

硫化処理したInAs(111)およびInSb(001)表面の構造
および電子状態の研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2012-03-08 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 市川, 祐永 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.11501/3162111

電子科学研究科

GD

K

0002514032

R

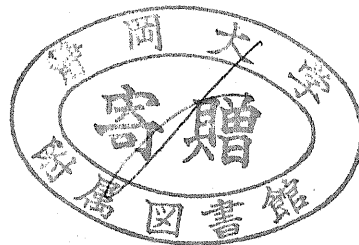
185

静岡大学附属図書館

静岡大学 博士論文

硫化処理した InAs(111)および InSb(001)

表面の構造および電子状態の研究



平成 11 年 2 月

大学院電子科学研究科 電子材料科学専攻

市川 祐永

論文の要旨

III-V 族化合物半導体の中で最も狭いバンドギャップと高い電子移動度を有する InAs および InSb は赤外領域の光デバイスやトンネルデバイスへの応用が考えられている。しかしながらその作製においてはデバイスの性能劣化をもたらす表面準位の低減や表面の安定化が一つの課題となる。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液を用いた硫化処理法は III-V 族化合物半導体における表面準位密度を低減する優れたパッシベーション(不活性化)法として多くの研究がなされている。特に、硫化処理した表面の電子状態や表面構造を実験により直接調べることは、その表面におけるパッシベーション効果を理解する上で重大な意味を持つ。本研究においては、これまで研究されていなかった $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液処理した InAs (111)および InSb(001)表面の構造と電子状態を低速電子回折法(LEED), 走査トンネル顕微鏡法(STM), X 線光電子回折法(XPD), Auger 電子分光法(AES), 光電子分光法(PES), 逆光電子分光法(IPES)を用いて詳細に調べ、以下のことを明らかにした。

1. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理 InAs(111)表面

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液を用いて硫化処理した n 型 InAs(111)A および(111)B 表面を約 380°C までアニールすることにより、それぞれ (2×2) -S および (1×1) -S 表面が得られた。これらの表面において、S は In とのみ結合しており、その結合状態はいずれも三配位または四配位であることが XPS 測定によって明らかにされた。 $(111)\text{B}$ - (1×1) -S 表面の構造は、硫化処理 GaAs(111)B 表面において従来報告されているのと同様、S 原子が表面の As サイトを置換したものであると考えられる。一方、InAs(111)A 表面における (2×2) -S 構造は、硫化処理 III-V 族化合物半導体表面においてはじめて見出された構造である。InAs(111)A- (2×2) -S 表面における In の化学状態は、バルク成分の他に 2 つの表面成分が存在するのに対し、As の化学状態はバルク成分のみが存在する。STM 観察によりこの表面においては 2×2 の周期のハニカム状の突起が観察されている。また、XPD 測定から S が表面第 1 層よりも深いサイトを占めることと、S が As サイトをほとんど置換していないことが示された。S 2s XPD パターンの運動学的解析に基づき、 $(111)\text{A}$ - (2×2) -S 表面に対して1つの有力な構造モデルを提案した。このモデルにおいては第 1 層の In が第2層

の S とハニカム状に結合したもので、(111)A-(2×2)-S 表面に対する PES, IPES および STM の実験結果をほぼ満足する。

InAs(111)A-(2×2)-S 表面においては、清浄表面に比べて In の非占有ダングリングボンド準位の密度が減少していることが IPES の測定結果から明らかになった。また角度分解 PES により、(111)A-(2×2)-S 表面における価電子帯の分散関係を実験的に明らかにした。一方、InAs(111)B-(1×1)-S 表面においては清浄表面に比べて As の占有ダングリングボンド準位密度が減少していることを UPS スペクトルから見出した。(111)A-(2×2)-S および(111)B-(1×1)-S のいずれの表面においても、下方へのバンドの曲りが約 0.2 eV だけ増加していることが PES により明らかにされた。

2. (NH₄)₂S_x 処理 InSb(001)表面

(NH₄)₂S_x 処理した InSb(001)表面においては、他の硫化処理 III-V 族化合物表面とは異なり、6~7 ML にも達する厚い硫化物層が形成されることが XPS と LEED によって明らかにされた。この硫化物層は 310°C 以上でアニールした表面において InS を主体とした結晶質であると考えられ、その表面は(2×1)構造を有する。この硫化物層においては 2 つの化学状態の S 原子が In とのみ結合していることが示された。また IPES により、硫化処理表面の非占有ダングリングボンド準位が清浄表面よりも減少していることが確認された。

硫黄パッシベーション処理された InAs(111)および InSb(001)表面の構造および電子状態の詳細な研究はこれまでに行われていない。本研究は光デバイスの作製や、今後注目されるであろう(111)表面におけるヘテロエピタキシーにおける界面制御の基礎的な知見を与えるであろう。

目次

第1章 序論	<hr/>	1
1.1	III-V族化合物半導体の応用分野	1
1.2	表面のパッシベーション (不活性化)	2
1.3	硫化処理表面の構造および電子状態	4
1.4	InAsおよびInSbにおけるパッシベーション効果	6
1.5	本研究の目的	7
	参考文献	8
第2章 実験方法	<hr/>	11
2.1	緒言	11
2.2	表面の組成分析および表面原子の化学状態解析法	11
2.2.1	Auger電子分光法 (AES) の原理	11
2.2.2	光電子分光法 (PES) の原理	13
2.3	電子状態解析法	16
2.3.1	PESによる価電子状態解析	16
2.3.2	逆光電子分光法 (IPES)	18
2.4	表面構造解析法	19
2.4.1	低速電子回折法 (LEED) の原理	19
2.4.2	走査トンネル顕微鏡 (STM) の原理	21
2.4.3	X線光電子回折法 (XPD) の原理	23
2.5	測定装置概要	24
2.5.1	高分解能XPS装置	25
2.5.2	複合表面分析装置	26
2.5.3	STM装置	27
2.5.4	IPES装置	27

2.5.5 SRPES装置	28
2.6 試料とその処理	29
2.6.1 (111)A/B面の識別	29
2.6.2 硫化処理	30
2.6.3 試料の固定およびアニール方法	31
2.6.4 清浄表面の作製	31
参考文献	32
第3章 (NH₄)₂S_x溶液処理したInAs(111)Aおよび(111)B表面の構造と	
電子状態	33
3.1 緒言	33
3.2 実験	34
3.3 結果と考察	34
3.3.1 硫化処理前の表面の酸化状態	34
3.3.2 硫化処理表面およびS脱離後の清浄表面における原子の化学状態	36
3.3.3 硫化処理表面およびS脱離後の清浄表面の規則構造	40
3.3.4 (111)A-(2×2)-S表面における非占有電子状態	42
3.3.5 (111)B-(1×1)-S表面における価電子状態	44
3.3.6 (111)A-(2×2)-Sおよび(111)B-(1×1)-S表面におけるInの化学状態	45
3.3.7 (111)A-(2×2)-Sおよび(111)B-(1×1)-S表面構造の考察	47
3.4 結言	49
参考文献	50
第4章 硫化処理InAs(111)A-(2×2)-S表面の構造と価電子状態	53
4.1 緒言	53
4.2 実験	54
4.3 結果と考察	55

4.3.1	SRPESによるInおよびAsの化学状態解析	55
4.3.2	STMによる表面構造解析	57
4.3.3	XPDによるS原子周囲の原子配列の解析	62
4.3.4	表面構造モデルの提案とその検証	65
4.3.5	ARPESによる価電子状態解析	69
4.4	結言	77
	参考文献	78
第5章 (NH₄)₂S_x処理したInSb(001)表面の構造と電子状態		80
5.1	緒言	80
5.2	実験	80
5.3	結果と考察	81
5.3.1	硫化処理表面の構造とそのアニールによる変化	81
5.3.2	硫化処理表面における原子の化学状態と硫化層の構造	82
5.3.3	硫化処理(2×1)および清浄(4×2)表面における非占有電子状態	88
5.4	結言	89
	参考文献	90
第6章 総括		92
謝辞		96
論文目録		98

第1章 序論

1.1 III-V 族化合物半導体の応用分野

GaAs を初めとする III-V 族化合物半導体は、現在の半導体デバイスの主役である Si よりも高い電子移動度を持つものが多く、またほとんどが直接遷移型のバンド構造を有することから、これらの特徴を活かして現在の半導体材料の主役である Si では実現できない分野への応用がなされている。

GaAs や InP は Si に比べて約 4~6 倍の電子移動度を有することから、高電子移動度トランジスタ(High electron mobility transistor, HEMT)に代表される超高速デバイスや Schottky 障壁型の MESFET (Metal semiconductor field effect transistor)を用いたマイクロ波デバイスへの応用がなされている。III-V 族化合物はまた、ほとんどが直接遷移型のバンド構造を有し、間接遷移型の Si および Ge では達成できない発光デバイスへの応用が可能である。また、これらの III-V 族化合物におけるバンドギャップ幅 E_g は 0.18 (InSb) から 6.2 (AlN) eV の幅広い範囲にわたり、さらにこれらの化合物の三元または四元混晶を形成させることによって様々な E_g を選択することができる。このことから、III-V 族化合物およびその混晶は様々な波長範囲の発光ダイオード、半導体レーザーやフォトダイオードなどの光デバイスへの応用が盛んに行われている。

InAs や InSb は E_g がそれぞれ 0.36 および 0.18 eV と III-V 族化合物の中でも最もバンドギャップが狭い部類である。それぞれの E_g に対応する波長は 3.5 および 6.9 μm であり、これらの化合物およびその混晶を用いて赤外領域の光デバイスへの応用ができる。3-12 μm 領域における光デバイスとしては Pb 系化合物や HgCdTe (MCT) があるが、InAsSb/InAs ヘテロ構造はレーザーとして用いた場合に比較的高温(95K)で連続発振することやフォトディテクタとして用いた場合に MCT よりも量子効率が高いことから、中赤外領域の新しいデバイスとして期待される¹⁾。InSb および InAs

は、また、その高い電子移動度 (InSb, $80000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$; InAs, $33000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) に応用上の興味が注がれる。InSb の MOS (Metal oxide insulator)構造の研究²⁾は新しい超高速デバイスとしての応用を探索するものである。InSb はまた、Hall デバイスの主たる材料として既に用いられている。従来の Hall デバイスではサブミクロン程度の厚い膜を用いていたが、最近では分子ビームエピタキシー (Molecular beam epitaxy, MBE) により深い量子井戸 (Deep quantum well, DQW)構造の InAs Hall デバイスが開発され³⁾、半導体レーザーと同様な薄膜デバイスとして発展することが予想される。InAs/AlSb/GaSb や InAs/AlGaSb ヘテロ構造は、そのバンドオフセットと軽い電子の有効質量により、新しい高速トンネルデバイス⁴⁾としての応用が期待されている。さらに、最近報告された InAs の GaAs(111)A 表面における二次元成長⁵⁾や GaAs(111)B 表面上へのステップフリー成長⁶⁾は、InAs 量子デバイス作製の上での重要な鍵となるであろう。

1.2 表面のパッシベーション (不活性化)

これらの III-V 族化合物半導体デバイスは Si デバイスにはない多くの長所があると同時に、Si デバイスでは克服されている多くの問題点を抱えている。その本質的な問題として表面のパッシベーション (不活性化) の不完全さが挙げられる。

半導体表面は結晶内部の周期性が破れるところであり、また不純物が吸着するところでもあるため、ダングリングボンドや、表面の酸化によってもたらされる欠陥に由来する表面に局在した電子状態 (表面準位) がバンドギャップの中に導入される。このような表面準位はキャリアの再結合中心となり、表面においては結晶内部よりも短いキャリア寿命を有する。また表面準位の密度が高い場合、Fermi 準位はそこにピンニングされるため、エンハンスメント型 MIS (Metal insulator semiconductor) FET の動作に必要な反転層が形成されない。従って、電子デバイスの作製には、半導体表面における表面準位密度を低減することと、その状態を化学的に安定化すること、すなわちパッシベーション処理が不可欠となる。Si では表面を高温に酸化することで均一な SiO_2 膜が容易に得られる。この酸化膜は極めて安定であり、また Si 表面、すな

わち熱酸化膜と Si 界面における界面準位を著しく減少させる。すなわち、Si デバイスにおいてはこの熱酸化膜が優れたパッシベーション膜として働く。しかしながら、III-V 族化合物半導体に対しては、このように優れたパッシベーション膜がないので、III-V 族デバイスの作製においては常に表面の安定化が懸案となる。III-V 族半導体における表面再結合はフォトルミネッセンス(Photoluminescence, PL)強度の減少、光デバイスにおける量子効率の低下、フォトディテクターにおける暗電流、半導体レーザーにおける端面劣化などを引き起こす。また、GaAs MESFET における Schottky 接合の障壁高さが Fermi 準位のピンニングによって金属の仕事関数に依存しないことが報告されている⁷⁾。

1987 年に Sandroff ら⁸⁾は Na_2S 溶液を用いて GaAs 表面を処理することにより、表面再結合速度が減少し PL 強度が増大することを見出した。これ以降、硫化処理法は GaAs 表面の有望なパッシベーション方法として多くの研究がなされた。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液を用いた硫化処理法により、表面準位密度の減少⁹⁾および Fermi 準位のピンニングの解除¹⁰⁾を伴うことが見出された。またこの処理は Na_2S 溶液処理と異なり、GaAs 表面の自然酸化膜をほとんど除去し表面をほぼ完全に S で被覆することが分かった。さらに、Ga で終端された GaAs(001)および(111)A[†]表面においては Ga-S 結合が形成されることによってバンドギャップ内の表面準位密度が減少することが第一原理計算によって示され^{11,12)}、硫化処理によるパッシベーション効果は理論的にも支持された。

Na_2S や $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液による湿式処理に対して、実際のデバイスプロセスと同様、真空中での硫化処理も試みられている。S 分子線を用いた処理は n 型 GaAs(001)および(111)A 表面のバンドの曲りを抑制する^{13,14)}。 H_2S ガスを用いた硫化処理は GaAs のみならず、InP¹⁵⁾や GaP¹⁶⁾に対してもパッシベーション効果が認められている。また、高真空中での処理ではないが、S 蒸気のグロー放電を利用して GaAs 表面に厚い硫化物層を形成させるパッシベーション法も試みられている¹⁷⁾。さらに GaAs 表面のパッシベーション法としては、硫化処理の他に、Se 処理¹⁸⁾、Te 処理¹⁹⁾、Ru 処理²⁰⁾、

† 本論文においては、結晶学的な(111)表面を(111)A、 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 表面を(111)B と表記する。

窒化処理²¹⁾が研究されている。

1.3 硫化処理表面の構造および電子状態

パッシベーションに伴う電子状態の変化を把握するには、PL 強度や I-V 特性の測定のような現象論的な評価だけでなく、電子状態を直接分光学的に評価する必要がある。また表面準位は表面構造と密接な関係がある。パッシベーション処理した表面の電子状態や構造を調べることは、表面物理学的な興味だけでなく、パッシベーション機構に関する知見を与える可能性がある。

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液処理後の GaAs(001), (111)A, および(111)B 表面においては As と結合した S と単体の S が存在するのに対し、約 250°C 以上でアニールした表面においては Ga と結合した S のみが存在することが、S 2p のシンクロトロン放射光を用いた光電子分光法 (Synchrotron radiation photoemission spectroscopy, SRPES) から判明した²²⁾。これらの表面における Ga と結合した S 原子は約 600°C 以下の温度において安定して存在することが明らかとなった。また、約 250°C 以上でアニールした $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理 GaAs(001) 表面においては S 吸着(2×1)構造が現れることが反射高速電子回折 (Reflection high energy electron diffraction, RHEED) により明らかにされている²³⁾。この(2×1)表面は試料を大気中に数時間曝した後においても観察され、この硫化処理表面が化学的に安定であることを示している。この(2×1)表面の構造は、

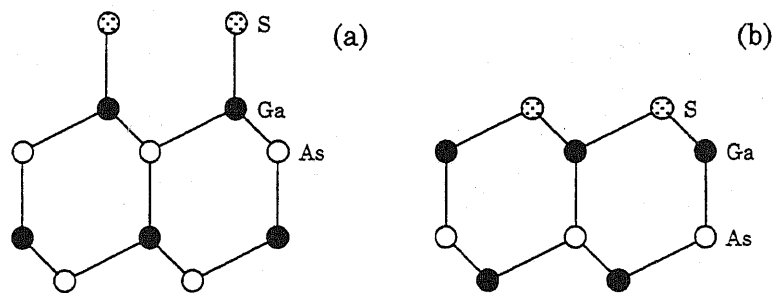


Fig. 1.1 Structure models for $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -treated GaAs(111)A (a) and (111)B (b) surfaces (side views).

走査トンネル顕微鏡法 (Scanning tunneling microscopy, STM) による測定では原子分解能像が得られなかったが²⁴⁾, 表面の S 同士がダイマーを形成した構造であると考えられている。一方, 480°C でアニールした $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理 GaAs(111)A および(111)B 表面においてはいずれも(1×1)パターンのみが現れる。X 線定在波法(X-ray standing waves, XSW)による測定によって, これらの表面における S は, (111)A 表面においては第 2 層 Ga 原子と on-top に結合し, (111)B 表面においては第 1 層の As 原子を置換して第 2 層の Ga と三配位に結合していることが示されている²⁵⁾。この様子を Fig. 1.1 に示す。また XSW と X 線吸収端微細構造法 (X-ray absorption fine structure, XAFS) によって硫化処理 GaAs 表面における Ga-S 結合長が求められている²⁶⁾。

真空中において S 分子線により処理された GaAs(001)-(2×1)¹⁴⁾ と(111)A-(1×1) および(111)B-(1×1)S 吸着表面¹³⁾ の構造が SRPES と STM を用いて調べられ, いずれの表面においても S 原子が表面第 1 層だけでなく, それより深いバルクサイトを占めることが示された。また, Knudsen セルを用いて GaAs(001)表面を S 終端化することにより S の(2×6)欠損ダイマー構造が現れることが, STM により観察されている²⁷⁾。さらに, この(2×6)表面における原子レベルでの構造は X 線光電子回折法 (X-ray photoelectron diffraction, XPD) および Auger 電子回折法 (Auger electron diffraction, AED)²⁸⁾ や, XAFS, XSW, および X 線 CTR(Crystal truncation rod) 散乱によって定量的に解析されている²⁹⁾。

硫化処理 GaAs 表面の電子状態に対してはいくつかの理論計算^{11,12,30)}が行われているものの, 表面構造に対する多くの解析例とは対照的に, 実験的解析例は極めて少ない。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理した GaAs(001)表面の価電子スペクトルが SRPES により得られているのみである³¹⁾。

InP³²⁾ や GaP³³⁾ においても硫化処理表面の構造や電子状態の研究は行われている。いずれの(001)表面においても, 表面の非占有準位が逆光電子分光法 (Inverse photoemission spectroscopy, IPES) により調べられており, 硫化処理表面におけるバンドギャップ内の非占有ダングリングボンド準位密度の減少を確認している^{15,16)}。このことは硫化処理によるパッシベーション効果を直接捉えることができたという点で特筆すべきである。

1.4 InAs および InSb におけるパッシベーション効果

ナローギャップ化合物である InAs および InSb においても、赤外領域における光デバイスとしての応用上の観点から、発光および光電特性の低下をもたらす再結合中心の低減は1つの課題である。他の III-V 族化合物半導体と同様、InAs および InSb に対しても適当なパッシベーション処理が望まれる。

InAs 表面においては Na_2S 溶液処理により PL 強度が 3~8 倍増大することが見出されている³⁴⁾。一方、InSb 表面においては、InSb(111)表面上に作製した MOS 構造の熱的安定性の硫化処理による向上²⁾や、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理した InAsSb/InAs フォトディテクターにおける PL 強度の増大と暗電流の減少³⁵⁾が報告されている。従ってこれらの表面においても、他の III-V 化合物半導体表面と同様、硫化処理によるパッシベーションが有効であると考えられる。しかしながら、InAs 表面におけるパッシベーション効果は、清浄表面における Fermi 準位が n 型/p 型に関わらず伝導帯下端 (Conduction band minimum, CBM) よりも約 0.2 eV だけ上にピンニングされ、下方へのバンドの曲がりが存在すること³⁶⁾、Se によるパッシベーション処理によってこのバンドの曲がりが増加すること³⁷⁾ から、他の III-V 族化合物半導体表面の場合と異なる機構によって発現する可能性がある。従って、InAs および InSb 表面のパッシベーション処理前後の電子状態および表面構造の変化を調べることは、これらの表面のパッシベーション効果の由来を考察する上で重要である。

パッシベーション処理した InSb 表面の電子状態や構造についての研究はこれまでに報告されていない。一方、パッシベーション処理した InAs 表面に関しては、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液処理した(001)表面の組成と規則構造が AES と RHEED により³⁸⁾、表面原子の化学状態は XPS により³⁹⁾それぞれ調べられている。また同軸型直衝突イオン散乱分光 (Coaxial impact collision ion scattering spectroscopy, CAICISS) を用いた測定により、表面の S 原子が第一層の As サイトを置換していることが見いだされている⁴⁰⁾。一方、InAs (001)面と並ぶもう一つの代表的極性面である InAs (111)面に関するパッシベーション処理については Na_2S で処理した表面についての報告³²⁾があ

るだけである。しかしながら、この表面にはかなりの O が存在しているために、その表面構造や電子状態は未だに良く理解されていない。InAs(111)表面は、最近になって GaAs(111)表面上への InAs の二次元成長が、エピタキシー技術の上で重要な現象として注目され始めてきた^{5,6)}。InAs(111)表面のパッシベーションは、これを用いたデバイス製造の上で不可欠な要素技術となるであろう。また、半導体レーザーの端面劣化の抑制や量子デバイスへの微傾斜基板の利用を見据えた場合、(111)表面の物性の研究は重要な位置を占めるであろう。

1.5 本研究の目的

本研究においては、これまでに報告例の無い $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液処理した InAs(111)および InSb(001)表面の構造、原子の化学状態、および占有/非占有電子状態を低速電子回折法 (Low energy electron diffraction, LEED), STM, XPD, AES, XPS, 紫外光電子分光法 (Ultra-violet photoelectron spectroscopy, UPS), SRPES, 角度分解 PES (Angle resolved PES, ARPES) および IPES を用いて調べた。STM および XPD を用いて湿式処理によりパッシベーションを行った III-V 族化合物表面の構造を詳細に解析した例は少なく、また ARPES により硫化処理表面のバンド構造を実験的に求めた例はこれまでに報告されていない。これらのことから、湿式硫化処理した III-V 族化合物表面の物性を解明する上において本研究は大きな役割を果たすと考えられる。

本論文の以下の構成は次のとおりである。第 2 章においては、本研究に用いた様々な測定手法の原理と実験装置および試料処理方法について、第 3 章においては $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理した InAs(111)A および(111)B の表面構造、原子の化学状態、および占有/非占有電子状態について、第 4 章においては第 3 章で見出された InAs(111)A-(2×2)-S 表面の原子レベルでの構造および占有電子のバンド構造について、第 5 章においては $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理した InSb(001)表面の構造、原子の化学状態および非占有電子状態についてそれぞれ述べる。そして第 6 章においてはこれらの議論を総括する。

参考文献

- 1) X.Y.Gong, T.Makino, H.Kan, A.Mangyou, M.Aoyama, T.Yamaguchi, and M.Kumagawa, Proceedings of International Symposium on Surface and Thin Films of Electronic Materials, Bulletin of the Research Institute of Electronics, Shizuoka University 30(3), 61 (1995).
- 2) G.Eftekhari, Thin Solid Films, 278, 150 (1996)
- 3) 柴崎一郎, 応用物理 67, 289 (1998).
- 4) 例えば, L.Esaki, L.L.Chang, and E.E.Mendez, Jpn. J. Appl. Phys. 20, L529 (1981); R.Baresford, L.F.Luo, and W.I.Wang, Appl. Phys. Lett. 54, 1899 (1989); J.R.Soderstrom, D.H.Chow, and T.C.Mcgill, Appl. Phys. Lett. 55, 1094 (1989).
- 5) H.Yamaguchi, J.G.Belk, X.M.Zhang, J.L.Sudijono, M.R.Fahy, T.S.Jones, and B.A.Joyce, Appl. Surf. Sci. 112, 138 (1997); J.G.Belk, J.L.Sudijono, H.Yamaguchi, X.M.Zhang, D.W.Pashley, C.F.McConville, T.S.Jones, and B.A.Joyce, J. Vac. Sci. Technol. A 15, 915 (1997).
- 6) T.Nishida, N.Kobayashi, Appl. Phys. Lett. 70, 2726 (1997)
- 7) W.Spicer and I.Lindau, J. Vac. Sci. Technol. 17, 1422 (1979).
- 8) C.J.Sandroff, R.N.Nottenbur, J.-C.Bischoff, and R.Bhat, Appl. Phys. Lett. 51, 33 (1987).
- 9) J.Fan, H.Oigawa, and Y.Nannichi, Jpn.J.Appl.Phys. 27, L1331 (1988).
- 10) J.Fan, H.Oigawa, and Y.Nannichi, Jpn.J.Appl.Phys. 27, L2125 (1988).
- 11) T.Ohno, Phys. Rev. B 44, 6306 (1991).
- 12) T.Ohno, Surf. Sci. 255, 229 (1991).
- 13) B.Murphy, P.Moriarty, L.Roberts, T.Cafolla, G.Hughes, L.Koenders, and P.Bailey, Surf. Sci. 317, 73 (1994).
- 14) P.Moriarty, B.Murphy, L.Roberts, A.A.Cafolla, G.Hughes, L.Koenders, and P.Bailey, Phys. Rev. B 50, 14237 (1994).

- 15) M.Shimomura, K.Naka, N.Sanada, Y.Suzuki, Y.Fukuda and P.J.Møller, *J. Appl. Phys.* **79**, 1 (1996).
- 16) Y.Fukuda, M.Shimomura, and N.Sanada, *J. Appl. Phys.* **76**, 3632 (1994).
- 17) X.Hou, X.Chen, Z.Li, X.Ding, and X.Wang, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1429 (1996).
- 18) 例えば, C.J.Sandroff, R.N.Nottenbur, J.-C.Bischoff, and R.Bhat, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 22 (1987).
- 19) J.R.Waldrop, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1301 (1985).
- 20) 例えば, S.T.Ali, S.Ghosh, and D.N.Bose, *Appl. Surf. sci.* **93**, 37 (1996).
- 21) 例えば, Y.Yamauchi, K.Uwai, and N.Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L80 (1996); M.Kasu, T.Makimoto, and N.Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 955 (1996).
- 22) T.Schimeca, Y.Muramatsu, M.Oshima, H.Oigawa, and Y.Nannichi, *Phys. Rev. B* **44**, 12927 (1991).
- 23) H.Oigawa, J.-F.Fan, Y.Nannichi, K.Ando, K.Saiki, and A.Koma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L340 (1989).
- 24) 吉村雅満, 塩田隆, 黒木昭彦, 荒則彦, 影島賢巳, 重川秀実, 大井川治宏, 南日康夫, 斎藤芳男, 河津璋, *表面科学* **11**, 495 (1990).
- 25) M.Sugiyama, S.Maeyama, M.Oshima, H.Oigawa, Y.Nannich, and H.Hashizume, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 3247 (1992).
- 26) S.Maeyama, M.Sugiyama, and M.Oshima, *Surf. Sci.* **357/358**, 527 (1996).
- 27) S.Tsukamoto and N.Koguchi, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2199 (1994); S.Tsukamoto and N.Koguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L1185 (1994)
- 28) M.Shimoda, S.Tsukamoto, and N.Koguchi, *Surf. Sci.* **395**, 75 (1998).
- 29) M.Sugiyama and S.Maeyama, *Surf. Sci.* **385**, L911 (1997).
- 30) S.-F.Ren and Y.-C.Chang, *Phys. Rev. B* **41**, 7705 (1990).
- 31) D.Paget, J.E.Bonnet, V.L.Berkovits, P.Chiaradia, and J.Avila, *Phys. Rev. B* **53**, 4604 (1996).
- 32) 例えば, Y.Fukuda, Y.Suzuki, N.Sanada, S.Sasaki, and T. Ohsawa, *J. Appl. Phys.*

- 76, 3059 (1994) ; M. Shimomura, N.Sanada, S.Ichikawa, Y.Fukuda, N.Nagohi, P.J.Møller, J. Appl. Phys. **83**, 3071 (1998).
- 33) 例えば, Y.Fukuda, N.Sanada, M.Kuroda, and Y.Suzuki, Appl. Phys. Lett. **61**, 955 (1992) ; N.Sanada, M. Shimomura, and Y.Fukuda, Appl. Phys. Lett. **67**, 1432 (1995).
- 34) E.B.Novikov, and E.I.Chaikina, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **315**, 189 (1993).
- 35) X.Y.Gong, T.Yamaguchi, H.Kan, T.Makino, K.Ohsimo, M.Aoyama, M.Kumagawa, N.L.Rowell, and R.Rinfret, Appl. Surf. Sci. **113/114**, 388 (1997).
- 36) M.Noguchi, K.Hirakawa, and T.Ikoma, Phys. Rev. Lett. **66**, 2243 (1991) ; L.Ö.Olsson, C.B.M.Andersson, M.C.Håkansson, J.Kanski, L.Ilver, and U.O.Karlsson, Phys. Rev. Lett. **76**, 3626 (1996).
- 37) Y.Watanabe and F.Maeda, Appl. Surf. Sci. **117/118**, 735 (1997).
- 38) H.Oigawa, J.Fan, Y.Nannichi, H.Sugahara, and M.Oshima, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L322 (1991).
- 39) Y.Fukuda, Y.Suzuki, N.Sanada, M.Shimomura, and S.Masuda, Phys. Rev. B **56**, 1084 (1997).
- 40) M.Katayama, M.Aono, H.Oigawa, Y.Nannichi, H.Sugawara, and M.Oshima, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L786 (1991).

第2章 実験方法

2.1 緒言

本研究においては、Auger 電子分光法 (Auger electron spectroscopy, AES), 光電子分光法 (Photoelectron spectroscopy または Photoemission spectroscopy, PES), 逆光電子分光法 (Inverse photoemission spectroscopy, IPES), 低速電子回折 (Low energy electron diffraction, LEED), 走査トンネル顕微鏡 (Scanning tunneling electron microscopy, STM), および X 線光電子回折 (X-ray photoelectron diffraction, XPD) を用いて表面の組成, 原子の化学状態, 電子状態および構造の解析を行った。本章においては, これらの各手法の測定原理を述べるとともに, 測定に用いた装置の概要を説明する。また, 硫化処理をはじめとする試料の処理方法についても述べる。

2.2 表面の組成分析および表面原子の化学状態解析法

2.2.1 Auger 電子分光法 (AES) の原理

数~数十 keV 程度のエネルギーの電子, 光またはイオンを固体表面に入射すると, 固体を構成する原子の内殻電子が放出されイオン化される。イオン化によって生成した正孔は, その直上の準位 (内殻または価電子) に束縛されている電子によって埋められる。この過程に関与する二つの準位のポテンシャルの差分は光として放出されるか, もしくは直上の準位の他の電子に付与され, その電子を励起する (Auger 過程)。Fig. 2.1 に $KL_1L_{2,3}$ Auger 過程の模式図を示す。Auger 過程によって真空準位以上に励起され, ある運動エネルギーを持って外に飛び出す電子を Auger 電子と呼ぶ。Auger 電子の運動エネルギーは, $KL_1L_{2,3}$ Auger 電子を例にとると, 次式で表わされる。

$$E_{KLL} = E_K - E_{L1} - E_{L23} - \phi_s \quad (2.1)$$

ここで E_{KLL} は $KL_1L_{2,3}$ Auger 電子の運動エネルギー、 E_K , E_{L_1} , $E_{L_{2,3}}$ はそれぞれ K, L_1 , $L_{2,3}$ 軌道電子の束縛エネルギー、 ϕ_s は試料の仕事関数である。 E_K , E_{L_1} , $E_{L_{2,3}}$, および ϕ_s は元素に固有の値であるので、 E_{KLL} の値を知ることによって元素の同定を行うことができる。Auger 電子のエネルギーは全ての元素において 50 ~ 2000 eV の範囲に収まっている¹⁾。

この範囲のエネルギーの電子が固体から脱出できる深さは高々数十 Å²⁾ であることから、Auger 電子

を検出することにより固体表面に存在する元素のみの情報を高感度を知るができる。さらに、Auger 電子強度は目的元素の原子数と比例関係にあるので、表面の組成を半定量的に求めることができる。

Auger 電子分光器には円筒鏡型分光器 (Cylindrical mirror analyzer, CMA) や阻止電位型分光器 (Retarding field analyzer, RFA) などが用いられる。Fig. 2.2 に 4 枚グリッド型の RFA の概略を示す。RFA は 2~4 枚のグリッドとコレクターから成る簡単な構造のもので、通常、LEED の電子光学系が用いられる。球面のコレクター(蛍光面)の内側に $m_1 \sim m_4$ の 4 枚のグリッドがあり、 m_1 と m_4 は接地されている。 m_2 と m_3 に阻止電位 U を印加することにより、コレクターには U より高いエネルギーを持った電子のみが到達する。阻止電位 U にはさらに微少な変調電位 $u \sin \omega t$ ($u \ll U$) が印加されている。これにより変調を受けたコレクター電流をロックインアンプを用いて位相敏感検出することにより、電子のエネルギー分布 $N(E)$ またはその一次微分 $dN(E)/dE$ が得られる。電子励起の Auger 電子には二次電子の高いバックグラウンドが重畳されるため、Auger 電子スペクトルは一般的に一次微分スペクトル $dN(E)/dE$ として測定される。

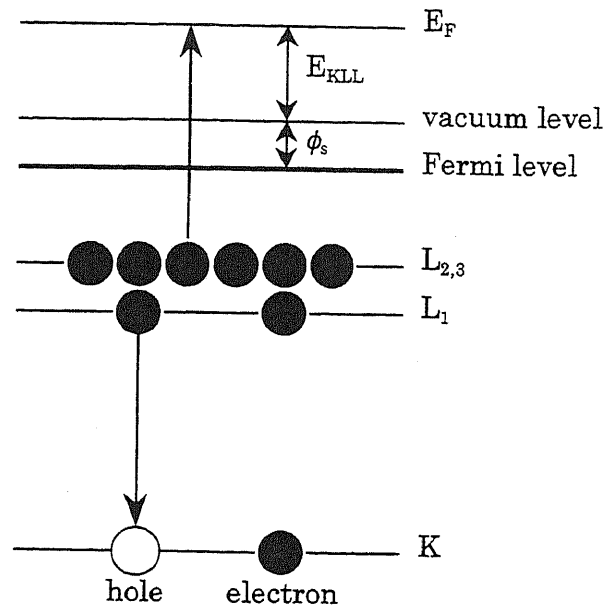


Fig. 2.1 Schematic diagram of $KL_1L_{2,3}$ Auger emission process.

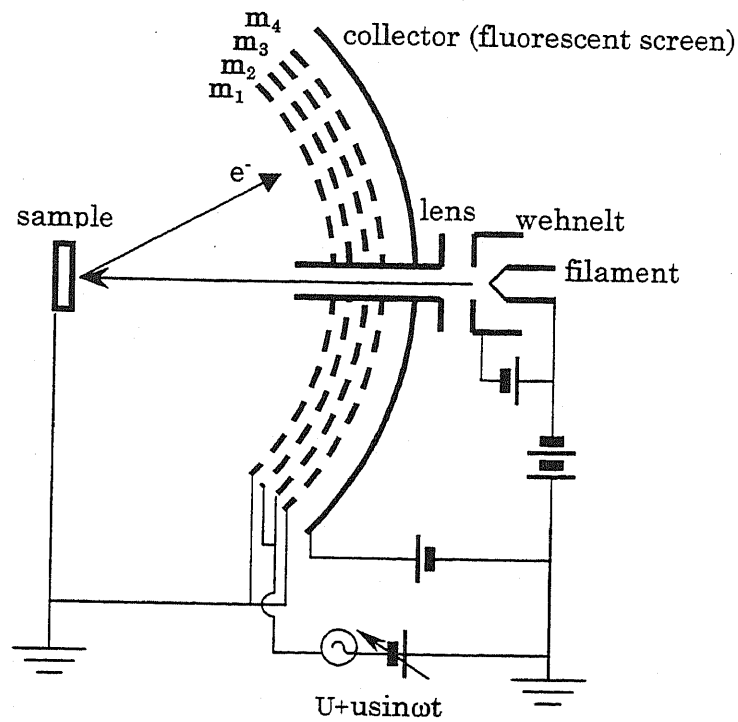


Fig. 2.2 Schematic drawing of RFA (LEED) optics.

2.2.2 光電子分光法 (PES)の原理

仕事関数以上のエネルギーの光を固体表面に照射すると、固体に束縛されていた電子は真空準位より上に励起されて固体表面から放出される(光電効果)。表面から放出された電子(光電子)の運動エネルギー E_k と束縛エネルギー E_b および光のエネルギー $h\nu$ の間には次式の関係がある。

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_s \quad (2.2)$$

なお、ここで ϕ_s は試料表面の仕事関数である。入射光が十分な単色性を持ち、かつエネルギーが既知であれば、光電子スペクトルを測定することによって、固体中の電子状態を求めることができる。これを光電子分光法(PES)と呼ぶ。PES によってどの準位の電子状態を調べるかは励起光のエネルギーによって異なる。励起光に数十 eV の真空紫外光および 1000 eV 程度の軟 X 線を用いた場合はそれぞれ紫外光電子分光法(Ultra-violet photoelectron spectroscopy, UPS)および X 線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

と呼ばれ、区別される。前者は主として価電子状態を、後者は主として内殻電子状態を調べるのに用いられる。真空紫外光としては He I 線(21.2 eV)や He II 線(40.8 eV)などが、軟 X 線としては Al K α 線(1486.6 eV)や Mg K α 線(1253.6 eV)などが広く用いられている。また、光のエネルギーを可変できるシンクロトロン放射光(Synchrotron radiation, SR)も PES の強力な光源として利用できる。SR を用いた PES のことを特に SRPES と呼ぶ。UPS や SRPES による価電子状態解析法については 2.3 節で詳細に述べる。

内殻電子の束縛エネルギーは元素に固有であるので、軟 X 線を励起光に用いて 0 から 1000 eV 程度の束縛エネルギー範囲の光電子を検出することにより表面に存在する元素の定性分析を行うことができる。XPS スペクトルにおいては光励起の Auger 電子も検出されるので、これも定性分析に利用できる。Al K α 線および Mg K α 線で励起した光電子の運動エネルギーは高々 1300~1500 eV 程度であるので、光電子の非弾性平均自由行程(Inelastic mean free path, IMFP)は数十 Å より小さい。従って、XPS では数十 Å の表面層の情報のみが得られる。

試料が均一な組成のアモルファスである理想的な場合、光電子の強度 I は次式によって表わされる³⁾。

$$I = I_0 \cdot F_a \cdot F_b \cdot F_c \quad (2.3)$$

I_0 は励起光強度、 F_a は装置の幾何学的配置に関連する項、 F_b は光イオン化に関する項、そして F_c は試料による光電子の減衰に関する項であり、それぞれ以下のように表わせる。

$$F_a = f \cdot \Delta \Omega \cdot S \quad (2.4)$$

$$F_b = \sigma \cdot W \cdot N \quad (2.5)$$

$$F_c = \int_0^{\infty} \exp(-z / \lambda \cdot \cos \theta) \cdot dz = \lambda \cdot \cos \theta \quad (2.6)$$

ここで、 f 、 $\Delta \Omega$ 、 S 、 σ 、 W 、 N 、 λ および θ はそれぞれ検出効率、検出立体角、検出面積、光イオン化断面積、光電子の非対称因子、原子密度、光電子の IMFP および検出角である。これらのパラメーターのうち、 f 、 $\Delta \Omega$ 、 S 、および θ は測定条件が同一であれば一定であるので、 σ 、 W および λ が分かれば、光電子強度を相対的に比較することによって表面組成を知ることができる。

内殻からの光電子の束縛エネルギーは目的原子の周囲の原子種や配列を局所的に

反映して変化する。これを化学シフトと呼ぶ。化学シフトは目的原子の価数、周囲の原子が目的原子に及ぼす静電ポテンシャルの総和(マードルングポテンシャル)、および光電子放出に伴う系の緩和エネルギーなどに依存する³⁾。内殻電子の化学シフトを測定することにより、目的原子の化学状態を知ることができる。内殻光電子の束縛エネルギーのシフトは表面における原子の配列がバルクにおける配列と異なることによっても生じる。このことを表面内殻準位シフト(Surface core level shift, SCLS)⁴⁾と呼ぶ。SCLSの大きさは高々、小数点以下数eVであり、また表面の数原子層の原子が対象となるので、SCLSの測定には真空紫外領域のSRが有効に用いられる。

目的元素に複数の化学状態が存在する場合の光電子スペクトルにはそれぞれの状態に対応する光電子ピークが重畳している。この場合の化学状態解析は一般にスペクトルのバックグラウンドを差し引き、非線型最小2乗法によりピーク分離を行うことによって行われる。バックグラウンドは直線法や、光電子の非弾性損失を考慮したShirley法⁵⁾などによって差し引かれる。1つの化学状態に対応する内殻の光電子ピークの形状は、半導体表面においては、次式のようなLorentz関数形となる³⁾。

$$I = I_0 \cdot (\gamma / \pi) \cdot [(E - E_0)^2 + \gamma^2]^{-1} \quad (2.8)$$

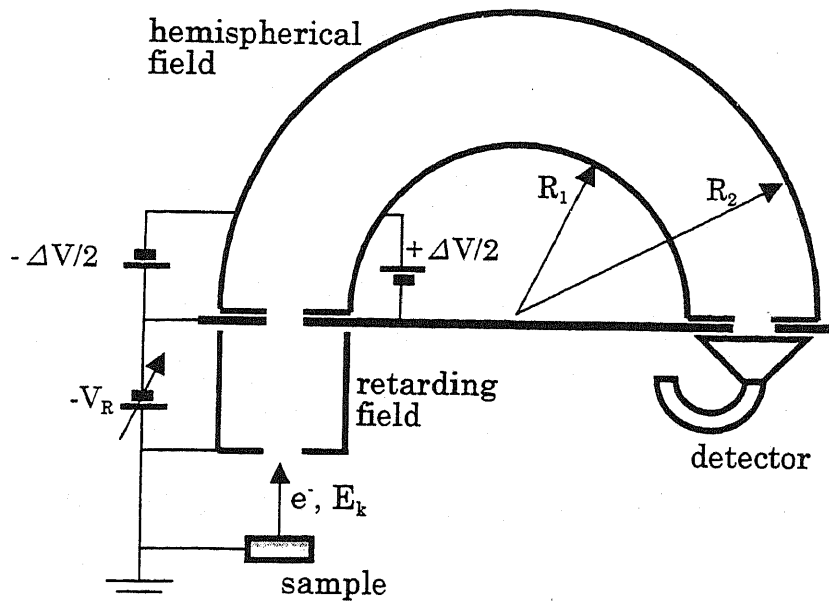


Fig. 2.3 Schematic drawing of CHA.

ここで、 2γ はピーク其自然幅、 E_0 はピーク中心の束縛エネルギーである。実際に得られる光電子スペクトルにおいては更に分光器の分解能や光源のエネルギーの広がりも畳み込まれる。これらの寄与はいずれも Gauss 関数で表現できるので、1つの化学状態に対応する光電子ピークの形状は Lorentz 関数に Gauss 関数が畳み込まれたものとなる。畳み込み積分の計算には多くの時間を要するため、実際のピーク分離においてはいくつかの近似関数^{6,7)}が代用される。

PES においては同心半球型分光器 (Concentric hemispherical analyzer, CHA) が広く用いられている。Fig. 2.3 に CHA の模式図を示す。試料表面から運動エネルギー E_k で放出された光電子は減速電場 V_R によって減速され、分光器入口に入射する。分光器の内側半球および外側半球の半径をそれぞれ R_1 , R_2 とし、両者の間に印加される電位の差を ΔV とすると、次式で表わされるエネルギー E_p の電子だけが分光器を透過し、検出される。

$$E_p = \frac{e \cdot \Delta V}{R_2 / R_1 - R_1 / R_2} \quad (2.9)$$

E_p を透過エネルギーと呼ぶ。CHA の分解能は透過エネルギーに比例するので、異なる運動エネルギーの光電子に対して一定の分解能を得るためには、透過エネルギーを一定にする必要がある。透過エネルギーを一定にした場合の電子エネルギーの走査は、減速電場における減速比を変えることによって行う。

2.3 電子状態解析法

2.3.1 PES による価電子状態解析⁸⁾

数十 eV の真空紫外光を固体表面に照射すると主に価電子帯の電子が励起され、光電子として放出される。真空紫外光を励起光とした PES, すなわち UPS においては、価電子帯の光電子スペクトルを測定することにより価電子の状態密度 (Density of state, DOS) の分布を知ることができる。

Fig. 2.4 に示す様に、エネルギー $h\nu$ の真空紫外光によって結晶中の始状態にある価電子が真空準位直上の終状態に励起され、光電子として放出される場合、光電子電流 I は次

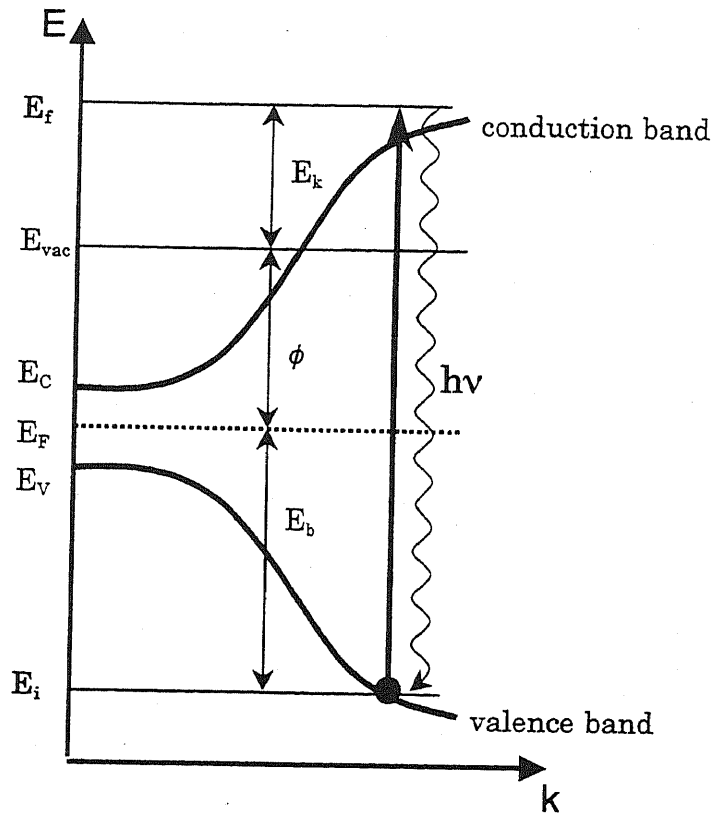


Fig. 2.4 Schematic illustration of photoemission process in a direct transition semiconductor.

式で表わされる。

$$\begin{aligned}
 I(E_{\text{kin}}, h\nu, \mathbf{k}_1^{\text{ex}}) &\propto \delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{G}_1 - \mathbf{k}_1^{\text{ex}}) \lambda(E, \mathbf{k}) \\
 &\times \sum_{f,j} m_{fj} f(E_i(\mathbf{k})) \delta(E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) - h\nu) \delta(E_{\text{kin}} - \phi - E_f(\mathbf{k}))
 \end{aligned}
 \tag{2.10}$$

ここで、 E_f および E_i は終状態および始状態のエネルギー、 \mathbf{k} および \mathbf{k}^{ex} はそれぞれ結晶内および結晶外における光電子の波数ベクトル、 $f(E_i(\mathbf{k}))$ は始状態の状態密度、 δ は Kronecker のデルタである。 $\delta(E_{\text{kin}} - \phi - E_f(\mathbf{k}))$ は測定する光電子の運動エネルギーと終状態の一致を意味し、 $\delta(E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) - h\nu)$ は始状態から終状態への遷移が $h\nu = E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k})$ の条件の時にのみ生じることを意味する。また、 m_{fj} は遷移行列要素で、次式で表わされる。

$$m_{\text{fi}} = \left| \langle \Psi_f | \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (2.11)$$

Ψ_f および Ψ_i はそれぞれ終状態、始状態の波動関数、 \mathbf{A} は入射光の電場ベクトル、 \mathbf{p} は運動量演算子である。(2.11)式より、遷移は終状態と始状態の両方の状態密度の結合 (Joint density of state, JDOS) を反映することが分かる。軟 X 線を用いる XPS の場合、終状態は真空準位よりかなり上方の DOS がほぼ一様となる領域に位置するため、光電子スペクトルには始状態の DOS のみが反映される。一方、励起エネルギーが小さく、光電子の運動エネルギーの小さい UPS の場合、終状態は DOS が構造を有する領域にあるため、光電子スペクトルには始状態だけでなく、終状態の DOS も反映される。

(2.10)式において、 $\delta(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel} - \mathbf{k}_{\parallel}^{\text{ex}})$ は結晶内での電子の波数ベクトルの表面に平行な成分が、測定された光電子においても保存されることを意味する。このことから、光電子の検出立体角が十分に小さい場合、光電子を様々な方位角または極角にて測定することによって、結晶中の表面に平行な二次元の波数空間における表面準位やバルクバンドの分散を知ることができる。このような測定法を角度分解 UPS (Angle resolved UPS, ARUPS) と呼ぶ。

2.3.2 逆光電子分光法 (IPES) ⁹⁾

エネルギー E_k の電子が固体表面に照射されると、電子は固体の非占有準位に捕獲され、その際に固体から光が放出される。この過程のエネルギー収支の様子を Fig. 2.5 に示す。放出される光のエネルギーは次の様に表わされる。

$$h\nu = E_k - E_c + \phi_s \quad (2.12)$$

ここで、 E_c は電子が捕獲される非占有準位、 ϕ_s は仕事関数を表わす。検出する光のエネルギーを固定して入射電子のエネルギーを走査するか、入射電子のエネルギーを固定して放出される光を分光することによって、非占有準位に捕獲された電子のスペクトルを得ることができる。この過程は、PES の逆過程に相当することから、逆光電子分光法 (IPES) と呼ばれる。IPES スペクトルは非占有準位の状態密度をほぼ反映しており、このスペクトルを測定することによって伝導帯の構造を知ることができる。また、入射電子の発散角を小さくし、様々な入射角においてスペクトルを測定することによって、伝導帯の運動量分散を調べることが可能である。

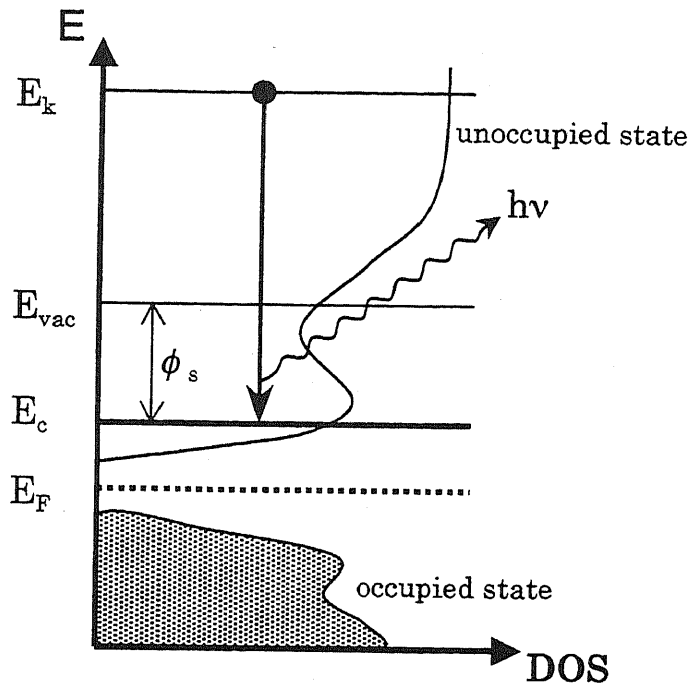


Fig. 2.5 Schematic description for inverse photoemission process.

IPES においても PES と同様、X 線を検出する場合と紫外光を検出する場合がある。紫外光を検出する方が X 線を検出する場合に比べて高分解能の光検出器が利用できることや、入射電子のエネルギーが小さい(数十 eV 以下)ので試料表面の損傷が小さいこと、などの利点がある。IPES と UPS を組み合わせることによって価電子帯と伝導帯の相補的な解析が可能となる。

2.4 表面構造解析法

2.4.1 低速電子回折法 (LEED)の原理¹⁰⁾

低速電子回折法(LEED)は、固体表面に数~数百 eV の低速電子を入射し、表面原子の構成する 2 次元の格子によって後方に散乱される電子のパターンや強度を測定することによって表面の構造を調べる方法である。また、数百 eV 以下の電子においては、固体中での平均自由行程が数 nm と小さく、原子による散乱断面積が X 線や中性子に比べて 1000 倍程度大きいため、LEED により極めて表面に敏感な構造解析を行うことができる。特に表面構

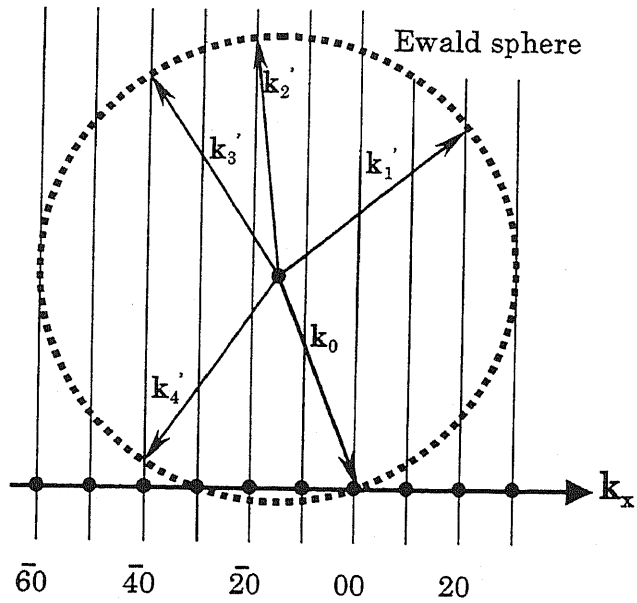


Fig. 2.6 Schematic description for elastic scattering on a surface lattice.

造の周期性は、回折パターンの幾何学的配置を運動学的に取り扱うことによって容易に知ることができる。

結晶表面における原子の配列は 2 次元的であるので、バルクと異なり、表面に垂直な方向の周期性が失われている。表面構造の垂直方向における周期が無限大であると考え、その逆格子は、Fig. 2.6 に示すように、表面に垂直な方向に無限に延びるロッドの組となる。表面の面内にある逆格子ベクトルは、単位平面格子の逆格子ベクトルを a_1^* および a_2^* とすると、次のように表わせる。

$$\mathbf{G}_{hk} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* \quad (2.13)$$

この表面に運動量 \mathbf{k}_0 の電子が入射すると、Ewald 球が逆格子ロッドを横切る点に向かって回折が生じる(回折線 $\mathbf{k}'_1 \sim \mathbf{k}'_4$)。ここで \mathbf{k}_0 、 \mathbf{k}' および \mathbf{G}_{hk} の間には次の関係が満たされる。

$$\mathbf{k}_{0//} = \mathbf{k}'_{//} - \mathbf{G}_{hk} \quad (2.14)$$

$$|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}'| \quad (2.15)$$

(2.14)式は入射電子の運動量の表面に平行な成分が回折前後で保存されることを表わし、(2.15)式は回折が弾性散乱であることを示している。電子を表面に対して垂直に入射すると、(2.14)式より、

$$\mathbf{k}'_{\parallel} = \mathbf{G}_{hk} \quad (2.16)$$

と表わされ、回折線の表面に平行な波数ベクトルは表面の面内にある逆格子ベクトルに等しくなる。ここで入射電子の後方に蛍光スクリーンを置き、後方に散乱された回折線を結像すると、表面に平行な逆格子ベクトルをそのまま反映した回折スポット群(LEED パターン)が得られる。

LEED 光学系は Fig. 2.2 に示した AES の RFA 分光器と同一である。LEED 測定においては、m1 から m3 の電極は接地される。試料からの散乱電子はこれらのグリッド電極を通過し、m4 に到達する。m4 には入射電子のエネルギー $-E_p$ よりも ΔE だけ正に振った阻止電位 $U(= -E_p + \Delta E)$ が印加されており、非弾性散乱電子を試料側に追い出す役割を果たしている。m4 を透過した弾性散乱電子は蛍光スクリーンに到達し、回折スポットとして観測される。弾性散乱電子と非弾性散乱電子の透過率の比、すなわち、回折スポットとバックグラウンドのコントラストは ΔE の値を変えることによって可変できる。

2.4.2 走査トンネル顕微鏡(STM)の原理¹¹⁾

導電性のある試料表面に先端が原子レベルで鋭敏な金属探針を接近させ、Fig. 2.7 に示すようなトンネル接合を形成させると、探針と試料表面の間にトンネル電流が流れる。このトンネル電流は次の式で表わされる。

$$I_t \propto \int_0^{eV} \rho_s(x, y, z_0, E_F - eV + \varepsilon) \cdot \rho_t(E_F + \varepsilon) \cdot m_F d\varepsilon \quad (2.17)$$

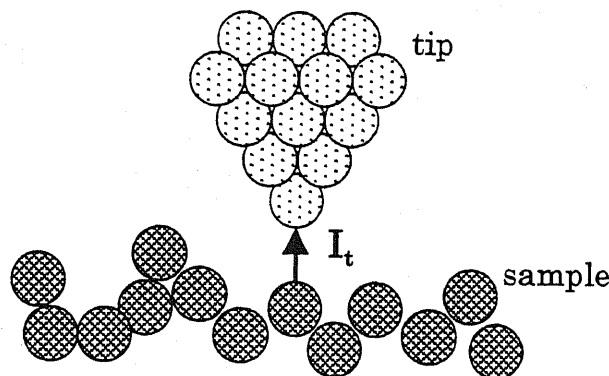


Fig. 2.7 Schematic illustration of tunneling between the STM tip and sample surface.

ここで、 ρ_s は試料表面から z_0 の距離における試料の局所状態密度 (Local density of state, LDOS), ρ_t は探針先端の LDOS, E_F は Fermi 準位, V は探針と試料間の電位差, および m_F は遷移行列要素である。 ρ_t が一定であると近似し, さらに V が小さい場合, (2.19)式は次の様に書ける。

$$I_t \propto V \cdot \rho_s(x, y, z_0, E_F) \quad (2.18)$$

すなわち, トンネル電流は試料表面の Fermi 準位近傍の LDOS に比例する。トンネル電流が一定になるように探針と試料間の距離を保ちながら, 試料表面を xy 方向に探針で走査することにより, 試料表面の LDOS の等高面を描くことができる。この様にして LDOS の等高面を測定することにより表面構造を原子レベルで観察する方法を走査トンネル顕微鏡法 (STM) と呼ぶ。LDOS は z_0 に対して指数関数的に減少するので, 0.1 nm よりも小さいオーダーで LDOS の起伏をトレースすることが可能である。

Fig. 2.8 は試料電位の極性が異なる場合の探針と半導体表面の間の電子のトンネルの様子の模式図である。探針に対して試料電位が正である場合 ($V < 0$), 探針の Fermi 準位付近の電子は試料の非占有準位に向かってトンネルし, 試料電位が負の場合 ($V > 0$) は試料の占有準位の電子は探針の空準位に向かってトンネルする。すなわち, それぞれの STM 像には, 試料の非占有準位および占有準位の LDOS が反映される。一般に半導体においては反結合準位と結合準位の分布が一致しないので, 非占有準位および占有準位に対応する STM 像

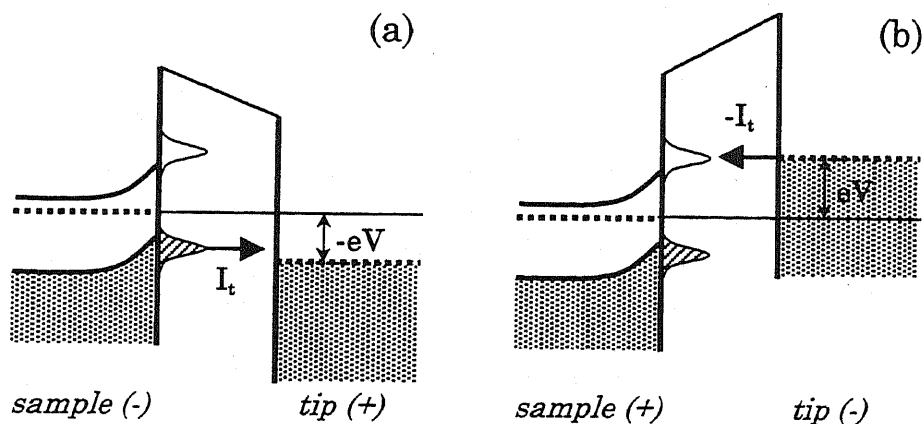


Fig. 2.8 Electronic band scheme in tunneling between the tip and a semiconductor surface for two opposite value of the tip biases : $V < 0$ (a) and $V > 0$ (b).

は異なる。

2.4.3 X線光電子回折法(XPD)の原理¹²⁾

単結晶試料の XPS 測定において、周囲の原子による回折現象に基づく光電子強度の検出角依存性を測定することによって、目的原子の周囲の局所構造解析を行うことができる。これを X 線光電子回折法(XPD)と呼ぶ。Fig. 2.9 に XPD の原理の概略図を示す。試料に軟 X 線を照射することによって目的原子の内殻電子が光電子として放出される。この光電子波の一部は直接表面から ϕ_0 として放出され、一部は近隣の原子により散乱された後に ϕ_j として放出される。 ϕ_0 と ϕ_j は互いに干渉し合い、光電子の放出される方向によって強め合うところと弱め合うところが存在する。軟 X 線で励起された光電子の平均自由行程は高々数 nm であるので、これらの干渉効果は、以下に示すような運動学的な 1 回散乱で記述することが可能である。すなわち、波数ベクトル \mathbf{k} の方向において観測される光電子強度は次式で表わされる。

$$I(\mathbf{k}) \propto \sum_i [|\gamma_i \cdot \psi_0^{(i)} + \sum_j \gamma_{ij} \cdot \psi_j^{(i)} \cdot W_{ij}|^2 + \sum_j |\gamma_{ij} \cdot \psi_j^{(i)}|^2 \cdot (1 - W_{ij}^2)] \quad (2.19)$$

ここで、 W_{ij} は熱振動の効果を実述する因子(Debye-Waller 因子)、 ψ_0 は放出された

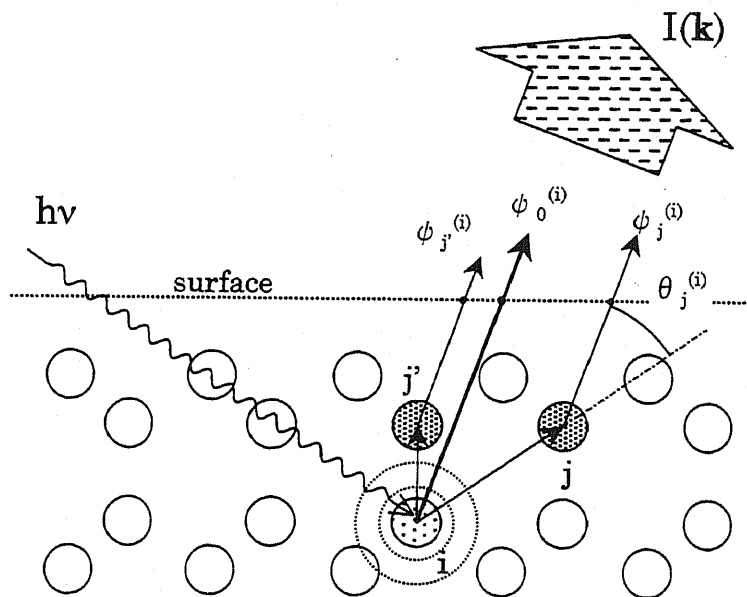


Fig. 2.9 Schematic illustration of XPD.

内殻光電子波(一次波), ψ_j は j 番目の電子によって散乱された光電子波(二次波), γ_i と γ_{ij} はそれぞれ一次波と二次波の減衰や位相差を記述する因子である。 i 原子で励起された光電子波が球対称であるとする、 $\phi_0^{(i)}$, $\phi_j^{(i)}$, γ_i および γ_{ij} はそれぞれ次のように表わされる。

$$\phi_0^{(i)} = 1 \quad (2.20)$$

$$\phi_j^{(i)} = f_j(\theta_j^{(i)}) \quad (2.21)$$

$$\gamma_i = \exp(-l_{i0} / 2\lambda) \quad (2.22)$$

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \exp[-(r_{ij} + l_{j0}) / 2\lambda] \cdot \exp[ikr_{ij}(1 - \cos\theta_j^{(i)})] \quad (2.23)$$

ここで, $f_j(\theta_j^{(i)})$ は散乱角 $\theta_j^{(i)}$ における原子散乱因子, l_{i0} と l_{j0} はそれぞれ i 原子と j 原子から表面境界までの出射方向に沿っての距離, λ は光電子の平均自由行程, そして r_{ij} は i 原子と j 原子との距離である。軟X線で励起された光電子の運動エネルギーは約 500 eV 以上と大きく, 近隣の原子によって前方に強く散乱される。すなわち, $f_j(\theta_j^{(i)})$ は散乱角 0° の方向において大きく, 光電子はこの方向において特に強く観測される。

原子散乱因子は muffin-tin ポテンシャルを用いて求めた散乱部分波の位相差 δ_i を用いて, 次式に従って求めることができる。

$$f_j(\theta_j^{(i)}) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp(i\delta_l) \sin(\delta_l) \cdot P_l(\cos\theta_j) \quad (2.24)$$

ここで P は Legendre 陪関数である。(2.24)式は光電子波を平面波と仮定した場合の原子による散乱を表わしたものであるが, 球面波近似を行うことにより, 原子散乱因子をより精密に求めることができる¹³⁾。すなわち, $h_l^{(1)}(kr_{ij})$ を第1種の球 Hankel 関数とすると, 平面波近似式における $f_j(\theta_j^{(i)}) \cdot \exp[ikr_{ij}(1 - \cos\theta_j^{(i)})] / r_{ij}$ の項は次式で置き換えられる。

$$f_j(\theta_j^{(i)}; r_{ij}) = \exp(-ik \cdot r_{ij}) \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^{l+1} \exp(i\delta_l) \sin(\delta_l) h_l^{(1)}(kr_{ij}) P_l(\cos\theta_j) \quad (2.25)$$

2.5 測定装置概要

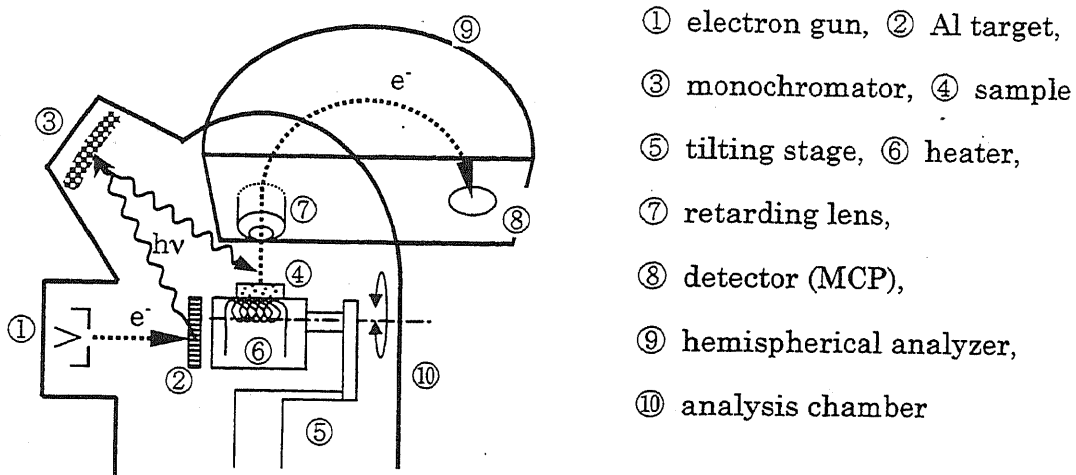


Fig. 2.10 Schematic drawing of the SSX-100 spectrometer.

2.5.1 高分解能 XPS 装置

Fig. 2.10 に高分解能 XPS 装置 (SSI 製 SSX-100) の概略を示す。分析室はイオンポンプとチタンサブリメーションポンプにより排気され、到達真空度 1×10^{-8} Pa に保たれている。X 線源は Al K α 線 (1486.6 eV) を装備している。Al ターゲットから放出された Al K α 線は石英の分光結晶にて単色化および集光され、試料に照射される。照射面積はターゲットを励起する電子ビームの照射面積にほぼ比例し、電子ビームを絞ることによって X 線照射面積を 150~1000 $\mu\text{m}\phi$ の範囲で変えることができる。試料から放出された光電子は減速レンズを経て同心半球型分光器に入射し、一定の透過エネルギーのものだけがマルチチャンネルプレート (MCP) にて検出される。本装置のエネルギー分解能は、Ni の Fermi エッジで評価すると、照射面積 300 $\mu\text{m}\phi$ 、透過エネルギー 25 eV の条件において 0.45 eV である。光電子の取り出し角は試料ステージを傾けることによって 0~90° の範囲で可変できる。試料ステージにはヒーターを装備しており、最高で 650°C までステージを加熱することができる。

2.5.2 複合表面分析装置

Fig. 2.11 に複合表面分析装置(VG Scientific 製 ADES 400)の概略を示す。分析室はポリフェニルエーテルを用いた拡散ポンプとチタンサブリメーションポンプにより排気され、到達真空度 3×10^{-9} Pa に保たれている。本装置には 2 枚グリッド型の LEED 装置と、X 線管、紫外放電管、および回転型の半球型電子分光器が装着されている。回転型分光器と X 線管および紫外放電管を組み合わせることにより、任意の光電子取り出し角で XPS, XPD および UPS 測定を行うことができる。X 線管は Al/Mg デュアルアノード型であり、Al $K\alpha$ または Mg $K\alpha$ (1253.6 eV) のいずれかを切り替えて線源に用いる。紫外光源には、He ガスを放電管に導入することにより、He I 線 (21.2 eV) および He II 線 (40.8 eV) を用いることができる。紫外光のビーム径はおよそ 3 mm ϕ である。装置分解能は、透過エネルギー 10 eV において 0.14 eV、分光器の取り込み立体角は $\pm 2^\circ$ である。試料マニピュレーターは 5 軸型であり、xyz 平行移動の他に、方位角と極角を任意に変えることができる。また、試料ホルダーにはヒーターが埋め込まれており、およそ 600°C までの加熱が可能である。

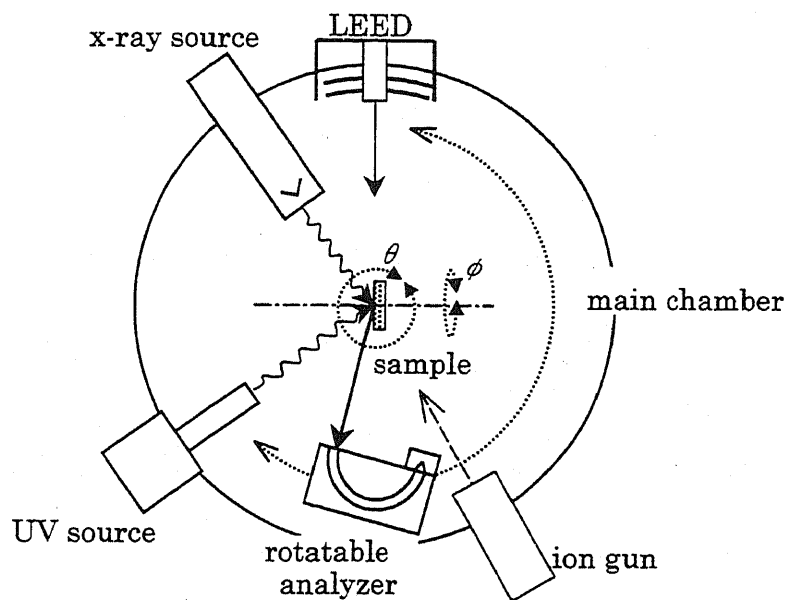


Fig. 2.11 Schematic drawing of the ADES 400 system.

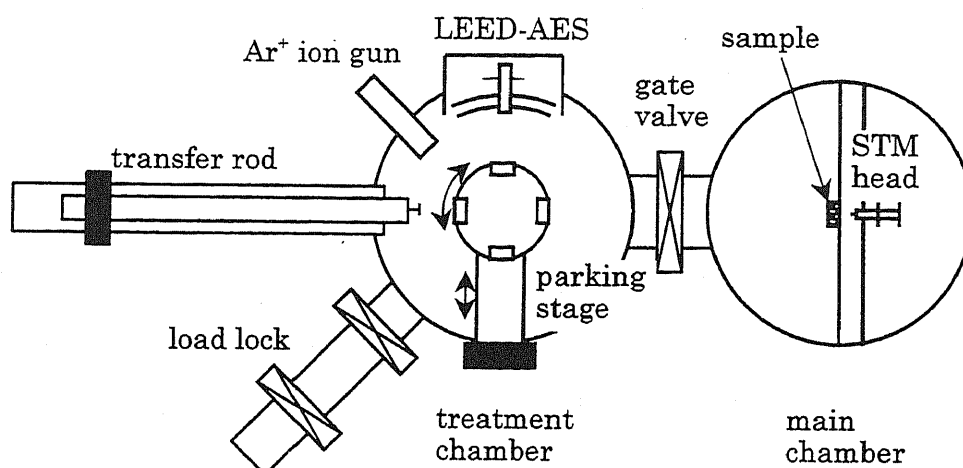


Fig. 2.12 Schematic drawing of the UHV-STM system.

2.5.3 STM 装置

Fig. 2.12 に STM 装置(日本電子製 JSTM 4500XT)の概略を示す。装置は測定室と、試料および探針のパーキングステージと LEED-AES が装着されている処理室から構成されている。測定室および処理室はイオンポンプとチタンサブリメーションポンプで排気されており、到達真空度はそれぞれ 1×10^{-8} および 3×10^{-8} Pa である。試料ホルダーには通電加熱用の端子が取り付けられており、処理室において試料のアニールを行うことができる。探針には電解研磨したタングステンを使用した。STM ヘッドにはせん断モードスキナが用いられており、水平および垂直分解能はそれぞれ 0.14 および 0.01 nm である。

2.5.4 IPES 装置¹⁴⁾

Fig. 2.13 に IPES 装置の模式図を示す。装置はイオンポンプとターボポンプで排気されており、到達真空度は 1×10^{-8} Pa である。試料はチャンバーの中央のマニピュレータに取り付けられ、付属の Ar イオン銃と LEED-AES によって、表面の清浄化ができる。IPES は入射電子のエネルギーを走査し、特定のエネルギーの光のみを検出する、BIS(Bremsstrahlung isochromat spectroscopy)方式である。電子銃はビームの平行性が良く、低エネルギー領域において電流密度の高い Erdman-Zipf 型を用いている。この銃におけるビーム径および発

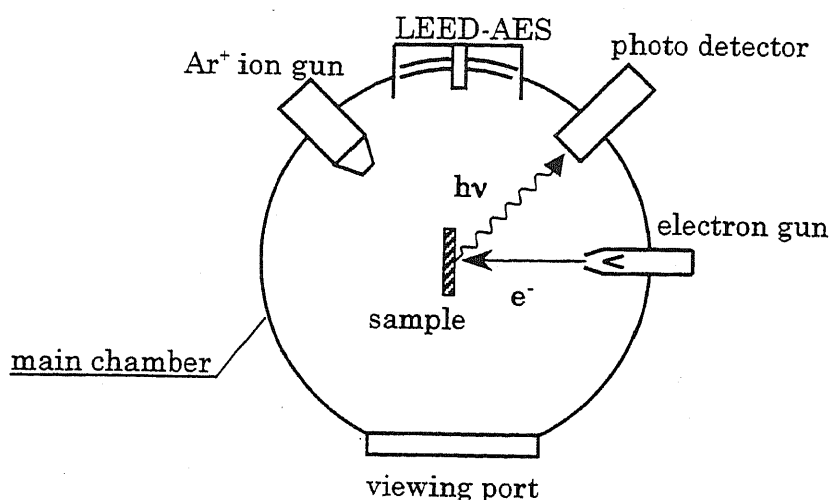


Fig. 2.13 Schematic drawing of IPES system.

散角はそれぞれ約 1.4 mm ϕ および $\pm 2^\circ$ であり、また試料電流は最大でおよそ 20 μA である。全ての測定において、電子は試料に対して垂直に入射した。光検出器には Cu-BeO 光電子増倍管を用いた。この光電面には KBr が蒸着されており、また窓材には BaF₂ が用いられている。これらはそれぞれハイパスフィルターとローパスフィルターとして働き、KBr と BaF₂ が対となって約 9 eV の光のみを透過するバンドパスフィルターを形成している。これらの電子銃とバンドパス検出器を用いた場合の装置分解能は 0.6eV (Pt の Fermi 端で測定)である。

2.5.5 SRPES 装置

SRPES の測定は高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー(KEK-PF)の VUV ライン(BL18A)において行った。SR リングからの連続光は回折格子群により 約 250 eV 以下の任意のエネルギーに単色化され、ビームライン端に設置されている複合表面分析装置(VG Scientific 製 ADES 500)に入射する。Fig. 2.14 にこの装置の模式図を示す。分析室はイオンポンプとチタンサブリーションポンプにより排気され、到達真空度 1×10^{-9} Pa に保たれている。分光器は角度分解型と角度積分型の 2 種類が装着されている。それぞれにおける光電子の取り込み立体角は約 1° および 8° ある。角度分解型分光器はビームの偏向面内だけでなくそれと垂直な面内においても回転できる。また本装置には Ar イオン銃、LEED およびデュ

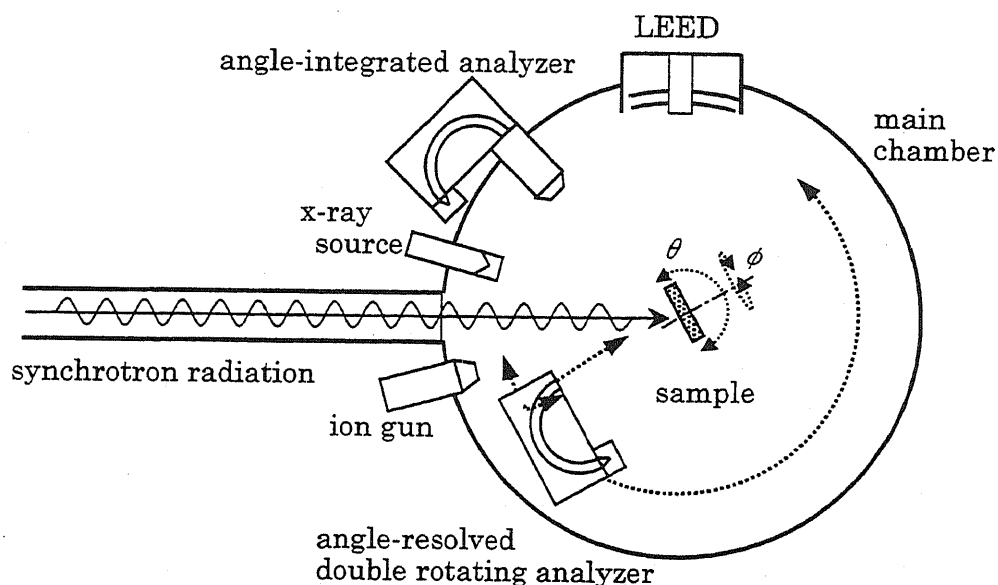


Fig. 2.14 Schematic drawing of the SR-PES system.

アルアノード型の X 線管が装着されており、これらを用いて表面の清浄化を行うことができる。試料マニピュレーターは 5 軸型であり、xyz 平行移動の他に、方位角と極角を任意に変えられる。

2.6 試料とその処理

本研究においては Table 2.1 の仕様の InAs(111)および InSb(001)基板を用いた。また、この他に H₂S 吸着実験用に InSb(111)基板も用意した。以下の節においては、それぞれの基板に対して行った処理または操作を述べる。

2.6.1 (111)A/B 面の識別

InAs(111)両面研磨基板においては、(111)A および(111)B 面の判別を確実にを行うため、化学エッチングによるエッチピット観察、X 線回折および XPD 測定を行った。InAs の化学エッチングによる(111)A と(111)B 表面の判別は、基板を HF:HNO₃:CH₃COOH (1:3:5)溶

Table 2.1 Specifications for specimens used.

Substrate	Type	Dopant	Carrier density	Polishing
InAs(111)	n	S	$3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$	two faces
InSb(001)	n	non-doped	$1-2 \times 10^{14} / \text{cm}^3$	one face

液を用いて室温で約 1 min エッチングし、エッチピットが現れる方を(111)A と判定した。X 線回折による判別は、閃亜鉛鉱型結晶の(111)と $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ における X 線散乱の構造因子の差によって生じる{111}回折強度の違いを観測することによって行った¹⁵⁾。この方法は、エッチング条件や肉眼に依存するエッチピット観察よりも判定に曖昧さが少ない。InAs(111)基板において Cr K α 線によるロックンクカーブを基板の表裏それぞれの面において測定し、{111}回折の強度が約 30 %だけ大きい方を(111)B 面と判定した。XPD による判別は、極角 72° で光電子ピークの方位角走査をそれぞれ行い、In 3d (As 3d)光電子の最近接 As (In)原子による $\langle 111 \rangle$, $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$, および $\langle 111 \rangle$ いずれかの方向への強い前方散乱ピークを確認することにより行った。すなわち、これらの方向へ強い異方性を示すのが As 3d であれば(111)A, In 3d 光電子であれば(111)B と判定した。InAs(111)基板におけるエッチピット観察、X 線回折および XPD による判定結果は全て一致した。

2.6.2 硫化処理

硫化処理を行う前に、試料はアセトン、エタノールの順でそれぞれ約 10 min 超音波洗浄を行い、脱脂した。超音波洗浄による試料の破損を防ぐため、試料は液浴中にピンセットで宙吊りに保持した。洗浄後、試料を純水にて濯いだ後、硫化処理に供した。(NH₄)₂S_x 溶液処理は、試料を室温 [InAs(111)A 表面の場合は約 60°C]に保った黄色溶液(関東化学, 特級)に 70~90 min 浸漬することにより行った。その後、表面に付着した黄色の硫黄膜を除去するため、試料を(NH₄)₂S_x 黄色溶液, 純水(流水)の順で濯ぎ、乾燥窒素にて乾燥させものを測定に供した。

もう一つの硫化処理方法として、H₂S ガスによるその場処理も試みた。UHV 中で清浄化した試料を約 350°C以下に保ち、ガラスアンプル入りの H₂S ガスを可変リークバルブを介し

て超高真空チャンバーに 100~600L 導入した。しかしながら、 H_2S 導入後の表面を AES または XPS を用いて測定した結果、 $InAs(111)A/B$, $InSb(001)$, および $InSb(111)A/B$ のいずれにおいても S の吸着は確認されなかった。

2.6.3 試料の固定およびアニール方法

$(NH_4)_2S_x$ 溶液処理した試料はタンタル、ジルコニウムまたはステンレス製のホルダーに固定し、測定装置に導入した。ヒーターの傍熱によるアニールを行う場合は、試料とホルダーの良好な熱接触を得るため、熔融インジウムで試料裏面をホルダーに固着した。表面の酸化を避けるため、この操作は測定装置内にて行った。試料のアニール時の熔融インジウムの試料表面への熱拡散は、XPS の検出能の範囲内で確認されなかった。

試料のアニールはヒーターによる傍熱または試料への直接通電により行った。試料は設定温度にて数~10 min の間保持した。試料温度は、試料表面に直接接触させた熱電対または放射温度計によって測定した。前者は SSX-100 高分解能 XPS 装置および ADES400 複合表面分析装置において、後者は他の装置においてそれぞれ用いた。熱電対と放射温度計で測定した温度の間には $30^{\circ}C$ 程度の誤差が見込まれる。

2.6.4 清浄表面の作製

それぞれの試料の清浄な表面は、硫化処理表面を S が脱離する温度(およそ $400^{\circ}C$)以上にアニールするか、イオン衝撃-アニール法 (Ion bombardment and annealing method, IBA) によって作製した。IBA 処理は $350\sim 500$ eV の Ar^+ イオンを用い、アニールは $InAs$ において約 $370^{\circ}C$, $InSb$ において約 $350^{\circ}C$ でそれぞれ数~10 min 間保持することにより行った。

参考文献

- 1) K.D.Childs, B.A.Carlson, L.A.LaVanier, J.F.Moulder, D.F.Paul, W.F.Stickle, D.G.Watson, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, PHI (1995).
- 2) M.P.Seah, and W.A.Dench, *Surf. Interface. Anal.* 1, 2 (1979).
- 3) 日本表面科学会編, *表面分析技術選書 X線光電子分光法*, 丸善 (1998).
- 4) S.D.Barret, *Surf. Sci. Rep.* 14, 324 (1992).
- 5) D.A.Shirley, *Phys. Rev. B* 5, 4709 (1972).
- 6) R.O.Ansell, T.Dickinson, A.F.Povey, and P.M.A.Sherwood, *J. Electroanal. Chem.*, 98, 79 (1979).
- 7) F.Schreir, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 48, 743 (1992).
- 8) H.Lüth, *Surface and interfaces of solid materials*, Springer (1995).
- 9) 眞田則明, 福田安生, *表面技術*, 45, 1106 (1994)
- 10) 川路紳治訳, *オックスフォード物理学シリーズ 11 表面の物理*, 丸善 (1977).
- 11) 大西孝治, 堀池靖浩, 吉原一紘編, *固体表面分析 II*, 講談社 (1995).
- 12) 八木克道編, *表面科学シリーズ3 表面の構造解析*, 丸善 (1998).
- 13) K.Higashiyama, S.Kono, and T.Sagawa, *Surf. Sci.* 175, L794 (1986).
- 14) N.Sanada, M.Shimomura, and Y.Fukuda, *Rev. Sci. Instrum.*, 64, 3480 (1993).
- 15) E.P.Warekois, and P.H.Metzger, *J.Appl.Phys.* 30, 960 (1959).

第3章 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液処理した InAs(111)A および(111)B 表面の構造と電子状態

3.1 緒言

直接遷移型の半導体である InAs は、その 3 元混晶や 4 元混晶とともに赤外レーザー、発光ダイオードおよび赤外ディテクターなどの光電デバイスへの応用が行われている。これらの光電デバイスの質の向上には表面準位密度や表面再結合速度の低減、すなわちパッシベーションが不可欠である。GaAs においては、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液を用いて表面を硫化することにより表面準位密度や表面再結合速度が低減されることが知られている。同じ III-V 族半導体である InAs 表面においても硫化処理によってパッシベーション効果が得られることが期待される。

表面準位は表面構造と密接な関係があることから、硫化処理表面の構造を調べることは、その電子状態を調べることもともに重要である。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液処理した InAs (001)表面の組成と規則構造は Auger 電子分光法(AES)と反射高速電子回折(RHEED)により¹⁾、表面原子の化学状態は X 線光電子分光法(XPS)により²⁾それぞれ調べられている。また同軸型直衝突イオン散乱分光法 (CAICISS) を用いた測定により、表面の S 原子が第一層の As サイトを置換していることが見いだされている³⁾。一方、InAs(001)面と並ぶもう一つの代表的極性面である InAs (111)表面に対しては、 Na_2S で処理した表面についての報告⁴⁾があるだけであり、硫化処理した InAs(111)表面の構造や電子状態は未だに良く理解されていない。

本章においては、まず、InAs 表面に対する $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液処理の酸化抑制効果を、処理前後における InAs(111)A 表面の XPS スペクトルを比較することにより検証する。次に、低速電子回折(LEED)および内殻光電子分光法(Core-level PES)により調べた硫化処理 (111)A および(111)B 表面の規則構造および原子の化学状態とそのアニールによる変化について述べる。さらにアニールにより規則性の向上した硫化処理

(111)A および(111)B 表面の電子状態と構造を、紫外光電子分光法(UPS)および逆光電子分光法(IPES)による占有および非占有電子状態解析結果と、LEED および内殻 PES の結果から考察する⁵⁾。

3.2 実験

InAs(111)A および(111)B 基板はアセトンおよびエタノールによる溶媒洗浄後、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液にて硫化処理を行った。XPS 測定は、SSX-100 光電子分光装置において単色化した Al K α 線 (1486.6 eV) を用いて行った。モノクロメータのずれによる励起エネルギーの誤差(± 0.15 eV)を相殺するため、全ての XPS スペクトルにおける束縛エネルギー(BE)は In 3d_{5/2} のバルクピークの値を InAs(111)A および(111)B 清浄表面における値、444.4 eV に合わせた。LEED および UPS は ADES-400 複合表面分析装置を用いて行った。UPS において、価電子スペクトルの測定には He I 線(21.2 eV)、内殻スペクトル(In 4d)の測定には He II 線(40.8 eV)をそれぞれ用いた。IPES は電子入射角 0° の条件で測定した。

光電子スペクトルのカーブフィッティングはピーク形状を Gauss-Lorentz 積関数⁶⁾で近似し、次の条件を用いて行った。As 3d および S 2p のスピン軌道分裂幅 (Spin-orbit splitting, SOS) はそれぞれ 0.72⁷⁾ および 1.2eV, As 3d_{5/2}/As 3d_{3/2} および S 2p_{3/2}/S 2p_{1/2} の強度比 (Branching ratio, BR) はそれぞれ 1.52⁸⁾ および 1.95⁹⁾, 積関数における Gaussian 比率は As 3d, In 3d_{5/2} および S 2p に対してそれぞれ 80%, 70% および 100% とした。また He II 励起の In 4d スペクトルのカーブフィッティングは SOS = 0.855 eV⁸⁾, BR = 1.5~1.7 および Gaussian 比率 50~100% の条件にて行った。

3.3 結果と考察

3.3.1 硫化処理前の表面の酸化状態

Fig. 3.1 は硫化処理前、すなわち溶媒洗浄後の(111)A 表面における In 3d_{5/2} (a) お

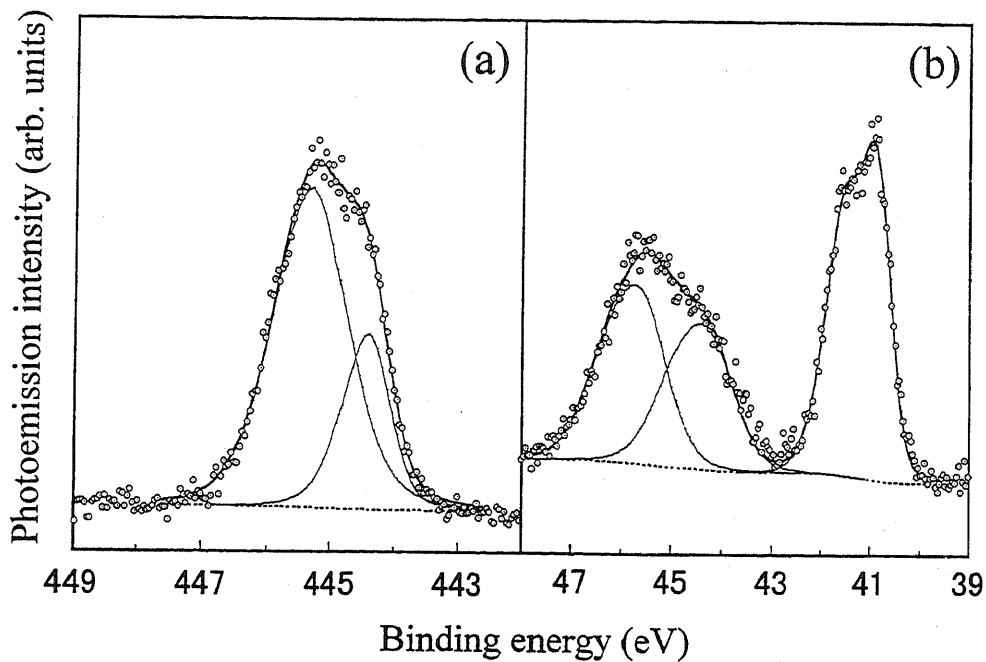


Fig. 3.1 In $3d_{5/2}$ (a) and As 3d (b) spectra for the degreased (111)A

よび As 3d (b) スペクトルである。In $3d_{5/2}$ スペクトルにおいては、444.4 eV のバルク成分とそれより 0.9 eV だけ高 BE 側にシフトした成分の 2 つが現れている。この表面において約 30 at% の O が検出されていることと、その BE シフト量¹⁰⁾より、高 BE 側の成分は O と結合した In (In-O) に帰属できる。As 3d スペクトルにおいては、3 つのダブルレットピークが 40.9, 44.3, および 45.6 eV ($3d_{3/2}$ の BE) に現れている。40.9 eV のピークはバルク成分に対応し、44.3 および 45.6 eV のピークはそれぞれ As^{2+} および As^{3+} の状態で O と結合した As (As-O) に帰属できる¹⁰⁾。In $3d_{5/2}$ および As 3d スペクトルにおける全ての酸化物ピークの強度はいずれもバルク成分よりも大きく、表面がかなりの割合で酸化されていることを示している。硫化処理前の (111)B 表面も同様な酸化状態にあることが容易に推測される。

3.3.2 硫化処理表面およびS脱離後の清浄表面における原子の化学状態

InAs(111)A および(111)B 表面を $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液で硫化処理することによって、いずれの表面においてもSが吸着し、処理後の表面におけるO濃度は数at%程度にま

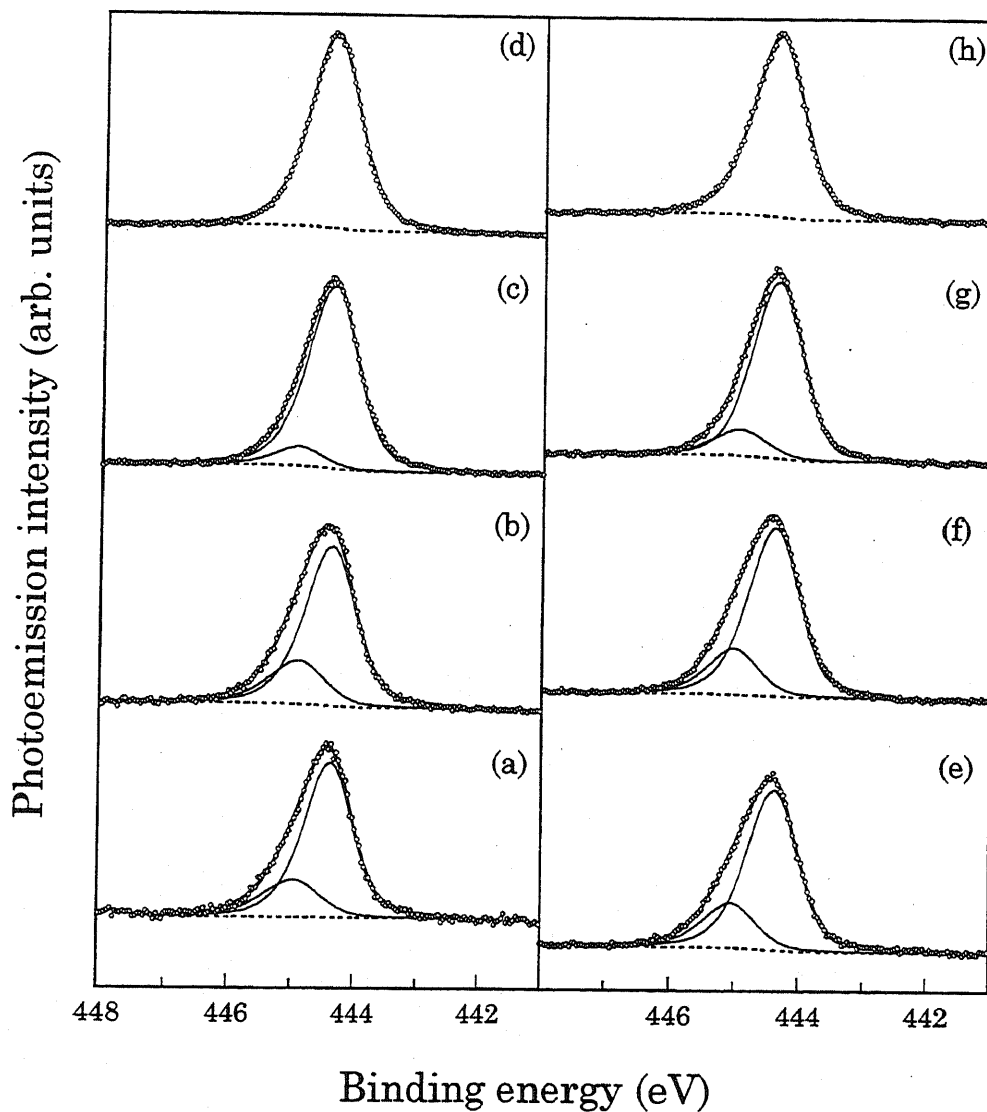


Fig. 3.2 In $3d_{5/2}$ spectra for sulfur-treated (111)A (a-d) and (111)B (e-h) surfaces. The as-treated (a,e) and annealed surfaces at 300 (b), 340 (f), 410 (c), 420(g), 440(d,h) °C are shown. Sulfur has already been desorbed at 440 °C from the surfaces.

で減少する。以下に硫化処理後およびそれをアニールした表面における In, As および S 原子の化学状態について述べる。

Fig. 3.2 に硫化処理 (111)A および(111)B 表面における In $3d_{5/2}$ スペクトルを示す。硫化処理後の(111)A 表面 (a)においては、444.4 eV のバルクピークと、それよりも約 0.6 eV 高 BE 側にシフトしたピークの 2 つ成分が現れている。アニール温度の上昇に従い(b,c), 高 BE 成分の強度は相対的に減少し、440°C (d)において消失する。一方、(111)B 表面においても(111)A 表面と同様、420°C以下の温度 (e-g)において高 BE 成分とバルク成分の 2 つが現れているが、440°C (h)においてはバルク成分のみが現れている。440°Cでアニールした表面においては、(111)A と(111)B のいずれにおいても S が表面からほぼ完全に脱離することが確認された。この結果は、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理した GaAs において(111)A 表面の方が(111)B 表面よりも低い温度で S が脱離することと異なる¹¹⁾。Fig. 3.2 における S 吸着表面における高 BE 成分は S 脱離後の表面において現れていないこと、および $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理した InAs(001)表面においても同様の成分が現れていることから²⁾、S と結合した In (In-S)に対応すると考えられる。しかし、硫化処理後および 300°C以下でアニールした(111)A 表面においては約 10 at%以下の O が未だに残留していることと、In-O 成分と In-S 成分の BE の差が小さい(約 0.3 eV)ことを考慮すると、これらの表面においては In-S 成分に In-O 成分が重畳している可能性がある。

Fig. 3.3 に硫化処理(111)A および(111)B 表面における As 3d スペクトルを示す。硫化処理後の(111)A 表面 (a) においては、40.9 eV のバルク成分の他に約 44 eV においてブロードな As-O 成分がわずかに検出されている。As-O 成分の存在は、硫化処理による酸化抑制効果がこの表面において完全でないことを示しているが、300°C (b)以上でアニールすることによりこの成分は消失する。S 脱離後の表面 (c)においては (b)と同様にバルク成分のみが現れており、そのスペクトルの特徴は異なる光電子取り出し角で測定しても変化しない (d)。一方、硫化処理後の(111)B 表面 (e) においては、バルク成分の他に S と結合した As に対応する成分(As-S)が 42.6 eV に現れている。O と結合した As に対応する成分は検出されていない。この成分は S が脱離する温度よりも 100°Cも低い 340°C (f)までアニールすることにより消失する。As-S 成分は、硫

化処理した InAs (001)表面²⁾ や GaAs (111)表面¹²⁾ においても低温で現れることが確認されている。Fig. 3.2 の結果と合わせて考えると、硫化処理した InAs(111)表面におけ

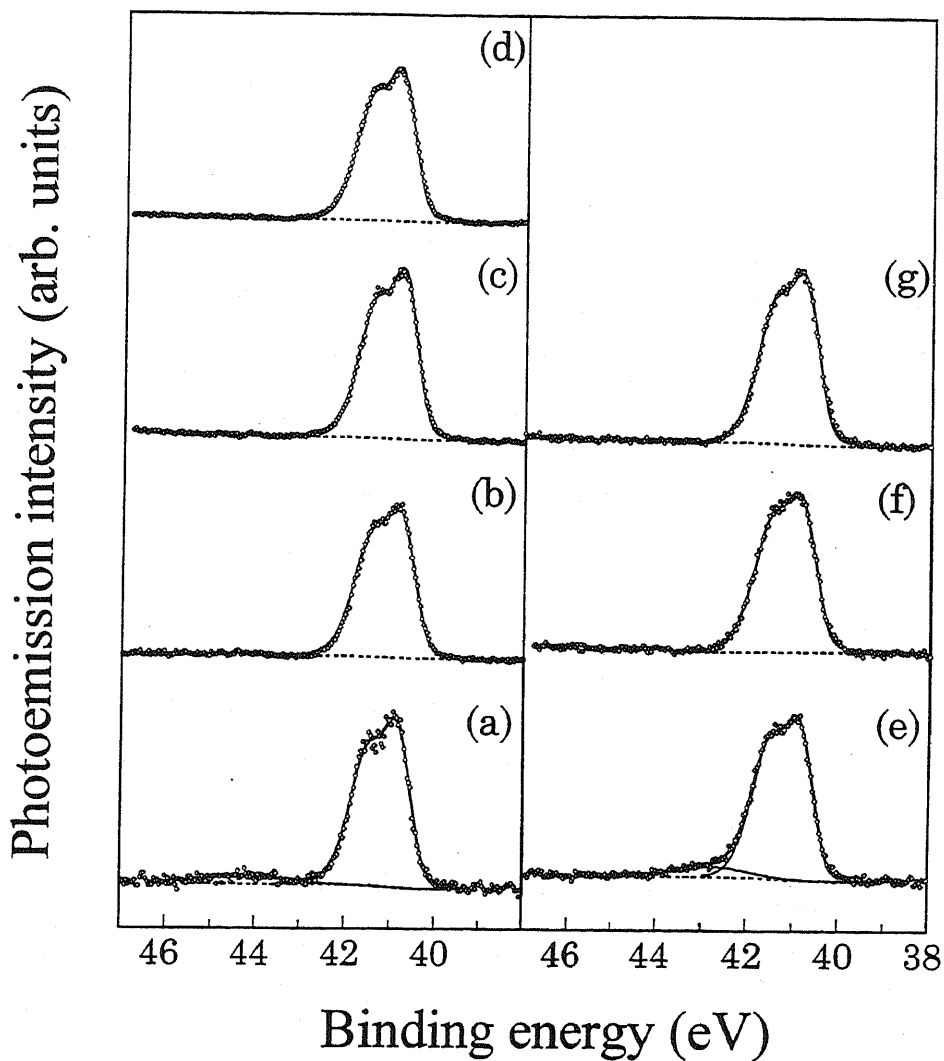


Fig. 3.3 As 3d spectra for sulfur-treated (111)A (a-d) and (111)B (e-g) surfaces. The as-treated (a,e) and annealed surfaces at 300 (b), 340 (f), and 440 (c,d,g) °C are shown. The emission angle of photoelectrons is set at 0° for (d) while it is set at 80° for the other. Sulfur has already been desorbed at 440 °C from the surfaces.

る S 原子は、硫化処理後および 340°C未満の温度でアニールした(111)B 表面において In と As の両方と結合しているが、それ以上の温度でアニールした(111)B 表面と硫化処理後およびアニールした(111)A 表面においては In とのみ結合していると判断される。硫化処理した InAs(001)表面においては表面の As 単体に帰属されるピークがバルク成分の BE に近い 42eV に現れている²⁴⁾。しかし、Fig. 3.3 においてバルク成分の特徴にアニールによる変化が見られないことと、光電子取り出し角を変えても変化が見られないことから、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理した InAs(111)A および(111)B 表面において As 単体は存在しないと考えられる。

Fig. 3.4 に 硫化処理(111)A および(111)B 表面における S 2p スペクトルを示す。処理後の(111)A 表面(a)においては、 $2p_{1/2}$ と $2p_{3/2}$ からなる 1 組のダブルットピークが 161.6 eV に現れている。アニール温度の上昇に従って、このピークの半値幅 (FWHM) は 1.3 eV (a) から 0.9 eV (c) まで減少する。(111)B 表面においても(111)A 表面と同じ BE にダブルットピークが現れており、アニールによる S 2p の FWHM も(111)A 表面と同様に減少する。このアニールによる FWHM の減少は、後述する LEED の結果より、表面の規則性の向上に基づくと考えられる。このような変化は GaAs(111)B 表面においても見られる¹²⁾。(111)A 表面および 340°C以上の温度でアニールした(111)B 表面における 161.6 eV の成分は、Fig. 3.3 において As-S に対応する As 3d 成分が存在しないこととその BE が金属と結合した S のものに近いことから¹³⁾、In と結合した S (S-In)に帰属できる。これは $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理した InAs(001)表面における S 2p ピークの帰属と一致する²⁾。一方、硫化処理後および 340°C未満でアニールした(111)B 表面においては As-S に対応する As 3d 成分が存在することから、S-In の他に As と結合した S (S-As)が存在するはずである。しかし、S-As 成分と S-In 成分の BE の差は 0.1 eV と小さいこと²⁾、および As 3d スペクトルにおける S と結合した As に対応する成分の割合が高々5%以下であることから、これらの表面における S 2p スペクトルから S-As 成分を分離することはできない。

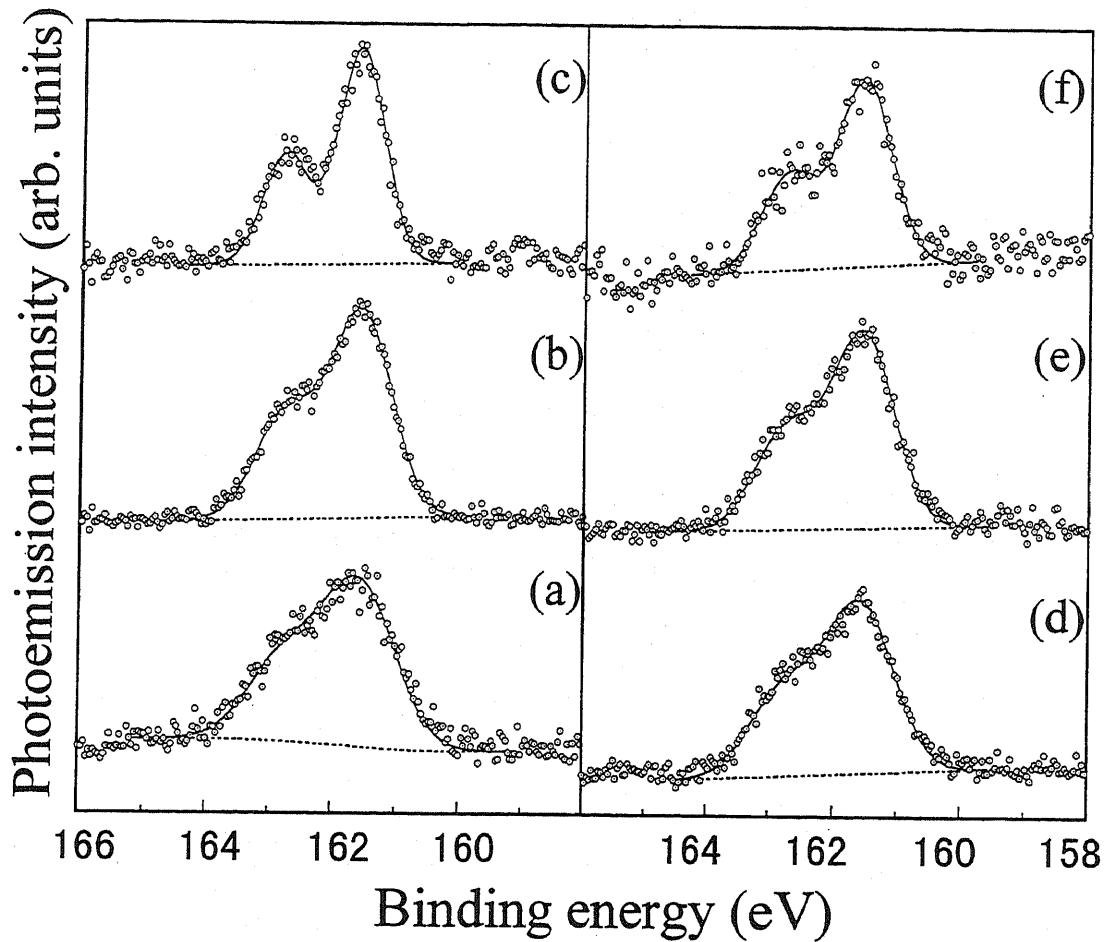


Fig. 3.4 S 2p spectra for sulfur-treated (111)A (a-c) and (111)B (d-f) surfaces. The as-treated (a,c) and annealed surfaces at 300 (b), 340(e), 410 (c), and 420 (f) °C are shown.

3.3.3 硫化処理表面およびS脱離後の清浄表面の規則構造

Fig. 3.5 に硫化処理後に 230°C (a), 380°C (b)および 440°C (c)でアニールした (111)A 表面と 330°C (d), 380°C (e)および 440°C (f)でアニールした(111)B 表面において得られた LEED パターンを示す。処理後の表面においては (111)A および(111)B のいずれにおいても回折スポットは現れなかった。(111)A 表面の場合、230~300°Cでアニールするとディフューズな(1×1)パターンが現れる。380°Cにおいては C と O は

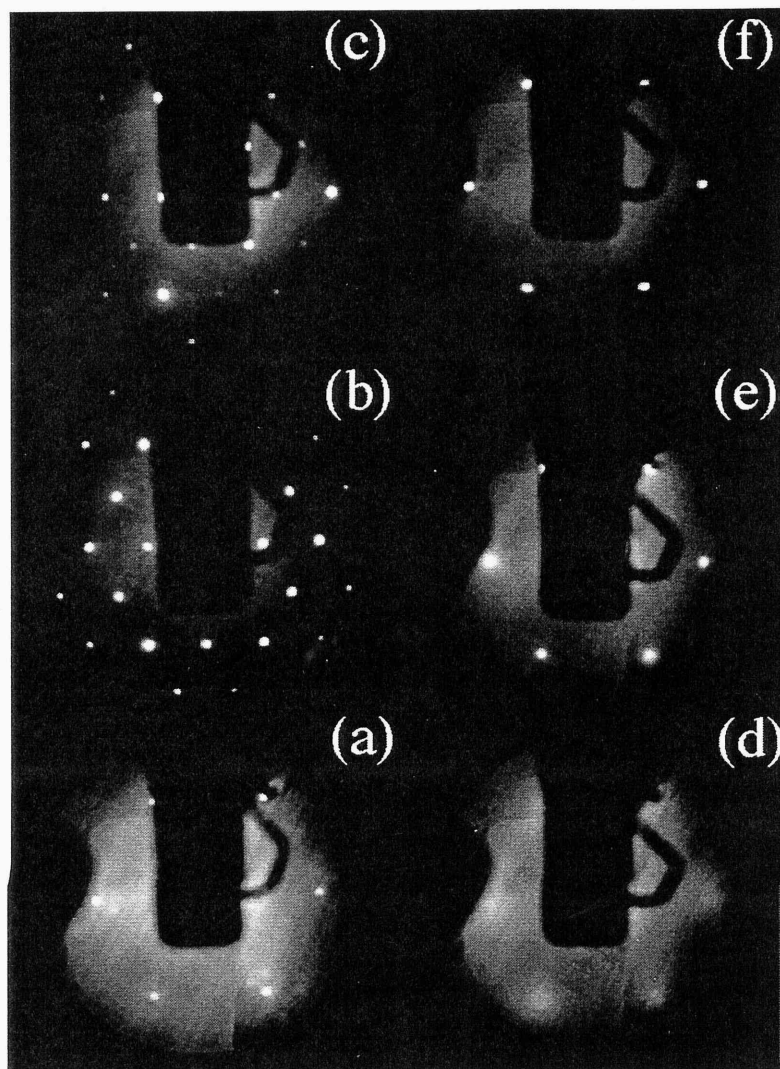


Fig. 3.5 LEED patterns (at 55-68 eV) for sulfur-treated (111)A (a-c) and (111)B (d-f) surfaces. The patterns for the surfaces annealed at 230 (a), 330(d), 380(b,e), and 440 (c,f) °C are shown. Sulfur has already been desorbed at 440 °C from the surfaces.

ほぼ脱離し、LEED パターンは明瞭な(2×2)パターンに変化する。さらに温度を上げて 440°Cでアニールした表面においては S が完全に脱離し、その LEED パターンは (2x2)のままであるけれども 380°Cでアニールした時に比べていくつかのスポット強度が弱くなる。一方、(111)B 表面の場合、330°Cでアニールするとディフューズな(1×1)パターンが現われ、380°Cまで昇温すると回折スポットは明瞭になる。そして S 脱離

後の 440°Cにおいては LEED スポットはさらに明瞭になるものの、基本的なパターンは(1×1)のままである。S 脱離後の (111)A および(111)B 表面における LEED パターン、すなわち(2×2)および(1×1)パターンは、いずれも IBA 処理により作製した清浄表面と一致している^{8,14)}。

硫化処理後の(111)A および(111)B 表面を低温でアニールしたときに得られるディフューズな(1×1)パターンは、硫化処理した GaAs(001)¹⁵⁾、(111)¹²⁾、GaP(001)¹⁶⁾ および InP(001)¹⁷⁾ 表面においても現れることが報告されている。しかし、これは規則性のよい表面構造を反映したものではなく、表面直下のバルク構造に起因するものと考えられている。また GaAs(111)表面の場合、S の吸着したディフューズな(1×1)パターンはアニール温度の上昇によって(111)A および(111)B のいずれにおいても明瞭な(1×1)構造に変化する。InAs の場合、(111)B 表面においては GaAs 表面の結果と一致するが、(111)A 表面において見られる(2×2)構造は、GaAs のみならず他の硫化処理した III-V 族化合物半導体表面においても報告されていない。380°Cでアニールした InAs(111)A 表面においては、S 以外の不純物成分は検出されていないことと、S 脱離後の表面とは LEED スポットの強度が異なることから、その(2×2)構造は S の吸着によってもたらされたものであると考えられる。

3.3.4 (111)A-(2×2)-S 表面における非占有電子状態

硫化処理後 360°Cでアニールした(111)A-(2×2)-S 表面 (b) と 440 °Cでアニールした S 脱離後の (111)A-(2×2) 清浄表面 (a)における IPES スペクトル、およびその差スペクトル (c:a-b)を Fig. 3.6 に示す。差スペクトルにおいて、Fermi 準位より上の 3.2 eV、および 1.6 と 4.6 eV のところでそれぞれ負および正のピークが現れている。すなわち、3.2 eV (1.6 および 4.6 eV) における状態密度 (DOS) は清浄表面よりも硫化処理表面において大きい (小さい) ことを示している。

清浄および H₂S 処理 InP(001)表面の IPES スペクトルにおいては、In の空のダングリングボンドの状態および S 3p と In 5p の混成軌道に帰属されるピークがそれ

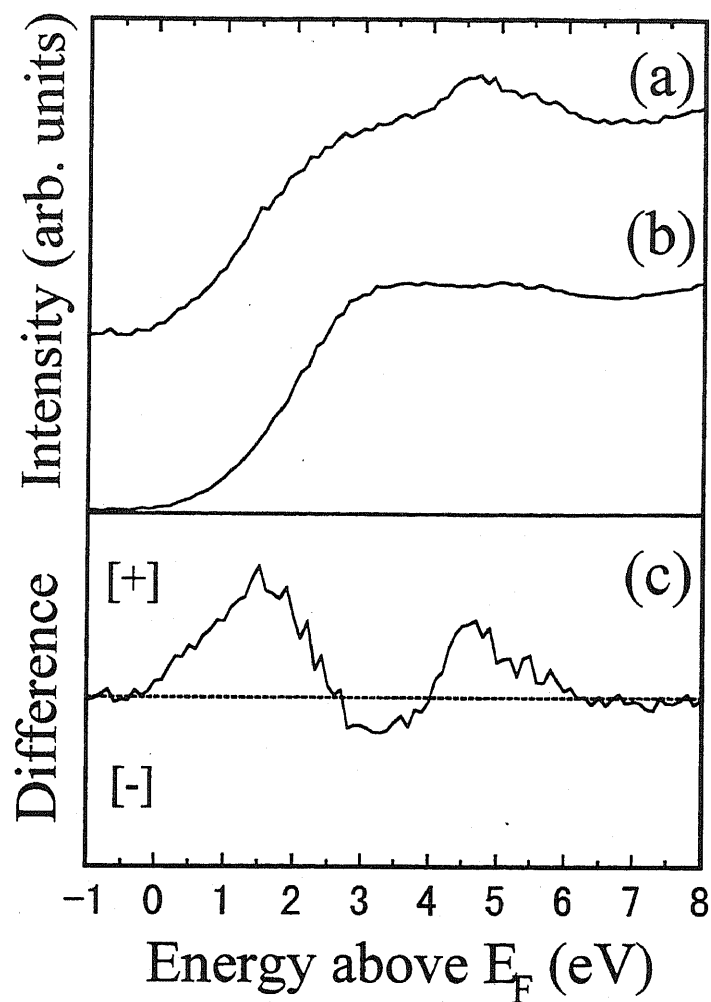


Fig. 3.6 IPES spectra for the (111)A surfaces with the clean (2x2) (annealed at 440 °C) (a) and sulfur-adsorbed (2x2) (annealed at 360 °C) (b) structures. The difference spectrum is also shown for clarity (c:a-b).

ぞれ Fermi 準位より上の 1.5 および 約 2~4 eV に現れている¹⁷⁾。InAs(110)表面において、In の空のダングリングボンドの状態は価電子帯上端(VBM)のおよそ 1~2 eV 上に位置することが状態密度の計算結果から示唆されている¹⁸⁾。これらの結果から類推すると、Fig. 6(c)の差スペクトルにおける 3.2 eV の負のピークおよび 1.6 eV の正のピークはそれぞれ S と In の混成軌道および In の空のダングリングボンドの状態に対応すると考えられる。また、4.6 eV における正のピークは In のバックボンドに由来する

非占有状態に帰属できる¹⁹⁾。硫化処理(2×2)-S 表面における 1.6 eV のバンドの DOS が清浄(2×2)表面に比べて減少していることから、(2×2)-S 表面においては In の空のダングリングボンドの少なくとも一部が S の吸着によって消失していることが示唆される。

3.3.5 (111)B-(1×1)-S 表面における価電子状態

Fig. 3.7 に 硫化処理後 380°C でアニールした(111)B-(1×1)-S 表面 (a) と S 脱離後の 清浄(1×1)表面 (b) における UPS スペクトルを示す。S 脱離後の清浄表面におけ

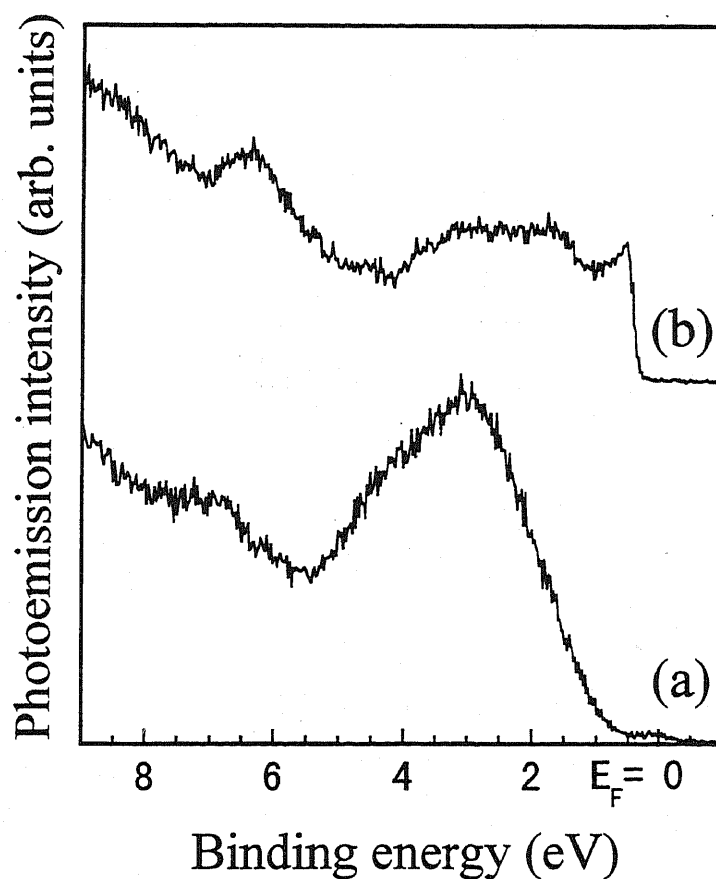


Fig. 3.7 UPS spectra for the (111)B surface with the sulfur-adsorbed (1x1) (annealed at 380 °C) (a) and clean (1x1) (annealed at 440 °C) (b) structures.

るスペクトルは、IBA 処理した InAs(111)B 表面におけるスペクトル¹⁴⁾と極めて類似している。(b)において Fermi 準位以下 0.6 eV のところに現れているピークは清浄(1×1)表面における表面第 1 層の As の占有ダングリングボンドの状態に帰属される¹⁴⁾。硫化処理(1×1)-S 表面においては約 3 eV にブロードなピークが強く現れている。このピークは S 原子の S 3p 軌道に由来すると考えられる。清浄表面において現れている 0.6 eV のピークが (a)においては現れていないことから、硫化処理(1×1)-S 表面においては表面 As のダングリングボンドがほとんど存在しないことを示唆している。340°C 以上でアニールした硫化処理表面において As-S 成分が存在しないことから (Fig. 3.3), この As のダングリングボンドは S 原子によって‘終端化’されたのではなく, S と As の置換によって消失したと考えられる。

3.3.6 (111)A-(2×2)-S および(111)B-(1×1)-S 表面における In の化学状態

硫化処理 (111)A-(2×2)-S および(111)B-(1×1)-S 表面における In の化学状態を XPS よりもさらに表面敏感かつ高分解能で調べるため、He II 線を用いて In 4d スペクトルを測定した。Fig. 3.8 は (111)A-(2×2)-S (a)および(111)B-(1×1)-S (c)表面と、それぞれの S 脱離後の (2×2) (b)および(1×1) (d) 清浄表面における In 4d スペクトルである。(111)A-(2×2)-S 表面においてはバルク成分 (B)の両側に、BE がそれぞれ 0.46 eV (S_1) および -0.58 eV (S_2) だけシフトした成分が現れている。しかしながら、S 脱離後の清浄表面においてはこれら 2 つの成分は消失しており、バルク成分より 0.28 eV だけ高 BE 側にシフトした別の成分 (S_3) が新たに現れている。一方、(111)B-(1×1)-S 表面においてはバルク成分と S_1 が現れているが、 S_2 は現れていない。清浄な(111)B-(1×1)表面においてはバルク成分のみが現れている。バルク成分はいずれの S 吸着表面においても S 脱離後の表面に比べて約 0.2 eV だけ高 BE 側にシフトしている。

(111)A および(111)B のいずれの S 吸着表面においても現れている S_1 成分は、清浄表面においては現れていないことと In 3d_{5/2} XPS スペクトルにおける In-S 成分とバルク成分からのシフト(0.6 eV)がほぼ同程度であることから、S と結合した In に帰属できる。S 脱離後の(111)A-(2×2)表面において現れている S_3 は、IBA 処理により作

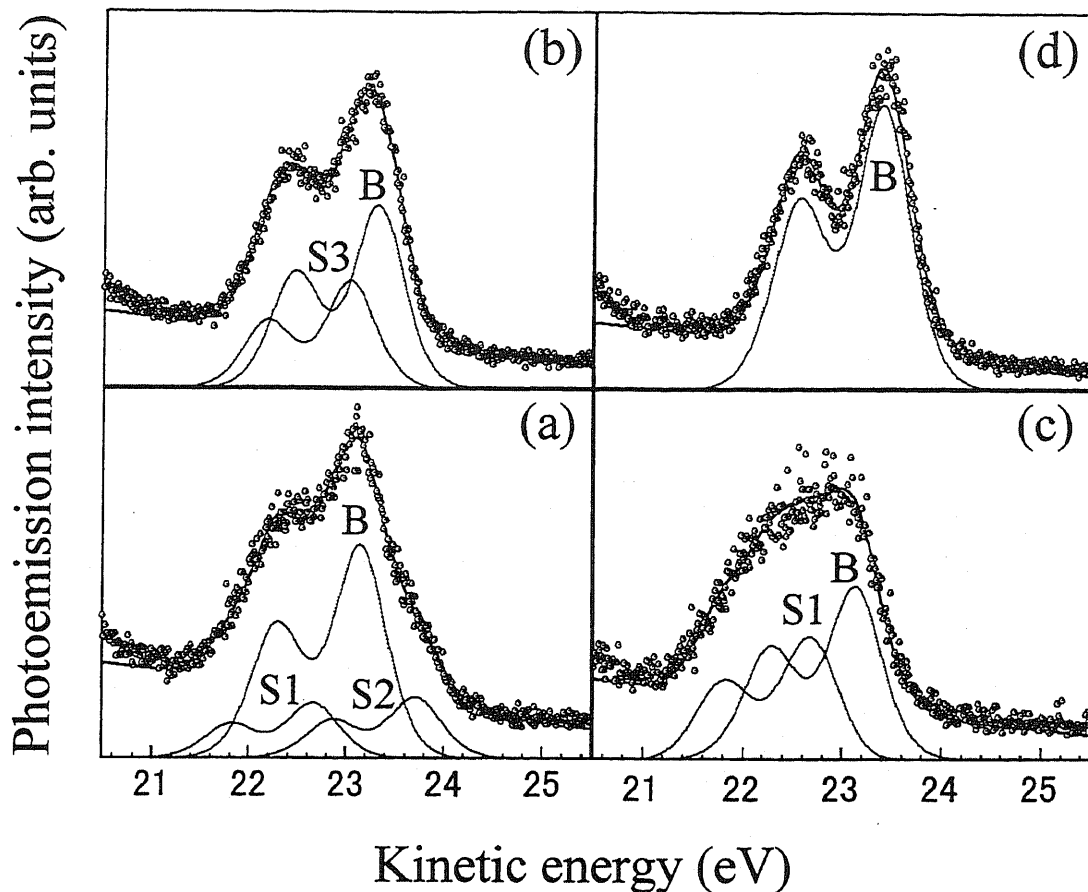


Fig. 3.8 In 4d spectra for sulfur-treated (111)A (a,b) and (111)B (c,d) surfaces. The surfaces were annealed at 360 (c), 380 (a), and 440 (b,d) °C. Sulfur has already been desorbed at 440 °C from the surfaces, resulting in the clean (2x2) and (1x1) surfaces for (b) and (d), respectively.

製した InAs(111)A-(2×2)清浄表面においても現れており、表面第 2 層の As に三配位で結合した第 1 層の In 原子に帰属されている³⁾。S 吸着(111)A 表面においてのみ現れる S₂ 成分は S 脱離後の表面においては消失していることから、As の優先的熱脱離に伴って表面に析出した金属状態の In に対応するとは考え難い。InP (001)-(4×2)表面においては -0.5 ~ -0.9 eV だけ低 BE 側に現れるピークを In ダイマーおよび表面に析出した金属状態の

In に帰属している²⁰⁾。GaAs (001)表面においても低 BE 側にシフトした Ga 3d 表面成分の存在が確認されている²¹⁾。S₂ 成分は硫化処理(111)A-(2×2)-S 表面に特有な In の化学状態に対応すると考えられる。清浄表面に対する S 吸着表面におけるバルク成分の高 BE 側へのシフトは、電荷蓄積層を有する n-InAs 表面の下方へのバンドの曲りの増加を表わしている。このバンドの曲りの増加の影響は Fig. 3.6 および 3.7 の S 吸着表面における IPES および UPS スペクトルにおいてもスペクトルのシフトとして現れている。しかしながら、硫化処理による伝導帯下端 (CBM) および価電子帯上端 (VBM) エッジ付近の非占有および占有ダングリングボンドの DOS の減少により、そのシフトは不明瞭である。この様な BE シフトはセレン処理を行った InAs(001)表面においても報告されている ($\Delta BE = +0.4 \text{ eV}$)²²⁾。硫化処理によるバンドの曲りの増加は、n-InAs(111)清浄表面において CBM から約 0.2 eV だけ上の Fermi 準位のピンニング²³⁾が硫化処理によって解除されていないことを示している。

3.3.7 (111)A-(2×2)-S および(111)B-(1×1)-S 表面構造の考察

硫化処理した(111)A-(2×2)-S および(111)B-(1×1)-S 表面における S 原子の被覆率を次の方法に従って求める。すなわち、In 3d_{5/2} 光電子の非弾性平均自由行程 (IMFP) を $\lambda = 32 \text{ \AA}$ とし、In 3d_{5/2} のバルク成分および In-S 成分に対する光イオン化断面積がほとんど等しいと仮定すると、In 3d_{5/2} の光電子強度 I は次の様に表わすことができる²⁴⁾。

$$I = I_0 \sum_n \exp\left(\frac{-nd}{\lambda \cos \theta}\right) \quad (3.1)$$

ここで、I₀ は第 1 In 原子層からの光電子強度、n は In 原子層の数、d は In 原子層間の距離 [InAs(111)において 3.5 Å]、および θ は光電子取り出し角 (80°) である。(3.1)式より、InAs(111)表面においては $I = 2.1I_0$ の関係が得られる。(111)A-(2×2)-S および(111)B-(1×1)-S 表面において、S は In とのみ結合しているため、第 1 In 原子層における S と結合した In の占める割合を求めることにより、S 原子の表面被覆率を見積もることができる。すなわち、410 および 420°C でアニールした硫化処理表面に

における In $3d_{5/2}$ スペクトル [Fig. 3.2(c)および(g)]において In-S 成分の全 In $3d_{5/2}$ 光電子強度に対する割合はそれぞれ 0.09 および 0.22 であるので, (111)A-(2×2)-S および (111)B-(1×1)-S 表面における S 原子の被覆率はそれぞれ約 0.2 および 0.5ML と見積もられる。

硫化処理した GaAs(111)B 表面において S 原子は As サイトを置換していると考えられている²⁵⁾。GaAs(111)B-(1×1)-S 表面においては, VBM から 161.5 eV のところに三配位または四配位の As サイトを置換したと考えられる S 2p ピークが現れている¹²⁾。三配位および四配位の As サイトを置換した S に対応する S 2p の BE の差は小さいと考えられており, このピークをそれぞれの化学状態に分離することはできない。Fig. 3.4 に示したように, 420°Cにてアニールした硫化処理 InAs (111)B 表面においては 161.6 eV にシャープな S 2p ダブルレットピークが現れており, 硫化処理 GaAs(111)B-(1×1)-S 表面の結果と一致している。このことと, Fig. 3.7 の価電子状態解析の結果より, 硫化処理 (111)B-(1×1)-S 表面における S 原子は少なくとも表面第1層の三配位の As 原子, もしくはさらにそれよりも深いバルクサイトの As 原子をも一部置換していると考えられる。また, この表面における S 原子の被覆率は 0.5 ML 程度であるので, S 原子はこの表面における第1層の As サイトの全てを置換していないと考えられる。

一方, 硫化処理した GaAs(111)A-(1×1)-S 表面においては, 2つの S 2p 成分が 161.5 および 160.8 eV に現れている¹²⁾。前者はバルクの As サイトを置換した S に, 後者は表面第1層の Ga に吸着した S にそれぞれ帰属されている。しかしながら, 410°Cでアニールした (111)A-(2×2)-S 表面においては 420°Cでアニールした(111)B-(1×1)-S 表面と同様, シャープな S 2p ダブルレットピークが 161.6 eV に1つ現れているのみである。このことから, 硫化処理 InAs(111)A-(2×2)-S 表面においては S 原子は, 硫化処理 InAs(111)B-(1×1)-S および GaAs(111)B-(1×1)-S 表面と同様に三配位または四配位サイトを占めていると考えられる。Ⅲ-V族化合物半導体(111)A 表面の(2×2)構造としては Vacancy-Buckling (VB)モデルが知られている²⁶⁾。この構造は IBA 処理により作製した清浄な InAs(111)A-(2×2)表面構造としても妥当であると考えられており⁸⁾, S 脱離後の(111)A-(2×2)表面もこのモデルが当てはまると考えられる。しかし, 硫

硫化処理 (111)A-(2×2)-S 表面の構造として、VB モデルにおける第 2 層アニオンサイトの一部を S が置換したものを仮定すると、低 BE にシフトした In 4d ピークの存在を説明できない。(111)A-(2×2)-S 表面構造については第 4 章においてさらに詳しく解析する。

3.4 結言

本章において述べたことを以下にまとめる。

(1) 硫化処理による酸化抑制効果

InAs(111)A 表面を $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液を用いて硫化処理を行うことにより、In および As の酸化が抑制されることを確認した。

(2) 硫化処理表面の規則構造と原子の化学状態およびそのアニールによる変化

硫化処理後の(111)A 表面を 380°C でアニールすることにより、III-V 族化合物半導体表面の構造として初めて(2×2)-S 表面が現れることが判明した。一方、硫化処理(111)B 表面においては(1×1)表面のみが現れる。いずれの表面においても 440°C までアニールすると S は表面から完全に脱離し、(111)A においては(2×2)、(111)B においては(1×1)清浄表面がそれぞれ現れる。S は、硫化処理(111)A および 340°C 以上でアニールした(111)B 表面においては In とのみ結合しているが、硫化処理後および 340°C 未満でアニールした(111)B 表面においては In および As の両方と結合している。

(3) (111)A-(2×2)-S および(111)B-(1×1)-S 表面の電子状態

硫化処理(111)A-(2×2)-S および(111)B-(1×1)-S 表面においてはそれぞれの清浄表面と比較して非占有および占有ダングリングボンドが減少することが IPES および UPS スペクトルより示された。しかしながら、いずれの表面においても清浄表面と比較して下方へのバンドの曲りが約 0.2 eV だけ増加していることが In 4d スペクトルより判明した。

(4) (111)A-(2×2)-S および(111)B-(1×1)-S 表面の構造

S は, (111)A-(2×2)-S および(111)B-(1×1)-S のいずれの表面においても三配位または四配位で In と結合していることが S 2p スペクトルより示唆された。(111)B-(1×1)-S 表面の構造は S 原子により表面の As サイトが置換されたものと考えられるが, (111)A-(2×2)-S 表面の構造は In 4d スペクトルにおける低 BE 成分が存在することから, 単純な S と As の置換だけでは説明できない。

参考文献

- 1) H.Oigawa, J.Fan, Y.Nannichi, H.Sugahara, and M.Oshima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L322 (1991).
- 2) Y.Fukuda, Y.Suzuki, N.Sanada, M.Shimomura, and S.Masuda, *Phys. Rev. B* **56**, 1084 (1997).
- 3) M.Katayama, M.Aono, H.Oigawa, Y.Nannichi, H.Sugawara, and M.Oshima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L786 (1991).
- 4) E.B.Novikov, and E.I.Chaikina, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **315**, 189 (1993).
- 5) S.Ichikawa, N.Sanada, N.Utsumi, and Y.Fukuda, *J. Appl. Phys.* **85**, 4658 (1998).
- 6) R.O.Ansell, T.Dickinson, A.F.Povey, and P.M.A.Sherwood, *J. Electroanal. Chem.*, **98**, 79 (1979).
- 7) D.M.Poirier, and J.H.Weaver, *Surface Science Spectra* **2**, 224 (1994).
- 8) L.Ö.Olsson, L.Ilver, J.Kanski, P.-O.Nilsson, C.B.M.Andersson, U.O.Karlsson, and M.C.Håkansson, *Phys. Rev. B* **53**, 4734 (1996).
- 9) Y.Fukuda, Y.Suzuki, N.Sanada, S.Sasaki, and T.Ohsawa, *J. Appl. Phys.* **76**, 3059 (1994).
- 10) K.Rajesh, L.J.Huang, W.M.Lau, R.Bruce, S.Ingre, and D.Landheer, *J. Appl. Phys.*

- 81, 3304 (1997).
- 11) T.Scimeca, Y.Muramatsu, M.Oshima, H.Oigawa, and Y.Nannichi, Phys. Rev. B 44, 12927 (1991).
 - 12) B.Murphy, P.Moriarty, L.Roberts, T.Cafolla, G.Hughes, L.Koenders, and P.Bailey, Surf. Sci. 317, 73 (1994).
 - 13) J.Moulder, W.F.Stickle, E.Bobol, and K.Bomben , *Handbook of x-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer, (1992).
 - 14) C.B.M.Andersson, U.O.Karlsson, M.C.Håkansson, L.Ö.Olsson, L.Ilver, J.Kanski, P.-O.Nilsson, and P.E.S.Persson, Surf. Sci. 307-309, 885 (1994).
 - 15) P.Moriarty, B.Murphy, L.Roberts, A.A.Caffola, G.Hughes, L.Koenders, and P.Bailey, Phys. Rev. B 50, 14237 (1994).
 - 16) Y.Fukuda, N.Sanada, M.Kuroda, and Y.Suzuki, Appl. Phys. Lett. 61, 955 (1992).
 - 17) M.Shimomura, K.Naka, N.Sanada, Y.Suzuki, Y.Fukuda, and P.J.Møller, J. Appl. Phys. 79, 1 (1996).
 - 18) J.L.Alves, J.Hebenstreit, and M.Sceffler, Phys. Rev. B 44, 6188 (1991).
 - 19) Y.Fukuda, M.Shimomura, N.Sanada, and N.Nagoshi, J. Appl. Phys. 76, 3632 (1994).
 - 20) J.Woll, Th.Allinger, V.Polyakov, J.A.Schaefer, A.Goldmann, and W.Erfurth, Surf. Sci. 315, 294 (1994).
 - 21) G.Le Lay, D.Mao, A.Kahn, Y.Hwu, and G.Margaritondo, Phys. Rev. B 43, 14301 (1991).
 - 22) Y.Watanabe, and F.Maeda, Appl. Surf. Sci., 117/118, 735 (1997).
 - 23) L.Ö.Olsson, C.B.M.Andersson, M.C.Håkansson, J.Kanski, L.Ilver, and U.O.Karlsson, Phys. Rev. Lett. 76, 3626 (1996).
 - 24) Y.Tao, A.Yeon, E.Sacher, Z.H.Lu, and M.J.Graham, Appl. Phys.Lett. 60, 2669 (1992).

- 25) M.Sugiyama, S.Maeyama, and M.Oshima, Phys. Rev. B 48, 11037 (1993).
- 26) 例えば S.Y.Tong, G.Xu, and W.N.Mei, Phys. Rev. Lett. 52, 1693 (1984) ; D.J.Chadi, Phys. Rev. Lett. 52, 1911 (1984).

第4章 硫化処理 InAs(111)A-(2×2)-S 表面の構造と価電子状態

4.1 緒言

前章においては、InAs(111)A および(111)B に対する硫化処理の効果、硫化処理表面の規則構造、原子の化学状態、電子状態、およびそれらのアニールによる変化について述べた。そこでは、硫化処理後の(111)B 基板をアニールすることによって現れる(1×1)-S 表面の構造が S 原子の表面 As サイトの置換によって説明できることが示された。同様な処理により現れる硫化処理(111)A-(2×2)-S 表面においては、三配位または四配位の S 原子が In とのみ結合していること、および In の空のダングリングボンドが清浄(2×2)表面と比較して減少していることが明らかとなったものの、(2×2)の規則性を示す S 吸着表面の原子配列と価電子状態は不明のままである。

表面構造の解析には走査トンネル電子顕微鏡 (STM)、X 線光電子回折法 (XPD) およびシンクロトン放射光電子分光法 (SRPES)が有効である。STM は原子レベルの分解能で表面の局所状態密度 (LDOS) の分布を直接測定することができ、これまでも、 H_2S 処理した GaP(001)¹⁾および InP(001)²⁾表面の原子分解能像が得られている。また、XPD は特定の原子周辺の原子配列に関する実空間の情報を直接与える手法であり、異種原子の吸着した表面の構造解析に極めて有力である。XPD により、 $(NH_4)_2S_x$ 処理した GaAs(001)表面³⁾ および InP(001)-(2x1)表面⁴⁾における S 原子の占有サイトが調べられている。さらに、運動学的な一回散乱近似を用いた計算^{5,6)}により、異種原子の吸着した表面構造を高い精度で決定することができる^{7,8)}。SRPES においては励起光のエネルギーを任意に選ぶことができるので、内殻光電子を最も表面敏感な条件で測定することができる。従って、X 線や He II 線を用いた PES よりも表面内殻準位シフト (SCLS) を詳細かつ高感度に調べることができる。SRPES で得た内殻スペクトルと STM および XPD の測定結果を併せて解析することにより、表面構造を正確に知ることができる。

また SR を励起光に用いて角度分解光電子分光法 (ARPES)を行うことにより、表面の価電子バンドの分散を高感度かつ詳細に調べることができる。InAs(111)A-(2×2)清浄表面の価電子状態は Olsson ら^{9,10)}によって詳細に調べられているが、InAs の硫化処理表面における価電子状態は未だに不明である。硫化処理 InAs(111)A-(2×2)-S 表面における価電子状態を調べることは、このパッシベートされた表面の半導体特性を知る上で重要であるとともに、この表面で測定された STM 像の解析の大きな手がかりとなる。

本章においては、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理とアニールにより出現する InAs(111)A-(2×2)-S 表面の構造を STM, XPD および SRPES を用いて解析した結果について述べる¹¹⁾。また、ARPES により(2×2)-S 表面の価電子状態の分散を調べる。そして、これらの解析結果と第3章で明らかとなった事項を踏まえ、(111)A-(2×2)-S 表面に対する構造モデルを提案する。

4.2 実験

試料には、前章で述べた $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理 InAs(111)A 表面を用いた。試料を約 380°C でアニールすることにより(111)A-(2×2)-S 表面を得た。ARPES においては参照のため、(2×2)-S 表面を約 400°C 以上でアニールすることによって吸着 S を熱脱離させた清浄(2×2)表面も測定した。

STM 像は-1.4 および+1.5 V の2つの異なる試料バイアス(V_s)で測定した。2つの像の位置は、両方の像に存在するコンタミネーション粒を用いた‘マスク合わせ’により一対一に対応させた。STM 観察に用いた試料の $[\bar{1}\bar{1}2]$ と $[112]$ 方向、すなわち、(111)A 表面における In のバックボンド方向と反バックボンド方向の区別は行わなかった。STM は表面原子を観察するだけでなく、表面粗さの測定にも用いた。表面粗さの測定は、試料表面上の任意の2~3 個所において 50 nm×50 nm の STM 像を測定することにより行った。この STM 像の各測定ポイントにおける高さの標準偏差を算出し、これを測定個所間で平均した値を表面粗さと定義した。

XPD は ADES400 複合表面分析装置にて測定した。励起源には Mg K α 線を用

い, S 2s および As 3d 光電子をそれぞれ検出した。S 2p は As 3p 光電子の非弾性バックグラウンドの重畳の影響が大きいため, 検出しなかった。XPD 測定における方位角 ϕ は As 3d の XPD パターンから $[\bar{1}\bar{1}2]$ (または $[\bar{1}2\bar{1}]$, $[2\bar{1}\bar{1}]$) 方向を特定し, これを基準 ($\phi = 0^\circ$) と定めた。

SRPES による In 4d および As 3d スペクトルの測定にはそれぞれ 80 および 100 eV の光を用いた。In 4d および As 3d の内殻スペクトルのカーブフィッティングは Voigt 関数の近似関数¹²⁾を用いて以下の条件で行った。In 4d (As 3d) スペクトルにおける Lorentzian 幅および Gaussian 幅はそれぞれ 0.20 (0.075) および 0.40 (0.50) eV に固定した。In 4d スペクトルにおけるスピン軌道分裂幅 (SOS) は異なるピーク成分の間で可変値を用いた。In 4d および As 3d の Branching ratio (BR) は光電子回折の影響を考慮して, 異なるピーク成分および異なる光電子取り出し角において可変とした。

ARPES には 21.2 -34 eV の SR を使い, ΓM ($[\bar{1}\bar{1}2]$ または $[\bar{1}2\bar{1}]$, $[2\bar{1}\bar{1}]$ 方向), $\Gamma M'$ ($[\bar{2}11]$ または $[1\bar{1}2]$, $[1\bar{2}1]$ 方向), および ΓK ($[\bar{1}01]$ または $[01\bar{1}]$, $[1\bar{1}0]$ 方向) の 3 つの異なる方位において光電子取り出し角 θ を変えることによって行った。光電子は励起光の電場ベクトルに平行な面内において検出した。

4.3 結果と考察

4.3.1 SRPES による In および As の化学状態解析

Fig. 4.1 は光電子取り出し角 80° (a) および 0° (b) で測定した (2×2) -S 表面における In 4d スペクトルである。いずれの取り出し角においてもスペクトルはバルク成分 (B) と, それよりも高 BE 側にそれぞれ $+0.58$ および $+0.30$ eV だけシフトした SS1 および SS2, そして低 BE 側に -0.60 eV シフトした SS3 の 4 つのダブルレット成分が現れている。Table 4.1 に In 4d スペクトルにおける 4 つの成分のバルク成分に対する相対強度を, カーブフィッティングパラメーターとともに示す。大きな取り出し角においては, SS1, SS2, および SS3 のいずれの強度も増加しており, これらが表面に局在した成分であることを示している。

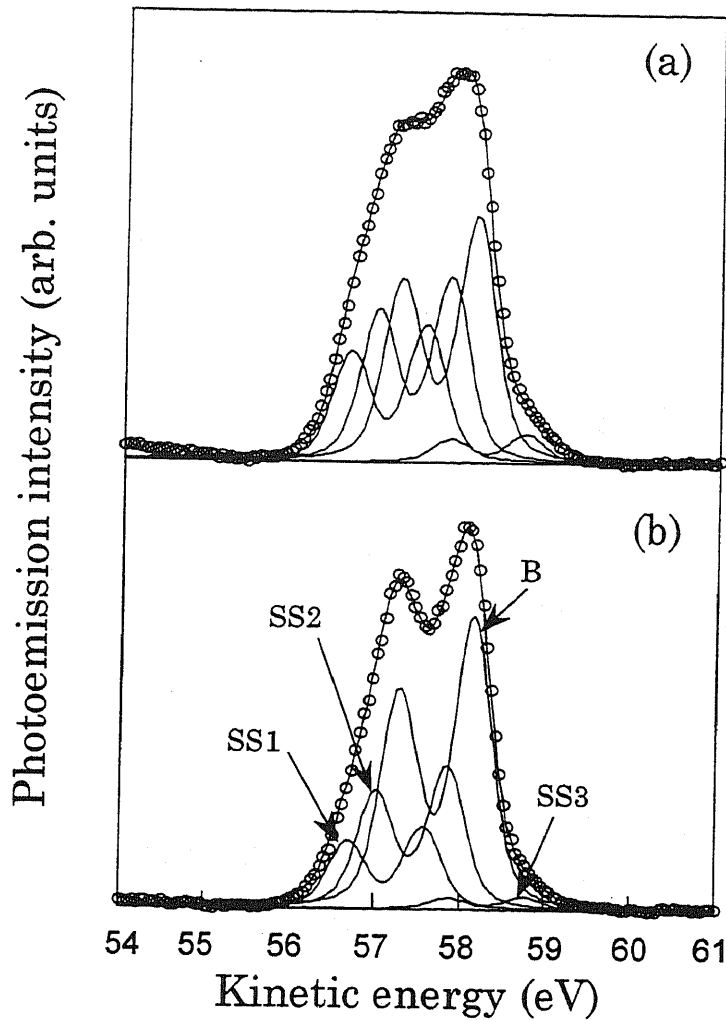


Fig. 4.1 In 4d spectra for sulfur-adsorbed (111)A-(2x2)-S surfaces measured at detection angles of 80 (a) and 0 (b) degree off the normal to the surface. The spectra were measured at the photon energy, 80 eV.

SS3はHe II線(40.8 eV)で測定した(2x2)-S表面のIn 4dスペクトルにおいても現れており(第3章, Fig. 3.8におけるS2), 硫化処理InAs(111)A-(2x2)-S表面に固有のInに対応すると考えられている。しかしながら, SS3の強度は大きな光電子取り出し角で検出しても高々バルク成分の10%程度であり, 本測定におけるIn 4d光電子の非弾性平均自由行程(IMFP)が約0.7 nmと小さいことを考慮すると, このピークを(2x2)-S表面を構成する主なIn原子に帰属することはできない。SS3は表面の欠陥のような規則性のない構造におけるIn原

Table 4.1 The curve fitting parameters for In 4d spectra

Component		B	SS1	SS2	SS3
Relative intensity	$\theta = 0^\circ$	1	0.27	0.46	0.04
	$\theta = 80^\circ$	1	0.53	0.71	0.11
Branching ratio	$\theta = 0^\circ$	1.36	1.23	1.23	1.17
	$\theta = 80^\circ$	1.37	1.26	1.23	1.23
Spin-orbit splitting (eV)		0.87	0.89	0.84	0.89
BE shift (eV)		0	0.58	0.30	-0.60
Lorentzian width (eV)		0.20	0.20	0.20	0.20
Gaussian width (eV)		0.41	0.41	0.41	0.41

子に帰属できるであろう。Fig. 3.8 の S1 ピークの BE シフト値 (+0.46 eV) は Fig. 4.1 の SS1 および SS2 の2つのピークの BE シフトのほぼ中間の値であることと、In 4d SRPES スペクトルにおける分解能および表面敏感性が He II 励起の In 4d スペクトルよりも高いことを考慮すると、SS1 および SS2 ピークは Fig. 3.8 の S1 ピークが2つに分離されたものに対応すると考えられる。

Fig. 4.2 は光電子取り出し角 80° (a) および 0° (b) で測定した As 3d スペクトルである。いずれの光電子取り出し角においても $SOS = 0.69$ eV の1つのダブルレットピークのみが現れており、スペクトルの特徴に取り出し角依存性は見られない。すなわち、As 3d スペクトルにおいてはバルク成分のみが現れており、表面に局在した As に対応する SCLS を見出すことはできない。

4.3.2 STM による表面構造解析

Table 4.2 に異なる温度でアニールした硫化処理 InAs(111)A 表面および S 脱離後の清浄表面における表面粗さを示す。硫化処理後のアニールを行っていない表面および 320°C でアニールした硫化処理表面においては、表面粗さは 1.7-1.8 nm であるが、 370°C でアニールした (2×2) -S 表面においては 0.4 nm にまで急激に減少する。この表

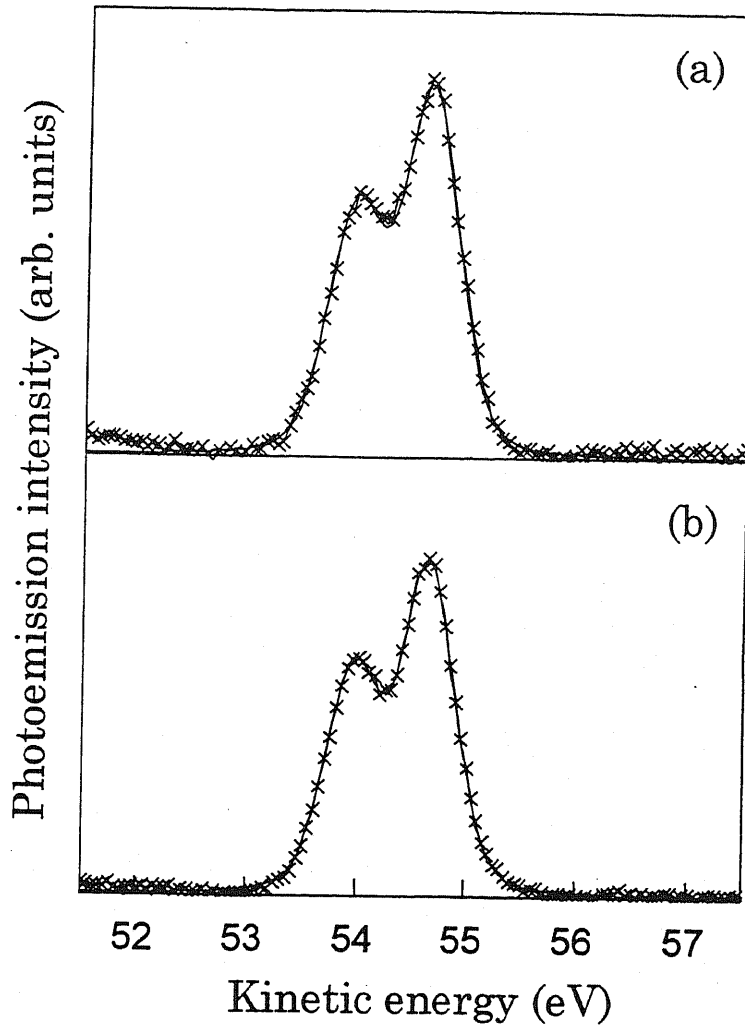


Fig. 4.2 As 3d spectra for sulfur-adsorbed (111)A-(2x2)-S surfaces measured at detection angles of 80 (a) and 0 (b) degree off the normal to the surface. The spectra were measured at the photon energy, 100 eV.

面をさらに 450°C までアニールして S を熱脱離させた後の (2×2) 清浄表面においては、表面粗さが再び増加している。すなわち、硫化処理後の InAs(111)A をアニールして得られる表面の中で、(2×2)-S 表面が最も平坦であることを示している。

Fig. 4.3 (a) に (111)A-(2×2)-S 表面の占有電子状態に対応する STM 像を示す。六角形の各辺が $[1\bar{1}2]$, $[\bar{1}2\bar{1}]$, および $[2\bar{1}\bar{1}]$ 方向に沿ったハニカム状の突起 (protrusion) が現れている。ハニカム構造における $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向に沿った網目と網目の間の距離は約 0.86 nm で

Table 4.2 Surface roughnesses for the sulfur-treated and clean (111)A surfaces.

Surface Structure	S-treated			Clean
	-	Diffused (1x1)	(2x2)	(2x2)
Annealing temperature (°C)	RT	320	370	450
Roughness (nm)	1.73	1.82	0.40	0.86

あり, InAs における{110}格子面間距離の約 2 倍, すなわち(111)A-(2×2)表面の単位胞の大きさに相当する。Fig. 4.4(a)には Fig. 4.3(a)とほぼ同じ場所における非占有電子状態に対応する STM 像を示す。占有状態の像と同じ周期でハニカム状の突起が現れている。占有状態および非占有状態に対応する像におけるハニカム構造の拡大図を Fig. 4.3 (b)および Fig. 4.4 (b)に示す。占有状態に対応する像はハニカムの六角形の各頂点に対応する突起がほぼ同じ高さであるのに対し, 非占有電子状態に対応する像は六角形の頂点のうち 3 つの突起が交互に低くなっている。言い換えると, 占有状態の像においてハニカム構造はほぼ 6 回対称であるのに対し, 非占有状態の像においては 3 回対称である。Fig. 4.3 (a)および Fig. 4.4 (a)において互いに対応する [121] 方向の線分 l-l' (a)および m-m' (b)におけるラインプロファイルを図 4.5 にそれぞれ示す。(b)において, 非占有状態の像における隣り合う突起の高低差は約 0.03nm である。いずれにおいても, ハニカム状の突起の隣り合う頂点の間隔は約 0.6 nm であり, またハニカム構造の網目に対応する凹みの深さは約 0.1 nm である。

占有状態に対応する像においては, Fig. 4.3(a)に矢印で示したように, 六角形の1つの頂点に対応する突起が欠損しているところが上向きの三角形の凹みとしていくつか観察されている。非占有状態に対応する像においてこれらの欠損と一対一に対応する位置を Fig. 4.4 (a)に矢印で示すと, 全てハニカム状の突起の低い方の頂点に対応している。非占有状態に対応する像においては, 欠損(A)および隆起(B)が占有状態の像における欠損 A'および欠損 B'とそれぞれ対応して現れているものの, 占有状態の欠損に対応する全ての位置において必ずしもこれらの欠損や隆起が現れていない。

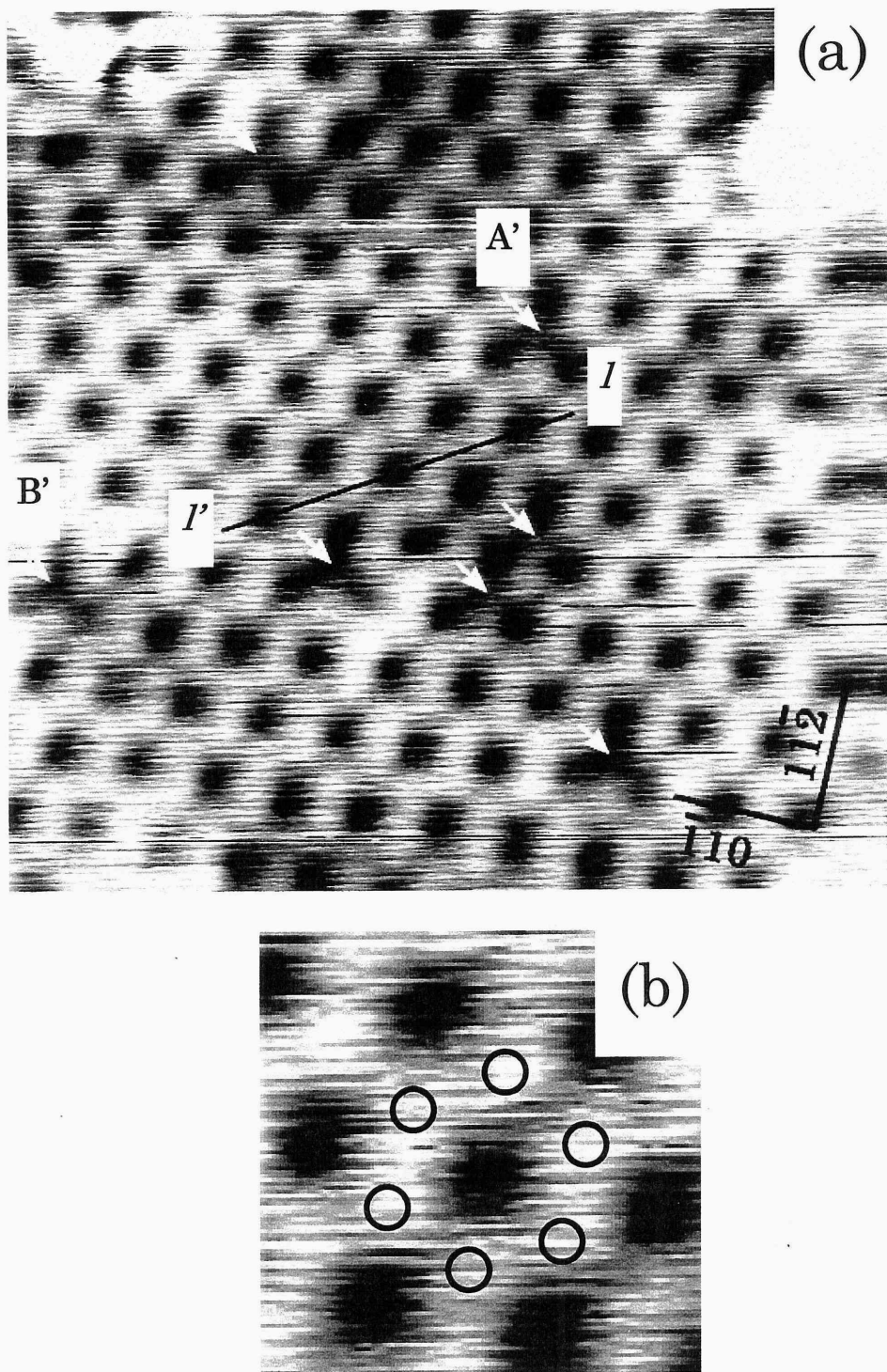


Fig. 4.3 An STM image (a) and the magnified image (b) of the InAs(111)A-(2x2)-S surface measured at a bias voltage of $V_s = -1.4$ V. The image sizes in (a) and (b) are 10 x 10 nm and 2.2 x 2.2 nm, respectively. Arrows in (a) indicate the defects on the surface. Open circles in (b) correspond to the corners of the honeycomb hexagon.

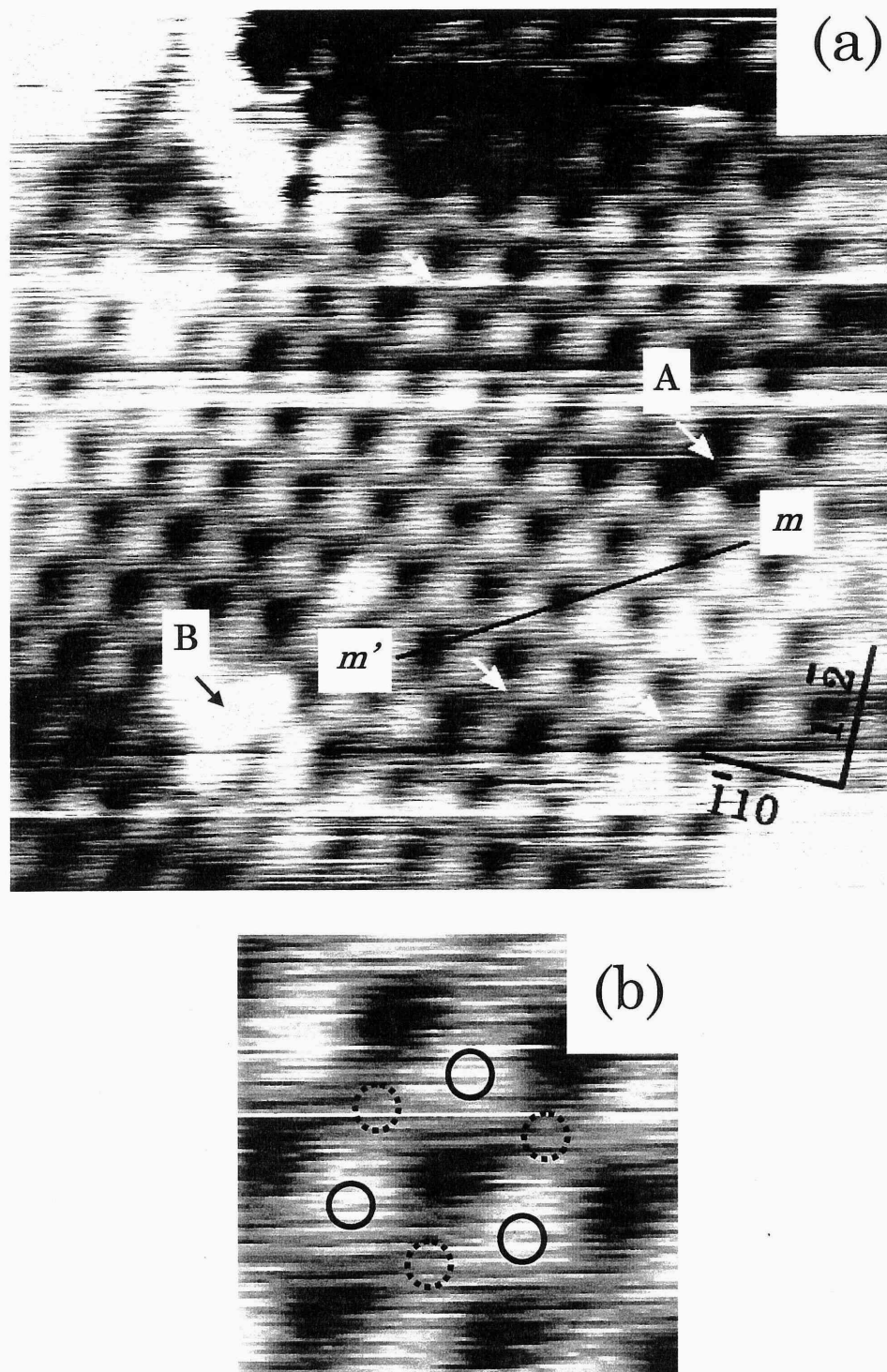


Fig. 4.4 An STM image (a) and the magnified image (b) of the InAs(111)A-(2x2)-S surface measured at a bias voltage of $V_s = +1.5$ V. The image sizes in (a) and (b) are 10 x 10 nm and 2.2 x 2.2 nm, respectively. Arrows in (a) correspond to the defects in Fig. 3(a). Both solid and broken circles in (b) correspond to the corners of the hexagon. The protrusions indicated by the broken circles are located lower than those indicated by solid ones.

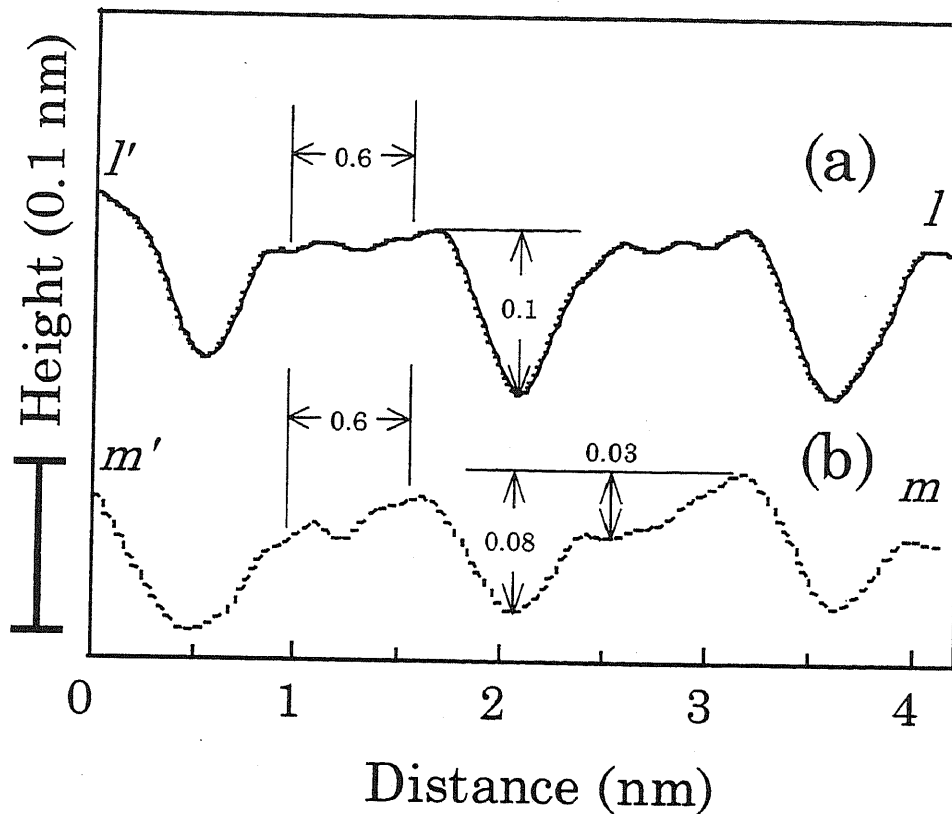


Fig. 4.5 Line profiles along the lines l-l' (a) and m-m' (b) shown in Figs. 4.3 and 4.4, respectively.

4.3.3 XPD による S 原子周囲の原子配列の解析

Fig. 4.6 は方位角 $\phi = 0^\circ$ および 60° において測定した(111)A-(2×2)-S 表面における S 2s XPD 極角パターンである。ここで縦軸は S 2s 光電子強度をバックグラウンド強度で除した値を表わす。 $\phi = 0^\circ$ においては極角 $\theta = 72-81^\circ$ において、 $\phi = 60^\circ$ においては $\theta = 60-69^\circ$ においてそれぞれ強度が大きい。この強度の異方性は S 原子から放出された S 2s 光電子の周囲の原子による前方散乱に起因すると考えられる。 $\phi = 60^\circ$ において、 $\theta = 60-69^\circ$ という視斜角とは言い難い小さな極角において S 2s 光電子強度が増加していることから、(2×2)-S 表面における S 原子は表面第 1 層よりも深いサイトを占めていることが示唆される。

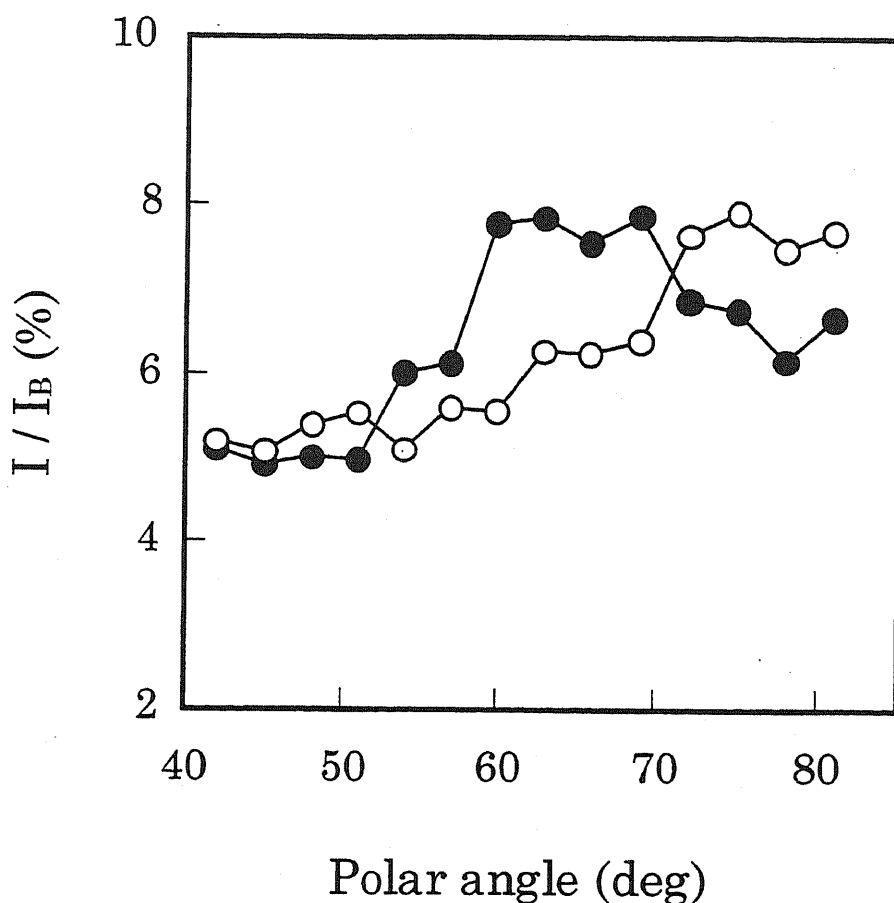


Fig. 4.6 S 2s polar patterns for the sulfur-treated (2x2) surface measured at $\phi = 0^\circ$ (open) and 60° (filled). The photoemission intensity is expressed as relative intensity to the background intensity.

Fig. 4.7 は $\theta = 63^\circ$ (a), 72° (b) および 78° (c) で測定した S 2s と, $\theta = 72^\circ$ で測定した As 3d (d) の XPD 方位角パターンである。縦軸の異方性はそれぞれのパターンにおける光電子の最大強度に対する強度比で表わしている。As 3d XPD パターンにおいては $\phi = 60^\circ$, すなわち $[211]$ (または $[11\bar{2}]$, $[1\bar{2}1]$) 方向に明瞭なピークが現れている。このピークはバルクサイトを占める As 原子から放出された光電子が $[111]$ (または $[11\bar{1}]$, $[1\bar{1}1]$) 方向の最近接 In によって前方散乱されたものに対応する。S 2s XPD パターンにおいては, $\theta = 72$ および 78° においては $\phi = 0^\circ$ 付近に, $\theta = 63^\circ$ においては $\phi = 60^\circ$ 付近にそれぞれ強いピークが現れてい

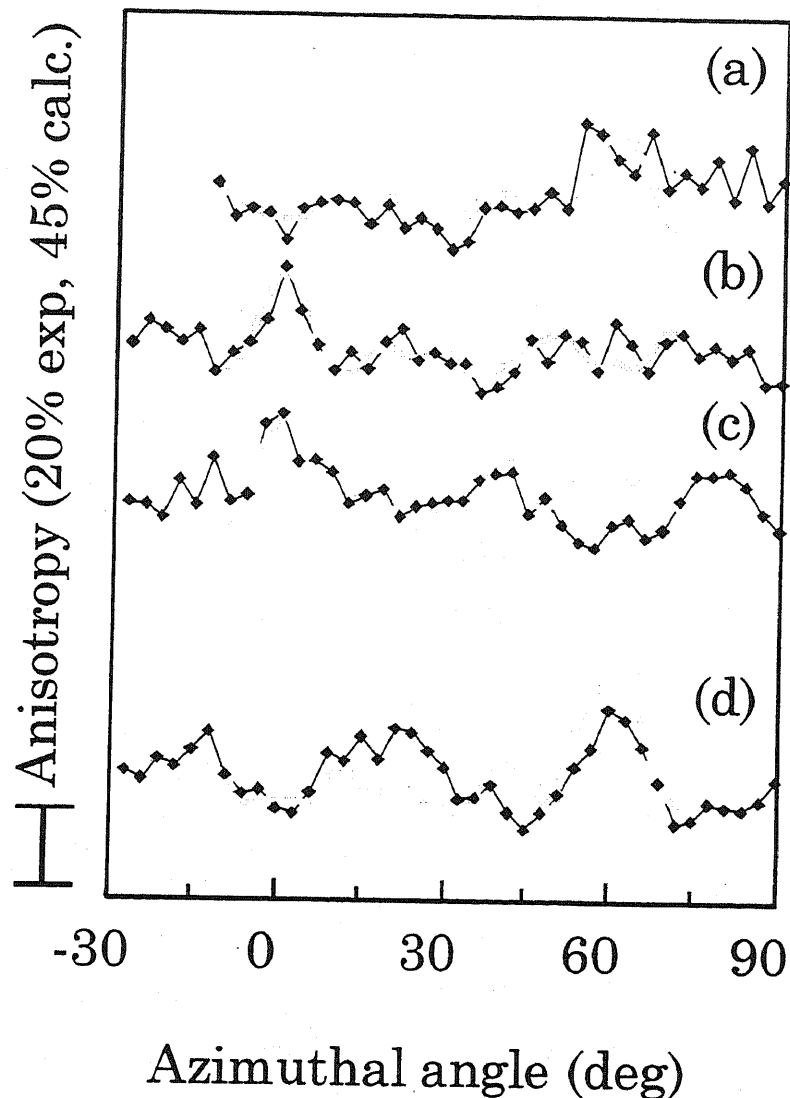


Fig. 4.7 S 2s (a-c) and As 3d (d) azimuthal XPD patterns for the InAs(111)A-(2x2)-S surface. Anisotropy, *i.e.*, relative intensity to the maximum intensity, are plotted as a function of the azimuthal angle ϕ . The patterns measured at $\theta = 63^\circ$ (a), 72° (b,d), and 78° (c) off the normal to the surface, are displayed by dots with solid lines. The patterns calculated using the single scattering procedure are superimposed on the measured ones (shaded lines).

る。この傾向は S 2s 極角パターンと一致する。いずれの極角においても、 $\phi = 0$ または 60° に現れているピークの大きさは As 3d パターンにおける $\phi = 60^\circ$ のピークとほぼ同程度である。

$\theta = 72^\circ$ で測定した S 2s パターンにおいては、同じ極角で測定した As 3d パターンと異なり、 $\phi = 60^\circ$ における強いピークが現れていない。このことは S 原子から $[\bar{1}11]$ (または $[11\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$) 方向に他の原子が近接して存在しないことを示しており、 (2×2) -S 表面における S 原子がバルク中の As の四配位サイトをほとんど占めていないことが示唆される。このことは硫化処理 InAs(111)B 表面 (第 3 章) および硫化処理 GaAs(111)A および (111)B 表面¹³⁾ においてバルク格子の As を置換した S がほとんどまたはかなりの割合で存在することと異なる。

4.3.4 表面構造モデルの提案とその検証

前節までの実験結果を踏まえて、硫化処理(111)A- (2×2) -S 表面の構造モデルを Fig. 4.8 に提案する。このモデルにおいては、表面第 1 層の In 原子と第 2 層の S 原子でハニカム構造が形成されている。ハニカム構造における六角形の一辺の長さは 0.50 nm であり、STM 像とおよそ一致している。 (2×2) 単位胞の中には 3 個の S 原子と 5 個の In 原子および 4 個の As 原子がそれぞれ存在する。第 1 層の In 原子はいずれも第 2 層の S 原子と三配位に結合しており、占有サイトの違いによって In(I) と In(II) の 2 つに分けられる。すなわち、In(I) は第 4 層の As 原子の直上に位置する In 原子、In(II) は第 3 層と第 4 層から形成される InAs 層の穴の直上に位置する In 原子であり、In(II) は In(I) よりも 0.053 nm だけ高く突き出ている。第 2 層の S はさらに第 3 層のバルク格子の In と結合している。In-S 間の結合距離はいずれも 0.27 nm であり、In および S のそれぞれの原子半径 0.144 および 0.102 nm¹⁴⁾ の和よりもやや長い。このモデルのハニカムの網目においては、第 3 層の In が欠損しており、網目の深さは 0.84 nm に達する。

提案されたモデルにおける In の非占有ダングリングボンドの単位胞あたりの総数は 2 個であり、Vacancy-Buckling (VB) モデルで説明される清浄な InAs(111)A- (2×2) 表面における総数 3 個よりも小さい。このことは前章で得られた IPES の結果と対応する。このモデルにおける S 原子は 3 つの In と sp^2 的に結合した三配位のものだけであり、Fig. 4.2 の As 3d スペクトルにおいてバルク成分のみが現れていること、および S 2p XPS スペクトル (第 3 章, Fig. 3.4) において三配位または四配位の S に帰

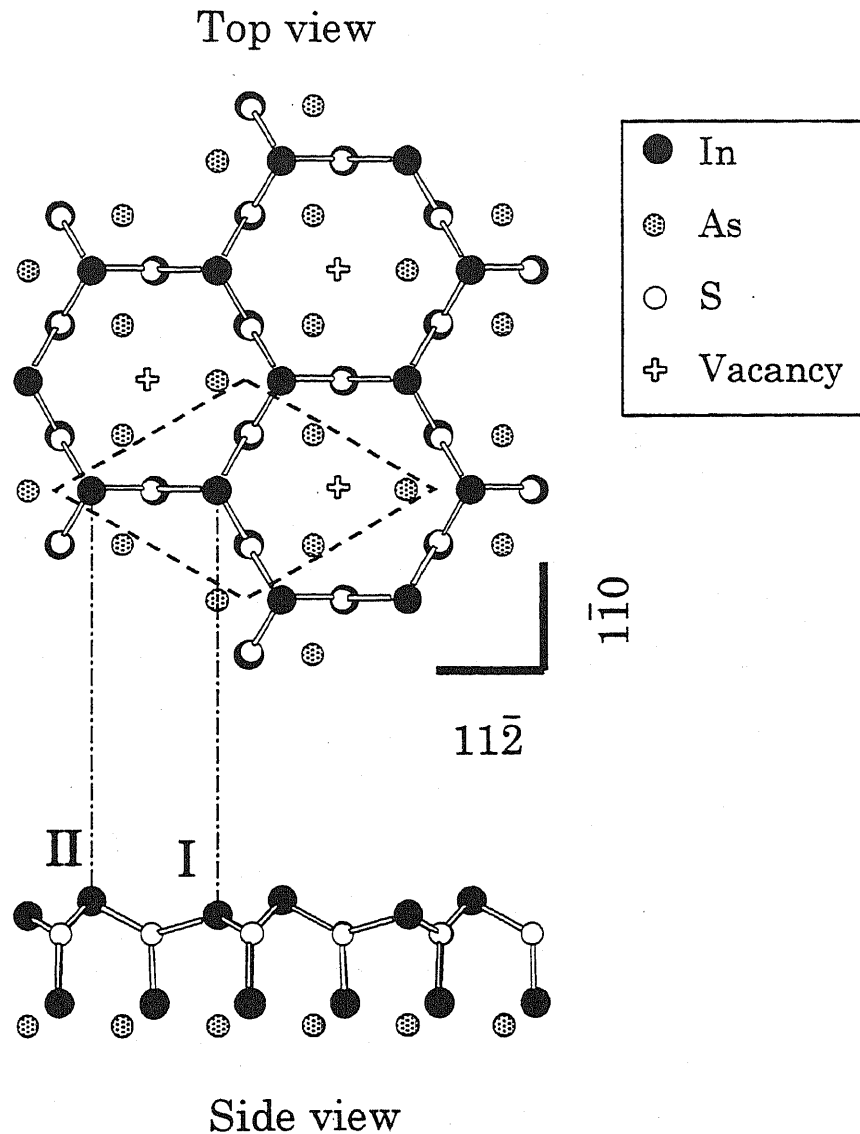


Fig. 4.8 A model for the InAs(111)A-(2x2)-S surface. A broken rhombus corresponds to a (2x2) surface unit cell. The surface is terminated by indium atoms. 'I' corresponds to the In atom located above the As atom in the fourth layer and 'II' to the In atom above the center of an As triangle in the third layer.

属される成分のみが現れていることと対応する。Fig. 4.2 の As 3d スペクトルにおいてはバルク成分のみが現れているのに対し、このモデルにおける As 原子はバルク原子の他にハニカムの穴の In 欠損部周囲に存在する三配位の表面成分が存在する。しかし

ながら、同様に三配位と四配位の As 原子が存在すると考えられる清浄な InAs(111)A-(2×2)表面においてもその As 3d スペクトルにはバルク成分のみが現れていることから⁹⁾, Fig. 4.2 の(2×2)-S 表面における As 3d スペクトルと Fig. 4.8 の表面構造モデルは矛盾しないと考えられる。また、このモデルにおける In の化学状態は第 1 層の 3 つの S と結合したものの、第 3 層において 1 つの S と 3 つの As と結合したものの、およびバルク成分の 3 つが存在する。S の電気陰性度が As よりも大きいことと、清浄(111)A-(2×2)表面における 3 つの As と結合した第 1 層の In に対応する In 4d の SCLS が +0.28 eV⁹⁾であることを考慮すると、第 1 層の In に対応する In 4d 光電子の BE シフトは第 3 層の In に対応する In 4d 光電子の BE よりも大きく、またそのシフト量は +0.3 eV よりも大きいことが示唆される。すなわち、Fig. 4.1 の In 4d スペクトルにおいて +0.58 および +0.30 eV だけ高 BE 側にシフトした SS1 および SS2 の 2 つの成分は、それぞれ提案されたモデルにおける第 1 層および第 3 層の In に帰属できる。

Fig. 4.4 の非占有状態に対応する STM 像においてはハニカム六角形における隣り合う頂点の突起の高さが異なる。この高さの違いはおよそ 0.03 nm であり、提案されたモデルにおける第 1 層の In(I)と In(II)の高低差 0.053 nm に近い。また、非占有状態の像の試料電位は +1.5 V であることと、IPES の結果から、この像は In の非占有ダングリングボンドの状態に対応すると考えられる。すなわち、非占有状態の像は提案されたモデルにおける第 1 層 In の非占有ダングリングボンドの LDOS の等高面を描いていると考えられる。一方、占有状態に対応する像においてはほぼ 6 回対称のハニカム状の突起が明瞭に現れている。この突起は Fermi 準位より 1.4 eV だけ低い表面に局在した占有準位を反映していると考えられる。硫化処理した InAs(111)B-(1×1)表面においては、Fig. 3.7 に示した様に Fermi 準位以下 3 eV のところに表面の S に由来する占有準位が現れている。Fig. 4.3 の占有状態に対応する像におけるハニカム状の突起も表面の S 原子に由来する占有状態に対応していると推測されるが、所々に現れている突起の欠損がハニカムの‘頂点’に対応して現れていることから、占有状態に対応する像における突起は提案されたモデルにおける第 2 層の S 原子の周囲、すなわち六角形の‘辺’の midpoint 上に局在している電子状態に対応しているとは考え難い。むしろ、次節で述べるように、このハニカム状の突起は提案されたモデルにおける第 1 層の In と第 2 層の S との結合軌道に対応していると考えられる。

提案されたモデルにおける第 1 層の In(I)と In(II)の高低差の 1/2 の値は 0.0265 nm と小さいため、この結合軌道に対応する突起は STM 像においてほぼ同じ高さとして現れると考えられる。

占有状態に対応する像においては、所々にハニカムの頂点に対応する突起の欠損が現れている。この欠損は第 4 層の As 原子の直上、すなわち提案されたモデルにおける In(I)に対応する位置において現れている。非占有状態に対応する像における占有状態の欠損に対応する位置においては、場所により Fig. 4.4(a)における欠損 A や隆起 B などが見られるものの、その様な欠損は必ずしも現れていない。このことは、占有状態に対応する像における突起の欠損が In(I)原子の欠損と一対一に対応していないことを示している。占有状態に対応する像における欠損に対応する LDOS の減少は第 4 層の As サイトに由来する欠陥と関連している可能性がある。非占有状態に対応する像に現れている欠損 A は、それと対応する占有状態の像においても欠損 A'が現れていることから、提案されたモデルにおける In(I)原子の欠損で説明できる。一方、隆起 B は、Fig. 4.1 の In4d スペクトルにおいて強度の小さい低 BE 成分 SS3 に対応して、第 1 層 In 原子上に形成された In クラスタに対応する可能性がある。

以上の様に、Fig. 8 の表面構造モデルはこれまでの PES, IPES, および STM の実験結果をほぼ満足する。ここでさらに、提案されたモデルに基づいて計算された S 2s XPD パターンを Fig. 4.7 の実験値に重ねて示す。計算は球面波補正を取り入れた一回散乱近似⁹⁾により行った。また Fig. 4.7 には理想的な(111)A-(1×1)表面をモデルとして同様に計算した As 3d XPD パターンも示した。(2×2)-S 表面において得られた As 3d パターンの計算にバルク構造のみを反映した理想表面モデルを仮定することは運動エネルギー約 1210 eV の As 3d 光電子の IMFP が 4.1 nm¹⁵⁾と大きいことを考慮すると妥当と考えられる。理想表面を仮定したバルク原子の XPD 解析は InP(001)¹⁶⁾および GaP(001)¹⁷⁾表面においても行われている。計算された As 3d パターンにおける $\phi=60^\circ$ のピークは As 3d 光電子の最近接 In 原子による前方散乱に対応し、S 2s パターンにおける $\phi=0$ ($\theta=78$ および 72°) および 60° ($\theta=63^\circ$) のピークは主として S 2s 光電子の In(I)および In(II) による前方散乱にそれぞれ由来する。計算値と実測値との一致の度合いを表わす R 因子¹⁸⁾は、 $\theta=63, 72$ および 78° で測定された S 2s パターンに

対してそれぞれ 0.29, 0.15 および 0.32, $\theta=78^\circ$ で測定された As 3d パターンに対しては 0.38 といずれも小さく, S 2s および As 3d パターンにおける計算値と実測値はほぼ一致している。このことは, すなわち, 提案されたモデルが XPD 解析においても妥当であることを示している。

4.3.5 ARPES による価電子状態解析

Fig. 4.9 に (2×2)-S 表面(a)および S 熱脱離後の清浄(2×2)表面(b)における価電

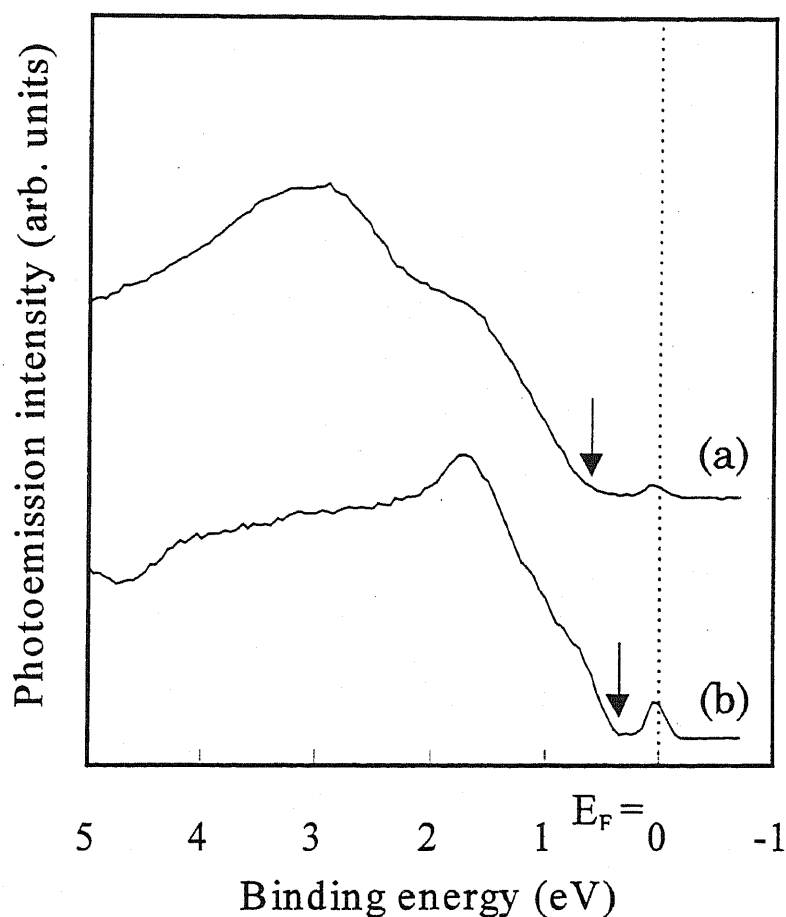


Fig. 4.9 Valence band spectra for the sulfur-adsorbed (a) and clean (b) surfaces at the detection angle of 0° . The spectra were measured at the photon energy, 21.2 eV. Arrows indicate the VBM edge.

子スペクトルを示す。いずれのスペクトルも 21.2 eV の光子で励起し、光電子取り出し角 $\theta = 0^\circ$ の条件で測定した。清浄表面に対し、(2×2)-S 表面における価電子帯上端(VBM)は約 0.2 eV だけ高 BE 側にシフトしている。このシフトは He II 線励起の In 4d スペクトルにおいても明瞭に観測されており、前章で述べた様に硫化処理による下方へのバンドの曲りの増大に基づく。いずれのスペクトルにおいても Fermi 準位付近に小さなピークが現れている。InAs における Fermi 準位 E_F は伝導帯下端 (CBM) よりも約 0.2 eV だけ高いので、このピークは清浄表面における伝導帯準位に対応すると考えられる¹⁰⁾。一方、S 吸着により VBM が高 BE 側にシフトしているのにも関わらず E_F 付近のピーク的位置は変化しないことから、(2×2)-S 表面におけるこの伝導帯準位は $\bar{\Gamma}$ 点において伝導帯の上方へ移動していると考えられる。

Fig. 4.10 は異なるエネルギーの光を用いて $\theta = 0^\circ$ の条件で測定した (2×2)-S 表面における価電子スペクトルである。21.2 eV の光子で励起したスペクトルにおいては、4つのバンド A, B, C, および E が 3.3, 2.7, 1.6, および 0 eV にそれぞれ現れている。バンド A および C の BE は、光のエネルギー $h\nu$ に依存して変化する。このことはバンド A および C が結晶中の電子の波数ベクトルの表面に垂直な成分 k_\perp に依存することを示しており、これらはバルクバンドに帰属される。バンド E は前述の伝導帯における準位に対応する。このバンドの BE には $h\nu$ 依存性が見られないが、清浄(2×2)表面における ARPES の結果¹⁰⁾から類推すると、バンド E は InAs 中のバルクバンドに対応すると考えられる。バンド B はいずれの $h\nu$ で測定したスペクトルにおいても現れており、また $h\nu$ に依らず BE はほぼ一定であることから、表面に由来する準位であることが示唆される。

Fig. 4.11, 4.12, および 4.13 にそれぞれ 21.2, 26, および 30 eV の光で励起した (111)A-(2×2)-S 表面の価電子帯の ARPES スペクトルを示す。これらのスペクトルにおいて観測された全てのピークやショルダーの BE を結晶内での電子の波数ベクトルの表面に平行な成分 k_\parallel に対してプロットすると、これらに対応する占有バンドの k_\parallel に対する分散を求めることができる。Fig. 4.14 は Fig. 4.11, 4.12, および 4.13 の価電子スペクトルから求めた $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向(a)および $\langle 110 \rangle$ 方向(b)のバンド分散である。なお、価電子スペクトルからバンドの分散関係を求めるに当たって次の関係を用いた。

$$k_\parallel (\text{\AA}^{-1}) = 0.512 \sqrt{E_{\text{kin}} (\text{eV})} \times \sin \theta \quad (4.1)$$

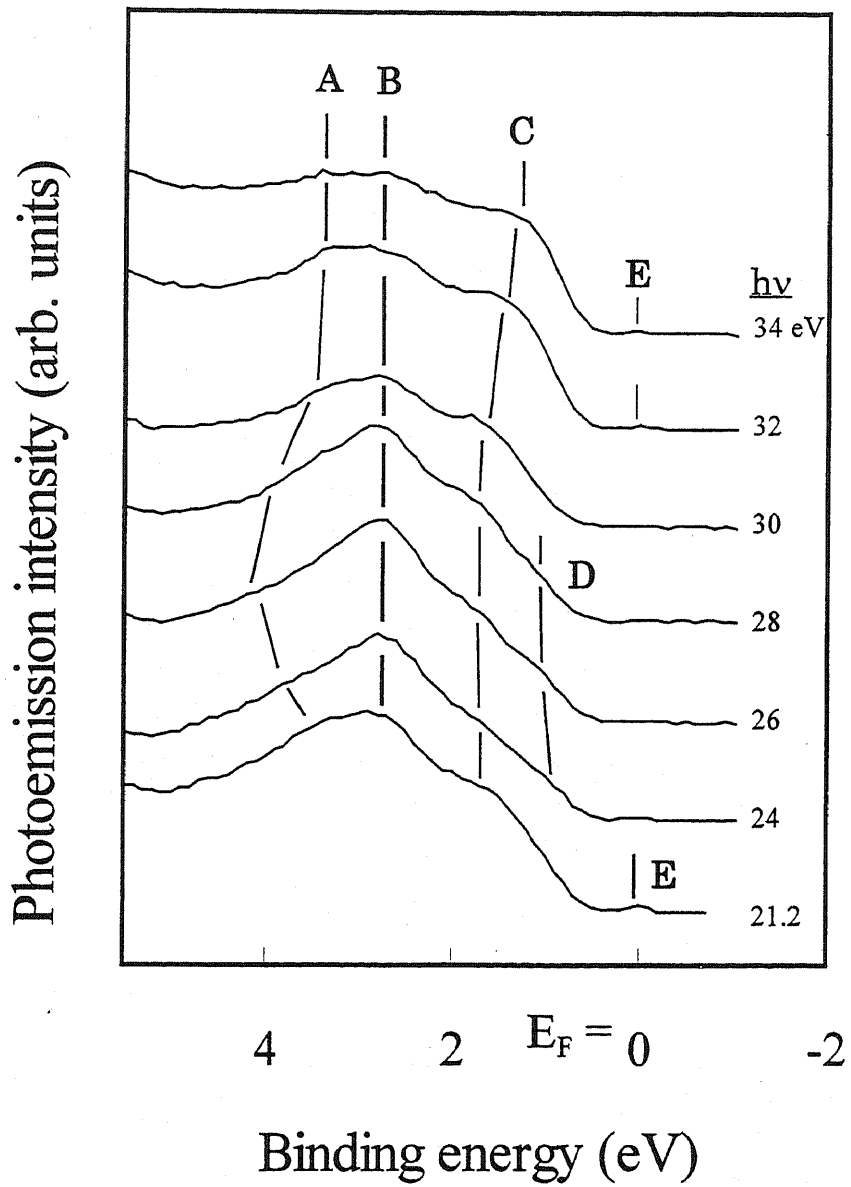


Fig. 4.10 Valence band spectra for the (111)A-(2x2)-S surface measured at various photon energies. The spectra were measured at $\theta = 0^\circ$

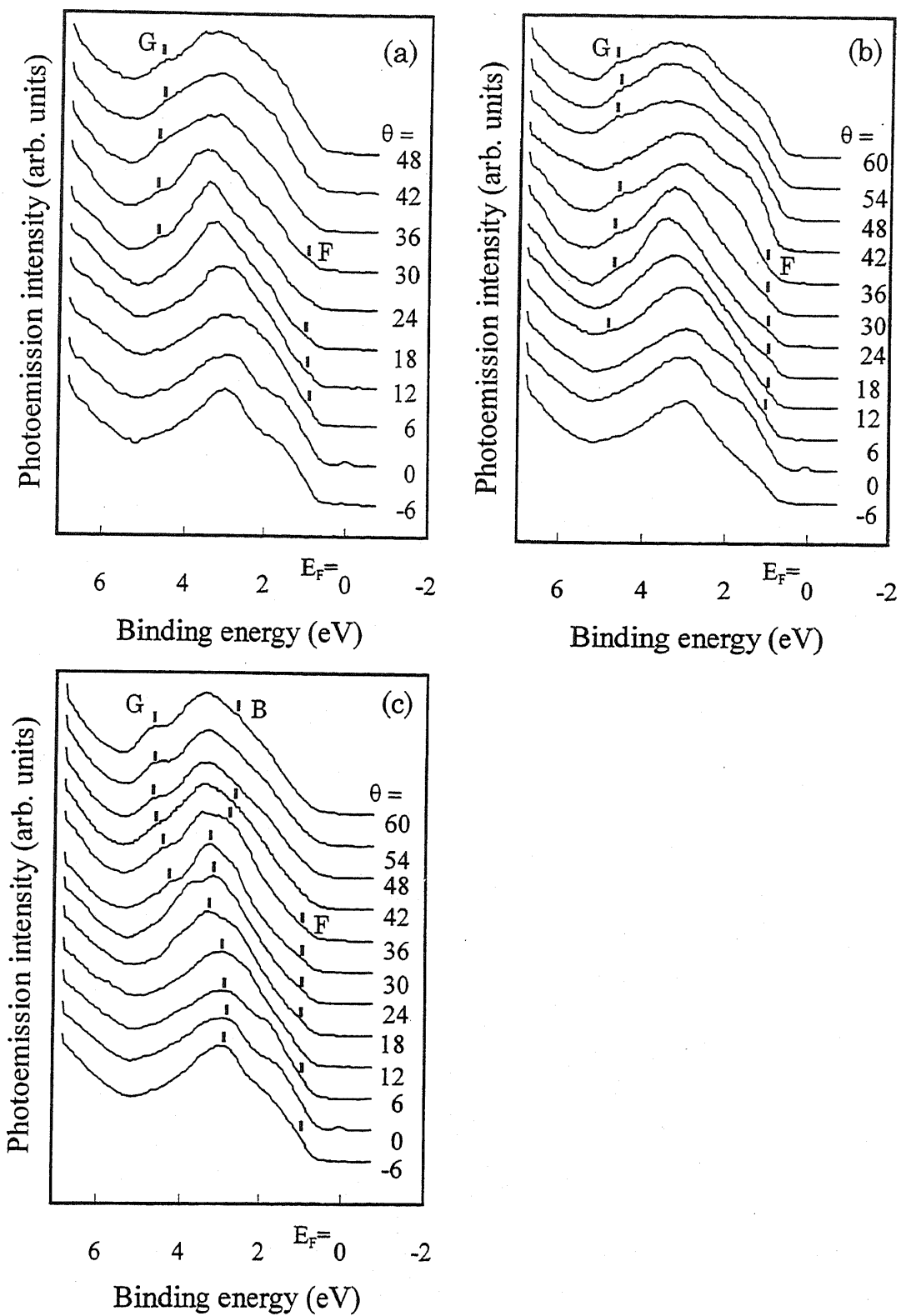


Fig. 4.11 Valence band spectra for InAs(111)A-(2x2)-S surface measured at the photon energy, 21.2 eV. The spectra were measured at various emission angles in $\overline{\Gamma M}$ (a), $\overline{\Gamma M'}$ (b), and $\overline{\Gamma K}$ (c) azimuths.

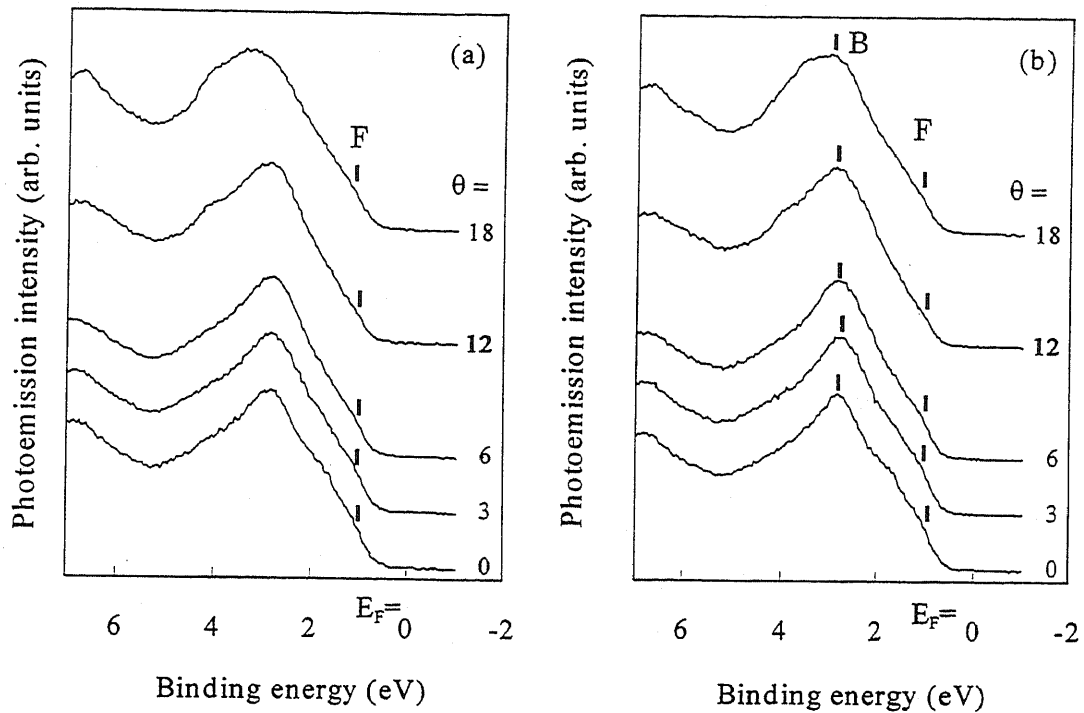


Fig. 4.12 Valence band spectra for InAs(111)A-(2x2)-S surface measured at the photon energy, 26 eV. The spectra were measured at various emission angles in $\overline{\Gamma M}$ (a) and $\overline{\Gamma K}$ (b) azimuths.

(111)表面に投影された InAs のバルク Brillouin 域における $\overline{\Gamma}_{1x1}$, \overline{K}_{1x1} , \overline{M}_{1x1} , および \overline{M}'_{1x1} 点と, (111)A-(2x2)表面における表面 Brillouin 域における $\overline{\Gamma}_{2x2}$, \overline{K}_{2x2} , \overline{M}_{2x2} , および \overline{M}'_{2x2} 点の関係を Fig. 4.15 に示す。<112>方向における \overline{M}_{1x1} および \overline{M}'_{1x1} 点の波数ベクトルは 0.85, <110>方向における \overline{K}_{1x1} および \overline{M}_{1x1} 点の波数ベクトルはそれぞれ 0.98 および 1.47 \AA^{-1} である。Fig. 4.14 にはまた, LCAO(Linear combination of atomic orbitals)法により求められた InAs(111)A 表面におけるバルクバンド領域⁹⁾を重ねてある。

<112>および<110>のいずれの方位においても, E_F から約 1 eV のところに弱く分散したバンド F が現れている。バンド F はバルクバンド領域外においても現れていることと, その分散関係が励起光のエネルギーに依存しないことから, 表面準位であると考えられる。また \overline{M}_{1x1} および \overline{M}'_{1x1} 点付近において, E_F から約 4.6 eV にバンド G が現れている。このバンドもバルクバンド領域外に現れているので表面準位に帰属できるであろう。Fig. 4.14(b)においては $\overline{\Gamma}_{1x1}$

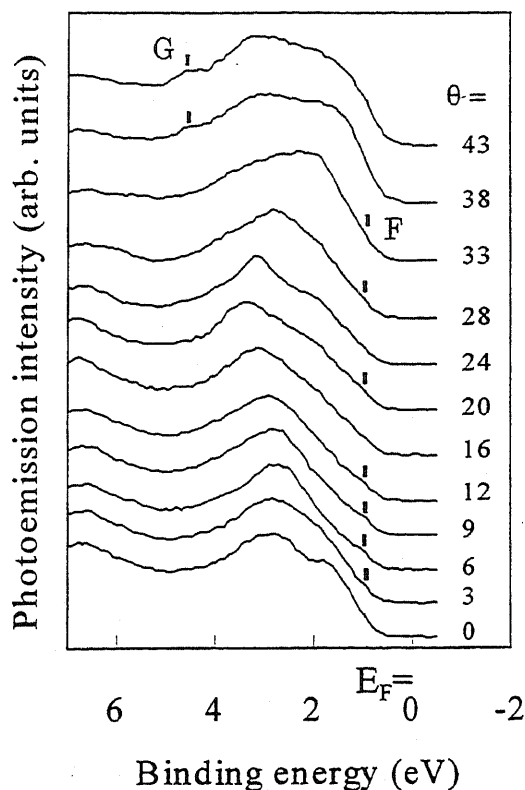


Fig. 4.13 Valence band spectra for InAs(111)A-(2x2)-S surface measured at the photon energy, 30 eV. The spectra were measured at different emission angles in $\overline{\Gamma M}$ azimuth.

点の E_F から約 3 eV のところにほぼ 2×2 の周期で分散するバンドが現れている。このバンドが 2×2 の周期で分散すること、 $\overline{K}_{1 \times 1}$ 点付近の 3-4 eV におけるバルクバンドの‘穴’においても現れていることから、このバンドは Fig. 4.10 において現れているバンド B と対応すると考えられる。

Fig. 4.14 のバンド F は E_F から約 1 eV において弱い分散を示す。このバンドの BE および k_{\parallel} に対する分散は InAs(111)A-(2x2) 清浄表面において表面第 2 層の As の p 軌道に由来する表面準位に帰属される約 0.9 eV のバンド⁹⁾ とほぼ一致する。また、 E_F から 1.4 eV 付近に現れている表面準位はバンド F のみであるので、Fig. 4.3 の占有状態に対応する STM 像はバンド F の実空間での等高面をトレースしていると考えられる。しかしながら、このバ

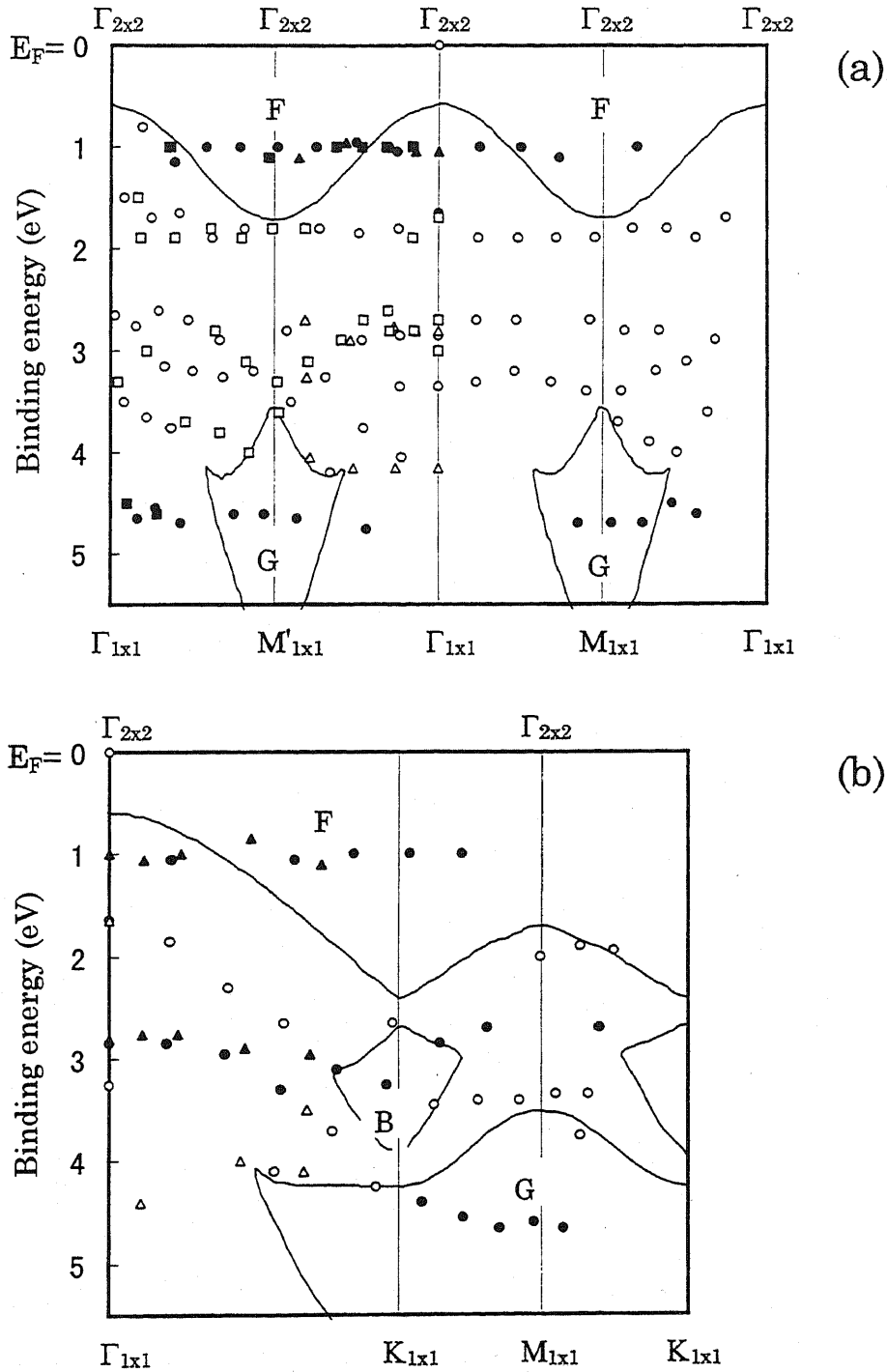


Fig. 4.14 Structure plots of all spectral features in $\langle 11\bar{2} \rangle$ (a) and $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ (b) directions. Circles, triangles, and squares correspond to the bands appeared at the photon energies, 21.2, 26, and 30 eV, respectively. A calculated bulk band for InAs(111)A surface (see ref. 9) is superimposed with the plots (solid line). The band B, F, and G are displayed as filled spots.

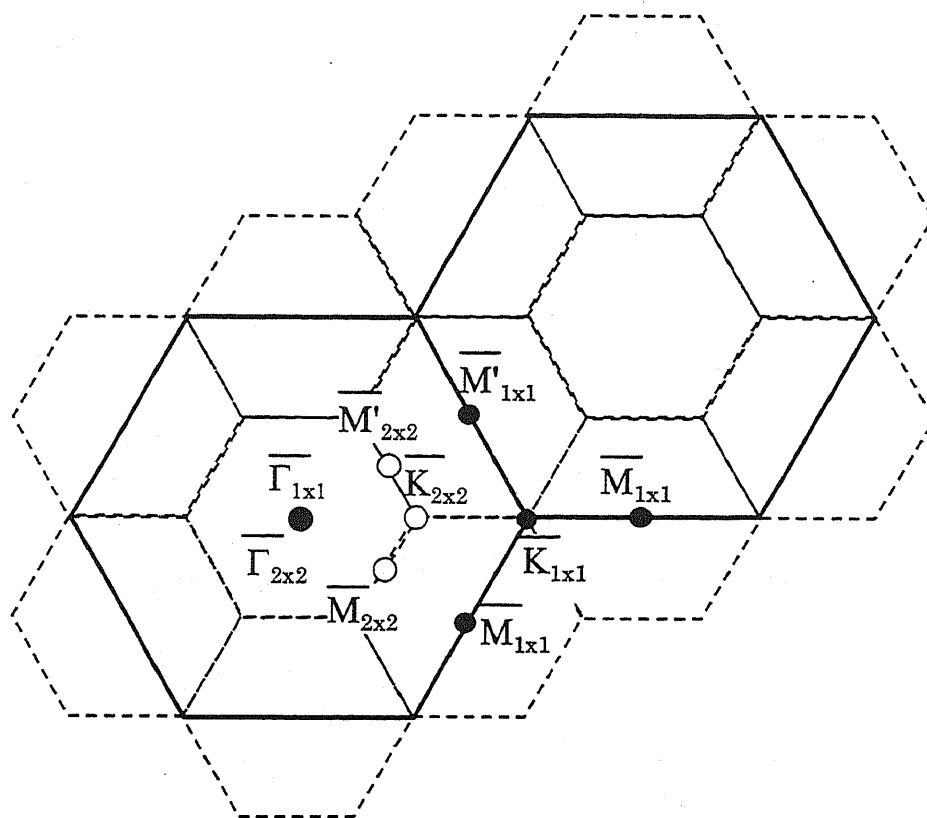


Fig. 4.15 Surface Brillouin zone (broken line) for InAs(111)A-(2x2)-S surface and bulk Brillouin zone projected on the surface (solid line). Several symmetric points are also shown.

ンドの BE とほぼ同じ試料電位-1.4 V で測定した(2×2)-S 表面の STM 像においては, Fig. 4.8 に示した提案されたモデルにおける As のダングリングボンド, すなわちハニカム六角形の穴に対応した突起は現れていない。InP(001)-β 2(4×2)表面の mixed-dimer モデルに対して行った計算によると, 第 1 層の P 原子と第 2 層の In 原子との間の σ 結合に対応する電子状態が VBM から 0.5 eV のところに現れることが示唆されている¹⁹⁾。このことから類推すると, バンド F は As のダングリングボンドよりもむしろ表面第 1 層の In と第 2 層の S との間の結合軌道に対応すると考えられる。

<110>方向において E_F から約 3 eV に分散するバンド B は, バルクバンド領域に現れていることから, 表面共鳴準位に帰属できる。このバンドは表面の S の 3p 軌道に由来すると考

えられる。 $\bar{M}_{1 \times 1}$ および $\bar{M}'_{1 \times 1}$ 点付近において現れる表面バンド G は、清浄(2×2)表面において E_F から 5 eV 付近に現れる表面準位(S3)⁹⁾よりもやや浅いところに現れている。B および G のいずれのバンドも詳細な帰属は不明である。これらのバンドの帰属を行うには Fig. 8 に示されたモデルに基づいた電子状態の計算をする必要があるだろう。

4.4 結言

本章においては、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理とアニールにより現われる InAs(111)A-(2×2)-S 表面の構造および占有電子状態を、SRPES, STM, XPD および ARPES を用いて解析した結果について述べてきた。以下に本章において明らかにされたことをまとめる。

(1) (2×2)-S 表面における In および As の化学状態

In 4d スペクトルにおいてはバルク成分の他に S1, S2 および S3 の3つの表面成分が検出されたのに対し、As 3d スペクトルにおいてはバルク成分のみが検出された。

(2) (2×2)-S 表面の構造

異なる2つの試料バイアス(-1.4 および+1.5 V)において得られた占有および非占有電子状態に対応する STM 像においては、いずれも 2×2 周期のハニカム状の突起が観察された。このハニカム状の突起は占有状態に対応する像においてはハニカム六角形のいずれの頂点に対応する突起の高さがほぼ等しいのに対し、非占有状態に対応する像においては頂点に対応する突起のうちの3つがほかの3つよりも低い。占有状態に対応する像においてはいくつかのハニカム状の突起の欠損が明瞭に観察された。非占有状態に対応する像においてはハニカム状の突起の欠損と隆起が観察された。S 2s および As 3d の XPD パターンより、S が表面第1層より深いサイトを占めることと、S が As のバルクサイトをほとんど占めていないことが示された。InAs(111)A-(2×2)-S 表面に対して1つの構造モデルを提案した。このモデルにおいては S 原子が第2層に配位しており、表面は In で終端されている。このモデルは InAs(111)A-(2×2)-S 表面に対してこれまでに行われた実験結果をほぼ満足することが示された。

(3) (2×2)-S 表面における価電子状態

(2×2)-S 表面の $\bar{\Gamma}$ 点における価電子スペクトルにおいて、清浄(2×2)表面においても現れる Fermi 準位付近の伝導帯のバルクバンドが現れている。このバンドは S 吸着によって相対的に上方にシフトしており、Fermi 準位のピンニング位置が上方へシフトしていることが示された。ARPES スペクトルにおいて、 E_F から約 1, 3, および 4.6eV のところに3つの表面準位 B, F および G がそれぞれ観測された。試料電位-1.4 eV の STM 像におけるハニカム状の突起から、バンド F は提案されたモデルにおける表面第 1,2 層の In と S との間の結合軌道に帰属されることが示唆された。

参考文献

- 1) N.Sanada, M.Shimomura, Y.Fukuda, and T.Sato, Appl. Phys. Lett. 67,1432 (1995).
- 2) M.Shimomura, N.Sanada, S.Ichikawa, Y.Fukuda, M.Nagoshi, and P.J.Møller, J. Appl. Phys. 83, 3071 (1998).
- 3) Z.H.Lu and M.J.Graham, Phys. Rev. B 48, 4604 (1993).
- 4) D.Gallet and G.Hollinger, Appl. Phys. Lett. 62, 982 (1993).
- 5) S.Kono, S.M.Goldberg, N.F.T.Hall, and C.S.Fadley, Phys. Rev. B 22, 6085 (1980).
- 6) K.Higashiyama, S.Kono, and T.Sagawa, Surf. Sci. 175, L794 (1986).
- 7) T.Abukawa, C.Y.Park, and S.Kono, Surf. Sci. 201, L513 (1988).
- 8) T.Abukawa, T.Okane, and S.Kono, Surf. Sci. 256, 370 (1991).
- 9) L.Ö.Olsson, L.Ilver, J.Kanski, P.-O.Nilsson, C.B.M.Andersson, U.O.Karlsson, and M.C.Håkansson, Phys. Rev. B 53, 4734 (1996).
- 10) L.Ö.Olsson, C.B.M.Andersson, M.C.Håkansson, J.Kanski, L.Ilver, and U.O.Karlsson, Phys. Rev. Lett. 76, 3626 (1996).
- 11) 市川祐永, 眞田則明, 下村勝, 虻川匡司, 河野省三, 福田安生, 静岡大学電子工学研究所研究報告, 受理.
- 12) F.Schreir, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 48, 743 (1992)

- 13) B.Murphy, P.Moriarty, L.Roberts, T.Caffolla, G.Hughes, L.Koenders, and P.Bailey, Surf. Sci. 317, 73 (1994).
- 14) 小間篤, 八木克道, 塚田 捷, 青野正和, 表面物性工学ハンドブック, pp.548-549, (1987) 丸善.
- 15) S.Tanuma, C.J.Powell, and D.R.Penn, Surf. Interface. Anal. 11, 577 (1988),
S.Tanuma, C.J.Powell, and D.R.Penn, J. Vac. Sci. Technol. A8, 2213 (1990).
- 16) M.Shimomura, N.Sanada, G.Kaneda, T.Takeuchi, Y.Suzuki, Y.Fukuda, W.R.A.Huff, T.Abukawa, S.Kono H.W.Yeom and A.Kakizaki, Surf. Sci. 412/413, 625 (1998).
- 17) N.Sanada, S.Mochizuki, S.Ichikawa, N.Utsumi, M.Shimomura, G.Kaneda, A.Takeuchi, Y.Suzuki, Y.Fukuda, S.Tanaka, and M.Kawada, Surf. Sci., in press.
- 18) S.A.Chambers and V.A.Loebis, Phys. Rev. Lett. 63, 640 (1989)
- 19) W.G.Schimidt and F.Bechstedt, Surf. Sci. 409, 474 (1998).

第5章 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理した InSb(001)表面の構造と電子状態

5.1 緒言

InSb は III-V 族化合物の中で最もバンドギャップが狭く (0.18 eV), その三元化合物を含めて $10\ \mu\text{m}$ 程度の長波長領域の光源や光検出器として期待されるものである。光デバイスとしての応用上, これらの化合物表面における再結合速度の低減は大きな課題であり, 表面のパッシベーションが重要である。硫化処理した InSb 表面のパッシベーション効果の研究は, フォトルミネッセンス(PL), エリプソメトリー, および電流-電圧 (I-V) 特性や光応答性の測定のような電氣的測定により研究されている¹⁾。しかしながら, これらの硫化処理した InSb 表面における原子の化学状態, 表面構造および電子状態の研究は未だに為されていない。

本章においては, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理した InSb(001)表面における原子の化学状態, 表面構造, および非占有電子状態と, それぞれのアニールによる変化を X 線光電子分光法 (XPS), 低速電子回折 (LEED), および逆光電子分光法 (IPES) をそれぞれ用いて調べた結果²⁾について述べる。

5.2 実験

XPS 測定は単色化した Al $K\alpha$ 線を励起源とした SSX-100 光電子分光計を用いて行った。光電子の検出角は, 光電子の脱出深さを変えるため, 試料法線から 0 および 80° の異なる2つの角度に設定した。XPS スペクトルのカーブフィッティングには Gauss-Lorentz 積関数³⁾を用い, フィッティングパラメーターには次の値を用いた。

$$\text{S } 2p \text{ (In } 3d_{5/2}, \text{ Sb } 3d_{3/2}) \text{ の Gaussian 比率} = 100 \text{ (50, 50) \%}$$

$$\text{S } 2p \text{ のスピン軌道分裂幅} = 1.2 \text{ eV}^4)$$

$$\text{S } 2p \text{ の branching ratio} = 1.95^4)$$

表面の非占有電子状態は IPES を用いて調べ、表面構造およびその清浄性は LEED および AES を用いて調べた。試料を 340°C 以上にアニールすることにより、表面の C および O はほとんど検出されなくなった。

5.3 結果と考察

5.3.1 硫化処理表面の構造とそのアニールによる変化

Fig. 5.1 に硫化処理後に 340 (a) および 400 (b) °C でアニールした表面、および 350 eV の Ar⁺イオンを用いた IBA 処理による清浄表面 (c) において観察された LEED パターンをそれぞれ示す。硫化処理後の InSb(001) 表面においては LEED パターンは得られなかった。340°C でアニールした表面においては C や O などのコンタミネーションはほとんど検出されなくなり、S 吸着 (2×1) 表面が現れる。この表面を 400°C までアニールすると、表面の S はほぼ脱離し、(4×2) パターンに変化する。(4×2) パターンは IBA 処理した清浄表面においても現れている (c)。In リッチな条件で MBE 成長させた InSb(001) 表面においても、ダイマー欠損モデルで説明される (4×2) 表面が現れていることから⁵⁾、S 脱離後および IBA

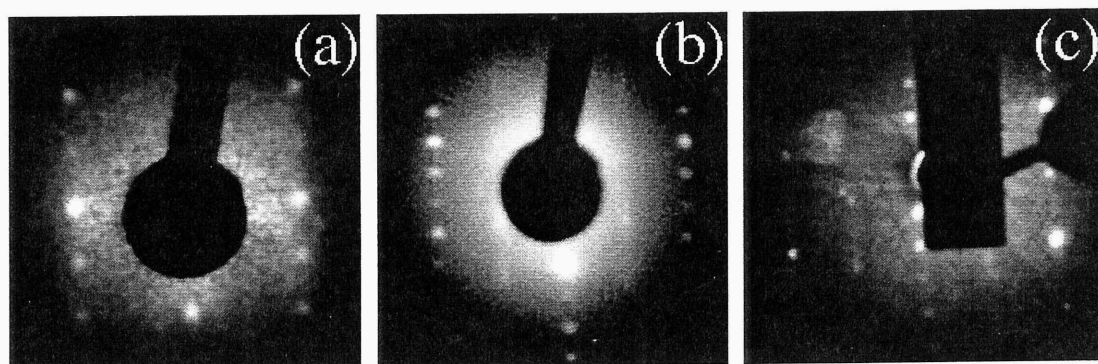


Fig. 5.1 LEED patterns for the sulfur-treated (a,b) and IBA-treated (c) surfaces. The sulfur-treated surfaces were annealed at 340 (a) and 400 (b) °C.

処理後の InSb(001)清浄表面においても同様にダイマー欠損構造が現れていると考えられる。S 吸着(2×1)表面の構造については後述する。

5.3.2 硫化処理表面における原子の化学状態と硫化層の構造

Fig. 5.2 は硫化処理後の表面 (a,e)と, 310 (b,f), 370 (c,g), および 400 (d,h) °C でアニールした表面において得られた In $3d_{5/2}$ 光電子スペクトルである。これらのスペクトルはそれぞれ検出角 80° (a-d) および 0° (e-f)にて測定されている。硫化処理後の表面のスペクトルにおいては, 2つのピークがそれぞれ 444.5 および 445.1 eV に現れている。これらはそれぞれ Sb および S と結合した In (In-Sb および In-S)に帰属することができる。In $3d_{5/2}$ ピーク全体に対する In-S ピークの相対強度は検出角 80° および 0° においてそれぞれ 90%および 60%である。これらの値は(NH₄)₂S_x 処理した InAs(001)⁴⁾や InP(001)^{6,7)}表面における値と比較して極端に大きい。In-S ピークの強度は 370°Cまでアニールすると僅かに減少する。処理後の表面および 370°C以下でアニールした表面においては In-S ピークの相対強度が検出角度の増加に従って増大することから, これらの表面において S と結合した In は表面に局在していると考えられる。この表面を 400°Cまでアニールすると S は表面から完全に脱離し, In-S ピークは消失する。この清浄表面における In-Sb ピークの束縛エネルギー (BE)は 400°C未満でアニールした S 吸着表面に比べて 0.3eV だけ低 BE 側にシフトしている。

Fig. 5.3 は硫化処理後の表面 (a,d)と, 310 (b,e), および 400 (c,f) °C でアニールした表面において得られた Sb $3d_{3/2}$ 光電子スペクトルである。処理後の表面においては2つのピークが 537.4 および 539.5 eV に現れている。これらはそれぞれ In および S と結合した Sb (Sb-In および Sb-S) に帰属することができる⁸⁾。検出角 80° における Sb-In ピークに対する Sb-S ピークの強度比(0.68)は検出角 0° における値(0.09)よりも極端に大きいので, S と結合した Sb 原子は表面に局在していると考えられる。Sb-SピークはSの脱離温度よりも90°Cも低い 310°Cでアニールすることによって消失する。処理後および 400°C未満でアニールした表面においては, S 脱離後の清浄表面と比較して Sb-In ピークの強度が検出角の増加に伴って大きく減少している。このことはバルクの Sb(および In)原子が深いところに存在してい

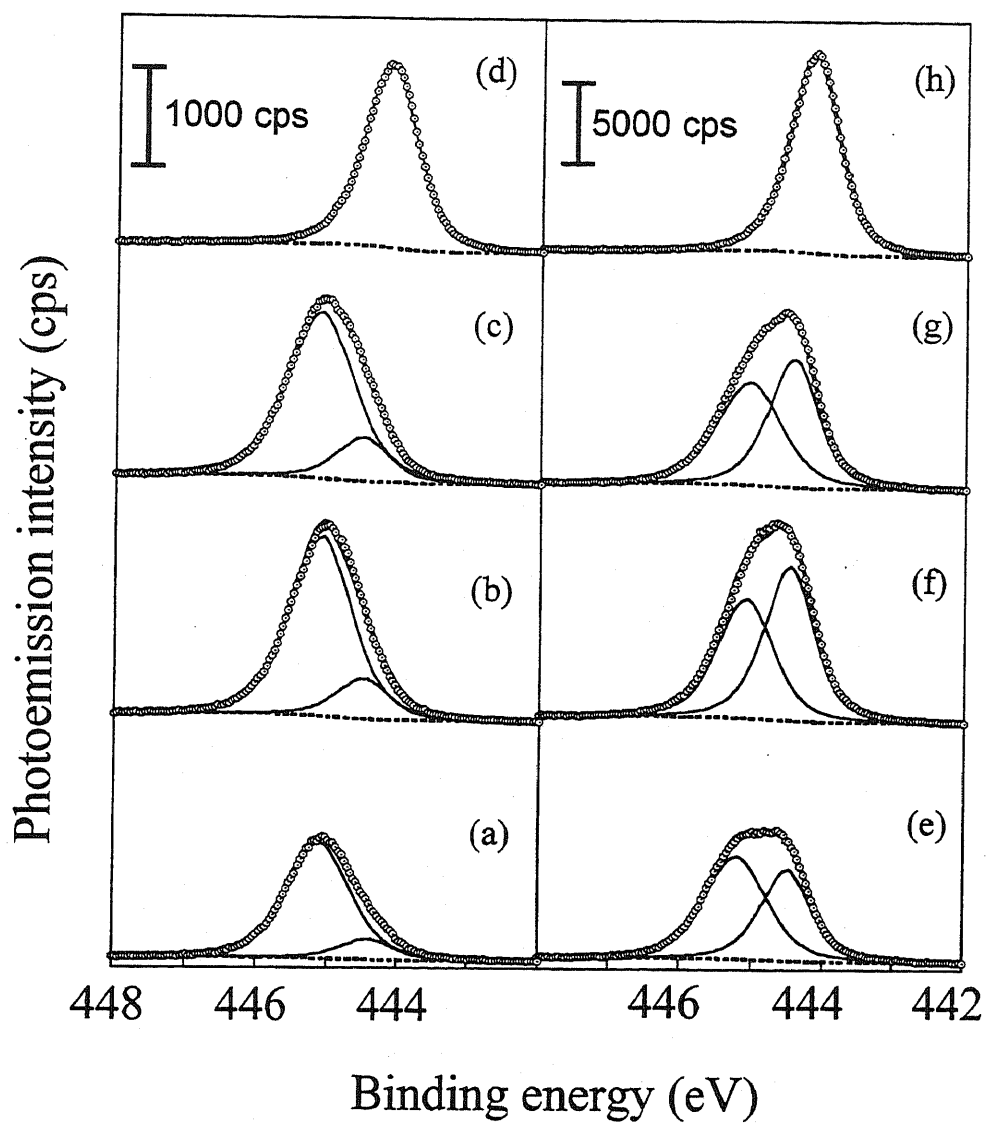


Fig. 5.2 In $3d_{5/2}$ spectra for the sulfur-treated InSb(001) surface. The as-treated (a,e) and annealed surfaces at 310 (b,f), 370 (c,g) and 400 (d,h) °C are shown. These spectra were measured at the detection angles of 80° (a-c) and 0° (e-h).

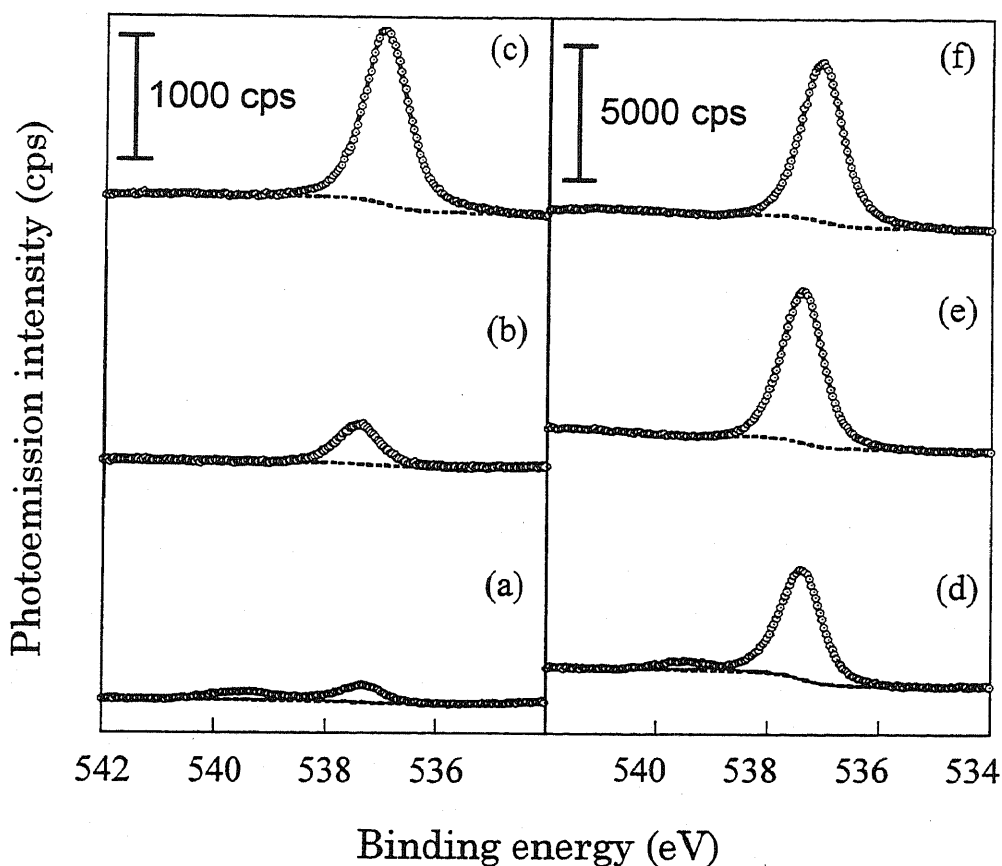


Fig. 5.3 Sb $3d_{3/2}$ spectra for the sulfur-treated InSb(001) surface. The as-treated (a,d) and annealed surfaces at 310 (b,e), and 400 (c,f) °C are shown. These spectra were measured at the detection angles of 80° (a-c) and 0° (d-f).

ることを示している。S 脱離後の清浄表面においては、In $3d_{5/2}$ スペクトルと同様、バルクピークは低 BE 側に 0.3 eV だけシフトしている。

Fig. 5.4 は硫化処理後の表面 (a,d) と、310 (b,e)、および 370 (c,f) °C でアニールした表面において得られた S 2p 光電子スペクトルである。310°C でアニールした表面において、S 2p ピークは 161.8 および 162.4 eV (いずれも $2p_{3/2}$ の BE) の 2 つのダブレットピークにそれぞれ分けられる。これらのピークの BE が硫化処理した InAs(001)⁴⁾ および InP(001)^{6,7)} 表面における In と結合した S に帰属されるピークの値に近いことと、310°C 以上でアニール

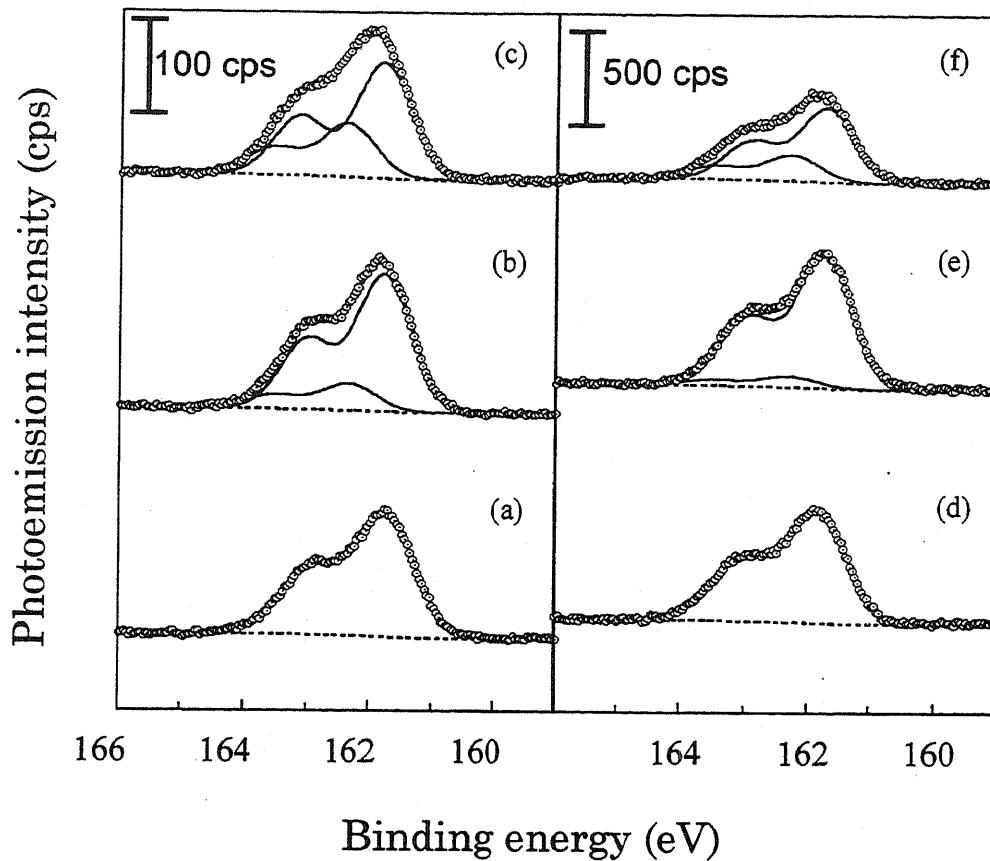


Fig. 5.4 S 2p spectra for the sulfur-treated InSb(001) surface. The as-treated (a,d) and annealed surfaces at 310 (b,e), and 370 (c,f) °C are shown. These spectra were measured at the detection angles of 80° (a-c) and 0° (d-f).

した表面においてSと結合したSbに対応するSb 3d_{3/2}ピークが現れていないことから、161.8 および 162.4 eV のピークはいずれも In と結合した S (S-In) に帰属できる。162.4 eV のピークの強度はアニール温度の上昇および検出角度の増加のいずれによっても増大する。処理後の表面においては S-In および Sb と結合した S (S-Sb) の両者が存在するはずであるが、その表面の S 2p スペクトルには 161.8 eV に1つのダブルレットピークだけが現れている。このピークの形状は光電子の検出角によって変化しない。

硫化処理後の表面において、S は In と Sb の両方と結合しているのに対し、310°C以

上でアニールした表面においては In とのみ結合している。硫化処理後および 370°C 以下でアニールした表面において、In-S ピークの強度は検出角 0° (80°) で測定した In $3d_{5/2}$ の全光電子強度の 50~60 (80~90)% に相当する。検出角 0° における In-S ピークの相対強度と In $3d_{5/2}$ 光電子の非弾性平均自由行程 (IMFP) を用いて S の表面被覆率を大まかに求めると⁹⁾、処理後および 370°C 以下でアニールした表面におけるその値は 6~7 ML に達する。(NH₄)₂S_x 処理した GaAs, GaP, および InAs 表面における S の被覆率は 1 ML 以下であり、これらの表面において S 原子は表面から高々 2~3 原子層までにしか存在しない⁹⁾。InSb(001) 表面における極端に高い S の表面濃度は (NH₄)₂S_x 処理した GaAs, GaP, および InAs 表面における結果と大きく異なる。(NH₄)₂S_x 処理した InP(001) 表面においては S の被覆率は高々 0.85 ML であるが、S 原子が表面第 5 層まで侵入していることが報告されている¹⁰⁾。InSb(001) 表面においても、(NH₄)₂S_x 処理することによって S 原子が表面から内部に容易に拡散し、表面に厚い硫化物層が形成されたと考えられる。350°C 以上の温度でアニールした表面において (2×1) パターンが観察されていることから、その硫化物層は結晶質であると考えられる。処理後の表面においては、LEED パターンが観察されないことと S-In および S-Sb の両者が存在することから、硫化物層は非晶質であると考えられる。

Fig. 5.5 に In, Sb および S の表面原子濃度のアニール温度による変化を示す。各原子の表面濃度は Fig. 5.2~5.4 の検出角 80° で測定したスペクトルから相対感度因子を用いて半定量的に算出した。処理後の表面においては、S 原子は In だけでなく Sb 原子とも結合しているので、S 濃度は In 濃度よりも高い。310 から 370°C でアニールした表面においては、In/(Sb+S) 原子比はほとんど 1 に近い。310°C 以上でアニールした表面において S は Sb と結合していないことと、検出角 80° における光電子の脱出深さがおよそ 4 ML であることを考慮すると、70~80% の In 原子が S と、残りが Sb と結合していると考えられる。これらの結果から、310°C 以上でアニールした表面における硫化物層は大部分が InS から構成されていることが予想される。硫化処理 InSb(001) 表面における硫化物層の構造は実験的手段によって詳細に調べることが必要であるが、その厚い硫化物層の形成はデバイスへの応用上での長所となることが期待される。さらに、この表面を 400°C までアニールするだけで厚い硫化物層が熱脱離し、MBE や IBA により作製された表面と同様の規則性を有する清浄表面、すなわち、InSb(001)-(4×2) 表面が現れることは大変興味深いことである。

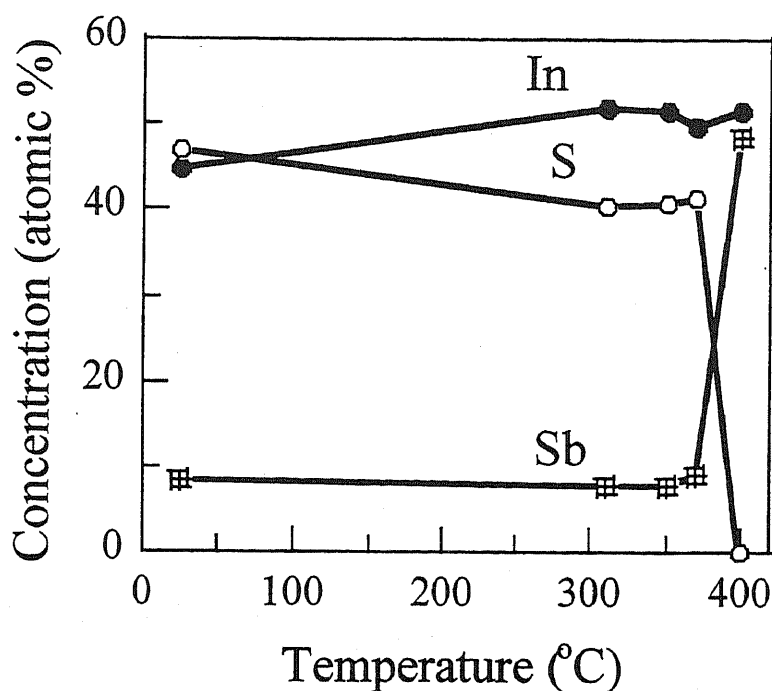


Fig.5.5 Changes in atomic concentrations of In, Sb, and S on InSb(001) at various annealing temperatures.

硫化処理後の表面における 161.8 eV の S 2p ピークには S-In および S-Sb の両方の成分が含まれるはずである。処理後の表面における S 2p ピークの形状は検出角を増加させても変化しないので、S-Sb 成分と S-In 成分を互いに分離することはできない。処理後の表面における 161.8 eV の S-In ピークには S-Sb 成分が重畳していると考えられる。この結果は $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理した InAs(001)⁴⁾ および (111)B¹¹⁾ 表面における結果、すなわち、これらの表面における S 2p スペクトルにおいて S-In 成分と S-As 成分が重畳していることと類似する。一方、310°C 以上でアニールした硫化処理 InSb(001) 表面において現れている 2 つの S 2p ピーク (161.8 および 162.4 eV) はいずれも S-In に帰属することができる。H₂S 処理した InP(001) 表面の S 2p スペクトルにおいても、InSb(001) 表面の結果と類似して、表面に局在した成分と内部に存在する成分に帰属される 2 つのピークが 161.8 と 162.2 eV にそれぞれ現れている¹²⁾。310°C 以上でアニールした硫化処理 InSb(001) 表面においては、検出角

の増加に伴って 162.4 eV のピークの強度が 161.8 eV のピークに対して増大しており、このことは InP(001)-(2×1)-S 表面とは逆に、高 BE 側のピークに対応する S の方が低 BE 側のピークに対応する S よりも表面に局在していることを表わしている。硫化処理 InSb(001)表面における厚い硫化物層の結晶構造は InP(001)-(2×1)-S 表面と異なると考えられるので、両方の表面において 161.8 および 162.2~162.4 eV に現れている2つの S 2p ピークは、両者間でそれぞれほぼ等しい BE に現れるにもかかわらず、同一の化学状態に対応していない可能性がある。

In 3d_{5/2} および Sb 3d_{3/2} のいずれのスペクトルにおいても、S 吸着表面におけるバルクピークの BE は S 脱離後の清浄表面に比べて +0.3 eV だけシフトしている。この BE シフトは硫化処理によるバンドの曲りの抑制を示唆する。しかしながら、このシフトの大きさは InSb のバンドギャップ (0.18 eV) よりも大きいことと、表面に厚い硫化物層が形成されることから、この BE シフトにはバンドの曲りの抑制の他に試料表面の帯電が寄与していると考えられる。

5.3.3 硫化処理(2×1)および清浄(4×2)表面における非占有電子状態

Fig. 5.6 に IBA 処理により得られた清浄表面(a) および 360°C でアニールした硫化処理表面(b) における IPES スペクトルを示す。また、(c)には(a)-(b)の差スペクトルを示している。IBA 処理表面においては、Fermi 準位より高い約 1.5 および 5 eV のところに2つのブロードなバンドがそれぞれ現れている。360°C でアニールした硫化処理表面においては約 1.5 eV のバンドの強度は大きく減少し、また約 6 eV のところに新たなバンドが現れる。後者は試料を 380°C までアニールすることにより消失する。

IBA 処理した(4×2)清浄表面の IPES スペクトルにおいて約 1.5 と 5 eV に現れている2つのバンドはそれぞれ表面第 1 層の In の空のダングリングボンドによる状態とバルクの状態に帰属できる¹³⁾。360°C でアニールした(2×1)表面においては約 1.5 eV のバンドの強度が清浄表面に比べて減少しており、表面 In の空のダングリングボンドの状態密度が減少したことを示唆している。この空のダングリングボンドは S 原子によって終端されたと考えられる。(2×1) S 吸着表面において約 6 eV に現れているバンドは表面第 1 層の In を終端した S のバックボンドに由来する非占有状態であろう。

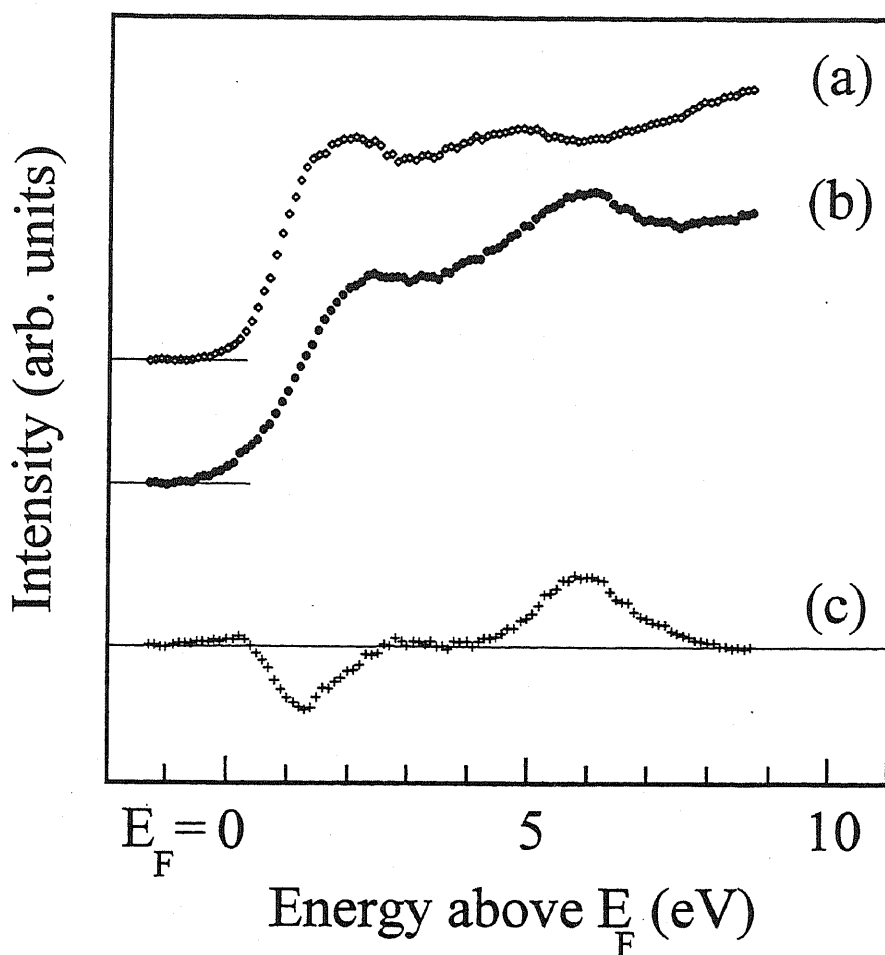


Fig. 5.6 IPES spectra for the clean (4x2) (prepared by IBA treatment) (a) and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -treated (2x1) (annealed at 360 °C) (b) InSb(001) surfaces. The difference spectrum (c: b-a) is also shown for the clarity.

5.4 結言

本章においては $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理した InSb(001)表面における表面構造, 原子の化学状態, および非占有電子状態の LEED, XPS, および IPES による研究結果について述べてきた。以下に本章において明らかにされたことをまとめる。

硫化処理後の表面およびそれを 400°C未満でアニールした表面においては、厚い硫化物層が形成される。その硫化物層の厚さは、In $3d_{5/2}$ 光電子ピークを用いて見積もると、6～7 ML にも達することが判明した。S 原子は処理後の表面において In および Sb のいずれの原子とも結合しているのに対し、310°C以上でアニールした表面においては In 原子とのみ結合している。310°C以上でアニールした表面における硫化物層の主体は InS と考えられる。処理表面を 340°Cでアニールすることにより(2×1)表面が現れる。さらに、処理表面を 400°Cでアニールすることにより、厚い硫化物層は消失し、清浄な(4×2)表面が現れることが分かった。(2×1) S 吸着表面においては、In の非占有ダングリングボンド準位密度が清浄表面に比べて減少していることが判明した。試料表面の帯電の影響により、硫化処理によるバンドの曲りの変化は確認できなかった。

参考文献

- 1) W.K.Liu and M.B.Santos, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 647 (1996).
- 2) S.Ichikawa, Y.Suzuki, N.Sanada, N.Utsumi, T.Yamaguchi, X.Y.Gong and Y.Fukuda, *J. Vac. Sci. Technol.*, accepted.
- 3) R.O.Ansell, T.Dickinson, A.F.Povey, and P.M.A.Sherwood, *J. Electroanal. Chem.*, **98**, 79 (1979).
- 4) Y.Fukuda, Y.Suzuki, N.Sanada, M.Shimomura, and M.Masuda, *Phys. Rev. B* **56**, 1084 (1997).
- 5) W.K.Liu and M.B.Santos, *Surf. Sci.* **319**, 172 (1994).
- 6) Y.Tao, A.Yelon, E.Sacher, Z.H.Lu, and M.J.Graham, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2669 (1992).
- 7) Y.Fukuda, Y.Suzuki, N.Sanada, S.Sasaki, and T.Ohsawa, *J. Appl. Phys.* **76**, 3059 (1994).
- 8) K.Dartigeas, L. Benoist, D.Gonbeau, G.P.-Guillouzo, G.Ouvrard, and A.Levasseur,

- J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **83**, 45 (1997).
- 9) H.Oigawa, J.F.Fan, Y.Nannichi, H.Sugahara, and M.Oshima, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L322 (1991).
 - 10) D.Gallet and G.Hollinger, Appl. Phys. Lett. **62**, 982 (1993).
 - 11) S.Ichikawa, N.Sanada, N.Utsumi, and Y.Fukuda, J. Appl. Phys. **84**, 3658 (1998).
 - 12) M.Shimomura, N.Sanada, S.Ichikawa, Y.Fukuda, N.Nagoshi, and P.J.Møller, J. Appl. Phys. **83**, 3071 (1998).
 - 13) M.Shimomura, K.Naka, N.Sanada, Y.Suzuki, Y.Fukuda, and P.J.Møller, J. Appl. Phys. **79**, 4193 (1996).

第6章 総括

本研究においては, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液処理した $\text{InAs}(111)$ および $\text{InSb}(001)$ 表面の構造, 原子の化学状態, および占有および非占有電子状態を低速電子回折 (LEED), 走査トンネル顕微鏡法 (STM), X線光電子回折法 (XPD), Auger 電子分光法 (AES), X線光電子分光法 (XPS), 紫外光電子分光法 (UPS), シンクロトロン放射光電子分光法 (SRPES), 角度分解光電子分光法 (ARPES) および逆光電子分光法 (IPES) を用いて調べた。以下に硫化処理した $\text{InAs}(111)\text{A}$ および $(111)\text{B}$ および $\text{InSb}(001)$ 表面において明らかになったことを総括する。

(1) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理した $\text{InAs}(111)\text{A}$ および $(111)\text{B}$ 表面の構造および電子状態

$\text{InAs}(111)\text{A}$ 表面を $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液を用いて硫化処理を行うことにより, In および As の酸化が抑制されることを確認した。硫化処理後の $(111)\text{A}$ 表面を 380°C でアニールすることにより, 硫化処理した III-V 族化合物半導体表面において初めて $(2\times 2)\text{-S}$ 構造が確認された。一方, 硫化処理 $(111)\text{B}$ 表面においては $(1\times 1)\text{-S}$ 表面のみが現れる。いずれの表面においても 440°C までアニールすると S は表面から完全に脱離し, $(111)\text{A}$ においては (2×2) , $(111)\text{B}$ においては (1×1) 清浄表面がそれぞれ現れる。

硫化処理後および 340°C 未満でアニールした $(111)\text{B}$ 表面を除いて, S 吸着 $\text{InAs}(111)$ 表面においては S は In とのみ結合しており, さらに, $(111)\text{A}\text{-}(2\times 2)\text{-S}$ および $(111)\text{B}\text{-}(1\times 1)\text{-S}$ のいずれの表面においても S は三配位または四配位で In と結合している。また, $(111)\text{B}\text{-}(1\times 1)\text{-S}$ 表面においては, 清浄表面と比較して表面の As の占有ダングリングバンド準位の状態密度が減少している。このことから, $(111)\text{B}\text{-}(1\times 1)\text{-S}$ 表面の構造は, 既に硫化処理 $\text{GaAs}(111)\text{B}\text{-}(1\times 1)\text{-S}$ 表面においても見出されている様に, 再構成していない $\text{InAs}(111)\text{B}\text{-}(1\times 1)$ 清浄表面における As 原子の S 原子による置換で説明される。

一方, (111)A-(2×2)-S 表面においては, S が三配位または四配位で In とのみ結合していることの他に,

- ① 表面の In の非占有ダングリングボンド準位密度が清浄表面よりも減少していること,
- ② In の化学状態として, 1つのバルク成分と2つの表面成分の3つが存在すること,
- ③ As の化学状態としてバルク成分のみが存在すること,
- ④ 2×2 周期のハニカム構造であること,
- ⑤ S 原子は表面第 1 層だけに存在するのではないこと,
- ⑥ S 原子はバルク中の As サイトをほとんど占めていないこと,

が明らかとなった。これらの結果を踏まえて, (111)A-(2×2)-S 表面に対して1つの有力な構造モデルを提案した。このモデルは六角形の一辺が $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向に沿った(2×2) 周期のハニカム格子を有するもので, その表面は In で終端され, S 原子は第 2 層に配位している。このモデルにおける表面第 1 層の In は, 第 4 層の As の形成する三角形の穴の直上のサイトを占めるものが第 4 層の As 原子の直上に位置するものよりも 0.053nm だけ高く突き出ており, 三回対称性を示している。このモデルは本研究で行われた(111)A-(2×2)-S 表面における IPES, PES, STM, および XPD の実験結果をほぼ満足させる。さらに, XPD パターンの一回散乱シミュレーションから, このモデルが(111)A-(2×2)-S 表面の構造として妥当であることが示された。この表面構造は他の硫化処理 III-V 族化合物半導体表面においては報告されておらず, 本研究によって初めて見出されたものである。

ARPES により, (111)A-(2×2)-S 表面のバンド構造を実験的に明らかにし, E_F から約 1, 3, および 4.6 eV のところに3つの表面準位が存在することを見出した。この様に, パッシベーション処理した III-V 族化合物半導体表面のバンド構造を実験によって明らかにしたのは本研究が最初である。また, 光電子ピークの BE シフトから, (111)A-(2×2)-S および(111)B-(1×1)-S 表面のいずれの表面においても下方へのバンドの曲りが約 0.2 eV だけ増加していることが判明した。このことは, InAs(111)清浄表面における Fermi 準位の伝導帯中へのピンニングが硫化処理によって解除されないことを示す。

(2) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理した $\text{InSb}(001)$ 表面の構造および非占有電子状態

硫化処理後の表面およびそれを 400°C 未満でアニールした表面においては、6 ~ 7 ML にも達する厚い硫化物層が形成される。処理後の表面を 310°C 以上でアニールした表面においては、S 原子は In 原子とのみ結合しており、硫化物層は主として InS で構成されていると考えられる。この表面を 340°C でアニールすることにより (2×1) 構造が現れる。 400°C 以上でアニールすることにより、表面の厚い硫化物層は消失し、清浄な (4×2) 表面が現れる。硫化処理によって表面の In の非占有ダングリングボンド準位密度が清浄表面に比べて減少することが判明した。

本研究においては特に硫化処理とアニールによって出現する $\text{InAs}(111)\text{A}-(2 \times 2)\text{-S}$ 表面の構造と電子状態を詳細に調べた。これまで他の III-V 族化合物のパッシベーション処理表面の構造解析に用いられた LEED, RHEED および STM に加えて、ここで用いた XPD は測定が比較的容易であり、かつ、得られる構造情報の精度が高い。XPD はパッシベーション処理表面のみならず、ヘテロエピタキシャル成長初期のような異種原子が吸着した表面に対して強力な構造解析法となりうる。また、ARPES は、理論計算との併用により、バンド構造の詳細な情報を得ることができる。この様な手法を用いてパッシベートされた表面の構造と電子状態を明らかにすることにより、パッシベーション機構の同定、例えば、パッシベーション効果がダングリングボンド準位密度の減少に由来するものであるか、表面に存在する点欠陥に由来する表面準位密度の減少に基づくものであるかの判別ができるであろう。

InAs や InSb は半導体レーザーやフォトディテクターなどの赤外領域の光デバイスとして用いられており、特に、 InAs は最近になって、 $\text{GaAs}(111)\text{A}$ 基板上への 2D エピタキシャル成長や量子細線、量子ドットへの応用が注目されている。これらの電子デバイスへの応用を鑑みると、 InAs や InSb は基板よりもむしろ、薄膜や超微細構造の形で用いられると考えられる。この様な状況におけるパッシベーション処理を考えた場合、湿式法よりも分子ビームによる S 終端化の様な真空中で行う in-situ な方法の方がデバイス製造プロセスの上ではより実践的であるといえる。このことは GaAs を初めとした他の III-V 族化合物に対しても当てはまる。今後のパッシベーション法の主流は湿式法から in-situ な方法へと変遷するであ

ろう。しかしながら、本研究の様な湿式処理表面に対する多面的かつ詳細な構造および電子状態解析は、in-situ 処理表面の構造および電子状態へのアプローチの指針を与える。そして、本研究で得られた結果は、光デバイスの作製や、今後注目されるであろう(111)表面上へのヘテロエピタキシーにおける界面制御の基礎的な知見を与えるであろう。

謝辞

本研究の推進および本論文の執筆にあたり、終始懇切な御指導を頂きました、静岡大学電子工学研究所 福田安生 教授に心より感謝いたします。表面物理に関してまるで素人であった私に基礎から教えて頂きましたことに対し、厚く御礼申し上げます。

御多忙の中、本論文の副査を引き受けてくださいました静岡大学工学部 藤安 洋 教授、同 電子工学研究所 田部道晴 教授、同 工学部 中村高遠 教授、同 電子工学研究所 伊ヶ崎泰宏 助教授に深く感謝いたします。

本研究の推進にあたり、惜しみない御助力と貴重かつ親身な御助言を頂きました静岡大学電子工学研究所 眞田則明 助手 ならびに 鈴木佳子 技官に心より御礼申し上げます。本研究をまとめられたのは、御両者の実験を進めるにあたっての詳細な御指導のお陰であります。

SRPES および XPD の推進にあたり、貴重な御助言、御助力および XPD 解析ソフトウェアの御提供を頂きました東北大学科学計測研究所 河野省三 教授、虻川匡司 助手、下村勝 助手に厚く御礼申し上げます。特に下村氏は福田研究室の OB という立場から、親身なアドバイスを頂きました。感謝いたします。

InAs(111)A/(111)B の区別にあたり、惜しみない御助力を頂きました静岡大学電子工学研究所 早川泰弘 助教授に深く感謝いたします。

六年ぶりの学生生活を共に過した金田源太氏(現 日本電子(株))、望月佐知枝氏、江崎保夫氏を初めとする静岡大学電子工学研究所 超伝導材料研究室の皆様感謝いたします。

静岡大学電子科学研究科への進学を実現させていただきました鋼管計測株式会社 分析センター 石橋庸一 センター長、瀬野英夫 専門部長、土谷康夫 次長、橋本哲 物理解析室長、名越正泰 前物理解析室長(現 NKK 基盤研究所)に深く感謝いたします。社会人

入学に対する御社諸氏の御理解と寛大なる御措置を無くして本研究をまとめることはできませんでした。心より御礼申し上げます。

実験の遂行にあたり、惜しみない御助力を頂きました鋼管計測株式会社 分析センター中山高志 氏, 村田亜紀 氏, 加藤美紀子 氏, 京谷英俊 主任, 櫻田委大 主任, 名越千代子 氏, 田中千津子 氏に感謝いたします。

静岡大学電子科学研究科在学中における保証人を引き受けていただいた兄 市川裕章に感謝いたします。

最後に、大学院入学から本研究をまとめるまで心身面で支え続けてくれた、妻 市川美和子に心よりの感謝を捧げます。

論文目録

A. 本研究に関わる論文

1. 市川祐永, 眞田則明, 鈴木佳子, 福田安生 : $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液処理した InAs(111)表面の研究, 静岡大学大学院電子科学研究科研究報告, **19**, 125 (1997).
2. 鈴木佳子, 市川祐永, 内海信弘, 眞田則明, 福田安生, 山口十六夫, X.Y.Gong : X線光電子分光法(XPS)による $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理 InSb(001)表面の研究, 静岡大学電子工学研究所研究報告 **32**, 19 (1997).
3. S.Ichikawa, N.Sanada, N.Utsumi, and Y.Fukuda : Surface structures and electronic states of clean and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -treated InAs(111)A and (111)B, J. Appl. Phys. **84**, 3658 (1998).
4. 市川祐永, 眞田則明, 下村勝, 虻川匡司, 河野省三, 福田安生 : $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理した InAs(111)A-(2x2)-S 表面の構造解析, 静岡大学電子工学研究所研究報告, 受理.
5. S.Ichikawa, Y.Suzuki, N.Sanada, N.Utsumi, T.Yamaguchi, X.Y.Gong, and Y.Fukuda : An $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -treated InSb(001) surface studied by using x-ray photoelectron spectroscopy, low-energy electron diffraction, and inverse photoemission spectroscopy, J. Vac. Sci. Technol., accepted.

B. その他の論文

1. T.Wadayama, T.Sakurai, S.Ichikawa, and W.Suetaka : Charge-transfer enhancement in infrared absorption of thiocyanate ions adsorbed on a gold electrode in the Kretschmann ATR configuration, Surf. Sci. **198**, L359 (1988).
2. 市川祐永, 名越正泰, 土谷康夫, 三木淳, 鹿田勉 : Ni-Fe 系酸化物のフェノール合成に対する触媒活性と微細構造, 表面科学 **16**, 510 (1995).
3. M.Shimomura, N.Sanada, S.Ichikawa, Y.Fukuda, M.Nagoshi, and P.J.Moller :

reconstruction of InP(001) upon adsorption of H₂S studied by low-energy electron diffraction, scanning tunneling microscopy, high-resolution electron energy loss, and x-ray photoelectron spectroscopies, *J. Appl. Phys.* **83**, 3071 (1998).

4. N.Sanada, S.Mochizuki, S.Ichikawa, N.Utsumi, M.Shimomura, G.Kaneda, A.Takeuchi, Y.Suzuki, Y.Fukuda, S.Tanaka, and M.Kamata : The (2x4) and (2x1) structures of the clean GaP(001) surface, *Surf. Sci.* **419**, 120 (1999).