

氏 名	あさ の きよ みつ 浅 野 清 光
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) 応 用 物 理 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	II-VI 化 合 物 半 導 体 表 面 の 電 子 エ ネ ル ギ ー 損 失 分 光 に 関 す る 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 清 野 節 男 東 北 大 学 教 授 堀 江 忠 児 東 北 大 学 助 教 授 渡 辺 剛 東 北 大 学 助 教 授 蝦 名 惇 子

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

電子エネルギー損失分光, オージェ電子分光, 低速電子線回折, 光電子放出分光などの電子分光法を用いた固体の表面状態に関する研究が, 近年, 非常に盛んになった。これは主に, 超高真空技術の進歩などによって従来実現できなかった清浄表面が容易に得られるようになったことと, 電子分光法の測定手段の急速な発展によるとともに, 各種デバイスの集積化や高性能化などによって固体表面の制御と評価がますます必要になってきたことによる。表面に関連する多くの現象の研究とその応用には, 第一に問題とする表面そのものの微視的な構造, 組成, 電子状態についての知識が不可欠である。

II-VI化合物半導体である ZnSe, ZnTe, CdSe, CdTe などには, 化学結合にかなりイオン性が含まれている物質から共有性化合物に近い物質まで含まれている。したがって, 表面状態の様々な性質に対する共有性-イオン性の効果を系統的に論じる上で, II-VI化合物半導体は, 物性的観点において興味ある物質である。一方, これらの物質は, 短波長用の発光素子や太陽電池などの材料としても注目されてきている。しかし, II-VI化合物半導体を用いてデバイスを製作するために必要な表面状態に関する基本的な性質については, ほとんど明らかにされていない現状にある。

本研究では、II-VI化合物半導体について、半導体の諸特性に重要な役割を果たす表面単位のエネルギー位置や原子の性質を決定し、さらにそれらの化合物の酸化状態について解明することを目的として、低速電子のエネルギー損失スペクトルに対する、結晶成長法、面方位、表面清浄化法、規則と不規則面、酸素吸着の影響、入射電子エネルギー依存性などを明らかにして、その結果と、低速電子線回折による表面結晶構造およびオージェ電子分光による表面の化学組成の解析結果を対応させて検討した。また、電子線照射によってII-VI化合物半導体表面に形成される酸化物の種類とその酸化過程を、電子エネルギー損失分光とオージェ電子分光によって明らかにした。

第2章 半導体表面に関する従来の研究

半導体表面に関する従来の実験的、理論的研究を概観した。

第3章 電子エネルギー損失分光の実験方法

測定に使用した試料結晶とその表面清浄化法、および電子エネルギー損失スペクトル、オージェスペクトル、低速電子線回折強度の測定方法などについて述べた。

第4章 II-VI化合物半導体表面の結晶構造と化学組成

気相法および高圧溶融法で成長させたZnSe, ZnTe, ZnO, CdSe, CdTeの各清浄表面について、低速電子線回折より決定した2次元周期性を表1に、また、オージェ信号強度比の測定値とlayer modelによる極性面に対する計算値を比較して表2に示す。

表2 オージェ信号強度比の測定値と計算値との比較

表1 ZnSe, ZnTe, CdTe, ZnO, CdSeの各清浄表面に対する2次元周期性

	ZnSe (MELT)	ZnSe (VAPOR)	ZnTe	CdTe	ZnO	CdSe
(110)	1x1	1x1	1x1	1x1	(10 $\bar{1}$ 0)	1x1
(111)	2x2	1x1+ 2x2*	1x1, 2x2	2x2	(000 $\bar{1}$)	1x1 2x2
($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	1x1+ {33 $\bar{1}$ }f+ {110}f, {110}f	1x1 {110}f	1x1+ {33 $\bar{1}$ }f+ {110}f	1x1, {110}f	(000 $\bar{1}$)	1x1 1x1
(100)	c(2x2)+ 5x1	5x1	1x3, {110}f	3x1, {110}f		

f: facets

Surface	Auger peak-to-peak height ratio			
	Experimental		Calculated	
	$\frac{A_{Zn(5S)}}{A_{Zn(990)}}$	$\frac{A_{Se(Te)O}}{A_{Zn(990)}}$	$\frac{A_{Zn(5S)}}{A_{Zn(990)}}$	$\frac{A_{Se(Te)O}}{A_{Zn(990)}}$
ZnSe(110)-1x1	2.21	2.13
ZnSe(111)-2x2	2.02	2.53	2.45	1.90
ZnSe(100)c(2*2)	2.18	2.42	2.19	1.43(Zn)
-5x1	1.99	2.46	1.66	2.34(Se)
ZnTe(110)-1x1	2.20	6.13
ZnTe(111)-2x2	2.5	5.5	2.46	5.67
ZnTe(100)-1x3	2.4	5.1	2.37	5.19(Zn)
			1.76	7.01(Te)
ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-1x1	2.15	2.47
ZnO(000 $\bar{1}$)-1x1	1.2	2.1	2.31	2.23
ZnO(000 $\bar{1}$)-1x1	2.15	2.85	1.94	2.67
	$\frac{A_{Te,Se}}{A_{Cd(380)}}$	$\frac{A_{Cd(380)}}$	$\frac{A_{Te,Se}}{A_{Cd(380)}}$	$\frac{A_{Cd(380)}}$
CdTe(110)-1x1	0.70
CdTe(111)-2x2	0.59	0.61
CdTe($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)-1x1	0.80	0.80
CdTe(100)-3x1	0.70	0.57(Cd)
			0.88(Te)
CdSe(000 $\bar{1}$)-2x2	0.42	0.26

(110) または (10 $\bar{1}$ 0) 非極性面ではすべて1x1構造のみであったが、表面原子の位置は、バルクの結晶構造から期待される理想的な位置からは変位していると考えられる。ZnTe(110)超真空劈開面に分子状酸素を露出すると、回折強度曲線における構造の相対強度が変化し、再

配列構造が解けて理想表面の構造にもどる傾向があることが判明した。さらに露出すると単原子層吸着程度で回折像は消失した。

オージェ電子分光による表面の化学組成の解析によると、ZnTe (111) -2×2 面、CdTe (111) -2×2 面はともに化学量論的組成であったが、ZnSe (111) -2×2 面、ZnO (001) -1×1 面、CdSe (0001) -2×2 面ではII族原子が不足していた。これらの結果から、II-VI化合物半導体の極性面である(111)または(0001)陽イオン面に対して、イオン性が大きい物質では、II族原子が不足していることが明らかになった。

ZnSe (100) -5×1 構造の5倍周期の方向は、この表面に過剰に存在するSeのdangling bondの方向と一致していること、また、C (2x2) 構造は、Se空格子点が[011]方向に1つおきに存在しているとして、layer modelによる表面の化学組成の解析と矛盾なく説明できた。一方、ZnTe (100) -1×3 面はZn面であり、Znのdangling bondの方向と3倍周期の方向とが一致することがわかった。したがって、(100) $-n \times 1$ 、または $1 \times n$ 構造のn倍周期の方向は、表面の過剰原子のdangling bondの方向と一致することが明らかになった。このことは、dangling bondの方向と原子の再配列構造とが密接に関係していることを示す1つの重要な知見であると思われる。

第5章 II-VI化合物半導体表面の電子エネルギー損失スペクトル

本章では、ZnSe、ZnTe、ZnO、CdSe、CdTeの清浄規則面、不規則面、酸素吸着面について、入射電子エネルギーが50~300 eVの電子エネルギー損失スペクトルより、表面準位のエネルギー位置や原子の性質を、第4章で明らかとなった表面結晶構造および化学組成の解析結果を対応させて決定し、共有性-イオン性を基準として考察した。測定結果の代表例として、ZnTe (110) 超高真空劈開面およびその酸素吸着面からの電子エネルギー損失スペクトルを図1に示す。

II-VI化合物半導体の清浄規則面では、ZnTe (100) -1×3 面を除いて、禁止帯中に表面準位は存在しないことが明らかになった。しかし、ZnTe およびCdTeの不規則面や酸素吸着面では、Teの空の表面準位が禁止帯中または伝導帯下端付近に現われることがわかった。特に、filled dangling bond stateとempty dangling bond state間のエネルギー差は、イオン性が大きい物質ほど増加することが、低速電子のエネルギー損失スペクトルの解析より決定された。

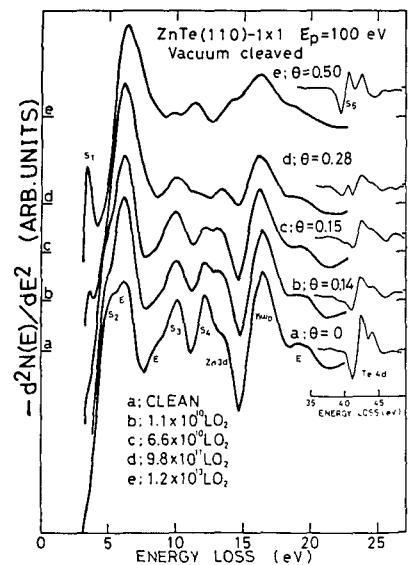


図1 ZnTe (110) -1×1 真空劈開面およびその酸素吸着面からの電子エネルギー損失スペクトル

第6章 II-VI化合物半導体表面の酸化状態

ZnSe, ZnTe, CdSe, CdTeの清浄規則面に分子状酸素を露出したときの吸着酸素量は, 10^{13} までの露出量に対し, 測定したすべての表面で単原子層以下であった。電子線照射は酸化を促進し, 表面にバルク的な酸化物が形成されることがわかった。CdSeを酸化したときの損失スペクトルの変化を図2に示す。VI族原子を含む酸化物はすべての表面で形成されたが, II族金属の酸化物はCdTeでは形成されないことがわかった。また, 強く酸化したZnSe, ZnTe, CdSe, CdTe表面に形成された酸化物は, それぞれのII-VI化合物に対し, II族またはVI族の原子のみを含む酸化物の生成熱が最も大きい物質であることが明らかになった。

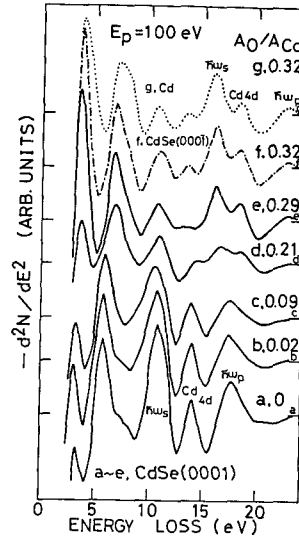


図2 CdSeを酸素露出と電子線照射によって酸化したときの電子エネルギー損失スペクトル

第7章 結論

本研究で得られた実験および解析の結果を総括して結論とした。

審査結果の要旨

II-VI化合物半導体は、近年の半導体装置の多機能化にともない、オプトエレクトロニクスデバイス用材料として注目をうけるようになってきたため、これらの材料の表面状態や、酸化過程などの解明が必要となってきた。本論文は、このような点に着目して、主なII-VI化合物半導体の表面状態、酸化過程を電子分光法によって調べた結果をまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は序論である。第2章では、半導体表面に関する従来の研究を概観している。

第3章では、エネルギー損失分光(ELS)、オージェ電子分光(AES)、低速電子線回折(LEED)を用いる、本研究で開発された結晶表面状態解析法について述べている。ELSでは、入射電子のエネルギーを変化させて反射電子のエネルギー分布(スペクトル)を測定することにより、表面状態に起因する構造と結晶内部に起因する構造とに分離できること、また内殻電子による構造をプローブとして用いることにより電子遷移の終状態のエネルギー位置の決定ができることなどを示している。一方AESでは、層モデルを用いると表面の化学組成が決定できることを明らかにしている。これらの新しい測定上の提案は表面状態解析上重要な知見である。

第4章では、まずLEEDによって、ZnSe, ZnTe, CdSe, CdTe, ZnO結晶の表面原子配列の対称性を明らかにしている。さらにZnTeでは、LEEDのI-V特性の測定から、酸素の単原子層以下の吸着によって、表面原子の再配列が解け、結晶内部の原子配列と同じになることを、またAESによる結晶表面の化学組成の測定から、極性面においてはイオン性の強い化合物ほど化学量論的組成からのずれの大きいことを明らかにしている。

第5章では、ELSの測定に際して入射電子のエネルギーを変えることによる反射電子のスペクトルの変化や、酸素吸着によるスペクトルの変化から、表面状態のエネルギー位置を決定している。この測定結果からこれらの結晶の清浄面では禁止帯中に表面状態が存在しないが、ZnTeでは酸素吸着によって価電子帯の上に表面状態が現われることを明らかにしている。

第6章では、これらの結晶表面の酸化過程におけるELSのスペクトル変化を観測し、ZnO, TeO₂, CdOなどのELSのスペクトルとの比較から、生成された酸化物の種類を決定している。第7章は結論である。

以上要するに、本論文はELSによる、AES, LEEDを援用する新しい表面物性解析法を提案し、主なII-VI化合物半導体の表面状態を明らかにしたもので、応用物理学の発展に貢献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。