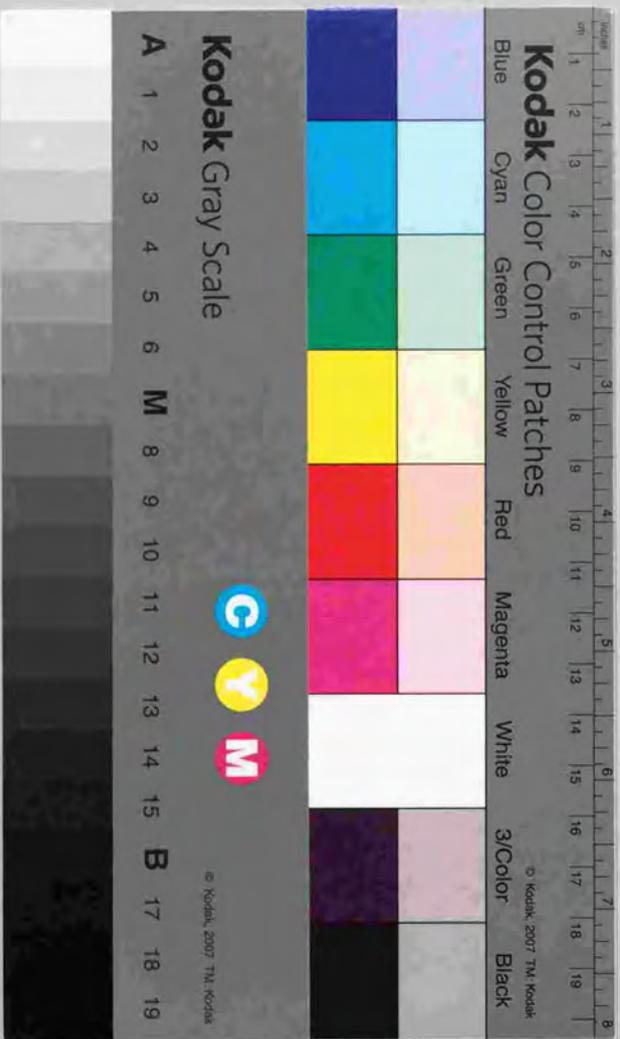


化合物半導体副格子交換エピタキシーとその応用

黄 書二



①

化合物半導体副格子交換エピタキシー とその応用

東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻

黄 晋二

2000年2月

謝辞

本研究は東京大学工学部物理工学科・伊藤良一研究室および白木靖寛研究室において行われたものであります。卒業研究以来、終始、熱心な御指導、激励をいただいた伊藤良一教授に心から御礼申し上げます。白木靖寛教授には、結晶成長に初めて携った修士課程から現在に至るまで、御指導、励ましをいただき、博士最終年度の御面倒を見ていただきました。心から御礼申し上げます。卒業研究以来、終始あたたかい励ましをくださり、論文の審査をしていただいた尾鍋研太郎教授に深く感謝いたします。また、貴重な時間を割いて論文審査をしていただき、光学測定において便宜をはかっていただいた五神真教授に心から感謝いたします。工学部マテリアル工学科・近藤高志助教授には、卒業研究以来、御指導、激励をいただき、論文の審査もしていただきました。副格子交換エピタキシーは、近藤助教授の独創的なアイデアから出発したものであります。この研究テーマを与えてくださったことを心から感謝します。埼玉大学工学部・矢口裕之助教授には、終始、結晶成長に関する適切な助言をいただきました。心から御礼申し上げます。伊藤良一研究室助手を勤められていた、庄司一郎氏（現岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所）には、卒業研究以来、有益な助言、協力をしていただきました。ここに感謝いたします。白木研究室助手を勤められていた宇佐美徳隆氏（現東北大金属材料研究所）には、有益な助言、協力をしていただきました。ここに感謝いたします。工学部マテリアル工学科・市野瀬英喜助教授には、電子顕微鏡観察についての御指導をいただきました。ここに感謝いたします。電子顕微鏡観察に際し、ご協力いただいた岩本知宏氏、沢田英敬氏にも感謝いたします。物性研高橋敏男助教授には、X線回折による試料評価において多大なるご協力をいただきました。ここに感謝いたします。また、高橋敏男研究室・中谷信一郎助手および草野修治氏にも、試料評価の際に多大なるご協力をいただきました。ここに感謝いたします。沖電気工業株式会社・和田浩氏、西清次氏には、MBEチャンパー移設の際に多大なるご協力をいただきました。このMBEチャンパー無くしては、本研究は成り立ち得ませんでした。ここに感謝いたします。また、本研究に関係された、松浦裕氏、海老原稔氏、片山竜二氏、矢ヶ部喜行氏、本田智則氏の貢献に対し感謝します。修士課程時代、MBE成長について

御指導いただいた太田和伸氏（現三菱電機）に心から感謝します。伊藤良一研究室における研究生活においては、橋詰直樹氏（現古河電工）、森田馨さん（現ソニー）、仁科英一氏（現ソニー）、津野田賢伸氏（現日立製作所）に多くの助言、励ましをいただきました。ここに感謝します。この他にも、伊藤研究室・白木研究室・尾鍋研究室・その他のフォトニクス材料分野に在籍された多くの人々の協力を得て本研究を進めることができました。ここに心から感謝いたします。長くに及んだ学生生活を支えてくれた両親・兄弟に心から感謝します。終始、支えとなってくれた妻・美穂と友人達に心から感謝します。

黄 晋二

『私は目をあげ、最前まで見ていたルチフェロにまた会うものと期待したが、見えたのは、両脚の上に逆立ちしている魔王の姿。』

ダンテ「神曲」寿岳文章訳より

目次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景および目的	1
1.2 本論文の構成	2
第2章 化合物半導体副格子交換エピタキシー	5
2.1 第2高調波発生の変換効率	5
2.2 2次非線形光学材料としての化合物半導体	6
2.3 疑似位相整合	9
2.4 化合物半導体におけるQPM構造	11
2.5 副格子交換エピタキシーのモデル	13
2.6 III-V/IV/III-Vヘテロ構造	16
第3章 GaAs/Si/GaAs副格子交換エピタキシー	21
3.1 MBE成長	21
3.2 RHEED観察および異方性エッチングによる評価	25
3.3 反射第2高調波測定による評価	32
3.4 透過電子顕微鏡観察による結晶性の評価	35
3.5 GaP/Si/GaP副格子交換エピタキシー	38
3.6 まとめ	38
第4章 GaAs/Ge/GaAs副格子交換エピタキシー	41
4.1 GaAs/Ge/GaAs(100)副格子交換エピタキシー	41
4.2 GaAs/Ge/GaAs(111)副格子交換エピタキシー	55
4.3 まとめ	59
第5章 副格子交換のメカニズム	61

5.1 GaAs(100) 基板上の副格子交換のメカニズム	61
5.2 GaAs(111) 基板上の副格子交換のメカニズム	69
5.3 まとめ	70
第6章 周期的空間反転 GaAs 結晶の作製と AlGaAs QPM-SHG デバイスへの応用	71
6.1 周期的空間反転 GaAs 薄膜の作製	71
6.2 周期的分極反転 GaAs 結晶の評価	75
6.3 QPM-SHG デバイスへの応用	78
6.4 まとめ	89
第7章 総括	91
参考文献	93
研究業績リスト	99

第1章

序論

1.1 研究の背景および目的

非線形光学は、レーザの出現[1]とほぼ同時にその研究が始まり、中でも2次非線形光学効果[2]である第2高調波発生[3] (second-harmonic generation: SHG)・差周波発生 (difference-frequency generation: DFG) 光パラメトリック増幅 (optical parametric amplification: OPA) などを利用する波長変換技術は、既存のレーザ光では得られない波長域のコヒーレント光を得るための有力な手法として精力的な研究が行われてきた。LiNbO₃、LiTaO₃、KTP、BBOなどの無機酸化物誘電体結晶を中心にして多くの実用的成功をおさめてきている。著者が初めて2次非線形光学に携った1992年には、光ディスクの高密度化を目指した、半導体レーザのSHGを利用する青色光源の実現が中心的課題であり、精力的な研究が行われていた。その後、前述した無機酸化物誘電体結晶を用いたSHGによって青色光を発生するブルーレーザが市販されるに至り、1995年にはナイトライド系III-V族化合物半導体レーザが発振に成功したこともあり、青色化に向けた研究状況がひとつの成熟期を迎えたと言える。現在、研究者達は2次非線形光学効果を利用した波長変換技術の可能性をもう一度見つめ直し、次なるステップに向けた、幅広い視野で応用を見据えた研究開発を行い始めている。ターゲットとなる波長領域は、紫外域からテラヘルツ光まで広がっており、各波長領域において有能な非線形光学結晶および波長変換技術が様々な応用を目指して研究されている。

一方、GaAsなどのIII-V族化合物半導体材料の活躍も目覚ましいものがある。分子線エピタキシー (MBE) や有機金属気相成長法 (MOCVD) などの発達・成熟に伴い、化合物半導体デバイスは、いまや社会生活において不可欠な存在となっている。特に、AlGaAsおよびInGaAsP系半導体レーザは、光ディスク用光源、レーザプリンタ、光通信などにお

けるキーデバイスとして、現代の高度情報化社会を根底で支えている。発光デバイス以外にも、高移動度トランジスタ (high electron mobility transistor: HEMT) などが、高速無線技術のキーデバイスとして活躍している。これらのデバイスが実現されるまでには、多くの研究者による長年の精力的な研究開発が背景にあり、その過程を経た現在では、これらの化合物半導体材料には、高度に成熟した結晶成長技術やデバイス作製技術の膨大な蓄積がある。

本研究の目指すところは、この成熟した化合物半導体デバイス技術と2次非線形光学技術との融合である。化合物半導体材料は、非常に大きな光学的2次非線形性を持つことを以前から知られていたが[4]、可視光領域に強い吸収があるために、これまで短波長・青色化を主眼としていた波長変換技術においてあまり注目されてこなかった経緯を持つ。また、既存の複屈折を用いた位相整合手法が不可能であることも、化合物半導体が波長変換デバイスの材料として注目されなかった大きな理由である。しかしながら、高度な半導体デバイス技術と化合物半導体の優秀な光学的2次非線形性を組み合わせることで、まったく新しいタイプの波長変換デバイスを実現できる可能性を有している。光ファイバ通信が次世代の大容量・高速通信の主役となることは疑う余地の無いことだが、大容量化・高速化のキーテクノロジーである WDM (wavelength division multiplexing) ネットワークにおいて、AlGaAs 材料を用いた $1.5 \mu\text{m}$ 帯の DFG デバイスは、光交換器としてシステムの高機能化を実現する可能性をもっている。また、この材料におけるパラメトリック発振が実現すれば、 $1 \mu\text{m}$ ～数 $10 \mu\text{m}$ の波長域をカバーする波長可変の光源を得ることができ、分子分光測定などの分野に大きな寄与を与えることができる。また、半導体レーザとのモノリシック集積化は、これまでに無いコンパクトな波長可変レーザを実現できる可能性を秘めている。これらデバイスの実現は物理学・産業に対して大きなインパクトを持つと確信している。

本研究では、優れた非線形光学材料である化合物半導体のポテンシャルを最大限に活用するための基礎技術を確認し、化合物半導体材料の波長変換デバイスを作製することを目的としている。

1.2 本論文の構成

本論文の構成は以下のとおりである。

まず、第2章では、第2高調波発生の効率について述べた後、化合物半導体材料の2次非線形光学特性について考察し、本研究で独自に提案された副格子交換エビタキシー

のモデルを紹介する。第3章では、GaAs/Si/GaAs ヘテロ構造を用いた副格子交換エビタキシーの実験結果について述べる。第4章では、格子整合系である GaAs/Ge/GaAs ヘテロ構造を用いた副格子交換エビタキシーの実験結果について述べる。第5章では、GaAs/Ge/GaAs(100) 副格子交換エビタキシーを応用した、周期的空間反転 GaAs 薄膜の作製および AlGaAs QPM-SHG デバイスの作製について述べ、最後に作製したデバイスを用いた $1.5 \mu\text{m}$ 帯での SHG 測定実験について述べる。第6章では、本研究全体の総括を行う。

第2章

化合物半導体副格子交換エピタキシー

化合物半導体は2次非線形光学材料としてきわめて優れた性質を持つ。本章では、まず、第2高調波発生の変換効率の式から、高い変換効率を実現する指針を得る。次に、2次非線形光学効果を利用する波長変換素子の材料として、化合物半導体がいかに優れた性質を有しているかを述べ、化合物半導体材料の非線形性を最大限に利用するために必要な空間反転結晶を得るための手法として、本研究で独自に提案された副格子交換エピタキシーについて述べる。本章最後には、本研究で参考にしたIII-V/IV/III-Vヘテロ構造について取り上げ、この構造に関する過去の研究報告を紹介しておく。

2.1 第2高調波発生の変換効率

バルク結晶におけるSHGの変換効率は、基本波の周波数を ω とすると次のように与えられる。

$$\eta = \frac{2\omega^2}{c_0 c^3} \frac{d^2}{(n_\omega)^2 n_{2\omega}} \frac{P_\omega}{A} L^2 \frac{\sin^2(\Delta k L/2)}{(\Delta k L/2)^2} \quad (2.1)$$

ただし、 ϵ_0 は真空の誘電率、 c は真空中の光速、 d は2次非線形光学定数、 n_ω 、 $n_{2\omega}$ はそれぞれ基本波および高調波の屈折率、 P_ω は高調波および基本波のパワー、 A はビーム断面積、 L は非線形結晶の長さ(相互作用長)である。 $d^2/(n_\omega)^2 n_{2\omega}$ は2次非線形結晶の性能指数と呼ばれ、光学的2次非線形性の評価インデックスとして用いられている物性値である。 Δk は、波数不整合量または位相不整合量と呼ばれ、

$$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_\omega = \frac{2\omega}{c}(n_{2\omega} - n_\omega) \quad (2.2)$$

である。

第2高調波強度は、相互作用長 L に対して図2.1の様に变化する。 $\Delta k \neq 0$ の場合、第

2 高調波強度は周期的に振動し、効率的に高調波を取り出すことができない。この振動の半周期をコヒーレンス長 l_c として、次のように定義する。

$$l_c = \frac{\pi}{|\Delta k|} = \frac{\lambda_w}{4} \frac{1}{|n_{2w} - n_w|} \quad (2.3)$$

コヒーレンス長は、 $\Delta k \neq 0$ の場合に、結晶中で発生する高調波がコンストラクティブに足し合わされる最大の結晶長のことである。この場合、コヒーレンス長を超える結晶長では、ディコンストラクティブな位相を持つ高調波が生じ、それまでに発生した高調波を打ち消してしまうために高調波強度は減衰し、振動する構造を持つことになる。

高調波を効率良く増大させるには、図 2.1 にあるように、 $\Delta k = 0$ を達成することが不可欠である。この $\Delta k = 0$ の条件は、位相整合条件と呼ばれ、結晶中に励起された非線形分極から発生した高調波が位相を揃えて足し合わされるための条件である。位相整合条件が満たされている場合の第 2 高調波強度は相互作用長の 2 乗に比例して増大していく。しかしながら、 $\Delta k = 0$ を達成するということが、式 (2.2) にあるように高調波と基本波の屈折率を等しくすることに他ならず、これは屈折率の波長分散のために特別な工夫を行わない限り達成され得ない。

式 (2.1) から波長変換の高効率化の指針を得ることができる。高効率な波長変換を行うためには、以下の条件を満たすことが必要である。

1. 大きな性能指数を持つ材料を用いる $d^2/(n_w)^2 n_{2w}$
2. 位相整合を達成する $\Delta k = 0$
3. 高い基本波パワー密度を実現する P_w/A

性能指数は材料固有の物性値であり、性能指数の大きい非線形材料を使うことが高い変換効率を得ることにつながる。また、高い基本波パワー密度は、導波路構造の導入や共振器などを利用することで実現できる。

2.2 2 次非線形光学材料としての化合物半導体

化合物半導体は、2 次非線形光学材料として優れた性質を持っている。ここでは、化合物半導体の 2 次非線形光学材料としての特性を述べる。

化合物半導体の多くは閃亜鉛鉱構造 (zinc blende 構造) またはウルツ鉱構造 (wurtzite 構造) をとり、中心対称性を欠いているために 2 次非線形光学活性である。閃亜鉛鉱構造は 43m の点群に属し、光学的 2 次非線形性を示す結晶構造のうち最も高い対称性を持つ構造である。閃亜鉛鉱構造の 2 次非線形光学定数 d_{ij} は、

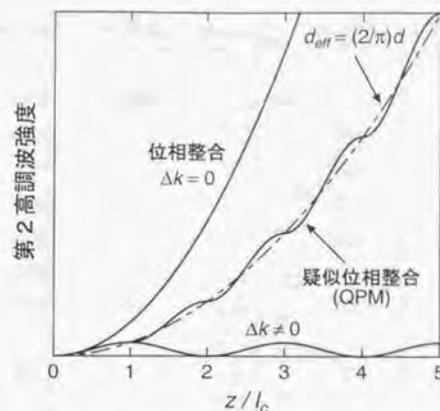


図 2.1: 第 2 高調波強度と結晶長さ

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

である。0 でないテンソル成分はすべて等しい。

一方、ウルツ鉱構造は 6mm の点群に属し、 d_{ij} は、

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

である。

化合物半導体が大きな 2 次非線形光学定数を持つことは古くから知られていたが [4]、 d の正しい絶対値は最近までほとんど確立されていなかった。Shoji らは、いくつかの化合物半導体の 2 次非線形光学定数を詳細に測定し、初めて化合物半導体材料の d 値に関する絶対値スケールを確立している [5]。表 2.1 に報告された 2 次非線形光学定数を引用しておく。

表に示すように、化合物半導体の 2 次非線形光学定数は巨大である。例えば基本波波長 $1.064 \mu\text{m}$ における GaAs の 2 次非線形光学定数 $d_{36} = 170 \text{ pm/V}$ は、最も確立されている 2 次非線形結晶である LiNbO_3 の同じ波長における $d_{33} = 25.2 \text{ pm/V}$ [5] と比較して一桁も大きい。吸収端から遠い、基本波波長 $10 \mu\text{m}$ においても $d = 90 \text{ pm/V}$ と大きな値

d_{ij} (pm/V)		1.548 μm	1.533 μm	1.313 μm	1.064 μm	0.852 μm
GaAs	d_{36}		119		170	
GaP	d_{36}			36.8	70.6	159
α -ZnSe	d_{33}	9.0			12.5	170
	d_{31}	4.8			6.2	8.1
	d_{15}	4.3			5.8	8.0
CdS	d_{33}	14.2		16.8	19.1	
	d_{31}	7.4		8.3	10.1	
	d_{15}	8.0		8.8	10.7	
ZnSe	d_{36}					53.8
CdTe	d_{36}	73			109	

表 2.1: 化合物半導体の 2 次非線形光学定数の絶対値[5]。測定は SHG 法によるものであり、表に示した波長は SHG における基本波波長である。

をとると報告もされている[6]。図 2.2 に、主な非線形光学材料の SHG (基本波波長 1.064 μm) における性能指数を示す。化合物半導体の性能指数は、各種の非線形光学材料の中でも秀でたものである。

化合物半導体を波長変換デバイスの材料として使うメリットは、その光学的非線形性の大きさだけではない。化合物半導体には、これまでに半導体レーザや高移動度トランジスタなどの研究開発において培われてきた、分子線エピタキシー法 (molecular beam epitaxy: MBE)、有機金属気相成長法 (metalorganic vapor phase epitaxy: MOVPE) などの高度に成熟した単結晶薄膜成長技術が確立されている。2 次非線形光学結晶を用いた波長変換では、良質な単結晶を使用することが必須であり、化合物半導体ではその結晶育成技術が既に確立されているのである。また、ヘテロ構造を利用した光導波路の作製が容易であり、リソグラフィ技術などのデバイス作製技術に関する膨大な蓄積がある。非線形光学デバイスの開発において、これらの技術を最大限に駆使することができる。

化合物半導体材料が持つ、他の非線形光学材料を凌駕する最大の優位点は、化合物半導体材料の非線形光学デバイスを半導体レーザとモノリシック集積化することが可能であるという点である。このモノリシック集積化は、全く新しいタイプの高性能でコンパクトなコヒーレント光源の実現につながるものであり、それが産業や分光技術において大きなインパクトを持つことは想像に難くない。

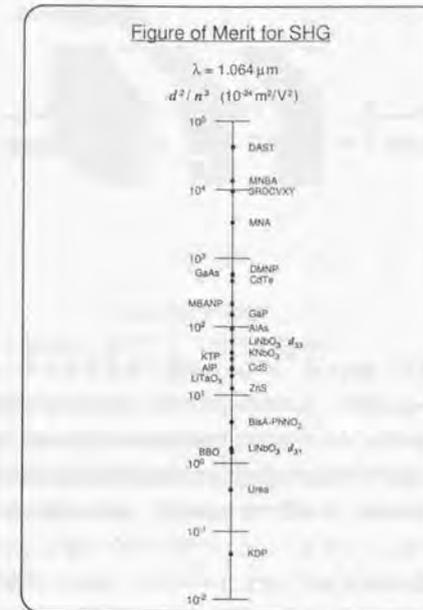


図 2.2: 非線形光学材料の SHG についての性能指数 (基本波波長 1.064 μm)

しかしながら、多くの化合物半導体は光学的に等方的またはほぼ等方的であるため、既存の複屈折を用いた位相整合が不可能であるという欠点を持っている。この光学的等方性の問題は、空間的に非線形性を変調した構造を利用する疑似位相整合 (Quasi Phase Matching: QPM) を達成することで解決できる。

化合物半導体材料の 2 次非線形光学デバイスを実現するためのキーテクノロジーは、この QPM 構造を作製する技術にあると言える。

2.3 疑似位相整合

疑似位相整合法 (Quasi Phase Matching: QPM) は、すべての材料において位相整合を達成することができる強力な手法である。QPM は Bloembergen ら[2]が提案した位相整合法であり、位相不整合量を非線形光学定数または屈折率の空間的な変調構造を利用

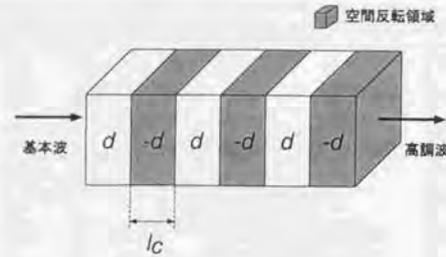


図 2.3: 周期的空間反転構造

して補償するものである。QPM は、複屈折を利用する位相整合手法と異なり、本質的に伝搬方向の制約を持たないため、各非線形材料における非線形光学定数の最大のものを利用することができるというメリットを持つ。最も効率的な QPM は、図 2.3 に示すような、コヒーレンス長ごとに結晶を空間反転させた周期的分極反転構造を用いて達成される。2 次非線形光学定数は 3 階のテンソル量であるために、結晶の空間反転操作により非線形光学定数の符号は反転する。こうすることで、位相整合条件を満たしていない場合のコヒーレンス長を越えた領域で発生するディコンストラクティブな第 2 高調波成分の位相をずらし、既に生じている高調波にコンストラクティブに足し合わせ、高調波強度を増大させることができるのである。図 2.1 に、QPM が達成された場合の相互作用長に対する第 2 高調波強度を示す。

周期的に符号を反転させた 2 次非線形光学定数は、フーリエ級数展開することによって次のように表すことができる [7, 8]。

$$d(z) = \sum_{n=\text{odd}} \frac{4d}{n\pi} \sin(inKz) \quad (2.6)$$

ここで、

$$K = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.7)$$

であり、 Λ は 2 次非線形光学定数の変調周期である。 $n = m$ において、位相不整合量 Δk と変調構造の空間高調波成分が等しくなるとき、つまり、

$$\Delta k = mK \quad (2.8)$$

が満たされる場合に m 次の QPM が達成される。このとき、 $n = m$ 以外の変調構造の空間高調波成分は位相整合に奇与せず、図 2.1 にあるように振動成分として残る。これが疑似的と言われる理由である。

2 次非線形光学定数の変調周期 Λ がコヒーレンス長の 2 倍に等しいとき、

$$\Lambda = \frac{1}{K} = 2l_c = \frac{1}{\Delta k} \quad (2.9)$$

式 (2.8) において $m = 1$ となり、最も効率の良い、1 次の QPM が達成される。このとき、式 (2.6) のフーリエ級数展開の係数から明らかのように、実効的な 2 次非線形光学定数 d_{eff} は、

$$d_{\text{eff}} = \frac{2d}{\pi} \quad (2.10)$$

となり、疑似的でない位相整合条件が満たされている場合に比べ $2/\pi$ だけ小さくなる。

2.4 化合物半導体における QPM 構造

半導体材料の QPM 構造を作製するために、これまでに様々な試みが行われてきた。ここでは、これまでに報告されている化合物半導体における QPM 構造の作製手法をまとめてみる。現在に至るまで、決定的と呼べる手法は確立されていないが、提案された各種の手法におけるアイデアやセンスは、興味深いものであり、本研究においても非常に参考になる。

AlAs/GaAs などのヘテロ構造を周期的に作製することは容易であり、この AlAs と GaAs の非線形光学定数の差を利用する QPM が可能である。Ohashi らは、可視光領域で強い吸収を持つ AlGaAs の 2 次非線形光学定数 d を反射第 2 高調波を用いた手法により決定しており、 $d_{\text{AlAs}}/d_{\text{GaAs}} = 0.2$ と報告している [9]。この組成による d 定数の変化を用いて QPM 構造を作製できる。この AlAs/GaAs QPM を表面発光型青色 SHG デバイスに応用する試みが報告されている [10, 11, 12]。

結晶成長技術が確立している AlGaAs ヘテロ構造を用いた手法は他にも提案されている。AlGaAs 非対称量子井戸構造や電圧を印加した量子井戸構造などには、バルク結晶には存在しない非線形性が誘起される。この新たに出現する非線形性を用いて QPM 構造を作製する提案が報告されている [13, 14, 15]。超格子構造を用いた手法では、SiGe の超格子構造における 2 次非線形性を利用するアイデアも報告されている [16, 17]。ダイヤモンド構造をとるバルクの Si や Ge は中心対称性を持つため、本来 2 次非線形光学不活性であるが、SiGe などの超格子構造を利用することで新たに 2 次非線形性を帯びさせることができる。これらの超格子構造から誘起される光学的非線形性は一般的に小さいものであり、実際にデバイスを作製したという報告は今のところほとんど無い。

結晶成長における特異性を利用した QPM 構造の作製手法も提案されている。GaAs(100) 基板上に直接 CdTe を成長すると CdTe(111) が成長するが、ZnTe を 20 Å 程度成長してから

CdTeを成長するとCdTe(100)が成長するという現象を利用して、CdTe(100)/CdTe(111)周期構造を作製したという研究報告がなされている[18]。また、GaInPのordering[19]を利用し、GaInP(ordered)/GaInP(disordered)QPM構造を波長変換デバイスに応用する提案がなされている[20]。

非線形光学結晶にイオン打ち込みなどを行いアモルファス化することで、結晶に中心対称性を与え、光学的2次非線形を消失させることができる[21]。これを利用して、周期的に非線形性を消失させ、線形/非線形のQPM構造を作製することが可能である。Kühneltらは、ZnSeの光導波路にイオン打ち込みを行い、QPM波長変換素子を作製している[22]。

前述したように、化合物半導体の大きな光学的非線形性を最大限に利用するためには、周期的空間反転構造の実現が必須である。化合物半導体材料において周期的空間反転構造を作製することは容易ではないが、過去にいくつかの提案がなされている。

Thompsonらは、GaAs(111)基板を $100\mu\text{m}$ に研磨したものを裏表交互に並べる手法を提案した[23]。これをさらに発展させたものが、Gordonらの手法であり、研磨した基板を直接接合技術[24]によって貼り合わせることで周期的空間反転QPM構造を作製している[25]。この手法は、赤外域での波長変換技術として、現在でも精力的な研究が続けられている[26]。ただし、この手法はコヒーレンス長が $100\mu\text{m}$ 以上のオーダーである長波長領域でのみ応用可能であるという制限がある。

これらの技術の延長線上にありながらも、短いコヒーレンス長領域にも応用可能な巧妙な手法が提案されている。BellcoreのYooらは、基板貼り付けの手法にフォトリソグラフィプロセスおよびMOCVD再成長などを組み合わせることによって、周期的空間反転構造の作製を行い、 $1.5\mu\text{m}$ 帯におけるAlGaAs-QPMデバイスの作製に成功している[27, 28]。Xuらも、同じ手法を用いてAlGaAs QPMデバイスの作製に成功している[29, 30]。しかしながら、この手法には作製工程に起因する不可避な結晶の劣下やデバイスの設計についての柔軟性に乏しいなどという問題点があり、高性能な波長変換デバイスを実現するためには、結晶を劣下させない、別の手法が必要となっていた。

本研究において独自に提案された副格子交換エピタキシー(sublattice reversal epitaxy)は、エピタキシャル成長において化合物半導体結晶の空間反転を達成する手法である。この手法は、既存の手法に比べより簡易で汎用性の高いものであり、高性能な波長変換デバイスを実現するポテンシャルを有している。

2.5 副格子交換エピタキシーのモデル

閃亜鉛鉱構造における副格子交換エピタキシー

GaAsなどのIII-V族化合物半導体の多くは、その結晶構造として閃亜鉛鉱構造をとる(図2.4)。 $43m$ の点群に属する閃亜鉛鉱構造結晶においては、空間反転操作は[100]軸を中心とする 90° 回転と等価である。また、閃亜鉛鉱構造は、その体対角線方向に $1/4$ だけずれた2つの面心立方格子(副格子)で構成されており、それぞれの副格子は一方がIII族、他方はV族の原子によって占有されているためこの副格子を占有する原子種を入れ換える(副格子交換)ことによって空間反転を実現することができる。しかしながら、通常のエピタキシャル成長においては原子種による強い副格子の選択性のために副格子交換は起こり得ない。

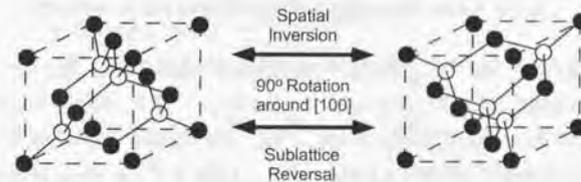


図2.4: 閃亜鉛鉱構造

本研究において初めて提案された副格子交換エピタキシー(sublattice reversal epitaxy)は、エピタキシャル成長中に副格子を交換しようという画期的な手法である。図2.5に、閃亜鉛鉱構造をとるGaAsにおける副格子交換エピタキシーの最もシンプルなモデルを示す。この手法の骨子は、GaAs等のIII-V族化合物半導体のエピタキシャル成長中にSiやGe等のIV族原子を数原子層挿入することで、GaとAsの副格子配列を交換しようというものである。図2.5に示すように、Asで終端したGaAs(100)基板に2原子層のSiを挿入し、再びAs原子層からGaAsを成長させることで、副格子の交換した(黒丸(As)と白丸(Ga)の関係が逆転している)GaAs結晶を成長させることができるのである。モデルを一般化すると、IV族原子層の前後をIII-V族化合物半導体のどちらか1種の原子層(例えば図2.5のように前後ともAs原子層)ではさむ場合には、偶数原子層のIV族原子により副格子交換が達成され、IV族原子層を前後を異種原子層ではさむ場合には奇数原子層のIV族原子により副格子交換が達成される。前述したように、閃亜鉛鉱構造におい

での副格子交換は空間反転と等価な結晶操作であり、その結果、すべての d テンソル要素の符号は反転する。

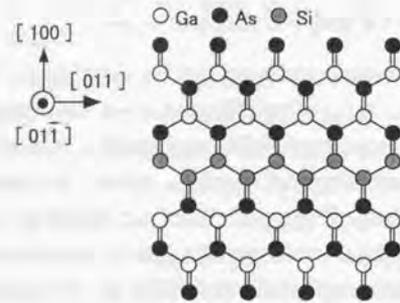


図 2.5: GaAs/Si/GaAs(100) 副格子交換エピタキシーのモデル

副格子交換エピタキシーは、(100)以外の基板方位にも適用できる。例として、GaAs(111)基板上における副格子交換エピタキシーのモデルを図2.6に示す。図のように、GaAs(111)A基板をAsで終端し、2原子層のSiを成長した後、再びAsからGaAsの成長を開始することで、Si層上には副格子配列の入れ替わった、(111)BタイプのGaAs結晶が成長し、空間反転が達成される。このように、他の面方位にも副格子交換エピタキシーは広く適用することができる。

副格子交換エピタキシーは、本研究において独自に提案されたものであるが、Stanford大学のFejerらのグループにおいてもほぼ同じアイデアの研究が開始されている[31, 6]。

ウルツ鉱構造における副格子交換エピタキシー

本研究では扱うことができなかったが、副格子交換エピタキシーのモデルは、6mmの点群に属するウルツ鉱型結晶にも応用することができる。図2.7に、GaNを例としたシンプルなモデルを示す。閃亜鉛鉱構造におけるモデルと同様にNで終端したGaN(0001)基板に2原子層のSiを挿入し、再びNから成長を開始すれば、Si層上のGaNは、基板層に対して、(0001)面を対称面とする対称操作を行った結晶構造となり、0でないすべての d テンソル要素の符号が反転する。

これらの副格子交換エピタキシーのモデルは、理想的な結晶成長が行われた場合につい

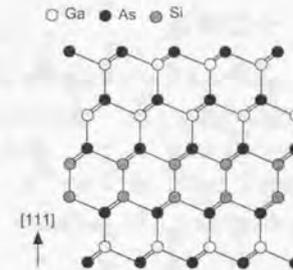


図 2.6: GaAs/Si/GaAs(111) 副格子交換エピタキシーのモデル

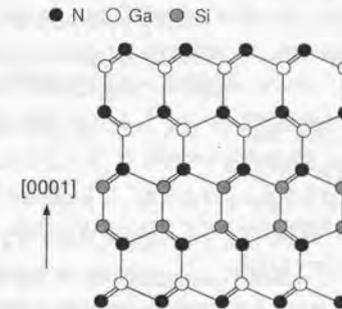


図 2.7: GaN/Si/GaN(0001) 副格子交換エピタキシーのモデル

て考えたものであり、実際には起こるであろう、表面におけるステップの形成やヘテロ界面および膜厚のゆらぎなどは考慮していない。現在の結晶成長技術では、このモデルを正確に再現することは不可能であるが、近い未来にこの理想的なヘテロ構造を実現する革新的な技術が生まれる可能性を否定することはできないだろう。

本研究では、この副格子交換エピタキシーのモデルを出発点とし、III-V/IV/III-Vヘテロ構造における副格子交換の達成を試みた。広義には、本研究は単結晶における原子配列の人工的な制御を目指したものであると言うこともできるだろう。

2.6 III-V/IV/III-V ヘテロ構造

副格子交換エピタキシーは III-V/IV/III-V ヘテロ構造を利用して空間反転した化合物半導体薄膜を成長しようという試みであるが、この III-V/IV/III-V ヘテロ構造は極めて特殊なヘテロ構造であり、ここではその特徴について取り上げる。III-V/IV/III-V ヘテロ構造は、III-V/IV および IV/III-V の2つのヘテロ界面からなり、前者については、Si 基板上の GaAs エピタキシャル成長の観点から多くの研究報告がなされている[32]。

2.6.1 GaAs on Si

Si 基板上の GaAs エピタキシャル成長の実現には多くの利点がある。Si 基板は GaAs 基板に比べ安価で大面積であり、熱伝導率、機械的強度なども優れている。一方、GaAs や AlGaAs などの化合物半導体材料には、HEMT (high electron mobility transistor) などの高速電子デバイスや発光ダイオード・半導体レーザなどの光デバイスなど、Si 材料に無い優れた特徴を持つデバイスが確立されている。この二つの材料の組み合わせは、IC のさらなる高速化や Si 電子デバイスと化合物半導体光デバイスとのモノリシック集積化による光 IC の実現など、産業へ大きなインパクトをもたらす可能性を秘めている。このような背景において多くの精力的な研究がなされており、Si 上に GaAs を成長する際に生じるいくつかの問題があきらかになっている。

polar on non-polar growth

Si や Ge のような非極性物質上に GaAs などの極性物質をエピタキシャル成長する際、非極性物質表面に奇数原子層ステップが存在すると、その上に成長する極性物質の副格子配列が一意に決定されず、Antiphase Domain (APD) が生じる[33]。APD の境界は Antiphase boundary (APB) と呼ばれ、GaAs/Si においては Ga-Ga ボンド面または As-As 面である {111} 面で構成されると考えられている。

Si 基板上の GaAs 成長における APD 発生の様子を図 2.8 に示す。APB をはさんだ2つのドメインは、副格子配列が逆転（図中の黒丸と白丸の配置が逆転）しており、互いに空間反転の関係にある。

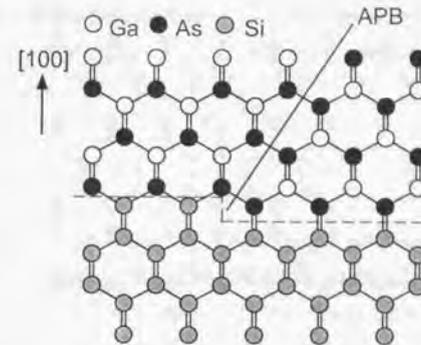


図 2.8: Si 基板上のシングルステップによって発生する APD

格子整合・熱膨張係数の問題

GaAs/Si ヘテロ構造を考えた場合、GaAs と Si の間には約4%の格子不整合がある。この格子不整合により、Si 上の GaAs ヘテロエピタキシャル成長は、Volmer-Weber 型の成長モードとなり、成長の初期段階で3次元成長島が発生する。更に成長を進めていくと、GaAs 薄膜に蓄積されている格子不整合による歪エネルギーが転位を発生させるエネルギーを越え、格子不整合転位 (misfit dislocation) が発生する。格子不整合転位は GaAs 薄膜内を貫通し表面まで達するため、GaAs 薄膜の結晶性は著しく劣化する。また、熱膨張係数の違いは、成長したヘテロ構造を成長温度から室温に戻す際に転位を生じさせる原因となる。本研究で取り扱う GaAs、GaP、Si、Ge の格子定数および熱膨張係数を表 2.2 に示す。格子整合・熱膨張係数整合の両方について、GaAs/Ge が最も優秀な組み合わせである。

	GaAs	GaP	Si	Ge
格子定数 (Å)	5.653	5.451	5.429	5.657
熱膨張係数 ($\times 10^6 / \text{K}$)	6.86	5.3	2.6	7

表 2.2: 格子定数・熱膨張係数

また、これら以外にも、ヘテロ界面における電気的中性の破れから生じる問題も指摘されている[34]。この問題については、実験的にその影響を確認することはできていない。

以上のようなSi上のGaAsヘテロエピタキシャル成長の問題点を解決するために、さまざまなアプローチが提案されている。これらは、副格子交換エピタキシーを実現する上で大いに参考になる。

微傾斜基板の使用

Si上にGaAs成長する際にAPDの発生を抑制するためには、その原因となる奇数原子層ステップを排除する必要がある。清浄化されたSi(100)表面は、通常表面に奇数原子層ステップが存在するため、 (1×2) のダイマーを持つステップテラスと (2×1) のダイマーを持つテラスとが交互に並ぶマルチフェイズな表面となっており、RHEED観察では、これらの重なり合う (2×2) パターンが得られる。しかし、 $[011]$ 方向に微傾斜させたSi(100)基板を使用し、約 1000°C で熱処理すると (2×1) 構造のシングルフェイズパターンが観察される[35]。これは、2種類のステップ(ステップに垂直なダイマーを持つテラスおよび平行なダイマーを持つテラス)のうち、エネルギー的に安定である、ステップに平行なダイマー列を持つステップのみが生き残り、他方のステップが消滅するようにステップがバンチングを起こすためである。このステップバンチングしたSi(100)表面にはダブルステップが形成されるため、APDの発生を抑えられる。

熱処理によってステップバンチングを生じさせなくとも、微傾斜したSi(100)基板を用いることによってシングルメインのGaAsが成長できるという報告がなされている[36]。これは、図2.9に示したように、APDの境界(APB)が傾いた面で構成されているためである。仮に、APBがGa-Ga面のみ(またはAs-As面のみ)で構成されているとすれば、 $[011]$ 方向に微傾斜させたSi(100)基板を使用することで、表面に形成されるステップが揃い、APDが自己消滅しシングルメインのGaAs結晶が得られる。

微傾斜基板の使用は、APDの発生抑制だけでなく、貫通転位の抑制にもつながる。Fangらは、GaAsとSiの間の格子不整合が転位を通じて緩和される状況を断面透過電子顕微鏡(XTEM)観察によって詳細に検討している[37]。格子不整合転位には、GaAs層を表面に向かって貫通していくタイプの転位と、ヘテロ界面内を横に貫通していくタイプの転位があるが、後者のタイプの転位は、主にステップエッジにおいて発生するため、微傾斜基板を用いて多くのステップエッジを形成することが、貫通転位を抑制し結晶性を向上させることにつながるとしている。貫通転位の抑制とAPD発生抑制の観点から、 $[011]$ 方向に 4° 傾斜させたSi(100)基板を使用するのが最適であるとしている。

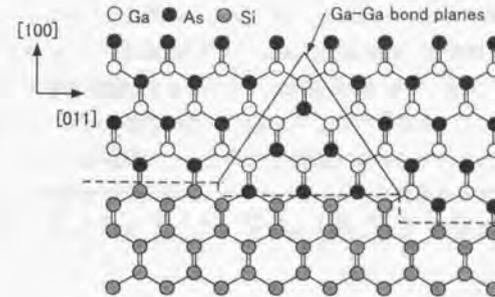


図 2.9: APD 自己消滅の様子

2段階成長

前述したように、Si上のGaAsヘテロエピタキシャル成長では、格子不整合のために3次元的な島状成長となる。発生する3次元島の密度は、核発生の理論から考えると、成長温度が高いほど、成長レートが遅いほど低下する。3次元島の密度が低く、それぞれの島のサイズが大きくなると、表面の平坦性が失われると同時に、ファセットが形成され格子欠陥を発生させやすくなる。これを防ぐために、GaAs成長の初期段階の成長温度を低くする手法が考えられた。この手法は、2段階成長(two-step growth)と呼ばれる。初期成長を低温の 300°C で行うことによって平坦な核形成を実現してから、 600°C での成長に移行することで、鏡面を保ったGaAs薄膜の成長に成功している[38]。成長温度を下げることで、核の形成自由エネルギーは大きくなり、3次元島の密度は大きくなる。それぞれの島のサイズが小さくなることで、表面の平坦性は保たれることになる。

他にも、MEE(Migration Enhanced Epitaxy)[39]を利用した手法[40]や、GaAs/InGaAs歪超格子バッファを採用して貫通転位の抑制を試みる手法[41]、 (211) 面を使用することでAPD発生を抑制する手法[42]などが提案されている。

2.6.2 GaAs/Si/GaAs(100), GaAs/Ge/GaAs(100)

GaAs on Siに関する研究に付随した、GaAs/Si/GaAs(100)ヘテロ構造[43, 44, 45, 46]およびGaAs/Ge/GaAs(100)ヘテロ構造[47, 48, 49]についての研究も行われている。これらの研究報告は、本研究で注目しているヘテロ構造を別の観点から取り扱ったものであ

るが、成長条件や評価方法、評価結果などは非常に参考になる。特に、Adomiらのグループは、18 ÅのSi層を持つGaAs/Si/GaAsヘテロ構造においてSi層上のGaAs結晶が[100]軸を中心として90°回転(空間反転)することをRHEED観察および異方性エッチングによって確認している[44]。また、GaAs/Ge/GaAs(100)においても、20 ÅのGe層上のGaAsが空間反転することをRHEED観察によって観察している[49]。彼らは偶然にもGaAsの空間反転を確認したが、それを2次非線形光学に応用するという発想は持たなかったようである。

第3章

GaAs/Si/GaAs 副格子交換エピタキシー

本研究では、先ずGaAs/Si/GaAsヘテロ構造における副格子交換について検討を行った。このヘテロ構造は、化合物半導体と元素半導体の代表であるGaAsとSiの組み合わせであり、GaAs系MBEチャンパーにあらかじめ用意されているソースを用いて作製できるため、最初に着手することになった。

3.1 MBE 成長

GaAs/Si/GaAsヘテロ構造は、東京大学先端科学技術研究センター・プロセスセンターのVG社製分子線エピタキシー(MBE)装置によって作製した。成長には、固体ソースに通常用いられているK-cellを用いている。Si層の成長には、当初ドーパント用のSiソースを用いていたが、このドーパントセルでは、るつぼの材質(PBN)のために温度を約1250°Cまでしか上げることができないため、Si層の成長レートは約1 Å/hという遅いものであった。研究途中から、Si用高温K-cell(日新電機)を用いることができ、これを用いることによって、レートを14 Å/hまで上げることができた。基板は、GaAs(100)および[011]方向に4°傾斜させたGaAs(100)基板(日立電線)を用いている。

基板前処理

基板前処理は、清浄な基板表面を得るために不可欠なものである。これを怠った場合、表面に残留する油などの不純物により、エピタキシャル成長は不完全なものとなる。GaAs基板は、葉包紙の上で基板ホルダーの形状に合わせ劈開した後、テフロン製のバスケットに入れて処理を行う。劈開時には、GaAs基板の破片で基板表面を傷つけたり、手などの

油で基板を汚染しないように細心の注意を払う。基板処理のためのピンセットやピーカーなどは、メタノール・アセトンなどで良く洗浄されたものを用い、揮発性の溶媒を用いる処理は、すべて換気されたドラフター内で行う。

基板前処理は次のように行った。まず、基板をメタノール→アセトン→トリクロロエチレンの順にリンスする。これらの溶媒の中で、最も洗浄能力の高い溶媒はトリクロロエチレンであり、メタノール・アセトンでのリンスは、この極性の大きく異なるトリクロロエチレンに基板をなじませるための行程である。次いでトリクロロエチレン→アセトン→メタノールの順で3分間の超音波洗浄を各溶媒について3回ずつ行う。毎回、溶媒を新しいものに変えて洗浄を行う。アセトン・メタノールを用いた超音波洗浄は、前段階の溶媒を完全に除去するために行われるものである。その後、純水で10分間流水洗浄を行い、有機溶媒を完全に除去する。純水洗浄後、 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 4:1:1$ (60°C) のエッチャントでエッチングを行う。硫酸 (80 ml) → 水 (20 ml) → 過酸化水素水 (20 ml) の順にエッチャントを混合していく。混合時には100°Cをこえる高温に達することもあるので注意が必要である。また、エッチャントの温度設定を間違えると鏡面を保った表面を得られなくなるため、温度計でエッチャント温度を測定し、60°Cまでエッチャントが冷却されるのを待つ。エッチングは、等方的なエッチャントが行われるように、ピーカーを水平円状に揺らし、エッチャントを攪拌しながら行う。エッチング後には、エッチャントを完全に除去し、清浄な酸化膜を表面に形成するために、純水による流水洗浄を10分間行う。流水洗浄を終えた基板は、清浄なピンセットを用いてろ紙の上に移され、乾燥窒素ブローによって表面の水分を除去する。表面の水分を除去された基板は、清浄なピンセットを用いて基板ホルダーに装着され、MBEチャンバーへ搬入される。MBEチャンバーにロードした基板は、成長室へ搬入する前に、あらかじめ超高真空に保たれた準備室内で約30分間300°Cに加熱され余分な水分などが除去される。

MBE 成長準備

MBE装置の原理や機器構成などについては、参考書に譲り[50, 51]、ここではMBE成長の基本的な準備手順について述べる。MBE成長に至るまでには、(1) 液体窒素 (LN_2) の導入 (2) セルの脱ガス (3) flux 測定 (4) 基板搬入 (5) As 温度上昇 (6) 基板酸化膜除去という行程がある。

1. 液体窒素 (LN_2) の導入

MBE成長を行う際に先ず行うことは、シュラウドへの液体窒素 (LN_2) の導入で

ある。 LN_2 導入前には、質量分析器 (Q-Mass) を用いてチャンバー内の残留ガスを観察し、リークなどの異常が無いことを確認する。 LN_2 導入開始後、 LN_2 シュラウドが冷却され、チャンバー内の圧力が低下していくことを確認する。シュラウド出口における N_2 の温度が室温程度に低くなっていることを確認して、成長に使用するセルの温度を上昇させる (Asセルはこの段階では昇温しない)。

2. セルの脱ガス

使用するセルの脱ガスを行うために、使用温度より30°C程度高い温度まで昇温させ、20分間以上保持しておく。このとき、適当にシャッターの開閉を行い脱ガスの効率を良くする。チャンバー内の圧力が安定したら、セル温度を使用温度まで下げ、fluxの測定を行う。

3. flux 測定

使用するソースのfluxを測定し成長レートを決定する。測定に使用するフィラメントはあらかじめ通電しておき、安定した測定が行えるようにしておく。flux測定では、それぞれのソースシャッターの開閉を行い、正味のflux値を測定する。得られたflux値と過去に得られた成長レートのデータから成長レートを算出する。東京大学先端科学技術研究センター・プロセスセンターのMBE装置では、Gaソースの温度が980°Cの時、 $\sim 3.0 \times 10^{-7}$ torrのfluxが得られ、この時の成長レートは ~ 8000 Å/hであった。また、高温Siセルの温度は1350°Cに設定した。Siのfluxは、バックグラウンド圧と同程度またはそれ以下であるために測定できなかった。flux値は空素換算などを行っていない実測値を表記している。

4. 基板搬入

flux測定が終了した段階で基板を準備室から成長室へ移す。この段階では、基板温度は300°C程度に保持し、昇温は行わない。

5. As 温度上昇

基板搬入後、Asソースの温度を上昇させる。Asソースのflux測定は、他のソースに比べflux量が多く、フィラメントに大きな負荷をかけるため、成長毎時に行わないようにする。そのため、事前にAsソースのfluxとチャンバーのバックグラウンド圧力との関係を測定しておき、バックグラウンドの圧力を測定することでAsのflux量を概算する。東京大学先端科学技術研究センター・プロセスセンターのMBE装置では、Asソースの温度が約260°Cの時、 $\sim 1.0 \times 10^{-5}$ torrのfluxが得られ、この時のバックグラウンド圧力は、 $\sim 1.0 \times 10^{-6}$ torr程度であった。

6. 酸化膜除去

As ソースの昇温が終了し、バックグラウンド圧力が安定した段階で、基板温度を上昇させる。As の供給量が少ない状況で基板温度を上昇させると、基板からの As 抜けが起こるので注意しなければならない。GaAs 基板における酸化膜除去の温度は 580°C (基板自体の温度) であると知られており、この温度を RHEED パターンの変化を観察することによって決定することができる。基板温度を上昇させ、酸化膜除去温度に達すると、基板表面は清浄な (100) 面が露出する。このとき、RHEED 観察では、それまでの曖昧なハローパターンから、はっきりとしたスポットが得られるようになる。

説明に用いた参考数値は、使用したチャンパーにおける典型的な値であり、装置の機器構成に大きく依存するものであるため、他の MBE チャンパーにおいても適用されるべき値ではない。特に、ソース温度や基板温度については、熱電対が表示する温度と、ソースおよび基板自体の温度とに大きく誤差があるのが普通である。参考までに紹介したセル温度などは、熱電対が示した温度であり、値の絶対値自体にはほとんど意味が無い。

ヘテロ構造の成長

成長は次の様な手順で行った (図 3.1)。まず、As 雰囲気中において、 580°C で酸化膜を除去した後、 600°C で 10 分間のアニールを行い、GaAs バッファ層を 580°C で約 2000 \AA 成長する。 600°C で 10 分間アニールを行った後、基板温度を 500°C に下げ、As ソースシャッターを閉じ、基板温度 500°C で Si 層 ($1 \text{ \AA} \sim 10 \text{ \AA}$) の成長を行った。Si 層上の GaAs 成長では、2.6.1 で述べた 2 段階成長を採用した。Si 層成長後に、As prelayer を形成するために、再び As ソースシャッターを開け、基板温度 450°C (高温) または 300°C (低温) で初期成長層である 300 \AA の GaAs を成長した。その後、一旦成長を中断し、基板温度 580°C に上げ、 8000 \AA の GaAs 層を成長した。GaAs 層および Si 層の成長速度は、それぞれ 8000 \AA/h および 14 \AA/h であった。成長レートは、AlAs/GaAs 超格子構造および GaAs/Ge 超格子構造を作製し、この試料を用いた X 線回折測定によって決定している [52]。

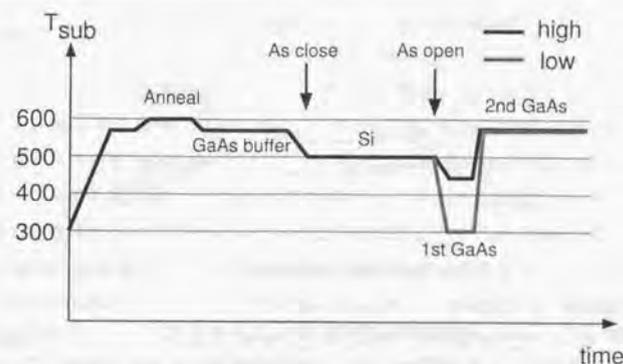


図 3.1: GaAs/Si/GaAs ヘテロ構造の成長手順

3.2 RHEED 観察および異方性エッチングによる評価

RHEED 観察

成長を行ったヘテロ構造について、反射高速電子線回折 (reflection high energy electron diffraction: RHEED) 観察による評価を行った。RHEED 観察では、エピタキシャル薄膜の表面再構成を反映したパターンを得ることができ、このパターンからエピタキシャル薄膜の結晶方位を特定することが可能である。また、観察される RHEED パターンから成長モードや成長メカニズムなどに関する情報も得ることができる。

RHEED 観察は、成長を一旦中断し、 $[011]$ 方向および $[0\bar{1}1]$ 方向に電子線を照射しながら行う。このため、基板における結晶方位の関係をあらかじめ知っておく必要がある。使用した日立電線製の GaAs 基板には、円形の基板に 2 箇所だけフラットな部分があり、一つが $[011]$ 方向を示すオリエンテーションフラット (大きなフラット) であり、もう一つが $[0\bar{1}1]$ 方向を示すインデックスフラット (小さなフラット) である。これらの印を参考に方位を決定しておき、観察時に基板位置を直接観察することで、どちらの方位の RHEED パターンを観察しているか判断する。また、オフ基板を用いた場合には、 $[011]$ 方向と $[0\bar{1}1]$ 方向とで、RHEED パターンの様子が異なり、オフ方向の RHEED パターンは、鏡面反射点の場所が中心からずれる。これにより、オフ基板を用いた場合は、自分がどちらの方位の RHEED パターンを観察しているかを容易に判断することができる。

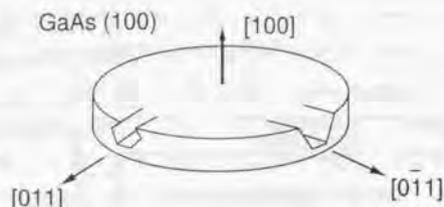


図 3.2: GaAs(100) における異方性エッチング

RHEED パターンは、基板の回転角や電子線に対する方位角によって見え方が多少異なる。基板方位が正しいことを確認したら、基板の回転角と方位角を微妙にずらし、はっきりとしたパターンが得られるように調整を行う。

異方性エッチング

作製したヘテロ構造において、Si 上の GaAs 層が副格子交換しているかを評価するために、異方性エッチングにおけるメサ形状観察を行った。GaAs(100) 基板において、表面反応律速のエッチングを行うと、ストライプマスクを作製した方向によって、エッチングプロファイルに異方性が生じ、この形状によって結晶方位を同定することができる [53, 54, 55]。GaAs(100) 面における異方性エッチングでは、図 3.2 に示すように、 $[0\bar{1}1]$ 方向のストライプでは順メサ形状が、 $[01\bar{1}]$ 方向のストライプでは逆メサ形状が観察される。この現象は、GaAs 結晶におけるエッチング速度が格子面によって異なることから生じる。エッチング速度は、 $(111)A < (100) < (111)B$ であることから、 $(111)A$ 面が残り、図 3.2 中にあるようなエッチングプロファイルが形成される [54]。エッチングプロファイルは使用するエッチャントによって微妙に異なる。本研究で使用したエッチャントは $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O = 8:1:1$ ($3^\circ C$) であり、 $[0\bar{1}1]$ 方向へひいたストライプマスクを用いた。表面反応律速エッチングであるため、エッチング時に攪拌を行わない。ストライプマスクの作製方法は、6.1.2 で述べる。以上のような評価方法で、Si の膜厚を 2 Å から 10 Å まで変化させたヘテロ構造の評価を行った。

3.2.1 評価結果

GaAs/Si/GaAs ヘテロ構造の性質は、Si 中間層の膜厚により大きく二つに分けることができる。Si 層が薄い場合、GaAs 上に成長する Si は、引っ張り歪を受けながら GaAs の格子定数で成長する (pseudomorphic Si)。さらに、Si 層の膜厚を増加させると、Si 層内に蓄えられた歪のエネルギーが貫通転位を生じさせるのに必要なエネルギーを上回り、Si 層は格子不整合転位を生じさせて自らの格子定数に戻る。これを緩和と呼び (relaxed Si)、この膜厚を臨界膜厚 (critical thickness) と呼ぶ。GaAs 上の Si ヘテロエピタキシャル成長における臨界膜厚は、約 9 Å であると考えられる。評価結果は、臨界膜厚を覆った pseudomorphic Si 層と relaxed Si 層とで大きく異なるものとなった。ヘテロ成長およびその評価は、2 種の基板に対してすべて均等に行われたものではない。これから紹介する結果はすべてオフ基板のものであり、(100) 基板については、そのつどコメントしていく。

pseudomorphic Si

Si 層が薄い場合、特に 2 ~ 6 Å の場合、Si 層の影響は全く見られなかった。表 3.1 に、観察された RHEED パターンをまとめた。GaAs バッファーでは、As 過剰雰囲気中で通常観察される (2×4) 構造が観察された (図 3.4(a))。Si 層を成長しはじめると、1 ML までは (1×2) 構造が観察され、1 ML を過ぎると (2×2) 構造へと変化した。この (2×2) 構造は、 (1×2) と (2×1) の重ねあわせであり、Si 層表面には、奇数原子層のステップが生じていると考えられる [36]。Adomi の研究報告においてもこの (2×2) 構造が観察されている [43]。彼らは、Si 層成長終了後の As の照射を開始した時点で、この (2×2) 構造が (3×1) 構造に変化したと報告しているが、本実験では As 照射による RHEED パターンの構造変化は観察されなかった。

2 ~ 6 Å の膜厚の Si 層上の GaAs ヘテロエピタキシャル成長では、Si 層の表面再構成 ((1×2) 構造または (2×2) 構造) および初期成長温度に関わらず、直ちに (2×4) 構造を示した。これは、基板と同じ副格子配列の GaAs 層が成長していることを示しており、Si 層が薄い場合には副格子交換は生じないことがわかった。また、異方性エッチングでは、順メサの形状が観察され、やはり基板層と同じ副格子配列であることが確かめられている。図 3.3(a) に 2 Å の Si 層を中間層として用いたヘテロ構造における異方性エッチングの結果を示す。メサ形状は順メサであり、Si 層の影響は全く見られない。

Si 層の厚さが 6 ~ 9 Å の場合には、やはりどの条件においても副格子交換は生じなかったが、Si 層上の GaAs 成長の際に観察された RHEED パターンに違いが見られた。Si 層上

にGaAsの成長を開始すると、RHEEDパターンは3次元成長を示すスポット状のパターンとなった。観察されたスポット状パターンを図3.4(b)に示す。このスポット状パターンは、約1000 ÅのGaAs層を成長するまで継続し、その後次第にストリーク状に変化する。スポット状のパターンでは、表面再構成を示す2倍や4倍などの超構造をはっきりと識別できないため、この段階でGaAs結晶がどのような結晶方位を持っているかを判断することができなかった。その後、約2000 ÅのGaAs層を成長した段階で表面再構成を識別できるようになり、観察されたRHEEDパターンは、バッファー層と同じ(2×4)構造であった。

異方性エッチングでは、順メサの形状を示したものの、エッチングプロファイルにはギザギザな波状の荒れがあらわれた。図3.3(b)に異方性エッチングの結果を示す。

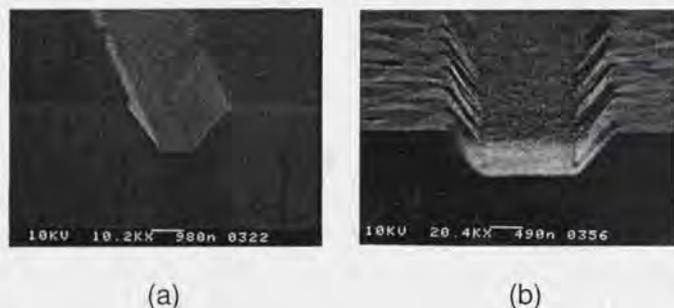


図3.3: 異方性エッチングの結果 (a) Si 2 Å (b) Si 6 Å

この6~9 ÅのSi中間層を用いた場合に観察されたスポッティなRHEEDパターンおよび荒れたエッチングプロファイルは、Si層において緩和が始まったことによるものと考えられる。Si層の緩和がはじまったことにより、SiとGaAsとの間に格子不整合が生じ、GaAs成長はVolmer-Weber型の成長様式となる。このために生じた3次元島を反映してスポット状のRHEEDパターンが観察され、かつ、3次元成長によるモホロジーの悪化のためにエッチング形状に荒れが生じたものと考えられる。

以上の結果は、傾斜(100)基板および(100)基板について同じものであった。pseudomorphic Si層の場合、Si層上に形成されるステップは、Si層上のGaAs成長に対して影響を持たないと考えられる。また、得られたRHEED観察の結果は、同様のMBE成長およびRHEED観察を行ったAdomiらの結果と良く一致している[43]。

	RHEED pattern
GaAs buffer	(2×4) 順メサ
Si < 1 ML	(1×2)
Si > 1 ML	(2×2)
GaAs	(2×4)

表3.1: pseudomorphic Siの場合に観察されたRHEEDパターン

relaxed Si

Si層が10 Åの場合にはSi層は完全に緩和しており、得られた結果はpseudomorphic Siの場合と大きく異なるものであった。表3.2, 3.3に観察されたRHEEDパターンを示す。GaAsバッファーおよびSi層において観察されたRHEEDパターンはpseudomorphic Siの場合と同じであった。しかし、Si上のGaAs成長は、初期成長温度によって異なる結果が得られた。

Si上のGaAs成長は、Si層が完全に緩和しているために、Volmer-Weber型の3次元成長となり、それを反映したスポッティなRHEEDパターンが観察されたが、約2000 Åを過ぎたあたりから構造はストリーキーに変化し、初期成長が低温の場合基板層と同じ(2×4)構造が観察され、高温の場合には基板層の構造を[100]軸を中心に90°回転した(4×2)構造が観察された。観察された(4×2)構造を図3.4(c)に示す。前述した閃亜鉛鉱構造の性質により、この90°回転は空間反転と等価であるため、この観察結果はSi層上のGaAs層において副格子交換が達成されていることを示している。Adomiらの報告においても、18 Åのrelaxed Siの場合に副格子交換が観察されている。彼らのSi層上GaAs成長は、560°Cで行われており、本実験における高温成長に相当すると考えられ、結果は良く一致していると言える[44]。なお、観察されたスポットパターンでは、表面再構成を示す構造を観察することができず、この段階でGaAs結晶がどのような結晶方位を持っているかなどの情報を得ることはできなかった。仮に、この段階でGaAsがマルチドメインになっているとすれば、(2×4)構造と(4×2)構造の重ね合わせである(4×4)構造が観察されるはずであろう。

本実験では、Ga prelayerを用いたヘテロ構造の成長も行った。成長手順は、Si層成長後にGa原子を1 ML供給し(Ga原子は再蒸発せずに堆積してしまうので1 ML以上供給できない)、次いでAsソースシャッターを開きGaAs層の成長を開始するというものであったが、RHEED観察および異方性エッチングの結果はAs prelayerのものと同じで

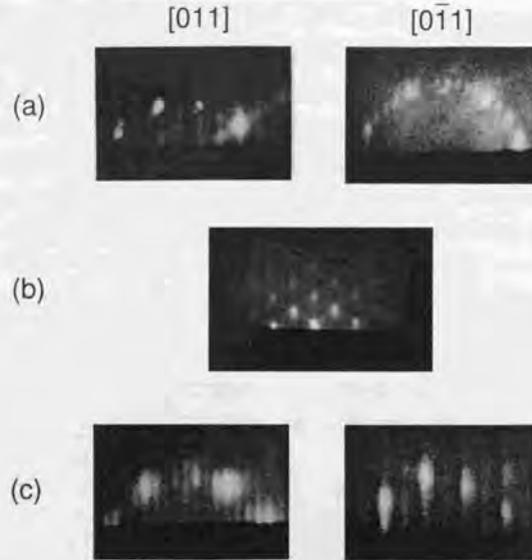


図 3.4: (a) バッファ層において観察された (2×4) パターン、(b) 6 \AA より厚い Si 中間層上の GaAs 成長を開始した直後に観察されるスポッティパターン、(c) Si 10 \AA の中間層上の GaAs 層において観察された (4×2) パターン。

あった。しかしながら、Si 層成長中および成長終了時におけるチャンバー内のバックグラウンド As 圧が $\sim 1.0 \times 10^{-8}$ torr 程度あり、Ga prelayer を形成する前にバックグラウンドに存在する As 原子によって As prelayer が既に形成されてしまっていた可能性が高いため、この結果の信頼性は乏しいと言わざるを得ない。確実に Ga prelayer を形成するためには、GaAs 層の成長と Si 層の成長を異なるチャンバーにおいて行うことが必要であろう。

この副格子交換が達成された試料について、異方性エッチングを行ったところ、エッチングプロファイルは逆メサ形状となった。図 3.5 に異方性エッチングの結果を示す。Si の緩和によって、貫通転位が多く発生しているためにエッチングプロファイルは非常に荒れているが、確かに逆メサの形状を示している。また、図 3.5 中に矢印で示した部分は、Si 層を貫通して基板層がエッチングされた領域であり、この部分では順メサ形状が観察されている。使用しているエッチャントは Si 層に対して活性ではないため、Si 層においてエッチストップがかかるが、部分的に Si 層が薄い領域ではエッチングが基板層にまで達する。

この基板層が示す順メサは、Si 層上の GaAs 薄膜が基板に対して 90° 回転している、すなわち副格子交換が達成されている確かな証拠である。

(100) 基板では Si 10 \AA の中間層および高温初期成長での成長を行い、その評価を行った。RHEED 観察および異方性エッチングの結果、オフ基板を用いた場合と同じく副格子交換が達成されたことを確認した。

	RHEED pattern
GaAs buffer	(2×4)
Si < 1 ML	(1×2)
Si > 1 ML	(2×2)
GaAs < 2000 \AA	spotty pattern
GaAs > 2000 \AA	(2×4)

表 3.2: Si 10 \AA ・低温初期成長の場合に観察された RHEED パターン

	RHEED pattern
GaAs buffer	(2×4)
Si < 1 ML	(1×2)
Si > 1 ML	(2×2)
GaAs < 2000 \AA	spotty pattern
GaAs > 2000 \AA	(4×2)

表 3.3: Si 10 \AA ・高温初期成長の場合に観察された RHEED パターン

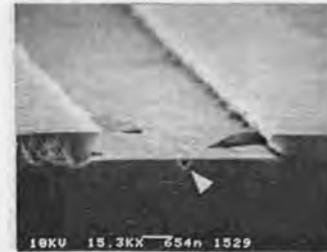


図 3.5: 10 \AA の Si 中間層を用いた GaAs/Si/GaAs ヘテロ構造の異方性エッチングの結果

3.3 反射第2高調波測定による評価

副格子交換が達成された GaAs 層の非線形光学特性について、反射第2高調波強度測定を用いた評価を行った。反射第2高調波は、可視領域で強い吸収を持つ化合物半導体の光学的2次非線形性を調べる有力な手段である[56, 57]。測定に使用したウェッジ状の副格子交換 GaAs 層を持つヘテロ構造は、MBE 成長において基板回転を停止させることにより、flux の不均一性を利用して作製した[9](図3.6)。基板は [011] 方向に 4° 傾斜させた GaAs (100) 基板を用い、10 Å の Si 中間層をはさんだヘテロ構造を作製した。Si 層上の GaAs 膜厚分布は 1000 Å ~ 2000 Å であり、走査電子顕微鏡 (scanning electron microscopy: SEM) 観察によって確認している。図3.7に測定系を示す。基本波光源として、Q-スイッチ Nd:YAG レーザ (パルス幅 100 ns、繰り返し周波数 1 KHz、ピークパワー 10 KW) を用いた。s 偏光の基本波を試料表面に対して 45° の角度で入射し、反射第2高調波の p 偏光成分を測定した。測定では、試料を膜厚分布方向に移動させることで基本波が入射する領域の副格子交換 GaAs 層の膜厚を変化させた。図3.8に、反射第2高調波強度の膜厚依存性を示す。測定された反射第2高調波強度は、周期約 700 Å で振動する構造を持っている。この振動は基板から発生する第2高調波と副格子交換 GaAs 層から発生する第2高調波との干渉効果によって生じたものであり、その半周期はコヒーレンス長 $\pi/(k_{2\omega} + 2k_\omega) = 350 \text{ \AA}$ の計算値と良く一致している。この干渉効果は、副格子交換が達成されていない場合には生じることはなく、反射第2高調波強度の膜厚依存性はほぼフラットな結果を示した。なお、Si と GaAs の基本波波長における屈折率はほぼ等しいため、ヘテロ界面における多重反射の影響はほとんど無いということも付け加えておく。この結果は、副格子交換によって GaAs 結晶の2次非線形光学定数の符号が確かに反転していることを示している。

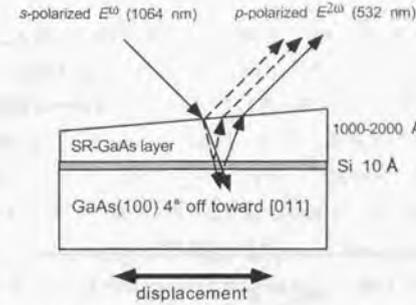


図3.6: 作製したウェッジ型試料

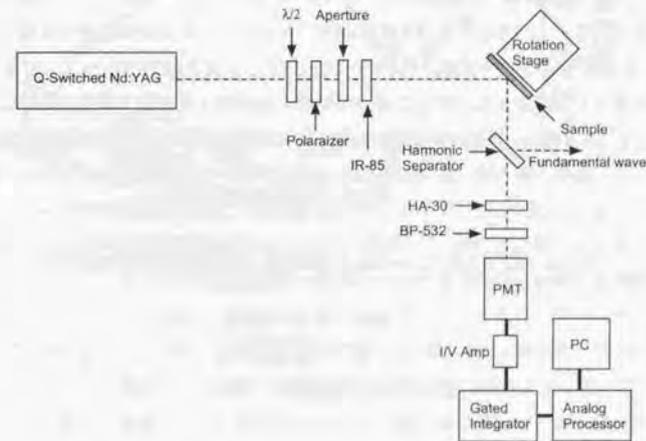


図3.7: 反射第2高調波強度測定系

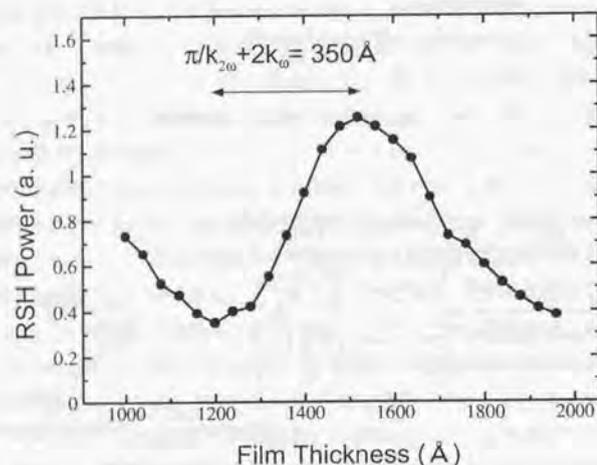


図 3.8: 副格子交換 GaAs 層からの反射第 2 高調波強度の膜厚依存性

3.4 透過電子顕微鏡観察による結晶性の評価

成長した副格子交換 GaAs エピタキシャル薄膜の結晶性を評価するために、断面透過電子顕微鏡 (XTEM) 観察を行った。XTEM 観察は、東京大学総合試験所の超高压電子顕微鏡で行い、観察用試料の作製は東京大学工学部マテリアル工学科市野瀬研究室において行った[58]。観察に使用した試料は、[011] 方向に 4° 傾斜させた GaAs(100) 基板上に、10 Å の Si 中間層を用いたヘテロ構造であり、副格子交換が達成されている。図 3.9 (a), (b) に GaAs/Si/GaAs ヘテロ界面の (011) 断面暗視野像を示す。暗視野像観察に用いたブラッグベクトルはそれぞれ (a) $g = (200)$ および (b) $g = (\bar{2}00)$ である。また、ヘテロ界面についての詳細な観察を行うために、格子像観察も行った。図 3.10 にヘテロ界面の格子像を示す。これらの観察像に示されるように、副格子交換 GaAs 層には高密度の貫通転位が生じていることがわかる。この貫通転位は、GaAs と Si の間にある約 4% の格子不整合のために、ヘテロ界面で生じた格子不整合転位であり、これによって副格子交換層の結晶性は著しく損なわれてしまっている。

$g = (200)$ を用いた暗視野像観察において、APB はコントラストを持つことが知られている[59]。また、反転した $g = (\bar{2}00)$ の回折ベクトルを用いた暗視野像では、 $g = (200)$ を用いた場合の暗視野像に対して、動力学的回折効果により APD のコントラストの明暗が逆転する。これらの現象を利用して、APD の形状を観察することができる[60, 61]。APB (または APD) に関する情報は、副格子交換のメカニズムを知る上で重要であるため、本実験においても、この手法を用いて APD の観察を試みた。図 3.9 (a), (b) は、互いにブラッグベクトルを反転させて観察した暗視野像である。図に明らかなように、ヘテロ界面上のいくつかの領域では、二つの観察像でコントラストが逆転している。これは、副格子交換 GaAs 層の初期段階において、APD が生じていることを示している。しかしながら、これらのコントラストは観察試料の膜厚分布や格子不整合に起因する薄膜内の歪みなどによっても生じるために、APD の形状に対応するコントラストをはっきりと区別することができなかった。また、格子像においては、Ga 原子と As 原子のペアが一つの点状コントラストとして観察されるため、観察像から副格子配列を決定することはできない。仮に、二つの原子の質量が大きく異なるものであれば、高分解能格子像観察における点状コントラスト (俗にダンベルと呼ばれる) は非対称性を帯び、副格子配列を決定することが可能であるが (SiC 中の Si 原子と C 原子は超高分解能格子像観察において識別されている)、GaAs の場合、Ga 原子と As 原子の質量が非常に近いため、格子像観察による副格子配列の決定は極めて難しいと言える。

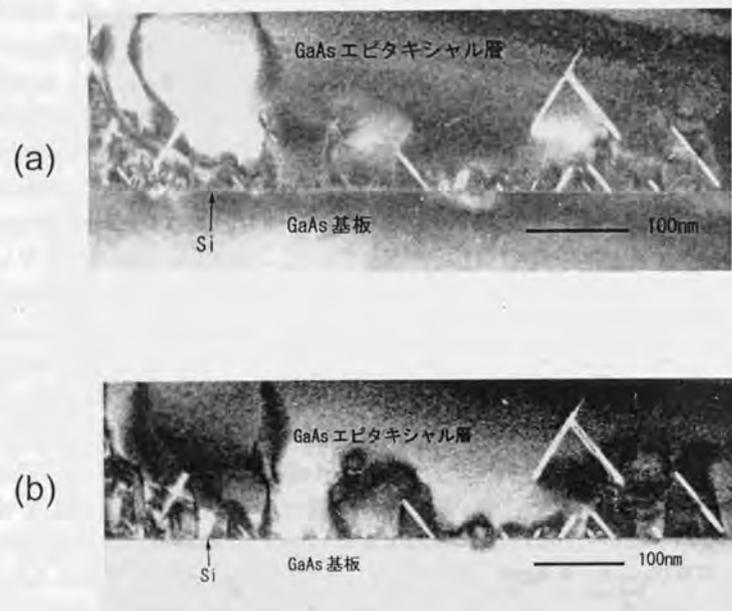


図 3.9: GaAs/Si/GaAs ヘテロ構造断面の暗視野像。(a) $g = (200)$, (b) $g = (\bar{2}00)$ 。

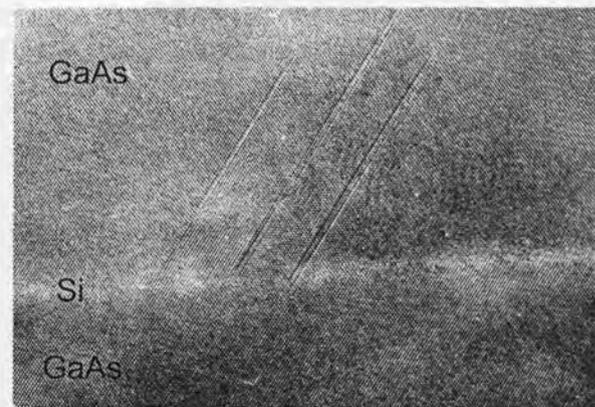


図 3.10: GaAs/Si/GaAs ヘテロ構造断面の格子像

3.5 GaP/Si/GaP 副格子交換エピタキシー

副格子交換層の結晶性改善を目指して、Si と格子整合する GaP 結晶を用いた副格子交換エピタキシーに着手した[62]。GaP/Si/GaP ヘテロ構造は、先端科学技術研究センター・プロセスセンターの VG 社製ガスソース分子線エピタキシー (GS-MBE) 装置によって作製した。基板には、GaP(100)、[011] 方向に 4° 傾斜させた GaP (100) 基板、 $[0\bar{1}1]$ 方向に 4° 傾斜させた GaP (100) 基板を用いた。基板の前処理として、Si の場合と同様の有機洗浄と $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 4:4:5$ による 5 分間のエッチングを行った。成長は次のような手順で行った。まず、基板酸化膜を除去した後、GaP バッファー層を 2000 Å 成長する。次に、基板温度を 350°C まで下げ、P ソースシャッターを閉じてから Si 層の成長を行う。Si 層成長後は、P ソースシャッターを開け、初期成長温度 (450°C または 615°C) まで基板を上げる。各初期成長温度において 500 Å の初期 GaP 層の成長を行った後、4000 Å の GaP 層を 615°C で成長した。成長速度は GaP および Si について、それぞれ 4000 Å/h および 10 Å/h であった。このような成長手順において GaP/Si/GaP ヘテロ構造作製し、中間層である Si 層の膜厚を変化させて副格子交換が達成される条件を調べた。RHEED 観察の結果、Si を 25 Å 以上成長し、かつ初期 GaP 成長を 450°C で行った場合に 2 種類のオフ基板において副格子交換 GaP 層が成長することがわかった。

GaP/Si/GaP ヘテロ構造については、副格子交換の達成される成長条件を見出したものの、実験の試行回数が少なかったため、結晶性などの詳細な評価を行うまでには至らなかった。

3.6 まとめ

GaAs/Si/GaAs(100) 構造および GaP/Si/GaP(100) ヘテロ構造において、副格子交換した結晶の成長に成功した。Si を用いた GaAs(100) 上の副格子交換では、Si と GaAs の格子不整合による高密度の貫通転位が発生し、デバイス应用到に十分な結晶性を得ることができなかった。しかしながら、豊富な研究報告がある GaAs/Si ヘテロ構造に着手したことは、副格子交換のエピタキシーを技術的に確立する上で非常に参考になった。これによって、次に着手した GaAs/Ge/GaAs ヘテロ構造における副格子交換エピタキシーでの、結晶成長および評価方法の指針や副格子交換のメカニズムについての手掛かりを得ることができたと言える。GaP/Si/GaP での副格子交換エピタキシーは、格子整合系であるために良質な副格子交換 GaP 層を成長できる可能性を秘めており、GaAs とは異なる波長領域で

の応用も期待される。副格子交換層成長の条件が確立された場合、非常に興味深い系となるはずである。

第 4 章

GaAs/Ge/GaAs 副格子交換エピタキシー

副格子交換 GaAs 層の結晶性を改善するために、格子整合系である GaAs/Ge/GaAs ヘテロ構造に着手した。GaAs と Ge は、2.6.1 で述べたように、格子定数だけでなく熱膨張係数も整合する理想的な組み合わせである。GaAs/Ge/GaAs 副格子交換エピタキシーでは、GaAs (100) 基板に加え、新たに GaAs (111) 基板における副格子交換も試みた。GaAs(111) 基板は、表面発光型のデバイス応用として非常に有望な結晶方位である。また、GaAs(111) 面は、表面に等価でない 2 種類のサイトを有するため、ダブルステップを形成する可能性が高く、APD を全く含まない副格子交換層の成長が可能ではないかと考えたためである。

4.1 GaAs/Ge/GaAs (100) 副格子交換エピタキシー

4.1.1 MBE 成長

GaAs/Ge/GaAs ヘテロ構造の作製には、東京大学工学部物理工学科伊藤良一研究室（後に近藤高志研究室へ移設）所有のアネルバ社製 MBE 装置を用いた。基板として、ノンドープ GaAs(100)、日立電線 [011] 方向に 4° 傾斜させたノンドープ GaAs (100) 基板、[0 $\bar{1}$ 1] 方向に 4° 傾斜させたノンドープ GaAs(100) 基板を用いた。この実験では、傾斜角度の小さい、[0 $\bar{1}$ 1] 方向に 2° 傾斜させた GaAs(100) 基板も用いた。4° という基板傾斜角度は、GaAs/Si について最適化されたものであり、比較的大きな傾斜角度である。傾斜角度が大きくなると、表面にはファセットが形成されやすくなり、成長は GaAs(100) 基板とは異なるステップフロー成長となる。2° の傾斜角度を採用したのは、できるだけ GaAs(100) 基板に近い成長条件を達成することが結晶性の向上につながると考えたからである。

基板前処理

基板前処理は、3.1と同様に行った。ただし有機洗浄に関しては、発ガン性物質であるトリクロロエチレンの使用を控えるために、前述した有機溶媒による洗浄の代わりに、セミコクリーン（フルウチ化学）による超音波洗浄を5分間2回行った。セミコクリーンの使用は、結晶成長の結果に何ら影響を与えなかった。

MBE 成長準備

MBE 成長の準備行程は3.1で述べたものと基本的に同じである。ただし、異なる MBE チャンバーを使用しているために、成長に使用する flux などが多少異なる。参考までに使用した条件を述べておく。Ga については、セル温度が約 920°C において $\sim 1.0 \times 10^{-7}$ torr 程度の flux が得られ、この時の成長レートは $\sim 1 \mu\text{m}/\text{h}$ であった。Ge ソースでは、セル温度約 1150°C において、 $\sim 3.0 \times 10^{-9}$ torr の flux が得られ、この時の成長レートは $250 \text{ \AA}/\text{h}$ であった。また、As ソースについては、 $\sim 1.0 \times 10^{-5}$ torr の flux を得るために、 $160^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ の昇温が必要であり、この値はソースの残量などによって大きく異なるものとなった。このときのバックグラウンド圧力は、 $\sim 3.0 \times 10^{-7}$ torr であった。

ヘテロ構造の成長

ヘテロ構造の成長は以下のような手順で行った（図4.1）。まず GaAs バッファー層を 580°C で約 2000 \AA 成長した後、即座に基板温度を 450°C に下げた。Ge 層の成長のために、As ソースシャッターを閉じ、Ge 層（ $1 \text{ \AA} \sim 100 \text{ \AA}$ ）の成長を行った。Ge 層成長後に、As prelayer を Ge 層上につくるため、再び As ソースシャッターを開け、その後基板温度を 580°C まで上昇させた。基板温度が上昇した時点で、Ga ソースシャッターを開き、 8000 \AA の GaAs 層を成長した。このヘテロ成長においては、格子整合系であることから2段階成長は採用していない。GaAs 層および Ge 層の成長速度は、それぞれ $8000 \text{ \AA}/\text{h}$ および $250 \text{ \AA}/\text{h}$ であった。成長レートは、GaAs(100) 基板上に GaAs/AlAs/GaAs(100) ヘテロ構造を成長し、エリブソメトリー法によって測定した各層の厚さから決定した。また、Ge の成長レートも Ge/GaAs(100) 構造を作製し、エリブソメトリー法によって測定した Ge 層の厚さから決定している。

以上のようなヘテロ構造の成長について、Si の場合と同様に、Ge の膜厚などを変化させ副格子交換が達成される条件を調べた。

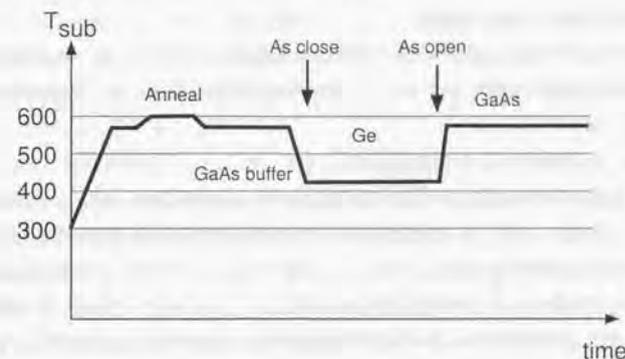


図4.1: GaAs/Ge/GaAs ヘテロ構造の成長手順

4.1.2 RHEED 観察

ヘテロ構造の評価を行うために、RHEED によるその場観察を行った。RHEED 観察によって、副格子交換の評価および結晶成長のメカニズムについての情報が得られる。観察は、3.2で述べた手順と同様に行っている。表4.1に、Ge 層および表4.2に GaAs 層において観察された RHEED パターンをまとめた。

1. バッファー層成長

すべての (100) 基板において、バッファー層において観察された表面再構成は、基板の種類に関わらずそれぞれ (2×4) 構造であった。図4.2 (a) に観察された RHEED パターンを示す。

2. Ge 層成長

Ge 層の成長を開始すると、基板方位に依らず、即座に (2×1) 構造が観察された。この構造は、Ge 成長が 1 ML を過ぎたあたりから (2×2) 構造に変化する。この (2×2) 構造は、Si の場合と同様に (2×1) 構造と (1×2) 構造が重なり合っているものと考えられる。つまり、Ge 層の成長が 1 ML を越えると、表面に奇数原子層ステップが形成され始めることを示している。Ge 層において観察される RHEED パターンは、非常にストリーキーであり、これは、Ge が GaAs 上に 2 次元的に成長していることを示している。Ge 層において観察された RHEED パターンを図4.2 (b)(c) に示す。

3. Ge 層上の GaAs 層成長

Ge 層上の GaAs 成長において観察された RHEED パターンは、Ge 中間層の膜厚に依存した結果が得られ、特に Ge 層が 20 Å 以上の場合には、基板方位によって異なる結果が得られた。

(a) Ge 層が 5 Å 以下の場合

Ge 層が 5 Å 以下の場合、Ge 層表面が示す表面再構成 ((2×1) 構造および (2×2) 構造) に依らず、GaAs 成長開始後すぐに基板と同じ副格子配列を示す (2×4) 構造が観察された。

(b) Ge 層が 5 Å から 20 Å

Ge 層が 5 Å から 20 Å までの範囲では、GaAs 成長を開始直後 3 次元成長を示すスポット状パターンが観察されたが、数 100 Å 成長後には (2×4) 構造が観察された。Ge 層が 20 Å 以下の場合では、すべての基板種において副格子交換は観察されなかった。

(c) Ge 層が 20 Å 以上

Ge 層が 20 Å 以上の場合には、GaAs 成長開始直後、やはり 3 次元成長を示すスポット状パターンが観察された。成長が進むに従い表面再構成が出現し、約 2000 Å を過ぎると詳細な RHEED パターンをはっきりと確認できるようになり、観察されたパターンは基板方位に依存したものであった。GaAs(100) 基板を用いた場合には、 (2×4) と (4×2) の 2 種のドメインが混在した (4×4) 構造が観察される。これは、APD を含んだ GaAs 層が成長していることを示している。[011] 方向に 4° 傾斜させた GaAs(100) 基板を用いた場合には、シングルドメインの (2×4) 構造が観察された。これは、基板と同じ副格子配列の GaAs 層が成長していることを示している。特に注目すべきは、[011] 方向に 4° 傾斜させた GaAs(100) 基板を用いた場合に観察されたシングルドメインの (4×2) 構造である。この表面再構成はバッファ層で観察された構造を [100] 軸を中心に 90° 回転した構造であるため、この条件で副格子交換した GaAs エピタキシャル層が成長していることを示している。図 4.2 (d) に観察された (4×2) 構造を示す。

Ge 層が 5 Å 以上の場合に観察されたスポット状パターンでは、表面再構成を示す超構造をはっきりと観察することができず、この段階における GaAs 結晶がどのような結晶状態にあるかを決定することはできなかった。かすかに観察される表面再構成の観察を試みたところ、約 3 ML の GaAs 層成長までに (2×2) 構造や (3×2) 構造などの超構造が観察

されることもあったが、これらの表面再構成には再現性が無く、はっきりとした結果を得るまでには至らなかった。しかしながら、これらの情報は副格子交換のメカニズムを考える上で重要であるため、さらに詳細な観察を行い、この段階における GaAs 層の結晶状態を評価する手掛かりを得るべきであろう。

[011] 方向の微傾斜基板については、傾斜角度が 2° のものと 4° のものについて全く同様の結果が得られた。また、GaAs/Si/GaAs(100) において確認された、Si 層上の GaAs 成長における初期成長温度依存性が Ge についても確認されると考え、Ge 層上の GaAs 成長の初期成長温度を 300°C から 600°C まで変化させた成長を行ったが、初期成長温度に対する依存性は確認されなかった。Ge 層の成長温度依存性についても調べたが、 300°C から 500°C までの Ge 層の成長温度に対し、Ge 層および Ge 層上の GaAs 層についての RHEED 観察の結果は変化しなかった。また、[011] 方向の微傾斜基板において副格子交換が達成された後、GaAs 層を約 $2 \mu\text{m}$ 成長し、再び GaAs/Ge/GaAs ヘテロ構造の成長を行ったが、2 回目の副格子交換は達成されなかった。これは、最初の副格子交換が達成された段階で、GaAs 層が 90° 回転することから、傾斜方向が [011] 方向から [011] 方向と変化してしまうことによるもので、この傾斜条件では副格子交換は達成されないからである。本実験では行わなかったが、Ga prelayer を用いることで副格子交換の条件を変化させることができる可能性もある[47]。

本実験で得られた結果は、大筋では過去の研究報告と一致するが、大きく異なる点がある。Saitoh らおよび Strite らの報告において、副格子交換が達成されたのは [011] 方向への傾斜基板においてである[47, 49]。この基板傾斜方向に対する依存性は、本実験における結果と逆転している。この結果の相違が、何に起因するものかははっきりとわからないが、彼らが GaAs 成長と Ge 成長をそれぞれ異なるチャンバーにおいて行っていること、および MBE 成長における III/V 比の違いなどが関わっている可能性があると考えている。しかしながら、この相違は、本研究において観察されなかった [011] 方向への傾斜基板においての副格子交換が成長条件によっては可能であるということを示唆している。両種の基板における副格子交換が可能ならば、成長方向への連続的な副格子交換が実現し、横方向疑似位相整合などに応用することができる[63]。

substrate	Ge < 1ML	Ge > 1ML
nominally (100)	(2×1)	(2×2)
(100) misoriented toward [011]	(2×1)	(2×2)
(100) misoriented toward [0 $\bar{1}$ 1]	(2×1)	(2×2)

表 4.1: Ge 層において観察された RHEED パターン

substrate	GaAs buffer	GaAs on Ge < 20 Å	GaAs on Ge > 20 Å
nominally (100)	(2×4)	(2×4)	(4×4)
(100) misoriented toward [011]	(2×4)	(2×4)	(2×4)
(100) misoriented toward [0 $\bar{1}$ 1]	(2×4)	(2×4)	(4×2)

表 4.2: バッファ層および Ge 層上の GaAs 層において観察された RHEED パターン

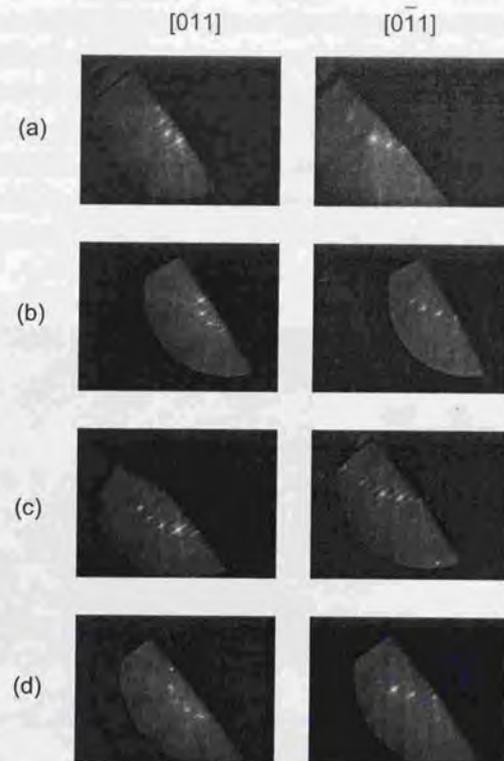


図 4.2: (a) GaAs バッファ層において観察された (2×4) (b) Ge 層 < 1 ML で観察された (2×1) (c) Ge 層 > 1ML で観察された (2×2) (d) Ge 層上に成長した 8000 Å の副格子交換 GaAs 層において観察された (4×2)

4.1.3 異方性エッチング

Siの場合と同様に、異方性エッチングを用いた副格子交換の確認を行った。RHEED 観察において副格子交換が確認された $[0\bar{1}1]$ 方向に 4° 傾斜させた GaAs(100) 基板を用いて GaAs/Ge/GaAs ヘテロ構造を作製した。その後、エッチングおよび再成長を利用することで、基板半分の領域にのみ Ge 層が挿入されている試料を作製し、 $[0\bar{1}1]$ 方向に作製した幅 $5\ \mu\text{m}$ のストライプマスクを用いた異方性エッチングを行った。ストライプマスクの作製方法は、6.1.2 で述べる。使用したエッチャントは $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 8:1:1$ (3°C) である。図 4.3 に異方性エッチングの結果を示す。下半分の領域では、通常基板において観察される順メサの形状が観察されたが、Ge 層が挿入された領域の GaAs 膜のエッチングプロファイルは逆メサを示した。この結果は、Ge 層が挿入されている GaAs 層が確かに基板に対して 90° 回転していることの証拠である。

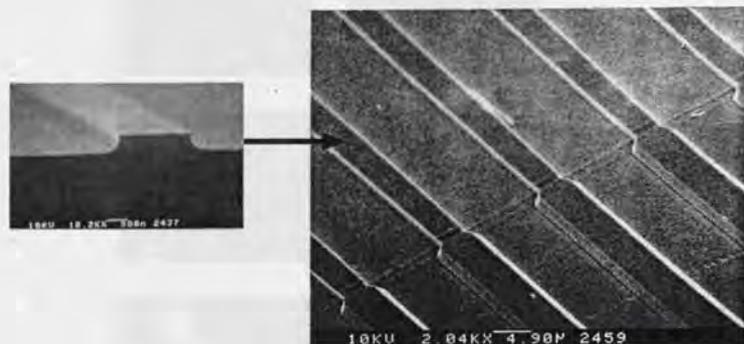


図 4.3: 異方性エッチングの結果。上部領域には Ge 層が挿入してある。

4.1.4 断面透過電子顕微鏡観察

副格子交換を達成した $[0\bar{1}1]$ 方向に 4° 傾斜させた GaAs(100) 基板の上に作製した GaAs/Ge/GaAs 層について XTEM 観察を行った。Si の場合と同様に、観察は東京大学総合試験所の超高圧電子顕微鏡で行い、観察用試料の作製は東京大学工学部材料工学科市野瀬研究室において行った。図 4.4 に観察された副格子交換 GaAs/Ge/GaAs (100) ヘテロ構造の (011) 断面の暗視野像を示す。暗視野像観察に用いたブラッグベクトルは $g = (200)$ である。図に示すように、副格子交換 GaAs 層中に、格子不整合転位はほとんど観察されていない。格子不整合転位がほとんど発生していないことは格子像観察においても確認しており、GaAs に格子整合する Ge を中間層に用いることで、GaAs/Si の場合に生じた貫通転位の問題は解決され、デバイス応用に十分な結晶性を得ることができたと言える。

この暗視野像において、ヘテロ界面に観察されているコントラストは APB (antiphase boundary) である。APB は、 $g = (200)$ を用いた暗視野像観察においてコントラストを持つが、格子像観察においては格子欠陥として観察され得ないと報告されている[59]。図 4.4 中のコントラストが観察されている領域は、格子像観察において完全結晶として観察されており、このコントラストが APB であると結論付けることができる。実は、この APB の振る舞いが副格子交換のメカニズムを支配している。このメカニズムについては第 5 章で述べる。

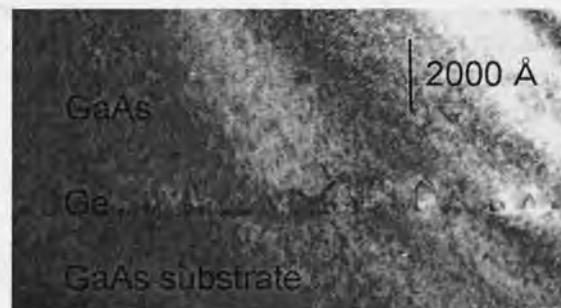


図 4.4: GaAs/Ge/GaAs(100) ヘテロ構造の (011) 断面の暗視野像

4.1.5 X線回折を用いた結晶性の評価

副格子交換の評価および副格子交換層の結晶性をX線回折を用いた手法で評価することができる。この実験は著者自身のものではなく、著者が作製した試料を用いて東京大学物性研究所高橋敏男研究室において行われたものであるが、副格子交換および結晶性についての重要な情報を得ているため、その研究の一部を簡潔に紹介する。

動力学的回折理論によると、ほぼ完全な結晶におけるブラッグ回折条件は微小な角度幅を持つ[64]。その幅を持つブラッグ回折条件において、格子面に定在波が生じることが知られており、回折条件内で角度を変化させると、この定在波の位置と格子面の位置の関係が変化する。図4.5は{111}面でのブラッグ回折条件において、定在波が移動していく様子を模式的に描いたものである。 η は規格化された入射角度であり、幅を持つブラッグ回折条件の低角側の端と高角側の端を-1から1までの数値で表している。図に示すように、 $\eta = -1$ では格子面に定在波の節があるが、入射角度が増すに従い定在波は移動し、 $\eta = 1$ では格子面に定在波の腹が位置する。このとき、Ga原子面およびAs原子面における波動場の強さは定在波の移動に伴い変化する。ブラッグ条件内で角度を微小に変化させながら、Ga原子およびAs原子からの蛍光X線やフォト電子を測定すると、その収量は、ある原子面における定在波の移動に伴う場の強さの変化を反映したものと、原子面位置などについての情報を得ることができる。この手法はX線定在波法[65][66]と呼ばれており、X線光源として放射光を用いることにより、精度良く原子面の位置などを特定できる。副格子交換が達成されていれば、Ga原子面とAs原子面の位置は逆転することになるので、蛍光X線やフォト電子の収量の振る舞いも逆転することになる。

実験は、Nakataniらによって東大物性研究所・フォトンファクトリーにおいて行われた[67]。試料は、 $[0\bar{1}1]$ 方向に 4° 傾斜させたGaAs(100)基板上に成長したGaAs/Ge/GaAs(100)ヘテロ構造であり、Ge層上に $5\mu\text{m}$ の副格子交換GaAs層を成長したものである。 $\{5\bar{1}\bar{1}\}$ 面におけるブラッグ回折条件でのGa原子およびAs原子からの蛍光X線の収量変化を測定した結果を図4.6に示す。実線が副格子交換GaAs薄膜を仮定した計算値であり、白丸・黒丸はそれぞれAs原子およびGa原子からの蛍光X線の測定値である。図に明らかなように、副格子交換を仮定した計算値と測定値はほぼ一致した振る舞いを見せており、これはGaAs薄膜が確かに副格子交換していることを示している。なお、副格子交換していないGaAs層についての計算結果は、Ga原子からの収量とAs原子からの収量の挙動を逆転させたものになる。

また、同時に測定された $\{5\bar{1}\bar{1}\}$ 面回折のロッキングカーブを図4.7に示す。白丸が測定

値、実線が計算値である。測定値は、完全結晶を仮定している計算値をほぼ再現している。この結果は、副格子交換GaAsエピタキシャル薄膜が良質な結晶性を持つことを示していると言える。

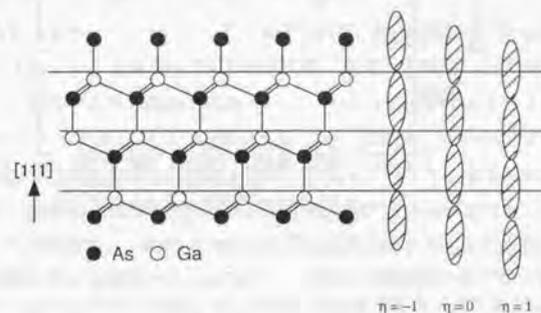


図4.5: ブラッグ条件におけるX線定在波

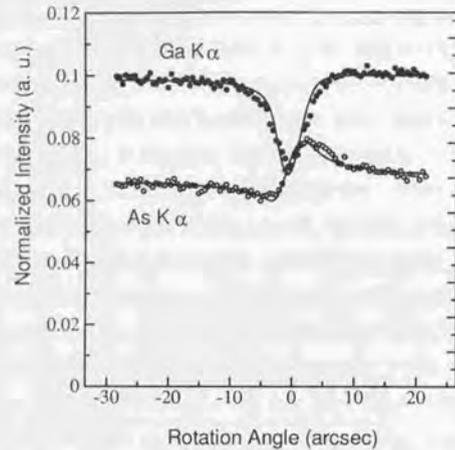


図4.6: $5\bar{1}1$ 面でのX線定波法の結果。白丸はAsからの蛍光X線の測定値。黒丸はGa原子からの蛍光X線の測定値。実線はどちらも副格子交換を仮定した計算値。

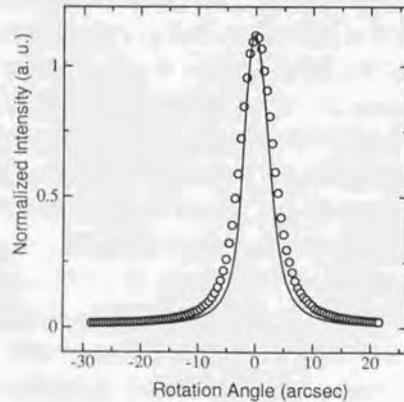


図4.7: $5\bar{1}1$ 面におけるロッキングカーブ

4.1.6 PL測定による結晶性の評価

副格子交換 GaAs 薄膜の結晶性を調べるためにフォトルミネッセンス (PL) 測定を行った。PL 測定用試料には、 $[011]$ 方向に 2° 傾斜させた GaAs (100) 基板上に 100 Å の Ge 中間層を用いて成長した厚さ $2\ \mu\text{m}$ の副格子交換 GaAs 層および参照用試料として同じ基板上に $2\ \mu\text{m}$ の GaAs 層をホモエピタキシャル成長したものをを用いた。励起光源には、Cyronics アルゴンレーザ (488 nm) を用い、4.6 K まで冷却して測定を行った。励起光強度は 50 mW であった。測定系の図を 4.8 に示す。

測定結果を図 4.9 および 4.10 に示す。両者ともに、約 1.51 eV に励起子発光が観測された。副格子交換 GaAs 薄膜からの発光の強度は、ホモエピタキシャル薄膜からのものに比べ約 3 分の 2 程度であり、励起子発光ピークにおける半値全幅はホモエピタキシャルのものが 3.5 meV であるのに対し、副格子交換 GaAs 薄膜からのものが 5 meV であった。半値全幅が両者ともに比較的大きな値となってしまった理由は、励起強度が 50 mW と強かったことと、試料作製時の MBE チャンバーの真空状態が良好でなかったためであると考えている。この結果から、副格子交換による結晶性の大きな劣下は起きていないことがわかる。

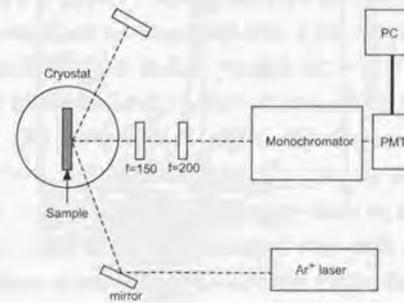


図 4.8: PL 測定に使用した測定系

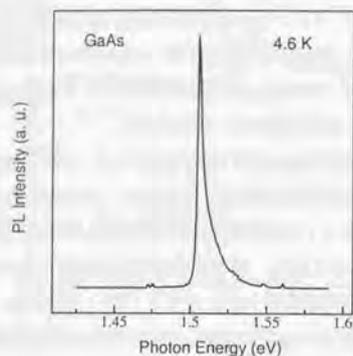


図 4.9: ホモエピタキシャル GaAs 薄膜からの PL スペクトル

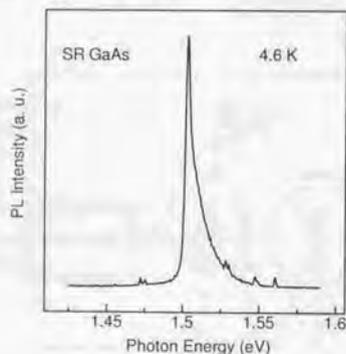


図 4.10: 副格子交換 GaAs 薄膜からの PL スペクトル

4.2 GaAs/Ge/GaAs (111) 副格子交換エピタキシー

4.2.1 MBE 成長

GaAs/Ge/GaAs ヘテロ構造においては、新たに (111) 基板についても検討を行った[68]。基板は、日立電線 GaAs (111)A 基板および GaAs (111)B 基板を用いた。GaAs(111) 基板の場合には、GaAs(100) で用いたエッチャントで鏡面を保ったエッチングを行うことができないため、 $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 2:1:100$ (室温) を用いて3分間のエッチングを行った。この場合も必ず攪拌を行う。成長の手順は GaAs/Ge/GaAs(100) と同様である。成長条件は、GaAs(100) の場合とほぼ同じであるが、As ソースの供給量を約2倍程度多めにした。

4.2.2 RHEED 観察

ヘテロ構造の評価を行うために、RHEED その場観察を行った。表 4.3 にヘテロ成長において観察された RHEED パターンを示す。

バッファ層においては、(111)A および (111)B それぞれの基板特有の As 安定化表面再構成である、 (2×2) 構造および $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ 構造が観察され[69, 70]、Ge 層では、基板種および Ge 層の膜厚に依らず (1×1) 構造が観察された。(111) 面は3回対称であるため、GaAs(100) の場合とは異なり、 $[0\bar{1}1]$ および $[1\bar{2}1]$ 方向に電子線を照射し RHEED パターンを観察している。Ge 層上の GaAs 成長では、(100) の場合と同様に、Ge 層の膜厚に依存した結果が得られた。Ge が 30 Å 以下の場合には、バッファ層と同じ表面再構成が観察され、副格子交換は達成されなかったが、Ge が 30 Å 以上の場合には、基板種に関わらず同じ $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ を示した。この $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ 構造は GaAs (111)B に特有の As 安定化表面再構成であり、(111)A 基板を用いた場合には、Ge 層上には (111)B タイプの GaAs 膜が成長する、つまり副格子交換した GaAs が成長していることを示している。

成長方向に連続して副格子交換を達成させることは、応用上非常に重要であるが、GaAs(111)B 上に GaAs(111)A が成長する条件を見出せなかったため、実現することはできなかった。

substrate	GaAs buffer	Ge	GaAs on Ge < 30 Å	GaAs on Ge > 30 Å
(111)A	(2×2)	(1×1)	(2×2)	($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)
(111)B	($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)	(1×1)	($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)	($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)

表 4.3: GaAs/Ge/GaAs(111) ヘテロ構造において観察された RHEED パターン

4.2.3 断面透過電子顕微鏡観察

(111) 基板における副格子交換 GaAs の XTEM 観察を行った。図 4.11 に観察された明視野像を示す。観察像に示されるように、Ge 層上の GaAs 層には多くの結晶欠陥が発生していることがわかる。これらの結晶欠陥を詳細に観察するために、同試料における暗視野像観察も行った。図 4.12 に観察された暗視野像を示す。図 4.12 にあるように、明視野像に比べ、結晶欠陥がより強調されたコントラストとして観察されている。多くの結晶欠陥の中でも特に注目されるのは、ヘテロ界面において発生し、副格子交換層中を斜めに貫通する結晶欠陥である。本実験では、この結晶欠陥についての詳細な観察を行った。まず、この結晶欠陥を含む領域において、制限視野回折像の観察を行ったところ、図 4.13 のような 2 つのパターンを重ね合わせた回折像が得られた。この回折像は、通常の結晶構造を持つドメインからの回折 (大きなスポット) とそのドメインを $[1\bar{1}\bar{1}]$ 軸に関して 180° 回転 (60° 回転) させたドメインからの回折 (小さなスポット) を重ね合わせたものであり、 $\Sigma 3$ (111) 粒界の存在を示している [71]。また、同じ領域の格子像観察においても、結晶欠陥が $\Sigma 3$ (111) 粒界であることが確認された (図 4.14)。 $\Sigma 3$ (111) 粒界は、ダイヤモンド構造および閃亜鉛鉱構造の結晶において良く知られている粒界であり、結晶構造中の結合ボンドを 60° 回転させることで作りだすことができる。 $\Sigma 3$ (111) 粒界の模式図を図 4.15 に示す。この観察によって粒界中の副格子配列を決定することはできないが、図に示したような stacking fault と同じ、ボンドの 60° 回転のみによって生じていると考えるのが自然であろうと思われる。すべての結晶欠陥の種を同定することはできなかったが、粒界以外の結晶欠陥も多く生じていると推察される。

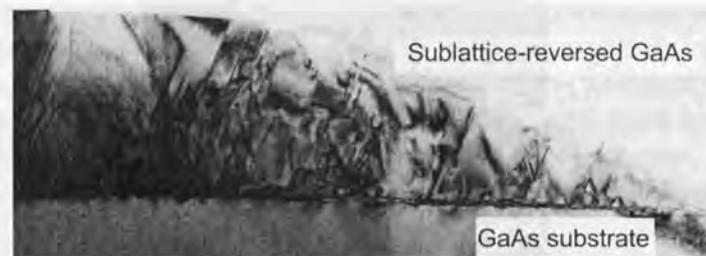


図 4.11: GaAs/Ge/GaAs(111) ヘテロ構造の (011) 断面の明視野像

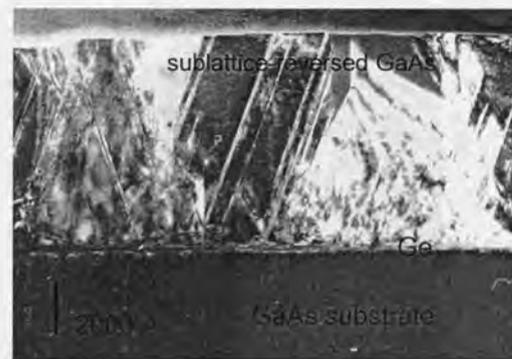


図 4.12: GaAs/Ge/GaAs(111) ヘテロ構造の (011) 断面の暗視野像

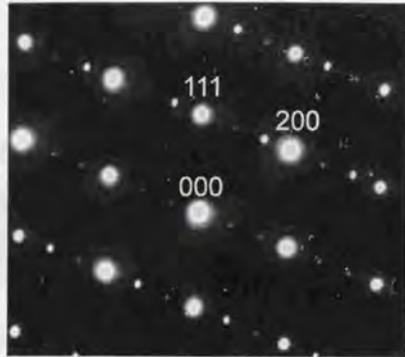
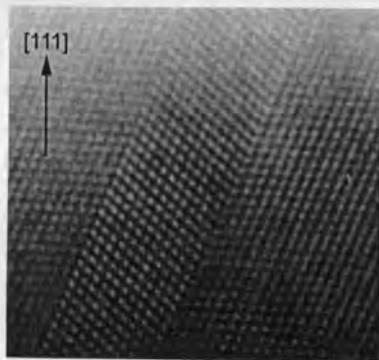
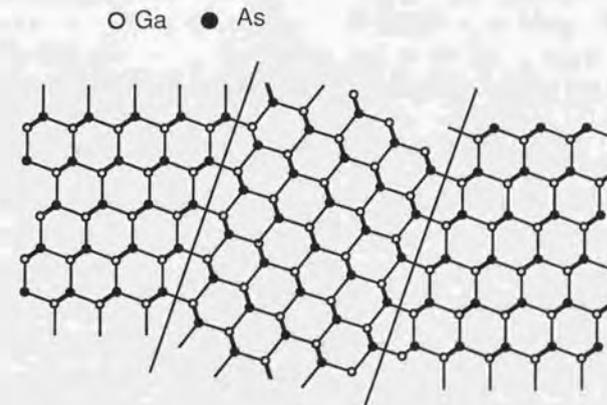


図 4.13: 欠陥領域における制限視野回折像

図 4.14: $\Sigma 3$ (111) 粒界の格子像

4.3 まとめ

GaAs(100) 基板上および GaAs(111) 基板上的 GaAs/Ge/GaAs ヘテロ構造において、副格子交換 GaAs 薄膜の成長に成功した。また、X 線回折・XTEM 観察・PL 測定などにより、GaAs(100) 基板上的副格子交換 GaAs 結晶は、光学デバイスへの応用に十分な結晶性を持っていることが明らかになった。デバイス応用については、第 6 章で述べる。GaAs(111) 基板上的ヘテロ構造では、副格子交換を達成することができたものの、GaAs 薄膜の結晶性は劣悪なものであった。デバイス応用には成長条件の改善などによる結晶性の向上が必要であろう。(111) 基板上的 MBE 成長は、(100) 基板上的成長に比べ難しいとされているが、表面発光型デバイスへの応用を考えた場合、この (111) 面上における副格子交換エピタキシーは非常に有力な QPM 構造作製手法となるため、結晶性の改善および成長方向に連続した副格子交換を達成させることが期待される。

図 4.15: $\Sigma 3$ (111) 粒界の模式図

第5章

副格子交換のメカニズム

本章では、RHEED 観察や XTEM 観察などによって得られた情報をもとに、副格子交換のメカニズムについての検討を行う。GaAs/Ge/GaAs(100) および GaAs/Si/GaAs(100) 副格子交換エピタキシーにおいて副格子交換層が成長するメカニズムは、本研究で提案したモデルとは異なるものであると推察される。また、GaAs/Ge/GaAs(111) における副格子交換は、(100) 基板の副格子交換とは異なるメカニズムによるものと考えられ、それについての考察も行う。

5.1 GaAs(100) 基板の副格子交換のメカニズム

5.1.1 GaAs/Si/GaAs(100) における副格子交換のメカニズム

まず、relax した Si を中間層として用いた場合に観察された副格子交換のメカニズムについて考える。副格子交換が達成された Si 10 Å のヘテロ構造において、Si 層で観察された RHEED パターンは (2×2) 構造であったが、これは (1×2) 構造および (2×1) 構造の混在した表面構造であり、この場合 Si 層表面には奇数原子層ステップが存在すると考えられる。奇数原子層ステップの存在する非極性結晶上（この場合 Si）に GaAs などの極性物質をヘテロエピタキシャル成長する際には、二つの異なる副格子配列をもつドメインが混在して成長することが知られており、これらのドメインはアンティフェイズドメイン (antiphase domain: APD) と呼ばれる (図 2.8)。APD の境界 (antiphase boundary: APB) は、ステップエッジにおいて発生し、Ga-Ga ボンドまたは As-As ボンドで構成される {111} 面内を伝播する過程で互いに衝突し消滅すると考えられている [36]。表面に形成されるステップは、図 5.1 に示すように基板のオフ方向に強く依存したものとなり、ス

テップエッジ線はオフ方向に垂直になる。また、APBを構成する原子面について、Varioらは高温成長ではGa-Ga bondがAPBとして支配的であり、低温成長ではAs-As bondがAPBとして支配的であると報告している[72]。ここで、本研究における高温初期成長においてGa-Ga bondがAPBとして支配的であり、基板の傾斜によりステップ方向がそろっていると仮定すれば、APDの自己消滅の結果、副格子交換したGaAs層が結果として生き残ることを説明できる。図5.2(a)にその様子を示す。図中のAPB:Ga-Ga bond planesの上にあるドメインが生き残ることになるが、そのドメインの副格子配列は基板の副格子配列を交換したものになっている。同じ条件で、低温初期成長の場合にAs-As bond面がAPBとして支配的であると仮定すれば、副格子交換が達成されないことも説明できる。図5.2(b)において、As-As bond面で構成されたAPBの上側の生き残るドメインは、基板層と同じ副格子配列を持っている。

以上のようにGaAs/Si/GaAs(100)ヘテロ構造における副格子交換は、Si層上のGaAs成長において発生したAPDの自己消滅を考慮したモデルで説明することができる。

GaAs(100)基板では、基板の意図的な傾斜が無い場合ステップの方向が一方に揃うことはない。GaAs(100)基板において副格子交換が達成されたことは、APDの自己消滅を考慮したモデルと矛盾するようにも思える。モデルが正しければ、ランダムなステップのためにマルチドメインとなるはずである(Geを用いたヘテロ構造ではマルチドメインとなる結果が得られた)。これはおそらく、Si(100)表面が2.6.1で説明したステップバンチングを起こす性質を持つことに由来するものと考えている。Si(100)表面における2種類のステップのエネルギーの違いから、表面に存在するステップは、どちらか一方のステップが支配的になっていると考えられ、その支配的なステップ上に成長するGaAs層の副格子配列が基板に対して副格子交換していると仮定することで、結果を説明できるのである。また、Ge(100)表面においてはステップバンチングが生じないことから[73]、SiとGeにおける結果の相違を説明できると考えている。

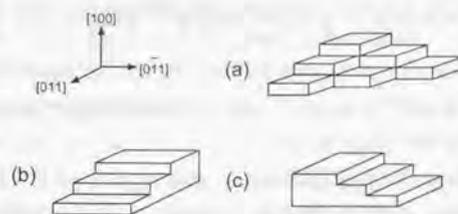


図5.1: 表面に形成されるステップの形状 (a) [010] 方向のオフまたは微傾斜させない(100) 基板 (b) [011] 方向へのオフ基板 (c) [0-11] 方向のオフ基板

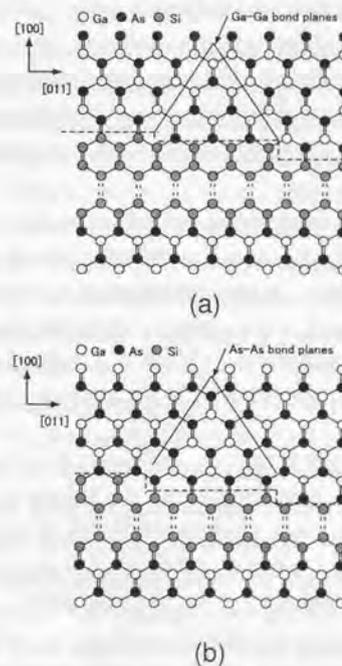


図5.2: GaAs/Si/GaAs(100)ヘテロ構造におけるAPD自己消滅の様子 (a) 高温初期成長の場合の副格子交換のメカニズム (b) 低温初期成長の場合の副格子交換しないメカニズム

5.1.2 GaAs/Ge/GaAs(100)における副格子交換のメカニズム

GaAs/Ge/GaAs(100)における副格子交換も、Siと同じようにAPD自己消滅を考慮することで説明することができる。まず、 $[011]$ 方向に傾斜させたGaAs(100)基板を用いた場合の副格子交換について考える。

30 ÅのGe層が示した表面再構成は (2×2) 構造であるが、これもまた (1×2) 構造および (2×1) 構造の混在した表面構造であり、この場合Ge層表面には奇数原子層ステップが存在すると考えられる。よって、この表面上に成長するGaAs層ではAPDが発生する。ここで、本研究における成長条件においてAs-AsボンドがAPBとして支配的であり、基板の傾斜によりステップ方向がそろっていると仮定すれば、図5.3(a)に示すように、副格子交換したGaAs層が生き残ることを説明できる。また、これと全く同様の仮定により、 $[011]$ 方向に傾斜させたGaAs(100)基板を用いた場合に、基板と同じ副格子配列を持つドメインが生き残ることも説明できる(図5.3(b))。(100)基板を用いた場合には、表面のランダムな傾斜によって2種の異なる方向のステップが同程度に存在するため、APD自己消滅によってシングルドメイン化することではなく、ドメインが混在したまま成長は進んでいく。

GaAs/Ge/GaAs(100)におけるXTEM観察においては、APDの形状を直接観察することができたが、この形状は、このAPD自己消滅モデルで考えた3角形の形をとっておらず、5角形に近い形をしている。XTEM像に観察された典型的なAPDの形状を図5.4(a)に示す。APDは幅が約700 Åであり、傾斜したAPBは約1000 Åを過ぎたあたりで自己消滅しており、これより膜厚が厚いところではGaAs結晶はシングルドメインとなっている。また、APBは $\{111\}$ 面だけでなく、他の $\{n11\}$ 面で構成されている場合も観察されている($\{n11\}$ 面もまた、Ga-GaボンドまたはAs-Asボンドで構成される面である)。この5角形の形状は、Ge層上にGaAsをヘテロエピタキシャル成長する際、GaAsがコラム状に成長することに由来している[74]。Ge層上のGaAs成長では、成長開始直後にスポッティなRHEEDパターンが観察されており、これはコラム成長が生じていることを示していると考えられる図5.4(b)に、コラム成長を考慮した副格子交換のメカニズムを示す。Ge層上にGaAsをヘテロエピタキシャル成長すると、まずGaAsはコラム状に成長する。これらのコラムは奇数原子層ステップがGe表面に存在するために、すべてが同じ副格子配列とはならずAPDが発生する。十分大きくなったコラムは隣のコラムと融合し、ヘテロ界面に垂直なAPBが形成される。その後、APD自己消滅モデルで述べたような傾いたAPBによってAPDは自己消滅していく。APBは $\{n11\}$ 面で構成されており、この

ようなAPBはUedaらによって観察されている[60]。以上のようなコラム成長を考慮したAPD自己消滅モデルによって、RHEED観察・異方性エッチング・XTEM観察の結果を説明することができる。

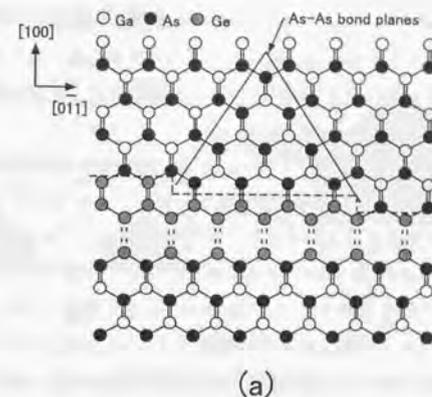
Ge層を用いた副格子交換エピタキシーでは、Siを用いた成長で見られた副格子交換の成長温度依存性が確認されなかった。これについては、次のように考えている。成長温度依存性の由来であるAPBの構成原子面の種は、成長温度だけに依存するものではなく、成長面におけるAs原子およびGa原子の存在量の比に依存するものと考えるのが妥当である。つまり、As flux および Ga flux の量と基板温度との兼ね合いで決定されるものと考えられる。Geを用いた副格子交換エピタキシーは、Siを用いた成長とは異なるMBEチャンパーを用いて行われたため、結果を一概に比較することはできない。Geを用いた成長においても、Ga/As flux 比を変えて成長を行うことで、成長温度依存性が生じる可能性は十分にあると考えられる。Ebertらは、MEE (Migration Enhanced Epitaxy) [39]を用いたGaAs/Ge/GaAs(100)ヘテロ成長において、空間反転の成長温度依存性を確認している。MEE成長の成長機構は、通常のMBE成長と大きく異なるため、彼らが成長温度依存性を観察したのは、MEEを用いたためである可能性が高いと考えている。

ここで考えた副格子交換のメカニズムのモデルは、当初考えていた理想的なモデル(図2.5)とは異なり、APDの発生および自己消滅を経て達成される副格子交換であった。しかしながら、副格子交換が達成されているドメインは偶数原子層のIV族中間層上に成長したGaAsであると考えられ、理想的なモデルが掲げていた副格子配列の人工的制御についてのアイデアは、本質的に達成されていると言うことができるだろう。

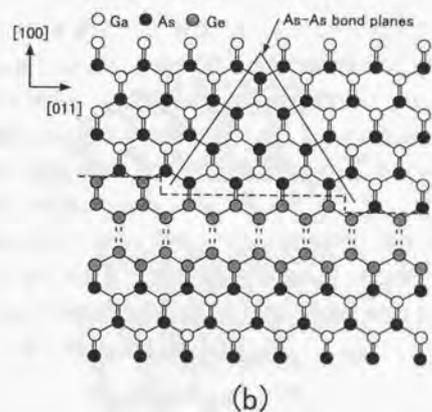
5.1.3 中間層が薄い場合について

GaAs/Si/GaAs(100) および GaAs/Ge/GaAs(100) のどちらにおいても、IV族原子中間層が薄い場合に(Siの場合には9 Åより薄い場合であり、Geの場合には20 Åより薄い場合)、どのような条件でも副格子交換は達成されなかった。SiおよびGeの両者において、1 ML以下の成長において、それぞれ (1×2) 構造および (2×1) 構造のシングルフェイズのRHEEDパターンが観察されている。このとき表面には偶数原子層のステップが存在している。GaAs基板をAsで終端して1原子層のIV族原子層を挿入し再びAsで成長を開始するならば、基板の副格子配列と同じ配列のGaAs層が成長するので、この条件で副格子交換が生じないことは説明することができる。しかしながら、IV族中間層が1 MLを越えた場合に、表面には奇数原子層ステップが形成されるにも拘わらず、副格子交換は達成されない。これには何か別の、副格子交換を生じさせないメカニズムがあると考え

のが自然であろう。そのメカニズムは、中間層が薄い場合には、基板の副格子配列の影響が、中間層上の GaAs 層に到達するためではないかと推察される。中間層が薄い場合には、2種類の副格子を構成する IV 族原子は決して等価な性質を持たず、基板の副格子配列を継承して一方は Ga 的であり他方は As 的な性質を帯びているため、その上に成長する GaAs 結晶において、基板と同じ副格子配列になるように原子の移動が生じるのではないかと考えている。このメカニズムを明らかにするためには、更なる研究が必要であると思われる。まずは、中間層が薄い場合にも APD が発生しているのかということをも XTEM 観察などで評価することが必要であろう。原子の移動により、基板と同じシングルドメインの副格子配列となっているのか、または APD は発生しているにも拘わらず、基板と同じ副格子配列となるのか、は副格子交換を生じさせないメカニズムを考慮する上で重要な情報である。また、GaAs/Si/GaAs(100) における結果にあるように、副格子交換は Si 層が完全に緩和した後にしか達成されていない。これは、Si 層が緩和すると同時に、下にある GaAs 基板からの副格子配列の情報を破棄していると考えられる。Si 層の緩和と副格子交換の達成条件とがどのような関係にあるのかは、副格子交換を生じさせないメカニズムを考える上でも非常に重要であると思われる。



(a)



(b)

図 5.3: GaAs/Ge/GaAs(100) ヘテロ構造における APD 自己消滅の様子 (a) $[0\bar{1}1]$ 方向に傾斜させた GaAs(100) 基板上的副格子交換のメカニズム (b) $[011]$ 方向に傾斜させた GaAs(100) 基板を用いた場合の副格子交換しないメカニズム

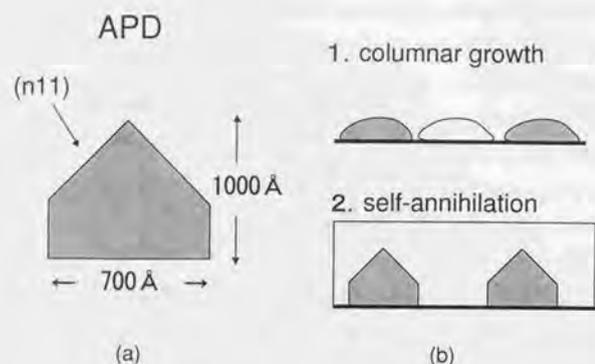


図 5.4: (a) XTEM において観察された APD の典型的な形 (b) コラム成長を考慮した副格子交換のモデル

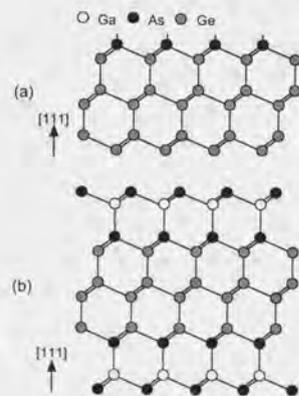


図 5.5: (a) Ge(111):As (1x1) 構造における As の位置 (b) (111)A 基板上副格子交換のメカニズム

5.2 GaAs(111) 基板上の副格子交換のメカニズム

GaAs(111) 基板上の副格子交換のメカニズムは、GaAs(100) 基板上の副格子交換のメカニズムとは大きく異なると思われる。GaAs(111) 基板上の Ge 層では、(1x1) 構造の RHEED パターンが観察されているが、この Ge(111) 上の (1x1) 構造が、副格子交換のメカニズムを支配していると考えている。Ge 層上の GaAs 成長の直前には、As を prelayer として照射しており、Ge 層の最表面には As 原子が吸着している。この時に観察される Ge(111):As (1x1) 構造が副格子交換に大きく寄与している。Bringan らにより、Ge(111) 表面に As が吸着した場合、As 原子は 2 種のサイトのうちシングルボンドを表面に突き出すサイトに支配的に取り込まれることが報告されている (図 5.5(a)) [75]。この表面上に GaAs を成長した場合、成長する GaAs 結晶は (111)B タイプのものであり (図 5.5(b))、(111)A 基板上の GaAs/Ge/GaAs ヘテロ構造において副格子交換が達成されることを説明することができる。また、このメカニズムによって、GaAs(111)B 基板上で副格子交換が生じないことも同時に説明することができる。

このメカニズムは、ヘテロ界面で APD が全く発生しないという結果を導き出す。APD 発生の有無は、XTEM 観察を用いて判断することができるはずであったが、4.2.3 で述べたように、GaAs/Ge/GaAs(111) ヘテロ構造の XTEM 像では、多くの結晶欠陥のために生じたコントラストがあり、APD 発生の有無を確認することはできなかった。(111) 基板上の MBE 成長は (100) 基板上の成長に比べ難しいとされるが、もし結晶性を向上させることができれば、APD を全く含まない副格子交換 GaAs 結晶を成長できる可能性を秘めた系であると考えている。

また、(100) 基板を用いた場合と同様に、Ge 中間層が薄い条件で副格子交換が達成されなかったメカニズムは、今のところ理解されていないが、やはり、基板の副格子配列の影響が薄い Ge 層を通じて中間層上の GaAs に到達し、副格子配列が逆転することを妨げているのではないかと考えている。

5.3 まとめ

本章では、GaAs/Si/GaAs、GaAs/Ge/GaAs ヘテロ構造における副格子交換のメカニズムについて考察を行った。GaAs(100) 基板上の副格子交換は、IV 族中間層上の GaAs 成長における APD の発生と自己消滅によるものであると考えられる。また、GaAs(111) 基板上の副格子交換は、Ge(111) 表面上の As 原子が一定のサイトに入ることによるものと推察された。GaAs(111) 上の副格子交換のメカニズムは、成長方向に連続した副格子交換層を成長するが不可能であるという結果を導き出すが、Ge(111) 表面上に吸着した As 原子の制御やまず Ga 原子を prelayer とするなどの方法で、連続した複数回の副格子交換を達成できる可能性もあると考える。中間層が薄い場合に副格子交換が生じないことについては、十分な理解を得ることができなかったが、ヘテロエピタキシャル成長における非常に興味深い現象である。今後の詳細な研究によってこの副格子交換を生じさせないメカニズムが明らかにされることを期待する。

第6章

周期的空間反転 GaAs 結晶の作製と AlGaAs QPM-SHG デバイスへの応用

GaAs/Ge/GaAs(100) 副格子交換エピタキシーの結果を利用して、QPM-SHG デバイスを作製することができる。本章では、まずフォトグラフィープロセスおよび再成長を用いた、周期的空間反転 GaAs 薄膜の作製について述べる。次に QPM-SHG デバイスの作製について述べ、デバイスの評価として行った SHG 測定の結果を示す。

6.1 周期的空間反転 GaAs 薄膜の作製

周期構造の作製では、MBE 成長→リソグラフィープロセス→MBE 再成長という手順が必要である。良質な再成長 GaAs 薄膜を得るためには、プロセス中にできるだけ試料を汚さないこと、およびプロセスにおいて付着するフォトレジストなどを完全に除去することが不可欠である。図 6.1(a)(b)(c) に周期構造作製の手順を示す。(a) まず副格子交換エピタキシー法で薄い副格子交換 GaAs 層を成長し、(b) フォトリソグラフィープロセスを用いて、副格子交換層と基板層（非副格子交換層）が周期的に露出するテンプレートを作製する。(c) そのテンプレート上に GaAs を再成長すると、テンプレートの結晶方位を継承して、周期的分極反転した GaAs 層を得ることができるのである。

6.1.1 副格子交換層成長

テンプレート作製のための副格子交換 GaAs 層の成長について述べる。基板は [011] 方向に 2° 傾斜させた GaAs (100) 基板を用いた。成長は以下の手順で行った。まず、2500 Å の GaAs バッファー層を 580°C で成長後、基板温度を 400°C まで下げ、100 Å の Ge 中間

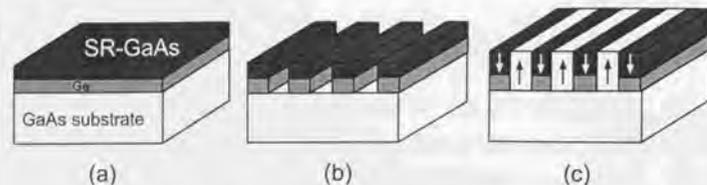


図 6.1: 周期的分極反転構造の作製手順。(a) 副格子交換層の成長。(b) フォトリソグラフィプロセス。(c) MBE 再成長。

層を成長した。Ge 層成長終了後、As ソースシャッターを開き、基板温度を 480°C まで上げ、初期 GaAs 層 20 ML を MEE (Migration Enhanced Epitaxy) を用いて成長した [39]。MEE 成長は、1 ML の Ga (約 1s) → 成長中断 (1s) → 1 ML の As (約 1s) という手順で行った。MEE を用いることで、APD を早期に消滅させることができ、かつ低温での成長が可能であるので表面の平坦性を保った副格子交換層を成長することができる。RHEED 観察では、MEE 成長を終えた段階ではっきりと (4×2) 構造が支配的になっていることを確認することができる。その後、基板温度を 530°C まで上げ、500 Å の副格子交換 GaAs 層を成長する。テンプレートの表面段差を少なくするために、この GaAs 層はできるだけ薄いことが望ましいが、APD が自己消滅するのに十分な膜厚を成長すること、およびプロセス最終段階に行う表面のエッチングを考慮し膜厚を 500 Å とした。Ebert らは、Ge 層成長後に As 雰囲気中で 600°C でのアニールを行っている [31]。本実験においても Ge 層成長後のアニールを採用した成長を試みたが、アニールを行うことにより副格子交換層の表面モフォロジーが白くなる傾向が見られたため、アニールを採用したテンプレート作製はそれ以後行っていない。また、成長したヘテロ構造は、GaAs と Ge の屈折率の差によって薄膜に色がついて見える。これは、後のエッチングにおいてエッチングの進捗をはかる上で重要となる。

6.1.2 テンプレート作製プロセス

テンプレート作製プロセスは以下のような手順で行う。プロセスに用いるピンセットやピペーターは、すべてメタノールおよびアセトンを用いて有機洗浄した清浄なものを用いる。

1. フォトリソグラフィプロセス

スピナー (三笠産業 1H-D7) を使用してフォトレジスト (ヘキスト AZ-1500) のスピコートを行う。手順は次のようなものである。まず、基板表面にスポット

を使用してフォトレジストを塗布し、その後基板を回転させ、薄く均一なフォトレジスト膜を表面上にコートする。スピナーの条件は、500 rpm で 10 秒、2000 rpm で 60 秒とした。この条件でのフォトレジストの膜厚は 5000 Å 程度と見積もられる。フォトレジストの定着のために、オープンで 90°C で 20 分間のプリベークを行った後、アライナー (共和理研) を使用してフォトリソグラフィを行う。フォトマスクには、3 μm のライン&スペースマスクを用い、5 秒の露光後、約 20 秒間の現像を行い、30 秒間の純水洗浄を行った。その後、オープンでフォトレジストのポストベークを 120°C で 20 分間行った。この 3 μm の半周期は、基本波 1.53 μm での SHG デバイスについて計算されたものであり、素子応用の節で論じる。

2. 副格子交換層および Ge 層のエッチング

フォトレジストをスピナーコート後、試料をテフロン製バスケットに移し、周期的エッチングを行う。純水でリンスした後、NH₄OH:H₂O₂:H₂O = 2 : 1 : 100 (室温) のエッチャントでレジストが被覆されていない領域を基板層までエッチングする。エッチングは異方性を生じさせないために攪拌しながら行う。このエッチャントのエッチングレートは正確に把握していないが、レジストが塗布されていない領域の干渉色の変化を見ることで、エッチングの進捗を確認できる。前述したように、作製した副格子交換 GaAs エピタキシャル薄膜には干渉色があり、エッチングが進むに従いその色が青→赤→青のように変化する。Ge 層にまでエッチングが進むと、Ge 層の黄色を確認することができ、さらにエッチングが進むと GaAs 基板の色を示す。エッチング終了後、10 分間の純水洗浄を行いエッチャントを完全に除去する。

3. レジストの除去・有機洗浄

レジストの除去には、アセトンを用いた。純水洗浄後、アセトン溶媒内で試料を超音波洗浄し目視できる範囲のフォトレジストを除去する。その後、試料表面の微細なフォトレジストを除去するために、以下のような手順で有機洗浄を行った。アセトンボイルを 10 分間 3 回、トリクロロエチレンボイルを 5 分間 2 回、アセトンボイルを 5 分間 2 回、メタノールボイルを 5 分間 2 回、最後に流水洗浄を 10 分間行った。各溶媒は、毎回新しいものに変えて洗浄を行う。有機溶媒によるボイル洗浄は、ホットプレート上に溶媒の入ったビーカーを置いて加熱しながら行った。

4. 酸素プラズマクリーニング

有機洗浄後、表面のフォトレジストによる残留汚染を取り除くために酸素プラズマクリーニングを行った。酸素プラズマによるフォトレジストの除去は、シリコンのプロセスにおいて確立されており、フォトレジストはプラズマによって励起された

原子状酸素によって酸化され、最終的には二酸化炭素と水となって分解蒸発する。有機洗浄および流水洗浄終了後、ピーカーから取り出した試料を乾燥窒素を用いて水分除去し、プラズマクリーニングシステムに搬入する。プラズマクリーニングは、エリオニクス RIBE Ion Beam Shower System を用い、100W で 10 分間行った。このプラズマクリーニングの効果は絶大であり、これを導入することで良質な再成長 GaAs 薄膜を得ることができるようになった。

5. 表面エッチング

プラズマクリーニング終了後、試料を純水洗浄し、セミコクリーン（フルウチ化学）で 3 分間 2 回の洗浄を行い、再び純水洗浄を 5 分間行う。プラズマクリーニング後の洗浄では、表面汚染を避けるため、レジストの除去などに使用したピーカーとは別の清浄なピーカーを使用する。最終的に、 $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:100$ （室温）のエッチャントで 10 秒間、表面を薄くエッチングし、10 分間の純水洗浄を行った後、試料を MBE チャンバーに搬入して再成長を行った。

以上のようなプロセスを行いテンプレートを作製した。

作製したテンプレートを評価するために、AFM による表面段差測定を行った。測定には、セイコーインスツルメンツ AFM NPX100 を使用した。図 6.2 に測定結果を示す。副格子交換層と基板層の段差は約 800 Å であった。副格子交換 GaAs 層と Ge 層の膜厚は 600 Å であるから、エッチングは基板層に対しても 200 Å 程進行していることがわかる。この余分にエッチングしてしまった段差はできるだけ少なくすることが望ましく、エッチングレートを正確に把握し、エッチング時間を最適化することが必要である。また、図に示すように、デューティー比はほぼ 1 対 1 であり、フォトリソグラフィプロセスは理想的に行われていることがわかる。

これらのプロセスは、決して最善のものではなく、未だ改善の余地を多く含んでいると考えられる。例えば、周期的エッチングに使用するエッチャントを変えることやドライエッチングなどを導入することなどによって、より良好なテンプレートを作製することも可能であろうと考えている。

6.1.3 MBE 再成長

チャンバーに搬入したテンプレート基板は、通常の成長と同様に準備室において 300°C に熱し、余分な水分などを除去した後、成長室へ搬送する。成長室では As 雰囲気中において 600°C で 15 分間のサーマルクリーニングを行う。その後、基板温度 580°C、成長速度

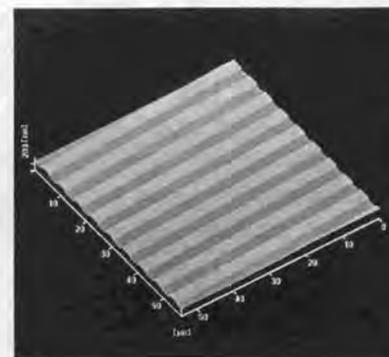


図 6.2: 作製したテンプレートの表面段差

約 7000 Å/h で約 2 μm の GaAs 層を成長した。成長の様子を調べるために RHEED 観察を行ったところ、成長初期段階では表面の副格子交換層の表面再構成と考えられる (4×2) が観察された。成長が進み膜厚が増加していくと、RHEED パターンは (4×4) へと変化した。これは、副格子交換 GaAs の (4×2) 構造と非副格子交換層の (2×4) 構造との重なり合ったパターンである。

6.2 周期的分極反転 GaAs 結晶の評価

図 6.3 は、作製した周期構造に対して垂直に幅 5 μm のストライプマスクを形成し異方性エッチングを行った結果である。エッチャントは、 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 8:1:1$ (3°C) を用いた。得られたエッチング形状は、逆メサと順メサを交互に示しており、周期的に 90° 回転した GaAs 薄膜が成長していることを示している。

図 6.4 に、作製した周期構造の AFM 像を示す。図に示すように、再成長表面には段差が生じている。再成長における段差の解消を期待したが、全く平坦化しなかった。この段差は約 900 Å であり、テンプレートの段差をほぼそのまま継承している。周期構造のデューティー比は、図 6.3 に示した試料では、ほぼ 1:1 であるが、図 6.4 の AFM 観察を行った試料では、1:1 からずれている。再成長における、周期構造のデューティー比変化は、副格子交換層と非副格子交換層の境界が再成長時にどのように進んでいくかに依存しているが、この境界の進行の様子は試料によって異なり、これが成長条件にどのように関

わっているかを理解することはできなかった。しかし、全般的に、副格子交換層である凸の部分の部分が狭くなる傾向が見られた。これは、凸の部分における成長において、ファセットが形成され平坦部が細くなっていくことに関係があると考えられる。また、テンプレートの表面の凹凸の形状も大きく関与しているとも考えられる。テンプレートにおけるエッチングでは、理想的には表面に対して垂直なサイドウォールを形成すべきだが、化学エッチングを用いた場合、完全に垂直なサイドウォールを形成することは不可能である。この垂直でないサイドウォールによって成長が斜めに進行していく可能性があり、これによって、デューティ比がテンプレートにおける 1:1 からずれていくことも考えられる。垂直なサイドウォールを形成するには、ドライエッチングを導入する必要があるであろう。

AFM 観察の結果において、再成長した周期的空間反転 GaAs 薄膜の凹の部分に、波立った表面の荒れが観察されている。この波立った荒れが、どのような理由で生じているかは、はっきりと理解できていないが、おそらく、局所的に Ga 原子と As 原子の供給量の比が最適な条件からずれてしまっているか、またはテンプレートのサイドウォールの形状に起因しているかのどちらかであろうと考えている。6.1.3 で述べたテンプレート上の GaAs 再成長における成長条件は、通常の GaAs 成長の条件をそのまま適用したものであり、再成長条件として最適化されていない。成長レートや成長温度を変化させることにより、より良質な再成長薄膜を得られる可能性は多いにあると考えられる。

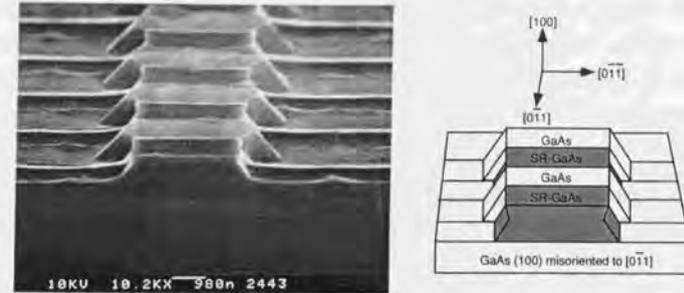


図 6.3: 周期的分極反転構造の異方性エッチングの結果

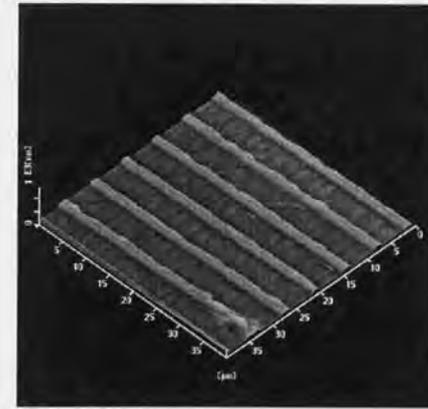


図 6.4: 周期的分極反転構造の AFM 像

6.3 QPM-SHG デバイスへの応用

周期的空間反転 GaAs 薄膜上に、AlGaAs 光導波路を成長し、QPM デバイスを作製した。本研究で作製した QPM-SHG デバイスの模式図を図 6.5 に示す。MBE 成長は次のような手順で行った。成長温度は、すべて 580 °C である。成長室に搬入したテンプレート GaAs 基板を As 雰囲気中において 600 °C で 15 分アニールした後、バッファーとして 2 μm の GaAs 層を成長する。次に、2 μm の AlGaAs ($x = 0.2$) ガイド層、1 μm の AlGaAs ($x = 0.8$) クラッド層、2 μm の AlGaAs ($x = 0.2$) ガイド層、500 Å の GaAs cap 層の順に光導波路の成長を行った。成長後、作製した光導波路に、前述したテンプレート作製時に行ったフォトリソグラフィと同じ手順で、5 μm 幅のリッジを作製した。隣接する導波路の間隔は 10 μm である。リッジ作製に用いたエッチャントは、 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 80 : 4 : 1$ (室温) であり、エッチング時間は 90 秒である。この黄色のエッチャントは混合した後、十分時間が経過してから使用し、エッチング後は、エッチャントを完全に除去するため純水で 10 分間の洗浄を行った。

作製した AlGaAs 光導波路は、TE 偏光の基本波 (1.53 μm) 基本モードと TM 偏光の第 2 高調波 (0.765 μm) 基本モード間の疑似位相整合について設計されており、6 μm の QPM 周期は 3 次の QPM に相当する。

作製したデバイスの SEM 像を図 6.6 および図 6.7 に示す。作製した光導波路の表面段差を評価するために、AFM 観察を行ったところ、リッジ導波路表面の段差は 900 Å、リッジ高さは 0.85 μm であった (図 6.8)。厚さ 5 μm の光導波路を成長したにも拘わらず、テンプレートの表面段差は平坦化されていないことがわかる。

リッジ作製のエッチングを受けた領域 (図 6.8 における凹の部分) は、周期的空間反転構造であるにも拘わらず、段差はほとんど観察されていない。これは、テンプレート上の GaAs 再成長を行った後、一度 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 80 : 4 : 1$ (室温) のエッチャントを用いて表面のエッチングを行い、もう一度 GaAs 再成長を行うことで、段差の無い周期的空間反転構造を得られる可能性を示唆している。

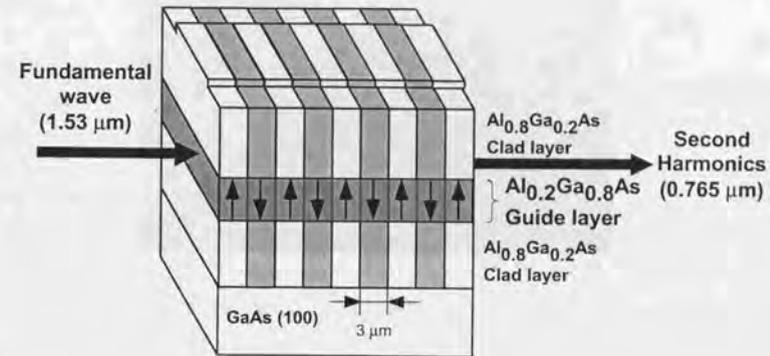


図 6.5: QPM-SHG デバイスの模式図

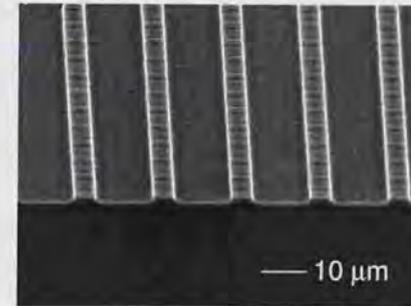


図 6.6: 作製した QPM-SHG デバイスの SEM 像

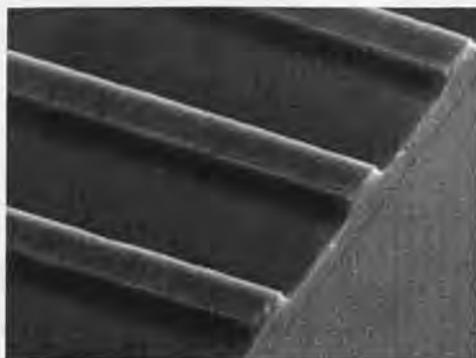


図 6.7: 作製した QPM-SHG デバイスの SEM 像

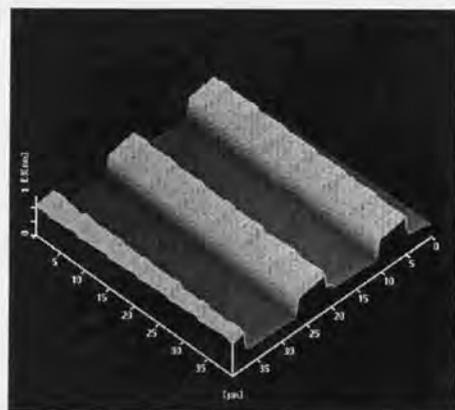


図 6.8: 作製した QPM-SHG デバイスの AFM 像

6.3.1 SHG 測定によるデバイスの評価

タイプ I 疑似位相整合

作製した AlGaAs QPM-SHG デバイスの SHG 測定を行った。この実験における位相整合条件は、

$$|2k_{\omega}^{\text{TE}} - k_{2\omega}^{\text{TM}}| = m \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (6.1)$$

であり、TE 偏光の基本波と TM 偏光の第 2 高調波との間のタイプ I の疑似位相整合である。 Λ はデバイスの QPM 周期、 m は QPM の次数であり、作製したデバイスでは 3 次の QPM について設計されていることから $m = 3$ となる。

図 6.9 に測定に使用した光学系を示す。光源には、波長可変半導体レーザー (New Focus Model 6330P-FC) を使用した。発振波長は 1530 nm から 1630 nm までであり、この全域においてシングルモードで発振する。出力は最大で 8.5 mW である。半導体レーザー光は、ほぼ円形に近い形をしており、ビーム直径は約 1 mm であった。偏光は、縦偏光 (100:1) であり、これをそのまま TE 偏光として使用した。レーザーから出た基本波は、まず、2 つのレンズ ($f=35$, $f=200$) によってビーム径を約 6 mm まで広げられ、半導体レーザーからの SHG 光を除去するための短波長カットフィルタ (朝日分光 短波長カット 840nm) を通過した後、ダイオードフォーカシングレンズ (シグマ光機 06GLC001: $f=6.5$ mm, 作動距離 0.78 mm, $NA=0.615$) を用いて導波路端面に集光される。ビームウエストにおけるビーム直径は約 $2 \mu\text{m}$ となる。赤外線用 TV カメラ (浜松ホトニクス C158-2) と対物レンズ (10 倍) を使用して導波路を観察しながら、導波路端面にビームウエストを合わせ光を導波させる。導波路は、XYZ 方向に動作するマイクロステージ上に置かれ、端面がビームウエストの位置になるよう微調整される。図 6.10, 6.11 に、赤外線カメラで観察した導波の様子を示す。図 6.11 に見られるように、一つの導波路だけではなく、複数の導波路にカップルしていることが観察される。これは、導波路の隣接間隔が $10 \mu\text{m}$ と近かったためであると考えている。導波路の出射した SHG 光は、対物レンズ (オリンパス LWD MPlan 40 \times : $f=5.45$ mm, 作動距離 3.40 mm, $NA=0.55$)、および基本波カット用フィルタ (シグマ光機 ITF-50S-83RT) を通過して、光電子増倍管 (浜松ホトニクス R955) とロックインアンプを組み合わせた検出系によってパワー測定される。

図 6.12 に、導波路長 0.8 mm の QPM デバイスを用いて観察された第 2 高調波パワーの基本波波長依存性を示す。黒丸が測定値、実線はシンク関数によるフィッティングカーブである。第 2 高調波パワーは、基本波波長 1576.1 nm においてピークをとり、この基本波波長で疑似位相整合 (QPM) が達成されていることを示している。QPM ピークの半値

全幅は約 2 nm であり、この導波路長における理論値 0.4 nm の 5 倍であった。このことから導波路長 0.8 mm の QPM デバイスの約 5 分の 1 ($\sim 160 \mu\text{m}$) が QPM 導波路として機能していることがわかる。

図 6.13 に、基本波パワーの 2 乗に対する SH パワーをプロットしたグラフを示す。第 2 高調波パワーは、基本波パワーに対しての 2 乗依存性はっきりと示している。光電子増倍管の量子効率およびゲインから概算された QPM ピークにおける SHG パワーは、8 mW の基本波入力に対して約 20 pW であった。ただし、基本波の導波路に対する結合状態が悪いため、8 mW 基本波入力のうち数 $10 \mu\text{W}$ 程度しか導波路に結合していないと考えられる。導波路の端面から出射する基本波パワーをパワーメータで測定したところ、数 μW 程度のパワーしか得られなかったことから、導波路損失もかなり大きいと考えられる。導波路に結合した基本波パワーを $10 \mu\text{W}$ 、導波路端面におけるフレネル反射を 30% として計算した内部変換効率は 0.6%/W であった。デバイス変換効率の理論値は 12%/W であり、作製したデバイスの変換効率は理論値を大きく下回るものであった。また、デバイスは、基本波波長 1530 nm において位相整合を達成するように設計されているが、測定結果はこれと大きくずれたものとなった。これは、AlGaAs 導波路における Al 組成のずれやガイド層の膜厚のずれによるものと考えられる。変換効率の低下には、テンプレートの段差を継承して生じた導波路のコルゲーションによる導波損失が最も影響していると考えている。他にも、隣接する導波路間距離が $10 \mu\text{m}$ と近かったことによって基本波が複数の導波路にカップルしてしまい、基本波パワー密度が低下したことも変換効率を低下させた原因の一つであると考えている。

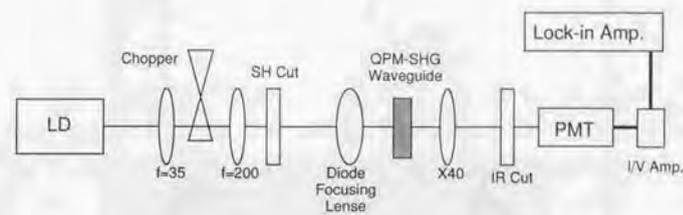


図 6.9: SHG 測定に使用した光学系

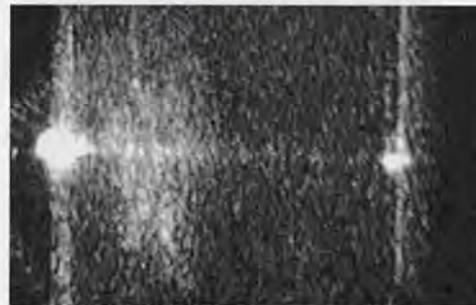


図 6.10: 赤外線カメラで観察した導波路表面における導波の様子

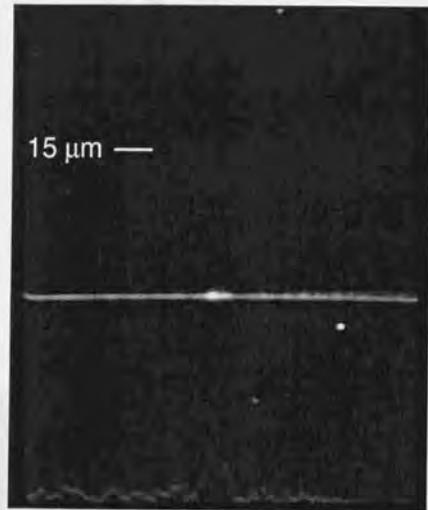


図 6.11: 赤外線カメラで観察した出射端面のニアフィールドパターン。下の曲線は導波路端面の出力強度分布。

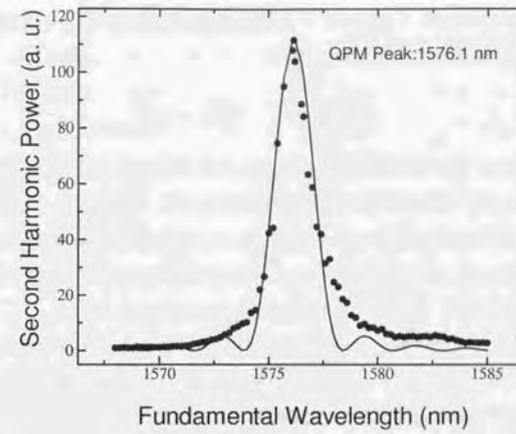


図 6.12: タイプ I での SH パワーの波長依存性。黒丸は測定値、実線はフィッティングカーブ。

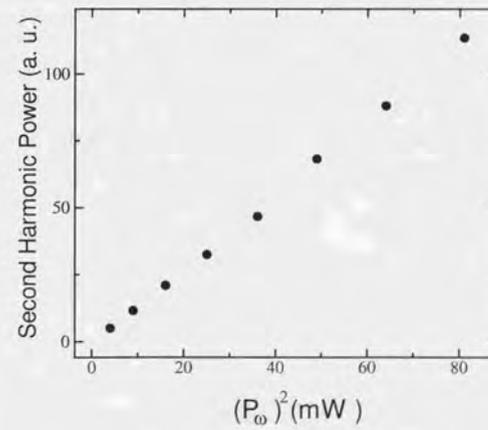


図 6.13: 基本波パワーの 2 乗に対する SH パワー

タイプII 疑似位相整合

同じ QPM-SHG デバイスを用いて、異なる位相整合条件における SHG 測定を行った。この SHG 測定における位相整合条件は、

$$|k_{\omega}^{\text{TE}} + k_{\omega}^{\text{TM}} - k_{2\omega}^{\text{TE}}| = m \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (6.2)$$

であり、TE 偏光と TM 偏光の二つの基本波と TE 偏光の第 2 高調波との間のタイプ II の疑似位相整合 (3 次) である。TM 偏光の実効屈折率は、TE 偏光のものよりも小さくなるため、位相不整合量はタイプ I よりも大きくなり、位相整合波長は長波長側にシフトすると考えられる。Yoo らの報告では、タイプ II の位相整合波長がタイプ I のものより短波長側にシフトしているが、これは極めて不自然な振る舞いであり [28]。

使用した光学系は、基本的にタイプ I の場合と同じであるが、基本波偏光を $\lambda/2$ 波長板を用いて [001] から [110] 方向へ 45° 傾け、TE 偏光の第 2 高調波だけを測定するように光電子増倍管の直前に偏光板を挿入してある。

図 6.14 に、SH パワーの基本波波長依存性を示す。黒丸が測定値であり、実線はフィッティングカーブである。第 2 高調波は、基本波波長 1582.8 nm において QPM ピークをとり、前述した長波長側への QPM ピークのシフトが確認された。QPM ピークの半値全幅は約 2 nm であり、タイプ I の場合と同様に、導波路の約 5 分の 1 ($\sim 160 \mu\text{m}$) が QPM 導波路として機能していることを示している。QPM ピークにおける基本波パワーの 2 乗に対する SH パワーを図 6.15 に示す。タイプ I と同様に高調波の基本波パワーに対する 2 乗依存性が測定できている。デバイスの変換効率は、タイプ I の場合とほぼ等しいものであったが、これは、二つの位相整合条件における実効的な 2 次非線形光学定数が、両者とも $d/2$ であるためである。

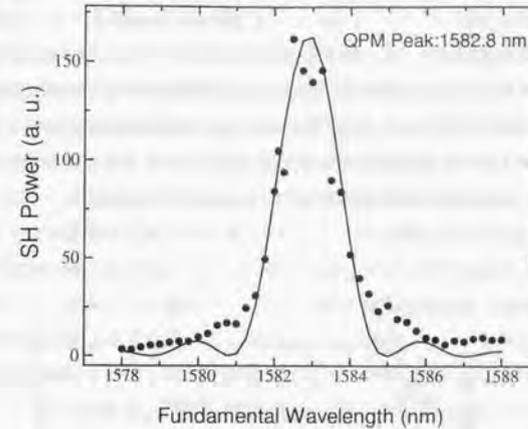


図 6.14: タイプ II での SH パワーの波長依存性。黒丸は測定値、実線はフィッティングカーブ。

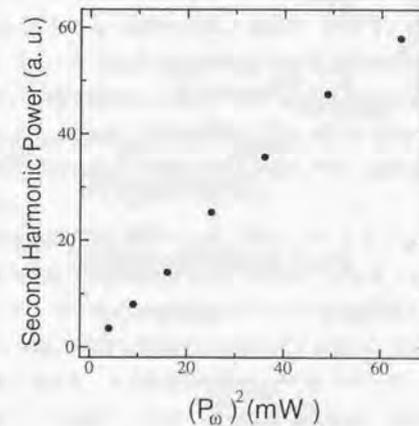


図 6.15: タイプ II での基本波パワーの 2 乗に対する SH パワー

温調特性

作製した QPM-SHG デバイスにおいて、位相整合波長の温度に対する依存性を調べた。温調は、デバイスのステージにペルチェ素子を取りつけて行った。理論計算によると、デバイスのコヒーレンス長は温度上昇に伴い小さくなるので、位相整合波長は長波長側にシフトしていく[76]。図 6.16 に、測定された位相整合波長の温度依存性を示す。位相整合波長は、温度が上昇するに従い、確かに長波長側にシフトすることが確かめられた。測定値から求めた、位相整合波長の温調係数は 0.2 nm/K であった。

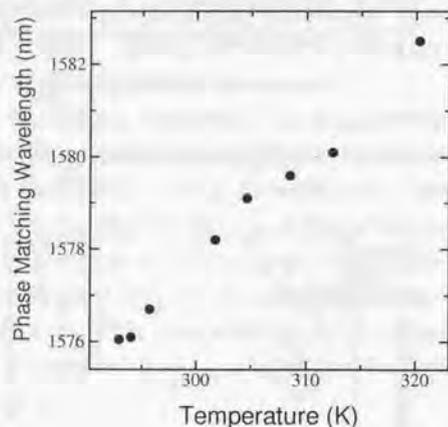


図 6.16: 位相整合波長の温度依存性

6.4 まとめ

GaAs/Ge/GaAs(100) 副格子交換エピタキシーを用いて、周期的空間反転 GaAs 薄膜の成長に成功した。また、周期的空間反転 GaAs 上に AlGaAs 光導波路を成長することで QPM-SHG デバイスの作製に成功した。SHG 測定によるデバイス評価では、基本波波長 1576.1 nm においてタイプ I の疑似位相整合を達成することができた。タイプ II の位相整合条件においても、基本波波長 1582.8 nm において疑似位相整合を達成した。タイプ I の場合のデバイスの変換効率は約 0.6 %/W であった。位相整合波長は設計から大きくずれ、変換効率も理論値に比べ低いものであったが、今後、できるだけ段差の少ない QPM 導波路を作製すること、詳細な条件設定によって Al 組成や導波路膜厚を設計に近いものにするなどで変換効率を向上できるだろうと考えている。また、3 次の QPM は 1 次の QPM と比較して変換効率が 9 分の 1 にまで落ちるため、1 次の QPM 構造を持つデバイスを作製していくことが必要である。1 次の QPM 構造は半周期が約 $1 \mu\text{m}$ であるため、微細なプロセスが必要となるが、実現は十分可能であると考えている。段差を解消する手段としては、MOCVD や LPE(Liquid Phase Epitaxy) などの、成長過程における平坦化が期待される成長法の導入や、6.3 で述べたように、再成長後に表面のエッチングを行い、平坦化してから再度成長を行うなどの手法が挙げられる。また、テンプレート作製における副格子交換層および Ge 層をさらに薄いものにする、テンプレート作製に使用するエッチャントのエッチングレートを正確に把握することなども必要であると考えている。デバイス作製においては、序論で述べたように半導体プロセス技術を最大限に駆使するべきである。日々進化していく、エッチングプロセス（ウェットまたはドライ）やクリーニングプロセスなどの技術の中から最適な技術を使用することが、高効率なデバイスを実現するために必要であろう。

本研究で作製した QPM-SHG デバイスは、デモンストレーションとしてのデバイスであり、応用上はあまり意味を持たない。今後、WDM ネットワークにおける光交換機として大きなポテンシャルを有する QPM-DFG デバイスや赤外光源として実現が期待される OPG デバイスなどへ研究を展開していくことが重要であろう。光通信・光コンピューティングにおける高速光スイッチとして有望視される $\chi^{(2)}$ カスケードリングデバイスなどへの応用も興味深い。また、本研究テーマのクライマックスと言える半導体レーザとのモノリシック集積化を実現して初めて、化合物半導体の 2 次非線形材料としての特性を最大限に活用したことになるということもできる。図 6.17 に、半導体レーザとモノリシック集積化した QPM-DFG デバイスの概念図を示す。レーザの活性層からのレーザ光を QPM 導波

路にカップルさせることで自らのポンプ光を利用する DFG デバイスを作製することが可能である。また、このデバイスと共振器を組み合わせることで、コンパクトな OPG デバイスも原理的には可能である。これらのデバイスを作製するためには、様々な技術的課題を克服しなければならないであろうが、近い将来にこの種のデバイスが実現する可能性は多いにあると考えている。

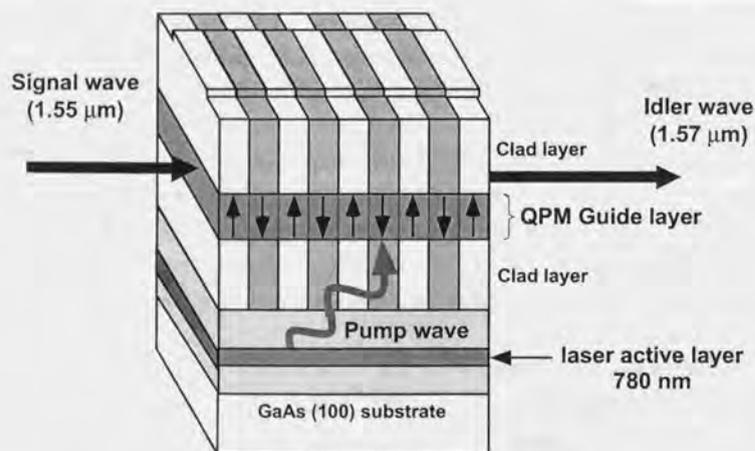


図 6.17: 半導体レーザとモノリシック集積化した QPM-DFG デバイスの概念図

第7章

総括

本研究は、化合物半導体材料を2次非線形光学に応用するための基礎技術の確立と、その技術のデバイスへの応用を目的として行われ、その目的をほぼ達成することができた。本研究で得られた結果を以下に要約する。

- GaAs/Si/GaAs 副格子交換エピタキシー**
 GaAs/Si/GaAs(100) ヘテロ構造において、副格子交換が達成される条件を見出した。しかしながら、成長した副格子交換 GaAs 薄膜には多くの格子不整合転位が発生しており、結晶性はデバイス応用には不十分なものであった。
- GaAs/Ge/GaAs 副格子交換エピタキシー**
 GaAs/Ge/GaAs(100) ヘテロ構造および GaAs/Ge/GaAs(111) ヘテロ構造において、副格子交換が達成される条件を見出した。GaAs(100) 上の副格子交換エピタキシーでは、転位を含まない良質な副格子交換 GaAs 薄膜を得ることに成功した。
- 副格子交換のメカニズム**
 GaAs/Si/GaAs、GaAs/Ge/GaAs ヘテロ構造における副格子交換のメカニズムを RHEED 観察および XTEM 観察において得られた結果をもとに考察した。GaAs(100) 基板上的ヘテロ構造における副格子交換は、APD の発生と自己消滅によるものであるというモデルを示した。また、GaAs(111) 基板上的副格子交換は、Ge(111) 上に吸着する As の特異な性質によるものだと推察した。
- AlGaAs QPM-SHG デバイスの作製**
 GaAs/Ge/GaAs(100) 副格子交換エピタキシーを用いて、周期的空間反転 GaAs 薄膜を成長し、AlGaAs QPM-SHG デバイスを作製した。作製したデバイスを用いて、波長 1.5 μm 帯の波長可変半導体レーザを基本波とした第2高調波測定実験を行い、基本波波長 1576.1 nm において疑似位相整合を達成した。SHG デバイスの

変換効率は約0.6% /Wであった。

以上のように、副格子交換エピタキシーの技術確立とそれを応用したQPMデバイスの作製およびSHGデモンストレーションを行うことができた。デバイスの変換効率は、既に実用化されている酸化物誘電体結晶のデバイスに比べ大きく劣るものの、化合物半導体材料が有する可能性の一部を引き出すことができたのではないかと考えている。また、デバイスの高効率化を図ることにより、実用レベルにまで達する可能性も十分にあると考えており、本研究を礎としてこのテーマが発展していくことを期待している。

参考文献

- [1] T. H. Maiman, *Nature* **187**, 493 (1960).
- [2] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing and P. S. Pershan, *Phys. Rev.* **127**, 1918 (1962).
- [3] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
- [4] R. A. Soref and H. W. Moss, *J. Appl. Phys.* **35**, 2152 (1964).
- [5] I. Shoji, T. Kondo, A. Kitamoto, M. Shirane and R. Ito, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 2268 (1997).
- [6] L. A. Eyres, P. J. Tourreau, T. J. Pinguet, C. B. Ebert, J. S. Harris, M. M. Fejer, B. Gerald and E. Lallier, annual report of CNOM 1998-1999, pp37 (1999).
- [7] S. Somekh and A. Yariv, *Opt. Commun.* **6**, 301 (1972).
- [8] D. Delacourt, F. Armani and M. Papuchon, *IEEE J. Quantum Electron.* **30**, 1090 (1994).
- [9] M. Ohashi, T. Kondo, R. Ito, S. Fukatsu, Y. Shiraki, K. Kumata and S. S. Kano, *J. Appl. Phys.* **74**, 596 (1993).
- [10] D. Vakhshoori and S. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 347 (1988).
- [11] R. Normandin, S. Létourneau, F. Chatenoud and R. L. Williams, *IEEE J. Quantum Electron.* **27**, 1520 (1991).
- [12] S. Nakagawa, N. Yamada, M. Mikoshiba and D. E. Mars, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2159 (1995).
- [13] J. Khurgin, *Phys. Rev. B* **38**, 4056 (1988).
- [14] S. Janz, F. Chatenoud and R. Normandin, *Opt. Lett.* **19**, 622 (1993).
- [15] H. Kuwatsuka and H. Ishikawa, *Phys. Rev. B* **50**, 5323 (1994).
- [16] E. Ghaharamani, D. J. Moss and J. E. Sipe, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2815 (1990).
- [17] R. A. Soref, *J. Appl. Phys.* **72**, 626 (1992).

- [18] M. J. Angell, R. M. Emerson, J. L. Hoyt, J. F. Gibbons, L. A. Eyres, M. L. Bortz and M. M. Fejer, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3107 (1994).
- [19] A. Gomyo, T. Suzuki, K. Kobayashi, S. Kawata, I. Hino and T. Yuasa, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 673 (1987).
- [20] Y. Ueno, V. Ricci and G. I. Stegeman, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 1428 (1997).
- [21] S. Janz, M. Buchanan, F. Chatenoud, J. P. McCaffrey, R. Normandin, U. G. Akano and I. V. Mitchell, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 216 (1994).
- [22] M. Kühnelt, T. Leichtner, S. Kaiser, H. P. Wagner, D. Eisert, G. Bacher and A. Forchel, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 584 (1998).
- [23] D. E. Thompson, J. D. MaMullen and D. B. Anderson, *Appl. Phys. Lett.* **29**, 113 (1976).
- [24] Y. H. Lo, R. Bhat, D. M. Hwang, M. A. Koza and T. P. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1961 (1991).
- [25] L. Gordon, G. L. Woods, R. C. Eckerdt, R. R. Route, R. S. Feigelson, M. M. Fejer and R. L. Byer, *Electron. Lett.* **29**, 1942 (1993).
- [26] E. Lallier, M. Brevignon and J. Lehoux, *Opt. Lett.* **23**, 1511 (1998).
- [27] S. J. B. Yoo, R. Bhat, C. Caneau and M. A. Koza, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3410 (1995).
- [28] S. J. B. Yoo, C. Caneau, R. Bhat, M. A. Koza, A. Rajhel and N. Antoniadis, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2609 (1996).
- [29] C. Q. Xu, K. Takemasa, K. Nakamura, H. Wada, T. Takamori, H. Okayama and T. Kamijoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L1419 (1996).
- [30] C. Q. Xu, K. Takemasa, K. Nakamura, H. Okayama and T. Kamijoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 823 (1997).
- [31] C. B. Ebert, L. A. Eyres, M. M. Fejer and J. S. Harris, Jr., *J. Cryst. Growth* **201/202**, 187 (1999).
- [32] 西永 頌, 「結晶成長の基礎」第8章, 培風館 (1997).
- [33] H. Kroemer, *J. Cryst. Growth* **81**, 193 (1987).
- [34] W. A. Harrison, E. A. Kraut, J. R. Waldrop and R. W. Grant, *Phys. Rev. B* **18**, 4402 (1978).
- [35] T. Sakamoto, and Gen Hashiguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L78 (1986).
- [36] M. Kawabe and T. Ueda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L944 (1987).

- [37] S. F. Fang, K. Adomi, S. Iyer, H. Morkoç, H. Zabel, C. Choi and N. Otsuka, *J. Appl. Phys.* **68**, R31 (1990).
- [38] S. Nishi, H. Inomata, M. Akiyama and K. Kaminishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L391 (1985).
- [39] Y. Horikoshi, M. Kawashima and H. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L868 (1986).
- [40] T. Sudersena Rao, K. Nozawa and Y. Horikoshi, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1606 (1992).
- [41] R. Fischer, H. Morkoç, D. A. Neumann, H. Zabel, C. Choi, N. Otsuka, M. Longebone and L. P. Erickson, *J. Appl. Phys.* **60**, 1640 (1986).
- [42] P. N. Uppal and H. Kroemer, *J. Appl. Phys.* **58**, 2195 (1985).
- [43] K. Adomi, S. Strite and H. Morkoç, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 469 (1989).
- [44] K. Adomi, S. Strite, H. Morkoç, Y. Nakayama and N. Otsuka, *J. Appl. Phys.* **69**, 220 (1991).
- [45] T. Sudersena Rao, Y. Horikoshi, C. Jagadish, R. G. Elliman and J. S. Williams, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 3282 (1992).
- [46] J. V. Thordson, P. Songpong, G. Swenson and T. G. Andersson, *J. Cryst. Growth* **150**, 696 (1995).
- [47] S. Strite, M. S. Ünlü, K. Adomi, G.-B. Gao, A. Agarwal, H. Morkoç, D. Li, Y. Nakamura and N. Otsuka, *J. Vac. Sci. & Technol. B* **8**, 1131 (1990).
- [48] M. Peressi, S. Baroni, R. Resta and A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **43**, 7347 (1991).
- [49] T. Saitoh, T. Yodo, J. E. Palmer and M. Tamura, *proc. Control of Semiconductor Interface*, pp97 (1994).
- [50] M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, Springer, New York (1989).
- [51] 権田 俊一, 「分子線エピタキシー」培風館 (1994).
- [52] 矢口 裕之, 東京大学工学部博士論文「光変調反射分光法による半導体歪ヘテロ構造に関する研究」(1995).
- [53] M. Otsubo, T. Oda, H. Kumabe and H. Miki, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 676 (1976).
- [54] D. W. Shaw, *J. Electrochem. Soc. : Solid-State Science and Technology* **128**, 875 (1981).

- [55] 生駒 俊明, 河東田隆, 長谷川文夫, 電子材料シリーズ「ガリウムヒ素」第5章, 丸善.
- [56] M. Ohashi, T. Kondo, K. Kumata, S. Fukatsu, S. S. Kano, Y. Shiraki and R. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 843 (1992).
- [57] 森田 馨, 東京大学工学部修士論文「反射第2高調波エリブソメトリを用いた半導体薄膜の非線形光学特性の研究」(1997).
- [58] 石和田 哲也, 東京大学工学部卒業論文「副格子交換 GaAs エピタキシャル薄膜の電子顕微鏡観察」(1999).
- [59] T. S. Kuan and C.-A. Chang, *J. Appl. Phys.* **54**, 4408 (1983).
- [60] O. Ueda, T. Soga, T. Jimbo and M. Umeno, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 445 (1989).
- [61] L. T. Romano, J. E. Northrup and M. A. O'Keefe, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2394 (1996).
- [62] 松浦 裕, 東京大学工学部修士論文「格子整合系材料による化合物半導体分極反転エピタキシー」(1998).
- [63] J. Khurgin, *Opt. Lett.* **13**, 603 (1988).
- [64] 菊田 隼志, 「X線回折・散乱技術」東大出版会(1992).
- [65] T. Takahashi and S. Kikuta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **47**, 620 (1979).
- [66] P. Trucano, *Phys. Rev. B* **13**, 2524 (1975).
- [67] S. Nakatani, S. Kusano, T. Takahashi, K. Hirano, S. Koh, T. Kondo and R. Ito, *proc. of 3rd International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces*, Karuizawa, Japan (1999).
- [68] 海老原 稔, 東京大学工学部修士論文「GaAs/Ge系半導体の副格子交換エピタキシー」(1999).
- [69] D. A. Woolf, Z. Sobiesierski, D. I. Westwood and R. H. Williams, *J. Appl. Phys.* **71**, 4908 (1992).
- [70] A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.* **41**, 2780 (1969).
- [71] A. Bourret and J. J. Bacmann, *proc. of JIMIS-4, the Grain Boundary and Related Phenomena*, Minakami, Japan, pp125 (1986).
- [72] J. Varrjo, H. Asonen, J. Lammasniemi, K. Rakennus and M. Pessa, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1987 (1989).
- [73] B. A. G. Kersten, H. J. W. Zandvliet, D. H. A. Blank and A. van Silfhout, *Sur. Sci.* **322**, 1 (1994).
- [74] J. C. Phillips, *J. Vac. Sci. Technol.* **19**, 545 (1981).

- [75] R. D. Bringans, M. A. Olmstead, R. I. G. Uhrberg and R. Z. Bachrach, *Phys. Rev. B* **36**, 9569 (1987).
- [76] 片山 竜二, 東京大学工学部卒業論文「光導波路型波長変換デバイスの設計と作製」(1998).

研究業績リスト

1. 学会誌等

- (1) S. Koh, T. Kondo, M. Ebihara, T. Ishiwada, H. Sawada, H. Ichinose, I. Shoji, and R. Ito: "GaAs/Ge/GaAs Sublattice Reversal Epitaxy on GaAs (100) and (111) substrates for Nonlinear Optical Devices," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L508-L511 (1999).
- (2) S. Koh, T. Kondo, T. Ishiwada, C. Iwamoto, H. Ichinose, H. Yaguchi, T. Usami, Y. Shiraki, and R. Ito: "Sublattice Reversal in GaAs/Si/GaAs (100) Heterostructures by Molecular Beam Epitaxy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1493-L1496 (1998).
- (3) S. Koh, T. Kondo, T. Ishiwada, H. Sawada, H. Ichinose, I. Shoji, and R. Ito: "Characterization of Sublattice-Reversed GaAs by Reflection High Energy Electron Diffraction and Transmission Electron Microscopy," *proc. of 9th Modulated Semiconductor Structures, Fukuoka, Japan, 1999*, to be published in a special issue of *Physica E* (2000).
- (4) 近藤高志, 黄晋二, 伊藤良一: "化合物半導体の副格子交換エピタキシーとその波長変換素子への応用," *信学技報, OPE 97-78*, 41-45 (1997).

2. 口頭発表

- (1) S. Koh, T. Kondo, M. Ebihara, T. Ishiwada, H. Sawada, H. Ichinose, I. Shoji, and R. Ito: "GaAs/Ge/GaAs Sublattice Reversal Epitaxy for Nonlinear Optical Devices," *9th Modulated Semiconductor Structures, Fukuoka*,

- Japan, July 1999.
- (2) 黄晋二, 近藤高志, 海老原稔, 石和田哲也, 沢田英敬, 市野瀬英喜, 宇佐美徳隆, 白木靖寛, 伊藤良一: “副格子交換エピタクシーによって作製した GaAs/Ge/GaAs ヘテロ構造の断面透過電子顕微鏡観察,” 第 60 回応用物理学学術講演会, 甲南大学, 1999 年 9 月.
 - (3) 黄晋二, 近藤高志, 海老原稔, 矢口裕之, 宇佐美徳隆, 白木靖寛, 伊藤良一: “GaAs/Ge/GaAs 副格子交換エピタクシー,” 第 45 回応用物理学関係連合講演会, 東京工科大, 1998 年 3 月.
 - (4) 黄晋二, 近藤高志, 海老原稔, 矢口裕之, 宇佐美徳隆, 白木靖寛, 伊藤良一: “副格子交換エピタクシーを用いた周期的分極反転 GaAs の作製,” 第 45 回応用物理学関係連合講演会, 東京工科大, 1998 年 3 月.
 - (5) 黄晋二, 松浦裕, 近藤高志, 森田馨, 庄司一郎, 矢口裕之, 宇佐美徳隆, 白木靖寛, 伊藤良一: “分極反転エピタクシーによって成長した GaAs 薄膜からの反射第 2 高調波発生,” 第 44 回応用物理学関係連合講演会, 日大習志野, 1997 年 3 月.
 - (6) 黄晋二, 近藤高志, 森田馨, 宇佐美徳隆, 白木靖寛, 伊藤良一: “化合物半導体分極反転エピタクシー,” 第 57 回応用物理学学術講演会, 九州産業大学, 1996 年 9 月.
 - (7) 海老原稔, 黄晋二, 近藤高志, 庄司一郎, 伊藤良一: “GaAs (111) 基板上 GaAs/Ge/GaAs 副格子交換エピタクシー,” 第 59 回応用物理学学術講演会, 広島大学, 1998 年 9 月.
 - (8) T. Kondo, S. Koh, T. Tsunoda, A. Ohkubo, Y. Shiraki, and R. Ito: “Reflected Second-Harmonic Ellipsometry—A New Tool for Determining the Nonlinear Optical Coefficients of Thin Films,” European Quantum Electronics Conference (EQEC'94), Amsterdam, Netherlands, September 1994.
 - (9) 近藤高志, 黄晋二, 津野田賢伸, 伊藤良一: “反射第 2 高調波エリプソメトリ,” 第 55 回応用物理学学術講演会, 名古屋 1994 年 10 月.

- (10) 近藤高志, 黄晋二, 森田馨, 庄司一郎, 伊藤良一: “化合物半導体の 2 次非線形光学特性の評価とその応用,” 学術振興協会・光電相互変換, 1996 年 5 月, 大阪.
- (11) 近藤高志, 黄晋二, 伊藤良一: “化合物半導体の副格子交換エピタクシーとその波長変換素子への応用,” 電子情報通信学会光エレクトロニクス研究会, 1997 年 10 月, 東京.
- (12) 草野修治, 黄晋二, 海老原稔, 中谷信一郎, 木島俊博, 高橋敏男, 平野馨一, 近藤高志, 伊藤良一: “X 線回折を利用した GaAs/Ge/GaAs (100) 副格子反転層の評価,” 日本物理学会 1998 年秋の分科会, 1998 年 9 月.

3. ポスター発表

- (1) S. Koh, M. Ebihara, R. Katayama, T. Kondo, and R. Ito: “Sublattice Inversion Epitaxy of Compound Semiconductors for Nonlinear Optical Devices,” Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications, Kauai, USA, August 1998.
- (2) S. Nakatani, S. Kusano, T. Takahashi, K. Hirano, S. Koh, T. Kondo, and R. Ito: “Study of Sublattice Inversion in GaAs/Ge/GaAs (001) Crystal by X-ray Diffraction,” 3rd International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, Karuizawa, Nagano, Japan, October 1999.

4. 解説記事等

- (1) 黄晋二, 近藤高志, 伊藤良一: “GaAs/Ge/GaAs 副格子交換エピタクシー,” 光材料・研究者データベース (財団法人 光産業振興協会) p7-p8, 1999.

