

平成16年度科学研究費補助金(基盤研究(S))研究状況報告書

ふりがな		さくらい としお		所属研究機関・部局・職		東北大学・金属材料研究所・教授	
研究代表者氏名		櫻井 利夫					
研究課題名	和文	GaN系半導体ヘテロ構造における表面界面の原子レベル評価と物性制御					
	英文	MBE-SPM study of GaN based hetero-structures for device applications					
研究経費	平成14年度	平成15年度	平成16年度	平成17年度	平成18年度	総合計	
16年度以降は内約額 金額単位：千円	52,900	20,800	14,500	6,200	0	94,400	
研究組織(研究代表者及び研究分担者)							
氏名	所属研究機関・部局・職		現在の専門	役割分担(研究実施計画に対する分担事項)			
櫻井 利夫	東北大学・金属材料研究所・教授		表面物性学	研究計画全体の設定・実験データの解析・研究の統括 LT-STCL・SMCDによる局所発光・磁気特性、ARUPS/XPS・HREELSによる二次元電子物性の測定 BEEM・XSTMによる界面観察と局所伝導特性の測定、LT-STCLによる局所発光特性の測定 エッチングにおけるARUPS/XPS・HREELSを用いた構造安定性の実験、アトムプローブ(AP-FIM)実験 窒化物ヘテロ層の製作、BEEMによる界面伝導、SCMによる局所分極率測定 窒化物ヘテロ層の製作及びAFM-STMによる構造評価			
長尾 忠昭	東北大学・金属材料研究所・助教授		表面物理学				
藤川 安仁	東北大学・金属材料研究所・助手		表面科学				
Sadowski, Jerzy Tomasz	東北大学・金属材料研究所・助手		表面科学				
呉 克輝	東北大学・金属材料研究所・助手		表面科学				
高村 由起子 (山田由起子)	東北大学・金属材料研究所・助手		材料科学				
当初の研究目的(交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。)							
<p>本プロジェクトでは、GaN系ヘテロエピタクシーのプロセスを原子レベルで解析し理解を進め、この構造・組成情報と対応付けてヘテロ層内もしくは界面に発現する物性を原子レベルで測定・評価することで、新たなデバイス材料創製に向けた基礎的知見、指導原理を得て行くことを目指す。本プロジェクトでは以下の具体的プロジェクトを設定し、MBE成長実験と密接に連携を取りながら、研究を推進する。</p> <p>[I] GaN系半導体のドライエッチング</p> <p>エッチングの際に付随する表面欠陥はその上への良好なオーム性接触形成の阻害要因となってしまう、そのためオーム接触との両立が可能なエッチングプロセスの開発が強く望まれている。本項目ではエッチングにおけるこれまでの予備研究をベースとして原子プロセスを高温STM、HREELS (high-resolution electron energy loss spectroscopy)、ARUPS/XPS (angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy / x-ray photoelectron spectroscopy) を中心に系統的に調べ、ヘテロ構造の微細加工技術に関する基礎的知見・指針を得てゆく。</p> <p>[II] 金属-III- 窒化物半導体接触界面の構造と特性評価</p> <p>GaN系半導体と金属とのコンタクト界面の問題はLED、FET、バイポーラトランジスタ等全てのデバイス構造に関わる大変重要な課題である。金属-半導体接合はまず半導体最表面から始まるため、所望の機能・性能を達成するためにはまず、これら窒化物の“表面”における原子プロセスの理解と構造の規定が必要不可欠となる。成長表面の構造安定性を、ARUPS/XPSやHREELSを用いて調べ、成長後に埋め込まれた金属-窒化物半導体界面と膜構造を、AP-FIM (atom-probe field ion microscopy)、断面STM/STS、断面TEMなどの深さ方向分析手法を用いて評価する。また、電気的特性の評価はBEEM (弾道電子放出顕微鏡: ballistic electron emission microscopy)による局所(ナノスケール)電気測定と巨視的I-V測定を併用して行い、より良いコンタクトの実現に向けてパラメータの最適化を進める。</p> <p>[III] ヘテロ構造の機能物性</p> <p>ヘテロ層における不純物や組成の局所構造情報と物性発現機構との対応関係は十分ではなく、局所(ナノスケール)構造と物性との曖昧さなく対応させた研究が強く望まれている。本項目では、InGaN/AlGaN/GaNヘテロ構造を研究対象として、現有のBEEMや、さらに新規に製作する極低温走査型トンネルカソードルミネッセンス装置(LT-STCL)や現有のEELS装置、超高真空ホール効果測定装置等を駆使し、ナノスケールで分解されたショットキ障壁高さや発光特性、さらに2次元電荷密度・移動度とその深さ方向分布などを、積層の過程で逐次精度良く評価・分析し、ヘテロ構造とそれにより誘起される機能物性発現の微視的メカニズムを調べてゆく。</p>							

これまでの研究経過（研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、具体的に記入してください。）

当初第一年度は X-ray 電子分光法およびカソードルミネッセンス顕微鏡を導入し GaAs 研究時から稼働中の MBE-STM 装置で成長させたヘテロ構造の評価法を確立する計画であったが、研究が始まる 1 月前の 2002 年 3 月のアメリカ物理学会 March Meeting の "GaN に関するシンポジウム" で代表研究者 (櫻井利夫) の講演の後にこの分野の権威である Carnegie-Mellon 大学の R. Feenstra 教授は従来の定説を否定し Ga-rich GaN(0001)-2x2 相は MBE 装置内に残っている不純物 As による GaN(0001)-As₂x₂ 相の誤認であると報告した。Ga-rich GaN(0001)-2x2 相は MBE 成長時の基本相でありこれが事実であれば GaN の MBE 成長過程の根幹を揺るがす根源的な提起であり大きな反響を及ぼした。従って研究をスタートさせてすぐに我々もこの報告に付いて詳しい考察および再実験を行い 10 月頃までにこの可能性が無視できないと結論した。そのため予算の再検討を行いカソードルミネッセンス顕微鏡の購入を延期し、その予算と内部資金で窒化物半導体専用の MBE 装置を導入することとした。この窒化物半導体専用の MBE 装置は第 2 年度夏に立ち上げ調整後、研究室で既に稼働している温度可変 UHV-STM/AFM 装置との接続を進め現在に至っている (図 1)。

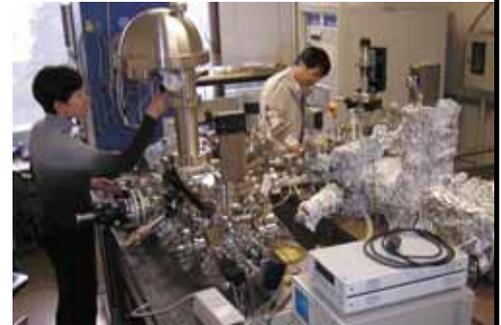


図 1 MBE-SPM 装置

このような予期せぬ研究の展開のために GaN ベースのヘテロエピタキシャル成長は遅れを見ることとなったが装置立ち上げに主力を投入しつつ、他のプロジェクト、金属と GaN コンタクト、GaN 表面のハロゲンエッチングには既存の MBE-STM 装置を活用して研究を進めている。

以下に研究結果を簡単に記述する。

1. 窒化物半導体成長専用 MBE 装置を使用した GaN 薄膜の成長

新たに立ち上げた窒化物半導体成長用の MBE 装置には窒化物半導体成長のための窒素プラズマ源及びガリウムの蒸着源が装備され、装置の真空度も 1×10^{-10} torr に到達しており、各種の活性な表面を成長基板として GaN の成長を行うことが可能である。このクリーンな装置を使用して窒化した Si(111) 清浄表面に GaN 薄膜を成長し、RHEED によって表面構造を観察した結果を図 2 に示す。上の成長直後の回折像では GaN の 1×1 パターンがストリークとして観察されており、平坦な薄膜が成長していることが分かる。また、この表面をガリウムで処理すると N-polar の GaN 薄膜に特有の 3×3 再構成表面が観察される。この薄膜のラマン散乱スペクトルを測定した結果、GaN に特有の振動モードが観察された。

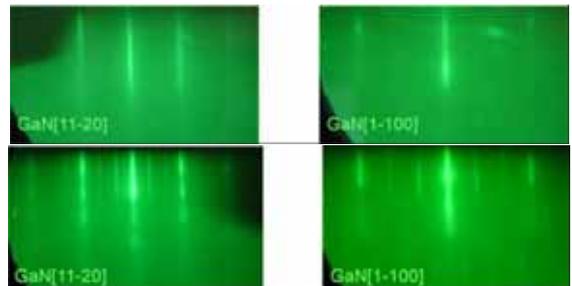


図 2 窒化した Si(111) 清浄表面に成長した GaN 薄膜 (上段) 及びガリウム照射後 (下段) の RHEED 回折像。

2. 金属-GaN コンタクトの作製

GaN 表面に対して代表的な貴金属である金及び銀を成長させ、金属-GaN コンタクトの形成過程を STM を用いて観察した。図 3 に新たに発見された h-GaN(0001) 表面に常温で金を蒸着して得られる $c(2 \times 12)$ 再構成表面の STM 像を示す。この結果から、金-GaN 界面が秩序を保った構造を取っている可能性が示唆される。銀蒸着のケースに於いては成長初期には銀のナノクラスターが乱雑に成長するが、膜厚を増加させていくと共に徐々にクラスター同志が結合して均一な薄膜に変化していき、最終的には層状成長様式により平坦な薄膜が成長することが判明した (論文 5、図 4)。

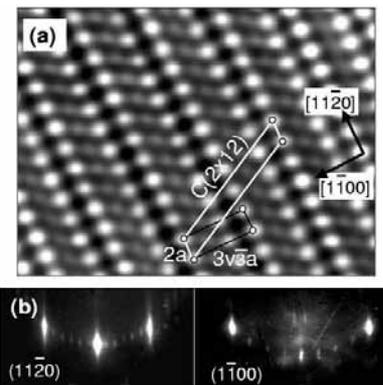


図 3 GaN(0001)- $c(2 \times 12)$ -Au 表面の STM 像 (a) 及び RHEED 像 (b)。

3. GaN 表面のハロゲンによるエッチング

GaN 表面のドライエッチングによる加工の可能性を探索するため、GaN(0001) 表面に対する塩素吸着及び熱処理を行い、表面形状を STM により観察した。その結果、表面の組成を Ga-rich にした状態からは連続的にエッチングが進行してステップ形状の変化やエッチピットの生成が観察されたが、表面の組成を N-rich の場合には全くエッチングは進行せず表面形状に変化は見られなかった。この現象は塩素がガリウムのみと選択的に反応するため、表面に於ける窒素の割合が多い場合には反応サイトの密度が減少してエッチングに必要な塩素原子の密度が得られないためであると考えられる (論文 2)。このような情報は GaN をエッチングするための最適条件を決定するに当たって重要な指針を与えるものと考えている。

当研究室には別途の予算で第 2 年度に LEEM 及び最新の 3 次元アトムプローブが導入され、今後の研究に有効に稼働すると期待している。

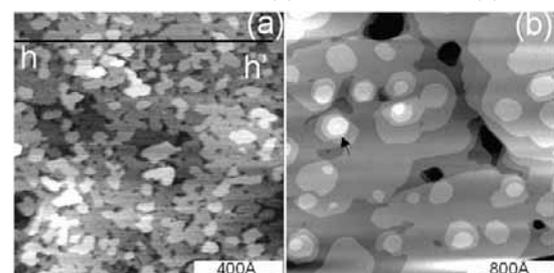


図 4 GaN(0001) 表面に成長した銀薄膜の STM 像。(a) 2 ML, (b) 30 ML

特記事項 (これまでの研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入してください。)

以下には、本研究と直接ではないが少なからず関連のある当研究室に於ける学術的にインパクトの高い研究について2つの成果を記述する。

1. Ge/Si(105)構造

GaN 同様に光デバイスや量子コンピュータ等のナノスケール電子デバイスへの応用が期待されている Si(001)-2x1 表面上への Ge または SiGe 合金量子ドットについては、数多くの研究報告があるが、ヘテロ構造生成の初期過程には未解決な問題が残されている。その一つに量子ドット側面の構造があり、我々は Ge(105) 表面の構造の解明で成果を挙げた (図 5 上)。産業技術総合研究所の寺倉グループとの共同研究により、STM 像のうち、特に非占有準位のものに現在まで広く受け入れられてきた構造モデルから計算された STM 像ではなく、表面において引っ張り歪みを生じる Rebonded 構造を基本とした構造モデル (図 5 下) から計算された像と一致することを明らかにした。また、UHV-AFM により高い分解能で原子構造を得、STM 像の完全な解釈に寄与した (図 6)。この結果から、シリコン基板上で Ge(105) 表面あるいはファセットが安定化する理由は、シリコンとゲルマニウムの格子定数の違いによって生じる Ge 薄膜における圧縮歪みが、Ge(105) に対しては逆に表面の引っ張り歪みを安定化するように働くためであることが判明した (論文 8, 12)。上記の様なバルク部とは異なる表面歪みの緩和機構の存在は量子ドットの安定化機構に大きく寄与していると考えられ、吸着子等による高指数ファセット面のエネルギー制御は量子ドットの成長制御につながるものと考えられる。本成果は長い間解明への努力が注がれてきた Ge 量子ドットの生成過程について新しい観点を与えるものとして非常に注目されており、2004 年 3 月のアメリカ物理学会など多くの国際会議において招待講演として発表されている。

2. 有機半導体ペンタセンの薄膜成長

高いキャリア移動度から液晶ディスプレイのドライブ用トランジスタ等の用途にアモルファスシリコンに取って代わる材料として注目されているペンタセンについて、結晶性の高い薄膜成長が課題となっているが、Si 表面を Bi で不活性化させて基板に用いることでそのような成長が可能となることを明らかにした。図 7 に示す様に、この基板に対しては 1 層目よりペンタセンがバルクの格子を保ちながら層状成長様式にてエピタキシャル成長していることが判る。ペンタセンの成長に於いては、基板 - 薄膜間の相互作用の強いシリコン清浄表面や金属表面上では 1 層目が強い相互作用により分子の配向が基板表面に対して平行になり、バルクと異なる結晶構造を取ることが知られている。一方で SiO₂ の様な相互作用の小さな基板では 1 層目の薄膜成長が完全に終了する前に多層膜になってしまうため、連続した単分子層を成長することは困難であった。本研究結果は単分子層レベルで完全に連続してバルク構造をとるペンタセン薄膜を成長することに成功したという点に於いて画期的であり、単分子膜トランジスタ等への展開が期待される。

これらの研究は、平成 15 年度より科研費 B (代表: 藤川安仁)、科研費 A (代表: 長尾忠昭) として研究補助を受け、大きなプロジェクトとして発展しつつある。

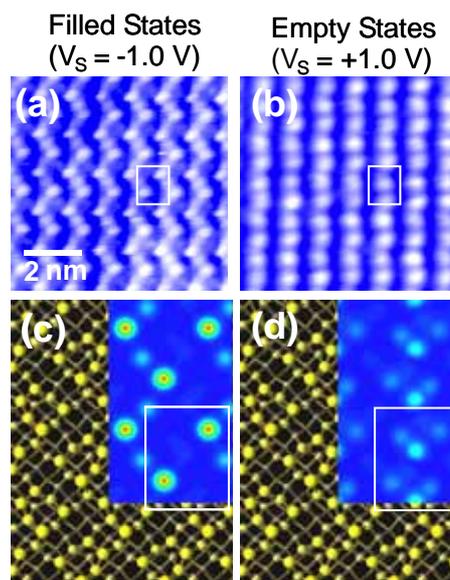


図 5 (a, b) Ge/Si(105) の STM 像、(c, d) 新構造モデルによる STM 像の計算結果。左は占有順位、右は非占有順位。

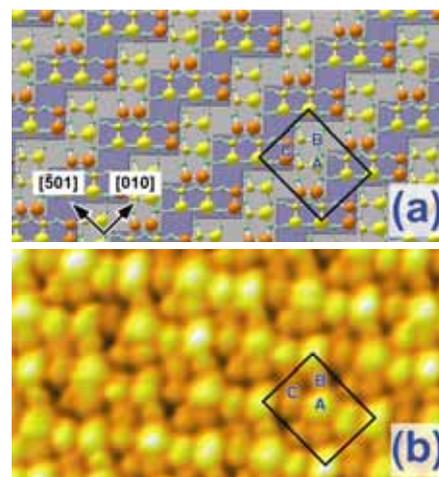


図 6 (a) Ge/Si(105) の新構造モデルと (b) 原子分解 AFM 像の比較結果。全てのダングリングボンドが AFM 像では分解されて観察される。

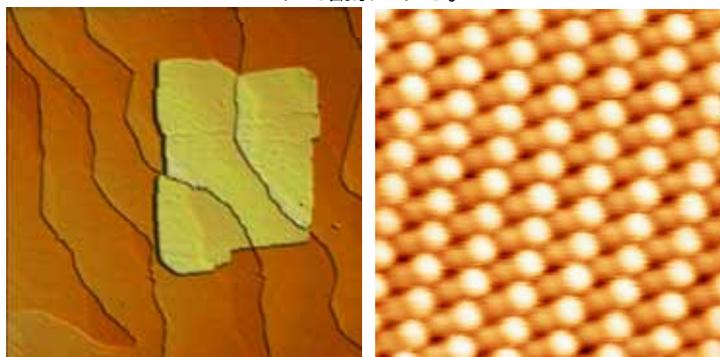


図 7 (左) Bi/Si(111) 表面上に成長したペンタセン薄膜 (1.2 ML) の STM 像 (500 x 500 nm²)。 (右) 1 層目の高分解能像 (6 x 6 nm²)

研究成果の発表状況 (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(発表予定のものを記入することも可能。)の著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。)

原著論文

1. T. Nagao, J.T. Sadowski, M. Saito, S. Yaginuma, T. Kogure, Y. Fujikawa, T. Ohno, S. Hasegawa, Y. Hasegawa, and T. Sakurai, "New Bi Allotrope Ultrathin on the Si(111)-7x7 Surface", *Phys. Rev. Lett.*, pending.
2. S. Kuwano, Q. -Z. Xue, Y. Asano, Y. Fujikawa, Q. -K. Xue, Koji S. Nakayama, T. Nagao, and T. Sakurai, "Bilayer-by-bilayer etching of 6H-GaN (0001) with Cl", *Surf. Sci. Lett.*, accepted.
3. R. Z. Bakhtizin, Q. Z. Xue, K.H. Wu, T. Sakurai and Q.K. Xue, "Scanning tunneling microscopy studies of III-nitride thin film heteroepitaxial growth", *Physics-Uspekhi* **174**, (2004) 384-405 (in Russian).
4. Kehui Wu, Y. Fujikawa, T. Nagao, Y. Hasegawa, K. S. Nakayama, Q. K. Xue, E. G. Wang, T. Briere, V. Kumar, Y. Kawazoe, S. B. Zhang, and T. Sakurai, "Na Adsorption on The Si(111)-(7x7) Surface: From Two Dimensional Gas to Nanocluster Array", *Phys. Rev. Lett.* **91**, 126101 (2003).
5. Kehui Wu, Q. Z. Xue, R. Z. Bakhtizin, Y. Fujikawa, X. Li, T. Nagao, Q. K. Xue, and T. Sakurai, "Layer-by-layer growth of Ag on GaN(0001) surface", *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1389-1391 (2003) [Erratum: **82**, 3991 (2003)].
6. K. Raviprasad, C.R. Hutchinson, T. Sakurai, and S.P. Ringer, "Precipitation processes in an Al-2.5Cu-1.5Mg (wt. %) alloy microalloyed with Ag and Si", *Acta Mater.* **51**, 5037-5050 (2003).
7. J. T. Sadowski, T. Nagao, M. Saito, A. Oreshkin, S. Yaginuma, S. Hasegawa, T. Ohno and T. Sakurai, "STM/STS studies of the structural phase transition in the growth of ultra-thin Bi films on Si(111)", *Acta Phys. Pol. A* **104**, (2003) 381-387.
8. Y. Fujikawa, K. Akiyama, T. Nagao, T. Sakurai, M.G. Lagally, T. Hashimoto, Y. Morikawa, and K. Terakura, "Origin of the Stability of Ge(105) on Si: A New Structure Model and Surface Strain Relaxation", *Phys. Rev. Lett.* **88**, 176101 (2002).
9. Y. Fujikawa, J.T. Sadowski, K.F. Kelly, K.S. Nakayama, E.T. Mickelson, R.H. Hauge, J.L. Margrave, and T. Sakurai, "Adsorption of Fluorinated C60 on the Si(111)-(7x7) Surface Studied by Scanning Tunneling Microscopy and High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 245-249 (2002).
10. Y. Fujikawa, J.T. Sadowski, K.F. Kelly, K.S. Nakayama, T. Nagao and T. Sakurai, "Fluorine etching on the Si (111)-7x7 surfaces using fluorinated fullerene", *Surf. Sci.* **521**, 43-48 (2002).
11. J.T. Sadowski, Y. Fujikawa, K.F. Kelly, K. Nakayama, T. Sakurai, E.T. Mickelson, R.H. Hauge, and J.L. Margrave, "Fluorinated fullerene thin films on Si(111)-7x7 surface", *Materials Characterization* **48**, 127-132 (2002).
12. T. Hashimoto, Y. Morikawa, Y. Fujikawa, T. Sakurai, M.G. Lagally, and K. Terakura, "Rebonded SB step model of Ge/Si(105)1x2: A first-principles theoretical study", *Surf. Sci.* **513**, L445-L450 (2002).
13. R.G. Zhao, Zheng Gai, Wenjie Li, Jinlong Jiang, Y. Fujikawa, T. Sakurai and W. S. Yang, "Nanofaceting of unit cells and temperature dependence of the surface reconstruction and morphology of Si(105) and (103)", *Surf. Sci.* **517**, 98-114 (2002).
14. Y. Hasegawa, Takayuki Suzuki and T. Sakurai, "Modification of electron density in surface states: standing wave observation on Pd overlayers by STM", *Surf. Sci.* **514**, 84-88 (2002).

国際会議等招待講演

1. R. Z. Bakhtizin, K.-H. Wu, Q.-Z. Xue, T. Nagao and T. Sakurai, "Direct atomic scale characterization of adsorption and growth of noble metal films on the GaN(0001) surface," XII International Symposium "NANOSTRUCTURES: Physics and Technology", St.-Petersburg, June 21-25, 2004.
2. R. Z. Bakhtizin, K.-H. Wu, Q.-Z. Xue, T. Nagao and T. Sakurai, "Direct atomic scale characterization of adsorption and growth of noble metal films on the GaN(0001) surface" All-Russia Conference, "III-nitride semiconductors, Materials, Devices, Applications," Moscow, June 7-9, 2004.
3. R. Z. Bakhtizin, K.-H. Wu, Q.-Z. Xue, T. Nagao and T. Sakurai, "Atomic scale characterization of adsorption and growth of noble metal films on the GaN(0001) surface", International Workshop "Scanning Probe Microscopy - 2004", Nizhny Novgorod (on the boat), May 2-6, 2004.
4. Y. Fujikawa, "The Strained Surface Structure of Ge Quantum Dots", American Physical Society March Meeting 2004, Montreal, Canada, March 22-26, 2004.
5. J. T. Sadowski, "Thin bismuth films as templates for growth of highly ordered pentacene", Physical Sciences Seminar, IBM Yorktown Heights, USA, January 16, 2004.
6. Y. Fujikawa, T. Sakurai, K. Terakura and M.G. Lagally, "Role of strained surface structure in self-organized growth of Ge on Si", International Workshop on Smart Interconnects (IWSI), Atami, Japan, November 6-8, 2003.
7. R.Z. Bakhtizin, K.-H. Wu, T. Nagao, T. Sakurai, "STM Study of Ag and Au Films Initial Stages Growth on A GaN(0001) Surface," VI All-Russia Conference on Semiconductor Physics, St.-Petersburg, October 27-31, 2003.
8. T. Sakurai, Ke-Hui Wu, Qi-Kun Xue, "Na Adsorption on the Si(111)-(7x7) Surface: From a Two Dimensional Gas to Magic Clusters", International Symposium on Physical Chemistry of Surface Nanostructures and Related Nanomaterials, Xiamen, China, October 18-21, 2003.
9. Y. Fujikawa, T. Sakurai, K. Terakura and M.G. Lagally, "Strained atomic structure of the Ge(105) surface", International Symposium on Physical Chemistry of Surface Nanostructures and Related Nanomaterials, Xiamen, China, October 18-21, 2003.
10. Y. Fujikawa, "STM study on the atomic structure of Ge(105) surface", 4th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices (ALC '03), Kauai, HI, USA, October 5-10, 2003.
11. R.Z. Bakhtizin, K.-H. Wu, Q.-Z. Xue, Q.-K. Xue, T. Nagao, T. Sakurai, "STM Study of Noble Metal Films Initial Stages Growth on A GaN(0001) Surface Grown by MBE," XIII All-Russia Symposium on Scanning Electron Microscopy, Scanning Probe Microscopy and Analytical Techniques, Chernogolovka, Moscow region, June 13-16, 2003.
12. T. Nagao, "Plasmons in Quantum Nanofilms Detected by Highly Collimated Slow Electron Beam", The 23rd Werner Brandt Workshop on Electronic Excitations of Solids, Cancun, Mexico, June 5 2003.
13. T. Nagao, "Collective motion of atoms and electrons in reduced-dimensional metals probed by highly collimated slow electron beam", Division of Engineering and Applied Science, Harvard University (Cambridge), March 11, 2003.
14. Y. Fujikawa, T. Sakurai, K. Terakura and M.G. Lagally, "Strained atomic structure of the Ge(105) surface", Symposium on Surface Physics 2003 (SSP '03), Shizukuishi, Japan, March 10-13, 2003.
15. R.Z. Bakhtizin, K.-H. Wu, Q.-Z. Xue, Q.-K. Xue, T. Nagao, T. Sakurai, "STM STUDY OF Ag FILM INITIAL STAGES GROWTH ON A GaN(0001) SURFACE GROWN BY MBE," International Workshop "Scanning Probe Microscopy - 2003", Nizhny Novgorod, March 2-5, 2003.
16. R.Z. Bakhtizin, K.-H. Wu, Q.-Z. Xue, Q.-K. Xue, T. Nagao, T. Sakurai, "Initial Stages of Noble Metals Adsorption on the GaN(0001) surface," All-Russia Conference "III-nitride semiconductors Materials, Devices, Applications", St.-Petersburg, February 3-4, 2003.
17. Kehui Wu, Y. Fujikawa and T. Sakurai, "Mobile Invisible Alkali Metal Atoms and the Magic Clusters on Si(111)-7x7 Surface", Asia SPM4 & Taipei Symposium on Nanotechnology, Taipei, Taiwan, August 12-15, 2002.