

原 著 論 文 (1)

STM による GaAs(110) 劈開面の観察[†]

福 田 常 男・鈴 木 峰 晴*

NTT 基礎研究所 〒180 武蔵野市緑町 3-9-11

* NTT 電子応用研究所 〒180 武蔵野市緑町 3-9-11

(1991年3月13日 受理)

Observation of Cleaved GaAs (110) Surfaces by Scanning Tunneling Microscopy

Tsuneo FUKUDA and Mineharu SUZUKI

NTT Basic Research Laboratories

9-11, Midori-cho 3-Chome Musashino-Shi, Tokyo 180

* NTT Applied Electronics Laboratories

9-11, Midori-cho 3-Chome Musashino-Shi, Tokyo 180

(Received March 13, 1991) (Accepted April 5, 1991)

Observation of cleaved GaAs(110) surfaces is performed by scanning tunneling microscopy in ultrahigh vacuum. Monoatomic steps and anomalously large corrugation regions of a few tens of square angstroms in the atomically flat terrace are observed. Since the number of the large corrugations corresponds to the number of the dopant within a few atomic layers, these corrugation regions are probably induced by the dopant. Voltage-dependent morphology, which originates from the local density of states of each constituent at the surface, is also discussed.

1. 緒 言

化合物半導体の表面研究には長い歴史があるが、Feenstra らによる走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy, STM) での GaAs(110) 面の Ga 原子と As 原子の識別¹⁾によって、これらの表面研究が新たな局面を迎えたといつてよいであろう。それまで化合物半導体表面は光電子分光などによって表面電子状態の平均的な情報が得られるにすぎなかったが、彼らは GaAs(110) 面の Ga 原子と As 原子の不對ボンドの電子状態の差を利用して空間的に Ga 原子と As 原子とを見事に分離してみせた。これは STM の技術にとつても画期的なことといえる。つまり、STM で得られる像は表面の原子の種類や結合状態を反映した局所状態密度に対応しているので、表面の凹凸だけからでは原子の種類を特定することはできない。しかし、もし局所状態密

度が表面を構成する原子によって大きく異なれば、表面電子状態の計算結果と比較することによって表面原子種の特定ができる。そういう意味で Feenstra らが Ga 原子と As 原子とを区別したのは GaAs(110) 面の特殊性によるところが大きい。つまり GaAs(110) 面は p(1×1) 構造で As 原子が Ga 原子より表面にでる形で安定している²⁻⁴⁾。そのため、Ga 原子の不對ボンドの局所状態密度はバルクの伝導帯のなかにあり、完全に非占有状態となっているので^{3,4)}、STM では正の試料電圧でイメージされる。一方、As 原子の不對ボンドはバルクの価電子帯の中にあるため、完全に占有状態で^{3,4)}、負の試料電圧でイメージされることになる。

いままで、STM では Si(111), Si(001) などの清浄表面の電子状態が研究されているが、GaAs(110) 清浄表面の研究は Feenstra らの初期の研究^{1,6)}、Möller^{9,10)} らの研究を除けば、あまり精力的には研究されていない。GaAs(110) 面は表面構造、電子状態が理論的にも実験的にも比較的よくわかっているので STM 像との対応がつ

[†] 第 10 回表面科学講演大会 (1990 年 12 月 3~5 日) にて発表。

けやすく、STM を理解するうえでも重要であると考えられる。

また上述のように GaAs(110) 面は、表面単位がバンドギャップ内にないため、金属とのショットキーバリア形成の初期過程の研究に最適であると考えられ、いままで光電子分光などで広く金属-GaAs(110) 界面の電子構造の研究が行われてきた。われわれはショットキー形成の出発点となる清浄表面をミクロスコピックに研究する目的で GaAs(110) 面の研究を行っている。その中で清浄表面の単原子層ステップ、表面の部分的な異常、試料電圧に依存したモフォロジーの変化などを見出したので報告する。

2. 実 験

本研究で用いた超高真空槽は STM のほかに背面型低速電子線回折装置 (Low Energy Electron Diffraction, LEED), オージェ電子分光装置 (Auger Electron Spectroscopy, AES), 蒸着装置などを備えている。真空槽はイオンポンプとチタンサブリメーションポンプにより排気し、ベキキング後到達真空度 6×10^{-11} Torr を得ている。試料はマニピュレータ上で劈開した後、STM の試料ステージへの移送ができるようになっている。試料の劈開、移送などで若干真空度が悪くなるが、 3×10^{-10} Torr を越えることはなく、STM の観測中は 10^{-11} Torr 台に復帰している。STM は市販のもの⁷⁾で、探針は電解研磨したタンダステン線を用いている。試料はロッド状に切りだした p-GaAs (Zn dope, $6 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) を用いている。

STM はすべて電流を 1 nA 以下に抑えた電流一定モードで観察を行っている。また以下に示す STM 像は走査ごとのバックグラウンドの補正を行っている。また画像の高さ方向 (表面に垂直な方向) の校正は後述する GaAs(110) 面の単原子層ステップで行っている。

3. 結果と考察

3.1 清浄表面

理想的な清浄表面の STM 像を Fig. 1 に示す。(a), (b) は同一の試料表面を異なる極性の試料電圧で同時に見たもので、Feenstra らと同様、Ga と As の列が [001] 方向に $1/4$ ユニットセルずれて見えている。われわれの測定では水平方向の一回の走査 (一往復) ごとに試料電圧極性を変えているので、ドリフトによる画像のずれは無視できる。このような清浄表面の STM 像は探針および試料の状態が良ければいつでも観測することができるが、探針先端の状態によって凹凸の大きさは変化し最大 $0.5 \text{ \AA}$ となる。また試料自身も数千 $\text{\AA}$ の原子レベルで

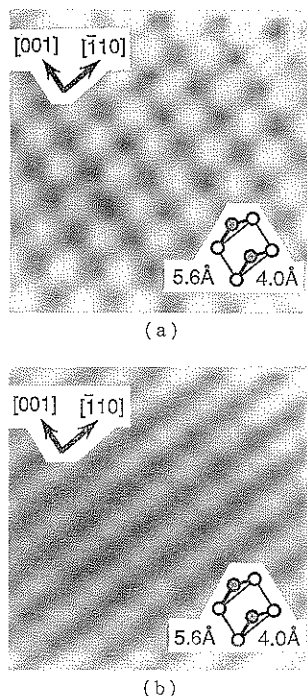


Fig. 1 STM images of a GaAs(110) surface recorded simultaneously at sample voltages of (a) +1.8 V and (b) -1.8 V. Topographic height in the sample area ($32 \times 34 \text{ \AA}^2$) is indicated by the gray scale, ranging from 0 (black) to 3 Å (white). The rectangular unit cell ($5.8 \times 4.0 \text{ \AA}^2$) shown schematically in the figures are deformed by thermal drift.

平坦な領域と $10 \text{ \AA}$ 程度の凹凸のある比較的荒れた部分からなり、光学顕微鏡では鏡面に見えてもミクロにはそうではないようである。ただし、劈開によって $1 \mu\text{m}$ 程度の原子レベルで平坦な領域が容易にできるとの報告⁸⁾もあり、試料自身もしくは劈開の方法などに依存している可能性もある。

3.2 表面ステップ

GaAs(110) 劈開面の単原子層のステップは、すでに Möller らによるファセットの STM 観察の報告があるが原子レベルの分解能がないのでステップのエッジがどのような構造であるか正確にはわからなかった⁹⁾。われわれも、STM 観察のなかでいくつかのステップを見つけた。その一例を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a) は正の試料電圧で Ga 原子、(b) は負の試料電圧で As 原子を見たもので、この図も Fig. 1 と同様走査ごとに試料電圧の極性を変えて得られた像である。Fig. 2(b) からステップエッジの As 原子が [001] 方向にシフトしていることがわかる。また観測されたステップの高さが約 $2 \text{ \AA}$ であること、 $[\bar{1}10]$ 方向の As 原子列が上のテラスと下の

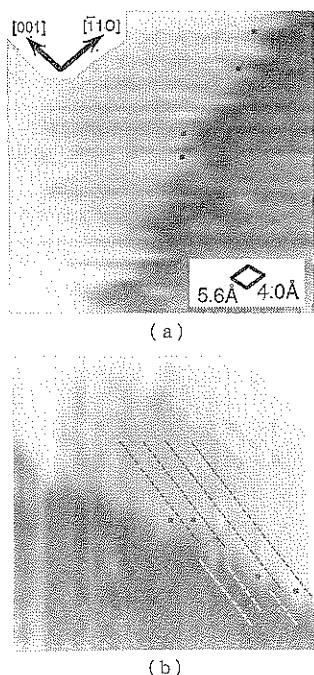


Fig. 2 Single atomic step on a GaAs(110) surface recorded simultaneously at sample voltages of (a) +2.0 V and (b) -2.0 V. The lower resolution than in Fig. 1 results from the use of a blunter probe tip. Dots in the figures indicate buckled As atoms at the step edge. The upper and lower two dots respectively correspond to the $[221]$ and $[111]$ direction. As atom rows are represented by broken lines in Fig. 2(b). The unit cell is shown as a parallelogram.

テラスとは $[001]$ 方向に $1/2$ ユニットセル分ずれていることからこのステップが単原子層であることがわかる。非占有状態の像 (Fig. 2(a)) で像が乱れているのは、ステップエッジでは電流が著しく流れ難く、探針をぶつけやすいために思われる。このためこのステップがどのような構造をしているか特定することは難しい。

われわれの場合、劈開の際に $[111]$ 方向 (図では垂直方向) から力を加えているため、この方向に平行なステップが多く観測されるはずであるが、Fig. 2 に示したようにステップは $[111]$ 方向には直線的に伸びず、多くのキックが発生している。Möller らの結果では $[001]$ 方向ではダブルステップ、 $[112]$ 、 $[114]$ 方向にはシングルステップが起りやすいとされているが、Fig. 2 の例では $[112]$ 方向に近いステップであるためシングルステップになっていると考えられ、彼らの結果と一致する。

3.3 部分的な凹凸の異常

観察の途中、広いテラスの中に数原子にわたって表面

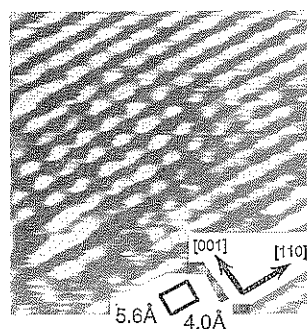


Fig. 3 Anomalously large corrugated region on a GaAs(110) surface. The sample voltage of -1.7 V images As atoms. The unit cell is shown as a parallelogram.

の凹凸の大きい部分があることを見出した。その典型例を Fig. 3 に示す。本来なら $[001]$ 方向に $0.4 \text{ \AA}$ 、 $[110]$ 方向に $0.3 \text{ \AA}$ 程度の凹凸があり、As 原子が列として連続して観察されるが、異常な部分では凹凸はそれぞれ $0.7 \text{ \AA}$ 、 $0.6 \text{ \AA}$ とほぼ倍となり図に示すように各原子が孤立して観察される。この場合同じ領域を複数回観察しても同じように見えるので、このような部分的な凹凸の異常は探針先端の一時的な変化ではない。探針が常に一定というわけではないので、単純に凹凸の大きさからどの程度の確率で、このような凹凸の異常があるか定量的に測定することは難しいが、部分異常はおおよそ $100 \text{ \AA}$ 平方に 1 ヶ所程度あるようである。

このような部分的な表面の異常の発生する原因として、①試料表面に吸着した原子によるもの、②試料の欠陥によるもの、③試料のドーパント (今の場合 Zn) によるものが考えられる。凹凸の変化の大きさからみて表面の吸着ではないと考えられる。なぜなら、もし異種原子が吸着したとするとその凹凸は、表面の As 原子と Ga 原子のバックリングの変化を加味しても最低 $1 \text{ \AA}$ 程度は大きくならなければならない。観測された凹凸の変化は小さすぎる。また真空度から考えて吸着と考えるにはこのような異常箇所が多すぎるように思われる。欠陥量に関してはこの試料の転移密度 ($< 5000/\text{cm}^2$) から考えて量的に少なすぎると思われる。したがって上記の①、②である可能性は低い。一方、ドーパントの量 ($6 \times 10^{18} \times \text{cm}^{-3}$) からみると、ドーパントは $100 \text{ \AA}$ 四方、約 6 層 ($17 \text{ \AA}$) 当たり 1 個の Zn 原子があることに対応し、もしかなり深い Zn 原子が表面に影響を及ぼすとすれば観察された数と一致する。この場合どうしてこのような異常な凹凸を与える領域が広がるかについては、つぎのように考えている。ドーパント (Zn) が Ga 原子サイトに入ると、本来の Ga-As 間のボンドの長さが約 2% 変わる。そのため格

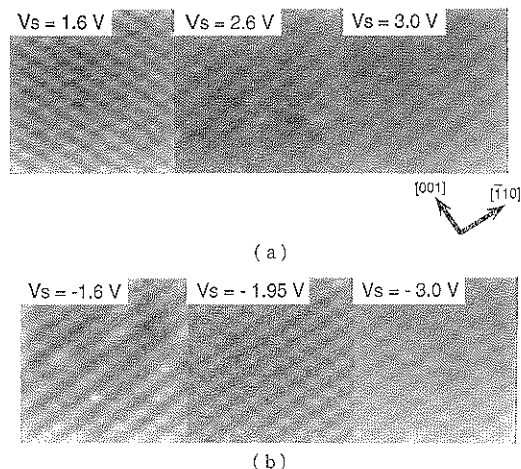


Fig. 4 STM images of GaAs(110) surfaces, $46 \times 46 \text{ \AA}^2$, made with various (a) positive and (b) negative sample voltages. Refer also to Fig. 1 ($V_s = \pm 1.8 \text{ V}$). Topographic height is indicated by the gray scale, ranging from 0 (black) to $1.4 \text{ \AA}$ (white).

子の歪みが生じ、近傍の Ga-As の結合状態が変わる。その影響はかなり広い領域にわたると考えられ、表面近傍のドーパントは表面第一層の As 原子と Ga 原子の角度に変化を及ぼし表面構造に変化をもたらす。このような効果を定量的に調べるためには、試料のドーパントの量、種類を変えとともに探針を常に一定にしなければならぬ。

3.4 表面像の電圧依存性

試料電圧の正負によって Ga 原子、As 原子が選択的に観察されることは 3.1 ですでに述べたが、同じ極性でも電圧によって見え方が異なる¹⁰⁾。このような試料電圧依存性を Fig. 4 に示す。Fig. 4(a) は正の試料電圧（したがって Ga 原子のサイト）、(b) は負の試料電圧（As 原子サイト）の STM 像である。探針によって若干見え方は異なるが、一般的な傾向として、正の試料電圧の場合、絶対値の小さな試料電圧では $[\bar{1}10]$ 方向の、大きい電圧では $[001]$ 方向の凹凸が大きく出る。その境界は、 $1.8 \sim 2 \text{ V}$ で、この電圧では個々の Ga 原子の不對ボンドがかなり孤立しているように見える (Fig. 1 参照)。この電圧は、ちょうどバルクの伝導帯の中にある表面 Ga 原子の不對ボンドの状態密度の大きいエネルギーに対応^{2,3)}している。一方負の試料電圧の場合、As 原子が孤立して見えることは少なく、 $[001]$ 方向に大きな凹凸をもつことが多い。これは表面の As の不對ボンドの状態密度の極大が価電子帯の頂上付近にあるため、観察した試料電圧範囲 ($-3.0 < V_s < -1.6 \text{ V}$) では表面状態密度が大きくないためであると考えられる。

4. ま と め

超高真空中での GaAs(110) 劈開面の STM 観察からこれまで報告されていなかった単原子層ステップや表面の部分的な凹凸の異常を見出した。また STM でみた表面像は試料電圧に依存してモフォロジーが変化し、それは表面での不對ボンドの状態密度を反映したものであるとして理解できることがわかった。

われわれはつぎのステップとして、① 3.4 でみたような電圧依存性のある STM 像が本当に表面バンド構造を反映するのかどうか、たとえば密度汎関数法による第一原理からの表面バンドの計算の結果と比較する必要があると考えている。また、②の表面の異常な凹凸については、ドーパントをいれた表面モデルでの同じような計算が必要であろう。実験的には CITS (Current Image Tunneling Spectroscopy)、STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) により、原子レベルでの表面電子状態のスペクトロスコピーを行う必要がある。また試料については、ドーパントの量、種類を変えた実験を行う必要がある。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、Dr. J. Nogami 氏 (Wisconsin-Milwaukee 大学) には STM 装置の改良の点でお世話になりました。また NTT 基礎研究所の白石研究主任には有益な助言、示唆をいただきました。NTT LSI 研究所干川主幹研究員 (現東北大学金研) には GaAs 試料の準備でお世話になりました。上記各氏にお礼申し上げます。

文 献

- 1) R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, J. Tersoff and A. P. Fein : Phys. Rev. Lett. **58**, 1192 (1987).
- 2) D. J. Chadi : J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A **49**, 1035 (1980).
- 3) J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen : Phys. Rev. **B20**, 4150 (1979).
- 4) D. J. Chadi : Phys. Rev. **B18**, 1800 (1978).
- 5) L. Smith, T. E. Derry and J. F. van der Veen : Surface Sci. **150**, 245 (1985).
- 6) J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, D. M. Newns and A. P. Fein : J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 499 (1988).
- 7) Park Scientific Instruments 製.
- 8) J. Stroscio : Private communication.
- 9) R. Möller, R. Coenen, B. Koslowski and M. Rauscher : Surface Sci. **217**, 289 (1989).
- 10) R. Möller, C. Baur, A. Esslinger, U. Graf and P. Kurz : Nanotechnology **1**, 50 (1990).