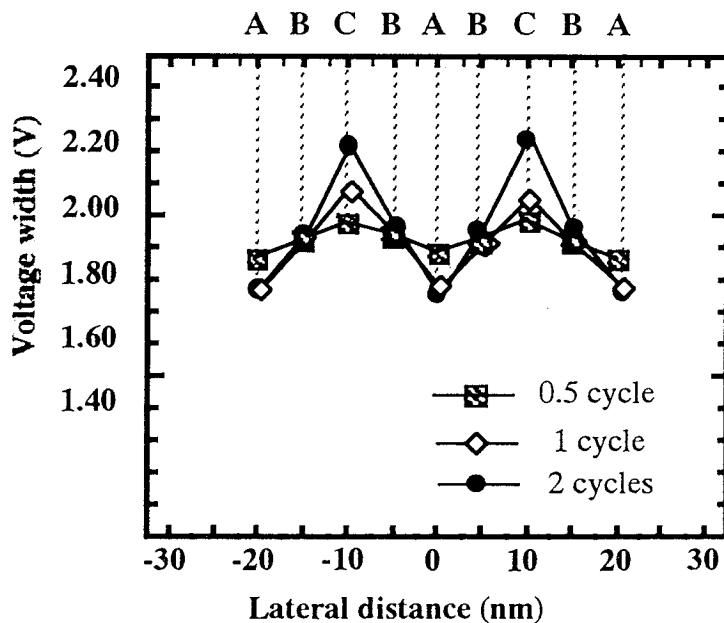


図5.4 量子ドット構造の自己形成過程において dI/dV vs. V カーブの $dI/dV=0$ 電圧幅の面内変化のサイクル数依存性

図5.4には量子ドット構造の自己形成過程において dI/dV vs. V カーブの $dI/dV=0$ となる電圧幅の面内変化のサイクル数依存性を示している。サイクル数を増やすに従って、電圧幅の面内変化の振幅は増えている。しかし、GaP/InP短周期超格子のサイクル数を2サイクル以上に増やしてもほとんど変化がなく飽和することが明らかになった。このことから、2サイクル成長した段階ではほぼ完全な組成変調が起きていることが確認された。

5.4 自己形成量子ドット構造の

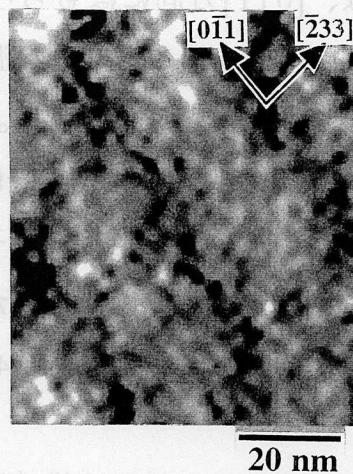
成長温度依存性のSTM/STS 観察結果及び考察

5.4.1 自己形成量子ドット構造の成長温度依存性のSTM 観察

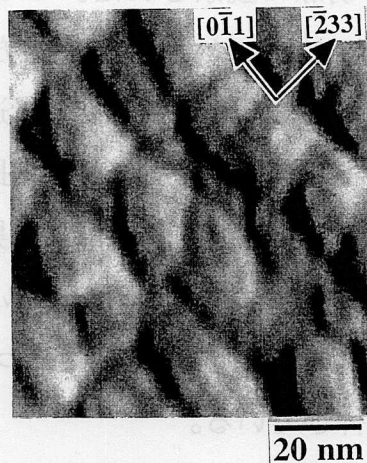
GaAs(N11)A基板上に $(\text{GaP})_n(\text{InP})_m$ 短周期超格子をガスソースMBE成長する際、量子ドット構造への自己形成が起こる成長温度（基板温度）はかなり微妙であり、少しの温度ずれ（ $\pm 10^\circ\text{C}$ ）でも失敗する確率が高いため成長温度を精密に制御することが要求される^{3,4}。また、成長温度の変化により異なる成長結果が得られることから、量子ナノ構造の自己形成メカニズムとの関連性も無視できないため、成長温度の依存性を調べる必要がある。したがって、ここではGaAs(311)A基板上 $(\text{GaP})_{1.5}(\text{InP})_{1.88}$ 短周期超格子の成長において、成長温度の依存性を調べるために 420°C から 500°C まで 20°C 間隔で基板温度を変化させて成長したサンプルについてSTM/STS観察を行った。

成長したそれぞれのサンプル表面のSTM観察結果は 図5.5 (a)～(d)に示す。

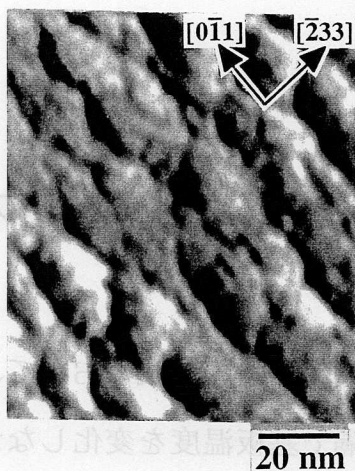
図5.5(a)は基板温度 420°C で成長したサンプルのSTM imageである。この成長温度ではV族のmissing dimer row方向である $[0\bar{1}1]$ 方向に伸びた線状の構造が観察され、その直角方向である $[\bar{2}33]$ 方向に周期的間隔で並んでいる。しかし、 $[0\bar{1}1]$ 方向には、周期的な構造は見られていない。最適な成長温度では、III族原子が適当にマイグレーションし、アイランドを形成し、歪みにより量子ナノを自己形成する。しかし、 420°C では、基板温度が低いとIII族原子が十分なマイグレーションをできないため $[0\bar{1}1]$ 方向での自己形成が起



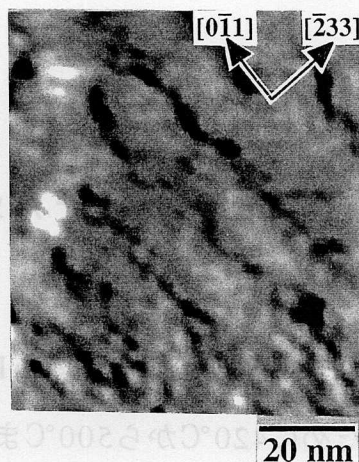
(a) $T_{\text{sub.}}=420^{\circ}\text{C}$



(b) $T_{\text{sub.}}=460^{\circ}\text{C}$



(c) $T_{\text{sub.}}=480^{\circ}\text{C}$



(d) $T_{\text{sub.}}=500^{\circ}\text{C}$

図5.5 自己形成量子ドット構造の成長温度依存性のSTM 観察結果

こるほどの組成変調が起きていないと考えられる。

以前から最適な成長温度であると考えられた、460°Cで成長したサンプルのSTM観察結果を**図5.5(b)**に示す。ここでは、 $[0\bar{1}1]$ と $[\bar{2}33]$ 、2つの方向に周期的に並んでいる量子ドット構造が明瞭に観察された。この温度では、 $[0\bar{1}1]$ 方向にはもちろん、低い温度でmigrationが起こりにくかった $[\bar{2}33]$ 方向にもmigration起こる十分な温度条件を持つため、面内組成変調により量子ドット構造が自己形成されると考えられる。

次に、460°Cより高い成長温度で成長したサンプルのSTM観察結果を**5.5(c)~(d)**に示す。**図5.5(c)**の成長温度を480°Cに上昇させたサンプルの表面では、量子ドット構造の形はもっているが、 $[0\bar{1}1]$ 方向に伸びていきながら配列が崩れていくことがわかった。しかし、 $[\bar{2}33]$ 方向の配列の周期には目立った変化がなく $[0\bar{1}1]$ 方向には約1.4~1.6倍(28.5~32.6nm)まで伸びている。

さらに、500°C(**図5.5(d)**)まで成長温度を上げると自己形成構造は周期的な構造はほとんど区別できないほど配列が崩れ、ランダム(random)になっていることが観察された。これはIII族原子のマイグレーションが激しくなり、自己形成構造がぼけてしまうこと及びIn、Gaの混合が起こり始めているためと考えられる。

5.4.2 自己形成量子ドット構造の成長温度依存性のSTS測定

GaAs(311)A基板上 $(\text{GaP})_{1.5}(\text{InP})_{1.88}$ 短周期超格子の成長において、成長温度の依存性を調べるために420°Cから500°Cまで20°C間隔で基板温度を変化しながら成長したサンプルのSTS測定結果を**図5.6**と**図5.7**に示す。**図5.6**は最適な成長温度より低い420°Cで成長したサンプルのSTS測定による dI/dV vs. V curveである。この測定結果からは、成長温度420°Cサンプルの $[\bar{2}33]$ 方向での dI/dV vs. V curveの $dI/dV=0$ となる電圧幅の変化が周期的にはなっているが、その変化範囲が約1.81~2.03Vであり、成長温度460°Cのサンプルより小さくなっていることがわかった。そして、この二つの成長サンプルの $dI/dV=0$ となる電圧幅の変化を**図5.7**にまとめた。この結果によると、420°Cで成長したサンプルでは $[\bar{2}33]$ 方向に組成変調による電圧幅の周期的な変化が存在しているが、その

変化範囲は460°Cで成長したサンプルに比べて電圧幅の変化範囲が小さい。図5.5のSTM観察結果に対応して420°Cでは面内組成変調が不完全であることを示している。また、成長温度460°Cより高温で成長したサンプルについてもSTS測定を行ったが、自己形成量子ドット構造の形の崩れが激しいため、ある傾向を持つSTS測定結果を得ることはできなかった。

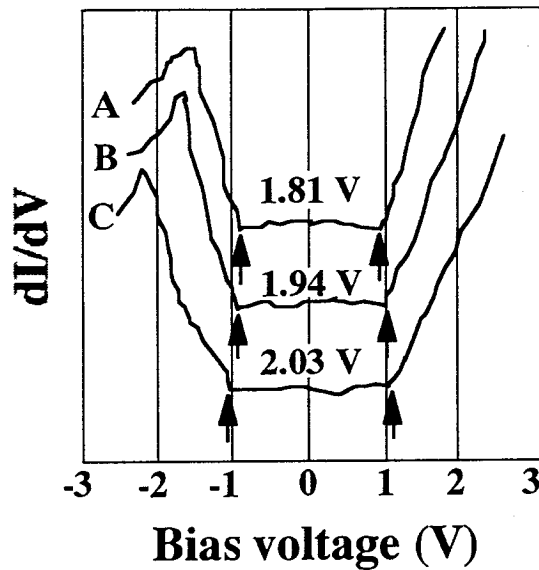


図5.6 GaAs (311)A基板上(GaP)_{1.5}(InP)_{1.88}短周期超格子の420°C成長サンプルのdI/dV vs. Vカーブ

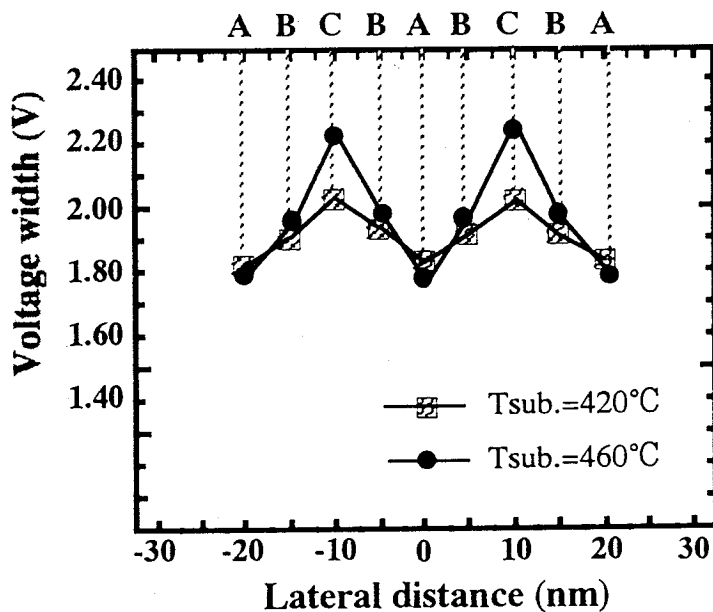


図5.7 量子ドット構造におけるdI/dV vs. VカーブのdI/dV=0電圧幅の面内変化の成長温度依存性

5.5 量子ドット構造の自己形成過程の考察

以上のSTM観察及びSTS測定結果により、GaAs(311)A及び(411)A基板上に $(\text{GaP})_{1.5}$ ($\text{InP})_{1.88}$ と $(\text{GaP})_2$ ($\text{InP})_{2.5}$ 短周期超格子の成長することによって、量子ドット構造が自己形成されることとその自己形成初期過程が明らかになり、その自己形成過程は次のように考察される。

これらのGaAs(N11)A面上 ($N \neq 1$) においても、[011]方向への組成変調の成因は本論文の第3章で述べた(100)面上で起こったことと同様に考えられる。即ち、GaP層成長の際に m -ML (m =整数) よりも過剰のGa原子は成長表面でアイランドを形成しGa原子の表面マイグレーションの起こりやすい方向に伸びる^{7,8})。このように一方向に伸びたアイランドは次の成長でGaPとInP層の間に余分の歪みを生じさせ自己形成の原動力になる。

図5.8に量子ドット構造の自己形成過程を示す。GaAs基板に対してGaPとInPは格子定数の違い(それぞれ-3.6%と+3.8%)により、横方向に伸張(tensile)または圧縮(compressive)strainを持っている。そのために、過剰のⅢ族(Ga、In)原子は成長表面でアイランドを形成し、マイグレーションしやすいV族ダイマーの $[0\bar{1}1]$ 方向に伸びる。

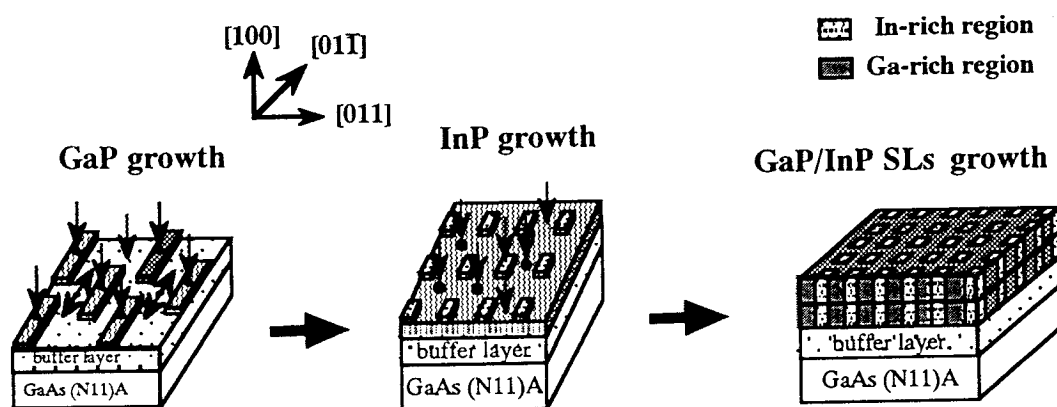


図5.8 量子ドット構造の自己形成過程

この過程はtotal energyの減少を生ずる。(N11)表面に走っているatomic stepが $[0\bar{1}1]$ 方向と同じであるためこの過程をもっと促進する。しかしながら、この伸びた構造は $[0\bar{1}1]$ 方向にはstrainが残っているため、その直角方向の $[0\bar{1}1]$ 方向にもアイランド形成が起こると、特に互いの位置が図5.8のように並んでいると、互いのtotal energyがはるかに下がるため量子ドット構造が形成されることが考えられる。さらに、この説明はGaAs(311)A及び(411)A基板上に $(\text{GaP})_1(\text{InP})_1$ 短周期超格子を成長した場合には、strainが不十分であるため構造の自己形成が起らないことと更には、(100)面上のwireが曲りくねった構造を取ることからリーズナブルであると言える。

また、 n/m を増やすことによってドットサイズが大きくなるのは、GaPを1.5ML成長した場合より2ML成長したのほうが過剰の原子が多いことと格子不整合によるstrainの増加によりIslandがもっと大きく形成され、結果的にその上にInPを成長したときにも影響を与えるためと考えられる

5.6 結言

本章では、GaAs(311)A基板上に $(\text{GaP})_{1.5}(\text{InP})_{1.88}$ 短周期超格子の自己形成初期過程をより詳しく調べるために、0.5サイクル、1サイクル、2サイクル成長したサンプルと成長温度を 420°C から 500°C まで変えながら成長したサンプル表面についてSTM観察及びSTS測定を行ったことについて述べた。

このSTM/STS観察によって、GaP/InP短周期超格子を0.5サイクル成長した段階では組成変動は1方向にのみ起っており、1サイクル成長した段階から2方向に起こり始め、2サイクル成長すると、ほぼ完全な量子ドット構造が自己形成され組成変動も飽和していくことがわかった。

本章での研究結果と第4章での結果と総合し、考察した結果GaAs基板上に短周期超格子をガスソースMBE成長することによる量子ナノ構造の自己形成過程及びポテンシャル分布を把握することができた。

参考文献

- 1) S.J. Kim, H. Asahi, K. Asami, T. Ishibashi and S. Gonda: Inst. Phys. Conf. Ser. No. **145** (1995) 91
- 2) S.J. Kim, H. Asahi, M. Takemoto, K. Asami, J. H. Noh and S. Gonda : J. Cryst. Growth. **175/176** (1997) 754.
- 3) S.J. Kim, H. Asahi, M. Takemoto, J. H. Noh, K. Asami and S. Gonda : Appl. Surf. Sci. **113/114** (1997) 97.
- 4) J. H. Noh, H. Asahi, S.J. Kim, M. Takemoto and S. Gonda: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 3743.
- 5) J. H. Noh, H. Asahi, S.J. Kim and S. Gonda : Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 3818.
- 6) J. H. Noh, H. Asahi, S.J. Kim and S. Gonda : Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 3793.
- 7) T. Yamada, H. Yamaguchi and Y. Horikoshi : J. Cryst. Growth **150** (1995) 421
- 8) W. Wassermeier, J. Sudijono, M. D. Johnson, K. T. Leung, B. G. Orr, L. Daweritz and K. Ploog : J. Cryst. Growth **150** (1995) 425
- 9) J. H. Noh, H. Asahi, S.J. Kim and S. Gonda : Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 3793.
- 10) V. Bressler-Hill, M. Wassermeier, K. Pond, R. Maboudian, G. A. D. Briggs, P. M. Petroff and W. H. Weinberg : J. Vac. Sci. & Technol. **B10** (1992) 1881.
- 11) A. Gomyo, T. Suzuki, K. Kobayashi, S. Kawata and I. Hino : Appl. Phys. Lett. **50** (1987) 673.
- 12) H. Salemink and O. A. Albrechtsen : Phys. Rev. **B47** (1993) 16044.
- 13) J.H. Noh, H. Asahi, M. Fudeta, D. Watanabe, J. Mori and S. Gonda : Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 2521.

第6章 自己形成多重量子ドット構造の光学特性

6.1 緒言

本章では、成長した自己形成ナノ構造に対して、光学的特性を測定し、多重量子ドット構造との関係を明らかにすると共にデバイスへの応用の可能性を探るために、**図6.1**に示す $(\text{GaP})_{1.5}(\text{InP})_{1.88}$ 短周期超格子を p サイクル成長した自己形成量子ドット構造を厚さ (B) の InGaP barrier layer に挟んだ多重量子ドット構造 (multilayer quantum dot ; MQD) を作製し、フォトルミネッセンス (photoluminescence ; PL) による光学特性の評価を行った。

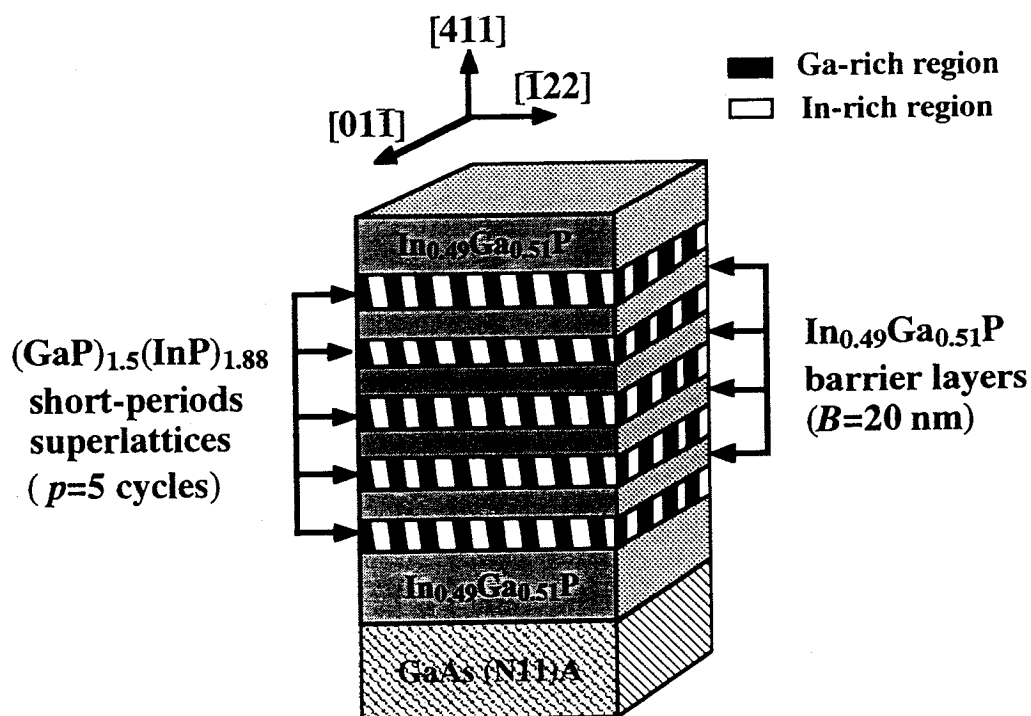


図5.1 自己形成多重量子ドット構造

この多重量子ドット構造 ($p=5$, $B=20\text{nm}$) の10KにおけるPLを図6.2に示す。

このpeakのうち、 λ_1 の発光はcap layer 及び buffer layerのInGaPからのものである。

λ_2 の発光が量子ドットからのものであり、発光しているのはバンドギャップの小さいIn-rich領域である。このような発光スペクトルのうち λ_1 は630nm付近であり、 λ_2 は構造パラメータを変えることによって変化するが、640 nmから700nmの間にある。

このような量子ドットの発光ダイナミクスはだいたい図6.3のようになっていると考えられる。この量子ドットでは、大部分の光の吸収が障壁層であるInGaPやGa-rich領域で起こることによってキャリアが発生し、In-rich領域に流れ込んでそこで発光再結合する。つまり、この量子ドットにおいては、障壁層であるInGaPやGa-rich領域で光を吸収することによってキャリアが発生し、In-rich領域に流れ込んでそこで発光再結合すると説明できる^{1~4})。また、Ga-rich領域からの発光は確認されていない。これは、光の吸収によりGa-rich領域で生じたキャリアは効率良くポテンシャルが低いIn-rich領域に流れ込んでから発光再結合するためであると考えられる。

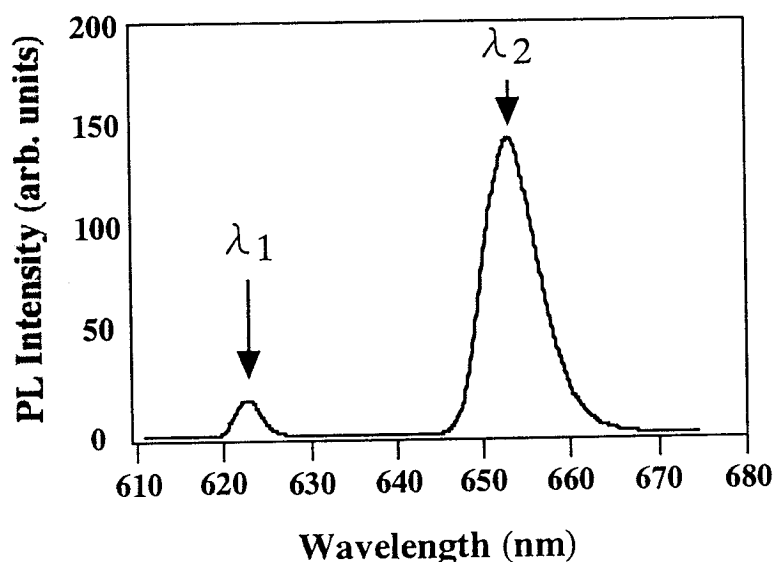


図6.2 10KにおけるPL スペクトル

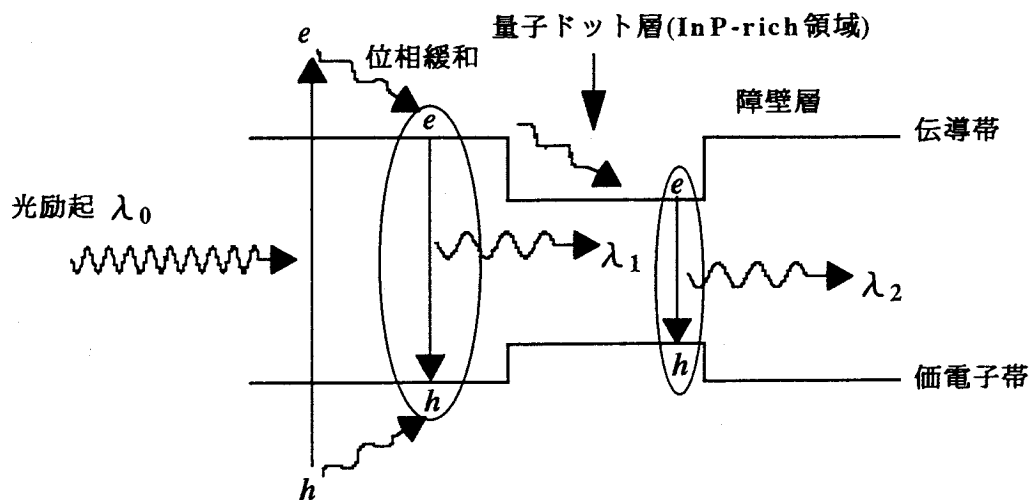


図6.3 量子ドット構造の発光ダイナミクス

6.2 試料および実験方法

MQDsサンプルは、図6.1に示しているような構造で、 $(\text{GaP})_{1.5}(\text{InP})_{1.88}$ 短周期超格子のサイクル数(p)とそれを挟んでいるInGaP barrier layerの厚さ(B)を変化させたサンプルと $(\text{GaP})_n(\text{InP})_m$ 短周期超格子の中のInP MLの数を変化させたサンプルを作製した。 $(\text{GaP})_{1.5}(\text{InP})_{1.88}$ 短周期超格子のサイクル数(p)は1、3、5、10、15、18、30と変化させてMBE成長を行った。

$(\text{GaP})_{1.5}(\text{InP})_{1.88}$ 短周期超格子を挟んだInGaP barrier layerの厚さ(B)を変えたサンプルは、 p を5サイクル($p=5$)に固定し、5、10、15、20 nmと変化させてMQDを作製した。

さらに、 $(\text{GaP})_n(\text{InP})_m$ 短周期超格子のInPのMLの数を増減させ、MLの数の比率($n:m$)が、4:4.5、4:5、4:5.5、4:6 ($m=1.69、1.88、2.06、2.25$)と変えたMQDサンプルを作製しPL測定を行った。

最後に、熱処理効果による発光特性を調べるため、GaAs(311)A基板上に $(\text{GaP})_{1.5}(\text{InP})_{1.88}\text{SL}/\text{InGaP}(B=20\text{nm})$ で、 $p=5$ と $p=18$ のサンプルを熱処理した試料についてもPL測定を行った。熱処理は 420°C から 680°C まで 20°C ごとに10分間熱処理をして、各温度で熱処理後に77KでPL測定を行った。

6.3 自己形成多重量子ドット構造のPL測定結果及び考察

6.3.1 短周期超格子のサイクル数(p)とInGaP

*barrier layer*の厚さ(B)依存性

超格子周期数(p)及びInGaP barrier layerの厚さ(B)を変えたMQD構造サンプルに対して、PL測定を行った。その結果を図6.4と図6.5に示す。

図6.4には、PLピークエネルギーの短周期超格子のサイクル数(p)の依存性を調べた結果である。その結果、 p が小さくなることによってPLピークエネルギーが増加することがわかった。

ここで、 p を小さくするという事はドットの厚さを薄くすることになり、縦方向の閉じ込め効果が強くなることを意味する^{5~7})。そのためにPLのピークエネルギーが大きくなると考えられる。図6.5は、PLピークエネルギーのInGaP barrier layerの厚さ(B)の依存性を調べた結果である。その結果、barrier layerの厚さ(B)を薄くすることによってPLのピークエネルギーが低エネルギー側にシフト (PLピークエネルギーが低くなる) ことがわかった。これは B 薄くなることにつれて量子ドットを挟んでいるbarrierを介しての上下の量子ドットの縦方向のカップリング効果が強まっていくことにより量子準位が下がるためにPLピークエネルギーが低エネルギー側にシフトすることと考えられる^{8~11})。しかし、半値幅に対する影響に関しては結晶成長の条件のばらつき度合いに起因するゆらぎが大きいことにより正しくその影響を評価することはできなかった。

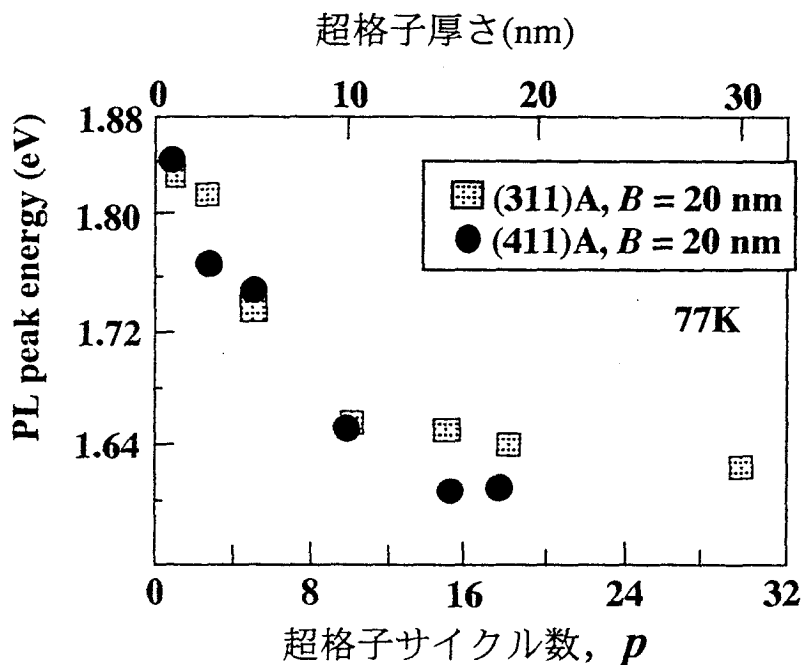


図6.4 短周期超格子の周期数(p)を変化させMQDサンプルのPLピークエネルギーの p 依存性

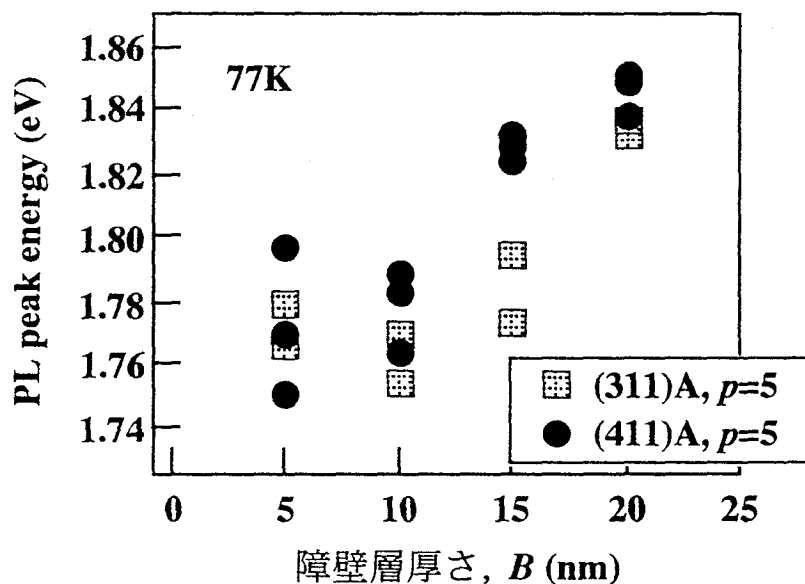


図6.5 InGaP barrier layer(B)を変化させたMQDサンプルのPLピークエネルギーの B 依存性

6.3.2 PL の $(\text{GaP})_n(\text{InP})_m$ 短周期超格子の n/m 比依存性

$(\text{GaP})_n(\text{InP})_m$ 短周期超格子の GaP を 1.5 ML に固定し、InP の ML の数を増減させて MQD サンプルを作製し 77K で PL 測定を行った。この時の MQD の構造は $p=5$ 、 $B=5\text{nm}$ に固定した。

InP ML number	1.69	1.88	2.06	2.25
dot 層厚 (Å)	45	48	51	53

表6.1 InP ML の数の変化表 (GaP は 1.5 ML に固定)

これらの 5 個の試料の 77K における PL ピークエネルギーの InP ML 依存性を 図 6.6 に示す。この結果からは、InP の ML の数が多い (m が大きく) なるほど PL ピークエネルギーが小さくなることがわかった。ここで、 m を増やすことは InP-rich 部分の In の組成が増えていることを意味する^{6,7)}。

表 6.1 にも示しているように発光領域である量子ドットの層厚が増えたことによる効果も考えられる。

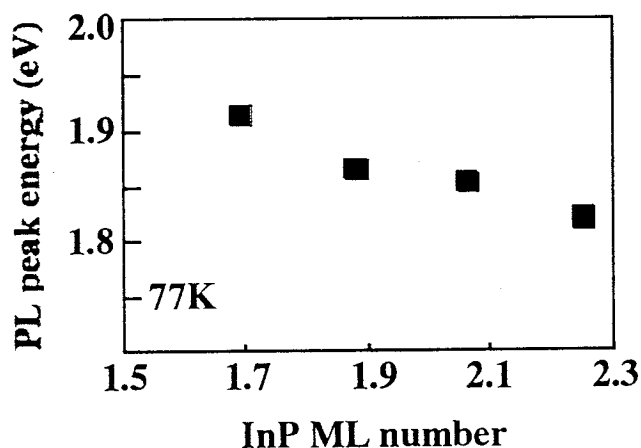


図 6.6 InP ML の数の変化に依存する PL スペクトル

さらに、このInの組成が及ぼす影響を詳しく調べるために、これらの試料のPL特性の温度依存性を測定した。その結果を図6.7に示す。ピークエネルギーが温度上昇により blue-shift を示し、それに対応して半値幅の増加がおこる温度領域は、mを増やしていくと高温側に移動している。このことはPL特性を決定するのがInの組成だけではなく、第5章で述べたように量子ドット構造が自己形成される原動力になったstrainの要因が複雑にからみあっているためであると考えられる。この場合、FWHMは、InPのMLの数(m)が多いほど広がる傾向がある^{10,11)}。これは、Inを増やすほどドットサイズのばらつきが増えると共に、ドットの中のIn組成のばらつきが大きくなることを示していると考えられる。

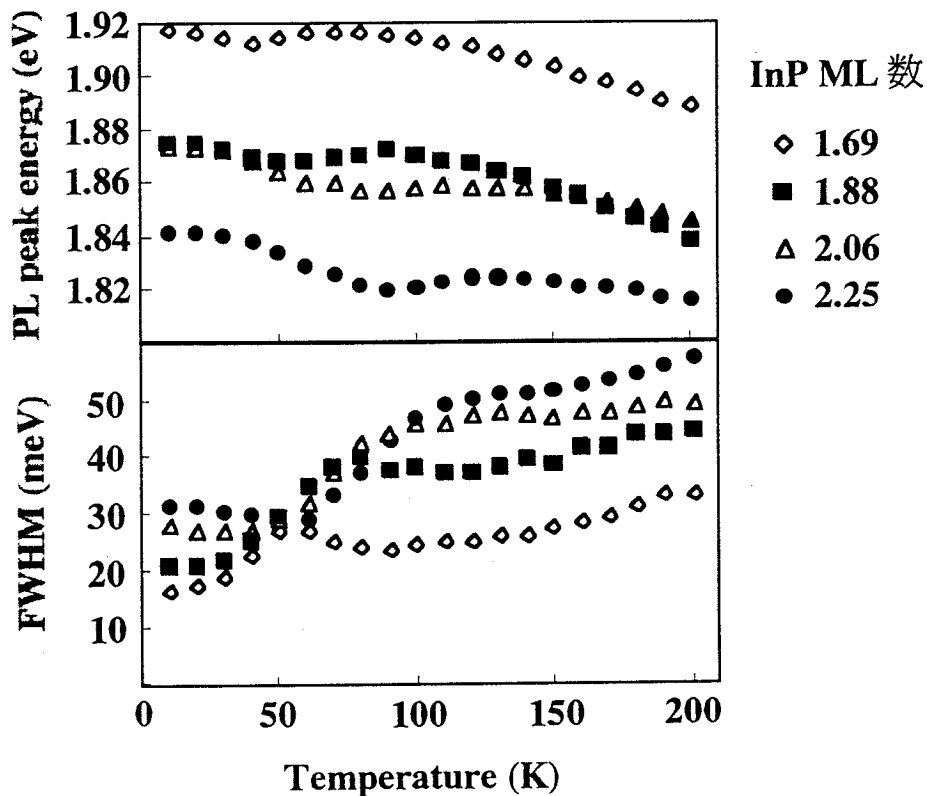


図6.7 InP MLの数を変えたMQDに対するPLピークエネルギー、半値全幅 (FWHM)の温度依存性

6.3.3 熱処理による発光特性への影響

熱処理による発光特性の影響を調べるため、GaAs(311)A基板上に $(\text{GaP})_{1.5}(\text{InP})_{1.88}\text{SL}/\text{InGaP}(B=20\text{nm})$ 多層構造成長により作製したMQDサンプルを熱処理して、それらのPL測定を行った。熱処理は 420°C から 680°C まで 20°C ごとに10分間熱処理をして、各温度で熱処理後に77KでPL測定を行った。これらの結果を図6.8に示す。このように熱処理によってPLピークエネルギーやスペクトルの形状や強度には変化は観測されなかった。このことは、 680°C まではここで成長したMQDは安定であることを意味し、デバイスとした時の安定性は良いことが確認された^{12~14}。

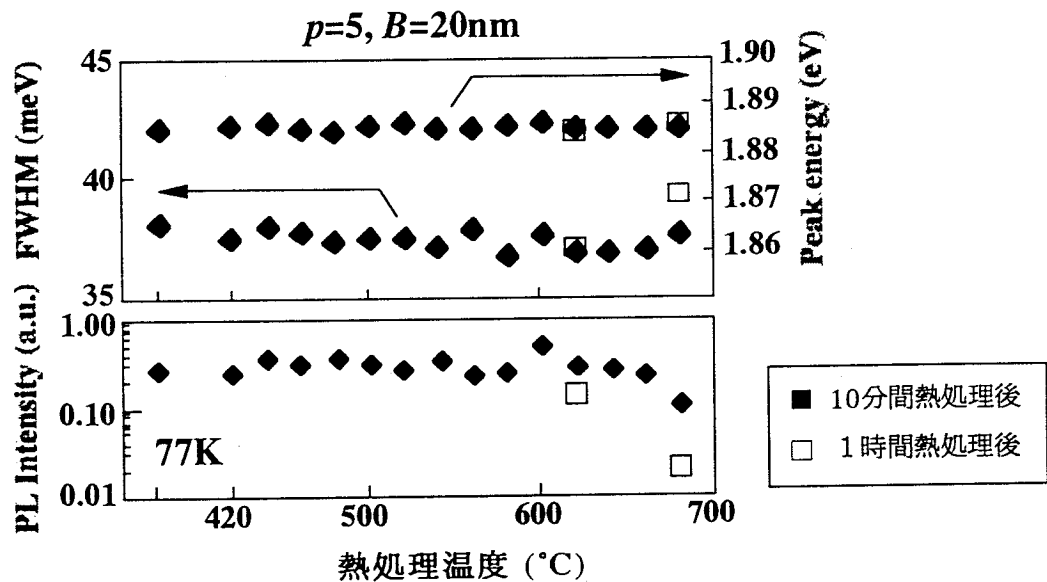


図6.8 MQDサンプルのPLピークエネルギー、半値全幅 (FWHM)の熱処理温度依存性

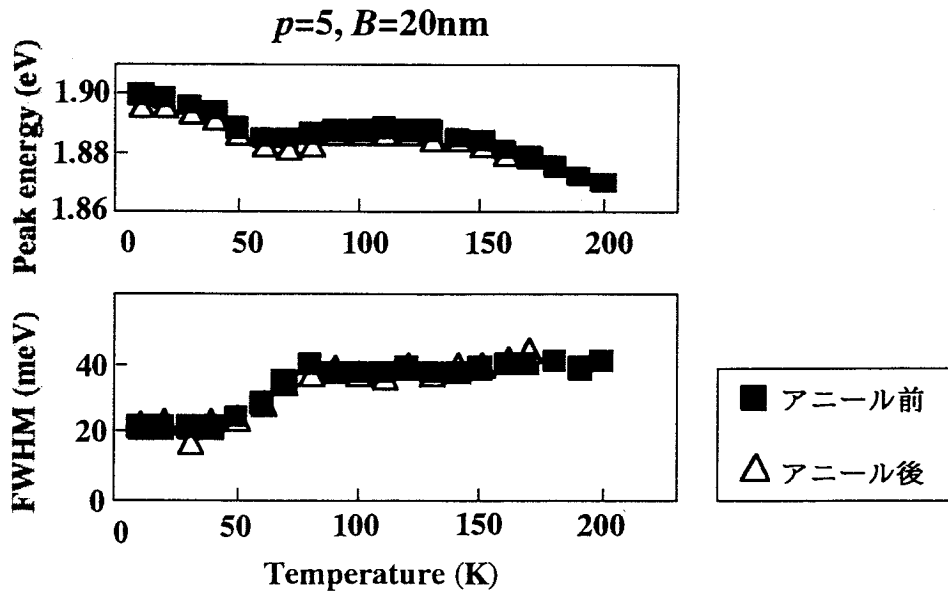


図6.9 InP MLの数の変化によるPLスペクトルの温度依存性

最後に、このMQDサンプルを680°Cで1時間熱処理し、熱処理前後のPL特性の測定温度依存性特性を図6.9に示す。ここでも、アニール前後でのPL特性の測定温度特性にはほとんど変化は見られなかった。480°Cから680°Cの間でも安定していることが確認された。この実験では、熱処理による発光特性の改善までにはつながらなかったが、今後この量子ドット構造のデバイスへの応用にあたって熱に対する安定性を確認することができた。

6.4 結言

本章では、自己形成量子ドット構造の光学特性を調べるために、量子ドットを厚さ(B)のInGaP barrier layer に挟んだ多重量子ドット構造 (multilayer quantum dot ; MQD) を作製し、フォトルミネッセンス(photoluminescence ; PL)による光学特性の評価を行った。

これらの実験を通して、この自己形成量子ドット構造を用いて光デバイスへの応用するためにMQD構造パラメータと光学特性の関係が明らかとなった。さらに、熱処理したMQDのPL測定では、この構造は熱的に安定していることがわかった。これらの結果は、将来この量子ドット構造を用いて半導体レーザなど光デバイスへの応用するに当たって熱的安定性が確認された。

参考文献

- 1) 量子電子工学：西原 浩（オーム社、1994）2)
- 2) 半導体超格子入門：小長井 誠（培風館、1987）
- 3) 金 成珍、朝日一、武本美紀、盧 柱亨、浅見久美子、武内道一、石橋武、権田俊一
：応用電子物性分科会誌、第1巻、第5号(1996) pp.48-53
- 4) S.J. Kim, H. Asahi, M. Takemoto, J. H. Noh, K. Asami and S. Gonda : Appl. Surf. Sci.
113/114 (1997) 97.
- 5) 朝日 一、金 成珍、盧 柱亨、筆田 麻祐子、浅見 久美子、権田 俊一：表面科学
Vol. 19, No. 9 (1998) pp. 565-572
- 6) 金 成珍：博士論文、大阪大学大学院工学研究科(1998)
- 7) 筆田 麻祐子：修士論文、大阪大学大学院理学研究科
- 8) Y. C. Cheng, K. Tai, S. T. Chou, K. F. Huang and S. L. Tu : Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 528.
- 9) Y. Tang, D.H. Rich, A. M. Moy and K. Y. Cheng : J. Vac. Sci. Technol. **B15** (1997) 1034
- 10) S.J. Kim, H. Asahi, M. Takemoto, K. Asami, M. Takeuchi and S. Gonda : Jpn. J. Appl.
Phys. **35** (1996) 4225.
- 11) S.J. Kim, H. Asahi, M. Takemoto, K. Asami, J. H. Noh and S. Gonda : J. Cryst. Growth
175/176 (1997) 754.
- 12) M. Fudeta, H. Asahi, S.J. Kim, J.H. Noh, K. Asami and S. Gonda : Jpn. J. Appl. Phys. **38**
(1999) 1078
- 13) M. Fudeta, H. Asahi, S.J. Kim, J.H. Noh, K. Asami and S. Gonda : Abst. of 10th Intl. Conf. on
IPRM, (1998), TuP-22, p.159
- 14) J.H. Noh, H. Asahi, M. Fudeta, S.J. Kim, K. Asami and S. Gonda : '98 Intl. Conf. on SSDM,
(1998) D-4-4

第7章 結論

半導体の物性をさらに多様化させ、高機能のデバイスを開発していく一つのアプローチは正確なきちんとした量子ナノ構造の作製である。

現状はまだ不十分で、理想的な量子ナノ構造をつくることが求められている。本論文では原子層単位での成長が可能であるガスソースMBE法を用いて量子ナノ構造の自己形成法による作製を試みるとともに、より良い量子ナノ構造を作製する条件を探るために、STM/ STS観察により構造の形状や配列、場所によるトンネル物性の違いにより、自己形成量子ナノ構造の特性・初期過程等を明らかにすることを目的として行った研究について記述した。以下に本研究で得られた結果をまとめる。

1. GaAs(100) just 及び GaAs(100) 2° off基板上に $(\text{GaP})_n(\text{InP})_n$ ($N=1.5\sim 2$)短周期超格子をガスソースMBE成長したサンプルの表面を真空一貫プロセス装置内のSTMを用いて清浄な表面のまま観察し、STS測定を行った。その結果、面内周期が約100～150 Åであり面内密度は約100本/ μm である自己形成量子細線構造(Self-formed Quantum Wire Structures) が $[0\bar{1}1]$ 方向に伸びて自己形成されることがわかった。他の方法で作製した量子細線構造に比べて1桁程度高いものであった。さらに、この構造の直角方向である $[011]$ 方向には、面内組成変調が起ることによりポテンシャルの分布がsine関数的に変化(組成の変動:約20%)していることがわかり、この量子細線構造は、歪みが緩和するように面内III族原子が移動するため、III族原子がマイグレーションしやすい $[0\bar{1}1]$ 方向に伸びたアイランド形成により細線構造が自己形成されることを明らかにした。
2. GaAs(N11)A基板上に $(\text{GaP})_n(\text{InP})_m$ ($n/m=1.5/1.88$ と $2/2.5$)の短周期超格子をガスソースMBE成長したサンプルについてSTM観察及びSTS測定を行った。その結果、基板の面方位と短周期超格子のモノレイヤ(ML)の数、 n/m に依存して、 $[011]$ および $[0\bar{1}1]$ の両方向に面内周期15～25 nmの量子ドット構造が自己形成されていることを明らかにした。

また、InPから成長開始したサンプルでも量子ドット構造が自己形成されるが、面内周期が約20~30%大きくなることがわかった。

さらに、STS測定により面内組成変調が起ることにより、 $[011]$ および $[0\bar{1}\bar{1}]$ の両方向にポテンシャルの分布がsine関数的に変化していることが明らかとなった。

3. GaAs(311)A基板上に成長した(GaP)_{1.5}(InP)_{1.88}短周期超格子の自己形成初期過程をより詳しく調べるために、0.5 (GaP 1.5MLのみ)、1 (GaP 1.5MLとInP 1.88ML)、2サイクル (GaP 1.5MLとInP 1.88MLを2回)成長したサンプルと成長温度を420°Cから500°Cまで変えて成長したサンプル表面についてSTM観察及びSTS測定を行った。

このSTM/STS観察によって、GaP/InP短周期超格子を0.5サイクル成長した段階では、組成変調が起こらず1サイクル成長した段階から起こり始め、2サイクル成長すると、ほぼ完全な量子ドット構造が自己形成され組成変動も飽和していくことがわかった。これらの結果に基づいて、GaP/InP短周期超格子のガスソースMBE成長による量子ドット構造の自己形成メカニズムのモデルを提示した。

4. 自己形成量子ドット構造の光学特性を調べるために、量子ドットを厚さ(B)のInGaP barrier layer に挟んだ多重量子ドット構造 (multilayer quantum dot ; MQD) を作製し、フォトルミネッセンス(photoluminescence ; PL)による光学特性の評価を行った。 これらの実験を通して、この自己形成量子ドット構造を用いて光デバイスへの応用するためにMQD構造パラメータと光学特性の関係が明らかとなった。さらに、熱処理したMQDのPL測定では、この構造は熱的に安定していることがわかった。これらの結果は、将来この量子ドット構造を用いて半導体レーザなど光デバイスへの応用するに当たって熱的安定性が確認された。

以上の成果によって量子ナノ構造の形状・構造や面内ポテンシャル分布、光学特性を把握することができた。今後はここで得られた知見をもとにしてより詳細な自己形成メカニズムを明らかにするとともに形状や数のよりよく制御された量子ナノ構造を作製して応用につなげていくことが期待される。

謝 辞

本研究は大阪大学大学院工学研究科、電子情報エネルギー専攻（大阪大学産業科学研究所、量子機能材料部門、光・電子材料分野）において行なわれたものです。

本研究進めるにあたり、終始適切なるご指導とご鞭撻を賜りました権田 俊一教授に心から深甚なる感謝の意を表します。

また、本研究の遂行に際し、研究の細部にわたって直接ご指導を戴き、貴重なご教示とご討論など数々の有益なご助言を賜りました朝日 一助教授に心から深く感謝いたします。

本論文に対して校閲の労をとられ適切な助言を賜った飯田 敏行教授に深謝いたします。さらに、中井 貞雄教授、西川 雅弘教授、堀池 寛教授、三間 囿興教授、西原 功修教授に深甚の謝意を表します。

また、光学的評価の実験と議論や数多の叱咤激励とご教示を賜った浅見 久美子助手、研究活動にわたりご指導をいただいた江村修一助手にも深く感謝します。

本研究の全般においてご指導を頂きました渡部 裕通氏、通産省工業技術院電子技術総合研究所の金 成珍博士に御礼を申し上げます。

ガスソースMBE など実験装置の操作に関してご指導、ご助言をいただきました兪 淳載博士、金 松康博士、金 弘博士、岩田 拓也博士、武内 道一博士、劉 学鋒博士、山本 和彦博士、Dr. Diethard Marx、Dr. Antonio B. Villaflor、井上 啓司氏、小倉 卓氏、三木 一伸氏、また2年間の修士課程の中で大変お世話になりました同期の土井 健嗣氏、角野 潤氏、林 利彦氏、後学の日高 賢一君、鮎子田 昌広君、武本 美紀さん、高 秀樹君、黒岩 玲子さん、佐藤 純一君、反保 衆志君、田島 剛君、竹中 圭一君、周 逸凱氏、綾部 篤志君、朝倉 淳君、広木 正伸君、李 輝宰 君に感謝の意を表します。また、深夜にわたりがちの実験において協力して頂いた筆田 麻祐子さん、渡邊 大祐君、森 淳君に深く感謝します。研究室の生活全般においてお世話になった上田 貴美事務補佐員、塩田すずよ前事務補佐員、電子プロセス実験室の奥田 良行氏に感謝いたします。

最後になりましたが、今まで私を育て頂き、暖かい愛で見守って下さった両親と家族、いつもお祈りで声援して頂きました妻の両親と家族、特に約6年間の留学生活において、身寄りもない異国での日々を献身的な愛で支えて頂いた愛する妻に本論文を捧げます。

研究業績

発表論文

- 1) "Possibility for the discrimination of submonolayer InAs and GaAs grown on tilted GaAs substrate"
J.H. Noh, H.Asahi, H.Watanabe, S.Gonda
Jpn.J.Appl.Phys. **35** (1996) L362-L365
- 2) "STM/STS observation of III-V compound semiconductor nano-structures"
J.H. Noh, H.Asahi, S.J.Kim, M.Takemoto, S.Gonda
Jpn.J.Appl.Phys. **35** (1996) 3743-3748
- 3) "STM/STS study of self-organized quantum dot structures formed in GaP/InP short-period superlattices"
J.H. Noh, H.Asahi, S.J.Kim and S.Gonda
Jpn.J.Appl.Phys. **36** (1997) 3818-3820
- 4) "Gas source MBE growth of GaN rich side of GaNP alloys and their STM observation"
R. Kuroiwa, H.Asahi, K. Iwata, S.J.Kim, J.H. Noh, K. Asami and S.Gonda
Jpn.J.Appl.Phys. **36** (1997) 3810-3813
- 5) "High density of self-organized quantum dots formed in (GaP)_n (InP)_m short period superlattices grown on GaAs (N11)A"
S. J. Kim, H. Asahi, M. Takemoto, J. H. Noh, K. Asami and S. Gonda
Applied surface science **113/114** (1997) 97-102
- 6) "Ion-removed electron cyclon resonance molecular beam epitaxy growth of InGaN on (0001) Al₂O₃"
S. J. Yu, N. I. Cho, H. Asahi, K. Iwata, R. Kuroiwa, J. H. Noh, K. Asami and S. Gonda
Journal of the Korean Physical Society **30** (1997) 127-130

- 7) "Self-organized quantum dot structures in strained $(\text{GaP})_n (\text{InP})_m$ short-period superlattices grown on GaAs (N11) by gas-source MBE"
S.J.Kim, H.Asahi, M. Takemoto, K. Asami, J.H. Noh and S.Gonda
J. Crystal Growth **175/176** (1997) 754-759

- 8) "Self-organized formation of high density of quantum dot structures by the growth of GaP/InP short-period superlattices"
H.Asahi, S.J.Kim, M. Takemoto, J.H. Noh, K. Asami and S.Gonda
Nonlinear Optics **18** (1997) 147-150

- 9) "Scanning Tunneling Microscopy Study on Self-Formation Process of Quantum Dot Structures by the Growth of GaP/InP short-period superlattices"
J.H. Noh, H.Asahi, S.J.Kim, and S.Gonda
Jpn.J.Appl.Phys. **37** (1998) 3793-3795

- 10) "GaP/InP 短周期超格子成長による自己形成量子構造"
朝日 一、金成珍、盧柱亨、筆田麻祐子、浅見久美子、権田俊一
表面科学 Vol. 19, No. 9, 1998, pp. 565-572

- 11) " Improved optical properties of strain-induced quantum dots Self-formed in GaP/ InP short period superlattice "
M. Fudeta, H.Asahi, S.J.Kim, J.H. Noh, K. Asami and S.Gonda
Jpn.J.Appl.Phys. **38** (1999) 1078-1080

- 12) " Growth temperature dependence of self-formation process of quantum dot structures in GaP/InP short-period superlattices grown on GaAs (311)A substrate "
J.H. Noh, H.Asahi, M. Fudeta, D. Watanabe, J. Mori and S.Gonda
Jpn.J.Appl.Phys. **38** (1999) 2521-2523

- 13) " Spectroscopic study of Ga-In-P based self-organized lateral superlattices"
Sandip Ghosh, B. M. Arora, Seong-jin Kim, Joo-Hyong Noh and Hajime Asahi
Semicond. Sci. Technol., **14** (1999) 239-245

- 14) " Spectroscopic study of self-organized quantum dot like structures in Ga-In-P superlattices on (311) GaAs "
Sandip Ghosh, B. M. Arora, Seong-jin Kim, Joo-Hyong Noh and Hajime Asahi
J. Appl. Phys., **Vol.85, No.5** (1999) 2687-2693

- 15) " Time-Resolved Photoluminescence Study of Strain-Induced Quantum Dots Self-Formed in GaP/ InP Short-Period Superlattice "
Mayuko Fudeta, Hajime Asahi, Kumiko Asami, Yukio Narukawa,
Yoichi Kawakami, J.H. Noh, Jun Mori, Daisuke Watanabe, Sigeo Fujita
and S.Gonda
Jpn.J.Appl.Phys. **38** (1999) L1006-1008

国際会議発表

- 1) "STM/STS observation of compound semiconductor nano-structures"
J.H. Noh, H.Asahi, S.J.Kim, M.Takemoto, S.Gonda
The 3rd International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy,
Kanazawa, Japan, December, 1995, Abstracts, p.51
- 2) "STM/STS observation of compound semiconductor nano-structures"
J.H. Noh, H.Asahi, S.J.Kim, M.Takemoto, S.Gonda
1996年度 春季 韓国窯業学会 研究発表会, Taegu, Korea, April, 1996, Abstracts,
M6 (p.160)
- 3) "Ion-removed electron cyclon resonance molecular beam epitaxy growth of
InGaN on (0001) Al₂O₃"
S. J. Yu, H. Asahi, K. Iwata, R. Kuroiwa, J. H. Noh, K. Asami and S. Gonda
The 8th Seoul International Semiconductor Symposium, October 1996,
Seoul, Korea.
- 4) "STM/STS study of self-organized quantum dot structures formed in GaP/InP
short-period superlattices"
J.H. Noh, H.Asahi, S.J.Kim and S.Gonda
The 4th International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy,
Kanazawa, Japan, December, 1996, Abstracts, p.58
- 5) "Gas source MBE growth of GaN rich side of GaNP alloys and their STM
observation"
R. Kuroiwa, H.Asahi, K. Iwata, S.J.Kim, J.H. Noh, K. Asami and S.Gonda
The 4th International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy,
Kanazawa, Japan, December, 1996, Abstracts, p.50

- 6) "Self-organized formation of high density of quantum dot structures by the growth of GaP/InP short period superlattices"
 H.Asahi, S.J.Kim, M.Takemoto, J.H. Noh, K. Asami, S.Gonda
 International Symposium on Quantum Structures for Photonic Applications,
 Tohoku University, Sendai, Japan, March 6-8, 1997
- 7) " STM study on the self-formation process of quantum dot structures "
J.H. Noh, H.Asahi, S.J.Kim and S.Gonda
 The 5th International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy,
 Kanazawa, Japan, December, 1997, Abstracts, p.61
- 8) " Self-formation of high quality quantum dot structures by growing of GaP/
 InP superlattice "
 S.J.Kim, H.Asahi, J.H. Noh, M. Fudeta, K. Asami and S.Gonda
 1st SANKEN International Symposium on Surface & Interface Science and its
 Application to 21st Century Frontier Materials,
 Osaka, Japan, February, 1998
- 9) " Improved optical properties of strain-induced quantum dots Self-formed
 in GaP/ InP short period superlattice "
 M. Fudeta, H.Asahi, S.J.Kim, J.H. Noh, K. Asami and S.Gonda
 10th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials,
 Tsukuba, Ibaraki, Japan, May, 1998, Abstracts, TuP-22 (p.159)
- 10) " Superlattice Cycle (p) dependence of the Quantum Dot Structures Self-
 Formed in $\{(GaP)_n (InP)_m\}_p$ Superlattices Grown on GaAs (311)A Substrates "
J.H. Noh, H.Asahi, M. Fudeta, S.J.Kim, K. Asami and S.Gonda
 1998 International Conference on Solid State Devices and Materials,
 Hiroshima, Japan, September, 1998, D-4-4
- 11) " STM study on the growth temperature dependence of the quantum dot
 structures self-formed in GaP/InP short-period superlattices grown on GaAs
 (311)A substrate "
J.H. Noh, H. Asahi, M. Fudeta, D. Watanabe, J. Mori and S.Gonda
 The 6th International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy,
 Izu-Atakawa, Japan, December, 1998, Abstracts, p.17

- 12) " Optical properties of self-formed GaP/InP SL modified multilayer quantum dots "
- D. Watanabe, H. Asahi, J.H. Noh, M. Fudeta, J. Mori, K. Asami and S.Gonda
 ISSS-3, Japan, 1999
- 13) " STM and time-resolved PL spectroscopy study of self-organized GaP/InP quantum dot structures "
- J. Mori, H. Asahi, M. Fudeta, J.H. Noh, D. Watanabe, S. Matsuda, K. Asami
 Y. Narukawa, Y. Kawakami, Sg. Fujita, T. Kaneko and S.Gonda
 Third International Symposium on Control of Semiconductor interfaces,
 Karuizawa, Japan , Oct. 25-29, 1999

国内会議発表

- 1) "微傾斜GaAs基板上のInAsのSTM/STS観察"
 盧 柱亨、朝日一、渡部裕通、権田俊一
 第55回応用物理学会学術講演会 (1994. 9. 19-22) 20aQ-7
- 2) "微傾斜GaAs基板上InAsのSTM/STS観察 (II)"
 盧 柱亨、朝日一、権田俊一
 第56回応用物理学会学術講演会 (1995. 8. 26-29) 28pZK1
- 3) "自己組織化GaP/InP短周期超格子量子細線構造のSTM/STS観察"
 盧 柱亨、朝日一、金成珍、武本美紀、権田俊一
 第43回応用物理学会関係連合講演会 (1996. 3. 26-29) 26pS-14
- 4) "STM/STS observation of compound semiconductor nano-structures"
J. H. Noh, H.Asahi, S.J.Kim, M.Takemoto, S.Gonda
 応用物理学会、薄膜・表面分科会、特別研究会「走査型トンネル顕微鏡(9)」
 (1995. 12. 7-9)
- 5) "GaP/InP短周期超格子成長と自己形成化ナノ構造"
 金成珍、朝日一、武本美紀、盧 柱亨、浅見久美子、武内道一、石橋武、権田俊一
 応用物理学会応用電子分科会研究報告
 応用電子物性分科会会誌、第1巻、第5号(1996.1) pp.48-53

- 6) "自己組織化GaP/InP短周期超格子量子dot 構造のSTM/STS観察"
盧 柱亨、朝日一、金 成珍、権田俊一
 第57回応用物理学会学術講演会 (1996. 9. 7-10) 8aZ-3
- 7) "自己形成による(GaP)_n (InP)_m 短周期超格子量子箱 構造のTEM,STM評価"
 金 成珍、朝日一、盧 柱亨、武本美紀、浅見久美子、権田俊一
 第57回応用物理学会学術講演会 (1996. 9. 7-10) 8pD-8
- 8) "STM/STS study of self-organized quantum dot structures formed in GaP/InP short-period superlattices"
J.H. Noh, H.Asahi, S.J.Kim, and S.Gonda
 応用物理学会、薄膜・表面分科会、特別研究会「走査型トンネル顕微鏡(10)」
 (1996. 12. 12-14)
- 9) "Gas source MBE growth of GaN rich side of GaNP alloys and their STM observation"
 R. Kuroiwa, H.Asahi, K. Iwata, S.J.Kim, J.H.Noh, K. Asami and S.Gonda
 応用物理学会、薄膜・表面分科会、特別研究会「走査型トンネル顕微鏡(10)」
 (1996. 12. 12-14)
- 10) "自己組織化GaP/InP短周期超格子量子dot 構造のSTM/STS観察 (II)"
盧 柱亨、朝日一、金 成珍、権田俊一
 第44回応用物理学会関係連合講演会 (1997. 3. 28-31) 28aPA-11
- 11) "GaN rich GaNPのECR-MBE成長及びそのSTM/AFM観察"
 黒岩玲子、朝日一、岩田拓也、金 成珍、盧 柱亨、浅見久美子、権田俊一
 第44回応用物理学会関係連合講演会 (1997. 3. 28-31) 30pK-17
- 12) "STM/STS study of self-organized quantum dot structures formed in GaP/InP short-period superlattices grown on GaAs (N11)A substrates"
J.H.Noh, H.Asahi, S.J.Kim and S.Gonda
 16th Electronic Materials Symposium, Minoo, Osaka, July, 1997, Abstracts, E13
- 13) "STM/AFM study on the phase-separated GaNP grown by Gas source MBE"
 R. Kuroiwa, H.Asahi, K. Iwata, S.J.Kim, J.H.Noh, K. Asami and S.Gonda
 16th Electronic Materials Symposium, Minoo, Osaka, July, 1997, Abstracts, G23
- 14) "GaP/InP 短周期超格子成長による量子dot構造の自己形成初期過程のSTM/STS観察"
盧 柱亨、朝日一、黒岩玲子、金 成珍、権田俊一
 第58回応用物理学会学術講演会 (1997. 10. 2-5)

- 15) " STM study on the self-formation process of quantum dot structures "
J.H. Noh, H.Asahi, S.J.Kim and S.Gonda
 応用物理学会、薄膜・表面分科会、特別研究会「走査型トンネル顕微鏡(11)」
 (1997. 12. 11-13)
- 16) "組成変調を用いた短周期超格子自己形成量子ドット"
 朝日一、金成珍、浅見久美子、盧柱亨、筆田麻祐子、権田俊一
 応用物理学会結晶工学分科会第108回研究会 (1998. 1. 23)
- 17) "GaP/InP 短周期超格子成長による量子dot構造の自己形成初期過程のSTM/STS観
 察 (II)"
盧柱亨、朝日一、金成珍、筆田麻祐子、権田俊一
 第45回応用物理学会関係連合講演会 (1998. 3. 28-31) 30pPB-21
- 18) "自己形成GaP/InP短周期超格子量子ドット構造のPL特性"
 筆田麻祐子、朝日一、金成珍、盧柱亨、浅見久美子、権田俊一
 第45回応用物理学会関係連合講演会 (1998. 3. 28-31) 30aPC-14
- 19) "Self-formed quantum dot structures in (GaP)_n (InP)_m short-period
 superlattices grown on GaAs (311)A substrates"
J.H.Noh, H.Asahi, M. Fudeta, S.J.Kim, K. Asami and S.Gonda
 17th Electronic Materials Symposium, Izu-Nagaoka, July, 1998, Abstracts, D6
- 20) "GaP/InP 超格子自己形成量子ドット構造のガスソースMBE成長における成長温度
 依存性のSTM観察"
盧柱亨、朝日一、筆田麻祐子、権田俊一
 第59回応用物理学会学術講演会 (1998. 9. 15-18) 18aYG-11
- 21) "自己形成GaP/InP 短周期超格子量子ドット構造の熱処理効果"
 筆田麻祐子、朝日一、盧柱亨、浅見久美子、権田俊一
 第59回応用物理学会学術講演会 (1998. 9. 15-18) 17aYG-11
- 22) "自己形成半導体量子構造と赤色発光量子デバイス"
 朝日一、金成珍、盧柱亨、筆田麻祐子、浅見久美子、権田俊一
 日本電子顕微鏡学会シンポジウム「新デバイス材料開発の最前線」
 千葉大学、 (1998.10.30)