OVERVIEW (2)

化合物半導体の表面構造と組成

蝦 名 惇 子

東北大学電気通信研究所 〒980 仙台市片平 2-1-1
(1980 年 5 月 20 日 受理)

Atomic Structure and Chemical Composition of Compound Semiconductor Surfaces

Atsuko Ebina

Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University
2-1-1 Katahira, Sendai 980
(Received May 20, 1980)

Research during the last decade has led to the microscopic understanding of the atomic, electronic, and chemical (compositional) structures at semiconductor surfaces and interfaces. First, we present a brief review of LEED (Low energy Electron Diffraction) intensity analyses of the atomic geometry of the (110) surfaces of 3-5 and 2-6 compounds. The dynamical calculation proposes an atomic model of the (110) surface with top two-layer reconstructions for GaAs, InSb, InP, and probably the topmost single-layer reconstruction for the more ionic ZnTe. Secondly, after a brief description of standard AES analyses of the chemical composition of the surfaces and interfaces, particular attention is focussed on soft X-ray photoemission studies on the interface formed by MBE (Molecular Beam Epitaxy) techniques. Thirdly, theoretical band calculations are mentioned based on the LEED atomic model. Finally, to develop a model of the atomic geometry and the initial step of oxidation, we present recent *ab initio* first principle calculations using a technique of quantum chemistry which has been applied to the GaAs(110) surface.

1. ま え が き

1972年に、当時固体の電子構造の研究に威力を発揮していた光電子放出分光において表面状態が検出⁽¹⁾されて以来、半導体の表面の研究が実験・理論の両面から非常に盛んになった。(雑誌 *Surface Science* は昨年 12 巻発行されたがこれは 72 年の 5 巻の 2 倍以上である。一方 *J. Physics & Chemistry of Solids* の昨年度の発行頁数は 72 年度の頁数の約半分であった。) 表面の研究は現在物性の研究のかかなりの部分を占めているが、その

研究の積み重ねとして、清浄表面、吸着表面、半導体と{金属, 半導体, 絶縁体}の界面の物理的・化学的性質が原子的尺度で明らかになってきている。特に最近の 1~2 年でその研究はにわかによりミクロにまた定量的になり、表面のもっともらしい原子・分子構造のモデルのくみたてができるようになり、またこのモデルに沿って理論的扱いも行われるようになった。その背景として各種の測定手段およびよい試料の作成の技術の開発と進歩をあげることができると思うが、その中でも特に 1) 光電子放出の測定に SOR が導入さ

れ、可視から軟X線領域にまでわたって連続光源が得られるようになり、表面の測定に特に適している軟X線領域 ($\sim 20 - 300 \text{ eV}$) において光源の波長を自由に選択して測定が行えるようになったこと、⁽²⁾ 2) 理論的解析特に低速電子線回折 (LEED) の強度のエネルギー分布の動力的 (dynamical) な取り扱いが化合物半導体の表面にも適用され比較的 low cost で計算ができるようになり、最も基本的性質である表面原子の幾何学的配置 (原子構造) の決定が可能になってきたこと、^{(3), (4)} 3) したがってこの原子構造のモデルにもとづいて理論的解析が行われるようになったこと、4) 分子線エピタキシー (MBE) の技術の開発によってよい (理想に近い) 表面の作成が表面の組成を制御・モニターしながらできるようになったことがあげられよう。

光電子放出分光特に角度分解型光電子放出分光

は表面の電子状態の研究に最も有効な測定手段として用いられているが、光源のエネルギーが軟X線領域にまで広げられると、価電子帯のみならずより結合エネルギーの大きい内殻 (Ga, In, As, Sb, Se や Te の 3d や 4d あるいは P の 2p) 準位からの光電子放出の測定が可能となり、これはX線を光源とする光電子放出分光においてよく知られている ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) と同じ原理で、表面における化合物の構成原子や表面に吸着した原子の同定と濃度測定を可能にし、Auger 電子分光 (AES) とともに化学組成の決定にも用いられるようになってきた。このとき内殻準位の結合エネルギーの変化を詳しく調べると、その原子の結合状態についての情報が得られ、これは表面に原子を吸着させたときの界面の解析に有効である。

ここでは表面の研究の中で特に原子構造と化学

Fig. 1.

The escape depth as a function of kinetic energy for electrons photoexcited from a GaAs(110) surface (ref. 2).

組成について現状で明らかになっている範囲に焦点をしばってみてゆきたいと思う。そのまえに電子分光においてつねに問題となる電子の平均自由行程と表面のサンプリングの深さについて簡単にまとめておきたいと思う。

表面といっても表面はつねにバルクに付随して存在するのであるし、測定にはつねに表面とバルクが共存して現われてくるので、データが表面のどの部分に対応しているのかについても注意する必要がある。表面の測定には何らかのかたちで電子を用いることが多いが、それは電子の平均自由行程 (l) が光などの場合に比較してはるかに小であることによっている。この l は電子の運動のエネルギーの関数であって光電子放出においては表面から x の距離で励起された光電子の逸脱の確率 $\exp(-x/l)$ で与えられる。 l はまた物質によっても異なるが、GaAs(110) 面について測定より求めた l を Fig. 1 に示す。⁽²⁾ これは光電子放出において表面より 42° の方向にとび出した電子を CMA で検出したもので、表面に垂直方向にとび出す電子については図の l の値を 1.4 倍する必要がある。この図より l は ~ 60 eV で最小値をもちその値は $\sim 5.5 \text{ \AA}$ で、エネルギーの変化に対して最小値はブロードな変化を示すことがわかる。したがって、 ~ 60 eV の電子を検出すると、GaAs (110) 面の面間隔は $2 \text{ \AA}$ であるから表面から第 3 層位までをサンプリングすることになる。また Ga と As の 3d 準位の結合エネルギーはフェルミ準

位を基準としてそれぞれ 20 と 40 eV であるので、 $h\nu \sim 100$ eV の光がこれらの 3d 電子の検出にはもっとも有効となる。P の 2p ではその結合エネルギーは 130 eV と大であるのでよりエネルギーの大きな光の方がよいということになる。この $l(E)$ は AES など特に急峻な界面について深さ方向の組成を考えるととき考慮する必要がある。⁽³⁾ l とともにサンプリングの深さを決めるもう 1 つの因子に励起の遷移確率がある。光電子放出では 3d や 2p 準位からの遷移確率は光励起によるイオン化のしきい値の

Fig. 2.

Photoionization cross sections for 3d and 4d levels as a function of electron energy above threshold (ref. 6).

上 50 eV で最大となり $h\nu$ を大にするとゆるやかに減少するのに対して, 4d では動径波動関数が節をもつことに由来して Cooper minimum が存在し, $h\nu$ の増加とともに急に減少している (Fig. 2)。⁽⁶⁾ したがって測定は Cooper minimum をさけて行わなければならない。一方価電子については, 3-5化合物の測定ではしきい値の上 $\sim$ 5 eV で最大となり, $h\nu$ の増加とともにかなり急に減少することを示しているので, $h\nu \approx 20$ eV すなわち HeI の波長付近が最も有効ということになり, $h\nu \geq 100$ eV ではほとんど価電子帯からの励起は起らなくなる。これは 3d や 4d 準位からの励起が $h\nu \geq 100$ eV で最大となるのと対照的である。このことは, 内殻準位が価電子帯と重なっている O (2p) や Au (5d) の場合特に重要となる。すなわち $h\nu \geq 100$ eV で O の 2p や Au の 5d を測定すると, 価電子帯からの励起のバックグラウンドを小として 2p や 5d を感度よく検出できることになる。SOR を用いた軟X線光電子放出分光 (SXPS) が特に表面の研究に威力をもっているのは光源のこの tunability によっている。

2. LEED による原子構造の決定

原子構造は GaAs(110) 面についてもっともよく調べられている。LEED 像より表面格子の値と対称性は直ちに求められるが, 実際の原子の幾何学的配置は, バルクの場合のX線解析のときとは異なって回折像の測定より直ちに求められるということにはなっていない。

したがって原子の配置すなわち原子構造は, LEED の強度を入射電子線のエネルギーの関数 (I-V 曲線) として測定し, この I-V 曲線を解析するという手段で求められている。すなわち原子構造のモデルを想定してそれに基づいて I-V 曲線を計算で求め, 測定曲線と最もよく一致する計算曲線を与える原子構造を探すという手続で決

定している。I-V 曲線の計算は動力学的取り扱いによらなければならないので, 大型の電子計算機を用いてもかなり大変なようである。事実, 1964 年にすでに超高真空中でへき開した GaAs や InSb などの 3-5 化合物の (110) 面について I-V 曲線が測定され, 回折ビームの対称性や強度の考察から, 表面原子はバルクの時の構造 (ideal 構造) とは異なった構造をとっていること, すなわち原子は表面格子内で変位し ideal 構造の場合とは異なった配置をとっているらしいことが予想された。その構造として As や Sb の陰イオンは外側に, また Ga や In の陽イオンは内側に移動しているというモデルが MacRae と Gobeli⁽⁷⁾ によって提案されたが, I-V 曲線の計算より表面の原子配列が具体的に決定されたのはその後十年以上を経た1976年⁽⁸⁾である。この間光電子放出の測定

Fig. 3.

Schematic diagrams of the surface atomic geometry for the reconstructed GaAs(110) surface.

や接触電位差の測定などから GaAs の理想的な (110) へき開面において表面のフェルミ準位のピンギは生じていないこと、したがって禁止帯中には表面状態は存在しないということが一般に受入れられるようになっていた。一方 GaAs(110) 面の電子状態の計算は近似の方法によらずどの計算でも ideal 構造では禁止帯中に Ga に由来する空の表面状態がまた価電子帯上端のごく近くには As に由来する満ちた表面状態が存在することを示された。実験とのくいちがいは実際の原子構造が ideal 構造ではなく再配列構造をとっていることによっているということになり、原子構造の決定の必要性がますます強くなってきた。1976 年 GaAs(110) 面に対して提案された原子構造⁽⁶⁾は、Ga と As 原子は結合の長さを不変にしたまま Ga が内側に As が外側に移動し、表面の Ga はまわりの 3 個の As と 1 つの平面内で結合しているというモデルであった。この時表面の Ga と As の結合の方向は、(110) 面に対して垂直な (110) 面よりみたとき (110) 面に対して 34.8° 傾いていた。Tong らは同じく I-V 曲線の解析より $\omega=34.8^\circ$ は大きすぎるとして $\omega=27^\circ$ のモデルを提案したが、⁽⁹⁾ 表面エネルギーを最小にする理論で原子配列を求めた結果^{(40),(41)}も $\omega \approx 27^\circ$ となっている。1979 年に報告された Meyer, Duke らの詳しい dynamical な計算⁽⁸⁾は表面の第 1 層についての変

位は Tong らのモデルとほとんど同じであるが、ここでは第 2, 3 層の変位についても考慮している。この原子配列のモデルを Fig. 3 に示す。またこれを Tong らのモデル、表面エネルギー最小の条件より決定されたモデルと比較して Table 1 に示す。Meyer らのモデルの第 1 層目の垂直方向(Z-方向)と平行方向(Y-方向で結晶の[001]方向)の変位と角 ω (tilt 角)は、

$$\delta Z_{\text{Ga}} = -0.506 \text{ \AA}, \quad \delta Z_{\text{As}} = -0.144 \text{ \AA}$$

$$\delta Y_{\text{Ga}} = 0.486 \text{ \AA}, \quad \delta Y_{\text{As}} = 0.332 \text{ \AA}$$

$$\omega = 27.34^\circ$$

である。ideal 構造の原子間隔 $d_0=1.999 \text{ \AA}$ と比較すると、第 1 層の Ga は d_0 の $\sim 25\%$ も内側に入りこんでいる。第 2 層目の変位は Ga, As とともに垂直方向に $0.06 \text{ \AA}$ と小であるが、変位の方向は第 1 層目とは逆である。表面エネルギーの理論では第 3 層の原子の垂直方向の変化も $0.04 \text{ \AA}$ (Ga) と $0.02 \text{ \AA}$ (As) と与えられているが、LEED の解析では第 3 層の小さな変位 ($\Delta_{31} \sim 0.1 \text{ \AA}$) の値は決定できなかった。なお LEED による原子の位置の決定の限界は表面に垂直方向で $\sim 0.1 \text{ \AA}$ 、平行方向で $\sim 0.2 \text{ \AA}$ である。このような変位によって、第 1 層の As と Ga 原子間の距離は 0.08% 、第 1 層の Ga と第 2 層の As 原子間の距離は 0.25% だけ伸びている。表よりこの LEED の結果は表面エネルギーの理論の結果とよく合ってい

Table 1.

Atomic structures for the reconstructed surfaces of the GaAs(110) determined by dynamical LEED intensity analyses and energy minimum theories. All distances are given in $\text{\AA}$ (ref. 3).

Structure	Layer	As	Ga	$\Delta_{1, \perp}$	$\Delta_{1, y}$	$d_{12, y}$	ω
Tong et al. (a)	1	0.094	0.554	0.650	4.395	3.313	27.3°
	2	0.0	0.0				
	3	0.0	0.0				
Meyer et al. (b)	1	0.144	0.506	0.650	4.395	3.313	27.3°
	2	0.06	0.06				
	3	0.0	0.0				
Chadi (c)	1	0.186	0.459	0.645	4.398	3.171	27.3°
	2	0.06	0.07				
	3	0.02	0.04				
Miller-Haneman (d)	1	0.20	0.45	0.650	4.453	3.245	28.5
	2	0.05	0.04				
	3	0.02	0.04				

(a) Ref. 9. (b) Ref. 3. (c) Ref. 10. (d) Ref. 11.

Fig. 4.

Comparison of calculated (solid curves) and measured (dashed curves) intensities for the (01) (11) beams of normally incident electrons diffracted from GaAs(110) at 150 (curves (a) and (b)) and 300 K (curves (c) and (d)). The calculation was made on the atomic and lattice models of (a) Tong et al. and rigid lattice, (b) Meyer et al. and rigid lattice, (c) Meyer et al. and lattice vibration described by $T=300$ K and $\theta_D^s=\theta_D^b=345$ K, and (d) Meyer et al. and lattice vibration described by $T=300$ K and $\theta_D^s=173$ K and $\theta_D^b=345$ K, (ref. 3).

ることがわかる。Meyer らの LEED の I-V 曲線の実験と理論との比較の例を Fig. 4 に示す。実験は Ar イオン衝撃とアニールで得た清浄表面について 150 と 300 K で行った。図の実線は理論計算の曲線で点線は実験曲線である。格子振動の影響を除くためには低温での測定が望ましいのであるが、実験結果は図からわかるように 300 K では 150 K にくらべて曲線が多少ブロードになっている。計算は、Tong らのモデル (曲線(a)) と Meyer らのモデル (曲線(b)―(d)) によっている。格子振動については、150 K で測定した (a) と (b) では $T=0$ として rigid-lattice モデルを使用し、また 300 K で測定したスペクトルに対しては表面とバルクの格子振動を同じ ($\theta_D^s=\theta_D^b=345$ K) としたモデル (曲線(c)) と表面の格子振動をバルクのものより大として表面のデバイ温度をバルク値の半分 ($\theta_D^s=1/2\theta_D^b$) としたモデル (曲線(d)) の両

方を考えている。曲線(c)と(d)の比較より、 $\theta_D^s=\theta_D^b$ とした方が実験とよく合うことがわかる。原子構造については、曲線(a)と(b)の差は第2層目の変位の効果とみられるが、図からも明らかのように2つの原子構造において大きな差はみられないが、(01), (0 $\bar{1}$), (10), (11), (1 $\bar{1}$), (02), (2 $\bar{1}$), (13) および (1 $\bar{3}$) ビームについて比較して第2層の変位を入れた方がよい、すなわち Tong らのモデルより Meyer らのモデルの方がよいと結論している。Fig. 4 の実験と理論との比較からもわかるように、理論と実験の一致の程度は非常によいとはいえず、理論は実験曲線のピークの位置やスペクトルの形をかなり良く再現しているといった程度である。したがって多くの回折ビームについて、一致の程度を目で判断してもっとも正しいと思われる原子構造を決定するのはかなり困難でもあるしまた客観性にも乏しいということ

Fig. 5.

Comparison of LEED intensity curves for ZnSe(110) at normal electron incidence between the surfaces cleaving in ultra-high vacuum (solid lines) and Ar⁺ bombardment and annealing (dashed lines) (ref. 14).

で、一致の程度を定量化するため **R-factor** (**reliability factor**) の使用が提案されている。⁽⁴³⁾ この **R-factor** を使用すると、原子の変位のみならず内部ポテンシャル (V_0) などにより精度よく決定できそうである。Meyer らはまた **exchange** ポテンシャルの近似において Slater と Kohn-Sham の両方の近似を試み計算結果に差がないこと、真空と固体の境界条件のとり方も計算結果に影響を与えないことも報告している。

Meyer らの解析においては、 Ar^+ 衝撃き・アニール面を用いているのでその原子構造が真空へき開面の場合と同じであるかどうかが問題となる。Spicer らのグループの光電子放出のスペクトルは、アニール面では表面のフェルミ準位のピンギが生じ、スペクトルもへき開面のものよりブロードとなっていることを示しているが、この2つの面の LEED の I-V 曲線は実験誤差内でよい一致を示していた。⁽⁴⁴⁾ すなわちこの結果は、LEED の I-V 曲線は光電子放出スペクトルや表面のフェルミ準位のピンギほど表面の欠陥の存在に敏感でないこと、LEED の測定の範囲内においてはアニール面と真空へき開面の原子構造において差異はみとめられないことを示している。アニール面と

へき開面の差を2-6化合物で比較してみると、エネルギー損失スペクトルでは ZnTe の場合にはアニール面では構造がブロードになるだけであったが、 ZnSe ではアニール面ではへき開面には存在しない構造が測定されているので、この場合には2つの面で原子構造に差が生じていることも考えられる。 ZnSe のアニール面についてわれわれは I-V 曲線を測定していないので直接比較することはできないが、超高真空へき開面についてのわれわれの I-V 曲線の測定結果をアニール面についての結果⁽⁴⁴⁾ と比較して Fig. 5 に示す。2つの測定スペクトルの特徴はよく一致しているが、相対強度の一致はあまり良くない。したがってこれから2つの面で原子構造に差があるかどうかを判断することは難しい。Küber, Ranke, Jacobi⁽⁴⁵⁾ は GaAs (110) 面についてアニール面と MBE 面で I-V 曲線を比較し、2つの面で測定スペクトルに差がないことより、アニール面と MBE 面とでは原子構造に差がないと結論している。

最近 GaAs 以外の3-5化合物についても LEED の dynamical な解析が行われ、 GaAs (110) 面で生じているような表面第2層までの再配列構造は InSb や InP でも起っている事が報告された。^(46,47)

Table 2.

Summary of the atomic structures for the (110) surfaces of ZnTe , ZnSe , GaAs , InSb , and InP , as determined by dynamical (for all the compounds except ZnSe) and kinematical (for ZnSe) LEED intensity analyses. All distances are given in Å.

Compound	Lattice constant	d_0	Layer	δZ		δY		$\Delta_{1,\perp}$	$\Delta_{2,\perp}$	ω	% Bond length change		
				Anion	Cation	Anion	Cation				M_1X_1	M_1X_2	M_2X_1
ZnTe	6.089	2.153	1	0.200	0.550	0.182	0.560	0.750	0.0	33.3°	-3.25	-0.34	-2.70
			2	0.0	0.0	0.0	0.0						
			3	0.0	0.0	0.0	0.0						
ZnSe	5.668	2.004	1	0.100	0.600	0.0	0.0	0.700	0.0	26.4°			
			2	0.0	0.0	0.0	0.0						
			3	0.0	0.0	0.0	0.0						
GaAs	5.654	1.999	1	0.144	0.506	0.332	0.486	0.650	-0.120	27.3°	0.08	0.25	-4.02
			2	0.06	0.06	0.0	0.0						
			3	0.0	0.0	0.0	0.0						
InSb	6.478	2.290	1	0.177	0.604	0.384	0.584	0.781	-0.180	28.8°	0.01	0.92	-4.49
			2	0.090	0.090	0.0	0.0						
			3	0.0	0.0	0.0	0.0						
InP	5.869	2.075	1	0.060	0.630	0.344	0.516	0.690	-0.130	28.1°	0.00	-1.93	-7.31
			2	0.065	0.065	0.0	0.0						
			3	0.0	0.0	0.0	0.0						

また 2-6 化合物の 1 つである ZnTe についても詳しい LEED の解析が報告されたが、この場合には変位は表面第 1 層のみで、これと 3-5 化合物との差は結合のイオン性によると説明されている。⁽⁶⁾ これらの結果を以前の ZnSe についての解析とまとめて Table 2 に示す。この表からわかるように結合がよりイオンのである ZnTe では表面の Te と Zn 間の結合の長さは 3.3 % も小となっているのに対して、3-5 化合物の場合には表面第 1 層の原子間の長さは不変で、第 1 層の陰イオンと第 2 層の陽イオン間の長さを数 % も減少させるような再配列構造となっている。

今までみてきたように GaAs の (110) 面は ideal 構造ではなく表面の第 1 層の Ga 原子は内側にまた As 原子は外側に移動しているような再配列構造をとっていると考えられるようになったが、このモデルは定性的にみると表面の Ga 原子は sp^2 の軌道をもち周囲の 3 個の As とは一平面に近い配置で結合し Ga 原子は内側に移動し、一方 As 原子の軌道は p^3s^2 で p^3 軌道で周囲の 3 個の Ga 原子と結合するため結合角は sp^3 の 109° から 90° に近くなりしたがって As 原子は外側に移動すると思われる。As 原子の残った 2 個の s^2 電子は dangling bond をつくり、一方 Ga 原子の dangling bond は空である。⁽⁸⁾ 原子構造は結合の電荷分布と関係しているとみることで、吸着原子が表面に存在すると電荷の移動がおこり結合の配置が変化し、原子構造も変化することが予想される。Mrstik, Tong, Van Hoya は⁽⁹⁾ GaAs(110) 面に As を吸着させて LEED の I-V 曲線を測定し、計算と比較して吸着によって再配列構造が解け ideal 構造になること、吸着した As はバルクの配置で予想される位置をとることを示した。酸素の吸着によっても原子構造が変化することが GaAs (110) 面について LEED で調べられている。⁽¹⁰⁾ これを酸素吸着前の清浄へ

き開面の測定と比較して Fig. 6 に示す。図にはまた計算曲線 (a) と (c) も示してある。酸素の吸着によって回折ビームの強度は減少しバックグラウンドは増大するが、回折ビームは依然としてシャープである。しかしそのピークのエネルギー値は図からもわかるように変化する。I-V 曲線の計算を ideal 構造の表面に酸素の不規則面があるとして行った結果 (曲線 (c)) は測定スペクトルをかなりよく再現している。したがってこの場合にも酸素吸着によって再配列構造は解けて ideal 構造になる傾向があると考えられる。われわれの ZnTe (110) 面の LEED の測定でも酸素を吸着させたときに表面の原子構造に変化が生じるようである。Fig. 7 に測定例を示す。酸素の吸着によって回折ビームの強度は減少しバックグラウンドは増大するが、それと同時にピークの位置や形に変化が生

Fig. 6.

Experimental and theoretical LEED intensity curves of the (110) beam for clean and with adsorbed oxygen GaAs(110). (a) and (c) are dynamical calculations with reconstructed and ideal structures, respectively. (b) and (d) are experimental curves taken before and after oxygen exposures (ref. 20).

じることが図よりわかる。酸素吸着によって、(11) ビームでは ~ 120 eV のピーク、また (01) ビームでは ~ 90 eV のピークの強度が極端に減少する。この酸素吸着後の曲線を Duke ら⁽⁹⁾ の計算曲線と比較すると、ideal 構造に対する kinema-

tical な計算曲線とかなり良く一致していることがわかる。すなわち ZnTe(110) 面でも酸素吸着によって再配列構造が解ける傾向にあるようである。また酸素吸着によって表面が不規則になり表面層で反射された波は干渉を起さなくなるとする

Fig. 7.

LEED intensity curves of the (11) and (20) beams for ZnTe(110) before and after oxygen exposures.

と酸素吸着後は dynamical な効果は小となり、kinematical な取扱いが近似として使用できるかも知れない。このように LEED の解析は吸着原子の存在によって表面の再配列構造が解ける傾向にあることを示しているが、GaAs(110) 面に Ga を吸着させた系に対する表面エネルギーの理論²⁴⁾でもこれと矛盾しない結果となっている。

3. 化学組成

せん亜鉛鉱結晶の (110) 面やウルツ鉱型結晶の (10 $\bar{1}$ 0) や (11 $\bar{2}$ 0) 面は非極性面であってまた劈開容易な面でもある。これらの面はへき開したとき化学量論的組成をもつと考えられ、化学組成を考えたときの標準となる。ZnTe, ZnSe の (110) 面について、真空へき開および Ar⁺ 衝撃とアニールで得た面で AES で化学組成を比較してみると、Zn(55 eV) と Te(475 eV) または Se(42 eV) の強度比は 2 つの方法で得た清浄面でよく一致するが、それぞれの信号強度はアニール面ではへき開面の約 85 % (ZnTe) と 75 % (ZnSe) であった。すなわちアニール面では陽イオン、陰イオンともにはほぼ同じ量だけ不足していると考えられる。CdSe(11 $\bar{2}$ 0) 面においては、Ar⁺ 衝撃で Se 過剰になるがアニールで化学量論的組成にもどることが報告されている。²⁵⁾ (110) または (10 $\bar{1}$ 0) 面の組成は化学量論的であると仮定して {111}, (100), {0001} 極性面の組成を AES で調べてみると、ZnTe では {111}, (100) 面、CdTe では {111} 面が化学量論的組成を示したのに対して、ZnSe の {111}, (100) 面や ZnO の (0001) 面は化学量論的組成からずれていた。これはイオン性が大となると極性面の組成は化学量論的組成からずれる傾向にあることを示している。これは {111} や {0001} 極性面についての Madelung ポテンシャル²⁶⁾のとり扱いの結果と矛盾しない。なお Auger 電子の平均自由行程は Zn(55 eV), Se(42 eV) で ~ 5 Å, Cd(370 eV), Te(475 eV), O(510 eV) で ~ 11 Å である。²⁴⁾

3-5 化合物の (110) へき開面上に MBE や超高真空中で金属を蒸着する方法で金属接合やヘテロ接合が作成され、その深さ方向について AES や SXPS で化学組成が調べられている。このとき

Ar⁺ 衝撃で表面をけずりつつ行きながら AES で depth profile を求める方法がよく使用されるが、そのデータ解析では ion-knock-on mixing の影響を考慮しなければならない。ion-knock-on mixing は Ar⁺ のエネルギーを下げる小となる。Spicer らのグループは GaAs(110) へき開面上に MBE で作成した Al_xGa_{1-x}As/GaAs ヘテロ接合について 67 eV の Al Auger 電子 ($l \approx 6$ Å) を用いて、250 eV の Ar⁺ で表面をけずりとりながら AES を測定し、境界層の幅として約 15 Å を得た。²⁷⁾ l の補正を行うとこの値は ~ 10 Å となる。この 10 Å は真の境界層の幅と ion-

Fig. 8.

Compositional depth profile of Au covered GaSb obtained using AES in combination with Ar⁺ sputtering (ref. 26).

knock-on mixing による幅の和である。GaAs, GaSb, InP の (110) へき開面/Au 接合の depth profile の測定では、境界層は数十 Å にもおよんでいて決して数原子層というような急峻な界面にはなっていないことが示されている。⁽⁸⁹⁾ GaSb/Au の depth profile を Fig. 8 に示す。ここでは 1 keV の Ar⁺ を用いているので、ion-knock-on mixing の効果 (∼30 Å) と Auger 電子の平均自由行程による広がり (∼10 Å) を補正しても境界の幅は ∼60 Å にもおよんでいる。また図より Au 層の表面は高い濃度の Sb でおおわれていることもわかる。この Sb の堆積は Sb の凝縮エネルギーが小であるためと説明されている。⁽⁹⁰⁾ Au はこのように半導体表面から構成元素をとかしさるが、このとき必ずしも化学量論的組成でとかしさるとはかぎらないので、界面には一方の元素の堆積が起り、半導体表面は化学量論的組成からずれることもある。GaSb/Au 界面には Fig. 8 からわかるように Sb の堆積がみられる。

Ar⁺ スパッタ法は破壊検出法であるから、接合の作成の各段階で、非破壊的に組成の検出ができる方法の方がより望ましい。Bachrach と Bauer⁽⁹¹⁾ は GaAs(110)/Ge 界面を MBE 法で作成しながら SXPS を用いて界面の組成を Ge の被覆量の関数として測定し、界面の厚さや組成は基板温度に強く依存し、高温(525°C)では GaAs と Ge の相互拡散が生じ界面は急峻にはならないこと、基板温度は350°Cが最適であり、この時の界面の厚さは ∼20 Å で急峻なエピタキシー成長ができること、これより温度が低い (20°C) と

Ge の島状成長がおこることを報告している。Ga As(110)/Al(MBE) 系では Al は表面の Ga と位置を交換して格子内に入りこみ Ga が金属に近い状態で表面に存在するモデルが提案されている。^(92, 93, 94) この Al と Ga の交換化学反応は、反応の生成熱をみると AlAs (−27.8 kcal/mole) の方が GaAs (−17 kcal/mole) より安定であることも矛盾しないし、また LEED の結果とも矛盾しない。⁽⁹⁵⁾ この系に対する表面の原子構造としては、ideal 構造^(92, 93) と Al が外側に表面の As が内側に入りこむ counter-relaxation のモデル⁽⁹⁴⁾ の2つが提案されている (Fig. 9)。

4. 原子構造と電子構造

LEED の解析より GaAs(110) 面の原子構造として、表面第1層⁽⁹⁾ または第2層⁽³⁾ までの原子が変位し第1層の Ga と As の結合の角(tilt 角)を 27° とするモデルが提案されたが、このモデルに基づいた pseudo-potential 法による電子状態の理論計算は大変興味深い。表面状態の中で特に興味のあるのは禁止帯中に生じる準位であるが、中でも価電子帯と伝導帯間の禁止帯中の準位は表面のフェルミ準位のピンギングと直接関係があるので強い興味の対象となっている。原子構造に対する Tong⁽⁹⁾ らのモデルを用いて、Chelikowsky と Cohen⁽⁹⁶⁾ が self-consistent pseudo-potential 法で計算した禁止帯付近の状態密度のエネルギー分布を Fig. 10 に示す。図からわかるように $\omega=0$ の ideal 構造で禁止帯のほぼ中央に位置していた Ga に付随した dangling bond (C_4) は ω の増大とともに高エネルギー側に移動し、 $\omega=27^\circ$ では伝導帯中に追いやられ禁止帯中には存在しない。 C_4 の位置のすぐ下で伝導帯中にもう1つ Ga に付随した表面状態 (C_3) が存在している。この状態は $\omega=0$ のとき伝導帯中に位置するが ω の増大とともに低エネルギー側に移動し、 $\omega=34.8^\circ$ では禁止帯中に現われる。^(92, 93) すなわち、ideal 構造の $\omega=0$ では C_4 が、また $\omega=34.8^\circ$ では C_3 が禁止帯中に現われるが、 $\omega=27^\circ$ では C_3 , C_4 ともに伝導帯中であって禁止帯中には表面状態が存在しない。 $\omega=27^\circ$ のモデルは、実験で明らかにされている結果すなわち GaAs(110) のへき開面

Fig. 9.

Cross-sectional view of GaAs(110) with Al in Ga lattice site: Geometry 1; unreconstructed structure. Geometry 2; counter relaxed structure.

Fig. 10.

Local density of states for the fundamental gap region of GaAs(110) calculated for the 1-layer reconstruction of Tong et al. The Ga-derived dangling-bond state of the ideal structure, located in the position indicated by the arrow, is swept from the gap. A_4 - A_5 are surface states localized on the anion. C_3 and C_4 are surface states localized on the cation (ref. 31).

においては表面のフェルミ準位のピンギは起らず、禁止帯中には表面状態は存在しないという事実を再現している。一方 tight binding の近似⁶⁴⁾では $\omega = 27$ と 34.8° の両方において Ga の dangling bond は禁止帯から伝導帯中に移動し禁止帯

中には表面状態は存在していない。このことは伝導帯のような強くは局在していない状態に対しては、tight binding の近似は pseudo-potential の近似ほどよい近似になっていないことを示していると説明されている。⁶⁴⁾

pseudo-potential 法 (band の方法) は 1 電子のエネルギー準位や状態密度を求めるにはこのように威力を発するが、この方法で系の全エネルギーを求めることは難しい。したがって表面エネルギーを表面原子の変位の関数として求めるような問題すなわち最も安定な原子構造を求めるような問題にはこの方法は適していない。ここでは tight binding 法が用いられ、Chadi⁶⁵⁾は 3-5 や 2-6 化合物の (110) 面についてこの方法で原子構造のモデルを与えた。Chadi のこの結果は LEED のデータ解析の際の原子構造のモデルの出発点として使用できる。

Barton, Goddard, McGill⁶⁶⁾は化合物半導体の表面を分子で近似し、この分子について全エネルギーを計算する方法で表面の原子構造のモデルを求める方法を提案している。GaAs の (110) 面に対する 0 次のモデルとして $\text{Ga}_1\text{As}_1\text{H}_4$ を考え (Fig. 11), 系のポテンシャルエネルギーを最低にする条件より Ga と As 原子の表面に垂直方向の変位として、

$$\delta Z_{\text{As}} = +0.23 \text{ \AA}, \quad \delta Z_{\text{Ga}} = -0.47 \text{ \AA}$$

を得た。この値は LEED の結果 (Table 1) とほぼよく一致している。 $\delta Z_{\text{As}} = -0.5 \delta Z_{\text{Ga}}$ と仮定して表面エネルギー (ポテンシャルエネルギー) を ω の関数として求め、再配列構造をとることによって全エネルギーが 1.1 eV だけ下ること、その時の ω の値は 25.3° となることが求められた (Fig. 12)。この図は半導体の教科書の始めによくでてくるばらばらに存在していた原子系より結晶格子をつかっていったときの系のポテンシャルエネルギーと格子間隔の関係を思い出させ、pseudo-potential 法によるいくんだ E-k 図や電子分布図などをながめた後でこのような図にあうとなんとなくほっとする。このような quantum chemistry の方法が ab initio (first-principle) 法として注目されている。⁶⁴⁾

Quantum chemistry の方法は、表面に吸着原

Fig. 11.
Top view of GaAs(110) and cluster models.

Fig. 12.

Surface energy change as a function of tilt angle for the cluster model of $\text{Ga}_1\text{As}_1\text{H}_4$ with an assumption of normal displacement of $\delta Z_{\text{Ga}} = -2\delta Z_{\text{As}}$. The energy change for adsorption of O on the As atom (dashed line) is also included (ref. 35).

子(分子)が存在するような問題にも適用できる。⁽³⁴⁾ GaAs(110) 面上に酸素が吸着するときのモデルとして $\text{Ga}_1\text{As}_1\text{H}_4$ -酸素系を考え、酸素は原

子として As-O 結合をつくることが示された。すなわち、As-O は結合をつくって系のエネルギーを安定化するが Ga-O は結合をつくらないこと、As-O 結合が形成させると ω は小となって結合前の再配列構造が解ける傾向にある (Fig. 12) ことが計算で求められた。また As-O の結合で、As の 3d 準位は 2.6 eV, Ga の 3d 準位は 0.8 eV だけ結合エネルギーが大になることも示されたが、この結果は光電子放出の実験結果とよく合っていて興味深い。GaAs(110)-酸素系は大いに議論されている系であるが、実験では ideal な (defect のない) (110) 面では酸素は原子となって最初 As と結合するモデルが正しいのではないかということになっているが、実験精度が上がって Ga や As の 3d 準位のスペクトルの形が詳しく調べられ情報が増えてくると^{(2), (35)} 現実はずっと複雑なようである。例えば最近 Spicer らのグループは、^{(2), (36)} As-O の結合がつくられる以前の吸着の初期段階で、O が表面の Ga に吸着すること、この Ga-O の形成はただちに飽和してその濃度は小であることから、これは欠陥の Ga に酸素が吸着すると解釈できることを示した。Mele と

Joanopoulos⁸⁾ は GaAs (110) 面で結合が 2 個切れているような欠陥 (double-dangling-bond defect) では Ga に付随した占有された dangling bond が現われることを計算で示した。Ga が酸素や他の吸着原子に対して As ほどに active でないのは, Ga の dangling bond は空で電子のドナーとはならないためであると定性的には考えられているが, このような電子を有する dangling bond が現われることは吸着に対して欠陥の Ga は吸着点となり得ることを示し興味深い。Ga As (110)-酸素系あるいは半導体表面-吸着原子系の解明には, 実験・理論の両面からのさらに詳しい考察が必要と思われる。

あ と が き

表面の原子構造と化学組成に着目して表面の研究をみてきたが, 記述が uneven になってしまってレビューとしては適当でなかったように思われて気になるが, 最初の出発点として uneven (constructed or relaxed) な表面をとり上げてしまったことの結果であるとしてお許しいただきたいと思う。

これをまとめるにあたり, 本研究室の高橋正教授を始め研究室の皆様の援助をいただいた。

文 献

- (1) D. E. Eastman and W. D. Grobman: Phys. Rev. Lett. **28** (1972) 1378; L. F. Wagner and W. E. Spicer: *ibid.* 1381.
- (2) W. E. Spicer: *Nondestructive Evaluation of Semiconductor Materials and Devices*, ed. J. N. Zemel (Plenum, 1979) Chap. 8, 379; I. Lindau and W. E. Spicer: *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications* Vol. 4 ed. C. R. Brundle and A. D. Baker (Academic, 1980); P. Pianetta, I. Lindau, C. M. Garner and W. E. Spicer: Phys. Rev. B **18** (1978) 2792.
- (3) R. J. Meyer, C. B. Duke, A. Paton, A. Kahn, E. So, J. L. Yeh and P. Mark: Phys. Rev. **19** (1979) 5194.
- (4) M. A. Van Hove and S. T. Tong: *Surface Crystallography by LEED* (Springer, New York, 1979).
- (5) C. R. Helms, N. M. Johnson, S. A. Schwarz and W. E. Spicer: J. Appl. Phys. **50** (1979) 7007; S. A. Schwartz and C. R. Helms; J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) 781; R. D. Dupus and P. D. Dapkus, C. M. Garner, C. Y. Su and W. E. Spicer: Appl. Phys. Lett. **34** (1979) 335.
- (6) I. Lindau, P. Pianetta and W. E. Spicer: *Inter. Conf. Phys. X-ray Spectra* ed. R. D. Deslatta (National Bureau of Standard, Gaithersburg, Aug. 30—Sep. 2, 1976) p. 78.
- (7) MacRae and G. W. Gobeli: J. Appl. Phys. **35** (1964) 1629.
- (8) A. R. Lubinsky, C. B. Duke, B. W. Lee and P. Mark, Phys. Rev. Lett. **36** (1979) 1058.
- (9) S. T. Tong, A. R. Lubinsky, B. J. Mrstik and M. A. Van Hove: Phys. Rev. **B17** (1978) 3303.
- (10) D. J. Chadi: Phys. Rev. **B19** (1979) 2074.
- (11) D. J. Miller and D. Haneman: Surface Sci. **82** (1979) 102.
- (12) F. Jona and H. D. Shi: J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) 1248.
- (13) P. Skeath, W. A. Saperstein, P. Pianetta, I. Lindau and W. E. Spicer: J. Vac. Sci. Technol. **15** (1978) 1219.
- (14) P. Mark, G. Cisneros, M. Bonn, A. Kahn, C. B. Duke, A. Paton and A. R. Lubinsky: J. Vac. Sci. Technol. **14** (1977) 910.
- (15) B. Kübler, W. Ranke and K. J. Jacobi: Surface Sci. **92** (1980) 519.
- (16) C. B. Duke, R. J. Meyer, A. Paton, P. Mark, A. Kahn, E. So and J. L. Paton: J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) 1252.
- (17) C. B. Duke, R. J. Meyer and P. Mark: J. Vac. Sci. Technol. **17** (1980) Sept/Oct.
- (18) R. J. Meyer, C. B. Duke, A. Paton, E. So, J.-L. Yeh and P. Mark: Phys. Rev. **B** (1980) Sept.; C. B. Duke, R. J. Meyer, A. Paton, P. Mark, E. So and J.-L. Yeh: J. Vac. Sci. Technol. **16** (1976) 647.
- (19) B. J. Mrstik, S. Y. Tong and M. A. Van Hove: J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) 1258.
- (20) A. Kahn, D. Kanani P. Mark, P. W. Chye, C. Y. Su, I. Lindau and W. E. Spicer: Surface Sci. **87** (1979) 325.
- (21) D. J. Chadi and R. Z. Bachrach: J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) 1159.

- ②② L. J. Brillson: Surface Sci. **69** (1972) 62.
- ②③ R. W. Nosker, P. Mark and J. D. Levine: Surface Sci. **19** (1970) 291.
- ②④ A. Ebina, K. Asano and T. Takahashi: Phys. Rev. **B18** (1978) 4332 and 4341.
- ②⑤ C. M. Garner, C. Y. Su, Y. D. Shen, C. S. Lee, G. L. Pearson, W. E. Spicer, D. D. Edwell, D. Miller and J. S. Harris, Jr.: J. Appl. Phys. **50** (1979) 3383.
- ②⑥ P. W. Chey, I. Lindau, P. Pianetta, C. M. Garner, C. Y. Su and W. E. Spicer: Phys. Rev. **B18** (1978) 5545.
- ②⑦ W. E. Spicer, P. W. Chye, P. R. Skeath, C. Y. Su and I. Lindau: *Inst. Phys. Conf. Ser.* No. 50 Chap. 4 (1980) p. 216.
- ②⑧ R. Z. Bachrach and R. S. Bauer: J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) 1149.
- ②⑨ L. J. Brillson, R. Z. Bachrach, R. S. Bauer and J. McMennamin: Phys. Rev. Lett. **26** (1979) 397.
- ③① E. J. Mele and J. D. Joannopoulos: J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) 1154.
- ③② J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen: Phys. Rev. **B20** (1979) 4150.
- ③③ J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen: Phys. Rev. **B13** (1976) 826.
- ③④ J. R. Chelikowsky, S. G. Louie and M. L. Cohen: Phys. Rev. **B14** (1976) 4724.
- ③⑤ D. J. Chadi: Phys. Rev. **B18** (1978) 1800.
- ③⑥ J. J. Barton, W. A. Goddard III and T. C. McGill: J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) 1178; W. A. Goddard III J. J. Barton, A. Redondo and T. G. McGill: J. Vac. Sci. Technol. **15** (1978) 1274.
- ③⑦ F. Herman: J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) 1101.
- ③⑧ P. W. Chye, C. Y. Su, I. Lindau, P. Skeath and W. E. Spicer: J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) 1191.
- ③⑨ C. Y. Su, I. Lindau, P. W. Chye, P. Skeath and W. E. Spicer: J. Vac. Sci. Technol. **17** (1980) Sept/Oct.
- ③⑩ E. J. Mele and J. D. Joannopoulos: Phys. Rev. **B19** (1979) 2928.