



Title	半導体自己集合量子ドットの結晶成長と構造評価
Author(s)	白峰, 賢一
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第6232号
Issue Date	2004-06-30
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.r6232
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/20144
Type	doctoral thesis
File Information	shiramine.pdf



学位論文

半導体自己集合量子ドットの
結晶成長と構造評価

2004年 6月

北海道大学
大学院工学研究科
白峰賢一

半導体自己集合量子ドットの結晶成長と構造評価

目次

第 1 章	量子ドット	1
1.1	はじめに	1
1.2	半導体低次元構造	1
1.3	量子ドット	4
1.4	Stranski-Krastanow 成長	9
1.5	自己集合量子ドット	16
1.6	量子ドットのデバイス応用	18
1.7	近接積層	21
1.8	目的と構成	25
1.8.1	本論文の構成	25
1.8.2	量子ドット多層構造と格子欠陥	26
1.8.3	量子ドット近接積層構造	28
1.8.4	吸着原子の表面拡散と量子ドットの臨界核サイズ	29
	参考文献	34
第 2 章	結晶成長と構造解析の方法	37
2.1	はじめに	37
2.2	分子線エピタキシー	38
2.2.1	分子線エピタキシーの概略	38
2.2.2	使用した分子線エピタキシー装置	44

2.2.3	分子線エピタキシーによる量子ドットの成長.....	50
2.3	透過型電子顕微鏡.....	51
2.3.1	透過型電子顕微鏡の概略.....	51
2.3.2	透過型電子顕微鏡による像観察と使用法.....	58
2.3.3	透過型電子顕微鏡用試料の作製方法.....	61
2.4	原子間力顕微鏡.....	63
2.4.1	原子間力顕微鏡の概要.....	63
2.4.2	原子間力顕微鏡の使用法.....	69
	参考文献.....	73
第3章	厚い中間層をはさんだ量子ドット多層構造.....	74
3.1	要旨.....	74
3.2	実験方法.....	74
3.3	実験結果および考察.....	75
3.4	まとめ.....	82
	参考文献.....	82
第4章	量子ドット多層構造中の貫通転位の電顕観察.....	84
4.1	はじめに.....	84
4.2	実験方法.....	84
4.3	結果および考察.....	85
4.4	まとめ.....	94
	参考文献.....	95

第 5 章 量子ドット近接積層構造.....	96
5.1 要旨.....	96
5.2 実験方法.....	96
5.3 実験結果.....	98
5.4 考察.....	98
5.5 まとめ.....	107
参考文献	107
第 6 章 量子ドットの成長における吸着原子の表面拡散	109
6.1 はじめに.....	109
6.2 実験方法.....	109
6.3 結果.....	110
6.4 モデル.....	114
6.5 考察.....	118
6.6 まとめ.....	120
参考文献	121
第 7 章 量子ドットの臨界核サイズ.....	123
7.1 はじめに.....	123
7.2 実験方法と結果.....	123
7.3 考察.....	125
7.3.1 島の飽和密度の表式	125
7.3.2 モデルの S-K モードへの適用可能性.....	127
7.3.3 拡散の活性化エネルギー E_{diff}	129

7.3.4 臨界核サイズ i^*	131
7.3.5 臨界核サイズの意味	134
7.4 まとめ.....	136
参考文献	138
第 8 章 総括	141
付録 島密度の表式の導出.....	144
謝辞	147

第 1 章 量子ドット

1.1 はじめに

本研究の対象である半導体量子ドットは、2 種類の半導体のバンドギャップの違いを利用して、電子およびホールを 3 次的に閉じ込めることができる構造である (図 1-1)。従来、半導体の低次元構造の研究の中心は量子井戸であったが、最近、量子ドットに多くの研究者の関心が集まるようになってきた。当初は、薄膜をリソグラフィーで加工することによって量子ドットを作製することが検討されたが、現在では、自己組織的方法による形成をめざした研究がおこなわれている。これまでに、量子ドットを形成させる、さまざまな自己組織的方法が提案されている。そのうち、Stranski-Krastanow (S-K) モードによる成長を利用する方法が、現在、研究の主流になっている [1]。量子ドットの研究の目的の 1 つとして、量子ドットを電子デバイス・光デバイスに応用することが挙げられる。量子ドットデバイスを実現させるためには、量子ドットの中に閉じ込められた電子のバンド間の遷移エネルギー (フォトルミネッセンス発光波長に対応) を所望の値にする技術が必要である。これを実現させるには、量子ドット層を薄いバリア層をはさんで積層させる、近接積層化が有力な方法だといわれている。

本章では、これらの点について述べ、さらに本研究の目的と、本論文の構成について述べる。

1.2 半導体低次元構造

半導体ヘテロ構造を利用して、キャリアを低次元構造の中に閉じ込めることができる (図 1-2) [2]。その種類としては、キャリアを 1 次元方向に閉じ込める (2 次元の自由度をもつ) 量子井戸、2 次元方向に閉じ込める量子細線、3 次元方向に閉じ込める量子ドット、の 3 種類がある。その中で、研究の歴史が長く、また、多くの研究者の研究対象だったのは量子井戸である。それは、ヘテロ構造の作製方法と密接な関連がある。ヘテロ構造を作製する

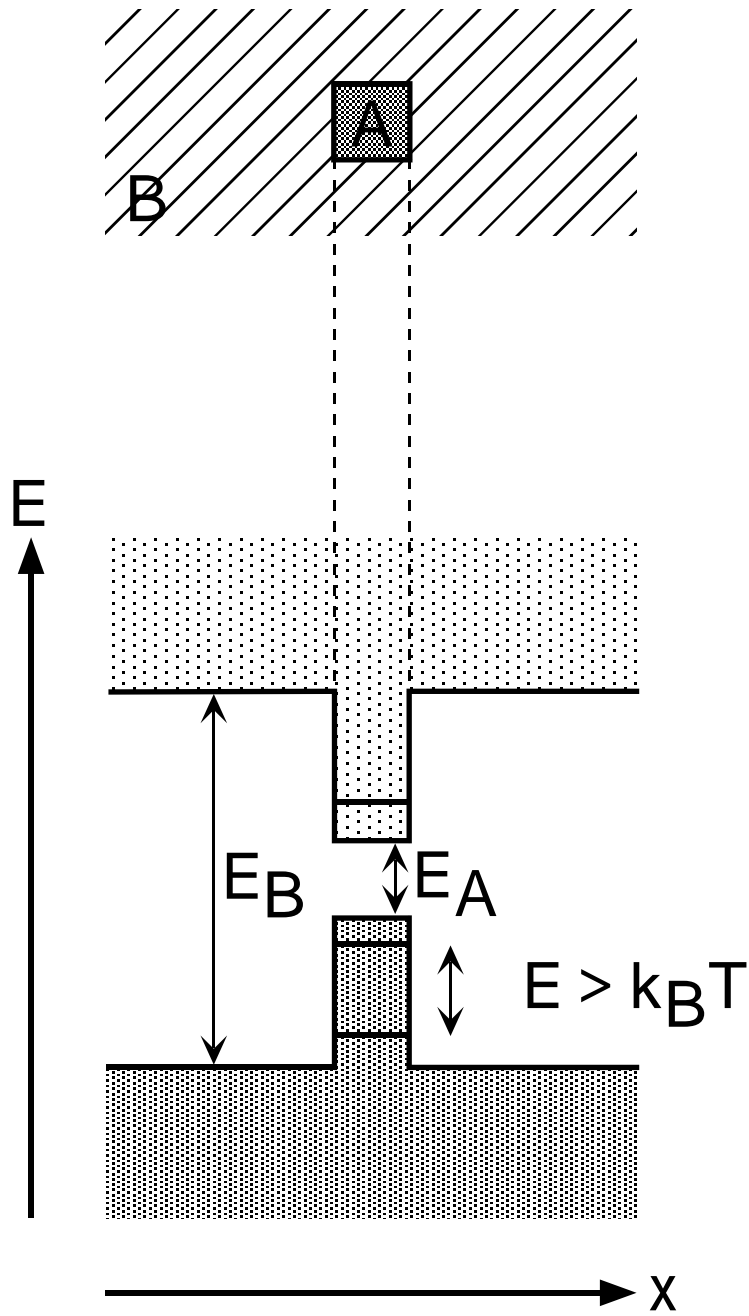
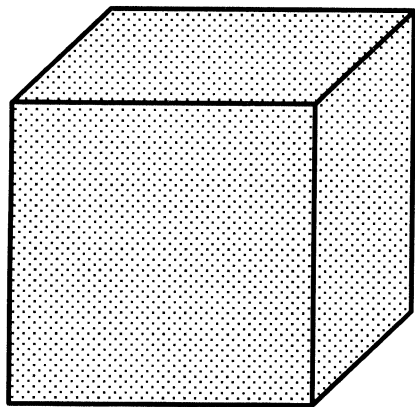
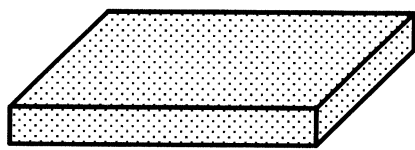
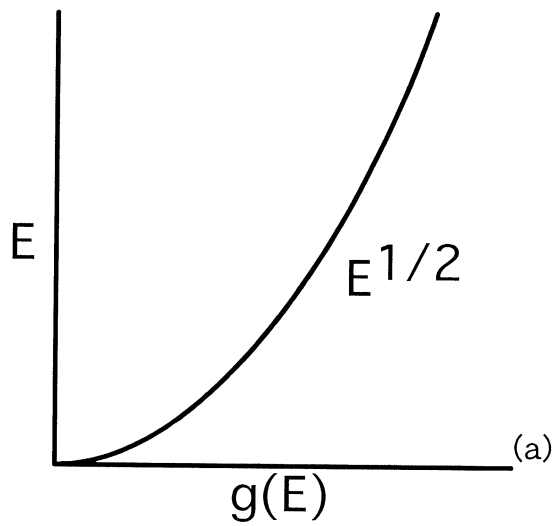


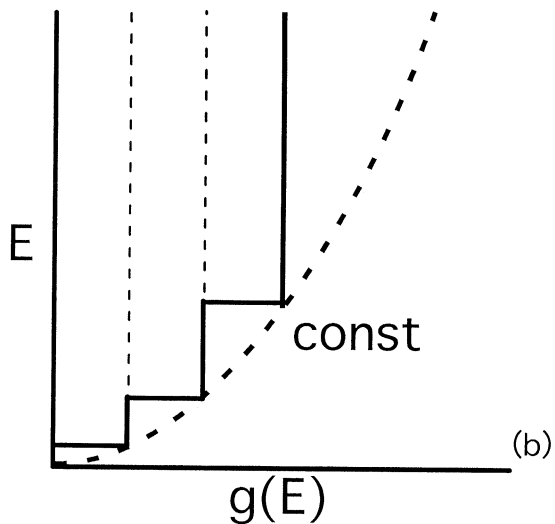
図 1-1 量子ドット概念。 ΔE は基底状態と第 1 励起状態とのエネルギー差, k_B はボルツマン定数, T は温度, E は電子のエネルギー, x は座標を表す。
 E_A , E_B はそれぞれ半導体 A, B のバンドギャップを表す。



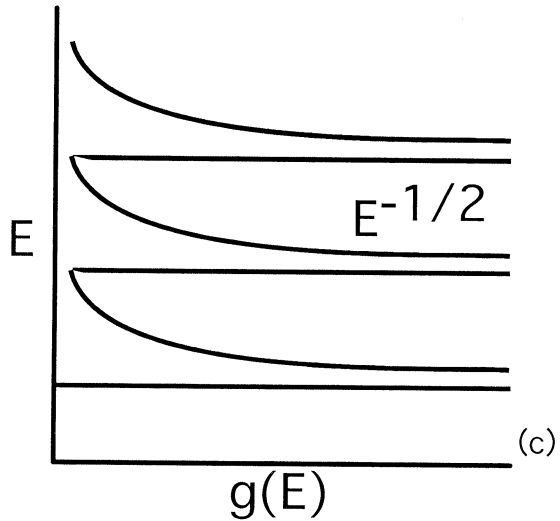
バルク



量子井戸



量子細線



量子ドット

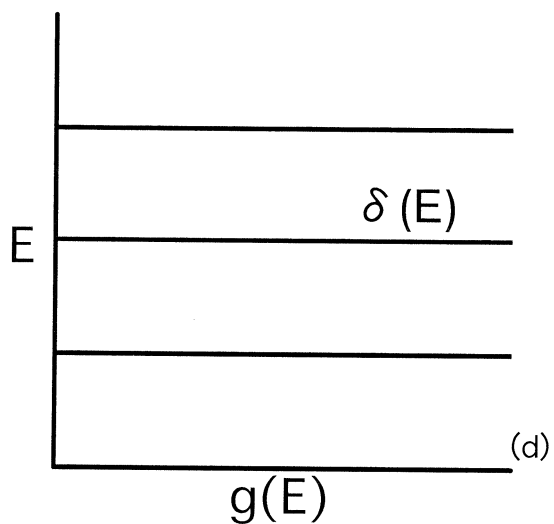


図 1-2 (a) バルク, (b) 量子井戸, (c) 量子細線, (d) 量子ドットの状態密度関数 $g(E)$ の概略。

ために、分子線エピタキシー（MBE: Molecular Beam Epitaxy）や有機金属気相成長（MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition）などの層を重ねて成長させる結晶成長の方法が用いられた。このため、量子井戸は、バンドギャップが広い材料の上に狭い材料を成長させ、さらにその上に広い材料を成長させれば、作製できる。これに対して、量子細線や量子ドットは、層を重ねるだけでは作製することができず、さらに一工夫をくわえる必要がある。

半導体の低次元構造が研究の対象となるのは、状態密度関数 $g(E)$ がバルクとは異なるからである（図 1-2）。この状態密度の違いを利用して、新しいデバイスを開発することができる可能性がある。電子系の次元が低くなるほど状態密度は離散化する。電子の 3 次元系であるバルクでは状態密度関数が $g(E) \propto E^{1/2}$ であるのに対し、2 次元系である量子井戸では $g(E) = \text{const.}$ 、1 次元系である量子細線では $g(E) \propto E^{-1/2}$ 、そして 0 次元系である量子ドットでは $g(E) \propto \delta(E)$ である。このバルクとは異なる状態密度を利用して、デバイスの性能を向上させることができる。たとえば、量子井戸構造を利用したダブルヘテロ接合型レーザーは、通常の pn 接合型レーザーよりも量子効率が良いことが知られている。これは、電子とホールを同じ場所に閉じ込めるためだと説明されるが、状態密度がバンド端付近で大きな値をもつためだと説明することもできる。状態密度に着目するならば、量子井戸よりも量子ドットの方が（バルクを基準として）顕著に変化しており、より優れた性能のデバイスを開発できる可能性がある。

1.3 量子ドット

量子ドットは、すでに述べたように、電子やホールを 3 次元方向に閉じ込めることのできる構造、いいかえると、電子の 0 次元系を実現できる構造である。しかし、単に電子を閉じ込めるというだけなら、バルクの半導体であっても、有限な大きさならば、電子を 3 次元方向に閉じ込めていることになる。量子ドットとよぶためには、量子閉じ込め効果が期待できるサイズ、という

もう1つの要件がある。

では、量子閉じ込め効果を期待するには、どのくらいのサイズであればいいのだろうか？閉じ込められた電子の基底状態と第1励起状態との間のエネルギー差が、室温に対する $k_B T$ (k_B : Boltzmann 定数, T : 温度) より大きい、というのが一応の目安とされている(図 1-3)。バリアの高さが無限大である1次元の箱形ポテンシャルの量子化されたエネルギー準位は

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* L^2} n^2 \quad (1-1)$$

で与えられる；ここで、 \hbar は Planck 定数/2 π 、 m^* は電子の有効質量、 L は井戸幅、 n は量子数とする。エネルギー差 $E = E_2 - E_1$ が 300 K における $k_B T$ (26 meV) と等しくなる井戸幅 L は、26 nm である。これは、室温で遷移エネルギーが意味を持つぎりぎりのサイズであり、一般的にはサイズが ~ 10 nm 以下であれば、量子閉じ込め効果が期待できると考えられている。ここで検討した1次元方向の箱形ポテンシャルは量子井戸に対応するが、量子ドットについても3つの方向それぞれについて同じ議論が成り立ち、3つの方向ともサイズが 10 nm 以下であれば量子ドットだといえる。

量子ドットでは、状態密度が完全に離散的になり、 δ 関数になる(図 1-2)。これは、バルクの半導体や他の低次元構造にはない、量子ドットの特徴である。この特徴をいかした新しいデバイス応用が、量子ドットには期待できる。

量子ドットには、大別して2通りの作製方法がある。第1は薄膜をリソグラフィによる微細加工技術で加工して量子ドットを形成する方法である。第2は、自己組織的方法で形成させる方法である。以前は、微細加工技術で量子ドットを作製する研究がおこなわれた。しかし、この方法で作製した量子ドットには、界面に未結合手が残ってしまう。このような量子ドットについて、たとえば、フォトルミネッセンス測定をおこなったとすると、未結合手が再結合中心となって、すぐにキャリアが消滅してしまうことがわかった。これでは、量子ドットの中に閉じ込められた状態が存在しないのと同じであり、量子ドットとして機能しない。そこで、最近では、自己組織的な方法で量

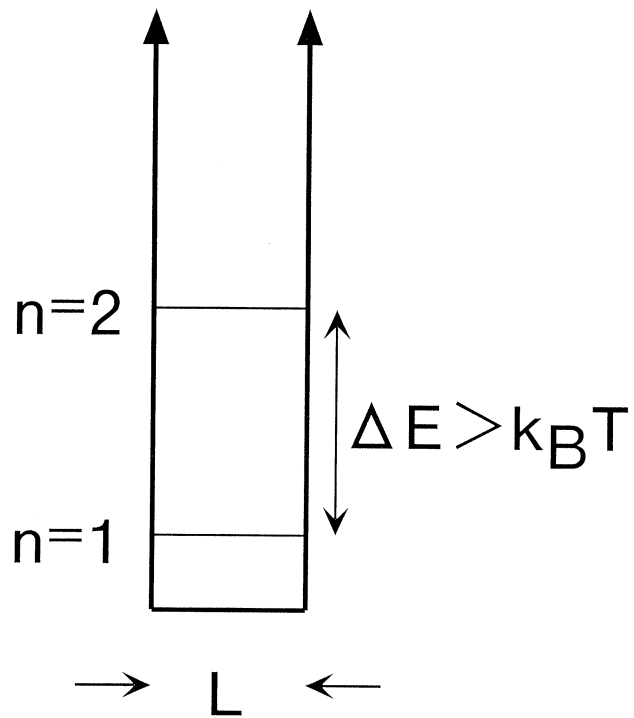


図 1-3 量子ドットのエネルギー準位を表す概念図。 n は量子数, L は量子ドット (量子井戸) のサイズ, ΔE は準位間のエネルギー差, k_B はボルツマン定数, T は温度を表す。

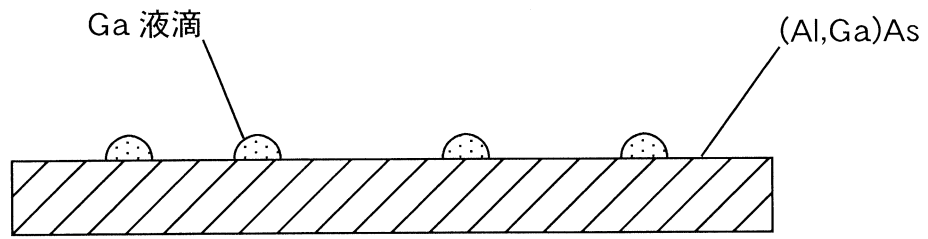
量子ドットを形成させる研究がさかんになってきた。

自己組織的な量子ドットの形成方法には、さまざまな種類があるが、ここでは、(a) 液滴エピタキシー、(b) (311)B 面上の量子ディスク、(c) S-K モードによる自己集合量子ドット、の3つについて検討する。なお、量子ドットは、本来、電子（ホール）を量子閉じ込め効果が期待できるくらいの領域に3次元的に閉じ込めることのできる構造の総称であり、その材料は半導体とは限らない。たとえば、ガラスの中に金属イオンをイオン注入して、アニールすることによって、金属の微粒子を形成させる、といった方法でも形成させることができる。しかし、ここでは半導体結晶成長による量子ドット形成だけを取り上げることにする。

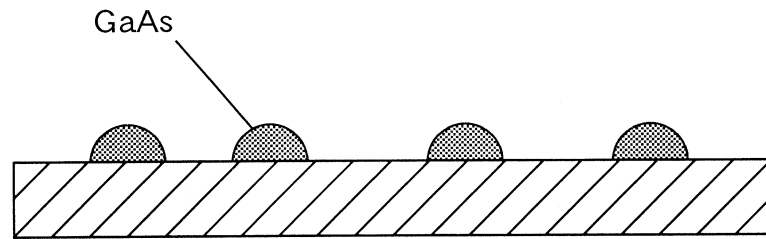
液滴エピタキシーは、化合物半導体の一方の元素の分子線だけを供給することによって基板上に液滴を形成させ、そこにもう一方の元素を供給することによって、島状構造を形成させる方法である [図 1-4 (a), (b)] [3]。通常、

Ⅲ族化合物半導体の成長では、Ⅲ族の分子線とⅤ族の分子線とを同時に照射するが、Ⅲ族の照射を止め、Ⅴ族だけを照射すると、結晶成長がおこらないため、Ⅲ族元素の液滴が生じる。ここにⅤ族の分子線を照射すると、島状成長がおこる。この島状構造を量子ドットとして利用する。たとえば、次のような手順で成長させる。200℃で (Al,Ga)As を成長させる。As の照射をとめ、Ga を 3.7 分子層 (ML) 照射する。ここで、Ga の照射をとめ、基板温度を 150℃ に下げ、As を照射すると、直径 15 nm 程度の島状構造ができる。液滴エピタキシーによって形成された量子ドットの特徴として、S-K モードによるものとは異なり、ウエッティングレイヤーが存在しない、ということが挙げられる。あとで述べるように、S-K モードで量子ドットを形成させるとウエッティングレイヤーもできてしまい、これが量子ドット間を結合させてしまうため、デバイス応用の妨げになる可能性がある。したがって、ウエッティングレイヤーが存在しない、ということは長所といえる。一方、成長温度が低いということは、結晶の品質を考えると欠点である。

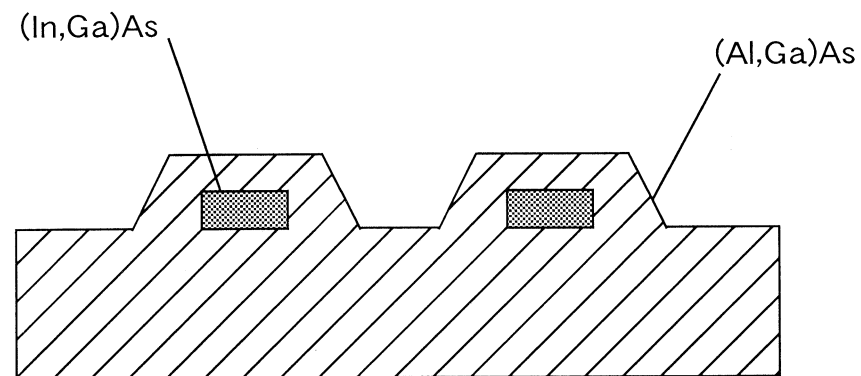
量子ディスクは、GaAs (311)B 面上に (In,Ga)As を (Al,Ga)As ではさんだ



(a)



(b)



(c)

図 1-4 (a), (b) 液滴エピタキシーによる量子ドットの形成と, (c) 量子ディスクの形成。 $(\text{Al,Ga})\text{As}$ 基板上に Ga だけを供給すると Ga の液滴が形成され ((a)), ここに As を照射すると GaAs の島ができる ((b))。GaAs (311)B 面上に $(\text{Al,Ga})\text{As}$ の微結晶が形成され, その中心部にディスク状の $(\text{In,Ga})\text{As}$ の領域が形成される ((c))。

構造を，途中に成長中断時間を入れて成長させることによって形成される [図 1-4 (c)] [4]。成長は，70 Torr の減圧 MOCVD 法でおこなう。GaAs (311)B 面上に (Al,Ga)As を成長させ，3-10 nm の (In,Ga)As を成長させ，2.5 min の成長中断のあと，(Al,Ga)As を 50 nm 成長させる。すると，島状の (Al,Ga)As の微結晶が秩序をもって配列し，おのおの島の中心部にディスク状の (In,Ga)As 結晶が埋め込まれた構造ができる。この量子ディスクは，In の割合を変えることによって直径を 30-150 nm の範囲で制御できる，ウエッティングレイヤーが存在しない，などすぐれた特徴をもつが，サイズは量子ドットとよぶにはやや大きい。

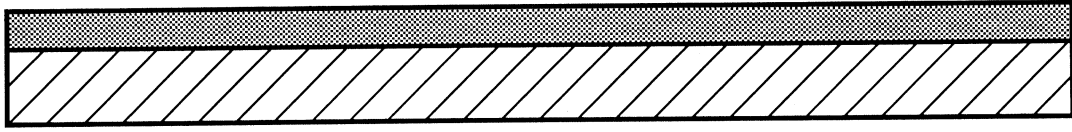
この研究の対象である，S-K モードによる自己集合量子ドットの形成は，次節で検討する。

1.4 Stranski-Krastanow 成長

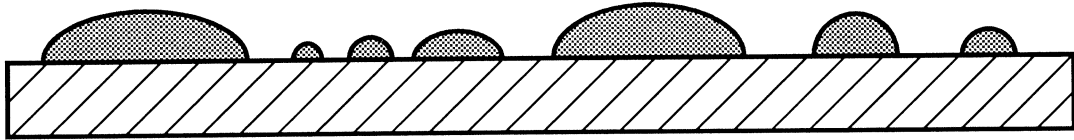
基板の上に薄膜を形成させた場合，成長のモードは 3 種類ある [5]。層状成長（2次元成長）がおこる Frank-van der Merwe (F-M) モード，島状成長（3次元成長）がおこる Volmer-Weber (V-W) モード，はじめに層状成長がおこり引き続いて島状成長がおこる S-K モードである（図 1-5）[6]。

この 3 種類の成長モードが実現する条件を，表面自由エネルギー・界面自由エネルギーという観点から検討する（図 1-6）[7]。成長層の表面エネルギー γ_f ，下地の表面エネルギー γ_s ，界面エネルギー γ_i の 3 種類のエネルギーを考慮し，エネルギーの総和が低い構造が実現すると考える。ヘテロエピタキシーにおいては，格子定数の違いに起因する界面ひずみの弾性エネルギーが γ_i に含まれていることに注意しなければならない。ここで，これらの大小関係を表すパラメータ $\chi = \gamma_f + \gamma_s - \gamma_i$ を導入する。 χ は下地と成長層の間の接着エネルギーである（図 1-7）。 χ の大小により，次の 3 つの場合分けができる。

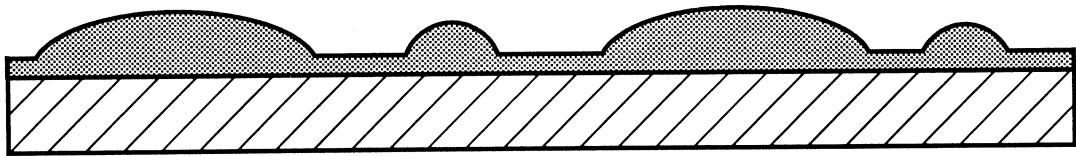
(1) $\chi < 0$ ，すなわち $2\gamma_f + \gamma_s < \gamma_f + \gamma_i$ のとき：成長層が下地に付着せずに膜の 2 倍の表面をもっている [図 1-6 (a)] ほうが γ_i をともなって下地の上



(a)



(b)



(c)

図 1-5 薄膜の成長の 3 つのモード。(a) Frank-van der Merwe モード (単層成長), (b) Volmer-Weber モード (3 次元核形成), (c) Stranski-Krastanow モード (単層上核形成)。

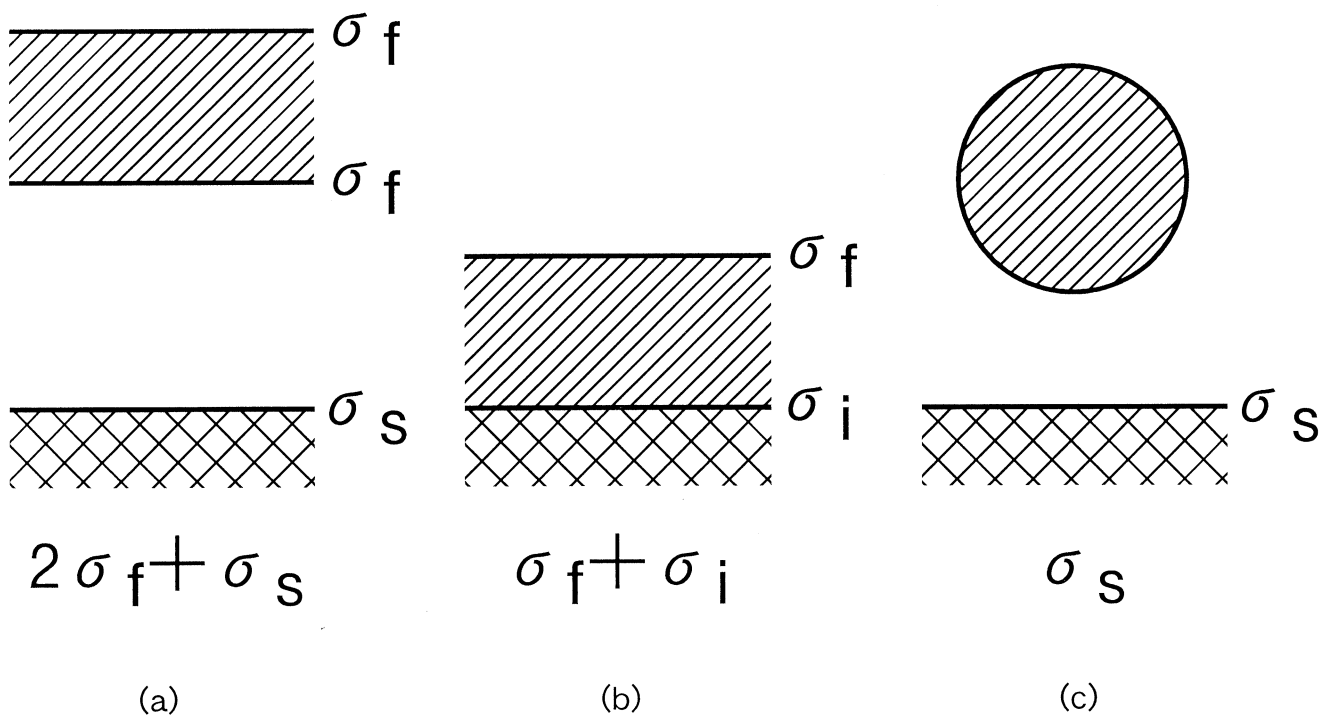


図1-6 成長の3種類のモード。(a) 付着しない，(b) 層状成長（2次元成長），(c) 島状成長（3次元成長）を表している。 σ_f ：成長層の表面エネルギー， σ_s ：下地の表面エネルギー， σ_i ：界面エネルギー。

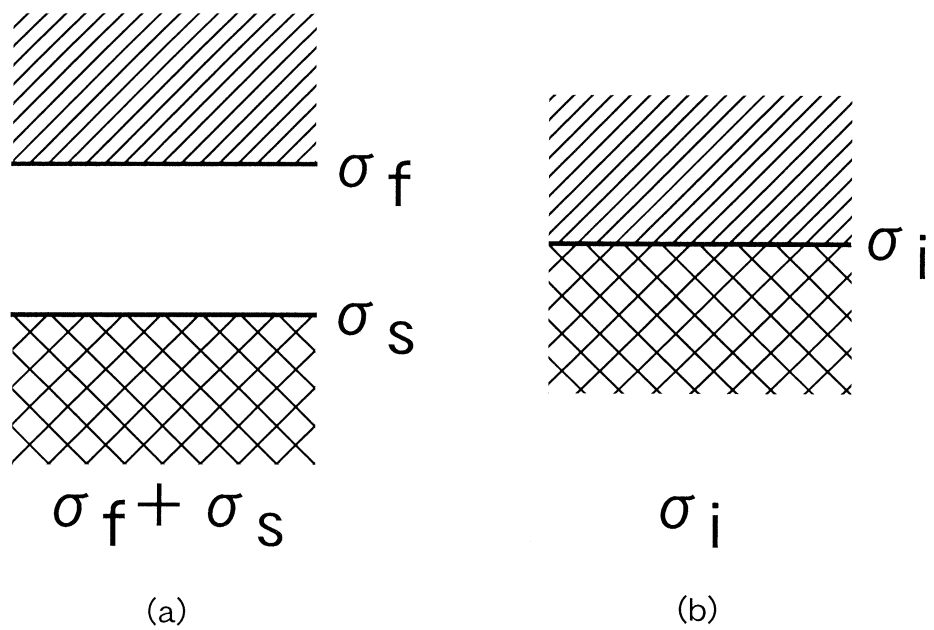


図 1-7 $\gamma = \sigma_f + \sigma_s - \sigma_i$ の説明。(a) 下地と成長層が離れている場合、(b) 下地と成長層が接合している場合。 γ は (a) のエネルギーから (b) のエネルギーを引いた差であり、下地と成長層の間の接着エネルギーとよばれる。

に層状に成長する [図 1-6 (b)] よりも系全体の自由エネルギーが小さいので，成長層は下地に付着しない。

(2) $0 < \gamma_s - \gamma_i < 2\gamma_f$ ，すなわち $\gamma_s < \gamma_i + 2\gamma_f < \gamma_s + 2\gamma_f$ のとき：成長層が下地に付着しない [図 1-6 (a)] ，下地の上に層状成長をする [図 1-6 (b)] ，島状成長をする [図 1-6 (c)] ，の中で島状成長がもっともエネルギーが低いので，島状成長（3次元成長）がおこる。図 1-6 (c) を島状成長とみなしたのは，界面の面積ができるだけ小さく，かつ，成長層の表面積もできるだけ小さくなるように成長をする場合だからである。

(3) $2\gamma_f < \gamma_s - \gamma_i$ ，すなわち $\gamma_i + 2\gamma_f < \gamma_s$ のとき：層状成長 [図 1-6 (b)] の方が島状成長 [図 1-6 (c)] よりもエネルギーが低いので，層状成長（2次元成長）がおこる。

この場合分けは，島状構造を液滴とみなし，以下のようにして得ることもできる [8]。いま，島状構造が形成されると仮定し，その島状構造は球の一部を切り取った形をしているとする（図 1-8）。表面張力の大きさは単位表面積のもつ表面エネルギーに等しいから，この島状構造を液滴と同じだとみなすことにする。これに，液滴の接触角 θ を表す Young の式

$$\gamma_s = \gamma_i + \gamma_f \cos \theta \quad (1-2)$$

を適用する。この式は，

$$\cos \theta = (\gamma_s - \gamma_i) / \gamma_f \quad (1-3)$$

と書き換えることができる。この式の右辺の大小から，次の3つの場合分けが得られる。

(i) $(\gamma_s - \gamma_i) / \gamma_f < -1$ ，すなわち $\gamma_s + \gamma_f < \gamma_i$ のとき：式 (1-3) は成り立たない。 θ が 180° を越えた場合にあたるので，成長層は基板に付着しない。

(ii) $-1 < (\gamma_s - \gamma_i) / \gamma_f < 1$ ，すなわち $\gamma_s - \gamma_f < \gamma_i < \gamma_s + \gamma_f$ のとき：式 (1-3) が成り立つ。 θ が 0° から 180° であるから，島状成長がおこる。

(iii) $1 < (\gamma_s - \gamma_i) / \gamma_f$ ，すなわち $\gamma_i < \gamma_s - \gamma_f$ のとき：式 (1-3) は成り立たない。 θ が 0° よりも小さくなった場合であるから，層状成長がおこる。

この場合分けは，直感的には，次のように理解することができる。式 (1-

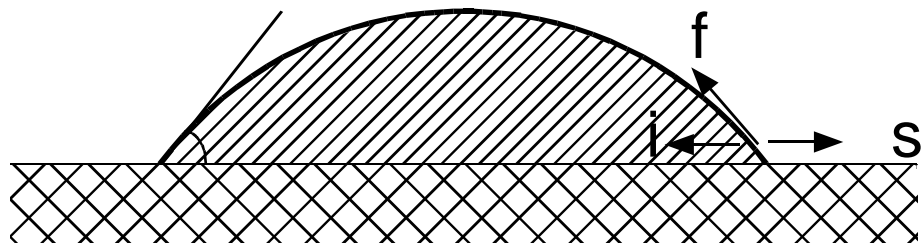


図 1-8 島状構造を液滴とみなしたモデル。

3) の右辺が -1 から 1 までの値をとるのは (ii) の場合だけ，つまり，式 (1-3) が成り立つのは (ii) の場合だけである。これは，成長層が，図 1-8 のように島状構造になるのは，(ii) の場合だけであることに対応している。(i) は図 1-6 (a) に，(ii) は図 1-6 (c) に，(iii) は図 1-6 (b) に，それぞれ対応している。

ここまでは，基板の上にエピタキシャル層を 1 層だけ成長させたときに，層状成長になるか島状成長になるか（あるいは付着しないではがれるか），という議論だった。つぎに，エピタキシャル層を複数層，積み重ねたときの成長の様子を，S-K モードになる場合について考える。S-K モードは，エピタキシャル層の 1 層目が層状成長に，2 層目が島状成長になるばあいである。以下に考察するように，上の議論の枠内では，S-K モードの 2 層目が島状成長になる理由は説明できない。

1 層目（1 ML め）が層状成長になったとすると，このとき， $f_1 + i_1 < s_1$ が成り立っているはずである。ここで，1 層目のエピタキシャル層の表面エネルギーを f_1 ，界面エネルギーを i_1 と定義すると， $f_1 + i_1 < s_1$ である。

その上に，もう 1 層，エピタキシャル層を成長させるとする。2 層目のエピタキシャル層（層状成長をすると仮定して）の表面エネルギーを f_2 ，界面エネルギーを i_2 とする。このとき，成長の下地は，基板ではなくて，基板の上にエピタキシャル成長させた 1 層目のエピタキシャル層である。したがって， $s_2 = f_1$ ， $f_2 = f_2$ ， $i_2 = i_1$ となる。ここで，層状成長のエネルギー G_{2D} は $f_2 + i_2 = f_2 + i_1$ ，島状成長のエネルギー G_{3D} は $s_2 = f_1$ となる。1 層目も 2 層目も同じ物質であるから $f_2 = f_1$ であり， $i_2 = 0$ である。このとき， $G_{2D} = G_{3D}$ となる。つまり，上のモデル的な議論では，層状成長と島状成長とのエネルギーは同じになり，どちらがエネルギー的に有利であるか，わからなくなる。

したがって，この場合には，上の議論では無視した，細かい要素も考慮しなければならない。ここで考慮する必要があるのは，島状構造の格子緩和と表面エネルギーである。2 層目が層状成長のときには，完全に基板に格子整

合した構造になるが，2層目が島状成長のときには，島の頂上付近が弾性的に格子緩和して（したがって，不一致転位は発生しない），格子パラメータが本来の格子定数に近い値になる。したがって，島状成長の方が，弾性エネルギーが低下する。一方，島状構造ができると，層状構造とくらべて表面積が大きくなる。したがって，表面エネルギーが増加する。S-K モードで2層目が島状成長になったのは，弾性エネルギーの減少分が表面エネルギーの増加分よりも大きく，系全体のエネルギーが下がったためである。

S-K モードで成長させた構造には，初期の層状成長に起因する薄い2次元層（ウェットティングレイヤーと呼ばれる）と，そのあとの島状成長に起因する3次元島とが共存する。

1.5 自己集合量子ドット

S-K モードによって形成される島状構造のうち，量子ドットとしての性質をもつものを，自己集合量子ドットとよぶ [1]。ここでは，自己集合量子ドットの形成過程，すなわち S-K モードによる成長，を具体的に検討することにする。S-K モードによる量子ドットの形成過程や，できた島状構造の大きさや性質は，材料の組み合わせや成長条件に依存する。ここでは，S-K モードによる成長の代表例とみなされている，GaAs 上の InAs 成長について考える。

GaAs 表面に InAs を供給したときの成長の様子は以下のとおりである（図 1-9）。はじめに InAs は層状成長をする。供給量が転移膜厚に達すると，InAs は島状成長をはじめめる。この転移膜厚は，研究グループによって値がわずかに異なるが，1.5-1.8 ML の範囲である。~2 ML 供給したときが，量子ドットとして最適な構造，つまり，密度が高くサイズが小さい島が得られると考えられている。さらに InAs の供給量を増やすと，近くに形成された島どうしが合体して大きな島状構造ができる。この大きな島は，小さな島の 10 倍以上の体積をもち，形状・体積ともにばらばらであり，インコヒーレント，つまり下地との間に不一致転位をもつ [9]。

GaAs 上に InAs を ~2 ML 成長させてできる島は，量子ドットとよぶにふ

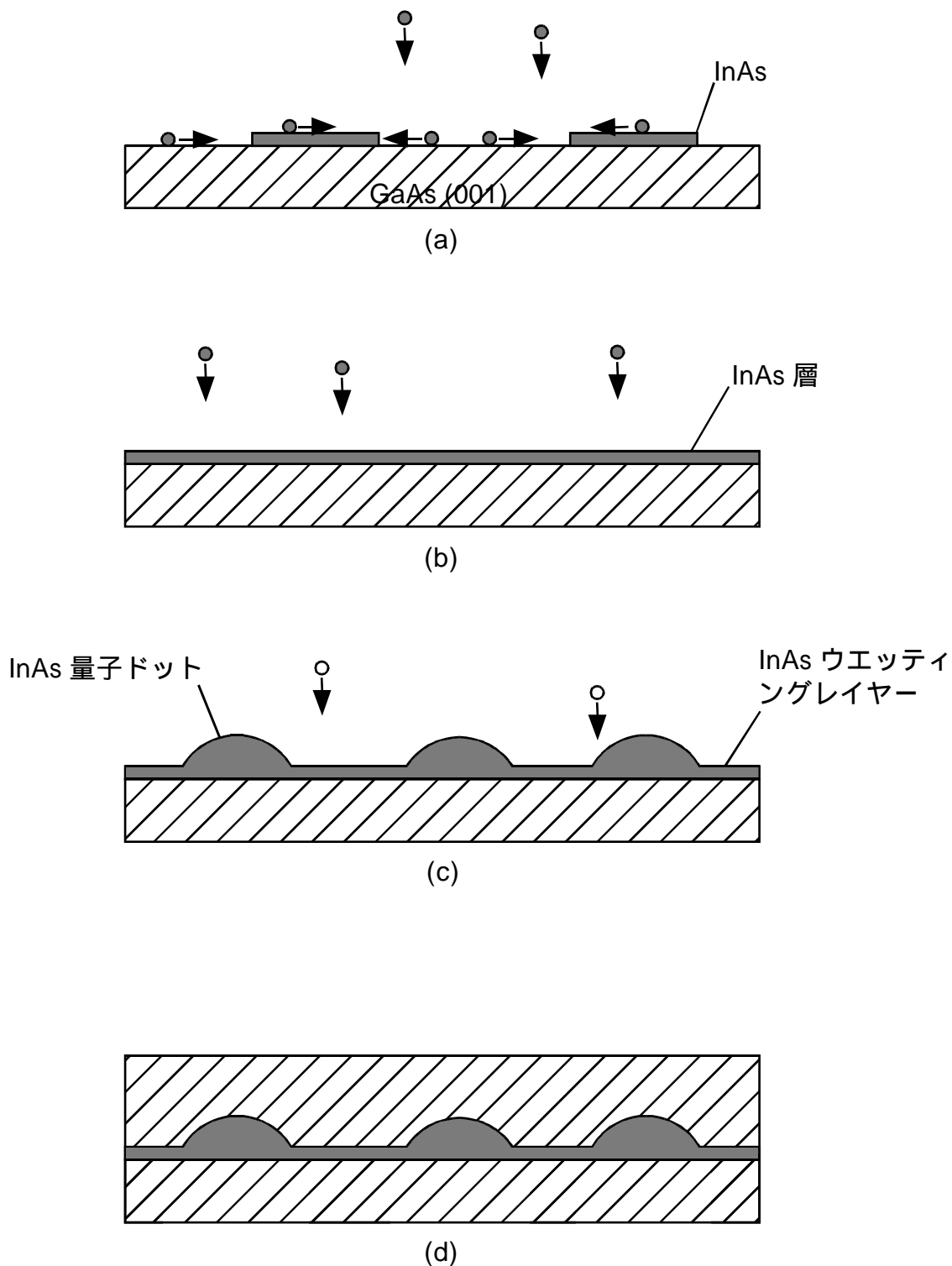


図 1-9 Stranski-Krastanow モードによる成長の概略。GaAs (001) 面上に InAs を成長させたときの様子を，時系列的に表している (a) InAs が 1 ML よりも少ないとき，(b) InAs が 1 ML のとき，(c) InAs が 2 ML のとき，(d) (c) の上に GaAs を成長させたとき。

さわしい構造である。直径 ~ 10 nm , 高さ ~ 3 nm の島状構造が $\sim 1 \times 10^{11}$ cm^{-2} の密度で形成され , 厚さ ~ 1 ML 程度のウエッティングレイヤーと共存している。このような島状構造が形成されたあとで , さらに GaAs をその上に成長させると , GaAs の中に InAs の島状構造を埋め込んだものが得られる。InAs は GaAs よりもバンドギャップが狭いので , 島の中に閉じ込められた電子 (ホール) 状態が存在し , この島状構造は量子ドットとしての性質をもつ。この程度の大きさの島状構造は , コヒーレント , つまり周囲の物質との間に不一致転位をもたない。これは , 界面に未結合手が存在しないことを意味するから , この点からも量子ドットとしての性質をもつといえる。

MBE における S-K モードによってできる島状構造を量子ドットとみなす考え方は , 1993 年からはじまった。それ以前は , 量子井戸を作ろうとしていたため , S-K モードはその妨げになる現象と考えられていて , 成長条件の最適化によって島の発生を抑制することをめざした研究がおこなわれた。1993 年にカリフォルニア大学サンタバーバラの Leonard らが , GaAs 上に (In,Ga)As を成長させ , できた島状構造が強いフォトルミネッセンス発光を示すことを報告した [1]。これがきっかけとなり , それ以降 , S-K モードによってできた島状構造を自己集合量子ドットとよび , これをデバイスに応用するための研究を多くのグループがおこなうようになった。

1.6 量子ドットのデバイス応用

量子ドットには , いろいろなデバイス応用が考えられる。一例として , 量子ドットを利用した単電子トランジスタが挙げられる。量子ドット 1 個がトランジスタ 1 個に相当し , 量子細線で配線するというのが , おおよそのイメージである。しかし , 実際に単電子トランジスタを作製するためには , 量子ドットや細線の位置の制御など , さまざまな課題を解決しなければならず , 実現は遠い将来の課題といえる。これに対して , もう少し近い将来に実現できそうな量子ドットのデバイス応用として , 量子ドットレーザがある。ここでは , 自己集合量子ドットを用いることを前提に , 量子ドットレーザについて考え

る。

量子ドットレーザとは、量子ドットの集合をレーザの活性層として利用する半導体レーザのことである（図 1-10）。従来の半導体レーザでは、状態密度が連続的であるから、活性層に注入されてバンドの底に遷移した電子やホールのエネルギーはある程度の幅をもつことになる。これに対し、量子ドットでは状態密度が完全に離散化し、関数になっているので、電子・ホールともエネルギーがまったく幅をもたず、ある値だけをとる。したがって、遷移エネルギーもまたある値だけをとる。このような性質をもつ量子ドットをレーザダイオードの活性層に利用すると、発振波長以外の波長の光を発光しない。また、温度が変化すると、バルクの半導体では電子やホールが熱によって励起されて分布関数が変化するが、量子ドットでは励起された後の状態が存在しないため分布関数が変化しない。このため、量子ドットレーザは、(1) しきい値電流を低減できる、(2) しきい値電流の温度依存性を低減できる、という利点をもつ。

量子ドットレーザの概念は、1982年に東京大学の荒川と榊が提唱した [10]。彼らは、レーザダイオードのしきい値電流を

$$J_{th} = J_0 \exp(T/T_0) \quad (1-4)$$

と表したときの特性温度 T_0 が量子ドットレーザにおいては無限大になる（しきい値電流の温度依存性がなくなる）ことを示した。1994年に、ベルリン工科大学の Kirstaedter らが、(In,Ga)As 自己集合量子ドットを活性層に利用したレーザダイオードで、電流注入によるレーザ発振をはじめて観測した [11]。

自己集合量子ドットを利用して量子ドットレーザを実現させるためには、量子ドットのサイズを均一にするという課題がある。さらに、いま光通信に求められているレーザを実現させるためには、発光波長の長波長化という課題もある。量子ドットレーザの利点は、量子ドットの状態密度関数が関数的である、ということに由来する。ところで、量子ドットレーザでは、1個の量子ドットを利用するわけではなく、量子ドットの集合が発光中心とし

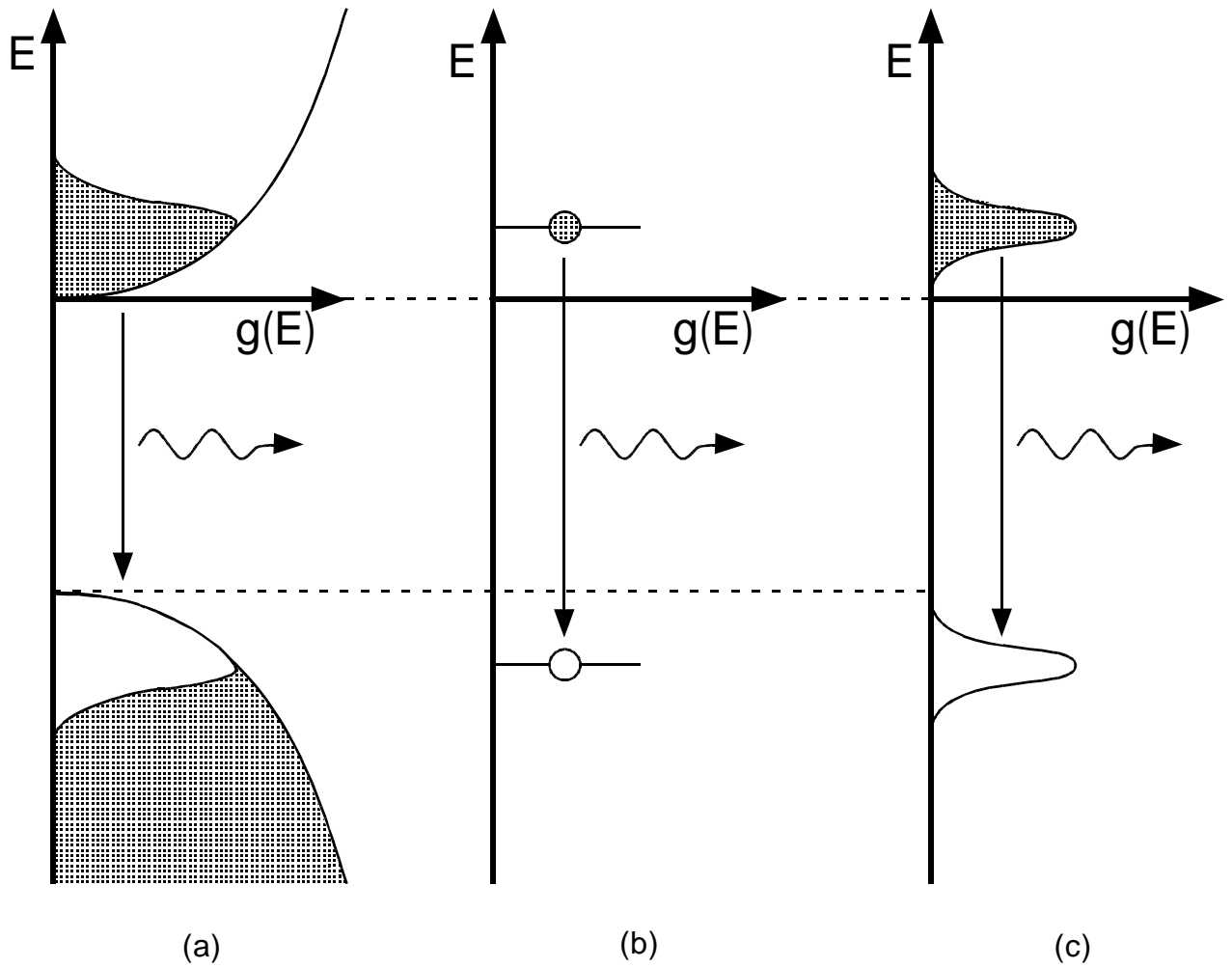
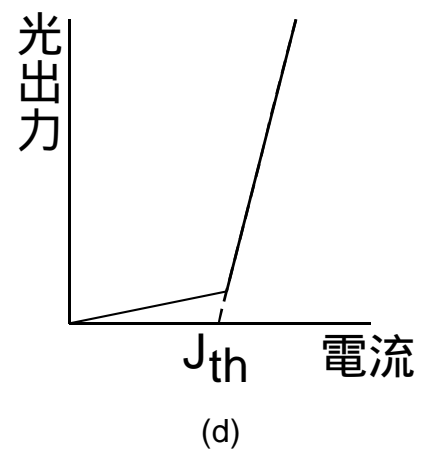


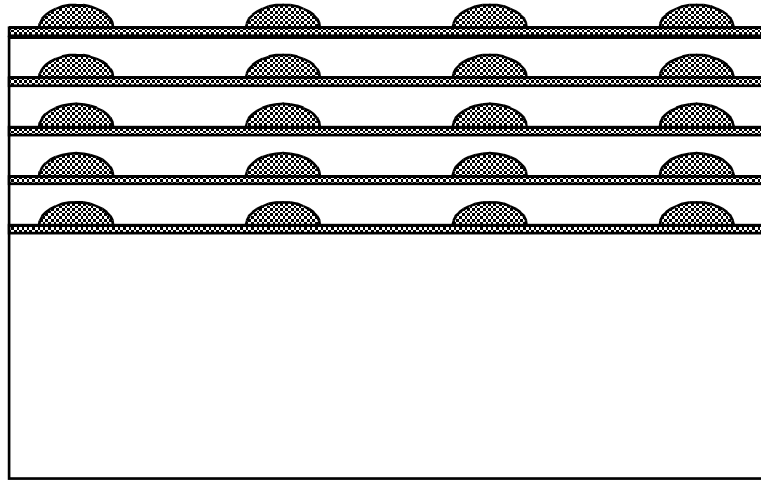
図 1-10 量子ドットの状態密度と量子ドットレーザの概略。(a) バルクのレーザ, (b) 量子ドット 1 個からなる仮想的な量子ドットレーザ, (c) 量子ドットの集合からなる量子ドットレーザ, (d) しきい値電流。



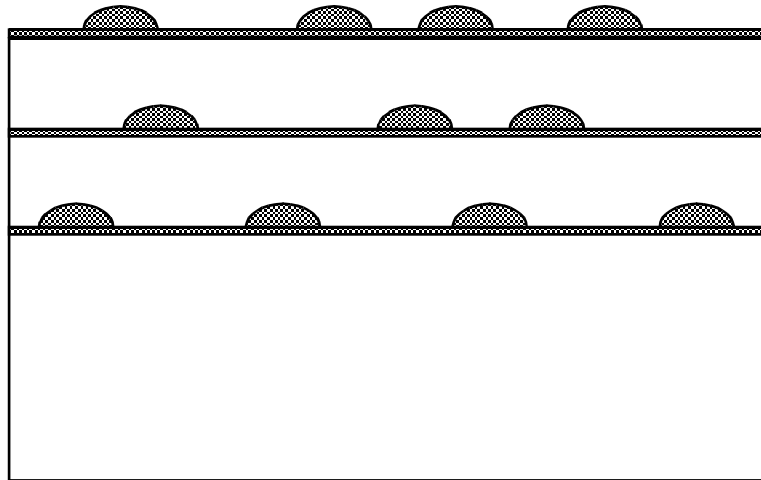
での役割を果たす。自己集合量子ドットの集合の状態密度は、関数的ではなく、数十 meV の幅をもつ。このことは、フォトルミネッセンススペクトルが、100 meV ほどの幅をもっていることからわかる。したがって、そのままでは、量子ドットを利用する利点は失われることになる。自己集合量子ドットの集合の状態密度の幅は、量子ドットのサイズが均一ではないことに由来しているから、量子ドットの利点を生かすためには、サイズを均一にすればいいことになる。ところが、自己集合量子ドットは自己組織的に（自然に）形成されるものであるから、リソグラフィーのように、技術を向上させることによってサイズを均一にすることはむずかしい。また、自己集合量子ドットからのフォトルミネッセンス発光はおよそ 1 μm の波長での発光であるから、レーザも 1 μm での発光になる。光通信の光源として波長 1.3 μm （または 1.55 μm ）で発光するレーザが求められており、これを量子ドットレーザで実現させるためには、発光波長を長波長化することが必要である。以上をまとめると、自己集合量子ドットをレーザに応用するために、(1) サイズの均一化、(2) 発光波長の長波長化、の 2 つの課題がある。これらの課題を解決する方法として、量子ドットの近接積層化が考えられる。

1.7 近接積層

量子ドット近接積層構造は、量子ドット層と薄い中間層（バリア層）を交互に積層させた構造である [図 1-11 (a)]。下の量子ドット層の島の上に上の層の島が形成され、量子ドットが成長方向に積み重なったコラム構造になる [12, 13]。コラム構造が形成される理由を、GaAs 上の InAs 成長を例として考える [12]。InAs 量子ドット層の上に GaAs 中間層を成長させると、島の上の GaAs の格子パラメータは InAs の格子定数に近づき、結果として系全体の弾性エネルギーを極小にしていると考えられる。その上に InAs を成長させると、InAs は下地が InAs 本来の格子定数と近いところに島を形成した方が系全体の弾性エネルギーを小さくすることができるので、下の層の島の上に配列して島が形成される [12]。中間層が厚いときは、積層構造を形成



(a)



(b)

図 1-11 近接積層構造の概念図。(a) 中間層が薄い場合は近接積層構造が形成され、(b) 中間層が厚い場合は上下の層で面内の位置の相関がなくなる。

させても上の層での島の位置と下の層での島の位置との相関がなく，コラム構造にはならない [図 1-11 (b)]。

自己集合量子ドットを近接積層化することによって，量子ドットの実効的なサイズが大きくなる [13]。近接積層によるコラム構造では，薄い中間層をはさんで上下の量子ドットの局在状態がトンネル効果で結合する。このため，量子ドットの高さが実効的に大きくなり，量子閉じ込め効果が弱くなる。フォトルミネッセンス測定をしたとすると，発光波長は長波長側にシフトする。中間層が厚い場合の極限は 1 層と同じであり，薄い場合にトンネル結合の効果が顕著にあらわれる。また，量子ドット層の層数が多いほど，トンネル結合によるエネルギー準位のシフトが顕著になる。

島状構造を近接積層化したときのフォトルミネッセンス・スペクトルの変化について考える [14, 15]。いま， n 層の量子ドット層を厚さ d の中間層をはさんで積層化した場合を考える (図 1-12)。S-K 島は直径よりも高さのほうが小さいので，ここでは，島の中に閉じこめられた電子のエネルギー準位は島の高さ h だけで決まり，面内直径にはよらないものとする (島を近似的に量子井戸とみなしたことになる)。このとき，離散化した電子の準位間の遷移エネルギー E (フォトルミネッセンス発光の光子エネルギー) は $E \propto h^{-2}$ と表される。結合が強い場合の極限を仮定すると，近接積層化することによって実効的な高さが h から $(n-1)d+h$ に増加し，これにともなって発光が長波長化する (A)。単層試料の高さの分布を h とする。もし積層化によってサイズ分布に変化がないとすると，コラム構造全体の高さの分布は 1 層と同じ h である。したがって，単層では遷移エネルギーは，高さの分布に起因する $E \propto h/h^3$ だけの分布をもっていたが，積層化によってこれが $E' \propto h/[(n-1)d+h]^3$ と小さくなり，実効的なサイズが均一化したのと同じ効果を示す (B)。もし，積層化によってサイズが均一化するなら (h が小さくなるなら) ，これもまた発光線幅の減少に寄与する。

自己集合量子ドットのデバイス応用として，量子ドット層をレーザダイオードの活性層として利用する量子ドットレーザが検討されている (§ 1.6)。量

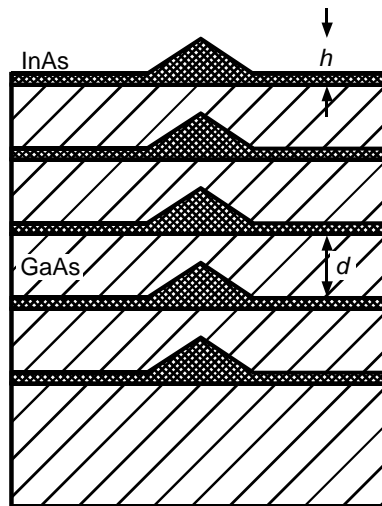


図 1-12 InAs S-K 島の近接積層構造の概念図。コラム構造の高さは、ウエッティングレイヤーの厚さを無視すると、 $(n-1)d+h$ と表される。ここで、 n は島をふくむ層の層数、 d は GaAs 中間層の厚さ、 h は島の高さである。

量子ドットレーザを実現させるためには、量子ドットからの (1) 発光を長波長化する、(2) エネルギー準位の分布を狭くする、という、2 つの課題を解決する必要がある。量子ドットからの発光波長はおよそ $1 \mu\text{m}$ であるが、光通信用に必要とされているのは $1.3 \mu\text{m}$ (または $1.55 \mu\text{m}$) のレーザダイオードであり、発光を長波長化する必要がある。それに加えて、サイズ分布に起因するエネルギー準位の分布 (フォトルミネッセンス発光線幅に対応) は、量子ドットレーザの量子効率を低下させる。近接積層による効果 (A), (B) によって、(1), (2) の課題を同時に解決することができる。

近接積層構造の研究は、自己集合量子ドットが注目を集めたあと、すぐにはじまった。中間層をはさんで 2 層の量子ドット層を積層させたときに、中間層が薄いと上下の位置の相関が大きくなる (島が上下に積み重なる) ことを 1995 年に南カリフォルニア大学の Xie らが指摘した [12]。中間層と量子ドット層を交互に積層させた構造で、上下の島の間でトンネル結合がおこることを 1996 年にスタンフォード大学の Solomon らが指摘した [13]。近接積層構造は、(1) 島が成長方向に積み重なりコラム構造ができ、かつ、(2) 島どうしがトンネル結合によって結びつく、というものであるから、これが近接積層構造の最初の提案である。そのあと、この近接積層構造で量子ドットレーザを実現することをめざした研究がおこなわれるようになった。

1.8 目的と構成

1.8.1 本論文の構成

本論文は 8 章からなる。構成は以下のとおりである。

第 1 章では、本研究の研究対象である半導体量子ドットについて述べた。

第 2 章では、本研究で用いた分子線エピタキシー、透過型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡について、その原理と概要を、実際の研究に即して説明している。

第 3 章では、量子ドットの厚い中間層をはさんだ積層化について述べてい

る。70 nm 厚の GaAs 中間層をはさむことにより，InAs 量子ドット層を20層，積層化することに成功した。

第4章では，大きいインコヒーレントな InAs 島から発生する貫通転位の特徴について述べている。

第5章では，量子ドットの薄い中間層をはさんだ積層構造について述べている。中間層厚 3-20 nm の量子ドット近接積層構造（コラム構造）を作製し，サイズ・密度の中間層厚依存性を成長時の原子の挙動を考慮することによって説明している。

第6章では，成長温度をかえて量子ドットを成長させたときの密度・サイズの変化について述べている。密度の Arrhenius プロットが直線になることを見いだしている。また，モデルをたててこの傾向を説明することも試みている。

第7章では，第6章で得られた，密度の温度依存性について議論し，核形成における臨界核サイズを求めている。

第8章では，全体を総括している。

なお，付録には，第7章で用いた式の導出を記述した。

1.8.2 量子ドット多層構造と格子欠陥

第3章と第4章では，厚い（70 nm）GaAs 中間層をはさんだ InAs 量子ドット積層構造を作製し，その中の格子欠陥を TEM で観察した。その目的は，以下のとおりである。

自己集合量子ドットによって実現が期待されるデバイスの1つに，波長多重光メモリがある。自己集合量子ドットの大きさには $\pm 10\%$ 程度のサイズのばらつきがあることが知られている [16]。このサイズのばらつきを積極的に利用した光デバイスとして，波長多重光メモリが提案されている [17]。波長多重光メモリは，量子ドットにおける波長選択的吸収飽和を利用する，ホールバーニング型の光メモリである。

波長多重光メモリを実現するための課題の一つとして，自己集合量子ドッ

トの面積密度がたりない，ということが挙げられる。目標とする波長多重度を 100 として，波長多重光メモリに必要な自己集合量子ドットの密度を評価する。メモリとして動作するためには，20 以上の S/N 比が必要であることが知られている。 S/N について，量子ドットの数 n とすると， $S \sim n$ ， $N \sim \sqrt{n}$ であるから， $S/N \sim \sqrt{n}$ である。 $S/N=20$ から， $n=400$ ，つまり 1 bit を記録するのに必要な量子ドット数は 400 である。光スポットの直径を $\sim 1 \mu\text{m}$ とすると 10^8 cm^{-2} にあたり，波長多重度 100 ということは， 10^{10} bit/cm^2 の記録密度にあたる。これらのことから，波長多重光メモリを実現するために必要な自己集合量子ドットの密度は， $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ と評価される。自己集合量子ドット的面積密度はおよそ $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であることが報告されているので [18]，必要な面積密度の 1/40 しかないということになる。

この課題を解決する方法として，量子ドット層を積層化する，という方法がある。積層化した複数の層を一体のものと考えれば， m 層の積層をおこなえば自己集合量子ドット的面積密度は m 倍になる。波長多重度 100 の波長多重光メモリを実現するためには，面積密度 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の量子ドット層を 40 層，積層化すればいいことになる。

なお，10 nm またはそれ以下の中間層をはさんで量子ドット層を積層化すると，近接積層構造になる (§ 1.7)。近接積層構造では，上の層の量子ドットと下の層の量子ドットとが電子的に結合することが知られている。波長多重光メモリの動作原理は，量子ドットが互いに独立していることを想定している。量子ドット層を積層化しても，量子ドットどうしが結合してしまうと，独立した量子ドットの密度を増加させたことにはならないので，波長多重光メモリに必要な面積密度を得ることはできない。波長多重光メモリを実現させるためには，近接積層ではなく，量子ドット層どうしが独立した積層構造が必要である。

第 3 章・第 4 章での研究の第 1 の目的は，量子ドット層どうしが独立した， ~ 10 層の積層構造を成長させることが可能かどうかを検証することである。

さらに，研究の過程で，InAs の大きい島状構造に由来する転位を観察したので，あわせて報告する。

量子ドット積層構造において，格子欠陥の性質と発生原因とを調べることは重要である。転位や積層欠陥などの欠陥はデバイス応用の妨げになる。これらの欠陥は，多くの場合，再結合速度の速い非発光再結合中心（キャリアのライフタイム・キラ）になることが知られている。積層化によって，格子欠陥の密度が増加する可能性がある。量子ドット層 1 層あたりの欠陥密度が同じだとすると， m 層の積層化によって欠陥の面積密度は m 倍になる。また，積層化をすることによって，1 層の試料では生じない，新しい欠陥が発生する可能性がある。積層構造に発生する格子欠陥の種類や発生原因を明らかにすることは，デバイスの実現をはかる上で重要である。

これまで，S-K モードで生じた格子欠陥に関して，量子ドット層の中に生じる欠陥についてはいくつかの報告例がある。大きい島状構造が発生すると，下地との界面に不一致転位が発生する [9, 19]，あるいは，島状構造の端に積層欠陥が発生する [19, 20]，というものである。しかし，量子ドット層の上にキャップ層（あるいは中間層）を成長させたときに発生する格子欠陥については，Ueda らの報告を除いては，報告例がない。Ueda らは，InAs 量子ドット層の上に GaAs キャップ層を成長させ，キャップ層中の欠陥の電顕観察をおこない，大きな島状構造に起因する 3 種類の欠陥が存在することを報告している [21]。しかし，欠陥の発生原因は，いまだに明確になっていない。本研究は，この点を解明しようとするものである。

1.8.3 量子ドット近接積層構造

第 5 章では，量子ドット層と薄い（3-20 nm）中間層とを交互に積層させた量子ドット近接積層構造を成長させ，構造を観察した。その目的は，以下のとおりである。

近接積層構造を形成させることによって，自己集合量子ドットの実効的なサイズを制御することができる。すでに述べたように，自己集合量子ドット

は自己組織的に形成されるため、直接、サイズを制御する手段がなく、成長温度や量子ドット層の供給量（物質の量）など、成長条件を変えることを通して間接的に制御するしか方法がなかった。一方、近接積層構造では、層数と中間層の厚さが変わると、量子ドットの実効的なサイズが変わる（§ 1.7）。層数と中間層の厚さは人為的に変えることができるので、サイズを制御することができる。近接積層構造は、すでに述べたように、自己集合量子ドットの量子ドットレーザへの応用を実現させるための有力な手段だといえる。

本研究では、近接積層構造の中間層の厚さを変えたときの量子ドットのサイズや形状の変化を調べた。中間層厚は、近接積層構造のもっとも基本的なパラメータであるから、これを変えることが量子ドットの形成に与える影響を明らかにすることは重要である。

Xie らは、中間層をはさんで 2 層の量子ドット層を積層させたときに、中間層が薄いと上下の位置の相関が大きくなることを指摘した [12]。Solomon らが、中間層と量子ドット層を交互に積層させた構造で、上下の島の間でトンネル結合がおこることを指摘した。これが近接積層構造の最初の提案である [13]。その後、近接積層構造に関して様々な研究がおこなわれ、積層化することによって、サイズが大きくなることが明らかになり [22, 23, 24]、また Solomon は最上層の面内の配列が秩序化することを報告しているが [25]、中間層厚を変えたときのサイズや形状の変化を調べた研究例はない。

1.8.4 吸着原子の表面拡散と量子ドットの臨界核サイズ

第 6 章と第 7 章の概要は、以下のとおりである。成長温度を変えて S-K モードによる量子ドットを成長させ、島の面積密度の温度変化を求めた。密度の Arrhenius プロットの活性化エネルギー E_A は 2.0 eV だった。 E_A から、臨界核サイズ i^* が 1-10 と求められた。この i^* をもとに、S-K モードによる島状成長の非平衡の度合について検討した。

ここでは、第 6 章・第 7 章の内容を理解するために必要な、結晶成長にお

ける平衡 / 非平衡について、また、臨界核サイズ i^* という概念について検討し、研究の目的を述べる。

これまで、MBE による結晶成長は、非平衡でおこると考えられてきた。これは、クルーシブルの中のソースから基板に材料の分子線が一方通行で供給され、基板上からクルーシブルへは戻らない、ということからいわれていることである。これに対して、よく知られている結晶成長の方法の中では、融液成長が平衡に近い条件を利用した成長方法である。固相と液相との界面では、液相の原子が凝固して固相になることもできるし、逆に、固相の原子が融解して液相になることもできる。双方向の過程がおこる、という意味で、平衡に近いと考えられている。

上で述べた、MBE による成長が非平衡でおこる、という考え方は、クルーシブルの中のソースまで含めた系を対象にした考え方である。これに対し、表面近傍だけを考えると（ここでは、表面と内部との熱平衡を無視する）、非平衡ではない、という考え方が成り立つ可能性がある（図 1-13）。MBE の S-K モードでは、表面に供給された原子は、吸着原子となって表面を走り回り、やがて島状構造に捕らえられる。吸着原子は、いわば“2次元原子ガス”とでもいうべき状態になっていると考えられる。このとき、島状構造を形成している原子と吸着原子との間 3次元島と2次元原子ガスとの間に平衡が成り立っている、という可能性がある。

一般に、結晶成長を考える上で、その成長が平衡でおこるか、非平衡でおこるか、ということは重要であるが、S-K モードの成長機構を考えるときには、とくに重要である。S-K モードにおいて2次元成長から3次元成長に移り変わる理由は、§ 1.4 で説明したとおりである。この説明は、熱平衡という仮定の下に与えられたものであり、非平衡状態でこの説明が成り立つという保証はない。つまり、もし非平衡であれば、どうして S-K モードになるか どうして2次元成長から3次元成長に移り変わるか ということについて、現時点では明確な説明が与えられていない、ということになる。

S-K モードに関して、報告されている実験結果は、成長が平衡であることを示唆するものもあるし、非平衡であることを示唆するものもある。これま

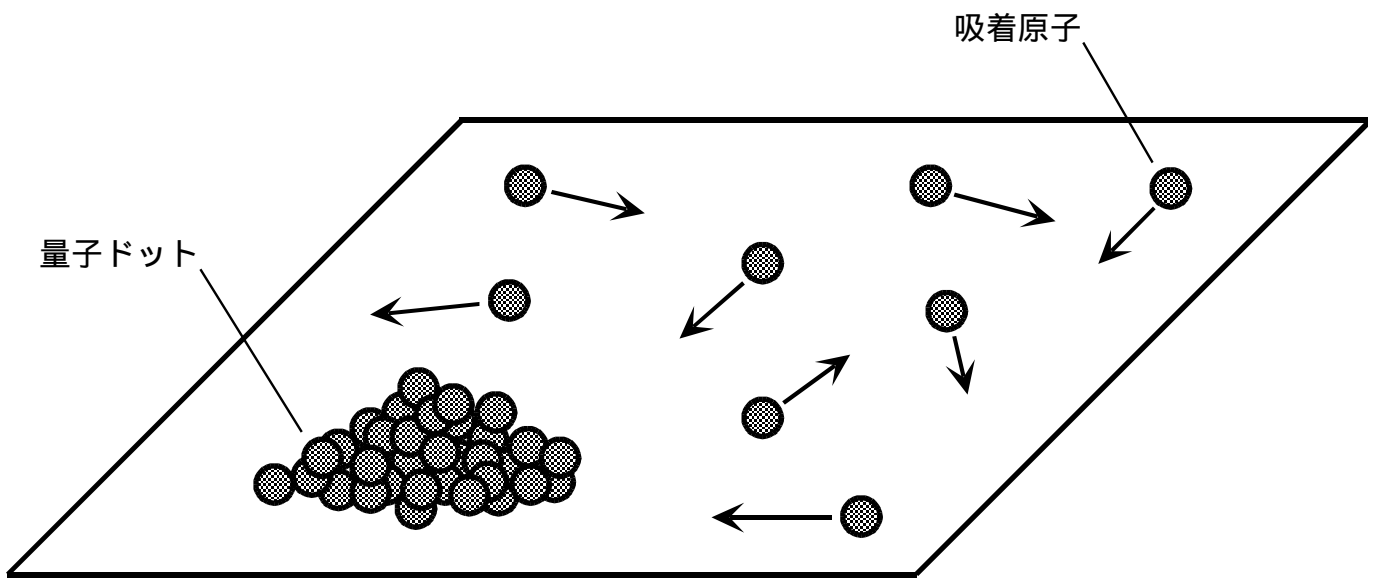


図 1-13 S-K モードによる成長における量子ドットと吸着原子。

でに発表された S-K モードに関する論文は、成長が平衡か非平衡か、ということについて言及していない。しかし、この問題と関連した実験結果は報告されている。Kobayashi らは、InAs の量を変えて量子ドットのサイズ分布の変化を調べた [26]。その結果は、成長の途中で、サイズ分布の幅が狭くなり、同時にサイズの平均も小さくなる、というものである。この実験事実は、すでに述べた、島と 2 次元原子ガスとの間の平衡を示唆するものである。一方、平衡を仮定すると説明できない実験事実もある。量子ドットの形成は、InAs が 1.5 ML を越えたところで急激におこる [16]。この 1.5 ML という臨界的な厚さは、§ 1.4 に述べた考察では説明できない。熱平衡を仮定した § 1.4 の考察によると、この臨界的な厚さは 1 ML になるはずである。したがって、この実験事実は、S-K モードの 3 次元成長が非平衡でおこっていることを示唆している。

臨界核サイズ i^* は、平衡 / 非平衡の度合の目安になるパラメータである。非平衡であるほど i^* は小さく、平衡であるほど i^* は大きい。したがって、 i^* は、成長が平衡でおこるか非平衡でおこるか検討する上で、重要な指標となる。融液成長は平衡に近く、 i^* は無限大である。これに対し、真空蒸着は非平衡の度合が高く、 i^* は 1 であると考えられている。

臨界核は、結晶成長の核形成において重要な概念である。臨界核の形成は新しい島の形成とみなすことができる（「核」はここでは島と同義である）。臨界核の概念は、表面自由エネルギー・界面自由エネルギーを考慮したモデルによって説明される [27]。図 1-14 は、3 次元島の自由エネルギー G を島の半径 r の関数として表している。 G は、 $r < r^*$ のとき r とともに増加し、 $r > r^*$ では減少する。臨界核は $r = r^*$ である島のことであり、 $r < r^*$ の島は準安定核、 $r > r^*$ の島は安定核である。準安定核はサイズが小さい方がエネルギー的に有利であるので、核から原子が脱離して、準安定核は消滅する傾向をもつ。一方、安定核は、大きい方がエネルギー的に有利であるので、大きく成長する傾向をもつ。臨界核を越えた島はほとんどがより大きく成長する。したがって、臨界核の形成は、新しい島の形成とみなすこと

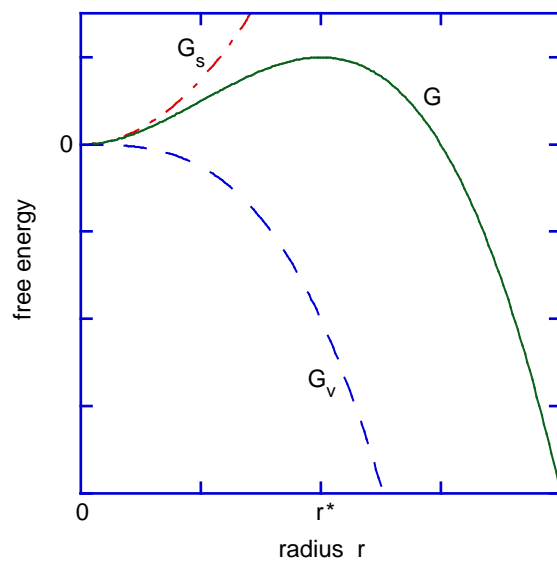


図 1-14 3次元島の自由エネルギー G , 体積自由エネルギー G_v , 表面自由エネルギー G_s を半径 r の関数として表した概念的なグラフ。ここで, $G = G_v + G_s$, $G_v \propto -r^3$, $G_s \propto r^2$ である。

ができる。臨界核サイズ i^* は、臨界核を形成する原子の数であり、核形成を支配するパラメータである。しかし、S-K モードにおける島の核形成における i^* を定量的に議論した例はわずかしかない [28]。

本研究では、S-K モードによる量子ドットの形成における i^* を求め、これに基づいて、量子ドットの形成の平衡 / 非平衡の割合について検討した。

参考文献

- [1] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars, and P. M. Petroff, Appl. Phys. Lett. 63, 3203 (1993).
- [2] 日本物理学会 編, 半導体超格子の物理と応用 (培風館, 1984) .
- [3] K. Watanabe, N. Koguchi, and Y. Gotoh, Jpn. J. Appl. Phys. 39 , L79 (2000).
- [4] 天明二郎, 倉持栄一, 須郷満, 西谷昭彦, Richard Nötzel, 玉村敏昭, 応用物理 65, 163 (1996).
- [5] 金原繁, 藤原英夫, 薄膜 (裳華房, 1979) .
- [6] I. N. Stranski, and L. Von. Krastanow, Akad. Wiss. Lit. Mainz Abh. Math. Naturwiss. K1. IIb 146, 797 (1939).
- [7] 早稲田大学 堀越佳治 教授のご教示による。
- [8] 前項の堀越教授のご教示を参考にして筆者がまとめた。
- [9] Y. Nabetani, A. Wakahara, and A. Sasaki, J. Appl. Phys. 78, 6461 (1995).
- [10] Y. Arakawa, and H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. 40, 939 (1982).
- [11] N. Kirstaedter, N. N. Ledentsov, M. Grundmann, D. Bimberg, V. M. Ustinov, S. S. Ruvimov, M. V. Maximov, P. S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, U. Richter, P. Werner, U. Gösele, and J. Heydenreich, Electron. Lett. 30, 1416 (1994).
- [12] Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, N. P. Kobayashi, Phys. Rev. Lett. 75,2542 (1995).

- [13] G. S. Solomon, J. A. Trezza, A. F. Marshall, J. S. Harris, Jr., *Phys. Rev. Lett.* 76, 952 (1996).
- [14] M. K. Zundel, P. Specht, K. Eberl, N. Y. Jin-Phillipp, and F. Phillipp, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2972 (1997).
- [15] G. S. Solomon, S. Komarov, J. S. Harris, Jr., and Y. Yamamoto, *J. Cryst. Growth* 175 / 176, 707 (1997).
- [16] D. Leonard, K. Pond, and P. M. Petroff, *Phys. Rev. B* 50, 11687 (1994).
- [17] S. Muto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, L210 (1995).
- [18] A. Madhukar, Q. Xie, P. Chen, and A. Konkar, *Appl. Phys. Lett.* 64, 2727 (1994).
- [19] Y. Chen, X. W. Lin, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, J. F. Klem, and J. Y. Tsao, *Appl. Phys. Lett.* 68, 111 (1996).
- [20] S. Guha, A. Madhukar, and K. C. Rajkumar, *Appl. Phys. Lett.* 57, 2110 (1990).
- [21] O. Ueda, Y. Nakata, S. Muto, in *Proceedings of the 10th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM '98)*, Tsukuba, Japan, 1998, pp. 773-776.
- [22] G. S. Solomon, S. Komarov, J. S. Harris, Jr., and Y. Yamamoto, *J. Cryst. Growth* 175 / 176, 707 (1997).
- [23] Y. Nakata, Y. Sugiyama, T. Futatsugi, and N. Yokoyama, *J. Cryst. Growth* 175 / 176, 713 (1997).
- [24] Z. R. Wasilewski, S. Fafard, and J. P. McCaffrey, *J. Cryst. Growth* 201 / 202, 1131 (1999).
- [25] G. S. Solomon, S. Komarov, and J. S. Harris, Jr., *J. Cryst. Growth* 201 / 202, 1190 (1999).
- [26] N. P. Kobayashi, T. R. Ramachandran, P. Chen, and A. Madhukar, *Appl. Phys. Lett.* 68, 3299 (1996).

[27] J. P. Hirth, and G. M. Pound, *Condensation and Evaporation* (Macmillan, New York, 1963).

[28] R. E. Welsch, and L. J. Guido, *Appl. Phys. Lett.* 68, 912 (1996).

第 2 章 結晶成長と構造解析の方法

2.1 はじめに

この章では、結晶成長に使用した分子線エピタキシー (MBE) と、構造解析に使用した透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscopy) と原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscopy) について、その概要と特徴、具体的な使用方法について述べる。

MBE は、超高真空中で高品質の結晶を成長させる方法であり、急峻な界面が得られることが最大の特徴である。前章で述べた Stranski-Krastanow モードによる成長を利用すると、リソグラフィーなしで MBE だけで量子ドット構造を作製することができる。

TEM は、電子線が透過できるくらい (200 nm) の厚さにした試料に電子線を透過させて、回折コントラストによる結像、または結晶格子による干渉像を観察する方法である。最近、コヒーレント性のいい電子線源である電界放射型電子銃を備えた TEM が広く用いられるようになり、原子レベルでの構造観察ができる格子像の観察が比較的容易にできるようになってきた。TEM の特徴は、電子線を透過させるため、試料内部の構造について知ることができることである。

AFM は、試料表面の形状 (モルフォロジー) を測定することのできる、走査型トンネル顕微鏡 (STM; Scanning Tunneling Microscopy) ファミリーの一員、または走査型プローブ顕微鏡 (SPM; Scanning Probe Microscopy) の一種である。AFM は、容易に使用方法を習得でき、保守のための作業をあまり必要としないなど、優れた特徴を持っており、試料の形状を簡便に測定できる計測手段として、その原理が提唱されて以来、速やかに世界中に普及した。

この研究では、MBE で結晶を成長させ、TEM で断面の構造観察を、AFM で表面の構造観察をおこなった。TEM では試料内部の構造を観察することができ、AFM では試料表面の形状を観察することができるので、両者は相補的

な情報を与える。

2.2 分子線エピタキシー

2.2.1 分子線エピタキシーの概略

MBE の概略と特徴

MBE とは、超高真空中で結晶を成長させる方法の一種である（図 2-1）[1, 2]。真空容器の中を超高真空にし、ソース（材料）をクルーシブル（るつぼ）の中で高温にすることで分子線を発生させ、これを基板に照射すると、基板表面に成長層が付着する。このとき、基板を加熱して入射した材料の原子が基板表面を動き回ることができるようにしておくと、成長層は、その結晶方位が基板の結晶方位と相関をもつように成長する。このような成長の仕方をエピタキシャル成長とよぶ。基板に分子線を照射してエピタキシャル成長をおこさせる方法を、MBE とよぶ。

MBE での成長の様子を、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体を例に考える。Ⅲ族元素は、蒸気圧が高く、基板から脱離しやすい。また成長させない（Ⅲ族元素を供給しない）ときでも、成長温度ではもともと基板にふくまれていたⅢ族原子が脱離してしまう。したがって、Ⅲ族元素は過剰供給しなければならない。Ⅴ族原子は、成長温度では、付着係数が 1 に近いので、Ⅴ族原子の供給レートが成長レートになる。表面に入射したⅢ族の原子は、吸着原子となって表面を動き回り、自分が感じるポテンシャルエネルギーが低いところ、たとえばステップ・サイトやキンク・サイトに落ち着く。

MBE には以下のような特徴がある。第 1 に、急峻な界面が得られる。MBE では、成長レートが低く（代表的な値として $1 \mu\text{m/h}$ ）、分子線の供給の断続をシャッターの開閉で制御することができるので、容易に急峻な界面を作製できる。第 2 に、その場観察による表面分析が可能である。MBE では、超高真空中で成長をおこなうので、成長中の結晶表面に電子線を照射することができる。そのため、RHEED（Reflection High Energy Electron

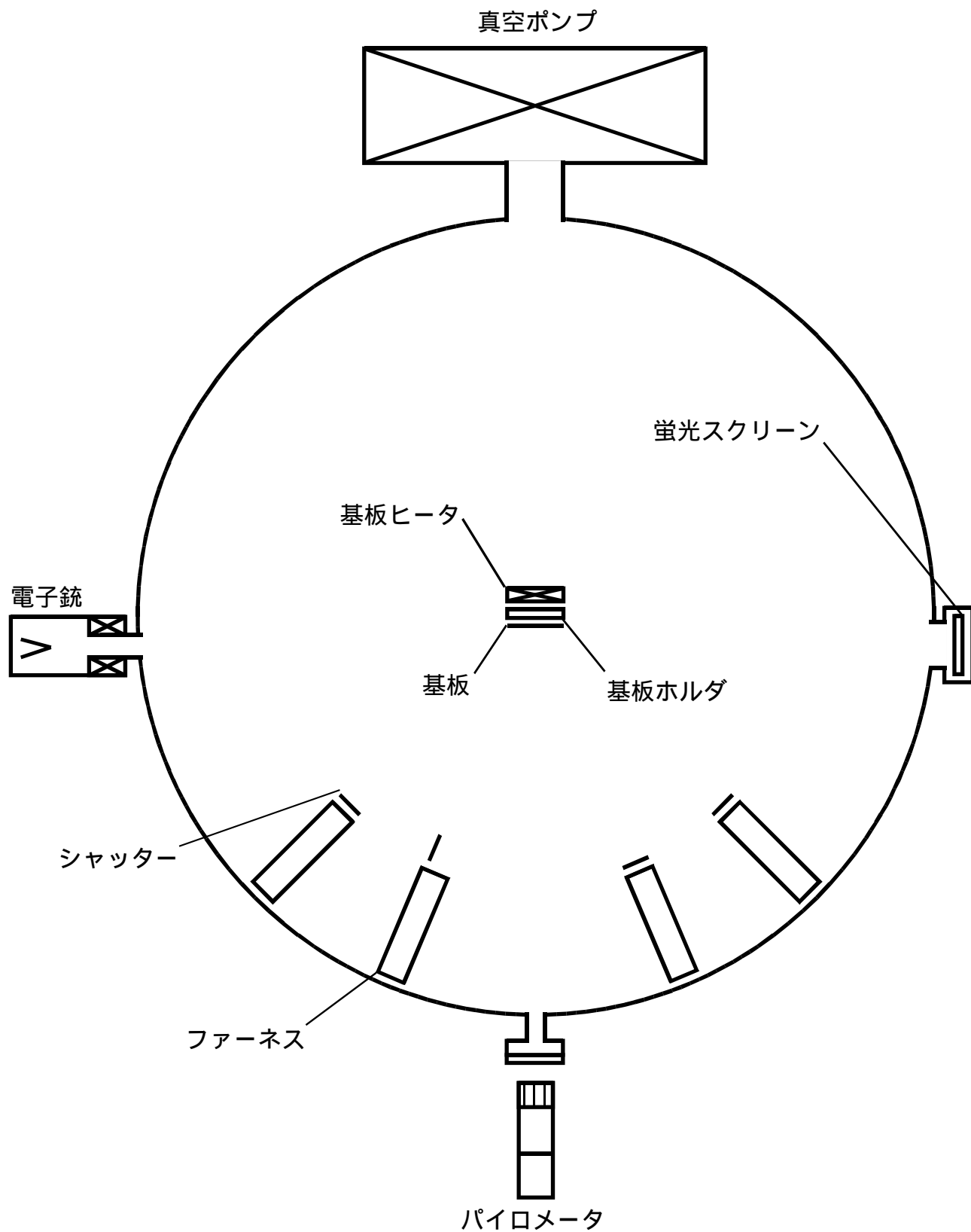


図 2-1 分子線エピタキシー (MBE) 装置の概略。

Diffraction ; 反射高速電子線回折) によってその場観察をおこなうことができる(図 2-2)。現在, 使用されている MBE 装置のほとんどに RHEED が組み込まれている。そのほか, 超高真空で成長させるので不純物の取り込みが少ない, シャッターの開閉とソース温度の制御によって組成やドーピング濃度を制御できる, 非平衡での成長なので成長できる組成の範囲が広い, などの特徴が挙げられる。

MBE と MOCVD

エピタキシャル成長をおこさせる方法として, MBE の他に有機金属気相成長法 (MOCVD, または OMCVD, MOVPE, OMVPE などともよばれる, VPE は Vapor Phase Epitaxy の意) がある。MOCVD は, 気体の原料を供給し, 加熱した基板の表面で反応をおこさせ, 結晶を成長させる方法である。MBE と MOCVD とは異なる特徴をもった, いわばライバルともいえる存在である。両者を比較してみる。MBE の MOCVD に対する利点は, 先に述べたとおり, 急峻な界面が得られることと, RHEED が使えることである。MOCVD では, 気体の原料を供給して 1 atm で成長させるため, 供給する気体を切り替えても成長室に前の原料が残るために急峻な界面が得にくい。また, 電子線は透過しないから, RHEED は使用できない。逆に, MOCVD の MBE に対する利点は, 1 atm で成長させるため, 熱平衡での成長に近く, 高品質の結晶が得やすい, ということである。また, MBE の場合, 故障や固体ソースの枯渇のために成長室をリークすると, ベーキングなども含め, 成長を再開できるまでにはおよそ 1 か月かかるという欠点をもつ(成長枚数にもよるので一概にはいえないが, 通常, 1 年のうち 1 か月をソース交換と修理のために要する)。MOCVD の場合は, 気体で装置の外から原料を供給するため, 原料の交換のために成長室をリークする必要はなく, 故障のあとも比較的短時間で成長を再開できる。

MBE の改良版として, V 族元素として水素化物ガスを用いる GSMBE (Gas Source MBE) や, 族元素の原料として有機金属を用いる MOMBE (MetalOrganic MBE) がある(ここでは - 族化合物の成長を想定してい

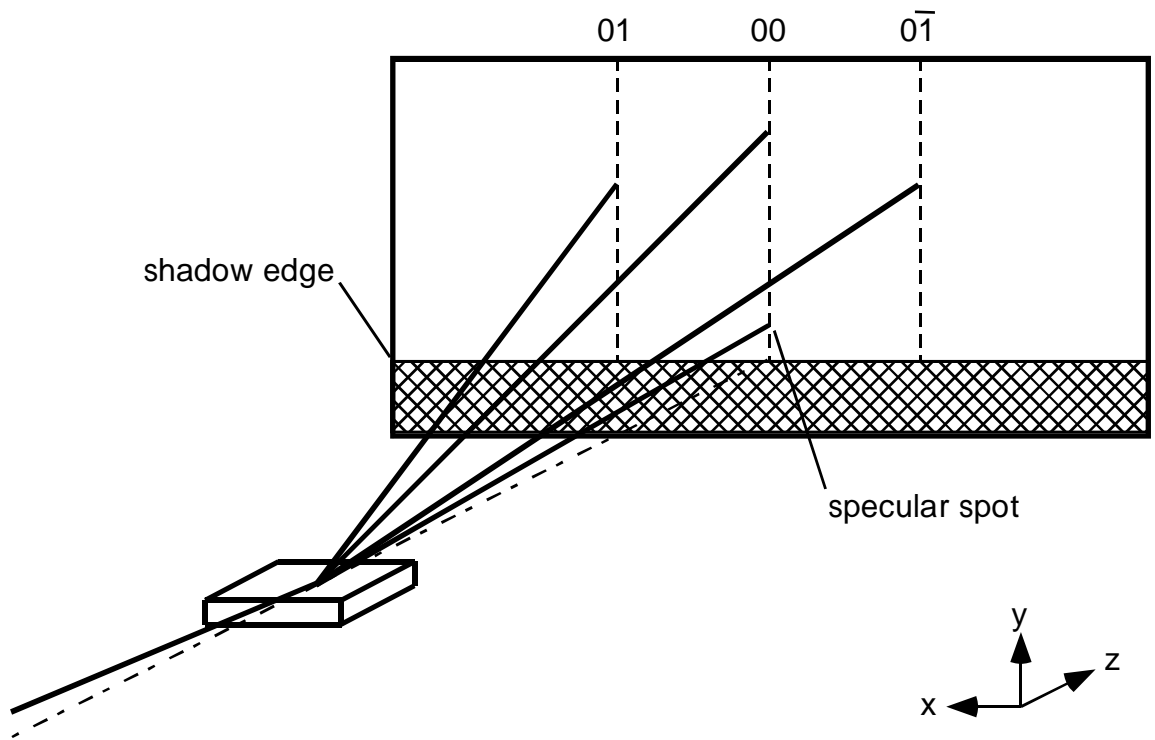


図 2-2 反射高速電子線回折 (RHEED) の概略。

る)。MOMBE のかわりに CBE (Chemical Beam Epitaxy) という名称も使われる。人によって名称の使い分けは異なり、族をガス、族を固体ソースで供給する場合を MOMBE、両者をガスで供給する場合に CBE と使い分ける人もいるし、族をガスで供給する場合をすべて MOMBE とよぶ人もいる。これらのガスを原料とする成長方法に対し、もともとのすべての材料を固体ソースで供給する MBE を固体ソース MBE とよぶ。また、族原料と族原料とを (断続的に) 交互に供給することによって表面の平坦化をはかる MEE (Migration Enhanced Epitaxy) もある。MOMBE や GSMBE が装置そのものを改良するのに対し、MEE は成長プログラムをかえるだけで成長の改善を図る、いわばソフトの改良であるといえる。同様に、MOCVD にも、原料を交互供給することによって 1 サイクルで 1 分子層 (ML) の成長をさせる ALE (Atomic Layer Epitaxy) があり、これもソフトの改良である。MEE, ALE とともに、理想的な成長条件の実現を求めて、装置の改良をおこなうことがある。

超高真空

MBE では、超高真空中で成長をおこなう [3, 4]。超高真空とは、圧力 (真空度) が 10^{-7} Torr 以下、あるいは 10^{-8} Torr 以下の状態をいう。超高真空中で成長をさせる利点は、平均自由行程が長くクルーシブルからでた分子線が気体分子にさまたげられずに基板に到達できる、清浄表面をさらしても表面が汚染されず成長中に不純物の混入が少ない、などが挙げられる。

例として、300 K で 10^{-10} Torr = 1.33×10^{-8} Pa の N_2 で満たされた超高真空の空間を考え、ここでの平均自由行程と、清浄表面が汚染される時間を求める。平均自由行程は、

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \quad (2-1)$$

で与えられる。ここで、 n (m^{-3}) は気体の分子密度、 d (m) は分子の直径である。 d は求めにくいので、ここでは N_2 の原子間距離 1.098 を d とする。すると、

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi \times (1.098 \times 10^{-10} \text{ (m)})^2 \times 3.21 \times 10^{12} \text{ (m}^{-3}\text{)}} = 5.82 \times 10^6 \text{ (m)} \quad (2-2)$$

と、1000 km 以上の値になる。ソースから基板までの距離がせいぜい 1 m であることを考えると、十分に長いといえる。次に、この圧力に清浄表面をさらしたとき、表面が 1 原子層の吸着層で覆われるのに要する時間を求める。気体分子が表面に入射する頻度 ($\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) は、

$$= \frac{1}{4} n\bar{v} \quad (2-3)$$

で表される。 \bar{v} ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) は平均速度 (速度の絶対値の平均) である。ここで、

$$n = \frac{N_A p}{kT} = \frac{6.02 \times 10^{23} (\text{mol}^{-1}) \times 1.33 \times 10^{-8} (\text{Pa})}{8.31 (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \times 300 (\text{K})} = 3.21 \times 10^{12} (\text{m}^{-3}) \quad (2-4)$$

$$\bar{v} = \frac{8RT}{\pi M}^{1/2} = \frac{8 \times 8.31 (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \times 300 (\text{K})}{\pi \times 28 \times 10^{-3} (\text{kg})} = 476 (\text{m s}^{-1}) \quad (2-5)$$

であるから、

$$= \frac{1}{4} \times 3.21 \times 10^{12} (\text{m}^{-3}) \times 476 (\text{m s}^{-1}) = 3.82 \times 10^{14} (\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}) \quad (2-6)$$

と求められる。次に、1 原子層とは単位面積あたりの原子の個数を求める。196 での N の密度は $0.808 (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ である。ここから、1 原子層の単位面積あたりの原子の個数は、

$$\frac{0.808 (\text{g cm}^{-3})}{14 (\text{g mol}^{-1})} \times 6.02 \times 10^{23} (\text{mol}^{-1})^{2/3} = 1.605 \times 10^{15} (\text{cm}^{-2}) = 1.605 \times 10^{19} (\text{m}^{-2}) \quad (2-7)$$

である。表面に入射した原子がすべて吸着するものとする、これら 2 つの値から、表面が 1 原子層の吸着層で覆われる時間は、

$$\frac{1.065 \times 10^{19} (\text{m}^{-2})}{3.82 \times 10^{14} (\text{m}^{-2} \text{s}^{-1})} = 27900 (\text{s}) \quad (2-8)$$

である。これは 7.8 h にあたる。つまり、かなり長時間、表面をさらしても、汚染されることがない。

それでは、実際に真空容器を超高真空にするにはどうしたらいいのだろうか？ 超高真空を実現するのに使われる真空容器の容積と真空ポンプの排気速度を考えると、きわめて短時間に超高真空が実現するはずである。ところが、実際にはそうはならない。それは、容器の内壁からの脱ガスがあるからである。脱ガスは、容器の内壁の吸着層や容器の材料 (主にステンレス) に含まれる気体が放出されるものだといわれている。この脱ガスを減少させるために、真空ポンプで排気を続けながら容器全体を加熱する、ベーキングという

作業をおこなう。通常，排気しながら容器全体を加熱して 200-300 まで温度を上げ，そのまま 1 週間から 10 日ほど保持し，そのあと温度を下げる。ベーキングは，温度を上げた状態でどれだけ長い時間いい真空（低い圧力）にさらすことができるかが重要だといわれている。本研究では，ヒータを内蔵したベークボックスで真空容器を囲ってベーキングをおこなったが，最近の装置には容器そのものにヒータを張り巡らして，ベークボックスで周囲を囲うことなしにベーキングができるようになっているものもある。

2.2.2 使用した分子線エピタキシー装置

MBE の構成

本研究で使用した MBE 装置は，4 室からなり，それぞれの部屋の間はゲート弁で仕切られている。2 インチ基板用の 3 室構成の装置である，フランス Riber 社の MBE 2300 に，入江工研の搬送路を後からくわえた 4 室構成の装置である。

成長室には，表面のその場観察のために RHEED が，残留ガスの分析のために 4 重極質量分析計（QMS; Quadrupole Mass Spectrometer）が備え付けられている。真空引きは，スパッタ・イオン・ポンプでおこなった。

Mo のブロックに貼り付けられた基板は，はじめに真空を破った試料導入室に入れられる。真空度が十分によくなったあとで，基板は試料準備室に送られる。ここで，基板を加熱し，250 で 30 min 以上保持される。これは，昇温時に基板やブロックから出る脱ガスを成長室に持ち込まないために，あらかじめガスを放出させるためにおこなう。次に基板は搬送室に送られる。この状態で成長まで保管される。成長時には，ここから成長室に送られる。

ソース

固体ソースは，クルーシブル（るつぼまたは K セル; Knudsen cell）の中に収められる。クルーシブルはファーネスの中に収められる。ファーネスは，ソースを加熱するためのヒータや温度を測定するための熱電対，それらを保持するための金属部品が一体になったもので，成長室のソースポートに収め

られる。ソースポートは、成長室から突き出してつくられている。ファーン
スを収めると、ファーンスは成長室内部の液体窒素シュラウドの穴を通して、
クーシブルの先端がシュラウド内側に取り付けられたシャッターのすぐ外
側に来るような位置に固定される。

ソースとして、As インゴット（純度 7N5，寸法 15-18mm ×
85mmL），In インゴット（純度 7N，寸法 6-18mm ×57mmL），Ga イ
ンゴット（純度 7N，寸法 4-16mm ×60mmL），Al ペレット（純度 6N，
寸法 6mm ×15mmL），Si ペレット（純度 5N）を使用した。クーシブル
として、2重壁の PBN りつぼを使用した。PBN とは、CVD で作られた
焦性窒化ホウ素（pyrolytic BN）のことである。熱電対は、(W95% +
Re5%) - (W74% + Re26%) を用いた。

ソースのうち、分子線を放出する温度で液体になっているものは、成長終
了後にヒータによる加熱をやめてしまうと固体になる。固体 / 液体の相転移
を繰り返すと、ソースとクーシブルの熱膨張の違いのためにクーシブル
が割れてしまう可能性がある。これを避けるために、Ga，In，Al のソース
は、使用しないときでも融点以上の温度に保ち、固化させなかった。この
ときの温度は、Ga が 100（30），In が 300（157），Al が 740
（660）である〔（）内は融点〕。

このような、通常のファーンスで As の分子線を発生させると、4 量体
（As₄）が生成される。As₄ の付着係数は As₂ よりも小さいため、As₄ を As₂
に分解して基板に照射した方が効率がよく、ソースの寿命も長くなる。この
ために、クーシブルの穴のすぐ外側に、As₄ を分解するための高温部を設
けたクラッカー・セルがあるが、本研究では使用しなかった。

成長室

成長室では、基板を貼り付けたブロックは、マニピュレータに固定される。
マニピュレータは、基板ホルダとビームフラックスモニタを備えている。基
板ホルダは、基板を加熱するためのヒータ（Ta リボン）とブロックの温度を
測定するための熱電対を備えており、ビームフラックスモニタはヌードゲー

ジ [Bayard-Alpert (BA) ゲージ] である。マニピュレータは、「公転」, 「自転」と呼ばれる回転をすることができる。公転とは、マニピュレータ自体が回転することで、(1) 搬送室からブロックを受け取ることでできる角度、(2) 基板がファーンズと正対する角度、(3) ビームフラックスモニタがファーンズと正対する角度、に設定することができる。(3) によって、成長時の基板位置でフラックスを測定することができる。自転とは、基板をホルダごと面内回転させることで、これは膜厚の面内分布を抑制するためにおこなわれる。なお、マニピュレータは XYZ ステージに取り付けられており、位置を ~ 10 mm 動かすことができる。

基板は、Mo ブロックに貼り付けて試料導入室に入れられる。ブロックは、薄い円筒形で、基板と接する面につばがついていて、その大きさは、2 インチ基板よりも少し大きい。側面にピンが 3 本ついていて、これをホルダの切り欠きに入れることによって、ブロックを固定する。

基板は、In はんだ (純度 6N) でブロックに貼り付けた。In はんだを用いずに基板を固定できる In フリーのブロックもあるが、本研究では使用しなかった。

成長室内には、球殻型の液体窒素シュラウドが 2 重に備えられている。成長時、ソースを昇温させるまえにシュラウドに液体窒素を流しはじめ、成長終了時まで流し続ける。このシュラウドは、もともとは、ソースどうしを熱的に切り離し、あるソースの温度の変化が他のソースの温度に影響を及ぼさないために MBE に導入されたものである。実際には、この他に、シュラウドを冷却することによって、クライオ効果で真空度がよくなるという効用もある。

真空計

真空度の測定は、熱陰極電離真空計でおこなった。フィラメントからの熱電子が気体を電離させ、発生した陽イオンがコレクタに捕らえられ、コレクタ電流の大きさを圧力を測定する。イオン電流で圧力を測定するので、イオンゲージとも呼ばれる。電子はらせん型のグリッドの周囲を行ったり来たり

し、最終的にグリッドに捕らえられる。熱陰極電離真空計の中でも、真空ゲージが壁をもたず素子が真空容器の中に突き出たヌードゲージとよばれるタイプのものを用いた。電極の配置としては、フィラメントがグリッドの外にあり、細線コレクタがグリッドの中にある、BA ゲージとよばれる型のものを用いた。BA ゲージ以外の熱陰極電離真空計では、グリッドから発生する軟X線がコレクタから光電子を放出させ、このため測定されたコレクタ電流はコレクタを去る光電子によって、見かけ上、増加し、超高真空では正確な測定ができない。BA ゲージでは、グリッドからコレクタをみたときの立体角を小さくすることによって、軟X線効果を軽減している。

真空ポンプ

成長室の排気は、ベーキング時を除き、スパッタ・イオン・ポンプでおこなった。スパッタ・イオン・ポンプでは、陽極と、チタン製の陰極との間に、放電をおこさせ、陰極に陽イオンが衝突してチタンがポンプの内表面にスパッタされ、残留気体がスパッタされたチタンと結合してそこに固定される。チタンを用いるのは、反応性が高い金属だからである。電離確率を増大させるため、永久磁石の磁場で電子の軌道を曲げている。スパッタ・イオン・ポンプは、油蒸気なしで超高真空を実現することができ、停電などがあっても装置の性能を著しく損なうことがない。ただし、ため込み式のポンプなので、有限の寿命をもつ。超高真空だけで使用した場合、寿命はおよそ3-5年である。なお、陰極からのアルゴンの周期的放出がおこるなどの欠点を補うため、電極構造を工夫した三極管 (triode) 型もあるが、この研究では通常の二極管 (diode) 型を使用し、とくに問題はなかった。

ベーキング時にはターボ分子ポンプで排気をした。スパッタ・イオン・ポンプはため込み式ポンプであるから、圧力が高くなるベーキング時に使用することは、ポンプの寿命を縮めるという意味で不経済であり、また、スパッタ・イオン・ポンプ自体もベーキングをする必要があるからである。ターボ分子ポンプは機械式ポンプで、斜めに穴を開けた円盤がローター・ステーターとして交互に配置されている。ローターが ~10,000 rpm で回転することに

よって排気をする。

質量分析計

残留気体の分析は、QMS でおこなった。QMS は、4 重極電場をつくり、その電場の大きさを掃引することによって、特定の m/e (m : 質量, e : 電荷) をもつ粒子だけを検出器で検出し、質量スペクトルを得るものである。主として、真空引きのあと、リークの有無を検討する際に使用した。

温度測定

基板温度は、成長室の外から、パイロメータ（熱放射温度計；pyrometer）で測定した。この方法には、(1) 基板表面に対して斜めの方向から（基板対向にポートがあるが、径が小さいのでここから温度測定はできない）、(2) ビューポートのガラスを通して測定しなければならない、という問題があった。校正は、GaAs 基板の表面に小さく切ったソース用の Al を In はんだで固定したものを成長室に入れ、Al の融点（660 °C）と Al-In の共晶点（637 °C）でおこなった。その結果、ビューポートのガラスがきれいなときは、パイロメータの指示値はほぼ正確であることがわかった。ただし、成長を重ねるにつれ、ガラスの内側に As（またはその化合物）が付着し汚れるので、温度校正をし直さなければならない。なお、マニピュレータには熱電対が備え付けられていて、ブロックの裏側の温度を測定できるようになっているが、基板を自転させると指示値が変動するため、あまり有効ではない。

RHEED

成長中の表面の様子を RHEED で観察することができる（図 2-2, 2-3）。RHEED とは、基板表面に対してすれすれ（ $1-2^\circ$ ）の角度で電子線を入射させ、蛍光板で回折パターンを観察する方法である。電子線を浅い角度で入射させるので、回折パターンは表面の構造に敏感であり、表面 1-2 ML の構造だけを反映する。成長室に電子銃（と簡単な電子光学系）と蛍光スクリーンを備えておけばいいので装置としての構成は単純で、また、入射角が浅いのでソースなどと場所がぶつかることもなく、MBE と相性のいい「その場観察」法だといえる。RHEED 観察によって、表面の結晶性やモルフォロジー

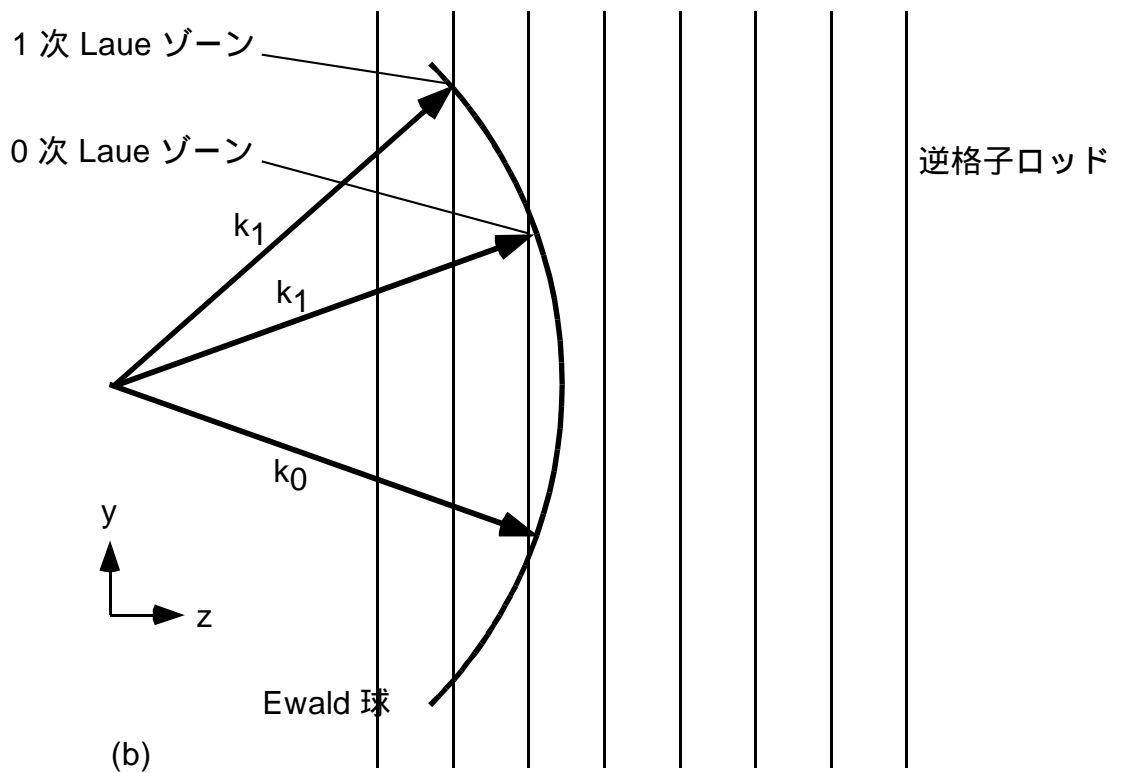
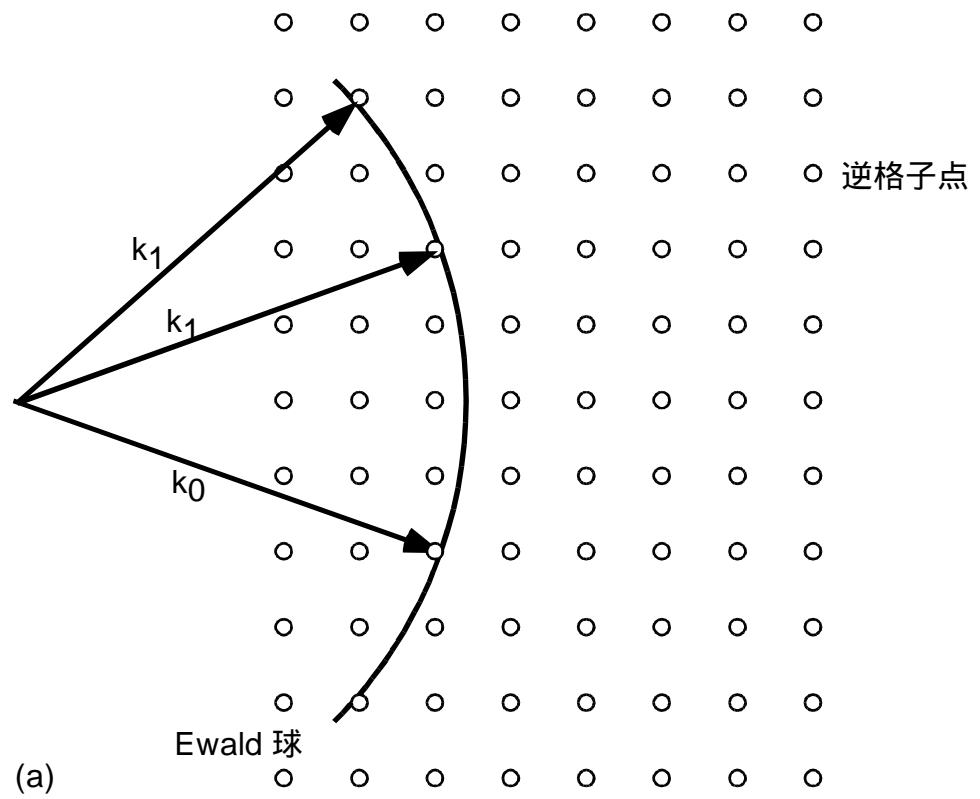


図 2-3 反射高速電子線回折 (RHEED) による回折条件。(a) 3次元格子の場合, (b) 2次元格子の場合。 k_0 は入射電子線, k_1 は回折電子線を表す。

を知ることができる。表面が単結晶で、かつ平坦なときは、ストリーク・パターン (streak pattern) と呼ばれる、表面と垂直な線状の回折パターンがあらわれ、島状構造が出現して表面に凹凸があるときには、スポッティ・パターン (spotty pattern) とよばれる、斑点状の回折パターンがあらわれる。また、表面が多結晶のときはリング状の回折パターンが、アモルファス質のときはハロー・パターン (halo pattern) と呼ばれる太陽のかさのようなぼんやりした円形のパターンがあらわれる。GaAs 上に InAs を成長させると、1.5-1.8 ML で成長形態が層状成長から島状成長に変化するが、このとき、RHEED で観察した回折パターンがストリーク・パターンからスポッティ・パターンに変化する。

また、RHEED で表面再構造の様子を知ることができる。結晶の清浄な表面では、未結合手どうしが結合して表面を安定化させて (表面エネルギーを低下させて) いて、単位胞よりも大きい周期構造ができることがある。これを表面再構造という (表面再構成, 表面超構造とも)。RHEED では、電子線の入射方向と垂直な方向の周期構造を反映した回折パターンが観察される。たとえば、立方晶において、 $[110]$ 方向から電子線を入射させると、 $[\bar{1}10]$ 方向の周期を反映させたパターンがみられる。

結晶表面が平坦でストリーク・パターンが観察されるときが、実験上、重要なので、どうして回折パターンが線状になるのかということを考えてみる。まず、入射した電子線は表面で反射する。この電子線は、逆格子空間では、波長の逆数の半径をもった Ewald 球で表される。表面の周期構造は、逆格子空間での周期構造として表されるが、電子線は表面の構造だけをみるので、表面と垂直な方向の逆格子空間の座標は意味をもたなくなり、逆格子空間での周期構造は、表面と垂直な線状になる。さらに、表面のステップなどの構造の乱れを反映して、線は有限の太さをもつロッド (棒) になる。このロッドと Ewald 球の交わる部分が回折パターンになる。

2.2.3 分子線エピタキシーによる量子ドットの成長

InAs 自己集合量子ドットの標準的な成長プロセスを説明する (図 2-4)。基板として GaAs 2 インチ半絶縁性の エピ・レディー 基板を用い、前洗浄はおこなわなかった。シュラウドに液体窒素を流し、ソースを昇温させる。基板を成長室に入れ、基板を昇温させると同時に 1×10^{-5} Torr の As ビームを照射する。660 °C で 1 min のサーマルエッチングで基板表面の酸化膜を除去する。基板温度を下げ、580 °C で厚さ 500 nm の GaAs バッファ層を成長させる。ここで 2 min の成長中断を入れ、この間に基板温度を 490 °C に下げ、2 本ある As のうち 1 本のシャッターを閉じることにより、As ビームを 5×10^{-6} Torr に下げる。ここで、InAs を 1.8 ML 成長させ、1 min の成長中断のあと、GaAs キャップ層を (たとえば、厚さ 100 nm) 成長させる。終了後、基板のヒータを切り、基板温度が 300 °C を下回ったところで As ビームをとめる。典型的な成長レートは、GaAs に対して $1 \mu\text{m/h}$ (1 ML/s)、InAs に対して 0.1 ML/s である。ビーム・フラックス・モニタで測定したビーム圧力は、Ga が 3×10^{-7} Torr、In が 1×10^{-7} Torr、As が 5×10^{-6} Torr である。As は 2 本のソースが同じビーム圧力を出すようにしてあり、両方のシャッターを開けると 1×10^{-5} Torr になる。 / 比は、GaAs バッファ層に対して 33、InAs ドット層に対して 50、GaAs キャップ層に対して 17 である。

2.3 透過型電子顕微鏡

2.3.1 透過型電子顕微鏡の概略

TEM の概要と構成

TEM は、電子銃から放出された電子線を薄片試料を透過させて蛍光板に結像させ、最大で 100 万倍程度の倍率でその試料を観察できる顕微鏡である [5, 6]。また、電子線回折図形を観察することもできる。もともと TEM は、結晶、その中でもとくに金属の格子欠陥の観察に利用され、欠陥の研究の進展と、TEM の性能の向上や利用方法の研究の進展とが、平行して進んできた。

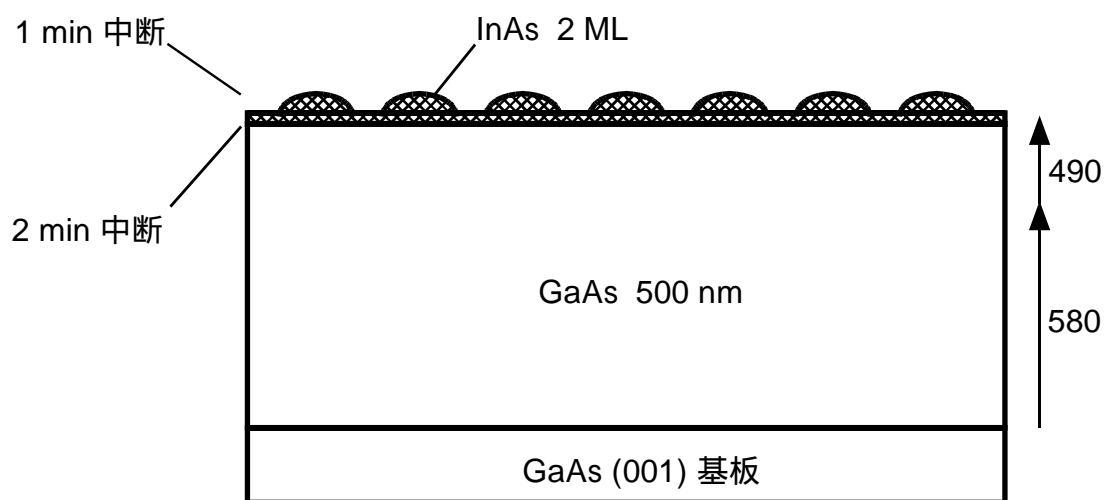


図 2-4 分子線エピタキシー (MBE) による GaAs (001) 基板上の InAs 成長の典型的な成長条件。

近年，TEM の性能が向上したことで半導体製造技術が進展したことにより，半導体デバイス解析や半導体プロセスの解析にも TEM が利用されるようになった。さらに，電界放射型の電子銃が採用されて分解能が向上したことにより，ヘテロエピタキシャル系の格子ひずみの研究にも利用できるようになった。

TEM は，電子銃・電子光学系・試料ホルダ・蛍光板・カメラ室・真空ポンプ・高電圧源からなりたつ（図 2-5）。電子銃を発生した電子線は，収束レンズによって収束され，試料に照射される。電子線は，試料（結晶）で回折されるので，直接透過波と回折波が試料から出ていく。これらは対物レンズをとおり，後焦平面で回折パターンを形成したあと，像面に結像する。この像は，中間レンズで拡大され，さらに投影レンズを経て蛍光板上に結像する [図 2-6 (a)]。また，電子レンズの屈折力を調節することによって，蛍光板上で回折パターンを観察することもできる [図 2-6 (b)]。対物レンズの後焦平面に対物絞りを入れて，直接透過波だけを結像させると明視野像，1 つの回折波だけを結像させると暗視野像，直接透過波といくつもの回折波を結像させると格子像が得られる（図 2-7）。また，対物レンズの像面に制限視野絞りを入れることによって，像の中の特定の領域からの回折パターンを得ることができる。

TEM の各部

電子銃としては，(1) W の熱電子放出型，(2) LaB₆ の熱電子放出型，(3) W の電界放射型，の 3 つの型があり，この順番に発展してきた。この順番に分解能が高くなるが，同時にデリケートにもなり，そのため (3) を利用する TEM では，電子銃を鏡筒から切り離せるように，ゲート弁が設けられているのが一般的である。試料ホルダは，鉛直に立った鏡筒の上から入れるトップエントリーと，横から入れるサイドエントリーとがある。試料の傾斜角を大きくとることができるため，本研究で使用した TEM も含め，サイドエントリーが一般的である。x, y, z の 3 方向で試料の位置を変え，さらに x, y の 2 つの軸を中心として試料を回転させることができる，2 軸のゴニオを備えた

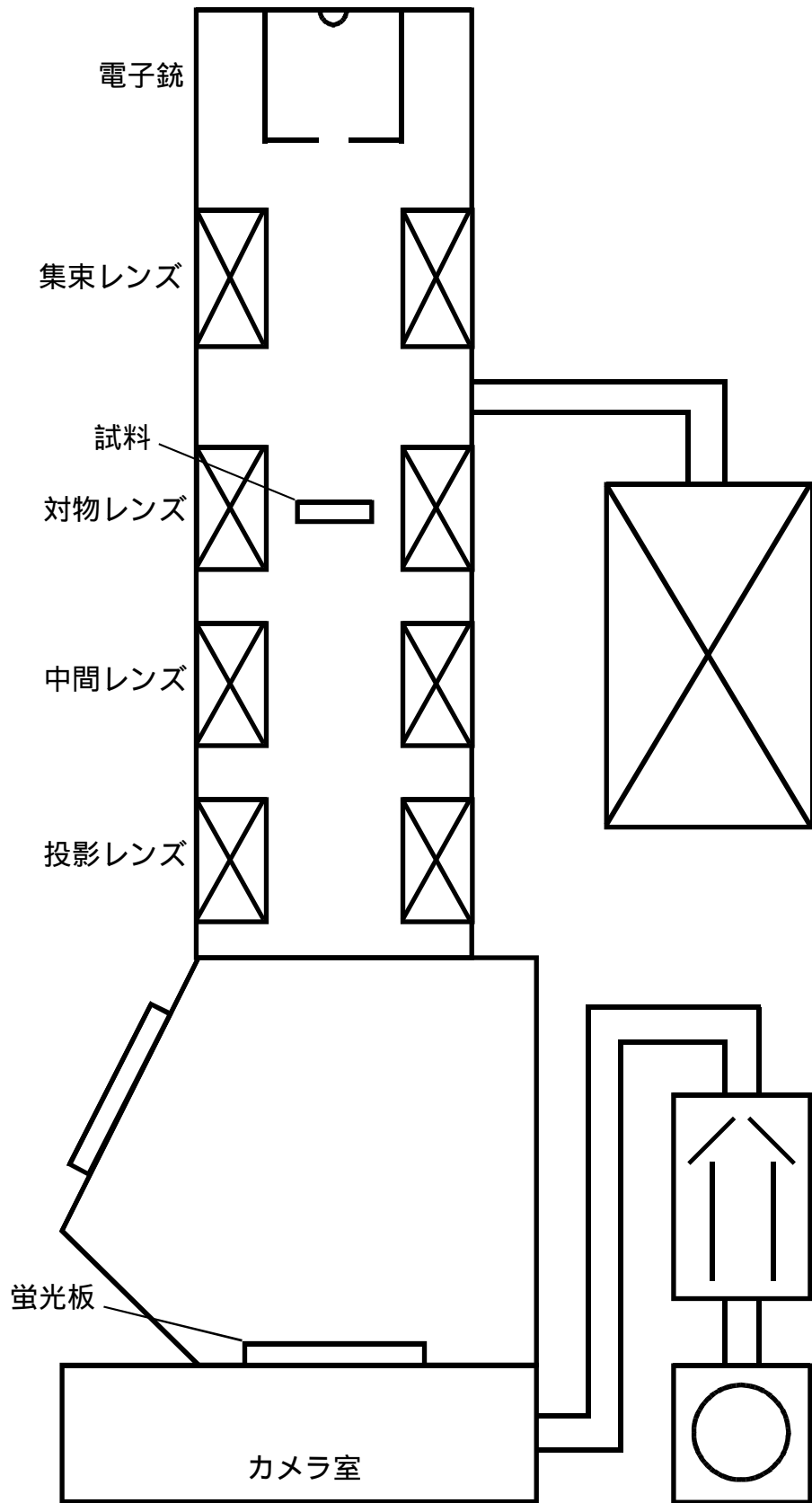


図 2-5 透過型電子顕微鏡 (TEM) の概略。電界放射型の電子銃を備えた型を表している。

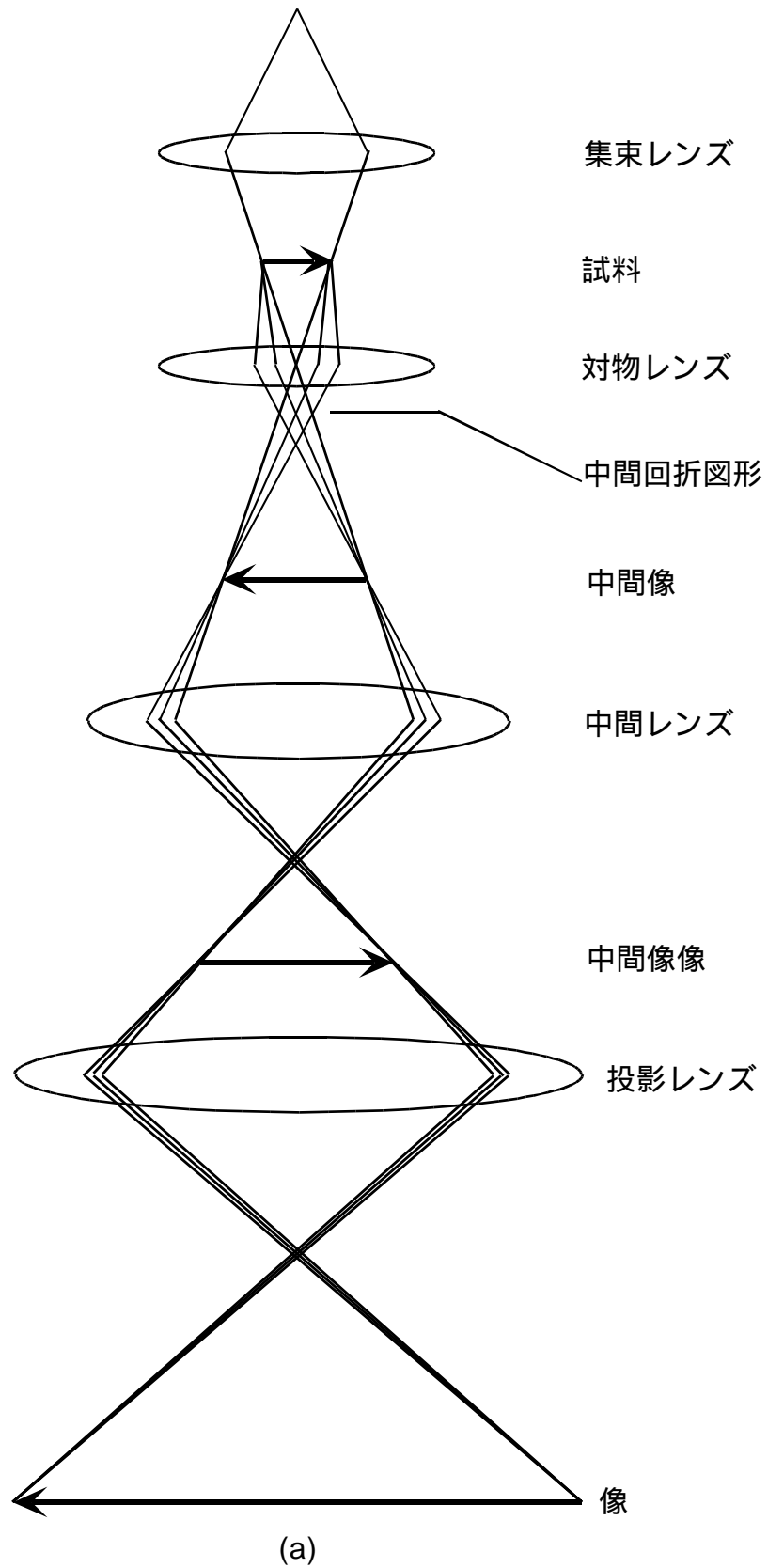


図 2-6 透過型電子顕微鏡 (TEM) の電子光学系。(a) 像を観察している状態を表している。(次ページに続く)

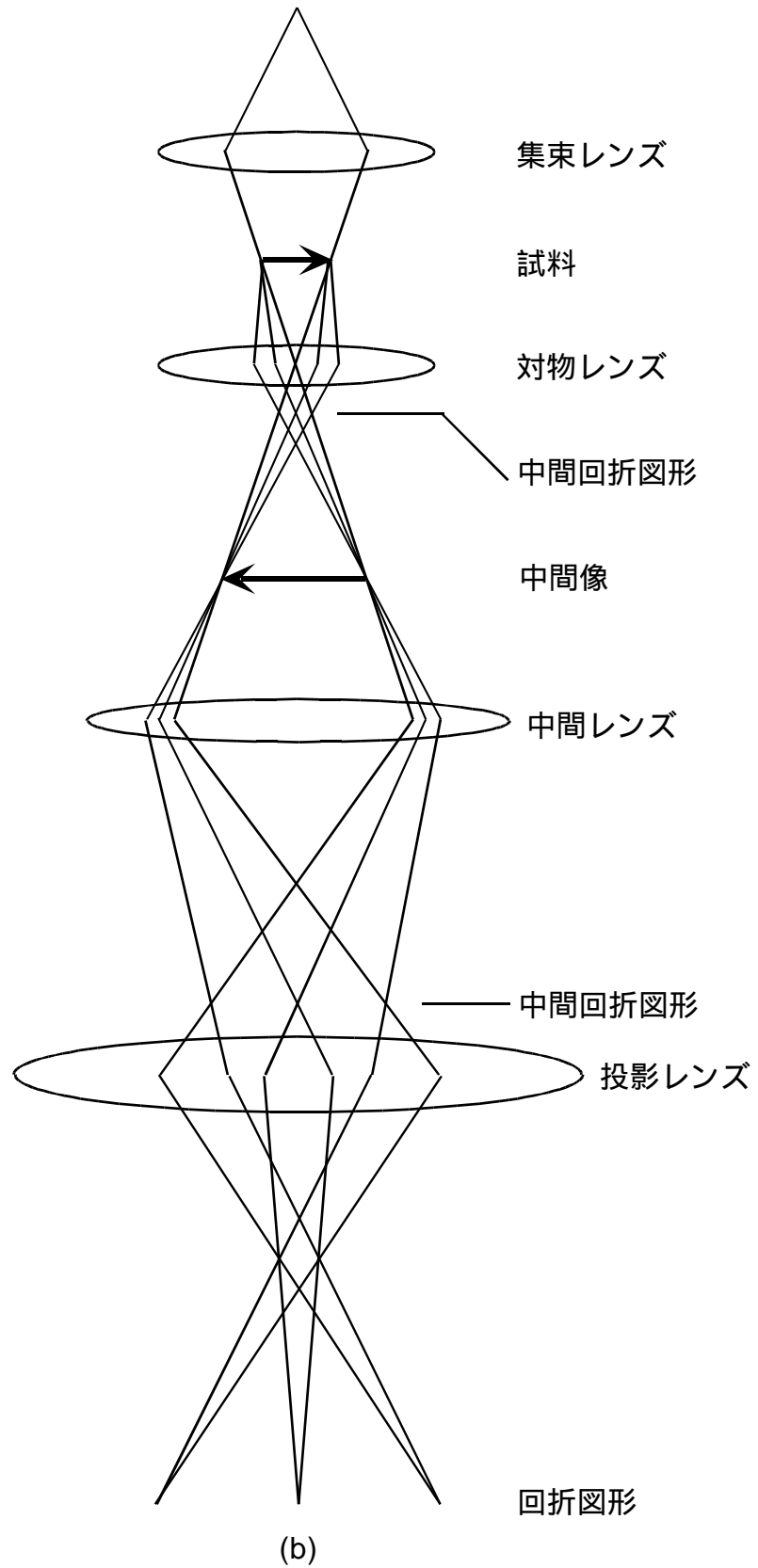


図 2-6 (続き) 透過型電子顕微鏡 (TEM) の光学系。(b) 電子線回折図形を観察している状態を表している。

試料ホルダを使用した。TEM では、電顕用フィルムに電子線を照射することにより撮影をする。フィルムはフィルムホルダにはさみ、これをマガジンに収めてカメラ室に導入する。フィルムからの脱ガス量が多いので、あらかじめマガジンごとロータリーポンプで真空引きができる乾燥機で真空に引いておくことで、カメラ室に導入したあとの脱ガスの量を抑制する。TEM の真空ポンプとしては、スパッタイオンポンプと油拡散ポンプを使用する。鏡筒はスパッタイオンポンプで真空引きをおこなうが、試料導入室とカメラ室は油拡散ポンプで真空引きをする。このうち、カメラ室はほぼ常時、鏡筒とつながっているから、拡散ポンプの有機物が鏡筒にも流れ込む。

分析電顕

元素分析のため、TEM で電子プローブ微小分析 (EPMA ; Electron Probe Micro Analysis) による分析をおこなうことができる。EPMA は、試料に電子線を照射し、発生する特性 X 線を検出することによって元素分析をおこなう方法である。このためには、TEM にエネルギー分散型 X 線 (EDX ; Energy Dispersion X-ray) 検出器を備える必要がある。かつては電子エネルギー損失分光 (EELS ; Electron Energy Loss Spectroscopy) 装置を備えた TEM のことを分析電顕とよんでいたが、今は多くの TEM が EDX を備えるようになり、分析電顕といえばこちらを指すことが多くなってきている。

TEM の真空

鏡筒内の真空度が悪いと検鏡中に試料が汚染されて TEM 像を悪化させるので、鏡筒内をできる限り高い真空度に保つことが必要である。このため、定期的にベーキングをおこなう。TEM のベーキングは、電子レンズに流す電流を通常よりも増加させて鏡筒全体を昇温させることによっておこなう。ベークボックスやベーキング用のヒータなどの、ベーキングのための加熱機構はとくに用いない。TEM のベーキングは、たとえば MBE におけるような、真空装置における完全なベーキングとは異なる。したがって、ベーキング後数 時間の室温の変化によって鏡筒内の圧力が変動する。試料を汚染するのは残

留気体のなかでもとくに有機物である。鏡筒内に有機物が入り込む原因として、Oリングのグリースと油拡散ポンプのオイルが考えられる。グリースは、真空グリースの中でもとくに蒸気圧が低いものを用いる。本来、油拡散ポンプは用いない方が望ましいのであるが、フィルムからの脱ガス量が多いことと大気圧からの真空引きを頻繁におこなうことを考慮すると、カメラ室と試料導入室には油拡散ポンプを使用することが現実的である。

2.3.2 透過型電子顕微鏡による像観察と使用法

TEM 像と回折図形

TEM で観察される像は、明視野像・暗視野像と、格子像とがある。また、電子線回折図形も観察することができる。

明視野像・暗視野像は、2波の条件で観察される。2波の条件とは、試料の傾斜角を変え、直接透過波と特定の1つの回折波だけが強くなるようにして検鏡をおこなうことをいう。このとき、対物絞りで回折波をさえぎり、直接透過波だけを結像させた像を明視野像、強くした特定の1つの回折波だけを結像させた像を暗視野像という [図 2-7 (b), (c)]。明視野像・暗視野像は、回折（振幅）コントラストによる像である。

これに対して、格子像は、晶帯軸照射、つまり低指数方向（多くの場合は薄片試料と垂直な方向）で電子線を入射させ、直接透過波を中心にして大きい穴の対物絞りを通して（あるいは対物絞りを電子線の光路から抜いて）多くの波を結像させた干渉像である [図 2-7 (d)]。格子像は、薄片試料が薄い（厚さが 50 nm、あるいは100 nm 以下の）ときに得られる。格子像は、干渉（位相）コントラストによる像である。格子像は、黒白の点の集合として得られるが、この点は必ずしも原子位置を示すものではない。格子像は、あくまでも単位胞を表すものと考えなければならない。これに対し、原子位置と黒い点とが対応するのが構造像である。構造像は、試料がとくに薄い（厚さが、たとえば、10 nm 以下の）ときに得られる。

また、電子光学系の屈折力を弱めることによって、回折図形を得ることも

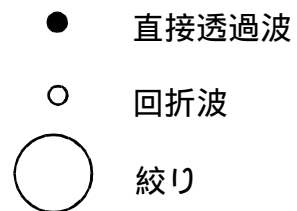
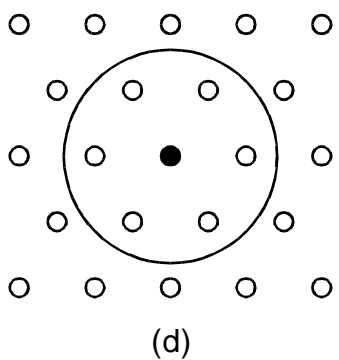
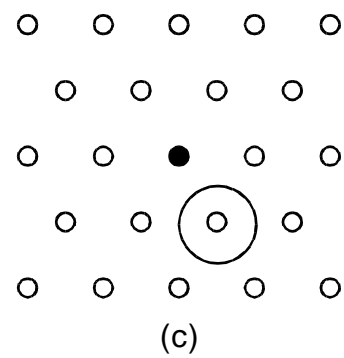
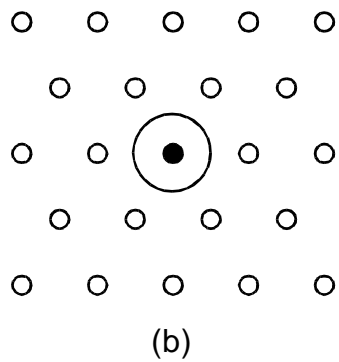
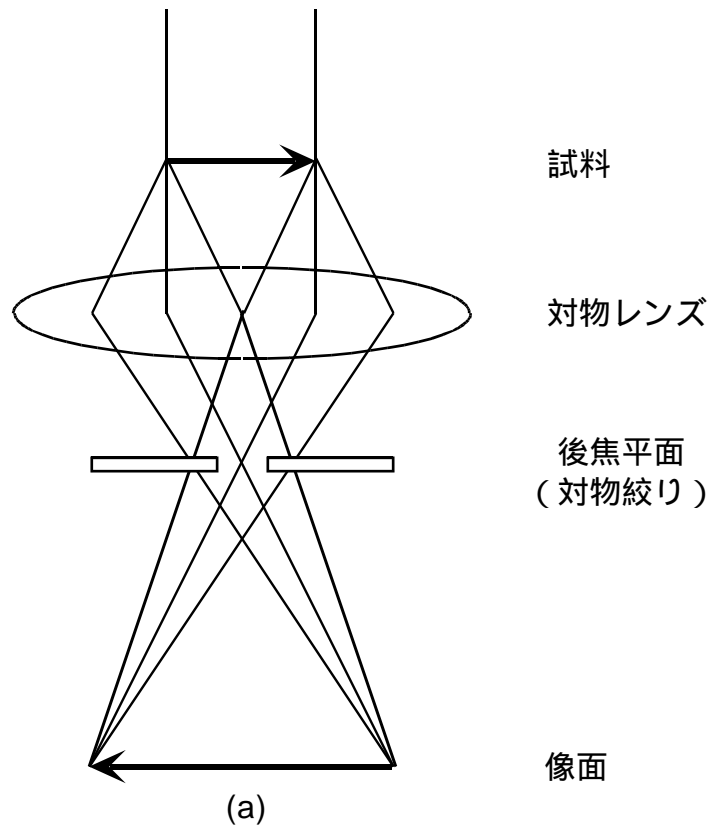


図 2-7 透過型電子顕微鏡 (TEM) の (a) 電子光学系の概略と (b)-(d) 後焦平面の様子。(b) 直接透過波を結像させて明視野像を観察している場合, (c) 1 つの回折波を結像させて暗視野を観察している場合, (d) 直接透過波と複数の回折波を結像させて格子像を観察している場合。

できる。回折図形によって、結晶構造を知ることができる。また、検鏡において、回折図形は、試料の傾斜角を調整して2波の条件や晶帯軸照射を実現させるため、あるいは対物絞りの位置を調整するために利用される。

格子像の観察方法

格子像は、正焦点よりも少し不足焦点側にある Scherzer 焦点で観察される。Scherzer 焦点は、正焦点から

$$f = 1.2(C_s \lambda)^{1/2} \quad (2-9)$$

だけ不足焦点側にある（不足焦点側とは、電子レンズの電流を減少させ、屈折力を弱くすること）。ここで、 C_s は対物レンズの球面収差係数、 λ は電子線の波長である。

格子像を観察するための大まかな手順は以下のとおりである。

- (1) レンズ光軸の調整。
- (2) 結晶方位の設定。正確な晶帯軸照射になるように、試料の傾斜角を調節する。このとき、菊池線が対称になるようにするとあわせやすい。
- (3) 対物絞りの挿入。回折図形を観察し、直接透過波が中心になるように適当な大きさの対物絞りを挿入する。
- (4) 対物レンズの非点収差補正。非晶質の像を観察して、像の「流れ」がなくなるように調節する。
- (5) フォーカス条件の設定。非晶質の像を観察し、コントラストがもっとも弱くなるところが正焦点であるから、そこから計算上求められる f だけ不足焦点側にずらせばいい。
- (6) 写真撮影。試料のドリフトがおさまるのを待って写真を撮影する。

コヒーレントな島状構造のTEM 像

GaAs の中に埋め込んだコヒーレントな InAs 島を観察する場合を念頭に、電頭像におけるコントラストについて考える。

まず、2波の条件で観察した場合を考える。この場合、電頭像におけるコントラストは、格子ひずみによる回折条件の違いを反映したひずみコントラストが主なものである。コヒーレントな島の像のコントラストも、おもに格

子パラメータの違いに起因するひずみコントラストである。Ga と In との原子番号の違いによる化学コントラストの寄与分は小さい。したがって、量子ドットの像は格子ひずみの分布を反映して広がりをもったぼんやりした像になる。

次に、格子像について考える。格子像では、像は原子の配置できまる。したがって、InAs のコヒーレントな島状構造は、GaAs の格子の「乱れ」としてしか観察されない。2 波の条件での観察と同様に、化学コントラストの寄与分は小さい。

2.3.3 透過型電子顕微鏡用試料の作製方法

TEM で観察するためには、電子線が透過できるくらいの厚さ（通常の検鏡で < 200 nm，格子像なら < 100 nm）の薄片試料を作製する必要がある。TEM 観察にはウエハを横からみる断面観察と、上からみる平面観察があるが、本研究で実施した断面観察の試料について、作製法を述べる（図 2-8）。試料にするウエハを 5 mm の大きさに切ったものを 2 枚用意する。G1 エポキシでこれを face to face ではりあわせ、その外側に、同じ大きさのダミーのウエハを 2 枚ずつ（計 6 枚）はりあわせる。エポキシを固化させるあいだ、クランプバイスで圧力をかけ、エポキシの厚さが薄くなるようにする。はりあわせたものをダイヤモンドカッターで切断する。切った面を下にして台座に固定し、スラードリルで 2.3 mm の円柱形に切り出す。これを外径 3 mm の真鍮のパイプの中にエポキシで固定する。ダイヤモンドカッターでスライスする。てすり研磨機を使用し、耐水ペーパーとダイヤモンドペーパーで研磨し、片面を鏡面に研磨する。ひっくり返して反対側も厚さを測りながらある程度の平面になるように研磨する。ディンプルグラインダーで中心に凹部をつくり、鏡面になるように研磨する。最後に、イオンミリングで穴を開け、その直後にミリングを止める。穴のすぐそばが、観察可能な領域になる。

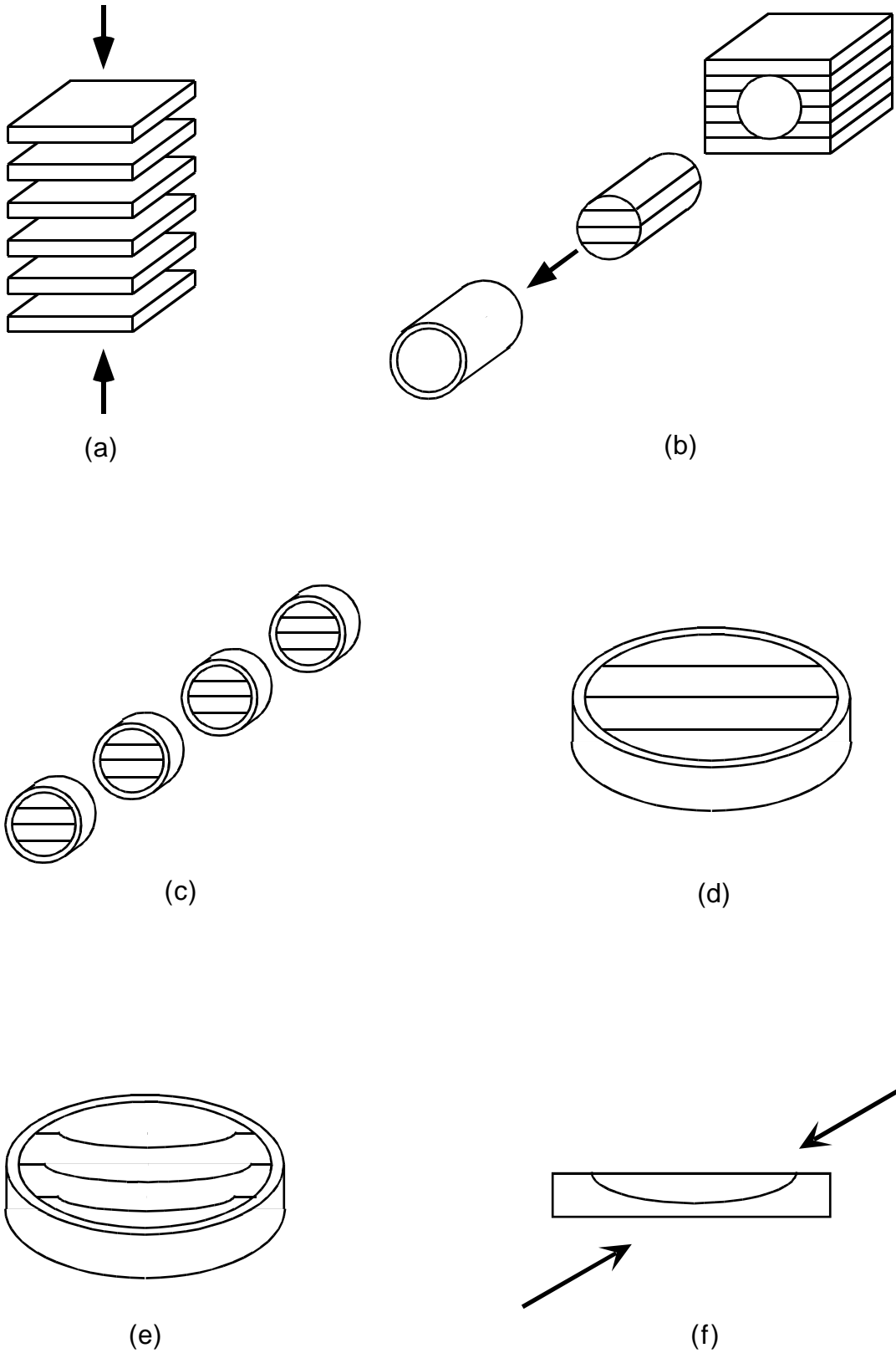


図 2-8 イオンミリングによる電子顕微鏡観察用試料作製法。透過型電子顕微鏡 (TEM) によって断面観察をするための試料の作製法を表している。

2.4 原子間力顕微鏡

2.4.1 原子間力顕微鏡の概要

AFM の概要

AFM は、カンチレバー（片持ち梁）の先端にチップを付け、これを試料表面に押しつけて、梁のたわみを一定に保ちながら表面を走査することで、表面の凹凸を測定する顕微鏡である [7]。

AFM におけるフィードバック

本研究で使用したアメリカ Digital Instruments 製 MultiMode SPM / NanoScope IIIa を念頭に置き、AFM の仕組みをさらにくわしく検討する（図 2-9）。カンチレバーの先端に梁の長さ方向とは垂直に角錐型のチップがついたものがレコードの針の役割をし、チップを含めた全体をプローブと呼ぶ。カンチレバーの背にレーザダイオードからの光を照射し、反射した光を 2 分割フォトダイオードに入射させる（実際には 4 分割になっているが、左右の出力の違いは通常の AFM 観察では利用しないので、ここでは 2 分割とみなす）。プローブを試料表面に押しつけると、プローブと表面との間に働く力に応じてカンチレバーがたわむ。このとき、2 つのフォトダイオードからの出力差 $S_A - S_B$ がプローブと表面との間に働く力に対応する。 $S_A - S_B$ が一定の値になるように、微動機構にフィードバックをかけると、プローブと表面との間に働く力を一定に保つことができる。このフィードバックをかけた状態で、面内方向をラスタ・スキャンすると、 $S_A - S_B$ を一定に保つための微動機構の調整量が表面の高さそのものである。面内の位置に対して高さをマッピングすることによって凹凸の様子を知ることができる。微動は、ピエゾ（圧電）素子によっておこなう。

フィードバックについて、もう少しくわしく考える（図 2-10）。プローブが表面から離れているとき、つまりカンチレバーのたわみがないときに、2 分割フォトダイオードの出力差 $S_A - S_B$ が S_0 (< 0) になるように調節しておく。この S_0 がカンチレバーのたわみがないときの出力差になる。次に、プロー

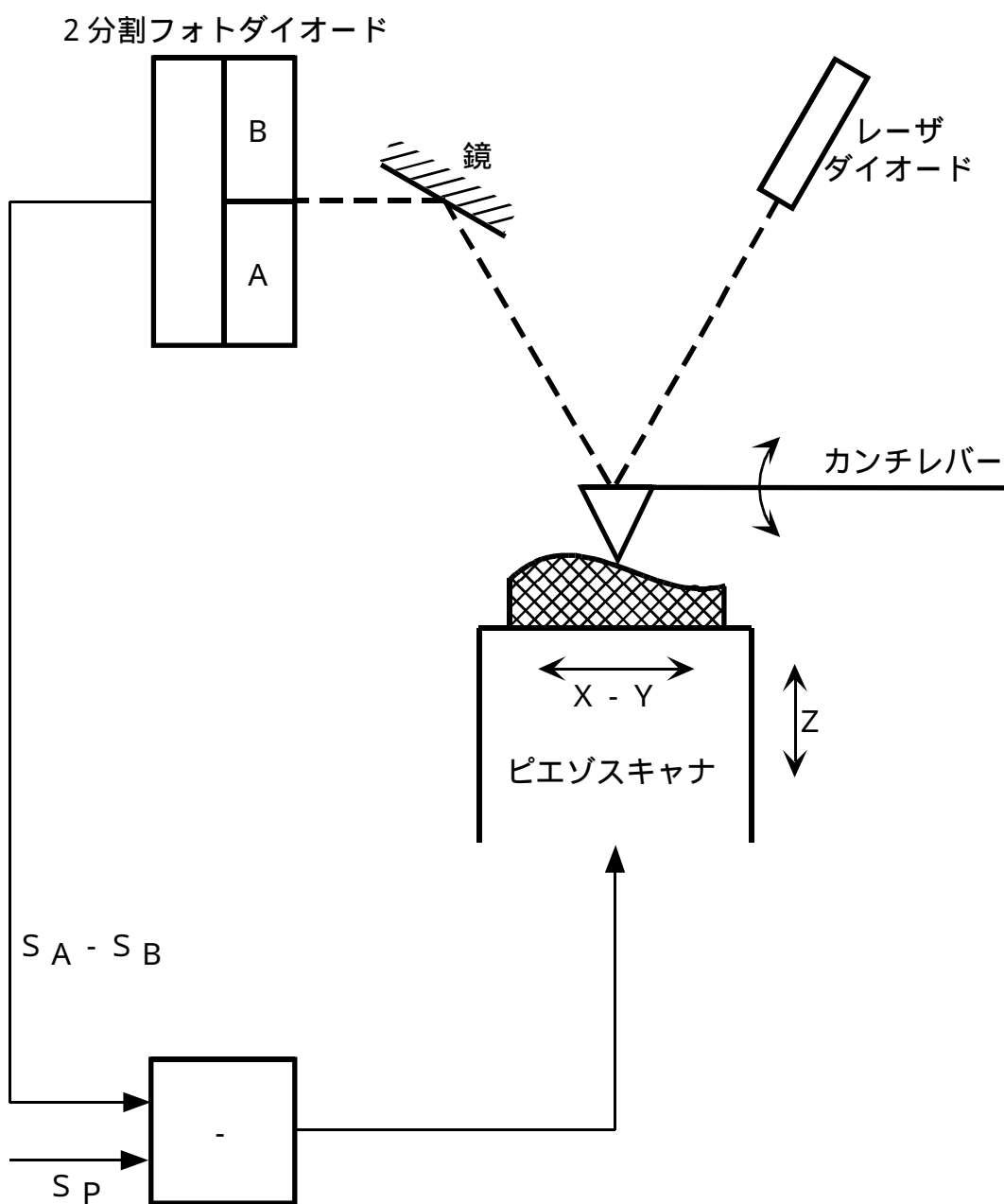


図 2-9 原子間力顕微鏡 (AFM) の概略。2 分割フォトダイオードの出力差 $S_A - S_B$ が設定値 S_P と一致するように z 方向のピエゾスキャナにフィードバックをかけている。

2分割フォトダイオード

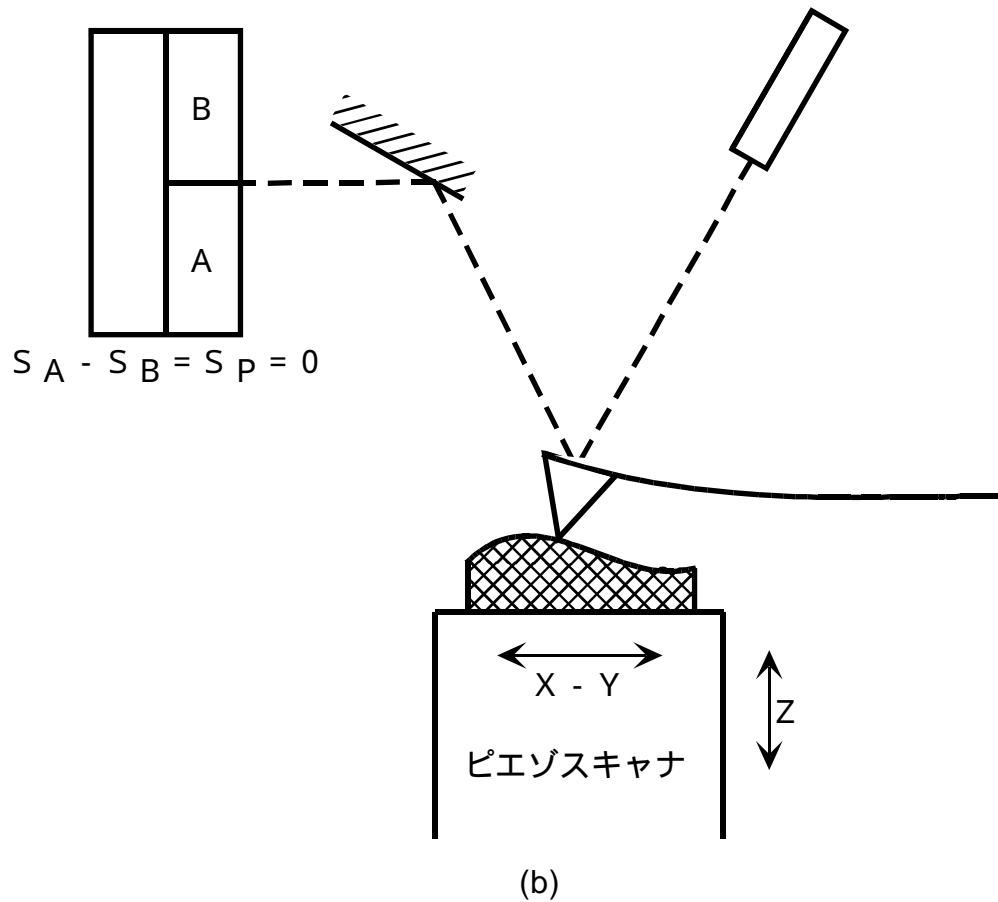
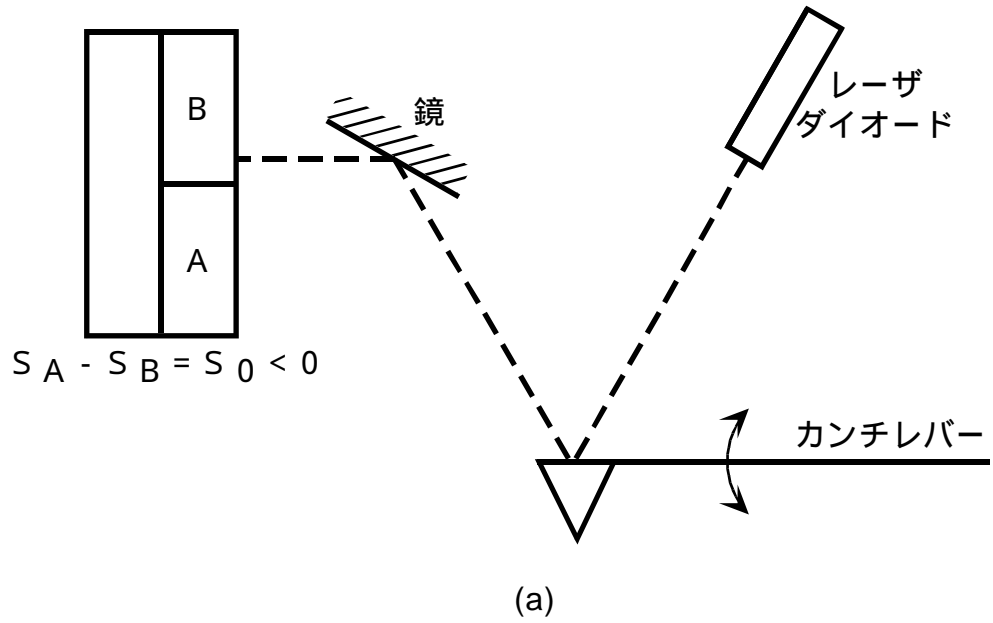
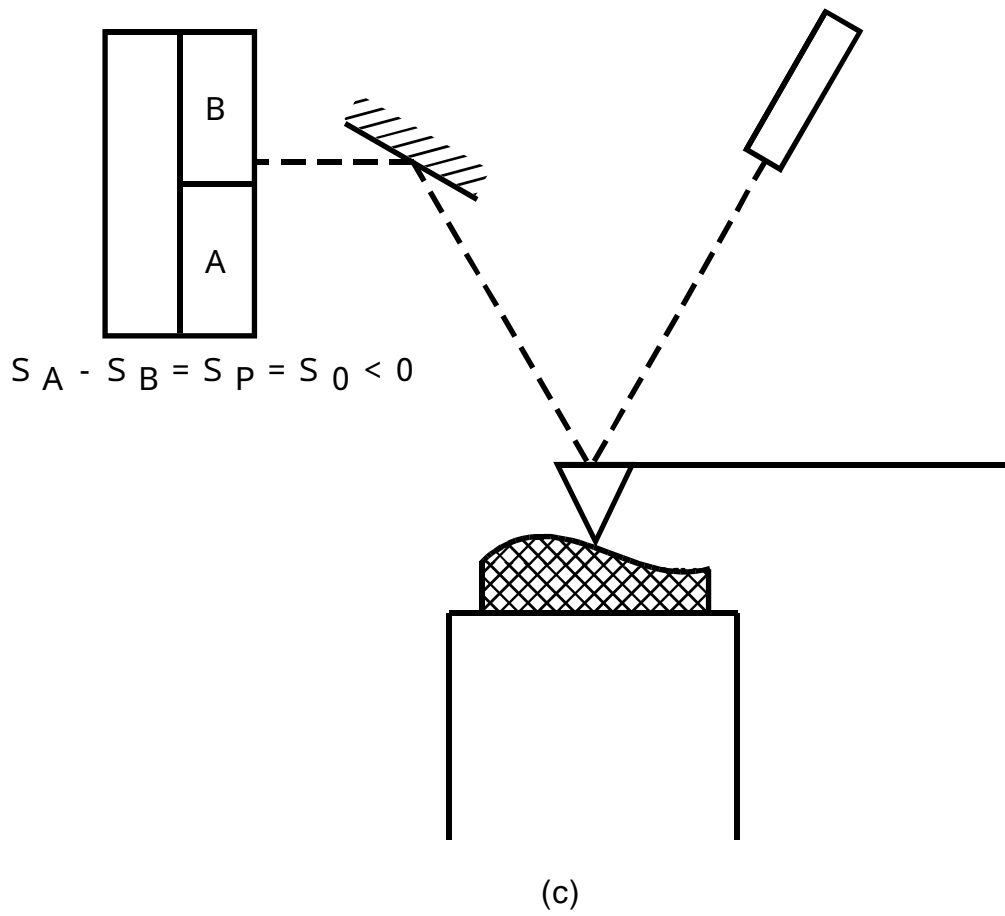


図 2-10 原子間力顕微鏡 (AFM) のフィードバック。(a) 探針が試料表面と離れているとき。(b) 探針が表面と接触したとき。設定値 S_p を 0 にしてあるので、 $S_A - S_B$ が 0 になったところで、 z 方向の微動が停止する。(次ページに続く)



$$S_A - S_B = S_P = S_0 < 0$$

図 2-10 (続き) 原子間力顕微鏡 (AFM) のフィードバック。 (c) 設定値 S_P を , S_0 を目標に減少させる。 $S_P = S_0$ になったとき , 針がまっすぐになる。

プローブを試料表面に接触させると、プローブと表面との間に働く斥力のためにカンチレバーがたわむ。このとき、フィードバックが働き、 $S_A - S_B$ が、あらかじめゼロに決めておいた設定値 S_p ($S_p = 0$) になるように z 方向の piezo 素子に印加する電圧が変化する。設定値 S_p を変え、 $S_A - S_B$ をできるだけ S_0 に近づける ($S_p \rightarrow S_0$)。すると、プローブと試料との間に働く力が小さくなり、表面を傷つけるなどの問題が生じにくくなる。

AFM でチップに働く力

AFM 観察をおこなう場合、プローブと試料表面との間にはさまざまな力が働く。大気中で観察をおこなう場合に働く力について検討する。プローブと表面の間の距離が $0.1-1 \mu\text{m}$ 以下のとき、静電気力が働く。これは、引力のときと斥力のときと両方がある。試料やプローブが静電気を帯びたときに生じる。10-200 nm 以下のときに吸着層の表面張力（引力）が働く（図 2-11）。さらに近づいて $\sim 1 \text{ nm}$ 以下になると、ファンデルワールス力（引力）が働く。 $\sim 0.1 \text{ nm}$ 以下で、クーロン力（斥力）が働く（この力が働いたときを、一般に、接触した、という）。このほかに、カンチレバーのバネの力が働く。観察においては、これらの力ができるだけ小さいときに良好な像が得られる。このように、さまざまな種類の力が働いているので、大気中での AFM 観察でプローブと表面の間で起こっていることを完全に理解することは難しく、試行錯誤によって良好な像を得る条件を経験的に探すという方法に頼らざるを得ない。すでに説明したように、カンチレバーのたわみがなくなるとプローブが表面から離れてしまうような気がするが、吸着層の表面張力があるので、離れない場合があり得る。この力が強いときには、プローブを表面からはなそうとすると、プローブが試料側にたわむこともある。また、小さい表面張力のもとで測定するために、溶液中での測定もおこなわれる。溶液中で表面観察をするというのは乱暴に聞こえるが、吸着層が液体と同じだと考えると、大気中での観察はすべて液体中での観察だということになる。静電気力は、プローブや試料が帯電したときに働く。この影響を避けるために、観察中は除電ブローアを動作させる。

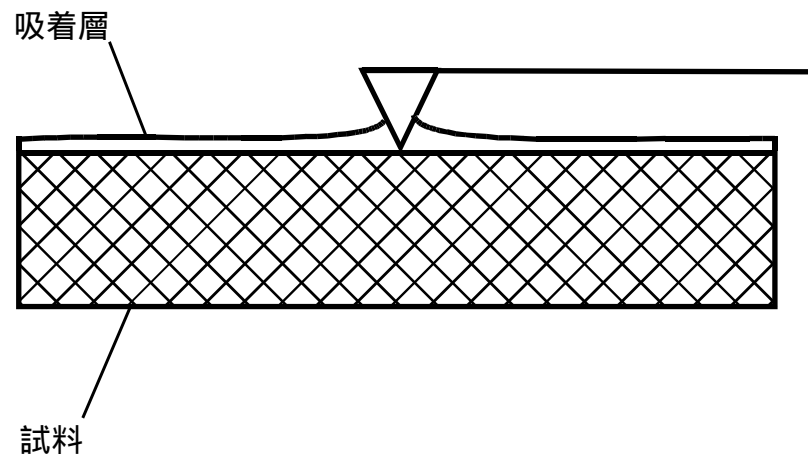


図 2-11 原子間力顕微鏡 (AFM) のプローブにはたらく表面張力。

AFM の観察モード

AFM には、上で述べたプローブと表面との間で働く力が一定になるように保つモードの他に、もう一つのモードがある。フィードバックをかけずに、絶対的な高さ（表面からの高さではなく）を一定に保って走査し、プローブのたわみ量をマッピングする方法である。この場合、カンチレバーのたわみ量が高さに対応すると考える。このモードでは、分解能が高いという利点があるが、高さの絶対値がわからない、表面に大きな凹凸があると測定できない、などの欠点があり、グラファイトの表面などの原子像を観察するときだけに適用される。

AFM には、上で説明したコンタクトモード以外に、タッピングモードあるいはノンコンタクトモードと呼ばれる観察方法がある。これは、カンチレバーを共振点に近い周波数で振動させ、表面に近づけ、表面を軽くたたくことによる振幅の変化を光てこで読みとり、変化分を一定に保つようにフィードバックをかけて走査し、凹凸を読みとるというものである。この方法だと、コンタクトモードとくらべて、表面に働く力が小さいので、表面を傷つけずに測定ができるという利点をもつ。タッピングモードとノンコンタクトモードの違いは、タッピングモードは振幅が大きく表面を実際にたたくのに対し、ノンコンタクトモードでは振幅が小さくプローブは表面と接触しない、ということである。このため、表面からプローブまでの距離が短いタッピングモードの方が分解能が高い。ただし、コンタクトモードの方がタッピングモードより分解能が高く、タッピングモードの分解能の上限がコンタクトモードの分解能である。したがって、本研究ではコンタクトモードによって観察をおこなった。

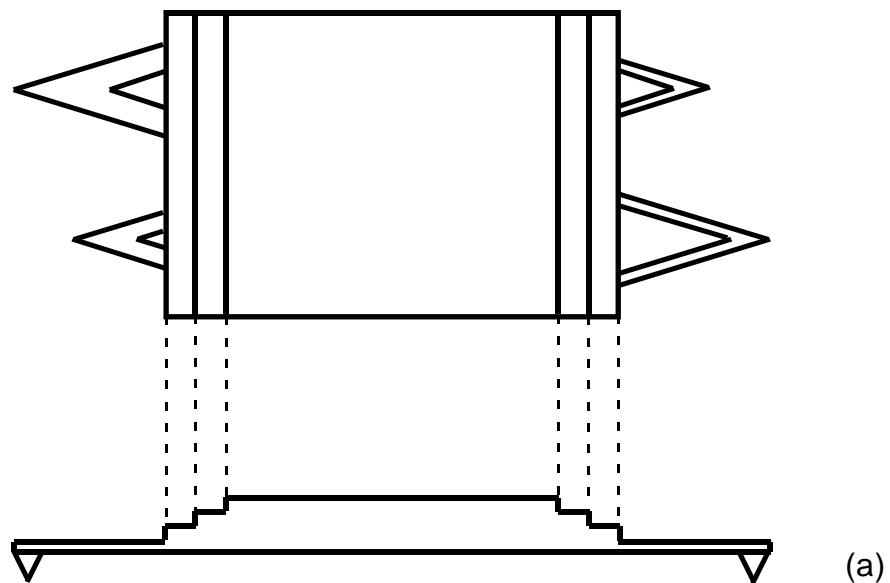
2.4.2 原子間力顕微鏡の使用法

試料は固定し、プローブの方を走査させる。試料は、12 mm の鉄製の円板に粘着テープで貼り付け、円板を磁石で固定する。微動は、試料をピエゾ素子で移動させる。これら全体が除振のためにばねでつり下げられる。

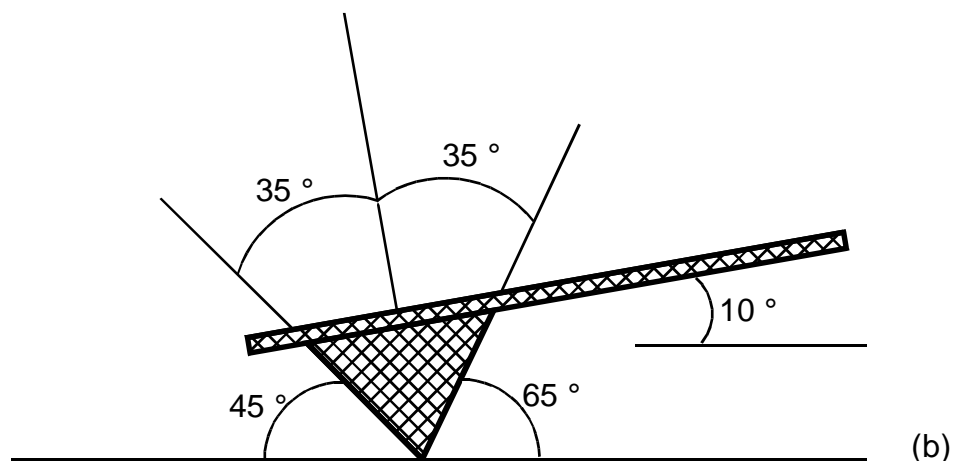
Si_3N_4 のプローブ (NP-20) を使用した (図 2-12)。これは基板に 4 本の V 字型カンチレバーがついているタイプで、それぞれバネ定数が違う (表 2-1)。このうち、幅が広く長いカンチレバー (図 2-12 の) を使用した。

走査は、 $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ の範囲でおこなった。走査レートは 3 Hz で、これは走査速度 $3 \mu\text{m/s}$ にあたる (1 回の走査が往復で $1 \mu\text{m}$ だから)。また、走査は右から左、つまりプローブの根本から先端に向かっておこなった。

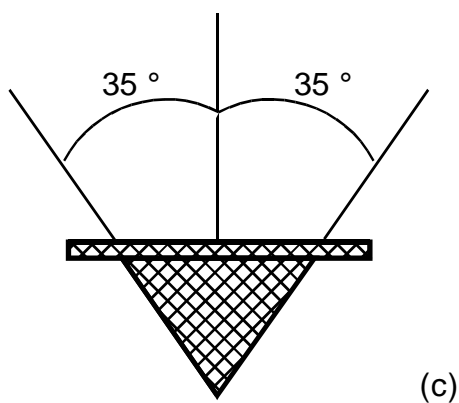
取り込んだ画像は、flatten という画像処理を施す。取り込んだままの画像は、表面の傾きを反映して傾いている。また、走査方向に線状のノイズが入っている。傾きやノイズの影響を取り除くため、flatten の処理をおこなう。各走査のデータについて、回帰直線をもとめ、これをデータから差し引く。それ以外の画像処理は施さなかった。



(a)



(b)



(c)

図 2-12 原子間力顕微鏡 (AFM) のプローブ (Digital Instruments 社の SP-20) について, (a) プローブの形状とその先端の (b), (c) チップの形状。

表 2-1 原子間力顕微鏡 (AFM) のプローブ (Digital Instruments 社の NP-20) の特性。カンチレバー ~ は図 2-12 と対応する。

カンチレバーの長さ	120 μm
カンチレバーのバネ定数	0.58 N/m 0.38 N/m 0.12 N/m 0.06 N/m
チップの長さ	3 μm
チップ先端の曲率半径	20-40 nm
チップの 1/2 角	35 °
チップの先端形状	四角錐

参考文献

- [1] 権田俊一，分子線エピタキシー（培風館，1994）。
- [2] 赤崎勇， - 族化合物半導体（培風館，1994）。
- [3] 堀越源一，真空技術第3版（東京大学出版会，1994）。
- [4] L. G. Carpenter（石川和雄 訳），真空技術入門（共立出版，1989）。
- [5] 進藤大輔，平賀賢二，材料評価のための高分解能電子顕微鏡法（共立出版，1996）。
- [6] 日本表面科学会編，透過型電子顕微鏡（丸善，1999）。
- [7] 東陽テクニカ，NanoScope III ContactMode AFM オペレーションガイド（東陽テクニカ，1998）。

第 3 章 厚い中間層をはさんだ量子ドット多層構造

3.1 要旨

波長多重光メモリへの応用を念頭に、量子ドット積層構造の作製を試みた。厚い中間層によって量子ドット層どうしが隔てられた構造で、20 層の InAs 自己集合量子ドット層からなる積層構造を作製し、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察をおこなった。20 層の積層構造が作製できたことを確認した。量子ドット層の間に、層厚 70 nm という厚い中間層をはさんだので、上下の量子ドット層の量子ドットの位置の間に相関はみられなかった。量子ドット層に存在する、格子緩和をおこした InAs の大きい島状構造の上から発生する貫通転位が観察された。大きい島状構造とその上の GaAs との格子不整合によって、転位が発生した。転位は、 $[1\bar{1}2]$ 方向と $[\bar{1}12]$ 方向の 30° 転位であった。

3.2 実験方法

結晶成長は、Riber 2300 を用いて分子線エピタキシー法でおこなった。(001) GaAs エピ・レディー基板を、In はんだで Mo ブロックに固定した。660 °C で 1 min 保持することにより、基板表面の酸化膜を除去した。基板温度 600 °C で GaAs バッファ層を 500 nm 成長させ、基板温度 490 °C で 1.9 分子層 (ML) の InAs 量子ドット層と 70 nm の GaAs 中間層を交互に 20 層ずつ成長させた。20 層目の量子ドット層は最表面に露出させた。InAs 量子ドット層の成長前に 2 min、成長後に 1 min、成長を中断した。GaAs の成長レートは $1.4 \mu\text{m}/\text{h}$ 、InAs の成長レートは $0.12 \text{ML}/\text{s}$ だった。 /

比は、GaAs 中間層に対して 10、InAs 量子ドット層に対して 50 だった (感度補正はしていない)。なお、比較のために、量子ドット層が 1 層の試料も作製した。

TEM 観察用試料は、機械研磨によるディンプリングのあとで、Ar イオンミリングによっておこなった。ミリングの加速電圧は 4 kV、入射角は 3°

だった。TEM 観察は、加速電圧 200 kV の JEOL JEM-2010X でおこなった。

3.3 実験結果および考察

図 3-1 は、20 層の試料の断面 TEM 像である（電子線は [110] 方向に透過させた）。InAs 量子ドット層から上下の GaAs 中間層に、格子不整合によるひずみ場が広がっているのがわかる。GaAs 中間層をはさんで上の層の島の位置と下の層の島の位置との間に相関はみられなかった。これは、中間層厚が 70 nm と厚いためだと考えられる [1]。自己集合量子ドットの大きさは、直径が 10-15 nm、高さが 2-4 nm だった。この TEM 像によって、厚い中間層によって量子ドット層どうしが独立した 20 層の積層構造において、すべての量子ドット層で自己集合量子ドットの形成を確認することができた。自己集合量子ドットで 20 層の積層は、Dong Pan らの 34 nm の GaAs 中間層をはさんで $x \sim 0.28$ の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ で成功した例 [2] に次いで、これが 2 例目であり、InAs/GaAs 系では本研究がはじめてである。

試料中には、図 3-2 (a) に示すように、貫通転位が発生していた。TEM 像から見積もったこれらの転位の密度は 10^6 - 10^8 cm^{-2} である。この貫通転位は、[110] 方向からみた (001) 面と約 55° をなしているので、{111} 面の上になっていると考えられる。量子ドット層の中には、自己集合量子ドットのほかに、直径 30-50 nm、高さ 5-10 nm の InAs の大きな島状構造が存在する。貫通転位は、図 3-2 (b) にみられるように、大きな島状構造の上から発生している。量子ドット層が 1 層の試料でも 20 層の試料でも、大きな島状構造に起因すると思われる、同じ種類の転位が観察された。この欠陥が積層欠陥であるという可能性を考慮して、[001] 軸を中心に $\pm 20^\circ$ まで試料を傾けたが、積層欠陥特有のフリンジが観察されなかったので、この欠陥は転位であると結論づけた。

図 3-2 (a) の左上に貫通転位が大きい島状構造を貫いた構造がみられる；これは、転位が成長中に発生した証拠である。もし、転位が成長後に（たとえば、成長後に基板を冷却するとき）発生したものならば、大きい島状構

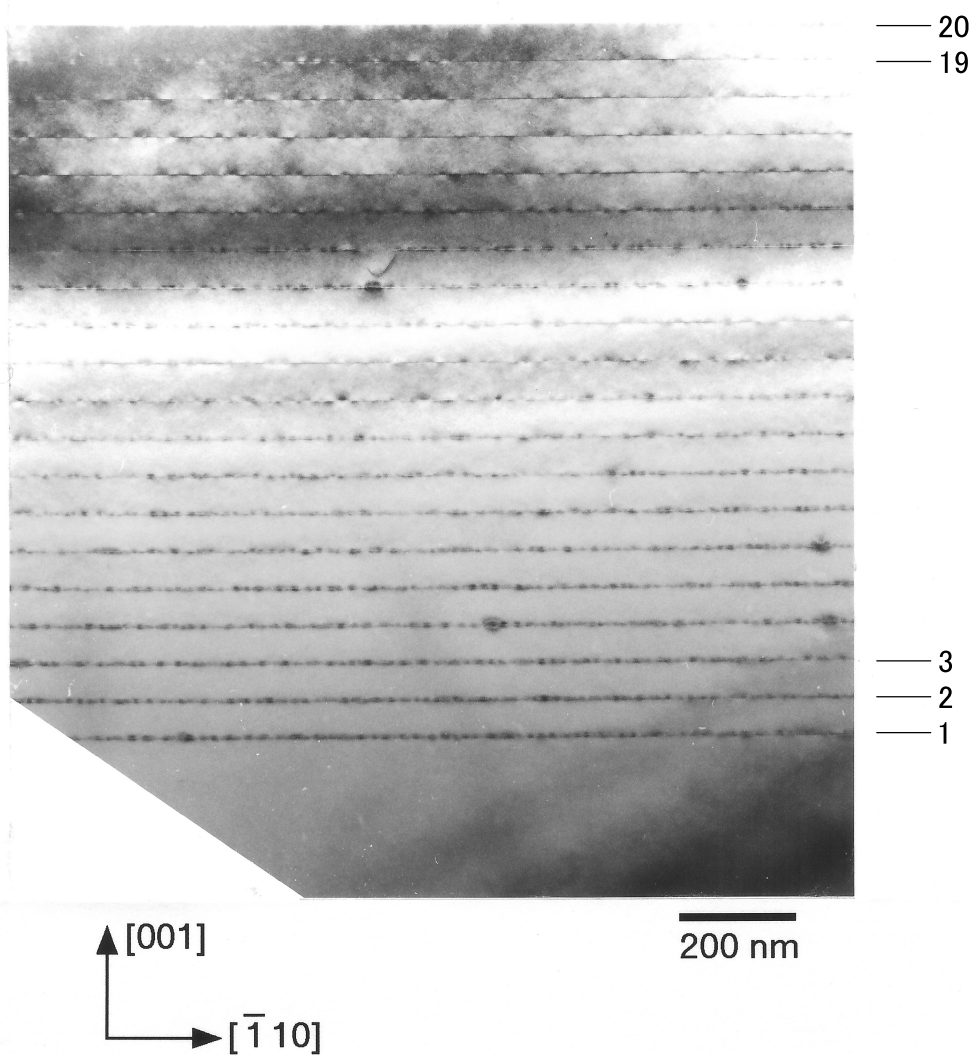
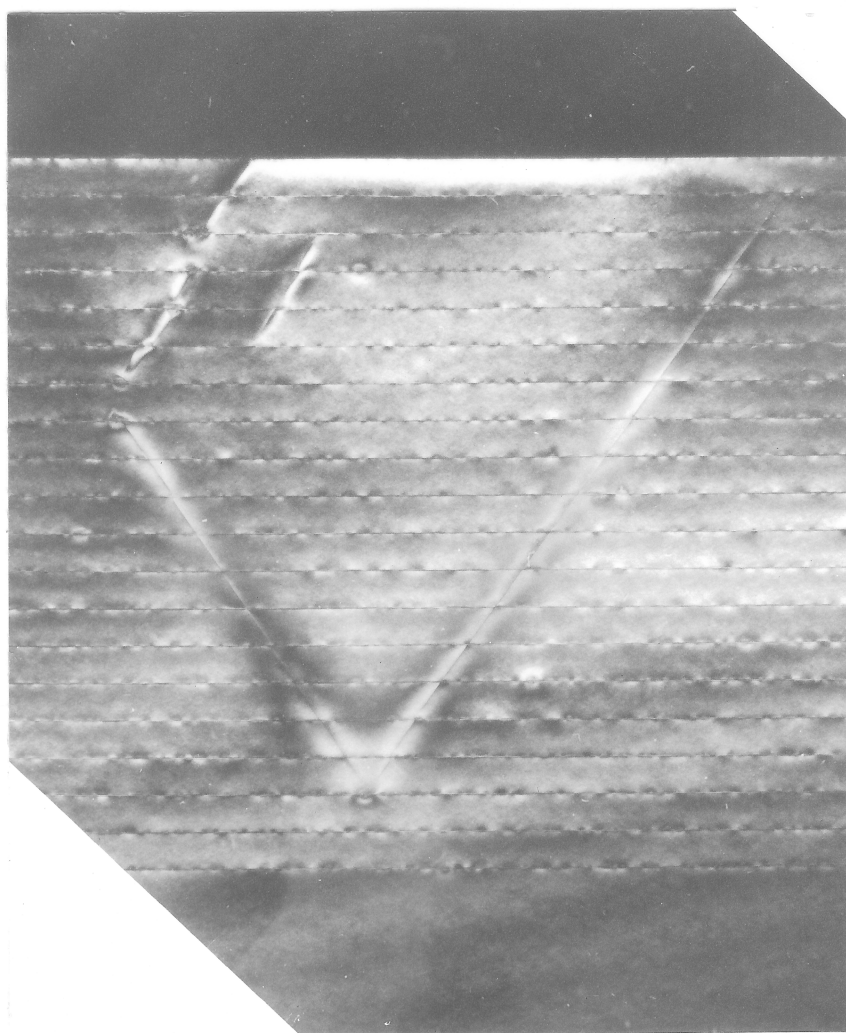


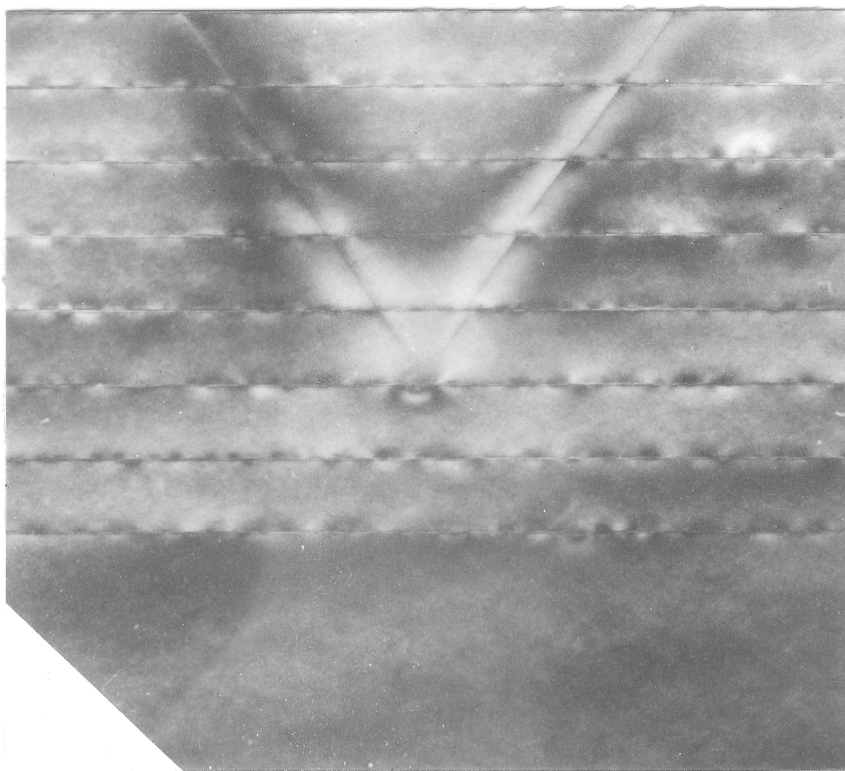
図 3-1 20 層の自己集合量子ドット層からなる多層構造の (110) 断面 TEM 像 (明視野, $g=004$)。



(a)

200 nm

図 3-2 (a) 20 層の自己集合量子ドット層からなる多層構造の貫通転位の (110) 断面 TEM 像(暗視野, $g=004$)。 (b) (a) の下部を拡大した TEM 像。転位は InAs の大きいインコヒーレントな島状構造の上から発生していた。



$[001]$
 $[\bar{1}10]$

(b)

100 nm

図 3-2 (続き)

造がこのように一直線上に並ぶということは考えにくい。

転位像から転位の方向 u を決定することができる。転位線は、次の2つの理由から、電顕の薄片試料の面 (110) と平行であるといえる。第1に、図3-2の転位像は、点列状のコントラストを示さず、単調な線になっている。第2に、図3-2は、転位が、長さ $\sim 1 \mu\text{m}$ にわたって、厚さ 50-100 nm である試料の中に存在していることを示している。したがって、(111) 面上にある転位の方向は、試料面である (110) 面と (111) 面との交線である、 $[1\bar{1}2]$ であると結論できる。

転位像の消滅条件から、Burgers ベクトル b を決定する。観察された転位は、(111) 面と (111) 面上にある。ここでは、(111) 面上の転位を例にとって議論する。(111) 面上の転位像は、回折ベクトル $g = 222$ に対して消滅し、 $g = 2\bar{2}2$ 、 $g = 004$ に対しては消滅しなかった。転位像の消滅条件は $g \cdot b = 0$ であるから [3]、この転位は $[\bar{1}11]$ 方向と垂直な Burgers ベクトルをもつ。ここで、観察された転位は完全転位であると仮定をする。閃亜鉛鉱型の結晶構造では、完全転位は $a/2\langle 110 \rangle$ 型の Burgers ベクトルをもつことが知られている。 $a/2\langle 110 \rangle$ 型のベクトルで $[\bar{1}11]$ 方向と垂直なものは、図3-3に示すように、 $a/2[110]$ 、 $a/2[101]$ 、 $a/2[0\bar{1}1]$ の3つである。このうち、 $a/2[110]$ は、電子線の入射方向そのものなので、もし $b = a/2[110]$ だとすると、 $g = 222$ に対して消滅した転位像は、 $g = 2\bar{2}2$ 、 $g = 004$ に対しても消滅するはずである。したがって、(111) 面上の転位の Burgers ベクトルは、 $b = a/2[101]$ 、 $a/2[0\bar{1}1]$ のどちらかである。

以上の議論をまとめると、(111) 面上にある転位は、方向は $u = [1\bar{1}2]$ で、Burgers ベクトルは $b = a/2[101]$ または $a/2[0\bar{1}1]$ ということになる (図3-4 参照)。どちらの Burgers ベクトルも転位の方向 u と 30° をなしているので、Burgers ベクトルがどちらであっても転位の型としては同じ 30° 転位である。したがって、この2つの Burgers ベクトルをもつ転位は同じ出現頻度で存在すると考えられる。(111) 面上にある転位も、同じ議論から、 $[1\bar{1}2]$ 方向の 30° 転位 ($b = a/2[011]$ 、 $a/2[\bar{1}01]$) であると結論づけられる。

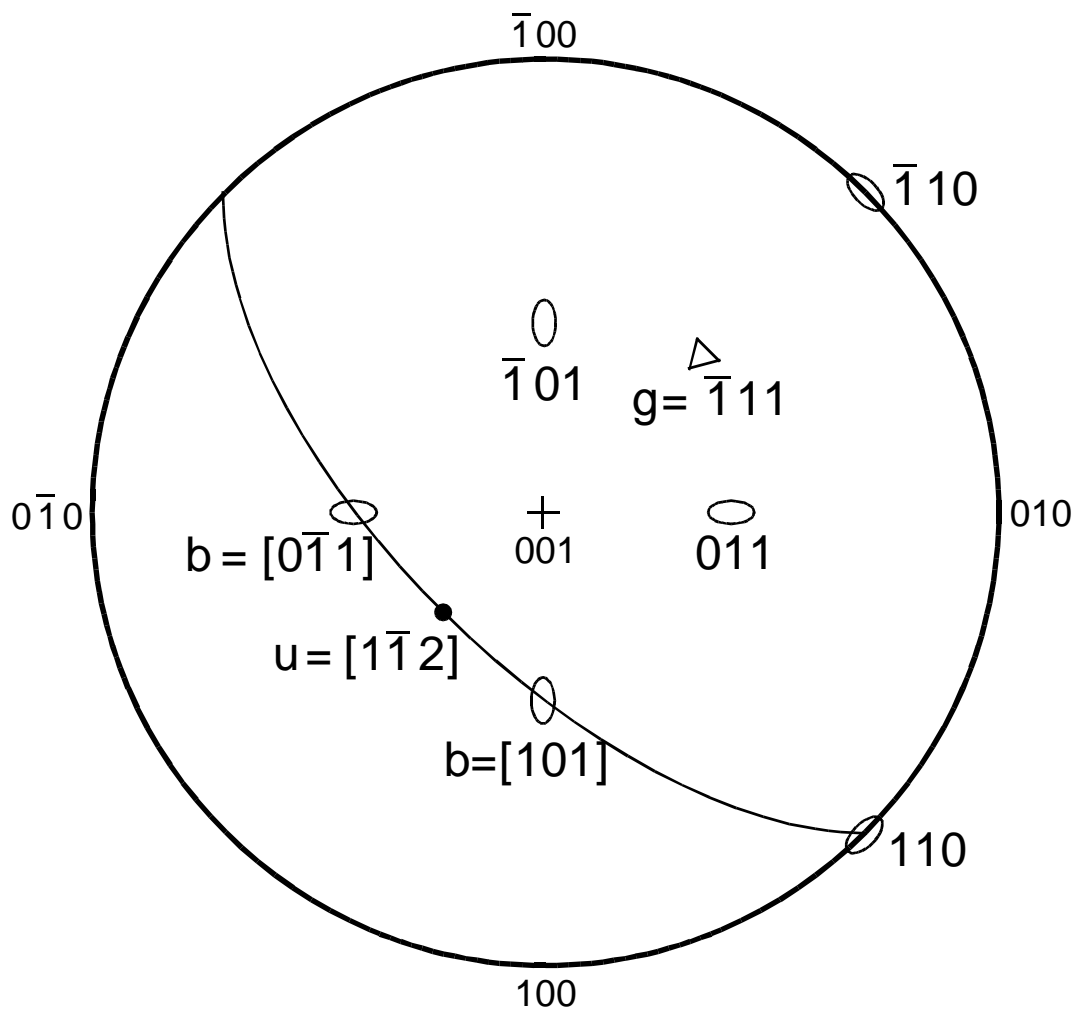


図 3-3 (001) 標準ステレオ投影図。6 つの $a/2\langle 110 \rangle$ ベクトルと $[\bar{1}11]$ 晶帯を示している。

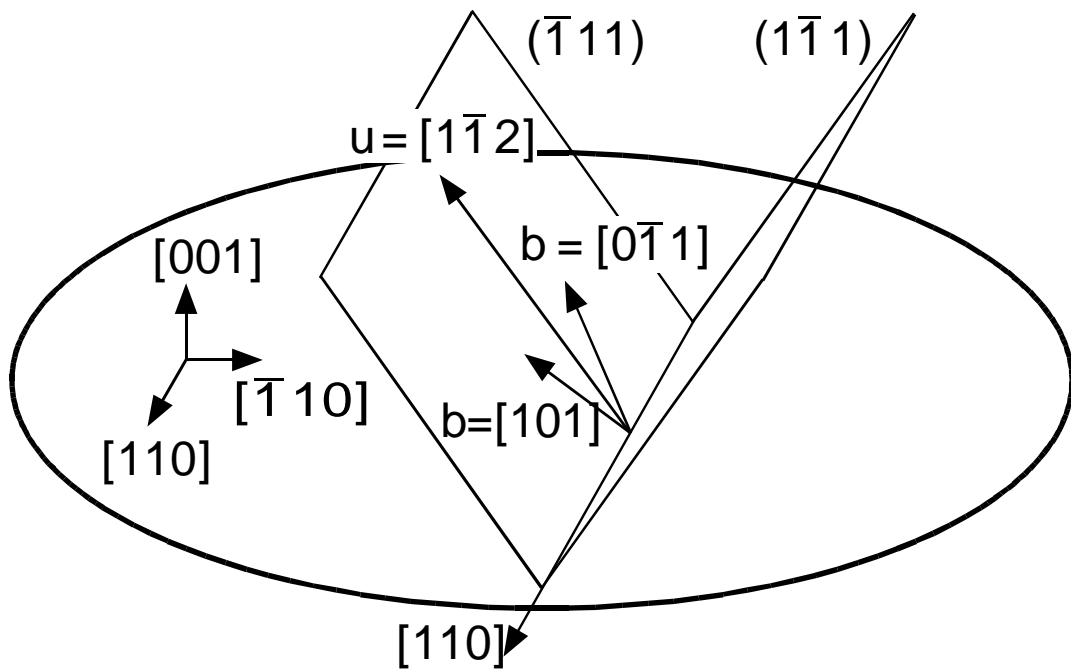


図 3-4 転位方向 u と Burgers ベクトル b を示す概念図。 u , b ともに $(\bar{1}11)$ すべり面の上にある。

転位の発生機構は、以下のように説明される。InAs 量子ドット層を成長させたときに、大きい InAs の島状構造が発生した。この大きい島状構造は、下地の GaAs 層との間に不一致転位が導入された結果、格子緩和をおこし、InAs の固有の格子パラメータをもっていることが知られている。格子緩和した（インコヒーレントな）大きい島状構造の上に GaAs 層を成長させたとき、InAs の大きい島状構造とその上の GaAs 層との格子不整合のために、不一致転位が発生した。格子不整合がある領域は大きい島状構造の上だけなので、この不一致転位は大きい島状構造の直径程度の長さしかもたないと考えられる。結晶中では Burgers ベクトルが保存されるので、いったん不一致転位が発生すると、さらに結晶を成長させたときに、貫通転位として上の方に伝搬する。

転位はデバイス化の障害となるので、自己集合量子ドットをデバイスに応用するためには、転位密度を減少させる必要がある。In の供給量を減少させると、InAs の大きい島状構造の密度も減少することが、Nabetani らによって報告されている [4]。大きい島の密度の減少にともない、転位密度も減少すると予想される。

3.4 まとめ

量子ドット層どうしが独立した構造で、20 層の InAs 自己集合量子ドットを積層化することに成功した。量子ドット層に存在する大きい島状構造から、貫通転位が発生していた。この転位は、 $[1\bar{1}2]$ 方向と $[\bar{1}12]$ 方向の 30° 転位であった。成長時に、In の供給量を減少させることにより、転位密度を減少させることができると予想される。

参考文献

[1] Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, and N. P. Kobayashi, Phys. Rev. Lett. 75, 2542 (1995).

[2] D. Pan, Y. P. Zeng, J. Wu, H. M. Wang, C. M. Chang, J. M. Li, and,

M. Y. Kong, Appl. Phys. Lett. 70, 2440 (1997).

[3] P. Hirsch, A. Howie, R. Nicholson, D. W. Pashley, and M. J. Whelan, Electron Microscopy of Thin Crystals, 2nd ed. (Robert E. Krieger, Malabar, Florida, 1977).

[4] Y. Nabetani, N. Yamamoto, T. Tokuda, and A. Sasaki, J. Cryst. Growth 146, 363 (1995).

第 4 章 自己集合量子ドット多層構造中の貫通転位の電顕観察

4.1 はじめに

前章で、格子緩和した大きな InAs から貫通転位が発生していることを見だし、その性質を明らかにしたが、発生機構は未解明のままだった。本章では、さらにくわしい透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察をおこなうことにより、発生機構を解明した。なお、多層構造と単層構造の両方の試料について観察をおこなったが、転位の発生機構に関する考察は、おもに、単層試料の結果に基づいている。

本章の要旨は以下のとおりである。InAs 量子ドット積層構造を分子線エピタキシー (MBE) で成長させ、TEM による断面観察をおこなった。Stranski-Krastanow (S-K) モードのウエッティングレイヤーに起因するフリンジ (干渉縞) が観察された。InAs のインコヒーレントな大きな島状構造の上から貫通転位が発生していた。この転位はしばしば 2 本が対になってあらわれるが、異なる Burgers ベクトルをもち、2 本でハーフループを形成しているわけではない。晶帯軸照射での観察によって、貫通転位の発生機構には (1) 2 つの大きな島状構造が合体しそこから発生した、(2) 緩和した大きな島状構造と GaAs との間のミスフィットによって発生し {111} 面にそって貫通した、の 2 通りがある。

4.2 実験方法

MBE 成長は Riber 2300 を用いておこなった。(001) GaAs 基板の上に 600 Å で 500 nm の GaAs バッファ層を成長させ、490 Å で 1.9 分子層 (ML) の InAs 量子ドット層と 70 nm の GaAs 中間層とを交互に成長させた。20 層目の量子ドット層は最表面に露出させた。比較のため、量子ドット層 (InAs: 2.0 ML) が 1 層の試料も作製した。

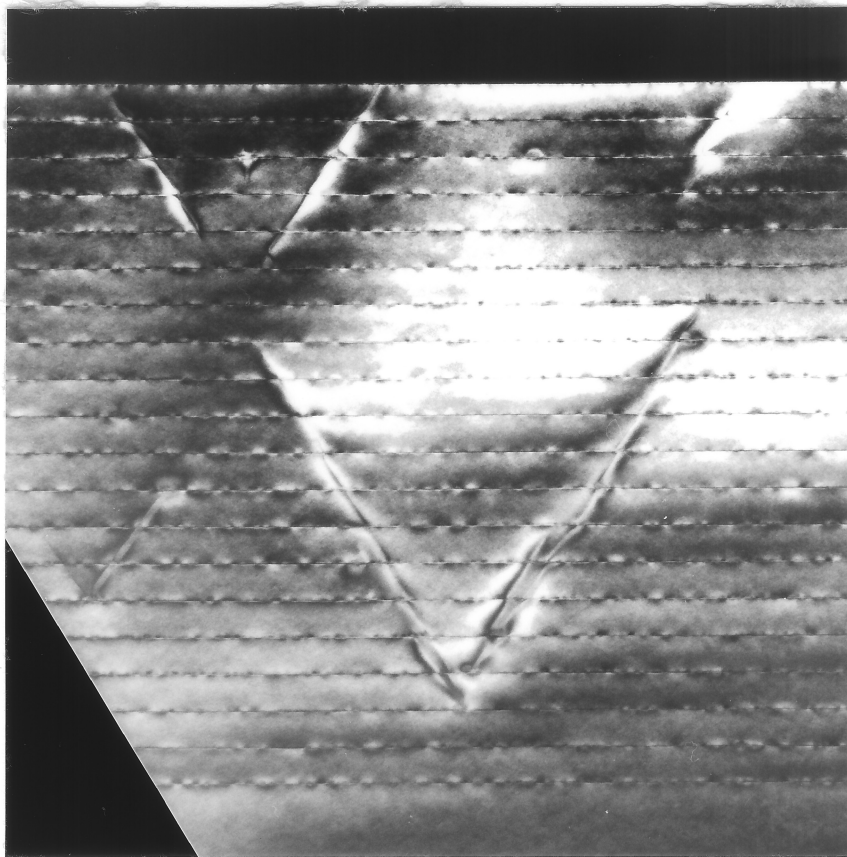
電顕試料は、機械研磨によるディンプリングと Ar イオンミリングで作製した。加速電圧 200 kV の JEOL JEM-2010X で電顕観察をおこなった。

4.3 結果および考察

図 4-1 に、20 層の積層試料の断面 TEM 像を示す。自己集合量子ドットのサイズは、直径が 10-15 nm、高さが 2-4 nm だった。試料中には 10^6 - 10^8 cm^{-2} の密度で貫通転位が発生していた。貫通転位は、[110] 方向からみた (001) 面と約 55° をなしているため、(111) 面と (1 $\bar{1}$ 1) 面の上に乗っている。貫通転位は、しばしば 2 本が対を形成し（対を形成しないものもみられる）、断面観察で V 字型の欠陥として観察される。V 字型の転位は、図 3-2 や図 4-1 にみられる。試料の InAs 層には、自己集合量子ドットのほかに、直径 30-50 nm、高さ 5-10 nm の大きい InAs の島状構造が存在する。貫通転位は、この大きい InAs の島状構造の上から発生している。この大きい島状構造は、下地の GaAs 層との界面に不一致転位が導入されていて、格子緩和をしている（大きい島はインコヒーレントである）ことが知られている [1, 2, 3, 4]。

図 4-1 (b) ($g = 2\bar{2}2$)、(c) ($g = \bar{2}22$) にみられるフリッジ（図 4-1 (b) の C と (c) の H）は、ウエッティングレイヤーによるものである。S-K モードによって、島状構造のほかにウエッティングレイヤーが形成されることが知られている [5]。たとえば、GaAs の上に 1.9 ML の InAs を成長させると、厚さ 1 ML の InAs のウエッティングレイヤーが形成され、残りの 0.9 ML 分の InAs が自己集合量子ドットを形成する、と考えられている。したがって、観察された試料は、GaAs の結晶の中に厚さ 1 ML の InAs ウエッティングレイヤー（および大きい島状構造と自己集合量子ドット）が埋め込まれた形になっている。InAs のウエッティングレイヤーが入ることによって、上下の GaAs の結晶の連続性が断ち切れ、これを TEM で観察すると、積層欠陥を観察したときと同じように、フリッジが観測される。なお、図 4-1 (a) ($g = 00\bar{4}$) では、ウエッティングレイヤーと平行に電子線が入射しているため、フリッジは観測されていない。

図 4-1 (b) ($g = 2\bar{2}2$) において、(111) 面の上の転位が消滅している（図の A, B）。また、図 4-1 (c) ($g = \bar{2}22$) において、(1 $\bar{1}$ 1) 面の上の転位が消滅している（図の D-G）。このことから、これらの転位の Burgers ベクトルを



$[001]$ 200 nm
 $[\bar{1}10]$ $\downarrow g=00\bar{4}$ (a)

図 4-1 (a) $g=00\bar{4}$, (b) $g=2\bar{2}\bar{2}$, (c) $g=\bar{2}2\bar{2}$, の 2 波の条件で撮影された 20 層の自己集合量子ドット層からなる多層構造の (110) 断面の TEM 像(暗視野像)。中央の転位対は厳密には V 字型になっていない。 $[1\bar{1}2]$ 方向の転位は 3 番目の InAs 層から, $[\bar{1}12]$ 方向の転位は 4 番目の InAs 層から発生している。

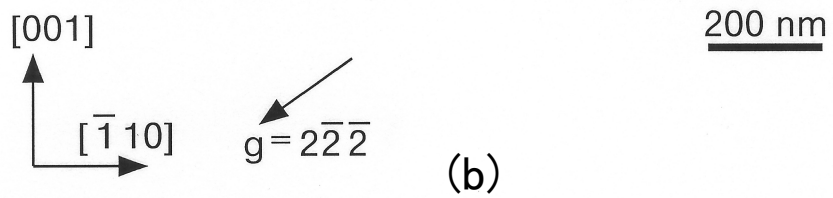
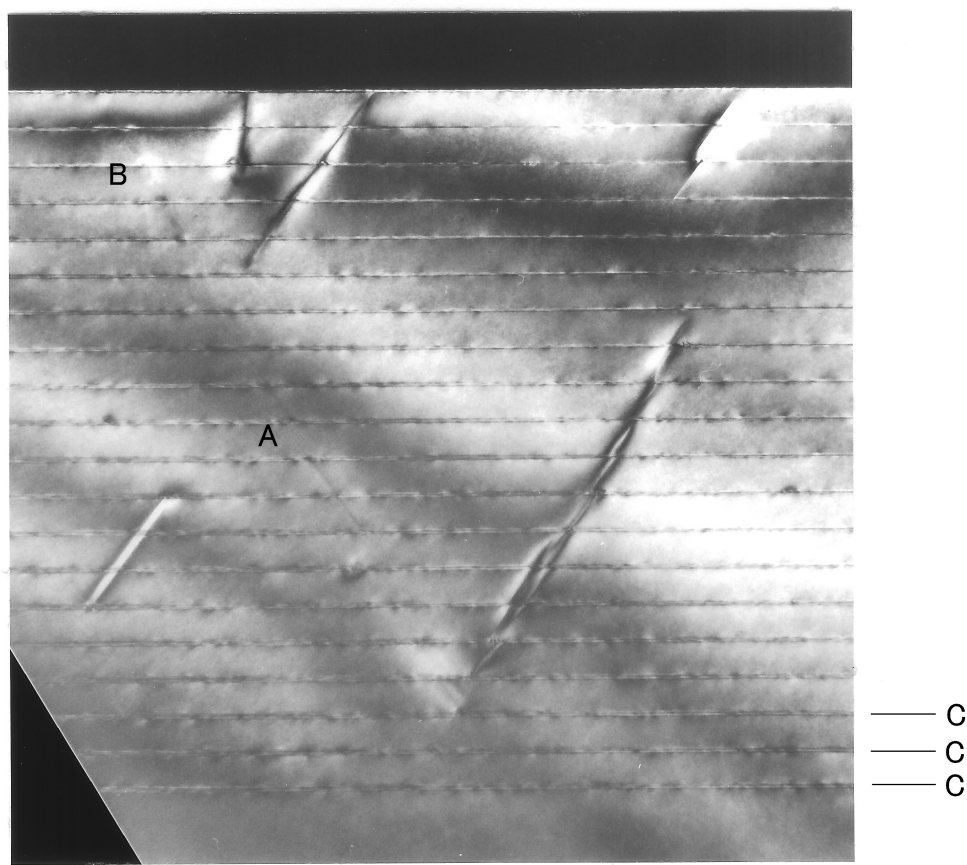


図 4-1 (続き)

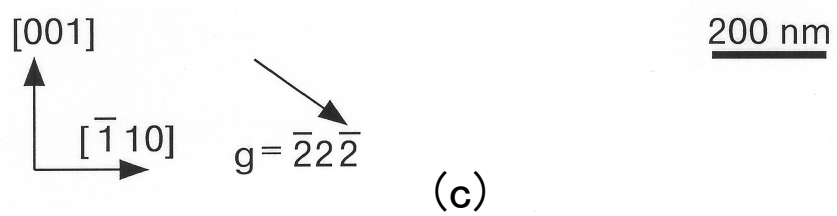
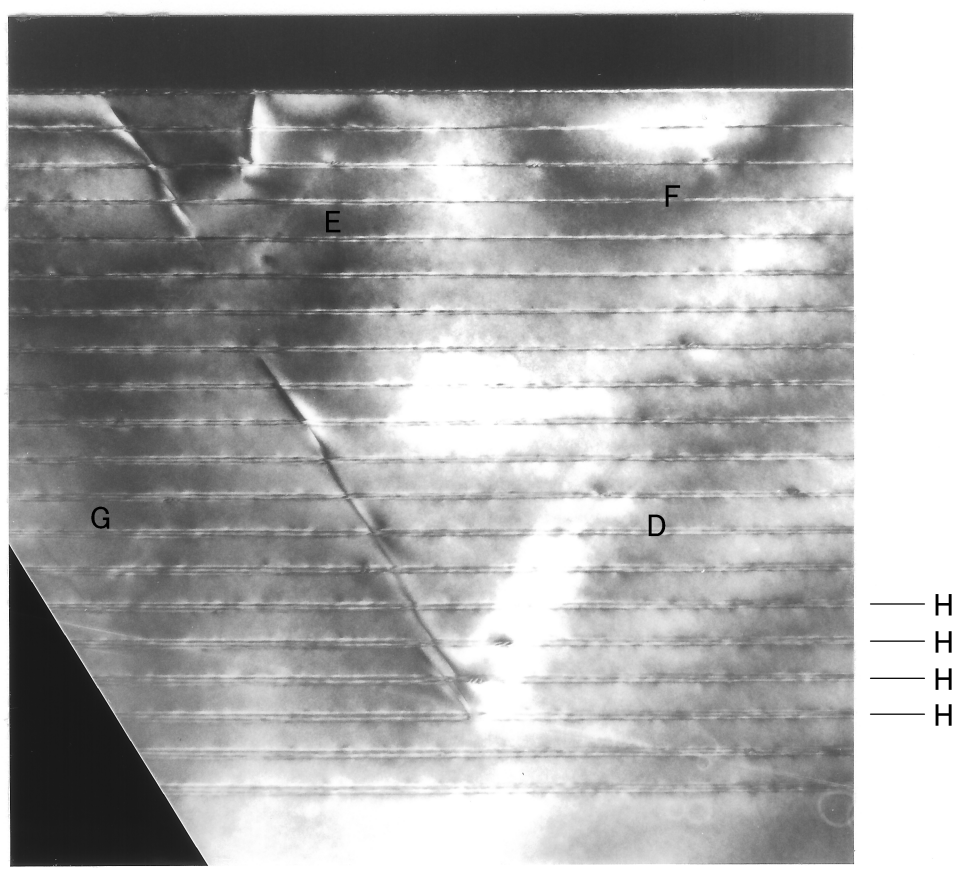


図 4-1 (続き)

求めることができる。このようにして，(111) 面の上にある転位は $u = [1\bar{1}2]$ の 30° 転位，(111) 面の上にある転位は $u = [1\bar{1}2]$ の 30° 転位であることがわかった。

[001] 方向の転位が図 4-1 にみられる。この転位は，(111) 面または (111) 面上に存在するはずだが，その詳細な性質は不明である。もし，図 4-1 の他の転位と等価な方向を向いている転位が (111) 面または (111) 面上に存在するとすると， $[1\bar{1}2]$ 方向または $[112]$ 方向を向いていて，(110) 断面観察では [001] 方向の転位像として観察されるはずである。本研究で観察された貫通転位は，4 つの等価な $\{111\}$ 面のうち (111) 面と (111) 面で多く観察され，(111) 面と (111) 面上の転位はほとんど観察されなかった。このような傾向を示す理由は不明である。

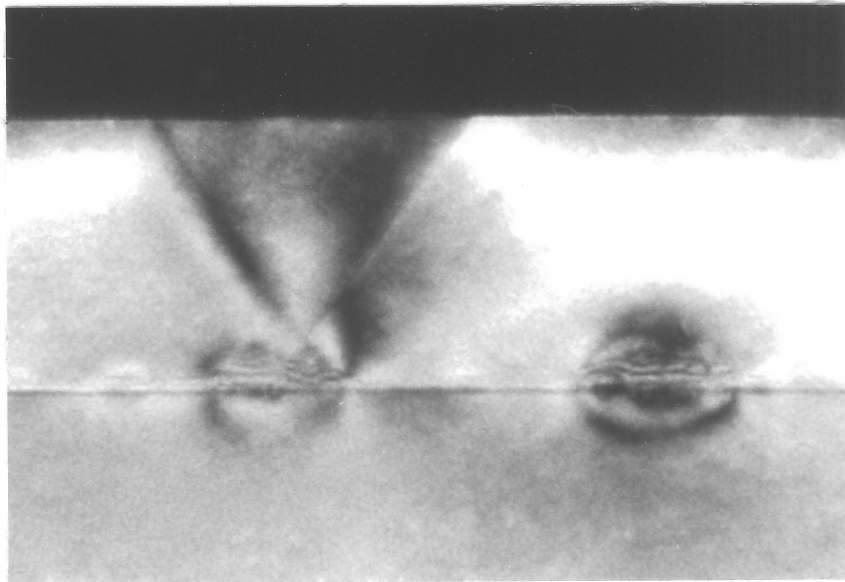
図 4-1 にみられる貫通転位に類似する，ヘテロエピタキシャル界面から発生する転位が存在することが報告されている [6]。階段状に組成を変化させた $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 積層構造において， $\{111\}$ 面上の貫通転位が存在する [したがって，断面観察をすると，V 字型に見える；参考文献 [6] の Fig. 5 (a) をみよ。]。しかし，この貫通転位は 60° 転位であり，この研究で観察された 30° 転位とは異なる。

GaAs 基板の上に InAs 量子ドット層を成長させたのち，GaAs キャップ層を成長させ（この研究の量子ドット層 1 層の試料に相当），電顕観察をおこない，V 字型転位，多重積層欠陥，転位ループの 3 種類の欠陥が存在することが報告されている [7]。図 4-1 にみられる貫通転位は，このうちの V 字型転位と同じものか，またはきわめてよく似た欠陥であると推測される。参考文献 [7] では，多重積層欠陥が V 字型転位の約 $1/5$ の密度で出現するとされているが，著者らの観察では積層欠陥はほとんど観察されなかった。この違いは，細かな成長条件の差に起因すると思われるが，具体的な原因は不明である。

この研究で観察された対で観察される貫通転位は，ハーフループを形成していない。半導体ヘテロエピタキシャル成長において，貫通転位はしばしば

観察される [8]。しかし，この研究で観察された貫通転位は，2次元層状成長の研究例で報告されているものとは，性質が異なっている。層状成長でみられる貫通転位は，不一致転位の両端から表面までのびている。この場合，2本の貫通転位と1本の不一致転位とがハーフループを形成し，同じ Burgers ベクトルをもち，その結果，結晶中で Burgers ベクトルが保存されるという法則（結晶中で，転位はループを形成するか，あるいは両端を表面にもつハーフループを形成しなければならない）を満たしている。この描像をそのままあてはめると，本研究で観察された貫通転位は，大きい島状構造の上または下にある短い（島状構造の直径程度の長さの）不一致転位と，その両端から表面までの2本の貫通転位とで，ハーフループを形成するはずである。このとき，対になっている2本の貫通転位（と短い不一致転位）は同じ Burgers ベクトルをもち，したがって同じ回折ベクトルに対して消滅するはずである。しかし，TEM 観察の結果，対になっている2本の貫通転位は別々の回折ベクトルに対して消滅している（図 4-1）。このことから，この研究において観察された，大きい島状構造に起因する貫通転位においては，対になっている2本の貫通転位が別々の Burgers ベクトルをもち，ハーフループを形成していない。結論として，対になっている転位は別々に発生したものであるといえる。

V字型転位の起源は，単層試料によりはっきりとみることができる。図 4-2 に，1層の試料の断面 TEM 像を示す。単層試料の貫通転位の性質は，多層試料と同じだった。図 4-2 (a) では，2つの大きい島状構造が存在し，その上から $[11\bar{2}]$ 方向と $[1\bar{1}2]$ 方向の転位が発生している。一方，同じ視野を撮影した図 4-2 (b) では $[1\bar{1}2]$ 方向の転位の下部が曲がって (001) 面と平行になっている。図 4-2 (a) は2波の条件で撮影されたものであり，図 4-2 (b) は晶帯軸照射で得られたものである。晶帯軸照射によって得られる像は，2波の条件で得られる像とくらべて，格子ひずみの影響が少ないことが知られている。したがって，欠陥の形状をより正確に表しているはずである。したがって，図 4-2 (b) がより正確な転位の形状を表していると考えられる。図

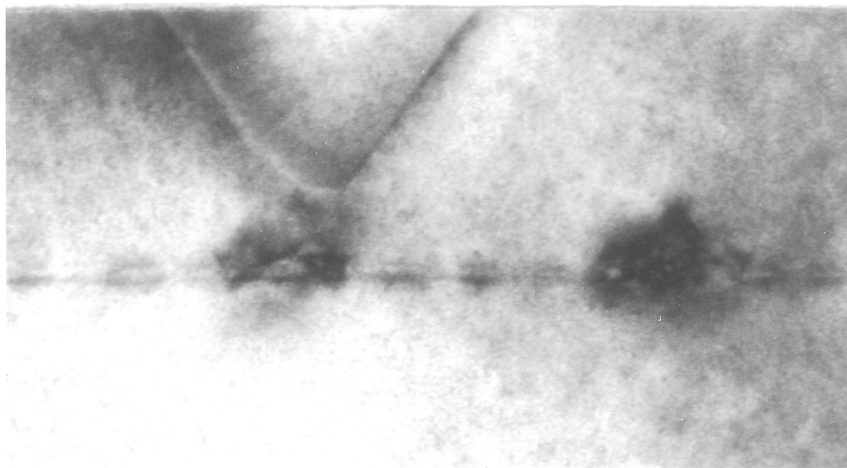


[001]
↑
[$\bar{1}$ 10] →

20 nm

(a)

図 4-2 (a) 2 波の条件 (暗視野, $g=004$), (b) 晶帯軸照射 (明視野) で撮影した自己集合量子ドット単層構造の (110) 断面 TEM 像。



[001]
↑
[$\bar{1}$ 10] →

20 nm

(b)

図 4-2 (続き)

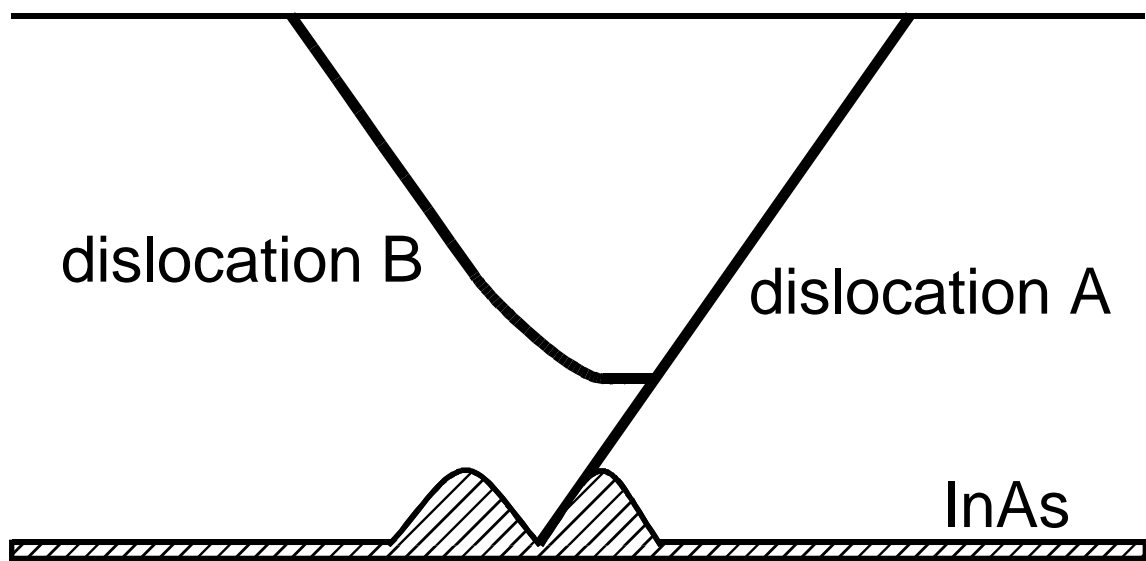


図 4-3 図 4-2 に示した転位の概略図。自己集合量子ドットは省略した。

4-2 (b) に基づいて転位の発生について考察する。図 4-2 (b) の転位の概略を図 4-3 に示す。

図 4-2 (b) の $[112]$ 方向の転位 (図 4-3 の転位 A) は 2 つの大きな島状構造の間で発生している。図 4-2 (b) の 2 つの大きな島状構造のモアレは、これらの島の底部が接していることを示している。このことから、近くに発生した 2 つの島状構造が、成長して合体し、そこから転位 A が発生したと説明できる。転位 A の一方の端は表面にある。他端の場所を特定することはできなかった。なお、2 つの島状構造が重なる領域から発生するこれとは異なる欠陥が、Ge/Si 系において報告されている [9]。

図 4-2 (b) の $[1\bar{1}2]$ 方向の転位 (図 4-3 の転位 B) は (001) 面の中で発生した 60° 転位が (111) 面にのって立ち上がったものだと考えられる。転位のどの部分も同じ Burgers ベクトルをもつとすると、転位 B の (001) 面内にある部分は 60° 転位である。すなわち、Burgers ベクトルは、格子定数を a として $a/2[101]$ または $a/2[0\bar{1}1]$ だと考えられる。転位 B は、大きい島状構造とその上の中間層とのミスフィットによって (001) 面内に 60° 転位として発生し、成長が進むにつれて (111) 面にのって立ち上がり 30° 転位になった、と考えられる。ミスフィットのある界面では、しばしば 60° 転位が不一致転位としてあらわれることが知られており、図 4-3 の転位 B も 60° 転位として発生したと考えられる。

4.4 まとめ

InAs 量子ドット積層構造において、InAs の大きい島状構造の上から貫通転位が発生する。転位はしばしば 2 本が対になってあらわれるが、異なる Burgers ベクトルをもち、対になった 2 本がハーフループを形成しているわけではなく、それぞれが独立した転位である。貫通転位の発生機構として、(1) 2 つの大きな島状構造の間の重なった領域から発生する、(2) 緩和した InAs の島状構造と GaAs との間のミスフィットによって転位が発生し、これが $\{111\}$ 面にそって立ち上がる、の 2 通りがある。

参考文献

- [1] S. Guha, A. Madhukar and K. C. Rajkumar, *Appl. Phys. Lett.* 57, 2110 (1990).
- [2] A. Madhukar, Q. Xie, P. Chen and A. Konkar, *Appl. Phys. Lett.* 64, 2727 (1994)
- [3] Y. Nabetani, A. Wakahara and A. Sasaki, *J. Appl. Phys.* 78, 6461 (1995).
- [4] Y. Chen, X. W. Lin, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, J. F. Klem and J. Y. Tsao, *Appl. Phys. Lett.* 68, 111 (1996).
- [5] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C.M. Reaves, S. P. Denbaars and P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* 63, 3203 (1993).
- [6] G. MacPherson, R. Beanland and P. J. Goodhew, *Philos. Mag.* 73, 1439 (1996).
- [7] O. Ueda, Y. Nakata, and S. Muto, in *Proceedings of the 10th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM'98)*, Tsukuba, Japan, 1998, pp.773-776.
- [8] Z. Liliental-Weber, H. Sohn, and J. Washburn, in *Imperfections in III/V Materials, Semiconductors and Semimetals Vol. 38*, edited by E. R. Weber, (Academic Press, San Diego, 1993), Chap. 9.
- [9] A. Sakai, and T. Tatsumi, *Phys. Rev. Lett.* 71, 4007 (1993).

第 5 章 量子ドット近接積層構造

5.1 要旨

Stranski-Krastanow (S-K) モードによるコヒーレントな島をもつ InAs 層と GaAs 中間層とからなる近接積層試料の構造を調べた。この近接積層構造は、1.8 分子層 (ML) の 5 層の InAs 層と、層厚 d の 4 層の GaAs 層を交互に積み重ねたものである。中間層厚 d が 3, 6, 10, 20 nm の 4 種類の近接積層構造と、単層の試料を、分子線エピタキシー (MBE) で成長させ、原子間力顕微鏡 (AFM) 観察と透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察をおこなった。断面の TEM 観察によって、埋め込まれた内部の構造を観察し、コラム (円柱) 構造になっていることを確認した。AFM 観察によって 5 層目の島のサイズと密度を求めた。サイズ・密度の変化は、(1) 島が上下に積層する割合の変化、(2) 島の頂上からの In の脱離、(3) In の表面偏析、を考慮することによって説明できる。観察された AFM 像は楕円形であった。長軸方向が $[110]$ 方向で、長軸と短軸の長さの比は 1:0.8 である。

5.2 実験方法

結晶成長は Varian Gen II でおこなった。中間層厚 $d = 3, 6, 10, 20$ (nm) の 5 層の近接積層試料と、参照用の単層試料、合計 5 種類の試料を作製した。Si ドープされた (001) GaAs 基板を In で Mo ブロックに貼り付け、装置に導入し、680 °C で 1 min のサーマルエッチングで自然酸化膜を除去した。655 °C で GaAs バッファ層を 400 nm 成長させ、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ を 200 nm、GaAs を 100 nm 成長させ、8 min 中断して温度を 510 °C に下げ、InAs 1.8 ML を 5 層と、GaAs 中間層 d nm 4 層とを交互に成長させた。2 層目以降の InAs 成長前に 2 min、InAs 成長後に 1 min 成長を中断した。5 層目の InAs 層が最表面であり、成長後、1 min 成長を中断したあと、温度を下げた。InAs の成長レートは 0.1 ML/s、GaAs のレートは 0.77 $\mu\text{m}/\text{h}$ 、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ のレートは 1.1 $\mu\text{m}/\text{h}$ だった。 / 比は、InAs 成長時は

60 , GaAs 成長時は 30 だった (校正せず)。

TEM で断面観察をおこなった。劈開した基板をエポキシではり合わせ , 外径 3 mm の真鍮のパイプに埋め込んで厚さ 0.6 mm にスライスし , 片面をダイヤモンドシートを用いた手研磨で鏡面にし , 反対の面をディンプレー (Gatan, Model 656) でくぼみをつけ , イオンミリング (Gatan, Model 600) で 4 kV, 15 ° の Ar イオン照射で穴を開けた。電界放射型の TEM (JEOL, JEM-2010F) で格子像を観察した。

表面の形状を大気中の AFM で観察した。Digital Instruments の MultiMode SPM/NanoScope a をコンタクト AFM モードで動作させた。針は , Digital Instruments の Si₃N₄ の NP-20 を用いた。すべての画像を , おなじ針による観察で得た。走査範囲は 500 nm × 500 nm , 走査方向は図 5-2 (a)-(e) では [110] 方向 , (f) では [110] 方向 (すべての像について右から左) で , 走査レートは 3 scans/s (3 μm/s) で走査をおこなった。

得られた画像は , ノイズ除去のため , NanoScope a ソフトウェアの flatten 処理を施した。flatten 処理とは , 各走査ラインのデータに対して回帰直線を求め , 各ピクセルの値から差し引くという処理である。

島の AFM 像から , 密度とサイズを求めた。画像解析は NIH Image でおこなった [1]。密度は , 500 nm² の像 1 枚の中に含まれている島の数から求めた。端にある島も , 半分以上入っているように見えるものは数えた。サイズは , それぞれの画像から 30 個の島を選び , [110] 方向と [110] 方向とのプロフィールから測定した。面内直径はベースラインを引き , ライン上で測定した。高さは , ピークからベースラインまでの高さを求めた。Flatten 処理によって , 図 5-2 に見られるように , 島の両側に , 実際にはない , 帯状に低い領域があらわれることがある。この影響を避けるため , 高さは [110] 方向のプロフィールだけで測定した。ベースラインを明確にするため , 密度・サイズとも , 画像の端近くや複数の島が集まっている部分は避けて測定した。AFM によって測定したサイズは , 表面の自然酸化の影響を受けている可能性があるが , 本研究では , この影響は小さいと考えた。

5.3 実験結果

図 5-1 に断面の格子像を示す。図 5-1 (a) は単層試料の格子像で、表面に島がみられる。図 5-1 (b) は積層試料 ($d = 10 \text{ nm}$) の格子像で、島が上下に積層してコラム構造を形成している様子がみられる。両方の試料とも、コヒーレントな島が形成されていた。観察した限りでは、転位や積層欠陥などの格子欠陥は観察されなかった。図 5-1 (b) では全体がきれいな格子像になっているわけではないが、これはコラム構造のまわりのひずみ場のためだと考えられる。

図 5-2 に AFM 像を示す。図 5-2 (a)-(d) は近接積層試料の像であり、図 5-2 (e), (f) は単層試料の像である。AFM 像から、島の密度と高さ、面内直径を求めた。その結果を図 5-3 に示す。密度は、 $d = 20 \text{ nm}$ で単層の約半分となり、 10 nm でもっとも小さく、それ以下では再び増加しているが、単層よりは小さい。サイズは、 $d = 20 \text{ nm}$ の試料が単層に近く、 10 nm , 6 nm では単層よりも大きくなっている。 3 nm では、直径は単層よりも大きい、高さは単層よりも小さい。

観察された AFM 像は長軸が $[110]$ 方向の楕円形だった (図 5-2)。楕円形の像は、島の形状の異方性を反映している。サンプルを 90° 回転させて同じ測定条件で観察すると、楕円形の AFM 像の長軸の方向も 90° 回転する [図 5-2 (f)]。したがって、楕円形の AFM 像は像のドリフトによって引き起こされたものではなく、走査方向にも依存しない。他の 4 種類のサンプルについても同様の確認をしている (AFM 像はここには示していない)。図 5-4 に $[110]$ 方向の直径と $[1\bar{1}0]$ 方向の直径との関係を表したグラフを示す。プロットは同一直線上に集まっており、これは長軸と短軸の長さが一定の比をもつことを意味している。このグラフに対する回帰直線の傾きから、比は、 $1:0.8$ であることがわかった。

5.4 考察

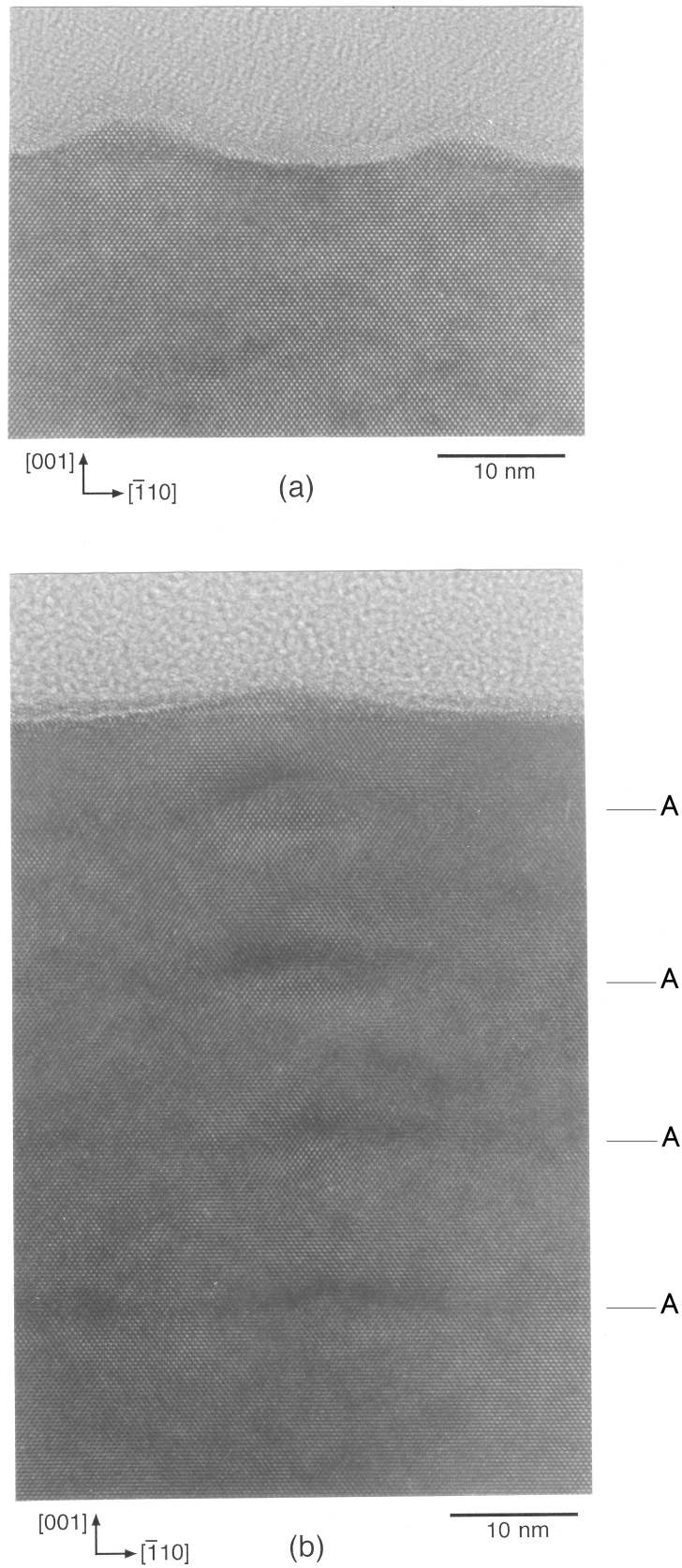
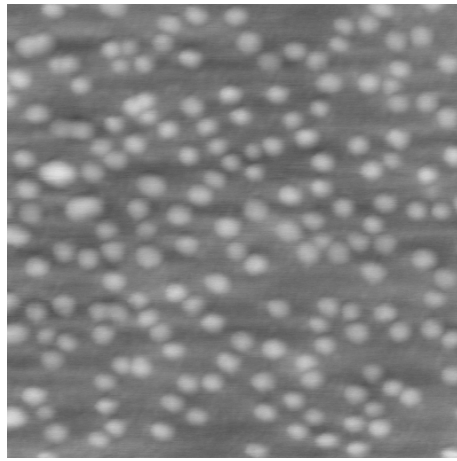
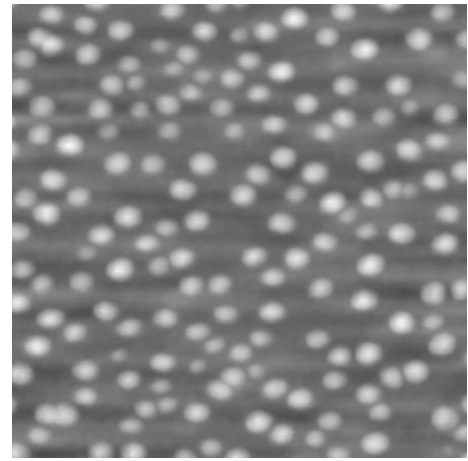


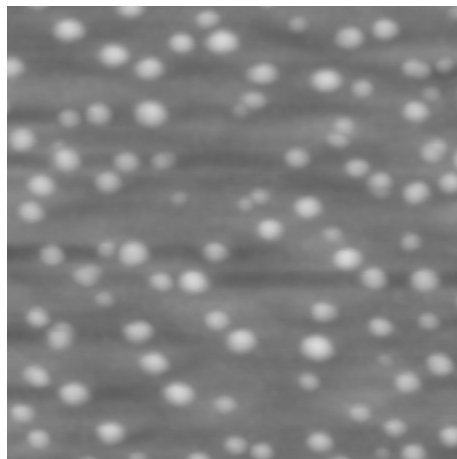
図 5-1 (110) 断面 TEM 観察によって得られた S-K 島の格子像。(a) は単層試料, (b) は中間層厚 $d = 10$ nm の近接積層試料。(b) にはコラム構造があり, S-K 島の横にはウエッティングレイヤー (A) がみえる。



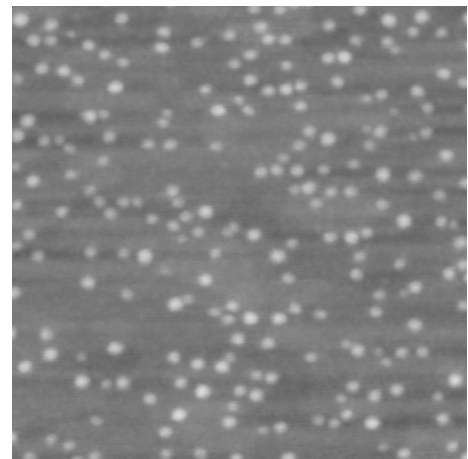
(a) $d = 3 \text{ nm}$



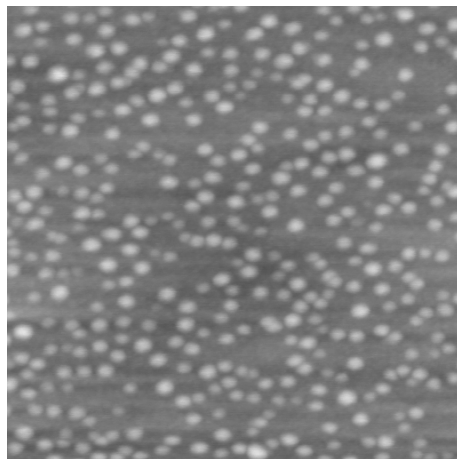
(b) $d = 6 \text{ nm}$




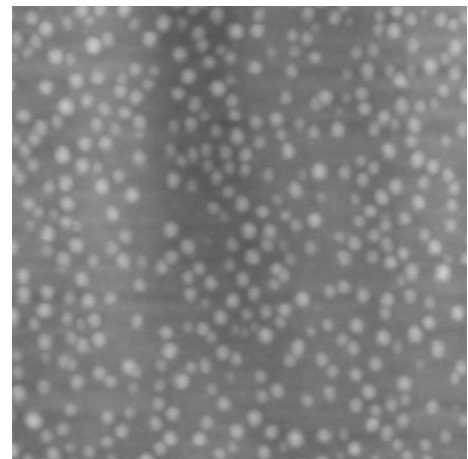
(c) $d = 10 \text{ nm}$



(d) $d = 20 \text{ nm}$



(e) single layer  $[110]$ $[1\bar{1}0]$



(f) single layer $[1\bar{1}0]$ $[110]$

図 5-2 中間層厚 d が (a) 3 nm, (b) 6 nm, (c) 10 nm, (d) 20 nm, の S-K 島の多層構造と, (e), (f) S-K 島の単層試料の AFM 像。走査は横方向におこなった。(f) の楕円形の像は (e) と同じ試料を 90° 回転させて観察することによって得られたもので, 楕円の主軸も 90° 回転している。(a)-(e) の結晶方位は同じである。コントラストと高さの関係は, AFM によって自動的に調節されているので, それぞれの像によって異なる。

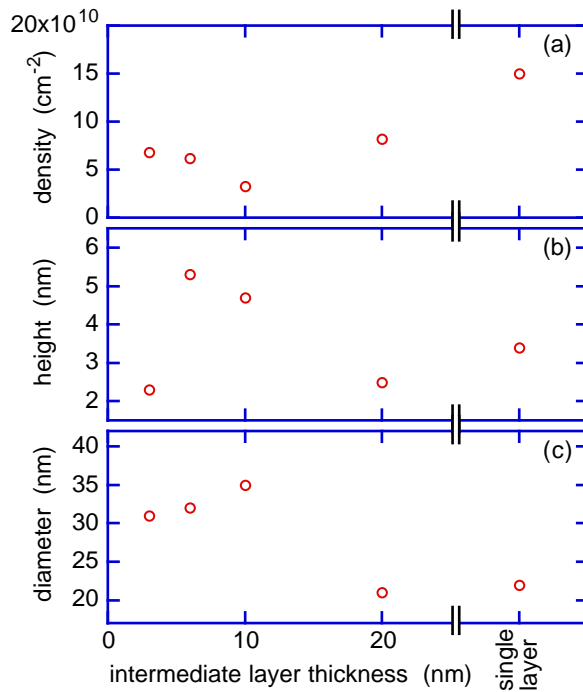


図 5-3 中間層厚 d の関数として示した、近接積層構造(5層)と単層試料の S-K 島の (a) 面積密度, (b) 高さ, (c) 面内方向の直径。ここに示した直径は, $[\bar{1}10]$ 方向の直径と $[110]$ 方向の直径の平均である。30 の島について測定し, その平均値を表した。サンプル数が限られていることによる高さや直径の統計的な誤差はプロットの図形の大きさ程度である。

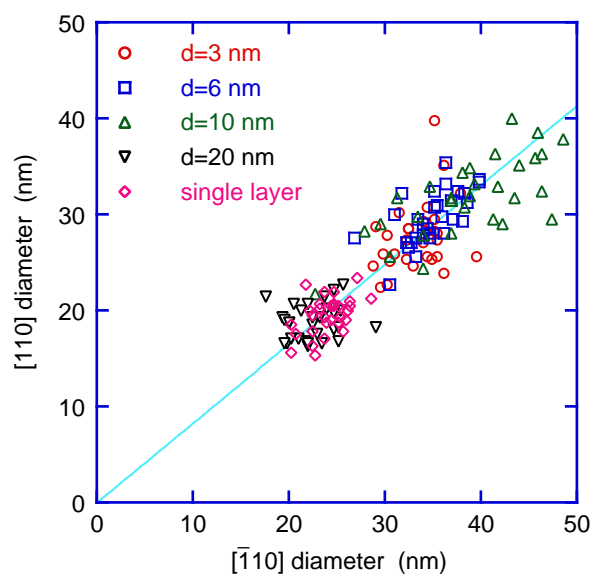


図 5-4 S-K 島の近接積層試料(5 層)と単層試料の $[\bar{1}10]$ 方向の直径と $[110]$ 方向の直径の関係。回帰直線は, $[110]$ 方向の直径が $[\bar{1}10]$ 方向の直径と比例することを仮定して求められた。

図 5-3 に示したように，島のサイズや密度は d に依存して変化する。この変化は，(1) 上下に島が積層する確率の変化，(2) 島の頂上からの In の脱離，(3) In の表面偏析，を考慮することによって説明できる。サイズ・密度の変化について検討するまえに，まず，これらの効果についてすでに知られていることを述べる。

第 1 に，上の層の島が下の層の島の上に選択的に形成し，島が上下に積層し，上下に対を形成する確率は d に依存する。1 層目のドット層の上に中間層を成長させると，下の層の島の直上では原子間距離が InAs に近くなっている。この部分では In 吸着原子が感じるポテンシャルが他の場所よりも低い [2]。このため，中間層の上に 2 層目の InAs 層を成長させると，島が選択的に下の層の島の直上で形成される。2 層の場合の対になる確率については，Xie らが報告している [2]。中間層が薄いときに確率が高く， $d < 11 \text{ nm}$ では 95 %以上の相関を示す。厚くなると確率が低くなり， $d > 33 \text{ nm}$ 以上では無相関になる。

第 2 に，薄い GaAs 中間層を成長させると，島の頂上から In が脱離して，周囲の GaAs 上に InAs のウエッティングレイヤーを形成する [3]。ウエッティングレイヤーとは，S-K モードの初期の 2 次元成長に由来する，1 ML の InAs 層のことである。InAs 量子ドット層の上に GaAs 中間層を成長させると，島の上を避けるようにして成長する [4]。これは，島の頂上が部分的に格子緩和していて，GaAs とは格子定数が異なるからである。このため，中間層が薄い場合には，島の頂上が中間層で覆われずに露出したままとなる。GaAs 層成長後の中断の間に，島の頂上から In 原子が脱離して，GaAs の表面を覆って（部分的な）ウエッティングレイヤーを形成する（図 5-5） [3]。図 5-5 において，島の頂上の In 原子は，そのままどまるか拡散して GaAs の上に層を形成するか，どちらかを選ぶことができる。このような場合，InAs は GaAs の表面を覆うことを好む。このことは，GaAs の上に最初に InAs を成長させたときに，島を形成する前にウエッティングレイヤーを形成して GaAs の表面を覆ったことからわかる。このため，多層構造

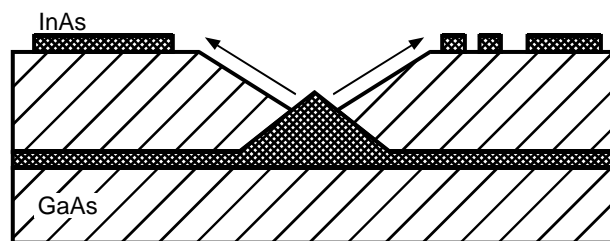


図 5-5 GaAs の薄い中間層を上成長させたときの，InAs S-K 島からの In の脱離を表した概念図。In 原子は島の頂上から脱離し，マイグレートして，GaAs の上に部分的なウエットングレイヤーを形成している。この図は，Ledentsov らのモデルに基づいている [3]。

では、2層目以降の実効的な In 供給量は名目的な値よりも大きい [5]。GaAs 層が厚いときには、島はいずれかの時点で完全に覆われるが、以下に述べるように、この効果はおこる。GaAs 層が厚い場合でも、成長の初期には島の頂上は覆われていない。この間に、In 原子は島の頂上から離れることができる。この場合、In 原子は残りの GaAs を乗り越えて表面偏析をおこし、次の InAs 層に加わる。

第 3 に、本研究の成長温度と成長時間では、In の表面偏析がおこると予想される。しかし、成長に与える影響を定量的に求めることは難しい。

サイズ・密度の中間層厚依存性に話をもどす (図 5-3)。単層試料は、積層構造で d を無限大にした場合に相当するとみなすことができるので、これを基準として考える。密度は、 $d = 10 \text{ nm}$ を谷にした V 字型の変化をする。上下に対を形成する割合の変化と、コラムが途中で消失する割合の変化との、2つの効果が密度に働いている。前者は $d > 10 \text{ nm}$ で、後者は $d < 10 \text{ nm}$ で支配的である。詳細は以下のとおりである。

20 nm の試料では、サイズは単層とほぼ同じで、密度が半分に減少している。この厚さでは、表面での島の形成は下に島が存在しないかのようにおこる [2, 6]。このため、サイズは単層試料と同じになる。密度の減少は、参考文献 [7, 8] にも報告されている。これは、下の層から何らかの影響を受けているからだと推定されるが、詳細は不明である。さらに、体積の保存に関して不明な点が残る。2層目以降での In 供給量の実効的増加 [(2)] が密度の減少の原因かもしれない。

10 nm の試料では、密度はさらに減少し、サイズが単層試料・ $d = 20 \text{ nm}$ の試料よりも大きくなっている。密度の減少は次のように説明される。中間層が薄くなると島が上下に対になる確率は増加し、中間層厚が 10 nm のときには対になる確率は 95 % 以上である [2]。しかし、下の層のすべての島の上に島が形成されるわけではないから、コラムの一部は途中で消失する [2, 6, 9, 10]。2層目以降では、下に島がない場所では核形成がおこりにくい。成長の初期には、下の層の島の上で核形成をおこす方がエネルギー的に有利

である。成長の後期には、In の吸着原子の密度が減少するため、核形成はおこりにくくなる。結果として島の密度は減少する。すべての In 原子が密度が減少した島に集まるとすると、体積は（したがってサイズも）大きくなる。実効的な In 供給量の増加 [(2)] と In の表面偏析 [(3)] もサイズの増加に寄与する。

3, 6 nm の試料では、10 nm よりも密度が増加し、サイズは少し小さくなっている。ただし、6 nm の試料の高さは 10 nm の試料よりも少し高くなっている。上下に対を形成する確率が大きくなるので [2]、密度が増加し、その結果、サイズは小さくなる。

量子ドットが楕円形になるということについて、単層試料に関してすでに報告例がある。これらの報告は、この研究の結果と一致する。Mirin らは、13.3 ML の $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ の量子ドット（密度 $2\text{-}3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ）を AFM で観察して、(001) 断面が楕円形であり、[110] 方向の直径は 55 nm、[110] 方向の直径は 42 nm であると報告している [11]。Nabetani らは、2 ML の InAs 量子ドット（密度 $1.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ）を平面 TEM 観察することにより、形状異方性があり、[110] 方向の直径は 15 nm、[110] 方向の直径は 13 nm であることを見いだしている [12]。

島はファセットをもっていることが報告されており、楕円形の AFM 像はこれを反映したものだと考えられる。成長時に観察される RHEED のスポット像にシェブロン（矢じり）とよばれる一对の短い斜めのストリーク・パターンが観察される。これがファセットに起因するものであることを、Nabetani らが最初に指摘した [12]。ついで、Lee らが、同様の RHEED 観察をおこない、これが 4 つの {136} 面によるものであるという解釈を示した [13]。Kaizu らは、これを支持する AFM 像を得ている [14]。また、Márquez らは、STM 観察から、4 つの {137} 面が存在するとしている [15]。InAs の島において、{136} 面（または {137} 面）が熱力学的に好ましいとすると、島の形状は [110] 方向に細長くなることが予想される。この研究で得られた楕円形の AFM 像は、これを反映しているのだと考えられる。

5.5 まとめ

S-K モードによって作製された量子ドット近接積層構造における，InAs 島のサイズと密度の中間層圧依存性を，(1) 上下に島が積層する確率の変化，(2) 島の頂上からの In の脱離，(3) In の表面偏析，を考慮して系統的に説明した。観察された楕円形の AFM 像を島の形状と関連づけて考察した。

参考文献

- [1] <http://rsb.info.nih.gov/nih-image/>.
- [2] Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, and N. P. Kobayashi, Phys. Rev. Lett. 75, 2542 (1995).
- [3] N. N. Ledentsov, V. A. Shchukin, M. Grundmann, N. Kirstaedter, J. Böhrer, O. Schmidt, D. Bimberg, V. M. Ustinov, A. Yu. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev, S. V. Zaitsev, N. Yu. Gordeev, Zh. I. Alferov, A. I. Borovkov, A. O. Kosogov, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Gösele, and J. Heydenreich, Phys. Rev. B 54, 8743 (1996).
- [4] Q. Xie, P. Chen, and A. Madhukar, Appl. Phys. Lett. 65, 2051 (1994).
- [5] 近接積層化することによって，島の形成が促進される。2 層目以降では，1 層目とくらべて早い段階で島が形成される。中田らは RHEED 観察によって，中間層厚が 3 nm の 5 層の近接積層構造において，3 層目と 5 層目では島の形成に必要な成長時間（In の供給量に対応）が 1 層目の 63 %であることを明らかにした[Y. Nakata, et al., J. Cryst. Growth 175/176, 713 (1997)]。島の形成の促進は，下の層の島からおよんでいるひずみ場と In の表面偏析に帰することができる。さらに，2 層目以降で実効的な In 供給量の増加 [(2)] も寄与している。
- [6] M. A. Migliorato, L. R. Wilson, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, M. Al-Khafaji, A. G. Cullis, and M. Hopkinson, J. Appl. Phys. 90, 6374

(2001).

[7] G. S. Solomon, S. Komarov, J. S. Harris, Jr., and Y. Yamamoto, *J. Cryst. Growth* 175 / 176, 707 (1997).

[8] Y. Nakata, Y. Sugiyama, T. Futatsugi, and N. Yokoyama, *J. Cryst. Growth* 175 / 176, 713 (1997).

[9] Z. R. Wasilewski, S. Fafard, and J. P. McCaffrey, *J. Cryst. Growth* 201 / 202, 1131 (1999).

[10] Y. Sugiyama, Y. Nakata, K. Imamura, S. Muto, and N. Yokoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, 1320 (1996).

[11] R. Mirin, A. Gossard, and J. Bowers, *Electron. Lett.* 32, 1732 (1996).

[12] Y. Nabetani, T. Ishikawa, S. Noda, and A. Sasaki, *J. Appl. Phys.* 76, 347 (1994).

[13] H. Lee, R. Lowe-Webb, W. Yang, and P. C. Sercel, *Appl. Phys. Lett.* 72, 812 (1998).

[14] T. Kaizu, and K. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 1885 (2001).

[15] J. Márquez, L. Geelhaar, and K. Jacobi, *Appl. Phys. Lett.* 78, 2309 (2001).

第 6 章 量子ドットの成長における吸着原子の表面拡散

6.1 要旨

分子線エピタキシー (MBE) の Stranski-Krastanow (S-K) モードによる島状構造を, 成長温度を変えて成長させ, 原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。成長温度が高くなるにつれ, 島状構造のサイズは大きく, また面積密度は高くなった。これは, 温度が高くなるにつれ, 吸着原子のマイグレーション (表面拡散) の拡散長が長くなったためだと考えられる。島状構造の密度の Arrhenius プロットは, 直線上にのり, 他の研究の結果と一致した。直線の傾きから得られた活性化エネルギー E_A は 2.0 eV だった。このデータを解釈するために, モデル的な検討をおこない, 島状構造の密度の表式を得た。式の導出は, 一定のレートでの In の供給の下で島状構造の密度が飽和し, また, In 原子が島状構造から離脱しないという仮定の下でおこなった。この式を, 実験的に得られた Arrhenius プロットに適用することにより, In の吸着原子のマイグレーションの活性化エネルギーが 4.0 eV と求められた。この値の妥当性についても検討した。

6.2 実験方法

結晶成長は固体ソースの MBE でおこなった。エピ・レディーの (001) GaAs 基板を In で Mo ブロックの上に固定し, Riber 2300 MBE に入れ, 1×10^{-5} Torr の As 圧力の下で 660 °C 1 min のサーマルエッチングをおこなうことによって, 自然酸化膜を除去し, 同じ As 圧力の下で GaAs バッファ層を 600 °C で 480 nm 成長させ, 基板温度を T_s に下げると同時に As 圧力を 5×10^{-6} Torr に下げ, GaAs をさらに 20 nm 成長させ, 成長を 2 min 中断し, 2 分子層 (ML) の InAs を成長させ, 成長を 1 min 中断し, 基板を冷却した。 $T_s = 450$ °C から 530 °C まで 10 °C おきに実験をおこなった。成長レートは, InAs は 0.18 ML/s, GaAs は 0.95 $\mu\text{m}/\text{h}$ だった。2 ML という InAs の量が正確なものではなかったとしても, すべての試料について InAs を同じ時

間だけ成長させたので，InAs の量がすべての試料について同じであるということ保証される。

AFM 観察は Digital Instruments の MultiMode SPM/NanoScope IIIa を大気中でコンタクト AFM モードで動作させておこなった。針は， Si_3N_4 の NP-20 を用いた。

6.3 結果

図 6-1 に AFM 像を示す。面内直径 16-50 nm，高さ 1-7 nm の島状構造が観察された。 T_s が高くなるにつれ，島のサイズは大きく，また密度は高くなった。この傾向は，ほかの研究結果と一致する [1-3]。この温度依存性は， T_s が高くなるにつれ，吸着原子の拡散長が長くなり，その結果，密度が低くなったと説明することができる。AFM 像から，520 と 530 では In の基板からの脱離がおこっていることが予想される。

図 6-2 に，AFM 像から求めた島の面積密度の Arrhenius プロットを示す。プロットは，右上がりの直線にのっている。この Arrhenius プロットの活性化エネルギーは，島形成の活性化エネルギーではなく，吸着原子のマイグレーションの活性化エネルギーである。もし，島形成の活性化エネルギーだとすると，グラフは，たとえば，化学反応速度を表す Arrhenius プロットと同じく，左上がりになるはずである。右上がりの Arrhenius プロットは，あとで述べるように，温度が高いほうが熱活性によって吸着原子のマイグレーションがおこりやすくなり，島が広い範囲からの吸着原子を集め，その結果，島の密度が小さくなった，と説明できる。図 6-2 に，回帰直線を示す。回帰直線の傾きから求めた活性化エネルギー E_A は，2.0 eV だった。高温側の 2 点は，In の表面からの脱離が予想されるので，回帰直線の導出から除いた。

本研究で得られた島状構造の密度の Arrhenius プロットは，他の研究の結果と一致する。図 6-3 に，この研究と他の研究で得られた密度の Arrhenius プロットを比較して示した [1-6]。材料 ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ， InP/GaAs) ・膜厚 (1.74-12 ML) ・成長条件 ・成長方法 [MBE ， MOCVD (有機金属気

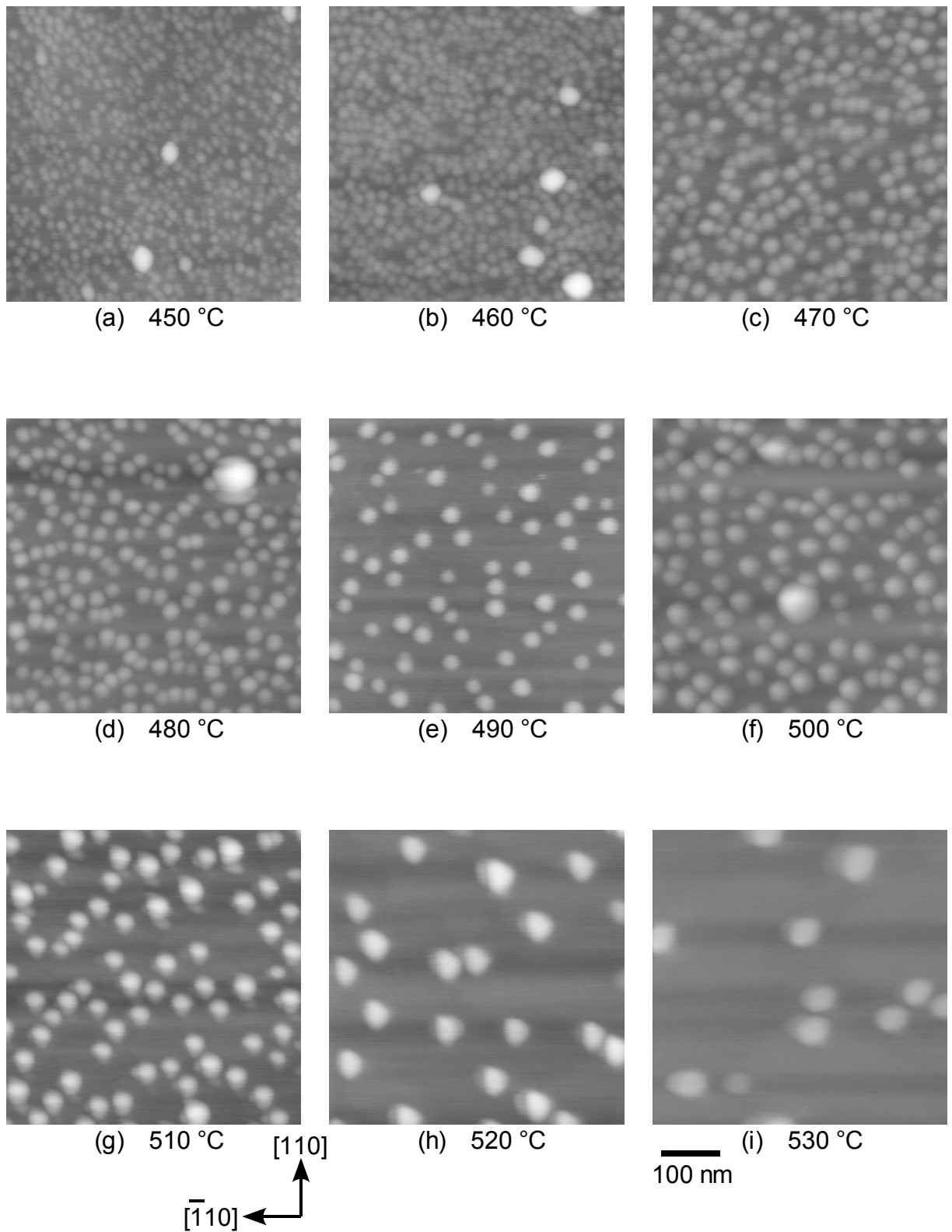


図 6-1 $T_s = 450\text{-}530\text{ }^\circ\text{C}$ で成長させた InAs 島状構造の AFM 像。(h) と (i) から、 $T_s = 520, 530\text{ }^\circ\text{C}$ では In 原子が表面から脱離していることが推定できる。それぞれの像のコントラストは島がよく見えるように調整してある。

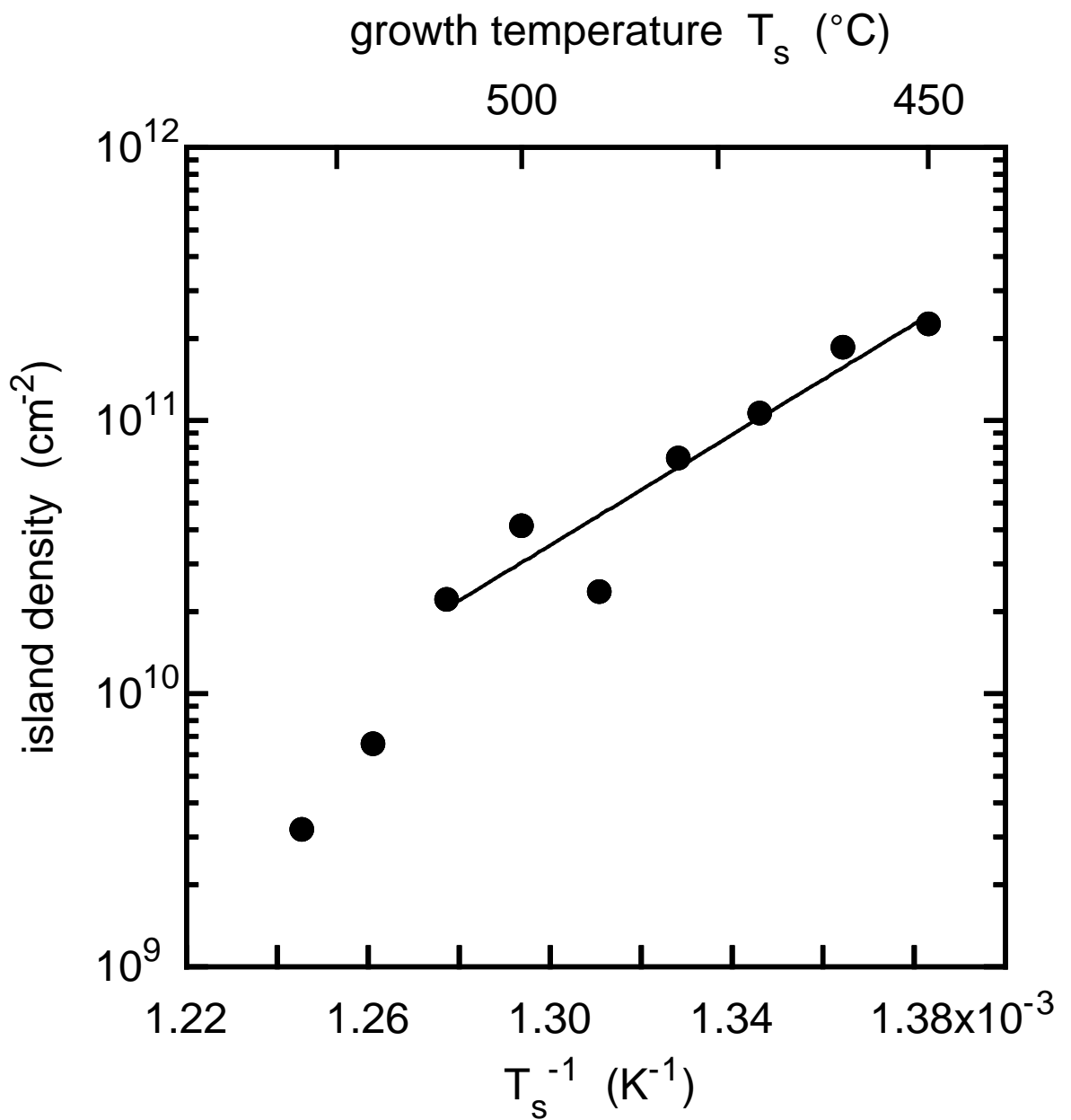


図 6-2 InAs 島の密度の Arrhenius プロット。回帰直線も示してある。In の脱離がおこっているため、高温側の 2 点は回帰直線の導出において除外した。

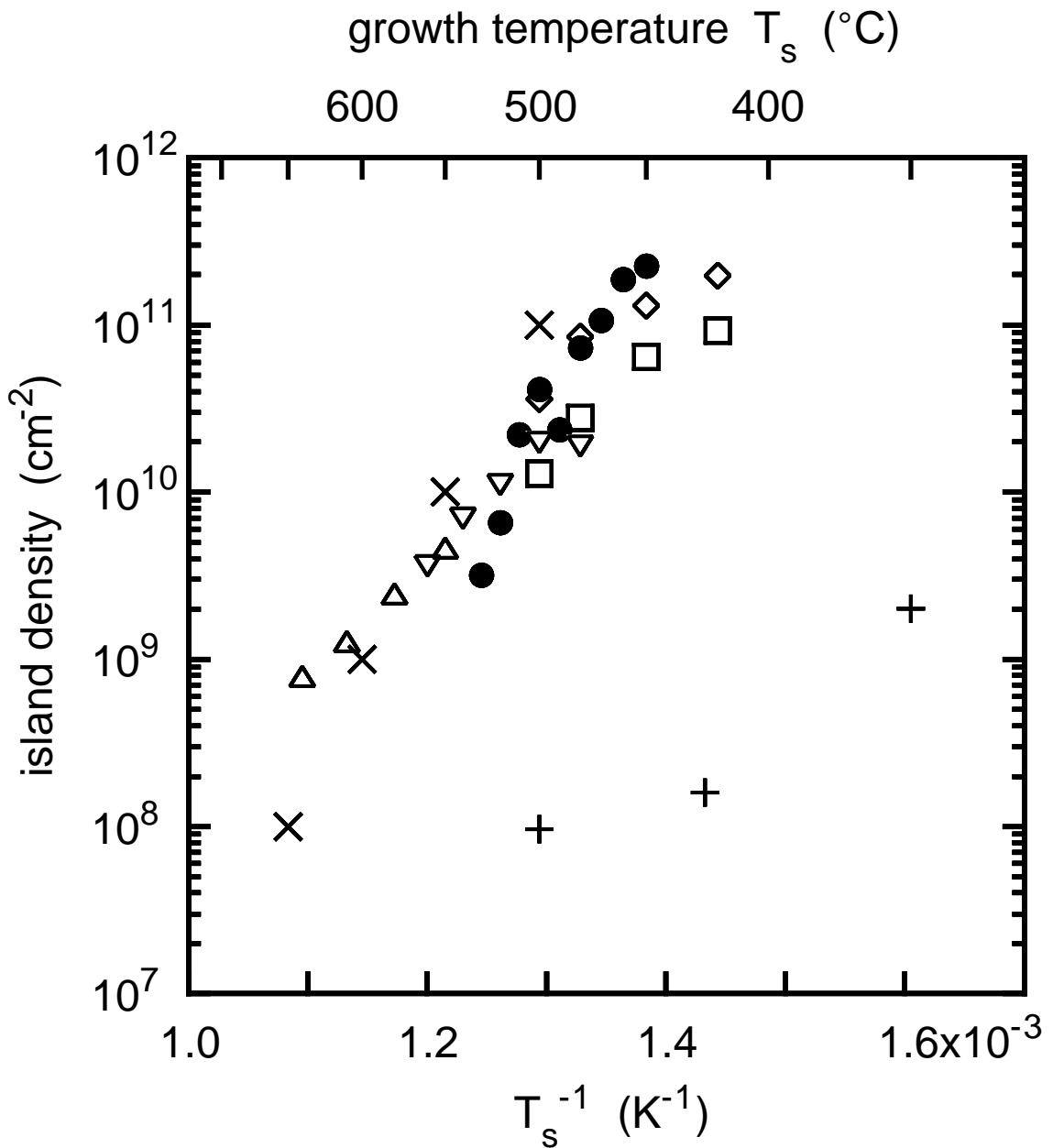


図 6-3 S-K 島の密度の Arrhenius プロット。●:2 ML InAs/GaAs(本研究);

◇:1.74 ML InAs/GaAs [3]; □:6 ML InAs/GaAs [4]; ▽:12 ML

In_{0.6}Ga_{0.4}As/GaAs [1]; ×:2.5ML In_{0.5}Ga_{0.5}As/GaAs MOCVD [5]; △:3.5 ML

InP/GaAs MOCVD [2]; +:1 ML InAs/GaP V-W [6]。有機金属気相成長法

(MOCVD)の結果(×, △)以外は MBE に関する結果である。+のデータは

Volmer-Weber モードに対する実験結果であり, 他は S-K モードに対する結果

である。

相成長法)] などが異なるにもかかわらず，プロットは同じ傾向を示している。ただし，InAs/GaP のデータだけはこの範囲から大きくはずれている。InAs/GaP 成長は Volmer-Weber (V-W) モードであるといわれており [6, 7]，これがこの乖離の原因だと考えられる。全体として，本研究で得られた結果は他の研究の結果とおおむね一致しており，くわしく検討する価値があると考えられる。

6.4 モデル

InAs の島状構造の飽和密度を表す式を求める。島の周囲に捕獲領域 (Wigner-Seitz セル) を考え，この捕獲領域の中に存在する吸着原子数が臨界核に含まれる原子の数よりも少なくなると，核形成が中断し，核の面積密度が飽和値に達すると考え，このときの飽和密度を求める。

GaAs 上の InAs 成長において，2 次元成長から 3 次元成長への転移がおこったあとを想定する。また，一定の流速で原子が表面に入射している状態で，島の密度が飽和するものとする。 - 族化合物半導体の結晶成長においては族元素を過剰供給するので，族原子 (この場合は In 原子) の挙動が成長を支配する。密度 N_0 (cm^{-2}) (GaAs においては $N_0 = 6.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) の吸着サイトが存在する表面にレート J ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) で In 原子が入射するものとする。入射した原子は吸着原子になって表面をマイグレート (表面拡散) し，(1) 集まって新しい島を形成するか，(2) すでに存在する島に捕らえられるか，するものとする。成長が進むと，島の形成レートは減少し，やがて密度が飽和する。このときの，島の飽和密度を N_s (cm^{-2}) とする。一度，島に捕らえられた原子は，島から脱離することはないものとする。飽和状態では，新しい島はもはや形成されず，入射する原子は入射するレート J と同じレートですでに存在する島に捕らえられる。このとき，吸着原子密度は一定の値になる。これを N_1 (cm^{-2}) とする。飽和状態は，In の供給を止めたからおこるわけではなく，表面に In 原子を供給し続けている状態を実現する。

吸着原子は次の 3 つの競合的な過程のいずれかに消費される。

- (1) 新しい島を形成する。
- (2) すでに存在する島に捕獲される。
- (3) 表面から脱離する。

MBE の通常の成長条件では (3) にくらべて (1) と (2) が支配的であると考えられる。成長初期には (1) が支配的であり，速やかに島が形成され，平衡状態に達する。平衡状態では，(1) はおこらないので，(2) だけ考えればいい。平衡状態では，表面に入射した原子は表面を拡散し，もっとも近い島に捕らえられるものとみなすことができる。

そこで，表面を，島に関する Wigner-Seitz セルに分割し，このセルを島の捕獲領域とみなすことにする（図 6-4）。ある捕獲領域に入射した In 原子は，その領域の中心の島に捕獲される。捕獲領域の面積は $1/N_s$ であり，その中には N_0/N_s 個の In サイトがある。

捕獲領域の中の In 吸着原子の数が臨界核に含まれる原子数（臨界核サイズ） i^* と等しいとき，島の密度が飽和する。捕獲領域と同じ面積 $1/N_s$ をもち島を含まない領域（図 6-4 のハッチの領域）を考える。この領域内の吸着原子の数が， i^* よりも多ければ，遅かれ早かれ，吸着原子が一カ所に集まって新たに島を形成する。

N_s の表式を求める。捕獲領域の中の In 吸着原子の数が i^* と等しいので，

$$\frac{N_1}{N_s} = i^* \quad (6-1)$$

がなりたつ。また，吸着原子が島に捕獲されるまでの寿命を τ_c (s) とすると，吸着原子の密度 N_1 は，

$$N_1 = J\tau_c \quad (6-2)$$

で与えられる。吸着原子は 1 つの捕獲領域内のすべてのサイトを 1 度ずつ訪れてから安定核にとらえられるものとするとき，

$$\frac{1}{N_s} = D_s \tau_c \quad (6-3)$$

である。ここで， D_s ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) は表面拡散定数であり，吸着原子が単位時間に掃く面積である。ここまでの議論で，捕獲領域の形状は無視し，捕獲領域の面積はその平均値と等しいとし，また島の面積は捕獲領域の面積とくらべ

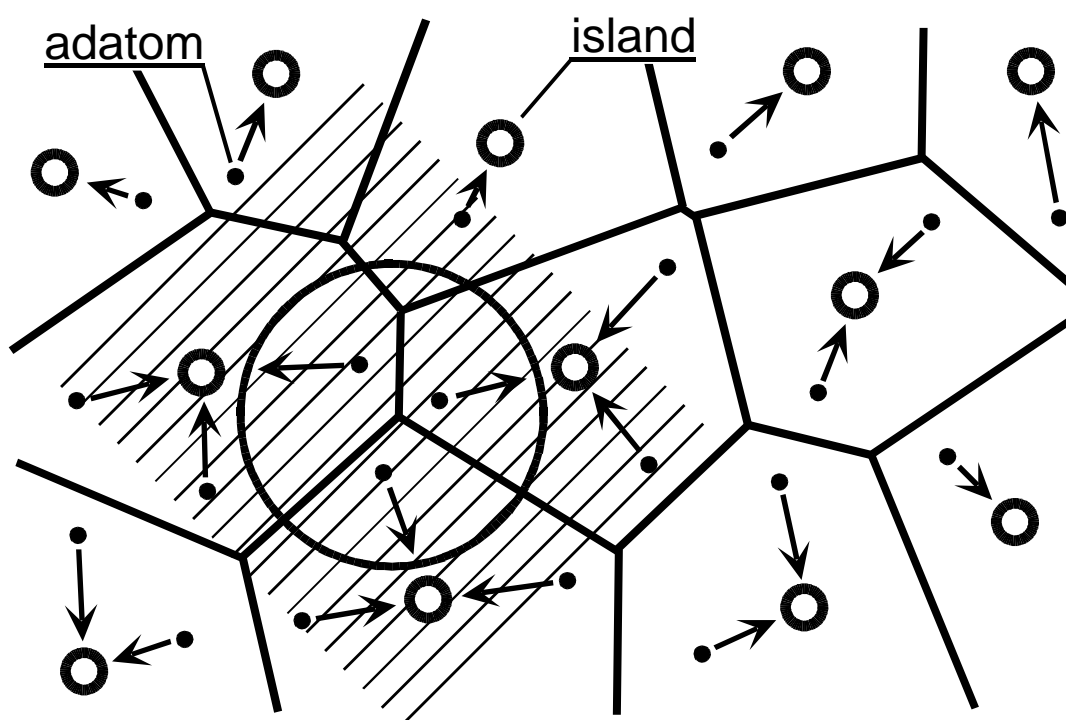


図 6-4 InAs 島の成長の概略。表面は島に対する Wigner-Seitz セルに分割されている。あるセルに入射した In 原子は、表面をマイグレートし、そのセルの島に捕獲される。本文中では、セルの形状は無視し、セルの面積は平均値に置きかえて考えている。

て無視できるほど小さいとしている。 D_s は、

$$D_s = a^2 \nu \exp -\frac{E_{\text{diff}}}{k_B T_s} \quad (6-4)$$

と表される。ここで、 ν (s^{-1}) は吸着原子の振動数、 E_{diff} (eV) は吸着原子のマイグレーションの活性化エネルギー、 T_s (K) は成長温度、 k_B ($\text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$) は Boltzmann 定数であり、 $a = N_0^{-1/2}$ は隣接するサイト間の距離であり、GaAs に対しては 4.00 Å である。式 (6-1)-(6-3) から、 λ_c と N_1 を消去し、式 (6-4) を代入すると、 N_s に関する表式

$$N_s = \frac{J}{i^* D_s} \lambda_c^{1/2} = \frac{N_0 J}{i^* \nu} \exp \frac{E_{\text{diff}}}{2k_B T_s} \quad (6-5)$$

が得られる。

拡散長 λ_c は、 $\lambda_s = \sqrt{D_s \tau_c}$ によって与えられるが、これまで λ_c が N_s を決めると考えられてきた。一方、島は吸着原子に対して吸い込み口として働く。つまり、 N_s が λ_c を決める。結局、 N_s と λ_c は互いに依存していることになる。式 (6-5) はこの点をふまえて求められた。

式 (6-5) によると、 N_0 、 J 、 i^* 、 ν が定数なら、 N_s の Arrhenius プロットは直線になるはずである。この場合、実験的に N_s を T_s の関数として求めることができれば、傾きから E_{diff} が、 y 切片から i^* が求められる。

Lewis と Campbell が真空蒸着に関する島の密度の温度依存性の表式を与えている [8]。彼らの式は、実験結果と一致する結果を示した。上の議論で、吸着原子が捕獲領域のすべてのサイトを 1 回ずつ訪れてから島に捕獲される、としているのは、彼らのアイデアによる。しかし、彼らの式は、2 個の付着原子が出会うと島を形成するというモデルに基づいている（すなわち、 $i^* = 1$ の場合に相当する）ので、そのまま MBE による結晶成長に適用することはできない。上の議論では、Lewis と Campbell のモデルに臨界核サイズという概念を導入し、 $i^* = 1$ に関するモデルを一般の i^* に対するモデルに拡張することにより、MBE に適用可能な式を得た。また、Irisawa らによれば [9]、

$$\lambda_c = \frac{D_s}{J}^{1/4} \quad (6-6)$$

なる λ_c が 2 次元核の捕獲領域であるとされているが、これはこの研究で得

られた結果で $i^* = 1$ とした場合にあたり，より一般的には，

$$\lambda_c = \frac{i^* D_s^{1/4}}{J} \quad (6-7)$$

によって置き換えられる。

S-K モードによる島状構造の密度の温度変化を扱ったこれまでの研究例では，密度の変化は拡散長 λ_c の変化に， λ_c の変化は D_s の変化に帰せられている。つまり， $\lambda_c = \sqrt{D_s \tau_c}$ のうち D_s だけの温度依存性を考えていたことになる。これに対して，本研究のモデルでは， D_s と λ_c の両方の温度依存性を考慮したことになる。 λ_c が N_s を決定するので（式 (6-3)）， λ_c の温度依存性を考慮することは重要である。

上の議論では，吸着原子は，1つの捕獲領域内のすべての (N_0/N_s 個の) サイトを1回ずつ訪れ，最後に島に捕獲される，という仮定を導入した。この仮定は，入射した原子がランダムウォークによって捕獲領域の直径 $N_s^{-1/2}$ だけ移動する，という仮定と等価である。ランダムウォークによる原子の移動について考える。2次元のランダムウォークの場合，歩幅を L ， N 歩歩いたときの始点から終点までの距離は $L\sqrt{N}$ であることが知られている。これをこの場合に当てはめると， $L = a$ ， $N = N_0/N_s$ であるから，

$$\lambda_c = a \sqrt{\frac{N_0}{N_s}} = N_s^{-1/2} \quad (6-8)$$

となる。つまり，ランダムウォークで N_0/N_s 歩あるいたときの始点から終点までの距離は式 (6-3) で表される捕獲領域の直径にあたる。この距離は，原子が入射から捕獲までに移動する距離の上限である。同様の結論，すなわち $\lambda_c = N_s^{-1/2}$ は， $\lambda_c = \sqrt{D_s \tau_c}$ と式 (6-3) とからもいえる。

6.5 考察

図 6-2 に示した回帰直線の傾きと式 (6-5) から，吸着原子のマイグレーションの活性化エネルギー E_{diff} は 4.0 eV と求められた。従来， E_{diff} は 1 eV またはそれ以下であると考えられてきたので [10]，今回求められた値は大きすぎる。また，臨界核サイズ i^* は，非現実的なほど大きな値となった。これらの値の算出では， N_0 ， J ， i^* は一定値をとると仮定した。ここで得られた

E_{diff} , i^* は, 実際の成長がモデルとは異なることを示唆している。この予想との違いは, 島からの In 原子の脱離と, i^* の温度依存性に帰することができる。

本研究で得られた E_{diff} の妥当性は, 図 6-3 によって確認することができる。他の研究の結果の Arrhenius プロットは, おおむね直線状になり, その傾きは本研究の結果と一致する。したがって, 本研究で求めた活性化エネルギーは他の研究の結果から求めたものと一致し, さらに議論する価値があるといえる。

実際の成長とモデルとの違いとして, 以下の 3 つが考えられる。

第 1 は, 実験的に得られた密度は飽和値に達していないという可能性である。しかし, 2 ML の In の供給で InAs の島の密度がほぼ飽和に達することが知られている [11, 12]。

第 2 は, i^* の温度依存性である。 E_{diff} を求めるのに際し, i^* が温度によらず一定であると仮定したが, 実際には温度が高いほど i^* は大きくなる。このため, 上で求めた E_{diff} は過大評価である可能性がある。

第 3 は, モデルでは, In の原子はいったん島状構造に捕らえられると離れることはないと仮定している。しかし, Kobayashi らは, AFM 観察の結果に基づき, In の島状構造からの脱離がおこるとしている [12]。さらに, Ramachandran らは, 一定のレートでの In 供給の下で小さな InAs 島状構造が消滅し, InAs 供給量が増えるとともに島状構造の密度が減少すると報告している。彼らは, 島状構造の消滅を, In 原子の島状構造からの脱離に帰している [13]。もし, 島状構造の密度の減少が In の島からの脱離によるものなら, 実際の成長において島状構造からの脱離は起きているのであり, 脱離が実験結果とモデルとの乖離の原因である可能性がある。

飽和密度を表すもう一つの式が提唱されている [14]。この式によっても, E_{diff} を求めることができる。入射原子が基板から脱離しないという仮定の下で, 3次元島の飽和密度の温度に依存する因子は, 参考文献 [14] に

$$N_s = \exp \frac{2(E_{i^*} + i^* E_{\text{diff}})}{(2i^* + 5)k_B T_s} \quad (6-9)$$

と与えられている。ここで、 E_{i^*} は臨界核の解離エネルギーである。ここで、臨界核が 4 つの In 原子と 4 つの As 原子からなる、つまり $i^* = 4$ とすると [15]、図 6-2 の傾きから、 $E_{i^*} + 4E_{\text{diff}} = 13.0 \text{ eV}$ を得る。

ここから E_{diff} を求めるためには、InAs の結合エネルギーが必要である。InAs(固体)の標準生成熱は $-57.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、In(気体)は $240.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、As(気体)は $286.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ である [16]。これらの値から、InAs(固体)の原子生成熱は $-585.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と求められる。InAs の仮想分子には 4 本の結合があるので、InAs の In-As 結合 1 本あたりの結合エネルギーは 1.516 eV である。

話を E_{diff} に戻す。 i^* が 4 なので、臨界核には結合が 16 本ある。ここで、16 の半分の 8 本の結合が E_{i^*} に寄与するとする（それ以外の価電子は、基板との結合を形成するか、ダングリングボンドまたは孤立電子対を形成する）。 E_{i^*} は 12.128 eV になる。結果として、 E_{diff} は 0.22 eV と見積もられる。これはあくまでおよその見積もりだが、得られた値は納得できるものである。さらに、図 6-3 における V-W モードに関するデータが示した、S-K モードとは異なる傾向も、 i^* の違いによるものとして説明することができる。

6.6 まとめ

S-K モードで形成された島状構造の面積密度の Arrhenius プロットは直線状になった。直線の傾きから求めた活性化エネルギー E_A は 2.0 eV だった。この E_A は、S-K モードで形成された島状構造に共通の値である。島状構造の周囲に捕獲領域の存在を仮定したモデルによって島状構造の面積密度の飽和値を表す式を得た。これを適用することにより、実験的に得られた Arrhenius プロットの傾きから、In の吸着原子のマイグレーションの活性化エネルギーが 4.0 eV と求められた。

本章で提示したモデルは，S-K モードにおける島の形成を理解する上で，定性的には役に立つと考えるが，定量的には満足できる結果を与えなかった。吸着原子のマイグレーションの活性化エネルギーは， ~ 1 eV であると考えられているが，本章のモデルによって得られた値は 4.0 eV だった。このような結果になった原因は，モデルが現実に対していい近似になっていないためだと思われる。この点については，次章でさらに検討する。

参考文献

- [1] K. Tillmann, D. Gerthsen, P. Pfundstein, A. Förster, and K. Urban, *J. Appl. Phys.* 78, 3824 (1995).
- [2] W. Seifert, N. Carlsson, J. Johansson, M.-E. Pistol, and L. Samuelson, *J. Cryst. Growth* 170, 39 (1997).
- [3] A. Madhukar, T. R. Ramachandran, A. Konkar, I. Mukhametzhanov, W. Yu, and P. Chen, *Appl. Surf. Sci.* 123/124, 266 (1998).
- [4] A. Madhukar, Q. Xie, P. Chen, and A. Konkar, *Appl. Phys. Lett.* 64, 2727 (1994).
- [5] J. Oshinowo, M. Nishioka, S. Ishida, and Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* 65, 1421 (1994).
- [6] R. Leon, C. Lobo, T. P. Chin, J. M. Woodall, S. Fafard, S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, and M. A. Stevens Kalceff, *Appl. Phys. Lett.* 72, 1356 (1998).
- [7] B. Junno, T. Junno, M. S. Miller, and L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.* 72, 954 (1998).
- [8] B. Lewis, and D. S. Campbell, *J. Vac. Sci. Technol.* 4, 209 (1967).
- [9] T. Irisawa, Y. Arima, and T. Kuroda, *J. Cryst. Growth* 99, 491 (1990).
- [10] S. Clarke, and D. D. Vvedensky, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2235 (1987).

- [11] D. Leonard, K. Pond, and P. M. Petroff, Phys. Rev. B 50, 11687 (1994).
- [12] N. P. Kobayashi, T. R. Ramachandran, P. Chen, and A. Madhukar, Appl. Phys. Lett. 68, 3299 (1996).
- [13] T. R. Ramachandran, R. Heitz, P. Chen, and A. Madhukar, Appl. Phys. Lett. 70, 640 (1997).
- [14] S. Stoyanov, and D. Kashchiev, in Current Topics in Materials Science, Vol. 7, edited by E. Kaldis (North-Holland, Amsterdam, 1981), Chap. 2, pp. 69--141.
- [15] S. Stoyanov, Appl. Phys. A 50, 349 (1990).
- [16] Landolt-Börnstein, New Series, Vol. IV / 19A, edited by W. Martienssen (Springer, Berlin, 1999). 気体は , 単原子気体を意味する。

第 7 章 量子ドットの臨界核サイズ

7.1 はじめに

本章では，第 6 章で検討した実験結果を，より精密なモデルでさらに考察する。第 6 章では，量子ドットの密度の温度変化から，吸着原子のマイグレーションの活性化エネルギーを求めたが，定量的に満足できる結果が得られなかった。その原因は，実験結果の解析に用いたモデルにあると考え，本章では，実際の成長に対してもっと精度の高い近似になっていると思われるモデルによって，同じ実験結果の再検討を試みた。

本章の要旨は，以下のとおりである。Stranski-Krastanow (S-K) モードによって形成される InAs 島状構造の形成における臨界核に含まれる In 原子数（臨界核サイズ） i^* が 1-10 と求められた。分子線エピタキシー（MBE）の S-K モードによって GaAs (001) 面上に InAs 島を形成させ，飽和密度を求めた。飽和密度の Arrhenius プロットから求めた活性化エネルギー E_A の値は 2.0 eV だった（第 6 章）。参考文献から推定した，In 吸着原子のマイグレーション（表面拡散）の活性化エネルギーは 1.6 eV だった。 i^* はこれら 2 つの値から求められた。S-K 成長に共通の E_A の値 ~ 2.0 eV は，小さな i^* に由来すると考えられる。

7.2 実験方法と結果

結晶成長は MBE 法でおこなった。GaAs (001) 基板の上に 2 分子層（ML）の InAs を 450-530 の範囲の成長温度で成長させた。大気中で原子間力顕微鏡（AFM）による観察をおこなった。AFM 像から S-K 島の面積密度を求め，密度の成長温度依存性を得た。実験方法の詳細は第 6 章で述べた。

得られた島の密度の Arrhenius プロットを図 7-1 に示す。温度が高いほど密度が低くなっている。これは，温度が高いほど吸着原子の拡散長が長くなるためだと考えられる [1-8]。回帰直線から，活性化エネルギー E_A は 2.0 eV と求められた。ここで， $N_s \propto \exp(-E_A/k_B T_s)$ とした。この結果は，これま

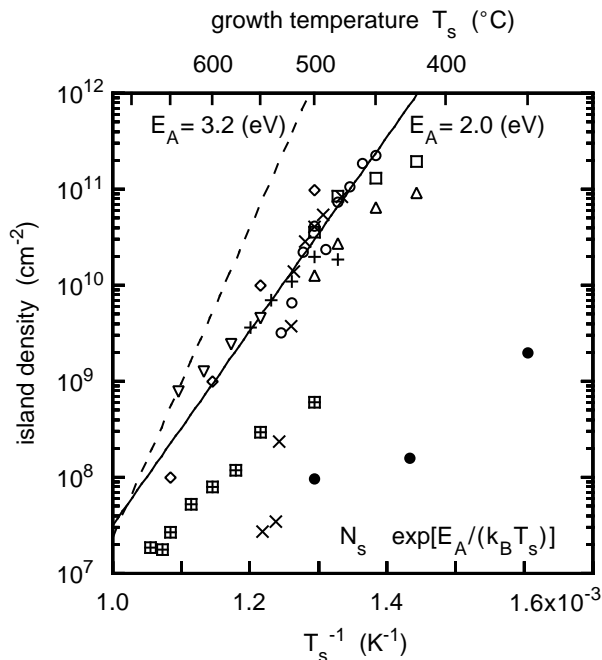


図 7-1 S-K 島の密度の Arrhenius プロット。○:2 ML InAs/GaAs(本研究); □:1.74 ML InAs/GaAs [1]; △:6 ML InAs/GaAs [2]; +:12 ML In_{0.6}Ga_{0.4}As/GaAs [3]; ×:GaSb/GaAs [4]; ◇:2.5ML In_{0.5}Ga_{0.5}As/GaAs MOCVD [5]; ▽:3.5 ML InP/GaAs MOCVD [6]; 田:10 nm InAs/GaAs MOCVD [7]。比較のため、Volmer-Weber モードに関する結果(●:1 ML InAs/GaP)[8] も示されている。有機金属気相成長法(MOCVD)の結果(◇, ▽, 田)以外は MBE に関する結果である。実線は 2 ML の InAs/GaAs 成長のデータ(○)に対する回帰直線である。この直線の傾きから、活性化エネルギー E_A は 2.0 eV と求められた。高温側の 2 点は、In の基板からの脱離が予想されるので、回帰直線を求める際に無視した。破線は $E_A=3.2$ eV に対応する傾きを示す(§ 7.3.4 を参照)。

で報告されている他の研究結果と一致する [1-7]。どの論文でも，S-K 成長の密度は，温度が高くなるほど低くなり， E_A はおおむね 2.0 eV である。

7.3 考察

7.3.1 島の飽和密度の表式

島状成長がおこったときの島の飽和密度の表式について検討する。1960 年代・70 年代には金属を蒸着したときにできる島が研究の中心だった [9]。このときの議論を，S-K 成長にそのまま適用することができる。Frankl と Venables は島の飽和は吸着原子の枯渇によっておこるとした [10]。彼らの理論は，S-K 島の核形成の解析にも適用できる。

核形成理論は島の飽和密度の表式を与えてくれる。その理論が S-K モードに適合するかどうかを判断するために，島の密度の飽和の原因を考慮しなければならない。理論において，島の密度の飽和は，(1) 島どうしが合体することによって島の密度が減少する，(2) 吸着原子の枯渇によって核形成がおこらなくなる，の 2 つの原因によっておこる。S-K 成長では，密度の飽和は合体ではなく，安定核の捕獲による吸着原子の枯渇によっておこると考えられている。したがって，合体によって飽和するという可能性は検討しなかった。事実，GaAs 上に InAs を 2 ML 成長させたときには，密度はほぼ飽和しているが，格子緩和した大きな島はわずかしか観察されない。つまり，S-K 島の密度は合体によって飽和しているわけではない。

島の飽和密度を表す式は，多くの研究者によって示されている。MBE による成長では，完全凝縮がおこる，つまり，入射したすべての原子が成長に寄与し基板から脱離しない，ような条件を選んでいると考えられるので，完全凝縮の場合について考察する。Routledge と Stowell は，3 次元島の合体による飽和について，数値計算から，経験的に

$$N_s = \exp \left(E_f + i^* E_{\text{diff}} \right) / \left(i^* + \frac{5}{2} k_B T_s \right) \quad (7-1)$$

という式を提示し [11]，のちに Stowell と Hutchinson はこれを解析的に導いた [12]。また，同じ論文の中で 2 次元島の合体による飽和について，

$$N_s = \exp\left\{\frac{E_i + i^* E_{\text{diff}}}{(i^* + 2)k_B T_s}\right\} \quad (7-2)$$

という式を解析的に導いている [12]。しかし、これらは合体による飽和を考
えているので、S-K 成長には適用できない。

Frankl と Venables は、吸着原子の枯渇によって島の密度が飽和したとき、
すなわち表面に入射する原子がすべて安定核に捕らえられ、核形成がおこら
ないときを想定し、密度の表式を求めた [10]。彼らは、以下の仮定に基づい
て核（島）の密度のレート方程式を解くことによって飽和密度を求めた：(1)
表面に入射した原子は必ず凝集し、基板から脱離することはない；(2) 吸着原
子は表面に一様に分布する；(3) i^* は一定の値をもつ；(4) 安定核は絶対に安
定であり、安定核から原子が脱離することはない；(5) 臨界核以下の大きさの
核は、準平衡状態になっている（準安定核のサイズ分布を考慮した）。

Frankl と Venables による導出は以下のとおりである [10]。 i 個の原子
からなる核の密度 n_i に関するレート方程式は、表面に入射する原子の流束 J
と i 個の原子からなる核が吸着原子を捕獲して $(i+1)$ 個の原子からなる核に
成長する単位面積あたりの正味のレート $U_{i \rightarrow i+1}$ によって、

$$\frac{dn_1}{dt} = J - 2U_{1 \rightarrow 2} - U_{j \rightarrow j+1} \quad (7-3)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = U_{i-1 \rightarrow i} - U_{i \rightarrow i+1} \quad (7-4)$$

と表される。これを先の仮定を考慮して解くと、安定核密度の飽和値 N_s は、

$$N_s = \frac{\sigma_i C_i N_0^2}{(i^* + 2)\sigma_s^{i^*+2}} \frac{J}{v} \frac{1}{\exp\left\{\frac{E_i + (i^* + 1)E_{\text{diff}}}{(i^* + 3)k_B T_s}\right\}} \quad (7-5)$$

と与えられる。ここで、 N_0 は表面上の吸着原子のサイト密度、 v は吸着原子
の振動数、 i^* は臨界核サイズ（臨界核に含まれる原子数）、 E_{i^*} は臨界核の
結合エネルギー（臨界核を吸着単原子の集合に分解するのに必要なエネルギー
で正の値をもつ）、 E_{diff} は吸着原子のマイグレーション（表面拡散）の活性
化エネルギー、 k_B はボルツマン定数、 T_s は成長温度、 U_j は j 個の原子から
なる核に関する捕獲数とよばれる幾何学的な定数、 σ_s は安定核に関する捕
獲数の平均、 U_j は j 個の原子からなる核の分離数とよばれる幾何学的定数、
 C_{i^*} は $C_i = \prod_{j=2}^{i^*} (\sigma_{j-1}/\sigma_j)$ で与えられる定数（ $i^* = 1$ に対して $C_{i^*} = 1$ ）である。

\sum_j は島に隣接するサイトから捕獲されたサイトへ移動する確率の和, \sum_j' は島の外側の原子が島から離れる確率の和である。式 (7-5) は, 吸着原子の枯渇によって飽和した核の密度を表す式であり, S-K 島に適用できる。この式に基づいて議論を進める。InAs/GaAs の S-K 成長では, ~ 2 ML では密度がほぼ飽和しているため [13], InAs S-K 島の密度の Arrhenius プロットに式 (7-5) を適用することができる (図 7-1)。

- 族化合物半導体の成長においては, 族原子の挙動が成長を支配することが知られているので, 原子数は 族原子 (In) の数であると考えことにする。また, 完全凝縮という条件も, 族原子だけに適用される。

式 (7-5) は第 6 章よりも精密な理論によって導出されたものである。すなわち, 第 6 章では無視した準安定核のサイズ分布が, 式 (7-5) の導出では考慮されている [仮定 (5)] [式 (7-5) の温度因子に $i^* = 1$ を代入すると式 (6-5) の温度因子が得られる。このことから, 第 6 章で提示したモデルは, 仮定 (5) を考慮しなかったため, 本章のモデルの $i^* = 1$ の場合になっていることが推定される]。著者は, 第 6 章のモデルは S-K 島の核形成を, 少なくとも定性的には説明できるものと信じるが, 得られた結果は定量的には満足できるものではなかった。つまり, 得られた E_{diff} は 4.0 eV という値であり, これまでの予想とくらべて大きすぎる。本章では, 同じ実験結果を式 (7-5) によって解析し, 矛盾のない説明を得ようとするものである。Stowell は完全凝縮の場合について, 安定核に吸着原子が捕獲され, 安定核の周囲に吸着原子が枯渇した領域が存在することを仮定して, 定数因子を除いて式 (7-5) と同じ式を導出した [14]。安定核の周囲の枯渇領域を考慮した Stowell の結果 [14] と, これを無視して吸着原子の空間分布が一様であることを仮定した式 (7-5) [10] が一致することは注目に値する。

7.3.2 モデルの S-K モードへの適用可能性

前節で述べた, Frankl と Venables のモデルが InAs/GaAs 系の S-K モードに適用できるかどうかを検討する。ここでは, (1) Volmer-Weber モード

を想定したモデルを S-K モードに適用できるかどうか，(2) 吸着原子が安定核から脱離しないという仮定が妥当かどうか，(3) 自己サイズ制限効果，(4) 格子ひずみの効果，(5) エピタキシャル層 (InAs) と基板 (GaAs) の相互拡散の効果，について検討する。

第 1 に，モデルは S-K モードにおける島状成長に適用することができる。S-K モードにおける島状成長を含め，MBE によるエピタキシャル成長は吸着原子モデルによってよく記述できる [15]。吸着原子モデルでは，入射した原子は，表面に吸着し，表面をマイグレート (表面拡散) し，ステップ・サイトやキンク・サイトなどポテンシャル・エネルギーの低いサイトで結晶に取り込まれる。吸着原子モデルでは，吸着原子の挙動は， E_{diff} と E_{des} によってよく説明できる。ここで E_{des} は吸着原子の脱離の活性化エネルギーである。Frankl と Venables のモデルは吸着原子モデルとよく適合する。したがって，モデルは S-K モードの島状成長に適用することができる。

第 2 に，原子が安定核から脱離しないという仮定に基づいて求めた島の密度は，実際の値に近い。実際の成長では，安定核からの原子の脱離はおこる。しかし，島が消滅しない限り，脱離が密度に及ぼす影響は顕著なものではない。安定核から原子が脱離すると吸着原子の密度は増加し，吸着原子密度の増加は島の密度に影響を及ぼす。しかし，実際の成長では，安定核からの原子の脱離の効果が大きくなるのは島の密度が大きくなってからであり，核形成がさかんにおこる成長初期には安定核からの脱離が島の密度に与える影響は大きなものではない。

第 3 に，自己サイズ制限効果は島の密度に影響しない。S-K モードでは島のサイズは自動的に制限されるが，この効果は直径が 30 nm 程度以上の大きな島に限られる [16]。あとで述べるように，臨界核が数個の原子から成り立っているので，この効果は顕著なものではない。自己サイズ制限効果のために，吸着原子が大きな島に加わることができないので，吸着原子密度は増加するかもしれない。一般的に，島の密度は吸着原子密度の関数である。しかし，自己サイズ制限効果は大きな島でしか働かないので，密度がほとんど

飽和してからしかおこらない。したがって、この効果が密度に大きな影響は及ぼさない。

第 4 に、格子ひずみは島の密度に影響しない。吸着原子モデルで想定しているように、吸着原子が集まって核形成がおけるとすると、格子ひずみの効果は核形成の後に島の頂上にポテンシャルエネルギーが低いサイトを提供することにとどまる（島の頂上は格子緩和をしていて、吸着原子のポテンシャルエネルギーは低い）。

最後に、エピタキシャル層と基板との相互拡散の効果を検討する。S-K モードの島状成長において相互拡散がおこることが知られている [17] が、詳細は明らかではない。厚さ 1 ML のウェットティングレイヤーが成長後に残っていることから、相互拡散は島が形成されたあとにおこり、核形成の初期の段階ではあまりおこらないと考えられる。したがって、相互拡散が島の密度に及ぼす影響は小さいと考えられる。

7.3.3 拡散の活性化エネルギー E_{diff}

式 (7-5) に基づいて i^* について議論するためには、 E_{diff} を知る必要がある。正確には、GaAs に整合して成長した InAs 上での In の吸着原子の活性化エネルギー E_{diff} を知る必要がある。著者らの知る限り、In の E_{diff} を実験的に求めて報告した例はない。そこで、ここでは GaAs 上での Ga のマイグレーションの活性化エネルギー $E_{diff}(Ga)$ から In の値を推定することにする。報告されている $E_{diff}(Ga)$ はまちまちの値であり、ひとつの値が広く受け入れられているわけではないので、文献に載っている値を鵜呑みにすることなく、よく吟味してから値を採用する必要がある。

本節の議論の概略は以下のとおりである。 $(E_{des}(Ga) - E_{diff}(Ga))/2 = 0.34$ eV [18] と $E_{des}(Ga) = 2.5$ eV [19] から、 $E_{diff}(Ga)$ が 1.8 eV と求められ、この値から E_{diff} は 1.6 eV と求められる。 $E_{des}(Ga)$ は、GaAs 上の Ga の吸着原子の脱離の活性化エネルギーである。

Shitara と Nishinaga は GaAs (001) 微傾斜基板の上に GaAs を成長させ、

反射高速電子線回折 (RHEED) 振動の発生 / 消滅 (2次元核形成 / ステップ・フロー成長に対応) の臨界条件から, Ga 吸着原子の拡散長 λ_s の温度依存性を測定した [18]。GaAs (001) 面上での Ga のマイグレーションに関して, λ_s に対する活性化エネルギー $(E_{\text{des}}(\text{Ga}) - E_{\text{diff}}(\text{Ga})) / 2$ を 0.34 eV と結論づけた。 $(E_{\text{des}}(\text{Ga}) - E_{\text{diff}}(\text{Ga})) / 2$ をが得られたのは, λ_s が原子の入射から脱離までの距離

$$\lambda_s = \sqrt{D_s \tau_s} = a \exp\left[\frac{(E_{\text{des}} - E_{\text{diff}})}{2k_B T_s}\right] \quad (7-6)$$

だからである。ここで, D_s は表面拡散定数

$$D_s = \nu a^2 \exp\left(-E_{\text{diff}} / k_B T_s\right), \quad (7-7)$$

τ_s は吸着原子の滞在時間

$$\tau_s = \nu^{-1} \exp\left(-E_{\text{des}} / k_B T_s\right), \quad (7-8)$$

a は隣接する吸着サイト間の距離である。

GaAs 上での Ga のマイグレーションの活性化エネルギー $E_{\text{diff}}(\text{Ga})$ については, 他にも報告例がある。Neave らは, Shitara と Nishinaga と類似した方法で, 活性化エネルギーを 1.3 eV と報告した [20]。Van Hove と Cohen は RHEED パターンのビームプロファイルをフィッティングし, 活性化エネルギーを 4.0 eV と報告した [21]。この 2 例がよく引用される報告例であるが, Nishinaga と Cho は, 彼らの議論を再検討し, $E_{\text{des}}(\text{Ga})$ を 1.7 eV と仮定することにより, 彼らの実験結果から $E_{\text{diff}}(\text{Ga})$ を 1.1 eV であると結論づけた [22]。Nishinaga らは先行する研究をふまえ, それらを再検討していることから, 彼らの結果は信頼するに値すると考えることができる。

したがって, ここでは Shitara と Nishinaga の値 $(E_{\text{des}}(\text{Ga}) - E_{\text{diff}}(\text{Ga})) / 2 = 0.34$ (eV) [18] を採用することにする。しかし, この値から $E_{\text{diff}}(\text{Ga})$ を求めるためには, まず Ga の脱離の活性化エネルギー $E_{\text{des}}(\text{Ga})$ を知らなくてはならない。そこで, GaAs (001) 面からの $E_{\text{des}}(\text{Ga})$ について考える。

Sugiyama ら [19] は走査型電子顕微鏡による断面観察による膜厚測定から, 成長レートの温度依存性を測定した。高温では成長レートが低くなっており, これを GaAs からの Ga の昇華によるものだとし, 活性化エネルギーが 4.9

eV と求めた。次に，Ga 供給，成長中断，As 供給，のサイクルを繰り返すと，中断時間が長いときに膜厚が減少した。彼らはこれを余分な Ga が脱離したためだとした。Ga の脱離レートの温度依存性から，活性化エネルギーが 2.5 eV と求められた。これは金属 In からの蒸発 (2.8 eV) に近い値であった (表 7-1)。

ここで，Sugiyama ら [19] の値を採用し， $E_{\text{des}}(\text{Ga})$ は 2.5 eV であると考えことにする。他のグループの報告例も，おおむね Sugiyama ら [19] の結果を支持するものである。Kojima らは，RHEED 振動の周期から GaAs の昇華のレートの温度依存性を求め，活性化エネルギーを 4.7 eV と求めた [25]。Van Hove と Cohen は，同様の方法で，活性化エネルギーを 4.6 eV と求めた [26]。Gibson らは，変調ビーム質量分析法で Ga 供給中の Ga の脱離の活性化エネルギーを求めた [27]。Ga と同時に As_2 を照射したときには活性化エネルギーは 4.0 eV， As_4 を照射したときには 2.9 eV と求められた。これらの値は， ~ 2.5 eV と ~ 4.9 eV の 2 つに分類することができる。Ga の昇華熱は 2.8 eV，GaAs の昇華熱は， As_2 が生成されるとき 4.7 eV， As_4 が生成されるとき 4.1 eV である (表 7-1)。 ~ 2.5 eV の活性化エネルギーは Ga の単吸着原子 (または微小な Ga 液滴から) の昇華に対応し， ~ 4.9 eV の活性化エネルギーは GaAs の昇華に対応すると考えられる (昇華の活性化エネルギーは昇華熱と等しいとみなした)。

これらのことから， E_{diff} は 1.6 eV であると結論づけられる。 $(E_{\text{des}}(\text{Ga}) - E_{\text{diff}}(\text{Ga})) / 2 = 0.34$ (eV) [18] と， $E_{\text{des}}(\text{Ga}) = 2.5$ eV [19] から， $E_{\text{diff}}(\text{Ga})$ は 1.8 eV と求められる。この $E_{\text{des}}(\text{Ga})$ や $E_{\text{diff}}(\text{Ga})$ はこれまでに報告されているもっとも確かな値であると考えられる。これを，GaAs，InAs における結合 1 本あたりの結合エネルギー 1.659 eV，1.516 eV に比例するとして (表 7-1，InAs と GaAs は - 原子対あたり 4 本の結合をもつことに注意せよ)， E_{diff} は 1.6 eV と求められる。

7.3.4 臨界核サイズ i^*

実験結果から求めた E_A は 2.0 (eV) , 参考文献から推定した E_{diff} は 1.6 eV である。この 2 つの値と , 熱力学的データから求めた E_{i^*} とから , i^* が 1-10 と求められる。S-K 成長に共通の $E_A \sim 2.0$ eV は , i^* の小さな値に由来すると結論づけられる。

i^* と E_{i^*} の関係式を導く。式 (7-5) から ,

$$\frac{E_{i^*} + (i^* + 1)E_{\text{diff}}}{i^* + 3} = E_A \quad (7-9)$$

である。これに $E_A = 2.0$ eV (図 7-1) と $E_{\text{diff}} = 1.6$ eV (§ 7.4.3) を代入して ,

$$E_{i^*} = (0.4i^* + 4.4) \text{ (eV)} \quad (7-10)$$

となる。

ここで , E_{i^*} として適当な値を仮定し , i^* を求める。

まず , 熱力学的データから E_{i^*} を推定する。 E_{i^*} を求めるために , バルクの InAs を吸着単原子に分解するのに必要な熱 (エンタルピー) について考える。 InAs を分解して In を吸着単原子にするのに必要な熱は , InAs の原子化熱とは異なる。ここでは , InAs(solid) が In(solid) と $\text{As}_2(\text{gas})/2$ に分解するのに必要な熱 , すなわち InAs 仮想分子 1 個あたり 1.6 eV をとることにする (表 7-1) 。 Ga の吸着原子の吸着熱が Ga(solid) の昇華熱に近いことと , このとき As の昇華に関するエネルギーがあらわれないことから , In は In(solid) に , また As は $\text{As}_2(\text{gas})/2$ と仮定した。ここで , As_4 ではなく As_2 にしたのは , 上で議論したように (§ 7.4.3) GaAs の昇華が As_2 への昇華で説明できるからである。 In は吸着原子になり , As は As_2 として表面にゆるやかに結合している状態を考えることにする。

以下に述べるように , i^* は 10 以下であることがわかる。

第 1 に , 熱力学的な考察から , E_{i^*} は In-As 原子対あたり 1.6 eV とすると , i^* は 4 と求められる。もし , 島を分解するのに必要な熱がバルクと同じだとすると , 島を吸着原子に分解するのに必要な熱は In-As 原子対あたり (In 原子 1 個あたり) 1.6 eV , すなわち $E_{i^*} = i^* \times 1.6$ (eV) である。これと式 (7-4) から $i^* = 4$ が得られる。バルクの結合エネルギーと島の結合エネル

ギーを同一視することは、表面の効果を無視することである。表面の原子は結合数が内部の原子よりも少ないと考えられるので、この近似は E_{i^*} を過大評価したことにあたる。

第2に、1.6 eV という値を離れて、結合数を考慮する単純なモデルを適用して E_{i^*} を求めると、 i^* は 1-4 と求められる。ここでは、島における原子対あたりの結合エネルギーはバルクと同じであり、すべての In-As 原子対が 1-4 の範囲の同じ数の結合をもつと考える。吸着原子になっても最低 1 本の結合をもつので、島が単原子に分解されるときに切断される結合は 1 本、2 本、3 本のいずれかである。InAs の原子化熱は In-As 原子対あたり 6.1 eV (表 7-1) であり、InAs では In-As 原子対あたり 4 本の結合が存在するので、結合 1 本あたり 1.5 eV である。原子対あたりの切断される結合の数を n_b とすると、 $E_{i^*} = i^* \times n_b \times 1.5$ (eV) ($n_b = 1, 2, 3$) である (上の議論での 1.6 eV という値は、 $n_b = 1$ を仮定したことにあたる。)。これと式 (7-6) とから、 $n_b = 1$ に対して $i^* = 4$ 、 $n_b = 2$ に対して $i^* = 2$ 、 $n_b = 3$ に対して $i^* = 1$ が得られる。

第3に、 i^* が大きいと仮定すると、実験結果と矛盾する。これまでの議論で、 E_{i^*} は i^* とともに大きくなるのだから、式 (7-4) において、 i^* が変わっても E_A はあまり変わらず、ほぼ一定の値をとるのではないかと、という疑問が生じる。この点について考察する。もし、 i^* が大きいなら、 E_{i^*} は i^* に比例する。ここで、 E_{bind} を原子対あたりの結合エネルギーとすると、 $E_{i^*} = i^* \times E_{\text{bind}}$ である。このとき、

$$E_A = \frac{i^* E_{\text{bind}} + (i^* + 1) E_{\text{diff}}}{i^* + 3} \quad E_{\text{bind}} + E_{\text{diff}} \quad (i^*) \quad (7-11)$$

である。この場合、 E_A は一定の値をとり、 E_A から i^* を求めることはできない。もし i^* が大きく、かつ $E_{\text{bind}} = 1.6$ (eV)、つまり $E_{i^*} = i^* \times 1.6$ (eV) だとすると、 $E_{\text{diff}} = 1.6$ (eV) と式 (7-11) とから、近似的に $E_A = 3.2$ (eV) となる。この値は、島の密度の Arrhenius プロットにおいて、実験結果 ($E_A = 2.0$ eV) と全く異なる傾きを与える (図 7-1)。この矛盾は、 i^* が大きいと考えたためにおきたものである。結果として、 i^* は小さいと結論づけることがで

きた。

以上の考察から， i^* は1-10であると結論される（ i^* はIn原子だけの数である）。これまでに報告された i^* の値もこれと矛盾しない[7, 28]。上の考察では i^* として1-4しかでてこなかったが，実験誤差なども考慮して，1-10とした。

すでに述べたように，材料・厚さ・成長条件にかかわらず， $E_A \sim 2.0$ eVはS-K成長に共通の値である（図7-1）。本章では，InAs S-K島の $E_A = 2.0$ eVから， i^* を1-10と求めた。 i^* もまたS-Kモードに共通の値をとるのではないかという推測が成り立つ。共通の E_A は小さな i^* に帰することができる。

7.3.5 臨界核サイズの意味

第1章で述べたように，臨界核サイズは，平衡/非平衡の度合の目安になるパラメータである。非平衡であるほど臨界核サイズは小さく，平衡であるほど臨界核サイズは大きい。したがって，臨界核サイズは，成長が平衡でおこるか非平衡でおこるか検討する上で，重要な指標となる。よく知られている結晶成長の方法としては，融液成長が平衡に近く，臨界核サイズは無限大である。これに対し，真空蒸着は非平衡の度合が高く，臨界核サイズは1であると考えられている。

本研究で得られた，S-KモードによるGaAs基板上でのInAs島状構造の成長に関する臨界核サイズは1-10である。この値は，真空蒸着にも匹敵する値であり，島状構造の形成が非平衡でおこることを示唆している（図7-2）。これは，上で述べた，島状構造と吸着原子との間の平衡が，成り立っていないということを意味する。これは，次のように説明される。島状構造の形成は，分子線を表面に照射している間におこる。分子線の照射は，表面に吸着原子を供給することにあたる。このため，バランスが崩れ，吸着原子が島状構造に捕らえられる過程が逆の過程に対して卓越し，非平衡になったのだと説明することができる。

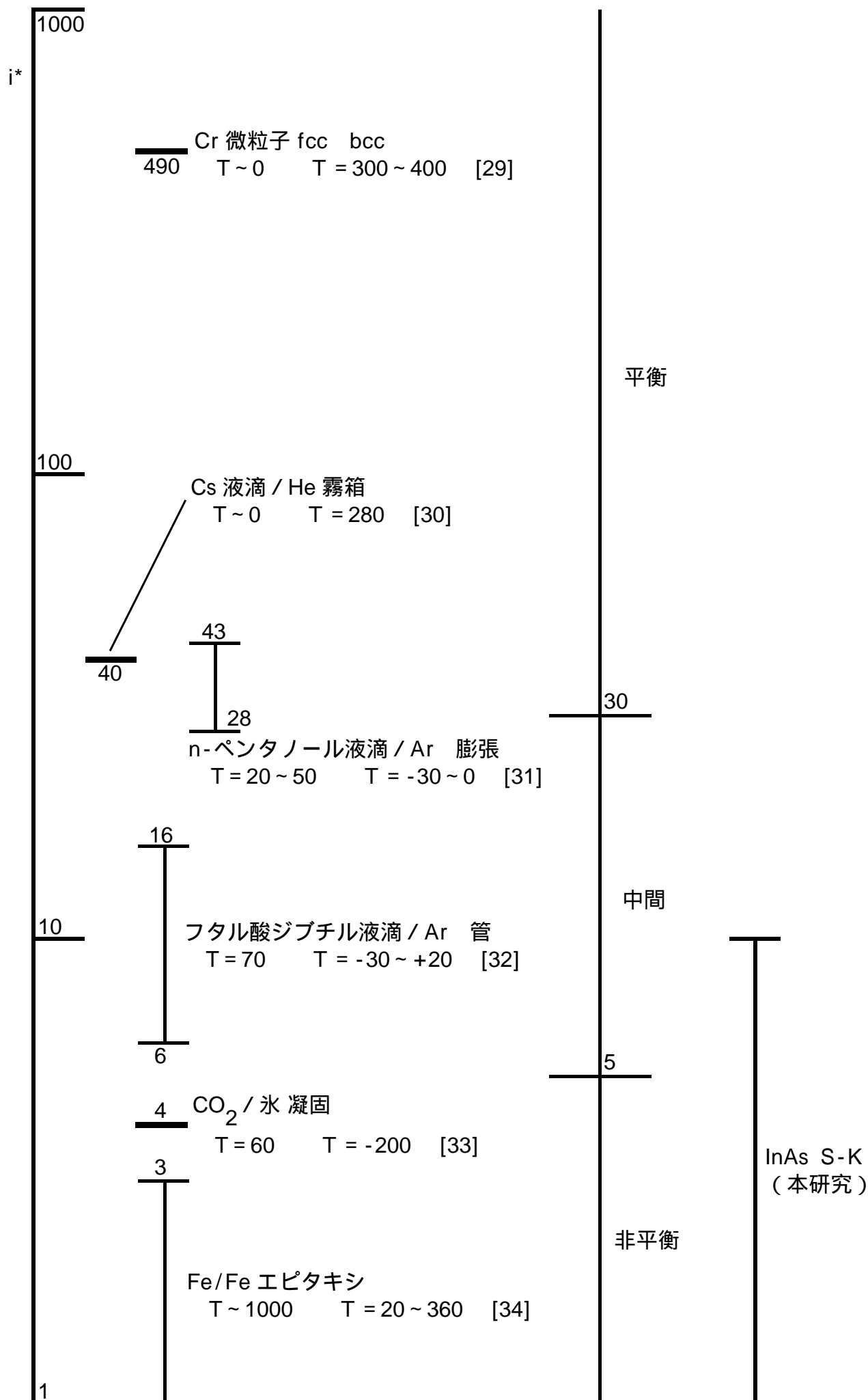


図 7-2 臨界核サイズ i^* と平衡 / 非平衡の度合 [29-34]。

7.4 まとめ

S-K モードで形成される InAs 島の密度の温度変化に対し、矛盾のない説明を与えることができた。島の飽和密度の活性化エネルギー $E_A = 2.0$ (eV) から、 i^* は 1-10 であると結論づけられた。S-K 成長において E_A はおおむね 2.0 eV になるという、共通の傾向を示す。この共通の傾向は、S-K 成長において、成長条件にかかわらず、 i^* が小さいためだと考えられる。この i^* から、S-K モードでの島状構造の形成は、非平衡でおこることがわかった。

表 7-1 参考文献 [23, 24] に記載されている標準生成エンタルピーから求めた 298.15 K , 100 kPa における反応熱。すべての反応は吸熱反応である。(s) は固体 , (g) は気体を意味する。In(g) , Ga(g) , As(g) は単原子気体を意味する。

反応	反応熱	
	(kJ·mol ⁻¹)	(eV)
Ga(s) → Ga(g)	272.0	2.819
GaAs(s) → Ga(g) + As ₂ (g)/2	449.0	4.654
GaAs(s) → Ga(g) + As ₄ (g)/4	395.1	4.095
GaAs(s) → Ga(g) + As(g)	640.2	6.636
InAs(s) → In(g) + As(g)	585.0	6.064
InAs(s) → In(s) + As ₂ (g)/2	153.1	1.587

参考文献

- [1] A. Madhukar, T. R. Ramachandran, A. Konkar, I. Mukhametzhanov, W. Yu, and P. Chen, *Appl. Surf. Sci.* 123/124, 266 (1998).
- [2] A. Madhukar, Q. Xie, P. Chen, and A. Konkar, *Appl. Phys. Lett.* 64, 2727 (1994).
- [3] K. Tillmann, D. Gerthsen, P. Pfundstein, A. Förster, and K. Urban, *J. Appl. Phys.* 78, 3824 (1995).
- [4] T. Wang, and A. Forchel, *J. Appl. Phys.* 85, 2591 (1999).
- [5] J. Oshinowo, M. Nishioka, S. Ishida, and Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* 65, 1421 (1994).
- [6] W. Seifert, N. Carlsson, J. Johansson, M.-E. Pistol, and L. Samuelson, *J. Cryst. Growth* 170, 39 (1997).
- [7] R. E. Welser, and L. J. Guido, *Appl. Phys. Lett.* 68, 912 (1996).
- [8] R. Leon, C. Lobo, T. P. Chin, J. M. Woodall, S. Fafard, S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, and M. A. Stevens Kalceff, *Appl. Phys. Lett.* 72, 1356 (1998).
- [9] K. Yagi, *Butsuri* 28, 108 (1973) (in Japanese).
- [10] D. R. Frankl, and J. A. Venables, *Adv. Phys.* 19, 409 (1970).
- [11] K. J. Routledge, and M. J. Stowell, *Thin Solid Films* 6, 407 (1970).
- [12] M. J. Stowell, *Philos. Mag.* 21, 125 (1970).
- [13] M. J. Stowell, and T. E. Hutchinson, *Thin Solid Films* 8, 41 (1971).
- [14] D. Leonard, K. Pond, and P. M. Petroff, *Phys. Rev. B* 50, 11687 (1994).
- [15] W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 234, 299 (1951).
- [16] K. Yamaguchi, K. Yujobo, and T. Kaizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, L1245 (2000).

- [17] T. Haga, M. Kataoka, N. Matsumura, S. Muto, Y. Nakata, and N. Yokoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, L1113 (1997).
- [18] T. Shitara, and T. Nishinaga, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, 1212 (1989).
- [19] N. Sugiyama, T. Isu, and Y. Katayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L287 (1989).
- [20] J. H. Neave, P. J. Dobson, B. A. Joyce, and J. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 47, 100 (1985).
- [21] J. M. Van Hove, and P. I. Cohen, *J. Cryst. Growth* 81, 13 (1987).
- [22] T. Nishinaga, and K.-I. Cho, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L12 (1988).
- [23] Landolt-Börnstein, New Series, Vol. IV / 19A, edited by W. Martienssen (Springer, Berlin, 1999).
- [24] Landolt-Börnstein, New Series, Vol. III / 17a, edited by K. -H. Hellwege (Springer, Berlin, 1982).
- [25] T. Kojima, N. J. Kawai, T. Nakagawa, K. Ohta, T. Sakamoto, and M. Kawashima, *Appl. Phys. Lett.* 47, 286 (1985).
- [26] J. M. Van Hove, and P. I. Cohen, *Appl. Phys. Lett.* 47, 726 (1985).
- [27] E. M. Gibson, C. T. Foxon, J. Zhang, and B. A. Joyce, *Appl. Phys. Lett.* 57, 1203 (1990).
- [28] Y. Ebiko, S. Muto, D. Suzuki, S. Itoh, K. Shiramine, and T. Haga, *Phys. Rev. Lett.* 80, 2650 (1998).
- [29] S. H. Huh, H. K. Kim, J. W. Park, and G. H. Lee, *Phys. Rev. B* 62, 2937 (2000).
- [30] J. A. Fisk, M. M. Rudek, J. L. Katz, D. Beiersdorf, and H. Uchtmann, *Atmospheric Res.* 46, 211 (1998).
- [31] J. Hrubý, Y. Viisanen, and R. Strey, *J. Chem. Phys.* 104, 5181 (1996).
- [32] V. B. Mikheev, N. S. Laulainen, S. E. Barlow, M. Knott, and I. J. Ford, *J. Chem. Phys.* 113, 3704 (2000).

[33] C. E. Bryson III, and L. L. Levenson, *Surf. Sci.* 43, 29 (1974).

[34] J. G. Amar, and F. Family, *Phys. Rev. Lett.* 74, 2066 (1995).

第 8 章 総括

分子線エピタキシー (MBE) の Stranski-Krastanow (S-K) モードで InAs 島状構造を成長させ、原子間力顕微鏡 (AFM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。断面の TEM 観察によって埋め込まれた内部の構造を観察し、AFM によって表面を観察した。

第 3 章、第 4 章、第 5 章では、InAs 島の層 (量子ドット層) と GaAs の中間層とを交互に成長させた、量子ドット積層構造を作製し、観察した。

第 3 章および第 4 章では、厚い中間層をもつ積層構造の作製を試み、単層構造とあわせて構造を調べ、格子欠陥について明らかにした。まず、厚い中間層をはさんで、量子ドット層を 20 層、積層させることに成功した。InAs/GaAs 系で 20 層の積層は本研究がはじめてである。次に、量子ドット層には、量子ドットの他に、格子緩和をおこした InAs の大きい島状構造がみられた。この大きい島の上から発生する貫通転位が観察された。転位は、 $[1\bar{1}2]$ 方向と $[\bar{1}12]$ 方向の 30° 転位であった。貫通転位は、大きい島とその上の GaAs との格子不整合によって発生したと考えられる。貫通転位はしばしば 2 本が対になって V 字型の転位として観察されるが、異なる Burgers ベクトルをもっている。転位の発生機構は、(1) 2 つの大きな島が合体し、そこから発生した、(2) 緩和した大きな島状構造と GaAs との間のミスフィットによって発生し、 $\{111\}$ 面にそって貫通した、の 2 通りがある。(2) については、(001) 面 (基板表面) 内で発生した 60° 転位が $\{111\}$ 面にそって立ち上がったと考えることができる。転位の発生機構について考察したのは、本研究がはじめてである。

第 5 章では、近接積層試料の構造を明らかにした。中間層の厚さを変えた試料を作製し、サイズと密度の変化を系統的に調べ、変化がおこった機構を説明した。1.8 ML の InAs 5 層と層厚 d の GaAs 4 層からなる近接積層試料を作製した。中間層厚 d が 3, 6, 10, 20 nm の 4 種類の積層構造と単層試料を観察した。最上層の島のサイズと密度の d に対する変化は、(1) 島が上

下に積層する確率の変化，(2) 島の頂上からの In の脱離，(3) In の表面偏析，を考慮することによって説明された。観察された島の AFM 像は長軸が [110] 方向の楕円形であり，長軸と短軸の長さの比は 1:0.8 であった。この AFM 像は，島が特定の面指数をもった表面（ファセット）によって構成されていることを反映している。近接積層構造で中間層厚を変えて系統的にサイズ・密度の変化を説明したのは，本研究がはじめてである。

第 3 章と第 4 章の厚い（70 nm）中間層をはさんだ積層試料では，上の層での島の位置と下の層での島の位置との間に相関はみられなかった。一方，第 5 章の薄い（10 nm）中間層をはさんだ近接積層試料では，成長方向に島が積み重なったコラム構造がみられた。

第 6 章と第 7 章では，S-K モードによって形成させた島状構造の面積密度の温度変化を調べ，成長機構と関連させて考察した。成長温度が高くなるにつれ，島の面積密度とサイズは大きくなった。この実験事実は，温度とともに吸着原子の拡散長が長くなることから説明できる。密度の Arrhenius プロットの傾きから求めた活性化エネルギー E_A は 2.0 eV だった。また，この E_A は S-K モードに共通の値であることもわかった。S-K モードによって形成される島状構造の密度の Arrhenius プロットの活性化エネルギーが共通する値をもつことを指摘したのは，本研究がはじめてである。

この S-K モードに共通の E_A の値を説明するため，第 6 章では，モデル的な検討をおこなった。そのモデルとは，島の周囲に捕獲領域を考え，この捕獲領域の中に存在する吸着原子の数が臨界核サイズよりも少なくなると，核形成がおこらなくなる，というものである。このモデルを実験結果に適用したが，得られた In 吸着原子のマイグレーションの活性化エネルギーは 4.0 eV という，予想される値（ ~ 1 eV）よりもはるかに大きい値だった。これは，このモデルが現実に適合していないことを意味する。

一方，第 7 章では金属の島状成長に関するモデルを適用した。その結果，臨界核サイズが 1-10 と求められた。第 7 章のモデルは，第 6 章のモデルよりも精密なモデルであり，たとえば，第 6 章では無視した，準安定核のサイ

ズ分布が考慮されている。このモデルによって、核形成に関して、矛盾のない説明を与えることができた。また、この臨界核サイズから、S-K モードによる島状構造の形成は、真空蒸着に匹敵する非平衡でおこると結論づけることができる。S-K モードに関して、 E_A と臨界核サイズが関連していることを指摘し、また、島状構造の形成の平衡 / 非平衡の割合について考察したのは、本研究がはじめてである。

付録 島密度の表式の導出

S-K 成長における島の飽和密度の表式 [式 (7-5)] を求める。島の形成において密度の飽和がおこる原因として、(1) 付着原子の枯渇によって核形成がおこらなくなる、(2) 島の合体によって密度が減少する、の2つが挙げられる。アルカリハライド上に金属を蒸着する場合には(2)が重要であるが、MBEにおけるS-K成長では、(1)によって密度が飽和していると考えられる。

以下の仮定の下に、式を導出する。(1) 表面に入射した原子は完全に凝集し、基板から脱離することはない。(2) 実際には捕獲によって島の周囲では付着原子密度が低下すると考えられるが、付着原子は一様に分布すると仮定する。(3) 臨界核サイズは一定の値をもつ。(4) 安定核は絶対に安定であり、安定核から原子が脱離することはない。(5) 臨界核以下の大きさの核について、準平衡状態になっている。

i 個の原子からなる核の密度 n_i に関するレート方程式は、表面に入射する原子の流束 J と i 個の原子からなる核が $(i+1)$ 個の核になる単位面積あたりの正味のレート U_{i+1} によって、

$$\frac{dn_1}{dt} = J - 2U_{12} - \sum_{j=2} U_{j,j+1} \quad (\text{A-1})$$

$$\frac{dn_i}{dt} = U_{i-1,i} - U_{i,i+1} \quad (\text{A-2})$$

と表される。 $U_{i,i+1}$ は、 i 個の原子からなる核が付着原子を捕獲して $(i+1)$ 個の核になる単位面積あたりのレート $R_{i,i+1}$ と $(i+1)$ 個の核が原子を放出して i 個の核になるレート $R'_{i+1,i}$ の差

$$U_{i,i+1} = R_{i,i+1} - R'_{i+1,i} \quad (\text{A-3})$$

になる。ここで、

$$\begin{aligned} R_{i,i+1} &= \sigma_i D n_1 n_i \\ &= \sigma_i \frac{n_1}{N_0} n_i \nu \exp \left(-\frac{E_d}{k_B T_s} \right) \end{aligned} \quad (\text{A-4})$$

$$\begin{aligned} R'_{i+1,i} &= \sigma_i n_i N_0 D \exp \left(-\frac{E_i}{k_B T_s} \right) \\ &= \sigma_i n_i \nu \exp \left(-\frac{E_d}{k_B T_s} \right) \exp \left(-\frac{E_i}{k_B T_s} \right) \end{aligned} \quad (\text{A-5})$$

である。ただし、 σ_i は捕獲数とよばれる定数で 1 回のジャンプで捕獲サイトにジャンプできるサイトから捕獲サイトにジャンプする確率のすべての隣接サイトにわたる和、 σ_i^* は分離数で原子が核の外周サイトから外側にジャンプして核から離れる確率の全外周サイトにわたる和、 D は付着原子の表面拡散係数で、付着原子の振動数 ν 、サイト密度 N_0 、ボルツマン定数 k_B 、基板温度 T_s 、付着原子のマイグレーションの活性化エネルギー E_d によって $D = (\nu/N_0) \exp(-E_d/k_B T_s)$ と表される。 $E_i = E_i - E_{i-1}$ であり、 E_i は i 個の原子からなる核を i 個の付着原子に分解するために必要なエネルギーである。

仮定 (5) から、 $i \leq i^*$ に対して詳細釣り合いの原理

$$R_{i-1 \rightarrow i} = R_{i \rightarrow i-1} \quad (\text{A-6})$$

が成り立ち、これに式 (4, 5) を代入して n_i について解くと、

$$\begin{aligned} n_i &= \frac{\sigma_{i-1} n_1}{\sigma_i N_0} \exp \frac{E_i}{k_B T_s} n_{i-1} \\ &= \prod_{j=2}^i \frac{\sigma_{j-1}}{\sigma_j} \frac{n_1}{N_0^{i-1}} \exp \frac{E_i - E_{j-1}}{k_B T_s} \end{aligned} \quad (\text{A-7})$$

したがって、

$$n_i = B_i n_1^i \quad (\text{A-8})$$

$$B_i = \frac{C_i}{N_0^{i-1}} \exp \frac{E_i}{k_B T_s} \quad (\text{A-9})$$

$$C_i = \prod_{j=2}^i \frac{\sigma_{j-1}}{\sigma_j} \quad (\text{A-10})$$

となる。

仮定 (5) $U_{j-1 \rightarrow j} = 0$ ($j \leq i^*$) と仮定 (4) $R_{j+1 \rightarrow j} = 0$ ($j \leq i^*$) から、式 (1) は

$$\frac{dn_i}{dt} = J - \sigma_i^* D n_1 n_i^* - \sigma_s D n_1 n_s \quad (\text{A-11})$$

と書き直すことができる。ここで、 n_s は安定核密度

$$n_s = \sum_{j=i^*+1} n_j \quad (\text{A-12})$$

であり、 n_x は安定核に対する n_j の平均である。 $n_x = \sum_{j=k} n_j$ とおくと、

$$\begin{aligned} \frac{dn_x}{dt} &= \sum_{j=k} \frac{dn_j}{dt} = \left(U_{j-1 \rightarrow j} - U_{j \rightarrow j+1} \right) \\ &= U_{k-1 \rightarrow k} \end{aligned} \quad (\text{A-13})$$

という関係が導かれる。式 (12) を微分し、式 (13)、仮定 (4) と式 (8) を利用

して

$$\begin{aligned} \frac{dn_s}{dt} &= U_{i^*} n_{i^*+1} = R_{i^*} n_{i^*+1} = \sigma_{i^*} D n_i n_{i^*} \\ &= \sigma_{i^*} D B_{i^*} n_1^{i^*+1} \end{aligned} \quad (\text{A-14})$$

と書き直すことができる。

成長初期には $n_1 = Jt$ であるから，これを式 (14) に代入し，

$$\frac{dn_s}{dt} = \sigma_{i^*} D B_{i^*} (Jt)^{i^*+1} \quad (\text{A-15})$$

これを積分して，

$$n_s = \frac{\sigma_{i^*} D B_{i^*} J^{i^*+1} t^{i^*+2}}{i^*+2} \quad (\text{A-16})$$

を得る。

$dn_1/dt=0$ になるような $t=t_s$ において飽和がおこるものとする。式 (11) において第 2 項は第 3 項に対して無視できるほど小さいとし， σ_s は一定とする。式 (11) において $t=t_s$ で $dn_1/dt=0$ とし，これに $n_1 = Rt$ と式 (16) を代入し，

$$t_s = \frac{i^*+2}{\sigma_s \sigma_{i^*} D^2 B_{i^*} J^{i^*+1}} \exp\left(\frac{i^*+3}{v}\right) \quad (\text{A-17})$$

これを式 (16) に代入して， n_s の飽和値 N_s

$$N_s = \frac{\sigma_{i^*} C_{i^*} N_0^2}{(i^*+2)\sigma_s^{i^*+2}} \frac{J^{i^*+1}}{v} \exp\left(\frac{i^*+3}{v}\right) \frac{(i^*+1)E_d + E_{i^*}}{(i^*+3)k_B T_s} \quad (\text{A-18})$$

を得る。この式 (A-18) が式 (7-5) である。

謝辞

本研究の研究期間を通じ一貫してご指導いただいた北海道大学 武藤俊一教授に深く感謝します。また，本論文を作製するにあたりご指導いただいた北海道大学 山谷和彦教授と石政勉教授に感謝いたします。

結晶成長に関してご協力下さった富士通研究所 中田義昭氏と横山直樹博士，北海道大学 鳥海郁夫氏に感謝します。電子顕微鏡観察に関してご協力下さった北海道大学 柴山環樹博士，高橋平七郎教授，丸川健三郎教授，高田健治氏 長谷川英機教授，高知工科大学 谷脇雅文教授，富士通研究所 上田修博士に感謝します。原子間力顕微鏡観察に関しご協力下さった北海道大学 小崎完博士と佐藤正知教授に感謝します。

実験にご協力下さった北海道大学 半導体工学分野の歴代院生・学生諸君に感謝します。