

5-7 白雲母基板上へのNbSe₂/MoSe₂ヘテロ構造の作製

最後に、白雲母基板上へのNbSe₂/MoSe₂ヘテロ構造の成長について結果を示す。このヘテロ構造は、NbSe₂/MoSe₂界面における励起子超伝導の実現の可能性を実際に調べるためのものであるが、今回は白雲母上に、まずMoSe₂をある程度厚く成長し、その上にNbSe₂が単結晶成長できるかどうかを調べた。NbSe₂は結晶性によって超伝導転移温度がかなり変わるので、なるべく良い単結晶が成長できることが望ましい。また、界面は混晶化のない急峻なものである必要がある。

・NbSe₂/MoSe₂/白雲母ヘテロ構造作製時のRHEEDパターンの変化

図5-16に、成長時のRHEEDパターンの変化を、入射電子線の方向を2方向、白雲母の[100]方向から(a)とそこから30°回転した方向(b)にとって撮影した結果を示す。各々の方向は、前述の通りバルク単結晶TX₂の[11 $\bar{2}$ 0]方向と[10 $\bar{1}$ 0]方向に一致している。

それぞれのTX₂の成長条件は、

MoSe₂:成長速度2 Å/min、基板温度500℃ で4単位層、約2.6 Å成長。

NbSe₂:成長速度1 Å/min、基板温度500℃ で1単位層、約6 Å成長。

である。

MoSe₂を成長した段階では、明瞭なストリークパターンが現れているが、前述したような、c軸に垂直な面内で回転したパターンも見えている。また[100]方向から30°回転した方向からのRHEEDパターンは、幾らかスポット状になってきており、結晶性がある程度乱れ始めていると考えられる。ただ、広い範囲にわたってストリークパターンが見えていることから、かなり領域の広い単結晶が成長していることは確認できる。

この上にNbSe₂を1単位層成長した段階では、まだストリークパターンを示しているが、MoSe₂の段階と比べるとぼやけてきている。また、ストリークの見えてい

る範囲も狭くなり、薄くリングも見え始めていることから、結晶性はいくらか多結晶化が進んでしまっていると考えられる。

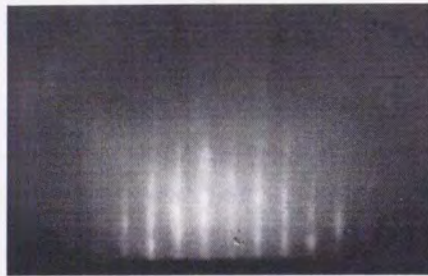
このようにストリークがすこしばけてきているため、MoSe₂とNbSe₂の格子定数の差によるストリーク間隔の変化は、写真の引き延ばしの際の誤差もあるので確実なことは言えない。しかし、写真を重ね合わせてみると、確かにNbSe₂を成長した後のストリーク間隔の方が僅かに広がっており、バルク単結晶の格子定数に一致する超薄膜が第1層目からMoSe₂上に成長している可能性が高い。下層のMoSe₂の結晶性がもっと良ければ、もっと結晶性のよいNbSe₂が成長できてストリークも鋭いまま変化すると考えられる。

・NbSe₂/MoSe₂/白雲母ヘテロ構造の電子分光による評価

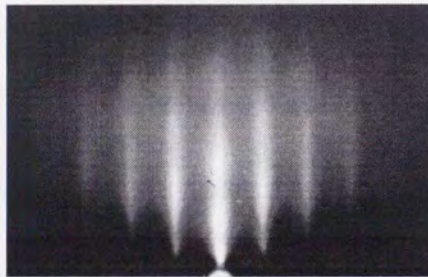
図5-17に、上記のようにして成長した試料のオージェ電子スペクトルと、比較のためバルク単結晶MoSe₂とNbSe₂のスペクトルを示す。成長した試料のスペクトルには、NbやSeの信号だけでなく下層のMoのピークも220eV付近に現れている。このエネルギーの電子の固体中での平均自由行程は8 Å程度であるから、1単位層、約6 Åの上層に成長したのNbSe₂を通り抜けて、Moのオージェ電子は測定され得る。またMoの信号が見られるということは、NbSe₂が2単位層は成長していないことを意味している。

次に、入射電子エネルギー100eVで測定した、電子エネルギー損失スペクトルの測定結果を図5-18に示す。

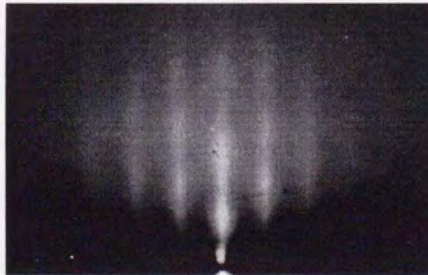
成長した試料について得られたスペクトルは、バルク単結晶NbSe₂のスペクトルとピーク位置がほとんど一致しており、バルク単結晶MoSe₂のスペクトルとは明らかに異なっている。入射電子エネルギーが100 eVの場合、測定深さは2 Å程度で表面第1層しかほとんど調べていない。その深さまでの試料のスペクトルがバルクのスペクトルと一致していることから、成長表面は完全に1単位層のNbSe₂で覆われていると考えられる。



白雲母基板
[100]方向

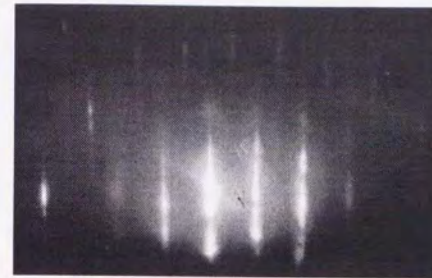


MoSe₂/白雲母

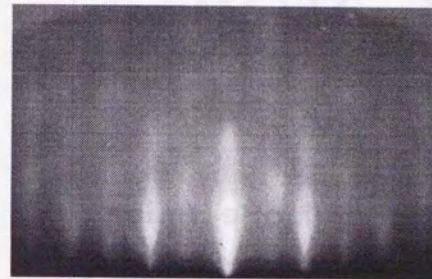


NbSe₂/MoSe₂/白雲母

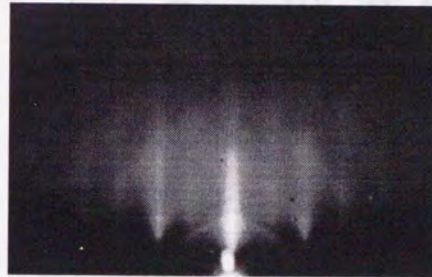
図5-16 NbSe₂/MoSe₂/白雲母ヘテロ構造作製時のRHEEDパターンの変化



白雲母基板
[100]から30°回転



MoSe₂/白雲母



NbSe₂/MoSe₂/白雲母

図5-16 NbSe₂/MoSe₂/白雲母ヘテロ構造作製時のRHEEDパターンの変化(続)

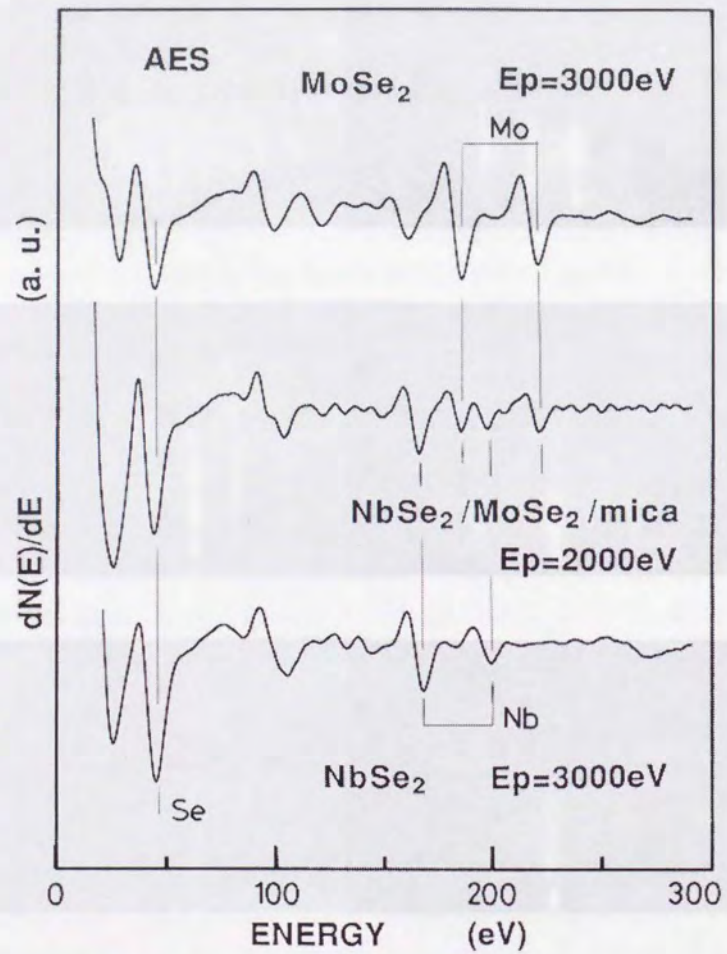


図 5 - 1 7 $\text{NbSe}_2/\text{MoSe}_2/\text{白雲母}$ ヘテロ構造のAES

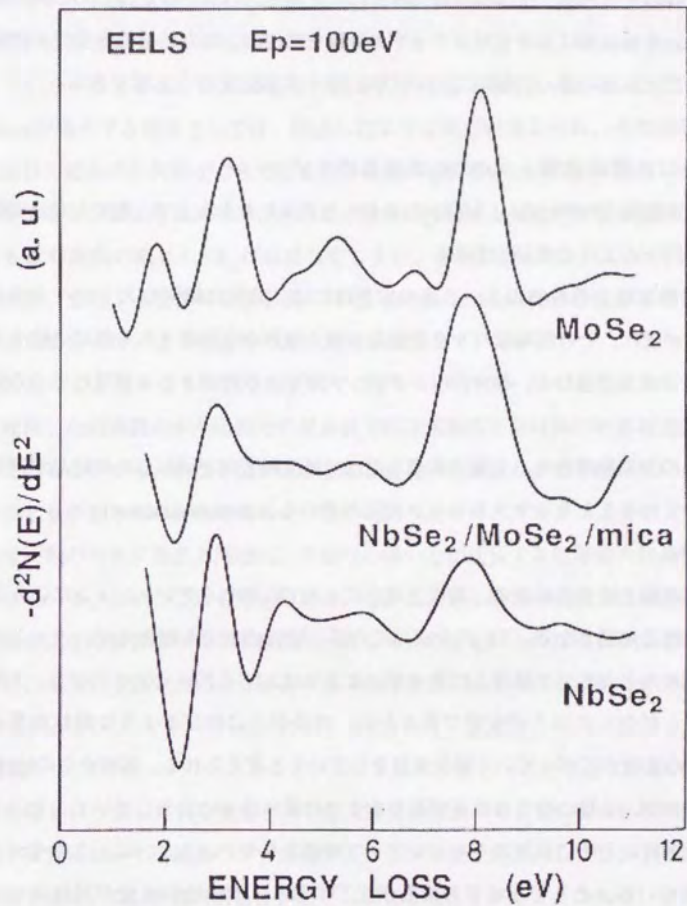


図 5 - 1 8 $\text{NbSe}_2/\text{MoSe}_2/\text{白雲母}$ ヘテロ構造のEELS

この試料に対し入射電子エネルギーを変えて、深さ方向解析を試みたが、残念ながら試料のチャージアップのため、解析に耐え得るスペクトルがほとんど得られなかった。今後はやはりチャージアップの問題を解決し、また結晶性を全ての段階でできるだけ良好に保った試料についてスペクトル測定を行う必要がある。

5-8 白雲母基板上への TX_2 の成長のモデル

白雲母基板上への NbSe_2 、 MoSe_2 の成長のモデルを考える上で、重要となる実験結果には以下のような事柄がある。

(1)白雲母基板上の最初の2~3層の成長時には、非常に鮮明なストリーク上のパターンが現れ、その間隔はバルク単結晶の格子定数から計算される値に一致する。

(2)さらに成長が進むと、徐々にリング状、スポット状のパターンが現れてくる場合がある。

(3)成長の初期段階から、c軸に垂直な面内で結晶軸方向が回転した単結晶が同時に成長していることを示すストリークが現れている。(texture structure)等がある。

界面の第1層目の成長は、基板上で生成した TX_2 がマイグレーションにより合体し、単結晶薄膜となる。 TX_2 の生成はこの第1層目の上でも起きるが、ファンデアワールス力を介して下層の上に乗っているよりは、マイグレーションして、下層のエッジと結合したほうが安定であるため、成長が上に伸びるような島状成長はせず、層の面積が広がっていく層状成長をしていくと考えられる。基板からのRHEEDパターンが、1層の厚さの成長が終わるまでの間に徐々に消失していくこと、1層の成長が終わる頃に基板のチャージアップが始まりやすいこと、は、このモデルを裏付けている。そして1層目の成長が完了すると、次の層の成長が同様に始まる。

ところが成長が進むにつれ多結晶化が進んでしまうことがあるのは、第1層目の成長時に、広い面積にわたっての単結晶成長が進まず、転移や欠陥が結晶中に残る

ために、その上の層の成長に影響がでるためである。これまでの層状遷移金属ダイカルコゲナイド間のヘテロ成長では、最も良い条件で成長した場合は、10~20層程度の成長まではかなり鮮明なストリークパターンが見られ、texture structureは生じていないことから、白雲母基板の異質さが問題であるといえる。[3] Texture structureが発生する理由としては、前述したような理由が考えられ、その結果界面第1層目で結晶中に欠陥ができてしまうのは避けられない。そのような欠陥が過剰に存在すると、第2層目からは、その第1層目に存在する欠陥の影響を受け、c軸方向も含む配向の乱れた TX_2 が成長してしまい、多結晶化していく、と考えられる。実際、そのような領域を最小限に抑え、texture structure化の程度を下げることでできた場合には、より結晶性の良い薄膜が成長している。

この系のようなかなり異質な物質間でのファンデアワールス・エビタキシーでも、成長した超薄膜の大半の部分の結晶軸方向は基板の6回対称の結晶軸方向に一致していることから、かなり強い力が基板と成長する薄膜の界面で働いている、ということも予想される。そうすると、格子定数の違いが、ダングリングボンドがなくても一般のヘテロ成長と同様に、界面での強い力が成長する超薄膜の結晶性を悪化させている、ということも考えられる。しかし、第1層目の成長した超薄膜の格子定数が、その物質のバルク単結晶と一致している、というのは明らかな事実であるから、そういう強い力による結晶の歪みは存在していないことは明らかである。

・結論

白雲母という全く異質な構造を持つ層状物質基板上へも、 TX_2 系の層状物質を界面第1層目において単結晶ヘテロ成長することが可能である。しかし、さらに成長を持続すると、 TX_2 薄膜の結晶性が悪化してしまうことがある。これは、劈開面上にランダムに残存するカリウム原子が、第1層目に成長する層状物質が広い範囲で単一の結晶となるのを妨げ、一部の領域の結晶軸方向を回転させてしまうことが原因であると考えられる。この表面のカリウム原子の残存状態を制御し、このような

texture structureの発生を抑制することができれば、より結晶性の高いTX₂薄膜を成長できると思われる。

RHEEDパターンという逆格子空間の情報を見る手法では、これ以上の詳しい成長薄膜の構造を調べるのは困難である。基板の白雲母を薄く劈開し、透過型電子顕微鏡で観察すれば、チャージアップの影響を避けて、原子スケールでの構造解析が可能になると思われるが、これは今後の課題である。

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

本章では、III-V族化合物半導体GaAsを基板とし、その上へ層状遷移金属ダイカルコゲナイドの一つMoSe₂、及び層状III-VI族化合物半導体GaSeの成長を試みた結果について示す。

6-1 何故GaAsを基板とするか

・これまでの基板の問題点

ここまで述べてきたように、ファンデアワールス・エピタキシー法により層状物質を単結晶成長し、その応用を目指していく上では、堅固・平坦・大面積という条件を満たし、さらに層状物質がファンデアワールス力を介して成長できるように、その表面はファンデアワールス的で不活性である、ということが最低限要求される。層状物質そのものは後者の条件を満たすが、前者の条件には合致し難い。一方、前章で述べた白雲母は、前者の条件には合致し、またある程度透明な絶縁体であるため、光学測定への応用も期待できる。しかし、その劈開面上にカリウム原子がランダムに存在する、という特性から、成長する層状物質は完全なsingle-domainとならず、部分的に面内での配向が乱れたtexture構造を取りやすい。界面第1層目でこのような構造を取ると、その後成長を続けても結晶性は回復せず、逆に乱れていく要因となってしまう。

以上のような問題から、層状物質の成長により適した基板が求められていたが、そこで着目したのが、全く別の観点から研究が進められていた、「GaAs表面の硫化処理」である。

・ GaAs表面の硫化処理

GaAsの単結晶は図6-1に示すような閃亜鉛型構造を取り、格子定数は0.5654nmである。図に示すようなバンド構造を持ち、バンドギャップ1.42eVの直接遷移型半導体である。

GaAsは現在デバイスとして最も多く用いられているSiと比べ、電子移動度が高く、高速デバイスの作製が可能である。また直接半導体、という性質から光デバイスとしてSiでは実現できない応用が可能である。デバイスとして利用するには単結晶ウエハーを作製し、さらにn/p型の伝導形を制御する必要があるが、バルク単結晶作製技術の進展と、MBE法やその他の超薄膜成長技術による単結晶薄膜の成長と任意の不純物ドーピング技術の開発により、実際に多くのGaAsデバイスが実現されてきた。

このようにGaAsのSiを上回る特性を持つが、現実にGaAsデバイスを実用化する上で大問題となる弱点が存在する。GaAsに限らずSi等一般にデバイスで用いられている半導体では、その清浄表面上にダングリングボンドが存在する。このダングリングボンドは非常に活性であり、そこに不純物が吸着すると禁制帯中に準位を形成する。この禁制帯中に発生する準位は電子-ホール結合中心となるため、表面再結合速度を増加させ、デバイスとして動作させる際の障害になる。

Siの場合は、表面の熱酸化で安定なSiO₂酸化膜を形成することができ、その場合のSi/SiO₂界面は禁制帯中には再結合中心をもたらさず、デバイス作製時に問題にはならない。Siはこの表面酸化技術の進展により、現在のデバイス用半導体としての幅広い応用が可能となった。

一方GaAsの場合、酸化では表面準位を除去できない。その他にも簡易な表面処理法はなく、実際のデバイスでは薄膜成長の際にGaAs上によりバンドギャップの広いAlGaAsをヘテロ成長し、それにより再結合中心の発生を抑える他には安定な界面をつくる方法はなかった。これがデバイス応用上の最大の問題である。またSiの場合酸化膜を絶縁層とすることでMOSデバイスを形成できるが、GaAsではそれが不可能

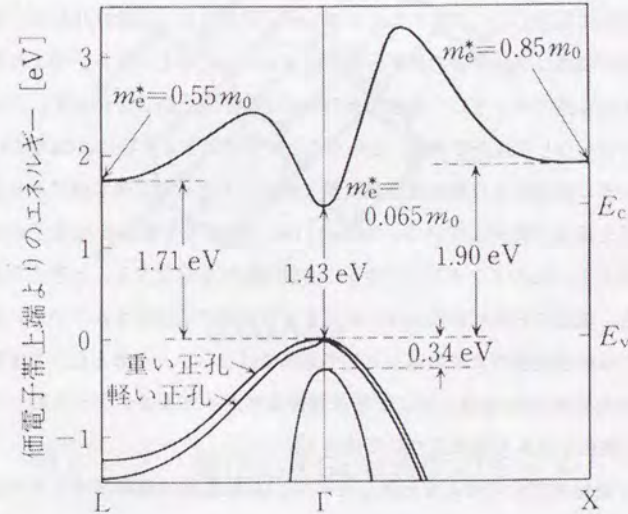
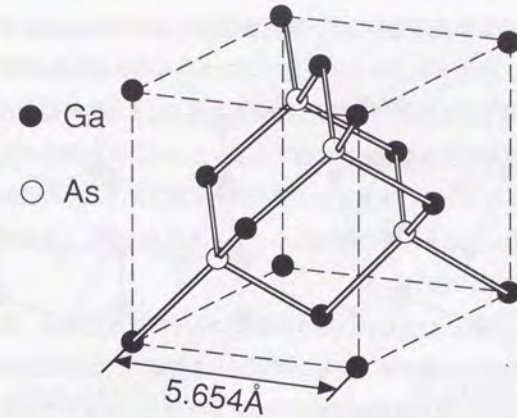


図6-1 GaAsの結晶構造と電子帯構造

であり、消費電力の少ないMOSデバイスはGaAsで実現されていない。

近年、このGaAsの表面処理法として、硫化物溶液を用いてGaAs表面を硫化する方法が考案された。硫化ナトリウム、硫化アンモニウム等の硫化物溶液を用いてGaAs表面を処理すると、ダングリングボンドが硫黄原子によって終端されて安定化し、それにより表面再結合速度が劇的に低下する、ということが多くのグループの研究によって確認されている。半導体レーザーの効率を上げるための表面処理法としての実用化も始まっており、その他のGaAsデバイスにおいても、表面再結合抑制する手法として注目されている。[1]

この硫化処理は、(001)、(111)A、(111)Bの各面について研究が行われ、図6-2に示すような形で硫黄原子が表面ダングリングボンドを終端し、安定化していると考えられている。[2] またこれらの処理表面はかなり不活性で、大気中でも光を当てない限り劣化しにくいことが確認されている。[3]

このような硫化処理の研究が進む一方で、本研究ではこの「硫化処理GaAs」表面の不活性さに注目した。ダングリングボンドが終端され、不活性化しているのであれば、その表面は層状物質の壁界面と同様なもの、と考えられる。つまりその上に層状物質を成長するとき、基板とその成長物質が強い結合を作らず、ファンデアワールス力を介して成長できる、ということが期待できる。特に、GaAsの(111)A、B面では、その表面原子は層状遷移金属ダイカルコゲナイドと同じ様に、6回対称な3角格子を組んで配列している。GaAs(111)A、B両面とも表面のAs原子の位置に硫黄原子が入り、Gaのダングリングボンドを終端して安定化する、と考えられていることから、表面の6回対称性は保たれたまま表面が不活性化されている。よって層状物質の単結晶成長のための基板として適当ではないか、と考えた。まず最初に、この「硫化処理GaAs基板」上に、層状遷移金属ダイカルコゲナイドの一つである MoSe_2 の成長を試みた結果について述べる。

この「硫化処理」の考えを応用したのが、GaAs表面の超高真空下でのSe終端処理、であるが、これについては後述する。

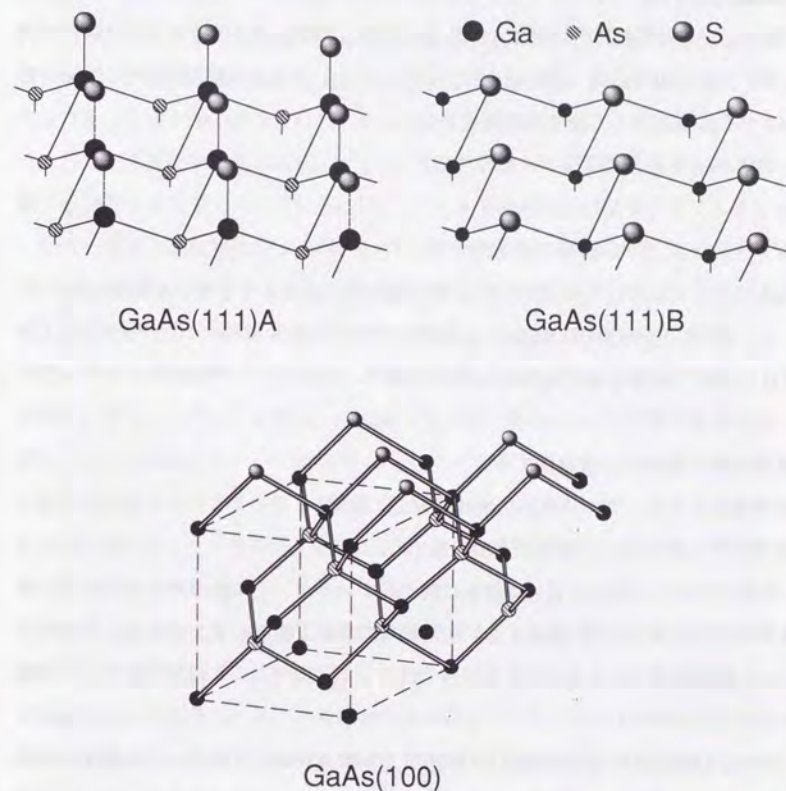


図6-2 硫化処理GaAs表面のモデル

6-2 硫化処理GaAs基板の作製と評価

・硫化処理手順

硫化処理基板作製に用いたGaAsは、株式会社三菱化成より供給された、Siドーブ（ドーブ量 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ）n型GaAsで、(111)A, (111)B just cut、鏡面研磨されたものである。これを以下の方法で硫化処理する。

- (1) ウエハーを適当な大きさに切断する。
- (2) アセトンで5分間超音波洗浄する。
- (3) メタノールで5分間超音波洗浄する。
- (4) (111)A面： $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=5:1:1$ 混合溶液で、液温 60°C で2分間エッチングし、さらに $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:8:500$ 混合溶液でマイルドエッチングする。
(111)B面： $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=2:2:5$ 混合溶液で、液温 50°C で20分間エッチングする。
- (5) 超純水で数回超音波洗浄する。
- (6) 多硫化アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液に浸し、放置。
- (7) 溶液から取り出し、窒素ガスで乾燥する。

市販のウエハーは見た目には鏡面に磨かれているが、その際の歪みが残っているのでエッチングを行い、除去する。全処理後の表面も鏡面のままであることが望ましい。処理基板には過剰な硫黄が白く付着しているが、これは真空中で少し加熱すると除去される。

用いる試薬はどれも特級品以上の純粋なものを用いる。さもないと処理後の表面が鏡面にならず曇ってしまい、さらに不純物が残存する荒れた表面になってしまう。処理に用いる $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液は分解しやすいので、処理は褐色びん中で行う。

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液による処理時間は、今回実験に用いた(111)A, B基板の場合、1時間～1日と処理時間を変化しても、処理結果に目立った変化は見られなかった。

・硫化処理GaAs基板のRHEEDによる評価

硫化処理したGaAs基板は、溶液から取り出して乾燥させた段階では表面に過剰な硫黄が残っているが、これは超高真空中で加熱するとすぐ蒸発し、完全な鏡面の試料が得られた。なお、硫化処理によるGaAs表面の安定化は、超高真空中で 400°C 程度に加熱し、表面の過剰な硫黄、及びAsの硫化物を除去し、表面に図6-2で示したような、安定なGa-S結合を形成したときに最も効果が上がることが報告されている。ただ、硫黄原子は最表面だけでなく、表面から2～3層程度までのAs原子の一部とも置換すると考えられている。[2]

図6-3に、硫化物処理したGaAs(111)A面を超高真空中（約 480°C に加熱したときのRHEEDパターンを示す。上が電子線を $[10\bar{1}]$ 方向から入射したとき、下が電子線入射方向を 30° 回転した $[11\bar{2}]$ 方向から入射したときのパターンである。

鋭いストリークパターンを示していることから、基板がかなり平坦であることがわかる。またストリーク間隔は(111)A面の原子間距離(4.0\AA)から計算される値に一致し、 30° 回転したときに間隔が $\sqrt{3}$ 倍になっている。このことから、GaAs表面の原子間距離をそのまま反映した表面ができていることがわかる。明るいストリークの間に暗いストリークが見えることもなく、再配列構造を示すようなパターンは全く見られていない。

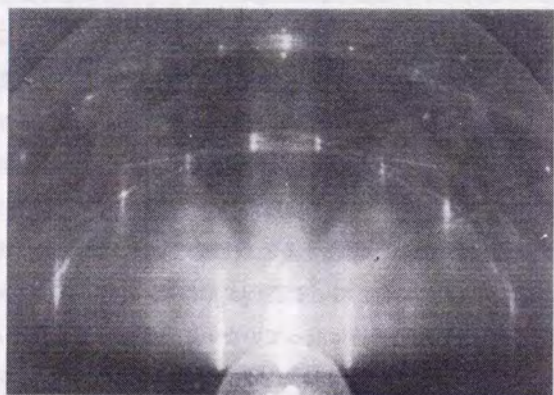
一般にGaAs(111)A清浄表面は 500°C 位に加熱するとAsが脱離し、 2×2 再配列構造を取るが、硫化処理面は硫黄が表面に結合している限りは（オージェ電子スペクトルで硫黄の存在は確認される）、再配列構造は取っていないことがわかる。

次にGaAs(111)B処理面を 480°C に加熱したときの2方向からのRHEEDパターンを図6-4に示す。このパターンも(111)A面同様、バルクの原子間距離から計算されるストリーク間隔に一致する、6回対称のストリークパターンを示している。(111)A面との違いは見られていない。

GaAs(111)B清浄表面は、加熱すると 3×3 又は $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 再配列構造を取るが、やはり硫黄が結合している限りは、再配列はしないことがわかる。

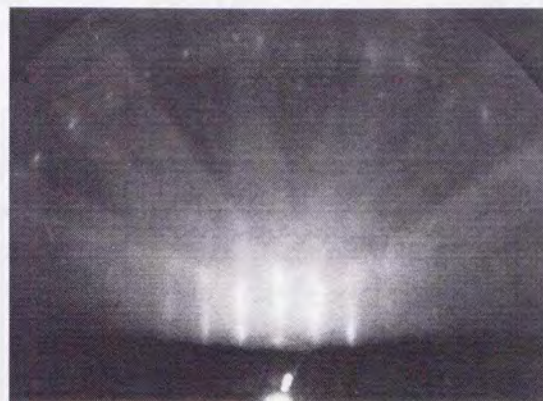


$[10\bar{1}]$

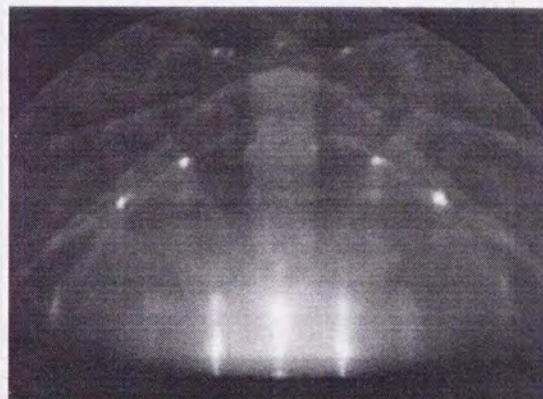


$[11\bar{2}]$

図 6 - 3 硫化処理GaAs(111)A面のRHEEDパターン



$[10\bar{1}]$



$[11\bar{2}]$

図 6 - 4 硫化処理GaAs(111)B面のRHEEDパターン

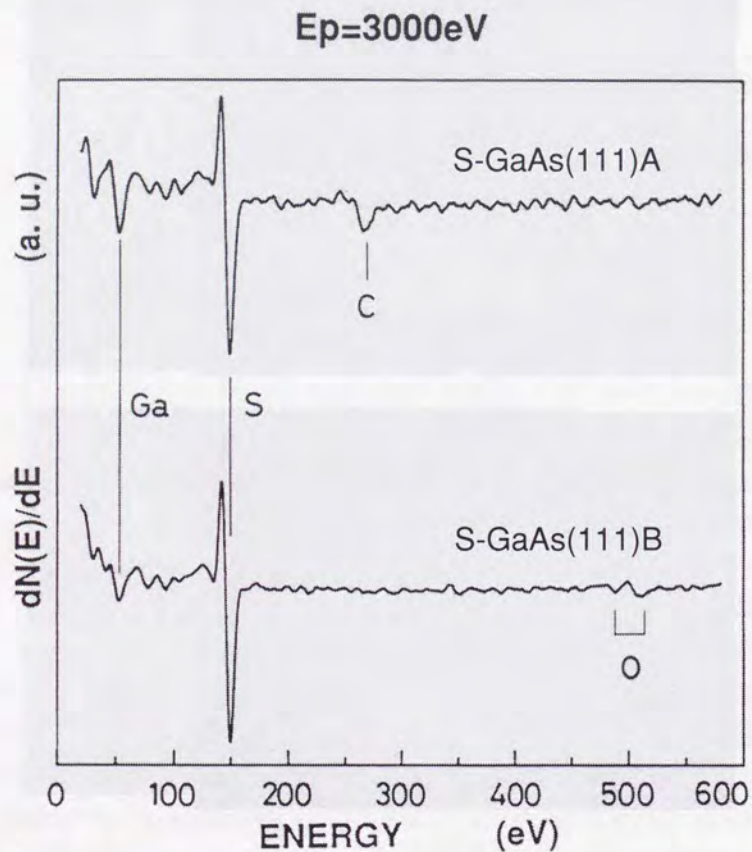


図 6 - 5 硫化処理GaAs(111)A, B面のAES

以上の様なRHEEDパターンは、硫化処理したGaAs(111)A,B各面では、図6-2に示すような形で硫黄原子がダングリングボンドを終端していることの証拠となる。図6-2のようにAs原子を置換する形で硫黄原子がGaダングリングボンドを終端していれば、再配列構造は取らないと考えられるからである。

・硫化処理GaAs表面の電子分光による評価

図6-5に、硫化処理した後超高真空中で480℃に加熱したGaAs(111)A面及び、やはり480℃に加熱したGaAs(111)B面のオージェ電子スペクトルをしめす。

270eV付近にピークが見られることから、硫化物処理した表面には、炭素が不純物として残っていることがわかるが、信号強度はそれほど強いわけではなく、この炭素は処理の過程で表面に残存したものと考えられる。また、酸素のピークは全く見られていないことから、GaAs表面の酸化膜は完全に除去されて硫黄が結合していることがわかる。

150eV付近にみられる硫黄のピークは、他のピークと比べるとかなり鋭いが、例えばバルク単結晶の MoS_2 のスペクトルでの硫黄のピークと比較すると強度は半分ほどである。このことから、硫黄は表面に1層だけ結合しているのではないかと考えられる。このことは、電子の平均自由行程が2 Å程度しかない50eV付近に、GaやAsのオージェ電子ピークが認められることから裏付けられる。

一方GaAs(111)B処理面のオージェ電子スペクトルでは、(111)処理面と違って、炭素のピークが全く現れず、代わりに酸素のピークが残っている。この差は面の違いによる硫黄原子の結合状態の差に起因すると考えられるが、詳しいことはまだわかっていない。

どちらの面での処理でも不純物の混入が認められるが、一連の処理をクリーンルームではない普通の環境下で行っていることを考えると、止むを得ないと考えられる。恐らくエッチングの過程で、溶液中に混入した不純物がGaAsと反応し、最後の硫化アンモニウム処理で除去されずに残ってしまうと考えられる。

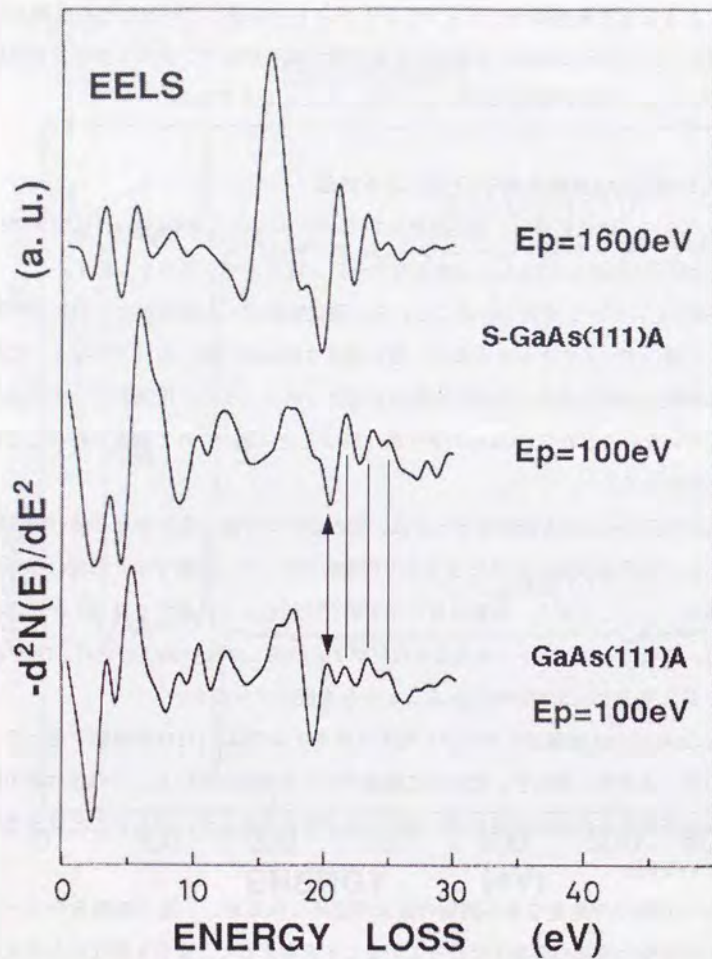


図 6 - 6 硫化処理GaAs(111)A面のEELS

次に、硫化処理したGaAs(111) A面について、入射電子エネルギーを100eVでと1600eVで測定した電子エネルギー損失スペクトルと、加熱して硫黄を除去した時のスペクトル（入射電子エネルギー100eV）を図6-6に示す。

GaAsのバルクプラズモンに起因するピークが16eV付近に現れる。また、21eVと24eV付近に、Ga内殻(3d)から伝導帯への励起によるピークが2本現れるが、これらのピークも入射電子エネルギーが100eV、測定深さ約2 Åでも見られることから、硫黄は1層程度しかついていないと考えられる。一方硫化処理したGaAs(111)B面のスペクトルは、硫化処理(111)A面のものとほとんど同じで、目立った差は見られない。

硫黄が結合し、ダングリングボンドを不活性化していることは、清浄表面のスペクトルと比較するとわかる。清浄表面のスペクトルでは、20eV付近にもう1つピークが現れるが、これはGa内殻(3d)から、Gaのダングリングボンドによる禁制帯中のへの空準位への遷移に起因するピークと考えられる。[4]このピークが、硫化物処理した表面のスペクトルでは消失することから、ダングリングボンドが終端され、不活性化していることがわかる。

AESでの硫黄原子のオージェ信号の有無や、EELSでのGaダングリングボンド準位の有無、といった測定から、終端している硫黄原子の脱離温度を推定することができる。CMAによる測定と同時に基板を高温に加熱できないため、正確な脱離温度はまだ求められていないが、(111)A,B面とも、成長室で基板を550℃以上に加熱した場合には、明らかに終端硫黄原子が脱離し、500℃では残存していることが観察されている。他グループの研究でも、この温度間で硫黄原子は脱離することが報告されている。硫黄原子が脱離してしまうと、GaAs基板表面は再び活性化してしまうと考えられるので、成長の際には脱離を抑制する必要がある。

6-3 硫化処理GaAs基板上へのMoSe₂の成長

・基板温度固定での成長

硫化処理GaAs基板上に成長する層状物質としては、最初層状遷移金属ダイカルコゲナイドのMoSe₂を用いた。白雲母基板上での成長や、これまでの層状物質基板上への成長の経験から、MoSe₂が単結晶成長出来る基板であれば、NbSe₂を成長することは容易であるといえる。MoはNbよりも分子線強度の制御がしやすく、成長速度を変えやすい。よってMoSe₂の成長をまず試みた。基板の方は、まず最初に硫化処理GaAs(111)A面を用いた。

MoSe₂を成長する条件としては、前述のようにダングリングボンドを終端している硫黄原子が500℃以上で脱離してしまう[5]ので、基板温度を480℃に設定し、成長速度は0.025nm/minとなるようにMoの分子線強度を設定した。この時の成長初期段階でのRHEEDパターンの変化を図6-7に示す。(a)がGaAs(111)A面の[10 $\bar{1}$]方向から、(b)が[11 $\bar{2}$]方向から電子線を入射したときのパターンである。

成長が進み、MoSe₂が約1/2単位層成長すると、GaAsのストリークが薄くなり、同時に間隔の少し広いストリークパターンが現れ、それぞれのストリークが分かれて見えるようになる。この新しく現れてくるストリークの間隔は、バルク単結晶のMoSe₂のRHEEDパターンのストリーク間隔に一致しており、また30°回転したパターンではストリーク間隔が $\sqrt{3}$ 倍になっていることから、界面第1層からMoSe₂の単結晶成長が実現していることがわかる。

成長が進み、約1単位層成長すると、GaAs硫化物処理基板のパターンは消え、成長したMoSe₂のパターンのみが見られるようになる。この硫化処理基板上でのMoSe₂の場合は、白雲母基板の場合とは違い、明るいストリークの間に別のストリークが現れることはなく、面内で結晶軸方向が回転した別の単結晶が同時に成長していることはないと考えられる。しかし、リング状のパターンが見え始めており、多結晶成長も一部進んでいるのが認められる。また全体的に薄くぼやけたようなパターンに見える。白雲母上基板への成長では、最初の1~2単位層の成長では

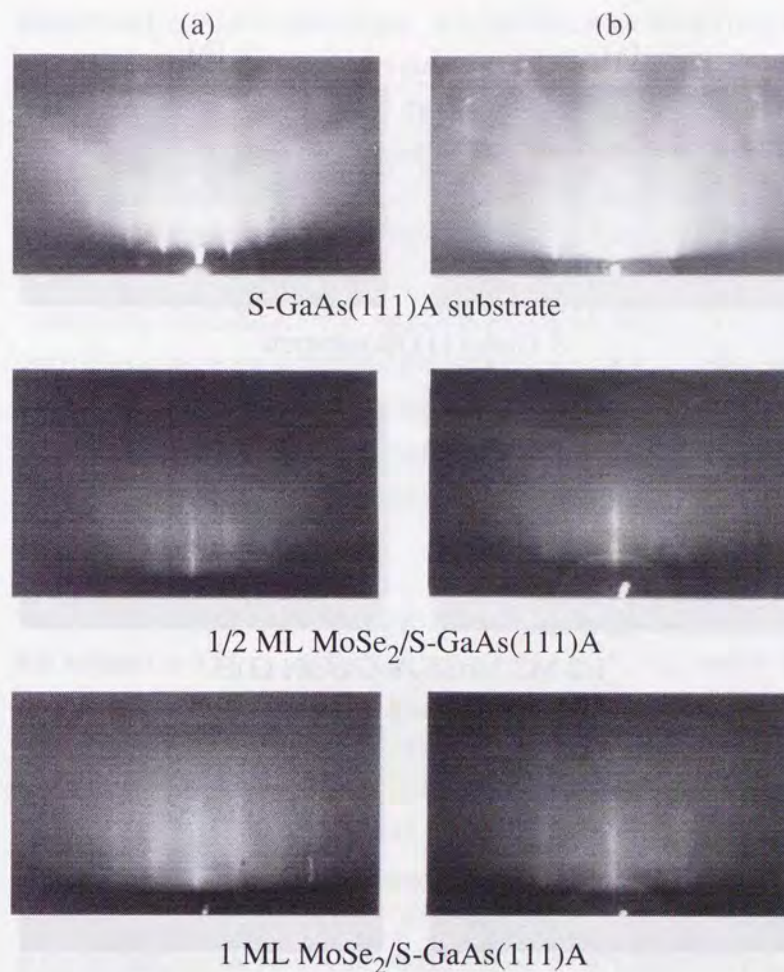


図6-7 硫化処理GaAs(111)A基板上に成長したMoSe₂のRHEED (基板温度480℃)

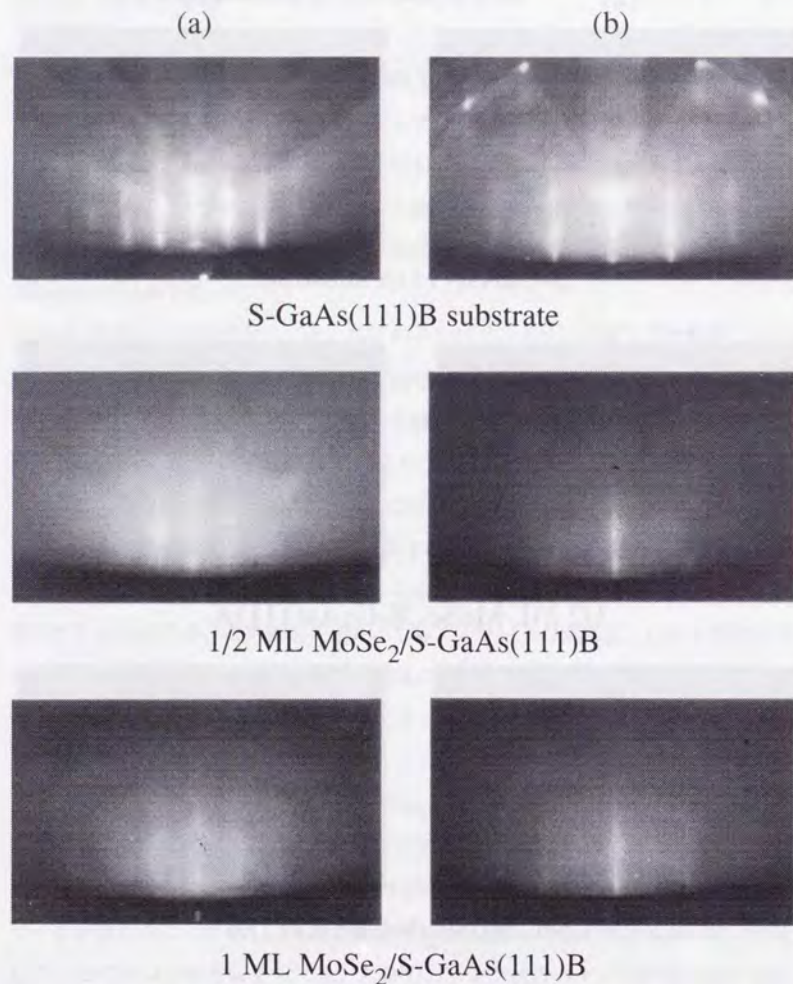


図 6-8 硫化処理GaAs(111)B基板上に成長した MoSe₂のRHEED (基板温度480°C)

多結晶化はほとんど起きていないことから、それに比べると硫化処理GaAs(111)A基板上への、上記の条件での成長では、多結晶化が始まるのが早い。

一方硫化処理GaAs(111)Bに、同じ条件でMoSe₂を成長したときのRHEEDパターンの変化を図6-8に示す。結果は硫化処理GaAs(111)A面上の場合とほぼ同じであり、1/2単位層MoSe₂が成長するとそれに応じて間隔の広い6回対称のストリークが見え始め、1単位層成長すると基板のパターンが消える。この場合でも、上記の条件下では結晶性の悪化が始まるのが早い。

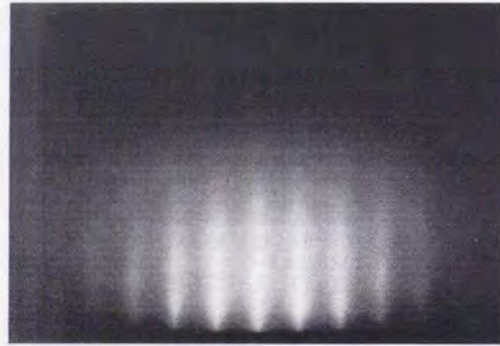
このように、硫化処理基板上では、MoSe₂が部分的には単結晶成長している、とは思われるものの、その結晶性は白雲母基板上のものに比べても悪い。しかし、もし基板と入射分子が反応してしまっているのであれば、部分的にせよ単結晶成長していることを示すようなRHEEDパターンは得られないと考えられる。そこで、成長条件を変えることで、より質の良い単結晶成長ができないか試みた。

・基板温度上昇による結晶性の向上

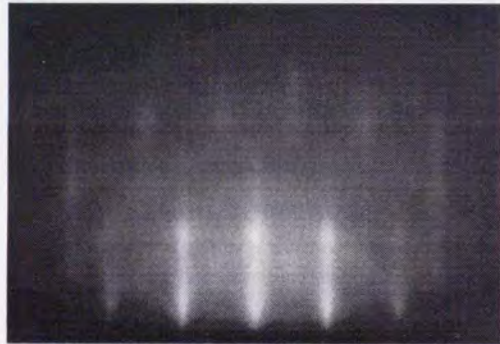
成長条件のうち、基板温度は、GaAs表面のダングリングボンドを終端している硫黄原子が脱離しないように、480°Cに設定して成長を開始した。しかし、MoSe₂の場合、白雲母基板上では最低500°C以上の基板温度でないと良質の単結晶薄膜が得られていない。また、基板温度が高いほど、結晶性が良くなる傾向が見られていた。そこでこの、硫黄原子の脱離の抑制、と、より高い基板温度、を両立するために、基板温度を成長の途中で上昇させる、という手法を試みた。

具体的には、基板温度450°C程度でMoSe₂の成長を開始する。約1単位層MoSe₂が成長すると、基板のGaAsからのストリークは消失するが、この時点で基板温度を上昇させる。温度上昇は速やかに(10°C/秒程度)行い、その間も成長は持続する。その後基板温度は750°Cに設定し、成長を継続する。

この手法により、MoSe₂を硫化処理GaAs(111)A基板上に6~7単位層成長した時のRHEEDパターンを図6-9に示す。基板温度の上昇を開始し、550°Cを過ぎる辺



$[11\bar{2}0] // [10\bar{1}]$



$[10\bar{1}0] // [11\bar{2}]$

6ML MoSe₂/S-GaAs(111)A

図6-9 基板温度上昇法により硫化処理GaAs(111)A
基板上に単結晶成長したMoSe₂のRHEED

りから、ハローがかったRHEEDパターンが鮮明になり始め、750℃に達して成長を継続していると、明瞭なストリークパターンを保持したまま成長を継続することができた。このパターンでのストリーク間隔から計算できる格子定数は、バルク単結晶のMoSe₂の格子定数に一致する。また基板を30°回転するとストリーク間隔が $\sqrt{3}$ 倍になることから、表面が6回対称性を持つ単結晶薄膜が成長していることがわかる。また、基板のGaAsと成長したMoSe₂の結晶軸方向の関係は、成長膜の $[11\bar{2}0]$ 、 $[10\bar{1}0]$ 軸が、それぞれ基板の $[10\bar{1}]$ 、 $[11\bar{2}]$ と平行になるように、c軸を基板に垂直に成長していることがわかる。さらに、白雲母基板上での成長で見られたような、面内で結晶軸方向が異なる領域が存在することを示すようなストリークは現われていない。

GaAs基板の最表面の原子間隔は0.400nmで、一方MoSe₂の格子定数は0.328nmであるから、この2つの間での格子不整合は17%にも及ぶ。このような大きな格子不整合に加え、結晶構造が全く異なるにもかかわらず、結晶性の良いMoSe₂を単結晶ヘテロ成長することに成功した。基板表面のダングリングボンドの終端による不活性化と、その状態を保ちつつ成長を開始し、1単位層MoSe₂が成長した後で基板温度を最適条件へ上昇することが単結晶成長の実現には重要である。この成長モデルについては後述する。

MoSe₂の成長は、硫化処理GaAs(111)B面上にも行い、(111)A面の場合と同様な温度上昇法により、良質の単結晶薄膜を成長することが出来た。また、NbSe₂についても成長を行い、やはり同様な手法で硫化処理GaAs(111)A、B面上に単結晶成長することに成功している。

・硫化処理GaAs(111)A基板上に単結晶成長したMoSe₂のEELSによる深さ方向解析

上記の手法により硫化処理GaAs(111)A基板上に単結晶成長したMoSe₂超薄膜について、電子エネルギー損失分光法による深さ方向解析を行った。図6-10に、入

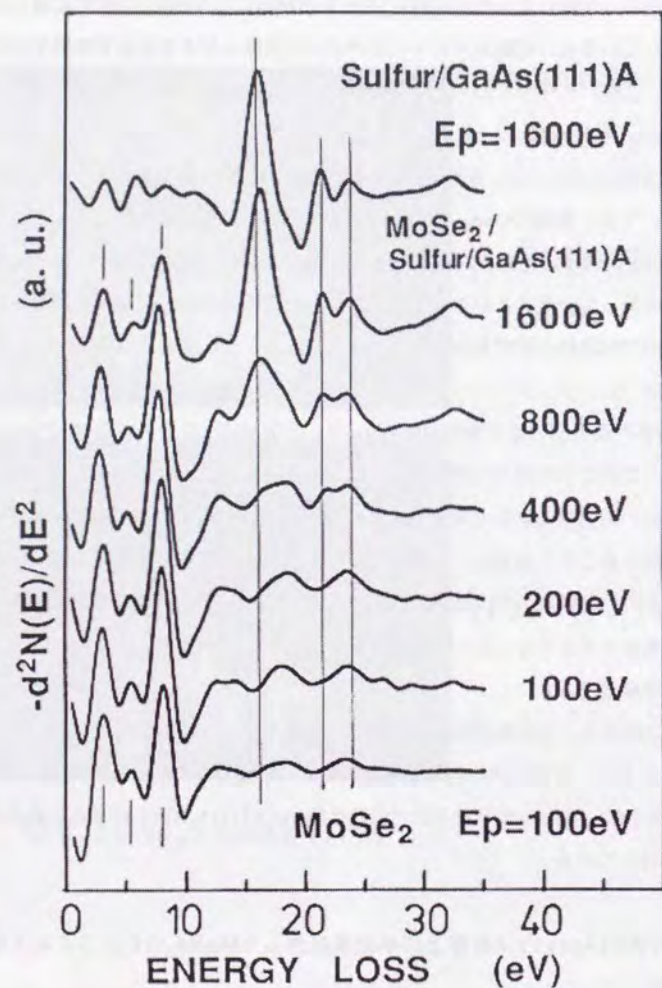


図6-10 硫化処理GaAs(111)A基板上に単結晶成長したMoSe₂のEELSによる深さ方向解析

射電子エネルギーを変えて測定した電子エネルギー損失スペクトル、及び成長前の基板と、バルク単結晶MoSe₂の電子エネルギー損失スペクトルを示す。

この図で、入射電子エネルギーが200eV、測定深さ約0.4nmまでのスペクトルは、ほぼバルク単結晶MoSe₂のスペクトルに構造が一致しており、基板に特有な信号は全く見られていない。入射電子エネルギーが400eV、測定深さ約0.6nmになると、基板からの信号が16eV (GaAsのバルクプラズモン励起)、21, 24eV (Ga内殻3d→伝導帯への遷移) 付近にわずかに認められるようになり、さらに入射電子エネルギーが800eV、測定深さ約0.8nmになると、明らかに基板からのピークが現れ、32eV付近のダブルプラズモン励起によるピークもはっきり見えてくる。さらに入射電子エネルギー1600eV、測定深さ約1nmになると、ほぼ基板のスペクトルと同じ強度のピークが見られるようになり、そこにMoSe₂特有のピークが、10eV付近までに3つ見られるようなスペクトルになる。

このように入射電子エネルギーの増加に従い、スペクトルがMoSe₂のものから基板のものに遷移していくこと、基板の信号が見え始めるのが、測定深さ約0.6nm以上になったときであることから、均一なMoSe₂超薄膜が基板上に1単位層(約0.65nm)成長していることがわかる。またその界面が急峻であることも確認できる。

入射電子エネルギーが200eVまでのスペクトルは、ほとんど成長したMoSe₂超薄膜からの信号であると考えられるが、それらのスペクトルはほぼバルク単結晶MoSe₂のスペクトルに一致しており、電子帯構造もバルクに一致した超薄膜が界面第1層目から成長していることが証明される。

・硫化処理GaAs基板上へのNbSe₂/MoSe₂ヘテロ構造の作製

硫化処理GaAs(111)A基板上にも、NbSe₂/MoSe₂ヘテロ構造の作製を試みた。まず上述の基板温度上昇法(450℃→750℃)を用いてNbSe₂を2単位層(1.3nm)成長し、その基板温度750℃でMoSe₂を5単位層(3.3nm)成長し、さらにNbSe₂を3



2ML NbSe₂/S-GaAs(111)A



5ML MoSe₂/NbSe₂/S-GaAs(111)A



3ML NbSe₂/MoSe₂/NbSe₂/S-GaAs(111)A

図6-11 硫化処理GaAs(111)A基板上の
NbSe₂/MoSe₂/NbSe₂へテロ構造のRHEED

単位層 (1.9nm) 成長した。その時のRHEEDパターンの変化を図6-11に示す。RHEEDパターンには、成長が進むに連れいくらかリング状やスポット状のパターンが現われてくるが、全体としてはストリーク状のパターンが保たれている。途中の段階で結晶性が悪化すると、それ以降の成長では更に結晶性が悪化する傾向が見られるので、各段階で成長条件の最適化を行い、さらにSe雰囲気下で長時間のアニーリングを行い結晶性の悪化を防げば、さらにヘテロ成長を繰り返すことが可能であると考えられる。

図6-11のRHEEDパターンのストリーク間隔を調べると、NbSe₂とMoSe₂の格子定数の変化に応じて、ストリーク間隔が変化するのがわかる。これは各段階でそれぞれの層状物質が、バルクと同じ格子定数で単結晶成長していることを示している。

このヘテロ成長の各段階でオージェ電子スペクトルを測定した結果を図6-12に示す。まず2単位層NbSe₂を成長した段階で、基板表面の硫黄原子からの信号はほとんど消失する。このことから、硫化処理基板上にNbSe₂が均一に単結晶成長していることが確かめられる。次にMoSe₂を成長すると、Nbのオージェ電子ピークが全く消失することから、MoSe₂がやはり均一に単結晶成長していることが確認できる。さらにNbSe₂を成長した場合も同様で、スペクトルはNbSe₂のものに再び戻る。このAES測定からも、ヘテロ構造の界面の急峻さがわかる。

6-4 Se終端処理GaAs(111)A, B基板上へのMoSe₂の成長

GaAs(111)A, B面上に存在するダングリングボンドを、硫化処理により硫黄原子で終端することにより、その上へ層状物質MoSe₂やNbSe₂を単結晶成長することに成功した。この方法をさらに発展させ、ダングリングボンドをSe原子で終端することにより不活性化し、その上へMoSe₂を単結晶成長することを試みた。

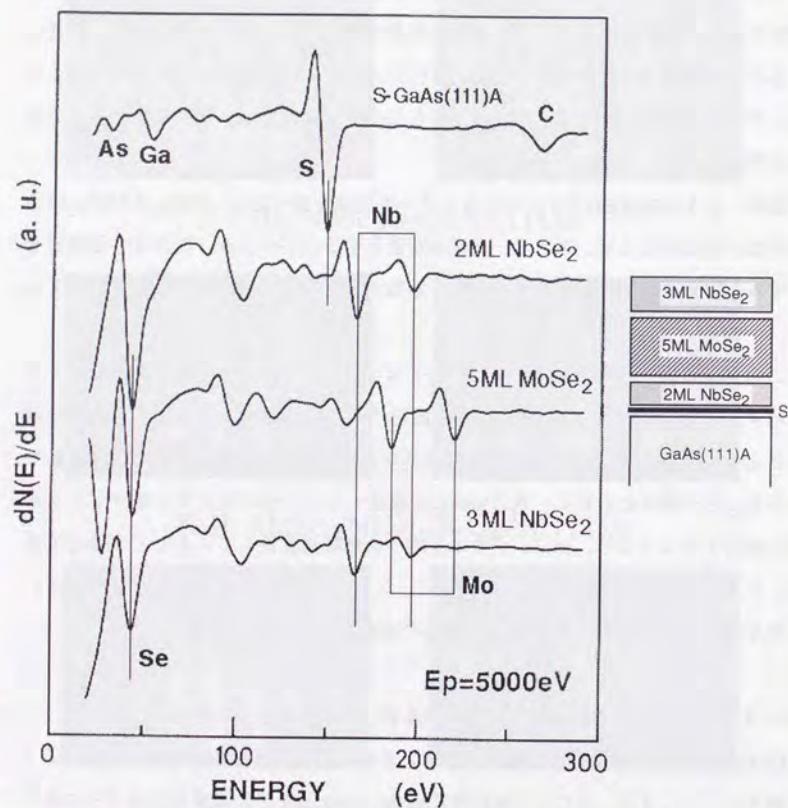


図6-12 硫化処理GaAs(111)A基板上の
NbSe₂/MoSe₂/NbSe₂ヘテロ構造のAES

・硫化処理法の問題点

上述の硫化処理法は、大気中の湿式処理であるため、どうしても不純物の混入が避けられず、実際に処理基板のオージェ電子スペクトルには、炭素、酸素等の不純物の存在が認められている。そこで、より清浄な処理表面を得るために、超高真空下で清浄化したGaAs表面をその場で安定化する手法が求められていた。最初に行われたのは超高真空中に硫化水素ガスを導入し、GaAs清浄表面に照射して硫化する方法である。この方法でもGaAs表面を安定化できることが報告されているが、硫化水素ガスは真空容器に付着するとなかなか排気されず、超高真空中では非常に扱いにくい。また固体硫黄は蒸気圧が非常に高く、これも真空装置内で扱うのは困難である。そこで、同じカルコゲン元素であるSeにより、GaAs表面を安定化することが研究されてきた。Seは硫黄と比べればはるかに蒸気圧が低いので、ロードロックKセルを用いるなどの工夫をすれば、超高真空中で扱うことが出来る。この研究の結果、Se処理でも表面準位密度が低下し、安定化が可能であることが判明している。[6]そこで、このSe終端処理表面上に、MoSe₂を成長することを試みた。もともと成長する物質がSeの化合物であるため、Se処理で表面安定化が出来ればそのまま成長を始められる点も有利である。

・GaAs(111)A, B基板のSe処理法とMoSe₂の成長

GaAs(111)A, B基板のSe終端処理とMoSe₂の成長は、

- (1) 前述の手順でGaAs基板をクリーニング・エッチングし、超高真空装置に導入する。
- (2) MBE成長室内で、Se分子線を表面に照射しながら、基板を600℃以上に加熱し、表面の酸化物を除去する。酸化物の除去は、RHEEDパターンでGaAs基板からの鮮明なストリークが見えた時点で除去されたとする。
- (3) Se分子線を照射したまま、基板温度を450℃まで下げ、表面をSeで終端する。
- (4) 一旦Se分子線のシャッターを閉じ、MoのE-GUNを起動する。

(5) Se, Moの分子線を基板表面に同時に照射し、 MoSe_2 の成長を開始する。

(6) MoSe_2 が約1単位層成長したら、基板温度を750℃まで上昇させる。

(7)そのまま成長を続ける。

という手順で行った。

(3)までの処理で表面がSe終端されることは他グループの研究[6]で確認されており、その構造は図6-2で示した硫化処理の場合と同様に、SeはGaと結合して表面を安定化していると考えられている。本研究でもSe処理の段階で基板を分析室に移送し、AES測定により表面にSeが存在することは確認できた。しかし、移送の過程で基板温度が下がってしまい、成長室内はSeがバックグラウンドとして存在しているため、移送の過程で表面にSeが結合することも考えられるため、測定されたSeが本当にGaAs基板表面を基板温度450℃で終端しているかどうかは判らない。分析室内で基板を加熱しつつSe分子線を照射し、AES測定を行えば確認できるが、高価なCMAをSeで汚染する危険性があるので、本研究では試みていない。

このSe終端GaAs(111)A基板上に MoSe_2 を成長したときのRHEEDパターンの変化を図6-13に、Se終端GaAs(111)B基板上に成長した結果を図6-14に示す。Se終端(111)A基板のRHEEDパターンは硫化処理基板と比べるとかなりスポット状で、表面にかなりの凹凸があると考えられる。 MoSe_2 を1/2単位層成長すると、GaAsのストリークの外側に、新しいストリークが見え始める。この間隔は単結晶 MoSe_2 の格子定数を反映していることから、界面第1層目で MoSe_2 が単結晶成長していることが確認できる。しかし、基板温度を上げ、さらに成長を続けて3単位層成長した段階では、すでにパターンはリング化し始めている。

一方、Se終端(111)B基板のパターンは切れ目のないストリーク状で、表面がかなり平坦であることを示している。この面上でも、1/2単位層 MoSe_2 を成長すると外側にストリークが現われ、単結晶成長が第1層目で実現していることが判る。さらに、(111)B面上では、基板温度を上げた後、さらに成長を続けても、はっきりとしたストリークパターンが保たれている。つまりSe終端(111)B面上では、結晶性のか

$[10\bar{1}]$



$[11\bar{2}]$



Se終端GaAs(111)A基板



1/2ML MoSe_2 /Se-GaAs(111)A



3ML MoSe_2 /Se-GaAs(111)A

図6-13 Se終端GaAs(111)A基板上に成長した MoSe_2 のRHEED

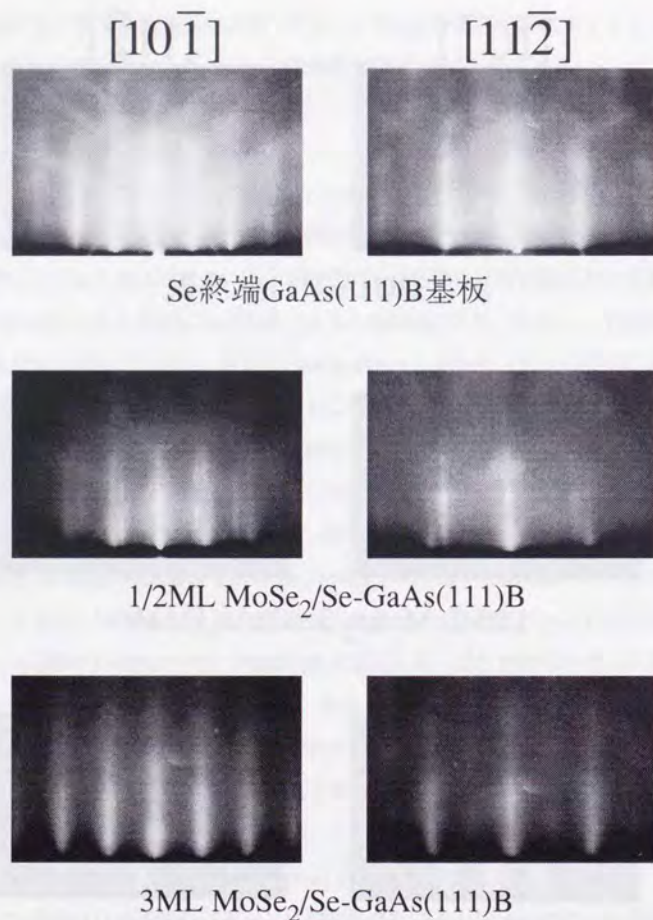


図 6 - 1 4 Se終端GaAs(111)B基板上に成長した
MoSe₂のRHEED

なり良いMoSe₂を厚く単結晶成長することが可能である。

このようなA, B面の間での差は、表面の平坦性が影響していると考えられる。GaAs(111)A面は平坦化が難しい面で、エッチング後に加熱して清浄化するだけでは、表面はかなり凸凹になってしまう。これがスポット状のRHEEDパターンとなって現われている。硫化処理の場合は、図6-3のように、かなり平坦であることを示すストリークパターンとなるが、この硫化処理基板を加熱して硫黄を脱離させ、清浄表面としてもやはり凹凸が出てしまう。一方、GaAs(111)B面は平坦化し易く、凹凸の少ないSe終端表面を作製出来る。凹凸の多い表面上では、成長するMoSe₂のマイグレーションが妨げられるため、欠陥を多く含む成長初期層となってしまう、成長を続けるとさらに結晶性が悪化して多結晶化してしまうと考えられる。

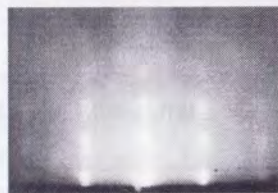
次に、Se終端の有効性を確認するために、最初から基板温度を750℃としてMoSe₂の成長を行った。この温度では、GaAs基板表面のダングリングボンドにSe原子は結合していないと考えられる。まず図6-15にGaAs(111)A面上での結果を示す。Seを照射しながらこの温度まで基板温度を上げると、表面の酸化物などは除去されて基板のRHEEDパターンが現われるが、A面の場合パターンはやはりスポット状で、表面の凹凸はかなり大きいと考えられる。この基板上に成長を開始すると、1/2単位層成長した段階では基板からのスポットと成長したMoSe₂からのストリークが両方はっきりと分かれて見える。このことから成長初期段階では単結晶成長が実現している領域が存在することは確かである。しかし、成長を持続すると、1単位層あたりからパターンはリング状になり始め、2単位層成長した図の段階では、明らかに多結晶化が進んでいる。これはSe終端処理を行い、基板温度上昇法で成長した場合よりも明らかに結晶性が劣っている。

次に図6-16に、GaAs(111)B面での結果を示す。B面はやはりA面と比べて平坦であり、パターンはストリーク状であるが、前述のSe終端処理をした基板と比べると、ストリーク内で強度差が見られることから、凹凸はSe終端面よりは多いと考えられる。この上にMoSe₂の成長を開始すると、1/2単位層成長した初期段階では基

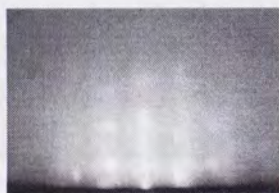
$[10\bar{1}]$



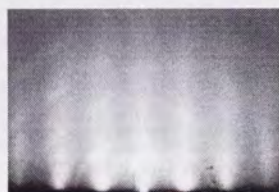
$[11\bar{2}]$



GaAs(111)B基板 (Se照射下)



1/2ML MoSe₂/Se-GaAs(111)B



2ML MoSe₂/Se-GaAs(111)B

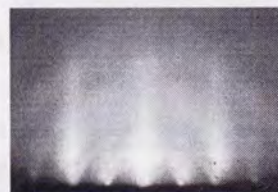


図6-15 GaAs(111)A基板上に直接成長した MoSe₂のRHEED (Ts=750°C)

$[10\bar{1}]$



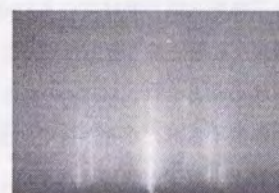
$[11\bar{2}]$



GaAs(111)B基板 (Se照射下)



1/2ML MoSe₂/Se-GaAs(111)B



2ML MoSe₂/Se-GaAs(111)B

図6-16 GaAs(111)B基板上に直接成長した MoSe₂のRHEED (Ts=750°C)

板のパターンと MoSe_2 のストリークパターンが混在して見られる。しかし、この時点で見られる基板からのパターンは、Se終端処理(111)B基板の場合はストリークであったが、この直接成長の場合はスポットになっており、やはり基板の凹凸は大きかったことがわかる。さらに MoSe_2 を成長し、2単位層成長した図の段階では、A面上の場合と比べると良好なストリークパターンとなる。それでも一部リング状のパターンが現われており、Se終端処理(111)B面上の場合と比べると結晶性は劣っている。

このように、一旦基板温度を下げてSe終端を施す、という手順を踏まずに、直接成長を開始した場合でも、ある程度の単結晶成長は実現する。これは、基板には過剰なSe分子線を入射し続けているため、表面のダングリングボンドにはもっぱらSe原子が吸着・脱離を繰り返していることになり、そこにMo分子線を照射して MoSe_2 の成長を始めたときに、 MoSe_2 の層と基板の間にSeが残ってダングリングボンドを自動的に終端する形になるからではないか、と考えられる。しかし、この場合にはダングリングボンドが終端されずに、 MoSe_2 が直接成長してしまう領域も存在するため、結晶性の悪化が1単位層程度成長した段階でも始まってしまうと考えられる。さらに、(111)A面では表面の平坦性が悪いために、結晶性の悪化が著しくなる。これらの結果から、GaAs表面のダングリングボンドを終端することが、成長する MoSe_2 の結晶性の良し悪しを確かに決めていることが確認できる。

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

以上のカルコゲン終端GaAs(111)A,B基板上への TX_2 の成長の結果をまとめると、成長に最適な基板温度で、清浄表面上へ直接成長を開始しても、 TX_2 はある程度は単結晶成長するが、結晶性は劣る。ダングリングボンドが硫黄またはSeで終端されている基板温度で成長を開始し、1層程度の TX_2 が表面を覆ったあとで基板温度を上げることにより、ほぼ完全な単結晶成長を実現することができる。この時の基板と TX_2 の界面は、図6-17に示すように、ダングリングボンドがSe,S原子で終端

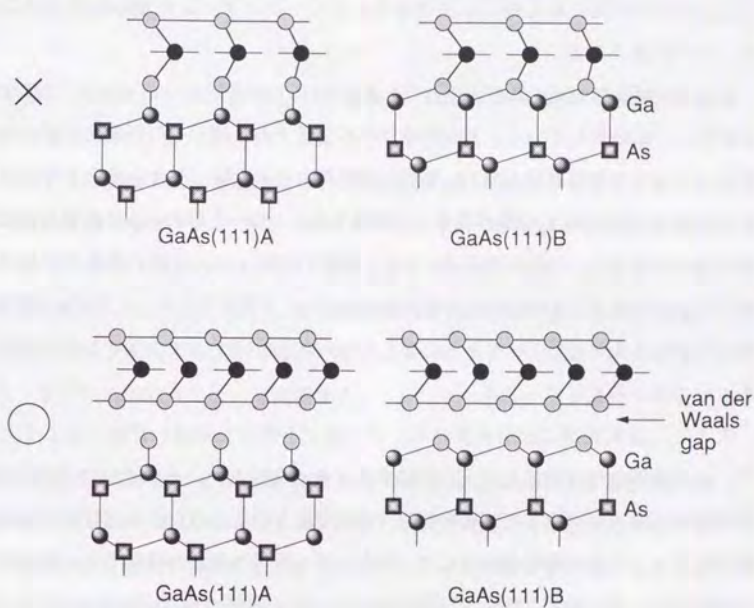


図6-17 カルコゲン終端GaAs(111)A,B基板上への TX_2 の成長のモデル

されて不活性化し、その上へファンデアワールス力を介して TX_2 が成長する、というモデルが妥当であると結論できる。もし基板と成長する TX_2 の間に何らかの強い結合が存在していれば、成長の初期段階で現われるストリークは TX_2 のバルクの格子定数を反映したものとはならないが、実際には成長のごく初期段階から、バルクの TX_2 の格子定数、結晶構造を反映するストリークパターンが現われていることが、その証拠である。

成長の初期段階では、基板表面上で生成した TX_2 はマイグレーションして他の TX_2 と結合し、結晶化していく。基板が平坦で不活性であれば、その領域内では、マイグレーションの結果連続した TX_2 単結晶が成長する。入射した分子線により生成する TX_2 は、不活性な TX_2 の層の表面上に積層するよりは、下層のedgeに結合したほうが安定であるから、 TX_2 は島状ではなく、層状に成長する。1層の成長が平坦な領域内で完結すれば、その上へ次の層が成長していくと考えられる。これはRHEEDパターンが常にストリーク状であったこと、ヘテロ界面がEELSでの測定の結果急峻であったことから裏付けられる。

ここで、基板表面に凹凸が多いと、「平坦で不活性な領域」が狭くなってしまう。その範囲内では単結晶成長が実現すると考えられるが、それぞれの単結晶 TX_2 領域は結晶軸方位は揃っているものの、連続ではない。そのため不連続な欠陥が多数存在するような初期層が成長してしまう。第1層目の成長の段階では、不連続な欠陥が存在していても、単結晶の領域が広く、方位が揃っていればRHEEDパターンはストリーク状となるので、不連続性を確認することはできない。ただし、基板の凸の部分が表面に残っていると、そこからの回折パターンが残ることになる。次の層が成長する段階では、不連続な各領域の切れ目には TX_2 の側面のダングリングボンドが存在するから、次に成長する層はそのボンドにより配向を乱される可能性がある。その結果、成長するに連れ膜の結晶性が乱れていく。GaAs(111)A基板上に成長する TX_2 薄膜の結晶性が悪いのは、このためである。

硫化処理法は、表面をエッチングしてある程度平坦化する作用もあるため、Se終

端処理よりも広範囲にわたって良好な単結晶成長を実現できるので、Se終端処理よりは良好な TX_2 単結晶薄膜を成長することができる。今後GaAsのホモエピタキシーにより平坦なGaAs(111)A,B面を作製できれば、そのまま超高真空下でSe終端することにより、より清浄な基板を作製し、各種 TX_2 の単結晶ヘテロ成長を行うことができると考えられる。

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

これまでの実験では、層状物質として TX_2 を用いて実験を行ってきたが、それ以外の層状物質でもファンデアワールス・エピタキシーが可能であるか確認するため、III-VI化合物半導体GaSeに着目した。GaSeに着目した理由は、現有の設備で成長可能である、という点の他に、硫化処理及びSe化処理の研究から明らかになった問題を、GaSeを利用することで解決可能ではないか、という期待が持たれたからである。まずその問題点について説明する。

・GaAs表面のカルコゲン処理安定化法の問題点とGaSeによる表面保護

前述したように、GaAsの表面を硫黄、またはSeで終端して不活性化することにより、表面を安定化して表面準位密度を低減することが可能となった。しかし、このカルコゲン化表面は、酸素雰囲気下で光を照射すると、容易に酸化されてしまい、安定化作用が失われてしまうことが判明してきた。[3]そのため、終端処理表面をさらに保護するような手法が求められている。例えば保護膜で表面を覆うような場合には、その膜が十分に安定であり、さらに膜形成時にカルコゲン終端処理表面を破壊しないことが求められる。さらに、GaAsを光デバイスとして応用するのであれば、保護膜のバンドギャップがGaAs(1.43eV)より広く、GaAsに対しては透明であることが望ましい。そこで着目したのがGaSeである。

GaSeは4章で説明したように、Se-Ga-Ga-Seの4原子層からなる層状物質で、各

層はファンデアワールス力で結合しており、劈開面上にはダングリングボンドは存在しない。バンドギャップはGaAsより広く(2.0eV)、またそのバルク単結晶は、常温では全く安定な化合物である。さらに、カルコゲン終端GaAs表面は、ガリウム-カルコゲンの安定な結合が形成されて不活性化していると考えられており、GaSeはまさにそのような結合による化合物である。

以上のような点から、GaSeはカルコゲン処理GaAs表面の保護膜として適当ではないか、と期待される。しかし保護膜として用いるには、それ自身が安定である必要があるので、成長するGaSeは単結晶膜であることが望ましい。そこでGaAs基板上に実際にGaSeが単結晶成長できるかどうか、実験を行った。

成長に用いたGaAs(111)A, B基板、及びGaSeは、ともにその最表面の原子は6回対称の三角格子を組んで配列する。しかしその格子定数は異なり、GaAs(111)A, B面では最表面の原子間距離は0.400nmであるが、GaSeは0.3755nmである。このため、GaSeのc軸が基板のGaAs(111)A, B面に垂直に成長するとすれば、格子不整合は約6%となる。

・ GaAs(111)A, B基板上へのGaSeの成長の実験結果

GaSeの成長は、MBE法により行った。Ga, Seとも別々のクヌッセンセルを用いて分子線とし、独立にその強度を変えて最適条件を求めた。用いたGaAs(111)A, B基板は、前述のSe終端処理法と同じ手順で清浄化、及びSe終端処理を行い、それからGaSeの成長を試みた。成長中はRHEEDによる表面状態の観察を行い、さらに成長後に構造を解析するため、X線回折の測定を行った。

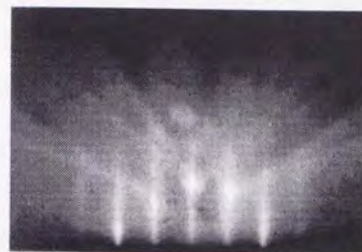
次に、(111)B面上に成長を試みた結果について示す。基板温度、及び分子線強度を変えて成長の実験を行った結果、

Ga分子線強度： 2.0×10^{-5} Pa

As分子線強度： 1.3×10^{-4} Pa

基板温度：400~450℃

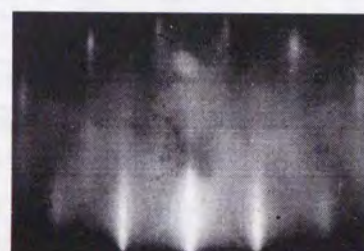
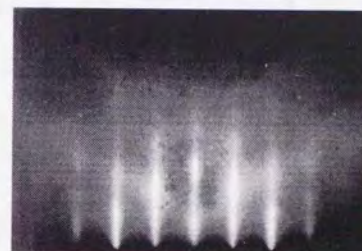
$[10\bar{1}]$



$[11\bar{2}]$



Se終端GaAs(111)B基板



300nm GaSe/GaAs(111)B

図6-18 GaAs(111)B基板上に成長したGaSeのRHEEDパターン

という条件で、GaSeを単結晶成長することに成功した。成長速度は、基板温度400℃ではおよそ5nm/分であった。

図6-18に、Se終端したGaAs(111)B基板、及び上記の条件で300nm成長したGaSe薄膜のRHEEDパターンを示す。基板温度を400℃に設定した後、GaとSeの照射を同時に始めることで成長を開始する。TX₂の成長で見られたような、基板からのストリークと成長しているGaSeのストリークが共存するようなパターンは観察されず、成長開始直後にはストリークが少し太くなる。しかし数分のうちに、シャープなストリークパターンが復活することから、単結晶成長が実現していることが判る。また、基板のRHEEDパターンのストリーク内には、スポット状の強度変化が幾分存在し、基板に凹凸がある程度存在することを示しているが、GaSeの成長を進めていくうちに、この強度差は減少し、表面が平坦化していくことを示している。また図の300nm成長した段階でのストリークパターンは、GaAs(111)B基板のパターンと比べ、格子定数の減少の分だけ、ストリーク間隔が広がっていることが実測でき、またGaSeの格子定数から計算されるストリーク間隔値に一致している。さらに、基板の[11 $\bar{2}$]方向から見た成長薄膜のRHEEDパターンのストリーク間隔は、基板を30°回転した[10 $\bar{1}$]方向からのストリーク間隔と比べて $\sqrt{3}$ 倍になっており、基板を60°回転すると元に戻ることから、成長したGaSe薄膜の表面が、バルク単結晶の劈開面と同じ6回対称性を持っていることが判る。またその結晶軸の方向が、基板表面の結晶軸方向と平行、つまりGaSeの[11 $\bar{2}$ 0]、[10 $\bar{1}$ 0]方向が、それぞれ基板のGaAsの、[10 $\bar{1}$]、[11 $\bar{2}$]方向に平行であることが確認できる。これらのRHEED測定結果から、GaSeがそのc軸を基板に垂直にして、基板の結晶軸に沿って単結晶へテロエピタキシャル成長することが確認された。

成長したGaSe薄膜の結晶性は、X線回折の測定によっても確認された。X線回折の測定は、通常粉末法での測定に用いられる回折測定器を利用し、回折測定器の回転軸が基板表面に平行になるようにGaSeを成長した試料を設置して測定した。この配置では面内の結晶性は確認できないが、GaSeが基板に垂直な方向に、どの様な積

indices (<i>hkl</i>)	2 θ (degrees) reference	2 θ (degrees) measured
(002)	11.13	11.1
(004)	22.33	22.3
(006)	33.76	33.7
(008)	45.54	45.6
(0010)	57.87	57.9
(0012)	70.99	71.0
(0014)	85.28	85.3

図6-19 GaAs(111)B基板上に成長したGaSe薄膜のX線回折ピーク値

層構造を持っているかを調べることが出来る。

図6-19に、回折ピーク角度 2θ の文献値と、300nmGaSeを成長した試料についての測定値を示す。文献値は、 ϵ タイプの積層構造を持つGaSeについてのものである。[7]実際に測定された回折ピークは、文献にある値の中で、(002n)($n=1,2,\dots$)のものとは非常によく一致している。これは、成長したGaSe薄膜が、 ϵ タイプのバルク単結晶と同じ、2Hタイプの層状構造を持ち、その積層の間隔も一致していることを示している。ただ、GaSeの場合は、やはり2H形の積層構造を持つ β タイプのポリタイプも存在するといわれているが、今回のような方法でのX線回折測定では、2Hタイプであることは確認できるが、 ϵ か β であるか、を決めることはできない。

以上のような構造解析の結果から、基板温度400℃で、GaSeがGaAs(111)B基板上に単結晶成長することが確認された。この基板温度が、成長するGaSe薄膜の結晶性、及び成長速度を決めることも実験から見い出された。基板温度300℃以下では、成長を開始するとRHEEDパターンはリング状からハロー状になってしまい、悪い結晶性の薄膜しか成長しない。一方基板温度が500℃を超えると成長速度はほとんどゼロになり、またGaSeを成長後に基板を530℃以上に加熱すると、GaSeの昇華が始まり、しばらくすると元のGaAs(111)B面のRHEEDパターンが復活する。単結晶成長のための基板温度としては、400℃~500℃が適当である。

GaSeの成長の実験は、GaAs(111)A基板上にも試みた。その結果、(111)B面上の場合とはほぼ同じ条件で、単結晶GaSeを成長することができた。(111)A基板の方が凹凸が大きいため、成長するGaSe薄膜の結晶性が悪化することも懸念されたが、50nmも成長するとRHEEDパターンはきれいなストリーク状になり、(111)B面での場合と比べて差は見られなかった。

・ GaAs(111)A, B基板上へのGaSeの成長のモデル

MoSe₂をGaAs(111)A, B基板上に直接成長した場合のモデルは、表面のダングリン

グボンドがSe終端され、その上へファンデアワールス・ギャップを介してMoSe₂が成長した、と考えられる。ただ、このSe終端は、単に表面のダングリングボンドにSeが結合するだけでなく、内部のAsサイトも一部がSeに置換する、と言われている。その場合、GaAs基板の表面近傍は、ある程度GaSeに近くなっている、とも言える。結晶構造がGaAsとGaSeでは異なるから、単にAsサイトがSeに置換するだけでは、表面がGaSeになるわけではないが、やはり表面に活性なダングリングボンドは現われないと考えられる。どちらにしても、その上へGaSeが成長する場合は、TX₂の成長の場合と同様に、初期段階から層状の構造を持ち、基板とはファンデアワールス・ギャップを介して結合していると考えられる。初期層が層状のGaSe単結晶となってしまうと、その後は単結晶GaSeがファンデアワールス力を介して成長していくと考えられる。

TX₂の成長の場合は、(111)A面上の成長では、表面の凹凸の影響を受けて結晶性が悪化した。GaSeの場合は(111)B面上の場合とそれ程差がない。これはSe化した表面の性質がGaSeに近くなること、理由ではないかと思えるが、詳しいことはまだ不明である。今後断面TEM等の測定により、界面の結晶構造を直接観察することが望まれる。また、またTX₂の場合と比べ、数百nmという厚い膜を成長しても結晶性が悪化することなく、良好な単結晶薄膜が得られる。これはGaがMo, Nb等と比べると低温で融解することから考えると、基板表面上でマイグレーションし易いと思われ、そのためにSeと十分に反応してGaSeとなりやすいためではないか考えられる。TX₂の場合は、未反応のMo, Nbが残り、結晶性を悪化させている可能性がある。

・ 6-7 (TX₂/GaSe)_n/GaAs(111)B超格子構造の作製

GaAs(111)B基板上に成長したGaSe薄膜の表面は、上述のRHEED観察の結果からもわかる通り、かなり平坦で、GaAs(111)B表面よりも優れていると考えられる。また層状物質の表面であるから、不活性なファンデアワールス表面である。そこで、

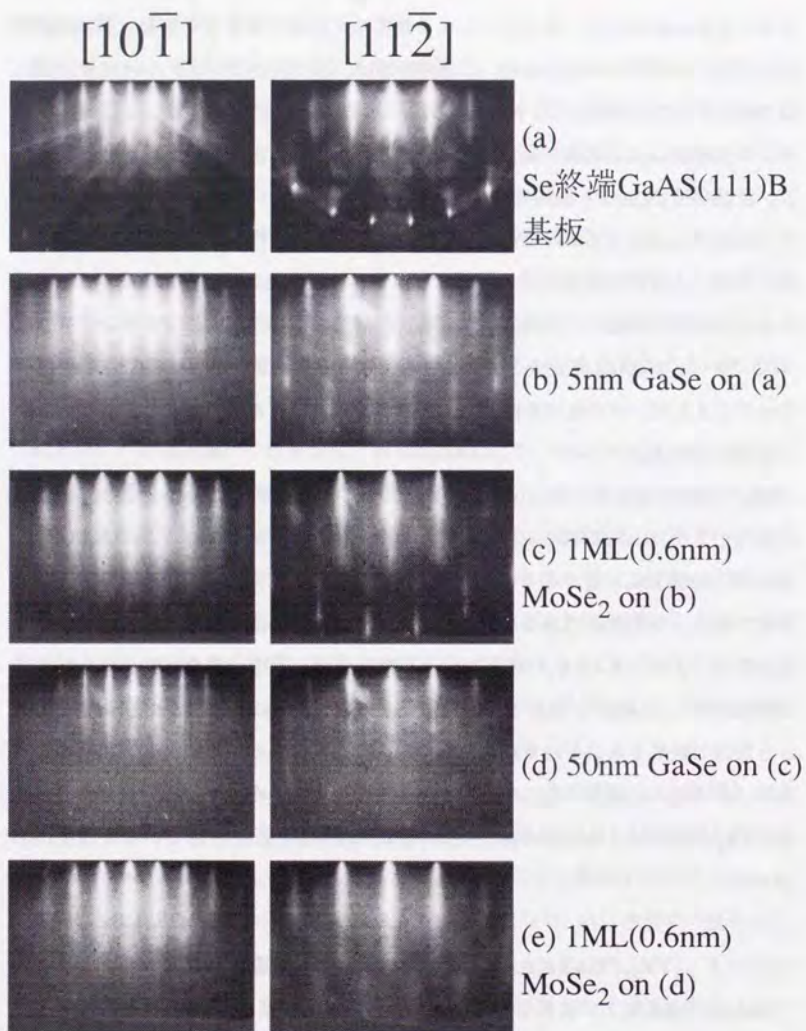


図6-20 GaAs(111)B基板上に作製した
(MoSe₂/GaSe)₂超格子のRHEED変化

このヘテロ成長したGaSe表面上に、さらにTX₂をヘテロ成長すること、またさらにそのTX₂上に、再びGaSeを成長することを試みた。この2つのヘテロ成長が可能であれば、GaAs基板上に多周期の(TX₂/GaSe)超格子を作製することが可能になる。そこでTX₂としてMoSe₂を用い、実験を行った。

まずMoSe₂をGaSe上に成長することを試みた。MoSe₂の成長に最適な温度は、これまでの研究から700℃位が適当であることが判っている。しかし、この温度ではGaSeが蒸発してしまう。そこで、成長開始時点では基板温度を500℃とし、1層相当のMoSe₂をGaSe上に堆積した後、基板温度を700℃に上げて、成長を継続する方法をとった。その結果、基板温度を上げた時点で堆積したMoSe₂は単結晶化し、そのまま単結晶成長が持続することが判った。

図6-20(c)は、GaSe上に1単位層単結晶成長したMoSe₂のRHEEDパターンである。鮮明なストリークパターンが見えていることから、単結晶成長が実現していることが判る。またストリーク間隔が格子定数の変化(GaSe:0.3755nm, MoSe₂:0.3288nm)に従って広がっていることが実測できる。結晶軸方向も、GaSeとMoSe₂で平行になるように成長していることが判る。

次にこの単結晶成長したMoSe₂上に、GaSeの成長を試みた。成長条件はGaAs基板上の場合と同じ分子線強度、及び基板温度400℃で行った。その結果、成長開始直後からストリークパターンが保たれ、単結晶成長が可能であることが判った。図6-20(d)は、GaSeを50nm成長した段階でのRHEEDパターンである。GaAs(111)B基板上に成長したものと比べて遜色のない単結晶成長が実現していることがストリーク状のパターンから確認できる。また、ストリーク間隔は格子定数の変化に伴い、再び狭くなっていることが実測できる。

図6-20(e)は、更に再びMoSe₂を成長したときのRHEEDパターンである。やはりストリーク状であり、ストリーク間隔が再び広がっていることが判る。結晶性はこの段階でも良好であることが確認できる。

この段階から、さらにGaSe、MoSe₂の成長を10周期繰り返しても、結晶性は

RHEEDパターンを見る限り、ほとんど劣化しないことが確認できた。また途中でMoSe₂の代わりにNbSe₂を用いても、同様にヘテロ単結晶成長に成功した。

このように単結晶成長したMoSe₂、及びGaSeの組成については、AES測定により確認したが、さらにEELSによる深さ方向解析を行い、それぞれの界面が急峻であるかどうか調べた。図6-21は、GaSe上に1単位層MoSe₂を成長した段階、図6-22はGaSeをMoSe₂上に1単位層成長した段階、でのEELSによる深さ方向解析の結果である。

まずGaSe上にMoSe₂を1層成長した試料のスペクトルは、入射電子エネルギー100~200eV、分析深さ0.2~0.4nmの段階では、スペクトルはバルク単結晶MoSe₂のものにほぼ一致している。入射電子エネルギーが400eV、分析深さ約0.6nmになると、16eV付近に1つ、20~23eV付近に2本の新しいピークが現われ初め、更に入射電子エネルギーを上げると、それらのピークが鮮明になってくる。これらのピークは、厚く成長したGaSeのスペクトルにはっきり現われており、16eVのピークはバルクプラズモン、20~23eVの2本のピークはGaの内殻3d準位から伝道帯への励起によるピークである。膜厚とほぼ同じ分析深さになると新しいピークが現われることから、界面が混じりあっておらず急峻で、成長したMoSe₂が基板のGaSe表面を完全に覆っていることが確認できる。

次のMoSe₂上にGaSeを1層成長した試料のスペクトルでも、入射電子エネルギーが200eVまででは基板からのピークは現われず、厚いGaSeのスペクトルに一致しているが、入射電子エネルギー400eV、分析深さが0.6nmを超えると、基板のMoSe₂からのピークが8eV付近に現われ始める。こちらの界面も同様に急峻で、成長したGaSeが表面を完全に覆っていることが確認できる。

このように、GaSeとMoSe₂の間で急峻な界面を持つ単結晶ヘテロ超格子を作製することが可能になったが、この単結晶GaSe薄膜上に成長したMoSe₂のRHEEDパターンは、これまで用いてきた白雲母、硫化処理GaAs、Se終端GaAs各基板上のMoSe₂の

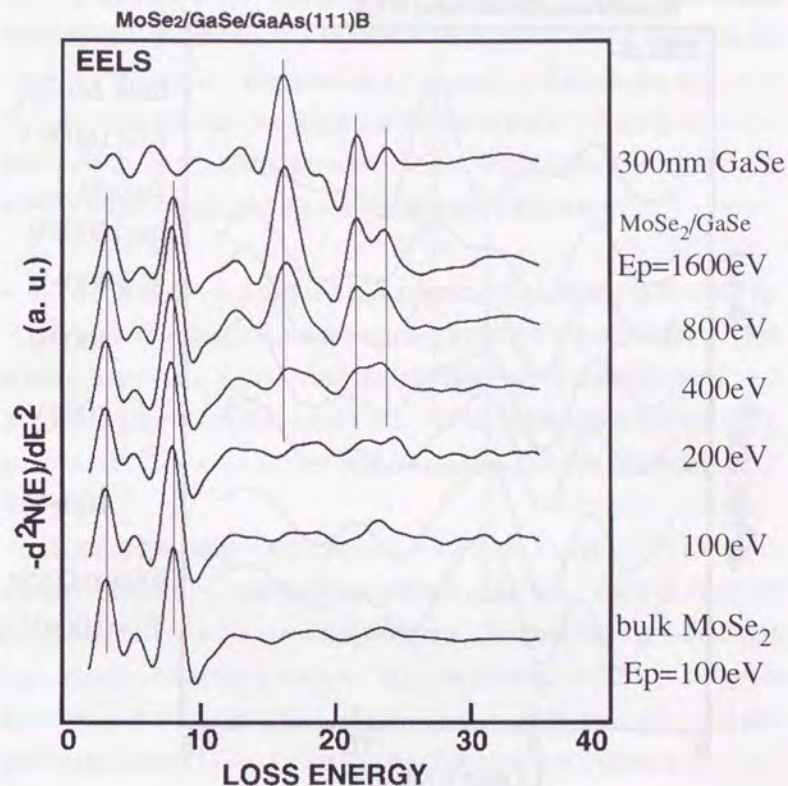


図6-21 1ML MoSe₂/GaSeヘテロ界面のEELSによる深さ方向解析

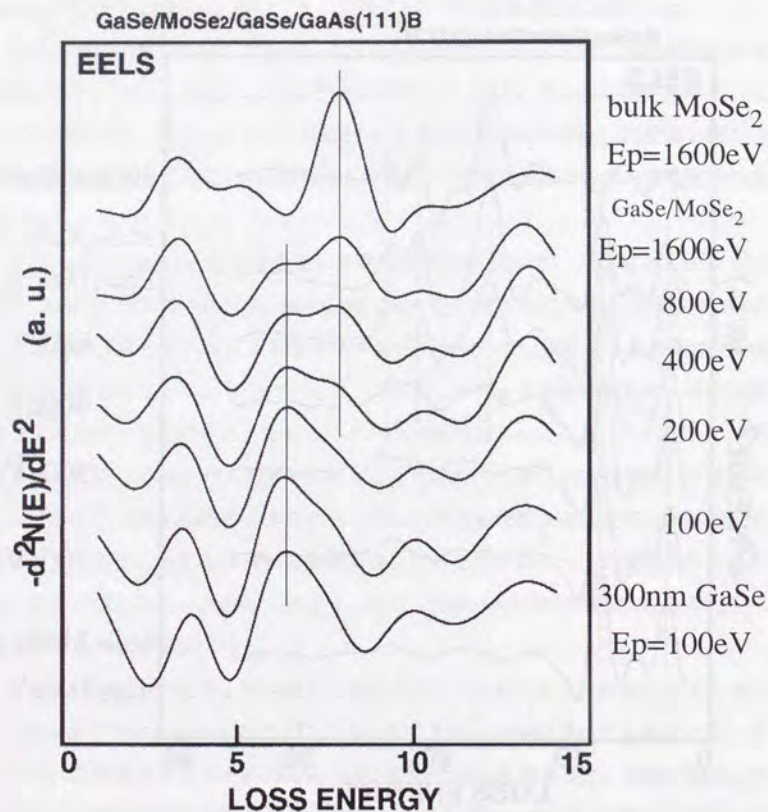


図 6-22 1ML GaSe/MoSe₂ヘテロ界面の EELSによる深さ方向解析

パターンと比べて非常に鮮明であり、リングやハロー状のパターンは全く見られない。さらに厚く成長しても、結晶性の悪化がほとんど認められない。これはGaSe薄膜の表面が広い範囲で非常に平坦で、成長するMoSe₂のマイグレーションを妨げないため、と考えられる。単結晶GaSe薄膜上にはNbSe₂の単結晶成長も成功しており、今後より結晶性の良いTX₂薄膜を成長するための基板としてGaSeを用いることは有効である。また、1単位層レベルでのヘテロ単結晶成長が可能であることから、ヘテロ超格子構造による新しい物性現象の発見も期待される。

・ 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

上述のように、GaAs(111)A,B基板上にGaSeを単結晶成長することに成功し、その結晶性が優れていること、バルク単結晶と同じ構造を持つことが確認された。そこで、GaSeの成長を試みた最初の目的である、GaAsの表面保護膜として利用できるか、について、フォトルミネッセンス(photoluminescence, 以下PLと略)強度測定により調べた。

GaAsは直接遷移半導体であるため、バンドギャップ(1.43eV)以上のエネルギーの光を表面に照射すると、価電子帯の電子が伝道帯に励起され、それが再び価電子帯に落ちる際にフォトルミネッセンス光を発光する。この発光の際の電子遷移の過程には、禁制帯中の不純物準位の存在や、励起子準位の形成などにより多くの過程があり、それに伴って発光エネルギーも変化する。しかし実際の測定では、伝道帯の底から価電子帯の頂上へのバンド端間遷移が常温では最も強く現われる。

このバンド端間遷移の強度は、表面準位密度の大小により左右される。GaAs表面に欠陥が存在したり、ダングリングボンドに不純物が吸着したりすると、禁制帯中に密度の高い欠陥準位、不純物準位が発生してしまう。すると伝道帯から落ちる電子がその準位へまず落ちてから価電子帯へ戻るようになり、その結果バンド端間での直接遷移によるPL発光の強度は減少してしまう。逆に、このバンド端間遷移のPL発光強度を測定することで、表面準位密度の大小を推定することができる。[8]

GaAs表面の硫化処理法は、このGaAs表面準位密度を低減する手法として開発され、その効果の確認は、最初はこのPL強度測定により行われた。その結果、PL強度が未処理の基板と比べてはるかに増大することから、表面安定化の効果が確認された。[1]ところが、励起光としてレーザーのような強い光を用い、さらに大気中でPL強度測定を行うと、発光強度が測定開始直後から減少していくことが確認された。この強度減少は真空中でPL測定を行うと認められないことから、硫化処理表面が大気中の酸素と光照射により反応し、処理表面が劣化することによるものと判断されている。[3]このため、硫化処理表面を保護する手法が求められるようになった。

そのような保護膜の効果を調べるには、硫化処理（またはSe終端処理）により安定化したGaAs基板上に何らかの保護膜を成長し、その後でPL強度測定を連続して行い、バンド端間遷移の発光強度の変化を追えばよい。そこで、GaSe薄膜を硫化処理基板、及びSe処理基板上に成長し、PL強度測定を行った。

PL発光強度測定装置は、図6-23に示すように、アルゴンレーザーと回折格子分光器、ロックインアンプから構成される。レーザー光をレンズで集光して試料に入射し、PL光を対物レンズで集光して分光器に導入する。回折格子で分光された光は光電子増倍管で増幅され、微小電流出力に変換される。これをロックイン増幅法で検出し、レコーダーに記録する。

測定に使用した試料は、水平ブリッジマン法で作製されたSiドープn型 ($n=4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) 単結晶GaAs(111)B面ウエハーを、(a)HCl:H₂O₂:H₂O=5:1:1混酸でエッチングしたもの、(b)エッチング後硫化アンモニウム溶液で硫化処理したもの、(c)超高真空下で加熱清浄化し、Se終端処理した後30nmのGaSeを保護膜として成長したもの、(d)硫化処理後、GaSeを10nm保護膜として単結晶成長したもの、である。これまでに述べていないが、GaSeは硫化処理基板上にも、直接成長した場合と同様に単結晶成長することができる。

図6-24に、各試料のバンド端間PL強度の測定中の変化を示す。硫化処理基板

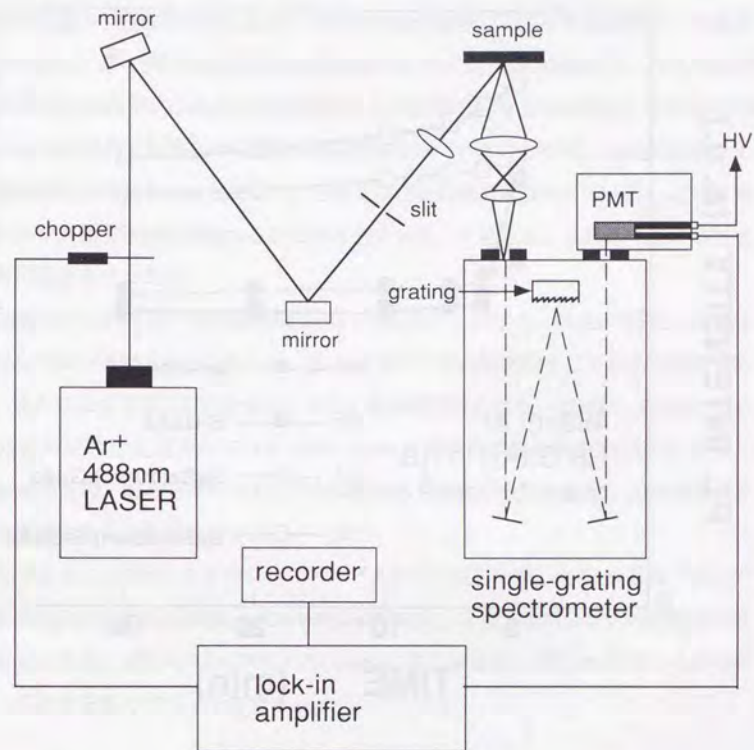


図6-23 フォトルミネッセンス発光強度測定装置

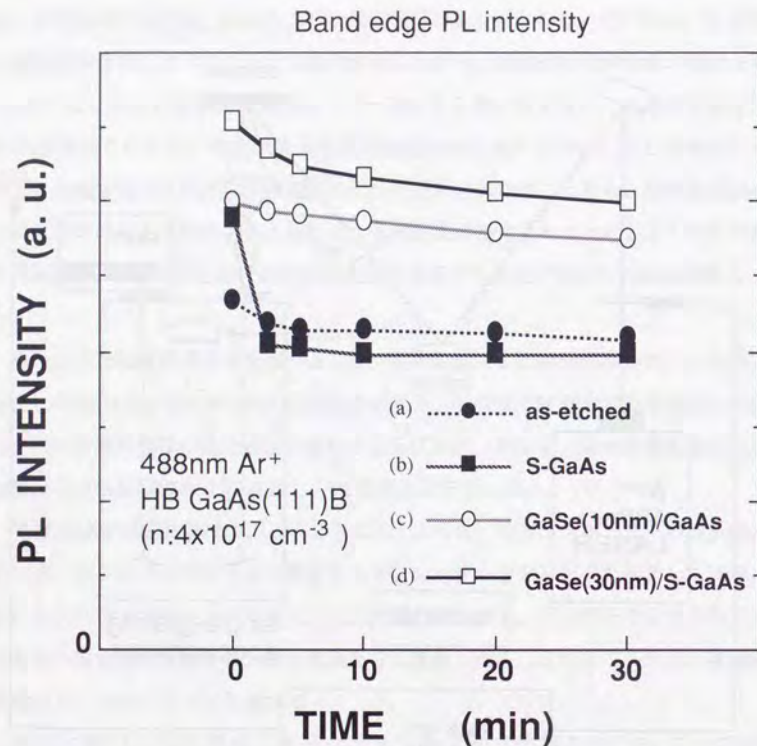


図6-24 バンド端間PL強度測定による
GaAs(111)B表面保護作用の比較

では、PL強度は成長開始直後はエッチングしただけの試料と比べて強いが、すぐに減衰してしまう。それに対して、Se終端処理をした後GaSeで覆った試料は、初期発光強度も強く、長時間減衰しない。さらに、硫化処理し、GaSeを保護膜として成長した試料は、最も強い発光強度が長時間保たれている。この結果から、ヘテロ単結晶成長したGaSeが、GaAs表面の保護膜として有効であることが判る。またSe処理後、GaSeを成長した場合でも保護効果が認められていることから、GaSeの形成により界面準位が発生することはない、と言え、さらに超高真空内での一貫したプロセスにより表面保護膜を形成することが可能である、と言える。これは今後の応用上非常に重要な点である。

GaSeはバンドギャップが2.0eVとGaAsよりも広いことから、GaAsの発光・光吸収に対してはほぼ透明であることから、GaAs光デバイスの保護膜としても応用可能である。またこれまで界面準位をもたらさない絶縁層が得られないために、GaAsによるMOSデバイスは実現されていないが、GaSeは常温での絶縁性も高いことから、GaSeそのもの、あるいはその上にさらに絶縁体を成長して絶縁層とし、MOSデバイスを実現することも期待できる。

このように、ファンデアワールス・エピタキシー法を応用してGaAs基板上にヘテロ単結晶成長したGaSe薄膜は、GaAsの表面安定化、と言う実用分野への応用も可能である。今後、実際のGaAsデバイスのGaSeによる安定化、及びMOSデバイスの実現への実験を進めていく予定である。

・結論

表面の活性なダングリングボンドを硫黄、Seといったカルコゲン元素で終端して不活性化することにより、化合物半導体GaAsの(111)A, B基板上へ層状物質 MoSe_2 , NbSe_2 , GaSeを単結晶成長することに成功した。終端処理をせずに直接成長した場合との比較から、カルコゲン元素による終端処理が有効であることが確認された。またGaAs基板表面の平坦性が、成長する層状物質超薄膜の結晶性を左右することも確

認された。

カルコゲン終端GaAs基板上へは、 TX_2 系層状物質とGaSeによる、結晶性に優れた超格子ヘテロ構造を作製することにも成功した。これにより何らかの新しい物性現象の発見も期待される。また、GaAs基板上に単結晶成長したGaSe薄膜は、これまで有力な候補が無かったGaAs表面保護膜として有効であることが確認され、実際のデバイスへの応用、またGaAsによるMOSデバイスの開発への応用が期待されている。

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

本章では、水素終端処理により表面を不活性化したSi基板上に、層状III-VI化合物半導体GaSeの成長を試みた結果について述べる。

・7-1 Si(111)基板の水素終端処理法

・Siをファンデアワールス・エピタキシーの基板とできるか？

前章で述べたように、表面に存在する活性なダングリングボンドを、何らかの原子で規則正しく終端し、表面から活性なボンドを消し去って不活性化することにより、層状物質をファンデアワールス力を介して単結晶成長することが可能となった。このような「疑似ファンデアワールス表面」を最初に作製することができた半導体基板がGaAsであった。また、本論文では触れないが、イオン結晶である弗化カルシウム、 CaF_2 の(111)面も、表面を超高真空下で加熱清浄化すると、最表面がF原子で終端される形となり、不活性化することが可能であり、実際に層状遷移金属ダイカルコゲナイドの MoSe_2 をその上に単結晶成長することに成功している。[1]

ここで、次にファンデアワールス・エピタキシーの基板としてぜひとも利用したいのが、Siである。Siは図7-1の様な結晶構造を持ち、現在半導体デバイス材料として最も用いられている重要な半導体である。この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が可能になれば、層状物質の特質を活かした新しい複合デバイスを開発することも期待できる。また、単結晶成長した超薄膜層状物質の物性を調べる、という基礎的な面でも、Si基板は有効である。というのは、前章でも述べたように、GaAsは2元素からなる極性物質であるため、その(111)A, B面はエッチングでは平坦化しやすく、またMBE等でホモエピタキシーを行って平坦化す

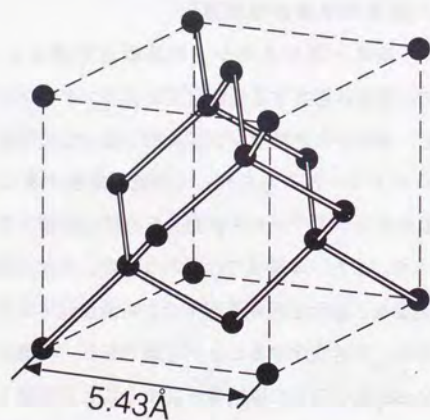


図 7 - 1 Siの結晶構造

るのも、これらの面では(001)面と比べはるかに困難である。その一方、Siはデバイスとして広く用いられてきたことが幸いして、表面の平坦化の研究なども進んでいる。Siを層状物質の成長の基板として利用する場合、やはり表面原子が（再配列しない状態では）6回対称の3角格子を組んでいる(111)面を用いることがまず考えられるが、この面はGaAsの場合と比べはるかに平坦である。さらに、Siは大面積（現在最大で8インチ）の単結晶ウエハーを容易に入手でき、しかもGaAsと比べはるかに安値である。（1/5~1/10）

このようなSi単結晶基板の利点を活かし、ファンデアワールス・エピタキシーの基板とするには、その表面のダングリングボンドを終端し、不活性化する方法が必要となる。SiのダングリングボンドはGaAsよりもさらに活性であるから、そのままでは構造の異なる層状物質をヘテロ単結晶成長することは望めない。Siの場合、表面を安定化し、保護して表面準位をなくす方法としては、熱酸化により表面にSiO₂の絶縁層を形成する方法がある。この技術の進展がSiデバイスの飛躍的な発展につながったが、残念ながらこのSiO₂層は単結晶ではなく、アモルファス層である。この上へ層状物質を成長する試みは行われているが、単結晶膜は得られていない。[2]

ここ数年、Siデバイスのより高集積化を目指すために、Si表面処理のより詳しい研究が進められてきている。その中で注目されたのが、弗酸処理をしたSi表面である。[3] 従来、表面に薄い酸化膜層を形成した後に弗酸水溶液で表面をエッチングすると、その表面には水素、水、Siの水素化物、弗化物が混在すると考えられていた。ところが、5%程度の希弗酸水溶液でエッチングし、その後超純水でリンスしたSi(111)表面はかなり平坦であり、しかもダングリングボンドが水素原子だけで終端され、不活性化されていることが見いだされた。この、「水素終端処理法」に着目することで、Si(111)基板をファンデアワールス・エピタキシーの基板とすることが可能ではないか、と考え、成長の実験を開始した。Si(111)面はSi原子が3角格子を組んで6回対称に並んでおり、各Si原子から面に垂直にダングリングボンドが出ている。このダングリングボンドが規則正しく終端され、不活性化しているのであ

れば、疑似ファンデアワールス面として層状物質を単結晶できるのではないかと期待できる。

成長を試みたのは、前章でも述べたように、GaAs基板上では比較的容易に単結晶成長できた層状III-VI族化合物半導体、GaSeである。GaSeは格子定数が0.375nm、一方Si(111)面上でのSi-Si距離は0.384nmであるから、格子不整合は2%である。これまでの基板と成長物質の組み合わせの中では、格子不整合は小さい方ではあるが、結晶構造は全く異なる。

・水素終端Si(111)表面の作製手法と構造

水素終端処理は一言でいうと、酸化膜を形成したSi(111)表面を希弗酸水溶液でエッチングすることで行うが、その時の濃度、pHといった条件、及びエッチング後に行う処理の有無により、水素原子の結合状態が異なる。その手順と得られる表面構造について述べる。[3]

用いるSi(111)基板は、ウエハーから適当な大きさに切り出した後、アセトン、メタノール等の有機溶媒で洗浄し、脂肪系の汚れを除去する。続いてRCA洗浄を行い、表面に残存する重金属不純物を除く。超純水で洗浄後、濃硝酸中で煮沸し、表面を酸化する。この酸化膜を、25%弗酸水溶液で除去し、超純で洗浄する。この（濃硝酸酸化+弗酸除去）のプロセスを最低3回繰り返すことで、基板表面を平坦化するとともに、表面の不純物をほぼ完全に除去する（白木法と呼ばれる）。次にこの基板を、 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:4$ 混合溶液中で10分間煮沸し、表面に酸化膜を形成する。

ここまでの前処理は清浄なSi(111)表面を得るには必須であるが、この後の処理法により水素終端のされ方が異なる。まず、酸化膜形成後、1%弗酸水溶液中に1分間浸漬し、その後超純水中で洗浄した基板では、表面の平坦な部分のダングリングボンドは $-\text{SiH}_3$ 基でほぼ覆われる（図7-2 a）。しかしこの状態は準安定状態であるため、水中の酸素、OH基と反応しやすく、その結果一部のダングリングボンドは

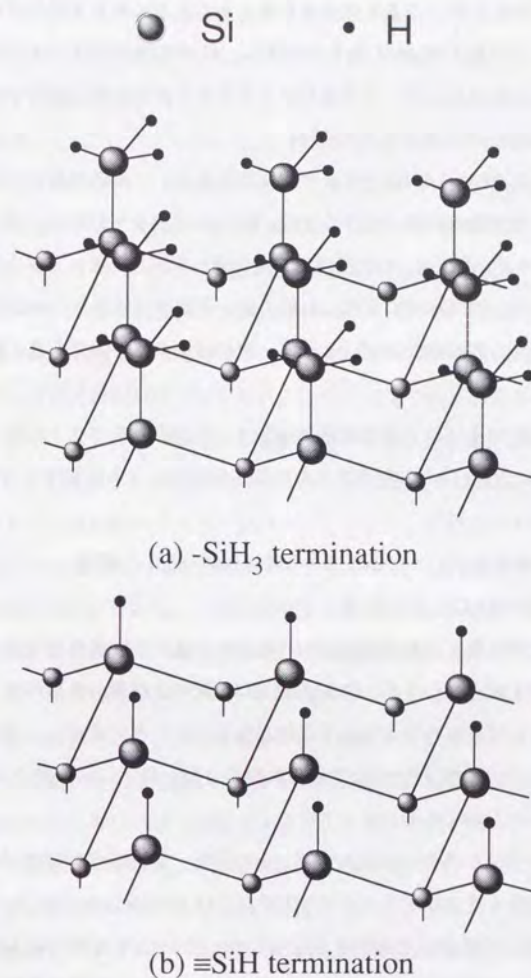


図7-2 水素終端されたSi(111)表面

水素原子で終端される形、つまり $\equiv\text{SiH}$ となる。また表面にステップやピットができやすく、そのような所には $\equiv\text{SiH}_2$ 基も存在する。超純水洗浄だけではこの3種類の状態が共存することになるが、ダングリングボンド自体は水素で終端され、表面は清浄表面よりは遥かに不活性化する。[4]

一方、 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:4$ 混合溶液で酸化膜形成後、(濃硝酸酸化+1%弗酸除去)のプロセスを最低3回繰り返すことで、 SiO_2/Si 界面を平坦化し、その後で40%弗化アンモニウム水溶液(pH \sim 7)に浸漬して酸化膜を除去した面、又は1%弗酸水溶液で酸化膜除去後、超純水中で煮沸した面では、表面はほぼ完全に $\equiv\text{SiH}$ 基で覆われる(図7-2b)。この表面は原子オーダーではほぼ完全に平坦であり、酸化に対しても安定である。[5]

このような処理の違いによる表面構造の差は、反射赤外スペクトルによるSI-H振動状態の解析や、STMによる表面構造の直接的な観察により確認されている。[3]

・7-2 水素終端Si(111)基板上へのGaSeの成長と評価 ・成長手法とRHEEDによる評価

上述した方法で作製した水素終端Si(111)基板を、速やかに超高真空装置内へ導入し、GaSeの成長を試みた。なお、GaSeの成長は上記の2種類の基板の両方に対して行ったが、どちらの基板上でもGaSeを単結晶成長することに成功し、基板による差はRHEED観察や電子分光測定では認められなかった。以下に示す結果は -SiH_3 終端基板上で得られたものである。

GaSeの成長は多様な条件下で試みたが、その結果、基板温度の制御が単結晶成長を実現する上で最も重要なパラメーターであることが判明した。Ga, Seの分子線強度は、GaAs基板上への成長の場合と同じ値に保った。Gaは $2 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 、Seは $1 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 程度である。成長は両分子線の強度を最適値に設定した後、同時に基板に照射を開始して行った。

まず最初に、基板温度を300℃に設定し、GaSeの成長を試みた。GaSeのGaAs基板

上では400℃ \sim 500℃の間で単結晶成長が可能であった。しかし、Si(111)面上では、ダングリングボンドを終端している水素原子が350℃で脱離を始めるという報告があり、そうなる表面が活性化してしまう恐れがある。これを避けるために、最初は基板温度を低く設定した。しかし、この基板温度では、GaSe成長を開始後、RHEED像はすぐにハローがあったパターンとなり、ストリークは全く現われなかった。この基板温度では、GaSeの単結晶成長はやはり不可能である。

次に、基板温度を400℃として成長を試みた。この時のRHEEDパターンの変化を図7-3に示す。左側がSi基板の $[10\bar{1}]$ 方向から、右側が30°基板を回転した $[11\bar{2}]$ 方向から電子線を入射したときのパターンである。水素終端Si基板のパターン(a), (b)はストリーク状で再配列構造は見られず、(111)面上の面に垂直なダングリングボンドが水素原子、もしくは -SiH_3 基で終端されていることを裏付けている。基板温度を400℃としてもパターンに変化はないが、この温度でGaSeの成長を開始すると、最初パターンは基板のストリークパターンとリング状のパターンが重なった状態となり、その後図7-3(c), (d)に示すようなパターンに変化する。図は300nm成長した後のパターンである。この基板温度で成長したGaSe薄膜では、ストリーク状のパターンを示すものの、基板を回転してRHEEDの電子線をどの方向から入射しても、ほとんど変化の無い同じパターンが観察される。これは白雲母基板上に TX_2 を成長したときに見られた、texture構造を持つ薄膜が成長していることを示している。つまり、成長したGaSeの膜は、狭い領域では単結晶成長しており、それぞれの領域単結晶GaSeのc軸は基板に垂直であるが、a軸の方向が揃わずに乱れた状態になっていることを示している。白雲母基板上の TX_2 の場合は、一部分の TX_2 の配向が乱れただけで、RHEEDパターンは基板の回転により差が見られたが、今回の場合は配向はほぼ完全にランダムで、基板のSiの結晶軸方向とは無関係になっている。なお、次に述べる単結晶GaSe薄膜のRHEEDパターンをいくつかの方向から観察し、それを重ねると、(c), (d)に示すようなパターンとなることから、成長しているのは確かにGaSeであり、その配向が面内で乱れている、ということが確認できる。

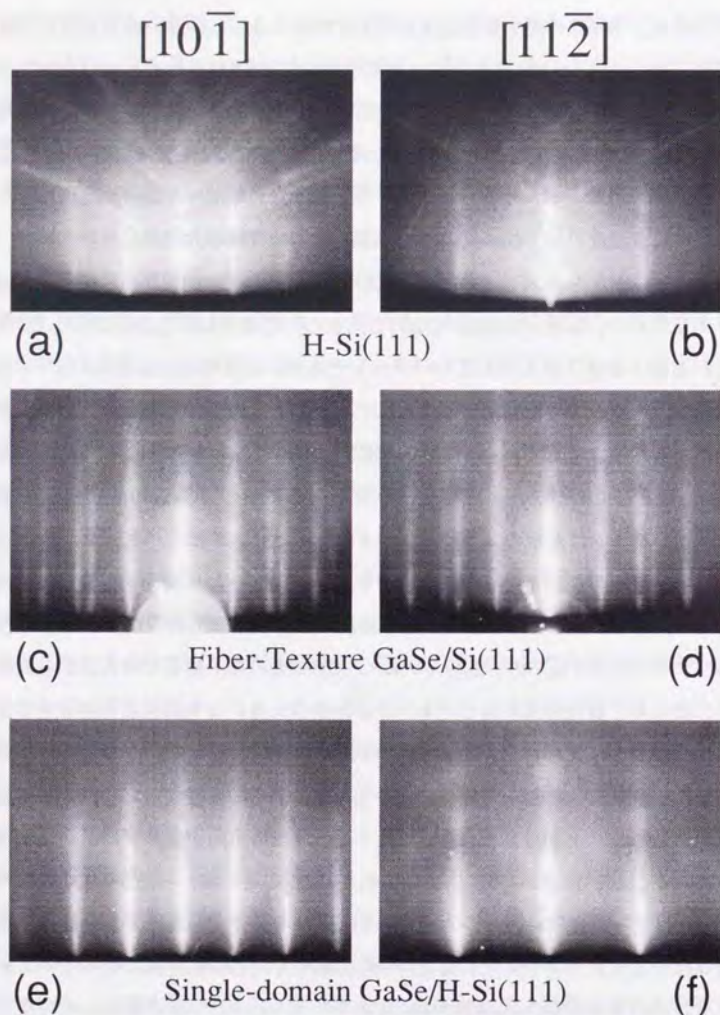


図 7-3 水素終端Si(111)基板の上に成長したGaSeのRHEEDパターン

このような構造の薄膜が成長する理由は、やはり400℃ではダングリングボンドを終端する水素原子が基板表面から脱離してしまい、表面が活性化したためと考えられる。そのような面上では成長の初期段階で、入射するGa, Se、及び基板の上に生成するGaSeが活性なボンドに囚われて十分にマイグレーションできず、また格子定数も結晶構造も異なるために、乱れた層が成長してしまう。その後GaSeは層状構造を取ろうとし、ファンデアワールス面を基板に平行にしてマイグレーションし易いと考えられるので、c軸方向は基板に垂直になるように揃ってくるものの、面内での結晶軸方向の乱れは回復せず、texture構造となってしまうと考えられる。

このように、ダングリングボンドが活性化してしまうと、Si(111)基板上では結晶軸方向の揃った単結晶成長は実現できない。GaAs基板上でのように、Seによる自動的なダングリングボンドの不活性化が起きないためである。そこで、この水素原子の脱離を抑制し、なおかつGaSeの成長に必要な基板温度を確保するために、まず基板温度300℃でGaSeの成長を開始し、約1単位層GaSeが成長したところで基板温度を400℃以上にする、という基板温度上昇法を、硫化処理基板上の成長に習い、再び試みた。

300℃で成長を開始すると、一旦RHEEDパターンはハロー状になるが、基板温度を上げるとすぐにストリークパターンが回復する。格子定数が近いので、ストリーク間隔の変化は確認できないが、成長を続けるにつれてストリークはより細く、鮮明になっていく。図7-3(e),(f)に、約1時間で300nm成長した段階でのRHEEDパターンを示す。(c),(d)で見られたようなtexture化を示すような余分なストリークは全く見えていない。一方第1ラウエゾーンのストリークもはっきりと現われており、成長したGaSe薄膜の結晶性が非常に良いことを示している。ストリーク間隔から計算される格子定数はバルク単結晶GaSeのものに一致し、さらに基板を30°回転するとストリーク間隔が $\sqrt{3}$ 倍になる。このことから成長した薄膜の表面がバルク単結晶と同じ6回対称性をもつことが確認できる。結晶軸方向は、成長したGaSeの $[11\bar{2}0]$ 軸及び $[10\bar{1}0]$ 軸が、基板の $[10\bar{1}]$ 軸及び $[11\bar{2}]$ 軸とそれぞれ平行になるように

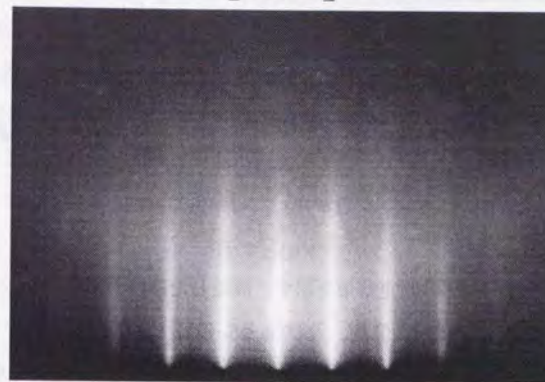
軸を揃えて成長している。このように、基板温度を制御することで、GaSeを水素終端Si(111)基板上に単結晶ヘテロエピタキシャル成長することに成功した。

この基板温度を上げるタイミングは、早すぎると終端水素が脱離して活性なダンダリングボンドが出てしまい、成長膜の配向が乱れる。また遅すぎると、乱れた初期層が厚く成長してしまい、基板温度を上げてても結晶性の回復が不十分になってしまい、そのまま成長を続けても部分的に配向が乱れた膜となってしまう。この部分的に乱れた場合のRHEEDパターンを図7-4に示す。図7-3(c), (d)のほぼ完全にtexture構造となった時のRHEEDパターンとは異なり、基板を回転するとパターンは変化し、明るいストリークのパターンだけを見れば単結晶成長した(e), (f)のものと同じである。しかし、その明るいストリークの間には暗いストリークが存在し、これは部分的にa軸の配向が乱れていることを示している。この暗いストリークの現われ方は、白雲母基板のTX₂の成長の時と同じように説明できる。

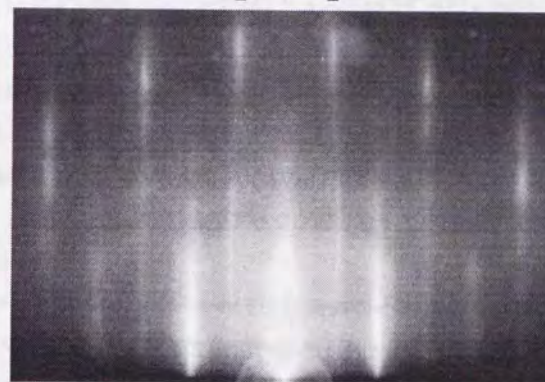
これまで述べてきたように、GaSeを水素終端Si(111)基板上に単結晶成長するためには、基板温度を適当に制御する必要がある。さらに、前章でも述べたように、Seの分子線強度を強くし過ぎるとGa₂Se₃が生成しやすくなるので注意が必要である。上記の分子線強度で、基板温度400℃で成長を続けた場合、成長速度は約2nm/分であった。基板温度500℃以上ではGaSeの基板からの脱離が始まってしまうため、それ以下で成長する必要がある。

成長した薄膜が確かにGaSeであることは、RHEEDパターンのストリーク間隔でa軸の格子定数がバルク単結晶GaSeの値と一致していることで確認した。また、前章で述べたのと同じ方法でX線回折の測定を行い、2Hタイプの層状物質がバルク単結晶GaSeと同じc軸方向の格子定数を持っていることも確認した。さらに以下で述べるように、電子分光法による測定でも裏付けられている。

[10 $\bar{1}$]



[11 $\bar{2}$]



300nm GaSe/H-Si(111)

図7-4 部分的に配向が乱れたGaSe薄膜のRHEEDパターン

・ 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

上述の手法によりSi基板上に単結晶成長したGaSe薄膜について、オージェ電子分光法(AES)、及び高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)による評価を行った。測定した試料は、基板温度400℃で300nm成長した薄膜試料と、比較のためのバルク単結晶GaSeである。バルク単結晶GaSeは、ヨウ素添加蒸気輸送法[6]により石英アンブル中で成長したもので、粉末X線回折法により構造を確認している。ちなみにバルク単結晶GaSeはオレンジ色がかった暗赤色で、粘着テープにより容易に劈開できる。

まず図7-5に、AESの測定結果を示す。成長した薄膜のスペクトルとバルク単結晶のスペクトルは、ピーク位置、及びGaとSeのピーク強度比が良く一致している。これは成長した薄膜が確かにGaSeであることを示す一つの証拠となる。

次に、図7-6に、HREELSの測定結果を示す。この手法については9章でまとめて述べるが、図のスペクトルで現われているエネルギー損失ピークは、光学フォノンと入射電磁波の混成したポラリトン励起によるものである。このピーク位置が成長した薄膜とバルク単結晶で一致することからも、成長した薄膜の良質性を確認できる。なおバルク単結晶のスペクトルの方がピーク幅がどれも広がっているが、これはGaSeのバンドギャップが2.0eVと比較的大きく、しかも厚い結晶を用いて測定したためにチャージアップし易くなっていたためと考えられる。

・ 7-4 水素終端基板上への成長のモデル。

これまで述べてきたように、Si(111)表面の活性なダングリングボンドが水素原子で終端されていれば、成長するGaSeを単結晶成長することができた。終端されていない場合は、成長するGaSeは配向が乱れてしまい、最終的にはtexture構造の膜になってしまう(図7-7a)。このことから、活性なダングリングボンドは、基板に入射したGa、Se分子、及び反応して生成するGaSeが、基板上でマイグレーションし、配向の揃った層状の構造を取るよう集積するのを阻害している、と考えられ

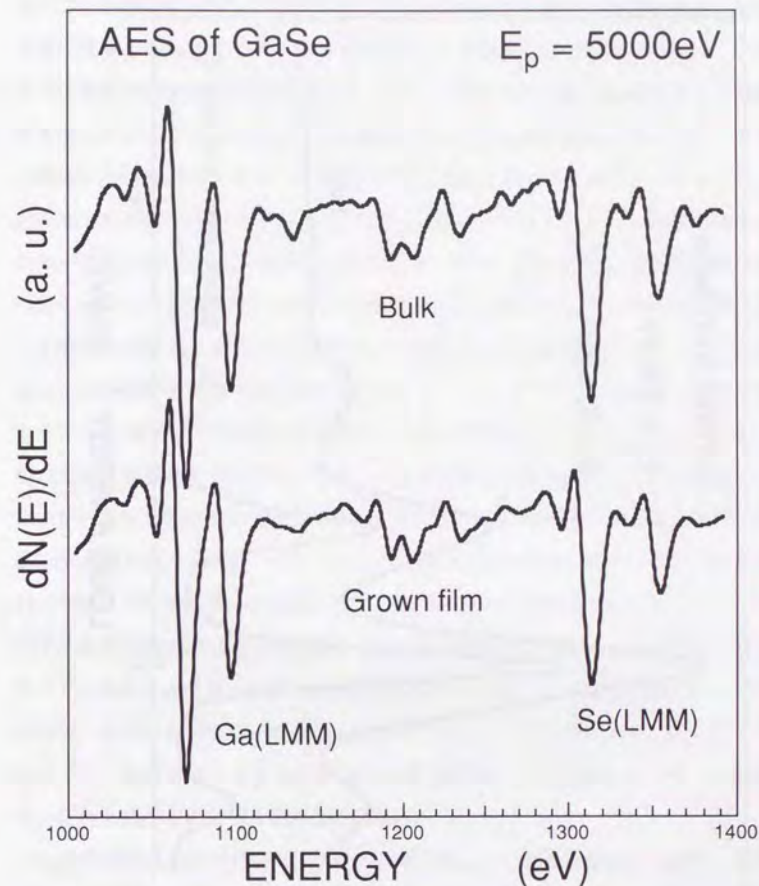


図7-5 水素終端Si(111)基板上に成長したGaSeとバルク単結晶GaSeのAES

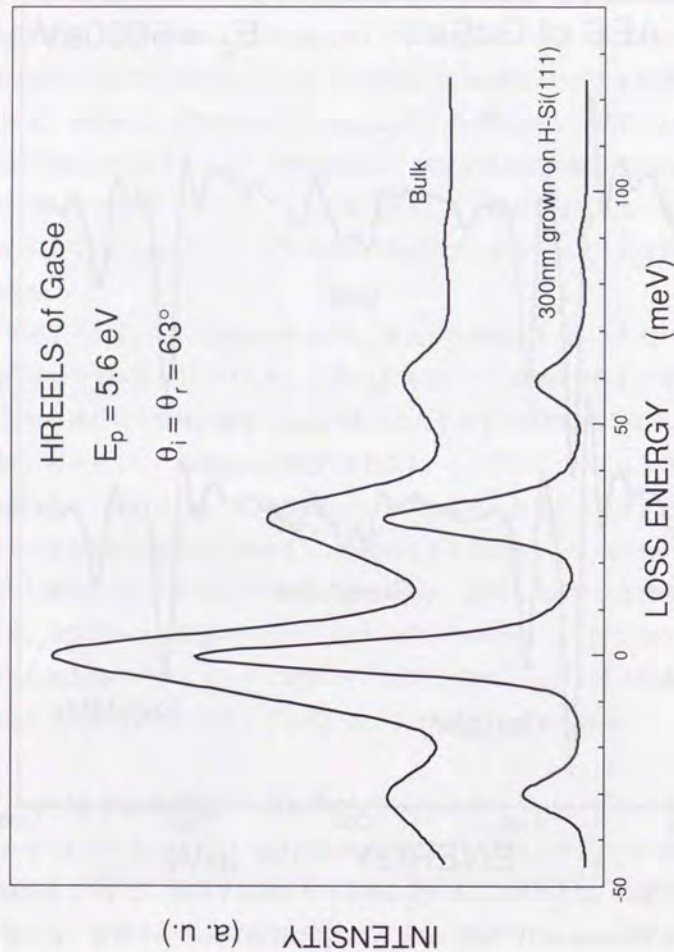


図 7-6 水素終端Si(111)基板上に成長したGaSeとバルク単結晶GaSeのHREELS

る。これを終端することで不活性化して成長を開始する場合、界面での第1層目は水素の脱離を抑制するための基板温度を低くして成長しなければならない。この段階では成長するGaSeの結晶性は悪い。しかし、それでも1層GaSeが成長し、基板表面を覆ってしまえば、その後で基板温度を上げて水素の脱離は抑えられ、その上に成長したGaSeはダングリングボンドに囚われることなくマイグレーションし、配向の揃った単結晶薄膜となると考えられる(図7-7b)。ただし基板温度を上げるのが遅れると、乱れた層が厚く成長してしまい、結晶性が十分回復しなくなる(図7-7c)。以上をまとめてGaSeの成長モデルを考えると、単結晶成長に成功した場合には図7-7下に示すように、水素終端された疑似ファンデアワールス表面上に、GaSeが直接強い結合を作ることなく、ファンデアワールス力のような弱い力を介して、バルク単結晶と同じ構造、格子定数で成長していると考えられる。界面の水素を直接見る手法がないため、水素が最後まで残っていることは確認していないが、水素を脱離させた後では基板温度をどのように制御しても単一配向の単結晶GaSe薄膜が得られなかったことから、水素の存在は間違いないと考えられる。なお、今回用いた基板は、前述のように-SiH₃で終端された部分が混在するが、この状態は準安定状態で、≡SiH終端状態に、純水中では変化しやすい。この基板を超高真空中で、Se分子線を当てながら300℃まで加熱した場合に、-SiH₃状態が保たれているのか、それとも安定な≡SiH状態になっているのか、は不明である。他グループの研究でも、超高真空下での加熱による状態変化を赤外分光法などで調べた例はなく、これを調べることは今後の課題である。

GaSeの単結晶成長が可能なことから、層状TX₂も、水素終端Si(111)基板上に単結晶成長することが期待される。しかし、前章までに述べたように、TX₂はGaSeと比べ、高い基板温度にしないと良質の単結晶薄膜が得られない。GaAs(111)基板の場合、基板温度はGaSeは400℃で十分であるが、MoSe₂だと750℃位が適当である。このような温度では終端水素原子は当然脱離してしまうので、基板温度上昇法で成長しなければならない。しかし、実際にはそのような高温まで速やかに基板温度を

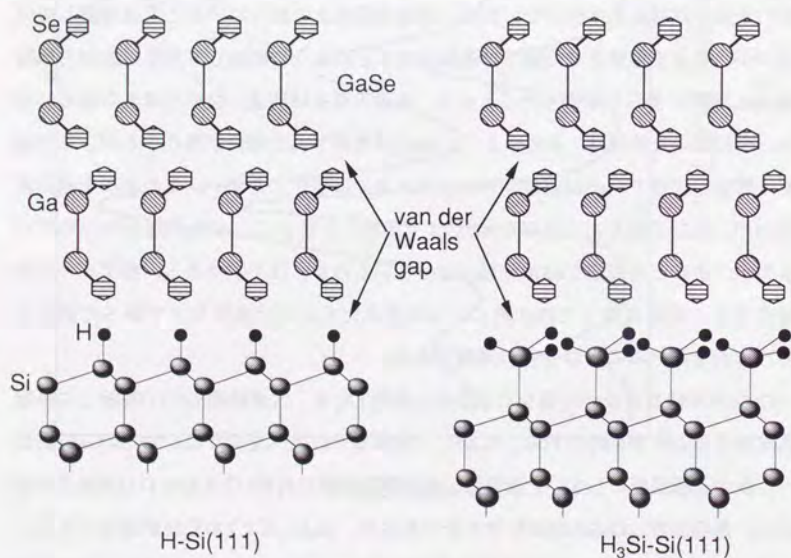
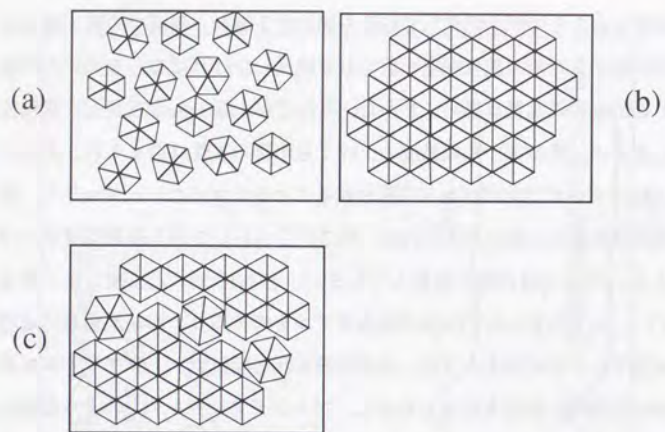


図 7-7 水素終端Si(111)基板上へのGaSeの成長モデル

上げるのは困難で、どうしても成長初期層は乱れてしまい、結晶性の良い TX_2 薄膜を成長することはできなかった。しかし、6章で述べた通り、単結晶成長したGaSe上には、層状 TX_2 を単結晶成長することができるので、Si(111)基板上に、各種層状物質を用いてヘテロ超格子構造を作製することが可能である。

Si(111)基板はこれまで用いてきた基板と比べて、表面の平坦化が容易であり、原子スケールでの平坦化も可能である。これにより、大面積にわたって均一な層状物質の単結晶薄膜を成長することができる。水素終端の場合、水素の脱離温度が TX_2 やGaSeの最適成長温度より低いために、成長時に基板温度の制御が必要になる。この問題については、最適成長温度がGaSeより低い、と報告されている層状化合物InSeの成長が、水素終端基板上で低い基板温度で可能になれば問題なくなる。また、Si(111)表面上のダングリングボンド終端法としては、Asを用いる手法も報告されており、終端表面も酸化等に対して不活性であることがわかっている。このAs終端表面は600℃までAsが脱離しないので、この基板上に高い基板温度で、 TX_2 やGaSeが単結晶成長することが期待されている。これについては現在も実験を進めている。

今後、表面を不活性化したSi基板上に、層状物質によるヘテロ超格子を形成し、新デバイスを作製したり、新しい物性現象を見出すことが期待される。特に第2章の最後に述べた、3次元半導体/層状物質/3次元半導体、という単結晶ヘテロ接合を実現するための基板として、II/VI層状半導体/Siという組み合わせは今の所最も適していると考えられる。現在、(ZnSe or GaAs)/(GaSe or InSe)/(H- or As-terminated Si(111) substrate)というヘテロ成長の実験を進めており、格子整合条件を全く満たさない半導体材料間での、低欠陥ヘテロエピタキシャル成長の実現を目指している。

第8章 走査型トンネル電子顕微鏡によるヘテロ成長層状物質の評価

本章では、ファンデアワールス・エピタキシー法により単結晶成長した層状物質を、走査型トンネル電子顕微鏡(STM)を用いて観察した結果について述べる。

・8-1 走査型トンネル電子顕微鏡の原理

走査型トンネル電子顕微鏡(STM)は、1982年にIBMのBinnig, Rohrerによって開発された比較的新しい、固体表面の観察手法である。[1]その原理を図8-1に示す。電解研磨等により先端を尖らせた探針(タングステン、又はPt-Ir合金)を、XYZ3方向に独立して変位可能な圧電素子(ピエゾ素子)のブロックに取り付ける。この探針と試料のあいだにバイアス電圧をかけながら、探針を試料表面にマイクロメーターなどを用いて接近させていくと、接触する直前に探針と試料の間でトンネル電流が流れ始める。このトンネル電流の量は、バイアス電圧と試料-探針間距離が一定であれば、試料表面の電子の局所的な状態密度によって決まる。このため、XY方向の圧電素子に電圧をかけて探針を表面上で走査することに、表面の電子状態を調べることができる。[2]

このトンネル電流の検出方法には、Z方向の圧電素子の制御方法により2通りの手法がある。まず、検出されるトンネル電流が、XY方向の走査中に一定になるように、Z方向の圧電素子に加える電圧を変化させて探針と試料表面との距離を変化させ、その印加電圧を測定値として測定するモード、一定電流モード(constant current mode)がある。トンネル電流の値が試料表面の凹凸で決まっているような場合には、このモードで測定することで、試料表面の凹凸を、圧電素子に加える電圧の値として測定できる。このためこのモードはtopographic modeとも呼ばれる。

一方、Z方向の圧電素子に加える電圧を一定としてXY方向に走査し、トンネル電

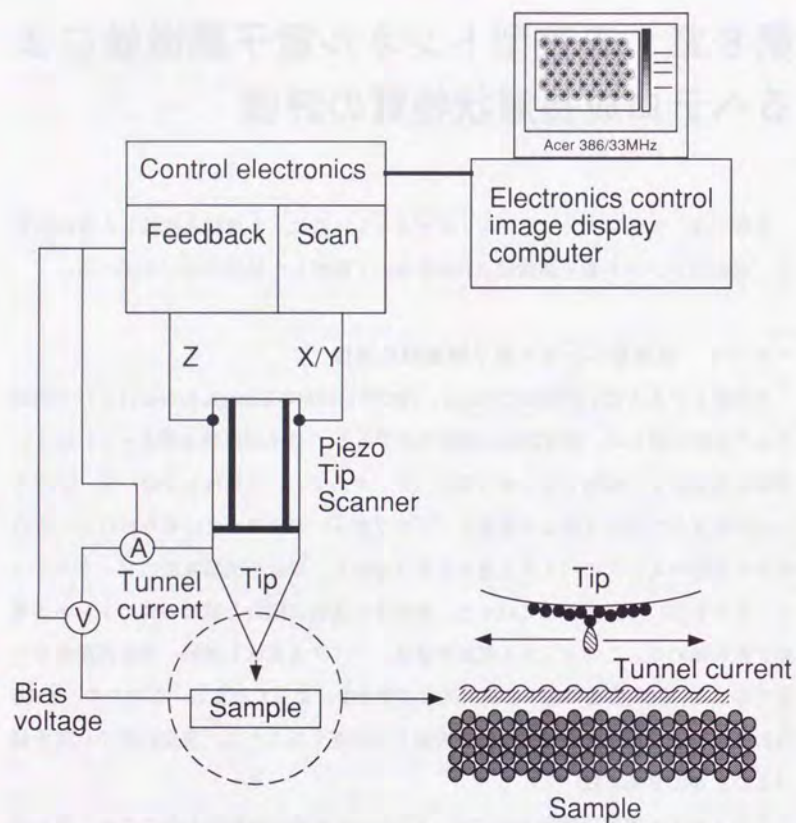


図 8 - 1 走査型トンネル電子顕微鏡の原理

流を測定値として測定するモード、一定高さモード(constant height mode)がある。このモードでは、試料表面が平坦で、傾いていなければ、試料表面の電子の状態密度の分布が、そのままトンネル電流の大きさとなって測定できる。

この2つのモードの差は、検出されるトンネル電流の増減を、Z方向の圧電素子に加える電圧にフィードバックするか、しないか、にある。ここで注意しなければいけないのは、STMにおいて測定されるのはあくまでもトンネル電流の値であり、それは表面の局所的な電子の状態密度で決まる、と言うことである。つまり、一定電流モードで測定して得られるZ方向の圧電素子への印加電圧、つまり探針と試料間距離の大きさが、そのまま表面の凹凸を表しているのではない、と言うことである。原子スケールでの格子像が得られたとしても、それが直接原子の配列を表しているのではなく、あくまでも原子スケールでの電子状態を見ている、ということに注意する必要がある。電子が各原子近傍に局在していて、格子点から離れたところで極大をとらないような場合には、STMで原子が見えている、と言うこともできる。

STM測定では、上述の原子スケールでの電子状態の表面上の分布を測定する他に、局所的な電子のエネルギー準位のスペクトルを測定することができる。表面上のある一点で探針を止め、バイアス電圧を変化させてトンネル電流の変化を調べることで、フェルミ準位近傍でのスペクトルを得ることができる。

本研究で使用したSTM測定装置は、大気中測定用の、Digital Instruments社製 Nanoscope II、及び超高真空中STMの、VG社製STM2000である。以後示す測定結果で、前者のものには(DI)、後者のものには(VG)、とそれぞれ記す。(DI)は測定画面の写真像をスキャナーで読み込んだもので、(VG)のものは得られた測定値をコンピュータ上で直接画像化して図中に貼り込んでいる。(VG)で測定を行う際には、成長した試料は可搬型の真空装置を用いて、直接大気にさらさずにSTM装置に移送することができる。

実際のSTM装置は主に、上記の圧電素子・探針・試料台からなるSTMステージ

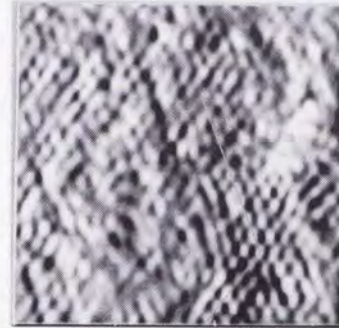
と、圧電素子を制御する電源、微小なトンネル電圧を検出・増幅するプリアンプ、電源を制御し、さらにトンネル電流、バイアス電圧から表面の電子状態を計算し、画像データに変換するコンピューター、及びSTMステージを載せる防振台からなる。原子スケールの分解能のデータを安定して得るためには、外部からの振動をできるだけ除去することと、探針の先端を単一原子として、トンネル電流が単一の原子から流れるようにすることが重要である。特に探針先端の形状が単一原子でないと、複数の原子から試料との間にトンネル電流が流れることになり、得られるデータが表面の何を反映しているのか判らなくなる。FIMによる電解蒸発で先端を単原子化するなどの工夫をすることが要求される。[3]

・ 8-2 STMによるヘテロ成長層状物質の観察。

これまでヘテロ成長した層状物質の構造の評価は、これまではもっぱらRHEEDを用いて行ってきた。この手法により、成長した薄膜がそれぞれのバルク単結晶と同じ格子定数と構造を持っていることが確認されてきた。しかし、RHEEDで観察するのはあくまで回折像、という、逆格子空間でのイメージであり、実際に成長している薄膜の原子配列そのものを見ているわけではない。このため、原子1個、2個という程度の局所的な結晶配列の乱れが存在していても、RHEEDの分解能では検出できないことが多い。

一方、STM測定は、原子スケールで表面状態を観察することができる。得られるデータは原子配列そのものではないが、原子配列が規則的であれば、その電子状態も同様な規則性を持つと考えられる。そのためSTM観察で、単結晶の原子配列から推測できるような、規則的な周期構造を持つ像が得られれば、単結晶薄膜が成長している、と確認できる。また原子レベルでの格子欠陥、転位の発生も実像として観察することができる。そこで、ヘテロ成長した層状物質の格子配列を直接調べ、結晶性の評価を試みた。

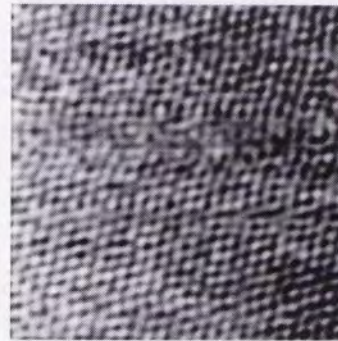
図8-2に、いくつかの試料について得られた原子スケールでのSTM像を示す。



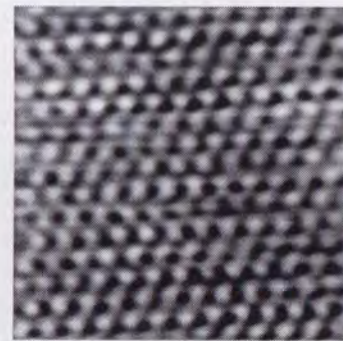
MoSe₂/SnS₂(DI)
62×62 Å
constant current mode
bias=-38.5mV
It=2.5nA



MoSe₂/MoS₂(DI)
120×120 Å
constant height mode
bias=750mV



GaSe/MoS₂(VG)
72×72 Å
constant height mode
bias=660mV



GaSe/MoS₂(VG)
36×36 Å
constant height mode
bias=980mV

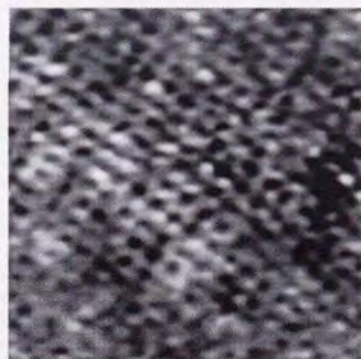
図8-2 ヘテロ成長した層状物質の
原子スケールSTM像



GaSe/MoS₂(VG)
24×24 Å
constant height mode
bias=720mV



GaSe/GaAs(111)B(VG)
24×24 Å
constant height mode
bias=600mV



NbSe₂/MoS₂(VG)
108×108 Å
constant height mode
bias=-40mV



NbSe₂/GaSe/GaAs(111)B(VG)
24×24 Å
constant height mode
bias=-660mV

図8-2 ヘテロ成長した層状物質の
原子スケールSTM像 (続)

SnS₂, MoS₂といった層状ダイカルコゲナイド基板上にヘテロ成長したMoSe₂, GaSe, GaAs(111)B基板上にヘテロ成長したGaSe, さらにNbSe₂/GaSe/GaAs(111)Bという多層ヘテロ構造の最上層のNbSe₂についても、原子スケールでの格子像が観察されている。これらの像の観察から、走査範囲内で欠陥のほとんど無い単結晶成長が実現し、その格子定数がバルク単結晶のものとはほぼ一致することが確認できる。このことから、ファンデアワールス・エピタキシー法では、成長する層状物質は、基板との界面は急峻に変化し、基板からの束縛をほとんど受けずに層状に成長することが証明される。

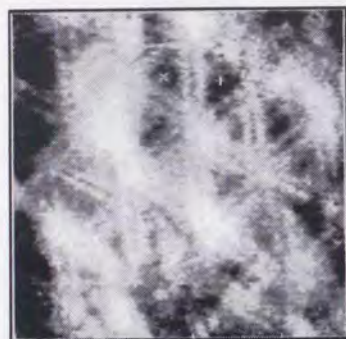
ただし、GaAs基板上に成長した層状物質のSTM測定では、全体的に像が歪んで見えるが、これは基板の原子スケールでの平坦性の悪さが影響していると考えられる。

・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」

ヘテロ成長した薄膜の原子スケールでの周期的な格子像が得られたことで、「実空間で直接結晶性の良好さを見る」という初期の目的は達成されたが、STM測定をさらに繰り返すうちに、格子像以外の周期性をもつ像が得られる、という特異な現象が発見された。

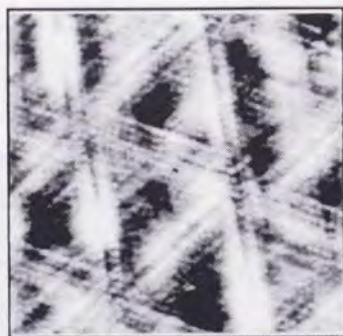
図8-3 aに、走査範囲を広くして測定した、SnS₂基板上のMoSe₂薄膜(厚さ約1単位層)のSTM像を示す。原子スケールの格子像を見ることはできないが、代わりに車輪のスポークのような、6回対称に近い星形の像が発見された。さらにMoS₂基板上のMoSe₂のSTM像では、図8-3 b~dに見られるように、原子像よりはるかに長周期の3角格子像が、膜厚を1単位層以上に成長しても、広い範囲で測定された。さらに原子スケールの格子像でも、得られた画像に適当なフィルター処理を加えることで、原子スケールの格子像と、この長周期の3角格子像が同時に観察された(図8-3 b)。

このような長周期の模様は、バルク単結晶の劈開面の観察では全く見られないこ



(a)

1ML MoSe₂/SnS₂(DI)
180×180 Å
constant current mode
bias=574mV
It=0.33nA



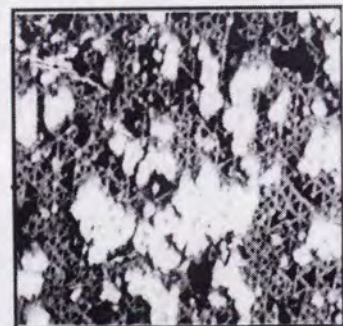
(b)

2ML MoSe₂/MoS₂(DI)
150×150 Å
constant height mode
bias=750mV



(c)

2ML MoSe₂/MoS₂(DI)
41×41 Å
constant current mode
bias=874mV
It=0.87nA



(d)

4ML MoSe₂/MoS₂(DI)
210×210 Å
constant current mode
bias=-1209mV
It=0.87nA

図 8-3 ヘテロ成長した層状物質のSTM像に見られる長周期模様

とから、ヘテロ成長した薄膜に特有なものと考えられる。この模様の出現する理由を考える手がかりとしては、まず基板の違いによる、長周期模様の周期の変化、が挙げられる。詳しい測定の結果、6回対称の長周期模様の周期は、MoSe₂/SnS₂ヘテロ構造の場合はおよそ30~35 Å、一方MoSe₂/MoS₂ヘテロ構造の場合は、約80 Åであることが判明した。このような周期の違いから、長周期模様の要因としては、まず図8-4上に示すような、格子定数の差による格子位置の微小変位の発生が考えられる。つまり、格子定数に差がある場合、基板原子のちょうど真上に成長薄膜の原子が乗る場合と、そこからずれる場合が存在し、それにより成長薄膜の面に垂直方向の位置も微妙に変化すると考えられる。この変位がSTM観察でのトンネル電流値にそのまま現われてくるとすれば、図8-4下に示すような、平面内の周期的なモアレ模様となって現われると考えられる。この図はMoSe₂/SnS₂ヘテロ構造の場合で、グレースケールで色付けした丸を原子と見立てているが、それが上層と下層で重なるところがより黒っぽくなり、全体として三角格子の長周期の模様が現われる。この場合模様の周期は、基板と成長薄膜の結晶軸方向が同じであるなら、格子定数の差がちょうど格子定数分になる距離であるから、

(上層の格子定数×下層の格子定数) ÷ (|上層の格子定数-下層の格子定数|)
で計算できる。上記の2つのヘテロ接合系の場合は、

$$\text{MoSe}_2/\text{SnS}_2 : (3.288 \times 3.65) \div (3.65 - 3.288) = 33.15 [\text{\AA}]$$

$$\text{MoSe}_2/\text{MoS}_2 : (3.288 \times 3.16) \div (3.288 - 3.16) = 81.17 [\text{\AA}]$$

となり、実際のSTM測定結果と良く一致している。このことから、長周期のモアレ模様の原因が、基板と成長薄膜の格子定数の差にあることは間違いない。

しかし、上記のような原子位置のずれが長周期模様の原因の全てでは無い。図8-5は、一定電流モードで測定した長周期模様と、その図の直線を引いた部分の断面、つまり「見かけの」高さ方向の凹凸図、である。電子密度の分布が全ての箇所と同じであるなら、このモードでの測定により表面の凹凸が実測できるが、そうであると仮定すると、断面図から、モアレ模様の凹凸の差は、7 Å近くあることにな

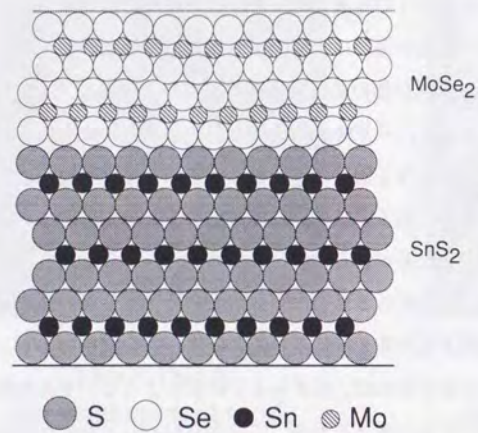
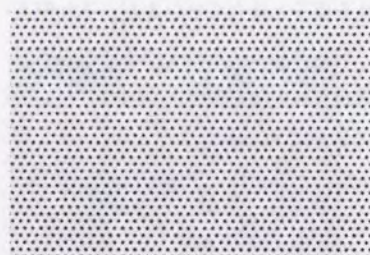
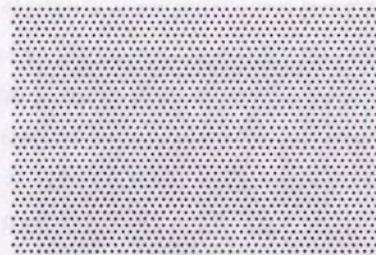


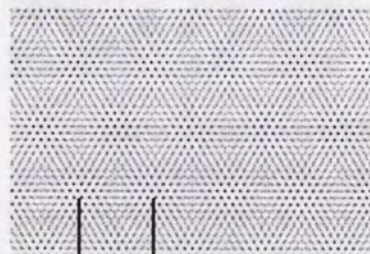
図 8-4
STM像に現われる
長周期模様の
モデル



SnS₂ a=3.65 Å

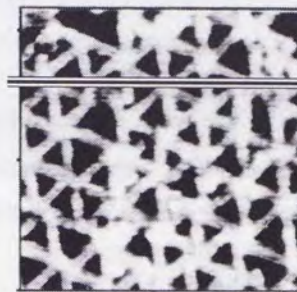


MoSe₂ a=3.288 Å



33 Å

MoSe₂ on SnS₂



2ML MoSe₂/MoS₂(DI)
41 × 41 Å
constant current mode
bias=874mV
I_t=0.87nA

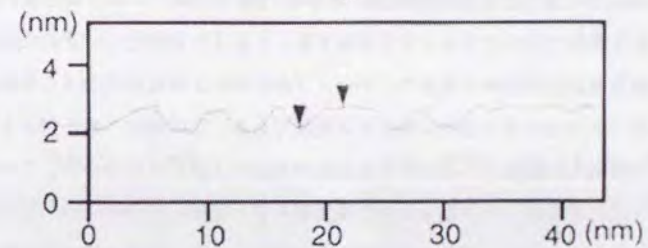


図 8-5 STM観察でのモアレ像とその断面図

る。しかし、この値は MoSe_2 の1単位層の厚さに匹敵し、そのような原子位置のずれが図8-4で示すようなモデルで発生するとは考えられない。またRHEED, LEED等の測定でも、そのような原子位置のずれの存在は確認されていない。このことから、もし原子位置の微小なずれが存在しているにしても、実際のSTM測定で検出されているのは、1単位層分の原子のずれに相当するような、大きな電子密度の変化、であると言える。

このような大きな電子密度の変調は、多層成長した試料でもモアレ模様が見えていることから、下層と上層の電子軌道の相互作用によるもの、と考えるよりは、原子位置の微小な変化により、電子密度の長周期変調が発生した、と考える方が妥当である。

原子位置のずれが電子密度の変調をもたらす例としては、金属性の層状 TX_2 である TaS_2 , TaSe_2 等に現われる電荷密度波、がある。[4] これはフェルミ面近傍の電子が、フェルミ準位を挟んでギャップを形成することにより安定化し、そのために結晶格子配列を周期的に歪める現象で、ギャップの形成による安定化のほうが格子歪のエネルギーよりも大きいために発生する現象である。この場合、格子歪とともに電子密度が周期的に変調し、それは実際にSTM測定でも測定されている。この電荷密度波と、層状物質のヘテロ接合系での長周期モアレ模様の関連性については興味を持たれるところであり、現在ヘテロ接合系のフェルミ準位近傍の電子状態を詳細に調べ、バルク単結晶との違いがあるかどうか調べる実験を進めている。

・ 8-4 長周期モアレ模様による成長膜の結晶性の評価

この長周期モアレ模様は、ヘテロ成長した層状物質超薄膜の結晶性を調べる手段としても用いることができる。まず、このモアレ模様が、広い範囲で連続して観察することができる、ということは、その範囲内では単結晶成長が実現していることを意味している。格子欠陥や転位が発生した場合、そこでモアレ模様の周期性もとぎれてしまうからである。また、図8-3 bで見られるように、モアレ模様は6

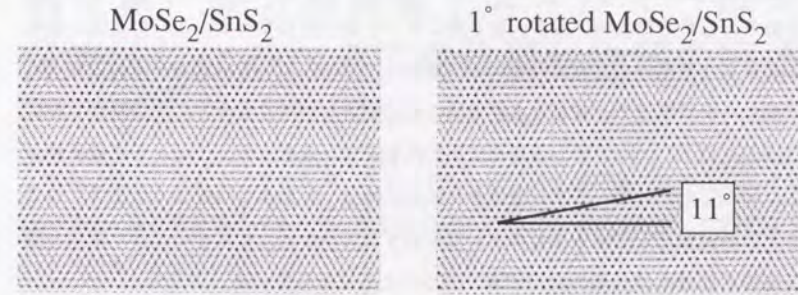


図8-6 結晶軸が回転してずれた場合の長周期モアレ模様の変化

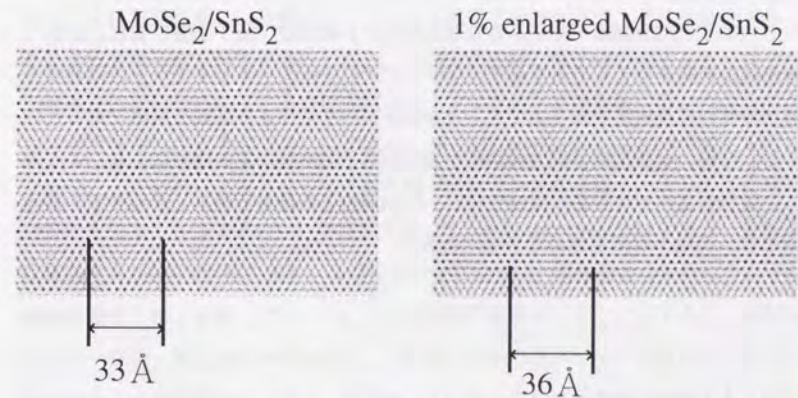


図8-7 格子定数がずれた場合の長周期モアレ模様の変化

回対称の3角格子となっているが、これは成長した層状物質の表面原子配列と同じであり、しかも結晶軸方向が、原子像とモアレ像で同じである。このことは、基板と成長した薄膜の結晶軸方向が同一であることを示している。図8-6は、 $\text{MoSe}_2/\text{SnS}_2$ ヘテロ構造で、基板と成長薄膜の結晶軸方向が同じ場合と、成長膜がc軸反時計回りに 1° 回転している場合に現われるモアレ像を示す。このように成長膜が 1° 回転しただけで、モアレ像はそれ以上に約 11° と大きく回転してしまう。つまり実際のSTM測定で原子像とモアレ像とがずれていない、と言うことは、基板と成長薄膜の間でも結晶軸方向がずれていないことを示している。

さらに、モアレ模様の周期が、バルク単結晶の格子定数から計算した予測値に一致していることは、成長した薄膜の格子定数が、バルク単結晶の値とかなり高い精度で一致していることを示している。図8-7は、 $\text{MoSe}_2/\text{SnS}_2$ ヘテロ構造で、成長した MoSe_2 の格子定数がバルク単結晶に一致する場合と、1%伸びた場合でのモアレ像であるが、わずかな格子定数の変化でも、モアレ像には大きな周期の変化となって現われることがわかる。このことから、モアレ像の周期の測定により、成長薄膜の格子定数のずれをかなり高い精度で知ることができる、と言える。

このようにSTM観察で発見された長周期モアレ模様は、電子状態の変化、と言う物性的な興味を与えたのみならず、ファンデアワールス・エピタキシー法における層状物質の成長様式を知る上でも、大きな手がかりを与える重要な現象であるといえる。今後、走査型原子間力顕微鏡や通常の電子顕微鏡による観察により、より詳しい層状物質ヘテロ界面の測定を行い、STM測定との結果と照らし合わせて、長周期モアレ模様の解明を進める予定である。

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

本章では、ファンデアワールス・エピタキシー法により単結晶ヘテロ成長した層状物質を、高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)を用いて観察した結果について述べる。

・9-1 HREELSの原理と実験装置

高分解能電子エネルギー損失分光法(High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, HREELS)は、試料に入射する電子線のエネルギー幅を絞ることにより、これまでの電子エネルギー損失分光法(EELS)では測定できなかった固体表面の素励起を測定する手法である。

第5章で述べたCMAに内蔵されているような電子銃では、タングステン等のフィラメントに電流を流し、加熱することにより熱電子を放出させ、それを加速することによって電子線を得ている。しかし、この方法では、電子線のエネルギーはその加速電圧に単色化されているわけではなく、フィラメントの温度に応じたマックスウエル分布をもつことになる。このため、例えばCMAを用いてEELSの測定を行った場合、この試料に入射させる電子線の幅(通常は半値幅を指す)より小さな値の分解能を得ることはできない。本研究で用いているdouble-pass CMAの場合、分解能は最高でも300meV程度である。この程度の分解能では、固体表面に吸着した原子の振動状態や、格子振動(フォノン)による励起の表面モードというような、励起エネルギーが数~数十meVの素励起は、入射電子の弾性散乱ピークに隠れてしまって測定することができない。また、そのオーダーのエネルギー間隔で隣接する2つの素励起を分離することも不可能である。このような素励起はこれまでではもっぱら赤外吸収分光法やラマン分光法により測定されてきたが、光はほとんど運動量を持た

ないため、電子分光の様な角度分解測定による分散関係の測定はできない。また光学禁制遷移は測定できないが、EELSでは光学禁制な励起も測定可能な場合がある。(ただし分解能は赤外吸収分光の方が一般には高い)

そこで、試料に入射する電子線のエネルギーを10meV程度か、目的によってはそれ以下に絞ることで、微小なエネルギーの素励起の測定を可能にしたのがHREELSである。現在最高では1meV以下の分解能を達成している研究グループもある。[1]

図9-1に、本研究でも用いているタイプの、HREELS測定用分光器の概略図を示す。電子線のエネルギー幅を絞るために、タングステンフィラメントから放射され加速された電子を、127°共軸円筒型分光器に入れ、特定のエネルギーの電子だけを通すようにしている。これを2段通すことで、半値幅をより狭くするとともに、エネルギー分布のバックグラウンドを下げて、ピークが裾をひかないようにしている。この2段のエネルギー単色器、モノクロメーターを出た電子線を試料に入射する。加速電圧は、フィラメント電位と試料電位(通常は接地する)の差で決まる。試料表面で散乱された電子は、やはり2段構成のエネルギー分析器、アナライザーで分光する。エネルギー分光は、アナライザー全体の電位を走査することで行い、アナライザー内を通過する電子のエネルギー、パスエネルギーは一定として分光の際の分解能が変化しないようにする。分光された電子は電子増倍管によって増幅され、その後パルスカウンタ法によって強度を計測している。

高分解能のスペクトル測定を行うには、分光器本体の設計に注意を払うことは当然であるが、それとともに、分光器の各電極に電圧を与える電源装置の設計・制作にも注意を払わなければならない。本研究で用いたHREELS分光器は、現早稲田大学の大島忠平教授により設計され、(株)エイコーエンジニアリング社で製作されたもので、同一設計の分光器が既に研究実績があったためそのまま用いることにした。しかし、電源装置については、高度の電圧安定性、低ノイズが達成されないと分解能に大きな影響が出るので、回路構成、部品等を吟味した上で自作することにした。

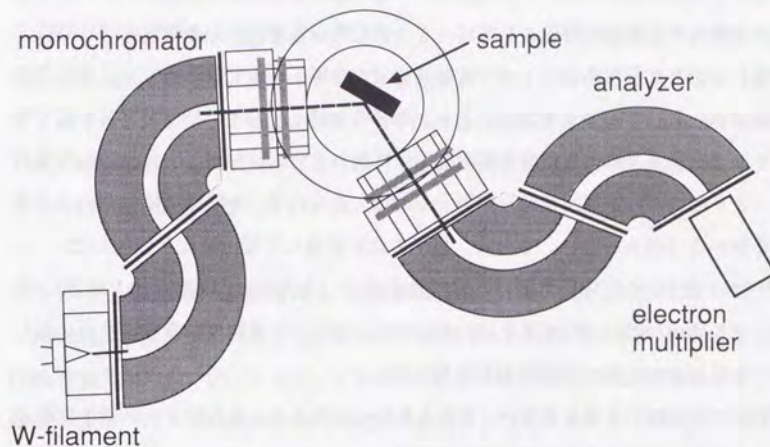


図9-1 HREELS測定装置図

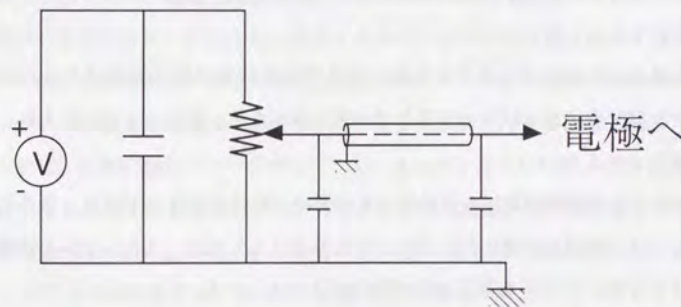


図9-2 HREELS電源回路模式図

この分光器は多数の電極を持ち、それぞれに加える電圧を調整しなければならない。そのための電源の構成としては、1つの定電圧電源の出力を複数の可変抵抗で分割して出力する方法と、1つの電極に1つの定電圧電源を割り当てて、それぞれの電源を独立して制御する方法がある。後者の方が、出力インピーダンスを低くできるので、ノイズによる電圧変動の抑制には向いている。しかし、分光器の電極の数(38個)だけ定電圧電源を作製するのは大変なので、今回は抵抗分割による方式を用いた(図9-2)。さらに、以下の点に留意して電源装置を作製した。

- 1) 分割の元となる定電圧電源は、安定性が高く(出力変動0.005%+1mV以下)、低リップル(200 μ V以下)の電源を用いる。また可変抵抗に常時流れる電流負荷に対して、十分に余裕のある容量の電源を用いる。
- 2) 配線には同軸ケーブルを用い、きちんとシールドする。さらにアース線の配線がループを作らないように、必ず片側を切る。
- 3) 電圧分割用の可変抵抗器は、20回転の高精度、かつ温度特性の良いものを用いる。また常時ある程度の電流を流し、熱発生による温度変化を最小限にする。また抵抗器のワット数にも余裕を持たせる。
- 4) 可変抵抗器のつまみは高級品を使用し、電圧設定を再現性良く、スムーズに行えるようにする。
- 5) 電源装置からの出力コネクタ近傍、および分光器側の電圧導入コネクタの直前に、コンデンサーおよびフェライトビーズを用いたノイズフィルターを入れ、ノイズの発生を抑える。
- 6) スペクトル測定時の電圧走査に用いる電源は、特に高級品を用いる。さらに、電圧出力には、電圧変動検出用のガード出力も並行して加え、さらに全体を3重同軸コネクタを用いて安定な電圧出力が得られるようにする。

これらの配慮をして電源装置を制作した結果、これまでに最高6.5meVの分解能(弾性散乱ピークの半地幅)が得られている。今後さらに分解能を上げるためには、分光器の設置場所自体をノイズの少ない環境にしたり、電源を上記の1電極1

電源型、にする必要があると思われる。

上記の分光器本体は、磁場しゃへい用の μ メタルシールドを組み込んだ超高真空容器に組み込んである。真空の排気には液体窒素トラップ付油拡散ポンプ、イオンポンプ、チタンサブリメーションポンプを併用し、最高到達真空度 7×10^{-9} Paを得ている。MBE装置からの試料の移送には、可搬型の真空装置を用い、大気にさらすことなくHREELS装置へ移している。

・9-2 単結晶ヘテロ成長したGaSe薄膜のHREELSによる評価

HREELS評価を行う試料として、まず水素終端Si(111)基板上に単結晶成長したGaSe薄膜を用いた。図9-3は、7章で示したものと同じもので、300nm成長したGaSe、及びバルク単結晶のGaSeのHREELSを比較したものである。測定条件は、入射電子エネルギー5.6eV、(法線から計った)電子線の入射角は63°、分光器への散乱電子の入射角は鏡面反射条件とし、入射角と同じにとっている。なお、これ以後示すスペクトルは全て同一条件で測定している。

バルク単結晶GaSeのスペクトルと、成長した薄膜のスペクトルのピーク位置がよく一致することから、良質なGaSe薄膜が成長していることを確認できる。これらのHREELSに見られるピークのうち、損失エネルギー0のものは弾性散乱ピークで、その半値幅を分解能としている。単結晶薄膜のスペクトルは半値幅は約8meVと狭いが、バルク単結晶では約18meVと広がっている。これはバルク単結晶GaSeの抵抗が高いために、試料が幾分チャージアップしているためと考えられる。ただしEELS測定では入射した電子が散乱され、出射してくるものを測定するので、基板のチャージの影響はほぼ相殺される。その結果エネルギー損失ピークの位置は、よほどチャージアップの程度が強くない限り影響を受けない。

損失エネルギー29.5meVのピークは、GaSe中の横光学フォノンによる双極子場と、入射した電子による電場が連成して発生するポラリトンの、表面付近でのモードを励起したことによるエネルギー損失ピークである。この表面近傍でのポラリト

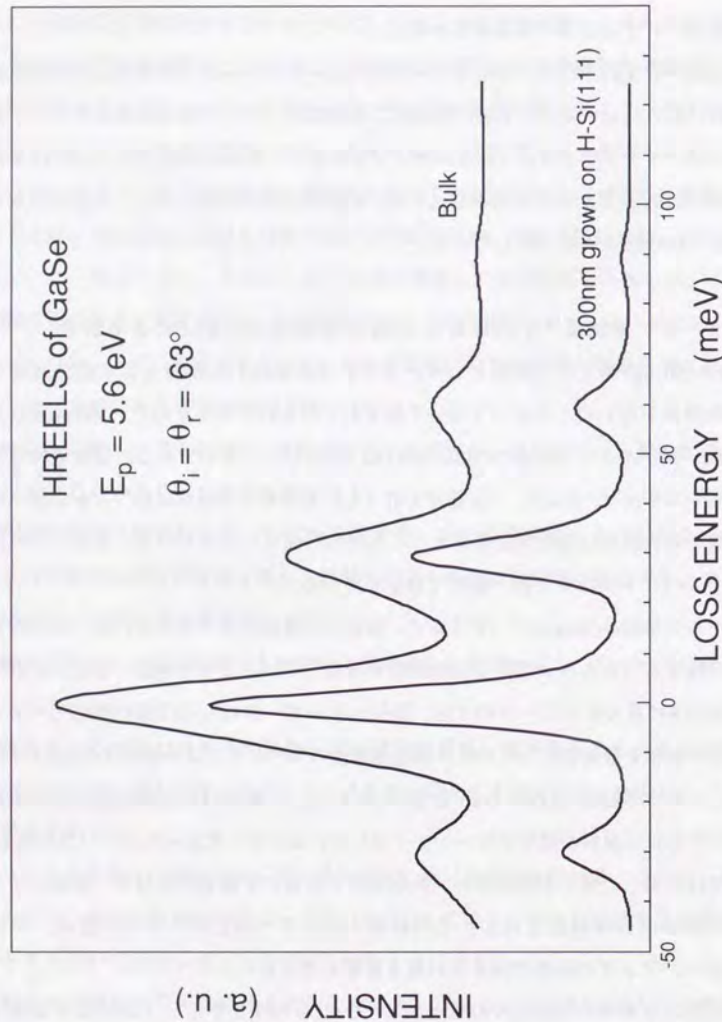


図 9-3 水素終端Si(111)基板上に成長したGaSe薄膜及びバルク単結晶GaSeのHREELS

ンモードは、Fuchs-Kliwerモード(F-Kモード)と呼ばれている。[3] このエネルギーは、赤外吸収分光で測定される光学フォノンのエネルギー値から計算することができる理論値と一致している。このような双極子による散乱は鏡面反射方向で強く起こり、しかも表面からかなり離れてところまで散乱場が伸びている。このため非常に強いピークとなって観察されている。その結果、このモードの多重散乱によるピークが、29.5meVの整数倍のところに現われている。また、弾性散乱ピークの左側に、このポラリトンのエネルギー獲得ピークも現われている。これらの構造が、全て薄膜とバルク単結晶で一致している。

次に、成長するGaSeの膜厚を変えた時に、HREELSに変化が現われないかどうかの実験を行った。その結果を図9-4に示す。この図に見られる通り、膜厚が約1単位層、0.8nmの時点ですでにF-Kモードによる損失ピークが現われ始めている。膜厚を増やすにつれ、ピーク強度が強くなるが、これは5eV程度の電子の平均自由行程が半導体中では数nmあることによる。

このF-K波によるエネルギー損失の値は、膜厚が薄くなるに連れわずかに減少している。これは膜自体が薄くなることによる格子振動状態の変化や、基板の影響によるシフト、が原因として考えられる。これについては理論的に計算する手法があり[4]、現在研究が進められている。

次に、GaAs(111)B基板上に、やはり膜厚を変えてGaSeを単結晶成長し、HREELSの変化を測定した結果を図9-5に示すが、Si基板上の場合とは様相が異なる。まず、GaAsはそれ自体が光学フォノンモードを持つため、基板のスペクトルにもF-K波の励起によるピークが35meV付近に現われている。ところが、この基板上にGaSeを成長していても、GaSeからのピークは現われてこない。Si基板上では1単位層成長した時点でF-K波励起によるピークが現われ始め、4nm成長した時点では明瞭なピークとなっている。しかし、GaAs基板上では、4nm成長した時点でもGaSeのF-K波励起によるピークは現われず、GaAs基板のF-K波励起が依然として残っている。GaAs基板上をGaSeが完全に覆っていることはAES測定により確認していることか

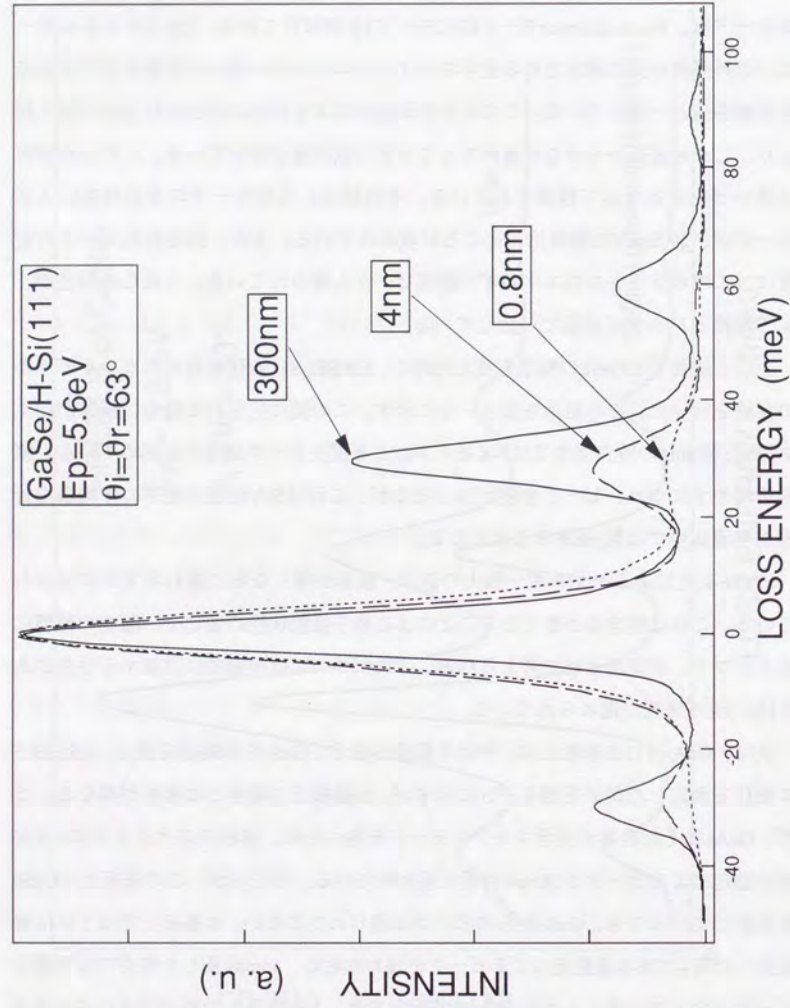


図 9 - 4 水素終端Si(111)基板の上に膜厚を変えて成長したGaSe薄膜のHREELS

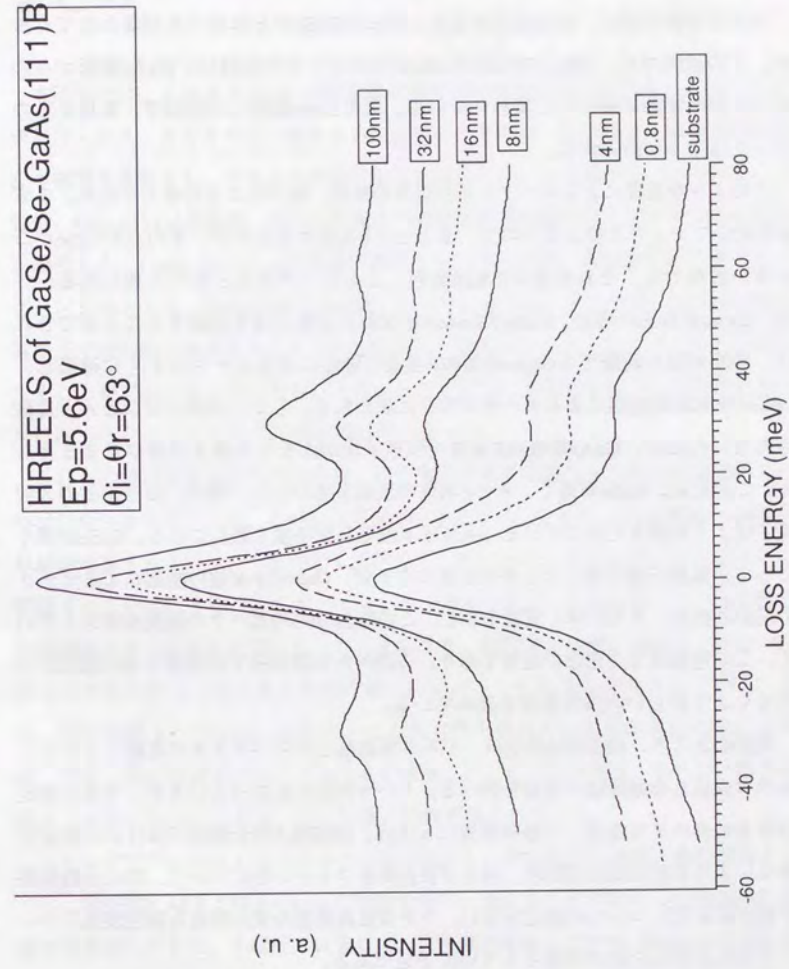


図 9 - 5 GaAs(111)B基板の上に膜厚を変えて成長したGaSe薄膜のHREELS

ら、この膜厚の段階では基板が「透けて」見えていることになる。

さらに成長を続け、8nm成長すると、やっとGaSeからのピークが現われてくるが、この段階でも、30meV付近のGaSeからのピークの右肩に、GaAs基板からのピークがわずかに重なって現われている。次の16nm成長した段階で、基板からのピークはやっと消失する。

このような基板によるスペクトルの差異の原因、以下のように考えられる。まずSiは光学フォノンを持たないので、もともとF-K波は存在せず、そのためGaSeがごく薄い段階でも、それ自身のF-K波励起によるピークがはっきりと現われる。一方、GaAs基板上の場合、GaSeがGaAsのF-K波の双極子場を遮蔽することができれば、膜厚が薄い段階でもGaAs基板のF-K波の励起によるピークはすぐに減衰し、GaSeのF-K波の励起によるピークがすぐに現われる。しかし実際にはほとんど遮蔽されないために、GaAs基板のF-K波の双極子場がかなり外側まで伸びたままとなる。このため、GaSeが薄く、そのF-K波の双極子場が小さい間は、ほとんどの入射電子はより外側まで伸びているGaAsのF-K波の双極子場で散乱される。GaSeが厚くなって、双極子場の張り出しが同程度になれば、GaSeのF-K波の励起によるピークも現われ始め、さらに厚く成長すると、このGaSeからのピークの強度が増大していく。この考察はまだ想像の段階であり、このヘテロ接合系での双極子場の変化についてもより詳しい理論的考察を進めている。

現在のところ、HREELS測定は、バルク単結晶とのスペクトルの比較によって、ヘテロ成長した超薄膜の性質を調べる、という利用に止まっているが、今後は測定対象を他のヘテロ成長した層状物質にも広げ、HREELSの分解能でなければ測定できないような表面局在素励起、例えば表面局在フォノン等について、特に分散関係や膜厚依存性についての測定を行い、ヘテロ成長薄膜の表面特有な物性現象についての知見を得るための手段としていく予定である。

まとめ

本研究では、これまではTX₂系層状物質間でのヘテロ成長に限られていたファンデアワールス・エピタキシー法をさらに進展させるため、結晶構造・格子定数の異なる物質を基板とし、その上への層状物質を成長することを試みた。その結果、白雲母、GaAs(111)A,B基板、Si(111)基板上への層状物質の単結晶エピタキシャル成長に成功した。GaAs、Siといった半導体基板上への成長では、基板表面の活性なダングリングボンドを、GaAsの場合は硫黄、Seといったカルコゲン元素、Siの場合は水素原子で定期的に終端することで不活性化し、疑似的なファンデアワールス表面とすることが可能になった。それによりファンデアワールス力を介しての層状物質の単結晶ヘテロエピタキシャル成長が可能となった。

これらの半導体基板上への成長は、結晶構造や格子定数の全く異なる物質間でのヘテロ接合を可能にした、という点で画期的であるが、さらに、GaAs表面へGaSeを単結晶成長する手法は、大気中でも劣化せず、安定なGaAs表面保護法の手法として期待されている。また、広くデバイスとして用いられているSi基板上への層状物質の単結晶ヘテロ成長が可能になったことにより、絶縁体から超伝導体まで幅広い物性を示す層状物質とSiを組み合わせた新しいデバイスの開発も期待されている。また、層状物質上へのGaAs、ZnSeといった化合物半導体の単結晶成長が可能になれば、界面に層状物質を挟むことで歪みを吸収した、化合物半導体/Siヘテロ接合の形成も可能となることから、その実現に期待が持たれている。

ファンデアワールス・エピタキシー法で成長した層状物質の構造・物性解析としては、RHEED、AES、EELSといった手法を用い、単結晶ヘテロ成長した各試料の良質性を確認してきた。本研究ではさらに、近年研究が進んだSTM、HREELSの測定装置を立ち上げ、これまでの手法では測定できなかった新しい現象の測定に成功した。これらの装置により、単結晶ヘテロ成長した層状物質超薄膜の物性解析が進むことが期待されている。

層状物質のヘテロ成長の研究は、まだ端緒についたばかりであり、これからのより一層の研究の進展に期待が持たれる。これから進めるべき実験の指針としては、まず、ヘテロ界面の構造を原子レベルで確認するために、透過型電子顕微鏡による断面TEM測定を行うことがある。次に、成長途中での基板上的層状物質の動的状態を調べるために、STMとMBE装置を複合化し、成長途中でのSTM観察を行うこと、がある。これは探針の保護など難しい面もあるが、最低限、試料を加熱しながらの測定を行って表面の変化を調べ、成長途中に形成されると思われる微小核のマイグレーションや合体の様子を観察するようにしたい。またSTMに関しては、モアレ構造の成因を突き止める必要がある。HREELS測定については、膜厚を薄くした際のスペクトル変化を理論的に説明すること、結晶性の変化、基板の変化による影響を明らかにすることが求められている。

ヘテロ成長した層状物質の応用としては、まずGaSeによるGaAs表面保護技術の確立、が挙げられる。さらに、GaSeを利用したMOSデバイスの可能性についても追求したい。また、幅広い性質を持つTX₂によるヘテロ超格子を作製し、これまでにない物性を持つ新物質の創成も期待される。また層状物質は表面にダングリングボンドを持たないため表面準位が発生しない、という特性があることから、より効率の高い光電変換デバイスの材料となることも期待されており、例えばSiとInSeの単結晶ヘテロ構造の作製により、新しい複合デバイスの実現も期待できる。

今後も上記のような研究を進め、ファンデアワールス・エピタキシー法の有効性を幅広く追求することを願うことで、本論文の終わりとする。

参考文献

1 章

- [1] 高橋清編：分子線エピタキシー技術 工業調査会。
・ 小間篤、八木克道、塚田健、青野正和編：表面物性工学ハンドブック 丸善。
- [2] 江崎玲於奈監修、榊裕之編：超格子ヘテロ構造デバイス 工業調査会。
・ 小長井誠：半導体超格子入門 培風館。
- [3] A. Koma and K. Yoshimura: Jpn. J. Appl. Phys. 22 L173 (1983).
・ N. Aoto, K. Sunouchi and A. Koma: *Extended Abstracts of 15th Conference on Solid State Devices and Materials*, Tokyo, 1983, p.309.
・ A. Koma, K. Sunouchi and T. Miyajima: J. Vac. Sci. & Technol. B3 (1985) 724.
- [4] A. Koma: *Extended Abstracts of the 17th Conference on Solid State Devices and Materials*, Tokyo, 1985, p.13
・ A. Koma, K. Sunouchi and T. Miyajima: *Proceedings of 17th International Conference on the Physics of Semiconductors*, 1985.
・ A. Koma, K. Yoshimura and H. Furukawa: *Proceedings of 18th International Conference on the Physics of Semiconductors*, stockholm, 1986.
・ A. Koma, K. Sunouchi and T. Miyajima: *Microelec. Eng.* 2 (1984) 129.
・ A. Koma and K. Yoshimura: *Surf. Sci.* 174 (1986) 556.
- [5] C. J. Sandroff, R. N. Nottenburg, J. C. Bischoff and R. Bhat: *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 33.
・ J. Fan, H. Oigawa and Y. Nannichi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L1331.
- [6] C. J. Sandroff, M. S. Hedge, L. A. Farrow, R. Bhat, J. P. Harbison and C. C. Chang: *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 586.

- [2] 小長井誠：半導体超格子入門 培風館。
 ・坂本統徳：電子技術総合研究所研究報告 第875号 (昭和61年)。
 ・M. Prutton 著、川路紳治訳：表面の物理 丸善。
- [3] 小間篤、八木克道、塚田健、青野正和編：表面物性工学ハンドブック 丸善。
- [4] 吉村和記：筑波大学大学院工学研究科博士論文 (1985年)。
 ・古川浩章：筑波大学大学院理工学研究科修士論文 (1986年)。
- [5] 吉村和記：筑波大学大学院工学研究科博士論文 (1985年)。
- [6] A. Savitzky and M. J. E. Golay: *Anal. Chem.* **36** (1964) 1627.
 ・H. H. Madden: *Anal. Chem.* **50** (1978) 1383.

4 章

- [1] J. A. Wilson and A. D. Yoffe: *Adv. Phys.* **18** (1969) 193.
 ・R. M. A. Lieth and J. C. J. M. Terhell: *Transition Metal Dichalcogenides*, in: Preparation and crystal growth of materials with layered structures (Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, Vol. 1, D. Reidel Publishing Company, Holland, 1977)
 ・E. Bucher: *Photovoltaic Properties of Solid State Junctions of Layered Semiconductors*, in: Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors (A. Aruchamy ed.) (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992).
- [2] B. Coehoorn, C. Haas, J. Dijkstra, C. J. F. Flipse, R. A. de Groot and A. Wold: *Phys. Rev.* **B35** (1987) 6195.
- [3] F. Levy Ed.: *Structural Chemistry of Layer-Type Phases*, (Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, Vol. 5, D. Reidel Publishing Company, Holland, 1976)
 ・O. Madelung Ed.: *Semiconductors: Other than Group IV Elements and III-V Compounds*, (Springer Verlag, Berlin, 1992).

[4] M. Schlüter, J. Camassel, S. Kohn, J. P. Voitchovsky, Y. R. Shen and M. L. Cohen: Phys. Rev. B13 (1976) 3534.

5 章

- [1] K. Müller and C. C. Chang: Surf.Sci. 8 (1968) 455.
· H. Poppa and A. G. Elliot: Surf. Sci. 24 (1971) 149.
- [2] Y. Gotoh and S. Ino: Thin Solid Films 109 (1983) 255.
- [3] A. Koma and K. Yoshimura: Jpn. J. Appl. Phys. 22 L173 (1983).
· A. Koma, K. Sunouchi and T. Miyajima: J. Vac. Sci. & Technol. B3 (1985) 724.
· A. Koma: *Extended Abstracts of the 17th Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1985*, p.13
· A. Koma, K. Sunouchi and T. Miyajima: *Proceedings of 17th International Conference on the Physics of Semiconductors, 1985*.
· A. Koma, K. Yoshimura and H. Furukawa: *Proceedings of 18th International Conference on the Physics of Semiconductors, stockholm, 1986*.
· A. Koma, K. Sunouchi and T. Miyajima: Microelec. Eng. 2 (1984) 129.
· A. Koma and K. Yoshimura: Surf. Sci. 174 (1986) 556.

6 章

- [1] C. J. Sandroff, R. N. Nottenburg, J. C. Bischoff and R. Bhat: Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 33.
· B. J. Skromme, C. J. Sandroff, E. Yablonovitch and T. Gmitter: Appl. Phys. Lett 51 (1987) 2022.
· J. Fan, H. Oigawa and Y. Nannichi: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1331.
· R. N. Nottenburg, C. J. Sandroff, D. A. Humphrey, T. H. Hollenbeck and R. Bhat: Appl. Phys. Lett 52 (1988) 218.

- M. S. Carpenter, M. R. Melloch, M. S. Lundstrom and S. P. Tobin: Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 2157.
· H. Oigawa, J. Fan, Y. Nannichi, K. Ando, K. Saiki and A. Koma: *Extended Abstracts of the 20th Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, Japan, 1988*, p.263.
· C. J. Spindt and W. E. Spicer: Appl. Phys. Lett 55 (1989) 1653.
· S. F. Ren and Y. C. Chang: Phys. Rev. B41 (1990) 7705.
· H. Oigawa, J. Fan, Y. Nannichi, H. Sugahara and M. Oshima: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L322.
- [2] Y. Nannichi, J. Fan, H. Oigawa and A. Koma: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L2367.
· H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa, H. Shigekawa and Y. Nannichi: *Extended Abstracts of the 21st Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, Japan, 1989*, p.547.
· S. A. Chambers and V. S. Sundaram: Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2342.
· T. Ohno: Phys. Rev. B44 (1991) 6306.
· T. Ohno: Surf.Sci. 255 (1991) 229.
· S. A. Chambers and V. S. Sundaram: J. Vac. Sci. & Technol. B9 (1991) 2256.
· M. Katayama, M. Aono, H. Oigawa, Y. Nannichi, H. Sugahara and M. Oshima: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L786.
· J. Shin, K. M. Geib and C. W. Wilmsen: J. Vac. Sci. & Technol. B9 (1991) 2337.
· M. Sugiyama, S. Maeyama, M. Oshima, H. Oigawa, Y. Nannichi and H. Hashizume: Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 3247.
- [3] C. J. Sandroff, M. S. Hedge and C. C. Chang: J. Vac. Sci. & Technol. B7 (1989) 841.
- [4] R. Ludeke and A. Koma: J. Vac. Sci. & Technol. 13 (1976) 241.
- [5] H. Oigawa, J. Fan, Y. Nannichi, H. Sugahara and M. Oshima: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L322.

- [6] C. J. Sandroff, M. S. Hedge, L. A. Farrow, R. Bhat, J. P. Harbinson and C. C. Chang: J. Appl. Phys. 67 (1990) 586.
- ・ F. S. Turco, C. J. Sandroff, D. M. Hwang, T. S. Ravi and M. C. Tamargo: J. Appl. Phys. 68 (1990) 1038.
- ・ F. S. Turco, C. J. Sandroff, D. M. Hwang, T. S. Ravi and M. C. Tamargo: J. Vac. Sci. & Technol. B8 (1990) 856.
- ・ H. Shigekawa, T. Hashizume, H. Oigawa, K. Motai, Y. Mera, Y. Nannichi and T. Sakurai: Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 2986.
- ・ S. Takatani, T. Kikawa and M. Nakazawa: *Extended Abstracts of the 23rd Conference on Solid State Devices & Materials, Yokohama, 1991*, P.299.
- ・ S. A. Chambers and V. S. Sundaram: J. Vac. Sci. & Technol. B9 (1991) 2256.
- ・ S. Takatani, A. Nakano, K. Ogata, T. Kikawa: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L458.
- ・ S. Takatani, A. Nakano, K. Ogata, T. Kikawa: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L458.
- ・ 前田文彦、渡部義夫、トムシメカ、尾嶋正治：日本物理学会1992年秋の分科会予稿集第2分冊、453頁。
- [7] K. Schubert, E. Dörre and M. Kluge: Z. Metallkd. 46 (1955) 216.
- [8] 河東田 隆 編：半導体評価技術 産業図書。

7 章

- [1] A. Koma, K. Saiki and Y. Sato: Appl. Surf. Sci. 41/42 (1989) 451.
- [2] N. kambe: J. Appl. Phys. 69 (1991) 2697.
- [3] V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari and S. B. Christman: Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 998.
- ・ Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari and V. A. Burrows: J. Vac. Sci. & Technol. A7 (1989) 2104.

- ・ Y. Morita, K. Miki and H. Tokumoto: Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 1347.
- ・ G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks and K. Raghavachari: Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 656.
- ・ R. S. Becker, G. S. Higashi, Y. J. Chabal and A. J. Becker: Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 1917.
- ・ S. Watanabe, N. Nakayama and T. Ito: Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 1458.
- [4] Y. Morita, K. Miki and H. Tokumoto: Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 1347.
- [5] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks and K. Raghavachari: Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 656.
- ・ R. S. Becker, G. S. Higashi, Y. J. Chabal and A. J. Becker: Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 1917.
- ・ S. Watanabe, N. Nakayama and T. Ito: Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 1458.
- [6] C. R. Whitehouse and A. A. Balchin: J. Cryst. Growth 43 (1978) 727.

8 章

- [1] G. Binnig and H. Rohrer: Helv. Phys. Acta. 55 (1982) 726.
- [2] VG Microtech社 STM2000操作説明書。
- [3] 日本化学会編：伝導性低次元物質の化学 学会出版センター
- [4] 桜井利夫、橋詰富博：日本物理学会誌 47巻（1992年）34頁。

9 章

- [1] 小間篤、八木克道、塚田健、青野正和編：表面物性工学ハンドブック 丸善。
- [2] 小間篤、八木克道、塚田健、青野正和編：表面物性工学ハンドブック 丸善。
- [3] R. Fuchs and K. L. Kliewer: Phys. Rev. 140 (1965) A2076.
- [4] H. Ibach and D. L. Mills: *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations* (Academic Press, London, 1982).

謝辞

本研究を行うにあたり、ファンデアワールス・エピタキシー法の提唱者であり、筆者を卒業研究の時から現在に至るまで御指導いただきました、小間 篤東京大学理学部化学科教授に深く感謝いたします。また同じく卒業研究よりずっと御指導いただき、多大なるご迷惑をおかけしました齊木幸一朗東京大学理学部化学科助教授にも深く感謝いたします。

多田博一助手及び東京大学理学部化学科固体化学講座の皆様方には、OB、現役の方全ての皆様にご感謝いたします。有難うございました。特に研究室の発足時より苦勞を共にしました、同期の安藤淳、安藤耕司、組橋孝夫、佐藤康博の各君、及びいろいろな実験を手伝ってくれた島田敏宏君、阿部英樹君、藤川安仁君には深く感謝いたします。

GaAs基板の硫化処理法、及びフォトルミネッセンス測定に関しまして、筑波大学物質工学系教授 南日康夫先生、及び助手の大井川治宏博士には大変お世話になりました。この場を借りてお礼申し上げます。またSTM測定をお願いし、層状物質についてのいろいろな知見を与えていただきました、大内二三夫博士（現ワシントン大教授）、B. A. Parkinson博士（現コロラド州立大教授）にも深く感謝いたします。また真空装置立ち上げの際お世話になりました、株式会社日本ビーテック 齋藤建勇社長、株式会社アールデックの鏡 昭専務にも深く感謝します。

以上をもちまして謝辞とさせていただきます。最後に、いつまでも未熟な私を支えてくれた父、母、姉にお礼を言いたいと思います。有難うございました。

1993年 2月5日

巻頭

（以下は非常に薄い文字の文章で、ほとんど読み取れない。一般的な学術的または技術的な内容と思われる。）

本論文は以下のシステムを用いて作製されています。

・ハードウェア	・ソフトウェア
Macintosh Quadra700 20M/240MHD	文章構成：Aldus PageMaker Ver 4.01
Macintosh SE/30 20M/220MHD	画像取り込み：Adobe Photoshop Ver 2.01
Panasonic LF-3100 128MByte Magnet Optical Disk	図面作成：MacDraw PRO, Canvas 3.04
Microtek Scanmaker 600ZS 24-Bit Full Color Scanner	
QMS PS-460J 600dpi PostScript Laser Printer	

（右ページの下部には、非常に薄い文字の表や図の残骸が見える。詳細は不明。）

