

.....
 原 著 論 文 (3)

硫化アンモニウム処理を施した GaAs (100) 表面の STM 観察

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*・斉藤 芳男**・河津 璋

東京大学工学部物理工学科 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

* 筑波大学物質工学系 〒305 茨城県つくば市天王台 1-1-1

** 高エネルギー物理学研究所 〒305 茨城県つくば市大穂 1-1

(1990年5月12日 受理)

STM Observation of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -treated GaAs (100) Surface

Masamichi YOSHIMURA, Ryu SHIOTA, Akihiko KUROKI,
 Norihiko ARA, Masami KAGESHIMA,
 Hidemi SHIGEKAWA*, Haruhiro OIGAWA*, Yasuo NANNICHI*,
 Yoshio SAITO** and Akira KAWAZU

Department of Applied Physics, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

*Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba 305

**National Laboratory for High Energy Physics, Tsukuba 305

(Received May 12, 1990)

The surface structure of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -treated GaAs (100) was observed with a scanning tunneling microscope (STM) both in air and in vacuum. STM images obtained showed line shaped protrusions which run [110] direction and are 2~20 nm in width. For the sulfur treated n- and p-GaAs surfaces with 400°C-20 min heating, about 1 eV surface band bendings toward higher and lower binding energy side were observed, respectively. No band gap state appeared for either case.

1. はじめに

GaAs は高速デバイス用材料として期待されている。しかし、素子の微細化をはかり、より広い応用を実現するには、表面単位によるフェルミ単位のピンニングや界面構造の劣化等への対策が必要で、そのためにはその表面の原子的レベルでの理解が必要である。In_xGa_{1-x}As (100), InAs(110), GaP(110) 等では¹⁻³⁾、ほぼ理想的なショットキー的振る舞いを示す結果が得られているが、GaAs 表面に金属を蒸着させショットキー接合をつくと、接合面での障壁の高さは金属の種類によらずほぼ一定になる。劈開面ではバンドギャップ内に表面準位は存在しないことから、金属を蒸着すると表面に高密度 (10^{13}

cm⁻²程度) の欠陥準位が導入されることが考えられる。現在までに、Spicer らの統一欠陥モデル⁴⁾をはじめとするいくつかのモデルが提案されているが、詳細はまだ明らかでない。

最近、硫化物処理を初めとするいくつかの表面処理を施した半導体と金属の接合面では、フェルミ単位のピンニングが起こらず、ショットキー障壁の高さが金属の種類(仕事関数)と共に変化することが報告され⁵⁻⁷⁾注目を集めている。その中で特に、硫化アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ で処理を行うと、Na₂S 処理や HCl 処理等の場合と異なり、処理後、Ga-酸化物や As-酸化物が表面からは完全に除去されるという結果が得られている。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理面の表面構造については RHEED⁸⁾ や光電子分光⁹⁾ を用いた研究が行われ、(1) 処理後の表面は大気中では白濁しているが、 10^{-6} torr 程度の真空中におくと過剰の硫

第9回表面科学講演大会 (1989年11月27~29日) にて発表。

黄が昇華し鏡面となる。このとき光電子分光では Ga-S, As-S に加え, S-S の信号も観察される。(2)約 200 °C, 15 分の加熱で, Ga-S, As-S の信号を残して S-S の信号は消失する。併せて RHEED で 1×1 構造が観察される。(3)約 400°C, 15 分の加熱により, As-S の信号が消え, Ga-S の信号のみが残る。RHEED パターンは 2×1 となる。(4)400°C 加熱後, 試料を大気中に数時間程度さらした後も RHEED 2×1 パターンが観察される。といった, 興味深い結果が得られている。

以上の報告をふまえて, 表面安定性を原子レベルで明らかにすべく, 走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope: STM) により, GaAs(100) 硫化アンモニウム処理面の表面構造の観察を行った。

2. 試料の処理方法

本実験では, p 型, n 型の 2 種類の GaAs(100) 試料を用いた。n 型は不純物として Si, p 型は Zn をドーピングしており, ドーピング量は n 型で $\sim 10^{18}/\text{cm}^3$, p 型で $\sim 10^{20}/\text{cm}^3$ であり, STM 観察用に比較的不純物濃度の高いものを選んだ。

これらの試料に対し, (1)洗浄, (2)エッチング, (3)硫化アンモニウム処理を行う。

(1)の洗浄は, 市販のアルカリ系有機溶媒 (セミコクリン #23) を用い室温で 10 分間超音波洗浄し, 純水で十分にリンスした。

(2)のエッチングは表面酸化膜やその他の吸着物を取り除くためのもので, $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 (95 : 3 : 2)$ の混合液中において, 40°C で 30 分間の化学エッチングを行う。この条件下では約 3 μm ほど表面が取り去られる。

(3)の硫化アンモニウム溶液は, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液に粉末状の硫黄を過剰に加えてつくる。この溶液を 60°C に保ち, (2)で得られた試料を 30 分間浸す。アンモニウム溶液はエッチング作用があり, GaAs 表面を二次元的に削り, この面に硫黄が付着し表面を覆っていく。溶液から取り出し窒素ブローした後の表面は白濁しており, 約 50 Å のアモルファス状の硫黄層が存在している。この試料を 10^{-8} torr 程度の真空中に導入すると表面は鏡面となり, 1 章で述べた性質が観察される。

本実験では, 空気中と真空中において, それぞれ 400 °C での加熱前後の表面での STM 像を観察した。

3. 実験及び結果

3.1 STM 像の観察

3.1.1 大気中における観察結果

硫化アンモニウム処理面は 1 章で述べたように非常に

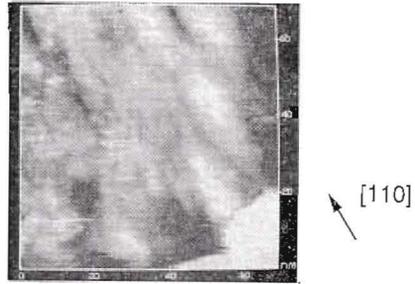


Fig. 1 Current image of the S-treated GaAs(100) surface without heat treatment, taken at the sample voltage of -1.5V. The island structure along the [110] direction can be observed. (70 nm × 70 nm)

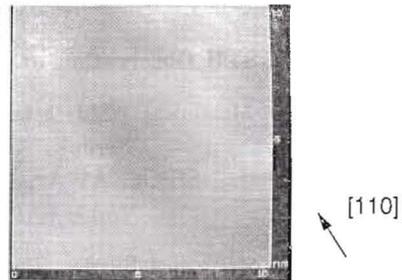


Fig. 2 Magnified image of the island structure as is shown in fig. 1. (10.2 nm × 10.2 nm)

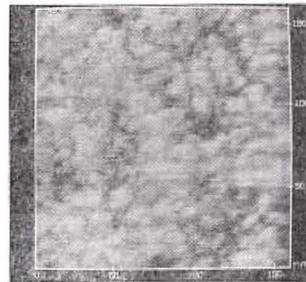


Fig. 3 Current image of the S-treated GaAs(100) surface without heat treatment, taken at the sample voltage of -1.5V. (160 nm × 160 nm)

安定であることから, 大気中での STM 観察を試みた。Fig. 1 は, 硫化アンモニウム処理後, 真空中 ($\sim 10^{-6}$ torr) で過剰な硫黄を昇華させた後, 加熱処理を施さず大気中に取り出して観察した結果である。走査範囲は, 70 nm × 70 nm で, トンネル電圧を -1.5 V (探針基準) として電流可変モードで測定を行った。[110] 方向に 2 ~ 20 nm の大きさの帯状の構造が見られる。Fig. 2 は走査範囲を 10.2 nm × 10.2 nm とした拡大図であり, 原子構造は見られない。場所により, Fig. 3 に示すような 5 ~ 20 nm 程度の粒状の構造が観察された (走査範囲:

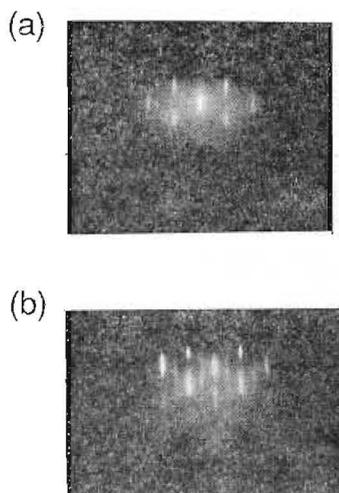


Fig. 4 RHEED pattern of the S-treated GaAs (100) surface in [011] direction obtained before (a) and after (b) 15 minute heating at 400°C.

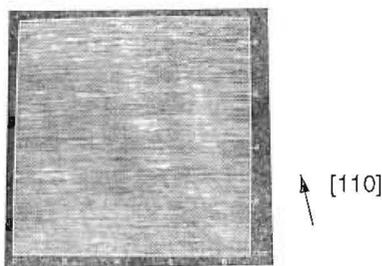


Fig. 5 Current image of the S-treated GaAs (100) surface with 20 minute heating at 400°C in vacuum. (9 nm×9 nm)

160 nm×160 nm)。これは、真空非気では昇華せずに試料表面に堆積している硫黄（光電子分光に現われた S-S 信号に対応）であると思われる。実際、この粒状の構造は、加熱後には観察されなかった。

次に試料を超高真空中において 400°C で 15 分間加熱した。このときの [011] 方向の RHEED 像を Fig. 4 に示す。(a) は加熱前、(b) は加熱後である。加熱前はバルクの 1×1 構造が見られる。そして加熱により 2×1 構造が現われ、この 2 倍構造は、試料を大気中に 2 時間さらした後も観察され、1 章で述べた処理表面の安定性が確認された。

加熱後、大気中に取り出して 20 分後の試料の STM 像を Fig. 5 に示す。トンネル電圧 -1.5 V の電流モードにより測定した。Ga-S の結合により硫黄一層が GaAs 表面を覆うというこれまでの描像と異なり、不均一な幅 1 nm 程度の帯状の構造が [110] 方向に沿って存在する。2×1 構造に対応する原子構造は見られない。

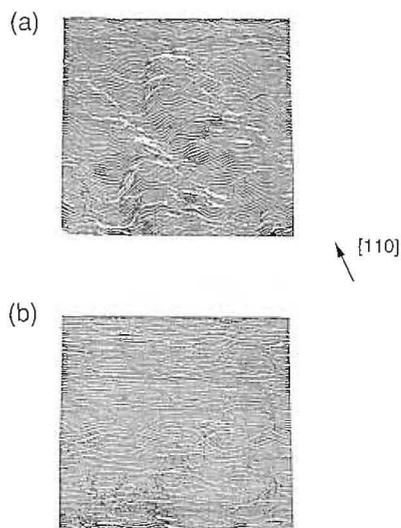


Fig. 6 Line scan image of the S-treated GaAs (100) surface obtained in vacuum before (a) and after (b) 15 minute heating at 400°C. Bias voltage was (a) -2.21 V (b) -2 V and tunneling current was set at (a) 0.62 nA (b) 1.45 nA. Scan range is 10 nm×10 nm in both images.

3.1.2 真空中における観察結果

硫黄処理と 400°C 加熱によって得られる 2×1 構造は、2 時間程度大気さらしても RHEED で観察可能であるにもかかわらず、STM 像ではこれに対応する原子構造が観察されない。そこで、雰囲気の影響を明らかにするため超高真空中において測定を行った。Fig. 6 (a), (b) は、それぞれ、400°C、15 分間の加熱前後で得られた STM 像である。加熱前後とも表面は凹凸が大きく測定は不安定であり、比較的平滑な場所での像である。大気中で得られた像と同様に、両者とも [110] 方向に帯状の構造が見られ、特に大きな差は観察されない。また、LEED 観察の結果、加熱前は規則的な構造は見られず、加熱後、diffuse な 1×1 構造が見られたが、RHEED で得られる 2×1 構造は見られなかった。1×1 構造の出現は試料表面を覆っていた過剰な硫黄が除去されたことに対応すると考えられる。しかし、STM 測定では、2×1, 1×1 構造とも対応する原子構造は観察できなかった。従って、一つの可能性は加熱後の表面は 2×1 構造になっておらず、RHEED の結果は、表面ではなく内部の構造を見ている可能性がある。また、たとえ局部的に 2×1 構造になっているとしても、STM 測定においては、S/GaAs の電子状態の空間的な広がりのため、原子スケールをもった構造は見られない可能性も否定できない。実際、Au/GaAs¹⁰⁾、Fe/GaAs¹¹⁾、Sb/GaAs¹²⁾ 等の構造の観察においても、蒸着量が増すと 1 ML 以下

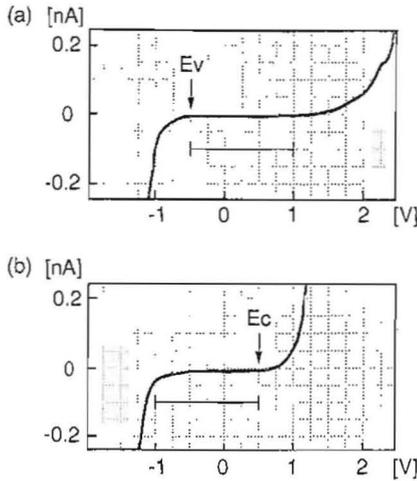


Fig. 7 I-V curves obtained at (a) n-type and (b) p-type S-treated GaAs surfaces after 20 minute heating in vacuum at 400°C.

でも原子構造は分解されなくなっている。したがって、原子構造を分解するためには、少量の硫黄を蒸着させて STM 像を観察するか、S/GaAs の原子構造と電子状態を併せて検討する必要があると思われる。

3.2 I-V 特性

菅原らの光電子分光による測定結果では、まず硫黄処理直後、Ga-S, As-S, S-S 結合が存在し、バンドの湾曲が n 型では 0.85eV 浅い方に、また p 型では 0.5eV 深い方におこっている。次に 360°C, 10 分間の加熱により、Ga-S 結合が支配的になると共に、バンドの曲がりは n 型, p 型共に 0.3eV 深い方に変化する⁹⁾。

上記結果と比較するため、硫黄処理後、400°C 加熱を施した n, p 型試料の I-V 曲線を大気中で測定した。結果の一例を Fig. 7(a), (b) に示す。図の横軸の電圧は、探針を基準とした試料のバイアス電圧に対応する。I-V 曲線の順方向及び逆方向の電流の増加部分の電圧差から、バンドギャップの値として n 型では ~1.5eV, p 型では ~1.0eV 程度の値が得られる。高ドープの場合、禁制帯中に形成される多数の不純物準位の影響で、不純物準位の存在するバンド端が見かけ上ずれて観測されることがありうるので、n 型の場合には、反対側の Ev を基準として、そこからバルクのバンドギャップの値である 1.5eV を加えると (Ev+1.5eV), その位置は Fig. 7(a) より ~1.0eV となる。n 型表面では、伝導帯の底がこの位置に存在することになるので、内部のフラットバンドの位置から ~1.0eV 程上方にバンドが曲がっていることになる。p 型でも同様な考え¹¹⁾で、Fig. 7(b) のように Ec を基準として、バンドギャップを 1.5eV とすると、充満帯の端は、内部のフラットバンドの位置

0V から、下方へ ~1.0eV ほど曲がっていることになる。p 型では上に述べた菅原らの結果とよく一致しているが、n 型では、バンドの曲がりが大きく、Spicerらの結果¹³⁾の約 0.9eV に近い。I-V 曲線の測定を大気中で行なったため、酸化の影響の可能性があることや、光電子分光と STM では、測定自身のバンドの曲がりを与える影響が異なることなどが考えられる。n 型, p 型で STM 像には大きな差が見られないことと合わせて、現在検討中である。

Feenstra らによれば¹⁰⁾, 金属-GaAs 界面において、金属原子-Ga 原子の混成軌道がバンドギャップ内に現われフェルミレベルのピンングを生じさせることになる。今回の測定においては、S-処理を施した試料のバンドギャップ内に準位が存在しない。この S/GaAs の電子状態が、金属/S/GaAs においてフェルミレベルのピンングが緩和される機構に関係している可能性が高い。S/GaAs の原子構造と、電子状態の詳しい計算が必要である。

4. まとめ

硫化アンモニウム処理を施した GaAs 表面の STM 観察を、大気中および真空中で行った。その結果、両者とも、[110] 方向に帯状の構造が観察されたが、RHEED でみられる 2x1 に対応する原子構造は見られなかった。これは、S/GaAs の表面電子状態に起因する可能性が高い。処理面の不均一な構造は今回 STM によって初めて観察されたものである。また、得られた I-V 特性から 400°C 加熱後の試料では、p 型で 0.8~1.0eV 深い方へ、n 型で 0.8~1.0eV 浅い方へバンドの曲がりが見観察された。

バンドギャップ内には準位が観察されず、硫化物処理によりフェルミレベルのピンングが緩和される機構と関連している可能性が高い。

謝 辞

本稿で言及した筆者らの研究は、文部省科学研究費および筑波大学学内プロジェクトの研究助成を受けた。厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) L. J. Brillson, M. L. Slade, R. E. Viturro, M. K. Kelly, N. Tache, G. Margaritondo, J. M. Woodall, P. D. Kirchner, G. D. Pettit and S. L. Wright: Appl. Phys. Lett. 48, 1458 (1986).
- 2) L. J. Brillson, M. L. Slade, R. E. Viturro, M. K. Kelly, N. Tache, G. Margaritondo, J. M. Woodall, P. D. Kirchner, G. D. Pettit and S. L. Wright: J. Vac Technol. B 4, 919 (1986).

- 3) L. J. Brillson, R. E. Viturro, M. L. Slade, P. Chiaradia, D. Kilday, M. K. Kelly and G. Margaritonde: *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1379 (1987).
- 4) W. Spicer et al.: *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 1019 (1980).
- 5) 南日康夫: *応用物理* **58**(9), 1340 (1989).
- 6) J. Fan, H. Oigawa and Y. Nannichi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1331 (1988).
- 7) L. J. Brillson, R. E. Viturro, C. Mailhot, J. L. Shaw, N. Tache, J. Mckinley, G. Margaritondo, J. M. Woodall, P. D. Kirchner, G. D. Pettit and S. L. Wright: *J. Vac. Sci. Technol.* **B 6**, 1263 (1988).
- 8) H. Hirayama, Y. Matsumoto, H. Oigawa and Y. Nannichi: *Appl. Phys. Lett.* **54**, 2565 (1989).
- 9) H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa, H. Shigekawa and Y. Nannichi: *Extended Abstracts of the 21st Conference on Solid State Devices and Materials*, Tokyo, 547 (1989).
- 10) R. M. Feenstra: *J. Vac. Sci. Technol.* **B 7**(4), 925 (1989).
- 11) Joseph A. Stroscio, P. N. First, R. A. Dragoset, L. J. Whitman, D. T. Pierce, and R. J. Celotta: *J. Vac. Sci. Technol.* **A 8**(1), 284 (1990).
- 12) P. Martensson and R. M. Feenstra: *Phys. Rev.* **B. 39**, 7744 (1989).
- 13) C. J. Spindt, D. Liu, K. Miyano, P. L. Meisner, T. T. Chiang, T. Kendelewicz, I. Lindau, and W. E. Spicer: *Appl. Phys. Lett.* **55**(9), 861 (1989).