

氏 名	須 田 良 幸
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 56 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学位論文題目	ZnTe および ZnSe の光電子放出特性の研究
指 導 教 官	東北大学教授 高橋 正
論文審査委員	東北大学教授 高橋 正 東北大学教授 柴田 幸男 東北大学教授 稲場 文男

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

近年, 半導体表面の酸化の機構やショットキー障壁の形成の機構は実験的および理論的な両見地から原子的なレベルで解釈することが試みられている。しかし, 初期酸化の機構や, 酸素または金属が半導体表面に吸着する過程で生じるフェルミ準位のピンングの機構などに関しても, 種々の半導体表面について統一的に十分明らかとはなっていない。本研究でとりあげた ZnTe, ZnSe 結晶は, イオン性と共有性との境に位置し, 物性的見地からこれらの半導体表面現象を統一的に考える上で重要であり, 応用上の観点からもオプトエレクトロニクス用材料として注目されている。しかし, これらの結晶表面についての真空紫外光電子分光法 (UPS) および接触電位差法 (CPD) による研究は多くない。

本研究は, 以上の観点から ZnTe, ZnSe 結晶の超高真空下で劈開して得た清浄表面, およびその面の酸化過程, また ZnSe-Au 接触をとりあげショットキー障壁の形成過程についての多くの知見を得ることを目的とし, UPS, CPD, オージェ電子分光法 (AES) による表面分析の手段を用いて各過程における表面状態の解析を行なったものである。すなわち, 各過程における表面の電子状態の解析およびフェルミ準位 (E_f) の位置の測定を He I (21.2 eV) を光源として用いた UPS で, また仕事関数 (ϕ), 電子親和力 (χ), バンドのベンディングの大きさ (qV) の測定を UPS とケルビン法の原理を利用した CPD で, さらに化学組成の分析を 4 グリッド LEED

(低速電子線回折) 光学系を用いたAESで行なった。UPSおよびCPDの測定装置は本研究で試作したものである。

第2章 光電子放出現象

本章では、光電子放出特性の解析の基礎となる理論について簡単に述べ、本研究と関連する領域における半導体清浄表面、酸化過程および半導体-金属接触に関する研究の中で、とくに光電子分光法を用いた研究を中心として概観した。

第3章 実験方法および試料

本章では、UPS、CPDおよびAESに関する基礎的事項、試作した実験装置およびその諸特性、諸測定量の測定方法および実験手順について述べ、また本研究で測定した試料結晶の電気的特性などについて述べてある。

実験装置の概略図をFig.1に示す。UPSの測定では試作した阻止電界型エネルギー分析器(コレクター)およびマイクロ波放電に

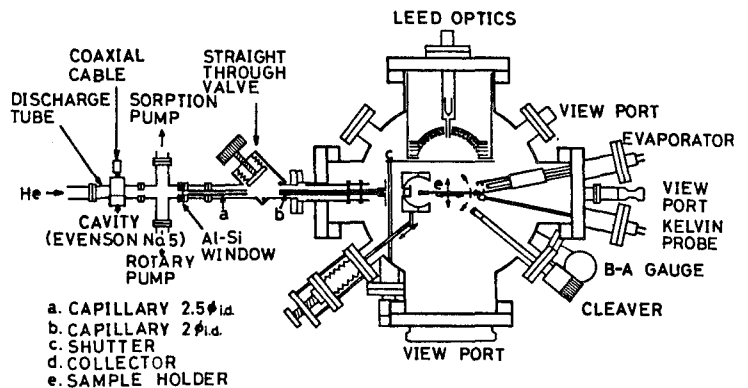


Fig.1 実験装置の概略図(光源系および超高真空試料室内に配置した各実験装置を示した図)

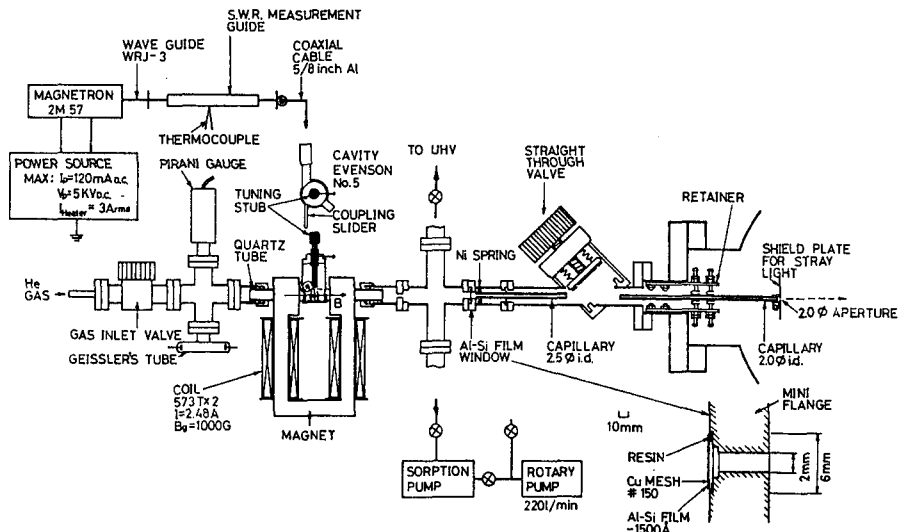


Fig.2 試作した光源系の概略図

よるHeの線スペクトル光源を用いた。このエネルギー分析器の分解能はおよそ0.4 eVであった。光源系をFig. 2に示す。光源部と超高真空試料室とを分離するために $\text{Al}_{0.99}\text{Si}_{0.01}$ 合金薄膜の窓を使用した。試作した薄膜の窓は光源の動作時において十分な強度を示し、リークがほとんどなくおよそ 5×10^{-10} Torrの超高真空下でUPSの測定が可能となった。He I (21.2 eV)の光は通常の阻止電界型エネルギー分析器によるエネルギー分布曲線(EDC)の測定に十分な強度を有し、He II (40.8 eV)の光の利用も可能であった。ケルビン法によるCPDの測定ではPZT圧電体駆動振動子と磁気吸引型振動子を試作して用い、その絶対測定誤差は ± 20 mVであった。また、試作したAu蒸着装置によって単原子層以下の被覆量の清浄なAuの蒸着が可能となった。

半導体表面のフェルミ準位の位置は測定試料と電氣的に接触したAu蒸着膜についてEDCを測定し、そのスペクトルから決定した。

UPSとCPDの同時測定によって試料表面各箇所の ϕ の測定が可能となり、さらに ϕ の変化をqVの変化量と χ の変化量とに分離することが可能となった。この測定方法は ϕ の変化を解釈する上で重要である。

第4章 ZnTe (110) 清浄面, その酸素露出面および酸化面からの光電子放出

高圧溶融法によって育成したp-ZnTe結晶の超高真空劈開面およびその面を酸素にさらし、さらに電子線照射によって酸化したときの表面についてUPS, CPDおよびAESの測定を行なった。

超高真空中で劈開したZnTe (110)面の光学的仕事関数として 5.58 ± 0.14 eVの値が得られた。清浄表面のEDCにおける価電子帯構造を状態密度の観点からアサイメントし、また価電子帯上端(VBM)を基準としたときのZn 3d内殻準位の結合エネルギーとして 9.7 ± 0.15 eVの値が得られた。劈開面上の場所に依存したステップ密度に相関してqVの異なることが観測された。さらにこの表面に酸素を被覆($\theta \leq 0.05$)することにより ϕ がしたがってqVも場所によらず新しい値で一定になることが観測された。この結果は原子的に清浄な表面においてもステップ等による原子的構造のちがいがZnTe表面のフェルミ準位の不均一性を生じることが示すとともに、わずかな量の酸素の吸着に因り表面上で一様に歪が誘起され、フェルミ準位が場所に依存せず一定位置にピニングされることに対応すると思われる。

劈開面を励起していない分子状の酸素($^3\text{O}_2$)にさらしたときの酸素の付着確率は 10^{-13} 程度であると推定される。 $^3\text{O}_2$ にさらしたときのEDCの構造はおもにO 2p共鳴準位に対応する構造であった。 $\theta \approx 0.5$ のとき表面では TeO_2 , ZnTeO_3 の形成が、あるいはわずかな吸着分子の存在が考えられる。劈開面を $^3\text{O}_2$ にさらしただけではバルク的なZnO層は形成されない。とくにUPS, AESの測定結果から、初期吸着の段階では酸素がTe原子に選択的に吸着することが推測される。酸素露出面に電子線照射を行なうと θ が1以上となり酸化が進行する。強く酸化した面ではTe原子が不足し、数層程度のバルク的なn-ZnO層が形成されることがUPSおよびAESの測定結果から明らかとなった。このZnO層の構造はAESの測定結果の解析から1次近似としてO極性面構造に近いことが推測される。

酸素の露出過程でフェルミ準位は $\theta \leq 0.02$ のとき移動を開始し、VBMの上およそ0.5~0.6 eV

の位置にピニングされる。 ϕ はこの過程で減少するが、 $\theta \lesssim 0.1$ のときの ϕ の変化は qV の変化に因り、 $\theta \gtrsim 0.2$ のときの ϕ の変化は χ が $0.6 \sim 0.7$ eV減少することに因ることが分かった。

第5章 ZnSe (110) 清浄面およびその酸素露出面からの光電子放出

気相法によって育成したn-ZnSe結晶の超高真空劈開面およびその面を 3O_2 にさらし、さらに光照射下で 3O_2 にさらしたときの表面についてUPSおよびCPDの測定を行なった。

超高真空中で劈開したZnSe (110)面の仕事関数として 6.51 ± 0.08 eVの値が得られた。清浄表面のEDCにおける価電子帯構造を状態密度の観点からアサイメントし、またVBMを基準としたときのZn 3d内殻準位の結合エネルギーとして、 9.05 ± 0.15 eVの値が得られた。劈開面上の場所に依存して qV の異なることおよびわずかな量の酸素の吸着に因り ϕ が場所によらず一定となることがZnTeの場合と同様に観測された。

劈開面を 3O_2 にさらしたときの酸素の付着確率は 10^{-14} 程度であると推定される。劈開面を 3O_2 にさらしたときのEDCの構造はおもにO 2p共鳴準位に対応する構造であり、この構造の結合エネルギーはZnTeの場合と比較しておよそ0.7 eV小であった。この結果はZnTeとZnSeとのイオン性の違いによって説明することが可能である。また酸素露出面では SeO_2 、 $ZnSeO_3$ の形成があるいは吸着分子の存在が考えられる。この表面をさらに光照射下で 3O_2 にさらすと酸素の被覆量は増大するが θ は1以下であった。この表面ではSe原子が3層程度不足し、おもに-O-O-構造や酸素分子が存在すると考えられ、バルク的なZnO層は形成されない。この結果は酸素が陰イオン原子と結合しやすいことを示すものと思われる。酸素露出過程でZnOが形成され難く、Te原子よりSe原子がより消失しやすいことは SeO_2 、 TeO_2 、ZnOの順で生成熱が大である傾向と一致する。

酸素の露出過程でフェルミ準位は $\theta < 0.01$ のとき移動を開始し、伝導帯下端の下およそ0.6 eVの位置にピニングされる。 χ はZnTeの場合と異なり $\theta \lesssim 0.02$ のとき $0.5 \sim 0.6$ eV減少し、 $\theta \gtrsim 0.02$ のときはほとんど変化しないことが分かった。

第6章 ZnSe (110)-Au 接触面からの光電子放出

高圧溶融法によって育成したn-ZnSe結晶の超高真空劈開面に、また酸素が単原子層程度存在するZnSe表面にAuを被覆したときの表面についてUPS、CPDおよびAESの測定を行なった。

ZnSe-Au接触では、Auの被覆率がおよそ2単原子層以上のときバルク的なAuが形成され、また界面にはダイポール層がほとんど形成されないことが分かった。この結果はよりイオン性の低いIV族およびIII-V族半導体の場合と比較して、より混合層や合金層の形成が少ないことを示している。またこの実験から界面で欠陥状態がわずかに生じている可能性が推測された。

ZnSe 酸素露出面-Au接触では、Auの被覆率が0.17のときバルク的なZnO層が形成されることが明らかとなった。このZnO層はAuの凝集熱の解放に因り形成されたと考えられる。また

ZnSe 基板と Au 被覆層との間には 1～2 層程度の絶縁性の高いこの ZnO 層が形成され、この層の上に数層程度のおもに Zn 原子と Au 原子との混合層または合金層が形成されていると考えられることが分かった。

第 7 章 結 論

本研究を通して得られた結果を総括した。

審査結果の要旨

近年オプトエレクトロニクス発展にともない、禁止帯幅が適当な材料である ZnTe と ZnSe については、それらの表面状態、酸化過程、金属との接触形成過程などの解明がまたれている。本論文は、このような見地から、これらの結晶の表面物性の解明を試みたもので、全編 7 章よりなる。

第 1 章は序論である。第 2 章では、これらの結晶の光電子放出特性に関する従来の研究を概観している。

第 3 章では、本研究で試作した光電子放出分光、低速電子線回折、オージェ電子分光および接触電位差の測定できる超高真空表面物性測定系と測定法について述べている。ここで試作された高輝度光源 (21.2 eV, 40.8 eV)、接触電位差測定装置などは、表面物性測定にとって有用な装置である。

第 4 章では、ZnTe (110) 面の清浄面を酸素に露出した時の性質を調べている。この面を励起されていない酸素にさらすと、まず酸素が Te 原子に選択的に吸着されることを、酸素吸着量と Zn 3d のスペクトルのブロードニングから推論している。酸素にさらした ZnTe (110) 面に電子衝撃を与えると ZnO が形成され、Te 原子が表面層中で減少すること、形成された ZnO は酸素極性面構造であることなどを示している。酸素にさらすと仕事関数が変化するが、このときまずバンドベンディングの変化がおり、つぎに電子親和力が変化し、最後に表面フェルミ準位は価電子帯の上端の上 0.8 eV にピニングされることを明らかにしている。

第 5 章では、ZnSe (110) 面の清浄面を酸素に露出した時の性質を調べている。この面を励起されない酸素にさらすと、光電子放出電子のエネルギー分布曲線は O 2p および SeO₂ のスペクトルを含んでいること、光照射のもとで酸素にさらすと酸素の吸着量が増加し、表面層で Se 原子が不足すること、酸素吸着過程でバンドベンディングの変化と電子親和力の変化とが同時に起こることなどを明らかにしている。酸素吸着過程での、仕事関数を構成する 2 つの因子の変化の様子が ZnTe と ZnSe とで異なることの発見は、酸素吸着機構の解明にとって重要な成果である。

第 6 章では、ZnTe (110) 面に Au を吸着させたとき、バンドベンディングの変化のみ生じ、電子親和力は変化しないことを明らかにしている。さらに酸素を吸着させた ZnSe (110) 面上に Au を僅かに吸着させると、ZnO 層が形成されることを発見している。これは表面不活性化の研究にとって重要な成果である。第 7 章は結論である。

以上要するに、本論文は ZnTe および ZnSe の表面の酸化過程および金属との接触形成過程を種々の表面解析法によって総合的に調べ、いくつかの重要な知見を得たもので、電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。