

高速電子線回折による ZnSe / GaAs エピタキシャル成長薄膜の研究

大森 健三, 大石 正和, 藤井 義弘, 斎藤 博

岡山理科大学理学部応用物理学科

(昭和61年9月30日 受理)

1. はじめに

ZnSe は禁止帯幅が室温で約2.7 eVあり, 青色発光素子材料として着目され続けてきた. しかしながら, ZnSe は通常の育成法では n 型になり p 型への変換のみならず p 型の結晶の育成そのものが非常に困難である. すなわち, アクセプター不純物を添加しても, その電荷を補償するドナーが形成されてしまう. この補償のメカニズムを解決し p 型結晶を育成するためには, 先ず, なによりも高純度の結晶を成長させることが不可欠であり, その後不純物の振舞いを調べる必要がある.

近年, 良質の薄膜結晶を育成する方法として, 分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy: 略して MBE) 法が注目を浴び, IIb-VIb, IIIb-Vb 族化合物およびそれらの混晶に適用した数多くの報告があり, 特に ZnSe は応用的な観点から盛んに研究されている¹⁻⁶⁾. この方法は超高真空下で結晶成長を行わせるために他の方法に比べて雰囲気からの不純物の混入が少ない. II族およびVI族元素は, 蒸気圧が比較的高いので蒸発源の温度も低く設定でき, したがって蒸発源容器からの高融点物質の蒸発が抑えられる. さらに膜成長時の基板結晶温度が比較的低いときに良好な結晶が得られるので, 基板結晶に含まれる不純物原子の成長膜結晶への熱拡散も抑制でき, 純度の高い良質な結晶を成長させるには好都合である.

我々のグループも MBE 法に注目し, 昨年より ZnSe/GaAs, ZnSe/ZnSe 成長の基礎実験を開始している. エピタキシャル成長においては, 基板結晶表面の原子配列がそのまま受け継がれて結晶成長が進行するので, 基板結晶の表面状態の善し悪しが成長した膜の結晶学的性質やその物性を大きく左右する. 特にヘテロエピタキシーを行わせるには, 格子定数の一致した物質を基板結晶として選ぶ必要がある. 格子定数に差がある (lattice mismatch という) 場合には, 成長膜には当然歪が生じ転位が導入されてくる. ZnSe のヘテロエピタキシャル成長のための基板結晶材料としては, GaAs ($\Delta a/a = 0.23\%$ ただし Δa は格子定数の差, a は格子定数の平均値) や Ge ($\Delta a/a = 0.17\%$) が比較的

良く用いられている。また格子定数を完全に一致させるための一方法としては、GaAs 基板結晶上に ZnSe を成長させるのではなく、ZnSe より格子定数の大きい ZnS と ZnSe の混晶を用いることが考えられる⁶⁾。しかしながら、たとえ格子定数を完全に一致させたとしても、両者には熱膨張係数の違いが存在するため、温度の上げ下げ (heat cycle) によって界面に歪が生じることは避けられない。この問題を解決するには、ホモエピタキシャル成長を行わせるしか方法はない。

また、表面に酸化物が残っていたり汚れていたりする時にはエピタキシャル成長は起こり難く、たとえ成長が行われたとしても、界面に望ましくない原子を取り込んだ状態で成長が進行する。したがって、成長を開始させる直前の基板表面処理は重要なプロセスである。

この目的のために、通常は成長開始直前に基板結晶全体の温度を上げ表面を清浄化させるサーマルエッチング (thermal etching) が行われている。この方法は、Si や GaAs では有効であるが、ZnSe 基板結晶ではまだ問題が残されている。

MBE 法では、通常超高真空下で結晶成長を行うので反射高速電子線回折法 (RHEED) が使える。この方法によれば成長後のみならず成長の途中でさえも、成長を遮ることなく結晶成長の状況がモニターでき、成長過程を研究するには大変便利である。また、高速電子線は結晶表面に低角度で入射させた場合、電子線の進入の深さが数原子層と言われている。したがって、回折像は結晶表面近傍の原子配列状態を強く反映するので、薄膜結晶成長の状況を調べるのに最適である。本報告では、RHEED を用いて GaAs 基板結晶上へのヘテロエピタキシャル膜の成長過程を調べた結果、ZnSe/GaAs 膜のフォトルミネッセンスの特性、および薄膜結晶の質量分析結果について述べる。

2. 高速電子線回折 (RHEED) の原理

RHEED 法は一般に10-50keVの電子線を試料結晶表面に数度の浅い角度で入射させて、結晶格子で回折された電子線を入射方向と反対側に置かれた蛍光スクリーン上で観察し、結晶表面の状態を調べる方法である。入射角が小さいので、電子線の進入の深さは数原子層であり、したがって、表面の格子構造に敏感である。回折の条件は良く知られたブラッグの条件式で決まる。

ZnSe, GaAs 等の結晶構造は、共に閃亜鉛鉱型に属し(図1(a)),この逆格子は、体心立方格子を構成している(図1(b)). 逆格子の格子定数 ($a^* = 2\pi/a$) は ZnSe の場合には約 1.1\AA^{-1} である。結晶面として (001), (110), (111) 面を考え、これらの各面を種々の方向から見たときの逆格子の断面図を図2(a)~(f)に示す。たとえば図2では電子線の入射ベクトル \mathbf{k}_0 ($k_0 = 2\pi/\lambda$, λ は電子線の波長) が [100] に平行であり、黒丸は逆格子点、

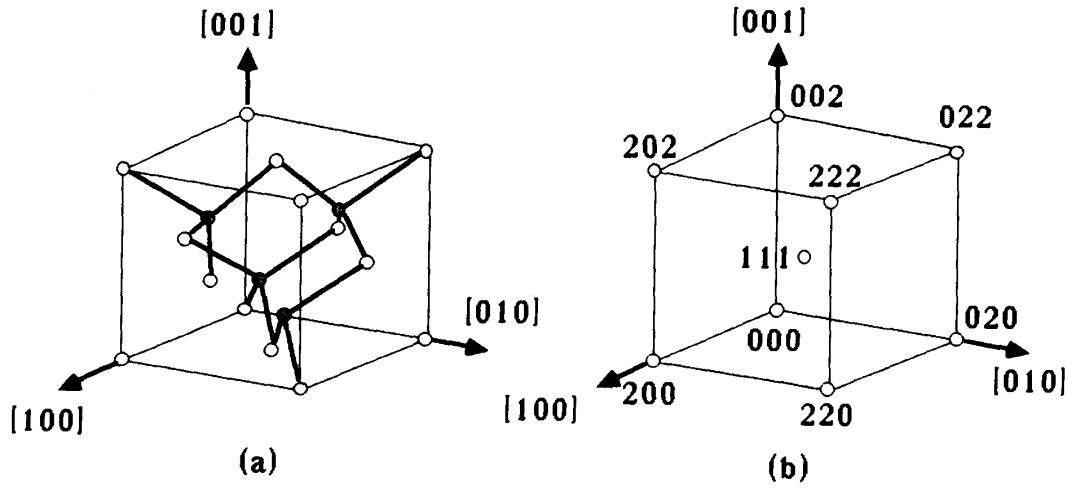


図1 閃亜鉛鉱結晶の実格子(a)と逆格子(b)

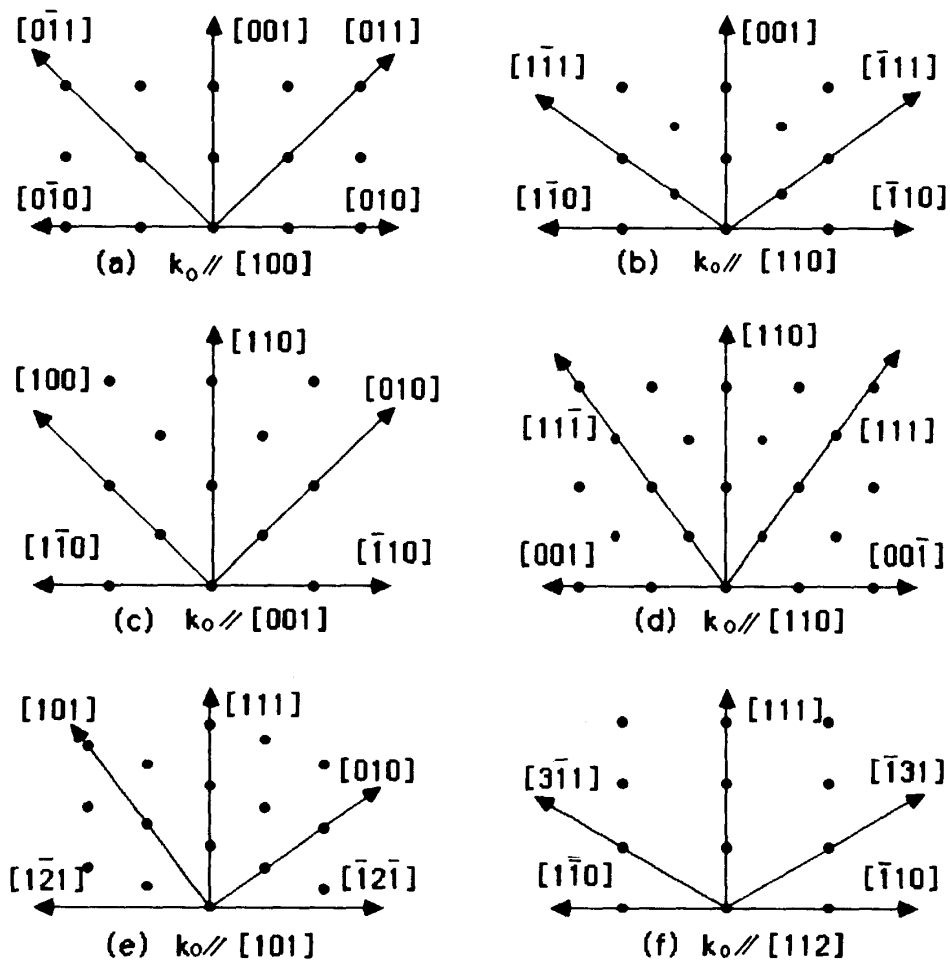


図2 種々の方向からみた逆格子の断面図
 (001)面を(a)[100], (b)[110]; (110)面を(c)[001], (d)[110]; (111)面を(e)[101],
 (f) [112] から見たときの逆格子の断面図

矢印は実格子の方位を表す。逆格子点の配列は、面の指数および観測方向によって特有の配列をしていることがよく分かる。入射軸方向上で逆格子の原点から測って k_0 の位置に中心を置く半径 k_0 の球（エバルト球）を描き、この球と逆格子点とが交われば、エバルト球の中心とその逆格子点とを結ぶ方向に回折が起こる。高速電子線回折では、エバルト球（たとえば加速電圧を10kVとすれば $k_0 = 50 \text{ \AA}^{-1}$ ）の半径が逆格子間隔に比べ十分に大きいこと（ $k_0 \gg a^*$ ）および回折に参与する実格子数が有限であるために、逆格子点は幾何学的な点ではなく、ある広がりを持つようになる。有限サイズの逆格子点とエバルト球面との交わりが増加し、ある特定の一方方向の回折だけでなくいくつかの異なる方向への回折が可能となり、図2に示すような逆格子点の配列が直接回折スポットとして観測される。

上述したことは、バルク結晶に対する電子線回折に関するものであるが、結晶表面原子は、不對ボンド（dangling bond）に起因すると考えられる再配列を起こし、いわゆる2次元格子を形成する。4-1で詳述するが、この場合には、バルク格子とは周期の異なる逆格子をつくるので、それによる回折パターンがバルクによる回折パターンに重なって観測されることになる。さらに、多結晶成長が起こった場合には良く知られたデバイリングが現れる。

近年、RHEEDは回折パターンの静的観察のみならず、RHEEDの0次反射強度が膜成長にともなって振動することが見いだされ⁷⁾、原子層単位の成長の観察に応用され、その結果膜厚の制御も行えるようになってきた⁸⁾。さらに再蒸発過程においてもRHEED振動が観察され、MBE成長の機構を解明するための強力な武器となってきている⁹⁾。

3. 実験装置及び方法

現在、実験に使用しているMBE装置および真空性能については、既に報告しているので、ここではその概略を述べるにとどめる¹⁰⁾。装置構成は結晶成長室とサンプル交換室との2槽から成り、両者はゲートバルブで仕切られている。この方式では、成長室を大気に曝すことなくサンプル交換が出来るので、大気による成長室内の汚染が防止できるとともに、所定の真空まで排気する時間が少なく済むという特徴をもつ。両室ともにターボ分子ポンプ（近い将来イオンポンプに変更予定）を主ポンプとして排気しており、サンプル交換室は 1×10^{-9} Torr、成長室は 5×10^{-10} Torr まで排気しうる能力を持つ。成長室内の残留ガスは、四重極質量分析計（Q-mass）を用いて調べた結果、ほとんどが水素であった。またZn, Seの各蒸発源及び基板温度はSCRで $\pm 1^\circ\text{C}$ の精度でコントロールしている。

エピタキシャル成長に使用した条件を別表1に示す。蒸発材料であるZn, Seには、いずれも高純度品（6N:99.9999%）を用いた。基板結晶はCr, Oドープの高抵抗GaAs単結晶で、その面指数は(001)である。結晶表面は硫酸系液でエッチングを行い、蒸留

水で洗浄乾燥後サンプル交換室に入れ、 1×10^{-7} Torr まで予備排気した後、約12時間 120°C でベーキングを行った。これは、交換室内の真空を高めると共に結晶表面に付着し

表1 ZnSe/GaAs のエピタキシャル成長条件

基 板 結 晶	Cr, O-doped GaAs
面 方 位	(001)
腐 食 液	$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} =$ 3 : 1 : 1
熱 腐 食 温 度	600°C 30分
Z n セル 温 度	300°C
S e セル 温 度	187°C
基 板 結 晶 温 度	275°C

た水等の揮発性物質を除去し、成長室への持込みを極力少なくするためである。その後、サンプル移送装置により成長室に送り込む。成長を始める直前に、基板ホルダーの背面に取り付けたヒーターで、 600°C で10~30分間加熱し表面付着物を取り去った。表面付着物が除去されて清浄表面が現れたか否かの判断は、明瞭なRHEEDパターンが現れたかどうかで行った。このサーマルエッチの手続きが不十分であれば、基板表面には、異種原子が残存することになり、2次元的な成長は起こり難く、したがって、良好なエピタキシャル膜は成長し得ない。次に、基板の温度を成長を行わせる温度まで下げた後、あらかじめ所定の温度にしておいた Zn, Se のK-セルのシャッターを開けて成長を開始させる。一方、電子ビームは、基板結晶表面にすれすれに（入射角数度以内）入射するように設定し、しかも、RHEEDパターンの対称性を観測しながらサンプルホルダーを回転させ、所望の結晶軸方向から入射するようにする。なお、本研究に用いられたRHEED装置は、日本ビーテック社製（VE-025型）のもので、加速電圧およびビーム電流値としては20 kV, $30 \mu\text{A}$ を主に用いた。

得られた結晶に対するフォトルミネッセンスの測定は、主に液体ヘリウム温度で行った。励起光源は水銀の365 nm 線を用いた。ルミネッセンスは、コンピューターで制御された1 m の分光器（Jobin Yvon HR-1000）で分光後光電子増倍管で受光し、その出力はロックインアンプ（NF）を経由してA/D変換しマイクロコンピューター（NEC PC-9801）で平均化、表示変数の変換、規格化等のデータ処理を行った。

4. 実験結果及び考察

4-1. RHEEDによる成長過程の観測

実測したエピタキシャル成長に伴うRHEEDパターンの変化の様子を図3に示す。電子ビームの加速電圧は20kV, 基板結晶面は(001), 電子ビームの入射方向は[110]である。図3(a)は, サーマルエッチを行う前のGaAs表面からの回折スポットである。このスポットの配列は, 図2(b)に示した通りになっているが, 各スポットの強度は弱い。このようなスポットが観測されるのは, 化学エッチをただけでは, 基板結晶表面は原子的尺度で鏡面にはなっておらず, 多数の凹凸が存在することに起因し, また, スポット強度が弱いのは, 表面に他の物質が付着しているためと考えられる。しかし, サーマルエッチを行うとRHEEDスポットの数が増えると共に各スポットは鮮明さを増してくる(図3(b))。これは, 結晶表面の汚れがある程度除去されたことを示している。成長開始1分後(図3(c))には[001]方向以外に, 強度は弱いが $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$ 方向にストリークが認められるようになる。また, 各スポットの形状が図3(b)に比べて丸みを帯びているのも分かる。この事実は, 成長の初期段階では, 2次元(平面的)な成長は起こらず, 3次元成長を行いながら基板表面の凹凸を埋めていることを示唆している。しかしながら, 数分後には

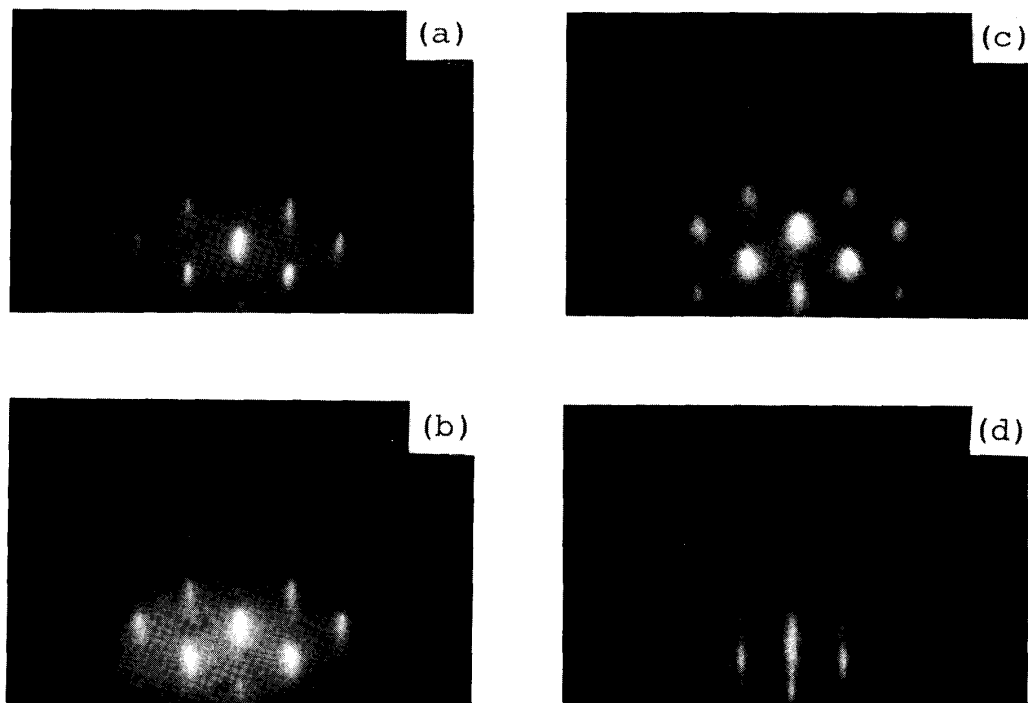


図3 エピタキシャル成長過程のRHEEDによる観察

(a) サーマルエッチ前のGaAs基板, (b) サーマルエッチ後, (c) 成長開始約1分後, (d) 成長開始10分後(電子ビームの入射方向は[110])

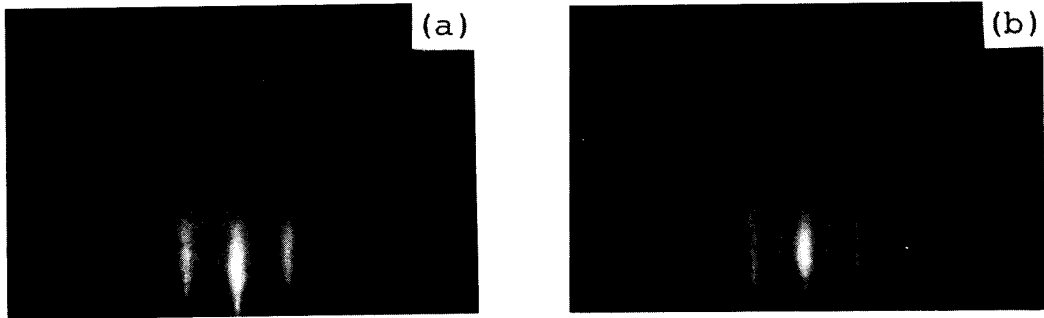


図4 (a) Zn(001) 面および (b) Se(001) 面による RHEEDパターン (電子ビームの入射方向は $[110]$)

各スポットは基板結晶面に垂直な方向即ち $[001]$ 方向に長く伸びてくる (10分後の状態を図3(d)に示す). このストリークを引いた状態は, 約5時間の成長期間中継続して観察される. 結晶表面に垂直方向のストリークの出現は, 成長面が平坦化したことを示し, 成長の初期段階を除けば, 成長過程は2次的であることを示すものである. ただし, 原子的な尺度で成長面全体 (成長結晶面全体) が, 平坦になったことを意味するものではない. 厳密な意味での平面では, 回折パターンは, やはりスポット状になる. 多分ステップを持った多数の平面の集合体のようになっているものと考えられる. さらに, 図には示していないが, 2時間後には, 周辺のスポートがより明瞭になってくると同時に, 面の良さを示す KIKUCHIバンドも明瞭に観測されるようになる.

成長条件によっては, 主たるストリーク列の中間に強度は弱いけれどもストリークが見られる場合がある (この弱いストリークを, サブ・ストリークと呼ぶことにする. 図3(d)の場合にも弱いサブ・ストリークが見られる). これは, バルク結晶の原子配列周期の倍の表面構造が存在することを示している. この様な表面構造は, 表面原子の再配列, もしくは, Zn 原子面上の一部を Se 原子が覆った準安定状態によって生じていると考えられる. これを確かめるために, たとえば, 成長の途中で Se の分子線を遮ると弱いストリークは完全に消失し (図4(a)), 反対に Zn の分子線を遮ると, 弱いストリークがより鮮明になることが観測される (図4(b)). この事実は, サブ・ストリークの発生が特定の原子 (上の例では Se 原子) で完全に埋め尽くされたときに生じていることを示している. このように RHEED サブ・ストリークの消長は表面原子の種類に依存していることが分かる.

次に, 電子ビームの入射方向を $[100]$ にしたときの成長に伴う回折パターンの変化の様子を図5に示す. スポット配列が, 図2(a)で示した正方形状になっていることを除けば, 成長開始後のパターンの変化の様子は, $[110]$ 入射の場合と本質的に同じである. 図4

の場合とは逆に, Zn のK-セルを開けたままで Se のK-セルを閉じると, 主ストリークの中に, 弱いサブ・ストリークが観測される (図 5 (d)). また, K-セルの開閉を逆にすると弱いサブ・ストリークは消失する.

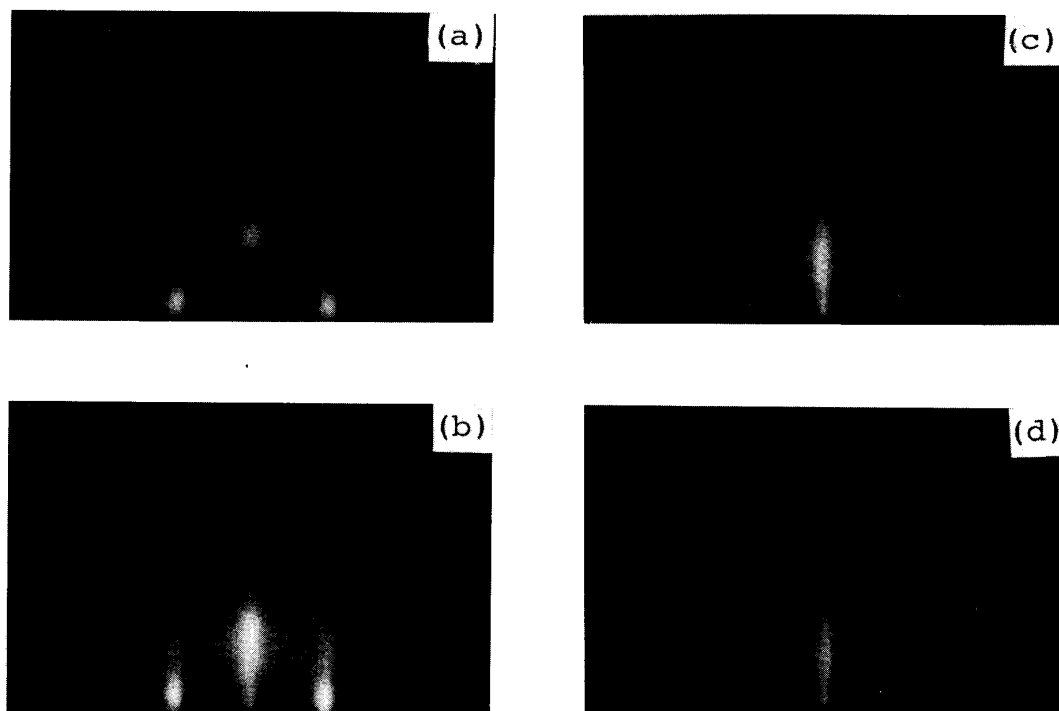


図 5 電子ビームの入射方向が $[100]$ の場合の回折パターン (a)成長開始 5 秒後, (b)5 分後, (c)3 時間後, (d)Se-Kセルを閉じ, Zn-Kセルを開けた状態

前述したように, このサブ・ストリークの消長は, 表面原子の再配列を考慮することにより説明できる. 図 6 (a)は, 表面原子が再配列を起こしていない Se (001)面の場合で, 大きな白丸が表面第一層の Se 原子, 小さい黒丸が第 2 層にある Zn 原子の配列を模式的に表す. 表面第 1 層が再配列をした場合を図 6 (b), (c)に示す. いずれの場合でも, 第 2 層にある Zn 原子は動かないとする. 図 6 (b)では, $[1\bar{1}0]$ 方向に Se 原子が列単位で互いに逆方向に移動した結果, $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に, 2 列単位で再配列している例を示す. この場合, 細線で結ばれた長方形が結晶表面の $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向の単位周期を与える. 電子ビームが, $[1\bar{1}0]$ 方向に入射したときには図 6 (a)の場合とまったく同じ周期であり, サブ・ストリークは見られないが, $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向から入射したときには, 2 倍の周期 (逆格子空間では半分の周期) になり, サブ・ストリークが観察される (図 4 (b)の場合に相当する). また $[100]$ 方向あるいは $[0\bar{1}0]$ からの入射では, 点線で示した正方形は, 一辺がバルク周期の 2 倍になっているので, サブ・ストリークが観察可能である. ところが, 図 5 で説明し

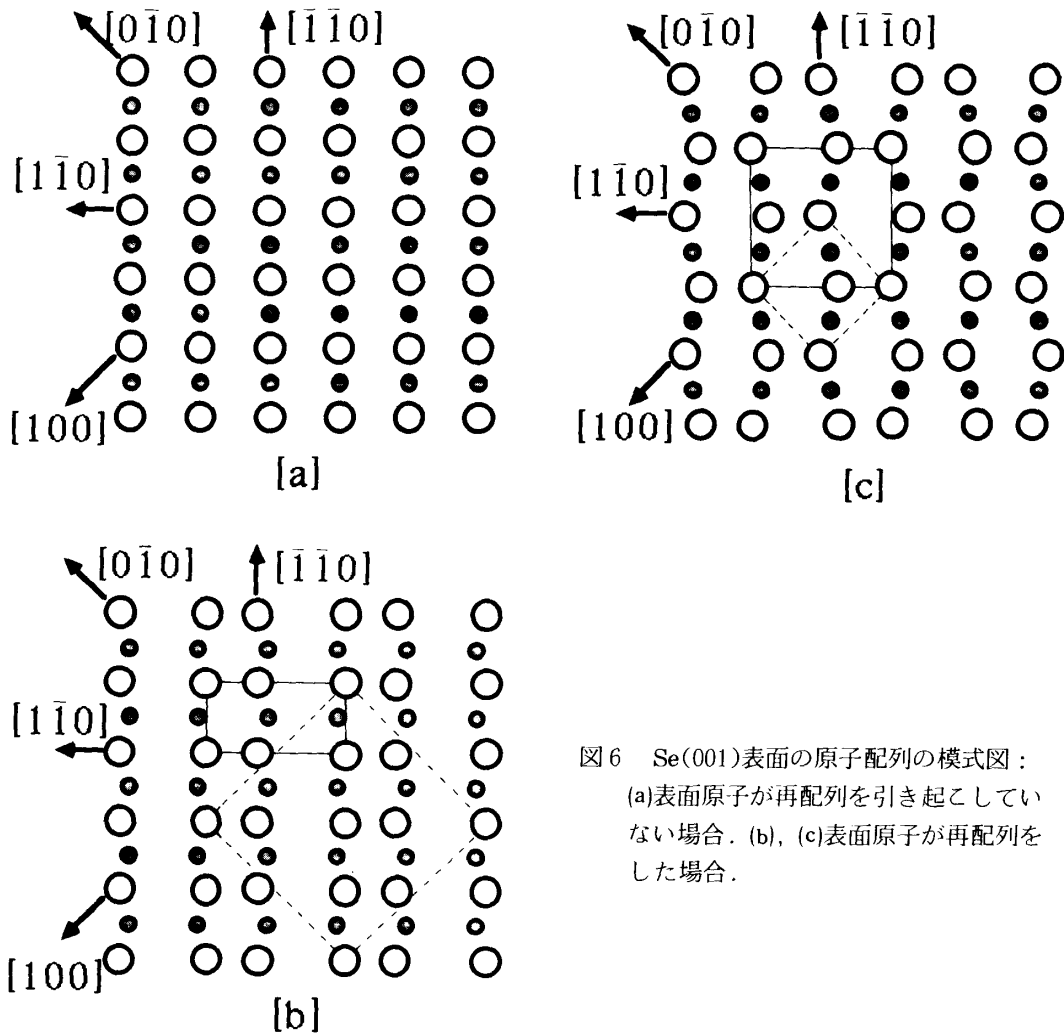


図6 Se(001)表面の原子配列の模式図：
 (a)表面原子が再配列を引き起こしていない場合．(b)，(c)表面原子が再配列をした場合．

たように、 $[100]$ 入射のとき Se 面では、サブ・ストリークは観測されていないので、この点から、図6(b)のような再配列は起こらないといえる。

図6(c)では、Se 原子が一行おきに、互いに逆に $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に再配列した場合である。この場合には、細線で結ばれた一辺の長さが、バルクの場合の2倍の正方形が、表面原子の $[\bar{1}\bar{1}0]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向の単位周期となる。一方、点線で結ばれた正方形では、 $[100]$ 方向の単位周期がバルクと同じである。 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向共に、基本周期の倍（半分の逆格子周期）になり、両方向でサブ・ストリークが観察される（図4(b)に相当する）。以上の考察結果から、Se (001) のときには、表面（第一層）が図6(c)で示した再配列状態のみ起こると結論できる。

同様のことを、Zn (001) 面に対して考えたのが図7である。つまり、図7(a)は、Zn 原子が再配列していない場合で、大きい黒丸表面（第1層）の Zn 原子、小さい白丸は第2層の Se 原子を表す。図7(b)，(c)は、第1層 Zn が再配列を起こした例であり、図7(b)は

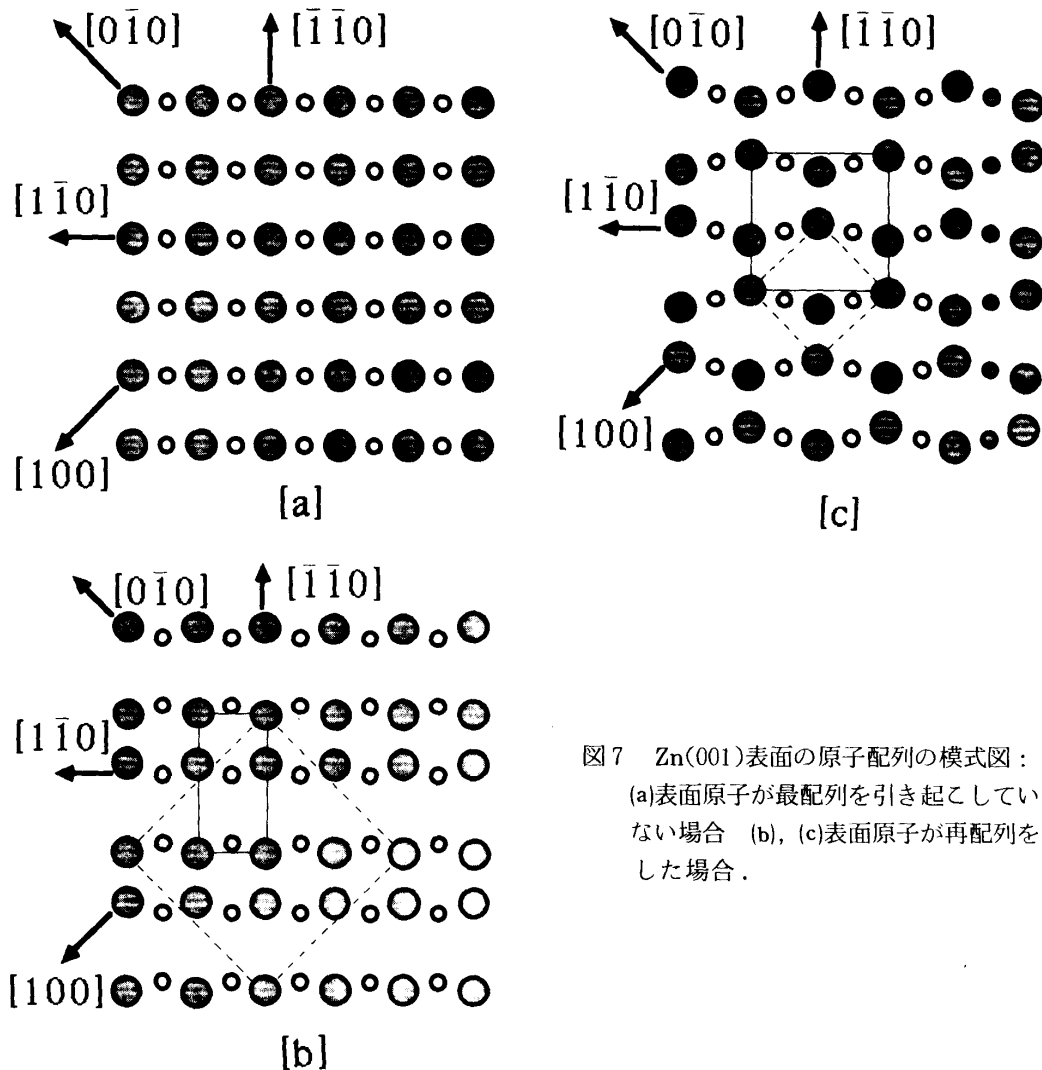


図7 Zn(001)表面の原子配列の模式図：
 (a)表面原子が最配列を引き起こしていない場合 (b), (c)表面原子が再配列をした場合。

図6 (b), 図7 (c)は図6 (c)に相当する再配列を起こしている。したがって、図7 (b)では、 $[1\bar{1}0]$ と $[100]$ ($[0\bar{1}0]$) 方向の場合にサブ・ストリークが観察可能であり、また、図7 (c)では、 $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ の両方向でサブ・ストリークが観察可能となる。一方実験からは、図5 (d)で示した $[100]$ の場合にのみ、サブ・ストリークが観察されているので、Zn表面では、図7 (b)の配列状態しか起こらないと結論できる。しかしながら、Se表面とZn表面とで互いに異なる再配列が、なぜ起こるかという理由は、まだわかっていない。

4-2. フォトルミネセンス特性

4.2Kで観察されたフォトルミネセンスの典型的な例を図8 (a)に示す。図8 (b)は、さらに、2.8 eV付近を拡大したものと、反射スペクトル (REF) を表している。反射スペクトルの低エネルギー側 ($h\nu < 2.8$ eV) のピークは、ZnSe 膜による干渉の結果生じたものである。この干渉縞の間隔から、膜厚を概算することもできる。発光スペクトルは、

主に、バンド端領域 (2.5~2.8 eV) に現れる励起子に関係した発光線と、深い準位が関係したいくつかの幅広い発光帯 ($h\nu < 2.5$ eV) からなっている。特徴としては、浅いドナー・アクセプターの対が原因となっている、いわゆるDAペア発光バンドが見られないこと、およびY、Sと記した発光が見られることである。Y発光線 (2.601eV) は、MOCVD (Metalorganic chemical vapor deposition) 法により作られた ZnSe/GaAs 薄膜結晶で最初に見いだされ、拡張された転位に束縛された励起子によるものとされている¹¹⁾。その後、MBE法による結晶でも多くの場合観察されることから、薄膜結晶に固有の物と考えられてきた。しかし、最近になって他の方法で育成した結晶でも、比較的高純度の結晶 (バルク) でも観測されているので、必ずしも薄膜に固有の発光線とは言い難い¹²⁾。Sバンド (中心エネルギー: 2.492 eV) は、フォノンサイドバンドを伴い、スペクトル全体の形状からは、浅いドナーと離れた深いアクセプターによるDAペア型の発光とされている¹¹⁾。しかし、S発光の温度依存性からは、ドナーのイオン化による伝導電子と、アクセプターに束縛された正孔との再結合発光 (Free to bound 発光) は、見いだされなかった。また、発光強度全体が弱いため、発光強度の温度依存性からアクセプターの深さを見積ることは出来なかった。

反射スペクトル中のディップ (2.801 eV) (Fig.8(b)) は、自由励起子の吸収によるもので、ちょうど、その位置にある発光スペクトル線 E_x が自由励起子発光に相当する。さらに、低エネルギー側の鋭い発光線 I_x (2.796 eV) は浅いドナーに束縛された励起子によるものである。ZnSe 中のドナーは、水素原子様模型で近似的に扱えるが、いずれの化学種でも、

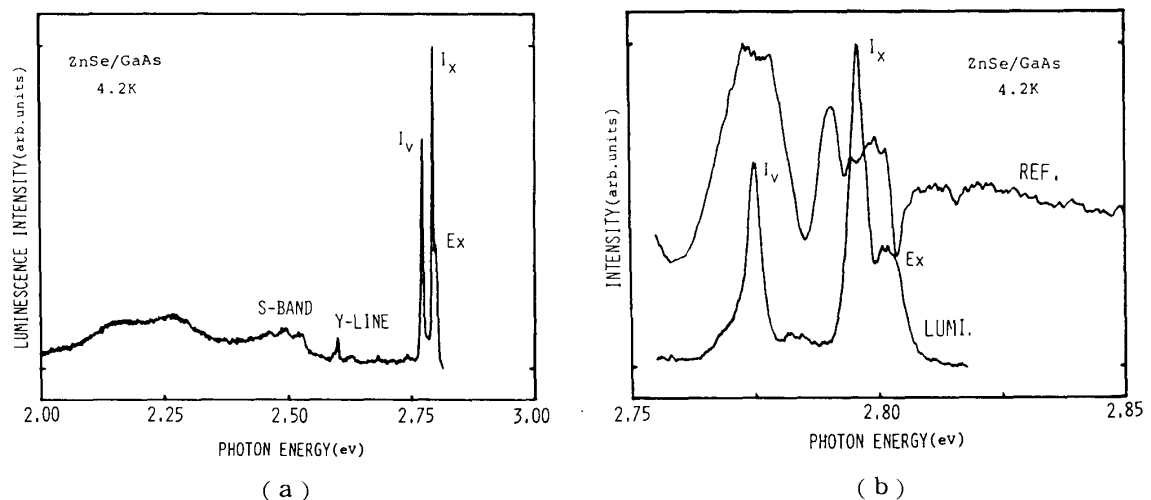


図8 ZnSe/GaAs エピタキシャル膜のフォトルミネッセンス・スペクトル および反射スペクトル

類似した深さを有するので、励起子の束縛エネルギーからその化学種が何であるかを断定することは、通常の分光測定法では容易でない¹³⁾。しかし、後述するイオンマイクロアナライザー (IMA) 分析で調べると、このドナーの化学種としては、基板結晶 GaAs から熱拡散した Ga, または, Alの可能性が強いといえる。さらに、発光スペクトルの中で顕著なI_v線 (2.775 eV) は、中性のアクセプターに束縛された励起子の消滅発光と思われるが、深いアクセプター (~200 meV) によるIIIとは位置的に異なり、また、そのフォノンレプリカの強度も弱い。ただ経験的に言えることは、基板結晶に p 型を使った時よりも、n 型を使った時に、顕著に現れるのが特徴的であり、現在その原因を検討中である。

4-3. イオンマイクロアナライザーによる不純物分析

図9に示す質量スペクトルは、エピタキシャル成長させたZnSe/GaAs膜をIMAで分析した結果である。一次酸素イオンビームの試料面上での直径は約30 μ であった。上から順に、表面層(a), ZnSe層(b), 界面層(c), GaAs層(d)による質量スペクトルを示している。用いた ZnSe の材料元素Zn, Seはともに純度6Nであった。図9から分かるように、成長した ZnSe 表面層(a)では、Zn (m/e = 64,66,67,68,70), Se (m/e= 74, 76,77,78,80,82) 以外に、C (12), O(16), Na(23), Al(27), Si(28), K(39), Ca(40) 等が検出されている。さらに、GaAs 基板中でも Zn の信号がみられるが、これは、一次

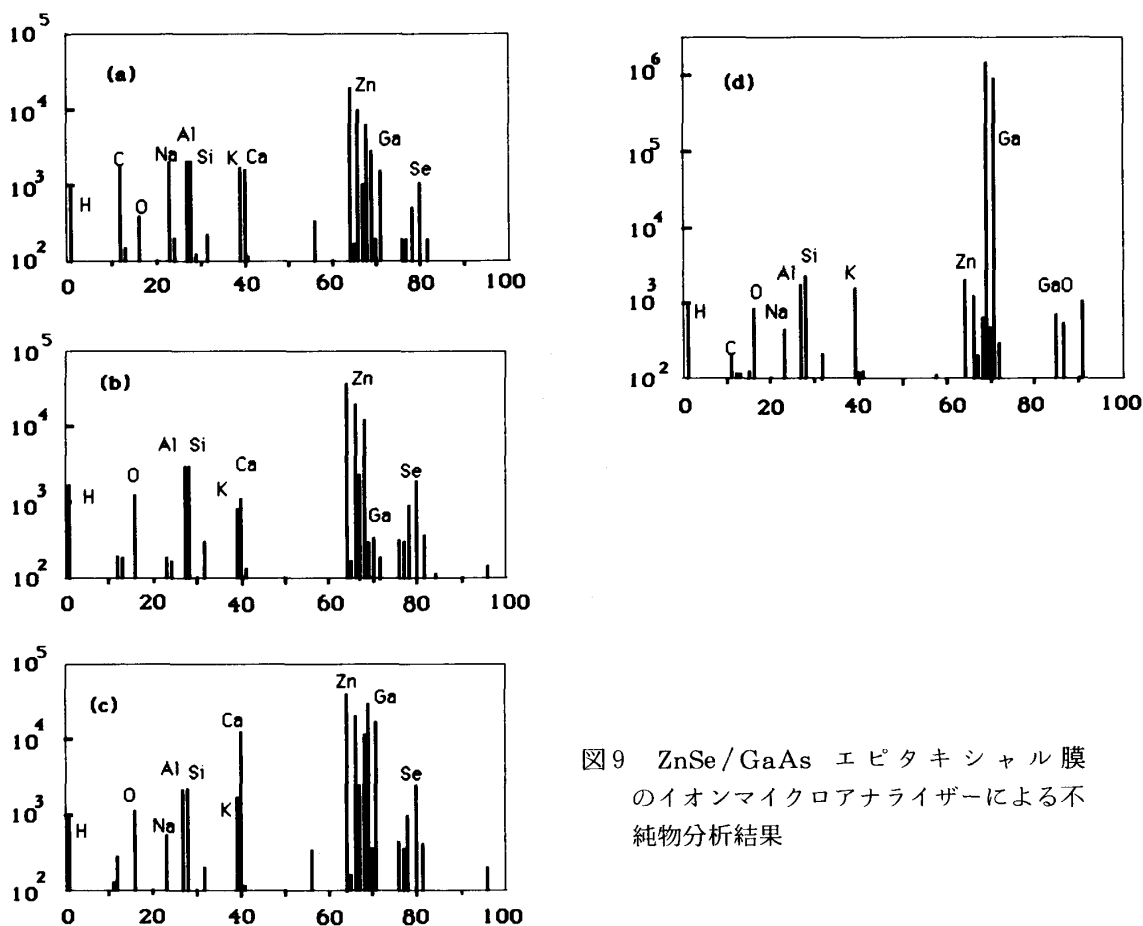


図9 ZnSe/GaAs エピタキシャル膜のイオンマイクロアナライザーによる不純物分析結果

ビームのエッジによる ZnSe 膜からの信号と思われる。85, 87は, Ga(69, 71) に酸素が結びついたものである。

ZnSe中で観測された不純物元素の中で, Naはアクセプター, Al, Gaはドナーとして働くことが分かっている。その他のドナー, アクセプター不純物は, 見いだされなかったので, 前節で述べたルミネッセンス中の浅いドナーに束縛された励起子による発光線に関係したドナー不純物としては, Ga, Al がもっとも可能性が大きい。しかし, 現時点では, それらのいずれかを断定することはできない。図9(a)で, C が(b), (c)のときの10倍の強度をもつ理由としては, 表面層には成長後, 空気中に取り出したためにC (またはCO,CO₂) が付着していることを示している。また, Zn, Se の信号が, (b)に比べて幾分弱いのは, C の付着によって一次イオンによるスパッタ効率が低下したためと考えられる。Na は表面および界面で多く, ZnSe 膜および GaAs 中で低下しているので, 成長後の付着, あるいは GaAs 基板表面に残存していたためと思われる。したがって, 基板結晶の成長前の処理過程, および成長後にNaが入り込まないように最善の注意を払う必要がある。さらに特徴的なことは, 表面上の Ga が ZnSe 膜内よりも強く観察されていることである。Ga の蒸気圧は低いので, この実験で用いた基板温度では, GaAs 基板から直接真空中に飛び出したものが, 表面にのみ付着したとは考え難い。多分, 基板から成長膜中へ成長中に熱拡散し, 表面に析出したものと考えられる。

現在, 界面の急峻性, および, 不純物の深さ方向の分布の測定を実施中である。これらの結果については, 別の機会に報告する。

5. 結 語

分子線エピタキシャル法を用い, ZnSe/GaAs の成長を行い, 成長過程を反射高速電子回折で観察し, さらに, フォトルミネッセンスおよび質量分析によって評価した結果をまとめると, 以下の通りである。

- (1) RHEED 回折パターンの観測から, 成長初期段階の3次元成長から2次元成長に移行することが確認できた。Zn(001)面, Se(001)面で2次元表面構造を示すサブ・ストリークが観測された。
- (2) フォトルミネッセンススペクトルは, 他の研究者等によって報告されているものと比べても遜色ない結晶が得られた。
- (3) IMA 分析の結果から, 発光スペクトル中のドナーに束縛された励起子に関与するドナー不純物は, Ga, Al が, もっとも可能性が強い。

謝辞

液体ヘリウムおよび液体窒素を供給していただいた, 岡山理科大低温施設にお礼を申し上げます。また, 不純物分析は, 岡山理科大学分析センターのイオンマイクロアナライザー(日立IMA 2型)で行いました。同センターの船本利春氏には, 大変お世話になりました。ここに, 感謝します。また, 分子線エピタキシー装置に付随した器具類の製作に労を惜しまれなかった, 技術職員栗木敏行氏, および, 実験に協力してくれたゼミ学生岡野宏, 坂口茂樹, 元岡恵二の諸君に感謝します。

参考文献

- 1) T. Yao and S. Maekawa, *J. Cryst. Growth* **53** (1981) 423
- 2) F. Kitagawa, T. Mishima and K. Takahashi, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 937
- 3) K. Yoneda, Y. Hishida, T. Toda, H. Ishii and T. Niina, *Appl. Phys. Lett.* **45** (1984) 1300
- 4) P. M. Park, H. A. Mar and N. M. Salansky, *J. Vac. Sci. Technol.* **B3** (1985) 676
- 5) T. Yao, *J. Cryst. Growth* **72** (1985) 31
- 6) N. Matsumura, K. Ishikawa, J. Saraie and Y. Yodogawa, *J. Cryst. Growth* **72** (1985) 41
- 7) J. J. Harris and B. A. Joyce, *Surf. Sci. Lett.* **108** (1981) L90
- 8) T. Sakamoto, H. Funabashi, K. Ohta, T. Nakagawa, N. J. Kawai, T. Kojima and Y. Bando, *Supperlattice and Microstructure*, **1** (1985) 347
- 9) T. Kojima, N. J. Kawai, T. Nakagawa, K. Ohta, T. Sakamoto and M. Kawashima, *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985) 286
- 10) 大石正和, 大森健三, 藤井義弘, 斎藤 博, 岡山理科大学紀要 **21 A** (1985)
- 11) P. J. Dean: *phys. stat. sol.*, (a) **81** (1984) 625
- 12) M. Isshiki, T. Yoshida, T. Tomizono, S. Satoh and K. Igaki, *J. Cryst. Growth* **73** (1985) 221
- 13) J. L. Merz, K. Nassau and J. W. Shiever, *Phys. Rev.* **B6** (1972) 545

Study of Epitaxially Grown ZnSe/GaAs by Means of
Reflection High Energy Electron Diffraction

Kenzo OHMORI, Masakazu OHISHI, Yoshihiro FUJII and Hiroshi SAITO

*Department of Applied Physics,
Okayama University of Science,
Okayama 700*

(Received September 30, 1986)

abstract

Thin layer crystals of ZnSe grown by molecular beam epitaxy on GaAs substrates are studied by means of reflection high energy electron diffraction (RHEED). Observation of the RHEED patterns has revealed that something like a 3-dimensional deposition of Zn and Se atoms or molecules smoothes the GaAs substrate surface at the initial stage of the growth, and then the 2-dimensional or layer growth takes place. Besides the RHEED patterns due to the bulk crystal, additional diffraction patterns are also observed in some directions of the incident electron beams with respect to the direction of the crystal surface. These additional patterns are interpreted to the reconstruction of the surface atoms on the epitaxial layer. With the aid of luminescence properties as well as mass analyses, the obtained ZnSe crystals are found to have good enough quality.