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

堀尾吉已* 山﨑 凉** 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り、'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

* 電気電子工学科

** 工学研究科 電子・電子工学専攻

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。 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、10⁻⁷Pa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 1.35eV のⅢ - V族化合物半導体であり、固有のピエゾ電界を 有す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℃) 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(0~3A)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~-3kV)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 にはウェー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~-90V)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とき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($\overline{111}$)とも一般に表記するが、ここでは InP(111)と略記する。試料はアンドープの N 型であり、 サイズは約10×3×0.45 mm³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 φ 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℃)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℃)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℃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℃、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℃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1µ m 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℃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℃の加 熱処理までほぼ一定である。ところが 490℃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℃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℃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℃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℃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℃と 550℃ 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摩されているものの 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℃ 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℃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℃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℃近傍の加熱により InP の微結晶 は消失し始め、550℃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℃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℃あるいは 520℃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℃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℃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℃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℃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℃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℃で微結晶はほぼなくなり、平均面粗さ 0.26nm 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℃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℃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℃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 $\sqrt{3}$ × $\sqrt{3}$ 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) 堀尾吉已,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. Mailhiot: J. Appl. Phys. 63 (1988) 2717.
- 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.