

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月23日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22510117

研究課題名（和文）原子状窒素により処理された化合物半導体表面構造の検討

研究課題名（英文）Surface atomic structure of compound semiconductors treated with active nitrogen species

研究代表者

大竹 晃浩（OHTAKE AKIHIRO）

独立行政法人物質・材料研究機構・先端フォトニクス材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：30267398

研究成果の概要（和文）：

III-V 族化合物半導体 GaAs (001) 表面に活性窒素種を照射し、その吸着過程および構造を反射高速電子回折法、走査トンネル顕微鏡、X 線光電子分光法を用いて、原子レベルで評価した。窒化表面の原子配列は窒素吸着量、基板温度だけでなく As₄ 分子線照射の有無によって影響を受け、As₄ 分子線照射下で窒化した場合には、窒素原子は初期 (2x4) 表面の第三層目の As サイトに優先的に取り込まれ、As₄ 分子線を照射しない場合には (3x3) 構造が形成されやすいことが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

The initial nitridation processes of GaAs (001) have been systematically studied. The structure and composition of the nitrided surface strongly depends on the preparation condition. When the GaAs (001)-(2x4) surfaces were exposed to the active N species under the As₄ flux, N atoms are initially incorporated into the As lattice site at the third atomic layer in the β2(2x4) structure. On the other hand, for the nitridation without the As₄ flux, the N-induced (3x3) reconstructions are formed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012 年度	300,000	90,000	390,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ表面・界面、化合物半導体、表面構造

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、長波長帯 (1.3～1.55 μm) 用光通信用半導体レーザー材料として GaNAs や GaInNAs といった窒化物混晶半導体が注目を集めている。

(2) Ga-As-N 三元混晶系においては、GaN 分離相などの欠陥形成を極力抑制しつつ、窒素

原子を As サイトに取り込むことが望まれていた。

(3) GaAs 中への窒素取り込みには GaAs (GaNAs) 結晶表面の原子配列が重要であることが理論的に予測されていたが、その具体的役割は明らかではなかった。

2. 研究の目的

(1) 窒素活性種を照射した GaAs 表面の構造と電子状態を原子レベルで評価することにより、GaAs 結晶中への窒素(N)原子取り込みのメカニズムを解明し、高N濃度の GaNAs 結晶作製に向けた指針を得る。

(2) 吸着窒素原子近傍の局所的な格子歪みと電子状態の変化が GaAs:N 系における特異な物性におよぼす具体的影響を明らかにする

3. 研究の方法

(1) 既設の分子線エピタキシー装置に窒素ラジカルガンを取り付け、窒素活性種を効率よく生成させる条件を確立させる。

(2) GaAs (001) 表面上に各種再配列構造を作製し、その上に窒素活性種を照射することにより表面の窒化を行う。

(3) 表面の再配列構造および窒素照射条件(基板温度、As 分子線供給の有無など)と窒素吸着構造との関連を明らかにするとともに、その原子配列を評価する。

4. 研究成果

(1) 窒化条件と表面構造

基板温度、初期表面構造、As 分子線照射の有無が窒化表面の構造のおよぼす影響を系統的に検討した。

図1に、Ga リッチ GaAs (001)-(6x6) 表面を、As 分子線を照射しないで窒化した後の表面の走査トンネル顕微鏡 (STM) 像を示す (窒化時間は 30 秒)。460°C (a)、500°C (b)、540°C (c) のいずれの温度においても (3x3) 周期の表面構造が確認できる。さらに、As リッチ (2x4) 表面を 500°C 窒化した場合 (d) にも Ga リッチ表面と類似の結果となった。このことから、初期表面構造が N 吸着に与える影響はそれほど大きくないことが判る。窒化の温度を 580°C とした際には、(3x3)N 吸着構造は形成されるものの、窒化終了直後から窒素の脱離が始まり、(6x6) 表面へと戻る (二次元吸着構造が形成されにくい)。一方、窒化時間が 50 秒を超えると、島状の β -GaN 結晶が (6x6) 表面上に形成され始める。また、540°C においても、100 秒間の窒化を行った場合には GaN 結晶の形成が確認された。

図2には窒素照射表面の X 線光電子分光 (XPS) の測定結果を示す。As 3d/Ga 3d (a) および N 1s/Ga 3d (b) XPS 強度比を基板温度の関数としてプロットすると、基板温度を下げると N 吸着量が増加すること、および N 吸着量の増加にともなって表面の As の量が減少することが判る (図中青色のプロット)。このことは、吸着した N 原子によって As が置き換えられることを意味する。N 1s/Ga 3d 強度比から、(3x3) 表面における N 吸着量は 0.1-0.2ML 程度と見積もられる。一方、As 分

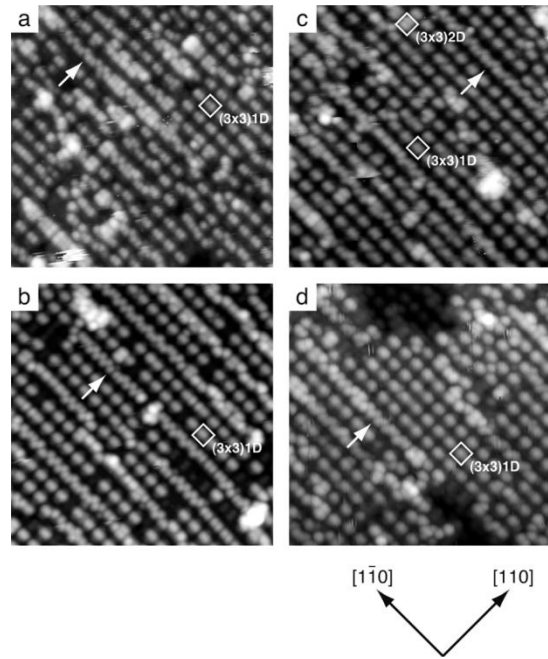


図1 Ga リッチ GaAs (001)-(6x6) 表面を窒化した (30 秒) 後の STM 像 (200Åx200Å)。

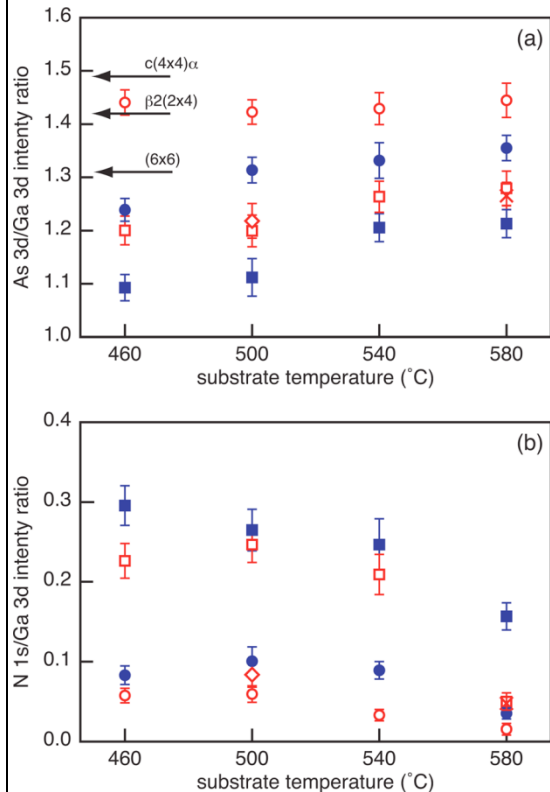


図2 窒化した GaAs(001) 表面の As 3d/Ga 3d および N 1s/Ga 3d XPS 強度比。青色と赤色のプロットは、それぞれ、As 分子線照射無しと有りの条件下での結果を示す。図中○および□は窒化時間 30 秒の、●および■は窒化時間 100 秒の結果を示す。また、図中×は As 照射下で窒化後に急冷したサンプルの結果を示す。

子線照射下で窒化した場合（図中赤色のプロット）には、As/Ga 比が大きく、N/Ga 比が小さいことから、As 分子線照射によって N 吸着（As 原子の置換）が抑制されたことが判る。

As 分子線を照射しながら窒化した表面の STM 像を図 3 に示す。初期表面は、460°C (a) で $c(4 \times 4) \alpha$ を、それ以外の温度では (2×4) 構造を示した。460°C (a) - 540°C (c) の温度範囲では、窒化後の表面には二種類の (3×3) 構造と (2×4) 構造が観測された。また、いずれの条件においても GaN 結晶の形成は確認されなかった。

580°C においては (2×4) 構造のみが観測される（図 4 (d)）が、窒素照射直後に急冷した場合（図 4 (e)）には、500°C や 540°C の場合と同様に、 (3×3) 構造が観測される。また、XPS 測定によって、急冷した試料表面における N 量は急冷しない場合の三倍程度であることが明らかとなっている（図 2 (b) 中×印）。したがって、580°C においても N 吸着 (3×3) 構造が形成されるものの、N 照射終了直後から As によって置き換えられて脱離することが判る。以上の STM および XPS の結果から、初期表面の再配列構造よりも、As 分子線照射の有無が N 吸着に大きく影響すると結論できる。

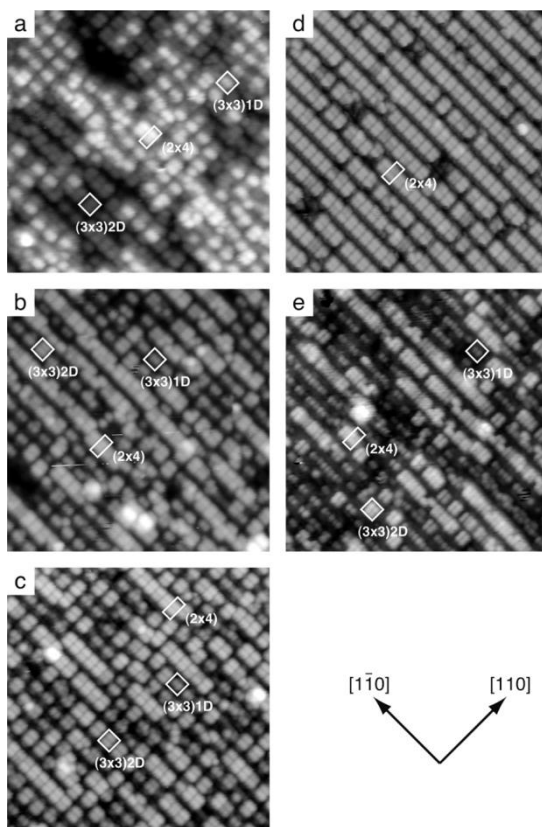


図 3 As 分子線照射下で窒化 (30 秒) された GaAs (001) 表面の STM 像 (200Åx200Å)。

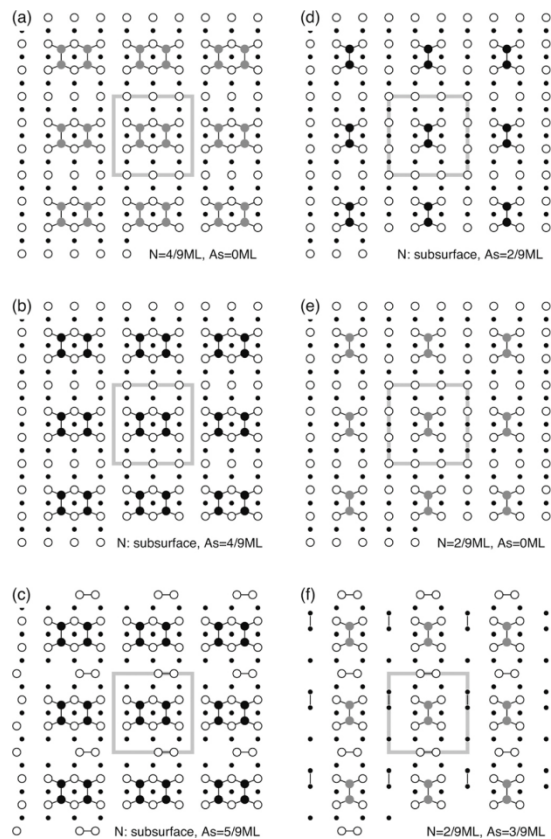


図 4 GaAs (001) - (3×3) - N 吸着構造の構造モデル候補

次に二種類の (3×3) 構造、 $(3 \times 3)1D$ と $(3 \times 3)2D$ に対する構造モデルの検討を行った。 $(3 \times 3)2D$ 構造は、As 照射下でのみ出現すること、N/Ga (As/Ga) XPS 強度比が $(3 \times 3)1D$ の数値に比べて小さい(大きい)ことから、N が少なく、As が多い構造であると考えられる。 $(3 \times 3)2D$ の STM 像のコントラストは $(2 \times 4) \beta 2$ 構造のものと酷似しており、また、輝点の高さもほぼ同じである。これに対し、 $(3 \times 3)1D$ 構造の輝点は、 $(2 \times 4) \beta 2$ 構造よりも約 0.7Å 低いことから、 $(3 \times 3)1D$ と $(3 \times 3)2D$ 表面は、それぞれ、N-N dimer (図 4(e)) と As-As dimer (図 4(b)) から構成されると考えられる。しかしながら、図 4(e) および 4(b) の構造は、いずれも電子が過剰な構造であるため、安定構造であるとは考えがたい。そこで、これら余剰電子を減らすために、微修正を加えた構造を図 4(f) および 4(c) に示す。これら構造モデルの妥当性を検証するためには、理論計算による検討も含めたさらなる研究が必要である。

(2) 窒素の初期吸着サイト

GaAs (001) - (2×4) 表面上での窒素の初期吸着サイトを検討するために、反射高速電子回折 (RHEED) のロッキングカーブ解析を行った。

GaAs(001)表面を As 分子線照射下において 580°C で 30 秒間窒化し、室温において RHEED ロッキングカーブ測定を行った。実験で得られた回折強度と、動力的回折理論に基づいて計算した強度とを比較することにより、N の吸着サイトと吸着量を決定する。

図 5 に示すように、窒素吸着サイトの候補としては、最表面の As (a サイト)、第三層目の As (c_1 , c_1' , c_2 , c_2' サイト) の 5 種類が考えられる。それぞれのサイトにおける N の占有率を 0-12.5% の間で変化させた場合について RHEED 強度を計算し、実験データとの比較を行う。

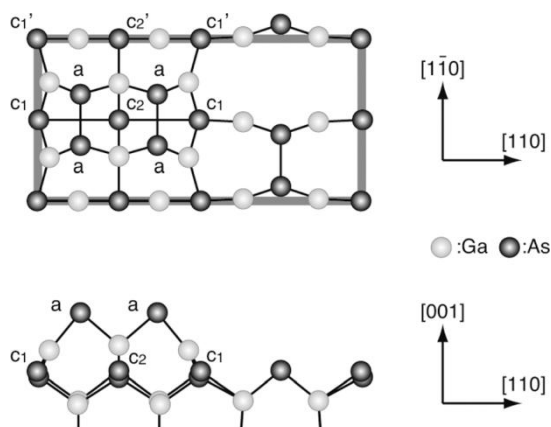


図 5 GaAs(001)-(2x4) $\beta 2$ 表面における N 吸着サイトの候補

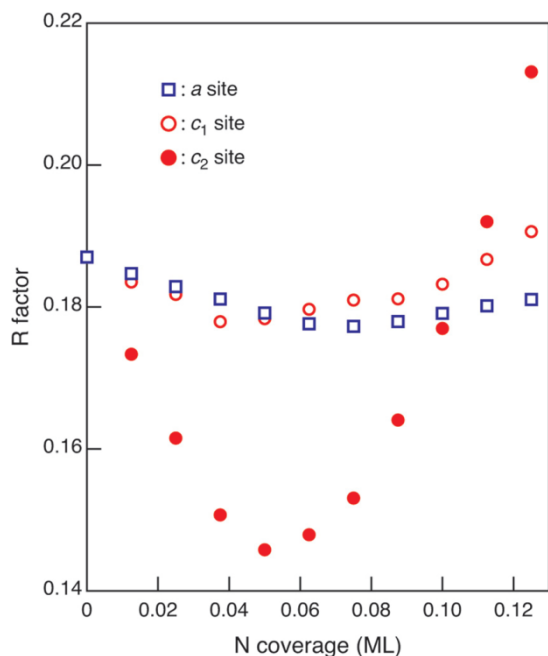


図 6 各窒素吸着サイトにおける N 占有率と R 因子の関係

ロッキングカーブの測定結果と計算結果の一致度は R 因子によって判断する。図 6 は a, c_1 , c_2 サイトの As を N が置換した場合の R 因子を、N 占有率の関数として示す。 c_2 サイトを N が占有したときのみ、R 因子は極小値を持っており、この際の N 量は 0.05ML である (c_2 サイトの占有率に換算すると 40%)。この値は、XPS 測定から見積もられる窒素量 (0.03-0.05ML) と概ねよい一致を示す。以上より、GaAs(001)-(2x4) 表面における窒化初期に N 原子は c_2 サイトを占有すると結論できる。これらの結果は、過去の第一原理計算による予測を初めて実証したものである。

GaAs(001)-(2x4) 構造 (図 5) においては、最表面で As-As dimer が形成されることによって、第三層目の c_1 および c_2 サイトには圧縮応力が、 c_1' および c_2' サイトには引張応力が働いている。したがって、圧縮応力が働く c_1 および c_2 サイトに原子サイズの小さい N 原子が入ることによって、初期表面構造の歪みが補償されることが、これらサイトへの優先的な N 原子の吸着の駆動力になっていると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

A. Ohtake, Atomic-scale characterization of the N incorporation on GaAs(001), Journal of Applied Physics 110, 033506 (2011). 査読有

[学会発表] (計 3 件)

A. Ohtake, Initial stage of heteroepitaxy on GaAs(001): adsorbate-induced surface reconstructions, 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, 24 September 2012 (Nara, Japan) (invited).

A. Ohtake, Initial nitridation processes of GaAs(001), 31st International Conference on the Physics of Semiconductors, 31 July 2012 (Zürich, Switzerland).

大竹晃浩、活性窒素種を照射した GaAs(001) 表面構造、2011 年秋季 第 72 回応用物理学会学術講演会、2011. 9. 2 (山形大学)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大竹 晃浩 (OHTAKE AKIHIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端フ
ォトニクス材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：30267398

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

