研 究

GaAs 薄膜の透過2次電子特性

皆 川 長三郎**・吉 田 重 知***

(昭和48年5月29日受理)

Transmitted Secondary Electrons from GaAs Thin Films

Chozaburo MINAGAWA

(Musashino Electrical Communication Laboratory, Musashinoshi, Tokyo)

and Shigetomo YOSHIDA

(Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

(Received May 29, 1973)

Structural and electrical measurements have been carried out on GaAs films deposited by three temperature method for substrate temperatures between 100° and 550°C. The films deposited below 230°C exhibited low resistivity and above 450°C high resistivity ($10^6 \Omega \cdot \text{cm}$). Half width and most probable energy of energy distribution of secondary electrons from these films were also measured. The films deposited below 230°C exhibited large values of the half width (3.8 eV) and the most probable energy (1.5 eV), and above 450°C small values (2.5 eV and 1.0 eV), respectively. From these results it may be considered that the films deposited below 230°C are amorphous or metallic and above 450°C semiconductor.

1. まえがき

最近、光電子放出において半導体の表面 Cs にを吸着させ、その仕事関数を下げることによって、量子効率の大きな光電陰極を作ることが試みられている^{1)~3)}。また反射型2次電子放出においても、P. E. Simon ら⁴⁾はGaPにCsを吸着させ非常に大きな放出比($\delta = 130$ 程度)を得ており、高い1次電子のエネルギーのところでは、計算から250程度の放出比にも達し得ることができると述べている。

このようにGaP-Cs系が非常に大きな2次電子放出比を示すのに対し、佐々木ら⁵⁾の測定によると、GaAs-Cs系の放出比は余り著しい増大を示さないという結果が報告されている。一方、光電子放出においては、このGaAs-Cs系が大きな量子効率を示していることを考えるならば、光電子放出と2次電子放出との相違が起る原因を検討することは興味ある問題であろう。

われわれは、透過型2次電子材料において、Cs吸着による放出比への効果を調べる研究の一環として、まずGaAs薄膜を作成し、その基礎的特性を調べてみた。こ

のさい、特に2次電子のエネルギー分布に着目して実験を進めた。

Fig. 1 Evaporation system for obtaining GaAs films.

* 昭和48年3月31日第20回応用物理学関係連合講演会で講演

** 日電公社武蔵野通研(東京都武蔵野市)

*** 東北大学工学部(宮城県仙台市)

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of GaAs films.

2. GaAs 薄膜の作成

2.1 3 温度法による GaAs 薄膜の作成

薄膜作成の方法としては、化合物半導体を蒸着によって作る場合に一般的に用いられている3温度法を用いた。この蒸着装置を Fig. 1 に示す。ルツボはGa源、As源ともにグラファイトで作成し、カバー等の金属板は大部分ステンレスを用いた。Ga源温度は1000℃程度、As源温度は280°~310℃の範囲で行なった。このような温度範囲においてはAsはGaの数倍以上蒸発しているものと思われる。Ga源の温度はPt-PtRh熱電対、As源温度、基板温度はともにアルメルークロメル熱電対を用いて測定した。なお、Ga、Asともに純度99.9999

%のものを用いた。基板は基板温度が350℃程度まではスライドガラス、それ以上の高温においては石英ガラスを用い、ともに中性洗剤で洗った後重クロム酸カリ溶液で10時間以上処理したものを用いた。

蒸着は、液体窒素トラップ付きの油拡散ポンプによって排気したベルジャ内で行ない、蒸着中の真空度は $5.0 \sim 2.0 \times 10^{-5}$ Torr、蒸着速度は50 Å/minとした。

2.2 GaAs 薄膜の性質

ガラス基板上に基板温度を変化させて蒸着したGaAs薄膜のX線回折図を Fig. 2 に示す。同図からわかるように、基板温度100℃では非晶質であり150℃付近から結晶の発達が見られ、295℃ではバルクGaAsを粉末にした試料のパターンに近いパターンが得られた。さらに

Fig. 3 Specific resistivities ρ vs substrate temperatures.

550°C程度の高温になると(111)以外のピークは認められなくなった。

次に得られた薄膜の両端に、Auを約200 Å程度蒸着して電極とし電気的性質を調べた。GaAs薄膜の室温における比抵抗 ρ が、蒸着時の基板温度にどのように依存するかを、Fig. 3に示した。基板温度の上昇とともに比抵抗は増加し、450°C付近からは $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の一定値になった。薄膜の抵抗の温度変化を測定してみると、低い基板温度で作成した薄膜は抵抗の温度依存性は小さく、0.05~0.10 eVの活性化エネルギーを示すものに対し、高い基板温度になるに従って、0.15~0.16 eVの領域があらわれた。この領域がJ. E. Daveyら⁹⁾の述べている0.18 eVの領域に対応するものであるかどうかは、現在のところ明らかではない。

また熱起電力の測定を2, 3の試料について行なってみたが、すべてP形を示した。

3. 透過型2次電子放出

3.1 ダイノードの作成および実験方法

GaAs薄膜を、透過型2次電子放出用のダイノードに

Fig. 4 Schematic cross section of GaAs dynode.

Fig. 5 Experimental tube for measuring of energy distribution of transmitted secondary electrons.

する場合の基板構造をFig. 4に示す。図に示したように、Alリングの上にNiメッシュを、その上にコロジオン膜をはり、さらにAlを真空蒸着によって200 Å程度蒸着した。Niメッシュ(透過率は約35~40%)は、膜の破れを防ぐ目的で用いた。

測定に用いた電極構造をFig. 5に示す。半球状のコレクタは直径が14 cmであり、3次電子を防ぐためにスレーティングしてある。試料前面にあるメッシュ電極は、エネルギー分布測定の場合に必要な電極であり、放出比測定の場合はコレクタに接続する。測定系はイオンポンプによって排気し、真空度 $2 \sim 3 \times 10^{-9}$ Torrのところまで測定した。エネルギー分布は、交流逆電界法⁷⁾によって測定した。このさい用いた微小交流の周波数は約750 Hzであり、振幅は0.20~0.40 V_{p-p}の範囲で任意に選んで測定した。

3.2 測定結果

GaAs薄膜(基板温度500°Cで作成したもの)からの

Fig. 6 Energy distribution of transmitted secondary electrons from GaAs thin film. (V_c : collector voltage)

2次電子のエネルギー分布の1例を **Fig. 6** に示す。エネルギー分布を特徴づけるものとして、同図に示したように、半値幅 (H. W.), 最確エネルギー (M. P. E.) を用いた。半値幅はピーク値の半分のところでの電圧幅であり、最確エネルギーは立上り点からピーク点までの電圧幅である。測定した試料の半値幅と基板温度との関係を **Fig. 7 (a)** に、同様に、最確エネルギーと基板温度との関係を (b) に示す。半値幅、最確エネルギーはともに、基板温度が高くなるにつれて減少し、あるところで一定値になる傾向が認められる。基板温度が400~450℃で半値幅

Table 1. Summary of results.

Region	T_s (°C)	X-ray	Electrical properties		Energy distribution	
			ρ (Ω -cm)	E_a (eV)	H.W. (eV)	M.P.E. (eV)
I	0 ~230	ピーク無 (111)	~ 10^3	0.05 0.10	3.8	1.5
II	0 ~450	粉末状の ピーク	10^2 ~ 10^6	0.16 0.22	3.8 ~2.5	1.5 ~1.0
III	450 ~550	(111) の 強いピーク	10^6		2.5	1.0

Table 2 Values of half width and most probable energy for various materials.

(単位: eV)

試料	絶縁物					半導体				金属			
	KCl	KI	PbCl	NaCl	KBr	GaAs	Al	Ga	As	Au			
H.W.	1.2	1.4	1.2	1.1	1.0	2.4	4.2	4.2	5.0	4.2			
M.P.E.	1.0	0.8	1.0	0.9	1.1	1.0	1.9	2.1	2.5	1.9			

は2.5 eV 程度、最確エネルギーは1.0 eV 程度になっている。なお、2次電子放出比 δ は、基板温度によってはほとんど変化しなかった。

X線回折パターンの特徴および比抵抗、活性化エネルギーの値とともに、半値幅、最確エネルギーをまとめてみると **Table 1** のようになる。これからわかるように、2次電子のエネルギー分布の半値幅、最確エネルギーはX線回折パターンおよび電気的性質と同じような変化を示している。

Fig. 7 Half width vs substrate temperature (a), and most probable energy vs substrate temperature (b).

4. 透過型 2 次電子のエネルギー分布についての考察

4.1 エネルギー分布を決定する因子

今回の測定に用いた装置と同一の装置によって得られた絶縁物⁹⁾ (KCl, KI, RbCl, NaCl, KBr) および金属 (Al, Ga, As, Au) の薄膜と、基板温度 500 °C で蒸着した GaAs 薄膜のエネルギー分布の半値幅、最確エネルギーを比較してみると、Table 2 のようになる。このように絶縁物と金属では半値幅、最確エネルギーが大きく異なっており、GaAs はその中間のところに位置していることがわかる。

P. A. Walf⁹⁾, H. Stoltz¹⁰⁾ によって理論的に研究された金属に対する 2 次電子のエネルギー分布は、1 次電子によって生成された内部 2 次電子に対して Boltzmann の輸送方程式を適用して内部分布関数を計算し、これに脱出確率を乗ずることによって導出されたものである。H. Stoltz が用いた内部分布関数の第 1 項は、次のようなものである。

$$N_0(E) = \frac{(2m)^{1/2} l(E) e_0^3 K_f^3}{6\pi E^{1/2} E_p} \left\{ \frac{2}{E^2} \left[\ln \frac{E_m - E_f}{E - E_f} + E_f \left(-\frac{1}{E - E_f} - \frac{1}{E_m - E_f} \right) \right] + \frac{1}{(E - E_f)^2} \right\} \quad (1)$$

ここで E_p : 1 次電子エネルギー

$l(E)$: 内部 2 次電子の平均自由行程

K_f : フェルミ運動量

E_m : 内部 2 次電子の最大エネルギー

E_f : フェルミエネルギー

E : 内部 2 次電子のエネルギー

この式を用いて、透過 2 次電子のエネルギー分布 $N(E')$ を計算すると

$$N(E') \propto N_0(E) \sqrt{E} \left(1 - \frac{W}{E} \right) \quad (2)$$

となる。ただし E' は透過 2 次電子のエネルギーで、真空準位を原点としたものであり、 W は表面障壁である。

Fig. 8 Variation of energy distribution with surface barrier W . ($E_m = 100$ eV, $E_f = 5$ eV, $(2m)^{1/2} l(E) e_0^4 / 6\pi E_p = \text{const.}$)

表面障壁 W を変化させて、式(2)を計算し規格化して示すと Fig. 8 のようになあ。このようにエネルギー分布の形状は W によって大きく変化し、半値幅、最確エネルギーは W が小さくなるにつれて減少している。このことから、表面障壁 W はエネルギー分布を決定する 1 つの重要な因子であるということができる。

エネルギー分布は前述した W ばかりでなく、内部分布関数の形状によっても決定される。表面障壁 W を一定にして、真空準位付近での内部分布関数の傾きと内部 2 次電子密度 α の比 $|dN/dE|/\alpha$ を考えてみると、この値が大きい場合ほど、すなわち真空準位付近での内部分布関数の相対的な変化割合が大きい場合ほど、エネルギー分布の半値幅、最確エネルギーが小さくなる傾向があることが簡単な計算からわかる。

4.2 実験結果の考察

Fig. 9 Schematic band models of metal, insulator and semiconductor.

金属、半導体および絶縁物（ただし2次電子放出比の大きなもの）のバンドモデルを Fig. 9 に示す。内部2次電子のエネルギーの原点は、それぞれ伝導帯の底にとっている。このように金属、半導体、絶縁物では表面障壁 W が大きく異なり、一般の金属では10 eV程度、半導体では4.0～5.0 eV、絶縁物では0.3～0.8 eVである。この結果、Table 2 に示したように、半値幅、最確エネルギーが金属、半導体、絶縁物において大きく異なっているものと考えられる。

しかしながら、表面障壁 W の極端な相違による効果は、各物質における散乱過程の相違によって若干緩和されるものと思われる。金属においては電子-電子散乱が主なものであるが、絶縁物では電子-フォノン散乱が主なものである。電子-フォノン散乱の場合には1回当りの衝突で失うエネルギーはせいぜい0.1 eV程度であるから、電子-電子散乱の場合に比較するならば、はるかに小さい値である。このため、絶縁物における内部分布関数は、金属の場合よりもゆるやかな減少関数であると思われる。この結果、前述した $|dN/dE|/\alpha$ が減少し、表面障壁の相違による効果を若干緩和するものと思われる。

半導体の場合には、金属の内部分布関数をそのまま適用しても、金属と絶縁物の中間程度の半値幅、最確エネルギーになると予想されるが、この場合もプラズモン散乱等を考慮するならば、金属の場合よりも若干ゆるやかな減少関数になっているものと思われる。

さて非晶質薄膜からの透過2次電子のエネルギー分布については、これまでに調べられていないので、われわれの得た基板温度によるGaAs薄膜のエネルギー分布の変化について直ちに結論を述べることは問題があると思われる。しかしTable 1 に示したように、一応3つのRegionに分けてみると、Region [I] では非晶質のGaAsと若干のGa, Asの混在したものと考えられるが、エネルギー分布の点からみると、膜はより金属的なものに近いと想像される。Region [III] ではいわゆるGaAs半

導体が生成されており、Region [II] は[I]から[III]への移行領域と考えることによって、これまでの事実が統一的に説明されるであろう。

6. 結 論

3温度法を用いてGaAs薄膜を作成する場合、基板温度が℃程度のところで、GaAs半導体薄膜を得ることができる。この程度の基板温度で作成した薄膜は、X線回折図では(111)の強いピークを示し、比抵抗は $10^6 \Omega\text{-cm}$ 程度の高い値を示した。

2次電子のエネルギー分布の半値幅、最確エネルギーは基板温度が高くなるにつれて減少した。この事実は、エネルギー分布の観点からみるとGaAs薄膜が金属的な性質に近いものから半導体に移行するに従って起ったものと考えられるであろう。

最後に有意義な助言および討論をいただいた池田俊夫助教授、GaAs薄膜の作成法についてご教示を受けた武蔵野通研の五十嵐能孝氏に深く感謝します。

文 献

- 1) J. J. Sheer and J. van Laar: Solid State Commun. **3** (1965) 189.
- 2) A. A. Turnbull and G. B. Evans: J. appl. Phys. **1** (1968) 155.
- 3) F. G. Allen and G. W. Gobeli: Phys. Rev. **144** (1966) 558.
- 4) R. E. Simon and B. T. Williams: IEEE Trans Nucl. Sci. Ns **15** (1968) 167.
- 5) 佐々木勲, 香山晋: 第31回応用物理学会講演予稿集, **2** (1970) 243.
- 6) J. E. Davey and T. Pankey: J. appl. Phys. **35** (1964) 2203.
- 7) 赤城三男, 吉田重知: 応用物理 **39** (1970) 875.
- 8) 赤城三男, 吉田重知: 東北大学電通談話会記 **39** (1970) 15.
- 9) P. A. Wolff: Phys. Rev. **95** (1954) 56.
- 10) H. Stoltz: Ann. Phys. **3** (1959) 197.