

3次元原子配列制御による新半導体物質の創製とバンド構造設計

Creation and band-structure engineering of new semiconducting materials by three-dimensional atomic-ordering control

代表研究者 神戸大学工学部電気電子工学科助教授 中山 弘
Assoc. Prof., Dept. of Electrical and Electronic Eng., Faculty of Eng.,
Kobe Univ.
Hiroshi NAKAYAMA

協同研究者 神戸大学工学部電気電子工学科教授 西野 種 夫
Prof., Dept. of Electrical and Electronic Eng., Faculty of Eng., Kobe
Univ.
Taneo NISHINO

Recently observed "spontaneous" long range ordering in some III-V alloy semiconductors shows the possibility of the existence of new class of semiconductors with three-dimensional atomic ordered arrangements. Such structures are considered to be originated from the non-equilibrium process of the epitaxy. This work is a trial to control the atomic ordering "artificially". The purposes of this work are (1) study of two-and three-dimensional ordering in MBE grown alloy semiconductors grown with highly controlled molecular beam sources. (2) band-structure calculation and experimental study of ordered structures. (3) mechanism of the formation of atomic ordering during MBE process. The most important results obtained here is that the atomic ordering in heteroepitaxy, which accompanies the interface strain between the substrate and the epitaxial layer, is caused by the difference in the adsorption probabilities between the constituent atoms. We have formulated a theoretical model, called inter-layer atomic interaction model, of sticking coefficient of constituent atoms in pseudomorphic heteroepitaxial MBE process. The model takes into account the differences in the adsorption probabilities between the two column III elements in the case of $A^{III} B^{III} C^V$ pseudobinary alloy grown on $B^{III} C^V$ compound semiconductor substrate. Calculated results based on the model well explains the several features of experimental data of sticking coefficients of In and Ga atoms in MBE grown $In_{1-x} Ga_x As/GaAs(001)$ heterostructure system and also explains the presence of the atomic ordering.

研究目的

筆者らは1983年に、世界に先駆けて、液相成長 $InGaAs/InP(001)$ 混晶半導体系において III 族原子がその副格子上で規則的に配列した原子長距離秩序 (Long Range Order: LRO) 相を高分解能電子顕微鏡観察により発見した。それまでは混晶半導体では低温で相分離は起こっても長距離秩序など起こることはない信じられていた。その後、我々の発見や米国での研究を契機として種々の III-V 混晶系において LRO 相が発見され、今やエピタキシャル成長混晶半導体では一般的な現

象として受け入れられている。LRO の存在は、これまで混晶組成のみで半導体としての物性がデザインされていた混晶半導体に、原子配列という新しい自由度が付加されたことを示しており、従来の超格子のような 1 次元方向のみの周期の制御ではなく 3 次元的な原子配列を制御する本格的なバンド構造エンジニアリングができる可能性をも示している。そこで本研究の目的は混晶半導体系における原子配列の制御に関する実験的及び理論的研究を進めバンド構造エンジニアリングに関する指針を得ることにある。

具体的には(1)規則相の原子構造を規定する諸因子、例えば、基板方位、基板表面の再構成構造、基板とエピタキシャル薄膜の界面歪の効果(2)エピタキシャル成長法と規則化のメカニズム(3)2次元オーダーリングとその3次元オーダーリングへの発展過程(4)規則相の光学的、電気的性質などの諸問題を明らかにする。本研究から期待される成果を列挙すると、(1)混晶半導体におけるオーダーリングという基本的な問題であるが、それにもかかわらず世界的にも未開拓な基礎的問題に研究の焦点をあてその物理的機構が解明されること(2)混晶半導体のオーダーリングの制御に関する基礎的研究を行うが、この研究は通常の混晶半導体とは異なる新物質の開発につながっている。(3)規則相の電気的、光学的性質を調べ、原子的構造と物性との相関が明らかになり、混晶半導体系でのバンド構造エンジニアリングの指針が得られること、などである。

研究経過

今回の研究助成を受けて成された研究内容をテーマ別に列記すると、

テーマ1: III-V 混晶半導体エピタキシャル薄膜における2次元(表面)、3次元原子配列秩序構造の形成とそのバンド構造

テーマ2: 歪ヘテロエピタキシー過程における原子付着係数測定の実験と原子吸着確率を用いたMBE過程の理論

テーマ3: モデルポテンシャルを用いたGaAs系混晶半導体のMBE成長過程のモンテカルロシミュレーション法の開発

上記研究内容(1)を調べるために、分子線エピタキシー(MBE)、交互分子線エピタキシー(AMBE)を用いてGaAs, InP, InAs基板上にInGaAs混晶半導体の成長を行いGaAs(001)-As面上に形成されたIn, Ga 2元・2次元原子層にLROが存在するかどうか、また、そのLROがエピタキシャル過程でどの様に3次元的な規則化へと発展・進化するかという点について、反射高エネルギー電子線回折(RHEED)のその場観察によってこの発展過程を詳細に調べた。また3次元原子配列(規則構造)が制御された混晶半導体エ

ピタキシャル半導体薄膜のバンド構造を、偏光フォトルミネッセンスにより調べた。特に、原子配列の規則化による光学的バンドギャップの変化に注目して調べた。テーマ2に関して、実験としてはGaAs(001), InAs(001), InP(001)面上のInGaAs混晶半導体のMBE過程におけるIII族原子の付着係数の系統的な測定を行った。測定法としては筆者らが開発した、表面波励起オージェ電子分光法を用い、形成されたInGaAs表面数原子層の組成と結晶表面に到達したIn, Ga原子ビームフラックスとの関係より求めた。その結果は従来ビームフラックスや、表面組成に依存せず一定とされていた原子付着係数は、実はこれらの成長パラメーターに依存して複雑に変化することが分かった。そこで本研究過程において、それを解明すべく、整合格子歪と原子層間相互作用を取り入れた原子付着係数とMBE過程の理論的研究を進め、基本的にすべての実験データがその理論の枠組みの中で説明されることが分かった。更にこれらの研究結果に基づき混晶半導体の規則化と組成揺らぎ、成長表面の原子構造を解析するためのシミュレーションプログラムの開発と計算を行った。

研究成果

1. III-V 混晶半導体エピタキシャル薄膜における2次元(表面)、3次元原子配列秩序構造の作製とそのバンド構造

成長サイクル1周期内でのIII族原子の付着量が1原子層になるように制御された交互分子線成長法(Alternate Molecular-Beam Epitaxy: AMBE)を用い単原子層の形成過程を観察した。その結果、(In, Ga)2元面ではIn, Gaの相対組成に依存して種々の表面(再構成)構造が観察される。また数原子層の(In, Ga)/As層を形成しAs面の構造を観察すると通常のGaAs(001)-As面では観察されない表面構造が観察される。このような結果は、GaAs(001)面上に吸着したIn, Ga原子間には強く相互作用が働いており、その原子間相互によって表面原子オーダーリングが実現されていることを示唆している。さらにAMBE法によって形成された~10 nmのInGaAs表面の

RHEED 透過パターン（成長表面の 3 次元透過パターン）にはその原子オーダーリングに起因する超格子スポット及び散漫散乱が観察された。

混晶半導体の LRO 相の電子構造を調べるため、InGaP 混晶系を典型として、tight binding 法を用いたバンド構造計算を行うとともに、その電子構造を調べるために、偏光フォトルミネッセンス分光測定を行った。偏光を利用することによって、LRO による結晶対称性の変化に依って引き起こされる価電子帯の分裂エネルギーを測定した。その結果、(MOVPE 成長 InGaP においては) LRO は組成変調によって引き起こされており、そこに組成変調の振幅と価電子帯のエネルギー分裂が比例することが明らかになった。しかしながら、その組成変調と結晶成長パラメータ（成長温度、供給分子の量）との関係は明らかではない。

2. InGaAs/GaAs MBE における原子付着係数測定の実験と原子吸着確率を用いた MBE 過程の理論

一般に、半導体薄膜成長を問題にするときは基板と成長する薄膜とが異種のいわゆるヘテロエピタキシーを対象にしている。ここで問題になるのは (1) 基板とエピタキシー膜とでその格子定数が異なる (2) 基板原子とエピタキシー膜の原子とが異なる化学結合様式（配位、結合性）を有する場合である。(1) の場合に相当するのは化合物半導体の積層構造がその典型的な例であり、(2) の場合は半導体上に金属薄膜のエピタキシーをする場合等が該当する。ここでは (1) のケースの典型的な例として $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}(001)$ を取り上げた。ヘテロエピタキシーでは一般に基板とエピタキシー膜との間の格子整合を保つために (pseudomorphic growth) 格子歪（整合格子歪）が生ずる。これはマクロな格子歪である。GaAs 系のような共有結合半導体では更に化学結合ボンドの長さ、ボンド角がバルクのそれらから変位することによって整合歪により蓄えられたエネルギーが部分緩和される。これはいわばミクロな格子歪である。このミクロ、マクロな格子歪と関連する現象として

- (1) 擬 2 元混晶半導体系の長距離秩序
- (2) エピタキシャル成長様式の転移
- (3) 原子吸着確率の格子歪依存性
- (4) 歪系エピタキシーに独特な組成揺らぎ

がある。本研究ではこれらの点に関し、結晶成長過程における原子吸着確率の概念を導入し、その吸着過程に整合格子歪、原子層間の相互作用を取り入れることによって現象が統一的に理解されるということが明らかになった。次に述べるシミュレーションの結果によってこの吸着確率の整合格子歪依存性こそが、組成揺らぎ及び、原子配列におけるオーダーリングを引き起こす原因となることが初めて明らかになった。

3. モデルポテンシャルを用いた GaAs 系混晶半導体の MBE 成長過程のモンテカルロシミュレーション法の開発

実験結果によれば、In 原子の付着係数が In, Ga のフラックス強度（比）に依存し、かつ、In の相対的なフラックス強度の増加に対して逆に In の付着係数が減少する。この事実はエピタキシー過程において、In, Ga 原子間に整合歪によって誘起された相互作用が働いているということを示唆している。そこで、本研究では、歪系ヘテロエピタキシーの原子吸着確率モデルを考案しそれに基づいた Monte-Carlo 計算を行った。ここでは一番簡単なケースとして原子層間での相互作用を考慮して j -th layer での付着係数、 S_j を“原子吸着確率”、 p_i, q_i (p_1, p_2 は In 原子のそれぞれ下層の In, および Ga 原子への吸着確率、 q_1, q_2 は Ga 原子の In および Ga 原子への吸着確率) を導入して、

$$S_j(\text{In}) = p_1 C_{j-1} + p_2 (1 - C_{j-1}),$$

$$S_j(\text{Ga}) = q_1 (1 - C_{j-1}) + q_2 C_{j-1}$$

と定式化する。このモデルに基づいて Monte Carlo 計算を行った。その結果、

- (1) 吸着確率 p_i が 1.0 からずれると、In 組成、 C_j の初期揺らぎが存在する
- (2) 組成の集束値がフラックス比で決まる値よりも小さい値になっている。
- (3) In 付着係数のフラックス比 (In/Ga) 依存性を調べると In 付着係数はそのフラックス比が増大するのと反して減少する。

(4) 吸着確率が1.0より小さい値を有している場合(格子歪が存在している場合)その原子配列に秩序(少なくとも短距離原子配列秩序)が存在する。

ことが判明したがこれらの結果はすべて実験結果とよく対応している。

一方、表面原子構造の安定性とその相転移現象を理解するため、Keatingポテンシャルを用いた表面構造の全エネルギー計算を行った。3原子層までの表面層原子の原子変位を考えその最低エネルギー状態を求めるという手法で計算した。その結果

- (1) Si(001)2×1非対称ダイマー構造が再現されたのだがその非対称ダイマーの規則的配列という点では従来の理論的結果のようなc(2×4)にはなっていない。
- (2) GaAs(001)ダイマー構造に関してはAs-Asダイマー結合あるいはGa-Ga結合のポテンシャルパラメータの値そのものが得られておらず検討を要するが、計算結果によれば、GaAs(001)-As面においては、2×4, c(2×8)構造のエネルギーはほぼ等しく(2×4構造の方が低い)実際には共存し得ること。As-Asミッシングタイマーに位置する第2層のGa-Gaダイマーボンドの形成のために表面As原子のバックリングが引き起こされることが判明した。今後の課題としては、この再構成表面上に吸着した、In, Gaの吸着サイトを決定することである。これらの点については現在研究続行中である。

今後の課題と発展

以上、本研究仮題の遂行によって得られた混晶半導体の原子配列秩序とその制御に関する試みについて報告したがこの研究は筆者の研究目標からすればまだ初歩的な結果に過ぎない。以下、今後の研究課題について列記し筆者に科せられた課題について示すとともに、本研究課題に興味を持たれる方が居られれば、是非共同研究を進めたいと考えている旨を記し本報告といたします。

今後の課題

- (1) 3次元的に規則化した混晶半導体のエネル

ギーバンド構造、伝導機構、光学的性質に関する、実験と理論の遂行

- (2) MBE, MOVPE(有機金属気相エピタキシー)の結晶成長機構と原子配列における規則化機構の解明
- (3) MBE, MOVPE過程における、原子、分子吸着確率、付着係数の実験と理論
- (4) Si-Ge, II-VI系等の他の物質における3次元原子配列制御とその新物質の物理解明への新展開

研究発表

発表論文リスト

- 1) T. Kanata, M. Nishimoto, H. Nakayama and T. Nishino: "Valence-band splitting in ordered Ga_{0.5}In_{0.5}p studied by temperature-dependent photoluminescence polarization", *Phys. Rev.*, **B** 45 6637-6642 (1992).
- 2) T. Kanata, H. Nakayama and T. Nishino: Electronic structure of long-range ordered Ga_{0.5}In_{0.5}P alloy semiconductor", Mem. Grad. School Sci. & Technol., Kobe Univ., 10-A (1992) 1-9.
- 3) 中山 弘, 西野種夫, 上田一之: "半導体薄膜成長素過程の原子的機構", 溶接学会マイクロ接合研究委員会資料, MJ-175-92 (1992) pp. 1-17.
- 4) K. Ueda, H. Nakayama, M. Sekine and H. Fujita: "Auger valence electron spectroscopy of a structural phase transformation in metastable alpha-Sn grown on InSb (001)", *Vacuum*, **42**, 547-553 (1991).
- 5) H. Nakayama, T. Nishino, K. Ueda, S. Takeno and H. Fujita: "Surface wave excitation Auger electron spectroscopy of Si (001) reconstructed surfaces", *Ultramicroscopy*, **39**, 329-341, (1991).
- 6) T. Kanata, S. Yamauchi, H. Nakayama and T. Nishino: "Photoluminescence polarization study of ordered Ga_{0.5}In_{0.5}P alloys", 9th Record of Alloy semiconductor Physics and Electronics Symposium, Nagoya, 1991.
- 7) H. Maeda, T. Kanata, H. Nakayama and T. Nishino: "Growth anisotropy and selectivity of MBE-grown InGaAs on GaAs", 10th Record of Alloy semiconductor Physics and Electronics Symposium, Kyoto, 1992.
- 8) H. Nakayama, A. Matsuura, M. Kohno and T. Nishino: "Differential Hall-effect spectroscopy of rare-earth impurities (Ce, Er) in silicon" to be published in Proc. Fifth Int. Conf. on Shallow Impurities in Semiconductors: Physics and Control of Impurities, Kobe, 1992.

国内学会発表

- 1) 中山 弘, 西野種夫: "GaAs 系化合物半導体 MBE 過程の協同現象", 日本物理学会第 46 回年会, 結晶成長シンポジウム (1991 年 9 月)
- 2) 中山 弘, 三枝弘典, 西野種夫, 前田英史, 金田 隆: "MBE 成長 GaAs(001) 表面での In, Ga 原子間相互作用と吸着", 第 52 回応用物理学会 (1991 年 10 月).
- 3) 前田英史, 金田 隆, 中山 弘, 三枝弘典, 西野種夫: "GaAs フェセット基板上での GaAs, InGaAs の MBE および AMBE", 第 52 回応用物理学会 (1991 年 10 月).
- 4) 金田 隆, 西本雅彦, 中山 弘, 西野種夫: "偏光フォトルミネッセンス法による長距離秩序構造をもつ GaInP 混晶半導体の電子帯構造評価", 第 52 回応用物理学会 (1991 年 10 月).
- 5) 中山 弘, 西野種夫, 上田一之: "半導体結晶表面の水素の定量と結合状態", 第 39 回応用物理学会連合講演会 (1992 年 3 月).
- 6) 前田英史, 金田 隆, 榎本清昭, 三枝弘典, 中山 弘, 西野種夫: "GaAs および Si マイクロフェセット構造の作成とその RHEED 観察", 第 39 回応用物理学会連合講演会 (1992 年 3 月).
- 7) 中山 弘, 三枝弘典, 西野種夫, 前田英史, 金田 隆: "MBE 成長 GaAs(001) 表面での In, Ga 原子間相互作用と吸着 (2) 理論的モデルと計算", 第 39 回応用物理学会連合講演会 (1992 年 3 月).
- 8) 中山 弘: "原子の配列と形態の制御によるマテリアルデザイン" 日産学術研究助成第 26 回発表会 (一般公開) (1992 年 7 月).
- 9) 河野正樹, 松浦厚志, 中山 弘, 西野種夫: "Si 中の希土類不純物 (Ce, Er) の Differential Hall-Effect Spectroscopy", 第 53 回応用物理学会学術講演会 (1992 年 9 月).
- 10) 前田英史, 岸田茂明, 三枝弘典, 中山 弘, 西野種夫: "Si マイクロフェセットでの微細 InGaAs の MBE 成長", 第 53 回応用物理学会学術講演会 (1992 年 9 月).
- 11) 中山 弘, 高辻昌晃, 西野種夫: "Keating 法による GaAs (001) 再構成表面の全エネルギー計算と構造決定", 第 53 回応用物理学会学術講演会 (1992 年 9 月).
- 12) 中山 弘, 榎木 誠, 三枝弘典, 西野種夫, 前田英史, 金田 隆: "歪ヘテロエピタキシー過程における組成揺らぎと秩序: 吸着確率を用いた統一モデル", 第 53 回応用物理学会学術講演会 (1992 年 9 月).
- 13) 金田 隆, 河瀬和雄, 中山 弘, 西野種夫: "電子線変調反射分光法による半導体局所領域電子状態の評価", 第 53 回応用物理学会学術講演会 (1992 年 9 月).
- 14) 稲積明子, 金田 隆, 中山 弘, 西野種夫, 坂口春典: "InGaAs/GaAs 超格子における軽い正孔に関するタイプ II 型光学遷移", 第 53 回応用物理学会学術講演会 (1992 年 9 月).
- 15) 金田 隆, 西本雅彦, 中山 弘, 西野種夫: 規則化 GaInP 混晶半導体の電子帯構造", 1992 年秋期金属学会シンポジウム (1992 年 10 月).
- 16) 中山 弘, 榎木 誠, 三枝弘典, 西野種夫, 前田英史, 金田 隆: "混晶半導体歪ヘテロエピタキシー過程における吸着, 組成揺らぎ, 及び秩序", 1992 年秋期金属学会シンポジウム (1992 年 10 月).