

表面光吸収法を用いたステップフリー表面・界面の形成

西田 敏夫・小林 直樹

NTT 基礎研究所 ☎ 243-0198 神奈川県厚木市森の里若宮 3-1

(1998 年 8 月 31 日)

Formation of Atomically Step-free Surfaces and Interfaces by Surface Control
Utilizing Surface Photo-absorption Measurement

Toshio NISHIDA and Naoki KOBAYASHI

NTT Basic Research Laboratories

3-1 Morinosato Wakamiya, Atsugi, Kanagawa 243-0198

(Received August 31, 1998)

By *in-situ* surface photo-absorption (SPA) monitoring of MOVPE grown GaAs(111)B surface, three types of surface phases, (2×2) -like, $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -like, and $(1 \times 1)_{\text{H}}$ -like, are identified. Eight- μm -wide atomically step-free surfaces and interfaces are successfully obtained by controlling the surface phase and by using finite area epitaxial (FAE) growth. Their flatness is confirmed by *ex-situ* AFM and low-temperature (4 K) spatially resolved photoluminescence (SR-PL) measurement. A flattening principle of FAE is discussed, where two-dimensional (2D) nucleation is suppressed on GaAs(111)B surface due to desorption and surface migration. It is concluded that, by utilizing desorption, a step-free surface of any size can be formed as long as the size is finite. To demonstrate this, an extraordinarily wide step-free GaAs(111)B surfaces 100 μm in diameter are successfully formed. Surface stoichiometry control based on *in-situ* SPA monitoring is indispensable for flatness control.

1. はじめに

結晶表面の再配列構造や原子ステップ等の表面の原子配列についての研究は単に表面化学や成長機構の検討にとどまらず、結晶成長による半導体量子構造の作製やその低次元物性の研究の点からも重要である。なかでも結晶成長による原子レベルでの表面・界面の平坦化については STM や AFM のような走査プローブ法等を用いて数多くの検討がなされてきた。しかしながら、結晶成長における原子ステップは同時に原料の取り込みサイトの役割を果たしているため、原子ステップの無い平坦 (step-free) な表面・界面を形成することは通常の結晶成長法では不可能であった。これまで我々は表面光吸収 (SPA: Surface Photo-absorption) 法^{1, 2)}を用いた成長表面のその場観察^{3, 4)}と、有限領域成長を用いることにより⁵⁻¹¹⁾、成長表面の化学的な状態と空間的な境界条件を制御し、

step-free な表面・界面の実現が原理的に可能であることを明らかにしてきた。

本稿では、GaAs(111)B 面の有機金属気相エピタキシャル (MOVPE) 成長における 3 種類の表面状態、 (2×2) -like, $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -like, $(1 \times 1)_{\text{H}}$ -like を SPA 法により同定するとともに³⁾、この知見を基にした表面制御と有限領域の選択成長を適用することにより、step-free な GaAs 表面^{5, 6)}、InAs/GaAs 量子井戸^{7, 8)}を形成した結果を示す。更に平坦化機構と平坦化サイズの限界^{9, 10)}についても紹介する。

2. SPA 法による GaAs(111)B 表面の同定

結晶成長表面に敏感なその場観察 (*in-situ* monitoring) 法としては、SPA 法の他にも反射電子回折 (RHEED) 等が良く知られているが、SPA 法は光プローブを用いているため、ガス雰囲気中でも表面の化学的な変化をその場観察できる特徴があり、多様な成長技術に適用することが可能である。Fig. 1 は SPA 法を用いて圧力 76

E-mail: tnishida@will.brl.ntt.co.jp

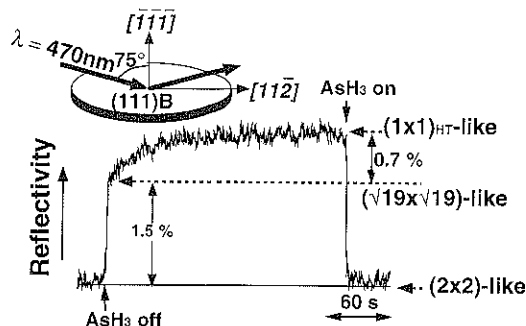


Fig. 1 Reflectivity trace of GaAs(111)B surface at the wavelength of 470 nm after an interruption of AsH_3 supply of 8 Pa. The substrate temperature is 700 °C.

Tom, 基板温度 700 °C における GaAs(111)B 表面の反射率変化を測定した結果である。われわれが用いた SPA-MOVPE 装置¹²⁾では、測定光は入射角度 75° の p 偏光を用いている。このような全反射角 (Brewster 角) 近傍の領域では、p 偏光の反射率が表面近傍の屈折率変化に強く依存し、表面状態の変化に対し感度の高い観察が可能になる¹²⁾。

砒素 (As) 原料であるアルシン (AsH_3) の供給を中断すると、Fig. 1 に示すように反射率が增大する。これは、基板表面における As 分圧が低下し表面を被覆していた As が脱離するためと考えられる。更に詳しく検討すると、このような反射率変化には反射率増加が 1.5% に相当する早い脱離と更に反射率増加が 0.7% に相当する遅い脱離があることがわかる³⁾。

これら 2 種類の脱離現象の起源を調べるために脱離に伴う反射率スペクトルの測定を行った。Fig. 2 (a), (b) に示した実線のスペクトルはそれぞれ MOVPE 成長した GaAs(111)B 表面における早い As 脱離と遅い As 脱離に伴う差分 SPA スペクトルである。これらに対し図中破線で示したのが、MBE 成長した GaAs(111)B 表面の表面再配列構造の変化に伴う差分 SPA スペクトルである。GaAs(111)B の MBE 成長表面には、As 被覆率が高く表面が As の 3 量体により被覆されたきわめて安定な低温相の (2×2) 再配列構造、As 分圧が比較的低く六角形のサブユニットからなる活性な $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ 再配列構造、更に As 分圧が低く高温相の $(1 \times 1)_\text{HT}$ 構造があることが、RHEED および STM 観察により知られている^{13, 14)}。MOVPE 成長表面と MBE 成長表面のスペクトルを比較すると、早い As 脱離が (2×2) 再配列構造から $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ 再配列構造への相転移、遅い As 脱離が $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ 再配列構造から高温相の (1×1) 構造への相転移に対応していることがわかる。したがって、

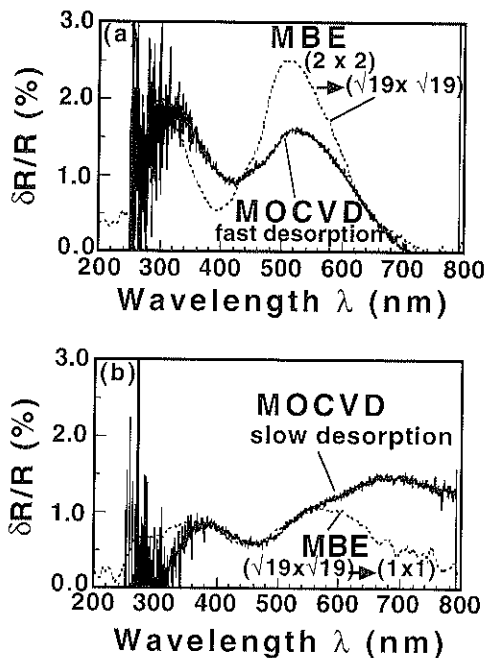


Fig. 2 Comparison of SPA spectra of GaAs(111)B grown by MOVPE (solid lines) and by MBE (dotted lines). The fast reflectivity change in MOVPE grown surface corresponds to the phase transition from the (2×2) reconstruction to the $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ reconstruction of MBE grown surface. The slow change in MOVPE surface corresponds to the phase transition from the $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ reconstruction to the high temperature (1×1) of MBE grown surface.

MOVPE 雰囲気においても MBE 成長表面に対応する最も As 分圧の高い $(2 \times 2)\text{-like}$ な表面、次に As 分圧の高い $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{-like}$ な表面、更に高温相の $(1 \times 1)_\text{HT}\text{-like}$ な表面があるものと結論できる。

As の脱離に伴い表面状態が変化するということは、 AsH_3 分圧によって As の脱離・吸着平衡を変えることにより表面状態が制御できることを意味している。実際、基板温度 700 °C で AsH_3 分圧を変えて反射光強度を測定すると、Fig. 3 に示すような反射率変化が得られる。Fig. 3 からわかるように、 AsH_3 分圧 8 Pa 以上では反射率が全く変化しない。このことから表面は $(2 \times 2)\text{-like}$ な As によって飽和した安定面であることがわかる。これに対して、 AsH_3 分圧 8 Pa 以下では、 AsH_3 分圧が下がるに連れて反射強度が増大している。したがって、 $(2 \times 2)\text{-like}$ な表面から $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{-like}$ な表面への反射率変化 1.5% の半分にあたる 0.75% の反射率増加を示す基板温度と AsH_3 分圧の組み合わせにより、 $(2 \times 2)\text{-like}$ な表面と $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{-like}$ な表面の境界条件を知ることができ

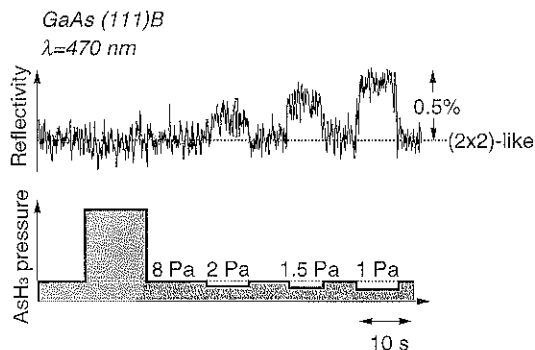


Fig. 3 Reflectivity change according to the AsH_3 supply at 700°C .

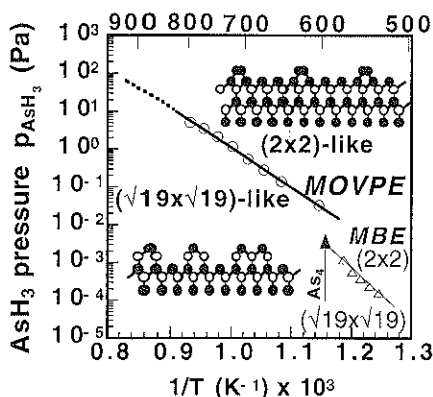


Fig. 4 A phase diagram of the MOVPE-grown GaAs(111)B surface by SPA observation. The phase boundary on MBE-grown surface observed by RHEED¹³⁾ and surface structures¹⁴⁾, where open circles are Ga atoms and closed circles are As atoms, are also shown.

る。Fig. 4は反射率変化が0.75%となる AsH_3 分圧を縦軸、温度の逆数を横軸としてプロットすることにより得られたGaAs(111)B面の相図である。参考までにMBE成長したGaAs(111)B表面をRHEED法を用いて調べた相図についても図中右下に示す¹⁵⁾。MOVPE法とMBE法においては、雰囲気において水素ガスと超高真空の違いがあり、またAs原料において水素化合物(AsH_3)と固体 As_4 の違いがあるにもかかわらず、その傾向は概ね良い一致を見ている。このような雰囲気や原料に大きく依存しない一致は、 (2×2) -likeな表面と $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -likeな表面の間の変化が主として、熱活性化による表面Asの脱離過程に支配されていることを示唆している。また、 (2×2) -likeな表面のようなAs-richな安定化面と $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -likeな表面のようなAs-poorな活性面の相違はきわめて重要で、結晶成長に伴う表面反応に大きな影響を与えることが知られている^{3, 4, 6, 16, 17)}。

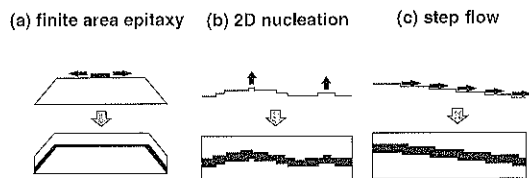


Fig. 5 Schematics of growth modes. (a) nucleation-and-expansion mode in finite area epitaxial growth (FAE). (b) 2 dimensional nucleation mode or (c) step-flow mode occurs on planar substrate.

3. 選択 MOVPE 成長による step-free 面の形成

次に有限領域のエピタキシャル成長 (FAE: Finite Area Epitaxial Growth) により、step-free 化が可能であることを示す。Fig. 5は平坦化の原理を説明する概略図である。Fig. 5 (a)は有限領域の微結晶面 (facet) 上の成長様式を、Fig. 5 (b)はPlanar基板上的2次元核発生モード、Fig. 5 (c)はPlanar基板上的step-flowモードの成長様式を示している。Planar基板では原料の取り込みサイトとして必須な原子ステップの位置が特定できないために、表面やヘテロ構造界面には必ず原子ステップによる段差が存在する。これに対して、有限領域成長において原料の過飽和度が十分小さければ、Fig. 5 (a)に示すように新たな2次元核の形成が抑制される。このような条件下では原子ステップが成長領域周辺に前進するか、臨界核半径よりも小さい2次元島が蒸発して、全ての原子ステップが消失し、step-freeな表面が形成される。この時、成長領域の周辺部へのマイグレーションや気相への再脱離等により過剰な原料が表面から取り除かれる機構が働けば、step-freeな表面が保持されることになる。このような状況で成長を中絶したり、ヘテロ界面を形成すれば、成長領域全域にわたってstep-freeな表面・界面を形成することができることになる。

上記のような考えに基づき、GaAs(111)B面基板上でMOVPE選択成長によるstep-free面の形成を試みた。Fig. 6は試料の概略と、AFMにより原子ステップの観察を行った結果である。選択マスクとして直径 $8\mu\text{m}$ の円形開口を有する SiO_2 膜をGaAs(111)B面基板上に形成し、Ga原料としてトリエチルガリウム (TEGa)を用いて基板温度 800°C 、 AsH_3 分圧8 PaでGaAs層を約100 nm成長した後、 AsH_3 分圧を60 Paに保ち室温まで冷却した。それぞれの条件における (2×2) -likeな表面の被覆率は概ね70%および100%である。ここで用いたGaAsの成長条件ではGaAsは下地がGaAsの部分だけで成長し、マスクである SiO_2 膜の上には成長しない。このため円形開口部に周囲を(110), (111)A, (111)B facetで取り

囲まれた、12角形の台形をなした GaAs が成長する。Fig. 6(b) はこの台形の上部に現れた (111)B facet 表面の AFM 像であり、step-free 面が形成されていることがわかる。これに対して Fig. 6(c) に示すように、planar 部分では高さが GaAs の 1 分子層に相当する多数のステップが観察される。この結果は成長領域を有限化することが step-free 表面を得るために重要であることを示している。Fig. 7 に示したのは、冷却過程の途中（基板温度 600°C）で AsH₃ 供給を 30 秒中断し表面を ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)-like にした

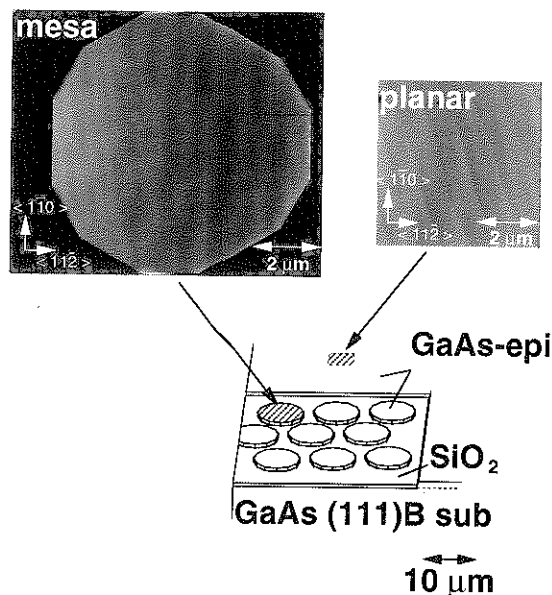


Fig. 6 (a) A schematic of GaAs mesa selectively grown on GaAs(111)B substrate. (b) AFM micrograph of the top (111)B facet. Step-free surface as wide as 8 μm are obtained. (c) AFM micrograph on planarily grown area which shows a number of monomolecular steps.

後、再度 AsH₃ 分圧を 60 Pa として冷却した場合の実験プロセスの概略（実線）と表面モホロジである。成長領域上面には (2×2)-like な表面と ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)-like な表面の間の相転移により段差 1 分子層、幅 200 nm 程の 2 次元島が数多く発生している。これは、最表面の Ga 原子の配列がこれら 2 種類の表面の間で異なっているために生じているもので、STM 観察により報告されている (2×2) 表面超格子および ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$) 表面超格子の表面再配列構造を考えることにより説明できる。すなわち、Fig. 4 に示すように (2×2) 表面超格子構造では最表面の Ga 原子は (111) 面内に一列に並んでいる。このことは同時に Fig. 6(b) で示した step-free 面では Ga 配列がまさに原子レベルで一平面となっていることを意味している。これに対して ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$) 表面超格子構造では最表面の Ga 原子の位置には凹凸がある。このため、両者の間で相転移が生じると余った Ga 原子が生じこれらが新たに 2 次元島を形成することになる。したがって、SPA 測定で表面の化学的な状態を知ること、原子レベルでの平坦化に極めて重要であることがわかる。

4. step-free 単分子量子井戸の形成

上記の step-free 表面を用いることにより、平坦なヘテロ構造を形成することが期待できる。Fig. 8 は選択成長により形成した step-free 面上に InAs 層を形成する過程を AFM により観察した結果である。Fig. 6 と同様に step-free 面を形成した後、基板温度 650°C で InAs 層を step-free 面上に成長した。In 原料としてトリエチルインジウム (TEIn) を用いたが、過剰な 2 次元核発生を抑制するために、1/5 分子層に相当するパルスに分割して TEIn を供給する流量変調エビタキシー (FME) 法^{7, 8)}を用いている。Fig. 8 (a) および (b) はそれぞれ 2 パルスおよび 5 パルス供給後の選択成長領域の AFM 測定の結果

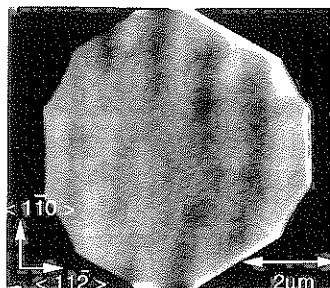
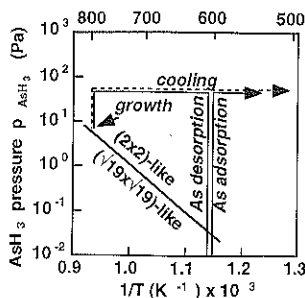


Fig. 7 (a) Sample preparation procedures of stepped surface (solid line) and of step-free surface (dotted line). (b) One-monolayer-high islands due to the phase transition between (2×2)-like and ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)-like surface are observed.

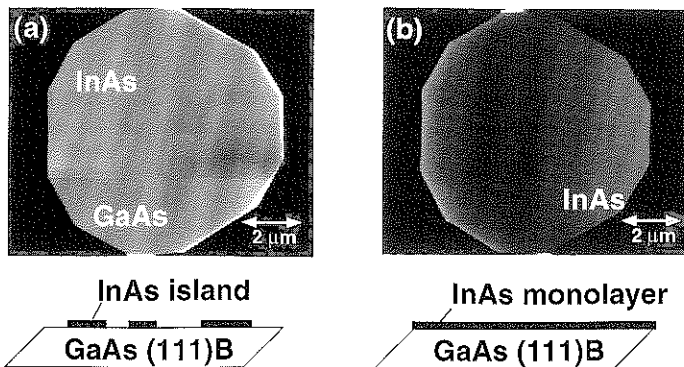


Fig. 8 AFM micrographs of (a) 2 dimensional InAs islands and (b) step-free monolayer InAs. Two pulses and five pulses of nominally 1/6 MLTEIn⁸⁾ are supplied on the step-free surfaces.

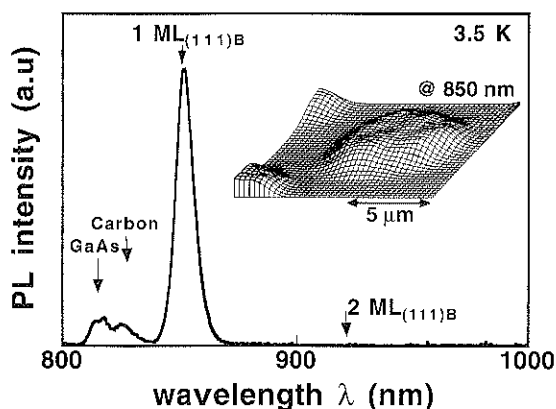


Fig. 9 Spatially resolved photoluminescence (PL) spectra from a selectively grown InAs quantum well. The inset shows the PL intensity mapping at the wavelength of 850 nm, corresponding to a monolayer thick InAs quantum well.

である。TEInを2パルス供給後は、GaAsのstep-free面の上にInAs 2次元島が形成している。更に、5パルス供給後は再びstep-free表面が得られていることから、step-freeなInAsの単分子層が形成されていることがわかる。このInAs単分子層をGaAsで覆うことにより、step-freeな量子構造を実現することができる。ここでは、Inの偏析を抑制するために⁹⁾、約7 MLのGaAsを(2×2)-likeな条件でInAs層の上に積層した後、更にFME法を用いて約100 nmのGaAsを積層することによりInAs/GaAsの量子井戸構造を形成した^{7, 8)}。

このように選択成長したInAs層がstep-freeな量子井戸になっていることを光学的に確認するため、低温(4 K)で選択成長部分のInAs量子井戸からのフォトルミネッセンス(PL)の顕微分光を行った。Fig. 9に示した

のは顕微PLスペクトルと、1 MLのInAs量子井戸発光に相当する受光波長850 nmにおける発光強度マッピングである。InAs量子井戸は全て波長850 nmで発光しており、複数分子層から成るInAs量子井戸が無いことを示している。また、Fig. 9挿入図の発光強度マッピングを見ると、選択成長領域の全域にわたって均一な発光が得られており、InAs量子井戸に途切れが無いことがわかる。したがって、step-freeなGaAs表面上にstep-freeなInAs/GaAs量子井戸が形成されたと結論できる。

5. 平坦化機構と100-μm step-free面の形成

第3節で述べたように、step-free面を形成するにはstep-free化した直後の過剰原料を成長領域から除去し、2次元核の発生を抑制することが重要である。過剰原料の除去機構としては、気相への再脱離と成長領域周辺部への(表面)マイグレーションが考えられる。再脱離による原料除去の場合、原料除去と表面からの脱離が局所的に平衡し、表面上での原料濃度が2次元核を形成する臨界濃度(n_{crit})よりも小さければよい。したがって(高温で)脱離圧が高く、原料供給が少ない(すなわち成長速度が遅い)条件を用いれば成長領域の大きさにかかわらずstep-free化が可能となる。

この考えに基づき、脱離が促進される条件^{9, 11)}で直径100 μmのstep-free面を形成した。成長温度はGaAsとしては高い850℃とし、選択成長パターンとして直径100 μmの正六角形を使用した。Fig. 10(a)の実線に示すように、約300 nmのバッファ層を($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)-likeな条件に相当するAsH₃分圧8 Paで成長した後、AsH₃分圧を40 Paと十分高くした(2×2)-likeな条件でGaAsの成長を行った。成長終了直前に2次元核形成を抑制するために、成長速度を70 nm/hから0 nm/hに減速してい

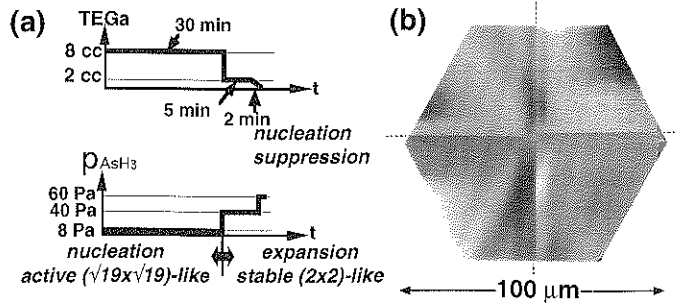


Fig. 10 (a) Sample preparation procedure and (b) 100- μm -wide step-free surface. Nucleation suppression on the stable (2 $\times$ 2)-like surface leads to the extraordinarily wide step-free surface.

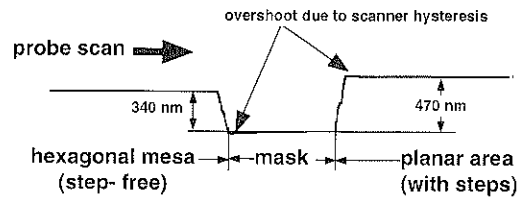


Fig. 11 The crosssection of the selectively grown sample at the edge of the hexagonal mesa. The thickness in hexagonal mesa area was 340 nm and that within the planar area was 470 nm. Because of the lack of step-initiation on the hexagonal mesa top, source material incorporation is seriously suppressed, which means the enhancement of desorption.

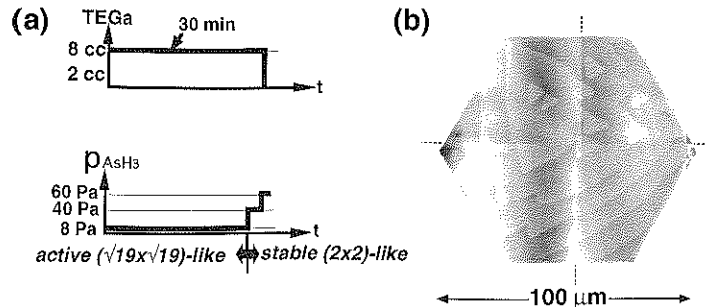


Fig. 12 (a) Sample preparation procedure and (b) 100- μm -wide selectively grown surface. Constant TEGa supply results in the subsequent nucleation on the mesa top.

る。Fig. 10 (b) は成長した直径 100 μm の正六角形領域の上面の AFM 像である。装置の測定範囲の都合上、1 つの成長領域を 4 分割して観察を行った。図から明らかなように、広さ 100 μm と極めて広い領域にわたって原子ステップの無い平坦な表面を得ることが可能であった。Fig. 11 は AFM により測定した選択成長部の断面図である。正六角形領域の成長膜厚は 340 nm であり、外

部の planar 成長領域の 470 nm に比較して膜厚が著しく小さい。これは planar 領域に比較して正六角形領域で原料の取り込みが抑制されている、すなわち原料の再脱離が促進されていることを示している。

Fig. 12 (a) および (b) に示したのは成長終了時まで TEGa 供給を減速せずに一定に保った場合の成長条件と、成長した正六角形領域の上面の AFM 像である。Fig.

12の成長条件では基板温度と AsH_3 分圧がFig. 10の場合と同じで脱離が促進される条件である。それにもかかわらず、Fig. 12 (b) から明らかなように、多くの2次元核とstepが生じている。これは、原料供給量が多すぎたため、脱離によって2次元核発生を抑制する効果が十分機能しなかったことによると考えられる。したがって、原料供給量に比較して十分な脱離促進をすることにより、step-free面の形成が可能であると結論できる。

6. お わ り に

SPA法を用いた表面状態の制御と有限領域のMOVPE選択成長を用いることより、step-freeな表面・界面の形成が可能になることを示した。更に、平坦化における2次元核発生の制御性について議論し、原料の再脱離を促進することによりきわめて広いstep-free面の形成が可能であることを示した。

本稿では、GaAsおよびInAsの選択成長によるstep-free化について紹介したが、このような平坦化は選択成長以外のfacet成長やAlGaInおよびGaAs/AlGaAsヘテロ構造などの材料についても共通する^{10, 11)}。また、step-free面は、理想的なヘテロ構造を形成する手法としてだけでなく、2次元核発生等の表面現象⁴⁾やナノ構造作製の理想的な舞台として可能性を有していると考えている。

謝 辞

MOVPE成長・SPA観察について議論していただきました小林康之博士、安藤精後博士、上井邦夫博士に感謝いたします。

文 献

- 1) N. Kobayashi and Y. Horikoshi: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L 1880 (1989).
- 2) N. Kobayashi: J. Crystal Growth **145**, 1 (1994).
- 3) T. Nishida, K. Uwai, Y. Kobayashi and N. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 6326 (1995).
- 4) T. Nishida and N. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L 930 (1996).
- 5) T. Nishida and N. Kobayashi: Appl. Phys. Lett. **69**, 2549 (1996).
- 6) T. Nishida and N. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 1690 (1997).
- 7) T. Nishida and N. Kobayashi: Appl. Phys. Lett. **70**, 2726 (1997).
- 8) T. Nishida and N. Kobayashi: J. Electronic. Mat. **26**, 1214 (1997).
- 9) T. Nishida and N. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L 13 (1998).
- 10) T. Nishida and N. Kobayashi: Appl. Phys. Lett. **72**, 2847 (1998).
- 11) T. Nishida, T. Akasaka, Y. Yamauchi and N. Kobayashi: to be published in J. Crystal Growth.
- 12) Y. Yamauchi, K. Uwai and N. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 3363 (1993).
- 13) D.A. Woolf, D.I. Westwood and R.H. Williams: Appl. Phys. **62**, 1370 (1993).
- 14) D.K. Biegelsen, R.D. Bringans, J.E. Northrup and I.E. Swartz: Phys. Rev. Lett. **65**, 452 (1990).
- 15) A.M. Dabiran, P.I. Cohen, J.E. Angelo and W.W. Gerberich: Thin Solid Films **231**, 1 (1993).
- 16) M. Sasaki and S. Yoshida: J. Crystal Growth **356**, 233 (1996).
- 17) P. Chen, K.C. Rajkumar and A. Madhukar: Appl. Phys. Lett. **58**, 1771 (1991).