

学位論文題名

In-Situ Characterization of III-V Compound Semiconductor Surfaces by Scanning Tunneling Microscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy

(走査トンネル顕微鏡およびX線光電子分光法による

III-V族化合物半導体表面のその場観察)

学位論文内容の要旨

GaAs、InP等のIII-V族化合物半導体は、Siにはない優れた特性を有する材料であり、長距離通信や移動体通信用の光デバイスや高速電子デバイスの作製に必要不可欠なものとなっている。Si系デバイスを含め、半導体デバイスは、本質的に界面構造を有し、かつ界面の物性がデバイスの電気的特性を支配している。将来予想されるナノメートルスケールにせまるデバイスの極微細化により、デバイス構造に占める表面・界面の割合は飛躍的に増加することとなり、表面・界面の物性の理解とその制御は一層重要となる。

しかしながら、半導体表面・界面の性質に悪影響を与える表面・界面準位については、その成因すら十分に理解されていない。特に、III-V族化合物半導体表面・界面には、一般に高密度の表面・界面準位が存在し、表面・界面においてフェルミ準位の位置が固定あるいはその動きが著しく妨げられる「フェルミ準位のピンニング現象」が生じており、優れた特性と高い信頼性を有するデバイス実現の妨げとなっている。表面準位の発生を工学的に抑制し、良好なデバイスを実現するためには、表面準位の成因を理解することが必要不可欠である。これまでに、表面・界面準位の起源およびフェルミ準位ピンニングの機構に関するモデルがいくつか提案されているが、これらは巨視的な現象に基づいて構成されているため、実際の表面・界面の原子配列とは直接的に結びつけられておらず、特定のモデルが一般に広く受け入れられるには至っていない。一方で、実空間において表面の原子配列の評価が可能な走査トンネル顕微鏡(STM)観察の結果に基づき、近年、GaAs(001)-(2×4)表面上のAsダイマー列が[110]方向にずれている部分—キンクサイト—が、電子1個を収容するようなアクセプタ形表面準位としてはたらき、高濃度のn形GaAs(2×4)表面で禁制帯中央付近への強いフェルミ準位ピンニングを引き起こすというモデル(キンク—アクセプタモデル)が提案されている。このモデルはフェルミ準位ピンニングの機構を原子レベルの微視的構造から説明するものであり、大変興味深いのが、定量的な妥当性や他の材料への適応性は明らかとなっていない。

本論文では、STM等による「その場観察」を用いて、分子線エピタキシー(MBE)法により形成した超高真空(UHV)中の清浄表面、およびHCl溶液中における表面自然酸化膜の除去された表面における原子配列を明らかにするとともに、X線光電子分光(XPS)法等を用いて、表面フェルミ準位の位置や化学結合の状態について評価し、表面原子配列と表面準位との関係について検討している。また、III-V族化合物半導体の表面準位を低減する手段として有効であるSi界面制御層(Si ICL)について、その形成条件の最適化のために重要な化合物半導体表面上へのSi原子の吸着過程を、GaAs(2×4)表面の場合について詳細に調べている。

本論文は9章から構成されている。以下に各章の要旨を示す。

第1章では、本研究の歴史的背景と目的を述べると共に、各章の概要を記した。

第2章では、これまでに提案されている表面・界面準位の起源およびフェルミ準位ピンニングの機構に関する主要なモデルについて説明している。

第3章では、結晶成長や界面の形成および評価まで、試料を一度も大気にさらさずに行うことが可能な超高真空一貫システムについて説明するとともに、半導体結晶成長に用いたMBE法、評価に用いたSTM、XPS法の原理および特徴等について述べている。

第4章では、MBE法により形成した化合物半導体の(001)-(2×4)再構成表面の原子配列をUHV-STMにより評価している。GaAsの場合、近年の報告と同様な(2×4)単位胞の構造—最表面が2個のAsダイマー列および2個のAsダイマー欠損列から成り、ダイマー欠損列下部にGa原子の存在しない構造—であることが確認された。この構造はInAsおよび $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ (2×4)表面においても観測された。また、比較的高温で(2×4)表面を形成すると、最表面が1列のAsダイマーから成る構造が現れることを示した。一方、InP(2×4)表面では、最表面は2個のPダイマー列および2個のPダイマー欠損列から成るが、ダイマー欠損列下部にはIn原子の存在する構造であることを指摘している。

第5章では、キンク-アクセプタモデルのGaAsでの定量的な妥当性とInPへの適応性について検討した結果を述べている。GaAs(2×4)表面のキンク密度はSiドーピング密度に対して増加する傾向があるが、(2×4)再構成の相や実験条件によってもキンク密度は変化することを明らかにしている。XPS測定の結果、表面フェルミ準位は禁制帯中央から0.1eV程度価電子帯よりの位置であるが、測定されたキンク密度はこれを説明するのには不十分な量であり、キンク-アクセプタモデルでは定量的にフェルミ準位ピンニングを説明できない。一方、InP(2×4)表面ではキンク密度は低く、Siドーピング密度に対しても一定値である。しかし、表面フェルミ準位はピンニングされており、InPにおいても、キンク-アクセプタモデルではフェルミ準位ピンニングを説明できないことを明らかにしている。

第6章では、MBE成長GaAs(110)-(1×1)表面の原子配列およびフェルミ準位位置をSTMおよびXPSにより評価している。MBE成長したGaAs(110)表面では、UHV中での劈開によって得られる(110)清浄表面とは異なり、エネルギーバンドの曲がりおよび禁制帯中の表面準位が存在することを示している。また、この表面では、Ga副格子に対するSTM像において、見かけ上、穴のように見える部分が観測されるが、これはGa空孔によって生じた単一な表面準位の荷電によるものではなく、結合のわずかな乱れにより生じた表面準位による影響である可能性が高いことを指摘している。

第7章では、HCl溶液中におけるGaAs表面の巨視的な電子状態と微視的な原子配列を評価し、これらの関係について検討している。GaAs表面のフェルミ準位ピンニングは、HCl溶液に浸漬させることで緩和されることを示している。またその表面では、(1×1)構造が形成されていることを、HCl溶液中での原子間力顕微鏡(AFM)観察により明らかにしている。XPS測定の結果、最表面には1層分程の塩化ガリウム形成が確認され、表面のGa原子にCl原子が化学吸着し、歪みや乱れのない(1×1)構造が形成されることで、禁制帯中の表面準位が減少し、ピンニングが緩和される可能性が高いことを指摘している。

第8章では、GaAs(2×4)表面上におけるMBE-Si層の初期形成過程を、STMにより評価した結果を述べている。Si原子はまず(2×4)構造のダイマー欠損列に取り込まれ、同時にMBEチャンバー中の残留Asもダイマー欠損列のAsサイトに取り込まれることを示している。これにより形成された(2×1)構造上で、Siは(1×2)構造を形成し、(1×2)構造上では(2×1)あるいは(3×1)構造を形成し、Si層が成長していくことを示している。

第9章では、本論文の結論を述べている。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 福 井 孝 志
副 査 教 授 雨 宮 好 仁
副 査 教 授 酒 井 洋 輔
副 査 教 授 長 谷 川 英 機

学 位 論 文 題 名

In-Situ Characterization of III -V Compound Semiconductor Surfaces by Scanning Tunneling Microscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy

(走査トンネル顕微鏡およびX線光電子分光法による
III - V 族化合物半導体表面のその場観察)

GaAs、InP等のIII-V族化合物半導体は、通信用の光デバイスや高速電子デバイスの作製に必要不可欠なものとなっている。これら半導体デバイスは、本質的に界面構造を有し、かつ界面の物性がデバイスの電気的特性を支配している。しかし、半導体表面・界面の性質に悪影響を与える表面・界面準位については、その成因すら十分に理解されていない。特に、III-V族化合物半導体表面・界面には、一般に高密度の表面・界面準位が存在し、表面・界面においてフェルミ準位の位置が固定あるいはその動きが著しく妨げられる「フェルミ準位のピンニング現象」が生じており、良好なデバイス実現の妨げとなっている。表面準位の発生を工学的に抑制するためには、表面準位の成因を理解することが必要不可欠である。

本論文では、走査トンネル顕微鏡 (STM) 等による「その場観察」を用いて、分子線エピタキシー (MBE) 法により形成した超高真空 (UHV) 中の清浄表面、および溶液中において自然酸化膜の除去された表面の原子配列を明らかにするとともに、X線光電子分光 (XPS) 法等を用いて、表面フェルミ準位の位置や化学結合の状態について評価し、表面原子配列と表面準位との関係について検討している。また、III-V族化合物半導体の表面準位を低減する手段として有効であるSi界面制御層 (Si ICL) 形成の最適化のために重要な化合物半導体表面上へのSi原子の吸着過程を詳細に調べている。

本論文は9章から構成されている。以下に各章の要旨を示す。

第1章では、本研究の歴史的背景と目的を述べると共に、各章の概要を記している。

第2章では、これまでに提案されている表面・界面準位の起源およびフェルミ準位ピンニングの機構に関する主要なモデルについて説明している。

第3章では、実験に用いた超高真空一貫システムについて説明するとともに、半導体結晶成長に用いたMBE法、評価に用いたSTM、XPS法の原理および特徴等について述べている。

第4章では、MBE法により形成した化合物半導体の(001)-(2×4)再構成表面の原子配列をSTMにより評価している。GaAs、InAs、 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ では、(2×4)単位胞は最表面が2個のAsダイマー列と2個のAsダイマー欠損列から成り、ダイマー欠損列下部にGaやInの存在しない構造であることが示されている。また、高温では、1列のAsダイマーから成る構造が現れることを示している。InP(2×4)表面では、最表面は2個のPダイマー列および2個のPダイマー欠損

列から成るが、ダイマー欠損列下部にはIn原子の存在する構造であることを指摘している。

第5章では、 (2×4) 表面上のキックがアクセプタ形表面準位としてはたらくというキック-アクセプタモデルのGaAsでの定量的な妥当性とInPへの適応性について検討した結果を述べている。その結果、キック-アクセプタモデルでは、GaAs、InPの場合とも、定量的にフェルミ準位ピンニングを説明できないことを明らかにしている。

第6章では、MBE成長GaAs(110)- (1×1) 表面の原子配列およびフェルミ準位位置をSTMおよびXPSにより評価している。この表面では、UHV中の劈開面とは異なり、エネルギーバンドの曲がりが存在することが示され、またGa副格子に対するSTM像において、見かけ上穴のように見える部分が表面準位と関連していることが示されている。この部分はGa空孔によって生じた単一エネルギーの表面準位によるものではなく、結合のわずかな乱れの存在による影響である可能性が高いことが指摘されている。

第7章では、HCl溶液中におけるGaAs表面の電子状態と微視的な原子配列との関係について検討している。この表面ではフェルミ準位ピンニングが緩和されることが示され、また (1×1) 構造が形成されていることを明らかにしている。さらに、表面のGa原子にCl原子が化学吸着し、歪みや乱れのない (1×1) 構造が形成されることで、禁制帯中の表面準位が減少し、ピンニングが緩和される可能性が高いことを指摘している。

第8章では、GaAs (2×4) 表面上におけるMBE-Si層の初期形成過程を、STMにより評価した結果を述べている。Si原子はまず (2×4) 構造のダイマー欠損列に取り込まれ、同時にチャンバー内の残留Asもダイマー欠損列のAsサイトに取り込まれることを示している。これにより形成された (2×1) 構造上で、Siは (1×2) 構造を形成し、 (1×2) 構造上では (2×1) あるいは (3×1) 構造を形成し、Si層が成長していくことを示している。

第9章では、本論文の結論を述べている。

これを要するに、著者は、化合物半導体表面の原子レベルでの構造、およびそれと表面準位との関連に関し、有益ないくつかの新知見を得ており、半導体工学の進歩に対して貢献するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。