

走査プローブ顕微鏡を用いた半導体中の不純物の  
ポテンシャル計測

小林 賢吾





<b>第1章 緒言</b> .....	<b>1</b>
1.1 背景.....	1
1.2 論文の構成.....	7
<b>第2章 SPMを用いたポテンシャル計測の原理</b> .....	<b>11</b>
2.1 STMの原理.....	11
2.2 LBH計測.....	14
2.2.1 真のLBHと見かけのLBH.....	14
2.2.2 LBHのバイアス電圧依存性.....	15
2.2.3 半導体表面のLBH.....	17
2.3 AFMの原理.....	20
2.4 KFM計測.....	22
2.5 LBH計測とKFM計測.....	25
<b>第3章 従来のSTMによるドーパント観察</b> .....	<b>29</b>
3.1 GaAsの基本特性.....	29
3.1.1 バルクGaAsの諸特性.....	29
3.1.2 GaAs(110)表面.....	30
3.2 GaAs(110)のSTM観察.....	33
3.2.1 GaAs(110)清浄表面のSTM観察.....	33
3.2.2 GaAs(110)のドーパント原子のSTM観察.....	34
3.3 GaAs(110)以外のIII-V族半導体(110)面のSTM観察.....	41
3.4 III-V属以外の半導体のドーパント原子のSTM観察.....	42
3.5 III-V族半導体(110)表面のLBH.....	43
3.6 III-V属半導体表面のAFM観察.....	45
<b>第4章 実験装置</b> .....	<b>49</b>
4.1 室温UHV-STM装置.....	49
4.2 低温UHV-STM装置.....	52
4.3 UHV-AFM/STM装置.....	55

4.4 LBH計測.....	57
<b>第5章 実験方法.....</b>	<b>59</b>
5.1 GaAs(110)試料の作成.....	59
5.2 InP(110)とGaSb(110)のSTM-LBH観察.....	63
<b>第6章 室温でのGaAs(110)表面のSTM-LBH計測.....</b>	<b>64</b>
6.1 GaAs(110)のSTM-LBH像.....	64
6.2 GaAs(110)のLBHのバイアス電圧依存性.....	69
<b>第7章 液体窒素温度でのGaAs(110)表面のSTM-LBH計測.....</b>	<b>77</b>
7.1 GaAs(110)のSTM-LBH像.....	77
7.1.1 GaAs②のSTM像とLBH像.....	78
7.1.2 GaAs③のSTM像とLBH像.....	80
7.2 清浄なGaAs(110)表面のLBHのバイアス電圧依存性.....	83
7.2.1 実験から求めたLBHのバイアス依存性.....	83
7.2.2 計算から求めたLBHのバイアス依存性.....	86
7.3 アクセプタサイトでのLBHのバイアス電圧依存性.....	94
7.3.1 GaAs②のアクセプタサイトでのLBHのバイアス依存.....	94
7.3.2 GaAs③のアクセプタサイトでのLBHのバイアス依存.....	97
<b>第8章 他のIII-V族半導体(110)表面のSTM-LBH計測.....</b>	<b>103</b>
8.1 III-V族半導体.....	103
8.2 実験結果及び考察.....	106
8.2.1 InP(110), GaSb(110)のSTM観察.....	106
8.2.2 InP(110)のSTM-LBH計測.....	108
8.2.3 GaSb(110)のSTM-LBH計測.....	111
8.2.4 GaAs, InP, GaSbのシフトの比較.....	114
<b>第9章 III-V族半導体の表面欠陥のSTM-LBH計測.....</b>	<b>117</b>

9.1 III-V族半導体の表面欠陥のSTM観察例 .....	117
9.2 III-V族半導体表面の欠陥のSTM観察 .....	120
9.3 III-V族半導体の表面欠陥のSTM-LBH計測 .....	125
<b>第10章 KFMによるドーパントのポテンシャル計測 .....</b>	<b>133</b>
10.1 実験方法 .....	133
10.2 GaAs(110)のAFM観察 .....	134
10.3 GaAs(110)のAFM-KFM観察 .....	136
<b>第11章 結論.....</b>	<b>141</b>
<b>関連発表論文.....</b>	<b>143</b>
<b>謝辞.....</b>	<b>145</b>



# 第1章 緒言

## 1.1 背景

近年の技術の発達に伴い、CPU(Central Processing Unit)、DRAM(Dynamic Random Access Memory)やフラッシュメモリ等をはじめとした半導体デバイスはますます微細化してきている。この半導体デバイスの中で、最も重要なものは金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ(MOSFET ; Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor)である。MOSFETの基本的な構造を図1.1に示す。基盤上にソース領域とドレイン領域を形成し、ソースとドレインの間に、スイッチングのためのゲートが形成されている。このMOSFETの中で、微細化の影響を強く受けるのはゲート長 $L$ である。国際半導体技術ロードマップ(ITRS ; International Technology Roadmap for Semiconductors)による、2006年度版のゲート長の今後の予測を図1.2に示す。この予測によれば、2010年にはゲート長が20nmを下回り、そのわずか5年後の2015年にはゲート長が10nmを下回ることが分かる。このゲート直下の不純物(ドーパント)原子の分布がMOSFETの特性に影響を及ぼすことが知られている。

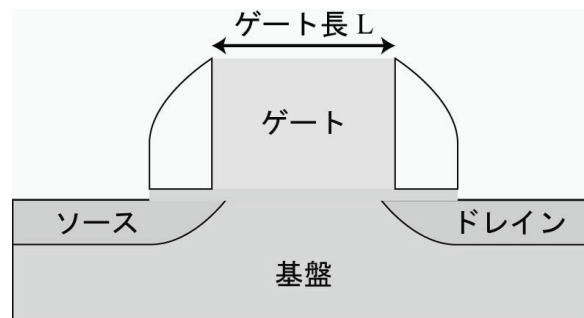


図1.1 MOSFETの基本構造

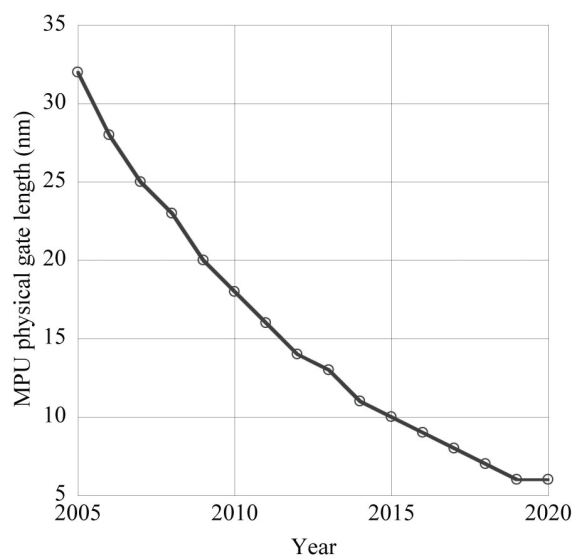


図1.2 ITRSによるMPUのゲート長の予測

通常のMOSFETでの基盤のドーパント濃度は $10^{17}\text{cm}^{-3}$ 程度である．この濃度でのドーパントの平均間隔はおよそ20nmとなる．つまり，ゲート長が20nm以下になる場合には，この範囲にドーパント原子が1個あるいはドーパント原子が存在しないことになる．従って，例え同様の作成方法であっても，あるMOSFETでは，電子の流れるチャネル領域にドーパント原子が存在しないが，別のMOSFETではチャネル領域にドーパント原子が存在するということが起こりうるのである．この結果，ドーパント原子による電子の散乱が異なり，MOSFETの特性にばらつきが生じると考えられる．従って，デバイスを縮小化するに従い，ドーパント原子の連続分布よりも，個々のドーパント原子の分布を知ることが重要になる[1]．

ドーパント原子の分布の違いによりFETの特性が変化することはShinadaら[2]によって示されている．彼らは，ゲート直下のドーパント原子が規則的に分布しているFETと，ランダムに分布しているFETを作成し，それぞれの閾値電圧 $V_{th}$ の大きさを計測した．閾値電圧とは，FETがonとoffの境界となる，ゲートにかかる電圧である．この結果を図1.3に示す．図1.3(c)，(d)は計算から求めたドーパント原子のポテンシャル分布

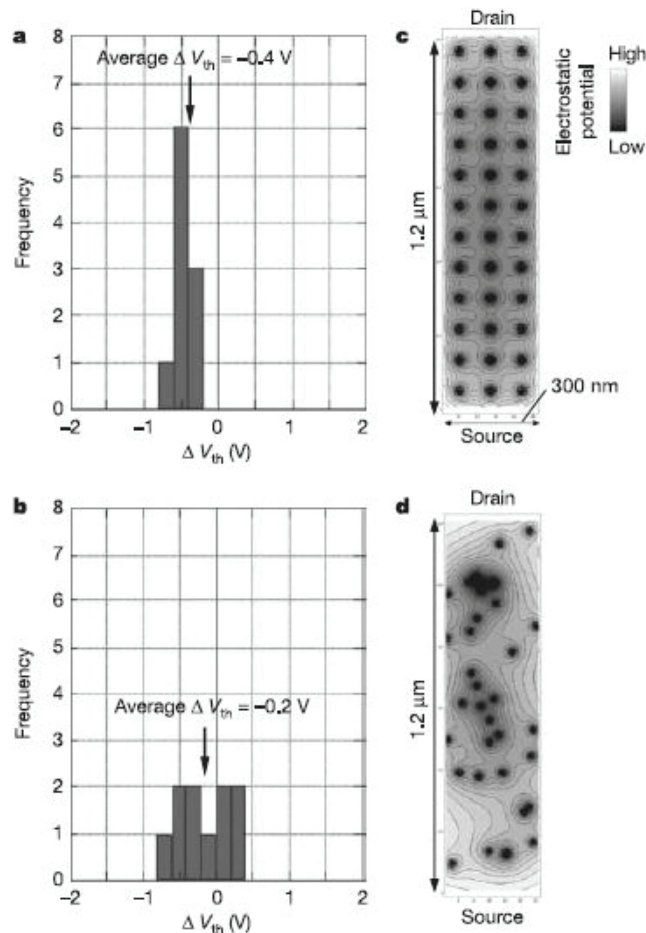


図1.3 ドーパントの分布と $V_{th}$ のヒストグラム

(a):ドーパント原子が規則的に分布しているFETの $V_{th}$ のヒストグラム，(b):ドーパント原子が不規則的に分布しているFETの $V_{th}$ のヒストグラム，(c)，(d):計算から求めたドーパント原子のクーロンポテンシャルの分布図．[2]より引用

を示している。このFETにはそれぞれ、同じ数のドーパント原子が存在している。図1.3(a)は、ドーパント原子が規則的に配置したFETの $V_{th}$ をヒストグラムにしたものである。このヒストグラムより、 $V_{th}$ は $-0.2V \sim -0.8V$ の範囲に分布し、その平均値は $-0.4V$ となっていることが分かる。図1.3(b)はドーパント原子が不規則に配置したFETの $V_{th}$ をヒストグラムにしたものである。このヒストグラムでは、 $V_{th}$ は $+0.4V \sim -0.8V$ という広い範囲に分布し、その平均値は $-0.2V$ となっていることが分かる。従って、ドーパント原子が規則的に配置したFETでは、ドーパント原子が不規則に配置したFETに比べ、ばらつきは半分程度になっていることが分かる。

更に縮小化したMOSFETでは、チャンネル領域のドーパント原子の分布に加え、その数の影響も強く受けるようになると考えられる。従って、今後のMOSFETの分析には実際のドーパント原子の分布を調べ、その配置の最適化を図ることが必須になると考えられる。

現在、ドーパント原子の原子レベルでの評価には、2次イオン質量分析(SIMS ; Secondary Ion Mass Spectroscopy), 走査透過電子顕微鏡(STEM ; Scanning Transmission Electron Microscopy), 3次元アトムプローブ(3DAP ; 3D Atom Probe)や走査プローブ顕微鏡(SPM ; Scanning Tunneling Microscopy)等が用いられている。この中でSPM, その中でも走査トンネル顕微鏡(STM ; Scanning Tunneling Microscopy)がドーパント原子の観察に非常に適している。この理由は2点挙げられる。第1にSTMは非破壊で表面から数層以内のドーパント原子を観察できることである。つまり、表面直下のドーパント原子を観察するために、その丈夫にある原子を取り除く必要が無いのである。第2に埋まっているドーパント原子の電子状態を知ることができることである。実際、STM

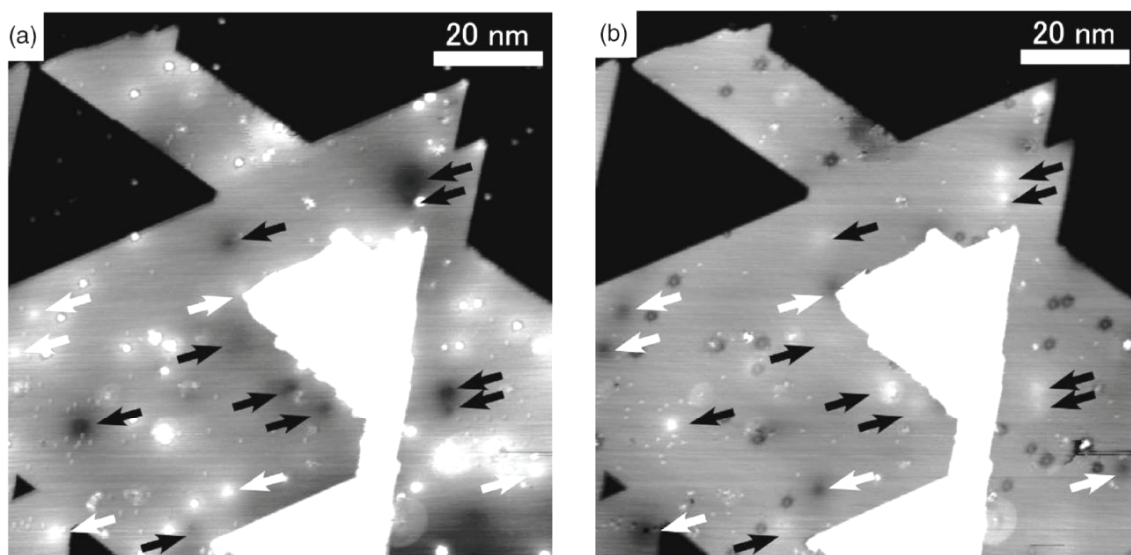


図1.4 H-Si(111)のSTMによるドーパント原子の観察

試料にはアクセプタ原子とドナー原子、両方が存在している。白い矢印がB原子(アクセプタ)を表し、黒い矢印がSb原子(ドナー)を表している。(a)と(b)はバイアス電圧が異なる。(a): $V_{sample} = -1.5V$ , (b): $V_{sample} = +1.0V$ , トンネル電流はどちらも $100pA$ 。 [3]より引用



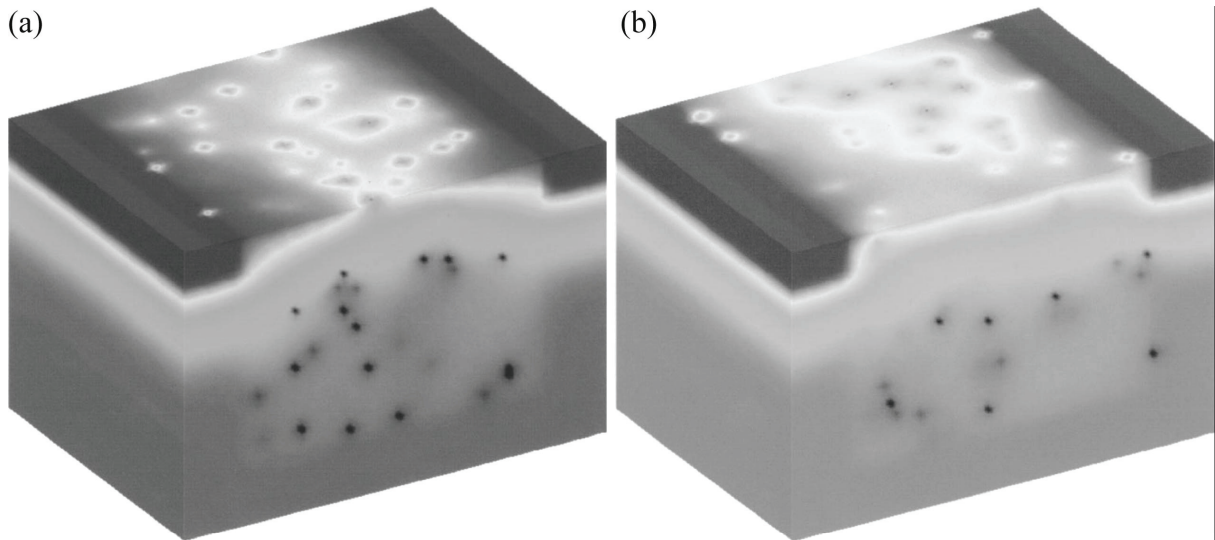


図1.5 計算によるMOSFETのポテンシャル分布  
 図中の濃淡はポテンシャル変化を表している．ドーパント分布が異なる結果，閾値電圧 $V_{th}$ も異なる．(a): $V_{th}=+0.78V$ ，(b): $V_{th}=+0.58V$ . [4]より引用

によるドーパント観察はいくつか報告されている．図1.4にその1例を示す[3]．この図は，H-Si(111)表面のSTM観察である．この試料には，B原子(アクセプタ)とSb原子(ドナー)の両方がコドープされている．図中の白い矢印がドナー原子，黒い矢印がアクセプタ原子を表している．図1.4(a)はバイアス電圧が $-1.5V$ (占有状態)でのSTM像である．この時，ドナー原子は明るくイメージされ，アクセプタ原子は暗くイメージされていることが分かる．一方，図1.4(b)はバイアス電圧が $+1.0V$ (非占有状態)でのSTM像である．この場合には，ドナー原子は暗くイメージされ，アクセプタ原子は明るくイメージされ，先ほどの(a)の占有状態でのSTM像と，ドナーとアクセプタのイメージが反転しているということが分かる．すなわち，STMによりドナーとアクセプタを見分けることが可能であることが分かる．

このように，今までの実験においてもSTMにより，高分解能で個々のドーパント原子が観察されている．しかしながら，実際のデバイスで最も問題になることはドーパントの分布ではなく，表面付近のドーパント原子が作り出すポテンシャルの分布である．STM像からドーパント原子のポテンシャルを求めることは非常に困難だが，直接ドーパントのポテンシャルを計測し，画像化することができればドーパント原子のポテンシャル分布とデバイスの特性を結びつけることが可能になる．これまでに実験によりドーパント分布のポテンシャルは計測されていないが，計算によりドーパント原子のポテンシャル分布とMOSFETの閾値電圧の関係が求められている[4]．

従来，STMを用いたポテンシャル計測では走査トンネル分光(STS ; Scanning Tunneling Spectroscopy)を用いる方法が知られている．この方法ではポテンシャルが異なる場所でのSTS曲線の電圧方向へのシフトした量がポテンシャルに対応している．半導体に関してはp-n接合界面で計測が行われ，p型の領域とn型の領域でSTS曲線がシフトしていることが見いだされている[5]．しかしながら，ドーパントの存在する場所



でのSTS曲線はドーパントのない表面に対して曲線がシフトしていないことが報告されている[6]. このことはSTSではドーパント原子のポテンシャルを計測できないことを示唆している. そこで本研究では, ドーパント原子のポテンシャルを計測する手段として, 局所障壁高さ(LBH ; Local Barrier Height)の計測を応用することを試みた.

LBHは表面ポテンシャルに対応していると考えられており, STSに対して比較的短時間で計測を行うことが可能である. また, STMとほぼ同じ高空間分解能を有しているためドーパント原子のポテンシャルも計測することが可能であると考えられる. さらに, ドーパント原子のポテンシャルに加え, p-n接合のポテンシャル変化も捉えることが可能であると考えられる. すなわち, LBH計測により, 比較的短時間でSTS計測よりも多くの物性を計測することが可能であると考えられる. しかしながら, LBH計測はこれまでに金属的な表面に対しては行われている[7,8]が, ドーパント原子が観察可能な半導体的な表面に対しては未だ報告がなされていない. 従って本研究の目的は半導体的な表面においてLBHがどのような値をとるのか調べるとともに, ドーパント原子のポテンシャルをLBHにより計測できることを示すことである. この結果, LBHを応用することにより, 縮小化するデバイスのポテンシャルが計測できるようになり, デバイスの改良などにも役立つと考えられる.

STM-LBHの概要を簡単に述べる. 詳細は第2章に述べられている. まず, このSTM-LBHによる計測では, 通常のSTM像と表面のポテンシャルに対応するLBH像を同時に得ることができる. また, STM-LBHでは, STMとほぼ同様の空間分解能を示す. また, 原子の荷電状態を検知できることが知られている. 図1.5はSi(111)-7×7表面に吸着したK原子のSTM像とLBH像である[8]. 白い丸で囲まれた場所にK原子が存在する. STM像ではK原子は明るくイメージされているが, LBH像を見ると, K原子のある場所で, LBHの値が減少していることが分かる. すなわち, K原子が正に帯電しているといえる. K原子は電気陰性度が小さく, 電子を放出し, 正に帯電しやすいと考えられる. 従ってこの実験結果はLBHにより原子1個のポテンシャルをLBHにより

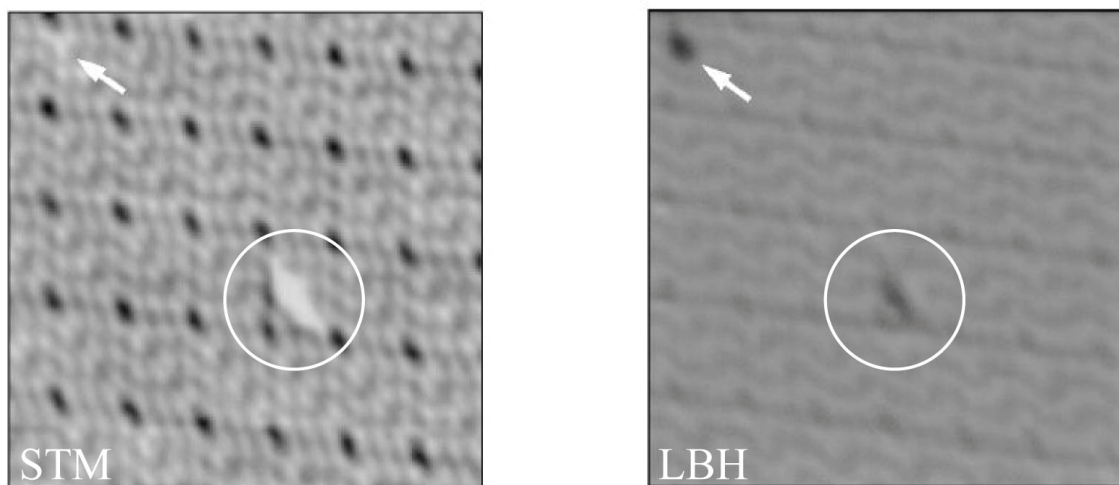


図1.5 K原子が吸着したSi(111)-7×7のSTM像とLBH像  
白い丸で囲まれた場所にK原子が存在する. [8]より引用

計測可能であることを示している。このように，STM-LBHにより，非常に高分解能で原子の電荷の状態を検出できるのである。

本研究では，STM-LBHをドーパント原子の計測に応用する。ドーパント原子の計測におけるSTM-LBHの特徴は以下のように記述できる。

- 1.非常に空間分解能が高く，個別のドーパント原子のポテンシャルを計測することが可能である。
- 2.荷電状態の変化に敏感であり，STMよりも比較的簡単にドナーとアクセプタの区別をつけることが簡単になると考えられる。
- 3.ドーパント原子のポテンシャルの値を数値として求めることができる。
- 4.表面より数層下(通常5層程度)までのドーパント原子を検出できる。

本研究ではIII-V族半導体の(110)表面，特にGaAs(110)表面を中心として，個々のドーパント原子の原子レベルでの評価を行った。また，STM-LBHと同様に，表面ポテンシャルに非常に敏感である，原子間力顕微鏡(AFM ; Atomic Force Microscopy)を用いたケルビン力顕微鏡(KFM ; Kelvin Probe Force Microscopy)による評価も併せて行った。

## 1.2 論文の構成

本論文の構成を述べる。本論文は、第1章から第11章までの、11の章より構成されている。以下にそれぞれの章のタイトルとその章の簡単なまとめを示した。

### 第1章 緒言

本研究の背景，及び論文の構成を述べる。

### 第2章 SPMを用いたポテンシャル計測の原理

STMやAFMの原理や，そのポテンシャル計測の理論的な側面について述べる。特にLBHに関する理論的な性質が示されている。

### 第3章 従来のSTMによるドーパント観察

これまでに行われてきた，STMを用いたドーパント原子の観察報告に関して述べる。特にGaAs(110)表面のドーパント原子の観察結果を中心に示されている。

### 第4章 実験装置

本研究で用いた実験装置について述べたものであり，室温用超高真空STM装置，低温用超高真空STM装置及び室温用超高真空AFM/STM装置のそれぞれの装置の構成が示されている。

### 第5章 実験方法

本研究で行った実験方法について述べたものであり，ウェハの特性や具体的な試料の作成方法が示されている。

### 第6章 室温でのGaAs(110)表面のSTM-LBH計測

室温でのp型GaAs(110)表面のSTM-LBH計測の結果について述べる。室温ではSTMの探針が汚染されやすく，LBH計測が困難であることが判明した。

### 第7章 液体窒素温度でのGaAs(110)表面のSTM-LBH計測

液体窒素温度でのp型GaAs(110)表面のSTM-LBH計測の結果について述べる。この結果より，LBHは単純にドーパント原子のポテンシャルを反映するのではなく，バイアス電圧依存性のシフトとして検出できることが判明した。

### 第8章 III-V属半導体表面のSTM-LBH計測

InP(110)及びGaSb(110)表面のSTM-LBH計測の結果について述べる。ドーパント原子のポテンシャルはGaAs(110)と同様に，シフトとして検出され，LBH

の変化はバンドの構造を反映していることが判明した。

#### 第9章 III-V族半導体の欠陥のSTM-LBH計測

III-V族半導体表面近傍に存在する欠陥のSTM-LBHによるポテンシャル計測の結果について述べる。ドープント原子同様、欠陥のLBHもバイアス電圧依存性のシフトとして検出できることが判明した。

#### 第10章 KFMによるドープントのポテンシャル計測

AFM-KFMを用いたGaAs(110)表面のドープント原子のポテンシャル計測について述べる。LBH同様に、KFMでもドープント原子のポテンシャルを計測することが可能であることが明らかにされた。

#### 第11章 結論

本論文での結論，及び全体の総括を行う。

## 参考文献

- [1] M. R. Castell, D. A. Muller, and P. M. Voyles, *Nature Materials* **2**, 129-131 (2003).
- [2] T. Shinada, S. Okamoto, T. Kobayashi, and I. Ohdomari, *Nature* **437**, 1128-1131 (2005).
- [3] M. Nishizawa, L. Bolotov, T. Tada, and T. Kanayama, *J. Vac. Sci. Technol, B* **24**, 365-369 (2006).
- [4] A. Asenov, *IEEE Trans. Electron Devices* **45**, 2505-2513 (1998).
- [5] M. Nishizawa, L. Bolotov, and T. Kanayama, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 122118 (2007).
- [6] S. Loth, M. Wenderoth, L. Winking, R. G. Ulbrich, S. Malzer, and G. H. Dohler, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 066403 (2006).
- [7] J. F. Jia, K. Inoue, Y. Hasegawa, W. S. Yang, and T. Sakurai, *Phys. Rev. B* **58**, 1193-1196 (1998).
- [8] S. Kurokawa, J. Yoshikawa, and A. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 3736-3739 (2000).



## 第2章 SPMを用いたポテンシャル計測の原理

### 2.1 STMの原理

STMは表面を原子分解能で観察することのできる顕微鏡である。この顕微鏡がこれほどの高空間分解能を達成できた理由の1つは、探針-試料間に電圧を加えた際に両者の間に流れるトンネル電流が探針-試料間の距離の変化に対し、非常に敏感に変化するためである。この節ではSTM観察で何を観察しているのか、およびトンネル電流の接合距離依存性から求められるLBHがどのようなものであるかを明確にするために、トンネル電流の性質について議論する。

量子力学の教えるところによると電子はその運動エネルギーよりも大きなポテンシャル障壁をある一定の確率で”透過”することができる。これをトンネル現象と呼んでおりトンネル電流の原因である。

STM観察では、探針-試料間に流れるトンネル電流を一定に保ったまま、表面を走査して表面観察を行う。この時、得られた像の意味しているものを知るためには、トンネル電流の大きさを決定している要因を詳細に見る必要がある。最初に表面および試料の波動関数とトンネル電流の関係を見ることにしよう。試料表面の波動関数とトンネル電流を結びつける最も古典的な方法は、Bardeenの摂動法に基づいた方法である[1,2]。この方法では、探針及び試料を別々の孤立した系として考える、その上でそれぞれの波動関数を求める。トンネル電流は探針と試料の間の電子の遷移確率が時間に依存した摂動論を用いことにより求めることで評価される。接近した2つの系の間の電子の遷移確率は、両者の波動関数の重なりによって決定される。

まず、個別の探針及び試料のポテンシャルと波動関数は図2.1の様に表すことができる。ただし、図中の $E_F$ はフェルミレベル、 $W_t$ は探針の仕事関数、 $W_s$ は試料の仕事関数を表す。この探針と試料を接近させると、両者の波動関数は重なり合う。この様子を

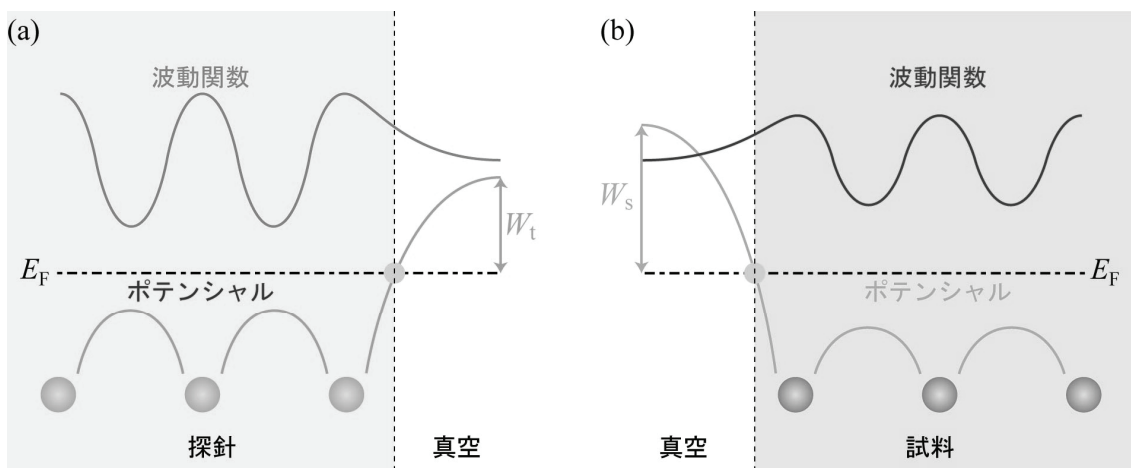


図2.1 個別の探針(a)及び試料(b)のポテンシャルと波動関数  
 $W_t$ は探針の仕事関数、 $W_s$ は試料の仕事関数、 $E_F$ はフェルミレベルを表す。

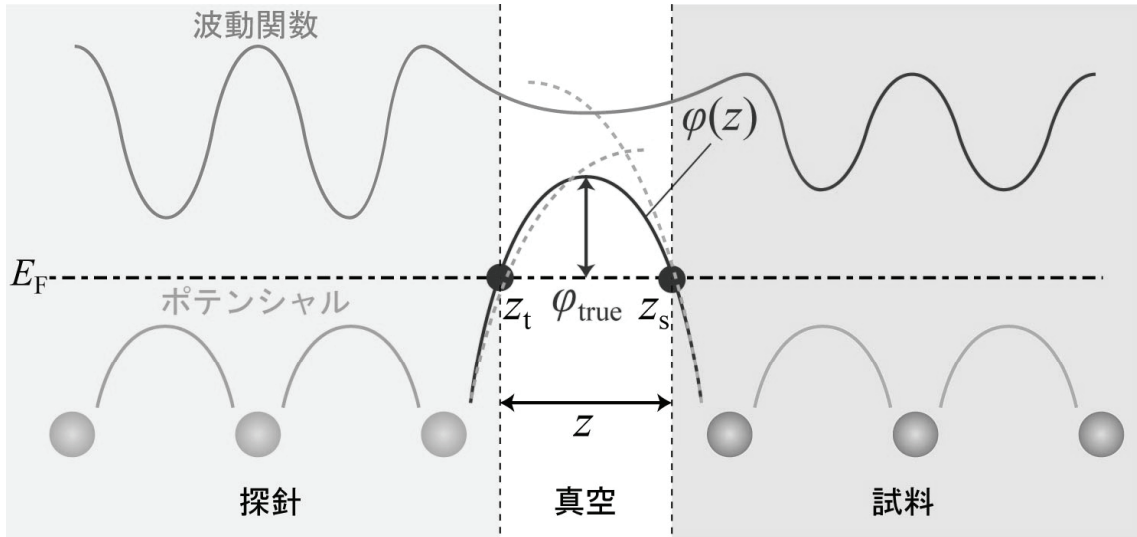


図2.2 探針と試料が接近したときのポテンシャルと波動関数  
 $z_t$ は探針の最表面の位置， $z_s$ は試料の最表面の位置， $\phi(z)$ は探針-試料間のポテンシャルの変化， $\phi_{true}$ は真のLBHを表す。

図2.2に示す．図中の $z$ は探針-試料間の距離， $\phi(z)$ は探針-試料間の障壁高さの距離 $z$ に関する依存性， $\phi_{true}$ は探針-試料間の障壁高さの最大値を表す．

このように接近した，2つの系の電子の遷移の大きさを表すトンネル行列要素 $M$ は

$$M = \frac{4\pi e}{\hbar} \int (\psi_t^* \Delta \psi_s - \psi_s^* \Delta \psi_t) d\vec{S} \quad (2.1)$$

と求められる．ここで， $\psi_t$ 及び $\psi_s$ はそれぞれ，探針と試料の波動関数， $\hbar$ はプランク定数， $e$ は電気素量を表す．また，積分の範囲は探針-試料間の空間内に設定された任意の曲面にわたる面積分である．このトンネル行列要素が求まれば，電子のトンネル確率はフェルミの黄金律から直ちに導くことができる．十分に温度が低く，フェルミ分布関数が階段関数で近似でき，更にバイアス電圧 $V$ の大きさが小さい場合，トンネル電流 $I$ は

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int \rho_t(E_F - eV + \varepsilon) \rho_s(E_F + \varepsilon) |M|^2 d\varepsilon \quad (2.2)$$

と求められる．ここで $\rho_t$ 及び $\rho_s$ はそれぞれ，探針と試料の状態密度， $E_F$ はフェルミレベルである．式(2.2)から分かるように，トンネル電流はトンネル行列要素を介して，探針と試料の状態密度と結びつけることができる．

実際のSTM接合のトンネル電流を求めるためには，探針側の波動関数を決める必要があるが，この点を考慮し，STM像の解釈に使用できる明快な考察を行ったのは， TersoffとHamannである[3,4]．彼らは探針先端の形状を球と仮定し，探針の波動関数として，球対称なs波のみを考えることとした．s波を利用する利点は，s波の波動関数により，トンネル電流の式から探針の形状の影響が消え，トンネル電流が試料の状態の



みで記述できる点である。温度が低く、バイアス電圧の大きさが小さい場合、トンネル電流 $I$ は、

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 V W_s \rho_t(E_F) R^2}{\hbar \kappa^4} \exp(2\kappa R) \sum_{\mu} |\psi_{\mu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\mu} - E_F) \quad (2.3)$$

と求めることができる。ここで $\kappa$ は減衰定数であり、

$$\kappa = \frac{\sqrt{2mW_s}}{\hbar} \quad (2.4)$$

ある。 $\vec{r}_0$ は探針先端の曲率中心の位置ベクトル、 $W_s$ は試料の仕事関数、 $R$ は探針先端の曲率半径を表している。ただし、 $W_s$ と探針の仕事関数 $W_t$ は等しいと仮定している。探針-試料間の距離を $z$ とすると、試料表面から $\vec{r}_0$ までの距離は $R+z$ となる。この理論では、探針は $\vec{r}_0$ の1点に実効的に収縮されているので、探針の状態密度 $\rho_s$ は空間依存性を持たない。トンネル電流の空間変化を規定しているのは、 $\sum_{\mu} |\psi_{\mu}(\vec{r}_0)|^2$ である。この項は $\vec{r}_0$ における試料表面のフェルミレベル $E_F$ における局所状態密度に相当する。この状態密度は表面から真空側へ向かって $\exp(-2\kappa(R+z))$ で減衰する。従って、トンネル電流は $z$ の増加と共に指数関数的に減少していく。この結果、トンネル電流を一定に保ち、探針を走査することにより得られる像は、表面の $E_F$ 付近の局所状態密度面の凹凸に一致する。この考察はSTM像の解釈の基本的な指針となっている。また、局所状態密度の空間分布が、原子が存在する場所と一致した場合には、STM像は原子配列を反映したものとして解釈することができる。

## 2.2 LBH計測

### 2.2.1 真のLBHと見かけのLBH

真のLBHとは、図2.2中の $\phi_{\text{true}}$ のことであり、式で表すと、

$$\text{LBH} = \phi_{\text{true}} \quad (2.5)$$

となる。しかしながら、実際にこの $\phi_{\text{true}}$ を実験的に求めることは困難である。

ところで、実験的には、トンネル電流 $I_t$ は、 $\exp(-2\kappa z)$ に従って減衰することが知られている。実験で求めた、探針-試料間の距離に対するトンネル電流の変化を図2.3に示す[5]。図の(c)より、探針-試料間の距離が非常に接近していなければ、探針-試料間の距離 $z$ がトンネル電流の対数である $\ln I$ に比例していることが分かる。

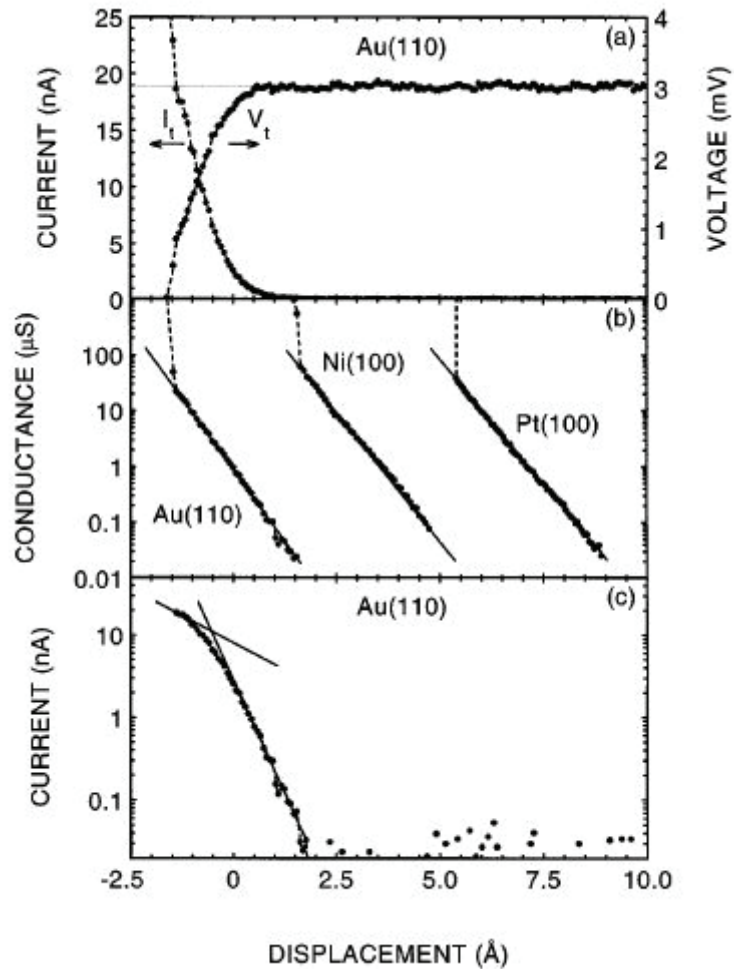


図2.3 探針-試料間の距離に対する、トンネル電流の依存性

図中の(a)は探針-試料間の距離に対するトンネル電流とバイアス電圧の距離の依存性、(b)は電圧降下の影響を補正した後の、探針-試料間の距離に対するコンダクタンスの変化、(c)は電圧降下の影響を補正しなかった場合の、探針-試料間の距離に対するトンネル電流の変化を表す。 [5]より引用。

図2.3(c)の傾斜がABH(Apparent Barrie Height)に比例することが知られている. このABHは見かけのLBHとして知られている. ABHを $\varphi_A$ と記述し, 式を用いて定義すると,

$$\varphi_A = -\frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{d \ln I}{dz} \right)^2 \cong -0.95 \left( \frac{d \ln I}{dz} \right)^2 \quad (2.6)$$

となる. ただし, 距離 $z$ の単位はÅであり,  $\varphi_A$ の単位はeVとなっている.

式(2.6)によって定義される見かけのLBHである $\varphi_A$ と真のLBHである $\varphi_{\text{true}}$ の関係について考える. トンネル電流がWKB近似で表すことが可能であるとき,  $\varphi_A$ は

$$\varphi_A = \varphi_{\text{mean}} \quad (2.7)$$

と表すことができる. ただし,  $\varphi_{\text{mean}}$ は探針-試料間のポテンシャル障壁の平均値であり,

$$\varphi_{\text{mean}} = \frac{1}{\Delta z} \int_{z_s}^{z_t} \varphi(z) dz \quad (2.8)$$

である.  $z_t$ 及び $z_s$ は図2.2に示されている, classical turning pointであり,  $\Delta z = z_t - z_s$ である. また,  $\varphi(z)$ は図2.2に示した, 探針-試料間のポテンシャルの距離の依存性を表している. 更に,  $\varphi(z)$ を台形で近似できると仮定すると,  $\varphi_A$ は,

$$\varphi_A = \varphi_{\text{mean}} = \frac{1}{2} (W_t + W_s) \neq \varphi_{\text{true}} \quad (2.9)$$

と求めることができる.

従って,  $\varphi_{\text{true}} \neq \varphi_A$ であるが, 実際には探針の仕事関数 $W_t$ が変化しない場合には,

$$\Delta \varphi_A \approx \frac{1}{2} \Delta W_s \quad (2.10)$$

である. すなわち, 見かけのLBHである $\varphi_A$ の測定を通して, 試料の仕事関数 $W_s$ の変化を検出することができる. 従って, 原理的には表面のポテンシャルに対応した値を得ることができる. 本研究では, 見かけのLBHである $\varphi_A$ を計測し, 半導体表面のポテンシャルに関する評価を行う. また, 以降特に断りがない限り,  $\varphi_A$ を単に $\varphi$ と記述し, この $\varphi$ をLBHと呼ぶことにする.

## 2.2.2 LBHのバイアス電圧依存性

探針-試料間のポテンシャル障壁の形状は, この間にバイアス電圧が加わることにより, 変化すると考えられる. その結果, バイアス電圧はLBHの値にも影響を及ぼす. まず単純な1次元台形ポテンシャルのモデルで検討を行う.

図2.4にバイアス電圧がかかったときの1次元台形モデルを示す. この図では, 試料側に $+V$ の正のバイアス電圧がかけられている. このようなバイアス電圧の加わった台形ポテンシャルを透過する電子の確率はSimmonsによってWKB近似を用いて計算されている[6]. バイアス電圧が仕事関数の差より小さい場合, フェルミレベル $E_F$ から $E_Z$ だけエネルギーが異なる場所からトンネルする電子の透過確率 $D(E_Z)$ は

$$D(E_Z) = \exp \left[ -2z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{1}{2}(W_t + W_s) + E_F - \frac{1}{2}e|V| - E_Z \right)} \right] \quad (2.11)$$

と求められる. トンネル電流にはフェルミレベル $E_F$ からの寄与が最も大きいことを考えると,

$$D(E_F) = \exp \left[ -2z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{1}{2}(W_t + W_s) - \frac{1}{2}e|V| \right)} \right] \quad (2.12)$$

となる. この式がトンネル電流の探針-試料間の距離の増大に伴う減衰の速さを決定していると考えることができる. この式より, LBHは

$$\phi = \frac{1}{2}(W_t + W_s) - \frac{1}{2}e|V| \quad (2.13)$$

と求められる. 従って, LBHの値はバイアス電圧の増加に対し, その絶対値のちょうど半分の大きさだけ減少することが分かる.

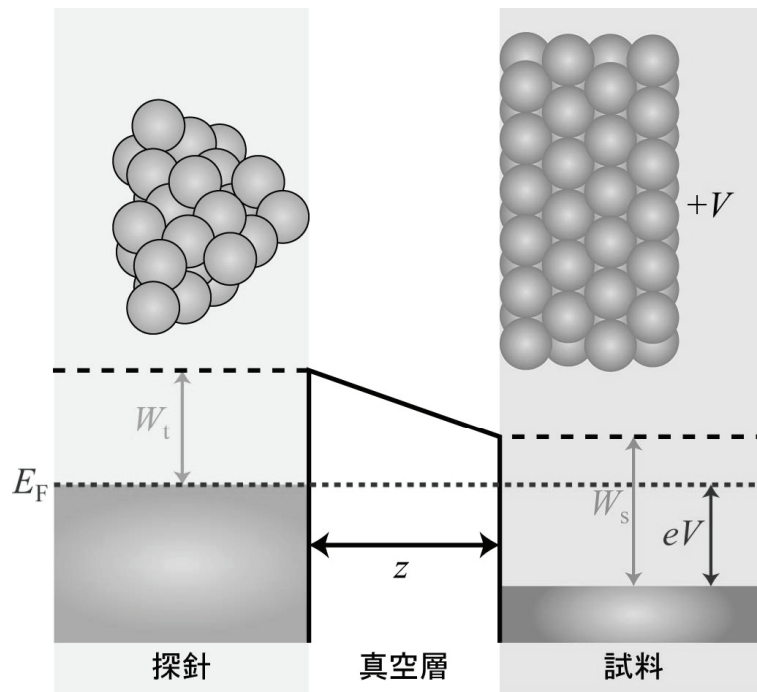


図2.4 バイアス電圧がかかったときのトンネル障壁の1次元台形モデル  
試料に対し,  $+V$ の電圧が加えられている.  $z$ は探針-試料間の距離,  $eV$ はバイアス電圧を加えられたことによるエネルギーの変化を表している.

実際のLBHのバイアス電圧の測定例について述べる．Hasegawaら[7]は，LBHがバイアス電圧に対し，比例することを報告している．しかしながら，得られたバイアス電圧依存性は $-0.2\text{eV/V}$ であり，式(2.13)から予測される $-0.5\text{eV/V}$ よりも小さい値になっている．Schusterら[8]はLBHの研究において，バイアス電圧を $0.1\text{V}$ から $1.2\text{V}$ まで変化させた場合に， $dI/dz$ は約20%程度変化したと報告している．彼らの報告では直接LBHのバイアス電圧依存性を報告していないが，報告されているLBHの値 $2.5\text{eV}$ からLBHのバイアス電圧依存性を見積もると，およそ $-0.45\text{eV/V}$ となっている．理論的な研究では，Totsukaら[9]の研究をあげることができる．彼らは密度汎関数法よりLBHのバイアス電圧に対する依存性を求めている．彼らの計算結果からLBHのバイアス電圧依存性を見積もると $0.37\text{eV/V}$ となっている．このように，単純な1次元モデルから得られる，LBHのバイアス電圧依存性はある程度実際のSTM接合におけるLBHの変化を表していることが分かる．

### 2.2.3 半導体表面のLBH

半導体の表面でのLBHは金属の表面と大きく異なる点が2点存在する．

- (i)半導体表面では，電界が表面よりも内部に侵入し，バンドの湾曲(Band Bending)を引き起こす．
- (ii)半導体にはバンドギャップが存在する．

これら2点の違いにより，半導体表面のLBHは金属表面のLBHよりも複雑になると考えられる．これら2つの点が，LBHにどのように影響を与えるのか，簡単に考察を行う．

#### (i)Band Bendingの効果

STM接合では，表面が半導体である場合，探針の電界によってバンドが湾曲する．この効果は，TIBB(Tip Induced Band Bending)という名前で知られている．ここではp型半導体を例にとり，定性的なLBHへのTIBBの影響を考察する．図2.5にTIBBを考慮した場合の，STM接合のバンドダイアグラムを示す．探針-試料間のポテンシャルは台形であると仮定している．

図2.5の(a)は試料に対し，正のバイアス電圧がかけられた場合のバンドダイアグラムである．TIBBの影響により，バンドは上方へと湾曲している．なお，band bendingの大きさはバイアス電圧の大きさに依存するため，ここではband bendingの大きさを $\varphi_{b,b}(V)$ と表している．TIBBが生じる結果，試料側の障壁は，バンドの湾曲が無いときに比べ， $\varphi_{b,b}(V)$ だけ高くなることが分かる．すなわち，TIBBの影響により， $\varphi_{b,b}(V)/2$ の分だけLBHの値が大きくなると考えられる．

図2.5の(b)は試料に対し，負のバイアス電圧がかけられた場合のバンドダイアグラ

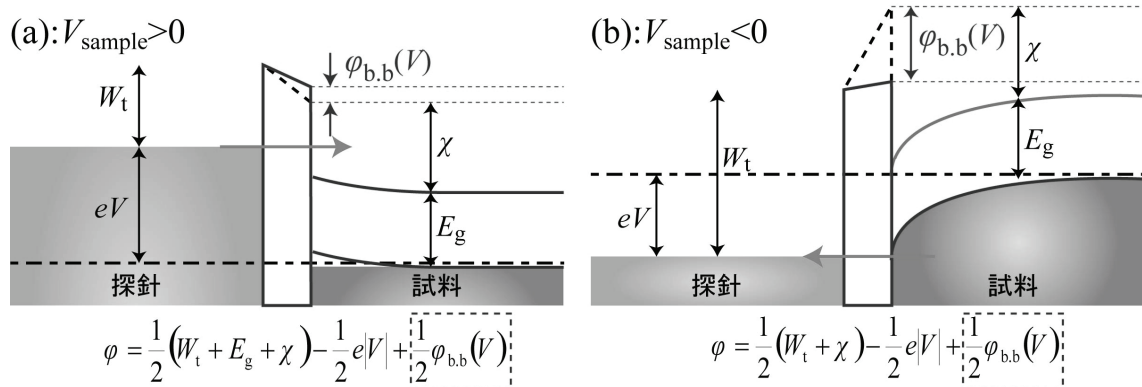


図2.5 TIBBを考慮した際のバンドベンディングとLBH

$E_g$ は試料のバンドギャップ， $\chi$ は電子親和力， $W_t$ は探針の仕事関数， $\phi_{b.b}(V)$ はバンドベンディングの大きさ， $V$ は試料に対し加えられている電圧，破線は試料のフェルミレベルを表している．(a):試料に対し，正の電圧がかけられた際のバンドダイアグラム，(b):試料に対し，負の電圧がかけられた際のバンドダイアグラム．

ムである．負のバイアス電圧をかけられている場合には，TIBBにより，バンドは下方へと湾曲する．TIBBが無い場合には，試料のフェルミレベル付近から，探針へとトンネリングが起こる．TIBBが生じている場合，試料側のトンネルの障壁はTIBBが生じていない場合と同じであるが，探針側のトンネルの障壁はTIBBによって低くなっている．すなわち，負のバイアス電圧でも，正のバイアス電圧の場合と同様に， $\phi_{b.b}(V)/2$ の分だけLBHの値が大きくなると考えられる．また，TIBB自体，バイアス電圧 $V$ の関数であるため，必ずしもバイアス電圧に対し，直線的に変化しないことも考えられる．

ただし， $\phi_{b.b}(V)$ の値は簡単には求めることができない． $\phi_{b.b}(V)$ の $V$ の依存性を評価するためには，探針と試料に侵入している電界分布計算を行う必要がある．

## (ii) バンドギャップの影響

半導体には，バンドギャップが存在する．このバンドギャップもLBHの大きさに影響を及ぼすと考えられる．Band bendingの考察と同様にp型半導体を例にとり，LBHの大きさについて考察を行う．バンドギャップの影響は試料に対し正のバイアス電圧をかけた場合にのみ現れると考えられるので，ここでは正のバイアス電圧を加えた場合について考える．ただし，ホールが蓄積する電圧であるため，band bendingの影響は小さいと考え，考慮していない．バンドギャップの影響を考えるためのバンドダイアグラムを図2.6に示す．

まず，正のバイアス電圧 $V_1$ が試料にかけられた場合(a)を考える．この時試料のバンドは上方へと湾曲し，価電子帯の頂上(VBM ; Valence Band Maximum)とフェルミレベルの間に空の状態が生じる．この時，電子はこの価電子帯の空の状態にトンネリングすると考えられる． $V_1$ からバイアス電圧を上げてても，バンドギャップが存在するために，電子は価電子帯の空の状態にしかトンネルすることができない．従って，バイアス電圧を上げると，更に探針の深い場所からしかトンネルすることができなくなり，



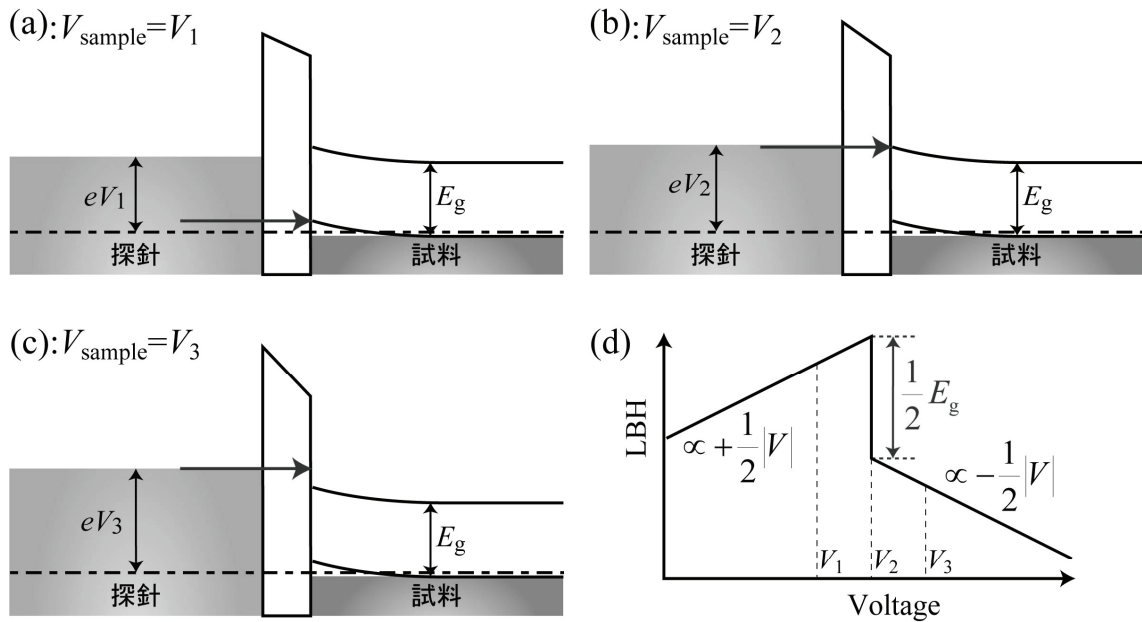


図2.6 バンドギャップのLBHへの影響

$E_g$ は半導体のバンドギャップを表す.  $V_1, V_2, V_3$ は正のバイアス電圧であり,  $V_1 < V_2 < V_3$ である. また, この考察では, TIBBの変化は小さいと考え, 考慮していない. 赤い矢印はトンネル電流を表す. (a):バイアス電圧が $V_1$ , (b):バイアス電圧が $V_2$ , (c)バイアス電圧が $V_3$ の場合のバンドダイアグラム. (d):バンドギャップが存在する場合のLBHのバイアス電圧依存性.

LBHは $+|V|/2$ で増加していくと考えられる.

更にバイアス電圧を上げて, バイアス電圧が $V_2$ となり, 探針のフェルミレベルと伝導帯の底(CBM ; Conduction Band Minimum)が一致した場合(b)を考える. この場合, VBMとフェルミレベルの間の空の状態にしかトンネルできなかったものが, 試料の伝導帯へとトンネリングすることができるようになる. 従って, バンドギャップの半分の大きさ, すなわち $E_g/2$ の分だけ, LBHの値が急激に減少すると考えられる.

$V_2$ よりもバイアス電圧を上げ,  $V_3$ になった場合(c)を考える. この時, 伝導帯には空の状態しかないため, 探針のフェルミレベル付近から, 試料の伝導帯へとトンネリングすることが可能である. このため, バイアス電圧の上昇と共に, LBHは減少すると考えられる. また, この場合は金属的な表面のLBHとほぼ同様であると考えられ, LBHは $-|V|/2$ で減少していくと考えられる.

LBHのバイアス電圧依存性をグラフにして表したものが図(d)である. すなわち, LBHは, まずバイアス電圧に対し,  $+|V|/2$ で増加し, あるバイアス電圧でピークを持つ. その後, LBHは急激に減少し, 更にバイアス電圧を上げると, 今度は $-|V|/2$ で減少していくと考えられる.

以上, 2点の理由より, 半導体表面では, 式(2.13)と異なる挙動を示すと推測される.

## 2.3 AFMの原理

AFMはSTM同様、表面を原子分解能で観察することのできる顕微鏡である。STMと異なり、絶縁体においても表面を観察することができるという大きな利点を有する。しかしながら空間分解能という点においてはAFMの開発以来STMに劣っていた。しかし、近年になり、周波数変調(FM ; Frequency Modulation)方式のNC(Non-contact)-AFMが開発され、STMとほぼ同等の解像度が得られるようになってきている。NC-AFMが高分解能を達成できる原因は、静電気力などの長距離力の影響を極力減らし、化学結合力などの短距離力を計測することにある[10]。

AFMには、試料を観察するためのSTM探針に相当するものとしてカンチレバーが用いられる。カンチレバーは模式図としては図2.7(a)のように表せる。多くの場合カンチレバーはSi製である。また、カンチレバーの運動は近似的に質点にバネの運動であると考えることができ、調和振動子として取り扱うことができる(図2.7(b))。従ってカンチレバーの共振周波数 $f_0$ は、

$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.14)$$

と表すことができる。ただし、 $\omega_0$ は共振角速度、 $k$ はカンチレバーのバネ定数、 $m$ はカンチレバーの実効質量である。このモデルを角速度 $\omega_d$ で強制的に振動させる場合を考える。この時、質点の運動は

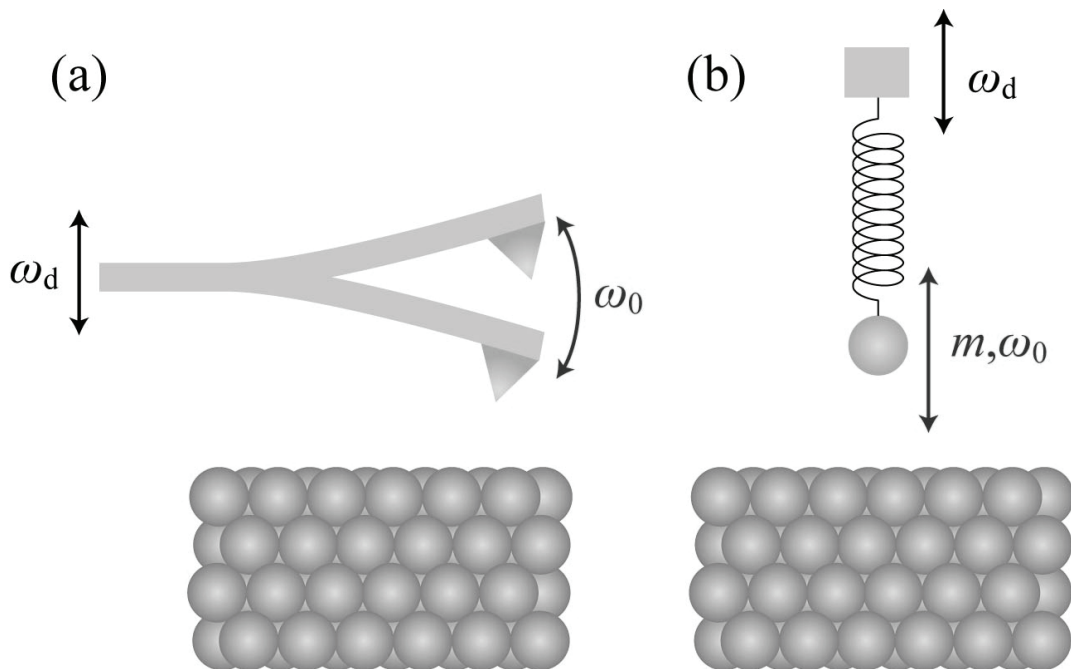


図2.7 カンチレバーのモデル(a)と質量 $m$ の重さのおもりがあるモデル(b)  
 $\omega_d$ はカンチレバーを振動させている数角速度、 $\omega_0$ はカンチレバー先端の角速度を表す。



$$z(t) = A_0 \cos(\omega_d t + \phi) \quad (2.15)$$

という解を持つ。ただし、 $A_0$ は質点の振幅、 $\phi$ は位相の遅れを表す。振動させるときの周波数が共振周波数と一致する場合、すなわち $\omega_d = \omega_0$ である時には、 $A_0$ は

$$A_0 = Ql_0 \quad (2.16)$$

となる。ただし、 $Q$ は、共振の鋭さを表すQ値である。一方、振動させるときの周波数が0に非常に近いとき、すなわち $\omega_d \approx 0$ であるときには

$$A_0 = l_0 \quad (2.17)$$

となる。すなわち、共振周波数で振動させることにより、調和振動子の振幅は振動させた振幅がQ値の大きさの積をとった大きさになることが分かる。また、共振周波数での調和振動子のみかけのバネ定数は $k/Q$ と表すことができる。

調和振動子に外部の力 $F$ がかかっているとき、バネ定数は $F$ の距離の勾配だけ変化する。すなわち、外部の力が調和振動子に働いているとき、周波数は

$$f_0' = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k + dF/dz}{m}} \quad (2.18)$$

と変化する。

FM方式のNC-AFMでは共振周波数 $f_0$ と力を受けたときの周波数 $f_0'$ の差 $\Delta f$  ( $\Delta f = f_0 - f_0'$ )を一定に保ちつつ走査を行う。この $\Delta f$ は周波数シフトと呼ばれているもので、STMでのトンネル電流に当たるものである。すなわち共振周波数からあらかじめ設定した周波数シフトの分だけ振動の周波数がずれる場所まで、カンチレバーを試料に接近させ、その周波数シフトが一定になるよう、カンチレバーを上下させ、表面形状を得るのである。原子の上では、カンチレバーの先端と原子の間に化学結合力が働き、力の勾配は大きくなる。従って、表面からカンチレバーを遠ざける。一方、原子と原子の間では、化学結合力は小さくなるため力の勾配もまた小さくなる。従って表面にカンチレバーを近づけるのである。

## 2.4 KFM計測

AFMによるKFMの計測は、接触電位差を計測するケルビン法にちなんで名付けられている。接触電位差 $V_{\text{CPD}}$ は探針(カンチレバー)の仕事関数 $W_t$ と試料の仕事関数 $W_s$ を用いて、

$$V_{\text{CPD}} = W_t - W_s \quad (2.19)$$

として定義される。この $V_{\text{CPD}}$ をAFMにより計測するのがAFMによるKFM計測である。

カンチレバーと試料表面の間をコンデンサーと見なすと、電圧が加えられた際に蓄えられる静電エネルギー $U$ は、

$$U = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2.20)$$

と書くことができる。ただし、 $C$ は、カンチレバーと試料の間の静電容量、 $V$ はその間に加えられた電圧である。AFMによるKFM計測では、カンチレバーと試料の間に交流のバイアス電圧 $V_m$ をかける。すなわち

$$V_m = V_{\text{dc}} + V_{\text{ac}} \cos \omega_{\text{ac}} t \quad (2.21)$$

となるような交流電圧を印加する。ただし、 $V_{\text{dc}}$ は直流電圧、 $V_{\text{ac}}$ は交流電圧の振幅、 $\omega_{\text{ac}}$ は交流電圧の周波数である。実際の試料とカンチレバーの間には、 $V_m$ に加え、接触電位差 $V_{\text{CPD}}$ も存在するため、蓄えられるエネルギーは、

$$U = \frac{1}{2} C(V_m + V_{\text{CPD}})^2 \quad (2.22)$$

と書くことができる。この時試料とカンチレバーの間に働く静電気力 $F$ は、静電エネルギー $U$ を距離 $z$ で微分したものであり、

$$F = -\frac{dU}{dz} \quad (2.23)$$

である。式(2.23)に式(2.22)、式(2.21)を代入し展開すると、

$$\begin{aligned} F &= -\frac{\partial U}{\partial z} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (V_m + V_{\text{CPD}})^2 \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left[ (V_{\text{dc}} + V_{\text{CPD}})^2 + \frac{1}{2} V_{\text{ac}}^2 \right] - \frac{\partial C}{\partial z} V_{\text{ac}} (V_{\text{dc}} + V_{\text{CPD}}) \cos \omega_{\text{ac}} t - \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} V_{\text{ac}}^2 \cos 2\omega_{\text{ac}} t \end{aligned} \quad (2.24)$$

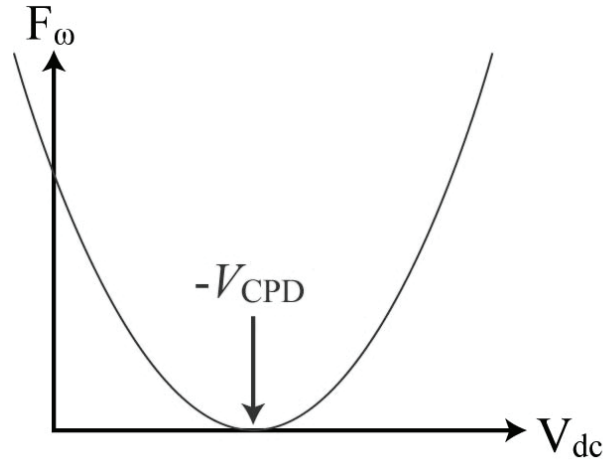


図2.8  $F_\omega$ と $V_{CPD}$ の関係

$F_\omega$ は直流電圧に対し、放物線上に変化し、その極小値をとる電圧が $-V_{CPD}$ に一致する。

と書くことができる。式(2.24)の右辺第1項は直流成分、第2項は周波数 $\omega_{ac}$ 成分、第3項は周波数 $2\omega_{ac}$ 成分となっている。この中で、第2項には $V_{CPD}$ の情報が含まれている。すなわち、右辺第2項を $F_\omega$ とすると、

$$F_\omega = -\frac{\partial C}{\partial z} V_{ac} (V_{dc} + V_{CPD}) \cos \omega_{ac} t \quad (2.25)$$

となる。接触電位差 $V_{CPD}$ と直流電圧 $V_{dc}$ が一致する、すなわち $V_{dc} = -V_{CPD}$ を満たすとき、 $F_\omega = 0$ となる。逆に $F_\omega = 0$ になるように $V_{dc}$ を調整すると、 $V_{dc} = -V_{CPD}$ となり、接触電位差は直流電圧の逆の符号にしたものと一致するのである。図2.8の様に $F_\omega$ は直流電圧に対し、放物線上に変化することが知られている。従ってロックインアンプにより $\omega_{ac}$ の成分を検出し、 $F_\omega$ の項が0になるように、 $V_{dc}$ を変化させて接触電位差 $V_{CPD}$ を得ることとなる。

接触電位差 $V_{CPD}$ の物理的な意味は次のように考えることができる。図2.9に試料とカ

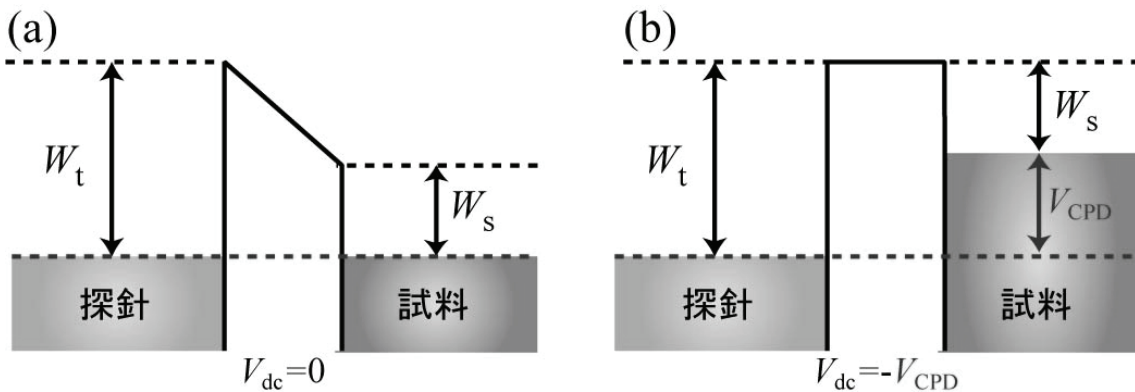


図2.9  $V_{CPD}$ の物理的な意味

(a)には直流電圧が印加されていない。(b)では $V_{dc} = -V_{CPD}$ の電圧が印加されている。

ンチレバーのバンドダイアグラムを示す．図2.9(a)の様に直流電圧が印加されていない場合には，探針とカンチレバーの仕事関数差により，真空層のポテンシャルは一定でなく，探針とカンチレバーの距離によって変化する．図2.9(b)の様に， $V_{de} = -V_{CPD}$ となる直流電圧をかけた場合には，探針とカンチレバーの間のポテンシャルは一定になる．すなわち， $V_{CPD}$ は $W_t$ と $W_s$ の差に一致するのである．

## 2.5 LBH計測とKFM計測

ところで、既に述べたようにLBH計測も近似的に表面ポテンシャル分布を計測することが可能である。ここで両者の違いについてまとめておきたい。図2.10は両者の測定時のバンドダイアグラムである。どちらもポテンシャルの形を台形で近似している。LBHの計測している対象は探針-試料間のトンネル障壁である。LBH計測では、探針の仕事関数が同じであっても、バイアス電圧によって、LBHの値は異なる。一方、KFMの計測している対象は試料と探針の仕事関数の差と一致する接触電位差である。KFM計測では、LBH計測と異なり、探針の仕事関数が同じであるならば、ある場所での $V_{CPD}$ はある特定の値に常に定まる。

先の節で述べたような式で $\phi$ と $V_{CPD}$ は定義される。そして、 $\phi$ と $V_{CPD}$ はある場所でのポテンシャルに対し、同様の傾向を示すと考えられる。例えば、ある場所が負に帯電していれば、 $\phi$ も $V_{CPD}$ も共に上昇し、ある場所が正に帯電していれば共に低下すると考えられる。しかしながら、両者の間には直接的な関係が無く、式で結びつけることはできない。そこで、 $\phi$ と $V_{CPD}$ の変化に注目する。つまり、ある表面に原子が吸着していたと仮定し、清浄な場所とその原子のある場所での $\phi$ や $V_{CPD}$ の差、 $\Delta\phi$ や $\Delta V_{CPD}$ のことである。この場合、LBHのバイアス電圧の影響が無くなると考えられ、 $\Delta\phi$ や $\Delta V_{CPD}$ は次の関係を持つと考えられる。

$$\Delta\phi = \frac{1}{2} \Delta V_{CPD} \quad (2.26)$$

従って、 $\Delta\phi$ や $\Delta V_{CPD}$ に注目すると、両者は比較を行うことが可能になる。ただし、LBHは真の仕事関数ではなく見かけの仕事関数であり、またKFMのコンデンサーモデルも完全な平面間でない。従って式(2.26)はあくまでも近似式であるといえる。

本研究では、STM-LBHを中心に、AFM-KFMの測定も補足的に行い、半導体中に存

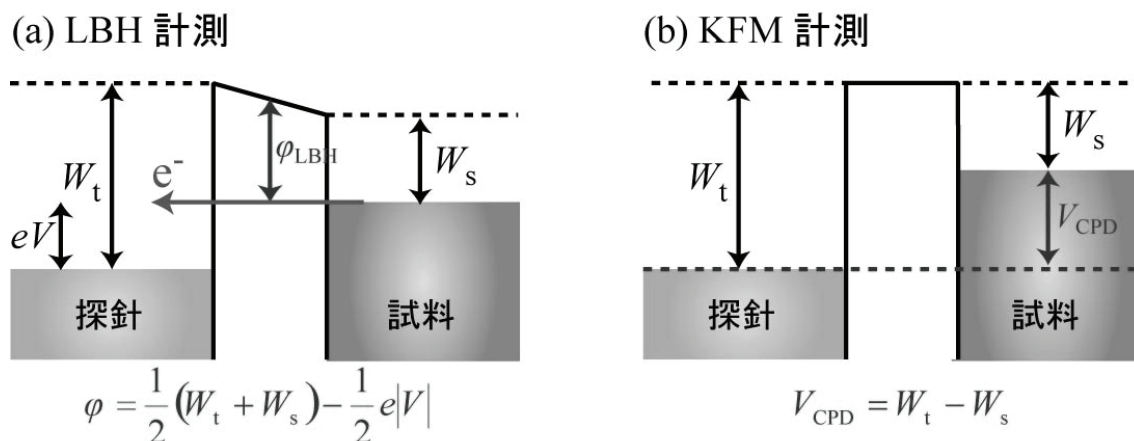


図2.10 LBH計測とKFM計測の違い

(a):LBH計測, 求められる $\phi$ はバイアス電圧に対し依存性を持つ. (b):KFM計測, 求められる $V_{CPD}$ は唯一の値に定まる.

在するドーパント原子の静電ポテンシャルの計測を試みる.

## 参考文献

- [1] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57-59 (1961).
- [2] C. J. Chen, Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, Oxford university press, 1993.
- [3] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998-2001 (1983).
- [4] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805-813 (1985).
- [5] L. Olesen, M. Brandbyge, M. R. Sorensen, K. W. Jacobsen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher, Phys. Rev. Lett. **76**, 1485-1488 (1996).
- [6] J. G. Simmons, J. Appl. Phys. **34**, 1793-1803 (1963).
- [7] Y. Hasegawa, J. F. Jia, K. Inoue, A. Sakai, and T. Sakurai, Surf. Sci. **386**, 328-334 (1997).
- [8] R. Schuster, J. V. Barth, J. Wintterlin, R. J. Behm, and G. Ertl, Ultramicroscopy **42**, 533-540 (1992).
- [9] H. Totsuka, Y. Gohda, S. Furuya, and S. Watanabe, Phys. Rev. B **70**, 155405 (2004).
- [10] T. Eguchi and Y. Hasegawa, Phys. Rev. Lett. **89**, 266105 (2002).





## 第3章 従来のSTMによるドーパント観察

### 3.1 GaAsの基本特性

#### 3.1.1 バルクGaAsの諸特性

GaAsはIII-V族半導体を代表する半導体であり、同数のガリウム原子及びヒ素原子から構成され、その結晶構造はセン亜鉛鉱型構造(zinc-blende structure)である。GaAsの諸特性を次の表3.1に示す(データは[1]より引用)。比較のため、代表的な半導体であるSiの特性も同時に示した。GaAsの電気的特性のうち注目すべきは、GaAsの電子移動度がSiと比べて30倍近く高いという点である。電子移動度の速さを活かして、ヘテロ構造を利用した高電子移動度トランジスタ(HEMT)やヘテロ接合バイポーラトランジスタ(HBT)等の、高速高周波数デバイスにGaAsが応用されている。また、GaAsは直接遷移型の半導体であり、そのバンドギャップは波長に換算すると約0.9 $\mu\text{m}$ となる。これらの理由から赤色光から赤外光までの発光ダイオード(LED)や半導体レーザー(LD)にGaAsが使用されている。しかしながら、デバイス製造プロセス全体を見た場合、GaAsはSiと比べていくつかの欠点を有している。例えばGa原子とAs原子がイオン性を有するために、ウェハの高純度化が非常に困難である。このため、現在Siのウェハでは直径30cmのものが実用化されているが、GaAsではその半分の15cmにとどまっている。これは、GaAsでは欠陥が

特性	GaAs	Si
原子密度 (Atom/cm <sup>3</sup> )	4.42 $\times 10^{22}$	5.02 $\times 10^{22}$
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	5.317	2.329
比誘電率 $\epsilon_r$	12.4	11.9
伝導帯の有効状態密度 $N_c$ (cm <sup>-3</sup> )	4.7 $\times 10^{17}$	2.86 $\times 10^{19}$
価電子帯の有効状態密度 $N_v$ (cm <sup>-3</sup> )	7.0 $\times 10^{18}$	2.66 $\times 10^{18}$
有効質量 電子 $m_n/m_0$	0.063	0.26
正孔 $m_h/m_0$	0.57	0.69
電子親和力 $\chi$ (V)	4.07	4.05
エネルギーギャップ <sup>o</sup> $E_g$ (eV)	1.42	1.12
真性キャリア密度 $n_i$ (cm <sup>-3</sup> )	2.25 $\times 10^6$	9.65 $\times 10^9$
比抵抗 $\rho$ ( $\Omega$ cm)	2.9 $\times 10^8$	3.3 $\times 10^5$
格子定数 $a_0$ (nm)	0.5653	0.5431
融点 $T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	1240	1412
小数キャリア寿命 $\tau$ (s)	$\sim 10^{-8}$	3 $\times 10^{-2}$
移動度 電子 $\mu_n$ (cm <sup>2</sup> /V $\cdot$ K)	9200	1450
正孔 $\mu_p$ (cm <sup>2</sup> /V $\cdot$ K)	320	505

表3.1 GaAsとSiの諸特性 [1]より引用

Siよりも生じやすいので、ウェハの大きさを大きくすると更に欠陥が増え、ウェハの質が低下するためである。このため、Siと比べると、GaAsの製造コストは非常に高くなり、現在のところGaAsの用途は上記のような高周波デバイス向けの用途に限られている。

### 3.1.2 GaAs(110)表面

GaAsの(110)面は容易劈開面であり、適切に劈開を行うと数 $\mu\text{m}$ の領域にわたって原子ステップが存在しないような極めて平坦な表面を得ることができる[2]。図3.1にGaAs(110)のモデル図を示す。図から明らかなようにGaAs(110)表面には同数のGa原子とAs原子が存在する。このため、表面は非極性である。他の多くの半導体清浄表面と異なり、GaAs(110)では長周期構造があらわれず、その表面の周期は $1\times 1$ 構造を保持している。しかしながら、詳しくみると表面原子はいわゆるbacklingによる表面再構成を起こしており緩和している。従って、GaAs(110)の実際の構造は、理想表面と比べると、As原子が真空側へ突出し、結果として緩和の無い理想表面では表面に水平なGa原子とAs原子の間のボンドが $30^\circ$ 程度傾く結果となる。

この原因についてもう少し詳しく見ていく。図3.2にバンドダイアグラムを示す。GaAs(110)の最表面のGa原子とAs原子は真空方向に向けて $sp^3$ のDB(dangling bond)を伸ばしている。この $sp^3$ のDBの状態は、電荷の移動などが無ければ、図3.2(a)の様にバンドギャップの中心付近に状態を作る。しかしながら、この状態はエネルギー的には非常に不安定である。このため、エネルギーを安定化させるため、電荷は電気陰性度の小さいGa原子(カチオン原子)から、電気陰性度の高いAs原子(アニオン原子)に移動する。この結果図3.2(b)の様に、 $sp^3$ の状態は $sp^2$ 的なDB状態とp的なDB状態に分裂し安定

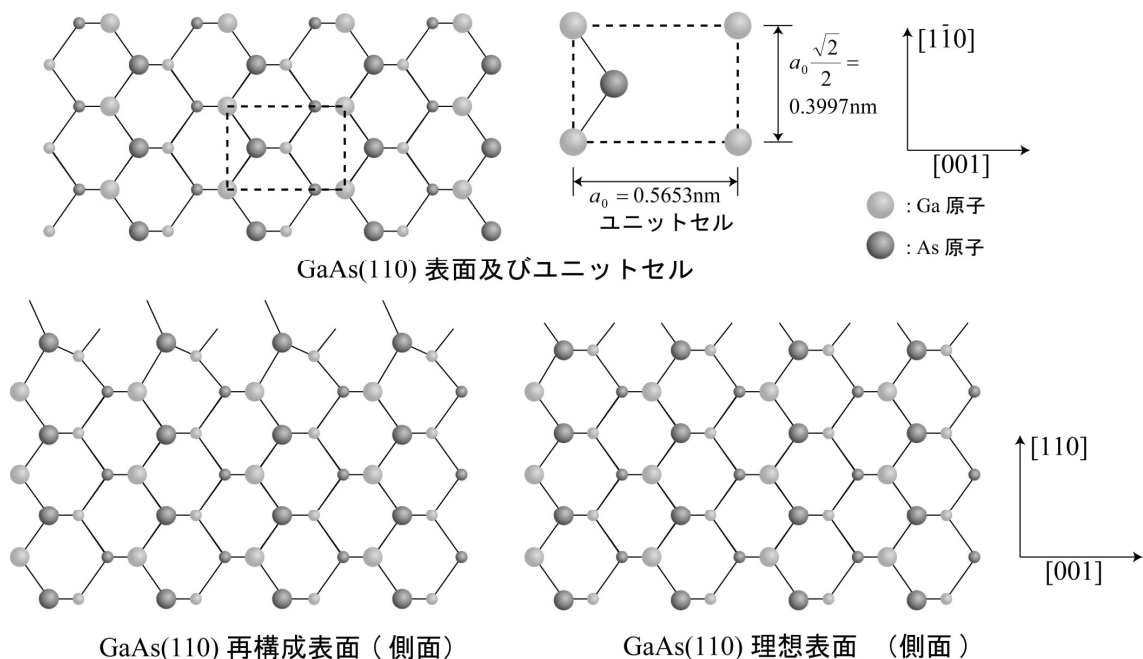


図3.1 GaAs(110)面のモデル図

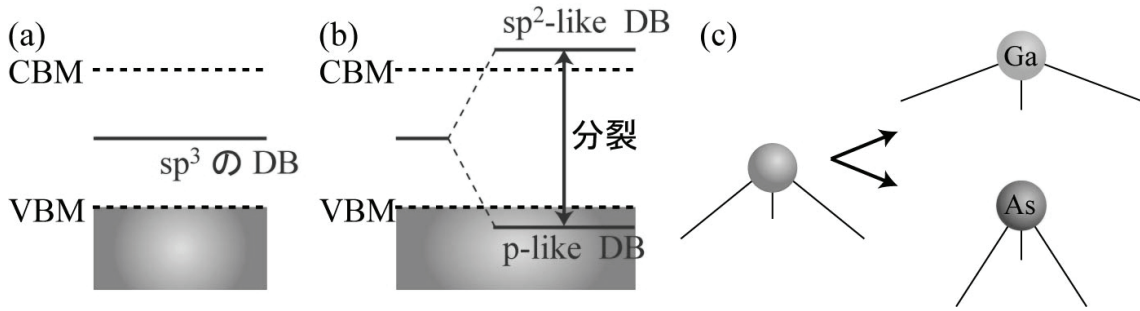


図3.2  $sp^3$ 状態の分裂

$sp^3$ のDangling Bond(DB)はVBMとCBMの中間付近に状態を作る(a).  $sp^3$ のDBは不安定であるので、電荷移動に伴い、状態は分裂する(b). 電荷移動の結果、Asはp軌道的なDBとなり、 $sp^3$ よりも凸になり、Gaは $sp^2$ 軌道的なDBとなり、 $sp^3$ よりも平らになる(c).

化する. GaAsではこの分裂の幅が大きく、表面状態がバルク状態の射影域に入ってしまうため、バンドギャップ中に状態が無くなるのである. このことは、他のIII-V族半導体のカチオン原子とアニオン原子に関しても同様に考えることが可能である. また、分裂の幅が小さく、バンドギャップ内に表面状態が残る表面も存在する. 例えば、Si(100)- $2\times 1$ やSi(111)- $2\times 1$ 等ではDB状態の分裂の幅が小さいため、バンドギャップ内に表面状態が残ることが知られている. また、Ga原子が $sp^2$ 的なDB状態を持つため、図3.2(c)の様に、 $sp^3$ よりも平らになり、一方As原子はp的なDB状態を持つために、 $sp^3$ よりも凸になるのである. 従って、電荷移動により、バンドギャップ内から表面状態が無くなり、As原子がより突出した構造となるのである.

バンドギャップ内に表面状態が無いことはFeenstraら[3]によるSTS測定の結果から

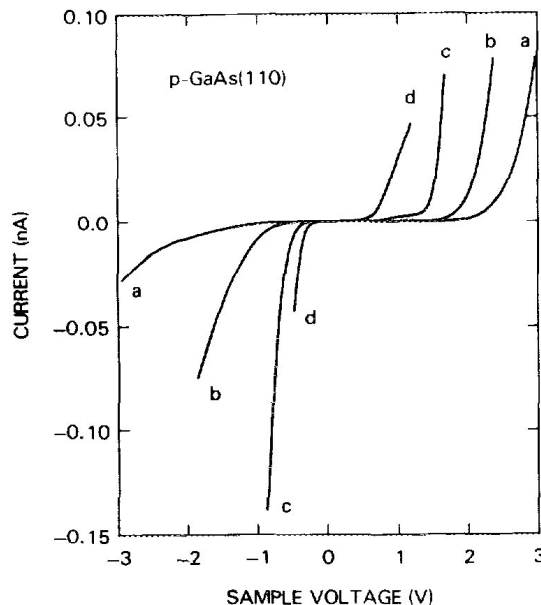


図3.3 p型GaAs(110)のSTS測定

p型のGaAs(110)表面でSTMを用いて計測したI-V特性の結果である. a-dはaを基準としたときの探針-試料間の距離の違いを表している. a:0nm, b:-0.12nm, c:-0.32nm, d:-0.48nm. [3]より引用

も見て取れる. この結果を図3.3に示す. これはp型GaAs(110)の測定の結果であり, a~dはaを基準として距離を変えたSTSである. この結果より, I-V特性において, いずれの距離においてもI-V曲線は電流が流れない領域, つまりバンドギャップの存在を示し, そのギャップ中にも状態が無いことが分かる. 表面が半導体的であるために表面状態の影響を受けずに, STMによりドーパント原子を観察することが可能になるが, 詳細は後に述べる. その一方で電界が内部に侵入してバンドの湾曲を引き起こすため, LBHの解釈は通常の場合よりも非常に複雑なものとなる.

以上述べたように, GaAs(110)は比較的簡便に超高真空中で劈開することにより表面を作成できる. このため, 清浄化のための熱処理を行う必要が無く, ドーパント原子が拡散してしまふ心配が無い. また, 表面の欠陥も非常に少なく, 欠陥により表面の電子状態が変化する可能性も非常に小さい. さらに表面が半導体的であるため, STMを用いてドーパント原子も観察することが可能である. 従って, GaAs(110)はSTM-LBHによるドーパント観察の試料としては最も理想的な表面であるといえる. そこで, 本研究ではこのGaAs(110)を中心にIII-V属半導体の(110)表面のSTM-LBH観察を行い, 研究を中心に行い, LBHがドーパント原子をどのように捉えることができるのか調べることにする.

## 3.2 GaAs(110)のSTM観察

### 3.2.1 GaAs(110)清浄表面のSTM観察

GaAs(110)清浄表面のSTM観察は、1987年にFeenstraら[2]によって行われた。彼らの実験ではSTMの試料側のバイアス電圧を正にすることによりGa原子列が、また負にすることによりAs原子列が観察できることが示されている。この結果を図3.4に示す。この例より、試料に印加したバイアス電圧の極性を変えることにより、輝点の中心がずれていることが分かる。すなわち、正のバイアス電圧(a)ではGa原子がイメージされ、負のバイアス電圧(b)ではAs原子がイメージされていることが分かる。また、これらの例では明るくイメージされている領域(局所状態密度の大きい領域)が[110]方向に走っている様子も分かる。正のバイアス電圧でGa原子が、負のバイアス電圧でAs原子がイメージされることは、先のバンド図に見られるように、Gaの表面状態が伝導帯側に、Asの表面状態が価電子帯側にあることと定性的に一致している。

しかしながら、GaAs(110)のSTM像は上述のようにイメージされる原子サイトの変化だけでなく、その詳細もバイアス電圧に対し依存していることが知られている。従って、STM像のより詳細な解釈には、単純なDB状態の分裂よりも更に詳細に表面電子状態の性質を考える必要がある。III-V族半導体の表面状態に関しては、理論的にも実験的にも多くの研究がなされており、4つの主要な状態が存在することが知られている。これらはそれぞれ、Anion4, Anion5, Cation3, Cation4 (以下A4, A5, C3, C4と表す)と名付けられている[4-6]。Ebertら[5]によれば、図3.5に示すInP(110)の場合には、VBMを0eVとすると、A5は0eV~-0.95eV, A4は-0.95eV~-1.77eV, C3は0eV~+2.27eV, C4は+2.27eV~+2.81eVの領域に存在していることが知られている。図3.5の結果は

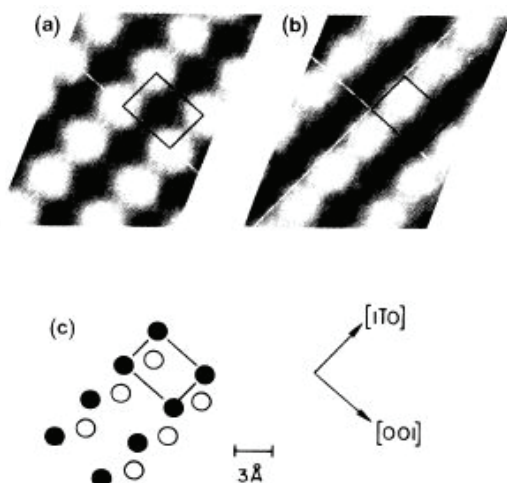


図3.4 FeentraらによるGaAs(110)のSTM観察

(a):  $V_{\text{sample}} = +1.9\text{V}$ の正のバイアス電圧をかけた際のSTM像。Ga原子列が、イメージされている。(b):  $V_{\text{sample}} = -1.9\text{V}$ の負のバイアス電圧をかけた際のSTM像。As原子列イメージされている。(c): GaAs(110)表面のモデル図。黒丸はGa原子に相当し、白丸はAs原子に相当する。(a)~(c)の黒い四角はGaAs(110)表面のユニットセルを表す。 [2]より引用



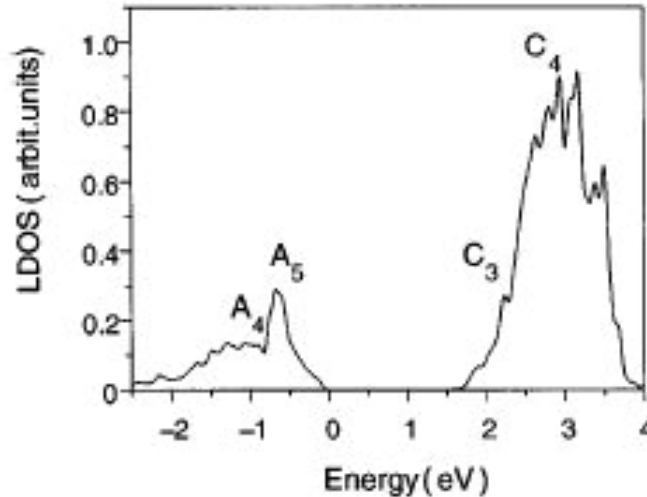


図3.5 InP(110)表面のLDOSの計算結果

図中のA<sub>4</sub>, A<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>は表面状態が存在するエネルギーを表している。 [5]より引用

InP(110)のものであるが、定性的にはGaAs(110)等の他のIII-V族半導体(110)面にも当てはまる。これらの状態のうち、A<sub>5</sub>及びA<sub>4</sub>はアニオン原子に局在し、その状態の波動関数は $[\bar{1}10]$ 方向に伸びている。そのため、STM像では $[\bar{1}10]$ 方向の列として観察できる。このA<sub>5</sub>はDBの状態であり、A<sub>4</sub>はback bondの状態である[6]。一方、C<sub>3</sub>状態はカチオン原子に局在しており、その高密度領域は $[001]$ 方向に伸びている。また、この状態は、Ga原子の空のDB状態に由来しており、 $p_z$ 的な性質を有している[6]。従って、STM像では $[001]$ 方向の列として観察される。C<sub>4</sub>状態はカチオン原子、アニオン原子の両方に状態を持っている。そのため、この状態のSTM像は表面最近接のアニオン原子とカチオン原子を結ぶジグザグな列になる。しかしながら、アニオン原子の状態は、カチオン原子の状態よりも表面から外に向かって速く減衰する。このためSTM探針の位置では、カチオン原子の状態のみが検出され、STMではカチオン原子のみがイメージされる。C<sub>4</sub>状態は $[001]$ 方向にはあまり拡がりを持っていないため、STMでは $[\bar{1}10]$ 方向に伸びている像として観察される[6]。またSTMのバイアス電圧が表面状態2つのエネルギーの間にある場合には2つの表面状態の像が重ねてイメージされるのである。

### 3.2.2 GaAs(110)のドーパント原子のSTM観察

STMによるドーパント原子の観察は、1993年にJohnsonら[7]によって最初に行われた。この実験はGaAs(110)を実験対象に用いて室温で行われ、GaAs中のZn原子およびBe原子のSTM像が得られている。その翌年にはGaAs中の同じくドーパントであるSi原子のSTM像が得られている[8]。彼らの実験では、GaAs(110)中のSi原子は明るい円形にイメージされ、Zn原子は三角形にイメージされることが示されている。また、ドーパントのSTM像の高さはドーパントの存在する深さと直線関係にあり、5~6層程度の深さに存在するドーパント原子が

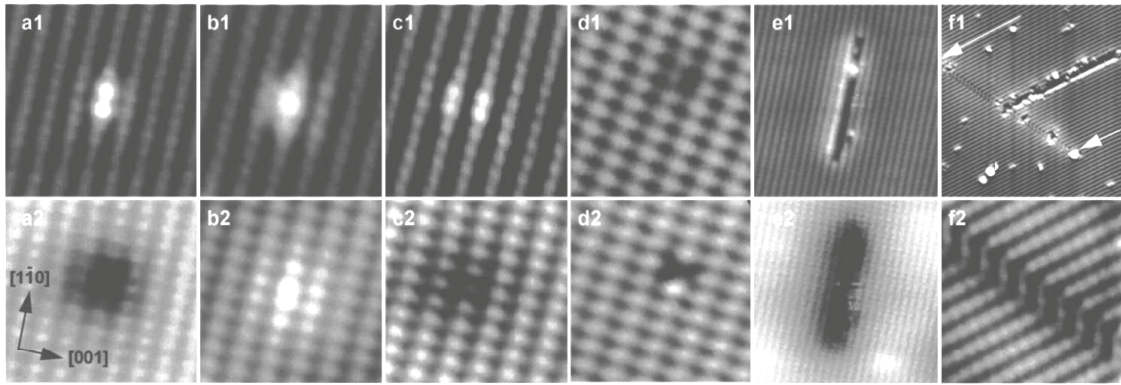


図3.6 SiをドープしたGaAs(110)のドーパント原子及び欠陥のSTM像

図中において、明るくあるいは暗くイメージされているものがドーパント原子あるいは欠陥に相当する． a:表面のGa空孔のSTM像, b:Si<sub>As</sub>アクセプタのSTM像, c:Si<sub>Ga</sub>ドナーのSTM像, d:Si<sub>Ga</sub>-Ga空孔複合体のSTM像, e:SiクラスターのSTM像, f:積層欠陥のSTM像を表す． 上段のa1~e1はバイアス電圧が負の場合のSTM像(占有状態像), 下段のa2~e2はバイアス電圧が正の場合のSTM像(非占有状態像)． f1, f2はどちらも占有状態のSTM像． [9]より引用

観察できることが明らかにされている． この後も、ドーパント原子を観察するSTM実験が様々なグループによって行われている[9-19]．

図3.6にDomkeら[9]がn型のGaAs(110)のドナー原子およびその他の欠陥をSTMによって観察した結果を示す． n型のGaAs(110)のドナー原子は、占有状態像では明るい円形にイメージされる(図3.6(c1))が、非占有状態像では暗く(図3.6(c2))イメージされていることが分かる． また、この他4Kでの実験では、n型GaAsのSiのドーパント原子の周辺にフリーデル振動

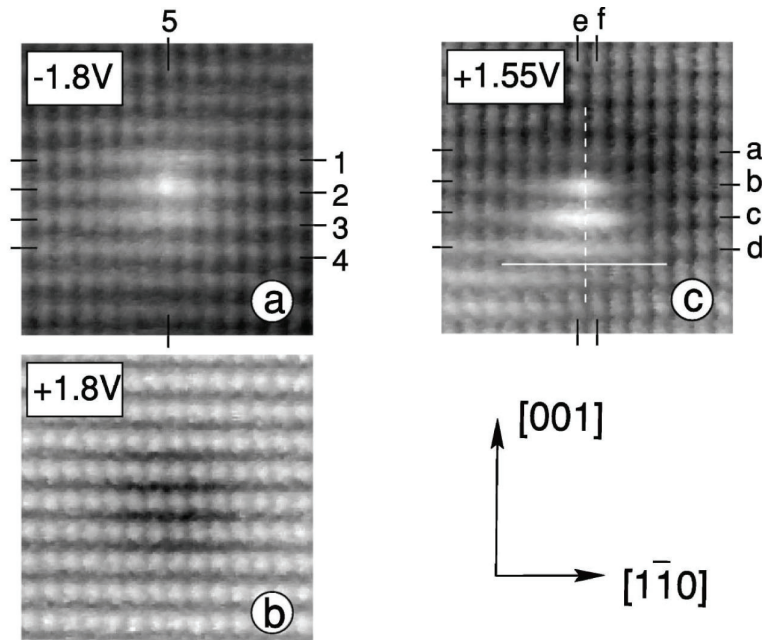


図3.7 p型GaAs(110)のアクセプタ原子のSTM像

全て、同一の場所で得られたSTM像であり、バイアス電圧のみ異なる．

a:  $V_{\text{sample}} = -1.8\text{V}$ , b:  $V_{\text{sample}} = +1.8\text{V}$ , c:  $V_{\text{sample}} = +1.55\text{V}$ である． なお実験は4Kで行われている． [10]より引用

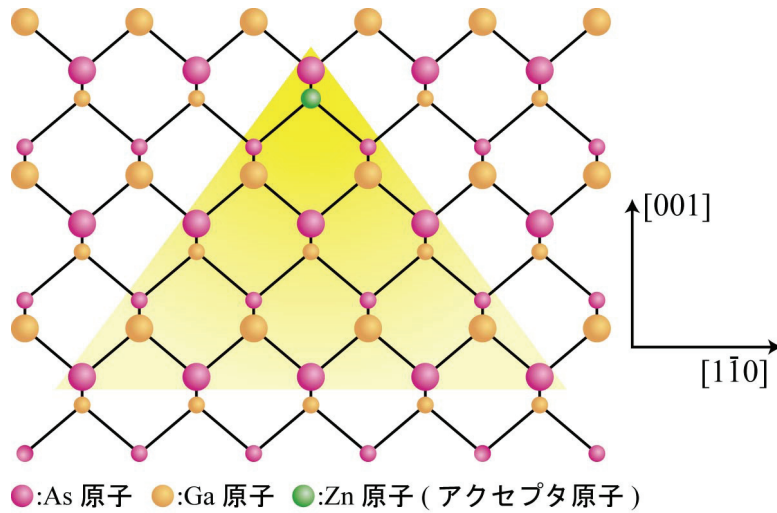


図3.8 三角形にイメージされるときモデル図  
 緑の原子がアクセプタに相当するZn, オレンジの原子がGa, ピンクの原子がAsをそれぞれ表す. 球の大きさは深さに対応している. 三角形はSTM像でイメージされるアクセプタ原子の形状を表している.

が観察されている[18].

一方, p型のGaAs(110)のアクセプタ原子のSTM像はn型GaAs(110)のドナー原子のものとは異なる特徴を示す. n型のドナー原子との最大の違いは, 特定の電圧においてドーパントの形が三角形にイメージされる点である. バイアス電圧を変化させて観察したGaAs(110)のアクセプタのSTM像を図3.7に示す[10]. この図より, バイアス電圧(以下 $V_{\text{sample}}$ と表す. また特に断りが無い限りバイアス電圧は試料に加えられたバイアスを示している)が+1.55Vの時(c), アクセプタ原子は三角形にイメージされ, それよりも少し大きな電圧の $V_{\text{sample}}=+1.8\text{V}$ になると(b), アクセプタ原子は暗い円形にイメージされていることが分かる. 一方, 負のバイアス電圧の $V_{\text{sample}}=-1.8\text{V}$ では(a), アクセプタ原子は明るい円形にイメージされている様子が分かる. ドーパントサイトが円形にイメージされる場合, ドーパント原子はその中心に存在している. ところで図3.7に示したSTM像は全て全く同じ領域に対するものである. 従って, バイアス電圧-1.8VのSTM像と+1.55Vでのものを比較すると, アクセプタが三角形にイメージされる場合, ドーパント原子自体は三角形の中心ではなく頂点の一つに存在していることが分かる. この状況をモデル図で表すと図3.8のようになる.

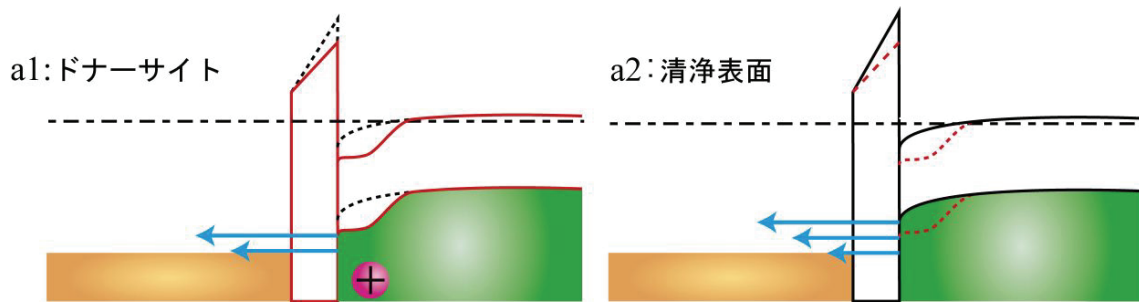
このようなドーパントのSTM像とそのバイアス電圧依存性を理解するために, ここでドーパントのSTMによるイメージング機構について触れておくことにする. 従来, ドーパントのSTM像におけるコントラストは定性的には帯電したドーパント原子による局所バンドベンディングを考慮することにより理解されてきた. Zn等のドーパント原子は室温ではキャリアを放出してイオン化し電荷を持っているため, 周囲の1電子ポテンシャルを変化させて, 局所的なバンドベンディングを引き起こす. 図3.9はn型, p型それぞれの半導体試料にバイアス電圧を加えた場合のバンドベンディングがどのようなものになるのか, 清浄表面と表面化にドーパントがある場合についてそれぞれ模式的に示したものである,

まずn型半導体の場合を考える(図3.9aおよびb). n型半導体中のドナーは正に帯電して

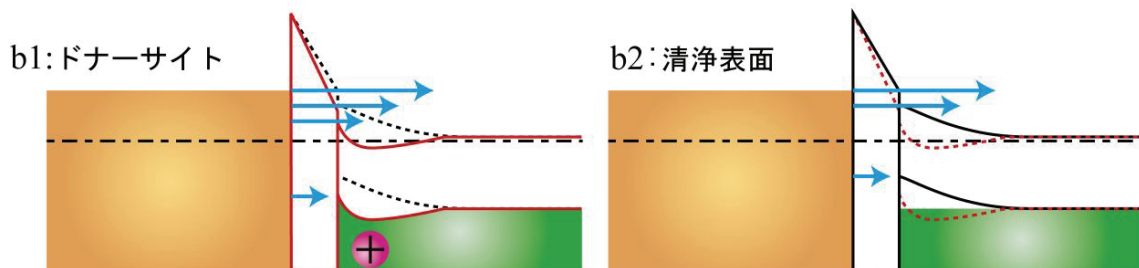


いるため、周囲のポテンシャルを低下させ、結果として局所的な下向きのバンドベンディングを誘起すると考えられる。試料に負のバイアス電圧が加えられている場合、試料表面近傍では探針の影響によってバンドは下方へ曲げられる(図3.9a)。この場合、電子は半導体の価電子帯から、探針の空の状態にトンネリングする。ドナー原子が存在する場所(a1)では、清浄表面(a2)と比べると、試料のVBMと探針のフェルミレベルの差は小さくなる。このため、ドナーサイトでは、トンネル電子に対するエネルギーの窓が小さくなり、トンネルできる探針側の空の状態の総数は清浄表面の場合よりも減少する。この結果、ドナーサイトでは清浄表面よりもトンネル電流は流れにくくなり、STM像ではドナーサイトは暗くイメージされる。正のバイアス電圧が加えられている場合、バンドは上方へ曲げられる(図3.9b)。このとき、電子は探針の満たされた状態から、主に半導体の伝導帯へとトンネリングする。ドナー原子が存在する場所(b1)では、清浄表面(b2)よりもCBMが押し下げられて、探針のフェルミレベルの差が大きくなる。このため、ドナーサイトでは、探針の満たされた状態から伝導帯へとトンネリングできる電子の数が、清浄表面の場合よりも増加する。この結果、ドナーサイトでは清浄表面よりもトンネル電流は流れやすくなり、STM像ではドナーサイトは明るくイメージされる。

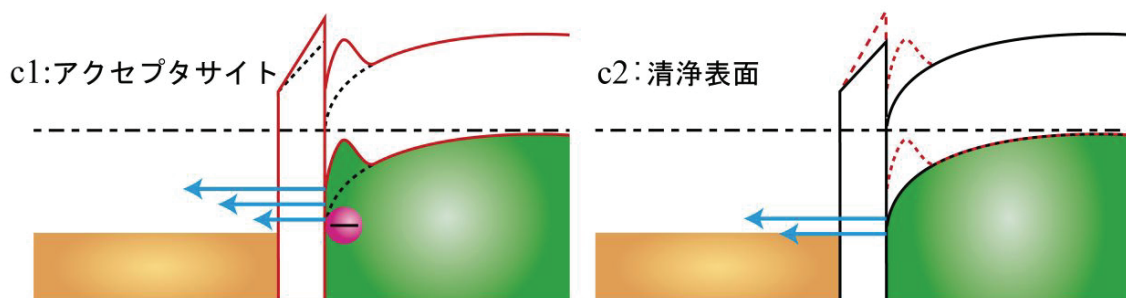
一方、p型の半導体ではトンネリングの状況はn型とは逆になる。つまり、負のバイアス電圧が加えられている場合にはアクセプタサイトはSTMにより、明るくイメージされ、正のバイアス電圧が加えられている場合にはアクセプタサイトはSTMにより暗くイメージされる。再び図3.9を用いてイメージの機構の説明を行う。まず、アクセプタ原子が存在する場所では、アクセプタのポテンシャルの影響を受け、バンドは局所的に上方に曲がる。p型の半導体に負のバイアス電圧が加えられている場合を考える(図3.9c)。この場合、バンドは下方に曲がり、電子は半導体の価電子帯から、探針の空の状態にトンネリングする。アクセプタ原子が存在する場所(c1)では、清浄表面(c2)と比べると、VBMと探針のフェルミレベルの差は大きくなる。このため、アクセプタサイトでは、トンネルできる探針側の空の状態の数は、清浄表面よりも増加する。この結果、アクセプタサイトでは清浄表面よりもトンネル電流は流れやすくなり、STM像ではアクセプタサイトは明るくイメージされる。続いて、p型半導体に正のバイアス電圧がかけられている場合を考える(図3.8d)。このとき、バンドは上方に曲げられ、電子は探針の満たされた状態から、主に伝導帯へとトンネリングする。このため、アクセプタ原子が存在する場所(d1)では清浄表面(d1)よりもCBMと探針のフェルミレベルの差は小さくなる。このため、アクセプタサイトでは探針の満たされた状態から伝導帯へとトンネリングできる電子の数が、清浄表面の場合よりも減少する。この結果、アクセプタサイトでは清浄表面よりもトンネル電流が流れやすくなり、STM像ではアクセプタサイトは暗くイメージされる。



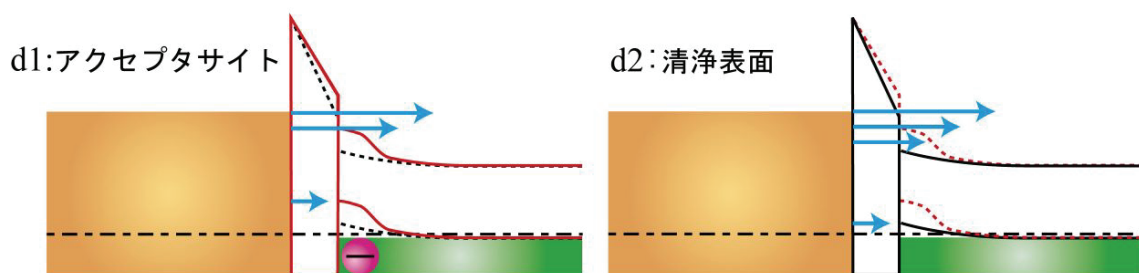
n型半導体に負のバイアス電圧を加えた時のバンドベンディング



n型半導体に正のバイアス電圧を加えた時のバンドベンディング



p型半導体に負のバイアス電圧を加えた時のバンドベンディング



p型半導体に正のバイアス電圧を加えた時のバンドベンディング

図3.9 半導体のバンドベンディングの模式図

aとbはn型半導体，cとdはp型半導体である．また，aとcには正のバイアス電圧が，bとdには負のバイアス電圧が加わっている．1はドーパント原子が存在する表面であり，2はドーパント原子がない，清浄な表面である．赤線はドーパント原子がある場所のバンド，黒線は清浄表面のバンドを表す．2重破線は半導体のフェルミレベルを表す．

このような，定性的な説明はn型半導体のドナー原子のSTM像におけるコントラストとそのバ

イアス依存性をよく説明する. しかしながら, p型半導体のアクセプタ原子ではこのような局所バンドベンディングでは説明できないSTM像が得られている. これは先ほど図3.7で示した, 特定の正のバイアス電圧で観測される三角形のイメージである. ドーパントの作る局所的なバンドベンディングは基本的にドーパントの周りに等方的に起きると予想されるが, 図3.7ではドーパントは三角形にイメージされ, さらにドーパントの中心は三角形の頂点の一つに位置しており, 非常に非対称な像となっている. この原因はいくつかのグループによって説明がなされている. Mahieuら[11]によれば, この原因はアクセプタ原子に局在した状態の波動関数を見ているのであると主張している. また, Lothら[13]はイオン化したアクセプタ原子によって, 2重の障壁が形成され, 共鳴トンネルが起こるためであると主張している. このように, 三角形にイメージされる原因は確定していない. いずれにしても, 条件によってはドーパントのSTM像をドーパントの作る局所的なバンドベンディングだけでは説明できないことは明らかであり, LBHの解釈においてもこの点を留意する必要がある. なお, 最近の計算機の能力の向上あるいは大きな系に適用可能なアルゴリズムの開発によって, ドーパントの周囲1nm程度の電子状態を正確に評価した上で, STM像を評価することも不可能ではない状況が生まれつつあるが, 現在のところ, 三角形にイメージされるアクセプタ原子に対するこのような計算は報告されていない.

GaAs中の不純物原子のSTM像が不純物原子の回りの波動関数に関連していると考えられている例としては, Mnの例を挙げることができよう[20]. 図3.10にMnのドーパントのSTM像を示す. (a)の負のバイアス電圧では, 通常アクセプタ原子と同様に明るく円形にイメージされている. しかしながら, Mn原子は正のバイアス電圧では, 2つの三角形頂点が合わさったような, X字型にイメージされている. ドーパント原子がこのようにイメージされる原因は, アクセプタ原子の基底状態を見ているためであ

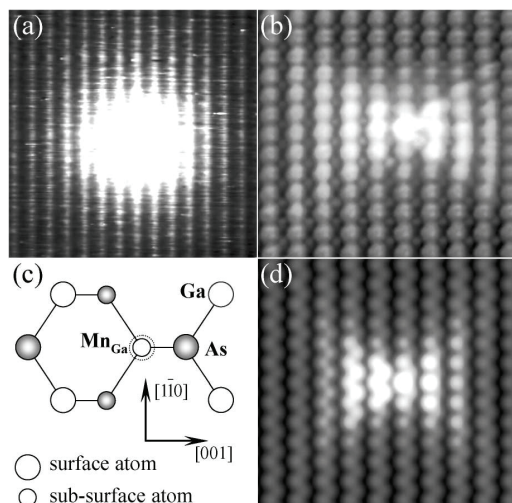


図3.10 GaAs中のMn原子のSTM像

(a):  $V_{\text{sample}} = -0.7\text{V}$ でのSTM像, (b):  $V_{\text{sample}} = +0.6\text{V}$ でのSTM像, (c):モデル図, (d):シミュレーションによるMn原子のSTM像. [20]より引用

ると説明されている．また，このMnドーパント原子にひずみを与えることにより，図3.10(b)のようなX字型のドーパント原子がS字型に変化することも報告されている [17]．



### 3.3 GaAs(110)以外のIII-V族半導体(110)面のSTM観察

他のIII-V族半導体であるInPやGaSbもGaAs同様に、(110)面が容易劈開面である。また(110)劈開面はGaAs(110)とほぼ同様の再構成表面となる。図3.11にInP(110)のSTM観察の例を示す[5]。これらの結果より、III-V族半導体の(110)面では、原子の種類が異なるものであっても、STMイメージ自体には大きな違いが無いことが分かる。

続いて、STMによるドーパント原子の観察例を示す。InP(110)では、STMによるドーパント原子の観察を行った論文がいくつか報告されている[10,21,22]。InP(110)表面下のドーパント原子のSTM観察の1例を図3.12に示す[10]。ドーパント原子はZn原子であり、実験は4Kで行われている。バイアス電圧が+1.6Vの場合、(d)のようにドーパント原子は三角形形状にイメージされている。バイアス電圧を+1.8Vに上昇させると、(c)に見られるようにドーパント原子がわずかに明るくイメージされるだけとなり、バイアス電圧が+2.0Vまで高くなった(b)の像では、ほとんどイメージされなくなることが分かる。さらに高バイアスの+2.2Vにおける(a)の像では、ドーパント原子が暗くイメージされるようになる。GaSb(110)においてドーパント原子を観察した報告例は存在していないが、GaAs(110)やInP(110)におけるドーパントの観察例と大きな違いは無いものと考えられる。

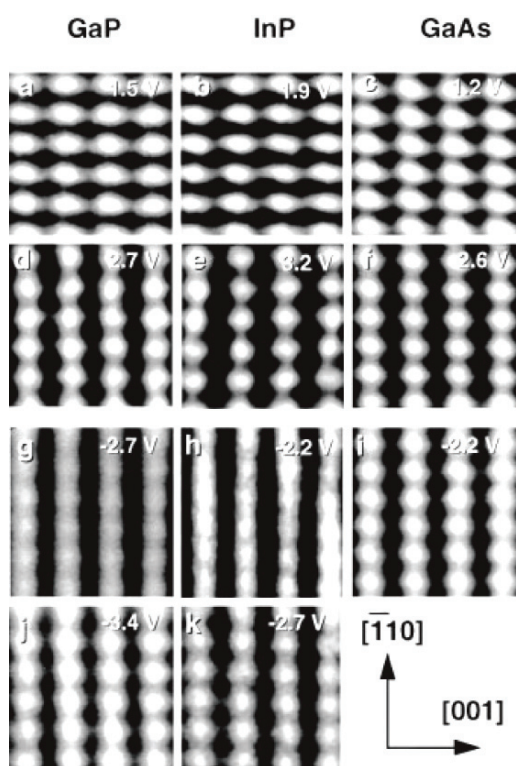


図3.11 GaAs, InP, GaPのSTM像  
[5]より引用

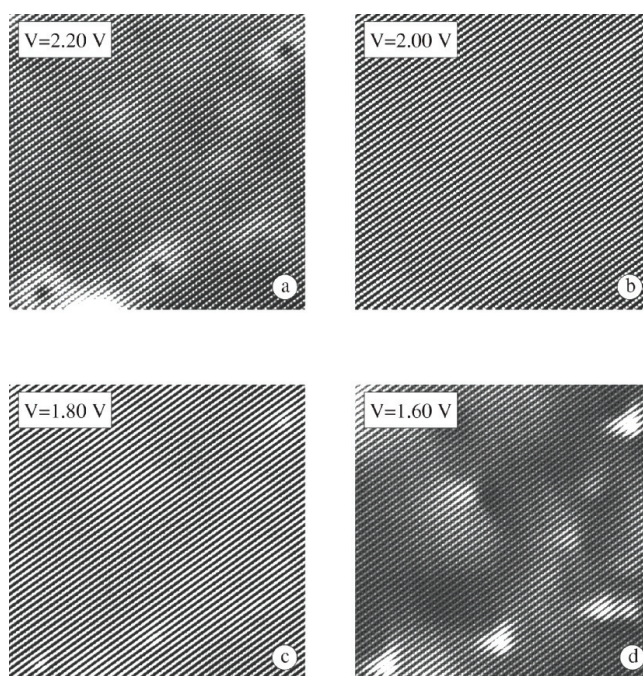


図3.12 InP(110)のZnドーパント原子のSTM観察  
[10]より引用

### 3.4 III-V属以外の半導体のドーパント原子のSTM観察

III-V属半導体以外の表面でも、STMによるドーパント原子の観察が報告されているので、ここで簡単に述べておく。

Si の 場 合 で は ，  $\text{Si}(001)\text{-}2\times 1$ [23,24] ，  $\text{Si}(111)\text{-}2\times 1$ [25,26] ，  $\text{H-Si}(001)$ [27,28] ，  $\text{H-Si}(111)$ [29-31]の各表面においてSTMによるドーパントの観察が報告されている。 $\text{Si}(001)\text{-}2\times 1$ は半導体的であるので理論的にはドーパントのSTM観察が可能な系である。しかしながら、この表面は欠陥、特にC型欠陥が非常に生成しやすい。この欠陥は表面準位をピン止めする効果があるので、欠陥の数を減らせばドーパントを観察できるが、この欠陥を減らすことは非常に困難である。従って、非常に産業的に重要な表面であるにもかかわらず、STMによるドーパント原子の観察の報告はわずかである[23,24]。これらの実験では、ドナー原子及びアクセプタ原子双方のSTM像がされている。

$\text{Si}(111)$ 表面で最も安定な再構成表面は $7\times 7$ 構造である。しかしながら、この表面ではバンドギャップ内に表面状態が存在するために、ドーパント原子をSTMにより観察することが不可能である。ところが、劈開によって作成される $\text{Si}(111)\text{-}2\times 1$ は半導体的であり、表面状態が存在するものの、ギャップが開いているためにドーパント原子をSTMにより観察することが可能である[25,26]。この表面でもドナー原子とアクセプタ原子の両方のSTM像が得られている。

$\text{H-Si}(001)$ は $\text{Si}(100)$ 表面のDBを水素原子により終端化した表面であり、 $2\times 1$ 構造をとる。水素原子による終端化の結果、バンドギャップ内から表面状態は消失し、STMでドーパント原子を観察することが可能となる[27,28]。この表面でもドナー、アクセプタの双方でSTM観察がなされている。なお、 $\text{H-Si}(100)$ の作成方法は試料を加熱しつつ超高真空中でクラックした水素原子を吹き付けることによって作成される。

$\text{H-Si}(111)$ は $\text{H-Si}(100)$ と同様に、 $\text{Si}(111)$ 表面のDBが水素原子により終端化された表面である。この表面は $1\times 1$ 構造をとる。また、やはり水素終端化によりバンドギャップ内に表面状態が無くドーパント原子が観察できる。この表面に関しては、我々も実験を行い実際にドーパント原子の観察に成功している[29,30]。また、他のグループによってもドーパントの観察結果が報告されている[31]。この表面でもまた、ドナーおよびアクセプタ双方でドーパント原子の観察が行われている。この表面の観察結果の1例は第1章に示されている[31]。 $\text{H-Si}(111)$ 表面は、 $\text{H-Si}(100)$ と作成方法が異なり、HFを用いたウェットエッチングにより作成される。

この他、II-VI族半導体である、 $\text{CdSe}$ や $\text{CdS}$ の $(10\bar{1}0)$ 面や $(11\bar{2}0)$ 面において、ドーパント原子のSTM観察が可能であることが示されている[32]。これらの面は $\text{GaAs}(110)$ 面と同様に劈開により作成される。

### 3.5 III-V族半導体(110)表面のLBH

先に述べたように、III-V族半導体(110)表面は半導体的である。従って、LBHは金属的な表面のバイアス依存の関係式である、

$$\phi = \frac{1}{2}(W_t + W_s) - \frac{1}{2}e|V| \quad (2.13)$$

で与えられる式と異なるバイアス依存を示すと考えられる。Ebertら[33]は、InP(110)表面の減衰定数 $\kappa$ のバイアス依存性を実験により求めている。 $\kappa$ の2乗がLBHに比例するので、LBHがバイアス電圧に対し直線的な依存性を持つ場合、 $\kappa$ はバイアス電圧 $V$ の平方根に比例すると考えられる。しかしながら、Ebertらが計測した $\kappa$ のバイアス依存性はバイアス電圧 $V$ の平方根に比例していない。また、特定の電圧で $\kappa$ がピークを示す結果となっている。また、Weimerら[34]はWKB近似を用い、フェルミレベルがピンニングされていない表面のLBHを計算により求めている。彼らの結果より、バンドベンディングが生じることにより、LBHは数eV程度減少することが判明した。これらの結果より、LBHは式(2.13)のようなバイアス依存と異なる依存性を示すと推測される。従って、LBHが単純にポテンシャルを反映しない可能性があると考えられる。

図3.13に過去に我々の研究室で得られたp型H-Si(111)のSTM像とLBH像を示す[30].

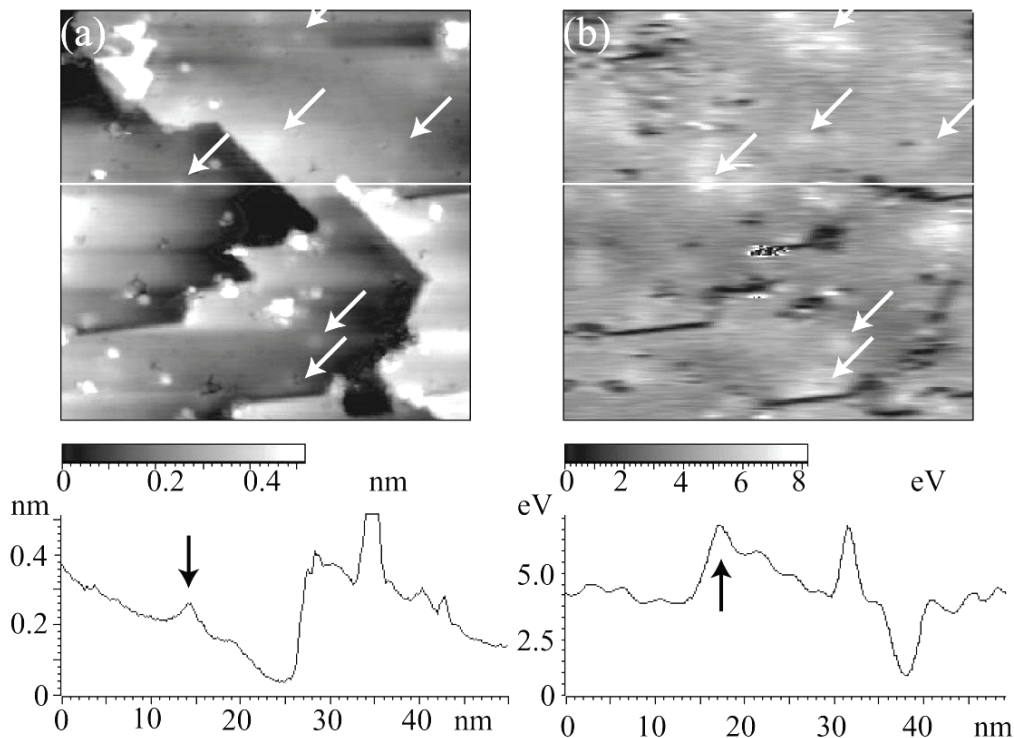


図3.13 H-Si(111)のSTM像とLBH像およびそのラインプロファイル  
(a)がSTM像，(b)がLBH像に対応する。矢印はアクセプタサイトを示している。アクセプタサイトにおいてLBHが上昇している。 $V_{\text{sample}}=-1.5\text{V}$ ,  $I_t=5\text{pA}$  [30]より引用

図3.13の矢印はアクセプタサイトを示している。STM像ではアクセプタ原子は明るくイメージされている。また、LBH像ではアクセプタサイトにおいてLBHが上昇しており、アクセプタ原子が負に帯電することと定性的に一致している。しかしながら、H-Si(111)は欠陥や不純物の少ない表面の作成が非常に困難であり、その結果探針の汚染もされやすいため、このバイス電圧以外でのSTM-LBH像は得られていない。従って、この結果からは式(2.13)が実際に成立しているのか不明である。



### 3.6 III-V属半導体表面のAFM観察

III-V族半導体の(110)面の原子分解能での表面観察は、STMだけでなく、AFMによっても可能である。これまでに、GaAs(110)[35-37]、InP(110)[36,38]、InAs(110)[39,40]などの表面で原子分解能AFM観察が行われてきている。何れの場合にも、観察には超高真空中でのNC-AFMが用いられている。理論計算によれば、Siカンチレバーの先端原子の種類によりGaAs(110)のGa原子もしくはAs原子のいずれかがイメージされると報告されている[41]。また、探針-試料間の距離を近づけることにより、GaAs(110)のGa原子とAs原子の両方をNC-AFMによって観察できることが報告されている[37]。

これまでのところ、AFMによる個々のドーパント原子の観察例はあまり報告されていない。Schwarzら[40]はp型InAs(110)のアクセプタ原子をAFMのトポグラフィ像のみで観察できたことを報告している。彼らのAFM像を図3.14に示す。AFM像の中で、明るくイメージされている箇所がアクセプタ原子に相当し、暗くイメージされている場所がAs空孔に相当する。捜査中探針には常に一定の力が働くように制御されており、明るくイメージされる場所は、引力が強くなりそのために探針-試料間の距離が離れたことを意味している。従ってこの像からはアクセプタ原子と探針の間には引力が働くことが分かる。Moritaら[36]はn型GaAs(110)でのAFMとEFM(Electrostatic Force Microscopy)の観察により、正の電荷を持つサイトの存在を報告している。ただし、この論文では、これがドナー原子である可能性には触れられているが、実際に何である

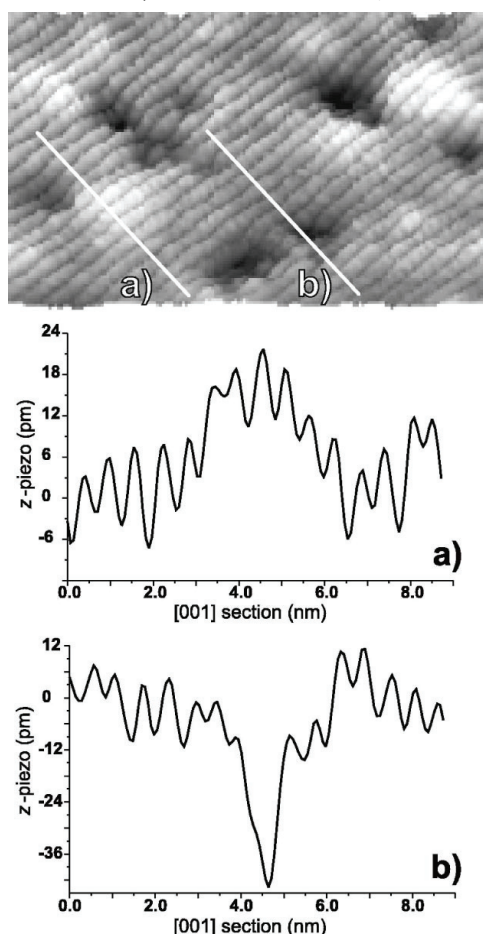


図3.14 InAs(110)のAFMによるドーパント観察

上の像がAFM像であり、明るくイメージされているのがアクセプタ原子、暗くイメージされているのがAs空孔である。a)がアクセプタ原子の断面図で、b)がAs空孔の断面図となっている。

のかについては述べられていない。

以上がこれまでに報告されているドーパント原子のAFMの観察例である。STMに比べ、AFMによるドーパント観察例は圧倒的に少なく、イメージング機構もSTMの場合ほどは解明されていない。

そこで、本研究ではKFMでドーパント原子がどのようにイメージされるのかを確かめるとともに、ドーパントのKFM像とLBH像とを比較することを目的としている。

## 参考文献

- [1] S. M. Sze, 半導体デバイス 第2版 -基礎理論とプロセス技術-, 2005.
- [2] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, J. Tersoff, and A. P. Fein, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1192-1195 (1987).
- [3] R. M. Feenstra and J. A. Stroscio, *J. Vac. Sci. Technol, B* **5**, 923-929 (1987).
- [4] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **20**, 4150-4159 (1979).
- [5] P. Ebert, B. Engels, P. Richard, K. Schroeder, S. Blugel, C. Domke, M. Heinrich, and K. Urban, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2997-3000 (1996).
- [6] B. Engels, P. Richard, K. Schroeder, S. Blugel, P. Ebert, and K. Urban, *Phys. Rev. B* **58**, 7799-7815 (1998).
- [7] M. B. Johnson, O. Albrechtsen, R. M. Feenstra, and H. W. M. Salemink, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2923-2925 (1993).
- [8] J. F. Zheng, X. Liu, E. R. Weber, D. F. Ogletree, and Salmeron, *J. Vac. Sci. Technol, B* **12**, 2104-2106 (1994).
- [9] C. Domke, P. Ebert, M. Heinrich, and K. Urban, *Phys. Rev. B* **54**, 10288-10291 (1996).
- [10] R. de Kort, M. C. M. M. van der Wielen, A. J. A. van Roij, W. Kets, and H. van Kempen, *Phys. Rev. B* **63**, 125336 (2001).
- [11] G. Mahieu, B. Grandidier, D. Deresmes, J. P. Nys, D. Stievenard, and P. Ebert, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026407 (2005).
- [12] D. Kitchen, A. Richardella, and A. Yazdani, *J. Supercond.* **18**, 23-28 (2005).
- [13] S. Loth, M. Wenderoth, L. Winking, R. G. Ulbrich, S. Malzer, and G. H. Dohler, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 066403 (2006).
- [14] K. Kobayashi, S. Kurokawa, and A. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 8619-8624 (2005).
- [15] S. Loth, M. Wenderoth, L. Winking, R. G. Ulbrich, S. Malzer, and G. H. Dohler, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2193-2196 (2006).
- [16] D. Kitchen, A. Richardella, J. M. Tang, M. E. Flatte, and A. Yazdani, *Nature* **442**, 436-439 (2006).
- [17] A. M. Yakunin, A. Y. Silov, P. M. Koenraad, J. M. Tang, M. E. Flatte, J. L. Primus, W. Van Roy, J. De Boeck, A. M. Monakhov, K. S. Romanov, I. E. Panaiotti, and N. S. Averkiev, *Nature Materials* **6**, 512-515 (2007).
- [18] M. C. M. M. van der Wielen, A. J. A. van Roij, and H. van Kempen, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1075-1078 (1996).
- [19] Z. F. Zheng, M. B. Salmeron, and E. R. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1836-1838 (1994).
- [20] A. M. Yakunin, A. Y. Silov, P. M. Koenraad, J. H. Wolter, W. Van Roy, J. De Boeck, J. M. Tang, and M. E. Flatte, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 216806 (2004).
- [21] P. Ebert, X. Chen, M. Heinrich, M. Simon, K. Urban, and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2089-2092 (1996).

- [22] R. de Kort, W. Kets, and H. van Kempen, *Surf. Sci.* **482**, 495-500 (2001).
- [23] M. Nishizawa, L. Bolotov, and T. Kanayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1436-L1438 (2005).
- [24] G. W. Brown, H. Grube, and M. E. Hawley, *Phys. Rev. B* **70**, 121301(R) (2004).
- [25] T. Trappmann, C. Surgers, and H. von Lohneysen, *Europhys. Lett.* **38**, 177-182 (1997).
- [26] M. Schock, C. Surgers, and H. von Lohneysen, *Phys. Rev. B* **61**, 7622-7627 (2000).
- [27] L. Q. Liu, J. X. Yu, and J. W. Lyding, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 386-388 (2001).
- [28] L. Q. Liu, J. X. Yu, and J. W. Lyding, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **1**, 176-183 (2002).
- [29] S. Kurokawa, T. Takei, and A. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 4655-4658 (2003).
- [30] K. Kobayashi, S. Kurokawa, and A. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 4571-4574 (2004).
- [31] M. Nishizawa, L. Bolotov, T. Tada, and T. Kanayama, *J. Vac. Sci. Technol, B* **24**, 365-369 (2006).
- [32] B. Siemens, C. Domke, M. Heinrich, P. Ebert, and K. Urban, *Phys. Rev. B* **59**, 2995-2999 (1999).
- [33] P. Ebert, G. Cox, U. Poppe, and K. Urban, *Ultramicroscopy* **42**, 871-877 (1992).
- [34] M. Weimer, J. Kramar, and J. D. Baldeschwieler, *Phys. Rev. B* **39**, 5572-5575 (1989).
- [35] Y. Sugawara, T. Uchihashi, M. Abe, and S. Morita, *Appl. Surf. Sci.* **140**, 371-375 (1999).
- [36] S. Morita, M. Abe, K. Yokoyama, and Y. Sugawara, *J. Cryst. Growth* **210**, 408-415 (2000).
- [37] N. Uehara, H. Hosoi, K. Sueoka, and K. Mukasa, *Nanotechnology* **15**, S97-S100 (2004).
- [38] Y. Sugawara, M. Ohta, H. Ueyama, and S. Morita, *Science* **270**, 1646-1648 (1995).
- [39] A. Schwarz, W. Allers, U. D. Schwarz, and R. Wiesendanger, *Appl. Surf. Sci.* **140**, 293-297 (1999).
- [40] A. Schwarz, W. Allers, U. D. Schwarz, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. B* **62**, 13617-13622 (2000).
- [41] S. H. Ke, T. Uda, I. Stich, and K. Terakura, *Phys. Rev. B* **63**, 245323 (2001).

## 第4章 実験装置

### 4.1 室温UHV-STM装置

実験に用いた室温超高真空(UHV ; Ultra High Vacuum)STM装置を図4.1に示す. このSTM装置は, STMユニットを含むメインチャンバーと試料を導入するためのロードロックから構成されている. メインチャンバーは3段のステージから構成されている. 下のステージはSTM観察用であり, フランジに設置されたSTMユニットが側方から導入されている. このユニットには試料の加熱機構も設けてあるが, 本研究では試料加熱は行っていないので使用していない. 中段にはLEED(Low-Energy Electron Diffraction)観察用のステージがあるが, LEED/AES(Auger Electron Spectroscopy)もまた同様に使用していない. 最上段には, Arスパッタ装置と劈開用装置が設置されている. スパッタ装置も本研究では使用していない. メインチャンバーのトップフランジに備わっている垂直方向のトランスファーロードとX-Yステージを用いることにより, サンプルホルダーごと試料を3つのステージ間で移動させることができる.

原子分解能でSTM観察を行うためには, 表面をある一定時間以上清浄に保つ必要がある. このため, 通常STM観察はUHV中で実施される. 本装置の真空排気系は, ロータリーポンプ, ターボ分子ポンプ, イオンポンプ(チタンサブリメーションポンプを含む)から構成されており, 超高真空排気システムとしては標準的なものである. 超高真空の維持には, イオンポンプのみを用いる. このポンプは, 機械的可動部が無いために, 運転時に振動が発生しない利点があり, 超高真空下で比較的高い排気速度を

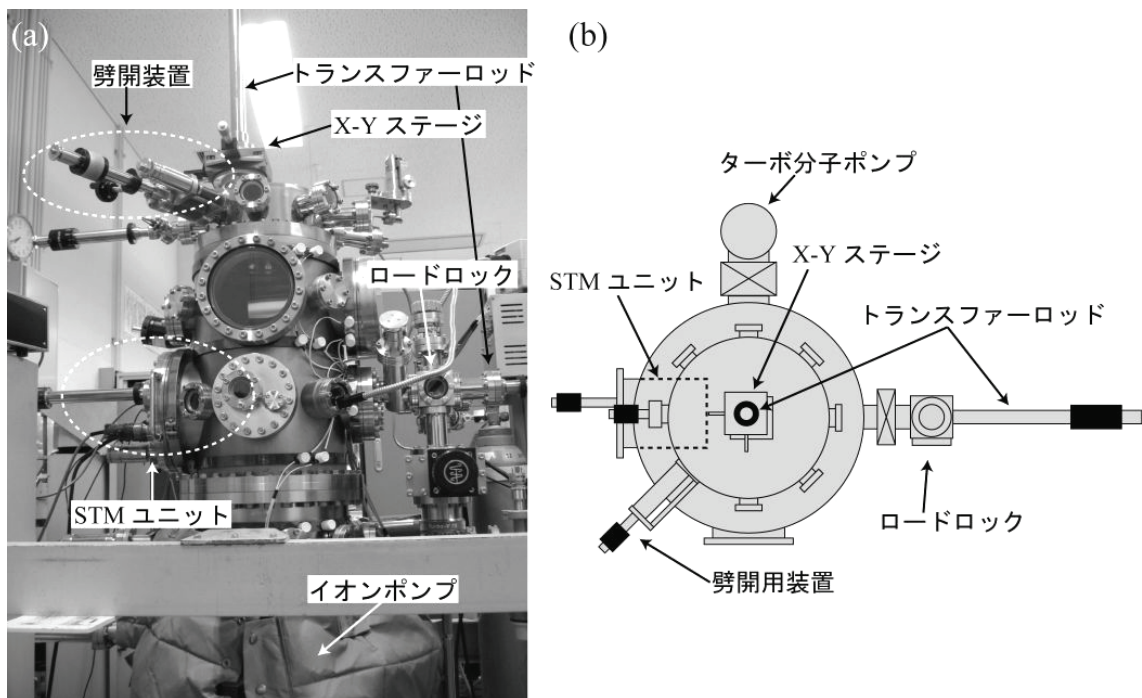


図4.1 室温UHV-STM装置

(a):STM装置の外観, (b):STM装置の上から見た概略図

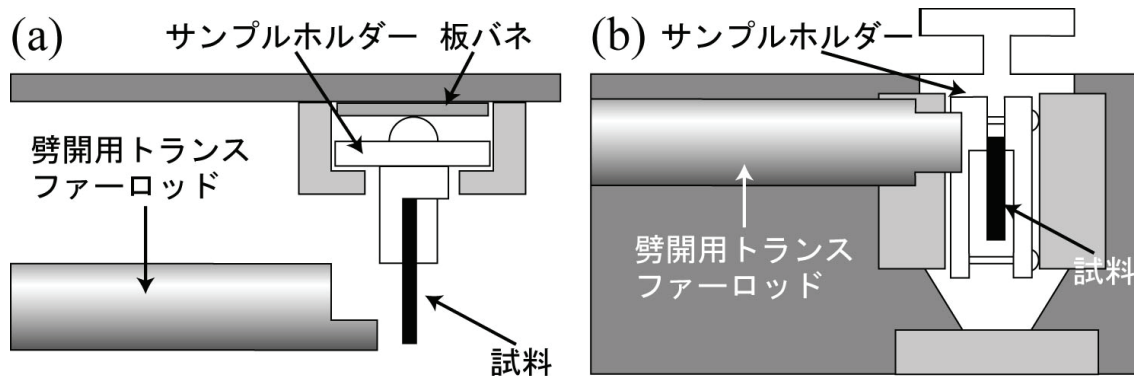


図4.2 室温UHV-STM装置に備わっている劈開装置の概略図

(a):上から見た概略図, (b):横から見た概略図

得ることができる。通常、このイオンポンプにより、メインチャンバーの圧力は  $1.3 \times 10^{-8} \text{Pa}$  以下に常に保たれている。

ロードロックにはロータリーポンプと小型のターボ分子ポンプが備わっている。このロードロックを用いることにより、メインチャンバーの真空を保持したまま試料の交換が行うことが可能になっている。

本研究ではGaAsをはじめとするIII-V族半導体の(110)面を研究対象としている。この表面は真空中で試料を劈開することで得ることができる。試料を劈開するための劈開装置を図4.2に示す。劈開装置はサンプルホルダーを固定するためのステージと劈開用トランスファーロッドから構成されている。まず、サンプルホルダーを劈開装置に差し込むと図4.2(a)に示されている板バネにより、サンプルホルダーはしっかりと固定される。この後、劈開用トランスファーロッドを試料に押し当てて試料を劈開する。トランスファーロッドの先端は試料と接触する面積が小さくなるように加工されている。これにより、試料の端に力が集中して平坦な劈開が得られやすくなることを期待している。

STMユニットを図4.3に示す。STMユニットは除振機構、接近機構とサンプルホルダーから構成されている。STMでは探針-試料間の距離を非常に正確に制御することが必要であるため、外部からの振動を十分に遮断することが必須である。このため、STM装置全体は空気バネ除振台の上に設置され、STM観察時には装置全体が窒素ガスにより浮くようになっている。更にメインチャンバー内部のSTMユニットにも除振機構が備え付けられている。STMユニットはフランジに固定された外枠から4本のバネでつり下げられており、バイトンOリングと金属板を積層したスタック除振機構が1層だけ用いられている。ユニット支持板の底部には振動を減衰させる目的で、渦電流ダンパーが備え付けられている。渦電流ダンパーは磁場中にある伝導体が運動した場合に渦電流が導体中に発生し、この伝導体に移動速度と逆方向に力が加わることを利用したダンパーである。

探針接近機構は探針粗動用のインチワーム(尺取り虫方式のピエゾモーターの一種)と微動・走査用のPZT( $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ )チューブスキャナーから構成されている。チュ



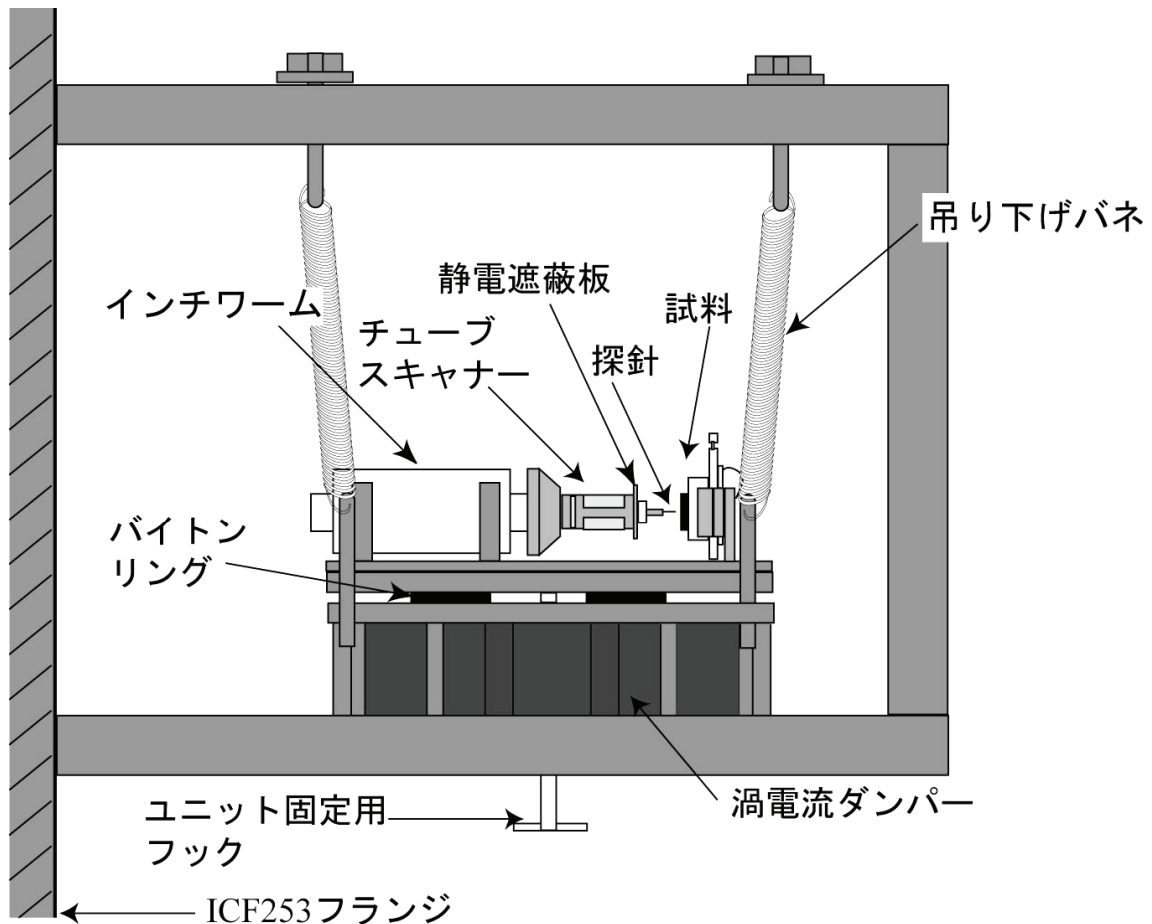


図4.3 室温UHV-STM装置のSTMユニットの概略図

ーブスキャナーはインチワームの先端に取り付けられており、スキャナーの先端には探針が装着されている。チューブスキャナーは探針を試料表面に垂直な方向、及び平行方向に移動させることが可能であり、これで探針の走査と探針-試料間の距離の制御を行う。このSTMユニットでは、探針を超高真空下で交換することは不可能である。そのため、探針を交換するためには装置全体の真空を破ることが必要になる。

試料の導入手順は以下のようになる。試料は最初に、ロードロックに導入される。この後、ターボ分子ポンプとロータリーポンプを用いて圧力が $2.5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以下になるまで真空引きを行う。その圧力以下に達した後、ロードロックとメインチャンバーの間のゲートバルブを開け、トランスファーロッドを用いて試料をメインチャンバーに導入する。メインチャンバーの垂直方向のトランスファーロッドに試料を移し、ロードロックのトランスファーロッドをメインチャンバーから引き出し、ゲートバルブを閉じる。試料をメインチャンバーに導入した後、メインチャンバーの圧力が $3.0 \times 10^{-8} \text{Pa}$ 以下になるまで待つ。これは試料が汚染されないようにするためである。次いでメインチャンバーのトランスファーロッドにより、試料をチャンバーの上段ステージにある劈開装置へと移す。劈開装置内にて劈開を行った後、トランスファーロッドにより下段のSTMユニットに試料を移動させ、STM観察を行う。

## 4.2 低温UHV-STM装置

実験に用いた低温UHV-STM装置を図4.4に示す。本STM装置はUNISOKU社製の極低温走査型トンネル顕微鏡USM-1200SVである。この装置はSTMユニットを含むメインチャンバー、試料や探針の準備のための準備用チャンバー、試料や探針を導入するためのロードロックから構成されている。メインチャンバーはSTMユニットと冷却用タンクから構成されている。本装置のSTMユニットは試料の交換に加え、探針を交換することが可能である。これにより、超高真空を破ることなく探針の交換が行うことができ、探針の状態が悪い際には速やかに探針を交換することができる。冷却用タンクには液体窒素あるいは液体ヘリウムを蓄えることが可能である。液体ヘリウムを使用すると10Kまで試料を冷却することが可能であるが、本研究では液体窒素により冷却を行っている。サンプルホルダー付近の温度は温度計により77Kを示しており、試料自体は80K~90K程度の温度であると推測される。

準備用チャンバーには、探針-試料用のロッカーと探針加熱用の電子ビーム加熱装置が備わっている。ロッカーには試料は最大3個、探針は最大4本までストックすることができる。また本研究では使用しないが、試料の加熱機構と電子ビーム蒸着装置も備わっている。準備用チャンバーからメインチャンバーへの試料や探針の移動にはトランスファーロードを用いている。新しい探針は、STM観察の前に電子ビーム加熱を行い、清浄化を行っている。図4.5に探針加熱装置の概略図を示す。探針加熱の際には、まず探針と電子ビーム加熱装置の間には加速電圧として+1200Vの電圧を加える。

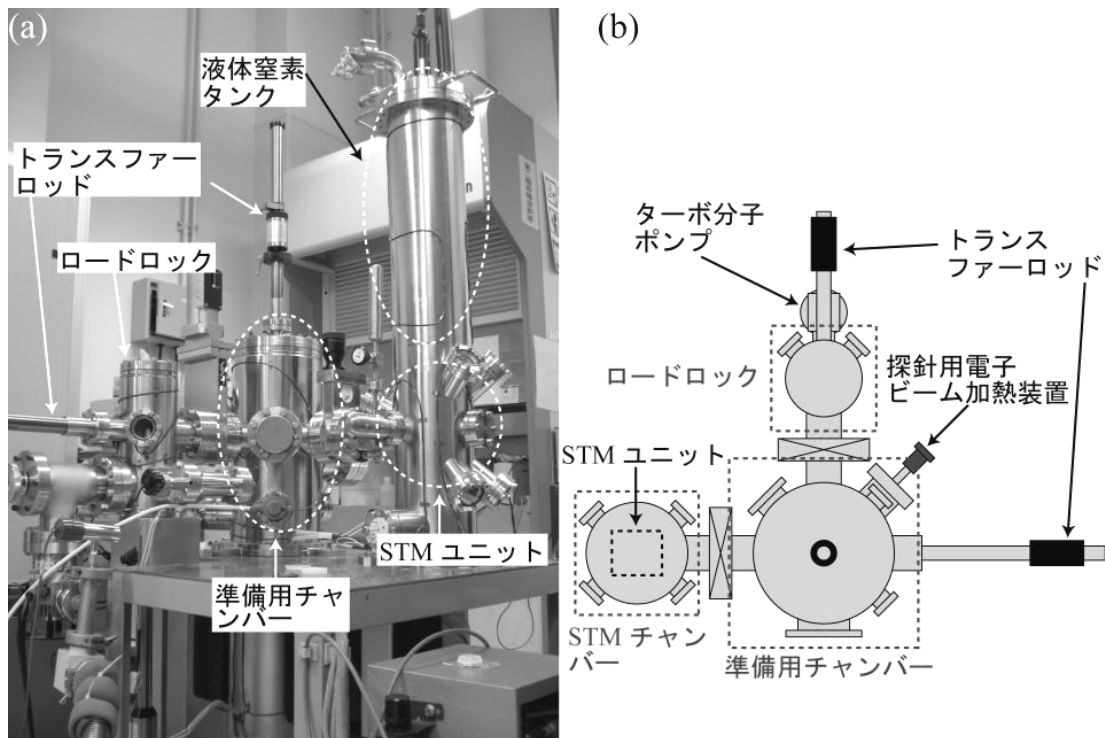


図4.4 低温UHV-STM装置  
(a):STM装置の外観, (b):STM装置の上から見た概略図



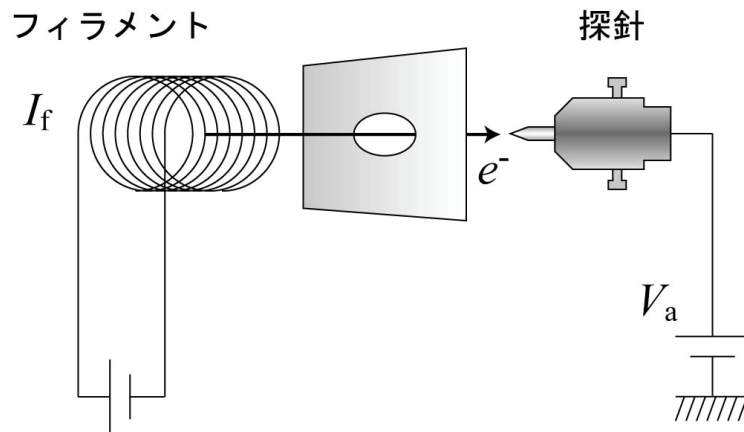


図4.5 探針用電子ビーム加熱装置の概略図  
左にあるフィラメントから右にある探針に向けて電子が放出される。

次いでフィラメントに流す電流を6A~7Aまで上昇させると、通常10mA程度のエミッション電流が流れるようになる。エミッション電流が10mAに達したら、フィラメント電流を一定に保ち、10秒間程度加熱し続ける。これで加熱は終了である。その後、速やかにフィラメント電流を0Aまで落とし、加速電圧も0Vにする。加熱直後の探針の温度は高いので、1時間程度、探針が冷えるまで待つ。探針が冷却した後、探針をメインチャンバーに搬送しSTMユニットに装着する。

メインチャンバーと準備用チャンバーは共に $1.0 \times 10^{-8}$ Pa以下の超高真空に保たれている。どちらのチャンバーにもチタンサブリメーションポンプを含めた、イオンポンプが備わっており、使用中は常時稼働している。ロードロックとメインチャンバーの間に準備用チャンバーがあるために、試料搬送時のメインチャンバーの真空度の悪化を防ぐことができ、その結果先に述べた室温UHV-STM装置よりも真空の良い状態で実験を行うことが可能になっている。

本装置のロードロックは先に示した室温STM装置よりもサイズが大きく、複数の試料や探針を一度に準備用チャンバーに導入することが可能である。ただし両チャンバーの間のゲートバルブも大きくなっているため、両者の間に差圧をつけにくくなっている。このロードロックは、ターボ分子ポンプとロータリーポンプが備わっている。装置のベーキング時には、装置全体の真空排気をこの排気システムを用いて行う。

本装置のSTMユニットも、室温STMと同様に除振機構、接近機構とサンプルホルダーから構成されている。除振機構は室温STM装置と同様のバネ吊りと渦電流ダンパーを用いている、探針の接近機構は粗動用のスティックスリップ装置と微動・走査用のPZT製チューブスキャナーから構成されている。また、この他、サンプルホルダーにもスティックスリップ装置が備わっており、試料を横方向にも動かすことができるようになっている。このため、GaAs劈開面のように探針と向き合う面積が小さい場合にも比較的容易に探針を劈開面に位置合わせすることが可能である。

試料の導入手順について述べる。まず試料をロードロックに導入し、 $3.0 \times 10^{-5}$ Pa以下になるまでターボ分子ポンプとロータリーポンプで真空引きを行う。これは先ほど

述べたように、仕切りのゲートバルブを開けたときに差圧がつきにくいので、準備用チャンバーの真空度ができるだけ悪化しないようにするためである。真空が $3.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 以下になったら、準備用チャンバーに試料を導入する。このとき、メインチャンバーが汚染されないように、準備用チャンバーとメインチャンバーの間にあるゲートバルブは閉めておく。試料の導入が終わると、ロードロックと準備用チャンバーの間のゲートバルブを閉める。準備用チャンバーの真空が $5.0 \times 10^{-8} \text{Pa}$ 以下になるまで待つから、試料を劈開する。低温STM装置には専用の劈開装置は付いておらず、劈開は通常のトランスファーロッドを用いて行われる。専用の劈開装置を使わなくても、原子分解能で平坦な試料を得ることができている。劈開の後、準備用チャンバーからメインチャンバーへと試料を移動させ、STMユニットに試料を取り付ける。これで試料を観察することが可能になる。ただし、液体窒素で実験を行う際には、STMユニットに試料を取り付けてから試料が冷えるまで3時間程度待つことが必要になる。

### 4.3 UHV-AFM/STM装置

実験に用いたUHV-AFM/STM装置を図4.6に示す。本装置は東京大学物性研究所，長谷川研究室にあるOmicron社製の常温超高真空原子間力，走査トンネル顕微鏡UHV-AFM/STMである。本装置はAFM/STMユニットを含むメインチャンバーとロードロックから構成されている。メインチャンバーにはAFM/STMユニット，ウォーブルスティック，探針加熱用電子ビーム装置が備わっている。この他にも試料の加熱ステージや電子ビーム蒸着装置，FIM(Field Ion Microscopy)ステージも備わっている。本装置のAFM/STMユニットはAFM観察とSTM観察の両方を行うことが可能である。探針として針状の探針やカンチレバーを取り付けることができる。カンチレバーの変位検出は光てこ方式で行われる。本装置のAFM/STMユニットの場合にも，ウォーブルスティックを用いて試料の交換に加え，探針を交換することができる。探針加熱用電子ビーム加熱装置は低温STM装置のものと同様のものである。AFM用のカンチレバーを加熱し，表面の酸化膜を除去するために用いている。

メインチャンバーはチタンサブリメーションポンプを含めたイオンポンプにより $1.0 \times 10^{-8}$  Pa以下の圧力に保たれている。

ロードロックはターボ分子ポンプとロータリーポンプによって排気される。ただし，バイトン製Oリングを用いているために，到達真空度は先に述べた低温STMのロードロックより悪くなっている。試料や探針のメインチャンバーへの出し入れは，両者を含めて2つまで同時に行うことができる。この時の移動にはトランスファーロッドが用いられる。

本装置のAFM/STMユニットは，除振機構，接近機構とサンプルホルダーに加え，光てこ機構やカンチレバー用PZT等のAFM観察用装置が加わっている。除振機構は先

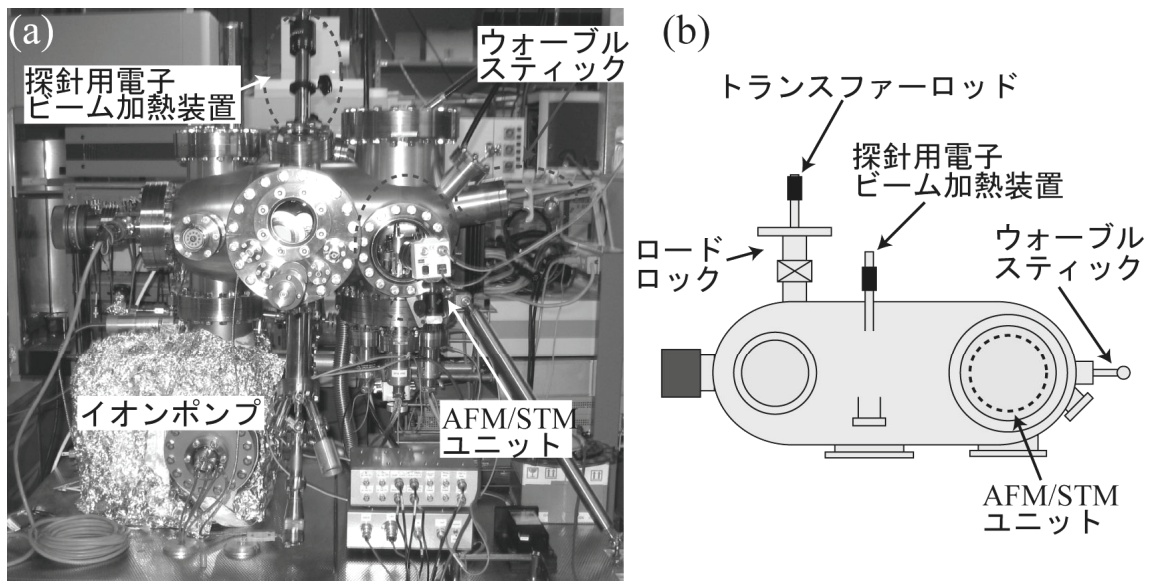


図4.6 室温UHV-AFM/STM装置  
(a):AFM装置の外観，(b):AFM装置の上から見た概略図

のSTM装置と同様にバネ吊りと渦電流ダンパーから構成されている。接近機構は粗動用のスティックスリップ装置と微動走査用のPZTチューブスキャナーから構成されている。ただし、上記のSTM装置とは異なり、スティックスリップ装置はサンプルホルダー側に備わっており、試料側が探針に接近するようになっている。また、Z軸方向だけでなく、X軸方向にもサンプルホルダーを移動することができ、劈開面に探針を合わせることも簡単になっている。レーザーは外部の発振器から、光ファイバーを通してAFM/STMユニットのカンチレバーの背面に照射される用になっている。反射した光は4分割フォトディテクターによって電流信号に変換され、カンチレバーの振動として出力される。

AFMの測定方法は、コンタクトモードとノンコンタクトモードを選択することができる。本研究ではFM変調方式のノンコンタクト(NC)モードにより実験を行っている。また、NC-AFMの実験では、通常のAFMによる表面観察に加え、KFM観察も行うことが可能である。そこで、本研究ではNC-AFMとKFMにより半導体表面の形状観察とポテンシャル計測を行っている。

## 4.4 LBH計測

LBHは第2章でも示したように、次の式によって定義される。

$$\varphi \approx 0.95 \times \left( \frac{d \ln I}{dz} \right) \quad [\varphi: \text{eV}, z: \text{\AA}] \quad (2.6)$$

すなわち、トンネル電流の探針-試料間距離に対する依存性を計測することによりLBH計測を行う。

LBH計測には2種類の計測方法が知られている。第1の方法は表面のある1点で一旦探針のフィードバック制御を停止して、探針をZ軸方向(試料表面に垂直な方向)へと動かしつつ、トンネル電流を計測する方法である。この方法の利点は表面の各点でI-z特性が得られるので、LBHの探針-試料間の距離依存性も同時に測定ができる点である。その反面、走査範囲の全ての点で測定を行うと非常に時間を要する点と、フィードバック制御を停止したとき、熱ドリフトの影響が大きい場合には、I-z特性の測定中に探針-試料間の距離や探針の位置が変化してしまう可能性がある点が欠点として指摘できる。第2の方法は探針を周期的にZ軸方向に振動させて探針-試料間距離、すなわちzを変調し、トンネル電流の変調成分を検出する方法である。この方法の利点は、フィードバック制御を停止させずにLBH計測を行うことが可能である点と、走査範囲全体のイメージングも先の方法よりも比較的短時間で行い得る点である。ただし、LBHのzに対する依存性は1回の測定では計測できないので、トンネル電流の設定値を変えて改めて計測することが必要になる。本研究では、第2の変調法によりLBHを計測している。

LBHの値を得るためには、式(2.6)からも分かるように、トンネル電流の対数値の探針-試料間距離に対する微分を求めることが必要である。変調法により、この微分を求めるためには、トンネル電流の変調成分が電流の距離に対する微分に比例することを利用する。チューブスキャナーに交流電圧成分を加えて探針-試料間距離を変調した場合、トンネル電流は次式のように変調され、展開される。

$$I(z) = I(z_0 + \Delta z \exp(i\omega t)) \cong I(z_0) + \left( \frac{\partial I}{\partial z} \right) \Delta z \exp(i\omega t) + \dots \quad (4.1)$$

ここで $\omega$ は変調周波数、 $\Delta z$ は変調振幅である。式(4.1)から分かるように、トンネル電流信号の周波数 $\omega$ の成分はトンネル電流の接合距離に対する1次微分に比例している。従って、ロックインアンプによりこの周波数成分を検出すれば、その振幅からトンネル障壁を求めることができる。本研究でのLBH測定では、室温STM装置と低温STM装置のどちらの場合にも、トンネル電流の変調成分の検出にはEG&G社製のロックインアンプ(model 6250)を使用した。

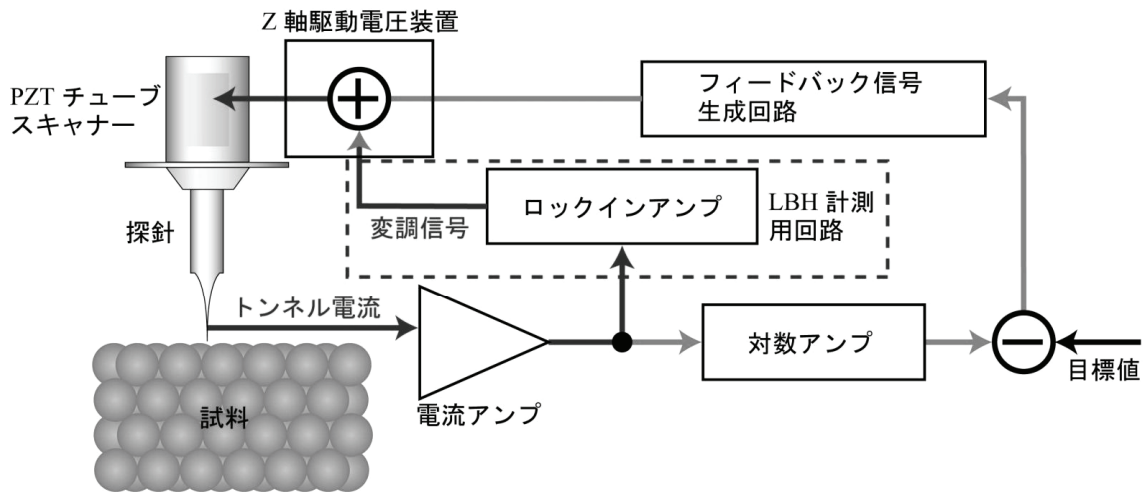


図4.7 STMの探針制御系とLBH計測用回路の模式図

LBH測定用の回路は通常のSTM回路にロックインアンプを付加した回路になっている。これを図4.7に示す。ロックインアンプは2.0~3.0kHz程度の変調信号を出力し、この信号はPZTチューブスキャナーのZ方向の位置制御信号に加えられる。変調信号はSTM探針制御用のフィードバック回路が追従できる周波数よりも高い周波数に設定してある。さらに、ノッチフィルタを用いることにより、変調信号がフィードバック回路に干渉しないようにしている。このため、探針の振動はフィードバック回路には影響を及ぼさず、探針は通常のSTMの走査における探針-試料間の距離を中心に、変調信号の電圧の振幅に対応した振幅で振動する。これに対応して、トンネル電流はトンネル電流の設定値を中心に変調信号の周波数で振動する信号となる。ロックインアンプにより測定されたトンネル電流の変調振幅は、STMの走査データと同時にコンピュータに記録され、記録後に式(2.6)を用いてLBHに変換することで、LBHのマップを得ることができる。



## 第5章 実験方法

### 5.1 GaAs(110)試料の作成

実験に使用したGaAs(100)ウェハの特性を表5.1に示す．表のドーピング濃度はインゴットのドーピング濃度であり，種結晶(seed)側の濃度と結晶の終端(tail)側の双方の値が示されている．従って実験に用いたGaAs(100)ウェハのドーピング濃度は，これらの値の中間の濃度になる．

STMの試料として使用する場合には，ウェハから適当な大きさに試料を切り出す必要がある．図5.1に試料の切り出し方を示す．まず，ウェハの中心を通るようにウェハを4分割にする(図5.1(b))．具体的なウェハの割り方を図5.1に示す．まず，ダイヤモンドペンを用いてウェハの端から[011]方向へ1cm程度の長さに切り込み(ノッチ)を入れる．その後図5.2のように適当なスペーサーを試料の下に配置し手袋をはめた指で固定する．それから，下にスペーサーの無い側に対し，ダイヤモンドペンで圧力を加えウェハを劈開する．この際，圧力を加える場所は，図5.2に示したようにノッチと同じ側

	GaAs(100)①	GaAs(100)②	GaAs(100)③
ドーパント	Zn (p型)	Zn (p型)	Zn (p型)
結晶成長方法	VGF	VGF	VGF
ドーピング濃度( $\text{cm}^{-3}$ )			
seed	$1.2 \times 10^{19}$	$1.1 \times 10^{18}$	$1.5 \times 10^{19}$
tail	$2.7 \times 10^{19}$	$3.3 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{19}$
直径(cm)	7.62	5.05	5.05
厚さ( $\mu\text{m}$ )	625	350	350

表5.1 実験に使用したGaAs(100)ウェハの特性

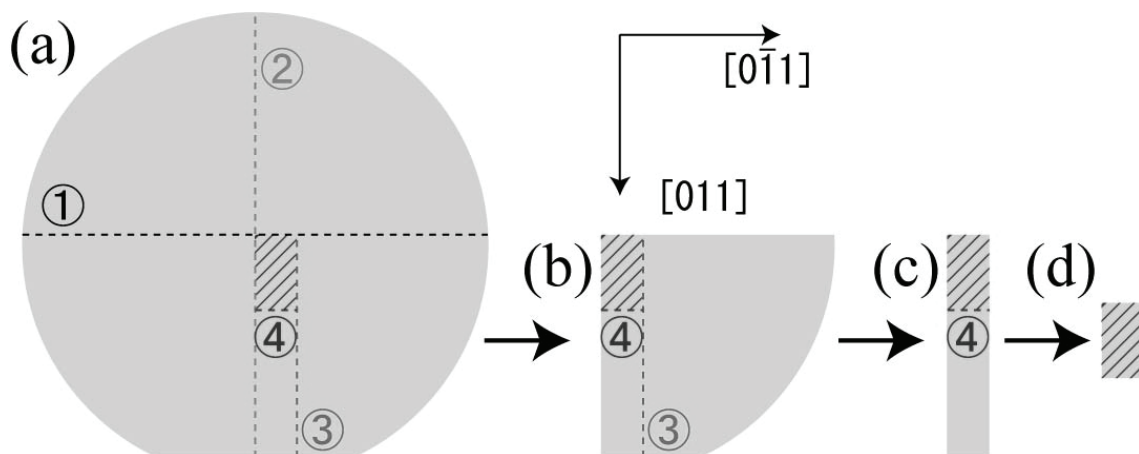


図5.1 ウェハの切り出し方

①→②→③→④の順番でウェハを劈開し，ウェハから試料を切り出す．

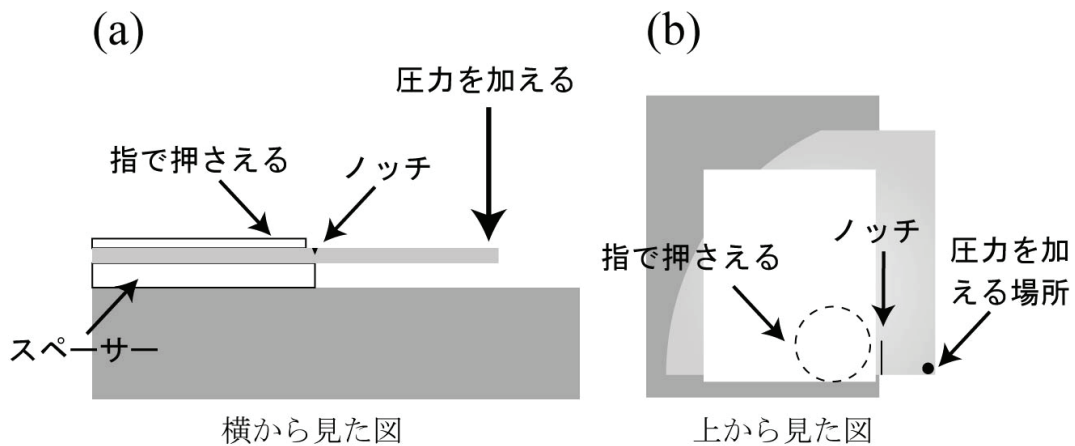


図5.2 ウェハの割り方

図5.1(b)のような、4分割した形状のウェハを例として示した。この後、劈開したウェハは図5.1(c)の形状になる

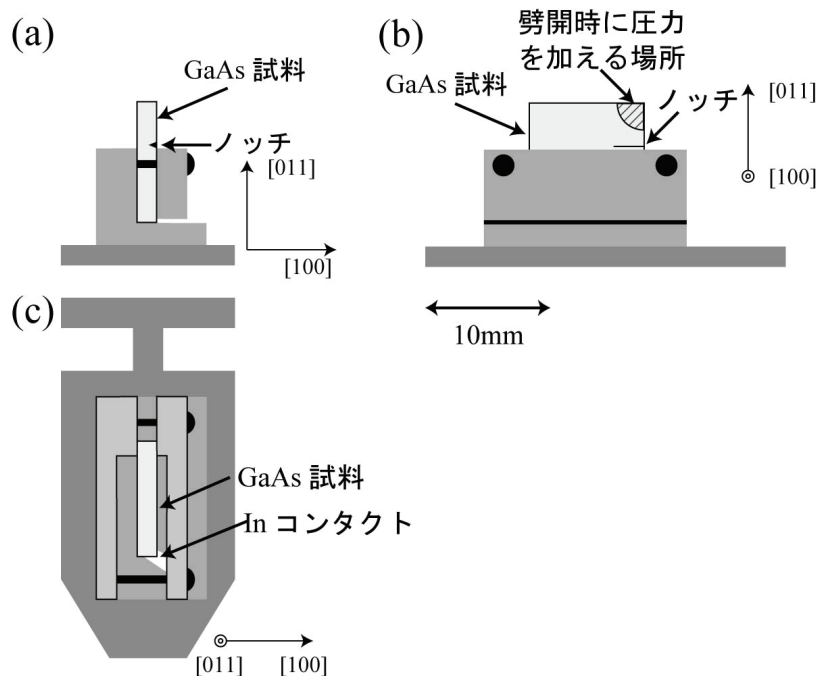


図5.3 室温STM用劈開ホルダーの模式図

(a):試料に対し $[0\bar{1}1]$ 方向から見た劈開用ホルダーの模式図, (b): $[100]$ 方向から見た劈開用ホルダーの模式図, (c): $[011]$ 方向から見た劈開用ホルダーの模式図.

で、なおかつウェハの端に近い場所に圧力を加えるのが良い方法である。また、GaAsは非常に割れやすいので、不用意な圧力を加えないように注意することが必要である。このように劈開を行うと、ほぼ一直線になった端面を得ることができる。図5.2の割り方と同じ要領で、図5.1の(b)~(d)のようにウェハを切り出していく。最後に得られる試料の大きさは、(8~9)mm×(5~6)mm程度である(図5.1(d)).

GaAs(110)面をSTMで観察するためには、表面の汚染・酸化を防ぐため、UHV中で試料の最終的な劈開を行って(110)面を作る必要がある。このため、STM試料を搬送・固定するサンプルホルダーには、真空チャンバー内で劈開が行い得るよう設計された



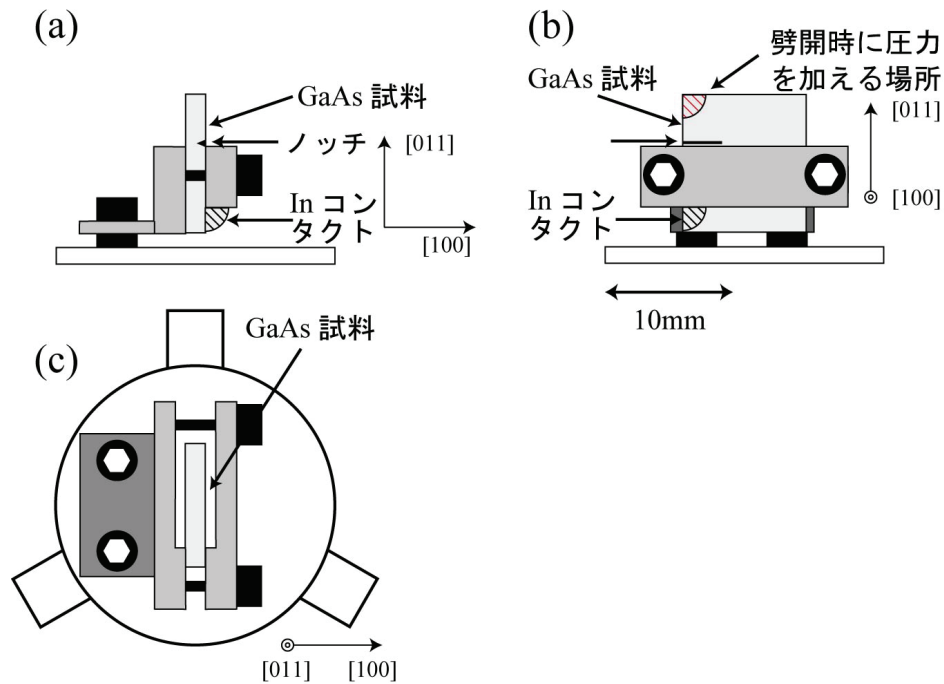


図5.4 低温STM用劈開ホルダーの模式図

(a):試料に対し $[0\bar{1}1]$ 方向から見た劈開用ホルダーの模式図, (b): $[100]$ 方向から見た劈開用ホルダーの模式図, (c): $[011]$ 方向から見た劈開用ホルダーの模式図.

劈開用ホルダーを用いた. 文献[1]に原子オーダーで平坦な劈開面を得るための方法が詳述されており, これを参考にしてホルダーのデザインを行った. 第4章で述べたように, 本研究では室温STM, および低温STMの2つの装置を使用した. 原子オーダーで平坦な劈開面を得るためには, 劈開プロセス中にクラックが自由に進展できる状態に試料を置くことが重要である. このため, 試料は一方の試料端のみでホルダーに固定されている(片持ち構造). 以下の図に示すように試料には2~3mm程度の長さのノッチが入れられており, ここから劈開が開始する.

図5.3に室温STM用の劈開用サンプルホルダーを示す. 図5.3(a), (b)のように, サンプルホルダーの上端からわずかに上の位置にノッチが来るように試料を固定する. 試料にノッチを入れてから, 図5.3のようにサンプルホルダーにセットし, ねじを締めて試料が動かなくなるように固定する. 試料のノッチの入った面に対し圧力を加えることになるので, 面の方向に注意する. またこの際, ねじを強く締めすぎると試料を損傷するおそれがあるので, 特に注意する必要がある. この後, GaAs試料とサンプルホルダーの間にInコンタクトを形成する. これは, GaAs試料とサンプルホルダー(SUS304製)の間には数M $\Omega$ 程度の接触抵抗が存在することが多く, STM観察に支障を来す可能性があるためである. Inコンタクトが形成されると, 接触抵抗の値は, ドープ濃度が $10^{19}\text{cm}^{-3}$ のGaAs試料では $1\Omega$ 以下に,  $10^{18}\text{cm}^{-3}$ のGaAs試料では $100\Omega$ 以下にまで低下する.

図5.4に低温STM用の劈開用サンプルホルダーの模式図を示す. 試料のセッティングや劈開時の注意点は図5.3の劈開用サンプルホルダーとほぼ同様である. このホルダーでは図5.4(a), (b)のように, サンプルホルダーの下部にInコンタクトを形成した.

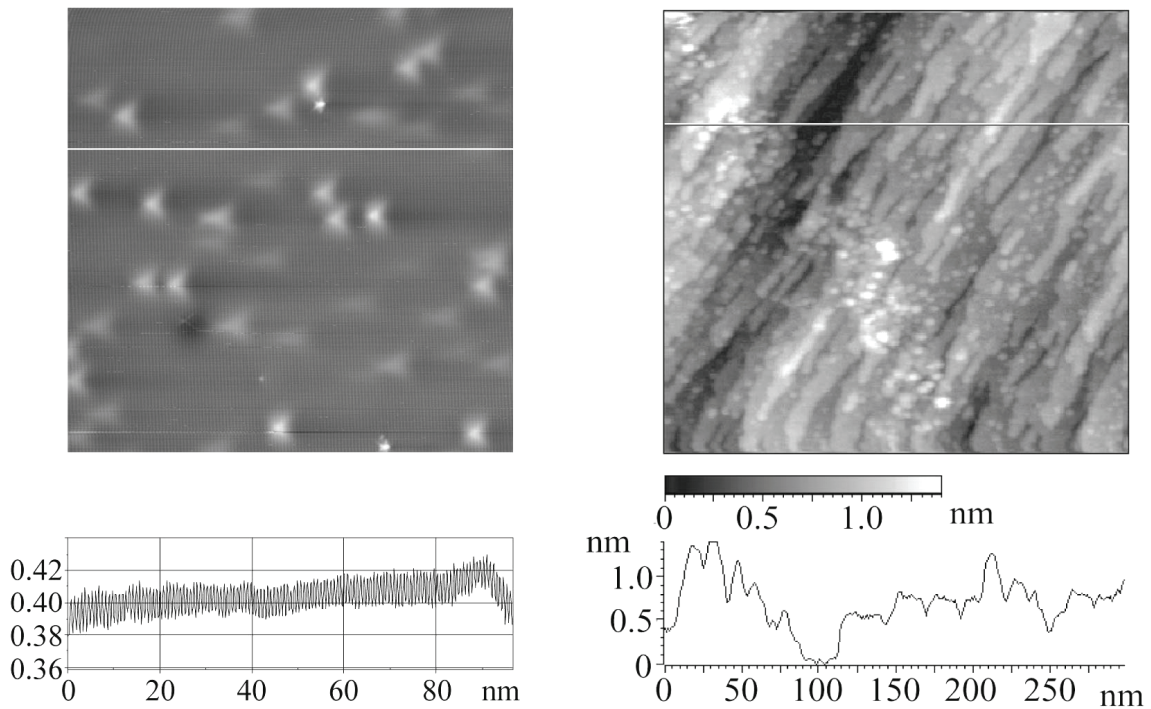


図5.5 劈開が成功したときと失敗したときのSTM像とラインプロファイル  
 (a):劈開に成功した時のGaAs(110)のSTM像, 明るく写っているものはドーパント原子である. (b)劈開に失敗した時のGaAs(110)のSTM像.

これにより, Inコンタクト形成の際, ハンダこてがアクセスしやすくなり, コンタクトが確実にとれるようになった. また, 劈開によって除去されるGaAsの破片がInによって劈開後の試料に付着したままになることがなくなった.

既に述べたように, 試料表面の清浄性を保つため, 劈開はUHV中で行う. 第4章で示したように室温STM装置ではメインチャンバー内で, 低温STM装置では準備用チャンバー内で劈開を行っている. 劈開時の圧力は $5.0 \times 10^{-10}$ Torr以下である. 試料に圧力を加えるために, 室温STM装置では劈開専用装置を用い, 低温STM装置ではトランスファーロードを用いて試料の劈開を行った. 何れの場合も原子レベルで平坦な(110)劈開面が得られることが確かめられた. 特に図5.3(b), 図5.4(b)に示されている試料のコーナー部に圧力を加えると, きれいな劈開面を作成することができる. ただし, 常にきれいな劈開面を得ることができるわけではない.

図5.5に試料を劈開した場合の成功例と失敗例を示す. 図5.5(a)は劈開に成功した例である. この範囲内にステップは見られず, 表面は非常に平坦であることが分かる. また, 原子列がイメージされ, ドーパント原子もはっきりと確認することができる. 図5.5(b)は劈開に失敗した例である. 非常に高密度のステップが存在し, さらに点状の欠陥あるいは不純物らしきものも確認できる. このような場合にはドーパント原子の観察が非常に困難となる.

## 5.2 InP(110)とGaSb(110)のSTM-LBH観察

実験方法はGaAs(110)の観察の場合と同様である。実験に用いたInPとGaSbのウェハの特性を表5.2に示す。ドーパント原子はGaAsと同様にZnであり、p型の半導体である。ドーピング濃度に関しては、InP試料の濃度はGaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )の濃度よりも若干高い $3.7\sim 4.0\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ である。GaSb試料の濃度は $3.7\sim 4.0\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ であり、GaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )とほぼ同様の濃度となっている。ウェハの厚さに関しては、InPはGaSbよりも厚くなっている。しかしながら、GaAsよりもイオン性が高いためか、InPウェハも比較的容易に劈開することが可能であった。

InPとGaSbの実験は第4章で述べた低温STM装置を用いて行い、超高真空( $<10^{-8}\text{Pa}$ )、液体窒素温度( $<80\text{K}$ )でSTM観察を行った。

	InP(100)	GaSb(100)
ドーパント	Zn(p型)	Zn(p型)
結晶成長方法	LEC	LEC
ドーピング濃度( $\text{cm}^{-3}$ )		
seed	$3.7\times 10^{18}$	$1.8\times 10^{18}$
tail	$4.0\times 10^{18}$	$2.6\times 10^{18}$
直径(cm)	5.05	5.05
厚さ( $\mu\text{m}$ )	500	350

表5.2 InPとGaSbのウェハの特性

### 参考文献

- [1] G. J. de Raad, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, 2000.

## 第6章 室温でのGaAs(110)表面のSTM-LBH計測

### 6.1 GaAs(110)のSTM-LBH像

室温STM装置を用いて行った実験結果を示す．試料には，第5章に示した表5.1のGaAs①を用いた．ウェハの厚さが比較的厚い理由は，このSTMユニットでは探針を表面に平行な方向に動かすことが不可能であるため，厚みが薄い試料であると探針を試料の劈開面に合わせる事が非常に難しいからである．そのため，事前にチャンバ－の外で探針が劈開面に合うようにおおまかな調整を行っている．

図6.1，図6.2に得られたGaAs(110)のSTM-LBH像の1例を示す．これらはイメージされている領域は異なるものの，同一の試料上でさほど時間をおかず得られたものである．図6.1は $V_{\text{sample}}=+1.8\text{V}$ ，トンネル電流 $I_t=50\text{pA}$ で得られた非占有状態像であり，図6.2は $V_{\text{sample}}=-1.8\text{V}$ ， $I_t=50\text{pA}$ で得られた占有状態像である．また，それぞれの図において(a)はSTM像，(b)はLBH像，(c)および(d)はそれぞれ(a)と(b)の白線で囲んだ場所の拡大像である．図中のカラーバーに示されているように，LBH像において黄色く明るい領域はLBHが高いところであり，黒く暗い領域はLBHが低いところである．図中，ドーパントサイトは矢印で示されており，STM像ではそれぞれに番号を付している．図

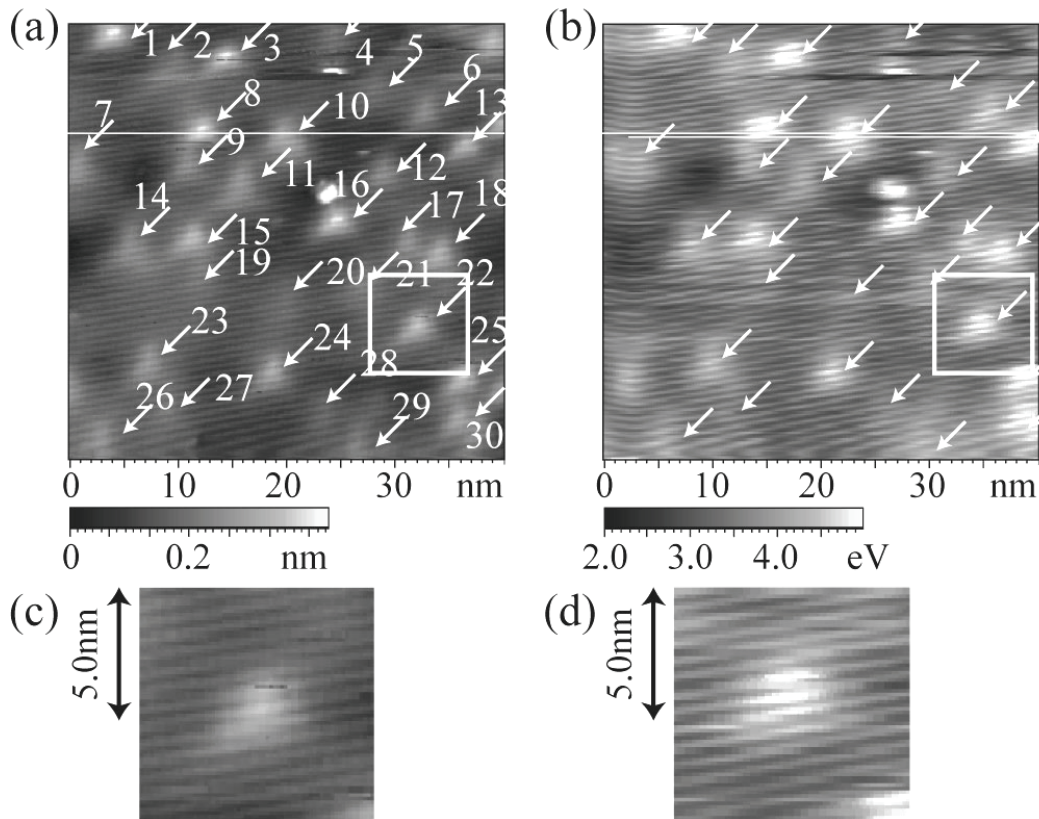


図6.1 GaAs(110)の非占有状態のSTM像とLBH像

図中矢印はドーパント原子が存在する場所を示し，数字はドーパント原子の数を表している．(a):STM像，(b):LBH像，(c)，(d):(a)，(b)の白線で囲んだ場所の拡大図．

$V_{\text{sample}}=+1.8\text{V}$ ， $I_t=50\text{pA}$ ．



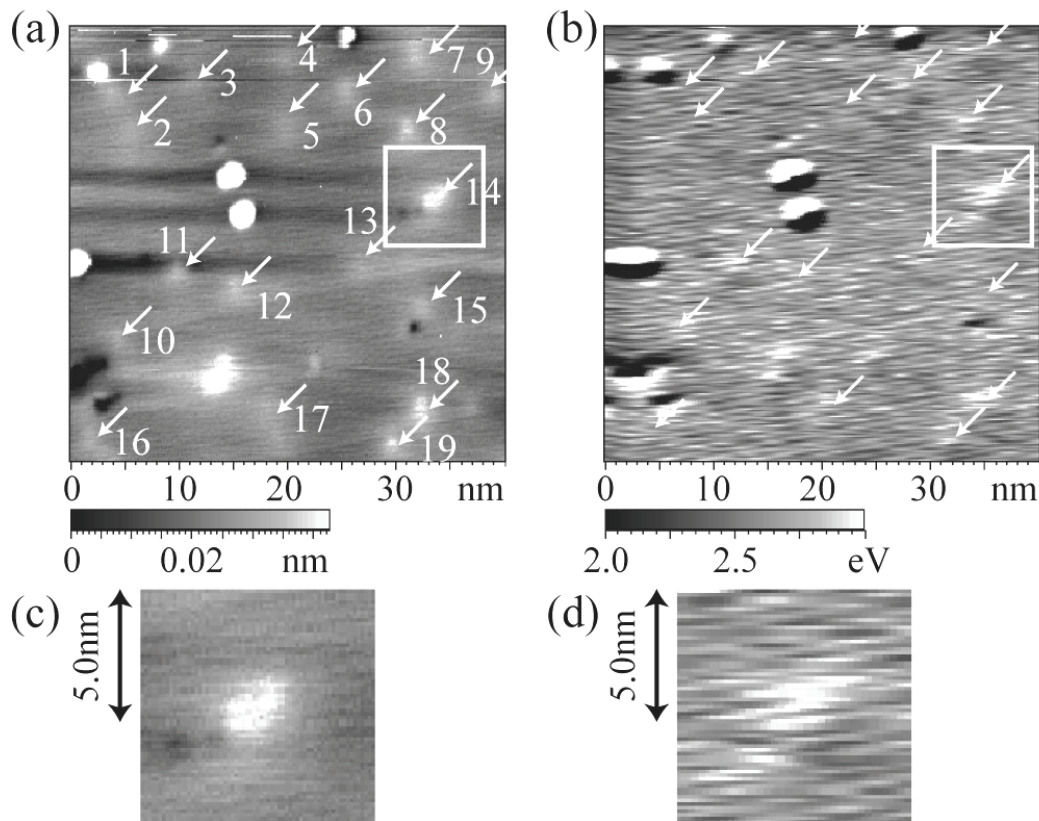


図6.2 GaAs(110)の占有状態のSTM像とLBH像

図中矢印はドーパント原子が存在する場所を示し、数字はドーパント原子の数を表示している．(a):STM像，(b):LBH像，(c)，(d):(a)，(b)の白線で囲んだ場所の拡大図．

$V_{\text{sample}}=-1.8\text{V}$ ， $I_t=50\text{pA}$

6.1(c)から分かるように、 $V_{\text{sample}}=+1.8\text{V}$ の非占有状態ではドーパント原子は三角形状になっている．一方 $V_{\text{sample}}=-1.8\text{V}$ の占有状態の像である図6.2(c)では、ドーパントは円形にイメージされている様子が分かる．

まず注目すべきは、同じ試料の同じ面積の領域にも関わらず、イメージされているドーパントの数が異なるという点である．図からわかるように、図6.1の非占有状態像では30個、一方図6.2の占有状態像では19個のドーパント原子がイメージされている．この結果は、非占有状態のSTM観察では占有状態の観察よりも深い層に存在するドーパント原子がイメージされることを示している．図6.3と図6.4は、それぞれ、図6.1、図6.2のドーパントサイトにおけるSTM像の起伏の高さ(以降、このことを単に「ドーパントの高さ」と表現する)に関するヒストグラムをとったものである．同じ深さに存在するドーパントは、STM像においても同程度の起伏を与えると考えられるので、起伏の高低はドーパントの深さを表していると思えることができる．実際ヒストグラムには幾つかのピークを見ることができ、これらはそれぞれ異なる深さに存在するドーパントに対応していると考えられる．これらのヒストグラムより、図6.1(非占有状態像)では表面下およそ6~7層程度、図6.2(占有状態像)では表面下およそ3~4層程度までの深さにあるドーパントが観察されていることがわかる．このような状況は他の実験の結果[1]とほぼ同じである．観察可能な深さと、イメージされているドーパントの

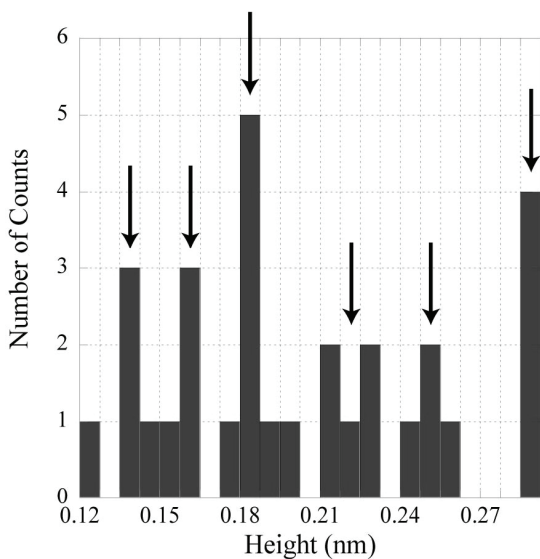


図6.3 図6.1のドーパントの高さのヒストグラム

矢印は同じ深さに存在すると思われるドーパント数のまとまりを示している。

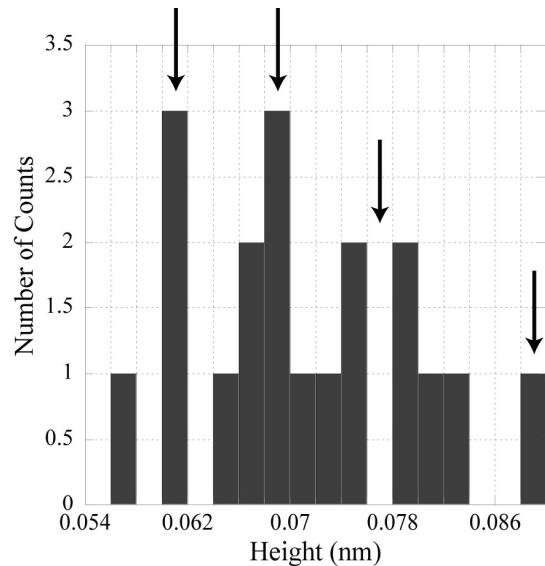


図6.4 図6.2のドーパントの高さのヒストグラム

矢印は同じ深さに存在すると思われるドーパント数のまとまりを示している。

数から、ドーパントの濃度を見積もると、図6.1、図6.2の場合、それぞれ、 $(1.6\sim 1.3)\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 、 $(2.0\sim 1.5)\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ となる。実験に用いたGaAsのドーパント濃度は $(1.2\sim 2.7)\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ であるので、STM像から推定されたドーパントの濃度は良い評価を与えている。また、この一致はほとんど全てのドーパントがSTMによって観察されていることを示している。従ってSTMにおけるドーパントのイメージング機構が、従来考えられているように帯電したドーパントの作るポテンシャル変化によるものであるとするならば、ドーパント原子はほぼ全てイオン化していることも分かる。

LBH像に注目すると、図6.1(b)、6.2(b)のLBH像ではドーパント原子の存在する場所で、LBHが上昇していることが分かる。LBHが最も高い場所では、LBHは像全体の平均値よりも、図6.1でおよそ2eV程度、図6.2でおよそ0.5eV程度高くなっている。図6.1では、ドーパント原子が存在する場所全てにおいてLBHが上昇しているが、図6.2ではイメージされている一部のドーパント原子でしか、LBHの上昇は検出されていない。このことは、非占有状態よりも占有状態イメージングの方が電子によって遮蔽されにくいということと矛盾するが原因は不明である。従ってドーパントの検出という観点からすると、p型GaAsにおいては、試料に負のバイアス電圧を加える占有状態像ではLBHによるドーパントのポテンシャル計測は難しいことが分かる。

図6.5に図6.1で観察されたドーパントサイトのLBHのヒストグラムを示す。図6.2の像の場合には、LBHが変化しているサイトが少ないためヒストグラムは掲載しなかった。図6.5に見られるように、ドーパントサイトのLBHの分布もいくつかのピークを示しており、STM像における起伏の場合と同様に、観測されるLBHもドーパントの深さに依存していることが予想される。またピークの数から、図6.3のドーパントの高さと同様に、およそ6~7層程度の深さに存在しているドーパントをLBH像からも確認でき

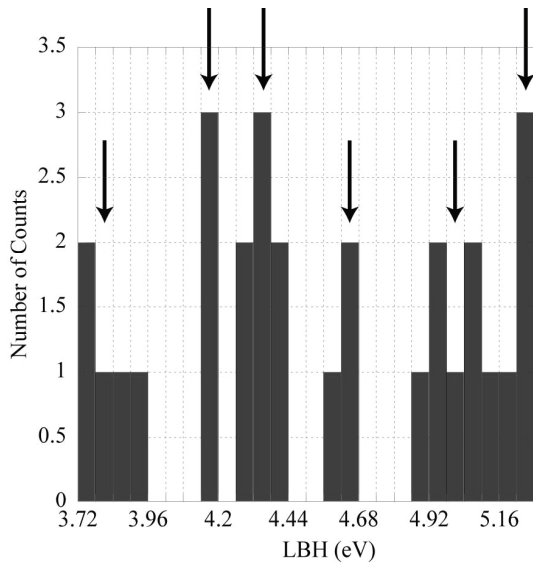


図6.5 図6.1のLBHの大きさのヒストグラム  
矢印は同じ深さに存在すると思われるドーパント数のまとまりを示している。

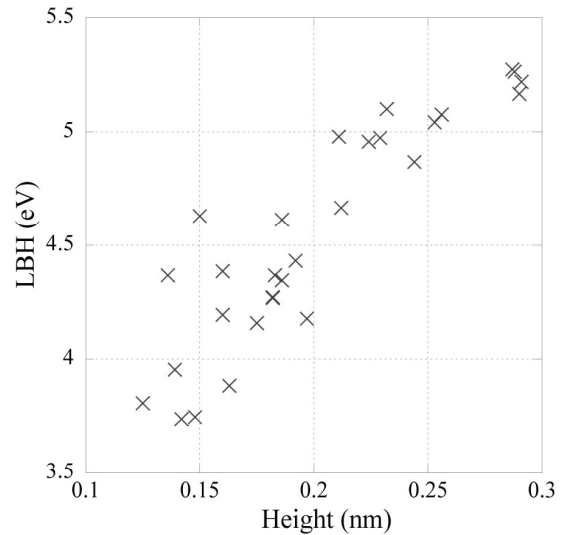


図6.6 図6.1のドーパントの高さとLBHの大きさの相関

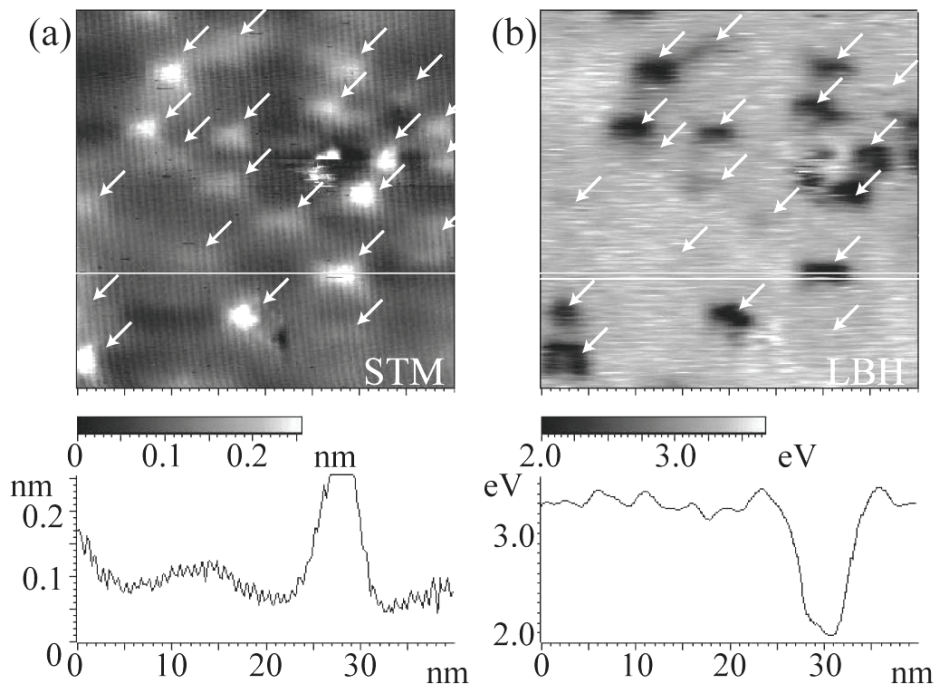


図6.7 GaAs(110)のSTM像とLBH像

矢印はドーパント原子が存在する場所を指している。(a):STM像, (b):LBH像.

$V_{\text{sample}}=+1.8\text{V}$ ,  $I_t=50\text{pA}$ .

ることが分かる。

図6.6はSTM像中のドーパントの高さとLBHの大きさの相関を調べた結果であり、ドーパントの高さとLBHの大きさの間には比較的明瞭な正の相関関係があることが分かる。つまり、浅いドーパント原子サイトではLBHは大きくなり、深いドーパント原子ではLBHも小さくなる。実際に用いた試料はp型でドーパントはZnアクセプタで



あり、これらは負に帯電していると考えられる。もし、LBHの大きさがドーパントの作る局所的なポテンシャルに対応していると考えれば、深いドーパントほど表面への影響は弱くなるため、このようなLBHの深さ依存性は妥当なものであると言える。

しかしながら、観察を続けるうちに、全ての結果において、Znドーパントサイト上でLBHが上昇するわけでは無いことが明らかになった。図6.7は図6.1と同様の $V_{\text{sample}}=+1.8\text{V}$ 、及び $I_t=50\text{pA}$ で得られた非占有状態のSTM像とLBH像である。図6.7(a)のSTM像では、図6.1(a)のSTM像とほぼ同様にドーパント原子は三角形状にイメージされている。一方、図6.7(b)のLBH像は図6.1(b)とは大きく異なっている。図6.1(b)では、ドーパントサイトでLBHが上昇しているのに対して、図6.7(b)では逆にLBHが低下していることが分かる。

## 6.2 GaAs(110)のLBHのバイアス電圧依存性

先ほど示した”異常な”LBHの原因としてまず考慮すべきことは、探針先端への異種原子の吸着、例えばGa原子やAs原子の吸着である。探針先端に異種原子が吸着すると探針の仕事関数が変化すると予想されるので、LBHが影響を受ける可能性がある。探針先端への吸着の有無に関しては、これまでの我々の研究によりLBHのバイアス依存性を測定することにより、ある程度判別可能であることが見出されている [2]。この実験はn型GaAs(110)を用いてSTM-LBH計測を行ったものである。この結果、ドナーサイトにおいて予測通りLBHが低下するものでは全体のLBHの平均値は $-|V|$ に比例し、予測と異なりドナーサイトにおいてLBHが上昇するものでは全体のLBHの平均値は $+|V|$ に比例することが判明している。そこで本研究においてもドーパントサイトのLBH像およびSTM像のバイアス依存性を調べることを行った。

図6.8~図6.13に6つの観察例を示す。各図の(a)は、清浄表面でのLBH(丸)及びアクセプタサイトのLBH(四角)を正のバイアス電圧に対しプロットしたものである。ここでの清浄表面とは、ドーパント原子が付近になく、その影響を受けていないと考えられる場所のことである。清浄表面でのLBHの値は $5 \times 5$ ピクセルの範囲で平均化を行っている。各図の(b)~(e)は、LBHの値の導出に用いたSTM像(上段)とそのLBH像(下段)である。

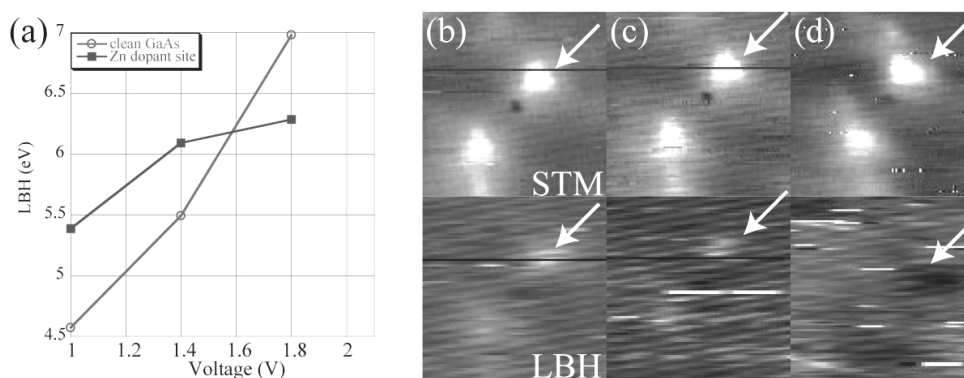


図6.8 GaAs(110)アクセプタ原子の正のバイアス電圧依存性①

(a)GaAs清浄表面(丸)とアクセプタ上(四角)のLBHのバイアス電圧依存.  $I_t=50\text{pA}$ ,  
 (b): $V_{\text{sample}}=+1.0\text{V}$ , (c): $V_{\text{sample}}=+1.4\text{V}$ , (d): $V_{\text{sample}}=+1.8\text{V}$ でのSTM像とLBH像

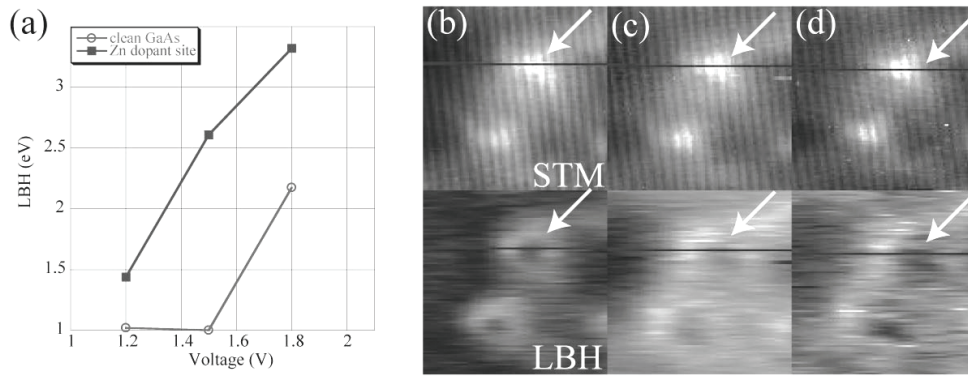


図6.9 GaAs(110)アクセプタ原子の正のバイアス電圧依存性②

(a)GaAs清浄表面(丸)とアクセプタ上(四角)のLBHのバイアス電圧依存.  $I_t=50\text{pA}$ ,

(b): $V_{\text{sample}}=1.2\text{V}$ , (c): $V_{\text{sample}}=1.5\text{V}$ , (d): $V_{\text{sample}}=1.8\text{V}$ でのSTM像とLBH像

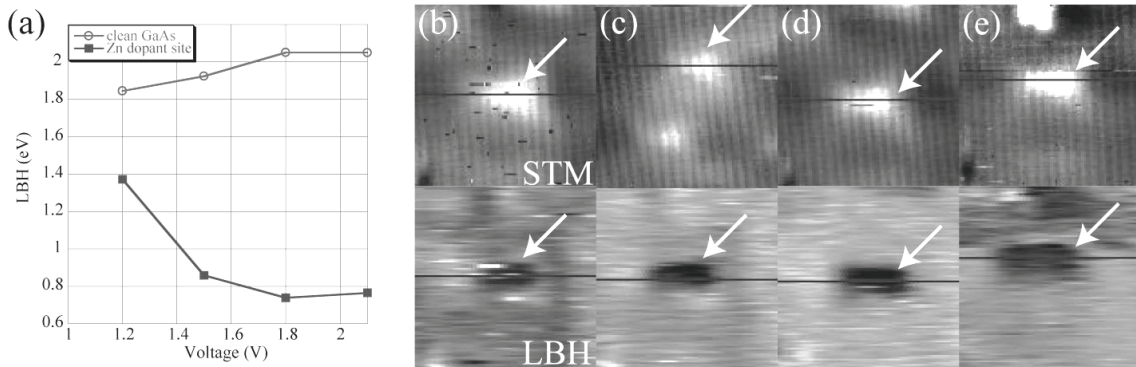


図6.10 GaAs(110)アクセプタ原子の正のバイアス電圧依存性③

(a)GaAs清浄表面(丸)とアクセプタ上(四角)のLBHのバイアス電圧依存.  $I_t=50\text{pA}$ ,

(b): $V_{\text{sample}}=+1.2\text{V}$ , (c): $V_{\text{sample}}=+1.5\text{V}$ , (d): $V_{\text{sample}}=+1.8\text{V}$ , (e): $V_{\text{sample}}=+2.1\text{V}$ でのSTM像とLBH像.

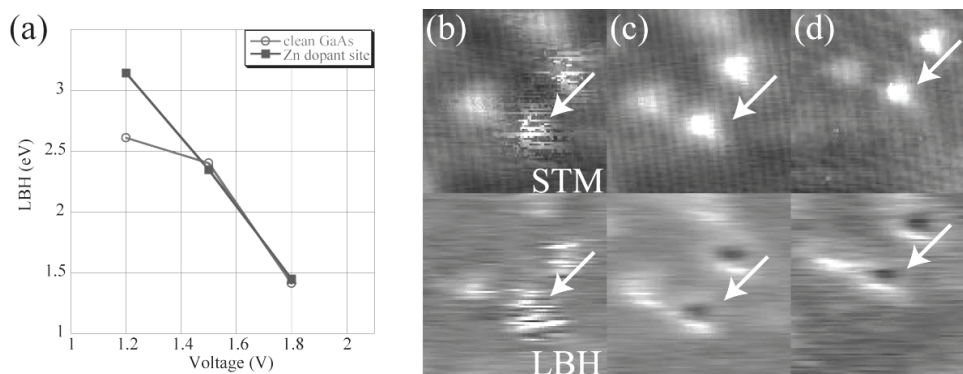


図6.11 GaAs(110)アクセプタ原子の正のバイアス電圧依存性④

(a)GaAs清浄表面(丸)とアクセプタ上(四角)のLBHのバイアス電圧依存.  $I_t=50\text{pA}$ ,

(b): $V_{\text{sample}}=+1.2\text{V}$ , (c): $V_{\text{sample}}=+1.5\text{V}$ , (d): $V_{\text{sample}}=1.8\text{V}$ でのSTM像とLBH像

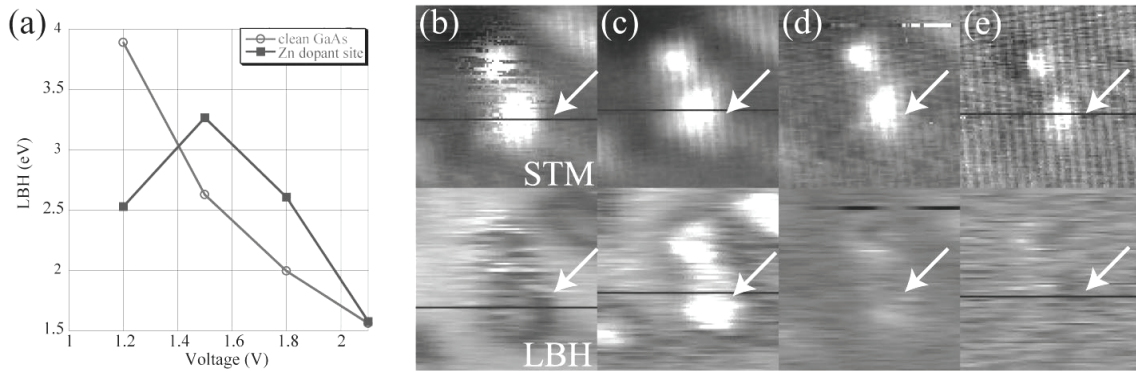


図6.12 GaAs(110)アクセプタ原子の正のバイアス電圧依存性⑤

(a)GaAs清浄表面(丸)とアクセプタ上(四角)のLBHのバイアス電圧依存.  $I_t=50\text{pA}$ ,  
 (b): $V_{\text{sample}}=+1.2\text{V}$ , (c): $V_{\text{sample}}=+1.5\text{V}$ , (d): $V_{\text{sample}}=+1.8\text{V}$ , (e): $V_{\text{sample}}=+2.1\text{V}$ でのSTM像とLBH像

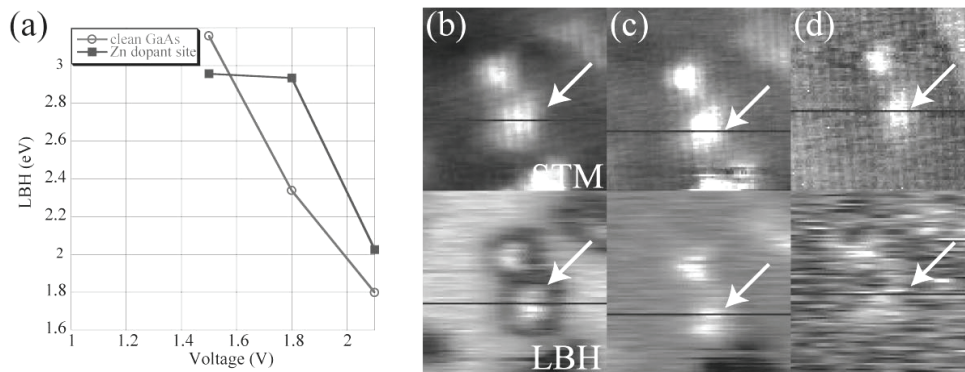


図6.13 GaAs(110)アクセプタ原子の正のバイアス電圧依存性⑥

(a)GaAs清浄表面(丸)とアクセプタ上(四角)のLBHのバイアス電圧依存.  $I_t=50\text{pA}$ ,  
 (b): $V_{\text{sample}}=+1.5\text{V}$ , (c): $V_{\text{sample}}=+1.8\text{V}$ , (d): $V_{\text{sample}}=+2.1\text{V}$ でのSTM像とLBH像

図6.8~図6.13のSTM像からは、いずれもほぼ同様の像が得られている様子が分かる。アクセプタは三角形にイメージされ、バイアス電圧が上昇するに従い、小さくなっていく様子が分かる。Mahieuら[3]は、ドーパントが三角形にイメージされる電圧は、 $V_{\text{sample}}=+1.5\text{V}$ 前後のわずかな範囲だけであると報告している。一方、本研究では $V_{\text{sample}}=+2.1\text{V}$ でも三角形の像が得られている。この違いは、STM観測時の温度の違い(Mhieuらは4K、本研究は室温)が原因であると考えられる。つまりMahieuらの実験では温度が低いために、室温での実験の場合よりもアクセプタ状態が局在化し、狭い電圧領域のみでアクセプタサイトが三角形に観察できたのではないと思われる。

図6.8~図6.13のLBH像では、STM像と違い、各観察例で様子が大きく異なっている。まず、図6.8の(b), (c)ではアクセプタサイトのLBHは清浄表面よりも上昇しているが、さらに電圧を増加した(d)では、アクセプタサイトのLBHは逆に清浄表面よりも低下している。図6.9の観察例では、(b)~(d)において、アクセプタサイトのLBHが中心部で低下し、その周辺部ではLBHが上昇しているドーナツ状のイメージが得られている。一方図6.10の(b)~(e)では、すべてのバイアス電圧でアクセプタサイトのLBHは周辺部よ



りも低下している．図6.10に見られるように，両者の差はバイアス電圧が上昇するに従い大きくなっていく．図6.11の(b)では，アクセプタサイトのLBHは上昇している．しかしながら，(b)よりもバイアス電圧が高い(c)や(d)では，図6.9のように，中心部でLBHが低下し，その周辺部でLBHが上昇している様子が分かる．図6.12の(b)では，アクセプタサイトのLBHは清浄表面よりも低下し，その中心部ではわずかに上昇している．(b)よりもバイアス電圧が高い(c)ではアクセプタサイトのLBHは清浄表面のLBHよりも上昇している．さらにバイアス電圧を上げていくと，両者の大きさの差は小さくなっていった．図6.13はほぼ図6.12と同様の変化を示している．

図6.8~13の(a)のグラフを見ると，LBHのバイアス電圧依存性を2種類に分けることができることが分かる．それらは，清浄表面のLBHがバイアス電圧に対し，正の相関を持つもの(図6.8~10)と負の相関を持つもの(図6.11~13)である．しかしながら，このように分けても残念ながら，これらのデータからは統一的な情報は得られない．

更に，負のバイアス電圧についても同様の実験を行った．以下，図6.14~図6.19にLBHのバイアス電圧依存性の6つの観測例を示す．

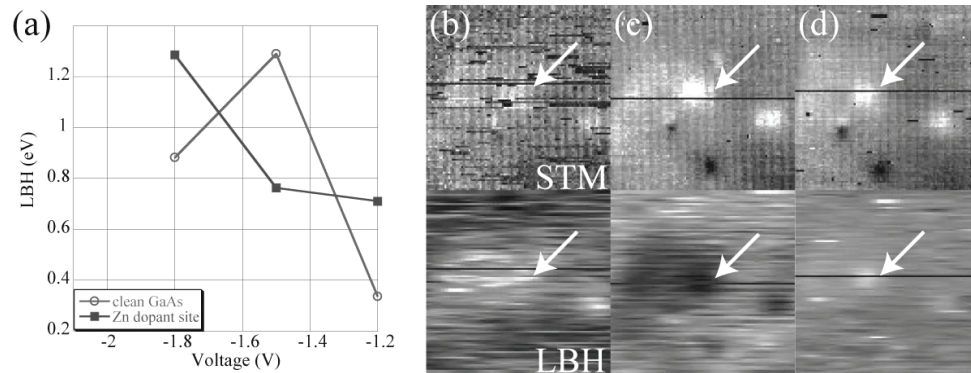


図6.14 GaAs(110)アクセプタ原子の負のバイアス電圧依存性①  
 (a)GaAs清浄表面(丸)とアクセプタ上(四角)のLBHのバイアス電圧依存.  
 $I_t=50\text{pA}$ , (b): $V_{\text{sample}}=-1.8\text{V}$ , (c): $V_{\text{sample}}=-1.5\text{V}$ , (d): $V_{\text{sample}}=-1.2\text{V}$ でのSTM像とLBH像

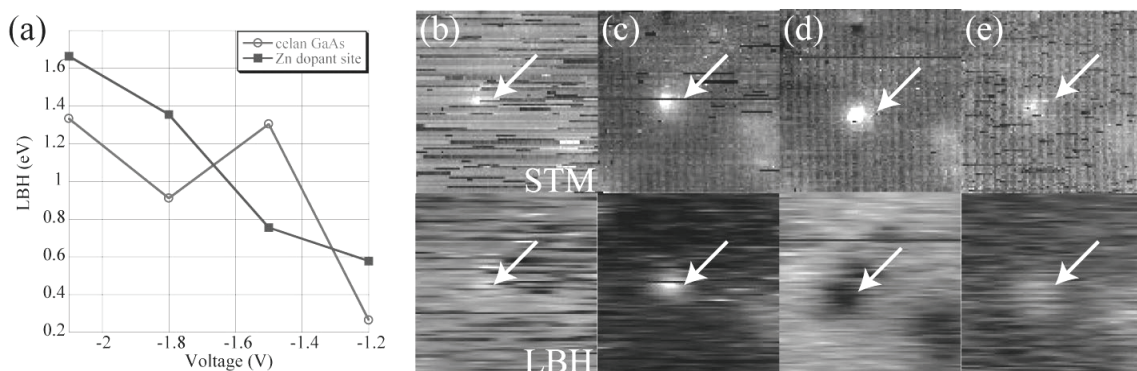


図6.15 GaAs(110)アクセプタ原子の負のバイアス電圧依存性②  
 (a)GaAs清浄表面(丸)とアクセプタ上(四角)のLBHのバイアス電圧依存.  
 $I_t=50\text{pA}$ , (b): $V_{\text{sample}}=-2.1\text{V}$ , (c): $V_{\text{sample}}=-1.8\text{V}$ , (d): $V_{\text{sample}}=-1.5\text{V}$ , (e): $V_{\text{sample}}=-1.2\text{V}$ でのSTM像とLBH像

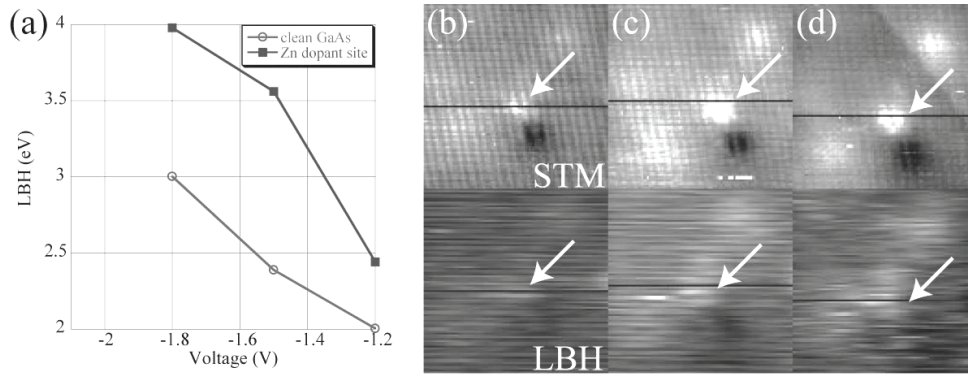


図6.16 GaAs(110)アクセプタ原子の負のバイアス電圧依存性③  
 (a)GaAs清浄表面(丸)とアクセプタ上(四角)のLBHのバイアス電圧依存.  
 $I_t=50\text{pA}$ , (b): $V_{\text{sample}}=-1.8\text{V}$ , (c): $V_{\text{sample}}=-1.5\text{V}$ , (d): $V_{\text{sample}}=-1.2\text{V}$ でのSTM像とLBH像

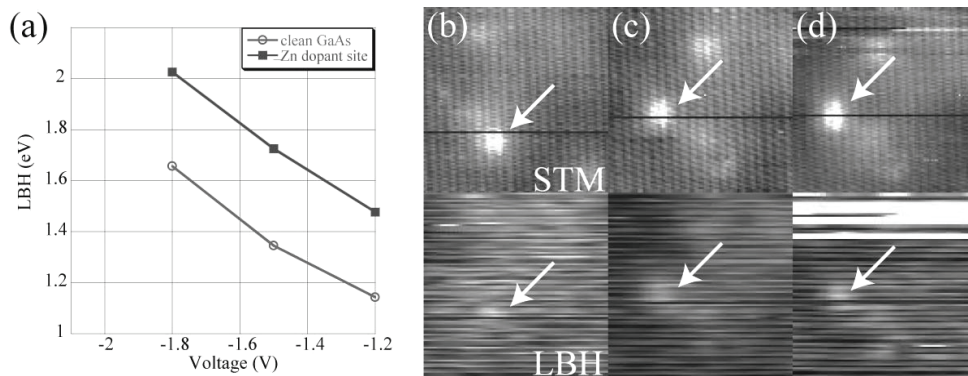


図6.17 GaAs(110)アクセプタ原子の負のバイアス電圧依存性④  
 (a)GaAs清浄表面(丸)とアクセプタ上(四角)のLBHのバイアス電圧依存.  
 $I_t=50\text{pA}$ , (b): $V_{\text{sample}}=-1.8\text{V}$ , (c): $V_{\text{sample}}=-1.5\text{V}$ , (d): $V_{\text{sample}}=-1.2\text{V}$ でのSTM像とLBH像

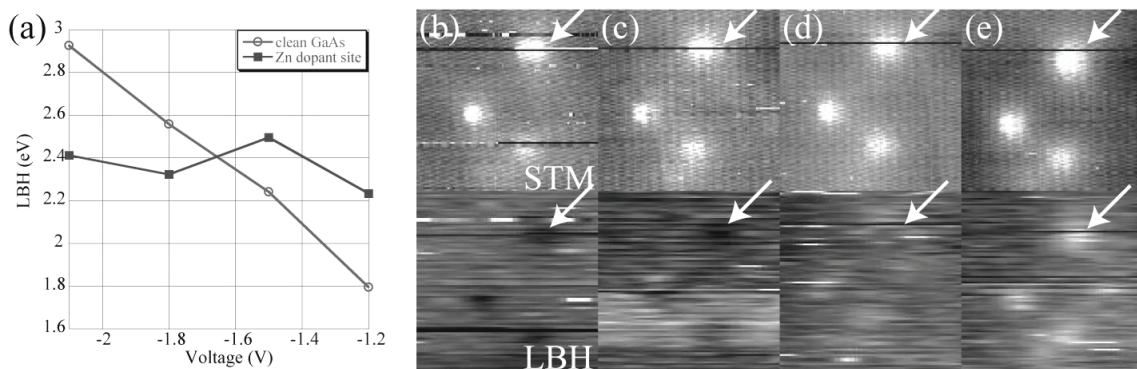


図6.18 GaAs(110)アクセプタ原子の負のバイアス電圧依存性⑤  
 (a)GaAs清浄表面(丸)とアクセプタ上(四角)のLBHのバイアス電圧依存.  
 $I_t=50\text{pA}$ , (b): $V_{\text{sample}}=-2.1\text{V}$ , (c): $V_{\text{sample}}=-1.8\text{V}$ , (d): $V_{\text{sample}}=-1.5\text{V}$ , (e): $V_{\text{sample}}=-1.2\text{V}$ でのSTM像とLBH像



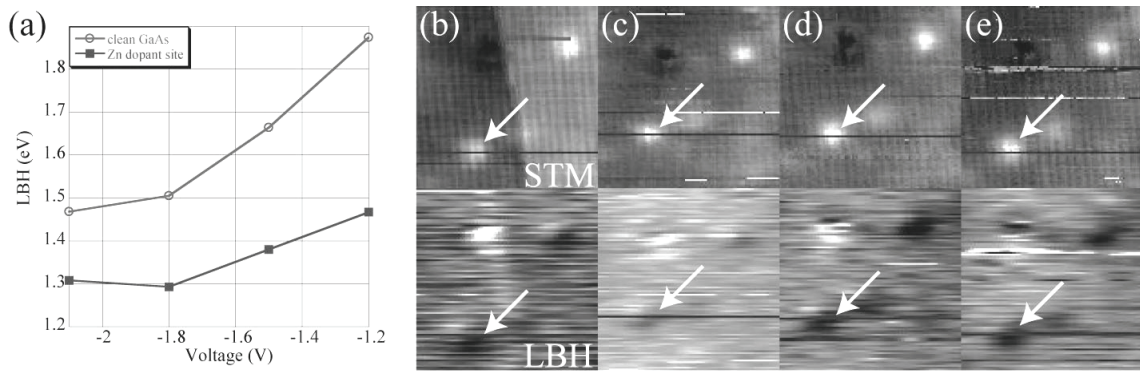


図6.19 GaAs(110)アクセプタ原子の負のバイアス電圧依存性⑥

(a)GaAs清浄表面(丸)とアクセプタ上(四角)のLBHのバイアス電圧依存.

$I_t=50\text{pA}$ , (b): $V_{\text{sample}}=-2.1\text{V}$ , (c): $V_{\text{sample}}=-1.8\text{V}$ , (d): $V_{\text{sample}}=-1.5\text{V}$ , (e): $V_{\text{sample}}=-1.2\text{V}$ でのSTM像とLBH像

先ほどの正のバイアスでの場合と同様に，図6.14~図6.19の(a)は，清浄表面でのLBH(丸)及びアクセプタサイトのLBH(四角)を負のバイアス電圧に対しプロットしたものである．このLBHの値も $5\times 5$ ピクセルの範囲で平均化を行っている．(b)~(e)は，LBHの導出に用いた，STM像(上段)とそのLBH像(下段)である．

図6.14~図6.19のSTM像からは，正のバイアス電圧と同じように，負のバイアス電圧の場合にも各観測例でほぼ同様のアクセプタ像が得られている様子が分かる．アクセプタは明るい円状にイメージされ，バイアス電圧が変化しても大きな変化は示さない．

一方，LBH像は，各例において様相が異なっている．図6.14では，(b)や(d)ではアクセプタサイトのLBHは清浄表面よりも上昇しているが，その間の電圧である $V_{\text{sample}}=-1.5\text{V}$ の(c)ではLBHは清浄表面よりも低下している．図6.15でも図6.14と同様の傾向が観測されている．図6.16や図6.17の(b)~(d)においても，アクセプタサイトのLBHは常に清浄表面のLBHよりも高くなっている．図6.18では，(b)や(c)はアクセプタサイトのLBHが清浄表面よりも低下し，(d)や(e)では逆に清浄表面よりも上昇していることが分かる．図6.19では，(b)~(c)の全てにおいて，アクセプタサイトのLBHは清浄表面よりも低下している．

また，図6.14~図6.19の(a)の清浄表面のLBHのバイアス電圧依存性から，正のバイアス電圧の場合と同様に，LBHがバイアス電圧に対して正の相関を持つものと $-|V|$ に対する相関を持つものの2つに分けることができる．図6.19の(a)のみ，清浄表面のLBHのバイアス電圧依存性は正の相関関係を示し，それ以外の図6.14~図6.18の(a)ではLBHの負の相関関係となっている．正バイアスの場合と同様にn型GaAs(110)のようにLBHのバイアス依存性によってアクセプタサイトでのLBHの挙動を分けることはできないことが分かる．

しかしながら，安定な走査が困難であるため，データの数も少なく，いずれの観測例がより確度の高い”真”のデータかどうかは判断できない．室温での実験の最大の間

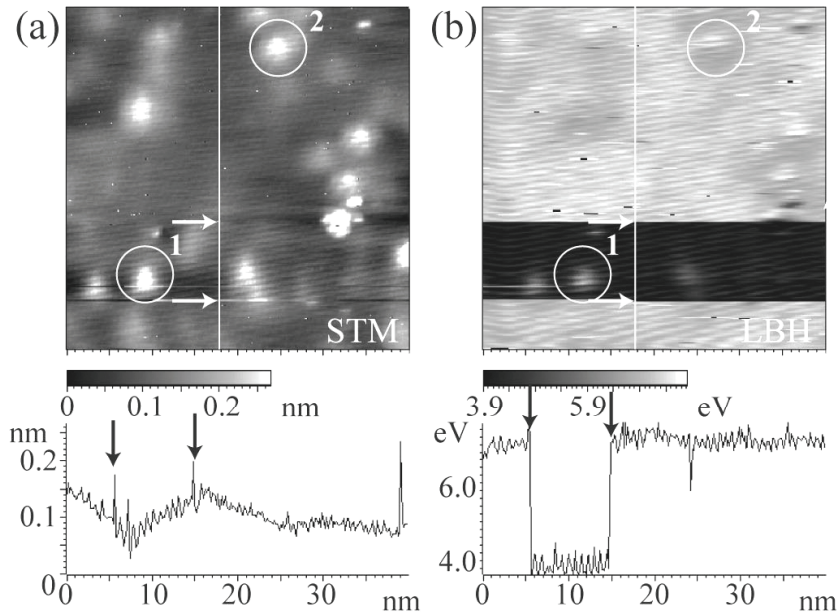


図6.20 LBHが大きく変化した例

矢印はLBHが大きく変化した位置を示している. (a):STM像と白線に沿ったラインプロファイル, (b):LBH像と白線に沿ったラインプロファイル.  $V_{\text{sample}}=+1.8\text{V}$ ,  $I_t=50\text{pA}$

題点は、探針から不純物が落下するか、あるいは表面から拾い上げることで、探針の状態が非常に頻繁に変化し、それに伴いLBHが大きく変化することである。図6.20にその例を示す。図中の矢印が、像が変化した箇所に相当する。STM像では、矢印の指す場所の間で原子列がはっきりと見るようになる以外に大きな変化はない。また、ラインプロファイルでも大きな変化は認められない。しかしながら、LBH像では矢印の間で、3eV程度LBHが減少している。この様子はラインプロファイルからもはっきりと確認できる。更に、アクセプタサイトのLBHも、矢印の間では清浄表面よりも上昇しているが(数字の1の箇所)、LBHの高いところでは清浄表面よりも低下している(数字の2の箇所)。

このように探針の状態が変化しやすいのは室温ではGaやAs原子が表面から抜けて空孔を作りやすく、それらが探針に付着しやすくなるためであると考えられる。Ebertら[4]は温度を上げることで、表面欠陥がより生成されやすくなることを示している。また、彼らは時間によっても表面欠陥が増えていくと報告している。そのため、表面欠陥の生成を減して探針汚染の可能性を提言するためには室温よりも低い温度で実験を行うことが必要になる。そこで、本研究では、定量性のあるデータを得るために、低温STM装置を用いて液体窒素温度下での実験を行った。

## 参考文献

- [1] Z. F. Zheng, M. B. Salmeron, and E. R. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1836-1838 (1994).
- [2] K. Kobayashi, S. Kurokawa, and A. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 8619-8624 (2005).
- [3] G. Mahieu, B. Grandidier, D. Deresmes, J. P. Nys, D. Stievenard, and P. Ebert, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026407 (2005).
- [4] P. Ebert, M. Heinrich, M. Simon, K. Urban, and M. G. Lagally, *Phys. Rev. B* **51**, 9696-9701 (1995).

# 第7章 液体窒素温度でのGaAs(110)表面のSTM-LBH計測

## 7.1 GaAs(110)のSTM-LBH像

液体窒素温度での実験には低温STM装置を用いた。第3章で述べたようにこの装置を用いると低温・超高真空中での表面観察が可能となる。一般に低温では表面での拡散や欠陥形成の速度は低下することが期待され、より安定した探針状態でSTM観察が可能になると考えられる。また、この装置を用いた一連の実験では、使用する探針を電子ビーム加熱により十分に清浄化した。この装置での実験により、LBHに関する定量的なデータの取得を行った。

GaAs中のZnはVBMより31meV上のレベルにアクセプタ準位を作る[1]。31meVは温度に換算するとおよそ300Kとなる。従って、計算の上では77KではZn原子の一部のみがイオン化していることになる。しかしながら、液体ヘリウム温度で行った実験でも、STMによりインゴットの濃度と等しいZnアクセプタが観察されている[2,3]。つまり、STMを用いたドーパント観測では、液体ヘリウム温度でも探針直下のZnアクセプタはイオン化しているといえる。このように液体ヘリウム温度であってもZnアクセプタ原子がイオン化している理由は2点考えられる。第1は表面付近であるのでZnアクセプタ準位とVBMの差が変化したことである。第2はSTM探針による電界が非常に強いため、イオン化したということである。

実験に使用した試料は第5章に示した表5.1のGaAs②及びGaAs③である。室温での実験に用いたGaAs①は厚さが625 $\mu\text{m}$ であったが、これらの試料は350 $\mu\text{m}$ と厚さが薄く劈開が容易に行える。劈開面への探針の位置合わせには探針のX軸方向の粗動機構を用いた。GaAs②及びGaAs③のドーパント濃度はそれぞれ、 $(1.1\sim 3.3)\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、 $(1.5\sim 2.2)\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ である。以下では便宜的に、GaAs②をGaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )、GaAs③をGaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )と呼ぶことにする。実験は液体窒素温度で行った。液体窒素を導入した際の本装置での到達温度はおよそ77Kである。実験では試料付近の温度が80K以下になってから観察を開始した。

図7.1(a)にGaAs( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )のSTM像を、図7.1(b)にGaAs( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )のSTM像を示す。両者の矢印の示す場所にドーパント原子が存在する。なお、図7.1(b)ではドーパント原子の数が非常に多いので、その一部のみ指し示している。両者の違いはドーパント濃度のみであり、観察範囲およびトンネル電流やバイアス電圧などの実験条件は同一である。ドーパントのSTM像の形状は、何れの試料においても、第6章の図6.1に示す室温での実験と同様に、三角形状であることが分かる。ドーパント原子数を比較すると、GaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )よりもGaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )の方がイメージされているドーパント原子が圧倒的に多く、イメージされるドーパント原子数は直接ドーパント濃度の差を反映していることが分かる。また、STM像中のドーパント原子の大きさを比べると、GaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )



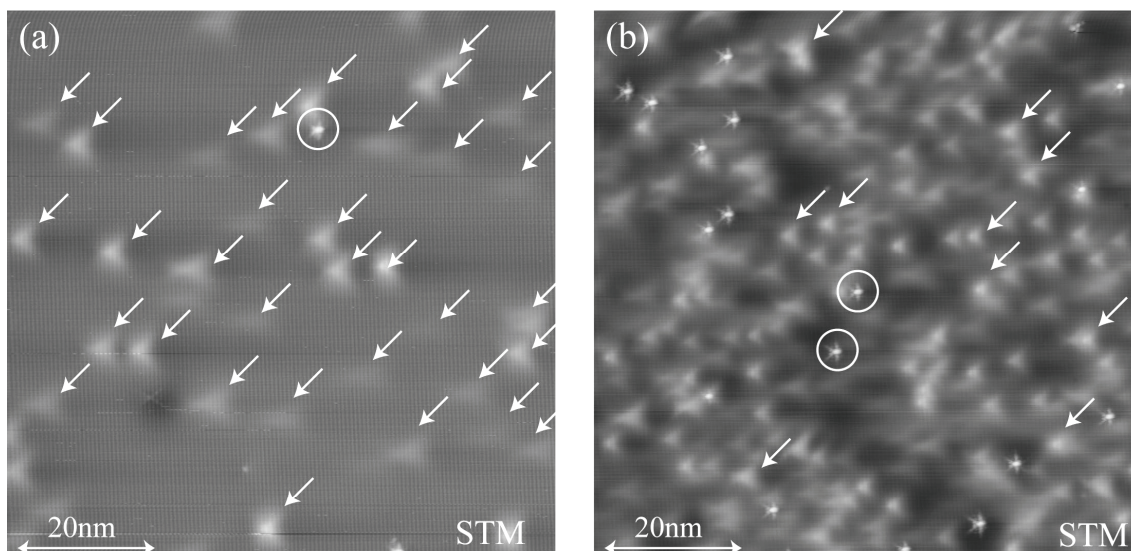


図7.1 液体窒素温度でのGaAs(110)のSTM像  
 矢印はドーパントを示し，白丸は欠陥を示す．(a):GaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )のSTM像．  
 $V_{\text{sample}}=+1.5\text{V}$ ,  $I_t=50\text{pA}$ . (b):GaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )のSTM像．  $V_{\text{sample}}=+1.5\text{V}$ ,  $I_t=50\text{pA}$ .

では5nm程度であるのに対して，GaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )では4nm程度となっており，ドーパ濃度が高い試料のドーパント原子の大きさが若干小さくイメージされていることが分かる．これは，ドーパ濃度が増えたことによりキャリア濃度も増加し，アクセプタ原子のポテンシャルがより遮蔽されやすくなったためであると思われる．また，図7.1(a)と(b)では，白丸で示したドーパント原子以外の欠陥も確認することができる．これらの欠陥については第8章において述べる．

### 7.1.1 GaAs②のSTM像とLBH像

図7.2にGaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )のSTM像及びLBH像を示す．走査範囲は80nm×80nm，バイアス電圧およびトンネル電流はそれぞれ+1.2V, 400pAである．図中の矢印はドーパント原子が存在する場所を示している．LBH像から，アクセプタサイトにおいてLBHは三角形の頂点付近でLBHが上昇し，一方底辺部に向けて暗いコントラストを示している．また，室温での実験と同様に，ドーパント原子の起伏の高さ(以降，第6章と同様に「ドーパントの高さ」と表現する)とLBHに関するヒストグラム，及びドーパントの相関とLBHの分布をそれぞれ図7.3~図7.5に示す．ただしLBHの値はLBHが低下している場所で求めた．GaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )のドーパント濃度から，1原子層に存在するドーパントの個数を予測すると，80nm×80nmの範囲では1.41~4.4個となる．よって各々の層に存在するドーパント原子はこの範囲に収まる程度になると思われる．

そこで図7.3のドーパント原子の高さに関するヒストグラムにおいて，1原子層あたり2~5個程度のドーパント原子が観察できると仮定して，およそそれくらいの数のまとまりがヒストグラムに何個存在しているかを評価した．図7.3に矢印で示したように

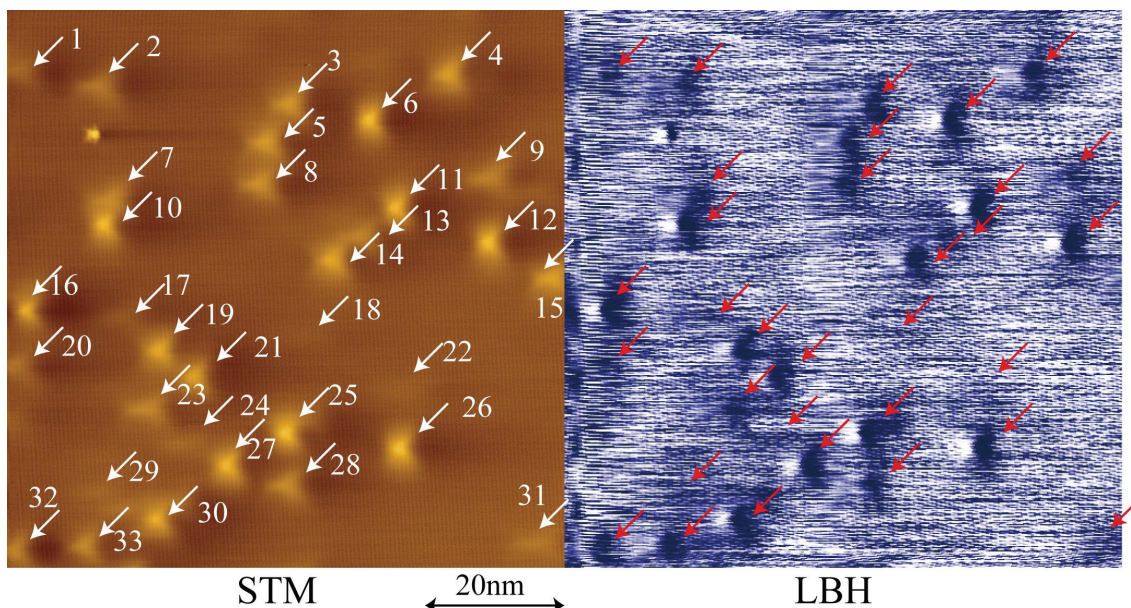


図7.2 液体窒素温度で観測したGaAs $\text{\textcircled{2}}$ ( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )のSTM像とLBH像  
 数字はドーパントの数を表す. 矢印の先端にドーパントが存在する.  $V_{\text{sample}}=+1.2\text{V}$ ,  
 $I_t=400\text{pA}$ .

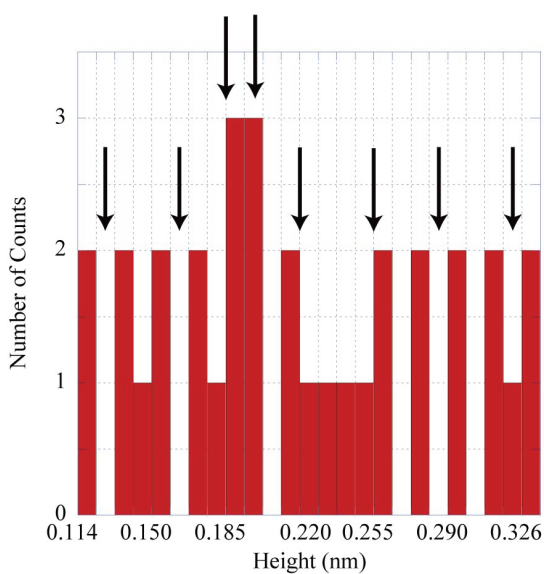


図7.3 図7.2のSTM像のドーパントの高さのヒストグラム  
 矢印は同じ深さに存在すると思われるドーパント数のまとまりを示している.

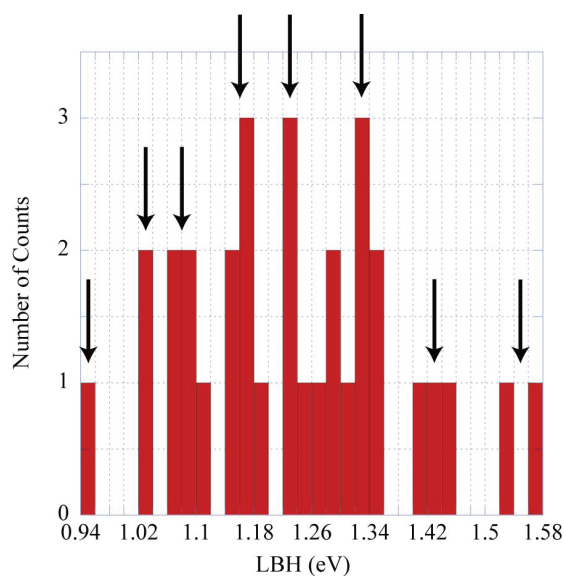


図7.4 図7.2のLBH像のドーパントのLBHのヒストグラム  
 矢印は同じ深さに存在すると思われるドーパント数のまとまりを示している.

そのようなまとまりは8個確認でき、これらはそれぞれ異なる原子層のドーパントを表していると考えられる。この結果から最低でも8層程度の深さのドーパント原子まで、確認できることが分かる。

また、図7.4のLBHのヒストグラムも8個のまとまりに分解しており8層程度の深さのドーパント原子を確認できていることが分かる。図7.2では33個のドーパント原子が観察されており、イメージされるドーパント原子の深さが8層であるとして、ドーパント



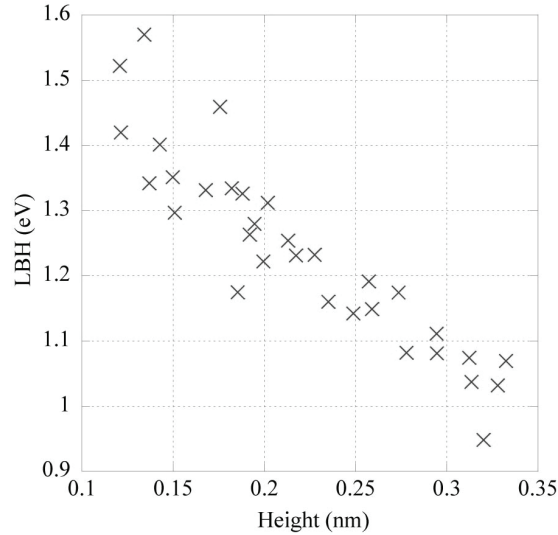


図7.5 図7.2のドーパントの高さとLBHの大きさの相関

トの濃度を計算すると $3.22 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ となり、 $\text{GaAs}②(10^{18} \text{cm}^{-3})$ のドーパント濃度の範囲内に入っていることが分かる。しかしながら、どちらのヒストグラムでも、値のばらつきが大きく、深さの評価には曖昧さが残る。このばらつきは、ノイズが最も大きな原因であると考えられる。さらに詳細なドーパント原子の深さに関する情報を得るには、ノイズを減らす工夫を行うか、標本の数を増やすことが必要であると思われる。

図7.5にドーパント原子の高さとLBHの相関を示す。同じドーパント濃度であっても図6.6と異なり、この結果では、両者は負の相関関係を示している。STM像から得られるドーパント原子の高さとドーパント原子のLBHの間には強い相関関係があることが分かる。また、図6.6のものよりもデータのばらつきが小さくなり、より明確な負の相関になっていることが分かる。これは室温での実験よりもノイズの影響が小さくなったためであると考えられる。液体窒素温度では再現性良く、LBHの計測ができたので、バイアス電圧が+1.2Vでドーパ濃度が $10^{18} \text{cm}^{-3}$ の試料では、ドーパントの高さとLBHの大きさは負の相関を持つといえる。

### 7.1.2 GaAs③のSTM像とLBH像

$\text{GaAs}③(10^{19} \text{cm}^{-3})$ のSTM像及びLBH像を図7.6に示す。走査範囲は $32 \text{nm} \times 32 \text{nm}$ 、バイアス電圧およびトンネル電流は、それぞれ+1.5V、30pAである。図7.2と同様に矢印でドーパント原子を示してある。ドーパント原子の形に関しては、図7.2のSTM像と大きな違いが無いことが分かる。一方、図7.6のLBH像では、アクセプタサイトのLBHは図7.2のLBH像と比べて上昇している場所の面積が増加し、一方減少している場所の面積が縮小していることが分かる。この相異は、LBHが単純にドーパントのポテンシャルのみで決まるものではない可能性、あるいはアクセプタが三角形にイメージされる場合には複雑なポテンシャル分布を示している可能性が考えられる。

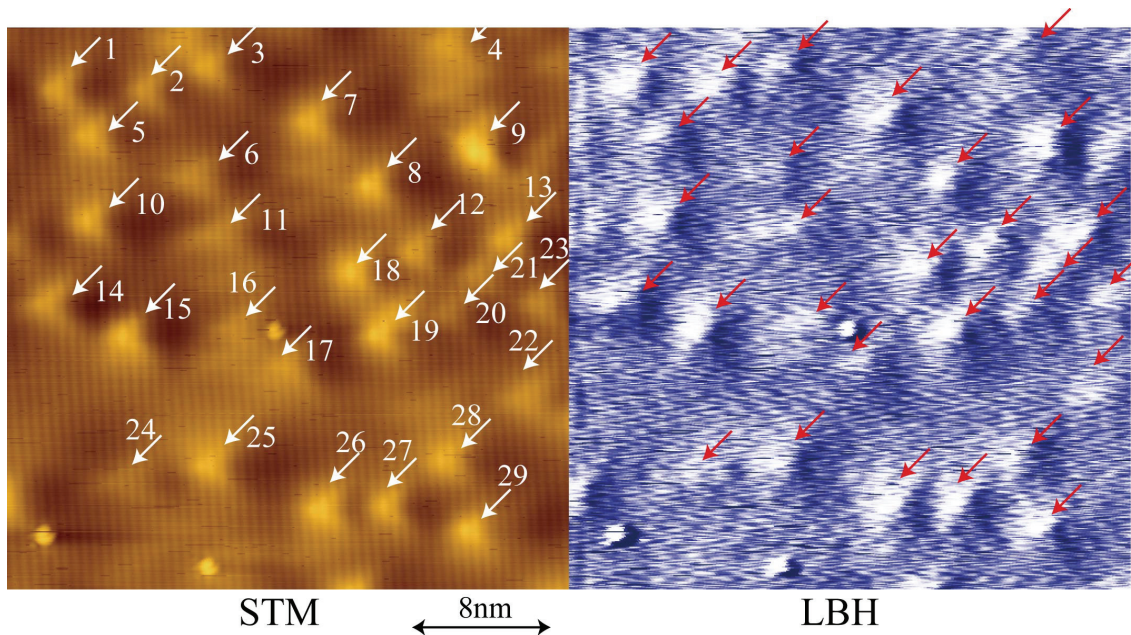


図7.6 GaAs $\text{\textcircled{3}}$ ( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )のSTM像とLBH像  
 数字はドーパントの数を表す. 矢印の先端にドーパントが存在する.  $V_{\text{sample}}=+1.5\text{V}$ ,  
 $I_t=30\text{pA}$ .

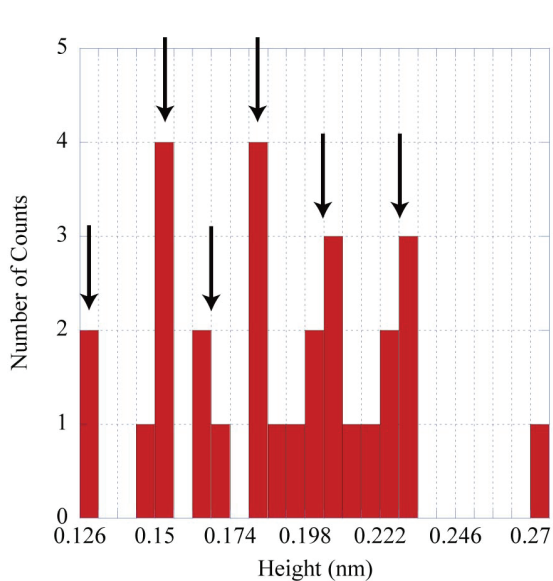


図7.7 図7.6のSTM像のドーパントの高さのヒストグラム  
 矢印は同じ深さに存在すると思われるドーパント数のまとまりを示している.

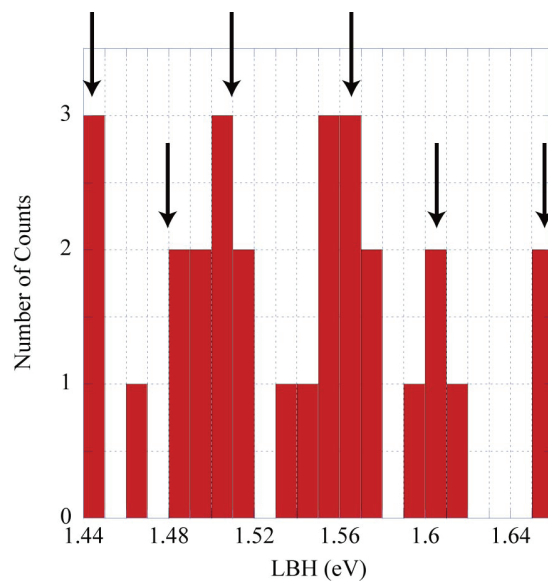


図7.8 図7.6のLBH像のドーパントのLBHのヒストグラム  
 矢印は同じ深さに存在すると思われるドーパント数のまとまりを示している.

図7.7にドーパント原子の高さに関するヒストグラムを示す. 図7.3で行ったものと同様の解析により, およそ6層程度のドーパント原子が確認できていることが分かる. 図7.8に図7.6のドーパントサイトにおける, LBHのヒストグラムを示す. ただしこのヒストグラムでは図7.4と異なり, LBHが上昇している場所でのLBHの値を求めている. このヒストグラムからも, およそ6層程度のドーパント原子まで確認できていること

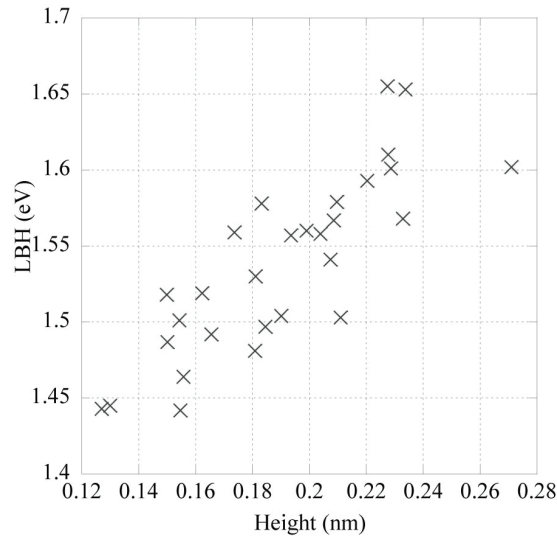


図7.9 図7.6のドーパントの高さとLBHの大きさの相関

が分かる。しかしながら、GaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )の濃度から、1層に存在するドーパントの個数を計算すると、走査範囲内で1原子層あたり3.07~4.5個となる。図7.7や図7.8のヒストグラムでは、分布のまとまりに含まれるドーパント数はこの個数よりも多くなっている。いずれにしても、図7.3や図7.4では、およそ8層程度の深さのドーパントまで確認できていたことを考えると、GaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )ではGaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )ほど深いドーパント原子を確認できていないと考えられる。この原因は2点考えられる。第1にGaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )のドーパント濃度はGaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )のドーパント濃度よりも大きいので、キャリアによる遮蔽効果が大きいということである。第2にドーパント原子が多いので、深い場所に存在するドーパント原子が、上層に存在するドーパント原子により隠されて見えなくなるということである。GaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )ではこの可能性は低いですが、GaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )では異なる層のドーパント原子が重なってしまう可能性がより高くなると考えられる。また、6層目までドーパント原子が見えていると仮定し、この領域でのドーパント濃度を計算すると、 $2.36 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ となり、表5.1に示すGaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )のドーパント濃度とほぼ一致することが分かる。

図7.9に図7.6のSTM像でのドーパントの高さとLBHの間の相関を示す。このグラフではLBHが上昇している場所でLBHを求めたので、分布は正の相関を持つことが分かる。図7.2と図7.6のLBH像において、LBHが上昇している面積とLBHが低下している面積が異なる原因は、ドーパント濃度が違うためであると思われる。つまり、ドーパント濃度が高い試料では、縮退しているが、ドーパント濃度が低い試料ではまだ縮退していないので、このように異なったのではないかと推測される。また、この場合、アクセプタの波動関数そのものを見ており[2]、ドーパント濃度により波動関数に変化し、LBHの変化につながったのではないかと推測される。



## 7.2 清浄なGaAs(110)表面のLBHのバイアス電圧依存性

### 7.2.1 実験から求めたLBHのバイアス依存性

これまでに示した低温での実験結果は、ドーパントサイトにおけるLBHのコントラストは複雑なバイアス依存性を示し、LBHの変化が単純にドーパントサイトにおける静電ポテンシャルの変化(負に帯電したアクセプタの場合は局所的に上昇すると考えられる)では説明できないことを示している。しかしながら、これまで調べてきたドーパントサイトのLBHのコントラスト変化は、周囲の清浄表面のLBHに対する相対変化であり、後者が強いバイアス電圧依存性を示す場合にはあまり意味を持たない。そこでこの点を確かめるために、清浄表面でのLBHのバイアス依存性を測定した。

図7.10は濃度の低い試料であるGaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )の清浄表面のSTM像とLBH像である。図7.10(a)の白線で囲んだ領域( $8\text{nm}\times 8\text{nm}$ )内にはドーパント原子が存在していないことが分かる。そこで、このようなドーパント原子が存在しない領域に範囲対象を絞り、バイアス電圧を $\pm 1.2\text{V}\sim\pm 2.4\text{V}$ まで $0.1\text{V}$ 刻みで変化させてSTM-LBH計測を行った。図7.10(b)~(k)に異なるバイアスで得られたSTM-LBH像の一部を示す。図7.10の(b)~(k)のSTM像からは、いずれの電圧に対しても、平坦な原子列が見えるのみであり、ドーパント原子の影響が無い様子が分かる。負のバイアス電圧で観察された図7.10(b)~(f)においては、STM像、LBH像共に大きな変化が無い様子が分かる。一方、正のバイアス電圧で得られた図7.10(g)~(k)を見ると、(h)と(i)の間で、STM像とLBH像の原子列の方向が $[1\bar{1}0]$ 方向から $[001]$ 方向へと変化していることが分かる。

続いて図7.11に濃度の高いGaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )の清浄表面のSTM像とLBH像を示す。こ

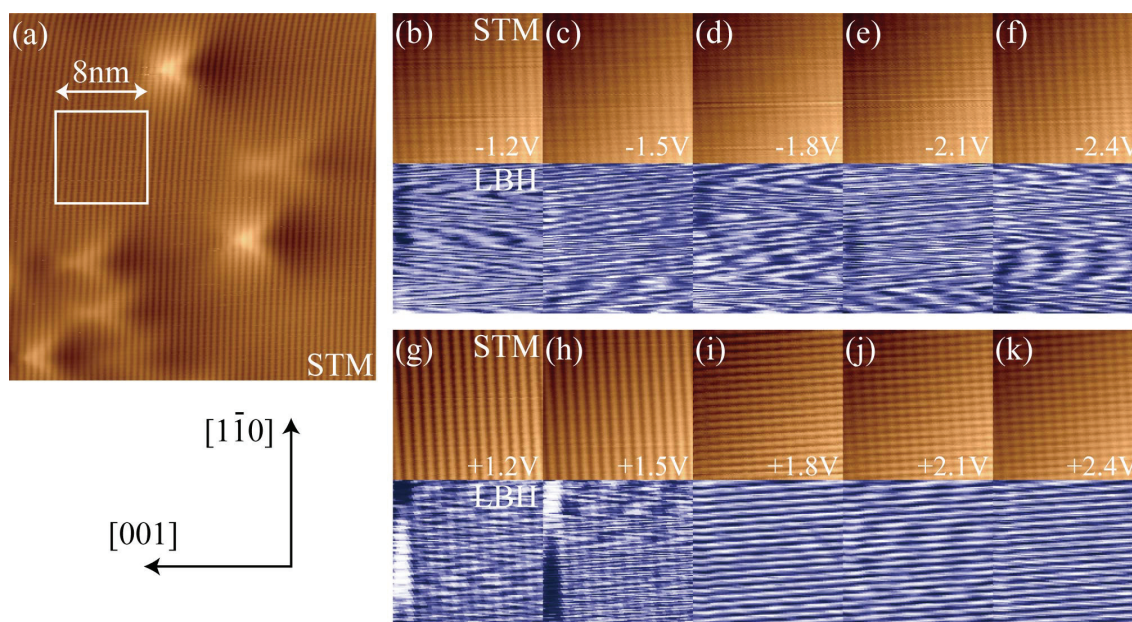


図7.10 清浄表面でのバイアス電圧を変化させた際のSTM像とLBH像  
バイアス電圧は、(a): $+1.2\text{V}$ , (b): $-1.2\text{V}$ , (c): $-1.5\text{V}$ , (d): $-1.8\text{V}$ , (e): $-2.1\text{V}$ , (f): $-2.4\text{V}$ ,  
(g): $+1.2\text{V}$ , (h): $+1.5\text{V}$ , (i): $+1.8\text{V}$ , (j): $+2.1\text{V}$ , (k): $+2.4\text{V}$ . トンネル電流は、(a)~(f): $70\text{pA}$ ,  
(g)~(k): $30\text{pA}$

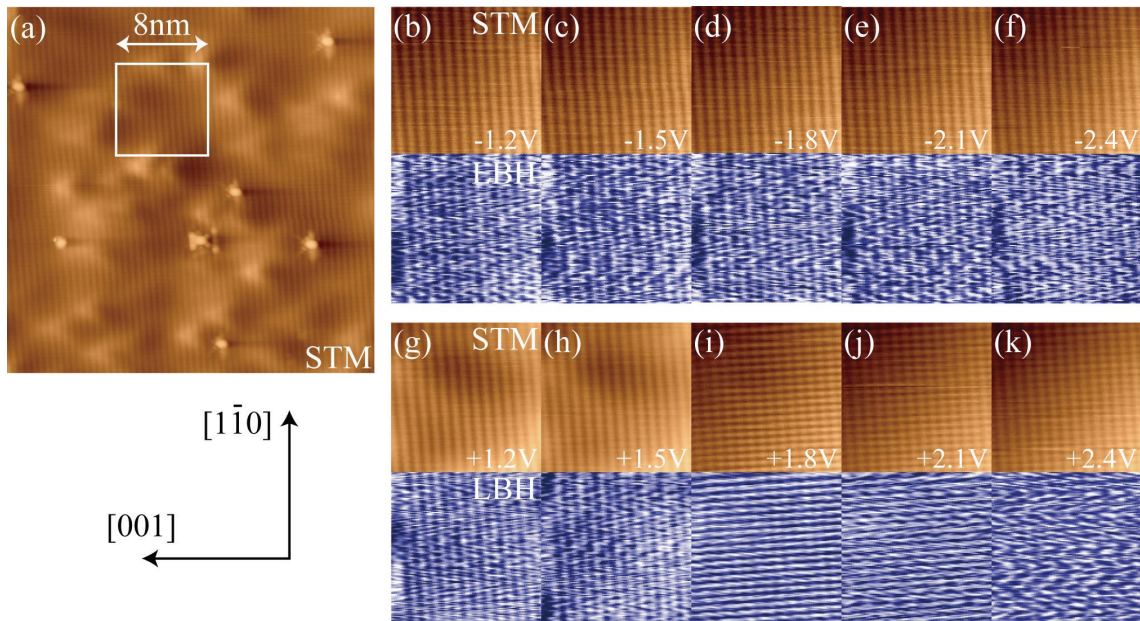


図7.11 清浄表面でのバイアス電圧を変化させた際のSTM像とLBH像  
 バイアス電圧は, (a):+1.2V, (b):-1.2V, (c):-1.5V, (d):-1.8V, (e):-2.1V, (f):-2.4V,  
 (g):+1.2V, (h):+1.5V, (i):+1.8V, (j):+2.1V, (k):+2.4V. トンネル電流は, (a)~(f):70pA,  
 (g)~(k):30pA

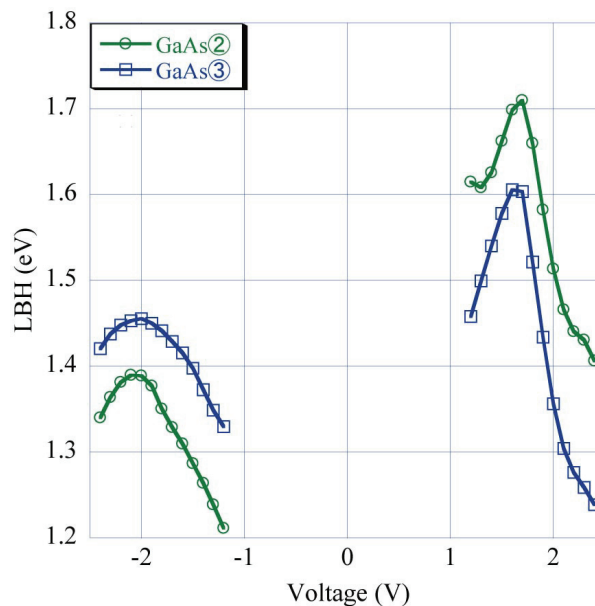


図7.12 清浄表面でのLBHのバイアス電圧依存性  
 緑線:GaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )の試料, 青線:GaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )の試料の結果

これらのSTM像とLBH像も, 図7.10とは大きな違いが無いことが分かる. ただし, 濃度が非常に高いため, ドーパント原子の影響が完全でない場所はほとんど無い. そのため, (g)や(h)ではSTM像にむらが見られ, 若干ドーパントの影響があることが分かる.

図7.10と図7.11のLBH像のデータを基にそれぞれのバイアス電圧に対応するLBHの値を求めた. LBHを求める際には, 観察領域内の16384個のポイント( $128 \times 128$ ピクセル)

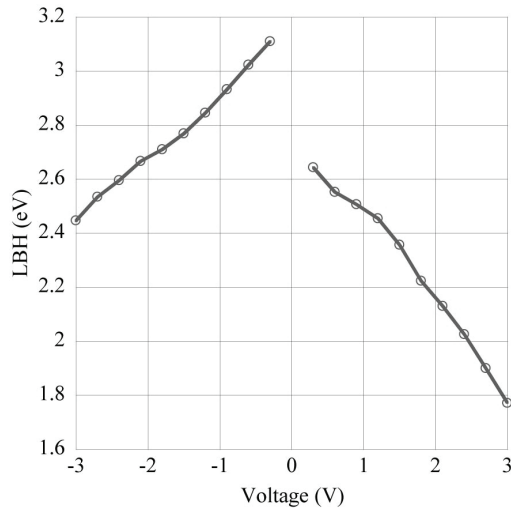


図7.13 p型Si(111)-7×7のLBHのバイアス電圧依存性

ル分)におけるLBHの平均値を算出し、これを清浄表面のLBHとした。このようにして求めた2つの試料の清浄表面のLBHをバイアス電圧に対しプロットしたグラフを図7.12に示す。緑線、青線が、それぞれGaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )およびGaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )の試料のLBHのバイアス電圧依存性である。このグラフから、GaAs(110)清浄表面のLBHが無視できない大きさのバイアス依存を示すことが分かる。正のバイアス電圧では、両方の試料においてLBHは、+1.6V~+1.7V付近に鋭いピークを示し、さらに高バイアス領域では、LBHは急激に低下している。また、正のバイアス電圧領域全体にわたって、GaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )の試料のLBHがGaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )の試料のLBHを上回っている。負のバイアス電圧では、2つの試料のLBHはともに-2V前後でピークを示し、上に凸の放物線的なバイアス依存性を持つことを示している。また、負のバイアス電圧ではGaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )の試料のLBHがGaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )の試料のLBHを下回り、正のバイアス電圧における結果と逆になっていることが分かる。

以下では、この清浄表面のLBHのバイアス依存性について考察を行う。半導体表面でも、金属的な表面を持つ試料においては、LBHは式(2.13)に示されているように $-|V|/2$ に比例することが知られている。例えば、図7.13はp型Si(111)-7×7表面のLBHのバイアス電圧依存性である。この表面は金属的な表面状態を持つ代表的な半導体表面として知られている。実際、図7.13に見られるように、LBHはおおよそ、 $-|V|$ に比例していることが分かる(実際には、この実験では探針-試料間の距離が一定でなく、一定電流で計測しているため、傾きは1/2よりも小さくなっている)。しかしながら図7.12で得られたLBHのバイアス依存性はそれとは大きく異なっている。これは表面が半導体的であり、表面でのバンドのピンニングが無く、バイアスが加わった時に電界が内部に侵入してバンドが曲げられるためであると思われる。このバンドの湾曲はMOS接合などの場合と異なり、STM探針の直下でのみ局所的に発生する。このため、このバンドの曲がりにはTip-induced Band Bending(TIBB)と呼ばれている。



## 7.2.2 計算から求めたLBHのバイアス依存性

LBHのバイアス電圧依存性の物理的に解釈するため、TIBBの効果を取り入れたLBHの数値計算を行い、実験結果と比較検討を行った。この数値計算は大阪大学、産業科学研究所の長谷川繁彦先生に行っていたものである。計算の条件は以下の通りである。まず、探針は先端を切り取った円錐に半球が滑らかに接続している形状を仮定した。探針の先端半径は20nmである。GaAsについては試料のドーパント濃度に対応する量の電荷が連続一様に分散していると仮定した。初めに、この電荷分布モデルを用い、有限差分法でPoisson方程式を解いて、試料の空間電荷層内および探針-試料間の真空層におけるポテンシャルの分布を求めた。また計算では以下の物性値を使用した。GaAsのバンドギャップ:1.43eV, 電子親和力:4.07eV, 誘電率:13.1, 探針の仕事関数:4.55eV。探針-試料間の距離を0.5nm~1.5nmまで、0.1nm刻みで変化させ、計算で求めた探針-試料間のポテンシャル障壁を用いて、WKB近似により、トンネル電流を求めた。ただし、このトンネル電流の計算には、バンドベンディングによって生じる空乏層を通すトンネリングは考慮されていない。こうして異なる探針-試料間距離におけるトンネル電流を求め、その結果から式(2.6)を用いてLBHを導出した。

$$\phi \cong 0.95 \times \left( \frac{d \ln I}{dz} \right) \quad [\text{eV}, \text{\AA}] \quad (2.6)$$

計算されたLBHは接合距離に依存性を持っている可能性を考慮して、実際の実験条件に近い、50pAのトンネル電流が流れるときの距離を基準として(2.6)式を用いてLBHを求めた。このようなLBHの計算を0V~±3Vまで0.05V刻みで行い、更に $10^{18} \text{cm}^{-3}$ および

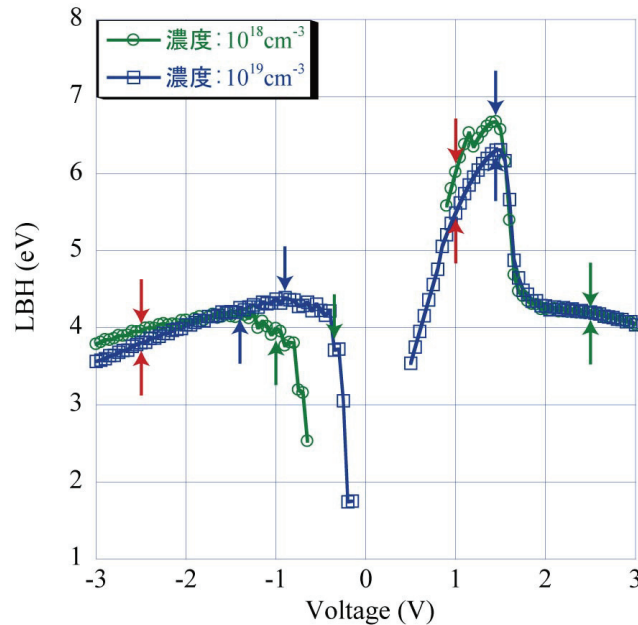


図7.14 計算によるGaAsのLBHのバイアス電圧依存性  
 緑線:ドーパ濃度が $10^{18} \text{cm}^{-3}$ , 青線:ドーパ濃度が $10^{19} \text{cm}^{-3}$ での計算結果. 矢印は図7.15, 7.17(a), (b)のバンドダイアグラムの電圧に等しい。

$10^{19}\text{cm}^{-3}$ の2種類の異なるドーパント濃度の試料に対して計算を適用した

こうして得られた計算結果を図7.14に示す. 図中の緑・青で示されたグラフは, それぞれ $10^{18}\text{cm}^{-3}$ ,  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ の試料について計算されたLBHのバイアス依存性を表している. まず, 図7.14の正バイアス領域に注目すると, ドーパント濃度の違いにかかわらず, LBHは約+1.5Vまでバイアス電圧と共に上昇し, +1.6Vでピークを示し, その後急激に減少している. バイアス電圧が+2.0V以上になるとLBHは緩やかに減少してゆく. 負のバイアス電圧では, ドーパント濃度 $10^{19}\text{cm}^{-3}$ の場合には $|I|$ が増加するとともにLBHは最初鋭く増加し-1.0Vでピークを示す. -1.0Vよりも $|I|$ が大きくなると, LBHは緩やかに減少する. ドーパント濃度 $10^{18}\text{cm}^{-3}$ の場合には,  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ のデータと比較してピークの位置が-1.4Vにずれることを除いてLBHのバイアス依存性の特徴はほぼ同じである.

図7.12に示した実験結果と図7.14に示した計算結果は特に正のバイアス領域でほぼ

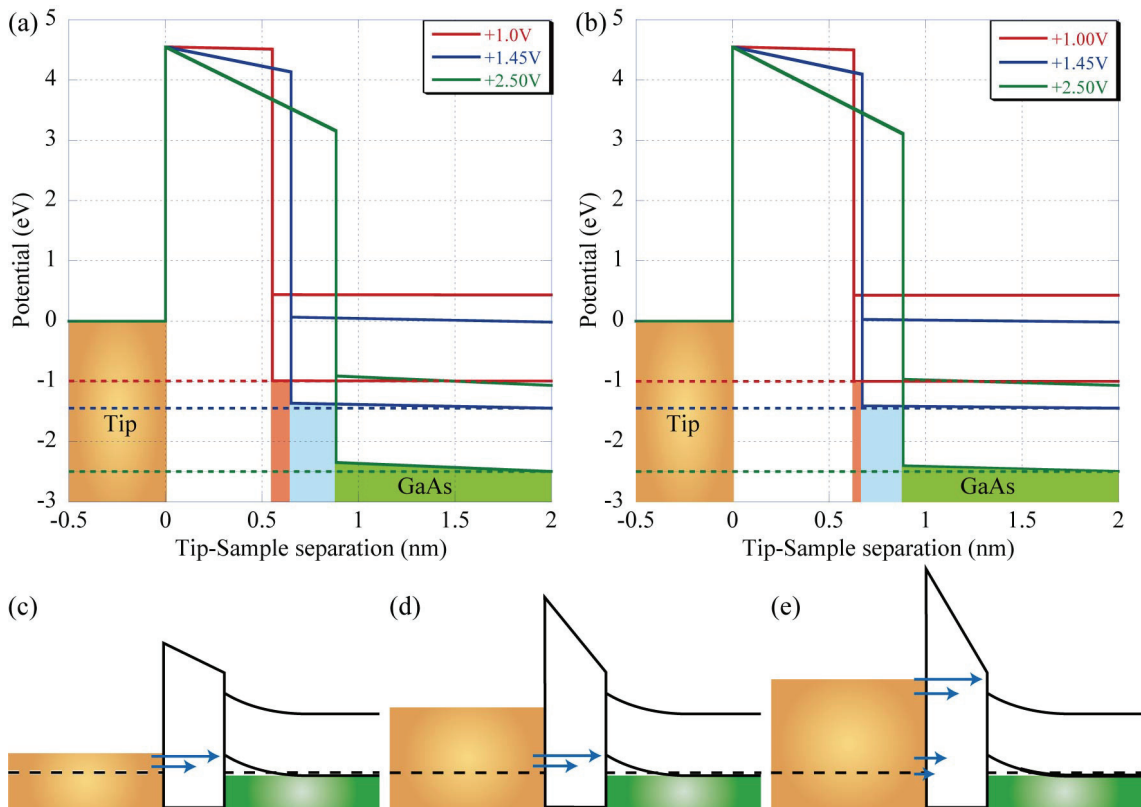


図7.15 計算により求めたポテンシャルプロファイルとバンドダイアグラムのモデル図

試料に対し正のバイアス電圧が加えられている. 計算結果の電圧は図7.14の矢印で指し示した電圧に相当する. 破線は半導体のフェルミレベル(VBM)を示している. (a):ドーパ濃度が $10^{18}\text{cm}^{-3}$ の結果. 赤線, 青線, 緑線はそれぞれバイアス電圧が+1.0V, +1.45V(ピークを示す電圧), +2.50Vのバンドダイアグラムである. (b):ドーパ濃度が $10^{19}\text{cm}^{-3}$ の結果. 赤線, 青線, 緑線はそれぞれバイアス電圧が+1.0V, +1.45V(ピークを示す電圧), +2.50Vのバンドダイアグラムである. (c)~(d):バンドダイアグラムのモデル図. バイアス電圧の大きさは, (a), (b), (c)の順番で大きくなっている.

一致しており，正バイアス領域ではLBHのバイアス電圧依存性はバンドベンディングによってほぼ説明がつくといえる．図7.15に図7.14中の矢印で示した電圧でのバンドダイアグラムを示す．図7.15(a)，(b)よりバイアス電圧が小さい時( $V < 1.4\text{V}$ ；この図では赤い線に相当)，試料のフェルミレベルはバンドギャップ中に位置していることが分かる．つまり，図7.14(c)のように電子は探針から価電子帯へとトンネリングする．この場合，バイアス電圧を上げててもバンドギャップが存在するので探針のフェルミレベル近傍の電子はトンネリングが不可能であるから，トンネル電流は探針の深い準位から半導体側の非占有状態にトンネルする電子によって担われる．この結果，バイアス電圧を上げることににより，電子に対するポテンシャル障壁は高くなるので，LBHは上昇することになる．図7.15(a)，(b)の青線は，計算でLBHがピークを示す電圧でのバンドダイアグラムを示したものである．図7.15(a)，(b)より，探針のフェルミレベルおよび半導体のCBMのレベルはほぼ一致していることが分かる．更にバイアス電圧が高くなると，図7.15(e)のように探針から半導体の伝導帯へのトンネリングのチャンネルが開ける．GaAsの場合，この閾値電圧は+1.7Vであり，これよりも高いバイアスでは，STM接合を流れるトンネル電流の大部分は探針のフェルミレベルから半導体の伝導帯へのトンネリングによって担われることになる．この場合，電子の感じるポテンシャル障壁の高さは，深い準位から半導体の価電子帯へとトンネリングする場合と比べておおよそバンドギャップの分だけ低下する．つまり，価電子帯から伝導帯へとトンネリングするチャンネルが切り替わりに対応して，正バイアス領域ではLBHがピークを示すと考えられる．実際，計算結果である図7.15(a)，(b)の緑線を見ても，半導体のCBMは探針のフェルミレベルよりも低いレベルに位置し，探針から半導体のCBMの電子のトンネリングのチャンネルが開けていることが分かる．

トンネリングチャンネルの切り替わりは，STM像からも確認することができる．GaAs等のIII-V族半導体の(110)再構成表面では4つの表面状態が存在することはすでに第3章で述べた．これらの表面状態の局所状態密度は明らかになっているので，STM像と比較することにより，4つの状態のどれに電子がトンネリングしているか見当をつけ

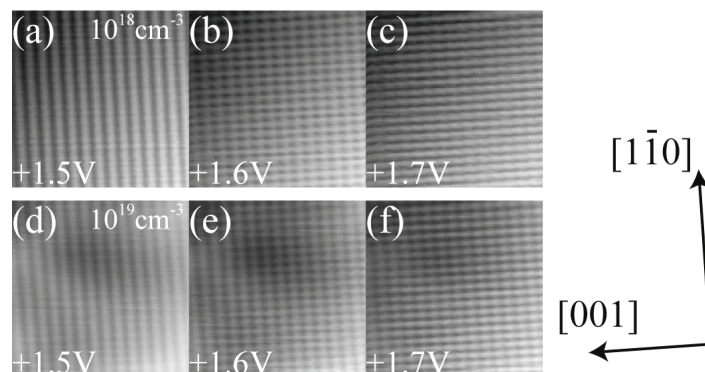


図7.16 バイアス電圧を変えたときのSTM像の原子列が変化する様子  
 上段の(a)~(c)はGaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )のSTM像であり，下段の(d)~(f)はGaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )  
 のSTM像である．バイアス電圧はそれぞれ，(a),(d): $V_{\text{sample}}=+1.5\text{V}$ ，  
 (b),(d): $V_{\text{sample}}=+1.6\text{V}$ ，(c),(f): $V_{\text{sample}}=+1.7\text{V}$ ．また，トンネル電流は全て30pA

ることができる．図7.16はバイアス電圧が+1.5V~+1.7Vまで0.1V刻みで変化させたGaAs(110)のSTM像である．上図7.16の(a)や(d)のSTM像では明るい原子列のコントラストは $[1\bar{1}0]$ 方向に走っていることが分かる．すなわち，この電圧では $[1\bar{1}0]$ 方向に伸びた価電子帯の状態であるA5を見ていることになる．バイアス電圧が+1.6Vになると，原子列のコントラストが今度は $[001]$ 方向にも伸びている様子が分かる(図7.16の(b)，(e))．すなわち状態A5に加え， $[001]$ 方向に広がっている伝導帯の状態であるC3にも電子がトンネリングしていることになる．更にバイアス電圧を上げて+1.7Vになると，原子列のコントラストはほぼ $[001]$ 方向になっていることが分かる(図7.16の(c)，(f))．このことは，+1.7VではC3へのトンネリングが主要なトンネリングチャネルになっていることを示している．そしてこのSTM像における原子列のコントラストが変化しているバイアス電圧領域において，図7.12に示したLBHのバイアス電圧依存性も極大値をとっている．このようなことから，正のバイアス電圧領域に現れるLBHのピークは，電子がトンネルする表面状態の切り替わりによってもたらされ，またこの状態の切り替わりは図7.15に示すようにTIBBによるものであると結論することができる．

一方，負のバイアス電圧では，まず，絶対値の小さな負バイアスを加えた場合，図7.17(c)のように，電子は半導体の価電子帯から探針へとトンネリングする．このことはバンドベンディングの計算結果である図7.17(a)や(b)からも確認できる．さらに電圧の絶対値を大きくしていくと，2通りの可能性が考えられる．1つは図7.17(d)のように半導体表面近くに反転層が形成され，その反転層から探針へとトンネリングが起こるといふ過程である．他の可能性としては，反転層が形成されずに，電子はそのまま価電子帯から探針へとトンネリングし続けるという過程も考えられる(図7.17(e))．反転層の形成には伝導帯へ電子が供給されることが必要となるが，Jägerら[4]によれば，その速度は比較的遅く，トンネリングが起きる場合には供給された電子が直ぐに引き抜かれ，その結果，反転層は形成されない．また先に示した図7.14の計算では，キャリアが直ちに供給されると仮定しているが，この仮定の基でも，-3V程度の電圧が加わり，さらに探針-試料間の距離が0.6nmより小さくなった場合のみ，伝導帯からのトンネリングが生じるといふ結果となっている．つまり，計算からも，今回測定したバイアス電圧とトンネル電流では，反転層は形成されていないと考えられる．実際に図7.17(a)や(b)のバイアス電圧が-2.75Vのバンドベンディングを見ても，CBMがフェルミレベルよりも高いエネルギーに位置していることが分かる．さらに，もし仮に，反転層からのトンネリングが起きていると仮定すると，トンネリングの始状態の切り替わりに対応して負のバイアス電圧においても，正のバイアス電圧の時と同様に，LBHはピークを示した後，非常に鋭く低下するはずである．しかしながら，LBHは図7.12では緩やかに低下している．従って，図7.17(d)のような反転層からのトンネリングは起きていないということが結論づけられる．この場合，LBHのバイアスによる変化は，バイアス電圧の効果に加えてその電圧でのバンドベンディングの大きさによって決定される．計算結果によれば，バンドベンディングの大きさはバイアス電圧にほぼ比例する( $\phi_{b,b} \approx kV$ ;  $k \leq 0.4$ )．従って，1次元の台形ポテンシャル近似で考えると，負のバイアス



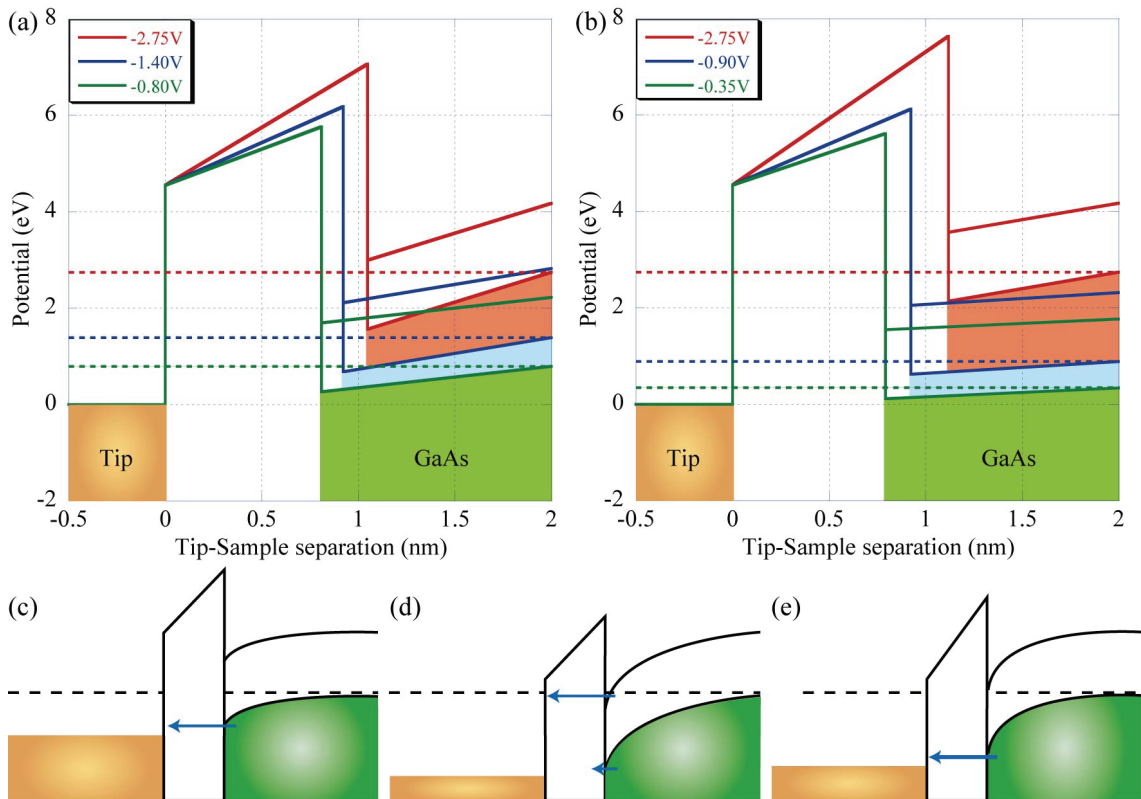


図7.17 計算により求めたポテンシャルプロファイルとバンドダイアグラムのモデル図

試料に対し負のバイアス電圧が加えられている．計算結果の電圧は図7.14の矢印で指し示した電圧に相当する．破線は半導体のフェルミレベル(VBM)を示している．(a):ドープ濃度が $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の結果．赤線，青線，緑線はそれぞれバイアス電圧が-0.8V，-1.40V(ピークを示す電圧)，-2.75Vのバンドダイアグラムである．(b):ドープ濃度が $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の結果．赤線，青線，緑線はそれぞれバイアス電圧が-0.35V，-0.90V(ピークを示す電圧)，-2.75Vのバンドダイアグラムである．(c)~(d):バンドダイアグラムのモデル図．バイアス電圧の大きさは，(a)，(b)，(c)の順番で大きくなっている．

電圧の絶対値を大きくするに従って，LBHの大きさは $-0.3|V|$ で単調に減少していくことが予測される( $-(|V|-0.4|V|)/2$ )．しかしながら，実際には負の小さなバイアス電圧の領域ではLBHは $|V|$ の増加とともに上昇している．このようにLBHが上昇する原因は，バイアス電圧が低いときにはトンネル電流が小さくなり，定電流条件下ではこれを補償するように探針-試料間の距離が近づくためであると考えられる．計算によれば，負の小さなバイアス電圧では，探針-試料間の距離が小さくなるに従って，LBHもまた小さくなる結果が得られている．この理由は，距離の変化( $\Delta z$ )がトンネル電流の変化( $\Delta \ln I$ )よりも大きくなり，その結果LBHが小さくなるためである．また，バイアス電圧が小さいときには，バイアス電圧の変化に対して，より探針-試料間の距離が変化しやすいという計算結果も得られている．この結果を図7.18に示す．負のバイアス領域では正バイアス領域に比べ， $|V|$ が減少すると急激に探針-試料間の距離が減少していることが確認できる．従って，負バイアス領域でLBHがピークを示す原因は，バイ

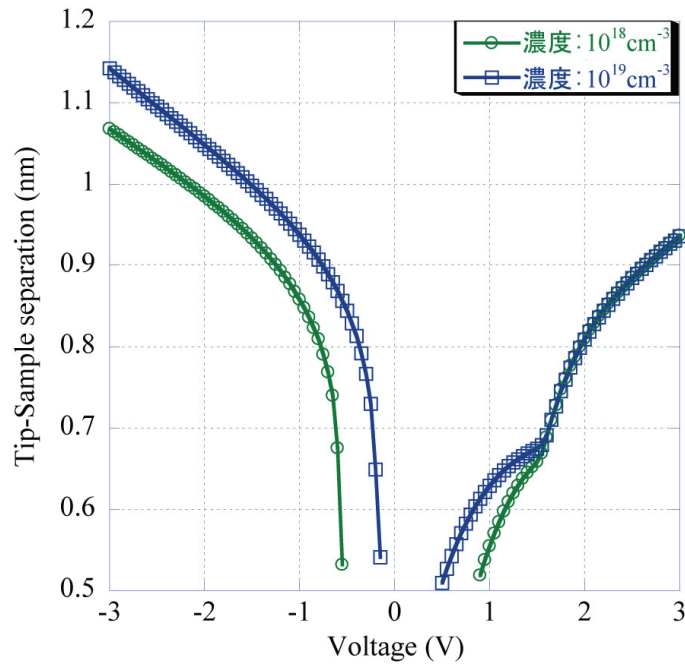


図7.18 計算から求めた50pAでの探針-試料間のバイアス依存性  
 横軸がバイアス電圧，縦軸が探針試料間の距離を表す．緑線がドーピング濃度 $10^{18}\text{cm}^{-3}$ の計算結果であり，青線がドーピング濃度 $10^{19}\text{cm}^{-3}$ の結果である

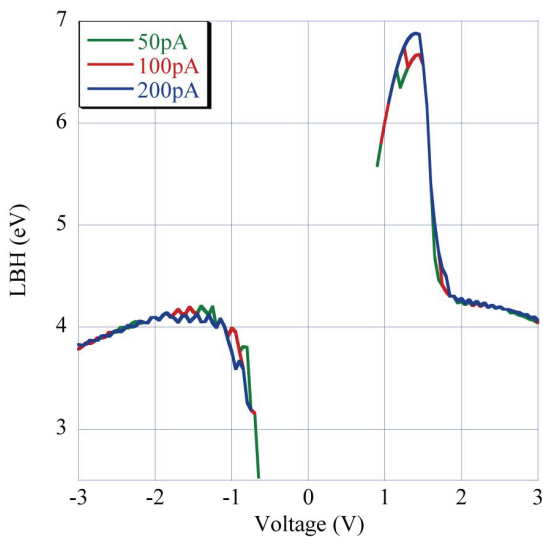


図7.19 電流を変えたときのLBH(計算結果)  
 トンネル電流により線の色を変えてある．緑線: $I_t=50\text{pA}$ ，赤線: $I_t=100\text{pA}$ ，青線: $I_t=200\text{pA}$

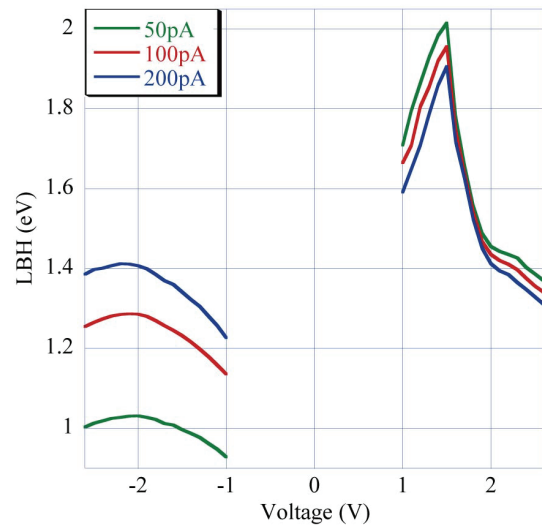


図7.20 電流を変えたときのLBH(実験結果)  
 トンネル電流により線の色を変えてある．緑線: $I_t=50\text{pA}$ ，赤線: $I_t=100\text{pA}$ ，青線: $I_t=200\text{pA}$

アス電圧の絶対値が小さいときには探針-試料間の距離のバイアスによる変化の効果が大きく働き，そのためにLBHは増加すると考えられる．その後 $|V|$ が大きくなると距離の効果が相対的に小さくなり，代わりにLBHが $-0.3|V|$ で減少する効果が大きくなる．この中間のバイアス電圧で，LBHはピークを示すと考えられる．

このように，計算結果から，実験によって得られたLBHのバイアス電圧依存性を説



明することが可能である。しかしながら、計算結果と実験結果の間にはいくつか相異点が存在する。まず第1に、実験結果では濃度によって、LBHのバイアス依存性が上下方向にシフトするが、計算結果では上下のシフトはほとんど無いということが指摘できる。第2に、実験結果では負バイアス領域のLBHのピーク位置が異なる濃度の試料でほぼ同じであるが、計算結果ではピーク位置が異なり、そのバイアス依存性の形状も異なっている。これらの違いについて考察を行う。

まずドーパント濃度の異なる試料に対してLBHの値が比較的大きく異なる原因は、現在のところ必ずしも明らかではない。1つの可能性として、LBHの探針-試料間距離に対する依存性が原因ではないかと考えられる。図7.19、図7.20はLBH測定の際の平均のトンネル電流を変化させた場合に得られるLBHのバイアス依存性の計算結果(図7.19)および実験結果(図7.20)を、それぞれ示したものである。各図において、緑線、赤線、青線は、それぞれトンネル電流50pA、100pA、200pAのLBHのバイアス電圧依存性を示している。図7.19の計算結果ではトンネル電流によってLBHの値はほとんど変化していないが、図7.20の実験結果では大きく変化していることが分かる。また実験結果ではトンネル電流を変えることによりLBHは上下方向に平行移動しており、負のバイアス電圧におけるピークの位置にはほとんど変化がないことも併せて確かめられる。この実験と計算結果の違いは、LBHの理論値が、計算されたTIBB、半導体の電子親和力、探針の仕事関数から構成されるトンネル障壁を用いて計算されているためである。この場合、トンネル電流に寄与する電子のエネルギーレベルの違いが直接LBHの値に反映されることになる。しかし、実際にはLBHは接合距離に対しても依存性を持つ。図7.20に示した実験結果を見ると、平均トンネル電流が大きくなって接合距離が近くなると、正のバイアス電圧ではLBHは低下し、負のバイアス電圧ではLBHが上昇する。この理由は探針-試料間の距離の変化により、ポテンシャル障壁の形が変わったためではないかと推測される。このことを踏まえて図7.12を見てみると、GaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )のLBHデータはGaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )に対して、正のバイアス電圧では低下し、負のバイアス電圧では上昇していることが分かる。すなわちGaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )の観察時の方が探針-試料間の距離が小さくなっていることが推定される。しかし通常、ドーパ濃度が高い半導体の方が電流は流れやすく、従ってGaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )の観察時の方が探針-試料間の距離は大きくなるはずである。図7.12のLBHの計測には同一の探針を用いているが、STMでは走査中や探針を近づけたり離したりする際に、探針の状態が変化することが非常に多く起こる。従ってこの実験でも、試料を交換する際に、探針の状態が変化し、GaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )の実験において探針-試料間の距離がGaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )の実験の時よりも小さくなり、その結果図7.12のようにLBHのバイアス電圧依存性が上下にずれてしまったのであると推察される。探針の状態が全く同一であれば、このように大きくずれることはないのではないかと考えられる。

第2の相異点である負バイアス領域におけるLBHのピーク位置について考える。計算結果のピーク位置はそれぞれ $V^{(-)}(10^{18},\text{clean})=-1.40\text{V}$ 、 $V^{(-)}(10^{19},\text{clean})=-0.90\text{V}$ となっており、ドーパ濃度が低い $10^{18}\text{cm}^{-3}$ の場合の方がピーク電圧は0.5V低くなっている。一

方, 実験結果ではピーク位置はそれぞれ  $V^{(+)}$ (GaAs ②, clean)=-2.10V,  $V^{(+)}$ (GaAs ③, clean)=-2.03Vとなっており, ドープ濃度が低いGaAs②の場合の方がピーク電圧はわずかに低くなっている. 従って, ピークのシフト方向は定性的には一致していると言える. しかしながら, ピークの位置やその形状は実験結果と計算結果の間で異なっている. この原因は計算では空乏層を通すトンネルが考慮されていないためであると考えられる. 実際の実験では, 必ず空乏層を通るトンネリングが生じている[5]. そのため, 計算結果よりもトンネル電流が多く流れることになりバイアス電圧の絶対値が小さい領域では, バイアス電圧を変化させた時の探針-試料間の距離の変化は小さくなると思われる. その結果, LBHも $|V|$ の増加に対してゆっくりと増加し, ピークの位置が低バイアス側へシフトしLBHの形状がより放物線的なものになると考えられる.

以上のように, 実験結果と計算結果の間にいくつかの異なる点は存在するが, GaAsのバンドベンディングを考えることにより, 清浄表面のLBHのバイアス電圧依存性が説明可能であると判明した.

## 7.3 アクセプタサイトでのLBHのバイアス電圧依存性

### 7.3.1 GaAs②のアクセプタサイトでのLBHのバイアス依存

続いて、アクセプタサイトにおけるLBHのバイアス電圧依存性を調べた。図7.21にGaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )のアクセプタサイトのSTM像とLBH像を示す。図7.21の白い四角で囲んだ場所のアクセプタサイトに範囲を絞り、STM像とLBH像を得、その結果が同図(b)~(k)に示されている。図7.21の(a)は図7.10の(a)と同一の像であり、同一の試料表面で実験を行っている。図7.21では、ドーパント原子がなるべく孤立して存在し、さらにSTM像で最も明るくイメージされるドーパント原子の場所を選択するようにしている。図7.10と図7.21の像は一連の実験中に得られており、それぞれの実験において探針の状態は同一である。実験はバイアス電圧を $\pm 1.2\text{V}$ から $\pm 2.4\text{V}$ まで $0.1\text{V}$ 刻みで変えて行ったが、図7.21にはその一部の結果を載せてある。図7.21の(b)~(f)は占有状態、(g)~(k)は非占有状態のSTM-LBH像である。まず、ドーパント原子のSTM像に注目する。占有状態のSTM像である(b)~(f)では、全てのSTM像においてドーパント原子は明るい円形にイメージされ、バイアス電圧の影響はほとんど無いことが分かる。バイアス電圧の絶対値が大きくなるにつれて、わずかにドーパント原子の高さが減少するだけである。一方、非占有状態である(g)~(k)では、ドーパント原子の形がバイアスによって大きく変化していることが分かる。(g)や(k)では非常に明るい三角形状のイメージが得られているが、 $+1.8\text{V}$ のSTM像である(i)では、ドーパント原子の高さが減少している。バイアス電圧が、 $+2.1\text{V}$ に達するとドーパント原子はほとんど見えなくなり(j)，更にバイアス電圧が高くなると今度は暗い円形にイメージされることが分かる。このようなドーパント原子の、電圧によるイメージの変化は、他の文献の結果ともほぼ一致している[2,3]。しかしながら、これらの文献ではドーパント原子が見えなくなる電圧は本研究の結果よりも低い $+1.8\text{V}$ 程度であることが報告されている。この違いは、本研究は液体窒素温度( $<80\text{K}$ )で実験を行ったが、文献[2,3]では液体ヘリウム温度( $4\text{K}$ )で観察が行われていることによるものであると思われる。

続いてLBH像に注目すると、まず図7.21(b)~(d)では、低バイアスの時にはアクセプタサイトのLBHは清浄表面よりも高くなっているが、 $|V|$ の増加と共に、LBHの変化は小さくなっていることが分かる。更に $|V|$ が高くなり、 $-2.1\text{V}$ のLBH像である(e)になると、アクセプタサイトのLBHは清浄表面のLBHよりも低くなり、 $|V|$ の増加と共にLBHが低下している領域が広がり、LBHの大きさも更に低下している様子が分かる((f)のLBH像)。一方、正のバイアス電圧では、STM像でドーパント原子が三角形状にイメージされている(g)や(k)ではアクセプタサイトのLBHは清浄表面のLBHよりも低下していることが分かる。バイアス電圧が $+1.8\text{V}$ になると、(i)のLBH像に見られるように、アクセプタサイトのLBHは清浄表面のLBHとほとんど同じ大きさになる、さらにバイアス電圧を上げた(j)や(k)のLBH像では、アクセプタサイトのLBHの大きさは清浄表面のLBHよりも少しだけ上昇していることが分かる。

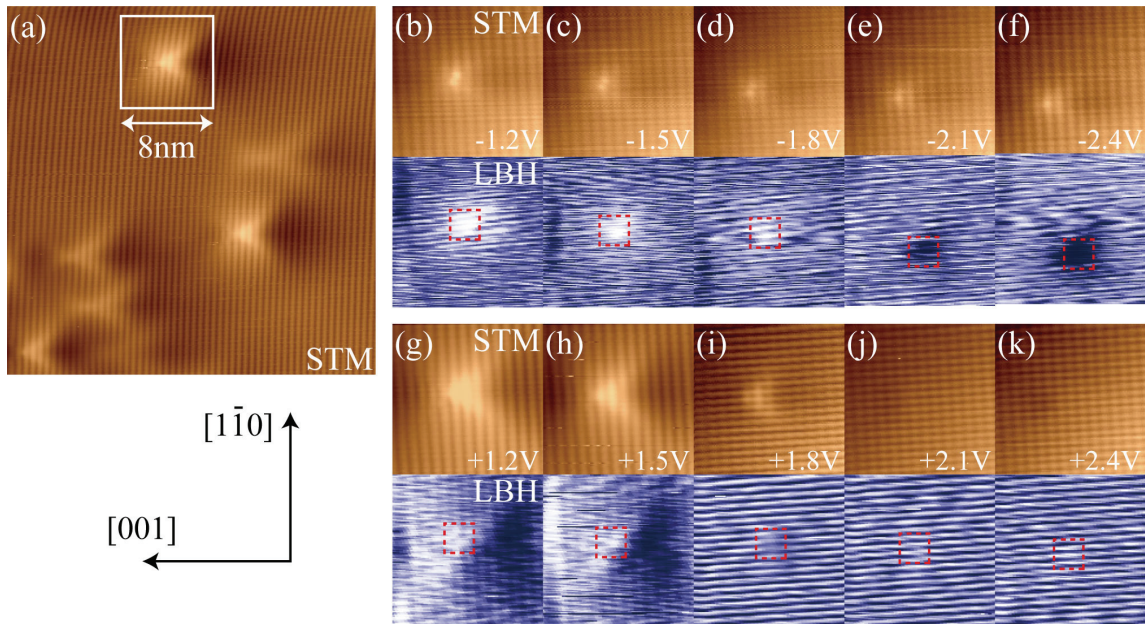


図7.21 アクセプタサイトでのバイアス電圧を変化させた際のSTM像とLBH像  
 バイアス電圧は, (a):+1.2V, (b):-1.2V, (c):-1.5V, (d):-1.8V, (e):-2.1V, (f):-2.4V,  
 (g):+1.2V, (h):+1.5V, (i):+1.8V, (j):+2.1V, (k):+2.4V. トンネル電流は, (a)~(f):70pA,  
 (g)~(k):30pA

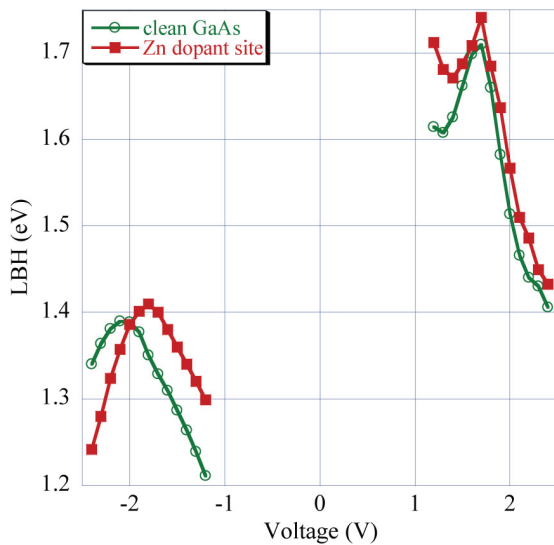


図7.22 アクセプタサイトと清浄表面のLBH  
 のバイアス電圧依存性  
 赤線はアクセプタサイトのLBH, 緑線は清浄  
 表面のLBHを表す.

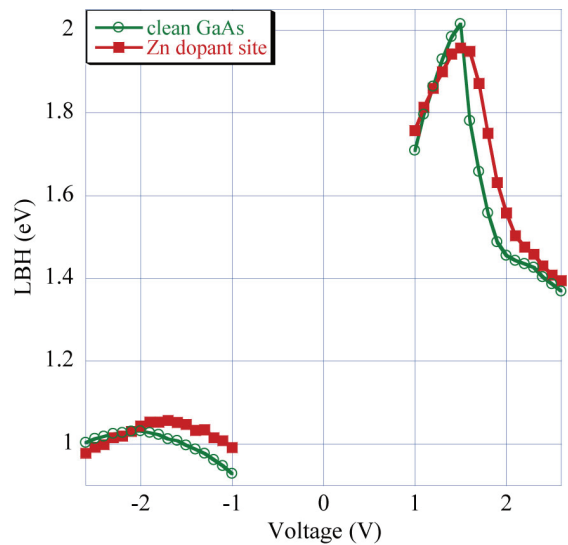


図7.23 アクセプタサイトと清浄表面のLBH  
 のバイアス電圧依存性  
 図7.22と異なる探針を用いて得られたLBH.  
 赤線はアクセプタサイトのLBH, 緑線は清浄  
 表面のLBHを表す.

この図7.21で得られた各LBH像において, 赤い破線で囲んだ範囲(1.6×1.6nm ; 以下断りが無い限り, この範囲内には25<sup>2</sup>=625点分のデータが存在する)でLBHを平均化してアクセプタサイトのLBHとし, 清浄表面のLBHと比較を行った. ただし, バイアス電圧が+1.2V~+1.8VでアクセプタサイトにおいてLBHは上昇している場所と低下している場所の両者が混在しているが, 平均値はLBHが上昇している場所で得ている. そ



の結果を図7.22に示す。赤線がアクセプタサイトにおけるLBHを表し、緑線が清浄表面でのLBHを表す。清浄表面のLBH依存性は図7.12に示されたGaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )に対するものと同じである。負のバイアス電圧では、アクセプタサイトにおけるLBHのバイアス電圧依存性は清浄表面のものと同様に放物線的な依存性を示すが、ピーク位置が正のバイアス電圧方向へとシフトしていることが分かる。清浄表面でのLBHがピークとなる電圧は $V^{(-)}(\text{GaAs}②,\text{clean})=-2.10\text{V}$ であり、アクセプタサイトのLBHは $V^{(-)}(\text{GaAs}②,\text{Zn})=-1.76\text{V}$ でピークを示す。今、イオン化したアクセプタ原子が表面近傍に存在している状況を考えると、アクセプタの回りでは局所的にバンドが上方に曲がっていると考えられる。トンネル電流が表面でのバンドベンディングの大きさによっておおよそ決定されたと考えると、アクセプタサイトにおけるバンドの曲がり、加えたバイアス電圧によって生じたTIBBと、アクセプタ原子のポテンシャルによるバンドベンディングの両方の影響を受けると考えられる。従って、清浄表面と比べて、ピークの位置がシフトした原因はアクセプタ原子によるポテンシャルであると推定される。もし、TIBBとドーパント原子のポテンシャルによるバンドベンディングの和をとることが可能であるとすれば、このLBH曲線のシフトは負に帯電したZnドーパント原子によって引き起こされたバンドベンディングの大きさに相当すると考えられる。図7.22において、シフトした電圧の大きさ、 $\Delta V^{(-)}(\text{GaAs}②,\text{Zn})$ ； $(\Delta V^{(-)}(\text{GaAs}②,\text{Zn})=V^{(-)}(\text{GaAs}②,\text{Zn})-V^{(-)}(\text{GaAs}②,\text{clean}))$ はおよそ $+0.34\text{V}$ である。また、平均化した範囲の取り方によって $\Delta V^{(-)}(\text{GaAs}②,\text{Zn})$ がどの程度異なるのかを調べた。平均化範囲は $1.2\times 1.2\text{nm}$ ( $19^2=361$ 点分のデータ)および $1.9\times 1.9\text{nm}$ ( $31^2=961$ 点分のデータ)である。 $1.2\times 1.2\text{nm}$ では $\Delta V^{(-)}(\text{GaAs}②,\text{Zn})=0.37\text{V}$ 、 $1.9\times 1.9\text{nm}$ では $\Delta V^{(-)}(\text{GaAs}②,\text{Zn})=0.32\text{V}$ となり $1.6\times 1.6\text{nm}$ の $\Delta V^{(-)}(\text{GaAs}②,\text{Zn})$ と比較すると10%程度異なっていることが確認された。この結果より、平均化を行う範囲に対し $\Delta V^{(-)}(\text{GaAs}②,\text{Zn})$ の値は大きく変化しないといえる。

図7.23は図7.22とは別の試料と、別の探針を用いて得られた、清浄表面でのLBH及び、アクセプタサイトでのLBHのバイアス電圧依存性のグラフである。図7.23においても図7.22と同様に負のバイアス電圧において、LBHはバイアス電圧に対し放物線的な依存性を持つことが分かる。清浄表面とアクセプタサイトのLBHがピークをとる電圧は、それぞれ $V^{(-)}(\text{GaAs}②,\text{clean})=-2.08\text{V}$ 及び $V^{(-)}(\text{GaAs}②,\text{Zn})=-1.74\text{V}$ であり、その差は $\Delta V^{(-)}(\text{GaAs}②,\text{Zn})=+0.34\text{V}$ である。このように、異なる探針を用いた場合でも、LBHのピーク位置は20mV程度しか変化せず、ピークのシフトはほぼ同一の値となっている。従って、この清浄表面およびアクセプタサイトで観察されたLBHのバイアス電圧依存性が偶然のものではなく、再現性を持つ本質的な特性であるといえる。また、トンネル電流を変化させてもこの特性には大きな変化はないことを確認している(トンネル電流50pAでLBHのピークシフトは $\Delta V^{(-)}(\text{GaAs}②,\text{Zn})=0.34\text{V}$ 、100pAで $\Delta V^{(-)}(\text{GaAs}②,\text{Zn})=0.33\text{V}$ 、200pAで $\Delta V^{(-)}(\text{GaAs}②,\text{Zn})=0.33\text{V}$ と求められた)。

正のバイアス電圧におけるアクセプタサイトのLBHは、図7.22において、清浄表面のLBHと同様のバイアス依存性を示し、 $+1.7\text{V}$ から $+1.8\text{V}$ にかけてピークを持つことが



分かる。また、アクセプタサイトのLBHは清浄表面のLBHに対し高LBH領域へと全体的にシフトしており、負のバイアス電圧で確認されたバイアス電圧方向へのシフトは確認できないことが分かる。また図7.23でもトンネリングチャンネルが切り替わる領域を除いて図7.22と同様の傾向を示していることが分かる。図7.23においてトンネリングチャンネルが切り替わる領域でアクセプタサイトのLBHが低下した原因はLBHが上昇している範囲が図7.22よりも狭いためである。

### 7.3.2 GaAs③のアクセプタサイトでのLBHのバイアス依存

次に、GaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )のアクセプタサイトで観察されたSTM像とLBH像を図7.24に示す。探針は図7.21の像を観察したときのものと同一であるが、探針先端の状態は異なっていると思われる。図7.24の(a)の白線で囲んだ範囲に注目して電圧を変化させて得た、STM像及びLBH像が同図の(b)~(k)である。この像を得た電圧は、図7.21と同様であり、 $\pm 1.2\text{V}$ から $\pm 2.4\text{V}$ まで $0.1\text{V}$ 刻みで変化させた。図7.24の(b)~(k)には全部の像の一部を載せた。負のバイアス電圧におけるSTM像では、図7.21と同様に全ての電圧においてドーパント原子は明るい円形にイメージされている。また、正のバイアス電圧でも、図7.21とほぼ同様の傾向が見られる。図7.21と異なる点は、ドーパント原子が小さくイメージされる点と、図7.21よりも暗くイメージされる電圧が高くなっている点である。このため(j)でも明るい三角形にイメージされている。これらの違いは、GaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )とGaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )のドーパント濃度の違いを反映したものであると思われる。

図7.24に示したLBH像は、負のバイアス電圧では図7.21とほとんど同じ傾向を示している。 $-1.2\text{V}$ ではアクセプタサイトのLBHは清浄表面のLBHよりも高いが、 $|V|$ を大きくすると、LBHの差は小さくなり、(e)のLBH像ではアクセプタサイトのLBHが清浄表面のLBHよりも低くなり、更に $|V|$ が大きい領域ではLBHが低くなる範囲が拡大している。一方、正のバイアス電圧におけるLBHの振る舞いは図7.21とほぼ同様である。先に述べたように、GaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )のLBH像はGaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )のLBH像に対し、LBHが低下している範囲が狭まり、代わりに上昇している範囲が拡大していることが分かる。このように上昇や低下している範囲が異なる原因は遮蔽の効果であると考えられるが、先にも述べたように、この電圧でのSTM-LBH像はドーパントの電子状態の波動関数に影響されているため、この原因の解明にはさらなる詳細な検討が必要であると思われる。

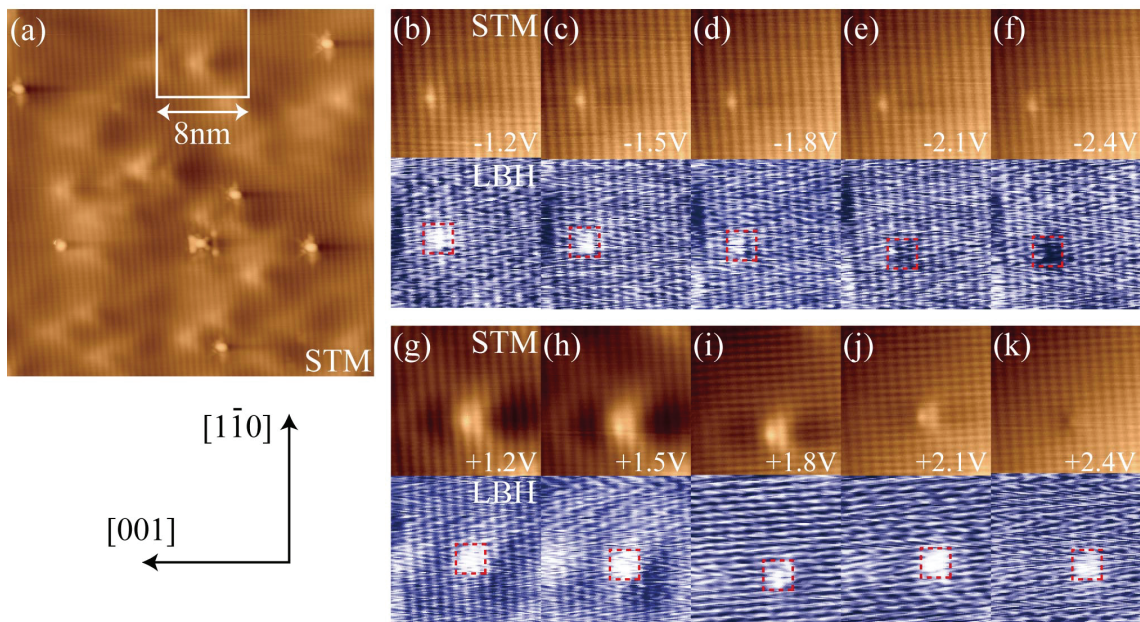


図7.24 アクセプタサイトでのバイアス電圧を変化させた際のSTM像とLBH像  
 バイアス電圧は, (a):+1.2V, (b):-1.2V, (c):-1.5V, (d):-1.8V, (e):-2.1V, (f):-2.4V,  
 (g):+1.2V, (h):+1.5V, (i):+1.8V, (j):+2.1V, (k):+2.4V. トンネル電流は, (a)~(f):70pA,  
 (g)~(k):30pA

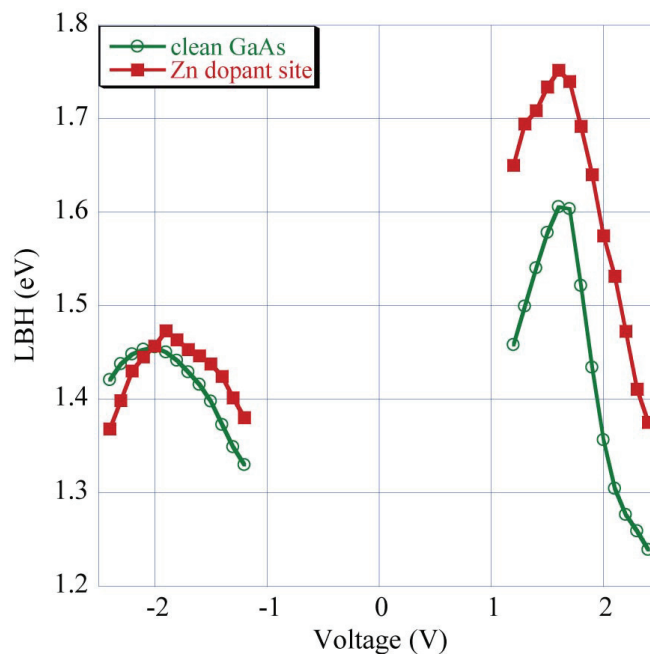


図7.25 アクセプタサイトと清浄表面のLBHのバイアス電圧依存性  
 赤線:アクセプタサイトのLBH, 緑線:清浄表面のLBHを表す.

図7.21の場合と同様に, 図中の赤い破線で囲んだ範囲(1.6×1.6nm)でLBHを平均化してアクセプタサイトのLBHとし, 清浄表面のLBHと比較を行った. 図7.24から求めたLBHのバイアス電圧依存性のグラフを図7.25に示す. 赤線がアクセプタサイトにおけるLBHを表し, 緑線が清浄表面でのLBHを表す. 清浄表面のLBHは図7.12のGaAs③

( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )のLBHとほぼ一致している. アクセプタサイトのLBHは負のバイアス電圧では図7.21と同様に, 放物線的なバイアス依存性を示し, ピーク位置が清浄表面のLBHに対して変化している. ピーク位置は, アクセプタサイトでは $V^{(A)}(\text{GaAs}\textcircled{3},\text{Zn})=-1.80\text{V}$ , 清浄表面では $V^{(A)}(\text{GaAs}\textcircled{3},\text{clean})=-2.03\text{V}$ である. ピークのシフト量は $\Delta V^{(A)}(\text{GaAs}\textcircled{3},\text{Zn})=0.23\text{V}$ となり, 図7.22や7.22に比べて小さくなっていることが分かる. この原因は, ドーパントの濃度が大きいため, 遮蔽の効果により強くなっているためであると考えられる. そこで簡単な遮蔽クーロンポテンシャルを用いてイオン化したドーパント原子の周囲のポテンシャルの大きさの計算を行った[6]. 遮蔽クーロンポテンシャルは次の式で表される.

$$V(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \exp\left[-\frac{r}{R}\right] \quad (7.1)$$

$R$ は遮蔽長さであり, 次の式で表される.

$$R = \sqrt{\frac{2\pi^2\epsilon_r\epsilon_0\hbar^3}{e^2 m_p^{3/2} \cdot (2\pi k_B T)^{1/2} \cdot F_{-1/2}(\eta)}}, \quad \eta = \frac{E_F}{k_B T} \quad (7.2)$$

式中の $F_k(\eta)$ はフェルミディラック積分,  $E_F$ はフェルミレベルである. 図7.2や図7.6でのドーパント濃度の見積もりより, 計算に用いた濃度は, 低いドーパント濃度のGaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )のモデルとして,  $3 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ , 高いドーパント濃度のGaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )のモデルとして,  $2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ とした. この濃度を用い,  $E_F$ 並びに $\eta$ を求めた. この計算で, ホール質量は $m_p=0.57$ , 非誘電率は $\epsilon_r=6.7$ とした. 今求めたいのは表面付近に存在するドーパント原子のポテンシャルであるため, 誘電率はGaAsの誘電率( $\epsilon_r=12.4$ )と真空の誘電率( $\epsilon_r=1$ )の平均値であるとしている[7]. 距離 $r$ の値はGaAs(110)の表面から2層下に相当する $0.4\text{nm}$ とした. 得られたポテンシャルの大きさは, 低いドーパ濃度のGaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )では $0.38\text{eV}$ , 高いドーパ濃度のGaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )では $0.32\text{eV}$ である. これらの値は図7.22, 23や図7.25のシフトと良い一致を示している. この結果はLBHのシフトがドーパント原子のポテンシャルによるものであるという解釈を支持するものである.

一方, 正のバイアス電圧ではアクセプタサイトのLBHは常に清浄表面のLBHを上回り, 図7.22や図7.23とほぼ同じ特徴を有していると分かる. シフトの大きさは $+1.5\text{eV}$ 程度であり, 図7.22のシフトの大きさが $0.2\text{eV}$ 程度であることを考えると, シフト量は非常に大きくなっていることが分かる. このようにドーパ濃度が高いものの方が高LBH側へのシフトの量が拡大した原因はアクセプタ原子の中性化にあると考えられる. つまり, ドープ濃度が低いものの方がよりバンドが曲がりやすくなる. その結果, ドープ濃度が高くものに比べ, ドープ濃度が低いものの方がよりフェルミレベルと

CBMの差が広がり中性化しやすくなりLBHの変化が小さくなったと考えられる。従って正バイアス領域では中性化の可能性も考えられるため、ポテンシャルの定量的な評価は困難であるといえる。

以上述べてきた実験結果は次のようにまとめられる。負のバイアス領域では清浄表面のLBHに対し、アクセプタサイトのLBHは正バイアス電圧方向へとシフトした。また、このシフト量はドーパ濃度が高くなると減少することも確認された。負バイアス領域ではアクセプタ原子は常にイオン化していると考えられ、従ってこのシフト量がアクセプタ原子のポテンシャルを反映した値であると考えられる。正バイアス領域では清浄表面のLBHに対し、アクセプタサイトのLBHは高LBH方向へとシフトした。正バイアスの場合と異なり、シフト量はドーパ濃度が高いとより大きくなった。この原因はアクセプタ原子が部分的に中和しているためであると考えられるが詳細は不明である。これらの結果よりアクセプタ原子のポテンシャル計測は負バイアス領域で行うことが必要であることが分かる。

さらに詳細にポテンシャルの分布やバイアス依存性を知るためには、STSのように表面のある1点で探針-試料間の距離を変調させつつバイアス電圧をスイープさせるLBH spectroscopyを行うことが必要になると思われる。これによりデータの電圧幅が小さくなり、また局在化した範囲でのデータを得られるので、より詳細な議論を行うことが可能になると考えられる。ただそのためにはLBH spectroscopyの計測を行っている間に探針の位置がずれてしまうとデータとして成り立たないので、スイープ中の熱ドリフトの影響を極力抑えることが必須となる。また、外部の振動の影響も除くことがより重要になる。そのため、このような実験は、熱ドリフトを抑えるために液体ヘリウム温度で行い、さらに外来音波ノイズを含めた振動の流入を極力抑えることが必要になると思われる。更にAtom Trackingを同時に使用することにより、より精度の高いLBH spectroscopyが得られると考えられる。

## 参考文献

- [1] S. M. Sze, 半導体デバイス 第2版 -基礎理論とプロセス技術-, 2005.
- [2] G. Mahieu, B. Grandier, D. Deresmes, J. P. Nys, D. Stievenard, and P. Ebert, Phys. Rev. Lett. **94**, 026407 (2005).
- [3] R. de Kort, M. C. M. M. van der Wielen, A. J. A. van Roij, W. Kets, and H. van Kempen, Phys. Rev. B **63**, 125336 (2001).
- [4] N. D. Jager, E. R. Weber, K. Urban, and P. Ebert, Phys. Rev. B **67**, 165327 (2003).
- [5] G. J. de Raad, D. M. Bruls, P. M. Koenraad, and J. H. Wolter, Phys. Rev. B **66**, 195306 (2002).
- [6] R. B. Dingle, Philos. Mag. **46**, 831-840 (1955).
- [7] P. Ebert, X. Chen, M. Heinrich, M. Simon, K. Urban, and M. G. Lagally, Phys. Rev. Lett. **76**, 2089-2092 (1996).





## 第8章 他のIII-V族半導体(110)表面のSTM-LBH計測

### 8.1 III-V族半導体

III-V族半導体とは、周期律表のIII族(13族)の原子とV族(15族)の原子が1対1の割合で結合した化合物半導体の総称である。図8.1にIII-V族付近の元素の周期律表を示す。III族の原子としては、Al, Ga, Inが用いられ、V族の原子としては、N, P, As, Sbが用いられる。III-V族半導体のドナー原子には、Si, S, Se, Te等が用いられ、アクセプタ原子にはZn, Cd, C等が用いられている。III族-V族の原子の組み合わせを変えることにより、異なる物性を有する半導体を作成することが可能である。本研究においては、GaAs以外のIII-V族半導体のうち、InP及びGaSbの(110)表面を対象にSTM-LBH計測を行った。InPは高速電子デバイス用基板やMISFET(Metal-Insulator-Semiconductor Field Effect Transistor)、赤外線用半導体レーザ素子として使用されており、またGaSbは赤外発光ダイオードや光電変換素子として用いられている。InPとGaSbの物性を表8.1に示す[1,2]。比較のため、第6章や第7章で取り扱ったGaAsの物性も示してある。結晶構造は何れの半導体も閃亜鉛鉱型構造であり、直接遷移型の半導体となっている。

	12	13	14	15	16	17
		5 B	6 C	7 N	8 O	9 F
		13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl
30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	
48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	

図8.1 III-V族を中心とした周期律表

	GaAs	InP	GaSb
格子定数(nm)	0.565	0.586	0.609
結晶構造	閃亜鉛鉱型	閃亜鉛鉱型	閃亜鉛鉱型
電子親和力(eV)	4.07	4.38	4.06
禁制帯幅(eV)	1.42	1.34	0.75
比誘電率	12.4	12.6	15.7
移動度(cm <sup>2</sup> /VK)			
電子 $\mu_n$	9200	5900	3750
ホール $\mu_p$	320	150	680
バンド間遷移	直接型	直接型	直接型

表8.1 GaAs, InP, GaSbの主な物性の値

InPとGaSbの電子親和力は[1]より、その他の物性の値は[2]より抜粋

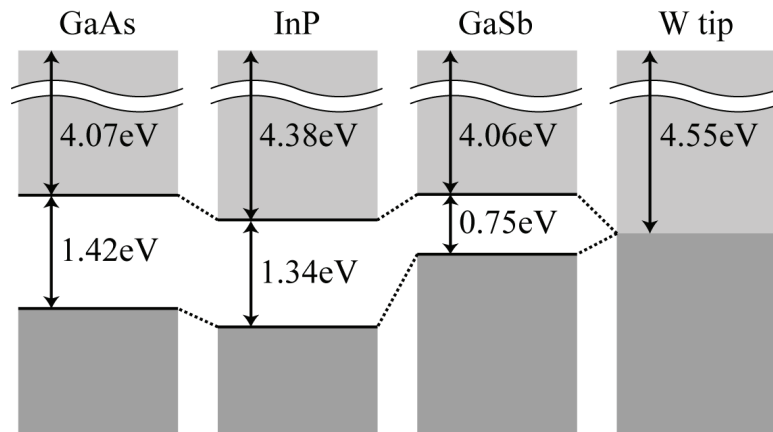


図8.2 GaAs, InP, GaSb, W探針のバンドダイアグラム

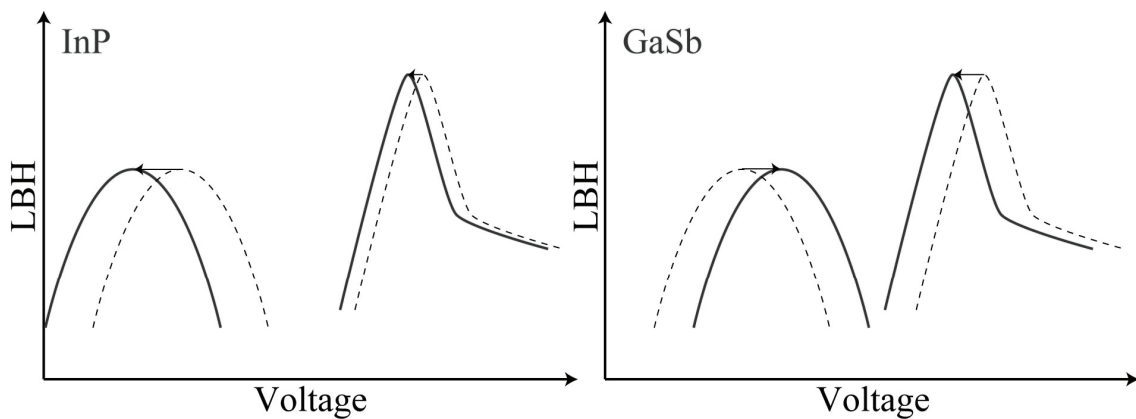


図8.3 InPとGaSbのLBH依存性の予測

破線がGaAsのLBHを表し、実線がInP, GaSbそれぞれのLBHを表す。

第7章で議論されたように、ドーパントサイトにおけるLBHはTIBBとドーパントの作る局所的なバンドベンディングを考慮することで、理解できる。異なる電子親和力と禁制帯幅を持つ半導体で同様に清浄表面とドーパントサイトにおけるLBH計測を行い、上記の理解を確かめることが本章の狙いである。図8.2に真空準位を基準とした、各III-V族半導体およびW探針のバンドの相対的な上下関係を示す。この図を基に、GaAsと比較しながら、各半導体の清浄表面における定性的なLBHのバイアス電圧依存性を考えることができる。本研究で用いた半導体は全てp型で、ドーパ濃度も高いため、フェルミレベルはVBMをわずかに上回る程度のところにあると考えられる。InPでは、VBMがGaAsよりも深くなっている。そのため、探針とのSTM接合においてバイアス電圧が0Vのとき、InPのバンドはGaAsよりも更に下方へと曲がっていると考えられる。従って、負のバイアス電圧領域ではLBHのバイアス電圧依存性は、GaAsのそれと比べてより負のバイアス電圧方向へとシフトすると考えられる。ただし、第7章での議論のように、負のバイアス領域でのピークの原因は明確でなく、このような単純な議論が成り立つのかは定かではない。バイアス電圧が正の領域を考えるとW探針に対するInPのフラットバンド電圧がGaAsよりも高くなり、同じ正のバイアス電圧の

場合、InPの方がバンドの上方への湾曲が減少するであろう。第7章で議論したように正バイアス領域でのLBHのピークは伝導帯へのトンネルチャンネルが開くことに対応していると考えられるので、正のバイアス電圧においてInPのLBHがピークを示す電圧はGaAsのそれと比べてバイアス電圧の負の方向へシフトすると考えられる。一方、GaSbではVBMがGaAsよりも浅くなっている。そのため、バイアス電圧が0Vのときのバンドの湾曲はGaAsよりも小さいと考えられる。従ってInPとは逆に負バイアス領域でLBHがピークを示す電圧は、GaAsのそれと比べて正のバイアス電圧方向へシフトすると考えられる。また、GaSbの禁制帯の幅はGaAsの半分程度になっている。そのため、より低いバイアス電圧で伝導帯へのトンネリングが可能になると考えられ、正のバイアスにおけるLBHのピーク電圧はGaAsのそれと比べて、負の方向へシフトすると考えられる。以上の定性的な予測から、InPとGaSbのLBHのバイアス電圧依存性を模式的に描くと図8.3のようになると考えられる。

## 8.2 実験結果及び考察

### 8.2.1 InP(110), GaSb(110)のSTM観察

まず、図8.4にInP(110)のSTM像を示す。図8.4(a)は非占有状態( $V_{\text{sample}}=+1.5\text{V}$ )のSTM像であり、(b)は占有状態( $V_{\text{sample}}=-1.5\text{V}$ )のSTM像である。(a)、(b)共にイメージング条件はトンネル電流50pA、走査範囲80nm×80nmである。両者はほぼ同じ場所の像であるが、熱ドリフトの影響により、(b)は(a)に比べて若干下方へと像がずれている。矢印の先端にドーパント原子が存在する。図の(a)の像より、ドーパント原子は $V_{\text{sample}}=+1.5\text{V}$ では明るい三角形状にイメージされ、(b)の $V_{\text{sample}}=-1.5\text{V}$ では明るい円形にイメージされている様子が分かる。この結果から、InP(110)のドーパント原子はGaAs(110)のドーパント原子とほぼ同様にイメージされることが分かる。また、ドーパント原子の形やその大きさはGaAs(110)のドーパント原子とほぼ等しい。その他、ドーパント原子以外にも四角や丸で示した欠陥も存在し、GaAs(110)と比べると欠陥の数は非常に多くなっていることが分かる。欠陥については次の第9章で述べる。

続いて、図8.5にGaSb(110)のSTM像を示す。図8.5(a)は非占有状態( $V_{\text{sample}}=+0.6\text{V}$ )、(b)は(a)よりも電圧を高くした非占有状態( $V_{\text{sample}}=+1.5\text{V}$ )、(c)は占有状態のSTM像である。イメージング条件は図8.4と同様にトンネル電流50pA、走査範囲80nm×80nmである。これまでと同様に矢印はドーパント原子の位置を示している。GaAs(110)やInP(110)では、バイアス電圧が+1.0V以下の時にはSTM像を得ることは非常に困難であったが、GaSb(110)ではバイアス電圧を+0.3Vまで下げてもSTM像を得ることが可能であった。これは、GaSbの禁制帯幅がGaAsやInPの半分程度であるため、低いバイアス電圧でも伝導帯へのトンネリングが可能であるためであると思われる。図8.5(a)ではドーパント

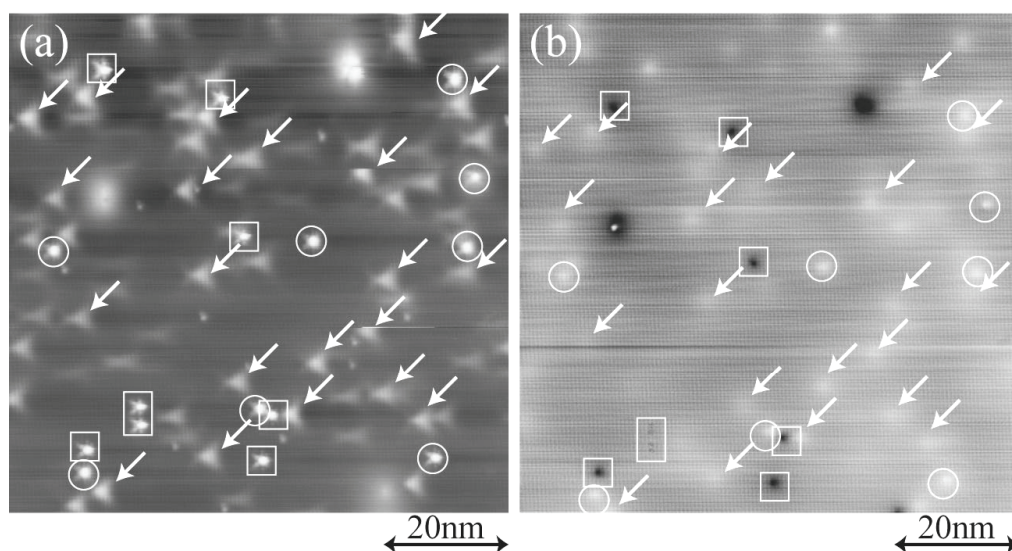


図8.4 液体窒素温度でのInP(110)のSTM像

(a)は $V_{\text{sample}}=+1.5\text{V}$ 、 $I_t=50\text{pA}$ で得られた非占有状態のSTM像であり、(b)は $V_{\text{sample}}=-1.5\text{V}$ 、 $I_t=50\text{pA}$ で得られた占有状態のSTM像である。矢印はドーパント原子を、白線の四角や丸は欠陥を示す。



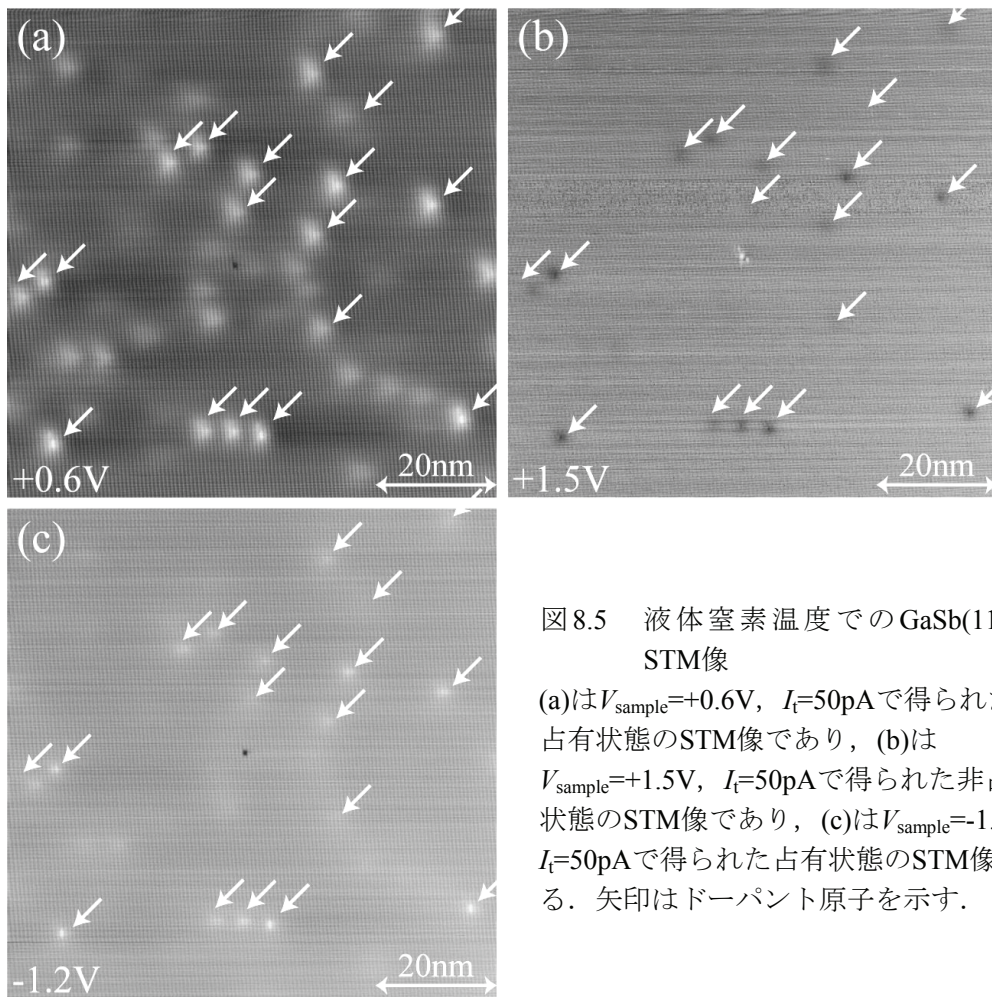


図8.5 液体窒素温度でのGaSb(110)のSTM像

(a)は $V_{\text{sample}}=+0.6\text{V}$ ,  $I_t=50\text{pA}$ で得られた非占有状態のSTM像であり, (b)は $V_{\text{sample}}=+1.5\text{V}$ ,  $I_t=50\text{pA}$ で得られた非占有状態のSTM像であり, (c)は $V_{\text{sample}}=-1.2\text{V}$ ,  $I_t=50\text{pA}$ で得られた占有状態のSTM像である. 矢印はドーパント原子を示す.

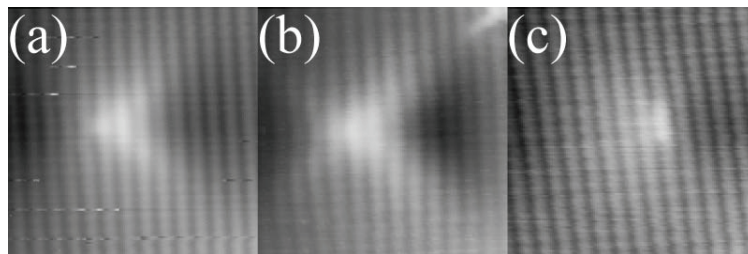


図8.6 III-V族半導体においてドーパントが三角形にイメージされるときSTM像

(a):GaAs(110)の $V_{\text{sample}}=+1.5\text{V}$ でのSTM像, (b):InP(110)の $V_{\text{sample}}=+1.5\text{V}$ でのSTM像, (c):GaSb(110)の $V_{\text{sample}}=+0.6\text{V}$ でのSTM像をそれぞれ表す

ト原子は三角形にイメージされている. しかしながら, GaAs(110)やInP(110)では三角形の中心付近が最も明るくイメージされているが, GaSb(110)では三角形の頂点付近が最も明るくイメージされるという違いがある.

これを表したものが図8.6である. (a)がGaAs(110), (b)がInP(110), (c)がGaSb(110)のアクセプタ原子のSTM像である. ただし, (c)のGaSbのみ劈開方向が $90^\circ$ 異なるため, 三角形の頂点の向きが左右逆になっている. この図より, (a)や(b)のGaAs(110)や

InP(110)では三角形の中心付近で最も明るくなっており、(c)のGaSb(110)では頂点のみ明るくなっている様子が分かる。

バイアス電圧を+1.5Vまで増加させた図8.5(b)では、ドーパント原子は暗くイメージされている。これは、禁制帯の幅がGaAsやInPよりも狭いので、バイアス電圧が+1.5Vのときでも、電子が探針からGaSbの伝導帯へ直接トンネリングできるようになるためであると考えられる。三角形にドーパント原子がイメージされるのはアクセプタの電子状態へのトンネリングのためである[3]とされているので、伝導帯へのトンネリングチャンネルがあるとアクセプタ状態へのトンネリングが相対的に少なくなり、ドーパントは暗くイメージされるようになると考えられる。このようなバイアス電圧によるアクセプタ原子のイメージの変化は、GaAsと同様のメカニズムによると考えられる。非占有状態の像である(c)では、GaAsやInPの場合と同様にドーパント原子は円形に明るくイメージされており、半導体の種類による大きな違いは無い。

### 8.2.2 InP(110)のSTM-LBH計測

第7章で述べたGaAs(110)のLBH観察のときと同様に、あるドーパント原子に範囲を絞り、そのドーパント原子上でバイアス電圧を変化させ、STM像とLBH像を得た。InP(110)のSTM像及びLBH像を図8.7に示す。図8.7の(a)はバイアス電圧+1.5V、トンネル電流50pA、走査範囲80nm×80nmで得られた像である。この像の中の1つのドーパント原子に注目し、その周囲に四角で囲んだ8nm×8nmの範囲を設定してバイアス電圧を-1.2V~2.6V、+1.2V~+2.4Vの範囲で0.1V刻みで変化させた。こうして得られたSTM像及びLBH像の一部を図8.7に示す。図8.7の(b)~(f)は占有状態、(g)~(k)は非占有状態のSTM-LBH像である。上段がSTM像であり、下段がそれに対応するLBH像である。

バイアス電圧の大きさは図中に示してある。まず、(b)~(f)の全ての占有状態のSTM像において、ドーパント原子は明るい円形にイメージされていることが分かる。一方、(g)~(k)の非占有状態のSTM像を見ると、バイアス電圧が+1.5Vよりも低い(g)と(h)ではドーパント原子がはっきりと三角形にイメージされている。しかしさらに電圧が上昇して、+1.8V以上になると、(i)や(j)のようにドーパント原子は次第に暗くなっていく。(k)のように+2.4Vまで電圧が高くなると、ドーパント原子は暗くイメージされることが分かる。

続いて占有状態のLBH像を調べてみる。バイアス電圧の絶対値が-1.5Vよりも小さい図8.7の(b)や(c)では、アクセプタサイトのLBHが周囲よりも上昇していることが分かる。さらに $|V|$ が大きくなり $V_{\text{sample}}=-1.8\text{V}$ となった(d)ではアクセプタサイトと周囲のLBHのコントラストの差が小さくなる。更にバイアス電圧が-2.1V以下になると(e)や(f)に見られるようにアクセプタサイトのLBHは清浄表面のLBHよりも低下し、LBHが変化している領域の面積もバイアス電圧の低下と共に広がっていく様子が分かる。非占有状態の $V_{\text{sample}}=+1.2\text{V}$ である(g)では、アクセプタサイトのLBHは清浄表面のLBHよりも減少しているが、それよりバイアス電圧が0.3V高い(h)ではアクセプタサイトの

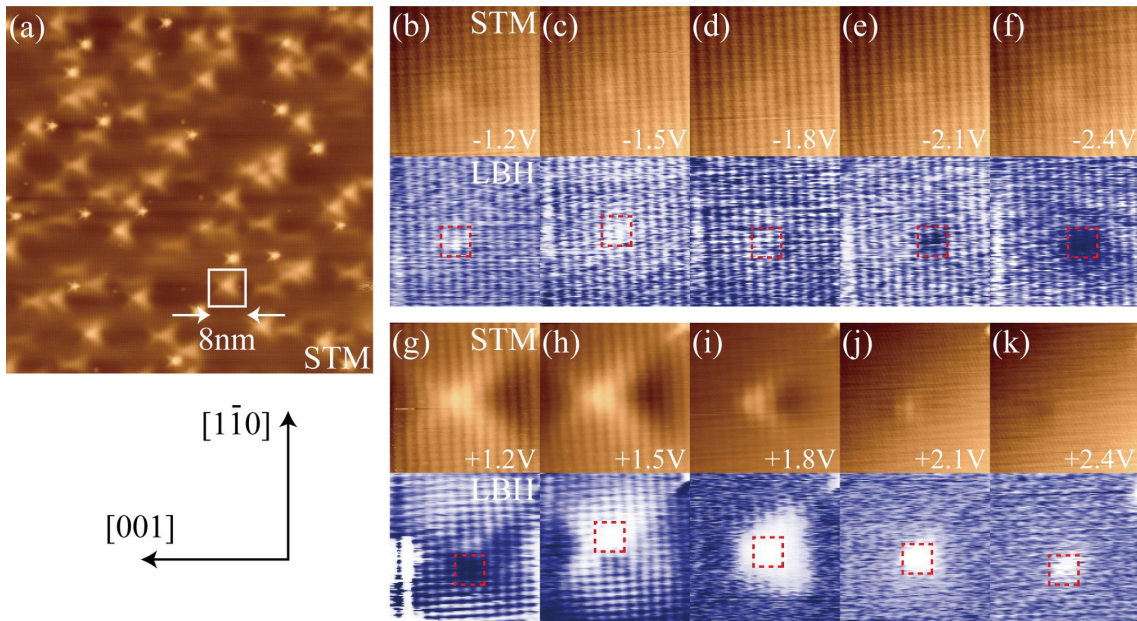


図8.7 InP(110)のSTM像とLBH像

バイアス電圧は, (a):+1.5, (b):-1.2V, (c):-1.5V, (d):-1.8V, (e):-2.1V, (f):-2.4V, (g):+1.2V, (h):+1.5V, (i):+1.8V, (j):+2.1V, (k):+2.4V. トンネル電流は全て50pA

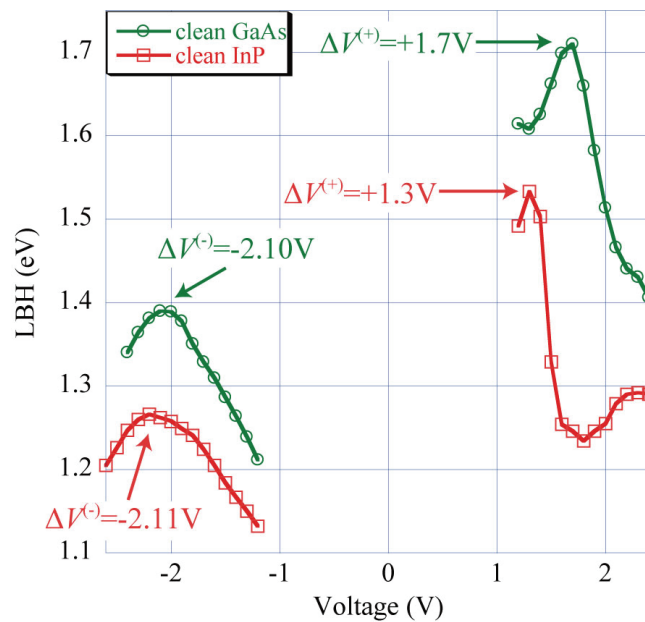


図8.8 InP(110)とGaAs(110)の清浄表面でのLBHのバイアス電圧依存の比較  
赤線がInP(110), 緑線がGaAs(110)の清浄表面のLBHを表す.

LBHが(g)とは逆に周囲よりも上昇している様子が分かる. さらにバイアス電圧が高くなり, +1.8V以上になると, (i), (j), (k)の様にアクセプタサイトにおけるLBHの上昇の大きさやその広がり次第に小さくなっていくことが分かる. 従って, InP(110)のドープントサイトにおけるLBHのバイアス電圧存性はGaAs(110)のそれと定性的には大きく変わらないといえる.

図8.8はInP(110)およびGaAs(110)(GaAs $\otimes$ ( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ ))の清浄表面におけるLBHのバイ



アス依存性を比較したグラフである。図8.8のInP(110)清浄表面のLBH,  $V^{+}(\text{InP, clean})$  は+1.3V付近で最大となっている。GaAs(110)清浄表面のLBHのピーク,  $V^{+}(\text{GaAs, clean})$  は+1.7V付近であるので、図8.8のピーク位置はそれよりもおよそ0.4V程度低いことが分かる。LBHは+1.8V付近で極小値をとり、+2V付近で再び上昇している。Feenstra[4]によれば、InP(110)のVBMから1.9eV高いエネルギー位置で、ブリルアンゾーンのL点の底からのトンネリングが始まることが指摘されている。このことが、LBHが極小値を示した原因ではないかと推測される。一方、負のバイアス電圧では、GaAs(110)のときと同様に、清浄表面のLBHは放物線状のバイアス電圧依存性を示している。LBHが極大値を示す電圧を2次曲線でフィッティングして求めると、 $V^{-}(\text{InP, clean})$ はおよそ-2.11Vとなる。この電圧は負バイアスでのGaAs(110)のLBHピーク位置、 $V^{-}(\text{GaAs} \textcircled{2}, \text{clean})=-2.10\text{V}$ よりもわずかに小さい値であり、両者の位置は0.1eVも変わらない。以上のように定性的には、InP(110)の清浄表面におけるLBHは図8.3の予測と同様の傾向を示した。しかしながら、負のバイアス電圧では、LBHピークのシフトがごくわずかであった。単純に考えるとGaAsとInPのVBMの差は0.3eV程度であるのでLBHのピークもその程度シフトすると予測される。しかしながら、第7章で述べたように負バイアスにおけるLBHのピーク位置は探針によるバンドベンディングの影響を受ける。先述のようにバイアス電圧が変化した際誘起されるバンドベンディングの大きさは、高々電圧変化量の0.4倍程度である。すなわち、あるバイアス電圧でのInPとGaAsのバンドベンディングの差は0.3eVに0.4を乗じた0.1eVであると見積もられる。このバンドベンディングの小さな差が、実験結果のLBHピークの小さなシフトをもたらしたと考えられる。さらにInP試料のドーパント濃度はGaAs $\textcircled{2}$ ( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )よりも高いので、その分バンドベンディングも小さくなり、InP(110)のLBHピークのGaAsに対するシフト量は、0.1Vに満たなかったのであると考えられる。

図8.7で得られたLBH像を基に、清浄表面でのLBHおよびアクセプタサイトでのLBHの大きさをバイアス電圧に対してプロットしたものが図8.9である。緑線がInP(110)の清浄表面でのLBHを表し、赤線がドーパントサイトのLBHを表している。後者のLBHの大きさは、図8.7の赤い破線で囲んだ場所(1.6×1.6nm)で、平均化して求めた。前者の清浄表面のLBHも、図8.7のLBH像の中のドーパント原子の影響が少ない場所のLBHを平均化し求めた。

アクセプタサイトのLBHのバイアス依存性はGaAsの場合と異なる傾向を示している。正の低いバイアス( $V_{\text{sample}} < +1.6\text{V}$ )では、アクセプタサイトにおいてLBHは清浄表面よりも低くなり、それよりも大きい電圧( $V_{\text{sample}} > +1.6\text{V}$ )では、アクセプタサイトのLBHが清浄表面のLBHを上回っていることが分かる。これは三角形にイメージされる電圧で、アクセプタサイトのLBHで上昇している場所が無いためである。また、アクセプタサイトのLBHは清浄表面でのLBHと異なり、極小値を示さない。この理由は、アクセプタサイトのLBHの曲線が清浄表面のそれに対し正のバイアス方向へとシフトし、極小となる電圧が測定範囲の外に出てしまったからであると考えられる。負のバイアス電圧におけるアクセプタサイトのバイアス電圧依存性は放物線的であり、清浄

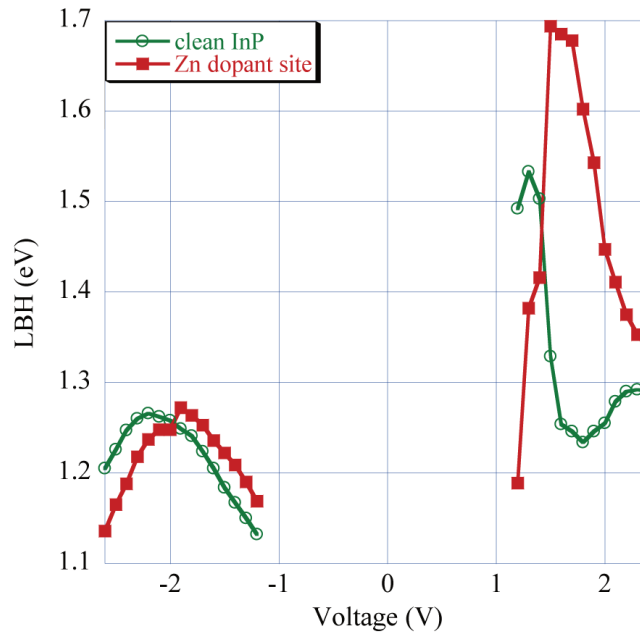


図8.9 InP(110)のLBHのバイアス電圧依存性  
 緑線が清浄表面のLBH, 赤線がドーパントサイトでのLBHを表す.

表面のLBH曲線よりも正のバイアス方向へずれていることが分かる. ピーク電圧は  $V^{(-)}(\text{InP,Zn})=-1.86\text{V}$  である. よってシフトの大きさはおよそ  $\Delta V^{(-)}(\text{InP,Zn})=0.25\text{V}$  であり,  $\text{GaAs}(110)$  のアクセプタサイトでの同様のシフト量  $\Delta V^{(-)}(\text{GaAs}\text{②,Zn})=0.34\text{V}$  と比較すると, 観測されたシフトの大きさは, ドーパント濃度を考慮に入れても  $\text{GaAs}$  より少し小さい値である. これはドーパント濃度以外の要素も負バイアスでのLBHに影響を与えていることを示唆している. 例えば,  $\text{InP}(110)$  に多く見られる欠陥がキャリアの供給源となり, 遮蔽の効果が大きくなったこと等が考えられる.

### 8.2.3 GaSb(110)のSTM-LBH計測

まず, (b)~(f)の占有状態のSTM像では,  $\text{GaAs}(110)$  や  $\text{InP}(110)$  と同様に, ドーパント原子は全ての電圧において明るい円状にイメージされていることが分かる. 一方, (g)~(k)に示した非占有状態のSTM像は  $\text{GaAs}(110)$  や  $\text{InP}(110)$  と大きく異なっている. バイアス電圧が  $+0.9\text{V}$  以下である (g) や (h) ではドーパント原子は三角形にイメージされているが, バイアス電圧が  $+1.2\text{V}$  以上である (i)~(k) ではドーパント原子は暗い円状にイメージされることが分かる.  $\text{GaAs}$  や  $\text{InP}$  よりも低い電圧でドーパントが暗くイメージされる原因は,  $\text{GaSb}$  の禁制帯の幅が  $\text{GaAs}$  や  $\text{InP}$  のおよそ半分程度の大きさであるため, 探針から伝導帯へのトンネリングがより低いバイアス電圧で起きるためであると考えられる. 実際,  $\text{GaAs}(110)$  や  $\text{InP}(110)$  では, バイアス電圧が  $+1.0\text{V}$  よりも小さいときは探針のフェルミレベルが禁制帯中に位置するため, STM観察が非常に困難であった. しかし,  $\text{GaSb}(110)$  では禁制帯の幅が狭いので, バイアス電圧を  $+0.3\text{V}$  まで下げてもSTM像を得ることが可能であった.



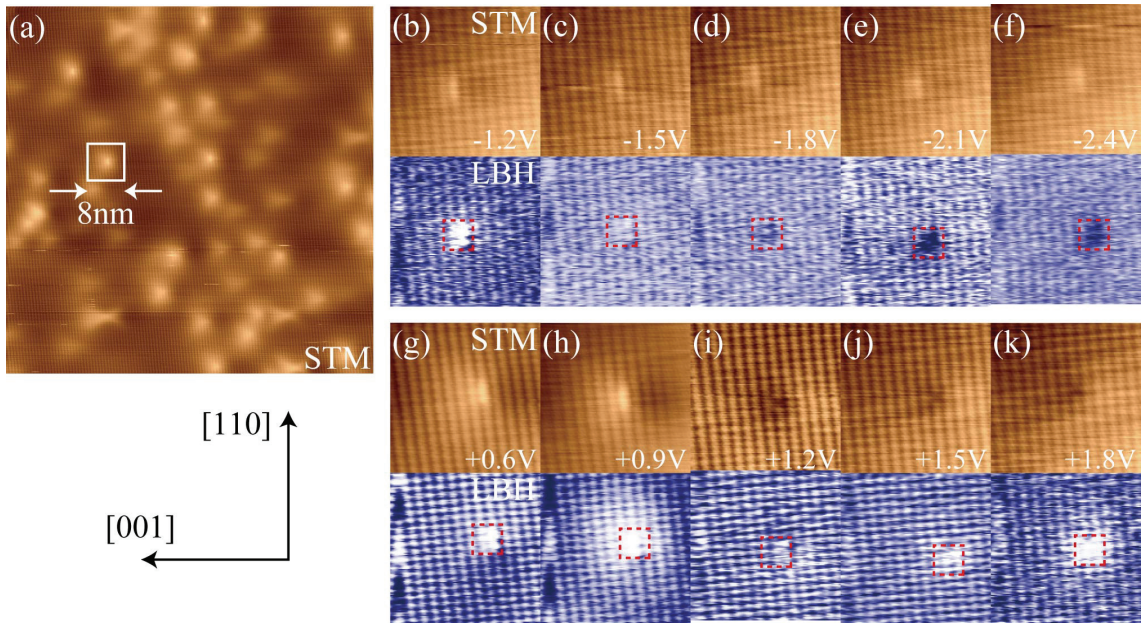


図8.10 GaSb(110)のSTM像とLBH像  
 バイアス電圧は, (a):+0.6V, (b):-1.2V, (c):-1.5V, (d):-1.8V, (e):-2.1V, (f):-2.4V, (g):+0.6V,  
 (h):+0.9V, (i):+1.2V, (j):+1.5V, (k):+1.8V. トンネル電流は全て50pA

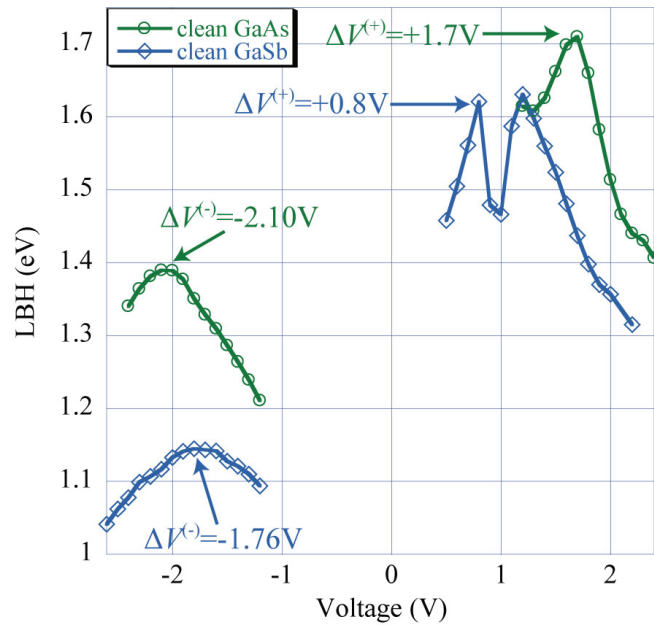


図8.11 GaSb(110)とGaAs(110)の清浄表面でのLBHのバイアス電圧依存の比較  
 青線がGaSb(110), 緑線がGaAs(110)の清浄表面のLBHを表す.

(b)~(f)に示した占有状態のLBH像を見ると, バイアス電圧が-1.5Vと-1.8Vの間でアクセプタサイトのLBHが清浄表面のLBHに対し変化していることが分かる. 従って, GaSb(110)のアクセプタサイトのLBHは, GaAs(110)やInP(110)における場合よりも高い電圧で, 清浄表面のLBHに対して低下し始めることが分かる. (g)~(k)の非占有状態のLBH像の場合には, アクセプタサイトのLBHは, 全ての電圧領域において, 清浄表面のLBHよりも大きくなっていることが分かる. 細かく見ると, バイアス電圧が

+0.9V以下である(g)から(h)にかけて、バイアス電圧の上昇と共にアクセプタサイトのLBHがより空間的に広がっていることが分かる。電圧+1.2Vまで増加させた(i)では、一旦LBHの広がり小さくなる。電圧が更に+1.5V以上に高くなると、(j)や(k)に見られるように、再びLBHの広がりが大きくなっていく。

図8.11はGaSb(110)の清浄表面でのLBHをGaAs(110)の清浄表面でのLBHと比較したグラフである。GaSb(110)のLBHの正のバイアス電圧には、2つのピークが存在している。第1のピークは+0.8Vのところにある。他のピークは+1.2Vのところにある。+0.8Vのピークは、GaAs(110)の正バイアスLBHのピークと同じく、トンネリングチャネルの切り替わりによって生じたピークであると推測される。GaAs(110)のLBHの正バイアスピーク、 $V^{+}(\text{GaAs, clean})$ は+1.7V程度に存在し、一方GaSbの禁制帯の幅はGaAsに比べて0.7eV程度低い。また、ホールの蓄積側の電圧であるので、正バイアス電圧を加えることによって誘起されるバンドベンディングは比較的小さいと考えられる。以上のことを考えると、GaSb(110)における伝導帯へのトンネリングの開始電圧は、GaAsよりも禁制帯の差である0.7eVを引いた+0.9V程度になると考えられ、従ってGaSb(110)のLBHの正バイアスピーク位置も約0.9Vになると考えられる。この予想される電圧に最も近いのは+0.8Vのピークであり、このピークはトンネリングチャネルが伝導帯へのチャネルへと切り替わる電圧を示していると思われる。一方、+1.2Vのピークは表面状態によるものではないかと推測される。Feenstra[4]によれば、フェルミレベルを基準にして、1.00eV、1.25eV、1.68eVの位置に表面状態が存在している。この中で、1.25eVの表面状態へのトンネリングが図8.12のLBHの第2のピークに相当するのではないかとと思われる。おそらく、この状態のみ真空側への減衰定数が小さく優先的にトンネリングが起きるのではないかとと思われるが、更に詳細な検討が必要であろう。従って、 $V^{+}(\text{GaSb, clean})=+0.8\text{V}$ となる。

一方図8.11より負のバイアス電圧ではGaAs(110)、InP(110)と同様に清浄表面でのLBHは放物線的なバイアス依存性を示すことが分かる。LBHのピーク位置をフィッティングにより求めると、 $V^{-}(\text{GaSb, clean})=-1.76\text{V}$ となる。この値はGaAs(110)やInP(110)の負バイアスLBHのピーク位置よりも0.3V程度低い値である。このように低い値になった理由は、GaSbではGaAsやInPに比べて、フラットバンド電圧が低く、その結果、同じバイアス電圧に対し、バンドベンディングの大きさがGaAs(110)やInP(110)よりも小さくなったためであると考えられる。

図8.10で得られたLBH像を基に、バイアス電圧に対し清浄表面およびアクセプタサイトでのLBHの値をプロットしたものが図8.12である。緑線がGaSb(110)の清浄表面でのLBHを表し、赤線がドーパントサイトのLBHを表している。両者の求め方はGaAs(110)、InP(110)の場合と同じである。

図8.12の正のバイアス電圧では、アクセプタサイトのLBHは常に清浄表面のLBHよりも大きくなっていて、高LBH方向へと0.3eV程度シフトしている。また、バイアスを変化させたときのLBHの増減についても清浄表面とほぼ同じ傾向を持ち、GaSb試料はGaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )とほぼ同じLBHのバイアス依存性を示すことが分かる。

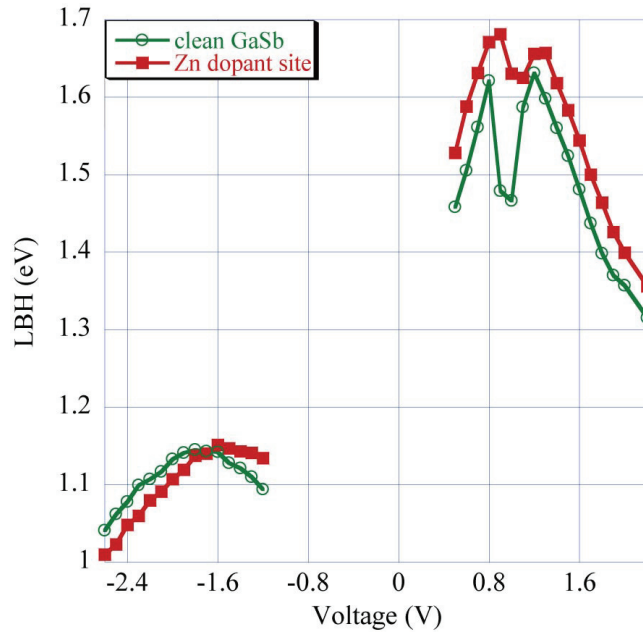


図8.12 GaSb(110)のLBHのバイアス電圧依存性  
 緑線が清浄表面のLBH, 赤線がドーパントサイトでのLBHを表す.

図7.12の負のバイアス電圧では, アクセプタサイトのLBHのバイアス電圧依存性は, GaAs(110)やInP(110)の場合と同様に, 放物線的な依存性を示し, 清浄表面のLBH曲線に対して正のバイアス方向へシフトしていることが分かる. 清浄表面のLBHがピークを示す電圧は $V^{(+)}$ (GaSb,clean)=-1.76Vであり, アクセプタサイトのLBHのピーク電圧は $V^{(+)}$ (GaSb,Zn)=-1.43Vである. その結果, シフトの大きさは $\Delta V^{(+)}$ (GaSb,Zn)=0.33Vとなる. この値は, GaAs(110)アクセプタサイトの負バイアスLBHピークのシフトである $\Delta V^{(+)}$ (GaAs②,Zn)=0.34Vとほぼ同じ大きさとなっていることが分かる.

#### 8.2.4 GaAs, InP, GaSbのシフトの比較

表8.2にGaAs, InP, GaSbのピーク電圧およびピークシフトのまとめを示す. 図8.13はGaAs(110)(GaAs②およびGaAs③), InP(110), GaSb(110)の4種類の試料をドーパ濃度と $\Delta V^{(+)}$ をについてプロットしたグラフである. このグラフより, GaAs(110)とGaSb(110)の濃度と $\Delta V^{(+)}$ はほぼ同一の場所に分布していることが分かる. 従ってこれらの試料の $\Delta V^{(+)}$ はドーパ濃度を反映したものであると言える. また, ドーパ濃度が上がることでよりこの $\Delta V^{(+)}$ も減少することが分かる. 一方, InP(110)はドーパ濃度の割には $\Delta V^{(+)}$ の値が小さいことが分かる. これは先ほど述べたように, InP(110)の表面欠陥がキャリアの供給源となり, 遮蔽効果が増大し $\Delta V^{(+)}$ が小さくなったと考えられる.

以上, InP(110)とGaSb(110)のSTM-LBHの結果を示した. 清浄表面でのLBHのバイアス電圧依存性は, バンド構造, すなわちVBMや禁制帯の幅によって説明することができる. ただし, 特定の表面状態の影響を受けている可能性も指摘できる. 清浄表面

	GaAs②	GaAs③	InP	GaSb
ドーピング濃度 (cm <sup>-3</sup> )	1.1~3.3×10 <sup>18</sup>	1.5~2.2×10 <sup>19</sup>	3.7~4.0×10 <sup>18</sup>	1.8~2.6×10 <sup>18</sup>
V <sup>(+)</sup> (clean) (V)	+1.7	+1.6	+1.3	+0.8
V <sup>(-)</sup> (clean) (V)	-2.10	-2.03	-2.11	-1.76
V <sup>(-)</sup> (Zn) (V)	-1.76	-1.80	-1.86	-1.43
ΔV <sup>(-)</sup> (V)	0.34	0.23	0.25	0.33

表8.2 実験で得られたピーク電圧およびピークシフトのまとめ

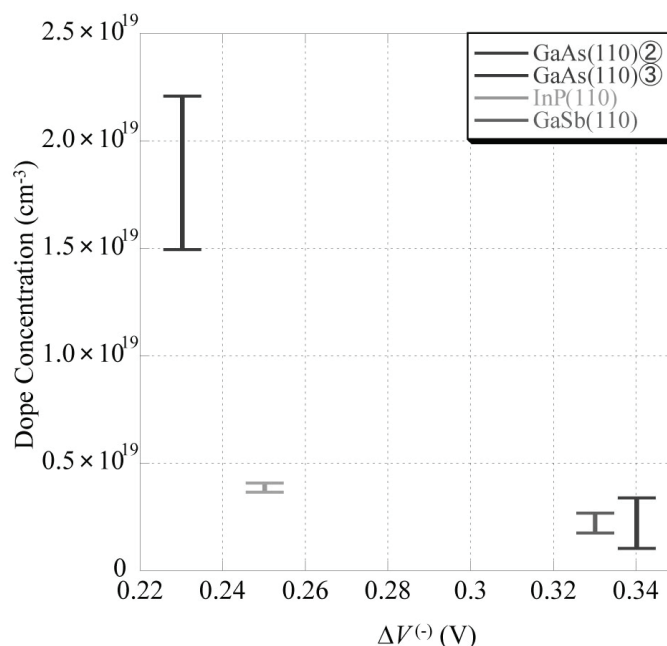


図8.13 ドーピング濃度とΔV<sup>(-)</sup>の関係

ドーピング濃度は範囲があるので縦方向に伸びている。

のLBHとアクセプタサイトのLBHの比較では、特に負のバイアス電圧において、InP(110)およびGaSb(110)のLBHの特性は、GaAs(110)のLBHの特性と同様の傾向を示した。そして、アクセプタサイトのLBHのバイアス電圧依存性が清浄表面のLBHからシフトするシフト量の大きさが、ドーパント原子のポテンシャルによるものであるといえる。ただし、InP(110)でシフトの量が大きくなった原因は不明である。正のバイアス電圧では、GaSb(110)のLBHのみGaAs(110)やInP(110)と異なるバイアス依存性を示した。この原因はGaSbの禁制帯幅がGaAsやInPに比べて非常に小さいことが原因であると考えられるが、詳細な原因は不明である。

## 参考文献

- [1] 小長井誠, 半導体物性, 1992.
- [2] S. M. Sze, 半導体デバイス 第2版 -基礎理論とプロセス技術-, 2005.
- [3] G. Mahieu, B. Grandier, D. Deresmes, J. P. Nys, D. Stievenard, and P. Ebert, Phys. Rev. Lett. **94**, 026407 (2005).
- [4] R. M. Feenstra, Phys. Rev. B **50**, 4561-4570 (1994).



## 第9章 III-V族半導体の表面欠陥のSTM-LBH計測

### 9.1 III-V族半導体の表面欠陥のSTM観察例

III-V族半導体には，ドーパント原子以外にもSTMによって観察可能な，様々な表面欠陥が存在することが知られている．例えばp型GaAs(110)では，表面のAs原子の空孔(以下 $V_{Ga}$ と記載)[1-3]やAs原子のGa原子サイトへのアンチサイト欠陥(以下 $As_{Ga}$ と記載)[4,5]のSTM観察が報告されている．

図9.1にGaAs(110)面上に存在する $V_{Ga}$ のSTM像を示す．この像から分かるように，GaAs(110)の $V_{Ga}$ は負のバイアス電圧のとき暗くイメージされ，正のバイアス電圧のとき，STM像は明るくイメージされる．第3章で述べたようにアクセプタ原子は基本的に正のバイアス電圧で暗く，負のバイアス電圧で明るくイメージされる． $V_{Ga}$ のSTM像のコントラストは，これとは逆になっていることから， $V_{Ga}$ は正に帯電していることが予想される．実際，この空孔の電荷は+2の正電荷であることが指摘されている[1]．また，この空孔は時間が経過するに従って数が増加し，また温度を上げるとより空孔の数が増えることも報告されている[3]．

GaAs(110)の $As_{Ga}$ のSTM像を図9.2に示す．この欠陥は $V_{Ga}$ と異なり，正と負，両方の電圧において明るくイメージされている．また， $As_{Ga}$ の負のバイアス電圧におけるSTM像は，明るく見える部分の周辺に2つの輝点が付いているという非常に特徴的な形をしていることが分かる．更に， $V_{As}$ が最表面の空孔である欠陥であったのに対し， $As_{Ga}$ では表面下に存在するものもSTMで観察されている[4]．例えば，図9.2に見られる2つの $As_{Ga}$ 欠陥の上方のものは下の欠陥より小さくイメージされている．この違い

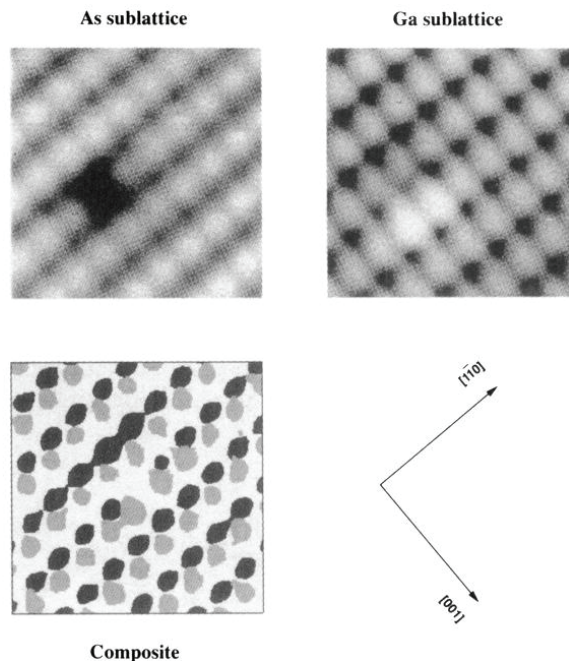


図9.1 p型GaAs(110)のAs空孔のSTM像  
左上図:占有状態，右上図:非占有態，左下:図原子配置のモデル [1]より引用

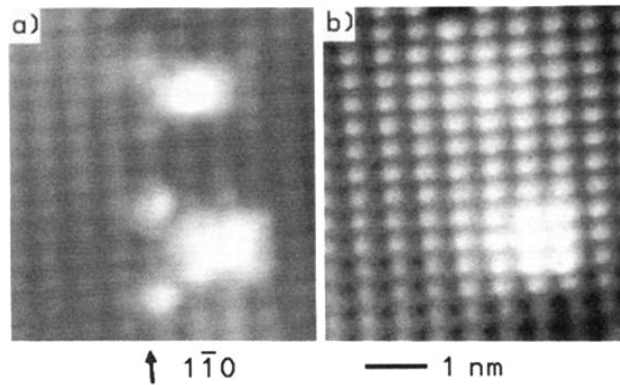


図9.2 p型GaAs(110)の $As_{Ga}$ のSTM像  
 (a):  $V_{sample} = -2.0V$ , (c):  $V_{sample} = +2.0V$  [4]より引用

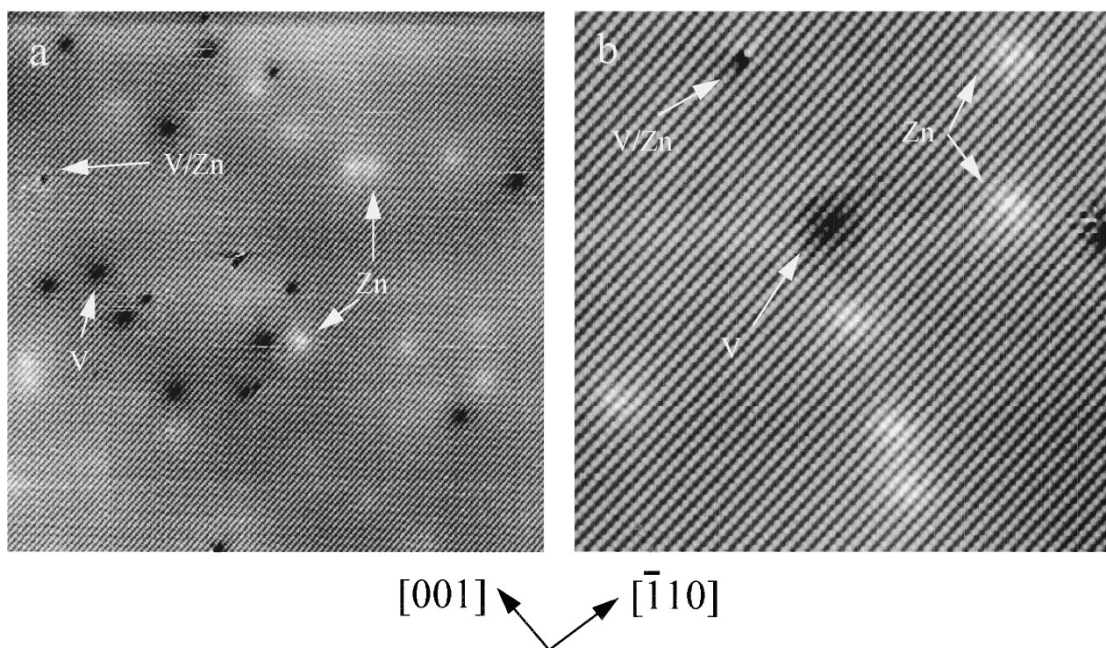


図9.3 p型InP(110)の $V_P$ との $Zn-V_P$ のSTM像  
 (a):  $V_{sample} = -2.4V$ , 走査範囲 $75nm \times 75nm$ , (b):  $V_{sample} = -2.2V$ , 走査範囲 $25nm \times 72nm$ で得られた. 図中のVが $V_P$ にV/Znが $Zn-V_P$ に相当する. [6]より引用

は $As_{Ga}$ 欠陥が存在している深さの違いに対応していると考えられている. また, この欠陥の有する電荷は負であることも指摘されている[5].

p型InP(110)では, 最表面のP原子の空孔(以下 $V_P$ と記載)[3,6,7]や $V_P$ とドーパント原子であるZn原子が複合化した欠陥(以下 $Zn-V_P$ と記載)[6]の存在が指摘されている. 図9.3のSTM像より,  $V_P$ は負のバイアス電圧において暗くイメージされることが分かる. また, この欠陥は+1の正の電荷を持つことも報告されている[7]. また, GaAsの $V_{As}$ と同様に, 時間が経過するに従いこの空孔の濃度が増加し, 温度を上げると更に空孔濃度が増加しやすくなることが指摘されている[3]. このように, GaAs(110)の $V_{As}$ とInP(110)の $V_P$ の特徴や性質は似通っている.

$Zn-V_P$ も負のバイアス電圧のSTM像では暗くイメージされるが, そのSTM像は $V_P$ ほ

ど空間的広がりを持っていないことが分かる．イオン化したZn原子は負に帯電し，一方 $V_p$ は正に帯電している．従って，両者が結合したZn- $V_p$ では電荷は中和し，電氣的に中性になってSTM像の広がり小さくなっている．Zn- $V_p$ は $V_p$ の濃度に比例することが指摘されている[6]．従って， $V_p$ と同様に時間が経過するほど，あるいは温度が高くなるほど，この欠陥の濃度も上昇する．

以上が現時点におけるp型GaAs(110)とp型InP(110)の表面欠陥のSTM観察例である．p型GaSb(110)の欠陥に関して，報告はまだないようである．以下ではこれらの欠陥と本研究で観察された欠陥を比較し，欠陥の種類を推定を行う．



## 9.2 III-V族半導体表面の欠陥のSTM観察

まず、本研究において得られた、表面欠陥のSTM像の1例を示す。図9.4は濃度の高いGaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )の試料のSTM像である。(a)はバイアス電圧が+1.5V(非占有状態)、(b)はバイアス電圧が-1.2V(占有状態)におけるSTM像となっている。この像では欠陥は2種類観察され、これらはそれぞれ丸と四角の白線で囲んである。まず丸い白線で囲んだ欠陥を取り上げる。図9.4(a)に示した正のバイアス電圧におけるSTM像では、欠陥の中心部の輝点を中心に、縦方向に2本、斜め方向に2本の線が見える。そこで、この欠陥をその形状から星型欠陥と呼ぶことにする。一方、(b)の負バイアス電圧のSTM像では、欠陥は1つの原子列に沿って盛り上がり、中心部のみわずかに暗くなっている。また、ドーパント原子に比べてそのSTM像は広がり小さく、より局在していることも分かる。この星型の欠陥の像はいずれも高さが同程度であり、深さに起因すると考えられる像の大きさの変化は観測されなかった。従って、これらは最表面の欠陥であると思われる。GaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )試料表面では、 $80\text{nm}\times 80\text{nm}$ の走査範囲内におよそ20個程度の星型欠陥が確認できた。また、濃度の低いGaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )の試料でもこの星型欠陥を確認することができるが、星型欠陥の数はGaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )の場合よりも少なく、 $80\text{nm}\times 80\text{nm}$ の走査範囲内に2~3個程度である。次に、四角い白線で囲んだ欠陥に注目する。図9.4(a)の正バイアスのSTM像では、欠陥は中心から斜め4方向へと線が伸びたイメージとして捉えられている。そこでこの欠陥をその形状からX字型欠陥と呼ぶことにする。一方、(b)の負バイアス電圧のSTM像では、この欠陥は暗くイメージされていることが分かる。この欠陥の場合には、異なるコントラストを持つSTM像も観察されているので、X字型欠陥は表面よりも深い場所にある欠陥であると

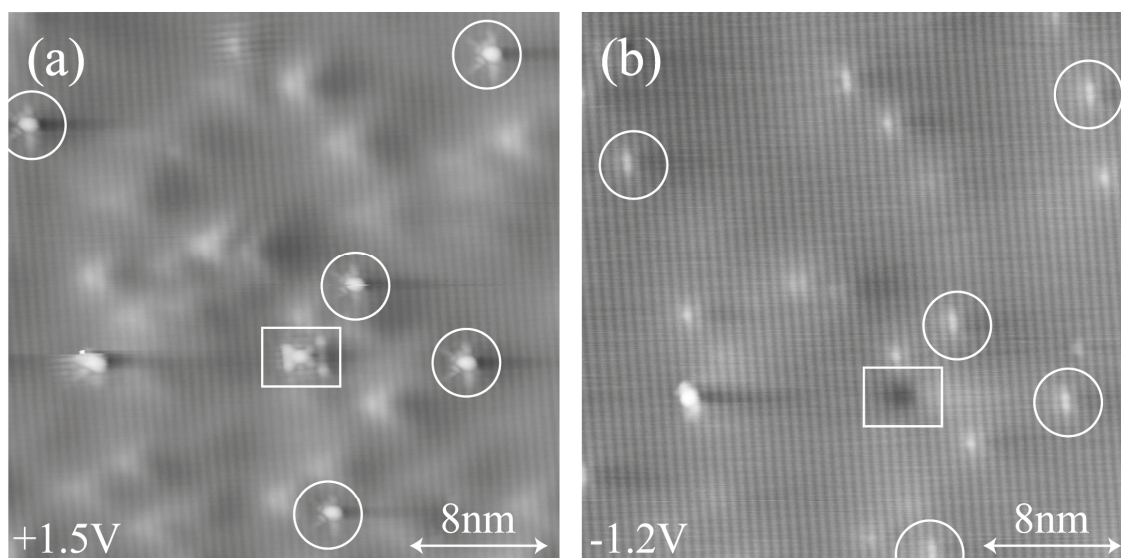


図9.4 p型GaAs(110)のSTM像

同一の場所においてバイアス電圧を変化させて得られたSTM像。GaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )を用いている。白線の四角や丸は欠陥を示す。バイアス電圧の大きさはそれぞれ、(a): $V_{\text{sample}}=+1.5\text{V}$ , (b): $V_{\text{sample}}=-1.2\text{V}$ .

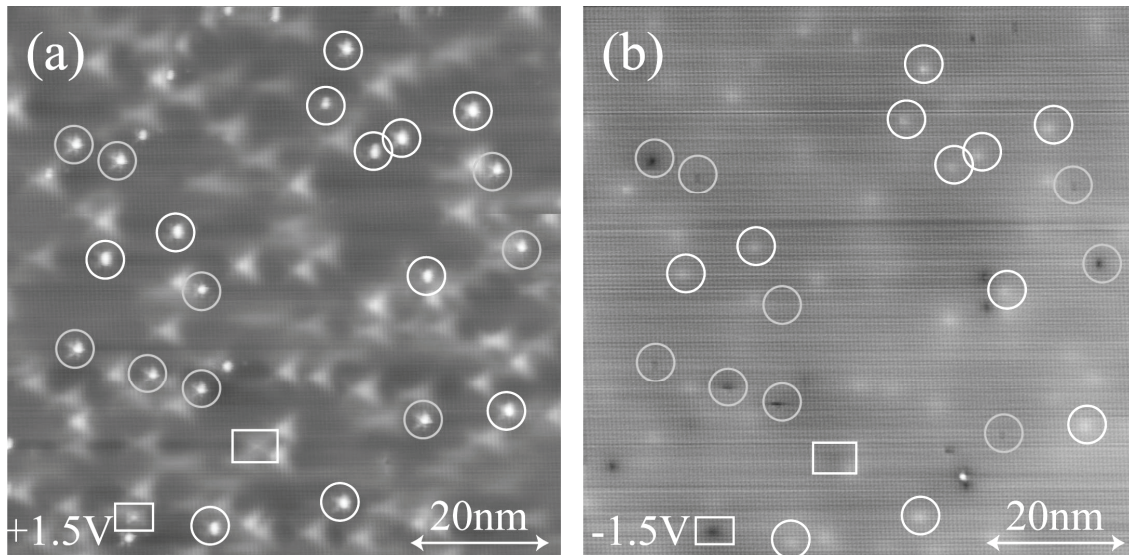


図9.5 p型InP(110)のSTM像

同一の場所においてバイアス電圧を変化させて得られたSTM像. 四角や丸で囲んだ場所に欠陥が存在する. バイアス電圧の大きさはそれぞれ, (a):  $V_{\text{sample}}=+1.5\text{V}$ , (b):  $V_{\text{sample}}=-1.2\text{V}$ .

思われる. 観察される頻度に関しては,  $80\text{nm}\times 80\text{nm}$ の範囲におよそ1個程度のX字型欠陥が確認できる. また, GaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )でもX字型欠陥を確認することができた. 欠陥密度はGaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )とほぼ同じであり,  $80\text{nm}\times 80\text{nm}$ の走査範囲内に1個程度である.

図9.5はInP(110)のSTM像である. (a)はバイアス電圧が+1.5Vの非占有状態像, (b)はバイアス電圧-1.2Vの占有状態像である. これらの像では3種類の欠陥が確認できる. それぞれ, 丸い白線及び丸い緑線と四角い白線で囲んである. まず, 丸い線で囲んだ欠陥の特徴を調べてみると, 図9.5の(a)では, 緑及び白の丸で囲んだ欠陥はほとんど同じイメージを示している. すなわち, 中心部の輝点から斜め方向へと線が伸び, 特徴が非常に似ていることが分かる. また, GaAsの星型欠陥ともよく似ている. しかし, (b)の負のバイアス電圧では, 白丸の欠陥は明るくイメージされているが, 緑丸の欠陥は暗くイメージされている. 従って, これらの欠陥は異なるものであるといえる. 白丸の欠陥はGaAsの星型欠陥とSTM像のバイアス電圧依存性が同じであるので, 同じ種類の欠陥であると推測される. この白い丸で示したInP(110)の星型欠陥は,  $80\text{nm}\times 80\text{nm}$ の走査範囲内に10個程度確認することができた. 続いて四角い白線で囲んだ欠陥に注目すると, 図9.5(a)の非占有状態像では, 中心から斜め4方向へと線が伸びているイメージとして捉えられている. また, (b)の占有状態像では暗くイメージされていることが分かる. 従って, この欠陥の特徴はGaAsのX字型欠陥と同様であり, 同じ種類の欠陥であると推測される. InP(110)のX字型欠陥は $80\text{nm}\times 80\text{nm}$ の走査範囲内に1~2個程度確認することができた.



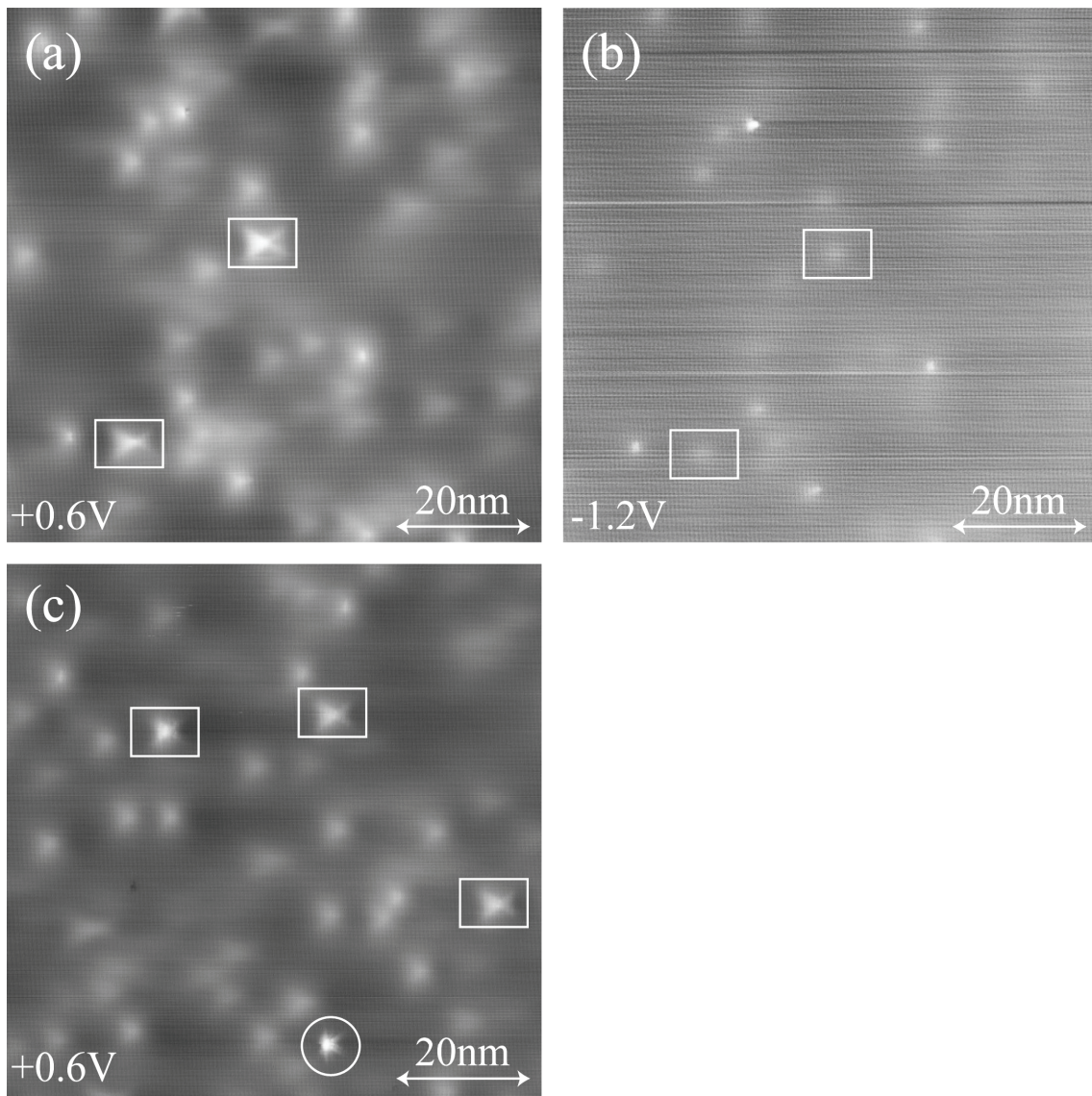


図9.6 p型GaSb(110)のSTM像

(a)と(b)は同じ場所のSTM像, (c)はそれらとは異なる場所のSTM像である. バイアス電圧の大きさはそれぞれ, (a): $V_{\text{sample}}=+0.6\text{V}$ , (b): $V_{\text{sample}}=-1.2\text{V}$ , (c): $V_{\text{sample}}=+0.6\text{V}$ .

図9.6はGaSb(110)のSTM像である. (a)及び(c)はバイアス電圧が+0.6Vの非占有状態像, (b)はバイアス電圧が-1.2Vの占有状態像となっている. ただし, (a)と(b)はバイアス電圧が異なるのみで同じ場所のSTM像であるが, (c)はこれらとは異なる場所のSTM像である. GaSb(110)の場合にも白丸と白い四角で示した2種類の欠陥を確認することができた. まず白丸で囲んだ欠陥のSTM像に注目すると, 図9.6(c)の正バイアス電圧のSTM像では, 白丸の欠陥は, GaAs(110)の星型欠陥とほぼ同じ形をしている. 負のバイアス電圧におけるこの欠陥のイメージは得られていないが, 形状から判断するとおそらくGaAs(110)の星型欠陥と同じ種類の欠陥であると推測される. ただし, この欠陥の数密度は, GaAs(110)やInP(110)の星型欠陥の数に比べて圧倒的に少なく, およそ $400\text{nm}\times 400\text{nm}$ に1個程度である. 続いて四角で囲んだ欠陥については, 図9.6の(a)や(c)の非占有状態像では, この欠陥はGaAs(110)やInPのX字型欠陥と同様の形状をし

ていることが分かる．ただし，(b)の占有状態像では，この欠陥は暗くイメージされていることが分かる．このことから，GaSbのX字型欠陥はGaAs(110)やInP(110)のX字型欠陥とは，異なる電荷を持つ欠陥であると推測される．この欠陥の数は，80nm×80nmの走査範囲内に2~3個程度確認することができた．

これらの欠陥の種類について考察を行う．まず，GaAs(110)，InP(110)，GaSb(110)の星型欠陥については，この欠陥に非常によく似たものがKitchenら[8]によって報告されている．彼らは，GaAs(110)表面にMn原子を蒸着し，そのMn原子をGa原子と置換し表面に埋め込むという実験を行った．この表面に埋め込んだMn原子のSTM像を図9.7に示す．図9.7の(a)はバイアス電圧が+1.55Vの非占有状態像，(b)はバイアス電圧-1.5Vの占有状態像である．この像と本研究で得られた星型欠陥を比べると，両者の特徴が非常に似ていることが分かる．どちらの欠陥も正のバイアス電圧では特徴的な星型欠陥としてイメージされ，負のバイアス電圧では原子列に沿って明るいが，中心部のみ暗いサイトとして観察される．本研究ではMn原子は使用していないので，今回観察された欠陥がGaと置換したMn原子でないことは確実である．Mn原子はGaAsではアクセプタ原子として振る舞うことが知られている．従って，このことから類推すると，最表面のGaと置換したZn原子ではないかと思われる．Zn原子はGa原子と置換して，アクセプタ原子として振る舞う．そのため，劈開したときに最表面に露出したZn原子であると考えるのが妥当である．実際，この欠陥の数からZn濃度を見積もると，GaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )は $1.6\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ，GaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )は $1.6\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ ，InPは $7.5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ，

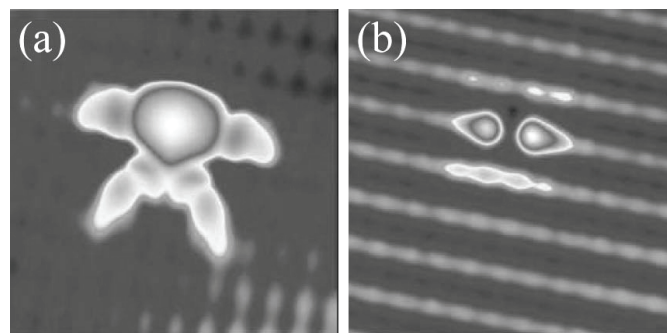


図9.7 Ga原子と置換したMn原子のSTM像  
同一の場所で得られた，Mn原子のSTM像である．バイアス電圧のみ異なり，  
(a): $V_{\text{sample}}=+1.55\text{V}$ ，(b): $V_{\text{sample}}=-1.5\text{V}$ となっている． [8]より引用

試料	ドーピング濃度( $\text{cm}^{-3}$ )
GaAs②	$1.1\sim 3.3\times 10^{18}$
GaAs③	$1.5\sim 2.2\times 10^{19}$
InP	$3.7\sim 4.0\times 10^{18}$
GaSb	$1.8\sim 2.6\times 10^{18}$

表9.1 試料のドーピング濃度(再掲)

GaSbは $2.9 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ となる。表9.1にそれぞれの試料のドーピング濃度を示した。この表より、GaSbを除いて、推定した値は元々のZn濃度とほぼ一致していることが分かる。従って、本研究の星型欠陥は最表面に露出したZnである可能性が最も高いが、GaSbのみこの欠陥の数が非常に少なく、濃度が異なる原因は不明である。Zn原子がアクセプタ原子として振る舞うことから考えて、この欠陥は負の電荷を持つと考えられる。

次にGaAs(110)とInP(110)のX字型欠陥の同定を試みる。この欠陥については、異なる深さに対応していると思われるSTM像が観察されるので、バルク中の点欠陥であると思われる。GaAs中の点欠陥の生成エネルギーについて理論計算を行った結果によれば、p型で最も生じやすい欠陥はGaサイトへのAs原子の置換型欠陥( $\text{As}_{\text{Ga}}$ )か、Ga原子の格子間原子( $\text{Ga}_i$ )であることが報告されている[9]。どちらの欠陥がより生成しやすいかは、GaAsを成長させるときの条件、すなわちGaが多い雰囲気か、Asが多い雰囲気かによって異なる。本研究では $\text{As}_{\text{Ga}}$ の欠陥は観察することができなかった。従って、GaAsのX字型欠陥は $\text{Ga}_i$ に相当するのではないかと推測される。また、 $\text{Ga}_i$ の電荷は+3価である。一方、InPの点欠陥の理論計算によれば、p型InPの主要な欠陥はGaAsと同様にInサイトへのP原子の置換型欠陥( $\text{P}_{\text{In}}$ )か、In原子の格子間原子( $\text{In}_i$ )であると報告されている[10]。これらの欠陥も、結晶成長時の雰囲気によってどちらの欠陥の生成が有利になるのか異なる。GaAs(110)のX字型欠陥とInP(110)のX字型欠陥は非常に似た特徴を示すことを考えると、 $\text{P}_{\text{In}}$ ではなく、 $\text{In}_i$ であると推測される。この欠陥も+3価の電荷を持つ。

GaSb(110)の欠陥については、理論計算により、結晶成長の雰囲気に関わらず、SbサイトへのGaの置換型欠陥( $\text{Ga}_{\text{Sb}}$ )が生じやすいことが指摘されている[11]。従って、今回観察されたGaSb(110)のX字型欠陥は $\text{Ga}_{\text{Sb}}$ であると考えられる。この欠陥は-1価の電荷を持つ。

### 9.3 III-V族半導体の表面欠陥のSTM-LBH計測

先に示した種々の欠陥のうち、GaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )のX字型欠陥、GaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )のX字型欠陥と星型欠陥に関して、STM-LBH計測を行った。まず、GaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )のX字型欠陥のSTM像とLBH像を図9.8に示す。図9.8(a)はバイアス電圧が+1.5Vで得られたSTM像である。この像の白線の四角で囲んだ8nm×8nmの範囲でバイアス電圧を±1.0Vから±2.6Vまで0.1V刻みで変化させ、STM-LBH計測を行った。図9.8の(b)~(k)に、その結果の一部のSTM像とLBH像を示してある。(b)~(f)は占有状態、(g)~(k)は非占有状態のSTM像とLBH像である。

まず、図9.8(b)~(f)の占有状態のSTM像を見ると、X字型欠陥は全ての電圧領域において暗くイメージされることが分かる。さらに $|I|$ が大きくなるに従って、コントラストが次第に無くなっていく様子が分かる。一方、図9.8(g)~(k)の非占有状態像では、バイアス電圧が+1.5V以下の(g)や(h)では、欠陥ははっきりとX字型にイメージされることが分かる。バイアス電圧を+1.8Vに上昇させた(i)になると、欠陥は明るい円形にイメージされ、特徴的な形は失われることが分かる。さらにバイアス電圧を上げた(j)や(k)では、バイアス電圧の増加に伴い、欠陥の明るさとその広がりが減少している。

LBH像のバイアス依存性は以下の通りである。負のバイアス電圧では、-2.1Vよりも $|I|$ が小さい(b)~(e)では、欠陥のLBHは清浄表面のLBHよりも低くなっていることが分かる。 $|I|$ が大きくなるにつれて欠陥のLBHの減少の大きさとその広がりは小さくなっていく。バイアス電圧が-2.4Vである(f)では、欠陥のLBHは清浄表面のLBHとほとんど差がなくなっている。一方、正のバイアス電圧では、バイアス電圧が+1.2Vである(g)のLBH像では、欠陥のLBHは清浄表面のLBHと比べて低下していることが分かる。また、欠陥のLBH像の形もSTM像と非常によく似たX字型を示している。更に、LBHが低下している場所の周辺で、LBHが清浄表面よりも上昇している箇所があることも分かる。バイアス電圧が+1.5Vになった(h)においても欠陥のLBHは清浄表面のLBHよりも低下しており、(g)から(h)にかけてSTM像はほとんど変化が見られないが、(h)における欠陥のLBH像は(g)のようなX字型ではなく、ほぼ円形に近い形をしている。また、LBHの空間変化も急峻に起こっている。バイアス電圧が+1.8Vに上昇した(i)でも、欠陥のLBHは清浄表面のLBHよりも低下していることが分かる。しかしながら、LBHの空間変化は(g)や(h)と異なり、緩やかに変化している。更に高バイアス電圧の(j)や(k)の像においても、欠陥のLBHは清浄表面のLBHよりも低下していることが分かる。このバイアス領域では、バイアス電圧の増加とともにLBHの変化量は減少し、変化している面積も小さくなっていくことが分かる。

図9.8で得られた結果を基に、バイアス電圧に対しLBHの大きさをプロットしたものが図9.9である。緑線がGaAs(110)の清浄表面でのLBHを表し、赤線がX字型欠陥のLBHを表している。LBHの大きさの求め方はこれまでの場合と同様である。



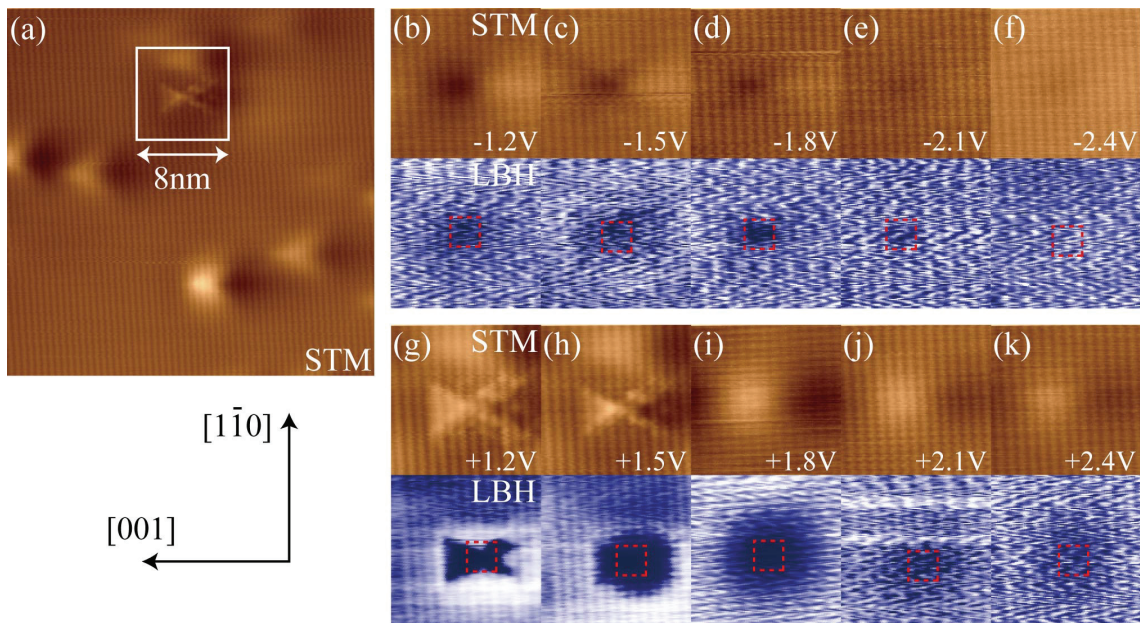


図9.8 GaAs②のX字型欠陥のSTM像とLBH像

バイアス電圧は, (a):+1.5, (b):-1.2V, (c):-1.5V, (d):-1.8V, (e):-2.1V, (f):-2.4V, (g):+1.2V, (h):+1.5V, (i):+1.8V, (j):+2.1V, (k):+2.4V. トンネル電流は全て50pA

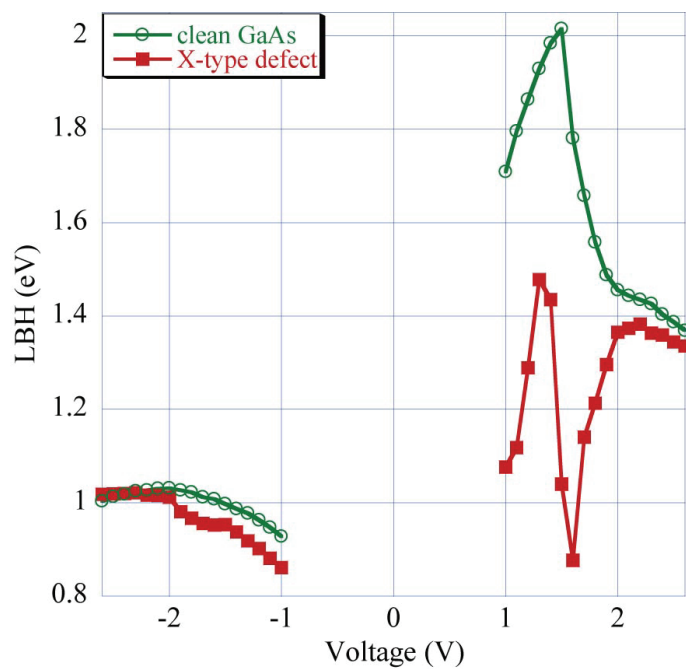


図9.9 GaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )のX字型欠陥のLBHのバイアス電圧依存性  
 緑線が清浄表面のLBH, 赤線がドーパントサイトでのLBHを表す.

図9.9より, 正のバイアス電圧では, 欠陥のLBHは非常に複雑な変化をしていることが分かる. まず, +1.4V付近でLBHは極大を示す. このLBHのピークは清浄表面のLBHのピークと同様に, トンネリングチャンネルが切り替わるためであると考えられる. このピークの位置からわずかに電圧が高い, +1.7V付近で, 欠陥のLBHは, 今度は極小を示している. この極小値は, STM像の変化と対応しており, アクセプタ原子と同様



に、欠陥の波動関数を反映したLBH像から、欠陥の電荷を反映したLBH像へと変化したためであると考えられる。更にバイアス電圧を上げると+2.2V付近で再びLBHは極大値をとる。そしてバイアス電圧の増加とともに、欠陥のLBHは清浄表面のLBHと同じように低下していくことが分かる。アクセプタサイトで観察されたシフトと対応させて考えると、このバイアス領域における欠陥のLBHは清浄表面のLBHが負のバイアス方向へとシフトしたものであると考えられる。負のバイアス電圧では、欠陥のLBHは放物線的なバイアス依存性を示していることが分かる。また、LBH曲線のシフトの方向は、負のバイアス電圧方向である。2次関数のフィッティングにより、LBHのピーク電圧を求めると、 $V^{\text{peak}}(\text{GaAs}\textcircled{2},\text{clean})$ は、-2.08Vとなり、 $V^{\text{peak}}(\text{GaAs}\textcircled{2},\text{X-defect})$ は-2.66Vであった。その差は $\Delta V^{\text{peak}}(\text{GaAs}\textcircled{2},\text{X-defect})=-0.59\text{V}$ である。ただし、グラフは非常に緩やかな上に凸の曲線であるので、ピーク位置の決定にはある程度の誤差も見込まれる。この $\Delta V^{\text{peak}}(\text{GaAs}\textcircled{2},\text{X-defect})$ は、 $\Delta V^{\text{peak}}(\text{GaAs}\textcircled{2},\text{Zn})$ よりも大きいので、欠陥は+1価よりも大きな正の電荷を持っていると考えられる。従って、この欠陥は+2価か+3価程度の正の電荷を持つと結論づけられる。また、STM像からこの欠陥は $\text{Ga}_i$ であると推測したが、この欠陥の電荷とも合っていることになる。

続いて $\text{GaAs}\textcircled{3}(10^{19}\text{cm}^{-3})$ のX字型欠陥のSTM像とLBH像を図9.10に示す。図9.8(a)はバイアス電圧が+1.5Vで得られたSTM像である。この像の白線の四角で囲んだ $8\text{nm}\times 8\text{nm}$ の範囲でバイアス電圧を±1.2Vから±2.4Vまで0.1V刻みで変化させ、STM-LBH計測を行った。図9.12の(b)~(k)には、得られたSTM像とLBH像の一部を示してある。(b)~(f)は占有状態、(g)~(k)は非占有状態のSTM像とLBH像である。

まず、欠陥のSTM像のバイアス依存性に注目する。負のバイアス電圧では $\text{GaAs}\textcircled{2}(10^{18}\text{cm}^{-3})$ の図9.8と同様に、欠陥は全ての電圧領域において暗くイメージされることが分かる。しかしながら、図9.8と異なり、 $|I|$ が大きくなっても、あまり暗さの変化がないという特徴がある。また、正のバイアス電圧では、+1.8V以下の(g)~(i)で、欠陥はX字型にイメージされることが分かる。バイアス電圧を上げた+2.1Vの(j)では中心部以外のX字状に延びている線は目立たなくなっている。さらにバイアス電圧を上げた+2.4Vの(k)では、欠陥のイメージは明るい円形になっている。イメージが変化する電圧は異なるものの、正のバイアス電圧でも欠陥のSTM像のバイアスによる変化は図9.8と同じ特徴を有していることが分かる。

次に欠陥のLBH像に注目する。負のバイアス電圧では、-1.8V以上の電圧で得られた(b)~(d)では欠陥のLBHは清浄表面のLBHよりも低くなっていることが分かる。このとき、 $|I|$ が大きくなるとともに、LBHの低下の大きさとその空間的広がりが減少していることが分かる。さらに $|I|$ が大きくなった場合、例えばバイアス電圧が-2.1Vである(e)に見られるように、欠陥のLBHは清浄表面のLBHとほぼ同じ大きさになる。更にバイアス電圧が、-2.4Vになった(f)では、今度は欠陥のLBHが清浄表面のLBHよりも上昇していることが分かる。欠陥のLBHが清浄表面のLBHの大きさを超える電圧領域が存在することを除いて、観察されたLBHのバイアス依存性の特徴は図9.8の結果と同様である。正のバイアス電圧でも図9.8とほぼ同様の特徴を有していることが分かる。

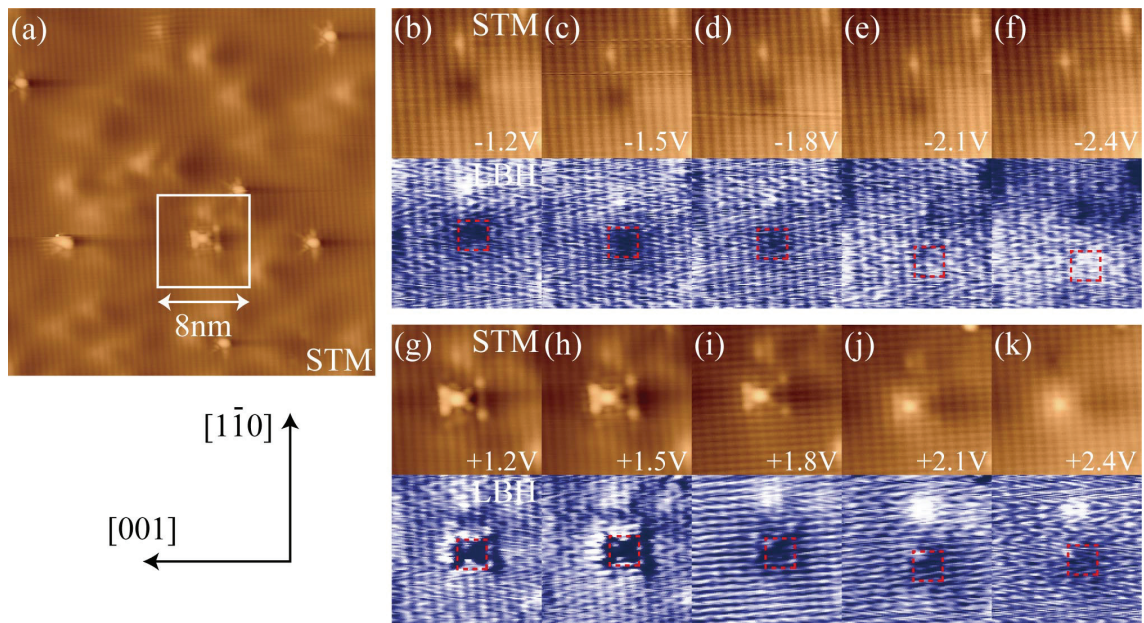


図9.10 GaAs③のX字型欠陥のSTM像とLBH像  
 バイアス電圧は, (a):+1.5, (b):-1.2V, (c):-1.5V, (d):-1.8V, (e):-2.1V, (f):-2.4V, (g):+1.2V,  
 (h):+1.5V, (i):+1.8V, (j):+2.1V, (k):+2.4V. トンネル電流は(a)~(f):70pA, (g)~(k):30pA

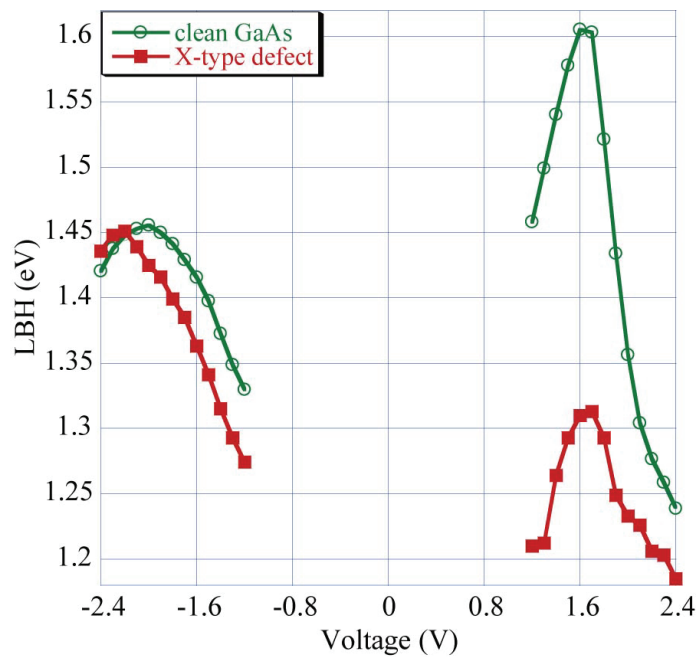


図9.11 GaAs③のX字型欠陥のLBHのバイアス電圧依存性  
 緑線が清浄表面のLBH, 赤線がドーパントサイトでのLBHを表す.

ただし, 図9.10のLBH像では, 欠陥の空間的な広がりがある結果よりも小さくなっていることが相異点である. この結果より図9.8と図9.10の欠陥は同一のものであるといえる.

図9.10で得られたLBH像を基に, バイアス電圧に対しLBHの大きさをプロットした

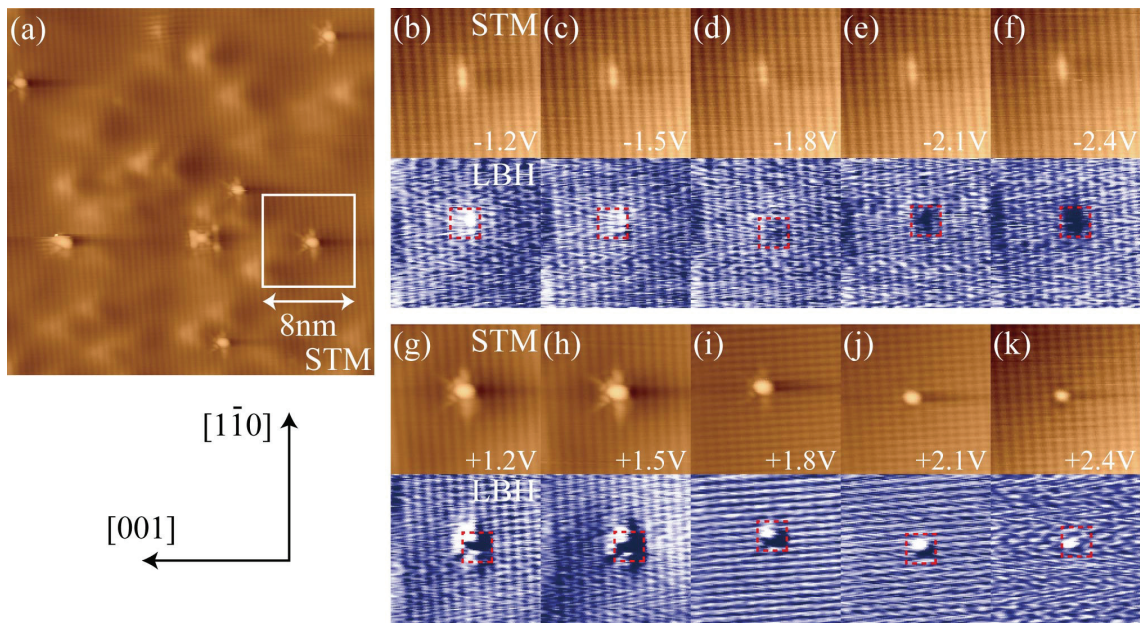


図9.12 GaAs③のX字型欠陥のSTM像とLBH像  
 バイアス電圧は, (a):+1.5, (b):-1.2V, (c):-1.5V, (d):-1.8V, (e):-2.1V, (f):-2.4V, (g):+1.2V,  
 (h):+1.5V, (i):+1.8V, (j):+2.1V, (k):+2.4V. トンネル電流は(a)~(f):70pA, (g)~(k):30pA

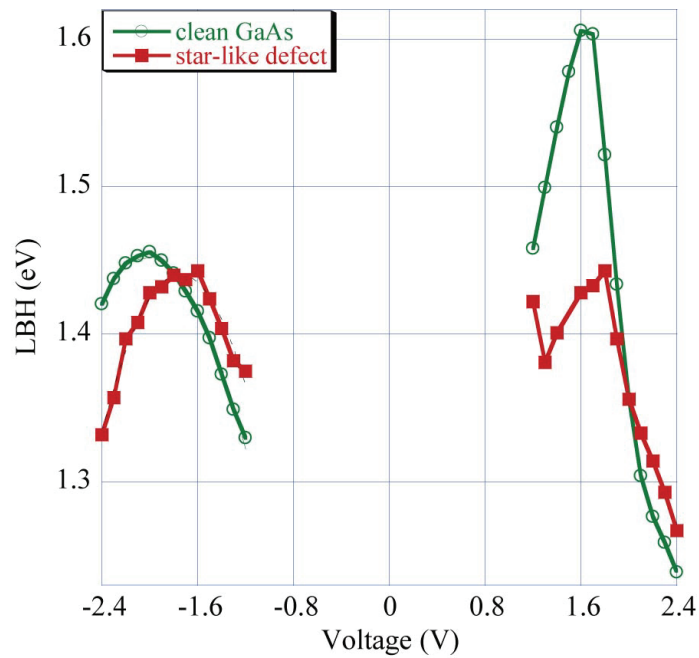


図9.13 GaAs③の星型欠陥のLBHのバイアス電圧依存性  
 緑線が清浄表面のLBH, 赤線がドーパントサイトでのLBHを表す.

ものが図9.11である. LBHの評価法は図9.9と同じである.

図9.11より, 正のバイアス電圧では, 欠陥のLBHは清浄表面のLBHと同様の傾向を示し, 全体的にLBHが低下している. この傾向はGaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )のアクセプタサイトのLBHのバイアス依存とよく似ている. このことから, X字型欠陥は負の電荷を持



つと推測される。この結果は図9.9の結果と異なり、極小を示していない。この相異の原因はドーパント濃度の違いによるものであると考えられるが、詳細は不明である。

負のバイアス電圧では、清浄表面のLBHと同様に、欠陥のLBHは放物線的な依存性を持ち負のバイアス電圧方向へとシフトしたものとなっている。2次関数でフィッティングを行うことにより、LBHがピークを示す電圧を求めた。清浄表面のLBHが $V^{(+)}$ (GaAs③, clean)=-2.03Vに対し、欠陥のLBHは $V^{(+)}$ (GaAs③, X-defect)=-2.41Vとなっている。その差は、 $\Delta V^{(+)}$ (GaAs③, X-defect)=-0.38Vとなっている。この大きさは、GaAs②のX字型欠陥のシフトの量よりも少なくなっていて、アクセプタサイトの $\Delta V^{(+)}$ と同様に試料中のドーパント濃度の差を反映していると考えられる。また、GaAs③のアクセプタサイトのLBHのシフトの量、 $\Delta V^{(+)}$ (GaAs③, Zn)=0.23Vよりも大きくなっているため、この欠陥は+1価よりも大きな正電荷を持っていると推定される。以上の結果より、このX字型欠陥は、GaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )のX字型欠陥と同様に、+2価あるいは+3価程度の正電荷を持つと結論づけられる。この結果からも、このX字型欠陥の電荷が、 $\text{Ga}_i$ の電荷と一致することが分かる。

GaAs③( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )で観察された星型欠陥のSTM像とLBH像を図9.12に示す。図9.12(a)はバイアス電圧+1.5Vで得られたSTM像である。この像の白線の四角で囲んだ8nm×8nmの範囲でバイアス電圧を±1.2Vから±2.4Vまで0.1V刻みで変化させ、STM-LBH計測を行った。図9.12は図9.8、図9.10と同様であり、(b)~(f)は占有状態、(g)~(k)は非占有状態のSTM像とLBH像である。

STM像のバイアス依存性は以下のようにまとめられる。負のバイアス電圧では、全ての電圧で欠陥は明るくイメージされている。像は $[1\bar{1}0]$ 方向の列に沿って盛り上がっており、その中心部がわずかに暗くなっていることが分かる。この特徴は図9.7に示したMn原子の像と同じである。正のバイアス電圧では、バイアス電圧が+1.5V以下の時、欠陥は星型に見えることが分かる。バイアス電圧が+1.8Vになると、(i)のように中心から延びている4本の線のコントラストが弱まる。バイアス電圧が+2.1Vより大きい(j)や(k)では、中心部から外側へと延びている線は消失し、中心部のみイメージされるようになることが分かる。また、バイアス電圧の上昇と共に、中心部の明るさが減少している。

LBH像のバイアス依存性の特徴は、まず負のバイアス電圧では、バイアス電圧が-1.5Vよりも大きい(b)や(c)では欠陥のLBHは清浄表面のLBHよりも高くなっていることが分かる。バイアス電圧が-1.8Vである(d)では、欠陥のLBHは清浄表面のLBHよりもわずかに低い。更にバイアス電圧が-2.1Vになると、(e)や(f)のように欠陥のLBHは清浄表面のLBHを完全に下回っている。また、その低下の大きさと、変化している領域の広がりも大きくなっていることが分かる。一方正のバイアス電圧のLBH像の場合には、バイアス電圧が+1.5V以下である(g)や(h)では、欠陥のLBHは清浄表面のLBHと比べて、欠陥の左方向でLBHが上昇し、右方向では低下していることが分かる。これは欠陥のSTM像のコントラストと同じである。バイアス電圧が+1.8Vになると、(i)のように欠陥のLBHは、左上でのみ上昇し、その他の領域では低下している。また、

	GaAs②-X	GaAs③-X	GaAs③-star
$V^{(-)}$ (clean)	-2.08	-2.03	-2.03
$V^{(-)}$ (defect)	-2.66	-2.41	-1.75
$\Delta V^{(-)}$	-0.59	-0.38	0.28
推定電荷	+2~+3価	+2~+3価	-2価程度

$\Delta V^{(-)}(\text{GaAs}②, \text{Zn})=0.34$
$\Delta V^{(-)}(\text{GaAs}③, \text{Zn})=0.23$

表9.2 欠陥の $\Delta V^{(-)}$ のまとめ

GaAs②-XはGaAs②のX字型欠陥，GaAs③-XはGaAs③のX字型欠陥，GaAs③-starはGaAs③の星字型欠陥を表す．比較のためGaAs②およびGaAs③のアクセプタサイトでの $\Delta V^{(-)}$ も同時に示した．

欠陥のLBH像の形はほぼ円形になっていることも分かる．さらにバイアス電圧を上げた(j)や(k)では，欠陥のLBHは清浄表面のLBHよりも高くなっている．ただし，正のバイアス電圧では，STM像における欠陥の高さの変化が非常に大きいため，欠陥の大きな起伏がLBHに影響を与える可能性がある．この影響により，本来のLBHが測定できていないことも考えられるため，LBHの定量性には注意が必要である．

図9.12で得られたLBH像を基に，バイアス電圧に対しLBHの大きさをプロットしたものが図9.13である．緑線がGaAs(110)の清浄表面でのLBHを表し，赤線が星型欠陥のLBHを表している．LBHの評価法は，これまでと同様なので省略する．

図9.13において，バイアス電圧が+2.0V以下の時には，欠陥のLBHが清浄表面のLBHを下回っていることが分かる．また，欠陥のLBHは+1.3Vで極小値を，+1.8Vで極大値をとることが分かる．ただし，上に述べたようにLBHが形状の影響を受けている可能性が高いので，これらの極値に意味があるか否かは不明である．+2.0V以上の電圧では，欠陥のLBHは清浄表面のLBHよりも上昇している．これは，欠陥のLBHが清浄表面のLBHよりも正のバイアス電圧方向へとシフトしているとみなせる．従って，この欠陥は正の電荷を持つと考えられる．負のバイアス電圧では，欠陥のLBHは清浄表面のLBHと同様に放物線的な依存性を持つことが分かる．また，シフトの方向は正のバイアス電圧方向である．2次関数によるフィッティングを行い，得られたLBHのピーク電圧は，清浄表面のLBHが $V^{(-)}(\text{GaAs}③, \text{clean})=-2.03\text{V}$ であるのに対し，欠陥のLBHは $V^{(-)}(\text{GaAs}③, \text{Star-defect})=-1.75\text{V}$ であり，LBHのシフトの量は $\Delta V^{(-)}(\text{GaAs}③, \text{Star-defect})=0.28\text{V}$ となった．この大きさはアクセプタサイトのLBHのシフト量， $\Delta V^{(-)}(\text{GaAs}③, \text{Zn})=0.23\text{V}$ よりも0.05V程度大きく，アクセプタよりも大きな電荷，つまり-2価程度の電荷を持っていると推測される．

以上の結果をまとめたものが表9.2である．このように，アクセプタ以外の電荷を持つ数nmの大きさの欠陥でもLBHのシフトを知ることにより，その欠陥の荷電状態に関する情報を得られることが判明した．アクセプタサイトでのLBHのシフトの大きさと欠陥でのLBHのシフトの大きさを比較することによりある程度の電荷の大きさを推定できた．また，理論から予測された欠陥の電荷と，LBHから推定した電荷が定性的に一致することも判明した．このように $\Delta V^{(-)}$ を計測することにより，電荷の正負だけ



でなくその大きさも計測できることが判明した。電荷の大きさを特定するためには理論計算等との比較が必要不可欠になると思われる。

#### 参考文献

- [1] G. Lengel, R. Wilkins, G. Brown, M. Weimer, J. Gryko, and R. E. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 836-839 (1994).
- [2] K. J. Chao, A. R. Smith, and C. K. Shih, *Phys. Rev. B* **53**, 6935-6938 (1996).
- [3] P. Ebert, M. Heinrich, M. Simon, K. Urban, and M. G. Lagally, *Phys. Rev. B* **51**, 9696-9701 (1995).
- [4] R. M. Feenstra, J. M. Woodall, and G. D. Pettit, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1176-1179 (1993).
- [5] R. B. Capaz, K. Cho, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1811-1814 (1995).
- [6] P. Ebert, M. Heinrich, M. Simon, C. Domke, K. Urban, C. K. Shih, M. B. Webb, and M. G. Lagally, *Phys. Rev. B* **53**, 4580-4590 (1996).
- [7] P. Ebert, X. Chen, M. Heinrich, M. Simon, K. Urban, and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2089-2092 (1996).
- [8] D. Kitchen, A. Richardella, J. M. Tang, M. E. Flatte, and A. Yazdani, *Nature* **442**, 436-439 (2006).
- [9] S. B. Zhang and J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2339-2342 (1991).
- [10] A. Hoglund, C. W. M. Castleton, M. Gothelid, B. Johansson, and S. Mirbt, *Phys. Rev. B* **74**, 075332 (2006).
- [11] M. Hakala, M. J. Puska, and R. M. Nieminen, *J. Appl. Phys.* **91**, 4988-4994 (2002).

# 第10章 KFMによるドーパントのポテンシャル計測

## 10.1 実験方法

実験は第4章に示したように東京大学物性研究所の長谷川研究室の超高真空AFM/STM装置を用いて行った。従って、サンプルホルダーはSTM装置での観察の時と異なるものを使用している。このホルダーの模式図を図10.1に示す。室温STMや低温STMのサンプルホルダーと異なる点はサンプルが片持ちになっていないことである。しかしながら、このサンプルホルダーでも良好な劈開面を得ることができた。ただし、STMでの実験と同様に、劈開がうまくいかずステップ等の欠陥が存在することもあった。実際の測定は欠陥がほとんど無い試料を用いて行っている。劈開は超高真空中でウォールスティックを用いて行った。具体的には、図10.1(b)の網掛けをしてある場所に対し力を加え、劈開した。AFMのカンチレバーには、電気伝導性のある高ドーパシ製のものを用いた。このカンチレバーは、超高真空中で電子ビームによって加熱を行い、酸化膜を取り除いてある。なお、実験を行った温度は室温である。実験には、STMでの実験に使用した試料と同様のGaAs②( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )およびGaAs③( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )を用いた。

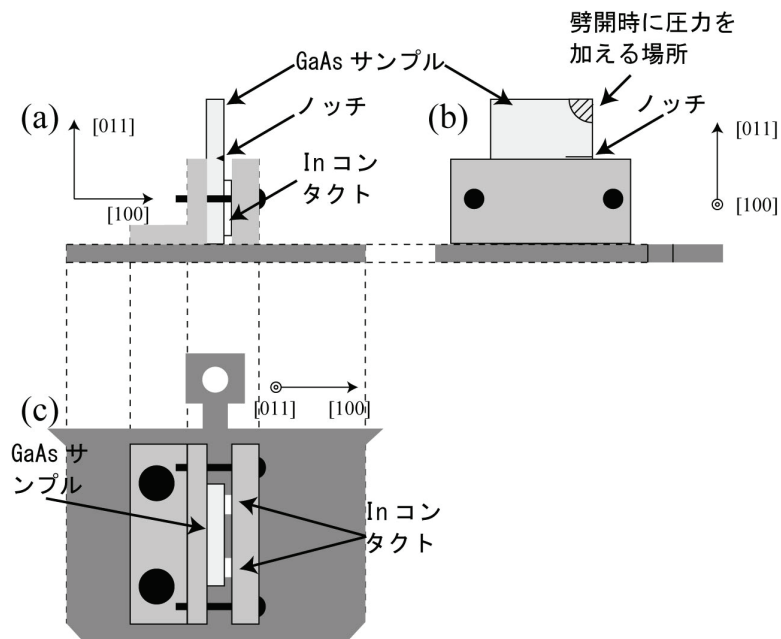


図10.1 AFM用サンプルホルダーの模式図

## 10.2 GaAs(110)のAFM観察

図10.2はGaAs(110)のAFM像(a)とそのトンネル電流像(b)である。(a)のAFM像では、STM像に見られるようなアクセプタ原子は確認できないことが分かる。また、表面には非常に多くの欠陥が存在することが分かる。STMによる実験ではこれほど多くの欠陥は確認できなかった。この原因はなんらかの理由でSTMにおいて観察できない欠陥がAFM像でイメージされたからであるのか、あるいは使用したAFMチャンバー内で試料が汚染された結果なのかは現在のところ不明である。(b)のトンネル電流像では、矢印で示した明るくイメージされているサイトが確認され、これらはアクセプタ原子であると考えられる。AFM像とトンネル電流像で矢印は同じ場所を指し示しているが、AFM像では矢印の箇所にも何も存在していないことが分かる。従って、この結果からは、AFMではドーパント原子が観察できないといえる。

しかしながら、必ずしもAFMによってドーパント原子が観察できないという訳ではない。図10.3にドーパント原子と考えられるサイトを観察したAFM像(a)及びトンネル電流像を示す。図10.3(a)のAFM像では、矢印で示した暗くイメージされた三角形のサイトが確認できる。このサイトは、特定のバイアス電圧の時にSTMによって観察される三角形のアクセプタのイメージとその形状・方位が一致している。また、トンネル電流像である(b)では、これらのサイトで電流が流れやすいことが分かる。ただし、これはアクセプタ原子が存在するために電流が流れたのではなく、単純に探針が試料に近づいたことによりトンネル電流が増加した可能性もある。AFM像で暗くイメージされているサイトには、その数と形状、さらに深さが異なるものが混在しており、このことから考えると表面直下のアクセプタ原子であると考えられる。しかしながら、力を検出しているAFMでイメージされるアクセプタ原子の形状がトンネル電流を検

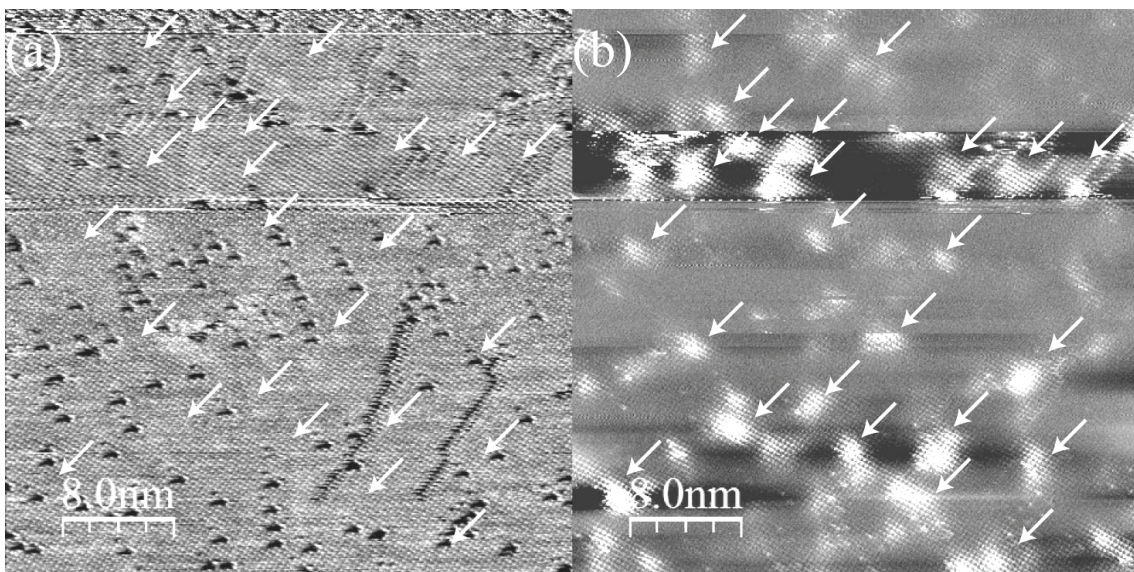


図10.2 GaAs(110)のAFM像とそのトンネル電流像

(a):AFM像, (b):トンネル電流像. 共振周波数:278,252Hz, 周波数シフト:-270Hz, バイアス電圧:+0.9V.



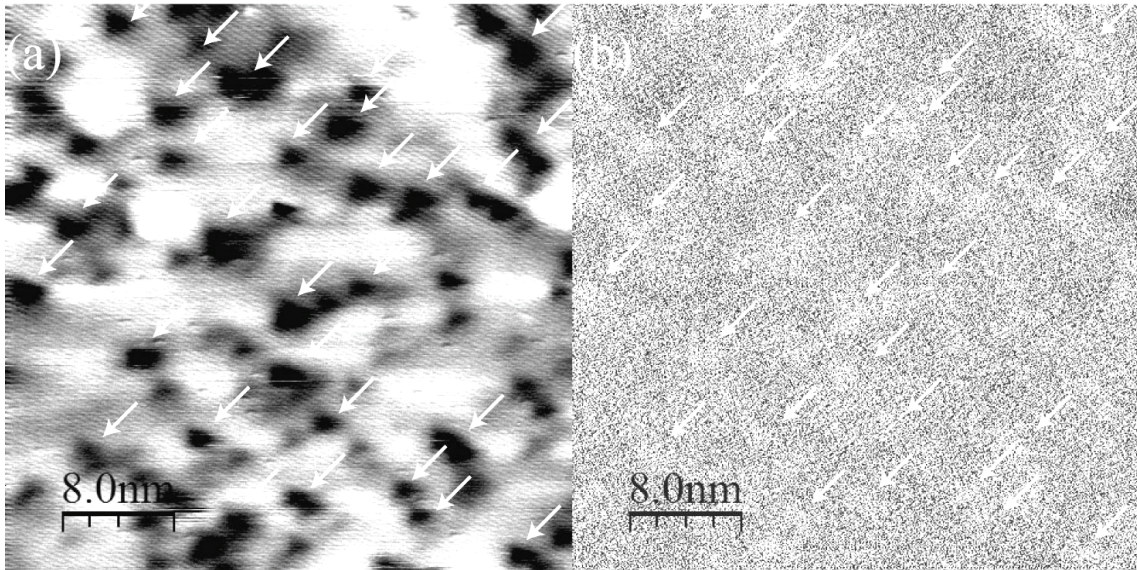
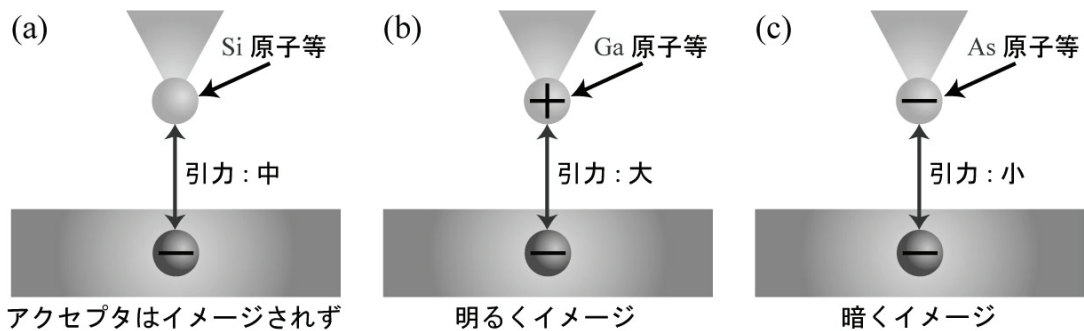


図10.3 GaAs(110)のAFM像とそのトンネル電流像

(a):AFM像, (b):トンネル電流像. 共振周波数:267,512Hz, 周波数シフト:-130Hz, バイアス電圧:+0.9V.



アクセプタはイメージされず

明るくイメージ

暗くイメージ

図10.4 探針に電荷が存在する場合のAFMでのアクセプタのイメージ

(a):探針先端がSi原子であり電荷が存在しない場合, (b):探針先端がAs原子であり正電荷が存在する場合, (c):探針先端がGa原子であり負電荷が存在する場合.

出しているSTMと同じになったのか, その原因は不明である. また, 暗くイメージされるということは, アクセプタと探針の間の引力が弱いことを示唆している.

以上のAFM像は図10.4を用いて説明できる. 負に帯電したアクセプタとの間の引力が弱まるためには, 例えばSiカンチレバー先端原子が負に帯電していればよい. この状況は図10.4(c)で表すことができる. 実際, Siカンチレバー先端にAs原子が付着していれば, このような可能性はあると予想される. もし, 表面下のアクセプタがAFMで観察される場合, 探針-アクセプタ間の静電的な相互作用がその原因であると考えられると, 図10.2のようにアクセプタが観察できない場合には, カンチレバー先端に不純物が付着せず, 探針先端が帯電していないために近傍の電荷との間の相互作用が非常に小さくなったためであると考えられる. この状況は図10.4(a)の様に表すことができる. しかしながら, アクセプタ原子のAFMでのイメージの機構はあまり解明されておらず, さらなる理論的なアプローチが必要である.



### 10.3 GaAs(110)のAFM-KFM観察

以下にGaAs(110)のAFM-KFM観察結果を述べる。アクセプタ原子はイオン化していれば負に帯電しているため、そのポテンシャルが反映されKFM像では明るくイメージされると予想される。しかしながら、実験からは大きく分けて3通りのKFM像が得られた。すなわちアクセプタサイトでKFMコントラストがほとんど変化しないもの、コントラストが低下するもの、そしてコントラストが上昇するものである。

まず、図10.5にKFMでアクセプタ原子がイメージされなかった例を示す。この観察では、ドーパ濃度の低いGaAs $\text{\textcircled{2}}$ ( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )を用いている。図10.5(a)がAFM像であり、(b)が同時に得られたKFM像である。このAFM像には、白丸で囲んだ欠陥に加え、矢印で示した欠陥が存在することが分かる。白丸で囲んだ欠陥は中心部で暗くその周りで明るくイメージされている。暗くなっている場所が非常に局所的であるため、この欠陥は表面空孔ではないかと推測される。一方、矢印で示した欠陥は明るくイメージされ、広がりを持ち、コントラストが空間的に変動していることが分かる。従って、この欠陥は表面より内部のアクセプタ原子に相当するのではないかと推測される。しかしながら、(b)のKFM像では、AFM像でアクセプタ原子が観察される場所に特徴のある構造は、何も観察できていない。つまりアクセプタ原子はKFMによってイメージされず、むしろAFM像でイメージされるということになる。AFM像では、アクセプタ原子が明るくイメージされており、探針とアクセプタ原子の間により強い引力が働いていることが分かる。従って図10.5の観察では、カンチレバーの先端に正の電荷を持つ原子、例えばGa原子が吸着していたのではないかとと思われる。先の図10.2や図10.3では、図10.5と異なりアクセプタサイトが明るくイメージされなかったが、探針先端の状態によってアクセプタサイトのイメージが異なるのではないかとと思われる。図10.4に示したように、カンチレバーのSi探針先端がSi原子のままであると、アクセプ

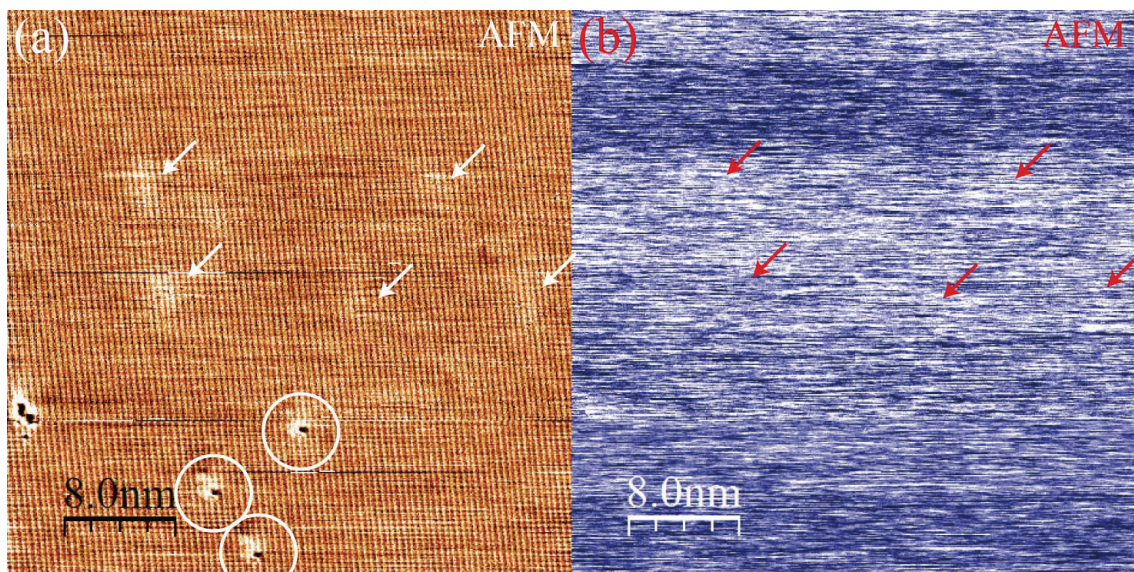


図10.5 GaAs(110)のAFM像とKFM像  
(a):AFM像, (b):KFM像. 共振周波数:242,280Hz, 周波数シフト:-100Hz.



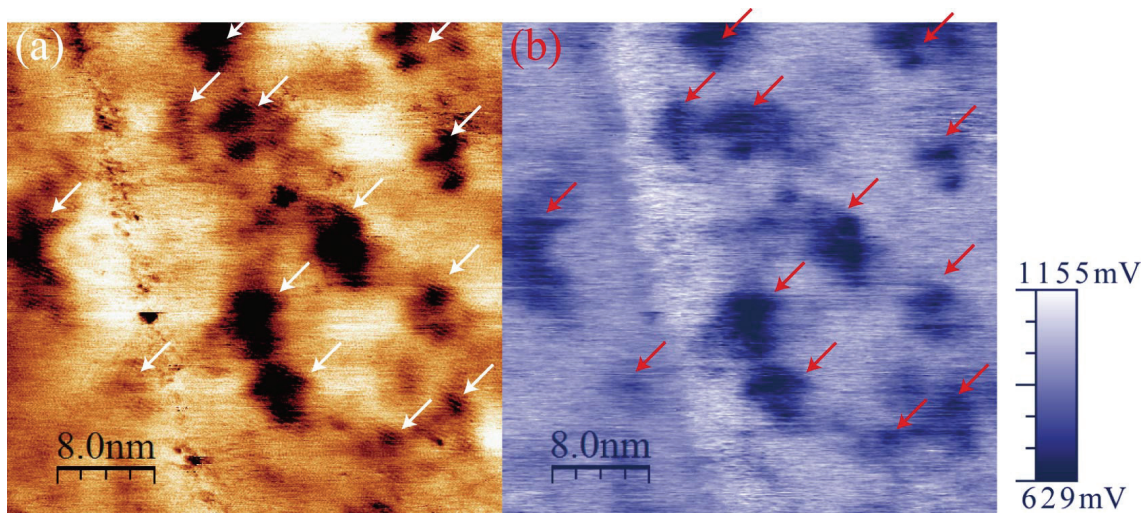


図10.6 GaAs(110)のAFM像とKFM像  
 (a):AFM像, (b):KFM像. 共振周波数:242,280Hz, 周波数シフト:-100Hz.

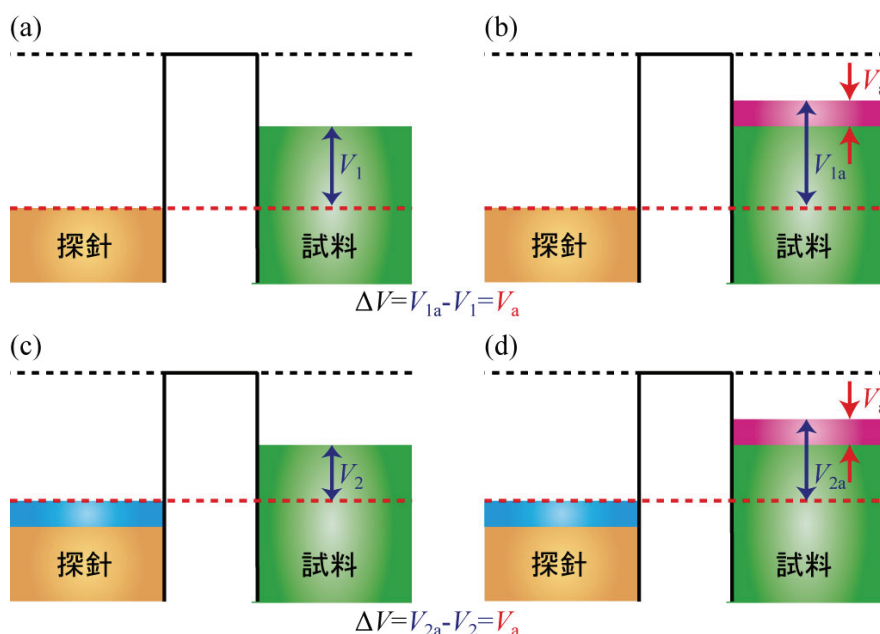


図10.7 探針に負の電荷が存在する場合のバンドダイアグラム  
 (a), (b):探針に電荷が無い場合の清浄表面とアクセプタサイトのバンドダイアグラム. (c), (d):探針に負の電荷が存在する場合の清浄表面とアクセプタサイトのバンドダイアグラム.  $\Delta V$ は両者で等しいと考えられる.

タ原子はイメージされず, As原子が吸着しているとアクセプタ原子は暗く, またGa原子が吸着していると明るくイメージされると考えられる.

図10.6はKFM像においてアクセプタサイトのポテンシャルが低下している例である. 図10.6はドーパ濃度の高いGaAs $\text{\textcircled{3}}$ ( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )の試料を用いた観察結果であり, (a)はAFM像, (b)はKFM像となっている. AFM像には, 矢印で示した暗くイメージされている場所があり, これらは図10.3と同様にアクセプタ原子に相当すると考えられる. 一方, KFM像ではこれらのサイトの赤い矢印の先端でポテンシャルが低下しているこ

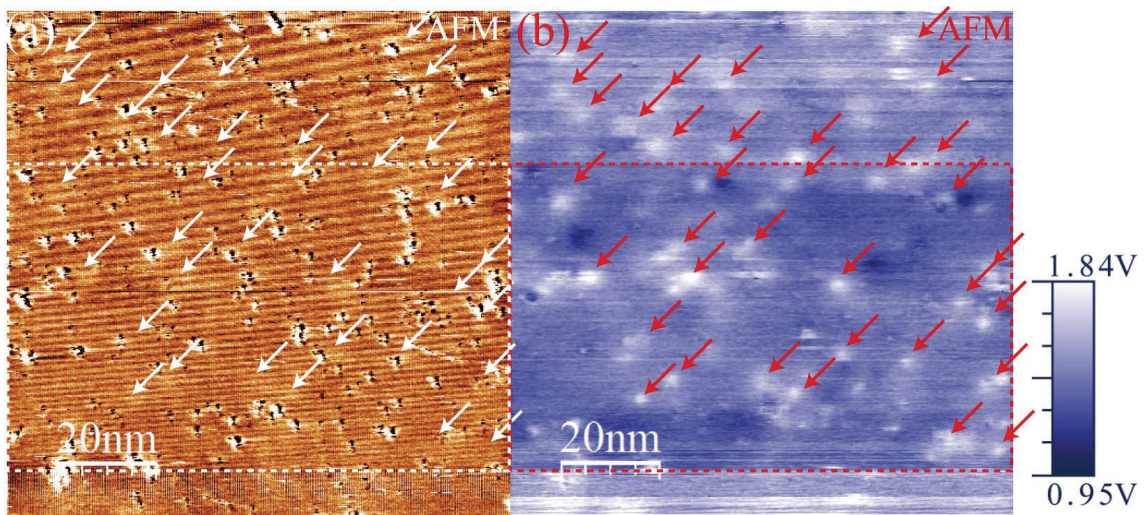


図10.8 GaAs(110)のAFM像とKFM像  
 (a):AFM像, (b):KFM像. 共振周波数:233,219Hz, 周波数シフト:-60Hz.

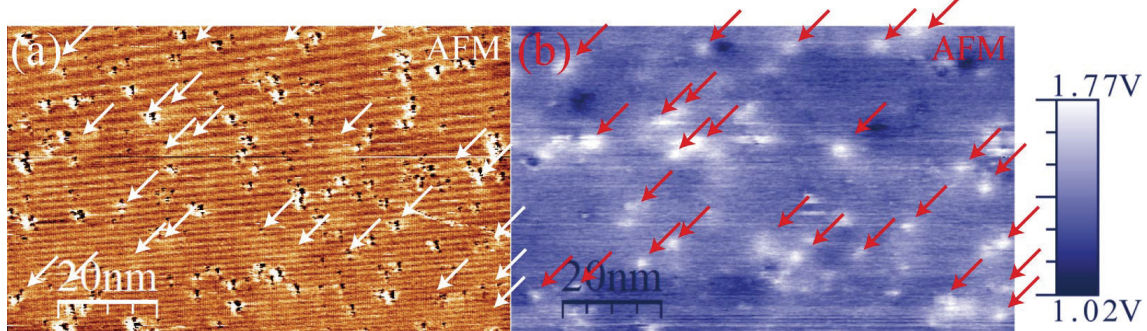


図10.9 図10.8の破線部分のAFM像とKFM像  
 (a):AFM像, (b):KFM像. 共振周波数:233,219Hz, 周波数シフト:-60Hz.

とが分かる. このKFM像からアクセプタサイトにおける, 接触電位差の低下はおよそ-0.3V程度であると見積もられた. カンチレバーの先端に原子が吸着し, AFM像が変化することは考えられる. 図10.5についても共通して言えることであるが, KFMは接触電位差の空間変化を画像化しているのので, アクセプタサイトの接触電位差と清浄表面の接触電位差の差 $\Delta V$ はカンチレバー先端原子の電荷にかかわらず図10.7のように探針の電荷に関わらず同様になると考えられる. つまり, イオン化したアクセプタは負に帯電しているのので, KFM像では探針の状態にかかわらず, 常に明るくイメージされるはずである. さらに, このように本来のアクセプタのポテンシャルと逆符号のポテンシャル像として得られることは考え難い. これらの結果からAFM-KFMにおいても像のコントラストは探針先端の影響を強く受け, 最も単純なKFM像の解釈である「接触電位差の変化」からは理解できない結果が得られる場合のあることが明らかになった. これは今後の課題であると考えられる.

図10.8は, アクセプタサイトにおいてKFMによるポテンシャルが上昇した観察例である. 図10.8ではドーパ濃度の低いGaAs $\text{\textcircled{2}}$ ( $10^{18}\text{cm}^{-3}$ )の試料が用いられており, (a)はAFM像, (b)はKFM像となっている. (a)のAFM像を見ると, 非常に多くの欠陥が存在



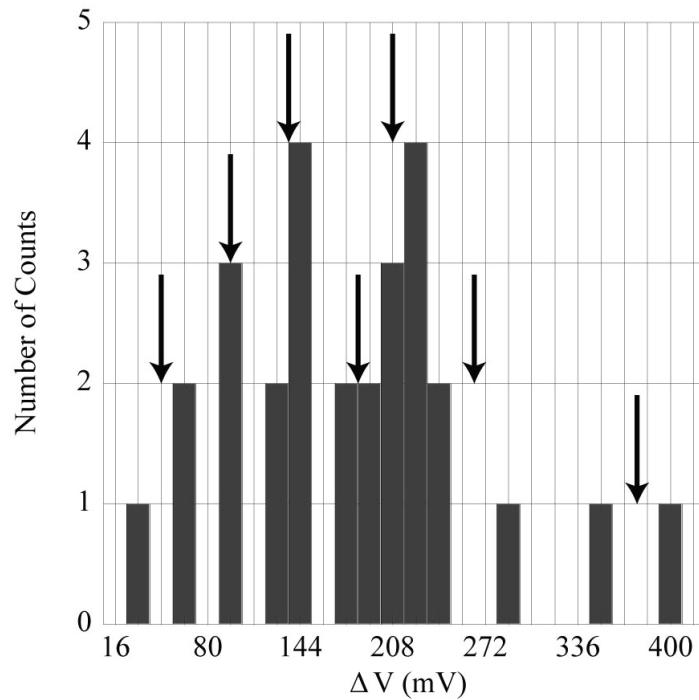


図10.10 図10.9から求めた，アクセプタサイトにおける

することが分かる．これらは形状から空孔ではないかと推測される．また，アクセプタサイトであると考えられる矢印の先端には何もないことが分かる．一方KFM像では矢印の先端でポテンシャルが上昇していることが分かる．これらのサイトは，その分布と濃度，及びAFM像では対応する場所に欠陥などが無いことから考えてアクセプタであると推測される．このアクセプタサイトの接触電位差の変化 $\Delta V$ は+0.4V程度であり，第7章で遮蔽クーロンポテンシャルを用いて考察したようにアクセプタのポテンシャルとして妥当な値である．また，このポテンシャルの大きさを評価するため，図中の破線内のアクセプタサイトにおける $\Delta V$ の統計をとった．この場所では，探針の状態があまり変化していないため，定量的評価に適していると考えたためである．この場所を改めて図10.9に示す．図10.9中の矢印で示した，28個のアクセプタサイトの接触電位差の値を求めた．

図10.10に図10.9のアクセプタサイトにおける $\Delta V$ のヒストグラムを示す．アクセプタサイトの $\Delta V$ は0.02V~0.4Vまで広く分布していることが分かる．また，ヒストグラムの度数から，矢印で示した7つのグループに分けることができる．第7章で示したアクセプタの起伏分布と同様にこのことからおよそ7層程度下のアクセプタ原子を捉えていると考えられる．この深さと図10.10の範囲からプローブされている領域の体積を求めアクセプタの数から濃度を求めると，濃度は $3.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ となった．この濃度はGaAs②( $10^{18} \text{cm}^{-3}$ )の濃度である $1.1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3} \sim 3.3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の間に入っており，KFM像においてポテンシャルが上昇しているサイトがアクセプタであることの裏付けになっている．従ってこの結果からは，KFMによって7層程度までのドーパント原子のポテンシャルを計測できたといえる．

LBHから求められたポテンシャルは $0.34\text{eV}$ であるので、KFMから求められたポテンシャルと大きくは異なることが分かる。第2章に示したように、KFMから得られるポテンシャルはLBHによるポテンシャルの2倍になると考えられる。実測された両者のアクセプタサイトでのポテンシャルが、2倍にならずほぼ同様の値になった理由は2つ考えられる。第1にバンドベンディングが異なるということである。つまり、KFM観察では、バイアス電圧が正で行われたため、バイアス電圧が負で得られたLBHよりもバンドの曲がり小さく、ポテンシャル変化も小さいと考えられる。第2に、探針-試料間の距離が異なるということも指摘できる。STMではトンネル電流を一定にして探針を走査し、AFMでは力を一定にして走査しているため、両者の探針-試料間の距離が異なり、ポテンシャルが変化したと考えられる。

以上のようにAFMによりドーパント原子が観察可能であり、またアクセプタがイメージされる深さもほぼSTMと同等であることが示せた。さらにKFMによってそのポテンシャルが計測できることも確認された。しかしながら、STMと比べてAFMによるイメージングの機構は解明されておらず、またKFMでアクセプタサイトのポテンシャルが低下する原因は不明である。従って、今後これらの原因を解明するためには理論計算によってアクセプタとカンチレバーの間の相互作用をより詳細に調べる必要があると考えられる。



## 第11章 結論

本研究ではSPMを用いて半導体中の個々のドーパント原子のポテンシャル計測を行った。この結果、STM-LBHおよびAFM-KFMにより個々のドーパント原子のポテンシャルを計測できることが示された。また、金属的な表面のLBHは $-|V|$ に比例することが知られているが、バンドギャップ内に表面状態が存在しない半導体的な表面のLBHは $-|V|$ に比例せず異なる依存性を持つことが示された。これらの結果は今回初めて明らかになったことである。具体的な結論は以下の通りである。

液体窒素温度でのp型GaAs(110)表面のSTM-LBH計測により、ドーパント原子の影響が小さい清浄表面でのLBHのバイアス依存性は $-|V|$ と異なる依存性を持つことが判明した。理論計算と実験結果との比較により、LBHが $-|V|$ に比例しない原因はバンドベンディングのためであることが明らかになった。また、清浄表面およびアクセプタサイトのLBHを比較することにより次に示す事柄が明らかになった。負バイアス領域ではアクセプタサイトのLBHは清浄表面のLBHに対し正のバイアス方向へとシフトした。このシフト量はドーパ濃度が増加することにより減少することも示せた。従って、このシフト量がドーパント原子のポテンシャルに対応するものであると考えられる。一方、正バイアス領域ではアクセプタサイトのLBHは清浄表面のLBHに対し高LBH方向へとシフトした。ドーパ濃度が高くなるとこのシフト量も増加することが判明した。この結果よりSTM-LBHでのポテンシャルは負バイアス領域で計測できるとが明らかにされた。

p型InP(110)やp型GaSb(110)表面のSTM-LBH計測を行い、清浄表面でのLBHのバイアス依存性を明らかにした。この結果、LBHのピーク的位置はバンド構造を反映したものであることが判明した。また、GaAs(110)では観察されなかったピークも認められた。GaAs(110)と同様の方法で清浄表面とアクセプタサイトのLBHを比較した。負バイアス領域ではGaAs(110)と同様にアクセプタサイトのLBHは清浄表面のLBHに対し高バイアス方向へとシフトした。一方、正バイアス領域ではInP(110)のみGaAs(110)やGaSb(110)と異なる結果が得られた。GaAs(110)と同様にポテンシャルは負バイアス領域において計測することが可能である。

AFM-KFMを用いてp型GaAs(110)の表面観察を行った。AFMのみでもドーパント原子を観察できることが判明した。また、KFMでもドーパント原子のポテンシャルに対応した像が得られ、AFM-KFMでもドーパントのポテンシャルを計測することが可能であることが明らかにされた。しかしながら、AFMでのドーパント原子のイメージの機構は明らかにされていなく、またKFMによる計測でも予測されたポテンシャルと逆のポテンシャル像が得られることもあった。

SPMでドーパント原子を計測することができることが判明したが、いくつかの課題はまだ存在している。STM-LBHでは今回電圧が0.1V刻みで実験を行った。この刻みをより細かくすることにより新たなピークが示される可能性がある。また、アクセプ

タサイトのLBHの値はある範囲での平均値として求めている。従ってこの範囲をより狭くすることによりさらに局在したポテンシャルの情報も得られる可能性もある。これらのことを同時に解決する手段としてSTSのようにある点でバイアス電圧を掃引するLBH spectroscopyが考えられる。しかしながらLBH spectroscopyデータを得るためには長時間探針と試料を同じ位置に保つことが必要であり、データの取得はLBH計測以上に困難であると考えられる。

AFMでもドーパント原子を観察することが可能であるが、その機構はあまり明らかになっていない。従って、AFMによるドーパント原子のイメージングの機構を理論的に明らかにする必要がある。また、KFMでもどのような条件でドーパント原子を観察できるのかは不明である。ドーパント原子のKFM像の理論的な解釈が必要であるが、このことは今後の課題である。

このようにSPMにより表面数層の個々のドーパント原子のポテンシャル計測が可能となる。SPMはナノスケールでのポテンシャルの計測に非常に有効なツールであり、微細化したデバイスの評価にも応用できると期待される。

## 関連発表論文

第 3 章 “Scanning Tunneling Microscopy Barrier Height Imaging of Subsurface dopant Atoms on Hydrogen-Terminated Si(111)”  
Japanese Journal of Applied Physics, Vol.43 **7B** pp.4571-4574 (2004).

第 6 章 “Scanning Tunneling Microscopy and Barrier Height Imaging of Subsurface Dopants on GaAs(110)”  
Japanese Journal of Applied Physics, Vol.44 **12** pp.8619-8624 (2005).

第 7 章 “Local tunneling barrier height at and around subsurface dopant sites on *p*-GaAs(110)”  
Surface Science (to be submitted)





## 謝辞

本研究の遂行および本論文の作成にあたり，京都大学工学研究科 酒井明教授並びに黒川修准教授に懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました．先生方の下で研究を進めたことにより，研究知識だけではなく，研究者に必要な多くの事柄を学ぶことができました．心より感謝の意を表します．

京都大学工学研究科 田中功教授並びに中村裕行教授には貴重なご意見，ご教授を賜りました．ご多忙の中，著者に過分なご指導を賜りましたことを心より感謝いたします．

大阪大学産業科学研究所 長谷川繁彦准教授には貴重なお時間を割いて半導体のバンドベンディングを含めたトンネル電流の理論計算を行っていただきました．LBHの解釈にも非常に明瞭な指針となりました．この場をお借りして御礼申し上げます．

東京大学物性研究所 長谷川幸雄准教授並びに江口豊明助教にはUHV-AFM/STM装置を用いた実験を行っていただき，著者にとっても貴重な経験となりました．厚く御礼申し上げます．

産業総合研究所 金山敏彦様並びに西澤正泰様にはドーパント計測の技術に関して貴重なアドバイスをいただきました．また、探針-試料間の電界分布計算プログラムを提供していただきました．厚く御礼申し上げます．

エレクトロニクス研究室の皆様には研究を進める上で多くのご協力をいただきました．多くの個性と接したことは，著者にとっても非常に楽しく，また大変有意義でありました．ここに深い感謝の意を捧げます．