

GaAs(111)A 基板上 MBE 成長過程の実空間観察

山口 浩司・本間 芳和

NTT 物性科学基礎研究所 ☎ 243-0198 神奈川県厚木市森の里若宮 3-1

(1999 年 2 月 5 日受理)

Real-Space Observation of MBE Growth Processes on GaAs(111) A Substrates

Hiroshi YAMAGUCHI and Yoshikazu HOMMA

NTT Basic Research Laboratories

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

(Received February 5, 1999)

Using a scanning electron microscope-molecular beam epitaxy system, detailed near-equilibrium growth processes of island nucleation, coalescence, and step motion are clearly observed for the growth of GaAs on (111)A substrates. These observations allow the quantitative analysis of the growth processes on the basis of the BCF theory that provides the standard model for crystal growth. As an example, the Ga adatom surface diffusion length is directly measured from the dependence of measured step velocity on the Ga arrival rate. The presence of denuded zone in the distribution of two-dimensional nuclei is clearly confirmed, quantitatively showing good agreement with the diffusion length obtained from the step velocity.

1. は じ め に

結晶成長の微視的過程を原子論的に解明することは、結晶成長なる巨視的な現象を微視的な基盤過程により理解するという学術的な意味だけではなく、分子線エピタキシ (MBE) などの高品質薄膜成長技術を用いたデバイス作製においても、その構造制御性を高める上で重要である。このような原子論的な結晶成長のモデルがまとまった形で定式化されたのは Burton, Cabrera, Frank らによる、いわゆる BCF モデル^{1, 2)}が最初であるが、そこでは、原子の吸着、表面拡散、ステップへの取り込み、そして再蒸発といった過程により結晶成長は記述されている。一方、実験的研究の立場からは、これらの成長の微視的過程を解明する上で、成長のその場観察技術というものが大きな役割を果たしてきた。反射高速電子線回折 (RHEED)³⁻⁵⁾、表面光吸収法 (SPA)⁶⁾や反射率異方性分光 (RAS)⁷⁾などの光学的手法、低速イオン散乱分光法 (CAICISS)⁸⁾、LEIS⁹⁾ など、多くのその場観察法が

これまで開発され、成長機構にかかわる多くの微視的表面過程が明らかにされてきた。これらの手法は原子 (分子) 層レベルの分解能を持ち、一層ずつの成長過程を個別に観察できるといった意味で「原子スケール」の観察手法だが、表面電子線反射率などの巨視的な領域にわたって平均化された物理量をもとに解析を行うため、横方向の分解能はマクロスコピックなスケールにすぎない。このため、成長において最も重要な表面過程のひとつであるステップの前進や核発生などを分離することができず、原子論的な結晶成長の理解にはシミュレーションを用いるなどの間接的な解析に頼らざるを得なかった¹⁰⁾。

これに対し、昨今、走査型トンネル顕微鏡 (STM)^{11, 12)} や低速電子顕微鏡 (LEEM)¹³⁾ などを用いた結晶成長の実空間その場観察の試みが盛んに進められている。実空間その場観察では、ステップの前進や核発生などの成長過程の 1 つ 1 つを分離しながら観察することが可能である。また、成長のその場制御、すなわち、成長中の表面平坦性や組成の変化をリアルタイムで観測し、異常の早期発見や成長条件等へのフィードバックに利用することも可能であろう。ここでは、化合物半導体の実空間その

E-mail: hiroshi@will.brl.att.co.jp

場観察手法として現在のところ最も有用であると期待される走査型電子顕微鏡 (SEM) と MBE の複合装置^{14, 15)}を用いた GaAs(111)A 基板上の MBE 成長¹⁶⁾のその場観察について紹介する。

2. 実験手法

SEM を用いた成長その場観察の最も大きな特徴の 1 つは、5~10 mm 程度の大きなワーキングディスタンスが取れることである。これにより、観察中の電子線走査領域に原料分子線を供給し、MBE 成長中の表面の変化を実空間観察することが可能となる。化合物半導体の MBE 成長など、複数の分子線の供給が必要な場合にはこれはきわめて重要な特徴であり、現在のところ他の手法では満足のいく実空間その場観察結果は得られていな

い。Fig. 1 は実験に用いた SEM-MBE 複合装置の模式図である。分子線の入射角度を約 30 度程度にとることにより、必要十分な量の分子線が観察中の基板表面に照射できる。

本研究のもう 1 つの特徴は、成長基板面として GaAs (111)A 面を用いたことである。SEM は STM などと比較して横方向の分解能が低い (約 10 nm) ため、分子ステップの間隔が分解能に比較して十分大きくなければ、それぞれのステップが明瞭に分離された像を得ることが難しい。実際、通常 GaAs の MBE 成長に広く用いられる (001) 表面では、MBE 成長によって生じるステップや核発生の間隔は 10~100 nm 程度であるため、それぞれの核発生や分子ステップが明瞭に分離された観察は容易ではなかった^{14, 15)}。一方、今回用いた (111)A 面においてはこの点が大きく改善される。この表面では平均のテラス幅が 1 μm 以上もの平坦性の高い表面が実現でき、また成長によって生じる 2 次元核の密度も (001) 面に比べきわめて低いため、それぞれの 2 次元核やステップを分離して成長過程を観察することが可能である。

3. 実験結果

3.1 レーヤー・バイ・レーヤー成長の実空間観察

Fig. 2 にこのような成長のその場観察の例として、577 $^{\circ}\text{C}$ において得られた SEM 像を示す。1 原子層成長するのに必要な時間は 150 秒である。Fig. 2 のそれぞれの SEM 像を得るのに要する時間、すなわち左上から右下までの電子線の走査時間は 8 秒であり、同じ SEM 像においても場所により供給された Ga 原子の総量は異なる

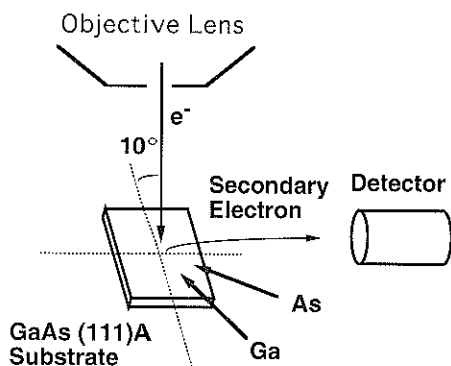


Fig. 1 A schematic drawing of the SEM-MBE system used in this study.

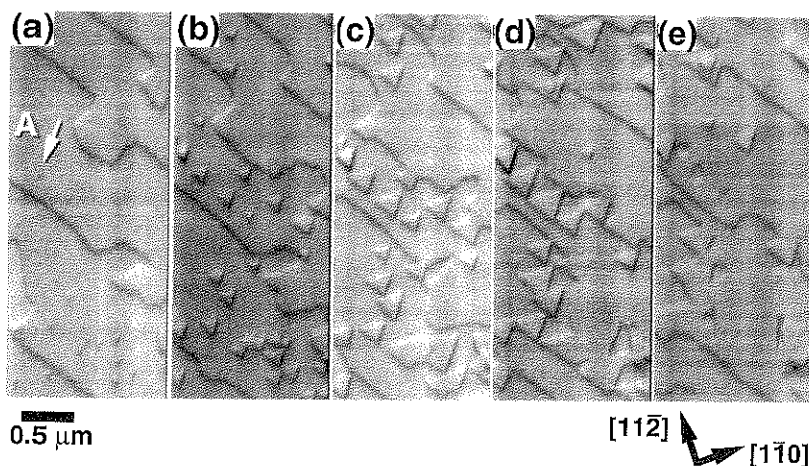


Fig. 2 SEM images obtained at 577 $^{\circ}\text{C}$ during the growth of GaAs on a (111)A surface. It takes 8 s to obtain each image. Each image was obtained at (a) 3 s (b) 30 s (c) 54 s (d) 83 s (e) 110 after starting the growth.

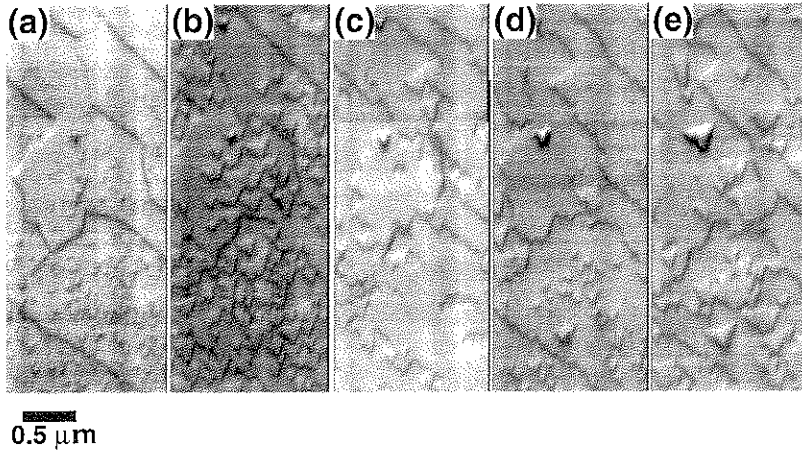


Fig. 3 SEM images obtained at 570°C during the growth of GaAs on a (111)A surface. It takes 8 s to obtain each image. Each image was obtained at (a) 3 s (b) 33 s (c) 64 s (d) 92 s (e) 118 after starting the growth.

ことに注意していただきたい。成長開始前にみられるステップの間隔は約 $1\mu\text{m}$ 程度であり、(001) 表面に比較して数倍から一桁程度広い。この表面に GaAs の成長を開始すると、成長開始後約 6 秒あたりから核発生が確認され (Fig. 1 (a) 中の A)，それらが時間を追うごとに 2 次元島として発展していく様子がわけて明瞭に観察される (Fig. 1 (b)-(d))。この 2 次元島は (111)A 表面の 3 回対称性を反映し正三角形の形状であるが、発達した 2 次元島はやがてお互いに融合し (Fig. 1 (e))、1 分子層の成長を完了する。この後、再び次の核発生が始まる。この過程は RHEED 反射強度の測定を通じて Neave らにより初めて確認されたレーヤー・バイ・レーヤー成長に対応する³⁾。このようなモフォロジーの周期的変化 (以後、簡単のためモフォロジー振動と呼ぶ) は、すでに (001) GaAs 表面上の SEM-MBE 観察により確認されていたが¹⁴⁾、核発生、ステップの前進、2 次元島の成長、島の融合などの個々の過程がこのようにきわめて明瞭に観察されたのは、GaAs の MBE 成長に対しては本研究が初めてである。

さて、もともとの Neave らの RHEED 観察においては、モフォロジー振動の周期は 1 原子層分の Ga を供給する時間に等しく、このことが RHEED 強度振動がレーヤー・バイ・レーヤー成長に対応していることの証拠になっていた。では、ここで SEM を用いて観察されたモフォロジー振動の周期は、やはり 1 原子層分の Ga を供給する時間に等しいのであろうか。Fig. 2 の観察においてモフォロジー振動の周期を測定すると、興味深いことに約 150 秒であり、1 原子層分の Ga を供給する時間、90 秒に比較して倍近く長い。したがってこの成長条件では、

振動の周期は 1 原子層分の Ga を供給する時間に等しくない。では他の温度ではどうであろうか。わずか 7°C 低い 570°C で同様の観察を行ったときの SEM 像を Fig. 3 に示す。一見して気付くように、核発生密度は 577°C の結果に比べてずっと高い。実際に密度を測定すると、577°C で $5\mu\text{m}^{-2}$ であるのに対し、570°C では $30\mu\text{m}^{-2}$ と一桁近く高い。モフォロジー振動の周期はどうかというと、570°C では約 90 秒であり、この温度では 1 原子層分の Ga を供給する時間に等しい。

このように、モフォロジー振動の周期は、低温では 1 原子層分の Ga を供給する時間に等しいが、温度上昇とともに急激に増加する。この理由として、2 つの機構が考えられる。ひとつはステップフロー成長と 2 次元核発生成長との間の成長モードの変化である。文献 10) に詳しく述べられているように、ステップフロー成長が起き始める温度領域では、供給された Ga 原子の一部がステップフロー成長に、一部が 2 次元核発生に寄与するので、モフォロジー振動の周期は、本来の成長速度の逆数よりも長くなることが報告されている。もう 1 つの可能性は、Ga 原子の再蒸発である。この表面における Ga 原子の表面滞在時間内に拡散する距離 (以後、拡散距離と記す) がステップの平均間隔に比べて短いとすれば、ステップまでたどり着けなかった Ga 原子が表面から再蒸発し、成長速度は Ga の供給速度より小さくなる。

これら 2 つの可能性を区別するには、ステップの前進速度の温度依存性に着目すればよい。もしステップフローモードへの成長モードの変化が起きているとすれば、ステップの前進速度が大きく増加しているはずである。Fig. 4 に SEM から求めたステップの前進速度と核発生

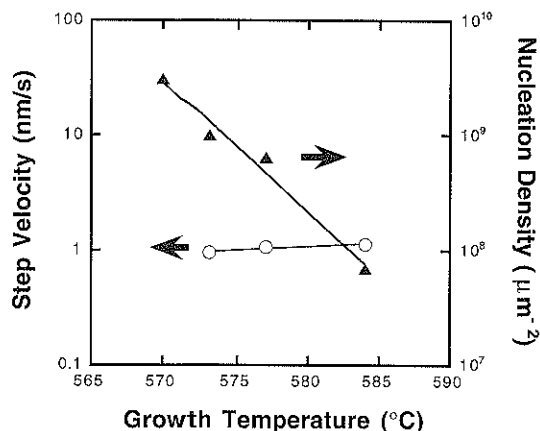


Fig. 4 The step velocity and nucleation density measured from the SEM images as a function of the growth temperature.

密度の温度依存性を示す。核発生密度が、活性化エネルギーに換算して 16 eV というきわめて大きな温度依存性を示すのに対し、ステップの前進速度は、ほとんど顕著な温度依存性を示さなかった。このことから、モフォロジー振動の周期が基板温度上昇とともに長くなるのはステップフローモードへの成長モードの変化ではなく、Ga の再蒸発が原因であると考えられる。

このように、ステップの間隔に比べてアドアトムの表面拡散距離が小さい系は古典的な結晶成長系に相当し、環境相と固相が化学平衡に近い。このような系は BCF モデルによって記述できることが知られている。これは化合物半導体の MBE 成長においては珍しいことであり、通常は吸着した原料原子は再蒸発することなく固相にとりこまれる。(111)A 表面上では Ga 原子により表面が終端されているため供給された Ga 原子が安定な結合を表面と形成せず、As 終端面のため Ga 原子と表面とが安定した結合を形成する (001) 表面に比べ、再蒸発が容易に起こるものと推測される。

3.2 ステップ前進速度の定量解析

さて、SEM 観察では核発生密度やステップの前進速度など、成長における基本的な物理量を直接測定することが可能であるため、BCF モデルと実験結果を定量的に比較することが可能である。このような例として、ステップ前進速度の測定から、Ga 原子の表面拡散距離を求めてみる。表面拡散距離 λ_s は、拡散係数 D_s と表面滞在時間 τ_s の関数として、

$$\lambda_s = \sqrt{D_s \tau_s} \quad (1)$$

と表される。また、ステップの前進速度は、ステップの平均間隔が拡散距離 λ_s より十分小さい場合、

$$v_s = \lambda_s (J_{Ga} - n_c / \tau_s) \quad (2)$$

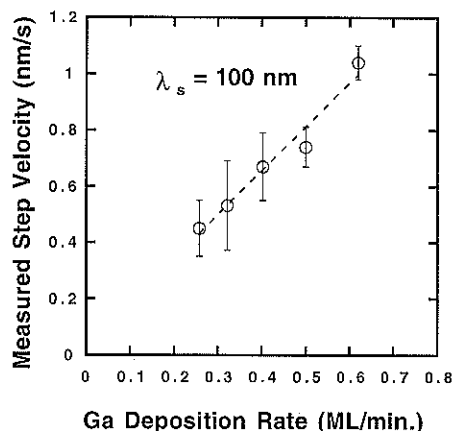


Fig. 5 The dependence of the step velocity on the Ga deposition rate obtained from SEM images.

で与えられる。ここで n_c は平衡原子濃度であり、ステップ端では化学平衡が成立していると仮定している。前節で述べたように、(111)A 面では表面拡散距離がステップの間隔より小さいため、BCF モデルによる記述が可能である。通常用いられる (001) 面では再蒸発の確率が低く、一般には拡散距離はステップ平均間隔よりも圧倒的に大きく (2) 式は成り立たない。さて、(2) 式の左辺はステップ速度であるから、直接 SEM 像から測定可能である。また、右辺の J_{Ga} も、Ga の供給速度であるから、再蒸発のない低い成長温度で成長速度を測定することにより求められる。したがって、ステップ速度を Ga の供給速度の関数としてプロットしてやれば、その傾きとして拡散距離が求められるはずである。

このようにして実験的に求めたステップ速度と Ga の供給速度との関係を Fig. 5 に示す。予想通り、ステップ速度は Ga 供給量の線形関数であり、その傾きから拡散距離が約 100 nm であることが求められる。このように半導体結晶成長過程における表面原子の拡散距離が、成長その場観察から直接求められた例は、著者の知る範囲では他に例がない。

Fig. 5 で破線は最小二乗法に得られた近似直線であるが、これを外挿するとほぼ原点を通り、ステップの前進速度は Ga の供給速度に比例するように見える。このことは式 (2) の右辺で括弧内第 2 項が十分小さいことを示している。第 2 項は、ステップからの Ga 原子のディタッチメント (すなわち一旦ステップに取り込まれた Ga 原子が、再びテラスに放出される過程) に対応しており、実験に用いた成長条件では飽和原子濃度に比べテラス上の Ga 濃度が高く、このようなディタッチメントの過程はほとんど無視されるほど小さいことがわかる。実は、

成長を続けながら少しずつ基板温度を上げていくと、徐々にステップの前進速度が下がり、ついにはステップの前進が停止することが観察される。この状態は式 (2) の右辺で括弧内の第 1 項と第 2 項が等しくなることに対応し、温度上昇とともに飽和原子濃度が増加してテラス上の Ga アドアトム濃度と等しくなるため、ステップの前進が止まってしまうのである。

3.3 2 次元核発生分布の解析

次に結晶成長微視的過程の定量的な解析の別の例として、2 次元核分布とステップの関係を調べた例について示す。古典的な核発生の理論によると¹⁾、核発生過程における自由エネルギー障壁の高さ E_0 は

$$E_0 = C/kT \ln(1 + \alpha_s) \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 C は温度に強く依存しない定数で、 α_s は過飽和比、 $n_s/(n_{s0}-1)$ (n_s : Ga 表面密度, n_{s0} : 平衡 Ga 表面濃度) である。式 (3) は過飽和比が高くなると、核発生頻度が高まることを示しているに他ならない。さて、一方 BCF 理論では、過飽和比 α_s はステップからの距離 y の関数として、

$$\alpha_s(y) = \sigma[1 - \exp(-y/\lambda_s)] \quad (4)$$

で与えられる。この式の意味するところは、ステップへの Ga 原子の取り込みのため、ステップ近傍の Ga 拡散距離程度の領域では Ga 原子濃度が下がる、ということである。拡散距離以上にステップから離れた位置では、Ga 原子はステップまでたどり着かないうちに再蒸発するため、ステップの影響による濃度変化は生じない。式 (3) と式 (4) をあわせると、ステップの近傍の幅 λ_s の領域では核発生頻度が低いことが容易にわかる。簡単にいえば、ステップの近くでは Ga 原子濃度が下がるため、核発生に必要な原子濃度が得られない。このような領域

を、denuded zone と呼ぶ。

では、実際に我々の実験結果においてこの denuded zone の存在を確認してみる。Fig. 6 は発生したそれぞれの 2 次元核の最近接ステップ位置からの距離の統計を調べ、そのヒストグラムをとったものである。図の実線は、ステップ前進速度の Ga 供給速度依存性から求めた拡散距離、100 nm に対する過飽和比である (縦軸は任意目盛り)。ステップまでの距離が拡散距離より小さい領域で、核発生濃度が下がっていることが明瞭に確認される。このことは、denuded zone が実験的に確認されたことに加え、先にステップ前進速度から算出した拡散距離が正しいものであることを示している。

4. ま と め

このように、SEM-MBE 装置を用いた (111)A 表面上の MBE 成長その場観察では、核発生、ステップの前進、2 次元島の融合などの結晶成長の微視的過程が、まさに教科書の記述通りに実空間像として「見る」ことが可能である。これにより結晶成長の基礎理論との定量的な比較ができ、今後、さまざまな微視的成長過程の詳細が定量的に明らかにされることが期待される。さらには、本手法では表面のステップ構造の発展を観察しながら成長条件を変化させることができるため、加工基板上の微細構造の作製を単分子層レベルで制御するなど、ナノ構造作製への積極的な応用も期待される。SEM-MBE 装置による実空間その場観察手法を用いれば、成長するナノ構造を観察しながら成長パラメーターを調整し、所望のサイズの構造を自在に形成することが、近い将来可能になるかもしれない。

文 献

- 1) W.K. Burton, N. Cabrera and F.C. Frank: *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **243**, 299 (1950-1951), およびその引用文献。
- 2) もとものの BCF の論文 (文献 1)) では、2 次元核発生が現実の系では成長を律速しておらず、螺旋転位などの欠陥が引き起こす効果が大いだと結論づけられている。しかしながら、ここでは 2 次元核発生が律速する場合も含めて、広い意味で BCF モデルと呼ぶこととする。大川章哉: “結晶成長” (裳華房) 参照。
- 3) J.H. Neave, B.A. Joyce, P.J. Dobson and N. Norton: *Appl. Phys. A: Solid Surf.* **31**, 1 (1983).
- 4) J.H. Neave, P.J. Dobson, B.A. Joyce and J. Zhang: *Appl. Phys. Lett.* **47**, 100 (1985).
- 5) T. Shitara and T. Nishinaga: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **28**, 1212 (1989).
- 6) N. Kobayashi: *J. Cryst. Growth* **145**, 1 (1994).

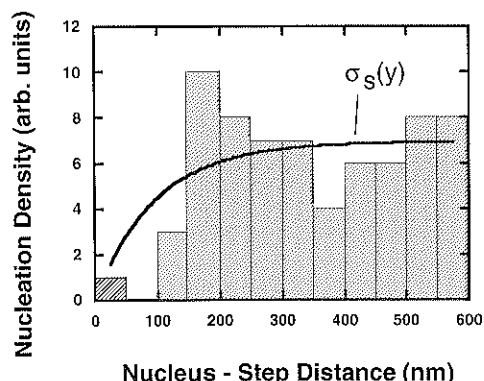


Fig. 6 The distribution function of the nuclei-step separation. The solid curve represents the supersaturation (in arbitrary units) as given by Eq. (3), with the measured value of 100 nm used as the diffusion length.

- 7) I. Kamiya, D.E. Aspnes, H. Tanaka, L.T. Florez, J.P. Harbison and R. Bhat: Phys. Rev. Lett. **68**, 627 (1992).
- 8) M. Katayama, E. Nomura, N. Kanekawa, H. Doejima and M. Aono: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **33**, 857 (1988).
- 9) M. Kubo and T. Narusawa: J. Vac. Sci. Technol. B **8**, 697 (1990).
- 10) T. Shitara, D.D. Vvedensky, H.R. Wilby, J. Zhang, J.H. Neave and B. A. Joyce: Phys. Rev. B **46**, 6815 (1992).
- 11) B. Voigtländer, T. Weber, P. Smilauer and D.E. Wolf: Phys. Rev. Lett. **78**, 2164 (1997).
- 12) K. Fujita, Y. Kusumi and M. Ichikawa: Surf. Sci. **380**, 66 (1997).
- 13) W. Theis and R.M. Tromp: Phys. Rev. Lett. **76**, 2770 (1996).
- 14) Y. Homma, J. Osaka and N. Inoue: Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 **33**, L 563 (1994).
- 15) Y. Homma, H. Yamaguchi and Y. Horikoshi: Appl. Phys. Lett. **68**, 63 (1996).
- 16) H. Yamaguchi and Y. Homma: Appl. Phys. Lett. **73**, 3081 (1998).

Bookstand

光化学の基礎と先端研究 (季刊化学総説 36)

日本化学会編

(発行 学会出版センター (1998年6月) B5判 270ページ 定価 5,040円 (本体 4,800円))

光化学は1960年代以降のレーザー技術の発展に伴って著しく発展した。本書では光化学の分野を、気相、液相、表面・界面の3つに分類し、各分野における一般的な基礎と特徴的な先端研究をとりあげ多くの具体例をあげながら易しく解説している。表面・界面の分野では、金属表面の光化学過程のダイナミクス、ゼオライト細孔内の光化学過程と光触媒反応、層状無機有機ナノ材料の光機能、ゾル-ゲル過程における芳香族分子、絶対不斉合成、高分子と光応答材料、LB膜の光化学過程、光プロセスの反応機構の半導体素子製造への応用等、表面科学の研究者にとって興味深いテーマが取り扱われている。一般に光化学の本は気相・液相反応に関するものがほとんどであり、表面・界面の分野のテーマを多く含んでいるところがこの本の特徴となっている。

(中村一隆)