OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	半導体表面上における電界イオン化と電解電子放出に関する研究
Author(s)	大野, 洋一
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1127
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

半導体表面上における電界イオン化と電界電子放出に関する研究

1980

大野　洋一

内　容　梗　概

本論文は，筆者が大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻博士課程に在籍中に行なった半導体表面上での電界イオン化（電界蒸発を含む）と半導体からの電界電子放出に関する研究をまとめたものであり，7章から構成されている。

第1章では，本研究を行なうに至った背景と本研究において用いられる手段の基本的な動作機構と特徴について述べるとともに，半導体表面上での電界イオン化と半導体からの電界電子放出に関する研究の歴史と現状について概観し，本研究の目的と本研究の占める位置とを明らかにした。

第2章では，本研究の試料として用いられたGaAsとGaPのホイスカーの成長と成長した結晶の性質について述べ，本研究におけるこれらの試料の有用性について指摘した。

第3章では，半導体表面上での電界イオン化と電界蒸発過程，さらには半導体からの電界電子放出過程について理論的に考察した。自由キャリア密度の小さな半導体においては，外部電界を完全に遮蔽することが困難となり，半導体中への電界のしみ込みが起こる。それ故，本章では，特に従来金属表面上でのこれらの現象においてほとんど無視されてきた電界のしみ込みが半導体表面上でのこれらの現象にどのような影響を及ぼすかを検討し，これらの過程において現われる半導体特有の現象について明らかにした。

第4章では，電界イオン顕微鏡を用いてⅢ－Ⅴ族化合物半導体であるGaAsとGaPに対して実験を行ない，イオン像から得られるそれらの結晶の表面原子配列に関する情報について述べるとともに，イオン電流対電圧特性と結像電界を測定することにより，これらの表面上での電界イオン化過程を明らかにした。

第5章では，原子プローブ電界イオン顕微鏡を用いて，GaAsとGaP試料について実験を行ない，これらの材料の電界蒸発過程を明らかにした。また，これらの表面酸化物層から得られたイオン・スペクトルの解析から，電界蒸発過程がイオン・スペクトルに対してどのような影響を及ぼしているかを検討した。

第6章では，電界電子顕微鏡を用いて，GaAsとGaPに対して実験を行ない，

電子像の観察から，これらの清浄なチップ表面上への酸素と金の吸着過程とそれらの電界脱離過程を明らかにするとともに，電界電子放出電流対電圧特性の温度と光照射依存性，アニール効果，酸素と金の吸着効果等を調べることにより，これらの材料からの電界電子放出過程を明らかにした。

第7章では，第2章から第6章までに得られた研究結果を総括し，結論をまとめた。

目　　次

第1章　序　論…… 1

1－1　緒　言…… 1

1－2　電界イオン顕微鏡，原子プローブ電界イオン顕微鏡および電界電子顕微鏡による半導体表面の研究の歴史と現状…… 2

1－3　本研究の目的…… 4

第2章　試料の作製と検討－GaAsとGaPホイスカーの成長とその結晶性…… 6

2－1　緒　言…… 6

2－2　ホイスカーの成長方法…… 7

2－3　ホイスカーの形態観察とその結晶性…… 9

2－3－1　形態観察…… 9

2－3－2　電子線回折…… 10

2－3－3　エッチング特性…… 11

2－3－4　分析電子顕微鏡による組成分析…… 12

2－3－5　電気特性の測定…… 12

2－4　結　言…… 13

第3章　半導体に対する電界イオン化，電界蒸発，および電界電子放出に関する理論…… 14

3－1　緒　言…… 14

3－2　半導体中への電界のしみ込み…… 14

3－3　電界イオン化…… 17

3－4　電界蒸発…… 22

3－5　電界電子放出…… 27

3－6　結　言……34

第4章　電界イオン顕微鏡によるGaAsとGaPの研究……35

4－1　緒　言……35

4－2　実験装置および実験方法……35

4－3　実験結果と検討……36

4－3－1　電界イオン顕微鏡像……36

4－3－2　選択的電界イオン化……43

4－3－3　結像電界と電界のしみ込みの深さ……45

4－3－4　イオン電流対電圧特性……46

4－4　結　言……51

第5章　原子プローブ電界イオン顕微鏡によるGaAsとGaPの研究……52

5－1　緒　言……52

5－2　実験装置および実験方法……52

5－3　実験結果と検討……53

5－3－1　イオン・スペクトルの解析……53

5－3－2　蒸発電界と蒸発イオンのイオン化状態に対する電界のしみ込みの影響……59

5－3－3　表面化学組成とイオン・スペクトル……61

5－4　結　言……63

第6章　電界電子顕微鏡によるGaAsとGaPの研究……64

6－1　緒　言……64

6－2　実験装置および実験方法……64

6－3　実験結果と検討……65

6－3－1　電界電子顕微鏡像……65

6－3－1（a）　清浄表面……65

6－3－1（b） 酸素の吸着と電界脱離……67
6－3－1（c） 金の吸着と電界脱離……70
6－3－2 電界電子放出電流対電圧特性……76
6－3－2（a） 履歴現象……78
6－3－2（b） 温度と光照射依存性……80
6－3－2（c） アニール効果……82
6－3－2（d） 金と酸素の吸着効果……83
6－4 結 言……87

第7章 結 論……89
参 考 文 献……94
謝 辞……103

本文中で用いられた主な記号

q ：電荷素量

k ：ボルツマン定数

$\hbar$ ：プランクの定数を２πで除したもの

ε_r ：比誘電率

ϕ ：仕事関数

I ：イオン化ポテンシャル

χ ：電子親和力

Λ ：蒸発エネルギー

λ ：電界のしみ込み長

r_t ：チップの曲率半径

m ：電子の質量

M ：原子又はイオンの質量

n ：イオンの価数

T ：絶対温度

Fs ：表面上での外部電界強度

Na ：アクセプタ密度

Ns ：表面状態密度

第1章　序　　論

1－1　緒　　言

今日のエレクトロニクスの目ざましい発展において，その中心的な役割を果しているのが半導体工学であるが，既に，半導体素子の劣化およびその特性の変化において表面が重要な影響を及ぼしていることはよく知られている。また，最近のコンピュータの小型化，大容量化に伴うＬＳＩあるいは超ＬＳＩの開発とともに，再び，表面の安定化が重要な問題として提起されるようになった。そして，最近，純粋な学問的な興味だけでなく，このような半導体素子の改良および開発という技術的な要求から，GaAs およびGaPのⅢ－Ⅴ族化合物半導体を含む半導体表面の研究が活発に行なわれるようになってきた。

半導体表面の研究手段として，現在，表面構造の観察に対しては低速エネルギー電子線回折（LEED）が，また，表面電子構造の決定や表面組成の同定に対しては光電子スペクトロスコピー（UPS，XPS，ELS 等）が，また，仕事関数の測定に対しては接触電位差法が用いられている。

ところで，電界電子顕微鏡（FEM）は，異種原子の吸着や表面原子の拡散等の表面現象を20～30Å程度の分解能で直接肉眼で観察することができ，また，電界電子放出電流対電圧特性の変化から仕事関数に影響を与える現象の研究に対しては非常に有効であることが知られている。[1)～4)] また，電界イオン顕微鏡（FIM）は，FEMよりもさらに一桁高い分解能（２～３Å）をもち，個々の表面原子を直接肉眼で観察することが可能であり，[5)～8)] 原子プローブ電界イオン顕微鏡（AP－FIM）は，究極の微量分析装置として単一原子の同定が可能である。[9),10)]

このように，これらの手段は，現在，他のいかなる方法によっても追随できないような優れた特長をもっている。このような理由から，これらの手段は，今日，金属表面上での表面現象や析出過程および相変態等の金属学の研究に非常に有効な微小領域での解析手段として用いられ，この分野において確固とした地盤を築いている。このような状況において，これらの手段を半導体表面の研究に適用しようと考えることはもっともなことであろう。

1－2　電界イオン顕微鏡，原子プローブ電界イオン顕微鏡，および電界電子顕微鏡による半導体表面の研究の歴史と現状

FIMは，10^{-6}～10^{-5} cm程度のチップ先端の曲率半径を有する試料に正の高電圧を印加し，真空系中に導入した気体をそのチップ表面上でイオン化させることにより個々の表面原子のイオン像を蛍光面上に結像させて，表面原子を直接肉眼で観察することができる装置として1951年にMüller[11]により開発された。FIMの半導体への適用は，1964年にArthur[12]によりGeに対して初めて試みられた。その後，1970年代になるとMarienとLoosveldt[13]によってCdSの水素イオン像が報告されるとともに，Ernst[14]さらにErnstとBlock[15)16)]によってGeの水素，アルゴンおよびネオンのイオン像が，また，Kudoとその協力者[17]よってSiCの水素イオン像が報告された。しかし，これらのFIM像は，秩序だった表面構造を示さなかった。半導体として初めて秩序だった表面原子配列を示すFIM像がMelmedとStein[18]により報告されたのは1975年で，彼らは，試料としてSiホイスカーを用い，結像ガスとして水素および水素とネオンの混合ガスを用いて，20～80Kのチップ温度の範囲で（111）面と（110）面において秩序だった表面を観察することに成功した。

AP－FIMは，FIMに質量分析装置を組み合わせ，表面の単一原子の同定が可能な装置として1967年にMüllerとPanitz[19]により開発された。AP-FIMの半導体への適用は，1977年にSakuraiとその協力者[20]によってSi表面上の水素の吸着状態を調べるために用いられたのが最初である。彼らは，その予備実験において高抵抗の試料に対しては，電界蒸発に必要な高圧パルスが試料の先端まで到達しないため，飛行時間型AP－FIMによる半導体表面の組成分析が困難であることを指摘するとともに，このような材料に対する磁界型AP－FIMの有効性を示した。一方，NakamuraとKuroda[21]は，飛行時間型AP－FIMによりSiCの電界蒸発過程を調べ，低抵抗の半導体試料に対しては，今なお飛行時間型AP－FIMは有効であることを示した。

FEMは，FIMとは反対の極性の負の高電圧を試料に印加することにより，チップ表面から量子力学的トンネル効果によって真空中へ放出される電子を利用し

て，蛍光面上に電子像を結ばせる装置として，1937年にMüller[22]により開発された。FEMの半導体への適用は，1952年のApkerとTaft[23]によるCdSとCdSeからの電界電子放出電流の測定が最初である。（それ以前にもDonath[24]とJannsen[25]によってSiCからの電界電子放出電流の測定が行なわれたが，一般に公表されなかった。）この研究において，彼らは，電界電子放出電流が光照射に敏感であることを示すとともに，電界電子放出過程において，バルク内部での電圧降下のため半導体に特有な現象が起こる可能性を指摘した。1961年になってKleintとその協力者[25]およびSokol'skayaとShcherbakov[27]は，別々に，SiとCdSからの電界電子放出電流対電圧特性を測定することにより，それらが金属からの電界電子放出電流対電圧特性のふるまいを十分に説明しているところのFowler－Nordheimの関係を満たさないことを示し，半導体内部での電圧降下がこれらの特性に大きな影響を及ぼしていることを指摘した。1965年にArthur[28]は，低抵抗p型から低抵抗n型までさまざまにドーピングされたGeの結晶を用い，それらの電界電子放出電流対電圧特性を測定することにより，これらの結晶からの電界電子放出を次の大きな二つのグループに分類することができることを示した。一つは，低抵抗p型結晶と非常に大きな抵抗率を有する結晶を除くn型結晶からの電界電子放出で，光と温度にほとんど依存せず，Fowler－Nordheimの関係を満足し，もう一つは，高抵抗n型結晶と非常に小さな抵抗率を有する結晶を除くp型結晶からの電界電子放出で，Fowler－Nordheimの関係を満足せず，光と温度に敏感である。また，放出された電子のエネルギー分布の測定は，今日までにSi[29),30)]，Ge[31),32)]，GaAs[33)]およびCdS[34),35)]に対して行なわれ，半導体から放出される電子のエネルギー分布の半値幅が金属のそれに比べてかなり大きいことが明らかにされている。この他に，現在までにSi[36)～51)]，Ge[52)～56)]，GaAs[57)]，GaP[58)]，InAs[59)]，InSb[60)]，CdS[61)～64)]，SiC[65)～67)]等からの電界電子放出に関する研究が報告されている。

半導体からの電界電子放出過程を最初に理論的に考察したのはMorgulis[69)]で，彼は，その時，半導体中への弱い電界のしみ込みを考慮し，伝導帯と価電子帯からの電界電子放出電流を求めた。一方，Stratton[70)～72)]は，表面状態を考

慮し，電界のしみ込みと表面状態密度との関係を明らかにするとともに，伝導帯と価電子帯からの電界電子放出電流と放出される電子のエネルギー分布とを求めた。Zhdanとその協力者[73),74)]は，実験的に観察される大きな電界電子放出電流における急激な電流の増加と放出される電子のエネルギー分布の広がりを説明するために，熱平衡から離脱した場合の電界電子放出を理論的に取り扱い，また，Baskinとその協力者[75)]は，電界電子放出電流の飽和現象を理論的に取り扱った。一方，電界電子放出の光敏感性の条件は，Yatsenko[76)]により取り扱われ，磁界が存在する場合の電界電子放出のふるまいは，Blatt[77)]およびKoganとSandomirskiy[78)]とにより理論的に調べられた。

このように，半導体からの電界電子放出過程に関する実験および理論的研究は多く行なわれ，現在，定性的な現象の解明は行なわれているが，今なお，定量的な現象の解明には至っていない。さらに，現在のところ，FEMによる半導体表面の研究としては，Ge表面上へのBa[79)]，Ti[80)]，Au[81),82)]，およびO_2[83)~86)]の吸着とGaAs表面上へのGaとAsの吸着[87)]に関する研究が報告されているにすぎない。

1－3　本研究の目的

以上に述べたように，FIM，AP−FIM，およびFEMの半導体への適用は，金属表面上での研究や，金属材料分野での研究への適用に比べて少なく，これからその本格的な応用が検討されようとしている段階である。現在までに，これらの手段が半導体へ本格的に応用されなかった原因については，二つの理由をあげることができる。

一つは，試料の準備の煩雑さと特性化された清浄表面の形成の困難さである。これらの研究においては，10^{7}～10^{8} V/cm程度の高電界を必要とし，その結果，試料としては10^{-6}～10^{-4} cm程度の非常に小さな曲率半径のチップを持つ必要がある。また，高電界による約10^{10} dyn／cm^2程度の応力がチップ先端に作用するために，用いられる結晶は欠陥の少ない結晶性の優れたものが要求される。一方，これらの表面の清浄化法としての試料の加熱は，表面での吸着ガスの脱離とともに，内部不純物の析出

をひき起こしたり，また，GaAsやGaPのような揮発性の元素を含む化合物半導体においては，一元素の選択的な蒸発をひき起こしたりすることにより，表面近傍での不純物濃度と表面組成に変化を与え，電界電子放出過程に重大な影響を及ぼすことが知られている。また，真空中での電界脱離による表面の清浄化は，電界脱離に必要な電界の大きな応力によりしばしば試料の破壊をひき起こす。

これらの手段の半導体への応用が遅れたもう一つの理由は，半導体からの電界電子放出過程の複雑さとその表面上での電界イオン化および電界蒸発過程に関する理論的および実験的知見の不足である。金属においてはほとんど考慮されなかった電界のしみ込み，表面状態，およびエネルギー帯構造が半導体からの電界電子放出過程において重要な役割を果していることが，既に報告されている。[88] また，電界イオン化過程においても，半導体に対する結像電界が金属に対する結像電界に比べて小さいという報告[15]があり，これらの過程に対しても詳細に検討する必要があることを指摘している。

それ故，本研究の目的の一つは，半導体試料，特にここではⅢ－Ⅴ族化合物半導体であるGaAsとGaPの試料の準備，特性化された清浄表面の形成方法，およびフィールド・エミッターによる半導体表面の研究のための実験手法の確立であり，もう一つの目的は，半導体表面上での電界イオン化および電界蒸発過程と半導体からの電界電子放出過程を明らかにし，FIM，AP－FIM，およびFEMの半導体表面の研究への応用の端緒を開くことである。

第2章　試料の作製と検討
—GaAsとGaPホイスカーの成長とその結晶性

2－1　緒　　言

本章においては，本研究に用いられるフィールド・エミッターの試料の準備として，GaAsとGaPホイスカーの気相からの成長について述べるとともに，成長した結晶の形態と結晶性について明らかにする。

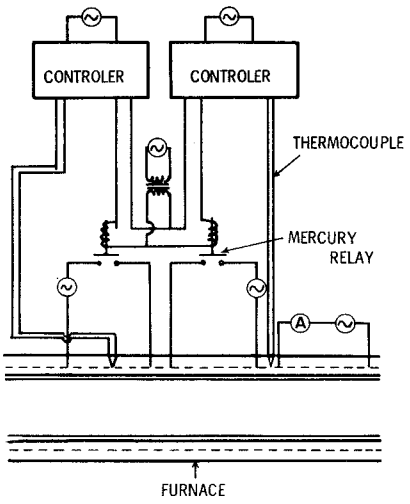
高電界が印加されるフィールド・エミッターの試料としては，転位とか粒界等の欠陥の少ない結晶が望ましい。この点において，結晶の完全性に優れているホイスカーは適している。また，一度の成長で多くの結晶が一方向に選択的に伸びる性質は，曲率半径の小さなチップを必要とするエミッター試料の準備を非常に容易なものとする。これらの理由から，フィールド・エミッターを試料に用いる半導体表面の研究においては，今後，ホイスカーの成長の確立は重要な位置を占めるものと期待される。

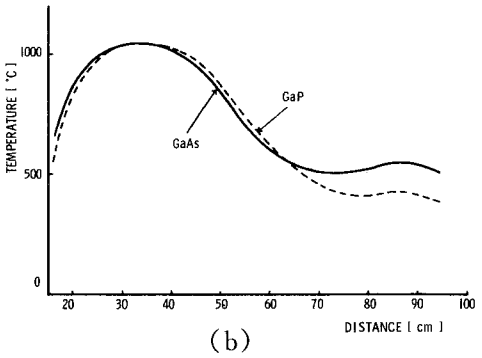
ところで，ホイスカーの研究は，1952年にHerringとGalt[89]によりSnホイスカーが非常に大きな強度をもっていることがみつけられ，この大きな強度が結晶の完全性に起因していることが明らかにされて以来，急速に発展した。ホイスカーには，固相から他の相を経ることなく，直接，成長する真性ホイスカーと蒸着や気相からの析出によって成長するホイスカー等が存在する。それらの成長機構としては，真性ホイスカーに対しては，Frank[90]によるらせん転位機構をはじめとしていくつかの成長機構が提案されており，また，気相から成長するホイスカーに対してもWagnerとその協力者[91]によりVLS（Vapor-Liquid-Solid）機構が提案されている。GaAsとGaPホイスカーの気相からの成長に関する研究は，1961年以後行なわれ[92)~100)]，その成長がVLS機構によっていることがBarnsとEllis[101]により確かめられた。しかし，最近，Schönherr[102)~104)]により，VLS機構に必要な液相が存在しなくてもホイスカーが成長することが観察され，その成長機構の複雑性が指摘された。しかし，成長の際に導入される金属溶媒がこれらの成長過程において重要な役割を果していることは，これまでの多くの実験結果より明らかである。

2－2　ホイスカーの成長方法

気相からのGaAsとGaPホイスカーの成長方法として現在までにいくつかの方法が提案され，実際に用いられている。ここでは，閉管中でのガリウム酸化物の還元反応を利用することにより，これらのホイスカーを成長させた。[97] 図1(a)，(b)および(c)に，それぞれ電気炉の制御系，温度分布，およびGaAsホイスカーの成長に対する反応系が示されている。結晶の成長においては，温度をよい精度で制御する必要がある。ここでは，図1(a)に示されるような制御系により炉の温度変化を最大±0.5％以下に抑えることができた。また，炉の温度分布は，結晶のストイキオメトリーとソース材料の反応温度とを考慮して決定された。反応管としては，長さ550 ㎜，内径15 ㎜の石英管が用いられ，その低温領域には，1.5 ｇのAsあるいはPのV族ソースを置き，高温領域には，1.0 ｇのGaと0.25 ｇのGa_2O_3が付加されたⅢ族ソースが置かれた。この時，B_2O_3は，次の目的のために付加された。

(1)　Ga液相面上での緻密なGaPあるいはGaAsの被覆膜の形成の防止。





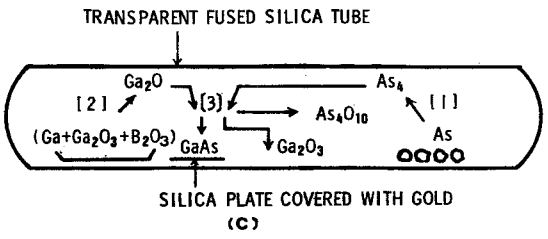


図1　GaAsとGaPホイスカーの成長系，(a)電気炉の制御系，(b)温度分布，(c)GaAsの反応系。

(2) 石英ボートおよび外部雰囲気中から混入した不純物の除去。

(3) Ga と Ga_2O_3 の大きな速度での反応の抑制。

この場合，金属溶媒として金を用い，金を蒸着した石英板がホイスカーの成長領域に配置された。

ところで，ホイスカーの成長に際して，反応系の低温領域〔1〕，高温領域〔2〕，および成長領域〔3〕において，次のような反応が起こっていることが考えられる。

(a) GaAs ホイスカーの成長に対して

$$4As(s) \rightarrow As_4(g) \quad 〔1〕$$

$$4Ga(l) + Ga_2O_3(s) \rightarrow 3Ga_2O(g) \quad 〔2〕$$

$$13Ga_2O(g) + 7As_4(g) \rightarrow 24GaAs(s) + Ga_2O_3(s) + As_4O_{10}(g) \quad 〔3〕$$

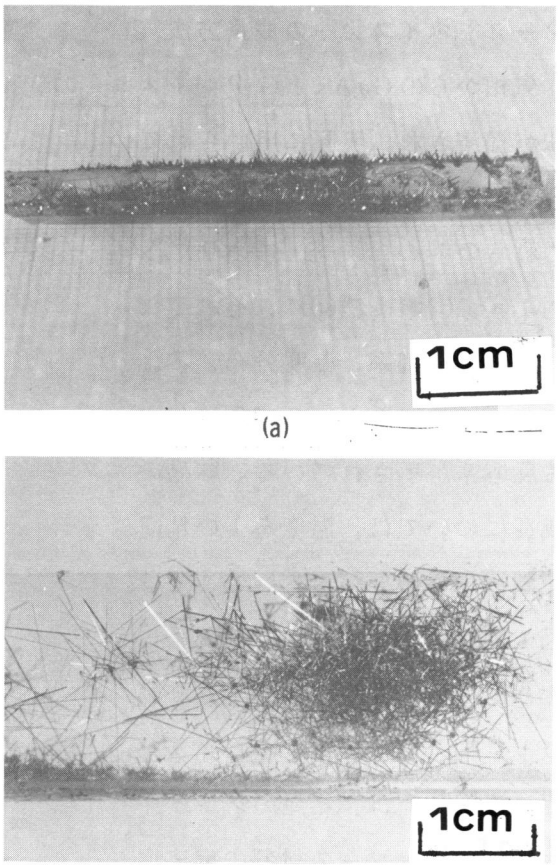


図2 (a)金を蒸着した石英板上で成長したGaAsホイスカー，(b)石英反応管の管壁で成長したGaPホイスカー。

(b) GaPホイスカーの成長に対して

$$4P(s) \rightarrow P_4(g) \quad 〔1〕$$

$$4Ga(l) + Ga_2O_3(s) \rightarrow 3Ga_2O(g) \quad 〔2〕$$

$$13Ga_2O(g) + 7P_4(g) \rightarrow 24GaP(s) + Ga_2O_3(s) + P_4O_{10}(g) \quad 〔3〕$$

以上の反応の結果，約4～5時間の成長の後，900 ℃～1050 ℃の温度領域の反応管の管壁と金を蒸着した石英板上に多くのGaAsあるいはGaPホイスカーが成長した。（図2(a)，(b)）

2－3　ホイスカーの形態観察とその結晶性

2－3－1　形態観察

光学顕微鏡と走査電子顕微鏡による形態観察から，二種類の異なった形態をもつ結晶が成長しているのがみつけられた。それらは，一般に，針状結晶とブレイド結晶（あるいはリボン結晶）と呼ばれているものである。（図3(a), (b)）針状結晶には，その断面が三角形と六角形の二種類が存在し，これらの結晶の成長方向はいずれも〔$\bar{1}1\bar{1}$〕方位であるが[99]，その側面は，三角針状結晶に対しては{112}面により構成されており[97]，六角針状結晶においては{110}面により構成されている。[101] ブレイド結晶においても，単結晶と双晶の二種類が存在し，単結晶ブレイド結晶は，＜100＞方位の成長方向と{110}面の側面とを有し[101]，また，双晶ブレイド結晶は，＜112＞方位の成長方向と{111}面の側面とから形成されており，その双晶面は{111}面である。[93]

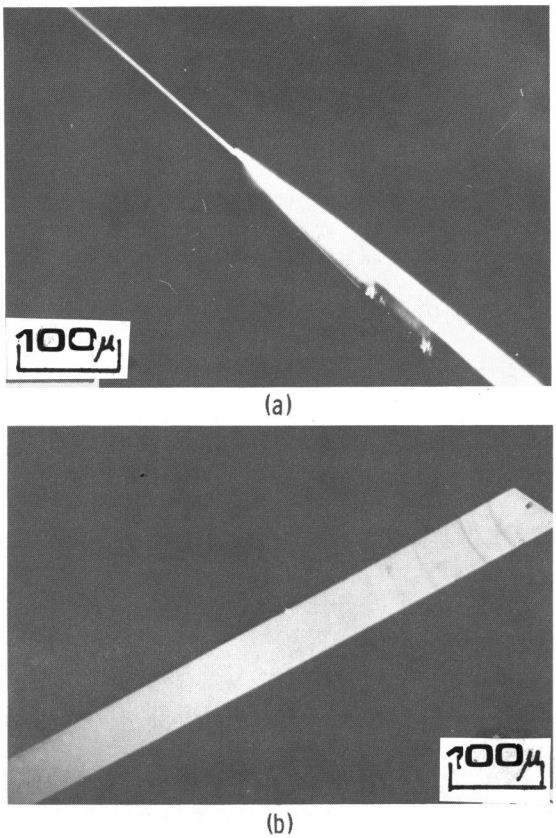


図3　(a)先端に再成長した結晶を有する三角針状結晶，(b)ブレイド結晶。

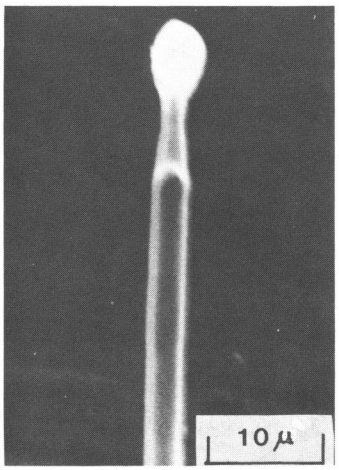


図4　結晶の先端で観察される金ボール。

ここで成長した結晶の大きさは，針状結晶に対しては10×0.4×0.4㎜程度であり，ブレイド結晶に対しては10×0.1×0.01㎜程度であった。これらの結晶のいくつかは，図3(a)に示されるような再成長した結晶をもち，その先端に

は図４に示されるような金ボールが存在するのが確認された。これは，これらの結晶がＶＬＳ機構によって成長した一つの根拠を与えている。しかし，多くの結晶においては観察できるような金ボールは存在せず，特に，GaPホイスカーにおいては，このような金ボールの存在は確認できなかった。しかし．同じ成長条件で金属溶媒を用いない場合と用いた場合において，結晶の成長の仕方は顕著に異なり，金属溶媒の存在がこれらの結晶の成長に重要な役割を果していると考えられ，以前の結果[101),102)]と一致する。

２－３－２　電子線回折

成長した結晶の成長方向を知るためにGaAs の三角針状結晶から再成長した結晶の電子線回折像とその時の明視野像（透過電子線により結像させた電子顕微鏡像）を得た。（図５）この時の回折像は，電子線の透過を許すためにホイスカーのふちの極小領域での制限視野回折法によって得られたものである。この研究のために用いられた　　電子顕微鏡（加速電圧：100ｋＶ）のカメラ定数（13.9㎜×Å）は，TlCl 標準試料回折像から評価され，この結果，図５(a)に示された電子線回折像において，電子の入射点（(000)）から各回折点までの距離を測定することにより面間隔が評価され，図５(c)に示されるような各回折点の面指数づけが行なわれた。一方，明視野像を制限

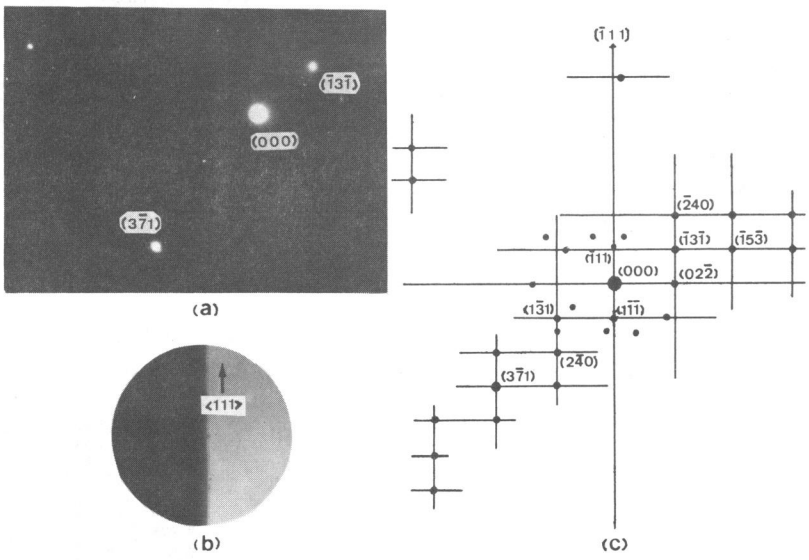


図５　GaAs針状結晶から再成長した結晶の電子線回折，(a)電子線回折像，(b)明視野像，(c)(a)に対する電子線回折パターン。

視野回折像にきりかえるとき，電子顕微鏡の中間レンズの電流値を変化させるので必然的に像の回転が起こる。本研究においては，回折像が明視野像よりも時計方向に50°回転した。それ故，明視野像と回折像の方位を対応させるために明視野像を回折像に対して時計方向に50°回転させる必要があった。こうした一連の操作の結果，再成長した結晶の成長方向が＜111＞であることが確認され，母体結晶と同一方向に成長していることが明らかにされた。そして，この結果は，Wagnerとその協力者[91]によりSiの再成長した結晶に対して得られた結果と一致する。

2－3－3　エッチング特性

成長したGaAsホイスカーを$HF:HNO_3:CH_3COOH$（5：3：3）液で30秒間エッチングすると，その側面上にいくつかのヒロックが形成される。（図6(a)）このようなヒロックは，エッチング時間とともに減少し，ある時間以上のエッチングにより完全に消滅する。また，比較的大きなエッチング速度をもつ$H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$（3：1：1）液によるエッチングは，その初期において側面の中心付近において多くの小穴（ピット）を生じるが，これらの小穴もエッチング時間とともに消滅する。（図6(b)）　一方，GaPは非常に安定であり，一般にGaAsに用いられているエッチング液や室温の$HNO_3:HCl$（1：3）液に対して，そのエッチング速度は小

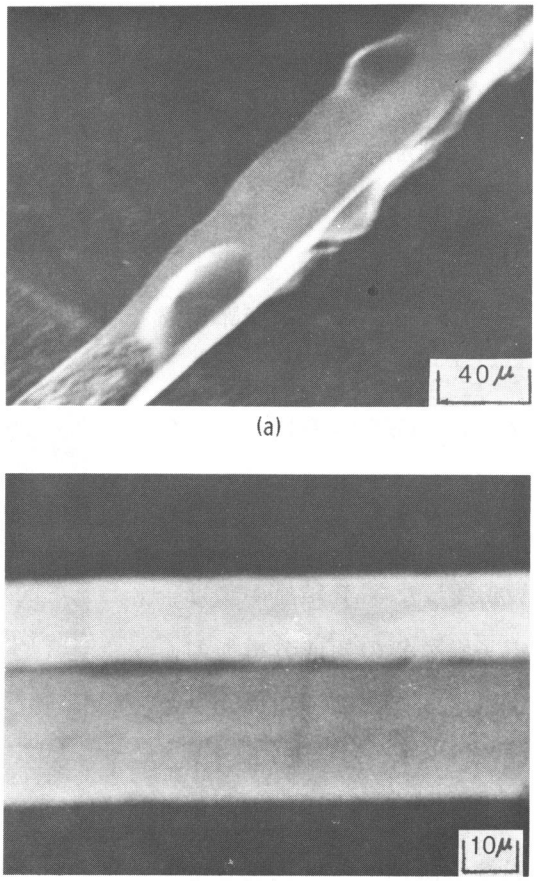


図6　エッチング特性，(a)$HF:HNO_3:CH_3COOH$（5：3：3）液による化学エッチング後のGaAsの結晶表面，(b)$H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$（3：1：1）液による化学エッチング後のGaAsの結晶表面。

さい。しかし，HNO_3：HCl（1：3）の高温液は，大きな速度でGaPをエッチングし，滑らかな側面をもつ尖鋭なエミッターを形成する。この結果から，これらの結晶においては，比較的表面に近い領域では多くの欠陥を含み，結晶性に劣っている傾向があるが，その内部では欠陥が少なく，結晶性に優れていると言える。現在，気相からのホイスカーの成長には二つの異なった段階があることが知られている。[105] それらは，非常に大きな速度での伸長方向への成長とその後のゆっくりとした側面成長である。伸長方向への成長に対してはＶＬＳ機構が提案され，一方，側面成長の成長機構として二次元核形成と表面拡散とが考えられている。ここで得られたエッチング結果は，これらのホイスカーに対する結晶の完全性が，成長の第一段階で形成された結晶においては十分に保証されるが，第二段階で形成された結晶においては十分に保証され得ないことを示している。この原因として，成長速度の小さな側面成長においては不純物の付着による結晶の不完全性の導入が考えられる。

２－３－４　分析電子顕微鏡による組成分析

図７は，GaP結晶に対する分析電子顕微鏡によって得られた組成スペクトルを示している。これから，成長したGaP結晶中には，分析電子顕微鏡の組成分析能力（～0.1重量％）の範囲内において不純物が含まれていないと言える。

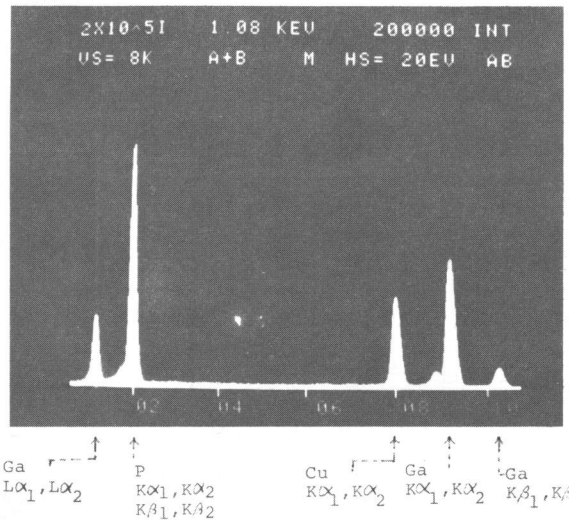


図７　分析電子顕微鏡によるGaPの組成スペクトル。ここで，Cuシグナルは試料保持のための銅メッシュからの寄与である。

２－３－５　電気特性の測定

四端子法による抵抗測定とシャドウ・グラフによる正確な試料の寸法の測定とから試料（三角針状結晶）を三角錐体と仮定して評価されたGaAs の電気抵抗率は，～$4 \times 10^{-3}\Omega \cdot cm$であった。しかし，電気抵抗率は不純物や欠陥のドーピングの程度に依存するた

め，結晶の成長条件の違いにより結晶間に差異が存在することが予想される。一方，成長した結晶の大きさからホール効果の測定が困難であったので，結晶の伝導型とキャリア密度の正確な決定は行なわれなかった。しかし，これらの結晶においては，成長の際にAuとBが不純物として導入されたと考えられるのでp型を示すと推察される。

2－4 結　　言

本章では，GaAsとGaP ホイスカーの成長とその結晶性について述べた。特に，第4章以下の研究において必要と考えられる結晶の特徴を以下に列記する。

(1) 針状結晶は，〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向に成長する。

(2) 結晶は，少なくともその内部においては結晶の完全性に優れている。

(3) 結晶は，成長の際，金属溶媒としてAuを用い，またB_2O_3を添加したので，AuあるいはBを不純物として含み，p型であると推察され，GaAsに対しては～$4\times10^{-3}\Omega\cdot cm$の比較的小さな電気抵抗率をもっている。

また，これらの結晶に対する滑らかな表面をもったフィールド・エミッターの形成のための化学エッチング液として，GaAsに対してはH_2SO_4：H_2O_2：H_2O（3：1：1），GaPに対してはHNO_3：HCl（1：3）の高温液が適していることを見出した。

第3章　半導体に対する電界イオン化，電界蒸発および電界電子放出に関する理論

3－1　緒　　言

半導体表面上での電界イオン化と電界蒸発現象および半導体からの電界電子放出現象においては，金属に比べて自由キャリア密度が小さいため，これらの現象に必要な高電界を表面で完全に遮蔽することができず，外部電界がバルク中にしみ込む。

本章では，電界のしみ込みによるバンドの曲がりと表面近傍での電界分布を評価することにより，電界のしみ込みが半導体に対するこれらの現象にどのような影響を及ぼすかを理論的に考察する。まず，3－2節においては，半導体中への電界のしみ込みと表面状態密度との関係を明らかにし，半導体中への電界のしみ込みの程度と半導体中での電界の分布について調べる。3－3節では，電界のしみ込みが存在する場合の半導体表面上での電界イオン化について検討を行ない，結像電界と電界イオン化電流に関する式を導出する。3－4節では，電界のしみ込みを考慮し，半導体の蒸発電界を与える式を導出するとともに，化合物半導体に対する選択的電界蒸発に関する条件式を導く。3－5節では，半導体の伝導帯と価電子帯からの電界電子放出を取り扱い，いろいろな電子状態からの電界電子放出電流密度を与える式を示すとともに，p型半導体からの電界電子放出過程について考察し，電界電子放出電流の温度と光照射依存性に対する条件式を与える。

3－2　半導体中への電界のしみ込み

半導体表面上での電界イオン化および電界蒸発に対しては，～10^8 V／*cm*程度の正の高電界（スクリーンに対し試料に正の電圧を印加した時の電界を正の電界とする）が必要であり，また，半導体からの電界電子放出に対しても，～10^7 V／*cm*程度の負の高電界が必要である。これらの電界は，半導体中にしみ込むことにより，その表面近傍でのポテンシャル分布，キャリア密度分布，および電界分布に対して大きな影響を及ぼすことが期待される。

電磁気理論による界面での電束密度の界面に垂直な成分の保存則により，半導体表面上での外部電界Fsと内部電界Fとの関係は,次式によって与えられる。

$$F = \frac{1}{\varepsilon_r}\ (\ Fs - 4\pi\rho\ ) \qquad (1)$$

ここで，ρは表面過剰電荷密度であり，ε_rは比誘電率である。(1)式より，局在した表面状態の存在により外部電界がバルク中にしみ込まない条件は，

$$Ns \geqq \frac{1}{4\pi g} Fs = 5\times10^6\, Fs \quad [\ cm^{-2}\ ] \qquad (2)$$

で与えられる。ここで，Nsは表面状態密度であり，最後の関係式は，Fsが〔V/*cm*〕で与えられる場合に対してのみ成立する。その結果，2×10^7～2×10^8V/*cm*の外部電界を完全に遮蔽するためには，表面でのフェルミー準位の近傍に10^{14}～$10^{15}cm^{-2}$の局在した表面状態密度が存在する必要がある。しかし，もし，これだけの表面状態密度がフェルミー準位の近傍に存在しなければ，外部電界は完全に遮蔽されず，バルク中にしみ込む。それ故，次に，半導体中への外部電界のしみ込みに伴う表面近傍での電界分布について調べる。

半導体表面近傍での電界，キャリア密度，およびポテンシャル分布は，現在までに多くの研究者により解析されている。[106)～108)] これらの解析において多くの近似が用いられたが，これらの結果から多くの重要な定性的，あるいは定量的な考察が得られる。SeiwatzとGreen[107)]は，伝導帯および価電子帯の電子と正孔に対する等エネルギー面を球面であると仮定し，ポアソン方程式とフェルミー・ディラックの統計を用いて，表面近傍でのポテンシャルと電界との関係が一般的に次式で与えられることを示した。

$$F(u,u_b) = \pm\frac{kT}{g}\left(\frac{1}{L_D}\right)\left\{\frac{N_D}{n_i}\ln\left[\frac{1+\frac{1}{2}\exp(w_{D.I}-u)}{1+\frac{1}{2}\exp(w_{D.I}-u_b)}\right]\right.$$

$$\left.+\frac{N_A}{n_i}\ln\left[\frac{1+\frac{1}{2}\exp(u-w_{A.I})}{1+\frac{1}{2}\exp(u_b-w_{A.I})}\right]\right\}-\frac{2}{3f_{\frac{1}{2}}(w_{V.I})}$$

$$\times\left[f_{\frac{3}{2}}(w_{V.I}-u_b)-f_{\frac{3}{2}}(w_{V.I}-u)\right]+\frac{2}{3f_{\frac{1}{2}}(w_{I.C})}$$

$$\times\{ f_{\frac{3}{2}}(u - w_{C.I}) - f_{\frac{3}{2}}(u_b - w_{C.I}) \} \} \qquad (3)$$

ここで，

$$u = \frac{q\phi}{kT}\ ,\quad \phi = (E_F - E_I)/q\ ,\quad L_D = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT}{2q^2 n_i} \right)^{\frac{3}{2}}\ ,$$

$$w_{P.Q} = (E_P - E_Q)/kT\ ,\quad f_j(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^j}{1+\exp(x-\eta)}\, dx \qquad (4)$$

である。また，n_i：真性キャリア密度，N_D：ドナー密度，N_A：アクセプタ密度，E_F：フェルミー準位，E_I：禁止帯の中央でのエネルギー準位である。E_PとE_Qは，二つの異なったエネルギー準位を示し，添字Cは伝導帯下端，添字Vは価電子帯上端でのエネルギー準位を，また，添字DとAは，それぞれドナーとアクセプターのエネルギー準位を意味している。また，添字bは，バルク中での値を意味している。

Tsong[109]は，不純物は全てイオン化し，自由キャリアは縮退せずに，その分布としてボルツマン分布が適用でき，(3)式が簡略化される場合に，KingstonとNeustadter[106]により導出された電界とポテンシャルとの関係を与える式

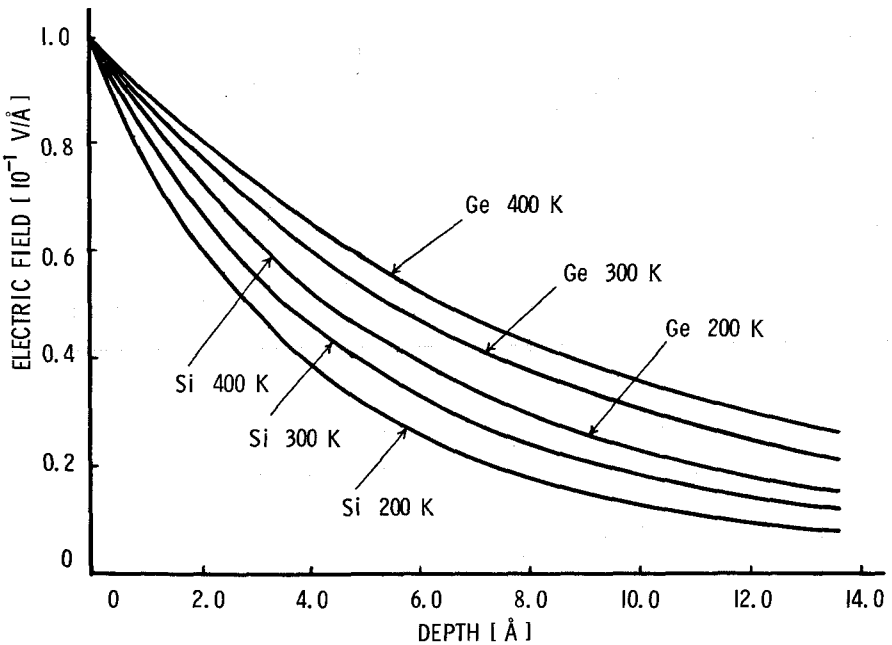


図8　真性GeとSiに対する電界のしみ込みに伴う内部電界の分布。（参考文献109）より引用）

$$F(u, u_b) = \pm\frac{\sqrt{2}\,kT}{q L_D}\left[(u_b - u)\sinh u_b - (\cosh u_b - \cosh u)\right]^{1/2} \quad (5)$$

と，位置xとポテンシャルuとの関係を与える式

$$x = \phi(u, u_b)，但し，\ \phi(u, u_b) = \pm\int_{u_s}^{u}\frac{du_1}{F(u_1, u_b)} \quad (6)$$

とを用いて，表面近傍での電界分布をグラフ的に示した。（図８）ここで，添字sは表面での値を意味している。彼の結果から，次のことが明らかにされた。

(1) 表面上での電界が5×10^7 V／cm以上になると，表面近傍の電界の分布に対するドーピングの影響は小さい。

(2) 10^6～10^7 V／cmの電界範囲では，内部電界は，多くの半導体に対しては表面から10Å程度で表面での電界強度の20%程度までに減少するが，正の電界（電界イオン化および電界蒸発の場合）に対するn型半導体と負の電界（電界電子放出の場合）に対するp型半導体においては表面から200Åでようやく表面での電界強度の20%程度に減少する。

(3) 10^6～10^7 V／cmの電界範囲では，電界のしみ込みによる表面ポテンシャルの大きさは２～３eV程度である。

３－３　電界イオン化

３－２節の考察から明らかなように，半導体表面上での電界イオン化と電界蒸発過程，および半導体からの電界電子放出過程を考察する場合には，電界のしみ込みを考慮した理論を用いる必要がある。金属表面上での電界イオン化と電界蒸発に対する電界のしみ込み効果は，TsongとMüller[110]により議論された。ところで，半導体の場合には，電界のしみ込みとともにその誘電率を考慮すると，電界の印加された状態での半導体表面上での結像ガス中の遷移電子に対するポテンシャル・エネルギーは，次式で与えられる。[6]

$$V(x) = -\frac{q^2}{|x_n - x|} + qF_s x - \frac{q^2}{4(x+\lambda)}\left(\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 1}\right) + \frac{q^2}{x_n + \lambda + x}\left(\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 1}\right) \quad (7)$$

ここで，第一項は，表面からx_nのところに存在する一価のイオンによるクーロン

・ポテンシャルを，第二項は，印加電界によるポテンシャルを表わしている。また，第三項と第四項は，それぞれ電子およびイオンの鏡像ポテンシャルである。ここで，λ は電界のしみ込み長で，バルク中で指数関数的に減少する電界を仮定することにより次式で定義される。

$$F(x)=F_s \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \tag{8}$$

一方，半導体の有効仕事関数 ϕ_e は，電界のしみ込みと表面原子の分極効果とを考慮することにより次式で与えられる。

$$\phi_e=\phi+g\lambda F_s-4\pi g\alpha_s N F_s=\phi+g\lambda_e F_s \tag{9}$$

ここで，α_s は表面原子の分極率，Nは表面原子密度である。また，λ_e は，有効電界しみ込み長として次式で定義される。

$$\lambda_e=\lambda-4\pi\alpha_s N \tag{10}$$

(9)式は，電界のしみ込みと表面原子の分極により有効仕事関数 ϕ_e が無電界での仕事関数 ϕ よりも $gF_s(\lambda-4\pi\alpha_s N)$ だけ増加することを意味している。

電界イオン化に際して，半導体表面上での結像ガス中の遷移電子は，図9に示されるように，電界のしみ込みにより表面近傍で空になった表面状態，価電子帯，および伝導帯のいずれかの状態に入射する。この時，価電子帯に入射した電子は，正孔と再結合し，バルク中において正孔の輸送が起こるであろう。一方，伝導帯中に入射した電子は，そのままバルク中に輸送される。もし，結像ガスから半導体中への電子の遷移が，半導体中での自由キャリアの輸送現象の詳細に依存しないとすると，電子の遷移確率は，WKB近似によって

$$D(x)\simeq \exp\left[-\left(\frac{8m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\int_0^x\{V(x')-E\}^{1/2}\,dx'\right] \tag{11}$$

で与えられる。[6] ここで，Eは電子の全エネルギーである。今，ポテンシャル障壁として，上底 x_a，下底 x_c，高さ $I-\Delta V$ の台形ポテンシャルを仮定しよう。ここで，Iは結像ガスの第一イオン化ポテンシャルであり，また，ΔV はショットキ

・ハンプを示し，次式で与えられる。[111]

$$\Delta V = 2 (g^3 F_s)^{1/2} \tag{12}$$

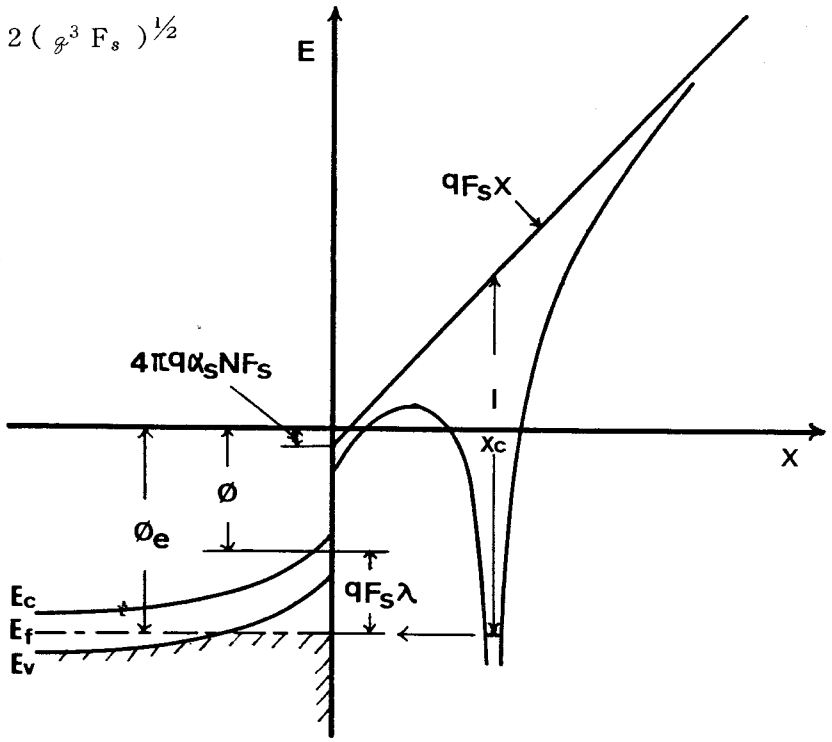


図9　電界イオン化に対するポテンシャル・エネルギー図。EcとEvは，それぞれ伝導帯の下端と価電子帯の上端でのエネルギー準位を示し，また，E_fはフェルミー準位を示している。

x_cは，一般に電界イオン化に対する臨界距離と呼ばれているものであり，ある外部電界F_sの存在の下において結像ガス中の遷移電子のエネルギー準位が半導体表面でのフェルミー準位と一致した時の表面から結像ガスの中心までの距離を示し，次式で与えられる。[6]

$$g F_s (x_c + \lambda_e) = I - \phi - \frac{g^2}{4 (x_c + \lambda)} \left(\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 1} \right) + \frac{1}{2} (\alpha_a - \alpha_i) F_s^2 \simeq I - \phi \tag{13}$$

ここで，α_aとα_iは，それぞれ結像ガスの原子（あるいは分子）とイオンの分極率である。この時，臨界距離における電子の遷移確率は(11)式から

$$D (x_c) \simeq \exp \left[-\frac{4}{3} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \{ I - 2 (g^3 F_s)^{1/2} \}^{1/2} (x_c + \frac{1}{2} x_a) \right] \tag{14}$$

で与えられる。一方，結像するための外部電界（結像電界と呼ぶ）F_sは，(13)式から

$$F_s \simeq \frac{I-\phi}{g(x_c+\lambda_e)} \tag{15}$$

で与えられる。もし，最良結像電界での臨界距離が電界のしみ込みの程度に依存しないならば，(15)式は，次のように書き換えられる。

$$F_s(Y) \simeq F_{so}\left(\frac{1}{1+Y}\right) \quad \text{但し，} Y=\frac{\lambda_e}{x_c} \tag{16}$$

ここで，F_{so}は，$\lambda_e = 0$の時の最良結像電界を表わし，次式によって与えられる。

$$F_{so} = \frac{I-\phi}{g x_c} \tag{17}$$

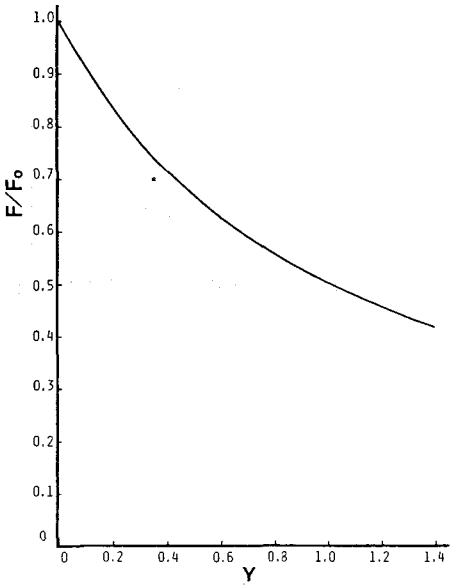


図10　結像電界と有効電界しみ込み長との関係。

図10は，結像電界と有効電界しみ込み長との関係を示している。この時，縦軸はF_s/F_{so}で表示され，横軸はYで表示されている。図10からわかるように，電界のしみ込みとともに結像電界が小さくなる。また，この結果は，結像電界を測定することにより，有効電界しみ込み長を実験的に評価できることを示唆している。

次に，半導体表面上での電界イオン化に伴うイオン電流を与える式を導出しよう。既に，金属表面上での電界イオン化においては，印加電界の大きさによって二つの異なった状況が存在することが明らかにされている。[112)〜115)] 一つは，小さな電界範囲におけるイオン電流が主として結像ガス中の電子の遷移確率に依存している場合であり，もう一つは，大きな電界範囲におけるイオン電流が主として単位時間当たりに表面に到達する結像ガス密度に依存している場合である。しかし，第4章で明らかにされるように半導体の結像領域でのイオン電流は，前者にのみ属する。それ故，ここでは，イオン電流が結像ガス中の電子の遷移確率に依存する場合のみを考察する。この場合，半径r_tの半球状チップ表面上でのイオン電流は，Gomer [4)]によって，次式によって与えられた。

$$J \simeq 2\pi r_t^2 n_g g \nu \left(\frac{T_g}{T_t}\right)^{1/2} D(x_c) \exp\left(\frac{\alpha_a F_s^2}{2kT}\right) \cdot \Delta x \qquad (18)$$

ここで，n_g はチップから遠く離れた点での結像ガス密度，ν は遷移電子が単位時間当たりにポテンシャル障壁に衝突する回数，T_g と T_t はそれぞれチップから遠く離れた点とチップ表面上での結像ガスの温度，T は $T_t \leq T \leq T_g$ を満足する温度である。また，(18)においては，結像ガスの多くが臨界距離近傍で電界イオン化するので，遷移確率として，高さ $D(x_c)$，幅 Δx のデルタ関数によって表示されている。(18)式に(14)式と(15)式とを代入すると

$$J \simeq 2\pi r_t^2 n_g g \nu \Delta x \left(\frac{T_g}{T_t}\right)^{1/2} \exp\left[\frac{4}{3}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\{I-2(g^3F_s)^{1/2}\}^{1/2}\left(\lambda_e-\frac{1}{2}x_a\right)\right]$$

$$\times \exp\left[-\frac{4}{3}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\{I-2(g^3F_s)^{1/2}\}^{1/2}\left(\frac{I-\phi}{gF_s}+\frac{\alpha_a F_s^2}{2kT}\right)\right] \qquad (19)$$

となる。1×10^8 V／cm 程度の電界強度においては，電界の変化による $(I-2(g^3F_s)^{1/2})^{1/2}$ の変化は小さいので，一定とみなすことができる。また，この電界強度においては，

$$\frac{4}{3}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\{I-2(g^3F_s)^{1/2}\}^{1/2} \times \frac{(I-\phi)}{gF_s} \gg \frac{\alpha_a F_s^2}{2kT} \qquad (20)$$

の関係が満足されるので，(19)式のイオン電流と電界との関係は，次のような簡単な式によって与えられる。

$$J \simeq a_i \exp\left[-\frac{b_i}{F_s}\right] \qquad (21)$$

ここで

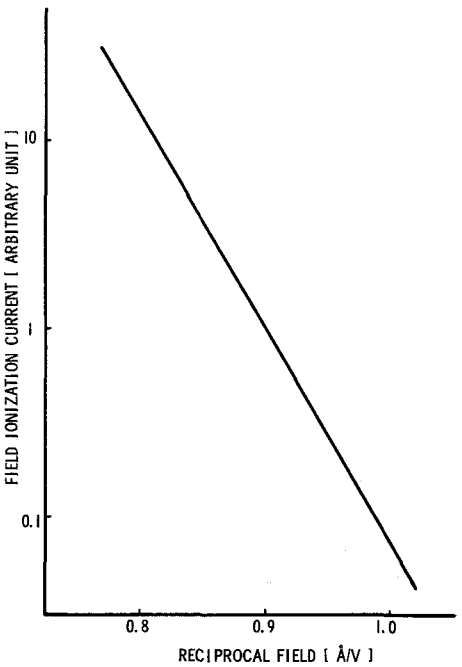


図11　半導体における水素イオン電流対電界特性。

$$a_i \simeq 2\pi r_t^2 n_g g \nu \Delta x \left(\frac{T_g}{T_t}\right)^{1/2} \exp\left[\frac{4}{3}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\left\{1-2\left(g^3 F_s\right)^{1/2}\right\}^{1/2}\left(\lambda_e-\frac{1}{2}x_a\right)\right]$$

$$b_i \simeq \frac{4}{3}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\left\{1-2\left(g^3 F_s\right)^{1/2}\right\}^{1/2}\frac{(1-\phi)}{g} \qquad (22)$$

である。図11は，この時のイオン電流と電界との関係を図示したものである。この時，半導体の仕事関数として4.8 eVが用いられた。(21)式と図11とから明らかなように，イオン電流の対数は，電界の逆数に比例し，その勾配は$-b_i$で与えられる。

3－4　電界蒸発

現在までに提案された電界蒸発モデルとしては，鏡像力モデルと電荷交換モデルの二つがある。[9] しかし，電界のしみ込みが大きい場合には，ショットキー・ハンプがバルク中に存在するため，鏡像力モデルは用いられなくなる。それ故，ここでは電荷交換モデルを用いる。電荷交換モデルは，中性原子のポテンシャル曲線とイオンのポテンシャル曲線との交点で表面原子がイオン化するというものであり，そのエネルギー図が図12に示されている。図中の縦の太い実線，細い実線および破線は，それぞれ表面，鏡像面および表面第二層を示している。$U_a(F_s, x)$と$U_i(F_s, x)$は，それぞれ原子とイオンのポテンシャルエネルギーであり，これらのエネルギーは位置x_cにおいて等しくなる。この時，表面原子がn価のイオンとして電界蒸発する場合の電界蒸発のための活性化エネルギーQ_nは，次式で与えられる。[9]

$$Q_n = U_a(F_s, x_c) - U_a(F_s, r_c)$$

$$= \Delta + \sum_n I_n - n\phi - n g F_s (x_c+\lambda_e) - \frac{n^2 g^2}{4(x_c+\lambda)}\left(\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+1}\right) + \frac{1}{2}(\alpha_a-\alpha_i)F_s^2$$

$$-\Delta E - \Gamma + V_r \qquad (23)$$

ここで，Δは蒸発エネルギーであり，$\sum_n I_n$は全イオン化ポテンシャルである。第

四項は，電界のしみ込み効果を考慮した場合の電界によるポテンシャル・エネルギーである。第五項は，鏡像力ポテンシャルで，x_cは表面からイオン化が起こる点までの距離である。第六項は，分極エネルギーの寄与で，α_aとα_iはそれぞれ表面原子とそのイオンの分極率である。また，ΔEとΓは，それぞれ遷移電子のエネルギー準位のシフトとその広がりの半値幅であり，V_rは，他の表面原子による斥力ポテンシャルである。

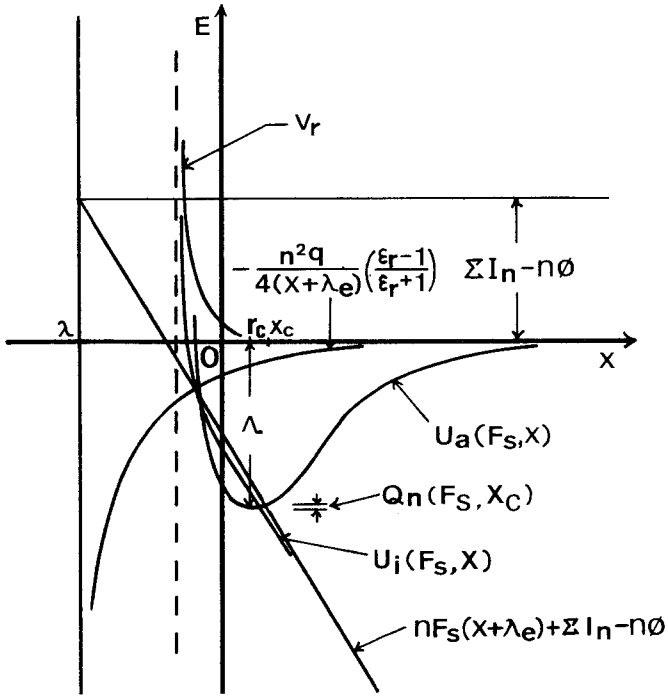


図12　電荷交換モデルに基づいた電界蒸発に対する原子とイオンのポテンシャル・エネルギー図。

もし，イオン化が0°Kで起こり，量子力学的トンネル効果が無視できるとすると，表面原子（あるいは分子）は$Q_n=0$で表面での原子の位置r_cにおいて電界蒸発することになる。$1\sim2\times10^8$V/cmの電界範囲では，分極エネルギーによる寄与は小さく無視できるので，蒸発電界は次式で与えられる。

$$F_s \simeq \frac{1}{ng(r_c+\lambda_e)}\left\{\Lambda+\sum_n I_n - n\phi - \frac{n^2q^2}{4(r_c+\lambda)}\left(\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+1}\right) - \Delta E - \Gamma + V_r\right\} \qquad (24)$$

(24)式において，括弧中の第四項以下のエネルギーは，第四項までのエネルギーの

大きさに比べて小さいので無視し，Ge，Si，GaAsおよびGaPの構成元素の蒸発電界を有効電界しみ込み長の関数としてプロットしたものが図13と図14である。これらの図から明らかなように，全ての元素の蒸発電界は電界のしみ込みとともに減少する。また，この結果は，蒸発電界を測定することによっても有効電界しみ込み長を実験的に評価できることを示唆している。

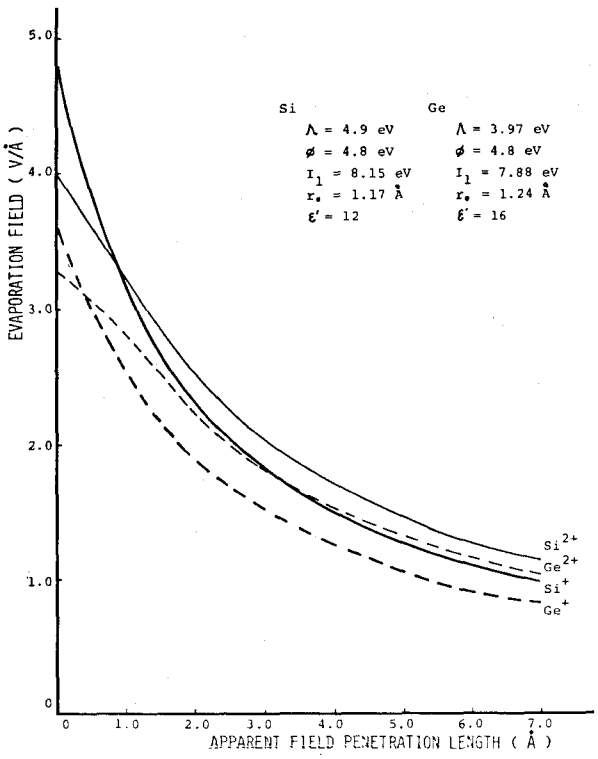


図13　SiとGeの蒸発電界と有効電界しみ込み長との関係。

次に，化合物半導体の選択的な電界蒸発について考察しよう。上述したように，表面原子あるいは分子がイオン化する位置において遷移電子と表面との相互作用が小さい場合（鏡像力ポテンシャルは，電界のしみ込みが大きければ無視できる）には，㉔式は次のように書き換えられる。

$$F_s(Q_{no}) \simeq \frac{1}{n\varphi(r_c+\lambda_e)}\,Q_{no} \qquad \text{但し，} Q_{no}=\Lambda+\sum_n I_n-n\phi \qquad (25)$$

ここで，Q_{no}は表面原子をn価のイオンとして取り去るために必要な活性化エネルギーである。今，半導体の構成元素をA，B，C……とし，それらに対する活性化エネルギーを$Q_{no}(A)$，$Q_{no}(B)$，$Q_{no}(C)$……とする。その時，全ての構成元素が同じ価数nでイオン化し，$r_c(A)+\lambda_e \simeq r_c(B)+\lambda_e \simeq r_c(C)+\lambda_e \simeq$……が満足されるならば，㉕式から

$$Q_{no}(A)\geq Q_{no}(B)\geq Q_{no}(C)\geq\cdots\cdots \quad \text{ならば} F_s(A)\geq F_s(B)\geq F_s(C)\geq\cdots\cdots \qquad (26)$$

が成立する。ここで，$F_s(N)$は，構成元素Nの蒸発電界である。Q_{no}中の仕事関

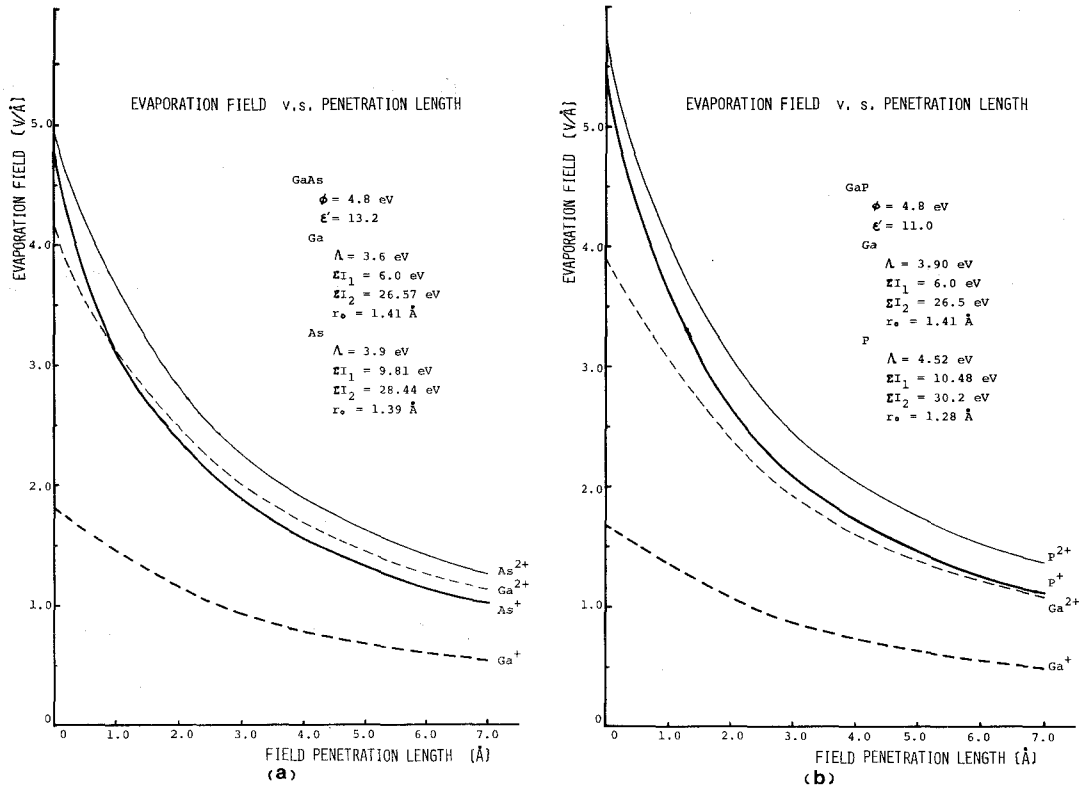


図14　GaAsとGaPの構成元素の蒸発電界と有効電界しみ込み長との関係。(a)GaAs　(b)GaP

数ϕは，材料そのものによって決まるので，㉖式の関係は次のように簡略化される。

$$(\Lambda+\sum_n I_n)_A \geq (\Lambda+\sum_n I_n)_B \geq (\Lambda+\sum_n I_n)_C \geq \cdots \text{ならば} F_s(A) \geq F_s(B) \geq F_s(C) \geq \cdots \quad (27)$$

㉗式は，㉔式から㉕式に移る時に行なった仮定と㉖式を得る時に行なった仮定が満足される全ての化合物半導体の構成元素に対して成立し，逆もまた真である。即ち，

$$F_s(A) \geq F_s(B) \geq F_s(C) \cdots \text{ならば} (\Lambda+\sum_n I_n)_A \geq (\Lambda+\sum_n I_n)_B \geq (\Lambda+\sum_n I_n)_C \geq \cdots \quad (28)$$

が成立する。特に，二元系化合物半導体の場合には，異種原子同士は部分的には共有結合によって，また，部分的にはイオン結合によって結合されているので，二つの構成元素間のボンド・エネルギーは理想的には等しく，その結果，これら

の蒸発エネルギーはほとんど等しいと考えることができる。この時，(27)式の関係は，さらに次のように簡略化される。

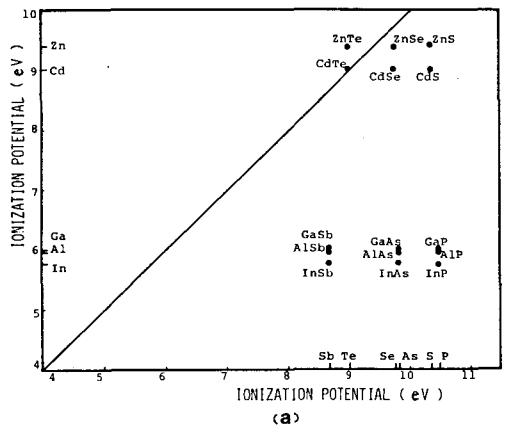
$$(\sum_n I_n)_A \geq (\sum_n I_n)_B \quad \text{ならば} \quad F_s(A) \geq F_s(B) \tag{29}$$

この結果，二元系化合物半導体において，構成元素が同じ価数のイオンとして電界蒸発する場合には，それらの全イオン化ポテンシャルの比較により，選択的な電界蒸発の可能性と程度を考察することができる。(25)式から，二つの構成元素の蒸発電界の相違は，次式で与えられる。

$$\Delta F_s(A,B) = \frac{1}{g\,n(r_c+\lambda_e)}\ \Delta \sum_n I_n(A,B)$$

$$\text{但し，}\ \Delta F_s(A,B) = F_s(A) - F_s(B),\ \Delta \sum_n I_n(A,B) = (\sum_n I_n)_A - (\sum_n I_n)_B \tag{30}$$

図15(a)と(b)は，構成元素が一価のイオンとして電界蒸発する場合の二元系化合物半導体の選択的な電界蒸発の可能性と程度を図示したものである。図15(a)中の実線は，この直線上において二つの構成元素のイオン化ポテンシャルが等しいことを示している。それ故，この直線に近い半導体に対しては，顕著な選択的電界蒸



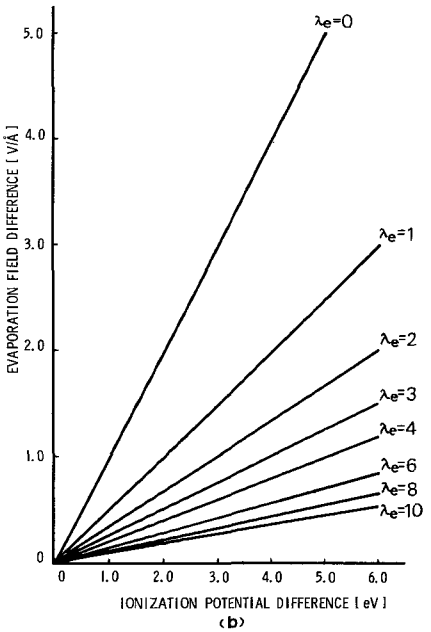


図15　二元系化合物半導体の選択的電界蒸発の可能性，(a)二元系化合物半導体の構成元素の第一イオン化ポテンシャル・エネルギー図。(b)二元系化合物半導体の構成元素の有効電界しみ込み長をパラメーターとした時のイオン化ポテンシャル・エネルギー差と蒸発電界強度差との関係。この時，構成元素は同じ価数のイオンとして電界蒸発することが仮定されている。

発が起らず，直線から離れる半導体程選択的な電界蒸発が顕著に起こることが期待される。

3－5　電界電子放出

今日までに，金属からの電界電子放出に関する一般的な機構に対しては十分な理解が得られており，その電界電子放出電流がFowler－Nordheimの関係を満足することもよく知られている。ところが，半導体からの電界電子放出の多くの場合には，伝導帯中での電子密度が小さいため金属からの電界電子放出と本質的な差異が存在する。即ち，半導体からの電界電子放出においては，伝導帯からの電界電子放出と同時に価電子帯からの電界電子放出が起こり得る可能性が存在するとともに，電界のしみ込みによりいろいろなバルク効果の影響を受ける。

ここでは，まず，半導体中でのバルク効果を無視し，また，エネルギー帯構造として波数ベクトルk＝0においてエネルギーの極値が存在し，且つ，等エネルギー面が球面であるような場合を考える。この場合のいろいろな電子状態からの

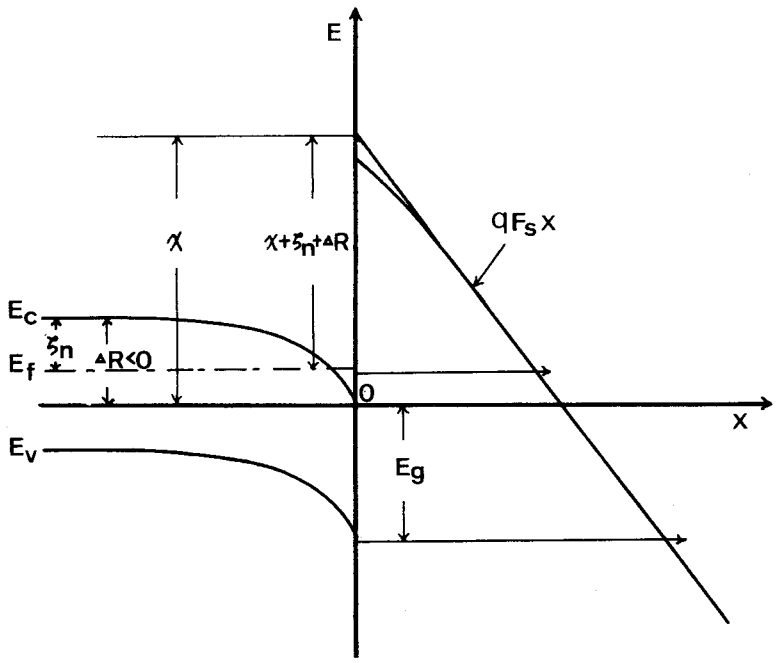


図16　電界電子放出に対するポテンシャル・エネルギー図。χ：電子親和力，ΔR：電界のしみ込みに伴うエネルギー帯の曲がり，ζn：バルク中での伝導帯の下端から測定したフェルミー準位の位置，Eg：禁止帯幅。

電界電子放出電流密度は，Stratton[71]により導出され，次式で与えられる。

(1) 縮退していない伝導帯からの電界電子放出（$\zeta_n + \Delta R \gg kT$）

$$J_1 \simeq \frac{4\pi m_g kT}{h^3 c_{co}} \frac{c_{co} kT \gamma_c}{(F_s - c_{co} kT)\{F_s - c_{co} kT(1-\gamma_c)\}} F_s^2 e^{-b_{co}/F_s - (\zeta_n + \Delta R)/kT} \quad (31)$$

(2) 縮退している伝導帯からの電界電子放出（$\zeta_n + \Delta R < 0$）

$$J_2 \simeq \frac{4\pi m_g}{h^3 c_{c1}^2} F_s^2 e^{-b_{c1}/F_s} \quad (32)$$

(3) 縮退していない価電子帯からの電界電子放出（$\zeta_p = E_g - (\zeta_n + \Delta R) \gg kT$）

$$J_3 \simeq \frac{4\pi m_g}{h^3 c_{vo}^2} \cdot \frac{\gamma_v}{1+\gamma_v} F_s^2 e^{-b_{vo}/F_s} \quad (33)$$

(4) 縮退している価電子帯からの電界電子放出（$\zeta_p < 0$）

$$J_4 \simeq \frac{4\pi m_g}{h^3 c_{v1}^2} F_s^2 e^{-b_{v1}/F_s} \quad (34)$$

ここで，

$$b_{ij} = \frac{4\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{m^{1/2}}{g\hbar} (\chi - \Phi_{ij})^{3/2} v(u) \quad (35)$$

$$c_{ij} = 2\sqrt{2} \frac{m^{1/2}}{g\hbar} (\chi - \Phi_{ij})^{1/2} t(u) \quad (36)$$

$$t(u) = v(u) - \frac{2}{3} u \cdot \frac{\partial v(u)}{\partial u} \quad (37)$$

$$u = \frac{2(g^3 F_s)^{1/2}}{\chi - \Phi_{ij}} \cdot \left(\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 1}\right)^{1/2} \quad (38)$$

で与えられ，v(u)とt(u)に対する各数値は表1で与えられている。ここで$\Phi_{co}=0$，$\Phi_{c1} = -(\zeta_n + \Delta R)$，$\Phi_{vo} = -E_g$，$\Phi_{v1} = -E_g + \zeta_p$である。また，添字cと添字vは，それぞれ伝導帯と価電子帯からの電界電子放出を意味し，γ_cとγ_vはそれぞれ伝導帯と価電子帯での電子の相対有効質量（有効質量と自由電子の質量との比の値）を表わしている。また，他のパラメータは，

u	v(u)	t(u)
0	1.0000	1.0000
0.05	0.9948	1.0011
0.10	0.9848	1.0036
0.15	0.9622	1.0070
0.20	0.9370	1.0111
0.25	0.9068	1.0157
0.30	0.8718	1.0207
0.35	0.8323	1.0261
0.40	0.7888	1.0319
0.45	0.7414	1.0378
0.50	0.6900	1.0439
0.55	0.6351	1.0502
0.60	0.5768	1.0565
0.65	0.5152	1.0631
0.70	0.4504	1.0697
0.75	0.3825	1.0765
0.80	0.3117	1.0832
0.85	0.2379	1.0900
0.90	0.1613	1.0970
0.95	0.0820	1.1037
1.00	0.0000	1.1107

表1　関数v(u)とt(u)に対する計算値

その符号とともに図16に示されている。(31)，(32)，(33)，(34)式と(35)，(36)式とから明らかなように，この場合には，半導体の各電子状態からの電界電子放出電流密度の対数は電界に逆比例する。これは，一般に金属からの電界電子放出電流密度に対して満足されているFowler－Nordheimの関係[116]である。それ故，Fowler－Nordheimプロット（logJ対1／F_s曲線）は直線となり，その時の勾配は$-b_{ij}$で与えられる。また，(35)式から明らかなように，この時の勾配の大きさは，状態(1)から状態(4)にいくに従い増加する。この時，各状態間のF－Nプロットの勾配の比は，次式で与えられる。

$$B_{mn,ij}=\frac{b_{mn}}{b_{ij}}=\left(\frac{\chi-\Phi_{mn}}{\chi-\Phi_{ij}}\right)^{\frac{3}{2}} \qquad \text{但し，} \quad \begin{matrix} m,i & : c^{or}\,v \\ n,j & : 0^{or}\,1 \end{matrix} \tag{39}$$

一方，(31)，(32)，(33)，(34)式から縮退していない伝導帯からの電界電子放出電流密度の対数は，温度に逆比例するが，その他の状態からの電界電子放出電流密度は温度に依存しないことがわかる。それ故，半導体からの電界電子放出電流の温度依存性を調べることにより，縮退していない伝導帯からの電界電子放出を他の状態からの電界電子放出から区別することができる。

ところで，p型半導体の場合に電界がバルク内部にしみ込むと表面近傍にn型反転層が，また，その内部に荷電キャリアの空乏領域が形成されることはよく知られている。この空乏領域でのキャリアの発生や大きな内部電界による電子の増倍作用のようなバルク効果が，電界電子放出過程に著しく影響を与える。このp型半導体からの電界電子放出過程は，Yatsenko[76]により取り扱われた。彼は，伝導帯と表面状態内での電子の供給率と寿命を考慮し，各状態での電子密度に対する平衡方程式を解くことにより，p型半導体からの電界電子放出電流密度の光敏感性の条件とその時の電界電子放出電流密度を求めた。この時，彼は，電界電子放出過程に対して禁止帯中に存在する表面状態からの寄与を考慮し，一方，電界が印加されていない時，伝導帯と表面状態には電子が存在しないと仮定した。この仮定は，禁止帯幅が大きなp型半導体に対しては近似的に成立する。また，外部電界Fsを印加した時，禁止帯中での表面状態密度Nsのうちn_sだけが電子によって占有され，伝導帯にもn_cの過剰電子密度が発生するとした。この時，空乏領域にお

いてアクセプターが完全にイオン化されていると仮定すると，空乏領域での電界は次式で与えられる。

$$F(x)=\frac{F_s}{\varepsilon_r}-\nu(n_s+n_c)-\nu Na\,x \qquad \text{但し，} \nu=\frac{4\pi g}{\varepsilon_r} \tag{40}$$

ここで，xは表面からの距離である。電界電子放出に際して，反転層中の伝導電子の寿命をτ_{ec}，表面状態にトラップされる時間をτ_{cs}，価電子帯から表面状態へのトンネル効果による電子の供給率をτ_{vs}，さらに電界電子放出による表面状態中の電子の寿命をτ_{es}とすると，τ_{ec}，τ_{vs}，τ_{es}は，一般的に次式のように表わされる。

$$\frac{1}{\tau_{ec}}=\nu_1\exp(-b_1/F_s) \tag{41}$$

$$\frac{1}{\tau_{vs}}=\nu_2\exp(-b_2/F) \tag{42}$$

$$\frac{1}{\tau_{es}}=\nu_3\exp(-b_3/F_s) \tag{43}$$

ここで，ν_iは各状態でのポテンシャル障壁に対する電子の衝突周波数で，Fは局在した表面状態のエネルギー準位と価電子帯の頂上でのエネルギー準位とが一致する点での内部電界である。また，b_1, b_2, b_3は(35)式によって与えられるような電界に依存しない定数である。この時，反転層中での伝導電子密度n_cと表面状態中での電子密度n_sに対して，次の二つの平衡方程式が与えられる。

$$\frac{dn_c}{dt}=\left[gd+\frac{1}{g}(j_d-j_r)\right]\cdot M-\frac{n_c}{\tau_{es}}-\frac{n_c}{\tau_{cs}}=0 \tag{44}$$

$$\frac{dn_s}{dt}=\frac{n_c}{\tau_{cs}}+\frac{N_s-n_s}{\tau_{vs}}-\frac{n_s}{\tau_{es}}=0 \tag{45}$$

ここで，

$$g=g_T+g_L+g_F \tag{46}$$

$$M=\left[1-\frac{1}{\nu N_a}\int_0^{F_s/\varepsilon_r-\nu(n_s+n_c)}\alpha(F)\,dF\right]^{-1},\ \text{但し，}\ \alpha(F)=\alpha_\infty e^{-\frac{A_1}{F}-\frac{A_2}{F^2}} \tag{47}$$

で与えられ，g_T, g_L, g_Fは，それぞれ空乏領域における熱，光，および電界によ

る電子の発生率を，また，Mはなだれ降伏による電子の増倍率を表している。j_d と j_r は，それぞれ拡散電流密度と再結合電流密度である。今，$gd \gg j_d - j_r$ および $\tau_{cs} \to \infty$ であると仮定し，$\tau_g = \frac{N_a}{gM}$ とおくと，(40)，(44)，(45)式を用いて電界電子放出電流密度 J と空乏領域での最大内部電界 F_m は次式によって与えられる。

$$J = J_c + J_s = g\left(\frac{n_c}{\tau_{ec}} + \frac{n_s}{\tau_{es}}\right)$$

$$= g\left\{\frac{\frac{F_s}{\nu\varepsilon_r} - \frac{\tau_{es}}{\tau_{es}+\tau_{vs}} N_s}{\tau_g + \tau_{ec}} + \frac{1}{\tau_{es}+\tau_{vs}} N_s\right\} \tag{48}$$

$$F_m = \frac{\frac{F_s}{\varepsilon_r} - \frac{\nu\tau_{es}}{\tau_{es}+\tau_{vs}} N_s}{1 + \tau_{ec}/\tau_g} \tag{49}$$

ここで，J_c と J_s は，それぞれ伝導帯および表面状態からの電界電子放出電流密度である。次に，J と F_m のふるまいをより明らかにするために，(48)，(49)式をいくつかの電界領域に分けて記述しよう。

〔I〕 外部電界が小さく，$\tau_g \ll \tau_{ec}$，M＝1が満足される電界領域

$$J \simeq g\left\{\left(\frac{F_s}{\nu\varepsilon_r} - \frac{\tau_{es}}{\tau_{es}+\tau_{vs}} N_s\right) \cdot \frac{1}{\tau_{ec}} + \frac{1}{\tau_{es}+\tau_{vs}} N_s\right\} \tag{50}$$

$$F_m \simeq 0 \tag{51}$$

(a) $\tau_{es} \gg \tau_{vs}$ の時

$$J \simeq g\left\{\nu_1\left(\frac{F_s}{\nu\varepsilon_r} - N_s\right) \cdot e^{-b_1/F_s} + \nu_3 N_s e^{-b_3/F_s}\right\} \tag{52}$$

この状態では，表面状態はいつも価電子帯からトンネルしてきた電子によって占有されている。そして，(52)式の第一項は，伝導帯からの電界電子放出電流を，また，第二項は表面状態からの電界電子放出電流を示している。

(b) $\tau_{es} \ll \tau_{vs} \simeq \infty$ の時

$$J \simeq \frac{g\nu_1}{\nu\varepsilon_r} F_s e^{-b_1/F_s} \tag{53}$$

この状態では，価電子帯からの表面状態への電子の遷移は起こらず，表面状態にはほとんど電子が存在しないため電界電子放出電流は伝導帯からの寄与だけとなる。

〔Ⅱ〕 電界の増加によって $\tau_g \gg \tau_{ec}$，M＝1 が満足される電界領域

$$J \simeq g\{(\frac{F_s}{\nu\varepsilon_r} - \frac{\tau_{es}}{\tau_{es}+\tau_{vs}} N_s)\cdot\frac{1}{\tau_g} + \frac{1}{\tau_{es}+\tau_{vs}} N_s\} \tag{54}$$

$$F_m \simeq \frac{F_s}{\varepsilon_r} - \frac{\nu\tau_{es}}{\tau_{es}+\tau_{vs}} N_s < F_{av} \tag{55}$$

ここで，F_{av} はなだれ降伏を引き起こすに必要な電界強度であり，$10^5 \sim 10^6$ V/*cm*程度である。

(a) $\tau_{es} \gg \tau_{vs}$ の時

$$J \simeq g\{\frac{g}{N_a}(\frac{F_s}{\nu\varepsilon_r} - N_s) + \nu_3 N_s e^{-b_3/F_s}\} \tag{56}$$

$$F_m \simeq \frac{F_s}{\varepsilon_r} - \nu N_s < F_{av} \tag{57}$$

この状態では，伝導電子は縮退しておらず，伝導帯からの電界電子放出電流は空乏領域での電子の発生に依存する。一方，表面状態はいつも価電子帯からの電子によって占有されている。

(b) $\tau_{es} \ll \tau_{vs} \simeq \infty$ の時

$$J \simeq \frac{gg}{\nu\varepsilon_r N_a} F_s \tag{58}$$

$$F_m \simeq \frac{F_s}{\varepsilon_r} < F_{av} \tag{59}$$

この状態では，表面過剰電荷密度は小さく，外部電界はほとんど遮蔽されずに内部までしみ込む。この時，電界電子放出電流は伝導帯からの寄与のみになり，空乏領域でのキャリアの発生率と外部電界に比例する。

〔Ⅲ〕　なだれ降伏が起こり，$\tau_g \ll \tau_{ec}$，M＞1が満足される高電界領域

$$J \simeq g\{(\frac{F_s}{\nu \varepsilon_r} - \frac{\tau_{es}}{\tau_{es}+\tau_{vs}} N_s) \cdot \frac{1}{\tau_{ec}} + \frac{1}{\tau_{es}+\tau_{vs}} N_s\} \tag{60}$$

$$F_m \simeq 0 \tag{61}$$

これらの式は，(50)式と(51)式に全く等しい。それ故，領域〔Ⅲ〕での電界電子放出電流は領域〔Ⅰ〕での電界電子放出電流と同様な傾向を与える。しかし一度なだれ降伏が起こると，内部電界F_mは，なだれ降伏に必要な電界F_{av}よりも小さくなるため，なだれ降伏は起こらなくなる。なだれ降伏が起こらなくなると，F_mは再びF_{av}よりも大きくなりなだれ降伏をひき起こす。この結果，この領域での電流は振動することが期待される。

上の結果から，伝導帯からの電界電子放出電流に比べて表面状態からの電界電子放出電流が小さく，無視できる時には，p型半導体からの電界電子放出電流対電圧特性は，図17に示すような特性を示すと考えられる。図中の(1)，(2)，(3)，(4)は，それぞれ領域〔Ⅰ〕，〔Ⅱ〕，〔Ⅲ〕および領域〔Ⅱ〕から〔Ⅲ〕への過渡領域に対応する。しかし，ここでは価電子帯からの電界電子放出電流の寄与を無視したが，それらは(33)式あるいは(34)式で与えられる。一方，電界電子放出電流の光照射および温度依存性は，領域〔Ⅱ〕での電界電子放出過程（図17の特性の(2)の領域）において現われることが期待できる。この時，電界電子放出電流が光照射と温度に依存する条件は，次式で与えられる。

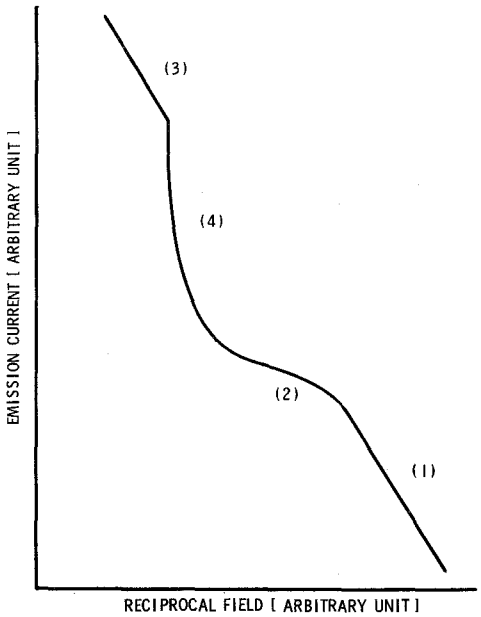


図17　p型半導体からの電界電子放出電流対電圧特性。

$$g \ll N_a \nu_1 e^{-b_1/F_s} \tag{62}$$

3－6　結　　言

本章では，半導体中への電界のしみ込みの程度を評価することにより，半導体表面上での電界イオン化，電界蒸発，および電界電子放出過程について考察した。電界のしみ込みとともに結像電界と蒸発電界は減少し，その結果，イオン電流が単位時間当たりに表面に到達する結像ガス密度に依存せず，結像ガス中の電子の遷移確率にのみ依存するようになり，イオン電流の対数は電界に逆比例することが示された。また，電界電子放出が縮退した伝導帯，表面状態および価電子帯から起こる場合と伝導電子が縮退していなくてもそれからの電界電子放出電流が小さく，電子のトンネル確率のみに依存している場合には，電界電子放出電流対電圧特性（$\log J$対$1/F_s$曲線）は直線的であり，Fowler－Nordheimの関係を満足するが，伝導電子が縮退せず，電界電子放出電流が表面に到達する電子数に依存する場合（特に，p型半導体で顕著である）には，電界電子放出電流は空乏領域での電子の発生率に依存し，もはや，Fowler－Nordheimの関係を満たさなくなることが指摘された。一般に，縮退していない伝導帯からの電界電子放出電流は，光照射と温度に依存する。また，Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体に対しては選択的な電界蒸発が起こることが予想され，その場合，Ⅲ族元素がⅤ族元素よりも選択的に電界蒸発することが指摘された。

第４章　電界イオン顕微鏡によるGaAsとGaPの研究

４－１　緒　　言

本章では，電界イオン顕微鏡（ＦＩＭ）をⅢ－Ⅴ族化合物半導体であるGaAsとGaPに適用することにより得られた，その表面原子配列に関する情報とこれらの表面上での電界イオン化過程に関する情報について述べる。４－３－１節では，GaAsとGaPのＦＩＭ像について説明を行ない，４－３－２節においては表面電子状態に基づいてこれらの材料の選択的な電界イオン化について議論する。また，４－３－３節では，これらの材料の結像電界に対する電界のしみ込み効果について検討を行う。さらに，４－４－４節においては，測定されたイオン電流対電圧特性に基づき，これらの材料表面上での電界イオン化過程について考察する。

４－２　実験装置および実験方法

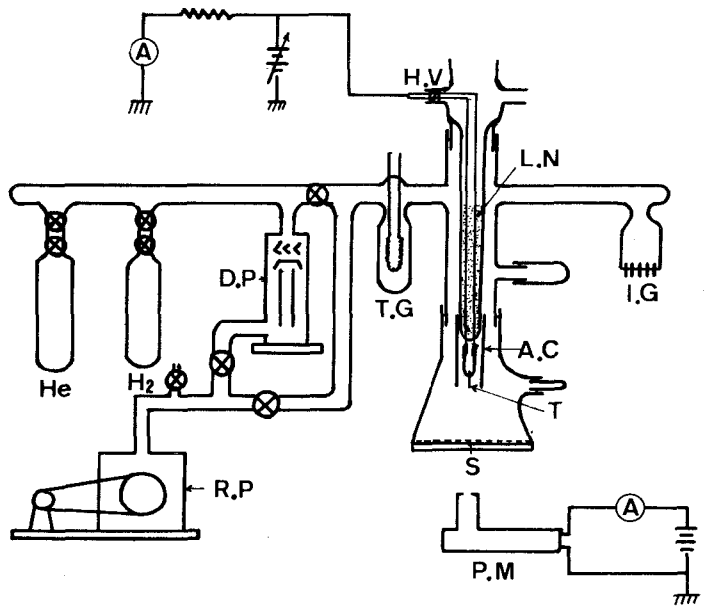


図18　ＦＩＭ装置の概略図と付属測定回路。H.V：高圧端子，L.N：液体窒素，A.C：アルミニウム・コーン，T：試料，I.G：電離真空計，S：蛍光面，T.G：チタン・ゲッター，D.P：拡散ポンプ，R.P：油回転ポンプ，H_2：水素ガス封入管，He：ヘリウム・ガス封入管，P.M：光電子増倍管。

本実験では，原子的な分解能で表面原子配列を観察する目的に対しては，チャンネルプレート二次電子増倍管（CEMA）を装備した金属製ＦＩＭ装置が用いら

れ，一方，イオン電流対電圧特性を測定する目的に対しては，CEMAを装備していないガラス製ＦＩＭ装置が用いられた。イオン電流の測定は，イオン流による蛍光面からの発光強度を光電子増倍管で測定すること（測光法）により行なわれた。図18は，この時のガラス製ＦＩＭ装置とイオン電流対電圧特性の測定回路を示しており，また，図19は，試料に対するCEMAの配置と印加電圧との関係を示している。これらの二つの装置の鏡体部における真空度は約 1×10^{-7} Torr 程度であり，結像に必要な水素，ネオン，およびヘリウム・ガスは，封入管よりグリース・コックを通して鏡体中に導入された。

一方，試料としてのGaAsおよびGaPホイスカーは，図20に示されるように0.2㎜φのMo線に0.15㎜φのW線を点溶接したものに銀ペーストで付着され，その尖鋭なチップは，GaAsの場合には，H_2SO_4：H_2O_2：H_2O（3：1：1）高温液（約40～60℃）により，GaPの場合には，HNO_3：HCl（1：3）の高温液により数分間化学エッチングすることにより形成された。また，清浄なチップ表面は，約 3×10^{-3} Torr の水素雰囲気中で電界脱離することにより容易に得られた。結像は，4×10^{-4} Torr の水素，ネオン，ヘリウムおよびそれらの混合ガス雰囲気中で行なわれ，その時，試料は液体窒素温度（78K）に維持された。

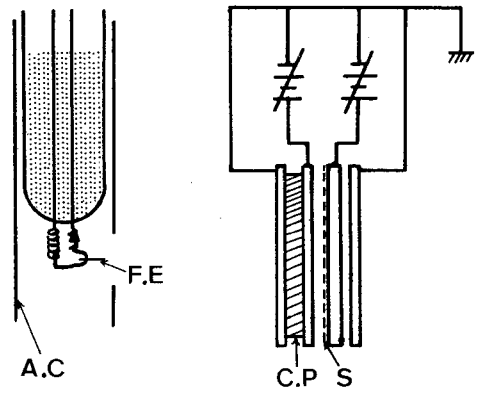


図19　チャンネル・プレート二次電子増倍管の概略図とその電気回路。A.C：アルミニウム・コーン，F.E：試料，C.P：チャンネル・プレート，S：蛍光面。

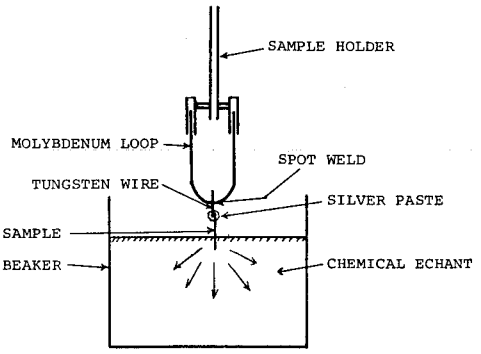


図20　試料のエッチング方法。

4－3　実験結果と検討

4－3－1　電界イオン顕微鏡像

図21と図22は，それぞれGaAsとGaPの〔111〕および〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向チップの電界脱離後の清浄な表面に対する水素イオン像を示している。また，図23はGaPの

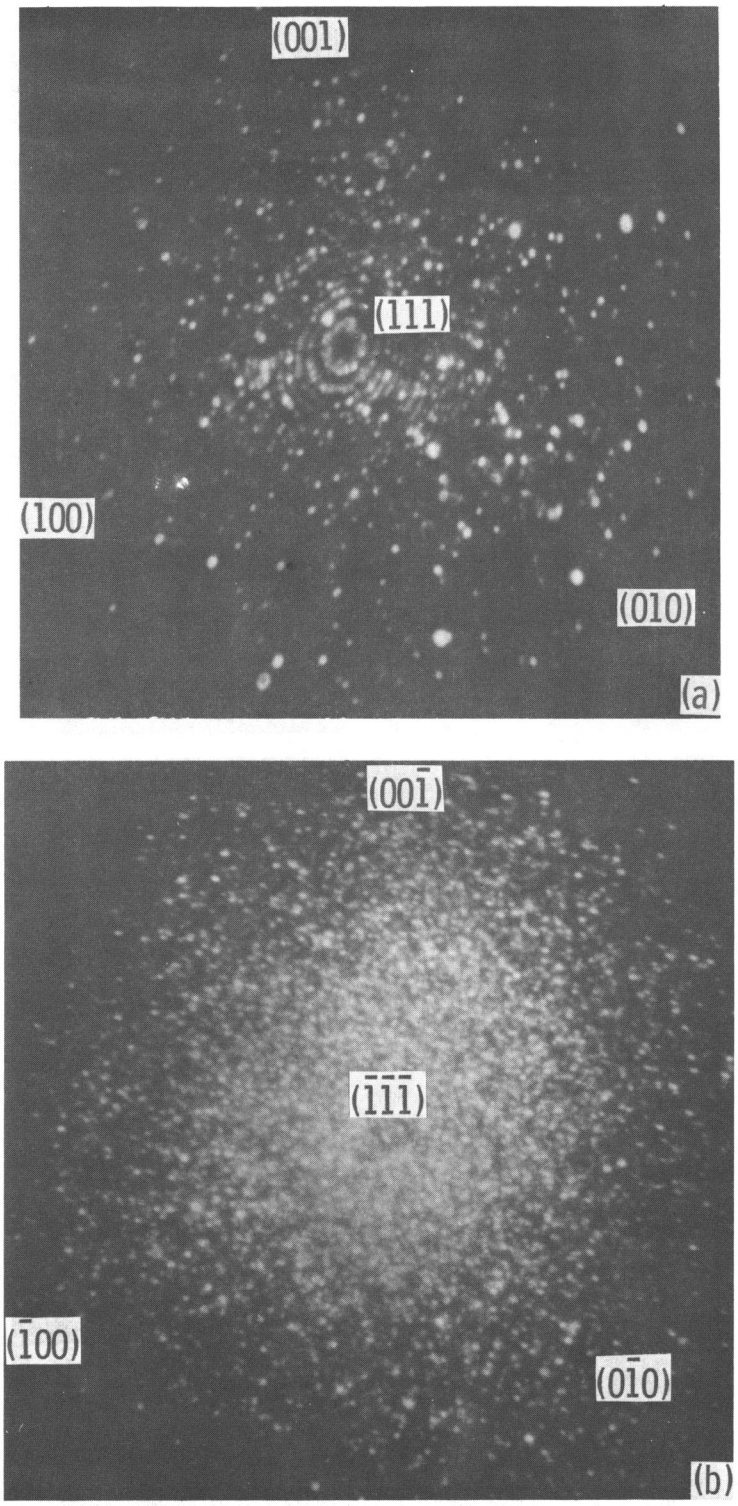


図21　GaAsの水素イオン像。試料温度78 K，(a)〔111〕方向，結像電圧4.5 kV，(b)〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向，結像電圧 7 kV。

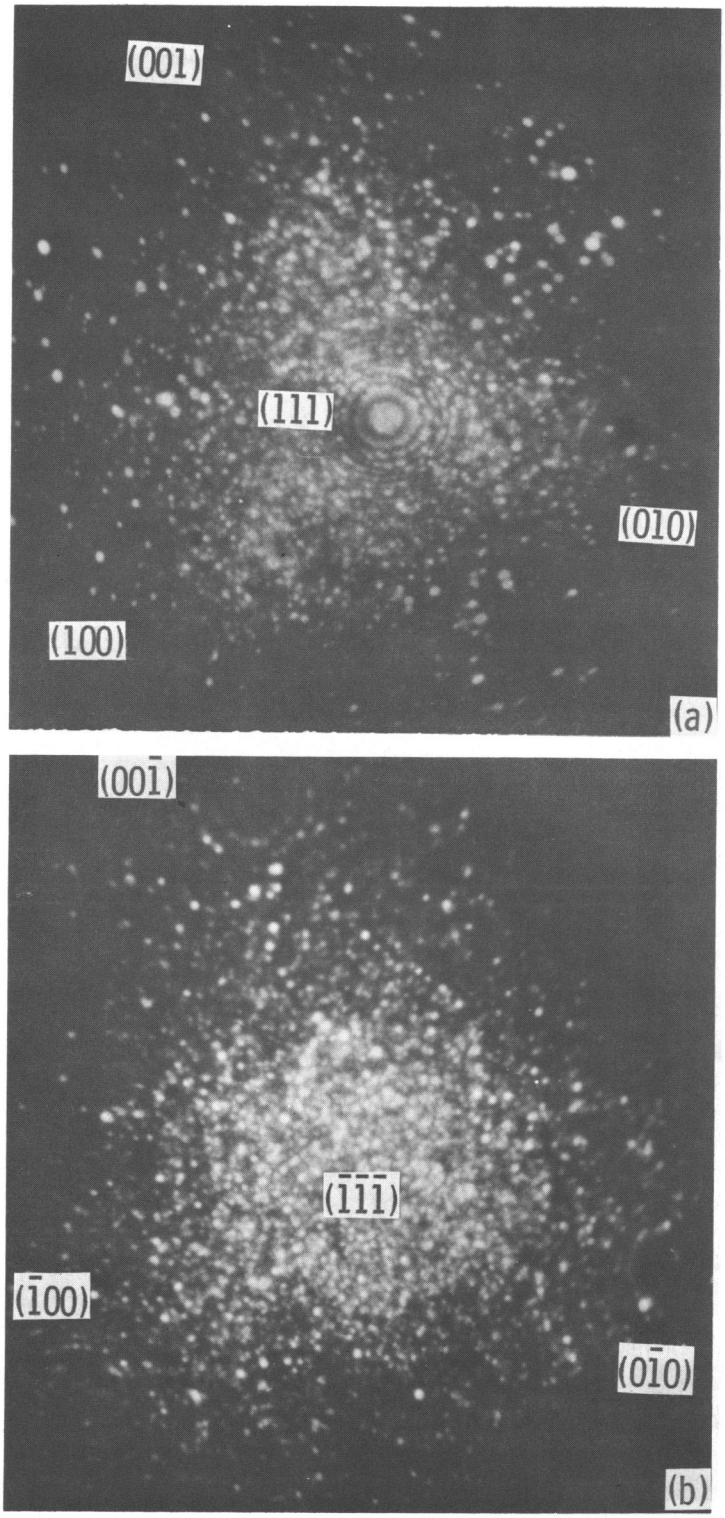
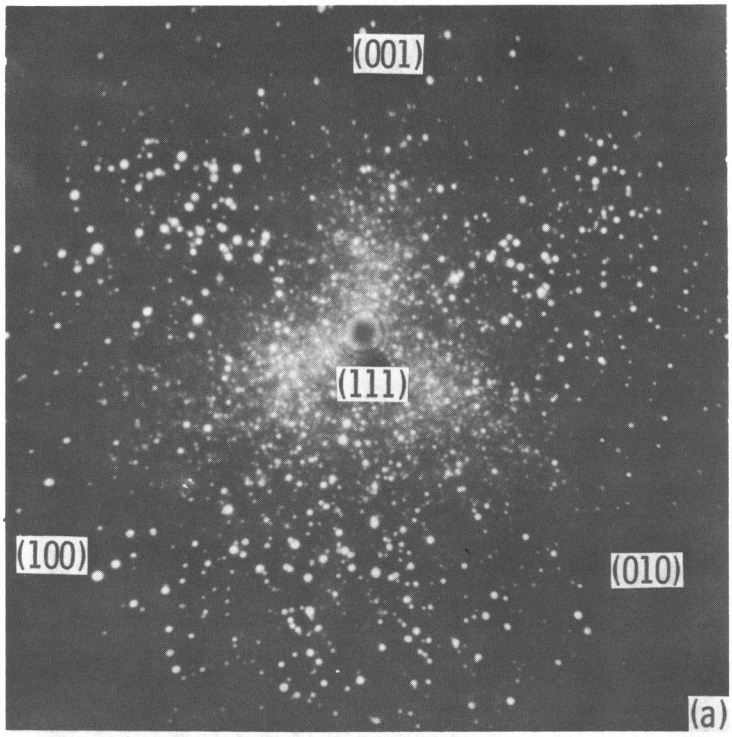


図22　GaPの水素イオン像。試料温度78K，〔111〕方向，結像電圧10kV，　(b)〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向，結像電圧9kV。



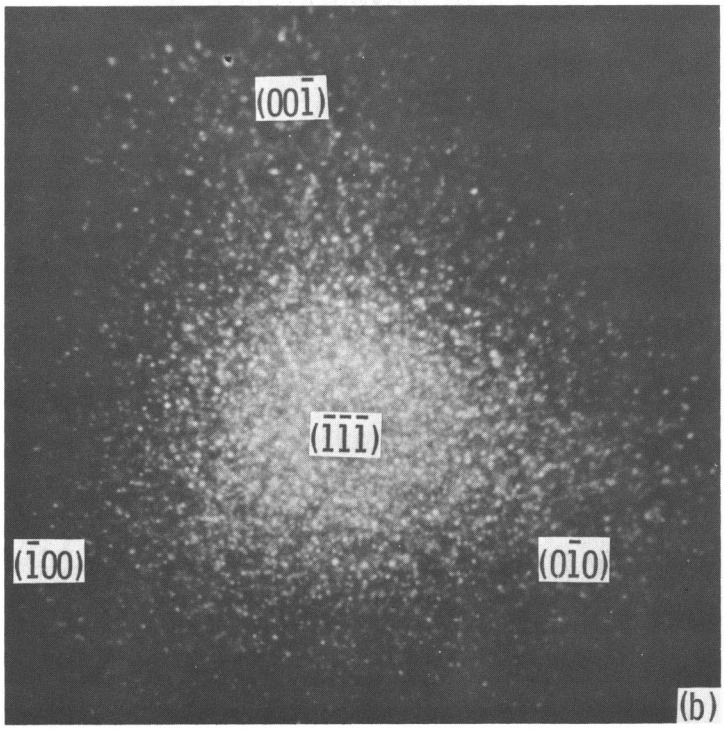


図23　GaPの水素－ネオン混合ガス像。試料温度78K, (a)〔111〕方向，結像電圧 11.5 kV，(b)〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向，結像電圧 10.5 kV。

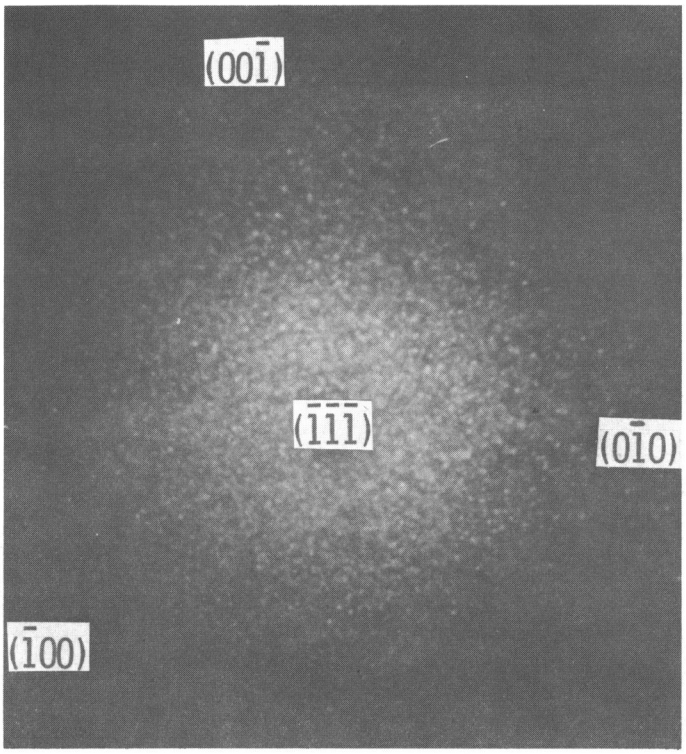


図24　GaP〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向のネオン・イオン像。
試料温度78K，結像電圧11.5kV。

〔111〕方向と〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向のネオン－水素イオン像であり，図24はGaPの〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向のネオンイオン像である。この時，各結晶面の指数づけは，結晶の対称性と用いたＦＩＭ装置の臨界結像角（スクリーン上で像を結ぶことができるチップ表面上での最大開き角）とを考慮することにより行なわれた。

ところで，GaAs とGaPは閃亜鉛鉱型に結晶化している。この結晶構造は，A原子から成るfcc格子とそれから$\frac{a}{4}$〔111〕（a：格子定数）だけずらしたB原子から成るfcc格子とを重ね合わせた構造をしており，A原子とB原子とを区別しなければダイヤモンド構造に一致する。この結果，結晶表面においては，各層が単一元素から形成されている面（ミラー指数の総和が奇数となる面で，一般に分極面と呼ばれている）と二種類の元素から形成されている面とが存在し，また，これらの結晶の＜111＞軸方向においては，A原子から成る層とB原子のみから成る層が１：３の間隔で並んでおり，＜111＞軸のまわりには三回対称性を示すが鏡映対称性は示さない。

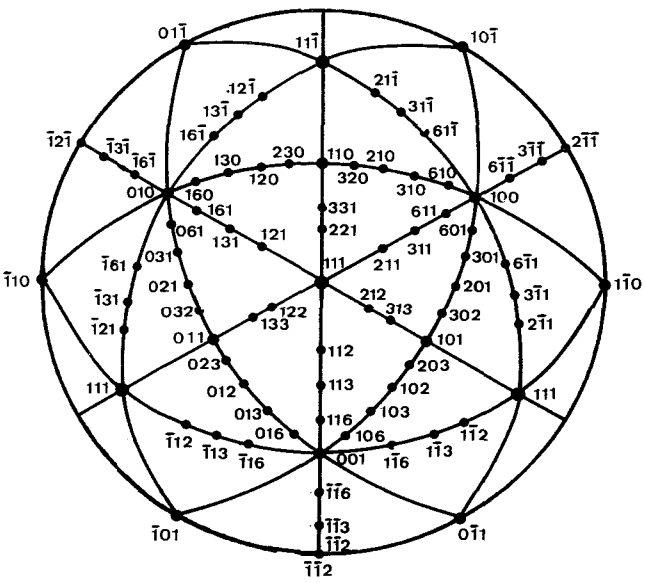


図25　ダイヤモンド構造の平射投影図。

図25は，ダイヤモンド構造に対する平射投影図である。この図との比較から，これらのＦＩＭ像は，＜001＞晶帯によって囲まれる三角形の領域が特に明るく結像していることがわかる。また，GaAs とGaPの〔111〕方向と〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向とのＦＩＭ像の比較から，これらの結晶の間の表面原子配列と像のコントラストは非常によく似ていることがわかり，また〔111〕方向と〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向チップの表面原子配列の秩序に差異が存在し，特に{111}面において顕著であることがわかる。各結晶面について，その原子配列をみると，(111)面と{100}面では秩序だった格子配列から期待されるリング・ステップが観察されるが，($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)面と{110}面を

含む他の面においては無秩序な表面構造のみが観察される。

一方，これらの表面に対するＬＥＥＤの研究の結果，[117),118)] (111) 面が $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面よりも安定であることが示されている。この結果は，本研究の結果と一致する。しかし，これらの結晶の劈開面であり，全ての結晶面のうちで最も安定である { 110 } 面に対し，ＦＩＭで秩序だった原子配列を示す像を得ることはできなかった。これに関して次のような解釈が可能である。即ち，GaAs や GaP のような二元系化合物半導体において，(110) 面のような同一原子層内に二つの元素を含んでいる面においては，(29) 式からわかるように各元素のイオン化ポテンシャルの相違により，イオン化ポテンシャルの小さな元素の選択的な電界蒸発が起こり，その結果，残留した元素は，

$$T = \frac{Fs^2}{8\pi} \tag{63}$$

で与えられる電界による大きな応力（例えば，Fs が 10^8 V/cm である時，Ｔは 4.5×10^9 dyn/cm² である）のため，再配列し，無秩序な表面原子配列を示すと考えられる。この解釈は，単一元素半導体である Si のＦＩＭ像において，他の低指数面と同様に { 110 } 面においても秩序だった格子から期待されるリング・ステップが観察されるという事実[18)] と矛盾しない。一方，(111) 面，{ 100 } 面のような分極面では，電界蒸発が容易に起こる層は早く蒸発し，結像は主として蒸発電界が大きい層に対して行なわれるので，選択的な電界蒸発がこのような分極面での表面原子配列に与える影響は小さいと考えられる。しかし，半導体ＦＩＭ像における一般的な無秩序構造が，これらの結晶の間隙の大きな結晶構造と(63)式で与えられる大きな電界応力によって引き起こされているということは強調されねばならない。GaAs と GaP のＦＩＭ像において，(111) 面と { 100 } 面において秩序だった表面構造が観察されたのは，これらの表面において，原子が再配列するのに必要な時間が電界蒸発によって新しい原子面が形成されるのに必要な時間に比べて大きいためであると考えられる。このことは，ＦＩＭ像における秩序だった領域が水素イオン像，ネオン－水素イオン像，ネオン像の電界蒸発速度の減少の順に減少するという事実と，Melmed と Stein[18)] により明らかにされたように，これらのより秩序だった表面がより低温での試料温度において得

られるという事実によって支持される。この結果，半導体ＦＩＭ像におけるより秩序だった表面は，非常に大きな電界蒸発速度とより低い電界と試料温度の下での結像において可能となるであろう。その時，これらの材料の秩序だった表面を得るためには，次の条件が満足される必要があると考えられる。

$$\tau_{relax} > \tau_{evap} \tag{64}$$

ここで，τ_{relax} と τ_{evap} は，それぞれ表面原子が再配列するのに必要な時間と電界蒸発するのに必要な時間である。

4－3－2　選択的電界イオン化

電界蒸発の過程においてこれらの結晶の（ 111 ）面上のリング状ステップが収縮していく時，結晶の内部から明るいスポットが出現するのが観察される。（ 111 ）面の第一層は，Ga原子のみから成る面が安定であるので，これらの明るいスポットはAsやP原子によるものであるとみなすことができる。それ故，これらのＦＩＭ像においては，AsあるいはP原子がGa原子に比べてより明るく結像されていると考えることができる。一般に，結像ガスのイオン化確率は次式によって与えられる。[9)]

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle \varphi_f | V | \varphi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \tag{65}$$

ここで，$|\varphi_i\rangle$は遷移電子が結像ガス中に存在する時（初期状態）の系の波動関数であり，$\langle\varphi_f|$は遷移電子がバルク中に存在する時（終状態）の系の波動関数である。また，E_iとE_fは，それぞれ初期状態と終状態でのエネルギー固有値であり，Vは相互作用ポテンシャルである。一方，KnorとMüller[119)]は，特に，表面原子と結像ガスとの波動関数の重なりの程度が電界イオン化に重要な役割を果していることを指摘した。ここでは，(65)式とKnorとMüller の考えに基づいて，これらの結晶を構成している各元素のブロークン・ボンドのエネルギー状態，即ち，表面状態を考慮することにより，これらの材料の選択的電界イオン化について考察する。

GaAsとGaPの（ 110 ）劈開面での表面状態は，実験的にも[120),121)] 理論的にも[122),123)] 詳しく調べられ，最近，ようやく一致した結論に達している。それに

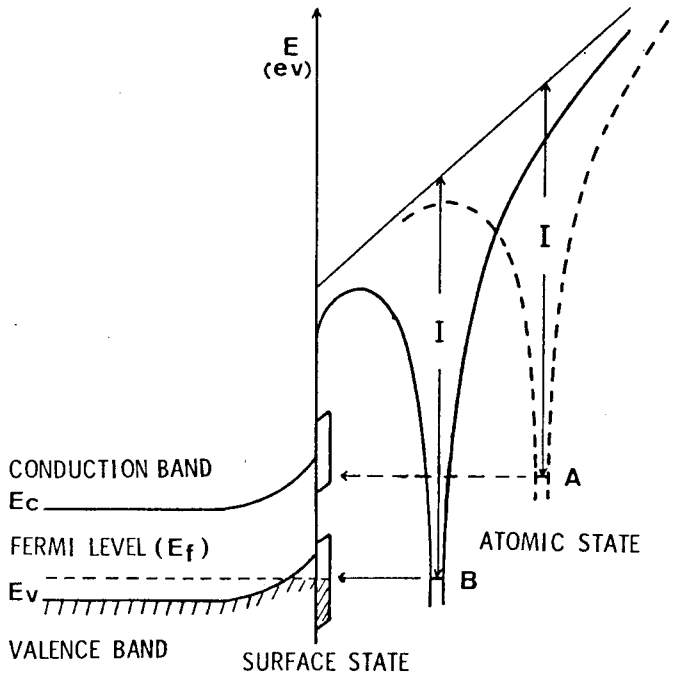


図26　選択的電界イオン化モデル。

よると，これらの材料のⅢ族原子のブロークン・ボンドに由来する空な表面状態が，GaAsの場合には，伝導帯内に，GaPの場合には，伝導帯下端よりも約1eV下の禁止帯中から伝導帯にかけて存在し，Ⅴ族原子のブロークン・ボンドに由来する満ちた表面状態が価電子帯の上端付近に存在する。図26は，表面状態を考慮したこれらの表面上での電界イオン化に対するエネルギー図である。この場合，電界のしみ込みに伴うバンドの曲がりにより表面でのフェルミー準位は，価電子帯とⅤ族原子に由来する表面状態内に存在するようになり，価電子帯の一部とⅤ族原子に由来する表面状態の一部が空な状態になると考えられている。結像ガスは，自由空間中から，分極エネルギーにより，A点，B点を通過してチップ表面上に到達するが，この時，A点とB点での結像ガス中の遷移電子のエネルギー準位がそれぞれⅢ族原子とⅤ族原子に由来した空な表面状態内に含まれるとする。その時，図から明らかなように，遷移電子に対するポテンシャル障壁はB点よりもA点において大きく，(65)式のイオン化確率は，A点よりもB点の方が大きくなる。これは，結像ガス中の電子がⅢ族原子に由来する表面状態へ遷移するより

も，Ⅴ族原子に由来する表面状態へ，より容易に遷移することを意味している。この結果，結像ガスは選択的にⅤ族原子上でイオン化することになり，Ⅴ族原子がⅢ族原子よりも明るく結像されるという実験結果が説明される。

4－3－3　結像電界と電界のしみ込みの深さ

一般に，結像電界Fsは，結像電圧Vと図27に示されるようなチップの電子顕微鏡写真から評価される曲率半径r_tとを用いることにより，次の関係式から決定される。[6]

$$Fs = \frac{V}{k r_t} \tag{66}$$

ここで，kは形状因子で，円柱状シャンク上での半球状チップに対しては約5である。ところで，(66)式を用いて評価されたGaAsに対する水素の結像電界は1.1 V/Åであった。この結像電界の値は，金属に対する水素の結像電界の2.2 V/Å[6]に比べてはるかに小さい。このような半導体に対する金属に比べて小さな結像電界は，Ernstと Block[15]によりGeに対して，また，Sakuraiとその協力者[124]によりSiに対してもみつけられた。ErnstとBlock[15]は，Geに対するアルゴンとネオンの結像電界がそれぞれ，1.25 V/Åと1.8 V/Åであることをみつけ，一方，Sakuraiとその協力者[124]は，Siに対する水素の結像電界が1.1 V/Åであることをみつけた。これらの結像電界の減少は，3－3節で述べられたように，半導体中への電界のしみ込みを考慮することにより説明することができる。この時，結像電界は(15)式で与えられる。それ故，(15)式の各パラメータに適当な数値を代入することにより，結像電界の測定値から逆に，これらの材料の有効電界しみ込み長を導出することができ，その結果，有効電界しみ込み長として，GaAsとSiに対しては，5.8 Å，Geに対しては，4.8～5.3 Åが評価された。ここで，各パラメータとして，各結像ガスのイオン化ポテンシャルに対しては，$I_{H_2} = 15.6$ eV，$I_{Ar} = 15.8$ eV，$I_{Ne} = 21.6$ eVが，また，半導体の仕事関数に対しては，$\phi_{GaAs} =$

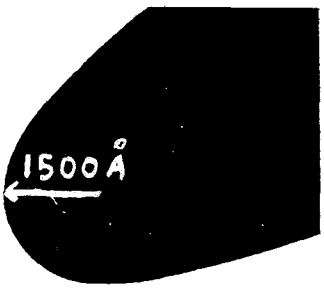


図27　水素雰囲気中で電界蒸発された〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向GaAsチップの電子顕微鏡像。

$\phi_{Si} = \phi_{Ge} = 4.8$ eV が用いられた。電界イオン化のための臨界距離としては，Wにおいて実験的にも理論的にも確かめられている４Åの大きさ[125]が用いられた。しかし，これらの材料に対する臨界距離がWに対する臨界距離に一致する確かな根拠は，現在の所，存在しないけれども，４－３－４節のイオン電流に関する議論から，仮に，これらの材料に対する臨界距離の間に差異が存在するとしても非常に小さく，Wの場合よりもたかだか１Å程度大きいぐらいであることが示される。

４－３－４　イオン電流対電圧特性

金属表面上での電界イオン化により形成される結像ガスのイオン電流の電流対電界特性（log J 対 log Fs 曲線）は，既に，多くの研究者により求められ[112)〜115)]それらが非常に大きな勾配をもつ低電界領域と比較的小さな勾配をもつ高電界領域との二つの領域から構成されていることが明らかにされている。また，この時，前者におけるイオン電流が主として結像ガスのイオン化確率にのみ依存し，一方，後者におけるイオン電流が主として表面に単位時間当たりに到達する結像ガス密度のみに依存していることも既に明らかにされている。そして，一般に，金属に対する最良結像電界は後者に属する。ところで，３－３節および４－３－３節の議論からわかるように，半導体に対する結像電界は，電界のしみ込みのため，金属に対する結像電界に比べて小さい。これは，結果として，最良結像電界付近でのイオン電流対電界特性が半導体と金属とで異なる可能性が存在することを示唆している。

この節では，測光法により測定されたGaAsとGaPに対するイオン電流対電界特性について述べ，上述の事柄に対する考察を行なう。この測定方法は，Müllerとその協力者[126)]により初めてＦＩＭの研究に導入され，その後，　Tsongと Müller[114)]によりW表面上で電界イオン化した水素，ヘリウム，およびネオン・イオンのイオン電流対電界特性を測定するのに用いられた。この方法は，彼らによって示されたようにイオン電流の測定の際に付随する二次電子放射等の問題を解消し，直接ＦＩＭでのイオン電流対電圧特性を求めることを可能にした。この測定に先立ち，蛍光面は，蛍光材料として Zn_2SiO_4 が用いられ，新しくされた。

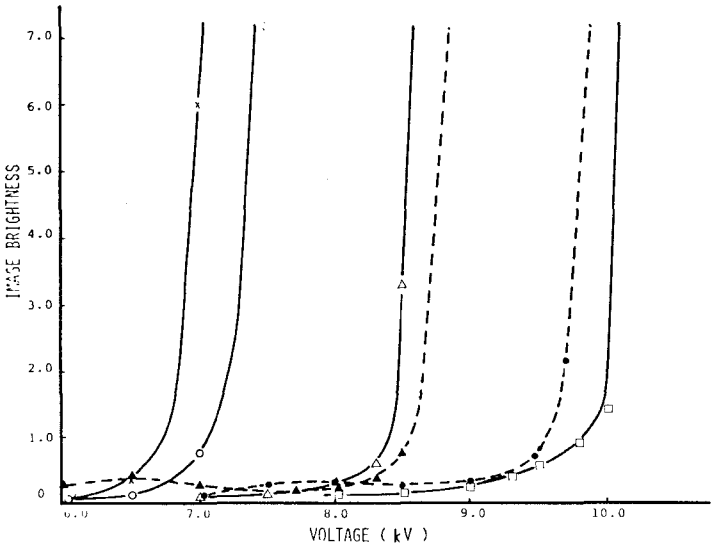


図28　GaAsとGaP表面上で電界イオン化した水素イオンの電流対電圧特性。

この蛍光材料に対する各種イオンの発光効率の加速電圧依存性は，既に，TsongとMüller[114]により測定され，水素イオンの場合には原点を通り，加速電圧とともに比例することが示されている。図28は，GaAsとGaP表面上で電界イオン化した水素イオンの電流対電圧特性である。図中の実線と破線は，それぞれGaAsとGaPに対する水素イオン電流対電圧特性を示している。この時，これらの特性においては，既に，印加電圧による蛍光効率の補正と暗電流の補正とが行なわれている。図28からわかるように，イオン電流は，ある電圧を境にして電圧とともに急激に増加する。この時，表面原子の電界蒸発が同時に起こるので，測定の間にチップの半径が変わらないように，測定はできる限りすばやく行なわれた。この結果，GaAsとGaPに対する特性は全く同じ傾向を示し，また，それらの特性の形状はチップの曲率半径にほとんど依存しないことが明らかにされた。一方，これらの高電界領域のlog J 対 log V 特性は，図29に示されるように，ほぼ直線関係を満足し，その勾配は25～40程度であった。そして，これらの特性は，Wのような金属に対するイオン電流対電界特性の低電界領域での特性とほぼ一致する。このことは，上述した金属に対する電界イオン化電流対電界特性の一般的な性質から，これらの材料に対するイオン電流が，主として，表面上での結像ガスのイオン化確率にのみ依存していることを指摘している。その結果，これらの材料表

面上で電界イオン化したイオン電流に対して，3－3節で行なわれた議論が適用できることがわかる。この場合，(21)式よりイオン電流の対数は，電界に逆比例し，log J 対 $1/F_S$ 特性の勾配は，(21)式と(22)式とから次式で与えられる。

$$\left(-\frac{\Delta \log J}{\Delta\left(1/F_S\right)}\right)=0.57\left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \times\left\{I-2\left(\varphi^3 F_S\right)^{1/2}\right\}^{1/2} \frac{(I-\phi)}{\varphi} \qquad (67)$$

それ故，各パラメータとして $I_{H_2}=15.6$ eV，$\phi_{GaAs}=4.8$eV，$F_S=1.1$ V/Å を用いると，特性の勾配の理論値として 9.0 V/Å が与えられる。一方，GaAs と GaP に対するイオン電流の実験値を log J 対 $1/F_S$ の形でプロットすると図30の如くになる。この時，特性は二つの領域から構成されているが，低電界領域での実験値は分散し，それ故，この領域でのイオン電流は，Southon[113] によって指摘されたように残留ガスによる影響であると考えられる。一方，最良

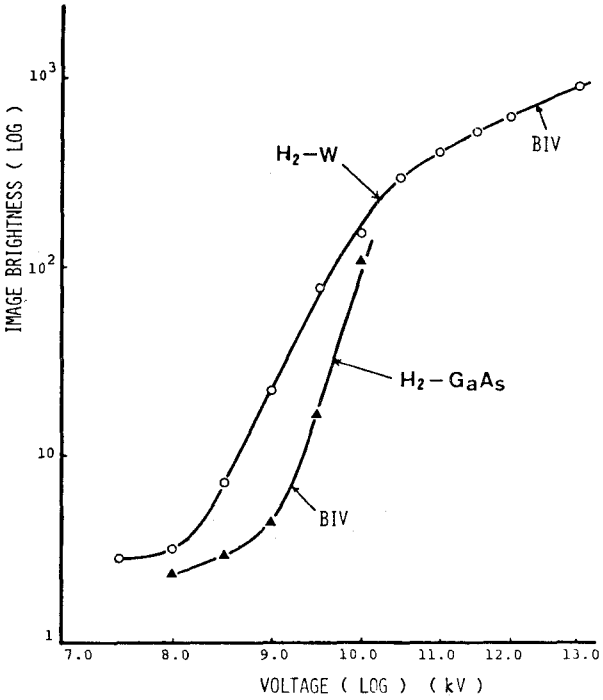


図29　対数表示されたGaAsとW表面上で電界イオン化した水素イオンの電流対電圧特性。BIVは，それぞれの材料に対する水素の最良結像電圧を示している。

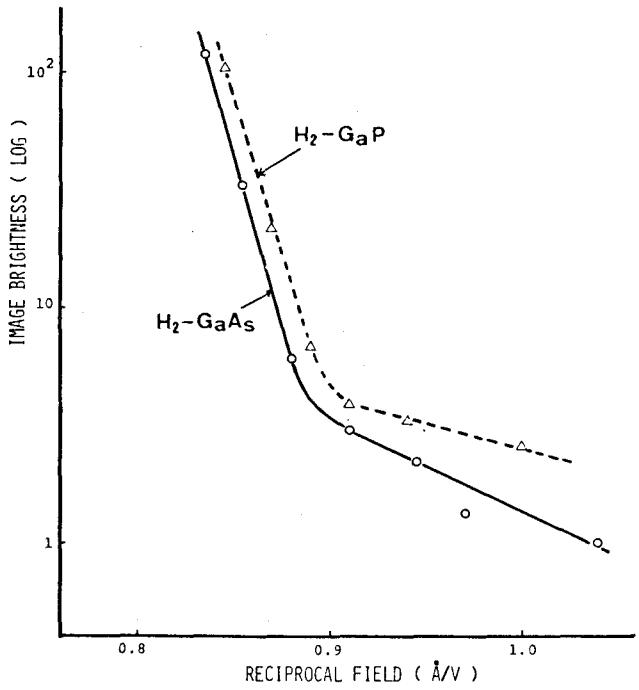


図30　GaAsとGaPに対する水素イオン電流の log J 対 1/Fs プロット。

結像電界を含む高電界領域における結像ガスに由来した特性は直線的であり，その勾配は20～25 V/Å であると評価された。最良結像電界近傍での特性の勾配におけるこの理論値と実験値との不一致は，部分的には，ポテンシャル障壁の不正確さによっているかもしれないが，現在の所，十分に明らかでない。しかし，log J 対 $1/F_S$ 特性が直線的であるということは，上述したように，これらの材料に対するイオン電流が結像ガスの供給にはほとんど依存せず，主として，表面上での結像ガスのイオン化確率に依存していることを示している。

GaAs と GaP のような半導体に対する結像において注目すべきもう一つの現象は，最良結像電界での像の明るさがWのような金属の最良結像電界での像の明るさに比べて非常に暗いことである。同じ温度（78K）および同じ結像ガス圧（3×10^{-3} Torr）の下での最良結像電界における GaAs とWとの像の明るさの比は，図29に示されるように，約 10^{-2} 程度であった。もし，Wに対する水素イオン電流が GaAs の場合と同様にその最良結像電界領域（2.2 V/Å）まで，表面上での結像ガスのイオン化確率のみに依存しているとすると（しかし，実際には，この仮定は 2.0 V/Å の電界領域までは満足されるが，これ以上の電界領域においては，イオン電流は結像ガスの表面上への供給に依存するようになる。） GaAs と Wのイオン電流の比は，(15) 式と (19) 式とを用いることにより次式で与えられる。

$$\frac{J_{GaAs}}{J_W}=\left(\frac{r_{GaAs}}{r_W}\right)^2\exp\left[-\frac{4}{3}\left(\frac{2m}{\hbar}\right)^{1/2}\left\{\left(I-2\left(\varphi^3F_{GaAs}\right)^{1/2}\right)^{1/2}\times\left(x_c+\frac{1}{2}x_a\right)-\left(I-2\left(\varphi^3F_W\right)^{1/2}\right)^{1/2}\left(x'_c+\frac{1}{2}x'_a\right)\right\}\right]$$

$$0\leqq x_a\leqq x_c,\quad 0\leqq x'_a\leqq x'_c \tag{68}$$

ここで，r_{GaAs}（r_W），F_{GaAs}（F_W），x_c（x'_c）および x_a（x'_a）は，それぞれ GaAs（W）に対するチップの曲率半径，最良結像電界，電界イオン化のための臨界距離およびポテンシャル障壁に対する形状パラメータである。(68)式からわかるように，イオン電流の比は，これらの表面上でのポテンシャル障壁の形状と大きさに依存する。一方，図31に示されているように，電界のしみ込みに伴う有効仕事関数の増加と結像電界の減少は，ポテンシャル障壁の大きさを増加させる

とともに，その形状を三角形から長方形へと変化させる。表2は，GaAsとWとのイオン電流の比をこれらの表面上でのポテンシャル障壁の関数として計算した結果を示している。そして，これらの数値は，実験結果を説明するのに十分であることがわかる。それ故，最良結像電界においては，GaAsに対しても，結像ガスはWの場合とほとんど同じ臨界距離で電界イオン化していると考えられる。仮に，これらの材料間の臨界距離に差異が存在するとしても，それは1Å程度か，それよりも小さいであろうと推定される。一方，金属に比べて暗い半導体ＦＩＭ像は，電界のしみ込みによる結像電界の減少と仕事関数の増加に伴うポテンシャル障壁の増加によってひき起こされていると結論づけられる。

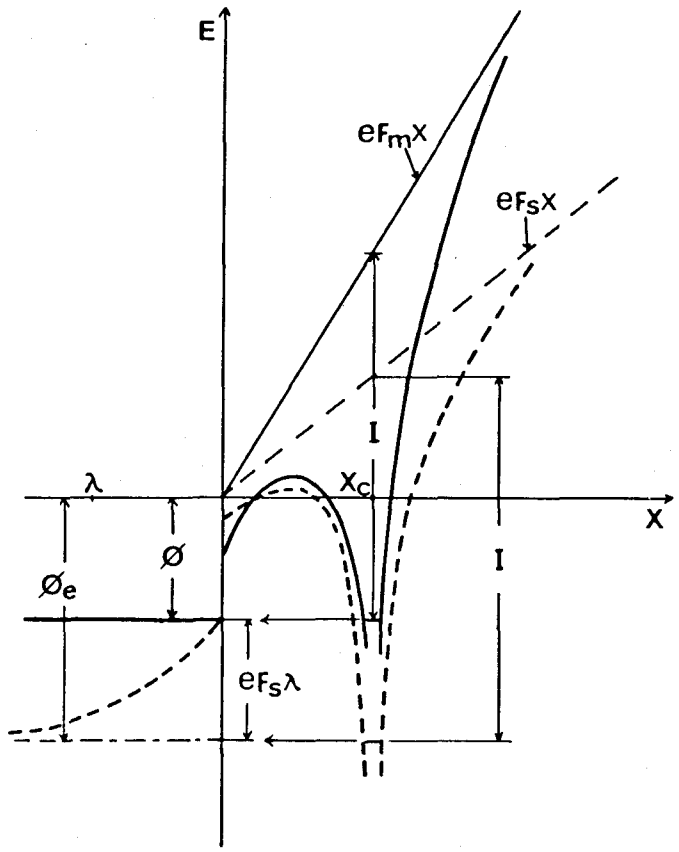


図31　金属と半導体の表面上での結像ガスの電界イオン化に対するポテンシャル・エネルギー図。実線と破線は，それぞれ金属と半導体表面上での電界イオン化に対するポテンシャル・エネルギーを示している。

	$X_c=X'_c=4$ (Å)			$X_c=5, X'_c=4$ (Å)		
	$X_a=X'_a=0$	$X_a=X'_a=4$	$X_a=4, X'_a=0$ (Å)	$X_a=X'_a=0$	$X_a=X'_a=4$	$X_a=5, X'_a=0$ (Å)
$\frac{J_{GaAs}}{J_W}$	3.7×10^{-1}	1.5×10^{-1}	8.5×10^{-3}	5.3×10^{-2}	1.8×10^{-2}	4.5×10^{-4}

表2　表面上でのポテンシャル障壁の形状の関数として計算されたGaAsとWに対する水素イオン像の明るさの比。

4－4　結　　言

本章では，ＦＩＭを用いて調べられたGaAsとGaPの表面原子配列とこれらの表面上での電界イオン化現象について述べた。まず，ＦＩＭ像の観察から以下の事柄が明らかにされた。

(1) GaAsに対するＦＩＭ像とGaPに対するＦＩＭ像は非常に似ており，これらの材料の結晶構造を反映した〈111〉軸のまわりの三回対称性と〈111〉軸方向の表面原子配列における秩序の差異を示す。

(2) これらのＦＩＭ像は，78Kでの水素雰囲気中における大きな電界蒸発速度の下でのみ（ 111 ）面と｛ 100 ｝面において秩序だった構造を示すが，他の領域においては，表面原子の再配列のため無秩序な構造しか示さない。

また，選択的な電界イオン化および電界蒸発を考慮することによっても，これらの材料のＦＩＭ像の定性的な解釈を行なった。次に，結像電界の評価とイオン電流対電界特性の測定から以下の事柄が明らかにされた。

(1) GaAs に対する水素の結像電界は，1.1 $V/\text{Å}$ であり，金属に対する結像電界の2.2 $V/\text{Å}$ よりも小さい。

(2) これらの材料に対するＦＩＭ像は，金属のＦＩＭ像よりも暗い。

(3) これらの材料の表面上で電界イオン化したイオン電流の log J 対 $1/F_S$ 特性は直線的である。

これらの結果は，3－3節での議論によって説明することが可能であり，それ故，これらの半導体表面上での電界イオン化過程において，電界のしみ込みが大きな影響を及ぼしていることが理解できるとともに，これらの最良結像電界近傍でのイオン電流が主として表面上での結像ガスのイオン化確率に依存していることが明らかにされた。

第５章　原子プローブ電界イオン顕微鏡によるGaAsとGaPの研究

５－１　緒　　言

本章では，飛行時間型原子プローブ電界イオン顕微鏡（ToF－AP－FIM）を用いて，GaAsとGaPの電界蒸発過程を明らかにするとともに，これらの清浄表面と酸化物層とから得られた電界蒸発イオンの分析を行なうことにより，表面化学組成との関係を明らかにする。

５－２　実験装置および実験方法

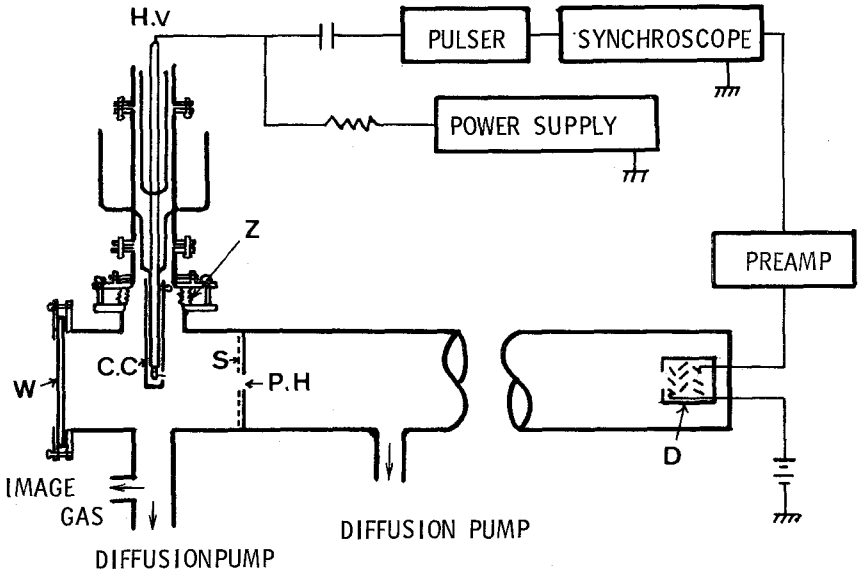


図32　飛行時間型AP－FIMの概略図。H.V：高圧端子，Z：ジンバル，C.C：銅コーン，W：窓，S：蛍光面，P.H：プローブ・ホール，D：イオン検出器。

本実験における試料の保持と曲率半径の小さなチップの形成は，４－２節で述べられた同様な方法により行なわれた。図32は，本実験に用いたToF－AP－FIM（分解能$\frac{\Delta M}{M} \sim 1/50$）の概略図である。[127] AP－FIMは，FIM部と質量分析部とから構成されており，この場合，質量分析はチップ表面から電界蒸発したイオンがイオン検出器に入射するまでの時間をシンクロスコープで測定することにより行なわれるので，シンクロスコープは電界蒸発のためのナノ秒パルスによりトリガーされるように構成されている。電界蒸発したイオンの飛行時間tが測

定されると，そのイオンの質量対荷電比 M/n は，次式によって求めることができる。[9]

$$M/n = \frac{2e}{L^2}(Vo + \alpha Vp)(t + \delta)^2 \qquad (69)$$

ここで，Lは，チップ先端からイオン検出器までの距離，VoとVpはそれぞれチップに印加されるD.Cおよびパルス電圧である。α と δ は，それぞれチップ端での実際のパルス電圧の印加パルス電圧に対する補正と測定系における遅延時間であり，これらは，Panitz とその協力者[128]により報告された較正方法により求めることができる。本実験では，これらの量の較正のために，図33に示されるようなWイオンの軌跡が用いられた。

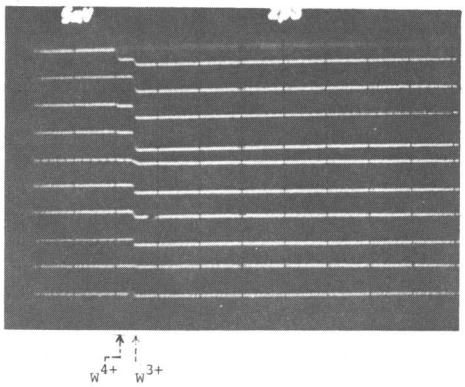


図33　シンクロスコープ上でのWイオンの軌跡

ＦＩＭ部での背圧は，コールド・フィンガーを液体窒素で冷却しない時は 1×10^{-6} Torrであるが，コールド・フィンガーを液体窒素で冷却することにより，4×10^{-7} Torrに維持することができた。また，水素およびヘリウム・ガスは封入管からグリース・コックを通し，系中に導入された。

実験は，GaAsとGaPの〔111〕および〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向チップの，(1)化学エッチング後の酸化物層で被われた表面と，(2)水素雰囲気中で電界蒸発することにより清浄にされた表面に対して行なわれた。この時，試料は，室温かあるいは液体窒素温度に維持され，(2)の実験においては，同時に，水素イオン像が観察された。

5－3　実験結果と検討

5－3－1　イオン・スペクトルの解析

GaAsとGaP の電界蒸発は，高融点金属の電界蒸発と比較すると非常に不規則であり，多くのパルスの印加に対して蒸発イオンが検出されずにあったものが，それと同一電圧において，突然に，多数のイオンが検出されたりすることが起こる。特に，単一パルスに対して他のイオンに比べて多量の Ga^+ イオンの電界蒸発が起こる。この時，イオン検出器は同じ試料からの他のイオンやWイオンに対し

ては正常に動作しているので，この現象は，BrennerとMckinney[129]により報告されているような多量のアフターパルス（入射イオンにより検出器内に吸着しているガスがイオン化されることにより起こる）の入射によるものではなく，GaAsやGaP表面上での電界蒸発の本質的な性質によるものであると考えられる。一方，これと同様な現象は，既に，Müllerとその協力者[130]により，Auのような低融点金属に対して報告されており，また，最近には，Sakuraiとその協力者[124]によりSiに対しても報告されている。この現象は，結果的に，これらの材料に対する十分に制御された電界蒸発を困難にした。

（a） GaAs表面

図34は，300 Kでの試料温度において化学エッチング直後の酸化物層で被われた〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向GaAsチップ表面から得られたイオン・スペクトルである。また，挿入写真は，その電界蒸発過程を反映したシンクロスコープ上での軌跡である。（一つの軌跡が一つのパルスに対するものである。）写真からわかるように，多くのGa^+イオンが検出される時は，同時に，種々のイオンが検出される。これらの分子状イオンの中には，アフター・パルスによって引き起こされている可能性のあるものも含まれているが，これらは，一般には，一次信号と区別すること

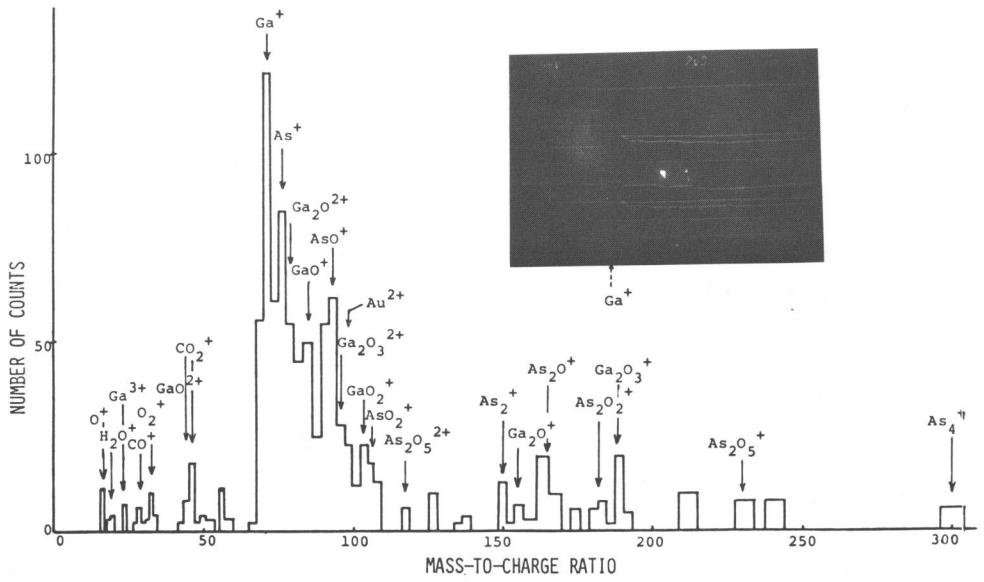


図34　H_2SO_4：H_2O_2：H_2O（3：1：1）液での化学エッチング後の室温での〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向GaAsチップから得られたイオン・スペクトル。

ができないので，度数分布図には，得られた全ての信号が記載されている。図34からわかるように，化学エッチング後の表面は酸化物層で被われており，Ga_2O^{2+}, GaO^+, $Ga_2O_3^+$, GaO_2^+, ($Ga_2O_3^{2+}$)，AsO^+, As_2O^+, $As_2O_2^+$, $As_2O_5^+$ および ($As_2O_5^{2+}$) の酸化物イオンに対応した信号が検出された。ここで，括弧中のイオンに対しては，GaPの実験結果との比較から他のイオンかあるいはアフター・パルスの可能性がある。一方，下地のイオンとしては，Ga^+, Ga^{2+}, Ga^{3+}, As^+, As_2^+ および As_4^+ が検出され，また，不純物ガスイオンとしては O^+, H_2O^+, CO^+, O_2^+ および CO_2^+ が検出された。ところで，Ga^+ の信号は大きく，それとほぼ等しい質量対荷電比をもつ信号と重なる結果，度数分布図上では，$GaAs^{2+}$, As^+ および Ga_2O^{2+} のような Ga^+ よりも少し大きな質量対荷電比をもつイオンに対しては，過大評価し，Ga^+ イオンに対しては，過小評価している傾向があるの

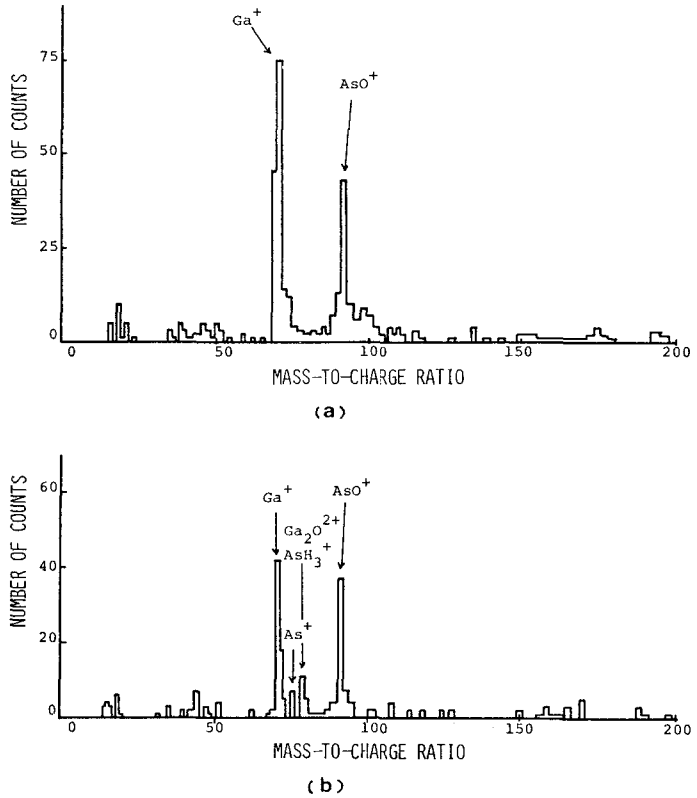


図35　水素雰囲気中で電界蒸発された後のGaAsチップから得られたイオン・スペクトル。(a)〔111〕方向，(b)〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向。

で注意を払う必要がある。この点に関しては，次に述べるGaPの実験結果と比較するとさらに明らかになる。ところで，もし，下地の分子状イオン（一般には，$GaAs^{n+}$で与えられる）が存在するとすれば，図34より$GaAs^{2+}$の形で存在することが期待されるが，上に述べた理由によりGa^{+}と$GaAs^{2+}$との信号を区別することはできなかった。しかし，GaPのイオン・スペクトルからGaP^{2+}のような分子状イオンが存在しないことが確認されたので，GaAsに対しても，$GaAs^{2+}$を含めて下地の分子状イオンは存在しないと推察される。

78Kの試料温度において，化学エッチング直後のチップ表面から得られたイオン・スペクトルは，それらの300 Kでのイオン・スペクトルとほとんど差異が存在しなかった。ところで，化学エッチング後のGaAs表面上での酸化物層の厚さは約十原子層（数＋Å）程度であると思われるので[131]，ある程度の電界蒸発によりこれらの表面酸化物層を完全に除去することができると期待されるが，実際には，数百Å以上の電界蒸発後も依然として酸化物イオンが検出される。第6章でのＦＥＭの研究において，試料シャンクからの酸化物の拡散は観察されなかったので，これらの酸化物イオンは，雰囲気中から表面に電界吸着した酸素の寄与かあるいは，電界蒸発に対して選択的に残留した酸素の寄与により形成されたものと考えられる。一方，水素雰囲気中で電界蒸発することにより，図35に示されるように，表面からの酸化物イオンはAsO^{+}イオンを除いて急激に減少する。これは，表面上における水素による還元反応か，あるいは，電界によって誘導された水素ガス・エッチングによって比較的容易に表面酸化物層を除去することができることを示している。その結果，水素雰囲気中での電界脱離により容易に清浄表面を形成することができ，第4章におけるＦＩＭの結果と一致する。

（b） GaP表面

図36は，300 Kの試料温度において酸化物層で被われている化学エッチング後のGaP〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向チップ表面から得られたイオン・スペクトルである。図36からわかるように，この場合にも，Ga^{+}，Ga^{2+}，Ga^{3+}，P^{+}，P_2^{+}およびP_4^{+}の下地イオンとともにGa_2O^{2+}，GaO^{+}，$Ga_2O_3^{+}$，PO^{+}，$P_2O_2^{+}$および$P_2O_3^{+}$の酸化物イオンが検出された。また，この時の電界蒸発に伴うイオン・スペクトルの変

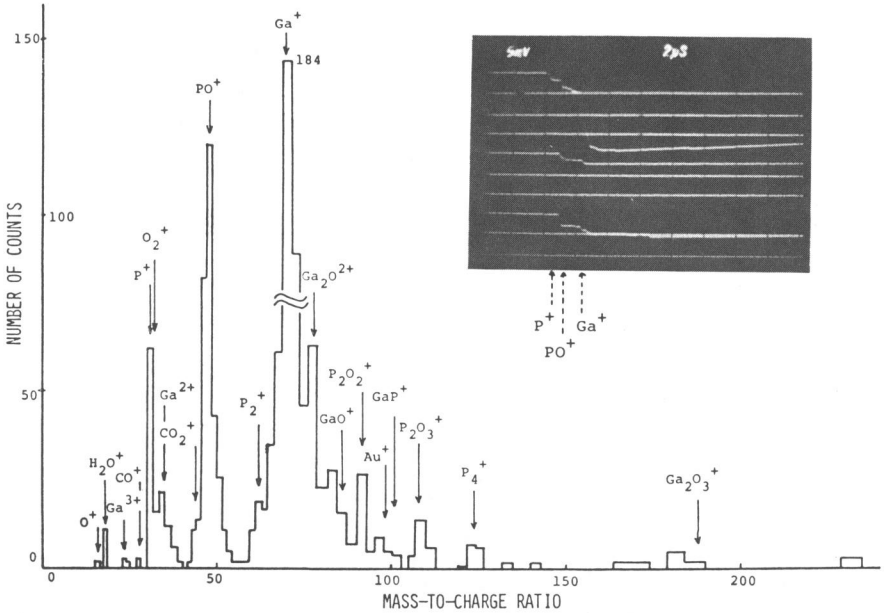


図36　HNO_3：HCl（1：3）液での化学エッチング後の室温での〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向GaPチップから得られたイオン・スペクトル。挿入写真は，その時のシンクロスコープ上での軌跡である。

化は，図37に示されている。化学エッチング直後の表面からは，Ga^+ や P^+ に比べて PO^+ が特に多く検出されるが，電界蒸発していくに従い，Ga^+ が増加し，PO^+ と Ga^+ との相対比が逆転するとともに，P^+ も徐々に増加することがわかる。この一連のイオン・スペクトルの変化は，電界蒸発に伴い酸化物層が除去され，表面が清浄になりつつあることを示唆するとともに，表面近傍において，GaとPとの組成比が変化し，その極く表面近傍においては，Ga に比べてPが豊富になっていることを示している。また，この場合にも，GaAs の AsO^+ と同様に，長時間の電界蒸発後も PO^+ は絶えず検出された。一方，水素雰囲気中での電界蒸発後の表面からは，PO^+ を含め，全ての酸化物イオンは急激に減少した。しかし，この場合，用いられた装置の分解能のため，得られた信号が純粋なイオンであるのか，水素化物であるのかを判断することは困難であった。ところで，一度，水素雰囲気中で電界蒸発し，チップ表面を清浄にした試料を 10^{-6} Torr の残留ガス中に24時間さらすと，図38に示されるように，再び多くの PO^+ が検出されるが他の酸化物イオンは，ほとんど検出されなかった。

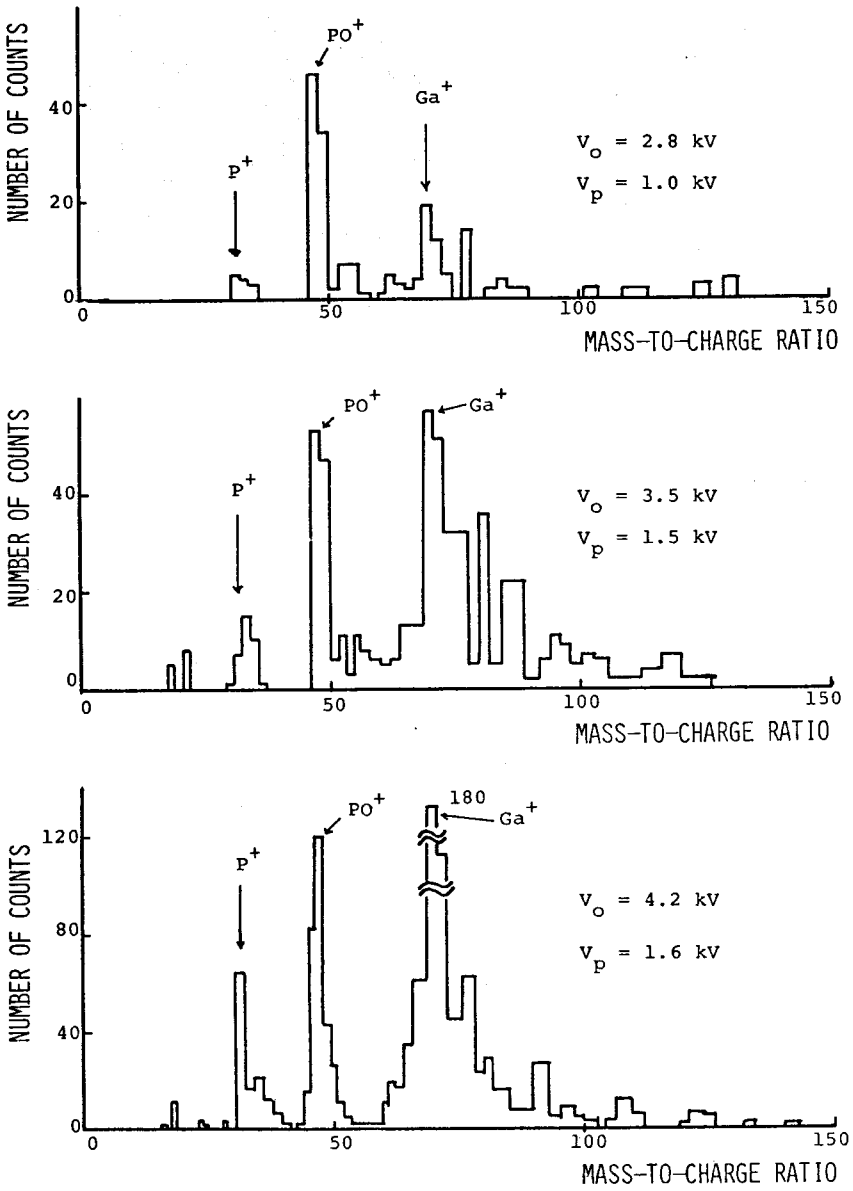


図37　蒸発電圧の増加に伴うイオン・スペクトルの変化（化学組成の深さ方向分布）。VoとVpは，それぞれ印加されたＤＣ電圧とパルス電圧である。

以前のＳｉＣのＡＰ－ＦＩＭの実験において，その〔111〕方向と〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向とのチップ表面から得られたイオン・スペクトルにおいて顕著な差異が存在することが報告されているが，[21] GaAs と GaP に対する本実験の結果からは，このような顕著な差異はみつけられなかった。

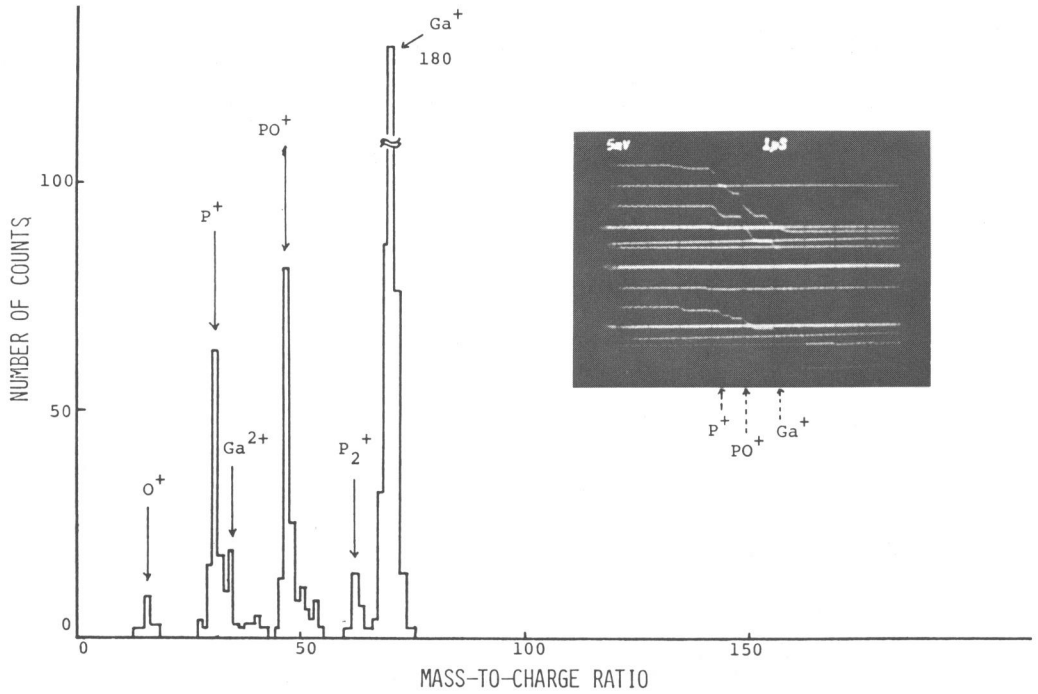


図38　一度，水素中で電界蒸発することにより清浄にされたチップ表面を1×10^{-6} Torrの残留ガス中に24時間放置した後得られたイオン・スペクトル。挿入写真は，その時のシンクロスコープ上での軌跡である。

5－3－2　蒸発電界と蒸発イオンのイオン化状態に対する電界のしみ込みの影響

Fowler－Nordheimプロットの勾配と（66）式を用いることにより，300 Kの試料温度において真空中で電界蒸発するのに必要な電界強度として，GaAs に対しては，1.4～1.6 V/Å，GaPに対しては，1.3～1.4 V/Å の電界強度が評価された。GaAs に対するこの値は，300 Kの試料温度のGaAs に対して，Arthur[87]によって得られた1.4 V/Å とHughes とWhite[33]によって得られた1.4 ± 0.2 V/Å と一致する。これらの蒸発電界と図14とを比較することにより，これらの材料の蒸発電界に対して電界のしみ込みが大きな影響を及ぼしていることが理解できる。それと同時に，これらの材料に対する有効電界しみ込み長が，GaAs の場合には，3.9～5.2 Å，GaPの場合には，5.2～5.8 Åであると評価できる。

このような電界のしみ込みによる蒸発電界への影響は，他の半導体にも起こることが期待されるので，ここでの議論をGe とSiにも広げて考えてみよう。これらの材料の蒸発電界は，現在までに，Allen[42]，Shepherd とPeria[32]，Ernst とBlock[15]およびSakurai とその協力者[124]により評価されている。Allen[42]は，

電界蒸発に必要な正の電界と10^{-7}ampsの電界放出電流を得るのに必要な負の電界との比を求めることにより，SiとGeの蒸発電界が1～2 V/Å程度であることを示すとともに，SiとGeとの蒸発電界の比が1.0～1.2であることを指摘した。Shepherdと Peria[32]は，Fowler－Nordheimプロットから，Geの蒸発電界を1.42 V/Åであると評価した。また，Ernstと Block[15]は，電子顕微鏡写真からチップの曲率半径を求めることにより，Geの蒸発電界を評価し，それが 1.4 ± 0.15 V/Åであることを示した。一方，Sakuraiとその協力者[124]は，彼らにより提案された電界の評価法と電界脱離顕微鏡とを用いて，Siの蒸発電界が2.0 V/Åであることを示した。これらの蒸発電界と図13との比較から，これらの材料の蒸発電界に対しても電界のしみ込みが影響を及ぼしていることがわかり，GeとSiに対する有効電界しみ込み長が，それぞれ2.9～4.0 Åおよび2.7～4.4 Åであると推定される。また，その時，図13からSiとGeは二価のイオンとして電界蒸発するよりも，一価のイオンとして電界蒸発しやすいことが示される。これは，電界のしみ込みを考慮していない以前の理論から導き出されたSiおよびGeは二価のイオンとして電界蒸発するという結果[6]と異なった結果を与える。しかし，最近のSakuraiとその協力者によるSiのAP－FIMによる研究は，電界蒸発したSiイオンが一価であることを示した。それ故，この結果は，電界のしみ込みがこれらの材料の電界蒸発過程に影響を及ぼしているもう一つの現象を示していると考えることができる。また，この結果より，Geも一価のイオンとして電界蒸発することが期待される。

図14において，GaAsとGaPの蒸発電界近傍での各元素の蒸発電界の大きさを比較することにより，Ga，AsおよびPは，全て一価のイオンとして最も容易に電界蒸発しやすいことがわかるとともに，As^+や P^+ が電界蒸発する電界強度（1.3 V/Å）では，Gaは二価のイオンとしても電界蒸発することが期待される。また，図14と図15は，これらの材料においてはAsやP原子に比べてGa原子が選択的に電界蒸発するであろうことを示唆している。そして，これらの予想は，本実験で得られた実験結果と一致する。

ところで，4－3－3節において，結像電界から求められたこれらの材料の有

効電界しみ込み長とこの節において蒸発電界から求められた有効電界しみ込み長とを比較すると，前者の方が約１Å程度大きいことがわかる。これは，恐らく，理論式を導出する際に行なわれたいくつかの簡略化と用いられた実験値およびイオン化のための臨界距離の値の不正確さに起因していると考えられる。

５－３－３　表面化学組成とイオン・スペクトルとの関係

GaAs と GaP の表面酸化物層の化学組成分析は，現在までに，AES[131]，UPS[132]，XPS[133] およびその他の光電子分光法[134),135)] や熱脱離法[136)] によって行なわれている。この節では，これらの手段によって同定された化学組成とＡＰ－ＦＩＭによって得られた電界蒸発イオン・スペクトルとの比較を行ない，これらのイオン・スペクトルが表面化学組成をどのように反映しているかについて検討を行なう。

実験手段	材料	酸化方法	化学組成	文献
重量損失決定法 X線回折	GaAs GaP	熱酸化	1) β−Ga_2O_3，2) $GaAsO_4$ 1) $GaPO_4$，2) β−Ga_2O_3，3) P_2O_5	134)
エリプソメトリー 電子線回折	GaAs	熱酸化	Ga_2O_3 As	135)
AES XPS	GaAs	エッチング処理	Ga_2O_3，As_2O_3	131)
UPS	GaAs	化学吸着	Ga_2O_3，As_2O_3	132)
XPS	GaP	熱酸化	Ga_2O_3，$GaPO_4$，P_2O_5	133)
熱脱離法	GaAs	化学吸着	1) Ga_2O^+ 2) AsO^+，3) $As_3O_4^+$，4) $As_4O_6^+$	136)
AP−FIM	GaAs GaP	エッチング処理	1) Ga^+，2) AsO^+，3) As^+， 4) Ga_2O^{2+} 1) Ga^+，2) PO^+，3) P^+，4) Ga_2O^{2+}	

表３　GaAs と GaP の表面酸化物層の化学組成と脱離イオン種
（番号は多い組成又はイオン種の順番を示している）

表３は，これらの材料の表面酸化物層に対して種々の手段により同定された化学組成と主だったイオン種とを示している。この表からわかるように，AES，UPS，XPS 等の光学的手段により同定されたこれらの材料の酸化物層の化学組成は，その酸化条件の相違にかかわらず，ほぼ一致している。ところが，熱脱離法と，ＡＰ－ＦＩＭによって得られた主だったイオン種は，これらの化学組成と大きく異なっている。これは，熱脱離法や原子プローブによるこれらの表面組成分析にお

いては，熱脱離や電界蒸発の際に作用している熱や電界の影響のため，表面組成の分解や合成が起こり，実際の表面化学組成を与えない可能性が存在することを示唆しているのかも知れない。

Brandon[137] は，結晶表面から原子あるいは分子をイオンとして取り去るのに必要な活性化エネルギーに基づいて非金属元素を含む希薄合金の電界蒸発過程を議論した。その結果，彼は，大きなイオン化ポテンシャルをもつ溶質非金属原子に対しては，それらが表面上に選択的に残留するか，あるいは，溶媒金属原子と化合物を形成し，分子状イオンとして電界蒸発することを示すとともに，溶媒金属原子に対しては，表面からイオンとして取り去るのに必要な活性化エネルギーの大小，即ち，蒸発電界強度の大小に依存して，純粋な金属イオンとして電界蒸発したり，化合物イオンとして電界蒸発したりするであろうと推論した。

ところで，表面にAとBの二種類の元素があり，それらの間に特に強い結合がなく，$(r_c + \lambda e)_A = (r_c + \lambda e)_{AB}$ である場合に元素Aが原子状イオンとして電界蒸発するか，ABという分子状イオンとして電界蒸発するかは，それらが同じ価数で電界蒸発するとすれば，(27)式と同等な次の関係式によって評価することができる。

$$(\Lambda + \Sigma I_n)_A \gtreqless (\Lambda + \Sigma I_n)_{AB} \rightleftarrows Fs(A) \gtreqless Fs(AB) \qquad (70)$$

この時，もし，$Fs(A) > Fs(AB)$ であれば，A原子はABという分子状イオンとして電界蒸発するであろうし，もし，$Fs(A) < Fs(AB)$ であれば，A原子は純粋なイオンとして電界蒸発するであろう。一方，これらの材料の表面酸化物層に対するAP−FIMの実験結果から，Gaは純粋なイオンとして電界蒸発し，AsやPは，それぞれ AsO^+ および PO^+ の酸化物イオンとして電界蒸発しやすいことが明らかにされている。また，図14において示されるように，Ga^+ の蒸発電界が非常に小さいという事実とAsOとPOとは揮発的であり，普通の状態では不安定で蒸気のスペクトル中においてのみ存在するという事実[138] から，Ga，As およびP原子とそれらの酸化物との間には次の関係が成立すると考えられる。

$$(\Lambda + I_1)_{Ga} < (\Lambda + I_1)_{GaO} \rightleftarrows Fs(Ga) < Fs(GaO) \qquad (71)$$

$$(\Lambda + I_1)_{As\,or\,P} > (\Lambda + I_1)_{AsO\,or\,PO} \rightleftarrows Fs(As\,or\,P) > Fs(AsO\,or\,PO) \qquad (72)$$

これまでの議論を総括すると，次のことが推論される。

(1) GaAs と GaP の酸化された表面においては，Ga は少なくとも酸素と結合しているけれども，電界蒸発に際しては，Ga^+ の蒸発電界が非常に小さいため酸素との結合を切り，純粋なイオンとして電界蒸発する。

(2) As と P は，これらの材料の表面酸化物層中では，As_2O_3 や $GaPO_4$ のような状態で存在するけれども，熱脱離や電界脱離の際には，表面からこれらの原子種を取り去るのに必要な活性化エネルギーがより小さな AsO^+ と PO^+ の状態で蒸発する。

5－4 結　言

本章では，原子プローブ電界イオン顕微鏡を GaAs と GaP に適用した結果について述べ，これらの材料に対する電界蒸発過程，特に，電界のしみ込みの影響について明らかにするとともに，同定されたイオン種と表面化学組成との関係について考察した。ここで，得られた主な結果を以下に記す。

(1) GaAs と GaP の電界蒸発は非常に不規則に起こり，制御された表面原子の電界蒸発は困難である。

(2) これらの材料の構成元素である Ga，As および P は，主として，一価のイオンとして電界蒸発するが，表面に酸素が存在する時には，Ga は依然として Ga^+ の形で純粋なイオンとして蒸発し，As と P はそれぞれ AsO^+ および PO^+ として蒸発する。

(3) これらの材料の表面酸化物層は，水素雰囲気中での電界蒸発により容易に取り去ることができる。

(4) 半導体の電界蒸発過程において電界のしみ込みが大きな影響を及ぼしており，蒸発電界の減少と蒸発イオンのイオン化状態の変化を導いている。

(5) AP－FIM は，究極の微量分析装置として個々の表面原子の同定は可能であるが，得られたイオン種が必ずしも表面組成を反映しているとは限らず，それ故，AP－FIM により表面化学組成分析を行なう場合には，そのことについていつも留意する必要があり，また，それとともに組成分析を行なう材料の電界蒸発過程に対してより多くの情報を得ておく必要がある。

第6章　電界電子顕微鏡によるGaAsとGaPの研究

6－1　緒　　言

本章では，GaAsとGaPの清浄なチップ表面上への酸素と金の吸着過程と電界脱離過程を明らかにするとともに，これらの材料の電界電子放出電流対電圧特性の温度と光照射依存性，アニール効果，および金と酸素の吸着効果について調べこれらの材料の電界電子放出過程に関するいくつかの知見を得る。

6－2　実験装置および実験方法

本研究においても，試料としては，第2章において成長したGaAsとGaPホイスカーが用いられた。ホイスカーの保持は，装置のベイキングと試料の加熱が行なえるように，0.2㎜φPtループに点溶接された内径0.3㎜φのPtチューブ中にホイスカーを挿入し，チューブを外部より圧縮することにより行なわれた。また，これらの尖鋭なエミッターは，3－2節で述べられた同様な方法により形成された。その後，試料は一度，高真空ＦＩＭ装置（真空度：4×10^{-7}Torr）中に

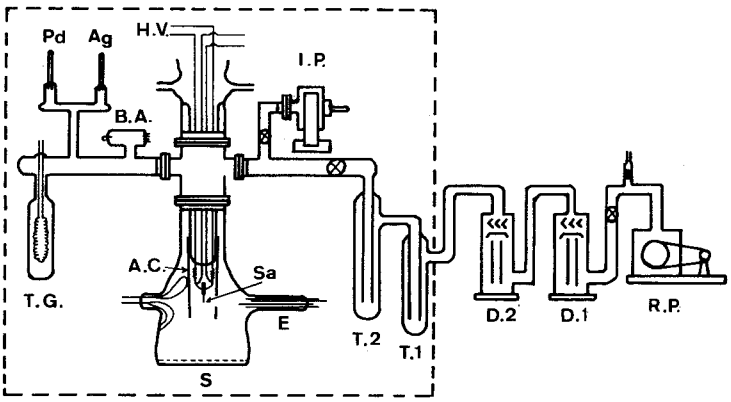


図39　超高真空ＦＥＭ装置の概略図。H.V：高圧端子，B.A：B－Aゲージ，A.C：アルミニウム・コーン，Sa：試料，S：蛍光面，E：蒸着源，I.P：イオン・ポンプ，T_1, T_2：トラップ，D1，D2：拡散ポンプ，R.P：油回転ポンプ，T.G：チタン・ゲッター，Ag：銀チューブ，Pd：パラジウム・チューブ。

取り付けられ，3×10^{-3} Torr の水素雰囲気中で電界脱離することにより清浄なチップ表面を形成し，その後，図39に示される超高真空ＦＥＭ装置に取り付けられた。この装置は，大部分がガラスでできているが，試料の取り換えのためにコールド・フィンガーと鏡体部とはステンレス鋼によってジョイントされており，

160 ℃で約15時間ベイキングすることにより２×10^{-10}Torr の真空を得ることができる。ベイキングの間に形成されたチップ表面上での酸化物や堆積物は，超高真空中での長時間の電界脱離により除去され，再び新しい清浄なチップ表面が形成された。

酸素吸着の研究に用いられる高純度の酸素は，A_g チューブを加熱することにより系中に導入された。この時，Bayard－Alpert ゲージによる酸素の励起の影響をなくすために，導入される酸素の圧力は，予備実験においてBayard－Alpert ゲージにより測定された酸素圧とA_g チューブを加熱するために流したヒーター電流の大きさと加熱時間との関係から決定され，測定中にはBayard－Alpert ゲージを用いなかった。一方，高純度のAuの蒸着源としては，W ヘアピン・ループ上で小球状に真空溶融され，全体に脱ガスされたものが用いられた。Auの蒸着速度は，ＦＥＭパターンと電界電子放出電流対電圧特性の変化から，室温の下地に対しては0.05原子層/秒，250 ℃の下地に対しては約0.03原子層/秒であると評価された。試料の温度測定は，四端子による試料支持ループの抵抗測定によって行なわれ，その目的のためにPt試料支持ループに二本の0.1 ㎜φ Pt 線が点溶接された。また，電界電子放出の光照射効果を明らかにするために，電界電子放出電流の光照射依存性を調べる目的に対しては，0.55Wの白色豆電球からの光が，また，その波長依存性を調べる目的に対しては250 Wのネオ・ハロゲンランプからモノクロメータを通過して出てきた光が用いられた。

６－３　実験結果と検討

６－３－１　電界電子顕微鏡像

６－３－１(a)　清浄表面

図40は，電界脱離によって形成された清浄，あるいは，ほとんど清浄に近い〔111〕と〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向チップのGaAsとGaP表面に対するＦＥＭパターンである。これらのＦＥＭパターンの各結晶面の指数づけは，図21および図22に示されるような秩序だった表面構造を示すＦＩＭパターンとの比較から行なわれた。この時，ＦＩＭパターンとＦＥＭパターンにおいて明るく結像される領域の間には，密接

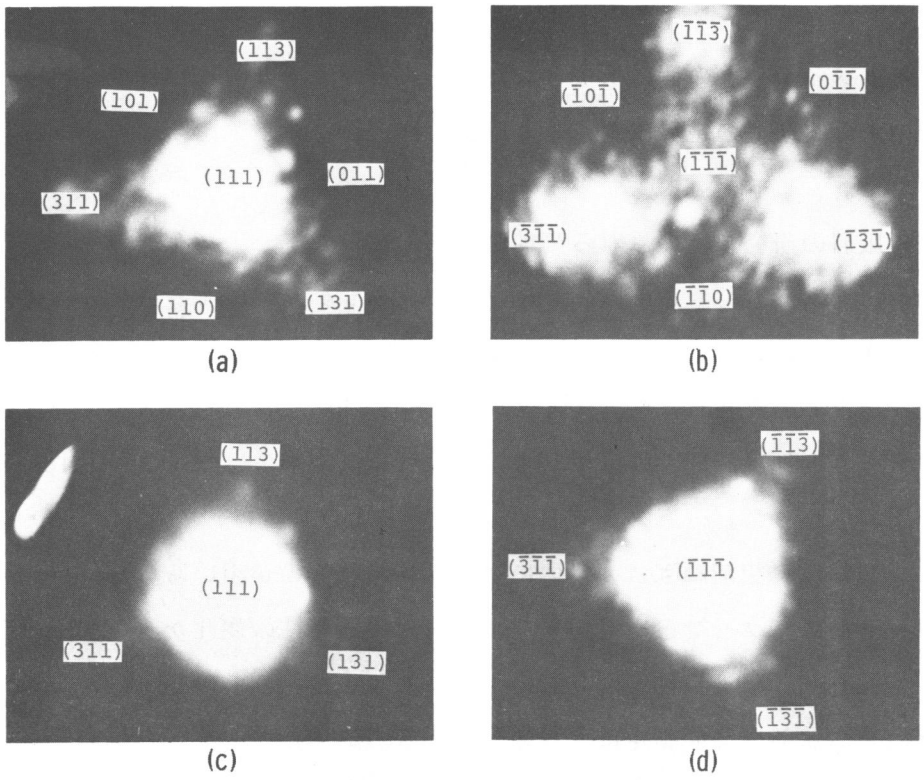


図40　GaAsとGaPの清浄表面に対するＦＥＭパターン，(a)〔111〕方向GaAs，(b)〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向GaAs，(c)〔111〕方向GaP，(d)〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向GaP。

な関係があることがわかり，図25に示されるダイヤモンド構造の平射投影図からＦＥＭパターンの明るい領域は{111}面から〈110〉晶帯上の{113}面に広がった三角形の領域であることが理解される。しかし，GaAsの〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向チップに対するＦＥＭパターンは他のパターンと類似していない。これは，GaAsの〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向チップに対するＦＥＭパターンが，不安定で，電界脱離直後のＦＥＭパターンは他のパターンと同様に〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕面が明るく結像されるが，電界電子放出時間とともにこの領域が暗くなるためである。

第４章で述べられたようにGaAsやGaPのようなⅢ－Ⅴ族化合物半導体は，〈111〉軸方向において結晶異方性が存在し，それらの異方性は実際にＦＩＭやＬＥＥＤによって確かめられている。（文献〔118〕と４－３－１節参照）しかし，これらのＦＥＭパターンは，材料の相違や結晶方位の相違によらず類似している。このように，ＦＥＭパターンにおいて〈111〉軸方向の異方性が観察されない原因として

次のような解釈が可能である。第4章において明らかなように，図21や図22のＦＩＭ像で示されるような秩序だった表面原子配列は78Ｋの試料温度において水素中での大きな電界蒸発速度の下でのみ観察され，一般には，結像に必要な電界による応力とこれらの材料の比較的ゆるやかに詰まった結晶構造とにより表面原子は再配列し，無秩序な表面構造を示す。一方，ＦＩＭ像における〈111〉軸方向に対する異方性は，秩序だった表面原子配列を示す時のみ顕著に観察され，表面原子配列が無秩序になるに従い，その異方性は消失する。それ故，これらのＦＥＭパターンの類似は，電界脱離後の清浄表面が無秩序な原子配列を示し，〈111〉軸方向における結晶異方性が消失した結果，ひき起こされたものとして解釈される。

電界脱離後の清浄表面から10^{-8}Ａ以上の電界電子放出電流を得る時，その表面が擾乱されているのが観察される。この時，スクリーンからの脱ガスは1×10^{-9} Torr 以下であったので，この表面の擾乱が外部からの気体の衝突によるものではないと考えられる。そして，このような表面の擾乱は，無秩序で不安定な表面原子と半導体中への外部電界のしみ込みにより形成された空乏層内での熱電子の発生に起因していると推定される。

6－3－1（b）　酸素の吸着と電界脱離

図41は，〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向GaPチップ表面上への一連の酸素吸着に対するＦＥＭパターンの変化を示している。図41(b)で示されるように，吸着した酸素は，まず最初に，清浄表面において明るく結像されていた〈113〉極を頂点とする歪んだ三角形領域のうち特に{111}面を暗くし，その後，{112}，{113}面近傍において酸化物クラスターを形成する。この時の酸素のドーズ量は，約10Ｌ（1Ｌ：10^{-6}Torr•sec）であった。このドーズ量は，これらの結晶の劈開面においてＡＥＳ[139]，ＬＥＥＤ[117]およびＸＰＳ[140]で酸素シグナルが初めて検出されるドーズ量（～10^{3}Ｌ）に比べてはるかに小さい。ところで，ＵＰＳ等の光電子分光法による研究から，これらの材料に対する酸素の初期付着係数は，表面の原子配列あるいは表面組成によって異なり[141]，また，吸着する酸素の状態によっても異なる[142]ことが明らかにされている。また，酸素はAsやＰ原子と選択的に結合し，励起さ

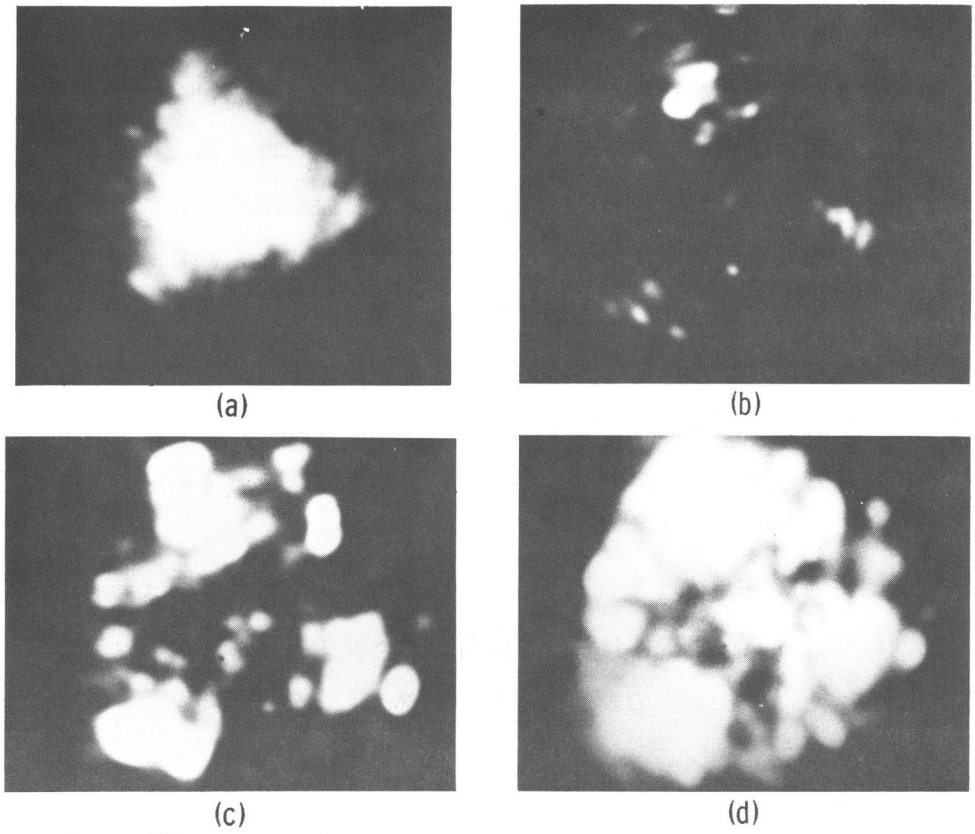


図41　〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕軸方向GaP表面上への酸素吸着に伴うＦＥＭパターンの変化。(a) 清浄表面，(b)10Ｌ，(c)50Ｌ，(d) 300 Ｌ。

れた酸素は非常に活性的で，これらの表面に対しても容易に酸化物を形成することが示されている。[140] ところで，ＦＩＭとＡＰ－ＦＩＭの研究から，これらの材料の電界脱離後のチップ表面は無秩序な原子構造を示し，AsやPの過多な表面になっていることが期待されるので，これらのチップ表面上での大きな初期付着係数と比較的容易な酸化物の形成は，AsやPに過多になったこれらの無秩序な表面構造と電界電子放出電流による吸着酸素の励起に起因していると考えることができる。これと同様な結果は,Kudoとその協力者[17]によりSiCチップ表面上への酸素吸着において報告されている。彼らは，室温においてSiCチップ表面上への酸素の吸着が0.2～0.5 Ｌのドーズ量で起こることを観察している。

｛112｝，｛113｝面近傍において形成された酸化物クラスターは，酸素のドーズ量とともに成長し，約50Ｌのドーズ量において図41(c)に示されるように，これらの領域において酸化物層が形成されるとともに他の領域においても酸化物ク

ラスターの出現が観察される。さらに，ドーズ量を増加していくと，約300 Lのドーズ量で，これらのチップ表面が完全に酸化物層で被われるのが観察される。これらの結果，GaAsとGaPチップ表面上での酸化過程において，酸化物層が，酸素の吸着と酸化物クラスターの成長という形で形成されることが理解される。しかし，これらの酸化過程には上述したように電界電子放出電流による酸素の励起が大きな影響を及ぼしていることが考えられ，このような結果は，電界電子放出電流密度が大きい領域，即ち，酸化物クラスターが形成された領域で大きく，その結果，この領域での酸化がますます促進されることが期待される。そして，このことは，実験事実と一致する。それ故にＦＥＭによるこれらのチップ表面上での酸化過程の研究においては，パターンの観察に必要な電界電子放出電流による吸着酸素の励起効果を十分に考慮する必要がある。

図42は，〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向GaPチップ表面上に形成された酸化物層の一連の電界脱離に対するＦＥＭパターンの変化を示している。この時の酸化物層は，6.9 kV

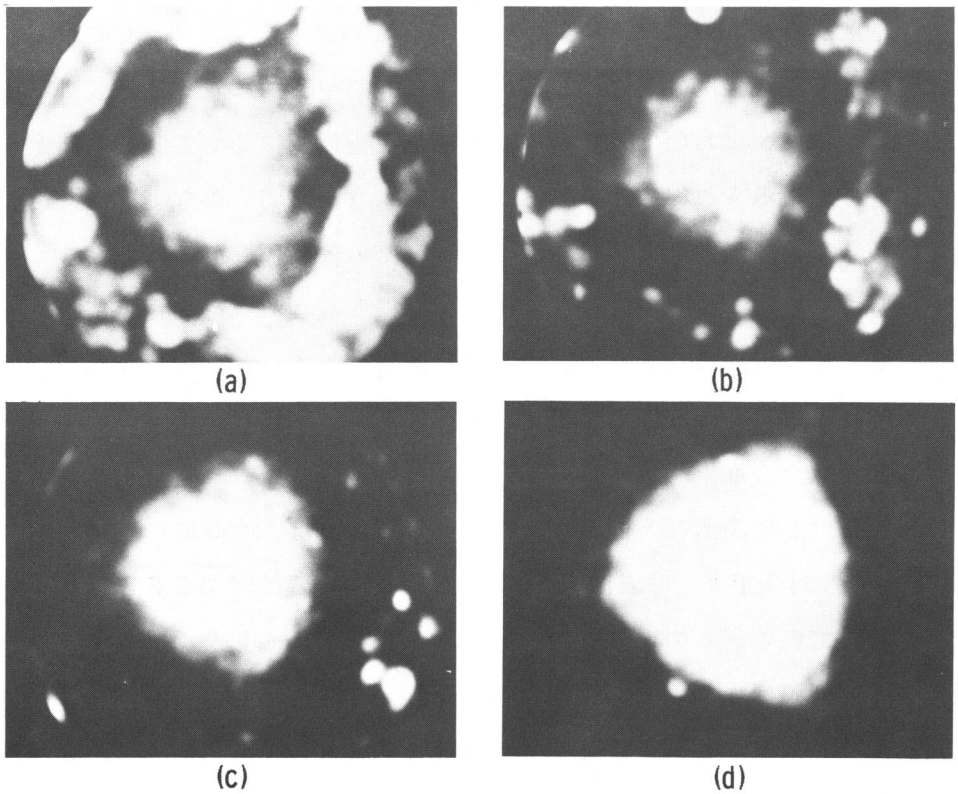


図42　酸化物層の電界脱離に伴うＦＥＭパターンの変化。(a)脱離電圧Vd＝7.2 kV，(b)Vd＝7.7 kV，(c)Vd＝8.2 kV，(d)Vd＝8.5 kV。

で電界脱離し，清浄表面を形成した後，試料を 1080 K で30秒間加熱することにより形成された。この時のＦＥＭパターンは，図41(d)に示されている同様なパターンを示した。図42(a)は，7.2 kV での電界脱離後のパターンである。パターンの中心における明るい三角形の領域は，電界脱離によって酸化物層が除去され，露出した下地表面を示し，また，周辺部の明るい領域は，電界脱離せずに残存した酸化物層を示している。これらの二つの領域の境界は，脱離電圧の増加とともに周辺に向かって移動し，また，周辺領域においても酸化物層の電界脱離が起こり始める。その結果，ほぼ清浄な表面は，8.5 kV での電界脱離によって回復した。この時，酸化物層の剥離がチップの中心領域から選択的に起こり，脱離電圧とともに周辺部に広がっていくのは，これらのチップ表面上での電界強度が不均一なために起こると考えられる。もし，酸化物の剥離に必要な電界が全結像領域において等しいとすると，チップの中心（〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕極）とその周辺部（例えば〈100〉極）における電界強度の比は，それぞれの領域での酸化物層の電界脱離に必要な電圧から約1.18であると評価される。このようなチップ表面の中心と周辺領域における電界強度の違いは，電界脱離後の清浄表面に対するＦＥＭパターンとＦＩＭパターンにおいて，その中心領域が周辺領域に比べて明るく結像している原因として考慮され得る。ところで，図42(a)から明らかなように，この時の酸化物層と下地の界面は非常に明確であり，その遷移領域がそれ程大きくないことを示しているが，長時間のベイキングの間に形成された酸化物層に対してはこのような明確な界面は存在せず，その遷移領域が大きいことが示された。

6－3－1(c)　金の吸着と電界脱離

これらのチップ表面上へのAuの吸着が，室温と250℃の二つの下地温度において，試料軸に対して垂直な方向から行なわれた。図43は，250 ℃の下地温度における〔111〕方向GaPチップ表面上への一連のAuの吸着に対するＦＥＭパターンの変化を示している。この場合，図43(b)と(c)とから明らかなように，約二原子層以下の平均膜厚においても，蒸着されたAuは均一な膜を形成せず，多くの小さな核形成を行なう。このような多くの核は，蒸着量とともにいくつかの島構造を形成するようになる。（図43(f)）この時，島構造の直径は，約100～200 Å

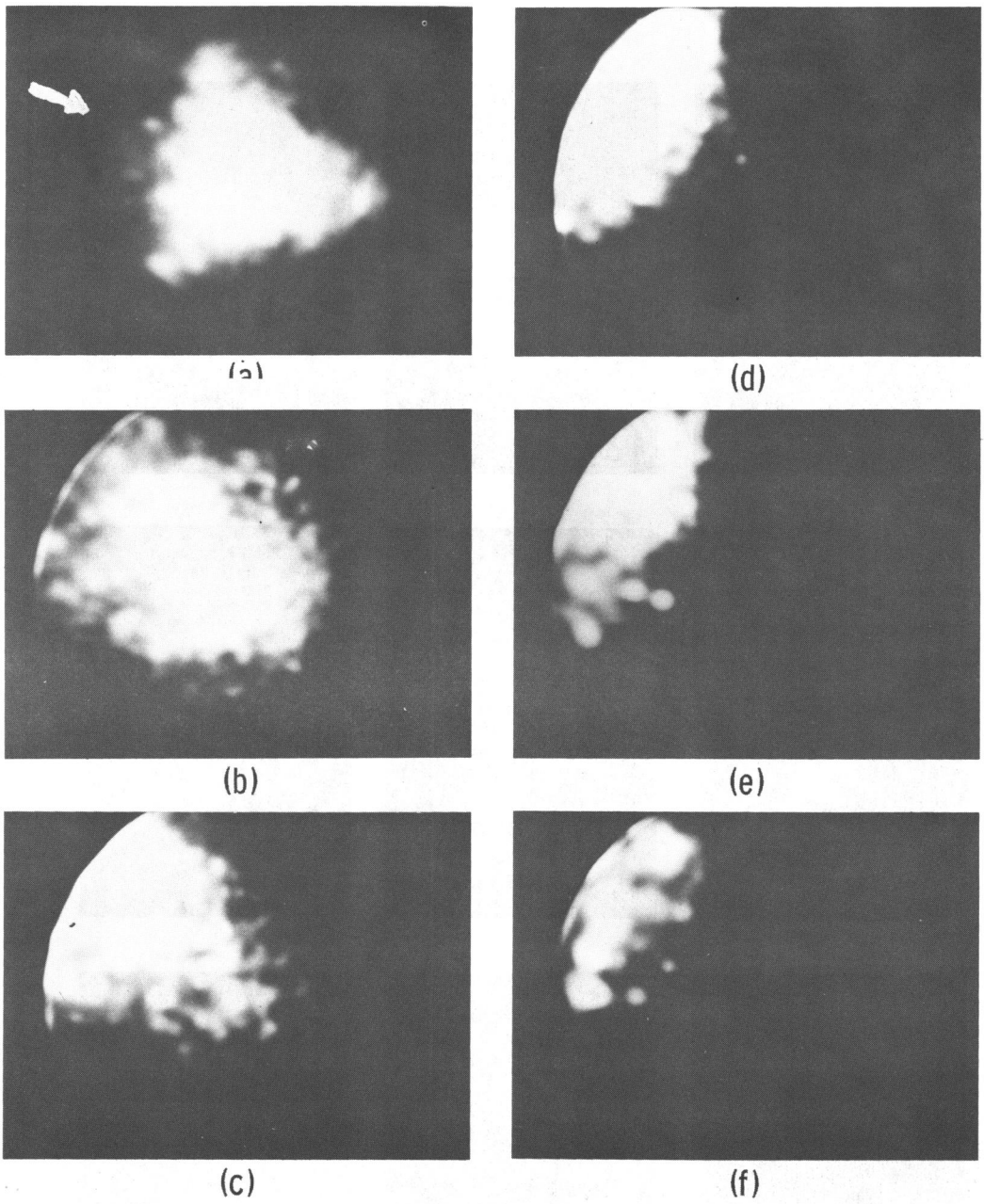


図43　250 ℃のGaPチップ表面上への金の蒸着に伴うFEMパターンの変化。
(a)清浄表面，(b)被覆度 $\theta = 1$，(c) $\theta = 2$，(d) $\theta = 3$，(e) $\theta = 5$，(f) $\theta = 6$。
矢印は蒸着方向を示す。

であると評価される。Auは，チップ表面に対して横方向から蒸着されるので，チップの片側の表面に選択的に吸着し，蒸着量とともに電界電子放出に寄与してい

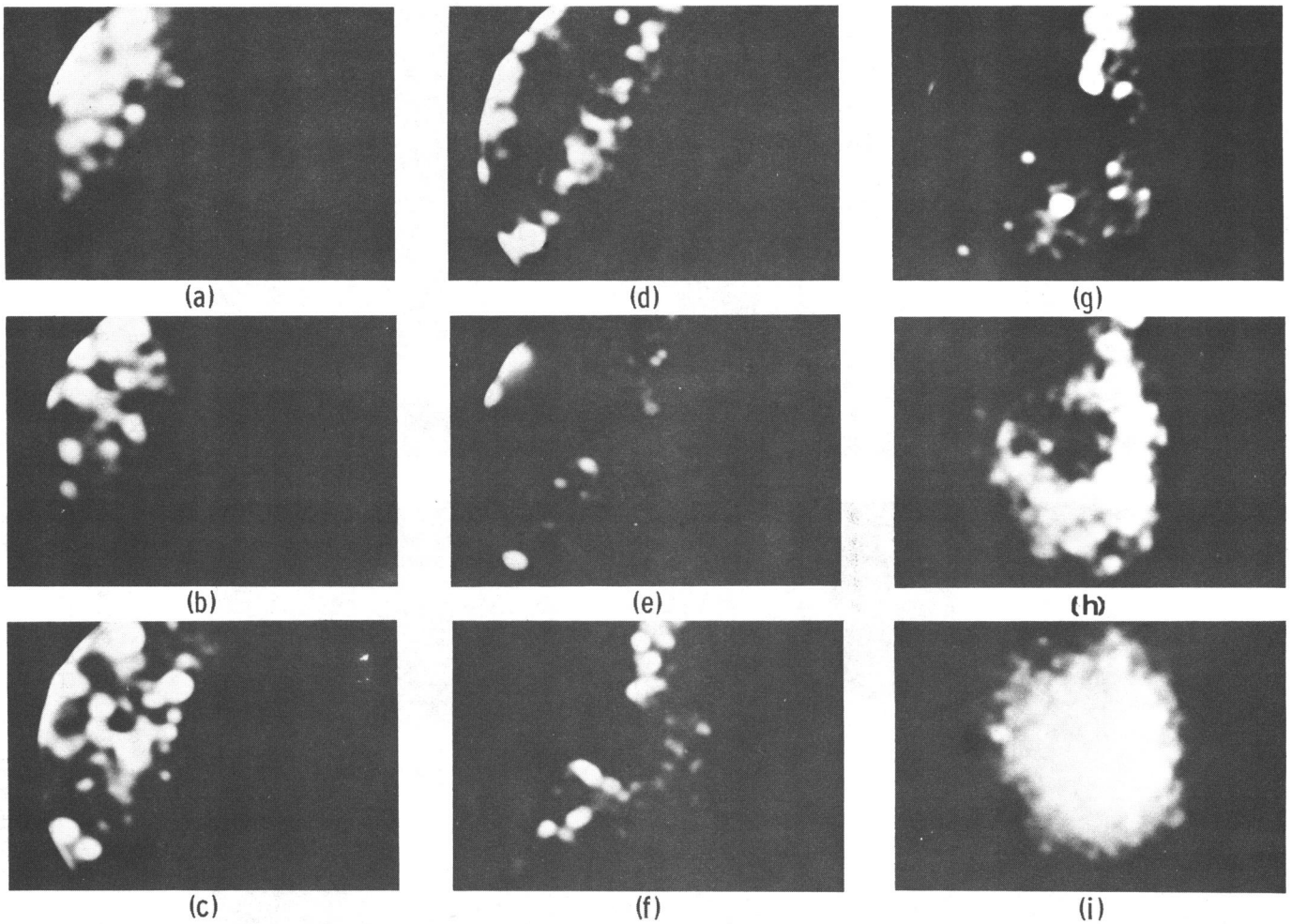


図44　図43で形成された金の吸着層の電界脱離に伴うＦＥＭパターンの変化。　(a)脱離電圧Vd＝2.0 kV，(b)Vd＝2.5 kV，(c)Vd＝3.5 kV，(d)Vd＝4.0kV，　(e)Vd＝4.5 kV，(f)Vd＝5.0 kV，(g)Vd＝5.5 kV，(h)Vd＝7.0 kV，(i)Vd＝8.5 kV。

る明るい領域はチップ表面上を蒸着方向に向かって移動する。また，蒸気の流れに対して微細結晶の陰になる領域には蒸着物質が直接供給されないので，蒸着量とともに突出した微細結晶だけがますます成長し，蒸気の流れの方向に向かって伸びる傾向がある。その結果，図43(f)に示される蒸着方向に配列した島構造の形成が起こる。

図44は，250℃の下地温度において蒸着されたAuの一連の電界脱離に伴うFEMパターンの変化を示している。下地の蒸発電界を1.4 V/Åであるとすると，電界脱離は約0.3 V/Åの非常に小さな平均脱離電界で吸着領域の内部から起こり始め，平均脱離電界の増加とともに吸着層の周辺領域に広がるとともにAuで被われた表面と裸の下地表面との境界領域でも起こり始める。さらに，平均脱離電界を増加し，Auで被われていない裸の下地表面からの電界電子放出が観察され始めると，以前に金で被われていた領域からの電界電子放出が観察されなくなる。これは，吸着したAuが下地と強く結合しているか，あるいは，相互拡散が起こり，界面で合金化することにより，電界脱離に際して，結合の切断がAuと下地原子間や蒸着原子間で起こるよりも下地原子間で起こり，その結果，下地の一部も一緒に除去されたことを示していると考えられる。結晶化したAuの蒸発電界は約3.5 V/Å[6]であり，これは，ここで用いられた下地材料の蒸発電界よりもはるかに大きい。ところで，Takedaとその協力者[143]は，LEEDを用いてGaAs(110)面上でのAuの蒸着過程を調べ，150～350℃の下地温度で蒸着されたAuは，約30Å以上の蒸着量で，{100}，{250}，{130}および{111}ファセットをもつエピタキシャル膜を形成することをみつけた。彼らの結果から，250℃の下地温度におけるAuの蒸着膜は，少なくとも30Åの蒸着量で結晶化が起こっていることが明らかである。一方，本研究での最大平均膜厚は約20Å程度であるが，この時既に島構造の形成が行なわれていた。

これらの研究をまとめると，250℃の下地温度で蒸着されたAuは，下地と相互作用しながら島構造を形成して結晶化し，電界脱離に際しては，これらの島構造における局部的な電界の増加により，比較的小さな平均脱離電界によって下地原子間の結合が切れることにより下地の一部とともに除去されると結論される。こ

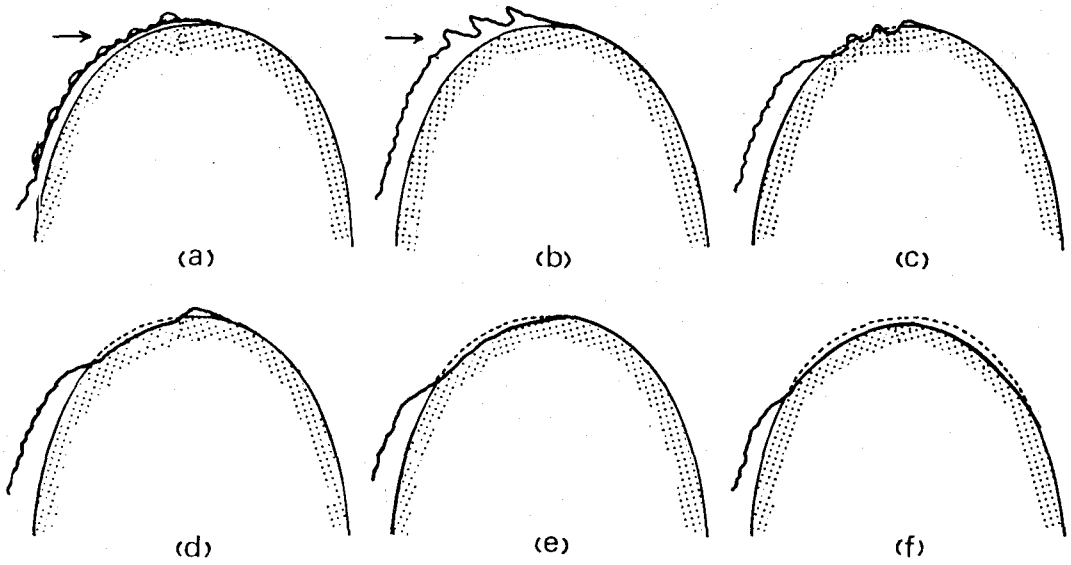


図45　250℃の下地表面上での金の吸着とその電界脱離過程に対するモデル図。(a)小さな被覆度では，吸着した金は多くの小さな核を形成する。図43(c)に対応している。(b)蒸着量とともにアイランドを形成する。図43(f)に対応している。(c)正の脱離電圧を印加すると，アイランドは局部的な電界の増加により小さな平均脱離電界で下地とともに除去される。図44(c)に対応している。(d)図44(d)に対応している。(e)この時，金で被われていた表面は，金で被われていない表面に比べてくぼみ，その結果，電界電子放出に寄与する領域が変化する。図44(g)に対応している。(f)金で被われていない表面を電界蒸発することにより初めて滑らかな半球状のチップ表面が形成される。図43(i)に対応している。

の時，形成された島構造の大きさの分布により広範囲な平均脱離電界の分布が起こると考えられるので，この結論は，この場合の金の平均脱離電界が0.3～1.0 V/Å の比較的広い範囲に分布していたという実験事実からも支持される。それ故250℃の下地温度でのAuの吸着とその電界脱離過程に対して，図45に示されるようなモデルを考えることができる。

図46は，室温の下地温度における〔111〕方向GaAsチップ表面上への一連の金の吸着とその電界脱離に対するＦＥＭパターンの変化を示している。この時の吸着過程は，250℃の下地温度における吸着過程と類似しているけれども，いくつかの相違点がある。まず，第一に，これらの二つの下地温度に対するAuの初期付着係数は異なり，室温の場合の初期付着係数は250℃での場合の約1.7倍であ

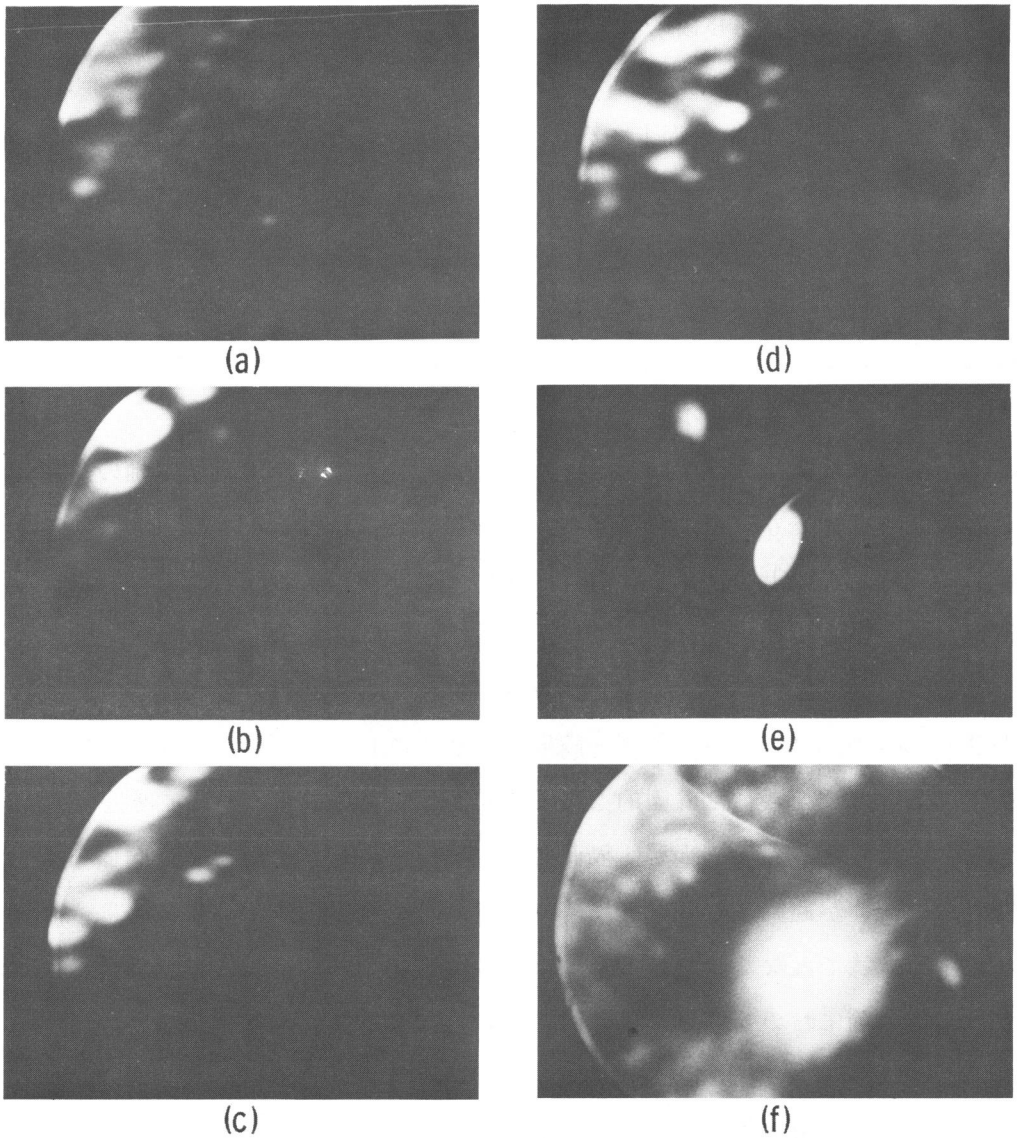


図46　室温でのGaAsチップ表面上への金の吸着とその電界脱離に伴うＦＥＭパターンの変化。この時，吸着以前の清浄表面は6.5kVの脱離電圧で得られた。(a)被覆度 $\theta = 1$，(b) $\theta = 2$，(c) $\theta = 3$，(d) $\theta = 6$，(e)脱離電圧Vd＝2.5kV，(f)Vd＝6.5kV。

った。第二に，一原子層以下の吸着に対しては，Auは250℃の下地温度の場合に比べてより均一な膜を形成する。しかし，これらの二つの下地温度において形成された吸着層における顕著な相違は，それらの電界脱離過程において観察される。図46(e)に示されるように，室温で形成された吸着層からの電界電子放出は約0.47 $V/Å$ の非常に小さな平均脱離電界で，一度，観察されなくなり，そのか

わりにチップ表面の中心領域においてAuのクラスターによると思われる電界電子放出が観察されるようになる。これと同様な結果は，Sokolśkayaとその協力者[81]により室温におけるGe表面上でのAuの吸着層の電界脱離過程においてみつけられている。彼らは，このような観察結果から，室温で蒸着されたAuは印加された正の電界によりチップ表面の中心領域に拡散し，そこから電界脱離すると考えた。一方，図46(f)からわかるように，第一吸着層のAuは，下地の蒸発電界と同じ脱離電圧においても安定に存在する。このことは，第一吸着層のAuが下地と比較的強く結合していることを示している。この結果，これらの材料の室温の下地表面上に形成されたAuの吸着層には，下地と比較的強く相互作用し，下地の蒸発電界と同じ脱離電界でも安定に存在する第一吸着層と，比較的小さな平均脱離電界で容易にチップ表面上を拡散し，電界脱離する第二層以上の吸着層との二つの吸着状態があることがわかる。

Roweとその協力者[144]は，ELSの研究からSi，GeおよびGaAsの(111)および(100)面上でのショットキー障壁の形成に際して，真性表面状態は除去され，金属によって誘起された外因的な表面状態が禁止帯中に現われることをみつけた。さらに，彼らは，金属－半導体界面での金属原子に対して励起子に類似な線状損失スペクトルが観察されることにより，これらの金属原子中の価電子は，金属的な自由ガス状ではなく，むしろ半導体的な共有結合状態にあると結論した。これらは，この節において明らかにされた下地と比較的強く相互作用している第一吸着層のAu原子に対応していると考えられる。

6－3－2　電界電子放出電流対電圧特性

図47は，GaAsとGaPの電界脱離後の清浄表面から得られた電界電子放出電流対電圧特性である。これらの特性の測定最小限度と最大限度は，それぞれ測定系における電気的雑音と電界電子放出に伴うチップ表面の擾乱によって制限された。図47に示されるように，これらの材料からの電界電子放出特性は，三種類に分類することができた。一つは，電界電子放出電流対電圧特性が直線的であり，少なくともこの測定範囲内においてFowler－Nordheimの関係を満足しているものである。他の二つは，特性が少なくとも二つの直線領域から構成されているものと

全体に非直線的なものである。図47(c)に示されているような全体に非直線的な特性は，電界電子放出特性が大きな温度依存性を示す試料の78Kでの電界電子放出において得られた。ここで得られた非直線的な特性においては，以前にSiやGeのp型結晶からの電界電子放出特性において得られた電圧の増加に対して電界電子放出電流がほとんど飽和するような領域は存在しなかった。[28),48)] しかし，これらの材料からの電界電子放出特性においても，SiやGeのp型結晶からの電界電子放出特性において観察された同様な温度と光照射依存性が観察されるので，このような領域がここでの測定範囲よりもさらに微小な電流領域において存在する可能性がある。このような非直線的な特性は，試料を高温でアニールすることにより直線的な特性へ変化させることができるが，電界蒸発のみにより直線的な特性へ変化させることは困難であった。

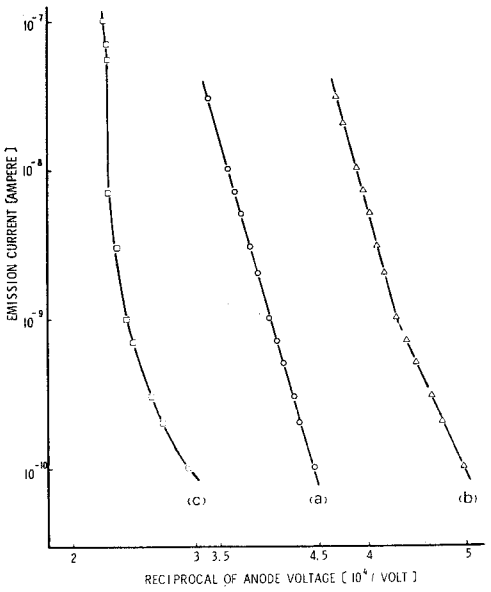


図47　GaAsとGaPから得られた三種類の電界電子放出電流対電圧特性，(a)直線的な特性(GaAs)，(b)二つ以上の直線領域から構成されている特性(GaAs)，(c)非直線的な特性(GaP)。

ところで，電界電子放出が半導体のどのような電子状態(伝導帯，価電子帯，あるいは表面状態)から起こっているかを調べるためには，3－5節から明らかなように直線的な電界電子放出電流対電圧特性の勾配から有効仕事関数を評価すればよい。しかし，半導体の場合には，金属の場合と異なり，試料内部で電圧降下が起こるため，電圧と電界との正確な関係を求めることが難しい。それ故，ここでは，試料内部での電圧降下が無視しうるように，室温において得られた特性のうち，非常に近接したGaAsとGaPとの特性の勾配の比を求め，これらの特性がFowler－Nordheimの関係を満たしていると仮定することにより，この場合の

電界電子放出に対するGaAsとGaPの有効仕事関数の比を評価し，電界電子放出してきた電子の起源を調べる。もし，これらの特性がFowler－Nordheimの関係を満たしているとすると，GaAsとGaPとの有効仕事関数の比は次式で与えられる。

$$\frac{\phi_{GaP}}{\phi_{GaAs}} = \left(\frac{a_{GaP}}{a_{GaAs}}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad (73)$$

ここで，ϕ_{GaAs} と ϕ_{GaP} は，それぞれ電界電子放出に対するGaAsとGaPの有効仕事関数であり，a_{GaAs} と a_{GaP} は，それぞれGaAsとGaPの電界電子放出電流対電圧特性の勾配である。いくつかの近接した直線的なGaAsとGaPの電界電子放出電流対電圧特性の勾配の分散は，±７％であり，GaAsとGaPとの特性の勾配の相違は，この測定誤差範囲内に含まれた。それ故，ここで用いられたGaAsとGaPの結晶からの電界電子放出に対する有効仕事関数の比の最小値は，(73) 式を用いることにより 0.91 であると評価される。一方，表４のGaAsとGaP

材　料	電子親和力 χ	禁止帯幅 Eg	χ + Eg
GaAs	4.07	1.43	5.5
GaP	4.3	2.25	6.55

表４　GaAsとGaPの電子親和力と禁止帯幅（eV）

の電子親和力と禁止帯幅とを用いて得られるGaAsとGaPの有効仕事関数の比の理論値は，電子が価電子帯から放出される場合には 0.84 であり，縮退した伝導帯から放出される場合には 0.95 である。このGaAsとGaPの電界電子放出に対する有効仕事関数の比の実験値と理論値との比較から，本研究で用いられた結晶からの電界電子放出は伝導帯から引き起こされていると結論づけることができる。

６－３－２（a）　履歴現象

これらの材料の電界脱離後の清浄表面からの電界電子放出電流対電圧特性において二種類の履歴現象が観察された。一つは，10^{-8}A 以上の電界電子放出電流を得る前後の特性においてみられる履歴現象で，これらの表面からの電界電子放出に対して一般的なものである。この時，特性は，10^{-8}A 以上の電界電子放出電流を得た後では，高電界側にわずかにシフトし，その勾配も増加する。この種の履

歴現象は，電界脱離後の無秩序で不安定な表面原子が電界電子放出電流によって安定な位置に動くことによってひき起こされていると考えられる。実際，10^{-8}A程度の電界電子放出に対して表面が擾乱されているのがＦＥＭパターンから観察される。もう一つは，図48に示されるような非直線的な特性においてみられる履歴現象である。この場合，電界電子放出電流は，電圧の増加とともに非直線的に増加するが，ある電圧値において振動し始め，ある電流値まで急激に増加する。一度，このような電界電子放出電流の急激な増加が起こると，特性は，以前の特性に従わずに直線関係を満足するようになる。しかし，初めの非直線的な特性は，電界電子放出電流を零にし，再び，電圧を増加させることにより回復する。このような履歴現象は，大きな温度依存性を示す低温（78K）での特性においてのみ観察され，また，この時同時に，ＦＥＭパターンの縮小が起こる。（図49）

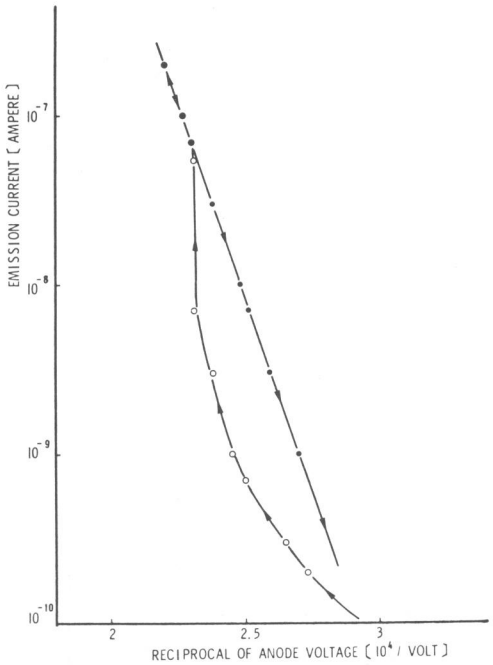


図48　電界電子放出電流の履歴現象。

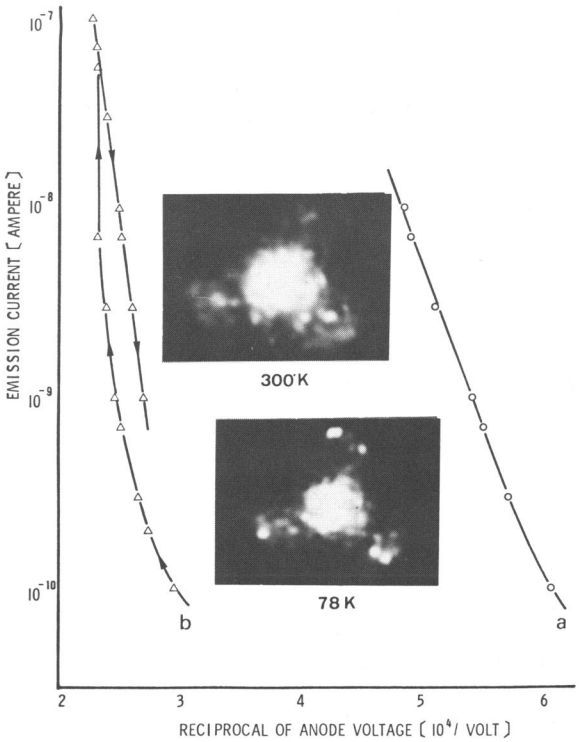


図49　GaP結晶からの電界電子放出電流対電圧特性とＦＥＭパターンの温度依存性。(a) 300 K，(b) 78 K。

このＦＥＭパターンの縮少は，既に，Ge[28]とSi[48]において報告されており，電界のしみ込みに伴う外部電気力線の形状変化によってひき起こされていると考えられている。それ故，この場合，試料内部において大きな電圧降下が存在し，大きな内部電界が発生していると考えられ，この時の急激な電界電子放出電流の増加は，３－５節で考察したようななだれ降伏に伴う電子増倍作用によっているのであろう。

６－３－２(b)　温度と光照射依存性

３－５節の議論から，電界電子放出電流の温度と光照射依存性を調べることにより，電子が縮退していない伝導帯から放出されているのか，あるいは，その他の電子状態から放出されているのかを区別することができる。図50は，GaAs の二つの異なった試料から得られた電界電子放出電流対電圧特性の温度と光照射依存性を示したものである。図50からわかるように，試料温度の上昇は，電界電子放出電流を増加させ，特性を低電圧側にシフトさせる。また，室温での電界電子放出電流は，ほとんど光敏感性を示さなかったが，78Kでの特性は強い光敏感性を示し，光を照射することにより電界電子放出電流を増加させ，特性を低電圧側にシフトさせる。この結果，温度効果が比較的小さい場合には，少なくとも小さな電界電子放出電流領域においては光照射によって温度効果を十分に補償し，室温での特性に一致させることができる。しかし，温度効果が大きい場合や大きな電界電子放出電流領域においては，ここで用いた光源の光照射によって温度効果を十分に補償することはできなかっ

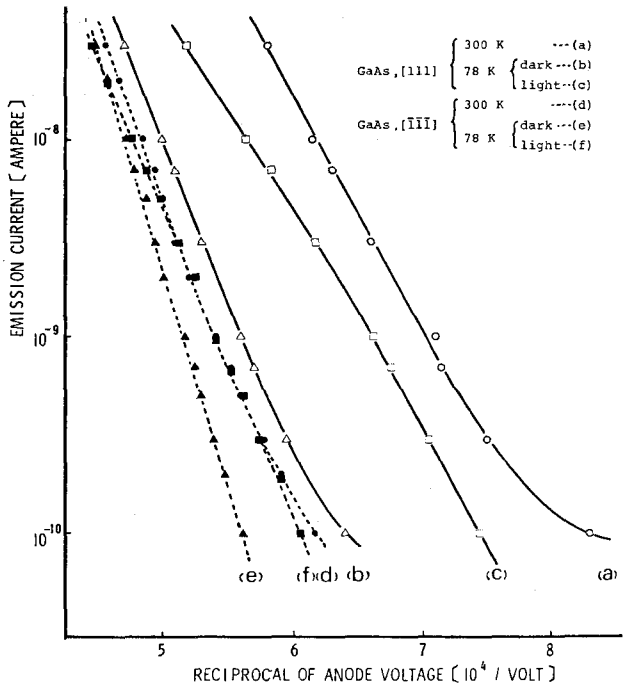


図50　GaAs結晶からの電界電子放出電流対電圧特性の温度と光照射依存性。

た。この結果，78Kの試料温度で光照射されたGaAsからの電界電子放出電流対電圧特性は，小さな電流領域では室温の特性に従い，大きな電流領域では78Kの試料温度で光照射されていない場合の特性に従う。図51は，光照射したことによる電界電子放出電流の増加分（光電流）を光照射していない時の電界電子放出電流（暗電流）の関数としてプロットしたものである。光電流は，初め暗電流の増加とともに増加するが，ある電流値で飽和する。図50と図51とを比較すると，温度効果は，光電流が暗電流とともに一様に増加する間は完全に補償されるが，光電流が飽和するにつれて十分に補償されなくなることがわかる。一方，照射する光の強度を大きくすることにより，光電流が飽和する時の暗電流を大きくすることができ，結果として，より大きな電界電子放出電流領域まで十分に温度効果を補償することができる。このように，温度の上昇と光照射は，これらの材

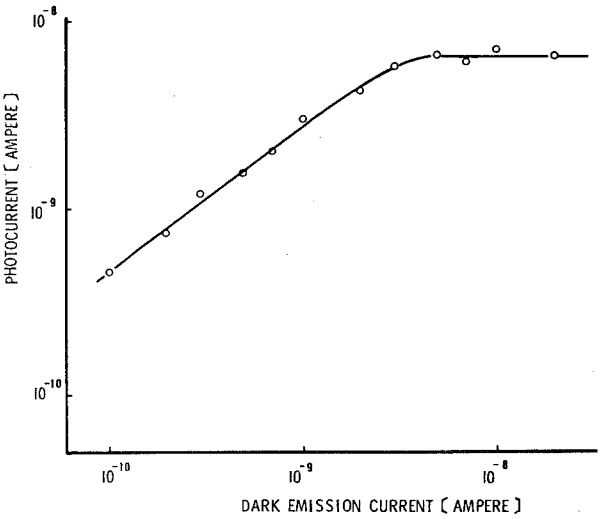


図51　光電流対暗電流特性。

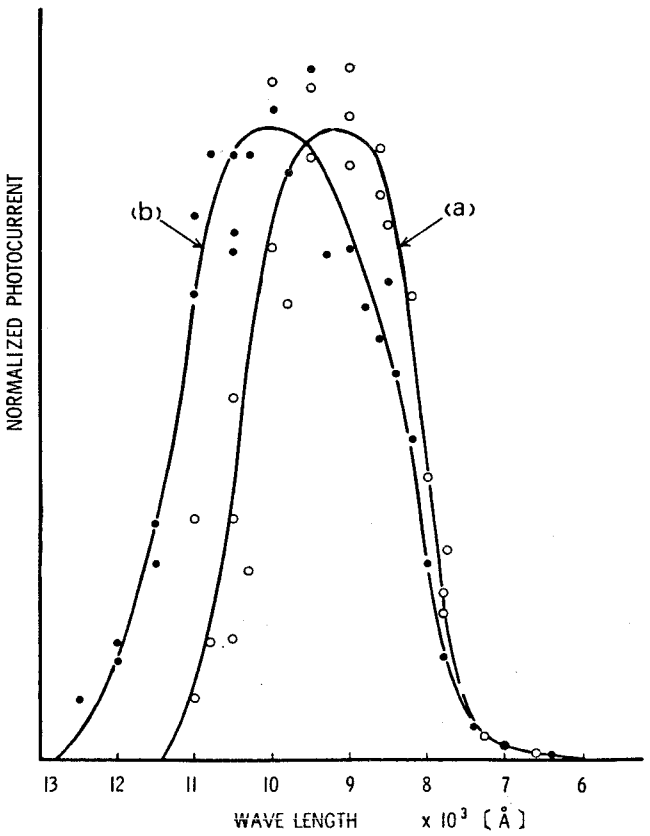


図52　GaAs結晶からの光電流の波長依存性．(a)清浄表面，(b)金の吸着した表面。

料からの電界電子放出電流に対して同様な効果を与える。図52は，GaAs からの電界電子放出における光照射効果の波長依存性を示したものである。図52では，光源のスペクトル強度の補正が行なわれ，可視領域での強い光源スペクトル強度のため相対光電流がこの領域で大きく減少している。この図からわかるように，電界脱離によって形成された清浄表面からの光電流の閾値は，バルクから期待されるGaAs の禁止帯幅（1.4 eV）に相当する波長（8860Å）よりも少し大きな波長領域に存在する。（このわずかな不一致は，Frantz－Kerdish 効果によっていると考えられる。）それ故，この時の光照射は，価電子帯から伝導帯への電子の励起を引き起こしていると考えることができる。これらの結果は，3－5節において行なわれたバルク中でのキャリアの発生の概念に基づく理論的な考察の結果と一致する。

6－3－2（c）アニール効果

Ge[28]やSi[48]の電界電子放出特性におけるアニール効果の研究は，これらの非直線的な特性をもつ試料を高温でアニールすると，特性が直線的になることを示した。図53（a），（b）は，6－3－2（a）節で示されたような履歴現象を示すGaP試料に対するアニール効果である。この時，試料を1080 K で30秒間加熱すると，特性は直線的になり，もはや履歴現象を示さなくなる。また，図53（b）と図48とを比較することにより，この時の特性がアニール以前の履歴特性の後半の特性に似ていること

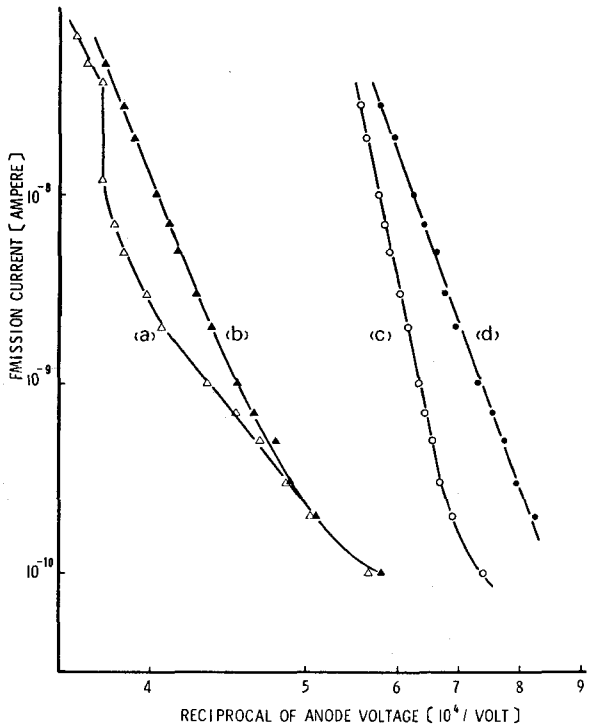


図53　電界電子放出電流対電圧特性のアニール効果，(a)，(b)非直線的な特性を有するGaP結晶からの特性のアニール効果，(c)，(d)直線的な特性を有するGaAs結晶からの特性のアニール効果。

がわかる。この種のアニール効果は，内部不純物の表面への拡散に伴う表面近傍でのドーピング密度の増加により，電界電子放出に対する表面電子状態が変化したことに起因していると考えることができる。図53(c)，(d)は，試料を一度，十分に加熱し，試料近傍からの脱ガスや表面拡散が起こらないような状態にした後，直線的な特性を示すGaAs 試料から得られたアニール効果を示している。試料を 1090Kで10分間加熱すると，電界電子放出電流対電圧特性は低電圧側にシフトし，その勾配は減少する。このような特性の変化は，6－3－2(d)節で述べられる電界脱離後の清浄表面に金を蒸着した時の特性の変化に似ている。また，表面において解離したGaか，又は，表面に析出してきた内部不純物であるAuによると思われるクラスターが観察されたことから，この場合のアニール効果は，チップ表面上でのGaの解離，又は，内部不純物のAuの析出に起因していると考えられる。

6－3－2(d)　金と酸素の吸着効果

図54は，250℃の下地温度における〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕方向GaPチップ表面上への一連のAuの吸着とその電界脱離における電界電子放出電流対電圧特性の変化を示しており，図55は，室温と250℃の下地温度における GaP と GaAs チップ表面上への一連のAuの吸着に伴う特性のシフトと勾配の変化を蒸着量の関数としてプロットしたものである。これらの図から，電界電子放出電流対電圧特性は，Auの蒸着量とともに低電圧側にシフトし，平均膜厚が数原子層程度で飽和する傾向があることがわかる。一方，勾配の変化は

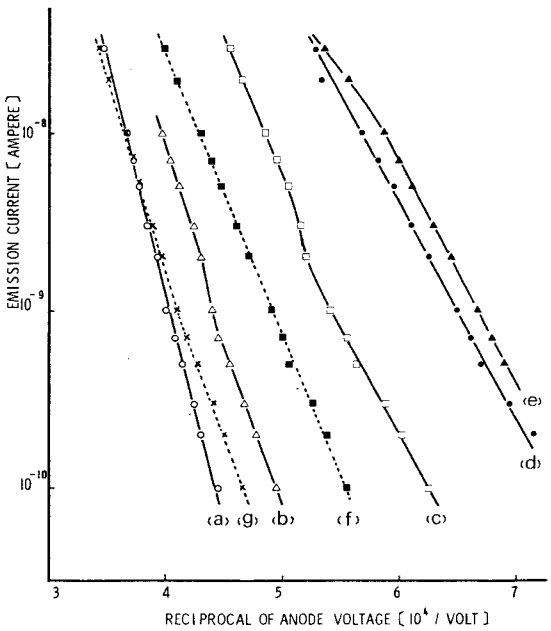


図54　金の吸着に伴う電界電子放出電流対電圧特性の変化，(a)清浄表面，(b)被覆度 $\theta = 1$，(c) $\theta = 3$，(d) $\theta = 6$，(e) $\theta = 7$，(f)脱離電圧 Vd＝5.0 kV，(g) Vd＝6.5 kV。

複雑で，その再現性に乏しい。しかし多くの場合，特性は二つの直線領域から構成されており，それらの勾配は蒸着量とともに減少し，平均膜厚が数原子層程度で飽和する傾向がある。室温での下地に対して蒸着されたAuは，小さな平均脱離電界で容易に電界脱離するため，その脱離特性を得ることはできなかったが，250℃での下地に対して蒸着されたAuの脱離特性から，これらのAuの電界脱離は，特性を直線的にするとともに高電圧側にシフトさせ，清浄表面に対する特性の位置まで回復させることが示された。

ところで，図55からAuの蒸着に伴う特性のシフトと勾配の変化との間には，完全な一致は認められないが，それらの間に密接な関係があることがわかる。Auは，試料表面に対して横方向から蒸着されるので，図43に示されるように，電界電子放出に寄与する領域はAuの蒸着量とともに減少する。それ故，Auの吸着に伴う電界電子放出電流の増加に対する放出面積の影響は無視することができる。その結果，もし，これらの特性が全てFowler－Nordheimの関係を満足しているとすると，Auの吸着に伴う特性のシフトは，その勾配の変化によってひき起こされていると考えることができる。その時，電界電子放出電流対電圧特性の勾配aは，(35)式と(66)式とを用い，$\phi=(\chi-\Phi_{ij})$とおくことによって

$$a=-2.3\frac{\log J}{(1/V)}=1.6\times10^{8}\,v(u)\,k r_t\,\phi^{3/2} \qquad (74)$$

で与えられるので，特性の勾配の変化としては有効仕事関数ϕの変化，チップの平均曲率半径r_tの変化，および，チップの形状因子kの変化が考えられる。ところで，ここでのAuの蒸着量は，その最大平均膜厚が数原子層程度であるので，チップの平均曲率半径の変化は無視されるであろう。それ故，ここでは，仕事関数の変化とチップの形状因子の変化に基づいてこれらの特性の変化を議論する。

仕事関数の変化を考える際には，表面でのフェルミ－準位の位置と電界電子放出電流に主として寄与しているエネルギー状態を考慮する必要がある。これには，電界のしみ込みとその遮蔽効果，表面での分極効果，さらには，真性および外因的な表面状態による表面でのフェルミ－準位のピンニング効果等が関与してくる。電界のしみ込みは，電界電子放出の場合には，下地半導体のエネルギー帯を下に

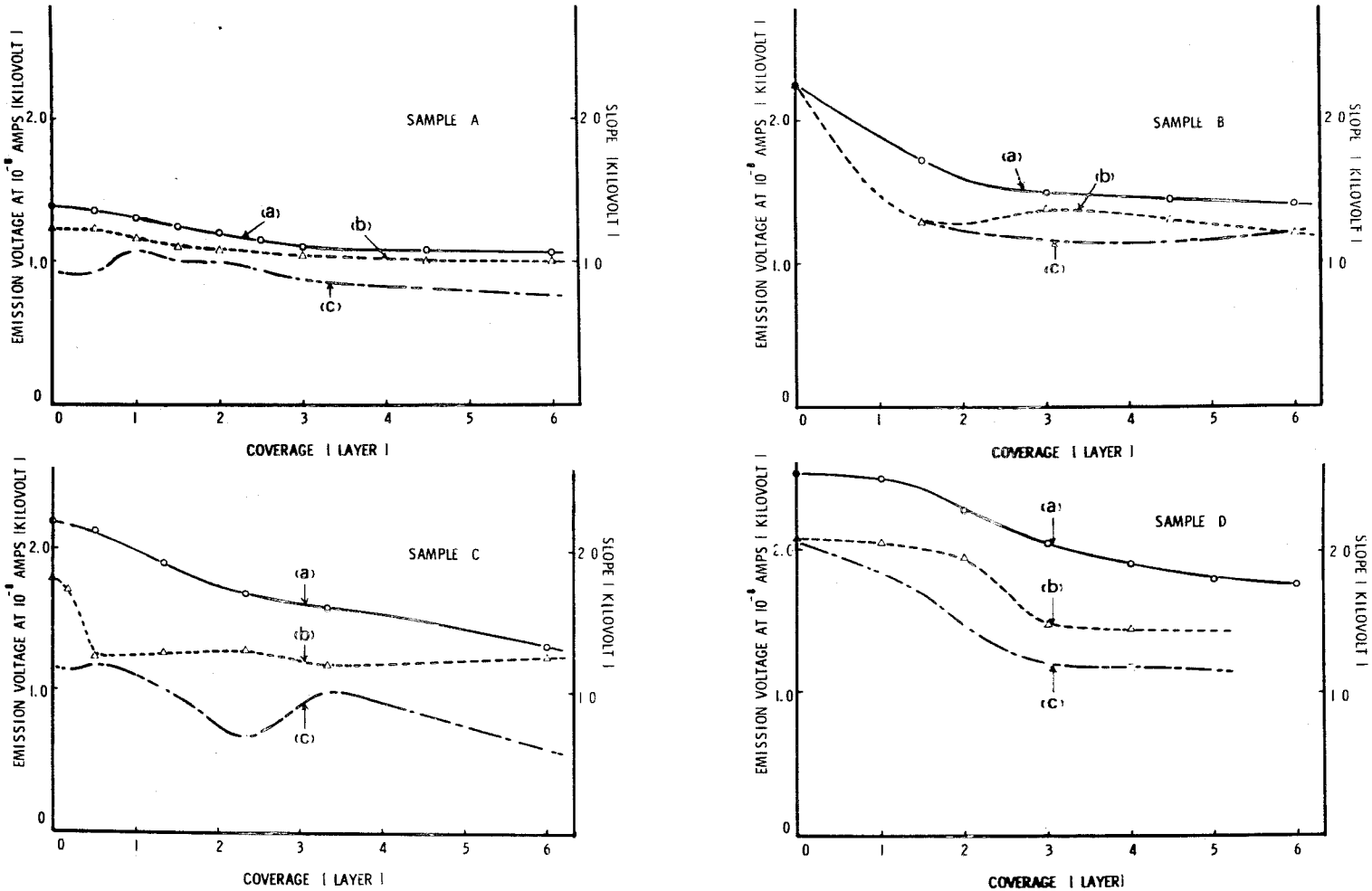


図55 電界電子放出電流対電圧特性に対する金の吸着効果，(a)特性のシフト量の変化，(b)高電界領域での勾配の変化，(c)低電界領域での勾配の変化。試料Aと試料Bは，室温でのGaAs結晶である。また，試料Cと試料Dは，それぞれ室温と250°CのGaP結晶である。

曲げるように作用し，結果的に，仕事関数を減少させるので，もし，金の蒸着により外部電界が遮蔽されるとすれば，電界の遮蔽とともに仕事関数は増加し，実験結果とは反対に電界電子放出電流は減少する。また，電界のしみ込みに伴う試料内部での電圧降下は，ここで用いられた試料の室温での測定に対しては，それ程大きくなく，その影響は無視できる。一方，表面分極は，清浄な下地半導体表面でのフェルミー準位と蒸着した金のフェルミー準位との相違から起こり，下地半導体のエネルギー帯の曲がりをひき起こすことにより仕事関数を変化させる。しかし，この効果を考慮することは，結果的には，吸着した金によって誘起される外因的な表面状態によるフェルミー準位のピンニングとそれに伴うエネルギー帯の曲がりによる仕事関数の変化を考慮することと同等である。それ故，ここでは，Auによって誘起される外因的な表面状態によるフェルミー準位のピンニングとそれに伴うエネルギー帯の曲がりによる仕事関数の変化について考察する。Auによって誘起される外因的な表面状態によるGaAsとGaPのフェルミー準位のピンニングは，禁止帯のほぼ中央で起こることが知られている。[145),146)] それ故，もし，これらの材料の清浄表面からの電界電子放出が主として縮退した伝導帯から起こる場合には，Auによって誘起される外因的な表面状態によるピンニング効果は，下地表面でのフェルミー準位の位置を伝導帯の底から禁止帯中へシフトさせその結果，仕事関数を増加させる。一方，清浄表面からの電界電子放出が主として価電子帯から起こり，且つ，金の吸着に伴いフェルミー準位が禁止帯中にピンニングされ，電界電子放出が主として表面状態と伝導帯とから起こる場合には，仕事関数は減少する。しかし，後者の仮定は，ここで用いられた結晶の清浄表面からの電界電子放出が温度と光に敏感であり，GaAsとGaPに対する特性の勾配の相違が，電界電子放出が価電子帯から起こるとした時の勾配の相違程大きくないことにより，電界電子放出が伝導帯から起こるとした以前の結論と矛盾する。これらの結果，Auの吸着に伴う特性の変化を仕事関数の変化によって十分に説明することが困難であることがわかる。それ故，次に，Auの吸着に伴う形状因子kの変化に基づいて特性の変化を議論する。

形状因子kの変化は，チップの形状が変化することにより起こる。6－3－1

(c)節で示されたように，Auの蒸着とともに島構造が形成されるという事実と蒸着されたAuが小さな平均脱離電界で電界脱離するという事実は，金が吸着した表面においては，大きな局部電界が発生していることを指摘している。(66)式から明らかなように，チップの平均曲率半径が変わらないとすると，局部的な電界の増加は，形状因子kの減少によってひき起こされる。形状因子kが減少すると，(75)式から特性の勾配が減少することがわかる。一方，特性の勾配の減少は，特性を低電圧側にシフトさせることが期待されるので，Auの吸着に伴う特性の変化を島構造の成長に伴う形状因子kの減少として説明することが可能である。また，蒸着されたAuの電界脱離に伴う特性の変化も，脱離電圧の増加によりアイランドの曲率半径が大きくなり，形状因子kが増加することによりひき起こされたと解釈することができる。さらに，小さな電界電子放出電流領域での勾配の変化の不規則性は，蒸着に伴う島構造の成長の不規則性に起因していると考えられる。

しかし，特性のシフトと勾配の変化との不完全な一致と図52に示される金の吸着による光電流の波長依存性の長波長側への広がりは，下地と吸着層との相互作用もこれらの電界電子放出に影響を及ぼしていることを示している。

これらのチップ表面上への酸素の吸着は，特性の勾配が増加することにより特性を高電圧側にシフトさせる。これは，金属表面上への酸素の吸着効果と同じである。

6－4　結　　言

本章では，GaAsとGaPのp型結晶からの電界電子放出過程とそれらのチップ表面上での酸素と金の吸着とその電界脱離過程について調べた。ここで，得られた主な結果をまとめると以下の通りである。

(1)　酸素の初期付着係数は，これらのチップ表面上では劈開面に比べてはるかに大きく，また，酸素の吸着後ただちに酸化物クラスターが形成される。そして，これらの表面上での酸化過程に対しては，ＦＥＭパターンの観察に必要な電界電子放出電流による酸素の励起効果が大きな影響を及ぼしていると考えられる。

(2)　これらのチップ表面の初期酸化は，酸素吸着，酸化物クラスターの成長に伴

う酸化物層の形成という順序で起こる。

(3) これらのチップ表面上に吸着したAuは，均一な膜を形成するよりも島構造を形成する傾向がある。

(4) 室温の下地で形成された吸着層と250℃の下地で形成された吸着層との間には，顕著な差異が存在する。

(5) 室温で形成されたAuの吸着層には，下地と比較的強く結合している吸着第一層と比較的容易に下地表面上を拡散し，電界脱離する第二層以上の吸着層との二つの吸着状態が存在する。

(6) 本研究においては，三種類の電界電子放出電流対電圧特性が得られた。—直線的な特性，二つ以上の直線領域から構成されている特性，および全体に非直線的な特性。

(7) これらの結晶からの電界電子放出電流は，試料温度に依存し，また，78Kの試料温度におけるGaAsからの電界電子放出電流は光照射に敏感であった。この時，試料温度の上昇と光照射は，伝導帯中の電子密度を増加させることによって電界電子放出電流に同様な寄与を及ぼしていると結論された。

(8) 非直線的な特性において急激な電流の増加が起こると，特性は直線的になり，履歴を示した。この急激な電流の増加は，空乏層中でのなだれ降伏による電子増倍作用に起因していると考えられた。

(9) Auの吸着は，特性を低電圧側にシフトさせる。これは，Auの島構造の成長に伴う形状因子kの減少によって引き起こされたと結論づけられた。

(10) 高温での試料のアニールは，非直線的な特性を直線的な特性へ変化させたり，また，表面上でのGaの解離あるいは内部不純物のAuの析出を引き起こし，特性を低電圧側にシフトさせる。

(11) 酸素の吸着は，これらの特性を高電圧側にシフトさせる。

第7章　結　　論

本研究では，Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体であるGaAsとGaPとを用い，半導体表面上での電界イオン化，および電界蒸発過程と半導体からの電界電子放出過程について調べるとともに，これらの表面上での原子配列，表面組成，表面と酸素および金との相互作用について明らかにした。本研究で得られた主な結果は，次の九項目にまとめることができる。

(1)　半導体表面上での電界イオン化，電界蒸発過程と半導体からの電界電子放出過程においては，外部電界のバルク中へのしみ込みが大きな影響を及ぼしていることが明らかにされた。電界のしみ込みによりひき起こされていると考えられる現象は，次の五項目にまとめることができる。

（a）結像電界強度と蒸発電界強度の減少

半導体表面上での結像ガスのイオン化電界は，金属表面上でのイオン化電界よりも小さい。また，これらの蒸発電界の実験値は，金属の蒸発電界の実験値に対して適当な値を与える理論式から導出される蒸発電界強度よりも小さい。これらの現象は，半導体内部への外部電界のしみ込みに伴う仕事関数の増加を考慮することにより説明された。

（b）結像ガスのイオン化確率の減少に伴うイオン像の明るさの減少

同じ条件の下での半導体に対する水素イオン像は，金属に対する水素イオン像よりも暗い。これは，半導体表面上での電界イオン化電流が金属表面上での電界イオン化電流よりも小さいことを意味しており，もし，これらのイオン電流が単位時間に表面に到達する結像ガス密度に依存していないならば，これは，半導体表面上での結像ガスのイオン化確率が金属表面上での結像ガスのイオン化確率よりも小さいことを意味している。この半導体表面上での結像ガスのイオン化確率の減少は，電界のしみ込みに伴う仕事関数の増加と結像電界の減少による電界イオン化のためのポテンシャル障壁の増加によって説明された。また，この場合，半導体の電界イオン化に対する臨界距離は，金属における電界イオン化に対する臨界距離とそれ程差異がないことも同時

に指摘された。

（c） SiとGeの電界蒸発イオンの一価のイオン化状態

Siは，AP－FIMの実験から一価のイオンとして電界蒸発することが示されている。[20] 一方，以前の理論からは，二価のイオンとして電界蒸発することが期待されていた。[6] 本研究において，この実験結果と理論結果との間の矛盾は，以前の理論において半導体中への電界のしみ込みを考慮していなかったことによって生じていることが明らかにされた。また，電界のしみ込みを考慮すると，Geも二価のイオンとしてよりも一価のイオンとして電界蒸発しやすいことが指摘された。

（d） 電界電子放出電流対電圧特性（$\log J$ 対 $1/V$ 曲線）の直線性からの歪み

表面での伝導電子が縮退し，その表面電子密度が十分に大きい場合には，伝導帯からの電界電子放出電流対電圧特性は，金属や価電子帯からの電界電子放出電流対電圧特性と同様に直線的であり，Fowler－Nordheimの関係を満足する。しかし，p型半導体からの電界電子放出において非直線的な特性が観察される。特性のこの非直線性は，電界電子放出が伝導帯で起こり，表面での伝導電子が涸渇した場合にひき起こされることが理論的に示される。この場合，表面での伝導電子は縮退しておらず，また，表面上での過剰電荷密度が小さく，電界が内部までしみ込むため半導体内部に大きな電圧降下が生じるとともに，電界電子放出電流は，温度と光照射に依存するようになる。

（e） 電界電子放出過程におけるさまざまなバルク効果の出現

p型半導体からの電界電子放出においては，電界のしみ込みにより表面近傍に荷電キャリアの空乏領域が形成される。その領域での内部電界がなだれ降伏をひき起こすのに必要な電界よりも大きくなると，この領域においてなだれ降伏が起こり，急激な電流の増加をひき起こす。また，なだれ降伏が起こる以前の大きな内部電界の発生は，表面での外部電気力線の形状の変化をひき起こし，結果として，FEMパターンの縮小をひき起こす。

結像電界と蒸発電界の実験値とそれらの理論曲線との比較から，電界イオン化および電界蒸発に必要な正の電界における半導体の電界しみ込み長は，

数Å程度であると評価された。一方，p型半導体から電界電子放出が起こっている場合には，外部電界を遮蔽するに必要な表面での過剰電荷密度が小さいため電界がかなり内部までしみ込むことが期待される。

(2) GaAsの最良結像電界と蒸発電界は，それぞれ1.1 $V/Å$ と 1.4～1.6 $V/Å$ であると評価された。また，GaPの蒸発電界は，1.3～1.4 $V/Å$ であると評価された。

(3) 半導体表面上で電界イオン化したイオンの電流対電界特性（log J 対 $1/F_S$ 曲線）は直線的であり，最良結像電界でのイオン電流は，単位時間に表面に到達する結像ガス密度に依存せず，結像ガスのイオン化確率のみに依存していることが明らかにされた。

(4) GaAsとGaPの電界蒸発は不規則に起こり，高融点金属において観察されるような表面原子の制御された電界蒸発は困難であった。Ga，AsおよびPは，主として一価のイオンとして電界蒸発する。Gaは，AsやPに比較して相対的に容易に電界蒸発し，表面に酸素が存在する時もGaはGa^+の純粋なイオンとして電界蒸発するが，AsやPは，AsO^+やPO^+の分子状イオンとして電界蒸発しやすい傾向が観察された。これらの傾向は，表面原子を各イオン状態として電界蒸発するのに必要な活性化エネルギーの大小を比較することにより推察できることを示した。また，Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体では，Ⅲ族原子が選択的に電界蒸発する可能性が指摘された。

(5) p型半導体からの電界電子放出電流が主として伝導帯中の電子の寄与によっている場合には，一般に，その電界電子放出電流対電圧特性は三つの領域から構成されることが期待される。

（領域１） 電界電子放出電流が小さく，表面での伝導電子が縮退している場合には，電界電子放出電流対電圧特性はFowler－Nordheimの関係を満足する。

（領域２） 電界電子放出電流が増加するにつれ，表面での伝導電子の縮退はとけ，外部電界がバルク中に大きくしみ込むようになる。この場合，電界電子放出電流は伝導電子が半導体から真空外へ遷移する確率よりも表面に到達

する伝導電子の密度に大きく依存し，電界電子放出電流対電圧特性は，もはやFowler－Nordheimの関係を満足しなくなり，温度の上昇や光照射等に伴うバルク中でのキャリアの発生に大きく依存するようになる。

（領域３） 空乏領域中の内部電界が，なだれ降伏をひき起こすのに必要な電界よりも大きくなると，なだれ降伏が起こり，伝導電子は再び表面上で縮退し，電界電子放出電流対電圧特性は，再びFowler－Nordheimの関係を満足する。

ところで，本研究で用いられたGaAsとGaPのｐ型結晶からの電界電子放出は，その電流対電圧特性から三種類に分類することができた。それらは，特性が直線的なもの，二つ以上の直線領域から構成されているもの，および全体に非直線的なものである。これらの電界電子放出電流は，程度の差はあったが，試料温度に依存した。また，78Kの試料温度におけるGaAsからの電界電子放出電流は光照射に敏感であり，その時の光電流の閾値は，GaAsの禁止帯幅に相当する波長よりもわずかに長い波長領域に存在した。これらの結果は，ここで用いられたGaAsとGaPからの電界電子放出が伝導帯から起こっていることを指摘している。非直線的な特性は，大きな温度依存性を示す低温での試料から得られた。特性のこの非直線性は，上述した表面近傍での伝導電子の涸渇と外部電界のしみ込みによる空乏領域での大きな電圧降下によってひき起こされていると考えられる。また，このような非直線的な特性において急激な電流の増加が起こると，特性は直線的になるとともに履歴を示したが，これらの現象は，空乏領域においてなだれ降伏が起こり，伝導電子が増加することにより，表面近傍での伝導電子が縮退したことによってひき起こされたと考えることができる。

(6) GaAsとGaPホイスカーは，ＦＩＭ，ＦＥＭ，ＡＰ－ＦＩＭのようなフィールド・エミッターを用いる表面研究手段の試料として適していることが示された。これらの尖鋭なチップは，GaAsに対しては，H_2SO_4：H_2O_2：H_2O（３：１：１），GaPに対してはHCl：HNO_3（３：１）の高温液で化学エッチングすることにより形成された。これらの化学エッチング後のチップ表面は，酸化物で被われているが，これらの酸化物層は，水素中で電界蒸発することにより除去することができ，容易に清浄な表面を形成することができることが示された。

(7) GaAsとGaPの78Kでの水素イオン像は，（111）面と｛100｝面で秩序だった表面原子配列を示した。このような秩序だった表面原子配列は，水素中での大きな電界蒸発速度の下でのみ観察することができ，一般の電界脱離後のこれらの清浄な表面の原子配列は，電界による大きな応力により無秩序になっていることが示された。その結果，これらの材料の電界脱離後の清浄表面のＦＥＭパターンは，閃亜鉛鉱型結晶構造における〈111〉軸方向の異方性をほとんど示さなかった。一方，秩序だった表面構造を示すＦＩＭ像においては，この異方性は顕著に存在し，(111)面は秩序だった表面原子配列を示すが，〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕面は無秩序な表面原子配列しか示さなかった。

(8) GaAsとGaPの電界脱離後の清浄なチップ表面の初期酸化は，酸素吸着，および酸化物クラスターの成長に伴う酸化物層の形成によってひき起こされることが明らかにされた。これらの材料の劈開面での初期酸化過程と比較して，この時の初期付着係数は大きく，また，酸化物の形成も容易に起こる。これは，電界脱離後のチップ表面が無秩序でAsあるいはPの過多な表面になっていることと吸着した酸素がＦＥＭパターンを観察するのに必要な放出電子によって励起されることに起因していると考えられる。

(9) GaAsとGaPの電界脱離後の清浄なチップ表面上に形成されたAuの吸着層は，その界面近傍において室温と250℃の下地温度に対して顕著な差異が存在することが明らかにされた。これらの表面上において室温で形成された吸着層においては，下地と比較的強く結合し，下地の蒸発電界と等しい脱離電圧でも安定に存在する第一吸着層と，小さな平均脱離電界によって下地表面上を拡散し，チップ表面の中心から電界脱離する第二層以上の吸着層の二つの状態が存在した。一方，250℃の下地温度で形成されたAuの吸着層は，数原子層の蒸着量で既に結晶化し，その時，形成された島構造に伴う大きな局部電界により比較的小さな平均脱離電界で下地とともに電界脱離した。ところで，Auの吸着に伴い電界電子放出電流対電圧特性は低電圧側にシフトするが，これは，Auの蒸着とともに島構造が形成され，その結果，形状因子kが減少することにより特性の勾配が減少したことによってひき起こされたと考えられた。

参 考 文 献

1) R. H. Good, Jr and E. W. Müller, "Handbuch der Physik", ed. by S. Flugge, Vol.21, P.176, Springer-Verlag, Berlin, (1956).

2) W. P. Dyke and W. W. Dolan, "Advances in Electronics and Electron Physics", ed. by Marton, Vol.8, P.89, Academic Press, (1956).

3) E. W. Müller, "Advances in Electronics and Electron Physics", Vol.13, P.83, Academic Press, (1960).

4) R. Gomer, "Field Emission and Field Ionization", Harvard Univ. Press, Cambridge, Massachusetts, (1961)

5) J. J. Hren and S. Ranganathan, "Field-Ion Microscopy", Plenum Press, New York, (1968).

6) E. W. Müller and T. T. Tsong, "Field Ion Microscopy, Principles and Applications", Elsevier Publishing Co., New York, London, Amsterdam, (1969).

7) "Applications of Field-Ion Microscopy in Physical Metallurgy and Corrosion", ed. by R. F. Hochman, E. W. Müller, and R. Ralph, Geogia Institute of Technology, Atlanta, (1969).

8) K. M. Bowkett and D. A. Smith, "Field-Ion Microscopy", North-Holland Publishing Co., Amsterdam, London, American Elsevier Publishing Co., New York (1970).

9) E. W. Müller and T. T. Tsong, "Progress in Surface Science", ed. by S. G. Davison, Vol.4, Pt.1, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig, (1974).

10) "Methods of Surface Analysis", ed. by A. W. Czanderna, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, Oxford, New York, (1975).

11) E. W. Müller, Z. Physik, 131 (1951) 136.

12) J. R. Arthur, J. Phys. Chem. Solids 25 (1964) 583.

13) J. Marien and J. Loosveldt, Phys. Status Solidi (a) 8 (1971) 213.

14) L. Ernst, Surface Sci. 32 (1972) 387.

15) L. Ernst and J. H. Block, Surface Sci. 49 (1975) 293.

16) L. Ernst and J. H. Block, Surface Sci. 49 (1975) 333.

17) J. Kudo, S. Nakamura, and T. Kuroda, Japan. J. Appl. Phys. 14 (1975) 52.

18) A. J. Melmed and R. J. Stein, Surface Sci. 49 (1975) 645.

19) E. W. Müller and J. A. Panitz, 14th Field Emission Symposium, Washington D.c. (1967).

20) T. Sakurai, E. W. Müller, R. J. Culbertson and A. J. Melmed, Phys. Rev. Letters 39 (1977) 578.

21) S. Nakamura and T. Kuroda, Surface Sci. 70 (1978) 452.

22) E. W. Müller, Z. Physik 106 (1937) 541.

23) L. Apker and E. Taft, Phys. Rev. 88 (1952) 1037.

24) E. Donath, Graduation thesis at the Swiss Federal Institute of Technology (1942).

25) W. Jannsen, Graduation thesis at the Swiss Federal Institute of Technology (1943).

26) Ch. Kleint, H. Neumann and R. Fischer, Ann. Physik 8 (1961) 204.

27) I. L. Sokol'skaya and G. P. Shcherbakov, Soviet Phys. Solid State 3 (1961) 120.

28) J. R. Arthur, J. Appl. Phys. 36 (1965) 3221.

29) Ch. Kleint and S. Kusch, Ann. Phys. 13 (1964) 210.

30) B. F. Lewis and T. E. Fischer, Surface Sci. 41 (1974) 371.

31) J. R. Arthur, Surface Sci. 2 (1964) 389.

32) W. B. Shepherd and W. T. Peria, Surface Sci. 38 (1973) 461.

33) O. H. Hughes and P. M. White, Phys. Status Solidi 33 (1969) 309.

34) G. P. Scerbakov and I. L. Sokol'skaya, Soviet Phys. Solid State 4 (1962) 2581.

35) L. T. J. Salman and E. Braun, Phys. Status Solidi (a) 16 (1973) 527.

36) L. A. D'Asaro, J. Appl. Phys. 29 (1958) 33.

37) F. G. Allen, J. Eisenger, H. D. Hagstrum and J. T. Law, J. Appl. Phys. 30 (1959) 1563.

38) F. G. Allen, J. Phys. Chem. Solids 8 (1959) 119.

39) Ch. Kleint and R. Fischer, Z. Naturforsch. 14 a (1959) 753.

40) T. Fischer, Helv. Phys. Acta. 33 (1960) 361.

41) F. G. Allen, T. M. Buck and J. T. Law, J. Appl. Phys. 31 (1960) 979.

42) F. G. Allen, J. Phys. Chem. Solids 19 (1961) 87.

43) R. L. Perry, J. Appl. Phys. 32 (1961) 128.

44) A. Kiel, Phys. Rev. 126 (1962) 1292.

45) R. L. Perry, J. Appl.Phys. 33 (1962) 1875.

46) G. Busch and T. Fischer, Phys. Kondens. Materie 1 (1963) 367.

47) P. G. Borzyak, A. F. Yatsenko and L. S. Miroshichenko, Phys. Status Solidi 14 (1966) 403.

48) G. N. Fursey and N. V. Egorov, Phys. Status Solidi 32 (1969) 23.

49) B. V. Stetsenko, A. F. Yatsenko and L. S. Miroshnichenko, Phys. Status Soldi (a) 1 (1970) 349.

50) N. V. Egorov, G. N. Fursey and S. P. Manokhin, Soviet Phys. Solid State 13 (1971) 1525.

51) Z. P. But, I. S. Miroshchenko and A. F. Yatsenko, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. 40 (1976) 1581.

52) M. I. Elinson and G. F. Vasil'ev, Radio Engineer. and Electronic Phys. 4 (1959) 246.

53) C. Kleint, B. N. Sedykh and I. L. Sokol'skaya, Soviet Phys. Solid State 2 (1961) 1673.

54) L. Ernst, Phys. Status Solidi 7 (1964) 583.

55) L. Ernst, Phys. Status Solidi 14 (1966) K107.

56) V. G. Ivanov, G. N. Fursey and I. L. Sokol'skaya, Soviet phys. Solid State 9 (1967) 895.

57) W. R. Savage, J. Appl. Phys. 34 (1963) 732.

58) O. H. Hughes and P. G. Bristow, Phys. Status Solidi (a) 2 (1970) 503.

59) S. G. Truxillo, J. C. Blair, N. G. Einspruch and R. Stratton, J. Chem. Phys. 44 (1966) 1724.

60) W. R. Savage, Solid State Commun. 1 (1963) 144.

61) A. I. Klimin, Soviet Phys. Tech. Phys. 2 (1957) 649.

62) I. L. Sokol'skaya and G. P. Shcherbakov, Soviet Phys. Solid State 4 (1962) 31.

63) I. L. Sokol'skaya, Soviet Phys. Solid State 4 (1962) 2437.

64) I. L. Sokol'skaya, Soviet Phys. Solid State 4 (1962) 2439.

65) G. Busch and T. Fischer, Brown Boveri Review 45 (1958) 532.

66) J. Nishida, J. Appl. Phys. 38 (1967) 5417.

67) F. S. Baker, Nature 225 (1970) 539.

68) W. R. Savage, J. Appl. Phys. 33 (1962) 3198.

69) N. D. Morgulis, Z. Tech. Fiz. 17 (1947) 983.

70) R. Stratton, Proc. Phys. Soc. (London) B68 (1955) 746.

71) R. Stratton, Phys. Rev. 125 (1962) 67.

72) R. Stratton, Phys. Rev. 135 (1964) A794.

73) A. G. Zhdan, M. I. Elinson and V. B. Sandomirsky, Radio Engineer. and Electronic Phys. 7 (1962) 630.

74) M. I. Elinson, A. G. Zhdan, V. F. Krapivin, Zh. B. Linkovskiy, V. N. Lutskiy and V. B. Sandomirskiy, Radio Engineer. and Electronic Phys. 10 (1965) 1107.

75) L. M. Baskin, O. I. Lvov and G. N. Fursey, Phys. Status Solidi (b) 47 (1971) 49.

76) A. F. Yatsenko, Phys. Status Solidi (a) 1 (1970) 333.

77) F. J. Blatt, Phys. Rev. 131 (1963) 166.

78) Sh. M. Kogan and V. B. Sandomirskiy, Radio Engineer. and Electronic Phys. 9 (1964) 480.

79) I. L. Sokol'skaya, V. G. Ivanov and G. N. Fursey, Phys. Status Solidi 21 (1967) 789.

80) R. Z. Bakhtizin and I. L. Sokol'skaya, Fiz. Trerd. Tela. 12 (1970) 2815.

81) I. L. Sokol'skaya, N. V. Mileshkina and R. Z. Bakhtizin, Phys. Status Solidi (a) (1972) 417.

82) N. I. D'yakonova and N. V. Mileshkina, Soviet Phys. Solid State 19 (1977) 1723.

83) L. Ernst, Surface Sci. 6 (1967) 487.

84) N. V. Mileshkina and R. Z. Bakhtizin, Surface Sci. 29 (1972) 644.

85) R. Z. Bakhtizin and N. V. Mileshkina, Soviet Phys. Solid State 13 (1972) 1727.

86) V. G. Ivanov, T. T. Rozova, G. N. Fursey and T. P. Smirnova, Soviet Phys. Solid State 16 (1974) 316.

87) J. R. Arthur, J. Appl. Phys. 37 (1966) 3057.

88) R. Fischer and H. Neumann, Fortschritte der Physik 14 (1966) 603.

89) C. Herring and J. K. Galt, Phys. Rev. 85 (1952) 1060.

90) F. C. Frank, Phil. Mag. 44 (1953) 854.

91) R. S. Wagner, W. C. Ellis, K. A. Jackson and S. M. Arnold, J. Appl. Phys. 35 (1964) 2993.

92) W. J. McAleer, H. R. Barkemeyer and P. I. Pollak, J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 1168.

93) R. R. Monochamp, W. J. McAleer and P. I. Pollak, J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 1108.

94) A. J. Crocker, J. Appl. Phys. 33 (1962) 2840.

95) E. N. Laverko, V. M. Marokhonov and S. M. Polyakov, Soviet Phys. Crystal. 10 (1966) 611.

96) A. Addamiano and J. E. Davey, J. Crystal Growth 10 (1971) 194

97) M. Gershenzon and R. M. Mikulyak, J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 548.

98) A. V. Lishna, S. A. Medvedev, A. Ya. Nashel'skiy and B. A. Sakharov, Soviet Phys. Crystal. 9 (1964) 362.

99) N. Holonyak, C. M. Wolfe and J. S. Moore, Appl. Phys. Letters 6 (1965) 64.

100) W. C. Ellis, C. J. Frosh and R. B. Zetterstrom, J. Crystal Growth 2 (1968) 61.

101) R. L. Barns and W. C. Ellis, J. Appl. Phys. 36 (1965) 2296.

102) E. Schönherr, J. Crystal Growth 9 (1971) 346.

103) E. Schönherr and E. Winckler, J. Crystal Growth 32 (1976) 117.

104) E. Schönherr and E. Winckler, J. Crystal Growth 35 (1976) 297.

105) E. I. Givargizov, J. Crystal Growth, 31 (1975) 20.

106) R. H. Kingston and S. F. Neustadter, J. Appl. Phys. 26 (1955) 718.

107) R. Seiwatz and M. Green, J. Appl. Phys. 29 (1958) 1034.

108) C. E. Young, J. Appl. Phys. 32 (1961) 329.

109) T. T. Tsong, Surface Sci. 81 (1979) 28.

110) T. T. Tsong and E. W. Müller, Phys. Rev. 181 (1969) 530.

111) W. Schottky, Z. Physik 14 (1923) 63.

112) M. J. Southon and D. G. Brandon, Phil. Mag. 8 (1963) 579.

113) M. J. Southon, Ph. D. Thesis of Univ. of Cambridge (1963)

114) T. T. Tsong and E. W. Müller, J. Appl. Phys. 37 (1966) 3065.

115) Y. C. Chen and D. N. Seidman, Surface Sci. 27 (1971) 231.

116) R. H. Fowler and L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. (London) A119 (1928) 173.

117) A. U. MacRae and G. W. Gobeli, J. Appl. Phys. 35 (1964) 1629.

118) A. U. MacRae, Surface Sci. 4 (1966) 247.

119) Z. Knor and E. W. Müller, Surface Sci. 10 (1968) 21.

120) W. Gudat and D. E. Eastman, J. Vacuum Sci. Technol. 13 (1976) 831.

121) W. E. Spicer, P. Pianetta, I. Lindau and P. W. Chye, J. Vacuum Sci. Technol. 14 (1977) 885.

122) P. E. Gregory, W. E. Spicer, S. Ciraci and W. A. Harrison, Appl. Phys. Letters 25 (1974) 511.

123) J. R. Chelikowsky, S. G. Louie and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14 (1976) 4724.

124) T. Sakurai, R. J. Culbertson and A. J. Melmed, Surface Sci. 78 (1978) L221.

125) T. T. Tsong and E. W. Müller, J. Chem. Phys. 41 (1964) 3279.

126) E. W. Müller, S. Nakamura, O. Nishikawa and S. B. McLane, J. Appl. Phys. 36 (1965) 2496.

127) S. Nakamura, J. Vacuum Soc. Japan 7 (1974) 228 (in Japanese).

128) J. A. Panitz, S. B. McLane and E. W. Müller, Rev. Sci. Instr. 40 (1969) 1321.

129) S. S. Brenner and J. T. Mckinney, Rev. Sci. Instr. 43 (1972) 1264.

130) E. W. Müller, S. V. Krishnaswamy and S. B. McLane, Surface Sci. 23 (1970) 112.

131) C. C. Chang, P. H. Citrin and B. Schwartz, J. Vacuum Sci. Technol. 14 (1977) 943.

132) P. Pianetta, I. Lindau, C. M. Garner and W. E. Spicer, Phys. Rev. Letters 37 (1976) 1166.

133) R. Nishitani, H. Iwasaki, Y. Mizokawa and S. Nakamura, Japan. J. Appl. Phys. 17 (1978) 321.

134) M. Rubenstein, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 540.

135) K. H. Zainiger and A. G. Revesz, J. Phys. 25 (1964) 208.

136) J. R. Arthur, J. Appl. Phys. 38 (1967) 4023.

137) D. G. Brandon, Surface Sci. 5 (1966) 137.

138) H. Cordes and E. Warkehr, Z. Physik. Chem. 46 (1965) 26.

139) R. Dorn, H. Luth and G. J. Russell, Phys. Rev. B10 (1974) 5049.

140) P. Pianetta, I. Lindau, C. M. Garner and W. E. Spicer, Phys. Rev. Letters 35 (1975) 1356.

141) W. Ranke and K. Jacobi, Surface Sci. 63 (1977) 33.

142) I. Lindau, P. Pianetta, C. M. Garner, P. E. Gregory and W. E. Spicer, Surface Sci. 63 (1977) 45.

143) K. Takeda, T. Hanawa and T. Shimojo, Japan. J. Appl. Phys. Suppl.2 Pt.1 (1974) 589.

144) J. E. Rowe, S. B. Christman and G. Margaritondo, Phys. Rev. Letters 35 (1975) 1471.

145) C. A. Mead and W. G. Spitzer, Phys. Rev. 134 (1964) A713.

146) D. E. Eastman and J. L. Freeouf, Phys. Rev. Letters 34 (1975) 1624.

本研究に関係のある筆者の発表論文

1) Y. Ohno, S. Nakamura, T. Adachi and T. Kuroda; "Field-Ion Microscopy of GaAs and GaP", Surface Sci. 69 (1977) 521-532.

2) Y. Ohno, T. Kuroda and S. Nakamura; "Atom-Probe Field-Ion Microscopy of GaAs and GaP", Surface Sci. 75 (1978) 689-702.

3) Y. Ohno, S. Nakamura and T. Kuroda; "Mechanisms of Field Ionization and Field Evaporation on Semiconductor Surfaces", Japan. J. Apply. Phys. 17 (1978) 2013-2022.

4) Y. Ohno, S. Nakamura and T. Kuroda; "Field Emission from P-Type GaAs and GaP Crystals", Surface Sci. 91 (1980) to be published.

5) Y. Ohno, S. Nakamura and T. Kurada; "FEM Study of Oxygen and Gold Adsorption and Field-Desorption on GaAs and GaP Surfaces", Surface Sci. 91 (1980) to be published.

謝　　辞

本研究を通じて懇切な御指導を賜わった大阪大学産業科学研究所 中村勝吾 教授に心から深甚の謝意を表します。

本研究を進めるにあたり，懇切な御助言と御指導を賜わった大阪大学産業科学研究所 黒田　司 助教授に深甚の謝意を表します。

また，本論文の作成にあたり，御懇篤なる御討論と御指導を頂いた大阪大学工学部 稔野宗次 教授と大阪大学工学部電子ビーム研究施設 塙　輝雄 教授に心から深謝致します。

さらに，本研究に関して御指導，御教示を賜わった大阪大学工学部 中井順吉 教授と 小山次郎 教授に心から感謝致します。

また，本研究の過程で種々の御指導と御助言をいただいた大阪大学産業科学研究所 足立敏之 助手，岩崎　裕 助手を初めとする同中村研究室の諸兄と豊橋技術科学大学 西垣　敏 講師，大阪大学工学部 山本雅彦 助手に心から感謝致します。

本論文の作成のための時間を許していただいた宇都宮大学工学部 杉浦主税 教授と 中井俊一 助教授に深く感謝致します。