

講義

III-V 族化合物半導体表面及び硫黄処理表面分析 —組成、構造、電子状態—

福田安生、下村勝、眞田則明*、鈴木佳子、安間義和
静岡大学 電子工学研究所 〒432-8011 浜松市城北3-5-1
*アルバック・ファイ(株) 〒253-0084 茅ヶ崎市円蔵370
(2003年1月14日 受理)

III-V 族化合物半導体(001),(111)表面はその表面組成によって表面構造がことなるので表面組成を決めることは表面構造を決定するうえで重要である。そこで、超高真空チェンバー内で試料をへき開して(110)表面を形成し、III,V 族元素のオージェ感度係数比を求め、種々の表面処理により表面組成変化した表面を評価した。又、シンクロトロン放射光を用いた内殻電子分光を用いることにより、結合状態の相違からバルクと表面元素を区別し、表面構造を推定する方法を述べる。広い意味で「表面分析」は表面の組成、構造、電子状態を分析することである。その例として InAs(111)A-S(2x2)表面における組成、構造、電子状態の分析結果について述べる。

Surface Analysis of III-V Compound Semiconductors and their Sulfur-Treated Surfaces

— Surface Atomic Composition, Structures, and Electronic States —

Yasuo Fukuda, Masaru Shimomura, Noriaki Sanada*, Yoshiko Suzuki, and Yoshikazu Anma

*Research Institute of Electronics, Shizuoka University, Johoku 3-5-1, Hamamatsu,
432-8011 Japan*

**ULVAC-PHI Inc. 370 Enzo, Chigasaki, 253-0084 Japan*

(Received: Jan. 14, 2003)

The structure of III-V compound semiconductor (001) and (111) surfaces is strongly dependent upon surface atomic composition. Therefore, it is important to determine the atomic composition of the surfaces. The ratios (anion / cation) of sensitivity factor of AES for the (110) surfaces cleaved the (001) samples in an ultra-high vacuum chamber can be applied for surface analysis as a reference. It is mentioned that the core-level shift obtained by synchrotron radiation photoemission spectroscopy (SRPES) could be applied for determination of the surface structure. The surface atomic composition, structures, and electronic states of the InAs(111)A-S(2x2) surface are described as an example for the surface analysis.

1 はじめに

表面分析といえば一般的に表面の原子濃度の定量を意味するが多いが、広い意味では表面に関する種々の分析になるだろう。従って、表面の定量分析のみならず表面構造、表面の電子状態（化学状態分析も含む）なども含まれるだろう。これらの3点は互いに関連している。例えば、原子レベルでの表面構造を決めるためには表面原子濃度や表面原子の電子状態を知る必要がある。表面構造や表面原子の電子状態を知ることによって逆に表面原子組成を知ることができる。

我々はこれまでに GaP、InP を中心に (001)、(111)面やそれらの面を硫黄でパッシベーションした表面の表面構造、電子状態を研究してきた。これらの表面構造を決めるために、表面原子組成も測定してきた。ここではへき開面をオージェ電子分光法で測定し感度係数比を求めた例、内殻電子レベルシフトを測定して、表面構造を推定する方法、など我々の研究結果を中心に述べる。又、InAs(111)A-S(2x2)表面の総合的な表面分析についても述べる。

2 結果と議論

2. 1 GaP 表面

Ga と P の AES 感度係数を決めるために GaP(001)試料を超高真空チャンバー内に導入してへき開を行ない GaP(110)面を露出させた。この面では Ga、P 各原子を同量もつのでこの表面の AES スペクトルを測定すると感度比を求めることが出来る。P LMM (約 120 eV) / Ga MNN (約 55 eV)比は 8.0 であった[1]。一方ハンドブックでは P = 0.53、Ga = 0.043

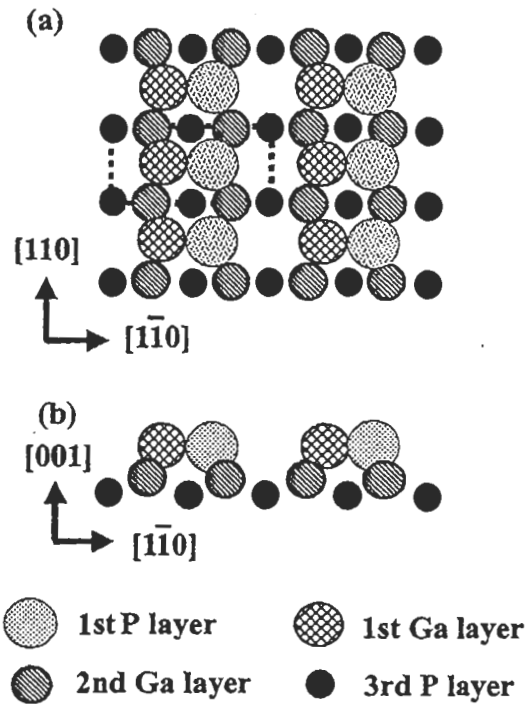


Fig.1 Structure model of GaP(001)-(2x1). (a): Top view, (b): Side view.

であるので、P/Ga 比は 12 となり、両者は一致しなかった。

以下に種々の表面構造における P/Ga ピーク強度比を示す。(2x4)表面 : 5.5 [1]、(2x1)表面 : 8.4 [1]、 $(\sqrt{19} \times \sqrt{13})$ 表面 : 4.3 [2]が得られた。(2x4)構造は Ga リッチ表面といわれている。このことは得られた比の値が 5.5 であることと整合している。層状構造を考慮して比の値から計算すると [3]表面の Ga 濃度は約 0.8 モノレーヤとなる。我々が提案したモデルでは [1]約 0.7 モノレーヤであり、ほぼ一致している。(2x1)表面での比の値は(110)面の値に近い。この表面は P リッチ表面といわれているが、比の値から考えると P、Ga は等量に近い。

従って、Fig. 1 のようなモデルを提案したが、まだ不明確であり、光電子回折などでより正確な構造を決める予定で

ある。 $(\sqrt{19} \times \sqrt{13})$ 構造は (2×4) 構造よりさらに Ga リッチである。計算によるとこの表面の Ga は約 1 モノレーヤに相当するが、整数倍の構造でないためにまだ構造モデルは提案できていない。

GaP(001)- (2×4) 表面に H_2S ガスを 450 °C で 12L 吸着させると、硫黄の吸着により (2×1) 構造へ変化する[4]。S 2p 強度から硫黄は 0.5 モノレーヤ吸着し、Ga のみと結合していることが判り、その構造モデルを提案した[4]。

2.2 InP 表面

GaP と同様に InP(001)試料を超高真空チャンバー内でへき開して(110)面を露出させ、数点を測定した結果、P/In=1.3であった。一方、テーブル値からはその比の値は 0.55 であり、約 2 倍の相違がある。In 終端面といわれている (2×4) 面では 1.0 であり、やや In 濃度が多い程度であった。計算によると、In の被覆率は約 0.66 であり、我々が提案しているモデルに近い[5]。(111)A、B 面はスパッタ、アニールにより清浄化した表面ではいずれも (1×1) 構造を示し、P/In 比はそれぞれ 0.97、0.89 であった。従って、両表面ともに In リッチである。この結果は表面をスパッタしたことによると考えられる。

高分解能で内殻レベルの電子分光測定を行なうと表面元素とバルク元素の電子状態の相違から、表面元素を区別することができる。Fig.2 に InP(001)- (2×4) 表面の In 4d スペクトルを放射光を用いて測定した例を示す[6]。バルクに対応するピーク (B)、表面元素に対応するピーク (S1、S2、S3) が観察されている。バルクピークからの束縛エネルギーシ

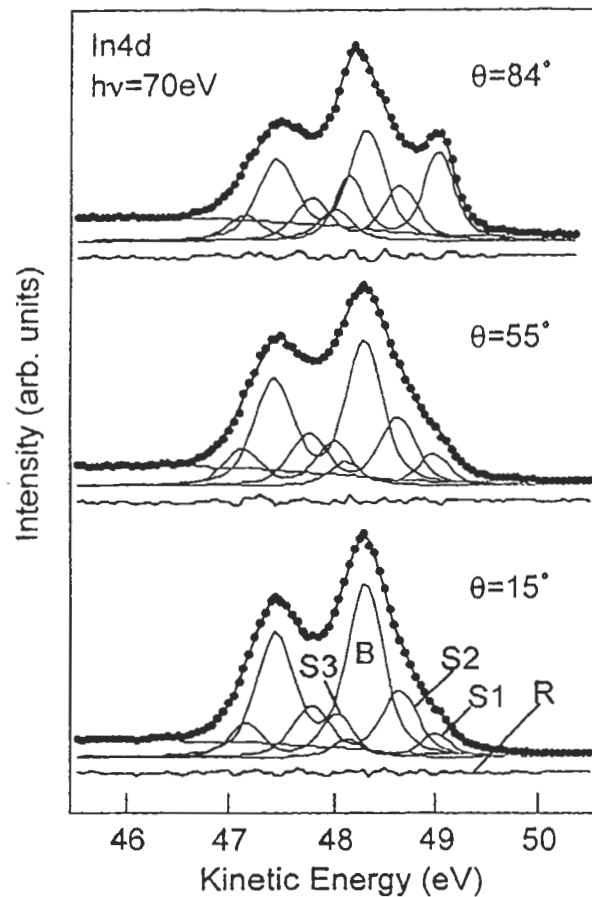


Fig.2 In 4d spectra

フトは S1 : 0.70、S2 : 0.33、S3 : -0.29 eV であった。S1 は In-In 結合をもつ金属的な In 原子、S3 は In が P と 3 配位した In 原子、S2 は S1 に近いが In-In 結合がより少ない In 元素、と推定される。この結果と STM 像から表面構造モデルを考慮中である。

2.3 InAs(111)A-S (2×2) 表面

化合物半導体表面を硫黄処理によりパッシベーションする研究が広範囲に行なわれてきた。通常、硫黄処理により表面は (2×1) 構造をとる場合が多いが、InAs(111)A 表面では (2×2) 構造をとることが見出された[7]。この表面における種々の測定結果から以下の結果をえた。

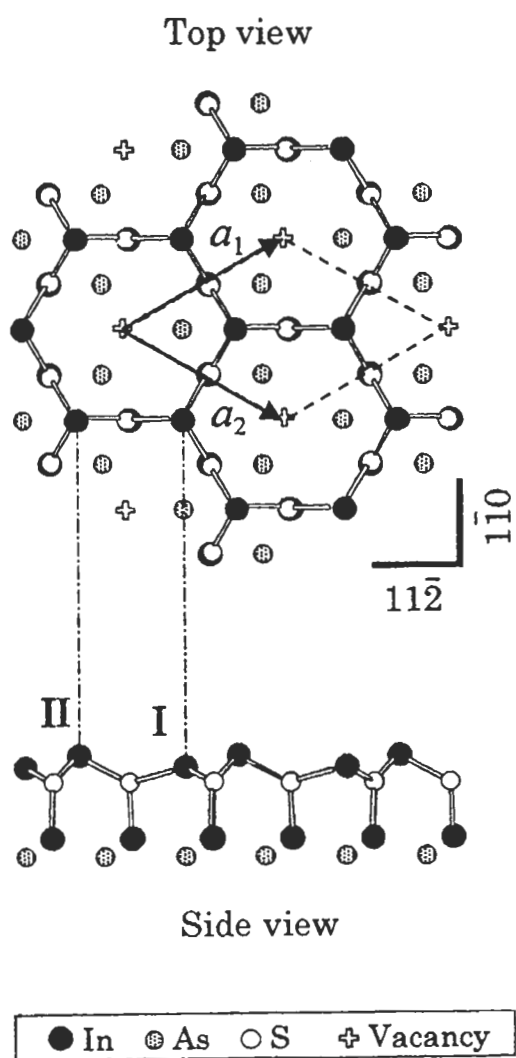


Fig.3 Structure model of InAs(111)A-S(2x2)

(1) XPS 測定からこの表面では S は In のみと結合し、硫黄の結合状態は 1 種類である[7]。(2) 光電子回折 (XPD) の結果より、As および硫黄は表面第 1 層にはない、硫黄は As サイトを置換してない[8]。(3) 内殻レベルシフトより、表面 In 元素は 2 種類で、As 元素は表面第 1

層にない[8]。

これらの結果を総合して Fig.3 の表面構造モデルを提案し、このモデルの XPD シミュレーションと実験結果がよく対応することを見出した[8]。

3 おわりに

本報告では「表面分析」で化合物半導体表面構造を原子レベルで決定するという観点で種々の例を紹介した。又、定量分析、構造解析、電子状態分析の結果を総合的に解析することにより表面構造の決定が容易になることを示した。「表面分析」により、より多くの情報をえることが表面をよりよく理解することに通ずることをきもに命じたい。

文 献

- [1] N.Sanada et al. *Surf. Sci.* **419**, 120(1999).
- [2] To be published.
- [3] W. Ranke, K. Jacobi, *Surf. Sci.* **63**, 33(1977).
- [4] Y.Fukuda, N. Sanada, M. Kuroda, Y. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 955(1992).
- [5] To be published.
- [6] M. Shimomura et al. *Surf. Sci.* **412/413**, 625(1998).
- [7] S. Ichikawa, N. Sanada, N. Utsumi, Y. Fukuda, *J. Appl. Phys.* **84**, 3658(1998).
- [8] S. Ichikawa et al. *Phys. Rev.* **B61**, 12982(2000).