

VUV-11 特集

原子オーダー制御半導体表面の構造と電子状態

尾嶋 正治

東京大学工学系研究科*

Atomic and Electronic Structures of Atomically Controlled Semiconductor Surfaces

Masaharu OSHIMA

The University of Tokyo, Graduate School of Engineering

The study on surface structures and chemical bonding states of atomically controlled semiconductor surfaces by photoelectron spectroscopy, x-ray standing waves and extended x-ray absorption fine structure with synchrotron radiation has been reviewed. The mechanism and structure of sulfur-passivated GaAs surfaces which play an important role of drastically reducing surface states or surface recombination centers were elucidated in terms of the thermodynamically stable Ga-S bonds. Based on the stable Ga₂Se₃-type surface structure of selenium-passivated GaAs surfaces, a unique method for growing InAs and InSb nanocrystals was proposed. Finally, the Sb-terminated GaAs surface structure which is a key for GaSb/GaAs single quantum well structure formation was precisely determined by triangulation x-ray standing wave and photoelectron spectroscopy.

1. はじめに

半導体デバイスの高性能化に向け、表面制御の研究が行われている。これはデバイス作製に不可欠な異種薄膜堆積（ヘテロエピタキシャル成長を含む）の過程で基板表面に欠陥が生じやすく、デバイス特性の劣化を防ぐためには表面の保護（不働化；passivation）が必要になるため、この方面の研究が盛んに行われている。

その進め方は、まず表面科学の手法を駆使して表面の構造、状態を解明すること、次にこれらの結果に基づいて表面を原子オーダーで制御すること、

そしてその発展として新しい機能材料を創製するというふうに行われている¹⁾。この研究には、原子オーダーで半導体表面の構造や化学結合状態を解析する必要があり、シンクロトロン放射光の持つ優れた特徴（高輝度性、波長可変性、偏光性、パルス性など）が大きな威力を発揮する。もちろん、他の表面解析手段（反射型電子線回折(RHEED)、電子顕微鏡、オージェ電子分光、走査型トンネル顕微鏡 (STM) など) で得られる情報を複合化して正しい表面のイメージを掴むことが重要である。

* 現所属：東京大学工学系研究科 〒113 東京都文京区本郷7-3-1
TEL: 03-3812-2111 (内線 7191) FAX: 03-3812-9254
E-mail: oshima@sr.t.u-tokyo.ac.jp
(旧所属：NTT 境界領域研究所)

我々は1983年に高エネルギー物理学研究所放射光実験施設にNTTビームラインを建設して以来、この方向で表面研究を行ってきた。ここではその一例として、①不安定なGaAs表面を硫黄処理によって安定化した表面の構造解析、②セレンによるドライ表面処理法、③表面の特性を利用した半導体ナノ結晶作製、および④Sb/GaAs表面のRealtime光電子分光、の結果を示す。

2. 実験

実験は主に高エネルギー物理学研究所放射光実験施設BL-1A²⁾で行った。試料はn-GaAs(111)A, B, (100)を用いた。硫黄処理は過酸化アンモニウム溶液で行い、超高真空中で加熱して原子層オーダーのGaS層を形成した。金属/半導体界面の状態・構造を解明するためにAl, Pdを蒸着し、また絶縁物/半導体界面の状態・構造を解明するためCaF₂層をエピ成長し、その表面・界面からの光電子スペクトルを測定した。一方、セレン処理については、MBE装置内でGaAs清浄表面にセレンビームを照射した後、超高真空中加熱で原子層オーダーのGa-Se層を形成した。またInSbナノ結晶を育成するため、この表面にIn dropletを形成し、Sbビーム照射を行った。これらの実験はBL-1Aに設置した複合表面分析装置で行った。また、表面・界面の構造については、タンデムに設置した超高真空X線定在波解析装置³⁾を用いて軟X線定在波測定および蛍光EXAFS測定を行った。半導体ナノ結晶の評価はAFM(原子間力顕微鏡)SEMおよび断面TEM(透過型電子顕微鏡)により行った。

一方Realtime光電子分光については、NTT厚木SOR施設(常伝導リング)に建設したRealtime光電子分光ビームライン⁴⁾で行った。アンチモンを堆積したGaAs表面をin situで加熱しつつ放射光光電子分光スペクトルを測定し、別途観察していたRHEEDパターンの変化と対応させて、表面構造と結合状態の相関を調べた。

3. 実験結果

3.1 硫黄/GaAs表面の光電子分光, X線定在波, EXAFSによる解析

超高速電子デバイスや光デバイスへの応用が期待されるGaAs系化合物半導体は表面欠陥が生じやすいという大きな問題があり、これを保護する良好なpassivation膜の開発が課題である。通常のプロセスでGaAs上に絶縁膜を堆積させるとGaAs表面に欠陥(antisite欠陥など)が発生し、界面準位が $10^{11}\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ オーダーあるいはそれ以下にならず、界面の伝導現象を利用した高速素子が実現しなかった。しかし、最近VI族元素、特に硫黄で表面層を保護することによって、界面準位が大きく低下し、Hetero Bipolar Transistorの電流利得が向上、半導体レーザーの長寿命化、など注目すべき成果が続々と発表されるようになってきたが、何故効果があるのか、表面の構造、電子状態はどうなっているのかが不明であった。

まず、硫黄処理を行ったGaAs, GaP, InP基板に各種電極金属を蒸着し、Schottky障壁高さを測定した。その結果、図1に示すように、Schottky障壁高さは堆積金属の仕事関数に依存し、unpinningに近い表面状態が実現することを見出した⁵⁾。そこで、この表面を放射光光電子

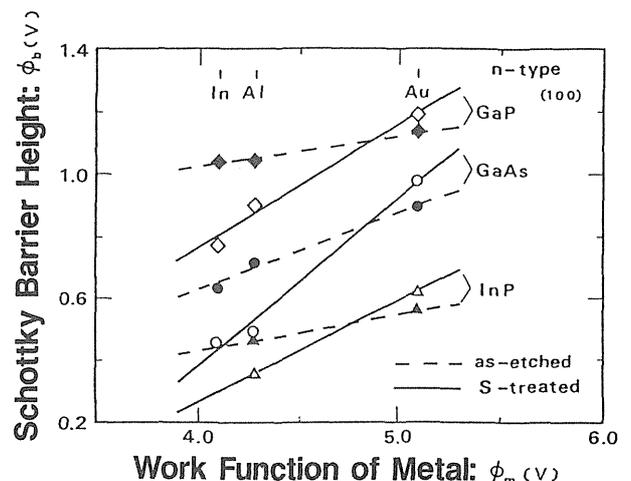


Figure 1. Schottky barrier heights as a function of work function of various electrode metals deposited on GaP, GaAs and InP substrates which are chemically etched (dashed lines) or sulfur-treated (solid lines).

分光で解析したところ、図2に示すように硫黄処理 GaAs 表面には主に As-S 結合が存在し、Ga-S 結合も存在するが、超高真空中加熱により、GaS 結合のみになることが判った⁶⁾。

また図3に示すように、硫黄処理表面を超高真空中加熱することにより約 500°C くらいでフォト

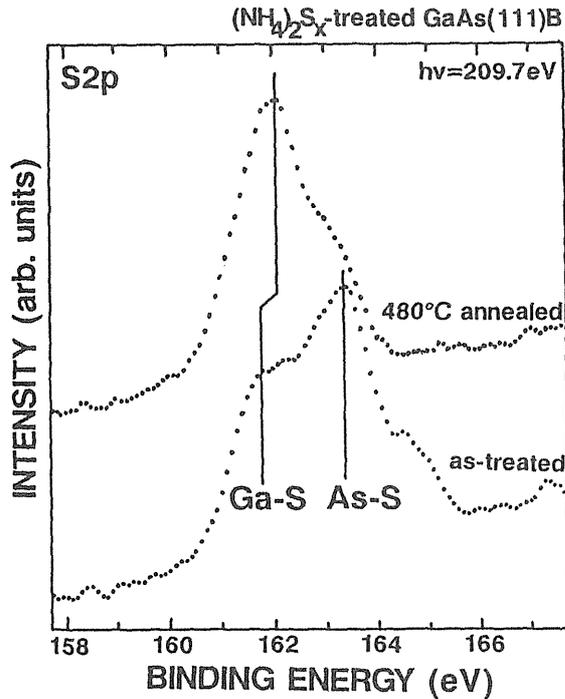


Figure 2. S 2p photoelectron spectra measured from as-treated and 480°C vacuum-annealed GaAs(111)B surfaces. Photon energy was 209.7 eV.

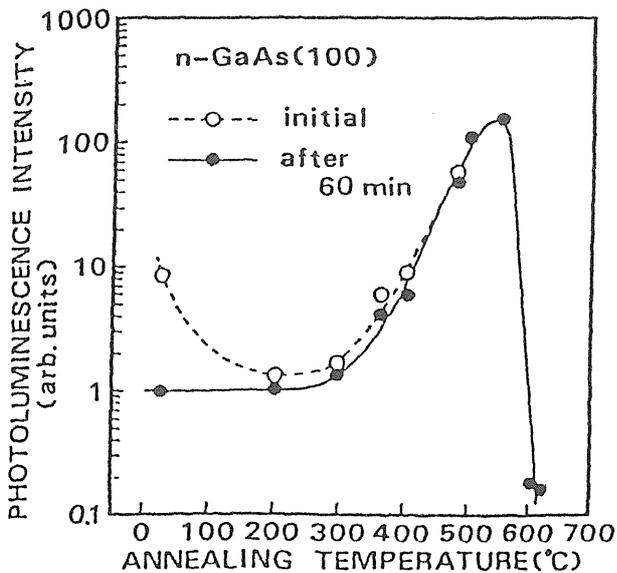


Figure 3. In situ photoluminescence intensity as a function of annealing temperature in vacuum. Samples are n-GaAs(100) wafers treated in an $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ solution. The excitation source is Ar^+ laser.

ルミネッセンス強度が最大になり、GaAs 表面欠陥（再結合中心）が減少する⁷⁾。そこでこの様子を Real time 光電子分光測定で調べたところ、図4に示すように S2p 光電子スペクトルの経時変化⁸⁾から、温度上昇とともに、As-S 結合から熱力学的により安定な Ga-S 結合に移って行く様子がよく判る。すなわち、図3の PL 強度最大の表面では GaAs 表面が Ga-S 結合で覆われているため、表面欠陥密度が激減したものと推測される。実際、

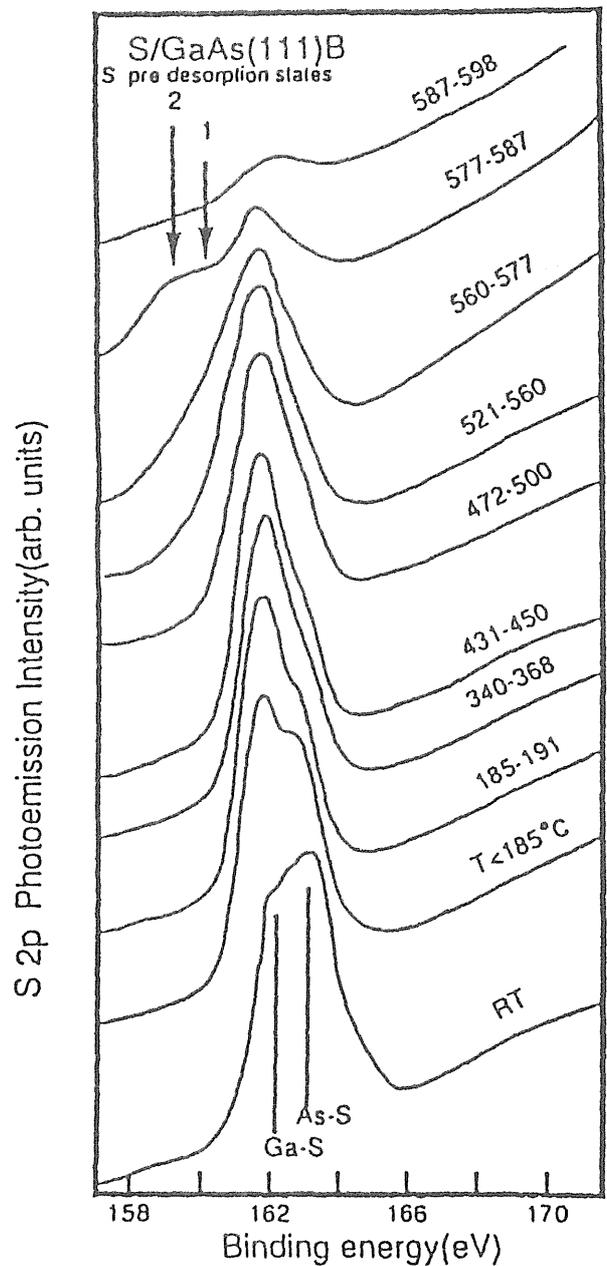
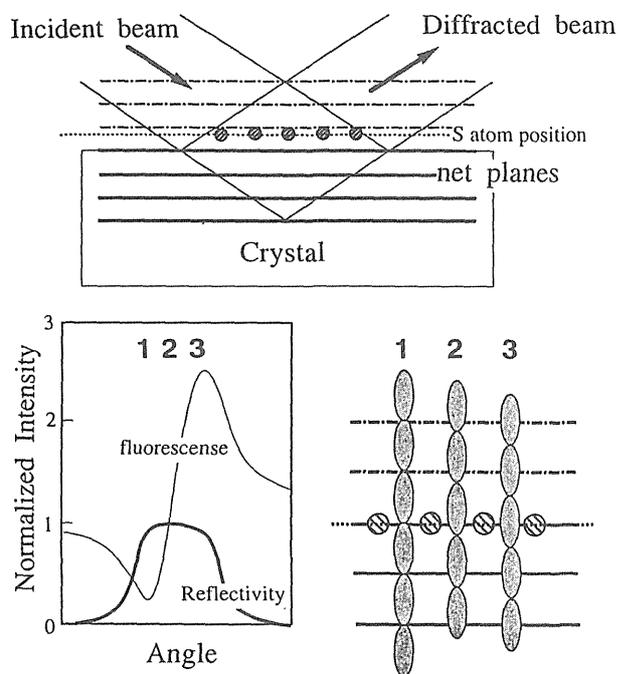


Figure 4. Realtime S 2p photoelectron spectral change during increasing the substrate temperature in vacuum with 10°C/min increase speed. Photon energy was 210 eV.

Ga3d や As3d ーク位置から GaAs のバンドバンドを見積もると、処理後の 0.8eV ベンドから約 0.4eV まで減少し、表面準位の低減効果が直接観察された。

この表面 Ga-S 層の厚さを光電子強度、光イオン化断面積、脱出深さから見積もると、GaAs (111) B 面で約 1.7 原子層となり、(100), (111) A の順に減少する⁹⁾。この厚さを、Ab initio 計算で求めた硫黄原子と Ca との結合エネルギー¹⁰⁾と比較すると、6.1eV と最も強い (111) B 面の場合に最も厚い Ga-S 層が形成され、4.3eV と弱い結合を持つ (111) A では最も薄い Ga-S 層が形成される結果になり、定性的に現象がよく説明された。

次に、この表面の硫黄原子位置を X 線定在波法によって決定した。X 線定在波法とは図 5 に示すように入射 X 線と回折 X 線の干渉によって結晶表面領域に生じる定在波場を利用して原子の位



$$Y_F = 1 + R(\theta) + 2F R(\theta) \cos(2\pi P - \delta(\theta))$$

F: coherent fraction

P: coherent position

Figure 5. Schematic diagram of x-ray standing waves measurement and typical profiles of SK α fluorescence intensity and reflectivity.

置 (網平面に対する相対的位置関係) を決定する手法である。対象原子 (この場合は硫黄) が網平面上に存在していると仮定すると、硫黄原子から放出される蛍光 X 線の強度分布は模式的に図のようになる。実際の XSW プロファイルを図に示す式を用いて解析することによって、硫黄原子に関するコヒーレント率 (F) とコヒーレント位置 (P) が求まる。P が 0 の時は網平面上に、また 0.5 の時は網平面の中間に存在することを示している。また、F が 0 の時は完全にランダム分布をしており、1 の時は完全に P の位置に硫黄原子が存在していることを意味する。

約 3keV の軟 X 線を用いて (111) 面からの対称反射条件と (11-1) 面からの非対称反射条件で X 線定在波実験を行い、GaAs 表面の硫黄原子位置を三次元的に決定した。図 6 に結果¹¹⁾を示す。両条件で決めた P の交点から、硫黄は GaAs (111)B 面の As 原子位置と置換した位置を占めていることが判る。また、F が 0.81 と 1 に近いことから、かなりオーダーしている。同様の 3 次元 XSW 解析を GaAs(100) 面に対して行ったところ、硫黄原子はやはり As 原子と置換して Ga-S 結合を持っており、光電子分光の結果とよく一致することが判った。すなわち、GaAs 表面は硫黄原子で覆われており、第 2 層に Ga 原子が存在して熱力学的に安定な Ga-S 結合が表面安定化に寄与していることになる。この結果を擬ポテンシャルを用いた第一原理計算結果¹⁰⁾と比較すると、図 7 に示すように As-S 結合を持つ GaAs 表面では A で示す反結合の表面準位がバンドギャップ内を横切る形で存在するのに対して、Ga-S 結合を持つ GaAs 表面には A 準位はなく、D1, D2 の S 原子-sp³軌道に起因する表面準位バンドも価電子帯近傍に存在しており、エネルギー的に安定である様子がよく判る。

表面層に異種原子が吸着している場合には、基板表面領域での格子緩和が起こることが知られている。これを解明するには、X 線定在波で求めた

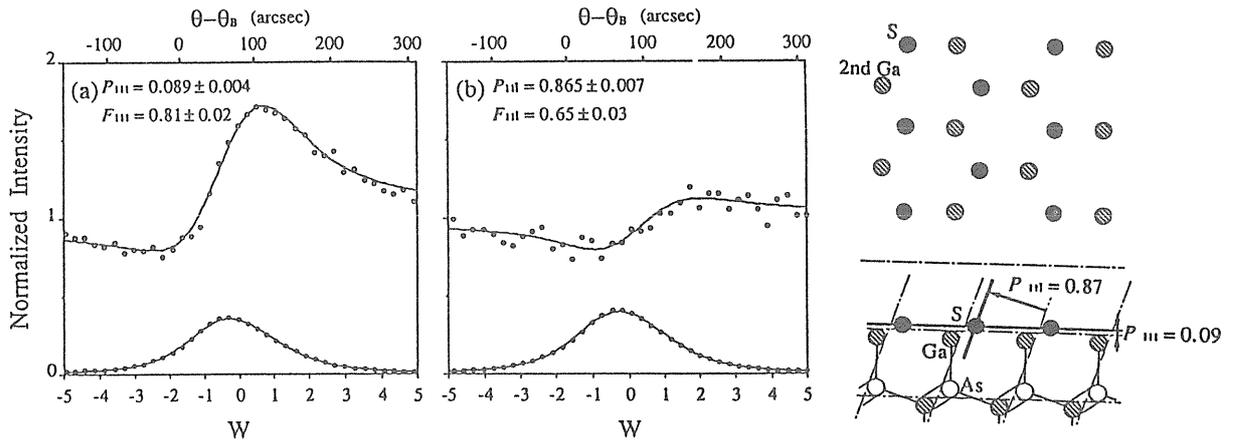


Figure 6. Triangulation X-ray standing wave profiles of S/GaAs(111)B measured in (111) and (1-1) reflections, and the determined structure model.

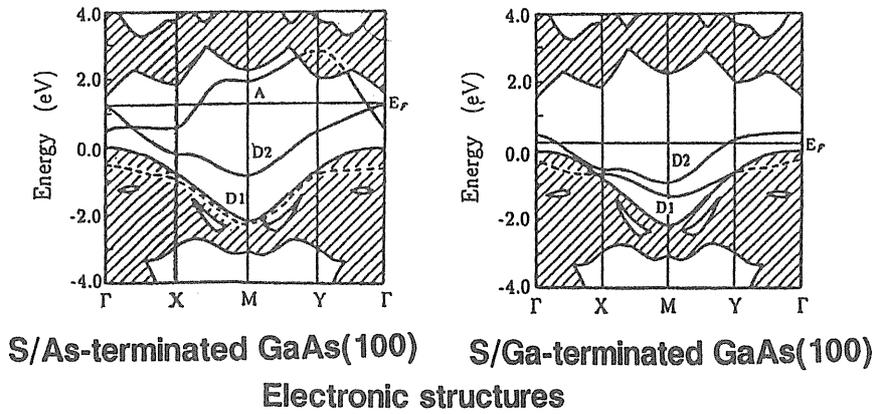


Figure 7. Ab initio band calculation for S on As-terminated GaAs(100) and S on Ga-terminated GaAs(100).

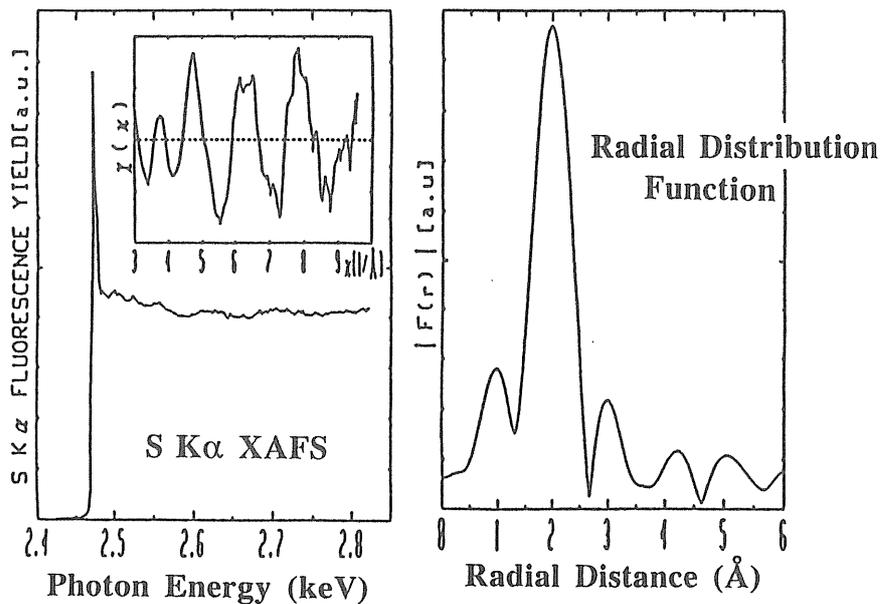


Figure 8. An EXFAS profile at S K-edge for the S-passivated GaAs(100) surface, and a derived radial distribution function.

S-Ga 原子間距離（格子緩和なしを仮定）と EXAFS で直接求めた S-Ga 原子間距離（格子緩和の有無によらない）を比較すれば良い。図8に硫黄の K 吸収端の XAFS プロファイルを示す¹²⁾。また、抽出した χ 分布、フーリエ変換した動経分布を示す。この結果を解析して求めた S-Ga 原子間距離を X 線定在波の結果、理論計算（第一原理）の結果と比較した¹³⁾。EXAFS の値は 2.31 Å となり、XSW の 2.30 Å と極めて近いことから GaAs (100) 面では表面層の格子緩和はほとんどないことを示している。ただし、理論計算結果 (2.27 Å) とは少し異なるが、誤差範囲で三者は一致していると言ってよい。

この硫黄安定化 GaAs 表面は GaAs 清浄表面より酸化されにくい（安定である）が、酸素ガス露

出による酸化反応によって Ga-S 結合が切断され、まず Ga 酸化物が形成される。これに伴い、n 型 GaAs 表面領域の上方へのバンドベンディングが進行する。さらに酸化を進めると、砒素原子が酸化され、大気中で 10 分間 UV 光照射を行うと半分近くの硫黄原子が酸化される⁹⁾。

この一部酸化された S/GaAs 表面における表面構造を新しく開発した『化学状態識別表面構造解析法』によって決定した¹⁴⁾。図9(a)にその試料からの XANES (X 線吸収端近傍構造) を示す。約 2471 eV の吸収端は Ga と結合した S 原子によるもので、約 2481 eV のピーク A は硫黄酸化物によるものと同定される。X 線定在波は、ある波長の X 線を結晶に入射させ、ブラッグ反射を起こす角度で生じるため、入射 X 線のエネルギーを

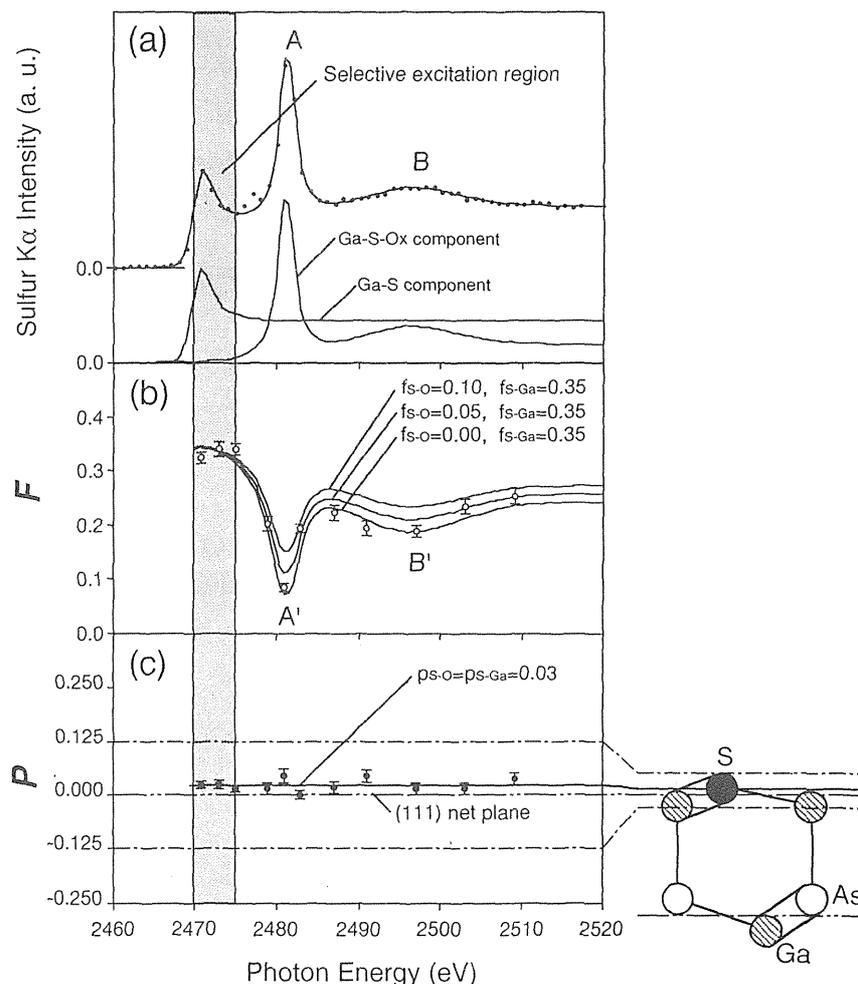


Figure 9. Near-edge x-ray standing wave analysis of half-oxidized S/GaAs(111)B surface. (a) X-ray absorption spectra near S K-edge, (b) coherent fraction F as a function of photon energy, and (c) coherent position P as a function of photon energy.

変化させてもそれに応じて入射角度を変えれば原則的には全て定在波場が生じる。そこで、硫黄の吸収端から徐々にエネルギーを変えた X 線を入射してそれぞれの条件で X 線定在波解析を行った。その結果、(b) に示すように Ga-S 結合の硫黄のみを励起出来るエネルギーの X 線ではコヒーレント率 F は 0.35 程度であるのに対して、硫黄酸化物を励起出来るエネルギーの X 線で測定したコヒーレント率は 0.1 以下になった。またそれぞれのコヒーレント位置 P を (c) に示すが、ほぼ 0.03 で一定であった。なお、ピーク B も酸化物に起因するもので、このエネルギーの X 線でも F は小さくなっていた。この結果は、一部酸化された S/GaAs 表面でも Ga と結合した硫黄はかなりオーダした位置に存在するのに対して、酸化された硫黄はほぼランダム分布をしていることを示唆する。このように、化学結合状態の違いは吸収端の違いに現れるため、これを上手く活用すれば spectroscopy と diffraction を組み合わせた

状態識別構造解析が可能になる。もう 1 つの例は試料から放出される光電子を測定し、その化学状態を chemical shift で分離し、おのこの成分のみで X 線定在波解析を行う手法である。図 10 に過硫酸アンモニウム溶液処理を行っただけの GaAs 表面からの X 線定在波スペクトルを示す¹⁵⁾。図 2 に示すように、アニール前では表面に Ga-S と As-S が混在するが、軟 X 線で励起された光電子スペクトルのうち Ga-S 結合状態にある S1s ピークのみの X 線定在波プロファイルを解析することによって化学状態を選別して原子位置とコヒーレント率が求まることになる。その結果、図 10 に示すように Ga-S 結合はかなりオーダリングしており、溶液反応の段階ですでに表面安定化が進行していることが判った。

このように表面の構造をサイトや化学状態を識別した形で解析する手法は最近になっていくつか報告^{16,17)} されつつあり、放射光解析の今後進むべき方向と思われる。

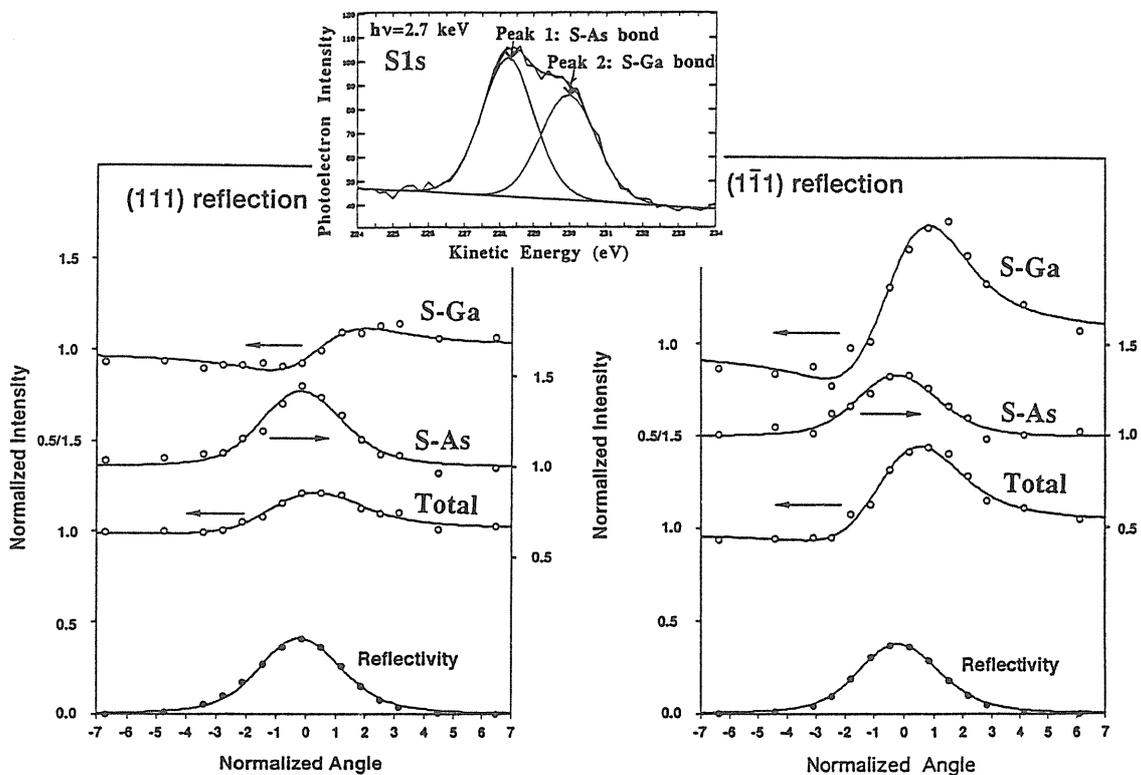


Figure 10. Chemical shift photoelectron x-ray standing wave analysis of the $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -treated GaAs(111)B surface. S1s photoelectron spectrum which is deconvoluted into the S-As bond and the S-Ga bond is also shown.

次に、硫黄処理 GaAs 表面に金属を堆積し、これらの界面での反応、構造変化が電気特性 (Schottky ダイオード) とどのような相関を持つかを調べた。S/GaAs 表面に仕事関数の小さい金属として Al を 1~2 Å オーダで徐々に堆積させて光電子分光測定を行ったところ、表面の Ga-S 結合が切断されて、金属 Ga と Al-S 結合状態の Al が検出された¹⁹⁾。この試料をオージェ電子分光法で深さ方向分析したところ、図 11 に示すように、Ga 原子が Al 薄膜表面に偏析し、硫黄原子が Al/GaAs 界面に残っていることが判った。この硫黄は Al と強く結合しているが、

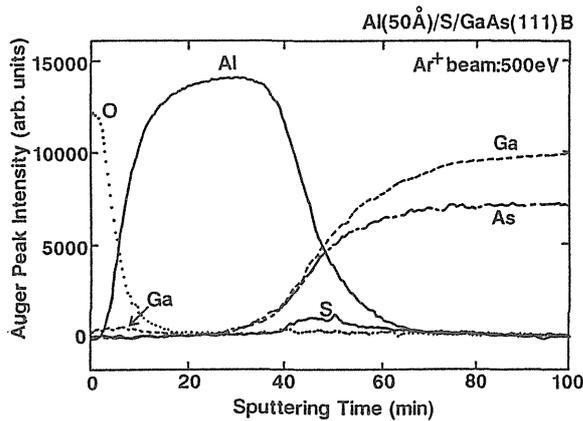
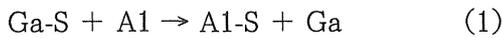


Figure 11. In depth profiles of Auger electron spectroscopy for Al(50 Å)/S/GaAs(111)B.

という反応で形成されているため、構造的安定性に疑問が持たれた。そこで、X線定在波法によって界面硫黄原子の位置を決定したところ、図 12 に示すように、GaAs(111)B 面ではコヒーレント率 F がほぼ 1 と極めて良くオーダリングしていることが判った¹⁹⁾。しかし、GaAs(111)B 面では F は 0.16 と小さく、界面にランダムに近い状態で存在している。Al/GaAs の Schottky ダイオードを作って障壁高さを測定した結果、界面が安定な(111)B 面の方がより小さな障壁高さ、すなわち

$$\Phi_{bn}(\text{ideal}) = \phi(\text{Al}) - E_a(\text{GaAs}) \quad (2)$$

により近い値をもつことが判った。ここで、 ϕ は仕事関数、 E_a は電子親和力である。

一方、GaAs の MIS (金属/絶縁物/半導体) 素子への応用をはかるため、硫黄安定化 GaAs 表面に CaF_2 層をエピ成長させた。 $\text{CaF}_2/\text{S}/\text{GaAs}$ (111)A, B 界面からの S2p 光電子ピーク形状および強度を解析した結果、GaAs(111)A 面上に CaF_2 を堆積させると約 30% の硫黄が CaF_2 表面に偏析するのに対して、(111)B 面では 5% 以下の表面偏析になり、MIS 用には GaAs(111)B 面が望ましいことが判った²⁰⁾。これは、前述のよう

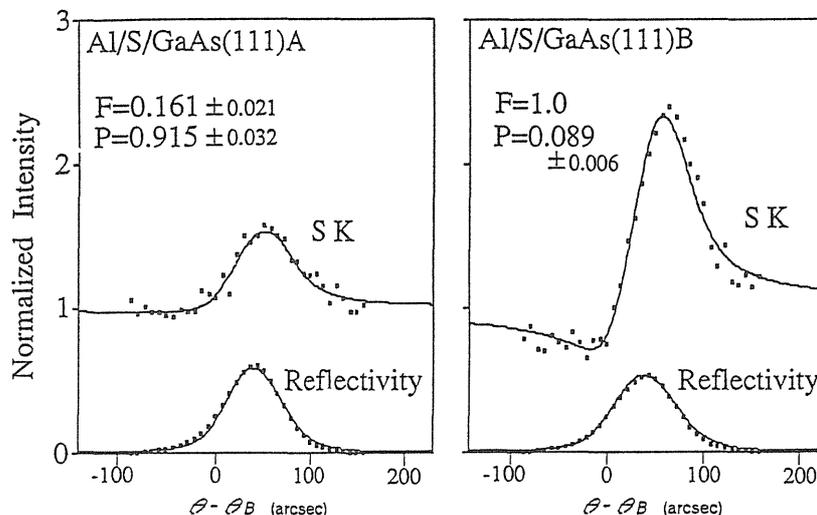


Figure 12. X-ray standing wave profiles of Al/S/GaAs(111)A and B. While S on (111)B is well-ordered, S on (111)A is randomly distributed.

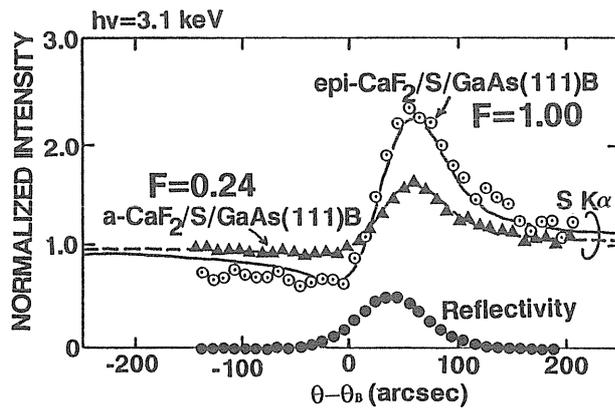


Figure 13. X-ray standing wave profiles of epitaxial and amorphous CaF_2 thin films on S/GaAs(111)A and B. Photon energy was 3.1 keV.

に(111)B面上の硫黄原子は3つのGa原子を結合しているのに対して、(111)A面上の硫黄は1つのGa原子のatop位置に存在しており、結合エネルギーが4.3eVと小さく¹⁰⁾、堆積膜との反応で表面偏析しやすいと思われる。

この研究の延長として、 CaF_2 膜を界面反応抑制層として用いた例についても触れておきたい。GaAs Schottky素子の閾値(V_{th})バラツキの製造マージンを向上させるためには、Schottky障壁高さ： Φ_{bn} を大きくする必要があり、そのためには式(2)から判るように仕事関数の大きな金属(Pt, Pd, Auなど)を電極として用いればよい。しかし、これらの金属はGaAsと極めて反応しやすく、PdGaなどの合金層の形成、遊離Asなどの欠陥が生じるという問題があった²¹⁾。そこでGaAs(111)B表面を硫黄処理し、その上に2分子層の CaF_2 をエピ成長させたところ、図13のX線定在波分布に示すように界面の硫黄は良くオーダーリングしており、また2分子層の CaF_2 はPd蒸着金属とGaAsの界面反応を抑制していることが判った²²⁾。ただし室温成長したアモルファス CaF_2 膜ではSのオーダーリングが良くない。このSchottkyダイオードの障壁高さは0.89eVと高い値を示し、また図14に示すように良好な順方向整流特性を示すことが判った。ここで、水素処理によって約2ケタも劣化する余地があるが、これは良好なダイオードと同様、本ダイオードの界面

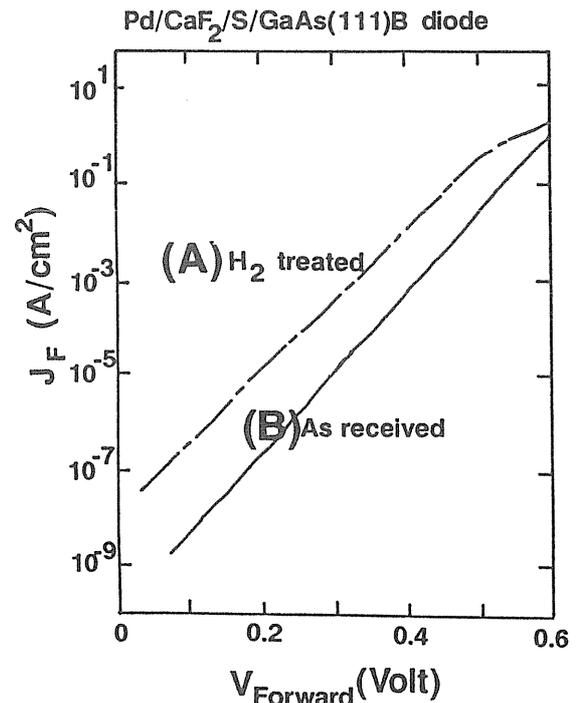


Figure 14. Forward bias current-voltage curves for as-received Pd/ CaF_2 /S/GaAs(111)B and H_2 -treated one. About two orders of magnitude difference in J_F suggests that dipoles are well preserved at the Pd/GaAs interface.

にもdipoleがきちんと(?)保存されており、水素処理でdipoleが消滅することを示している²³⁾。

3.2 セレン安定化GaAs表面

V族元素による表面安定化という観点では、硫黄に比べるとAsの原子半径により近いセレンの方が表面層の歪みが小さい。また、セレンはMBE法で堆積出来るため、制御性という点では優れた表面処理法になりうる。

そこでまず、MBE内で清浄GaAs(100)表面にセレンビームを照射し、in situ加熱→光電子分光によってセレン安定条件を調べた。 $h\nu=90$ eVで測定したAs3d光電子スペクトルを図15に示す²⁴⁾。室温でセレンを堆積させた試料を200°Cで加熱するとAs-Ga成分の他にAs-Se成分も出現する。熱処理時間を長くし、また温度を上げていくとAs-Se成分が徐々に減少し、300°Cでは全くなくなる。一方、温度上昇に伴って主ピークのAs-Gaピーク位置が高結合エネルギー側にシフトするが、Ga3dピーク、価電子帯最上端にも同

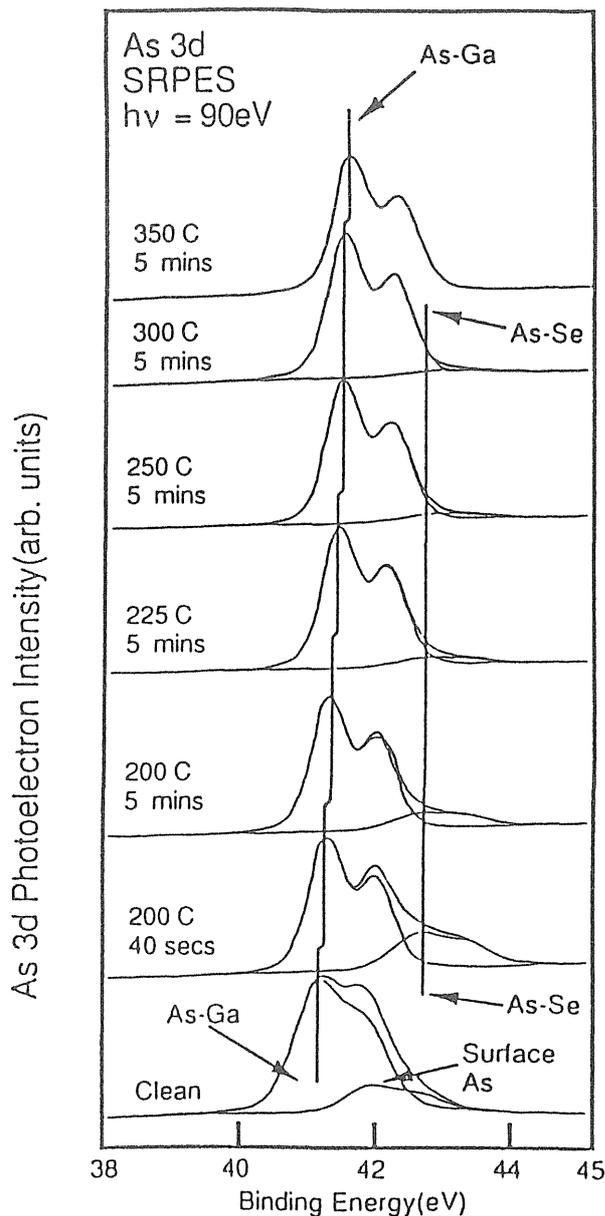


Figure 15. As3d photoelectron spectra measured from clean GaAs surface and Se-deposited and vacuum-annealed surfaces. The As-Ga peak shift towards higher binding energy indicates that the GaAs band is gradually relaxed because of the reduction of surface states which corresponds to the decrease of As-Se components. Photon energy was 90 eV.

様のシフトが見られることからバンドバンドの緩和現象であると結論される。つまり、GaAs表面の表面As状態やAs-Se結合状態の消失が表面準位の低減と深く相関しており、それによってピンギングされていたフェルミレベルが解放されてフラットバンドの方向に動いたことを意味している。

そこで表面に存在するSeの結合状態を調べた。

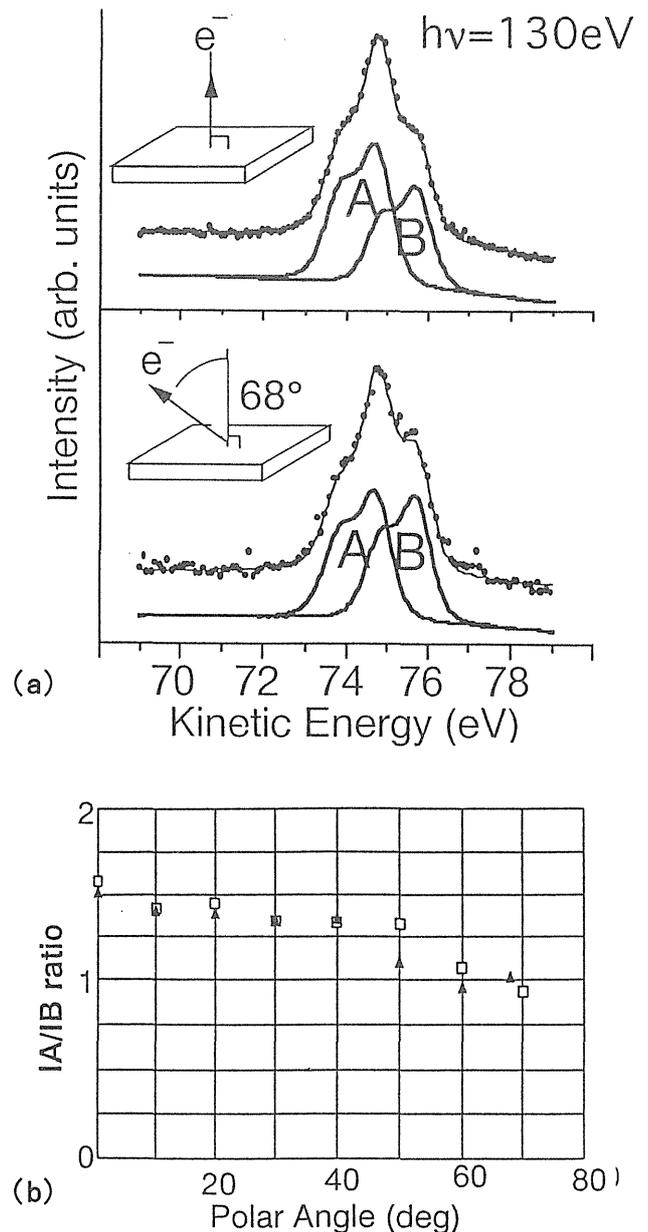


Figure 16. (a) Angle-resolved Se3d photoelectron spectra measured at normal direction and 68° from the normal direction, and (b) intensity ratios of component A to B as a function of take-off angle of photoelectrons.

Se3d光電子スペクトルは図16(a)に示すように3つの成分から成っているように見えるが、スピン軌道分裂を考慮したピーク分離を行うと、低結合エネルギー側のピークBと高結合エネルギー側のピークAの2成分が存在していることが判る。Se3d, Ga3d, As3d光電子強度, 光イオン化断面積, 光電子脱出深さから計算した結果, 約2~3原子層のGa-Se層が表面に存在することが判った²⁵⁾。この2つのSe3d成分の起源を解明す

るため、角度分解光電子光を行った。具体的には光電子の取り出し角度を $\langle 110 \rangle$ と $\langle 1-10 \rangle$ 方向で徐々に変化させて光電子スペクトルを測定し、モデルとの比較を行った。その結果、それ以前にはピーク A が表面敏感な成分と思われていたが、実はピーク B が表面敏感な成分であり、ピーク A と B の比をプロットすると、(b) のようになることが判った。この傾向を説明するためには、単にピーク B を表面 Se 原子に assign するだけでは説明出来ず、図 17 に示すように第 2 層の Ga が 1/4 だけ抜けており、この Ga 空孔に接する Se 原子をピーク B に assign することで初めて図 16 (b) の結果が説明出来る。すなわち、Se/GaAs 表面は欠陥 Zinblend型 Ga_2Se_3 構造をしている可能性が高いことが判った²⁶⁾。

3.3 安定化表面上へのナノ結晶の作製

セレンで安定化した GaAs(100) 表面は dangling bond が無い (少ない?) ため、いろんなガスの吸着に対して安定であり、化学吸着しにく

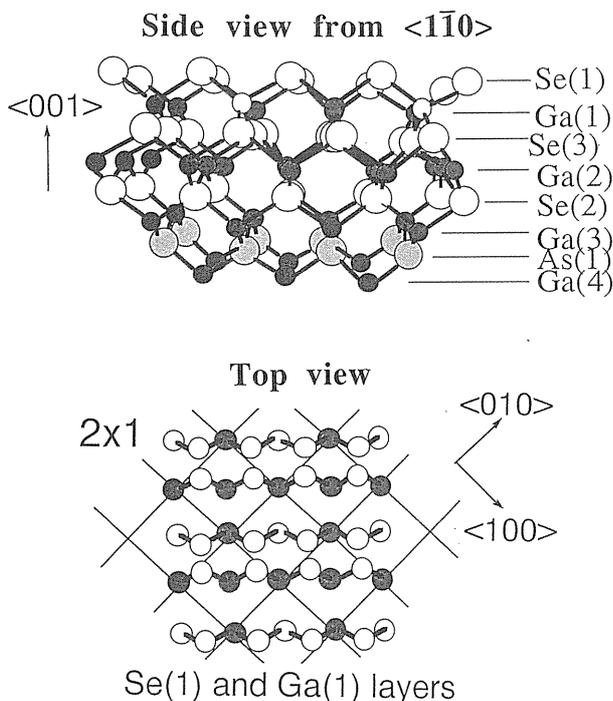


Figure 17. Structure model for Se-terminated GaAs(100) showing defective Zinblend-type Ga_2Se_3 structure. Here about a quarter of second layer Ga atoms are missing.

いことが予想される。そこで、Se/GaAs 表面に砒素やアンチモンの分子線を照射し、放射光光電子分光で調べたところ、ほとんど吸着しないことを見出した²⁷⁾。Chikyow ら²⁸⁾ は Se/AlGaAs 表面上への GaAs マイクロ結晶成長を実現しているが、さらに小さなナノ結晶を育成するためには、より低温で良い結晶ができる材料を選択する必要がある。そこで我々は InAs と InSb に着目した。InAs はバンドギャップが 0.35eV と狭いが、数 10nm 以下の微結晶では 0 次元量子閉じ込め効果によって 1.3~1.5 μm 帯赤外光の半導体レーザに応用出来ることが知られている。

そこで、Se/GsAs 表面にまずインジウム droplet (液滴) を形成し、その上に砒素やアンチモンの分子線を照射したところ、InAs や InSb の微結晶が形成されることを見出した。図 18 にその概念図と光電子スペクトルを示す。セレンで終端化された GaAs 表面上にはナノ結晶が生成されるため、基板からの Ga3d ピーク強度は極めて大きく、In4d 強度は小さい。一方 GaAs 表面上 InSb 薄膜からは Ga3d 強度はほとんど検出されず、層状に成長していることが判る。すなわち、図 17 に示す Se-Ga 表面層は表面エネルギーが小さいため、いわゆる濡れ性が小さく、ナノ結晶を作るのに適していることが判った。

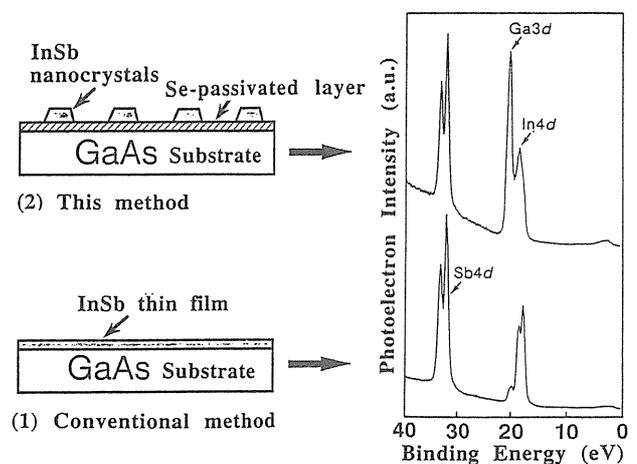


Figure 18. Schematic diagram of an InSb thin film on the GaAs substrate (1) and InSb nanocrystals grown on the Se-passivated GaAs substrate (2), and corresponding photoelectron spectra.

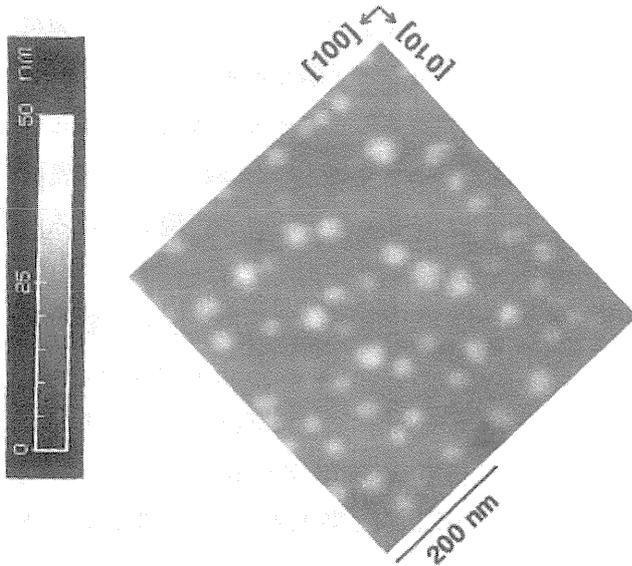


Figure 19. An AFM (Atomic Force Microscope) image of the InSb nanocrystals grown in a half-aligned manner on a terraced GaAs substrate which was polished 1 degree off along the [010] direction.

さらに、[010]方向に1度傾斜させて研磨した表面(理論的には約16nm幅のテラス構造を持つ)を用いてInSbナノ結晶成長を試みたところ、ある程度[110]軸方向に配列した結晶が得られた。図19にAFM(Atomic Force Microscope)像を示す²⁹⁾。最小サイズは約30nmであり、約50nm間隔で揃っている。これは、16nmのステップが3重、4重にstep bunchingを起こしたテラス構造を成していると考えれば説明がつく。また、In4d光電子スペクトルのピーク位置(結合エネルギー)がInSb結晶からのIn4dピーク位置と一致しており、InSbナノ結晶の成長が確認された。ただし、量子サイズ効果を実証するデータはまだ得られていない。また、量子効果デバイスへの応用にはこのナノ結晶を制御した形で成長させることが必要である。

また、本手法をInAsナノ結晶に応用し、同様のサイズの結晶を作成した。UPSと放射光光電子分光を組み合わせ、価電子帯最上端およびIn4d、Ga3d、As3dコアレベル位置を正確に決定し、InAsナノ結晶とGaAs基板の界面における価電子帯不連続量(Valence Band Discontinuity)測定し、0.18eVという値を得た³⁰⁾。これは、

GaAs基板上の歪みを持つInAs膜で0.04eVと言われていた価電子帯不連続量よりかなり大きく、ナノ結晶中に正孔を閉じ込める可能性があることを示す貴重なデータである。

一方、シリコン基板にも化合物半導体のナノ結晶が作成できる。シリコン基板をフッ酸で処理して水素終端化し、その表面に約6ÅのGaSbをMBE成長させると0.1μm以下の微小結晶ができる。しかし、Sbで覆われた表面では濡れ性がいいために均一なナノ結晶が出来なかったが、シリコン表面をセレンビームで終端化することによって約20nmのGaSbナノ結晶(断面TEMで無欠陥を確認)が出来ることが見出した³¹⁾。

3.4 アンチモン/GaAs表面の Real time 状態・構造変化

アンチモンは結晶成長モードを島状成長から層状成長に変える働きをする Surfactant 元素として知られている。また、GaSb自体も超格子構造にすることによって光通信用赤外検出器、半導体

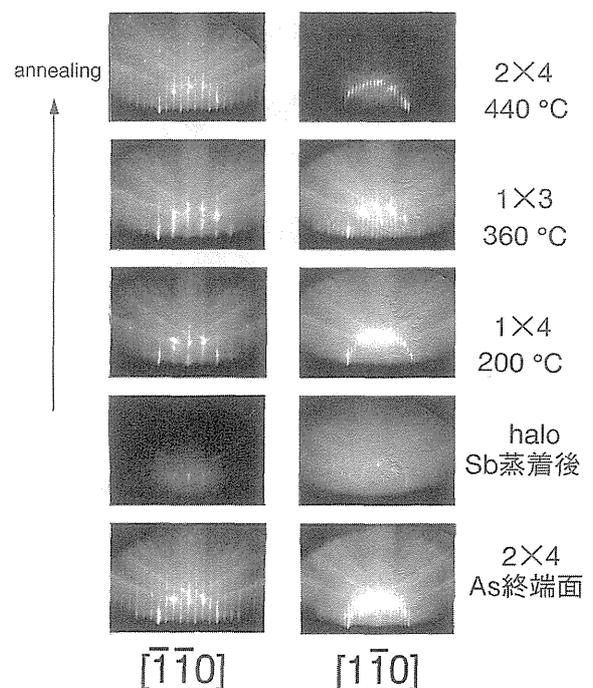


Figure 20. RHEED patterns of Sb/GaAs(100) surfaces vacuum-annealed at various substrate temperatures, showing different reconstructions.

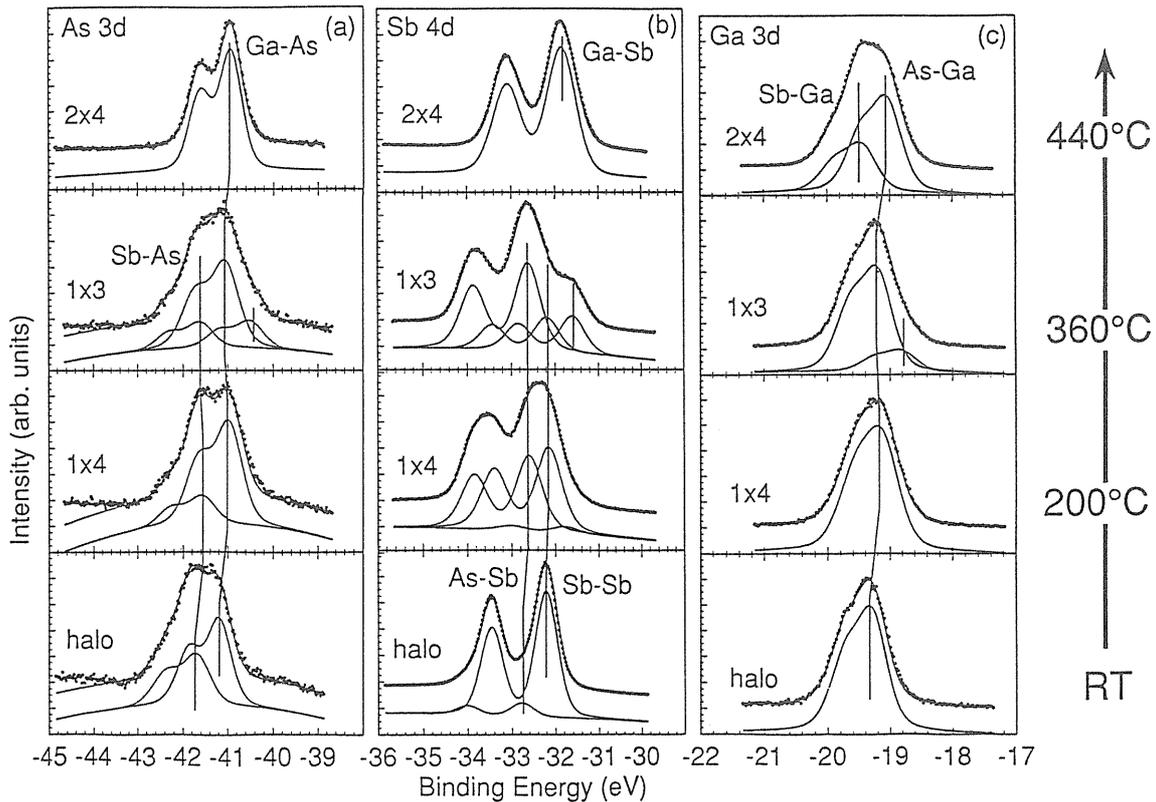


Figure 21. As3d, Sb4d and Ga3d photoelectron spectra taken from Sb/GaAs(100) surfaces with different reconstructions, which are well correlated with RHEED patterns shown in Fig. 20.

レーザなどの光デバイスへの応用が期待される材料である。そこで、GaAs 表面での Sb 原子の挙動を調べるため、超高真空中での加熱中に放射光を照射し、表面状態の変化を Real time に観察することを試みた³²⁾。

Sb/GaAs(100) 系は、超高真空加熱中にいろいろな表面構造を示すことをまず Real time の RHEED 観察 (図 20) から見出した。最初は Sb 原子がランダムに存在するため、ハローパターンであるが、200°C 以上で 1×4 構造に変化し、360°C 以上で 1×3、440°C で 2×4 に変わり、560°C 以上では 4×2 or 4×1 構造になる。これは Sb が表面から脱離し、Ga 面が現れたためである。

この系を放射光光電子分光で順次観察したところ、図 21 に示すように、ハローパターンでは Sb-Sb 結合と Sb-As 結合が見られ、非晶質 Sb が表面に存在することが判る。1×4 構造では Sb4d に新しいピークが出現するが、この起源は不明である。さらに温度を上げて 2×4 構造が現れると、表面

は単一の Ga-Sb 結合と Ga-As 結合のみになり、Well-ordered 構造になる。光電子強度から求めた Sb の表面 coverage は 1 より小さいため、この表面構造は As 安定化 GaAs(100) 構造と類似で、Sb-Sb ダイマーが 3/4 だけ形成されるものと考えられるが、光電子分光だけでは表面構造を決められない。そこで、この 2×4 Sb/GaAs(100) 表面構造を X 線定在波で解析した。図 22(a) に (111) 反射とその 90 度回転である (1-11) 反射によって X 線定在波を測定した結果を示す³³⁾。ここでは軟 X 線によって励起される光電子スペクトルを測定し、その積分強度をプロットした。このプロファイルを解析し、コヒーレント率から GaAs 上 Sb 原子の位置を決定し、図 22(b) に示す表面構造モデルを作った。この結果、Sb-Sb ダイマーの距離 ($L_{\text{Sb-Sb}}$) は 2.95 Å となり、ダイマー化によって約 1 Å 距離が短くなって表面安定化していることが判った。また、 $D_{\text{Ga-Sb}}$ 距離は 1.81 Å と求めた。

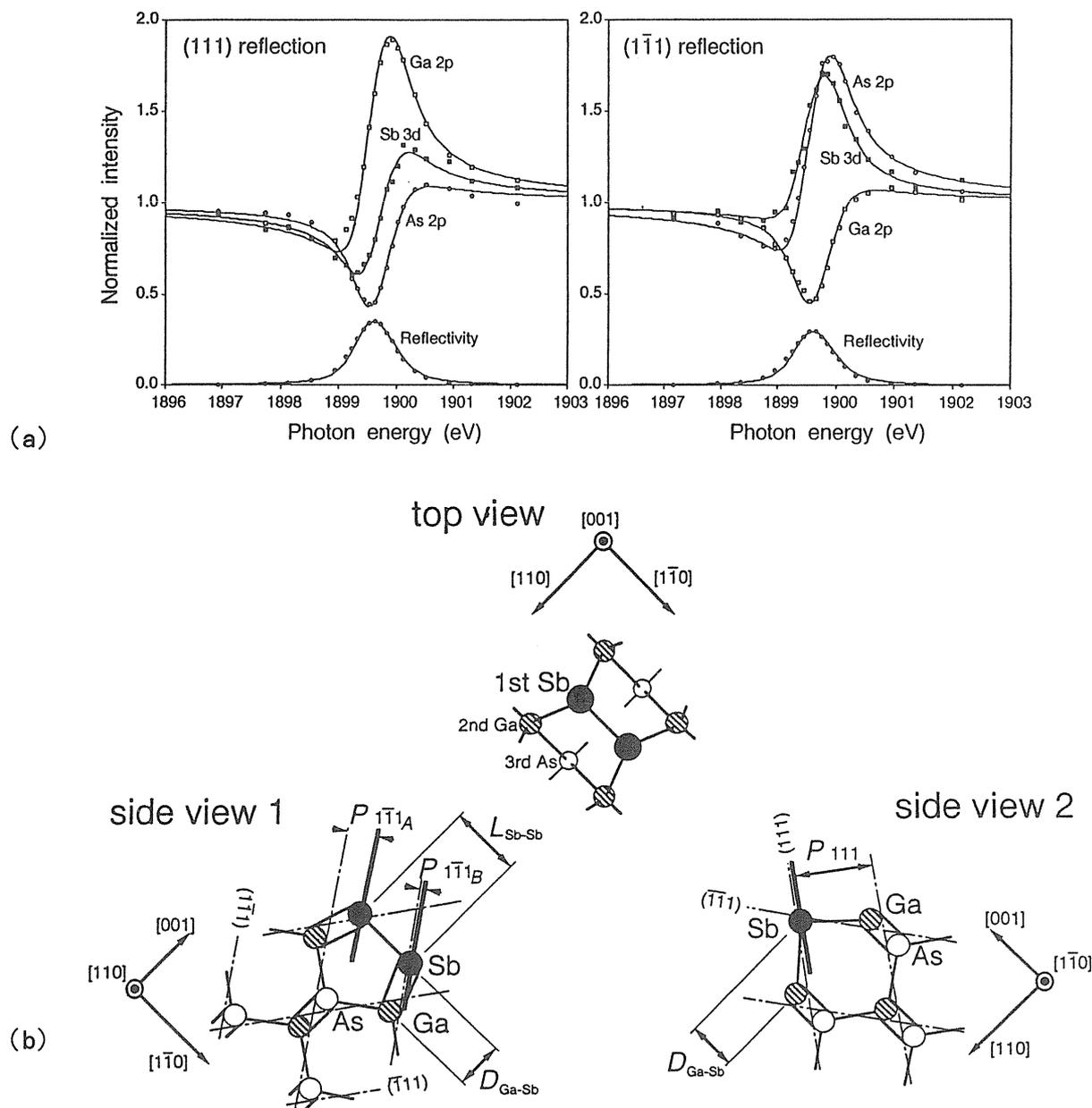


Figure 22. X-ray standing wave analysis (a) of the 2×4 -reconstructed Sb/GaAs(100) surface under (111) and (1-11) reflection conditions, and (b) a proposed surface structure model based on the XSW results.

以上述べたように、表面構造の変化は表面の化学結合の変化と密接に関連しているものであるため、結晶成長中の表面状態を調べるには、単に RHEED によるモニターだけでなく、光電子スペクトルを高速に測定して結合状態をもモニターすることが必要になる。

最近我々は、結晶成長中の基板表面に放射光を照射して交互供給 MBE 成長過程をコアレベル光電子スペクトル強度の振動によってモニター出来

ること、ならびに化学シフトの変化を 0.1 秒おきに検出して表面反応過程が解析出来ることを示した³⁴⁾。シリコン成長過程の光電子分光モニターについては表面準位ピークを用いた興味ある報告がなされており³⁵⁾、また有機金属気相成長過程の表面構造変化も斜入射 X 線回折でモニターされている³⁶⁾。今後この方面の研究が飛躍的に進展すると思われる。

5. まとめ

以上、主に GaAs を対象に、その大きな課題である表面制御技術の開発に放射光利用解析がどのように有効であるかを示してきた。得られた結果をまとめると、以下のようになる。

- (1) 硫黄安定化 GaAs 表面は Ga-S 結合が表面に 1~2 原子層存在し、表面欠陥生成を抑制している。特に GaAs(111)B 面は最も安定で、CaF₂ エピ成長後も界面を保護している。この表面を X 線定在波、XAFS で解析し、格子緩和に関する情報を得た。
- (2) セレン安定化 GaAs 表面は原子サイズが砒素と近いいためか、硫黄より安定な表面が実現出来る。この表面構造を欠陥 Ga₂Se₃ 型と決定した。
- (3) この表面は砒素やアンチモン分子線に対して不活性であるため、In の droplet を用いたナノサイズ結晶成長が可能であることを実証し、さらに傾斜基板を使った配列制御成長法の見通しを得た。
- (4) アンチモン/GaAs 表面の超高真空加熱中の構造・状態変化を Real time に RHEED と光電子分光で観察し、表面構造と結合状態が密接に関連していることを見出した。また、2×4 Sb/GaAs(100) 構造を X 線定在波で決定した。

謝辞

本小文をまとめるに当たり、共同研究者であり協力を頂いた筑波大南日康夫教授、大井川治宏助手、東工大橋爪弘雄教授、および NTT 境界領域研究所前山 智主幹研究員、渡辺義夫主幹研究員、村松康司主任研究員、前田文彦研究主任、杉山宗弘社員、LSI 研究所菅原裕彦主任研究員、境界研元ポスドク Dr. Tom Scimeca に厚く感謝いたします。また、他に協力頂いた方々にこの場を借りてお礼申し上げます。

文献

- 1) 尾嶋正治 日本物理学会誌 49 (7) 537 (1994).
- 2) T. Kawamura, S. Maeyama, M. Oshima, Y. Ishii and T. Miyahara, Nucl. Instrum. Methods A275, 462

- (1989).
- 3) S. Maeyama, T. Kawamura and M. Oshima, Rev. Sci. Instrum. 62, 2976 (1991).
- 4) Y. Muramatsu, F. Maeda, S. Maeyama, Y. Watanabe and M. Oshima, Nucl. Instrum. Methods A342, 596 (1994).
- 5) H. Oigawa, J. Fan, Y. Nannichi, H. Sugahara and M. Oshima, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L322 (1991).
- 6) H. Sugahara, M. Oshima, H. Shigekawa, H. Oigawa and Y. Nannichi, J. Appl. Phys. 69, 4349 (1991).
- 7) 大井川, 南日, Scimeca, 尾嶋, 1992 年春季応用物理学会
- 8) T. Scimeca, Y. Muramatsu, M. Oshima, H. Oigawa and Y. Nannichi, Phys. Rev. B42, 12927 (1991).
- 9) M. Oshima, T. Scimeca, Y. Watanabe, H. Oigawa and Y. Nannichi, Jpn. J. Appl. Phys. 32, 518 (1993).
- 10) T. Ohno, and T. Shiraishi, Phys. Rev. B42, 11194 (1990).
- 11) M. Sugiyama, S. Maeyama and M. Oshima, Phys. Rev. B48, 11037 (1993).
- 12) 前山, 杉山, 尾嶋, 1993 年度 PF シンポジウム, 10-X2-61.
- 13) S. Maeyama, M. Sugiyama and M. Oshima, J. Electron Spectr. & Related Phenom. submitted.
- 14) M. Sugiyama, S. Maeyama and M. Oshima, Phys. Rev. Lett. 71, 2611 (1993).
- 15) M. Sugiyama, S. Maeyama and M. Oshima, Phys. Rev. B51, 14778 (1995).
- 16) K. -U. Weiss, R. Dippel, K. -M. Schindler, P. Gardner, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, A. L. D. Kilcoyne and D. P. Woodruff, Phys. Rev. Lett. 69, 3196 (1992).
- 17) D. J. Tweet, K. Akimoto, I. Hirose, J. Mizuki and J. Matsui, Phys. Rev. Lett. 69, 2236 (1992).
- 18) H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa and Y. Nannichi, J. Vac. Sci. Technol. A11, 52 (1993).
- 19) T. Sugiyama, S. Maeyama, M. Oshima, H. Oigawa, Y. Nannichi and H. Hashizume, Appl. Phys. Lett. 60, 3247 (1992).
- 20) T. Scimeca, Y. Muramatsu, M. Oshima, H. Oigawa and Y. Nannichi, J. Appl. Phys. 71, 4405 (1992).
- 21) M. Oshima, T. Scimeca, M. Sugiyama, S. Maeyama, H. Oigawa and Y. Nannichi, Appl. Surf. Sci. 70/71, 496 (1993).
- 22) M. Oshima, T. Scimeca, M. Sugiyama, S. Maeyama, H. Oigawa and Y. Nannichi, Proc. Contol of Semicond. Interfaces (1994) p.199.
- 23) H. Y. Nie and Y. Nannichi, Jpn. J. Appl. Phys. 30, 906 (1991).
- 24) T. Scimeca, R. Berrigan, Y. Watanabe and M. Oshima: Appl. Phys. Lett. 62, 1667 (1993).
- 25) T. Scimeca, R. Berrigan, Y. Watanabe and M. Oshima, Phys. Rev. B46, 10201 (1992).
- 26) F. Maeda, T. Scimeca, Y. Watanabe and M. Oshima, Phys. Rev. B48, 4956 (1993).
- 27) Y. Watanabe, F. Maeda and M. Oshima, Jpn. J. Appl. Phys. 33, 698 (1993).
- 28) T. Chikyow and N. Koguchi, Ext. Abstracts 1992 SSDM, pp.582.
- 29) Y. Watanabe, F. Maeda and M. Oshima, Nanostructures and Quantum Effects, 1994, p.242

- (Springer Series in Materials Science Vol. 31).
- 30) 渡辺, 前田, 清倉, 尾嶋, 電子情報通信学会技術報告(信学技報)1995年4月 p.35.
- 31) M. Oshima, S. Heum, Y. Watanabe, M. Sugiyama and T. Kiyokura, *J. Electron Spectro. Related Phenom.* submitted.
- 32) F. Maeda, Y. Watanabe and M. Oshima: *Phys. Rev. B* **48**, 14733 (1993).
- 33) M. Sugiyama, F. Maeda, D. Maeyama and M. Oshima, *Phys. Rev. B* **52**, 2678 (1995).
- 34) F. Maeda, Y. Watanabe and M. Oshima, *Rev. Sci. Instrum.* submitted.
- 35) Y. Takakuwa, Y. Enta, T. Yamaguchi, T. Horie, M. Niwano, H. Ishida, H. Sakamoto, T. Nishimori, H. Kato and N. Miyamoto, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2013 (1994).
- 36) D. W. Kisker, G. B. Stephenson, P. H. Fuoss, F. L. Lamelas, S. Brennan and P. Imreratoni, *J. Crystal Growth*, **124**, 1 (1992).

きいワード

X線定在波

Si や GaAs などの結晶性の良い単結晶に X 線をブラッグ角近傍の角度で入射すると, 入射波と回折波の干渉によって結晶中に定在波場が生じる。この定在波は, 反射面に垂直方向に反射面間隔と同一の周期で変調し, 入射角を変化させることによってその位相を変化させることが出来る。この定在波に励起された二次放射線強度はその原子位置における定在波強度に比例していると考えられるため, 入射条件に対して二次放射線強度プロファイルを測定することによってその原子位置を決定できる。

これまでは主に Si 表面の Br, As, Ga などの吸着元素の位置決定, および NiSi₂/Si(111) の界面構造決定などに利用されてきたが, 最近では, 垂直入射条件での XSW が結晶性の良くない金属モザイク結晶にも適用出来ること, および軟 X 線利用 XSW が簡単に利用できることから, 対象範囲が拡大している。

原子オーダ制御表面

1~2 原子層の異種原子を堆積して表面の性質を改善した表面。半導体表面には dangling bond, antisite 欠陥 (As_{Ga}, Ga_{As} など) に起因する表面準位が生成され, これが電子デバイスの特性に大きな影響を及ぼす。通常のデバイスではこれを防止するために保護膜 (passivation 膜) を堆積するが, さらに表面準位 (界面準位) を低減するため, 原子オーダで表面構造を制御する技術の開発が進められている。本小文で述べた GaAs 表面を硫黄原子層で終端された系は, この目的で行っており, 原子オーダ制御表面の第 1 の概念に相当する。Si 表面については水素終端表面, 砒素終端表面などが安定な系として知られている。第

2 の概念が Surfactant と呼ばれるもので, Si 表面を As や Sb 原子層で覆うことによって, その上への Ge 成長が島状成長から層状成長モードに変わる。つまり, 表面を修飾して成長モードを制御する方法である。一方, Se 原子層による修飾はその逆で, 表面エネルギーを減少させ, その上の結晶成長を層状から極端な島状成長に変えるものである。この他に, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 超構造が安定な表面を形成することを利用してその上にエピ成長することによる半導体中 sheet doping 技術, Si 表面を原子オーダで炭化させることによる選択エピ成長停止機構などもこの範疇に入る。

半導体ナノ結晶

電子のド・ブロイ波長より小さい半導体ナノ結晶では, 電子が波動としての性質を現すため, バルク半導体結晶では見られない様々な興味深い電子物性を示す。その 1 つが, 量子閉じ込め効果による光学遷移準位の blue shift で, バンド間遷移での発光に比べ, より短波長の発光が得られる。3 次元的に量子閉じ込めが起こる結晶を量子ドットと呼び, これに注入した電子と正孔をうまく閉じ込めて発振させた半導体レーザーでは数 μA の超低しきい値で, 高利得, 線幅の狭いシャープなレーザー発振が可能になり, 次世代光通信の理想的光源として期待されている。作り方は主に結晶成長過程における自己組織化現象を利用しているため, まだ制御性が劣っているが, ナノリソグラフィなど加工技術の進歩で限界突破が期待されている。

また, ガラス中に閉じ込められた CdSSe などの半導体ナノ結晶は非線形光学現象を示す物質として注目されている。