

分子線エピタキシャル法による  
**Er** 原子層ドーピング **GaAs** の作製および評価

2015年3月

指導教員 矢口 裕之 教授

埼玉大学大学院理工学研究科博士後期課程

数理電子情報コース

金 日国

# 目次

目次 .....	1
要旨 .....	4
<b>第 1 章 研究背景と目的 .....</b>	<b>6</b>
1.1 はじめに.....	6
1.2 希土類元素 .....	7
1.2.1 希土類元素 .....	7
1.2.2 希土類イオンのエネルギー準位構造 .....	10
1.3 Er 元素 .....	13
1.3.1 Er 元素 .....	13
1.3.2 Er ドープ半導体の発光波長 .....	14
1.3.3 Er ドープ半導体の発光メカニズム .....	16
1.3.4 Er ドープ半導体の発光特性 .....	17
1.4 Er ドープ半導体研究動向 .....	19
1.5 本研究の目的 .....	21
<b>第 2 章 分子線エピタキシャル法と評価法 .....</b>	<b>25</b>
2.1 はじめに .....	25
2.2 分子線エピタキシャル法(Molecular Beam Epitaxy ; MBE) .....	26
2.2.1 分子線エピタキシャル(MBE)法.....	26
2.2.2 MBE 成長メカニズム .....	31
2.3 X 線回折法 (X-Ray Diffraction ; XRD) .....	33
2.4 二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry ; SIMS).....	38
2.5 フォトルミネセンス法 (Photoluminescence ; PL) .....	40
<b>第 3 章 ErGaAs 混晶の作製と評価 .....</b>	<b>45</b>
3.1 はじめに .....	45
3.2 基板洗浄工程 .....	46
3.2.1 有機洗浄 .....	46

3.2.2	エッチング .....	46
3.3	ErGaAs 混晶の作製 .....	47
3.4	ErGaAs 混晶の評価 .....	48
3.4.1	XRD 測定の $2\theta$ - $\omega$ (004) スキャン .....	48
3.4.2	二次イオン質量分析測定 (SIMS) .....	51
3.4.3	XRD 測定の(115)逆格子マッピング .....	53
3.4.4	XRD 測定の $2\theta$ - $\omega$ (111)と (222)スキャン .....	56
3.5	まとめ .....	59
<b>第 4 章</b>	<b>Er 一様ドーピング GaAs の作製と評価 .....</b>	<b>60</b>
4.1	はじめに .....	60
4.2	Er 一様ドーピング GaAs の作製 .....	61
4.3	Er 一様ドーピング GaAs の評価 .....	62
4.3.1	PL スペクトルの Er セル温度依存性 .....	62
4.3.2	PL スペクトルの測定温度依存性 .....	64
4.4	まとめ .....	65
<b>第 5 章</b>	<b>Er 原子層ドーピング GaAs の作製と評価 .....</b>	<b>66</b>
5.1	はじめに .....	66
5.2	Er 原子層ドーピング GaAs の試作 .....	67
5.2.1	Er 原子層ドーピング GaAs の試作 .....	67
5.2.2	試作した Er 原子層ドーピング GaAs の評価 .....	68
5.3	AlGaAs 障壁層導入の検討 .....	71
5.3.1	AlGaAs 障壁層を導入した試料の作製 .....	71
5.3.2	AlGaAs 障壁層有無の検討 .....	73
5.4	Er 原子の吸着率と表面偏析の検討 .....	74
5.4.1	試料の作製 .....	74
5.4.2	試料の評価と検討 .....	76
5.4.2.1	Er 原子吸着率の温度依存性 .....	76
5.4.2.2	Er 原子表面偏析の成長温度依存性 .....	77

5.5 まとめ.....	86
第6章 結論.....	87
参考文献.....	88
業績目録.....	93
謝辞.....	94

## 要旨

量子暗号通信や量子計算などの量子情報技術への応用に向けて、単一光子あるいは量子もつれ光子対の生成について研究開発が盛んに進められている。単一光子の生成に関しては、ダイヤモンド中の窒素 - 空孔によって形成される発光中心の利用、半導体量子ドットの利用、窒素ドーピング GaP、窒素ドーピング GaAs などについて研究が行われている。ところが、半導体量子ドットを利用する場合を除くといずれも波長の点から長距離光ファイバー通信には向いていない。これに対して、希土類元素の一つである Er を利用することによって長距離光ファイバー通信への応用が可能となると考えられる。そこで、本研究では単一光子発生源への応用を目的として、Er を用いた原子層ドーピング構造半導体の作製および評価を行った。

Er ドーピング GaAs の成長については、これまで、成長中に起こる表面偏析の影響で GaAs 中への Er の取り込み率が低いことが指摘されている。また、成長中の As/Ga 供給比(V/Ⅲ比)を上げることによって、GaAs 中の In 原子の表面偏析が抑えられることが報告されている。そこで、まず分子線エピタキシャル(MBE)成長において通常用いられる V/Ⅲ比を 8 から 20 まで上げて、ErGaAs 混晶を作製し、評価を行った。成長温度 570°C で Er セル温度を 1040、1100、1150、1200°C と変化させて、4 つの試料を作製した。X 線回折(XRD)  $2\theta$ - $\omega$ (004) スキャンの結果から ErGaAs(004) の XRD ピークが Er 濃度の増加と共に GaAs(004) ピークから次第に低角側にシフトしていくことがわかった。Er セル温度 1150°C で作製した試料について二次イオン質量分析を行った結果、Er 原子が ErGaAs エピタキシャル層中に一様に分布しており、表面偏析は見られなかった。また、ErGaAs エピタキシャル層中の Er 濃度は  $5.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x=2.7\%$ ) であることがわかった。さらに、XRD(115)逆格子マッピング測定結果から ErGaAs エピタキシャル層が GaAs(001)基板に対してコヒーレント成長していることがわかった。Er セル温度 1200°C で作製した場合、これまでに報告された中で最も高い Er 濃度  $8.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x=3.7\%$ ) の ErGaAs 混晶を成長できた。XRD(115)逆格子マッピング結果から ErGaAs エピタキシャル層の格子定数は 0.5660 nm と求められ、この結果を外挿して ErAs の格子定数を求めると 0.5922 nm となり、NaCl 構造の ErAs の格子定数 0.5743 nm よりも大きいことがわかった。ErGaAs エピタキシャル層の結晶構造を判別するために、XRD  $2\theta$ - $\omega$ (111) と (222) スキャンを行い、低濃度 ErGaAs の結晶構造は閃亜鉛鉱構造であることを明らかにした。

次に、Er 一様ドーピング GaAs を作製し、Er 発光の Er セル温度依存性と成長温度依存性を評価した。Er セル温度依存性を調べるために、Er セル温度を 800°C から 1100°C まで変化させて試料を作製した。Er セル温度を 800°C から 850°C ま

で上げていくと Er からの発光が強くなったが、さらに温度を上げていくと Er からの発光が弱くなることがわかった。Er セル温度を上げていくと GaAs 中の Er 濃度が増加するために発光が強くなっていくが、Er 濃度が高すぎると GaAs の結晶性が低下して発光が弱くなったためであると考えられる。さらに、Er による発光スペクトルを室温においても観測することができた。

以上の結果をふまえて、成長温度 580°C で Er 原子層ドーピング GaAs を作製した。マクロ PL 測定では Er からの発光を確認できたが、顕微 PL 測定ではバックグラウンド発光しか見られなかった。Er による発光がバックグラウンド発光に埋もれてしまっている可能性があるため、バックグラウンド発光の原因について調べた結果、GaAs 基板中の欠陥による発光であることがわかった。そこで、GaAs 基板と Er ドーピング層の間に AlGaAs 障壁層を挟むことによってバックグラウンド発光を抑えることができた。さらに、SIMS 測定結果から Er 原子の吸着率はドーピング温度上昇と共に減少し、Er 原子が 400°C 以上の成長温度で GaAs キャップ層を成長すると、表面まで著しく偏析することがわかった。その偏析長は 500°C で 0.5  $\mu\text{m}$  であり、GaAs への取り込み率は  $10^{-3}$  未満である。さらに、GaAs 最適成長温度の 580°C では、Er 原子の取り込み率は  $10^{-4}$  になった。Er 原子の表面偏析を抑えるには、GaAs キャップ層の成長温度を 300°C まで下げなければならないことが明らかになった。

以上のように、本論文によって Er 原子層ドーピング GaAs の作製に関して、長距離光ファイバー通信に対応した単一光子源への応用に向けた十分な検討を行うことができた。

# 第1章 研究背景と目的

## 1.1 はじめに

量子暗号通信や量子計算などの量子情報技術への応用に向けて、単一光子あるいは量子もつれ光子対の生成について研究開発が盛んに進められている。単一光子の生成に関しては、ダイヤモンド中の窒素 - 空孔によって形成される発光中心の利用<sup>[1-3]</sup>、半導体量子ドットの利用<sup>[4]</sup>、窒素ドーピング GaP<sup>[5-7]</sup>、窒素ドーピング GaAs<sup>[8-14]</sup>などについて研究がおこなわれている。

ところが、半導体量子ドットを利用する場合を除くといずれも波長の点から長距離の光ファイバー通信には向いていない。それに対して、希土類元素の一つであるエルビウム(Er)を利用することによって長距離光ファイバー通信への応用が可能である。その理由としては以下のようなことがあげられる。

- I. 発光波長：Er イオンの発光は  $4f$  殻内電子の第一励起状態( $^4I_{13/2}$ )から基底状態( $^4I_{15/2}$ )への遷移に起因して  $1.54 \mu\text{m}$  帯で発光する。この発光波長帯は長距離石英系光ファイバー通信の最低損失領域である<sup>[15]</sup>。
- II. 発光特性： $4f$  殻電子は  $(5s)^2(5p)^6$  電子殻によって遮蔽されており、周辺環境の影響を受けにくい。この為、Er の発光波長は母体の種類にほとんど左右されず<sup>[16]</sup>、温度変化に対して安定な鋭い発光スペクトルとなる<sup>[17]</sup>。

本論文では、単一光子発生源への応用を目的として、Er 原子層ドーピング構造半導体の作製について論述する。本章では、研究の背景として 1.2 節で希土類元素について、1.3 節で Er 元素について、1.4 節で Er ドーピング半導体についてどのような研究が行われてきたかを述べる；最後の 1.5 節で本研究の目的について述べる。

## 1.2 希土類元素

### 1.2.1 希土類元素

希土類元素又はレア・アース(rare earth elements;REE)は、31 鉱種あるレアメタルの中の 1 鉱種である<sup>[18]</sup>。図 1.1 に示す元素周期表のようにスカンジウム<sub>21</sub>Sc、イットリウム<sub>39</sub>Y の 2 元素と、ランタン<sub>57</sub>La からルテチウム<sub>71</sub>Lu までの 15 元素(ランタノイド)の総称を指す。周期表の位置では、第 3 族のうちアクチノイドを除く第 4 周期から第 6 周期までの元素である。なお、希土類・希土は英語名の直訳であり、化学的に単元素の分離抽出が難しいことに由来している。

元素周期表																																															
1 H																	2 He																														
3 Li	4 Be	<div style="display: flex; justify-content: space-around; font-size: small;"> <span>非金属元素</span> <span>金属元素</span> <span>遷移元素</span> <span>希ガス</span> <span>ランタノイド</span> <span>アクチノイド</span> <span>超ウラン元素</span> </div>										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																														
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																														
55 Cs	56 Ba	La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																														
87 Fr	88 Ra	Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo																														
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center; font-size: x-small;"> <tr> <td>57 La</td><td>58 Ce</td><td>59 Pr</td><td>60 Nd</td><td>61 Pm</td><td>62 Sm</td><td>63 Eu</td><td>64 Gd</td><td>65 Tb</td><td>66 Dy</td><td>67 Ho</td><td>68 Er</td><td>69 Tm</td><td>70 Yb</td><td>71 Lu</td> </tr> <tr> <td>89 Ac</td><td>90 Th</td><td>91 Pa</td><td>92 U</td><td>93 Np</td><td>94 Pu</td><td>95 Am</td><td>96 Cm</td><td>97 Bk</td><td>98 Cf</td><td>99 Es</td><td>100 Fm</td><td>101 Md</td><td>102 No</td><td>103 Lr</td> </tr> </table>																		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																																	
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																																	

図 1.1 元素周期表

希土類元素は化学的性質が互いに良く似ている。性質の若干異なるスカンジウム及び天然に存在しないプロメチウム以外の元素は、ゼノタイムやイオン吸着鉱などの同じ鉱石中に相伴って産出し、単体として分離することが難しい。その為、混合物であるミッシュメタルとして利用されることも多い。金や銀などの貴金属に比べて地殻に存在する割合は高いが、単独の元素を分離精製することが難しく、流通価格が貴金属並みに高価となることがある。この意味で 2013 年現在でも稀少な元素<sup>[19]</sup>であり、レアメタルに分類される。アメリカ地質調査所によれば、レア・アースの世界の埋蔵量はおよそ 9900 万トンであり、



全世界の年間消費量の約 15 万トンと比較すれば、資源の枯渇はあまり危惧されていない。

希土類元素は以下のように分類されている。スカンジウムとイットリウム以外の 15 元素はランタノイドである。ランタノイドの中で、Gd よりも原子量が小さい元素(La-Eu)を軽希土類元素(light rare earth elements;LREE)、重い元素(Gd-Lu)を重希土類元素(heavy rare earth elements;HREE)と呼ぶ。また、中間のものを中希土類と呼ぶことがある。元素ごとに分離されたものを分離希土、分離されていないものを混合希土と呼ぶ。

希土類元素を含む材料は、用途から以下の 2 つに分けて考えられる。

- 4f 電子に基づく物性を利用している材料
  - ◇ 発光材料；磁性体など
  
- イオン半径や電荷など希土類独特の化学的性質を用いる材料
  - ◇ 触媒；固体電解質；酸化物高温超伝導体；水素吸蔵合金；発光材料の母結晶など

レア・アースは蓄電池や発光デバイス、磁石などのエレクトロニクス製品の性能向上に必要な不可欠な材料である。希土類元素、特にランタノイドは電子配置が通常の元素とは異なる為に物理的に特異な性質を示す。水素吸蔵合金、二次電池原料、光学ガラス、強力な希土類磁石、蛍光体、研磨剤などの材料となる。マグネシウム合金に微量添加することで機械的特性を向上する。

その具体的な応用は以下のようにになっている。

- 超強力磁石の磁性体(モーター；バイブレータ；マイク；スピーカーなど)
  - ◇ ネオジム磁石、ネオジムボンド磁石：ネオジム、ジスプロシウム(添加剤)
  
- ガラス基板研磨剤(ディスプレイ；ハードディスクドライブなど)
  - ◇ 酸化セリウム系研磨剤：セリウム
  
- 蛍光体(照明；ディスプレイなど)
  - ◇ ブラウン管、蛍光灯、水銀灯、冷陰極蛍光管、プラズマディスプレイ：イットリウム、テルビウム、ユウロピウム、ランタン、セリウム、ガドリウム
  - ◇ メタルハライドランプ
    - ✓  $\text{ScI}_3\text{-NaI-Hg-Xe}$  封入：スカンジウム<sup>[20]</sup>
  - ◇ LED ランプ

- ✓ YAG 蛍光体：イットリウム、セリウム(付活剤)<sup>[21]</sup>
  - ✓ シリケート系蛍光体：ユウロピウム(付活剤)<sup>[21]</sup>
- 光ディスクの記録層(DVD ; CD ; Blu-ray Disc)
- 光磁気ディスクの磁性層(Magneto-Optical disk : MO ; MiniDisk : MD)
  - ◇ テルビウム-鉄-コバルト合金：テルビウム
- プリンターの印字ヘッド
  - ◇ 鉄-ジスプロシウム-テルビウム合金：ジスプロシウム、テルビウム
- 石油精製触媒、自動車用排気ガス浄化触媒：セリウム
- レーザー(チタンサファイヤレーザーなど)
  - ◇ YAG レーザー、YVO<sub>4</sub> レーザー、YLF レーザー：イットリウム、ネオジウム(ドープ材料)
- 原子力産業(制御棒 ; 核燃料添加剤など)：ハフニウム ; ガドリニウム
- 発火合金(ライターの花打ち石など)
  - ◇ アウアー合金：セリウム、ランタン、ネオジウム、プラセオジウムなど
- 光学ガラス(望遠鏡 ; 顕微鏡 ; カメラ ; プリズムなど)：ランタン ; ガドリニウム
- ニッケル・水素充電電池：ミッシュメタル

## 1.2.2 希土類イオンのエネルギー準位構造

希土類元素の中で代表的な Nd、Yb、Eu を例としてそのエネルギー準位について以下に説明する。

### 【ネオジウム ; Nd】

Nd は銀白色の金属で、常温、常圧で安定な結晶構造は複六方最密充填構造 (ABAC スタッキング) である。比重は 7.0、融点は 1024°C、沸点は 3027°C である。

安定な原子価は  $4f^3$  の電子配置を取る 3 価である。常温で空気中に置くと表面のみ酸化される。そして、高温では燃焼して酸化ネオジウム ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) となる。

ネオジウムの主な応用は強い磁力を持つ永久磁石である。Nd、Fe、B の化合物 ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) は強力な永久磁石であるネオジウム磁石となる。主に高性能のモーターやスピーカーなどに応用される。また、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  はガラスの着色剤として、可視光内の黄色系統の光を吸収する。さらに、ネオジウムは超電導材料と YAG レーザーの添加物としても利用されている。

ネオジウムイオン ( $\text{Nd}^{3+}$ ) のエネルギー準位は図 1.2 に示すように、 $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$  の吸収遷移 ( $0.808 \mu\text{m}$ ) と  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  の発光遷移 ( $1.06 \mu\text{m}$ ) により 4 準位系が構成される。その発光波長は  $1.06 \mu\text{m}$  である。

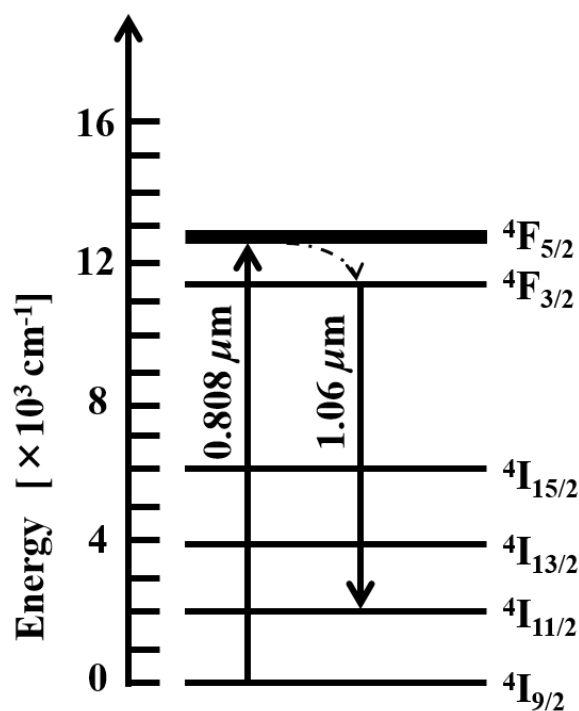


図 1.2  $\text{Nd}^{3+}$  イオンのエネルギー準位構成

## 【イッテルビウム ; Yb】

Ybはスウェーデンの小さな町イッテルビーにちなんで名づけられた。Ybは灰色の金属で常温、常圧で安定な結晶構造は面心立方構造(FCC)である。比重は6.97、融点は824°C、沸点は1193°Cである。

Ybは安定な原子価は+2、+3価である。空気中で表面のみ酸化される。水にゆっくりと溶け、酸、アンモニア水にも溶ける。

Ybの応用としてはガラスの着色剤、YAGレーザーの添加物などに利用されている。

イッテルビウムイオン( $\text{Yb}^{3+}$ )のエネルギー準位は図1.3に示すように基底状態 $^2\text{F}_{7/2}$ と励起状態 $^2\text{F}_{5/2}$ のみで構成されている。その発光波長は1.03  $\mu\text{m}$ である。

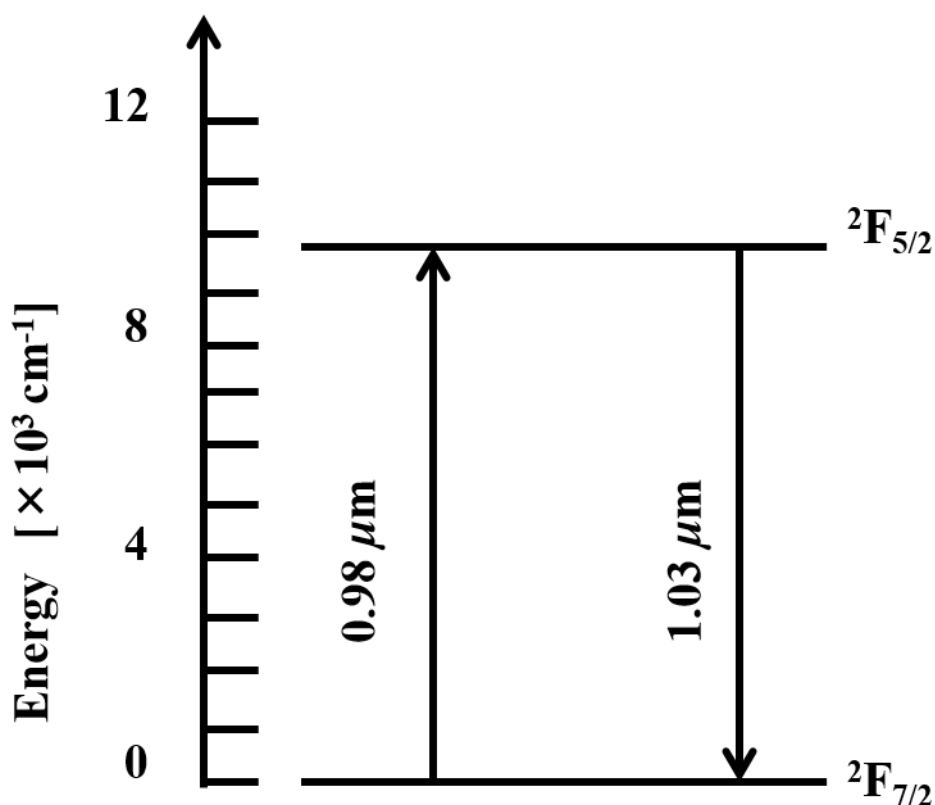


図 1.3  $\text{Yb}^{3+}$ イオンのエネルギー準位構成

## 【ユウロピウム ; Eu】

Eu は銀白色の金属であり、常温、常圧で安定な結晶構造は体心立方構造 (BCC) で、比重は 5.24、融点は 822°C、沸点は 1527°C である。

Eu の原子価は +2 と +3 価であるが、一般的には 3 価の方が安定である。希土類元素中でも反応性が高く、単体は空气中で素早く酸化される。

Eu の応用としてカルコゲン化 Eu が磁性半導体に利用される。Eu ドープ化合物は LED などに応用されている。

Eu のエネルギー準位を図 1.4 に示す。その発光波長は 0.61  $\mu\text{m}$  である。

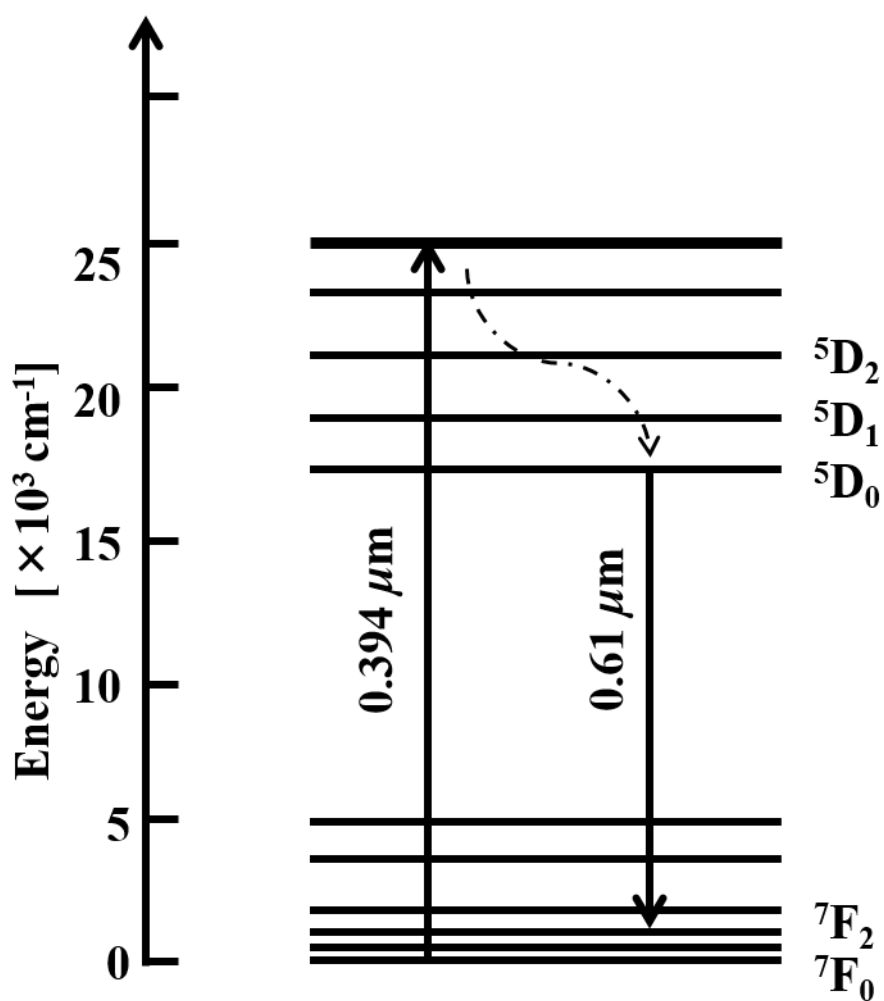


図 1.4  $\text{Eu}^{3+}$  のエネルギー準位構造

## 1.3 Er 元素

### 1.3.1 Er 元素

モサンデル(C.G.Mosander)が 1843 年に分離に成功し、1879 年に単体分離に成功した。イットリア鉱石の産地のイッテルビー(Ytterby)が語源である。イッテルビーからはエルビウムのほか、イットリウム、イッテルビウム、テルビウムと合計 4 つの新元素が発見されている。

エルビウム(Erbium)は原子番号 68 の元素で希土類元素の一つ(ランタノイドにも属す)である。灰色の金属で、常温、常圧で安定な結晶構造は六方最密充填構造(HCP)であり、比重は 9.05、融点は 1497°C(1529°Cという実験値もあり)、沸点は 2863°C(2900°Cという実験値もあり)である。空気中で表面が酸化され、高温で燃えて  $\text{Er}_2\text{O}_3$  となる。水にゆっくり溶け、酸に易溶する。ハロゲンと反応し、常温で常磁性を示して、安定な原子価は 3 価である。

酸化エルビウム( $\text{Er}_2\text{O}_3$ )がガラスの着色剤に使われる(綺麗なピンク色になる)。光ファイバーに添加され(光信号増幅の為)、YAG レーザーにも添加して利用される(Er:YAG レーザー：医療分野で利用される)。

### 1.3.2 Er ドープ半導体の発光波長

近年の通信技術の進歩は目覚しく、光を通信に利用してより多くの情報をより遠くへ伝えることが可能になってきた。長距離光通信の伝送路として最もよく用いられているのは石英系光ファイバーである。その特徴としては次のようになっている。

光が光ファイバーを伝送する時のパワー損失は、ファイバーを特徴付ける重要なパラメータの1つである。長さ  $L$  の光ファイバーに光パワー  $P_0$  の光を入射させた時、ファイバーを通過後の光パワー  $P_T$  は

$$P_T = P_0 \exp(-\alpha L) \quad (1.1)$$

で与えられる。ここで  $\alpha$  は吸収係数であり、光ファイバーの損失を示す。通常、光ファイバーの損失  $\alpha$  [dB/km] は下記で表される。

$$\alpha_{dB} = -\frac{10}{L} \log\left(\frac{P_T}{P_0}\right) = 4.343 \alpha \quad (1.2)$$

典型的な石英系光ファイバーの損失波長依存性を図 1.5 に示す。伝送損失の小さい波長帯としては  $1.5 \mu\text{m}$  帯が知られている。

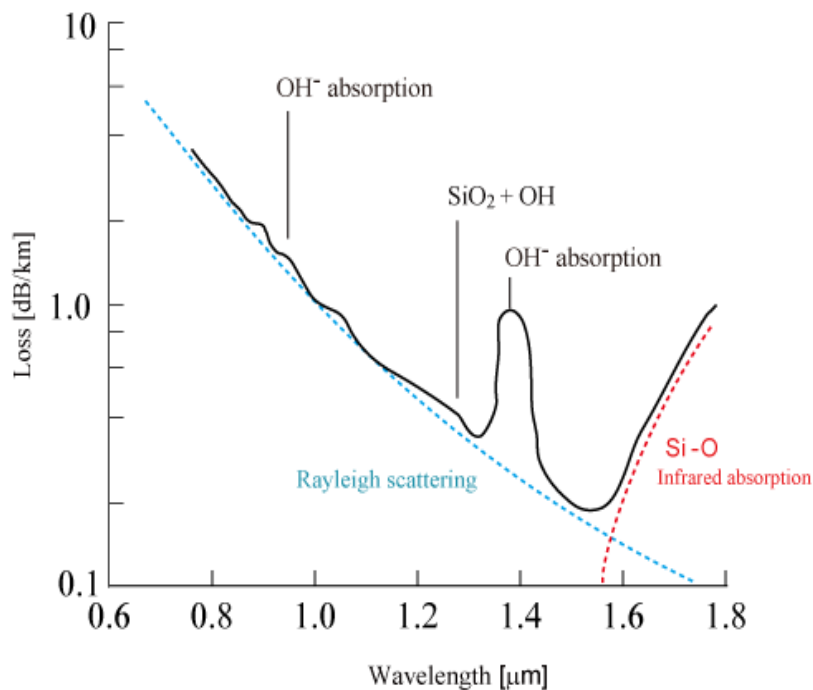


図 1.5 典型的な石英系光ファイバーの損失波長依存性<sup>[22]</sup>

Er イオンのエネルギー準位構造を図 1.6 に示す。Er イオンの発光は 4f 殻内電子の第一励起状態( $^4I_{13/2}$ )から基底状態( $^4I_{15/2}$ )への遷移に起因して 1.54  $\mu\text{m}$  帯で発光する。この発光波長は長距離通信の最低損失領域の 1.5  $\mu\text{m}$  帯域に一致する。

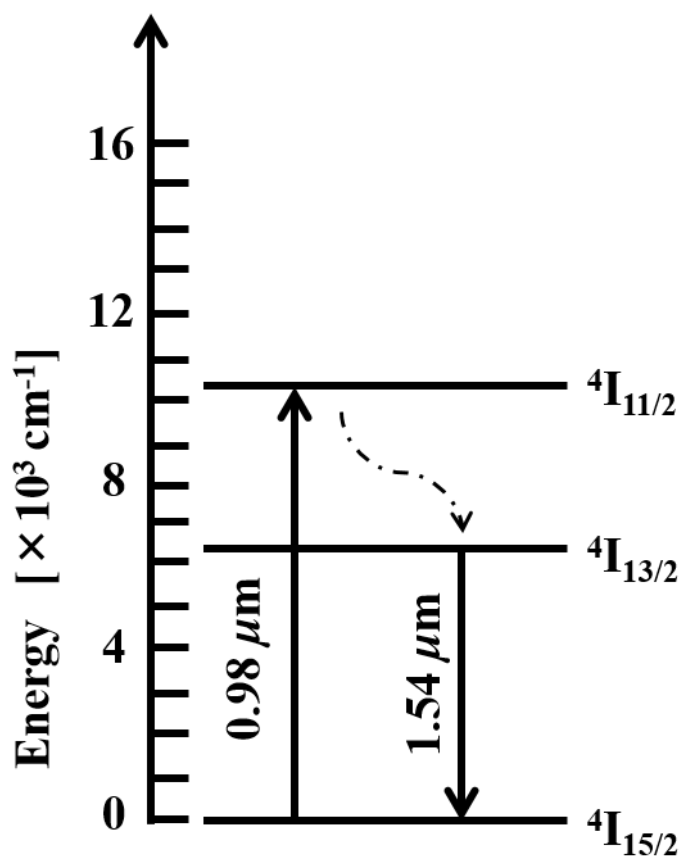


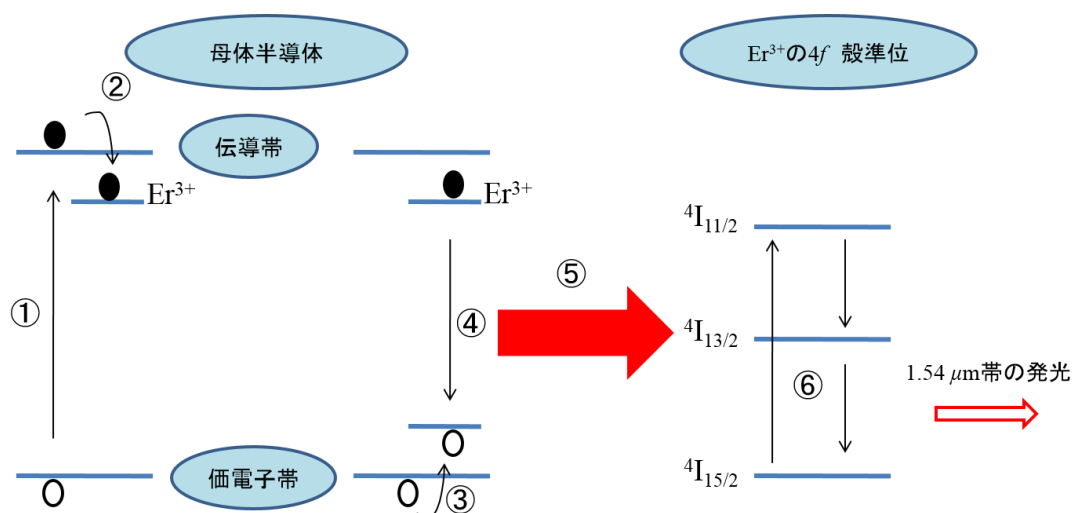
図 1.6  $\text{Er}^{3+}$  イオンのエネルギー準位構造



### 1.3.3 Er ドープ半導体の発光メカニズム

Er<sup>3+</sup>の発光メカニズム概略図を図 1.7 に示す<sup>[23]</sup>。Er ドープ半導体の Er<sup>3+</sup>発光は以下のようにになっている。

- Er ドープされた母体の電子が励起される
- 励起された電子が Er 不純物準位へトラップされる
- 励起子が形成される
- 励起子が再結合する
- Er<sup>3+</sup>の 4f 殻へエネルギー転送する
- (<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>)から(<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>)へ励起する
- (<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>)から(<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>)へ遷移して、1.54 μm 帯で発光する



- |                   |                 |
|-------------------|-----------------|
| ① 母体電子の励起         | ⑤ 4f 殻へのエネルギー転送 |
| ② Er不純物準位への電子トラップ | ⑥ 4f 殻内の励起→発光遷移 |
| ③ 励起子の形成          |                 |
| ④ 励起子の再結合         |                 |

図 1.7 Er<sup>3+</sup>の発光メカニズムの概略図

### 1.3.4 Er ドープ半導体の発光特性

1.5  $\mu\text{m}$  帯の発光波長を持つ材料としては、InGaAs、InGaAsP などの半導体材料が挙げられるが、希土類添加 III - V 族化合物半導体の一種である Er ドープ GaAs も 1.54  $\mu\text{m}$  帯で鋭く発光する。その発光スペクトルを図 1.8 に示す。

Er の発光は既に述べたように 4f 殻内電子の第一励起状態から基底状態への遷移によって生じる。4f 殻電子は図 1.9 に示すように (5s)<sup>2</sup>(5p)<sup>6</sup> 電子殻によって遮蔽されており、周辺環境の影響を受けにくい。この為、Er を半導体や絶縁体に添加しても、発光波長は母体の種類にほとんど左右されず、温度変化に対して安定な鋭い発光スペクトルを示す。図 1.10 に示すように InGaAsP が 1 K の温度変化に対して 0.5 nm シフトするのに、GaAs:Er,O は 1 K の温度変化に対して 0.001 nm しか発光波長がシフトしないことが報告されている<sup>[23]</sup>。

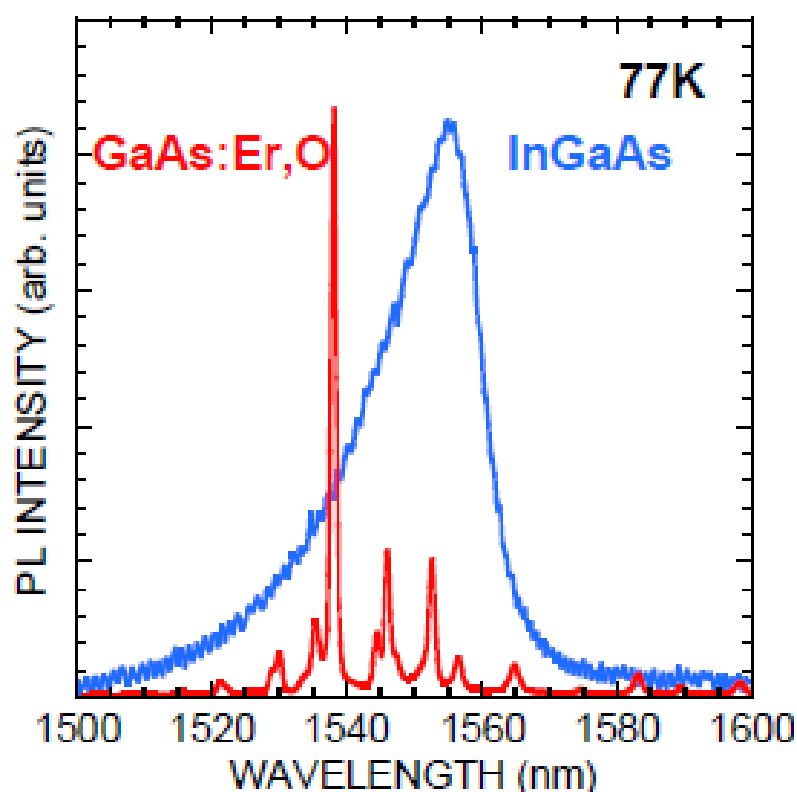


図 1.8 Er ドープ GaAs の発光<sup>[23]</sup>

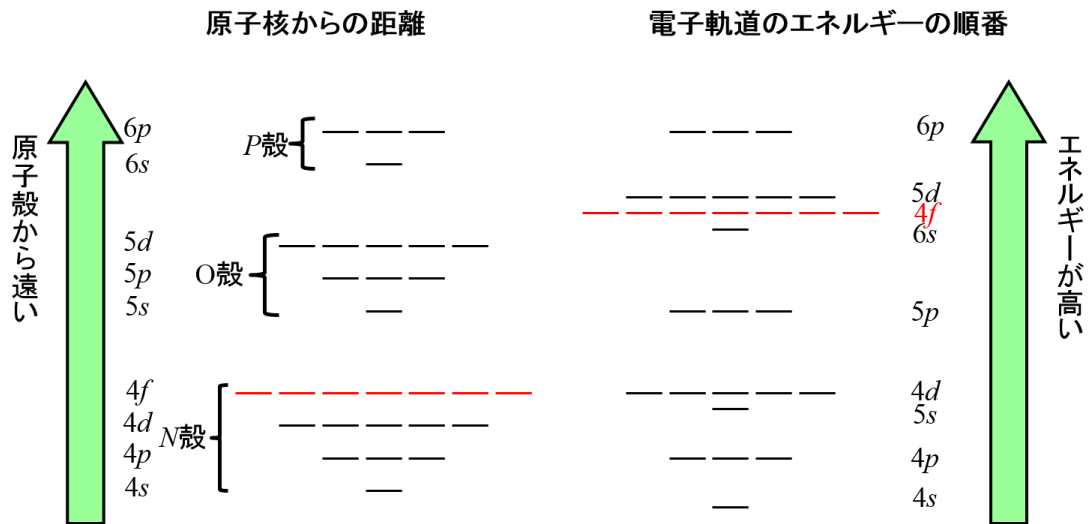


図 1.9 4f 殻の位置とエネルギー

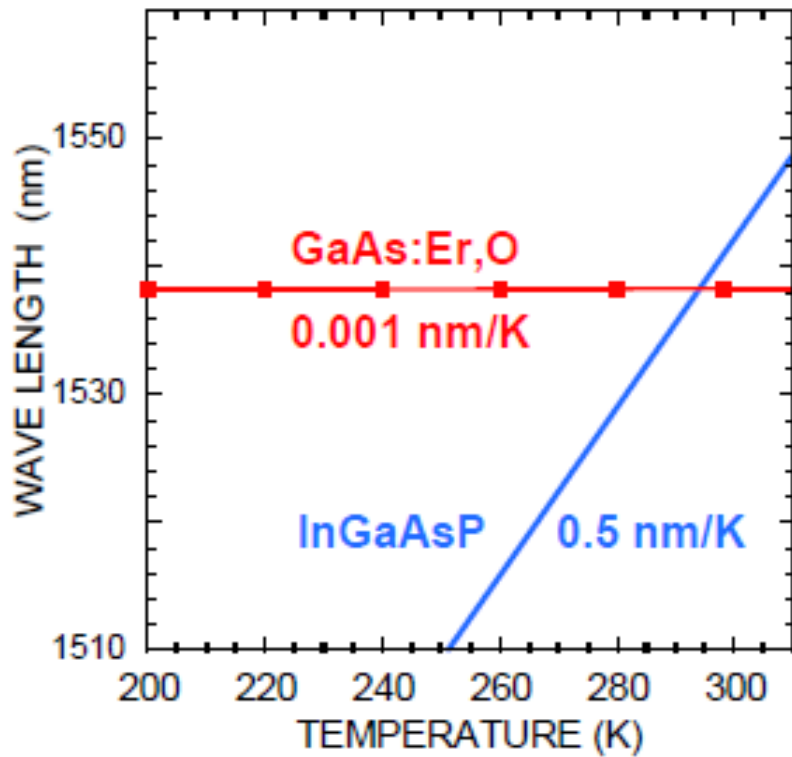


図 1.10 Er ドープ GaAs の温度依存性 PL 測定<sup>[23]</sup>

## 1.4 Er ドープ半導体の研究動向

Er ドープ半導体はその発光波長が長距離光通信の最低損失領域の  $1.5 \mu\text{m}$  帯にあり、 $4f$  内殻遷移による母体と温度の変化に対して安定な鋭い発光を示すことから注目を集めている。磁性半導体<sup>[24-26]</sup>、発光ダイオード (**L**ight **E**mitting **D**iodes ; LEDs)<sup>[27-29]</sup>などの応用に関する研究が行われている。その作製方法として分子線エピタキシャル法 (**M**olecular **B**eam **E**pitaxy ; MBE)<sup>[15,24,30-32]</sup>、有機金属気相成長法 (**M**etal **O**rganic **V**apor **P**hase **E**pitaxy ; MOVPE)<sup>[16,17,25-29,33-43]</sup>、イオン注入後にアニールする方法<sup>[44-48]</sup>、液相エピタキシャル成長法 (**L**iquid **P**hase **E**pitaxy ; LPE)<sup>[49]</sup>などが用いられている。

### 【磁性半導体への応用に向けた研究】

Tanaka 等の報告<sup>[24]</sup>によれば、(Ga, Mn)As の強い  $sp-d$  混成に比べて MBE 法によって作製した(Ga, Er)As 混晶では  $4f$  と  $sp$  の混成がほとんどない。図 2.11 に示すのは Er 濃度  $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x=0.45\%$ ) ~  $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ( $x=0.00045\%$ ) の(Ga, Er)As 混晶の反射磁気円二色性 (MCD) スペクトルであり、 $4f$  と  $sp$  軌道の混成がほとんどないことがわかる。この研究では、Er 濃度  $7.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x=3.5\%$ ) の(Ga, Er)As 混晶を作製したが、X 線回折(X-Ray Diffraction ; XRD)測定では GaAs 基板のピークからシフトしたピークは見られなかったと報告している。

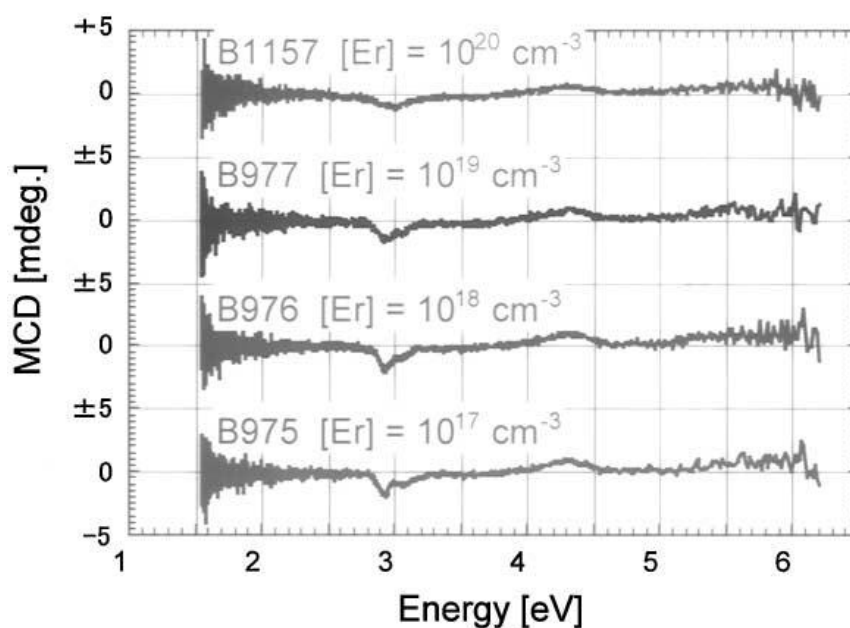


図 1.11 (Er, Ga)As 混晶の反射 MCD スペクトル<sup>[24]</sup>

【発光ダイオード ; Light Emitting Diodes ; LEDs への応用に向けた研究】

Koizumi 等<sup>[29]</sup>は MOVPE 法によって Er、O 共ドーピング GaAs を作製して室温でのエレクトロルミネッセンス (EL) 発光を観測した。図 1.12 に示すのは順バイアス電流を流した時の GaAs:Er,O LED の室温での EL スペクトルである。Er 濃度は  $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ( $x=0.035\%$ ) であった。

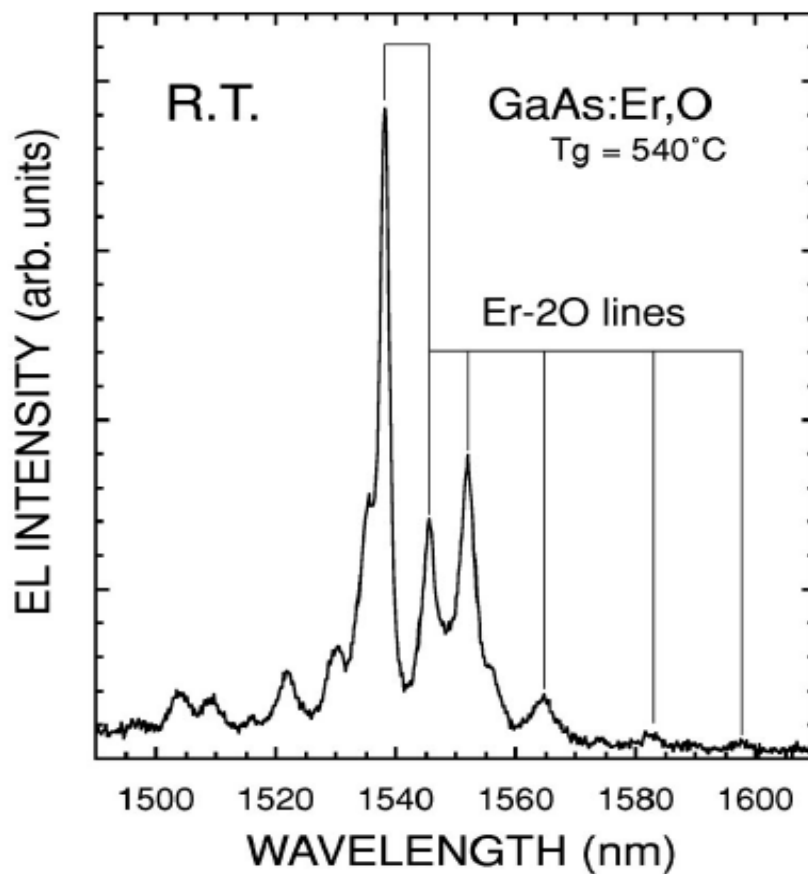


図 1.12 順バイアス時の GaAs:Er,O LED 室温での Er の EL スペクトル<sup>[29]</sup>

## 1.5 本研究の目的

量子暗号(Quantum cryptography)とは、通常は量子鍵配布のことを指す。量子鍵配布では、量子状態の特性によって、通信途中の秘密鍵の盗聴を検出できることを利用して実現する。安全性が計算量的でなく情報理論的であること、その基礎が量子力学という物理学の基本法則に基づいていることが特徴である。なお、商用に広く用いられる公開鍵暗号は解読に計算時間が膨大にかかるだけであり、完全な秘密通信ではない。量子暗号は量子情報理論の、現在のところほぼ唯一の現実的な応用である。

量子鍵配布は Wiesner の先駆的な研究により 1970 年に発見されたが、後に C. Bennett と G. Brassard によって 1984 年に再発見された。この時に提案されたプロトコルが BB84 である。提案された当初は非現実的であるとされたが、その後の実験技術の進歩とプロトコルの改良(誤り訂正及び安全性増幅)により、現実可能な技術と見なされるようになった。

最初に提案された BB84 以外にも数多くのプロトコルが提案されている。それらには、(近似的)単一光子に基づくものと、コヒーレント光、スクーズド光などの連続光を用いたものがある。いずれも、量子状態が観測によって変化する性質を用いて、盗聴者に漏れた情報の量を見積もることができる。その結果に応じて安全性増幅を用いて安全な鍵を取り出す。

図 1.13 に BB84 方式の概略図を示す。このように送信側から単一光子源を用いて光子一つずつに情報を載せて受信側を送る。量子力学の世界では、素粒子の量子状態にまったく変化を与えずに「観測」することは不可能である為、この信号を通信経路で盗聴しようとする、量子状態が変化してしまい読みだすことができない。また、途中で盗聴されたことが確実に検出される。

このような量子暗号通信や量子計算などの量子情報技術への応用に向けて、単一光子あるいは量子もつれ光子対の生成について研究開発が盛んに進められている。単一光子の生成に関しては、ダイヤモンド中の窒素 - 空孔によって形成される発光中心の利用<sup>[1-3]</sup>、半導体量子ドットの利用<sup>[4]</sup>、窒素ドーピング GaP<sup>[5-7]</sup>、窒素ドーピング GaAs<sup>[8-14]</sup>などについて研究がおこなわれている。

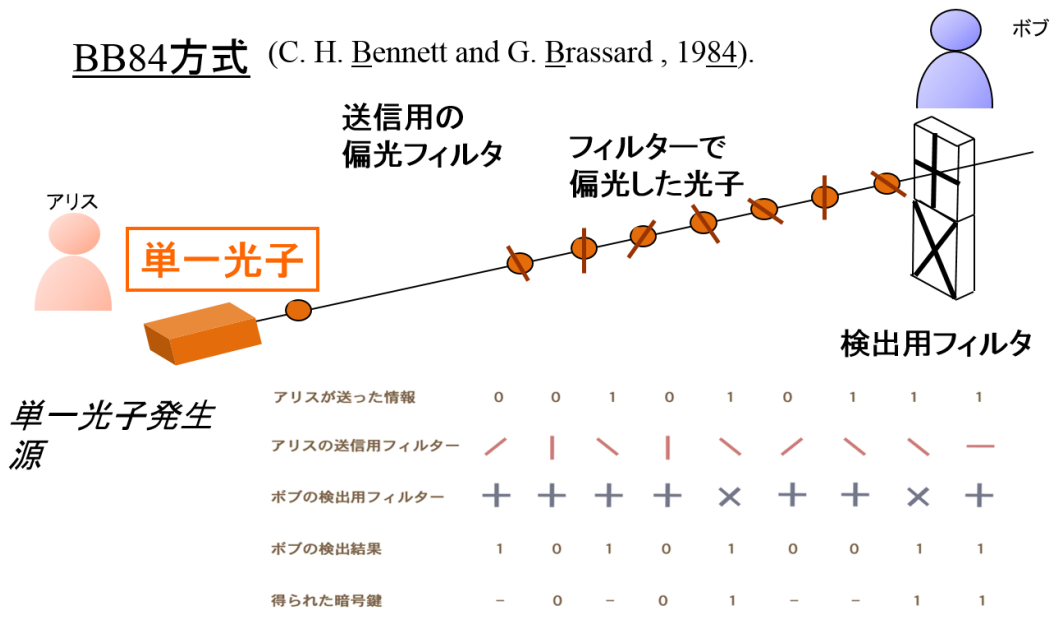


図 1.13 量子暗号 BB84 方式の概略図

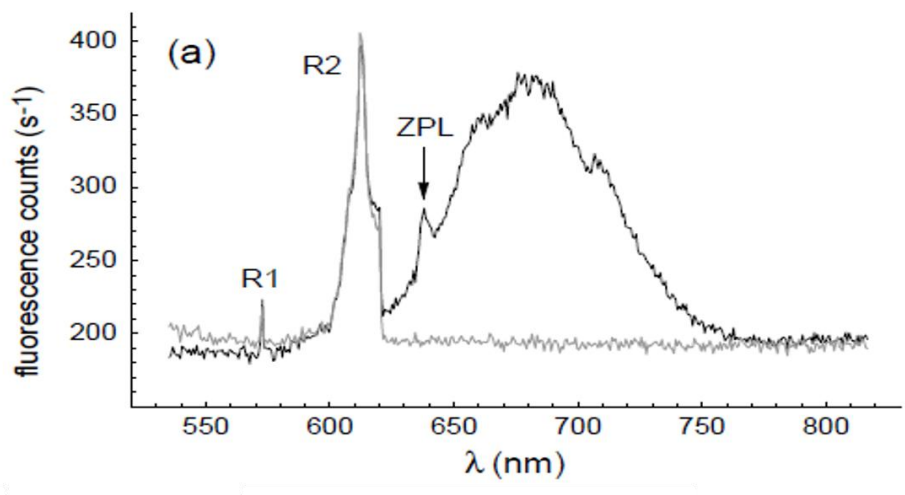


図 1.14 ダイヤモンド中の窒素 - 空孔による発光中心<sup>[1]</sup>

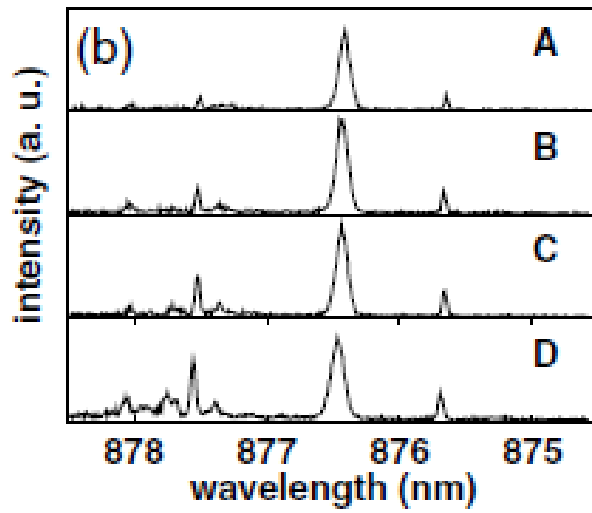


図 1.15 InAs 量子ドット発光中心<sup>[4]</sup>

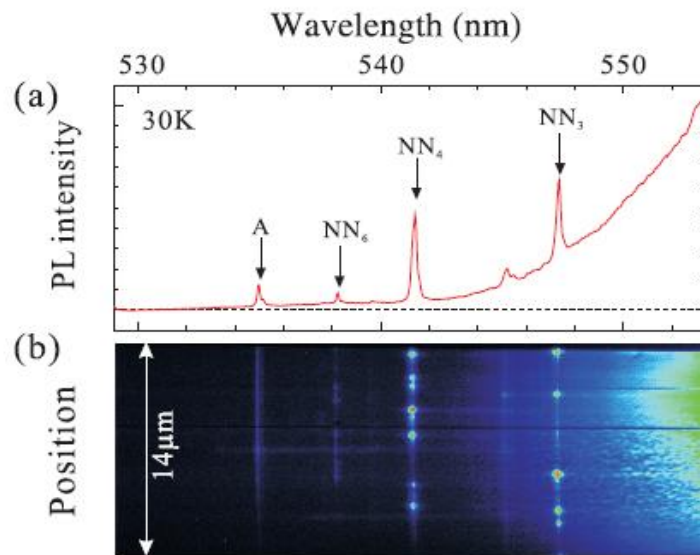


図 1.16 窒素ドーピング GaP の発光中心<sup>[5]</sup>

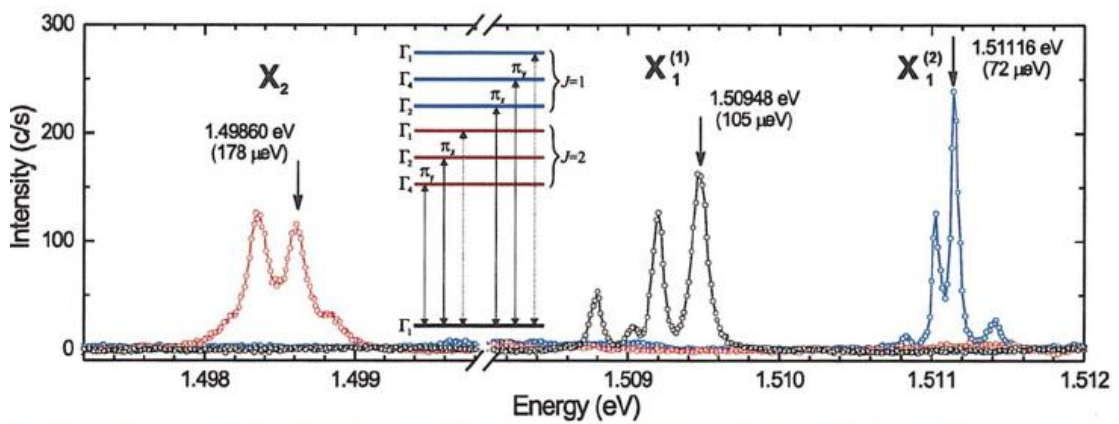


図 1.17 窒素ドーピング GaAs の発光中心<sup>[8]</sup>



図 1.14～1.17 に示したスペクトルからわかるように単一光子発光波長はいずれも光ファイバー通信の最低損失領域である  $1.5 \mu\text{m}$  よりも短波長であり、長距離の光通信には向いていない。

そこで、本研究では単一光子源への応用に向けて、長距離の光ファイバー通信の最低損失領域  $1.5\mu\text{m}$  帯で発光する Er 原子を用いた局所ドーピング構造半導体を作製して、その評価を行うことを目的とした。

本研究では、この目的の為に、分子線エピタキシャル法(MBE)を用いて、ErGaAs 混晶の作製と評価(第 3 章)、Er ドープの最適条件を検討するために Er 一様ドープ GaAs の作製と評価(第 4 章)、Er 原子層ドープ GaAs 作製と評価(第 5 章)を行った。

## 第2章 分子線エピタキシャル法と評価法

### 2.1 はじめに

本研究では、半導体の結晶成長に使われている方法の一つである分子線エピタキシャル法(Molecular Beam Epitaxy ; MBE)を用いて結晶成長を行った。分子線エピタキシャル法は超高真空中において、原料を蒸発させて基板表面に供給して、薄膜を成長させる方法である。MBE という名称は、1970年にベル研究所の Arthur と Cho が GaAs の結晶成長法として命名したのが始まりとされる。当時広く普及していた LPE (液相成長法) とは異なる特長を有する新たな結晶成長手法として発展し、超格子構造の作製や結晶の成長過程そのものの研究、不純物ドーピングなどに応用されるようになった。成長速度が遅いために量産には向かず、主に研究開発用途に用いられているが、AlGaAs 系半導体レーザーや HEMT 素子などの量産に用いられた実例もある。

また、本研究では MBE 法で作製した試料の評価法として、格子定数および結晶構造の評価には X 線回折装置(X-Ray Diffraction ; XRD)、原子の濃度と分布の評価には二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry ; SIMS)、また光学特性の評価法にはフォトルミネッセンス(Photoluminescence ; PL)測定を用いた。本章では、本研究で使用した結晶成長の装置及び測定装置の原理とメカニズムについて詳しく説明をする。

## 2.2 分子線エピタキシャル法 (Molecular Beam Epitaxy; MBE)

### 2.2.1 分子線エピタキシャル (MBE) 法

MBE 法は、真空蒸着法の一つで、 $10^{-8}$  Pa 以下の超高真空(UHV)中において原料となる金属あるいは半導体を坩堝に入れて蒸発させ分子線または原子線として、加熱した基板表面に供給し反応させてエピタキシャル成長させる方法である。図 2.1 に MBE 法の概略図を示す。複数の蒸発源セルを用意し、それぞれの原料を入れている。各蒸発源には Ta リボンでできた加熱抵抗ヒーターと温度検出用の熱電対が取り付けられており、蒸発源を一定温度で加熱することができるようになっている。また、一つ一つの蒸発源セルと成長する基板との間には機械的に動作するシャッター板が設けられ、それを開閉することにより必要な分子線だけ基板に供給して、他の分子線は遮断できるようになっている。MBE 法以外のエピタキシャル成長法としては、MOVPE 法(metal-Organic Vapor Phase Epitaxy ; 有機金属気相成長法)などがあるが、それらに比べて MBE 法には以下のような特徴がある。

- [1] 成長速度を遅くすることができるため、原子層オーダーで膜厚を精密に制御できる。
- [2] シャッターの開閉で原料の供給と遮断することを瞬時に出来るので、急峻な界面を成長することができる。
- [3] 成長方向に対して組成とドーピング濃度を任意に変化させることができる。
- [4] 成長温度を低くできるために、熱拡散が抑えられ、原子層オーダーの急峻な組成やドーピング濃度のプロファイルを作製することができる。
- [5] 成長する時の真空度が良いため、基板や成長層の結晶性や組成や成長速度を成長中にその場で観測することができる。

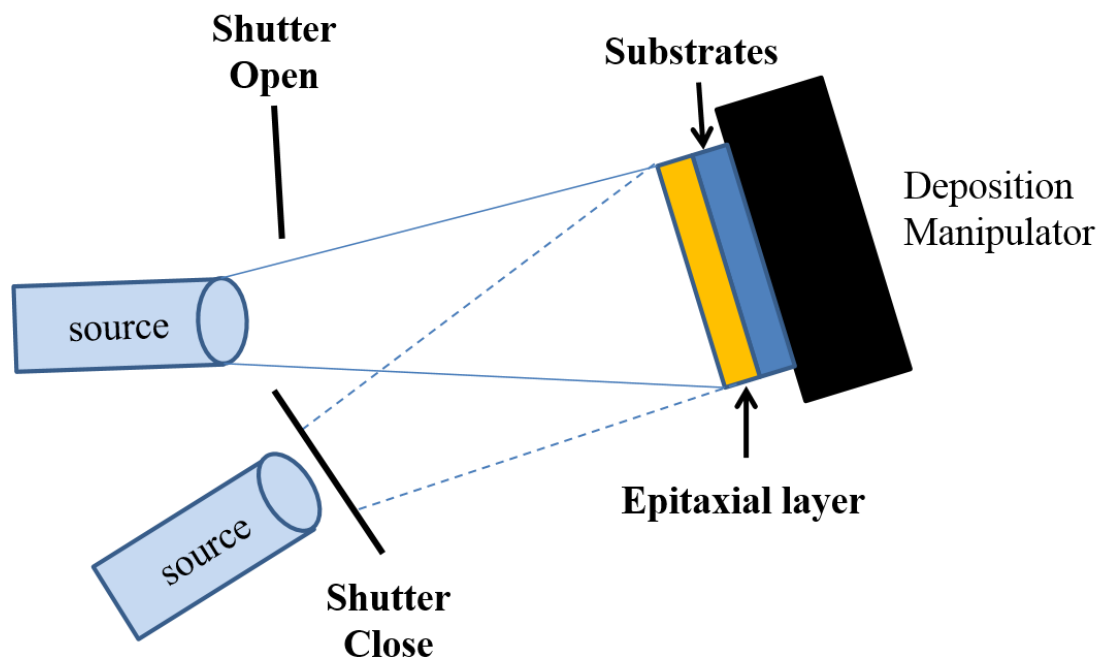


図 2.1 MBE 法の概略図

図 2.2 に本研究で使用した MBE 装置(VG-semicon 社 V-80H)とその概略図を示す。MBE 装置は大きく二つに分けられる。一つは試料を成長する成長室、もう一つは真空を破らずに試料を取り出し、基板を一時保存できる準備室である。また、真空排気する真空ポンプなどで構成されている。

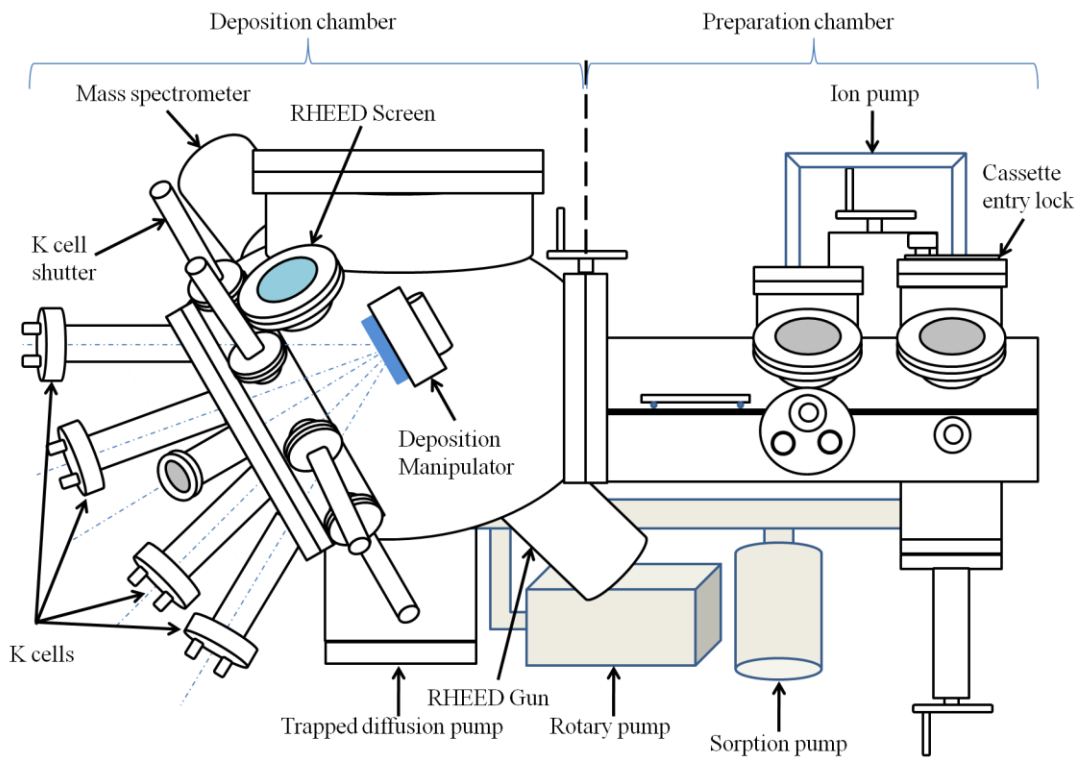


図 2.2 本研究で用いた MBE 装置と概略図

## 【Growth チャンバー】

図 2.2 に本研究で使用した MBE 装置の成長室の概略図を示す。試料を作製する成長室は以下のようなものから構成されている。

### ➤ 堆積マニピュレータ(Deposition Manipulator ; DM)

基板を張り付けた Mo ホルダーを真空ゲージ付きマニピュレータ(DM)にセットして、任意の方向に向けることが可能である、フラックスを測定する時にはゲージがセル側に向くように、成長する時には基板がセル側に向くようにすることができる。さらに、DM の面内回転が可能であり成長中に回転することで面内の均一性を向上させることができる。本研究では DM の回転は使用しなかった。

### ➤ 液体窒素シュラウド

成長室の周りには液体窒素シュラウドがあり、そこに液体窒素を定常的に供給して冷却することによって、不純物原子を吸着させることで真空の質を保つとともに、各セルを熱的に分離している。

### ➤ K-セル(K-cell)

蒸着用固体原料を入れる PBN(Pyrolytic Boron Nitride)のつぼとそれを加熱するための Ta リボンヒーター及び冷却用に水管がらせん状に配置され、分子線をコントロールするシャッターで構成されている。

### ➤ 液体窒素トラップ付き油拡散ポンプ(Trapped diffusion pump)

特殊な合成油をポンプ内部で超音速に噴射し、周囲の気体分子を巻き込んで排気するポンプである。構造が簡単で機械的可動部が無く、大きな排気速度が得られる。反面、油の逆流によって成長室を汚染する恐れがあり、液体窒素トラップなどと併用されることが多い。

### ➤ ソープションポンプ(Sorption pump)

真空ポンプの一種で、多孔質の吸着剤を液体窒素で冷却し、気体分子を物理吸着させて排気するものである。吸着剤としてはモレキュラーシーブ(人工ゼオライト)や活性炭などが用いられる。機械的な動作部分が無い。油蒸気などはよく除去できるが、物理吸着を利用するため、水素分子、ヘリウム、ネオンなどはほとんど除去できない。

また、吸着剤に吸着した気体分子は、未使用時に常温に戻して放出してやる。この際、水分子は特に吸着剤に強く吸着しているため、400 K 程度の加熱が必要である。この加熱の際には大量の気体分子がソープションポンプから放出さ

れるので、排気経路の確保が重要である。本研究では、主に基板搬入と試料取り出す時にカセットエントリーロックの粗引き用として使用する。

➤ **ロータリーポンプ(Rotary pump)**

油回転真空ポンプとも呼ばれ、回転する内部のロータリーが気体をかき出すように排気する、真空ポンプの一種である。大気圧から作動させられるため超高真空が必要な際の初期粗引きや、背圧を維持するための補助ポンプ（バックポンプ）として使われる。

**【準備室】**

➤ **カセットエントリーロック(Cassette entry lock)**

カセットエントリーロックは基板と試料の搬入と出しをする時に、真空を破らずにできる。

➤ **イオンポンプ(Ion pump)**

気体の分子をイオン化して、ポンプ内の特殊な固体表面に吸着させ、チャンバー内の気体分子を取り除く真空ポンプである。粗引きすることはできないことで、補助ポンプとして油拡散ポンプなどで粗引きを行う。

## 2.2.2 MBE 成長メカニズム

MBE 法における結晶成長は表面近傍での局所的な熱平衡条件を満たしながら進行する。本節では、本研究で用いた MBE 法による GaAs の成長メカニズムについて説明する。

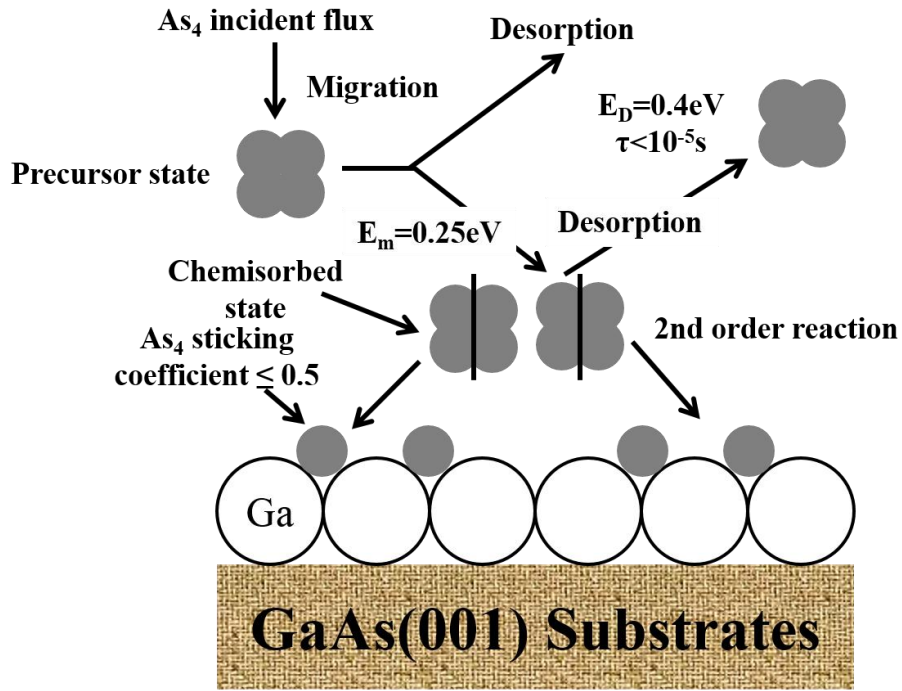
GaAs の成長では、Ga 原子線と As 分子線を同時に基板の上に照射して成長を行う。一般的に Ga 原子線は Ga 金属を加熱蒸発して得る。As 分子線も As 金属を熱して得る。基本的には As 分子線は As<sub>4</sub> 分子としてセルから基板に供給される。高温で金属 As を蒸発するか、アルシン(AsH<sub>3</sub>)を高温で熱分解(クラッキング)することで As<sub>2</sub> 分子を得ることもできる。本研究では、金属 As を加熱して主に As<sub>4</sub> 分子を基板に供給して、GaAs の成長を行った。変調分子線を用いた Arthur の実験<sup>[50]</sup>によれば、GaAs 表面からの Ga 原子の脱離は基板温度 480°C 以下では無視できるほど小さく、付着係数はほぼ 1 になり、脱離は 480°C 以上で始まる。しかし、通常の成長で用いられる強度の As 分子線供給下では 650°C に至るまで Ga 原子の脱離はほぼ無視できる。一方、As 分子の吸着係数は基板表面に存在する Ga 原子の密度に強く依存する。すなわち、As 分子の吸着は基板表面に未反応の Ga 原子が存在する場合に限られる。Foxon 及び Joyce らは変調分子線法を用いて As<sub>2</sub> 及び As<sub>4</sub> 分子の吸着プロセスを調べ、図 2.3 に示すモデルを報告した<sup>[51][52]</sup>。

As<sub>2</sub>、As<sub>4</sub> 分子は共に基板表面に弱く吸着して比較的自由に移動し、一定の滞在時間を経て表面から脱離する。この滞在時間中に未反応の Ga 原子と遭遇すると原子に分解して反応し、結晶格子に組み込まれる。As<sub>2</sub> 分子の場合、表面に十分な Ga 原子が存在すれば、付着係数はほぼ 1 である。これに対し、As<sub>4</sub> 分子の付着係数は 0.5 を超えることはない。この理由として、As<sub>4</sub> は単純に原子に分解して結晶に取り込まれるのではなく、2 個の As<sub>4</sub> は表面の Ga 原子と反応して 1 個の As<sub>4</sub> 分子と 4 個の As 原子を形成することによると考えられる。このような As 分子の吸着特性の為に、成長速度は通常の下では成長温度、V/III 比に依存せず、III 族 Ga 成分の供給量に比例し物質輸送律速であることが知られている。従って、成長速度  $R$  は

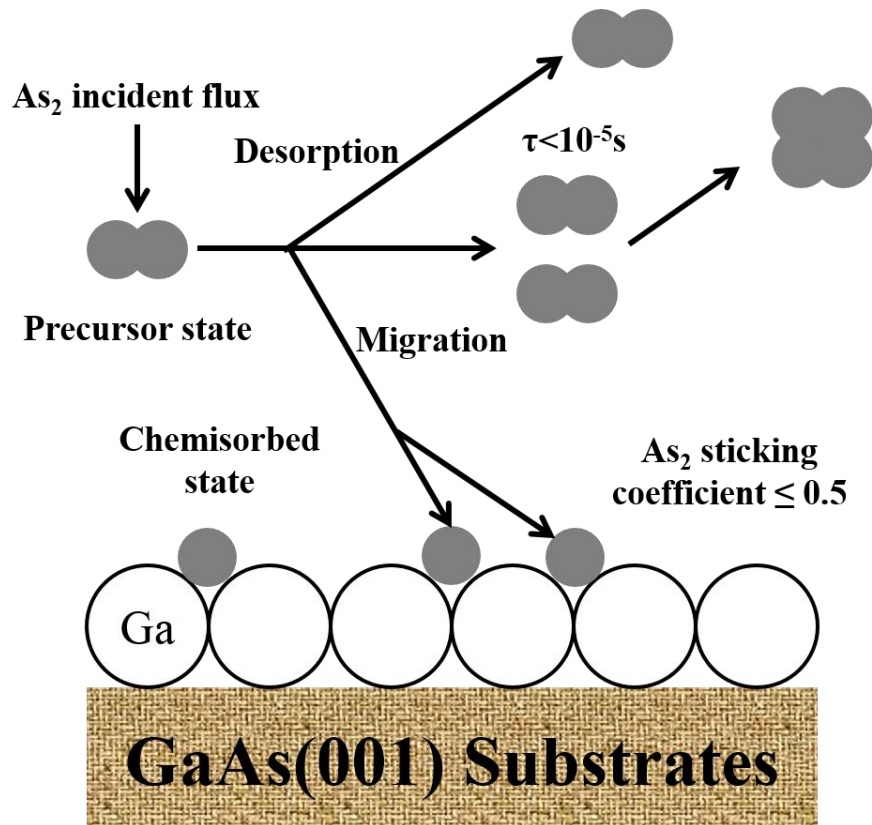
$$R(\text{ML/s}) = \frac{\alpha J_{\text{Ga}}}{N_0} \quad (2.1)$$

で得られる。ここで、 $N_0$  は基板表面における Ga 吸着サイトの密度、 $\alpha$  は Ga 原子の基板表面への付着係数で、通常 As 安定条件下でかつ 650°C 以下の基板温度であれば  $\alpha=1$  である為、成長速度は  $J_{\text{Ga}}$  に比例し、成長温度には依存しない。





(a) As<sub>4</sub> 分子線



(b) As<sub>2</sub> 分子線

図 2.3 GaAs(001)基板上における As 分子吸着機構

## 2.3 X線回折法 (X-Ray Diffraction ; XRD)

X線は高速の電子を金属ターゲットに衝突させことによって発生する。2枚の電極間に数万ボルトの高電圧をかけることによって電子が陰極から引き出され、陽極またはターゲットに衝突する。電子の運動エネルギーの大部分はターゲットで熱に変わるので、ターゲットは融けないように水冷しなければならない。

ターゲットから出てくるX線スペクトルには、なめらかな曲線の連続X線と、ある波長位置に鋭い極大値を持つ特性X線がある。特性X線は波長の短いほうからK、L、Mなどのように分類され、通常X線回折ではK線を用いる。Cuをターゲットとして用いた場合 $K\alpha_1$ の波長は0.15406 nm、 $K\alpha_2$ では0.15444 nmである。

入射したX線が回折を起こすには次のBragg の条件を満足する必要がある。

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.2)$$

ここで、 $d$  は格子面間隔であり、 $n$  は反射の次数と呼ばれる。 $\sin\theta$ は1を超えないので、 $n\lambda$  は $2d$  より小さい。また、回折を起こす場合の $n$ の最小値は1である。したがって、観察できる角 $2\theta$ に対する回折の条件としては $\lambda < 2d$ である。回折曲線から得られる回折角は格子面間隔（格子定数）や面方位を、半値幅は格子面の配列の完全性（結晶の乱れ、そり）を、回折強度は原子の種類や結晶の厚さを反映している。半導体結晶固有の半値幅は秒のオーダーであるが、格子点位置からの原子変位や配列の乱れがあると半値幅は広がる。したがって半値幅やピーク位置を調べることによって結晶性を評価することができる。

本研究に用いたXRD装置の構造模式図を図2.4に示す。また、本研究で用いた4軸X線回折装置の概略図は図2.5に示す。通常X線源は固定され、試料台本体が動くことによって $\omega(\theta)$ スキャンが、検知器部が動くことによって $2\theta$ スキャンができる。この他に試料が $360^\circ$ 面内回転できる $\varphi$ スキャンと、試料のあおり角である $\psi$ スキャンができるようになっている。図2.6(a)に示す $\theta$ - $2\theta$ 測定はX線源を固定し試料台を $\theta$ だけ動かした時、検知器部を $2\theta$ 動かしながらスキャンする方法である。 $\theta$ - $2\theta$ 測定のピーク位置により試料の同定、混晶の場合は混晶比の決定もできる。また、ピークの半値幅より結晶性の評価もできる。図2.6(b)に示す $\omega$ 測定はX線源と検知器部を固定して、ブラッグ反射角付近で試料台のみをスキャンする方法である。 $\omega$ 測定のピークの半値幅より結晶性の評価ができる。また、 $\theta$ - $2\theta$ 測定では基板の面方位と平行な面のみが測定できるが、 $\omega$ 測定では基板面に平行でない面も測定できる。図2.6(c)に示す逆格子マッピング

はX線源を固定しブラッグ反射角付近で試料台を動かしながら、検出器を $2\theta$ 動かしてスキャンする方法である。逆格子マッピングは結晶性物質の格子間隔と結晶方位を2次元表示したものである。逆格子マップから、基板やエピタキシャル薄膜などの、結晶状態についての様々な情報を一度に得ることができる。また、他の測定には図2.6(d)に示すPole figure測定がある。

本研究では、GaAs(004)面を中心とした $2\theta$ - $\omega$ スキャンを行うことによって格子定数の導出、結晶性の評価、ドーピング濃度について検討し；GaAs(111)面と(222)面を中心としたスキャンを行うことによって結晶構造の検討を行った。 $\omega$ 測定のロッキングカーブ(X-ray Rocking Curve; XRC)の半値幅から結晶性を検討した。また、逆格子マッピング測定の非対称(115)逆格子マッピングでエピタキシャル層の歪み緩和と格子定数を検討した。

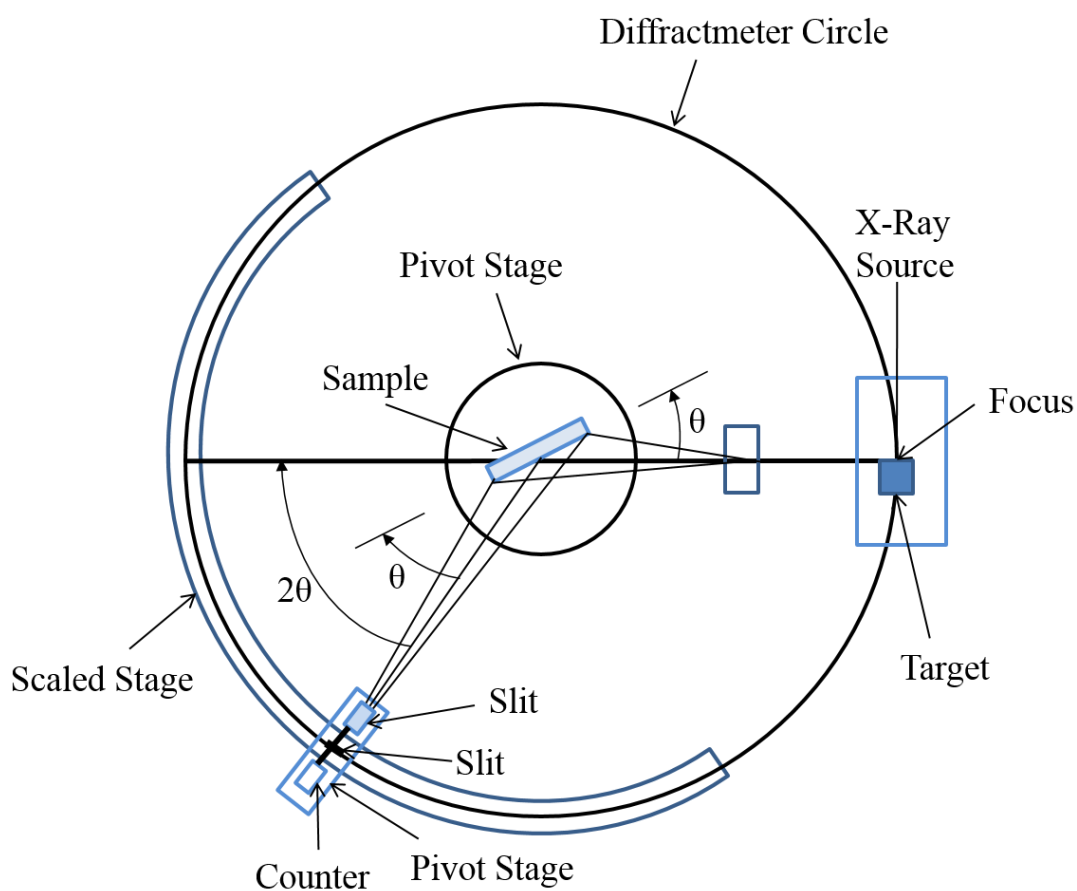


図 2.4 ディフラクトメータの構造模式図

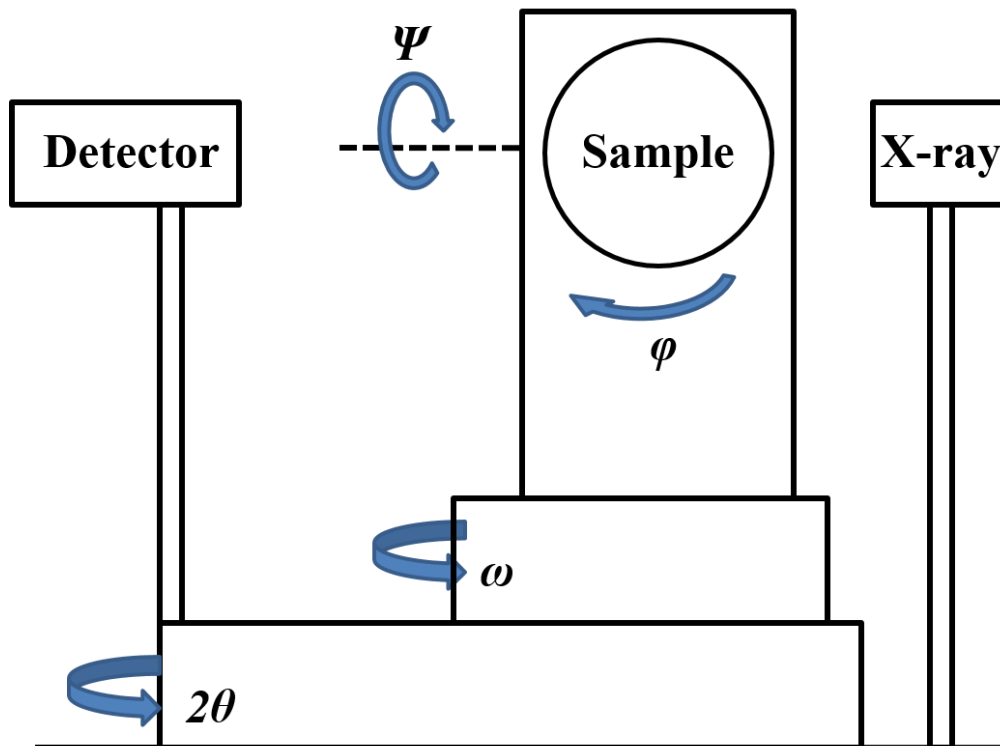


図 2.5 4 軸 X 線回折装置の概略図

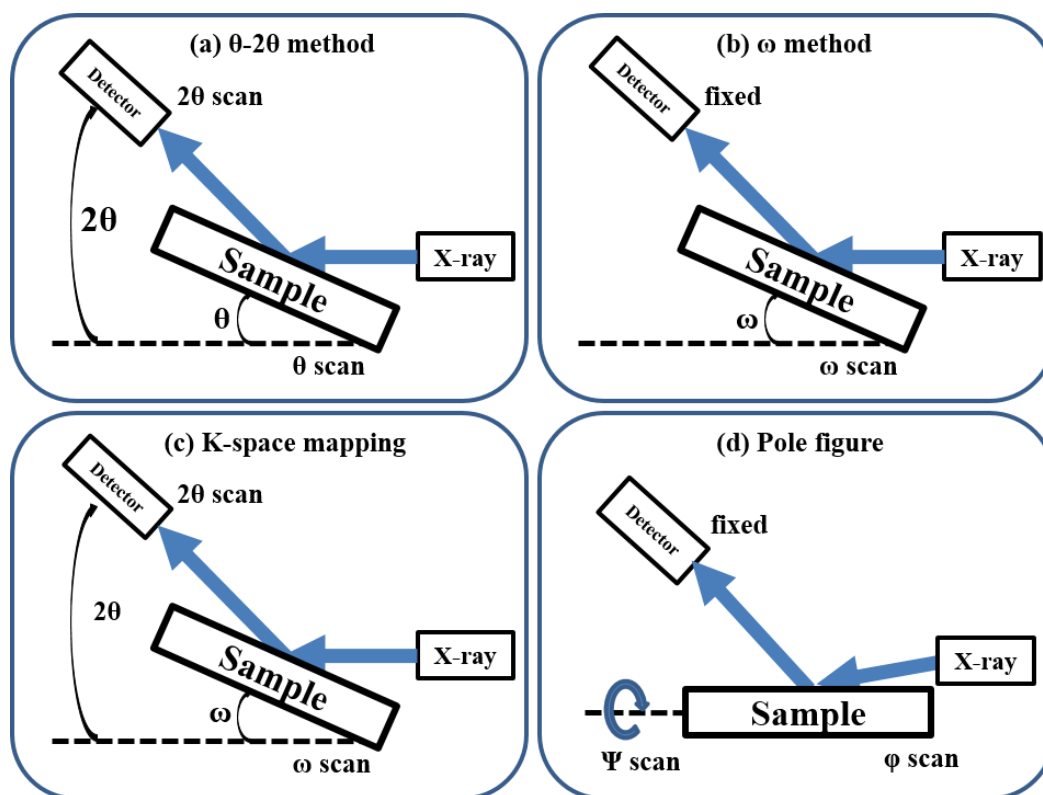


図 2.6 4 軸 XRD 測定方法概略図

## 【格子定数の導出】

( $hkl$ )面を X 線回折測定対象とすると、その面間隔 $d$ は、立方晶基板については

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (2.3)$$

で与えられる。ただし、ここで $a$ は基板の格子定数である。

一方、歪層の面内方向の格子定数が $a_{\parallel}$ 、面垂直方向の格子定数が $a_{\perp}$ であり、かつ基板の格子定数と

$$\varepsilon_{\parallel} = a_{\parallel}/a - 1 \quad (2.4)$$

$$\varepsilon_{\perp} = a_{\perp}/a - 1 \quad (2.5)$$

という関係にある時、( $hkl$ )面の面間隔 $d+\Delta d$ は

$$d + \Delta d = \frac{a}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{(1+\varepsilon_{\parallel})^2} + \frac{l^2}{(1+\varepsilon_{\perp})^2}}} \quad (2.6)$$

で与えられる。

この時、基板及び歪みの( $hkl$ )面に対する Bragg 角 $\theta_B$ 及び $\theta_B+\Delta\theta$ は、それぞれ

$$2d \sin \theta_B = \lambda \quad (2.7)$$

$$2(d + \Delta d) \sin \theta_B = \lambda \quad (2.8)$$

となる。ただし、 $\lambda$ は X 線の波長である。

(1)(4) (5) (6)式より

$$\left\{ \frac{h^2+k^2}{(1+\varepsilon_{\parallel})^2} + \frac{l^2}{(1+\varepsilon_{\perp})^2} \right\} \sin^2 \theta_B = (h^2 + k^2 + l^2) \sin^2(\theta_B + \Delta\theta) \quad (2.9)$$

という関係が導かれる。

次に、歪の影響によって歪薄膜における( $hkl$ )面が基板の( $hkl$ )面に対して、どれだけ傾くかについて考える。

(001)面と( $hkl$ )面とのなす角 $\varphi$ は、基板の場合には

$$\cos \varphi = \frac{l}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (2.10)$$

となる。

一方、歪層の場合には、(001)面と( $hkl$ )面とのなす角 $\varphi+\Delta\varphi$ は

$$\cos(\varphi + \Delta\varphi) = \frac{l(1+\varepsilon_{\parallel})}{\sqrt{(h^2+k^2)(1+\varepsilon_{\perp})^2+l^2(1+\varepsilon_{\parallel})^2}} \quad (2.11)$$

で与えられる。

また、(9)式を変形すると

$$(1 + \varepsilon_{\perp})^2 = \frac{l^2 \tan^2(\varphi+\Delta\varphi)}{h^2+k^2} (1 + \varepsilon_{\parallel})^2 \quad (2.12)$$

となり、(7)(10)式をまとめると

$$1 + \varepsilon_{\parallel} = \sqrt{\frac{h^2+k^2}{h^2+k^2+l^2}} \frac{\sin \theta}{\sin(\theta+\Delta\theta)} \frac{1}{\sin(\varphi+\Delta\varphi)} \quad (2.13)$$

$$1 + \varepsilon_{\perp} = \frac{l}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \frac{\sin \theta}{\sin(\theta+\Delta\theta)} \frac{1}{\cos(\varphi+\Delta\varphi)} \quad (2.14)$$

が得られる。従って、実験的に求められた  $\Delta\theta$ 、 $\Delta\varphi$  を代入することによって、面内方向の格子定数  $a_{\parallel}$  と面垂直方向の格子定数  $a_{\perp}$  を求めることができる。歪み緩和した格子定数は

$$a = \frac{C_{11}a_{\perp} + 2C_{12}a_{\parallel}}{C_{11} + 2C_{12}} \quad (2.15)$$

で与えられる。ここで、 $C_{11}$  と  $C_{12}$  は弾性(スティフネス)定数である。

本研究では、(115)面に対する逆格子マッピングの結果から格子定数の導出を上のを式を用いて行った。

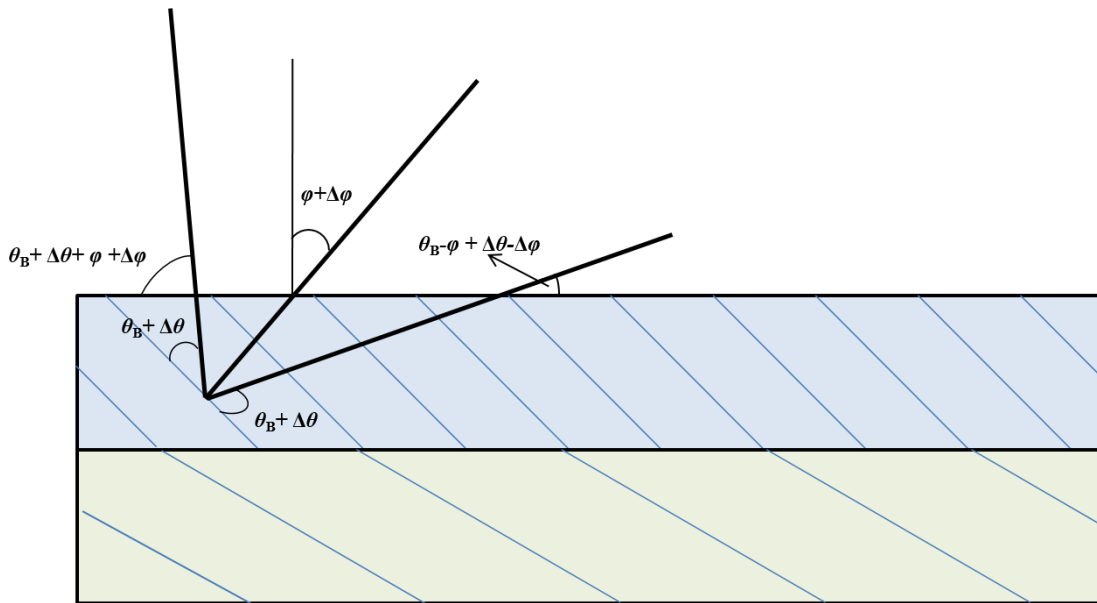


図 2.7 歪薄膜に対する回折条件

## 2.4 二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry ; SIMS)

二次イオン質量分析法とは、固体の表面にビーム状のイオン(一次イオンと呼ばれる)を照射し、そのイオンと固体表面の分子・原子レベルでの衝突によって発生するイオン(二次イオンと呼ばれる)を質量分析計で検出する計測法である。非常に高感度であり、超高真空下で測定を行う。その装置の基本構成と原理概略図をそれぞれ図 2.8 と図 2.9 に示す。

目的に応じて質量分析計には、二重収束型、飛行時間型、四重極型などが主に用いられる。

二次イオン質量分析法の測定モードには、試料を削りながら破壊的に測定するダイナミック・モード(D-SIMS)、非破壊的に測定するスタティック・モード(S-SIMS)がある。

一次イオンのイオン種には：希ガスイオン；酸素イオン；セシウムイオンなどがある。希ガスイオンは試料と反応しにくいことが特徴で、 $\text{Ar}^+$ 、 $\text{Kr}^+$ 、 $\text{Xe}^+$ などが用いられる。酸素イオンは $\text{O}^+$ 、 $\text{O}_2^+$ 、 $\text{O}^-$ などで、二次イオンの放出率が高く、安定性も良いことが特徴である。アルカリイオンは負の二次イオンを放出する効率が高いことが特徴で、 $\text{Cs}^+$ などが用いられる。

分析室中の残留ガスによってバックグラウンドが高くなる軽元素以外の元素を ppb あるいは ppm オーダーに至る検出下限を達成している。

二次イオン質量分析法からは組成、化学構造、特定化学種のサブミクロンスケールの分布、深さ方向の分布などに関する情報を得ることができる。

本研究では、Er 原子の濃度と深さ方向の分布を調べるために SIMS 測定法を用いた。

### 【測定条件】

- 測定装置：CAMECA IMS-7f
- 一次イオン種： $\text{O}_2^+$
- 一次加速電圧：8.0kV
- 検出領域：30 ( $\mu\text{m}\Phi$ )

### 【精度】

- 測定精度： $\pm 40\%$  ( $2\sigma$ )

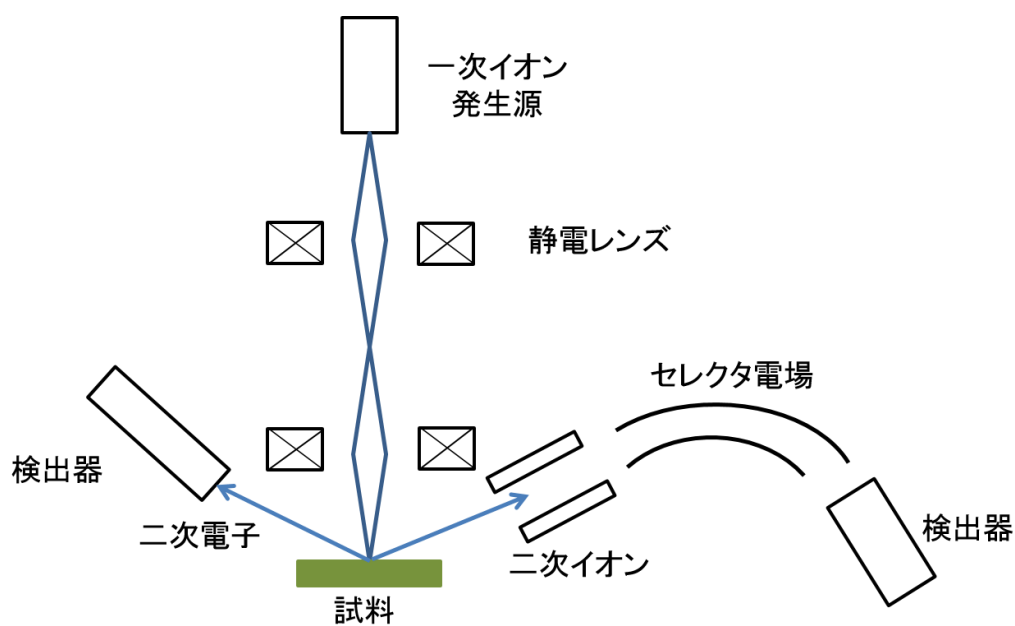


図 2.8 SIMS 装置の基本構成

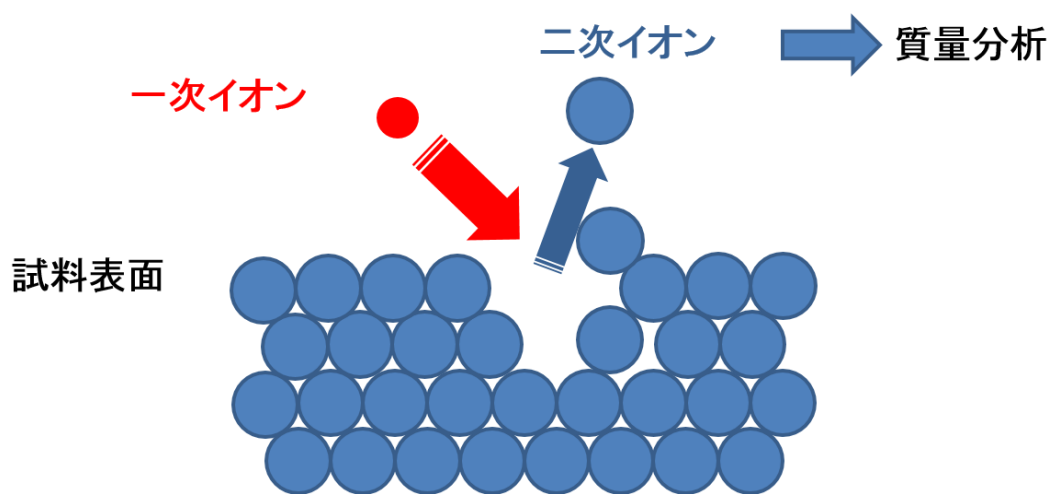


図 2.9 二次イオン質量分析法(SIMS)原理の概略図



## 2.5 フォトルミネセンス法(Photoluminescence ; PL)

ルミネッセンスは、系から放射以上に過剰に放出される放射として定義される。ルミネッセンス過程は、系の励起による非平衡状態の実現→準安定状態へのエネルギーの移動→光の放出と言う三つの過程に分けて考えることができる。通常、非平衡状態から準安定状態へは、極めて短い時間に移り、準安定状態に対して擬フェルミ準位を定義しその状態を記述する。励起方法により、幾つかのルミネッセンスに分類されるが、フォトルミネッセンス(PL)法は、光により励起を行うものを言う。具体的には、測定試料にバンドギャップよりもエネルギーの大きな紫外線ランプ、もしくはレーザーなどの光を照射した時に、光励起された電子・正孔対が放射性再結合を起こす際に観測される発光である。その発光機構を図 2.10 に示す。

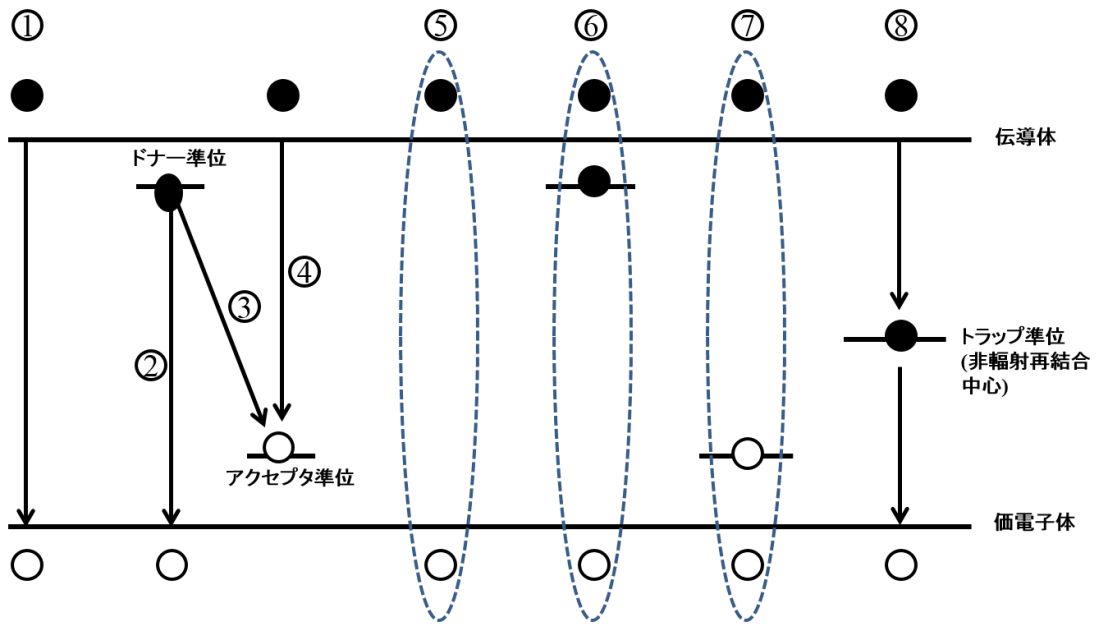
PL 法は、比較的広い禁制帯幅を持つ半導体の研究において、威力を発揮してきた。現在、バンド構造、発光センタなどに関する物性研究の手段としてだけでなく、結晶成長、デバイスプロセスにおける手軽な評価手段として広く利用されるようになってきている。

PL 法の特徴は以下に示す。

- 原理的には電極や表面研磨などを必要としない非破壊評価法である
- 光吸収測定と異なり、試料の厚さには拘らず、励起光波長や試料の吸収係数にもよるが、通常  $1\ \mu\text{m}$  程度の厚さがあれば測定可能である。
- 大きさは励起光のスポットサイズであれば良い。

PL 測定は、浅い準位を作る不純物に対しては、非常に高感度である。 $10^{11}\ \text{cm}^{-3}$  程度の微量分析が、多くの不純物に対して可能であるし、エネルギー分析も  $0.1\ \text{meV}$  程度の分解能で行うことは容易である。しかしながら、深い準位を作る不純物及び欠陥に対しては、それらが非発光センタとなる場合が多いことや、発光波長が  $2\ \mu\text{m}$  以上の赤外領域になる為高感度に検知ができないといった理由から PL は有効に用いられていない。また、光吸収測定のように、スペクトル強度から不純物濃度を直接算出することは特殊な例を除いて出来ない。

本研究では、マクロ PL 測定と顕微 PL 測定を行った。その概略図を図 2.11 に示す。マクロ PL 測定では試料に当てるレーザー光の径が大きく、Er 原子の発光を観測するために用いた。顕微 PL 測定では試料に当てるレーザー光の径が  $1\ \mu\text{m}$  程度であり、単一 Er 原子の発光を観測するために用いた。その 2 つの測定方法の装置は次のようになっている



- ① 帯間発光
- ② BF(Bound to Free)発光
- ③ DAP(Donor to Acceptor pair)発光
- ④ FB(Free to Bound)発光
- ⑤ 自由励起子発光
- ⑥ 中性ドナー束縛励起子発光
- ⑦ 中性アクセプタ束縛励起子発光
- ⑧ 非輻射再結合

図 2.10 さまざまな準位における発光機構

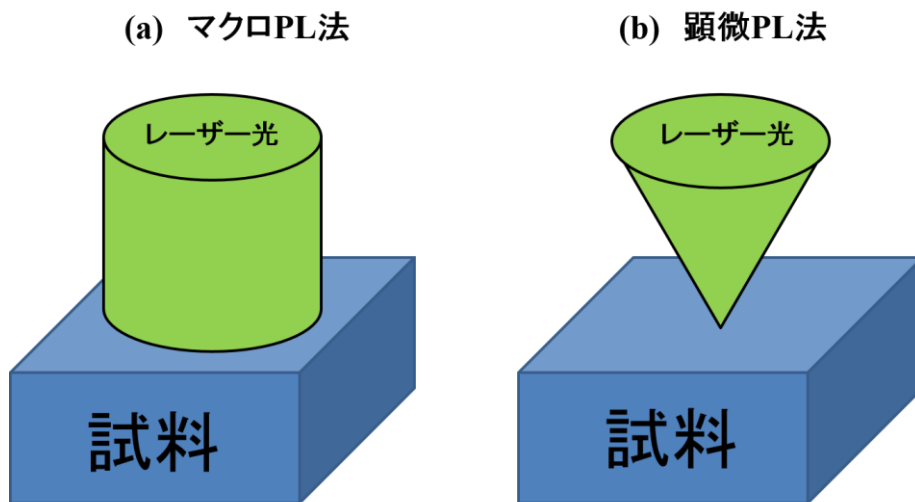


図 2.11 マクロ PL と顕微 PL の概略図

## 【マクロ PL 測定】

図 2.12 に示すのは本研究で使したマクロ PL 測定装置の概略図である。装置は以下のような組み合わせからなる。

### 【励起光源】

固体レーザーを用いた。波長 532 nm で、最大パワーは最大 200 mW である。

### 【N/D フィルタ】

レーザーの励起パワーを 200 mW~1.6  $\mu$ W までに変化させるために用いた。

### 【クライオスタット】

DAIKIN CRYOTEC 社製 V22C5LAP を用いて、試料を最低 16 K まで冷却できる。

### 【カットフィルタ】

測定したい発光以外の光をカットするために用いる。本研究では、波長 1  $\mu$ m 以下の発光をカットするために、RC1000 を用いて測定を行った。

### 【ディテクター】

本研究では浜松ホトニクス of ミニ分光器 C9913GC を用いた。ミニ分光器は、光学素子とセンサ回路をコンパクトにまとめた分光器(ポリクロメータ)である。測定光を光ファイバー経由で入光し、分光結果を USB 接続で PC に取り込むことにより、分光スペクトルの収集が可能である。冷却型なので、検出素子を冷却することにより低ノイズで測定ができる。その測定範囲は 900~1700 nm であり、波長分解能は 7 nm である。内蔵素子は電子冷却型 InGaAs リニアイメージセンサである。

### 【顕微 PL 測定】

本研究では、Er からの発光を測定するために顕微 PL 測定法を用いた。その測定概略図を図 2.13 に示す。

### 【励起光源】

波長 532 nm の固体レーザーを用いた。最大パワーは 20 mW である。

### 【N/D フィルタ】

レーザーの励起パワーを 20 mW~1 mW まで変化させるために用いた。

### 【クライオスタット】

JANIS 社製 ST-500 を用いて、液体 He で 4 K まで冷却できる。

### 【カットフィルタ】

試料からの PL 光に測定したい発光以外のものをカットするために用いた。本研究では、波長 1  $\mu\text{m}$  以下の発光をカットする為に、RC1000 を用いて測定を行った。

### 【ディテクター】

マクロ PL 測定に用いたのと同じミニ分光器 C9913GC を用いた。

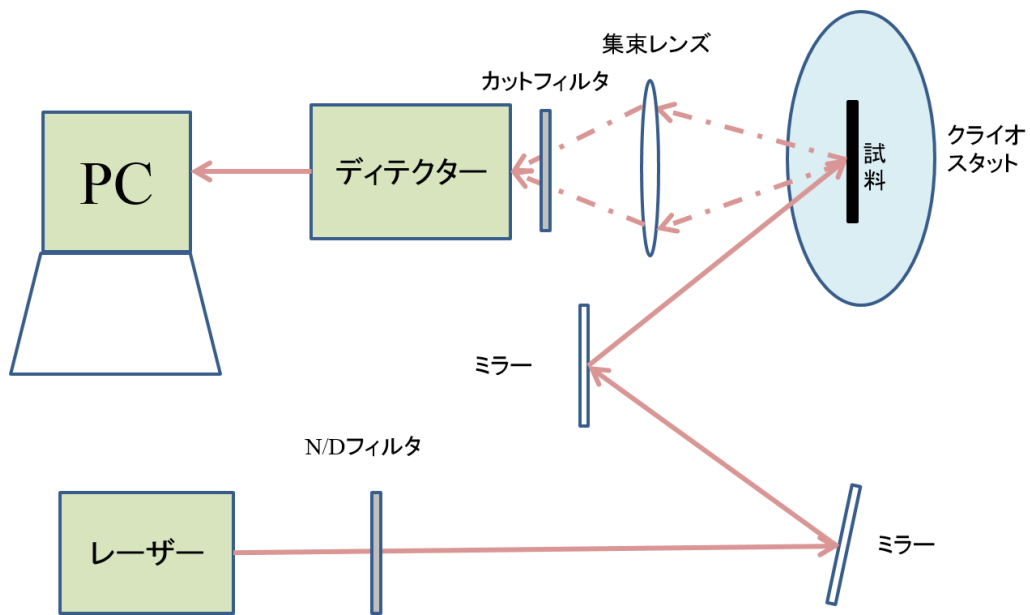


図 2.12 マクロフォトルミネッセンス(PL)測定装置の概略図

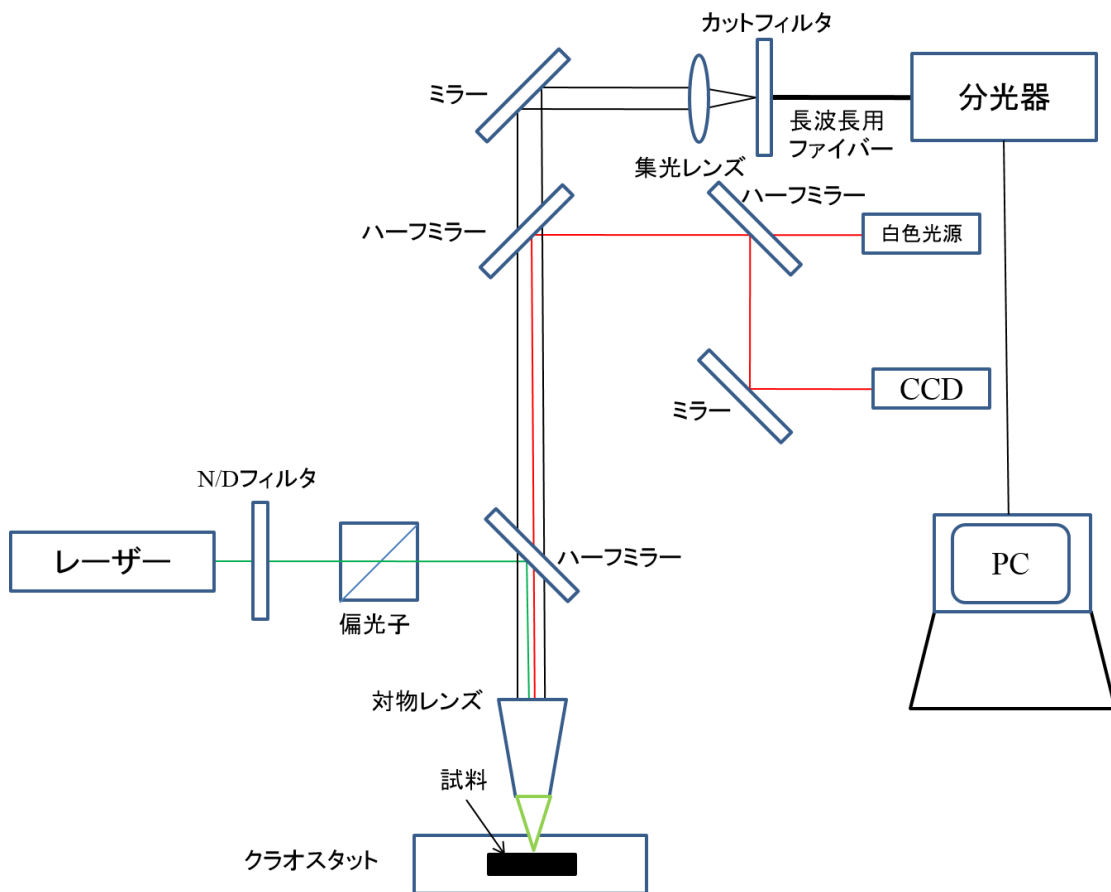


図 2.13 顕微 PL 装置の概略図

## 第3章 ErGaAs 混晶の作製と評価

### 3.1 はじめ

Er ドープ半導体の作製方法として、有機金属気相成長法 (**Metal Organic Vapor Phase Epitaxy ; MOVPE**)<sup>[16,17,25-29,33-43]</sup>、イオン注入してアニールする方法<sup>[44-48]</sup>、液相エピタキシャル成長法 (**Liquid Phase Epitaxy ; LPE**)<sup>[49]</sup>などが用いられている。Er ドープ半導体の成長については、これまで成長中に起こる表面偏析の影響で Er 原子の偏析しやすいことが指摘されている<sup>[53-57]</sup>。そして、Muraki らの研究では、V/IIIを上げることによって、GaAs 中の In 原子の表面偏析を有効に抑えられることが報告されている<sup>[58]</sup>。

本章では、MBE 法による Er ドープ GaAs を作製し、その特性について検討を行った。本章の構成として、3.2 節では作製プロセスである基板の前処理について、3.3 節では MBE 法による作製条件と構造について、3.4 節では作製した ErGaAs 混晶の XRD 測定による評価と PL 測定による光学特性についての評価を記述し、3.5 節でまとめる。

## 3.2 基板洗浄工程

結晶成長を行う前にアンドープ GaAs (001) 半絶縁体基板に対して有機洗浄とアンモニア系エッチング溶液によるエッチングを行う。有機洗浄では基板表面に付いている油脂などの汚れを除き、エッチングでは基板表面を平坦化する。手順を以下に示す。

### 3.2.1 有機洗浄

1. 窒素ブローで基板の表面と裏面のごみを飛ばす。
2. エタノール超音波洗浄 5分(2回)。
3. アセトン超音波洗浄 5分(2回)。
4. エタノール超音波洗浄 5分(2回)。
5. 純水超音波洗浄 5分(2回)。

### 3.2.2 エッチング

1. エッチング専用ビーカーにアンモニア水 10 mL : 過酸化水素水 5 mL : 純水 285 mL のエッチング溶液を用意する。
2. ビーカーを揺すりながら、60 秒間エッチングする。
3. 流水洗浄をする。
4. 純水超音波洗浄 3分(2回)。
5. 窒素ブローで基板表面と裏面の水を飛ばす。

### 3.3 ErGaAs 混晶の作製

試料はすべてアンドープ GaAs(001)基板上への MBE 成長によって作製した。

成長手順としては、有機洗浄とエッチング処理を行ったアンドープ GaAs(001)基板を In で Mo 基板ホルダーに貼り付け、MBE の準備室から成長室へ搬入する。そして、基板を張り付けた Mo ホルダーを堆積マニピュレータ (Deposition Manipulator ; DM) にセットする。液体窒素を液体窒素シュラウドに流し始める。DM に付いているフラックスゲージをセル側に向けて回転させ、Ga のフラックス量  $2.0 \times 10^{-5}$  Pa、As のフラックス量  $4.0 \times 10^{-4}$  Pa (V/III=20) になるようにセル温度を上げる。

DM を逆回転して、GaAs(001)基板をセル側に向け、基板と As セルのシャッターを開き、As 分子を基板に供給しながら DM 温度つまり基板の温度を熱クリーニング温度の  $590^{\circ}\text{C}$  まで上げる。GaAs 基板の表面の酸化膜を除去するために、20 分間熱クリーニングを行う。その後、基板温度を  $570^{\circ}\text{C}$  まで下げて表面を平坦にするために、230 nm の GaAs バッファ層を成長する。そして、Er セルのシャッターを開き、Er 原子も供給して、ErGaAs 層を 460 nm 成長する。最後に、Er セルのシャッターを閉じ、Er 原子の供給を止めて 15 nm の GaAs キャップ層を成長する。成長終了後、Ga セルのシャッターを閉じ、Ga 原子の供給を止めて DM 温度を下げる。DM 温度が  $400^{\circ}\text{C}$  まで下がったら、基板と As セルのシャッターを閉じ、As の供給を止めて DM 温度を  $300^{\circ}\text{C}$  まで下げる。成長した試料を準備室に戻して取り出す。成長のタイムチャートと構造を図 3.1 に示す。

本実験では、Er ドーピング濃度依存性を調べる為に、Er セル温度を 1040、1100、1150、 $1200^{\circ}\text{C}$  と変化させ、4 つの試料を作製した。

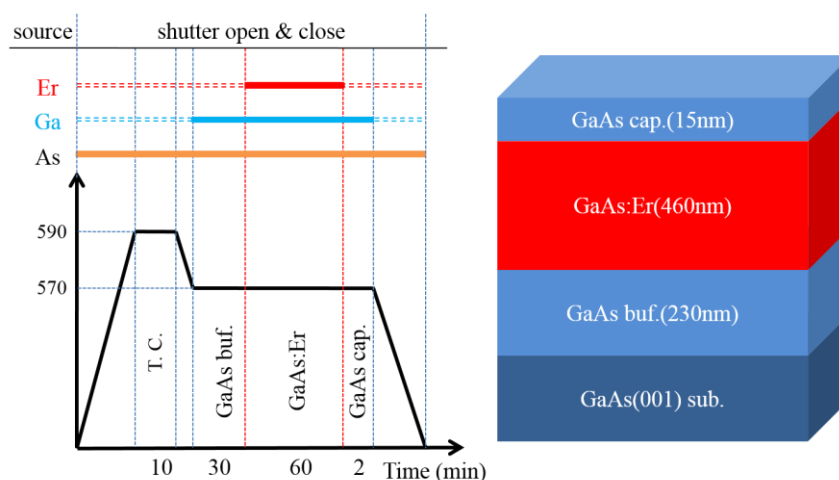


図 3.1 成長タイムチャートと構造



## 3.4 ErGaAs 混晶の評価

### 3.4.1 XRD 測定 of 2 $\theta$ - $\omega$ (004) スキャン

前節で述べた試料の成長条件で、Er セル温度を 1040、1100、1150、1200°C として作製した試料に対して、エピタキシャル層 ErGaAs の格子定数と結晶性を知る為に、2 $\theta$ - $\omega$ (004)XRD スキャンと  $\omega$  スキャンを行った。その結果をそれぞれ図 3.2 と図 3.3 に示す。

測定装置と原理は第 2 章で説明したように、X 線源を固定した試料台の角度  $\omega$  と検出器の角度  $2\theta$  との変化量が  $\Delta\theta = \Delta\omega$  の関係となるように保ちながらスキャンを行う。

XRD 測定 of 2 $\theta$ - $\omega$ (004) スキャン結果から GaAs(004) ピークの低角側に ErGaAs(004) の XRD ピークが観測出来た。つまり、エピタキシャル層 ErGaAs が成長出来たことを確認できた。ErGaAs(004) の XRD ピークが Er セル温度上昇と共に GaAs(004) ピークから次第に低角側にシフトしていることが見られる。つまり、Er 濃度の増加と共に ErGaAs の回折ピークが低角側にシフトすることがわかる。このことは Er 濃度の増加と共に格子定数が変化することを示している。

Tanaka ら<sup>[24]</sup>は Er 濃度  $7.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x=3.5\%$ ) の (Ga, Er)As 層の XRD 測定で GaAs 回折ピークからのシフトを観測出来なかったと報告している。このような報告とは異なり、本研究では ErGaAs からの XRD ピークが Er 濃度の増加によって系統的にシフトしていくことを初めて明らかにした。

Er セル温度 1150°C と 1200°C の ErGaAs(004) ピークの半値幅 (FWHM) はそれぞれ 60 arcsec と 150 arcsec であった。そこで、回折ピークの半値幅がもっとも狭い Er セル温度 1150°C で作製した試料に対して XRD 測定 of  $\omega$  スキャンを行った。第 2 章で説明したように、ErGaAs(004) ピークの検出器の角度と X 線源を固定して、試料台の角度  $\omega$  のみでスキャンを行う。その XRD 測定 of  $\omega$  スキャンの X 線ロックアップカーブ (XRC) をフィッティングした結果、半値幅は 70 arcsec であり、比較的結晶性が良いことがわかった。

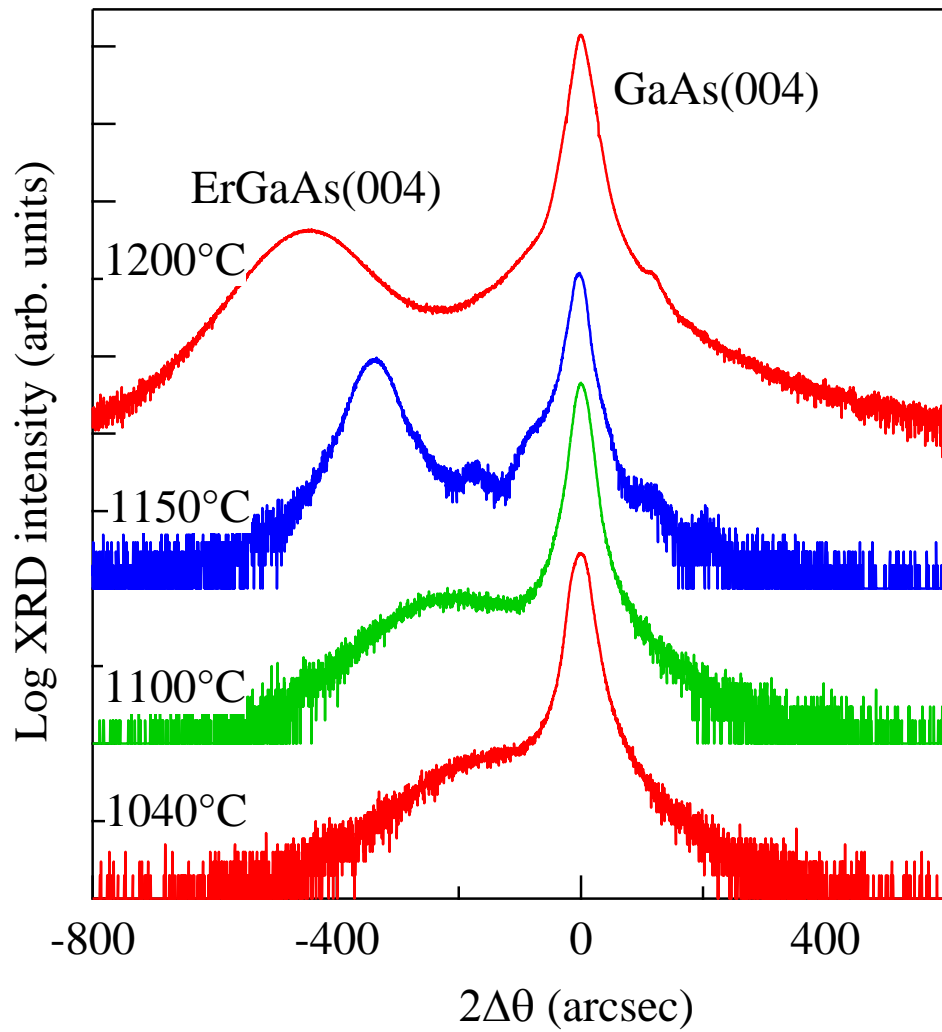


図 3.2 XRD 測定 of  $2\theta$ - $\omega$  (004) スキャン

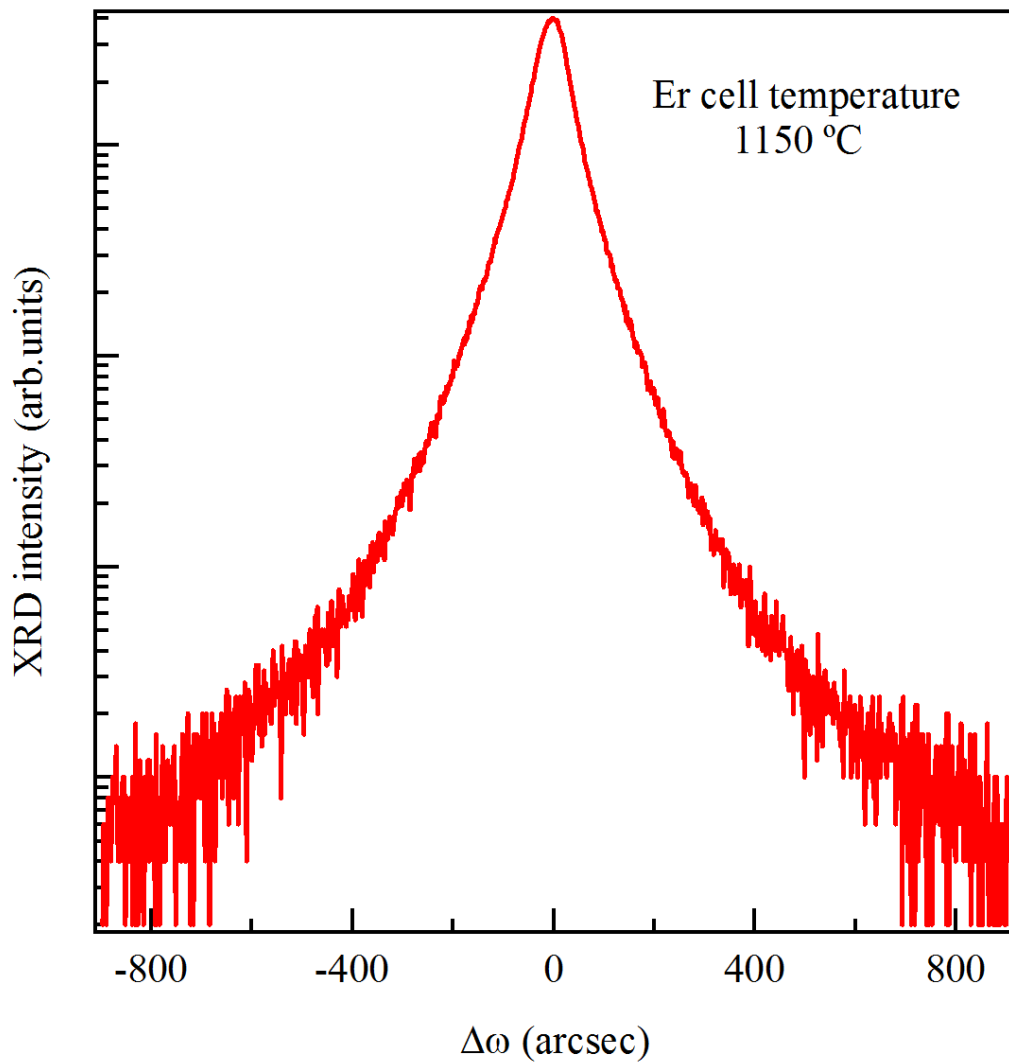


図 3.3 XRD 測定 of X 線ロッキングカーブ(XRC)

### 3.4.2 二次イオン質量分析測定 (SIMS)

前節の XRD 測定の  $2\theta$ - $\omega$ (004) スキャンと  $\omega$ (004) スキャンからの結果から Er セル温度が 1150°C で作製した試料の ErGaAs の結晶性が一番良いことが分かった。そこで、Er セル温度 1150°C で作製した試料の SIMS 測定を行った。図 3.4 は Er セル温度 1150°C で作製した試料の Er、Ga、As 原子のプロファイルを示している。

SIMS 測定の結果から分かったことは以下のようになる。

- ▶ As 原子は基板から表面まで同じ濃度で一様に分布している。
- ▶ Er は基板とバッファ層の界面で微量に観測された。これは基板の熱クリーニング中に Er セル温度を上げているために、Er 原子が多少シャッターと Kセル口の隙間から回り込み基板へ堆積されたためと考えられる。その後、バッファ層の成長開始と共に Er 原子がなくなる。ErGaAs エピタキシャル層では Er が一定濃度で、一様に分布している。しかし、GaAs の Cap 層では Er 原子を観測されなかった。このことは、Er 原子の表面偏析が起きていないことを示す。
- ▶ Ga は基板からバッファ層までは同じ濃度で分布している。一方、ErGaAs エピタキシャル層では Er 原子の増加と共に Ga 原子の濃度が減少していることがわかる。このことから、Ⅲ族である Er 原子が Ga 原子のサイトに入り込み Ga 原子と置換することが明確に示された。
- ▶ ErGaAs エピタキシャル層中の Er 濃度は  $5.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x=2.7\%$ ) であることが分かった。

これまで Er 表面偏析を起こしやすいといわれていたが、ここでは Er 原子の表面偏析が見られなかった。この結果は Muraki<sup>[58]</sup>らが報告したように、通常の V/Ⅲ=8 から 20 まで As フラックス量を上げて作製したので、Er 原子の表面偏析を抑えられたと考えられる。

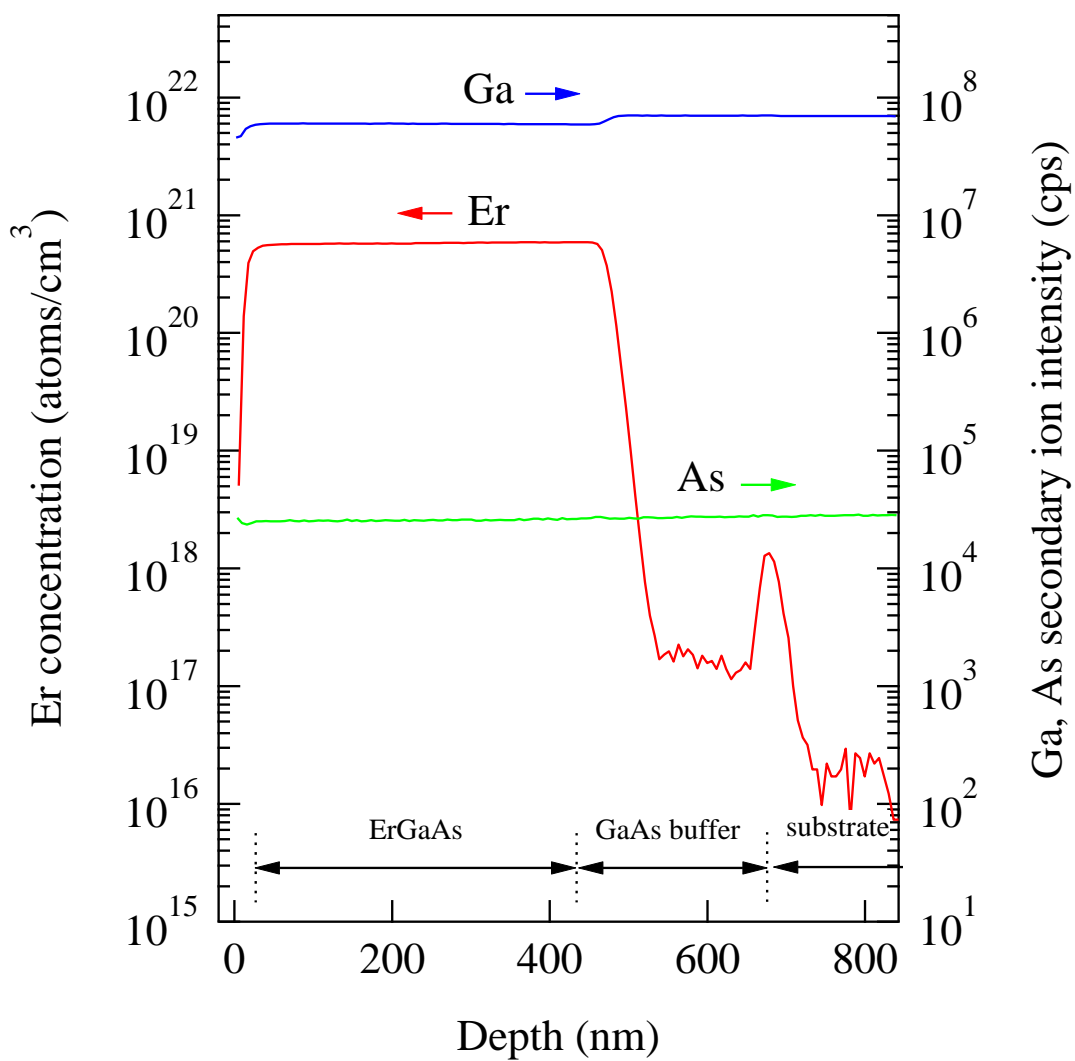


図 3.5 Erセル温度 1150°Cで成長した試料の Er、Ga、As 原子の SIMS 測定

### 3.4.3 XRD 測定 of (115) 逆格子マッピング

前節の SIMS 測定から Er 濃度が  $5.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x=2.7\%$ ) であることが明らかとなった。この ErGaAs 混晶の歪みや格子間隔など明らかにする為に、非対称 (115) 逆格子マッピング測定を行った。図 3.6 に Er 濃度  $5.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x=2.7\%$ ) の試料の XRD(115) 逆格子マッピングを示す。

逆格子マッピング中に GaAs 基板に対してエピタキシャル層がコヒーレント成長する条件を黒線で示す。このコヒーレント成長条件にちょうど ErGaAs(115) のピークが乗っていることがわかる。このことは、ErGaAs エピタキシャル層が GaAs 基板に対してコヒーレント成長をしていることを示す。

ErGaAs エピタキシャル層がコヒーレント成長していることがわかったので、Vegard 則に従って XRD 測定 of  $2\theta-\omega(004)$  スキャンの結果から Er 濃度を求めた結果を表 3.1 に示す。また、Er 濃度と Er セル温度の関係を図 3.7 に示す。この結果から、Er セル温度が  $1200^\circ\text{C}$  になると Er 濃度がやや飽和する傾向にあることがわかる。本研究ではこれまでに報告された中で最も高濃度の  $8.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x=3.7\%$ ) の ErGaAs 混晶の成長に成功し、また XRD 測定によって ErGaAs 混晶の回折ピークを観測することができた。

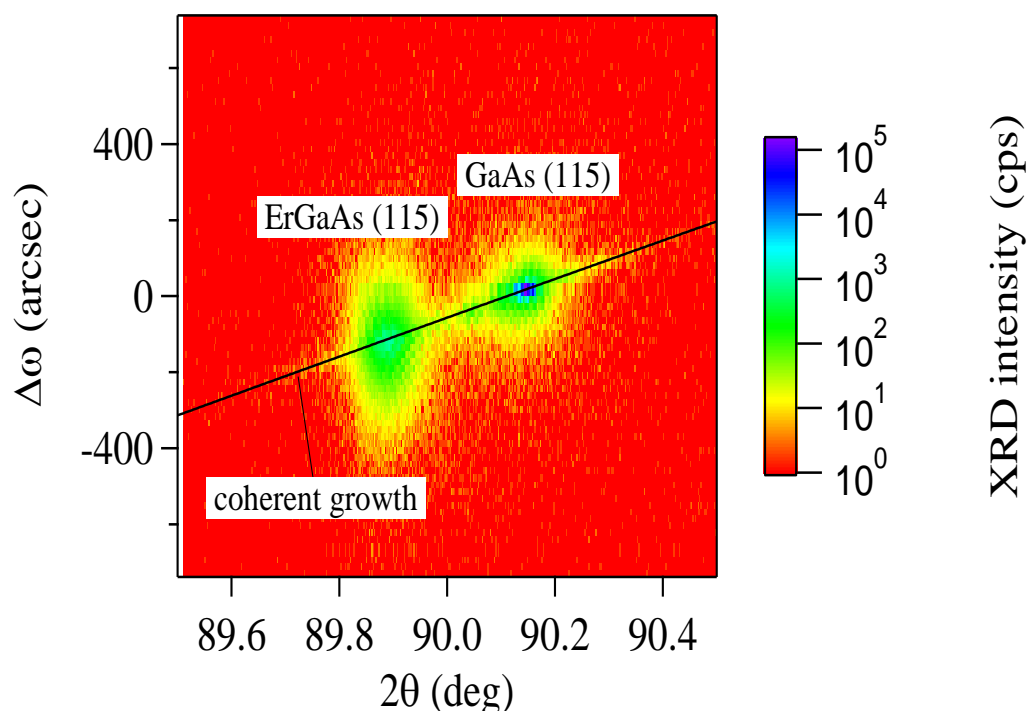


図 3.6 Er 濃度  $5.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x=2.7\%$ ) 試料の XRD(115) 逆格子マッピング

表 3.1 Er セル温度 VS Er 濃度

Er セル温度(°C)	Er 濃度(cm <sup>-3</sup> )
1040	$1.7 \times 10^{20}$ (x=0.8%)
1100	$3.2 \times 10^{20}$ (x=1.5%)
1150	$5.8 \times 10^{20}$ (x=2.7%)
1200	$8.1 \times 10^{20}$ (x=3.7%)

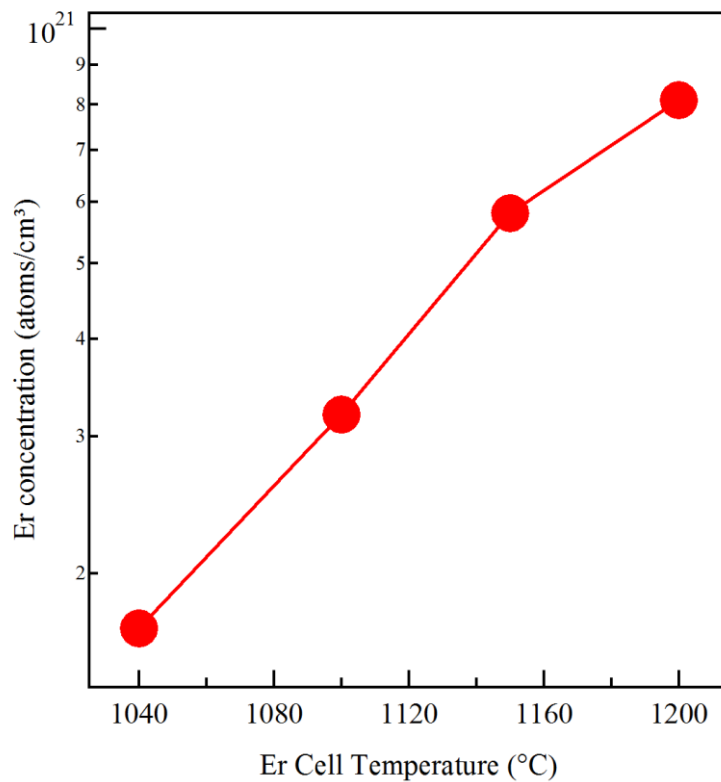


図 3.7 Er 濃度の Er セル温度依存性

XRD(115)逆格子マッピングの結果からエピタキシャル ErGaAs 層の格子定数を以下の手順で求めた。

ここでGaAsの格子定数  $a_{\text{GaAs}}=0.565325$  nm; X線波長  $\lambda=0.154056$  nm とした。

$$\begin{cases} 2d \sin \theta = \lambda \\ d = \frac{a_{\text{GaAs}}}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \end{cases} \quad (3.1)$$

より、 $\sin\theta=0.707998$ 、つまり  $\theta=45.072297^\circ$  である。

$$\cos \varphi = \frac{l}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (3.2)$$

より、 $\varphi=15.793169^\circ$  である。

$$\begin{cases} 1 + \varepsilon_{\parallel} = \sqrt{\frac{h^2+k^2}{h^2+k^2+l^2}} \frac{\sin \theta}{\sin(\theta+\Delta\theta)} \frac{1}{\sin(\varphi+\Delta\varphi)} \\ \varepsilon_{\parallel} = a_{\parallel}/a - 1 \end{cases} \quad (3.3)$$

$$\begin{cases} 1 + \varepsilon_{\perp} = \sqrt{\frac{l^2}{h^2+k^2+l^2}} \frac{\sin \theta}{\sin(\theta+\Delta\theta)} \frac{1}{\cos(\varphi+\Delta\varphi)} \\ \varepsilon_{\perp} = a_{\perp}/a - 1 \end{cases} \quad (3.4)$$

であり、XRD(115)逆格子マッピングの結果から求められた  $\Delta\theta=0.1265^\circ$  ;  $\Delta\varphi=0.0356^\circ$  を代入すると面内方向の格子定数  $a_{\parallel}=0.565332$  nm、面垂直方向の格子定数  $a_{\perp}=0.566674$  nm となる。

したがって、歪みを考慮した ErGaAs 混晶の格子定数

$$a_{\text{ErGaAs}} = \frac{C_{11}a_{\perp}+2C_{12}a_{\parallel}}{C_{11}+2C_{12}}=0.566036 \text{ nm} \quad (3.5)$$

が得られる。ここで  $C_{11}$  及び  $C_{12}$  は ErGaAs 中の Er 濃度が低いので、GaAs の弾性定数  $C_{11}=11.88$  N/m、 $C_{12}=5.38$  N/m を用いた。格子定数が Vegard 則に従うことを仮定すると

$$\text{Er 濃度} = \frac{a_{\text{GaAs}} - a_{\text{ErGaAs}}}{a_{\text{GaAs}} - a_{\text{ErAs}}} = 0.027 \quad (3.6)$$

となる。ここから外挿して ErAs の格子定数を求めると  $a_{\text{ErAs}}=0.592155$  nm となる。しかし、この結果は NaCl 構造の ErAs の格子定数  $0.5743$  nm よりも大きいことがわかった。従って、本研究で作製した Er 濃度  $5.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x=2.7\%$ ) の試料の結晶構造は塩化ナトリウム (NaCl) 構造ではないと考えられる。

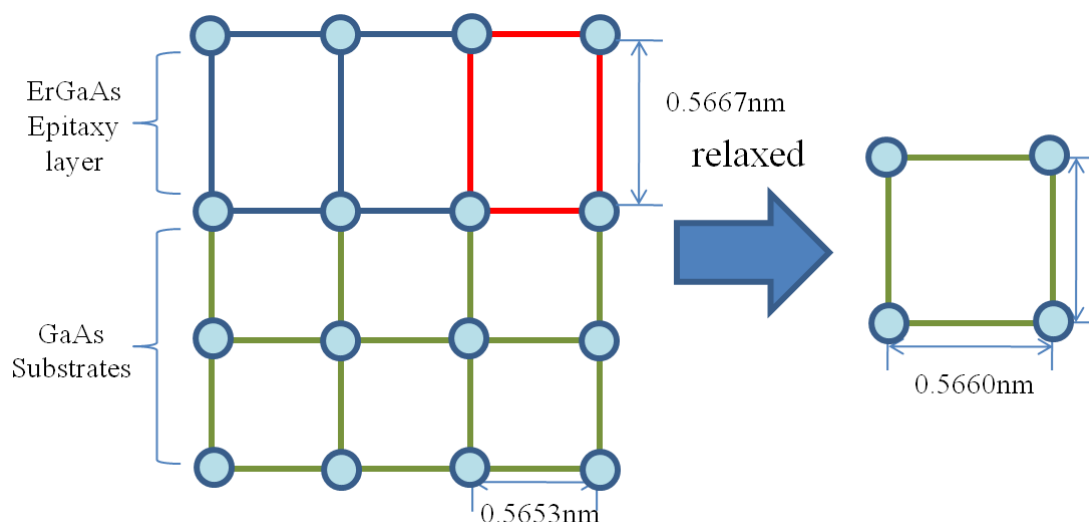


図 3.8 Er 濃度  $5.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x=2.7\%$ ) の試料の格子整合



### 3.4.4 XRD 測定 of $2\theta-\omega$ (111) と (222) スキャン

前節で述べたように Er 濃度  $5.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x=2.7\%$ ) の試料の結晶構造は NaCl 構造ではないと考えられる。そこで、本研究で作製した Er 濃度  $5.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x=2.7\%$ ) の試料の結晶構造を明らかにする必要があると考えられる。結晶構造として考えられるのは GaAs と同じ構造である閃亜鉛鉱構造であると考えられる。NaCl 構造と閃亜鉛鉱構造を図 3.9 に示す。本研究では XRD 測定 of  $2\theta-\omega$  (111) と (222) スキャンを用いて閃亜鉛鉱構造あるいは NaCl 構造のどちらの結晶構造であるのかを解明しようと考えた。

単位格子内の電子分布あるいは原子の配置によって決まる量である、結晶構造因子は

$$F(\mathbf{K}) = \sum_j f_j(\mathbf{K}) \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (3.7)$$

で与えられる。ここで、 $f_j$  は  $j$  番目の原子の散乱因子、 $\mathbf{K}$  は散乱ベクトル、 $\mathbf{r}$  は位置ベクトルである。このように結晶構造因子は一般に散乱ベクトル  $\mathbf{K}$  の関数であるが、結晶回折強度は  $\mathbf{K} \cdot \mathbf{a} = 2\pi h$ 、 $\mathbf{K} \cdot \mathbf{b} = 2\pi k$ 、 $\mathbf{K} \cdot \mathbf{c} = 2\pi l$  ( $h, k, l$  は 0 または正、負の整数) であるので、ラウエ条件から  $\mathbf{K} = \mathbf{g}$  を満足する離散的な方向だけで大きな値を持つ。従って  $F$  はその条件だけについて計算すればよい。

さらに、格子が体心、面心、底心であるか、また、らせん軸、映進面の有無など結晶の持つ対称性によって、それぞれに特有な指数の構造因子  $F$  がゼロになる場合がある。これは回折の幾何学的条件が満たされても、その方向には回折線は現れないということであり、消滅則 (extinction rule) と呼ばれる。

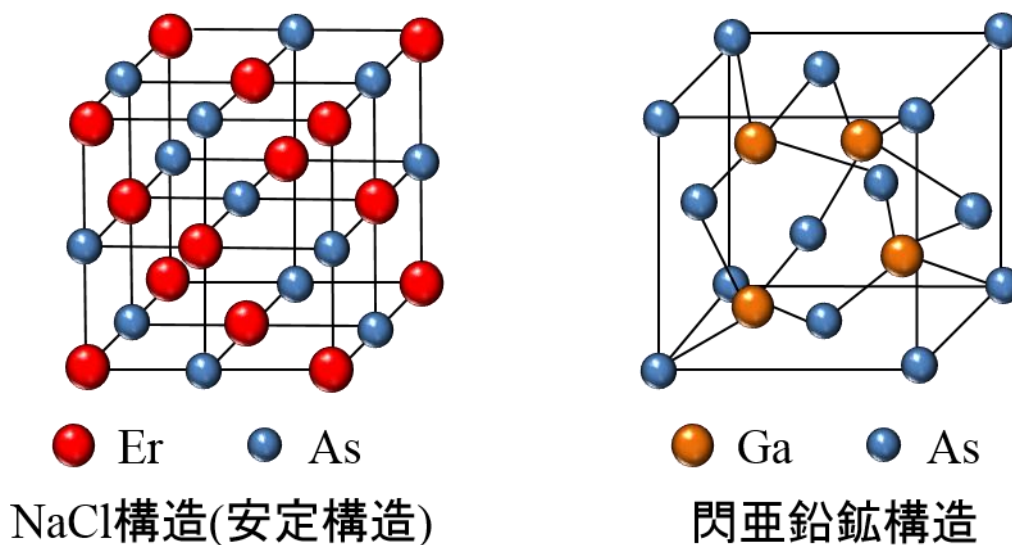


図 3.9 NaCl 構造と閃亜鉛鉱構造の格子構造図

まず、閃亜鉛鉱構造と NaCl 構造の回折強度について求めてみる。

閃亜鉛鉱構造である場合、0, 0, 0 に原点を持つ A 原子の面心立方格子と 1/4, 1/4, 1/4 に原点を持つ B 原子の面心立方格子の重ね合わせとなる。したがって、構造因子は

$$F_{hkl} = f\{1 + e^{-\pi i(h+k)} + e^{-\pi i(h+k)} + e^{-\pi i(h+k)}\}\{f_A + f_B e^{-\frac{\pi}{2}i(h+k+l)}\} \quad (3.8)$$

である。式(3.8)より(111)面と(222)面の回折強度はそれぞれ次のように求められる。

$$I = |F|^2 = 4(f_A + if_B)^2 \quad (111) \quad (3.9)$$

$$I = |F|^2 = 4(f_A - f_B)^2 \quad (222) \quad (3.10)$$

GaAs は閃亜鉛鉱構造なので、式(3.9)、(3.10)より(111)面の回折強度は(222)面の回折強度より強くなるのがわかる。ErGaAs 混晶の結晶構造が同じく閃亜鉛鉱構造である場合、(111)面の回折強度は(222)面の回折強度よりも強くなることになる。

一方、NaCl 構造である場合は、0, 0, 0 に原点を持つ A 原子の面心立方格子と 1/2, 1/2, 1/2 に原点を持つ B 原子の面心立方格子の重ね合わせとなる。したがって、構造因子は

$$F_{hkl} = f\{1 + e^{-\pi i(h+k)} + e^{-\pi i(h+k)} + e^{-\pi i(h+k)}\}\{f_A + f_B e^{-\pi i(h+k+l)}\} \quad (3.11)$$

である。式(3.11)より、(111)面と(222)面の回折強度はそれぞれ次のように求められる。

$$I = |F|^2 = 4(f_A - f_B)^2 \quad (111) \quad (3.12)$$

$$I = |F|^2 = 4(f_A + f_B)^2 \quad (222) \quad (3.13)$$

ここで、ErGaAs 混晶の結晶構造が NaCl 構造である場合には、(111)面の回折強度が(222)面の回折強度より弱くなるため、GaAs との回折強度比で考えると(111)面が(222)面より回折強度が弱くなるはずである。

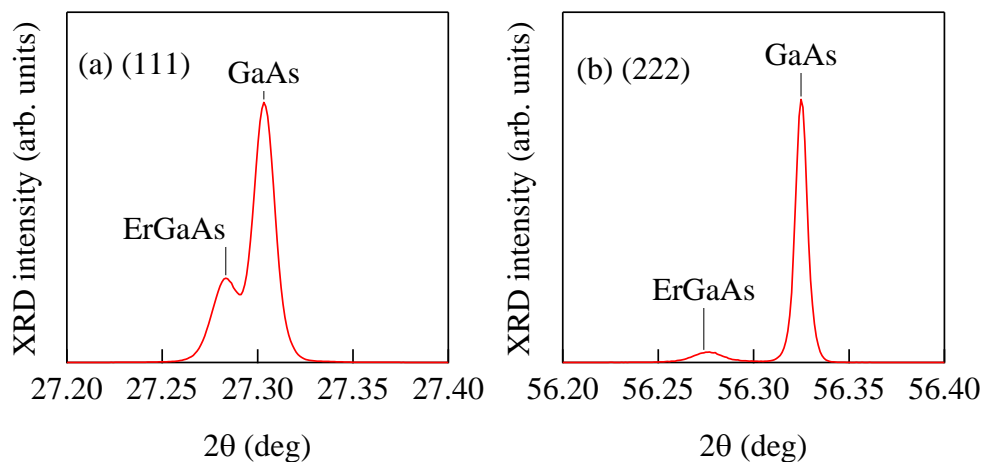


図 3.10 Er 濃度  $5.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x=2.7\%$ ) の試料の XRD 測定  $2\theta$ - $\omega$  (111) と (222) スキャン

ところが、図 3.10 に示す XRD 測定の  $2\theta$ - $\omega$  (111)と(222)スキャンの結果からは ErGaAs(222)の XRD 強度が GaAs(222)と比べて非常に弱いことが明らかである。実際に、ErGaAs の回折強度と GaAs の回折強度の比は(111)面  $I_{\text{ErGaAs}(111)}/I_{\text{GaAs}(111)} = 0.42$  から(222)の  $I_{\text{ErGaAs}(222)}/I_{\text{GaAs}(222)} = 0.09$  に減少している。従って、低 Er 濃度の ErGaAs 混晶の結晶構造は閃亜鉛鉱構造であると考えられる。

### 3.5 まとめ

MBE 法により ErGaAs 混晶の成長を行った。その結果は以下の通りである。

- XRD 測定 of  $2\theta$ - $\omega$ (004) スキャン結果から ErGaAs(004) の XRD ピークが Er セル温度上昇と共に GaAs(004) ピークからの低角側にシフトしていることが分かった。このようなシフトは本研究によって初めて観測された。
- SIMS 測定結果から Er 原子が均一に ErGaAs エピタキシャル層に分布しており、表面偏析も見られなかった。
- XRD 測定 of (115) 逆格子マッピングから ErGaAs エピタキシャル層が GaAs(001) 基板に対してコヒーレント成長することがわかった。
- MBE 法によりこれまで報告された中で最も高い Er 濃度の ErGaAs 混晶の成長に成功した。その濃度は  $8.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  ( $x=3.7\%$ ) であった。
- XRD 測定 of  $2\theta$ - $\omega$  (111) と (222) スキャンの結果から低濃度の ErGaAs の結晶は閃亜鉛鉱構造であることがわかった。

## 第4章 Er 一様ドーピング GaAs の作製と評価

### 4.1 はじめに

前章で述べたように MBE 法による ErGaAs 混晶の成長に成功した。しかし、Er の濃度  $1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x=0.8\%$ )  $\sim 8.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x=3.7\%$ ) の高濃度 Er ドーピング GaAs を作製できたが、本研究の研究目的としている単一光子源に対してはそれより低い Er 濃度を得ることが望ましい。

そこで、本章では母体の GaAs 成長の最適成長条件の As 供給量での Er 一様ドーピング GaAs の作製を検討する。本章の構成としては、4.2 節では MBE 法による Er 一様ドーピング GaAs 作製条件と構造について、4.3 節では主にマクロ PL 測定を用いて光学特性について説明を行い、最後にまとめる。

## 4.2 Er 一様ドープ GaAs の作製

試料はすべてアンドープ GaAs(001)基板上への MBE 成長によって作製を行った。

基板の酸化膜を除去するために、610°Cで 20 分間熱クリーニングを行う。その後、580°Cで 300 nm の GaAs バッファ層を作製する。続いて、Er 原子を供給しながら、540 nm の ErGaAs 層を成長する。最後に、10 nm 程度の GaAs キャップ層を成長する。GaAs 層の成長速度は 0.1 nm/s、V/III=8 である。成長タイムチャートと構造を図 4.1 に示す。

本実験では、Er ドーピング濃度依存性を調べる為に、Er セル温度を 800、850、900、950、1000°Cと変化させて、5 つの試料を作製した。

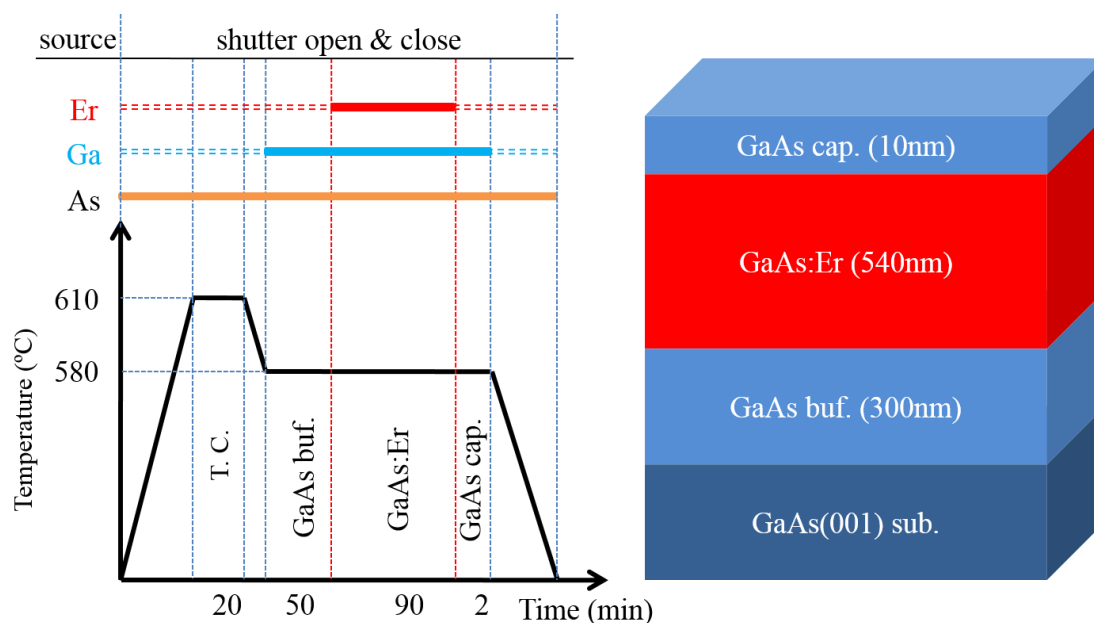


図 4.1 成長タイムチャートと構造

## 4.3 Er 一様ドープ GaAs の評価

### 4.3.1 PL スペクトルの Er セル温度依存性

Erセルの温度を変化させて作製した試料に対してマクロ PL 測定によって発光特性の評価を行った。PL 測定の結果を図 4.2 に示す。

図に示すように、作製した試料の Er 発光スペクトルからはすべて 1.54  $\mu\text{m}$  帯の発光を確認できた。さらに、その発光強度が Er セル温度に強く依存していることがわかった。この依存性をもっと詳細に調べるために、1.54  $\mu\text{m}$  帯の Er 発光強度を Er セル温度に対してプロットした結果を図 4.3 に示す。図 4.3 の縦軸の PL 強度は Er セル温度 1000°C で作製した試料の Er 発光強度で規格化した。

図からわかるように、Er からの発光強度は Er セル温度に比例して単調に増加していないことがわかった。それは、Er セル温度を 800°C から 850°C まで上げていくと Er からの発光強度は強くなったが、さらに Er セル温度を上げて行くと発光が弱くなっていった。その弱くなった原因としては、Er 濃度の増加によって結晶性が低下していることが考えられる。この実験から Er セル温度 850°C で作製した試料の発光強度が一番強いことが分かった。

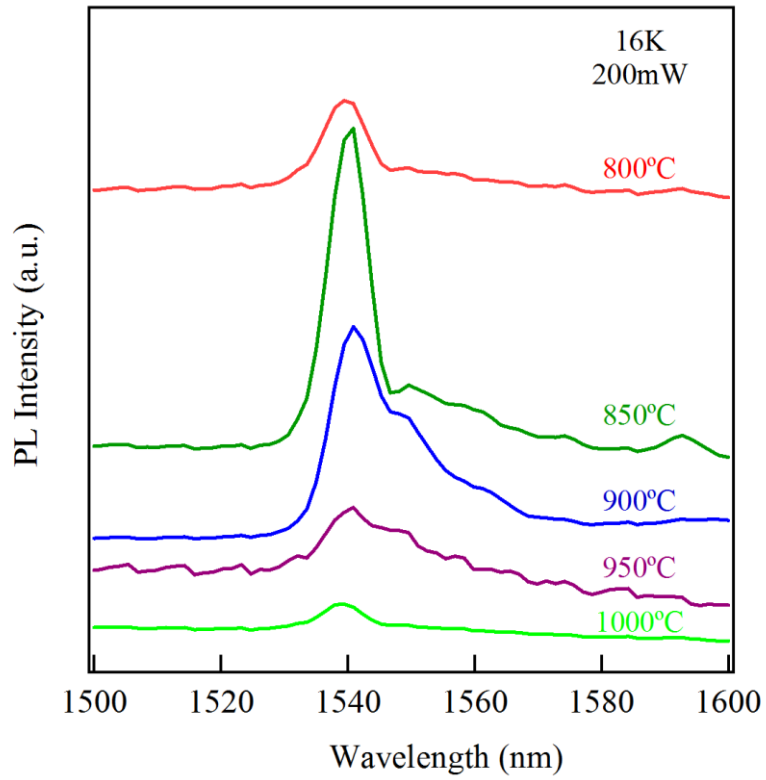


図 4.2 PL 測定 of Er セル温度依存性

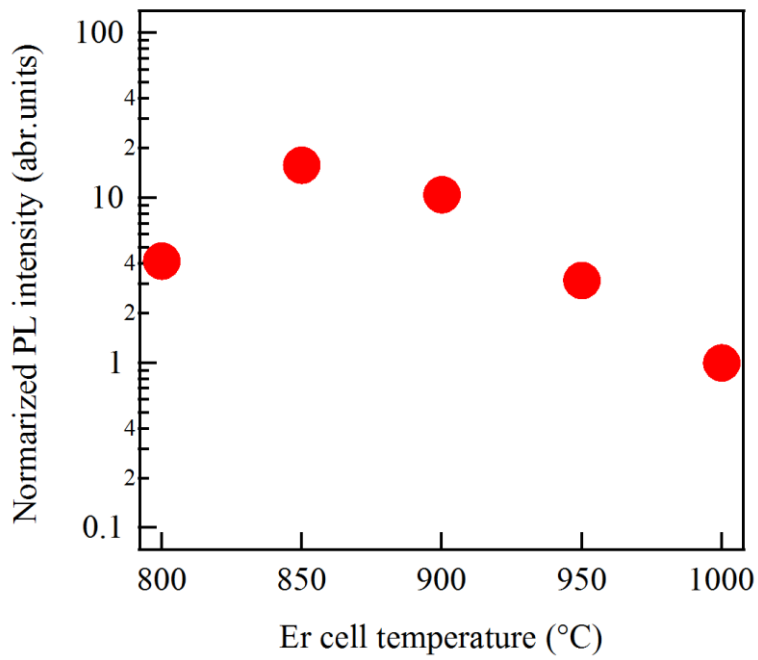


図 4.3 1.54  $\mu\text{m}$  帯 of Er 発光強度と Er セル温度依存性



### 4.3.2 PL スペクトルの測定温度依存性

4.3.1 で述べたように Er セル温度 850°C で作製した試料からの PL 発光強度が最も強いことが分かった。そこで、この試料に対して発光の測定温度依存性を調べた。図 4.4 に励起パワーを 200 mW に固定して測定した 16、30、120、210 と 300 K での Er 発光スペクトルの温度依存性を示す。300 K での Er 発光スペクトルは見えやすくするため 4 倍にしたものである。Er の発光強度は測定温度の上昇と共に弱くなっていることがわかる。しかしながら、室温でも Er の発光を観測することができた。

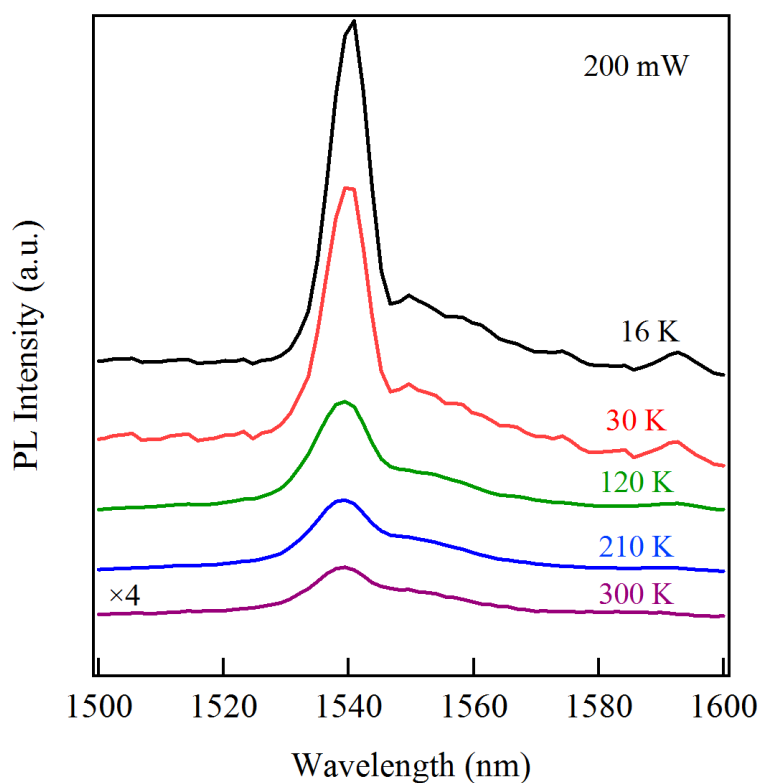


図 4.4 Er セル温度 850°C で作製した試料の PL スペクトルの測定温度依存性

## 4.4 まとめ

MBE 法による Er 一様ドーピング GaAs の作製とフォトルミネッセンス測定による発光特性の評価を行った。その結果は以下の通りである。

- Erセル温度を 800°Cから 850°Cまで上げていくと Er からの発光強度は強くなったが、さらに Er セル温度を上げて行くと発光強度が弱くブロードになった。その理由は、Er 濃度の増加によって母体の結晶性が悪くなったためと考えられる。
- 室温でも Er の発光を観測することができた。

## 第5章 Er 原子層ドープ GaAs の作製と評価

### 5.1 はじめに

前章では、Er 一様ドーピングの最適条件の検討を行った。PL 測定の結果から最適な成長温度は GaAs 成長の最適温度である 580°C であることがわかった。

そこで、本研究の目的である単一 Er 原子からの発光を観測することを目指して、Er 原子層ドープ GaAs の作製を行い、顕微 PL 測定を用いて Er 原子発光の空間的分布を観測した。また、PL 測定で観測されたブロードな発光が GaAs 基板中の欠陥による発光であることが確認できたので、その発光を除く為の試料構造と作製方法の検討を行った。さらに、Er 原子の表面偏析は SIMS 測定法を用いて定量的に検討を行った。

本章の構成としては、5.2 節では Er 原子層ドープ GaAs の作製と PL 測定について、5.3 節で Er 原子層ドープ GaAs の作製構造と作製方法について検討を行った。最後にまとめる。

## 5.2 Er 原子層ドーピング GaAs の試作

### 5.2.1 Er 原子層ドーピング GaAs の試作

試料はすべてアンドープ GaAs(001)基板上への MBE 成長によって作製を行った。

基板の酸化膜を除去するために、610°Cで20分間熱クリーニングを行う。その後、580°Cで300 nmのGaAsバッファ層を作製する。その上に、同じ580°CでEr原子層ドーピングを行う。Erドーピング時間は1分間で、ドーピングの際にはGa源の供給を止める。そして、最後に120 nmのGaAsキャップ層を成長した。成長タイムチャートと構造を図5.1に示す。GaAs層の成長速度は0.1 nm/sである。

Er原子層ドーピングの濃度依存性を調べるために、Erセル温度を850°Cと900°C、またEr供給時間を5sと30sに変化させて、4つの試料を作製した。

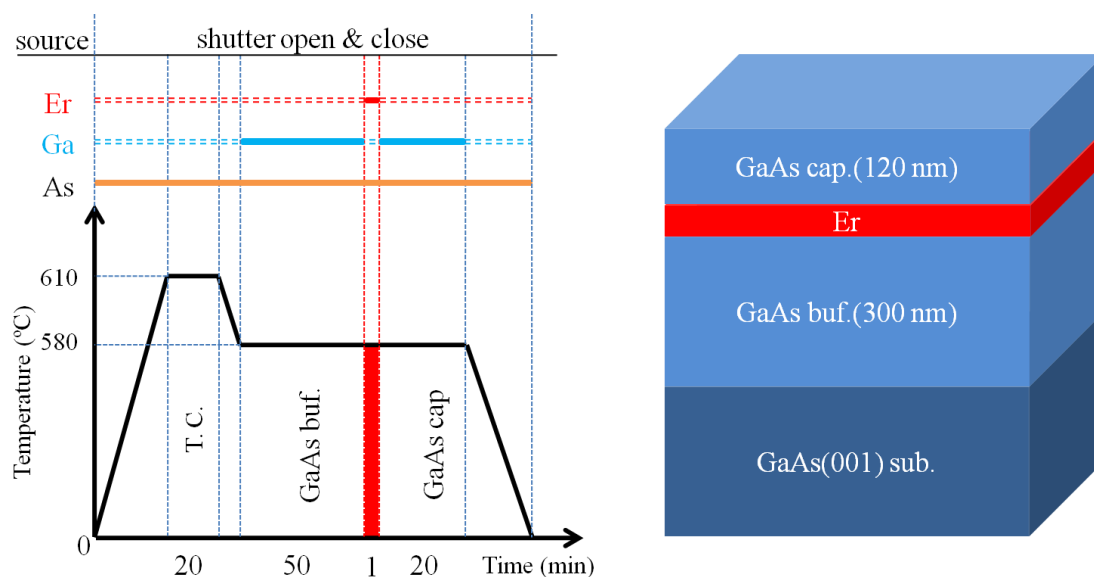


図 5.1 試料作製タイムチャートと構造

## 5.2.2 試作した Er 原子層ドーピング GaAs の評価

試作した 4 つの試料についてマクロ PL 測定を用いて Er 発光を確認したうえで、顕微 PL 測定を用いて Er 単一格子発光を確認するために、空間マッピングを行った。その結果は次のようになっている。

### 【マクロ PL 測定】

作製した 4 つの試料に対して、まずマクロ PL 測定を行った。作製した 4 つの試料の中で、Er セル温度 900°C で 30s ドーピングした試料のみ Er による発光を確認できた。その測定結果を図 5.2 に示す。図に示すように Er 発光を確認できたが、発光強度は弱いことがわかった。

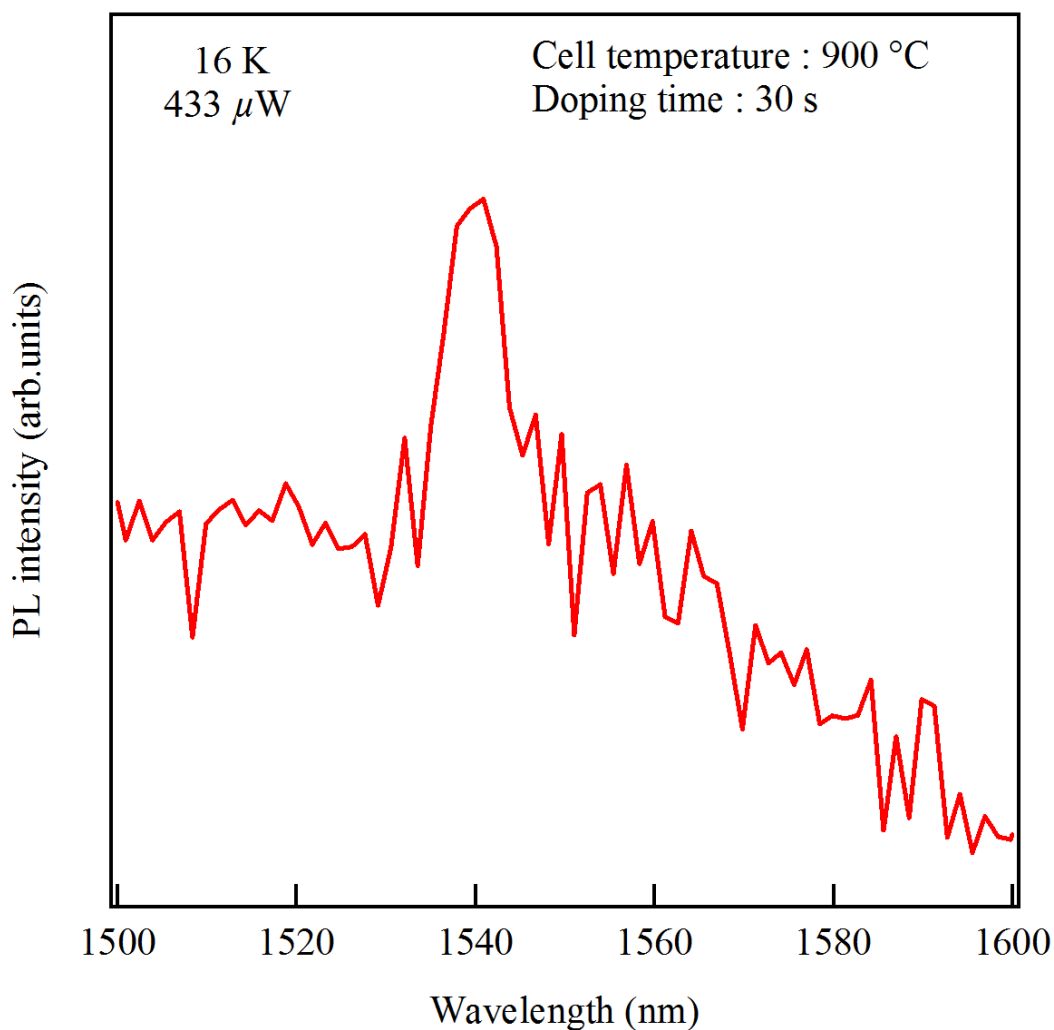


図 5.2 Er 原子層ドーピング GaAs の Er 発光スペクトル

## 【顕微 PL 測定】

5.2.2 で述べたように、マクロ PL 測定の結果 Er セル温度 900°C で 30s ドーピングした試料のみ Er による発光を観測できた。それで、その試料に対して顕微 PL 測定の空間マッピングを行った。Er 発光の空間マッピングは 1  $\mu\text{m}$  サイズ程度のスポット径のレーザーを 1  $\mu\text{m}$  ずつ一方向に移動しながら 10 点測定した結果、Er からの発光は確認できなかった。その PL スペクトルは図 5.3 に示す。そこで、マクロ PL 測定は Er 発光を確認できたが、顕微 PL 測定では発光を確認できなかったのは検出感度に問題ではないかなと考えられる。

そこで、前章で作製した Er セル温度 850°C で作製した Er 一様ドーピングした試料を用いて顕微 PL 測定の空間マッピングを行った。Er 発光の空間マッピングと Er 一様ドーピング GaAs からの Er 発光のスペクトルを図 5.4 に示す。図に示すように、Er 一様ドーピング GaAs からは Er 発光を確認できた。さらに、Er 発光の空間マッピング結果からは一様に分布している様子が確認できた。この結果から検出感度に問題はないことが明らかになった。

顕微 PL 測定で Er 原子層ドーピング GaAs からの Er 発光を確認できなかった 2 つ原因として、一つはバックグラウンド発光が強いため、Er 発光が埋もれてしまったと考えられる。もう一つは Er の発光が弱いと考えられる。この問題を解決するためには、バックグラウンド発光と Er 発光が弱い原因を検討する必要があると考えられる。

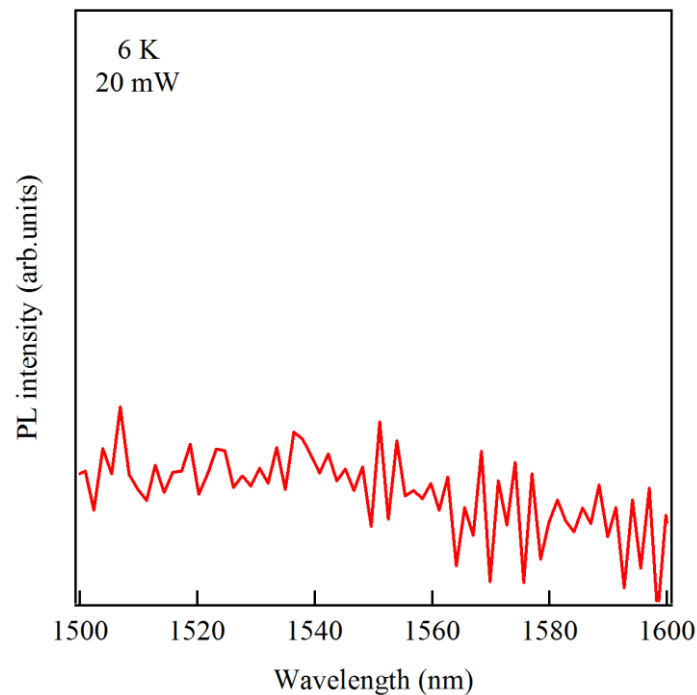


図 5.3 Er 原子層ドーピング GaAs の Er 発光スペクトル

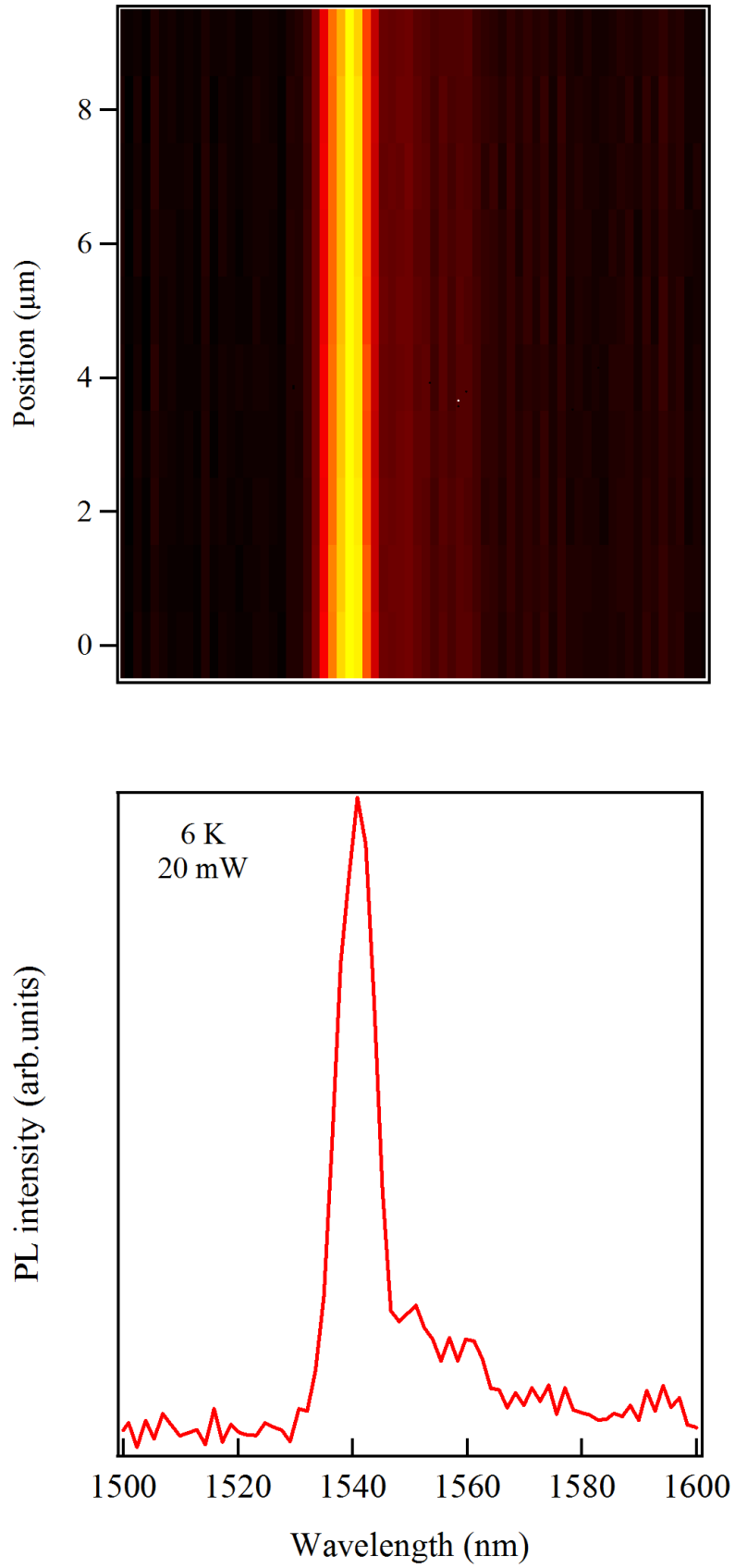


図 5.4 Er 一様ドーピング GaAs の Er 発光の空間マッピング

## 5.3 AlGaAs 障壁層導入の検討

前節で、Er 原子層ドープ GaAs の顕微 PL 測定では Er 発光を観測できなかったことを示した。その原因の一つとして、バックグラウンド発光が強いため、Er 発光が埋もれてしまったと考えた。そこで本研究で使用したアンドープ GaAs(001)基板に対してマクロ PL 測定を行った。その PL スペクトルを図 5.5 に示す。このことから、バックグラウンド発光が GaAs 基板中の欠陥による深い準位からの発光であることが分かった。バックグラウンド発光を防ぐために 50 nm の AlGaAs 層を GaAs 基板と Er 原子層ドープの間に導入することにした。AlGaAs 障壁層を導入することによって、図 5.6 に示すように、キャリアが基板に行くのを防ぐことによって基板からの発光を防ぐことができると考えられる。

### 5.3.1 AlGaAs 障壁層を導入した試料の作製

試料はすべてアンドープ GaAs(001)基板上への MBE 成長によって作製を行った。

基板の酸化膜を除去するために、610°C で 20 分間熱クリーニングを行う。その後、580°C で 180 nm の GaAs バッファ層を作製する。その上に、同じ 580°C で 50 nm の AlGaAs 層と 900 nm の GaAs 層を作製する。さらに、Er 原子層ドープを行う。Er ドーピング時間は 1 分間で、ドーピングの際には Ga 源の供給を止める。そして、最後に 120 nm の GaAs キャップ層を成長した。成長タイムチャートと構造を図 5.7 に示す。GaAs 層の成長速度は 0.1 nm/s である。AlGaAs 層の Al 組成は 0.3 である。



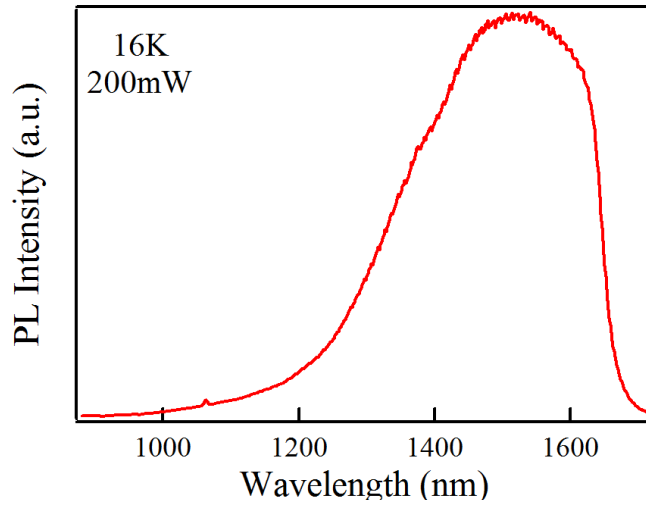


図 5.5 GaAs (001) 基板のマクロ PL スペクトル

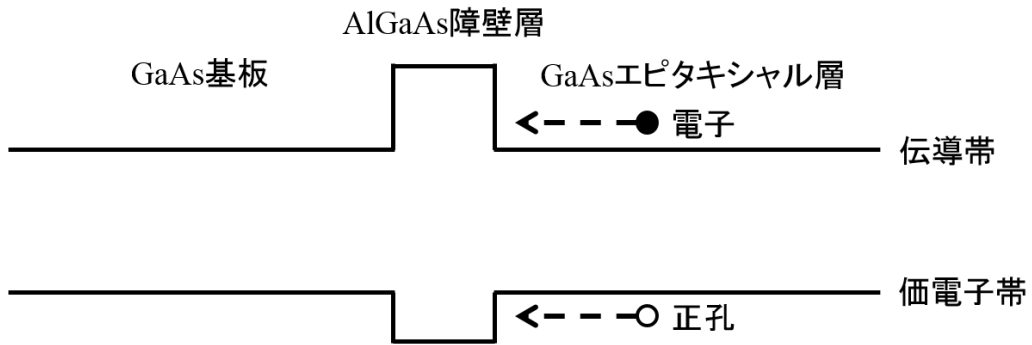


図 5.6 AlGaAs 障壁層の効果

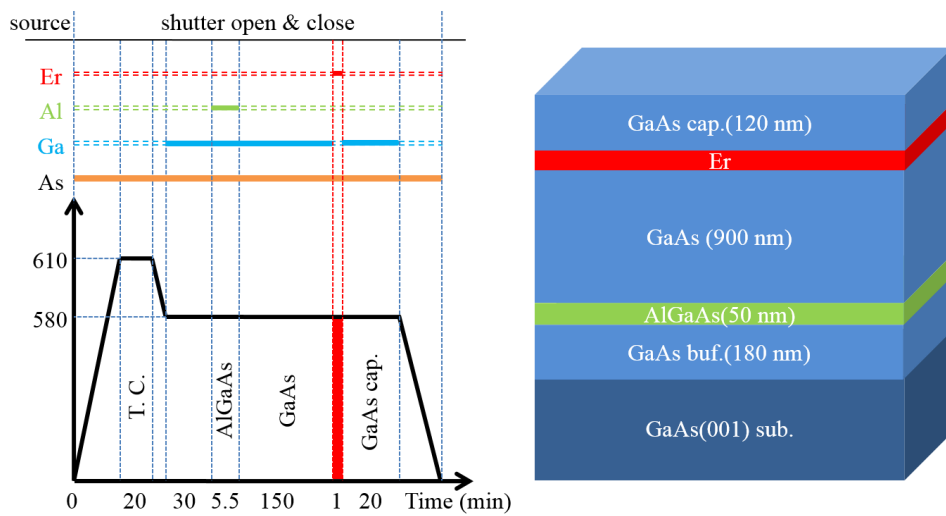


図 5.7 AlGaAs 層を導入した試料のタイムチャートと構造

### 5.3.2 AlGaAs 障壁層有無の検討

AlGaAs 障壁層の効果を検討するために、作製した AlGaAs 障壁層ありとなしの試料を用いてマクロ PL 測定を行った。その PL スペクトルは図 5.8 に示す。その結果から AlGaAs 障壁層を導入することによって、バックグラウンドの発光が大幅に減少していることがわかった。つまり、AlGaAs 障壁層が有効にキャリアを基板に行くのを防ぐことによって、基板中の欠陥からの発光を防ぐことができたと考えられる。

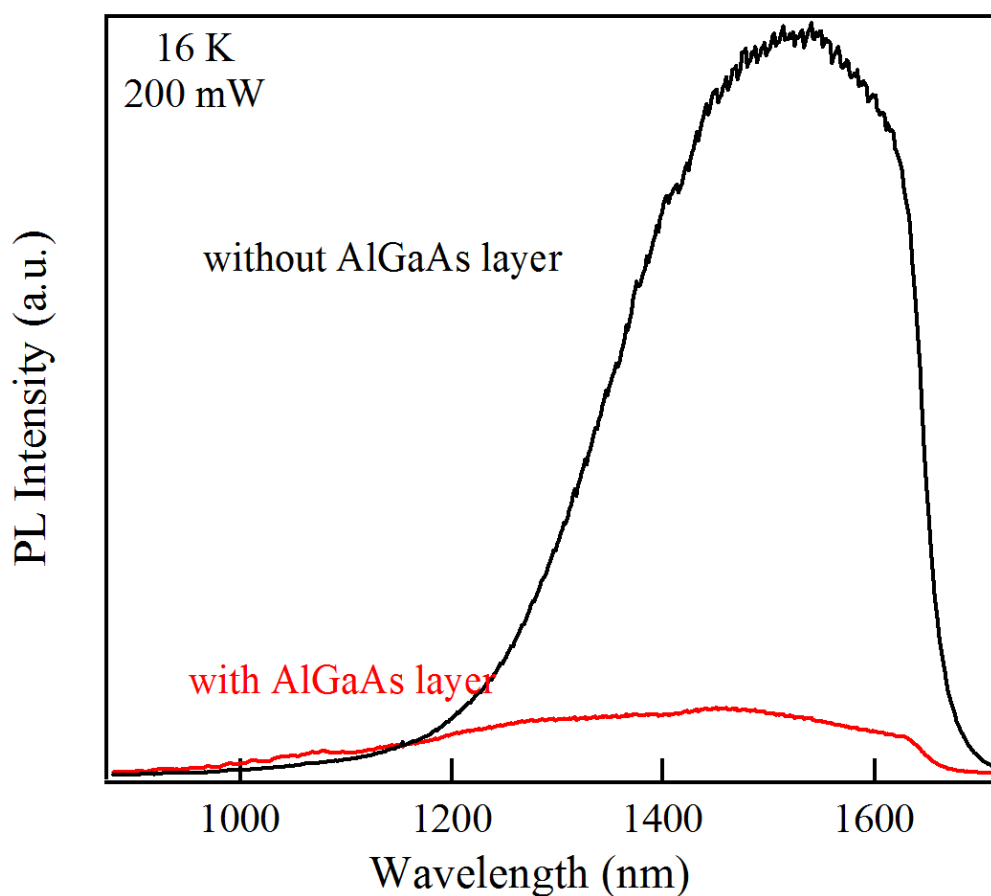


図 5.8 バリア層 AlGaAs 層有無の PL スペクトル

## 5.4 Er 原子の吸着率と表面偏析の検討

Er 原子層ドーピング GaAs の顕微 PL 測定で Er 発光を観測できなかったもう一つの原因として考えられるのは Er 発光が弱いことである。Er 発光強度が弱い原因としては、図 5.9 に示すように Er 原子が表面偏析のためにドーピングされた濃度が低くなったことが考えられる。

これまでに、Er 原子が結晶成長中に表面偏析しやすいことが報告されているが<sup>[53-57]</sup>、定量的な検討はまだ行われていない。そこで、MBE 法を用いて試料を作製し、SIMS 測定法によって Er 原子の表面偏析の定量的な検討を行った。

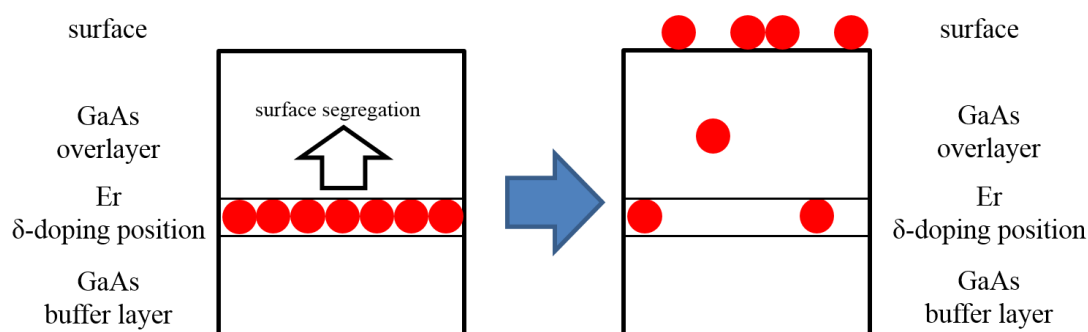


図 5.9 ドーピングした Er 原子の表面偏析概略図

### 5.4.1 試料の作製

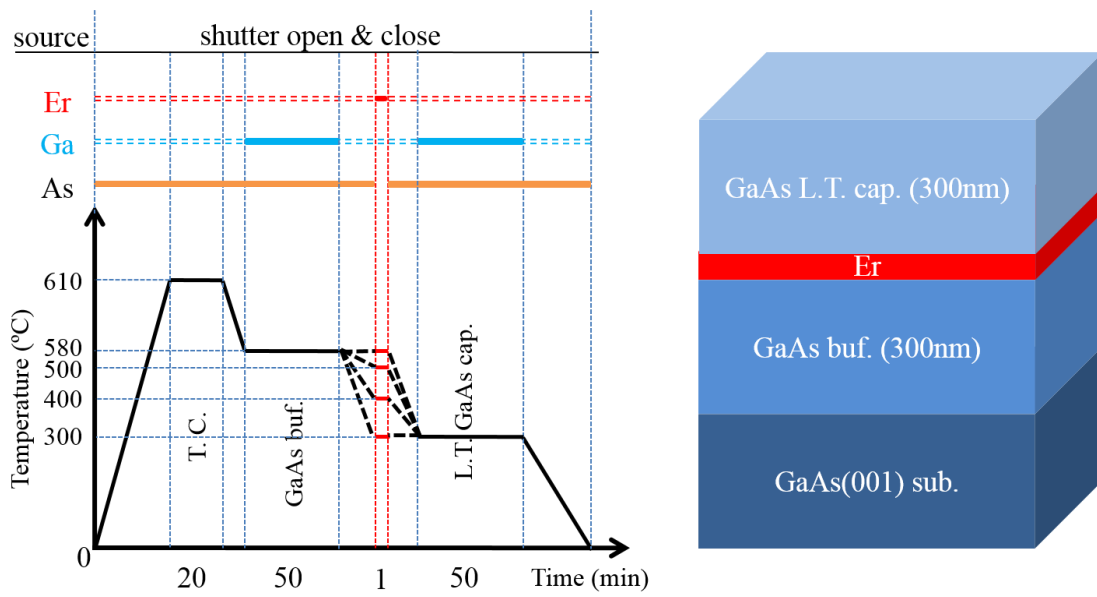
試料はすべてアンドープ GaAs(001)基板上への MBE 法によって作製を行った。

基板の酸化膜を除去するために、610°Cで 20 分間熱クリーニングを行った。その後、580°Cで 300 nm の GaAs バッファ層を作製した。

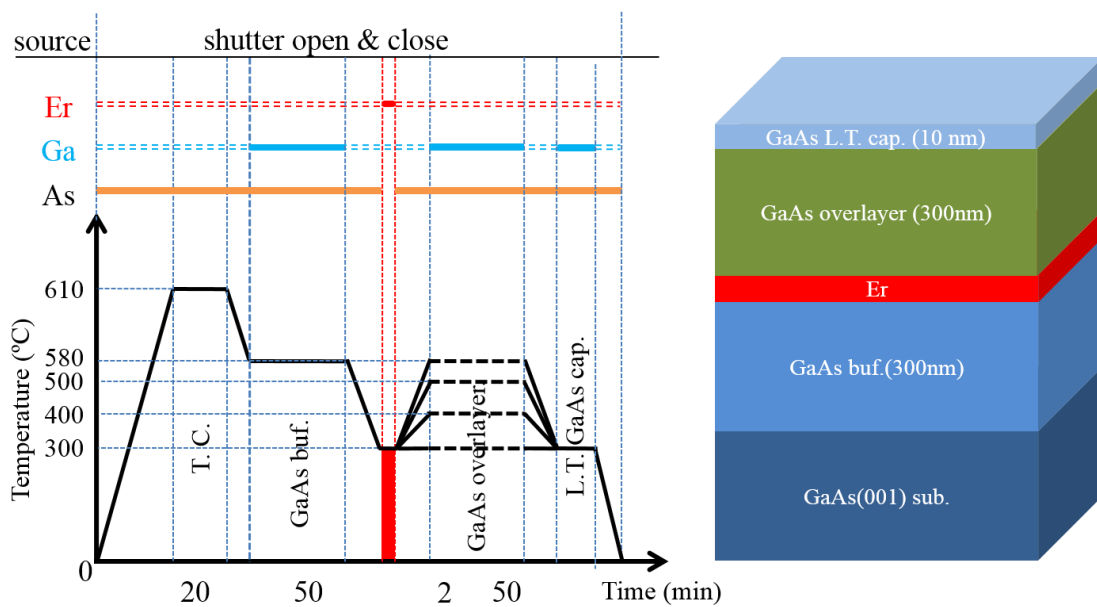
最初に、Er 原子の表面吸着率の温度依存性を調べる為に Er 原子をドーピングする際の基板温度を 580、500、400、300°Cと変化させた。続いて、予備実験から 300°Cで GaAs キャップ層を成長すると Er 原子の表面偏析を抑えられることがわかっているので、300°Cで GaAs 層を 300 nm 成長した。Er ドーピング時間は 1 分間で、その際には Ga と As 源の供給を止めた。

次に、Er 原子の表面偏析の GaAs 層の成長温度依存性を調べる為に、基板温度 300°Cで Er 原子を 1 分間ドーピングした。続いて、300 nm の GaAs 層を 580、500、400、300°Cで成長を行った。最後に、300°Cで GaAs 層を 10 nm 程度成長した。

成長タイムチャートと構造を図 5.10 に示す。GaAs 層の成長速度は 0.1 nm/s、Er 原子のドーピング濃度は  $4.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  とした。



(a) Er 原子の表面吸着率の温度依存性を調べるための成長タイムチャートと構造



(b) Er 原子の表面偏析の温度依存性を調べるための成長タイムチャートと構造

図 5.10 試料作製タイムチャートと構造

## 5.4.2 試料の評価と検討

### 5.4.2.1 Er 原子吸着率の温度依存性

GaAs(001)表面上への Er 原子の吸着率の温度依存性を調べるために試料の SIMS 測定を行った。各ドーピング温度の Er 原子濃度を 300°C で原子層ドーピングした Er 原子濃度で規格化した結果を図 5.11 に示す。図 5.11 に示すように、Er 原子濃度は温度の上昇とともに減少し、580°C で 300°C の場合の 60% まで減少した。

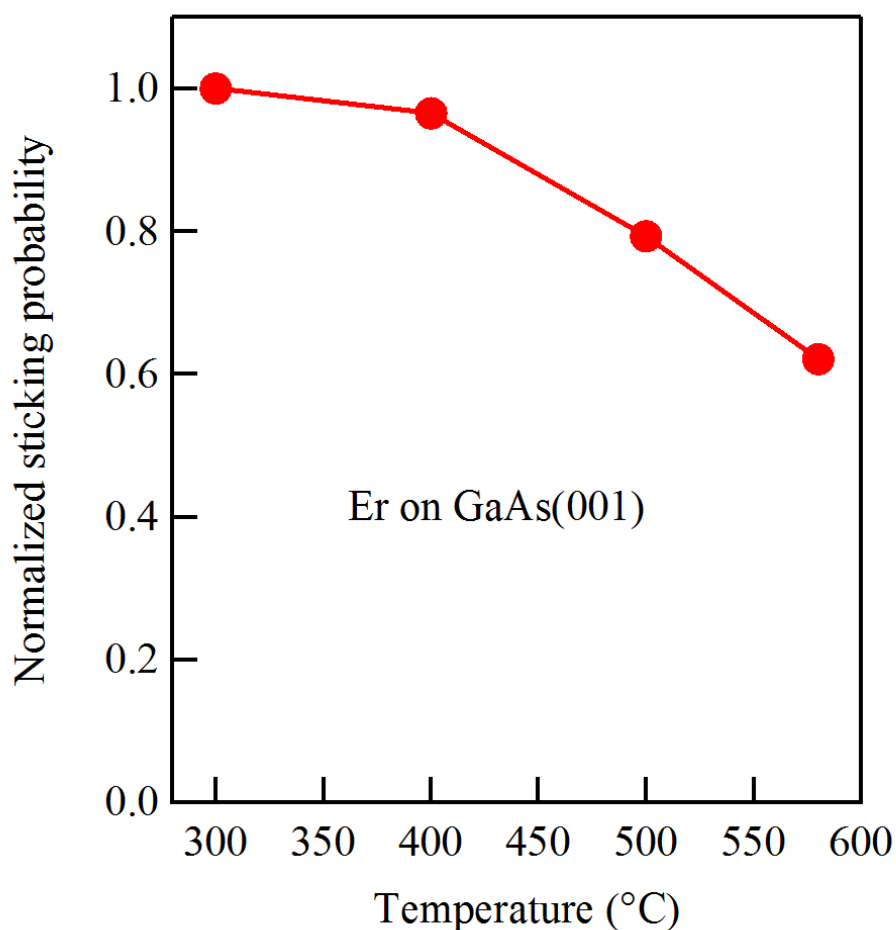


図 5.11 GaAs (001)表面での規格化した Er 原子濃度のドーピング温度依存性

#### 5.4.2.2 Er 原子表面偏析の成長温度依存性

##### 【SIMS 測定】

基板温度 300°C で Er を GaAs 表面に吸着させた後、さまざまな温度で GaAs 層を成長した試料の SIMS 測定結果を図 5.12 に示す。図 5.12(a)、(b)、(c) および(d)はそれぞれ 580、500、400 および 300°C で GaAs 層を成長した場合の Er 原子の深さ分布プロファイルである。

成長温度 580°C では、図 5.12(a)に示すように Er 原子層ドーピングを行った位置にはピークが見られず、Er 原子は表面まで偏析していることがわかった。表面まで偏析した Er 原子を深さ方向にわたって積分することによって求めた面濃度は  $4.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  であった。ドーピングした Er の面密度が  $4.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  であったので、ドーピング後基板温度を 300°C から 580°C に上げる際に脱離した Er 原子は 13%にとどまることがわかった。以上のことから、最適成長温度である 580°C で GaAs 層を成長した場合、ドーピングされた Er 原子のほとんどは表面まで偏析したことがわかる。

図 5.12(b)に示すように、成長温度 500°C では、Er 原子層ドーピングを行った位置にピークが見られる。また、Er 濃度はドーピング位置から表面に向かって 2 段階で減衰している様子がわかる。この減衰曲線は次の 2 つの指数関数の和でフィッティング可能である。

$$C = C_1 e^{-\frac{z}{\lambda_1}} + C_2 e^{-\frac{z}{\lambda_2}}$$

図 5.10(b)中にフィッティング曲線を点線で示した。2 つの 1/e 表面偏析長<sup>[58,59]</sup>はそれぞれ  $\lambda_1 = 21 \text{ nm}$  および  $\lambda_2 = 535 \text{ nm}$  と求められた。成長温度 500°C で見られたこのような非指数関数的な減衰に関しては後で議論する。

GaAs 中での Er 原子の 535 nm という 1/e 偏析長は、GaAs 中での In 原子の 2.9 nm<sup>[58]</sup>や Si 中での Ge 原子の 6.1 nm<sup>[59]</sup>という偏析長よりも長く、Si 中での Er 原子の 220 nm という偏析長<sup>[55,56]</sup>と同程度である。Er 原子を深さ方向にわたって積分した結果、面濃度は  $4.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  であった。したがって、基板温度を 300°C から 500°C に上げる際には Er 原子の脱離はないことがわかった。さらに、表面近くに蓄積した Er 原子の面濃度を求めたところ  $2.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  であった。すなわち、ドーピングした Er 原子のほぼ半分が 300 nm の GaAs 層を超えて表面に偏析していることがわかった。

成長温度 400°C では、図 5.12(c)に示すように Er 原子濃度がドーピング位置から表面に向かって指数関数的に減衰している。次の指数関数

$$C = C_0 e^{-\frac{z}{\lambda}}$$

でフィッティングして得られた結果、1/e 偏析長は  $\lambda = 41 \text{ nm}$  と求められた。フィッティングの様子を図 5.12(c)中に点線で示す。成長温度 500°C および 580°C

の場合とは異なり、400°Cでは Er 原子は表面まで偏析していない。

300°Cで成長した場合には、図 5.12(d)に示すように、Er 原子をドーピングした位置に鋭いピークが見られた。特に、Er 原子濃度は表面に向かって急峻に減少することがわかった。また、SIMS の検出限界の影響はあるが、1/e 偏析長は 2 nm あるいはそれよりも短いことがわかった。400°Cで成長した場合と同様に表面に Er 原子が蓄積することはなかった。以上のように、300°C以下の温度で GaAs 層を成長すれば Er 原子の表面偏析を抑制できること、言い換えれば、Er 原子層ドーピング構造を作製するためには成長温度を 300°C以下に下げる必要があることがわかった。

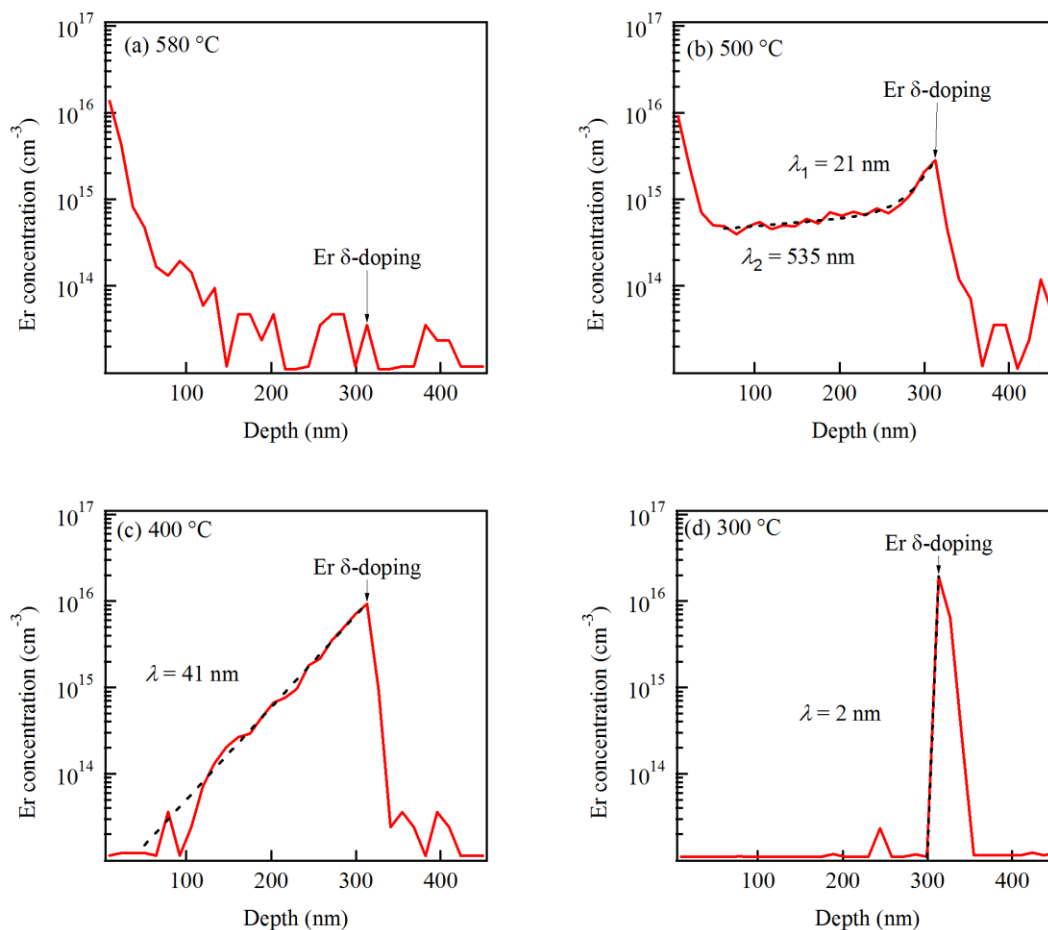


図 5.12 各 GaAs 層の成長温度での Er 原子の SIMS プロファイル  
(a) 580°C、(b) 500°C、(c) 400°C、(d) 300°C

図 5.13(a)に示すように、表面偏析の傾向は 2 つの領域に分けることができる。

第一の領域は熱平衡領域である。図 5.13(b)に示す 2 サイト交換モデルに基づいて、熱平衡領域での表面偏析のしやすさ（偏析長）は温度の関数として  $\exp(E_b/kT)$  で表すことができる。ここで、 $E_b$  は表面偏析ポテンシャルである。熱平衡領域では温度が低くなるほど偏析長が長い、つまり偏析しやすくなる。

もう一つの領域は新たな層が成長されると原子交換が中断される律速領域である。Nützel と Abstreiter が図 5.13(c)に示す表面拡散モデル<sup>[62]</sup>で指摘しているように、実際の表面偏析は原子が表面ステップを飛び越えることによって起こり、偏析しようとする原子が他の原子によってステップの位置でブロックされた時に結晶中に取り込まれると考えられる。彼らのモデルによると、律速領域では温度が低くなるほど表面拡散距離が短くなることで、表面偏析が起こりにくくなる。

本実験の結果では、成長温度を下げると表面偏析が抑えられたことから本実験における温度領域での表面偏析は、熱平衡領域にはなく、速度論的に制限されている(kinetically limited)ことを意味している。

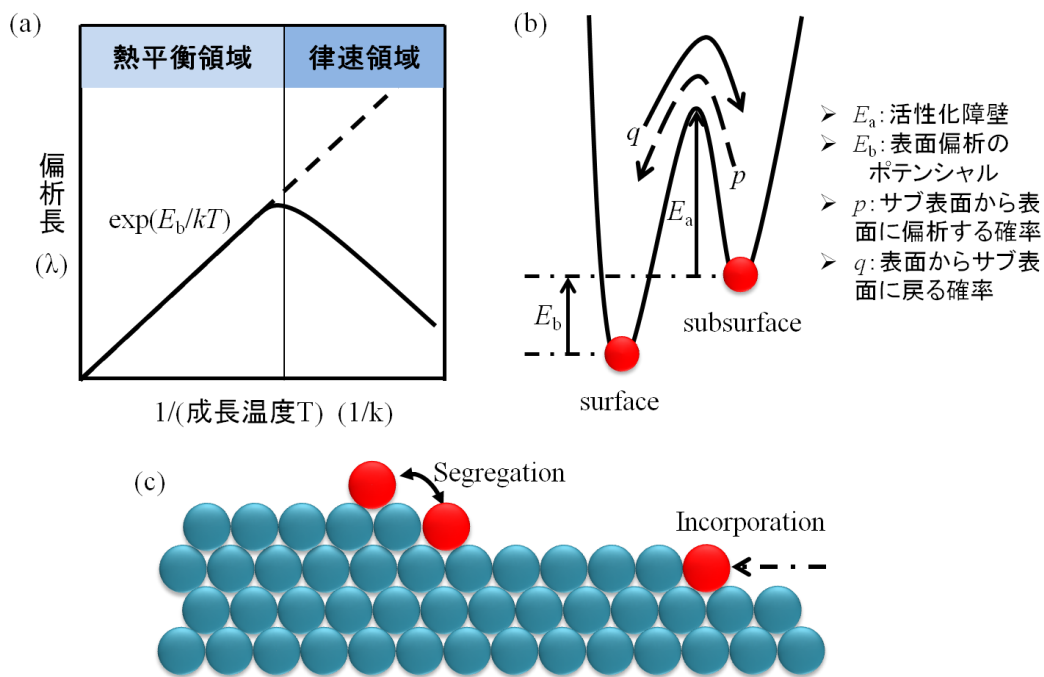


図 5.13 (a) 表面偏析の傾向の 2 つ領域；  
(b) 2 サイト交換モデルのエネルギー関係；(c) 拡散モデル図<sup>[62]</sup>



## 【偏析長検討】

GaAs の MBE 成長における Er 原子の 1/e 偏析長の成長温度依存性を図 5.14 に示す。この図においては、500°Cでの成長に対する偏析長として長い偏析長の  $\lambda_2$  のみをプロットしてある。表面拡散モデル<sup>[62]</sup>に基づいて 1/e 偏析長がアレニウス式

$$\lambda \propto \exp(-E_S/k_B T)$$

に従うと仮定する。ここで  $T$  は絶対温度、 $E_S$  は表面拡散に関わる活性化エネルギー、 $k_B$  はボルツマン定数である。図からわかるように、 $E_S = 1.2 \text{ eV}$  とすると偏析長の温度依存性をよく説明できている。

もし表面偏析が一つの指数関数減衰曲線で記述されるとすれば、1 原子層を超えて表面偏析を起こす確率  $R$  は、表面偏析長  $\lambda$  から

$$R = \exp(-d/\lambda)$$

という式<sup>[58]</sup>を用いて見積もることができる。ここで  $d$  は[001]方向に対する 1 分子層厚さ、すなわち格子定数の半分の値に相当する。300、400 および 500°C における偏析確率  $R$  は SIMS 測定から得られた表面偏析長  $\lambda$  を元にして、それぞれ 87%、99.3% および 99.95% と求められる。すなわち、GaAs 中への Er 原子の取り込み率(1- $R$ )は極めて小さく、400°C で 0.7%、500°C で 0.05% になることがわかる。さらにアレニウス式を用いて実験結果を外挿すると 580°C における 1/e 偏析長は  $2.6 \times 10^3 \text{ nm}$  と見積もられる。この値は偏析確率  $R$  が 99.99% であることに相当する。つまり、典型的な GaAs の MBE 成長温度である 580°C では Er 原子はわずか 0.01% しか GaAs 中に取り込まれないことになる。本研究の条件において取り込まれ率(0.01%)から見積もられた Er 濃度は  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  程度であり、このことは 580°C で GaAs を成長した場合に、Er を  $\delta$  ドーピングした位置に濃度のピークが見られなかった結果と一致する。

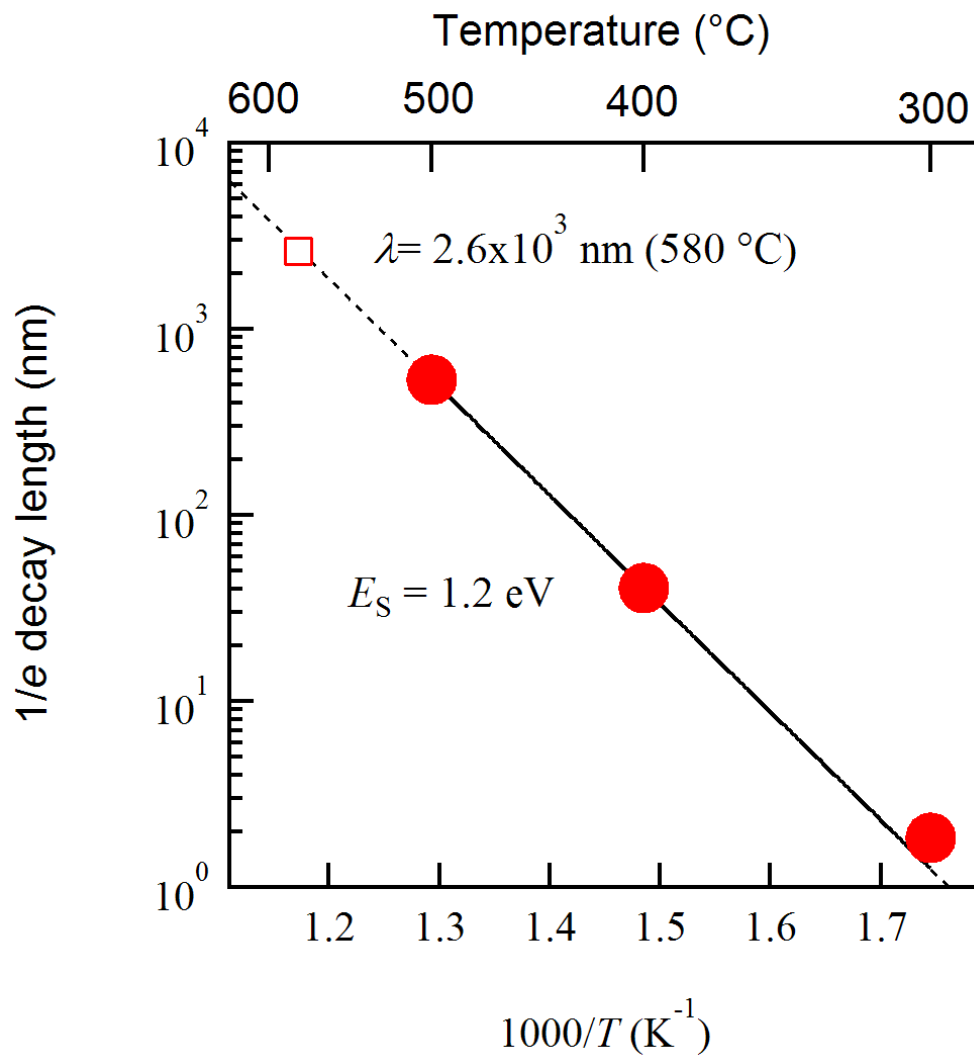


図 5.14 Er 原子の 1/e 減衰距離の GaAs 成長温度依存性

## 【非指数関数減衰】

前に述べたように、500°CでGaAs層を成長した場合には、Er濃度は非指数関数的に減衰する様子が見られた。このような非指数関数的な減衰はSi中におけるGe原子の表面偏析<sup>[59,60]</sup>やSi中のSb原子の表面偏析<sup>[61]</sup>のに関して報告されており、そのメカニズムは表面偏析における自己制限にあるとされている。そこで、自己制限を考慮した2サイト交換モデルに基づいて、成長温度500°Cと400°Cにおける実験結果のシミュレーションを行った。自己制限を考慮した表面偏析レート方程式は<sup>[59]</sup>

$$\frac{dn_1}{dt} = -2pn_1(1 - n_2) + 2qn_2(1 - n_1)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -2qn_2(1 - n_1) + 2pn_1(1 - n_2)$$

のようになる。ここで $p$ は活性化障壁エネルギー( $E_a$ )を超えてサブ表面から表面に移動する確率： $p = f_0 \exp(-E_a/kT)$ 、 $q$ は $E_a$ と表面偏析ポテンシャルを合わせたエネルギーを超えて表面からサブ表面に戻る確率： $q = f_0 \exp[-(E_a + E_b)/kT]$ である。また、 $n_1$ および $n_2$ はそれぞれサブ表面および表面に位置する原子濃度である。初期濃度 $n_0$ をとして上の2つの式から $n_1$ を消去すると

$$\frac{dn_2}{dt} = 2pn_0 - 2[p(1 + n_0) + q(1 - n_0)]n_2 + 2(p - q)n_2^2$$

というレート方程式が得られる。ここで、 $a = 2pn_0$ 、 $b = 2[p(1+n_0)+q(1-n_0)]$ 、 $c = 2(p-q)$ とするとレート方程式は

$$\frac{dn_2}{dt} = a - bn_2 + cn_2^2$$

のように表される。このレート方程式は解析的に解くことができ、時刻 $t$ における解は

$$n_2 = \frac{b + \sqrt{-b^2 + 4ac} \tan \left[ \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{-b^2 + 4ac} t - 2 \cos^{-1} \left( \frac{\sqrt{-b^2 + 4ac}}{2\sqrt{ac}} \right) \right\} \right]}{2c}$$

となる。

この解を用いて、1分子層を成長するのに必要な時間 $t_m$ を代入すれば、原子濃度を求めることができる。ただし、 $t_m = (a_0/4)/R$ 、 $a_0$ はGaAs格子定数であり、 $R$ は成長速度である。さらに、第 $i+1$ 層の成長後にサブ表面に位置する原子濃度は

$$n_1^{(i+1)}(t = t_m) = n_2^i(t = t_m) - n_2^{(i+1)}(t = t_m)$$

で与えられる。この操作を繰り返すことによって表面偏析の様子をシミュレーションすることができる。

シミュレーションするには、サブ表面にある原子が表面に移動する確率  $p$ 、表面にある原子が表面下に戻る確率  $q$ 、初期濃度  $n_0$  を適当に選んだ。シミュレーションの結果を図 5.15(a)および(b)に示す。このシミュレーションにおいて、成長温度 500°C に対しては  $p = 50$ 、 $q = 0.01$  および  $n_0 = 0.9$ 、400°C に対しては  $p = 0.9$ 、 $q = 3 \times 10^{-4}$  および  $n_0 = 7 \times 10^{-5}$  とした。 $p$  および  $q$  に関してはシミュレーションに用いた値はデバイ振動数  $10^{12} \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 、速度論的な障壁 1.6~1.7 eV から見積もられる値に近く、物理的にもっともらしい値となっている。さらに 400°C における  $n_0$  は、規格化された初期濃度  $7.3 \times 10^{-5} (4.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} / 6.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2})$  (1 ML シート濃度) にほぼ近い値が選ばれている。しかしながら、500°C における初期濃度  $n_0$  については 400°C における初期濃度よりも大幅に大きな値を選ばなければ非指数関数的な減衰を再現することができなかった。適切な初期濃度は 400°C の場合と同様に  $7 \times 10^{-5}$  であるはずなので、 $n_0 = 0.9$  ということは  $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cong 10^{-4} \text{ ML}$  が Er 原子の表面偏析に対する実効的な飽和表面被覆率となっていることを意味している。

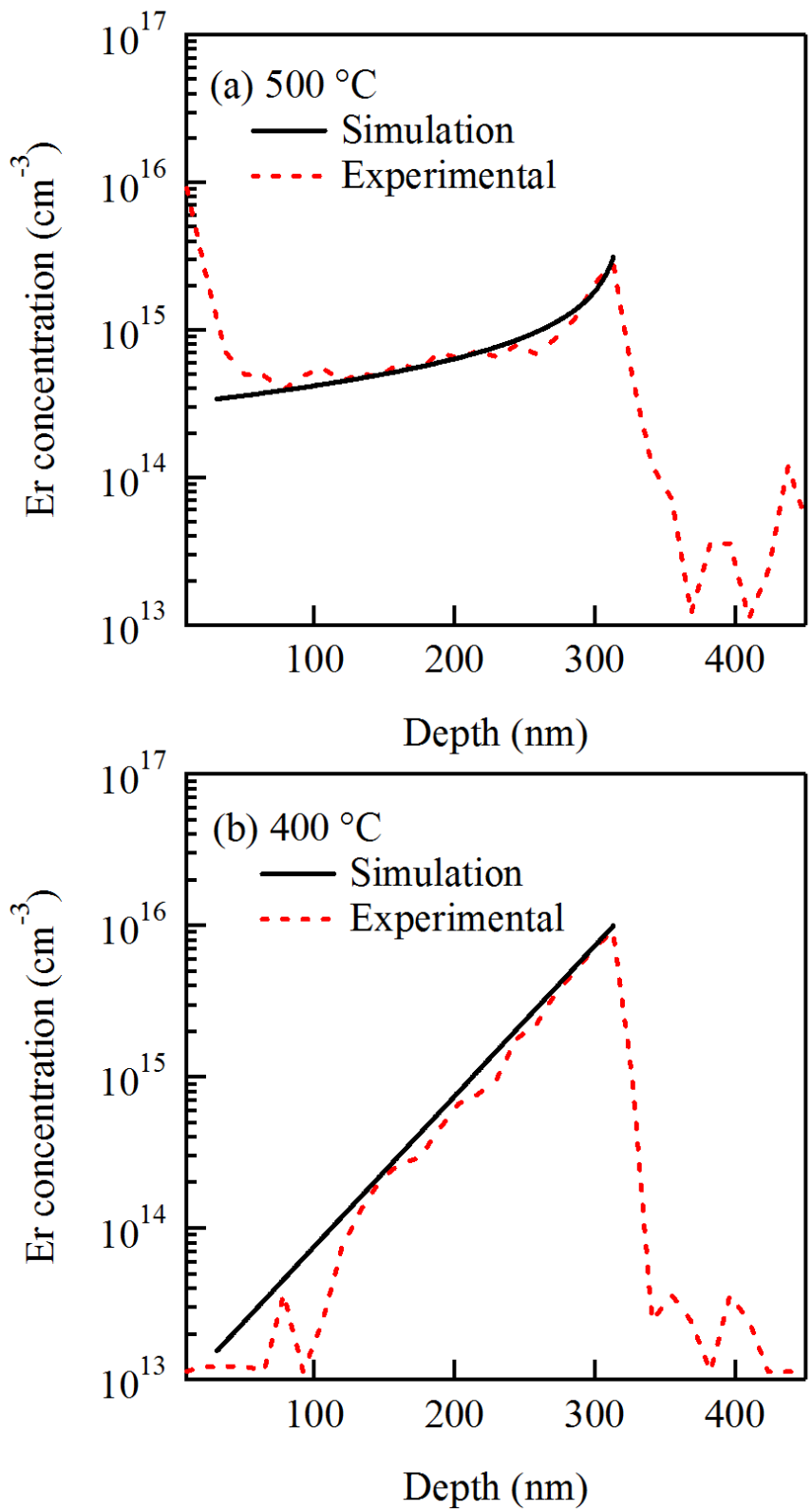


図 5.15 Er 原子表面偏析のシミュレーションプロファイル

図 5.16(a)に示す 2 サイト交換モデル<sup>[59]</sup>では、議論を簡単にするために表面ステップの影響を無視している。2 サイト交換モデルでは、原子濃度が高い時にサブ表面と表面にある Er 原子同士がサイト交換しても、実際には結晶中に取り込まれるために表面偏析が抑制される。一方、原子濃度が低い時にサブ表面にある Er 原子と表面にある Ga 原子がサイト交換することによって表面偏析が起こる。

ところが、図 5.16(b)に示すように、Nützel と Abstreiter による表面拡散モデル<sup>[62]</sup>では、原子が表面ステップを飛び越えることによって表面偏析が起こり、偏析しようとする原子が他の原子によってステップの位置でブロックされた時に結晶中に取り込まれると考える。

500°Cにおいては Er 原子の 90%以上が結晶中に取り込まれずに表面上に残ったままなので、多数の Er 原子がステップに集まっていれば、実効的な飽和表面被覆率はステップ密度によって決定され、100 nm 以上のテラス幅を持つ平坦な GaAs 表面の場合には、自己制限が起こる Er 濃度は 1 ML よりも十分に低くなる可能性がある。これに対して 400°Cでは 2 次元核成長モードが支配的になるのでステップ密度、すなわち実効的な飽和表面被覆率はずっと大きくなる。その結果として、400°Cにおいては、本研究で用いたように低い Er 濃度ではもはや自己制限は生じないと考えられる。

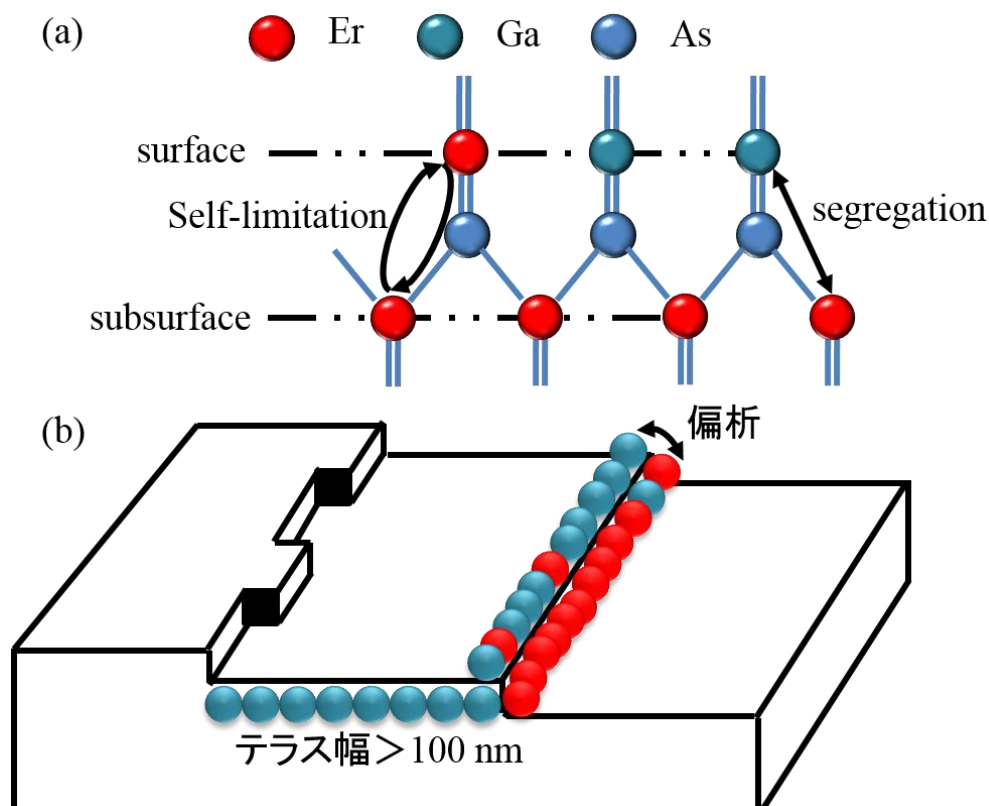


図 5.16 (a) 2 サイトモデル図と (b) 拡散モデル図

## 5.5 まとめ

MBE 法により Er 原子層ドープ GaAs をアンドープ GaAs(001)基板上に試作し、Er 原子の表面偏析について定量的に検討を行った。その結果は以下のようになっている。

- Er 原子層ドープ GaAs からの発光を観測する上で妨げとなる GaAs 基板中の欠陥による発光を防ぐための AlGaAs 層を Er ドープ層と GaAs 基板との間に導入することによって、欠陥による発光を抑制することに成功した。
- Er 原子は 400°C 以上の成長温度では表面偏析が顕著に生じることがわかった。400°C と 500°C での  $1/e$  偏析長はそれぞれ 41 nm と 535 nm であり、GaAs への Er 原子取り込み率は 0.7% と 0.05% である。この温度依存性を外挿すると、GaAs 成長に最適な温度である 580°C では Er 原子の取り込み率は 0.01% しかいないと見積もられる。
- GaAs 層の成長温度を 300°C まで下げないと Er 原子の偏析を抑えることができない。言い換えれば、300°C で GaAs 層を成長することによって、Er 原子層ドープ GaAs を成長することができることがわかった。

## 第6章 結論

本研究では、量子暗号通信に用いられる単一光子源への応用を目指して、分子線エピタキシャル(MBE)法による Er 原子層ドーピング GaAs を作製し、その評価を行った。Er 原子層ドーピング GaAs を作製するための前段階として、Er 一様ドーピング GaAs の作製と評価を行った。続いて、本研究で目指す Er 原子層ドーピング GaAs の作製方法の検討を行った。本研究で得られた結果は以下のようにまとめられる。

### 【Er 一様ドーピング GaAs】

X 線回折  $2\theta$ - $\omega$ (004)スキャン測定の結果から ErGaAs(004)による回折ピークが Er セル温度上昇とともに GaAs(004)による回折ピークから低角側にシフトしていくことを見出した。このような X 線回折ピークのシフトは本研究によって初めて観測された。

二次イオン質量分析測定の結果から、Er 原子が均一に ErGaAs エピタキシャル層中に分布していることを確かめた。

X 線回折(115)逆格子マッピングから ErGaAs エピタキシャル層は GaAs(001)基板に対してコヒーレント成長していることがわかった。本研究では、これまでに報告された中で最も高い Er 濃度の ErGaAs 混晶の成長に成功した。その濃度は  $8.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x=3.7\%$ )であった。

X 線回折  $2\theta$ - $\omega$  (111) および (222) スキャン測定の結果から、低 Er 濃度 ErGaAs 混晶の結晶構造は閃亜鉛鉱構造であることが明らかになった。

### 【Er 原子層ドーピング】

Er ドーピング層と GaAs 基板の間に AlGaAs 層を導入することが、GaAs 基板中の欠陥による発光を抑制する方法として有効であることを示した。

Er 原子は  $400^\circ\text{C}$ 以上の成長温度では表面偏析が顕著であることがわかった。GaAs への Er 原子取り込み率は成長温度  $400^\circ\text{C}$ で  $0.7\%$ 、 $500^\circ\text{C}$ で  $0.05\%$ であった。また実験で得られた温度依存性から、GaAs 成長にとって最適な温度である  $580^\circ\text{C}$ における Er 原子の取り込み率は  $0.01\%$ しかないと思われた。以上のような研究の結果から、Er 原子層ドーピング GaAs を作製するためには GaAs 層の成長温度を  $300^\circ\text{C}$ に下げることがあることを明らかにした。

以上のように、本論文によって長距離光ファイバー通信に対応した単一光子源への応用を目指した、MBE 法による Er 原子層ドーピング GaAs の作製に関して十分な検討を行うことができた。



## 参考文献

- [1] “Stable Solid-State Source of Single Photons”, C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, and H. Weinfurter, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 290-293.
- [2] “Long coherence times at 300 K for nitrogen-vacancy center spins in diamond grown by chemical vapor deposition”, T. A. Kennedy, J. S. Colton, J. E. Butler, R. C. Linares, and P. J. Doering, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 4190-4192.
- [3] “Photo-ionization of the nitrogen-vacancy center in diamond”, N. B. Manson, and J. P. Harrison, *Diamond & Related Materials* **14** (2005) 1705-1710.
- [4] “Triggered Single Photons from a Quantum Dot”, C. Santori, M. Pelton, G. Solomon, Y. Dale, and Y. Yamamoto, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 1502-1505.
- [5] “Single Photon Emission from Individual Nitrogen Pairs in GaP”, M. Ikezawa, Y. Sakuma, and Y. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) L871-L873.
- [6] “Isoelectronic nitrogen  $\delta$ -doping in GaP and single-photon emission from individual nitrogen pairs”, Y. Sakuma, M. Ikezawa, M. Watanabe, and Y. Masumoto, *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 4790-4794.
- [7] “Single NN pair luminescence and single photon generation in nitrogen  $\delta$ -doping GaP”, M. Ikezawa, Y. Sakuma, M. Watanabe, and Y. Masumoto, *phys. stat. sol. (c)* **6** (2009) 362-365.
- [8] “Optical Spectroscopy of Single Impurity Centers in Semiconductors”, S. Francoeur, J. F. Klem, and A. Mascarenhas, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 067304-1-4.
- [9] “Micro-photoluminescence study of nitrogen delta-doped GaAs grown by metalorganic vapor phase epitaxy”, Y. Endo, K. Tanioka, Y. Hijikata, H. Yaguchi, S. Yoshida, M. Yoshita, H. Akiyama, W. Ono, F. Nakajima, R. Katayama, and K. Onabe, *J. Cryst. Growth* **298** (2007) 73-75.
- [10] “Fine structure splitting of isoelectronic bound excitons in nitrogen-doped GaAs”, T. Kita, Y. Harada, and O. Wada, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 193102-1-4.
- [11] “Photoluminescence from single isoelectronic traps in nitrogen delta-doped GaAs grown on GaAs(111)A”, T. Fukushima, Y. Hijikata, H. Yaguchi, S. Yoshida, M. Okano, M. Yoshita, H. Akiyama, S. Kuboya, R. Katayama, and K. Onabe, *Physica E* **42** (2010) 2529-2531.
- [12] H. Yaguchi, *SPIE* **7945** (2011) 79452F-1-8.
- [13] “Biexciton Luminescence from Individual Isoelectronic Traps in Nitrogen  $\delta$ -Doped GaAs”, K. Takamiya, T. Fukushima, S. Yagi, Y. Hijikata, T. Mochizuki, M. Yoshita, H. Akiyama, S. Kuboya, K. Onabe, R. Katayama, and H. Yaguchi, *Appl. Phys. Express* **5** (2012) 111201-1-3.

- [14] “Single Photon Generation from Nitrogen Atomic-Layer Doped Gallium Arsenide”, K. Takamiya, Y. Endo, T. Fukushima, S. Yagi, Y. Hijikata, T. Mochizuki, M. Yoshita, H. Akiyama, S. Kuboya, K. Onabe, R. Katayama, and H. Yaguchi, *Materials Science Forum Vols. 706-709* (2012) 2916-2921.
- [15] “Photoluminescence excitation measurements on GaAs:Er grown by molecular-beam epitaxy”, H. Ennen, J. Wagner, H. D. Muller, and R. S. Smith, *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 4877-4879.
- [16] “Er-doped InP and GaAs grown by metalorganic chemical vapor deposition”, K. Uwai, H. Nakagome, and K. takahei, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 1010-1012.
- [17] “Temperature-dependence of intra-4f-shell Photo- and electroluminescence spectra for erbium-doped GaAs”, K. Takahei, P. S. Whitney, H. Nakagome, and K. Uwai, *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 1257-1260.
- [18] レアアースの通説正と誤, JOGMEC.
- [19] 日経エレクトロニクス 2007年8月27日号「レア・アース」.
- [20] 水銀フリー自動車前照灯用 HID ランプ - 東芝.
- [21] セラミックスアーカイブズ LED 照明 (1996~現在).
- [22] <http://optipedia.info/fiberlaser/fiber/parameters/loss-1/>
- [23] 戦略的情報通信研究開発推進制度 (SCOPE), 第 4 回成果発表会, 竹田美和.
- [24] “Low temperature molecular beam epitaxy growth and properties of (Ga,Er)As”, M. Tanaka, and Y. Mishima, *J. Cryst. Growth* **227-228** (2001) 875-861.
- [25] “Magnetic properties of Er and Er,O-doped GaAs grown by organometallic vapor phase epitaxy”, Y. Morinaga, T. Edahiro, N. Fujiwara, T. Ito. T. Koide, Y. Fujiwara, and Y. Takeda, *Physica E* **10** (2001) 391-394.
- [26] “Photoluminescence Measurement of Er,O-Codoped GaAs Under a Pulsed Magnetic Field up to 60 T”, H. Ohta, O. Portugall, N. Ubring, M. Fujisawa, H. Katsuno, E. Fatma, S. Okubo, and Y. Fujiwara, *J. Low Temp. Phys.* **159** (2010) 203-207.
- [27] “Studies of GaAs:Er impact excited electroluminescence devices”, S. J. Chang, and K. Takahei, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 433-435.
- [28] “Room-temperature 1.54  $\mu\text{m}$  Light Emission from Er,O-Codoped GaAs/GaInP Light-Emitting Diodes Grown by Low-Pressure Organometallic Vapor Phase Epitaxy”, A. Koizumi, Y. Fujiwara, K. Inoue, A. Urakami, T. Yoshikane, and Y. Takeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 2223-2225.
- [29] “Room-temperature electroluminescence properties of Er,O-codoped GaAs injection-type light-emitting diodes grown by organometallic vapor phase epitaxy”, A. Koizumi, Y. Fujiwara, A. Urakami, K. Inoue, T. Yoshikane, and Y. Takeda, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 4521-4523.

- [30] “Erbium doping of molecular beam epitaxial GaAs”, R. S. Smith, H. D. Muller, H. Ennen, P. Wennekers, and M. Maier, *Appl. Phys. Lett.* **50** (1986) 49-51.
- [31] 「MBE 法による低温成長 GaAs への Er 添加と光学的特性」, 榎英信、園山貴広、小川和男、田淵雅夫、藤原康文、竹田美和, *信学技報* (2002) 19-24.
- [32] 「低温分子線エピタキシャル法による Er 添加 GaAs/AlGaAs DH 構造の作製と発光ダイオードに関する研究」, 井上大那、榎英信、森敬洋、小川和男、小泉淳、吉兼豪勇、田淵雅夫、藤原康文、竹田美和, *信学技報* (2003) 41-46.
- [33] “Extremely sharp erbium-related intra-4*f*-shell photoluminescence of erbium-doped GaAs grown by metalorganic chemical vapor deposition”, H. Nakagome, K. Uwai, and K. Takahei, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1726-1728.
- [34] “Selective formation of an efficient Er-O luminescence center in GaAs by metalorganic chemical vapor deposition under an atmosphere containing oxygen”, K. Takahei, and A. Taguchi, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 1979-1982.
- [35] “Photoluminescence-excitation analysis of Er-doped GaAs grown by metalorganic vapor phase deposition”, K. Takahei, and A. Taguchi, *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 1735-1740.
- [36] “Photoluminescence analysis of Er-doped GaAs under host photoexcitation and direct intra-4*f*-shell photoexcitation”, K. Takahei, and A. Taguchi, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 5614-5618.
- [37] “Effects of Growth Temperature on Er-Related Photoluminescence in Er-Doped InP and GaAs Grown by Organometallic Vapor phase Epitaxy with Tertiarybutylphosphine and Tertiarybutylarsine”, Y. Fujiwara, N. Matsubara, J. Tsuchiya, T. Ito, and Y. Takeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 2587-2591.
- [38] “Er-related trap levels in GaAs:Er,O studied by optical spectroscopy under hydrostatic pressure”, R. A. Hogg, K. Takahei, and A. Taguchi, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 10255-10263.
- [39] “Photoluminescence and free carrier interactions in erbium-doped GaAs”, T. D. Culp, J. G. Cederberg, B. Bieg, T. F. Kuech, K. L. Bray, D. Pfeiffer, and C. H. Winter, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 4918-4927.
- [40] “Luminescence properties of Er,O-codoped III-V semiconductors grown by organometallic vapor phase epitaxy”, Y. Fujiwara, T. Kawamoto, T. Koide, Y. Takeda, *Physica B* **273-274** (1999) 770-773.
- [41] “Luminescence properties of Er,O-codoped GaAs/GaInP double heterostructures grown by organometallic vapor phase epitaxy”, A. Koizumi, N. Watanabe, K. Inoue, Y. Fujiwara, Y. Takeda, *Physica B* **308-310** (2001) 891-894.
- [42] “Er-related luminescence in Er,O-codoped InGaAs/GaAs multiple-quantum-well structures grown by organometallic vapor phase epitaxy”, A. Koizumi, H. moriya, N. Watanabe, Y. Nonogaki, Y. Fujiwara, and Y. Takeda, *Appl. Phys. Lett.*

**80** (2002) 1559-1561.

- [43] “Direct observation of trapping of photo-excited carriers in Er,O-codoped GaAs”, K. Nakamura, S. Takemoto, Y. Terai, M. Suzuki, A. Koizumi, Y. Takeda, M. Tonouchi, and Y. Fujiwara, *Physica B* **376-377** (2006) 556-559.
- [44] “Photoluminescence optimization and characteristics of the rare-earth element erbium implanted in GaAs, InP, and GaP”, G. S. Pomrenke, H. Ennen, and W. Haydl, *J. Appl. Phys.* **59** (1986) 601-610.
- [45] “Erbium implanted thin film photonic materials”, A. Polman, *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 1-39.
- [46] “Photoluminescence and magnetic resonance studies of Er<sup>3+</sup> in MeV ion-implanted GaAs”, P. B. Klein, F. G. Moore, and H. B. Dietrich, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 502.
- [47] “Lattice location of erbium implanted into GaAs”, A. Kozanecki, M. Chan, C. Jeynes, B. Sealy, and K. Homewood, *Solid State Commum.* **78** (1991) 763-766.
- [48] “Structural and photoluminescence studies of Er implanted Be doped and undoped low-temperature grown GaAs”, R. L. Maltez, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, M. Behar, P. B. Klein, P. Specht, and E. R. Weber, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 1105-1113.
- [49] “Incorporation of erbium in GaAs by liquid-phase epitaxy”, F. Bantien, E. Bauser, and J. Weber, *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 2803-2806.
- [50] “Interaction of Ga and As<sub>2</sub> molecular beam with GaAs surface”, J. R. Arthur, *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 4032.
- [51] “Interaction kinetics of As<sub>2</sub> and Ga on {100} GaAs surfaces”, C. T. Foxon and B. A. Joyce, *Surface Science* **64** (1977) 293-304.
- [52] C. T. Foxon and B. A. Joyce: In *Current Physics in Materials Science, Vol 7*, ed. By E. Kaldis (North-Holland 1981) 1.
- [53] “Dependence of ErAs Clustering and Er Segregation in ErAs/GaAs Heterostructures on Growth Temperature”, N. Jourdan, H. Yamaguchi, Y. Horikoshi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L1785-1787
- [54] “Surface segregation effects of erbium in GaAs growth and their implications for optical devices containing ErAs nanostructures”, A. M. Crook, H. P. Nair, S. R. Bank, *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 121108-1-3.
- [55] “Incorporation kinetics of rare-earth elements in Si during molecular beam epitaxy”, K. Miyashita, Y. Shiraki, D. C. Houghton, and S. Fukatsu, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 235-237.
- [56] “Incorporation kinetics of rare earth impurities in Si during molecular beam epitaxy”, K. Miyashita, D. C. Houghton, Y. Shiraki, and S. Fukatsu, *J. cryst. Growth* **157** (1995) 333-337.

- [57] “Segregation and trapping of erbium during silicon molecular beam epitaxy”, R. Serna, M. Lohmeier, P. M. Zagwijn, E. Vlieg, and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 1385-1387.
- [58] “Surface segregation of In atoms during molecular beam epitaxy and Its influence on the energy levels in InGaAs/GaAs quantum wells”, K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki, and R. Ito, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 557-559.
- [59] “Self-limitation in the surface segregation of Ge atoms during Si molecular beam epitaxial growth”, S. Fukatsu, K. Fujita, H. Yaguchi, Y. Shiraki, and R. Ito, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 2103-2105.
- [60] “Reverse temperature dependence of Ge surface segregation during Si-molecular beam epitaxy”, K. Nakagawa, and M. Miyao, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 3058-3062.
- [61] “Sb surface segregation and doping in Si(100) grown at reduced temperature by molecular beam epitaxy”, K. D. Hobart, D. J. Godbey, P. E. Thompson, and D. G. Simons, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 1381-1383.
- [62] “Segregation and diffusion on semiconductor surface”, J. F. Nützel and G. Abstreiter, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 13551-13558.
- [63] “An STM study of molecular-beam epitaxy growth of GaAs”, J. Sudijono, M. D. Johnson, M. B. Elowitz, C. W. Snyder, and B. G. Orr, *Surface Sci.* **280** (1993) 247-257.

## 業績目録

### 【学術論文】

“Molecular beam epitaxy of ErGaAs alloys on GaAs (001) substrates”

Ri Guo Jin, Shuhei Yagi, Yasuto Hijikata, Shigeyuki Kuboya, Kentaro Onabe, Ryuji Katayama, and Hiroyuki Yaguchi

Journal of Crystal Growth **378** (2013) 85-87.

“Growth temperature dependence of the surface segregation of Er atoms in GaAs during molecular beam epitaxy”

Ri Guo Jin, Shuhei Yagi, Yasuto Hijikata, and Hiroyuki Yaguchi

Japanese Journal of Applied Physics (accepted)

### 【国際会議】

“Molecular beam epitaxy of ErGaAs alloys on GaAs (001) substrates”

Ri Guo Jin, Shuhei Yagi, Yasuto Hijikata, Shigeyuki Kuboya, Kentaro Onabe, Ryuji Katayama, Hiroyuki Yaguchi

The 17<sup>th</sup> International Conference on Molecular Beam Epitaxy (Poster ; Mop 21), Nara, Japan, September 24, 2012

### 【国内発表】

「MBE 法による GaAs(001)基板上への ErGaAs 混晶の成長」

金 日国、八木 修平、土方 泰斗、窪谷 茂幸、尾鍋 研太郎、片山 竜二、矢口 裕之

第 73 回応用物理学会学術講演会 (平成 24 年 9 月、愛媛大学/松山大学)

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導、ご助言を頂きました多くの方々にこの場を借りて深く感謝致します。

矢口裕之教授には本研究を行うにあたり、研究テーマ、成長と測定装置の取り扱い、実験を進める上でのご助言など、全ての事柄にわたりお世話になりました。また、東京大学新領域創成科学研究科尾鍋研究室や東北大学金属材料研究所松岡研究室にて実験を行う機会を与えて頂きました。心よりご礼も申し上げます。

土方泰斗准教授には日々の研究や研究発表におけるご指導を頂きました。また、本研究を進める上で必要な学習環境を整えて頂きました。大変感謝しております。

八木修平助教には日々の研究やゼミでのご指導とご助言を頂きました。心より厚くご礼を申し上げます

折原操技術職員には実験に必要な機器、薬品の手配をして頂きまた大変お世話になりました。また、研究環境の整備、改善など私たちの研究を日々支えて頂きました。大変感謝しております。

東京大学新領域研究所尾鍋研究室の皆様、特に尾鍋研太郎教授と窪谷茂幸助教(現東北大学金属材料研究所)には XRD 測定のご協力、研究でのご助言を頂きました。大変感謝しております。

東北大学金属材料研究所松岡研究室の片山竜二准教授には測定のご協力と研究でのご助言を頂き心より感謝しております。

最後に、光エレクトロニクス研究室の皆さんには日々の研究室での生活と研究においてお世話になりました。大変感謝致します。