

STM による Se 処理を施した GaAs (001)

表面超構造の研究†

重川秀実・大井川治宏・三宅晃司・相磯良明

南日康夫・橋詰富博*・桜井利夫*

筑波大学物質工学系 ☎305 つくば市天王台 1-1-1

* 東北大学金属材料研究所 ☎980 仙台市青葉区片平 2-1-1

(1994 年 3 月 3 日受付, 1994 年 3 月 22 日掲載決定)

Superstructures of Se-Treated GaAs(001) Surface Studied by Scanning Tunneling Microscopy

Hidemi SHIGEKAWA, Haruhiro OIGAWA, Koji MIYAKE, Yoshiaki AISO,

Yasuo NANNICHI, Tomihiro HASHIZUME* and Toshio SAKURAI*

Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba 305

*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980

(Received March 3, 1994; Accepted March 22, 1994)

Under the condition of low chemical potential, a 2×3 and other new superstructures, the axes of which are in directions different from crystal axes, were observed for Se-treated GaAs(001) surface by scanning tunneling microscopy (STM). These structures were explained by the dimer model where buckling structures of the Se dimers play important roles. The controversial 2×1 dimer structure was also observed; however, the corrugation in the 2×1 cluster was very small (~ 0.01 nm), which is considered to have caused difficulties in the observation of this surface by STM.

1. はじめに

カルコゲン原子/GaAs 系の研究は、(1)化合物半導体表面のパッシベーションの機構を明らかにする¹⁻⁹⁾、(2)Ⅲ-V 族化合物半導体表面でのⅡ-VI 族の初期成長過程を明らかにする¹⁰⁻¹⁸⁾、といった実用上の要請もあり、多くの研究が精力的に行われてきた。しかし、いずれの場合も、いまだに解決されていない重要な問題が残されているのが実状である。

たとえば、パッシベーションに関しては、表面近傍の V 族原子がカルコゲン原子により置き換えられることで、その後の金属吸着に対する熱的な安定性や、バンドギャップ内準位の変化による電子特性の変化が説明され

ている。しかし、基本とされる 2×1 ダイマー構造は原子レベルでは十分には確認されておらず、また、Se 処理では Ga の空孔を含む Ga_2Se_3 構造が形成され则认为られているが、配列した一定量の Ga の空孔を導入する機構を含めた初期成長過程は明らかになったとはいえない^{1,9,15-17)}。Ⅱ-VI 族の初期成長に関しては、Te/GaAs (001) 系で、ベル研究所の Feldman らが、電子線回折の解析から、結晶軸とは異なる方向に配列した原子構造の存在を示唆する結果を得て以来、その後も同様の構造の存在が報告されているが、原子レベルでの理解は明らかになっていない^{10,11)}。

GaAs(001) 表面は、MBE などの技法により原子レベルで配列した As 安定化面を得ることが可能になり、 2×4 超構造などの STM (走査トンネル電子顕微鏡) 観察が行われてきたが^{19,20)}、原子レベルで制御された吸着系

† 第 13 回表面科学講演大会(1993 年 11 月 30 日~12 月 2 日)にて発表

を対象とする実験は(110)へき開面に限られている^{21,23)}。一方、カルコゲン原子による表面処理は、簡単な技法により原子レベルで配列した表面が形成されることから、GaAs(001)表面でのカルコゲン原子の吸着系を扱うことを可能とする。As/GaAs(001)面の構造では、Asダイマー間に働く引力が主な役割を演じて超構造を形成することが示されているが²⁴⁾、カルコゲン/GaAs(001)系では、過剰な電子(ダイマー当たり1個)により、ダイマー間の相互作用は基本的に斥力であると期待される。したがって、最初に挙げた二つの観点に加え、(3)反発力をもつダイマーによる表面再構成を調べる、といった点からも、処理を施したGaAs(001)表面は非常に興味深い対象である。中でも、Se/GaAs(001)系では、SeがAsと原子半径が近く、しかも、最も多くの超構造が観察されていることから特に注目すべき系といえる²⁵⁾。

以上の観点から、Se/GaAs(001)構造の走査トンネル電子顕微鏡(STM)観察を行った。

処理表面は、高温で 2×1 構造と可逆的に変化する 2×3 構造が中間状態として存在することが示されており¹⁾、 $2 \times 1 \rightarrow 2 \times 3$ 相変化を通して Ga_2Se_3 構造が形成される可能性を示唆している。また、 2×3 構造はTe/GaAs(001)系で問題となっている“結晶軸とは異なった方向に配列する構造”と同様に、[110]方向の3倍の周期をもつことから²⁵⁾、Se/GaAs(001)表面を検討することにより、カルコゲン原子による処理表面を統一的に理解する可能性も開けるものと期待される。

2. 実験および結果

2.1 試料の処理

通常は 10^{-6} Torr程度のSe雰囲気中で試料を処理し 2×1 構造を作成する。しかし、本実験では、Se/As/GaAs(001)構造を熱処理する際に、Seが内部に潜り込む可能性を極力避けるため、試料は熱処理により清浄化したGa/GaAs(001)面($\sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ のSiドーパ、[001]方向からの面のずれは0.5度以内)に常温でSeを堆積させた。保護膜の効果も含めてSeを100から300 nm程度堆積させた後、大気中を通してSTM観測室に移動させ、RHEED観察の下で加熱処理を行った。同様の処理により再現性良く 2×1 、 4×1 (4×3)などの超構造が得られることは詳しく調べられている。また、As面から処理を行った場合、まず、一層目のAsがSeと置換して、Ga-Se結合が形成されることは、光電子分光などで明らかにされている。Ga面ではAs安定化面に比べ表面の荒れがひどいと予測されたが、後で示すようにSTM観察に耐える十分平坦な表面が得られた。測定中の観測室の真空度は 4×10^{-11} Torr。

続いて、以下の章でSTMの結果を述べる。

2.2 Se/GaAs(001)- 2×3 構造

高温($\geq 550^\circ\text{C}$)で中間状態として報告されている 2×3 構造を低温で固定化するため、Seの雰囲気圧を低くして、脱離したSe原子の再吸着率を下げた低化学ポテンシャル下での処理を試みた。フラッシュ的に試料に加熱を施し、処理中の真空度を $\sim 10^{-10}$ Torrに抑えることにより、 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ の熱処理で、試料冷却後もFig. 1と同様の 2×3 構造を示す回折パターンが得られた。

同表面に対してSTM観察を行った結果、[110]方向に配列したダイマー状の構造が観察された(Fig. 2(a))。図中のH, Lはテラスの高低を表わす。Fig. 2(b)にFig. 2(a)中のステップを含む場所の拡大図を、Fig. 2(c)にFig. 2(b)中のa-b, c-dの軸に沿った断面を示す。

Fig. 2(b)で、隣合うテラスの間での列のずれ(軸a-b, c-dのずれ)は ~ 0.2 (0.6) nm、また、ステップの高さはFig. 2(c)からわかるように ~ 0.28 nm。これは、表面第一層が第二層目のGa原子と結合したSeのダイマーから形成されるとするダブルステップのダイマー構造とよく対応する。

表面構造を詳しく検討するために、Fig. 2(a)の枠で囲った像を模式的に示したのがFig. 2(d)である。[110]方向に並ぶ0.6 nm間隔の構造に加え、図中 W_1 , W_2 で示すように、0.4 nm間隔の構造が存在する。試料として、 2×1 ダイマー構造と可逆的に変化する 2×3 構造を作成したことを考慮して、0.6 nm周期の構造を 2×3 構造、0.4 nm間隔のクラスターを処理後も表面に残された 2×1 構造と対応づけることが妥当と考えられる。

Fig. 2(c)において、 W_2 は 2×3 構造にはさまれた 2×1 構造のクラスターで、Seダイマーの脱離の際に位

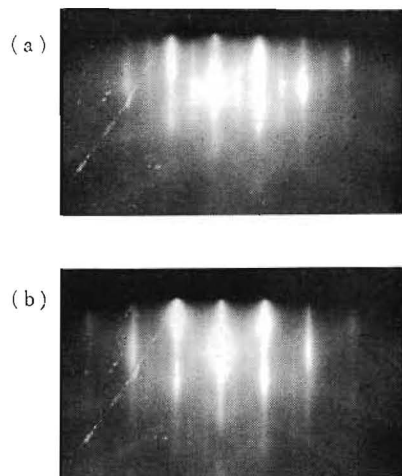


Fig. 1 The 2×3 RHEED pattern obtained for Se/GaAs(001): (a) [110] (b) [$\bar{1}10$].

相のずれから生じたものと思われる。一方、 W_1 は図に見られるように、十分な隣接する空間があるにもかかわらず 2×1 構造のまま留まっていることから、 $2 \times 1 \rightarrow 2 \times$

3 構造の変化が、活性化エネルギーを伴う熱活性過程であることを示唆している。また、欠陥は $\text{As/GaAs}(001)$ - 2×4 をはじめとする他のダイマー構造と同様、ダイマーを単位として生じている (図中 V_1 , V_2 など)。

[110] 方向に並ぶ 0.6 nm の周期構造で同方向の 3 倍 (1.2 nm) の回折パターンを説明するためには、Fig. 3 に示すように、(1)交互に並ぶ異なる二つのダイマーが存在する、(2)ダイマーはすべて等価で何か別の付加的な構造が加わる、といったように単純化して二つの可能性がある。Fig. 2(c) の断面に示されているように、ダイマー間で構造に大きな差が見られないことから、ここでは(2)の立場をとる。また、 2×1 構造と 2×3 構造の間での相変化が可逆的であることを考慮すると、両者の構造に大きな変化はないものと期待される。

以上の点を考慮して熱処理による構造の変化を表わすことが可能なモデルのひとつを Fig. 4 に示す。Se は 6 族であるため、 2×1 ダイマー構造では、ダイマー当たり 1 個の過剰な電子が存在し、Se-Se、または Ga-Se の反結合軌道を占める。したがって、Se ダイマー間の相互作用は斥力と考えられる。ここで、熱処理によりダイマーが一つ脱離すると、第二層目に Ga のダングリングボンドが生じるが、Ⅲ族原子/Si(001)などの系で見られるように²⁶⁾、これらダングリングボンドが結合して二層目の Ga がダイマーを形成する (Fig. 4(a))。この過程により [110] 方向に 0.6 nm 周期の構造が形成されるとともに過剰な電子はダイマー当たり 1 個から 0.5 個に低減される。しかし、なお反結合軌道に過剰電子が存在するため、引き続いて Ga-Se の結合が切れ、同過程によって新たに生じる Ga のダングリングボンドの単位に過剰電荷が移動して構造が安定化すると考える (Fig. 4(b))。これら機構により、電荷は 2×1 構造では表面 (Se ダイマー上) に、また、 2×3 構造では内部 (Ga ダングリングボンド) に移動するため、 $2 \times 1 \rightarrow 2 \times 3$ 構造変化に伴い表面のバンドは深い方向に湾曲することになる。Se の

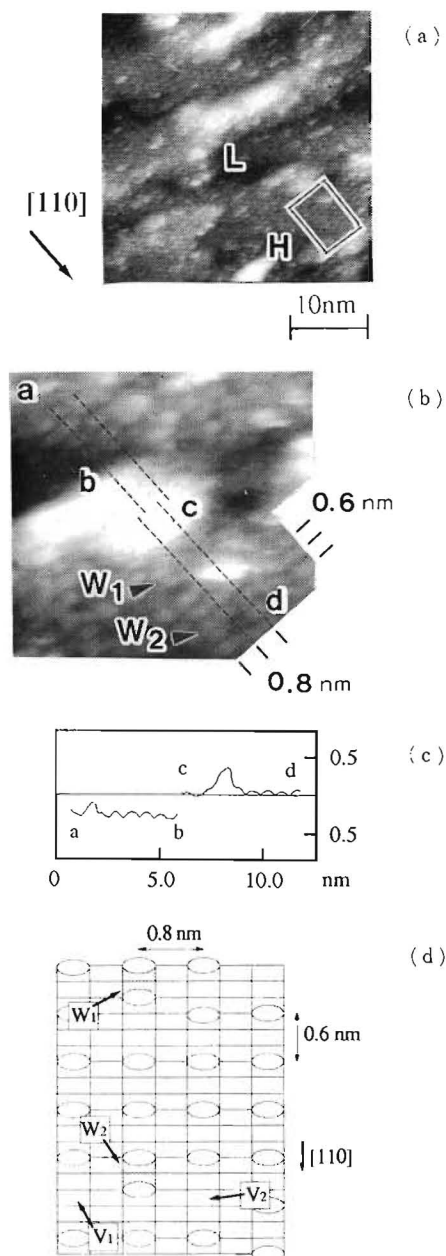


Fig. 2 (a) STM image of $\text{Se/GaAs}(001)$ 2×3 structure: $V_s = -2.0 \text{ V}$, $I_s = 20 \text{ pA}$, (b) Magnified image of (a) including a step structure, (c) Cross sections along a-b and c-d in (b), (d) Schematic drawing of STM image surrounded by a rectangle in (a).

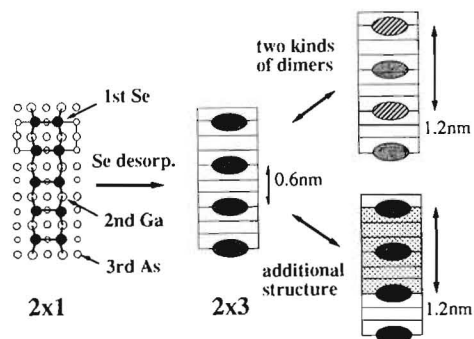


Fig. 3 Two possible structures to explain the observed 2×3 STM image.

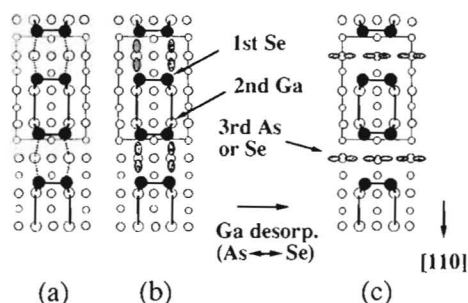


Fig. 4 A comprehensive model to explain the Se/GaAs(001)-2×3 structure.

3d 準位に対して観察された光電子分光の結果でも、2×1→2×3 の構造変化で 0.2~0.4 eV バンドは深い方向に湾曲しており¹⁾ 上記モデルにより期待される変化とよく対応する。

さらに、上記過程により生じた第二層目のダングリングボンドをもつ Ga 原子は、表面構造を大きく変えずに脱離することが可能となる。しかも、これら Ga 原子は [110] 方向に 3 倍の周期で配列する構造をもつため、熱処理に伴って Ga 原子の脱離が進行すると、配列した 1/3 層の Ga 空孔が第二層目に導入されることになる (Fig. 4(c))。導入される Ga 空孔の量は、光電子分光などで定められた値 (1/4~1/3 層)^{9,15,17)} とよく一致する。

上記 Ga 原子の脱離に続いて 3 層目の As が Se と置き替わっていくと、EXAFS などの結果を基に考案されている Ga₂Se₃ 的な構造が形成されることになる。

本実験では、フラッシュ加熱で処理を行ったため、処理表面は初期の段階で凍結されていると期待されるが、実際、Se ダイマーの欠陥を含む断面を見ると (Fig. 5)、欠陥の深さは ~0.15 nm と [001] 方向の一層分の値であり、Se のダイマーが脱離した段階で留まっている可能性が高い。

よく知られているように、As/GaAs(001) 系では、As-Ga 間の電荷移動により表面が安定化される²⁷⁾。Se/GaAs(001) の場合も、3 層目の一部の As が Se に置き換えられると、ダングリングボンドが適当に埋まった状態を考えることができるが²⁵⁾、Ga₂Se₃ の形成が進行することからも、電荷移動だけでは、構造が十分には安定化されないと考えられる。実際、表面ではダイマーはバックリングしており (Fig. 6)²⁵⁾、構造を安定化するためには格子歪の変化を必要とする可能性が高い。

STM 観察の結果では、2×3 構造では Se ダイマーは同方向にバックルして [110] 方向の 2 倍周期を保っているが、より高温で処理を行った 4×1(4×3) 構造では、隣合う列で交互に逆方向にバックルしてダイマー列がペアリングを起こし、[110] 方向に 4 倍の周期構造を形成

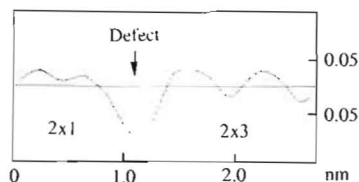


Fig. 5 Cross section of a dimer row with a 2×1 cluster and a dimer defect.

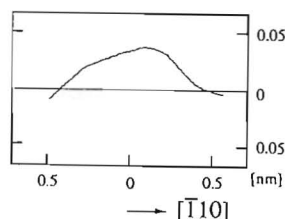


Fig. 6 Cross section of a Se dimer in the 2×3 region.

するという結果が得られている²⁾。

これら機構を明らかにするためには、2.4 節で述べる構造も含めて、処理表面における Se-As の置換の度合と、電荷の移動および格子歪の変化の関連を詳しく調べることが必要である。

2.3 2×1 構造に関する考察

Fig. 5 に示すように 2×1 構造に対応すると思われる構造の凹凸は ~0.01 nm と、2×3 構造の領域の凹凸 ~0.05 nm に比べて非常に小さい。Hamann や Kuk より示されたように^{28,29)}、探針先端の形状により STM の分解能は大きく変化するが、~0.01 nm の凹凸を得るためには、金属を観察できるレベルでの探針の制御が必要で、これまで、処理表面の STM 像を得ることが困難であった理由がうかがえる。本実験では、FIM により原子レベルで制御された探針を用いたことと、周囲に電荷密度の低い 2×3 構造が存在することによって 2×1 構造の存在が容易に得られたものと考えられる。また、S < Se < Te の順で処理表面の表面準位の分散が大きくなる⁸⁾、S に比べて Se の像が得やすくなった可能性も高い。

2.4 その他の超構造

As/GaAs(001) 面では As ダイマー間の引力のため、たとえば 2×4 などの As ダイマーがクラスター化した構造が表面再構成の単位となる。しかし、Se ではダイマー間の相互作用が斥力であるため、歪エネルギーの寄与を無視すれば、個々のダイマーを単位とした対称的な構造がいくつか考えられる。実際、2×3 構造に加えて、2×3 とは異なる構造からなる領域が観察された。

Fig. 7(a) に 2×3 構造とは異なる二つの領域からなる例を示す。共に [110] 方向の周期は 2×3 構造と同様

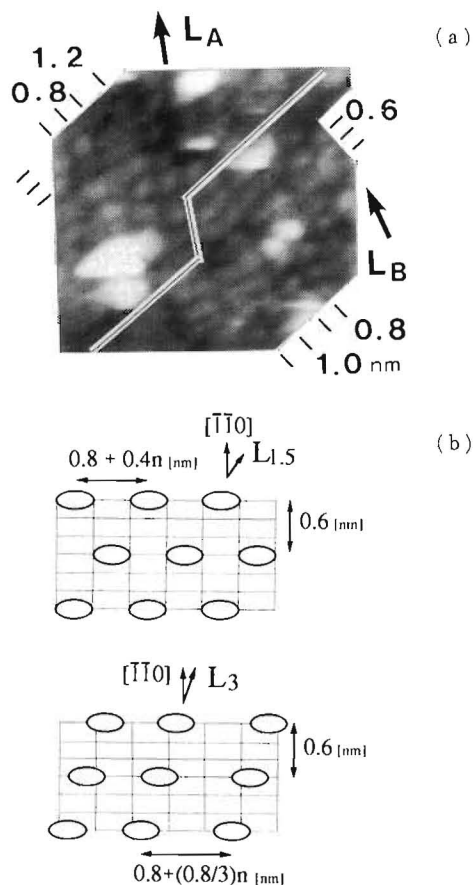


Fig. 7 STM image of the Se/GaAs(001) surface with new structures other than the 2×3 structure: $V_s = -2.0$ V, $I_s = 20$ pA.

0.6 nm であるが、図に示されるように、ダイマー列の並びは結晶軸からずれた方向 (L_A では $[\bar{1}10]$ 方向から ~ 32 度, L_B では ~ 18 度) にある。

上記構造を説明することが可能なモデルの一つを模式的に Fig. 7(b) に示す。白抜き楕円が Se のダイマーを表わす。図で軸の方向を表わす $L_{1.5}$ と L_3 は、それぞれのドメインでダイマー列が $[\bar{1}10]$ 軸からなす角度 θ を用いて、 $L_{1.5}$: $\tan\theta = 1.5$, L_3 : $\tan\theta = 3$ を意味する。 $L_{1.5}$ では $\theta \sim 56.5$ 度, L_3 では $\theta \sim 71.5$ 度となり、実験値 (L_A および L_B が $[\bar{1}10]$ 軸となす角度) と近い値を与える。モデルでは列間の距離は図に示すように、それぞれ、 $L_{1.5}$: $0.8 + 0.4n$ [nm], L_3 : $0.8 + (0.8/3)n$ [nm] (n は整数) と表わされるが、図に示してある実験値 (~ 1.2 , ~ 0.8 nm および ~ 1.0 , ~ 0.8 nm) との対応は良い。

L_3 では、Fig. 6(b) に見られるように $[\bar{1}10]$ 方向に格子の $1/3$ のずれが必要となるが、これをダイマーのパ

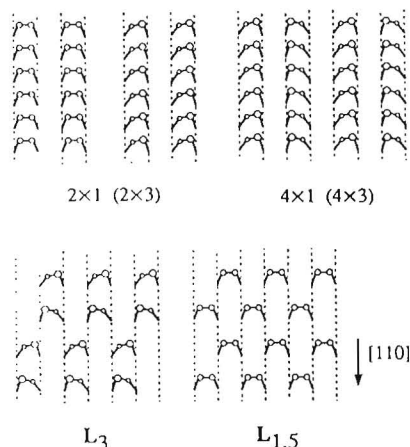


Fig. 8 Dimer structures of Se/GaAs(001) superlattices.

ッキングによるものとする、 2×3 , 4×1 (4×3) 構造とは異なるバックリングの構造をもつことになる。これらをまとめて Fig. 8 に示す。構造の安定性は先にも述べたように、 Ga_2Se_3 構造の進行に伴う電荷の移動と歪を考慮して取り扱う必要があるが、ほかにも同様の構造がいくつか得られており、現在詳細を検討中である。

3. まとめ

低化学ポテンシャルの雰囲気下で熱処理を施すことにより、高温で現れる中間状態として報告されていた GaAs(001)- 2×3 構造を安定して作成することに成功した。処理表面の STM 像では $[\bar{1}10]$ 方向に 0.6 nm の周期をもつ Se のダイマー列と思われる構造が観察され、同構造の解析から、 $2 \times 1 \sim 2 \times 3$ 構造相変化を通して、配列した $1/3$ 層の Ga 空孔をもつ Ga_2Se_3 構造を形成することが可能な表面構造のモデルを得た。 2×3 構造に含まれて観察された 2×1 構造の凹凸は ~ 0.01 nm と小さく、これまで同表面の観察が困難であったことが説明される。

また、結晶軸とは異なる方向に配列するダイマー構造も観察され、カルコゲン原子/GaAs(001) 構造を統一的に扱える可能性を示唆する結果を得た。

これら結果をさらに発展させるためには、トンネル分光を含めたより詳細な結果を理論計算と併せて検討することが必要で、現在検討中である。

謝 辞

有意義な議論をしていただきました、NTT の大野隆央博士に感謝いたします。また、本研究は文部省科学研究費および東電記念財団、材料科学財団からの助成を得て行われました。こころより感謝いたします。

文 献

- 1) S. Takatani, T. Kikawa and M. Nakazawa : Phys. Rev. **B 45**, 8498 (1992).
- 2) M. Katayama, M. Aono, H. Oigawa, Y. Nannichi, H. Sugahara and M. Oshima : Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L786 (1991).
- 3) J. Lee, L. Wei, S. Tanigawa, H. Oigawa and Y. Nannichi : Appl. Phys. Lett. **58**, 1167(1991).
- 4) F. Maeda, Y. Watanabe and M. Oshima : Appl. Phys. Lett. **62**, 297 (1993).
- 5) H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa, H. Shigekawa and Y. Nannichi : J. Appl. Phys. **69**, 4349 (1991).
- 6) H. Shigekawa, T. Hashizume, H. Oigawa, Y. Mera, Y. Nannichi and T. Sakurai : Appl. Phys. Lett. **59**, 2986 (1991).
- 7) T. Ohno and K. Shiraishi : Phys. Rev. **B 42**, 11194 (1990).
- 8) T. Ohno : Surf. Sci. **255**, 229 (1991).
- 9) F. Maeda, Y. Watanabe, T. Scimeca and M. Oshima : Phys. Rev. **B 48**, 4956 (1993).
- 10) R. Feldman and R. Austin : Appl. Phys. Lett. **49**, 954 (1986).
- 11) Y. Gobil, J. Cibert, K. Saminadayar and S. Tatarenko : Surf. Sci. **211/212**, 969 (1989).
- 12) T. Yao and T. Takeda : Appl. Phys. Lett. **48**, 160 (1986).
- 13) S. Tatarenko, K. Saminadayar and J. Cibert : Appl. Phys. Lett. **51**, 1690 (1987).
- 14) G. Cohen-Solal, F. Baily and M. Barbe : Appl. Phys. Lett. **49**, 1519 (1986).
- 15) D. Li, J. Gonasalves, N. Otsuka, J. Qiu, M. Kobayashi and R. Gunshor : Appl. Phys. Lett. **57**, 449 (1990).
- 16) S. Chambers and V. Sundaram : Appl. Phys. Lett. **57**, 2342 (1990).
- 17) N. Teraguchi, F. Kato, M. Konagai, K. Takahashi, Y. Nakamura and N. Otsuka : Appl. Phys. Lett. **59**, 567 (1991).
- 18) J. Qiu, Q. Qian, R. Gunshor, M. Kobayashi, D. Menke, D. Li and N. Otsuka : Appl. Phys. Lett. **56**, 1272 (1990).
- 19) M. Pashley, L. Haberen and J. Woodall : J. Vac. Sci. Technol. **B 6**, 1468 (1988).
- 20) H. Xu, T. Hashizume and T. Sakurai : Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 1511 (1993).
- 21) B. Trafas, D. Hill, P. Bennig, G. Waddill, Y. Yang, R. Siefert and J. Weaver : Phys. Rev. **B 43**, 7174 (1991).
- 22) R. Feenstra : Phys. Rev. Lett. **63**, 1412 (1989).
- 23) 重川秀実, 吉村雅満, 河津 璋 : 第18回薄膜表面セミナー, JSAP Catalog Number : AP 902308, 27 (1990).
- 24) T. Ohno : Phys. Rev. Lett. **70**, 631 (1993).
- 25) H. Shigekawa, H. Oigawa, K. Miyake, Y. Aiso, Y. Nannichi, Y. Saito, T. Hashizume and T. Sakurai : Appl. Surf. Sci. **75**, 169 (1994).
- 26) J. Northrup, M. Schabel, C. Karlsson and R. Uhrberg : Phys. Rev. **B 44**, 13799 (1991).
- 27) M. Pashley : Phys. Rev. **B 40**, 10481 (1989).
- 28) Y. Kuk and P. Silverman : Appl. Phys. Lett. **48**, 1597 (1986).
- 29) J. Tersoff and D. Hamann : Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).