

Si と GaAs 分子線エピタクシャル成長中の ステップダイナミクス

川村 隆明・石井 晃*

山梨大学教育人間科学部ソフトサイエンス講座 ☎ 400-8510 山梨県甲府市武田 4-4-37

*鳥取大学工学部応用数理工学科 ☎ 680-8552 鳥取県鳥取市湖山町南 4-101

(1999 年 8 月 25 日受理)

Step Dynamics during Molecular Beam Epitaxy on Si(100) and GaAs(100) Surfaces

Takaaki KAWAMURA and Akira ISHII*

Department of Physics, Yamanashi University, 4-4-37 Takeda, Kofu, Yamanashi 400-8510

*Department of Applied Mathematics and Physics, Tottori University, 4-101 Minami, Koyama-cho, Tottori 680-8552

(Received August 25, 1999)

A step plays an important role in the growth process by molecular beam epitaxy, as it serves an active site for incorporating adatoms on the surface. The shape of steps changes by incorporating an adatom, which in turn changes the behavior of adatoms around the step. The shape and the motion of steps are well correlated with adatom kinetics during the growth. Based on a Monte Carlo simulation, such a step dynamics is studied of the epitaxial growth on vicinal surfaces of Si(100) and GaAs(100). There are two types of monatomic height steps on Si(100) and two types of biatomic height steps on GaAs(100). Common and different features during the growth on Si and GaAs are pointed out by showing the morphologies as well as the surface step density variations.

1. はじめに

Si, GaAs などの半導体分子線エピタクシー (MBE) は高品質な結晶作製, ナノメートルオーダーの量子デバイス作製など応用上の重要性もあり, さかんに研究が行われてきた。エピタクシャル成長においてステップは原子または分子が吸着や分解などしやすい位置, すなわち活性の高い位置と考えられている。ステップにおける原子の安定性に注目すると, 原子 1 個がステップに到着することで, その付近のステップの局所構造が変化し, 到着した原子およびその近くに次に到着する別の原子の安定性が変わる。原子がステップに到着することで, ステップの性質を変え, 次に到着する別の原子の運動を変化させ, これがまたステップの性質を変えるという連鎖が起こる。この連鎖は原子の供給とともに変化するので, 時間変化として起こる。この連鎖は供給量の関数であり,

供給を止めてしまうと消失あるいは変化してしまう。ここではこのような連鎖をステップダイナミクスとして考えていくことにする。

上で述べたステップ付近における原子の安定性とステップ形状変化の模式図を Fig. 1 に示す。(a) では 1 個の原子 (正方形で表示) がステップに付き, *印で示す位置は次に別の原子が到着したときに安定になりやすい場所になる。その位置に原子が到着して (b) のように 2 個の原子が結合すると, この 2 個の原子とも孤立していたときに比べ安定化する。さらにもう 1 個の原子が来ると (c) または (d) のような配列になると考えられる。(c) では*印の位置の数は 2 のままだが (d) では 3 になる。(c) と (d) とで原子配列の安定性は異なるが, どちらが安定かは系による。この安定性の差はステップの形状を変えることになる。

ステップの原子と新たに到着した原子は同種原子だとしてもその電子状態は異なるであろう。さらに表面のテラスを構成する原子とステップを構成する原子も性質は

E-mail: kawamura@phys.ksb.yamanashi.ac.jp

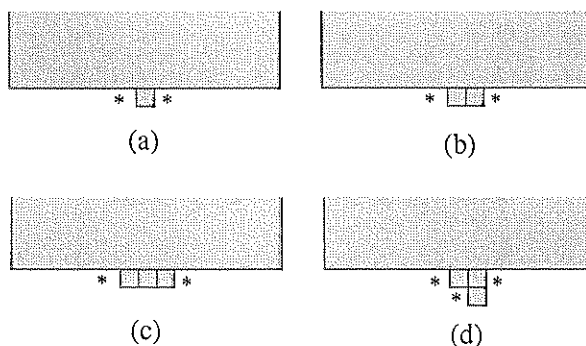


Fig. 1 Schematics of the attachment of atoms to a step edge. (a) A single atom arrives at a step edge. A site denoted by * is most favorable site for a coming atom to be incorporated and stabilized. (b) Two atoms meet at a step edge. (c) Three atoms meet and form a linear chain along the step. (d) Three atoms form a peninsula which gives rise to three favorable sites denoted by *.

異なるであろう。こう考えると、多くの状態の異なる原子が共存していることになり、これを正確に解くことはむずかしいことが想像できる。

本稿ではいわゆる solid-on-solid (SOS) モデルに基づくモンテカルロシミュレーションを用いて半導体のエピタキシャル成長を再現し、そこにみられるステップダイナミクスについて考えることにする。具体的には Si(100) と GaAs(100) 面、特にその微斜面上でのホモエピタキシャル成長中のステップダイナミクスを考える。

2. シミュレーション法の概要

SOS モデルでは表面に飛来した原子は全て結晶格子位置に来るとし、バルク結晶の格子点では原子の抜け(欠陥)がないものとする。取り扱う事象は原子(分子)の表面への到着、表面原子の格子点間での移動(拡散)、および原子が表面から出ていく再蒸発の3つである^{1~3)}。原子が線源から降ってくる位置は乱数により無作為に選ばれ、その位置のまわりでエネルギー的に有利な格子位置に到着するようにする。原子の移動は1つの格子点から隣接する格子点へのホッピングによって起こる。ホッピングする割合は原子がいる格子位置での安定性によって決まり、

$$R_0 = R_0^0 \exp(-E_n/kT) \quad (1)$$

というアウレニウス形で与える。ここで R_0^0 は前置因子、 k はボルツマン定数、 T は成長温度である。 E_n は拡散の障壁エネルギーといわれる量で、原子がホッピングするために必要なエネルギーであり、

$$E_n = E^* + n^{\parallel} E^{\parallel} + n^{\perp} E^{\perp} \quad (2)$$

と表される。 E^* は下地原子との結合による寄与を与える。 $E^{\parallel}$ 、 $E^{\perp}$ は同一面内の隣接位置にある原子による寄与を与え、 $E^{\parallel}$ はダイマー列の方向、 $E^{\perp}$ はダイマー列に垂直方向にある原子による寄与である。 $n^{\parallel}$ 、 $n^{\perp}$ はそれぞれの方向の隣接原子の数である。 $E^{\parallel} > E^{\perp}$ とすることで、原子はダイマー列が形成される方向にあるとき、それに垂直な位置にあるときより安定になり、ダイマー列が形成されやすくなる。(2) は最表面上にある各原子に対して与えられる。

熱的な原因による再蒸発は以下で取り扱う範囲の温度では起こらない。しかし、GaAs の成長の場合には結晶のストイキオメトリーを保つために再蒸発を考える。すなわち As と Ga の供給量は異なるが、As と Ga が交互に層を形成して、結晶を構成する成分比は 1:1 となるように、余分な原子については再蒸発するものとして取り扱う。また GaAs の SOS モデルでは Ga 層には As が入らず、As 層のには Ga が入らないものとする^{4, 5)}。

3. MBE 成長中 Si(100) 面上のステップダイナミクス

Si(100) 面から [110] 方向に傾いた微斜面には 2 種類の 1 原子高さのステップがある。Fig. 2 (a) にその模式図を示す。1 つはダイマーとステップの方向が垂直な $S_{\perp}$ ステップ、もう 1 つはダイマーと平行な $S_{\parallel}$ ステップである⁶⁾。 $S_{\parallel}$ ステップに比べ $S_{\perp}$ ステップは安定であるので、 $S_{\perp}$ ステップの下側に付いた 1 個の原子は、 $S_{\parallel}$ ステップの下側に付いた 1 個の原子に比べ不安定である。こ

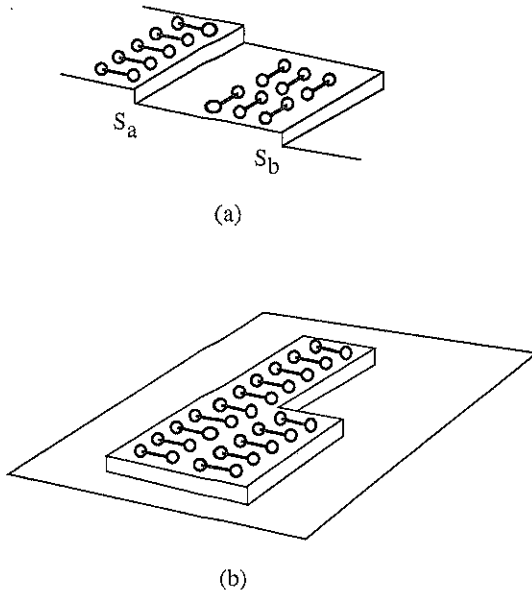


Fig. 2 (a) Schematics of two types of monatomic height step S_a and S_b . S_a step is perpendicular to dimers on the upper terrace and S_b parallel to them. (b) Schematics of an island formed on Si(100) surface. The longer dimension of the island is perpendicular to the dimer direction.

のためテラス上に島が成長するとき、ダイマー列はダイマーに垂直方向に形成され、この方向に沿って長い異方性のある島ができる (Fig. 2 (b))⁹⁾。温度が高く、テラス上に到来した原子が表面上を移動しやすい場合、ステップは原子の吸い込み口となる。ところが S_a と S_b の2つのステップでの付きやすさが違うのでおもしろい現象が起こる⁹⁾。

S_a ステップ上側のテラスを T_a 、 S_b ステップ上側のテラスを T_b とする (Fig. 3 (a))、 S_b ステップ下側に付いた原子は安定であるためステップの前進速度は S_a ステップに比べ大きく、 T_a テラスの長さは T_b テラスに比べ短くなっていく。 T_b テラスは長くなり、また S_a ステップには原子が付きにくいことから、このテラス上に到着した原子は互いに出会う確率が増えやがて島を作る (b)、(a) ではテラス上に島を作らず S_a 、 S_b のステップの前進だけがみられるステップ・フロー成長であるが、(b) では T_b テラスでは島を作らないが、 T_b テラス上では島が形成され始め島成長モードとなる。ここでは原子の表面での移動が島の核形成に影響を与えていることがわかる。さらに成長が進んでいくと S_b ステップは下側の S_a ステップに追いつきそれ以上前進できなくなるため、前進速度は S_a と同じになる。一方 T_b テラス上の島は大き

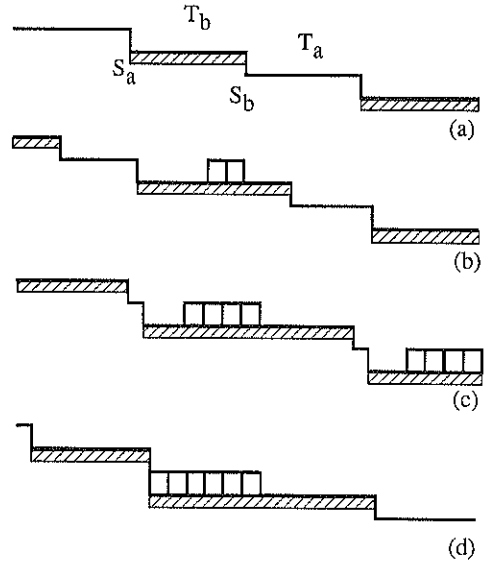


Fig. 3 Illustrations of step motion during the growth on a vicinal Si(100) surface. (a) The initial arrangement of S_a and S_b steps. T_a and T_b denote the terraces in the upper side of S_a and S_b steps, respectively. T_b terraces are denoted by hatched lines. (b) As the growth proceeds, the advancement of S_b step is faster than S_a step and the length of T_b terrace becomes long. An island starts to be formed on the T_b terrace, as the length of the T_b terrace is longer than the mean free path of an adatom on the terrace. (c) S_b step catches up S_a step to form a nearly D_b like biatomic height step. (d) The island grows and coalesces with the propagating D_b step. The D_b step disappears and the S_a step position shifts suddenly to the forward direction.

くなっていく (c)。やがて S_a ステップと T_b テラス上の島とは合体し (d)、1つの T_a テラスを形成し、 S_a ステップの先頭は不連続的に島の前方に移る。(c) では S_a と S_b のステップは一緒になっているため、2原子高さのステップの前進を伴う島成長モードで成長していると考えられる。これら一連の変化は2種類の性質の異なるステップの競争と共存によって生じた成長中に特徴的な現象と考えることができる。

この間のステップ形状変化のシミュレーション結果を Fig. 4 に示す。図では左側が高いテラスを、右側が低いテラスになっている。また、周期的境界条件を用いているため、上端と下端、右端と左端とは計算上はつながっているものとして取り扱っている。 S_a 、 S_b ステップともステップフロー成長しているとき (a)、 S_a は直線的なのに対し、 S_b は凹凸が大きい。 S_b の凹凸は原子が付きやすいと同時に付いた後もある程度原子が移動しやすいために生じている。一方、 S_a ステップでは端についた原子

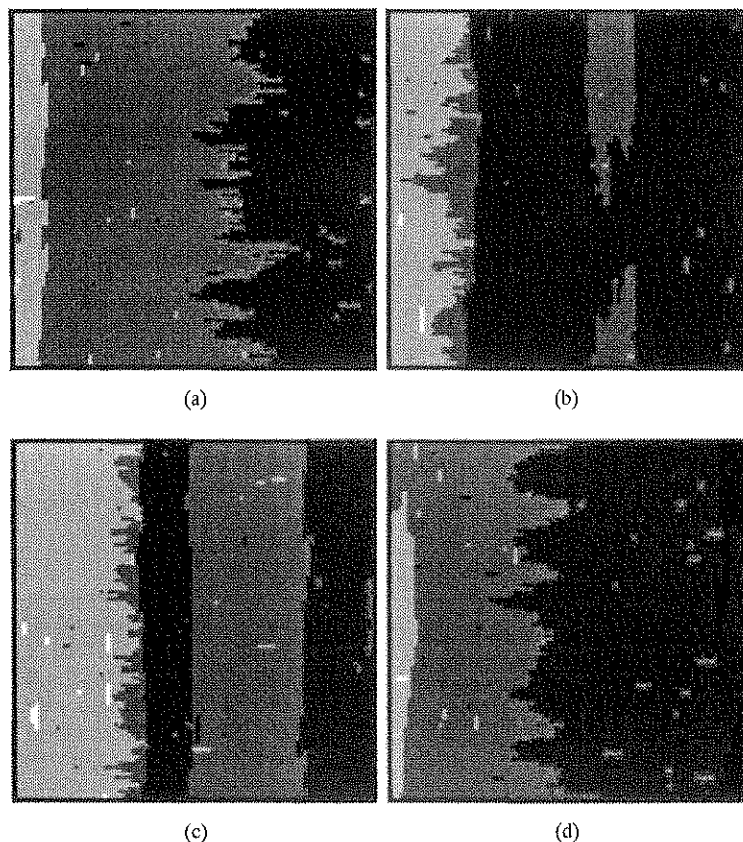


Fig. 4 Variations of surface morphology during the growth obtained by the simulation. The growth rate is 1 ML/s and the temperature is 950 K. (a), (b), (c) and (d) are the morphologies at 2 s, 7.5 s, 15 s and 19 s, respectively.

は1個ではまだ移動しやすく、2個以上集まると安定になる。(b)で T_0 テラス上に形成される島はステップに平行な方向に長くなっている。これは安定なダイマー列がこの方向に形成されるためである。ここでは上下方向の凹凸がみられ、 S_0 的なステップが原子の吸い口であることがわかる。この島は図の上下方向にある S_0 的なステップから成長が進んでいくこともわかる。(c)で S_0 が S_1 に近づいてくると、 S_0 の凹凸は小さくなる。これは S_0 につける場所があれば原子が付いていった結果と考えられる。同時に S_0 での原子の移動しやすさを反映して凹凸は変化するが S_1 に合わせてなくなってしまうことはなく、またステップはゆらいでいる。(d)では S_0 と島とが合体して、 S_0 ステップは急激に前に移っている。

このように原子の動きはステップの形状を決め、またステップ形状や島の形状が原子の動きを決めていることがわかる。以上はシミュレーションの結果であるが、上の現象は実験でも確められた⁹⁾。ただ実験からはダイマ

ー列の位相の不一致などのため、この現象はほぼ一周期のみ観察された。すなわち Fig. 3 (d) の状態は (a) とは異なっている。これはステップおよび成長中の再構成構造が成長とともに形状、性質を変えることを意味し、興味ある現象である。

4. MBE 成長中 GaAs(100) 微斜面上のステップダイナミクス

GaAs(100) は As の層と Ga の層とが交互に積み重なり、通常 As で終端した面が安定面である。As 終端面は 2×4 構造を作るが、2 倍方向は As ダイマーが形成され、4 倍方向にはそのダイマーが規則的に欠損している。欠損ダイマーが1列である $(2 \times 4)\beta$ 構造と2列である $(2 \times 4)\beta 2$ 構造とがある^{10, 11)}。いずれにしても欠損ダイマーのためにダイマーと平行方向に長いダイマー列が形成される。このダイマー列のダイマーに対する方向は Si(100) 面の場合とは 90° 異なっている。Ga で終端され

た面もダイマーとその欠損により、 4×2 構造が形成され、ダイマー列は Ga ダイマーに平行に形成される。Ga と As のダイマー列の方向は 90° 異なる¹²⁾。平坦面上のエピタクシャル成長は、第一原理電子状態計算とシミュレーションを組み合わせた研究もなされ¹³⁾、ダイマー列に沿った方向に長い島の形成が起こることが示されている¹⁴⁾。

ダイマー列の差により、(100) 面から $[011]$ 方向に傾斜した面と $[0\bar{1}1]$ 方向に傾斜した面とに現れるステップの性質が異なる。Fig. 5 (a) に $[011]$ と $[0\bar{1}1]$ 方向に傾斜した面とステップの模式図を示す。ステップは Ga 1 層と As 1 層の 2 原子層分の高さがある。As ダイマーは $[011]$ 微斜面ではステップに平行で、 $[0\bar{1}1]$ 微斜面ではステップに垂直になっている。ステップにある Ga 原子と As 原子との相対的位置関係も異なる。Fig. 5 (b), (c) に 2 つのステップの側面図を示す。(b) ではステップ端の Ga はすぐ上層の As の真下ではなく、Ga は 1 つのダングリングボンドをもつ (これを A ステップとよぶ)。これに対し、(c) ではステップ端の Ga はすぐ上層の As の真下にあり、Ga はダングリングボンドをもっていない (B ステップとよぶ)。これらの差により A ス

テップと B ステップはホモエピタクシャル成長に対して異なる性質をもつ。シミュレーションではこれらの性質の差は原子の動きやすさの違いとして、移動の障壁エネルギー (E_a) として取り入れられる。すなわち $E^{\ddagger} > E^+$ とすることでダイマー列が形成される効果を取り入れ、Ga と As それぞれに対する $E^{\ddagger}$ と E^+ の大きさの差を通して、A ステップと B ステップでの Ga および As 原子の安定性の差を取り入れる。Ga と As とを比べると As 原子の方が動きやすことが第 1 原理電子状態計算の結果などからわかっているため、 $E_a^{\text{As}} < E_a^{\text{Ga}}$ となる¹⁵⁾。

次にシミュレーション結果を示す。Fig. 6 には Ga を 0.4 ML/s, As を 1 ML/s で供給したときの表面ステップ密度の変化を時間に対してプロットしたものを示す。Fig. 6 (a) は $[011]$ 方向に傾いた微斜面、(b) は $[0\bar{1}1]$ 微斜面上の成長である。ステップ密度はステップ端にいる原子の数を 1 層中の原子の数で割ったもので、表面の粗さを表す量である。また適当な条件下では RHEED 強度振動と対応させられることが知られている¹⁶⁾。成長温度は (a) では 830 K, 843 K, 856 K, (b) では 806 K, 820 K, 830 K である。温度上昇とともにステップ密度の変動が小さくなっていることがわかる。すなわち島成

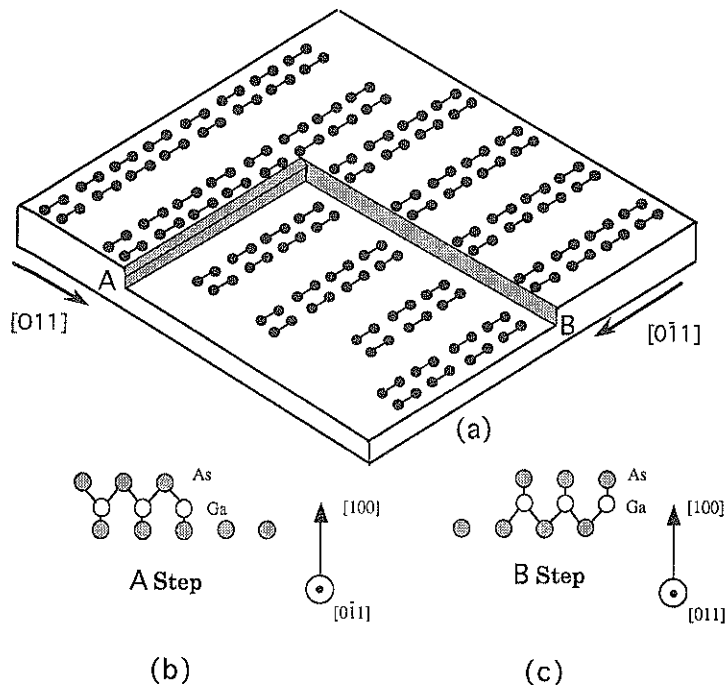
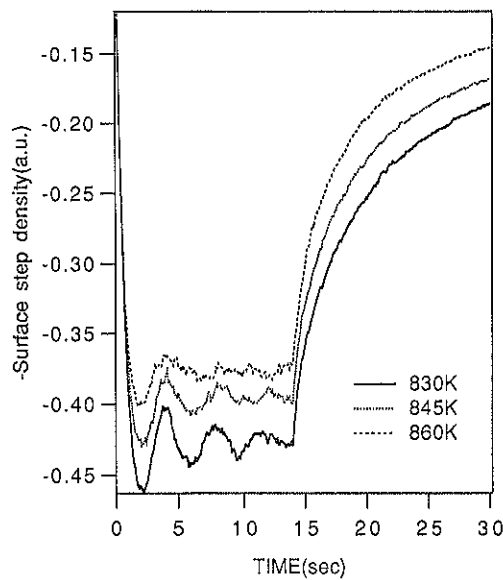
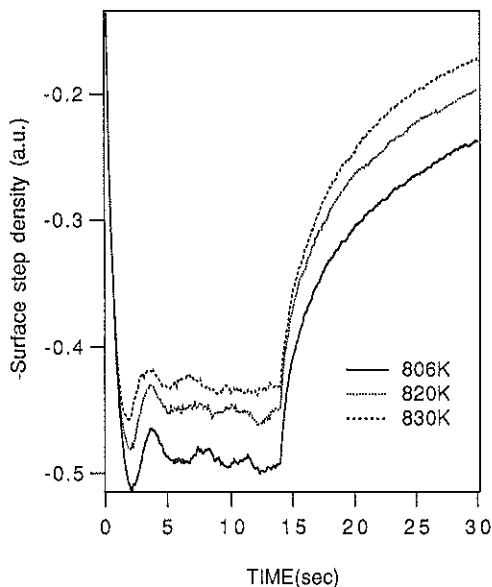


Fig. 5 (a) Schematics of two types of biatomic height step (A and B) on a GaAs (100) surface. (b) and (c) The side view of atomic arrangement at A step and B step, respectively. The filled circle denotes an As atom and the open circle a Ga Atom.



(a)



(b)

Fig. 6 Variations of surface step density during the growth on GaAs(100) vicinal surfaces 2° misoriented toward [011] (a) and $[0\bar{1}1]$ (b). The growth temperatures are denoted in the figure. The growth rate of Ga is 0.4 ML/s and that of As is 1 ML/s.

長からステップフロー成長へと移行していることがわかる。この成長モードの移行は Shitara らの実験結果¹⁷⁾をきわめて良く再現している。



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 7 Variations of surface morphology during the growth on a GaAs(100) vicinal surface 2° misoriented toward [011]. Only two terraces are shown. The upper terrace corresponds to the upper side of the figure. (a) and (b) are morphologies at 2 s and 3 s after starting the growth at 830 K. (c) and (d) are those at 860 K.

[011] 方向へ傾いた微斜面での表面モフォロジー変化を Fig. 7 に示す。(a) は成長温度 830 K で成長開始 2 秒後、(b) は同じく 3 秒後である。(c)、(d) は成長温度 860 K で成長開始 2 秒および 3 秒後である。図で一番暗く見えるのは最上層の As で、ステップ上側 (図の上側) と、下側テラス上に形成された島が同じ高さになっている。形成された島はステップに平行に長くなっていることもわかる。一番明るいコントラストは下側テラスの As 原子である。中間のコントラストは Ga を表し、ステップから垂直に長くのびている。ほとんどの Ga 終端した領域はステップとつながっていて、ステップから離れた島はない。すなわち、障壁エネルギーの低い Ga だけ取り出してみると 830 K でもステップフロー成長になって

いる。一方、As 終端した領域は明らかに島を形成している。ステップに垂直な方向に凹凸が大きい Ga ステップでは Ga を取り込みやすく、また Ga が出やすいため、ステップにつながった領域が形成されるが、上に来る As に合わせるように Ga が移動し、As ダイマーの方向に長い島が形成されると考えられる。とくに Ga に比べ As の供給量が 2.5 倍多いため As の性質が強く出やすくなっている。Ga のステップ形状が As によって変化していくことは興味深い。860 K では As 終端した領域もステップフロー成長になっているため、As ステップ下側には多少凹凸のある Ga ステップが残っているだけになる。As が多く供給されているためにこの Ga ステップの凹凸も小さくなっている。

$[0\bar{1}1]$ 方向に傾いた微斜面での表面モフォロジー変化を Fig. 8 に示す。(a), (b) は成長温度 806 K で成長開始後 2 秒および 3 秒後、(c), (d) は 830 K で同じく 2 秒、3 秒後である。(a), (b) では島成長が顕著にみられる。この場合 As 終端領域はステップに垂直に、Ga 終端領域はステップに平行に長くなっている。ステップはゆるい凹凸をもっていて、Fig. 6 のような直線状のものではない。この形状は As のもつ $[0\bar{1}1]$ 方向にダイマー列を形成しやすいという性質を反映したものであるが、同時に下地の Ga 領域がステップに平行に長くなりやすいという性質が加わり、ゆるい凹凸が形成されている。下地にある Ga の島形成が As ステップの形態に影響を与えている。830 K になると島は少なくなるが、残っているこの島は温度をさらに上げて 860 K にしても、残っている。またステップのゆるい凹凸も残る。

5. ま と め

Si(100) と GaAs(100) 微斜面上のエピタクシャル成長中にみられるステップダイナミクスの共通点と相違点とを考えてみよう。共通点は原子(分子)の供給によりステップは形状を変え、その形状がステップにつく原子の安定性を決めることである。Si において S_0 ステップは面内の凹凸が大きく原子はつきやすく、また出やすいため出入りが多い。この S_0 ステップに原子が外から供給されることによりつきやすさが強調され、成長速度は S_0 ステップより速い。供給が多いとき S_0 ステップの凹凸は大きく、テラス上の多くの原子はこの凹凸の端に来ることで容易にステップに取り込まれる。GaAs でもステップに垂直な方向に長くなる領域は凹凸が大きく、したがってより低い温度でも原子はステップに取り込まれている。一方、相違点は Si の場合、 S_0 ステップが S_0 ステップに追いつき、2 原子高さのステップが形成されたが、GaAs の場合にはそのようなことは起こらなかった。

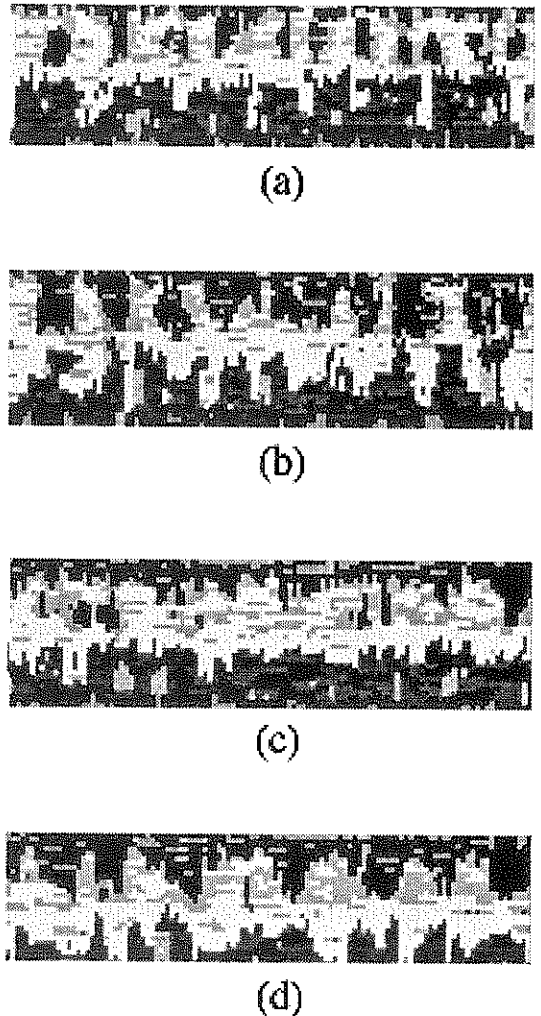


Fig. 8 Variations of surface morphology during the growth on a GaAs(100) vicinal surface 2° misoriented toward $[0\bar{1}1]$. (a) and (b) are morphologies at 2 s and 3 s after starting the growth at 806 K. (c) and (d) are those at 830 K.

た。これは GaAs では As と Ga の供給比 (As/Ga) が 2.5 で As の被覆率が Ga に比べ大きいいため常に 2 原子高さのステップが保たれながら成長するためである。このため As ダイマー列形成による異方性によって $[011]$ に傾斜した面ではステップは直線的で、 $[0\bar{1}1]$ に傾斜した面ではステップがゆるい凹凸をもつことになり、成長中のステップ形状にも As の性質がより強く現れている。

次に GaAs(100) 面で $[011]$ に傾斜した場合と $[0\bar{1}1]$ に傾斜した場合について考えてみる。Fig. 6 から $[011]$ オフ面ではステップ密度振動の振幅が温度上昇とともに

小さくなることがはっきりみられるが, $[0\bar{1}1]$ オフ面では振幅の変化は小さい。これもステップのダイナミクスと関係している。 $[011]$ オフ面では低温 (830 K) でテラス上に形成される島はステップに平行な方向に長い形を保ちながら, 成長とともに大きくなり, その後ステップと合体する。このため合体によるステップ密度の変化は大きい。一方, $[0\bar{1}1]$ オフ面では低温 (806 K) でテラス上に形成される As 終端した島はステップに垂直な方向に長く, あまり大きくならないでステップと合体する。また合体は長方形をした島の長手方向の端で起こる。したがって合体に関与する原子の数は少なく, ステップ密度の変化は小さい。このようなステップとテラス上にできた島との合体の相違によりステップ密度振動にみられる相違が生じている。

以上, ステップダイナミクスを SOS モデルに基づくモンテカルロシミュレーションで Si(100) と GaAs (100) について解析した結果を紹介した。成長中のステップダイナミクスの違いにより表面モフォロジーが異なってくることを, 表面モフォロジーとくにステップ形状が原子の動きを変えていくことを示した。今後サーファクタントなどステップの性質を変える要素の導入によってステップダイナミクスを変え, 形成される表面モフォロジーを変えていけることは明らかであろう。エピタキシャル成長を利用した新しい物質作りの上で興味ある方法を与えてくれることが期待される。

本研究の一部は科研費創成的基礎研究「表面・界面—異なる対称性の接点の物性」の支援を受けて行われた。

文 献

- 1) S.A. Barnett and A. Rockett: *Surf. Sci.* **198**, 133 (1988).
- 2) S. Clarke and D.D. Vvedensky: *Phys. Rev. B* **37**, 6559 (1988).
- 3) T. Kawamura: *Prog. Surf. Sci.* **44**, 67 (1993).
- 4) A. Ishii and T. Kawamura: *Appl. Surf. Sci.* **130-132**, 403 (1998).
- 5) T. Kawamura and A. Ishii: *Surf. Sci.* **438**, 155 (1999).
- 6) D.J. Chadi: *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1691 (1987).
- 7) M.R. Wilby, S. Clarke, T. Kawamura and D.D. Vvedensky: *Phys. Rev. B* **40**, 10617 (1989).
- 8) T. Kawamura and M.R. Wilby: *Surf. Sci.* **283**, 360 (1993).
- 9) B. Voigtländer, T. Weber, P. Šmilauer and D.E. Wolf: *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2164 (1997).
- 10) D.J. Chadi: *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 834 (1987).
- 11) T. Hashizume, Q.K. Xue, J.M. Zhou, A. Ichimiya and T. Sakurai: *Phys. Rev. B* **51**, 4200 (1995).
- 12) D.K. Biegelsen, R.D. Bringans, J.E. Northrup and L.-E. Swartz: *Phys. Rev. B* **41**, 5701 (1990).
- 13) T. Ito and K. Shiraishi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L 262 (1998).
- 14) J. Sudijono, M.D. Johnson, C.W. Snyder, M.B. Elowitz and B.G. Orr: *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2811 (1992).
- 15) K. Seino, A. Ishii and T. Aisaka: *Surf. Sci.* **438**, 43 (1999).
- 16) T. Kawamura: *Surf. Sci.* **298**, 331 (1993).
- 17) T. Shitara, D.D. Vvedensky, M.R. Wilby, J. Zhang, J.H. Neave and B.A. Joyce: *Phys. Rev. B* **46**, 6815, 6825 (1992).