

液滴エピタキシー

小口 信行*

1. はじめに

液滴エピタキシーとは、量子ドット、量子リングなどに代表される各種の半導体量子ナノ構造を、結晶成長を利用して基板単結晶上に自己形成的に作製するための手法であり、1990年筆者らにより提案された⁽¹⁾⁽²⁾。最近では化合物半導体 GaAs, InAs, GaN, InNなどを対象として、イタリア、日本、韓国、中国、米国、ドイツ、フランス、ロシア、ハンガリー、オーストラリア等20以上の国で活発にこの手法を用いた研究が行われ、毎年多くの論文が出版されている。液滴エピタキシーの詳細については、すでに筆者らのいくつかの解説⁽³⁾⁻⁽¹²⁾にまとめてあるが、本稿においては液滴エピタキシーに関する筆者らの最近の研究成果の一端を紹介するとともに、この概念が生まれた当時の世界的な量子ナノ構造作製手法の状況、この概念が生まれるきっかけとなった実験状況、概念を発表した際の学会や世界からの反響、その後の材料系の展開、研究者間での広がりなどを中心に述べる。

従来の筆者らの液滴エピタキシーに関する解説では必ずしも記述してこなかった、研究の動機、背景、プレイクスルーの糸口などについて、失敗例を含めて時系列的にその着想と展開を述べることにより、この研究がどのような紆余曲折を経て現在に至っているのかを明らかにしたい。この研究にみられるセレンディピティの説明が本稿の読者、特に若手研究者、技術者やそれを目指す人々への刺激となれば幸いである。

2. 液滴エピタキシーの最近の研究成果

固体中の電子のドブロイ波長程度より小さい寸法をもつ0次元的な半導体ナノ構造は量子ドットと呼ばれ、接合型レーザ、赤外線検出器、光増幅器、マイクロキャビティデバイスなどへの応用⁽¹³⁾が考えられている。またこれは単一光子発生、量子もつれ状態生成などの基礎研究⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾においても重要な基本構造である。

このようなナノ構造を作製するためには、薄膜成長初期過程においてストランスキー・クラスタノフ(S-K)型成長機構に基づいて現れる微細な多数の島状構造を利用する自己形成的な方法が、現在まで主に使われている。この方法は、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 系のような、基板とその上に堆積する物質の間の格子定数が異なる、いわゆる「ひずみ系」の薄膜成長過程に特有な現象を利用している。そのため、この方法は多くの電子デバイスに使われている $\text{GaAs}/\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ のような格子定数の一致する組み合わせである「格子整合系」には適用できない。これに対して「液滴エピタキシー」は、ひずみ系、格子整合系を問わず、低融点の構成元素を含む化合物半導体の量子ナノ構造作製に適用できる。

図1に分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy: MBE)成長装置の中で GaAs ナノ構造を $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 基板上に作製する場合を例にとり、液滴エピタキシーのプロセスを模式的に示す。このプロセスは極めて簡単であり、まず Ga の融点(303 K)以上の温度に保持した基板表面に Ga 分子線だけを短時間照射し、これを止めた後、これらに As 分子線を照射するだけである。これにより、はじめに大きさのよくそろった多数の微細な Ga 液滴が基板表面にでき、またこれらの液滴は As 分子線の照射によりそれぞれ GaAs エピタキシャル微結晶に変化する。

通常の GaAs 薄膜を MBE で作製する場合は、Ga 分子線と As 分子線の同時照射を行って連続膜を形成する。一方、液滴エピタキシーにおいては、マイグレーション・エンハンスド・エピタキシー⁽¹⁶⁾と同様に、Ga 分子線を照射した後に As 分子線を照射する。この際、基板表面に到達した Ga 原子は再蒸発することなく、すべて基板表面に付着して Ga による最安定化表面を作るとともに、余分な原子は微細な液滴となって凝集する。その後到着した As 原子は、Ga 液滴に選択的に取り込まれて、それぞれの液滴部分でエピタキシャル状態の GaAs の微結晶が成長する。この時、液滴内の Ga 原子の数には限りがあるので、すべての Ga 原子が As 原子と結合して GaAs に変わってしまうと、その後基板に入射

* ミラノ大学ピッコカ, LNESS 研究所・客員教授(Via Anzani 42, 22100 Como, Italy), nobuyuki.koguchi@mater.unimib.it
Droplet Epitaxy; Nobuyuki Koguchi(University of Milano-Bicocca, LNESS-Laboratory, Italy)
Keywords: droplet epitaxy, MBE (Molecular Beam Epitaxy), quantum dot, quantum ring, quantum wire
2014年1月16日受理[doi:10.2320/materia.53.157]

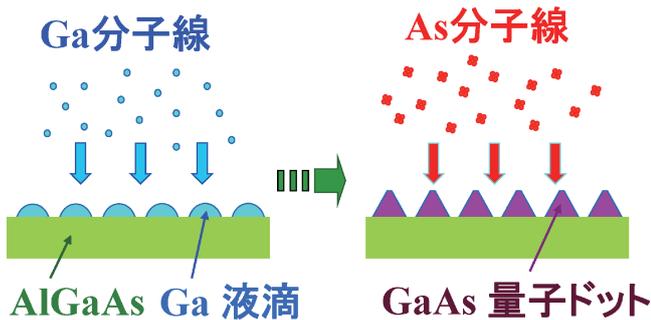


図1 液滴エピタキシーのプロセス. 基板 AlGaAs に、はじめに Ga 分子線を、次に Ga 分子線をとめて As 分子線を照射する.

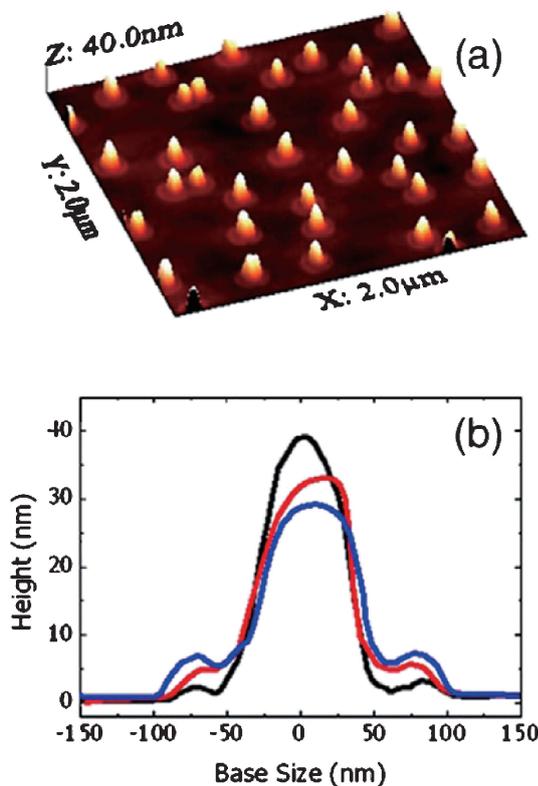


図2 液滴エピタキシーにより作製された代表的な GaAs ナノ構造の表面形態. (a) AFM 像, (b) 単一構造の断面ラインプロファイル. 異なった色のラインプロファイルは、それぞれ異なる As 分子線照射条件により作製した試料に対応している. (C. Somaschini et al.: Nanotechnology, 22(2011), 185601, ©IOP PUBLISHING)

してきた As 原子は、それ以上の付着は起こらず再蒸発してしまう. すなわち液滴内の Ga 原子数に制限されて、GaAs の成長は自己停止する. 液滴の大きさおよび密度は Ga 分子線の強度、照射時間、基板温度により制御できる. また、As 分子線照射時の分子線強度、照射時間、基板温度などの条件により、Ga 液滴からの Ga 原子の表面拡散と As 原子の吸着のバランスを制御でき、その結果 GaAs ナノ構造の形状が制御できる.

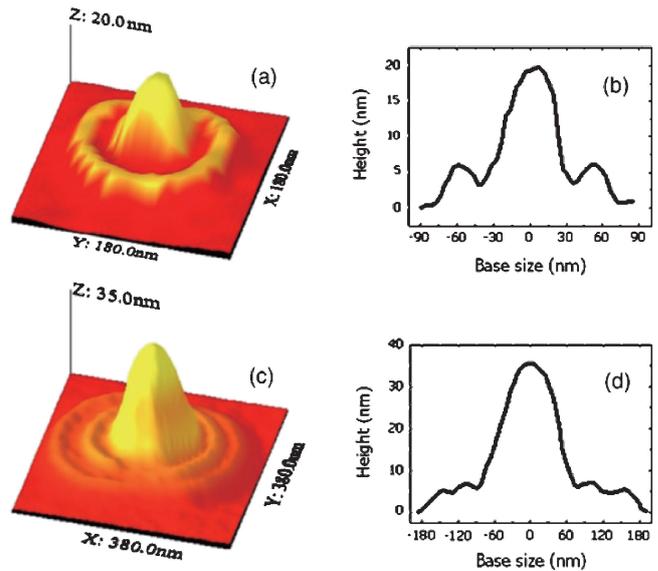


図3 液滴エピタキシーにより作製された GaAs ナノ構造の表面形態. ドットと単一リングからなる複合構造の AFM 像(a)とその断面のラインプロファイル(b). ドットと同心二重リングからなる複合構造の AFM 像(c)と、その断面のラインプロファイル(d).

(C. Somaschini et al.: Nanotechnology, 22(2011), 185601, ©IOP PUBLISHING)

この方法により、最近筆者らにより得られた GaAs の代表的なナノ構造の AFM による観察結果⁽¹⁷⁾を 図 2 および 3 に示す. 図 2 は底辺の直径が 60 nm、高さ 30~40 nm 程度の円錐あるいはピラミッド状の GaAs ドットの周囲に直径 160 nm、高さ 3~8 nm、幅 20 nm 程度の GaAs リングが取り囲んでいる構造であり、寸法がよくそろったこれらの構造が多数 $Al_{1-x}Ga_xAs$ 基板表面にできていることがわかる. このドットおよびリングの高さは As 分子線の照射条件により制御できる. また図 3 にはドットとその周囲に単一のリング(同図(a))ばかりではなく、同心円状に二重のリングが取り囲んでいる構造(同図(b))を作製した結果を、それぞれ単一の複合構造に着目して示す. これらの構造以外にも、ピラミッド状⁽¹⁸⁾、リング状⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾などの単一構造、あるいはドットの周囲を薄いディスクが取り囲んでいる構造⁽²⁰⁾、中心にドットが存在しない同心二重リング⁽²¹⁾、同心多重リング構造⁽²²⁾などの複合構造も作製されている. これらの構造の形状は As 分子線照射時の条件により制御することができ、複合構造を含め、個々の構造はそれぞれ単一の Ga 液滴からエピタキシャル状態で形成される. これらの構造における電子はそれぞれの形状に応じたエネルギー状態をもち、それらのエネルギー準位間の特徴的な光学遷移を示す.

3. 液滴エピタキシーの着想と展開

(1) 量子ナノ構造作製手法の80年代における研究状況

筆者らは、液滴エピタキシーの着想に至る研究を1980年

代後半に始めた。1980年代の初期から中期にかけて、半導体低次元ナノ構造においては、従来の三次元的なバルク状半導体には期待できないさまざまな物性や機能が現れてくることが予想されていた。たとえば、半導体レーザーの活性層の構造を2次元から1次元、0次元へと低次元化することにより半導体レーザーの性能、特に閾値電流密度の値およびその温度依存性が大幅に改善されるだろうという理論的な予測⁽²³⁾⁽²⁴⁾が発表された。あるいは、多数の低次元ナノ構造を規則的に並べることができれば、このような構造の中では電子が非常に高速で動くだろうという予測⁽²⁵⁾もあった。これらは現在の量子ナノ構造研究の大きなきっかけにもなっている。これらの予測では低次元ナノ構造の寸法が均一であることを想定しており、これらの予測を実現するためには均一な寸法の低次元構造を作る必要があった。

しかし、このようなナノ構造を作製することは、いくつかの先駆的な研究が行われ始めてはいたが、容易ではなかった。当時の結晶成長、プロセスの研究状況においては、良質の2次元量子井戸薄膜を作製できる状態にはなっていたが、1次元量子細線構造、0次元量子ドット構造に関しては、21世紀になるまでわれわれが手にすることはなかった⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。

当時の量子細線あるいは量子ドット構造の創製に関する先駆的な研究は、大別すると2次元量子井戸薄膜に対して電子線あるいは収束イオンビームなどを用いた微細加工を利用して作製する方法、微細加工を施した加工基板上で生ずる優先的な成長あるいは選択成長を用いる方法、および結晶成長だけを利用する方法があった。この中で微細加工を利用する方法および加工基板を用いる方法においては、幅あるいは大きさが最小でも30 nm程度の構造しかできず、また複雑なプロセスに伴う加工損傷がこれらの微細な構造に与える影響も大きな問題であった。これらの1次元構造および0次元構造に関する1980年代の研究状況については、それぞれGossardらの解説⁽²⁸⁾およびBimbergらの著書⁽²⁹⁾に詳しい。なお、0次元構造に関しては「量子ドット(Quantum Dot)」という言葉ばかりではなく、当時は「量子箱(Quantum Box)」あるいは「量子井戸箱(Quantum Well Box)」という言葉も使われていた。

これらの中で、結晶の成長を利用する量子細線の作製手法としては、横型超格子(Lateral Super Lattice: LSL)と呼ばれる構造の作製手法が提案、検討⁽³⁰⁾されていた。図4にこの方法の模式図を示す。低指数面からわずかに傾いた基板単結晶表面には、傾いた方向に周期的に単原子層の高さのステップ列ができる。たとえば、(110)方向に1度傾いたGaAs(100)表面には約16 nmの間隔で直線状の単原子層ステップ列ができる。この方法では、この表面でのステップ端から次の結晶成長が始まるいわゆるステップフロー成長を利用する。すなわち、この表面にMBEなどを用いて分数層の、例えば上記の例では1/2層に相当する幅8 nmの単原子層厚さのGaAsエピタキシャル薄膜をステップ端から成長させ、残りの分数層部分にAlAsなどを堆積することにより単原子

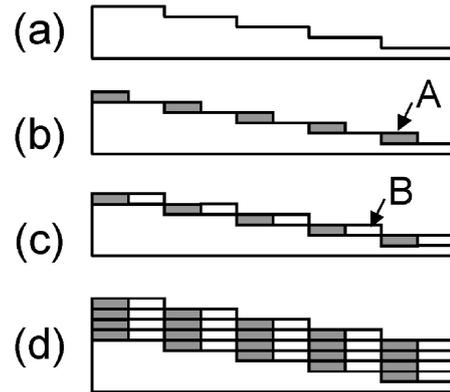


図4 横型超格子(LSL)作製プロセス⁽³⁰⁾。
 (a) 単原子層のステップ列をもつ微斜面基板断面
 (b) 単原子層の高さの物質Aを分数層分基板に堆積
 (c) 残りの分数層分に物質Bを堆積
 (d) (b)および(c)のプロセスを繰り返してLSLを作製する

層分の成長を完成させる。このプロセスを繰り返すことにより、基板単結晶表面にLSLによる細線が作製できるだろうという概念であり、いくつかの実験結果が発表されていた。しかしこの方法には、分数層の制御精度以下のわずかのずれが最終的な細線の断面形状に大きく影響を与えるという問題があった。

0次元構造作製に関しては微細加工を利用する方法以外では、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ とGaAs超格子を作製する際それらの界面に結晶のひずみにより3次元的な構造ができ、それが低次元構造の研究に有用であろうということが、1985年にGoldsteinら⁽³¹⁾によって報告された。これが現在のS-K機構に基づく量子ドットの自己形成手法に関する最初の報告であると主張する向きもある。しかしこの結果はナノ構造の形状、サイズおよびそのばらつきなどの詳細が必ずしも明確ではない。これらの大きさ、密度などを人工的に制御できるかどうかは明確ではなかった。そのため、これを量子ドットの、いわゆる自己形成手法として使えるだろうと考えた研究者は、筆者らも含め当時は誰もいなかったと思う。これは論文データベースにより彼らの論文の引用履歴を調べた結果からも明らかである⁽³²⁾。この8年後の1993年に、PetroffらのグループがMBEを用いてS-K成長により量子ドットの創製を目的とした実験結果を発表し⁽³³⁾、その後彼らの論文が再認識されるようにはなった。このような意味で現在活発に研究が行われている、S-K成長機構を利用して量子ドットを人工的に作製する手法が明確に世に出たのは、1993年に発表されたこのPetroffらのグループの論文であろう。なお格子整合系に関しては、結晶成長だけを利用して量子ドットを人工的に作製する手法は全く存在しなかった。

(2) 概念が生まれるきっかけとなった実験状況

液滴エピタキシーに関する研究は1980年代に筆者らが行っていた中赤外半導体レーザー用材料に関する研究にその端を

発している。当時、筆者の研究室では環境庁〈当時〉からの補助を受けて、大気汚染原因物質検出のために波長 2-4 μm の中赤外光領域で発振する半導体レーザーの開発研究を行っていた。この波長帯で発振する注入型半導体レーザーの最高動作温度は、IV-VI 族化合物半導体である PbS を用いたもので、たかだか 120 K⁽³⁴⁾であった。この最高動作温度を室温近くまで上げることが当初の研究の目的で、そのため筆者らはレーザー用活性層材料として IV-VI 族化合物半導体である PbS、および III-V 族混晶化合物半導体である $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{Sb}$ を選び、それぞれの活性層材料に適切な、格子整合系クラッド層材料を探索する研究⁽³⁵⁾を行っていた。これらの材料のうち、筆者の研究室では IV-VI 族化合物半導体 PbS を対象とした研究がまず進展し、クラッド層材料として新たにいくつかの物質を見出し、MBE によりこれらを用いた注入型ダブルヘテロ接合レーザーを作製した。その結果、レーザーの最高動作温度を PbS/Pb_{1-x-y}Cd_xSr_yS ダブルヘテロ接合を用いることにより 240 K まで上げることに成功した⁽³⁶⁾。しかしその後は PbS と格子整合する物質の探索にも限界があり、動作温度のさらなる上昇を実現することは困難であった。

一方、III-V 族混晶化合物半導体である $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{Sb}$ を対象とした研究の方はほとんど進展していなかった⁽³⁷⁾。この材料でダブルヘテロ接合構造を作るために必要な基板材料の作製に難航していたことが原因である。この材料と格子整合する基板用二元化合物半導体は存在せず、そのため基板用材料として筆者の研究室で独自に $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ および $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ の単結晶育成に取り組んでいた。しかしこれらの材料では均一な組成の大きな単結晶が得られないこと、電気抵抗の低減化ができないことなどのため筆者らの研究は暗礁に乗り上げていた。

これらの研究は半導体レーザー用材料としての新たな物質を探索するという意味での新規性はあったが、レーザー用構造としては、それまで実用化されていた光通信用半導体レーザーなどと同じダブルヘテロ接合構造を用いるものであり、レーザーの構造的な意味での研究の新規性はなかった。一方、レーザーの活性層を低次元化するという前述の東京大学および東京工業大学のグループから提案された予測⁽²³⁾⁽²⁴⁾は、レーザーの性能を向上させるための、これとは別の一つの可能性を示すものであった。

筆者らは当時電子線リソグラフィなどの微細加工のための装置、技術を持っておらず、レーザーの活性層を低次元化するためには、結晶成長のみを利用する方法に頼らざるを得なかった。しかし、筆者らの対象としていた格子整合系に関しては結晶成長のみを利用して 0 次元点状構造を作製する手法はまったく報告されていなかった。そこで、筆者らは従来すでに報告されており、結晶成長だけで作製できそうに思えた上記 LSL の手法⁽³⁰⁾で 1 次元細線構造を作ることにより、中赤外領域で発振する半導体レーザーの高性能化につながる研究を行おうとした。

そのため、筆者らの対象としていた材料の中で、PbS と比較して MBE における分子線の制御性に優れている

$\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{Sb}$ を対象に選びこの研究を始めた。ただしこの 4 元混晶は組成の制御がやや複雑なので、格子定数の一致する組み合わせである CdTe 基板と InSb との組み合わせに対象を単純化してこの研究⁽³⁸⁾を行った。すなわち、筆者らの量子ナノ構造に関する研究は、最初は量子ドットなどの 0 次元点状構造ではなく、1 次元細線構造を対象としたものであった。

基板としての CdTe 単結晶ウェーハは当時まだ手に入らなかったため、筆者らの最初のアイデアでは、気相法などにより作製した CdTe 結晶の成長表面にできるであろう単原子層の高さの規則的な間隔の直線状成長ステップ列を、前述の LSL 作製の際の微傾斜面の代わりに利用して InSb 細線の作製を目指そうというものであった。そのため昇華法によりまず CdTe 単結晶を作製した。原料 CdTe 粉末を石英管中に真空封入し、これを電気炉中に置いて保持することにより、石英管中の低温部に大きさ 5 mm × 5 mm で厚さ 3 mm 程度の小さな CdTe 単結晶ができる。この単結晶は平坦な (100) 面とその周囲は取り扱いの際割れてしまった不規則な形状の (110) へき開面から成っていた。

まず平坦な (100) 成長表面におけるステップ列の存在を確かめるために MBE 中で In 分子線だけを基板表面に照射した。結晶の成長表面における単原子層ステップなどの微細構造を観察するために、古くからデコレーションと呼ばれる手法が知られていた。これは金属を結晶表面に蒸着した場合、その金属微粒子が結晶表面のステップなどの微細構造に優先的に生成する現象を利用する方法である。しかし In 分子線を照射しても、CdTe 単結晶の平坦な (100) 成長表面にできる In の微粒子にはその配置に何も規則性はなく、ステップ列らしきものは観察されなかった。

一方、CdTe 単結晶の取り扱いの際割れてできた (110) へき開面には段差 30 nm 程度の巨大ステップ列が不規則な間隔で並んでおり、この巨大ステップ列では In 微粒子が配列しているようにも見えた。そこで、細線の作製にこだわっていた筆者らは、当初の LSL 作製とは異なるが、MBE 中でまず In 分子線を照射してこの巨大ステップ列に沿って微細な In 液滴を連続して並べさせることができれば、その後 Sb 分子線を照射することにより、これらが反応して微細な断面をもつ InSb の細線が形成されるのではないだろうかという素朴な発想のもと実験を進めた。

この発想に基づき上述の CdTe 単結晶を MBE 中に挿入し、In 分子線を照射する実験を繰り返した。SEM で観察した当時の実験結果の一例を図 5(a) に示す。直径 100 nm 程度の In 液滴が CdTe (110) へき開面上の巨大ステップ付近に優先的に集まっている様子がわかる。液滴をステップに沿ってもっと密に並べるために In の分子線強度、その供給量あるいは基板温度を種々変えて実験を繰り返した。それらの中でもっとも成功した例を図 5(b) に示す⁽³⁸⁾。図は基板温度を In の融点よりわずかに高い 443 K に保持し、In を InSb 換算で約 15 原子層分堆積させ、その後 Sb 分子線を照射した場合に得られる試料表面の SEM 写真である。ステップ列に沿って

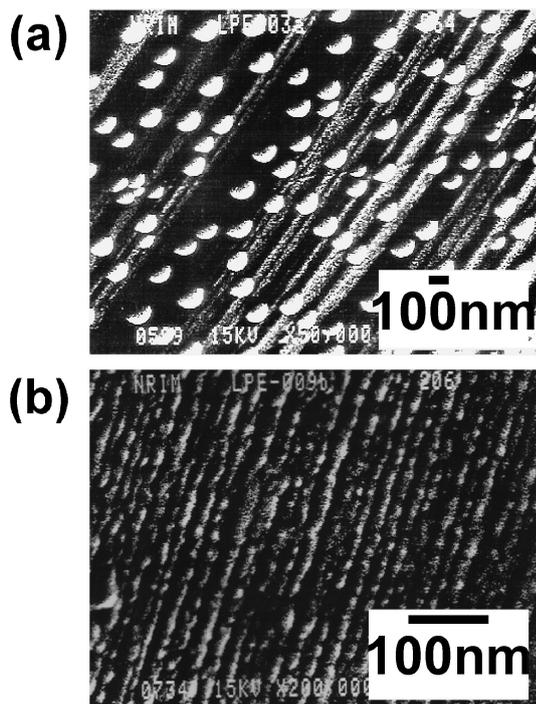


図5 CdTe(110)へきかい面における成長実験結果.
 (a) CdTe(110)面に堆積したIn微粒子
 (b) CdTe(110)面に作製した細線状InSb
 (小口等, 金属材料技術研究所年報(平成2年度), 金属材料技術研究所発行(1992) ©金属材料技術研究所(現物質・材料研究機構))

幅 20 nm 程度の InSb と考えられる細線状微結晶ができていることがわかる. しかしそれぞれの細線は同じ幅にはなっておらず, また一本の細線の中でも幅が一様ではなく, およそ量子細線と呼べるようなものではなかった. さらにへき開面に偶然できる巨大ステップを用いているため実験の再現性にも乏しく, またこの巨大ステップを制御性良く作る手法も思いつかず, この手法で量子細線を作る研究のこれ以上の進展は困難な状況であった.

一方, この研究の中で CdTe の平坦な(100)成長表面に再度着目すると, In 分子線の照射により, その配置に何も規則性はないものの, 図 6 に示すように 60 nm 程度の直径でそのばらつきが 5% 程度の, 大きさの良くそろった多数の微細な半球状の In 液滴ができていことが観察された. また, これらの In 液滴は Sb 分子線の照射により InSb 微結晶に変化することが RHEED による観察の結果わかった. したがって, このようなプロセスでは 1 次元的な細線を作るより 0 次元的な点状構造を作ることの方が無理がないように思えた. そこで, 研究の目的を, 当時全く前例のなかった点状構造を結晶成長だけで作ることに切り替えた. この研究においては, 自作の CdTe 単結晶ではなく市販の InSb (100)単結晶ウェーハを基板として用い, その上にこれと格子整合する CdTe エピタキシャル薄膜を MBE によりまず作製し, この表面に種々の基板温度, 分子線強度でまず In 分子線を, 次いで Sb 分子線の照射を行う実験を繰り返した.

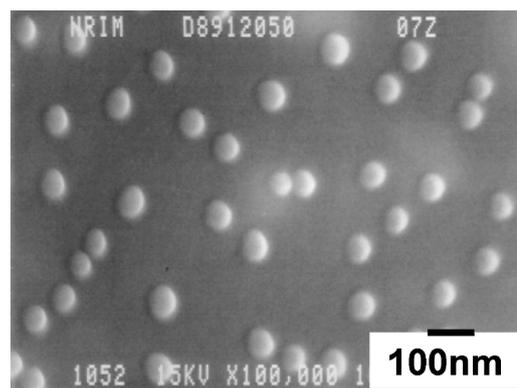


図6 CdTe 単結晶(100)面にIn分子線の照射によりできたIn微粒子のSEM像. 443 Kに保持した基板にInSb換算で約20原子層分のInを堆積した.

また InSb と同じ III-V 族半導体である GaAs と, これとほぼ格子定数が一致する II-VI 族化合物半導体 ZnSe の組み合わせを用いても同様なプロセスを行うことにより GaAs のエピタキシャル微結晶が作製できるだろうと予想できたので, GaAs 単結晶ウェーハ基板上に ZnSe エピタキシャル薄膜を MBE により作製して, まず Ga 分子線, 次いで As 分子線の照射を行う実験も, 当時導入した小型の新しい MBE 装置を用いて同時に行った.

しかし, 微細加工技術を使わず結晶の成長だけを利用して, すなわち現在自己形成と呼ばれる手法により量子ドットを作製しようという研究にはまったく前例はなく, 最初はどうのように研究を展開していけば良いのかわからなかった. MBE に取り付けられている反射高速電子回折(Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED)装置の蛍光板に投影される回折図形を薄暗くした実験室の中で肉眼で覗き込み, プロセスの進行にともなう RHEED 図形の時間変化から, 液滴の生成過程, 微細結晶の成長過程のその場観察を繰り返し, また実験終了後 MBE 装置から取り出した試料の SEM による基板の表面観察を繰り返した. このプロセスにおける RHEED 図形は, 最初はほぼ平坦な基板表面を意味する超構造を伴ったストリークであり, それが In 分子線の照射により不鮮明なハロウに変化し, Sb 分子線の照射によりその中から明るい斑点が現れ始めるとともにハロウが消えていった. 毎日のこれらの実験で MBE 中の基板単結晶表面でどのような現象が起こっているのかを, 極めてあやふやで素朴な推測に基づき考察し, その結果を次の日の実験に反映させるという連続であった.

(3) 概念を発表した際の学会や世界からの反響

研究の結果, 上記プロセスにより CdTe 上には InSb⁽¹⁾, また ZnSe 上には GaAs⁽²⁾のエピタキシャル微結晶が再現性良く成長することが, RHEED, SEM および TEM による観察の結果明らかになった. これらの結果を, 1990年の応用物理学会で, また CdTe 上の InSb については1990年の分子線エピタキシー国際会議で, 「量子井戸箱の MBE による新

しい成長法」として発表した。いずれの学会でもいくつかの質問がでたが、その多くは In 分子線と Sb 分子線を同時に照射するのではなく、なぜ連続的に照射するのかということであった。これらの分子線の同時照射を続けると、成長初期には寸法のばらつきの大きい島状構造はできるが、この場合成長の自己停止機構が何もないため最終的には通常の MBE による薄膜成長と同様に連続膜になってしまうということが筆者らの答えであった。

分子線エピタキシー国際会議は米国のサンジエゴで行われ、筆者は口頭発表に選ばれた。座長はミシガン大学の Bhattacharya 教授であった。会場には UC Santa Barbara の Petroff および Gossard 両教授も聴衆の中にいた。これらの両教授は微細加工あるいは上記 LSL を主体とした量子ナノ構造の作製に関する先駆的な研究を行っていた。この中で、特に Petroff 教授には会場ロビーで筆者らの発表に関連して RHEED 図形の変化などについての追加的な説明も行った。

しかし1993年に発表された彼らの S-K 成長機構をもちいた量子ドットの創製に関するはじめての論文⁽³³⁾においては、筆者らの論文⁽¹⁾⁽²⁾も、また Goldstein らの論文⁽³¹⁾も引用されてはいなかった。筆者らが用いた CdTe 上の InSb あるいは ZnSe 上の GaAs という II-VI 族化合物半導体と III-V 族化合物半導体の組み合わせを対象とした研究は当時の学会においてはあまり一般的ではなく、量子井戸箱構造が作製できるとは言っても、これらの組み合わせの特殊な現象で、また実用性もないのではないかという印象⁽²⁷⁾を皆持ったのかもしれない。この発表の後、筆者らはいくつかの会議で講演を依頼された。

(4) その後の材料系の展開、研究者間での広がりなど

そこで次に筆者らは、中赤外半導体レーザーの研究を中断して、研究と実用化の進んでいる材料系であり、研究者の数も多い GaAs/Al_{1-x}Ga_xAs 系にこの手法を適用して GaAs 量子ドットを作製する研究に取り組んだ。しかしこの研究には当時の学会の常識という大きな壁が立ちふさがっていた。

この常識とは、Al_{1-x}Ga_xAs あるいは GaAs 基板上では、筆者らの方法と同じようなプロセスを行った場合、化学量論的組成以上の余分な Ga 分子線を供給することにより多数の微細な Ga 液滴はできて、続く As 分子線の照射によりこの液滴は GaAs の二次元的な層状成長に消費され、結局 GaAs の三次元的な微結晶はできない⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾というものであった。

筆者らも当時 GaAs 基板上ではこの二次元的な成長が優勢になることを確認しており、この常識にとらわれていた。そこで、GaAs あるいは Al_{1-x}Ga_xAs 表面を直接用いるのではなく、硫黄、セレンなどの VI 族元素を吸着させてこれらの表面を安定化し、これらを基板として Ga 分子線と As 分子線を連続的に照射する実験を行った。これらの表面では、上記 II-VI 族化合物半導体基板表面におけると同様に、GaAs の二次元成長を促進するように働く As 原子の吸着は起こらず、したがって Ga 液滴のみに As 原子が優先的に取り込ま

れて GaAs の三次元的な成長が起こるという予想のもとに実験を繰り返した。その結果、この基板を用いて Ga 分子線と As 分子線を連続的に照射して Ga 液滴から GaAs エピタキシャル微結晶を再現性よく作製すること⁽⁴¹⁾⁻⁽⁴³⁾に成功した。これらの研究結果については筆者の他の解説に譲る。

この結果を1992年オタワで行われた第12回北米 MBE 会議に Late News として投稿し採択された⁽⁴²⁾。この会議では量子ドットの作製に関しては筆者の論文1件のみで、会議主催者が、当時はまだ例のなかった III-V 族化合物半導体同士の組み合わせによる量子ドットの自己形成を目指した研究の発表が、ポスターセッションで行われるとアナウンスしてくれた効果もあり、多くの聴衆が筆者のポスターの前に集まった。聴衆同士で議論を始める場面もあり、40件程度のプレプリントの送付要請があり注目を集めたようであった。その後、筆者らはいくつかの会議で講演を依頼され、またミラノ大学ピコッカ、韓国標準科学研究院の研究者と共同研究を行うことになった。

しかしこれらの試料においては量子ドットの構造はできるものの、種々の応用に必要な品質をもつことを示す強いフォトルミネッセンスが得られなかった⁽⁴⁴⁾。この原因は基板表面の安定化に必要な VI 族元素が微細結晶と基板の界面に不可避的に残存するためと考えられ、この問題を解決するため種々の方法を試した。

通常の Al_{1-x}Ga_xAs 基板を用いた場合には、MBE 中の残留 As 雰囲気かたとえ僅かしかなかったとしても、基板表面における As 原子の吸着が避けられず、前述したように、液滴からの二次元層状成長が起こってしまう。そこで、Ga 液滴を作製した後、基板温度を液滴堆積時よりやや低めに保持して、しかも強度の強い As 分子線を急激に照射する実験を繰り返した。理論的な裏付けは必ずしも明確ではなかったが、このようにすることにより、Ga 液滴からの二次元成長を抑制し三次元成長を促進できるのではないだろうかという素朴な発想であった。そのため、これらの実験には As 分子線源として、上記実験で用いていた密閉性の悪い開閉式のシャッターをもつクサーセンサーではなく、バルブ付きセルを用いた。このセルにより、As 分子線照射までの間の成長装置内の残留 As 圧を極力下げることができ、また強度の強い As 分子線の急激な照射が行えるようになった。その結果、特殊な表面処理を必要としない通常の Al_{1-x}Ga_xAs 基板を用いても、室温でも強いフォトルミネッセンスを示す量子ナノ構造を、結晶成長のみのプロセスにより作製できるようになった⁽⁴⁸⁾。これらの詳細については筆者らの他の解説に記述してあるので本稿では繰り返さない。また GaAs/Al_{1-x}Ga_xAs 量子ドットのさらなる高品質化、および筆者らの用いた (100)面とは異なる面方位基板上での量子ドット形成などについては間野による解説⁽⁴⁵⁾に詳しい。

筆者らの提案した手法、すなわち最初に III 族元素分子線のみを照射して多数の微細な III 族元素の液滴を基板上にまじり堆積させ、その後 V 族元素分子線を照射することにより、それぞれの液滴から III-V 族化合物半導体のエピタキシ

ャル微結晶を作製する手法は、その構成元素の液滴を利用しているため成長の自己停止が起こる。したがってこの手法は通常の液相エピタキシー(LPE)とも、また気相-液相-固相(VLS)成長とも異なり、これを簡単に言い表す既存の用語がなかったので、筆者らはこの手法を「液滴エピタキシー(Droplet Epitaxy)」と名づけた⁽¹⁾⁽²⁾。

その後イタリア・フィレンツェ大学、フランス・ツールーズ大学から共同研究の申し込みがあり、これらを行った。また米国・アーカンソー大学からは液滴エピタキシーのプロセスに関する問い合わせがあり、筆者らの論文には記載してあるが、バルブ付きセルを用いることの重要性を伝えた。その後、彼らも液滴エピタキシーによる新たな展開⁽⁴⁶⁾を見せている。

一方、筆者らが当初の研究目的としていた中赤外半導体レーザの高性能化に関する研究状況としては、1994年、Faistらにより2次元的な多層薄膜を巧妙に利用する量子カスケードレーザが提案⁽⁴⁷⁾され、90 Kまでの温度ではあるが電流注入により中赤外光領域の4.2 μm で8 mWという強度の強いレーザの発振が観測された。その後2002年にBeckらにより室温連続発振の成功も報告⁽⁴⁸⁾されている。この強力なカスケードレーザの成功を知り、筆者らは当初目的としていた中赤外半導体レーザに関する研究を断念した。

4. さ い ご に

研究のはじめから量子ドットを作製するために、その材料として現在研究が盛んに行われているGaAs/Al_{1-x}Ga_xAsを対象として研究を進めていたならば、液滴エピタキシーの着想には至らなかったように思う。最初の中赤外半導体レーザの開発を目的に、材料としてIn_{1-x-y}Ga_xAl_ySbを対象として研究を行う中で、MBE装置中で自作のCdTe単結晶基板、しかも極めて再現性に乏しいへき開面上にできる巨大ステップ列を利用して、一次元的な細線を作ろうとしたことに液滴エピタキシーの研究は始まった。この材料を用いて中赤外半導体レーザを作製することにも、また量子細線を作製することにも成功しなかった。しかしこの研究の過程で、小さな自作のCdTe単結晶基板上に、MBE中でIn分子線を照射することにより大きさの良くそろった微細なIn液滴ができることを見出したことが液滴エピタキシーの着想につながった。

その後、多くの試行錯誤的な実験の繰り返しにより、室温でも強いフォトルミネッセンスを示す品質に優れた量子ナノ構造を作製できるようになり、最近ではこの構造から、中赤外光ではないが、レーザの発振も観測⁽⁴⁹⁾されている。これらの経緯を現時点で振り返ると、いかにも右往左往して研究を進めてきたような感は否めない。しかし、新たな材料技術、価値は、たとえ理論的な裏付けが必ずしも明確ではなくても、素朴な着想と推測を大事にし、時には常識を疑って、多くの試行錯誤的な実験を繰り返すことにより、確立できるものかもしれない。この研究にみられるセレンディピティの説明が本稿の読者、特に若手研究者、技術者やそれを目指す

人々への刺激となれば幸いである。

本研究を遂行してきた中で、途中で放棄してしまったII-VI族化合物半導体上のIII-V族化合物半導体ナノ構造、VI族原子で安定化されたIII-V族化合物半導体上のIII-V族化合物半導体ナノ構造などは、当初目的としたレーザ用材料としては使えないかもしれない。しかしこれらに限らず、最終的には何かに使われるとしても、当面具体的なデバイス応用がなくても、半導体で作製する新しい人工ナノ構造による人工原子や人工分子、人工格子などの新しい構造を作り出すことを興味の対象とし、そのことを目的にして挑む研究が将来あっても良い。

本稿の内容は、筆者の研究室に在籍した多くの研究者および学生とともに行った研究成果に基づいている。筆者の所属していた金属材料技術研究所に、1982年半導体の研究を対象としたMBE装置を初めて導入する際、多大な尽力をされ、その後も筆者らの研究を激励し続けていただいた故増本剛博士に心より感謝したい。また本稿を執筆する機会を与えていただいた本誌編集委員会に感謝する。

文 献

- (1) N. Koguchi, S. Takahashi and T. Chikyow: 6th Int. Conf. on Molecular Beam Epitaxy, La Jolla, CA, USA, 27-31, Aug. 1990, VI B-4.; J. Crystal Growth, **111** (1991), 688-692. 小口信行, 高橋 聡, 知京豊裕: 1990年春季, 第37回応用物理学関係連合講演会, 29p-T-10.
- (2) T. Chikyow and N. Koguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **29** (1990), L2093-L2095. 知京豊裕, 高橋 聡, 小口信行: 1990年春季, 第37回応用物理学関係連合講演会, 29p-T-11.
- (3) 小口信行: 日本金属学会会報, **32** (1993), 485-494.
- (4) 小口信行: 表面科学, **16** (1995), 11-17.
- (5) 小口信行: 応用物理, **65** (1996), 926-930.
- (6) 小口信行: 自己組織化プロセス技術, 村田好正, 尾関雅志, 野崎真次 共編, 培風館 (1999), 283-301.
- (7) 小口信行, 大竹晃浩: までりあ, **42** (2003), 465-469.
- (8) 小口信行, 渡邊克之, 間野高明, 黒田 隆, 迫田和彰: 応用物理, **74** (2005), 343-348.
- (9) 間野高明, 小口信行: 日本結晶成長学会誌, **33** (2006), 101-105.
- (10) S. Sanguinetti, N. Koguchi, T. Mano and T. Kuroda: J. Nanoelectronics and Optoelectronics, **6** (2011), 34-50.
- (11) S. Sanguinetti, C. Somaschini, S. Bietti and N. Koguchi: Nanomaterials and Nanotechnology, **1** (2011), 14-17.
- (12) S. Sanguinetti and N. Koguchi: Droplet Epitaxy of Nanostructures in Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production, ed. Mohamed Henini, Elsevier, (2013), 95-112.
- (13) 代表的な解説は P. Bhattacharya and Z. Mi: Proceedings of the IEEE, **95** (2007), 1723-1740.
- (14) A. Kiraz, M. Atature and A. Imamoglu: Phys. Rev. A, **69** (2004), 032305.
- (15) J. Vuckovic, D. Farral, C. Santori and G. S. Solomon: Appl. Phys. Lett., **82** (2003), 3596-3598.
- (16) Y. Horikoshi, M. Kawashima and H. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988), 169-179.
- (17) C. Somaschini, S. Bietti, N. Koguchi and S. Sanguinetti: Nanotechnology, **22** (2011), 185602.
- (18) K. Watanabe, N. Koguchi and Y. Gotoh: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000), L79-L81, K. Watanabe, S. Tsukamoto, Y. Gotoh and N. Koguchi: J. Crystal Growth, **227-228** (2001), 1073-1077.

