

JSAP Catalog Number : AP902308 (27-52)

第 18 回薄膜・表面物理セミナー

化合物半導体表面の S T M

Scanning Tunneling Microscopy
on
Compound Semiconductor Surfaces

1990 年 7 月 11 日～13 日

July 11～ 13, 1990

重川秀実

筑波大学物質工学系 〒305 つくば市天王台1-1-1

Hidemi SHIGEKAWA

Institute of Materials Science, University of Tsukuba

Tsukuba Science City, Ibaraki 305, Japan

吉村雅満、河津 瑋

東京大学工学部 〒113 東京都文京区本郷7-3-1

Masamichi YOSHIMURA and Akira KAWAZU

Department of Applied Physics, The University of Tokyo

Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

目次

1. はじめに -----	27
2. 走査トンネル顕微鏡 (STM)	
2. 1 原理 -----	27
2. 2 分解能 -----	29
2. 3 探針 -----	30
3. GaAs 清浄表面の STM 観察	
3. 1 (110)面 -----	31
3. 2 (111)面 -----	33
3. 3 (001)面 -----	34
4. 表面及び界面準位とフェルミ準位のピンニング	
4. 1 O/GaAs -----	35
4. 2 Sb/GaAs -----	38
4. 3 Bi/GaAs -----	40
4. 4 Fe/GaAs -----	42
4. 5 Au/GaAs -----	44
4. 6 Sn/GaAs -----	46
4. 7 S/GaAs ((NH ₄) ₂ S _x 処理を施した表面)	48
5. 金属/GaAs 界面観察 -----	49
6. まとめ -----	50
参考文献 -----	51

1. はじめに

走査トンネル顕微鏡(S T M : Scanning Tunneling Microscopy)を含む表面分析方法の分解能の比較が図1に示してある[1]. 図に見られるように, 例えばT E M(透過型電子顕微鏡)やF I M(電界イオン顕微鏡)等, 原子レベルの空間分解能を持つ顕微鏡はいくつか存在する. しかし, T E Mでは電子を透過させるため試料を $\sim \mu\text{m}$ 程度に薄くする必要があり, F I Mでは試料を曲率半径 $\sim 50\text{nm}$ 程度の針状にしなくてはならない. また, 一般的に, 試料の結晶性が重要な要請となる場合が多い. 一方, S T Mは原理的には試料の形状や結晶性, 試料環境(ガス中, 液体中)を選ばない. さらに, S T Mがプローブを原子レベルで制御し, 局所的な情報を取り出す方法であることを利用して, 原子レベルの空間分解能を持つスペクトロスコピー(Scanning Tunneling Spectroscopy : STS)や, 原子レベルの表面加工が可能となっている[2-4]. S T Mの原理を応用して絶縁物表面を観察可能な原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy : A F M)や, 磁性体表面の磁氣的構造の観察が可能な磁気力顕微鏡(Magnetic Force Microscopy : M F M)等, 多くの新しい顕微鏡が登場している[5].

本講演では, G a A s 及び, 金属/G a A s 等の表面構造と電子状態に関してS T M/S T Sを用いて行われた研究について紹介する.

化合物半導体の表面はまだ明らかにされていない点が多く, フェルミ準位のピンング等, 多くの重要な問題をかかえている[6-9]. これらの問題を解決すべく, 様々な表面分析技術を用いた研究が盛んに進められているが, S T M/S T Sは, これまでの技術では得られなかった, 面白い事実を明らかにしつつある.

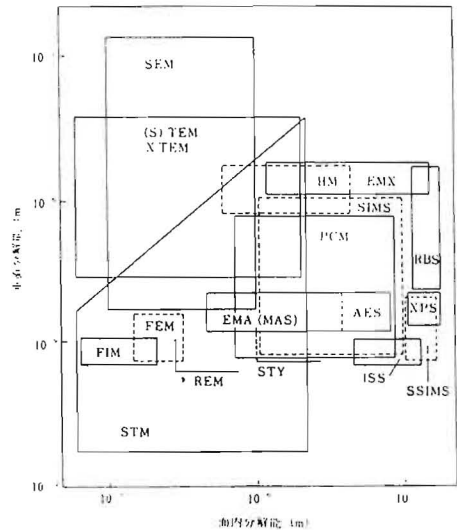


図1 表面分析法の分解能の比較

2. 走査トンネル顕微鏡

2. 1 原理

図2に示すように, 金属の探針を試料から 1nm 程度の距離に近づけると, トンネル効果により両者の間に電流が流れる. トンネル電流は次のように表される[10],

$$I = (2\pi e / h) \sum_{\mu, \nu} f(E_{\mu}) [1 - f(E_{\nu} + V)] \times |M_{\mu, \nu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_{\nu}) \quad (1)$$

$$M_{\mu, \nu} = -(h^2 / 8m\pi^2) \int dS (\psi_{\mu}^* \nabla \psi_{\nu} - \psi_{\nu} \nabla \psi_{\mu}^*) \quad (2)$$

μ : 探針の状態, ν : 試料の状態, V : エネルギー障壁にかかる電圧

$f(E)$: フェルミ関数, ψ : 波動関数

探針の形として図2の様な球状の先端を仮定すると, 伝導率は

$$\sigma \sim 0.1 R^2 \exp(2\kappa R) \rho(r_0, E_f) \quad (3)$$

$$\rho(r_0, E_f) = \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(r_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E) \quad (4)$$

κ^{-1} : 真空中の波動関数の減衰距離 $\kappa = (2m\phi/\hbar^2)^{1/2}$

ϕ : 仕事関数, r_0 : 探針の球の中心位置, R : 探針先端の球の半径

d : 探針と試料間の距離 E_f : フェルミ準位

と表される。ここで、

$$|\psi_{\nu}(r_0)|^2 \propto \exp(-2\kappa(R+d)) \quad (5)$$

の関係を用いると、伝導率の空間的な変化は次のようになる。

$$\sigma \propto \exp(-2\kappa d) \quad (6)$$

$d \sim 1 \text{ nm}$, $\phi \sim 5 \text{ eV}$ とすると、試料と探針の間の距離が $\Delta d \sim 0.1 \text{ nm}$ 程度変化することにより、トンネル電流の値は一桁程度変化する。従って、図3の様にピエゾ素子を用いて試料に平行な面内で探針を走査すれば、試料表面の原子レベルの凹凸が、トンネル電流の変化として読み取れることになる。探針をトンネル領域まで近付ける粗動機構としては、図の様にステップモータや、てこが用いられている[11]。

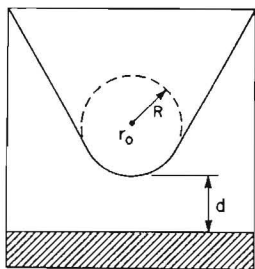


図2 STM探針と試料のモデル

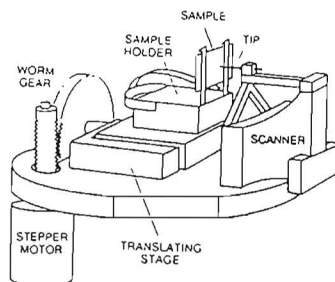


図3 STMユニット

走査方法としては、図4左のようにトンネル電流が一定になるように試料に垂直な方向のピエゾ素子にフィードバックをかけ、ピエゾ素子にかかる電圧の変化から表面の起伏の情報を得るモード(constant current mode)と、図4右のように垂直方向のピエゾ素子にかかる電圧を固定して高さ一定のまま探針を走査し、トンネル電流の変化から表面の起伏を調べるモード(constant height mode)がある[11]。前者では走査の速さは数Hzと遅いが、表面の等電子密度面を描くことができる。後者の方法では、試料からある距離における電子密度の空間的变化を見ることがになるが、走査の速さとしては数十Hzと速いデータの取り込みが可能で、ドリフトの影響等を押さえることができる。

試料を正バイアスにすると電子は探針から試料にトンネルし、試料の空準位を観察することになる。逆に、試料を負バイアスにすると電子は試料から探針にトンネルし、試料の充満準位を観察することになる。

走査の途中で場所を固定してバイアス電圧を変化させ、対応するトンネル電流の変化を読

み取れば，1章で触れた原子レベルの空間分解能を持つスペクトロスコピーが可能となる。

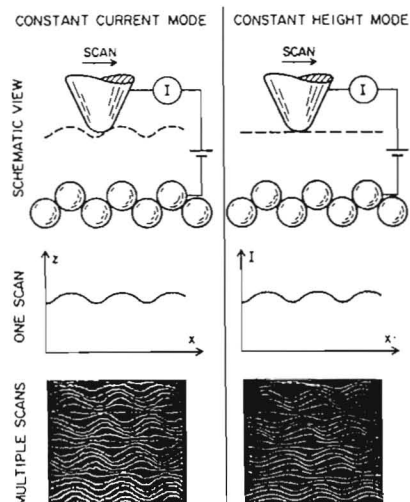


図4 STMの走査モード

2. 2 分解能

水平方向の分解能は

$$\delta = 1.66 (\kappa^{-1} (d+R))^{1/2} \quad (7)$$

と表される。金属では， $\phi \sim 5 \text{ eV}$ ， $\kappa^{-1} \sim 0.08 \text{ nm}$ であるから， $\delta \sim 0.5 \text{ nm}$ 程度の分解能を得るためには， $(d+R) \sim 1.1 \text{ nm}$ となり，探針の先端は数個の原子から成るクラスターであることが必要である。

また，垂直方向の分解能は次のように書ける。

$$\Delta = 2 \kappa^{-1} \exp(-\beta (d+R)) \quad (8)$$

$$\beta = (1/4) \kappa^{-1} G^2$$

G ：表面の逆格子ベクトルの中で最小のもの

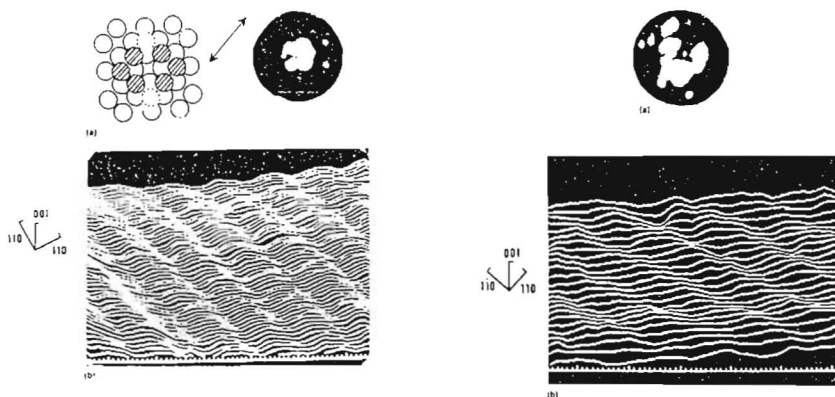
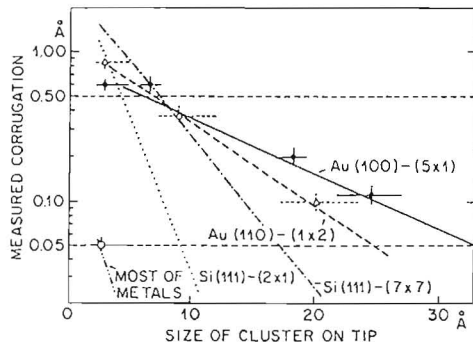


図5 W(001) 探針先端の原子配列とAu(001) 1×5表面のSTM像

図5はFIM(電解イオン顕微鏡)を用いて調べたW(001)探針先端の原子配列の様子と、その探針を用いて測定したAu(001)1×5構造の表面の起伏の様子である。左図では先端のクラスタの大きさは～0.63nmで、横方向の分解能は約0.4nmとなり、Au(1×1)構造の表面の構造が分解されている。起伏としては 0.06 ± 0.01 nmという値が得られている。右図では探針の先端のクラスタの大きさは2～3nmで横方向の分解能は0.7～0.8nm、また表面の起伏は 0.013 ± 0.005 nmとなっている。[12] 探針上のクラスタのサイズと測定された表面の起伏の間の関係を図6に示してある。式(8)がよく成立していることが分かる。

図6 探針先端のクラスタの大きさと表面起伏の測定値



2.3 探針

分解能の所で述べたように、STMを用いて表面の原子構造を調べるためには、探針の表面原子の構造が非常に大切である。探針先端の原子配列によっては、分解能の問題以外に、像自身が変化して、STM像が正しい試料表面の構造を反映しない可能性がある[13,14]。これまで一般的には、構造の良く知られた表面を観察することにより得られたSTM像を評価する方法が取られてきたが、2.2章で述べた実験のように、FIMを装置に組み込み探針の状態を制御することも行われている[15-16]。探針の評価としては、Si(111)7×7等の複雑な表面で構造の明らかな試料について測定を行ない、この表面の既知のSTM像と比較する方法もある。

探針としては真空中では通常タングステンが用いられている。図7にWの[111]方向と[110]方向の結晶構造のモデルが示してある[17]。先端の原子は2層目の原子から、[111]方向では0.091nm、[110]方向では0.224nm突出している。先鋭さからは[110]方向が望ましいが、[111]方向の方が熱的に安定である。

探針は、タングステン線をKOH+NH₄OH(1:3)溶液中で3～5eV程度の交流をかけて電解研磨を行い、先端の曲率半径を～20nm以下にして用いる。測定前には、真空層中でイオン衝撃や加熱を施して表面を清浄にしている。FIMで探針先端の様子を観察しながら、電解蒸発等の方法を用いて先端に図7に示されている様な先鋭な構造を作り出すことも可能である[18]。

図7 W[111]とW[110]方向の探針先端の結晶構造

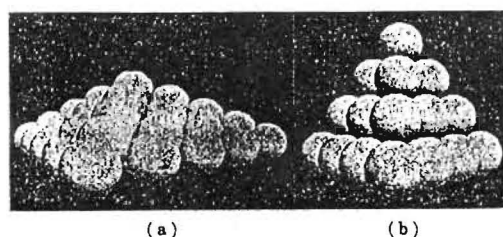


図8にW4とW5の2種類の構造を持つクラスターについて、W探針先端の電子状態電荷密度分布を計算した結果が示してある[19]. (a),(c)はHOMO, (b),(d)はそのすぐ下の状態の一電子状態電荷密度分布である. 通常の自由電子モデルの成り立つ金属表面とは異なり、表面方向に向かって広がったd_{zz}軌道からなるダングリングボンド状態の軌道が存在している. 局在した5d軌道の電子状態の存在がSTM探針として高い分解能を与える理由と考えられる.

最近では、生体分子等の観察に興味を持たれるようになっており、大気中でもきれいなSTM像が取られ始めている[20-22]. 大気中の測定では酸化に対する安定性から、機械研磨(+電解研磨)を施したPt-Ir等の探針が用いられている.

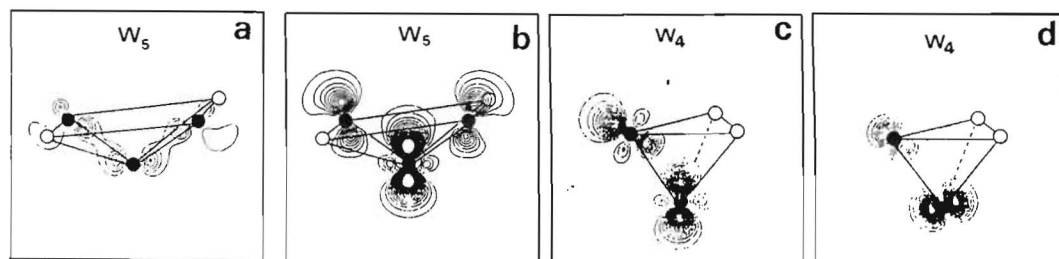


図8 W4, W5の電子状態

3. GaAs 清浄表面のSTM観察

3.1 (110)面[23-25]

GaAsの劈開面である(110)面は、表面準位がバンドギャップ内に存在しないことから、後に述べるフェルミ準位のピンニングに関する研究にも重要である. 実験には、p型(Znドープ, $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)と、n型(Siドープ, $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)の試料を超高真空中($< 4 \times 10^{-11} \text{ torr}$)で劈開して観察を行なっている.

GaAs表面では電荷の移動により、空準位はGa原子の回りに、また充満準位はAs原子の回りに局在する. 図9(a),(b)に試料バイアス+1.9V, -1.9VのSTM像が示してある. 試料のバイアス電圧が正のときは試料の空準位を、試料バイアスが負のときは試料の充満準位を観察することになるから、(a)ではGa原子が、(b)ではAs原子がSTM像として現れていると期待される. 比較のために、(c)にGaAs(110)表面原子構造が示してある. ●はGa原子, ○はAs原子を表している. STM像とよく一致している.

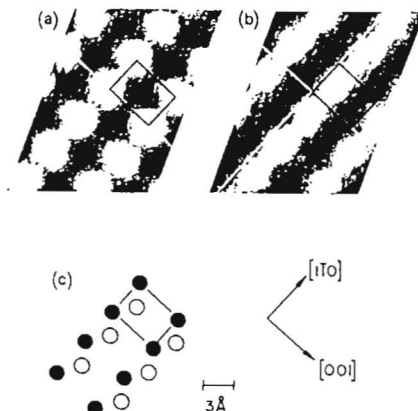


図9 GaAs (110) 面のSTM像

(a) $V_s = +1.9 \text{ V}$

(b) $V_s = -1.9 \text{ V}$

(c) 表面構造 (●: Ga, ○: As)

空準位と充満準位の空間的な分布は、上に述べたGa原子とAs原子の化学的な性質の違いに加えて表面原子の緩和による原子位置の変化の大きさにも依存する。(110)表面は、図10に示すように再構成を起こして安定化する。原子間のボンド長はあまり変化しないので、表面再構成は図10(b)に示すバックリングの角度 ω によって表され、 ω の値は 27° と考えられている。図10(a),(b)に示されているように、バックリングの角度が変化すると、STM像に現れる空準位と充満準位の空間的な距離 Δ が変化する。

実験結果を図10(c)に示してある。図では $\Delta = 0.18 \text{ nm}$ であるが、異なる3つの試料と探針にわたる $N = 21$ 回の平均は $\Delta = 0.210 \text{ nm}$ である(標準偏差は $\sigma = 0.37$ で、 $\sigma/N^{1/2} = 0.008 \text{ nm}$)。図11は、 ω と起伏のシフトの間の関係の計算値で、曲線(a),(b)はそれぞれ、電子密度が 10^{-8} , 10^{-10} 電子/bohr³に対するものである。実験と理論値の比較により $23^\circ < \omega < 34.8^\circ$ で($29 - 31^\circ$)の値が最も可能性が高いとしている。しかし、LEEDやイオン散乱の結果では ω に対して 7° という小さい値が示唆されており、詳しい検討が必要である。

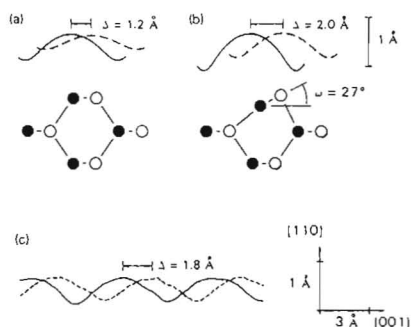


図10 表面再構成に伴うGaAs(110)面の空準位と充満準位の空間分布の変化(断面図)と実験結果 (●:Ga, ○:As)

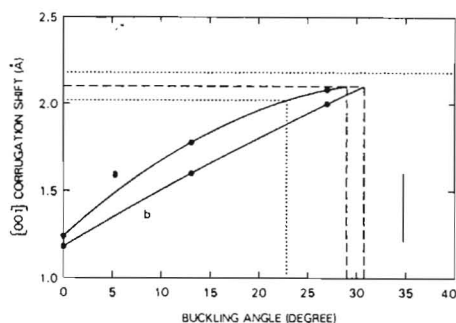
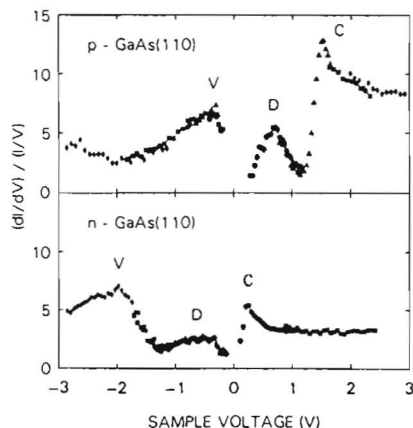


図11 空準位と充満準位の面内距離 Δ (図10)とバックリング角度の関係

図12は試料表面の $(dI/dV)/(I/V)$ 曲線を示したものである。p型、n型共に3つのピークからなるスペクトルが見られる。スペクトルに現れる3つのピークC, V, Dは、ピーク位置のバイアス電圧の値から、それぞれC:GaAsの伝導帯へのトンネル、V:GaAsの充満帯からのトンネル、D:ドーパントによるトンネルと考えられている。また、CとVのピーク端の間隔が、GaAsのバンドギャップ $E_g = 1.43 \text{ eV}$ にはほぼ等しく、フェルミレベルがn型では伝導帯の底に、またp型では価電子帯の端に存在することより、バンドの湾曲はほとんど起こっていないと思われる。

図12 $(dI/dV)/(I/V)$ 曲線
C:伝導帯
V:価電子帯
D:ドーパント準位



3. 2 (111)面 [26]

Siをドーブ($n = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)したGaAs(111)面を機械的、化学的に研磨し、真空中でAr衝撃(500 eV)と550℃アニールを行うことにより(2×2)構造のLEEDパターンが得られる。

図13に $12.8 \times 10 \text{ nm}^2$ の(2×2)領域のSTM像が示してある。試料バイアスは+2.4 V, トンネル電流0.1 nAである。 $\langle 110 \rangle$ 軸を主軸とする六角形の格子に囲まれた0.8 nm間隔の暗い部分の並びが見られる。また、図右上と左下に高さ0.3 nmのステップが見られる。

図13 GaAs(111)A-(2×2)表面のSTM像
($V_s = +2.4 \text{ V}$, $I_t = 0.1 \text{ nA}$)

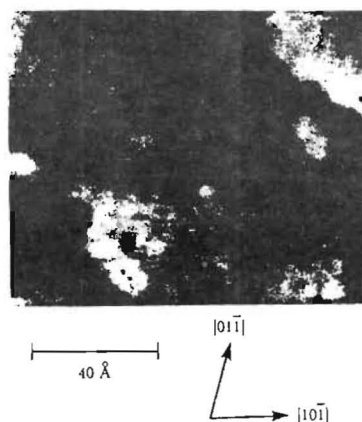


図14(a),(b)に同様の場所の拡大図を示してある。起伏は0.01 nmと非常に小さい。表面は極性を持ち、GaAs(110)面同様、Ga原子上に空準位、As上に充満準位密度が局在する。従って、今の場合、試料バイアス電圧が正であることから、図のSTM像はGa原子の表面構造を反映していると考えられる。図中に表面Ga原子による(1×1)格子を描いてある。六角形状の明るい点が格子に重なり、六角形の中心の位置は暗い。これは、

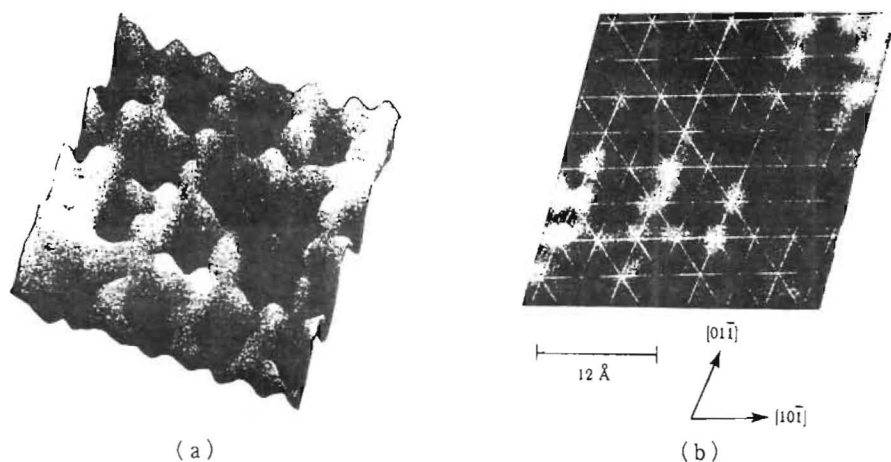
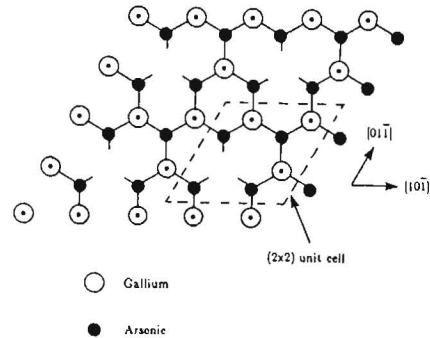


図14 GaAs(111)A-(2×2)表面のSTM像
(b) 図に描いてある格子は(1×1)構造に対応

図15に示すTongらの空孔バックリングモデルとよく一致する。図に示されているように、表面の4つのGa原子の内の一つが抜けるモデルで、(001)表面の 2×4 構造に見られるダイマー単位の欠陥が再構成に関係する構造と対照的である。残されたGa原子とその下のAs原子はバックリングを起こし、表面のGa原子が内部方向へ移動する。Ga原子のバルクの位置からずれは0.01nmと小さく、ここでは観察されていない。

また、充満状態の準位に対応するSTM像は得られていない。これは表面を横切る同準位の起伏が非常に小さいとされている。

図15 GaAs (111) A- 2×2 構造の
single-gallium-vacancyモデル
ユニットセルの一辺は0.8nm



3.3 (001)面 [25-27]

(001)面はGaAsデバイスのMBE成長表面で最も大切な面である。多くの場合As過剰下で成長されるため、表面はAsで覆われ、 (2×4) 、または $c(2 \times 8)$ 構造を持つことが知られている。

図16にMDモデル(missing dimerモデル)による (2×4) 構造を示してある。再構成していない表面は図16(a)に示すように、0.4nm間隔のAs原子の列によって成り立っている。これらの原子は $[110]$ 方向にダイマーを作り、ダングリングボンドの数を減らし、2倍の周期を形成する。全エネルギーの計算で、ユニットセル内に3つのダイマーと1つのMDを持つ構造が最もエネルギーが低いことが示されている。従って、 $[110]$ 方向には4倍の周期が形成され、全体として 2×4 構造が現れる。

試料はMBEにより成長(Siをドープ： $n = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)した後、保護のため表面をAsで覆ってMBE装置から取り出し、STM用真空槽に移して観察を行っている。450℃で加熱すると $c(2 \times 8)$ 構造のLEEDパターンが現れる。また、 $[110]$ 方向に $1/2$ オーダーのストリークが見られ、 (2×4) 、 $c(2 \times 8)$ 構造が共に存在することを示唆している。

STM像を図17に示す。走査範囲は $16.5 \times 13.0 \text{ nm}^2$ 、試料バイアス-2.3V、トンネル電流0.2nAである。 $[110]$ 方向に走る1.6nm間隔の暗い帯が見られる。この間隔は再構成していないバルクのAsの間隔0.4nmの4倍にあたり、MDの列であると考えられる。暗い帯にはさまれた明るい部分は幅がバルク周期の3倍の1.2nmで、 $[110]$ 方向にはバルクの周期の2倍にあたる0.8nmの周期を持っている。従って、図でははっきりとは見えないが、ユニットセル内に3つのダイマーと1つのMDを持つ図16(b)のMDモデルとよく一致する。モデルと対応させて、As原子の位置を●で、原子が抜けた位置を○で図中に示してある。

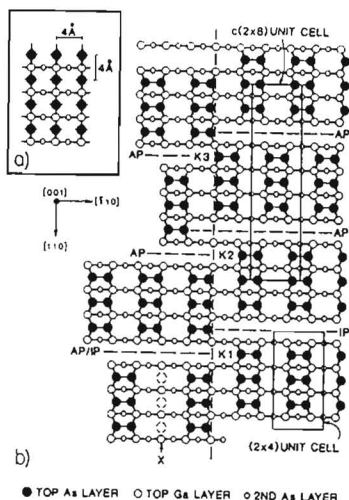


図16 GaAs (001) 表面の原子配列模型

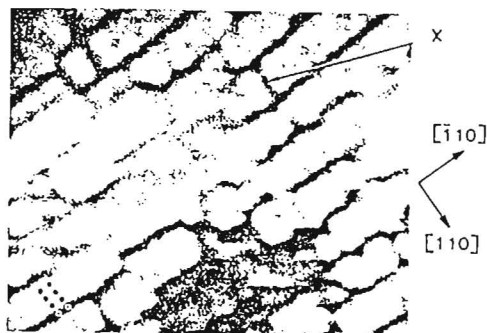


図17 GaAs (001) 2×4 表面のSTM像

上記(2×4)単位 of 配列の仕方により、図16(b)に示すように2×8構造も説明される。2×4, 2×8構造のユニットセルを図中に示してある。

計算によると(2×4)構造はc(2×8)構造に比べて0.12 eVエネルギーが高い状態であるにもかかわらず、c(2×8)構造から(2×4)構造への変化が観察されている。計算で無視されている欠陥部分のエネルギーが高いのか、試料が理想的なものでないのか、または、探針による影響等が考えられるが、どちらにせよ両構造の間のバランスが非常に微妙なものであることを示している。

STM像に見られる島状構造は $[1\bar{1}0]$ 方向に延びており、 $[110]$ 方向の最小の幅は1つのユニットセルの大きさである。またステップの高さは0.28 nmで、これはAs面の間隔に等しい。従って、島状構造は、個々の原子ではなくダイマーにより作られる(2×4)構造のユニットセルを単位として形成されていると考えられる。コンピューターを用いたモンテカルロシミュレーションでは、島状構造は実験結果と同様に $[1\bar{1}0]$ 方向に延びるが、構成は個々の原子により形成されるという結果が得られている。両者の差は、計算には、表面の再構成の影響が含まれていないことから来るものとされている。

4. 表面準位とフェルミ準位のピンニング

4.1 O/GaAs [30-32]

図18(a),(b)は、n型(Si, $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)のGaAsを超高真空中で劈開して酸素を120 L, 1480 L吸着させた試料のSTM像である。探針にはWを使用し、試料バイアス-2.5 V, トンネル電流0.1 nAで測定を行っている。吸着量は、図からは0.003 ML, 0.01 MLと見積られる。試料バイアス-2.6 Vと1.5 Vに於ける120 L吸着時の酸素原子の周辺のSTM像を図19(a),(b)に示してある。図に見られるように、n型の試料では、試料バイアスが負の時は突起が観察されるが、正電圧の時はくぼみ状になっている。図19(c)は(a),(b)中に示したA, 及びBの直線に沿った断面である。図に見られる表面の起伏は吸着酸素による電子状態を反映している。1~2 nm幅の激しい変化をするピークのところから~5 nm程度に渡って広がる裾が見られる。

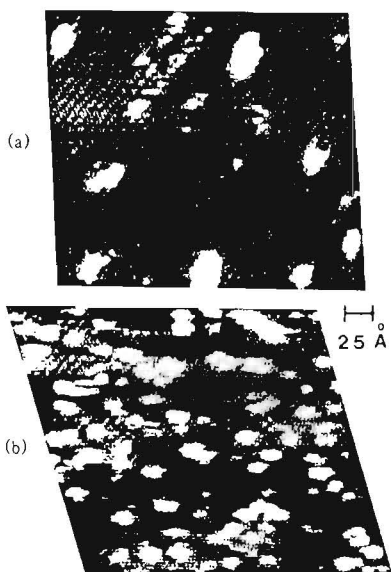


図18 O/GaAs (110) のSTM像
(a) 120 L, (b) 1480 L
($V_s = -2.5$ V, $I_t = 0.1$ nA)

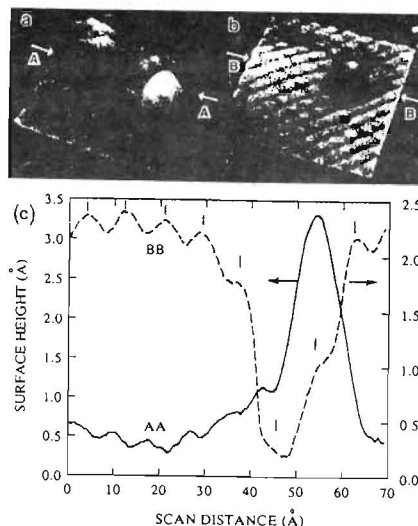


図19 O/GaAs (110) 面のSTM像
(a) $V_s = -2.6$ V, (b) $V_s = 1.5$ V,
(c) 図 (a) のAA, (b) のBBに沿った断面構造

吸着酸素は2 p準位に電子を取り込む性質があるため、n型では取り込んだ電子による負の電荷により伝導帯の電子を遠ざけ、吸着原子の回りに空乏領域が存在する。空乏領域の外では伝導帯の電子により電荷が遮蔽される。遮蔽距離は不純物密度 $\sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のGaAsでは、5.6 nm程度になり上記実験結果とよく一致する。図20に吸着酸素から異なる距離における直線A, Bに沿ったSTM像の断面を示してある(試料バイアス -2.5 V)。

図21にn型の場合の酸素吸着量に伴うバンド構造の変化を示してある((a) 0 L, (b) 3×10^3 L = 0.02 ML, (c) 5×10^4 L = 0.1 ML)。吸着によりバンドギャップが広がり、ギャップの位置が浅い方向に変化している。伝導帯の底から測ったフェルミ準位の位置は、それぞれ、 0.0 ± 0.2 , 0.35 ± 0.15 , 0.95 ± 0.10 eVである。この変化に対応するバンドの湾曲の様子が図中に示してある。バンドの湾曲にともないドーパントによる状態Dからのトンネル電流が減少して、バンドギャップが広がる様子が分かる。

ドーパントによる準位Dの部分に注目して、吸着位置からの距離依存性を測定した結果を

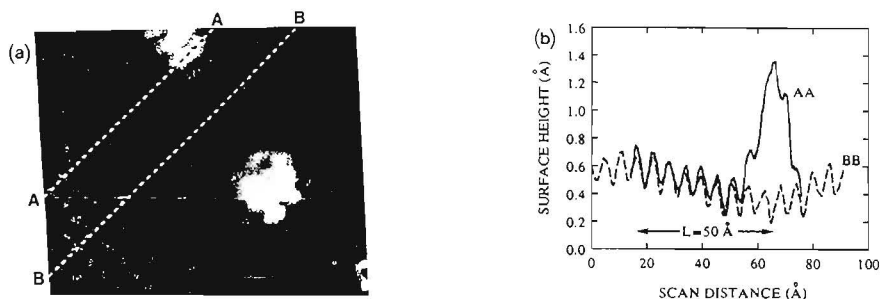


図20 (a) O/GaAs (110) 表面のSTM像 ($V_s = -2.5$ V),
(b) 図 (a) 中の[001]方向の直線AA, BBに沿った断面構造

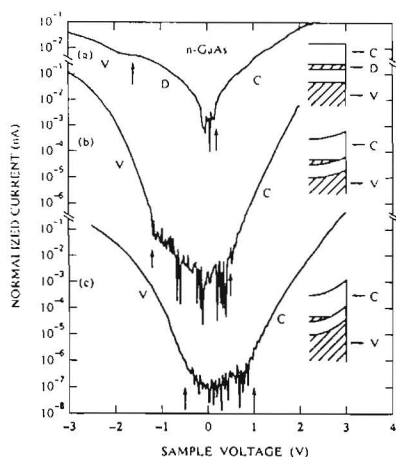


図2-1 酸素吸着に伴う、n型GaAs(110)面のバンド湾曲の様子

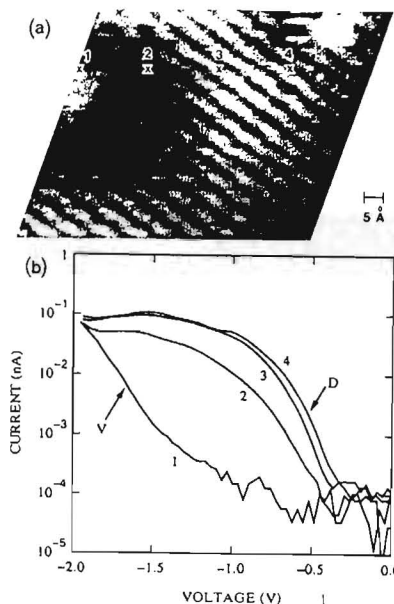


図2-2 (a) O/GaAs(110)面のSTM像と
(b) ドーバント準位からのトンネル電流

図2-2に示してある。

図2-3は、p型(Zn, $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)の試料を O_2 に800L曝したときの、酸素吸着位置周辺のSTM像である。試料バイアスは、(a)1.9V, (b)2.5V, (c)3.0V, (d)−3.5V, (e)−3.0V, (f)−2.8Vである。(b),(f)の中に描かれた直線に沿った断面を(g)に示してある。n型の場合と異なり、バイアスの正負によらず突起が観察されている。これは、p型では電荷の移動が起こらないことに対応している。

p型では、図に見られるように吸着酸素の位置の起伏の半値幅は0.4~0.6nmとn型の場合に比べて鋭い。計算によると、酸素原子の吸着場所のSTMによる表面の起伏は0.5~0.6nmであり、実験結果とよく一致する。このことから、酸素は酸素分子の形や、再構成したGaやAs原子を含む他の複雑な構造ではなく、酸素原子Oとして吸着していると考えられる。

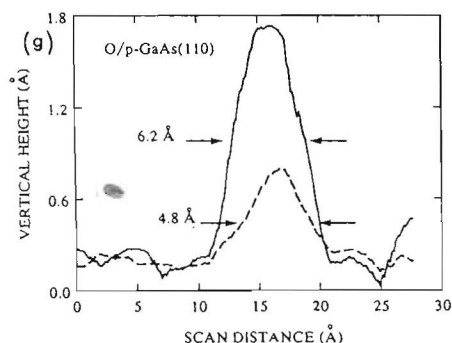
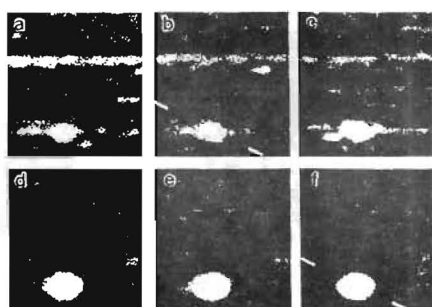


図2-3 O/p-GaAs面のSTM像, $V_s =$ (a) 1.9V, (b) 2.5V, (c) 3.0V, (d) −3.5V, (e) −3.0V, (f) −2.8V, 及び図(b), (f)中の直線に沿った断面構造

上に述べてあるように、p型の試料ではバンドの湾曲などがなく、STM像もはっきりしており、酸素の吸着位置を特定し易い。試料バイアス -2.8 V に於ける吸着酸素原子の周辺のSTM像と $[001]$ 方向の表面の起伏の様子を図24に示す。図(c)より、突起のピーク位置は $[001]$ 方向の最近接のAs原子から $0.21 \pm 0.03\text{ nm}$ の場所に存在する。対応する吸着構造のモデルを図25に示してある。

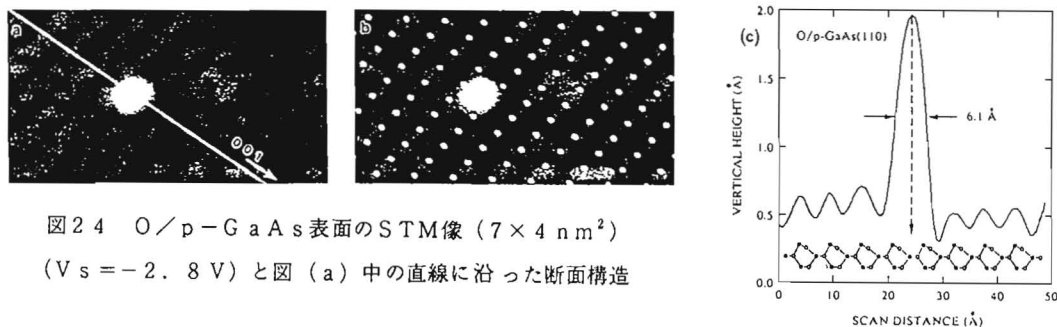


図24 O/p-GaAs表面のSTM像 ($7 \times 4\text{ nm}^2$) ($V_s = -2.8\text{ V}$) と図(a)中の直線に沿った断面構造

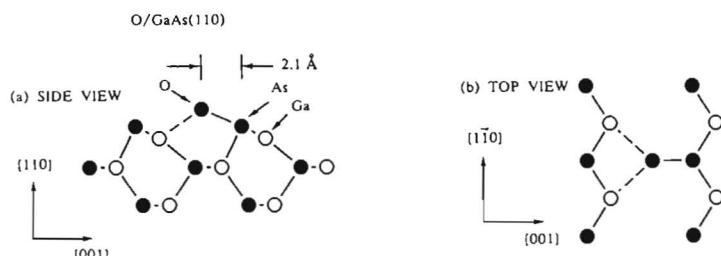


図25 O/GaAs(110)面の吸着モデル

4.2 Sb/GaAs [33-34]

Znをドーブ($(1-4) \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$)した試料を $p < 6 \times 10^{-11}\text{ torr}$ の超高真空中で劈開し、室温で、 0.2 および 0.05 ML/min ($\text{ML} = 8.85 \times 10^{14}\text{ 原子/cm}^2$)でSbを蒸着する。探針にはタングステンを使用し、トンネル電流を 0.1 nA として測定を行っている。

図26に $\sim 1\text{ ML}$ 被覆のSTM像を示してある(試料バイアス -2 V)。Sbの 1×1 構造が見られる。Sbテラス上に見える突起は過剰なSbによるものである。テラスの中に、所々Sbが抜けている場所が観察される。暗い部分はGaAs基板で、基板からSb層までの高さは 0.25 nm である。

図26 Sb/GaAs(110)面のSTM像 ($12 \times 12\text{ nm}^2$, $V_s = -2\text{ V}$, Sb $\sim 1.0\text{ ML}$)

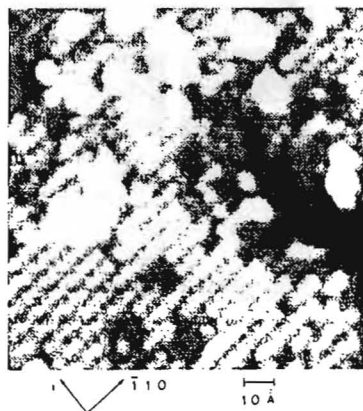


図27(a),(b)は清浄GaAs表面と図26中のSbのテラス上で得られたスペクトルである。図(a)でバンドギャップ(~ 1.4 eV)内に見える準位Dはドーピングによる空準位からきたもので、バンドが0.05 eV程度曲がると見えなくなる。図(b)ではバンドギャップはバルクのギャップに等しいが、バンドは0.2 eV深い方に曲がっている。光電子分光によるとアニールした(ordered)表面では0.3 eV、乱れた表面では0.7 eV程度のバンドの湾曲が得られている。STMにより観測された0.2 eVの湾曲は表面に存在するわずかな原子配列の乱れによるものとされている。

乱れたSb層によるバンド湾曲を調べるため0.02 MLの蒸着量に於て取ったSTM像と、STM像中に見られるクラスターの上(a)及び、クラスターから1 nm離れた(b)ところで取ったスペクトルが図28に示してある。Sb上のスペクトルでは、0.4 eV、清浄面でも0.2 eVのバンドの曲がりが見られる。フェルミ準位のピンギはクラスターによって引き起こされ、クラスターから離れるに従って、影響が遮蔽されることを示している。

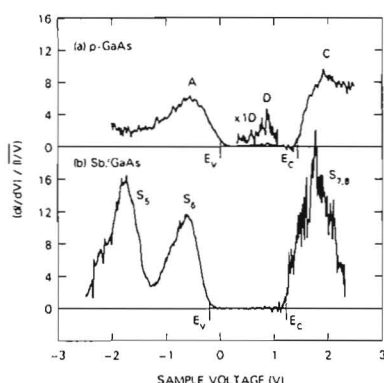


図27 (a) 清浄p-GaAs表面と
(b) Sb/p-GaAs表面のSbテラス上に於けるスペクトル

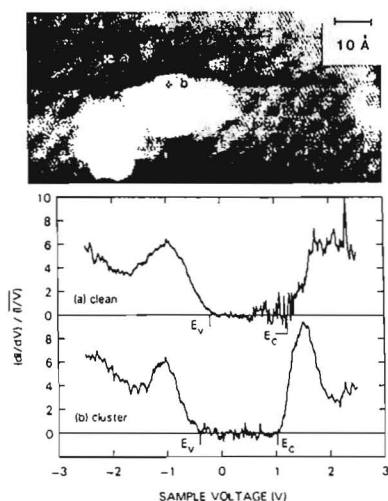


図28 Sb/GaAs面のSTM像と図中のa, b点に於けるスペクトル (Sb $\sim$ 0.02 ML)

図29(a),(b)は0.7 ML被覆率でのSTM像と、像中に示されている島状構造の真上の点a、及び端の点bに於けるスペクトルである。テラス上でのスペクトルは図28のb点におけるものと一致する。但し、細かい構造は分離できていない。バンドの湾曲は0.3 eVであ

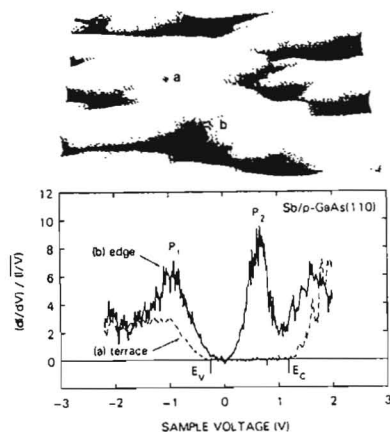


図29 Sb/GaAs (110)のSTM像 (Sb $\sim$ 0.7 ML)と図中のa, b点に於けるスペクトル

る。一方、テラスの端に於けるスペクトルでは、図に見られるようにP1, P2の二つのピークが存在する。P2は得られたほとんどのスペクトル中に観測され、P1は測定を行った中のいくつかの端に於て観測されている。これらのピークの存在により、バンドギャップは狭くなり、フェルミ準位はその間にピンングされる。このテラス端により生じるバンドギャップ内準位が、乱れたSb層に於けるフェルミ準位のピンングの原因と考えられている。

欠陥がテラスの端だけに生じるということは考えにくく、そのため、欠陥モデルはピンングの機構から排除されると考えられる。また、Sb層が金属的性質を示していないことから、metal induced gap-states モデルも実験結果と合わない。

テラス端に生じる準位はダングリングボンドからくるとされているが、まだ正確な構造は定かではない。完全に配列した一層のSbがGaAs(110)面やInP(110)面を覆うと、ピンングは消失することが知られており、配列の乱れがピンングの原因であるとする上記機構とよく一致する。

4. 3 Bi / GaAs [35,36]

Znをドーブした($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)p型GaAs(110)基板にBiを蒸着して観察を行う。LEEDによれば少なくとも $\sim 1 \text{ nm}$ ($\sim 3 \text{ ML}$)程度の蒸着量までBiはGaAs(110)表面の(1×1)構造を保つとされている。しかし、ML程度以下の蒸着量で観察される回折スポットのシャープさは、蒸着量と共に次第に減少していく。GaAs(110)-Bi(1ML)(1×1)構造がエピタキシャル成長であることは、上記LEEDパターンやSTM像により示されるが、他に、光電子分光を用いて、Bi蒸着により基板からの信号が急激に減衰すること、As, Gaそれぞれと結合をつくることによりBi 5dレベルの信号がスプリット(0.38 eV)すること、Bi表面層に関係する角度分解の信号が同構造に対応するブリルアンゾーンの周期性を持つこと等により確認されている。

図30(a),(b)に0.5 ML及び、0.8 ML蒸着時のSTM像を示してある。(a)は $8.5 \times 8.0 \text{ nm}^2$, (b)は $17.0 \times 17.0 \text{ nm}^2$ の領域を走査したものである。(a)では、下地の原子鎖と $[1\bar{1}0]$ 方向に沿ったBi原子列がはっきり見られる。蒸着層の高さは0.26 nmである。Bi原子列は下地の原子列の間に位置し、ユニットセル内に2つのBi原子が存在している。図から分かるように、島状構造は、ランダムに分布し、初期のBiの核形成がランダムに生じることを示している。島構造は $[001]$ 方向に延びる傾向が見られる。図(b)に見られるように、島状構造は、約2.5 nm間隔(ユニットセルの6倍の間隔)で周期的に分離されている。この島状構造の境界はBi原子が抜けた列によって形成されており、Sb/GaAsの場合には同構造は観察されていない。Bi/GaAsの場合、Bi原子がSbに比べて9%大きいことからくる歪を解消するため、一定の間隔でBi原子が抜けてしまうとされている。

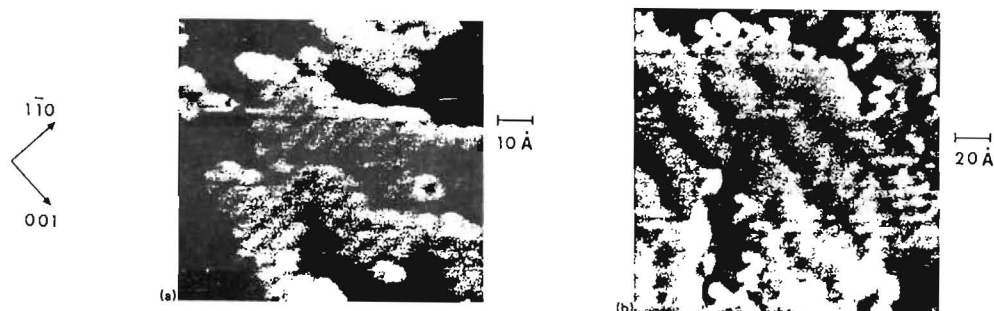


図30 Bi/GaAs(110)表面のSTM像 (a) $8.5 \times 8.0 \text{ nm}^2$, Bi $\sim 0.5 \text{ ML}$, (b) $17 \times 17 \text{ nm}^2$, Bi $\sim 0.8 \text{ ML}$

図31にスペクトルを示してある。(a)はBiのテラス上、(b)はBiのテラス端、(c)は境界の転位の近くに於ける測定結果である。Biの蒸着量は(a),(b)が0.5ML、(c)が0.8MLである。(b),(c)ではGaAsの充満帯の端から2eV上の準位強度が弱くなり、1.6eV付近にピークが現れる。このスペクトル変化は、Sb/GaAs(110)、Au/GaAs(110)に於ても見られる(このときは充満帯端から1eV上)。

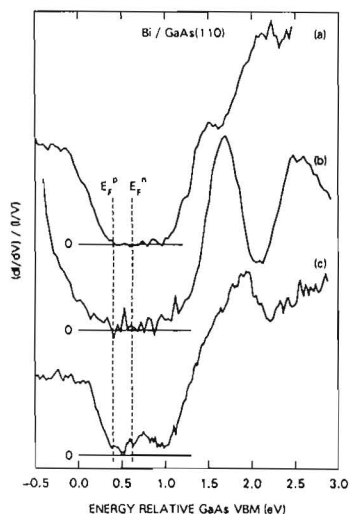


図31 Bi/GaAs(110)表面の
(dI/dV) / (I/V) 曲線 (a) テラス上、
(b) Biのテラス端、(c) 転位近傍

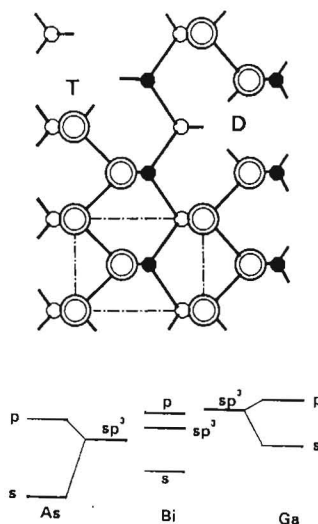


図32 Bi/GaAs(110)の表面構造と
As, Bi, Gaの準位図

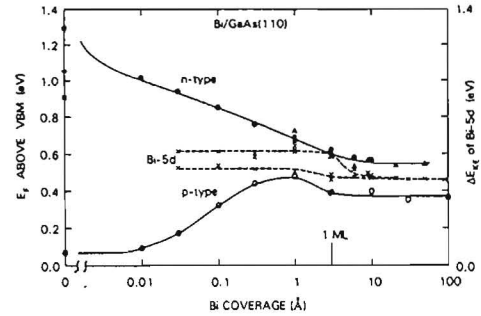
図32はBi/GaAs表面の構造を示したものである。テラス端や欠陥がある場所では、Bi原子は結合からはずれたボンドを一つ持つことになる。Bi原子の吸着場所により、このボンドはGaかAs原子のダングリングボンドの方向を向くことになる。As原子のダングリングボンドは電子で満たされていると仮定すると、Ga原子のダングリングボンドかBi原子のボンドがアクセプター状態の候補と考えられるが、電気陰性度の大きさからBi原子のボンドの方が、アクセプター準位を生む可能性が高い。図中にそれぞれの原子に関する電子軌道の計算値を示してある。Bi-Asの相互作用で出現する新しい軌道はもとのBi軌道から浅い方へ、また、Bi-Gaの相互作用による軌道は深い方へ押し出される。従って、低い方のアクセプター準位は、Bi-Gaの相互作用により出現する準位が関連すると思われる。

上記アクセプター準位によりn型GaAsのフェルミ準位は価電子帯の端から ~ 0.6 eV上の位置にピンニングされる。ドナー的な準位は観察されていない。これは、p型の試料に於てフェルミ準位がBiの価電子帯の端に位置していることと整合している。Bi単原子層によるバンドギャップは 0.7 eVと観察されている。

図33はBi吸着に伴うフェルミ準位の値の変化を示したものである。2-5ML程度の蒸着によりn型、p型のBi-5dレベルからの運動エネルギーが一致し、両基板のBiの結合エネルギーが一樣になっていることを示しているにもかかわらず、両基板のフェルミ準位は一致していない。被覆層が金属の場合、数層の蒸着により、金属のフェルミ端に於ける空準位と充満準位の状態密度が大きくなり、n型とp型のフェルミ準位は一致するはずである。しか

し、Biの場合、界面に十分なアクセプター準位が有るにもかかわらず両者は一致しない。この差は、Bi-GaAs界面が金属-半導体界面というよりも半導体-半導体界面に近いとされている。

図33 Bi蒸着に伴うn型、p型GaAs(110)のフェルミ準位の位置の変化



4. 4 Fe/GaAs [37,38]

図34は p-GaAs(110)表面に0.01 nmの被覆率でFeを300 Kに於いて蒸着させたときのSTM像である($4.0 \times 3.8, 4 \text{ nm}^2$)。試料にかけたバイアス電圧が-2.5 Vであることから、 $[\bar{1}10]$ 方向にAs原子の列が観察されている。明るい粒状の構造がFe原子のクラスターである。体積は $1.0 - 1.50 \text{ nm}^3$ で、これは9-127原子にあたる。LEEDによりFeのbcc構造を反映するパターンが観察されていることからエピタキシャル成長を行っていると考えられる。

図35はクラスターの大きさとI-V曲線の関係を示したものである。図中の曲線はそれぞれ、(a)1.7 nmのFe薄膜、(b)1.15 nm³のクラスター、(c)0.15 nm³のクラスター、(d)はクラスターから4 nm離れた裸のGaAs表面に於ける曲線である。曲線(d)に於てGaAsのバンドギャップ1.4 eVに近い1.5 eVのバンドギャップが観察されている。清浄な劈開面同様、バンドギャップ中に準位が存在しない。さらに、フェルミ準位は、価電子帯の上0.25 eVの所にピン止めされている。フェルミ準位のピン止めは、実験の被覆率に於ては一樣に観察されている。曲線(a),(b)ではゼロバイアスで微分コンダクタンスが有限の値を持ち、金属的な性質がみられるが、(c)では小さなバンドギャップが観察される。これは量子サイズ効果と考えられる。0.15~0.4 nm³の体積を持つ粒子に対して同様の結果が得られ、バンドギャップとしては0.1~0.5 eVの値が観察されている。量子サイズ効果

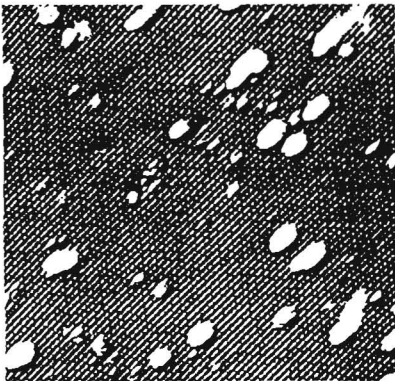


図34 Fe/p-GaAs(110)表面のSTM像
($4 \times 3.84 \text{ nm}^2$, $V_s = -2.5 \text{ V}$)

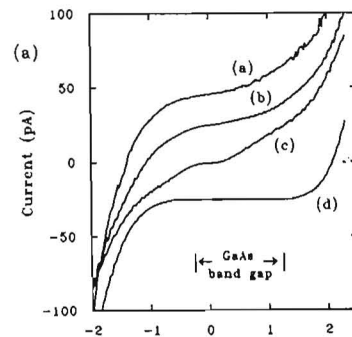


図35 異なる大きさのFeクラスターとクラスター端から4 nm離れた点に於けるI-V曲線

は、エネルギー準位の間隔が数 $k_B T$ 程度で現れる。準位幅は簡単な見積では、 $E_F / N(E_F)$: バルクのフェルミエネルギー、 N : 粒子の価電子帯電子数)として与えられる。11個のFe原子で0.1 eV程度の幅が得られるが、これは0.15 nm³のクラスターを作る~13原子という値に一致する。計算では15原子のクラスターでフェルミ準位付近の準位幅が0.1 eVになるという結果が得られており、20-30原子の領域で室温で金属的な振舞いを示すことが期待される。実際、~35個の原子数にあたる0.4 nm³程度の小さいクラスターから金属的な性質を持ち始めている。

図36(a),(b)は1.1 eVと1.0 eVの値に於ける微分コンダクタンス像である。微分コンダクタンス像は、その電圧に対応する準位密度の空間分布を表している。図(a)中に示されている各点(×点)におけるI-V曲線を図37に示してある。(a)はクラスター上で測定した曲線、(b)-(e)はそれぞれクラスターから0.37, 0.67, 0.96, 0.43 nm離れた点に於ける曲線である。クラスターから離れるにつれ準位密度が減少している様子がよく分かる。

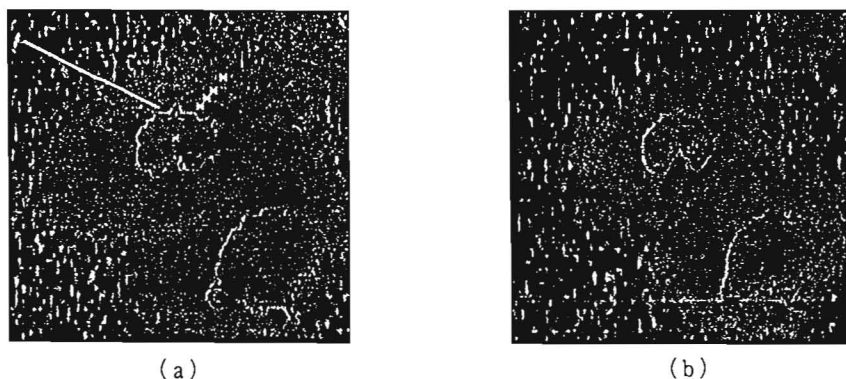


図36 Fe/p-GaAs (110)面の微分コンダクタンス像 (a) $V_s = -1.1$ V, (b) $V_s = 1.0$ V

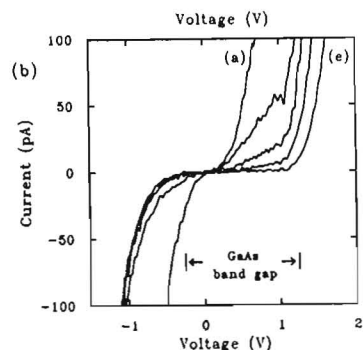


図37 図36中の×印の場所に於けるI-V曲線

バンドギャップ内の状態は複素解で表されるが、 TersoffらによればGaAsのバンドギャップの中心に於ける電荷密度の空間的な減衰定数は~0.3 nmとされている。また、バンド端では、虚数部分が消失し、平面波と成るため、減衰長は発散することになる。図38(a)に電荷密度の空間的な減衰の様子、図38(b)に減衰長とエネルギーの関係を示してある。ギャップの中心における減衰長は0.34 nm、またバンド端では発散し、理論とよく一致する。

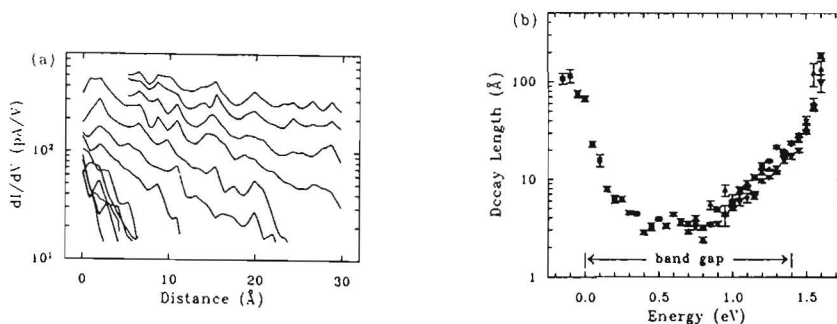


図38 (a) クラスタ一端からの距離と dI/dV 曲線の関係 ($0.95\text{--}1.55\text{ eV}$; 0.05 eV 間隔), (b) ギャップ内準位のエネルギーと減衰長の関係

4.5 Au/GaAs [39,40]

Znを 1000°C で4時間拡散させることにより 10^{20} cm^{-3} のドーパ密度の試料を作成し, $p < 4 \times 10^{-11}\text{ torr}$ の超高真空中で劈開してAuを蒸着する. 測定はトンネル電流 0.1 nA の定電流モードで行っている.

図39は 0.1 ML ($1\text{ ML} = 8.85 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$)のAuを蒸着後, 試料バイアス -2.5 V で取ったSTM像である. 走査範囲は $22 \times 22\text{ nm}^2$, 高さ 0.2 nm 程度の小さなAuのクラスターが観察されている.

図40(a),(b)に 0.25 ML 蒸着後のSTM像を示してある. (b)は(a)で得られた像の微分像である. 試料バイアスは -2.5 V で, GaAs表面のAs原子を描き出している. Au原子は4つのAs原子のほぼ真中の位置にある. 従って, 表面のGa原子からは水平方向に $\sim 0.14\text{ nm}$ 離れていることになる. この結合位置は, Au原子がGa原子と結合していることを唆している. また, Au原子は $[110]$ 方向に, ユニットセル一つおきに位置する傾向が見られる.

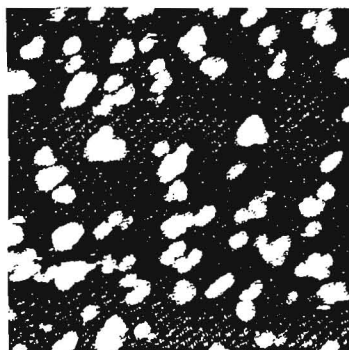


図39 Au/GaAs (110) 表面のSTM像 ($V_s = -2.5\text{ V}$)

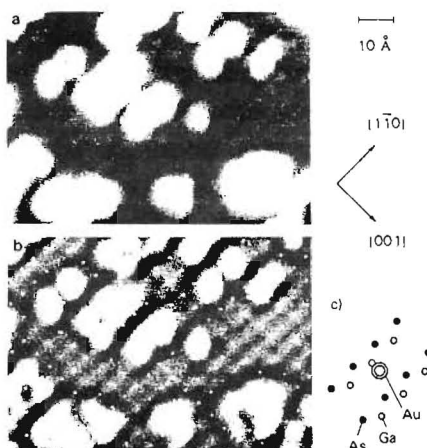


図40 (a) Au/GaAs (110) 表面のSTM像 ($V_s = -2.5\text{ V}$) (b) 図(a)の微分像 (c) 表面原子構造 (2×)

図4 1は図4 0と同じ場所のSTM像である。図中のa－dの位置で取った $(dI/dV)/(I/V)$ 曲線を図4 1(b)に示してある。清浄なGaAs表面にあたる(d)のスペクトルは1.4 eVのバンドギャップを持つ。また、Auの位置では $E_v + 1.0$ eVの所にギャップ内準位、 $E_v - 0.7$ eVの所に価電子帯共鳴が存在する。場所によりスペクトルの形は変化するが位置はほぼ等しい。

観察されたスペクトルは、Sb, Biの場合に得られたものとよく似ている。一般的に、表面状態の密度がバルクの空間電荷($10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)を越える時には、トンネルスペクトルで観察される、空の状態はアクセプター的な性質を、電子で埋まった状態はドナー的な性質を持つ。 $0.1 \text{ ML} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ であるから、今の場合、ギャップ内準位はアクセプター、価電子帯共鳴はドナー的な性質を持つと考えられる。

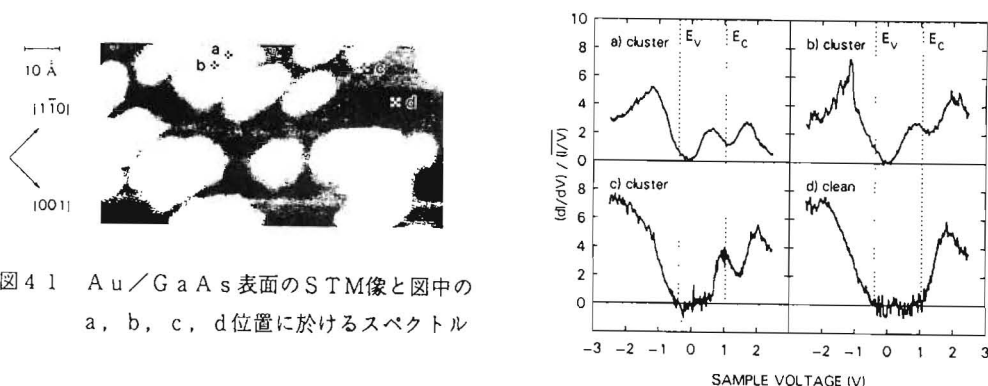


図4 1 Au/GaAs表面のSTM像と図中のa, b, c, d位置に於けるスペクトル

図4 2(a),(b)は同一の場所を(a)−2 V, (b)1 Vの試料バイアスで取った像である。空準位、充満準位共に空間的には図4 0で同定したAuの位置に存在し、両準位がAu原子に関連した準位であることが推察される。Au原子はGa原子に結合しているから、Auの6s軌道とGaの sp^3 ダングリングボンドから混成軌道が形成されている。Au原子はこの準位に1電子を供出し、充満状態が現われる。この準位は価電子帯内に観察されている状態に対応づけられている。また、Au-Ga混成軌道の空準位は、バンドギャップ内の高い所に観察されている状態に対応づけられている。図の(b)は、空準位に対応する電圧で取られており、図の(a)と比較すると、空準位の空間的に広がっていることがわかる。図4 2(c)は図(a), (b)中の直線AA, BBに沿った断面図である。Auの場所から離れたところでは、AAに沿ってはAs原子の構造が、BBに沿ってはGa原子の構造が見られ、幅広い裾を持つSTM像が、探針の影響によるものでないことを示している。

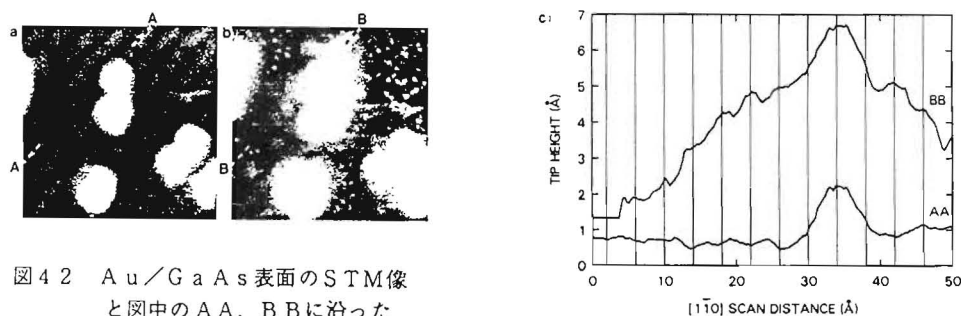
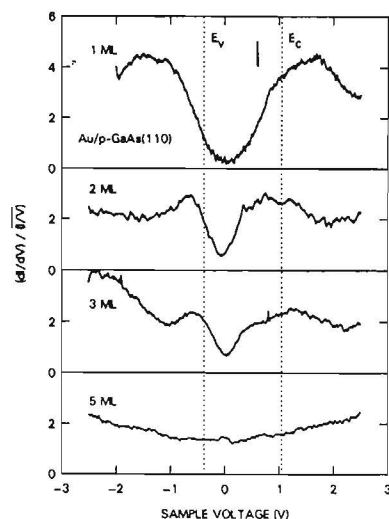


図4 2 Au/GaAs表面のSTM像と図中のAA, BBに沿った断面構造

フェルミ準位のピンギはAu-Gaによる準位によって生じ、空孔や置換等の欠陥には関係していない。また、図4-3に示されているように、Auの蒸着量が少ないとき、バンド構造は金属的な性質を示さないことからmetal induced gap statesモデルもピンギの機構には関連していないと思われる。

図4-3 Au蒸着に伴うスペクトルの変化



4. 6 Sn/GaAs [41]

p型(Znドーパ $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), n型(Siドーパ $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)の試料を $p < 4 \times 10^{-11} \text{ torr}$ の超高真空中で劈開し, Snを0.1 ML(1 ML = $8.85 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)で蒸着する。測定は、トンネル電流0.1 nAの定電流モードで行っている。

図4-4は1 MLのSnで覆われたGaAs(110)面のSTM像である(試料バイアス-1.5 V)。高さ0.54 nmのSnのテラスが見える。試料バイアス-3から+3 Vに対して、テラスの高さは0.48から0.55 nmと観察され、Sbが1 ML蒸着したSb/GaAs(110) (1×1)構造の場合のテラスの高さ0.25 nmの約2倍にあたる。0.2-0.5 MLの蒸着量に対してもテラスの高さは0.5 nm程度で、2層構造がエネルギー的に生じ易いといえる。

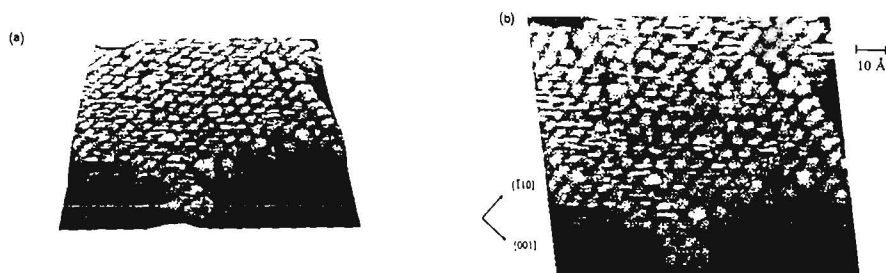
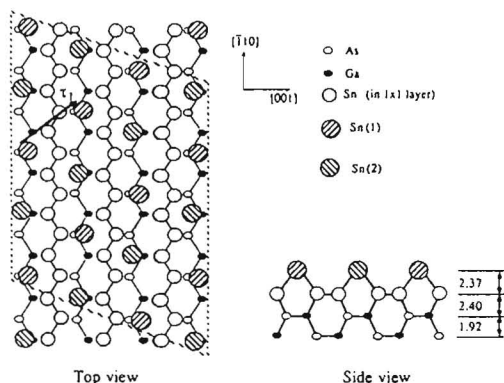


図4-4 Sn/GaAs (110) 表面のSTM像 ($V_s = -1.5 \text{ V}$)

表面のSb原子は $[\bar{1}10]$ 方向に列をなしている。図4-4中で点線で囲まれた程度の(最上層の6-10 Sn原子を含む $\sim 2 \text{ nm}$ 画)局所的に整列した領域が観察され、その間には乱れた領域が存在する。整列した領域のモデルを図4-5に示してある。GaAs上に(1×1)構造をつくるSn原子は、Gaと結合するSn(Ga)、Asと結合するSn(As)に区別される。その上に並ぶアトムは2つのSn(Ga)と1つのSn(As)に結合するSn(1)、2つのSn(As)と1つのSn(Ga)に結合するSn(2)が存在する。Sn(1)とSn(2)は $[\bar{1}10]$ 方向に交互に並び、間隔は0.6 nmと(1×1)構造の同方向の周期の1.5倍である。 $[\bar{1}10]$ 方向の並びが決まるとその隣の並び方でエネルギー的にも構造的にも同等な2つの可能性がある。それぞれ $\tau_1 = 1/2 [\bar{1}12]$ と $\tau_2 = 1/2 [1\bar{1}2]$ の並進ベクトルを持つもので、図4-5に示されているように、

ともに $[001]$ 方向に (1×1) 構造の 3 倍の周期を持つ。従って、アドアトムは (3×3) 構造を形成することになる。2つの並進ベクトルにより形成される構造はエネルギー的に同等であるため、これら2つの領域が存在し、上に述べたドメイン構造となると考えられる。

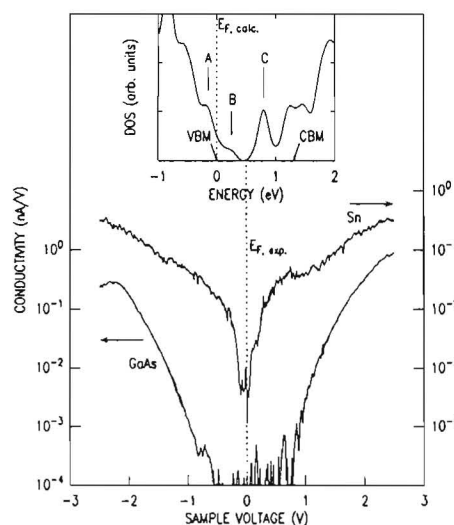
図 4 5 Sn/GaAs (110) 表面構造のモデル



アドアトムが存在しないとき、それぞれの Sn 原子は 1 つずつのダングリングボンドを持つ。アドアトムはその下の Sn 3 つと結合し、ダングリングボンドの数を $1/3$ にすることによりエネルギーが低下する。上記構造で計算されたテラスの高さは 0.477 nm で、実験結果と良く一致する。

図 4 6 は Sn テラス上及びテラス端から 2 nm 離れたところで取ったバンド構造である。図の上部に図 4 5 のモデルに基づいて計算したバンド構造が示してある。図中の A, B, C はそれぞれ, Sn(2)ダングリングボンド, Sn(1)ダングリングボンド, 両 Sn の反結合状態によるものである。フェルミ準位より 0.5 eV 上に約 0.2 eV の小さなギャップが存在する。実験において、テラスから離れた所で得られたスペクトルでは試料バイアス $-0.65 \pm 0.15 \text{ V}$ と $0.80 \pm 0.15 \text{ V}$ にバンド端が見られる。これは GaAs のバンドギャップに対応し、フェルミ準位の位置は光電子分光で得られたものと一致している。一方、テラス上で得られたスペクトルでは、 $-0.2 \pm 0.1 \text{ V}$ 及び $0.0 \pm 0.1 \text{ V}$ にバンド端が存在し、バンドギャップの上端から $0.5 \pm 0.2 \text{ V}$ の所にピークが存在する。テラス上で得られたバンドギャップは計算値とほぼ一致し、観察されたピークはピーク C に対応するものと思われる。実験と計算値の間のフェルミ準位の位置についてはまだ確かではない。観察されたギャップは局所的な乱れによるフェルミ準位のピンニングの結果であるかもしれない。

図 4 6 Sn/GaAs (110) 表面に於けるスペクトル



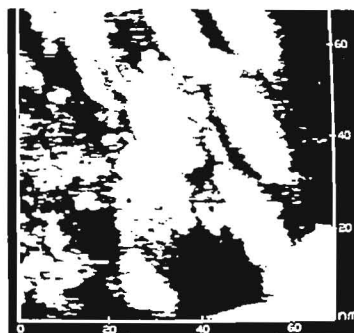
4. 7 S/GaAs((NH₄)Sx処理を施した表面) [42]

硫化アンモニウムで表面を処理すると、金属との界面でフェルミ準位のピンングが緩和されるという報告がなされ注目されている。n型(Siドープ、 $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)、p型(Znドープ、 $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)の試料の表面を $\sim 3 \mu\text{m}$ 程度化学エッチングした後、 60°C の(NH₄)Sx溶液に30分浸す。溶液から取り出した試料表面は白濁しており、約5 nmのアモルファス状の硫黄層が堆積している。この試料を 10^{-8} torr 程度の真空中に導入すると、過剰の硫黄は昇華して表面は鏡面となる。このとき、光電子分光ではGa-S、As-Sに加えてS-Sの信号も観察される。この試料を、約 200°C で15分間加熱すると、S-Sの信号が消失すると共に、RHEEDで 1×1 構造が観察される。続いて、約 400°C で15分間加熱すると、As-Sの信号も消え、Ga-Sの信号だけが残る。また、RHEEDは 2×1 構造を示す。試料を大気中に2時間程度取り出した後も 2×1 構造が観察され、同構造の高い安定性が示されている。

上記 2×1 構造を示す試料に金属を蒸着すると、フェルミ準位のピンングが緩和されるという結果が得られている。他の章で述べてきたように、Feenstraらによればフェルミ準位のピンングは、蒸着された金属層の乱れた構造によりバンドギャップ内に形成された準位によって生じる。この考えに従えば、硫化アンモニウム処理を施されたGaAs表面でGa-S結合がバンドギャップ内に準位を持たないことが推測され、フェルミレベルのピンングを緩和する機構に関連すると思われる。

図47は硫化アンモニウム処理を施した試料を 400°C 15分間加熱した後、大気中に取り出して観察したSTM像である。試料バイアス -1.5 V の定電流モードを用いている。図に示すように $[110]$ 方向に沿った帯状の構造が観察される。RHEEDで見られる 2×1 構造は観察されない。また、n型、p型でSTM像に大きな差は見られない。真空中の測定でも結果は同様であった。図48は同様の表面処理をした試料のI-V曲線を大気中で取ったものである。バンドギャップはn型で $\sim 1.5 \text{ eV}$ 、p型で $\sim 1 \text{ eV}$ が得られている。p型試料の小さなバンドギャップの値は、同試料が高ドープである為と考えられる。バンドは、n型では $\sim 1 \text{ eV}$ 浅い方へ、p型では $\sim 1 \text{ eV}$ 深い方へ湾曲している。バンドの湾曲を光電子分光の結果と比較すると、n型ではSpicerらの値に($\sim 0.85 \text{ eV}$)、またp型では菅原らの値($\sim 0.9 \text{ eV}$)に近い。バンドギャップ内には準位は観察されておらず、上に述べた機構を支持していると思われる。

図47 硫化アンモニウム処理を施したGaAs(100)表面のSTM像 ($V_s = -1.5 \text{ V}$)



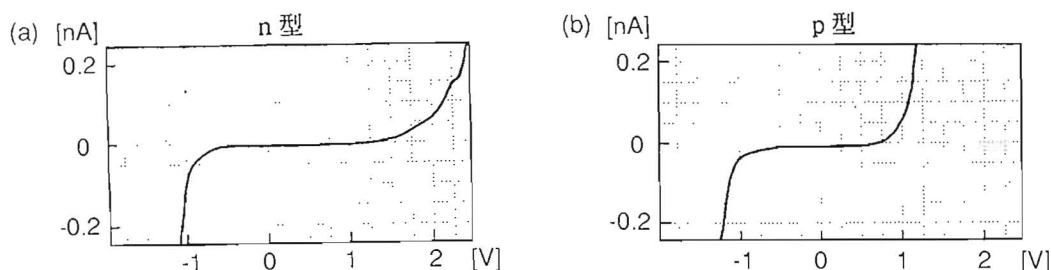


図 4 8 硫化アンモニウム処理を施したGaAs (100) 表面に於けるスペクトル

5. 金属/GaAs界面の観察 [43-46]

S TMを利用して、金属/半導体界面の原子構造やショットキー障壁等の電子状態を直接観察する試みがなされている。図49 は探針、金属薄膜 (base), 半導体 (collector)の間のエネルギー構造の関係を示したものである。(a)はゼロバイアス, (b)は探針-試料間にバイアス V をかけたときのものである。探針から金属層に放出された低エネルギー電子は金属中で10nm 以上の平均自由行程を持ち、一部電子はエネルギーを失うことなく金属/半導体界面に到達する。もし、金属-探針間のバイアス電圧 V がショットキー障壁 V_b より高ければ、電子は界面を通過して半導体中に侵入し、コレクター電流として測定されることになる。

電子が界面を通過する際、界面に平行な運動量成分は保存される。金属中を移動する電子の質量を自由電子の質量を m で近似し、半導体中の界面に平行な方向の質量を m_t 、探針から金属中に放出された電子の放出角度を θ とすると、上記保存則を満たす放出角度の最大値 θ_c は

$$\sin^2 \theta_c = m_t (V - V_b) / m (E_f + V) \quad (9)$$

の関係により与えられる。ここで E_f はフェルミエネルギーである。コレクター電流を信号と考えると、金属層の膜厚と角度 θ_c によりバリステック電子がプローブする界面の面積、即ち、BEEM (Ballistic-Electron-Emission Microscopy) と呼ばれる上記方法の空間分解能が決まる。探針を2次元的に走査すれば界面の電子構造に関する空間的な情報を得ることができる。GaAs の場合、 $m_t/m = 0.067$ 、 $e(V - V_b)$ の値を数百 eV とすると、式 (9) から得られる最大角度は数度程度となり、10 nm 程度の金属層の厚さに対して nm のオーダーの分解能が得られることになる。

図 4 9 BEEMの測定原理

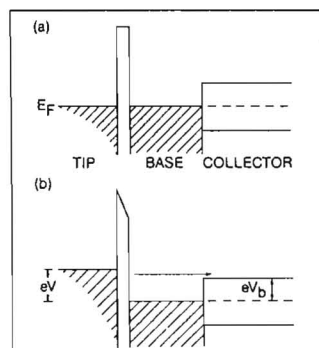


図50はAu/Si(001)及びAu/GaAs(001)界面の測定例である。(a),(b)はAu/SiのSTM像とBEEM像で、 $V=1.0\text{ V}$ 、 $I=1.0\text{ nA}$ で測定、(c),(d)はAu/GaAsのSTM像とBEEM像で $V=1.5\text{ V}$ 、 $I=1.0\text{ nA}$ で測定したものである。Au/Siでは面内で顕著な変化は見られないが、Au/GaAsの場合はBEEM像に変化が見られ、界面の性質が一様でないことを示している。

図51(a),(b)は、Au/GaAs試料に対して得られた I_c - V 、及び dI_c/dV - V 曲線である。●は実験値、実線は理論計算値である。0.89, 1.18, 1.36 eVの3つのしきい値が観察されている。GaAsの Γ , L, X点の差が、0.29 eV(Γ -L), 0.48 eV(Γ -X)であることから、3つのしきい値はそれぞれGaAsの Γ , L, X点への電子遷移と考えられる。

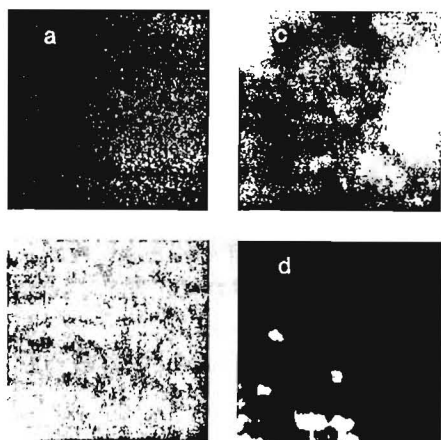


図50 Au/Si, Au/GaAsのSTM像とBEEM像

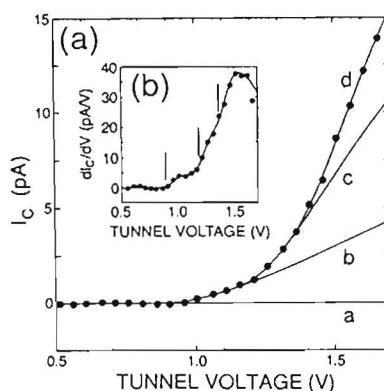


図51 Au/GaAs試料のコレクター電流の電圧依存性

6. まとめ

STS/STMを用いたGaAs表面の研究を概観した。金属/GaAs表面準位の起源等、原子レベルの空間分解能を持つスペクトロスコピーを利用して多くの成果が得られている。装置としては特殊な用途を除いては、完成されており、1章で述べた表面分析法のひとつとして、AESやLEED等と同様、手軽に用いられ、しかも表面研究に欠かすことのできない重要な位置をしめつつある。STMの応用範囲は広く、種々の新しい分野が開拓されつつある[47]。ただ、像の解釈を始め基礎的な問題が幾つか残されており、得られた結果には慎重な検討が必要である。

参考文献

- [1] 梶村皓二, 水谷 亘, 板東 寛, 徳本洋志, 岡野 真, 岡山重夫, 村上 寛, 小野祐一, STMの現状と将来, 武内義尚, 御子柴宣夫 編, トンネル現象の物理と応用(培風館, 1987) p.217.
- [2] 吉村雅満, 河津 璋, 重川秀実: 表面科学10(9), 580(1989).
- [3] D. M. Eigler and E. k. Schweizer: Nature 344, 524(1990).
- [4] E. J. van Loenen, D. Dijkkamp, A. J. Hoeven, J.M. Lenssinck and J. Dieleman: J. Vac. Sci. Technol. A8(1) 574 (1990).
- [5] 表面科学(用語解説), 11(6) (1990) 掲載予定.
- [6] 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. B6, 1263(1988).
- [7] 南日康夫: 応用物理 58(9), 1340 (1989).
- [8] L. He, H. Hasegawa, T. Sawada and H. Ohno: J. Appl. Phys. 63(6), 2120(1988).
- [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] J. Tersoff and D. R. Hamann: Phys. Rev. B31, 805(1985).
- [11] S. Park and C. F. Quate: Rev. Sci. Instrum. 58(1987)2010.
P. K. Hansma and J. Tersoff: J. Appl. Phys. 61, R1(1987).
- [12] Y. Kuk and P. Silvermann: Appl. Phys. Lett. 48, 1597(1986).
- [13] E. J. van Loenen, D. Dijkkamp, A. J. Hoeven, J.M. Lenssinck and J. Dieleman: Appl. Phys. Lett. 56(18), 1755 (1990).
- [14] Sang-il Park, J. Nogami and C. F. Quate: Phys. Rev. B36, 2863(1987).
- [15] 桜井利夫, 長谷川幸雄: 表面科学11(3), 167(1990).
- [16] Y. Kuk, 桜井利夫: 応用物理57(2), 247(1988).
- [17] 富取正彦, 西川 治: 応用物理57(12), 1907(1988).
- [18] Vu Thien Binh and J. Marien: Surf. Sci. 202, L539(1988).
- [19] S. Ohnishi and M. Tsukada: Solid State Commun. 71(5), 391(1989).
- [20] M. Yoshimura, K. Fujita, N. Ara, M. Kageshima, R. Shiota, A. Kawazu, H. Shigekawa, S. Hyodo: J. Vac. Sci. Technol. A8(1), 488(1990).
- [22] W. Mizutani, M. Shigeno, Y. Sakakibara, K. Kajimura, M. Ono, S. Tanishima, K. Ohno and N. Tushima: J. Vac. Sci. Technol. A8(1), 675(1990).
- [23] R. M. Feenstra, Joseph A. Stroscio, J. Tersoff and A. P. Fein: Phys. Rev. Lett. 58(12), 1192(1987).
- [24] R. M. Feenstra and A. P. Fein: Phys. Rev. B32, 1394(1985).
- [25] R. Moller, R. Coenen, B. Koslowski and M. Rauscher: Surf. Sci. 217, 289(1989).
- [26] K. W. Haberern and M. D. Pashley: Phys. Rev. B41, 3226(1990).
- [27] M. D. Pashley and K. W. Haberern: Phys. Rev. B41, 3226(1990).
- [28] M. D. Pashley, K. W. Haberern and J. M. Woodall: J. Vac. Sci. Technol. B6(4), 1468(1988).
- [29] D. K. Biegelsen, L. -E. Swartz and R. D. Bringans: J. Vac. Sci. Technol. A8(1), 280(1990).
- [30] Joseph A. Stroscio and R. M. Feenstra: J. Vac. Sci. Technol. B6(4), 1472(1988).
- [31] Joseph A. Stroscio, R. M. Feenstra and A. P. Fein: Phys. Rev. Lett. 58(16), 1668(1987).
- [32] Joseph A. Stroscio, R. M. Feenstra and A. P. Fein: Phys. Rev. B37, 7718(1987).
- [33] P. Martensson and R. M. Feenstra: Phys. Rev. B39, 7744(1989).
- [34] R. M. Feenstra and P. Martensson: Phys. Rev. Lett. 61(4), 447(1988).
- [35] A. B. McLean, R. M. Feenstra, A. Taleb-Ibrahimi and R. Ludeke: Phys. Rev. B39, 12925(1989).
- [36] R. Ludeke, A. Taleb-Ibrahimi, R. M. Feenstra and A. B. McLean: J. Vac. Sci. Technol. B7, 936(1989).
- [37] P. N. First, Joseph A. Stroscio, r. A. Dragoset, D. T. Pierce and R. J. Celotta: Phys. Rev. Lett. 63(13), 1416 (1989).
- [38] Joseph A. Stroscio, P. N. First, R. A. Dragoset, L. J. Whitman, D. T. Pierce and R. J. Celotta: J. Vac. Sci. Technol. A8(1), 284(1990).
- [39] R. M. Feenstra: J. Vac. Sci. Technol. B7(4), 925(1989).
- [40] R. M. Feenstra: Phys. Rev. Lett. 63(13), 1412(1989).

- [41] C. K. Shih, Efthimios Kaxiras, R. M. Feenstra and K. C. Pandey : Phys. Rev. B40, 10044(1989).
- [42] 吉村雅満, 塩田 隆, 黒木昭彦, 荒 則彦, 影島賢巳, 河津 璋, 重川秀実, 大井川治宏, 南日康夫 : 表面科学
11, 495(1990).
- [43] M. H. Hecht, L. D. Bell, W. J. Kaiser and F. J. Grunthaner : Appl. Phys. Lett. 55(8), 780(1989).
- [44] L. D. Bell and W. J. Kaiser : Phys. Rev. Lett. 61, 2368(1988).
- [45] W. J. Kaiser and L. D. Bell : Phys. Rev. Lett. 60, 1406(1988).
- [46] W. J. Kaiser, L. D. Bell, M. H. Hecht and F. J. Grunthaner : J. Vac. Sci. Technol. B7(4), 945(1989).
- [47] 吉村雅満, 重川秀実, 河津 璋 : 真空 33(1), 28(1990).