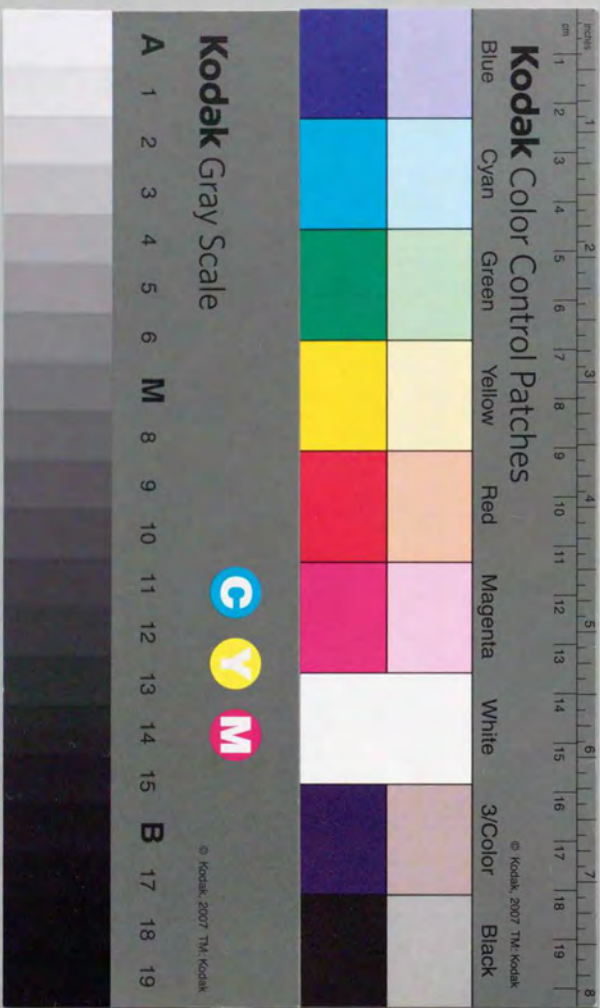


層状物質のヘテロエピタキシャル
成長に関する研究

上野啓司



①

目次

学位論文

「層状物質のヘテロエピタキシャル
成長に関する研究」

上野 啓司

目次

はじめに	1
第1章 総論	3
第2章 ヘテロ結晶成長の理論	25
2-1 ヘテロエピタキシャル成長における格子欠陥の発生と その問題点	25
2-2 ヘテロ界面のエネルギー的考察	26
2-3 不整合転位をなくすにはどうすればよいか?	37
第3章 実験手法・実験装置	43
3-1 分子線エピタキシー法	43
3-2 反射高速電子線回折法	47
3-3 電子分光法	53
3-4 実験装置	60
第4章 層状物質の構造と物性	83
4-1 遷移金属ダイカルコゲナイドの構造と物性	83
4-2 層状III-VI族化合物半導体GaSeの構造と物性	88
4-3 MBE成長用原料について	91

第5章 白雲母基板上への遷移金属層状物質の単結晶ヘテロ エピタキシャル成長	・・・ 93
5-1 白雲母基板の構造と性質	・・・ 93
5-2 層状物質のMBE成長手順	・・・ 95
5-3 白雲母基板の評価	・・・ 96
5-4 白雲母基板上へのNbSe ₂ の成長	・・・ 101
5-5 電子分光法による白雲母基板上NbSe ₂ 薄膜の評価	・・・ 111
5-6 白雲母基板上へのMoSe ₂ の成長	・・・ 116
5-7 白雲母基板上へのNbSe ₂ /MoSe ₂ ヘテロ構造の作製	・・・ 124
5-8 白雲母基板上へのTX ₂ の成長のモデル	・・・ 130
第6章 カルコゲン終端GaAs基板上への層状物質の単結晶 ヘテロエピタキシャル成長	・・・ 133
6-1 何故GaAsを基板とするか	・・・ 133
6-2 硫化処理GaAs基板の作製と評価	・・・ 138
6-3 硫化処理GaAs基板上へのMoSe ₂ の成長	・・・ 146
6-4 Se終端処理GaAs(111)A, B基板上へのMoSe ₂ の成長	・・・ 155
6-5 カルコゲン終端GaAs(111)A, B面上への TX ₂ の成長モデル	・・・ 164
6-6 GaAs(111)A, B基板上への層状III-VI化合物半導体 GaSeの単結晶ヘテロエピタキシャル成長	・・・ 167
6-7 (TX ₂ /GaSe) _n /GaAs(111)B超格子構造の作製	・・・ 173
6-8 単結晶ヘテロ成長したGaSe薄膜の GaAs表面保護膜への応用	・・・ 179

第7章 水素終端シリコン基板上への層状物質の単結晶ヘテロ エピタキシャル成長	・・・ 185
7-1 Si(111)基板の水素終端処理法	・・・ 185
7-2 水素終端Si(111)基板上へのGaSeの成長と評価	・・・ 190
7-3 水素終端Si(111)基板上に成長したGaSeの 電子分光法による評価	・・・ 196
7-4 水素終端基板上への成長のモデル	・・・ 196
第8章 走査型トンネル顕微鏡によるヘテロ成長 層状物質の評価	・・・ 203
8-1 走査型トンネル電子顕微鏡の原理	・・・ 203
8-2 STMによるヘテロ成長層状物質の観察	・・・ 206
8-3 ヘテロ成長した層状物質のSTM像に 見られる「モアレ縞」	・・・ 209
8-4 長周期モアレ模様による成長膜の結晶性の評価	・・・ 214
第9章 高分解能電子エネルギー損失分光法による ヘテロ成長層状物質の評価	・・・ 217
9-1 HREELSの原理と実験装置	・・・ 217
9-2 単結晶ヘテロ成長したGaSe薄膜のHREELSによる評価	・・・ 221
まとめ	・・・ 227
参考文献	・・・ 229
謝辞	・・・ 237

はじめに

超高真空下で構成物質の分子線を照射し、基板上へ超薄膜を成長する技術である分子線エビタキシー法 (MBE法) は、ここ十数年における超高真空技術の発展に伴い研究が飛躍的に進み、一部では工業的に実用化されている。このMBE法の研究が最も精力的に行われたのは、GaAsを代表とする化合物半導体の成長についてであるが、その中で特に注目すべきは、組成の異なる化合物半導体を任意の厚さで交互に積層する手法、ヘテロエビタキシー法である。この手法を用いることで、自然界には存在しないような組成の結晶格子~超格子~を作製し、その電子帯構造をも制御することが可能となった。

しかし、これまでのヘテロエビタキシー法で良質な単結晶薄膜を成長することができる基板と成長物質の組合せは、ごく限られたものしか無い。基板と成長する薄膜の結晶構造、格子定数が異なる場合、良質な単結晶薄膜を成長することが困難なためである。

本論文は、この制約条件を排し、結晶構造・格子定数の異なる多くの物質間での単結晶ヘテロエビタキシャル成長を可能とする手法、ファンデアワールス・エビタキシー法についての研究をまとめたものである。この手法は、ヘテロエビタキシャル成長の構成物質として、層状遷移金属ダイカルコゲナイドと呼ばれる一連の層状物質を用いることにより、界面における歪みのエネルギーの蓄積を抑制し、格子定数の異なる物質間での単結晶ヘテロ成長を可能とした。本研究では、この手法における構成物質をより広げることを目的とし、まず構造の大きく異なる層状物質間での単結晶ヘテロエビタキシャル成長を実現した。さらに、基板を層状物質ではなく、一般の半導体を用い、その上へ層状物質を単結晶成長する手法を開発した。またこの手法は、ヘテロエビタキシャル成長可能な構成物質を広げただけでなく、

化合物半導体の表面保護や、新デバイスの開発にも応用可能であることを明らかにした。

一方、本研究では、走査型トンネル電子顕微鏡、及び高分解能電子エネルギー損失分光法、といった、ごく近年に開発された新しい手法を導入した。これにより、ヘテロエピタキシャル成長した層状物質についての新しい知見を得ることができた。

本論文は「層状物質のヘテロエピタキシャル成長に関する研究」と題して、以下の順で研究内容について述べる。

まず第1章で総論を述べる。第2章では、ヘテロエピタキシャル成長において格子整合条件が要求される理由について理論的な考察をし、ファンデアワールス・エピタキシー法でその条件が緩和される理由を述べる。第3章では、本研究で用いた実験手法と実験装置について解説する。第4章では、本研究でヘテロエピタキシャル成長の構成物質として用いた層状物質の構造と物性について述べる。

第5章からは、実際に行った実験の結果と考察を述べる。まず第5章では、天然産層状物質である白雲母基板上への、層状遷移金属ダイカルコゲナイドの単結晶ヘテロエピタキシャル成長について述べる。第6章では、化合物半導体GaAs表面のカルコゲン元素による処理法と、カルコゲン安定化表面上への層状物質の単結晶ヘテロエピタキシャル成長について述べる。さらに、層状物質GaSeによるGaAs表面安定化の試みについても述べる。第7章では、シリコン表面の水素終端処理法と、水素終端表面上への層状物質の単結晶ヘテロエピタキシャル成長について述べる。第8章では、走査型トンネル電子顕微鏡を用いて、単結晶ヘテロエピタキシャル成長した層状物質を観察した結果について述べる。第9章では、高分解能電子エネルギー損失分光法による実験結果について述べる。

第1章 総論

・分子線エピタキシー法とヘテロエピタキシャル成長法。

分子線エピタキシー法は、超高真空下で、目的とする物質の構成元素の分子線を発生し、基板上で反応させてその物質の単結晶薄膜を成長する手法である。その研究自体は古くから行われていたが、真空度が悪い条件下では、残留不純物のため基板表面を清浄にすることができず、また成長した薄膜中にその不純物が混入してしまう。このため超高真空技術が未熟な段階では高品位な単結晶薄膜を作製することは不可能であり、分子線エピタキシー法の研究が進展することはなかった。

1970年代以降、超高真空技術の飛躍的な発展により、 1×10^{-8} Pa以下の超高真空を得ることが可能になり、十分に清浄な表面の物性研究が可能となった。それに伴い、分子線エピタキシー法の研究も急速に進展した。分子線エピタキシー法の研究が初期から最も精力的に行われた分野は、GaAsを代表とするIII-V族化合物半導体の薄膜成長についてである。当時すでにデバイスとして実用化されていたシリコンと比べ、GaAsは電子移動度や発光特性などに優れており、次世代のデバイス材料として期待されていた。しかし、シリコンの場合に実用化されていたような、高品位のバルク単結晶を作製し、その後不純物ドーピングを行いデバイスを作製する、という手法が困難であったため、広くデバイス材料として用いられることはなかった。しかし、分子線エピタキシー法を用いることにより、超高真空下、という制約はあるものの、高品位の単結晶超薄膜を作製することが可能になり、GaAs等をデバイス材料として用いることが可能になった。特に分子線エピタキシー法では、単結晶超薄膜を成長すると同時に、ドーパントとなる不純物を任意の量、任意の位置に加えることが可能であり、デバイス作製時に重要な各層のキャリアの種類・密度を結晶成長中に制御できる。そのためこれらの技術の進展と共に各種の新機能デバイスが開発され、また一方では新たな物理現象も数多く発見されてきた。[1]

分子線エピタキシー法を用いたIII-V族化合物半導体結晶成長の研究の中で、特に注目されるのは、組成の異なる化合物半導体の超薄膜を交互に成長し、自然界には存在しないような組成と構造を持つ新物質を作製することが可能になったことである。すなわち、ヘテロエピタキシャル成長法を用いた超格子ヘテロ構造の作製である。例えば、GaAsとAlAs、及びその混晶であるAlGaAsといったIII-V族化合物半導体を、交互に、任意の厚さで単結晶成長し、さらに各層での不純物ドーピングの種類・量を制御する、といったことが可能になった。これにより、電子帯構造を制御したデバイスの作製が可能になり、高電子移動度トランジスタ(HEMT)や半導体レーザー等の新デバイスが開発され、また量子ホール効果などの新しい物理現象も見出されている。

また、ヘテロエピタキシャル成長法は、III-V族半導体に留まらず、ZnSe, ZnS等のII-VI族化合物半導体も含めた化合物半導体間でのヘテロエピタキシャル成長や、Si, Geといった従来デバイスに用いられていた材料であるIV族半導体間でのヘテロ結晶成長でも用いられ始めている。[2]

・ヘテロエピタキシャル成長法の制約

分子線エピタキシー法などの超薄膜作製技術を利用したヘテロエピタキシャル成長法は、上記のように、全く新しい構造・物性を持つ物質を作製できる、という点で極めて強力な手法である。しかし、上に挙げたような化合物半導体やSi, Geといった半導体を構成物質として用いる場合、ヘテロエピタキシャル成長法により良質な単結晶超薄膜を作製するには、避けることの不可能な必要条件が存在する。すなわち、「基板物質と成長物質の表面格子構造・格子定数が一致しなければならない」という「格子整合条件」が満たされないと、良質な単結晶ヘテロエピタキシャル成長は実現しない。その理由は以下に簡潔に記すが、第2章で理論的に詳しく解説する。

上に記した、現在デバイスで用いられているような半導体は、結晶構造として閃

亜鉛型構造またはダイヤモンド型構造を取るものが多く、その清浄表面には活性なダングリングボンドが存在する。そのため、格子定数の異なる物質をダングリングボンドが存在する基板上へ成長する場合、第1層目はそのダングリングボンドと結合する方が安定なために、それ自身の格子定数を取ることができず、基板とほぼ同じ格子定数で歪んで成長することになる。さらに成長が進むと、各層は下層の格子定数に合わせてやはり歪んで成長することになり、歪みのエネルギーが蓄積されていく。そして、ある膜厚(臨界膜厚)に達すると、結晶格子の中に転位と呼ばれる格子欠陥を発生して歪みを吸収する方が安定になる。しかしこの転位が発生すると、その成長した薄膜の結晶性は低下してしまう。格子不整合が大きい場合には単結晶成長が最初から不可能になる。さらに、このような欠陥がデバイス作製中に入ると、動作不安定や寿命の劣化、動作特性の低下の原因となってしまいます。(図1-1)

このため、これまでにヘテロエピタキシャル成長が実際のデバイス作製に実用化されているのは、格子整合条件がほぼ完全に満たされる、GaAsとAlGaAsを用いた物がほとんどであった。それ以外の格子定数が異なるような組み合わせでは、ヘテロエピタキシャル成長で単結晶薄膜を得ることはほとんど不可能と考えられていた。ただし、成長膜厚が薄い場合には、転位を発生せずに歪んだ単結晶薄膜として存在することが可能であり、その場合には歪んでいない単結晶薄膜とは違った物性が現われることが期待できる。このため、「歪み超格子」として、逆に歪みを利用した超格子を作製する手法も考案されている。(図1-1)ただし、その場合でも用いることのできる構成物質は、格子定数の差がそれ程大きくないものに限定されている。

・ファンデアワールス・エピタキシー法

ファンデアワールス・エピタキシー法は、格子整合条件というヘテロエピタキシャル成長法での制約によらずに、格子定数が異なる物質間でも良好な単結晶ヘテ

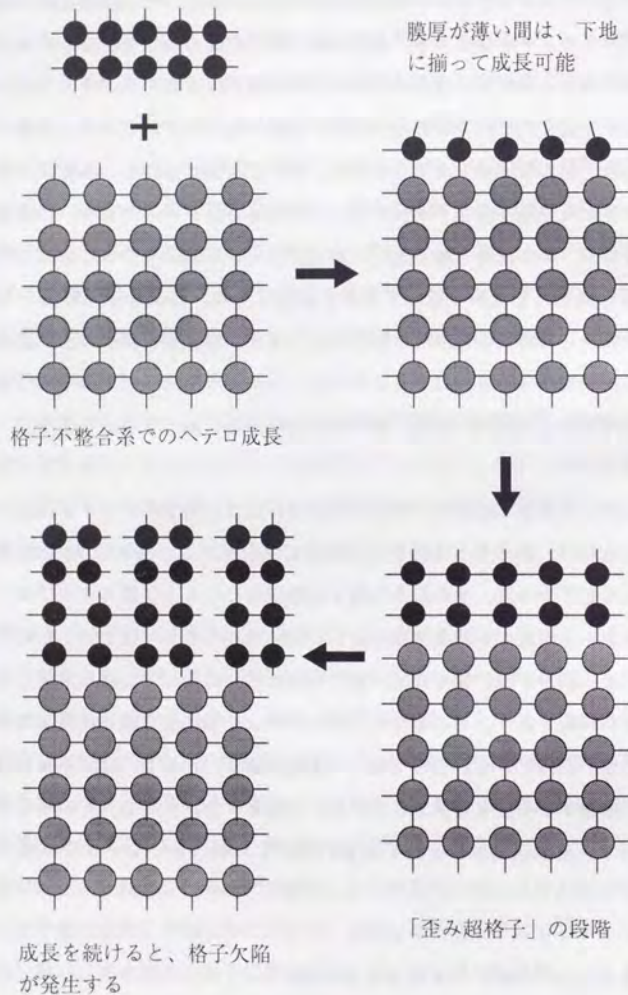


図1-1 格子不整合系でのヘテロエピタキシー

ロエビタキシャル成長を実現するために、小間により考案された手法である。[3]

これまで分子線エピタキシー法による結晶成長で研究対象になっていたのは、上述のような半導体、又は金属元素がほとんどであった。その場合には、ヘテロ成長の際に格子整合条件が必要とされる。これは、基板と成長膜を構成する物質間の相互作用が強いため、格子定数が違う場合に成長する薄膜が歪められることが問題である、と考えられる。そこで、もし、基板と成長する膜との間の相互作用が、成長膜を構成する結合の力よりも十分に弱ければ、格子定数が一致しなくても成長膜が歪むことはなく、単結晶成長が実現するのではないかと予想される。このような条件が満たされる基板、物質として着目されたのが、その表面・劈開面に活性なボンドを持たない「層状物質」である。

層状物質としてすぐ思い浮かぶものには、グラファイト、雲母、モリブデナイト (MoS_2) といった天然産の物質がある。これらの物質は非常に簡単に劈開して、薄い層を剥すことができる。つまり、これらの物質では、各単位層の中では、原子が共有結合やイオン性結合などの強い結合で結びついて構成されているが、各単位層間は、それと比較して非常に弱い力、ファンデアワールス力で結合している。そのために、この層間で容易に劈開することができ、その表面には他の物質と強い結合を作ることができるような、ダングリグボンドは存在しない。

ファンデアワールス・エピタキシー法は、この、「ファンデアワールス力」から名を取り、層状物質の劈開面上にはダングリグボンドがない、という性質を利用して、格子定数の異なる層状物質間での単結晶ヘテロエピタキシャル成長を実現している。つまり、層状物質の劈開面を基板として、その上に他の層状物質を成長する場合には、基板と成長する第1層目との間に強い結合が存在せず、第1層目自身は共有結合などの強い結合で形成されるため、第1層目は歪むことなく成長することができる。さらに成長を続けても、各層は連続してバルクの単結晶と同じ格子定数を保ったまま、単結晶成長を続けることが可能となる。(図1-2)

ファンデアワールス・エピタキシー法で初期に用いられた層状物質は、遷移金属

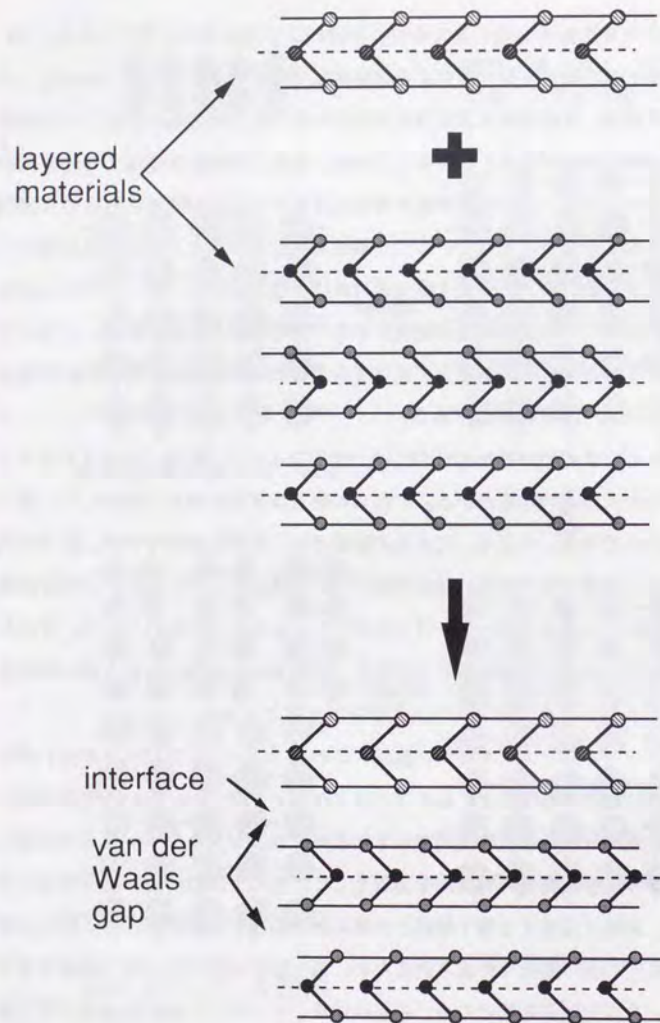


図1-2 ファンデアワールス・エピタキシーの概念

ダイカルコゲナイド（以下 TX_2 と略）と呼ばれる一群の化合物の中で、層状構造を持つもの、である。具体的には、唯一天然に存在する TX_2 であるモリブデナイト (MoS_2)、又は、人工的に作製した単結晶の TX_2 を基板に用い、それらの劈開面上へ、 NbSe_2 及び MoSe_2 等の TX_2 を成長する実験が行われた。それにより、約9%の格子不整合が存在する場合でも、第1層目から歪みのない均一な単結晶超薄膜が成長することが、成長中の反射高速電子線回折(RHEED)の観察から確認された。またその組成がバルク単結晶と一致することは、オージェ電子分光(AES)の測定から、電子帯構造が一致することは電子エネルギー損失分光(EELS)の測定からそれぞれ確認された。さらに、EELSを利用した深さ方向解析により、基板と成長した薄膜の界面が急峻であり、両者の反応や混合の無いファンデアワールス界面としての性質が保たれていることも見出された。[4]

この TX_2 という層状物質は、その構成金属元素Tの種類により、様々な物性を持つ。カルコゲン元素Xが硫黄やセレンの場合には、TがIV族元素(Zr,Hf)の場合には TX_2 は半導体、V族元素(Nb,Ta)の場合には金属、VI族元素(Mo,W)の場合には半導体となる。さらに、 NbSe_2 、 NbS_2 等は比較的転移温度の高い超伝導体でもある。このように広く物性の異なる層状物質を用い、ファンデアワールス・エピタキシー法で超格子ヘテロ構造を作製することにより、これまでになく全く新しい物性を持つ超格子ヘテロ構造を作製できる可能性があり、現在も研究が進められている。

たとえば、ファンデアワールス・エピタキシー法により、超伝導性を示す NbSe_2 と、半導体である MoSe_2 を交互に積層して超格子構造を作製することで、超伝導転移温度がバルクの NbSe_2 よりも高い物質が得られる可能性が提案されている。また MoSe_2 は励起子による非常に強い吸収が光学測定で観察される。そこでファンデアワールス・エピタキシー法で超薄膜を作製したり、他の層上物質との間で超格子構造を作製することで、励起子のエネルギーの膜厚依存性や、量子井戸による効果など、興味ある物性が発現することが期待されている。

・ファンデアワールス・エピタキシー法の問題点

上記のように、ファンデアワールス・エピタキシー法により、幅広い物性を持つ各種層状物質を用いて超格子ヘテロ構造を作製することが可能になった。しかし、通常の化合物半導体を用いたヘテロエピタキシャル成長の場合と比べ、1つの弱点が存在する。GaAsやSiなどの半導体では、これまでのバルク単結晶作製技術の進歩の結果、かなり大きなサイズの単結晶基板を作製することが可能になっている。例えばSiの場合には、現在直径8インチの単結晶ウエハーが実用化されており、GaAsでも2インチ径の単結晶ウエハーが容易に入手できる。一方、ファンデアワールス・エピタキシー法で用いていた TX_2 系の層状物質の場合には、そのように大きなサイズの単結晶基板を作製することが非常に困難である。層状物質のバルク単結晶の作製方法としては、ブリッジマン法やハロゲン気相輸送法などがあるが、それらの単結晶成長法により作製できる基板は、大きいものでも1センチ程度であり、一般の半導体基板と比べ遥かに小さい。均一な厚さのウエハーを切り出すことは到底困難である。またファンデアワールス・エピタキシー法で最も頻繁に基板に用いられた天然の層状物質、 MoS_2 （モリブデナイト）は、微視的には平坦で不活性なファンデアワールス表面を持つものの、基板全体としてはうねりや欠陥、不純物を多く含み、しかも軟らかく、広い範囲で完全な劈開面を出すことは難しく、理想的な基板からは程遠いものであった。

このように小さく、柔らかく、脆い基板しか得られない場合、ファンデアワールス・エピタキシー法でヘテロ超格子を作製しても、その電気伝導度や光学特性等の物性測定を行うことが困難である。平坦で完全な劈開面が狭い領域でしか得られない場合、その範囲内では確かに単結晶ヘテロエピタキシャル成長が実現して良質の薄膜が得られるが、その他の領域との間は不完全な状態でつながることになる。このため電気抵抗測定など、ある程度広い範囲での結晶状態が測定対象となる場合には、この膜の不完全さが問題となり、目的とする単結晶膜の本来の物性を測定することができなくなってしまう。また、何らかのデバイスへの応用を目指す、という

点でも全く不利である。このため、層状物質を広い範囲にわたって完全に単結晶ヘテロエピタキシャル成長することが可能で、しかも堅固な基板が求められていた。

もしそのような基板が得られれば、それがどのような種類の基板であっても、一度層状物質が単結晶成長すれば、その表面はバルクの単結晶層状物質基板の劈開面と同じものと考えられる。よってその上へ他の層状物質をヘテロ単結晶成長することが原理的には可能であり、多種多様な超格子構造を作製することが期待される。(図1-3) また、層状物質を基板として用いている他の研究、例えば分子性結晶のエピタキシャル成長の実験においても、大面積の得られる層状物質基板は有効であると考えられる。

・異種基板上へのファンデアワールス・エピタキシー

本研究は、上記のファンデアワールス・エピタキシー法が持つ弱点を解決するべく、層状物質を単結晶成長することのできる基板を広く探索することを最大の目的とした。そこで、

- ・より堅く、広い面積にわたり均一な劈開面が得られるような層状物質基板を探す。
- ・大面積が既に得られている単結晶基板上へ、層状物質を単結晶成長する手法を探索する。

という2つの観点から研究を進めた。具体的な実験内容・結果については5~7章で詳述するが、以下に示すような基板と、成長する層状物質の組み合わせにおいて、ファンデアワールス・エピタキシー法による単結晶ヘテロ成長が実現することが見出された。

(1) 白雲母基板上への NbSe_2 、 MoSe_2 の成長。

まず最初に着目したのは、天然産層状物質の一つである白雲母である。これは、入手可能な層状物質の中では堅くて平坦性がよく、容易に劈開して大面積の基板を得られるからである。この性質から、白雲母の劈開面も不活性であり、他の層状物

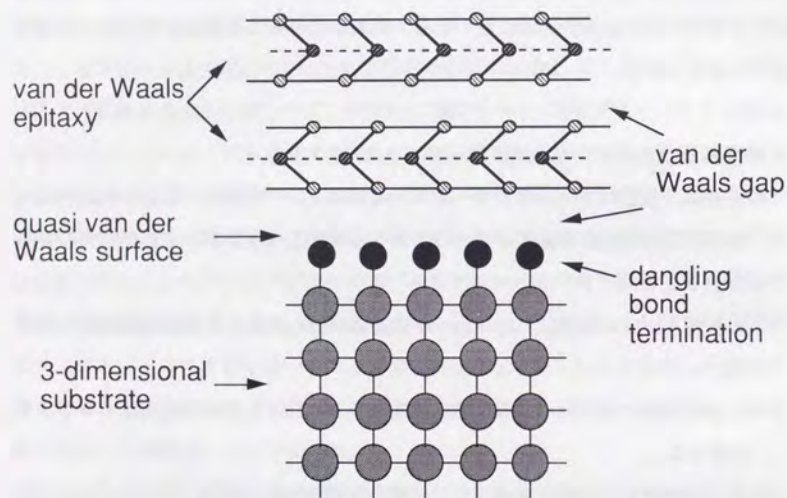


図 1 - 3 異種基板上への層状物質の成長

質と同様にファンデアワールス力で層間が結合していると考えられる。しかし、その構造は TX_2 系層状物質とは全く異なり、格子定数も大きく異なる。

この白雲母の劈開面上へ、 TX_2 系層状物質である NbSe_2 、 MoSe_2 の成長を試みた。実験の結果、RHEEDパターンของストリーク間隔の変化が第1層目の TX_2 の成長に於て観察され、このことから第1層目バルクと同じ格子定数を持つ単結晶 TX_2 の成長が実現することが確認された。さらに、電子エネルギー損失分光法による深さ方向解析の結果、その界面が急峻であることも確認された。これにより、ファンデアワールス・エピタキシーが全く異種の層状物質間でも実現可能であることがわかった。(図1-4)

(2) カルコゲン終端GaAs(111)A, B基板上への層状物質の成長。

次に、層状物質ではない、3次元的な構造を持つ半導体の基板上へ、層状物質を単結晶ヘテロエピタキシャル成長することを試みた。基板として最初に注目したのは、「硫化処理」を施したGaAs基板である。GaAsは高速・光デバイス材料として実用化が始まっているが、Siと異なり、その表面を酸化膜で保護することができないため、デバイス作製後の表面保護処理が重要な課題となっていた。近年、硫化アンモニウム溶液等を用いてGaAs表面を硫化処理することにより、表面に保護層を作製する手法が提案され、その有効性が実証されてきた。その中で、硫化処理を施したGaAs表面では、表面の活性なダングリングボンドが硫黄原子により終端され、表面が不活性化して安定化することが判明した。さらに、GaAs(111)A, B各面の場合には、硫黄原子はGaAs表面の 1×1 構造を保ったまま、規則正しくダングリングボンドを終端できることが判明した。[5]

この「表面不活性化」が硫化処理で可能である、という点に本研究では着目し、ファンデアワールス・エピタキシーへの応用を考えた。GaAsの表面のうち、例えばGaAs(111)A面は最上層のガリウム原子が、層状物質の劈開面上の原子と同じように正三角格子状に並んでいる。そこから表面に垂直に出たダングリングボンドが硫黄原子により規則正しく終端され、表面が不活性化しているのであれば、それは層状

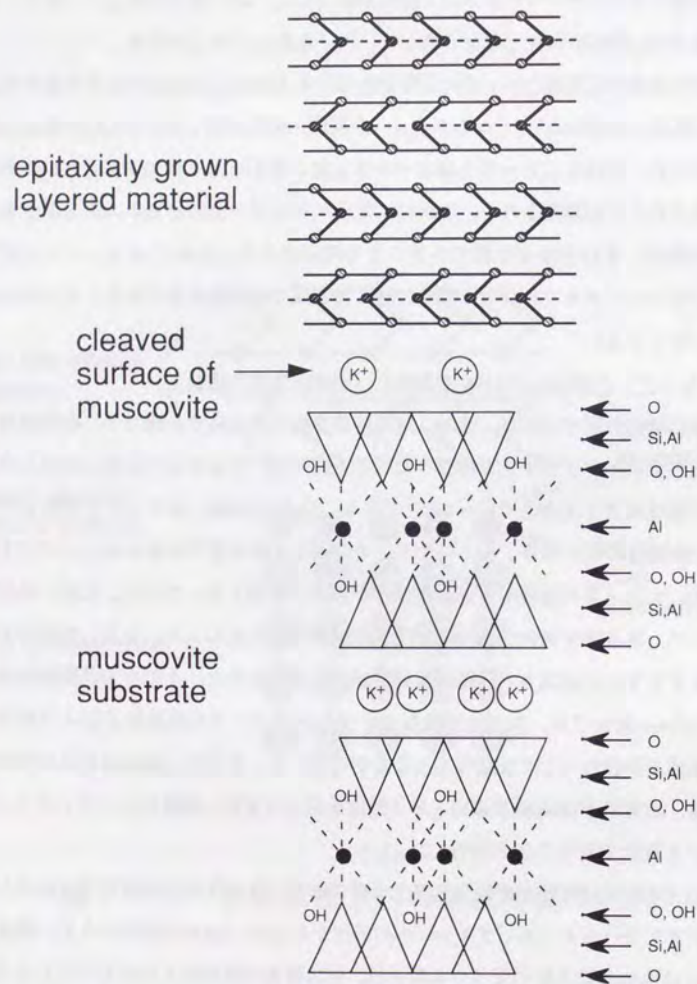


図 1-4 白雲母基板上への層状物質の成長

物質の劈開面と同様に扱えるのではないかと考察し、その上へ層状物質をヘテロエピタキシャル成長することを試みた。

まず、硫化処理を施したGaAs(111)A, B面上へ、 TX_2 系層状物質 NbSe_2 及び MoSe_2 の成長を試みた。その結果成長の初期段階から、単結晶成長が実現することが確認された。(図1-5)これにより、ダングリングボンドを規則正しく終端して表面を不活性化すれば、層状物質をヘテロエピタキシャル成長することが可能であることが確認された。このヘテロ界面では、層状物質と、ダングリングボンドを終端している原子との間には強い結合は存在せず、層状物質間でのファンデアワールス・エピタキシーと同様に弱いファンデアワールス力で結合していると考えられている。

この手法の応用として、超高真空下でGaAs(111)A,B表面を加熱、またはGaAsをMBE成長して清浄表面を作り、それをSe雰囲気下でアニールした後に上記 TX_2 系層状物質の成長を試みたところ、やはり成長の初期段階から単結晶成長が実現することが確認された。この方法では超高真空下でのドライプロセスにより表面を安定化し、ファンデアワールス・エピタキシーの基板とするので、大気中で溶液処理をする硫化処理に比べてより清浄な基板表面を作製できる。このSe処理の場合でも、表面のダングリングボンドがSe原子によって不活性化され、層状物質がファンデアワールス力を介して成長しているものと考えられる。このGaAs(111)A,B基板と、成長した TX_2 系層状物質の界面の急峻さは、オージェ電子分光法や電子エネルギー損失分光法による深さ方向解析で確認された。

S, Seといったカルコゲン元素で終端したGaAs(111)A,B面上へは、上記の TX_2 系層状物質の他に、層状III-VI族化合物半導体GaSeの成長も試みた。その結果、やはり成長の初期段階から単結晶成長が実現すること、またその界面が急峻であることが、RHEED観察から確認された。また TX_2 系層状物質と、GaSeを交互にGaAs(111)A,B基板上に単結晶成長し、超格子構造を作製することにも成功した。

このGaAs基板上へ単結晶GaSeを成長する手法の応用として、先に述べたGaAs表

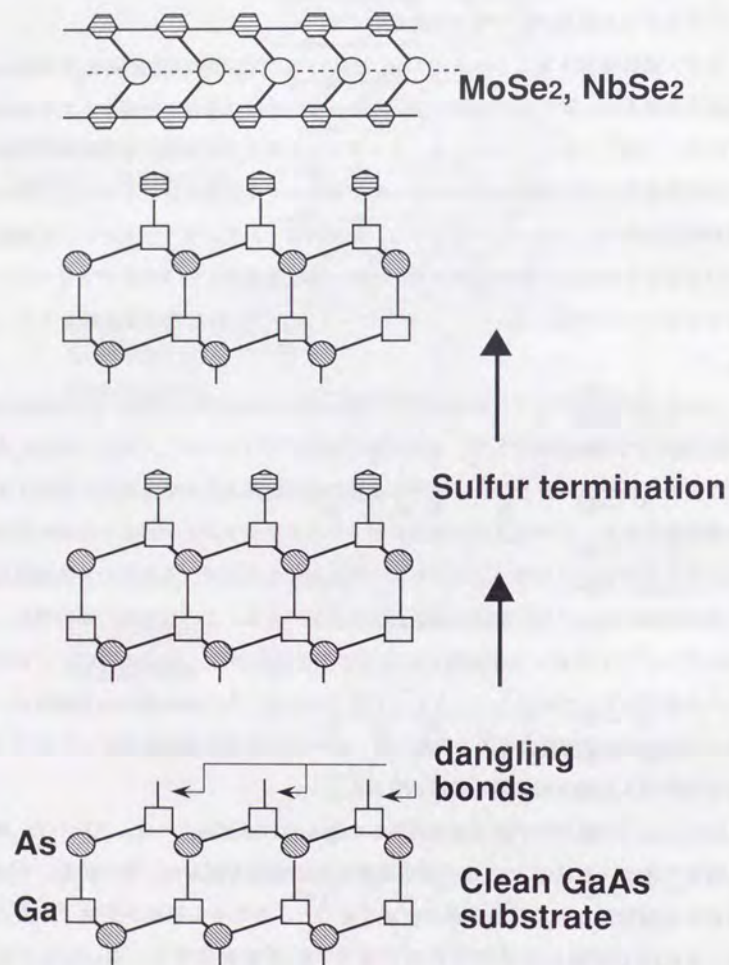


図 1-5 硫化処理GaAs基板上への成長

面の保護膜として利用する、ということが挙げられる。硫化処理やセレン化処理を施した表面は、その最表面でGa-S又はGa-Se結合が形成されて安定化することが判明してきているが、酸素存在下では光照射によりその安定化作用が破壊されてしまう。[6]そのためカルコゲン処理表面をさらに何らかの保護膜で覆う必要がある。しかし、その保護膜がカルコゲン処理表面と反応してしまうと、安定化状態を壊してしまう。また保護膜自身も酸化などに対して強い必要がある。その点、ファンデアワールス・エピタキシー法で成長したGaSe薄膜であれば、表面とは結合を作らないので安定化状態は破壊せず、しかもそれ自身安定なGa-Se結合で覆うことができる。しかも層状物質であるため、その表面は不活性で、大気中でも安定であるから、保護膜として理想的であると考えられる。(図1-6)

実際に硫化処理を施したGaAs(111)B表面上にGaSe薄膜を成長し、その安定性をフォトルミネッセンス強度測定で調べたところ、その強度劣化は硫化処理単独の表面よりも遅く、GaSeが保護膜として有効であることが確認された。また硫化処理をせず、清浄なGaAs(111)B表面をSe雰囲気下でアニールした後にGaSeを単結晶成長した場合でも、保護膜として有効であることが確認された。

以上のように、GaAs基板をカルコゲン処理により不活性化し、その上へ層状物質をファンデアワールス・エピタキシーするという手法は、大面積の単結晶層状物質基板を得る、という初期の目的を達成したのみならず、GaAs表面の保護、という別の重要な問題をも解決する手がかりを与え、工学的応用も期待されている。

(3) 水素終端Si(111)基板上への層状物質の成長

Siは現在半導体産業に於て最も広く用いられている重要な元素であり、この基板上へ層状物質を単結晶成長することができれば、層状物質の特質を活かした新しいデバイスの設計も期待できる。またSiはGaAsに比べ、大面積の単結晶基板が安値(約1/10)で得られるという利点もある。しかしその清浄表面には、GaAsよりも活性なダングリングボンドが存在する。Siでは通常表面を酸化して堅固なSiO₂と

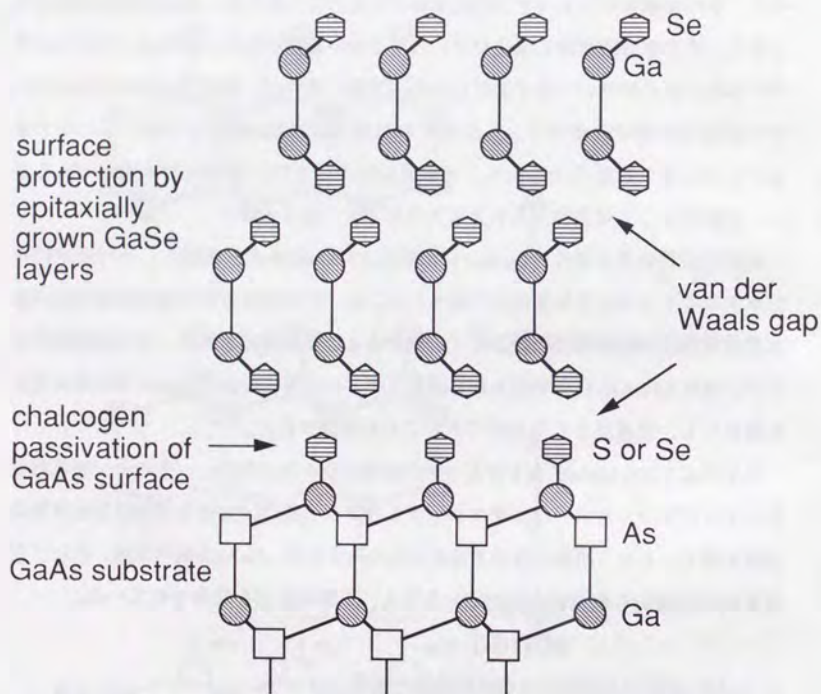


図 1 - 6 GaAs表面安定化への応用

し、保護膜としているが、その表面は単結晶ではないので基板としては不適當である。実際にSiO₂上へ層状物質を成長しても、単結晶ヘテロエピタキシーは成功していない。そこで注目したのが、水素原子による表面不活性化法である。

Si表面のダングリングボンドを終端し不活性化する手法としては、希HF溶液による処理法を用いた。HF溶液によるシリコン基板処理は、表面酸化膜除去法としてデバイス作製過程でも用いられている手法であるが、これまでは処理表面上には水素、フッ素、水素化シリコン、弗化シリコン等が混在した面であると考えられていた。しかし近年の研究から、希HF溶液で処理して酸化膜を除去した表面では、ダングリングボンドがほぼ水素原子のみで、比較的規則正しく終端されることが判明した。また、弗化アンモニウム溶液などを用い、pHを5~6に調整した希HF溶液で処理したSi(111)表面、または希HF処理後に超純水中で煮沸したSi(111)表面は、そのダングリングボンドが水素原子1個で終端され、しかも原子レベルで平坦であることが判ってきた。(図1-7)これらのどの水素終端表面も、表面は疎水性で酸化などに対して不活性であり、熱的にもかなり安定であることが報告されてきた。[7]

そこでこの希HF処理により水素終端されたSi(111)表面も、ファンデアワールス・エピタキシーの基板として利用できるのではないかと考え、III-VI化合物半導体GaSeのヘテロ単結晶成長を試みた。GaAs基板上への成長では、終端原子にSeを用いるため、GaSeの成長にもある程度の親和性がある、とも考えられるが、水素終端Si(111)基板上へGaSeを成長する場合には、基板との間には構成元素に全く共通性はない。

実際に基板温度などの条件を種々変えて成長を試みた結果、単結晶GaSe薄膜の成長に成功した。最も重要なパラメーターは基板温度であり、単結晶成長を実現するには、終端水素原子の脱離を抑制する一方、成長していくGaSeが基板上で十分に拡散し、反応できるように成長途中で基板温度を上昇する必要があることが判明した。(図1-8)

TX₂系の層状物質は単結晶成長に最適な基板温度がGaSeよりも高いため、水素終

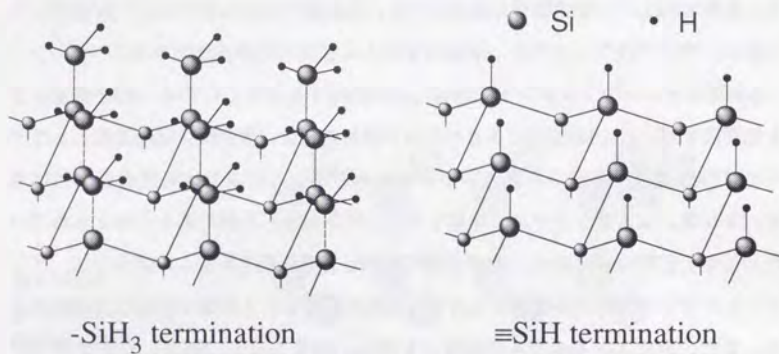


図 1-7 水素終端Si基板

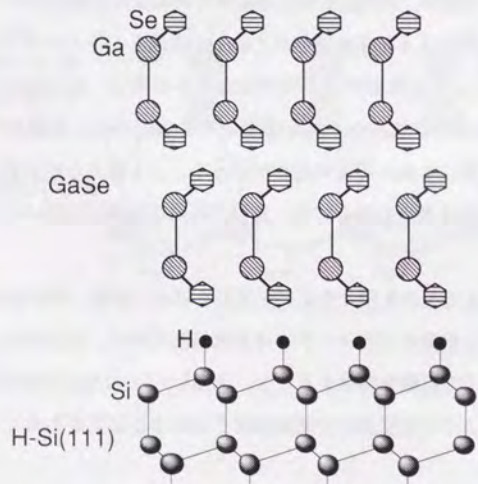


図 1-8 水素終端基板上へのGaSeの成長

端Si基板上へ直接単結晶成長することは困難である。しかしGaSeを先に単結晶成長すれば、TX₂系の層状物質をその上へ容易に単結晶成長することができる。これにより、Si基板上へ種々の層状物質を単結晶成長することが可能になり、ファンデアワールス・エピタキシー法のさらなる進展が期待されている。

本論文では以上の3つの、「異種基板」上への層状物質の単結晶ヘテロエピタキシャル成長法についての研究結果を述べる。

・ヘテロ成長した層状物質の新しい評価法。

ファンデアワールス・エピタキシー法を利用し、これまでに挙げたような方法で異種基板上に成長した単結晶ヘテロエピタキシャル成長した各層状物質は、成長中は反射型高速電子線回折法(RHEED)による同時観察を行い、成長直後にオージェ電子分光法(AES)、電子エネルギー損失分光法(EELS)等の電子エネルギー分光法で評価を行った。これらの手法の詳細については、第3章で詳述する。

本研究ではさらに、近年開発され利用が始まったばかりの、走査型トンネル電子顕微鏡(STM)、高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)といった、新しい分析手法も用いて、試料の解析を行った。

まず、STMは、鋭く尖らせた探針を試料表面に接近させ、その際に流れるトンネル電流を測定することで、試料表面の原子スケールでの構造・電子状態を調べる手法である。ファンデアワールス・エピタキシー法により作製された層状物質薄膜の構造解析は、これまではRHEED測定によって行ってきたが、RHEEDで観察できるのは試料表面のマクロな周期性を反映した逆格子空間でのイメージであり、実格子空間における、局所的な欠陥や転位などの微細構造について解析するには必ずしも向いていない。そこで本研究では、ファンデアワールス・エピタキシー法でヘテロ成長した超薄膜の最表面の結晶性を調べることに、層状物質の成長様式を調べることを目的として、STM観察を行った。

実験結果の詳細については第8章で述べるが、STM観察では、層状物質基板上にヘテロ成長した層状物質(MoSe₂, GaSe等)の原子像が広い範囲で確認された。その

格子構造・格子定数はバルク単結晶の劈開面のものと一致しており、成長した超薄膜の結晶性の良さが確認された。

また、 SnS_2 、 MoS_2 基板上に MoSe_2 を単結晶成長した試料をSTM観察したところ、原子像に加えて、格子定数よりはるかに長い周期をもつモアレ状の周期的パターンが観察された。これは基板と成長薄膜との間の格子定数の差に起因すると考えられるが、その微妙な差異が薄膜側の電子帯構造に周期的変調をもたらしていることも考えられる。そのため TaS_2 等の層状物質で観察されている電荷密度波との関連性も含めて興味もたれている。

次に、HREELSは、これまで行われてきた電子エネルギー損失分光法、EELSの分解能（約500meV）では弾性散乱ピークに隠れて調べることのできないような、小さなエネルギーによる素励起を観察したり、近接したピークを分離観察することを目的とし、10meVより高い分解能での電子エネルギー損失を測定できる。これにより表面吸着原子・分子の振動状態や、表面フォノンの観察に利用されている。

本研究ではこのHREELS測定を行うに当たり、分解能を高める上で重要な要素の一つである制御電源を自作し、高安定性・低ノイズを追求した。その結果最高6.5meVの分解能での観察が可能となった。

この装置を用い、水素終端Si(111)基板上にヘテロ成長したGaSe薄膜について電子エネルギー損失スペクトルの測定を行った。その結果、フォノンと入射電磁波の連成波であるポラリトンの表面モードの励起による、強いエネルギー損失ピークが観察された。これはこれまでの低分解能の電子エネルギー損失分光法では得られなかったものである。バルク単結晶のGaSeでは赤外吸収分光により観察されているが、今回測定された損失エネルギー値はそのバルクの光学データから計算される表面モードの値と一致した。このことから、ファンデアワールス・エピタキシー法で成長したGaSe薄膜の良質さが確認された。HREELSは固体の清浄表面や超高真空下で作製した薄膜試料の表面物性の強力な探索手法として注目されており、研究の発展が期待されている。

本論文では、以上の研究内容について、まず次章でヘテロエピタキシーにおける転位発生の理論について概説する。次に、利用した実験手法とその実験装置、実験対象とした各層状物質の物性、について述べる。その後、それぞれの研究項目についての実験結果と考察を述べる。

第2章 ヘテロ界面の理論的考察

・2-1 ヘテロエピタキシャル成長における格子欠陥の発生とその問題点

前章でも述べたように、層状物質を用いたファンデアワールス・エピタキシー法が行われる以前には、単結晶ヘテロエピタキシャル成長が可能な物質の組み合わせはごく限られていた。ヘテロ界面において、基板と成長する薄膜を構成する物質の格子定数が異なる場合、その比が整数になる条件（結晶軸方向の回転等）がある場合などのごく限られた組み合わせを除き、一般にはその薄膜には、成長が進むうちに必ず転位等の格子欠陥が発生し、良質な単結晶薄膜が得られなくなる。このような格子欠陥は、ヘテロ超格子によるデバイス開発を行う上では特に問題となる。例えばGaAsを用いた半導体デバイスの場合、成長層に存在する欠陥は、その周辺での結晶格子の歪みや、ドーブした不純物の偏析の原因となる。これらはバンド構造自体を変化させたり、禁制帯中に非発光性再結合中心を発生させる元となる。その結果、トランジスタや半導体レーザーなどのデバイスでは、動作特性の低下や寿命の劣化、発光強度の低下といった問題が発生する。[1]このため、Si, Ge, GaAsのような半導体を用いてヘテロ結晶成長を行う場合は、特性を劣化させるような格子欠陥を発生させないために、界面での歪みの発生を抑制する必要がある、そのためには基板と成長膜の格子定数が一致しなければならない、という「格子整合条件」が課せられ、これが実現可能な単結晶ヘテロ成長の範囲を狭めている。

しかし、界面における歪みが即格子欠陥につながるわけではない。基板と成長膜の格子定数が一致しない場合でも、成長の初期段階においては、成長膜自身が基板と格子定数を一致するように歪んで、欠陥の無い単結晶成長を実現できる場合もある。その場合でもある厚さまで成長すると格子欠陥が発生してしまうが、その膜厚（臨界膜厚）以下に成長膜厚を抑えれば、さらにその上へ基板と同じ物質をやはり臨界膜厚以下で単結晶成長することが可能である。これを繰り返せば、格子定数が一致しない場合でも単結晶超格子を作製することができる。この場合各層はそれ自

身の本来の格子からは歪んでいるので、「歪み超格子」と呼ばれている。この「歪み」により、本来の単結晶の電子帯構造が変化し、異なる物性が発現することも期待できる。例えば、SiとGeは両者とも間接遷移の半導体であり、発光デバイスとしては利用が困難である。また、格子定数も異なるためヘテロ成長で厚い単結晶膜を成長することもできない。しかし、ある臨界膜厚以下で互いにヘテロ成長を繰り返して歪み超格子を作製することが可能であり、その場合全体としての電子帯構造が直接遷移型に変化し、発光デバイスとして利用できるのではないかと、という期待があり、研究が進められている。

以上述べたように、転位などの格子欠陥は結晶格子の「歪み」に起因するが、実際に欠陥が発生するのは必ずしも成長第1層目からではなく、「臨界膜厚」というものが存在する。本章ではこの「歪み」と「格子欠陥の発生」との関係を理論的に考察し、欠陥の無い単結晶ヘテロエピタキシャル成長を実現するために必要な条件についての考察を行う。[2]

・ 2-2 ヘテロ界面のエネルギー的考察

・ 界面エネルギーの定義

ヘテロ成長界面における歪みが格子欠陥をもたらすプロセスを考察するために、ある基板A上に、格子定数が異なる薄膜Bを成長する場合について、図2-1に示すような手順でヘテロ接合を形成し、各段階でのエネルギー変化を考察し、最終的に薄膜が形成された段階での界面におけるエネルギー変化を求める。なお、格子定数は $A > B$ とし、両方とも正方格子であるとして考察する。

・ 段階(i)：初期状態

基板A、成長膜Bとも、それぞれ2枚の単結晶基板が接合している状態を、 $E = 0$ と置いて初期状態とする。

・ 段階(ii)

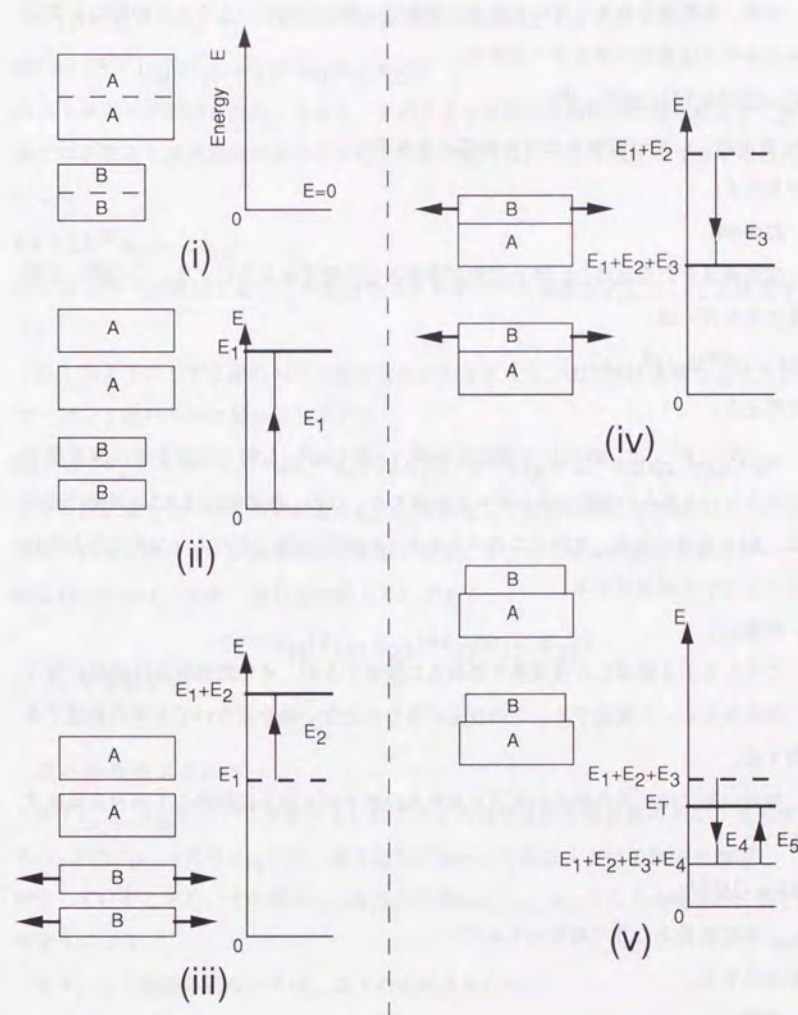


図2-1 界面エネルギー導出のモデル

基板、成長膜を各々2枚の単結晶に分離し、接合表面をつくる。この際に必要なエネルギーは表面エネルギーであり、

$$E1 = 2S^{(A)}\epsilon_s^{(A)} + 2S^{(B)}\epsilon_s^{(B)}$$

S: 表面積, ϵ : 単位面積あたりの表面エネルギー
で与える。

・段階(iii)

成長膜Bを引き延ばし、格子定数が基板Aと一致するようにする。この際に必要なエネルギーは、

$$E2 = 2S^{(B)}\epsilon_H(e_{11}^0, e_{22}^0)$$

で与える。

$\epsilon_H(e_{11}^0, e_{22}^0)$ は、互いに垂直な歪み e_{11}^0 、及び e_{22}^0 を加えたときに、成長膜Bに与えられる歪みの弾性エネルギーと定義する。なお、結晶軸X1とX2は界面に並行に、X3を垂直にとる。実際にこのエネルギーE2が具体的にどのような式で与えられるかについては後述する。

・段階(iv)

こうして引き延ばした成長膜を基板Aに接合するが、その際基板Aは無限に厚く一切歪まない、と仮定する。この仮定がなりたたない場合について本章の最後で考察する。

接合の際には、成長膜Bの原子と基板Aの原子が1対1に対応して結合を形成するので、

$$E3 = -2S^{(B)}\epsilon_{AB}$$

ϵ_{AB} : 単位面積あたりの結合エネルギー
を放出する。

・段階(v)

接合された成長膜Bは、引き延ばされたままの状態が安定であるとは限らず、界面において縮む方向に変形し、歪みを解放する場合もある。その際、界面での歪み

が e_{11}^0, e_{22}^0 から e_{11}, e_{22} へ変化して定常状態に達したとすると、

$$E4 = -2S^{(B)}[\epsilon_H(e_{11}^0, e_{22}^0) - \epsilon_H(e_{11}, e_{22})]$$

のエネルギーが放出される。しかし、そのような変形が成長膜Bに発生すると、界面では基板Aと成長膜Bの原子の1対1対応が崩れる、つまり転位が発生することになり、

$$E5 = 2S^{(B)}\epsilon_D(e_{11}, e_{22})$$

のエネルギーが増加する。この転位のエネルギーの具体的な式についても後述する。

以上のようにして2組のヘテロ接合ABが形成されるとすると、必要な全エネルギーは、1組のヘテロ接合ABあたり

$$E_T = S^{(A)}\epsilon_s^{(A)} + S^{(B)}\epsilon_s^{(B)} + S^{(B)}\epsilon_H(e_{11}, e_{22}) - S^{(B)}\epsilon_{AB} + S^{(B)}\epsilon_D(e_{11}, e_{22})$$

となるが、知りたいのは界面に歪み e_{11}, e_{22} が発生して定常状態になる場合に、その界面での全エネルギーが最小となる状態である。そこで、歪みの弾性エネルギーと転位のエネルギーの和(単位面積あたり)である、

$$e_I = \epsilon_H(e_{11}, e_{22}) + \epsilon_D(e_{11}, e_{22})$$

について考察する。

・歪みの弾性エネルギー

まず $\epsilon_H(e_{11}, e_{22})$ について考察する。図2-2の様な基板と成長膜の系で、成長膜Bのx方向に p_1 、y方向に p_2 の引っ張り応力が加わって基板Aと格子間隔を整合し、接合しているとする。その時のx,y,z各方向の歪み(e_{11}, e_{22}, e_{33})と応力の関係は、以下のようなになる。

まず、 p_1 と各歪みについては、以下の式がなりたつ。

$$\left(\frac{\delta l_i}{l_i} \right) = e_{11} = cp_1 \quad e_{22} = -c\sigma p_1$$

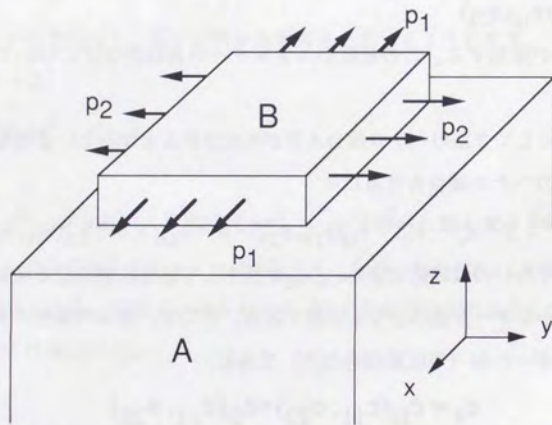


図 2-2 格子不整合系で成長膜に加わる歪み

c : 弾性コンプライアンス定数、 σ : ポアソン比

となる。次に、 p_2 と各歪みの関係については、歪みが小さいので x 方向の歪みとは独立に考える。すると、

$$e_{22}'' = cp_2 e_{11}'' = -c\sigma p_2$$

である。ここで、各方向の歪みは独立して考えているので、

$$e_{11} = e_{11}' + e_{11}'' \quad \text{となり、}$$

$$e_{22} = e_{22}' + e_{22}''$$

$$p_1 = Y \left(\frac{e_{11} + \sigma e_{22}}{1 - \sigma^2} \right)$$

$$p_2 = Y \left(\frac{\sigma e_{11} + e_{22}}{1 - \sigma^2} \right) \quad Y: \text{ヤング率 } (= 1/c)$$

が得られる。この力と歪みの関係から、成長膜を引き伸ばすのに必要なエネルギーは、

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{1}{2} (e_{11} p_1 + e_{22} p_2) \\ &= \frac{Y}{2} \frac{1}{1 - \sigma^2} (e_{11}^2 + e_{22}^2 + 2\sigma e_{11} e_{22}) \end{aligned}$$

ここでずりの弾性率（剛性率） μ を用いると、 $Y = 2\mu(1 + \sigma)$ と定義されるので、

$$\Delta E = \frac{\mu}{1 - \sigma} (e_{11}^2 + e_{22}^2 + 2\sigma e_{11} e_{22})$$

が得られる。これは単位厚さ当たりのエネルギー増分で、成長膜Bの厚さが t の時、

$$E = \frac{\mu t}{1 - \sigma} (e_{11}^2 + e_{22}^2 + 2\sigma e_{11} e_{22})$$

となる。このエネルギーが、 $\epsilon_H(e_{11}, e_{22})$ に対応する。

・格子不整合によるmisfit dislocationのエネルギー

基板と成長膜の間に格子不整合が存在する場合、成長のごく初期段階では、基板上の成長膜を構成する原子は基板表面の原子と1対1に対応して結合を形成するほうが安定であるが、その成長膜の構成原子同士が互いに結合し、層を形成するようになると、本来の格子定数からのずれによる歪みが発生する。そのエネルギーが大きい場合には、基板原子との1対1対応を崩す、つまり転位を発生させてでも、本来の格子定数に戻ったほう安定になる。どちらの状態をとるか、は解消される歪みのエネルギーと、発生するエネルギーのバランスによって決まる。ここでは、この転位のエネルギーについて考察する。

基板Aと成長膜Bは同じ結晶構造を持つとし、ここではどちらも単純立方晶であると仮定する。このとき、相互の格子不整合により成長膜の原子がずれて引き起こされる転位は、図2-3に示すような刃状転位の列となる。この刃状転位が発生したときのエネルギー増分について考える。

歪みが加わっていないときの、基板の格子定数を $a_0^{(A)}$ 、成長膜の格子定数を $a_0^{(B)}$ とする。歪みが加わっていないときの不整合の大きさを、

$$f_0 = (a_0^{(B)} - a_0^{(A)}) / \frac{1}{2}(a_0^{(A)} + a_0^{(B)})$$

と定義する。

歪み e が成長膜Bに加わって基板Aに接合したとき、界面における成長膜Bの平均の格子定数が $a^{(B)}$ になったとすると、

$$e = (a^{(B)} - a_0^{(B)}) / a_0^{(B)}$$

である。この時の不整合の大きさは、

$$f = (a^{(B)} - a_0^{(A)}) / \frac{1}{2}(a_0^{(A)} + a^{(B)})$$

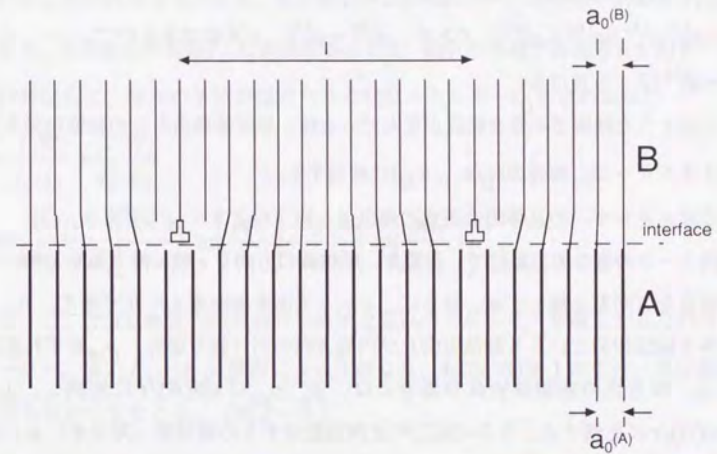


図2-3 格子不整合による刃状転位の発生

となる。ここで歪みが面内で独立2方向に存在する場合は、各々の歪み e_{ii} ($i=1,2$) に対して不整合の大きさ f_i を定義する。

成長膜Bが引き延ばされて、基板と格子定数が一致、つまり $a^{(B)} = a_0^{(A)}$ であれば格子不整合による転位は存在しないが、一致しないで不整合状態で接合しているときには、不整合転位が図2-3の様に、等間隔で並行な刃状転位の列として発生する。その間隔は、

$$l = a_0^{(A)} a^{(B)} / |a^{(B)} - a_0^{(A)}| \quad \text{であり、} \quad a^{(B)} \approx a_0^{(A)} \quad \text{と近似できるので、}$$

$$l = a_0^{(A)} / f \quad \text{と書ける。}$$

このような間隔で不整合転位が並んでいる時、単位体積当たりの転位の発生によるエネルギーは、前述の $\epsilon_D(e_{11}, e_{22})$ に相当する。

このエネルギーの具体的な表式の導出は、以下のようにして考える。[3]

図2-3の様な刃状転位で、座標を、転位線の方向をz軸、滑り面をx軸、それに垂直な方向をy軸とする。さらに、x-y平面を極座標 $r-\theta$ で考え、 $p_{rr}, p_{\theta\theta}$ を各々転位の発生による動径方向及び円周方向の引っ張り応力、 $p_{r\theta}$ をずれ応力とする。等方性の連続弾性体の場合には、 $p_{rr}, p_{\theta\theta}$ は $\sin(\theta)/r$ に比例し、 $p_{r\theta}$ は $\cos(\theta)/r$ に比例する。さらに応力の比例定数はずりの弾性率(剛性率) μ に比例し、転位のバーガースベクトルの大きさ b に比例する。この結果、は、 σ をポアソン比として、

$$p_{rr} = p_{\theta\theta} = -\frac{\mu b}{2\pi(1-\sigma)} \frac{\sin \theta}{r} \quad p_{r\theta} = \frac{\mu b}{2\pi(1-\sigma)} \frac{\cos \theta}{r} \quad \text{となる。}$$

刃状転位の歪みにより与えられる、単位長さあたりのエネルギー増分は、

$$\frac{\Delta E}{L} = \frac{1-\sigma}{4\mu} \int (p_{rr}^2 + p_{\theta\theta}^2 + 2p_{r\theta}^2) r dr d\theta$$

$$= \frac{\mu b^2}{8\pi^2(1-\sigma)} \int_0^R \int_0^{2\pi} \frac{1}{r^2} r dr d\theta$$

$$= \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\sigma)} \ln \frac{R}{r^0}$$

となる。 R と r^0 は転位の作用の及ぶ範囲を規定している。

以上は通常の単結晶中に発生する刃状転位の結晶の場合について計算した式であるが、基板と成長膜の界面の場合でも、両者の弾性定数が等しいと仮定すれば、この式が当てはめられる。

さらにより一般化して、図2-4のように、刃状転位の方向が界面に垂直でない場合には、その角度を γ とする。また界面の2方向について不整合の大きさ f_1, f_2 が異なり、刃状転位の間隔 l_1, l_2 が異なるとする。転位の作用する範囲 R を図2-5の様に規定して、界面の単位面積当たりの転位エネルギー ϵ_D を求めると、

$$\epsilon_D = \frac{1}{l_1} \frac{W_1}{L_1} + \frac{1}{l_2} \frac{W_2}{L_2}$$

$$= \frac{\mu}{4\pi(1-\sigma)} \left[\frac{|f_1| b_1}{\cos \gamma_1} \ln \left(\frac{\rho R_1}{b_1} \right) + \frac{|f_2| b_2}{\cos \gamma_2} \ln \left(\frac{\rho R_2}{b_2} \right) \right]$$

となる。ここで ρ は転位の核周辺の局所的な歪みのエネルギーを補正するためのパラメーター。また R_1, R_2 は膜厚によって異なり、転位の間隔 l の半分、又は膜厚 t のどちらかの値をとる。(図2-5)

・臨界膜厚の導出。

以上の弾性体の理論から、基板A上に格子定数の異なる膜Bが厚さ t 成長したときに発生する界面エネルギー ϵ_i は、近似 $f_i = e_{ii} + f_{0,i}$ を用いて、

$$\epsilon_i = \epsilon_H + \epsilon_D$$

$$= \frac{\mu}{1-\sigma} (e_{11}^2 + 2\sigma e_{11} e_{22} + e_{22}^2) + \frac{\mu b}{4\pi(1-\sigma)} \sum_{i=1}^2 \frac{|e_{ii} + f_{0,i}| \ln(\rho R_i / b_i)}{\cos \gamma_i}$$

となる。ここで界面の2方向における歪みが等しい、つまり $e_{11} = e_{22} = e$ であるとすれば、 $f = e + f_0$ より、

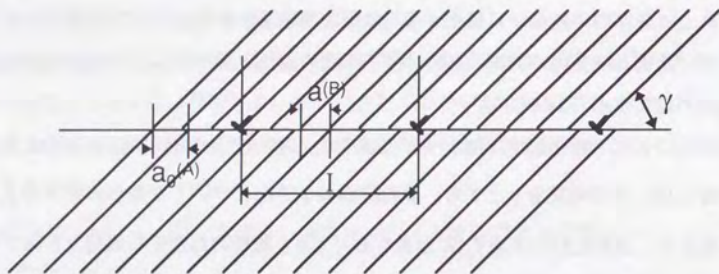


図 2-4 一般的な刃状転位の場合

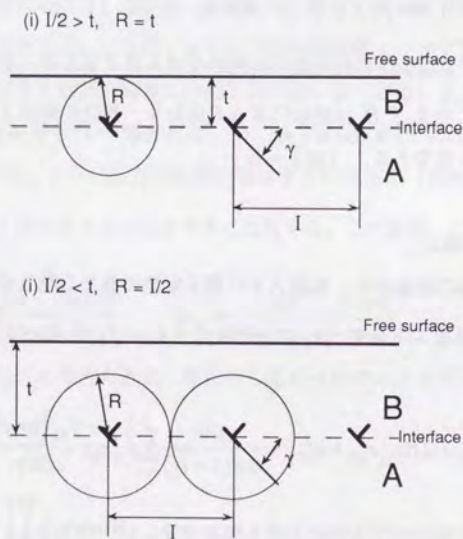


図 2-5 刃状転位の作用が及ぶ範囲 R

$$\epsilon_l = \frac{2\mu(1+\sigma)e^2}{1-\sigma} + \frac{\mu b}{2\pi(1-\sigma)} \frac{|e + f_0| \ln(\rho R/b)}{\cos \gamma} \quad \text{が得られる。}$$

この式を実際の物質系で計算した例を図 2-6 に示す。実際には、歪みの値 e を変化させたときに、エネルギーが最小になるような所で系が安定になる。膜厚が薄い場合には基板と格子定数が一致する、つまり不整合がとなる場合が安定であるが、膜厚が増加すると歪みのエネルギーが増加し、そのため不整合転位のエネルギーが加わっても、歪みのエネルギーを解放した方が得になるようになってくる。その場合 ϵ_l が最小値をとる時の歪みの値 e が小さくなる。そうなる臨界の膜厚 t_c は、極値をとる条件

$$0 = \partial \epsilon_l / \partial |e| \quad \text{evaluated at } |e| = |f_0| -$$

で与えられる。これを計算すると、 t_c は、

$$t_c = \frac{b}{8\pi|f_0|(1+\sigma)\cos \gamma} \ln\left(\frac{\rho t_c}{b}\right) \quad \text{を解くことで求められる。}$$

図 2-6 の系で実際にこの値を求めたのが、図 2-7 である。[2] 不整合が大きいほど、薄い段階で転位が発生することがわかる。この臨界膜厚の実際の実験値との比較では、臨界膜厚はこの式で求められる値より大きいことが多く、その理由は余りよくわかっていない。しかしこの理論値より薄い膜厚で不整合転位が入る例はなく、その点でこの値は臨界膜厚の目安となっている。

・ 2-3 不整合転位をなくすにはどうすればよいか？

以上の理論に基づき、基板と成長膜との間に不整合が存在する系で、どのようにすれば転位の発生を抑制することができるか、を考察する。

上に述べたように、不整合な膜の成長を続けて行くうちに、歪みのエネルギーが

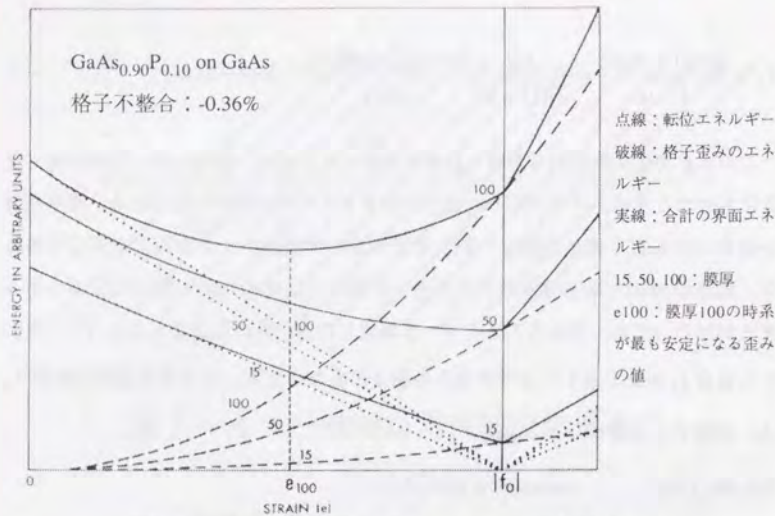


図 2-6 界面エネルギーの計算例

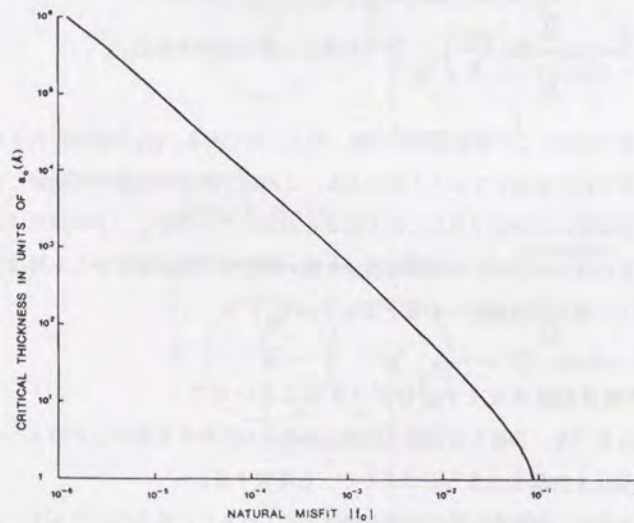


図 2-7 臨界膜厚の計算例

蓄積されることが、ある膜厚迄成長したときに、転位を引き起こす要因である。よって、そのエネルギーを下げるようにすればいい。それには以下の方法が考えられる。

- (1) 格子定数を徐々に変化させる。いわゆる graded layer を基板と成長膜との間に挿入する。(図 2-8)
- (2) 不整合転位を成長界面に集中的に閉じ込める。界面に発生した転位は通常表面まで走って結晶を破壊し、多結晶成長を引き起こすが、歪みを界面にのみ集中させることで上層の破壊を防ぐ。この例としては、GaAs を Si 上にヘテロ成長する時に行われている、基板温度を 2 段階に変化する成長法や、低温で原子層エピタキシー成長を行う手法などが挙げられる。
- (3) 最初から歪みが発生しない、あるいは歪みが十分少ない接合を考える。それには、

(a) 最初から格子定数の同じ物質を成長する。化合物半導体で、3 元、4 元混晶であれば、その組成比を変えることで格子定数とバンドギャップの値をある程度任意に選ぶことが出来る。ただし熱膨張率が異なる場合には、成長温度で格子定数が一致しても冷却時に転位が入ってしまう。

(b) 歪みがかからないようにする。歪みの元凶は格子定数の異なる物質間での強い結合であるから、その結合が弱いような基板と成長物質の組み合わせを考える。モリブデナイト等の層状物質基板上へ金、銅などの金属をエピタキシャル成長する実験は古くから行われており、通常の半導体・金属基板上では実現しない単結晶成長が層状物質基板上では実現することが確かめられている。さらに、小間により考案されたのが、層状物質間のファンデアワールス・エピタキシー法であり、さらに本研究により開発された、表面不活性化基板上への層状物質の成長も、基板と成長膜間の結合が、層内の結合よりはるかに弱いことを利用している。ただしこのファンデアワールス・エピタキシー法の場合、成長する物質が層状物質に限られる。確かに多様な物性を持つ層状物質が存在するが、現在半導体産業でもっぱら用いられて

いる物質は成長物質としては利用できない。

(4)基板の厚さを「有限」にする。

これまでの議論では、基板の格子定数は不変で歪まない、としている。しかし、格子間隔が不整合な成長膜と結合を作ったときに、基板もその不整合に応じて歪むことができれば、その分成長膜の歪みが緩和できる、と考えられる。しかし、SiやGaAsのように3次元的な構造を持つ物質が基板である場合、それを歪めることは困難である。一方、もし、層状物質を基板として用いることができれば、層間の結合がごく弱く、歪みが面に垂直方向には伝播しにくいと考えられる。そのため、成長する物質により基板表面1層目が歪んでも、それ以上歪みが伝播せず、全体の歪みのエネルギーを減少できることが期待される。3次元的な構造を持つ半導体基板上に層状物質を単結晶成長する手法は、後章で述べるとおり本研究によって開発されており、その層状物質上へ別の3次元的な物質を単結晶成長することができれば、格子定数の異なる2つの3次元的な物質を、層状物質を挟んで接合することが可能になる。直接接合の場合には、単結晶成長を実現するのはほとんど不可能なことであり、実現すれば画期的なことである。現在、層状物質の一つであるGaSeをSi基板上に単結晶成長し、更にその上へGaAs又はZnSeを単結晶成長する実験を進めている。

(図2-9)

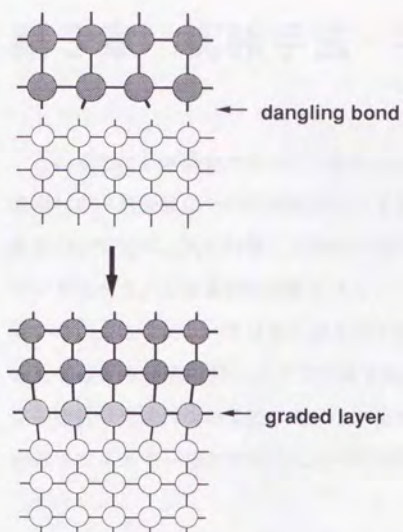


図2-8 Graded layer
による格子不整合歪み
の吸収

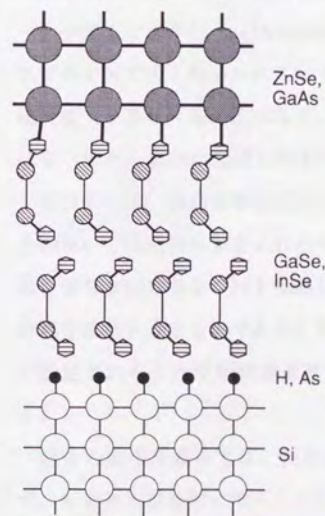


図2-9 ヘテロエピ
タキシャル成長した層
状物質による不整合歪
みの吸収

第3章 実験手法・実験装置

この章では、本研究で行った実験手法とその原理について述べ、その後で実際に使用した実験装置について解説する。まず薄膜成長手法として分子線エピタキシー法について述べ、次に作製した薄膜の構造解析法として、反射高速電子線回折法について述べる。なお表面構造解析法として本研究では走査型トンネル電子顕微鏡も用いたが、これについては別に第8章で詳しく述べる。作製した薄膜の物性評価法としては、本研究で行った2つの電子分光法、オージェ電子分光法と電子エネルギー損失分光法について述べる。なお後者の一種で、より分解能を向上した高分解能電子エネルギー損失分光法については別に第9章でまとめて述べる。

3-1 分子線エピタキシー法

・分子線エピタキシー法とは

分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 法は、現在半導体デバイスプロセスで広く用いられている液相成長法 (LPE)、化学分解を利用した気相成長法 (VPE) 等に比べると、実用化されたのはつい近年であり、1970年代になってから急速に発達したものである。[1]

成長原理は、超高真空中に下地となる基板と、成長させる薄膜の材料となる、化合物ないしは元素単体を入れたるつばを置き、基板を適当な温度で加熱して清浄表面を保ちながら各るつばを加熱して適当な強度の分子線を飛ばし、基板上に単結晶薄膜を成長させるものである。基板温度、各分子線強度は、目的とする化学量論比が満足されるような単結晶薄膜が成長するように、独立に制御される。(図3-1)

過去の真空蒸着法では、真空度が不十分であったため清浄な基板表面が得られず、不純物が蒸着膜に混入してしまうため、単結晶薄膜を膜厚を制御しながら成長

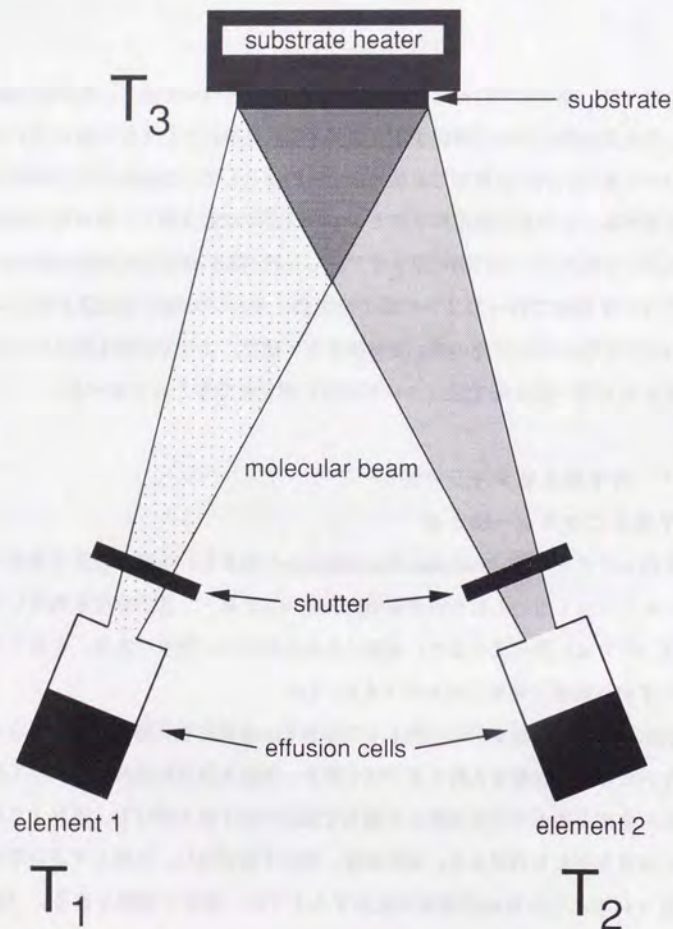


図 3-1 MBE法の模式図

させることが不可能であり、電子デバイスの作製には到底用いることができなかった。しかし超高真空 (10^{-8} Pa台以下) を実現できる装置が開発され、その中で新鮮な原料分子線のみが基板に到達するようにした結果、不純物の混入のない単結晶超薄膜を、低い基板温度でも成長速度をきわめて遅くして作製できるようになった。

MBE法において蒸発する材料は、超高真空下であるため平均自由行程が1000km程の直進性の強い分子線として基板に到達するため、これをシャッターで遮断・開放することで成長を瞬時に停止・開始する事ができ、膜厚を任意に決めることができる。また成長表面をRHEED等の手法で直接観察することができ、その情報や、成長室内に取り付けた四重極質量分析計からの情報を成長制御にフィードバックすることが可能で、成長表面と分子線強度を直接監視しながら成長をコントロールできる。また大面積にわたり均一でかつ原子レベルで平坦な薄膜が得られるし、蒸発源を増やすことで任意の不純物を量を制御しながらドーピングする事ができる、という利点がある。

さらにMBE法では膜厚の制御性の良さをいかし、界面の急峻なヘテロ構造を作製して任意の構造を持つ超格子を製作することが初めて可能になった。また成長プロセスが非平衡状態で推移するため、これまでの平衡状態での成長法では実現不可能だった結晶を成長でき、さらに複数の蒸着源を用いることで複数の元素の組成をある程度任意に定めた混晶を作製することができる。また成長温度を低くできるため、ヘテロ界面に於て層間の相互拡散を小さくすることができる。

超薄膜ヘテロ構造を実現し、原子レベルで成長をコントロールして人工超格子構造を作製するには、このようなMBE法の利点がすべて必要になってくる。その中でファンデアワールス・エピタキシー法は、ヘテロ構造の作製時に課せられる格子定数の一致という条件が除外されるため、これまで以上に多種多様な物質を用いて超格子を作製することができ、全く新しい物性を持つ材料やデバイスの開発の期待がもたれる。

・ MBE法における層状物質の成長様式

今回MBE法により成長を試みた層状物質のうち、 NbSe_2 や MoSe_2 の成長プロセスは、一般の3温度法(図3-1)でGaAs等の化合物半導体を成長させる場合と同一であると考えられる。成長を行う基板温度では、NbやMo等の遷移金属の蒸気圧はかなり低いが、その同じ温度では固体Se上のSeの蒸気圧はかなり高く、また反応して生成する NbSe_2 や MoSe_2 上でのSeの蒸気圧も高い。従って、基板に入射するSeの強度が、NbやMoの入射強度よりも十分大きく、基板温度が十分高ければ、入射するSeの一部はNb, Moと反応し、 NbSe_2 や MoSe_2 となって基板上に成長するが、過剰なSeはその高い蒸気圧のために基板上に留まることができず、脱離する。つまりNb, Moより過剰にSeを入射すれば、反応しないSeは自動的に基板上から脱離し、反応して生成した NbSe_2 , MoSe_2 だけが成長を続けることができる。

ただし、この場合基板温度は生成した NbSe_2 , MoSe_2 が分解して蒸発しない程度には低い温度である必要があるが、入射するNb, MoとSeが反応するには十分な温度である必要がある。また入射するNb, MoとSeの強度、さらに基板温度によっては生成する NbSe_2 , MoSe_2 のストイキオメトリーが狂ってしまうので、Seの入射強度は基板温度に応じて調整されなければならない。 NbSe_2 , MoSe_2 を成長する場合には、このSe入射強度の制約はGaAsのMBE成長の場合のAs入射強度の場合と同様にかなり緩くとれる。

一方、同じ層状物質であっても、III-VI族化合物半導体GaSeを成長する場合には、Se入射強度の制御が重要な問題となる。GaSeには、組成比の異なる Ga_2Se_3 という化合物が存在する。そのためSe入射強度が強すぎると、 Ga_2Se_3 が生成し成長してしまう。またGaSeが成長した場合でも、Gaビームを切ってSeだけ照射すると Ga_2Se_3 に変成してしまう。このため良質の層状GaSe薄膜を成長するためには、Seビームの制御が重要な鍵となる。

良質の層状物質薄膜を成長する上でさらに考慮する必要があるのが、反応して生成した層状物質が基板上で十分に拡散できるような基板温度を確保することであ

る。この基板温度は元の基板上に第1層目の層状物質を成長するときと、それに続いてその層状物質を成長していくときとは、相互作用の強さが変化するため、必ずしも同一の温度ではない。特に後述するように、3次元的な構造を持つ半導体基板(Si, GaAs)上に層状物質を単結晶成長する場合には、基板表面の活性なダングリングボンドを終端する必要があるが、第1層目の層状物質の成長温度は、この終端原子が脱離しない程度に抑える必要があるが、その一方で十分に反応・拡散できる温度を確保する必要もある。実際には成長途中に基板温度を速やかに変化させる技術も必要となる。また拡散に必要な温度は、薄膜を成長する速度とも関係する。つまり成長速度が遅い場合には拡散速度もある程度遅くてすみ、基板温度を低めにすることができるが、入射ビーム強度が強い場合には、高めの基板温度が必要になることが多い。

実際のMBE成長装置には、上述のような入射ビーム強度、ビームの開閉、そして基板温度を任意に、しかも急峻に変化できるようなシステムが要求される。 NbSe_2 , MoSe_2 , GaSeといった層状物質の場合、これらのパラメーターの最適値はまだ試行錯誤により決定している状態であるが、STM観察など、原子スケールで成長状態を追うことができる手法での、動的な成長状態の観察の研究が進めば、成長様式の解明とともに最適なパラメーター値を決定できると考えられる。

3-2 反射高速電子線回折法

・ RHEEDの原理

反射高速電子線回折法(Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED)は、試料表面に20~30keVに加速した高速電子線を、0~5°程度の小さい角度で入射させ、回折された電子線を反対側の蛍光スクリーン上に投影して、結晶や薄膜表面の構造解析を行なう手法である。(図3-2)

表面の電子線による構造解析法としては、低速電子線回折法(Low Energy Electron Diffraction: LEED)がよく用いられる。この手法では100eV前後の低速の電子を

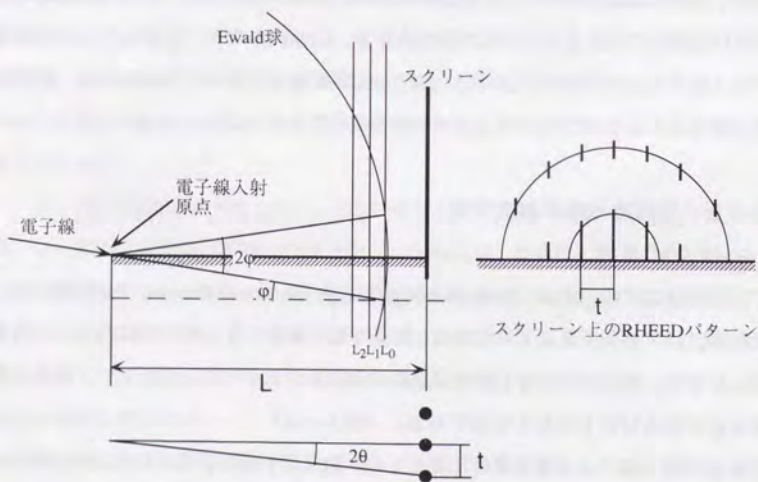
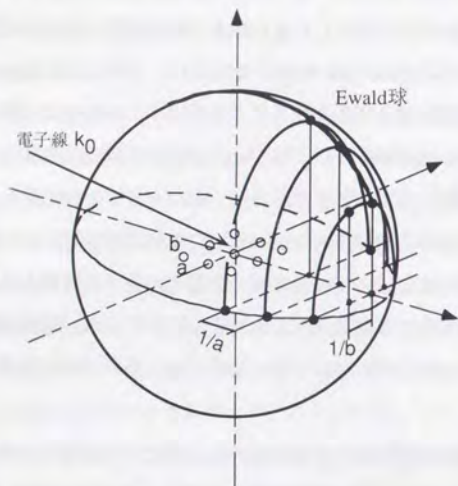


図3-2 RHEEDの原理

試料表面に当て、回折して戻ってくる電子を半円球状のグリッドを通してスクリーンに投影し、回折パターンを調べる。低速電子は固体中での平均自由行程が短いので表面第1層の情報を得ることができるが、反面電子エネルギーが低いため蛍光パターンが暗く、また一般には電子銃とスクリーンが同一方向にあるので回折像の中心部が電子銃で隠されてしまうし、最大の問題として試料がスクリーン側を向いているのでMBE装置内で薄膜成長と同時に回折パターンを測定することが困難である。

RHEEDは高速の電子線を用いるが、それを表面すれすれに入射させることで、表面に垂直な方向のエネルギーを実質的に低くし、表面に近い層の情報のみを得ることができる。またスクリーンには高速の電子線が垂直方向に当たるので明瞭なパターンが得られ、また電子線は試料に対し横方向に入出するので、薄膜成長と同時に観察を行うことが可能である。また回折パターンの強度解析を行なう際、回折する電子線強度がLEEDと比べ強いため、多重散乱をある程度まで無視して簡易に行えるが、回折の幾何学的条件がある1つの方向に固定されたパターンしか得られないので、試料を回転してパターンの変化を追う必要がある。

RHEEDでは、第1近似として、入射電子線がほぼ試料第1層目のみで回折され、深さ方向の結晶の周期性にはよらないと考え、結晶表面の2次元的周期性による回折のみをまず最初に考える。結晶からの回折像は、その結晶の逆格子と、入射電子線の波数により定まるEwald球との関係から推測することができるが、2次元的周期性だけを持つ結晶格子の場合、その逆格子は、表面に対し垂直な無限に長い1次元ロッドの組となる。このため、この逆格子ロッドは、常にEwald球と交わり、結晶を表面内で連続的に回転させても常に回折像が観察できる。ここでRHEEDの場合、電子線の加速電圧が高く、本研究で用いた装置の場合加速電圧は20keVで、その電子線の波長は $\lambda = 0.0867 \text{ \AA}$ となり、結晶の格子定数よりもはるかに小さいことから、Ewald球の半径は逆格子ロッドの間隔より十分大きくなる。そのためEwald球と第0ラウエゾーンの逆格子ロッドはほとんど接するように交わるので、回折像は

結晶表面に垂直なストリークになる。(図3-2) ここで、結晶の表面が荒れて3次元的な構造が無視できなくなると、逆格子ロッドがその軸方向に構造を持つようになり、回折像もストリーク中の明暗がはっきりするようになる。また表面がさらに荒れて、入射/反射電子線が表面の凹凸の中を通過するくらいになると、バルクの3次元的な結晶の周期性に対応したスポット状の回折像が現われてくる。

これまではRHEED像のスポットとストリークの解釈としてよく上記のようなことだけが述べられてきたが、もし表面が完全に平坦であるなら、逆格子ロッドは線となるから、いくらEwald球の半径が大きいてもその逆格子"線"との交点は1点になり、回折像はスポットとなるはずである。また一方で、入射電子線の入射角が深い場合には、表面垂直方向の結晶構造による影響が無視できなくなる。このようにRHEED像を解釈する際には、表面状態を十分考慮しないと誤った結論を出す危険性がある。まとめると以下のようなになる。(図3-3) [2]

電子線の入射角が十分に浅く、深さ方向への侵入による回折が無視できるのであれば、

- (1)表面が完全に平坦であるなら、RHEED像はスポット状になる。このときスポットはラウエゾーンの円周上にもみ現れる。(a)
- (2)表面に単原子層レベルでステップ等の荒れがある場合、逆格子はある程度幅をを持つようになり、RHEED像はストリークとなる。(b)
- (3)さらに表面に凹凸ができてくると、逆格子ロッドが部分的に太さうねりが出てきて、回折像もストリーク上で明らかな強度変化が現われるようになる。
- (4)さらに凹凸ができてくると、そこを電子線が通過して透過の回折パターンのようなスポット状の回折像となる。この場合スポットは図に示すように、ラウエゾーンの円周の近傍に幾つも現れる。(c)

成長した薄膜が単結晶とならない場合には、上記のようなストリーク状のパターンは現われない。(図3-4)

- (1)成長した薄膜の構造がまったくランダムで周期性がない非晶質の場合には、パ

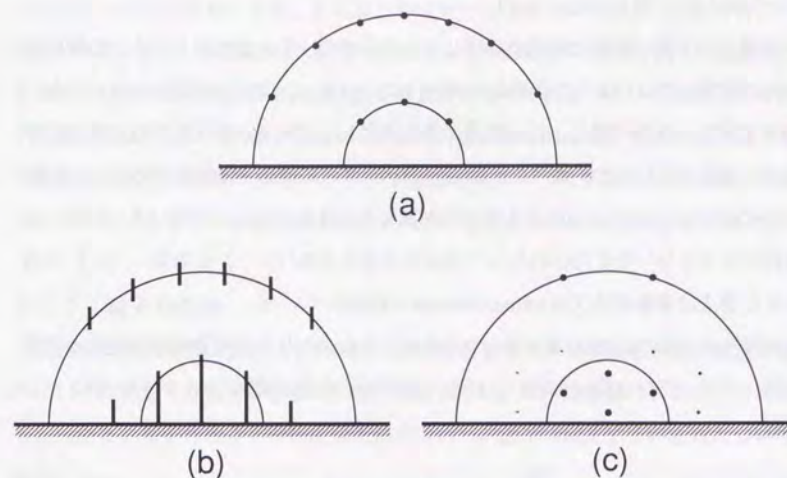


図3-3 表面状態に対するRHEEDパターンの変化

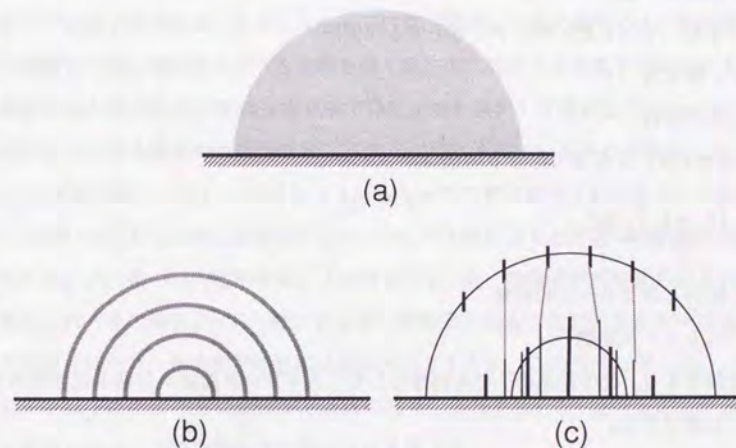


図3-4 乱れた表面からのRHEEDパターン

ターンはハロー状となる。(a)

(2) 薄膜がごく狭い範囲では単結晶化しているものの、それぞれのドメインの配向が乱れて規則性がないような多結晶の場合には、パターンはリング状になる。(b)

(3) 層状物質の成長の場合、狭い範囲で単結晶化したドメインがそれぞれ c 軸方向を揃えて成長するものの、面内の a 軸方向がランダムに成長する場合がある。この時の RHEED パターンは、面内でも軸方向が揃った単結晶のストリークパターンを、c 軸回りに 360° 全方向にわたって重ねさせたようなパターンとなる。(c) このような構造は繊維構造又は texture structure と呼ばれている。

ストリーク状の RHEED 像が得られた場合、そのストリーク間隔と格子定数との関係は、ブラッグの法則から表わされる。正方格子を持つ試料については、図 3-2 から、

$$\lambda = 2d(hk)\sin(\theta) = \frac{2a}{(h_2 + k_2)/2} \sin(\theta)$$

λ : 電子線の波長

$d(hk)$: (hk) ロッドに対応する面間隔

2θ : 散乱角

a : 格子定数

RHEED では、 $\lambda \ll a$ で、 2θ の値は小さいので、

$$a = \frac{(h_2 + k_2)}{2} \cdot \frac{\lambda L}{t}$$

L : 試料とスクリーンの距離

t : ストリーク間隔

と近似できる。他の結晶格子でも同様にして、ストリーク間隔から格子定数を求めることができる。

このようにして RHEED では単結晶や薄膜表面の構造を詳しく知ることができるが、RHEED の場合可干渉領域は数百 Å 程度であり、それより狭い範囲での結晶の乱

れはパターン上に現われるが、それ以上のスケールでの乱れを知ることができない場合がある。また、RHEED は入射電子線がある程度の範囲の結晶格子内を通過し、その際の回折により現われる逆格子像を観察するものであるため、実空間上での原子数個の乱れ、といった格子欠陥や、周期性の無い部分的な転位を捕えるのは、電子顕微鏡と比べて困難である。よって RHEED 測定データを解析する際には、そのデータからどこまでの情報が引き出せるのか、を注意深く吟味する必要がある。

3-3 電子分光法

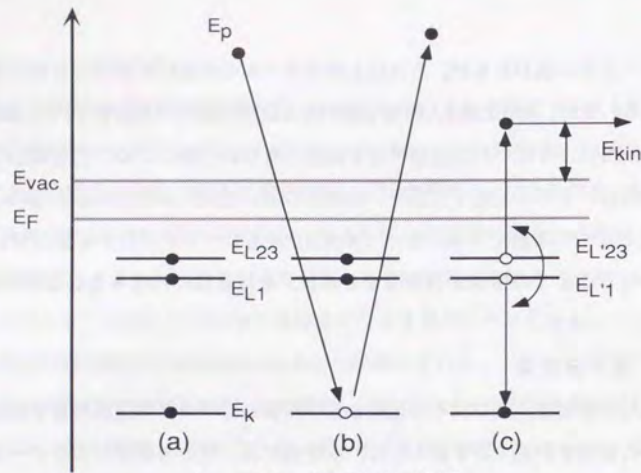
成長した層状物質、並びにその比較として作製したバルク単結晶の電子構造を解析し、その性質を評価する手法として、本研究では、電子線衝撃によるオージェ電子分光法と、電子エネルギー損失分光法を用いた。以下ではまずその原理について説明する。

・オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy : AES)

オージェ電子分光法は、 $3\text{ k} \sim 5\text{ k e V}$ の電子線ないしは X 線やイオンを固体表面に照射した時、後述するような過程を経て真空中に放出される電子のスペクトルを測定する方法である。[3] 今回の実験では電子線を照射して測定している。

例として、ある原子の内殻準位 K 、 L_1 、 L_{23} のエネルギーをそれぞれ E_K 、 E_{L1} 、 E_{L23} とする (図 3-5)。固体に $3\text{ k} \sim 5\text{ k e V}$ の電子線を入射すると、内殻準位 (K 殻) にある電子が入射電子により、フェルミ準位より上の空いた状態へと励起される。この空いた内殻準位は、上の準位 (L_1 殻) の電子が落ち込むことにより埋められ、その時 $E_K - E_{L1}$ のエネルギーが放出される。このエネルギーは光として放出されたり、他の電子の励起に使われたりするが、このエネルギーが L_{23} 殻の電子を真空準位より上に励起する過程があり、これを $KL L$ ($KL_1 L_{23}$) オージェ過程と呼ぶ。この過程により放出される電子は、

$$E_{\text{kin}} = E_K - E_{L1} - E_{L23} - E_{\text{vac}}$$



オージェ電子分光法

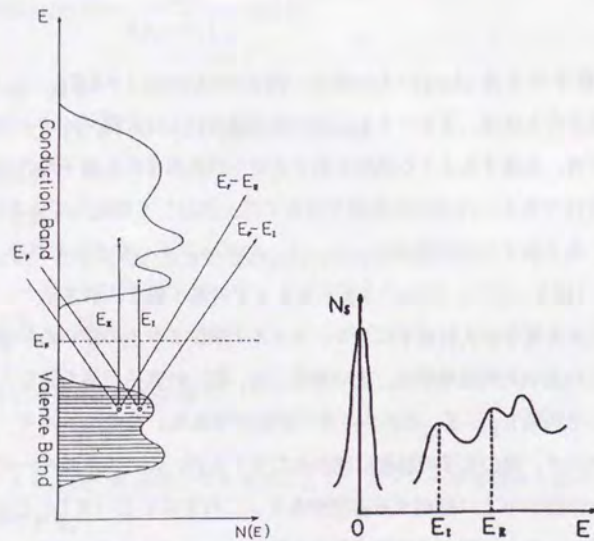


図3-5 オージェ電子分光と電子エネルギー損失分光の原理

で表わされるエネルギーを持っている。ただし、内殻にできるホール等の影響により、各準位のエネルギーは、電子線入射前のエネルギーからは少し変化している。

オージェ過程にはこの他にLMN、MNNオージェ過程等もあり、また価電子帯 (vacuum level) が電子を放出するKVV、LVVオージェ過程もある。

放出される電子のエネルギーは内殻準位により決定されるが、それは各元素が固有な値を持つから、オージェ電子のスペクトルを測定することで試料中の元素を同定する事ができる。ただし、内殻準位を持たない水素とヘリウムを検出することはできない。この放出されたオージェ電子は、なだらかな2次電子放出のバックグラウンド上にかなり鋭いピークとなって現われる。

固体中の電子の平均自由行程は、ほとんどの物質で数十eV程度で最短になり、5Å程度になる。1000eV程度の電子でも10~20Å程度であるため、オージェ電子分光法は表面に敏感な情報を得ることができる。またオージェ電子の信号強度は元素によって異なるが、その存在量に比例するので、定量分析を行い表面付近の元素組成を調べることができる。また各元素の結合状態により単体の時のピーク位置からシフトが起きることがあり、その情報も利用されている。

超薄膜成長の実験においては、オージェ電子分光法は基板の清浄度のチェックや、作製した薄膜の元素組成を調べるのに用いられる。また基板特有の元素のオージェ電子信号の強度は成長した薄膜の厚さに比例して減少するので、膜厚を知る手法として用いることもできる。

オージェ電子スペクトルはこれまでロックイン検波法で主に測定されていたため、1階微分の形で表わされるのが普通であり、今回パルスカウンタ法により得られた微分されていない生スペクトルも数値微分操作をして1階微分スペクトルとし、ピークを強調している。

・電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS)

電子エネルギー損失分光には、高速の電子線を用い試料を透過して出てくる電子を測定するものと、低速の電子線を用い試料表面から後方散乱される電子を測定するものがあるが、今回行ったのは後者である。低速電子線を使うことから、低速電子エネルギー損失分光 (LEELS: Low energy Electron Energy Loss Spectroscopy) とも呼ばれる。なお、本章では分解能が500meV程度の通常のEELS測定についてのみ述べる。[3]入射電子線のエネルギー幅を絞り、分解能を数meVまで絞ることに成功した高分解能電子エネルギー損失分光法(High Resolution EELS: HREELS)については、装置の作製も含めて第9章で別にまとめて述べる。

・EELSによる固体中素励起の測定

EELSは、数eVから2000eV程度のエネルギーを持つ低速電子線を試料表面に入射し、非弾性散乱された電子のスペクトルを測定することにより、表面近傍に置けるフォノン、プラズモン励起や電子遷移などの種々の素励起の性質を調べる手法である。EELSでは電子を測定手段として用いるため、入射するエネルギーを容易に帰ることができ、遠赤外からエックス線領域におよぶ、きわめて広い範囲のスペクトルを1つの装置で測定することができる。また電子の波数ベクトルは、同エネルギーの光に比べてはるかに大きい。光を用いた分光法では、フォノンの関与が無い限り $\Delta k = 0$ の直接遷移しか見ることができないが、電子を用いた場合は、波数 k が関与した間接遷移を測定することができる。また、後述するように入射電子のエネルギーを変化させることで、試料の非破壊的の深さ方向解析を行うことができる。

EELSでは、入射した電子と固体との相互作用がスペクトルの構造として現われるが、その相互作用で入射電子が後方散乱されるまでの間にそのエネルギーを失う過程には、

(1)固体中に侵入した電子が固体中の素励起と相互作用する場合。(バルク損失)

(2)固体表面近傍に励起された素励起と入射電子が相互作用する場合。(表面損失) という性質の異なる2つの損失過程を考慮する必要がある。

これらの損失過程により非弾性散乱された電子のエネルギー分布が、試料の物性をどのように反映しているかを考えるには、誘電理論が近似的には有効である。複素誘電率 $\epsilon(\vec{k}, \omega) = \epsilon_1(\vec{k}, \omega) + i\epsilon_2(\vec{k}, \omega)$ を持つ物質と入射電子との相互作用を考えると、この入射電子のクーロン場は、物質中に空間及び時間に依存した分極場を作る。この分極場はフーリエ展開すると平面波に分解できるが、それらは物質中で、その吸収を表わす複素誘電率の虚数部 ϵ_2 に比例して消費する。(1)のバルク損失の場合、入射電子の分極場の振幅は物質内で遮蔽を受けて $1/\epsilon$ になる。ゆえに入射電子が物質中でエネルギーを失う確率は $1/|\epsilon|^2$ に比例し、かつ吸収を表わす ϵ_2 にも比例する。よってバルク損失の確率は、

$$W_b(\vec{k}, \omega) \propto \epsilon_2^2 / |\epsilon|^2 = -\text{Im}(1/\epsilon) = \epsilon_2 / (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$$

となる。 $-\text{Im}(1/\epsilon)$ はバルクエネルギー損失関数と呼ばれる。

一方、(2)の表面損失の場合は、入射電子の形成する分極場は $(1/\epsilon+1)$ になるので、表面損失の確率は

$$W_s(\vec{k}, \omega) \propto -\text{Im}(1/\epsilon+1) = \epsilon_2 / [(\epsilon_1+1)^2 + \epsilon_2^2] \quad \text{となる。}$$

実際にはこの二つの損失が同時に起こり、測定されるスペクトルはこの2式の重ね合わせとなる。従ってエネルギー損失スペクトルには、 ϵ_1 、あるいは ϵ_1+1 が負から0に変化する時、すなわちプラズモン(バルクではバルクプラズモン、表面では表面プラズモン)を励起する時、及び ϵ_2 が極大となる場合、すなわちバンド間遷移の励起確率が極大になるときに、ピークが現れると考えられる。

・EELSによる深さ方向解析

電子エネルギー損失分光法において、得られるスペクトルが持つ、試料の深さ方向に対しての感度は、入射した電子のその試料固体中での平均自由行程によって決まる。

最初あるエネルギーと運動量を持った電子が I_0 あり、固体中を進むとする。この電子は非弾性散乱されてエネルギー及び運動量を失い、 I_0 と同じエネルギー、運動量を持つ電子数は減少して I 個となる。このとき x を電子の進行距離とすると、

$$I = I_0 \exp(-x/\lambda)$$

となる。この λ を電子の平均自由行程という。平均 λ 進むと入射電子は最初のエネルギー及び運動量を非弾性散乱で失うことになり、ゆえにこの値が電子を測定手段としたときに分析可能な深さの目安となる。

図3-6に一般の固体中の電子の平均自由行程(実線)を示す。電子のエネルギーが数十eVのとき最小値の約5Åとなり、それ以下ではエネルギーが素励起を引き起こすのに不十分なため、またそれ以上では散乱断面積が減少するため、平均自由行程は長くなる。

AESや光電子分光法ではこの平均自由行程が分析深さの目安になるが、電子エネルギー損失分光では次の点を考慮する必要がある。まず電子エネルギー損失分光では電子が試料に入射し、エネルギーを失って後方散乱されて真空中に再び出て、検出される。そのため電子は試料中を往復計2回通ることになる。またエネルギー分析器として用いられるCMAは、中心軸に対し 42.3° で入射する電子を分光するように設計されている。そのため検出される電子は試料中を斜めに通過して行くことになり、検出深さが浅くなることになる。

これらを考慮し、電子の平均自由行程から電子エネルギー損失分光での検出深さを計算すると、

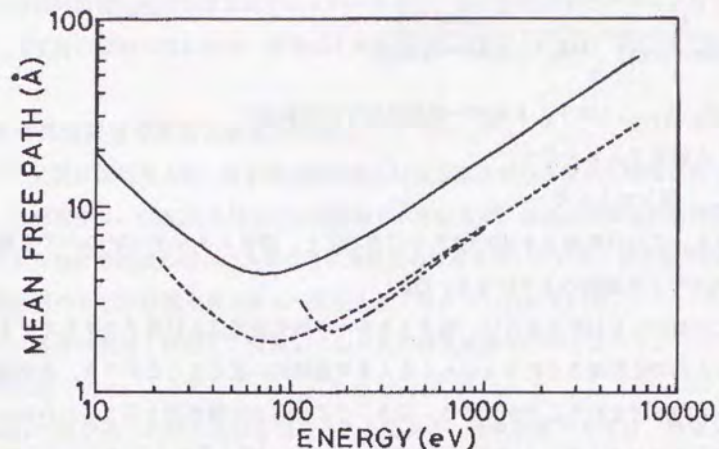


図3-6 電子の平均自由行程とEELSの分析深さ

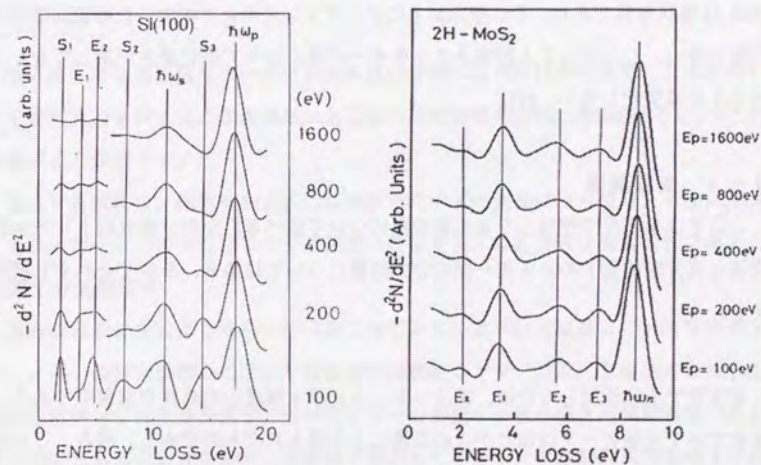


図3-7 深さ方向解析例

$$\frac{1}{\lambda E(E_p, E_{LOSS})} = \frac{1}{\lambda(E_p)} + \frac{\cos(42.3^\circ)}{\lambda(E_p - E_{LOSS})}$$

$\lambda E(E_p, E_{LOSS})$: 電子エネルギー損失分光での分析深さ

E_p : 入射電子エネルギー

E_{LOSS} : 損失エネルギー

となる。この分析深さを図3.3.2.3中に表わすと、損失エネルギーが10eVで波線、1000eVで1点鎖線のようになる。[3]

この図からもわかるように、電子エネルギー損失分光は入射電子エネルギーを変えることで分析深さを約3 Åから15 Åまで連続的に変えることができ、非破壊的深さ方向解析を行うことができる。図3-7に深さ方向解析例を示す。Siの場合、清浄表面にはダングリングボンドが存在し、それに伴う真性表面準位に起因するピークが、入射電子エネルギーが低く測定深さが浅いときのスペクトルでは測定されるが、入射電子エネルギーが高くなるとバルクからの信号が主になる。一方、MoS₂は層状物質であり、その劈開面上にダングリングボンドが無いいため表面準位が存在しない。したがって入射電子エネルギーが高くなりて測定深さが増しても、スペクトルは変化しない。[4]

3-4 実験装置

ここでは本研究で使用した各実験装置について述べる。なお、走査型トンネル顕微鏡と高分解能電子エネルギー損失分光装置については第8、9章でそれぞれ詳説する。

本研究で主に使用したのは、図3-8、9に示す構成の超高真空装置系である。後章で示す実験データは殆どがこの装置により得られたものである。現在、この装置での経験を踏まえて新しく設計・制作した2代目の超高真空装置系を完成させ、データが得られ始めており、この装置については後で述べる。

この初代の超高真空装置系のチャンバー本体は、株式会社日本ビーテック製である。以下特に断わらない限り、付属品も同社製である。

・超高真空装置の概要と排気システム

この装置は試料導入室、電子分光測定室、MBE成長室の3室から構成されている。容器本体は、SUS305を材料として作製されているが、超高真空装置の場合には通常よりも合金組成のばらつきが小さい高品質の材料を用いている。同じSUS305でも低品質のものでは到達真空度が一桁以上悪くなるといわれている。

次に各室の機能・性能と、付属している真空排気装置について述べる。

(1) 導入室

試料の真空系への出し入れを行うところである。排気装置としては、排気速度50l/sのターボ分子ポンプ(TMP、島津製作所製)が取り付けられており、最高到達真空度 1×10^{-5} Paが得られる。試料の出し入れを容易にするため、バイトンOリングでシールされるハッチ型式の窓が取り付けられており、ネジを緩めるだけで開くようになっている。

導入室へは運搬可能なポータブル超高真空容器の取り付けが可能で、これを用いると超高真空を保ったまま遠隔地にある他の真空装置系(STM, HREELSなど)へ試料を運ぶことができる。

導入する試料は、磁気結合方式の試料移送ロッドの先端に取り付け、真空に排気した後、ゲートバルブを開いて分析装置へ移送する。移送方式は他も同様である。

(2) 電子分光測定室

試料の電子分光による解析を行うところである。電子分光装置については後述する。メインの排気装置として、VG社製の油拡散ポンプ(DP)を用いている。通常油拡散ポンプは真空を汚す、というイメージが強く、低~高真空領域程度の真空度で用いられることが多いが、本装置で利用しているポンプは超高真空領域まで真空度を上げるために、拡散オイルとして蒸気圧が非常に低いSantvac-Vを用い、さら

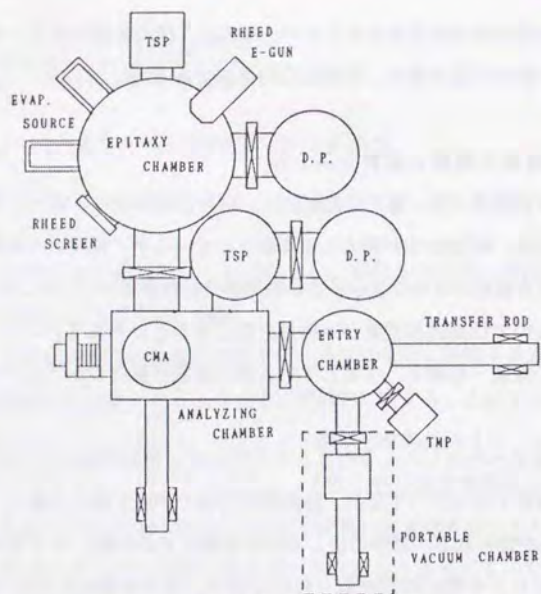


図3-8 層状物質成長・評価用
3室構成超高真空装置構成図

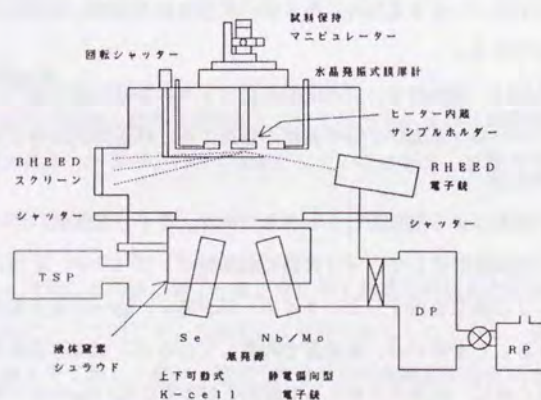


図3-9 MBE成長室

に液体窒素トラップを間に入れてオイルの真空装置への逆流を防ぐとともに残留ガスを吸着して真空度の向上を図っている。また、このDPと測定室の間に、液体窒素シュラウドで囲んだチタンサブレーションポンプ(TSP)が取り付けられている。その結果、本室の最高到達真空度として 8×10^{-9} Paが得られる。

導入室および成長室から移送した試料ホルダーは、は、VG社製の5軸マニピュレーターに取り付けた試料台に固定し、電子分光測定を行う。この試料台にはタンゲステン線を石英板に巻いて作ったヒーターが内蔵されており、試料を最高 200°C 程度まで加熱しながら測定することができる。また試料移送ロッドと本体チャンパーの間には電子ビームによる加熱装置(熱フィラメントから出る熱電子を10数kVの高電圧で加速し、試料に衝突させて加熱する)も取り付けられており、これを用いれば 1000°C 以上まで試料を加熱できる。

この他測定室には、四重極質量分析計が取り付けられており、残留ガスの分析やリークチェックができる。またバリアブルリークバルブを通してガスを導入し、表面への吸着等の実験をすることもできる。

(3)MBE成長室(図3-9)

排気は分析室と同様に、液体窒素シュラウドが付属したDP及びTSPを用い、バークアウト後の最高到達真空度として、 8×10^{-9} Paが得られる。GaAs等化合物半導体のMBE装置では、拡散オイルの逆流による汚染を恐れ、イオンポンプやクライオポンプ、最近ではターボ分子ポンプも用いられることが多い。しかし本研究で成長する層状物質はSeの化合物であり、しかもこの蒸気圧の高いSeを比較的大量に分子線として蒸発させるため、ため込み型のイオンポンプではよほど大容量でないと十分な排気を得られず、またすぐに排気能力が低下してしまう。またクライオポンプは高価であり、維持管理が最も難しい。ターボ分子ポンプはMBE装置で使う場合には、余分な蒸着源によるダストが高速回転を阻害しないように注意しないとポンプの寿命が低下し、破壊を招く可能性もある。その点油拡散ポンプは大量のガス排気にも強く、管理も容易く、排気速度当たりのコストも低い。この利点を生か

し、問題点となる拡散オイルの逆流による汚染を防ぐために、油拡散ポンプ上に液体窒素トラップを設けている。それでも汚染の危険性が全くないわけではなく、今後成長試料中のごくわずかな不純物が問題となるような場合（デバイス応用など）には、完全にオイルフリーな排気系を用いることが望ましい。

MBE装置には、分析室とは反対側に、ゲートバルブを介して小さな真空容器の付属した試料移送用ロッドが取り付けられており、(1)の試料導入室と同じTMPで真空中に排気することができる。この真空容器からも試料を成長室に直接移送することができる。

成長室に導入した試料ホルダーは、VG社製4軸マニピュレーターに取り付けられた、基板加熱用ヒーターを内蔵した試料台によって保持される。このヒーターは最高30Aまで通電でき、熱電対による温度検出器と連動して基板温度を一定に保つことができる。最高到達温度は約1000℃で、薄膜成長の際の基板加熱や、試料のクリーニングのための加熱に用いられる。

ただ、この熱電対は基板の裏側に位置するため、試料表面の温度は正しく得られないので、何らかの方法で表面の正確な温度を求め、校正作業を行なう必要がある。表面温度を知る手法としては、(1)表面に熱電対を張り付ける、(2)赤外放射温度計を用いる、(3)転移温度がすでに求められている、表面再構成現象や融解などの相転移を利用し、RHEEDパターンの変化から温度を決める、等がある。

(4)その他

各室の真空度の測定は、 10^{-9} Pa台まで測定できるnude ion gaugeと、自作のコントローラーを用いている。DP、TSPの後段の排気には適当な容量の直結型ロータリーポンプを用いている。

真空装置のベーキング、その際の温度監視、DPの冷却水の監視には一体化したコントローラーを用い、非常時にも被害が最低限に留まるように設計されている。装置のベーキングはなるべく高温で行うことが望ましいが、耐熱性の低い箇所が制限になり、特にゲートバルブで真空を封じているバイトンOリングは開放時で180

℃、遮断時で150℃以下でなければならないので、これを考慮して本体温度約200℃で20時間程度のベーキングを行っている。実際には温度が低い部分があると、ベーク後そこからのガス放出が真空度の向上を妨げるので注意が必要になる。また試料移送ロッドは最もガスを放出しやすく、最後まで真空度の向上を妨げてしまうので、繰り返しベークするなどの考慮がある。

試料を載せる試料ホルダー、試料台は、高温に耐えられ、ガス放出の少ないモリブデンやステンレスで全て作製する。作製時には、試料を押さえる爪がRHEED測定の際邪魔にならないこと、試料と台の密着性をよくして加熱が効率的に行われるようにすること、等を考慮している。

・層状物質のMBE成長用実験装置

次に、MBE成長室に付属している、層状物質薄膜成長用の実験装置について述べる。MBE成長に必要なのは、原料を分子線として蒸発する分子線源、成長膜厚を制御する膜厚制御系、基板加熱システム、及び成長中の試料表面構造を観察するためのRHEED測定システム、である。

まず本研究で用いた分子線源には、電子衝撃型分子線源(E-GUN)とクヌッセン・セル(Kセル)の2種類がある。本装置の成長室には、E-GUNは2台、Kセルは3台まで取り付け可能である。

(1)静電偏向電子衝撃型分子線源

この分子線源(日本ビーテック社製2台、VG社製1台)は、熱フィラメント(タングステン等)から放出される熱電子を、高電圧で加速し、蒸発させる物質の一部分に集中させて加熱し、蒸発させるものである。(図3-10)

今回実験で用いたNbやMoは、融点が非常に高いために、単にヒーター等で加熱するだけでは蒸発させることはできない。一般にKセルでは1500℃程度が加熱の限界である。そこで、高融点物質を蒸発させるにはもっぱらE-GUNが用いられている。

今回の研究で用いられた装置は、グラファイト製のつば (e) 上にのせた試料 (a) を取り囲んだ熱フィラメント (b) に 20 A 程度の電流を流し、熱電子を放出させる。フィラメントの回りは金属製メッシュ (c) で囲まれている。この系に、図で示すように高圧電源 (2~6 kV 程度) を接続する。メッシュとフィラメントはアース电位である試料に対しマイナスの高電圧がかかっているため、熱電子は偏向されて試料に対し加速され、試料の一部に集中して衝撃し、加熱する。実際の数値では、熱電子の Emission Current (図中 (d) での電流値) 120 mA、加速電圧 5 kV で Nb は蒸発しており、この場合

$$5[\text{kV}] \times 120[\text{mA}] = 600[\text{W}]$$

が加熱に用いられた (実際には漏れ電流も存在する) ことになる。

熱電子を偏向させる手法としては、この静電偏向型の他に、磁場をかける方式のものもある。本装置の場合は、漏洩磁場の RHEED への悪影響を考慮し、静電偏向型を用いている。なお近年、磁場漏洩のほとんど無い磁場偏向型 E-GUN も開発され、2 代目の装置ではそちらを用いている。

このようにして試料は 2000℃ 以上まで加熱されて蒸発するが、装置の他の部分、特に溶接部分は数百℃ 程度の耐熱性しかない。そこでグラファイトのつばが取り付けられている銅製の台座 (f) は、常に水冷するようになっている。これを怠ると溶接が溶け、真空が瞬時にして破られる危険性があるので、水流リレーを取り付けて水冷しないと高電圧がかからないように保護装置を取り付けてある。またこの台座は真空の外から回転を導入すると ±2 cm 程度上下に動き、熱電子が試料の中心部のみを加熱するように調節できるようになっている。

なおフィラメントの直流電源は菊水電気製、高圧電源は Spelmann 社製の高精度定電圧定電流電源を用いており、最大 3 kW まで出力可能である。

(2) クヌッセン・セル (Knudsen cell, Kセル)

試料を入れたるつばをタンタル線等のヒータで巻き、加熱して試料を蒸発させるものである。(図 3-11) ヒーター線の外側はタンタル板製のシールドで囲われ

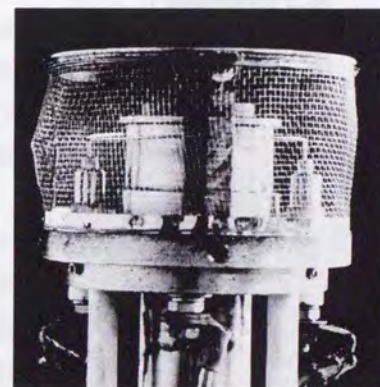
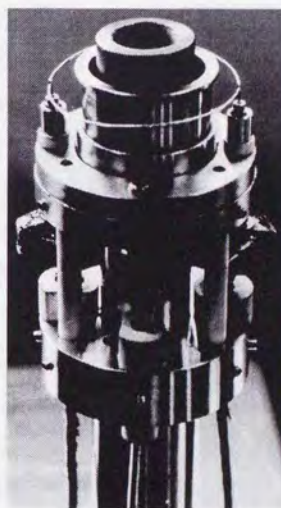
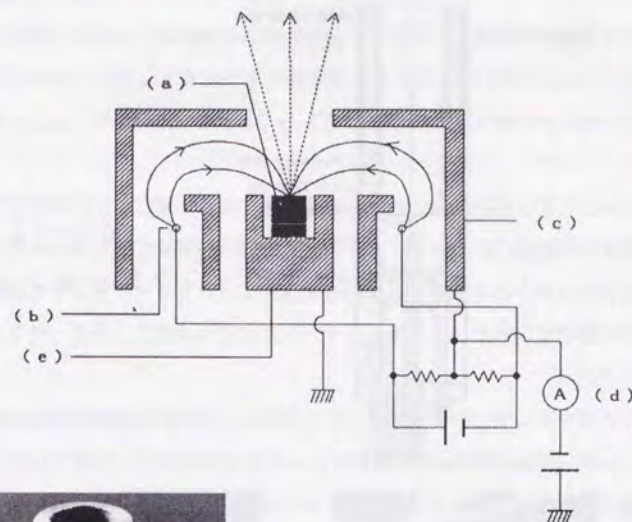


図 3-10 静電偏向型蒸着用電子銃

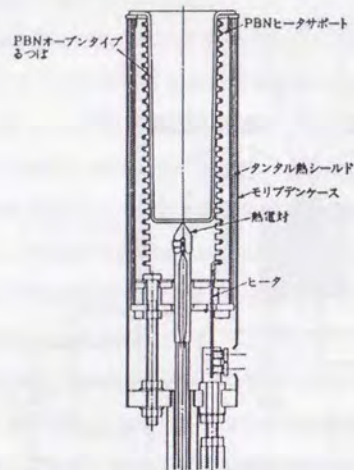


図3-11
クヌッセン・セル

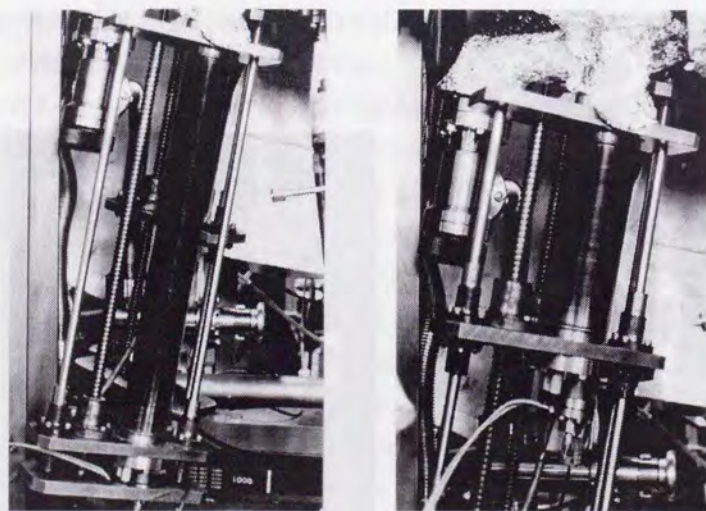


図3-12 ロードロック機構

ており、熱が外に逃げにくいようになっている。

るつまの材質としては、Seの場合は融点が低く、百数十℃程度で分子線を飛ばすことができるので、パイレックスガラスで十分であるが、Gaは800℃以上に加熱する必要があるため、ガス放出が少なく、Gaと反応しないPBN製のるつまが用いられる。

るつまの形状としては、試料基板全面に、均一に分子線が到達でき、しかも成長室内の他の部分へは余計な分子線が飛ばないように大きさの開口部を持つ必要がある。開口部をあまり絞ってしまうと、その部分はヒーターから遠くなるので温度が下がってしまい、蒸発した試料が固着して穴がふさがってしまうので注意が必要である。

一般に真空装置は超高真空を得るために200℃程度でベーキングを行うが、本研究で用いたSeの場合、その蒸気圧が高い(150℃で 5×10^{-3} Pa程度)ので、Kセルを真空装置に取り付けたままではベーキングをすることが不可能である。そこで今回用いたKセルでは、ベローズと直進導入機構を用いて、Kセルのるつまと加熱の部分とを、ゲートバルブを介して成長室本体へ出し入れできるように設計しており(図3-12)、ベーキングの際にはるつまを下げてゲートバルブを閉め、加熱されないようにし、本体のベーキング終了後にるつまを成長室内に導入し、それからベローズ部にリボンヒーターを巻いてベーキングを行うようにしている。なおゲートバルブを閉めている間は、もう一方のバルブを開けて、導入室のTMPを共用してKセル内を真空に排気するようになっている。

るつまの温度の制御は、SeのKセルでは熱電対と自作の温度制御器を用いて監視し、定電流電源を手動で調節して安定化させた。Seのるつま温度付近では、ヒーター電流の変化に対する温度の応答が遅いため、手動で調節してもほぼ一定温度に制御できる。一方GaのKセルは、温度制御器と直流電源を連動させて、自動制御している。

これらの分子線源は、液体窒素シュラウドにより熱的に隔離されている。これが

ないとE-GUNからの熱輻射によりKセルの温度が著しく上昇してしまい制御ができなくなり、また不用な個所が加熱され余計なガス放出が増えてしまう。また液体窒素温度で残留ガスや余分な蒸発分子線を吸着し、常に新鮮な分子線が基板に到達するようにしている。

Gaは蒸気圧が低い物質であるにもかかわらず、融点が低く(29.78℃)、過冷却しやすい上に凝固時に体積が増加する。このため凝固時につぼを破損する危険性がある。そこでGaのKセルのヒーターには常に通電し、Gaが常に融解するようにしている。

・膜厚制御系

成長する薄膜の膜厚を制御するためには、分子線の強度をモニターする分子線束モニター、実際に成長している膜厚をモニターする膜厚計、及び分子線を遮断/通過させるためのシャッターが必要になる。

(1) 分子線束モニター

分子線の強度を計る手法として、本研究ではヌードイオンゲージを利用した分子線束モニターを使用している。構造は通常のヌードイオンゲージと同じであり、回転導入器の先端に取り付けて、E-GUNやKセルから噴出する分子線がゲージ中を通るように移動できる。分子線強度は、ヌードイオンゲージの測定値、つまり分子線中の真空度が、シャッターを開閉したときにどれくらい変化するか、で求められる。この真空度から、基板に入射する原子/分子数を換算することも可能である。

(2) 膜厚計

本研究では水晶振動子による膜厚計を用いた。これは、特殊なカッティングをした円盤状の水晶振動子の表面に物質が付着すると、その共振周波数が変化するのを利用し、水晶振動子表面に堆積した膜厚を推定する装置である。堆積した薄膜の単位厚さあたりの周波数変化は物質により異なり、

$$df/dt = 0.8135 \times (\text{蒸着物質の密度}) \quad [\text{Hz}/\text{\AA}]$$

で与えられ、本研究で薄膜成長に用いた物質については、

Nb:6.963

Mo:8.362

Se:3.538

Ga:4.78 (単位は $[\text{Hz}/\text{\AA}]$)

となる。

この水晶発振はブリアンプを通して増幅し、その出力を周波数カウンタで計測し、発振周波数を調べ、その変化から膜厚を推定する。計測データはGPIBインターフェースを介してパーソナルコンピュータ(PC8801)に取り込んで、変化を調べ、膜厚に換算している。

水晶振動子の発振周波数は、温度によっても変化する。基板加熱の輻射や、E-GUNからの輻射熱、また分子線そのものの温度による周波数変化を最小限に抑えるため、膜厚計の水晶ヘッドは水冷できるようになっている。

この膜厚計で調べることができるのは、あくまで膜厚計の水晶振動子に堆積した膜の厚さであり、実際の試料基板に成長した薄膜の膜厚ではない。分子線の付着確率は基板と水晶では異なるし、また基板と水晶板の位置の違いから分子線強度そのものも同じであるとは限らない。そのためこの膜厚計で得られる膜厚は、絶対的なものでなく、実際に基板上に成長した薄膜の厚さを他の直接的な手段で調べ、その値と比べることにより更正する必要がある、あくまで目安として用いるべきデータである。

実際に基板に成長した薄膜の厚さは、表面あらさ計を用いて測定した。これは薄膜を成長させた基板を針でなぞり、薄膜が付着している部分とない部分の微小な段差を調べ、膜厚を測るものである。

(3) シャッター

シャッターは各分子線源上に、ペローズによる直線導入端子を用いたシャッター

と、基板前面に、回転導入端子を用いたシャッターとがある。分子線源上のシャッターは、空気圧による制御器で開閉され、手動及びPC8801からの信号で動作するようになっている。

成長の際には、まず分子線源上の各シャッターを開けて分子線を出し、膜厚計の周波数変化を見て分子線強度を制御し、所定の値になったら基板前面のシャッターを開け、基板への成長を開始する。膜厚計の周波数変化、シャッターの開閉及びそれらの記録は自作のプログラムにより平易に制御できるようにした。

・ RHEED装置

RHEED装置(図3-13)は、電子銃と電源系、及び蛍光スクリーンからなる。電子銃はエイコーエンジニアリング社製で、加速電圧20keVで用いている。フィラメントから出た熱電子は陽極(エクストラクター電極)により引き出され、スリットを通った後レンズコイルで集束され、xy偏向コイルで任意の方向へ曲げられ、試料に達する。

電源系は高圧電源、フィラメント用定電流電源、エクストラクター用定電圧電源、フォーカス用定電流電源、及びビームディフレクター用電源からなる。蛍光スクリーンは導電性ガラス板上に蛍光塗料を薄く堆積したもので、高速電子線があたってもチャージアップしないようにしてある。

RHEEDパターンは一般の35mmフィルムの写真機と接写レンズで撮影する。回折像の解析は、引き伸ばして焼き付けた印画紙で行うか、画像解析用コンピュータ(Macintosh)にフィルムから画像を取り込み、解析ソフトを用いて測長や強度分布を調べた。

・ 電子分光測定装置

電子分光測定装置は、電子エネルギー分析器本体である電子銃内蔵型double pass CMA(Cylindrical Mirror Analyser)、電源系とパーソナルコンピューターPC-8801に

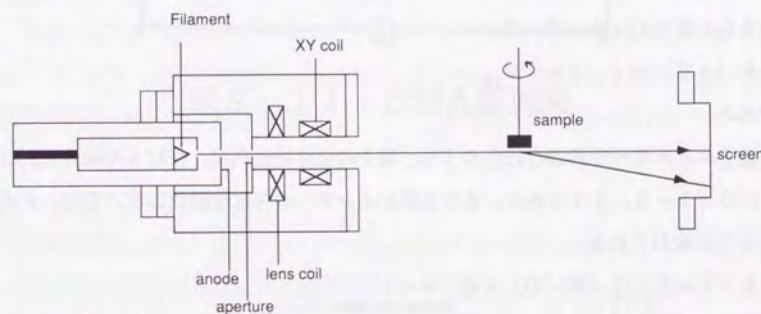


図3-13 RHEED測定装置系

よる電源系制御装置からなり、得られた各スペクトルはPC9801上のプログラムで解析される。

電子エネルギー分析器としては用いたCMAは、図3-14に示すような構造の静電型エネルギー分析器である。その内部は、内円筒電極（IC）、外円筒電極（OC）、円環状の検出スリットからなり、加えて円筒と同軸上に電子銃が内蔵されている。

電子銃から出た電子は、試料に当たり後方散乱される。この電子のうち、入射スリットの中心に 42.3 度の方向から入った電子が図の起動の中心の所を通り、射出スリットの中心部に達する。ICを接地し、OCに負の電圧をかけたときに、分析される電子のエネルギーは、

$$E \text{ (eV)} = 1.7 e \cdot V_{OC}$$

である。

電子エネルギー分析器の特性のうち、電子の立体補集角は、CMAの場合 $\Omega/2\pi = 0.1 \sim 0.11$ である。また分析エネルギーの相対分解能 $\Delta E/E$ は、次式のように表わされる。

$$\Delta E/E = 2.1 (W/D) + 6.4 \alpha^2$$

(W :スリット幅、 D :スリット間の距離、 α :入射角の 42.3 度からのずれ)

このように、幾何学的定数で $\Delta E/E$ が決定されてしまうので、通過する電子のエネルギーが大きくなるほど、分解能が悪くなってしまふ。これでは電子エネルギー損失分光で入射電子エネルギーを変えて測定をし、深さ方向解析を行う際にスペクトルごとに分解能が変わってしまい、正確な比較ができなくなる。

本研究では、これらの問題を回避するため、電子入射部に減速グリッドを設けたdouble-pass型のCMA (PHI社model 15-255GAR)を用いている。(図3-15)

減速グリッドおよびIC、OCにかかる電圧の設定により、試料から後方散乱された電子を、このグリッドで減速し、円筒内の通過エネルギーをある一定値にすることができ、それにより分解能を一定にすることが可能になる。ただしこの減速グ

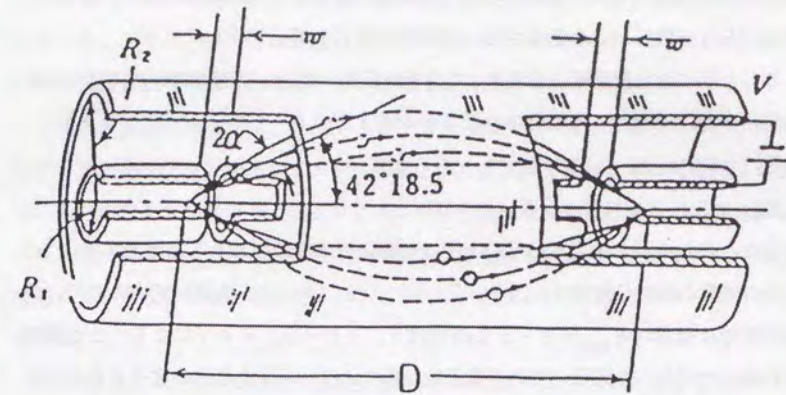


図3-14 CMA原理図

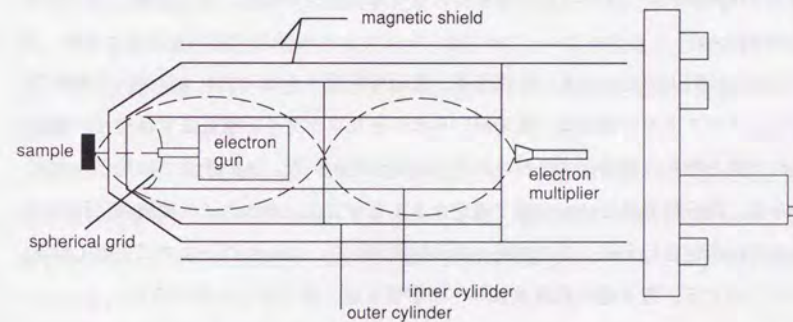


図3-15 double-pass CMA

リッドによる電子の屈折などのため、円筒通過後の電子の集束性が劣化するので、さらにもう一段CMAを通過させ、集束性の向上を図っている。

このように後方散乱電子を減速して分析を行なう場合、減速グリッドにはICと同電圧をかけるが、この場合の分析エネルギーEは、

$$E(eV) = e \cdot VIC + E_{pass}$$

$$E_{pass} = 1.7e(V_{OC} - V_{IC})$$

となる。これを満たすように V_{OC} 、 V_{IC} を変化させてスペクトルを測定する。

この装置の相対分解能は、 $\Delta E/E \sim 0.03$ (メーカー実測) であるので、絶対分解能は通常の $E_{pass} = 5 \sim 20 eV$ では $0.15 \sim 0.6 eV$ になることが期待される。ただし、今回用いている電子銃は熱フィラメントから出る電子をそのまま加速して用いているので、そのエネルギー分布はマックスウェル分布に従い、CMAの絶対分解能はこの熱電子のエネルギー分布により制限される。後方弾性散乱電子ピークの半値幅の実測値は、最高でも $0.3 eV$ となっている。

CMAによる電子エネルギー損失分光では、このように後方散乱電子を減速して通過エネルギーを一定にするモード (retarding mode) で測定するが、オージェ電子分光では減速グリッドとICは接地し、OC電圧のみを変化させて測定している。

(AES mode)

CMAの射出スリットを出た電子は、電子増倍管 (チャンネルトロン) で増倍される。スペクトルの測定は、従来用いられてきたロックイン検波法ではなく、増倍された電子数を直接測定するパルスカウンタ法を用いた。この手法では電子の強度分布を、微分形ではない生の形で測定することができ、ロックイン検波法に比べて高感度の測定を行える。また試料への入射電流も $0.1 nA$ 以下までごく低く抑えることができ、電子線の超薄膜試料への影響を極力減らすことができる。

電子銃は、上にも述べたように熱フィラメントから放出される熱電子を、陽電極で引出し、レンズコイルで集束し、偏向電極間を通してから試料に当てる。フィラメントを試料に対して高圧に浮かし、入射電子エネルギーを決めている。

この電子エネルギー分析器の電源、及び制御装置系は図3-16のように接続されている。プリアンプ、波高弁別器及びパーソナルコンピューター以外は全て過去小間研究室に於て製作されてきたものである。

CMAを通過した電子は、チャンネルトロンで最大 10^8 倍に増幅される。この電子がチャンネルトロンのコレクターに接続されたCR系を通るときに電圧降下を生じ、その信号をプリアンプ (浜松フォトニクス社製、波高弁別器も) で増幅するとパルス幅が約10msec、波高0.5V程度のパルスが得られる。このパルスを波高弁別器に通じて信号成分のみを取り出し、TTL ICからなるパルスカウンタでカウントする。

測定時には、CMAに印加する電圧をインターフェースボックスを介してパーソナルコンピューター (NEC PC8801) で制御し、カウント数をインターフェースボックスを通してPC8801に取り込む。カウントを取り込み、印加電圧を変える周期は任意に変更できるが、電源の安定性や各機器の応答速度、測定プログラムの計算速度などを勘案し、200msecに1回カウントを取り込むようにしている。

測定の際はエネルギー掃引を繰り返し、カウント数を積算してS/N比を向上させている。各電源は、掃引中の温度変化などによる加電圧の変化が起きないように、精密な基準電圧源と高精度オペアンプ、高圧モジュールをもとにした回路を組み、電圧変動を極力抑えるようにしている。その結果、電圧安定後の変動は全て $0.01V$ 以下に抑えられている。

測定プログラムはPC8801上で主要部は機械語を用いて書かれている。[5]ただ、処理速度と記憶容量の制限がPC8801ではきついため、現在NEC PC9801で測定が行えるようなプログラムも作製されており、2代目の超高真空システムではそちらを用いている。

・電子分光測定データの解析手法

PC8801上で得た測定データは、PC9801上に転送してから解析を行う。解析プロ

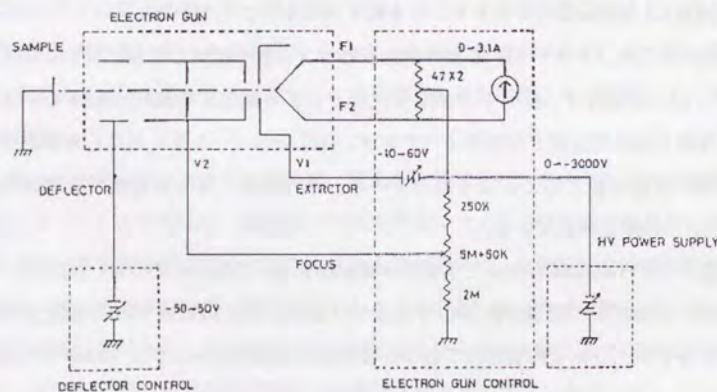
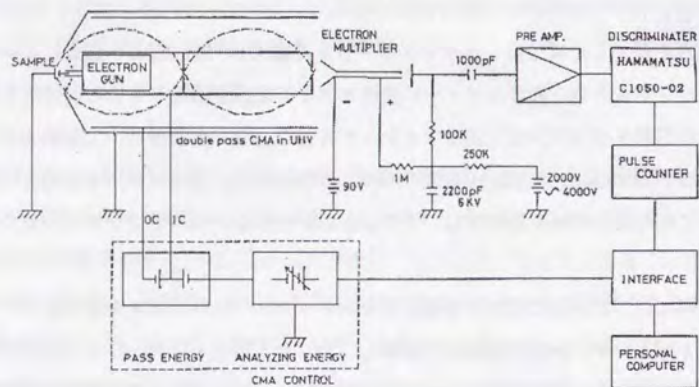


図 3-16 CMA 電源構成図

グラムは高速化を図るため、数値演算プロセッサintel-8087を使用し、主要部は機械語で書かれている。[5]

パルスカウント法で得られた生の形の（微分されていない）電子エネルギー損失スペクトルの解析は、まず、測定前後で調べた2つの弾性散乱電子のピークエネルギー値を調べ、その平均をとって入射電子エネルギーとし、そこからの損失エネルギーとしてスペクトルを表わす。さらにスペクトルの各構造を強調し、ピーク位置をはっきりさせるため、スペクトルを損失エネルギーに対し数値処理により2階微分をとる。本研究では、数値2階微分を計算する手法として、Savitzky-Golayの公式を用いた。[6]

この公式では、まずスペクトルデータ中のひとつの点を中心として、前後に10点づつ、ある指定した間隔で点間隔で計21点を取り、それらの点に対し最小2乗法で5次方程式をあてはめ、その微分式を求めて中心点の値を代入し、微分値を得るものであり、その場合すでに計算されている係数を21点それぞれに掛けて和をとれば微分値が直接得られるように係数が定まっている。

この式では1点の微分値を得るのに21項の計算が必要であるが、中心差分による計算に比べS/N比のよい微分スペクトルが得られ、例えば21点中1点がノイズにより大きくかけ離れていても、中心点の微分値に大きな影響が現われない。

オージェ電子スペクトルの解析は、同様の手法で、前後合わせて11点を取り、1階微分スペクトルを計算する。

得られた微分スペクトルは、ピークエネルギー値を計算したり、バックグラウンドを差し引くなどの処理を行うことができる。スペクトルは全て離散的な数値として記録されているので、各種の信号処理は容易に行える。

・2代目の層状物質成長・評価用超高真空装置系について

本研究における層状物質の成長とその評価の実験は、これまで述べてきた1代目の装置を用いて始められ、多くの結果が得られてきたが、実験が進むにつれ装置の

不備、弱点がいくつか明らかになり、その経験に基づいて2代目の装置が設計・制作された。その構成図を図3-17に示す。

本装置の特徴は、まず2つのMBE成長室を持つことである。GaAsやSiを基板として用いる場合、市販の単結晶ウエハーでは表面の平坦性が完全ではないため、エッチングにより極力平坦化を試みているが、本来はMBE成長でホモエピタキシーを行い、平坦で清浄な表面を作製するのが望ましい。しかし、これまでの装置ではMBE成長室は1つだけで、しかもそこではSeの化合物を成長するため、Seの分子線を飛ばしていない状態でもSeが不純物として存在してしまい、良質のSiやGaAsを成長することができなかった。本装置ではこのSi, GaAsのMBE成長のためのチャンバーを独立し、高品位のホモエピタキシーを可能にしている。

層状物質のMBE成長室は、3基ずつのE-GUNとKセルを備えている。E-GUNには漏洩磁場の殆どない磁場偏向型の大型電子銃を用い、最大入力パワー3kWで3000℃の加熱も可能になっている。これにより初代の装置では不可能だった、タングステン、タンタルといった高融点金属の蒸発も可能になっている。

Kセルのうちの1台のSe用Kセルには、クラッキングヒーターを内蔵されている。通常Seはるつぽを100~150℃程度に加熱して分子線としているが、この温度ではほとんどが Se_6 として存在している。GaAsの成長では、Asビームをクラックし、 As_4 から As_2 とすることで成長薄膜の結晶性が基板温度が低くても向上することが知られており、本装置でも Se_6 をより小さな分子として、より良質の層状物質薄膜を成長することを狙っている。(図3-18)

分析室には、前述の1代目の装置と同じdouble pass型のCMAが取り付けられているが、制御系にはPC9801システムを用いている。

以上の各室と、試料導入室の4室は、全て試料移送室に接続されている。これは全長約4m、直径約15cmの超高真空室で、内部には試料搬送用のトロロコが組み込まれており、 10^{-8} Pa台の超高真空を保ち、試料表面の汚染を最小限に防ぎながら、各室の間で試料を移送することができる。また試料予備加熱用のヒーターも備え付けてあり、MBE成長前に基板のガス出しを十分に行うことが可能である。

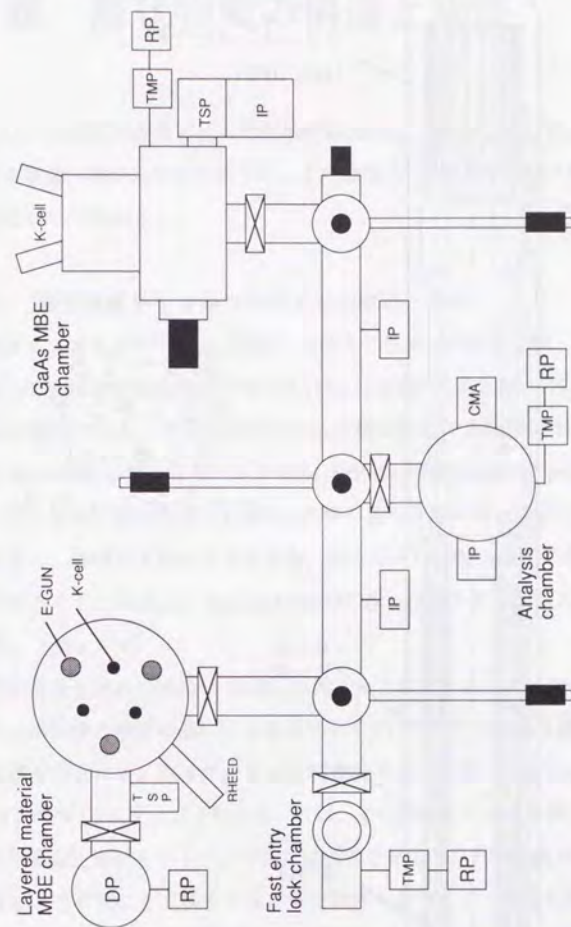


図3-17 2代目層状物質成長・評価用
超高真空装置構成図

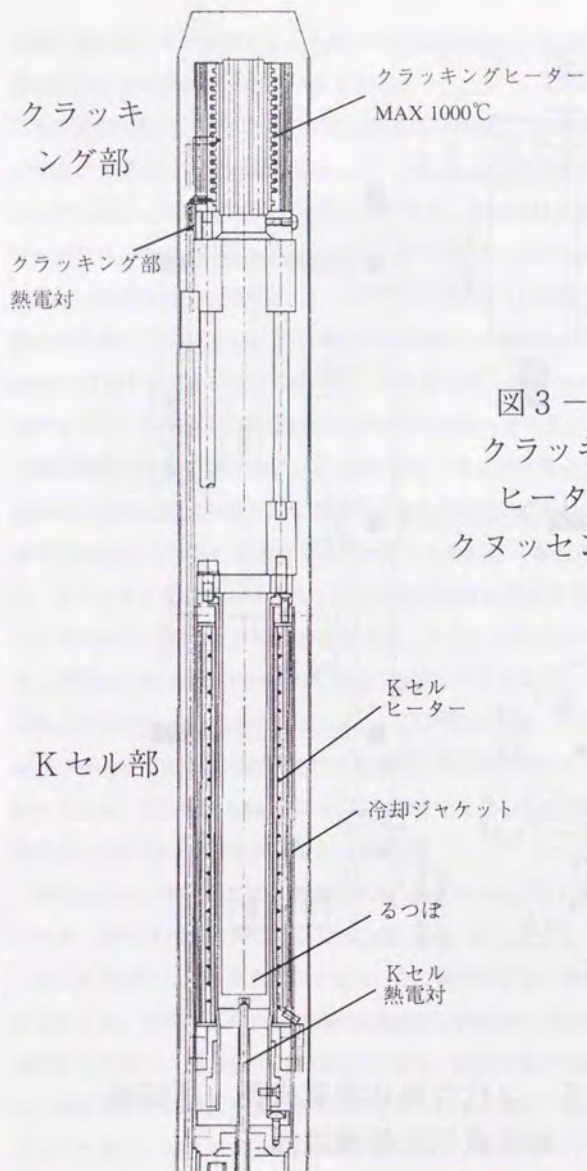


図3-18
クラッキング
ヒーター付
クヌッセン・セル

第4章 層状物質の構造と物性

本章では、本研究で成長を試みた層状物質(NbSe_2 , MoSe_2 , GaSe)の、バルク単結晶における構造・物性について述べる。また最後に、それらの成長の際に使用した蒸着原料について触れる。

・4-1 遷移金属ダイカルコゲナイドの構造と物性

遷移金属ダイカルコゲナイド (TX_2) には60種類近い物質が属し、そのうちおよそ3分の2が層状の結晶構造を持っている。[1]層状構造を持つ TX_2 に属する物質には、単位層内のカルコゲン元素Xの中心金属Mに対する配位の形式に2種類ある。一つはoctahedron型、もう一つは NbSe_2 や MoSe_2 が取るtrigonal prism型である。

(図4-1) さらに各単位層のc軸方向の積み重なり型の違いにより様々なポリタイプが存在し、物性もそれにより異なる。例えば天然に唯一存在する層状 TX_2 であるモリブデナイト、 MoS_2 は、trigonal prism型の配位構造を持ち、2Hb型の積層構造を取る。(図4-1)

本研究で成長を試みた NbSe_2 、 MoSe_2 は図4-2に示すようにtrigonal prism型の構造を持つ。単位層の積層の違いによるポリタイプはこの2つの場合図4-3に示すような種類が存在する。各々のポリタイプの格子定数は図に示すとおりである。

ある TX_2 がどのポリタイプを取るか、には、その組成も大きく影響する。 NbSe_2 の場合、化学量論比が正しく1:2であれば通常2Ha型の積層構造を取るが、Nbが過剰になると3R型になり易くなる。また物性もポリタイプにより異なる。

層状 TX_2 の物性は、その中心金属Mの違いにより大きく異なる。XがS又はSeの場合、中心金属Mが、族(Zr, Hf)である TX_2 は、ワイドギャップ半導体となる。ただしTiのカルコゲナイドは半金属となる。Mが、族(V, Nb, Ta)の場合は、 TX_2 は金属となる。Mが、族(Mo, W)の場合は、 TX_2 は半導体となる。また NbSe_2 は2Haタイプの

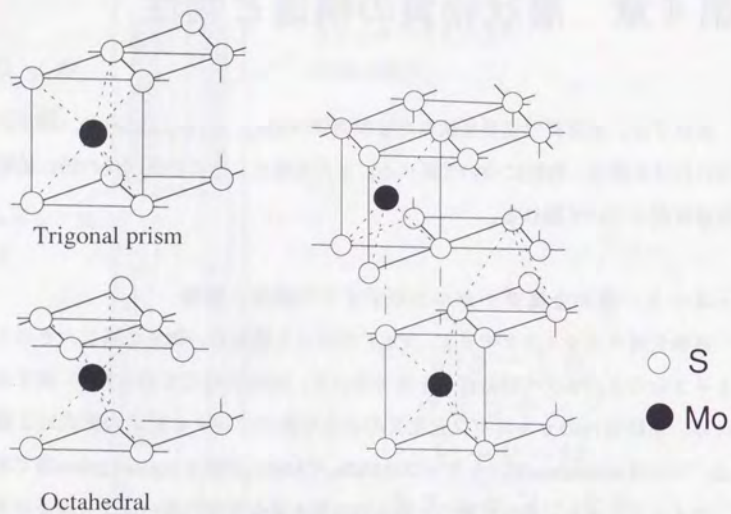


図4-1 TX₂単位層の構成とモリブデナイトの構造

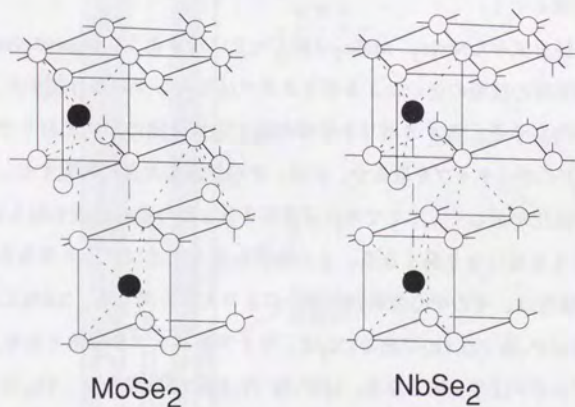


図4-2 NbSe₂, MoSe₂の構造

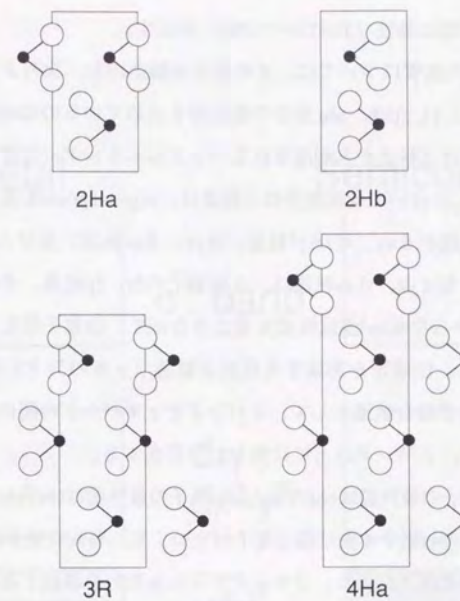


図4-3 TX₂のポリタイプ

	a(Å)	c(Å)		a(Å)	c(Å)
2H-NbS ₂	3.31	2 x 5.945	2H-MoS ₂	3.16	2 x 6.147
3R-NbS ₂	3.33	2 x 5.967	3R-MoS ₂	3.164	2 x 6.13
2H-NbSe ₂	3.449	2 x 6.27	2H-MoSe ₂	3.288	2 x 6.46
3R-NbSe ₂	3.45	2 x 6.29	3R-MoSe ₂	3.292	2 x 6.464
4H-NbSe ₂	3.44	2 x 6.31			

NbSe₂, MoSe₂の格子定数

積層構造のものが超伝導性 ($T_c=7.0\sim 7.35\text{K}$) を示す。

このような TX_2 の性質については、その電子体構造から、次のように説明されている。(図4-4) [1, 2]Nb、Mo原子の最外殻を占めているのは4d、5s電子で、バンド構造においてはd軌道から形成されるバンドのエネルギー位置が最も重要になる。NbSe₂、MoSe₂において金属原子のd軌道は、trigonal prism配置による配位子場の影響を受け、軌道がd_{xy}、d_{x²-y²}軌道、d_{yz}、d_{zx}軌道、及びd_{z²}軌道の3つに分裂する。このうちd_{yz}、d_{zx}軌道は、金属原子の5s、5p軌道、それと2つのSe原子の4s、4p軌道からなるsp³混成軌道と重なり合って、価電子帯を形成する結合軌道(σバンド)と、伝導帯を形成する反結合軌道(σ*バンド)に分かれる。d_{xy}、d_{x²-y²}軌道は非結合軌道として、σバンドとσ*バンドの間に入り、さらにd_{z²}軌道はその下方、σバンドの上に独立して存在する。

NbSe₂ではNb原子の最外殻は(4d)⁴(5s)¹、Se原子の最外殻は(4s)²(4p)⁴である。このうち2個のSe原子の4s電子4個は孤立電子対をつくり、層間に突き出ているSeのsp³混成軌道の1つにそれぞれ入り、ファンデアワールス力を誘起する。次にNbの5s電子と3個の4d電子、それと2つのSeの8個の4p電子の計12個の電子がσバンドを占める。最後の一つのNbのd電子はd_{z²}バンドに入る。よってd_{z²}バンドは半充填帯となり、NbSe₂はd_{z²}を伝導帯とする金属になる。MoSe₂はMo原子の最外殻が(4d)⁵(5s)¹であるために、d_{z²}バンドには2個電子が入り充填帯となる。そのためMoSe₂はd_{z²}を価電子帯とする半導体になる。

このような単純なモデルがほぼ正しいことは光学測定、XPS、電子エネルギー損失分光等の数々の実験で確かめられており、まだいくつかのバンド計算からもほぼ同様の結果が得られている。

TX_2 の物性は、この電子帯構造だけでなく、c軸方向の積層構造でもかなり変わってくる。例えば、NbSe₂は2H a、4H aタイプのものでは超伝導性が確認されているが、3Rタイプは超伝導性を示さない。そのためファンデアワールス・エビタキシーにおいてもどのタイプのものが成長するのか詳しく調べる必要がある。

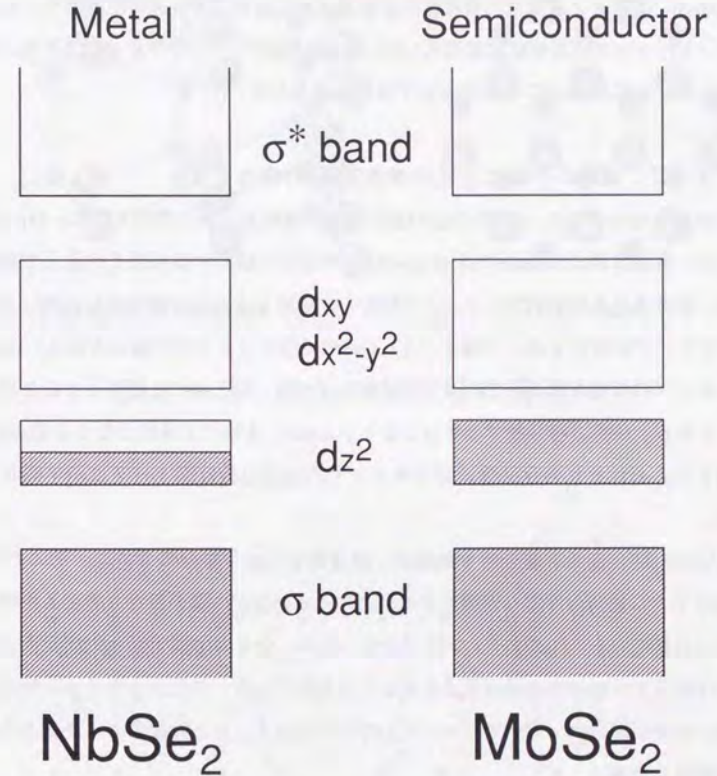


図4-4 TX_2 のバンド構造のモデル

またこれまで述べた物性はあくまでバルク単結晶についてのもので、超薄膜においては物性が変化すると考えられる。実際単原子層の NbSe_2 では T_c が低下することが予想されている。

MoSe_2 は通常2H型の積層構造を取り、その性質は間接遷移型半導体である。バンドギャップ値は間接遷移だと1.1eV、直接遷移だと1.6eVが最小値である。また励起子が室温においても光学測定で強く観測される。[1]

・ 4-2 層状II-VI族化合物半導体GaSeの構造と物性

GaSeを始め、GaS、InSe等のII-VI族化合物半導体も層状の構造を持つ。[3] (図4-5) 各層は例えばGaSeではSe-Ga-Ga-Seの順序で結合する4原子が並んで構成され、各層はファンデアワールス力で結合し、積層する。この積層のしかたにより、ポリタイプが存在する。(図4-6) GaSの場合は β タイプの構造を取り、GaSeは ϵ タイプの構造を取る。この2つの積層タイプは、層2枚で1単位となる2Hタイプである。一方、層3枚で1単位となる γ -GaSe、4枚で1単位となる δ -GaSeも存在する。それぞれの化合物、ポリタイプでの格子定数は図4-7に示す通りである。

層内の結合は共有結合性であるが、部分的なイオン結合性も持ち、そのためSe、Ga原子上に電荷の片寄りが発生する。このイオン性が、層の重なり方にも影響するといわれている。GaSはイオン性が大きいため、全てのIII族元素とVI族元素が直線上に並ぶような β 型の積層構造を取ると言われている。このようなイオン性は、層間の結合が弱いファンデアワールス力だけではなく、ある程度のイオン結合性を持つ要因となる。

GaSeは間接遷移の半導体で、バルク単結晶は赤みがかったオレンジ色をしている。バンドギャップは間接遷移の最小値で2.103eV、直接遷移の最小値は $\Gamma-\Gamma$ 点間の2.1275eVである。バンド構造の計算例を図4-8に示す。[4]

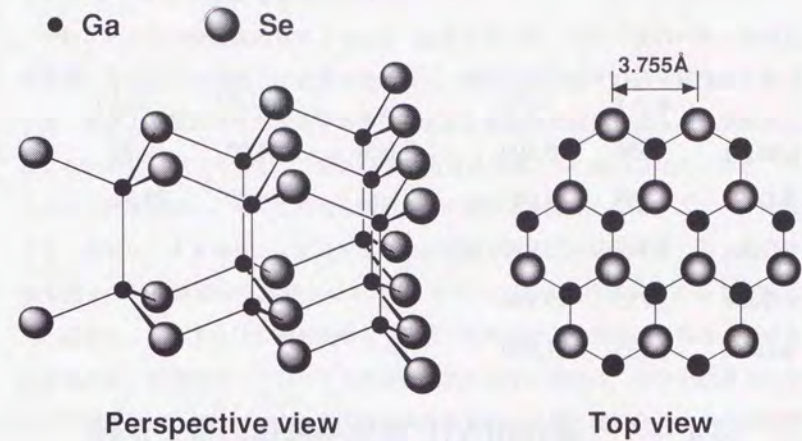


図4-5 GaSeの単位層の構造

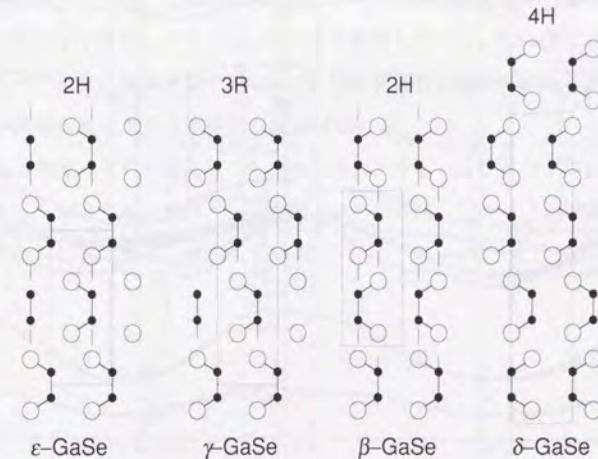


図4-6 層状III-VI化合物半導体の積層ポリタイプ

	a(Å)	c(Å)		a(Å)	c(Å)
GaS(β)	3.586	15.500	β -InSe	4.05	16.93
β -GaSe	3.759	16.04	γ -InSe	4.00	25.32
γ -GaSe	3.747	23.910			
ϵ -GaSe	3.755	15.946			
δ -GaSe	3.755	31.990			

図 4-7 層状III-VI化合物半導体の格子定数

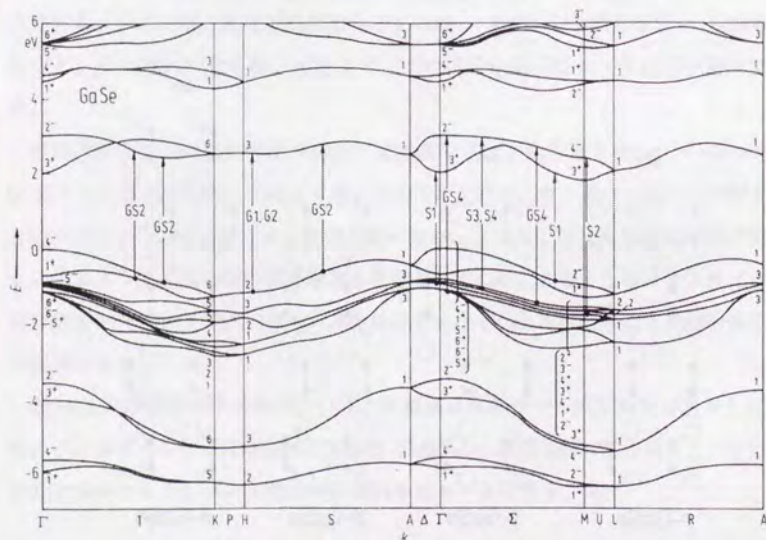


図 4-8 GaSeのバンド構造の計算例。

・ 4-3 MBE成長用原料について

一般にある化合物を超高真空中でMBE成長するには、それ自身のバルク単結晶を加熱、蒸発させて基板上に成長する手法と、構成元素を別々の分子線源から蒸発させ、基板上で反応させて成長する手法がある。本研究で成長を試みた層状物質はどれもSeの化合物であるが、このSeは相手となる金属、Nb, Mo, Gaと比べると、はるかに上記圧が高い。そのため化合物のバルク単結晶を加熱しても、ストイキオメトリーを保ったまま基板上に成長することが困難である。本研究では、各元素の単体を別々の分子線源から蒸発させている。ただし、逆にこの蒸気圧の高さを利用し、成長しようとする化合物を加熱して分解・蒸発させ、Se分子線を得る、という手法もある。前述のロードロックKセルが使用できない場合は、Se分子線源としてこの方法を用いれば、ベーキングで超高真空を得ることが可能になる。また本研究では行っていないが、硫黄の化合物を成長するような場合には、蒸気圧がSeより更に高く、Kセルでは分子線を安定に得ることが困難であるため、硫黄化合物を分子線源として用いることがある。

Seの蒸着源としては、市販の純度6Nのもの(住友金属鉱山製)をKセルのるつぼの形に合わせて整形してもらい、そのまま利用している。Seは酸化されやすいので、なるべく大気にさらさないようにし、MBE装置に導入後、ある程度蒸発させて表面不純物を除いてから本格的な実験は始める。

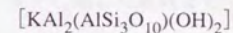
Nb, Moは純度4Nの市販品(フルウチ化学製)をE-GUNのるつぼの形に合わせて切断して使用する。また、Gaは純度7Nの市販品(フルウチ化学製)を溶かしながらKセルに流し込み、補充している。

第5章 白雲母基板上への層状物質の 単結晶ヘテロエピタキシャル成長

本章では、天然産層状物質の一つ、白雲母を基板とし、その上に層状遷移金属ダイカルコゲナイドの NbSe_2 、 MoSe_2 を成長した結果について述べる。まず白雲母基板の構造と性質について述べ、その後実験条件、さらに成長した薄膜の評価結果について述べる。

5-1 白雲母基板の構造と性質

層状物質の成長に用いる白雲母基板としては、市販の天然産白雲母 (muscovite) を用いた。一般的に「雲母」と呼ばれる鉱物には、含有する金属の違いからいくつもの種類があるが、白雲母は組成式が



で表わされ、カリウムとアルミニウムを含んでいる。[1]

白雲母の構造は、図5-1のように表わされる。基本的には、Si原子をを中心に4つの酸素原子が正四面体構造を取り、それがAl原子の層の上下に、劈開面が(a)のような酸素原子の配列になるように並び、それらの層の間にカリウム原子が入っている(b)。さらに白雲母では SiO_4 の正四面体4つに1つで、SiがAlで置き代わっていることになり、そこで不足する電子1つをカリウムが供給している。劈開時はこのカリウムの層で分かれ、カリウムは上下に半分づつ、任意の位置に残るが、いわゆるダングリングボンドは現われない。

(a)図に見られる通り、劈開表面は正四面体構造の1面をなす酸素原子の正三角形が、6回対称をつくるように並んでいる。ただし酸素原子個々の配列は、よく簡易な説明図で誤って書かれているような正六角形をなす配列ではない。各正三角形の辺が直線上に並ぶようにはなっていない。また厳密には図にもある通り格子定

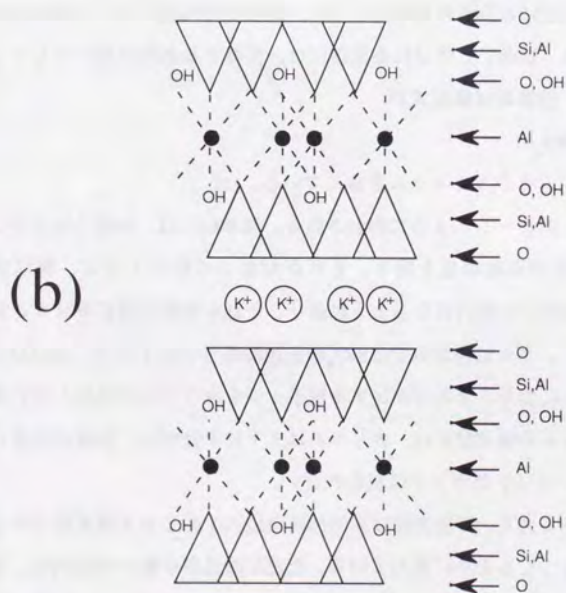
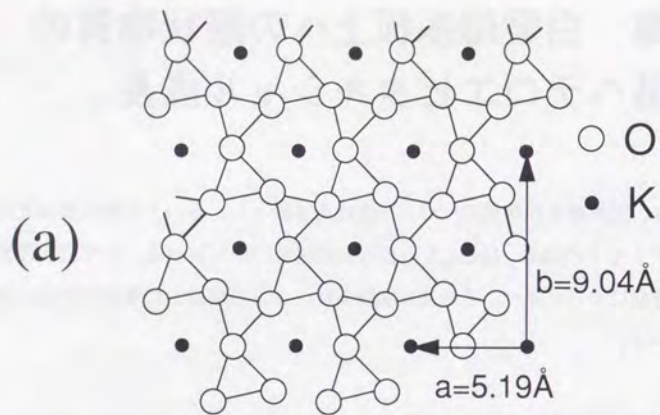


図 5-1 白雲母(muscovite)の構造

数が $a=5.1\text{Å}$ 、 $b=9.04\text{Å}$ であり、完全な6回対称にはなっていない。この酸素原子の面上にカリウムがランダムに残っている。

白雲母の劈開は、尖ったピンセット、及び粘着テープを用いて、ごく弱い力で分けることができる。目視した限りでは欠陥のない非常に平坦な基板が得られている。これは天然産モリブデナイト(MoS_2)基板とは全く異なる。

物性としては、白雲母は透明な絶縁体であり、熱的にも安定で、大気中でも 700°C までは変化しない。そのため簡易に得られる絶縁体として、電気製品等にも広く用いられている。

このように白雲母は堅固で安定な物質であり、しかも容易に劈開し、平坦な表面が大面積にわたって得られる。また劈開できる、ということから、その表面は比較的不活性であり、層状遷移金属ダイカルコゲナイドと同様に、各層はファンデアワールス力で結合していると考えられる。そこで、脆く、平坦性に劣り、不安定である、という問題を持つモリブデナイトに代わり、ファンデアワールス・エピタキシーに適した基板として利用できることが期待できる。

5-2 層状物質のMBE成長手順

白雲母基板上へのMBE成長の実験は、次のような手順で行った。

- (1)大気中で劈開した白雲母基板を試料ホルダーに取り付け、速やかに超高真空装置の試料導入室へ移し、排気を開始する。所定の圧力に達した後、分析室へ移動する。
- (2)白雲母基板のAES、EELSスペクトルの測定を必要に応じて行なう。
- (3)試料基板を成長室に移す。
- (4)基板を加熱して清浄化し、RHEED観察を加熱前後で行う。
- (5)必要に応じて基板を分析室に戻し、再びスペクトルの測定をし、清浄度のチェックなどを行なう。
- (6)基板温度を所定値に安定化する。

(7)基板前面のシャッターを閉じたまま、Se蒸着源のkセルを加熱し、温度が上がったらSe上のシャッターを開けて所定量の分子線が膜厚計に対して飛んでいることを確認する。必要に応じて分子線束モニターで分子線強度を調べる。

(8)NbないしはMo蒸着源の電子銃に所定のパワーをかけて加熱し、同様に分子線が飛んでいることを確認する。

(9)全分子線の強度が安定化したら、蒸着源上のシャッターを開ける。

(10)基板前面のシャッターを開け、成長を開始する。

(11)RHEEDの変化を観察しつつ、膜厚計の周波数変化をチェックし、所定時間成長を行う。

(12)成長が終わったら、シャッターを閉め、基板温度を徐々に下げる。

(13)基板が冷えた後、RHEED観察を行い、基板を分析室に移す。

(14)成長した薄膜のAES、EELS測定を行う。

(15)必要に応じて成長を繰り返す。

(16)基板を取り出し、必要に応じて表面荒さ計で直接膜厚を測定する。

5-3 白雲母基板の評価

・電子分光による白雲母基板の評価

まず図5-2に、大気中で劈開し真空中に導入した直後の白雲母基板のオージェ電子スペクトル（1階微分したもの）を示す。低エネルギー側から順に、アルミニウム、ケイ素、カリウム、酸素の各構成元素のピークが明らかに現れていることがわかる。また酸素とカリウムのピーク強度比から、感度係数を考慮して計算すると、表面のカリウムが1層分の半分だけ残っていることがわかる。

構成元素以外の不純物として、270eV付近に炭素のピークが現れている。この炭素が、もともと雲母中に不純物として含まれているものなのか、それとも劈開時に表面に吸着されたものなのかはオージェ電子スペクトルからだけでは判別できない。真空中での劈開も何度か試み、失敗したが、もし超高真空中で劈開できればそ

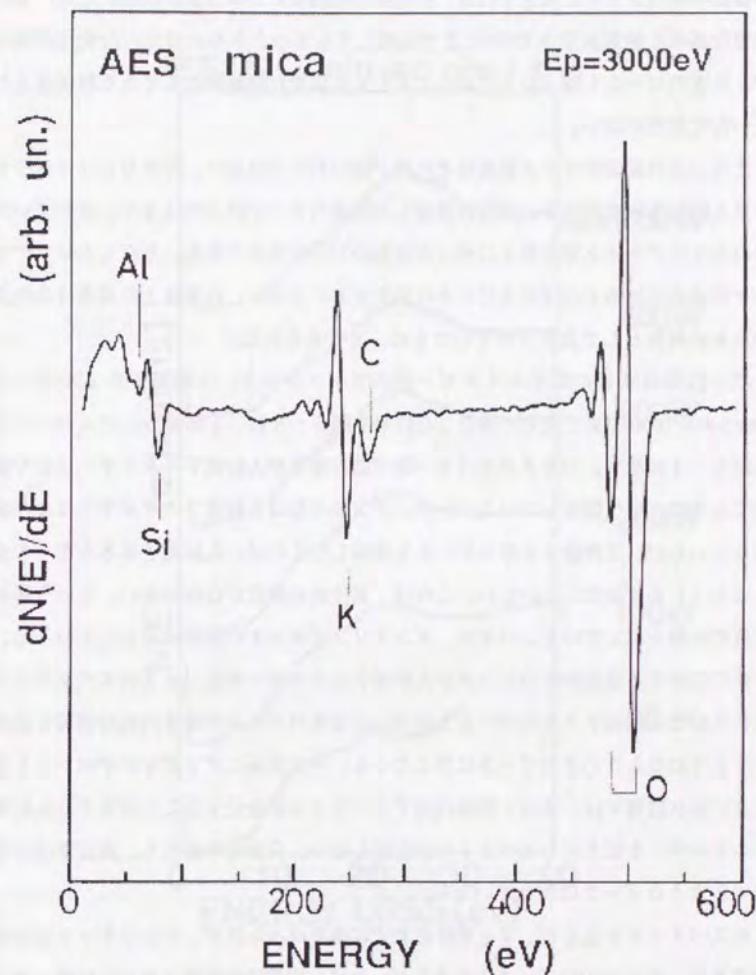


図5-2 白雲母基板のAES

の表面のスペクトルを測定すれば、不純物の起因はわかると思われる。ただ、この白雲母基板を超高真空中で700℃まで加熱してもスペクトルに目立った変化が現れず、炭素のピークも残ったことから、もともと炭素が不純物としてある程度含まれていた可能性が強い。

また、この炭素のピーク強度はそれほど強いわけではない。汚れたシリコンやガリウム砒素基板で現れる、表面に吸着した炭素のピークほどではなく、せいぜい天然のモリブダナイト劈開面上に残った炭素のピーク程度である。ただしモリブダナイトの場合は加熱すれば炭素ピークは消失することから、白雲母上の炭素はこの点からも不純物として含有されていたもの、と考えられる。

次に白雲母基板の電子エネルギー損失スペクトルを、入射電子エネルギーを100eVから1600eVまで変えて測定した結果を図5-3に、2階微分したスペクトルを図5-4に示す。バルクプラズモン等の励起確率が入射電子エネルギーにより変化するの、生(微分していない)スペクトルの形は入射電子エネルギーにより変化しているが、2階微分を取りピークを強調したものは、入射電子エネルギーを変えてもほとんど変化していない。これは、真性表面準位が存在しない、という層状物質の特徴を示している。つまり、ダングリングボンドが表面に存在していると、それに起因する表面準位のピークが入射電子エネルギーが低いときのスペクトルに現れるが、入射電子エネルギーを上げていくとスペクトルが固体内部の情報を反映するようになるためそのピークは消えてくる。一方表面にダングリングボンドを持たない層状物質では、表面と固体内部でスペクトルが変化することはなく、入射電子エネルギーを変えてもスペクトルが変化しない。白雲母の場合も、表面準位に起因するようなピークは現れていない。

生スペクトルを見ると、7eV付近までは構造はみられず、バンドギャップが確認できる。また23eV付近にある大きなピークは、白雲母の価電子数から計算したプラズモンのエネルギーが23.7eVであることから、プラズモンピークと同定できる。

また透過型の電子エネルギー損失スペクトルと比較すると、値はいくらか違うも

EELS muscovite

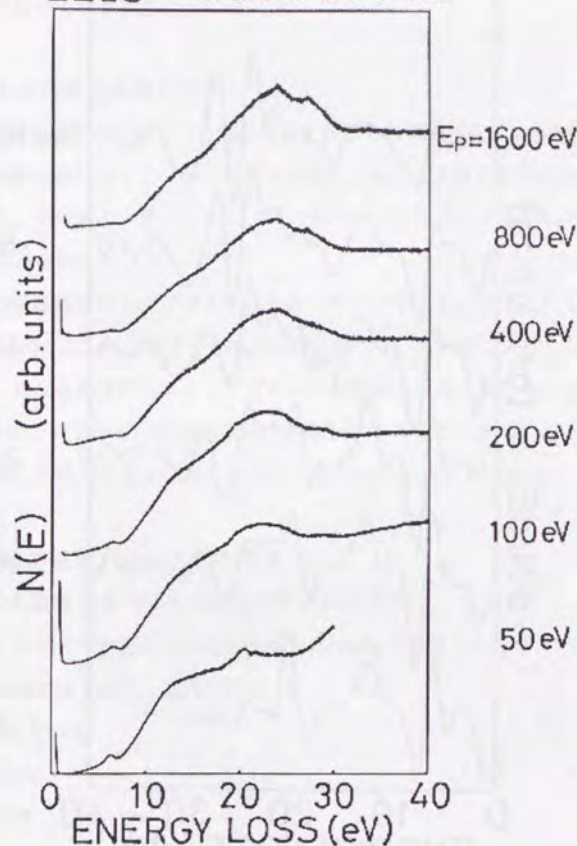


図5-3 白雲母基板のEELS

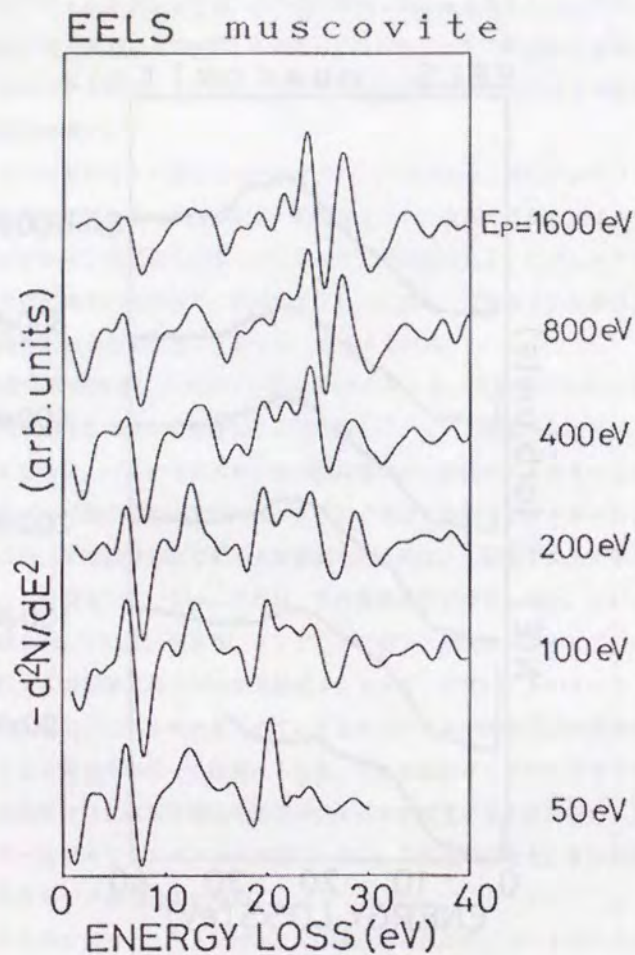


図5-4 白雲母基板の2階微分EELS

の、ほぼ同じ位置にピークが現れている。透過型ではバルクに起因するピークしか現れず、今回の反射型でも新しいピークが現れていないことから、やはり表面準位が存在していないことが示されている。

・RHEEDによる白雲母基板の評価

図5-5に、入射電子の方向を2方向に変えて撮影した雲母基板のRHEED写真を示す。非常に明瞭な細いストリークパターンが現れており、基板の平坦性がよいことを示している。また第1、第2ラウエゾーンのパターンもはっきり現れており、結晶性が良いことを示している。

白雲母はその結晶構造から、ほぼ6回対称のパターンを示すと考えられるが、実際に、白雲母の[100]方向に平行に電子線が入射した(a)と、そこから 30° 回転した(b)で、異なる間隔のストリークパターンが現れている。またストリークの間隔も $1:\sqrt{3}$ になっており、確かに6回対称性を示している。またこのストリーク間隔から逆算した格子定数の値は、文献によるものと一致している。

5-4 白雲母基板上への NbSe_2 の成長

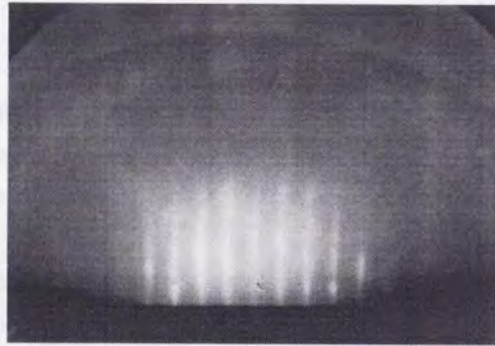
・ NbSe_2 の成長過程におけるRHEEDパターンの変化

図5-6に、大気中で劈開した白雲母基板上に NbSe_2 を成長する過程でのRHEEDパターンの変化の写真を示す。成長条件は、

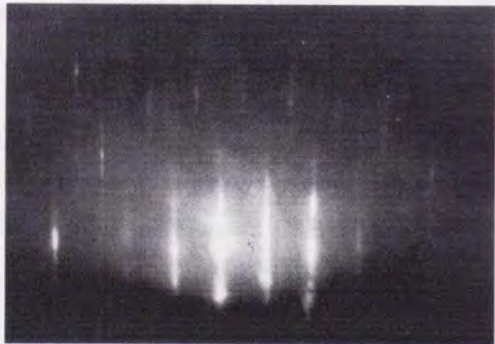
- ・成長速度：約 $8 \text{ \AA}/\text{min}$
- ・基板温度： 450°C
- ・成長中の真空度： $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$

RHEED測定条件は、

- ・入射電子エネルギー： 20 keV
- ・電子の入射方向：雲母の[100]方向



[100]



30°
rotation

図5-5 白雲母基板のRHEED

である。成長は連続的ではなく、RHEED写真を撮る間は基板前面のシャッターは閉じている。ただし成長中の分子線強度はどの段階でも同じに保っている。

図5-6の写真で、(a)は基板の白雲母のパターン、(b)、(c)、(d)、(e)はそれぞれNbSe₂を1/5、1/2、1、及び2単位層（1単位層は約6.5Å）成長したものである。成長膜厚が増加するにつれ、基板のRHEEDパターンは徐々に薄くなり、代わって新しく間隔の違うストリークが現れてくる。このストリークの間隔は、人工的に作成したバルク単結晶2H-NbSe₂のRHEEDパターン(f)と一致していることから、NbSe₂の単結晶が成長していることがわかる。

成長が進んで、1単位層近く成長すると、基板がチャージアップして、電子線がきちんと入射できなくなり、RHEEDパターンを見ることができなくなる。これは絶縁物である雲母上に金属であるNbSe₂が成長していくと、最初は小さな島状であったものがだんだん広がっていき、ある程度の広がりを持つと、入射するNb原子の一部が持つ電荷がそこにたまってしまい、RHEEDの入射電子線を偏向させてしまうためと考えられる。これはNb上のシャッターを閉じると、問題なくRHEEDの観察ができることからわかる。

約2単位層NbSe₂が成長すると、基板の白雲母のRHEEDパターンはほとんど消失する。基板の位置をずらしても同じ傾向を示すことから、広い面積にわたって均一なNbSe₂単結晶が成長していることがわかる。

次に成長した薄膜の結晶構造を確認するため、入射電子の方向を変えてRHEEDパターンを観察した結果を図5-7に示す。

この写真は白雲母基板上に約3単位層成長したNbSe₂薄膜のもので、間隔の狭い方(a)が[100]、広い方(b)が[100]方向から30°回転した方向から電子線が入射している場合である。30°回転すると、別のストリーク間隔を持つパターンに変化していることがわかる。ここでバルクのNbSe₂単結晶の表面は6回対称性を持っており、電子線の入射方向が30°回転すればストリーク間隔が(c)、(d)のように変化するRHEEDパターンが現われる。これと約3単位層の薄膜のRHEEDパターン(a)は、



(a) 白雲母基板
[100]方向

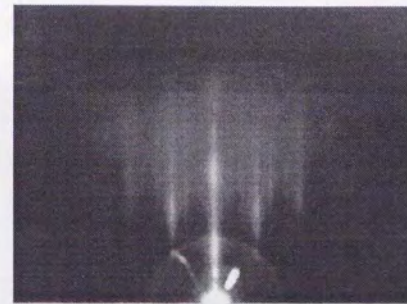


(b) NbSe₂ 1/5ML

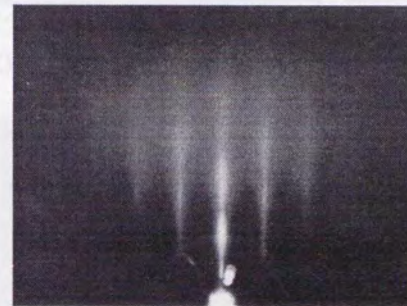


(c) NbSe₂ 1/2ML

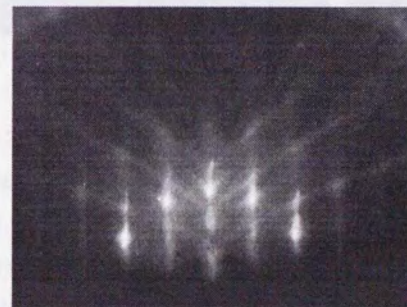
図5-6 白雲母基板上にNbSe₂を成長したときのRHEEDパターンの変化



(d) NbSe₂ 1ML



(e) NbSe₂ 2ML



(f) バルク単結晶
2H-NbSe₂
[11 $\bar{2}$ 0]方向

図5-6 白雲母基板上にNbSe₂を成長したときのRHEEDパターンの変化

第0ラウエゾーンの明るいストリークの間隔が完全に一致している。またストリーク間隔が、(a),(b)の場合と同様に $1:\sqrt{3}$ になっている。このことから、バルク単結晶と一致する6回対称性の構造を持つ単結晶が成長していることがわかる。

白雲母上に成長した NbSe_2 の結晶軸方向とバルク単結晶 NbSe_2 の結晶軸方向とを比べると、白雲母の $[100]$ 方向が NbSe_2 の $[11\bar{2}0]$ 方向に、 30° 回転した方向が $[10\bar{1}0]$ 方向に一致していることがわかる。つまり6回対称軸の方向は基板と成長薄膜で平行になっている。他にどのような条件で成長させても、単結晶薄膜が成長した場合にはこの結果が必ず得られている。ファンデアワールス・エピタキシーの場合、基板と成長薄膜間にはファンデアワールス力という、化学結合と比べれば弱い力しか働いていないと考えられるが、その力でも結晶軸の方向を揃えさせるのには十分であるといえる。

・白雲母基板上 NbSe_2 薄膜の結晶性の評価

図5-6、7に示した NbSe_2 薄膜のRHEEDパターンを見ると、3単位層成長させたものは2単位層のものとは比べると細いストリークパターンになっている。これは単結晶成長が上方の層でも実現していて、より厚い単結晶になっていることを示している。ただ、ストリークの細さはバルク単結晶のものと比べるとまだ太い。これは成長した単結晶の領域が十分広くなく、回折条件が弱められて逆格子が太くなっているためと考えられる。ただ、かなり長いストリークパターンを示していることから、超薄膜の平坦性はある程度いいと考えられる。

また、図5-7の白雲母基板上の NbSe_2 のRHEEDパターンで、(b)のストリーク間隔が広い方の写真を詳しくみると、第0ラウエゾーンの明るいストリークの間には薄いストリークが現れている。バルク単結晶の対応するRHEEDパターンでは、第1ラウエゾーンのストリークが伸びて、ある程度第0ラウエゾーンのストリークの間にも現れているが、成長薄膜のものではそれとは違って、薄いストリークは明るいストリークと同じ位置から伸びており、先の方で第1ラウエゾーンのストリークと重



(a) 3ML NbSe_2
[100] direction of mica



(b) 3ML NbSe_2
 30° rotation from (a)



(c) bulk NbSe_2
[11 $\bar{2}0$] direction



(d) bulk NbSe_2
[10 $\bar{1}0$] direction

図5-7 白雲母上 NbSe_2 とバルク NbSe_2 の
RHEEDパターンの比較

なっているように見える。つまり暗いストリークも第0ラウエゾーンにあるものと考えられる。また現れている位置を詳しく測ると、両側の明るいストリークの間ではなく、外側に少しずれた位置にある。また、(a)の[100]方向のパターンでも、明るいストリークの側に、暗いストリークが現れているのが見える。

この暗いストリークの出現は、図5-8で説明される。NbSe₂のような6回対称性を持つ表面の逆格子は、図の黒丸のような三角格子の各点の上下に、逆格子ロッドが伸びた形をとる。完全な単結晶のRHEEDパターンの場合、RHEEDの電子線が(b)の方向から入射するときは、その方向に垂直な線上にある(00), (2 $\bar{1}$), (4 $\bar{2}$)等の点の位置にストリークが見え、そのストリーク間隔は広くなる。一方基板を面内で30°回転し、電子線を(a)の方向から入射するときは、(00), (10), (20), (30)の位置にあるストリークが見え、その間隔は狭くなる。ところが、層に垂直なc軸の方向は一致しているが、c軸に垂直な層内の結晶軸の方向がずれた単結晶が、ある程度の割合で同時に成長している場合には、c軸に垂直な面内で回転した時に現れるRHEEDパターンが全て重なって観察される。このため、例えば(b)の方向から電子線を入射する場合には、(00), (2 $\bar{1}$), (4 $\bar{2}$)等の位置に現われる明るいストリークの間、暗いストリークが現われる。その現われる位置は、図5-8右下に示すモデル図中に示す所である。これは実際のRHEEDパターンで暗いストリークが現れている位置と一致する。また電子線を(a)の方向から入射する場合には、図5-8右上に示すように、例えば(20)の位置のストリークの左側にストリークが現われると考えられ、実際に図5-7(a)の写真で観察することができる。このようなRHEEDパターンが現われる構造は、texture Structureと呼ばれている。

このように白雲母上への成長では、全領域にわたって単一相の単結晶が成長しているのではない。一部の領域は、その限られた範囲内で単結晶成長はしているものの、c軸に垂直な面内で結晶軸方向が回転してずれた状態で、同時に成長していると考えられる。ただ、その面内の配向が全ての領域で完全にランダムな場合には、RHEEDパターンはどの方向から観察しても同一のものになってしまうが、白雲母基

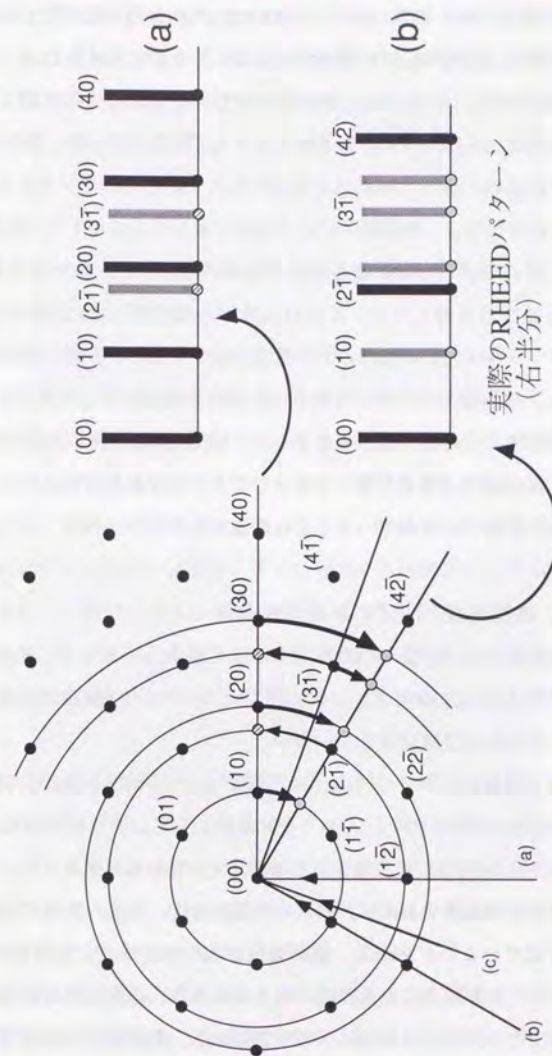


図5-8 Fiber Texture構造のRHEEDパターン

板上の NbSe_2 の場合には、観察方向によるRHEEDパターンの差が明らかに観察できる。このことから、配向の乱れた領域はそれ程広くないと考えられる。

界面第1層目から、このように一部の配向が乱れた成長をする原因としては、

(1)白雲母の劈開面上にはカリウム原子がランダムに残るため、第1層目で広い面積にわたって結晶軸の揃った単結晶が成長するのが妨げられている。

(2)白雲母の6回対称性は、酸素原子が正三角形に並んだものが1つの単位となつて6回対称に並んでいるものであるから、表面の酸素原子一つ一つを単位として取ってその並び方を考えると、6回対称性からはかなりずれている。 NbSe_2 はファンデアワールス力という弱い力で雲母と結びついているが、やはり下地の影響を受けて、結晶軸の方向がずれたものも同時に成長してしまう。

といった原因が考えられる。後述するように、 NbSe_2 表面と同じ完全な6回対称裂を持つGaAs(111)表面上の成長ではこのようなパターンはみられていないことから、白雲母の表面の特異さが現れていることは間違いない。

・基板温度、成長速度と NbSe_2 薄膜の結晶性

成長時の基板温度は、室温～約600℃まで変えて成長を行ったが、 NbSe_2 が単結晶成長する下限の温度は約300℃で、これ以下だとストリーク状のRHEEDパターンは観察されず、単結晶成長は実現していない。

成長速度は、RHEEDパターンの変化を見るためできるだけ遅くして成長させたが、数十Å/minまで速くすると、やはり多結晶成長してしまう傾向がある。またこれまでの実験では200Å程度成長させると多結晶化が進む傾向があった。これは面内での軸方向のずれに起因するのか、それとも成長温度、速度の設定に問題があるかはまだ確認されていない。しかし、基板温度が高いほど成長した薄膜のRHEEDパターンのストリークが鮮明になる傾向があることから、基板温度が低く基板上で反応した NbSe_2 のマイグレーションが不十分であると、多結晶化が始まりやすいと言える。

成長時のNbとSeの分子線強度は、Nbをなるべく低くし、Seが過剰になるように設定している。Seは蒸気圧が低いので、過剰に飛んでも基板温度が高ければ付着せず、Nbと反応して NbSe_2 になったときのみ成長薄膜中に取り込まれると考えられる。そのためNbが大過剰でSeが不足していると、やはり多結晶化を示す傾向があった。(図5-9)

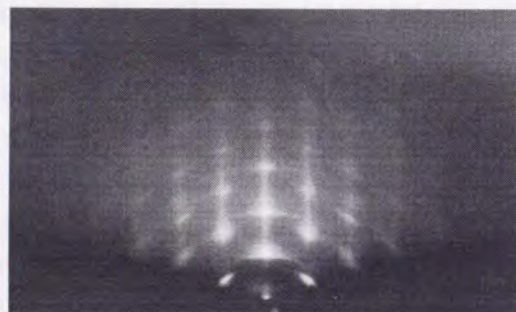
5-5 電子分光法による白雲母基板上 NbSe_2 薄膜の評価

・スペクトル測定上の問題点

成長した薄膜については電子分光法による解析を試みたが、試料のチャージアップという問題があり、詳細な解析をすることができなかった。

本研究で行ったAES, EELSの測定では、電子を試料に入射して、散乱・放出される電子のスペクトルを測定するが、この入射した電子、散乱される電子の量のバランスによっては、試料に電荷がたまることになる。接地された導体であればこの電荷は速やかに除去されるが、絶縁体、または周囲から絶縁された導体などではこの電荷が除去されず、電荷が表面に広がってたまってしまう、“チャージアップ”という状態になることがある。こうなると、試料内部に電子が入射しにくくなり、また入射/放出される電子のエネルギーが変化し、正しいスペクトルが測定できなくなる。

白雲母基板は絶縁体であるが、絶縁体の場合入射した電子は表面全体に広がることはなく、ある狭い範囲に集中するので、入射電子量を制限すれば、表面全体がチャージアップする事はない。そのため白雲母基板やその他絶縁体でのAES, EELSの測定は可能である。ただ、UPS, XPSのように試料表面の広範囲に光を入射し、放出される電子のスペクトルを測定する手法では、表面全体がチャージアップしやすく、測定は難しい。一方、白雲母基板という絶縁体上へ、導電性の高い NbSe_2 の様な物質の薄膜を成長した場合、その薄膜全体に入射電子が広がってしまい、しかも下地の基板が絶縁体なので蓄積された電荷はなかなか除去されず、すぐにチャージ



[100] direction of muscovite



[010] direction of muscovite

図 5 - 9 多結晶化が始まったNbSe₂薄膜のRHEED

アップしてしまう。

これを解決するには、スペクトル測定の際、表面薄膜に接地した導線を接触させ、電荷を除去する、という方法がある。しかし数層レベルの超薄膜の場合、そのような接触で膜が破壊される可能性があるため、しっかり接触させることは難しい。また、基板表面に低エネルギーの電子またはイオンを入射し、表面電荷を中和する、という手法もあるが、別装置が必要になり、本研究では行えなかった。

今回の測定では、薄膜表面を接地することで、AES測定を行うことはできたが、EELSは入射/散乱電子双方がチャージアップの影響を受けるため、積算を重ねてS/N比のよいスペクトルを得ることが難しく、作製した全ての試料について深さ方向解析を行うことはできなかった。以下に示す測定結果は測定できたごく一部のものである。

・白雲母基板上的NbSe₂薄膜のAES, EELS

図5-10に、白雲母上に約250Å成長したNbSe₂、及びバルク単結晶NbSe₂について、入射電子エネルギー5000eVで測定したオージェ電子スペクトルを示す。両スペクトルはよく一致し、またNbとSeのピーク強度比も一致していることから、ストイキオメトリックな薄膜が成長していることがわかる。また不純物の混入は全く認められず、高品位な薄膜が成長していることがわかる。

次に図5-11に、オージェ電子スペクトルを測定したのと同じNbSe₂薄膜試料、及びバルク単結晶NbSe₂について、入射電子エネルギー800eVで測定した電子エネルギー損失スペクトルを示す。

両スペクトルで、8eV付近に現れているのがπプラズモン、20eV付近のものはバルクプラズモンの励起によるピークである。そのほかのピークはバンド間遷移によるものと考えられる。両スペクトルはほとんど一致していることから、バルク単結晶に電子帯構造が一致した薄膜が成長していることがわかる。

以上のように、RHEED及び電子分光の結果から、白雲母上にNbSe₂薄膜が単結晶

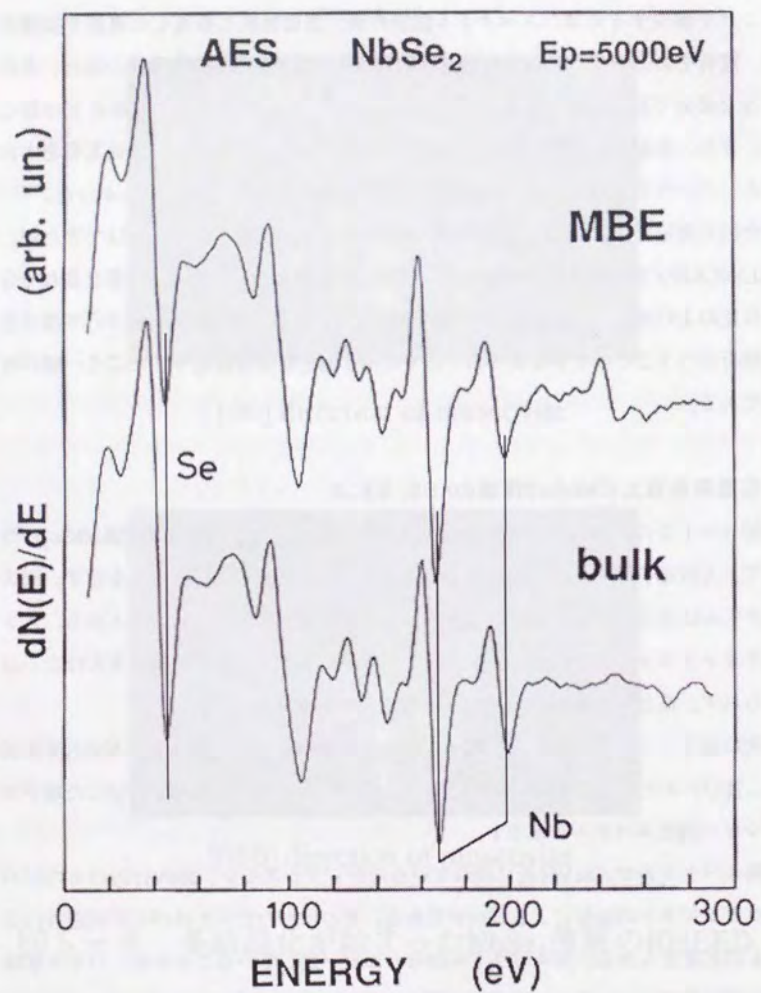


図5-10 白雲母基板上のNbSe₂薄膜のAES

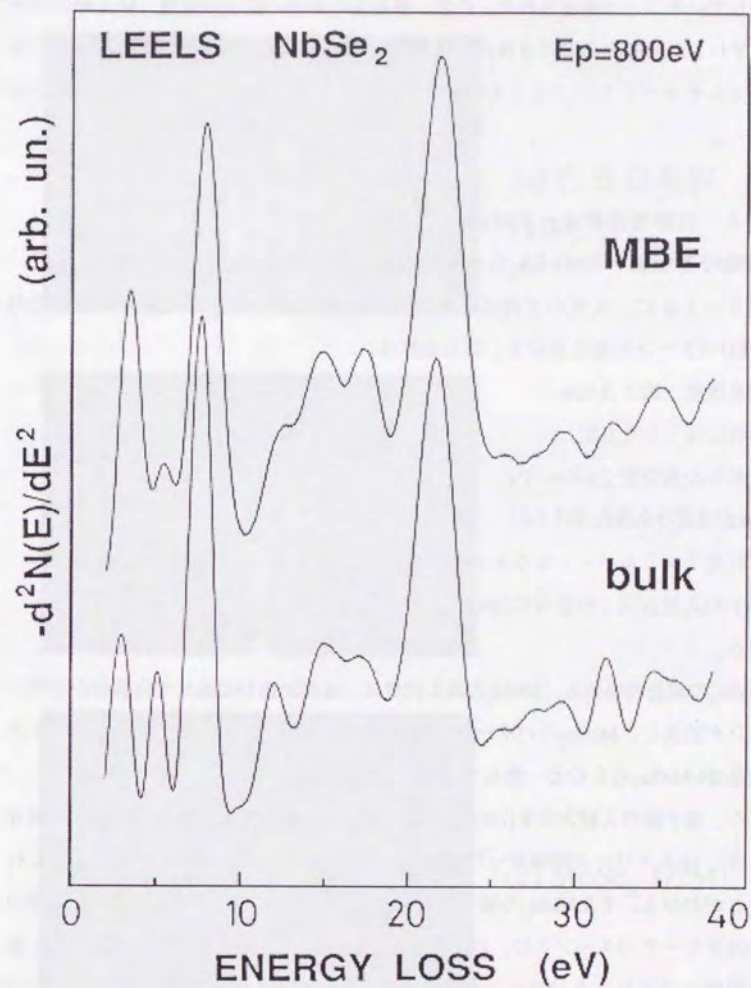


図5-11 白雲母基板上のNbSe₂のEELS

成長していることが確認された。ただ、単結晶の領域の広さの問題、結晶軸の面内でのずれ、といったことは直接的な構造解析による考察が今後必要である。また電子分光もチャージアップによる問題を除去し、正確なスペクトルを得る必要がある。

5-6 白雲母基板上への MoSe_2 の成長

・白雲母基板上への MoSe_2 の成長過程におけるRHEEDパターンの変化。

図5-12に、大気中で劈開した白雲母基板上に MoSe_2 を成長する過程でのRHEEDパターンの変化を示す。成長条件は、

- ・成長速度：約 $2 \text{ \AA}/\text{min}$
- ・基板温度： 500°C
- ・成長中の真空度： $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$

RHEED測定の場合は、

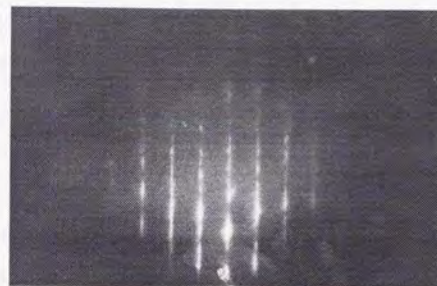
- ・入射電子エネルギー： 20 keV
- ・電子の入射方向：白雲母の $[100]$ 方向

である。

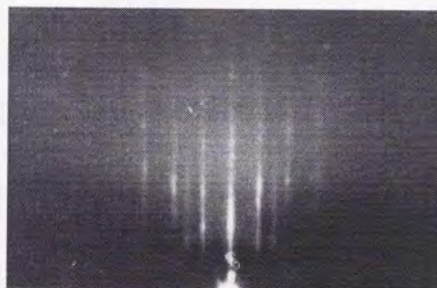
MoSe_2 の成長の場合も、 NbSe_2 の時と同様に、成長が進むに連れて白雲母からのパターンが消失し、 MoSe_2 のパターンが現れてくる。そのストリーク間隔は、バルク単結晶 2H-MoSe_2 のものと同じである。

また、電子線の入射方向を $[100]$ 方向から 30° 回転して撮影したパターン(図5-13)はストリーク間隔が $\sqrt{3}$ 倍になっており、6回対称の単結晶が成長していることがわかる。また NbSe_2 の場合と同様、白雲母基板の $[100]$ 方向からみた間隔の狭いストリークパターン上に、バルク単結晶 MoSe_2 の $[11\bar{2}0]$ 方向のパターンと一致する間隔のストリークパターンが現れ、 30° 回転した時も同様に間隔の広いパターンが現れる。

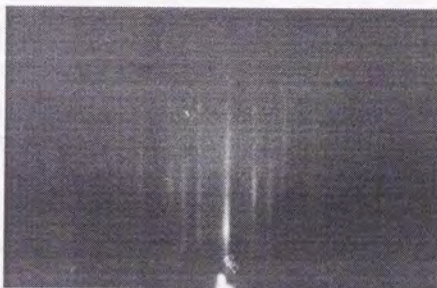
成長した MoSe_2 のRHEEDパターンは、 NbSe_2 の場合と同様にやはり面内で結晶軸



(a) 白雲母基板
[100]方向



(b) MoSe_2 1/5ML



(c) MoSe_2 1/2ML

図5-12 白雲母基板上に MoSe_2 を成長したときのRHEEDパターンの変化



(d) MoSe₂ 1ML



(e) バルク単結晶
2H-MoSe₂
[11 $\bar{2}$ 0]方向

図5-12 白雲母基板上にMoSe₂を成長したときのRHEEDパターンの変化(続)

方向のずれた単結晶が同時に成長していると思われるパターンを示している。

NbSe₂とMoSe₂では格子定数が約4.5%異なる(3.45Åと3.29Å)ため、ストリーク間隔もそれに応じて、MoSe₂のRHEEDパターンでは少し広くなると考えられるが、今回撮影したRHEEDパターンの写真でもMoSe₂のRHEEDパターンのストリーク間隔の方が、わずかに広がっていることが実測されている。

・白雲母基板上に成長したMoSe₂のオージェ電子スペクトル

まず白雲母基板上に約1単位層、6Å成長したMoSe₂、及び基板の白雲母とバルク単結晶MoSe₂のオージェ電子スペクトルを図5-14に示す。成長した試料のスペクトルには、Mo、Se及び基板の白雲母の構成元素のうちカリウム、酸素のピークが現れている。ただし酸素のピーク位置はバルクのものとはずれているが、これは試料のチャージアップの影響によると思われる。

カリウムのオージェ電子のピークは約250eVのところに現れるが、このエネルギーの電子の固体内での平均自由行程は8Å程度であるから、1単位層、約6ÅのMoSe₂を通り抜けて測定され得る。またカリウムのピークが見えている、ということは2単位層は成長していないことを示している。

一般には、超薄膜と基板にそれぞれ固有な元素のオージェ電子信号強度をそれぞれ I_1 、 I_2 とすると、膜厚 d は、

$$I_1 = I_1^\infty \{1 - \exp(-1.35d/\lambda_1)\}$$

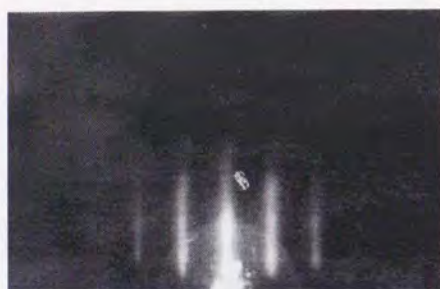
$$I_2 = I_2^\infty \exp(-1.35d/\lambda_2)$$

I_1^∞ 、 I_2^∞ : 感度定数(単独での信号強度)

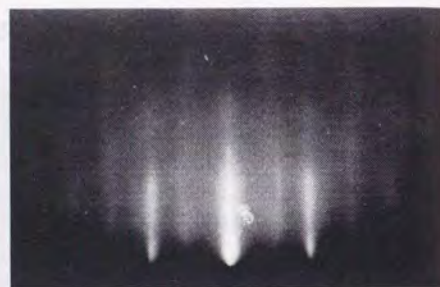
λ_1 、 λ_2 : オージェ電子の平均自由行程

1.35=1/cos(42.3°): CMA測定時の補正

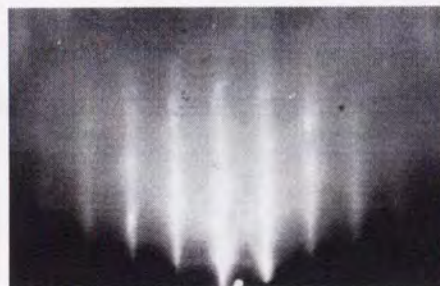
という式で得られるが、この式を用い図5-14から膜厚を推定すると、約7Åと



(a) 2ML MoSe₂
[100] direction of mica



(b) 2ML MoSe₂
30° rotation from (a)



(c) bulk MoSe₂
[11 $\bar{2}$ 0] direction



(d) bulk MoSe₂
[10 $\bar{1}$ 0] direction

図5-13 白雲母基板上MoSe₂とバルクMoSe₂の
RHEEDパターンの比較

なることから、成長したMoSe₂超薄膜の膜厚を決めることができる。

このスペクトルでのMoとSeのピーク強度の比は、バルク単結晶のものとはほぼ一致している。このことから、界面の第1層目から、ストイキオメトリックなMoSe₂超薄膜が成長していることが確認できる。

・白雲母基板上にMoSe₂を成長した試料のEELSによる深さ方向解析

上記の、約1単位層のMoSe₂を白雲母基板上に単結晶成長させた試料について、電子エネルギー損失スペクトルによる深さ方向解析を試みた。ただ、通常は深さ方向解析を行う場合、入射電子エネルギーを100eV~1600eV程度まで段階的に変えてスペクトルを測定するが、今回の試料の場合、前述のチャージアップの問題が避けられず、限られた入射電子エネルギーでしかスペクトルを測定できなかった。

図5-15に、入射電子エネルギー150eV及び1950eVで測定した、試料の電子エネルギー損失スペクトル、及び入射電子エネルギー100eVで測定したバルク単結晶MoSe₂のスペクトルと1600eVで測定した白雲母基板のスペクトル（すべて2階微分型式）を比較のため示す。

入射電子エネルギー150eV、測定深さ約2Åのスペクトル中には、バルク単結晶MoSe₂のスペクトルにみられるバルクプラズモンやπプラズモン励起のピーク、バンド間遷移のピークが同じエネルギー位置に現れており、第1層目からバルクと電子帯構造の一致する単結晶が成長していることがわかる。またこの測定深さでは白雲母基板に固有なピークは現れておらず、島状ではなく均一な超薄膜が成長していることがわかる。

一方入射電子エネルギー1950eV、測定深さ約13Åのスペクトルでは、MoSe₂固有の信号に併せて、白雲母基板からのピークが27eV付近にはっきり現れている。このことから、2層はMoSe₂が成長していないことも確認される。

入射電子エネルギーがこの2つの間で段階的に測定できれば、スペクトルの遷移が確認できると思われるが、これは今後の課題である。

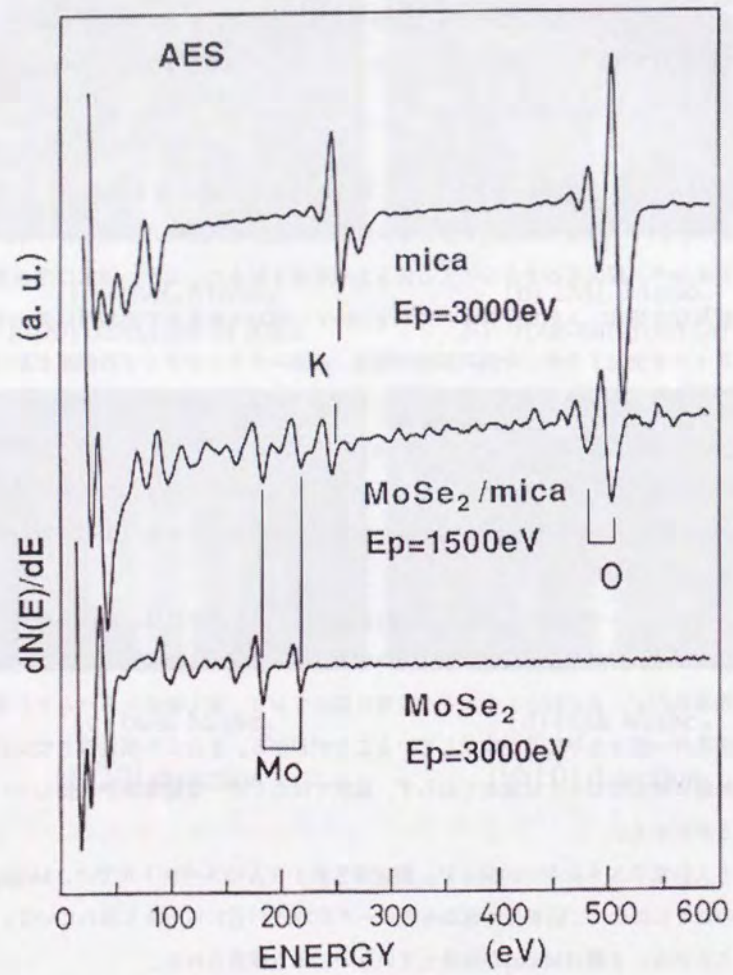


図 5 - 1 4 白雲母基板上的MoSe₂のAES

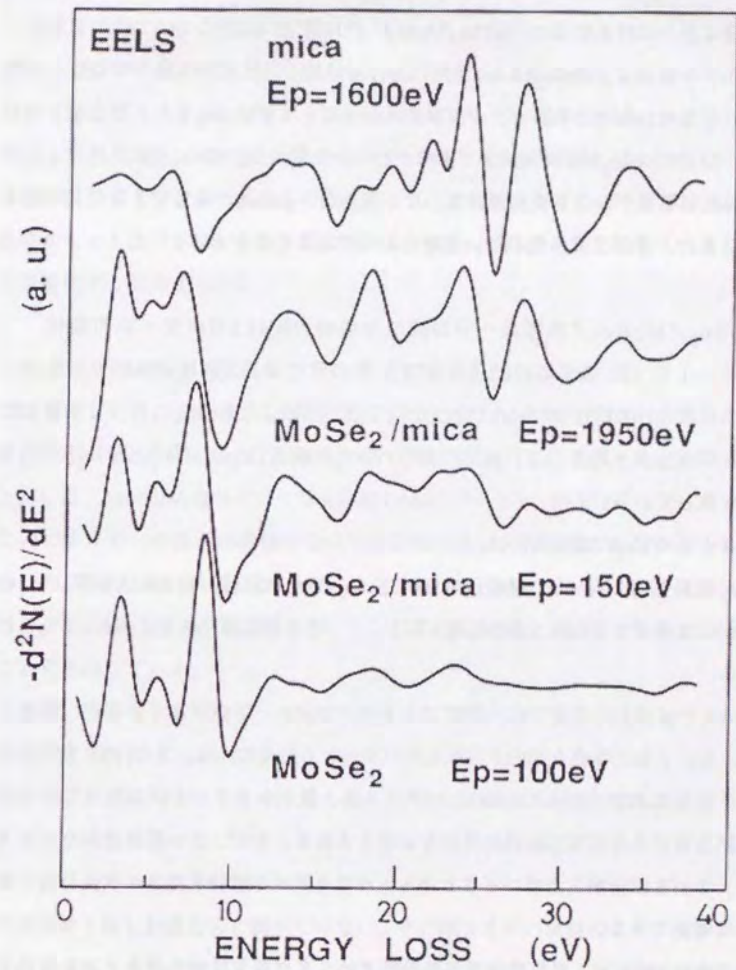


図 5 - 1 5 白雲母基板上的MoSe₂のEELS