

オージェ電子分光を備えた中速電子回折装置の開発とそれによる InP(111)B 表面の温度依存性の観察

Development of Medium-Energy Electron Diffraction Apparatus combined with Auger Electron Spectroscopy and Observation of InP(111)B Surface depending on Temperature by this Apparatus

堀尾吉巳* 山崎 涼** 二村真史**

Yoshimi Horio, Ryo Yamazaki, Masashi Futamura

Summary

A new medium-energy electron diffraction (MEED) apparatus combined with Auger electron spectroscopy (AES), MEED-AES, has been developed. This apparatus enables surface analyses on not only atomic structure but also atomic composition. InP(111)B surface with low melting point was used as a sample in order to investigate the changes of the surface structure and the surface composition depending on the heat treatment. It has been found by the new MEED-AES apparatus that the atomic composition of the topmost surface becomes P rich by heat treatment over about 500°C and the surface structure has two times periodicity over about 540°C. At the same time, scanning electron microscopy (SEM) combined with energy dispersive X-ray spectrometry (EDS) showed formation of droplets of In atoms. Considering the deference of sampling depth between AES and EDS, it is considered that very thin film of P atoms covers the topmost surface of each In droplet.

キーワード : 中速電子回折、オージェ電子分光、リン化インジウム、表面構造、表面組成

Keywords : medium-energy electron diffraction, Auger electron spectroscopy, InP, surface structure, surface composition

1. はじめに

反射電子回折法は結晶表面の原子構造を分析・評価する有効な手法であり、反射高速電子回折 (reflection high-energy electron diffraction, RHEED) や低速電子回折 (low-energy electron diffraction, LEED) は現在広く用いられている。その理由の一つとして、透過電子回折 (transmission electron diffraction, TED) では試料を電子線が透過できる程度に薄片化する必要があるが、‘その場’観察には向かないことが挙げられる。一方、RHEED は薄膜成長の‘その場’観察が有効であり、薄膜形成分野

において広く用いられている。

一般に RHEED は、用いる入射電子線のビーム径がサブ mm 程度のため、局所領域でなくビーム照射領域全体の平均的な構造分析・評価を行う手法である。しかしながら、最近では電界放射電子銃を用いた局所構造の分析も試みられており、我々も 2 年前に電界放射型中速電子回折 (field emission (FE) type medium-energy electron diffraction (MEED) 装置を開発し、本紀要で報告した¹⁾。電界放射電子は針先の極めて微小領域から放出される電子を利用するため収束性やコヒーレント性に優れ、輝度も高いため、局所領域の観察に適している。

* 電気電子工学科

** 工学研究科 電子・電子工学専攻

しかしながらビームの安定性を確保するためには 10^{-8} Pa 程度以下の極高真空まで下げる必要がある。我々の開発した FE-MEED 装置は真空度が十分達成されていないため、残留ガスイオンの衝撃による電子線強度の不安定性が発生した。しかしながら、回折図形の観察だけを目的とするならば十分活用可能である。

本研究では中速電子回折図形の観察とともにオージェ測定も可能な装置開発を行うことを目的の一つとしている。そこで、 10^{-7} Pa オーダーの超高真空内で安定な電子ビームを発生する熱電子銃を用いた MEED-AES 装置を開発した。オージェ測定のため、球面スクリーン手前には 4 枚グリッド型の阻止電場型エネルギー分析システムも構築した。

試料として用いた InP (111) はバンドギャップ 1.35 eV の III - V 族化合物半導体であり、固有のピエゾ電界を有するため多くのデバイスに活用されている^{2,3)}。しかしながら低融点 (1062°C) 材料であるため、温度変化に対する表面変化についての理解が特にデバイス形成時において求められている。そこで第二の目的として、本装置を用いて InP(111) 表面の熱処理に対する表面構造、形態、組成の変化について調べた。

2. MEED-AES 装置の製作

本研究で製作した MEED-AES 装置の概念図を Fig.

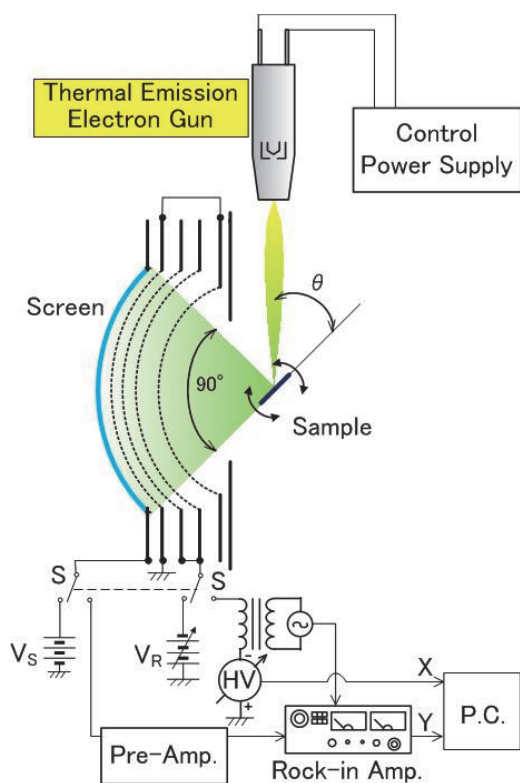


Fig. 1 Schematic diagram of MEED-

1 に示す。既に報告した電界放射電子銃の代わりに熱電子銃を設置した。熱電子銃本体のみは OCI 社 (カナダ) 製の低・中速電子銃を用い、その制御電源は自作した。

電子銃の制御電源は Fig. 2(a) に示すように、電子銃各部に電圧や電流を供給するためのものであり、自作した実物写真を Fig. 2(b) に示す。電子銃との接続端子 A ~ H について、以下に簡単に述べる。

端子 B と C はタングステンフィラメントに電流を流すため、定電流電源 (0 ~ 3 A) と接続する。このフィラメントには加速電圧である負の高電圧 (0 ~ -3 kV) を印加するため定電流電源はグランドから浮かす。端子 A にはウェネルト電圧を印加する。この電圧は加速用の負電圧に電池からの分圧 (0 ~ -90 V) を重畳する。端

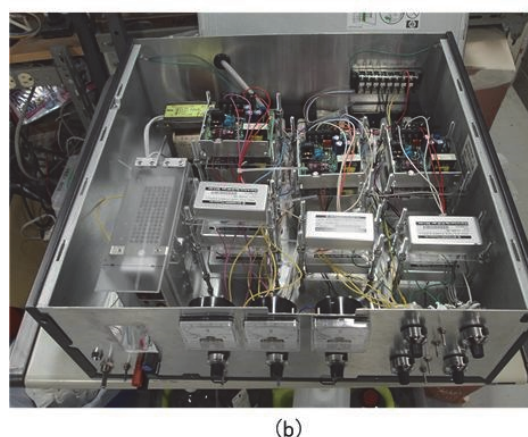
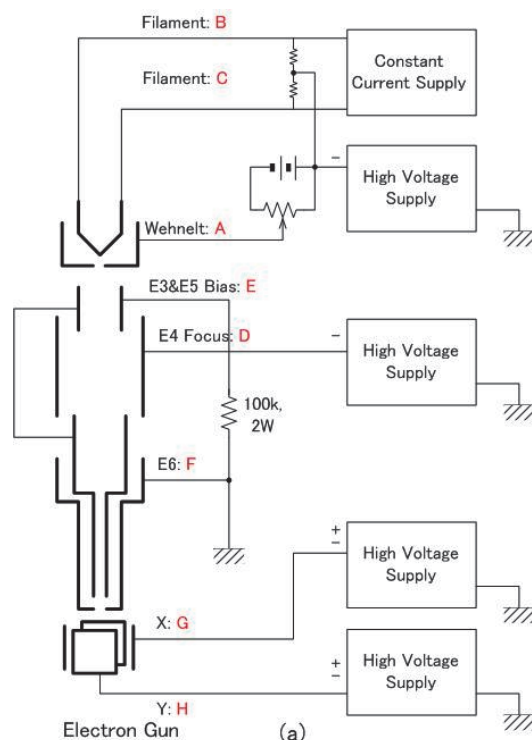


Fig. 2 Controller of electron gun:
(a) block diagram, (b) photograph of the electric circuit

子Dには電子線を収束させるためのフォーカス用電圧（加速電圧の50～100%まで可変）を印加する。端子GとHはそれぞれx方向、y方向に電子線を偏向させるための電圧を印加する。

実際に実験で使用する際の電子銃の駆動条件として加速電圧は-1kV、ウェーネルト電圧は加速電圧に-10V程度を上乗せした。フィラメント電流は2.4A、収束用レンズ電圧は-0.75kVで実験を行った。MEED観察ではFig. 1のスイッチSを左側に倒し、阻止電圧 V_R を-0.95kV、球面スクリーン電圧 V_S には+3kV印加して回折図形の観察を行った。一方、オージェ電子分光測定ではFig. 1のスイッチSを右側に倒し、モジュレーション用の高周波電圧を10V、走査速度を1eV/s、時定数を1sとした。

3. 実験方法

本研究で開発した新MEED-AES装置とSEM-EDSそしてAFMを用いてInP(111)表面の加熱処理に対する変化を観測した。試料表面は片面研磨されたInP(111)B面であり、InP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)とも一般に表記するが、ここではInP(111)と略記する。試料はアンドロップのN型であり、サイズは約 $10 \times 3 \times 0.45 \text{ mm}^3$ である。

試料加熱方法は直接電流を流して加熱する直接通電加熱法を採用した。直接通電加熱法では試料の温度に対するキャリア密度の変化あるいは表面組成の変化により、単純な電流と温度の相関にはならない。そこで、予め細かく実測した電流と温度の関係に基づき、流す電流から温度を定めた。

4. 実験結果及び考察

4.1 加熱処理に対する試料表面の変化

直接通電加熱法において予め、試料に流す電流に対する試料温度を高真空チャンバー内で $\phi 0.1$ のC.A.熱電対を試料表面に接触させて測定した。その結果をFig. 3に示す。ドットは実験測定値であり、それらの近似曲線も示している。矢印で示す0.6A(520°C)付近で温度特性が大きく変化する特徴が見られる。また、5A前後(600～700°C)で溶断が生じた。

加熱時の試料表面の変化を肉眼観察するため、別の高真空チャンバー内でInP(111)試料の両端をタンタル電極で挟み、直接通電加熱を行った。Fig. 4にその様子を示すが、520°C付近以上から試料表面はかすかにシミ状の変色が認められ、室温に戻して表面を観察すると鏡面のつやが消失していることが確認された。

540°C、10秒間加熱処理した試料表面をSEM観察し

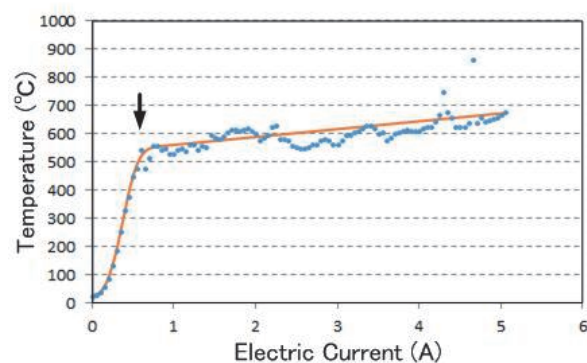


Fig. 3 Sample temperature depending on electric current

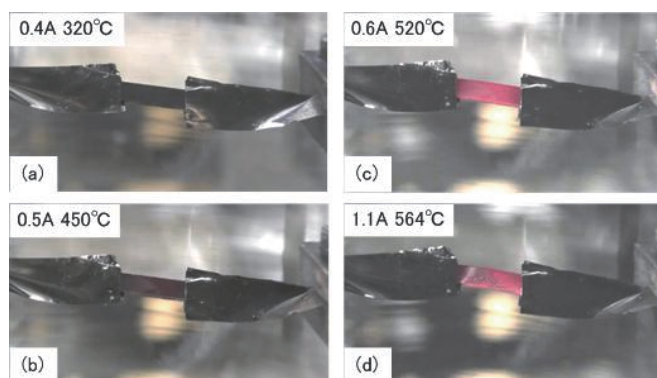


Fig. 4 Photographs of heated sample surface

た結果を加熱前のものと比較してFig. 5に示す。(a)の加熱前と(b)の加熱処理後の倍率はそれぞれ100倍と500倍で拡大率は多少異なるものの、明らかに表面の形態に変化が生じている。(a)の加熱前では平坦であるが、(b)の加熱処理後では数十 μm 程度およびそれ以下のサイズのドロップレットが数多く形成されていることがわかる。SEMに付属するEDSを用いて組成を調べると(a)の加熱前では観察領域のInとPの平均組成比は1:1である。一方、(b)の加熱処理後においては、観察領域のInとPの平均組成比は約9:1となり、P原子がEDSの検出深さ内で表面から脱離(蒸発)したものと考えられる。さらにFig. 5(b)の矢印で示す箇所の局所分析を行ってみると、ドロップレットはIn原子のみから成り、

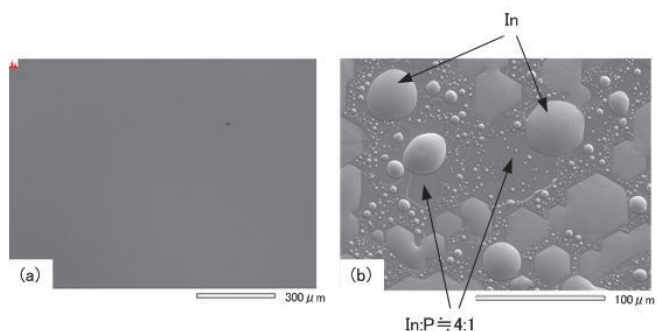


Fig. 5 SEM images of sample surfaces; (a) untreated and (b) heat treated at 540°C

平坦部分は In と P の比が約 3.6 : 1 で P 原子も残存していることがわかった。このような結果から、低融点の P 原子が蒸発した後、過剰な In 原子同志が融合してドロップレットを形成したものと考えられる。以上のことから 500°C 近傍の加熱温度により表面の形態と組成は大きく変化することがわかった。しかしながら、これらの結果は 15keV の電子線を用いた EDS の検出深さ約 1 μm 内の組成であることに注意を要する。次に、本研究で開発した MEED-AES 装置を用いた最表面近傍の表面組成と表面構造の結果について述べる。

4.2 加熱処理に対する表面組成の変化

上で述べた EDS による分析は SEM の 15keV の電子線を 1 次電子線として用いているため、分析深さは 1 μm 程度とされている。一方、MEED-AES 装置の入射電子のエネルギーは 1keV であり、かつそれにより励起される In(MNN)と P(LMM)のオージェ電子の運動エネルギーはそれぞれ約 120eV と約 404eV であるため、脱

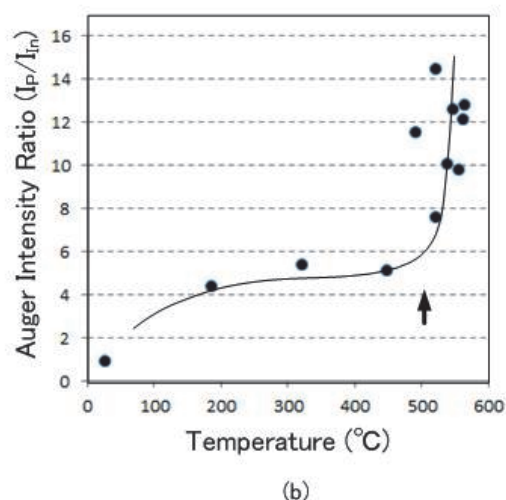
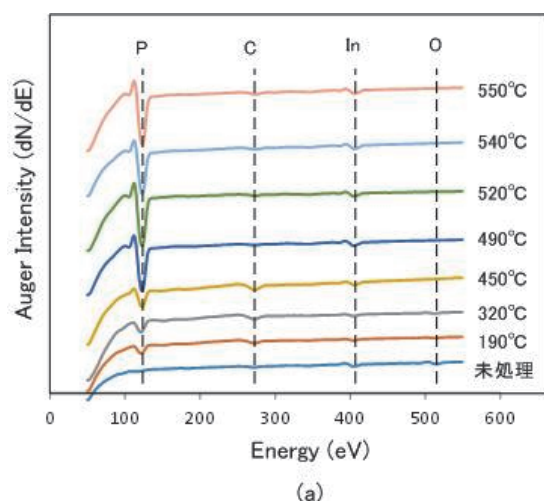


Fig. 6 (a) Auger spectra depending on heat treatment and (b) the intensity ratio of P to In

出深さは表面数原子層に限られ、SEM-EDS による検出深さとは大きく異なり、最表面に敏感である。

550°C までの加熱温度に対する表面組成の AES 分析結果を Fig. 6(a) に示す。それぞれの温度での加熱処理は全て 10 秒間であり、室温に戻して測定を行った。未処理表面は C と O の汚染ガスが表面に付着しているためか In と P のオージェ強度は極めて弱い。しかしながら、初期の数百度の加熱処理で O は脱離する。一方、C は少し増加するが、これは初期の加熱時に脱離する汚染ガスで真空度が低下し、再度表面吸着した可能性がある。その際、P の強度は僅かに増加するが In の強度はそれほど変化が見られない。両者の強度比は 450°C の加熱処理までほぼ一定である。ところが 490°C 近傍あるいはそれ以上の加熱温度において P の強度が顕著に増大する。

そこで、In のオージェ強度に対する P のオージェ強度の比を各加熱処理に対してプロットした。その結果を Fig. 6(b) に示す。矢印で示す 500°C 付近以下では未処理表面を除き I_P/I_{In} は 5 付近の一定値を示す。ところが、約 500°C を越えると急激に I_P/I_{In} は 10 以上に増大し、P リッチとなる傾向が見出された。しかしながら、この結果は Fig. 5 で述べた EDS の結果と反する。その理由として EDS と AES の検出深さの違いによるものと考えられる。すなわち、約 500°C 以上で P 原子は表面を経由して蒸発してゆくが、温度を室温に下げると、表面を経由して蒸発する P 原子が冷却されて最表面に残存したものと考えられる。残存 P 原子は In ドロップレットの最表面を覆っていると推測される。

4.3 加熱処理に対する微視的表面形態

500°C 近傍での表面形態の変化をナノレベルで詳しく調べるため AFM 観察を行った。その結果を Fig. 7 に示す。(a) 未処理表面、(b) と (c) はそれぞれ 520°C と 550°C での加熱処理後の表面の AFM 観察結果である。(a) の未処理表面では鏡面研磨されているものの 100nm 以下の比較的サイズと形状の揃った InP 結晶粒が密集して配向している様子がわかる。結晶粒の方位は基板方位と合致することは RHEED の透過パターンから確認しているが、その詳細は別の機会に譲る。一方、(b) の 520°C の加熱処理後では結晶粒のサイズは少し小さくなり、密度も減少し、比較的平坦な形態が現れている。(c) の 550°C の加熱処理後では結晶粒はほぼ消失している。表面の平均面粗さは (a) が 1.4nm、(b) が 0.98nm そして (c) が 0.26nm であった。500°C 程度の加熱処理で In のドロップレットの形成が始まるが、(b) と (c) はドロップレット間の平坦領域を観察したものである。

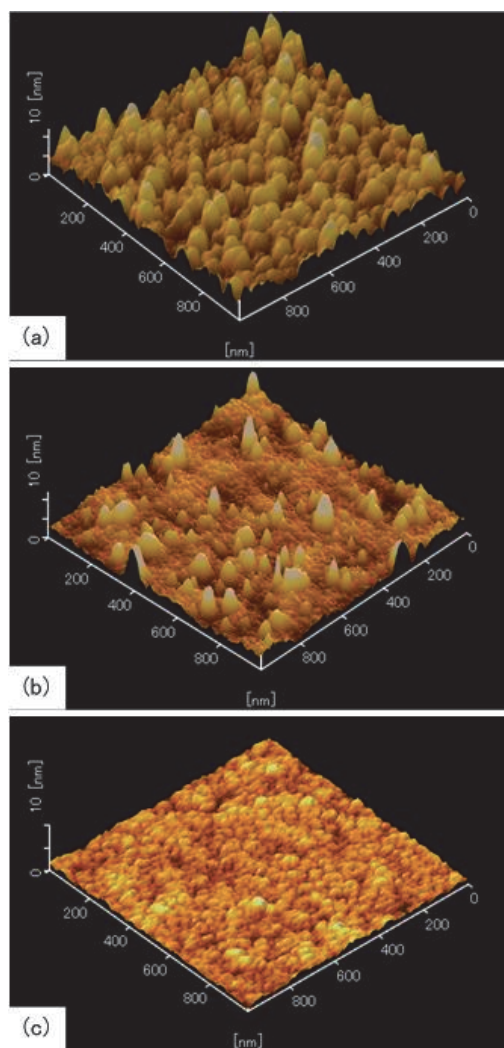


Fig. 7 AFM images; (a) untreated, (b) heat treated at 520°C and (c) at 550°C

4.4 加熱処理に対する表面構造

上で見たように 500°C 近傍の加熱により InP の微結晶は消失し始め、550°C ではほとんど消失して原子レベルで平坦な表面が出現することがわかった。ただし、同時に In のドロップレットも形成される。平坦領域の表面構造を調べるために MEED 図形の観察を行ったので Fig. 8 に示す。(a) は未処理表面のため、汚染元素も表面に吸着しており、ディフューズである。(b) の 320°C では少し斑点らしきものは現れてはいるが明瞭ではなく、(c) あるいは (d) の 450°C あるいは 520°C の加熱処理を行うことで、回折斑点が現れ始めている。これらの斑点は InP(111) の基本反射であり、また菊池バンドも弱いながら確認できる。約 500°C 以上の加熱処理を施すと、既に Fig. 7 の AFM イメージで見たように表面に存在する多数の InP 微結晶が熱拡散により小さくなり、平坦性が増すことにより回折図形が現れたものと考えられる。更

に、(e) や (f) のように 550°C 近傍まで加熱処理すると、黒矢印で示す基本反射斑点の中間に白矢印で示す新たな $1/2$ 次の超格子斑点が弱いながら出現する。図 (f) の楕円で囲んだ単位逆格子を写し取った図を右横に挿入した。白く塗りつぶした点が基本逆格子点であり、中抜きの点が $1/2$ 次の超格子点を示している。すなわち、2 倍の周期性の存在が見出された。この加熱温度において、Fig. 6 のオージェ測定の結果から In ドロップレット最表面は P リッチとなっている。ドロップレット間の平坦領域では MEED 観察から 2 倍周期の InP (111) 表面が形成されることがわかった。この詳細な表面構造については今後の課題である。

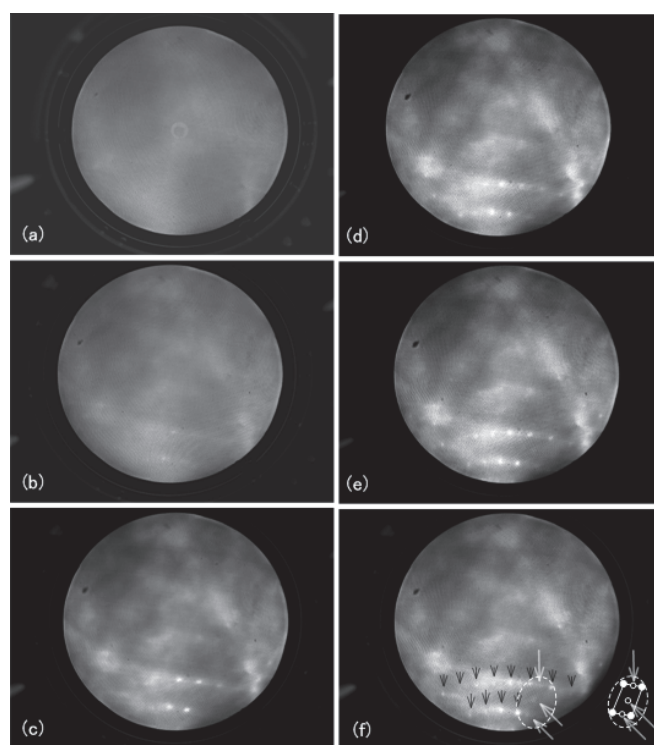


Fig. 8 MEED patterns depending on heat treatment; (a) untreated, (b) 320°C, (c) 450°C, (d) 520°C, (e) 540°C, (f) 550°C

5. まとめ

以上の実験観測結果から InP(111) 表面は約 500°C 近傍の加熱温度で表面形態、表面組成、表面構造が大きく変化することが見出された。本研究で開発した MEED 観察とオージェ測定が可能な新 MEED-AES 装置、SEM-EDS そして AFM を用いて InP(111) 表面の加熱処理温度に対する表面の変化を調べた。その結果、以下の点が明らかにされた。

1. 通電電流と温度との関係は 500°C 付近で電流に対

する温度上昇率が低下する。これはキャリア密度の増加と表面組成の変化により表面の電気抵抗率が下がったことによるものと考えられる。

2. AFM 観察から未処理表面には数十 nm あるいはそれ以下のサイズの InP 微結晶が密集し、かつ配向して存在する。500°C 付近の加熱温度で微結晶サイズは小さくなり、また密度も低くなり平坦表面が出現し始める。550°C で微結晶はほぼなくなり、平均面粗さ 0.26 nm の平坦表面になるが、同時に SEM-EDS 観測から In のドロップレットも数多く形成し始める。また、SEM の検出深さ約 1 μ m の範囲内では P が表面から蒸発し、In リッチとなっている。

3. 一方、AES 測定から約 500°C 以上で最表面には過剰の P が残存していることがわかった。このことから、In ドロップレット最表面は P で覆われているものと考えられる。また、ドロップレット間の平坦領域は InP(111) 表面が保持されている。

4. MEED 観察から InP(111) 表面は約 500°C 付近の加熱から 1×1 表面構造の回折斑点（基本反射斑点）が明瞭となり、550°C 付近では 2 倍周期の表面超構造が出現することがわかった。

InP(001) 表面の構造解析⁴⁾や InP(111)A 表面における 2×2 や $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 超構造表面の構造解析⁵⁾の報告はあるが、InP(111)B の表面構造解析の報告はほとんどないと思われる。今後、加熱処理だけでなくイオンスパッタリングも併用して InP(111)B の平坦で清浄な表面が形成できれば RHEED ロッキング法を用いた表面構造解析も取り組む予定である。

謝辞

本研究の一部は物質・デバイス領域共同研究拠点における支援ならびに JSPS 科研費 16K04967 の助成を受けたものであり、感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 堀尾吉巳, 田代将人: 大同大学紀要 第 50 巻 (2014) 127.
- 2) E. A. Caridi, T. Y. Chang, K. W. Goosen, and L. F. Eastman: Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 659.
- 3) D. L. Smith and C. Mailhot: J. Appl. Phys. **63** (1988) 2717.
- 4) T. Matsumoto, F. Matsui, T. Matsushita, K. Goto, Y. Kato, and H. Daimon: e-J. Surf. Sci. Nanotech. **7** (2009) 181.
- 5) C. H. Li, Y. Sun, D. C. Law, S. B. Visbeck, and R. F. Hicks: Phys Rev. B **68** (2003) 085320.