OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	デバイス結晶材料およびナノ構造体の表面解析に関する研究
Author(s)	首藤, 浩文
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1015
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

デバイス結晶材料およびナノ構造体の表面解析に関する研究

首藤 浩文

2009 年

大阪大学大学院工学研究科

内容概要

本論文は、筆者が大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻博士後期課程在学中に行った、デバイス結晶材料およびナノ構造体の表面解析に関する研究についてまとめたものであり、8 章より構成されている。以下に各章の内容を要約する。

第1章　緒論

本章では、本研究を行うに至った背景、研究目的を述べ、表面解析分野において本研究が占める位置づけを明らかにした。さらに、本研究を構成する各章間の関連を示すとともに、研究を通して得られた結果を各章ごとに要約し、知見を述べた。

近年の半導体デバイスにおける微細化・集積化の進展より、集積回路中の MOSFET 素子のチャネル長は 10 nm、絶縁体膜厚は 1 nm のオーダーに達している。このような微細な構造においては、表面・界面の原子構造と電子状態がデバイスの特性に影響を与える。他方、リソグラフィーに基づく微細加工技術には物理的限界が近づきつつある。これに応じて、シリコンテクノロジーを補う新材料創製技術への期待が高まっており、これら新材料を用いたデバイスを実現するうえで、材料表面の物性の微視的解明と制御が要求されている。

本研究では、低速イオン散乱法、および走査トンネル顕微鏡法（STM）により、デバイス結晶材料とナノ構造体の表面解析を行い、その表面物性を解明することを目的とした。

第2章　本研究に関する基礎事項

本章では、（1）低速イオン散乱法、および（2）走査トンネル顕微鏡法（STM）に関する基礎事項を述べた。（1）では低速イオンと固体表面との相互作用について説明したのち、低速イオンをプローブとして用いた表面解析手法の特徴について述べた。さらに、イオンビームラインと検出器を同軸上に配置し、散乱角を 180°近傍にとった低速イオン散乱法である、同軸型直衝突イオン散乱分光法（CAICISS）について、その利点と表面解析の方法を述べた。（2）では STM の測定原理について述べるとともに、表面の状態密度を得る手法である走査トンネル分光（STS）の原理について説明した。

第3章　実験装置と実験手法

本章では、本研究で用いた主な実験装置の仕様を述べた。CAICISS については、イオンビーム輸送系・検出器、および試料の処理、測定を行う超高真空槽について述べた。また、STM については、装置本体とともに、カーボンナノチューブ（CNT）を用いた導電性探針の作製方法について述べた。さらに、上記の 2 つの手法のほかに、補完的に用いた原子間力顕微鏡（AFM）、についても述べた。

第4章　ZrB_2(0001)の表面解析

本章では、GaN 成長用基板として優れた特性をもつ ZrB_2(0001)について、ヘテロエピタキシャル成長にとって重要となる、表面の清浄化手法、および構造を CAICISS により評価、解析した結果を述べた。HF 溶液処理と真空中での加熱を組み合わせた手法が、表面の清浄化に有効であることを示すとともに、清浄化処理後の表面が緩和構造をとることを明らかにした。

第5章　液相エピタキシャル成長 GaN(0001)の表面解析

本章では、比較的低い温度、圧力で、高品質な GaN 単結晶を成長させることができる手法として注目されている液相エピタキシャル法により成長させた GaN(0001)を CAICISS により解析した結果を述べた。液相エピタキシャル法特有の現象である再成長層の解析を行い、再成長層に含まれる酸素不純物が転位部分に選択的に存在する可能性を示した。また、エッチング処理により再成長層を除去した表面については、その清浄化が真空加熱により行えることを示し、表面の結晶性が良好であること、化学量論的組成を維持していることを明らかにした。

第6章　Si(111)上 MnSi 薄膜の表面解析

本章では、シリコンベースのスピントロニクス材料として注目されている MnSi 薄膜を Si(111)基板上に作製し、その形成過程と表面構造を CAICISS により解析した結果を述べた。Si(111)上に蒸着した Mn 原子が加熱により基板の Si 原子と反応し MnSi 薄膜を形成する過程を解析するとともに、MnSi 薄膜と Si 基板の結晶学的方位関係、およびその表面構造を明らかにした。

第7章　Si(111)上 Ge ナノ結晶の表面解析

本章では、量子ドットデバイス材料として注目を集めている Ge ナノ結晶を Si(111)基板上に作製し、その表面、特にファセット表面の STM による解

析について述べた。導電性 CNT 探針の優位性を活かして、ナノ結晶のファセット表面を詳細に観察し、ファセットの結晶学的方位と表面構造周期を同定した。さらに、STS 測定により、ファセット表面の局所状態密度が高さに依存していることを見出し、この現象が基板からの Si 原子の拡散に起因していることを、第一原理計算により提案した

第8章　総括

本章では、本研究で得られた知見について総括した。

目次

第1章　緒論 1
参考文献 4

第2章　本研究に関する基礎事項 5
2.1 緒言 5
2.2 低速イオン散乱法に関する基礎事項 5
2.2.1　二体弾性衝突モデル 5
2.2.2　原子間ポテンシャル 7
2.2.3　散乱角度と散乱断面積 9
2.2.4　同軸型直衝突イオン散乱分光法（CAICISS） 14
2.3 走査トンネル顕微鏡法（STM)に関する基礎事項 19
2.4 結言 21
参考文献 22

第3章　実験装置と実験手法 24
3.1 緒言 24
3.2 CAICISS 装置 24
3.2.1　イオンビーム輸送系、散乱粒子検出器 25
3.2.2　超高真空槽 28
3.2.3　低速電子線回折（LEED） 30
3.2.4　蒸着源 30
3.3 STM 装置 31
3.4 金属被膜カーボンナノチューブ(CNT)探針 31
3.5 原子間力顕微鏡（AFM）装置 33
3.6 結言 34
参考文献 35

第4章　ZrB_2(0001)の表面解析 36
4.1 緒言 36
4.2 HF 処理と加熱による表面清浄化手法の検討 38
4.3 終端原子種の解析 43
4.4 表面緩和量の解析 45
4.5 考察 49
4.6 結言 51
参考文献 52

第5章　液相エピタキシャル成長 GaN(0001)表面の解析 53
5.1 緒言 53
5.2 as-grown 表面の解析 54
5.3 エッチング処理表面の解析 56
5.4 気相成長 GaN との比較 58
5.5 考察 59

5.6 結言 62
参考文献 63

第6章 Si(111)上 MnSi 薄膜の表面解析 64
6.1 緒言 64
6.2 Si(111)上 MnSi 薄膜の形成 65
6.3 MnSi 薄膜の表面構造の解明 69
6.4 MnSi 薄膜初期形成過程の解析 77
6.5 考察 81
6.6 結言 82
参考文献 83

第7章 Si(111)上 Ge ナノ結晶の表面解析 84
7.1 緒言 84
7.2 Si(111)上 Ge ナノ結晶の作製 85
7.3 ナノ結晶表面の結晶学的方位と表面周期構造の解析 86
7.4 ナノ結晶表面の状態密度の解析 89
7.5 考察 93
7.6 結言 95
参考文献 96

第8章 総括 98

謝辞 100

付録 A. 電界電子放出に関する基礎事項 101
参考文献 103

付録 B. カーボンナノチューブ電界電子放出源を用いた真空ゲージの開発 104
B.1 緒言 104
B.2 三極構造電子源の電界電子放出特性 106
B.3 真空ゲージの特性評価 109
B.4 考察 112
B.4 結言 114
参考文献 115

研究業績 116

第 1 章 – 緒論

近年の電子デバイス作製技術の目覚ましい発展に伴い、表面・界面の重要性が増大している。現在のところ、電子デバイスの高性能化はシリコンテクノロジーにおける微細化・集積化によって主に支えられており、Moore's Law によって表わされる微細化・集積化の進展によって、集積回路中の MOSFET 素子のチャネル長は 10 nm、絶縁体膜厚は 1 nm のオーダーに達している[1]。このような微細な構造においては、表面・界面の原子構造と電子状態がデバイスの特性に影響を与える。他方、従来のリソグラフィー技術に基づく微細化・高集積化では、光の回折限界に起因するパターニングサイズの限界や、ドーパンド原子密度の揺らぎに起因する素子特性のばらつきなどの、物理的な限界が近づいているのが現状である。これに応えて、More than Moore と呼ばれる、シリコンテクノロジーを補う新規材料や新規物性を用いた電子デバイスの研究開発が重要になってきている。この観点から、パワーエレクトロニクスデバイスにおいては、GaN に代表される、ワイドバンドギャップ化合物半導体が、Si に代わる材料として注目されている[2,3]。また、電子の電荷に加え、スピンを利用するスピントロニクスデバイスや[4]、自己組織化ナノ構造を用いた量子ドットデバイスなどが研究されている[5]。しかしながら、これらの新しいデバイスを実現するために必要となる表面物性については未だ解明されていない。

本論文では、デバイス結晶材料およびナノ構造体の表面解析を行い、その表面物性を解明することを目的とした。表面解析手法としては、低速イオン散乱法[6]、および走査トンネル顕微鏡法（STM：Scanning Tunneling Microscopy）[7]を主に用いた。それぞれの手法の特徴を以下に示す。

低速イオン散乱法は、数 keV のエネルギーで加速したイオンをプローブとして用い、表面の解析を行う手法である。入射イオンと表面原子の衝突により散乱された粒子のエネルギーと強度は、表面の組成・構造などの情報を含んでおり、この散乱粒子を解析することにより、表面を解析することができる。本研究では、イオンビーム輸送系と検出器を同軸上に配置し、散乱角を 180°付近にとった同軸型直衝突イオン散乱分光法（CAICISS: Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy）[8]を用いた。CAICISS では、入射粒子と散乱粒子がほぼ同様の軌道をたどり、入射イオンの正面衝突を通して表面原子の中心を直接的に“見る”ことができるため、表面構造の定量的解析が極めて容易に行える。このような特徴を活かし、CAICISS を用いて、Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°-Ag 表面[9]をはじめとした、さまざまな表面構造の決定が行われてきた。

STM は、微小な探針を試料表面に近づけ、探針と試料表面間を流れるトン

ネル電流を介して表面を解析する手法である。トンネル電流を一定に保ちながら試料表面上を走査することにより、表面のトポグラフィー、および原子レベルでの表面の電子状態を観察することができる[10]。さらに、走査トンネル分光法（STS: Scanning Tunneling Spectroscopy）によって、表面の局所状態密度を得ることができる[11]。STM の分解能は探針の形状に依存し、先端曲率半径が小さく、アスペクト比の高い探針をもちいることでナノ構造体などの微細で急峻な構造を測定可能である。本研究では、STM の探針に、筆者の共同研究者らが開発した[12]、金属被膜カーボンナノチューブ（CNT）[13]探針を用いた。CNT を従来の金属探針先端に取り付け、金属膜を被膜した金属被膜 CNT 探針は、CNT 本来の nm オーダーの直径と高いアスペクト比に加え、安定した導電性を有しており、nm オーダーの急峻な構造を精確に追従することができる。これにより、従来の金属探針では困難であった、急峻なナノ構造の STM 観察を行うことができる[14]。

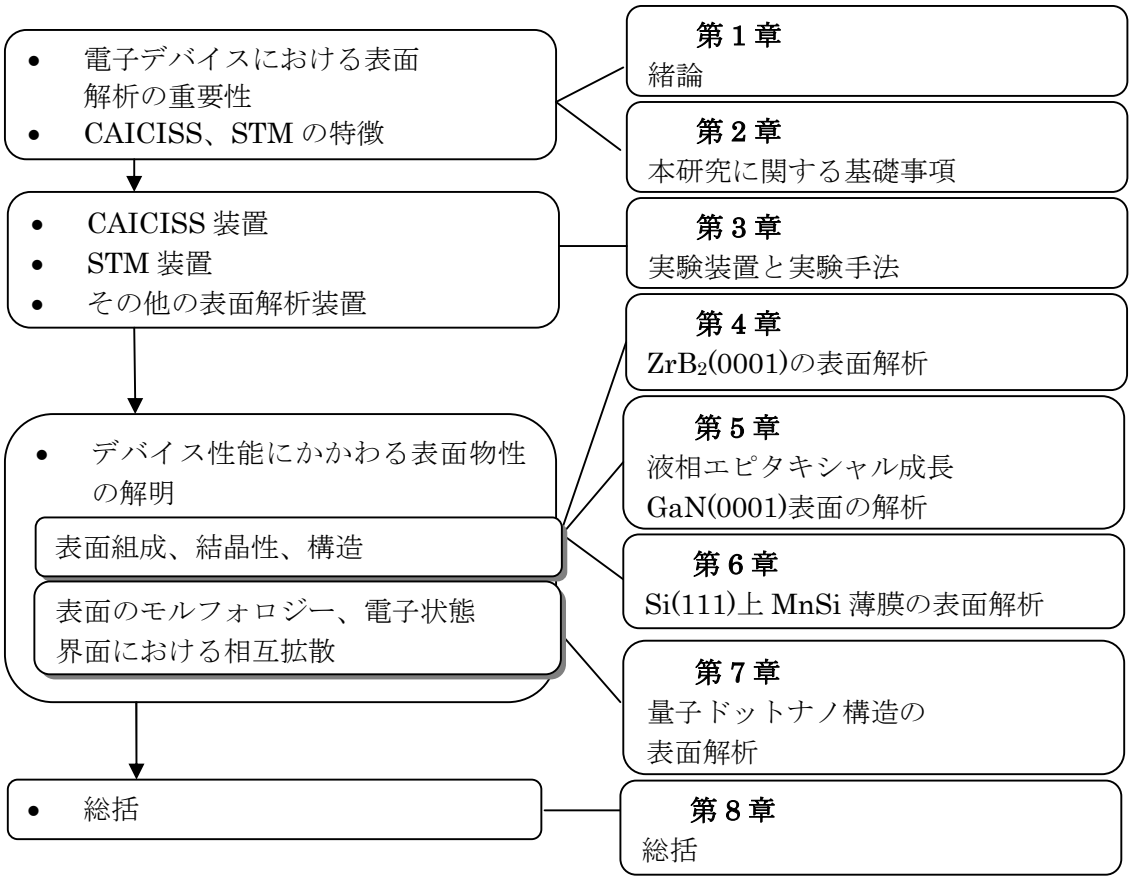


図 1-1　　本論文の構成

図 1-1 に示すように、本論文は 8 章より構成されている。まず、本章において本研究の目的および意義について述べた後、第 2 章では、低速イオン散乱法、STM に関する基礎事項について述べた。第 3 章では、本研究で使用した実験装置の原理・特徴について述べ、第 4 章から第 7 章では、本研究で得られた結果を述べた。最後に、第 8 章において、それらの結果を総括した。

第 4 章から第 7 章に示した研究の対象はそれぞれ

- ZrB_2(0001)の表面解析（第 4 章）
- 液相エピタキシャル成長 GaN(0001)の表面解析（第 5 章）
- Si(111)上 MnSi 薄膜の表面解析（第 6 章）
- Si(111)上 Ge ナノ結晶の表面解析（第 7 章）

であり、以下に、各章の実験目的について簡単に述べる。

- **ZrB_2(0001)の表面解析（第 4 章）**

本章では、GaN ヘテロエピタキシャル成長用基板として理想的な特性をもつ ZrB_2(0001)表面について、ヘテロエピタキシャル成長にとって重要となる、表面の清浄化手法の評価、構造解析を行う。

- **液相エピタキシャル成長 GaN(0001)の表面解析（第 5 章）**

本章では、液相エピタキシャル法により成長させた GaN 単結晶の(0001)表面を取り上げ、液相エピタキシャル法特有の現象である、成長終了時に残留した原料により形成される再成長層表面、およびエッチング処理により再成長層を取り除いた表面について、組成、結晶性、加熱の効果の解析を行う。

- **Si(111)上 MnSi 薄膜の表面解析（第 6 章）**

本章では、シリコンベースのスピントロニクス材料として注目されている Si(111)上の MnSi 薄膜について、デバイスの作製プロセス、および、特性の解明に関連して重要となる形成過程と表面構造を CAICISS により解析を行う。

- **Si(111)上 Ge ナノ結晶の表面解析（第 7 章）**

本章では、量子ドットデバイス材料として注目を集めている Si(111)上 Ge ナノ結晶について、成長キネティクスの解明などに重要となるファセット表面の、導電性 CNT 探針を用いた STM による解析を行う。

参考文献

[1] International Roadmap for Semiconductors 2007 edition (2007).

[2] F. Ren, M. Hong, S. N. G. Chu, M. A. Marcus, M. J. Schurman, A. Baca, S. J. Pearton, and C. R. Abernathy, Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 3893.

[3] F. Kawamura, T. Iwahashi, K. Omae, M. Morishita, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L4.

[4] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brosdsky, and H. Sower, Phys Rev. Lett. **19** (1986) 2442.

[5] G. Medeiros-Ribeiro, A. M. Bratkovski, T. I. Kamins, D. A. A. Ohlberg, and R. S. Williams, Science **279** (1998) 353.

[6] M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani, and Y. Ishizawa, Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981) L829.

[7] 森田清三, *走査型プローブ顕微鏡 基礎と未来予測*, 丸善株式会社 (2000).

[8] M. Katayama, E. Nomura, N. Kanekama, H. Soejima, and M. Aono, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **33** (1988) 857.

[9] M. Katayama, R. S. Williams, M. Kato, E. Nomura, and M. Aono, Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 2762.

[10] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weiber, Phys. Rev. Lett. **50** (1982) 120.

[11] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, and A. P. Fein, Surf. Sci. **181** (1987) 295.

[12] H. Konishi, Y. Murata, W. Wongwiriyapan, M. Kishida, K. Tomita, K. Motoyoshi, S. Honda, M. Katayama, S. Yoshimoto, K. Kubo, R. Hobara, I. Matsuda, S. Hasegawa, M. Yoshimura, J.-G. Lee, and H. Mori, Rev. Sci. Instrum. **78** (2007) 013703.

[13] S. Iijima, Nature **354** (1991) 56.

[14] Y. Murata, T. Kimura, T. Matsumoto, S. Honda, and M. Katayama, Surf. Sci. **602** (2008) L29.

第 2 章 – 本研究に関する基礎事項

2.1　緒言
2.2　低速イオン散乱法に関する基礎事項
2.3　走査トンネル顕微鏡（STM）に関する基礎事項
2.4　結言
参考文献

2.1　緒言

本章では、低速イオン散乱法、およびSTMに関する基礎事項を述べる。

2.2　低速イオン散乱法に関する基礎事項[1-3]

低速イオン散乱法は、数 keV のエネルギーを持つ、質量選別、コリメートされたイオンビームを固体試料表面に照射し、表面を解析する手法である。イオンビームを表面に照射することにより、入射粒子と試料表面の原子との衝突がおこり、入射粒子の散乱と表面原子の反跳が生じる。衝突により生じたこれらの粒子のエネルギーと出射方向、強度は表面の組成・構造に関する情報を含んでおり、これらを検出することにより、表面の組成・構造を解析することができる。

本節では、低速イオンの固体表面における散乱過程について述べ、表面解析における低速イオンのプローブとしての特徴を示す。また、検出器をイオンビーム輸送系に対し同軸上に配置し、散乱角度をほぼ 180°とした低速イオン散乱法である、同軸型直衝突イオン散乱分光法（CAICISS）について、その特徴と CAICISS を用いた表面組成分析、構造解析の方法を述べる。

2.2.1　二体弾性衝突モデル

加速された粒子が固体に入射する際、入射粒子は固体中のすべての原子と同時に相互作用する。しかしながら、低速イオン散乱法において用いられる数 keV のエネルギー領域においては、入射粒子と固体中の 1 つの原子のペアによる相互作用のみを、古典力学的な二体弾性衝突と扱うことにより、固体と入射粒子との相互作用を、このような原子ペアの衝突の連続として精度よく近似できる。その理由を以下に示す

(1)　入射イオンと標的原子間に生じる相互作用が、二体間の距離の増加に対して急激に減少するために、入射イオンが固体中の一つの原子に衝突すると

きに受ける近傍原子の影響は小さいため無視できる。

(2) 入射イオンと標的原子との衝突時間のスケールはおよそ 10^{-16} 秒以下であるが、これは固体表面原子が格子振動する時間のスケール（10^{-13} ~ 10^{-14} 秒）に比べてはるかに短く、入射粒子とフォノンとの相互作用は無視できる。

(3) 入射イオンのドブロイ波長は10^{-3} Å程度で格子間隔よりはるかに短いので、特殊な場合を除き、電子線回折のような干渉、回折効果は無視でき、衝突過程は、良い近似で古典力学により扱うことができる[4]。

図 2-1 は、実験室系における、質量M_1、エネルギーE_1の入射イオンが、速度v_0で質量M_2の標的粒子に衝突する過程を模式的にあらわしたものである。

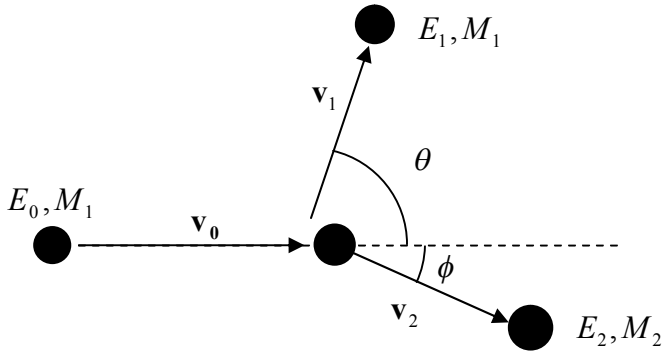


図 2-1　　実験室系における二体弾性衝突モデル

このとき、入射イオンは、散乱角θ、速度v_1で散乱され、エネルギーE_1となり、標的原子は、反跳角ϕ、速度v_2で反跳され、エネルギーE_2となる。この過程において、エネルギー保存則と運動量保存則が成立するので、式(2.1)、(2.2)、(2.3)の関係式が得られる。

$$\frac{1}{2}M_1{v_0}^2 = \frac{1}{2}M_1{v_1}^2 + \frac{1}{2}M_2{v_2}^2 \tag{2.1}$$

$$M_1 v_0 = M_1 v_1 \cos\theta + M_2 v_2 \cos\phi \tag{2.2}$$

$$M_1 v_1 \sin\theta = M_2 v_2 \sin\phi \tag{2.3}$$

これより、入射粒子の衝突前後の速度比が式(2.4)で表わせる。

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{M_1\cos\theta \pm \sqrt{{M_2}^2 - {M_1}^2\sin^2\theta}}{M_1 + M_2} \tag{2.4}$$

$A = \dfrac{M_2}{M_1}$を導入し、式(2.4)をエネルギー比で表すと式(2.5)になる。

$$\frac{E_1}{E_0} = \frac{\left(\cos\theta \pm \sqrt{A^2 - \sin^2\theta}\right)^2}{(1+A)^2} \tag{2.5}$$

式(2.5)の符号は、$M_1 \le M_2$ のときは正のみを、$M_1 > M_2$ のときは正負両方の値をとる。入射粒子の、衝突前後のエネルギー比と散乱角の関係を図 2-2 に示す。

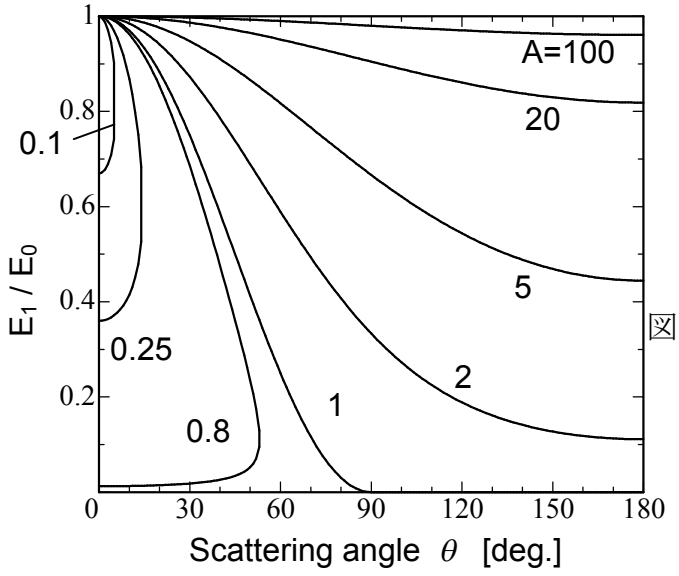


図 2-2 入射粒子の、衝突前後のエネルギー比（E_1 / E_0）と散乱角 θ の関係
入射粒子と標的原子の質量比 $A = M_2/M_1$ をパラメーターとして示す

また、反跳角 ϕ で反跳された標的原子のエネルギーは式(2.6)で表される。

$$\frac{E_2}{E_0} = \frac{4A\cos^2\phi}{(1+A)^2} \qquad (2.6)$$

以上の式より、入射粒子に関するパラメータ E_0 と M_1、および散乱、反跳粒子の検出角 θ、ϕ が既知であれば、1 回の大角散乱過程により生じる散乱粒子または反跳粒子のエネルギー分析を行うことにより、標的原子の質量を求めることができ、標的原子の種類を知ることができる。

2.2.2 原子間ポテンシャル

2.2.1 節で述べたように、低速イオン散乱においては、入射粒子と 1 つの標的原子のペアに働く相互作用を考慮することにより、固体と入射粒子の間の相互作用を扱うことができる。本節では、このような原子ペアに働く相互作用について述べる。入射粒子が標的原子に接近する際、2 つの原子の電子と原子核の間には複雑な相互作用が働く。しかし、実用的には、この相互作用を、2 つの原子の距離 r の関数によって記述されるポテンシャルを用いて、良い近似として扱うことができる。低速イオン散乱で用いる数 keV のエネルギー領域においては、入射粒子と標的原子間に働く相互作用は、電子雲の遮蔽効果（screening effect）の影響を受けるため、原子核のクーロンポテンシャルよりも速く減衰するポテンシャルを用いる必要がある。一般的には、screening effect を反映させるため、クーロンポテンシャルに遮蔽関数をかけた、式(2.7)のようなポテンシャルが用

いられる。

$$V(r)=\left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\cdot\Phi\left(\frac{r}{a}\right) \tag{2.7}$$

ここでZ_1、Z_2は入射イオン及び標的原子の原子番号である。ここで、aは遮蔽長（screening length）である。遮蔽効果を表す遮蔽関数$\Phi\left(r/a\right)$については、様々な近似モデルが提案されている。低速イオン散乱で用いられている代表的な二つのモデルを以下に示す。

(1) Thomas-Fermi-Moliere (TFM) ポテンシャル[5]

$$\begin{aligned}&\Phi_{\mathrm{TFM}}(x)\\&=0.35\exp(-0.3x)+0.55\exp(-1.2x)+0.10\exp(-0.6x)\end{aligned} \tag{2.8}$$

$$x=\frac{r}{a_{\mathrm{Firsov}}},\quad a_{\mathrm{Firsov}}=\frac{0.8854}{\left(\sqrt{Z_1}+\sqrt{Z_2}\right)^{2/3}}\cdot a_0 \tag{2.9}$$

ここで、a_{Firsov}は Firsov の遮蔽長、a_0はボーア半径である。keV オーダーのエネルギー領域では、式(2.9)で示した Firsov の遮蔽長を、スケーリングファクターCを係数として、

$$a'_{\mathrm{Firsov}}=C\cdot a_{\mathrm{Firsov}} \tag{2.10}$$

の形で表すと、測定結果により近い値が得られることが報告されている。このスケーリングファクターCは、測定結果とのフィッティングもしくは式(2.11)から求められる[6,7]。

$$C=0.54+0.045\left(\sqrt{Z_1}+\sqrt{Z_2}\right) \tag{2.11}$$

(2) Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) ポテンシャル[8]

$$\begin{aligned}&\Phi_{\mathrm{ZBL}}(x)\\&=0.02817\exp(-0.2016x)+0.1818\exp(-3.2x)\\&+0.5099\exp(-0.9423x)+0.2802\exp(-0.4029x)\end{aligned} \tag{2.12}$$

$$x=\frac{r}{a_{\mathrm{ZBL}}},\quad a_{\mathrm{ZBL}}=\frac{0.8854}{Z_1^{0.23}+Z_2^{0.23}}\cdot a_0 \tag{2.13}$$

ここで、a_{ZBL}は Ziegler の遮蔽長である。ZBL ポテンシャルは半実験的に求められたポテンシャルで、低速イオン散乱のエネルギー領域において非常に有効

であり、シャドーコーン半径や散乱断面積の計算、シミュレーションにおける軌道計算などに用いられている。

2.2.3 散乱角と散乱断面積

前節で示したような、2 つの粒子の間の相互作用を表すポテンシャルを用いることにより、入射粒子および標的原子の挙動を解析的に求めることができる。図 2-3 に、ZBL ポテンシャルを用いて計算した、2 keV で加速された He^+イオンが 2 つの Si 原子によって散乱される軌道を示す。

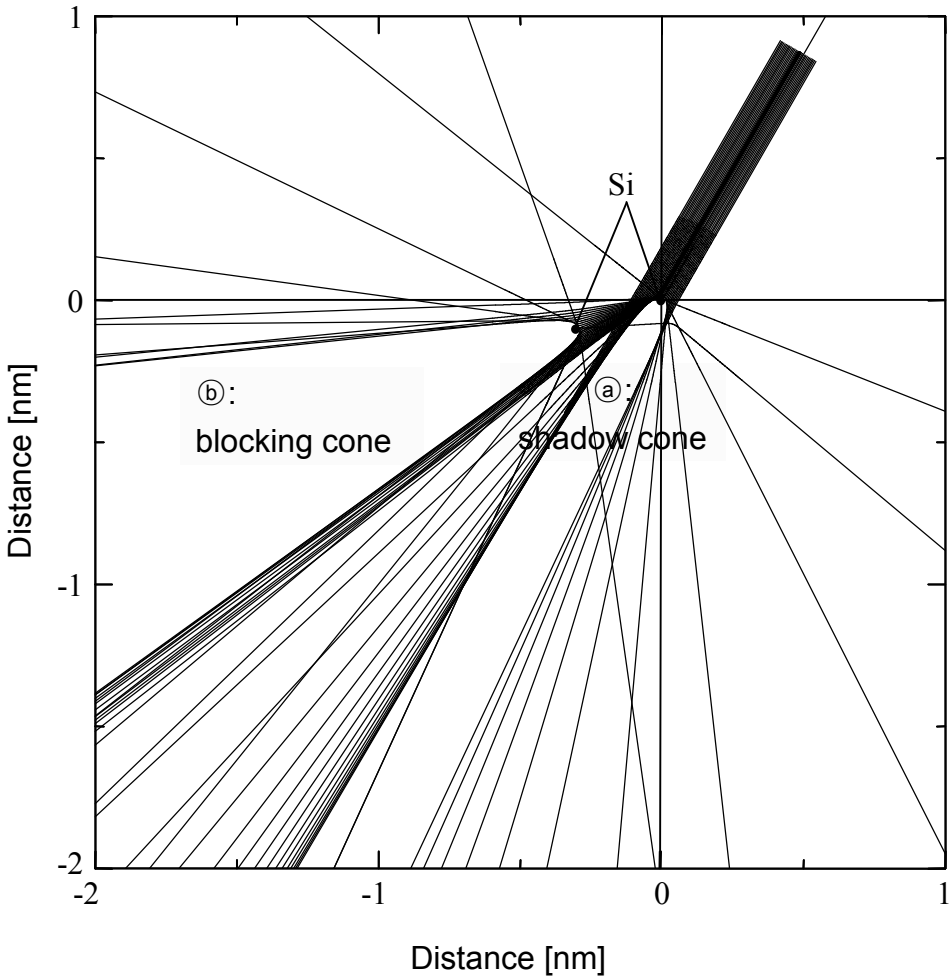


図 2-3 2 keV で加速された He^+イオンが 2 つの Si 原子によって散乱される軌道を 10^{-19} 秒ごとに計算したシミュレーション結果

標的原子の後ろ側にシャドーコーンと呼ばれる入射粒子の到達できない領域（図 2-3 a）が形成されることがわかる。シャドーコーンの内部に他の標的原

子が存在した場合、その原子による入射粒子の散乱は生じない。この現象をシャドーイング効果という。また、シャドーコーンの縁の部分では、散乱された入射イオンビームが集中してビームの密度が高くなり、この部分に他の標的原子が存在した場合、その原子による散乱強度は大きくなる。このような現象をフォーカシング効果と呼ぶ。一方、散乱粒子の軌道に別の標的原子が存在する場合、その原子の後ろ側にブロッキングコーンと呼ばれる散乱粒子の到達できない領域（図 2-3 b）が形成される。このブロッキングコーンもシャドーコーンと同様に、縁の部分における入射ビームの集中によるフォーカシング効果や、コーン内部領域におけるブロッキング効果（ブロッキングコーンによるシャドーイング効果）がおこる。これらの現象は、ビームの入射方向と表面の原子構造に依存して起こるため、これらの現象を利用することにより、表面の構造解析を行うことが可能となる。

シャドーイング、フォーカシング効果などを考慮し、低速イオン散乱の測定結果を解析する際、入射粒子の散乱軌道を計算する必要がある。入射粒子の散乱軌道は標的原子近傍で直線ではないが、固体中の原子の間隔と比較して、この曲線部分は非常に小さいため散乱前後の軌道の漸近線を考慮すればよい。すなわち、図 2-4 のように、衝突係数b（入射粒子の初期軌道と標的原子の距離）の条件で、散乱が起こる場合、散乱角度θと漸近線の交点(x_1,b)のみを考慮すればよい。以下にこれらを求める方法を述べる。

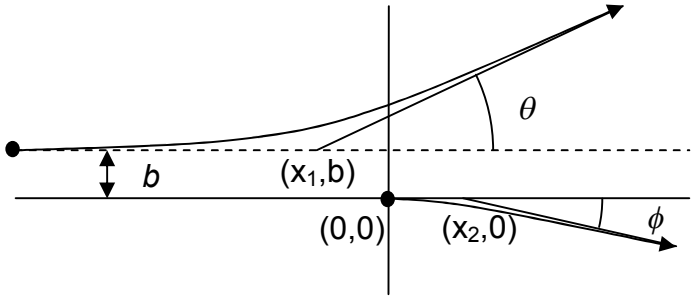


図 2-4　　実験室系における標的原子の
初期位置近傍の入射粒子と標的原子の軌道

二原子間の相互作用ポテンシャルを考慮した散乱過程を重心系で考えると、粒子は、つねに重心のからの力を感じて動くと考えることができるため、二体問題を一体問題に単純化できる。図 2-5 に、質量中心系での散乱過程を示す。このとき、系全体のエネルギーE_{CM}は前節のポテンシャルの項を含めて。

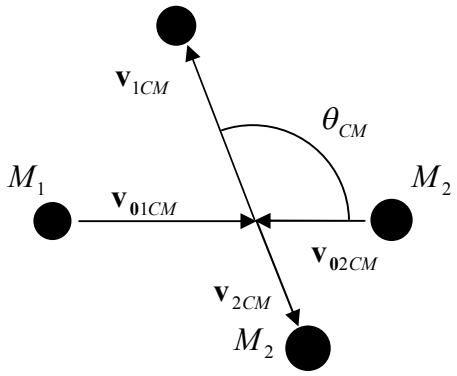


図 2-5　　質量重心系における二体弾性衝突モデル

$$E_{\mathrm{CM}} = \frac{1}{2}\left(M_1\dot{\mathbf{r}}_1^2 + M_2\dot{\mathbf{r}}_2^2\right) + V\left(\left|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\right|\right) \tag{2.14}$$

となる。これに原子の相対位置を表すベクトル

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \tag{2.15}$$

を導入すると、$\mathbf{r}_1 = \dfrac{M_2}{M_1 + M_2}\mathbf{r}$、$\mathbf{r}_2 = \dfrac{M_1}{M_1 + M_2}\mathbf{r}$ であるため、式(2.14)は

$$E_{\mathrm{CM}} = \frac{\mu}{2}\dot{\mathbf{r}}^2 + V(r) \tag{2.16}$$

となる。($\mu = \dfrac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$) ここで、ベクトル $\mathbf{r}$ の基準方向からの角度 φ を導入し、$\dot{\mathbf{r}}$ を半径方向と円周方向成分に分離すると。

$$E_{\mathrm{CM}} = \frac{\mu}{2}\left(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2\right) + V(r) \tag{2.17}$$

式(2.18)で表されるこの系の角運動量成分が、一定であることを考慮すると、式(2.16)は式(2.19)のように変形できる。

$$J_{\mathrm{CM}} = \mu r^2\dot{\varphi} \tag{2.18}$$

$$E_{\mathrm{CM}} = \frac{\mu\dot{r}^2}{2} + \frac{J_{\mathrm{CM}}^2}{2\mu r^2} + V(r) \tag{2.19}$$

これより、$\dot{r}$ は

$$\dot{r} = \frac{dr}{dt} = \sqrt{\frac{2}{\mu}\left(E_{\mathrm{CM}} - V(r)\right) - \frac{J_{\mathrm{CM}}^2}{\mu^2 r^2}} \tag{2.20}$$

また、式(2.18)より

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{J_{\mathrm{CM}}}{\mu r^2} \tag{2.21}$$

であるため、$d\varphi$ の dr に関する式が得られる。これを式(2.22)に示す。

$$\frac{d\varphi}{dr}=\frac{d\varphi}{dt}\frac{dt}{dr}=\frac{J_{\mathrm{CM}}}{r^2\sqrt{2\mu\left(E_{\mathrm{CM}}-V(r)\right)-\dfrac{J_{\mathrm{CM}}^2}{r^2}}} \tag{2.22}$$

これを入射軌道全体にわたって積分することにより、質量中心系での散乱角は式(2.23)のように表わされる。

$$\theta_{\mathrm{CM}}=\pi-2\int_{r_{\min}}^{\infty}\frac{J_{\mathrm{CM}}\cdot dr}{r^2\sqrt{2\mu\left(E_{\mathrm{CM}}-V(r)\right)-\dfrac{J_{\mathrm{CM}}^2}{r^2}}} \tag{2.23}$$

$r_{\min}$ は二原子間の最近接原子間距離を示しており、式(2.24)の解で表される。

$$1-\left(\frac{b}{r_{\mathrm{mim}}}\right)^2-\frac{V\left(r_{\min}\right)}{E_{\mathrm{CM}}}=0 \tag{2.24}$$

ここで、衝突係数 b を用いて系全体の角運動量は式(2.25)のように記述できる。

$$J_{\mathrm{CM}}=b\sqrt{2\mu E} \tag{2.25}$$

これより、質量中心系での散乱角を、b を用いて表わすと式(2.26)のようになる。

$$\theta_{\mathrm{CM}}=\pi-2\int_{r_{\min}}^{\infty}\frac{b\cdot dr}{r^2\sqrt{1-\dfrac{V(r)}{E_{\mathrm{CM}}}-\dfrac{b^2}{r^2}}} \tag{2.26}$$

この質量中心系での散乱角 θ_{CM} は、式(2.27)により実験室系での散乱角 θ に変換でき、式(2.27)に式(2.26)を代入することによって、実験室系の散乱角 θ を得ることができる。

$$\theta=\tan^{-1}\left(\frac{A\sin\theta_{\mathrm{CM}}}{1+A\cos\theta_{\mathrm{CM}}}\right) \tag{2.27}$$

ZBL ポテンシャルを用いた場合、この積分は数値的に求めることができる。また、精度はそれほど高くないが、近似解を求めるための magic formula も提案されている[8]。図 2-6 に、2 keV で加速された He^+ イオンが Si 原子によって散乱されるときの、散乱角の衝突係数依存性の曲線を示す。プロットは十分短い時間ごとに入射粒子の挙動を計算し求めた散乱角である。

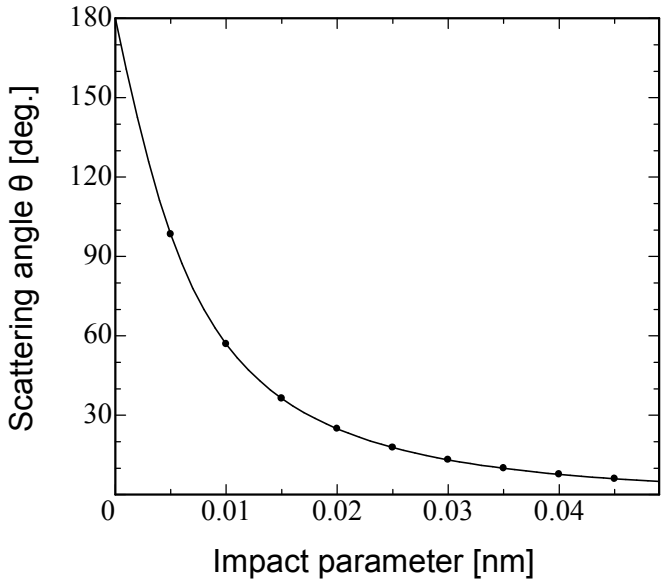


図 2-6　2 keV で加速された He^+ イオンが Si 原子によって散乱される際の散乱角の衝突係数依存性

また、詳細は省くが、x_1 は式(2.28)のように表わされる[4]。

$$x_1 = \frac{b(1-A)\tan(\theta_{CM}/2) - 2\tau}{(1+A)} \tag{2.28}$$

ここで、τ は time integral と呼ばれる量で式(2.29)のように表わされる。

$$\tau = \sqrt{r_{\min}^2 - b^2} - \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{1-\frac{V(r)}{E}-\frac{b^2}{r^2}}} - \frac{1}{\sqrt{1-\frac{b^2}{r^2}}} \cdot dr \tag{2.29}$$

入射イオンと表面の原子の衝突により生じた散乱、反跳粒子のエネルギーと出射方向は表面の組成・構造に関する情報を含んでおり、表面の組成・構造はイオン散乱スペクトルにおいて各々の元素による散乱、および反跳にもとづくピークの積分強度から解析することができる。イオン散乱において、種類 i の標的原子によって、ある方向の十分小さな立体角 $\Delta\Omega$ に散乱されてくるイオンの散乱強度 I_i は式(2.30)のように表すことができる。

$$I_i = I_0 \cdot N_i \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_i \Delta\Omega \cdot G_i \cdot (1-P_i) \cdot T \tag{2.30}$$

ここで、I_0 は入射イオンビーム強度、N_i と $(d\sigma/d\Omega)_i$ はそれぞれ種類 i の標的原子の面密度及び微分散乱断面積、P_i は種類 i の標的原子によって散乱されるイオンの中性化確率、G_i は表面原子配列に依存する因子、T は検出器の検出効率を示し、入射イオンビーム強度 I_0、検出立体角 $\Delta\Omega$ は既知の定数である。図 2-7 に示すように、円柱座標系の z 軸に平行に、$b \cdot db \cdot d\phi_{in}$ で表される微小面積に入射した粒子が、微小立体角

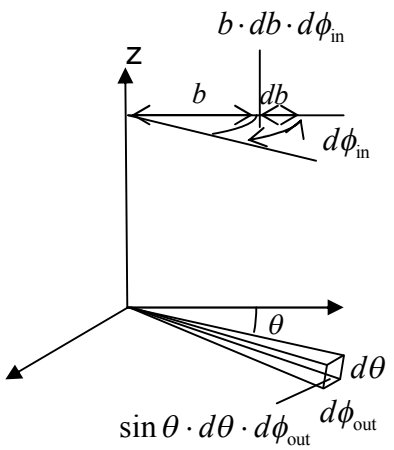


図 2-7　微小入射面積と微小散乱角

$\sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi_{\text{out}}$ に散乱される場合、散乱前後の粒子数の保存より、式(2.31)が成り立つため、微分散乱断面積$(d\sigma / d\Omega)$は式(2.32)のように表すことができる。

$$b\,db\,d\phi_{\text{in}} = \frac{d\sigma}{d\Omega}\left|\sin\theta\,d\theta\,d\phi_{\text{out}}\right| \tag{2.31}$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b}{\sin\theta}\left|D\right|^{-1} \tag{2.32}$$

D はヤコビアン

$$D = \frac{\partial(\theta,\phi_{out})}{\partial(b,\phi_{in})} = \frac{\partial\theta}{\partial b}\frac{\partial\phi_{out}}{\partial\phi_{in}} - \frac{\partial\theta}{\partial\phi_{in}}\frac{\partial\phi_{out}}{\partial b} \tag{2.33}$$

である。この衝突現象は軸対称性を持つことより、$\frac{\partial\phi_{out}}{\partial\phi_{in}} = 1$、$\frac{\partial\theta}{\partial\phi_{in}} = 0$ となるため、微分散乱断面積は

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b}{\sin\theta}\cdot\left|\frac{d\theta}{db}\right|^{-1} \tag{2.34}$$

と表すことができる。$(d\theta/db)$は散乱角の衝突係数依存性より求めることができる。しかし、中性化確率 P_i に関しては、入射イオンの中性化過程は、出射時における再イオン化現象などの複雑な要因を含むため、予測しがたい量である[9-11]。この点については、飛行時間（TOF）型のエネルギー分析器を用いてイオンと中性化された原子の両散乱粒子を検出することにより、解決できる。イオンと中性化された原子の両散乱粒子を検出する場合、式(2.30)は

$$I_i = I_0 \cdot N_i \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_i \Delta\Omega \cdot G_i \cdot T \tag{2.35}$$

とあらわされるため、種類 i の標的原子の散乱強度 I_i から、標的原子の表面面密度、および結晶構造に関する情報(N_i、G_i)を求めることができる。反跳粒子の強度 I_r に関しても同様に式(2.36)が成り立つ。

$$I_{ri} = I_0 \cdot N_i \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{ri} \cdot \Delta\Omega \cdot G_{ri} \cdot T \tag{2.36}$$

これより、散乱粒子の場合と同様に、標的原子の表面面密度、および結晶構造に関する情報（N_i, G_{ri}）を得ることができる。

2.2.4 同軸型直衝突イオン散乱法（CAICISS）

イオン散乱分光法において、散乱角を 180°近く（例えば、160°）になるように入射イオンの輸送軸と検出器を配置した手法を、直衝突イオン散乱分光法（ICISS）という。散乱角を 180°近傍にとることにより、図 2-6 に示すように、衝突係数がほとんど 0 になる（直衝突）ため、標的原子の中心をプローブイオ

ンで見ていることになる。さらに、シャドーイング効果・フォーカシング効果を用いて表面の原子構造の解析を行う際、散乱粒子軌道を限定することにより、定量化を容易にすることができる。しかしながら、ICISS においても散乱角θを 180°から 10°以上ずれた散乱角で行っている。この場合衝突係数が十分小さいので、イオンの入射軌道における、シャドーイング効果の解析には十分よい近似になるが、散乱粒子が表面から脱出する際に別の原子によってブロッキング効果を受けるため、解析が複雑になる。

そこで、本研究では、イオン源と検出器（MCP）とを同軸上に配置することにより、散乱角をほぼ 180°にした同軸型直衝突イオン散乱分光法（CAICISS）[12,13]を用いた。

CAICISS の特徴は基本的に次の 3 つである

(1) 表面の組成と構造の定量解析が直接的に行える。
(2) 表面下の数～10 数原子層までの情報を得ることができる。
(3) 表面における動的な過程をリアルタイムでその場観察するのに適している。

特徴(1)：表面の組成と構造の定量解析

この特徴は次の 4 つの要素からなる。

(a) 散乱角がほぼ 180º であるため、質量分解能が良い。
(b) 散乱粒子は、入射軌道とほぼ同じ軌道を通ることができるため、イオンビームから見える原子からの散乱は必ず検出される。
(c) 結晶表面の吸着原子とそれに最近接する原子など、隣接する結晶表面原子の結合方向と結合距離を決定できる[14,15]。
(d) シャドーイング効果のみが起こり、ブロッキング効果はほとんど起こらないため、散乱軌道の解析が極めて単純になる。

(a)と(b)は表面最外層の組成の定量解析に有効である。イオンビームの入射方向をシャドーイング効果が起こる原子の整列方向に選べば、表面最外層の組成が導かれる。また、(c)に関連して CAICISS による構造解析の原理を、図 2-8 に示す。図 2-8(a)に示すように、表面近傍の隣り合った 2 つの原子 A、B が存在するとき、入射角αを変えながら原子 B の散乱強度を測定すると、図 2-8(b)のような角度依存性が得られる。$\alpha = \alpha_0$近傍でディップが存在するのは、原子 B が原子 A によってシャドーイング効果を受けるためである。また、α_0の両側のα_{c1}とα_{c2}において、強度が顕著に増大しているのは、原子 A のシャドーコーンの縁の入射ビームが集中した部分に原子 B が存在することによる（フォーカシング効果）。α_{c1}とα_{c2}の間の角度$\Delta\alpha_c$は、原子 A と B の間の結合距離 d に対応

し（d が増大すると $\Delta\alpha_c$ は減少する）、α_0 は A と B の結合方向に対応する。したがって、図 2-8(b)のような散乱強度変化を測定することによって、隣接する 2 つの原子の結合方向と結合距離とを同時に決定することができる。図 2-8(c)は図 2-8(b)に対応する構造において、シャドーコーンの縁が原子 B にあたりフォーカシング効果が起こる角度 10.5°で入射したイオンビームの軌道を表す。図 2-8(b)において強度が最大になる角度は、この角度からわずかにずれており、この原因として原子の熱振動が挙げられる。原子の熱振動を考慮したシミュレーションによって $\Delta\alpha_c$ と d の対応は精確に求めることができる。

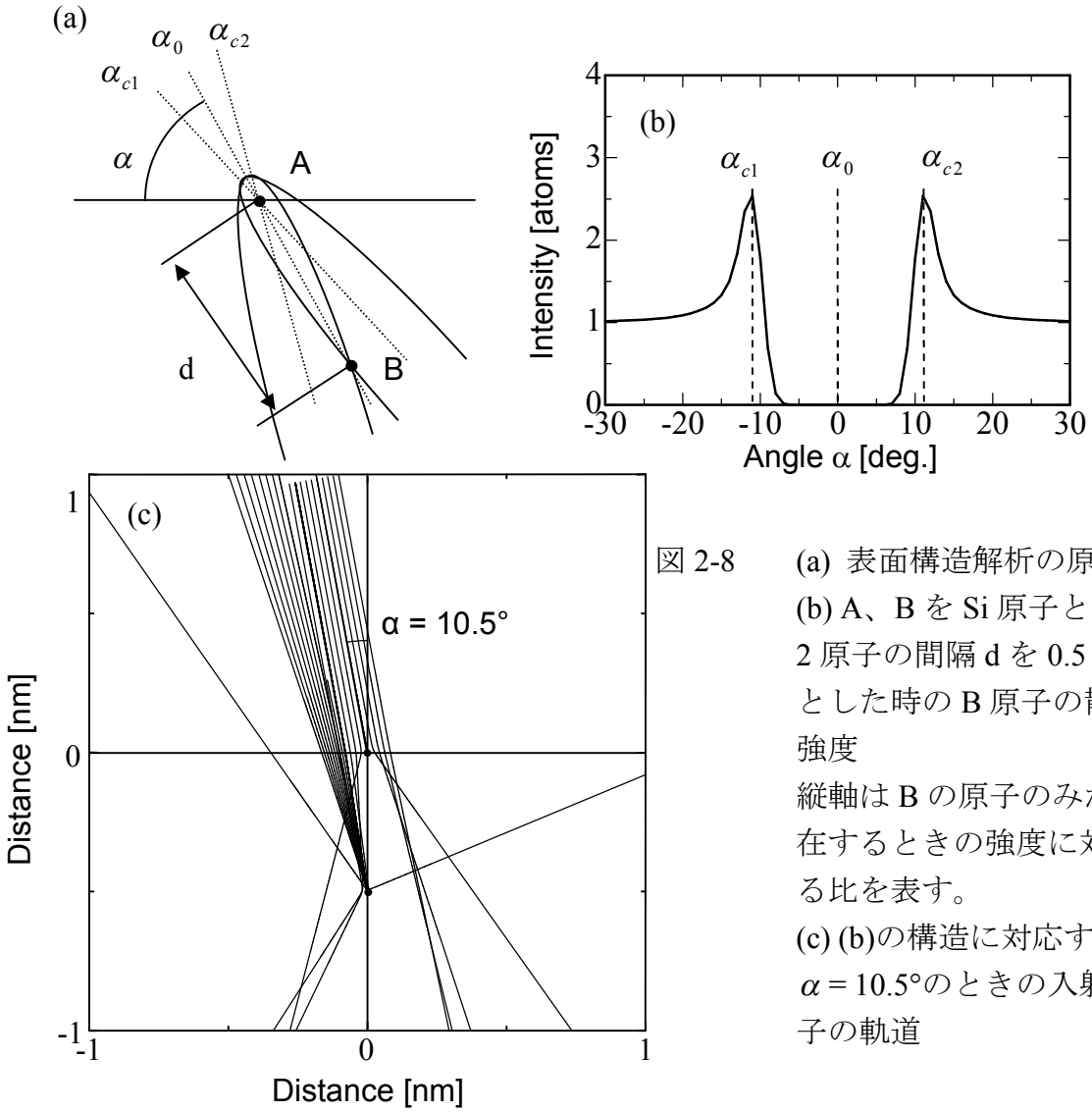


図 2-8 (a) 表面構造解析の原理
(b) A、B を Si 原子とし、2 原子の間隔 d を 0.5 nm とした時の B 原子の散乱強度
縦軸は B の原子のみが存在するときの強度に対する比を表す。
(c) (b)の構造に対応する α = 10.5°のときの入射粒子の軌道

CAICISS を用いて、表面やバルクの構造解析を行うには、解析の対象となる系の構造モデルに対し、散乱強度の角度依存性の計算機シミュレーションを行い、それを実験データと比較することが有効である。イオンの散乱強度は、モンテカルロシミュレーションにより、フォーカシング・ブロッキング効果を考慮し精確に計算できるが、計算時間がかかるという問題がある[16]。CAICISS では、(d)のような特徴があるため、2 つの原子による、2 回の小角散乱と 1 回の大角散乱による散乱強度を考慮すれば十分な精度が得られる。そのため、結晶構造を 2 原子のペアに分解し、その各々について散乱断面積を計算し、それらを加算することにより、散乱強度を求めることができる。この手法は、モンテカルロシミュレーションに比べて計算時間を大幅に短縮できる[6,17,18]。本研究では、この原理にもとづくシミュレーションプログラム“COSCAT”[19]を用いて実験データとの比較を行った。

特徴(2)：表面下の原子層から散乱の観測

低速イオン散乱では、原子の整列軸方向にイオンビームを入射した際、シャドーコーンの半径（～1 Å）が結晶中の原子間隔に比べて小さく、イオンビームは数 ~ 10 数原子層まで進入することができる。CAICISS では、ブロッキング効果はほとんど起こらないため、図 2-9 に示すように、表面下の原子層から散乱を検出できる。これにより、表面下の数~10 数原子層の結晶性を評価できる。

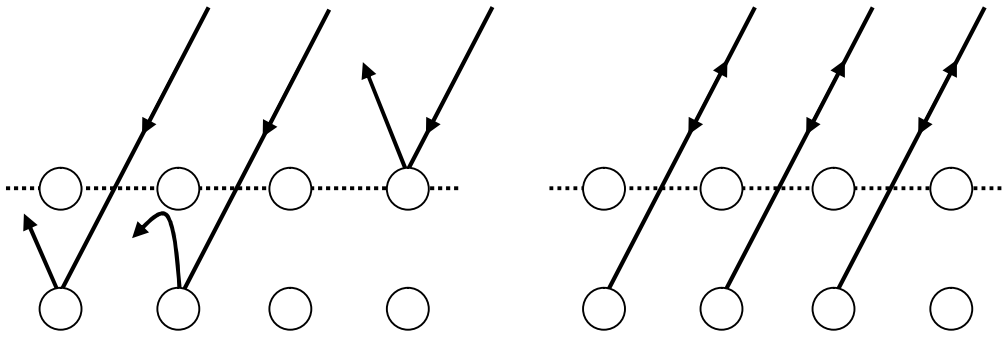


図 2-9　　表面下の原子層からの散乱の模式図

このように、CAICISS スペクトルには、表面下の数 ~ 10 数原子層からの寄与が含まれている。CAICISS スペクトルから、表面組成を見積もる場合、また上記の 2 原子 3 回散乱にもとづくシミュレーションと比較する際には、スペクトルから 1 回散乱成分を抽出する必要がある。1 回散乱成分の精確な抽出にはスペクトルのモンテカルロシミュレーションによる解析が必要であるが、経験的には、図 2-10 に示すように、1 回散乱ピークの高エネルギー側の立ち上がり位

置と低エネルギー側で強度低下の勾配が大きく変化する位置で差分をとることにより、良い近似で 1 回散乱成分を抽出できることが知られている[20]。

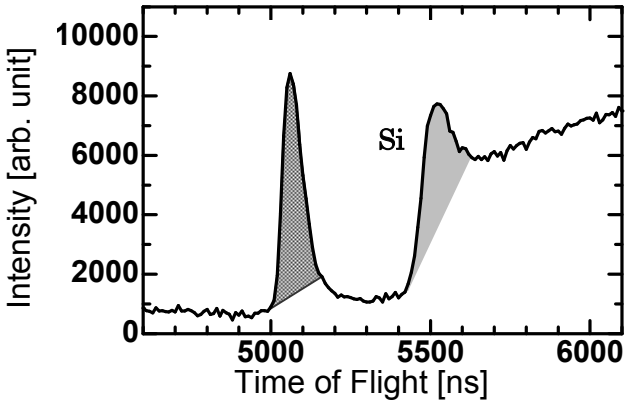


図 2-10 Ge/Si(100)の CAICISS スペクトルと一回散乱強度の抽出

特徴(3)：表面における動的過程の解析

CAICISS は、分子線エピタキシー（MBE）成長などの表面における動的な過程をリアルタイムでその場観察するのに適している。CAICISS 装置はイオンビーム輸送系と検出器を同軸上に持つため、１つのポートがあれば取り付けられる。CAICISS を取り付けたポートと試料との間には何も必要がなく CAICISS を取り付けたポートから試料までの距離は任意である。また。イオンのエネルギーが低いため、散乱断面積が大きい。これらの特徴は、表面における動的過程をその場観察するのに適している。表面における原子の密度は、Si(100)ではおよそ 7 × 10^{14} / cm^2 であり、これとビーム量（約 150 pA）、ビーム径（約 1 mm）、および格子のエネルギーである数 eV オーダーのエネルギーを与える散乱断面積を考慮すると、最表面 1 層分の原子にダメージを与えるには 10^4 s オーダーの時間がかかる。スペクトルの測定は、長い時間散乱粒子のカウントを積算すればノイズの少ないスペクトルが得られるが、30 s の測定で十分信頼性のある測定が可能であるため、試料に対するダメージは無視できる。

リアルタイム測定における、スペクトルの 1 回散乱強度は、イオンビームから見えている原子数に比例しており、これから、変化しつつある表面の組成と構造を直接的にモニタすることができる。また、膜成長の場合、原子層がある厚さ（数~10 数原子層）を越えて堆積すると、ピークの低エネルギー側に多重散乱に起因するブロードな構造が現れてくる。この強度をモニタすることにより、膜の成長モルフォロジーに関する情報を得ることができる[20,21]。

2.3 走査トンネル顕微鏡法（STM)に関する基礎事項

STM は、鋭く尖った先端をもつ探針を試料表面に近づけ、探針－表面間に流れる量子論的なトンネル電流を介して、表面を解析する手法である。探針と表面との間に流れるトンネル電流が、探針－表面間の距離に対して指数関数的に減衰するため、トンネル電流をモニタすることにより、探針－表面間距離の変化を極めて敏感に検知することができる。図 2-11 に示すように、探針は、ピエゾ素子（Px、Py、Pz）により XYZ 方向にそれぞれ精確に制御され、トンネル電流が一定になるように、Z 軸のピエゾ素子を制御しながら探針を XY 方向に走査することにより、試料表面のトポグラフィー、および局所的な電子状態を反映した像を原子分解能で得ることができる。

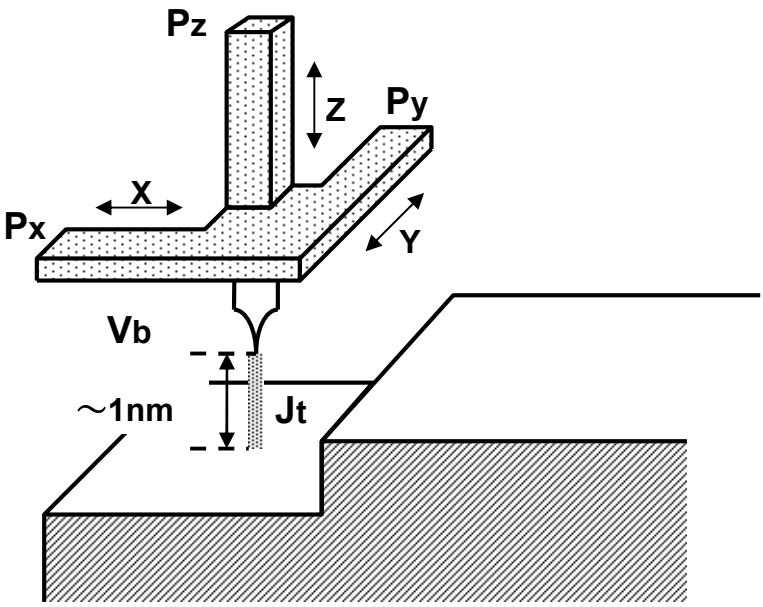


図 2-11 STM の動作原理

探針と試料の間に流れるトンネル電流の特性は、STM の分解能および得られる情報と深く関与している。図 2-12 に示すようにバイアス電圧 V を印加したとき、トンネル電流は近似的に

$$J = \int_0^{eV} \rho_{\mathrm{tip}}(E)\cdot \rho_{\mathrm{sample}}(E)\cdot T(E,eV,s)dE \qquad (2.37)$$

と表せる。ここで、エネルギー（E）の基準点は試料のフェルミエネルギーとし、$\rho_{\mathrm{tip}}(E)$、$\rho_{\mathrm{sample}}(E)$はそれぞれ、探針、および試料の状態密度を表す。$T(E,eV,s)$は電子の透過確率を表し、エネルギーとバイアス電圧、探針－表面間の距離（s）に依存する量である。STM の探針と試料を 2 枚の平板導体で置き換えたとき、J は一次元の WKB（Wentzel-Kramers-Brillouin）近似を用いて[22]、

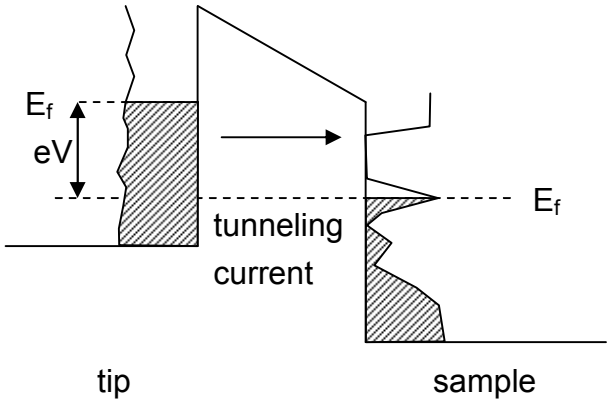


図 2-12 トンネル電流

$$J = \frac{AVe^{\frac{-2s}{\lambda}}}{\pi^2 \lambda s} \quad \left(\lambda = \frac{1}{\sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}}}\text{、 } A \text{は定数}\right) \tag{2.38}$$

と表せる。ここで、Vは導体間の電位差、sは導体間の距離、ϕはトンネル障壁の高さ、λは電子の波動関数の減衰距離を示している。これより、トンネル電流の大きさが探針－試料間の距離の変化に対して指数関数的に変化することがわかる。

また、STM 観察中に探針の位置を固定し、I-V 特性から、微分トンネルコンダクタンス（$\frac{dI/dV}{I/V}$）を測定することにより、近似的に表面の状態密度を求めることができる（走査トンネル分光法：STS）[23]。探針に金属材料を用いた場合、金属はフェルミエネルギー付近でほぼ一定の状態密度をもつため、式(2.37)は

$$J \propto \int_0^{eV} \rho_{\text{sample}}(E) \cdot T(E, eV, s) dE \tag{2.39}$$

となる。これより、$\frac{dI/dV}{I/V}$は式(2.40)のように表わされる。

$$\frac{dI/dV}{I/V} = \frac{\rho_{\text{sample}}(eV) + \int_0^{eV} \frac{\rho_{\text{sample}}(E)}{T(eV, eV, s)} \frac{d}{d(eV)} [T(E, eV, s)] dE}{\frac{1}{eV} \int_0^{eV} \rho_{\text{sample}}(E) \frac{T(E, eV, s)}{T(eV, eV, s)} dE} \tag{2.40}$$

式(2.40)の分母における、$T(E, eV, s)$、$T(eV, eV, s)$は s、V に対し同様の依存性を示すため打ち消しあい、結果として状態密度の規格化を行うことができる。また、分子の第 2 項は、バイアスの変化によって波動関数のしみだしが影響を受けることに対応しており、緩やかに変化するバックグラウンドとなる。サンプルバイアスが正(V > 0)の場合、$T(E, eV, s) \leq T(eV, eV, s)$となるためこのバックグラウンドは$\rho_{\text{sample}}(E)$と同等となるが、サンプルバイアスが負(V < 0)の場合、$T(E, eV, s) \geq T(eV, eV, s)$となるため、バックグラウンドが$T(0, eV, s)/T(eV, eV, s)$に比例して大きくなる。そのため、深い位置にある占有状態を STS スペクトルで求めるのは困難である。

詳細は省くが、テルソフーハマン理論、ラングの理論などの、WKB 近似より厳密なトンネル電流に関する理論も提案されている[24,25]。

2.4 結言

本章では、低速イオン散乱法、および走査トンネル顕微鏡法に関する基礎事項について述べた。

参考文献

[1] M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani, and Y. Ishizawa, Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981) L829.

[2] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, and M. Katayama, *Surface Science*: *An Introduction*, Springer, Berlin, 2003.

[3] J. W. Rabalais, *Principles and Application of Ion Scattering Spectrometry*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2003.

[4] A. Schüler, S. Wethekam, and H. Winter, Phys Rev. Lett. **98** (2007) 016103.

[5] I. M. Torrens, *Interatomic Potentials*, Academic, New York, 1972.

[6] R. S. Williams, M. Kato, R. S. Daley, and M. Aono, Surf. Sci. **225** (1990) 355.

[7] M. Aono and R. Souda, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **27** (1987) 55.

[8] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Ranges of Ions in Solids*, Pergaman, New York, 1985.

[9] R. Souda and M. Aono, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **15** (1986) 114.

[10] L. Yu Ming, Phys. Rev. Lett **40** (1978) 574.

[11] T. Suzuki and Y. Yamauchi, Surf. Sci. **602** (2008) 579.

[12] M. Katayama, E. Nomura, N. Kanekama, H. Soejima, and M. Aono, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **33** (1988) 857.

[13] M. Aono, M. Katayama, E. Nomura, T. Chasse, D. Choi, and M. Kato, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **37-38** (1989) 264.

[14] M. Katayama, B. V. King, E. Nomura, and M. Aono, Prog. Theo. Phys. Suppl. **106** (1991) 315.

[15] M. Katayama, R. S. Williams, M. Kato, E. Nomura, and M. Aono, Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 2762.

[16] T. Fuse, M. Watanabe, Y. Kido, O. Ishiyama, M. Shinohara, and F. Ohtani, Surf. Sci. **358** (1996) 119.

[17] O. S. Oen, Phys. Lett. **19** (1965) 358.

[18] M. T. Robinson and I. M. Torres, Phys. Rev. B **9** (1974) 5008.

[19] 篠原真, 石山修, 西原隆治, 大谷文彦, 島津評論 **52** (1996) 207.

[20] M. Katayama, T. Nakayama, M. Aono, and C. F. McConville, Phys. Rev. B **54** (1996) 8600.

[21] T. Fujino, M. Katayama, S. Inoue, A. Tatsumi, T. Horikawa, and K. Oura, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L485.

[22] J. G. Simmons, J. Appl. Phys. **35** (1964) 2472.

[23] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, and A. P. Fein, Surf. Sci. **181** (1987) 295.

[24] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31** (1985) 805.

[25] N. D. Lang, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 230; **56** (1986) 1164; **58** (1987) 45; Phys. Rev. B **34** (1986) 1164.

第 3 章 － 実験装置と実験手法

3.1　緒言
3.2　CAICISS 装置
3.3　STM 装置
3.4　金属被膜カーボンナノチューブ(CNT)探針
3.5　原子間力顕微鏡（AFM）装置
3.6　結言
参考文献

3.1　緒言

本章では、本研究に用いた実験装置と実験手法について述べる。

3.2　CAICISS 装置 [1,2]

本装置は、同軸型直衝突イオン散乱分光装置（CAICISS：島津製作所製）部と超高真空槽から構成されている。CAICISS の模式図を図 3-1 に示す。超高真空装置に ICF 70 のポート 1 つで接続しているので、どのような超高真空装置に対しても容易に取り付けができる。CAICISS は、試料にチョッピングされたイオンビームを入射するイオンビーム輸送系、および、散乱粒子のエネルギーを分析する飛行時間（TOF）型エネルギー分析器から構成されている。また、超高真空層では試料の処理、測定を行う

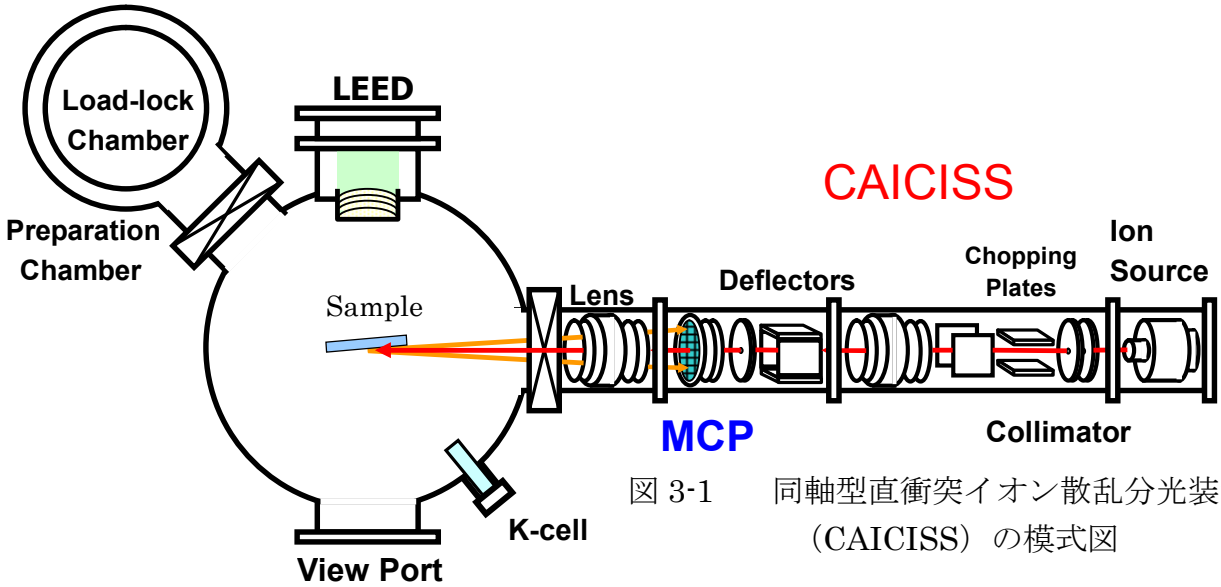


図 3-1　同軸型直衝突イオン散乱分光装置（CAICISS）の模式図

3.2.1　イオンビーム輸送系、散乱粒子検出器

イオン源には、図 3-2 に示すような電子衝撃型イオン源を用いている。フィラメントに電流を流すことにより生成した熱電子は、グリッド電圧、リペラ電圧により加速・減速されながらイオン源内を移動し、ガス分子に衝突してイオンが発生する。永久磁石は電子の軌道を曲げ、電子がグリッドに回収されるまでに移動する距離を長くすることにより、イオン生成効率を良くする目的で設置されている。イオンの生成量は、ガス分圧、熱電子放出量、熱電子の加速電圧により、制御することができる。イオン化室で発生したイオンは、引出し電極に加速電圧をかけることにより、ビームとして引き出される。なお、発生したイオンの一部はリペラに流れ込む。この量（リペラ電流）はイオンの生成量とイオン化室内の真空度のモニタとして使用される。本研究で用いた条件を表 3-1 に示す。

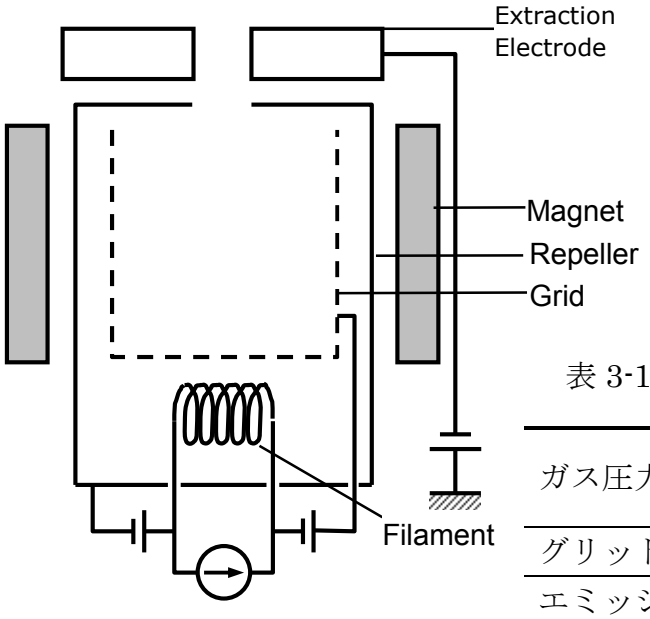


図 3-2　　イオン源の模式図

表 3-1　　本研究で用いたイオン生成条件

ガス圧力	He 1.0×10^{-6} Torr （CAICISS の IG において）
グリッド電圧	200 V
エミッション電流	10 mA
リペラ電流	0.1 mA

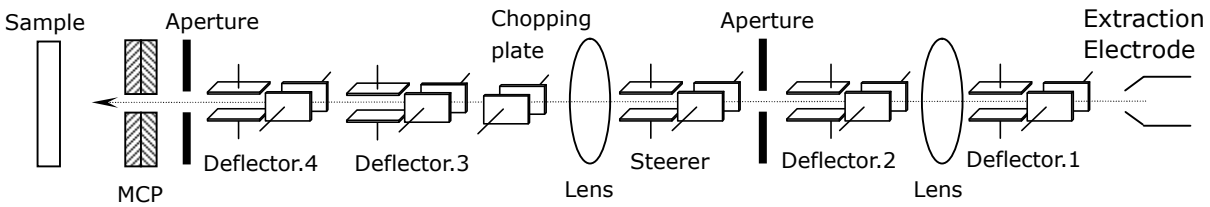


図 3-3　　ビームラインの模式図

引出し電極から加速電圧で引き出されたイオンは、図 3-3 に示されるように、レンズ、ディフレクタ、ステアラー、アパーチャなどから構成されるイオンビーム光学系を通過し、1 mm 程度の径を持つイオンビームとなる。このとき、アパーチャから 600 mm 離れたサンプルにおいてビームの径はほぼ変わらないことよりビーム中のイオンの大半は 0.1° 以内にコリメートされていると考えられる。チョッピングプレートに、図 3-4 に示すような電圧をかけることにより、イオンビームをチョッピングする。チョッピングの時間幅を短くすればスペクトルの散乱ピークは鋭くなり、エネルギーの分解能を上げることができるが、イオンの照射量が減るため、ノイズの少ないスペクトルを得るために必要な時間が長くなる。本研究では、チョッピング幅を 150 ns に設定した。

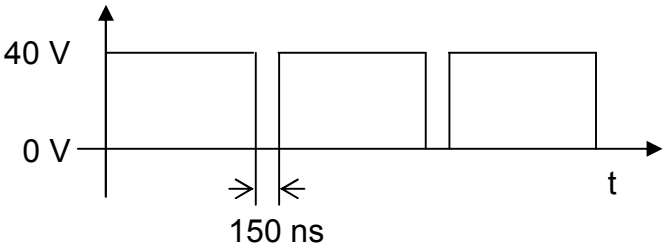


図 3-4　チョッピング電圧の時間依存性の模式図

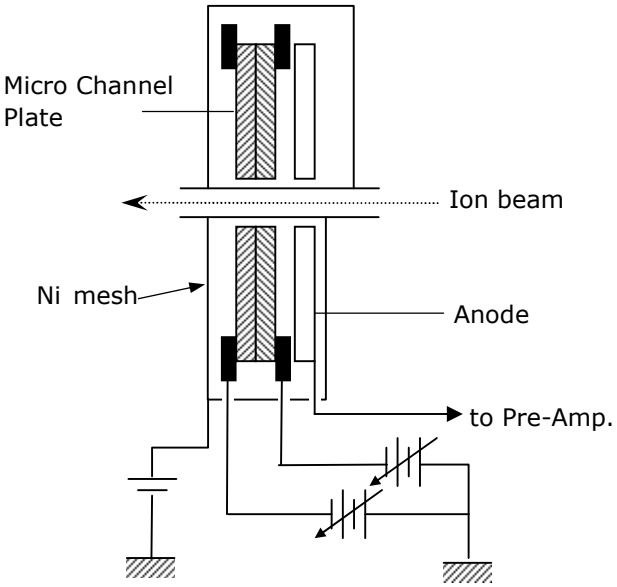


図 3-5　MCP の模式図

散乱粒子の検出は、図 3-5 に示す、イオンビームと同軸上に配置できるように中央部分に穴をあけたマイクロチャネルプレート（MCP）を用いて行う[3]。MCP に侵入した散乱粒子により生成された 2 次電子は、MCP 内の電界により加速されながら衝突と 2 次電子生成を繰り返し、約 10^8 倍に増幅されアノードに回収される。この信号をプリアンプを用いて増幅することにより MCP に散乱粒子が入射したことが検知できる。MCP の前には、+ 30 V が印加されたメッシュが配置されており、イオンビームとアパーチャなどの衝突により生成された 2 次イオンやイオンゲージに起因するイオンなどの低エネルギーイオンが MCP に入るのを防ぐ構造になっている。MCP の動作限界圧力は 1.0×10^{-6} Torr 程度であるため、イオン源にガスを導入する際には、この点に留意する必要がある。また、イオン源から漏れ出したガスとイオンビームとの電荷交換により、ビームの中性化が起こる。中性化したビームはチョッピングされないため、測定時におけるバックグラウンドとなる。

本装置では、時間ーディジタル変換器（TDC）を用いて飛行時間を計測する

ことにより、散乱粒子のエネルギーを測定している。図 3-6 にその信号の流れを示す。パルス発生部は、チョッピング用電極にパルス電圧を印加すると同時に、TDC にスタートパルスを送る。散乱粒子検出器は、散乱粒子を検出すると同時に TDC にストップパルスを送る。そして、TDC がこのスタートパルスとストップパルスの時間差（飛行時間）を測定する。この測定を繰り返し行い、横軸に飛行時間をとり、縦軸に散乱粒子のカウント数を積算することにより、飛行時間スペクトルが得られる。

質量M_1、エネルギーE_1の入射イオンが、で質量M_2の標的原子に散乱角 180°で散乱される場合、その速度は

$$v_1 = \frac{-M_1 + M_2}{M_1 + M_2}\sqrt{\frac{2E}{M_1}} \tag{3.1}$$

であり、試料から検出器までの距離を d とすると、試料表面からの飛行時間は式(3.2)のように表わされる。

$$\frac{d}{v_1} = d\frac{M_1 + M_2}{-M_1 + M_2}\sqrt{\frac{M_1}{2E}} \tag{3.2}$$

2 種類の標的原子 A、B の質量をM_A、M_B（M_A<M_B）とし、飛行距離を d とすると A、B による散乱ピークの飛行時間の差は式(3.3)のようになる。

$$d\sqrt{\frac{M_1}{2E}}\left(\frac{M_1 + M_A}{-M_1 + M_A} - \frac{M_1 + M_B}{-M_1 + M_B}\right) \tag{3.3}$$

この差がビームのチョッピング幅より大きいことが、2 種類の原子による散乱ピークを分離するためには必要である。

表 3-2 に CAICISS の性能をまとめる。

表 3-2　CAICISS 測定条件

プローブイオン	He^+
入射エネルギー	2.000keV
イオン電流	15 nA（連続ビーム） 150 pA（チョッピング時）
繰り返し周波数	100 kHz
パルス幅	150 ns
飛行距離	600 mm

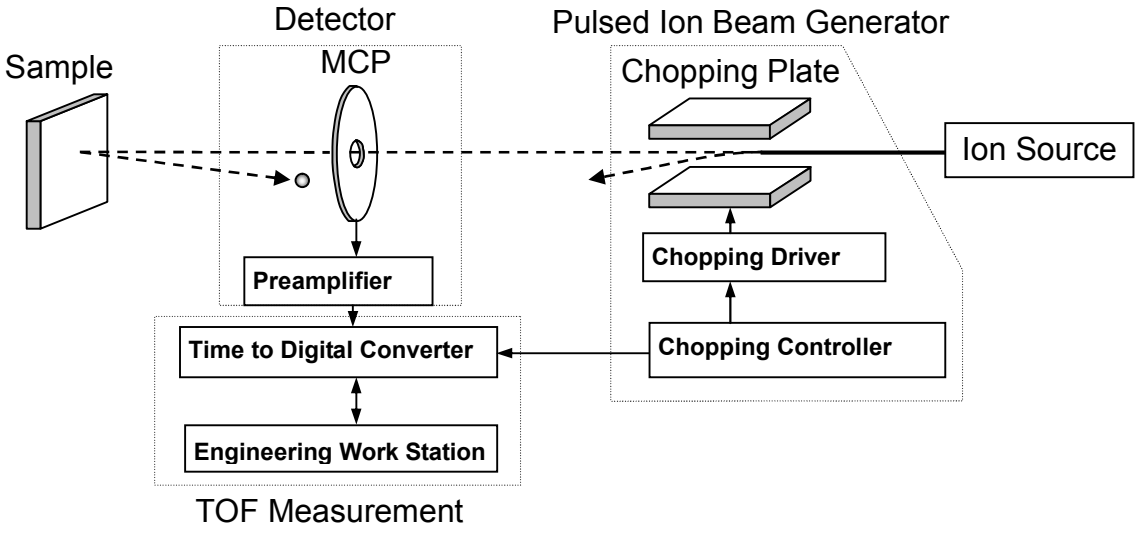


図 3-6　　CAICISS の制御系

3.2.2　超高真空槽

超高真空装置および真空排気系の模式図を図 3-7 に示す。CAICISS のビームラインは、ロータリーポンプ（RP-4）と排気速度 150 l/s のターボ分子ポンプ 2 台（TMP-3、TMP-4）により、約 100˚C のベーキング後、10^{-9} Torr 台まで排気される。また、測定用チャンバ（CH.1）と試料加熱用チャンバ（CH.2）は、RP-1 と 300 l/s の TMP-1、およびイオンポンプ（IP-1）とチタンサブリメーションポンプ（TSP-1）を用いることにより、約 150˚C のベーキング後、1×10^{-10} Torr に達する。CH.1 の試料マニュピレーターに回転を導入する部分は O リングにより 2 重に封じられており、RP-2 により、その間にある気室を排気することにより、マニピュレータ回転中でも 1×10^{-9} 台を維持する。CH.1 には、CAICISS と接続するポートの他にも多数のポートがあり、蒸着源、低速電子線回折（LEED）装置などが組み込まれている。また、CH. 2 は、試料交換用のチャンバ 3（CH.3）と接続している。CH.3 は、RP-3 およびの TMP-2 により数時間で 10^{-7} Torr 台にまで到達することができ、これにより CH.1、2 の真空を破ることなく試料の交換を行える。各チャンバ間の試料の搬送は、マグネットフィードスルー（MFT）を用いて行う。試料マニピュレータは、試料の X、Y、および Z 方向の直線移動機構と、2 軸回転機構を備えている。マニピュレータの主軸回転により、CAICISS 軸と表面とのなす角α（入射角）は $0^{\circ} \leqq \alpha \leqq 180^{\circ}$ の範囲、試料の面内回転角（方位角）ϕ は $0^{\circ} \leqq \phi \leqq 330^{\circ}$ の範囲で可変である。

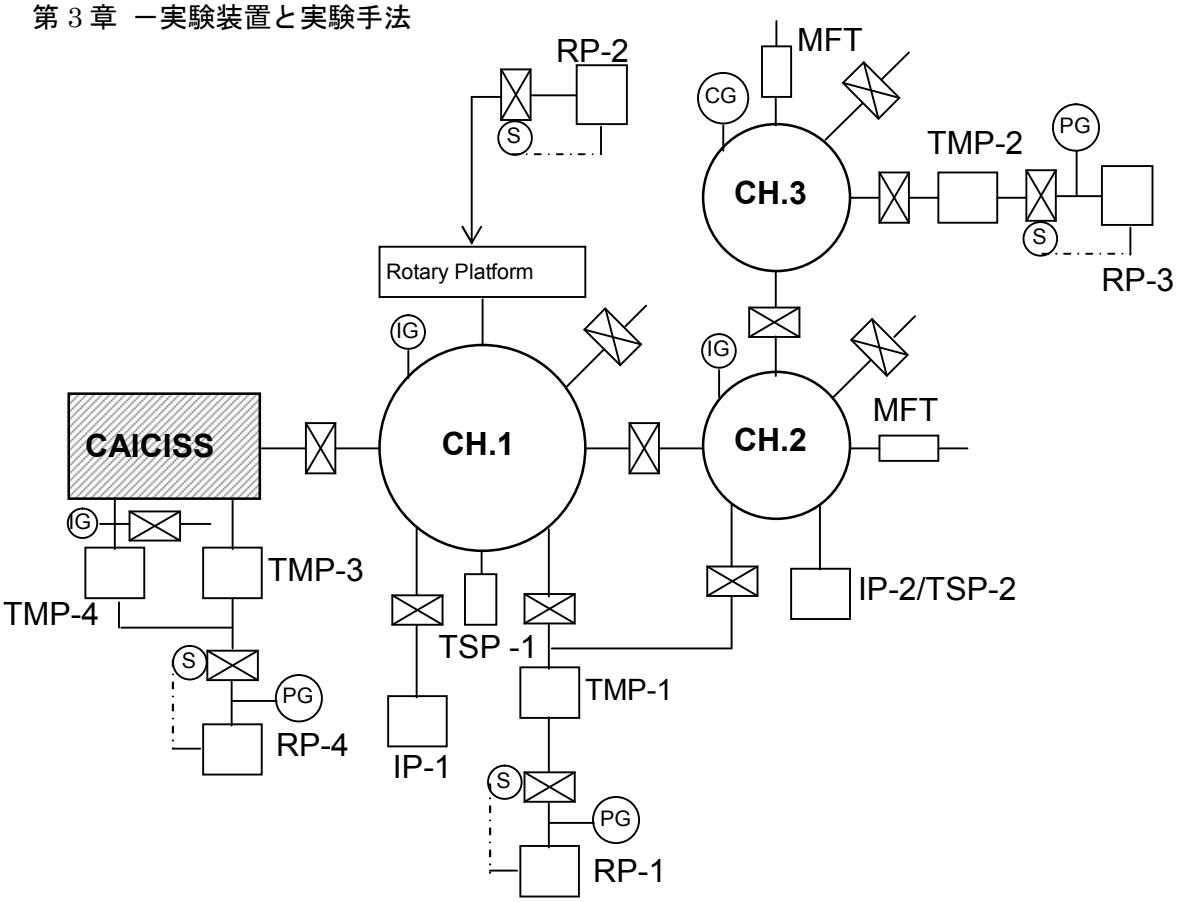


図 3-7　　超高真空装置及び真空排気系の模式図

CH.1、および CH.2 には試料加熱機構がそれぞれ設置されている。CH1 の加熱機構は Pyrolytic Graphite（PG）製のヒータを用いた傍熱型（図 3-8(a)）であり 1000°C まで加熱可能である。一方、CH2 は、試料裏面の Th コートされた W フィラメントで生成した熱電子を 1 kV 以上の加速電圧で加速し試料背面に衝突させる、電子衝撃（EB）加熱機構（図 3-8(b)）を備えており、1000°C 以上の加熱が可能である。試料温度は熱電対、およびビューポートを通して赤外線パイロメータによって測定できる。CH. 1 の加熱装置は細かな温度調節が容易であり、高温下の試料表面をリアルタイムで計測できる。また、Si 表面の清浄化処理など 1000°C 以上の加熱が必要な場合は、CH. 2 の EB 加熱を用いる。

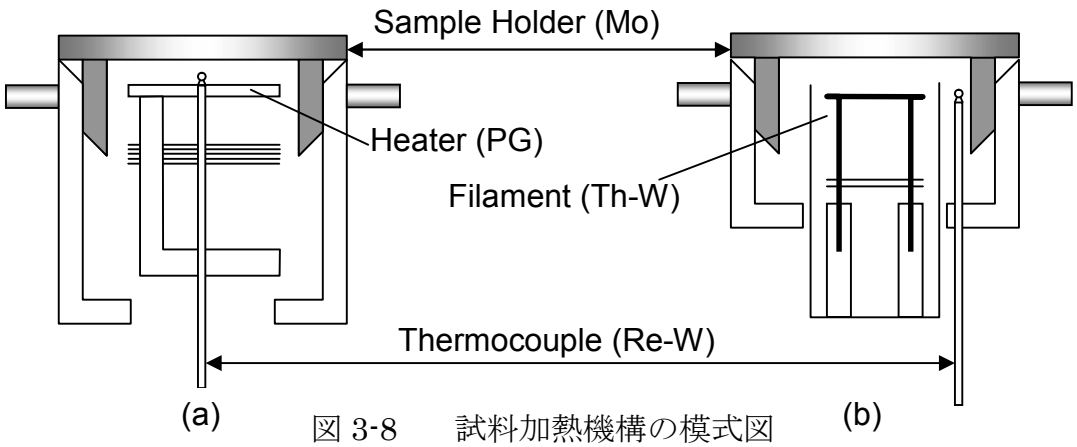


図 3-8　　試料加熱機構の模式図

3.2.3 低速電子線回折（LEED）

LEED 装置（Oxford 社製）の模式図を図 3-9 に示す。電子銃より放出された低速電子は、試料表面で回折されて、グリッドを通過した後、加速されて蛍光面に回折パターンが映し出される。装置は、直線導入機構を備えた可動式になっている。

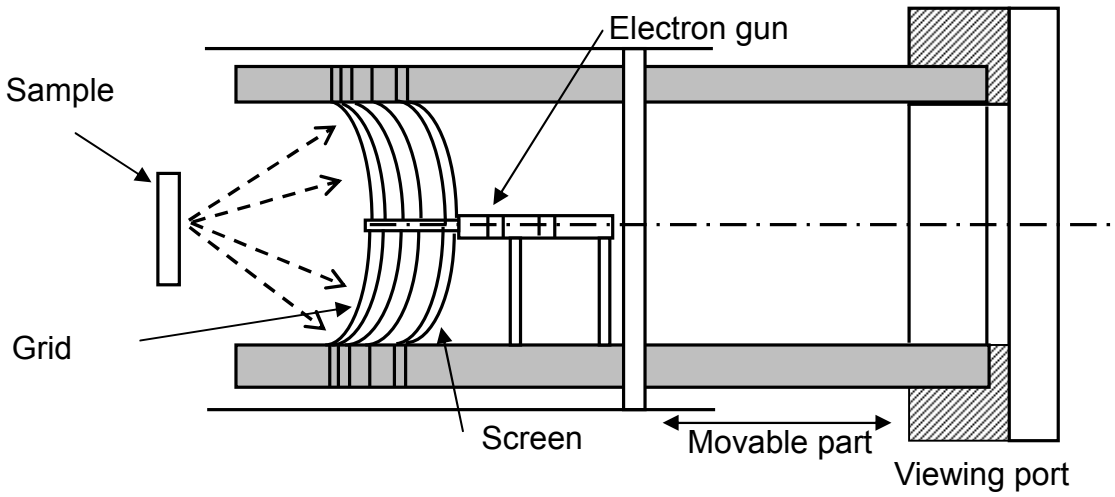


図 3-9　　LEED の模式図

3.2.4 蒸着源

Mn の蒸着には、WA Technology 社製の Knudsen cell（K-cell）を用いた。図 3-にその模式図を示す。K-cell は、5 cc の Pyrolytic Boron Nitride（PBN）るつぼを備えており、最大 1300°C まで昇温可能である。K-cell の温度は± 2°C あるいは設定温度の 0.3%の精度で制御可能である。蒸着量の制御は、蒸着源前面のシャッターを開閉し蒸着時間を制御することにより行う。

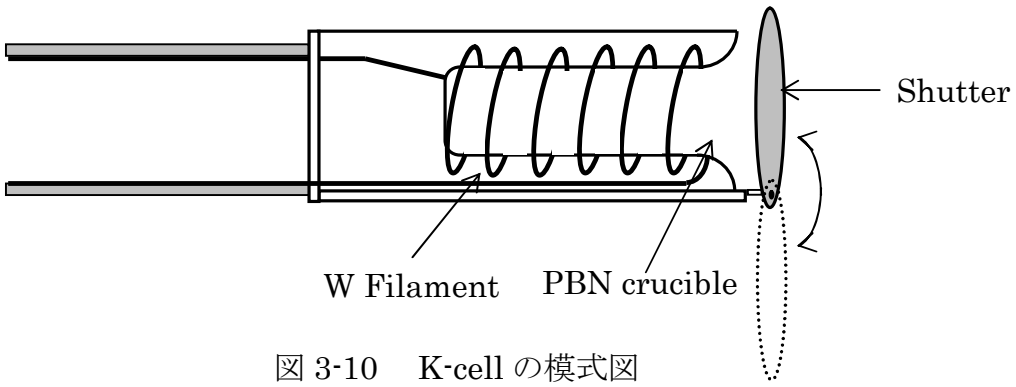


図 3-10　K-cell の模式図

3.3 STM 装置[4,5]

本研究で用いた走査トンネル顕微鏡（OMICRON STM1）の真空系は、図 3-11 のように、観察チャンバ、試料処理･分析チャンバ、ロードロックチャンバの 3 つから構成されている。観察チャンバと試料処理･分析チャンバ、ターボ分子ポンプ、ロータリーポンプ、イオンポンプにより排気され、150°C でのベーキング後 1.0×10^{-8} Pa に到達する。

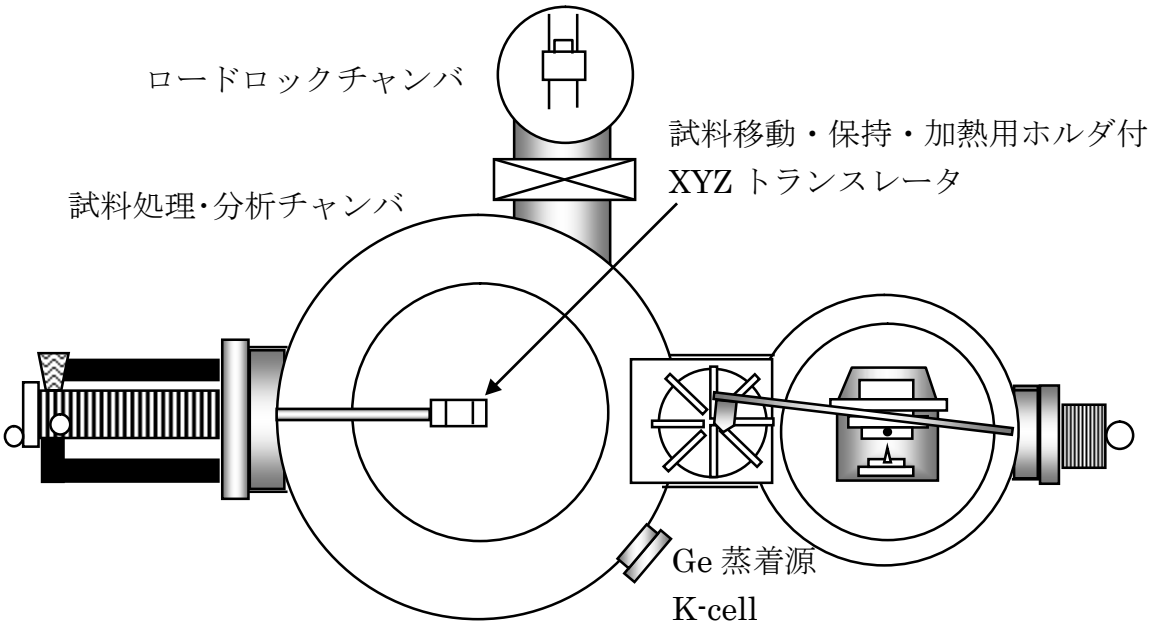


図 3-11　STM の模式図

試料処理･分析チャンバには試料の移動と加熱を行う XYZ トランスレータ、CAICISS 装置と同様のタイプの LEED、および K-cell が設置されている。また、赤外線パイロメータにより、ビューポートを通して試料温度を測定する。本研究における STM 観察はすべて室温で行った。

3.4 金属被膜カーボンナノチューブ(CNT)探針

筆者の共同研究者らは、CNT を従来の金属探針先端に取り付け、金属膜を被膜した、金属被膜 CNT 探針を作製する手法を開発した[6]。金属被膜 CNT 探針は、CNT 本来の nm オーダーの直径と高いアスペクト比を維持するとともに、安定した導電性を有しており、金属被膜 CNT 探針を用いた nm オーダーの多探針電気伝導特性測定や、急峻な構造の観察が行われている[7-9]。金属被膜 CNT 探針は以下のような手順により作製される。

(1) 誘電泳動法による W 探針先端への CNT 接着
(2) 電子ビーム堆積(EBD)法による探針－CNT 間の接合強化
(3) パルスレーザー蒸着(PLD)法による探針への PtIr 被膜

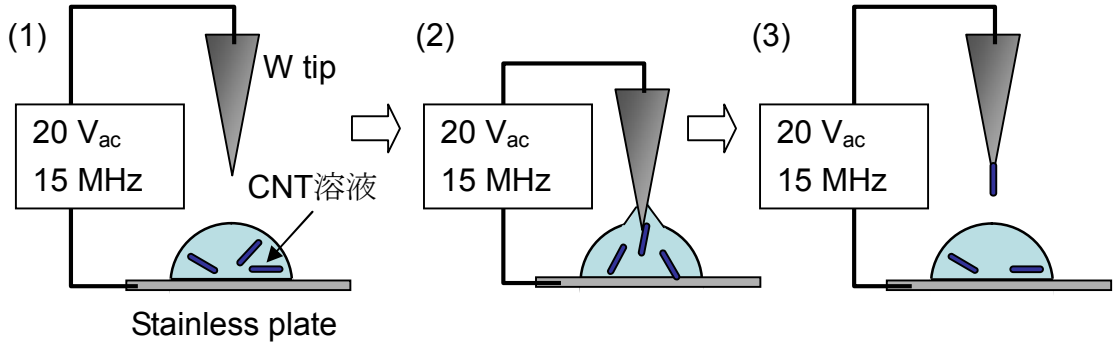


図 3-12　誘電泳動法の模式図

図 3-12 に示す誘電泳動装置を用いて、W 探針先端に CNT を接着する。まず、多層 CNT（MWNT）粉末（MER 社製）0.2 mg をジクロロエタン 80 ml に入れ、3 時間超音波分散を行い、CNT 分散溶液を作る。探針－ステンレス板間に高周波電界(20 V、15 MHz)を印加した状態で、CNT 分散溶液をステンレス板に滴下し、探針先端を分散溶液の液面に数秒間接触させ、直ちに引き抜く。この方法により、W 探針先端に付着する CNT の長さは、100nm から数 μm まで、さまざまである。また、接合された CNT の形状は、一本の CNT が探針先端から、探針と平行して突き出ているものが多くみられる。STM 観察には振動の影響が小さい、短い CNT が接合したものを選択して用いた。図 3-13 に、誘電泳動法により CNT を接合した探針の典型的な SEM 像を示す。

次に、接合部分の強化を行うために、EBD 法によりアモルファスカーボンを堆積させ、その後、真空加熱を行った。アモルファスカーボンの堆積は、SEM の試料室にメチルイソブチルケトン（MIBK）ガスを 2×10^{-3} Pa 導入し、加速電圧 10 kV、エミッション電流 20 μA で 30 秒間、CNT－W 探針接合部分に電子ビームを局所的に照射することにより行った。この手法により、1 分間ほどの電子ビーム照射で、厚さ数 10 nm のアモルファス

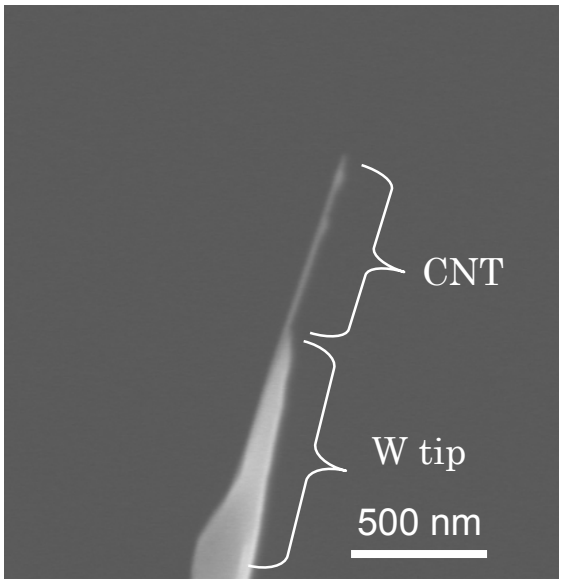


図 3-13　誘電泳動法によって得られた CNT 探針 SEM 像

カーボンが堆積する。また、金属探針から突出している CNT の根元に近い部分にアモルファスカーボンを堆積させることにより、細い部分の CNT 長さを短くすることができ、CNT の振動を抑制する効果が期待される。アモルファスカーボン堆積後、CNT 探針を PLD 用真空チャンバに導入し、1×10^{-5} Pa まで真空引きした後、500°C で 30 分間加熱した。

最後に、導電性を付与するために、PLD 法により CNT 探針に PtIr 膜を約 6 nm 被膜した。図 3-14 に、この手法により作製した、CNT 探針の典型的な TEM 像を示す。PtIr 被膜 CNT 探針の典型的な直径はおよそ 10 ~ 15 nm であった。また、一様な PtIr 膜が CNT 先端から金属探針部まで覆っていることがわかった。

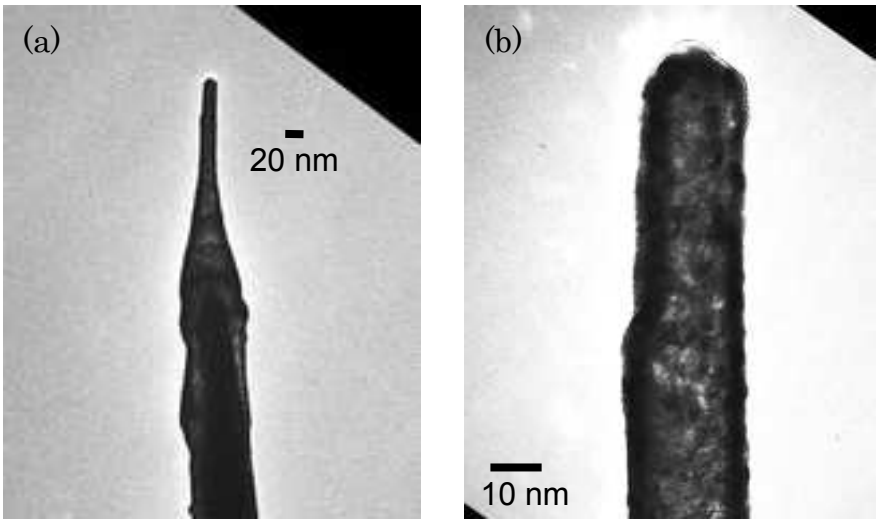


図 3-14　PtIr 被膜 CNT 探針の TEM 像

3.5　原子間力顕微鏡（AFM）装置[4,5]

原子間力顕微鏡（AFM）は、探針先端と試料表面との間に働く原子間力をカンチレバー（微小な板ばね）の変位から測定し、探針を表面に沿って走査することで表面の像を形成する。一般に近接する二つの物体間には必ず力が作用するため、AFM には試料に対する制約が原理的に存在しない。このため、AFM は STM では観察できない絶縁体表面の構造も高分解能に観察できる。今回使用した AFM（JEOL:JSPM-5200）の模式図を図 3-15 に、測定条件を表 3-3 に示す。

表 3.3　AFM 測定条件

測定モード	タッピングモード
駆動電圧	±150 V
走査幅	0～25.0 μm
カンチレバー材料	Si
ティップ先端曲率半径	≤ 10 nm

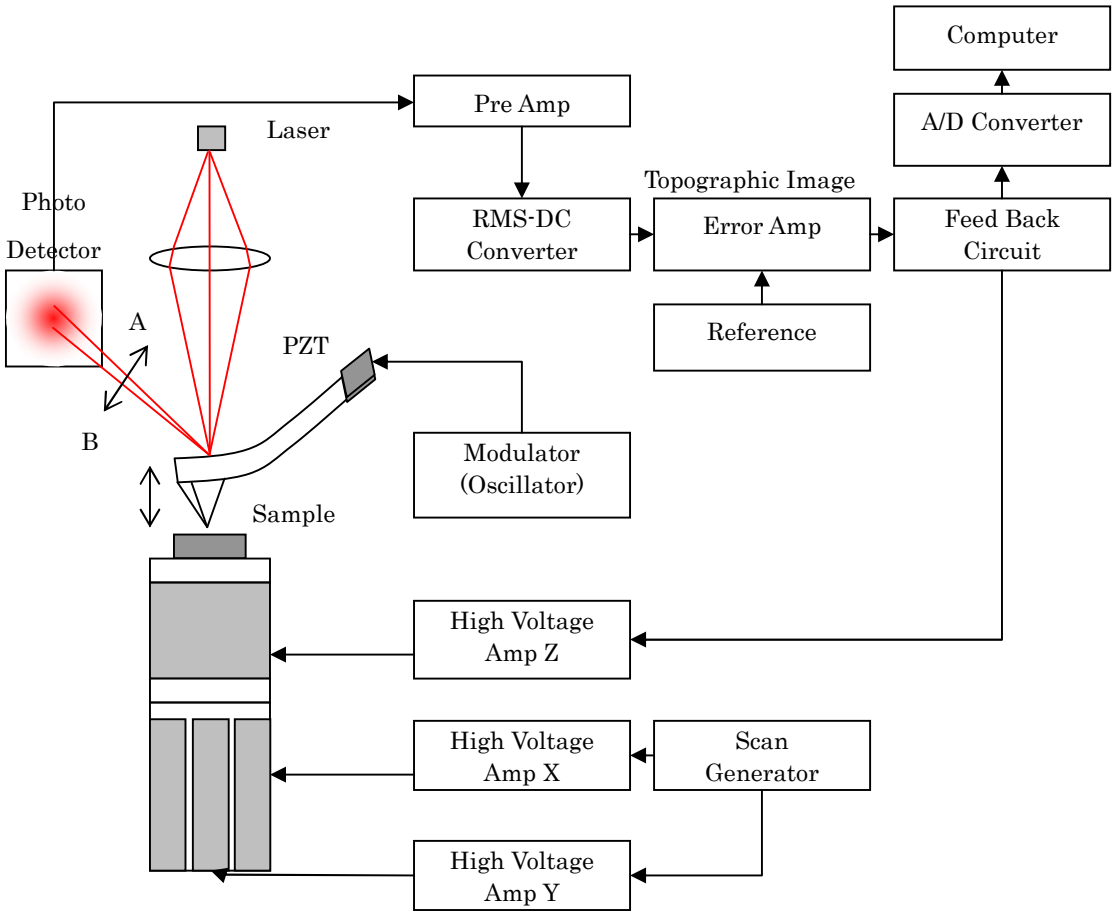


図 3-15　　AFM 装置の模式図

3.6　　結言

本章では、本研究に用いた各種実験装置と実験手法について述べた。

参考文献

[1] M. Katayama, E. Nomura, N. Kanekama, H. Soejima, and M. Aono, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **33** (1988) 857.

[2] 片山光浩, 大阪大学工学博士論文 (1994).

[3] J. L. Wiza, Nucl. Instrum. Methods **162** (1979) 587.

[4] 森田清三, *走査型プローブ顕微鏡 基礎と未来予測*, 丸善株式会社 (2000).

[5] 日本表面科学会, *ナノテクノロジーのための走査プローブ顕微鏡*, 丸善株式会社 (2002).

[6] H. Konishi, Y. Murata, W. Wongwiriyapan, M. Kishida, K. Tomita, K. Motoyoshi, S. Honda, M. Katayama, S. Yoshimoto, K. Kubo, R. Hobara, I. Matsuda, S. Hasegawa, M. Yoshimura, J.-G. Lee, and H. Mori, Rev. Sci. Instrum. **78** (2007) 013703.

[7] Y. Murata, M. Kishida, K. Motoyoshi, T. Kimura, S. Honda, K. Okamoto, Y. Matsui, S. Tagawa, and M. Katayama, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 8005.

[8] Y. Murata, T. Kimura, T. Matsumoto, S. Honda, and M. Katayama, Surf. Sci. **602** (2008) L29.

[9] S. Yoshimoto, Y. Murata, K. Kubo, K. Tomita, K. Motoyoshi, T. Kimura, H. Okino, R. Hobara, I. Matsuda, S. Honda, M. Katayama, and S. Hasegawa, Nano Lett. **7** (2007) 956.

第 4 章 – ZrB_2(0001)表面の解析

4.1　緒言
4.2　HF 処理と加熱による表面清浄化手法の検討
4.3　終端原子種の解析
4.4　表面緩和量の解析
4.5　考察
4.6　結言
参考文献

4.1　緒言

直接遷移型ワイドバンドギャップ半導体である GaN は、キャリア移動度（900 cm^2/Vs）、熱伝導性（220 W/mK）などの優れた物性をもつ半導体材料として注目されている[1,2]。しかしながら、GaN バルク結晶の成長技術が十分に確立されていないという問題がある。例として、溶液成長法の一つであり、工業用バルク単結晶成長の代表的な手法である融液成長法では、GaN 融解液の温度が 2200°C 以上、N_2 の圧力が 6 GPa と非常に高く、実用的ではない[3]。このため、現在、GaN を用いたデバイスは、主に異種基板上にヘテロエピタキシャルさせた GaN 薄膜を用いて作製されている[4]。成長用基板としては、熱的・化学的安定性に優れたサファイア基板が最も一般的に用いられている。しかし、GaN と基板の格子定数、熱膨張係数などの不整合などによって、結晶転位、基板のそり、クラックなどが引き起こされ、高品質 GaN 基板は実現されていない。さらに、サファイアは、熱伝導率が小さく放熱しにくいため素子温度が上昇する、絶縁体であるため電極形成において不利などのデバイス作製上の問題がある。

したがって、高い電気伝導性と熱伝導性を備え、格子定数、熱膨張係数の点で GaN と整合性が高い成長用基板を用いることが望ましい。この観点から、導電性セラミック材料である ZrB_2 が、理想的な GaN 成長用基板材料として注目されている[5-7]。ZrB_2 は半金属であり、極めて高い電気伝導率をもち、熱伝導率も良好であり、かつ、GaN に対する面内格子定数の不整合が- 0.6%、熱膨張係数の不整合が+ 5%と非常に小さい。また、$Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ に対しては完全に格子整合するという特色がある。ZrB_2 の GaN 成長用基板としての物性値を、従来の基板と比較してまとめたものを表 4-1 に示す。

近年、Floating-Zone 法を用いた大型の ZrB_2 単結晶の作製が可能になり[8,9]、ZrB_2(0001)基板上の GaN のヘテロエピタキシャル成長が可能になった。これま

で、分子線エピタキシー（MBE）法[10] や有機金属気相エピタキシー（MOVPE）法、[11,12] パルスレーザー蒸着（PLD）法[13] などにより、ZrB_2 上の GaN 成長が報告されている。しかし、ヘテロエピタキシャル成長において重要となる ZrB_2(0001)最表面の構造については十分に解明されているとは言えない。

表 4-1　　GaN のヘテロエピタキシャル成長用基板の物性値

	ZrB_2	SiC	Sapphire
格子定数 （不整合）	3.169 Å （- 0.6 %）	3.081 Å （- 3.4 %）	2.747 Å （- 14 %）
熱膨張係数 （不整合）	5.9×10^{-6} /K （＋5 %）	4.3×10^{-6} /K （- 23 %）	7.5×10^{-6} /K （- 34 %）
熱伝導率	130 W/mK	340 W/mK	40 W/mK
抵抗率	5 μΩ・cm	10 mΩ・cm	絶縁体

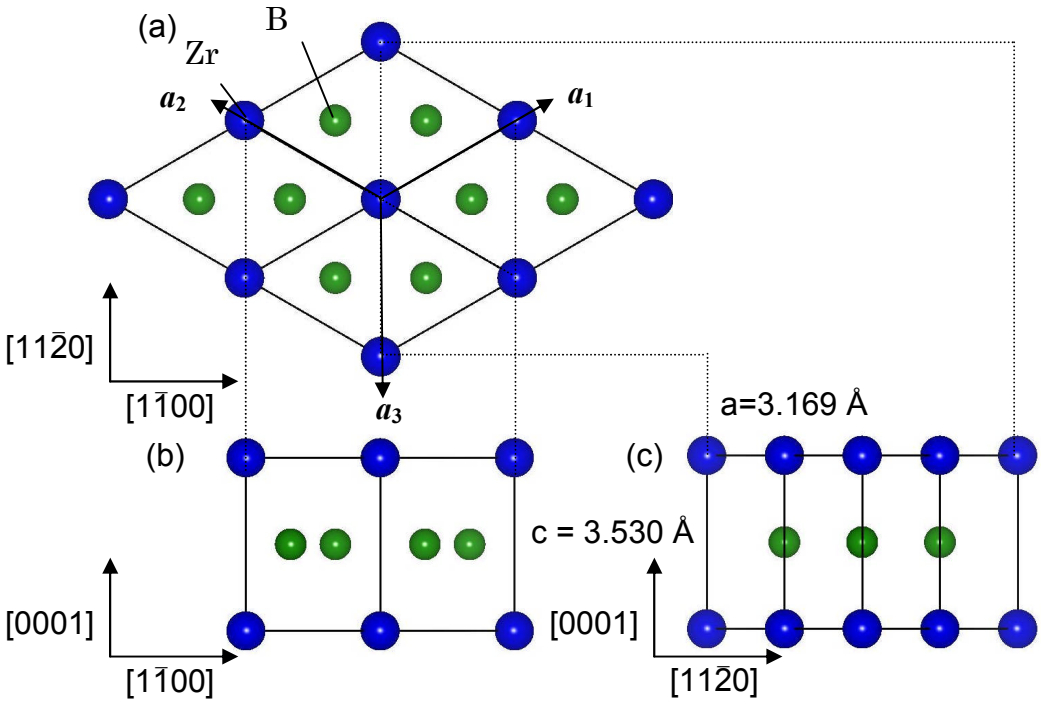


図 4-1　　ZrB_2 の結晶構造
(a) [0001]から見た上面図
(b) [1$\bar{1}$00]に沿った側面図
(c) [11$\bar{2}$0]に沿った側面図

本章では、GaN 成長用基板である ZrB_2(0001)表面の解析について述べる。ZrB_2 は、図 4-1 に示すような AlB_2 型（空間群：P_6/mmm）と呼ばれる無極性・六方晶の結晶構造をとる。a 軸定数は 3.189 Å、c 軸定数は 5.185 Å である。この結晶は[0001]方向に Zr 原子層と B 原子層が交互に積み重なった構造をしており、B 原子はグラファイトと同様な二次元六方格子を形成し、Zr 原子は、この B 原子の六方格子の中心に位置している。Zr 原子から B 原子へと価電子が移動し、B 原子はグラファイトと類似の化学結合をもつ。

ZrB_2 表面の清浄化手法として、真空中で 1800℃以上の高温で加熱する方法が報告されているが[14]、このような高温での処理はあまり実用的な方法ではない。より簡便な清浄化手法として、最近、Armitage ら[15] によって、HF 処理と 1000℃以下での真空加熱により、原子レベルで平坦な表面が得られることが報告されている。

4.2 HF 処理と加熱による表面清浄化手法の検討

まず、表面研磨後未処理の ZrB_2(0001)表面の解析を行った。図 4-2 に、未処理の ZrB_2(0001)表面で測定した入射角（イオンビームと表面のなす角度）α = 90°における CAICISS スペクトルを示す。挿入図は、イオンビーム入射条件を模式的に示したものである。CAICISS スペクトルには、飛行時間 4800 ns 付近に Zr 原子による 1 回散乱ピークと 6000 ns 付近に O 原子による 1 回散乱ピークが現れた。これは表面に Zr の酸化物が存在していることを示している。このスペクトルから精確に Zr 原子による 1 回散乱強度を分離するためには、モンテカルロシミュレーションによる解析が必要であるが、経験的には斜線部分のように、ピークの立ち上がり部分から、ピークの低エネルギー側の形状が変化する部分までを直線で結び、その直線以下を多重散乱の強度とみなすことで、1 回散乱強度を抽出できる。また、O の散乱ピークは Zr の多重散乱に起因するピークテールの上にあるが、Zr の多重散乱の形状を、O の散乱ピークが現れているおよそ 150 ns の範囲において直線とみなすことにより、斜線部分のように分離することができる。その強度比から表面の組成は、およそ Zr：O= 1：2 と見積もることができる。これは Zr の酸化物の安定な組成である ZrO_2 と一致している。図 4-3 に、未処理の ZrB_2(0001)表面において、入射角を固定し、試料を面内方向に回転させ測定した Zr 散乱強度（方位角依存性）を示す。入射角はα = 45°であった。測定結果は全方位でほぼ一定の Zr 散乱強度を示した。これは表面層に、イオンビームの侵入長（10 数原子層程度）と同程度かそれ以上の厚さのアモルファスまたは多結晶の ZrO_2 層が存在していることを示している。このことは、X 線光電子分光（XPS）を用いた報告と一致している[15]。

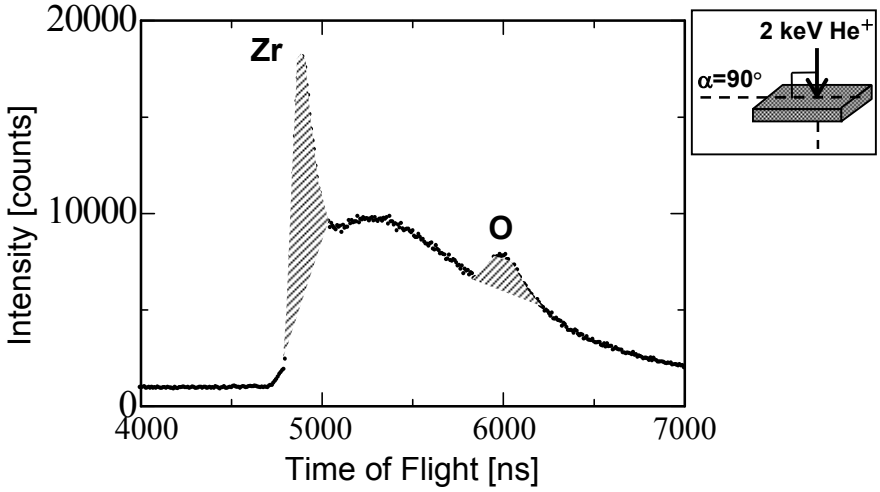


図 4-2　　未処理の ZrB_2(0001) で測定した
α = 90° における CAICISS スペクトル

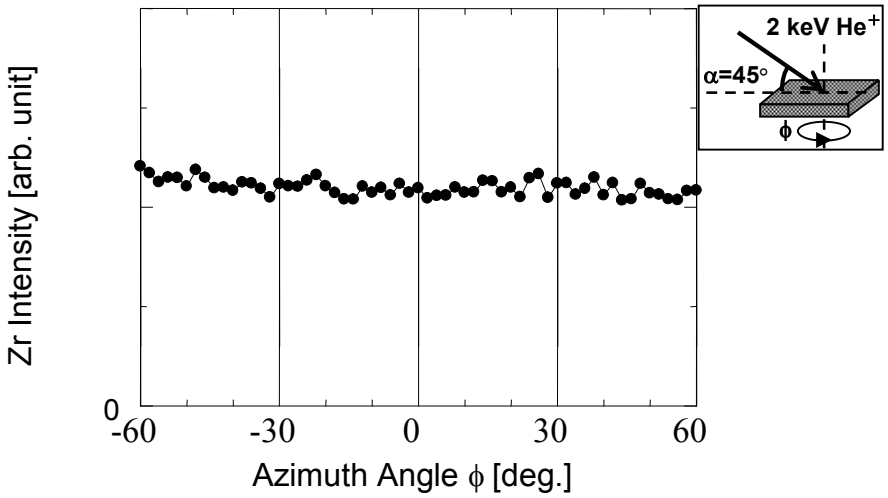


図 4-3　　未処理の ZrB_2(0001)で測定した
α=45° における Zr 散乱強度の方位角依存性

未処理の ZrB_2 表面は ZrO_2 自然酸化膜により覆われていることを明らかにした。ZrB_2 を GaN のヘテロエピタキシャル成長用基板として利用するためには、自然酸化膜などの不純物を除去し、原子レベルで清浄な表面を得る必要がある。そこで、HF 処理と真空加熱により表面清浄化を行った。その手順を以下に示す。

1. 1% HF 溶液に 1 分浸ける。
2. 純水で 1 分間すすぐ。
3. 素早く真空チャンバーに導入する。
4. 真空中（10^{-9} Torr 台）で加熱する。（300～1100°C において 30 分、1200°C において 10 秒）

図 4-4 に、HF 処理した ZrB_2(0001)表面の入射角 α = 90°におけるスペクトルを示す。HF 処理前（図 4-2）と比較して、Zr 散乱強度と O 散乱強度が減少している。O 散乱強度の減少は HF 処理により表面の ZrO_2 自然酸化膜が減少したことを示している。また、この入射条件における Zr 散乱強度は、最小収量に相当しており、結晶性が良いほど散乱強度は低くなる。これより、Zr 散乱強度の低下は、HF 処理により表面の結晶性が向上したことを示している。図 4-5 に、α = 45°で測定した Zr 散乱強度の方位角依存性を示す。HF 処理前には全方位でほぼ一定の Zr 散乱強度が得られたのに対し、HF 処理後には、ピーク・ディップが非常に不明瞭であるが、基板の結晶性を反映した 6 回対称の角度依存性が現れた。これより、HF 処理によって自然酸化膜が除去され、ZrB_2(0001)の結晶表面が現れたことがわかる。しかしながら、不明瞭なピーク・ディップは HF 処理後の表面の結晶性が悪いことを示している。

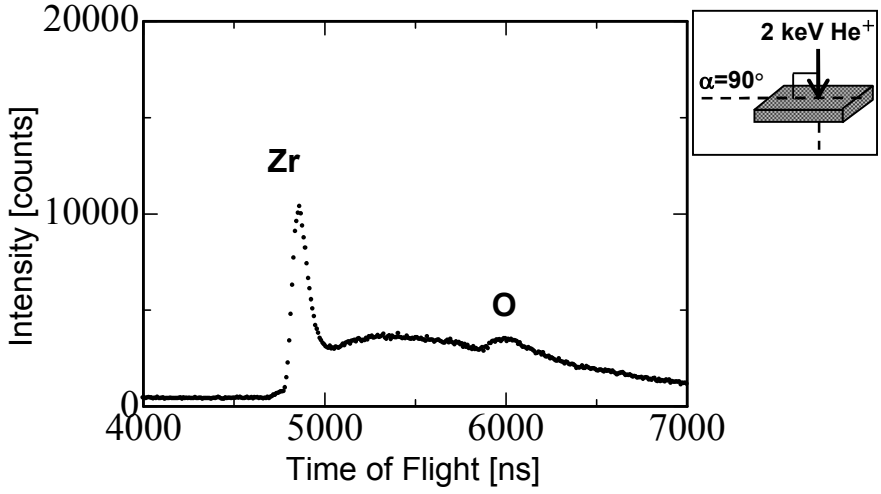


図 4-4　HF 処理 ZrB_2(0001)表面の α = 90° における CAICISS スペクトル

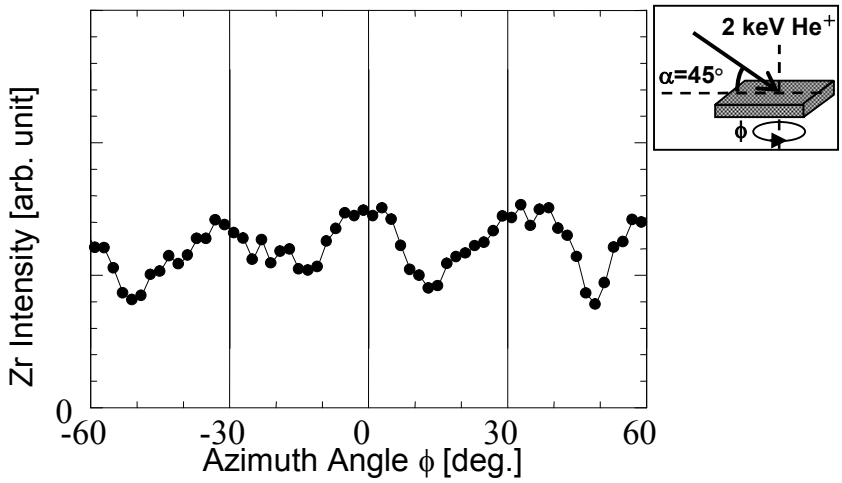


図 4-5　　HF 処理 ZrB_2(0001)表面の
α = 45° における Zr 散乱強度の方位角依存性

次に、真空中で加熱を行った。図 4-6 に、入射角α = 90°における O 散乱強度の加熱温度依存性を示す。加熱温度 0°C の値は HF 処理後加熱を行っていない試料の O 散乱強度を表している。また、縦軸は加熱後の Zr 散乱強度に対する比で表し、表面の Zr 原子と O 原子の数が等しくなる O 強度を 1 mono layer（ML）とした。加熱温度を上げるにつれ、O 散乱強度が低下した。これは表面の酸化物が加熱により除去されたことを示している。また、750°C 以上は加熱温度を上げても O 散乱強度にそれほど変化がなく、1200°C まで加熱しても、スペクトルには、O 散乱ピークが見られ、完全には表面の O 原子を除去することはできなかった。

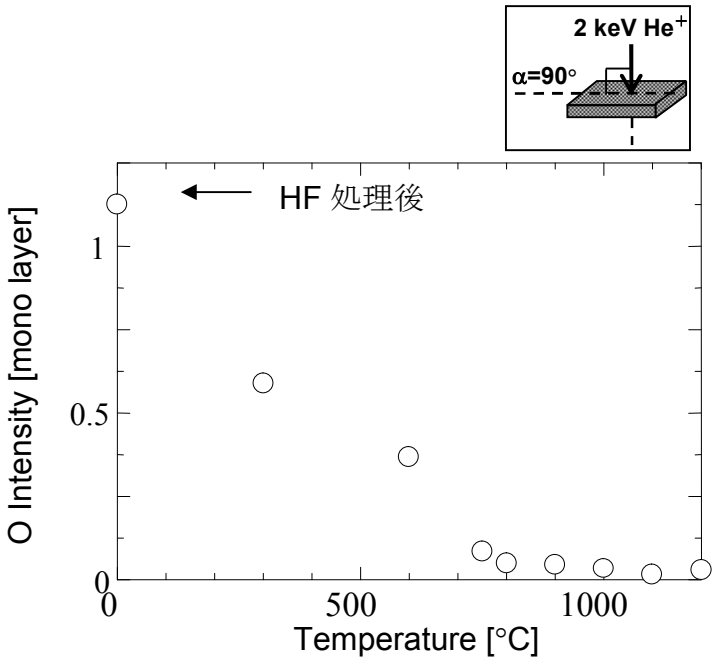


図 4-6　　α = 90° における
O 散乱強度の加熱温度依存性

加熱処理後の ZrB_2(0001)表面の代表的なものとして、800°C 加熱後のスペクトルを図 4-7 に示す。HF 処理した ZrB_2(0001)表面のスペクトル（図 4-4）と比較して、Zr、O 散乱強度が減少した。これより、加熱により酸化

膜が除去され、表面の結晶性が向上したことがわかる。また、上述のように、弱い O 散乱ピークが確認される。この O 散乱強度と Zr 散乱強度と比較すると、表面の O 原子の量は Zr 原子の 10 分の 1 程度であると見積もることができる。スペクトルには、Zr と O の散乱ピークのみが現れ、B の散乱ピークは見られない。これは、B 原子の散乱断面積が Zr 原子のおよそ 1 / 25 と小さいため、Zr の多重散乱に起因するピークテール内に B の散乱ピークが埋もれてしまうためと考えられる。また、750°C 加熱後から LEED により、1 × 1 パターンが確認され、このパターンは加熱温度を上げても確認された。図 4-8 に、HF 処理後 800°C で加熱した ZrB_2(0001)表面の入射角 α = 45°における Zr 散乱強度の方位角依存性を示す。明瞭なピーク・ディップが得られ、加熱により表面の結晶性が向上したことを示している。

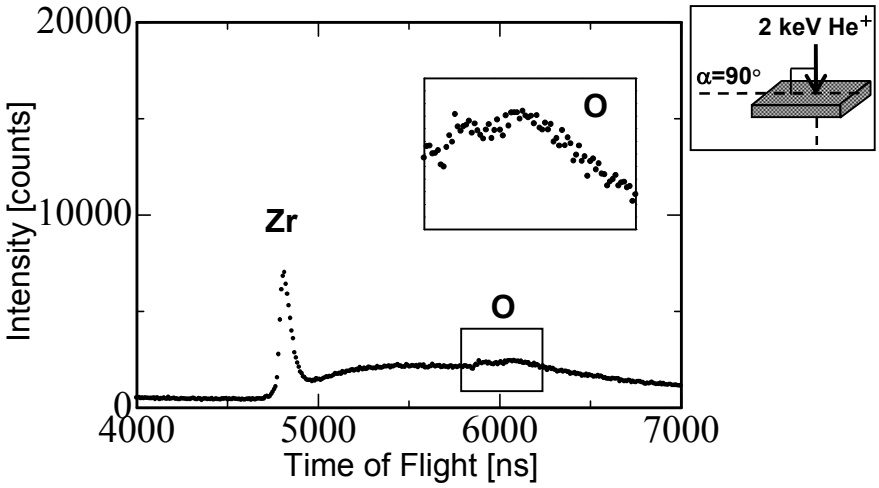


図 4-7　　HF 処理後 800°C で加熱した ZrB_2(0001)表面の
α = 90° における CAICISS スペクトル

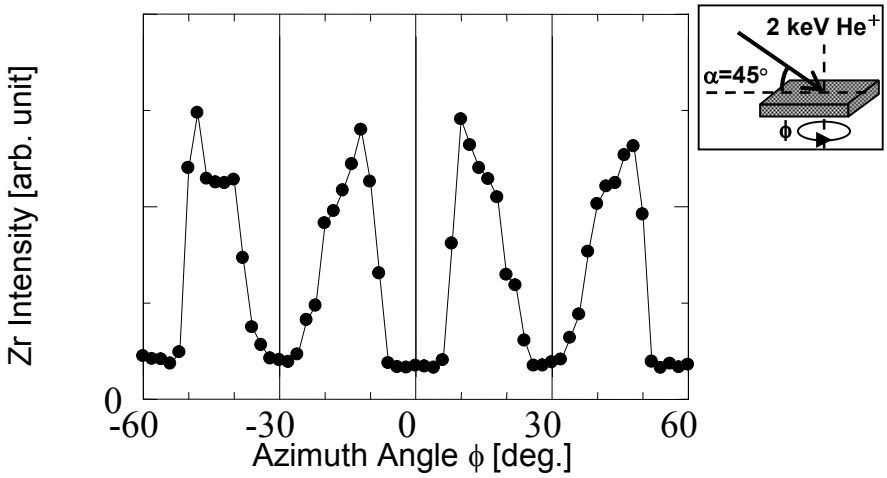


図 4-8　　HF 処理後 800°C で加熱した ZrB_2(0001)表面の
α =45° における Zr 散乱強度の方位角依存性

これらの結果は、HF 処理と 1000°C 以下の真空加熱が ZrB_2(0001)表面の清浄化に効果的であることを示している。4.3 節以降で述べる表面構造解析には、本節の結果にもとづき、HF 処理後 800°C で真空加熱した試料を用いて行った。

4.3 終端原子種の解析

ZrB_2(0001)表面の終端構造としては、図 4-9 に示されるような Zr 終端、B 終端の 2 通りの可能性が、結晶構造から考えられる。ZrB_2 と同じ AlB_2 構造をとる金属ホウ化物の終端構造としては、HfB_2(0001)表面では Hf 終端[16]、TaB_2(0001)表面では B 終端[17]という報告がイオン散乱法を用いた研究によってなされており、金属ホウ化物の終端構造は金属原子の種類に依存している。そこで、測定結果とシミュレーションを比較することにより終端原子種を特定した。ここでは、シミュレーションモデルとして、表面がバルクの構造と同じであるとした理想終端モデル（バルク終端モデル）を用いた。

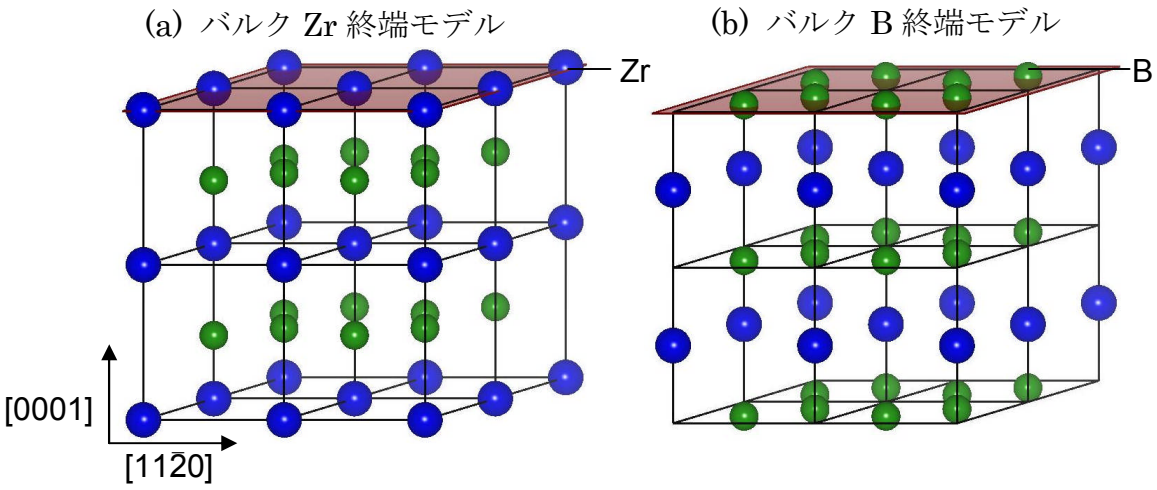


図 4-9 ZrB_2(0001)の表面の(a)バルク Zr 終端モデル、(b)バルク B 終端モデル

図 4-10 に、ZrB_2(0001)表面の入射角 α = 20°における Zr 散乱強度の方位角依存性、および上記の 2 つのモデルを用いた同条件におけるシミュレーション結果を示す。方位角依存性の上に示される方位は、ビームの入射方向を(0001)面に投影した方向（挿入図の右側）を表す。測定結果からは、表面の構造を反映した特徴的な角度依存性が得られた。B 終端面のシミュレーションは、<11$\bar{2}$0>方位において、測定結果と明らかに異なるのに対し、Zr 終端面のシミュレーションは測定結果のピーク・ディップの形状を定性的に再現した。

これより、HF 処理、真空加熱後の ZrB_2(0001)表面は基本的には Zr 原子によって終端されていると考えられる。電子エネルギー損失分光法（EELS）を用いた研究により、1800℃での加熱により清浄化された ZrB_2(0001)表面は Zr によって終端されていると報告されており[14]、本研究で得られた結果と一致する。

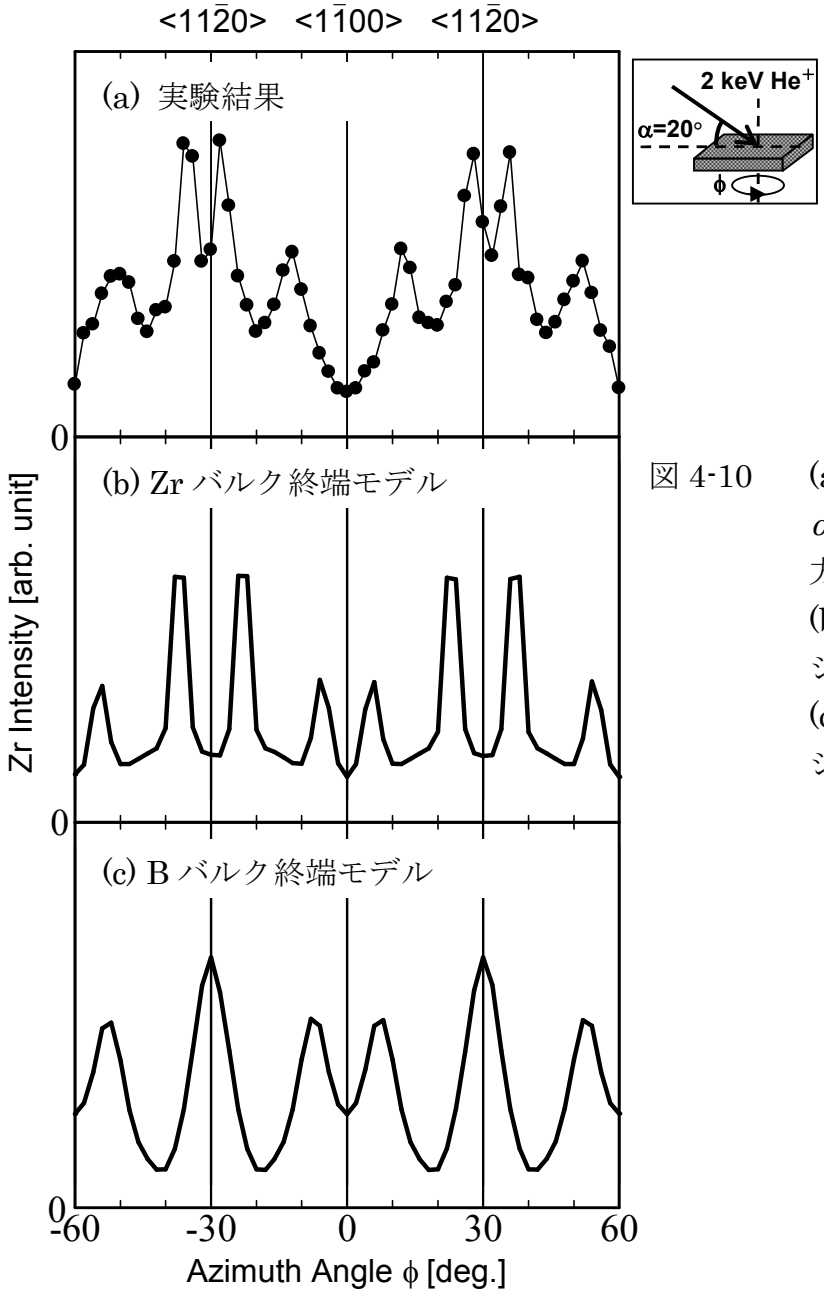


図 4-10　(a) ZrB_2(0001)表面の α =20°における Zr 散乱強度の方位角依存性
(b) Zr バルク終端モデルのシミュレーション
(c) B バルク終端モデルのシミュレーション

4.4 表面緩和量の解析

4.3 において、HF 処理と真空加熱により清浄化した ZrB_2(0001)表面は、基本的には Zr 原子により終端されていることを明らかにした。しかし、測定結果は、バルク Zr 終端モデルを用いたシミュレーション結果と完全に一致していない。これは、ZrB_2(0001)表面はバルク終端面とは異なる表面特有の構造を有していることを示唆している。1 × 1 LEED パターンが確認されたこと、バルク Zr 終端モデルを用いたシミュレーション結果が測定結果をある程度再現したことを考慮すると、ZrB_2(0001)最表面は緩和構造をとっていることが考えられる。

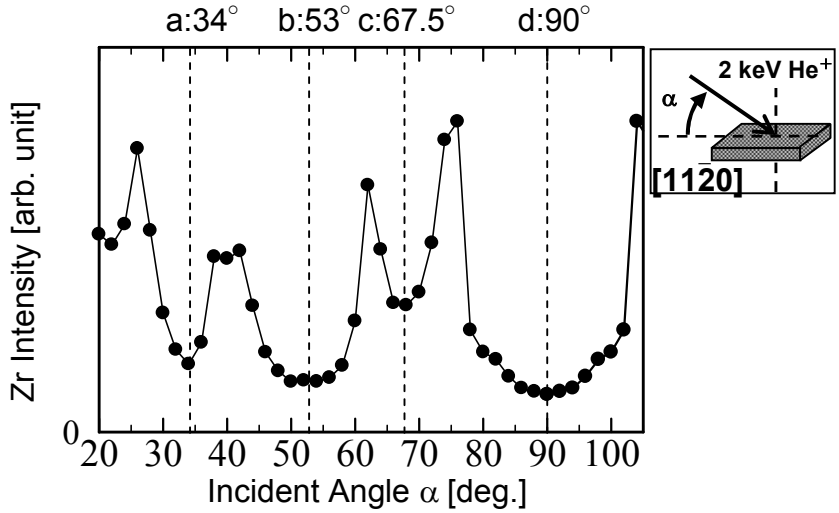


図 4-11 ZrB_2(0001)表面の [11$\bar{2}$0]方位における Zr 散乱強度の入射角依存性

表面の緩和構造を解析するために[11$\bar{2}$0]方位に注目した。図 4-11 に、ZrB_2(0001)表面において、ビームの入射方向を[11$\bar{2}$0]に固定し、入射角を変えながら測定した Zr 散乱強度（入射角依存性）を示す。α = 34°、53°、67.5°、90°においてディップが現れた。図 4-12(a)に示すように、ZrB_2 の結晶構造は[11$\bar{2}$0]方位に沿って Zr 原子のみを含む層と B 原子のみを含む 2 つの層から構成されている。そのため、ZrB_2(0001)表面の[11$\bar{2}$0]方位における Zr 散乱強度の入射角依存性は、[11$\bar{2}$0]方位に沿って Zr 原子のみで構成される層内の原子の配置を反映しており、およそ 1 Å 離れている隣の B 原子層の影響は小さいと予想される。図 4-12（b)に、Zr 原子のみで構成される層内のバルク終端構造を示す。実験結果に現れた 4 つのディップは、それぞれ低角側から図 4-12（b)に示す a、b、c、

d の原子ペアによるシャドーイング効果に対応させることができる。a、b、d のシャドーイング条件においては表面第 1 層のみが散乱に寄与するのに対し、c のシャドーイング条件では表面第 1 層と第 3 層が散乱に寄与するため、c の原子ペアに対応する 67.5°のディップでは、ディップの中心における散乱強度が他のディップに比べて約 2 倍になっている。また、シャドーイング効果を起こす原子ペアの原子間の距離が短い 53°、90°のディップは比較的ブロードに、距離の長い 34°、67.5°のディップは比較的狭くなっている。これらのことは、それぞれのディップと入射角度の対応を支持している。

表面が、図 4-12(b)に示されるバルク終端構造であると仮定すると、ZrB_2(0001)表面の[11$\bar{2}$0]方位における Zr 散乱強度の入射角依存性において、α ＝29°、48°、66°、90°にシャドーイング効果による Zr 散乱強度のディップが現れることが予測される。しかしながら、実験結果にはこの値からずれた位置にディップが現れた。実験結果のディップの位置が原子ペアの角度に対応するように最表面の構造をモデル化すると、図 4-12(c)に示されるように、最表面の Zr 層が外側におよそ c 軸定数の 20%（0.7 Å）緩和しているという結果を得ることができる。このとき、a と b の条件から見積もられる緩和量の差は 0.07 Å 程度であること、および、測定における角度の精度が 1° 程度であるを考慮すると、緩和量の精度は 0.1 Å 程度であると考えられる。また、第 3 層 Zr - 第 5 層 Zr 間距離は、バルクの値とほぼ同じ、およそ 3.5 Å と見積もられた。

[11$\bar{2}$0]方位における Zr 散乱強度の入射角依存性に現れたディップの位置にもとづいた幾何的な解析により、ZrB_2(0001)最表面の Zr 層は外側に c 軸定数の 20%緩和した構造をとると考えられる。しかしながら、この解析は B 原子による Zr 散乱強度への影響はないという仮定にもとづいている。そこで、終端原子種の同定に用いた入射角α ＝20°における Zr 散乱強度の方位角依存性と、表面緩和構造を考慮したシミュレーションと比較し、入射角依存性の解析から得られた表面緩和構造を検証した。

図 4-13 に、ZrB_2(0001)表面のα ＝ 20°における、Zr 散乱強度の方位角依存性の測定結果と第 1 層 Zr – 第 3 層 Zr 間距離をパラメータとしたシミュレーション結果を示す。第 2 層 B は第 3 層 Zr に対してバルク構造の層間距離を用いて固定してある。表面緩和量は c 軸長に対する割合で表し（＋が外側への変位）、それぞれのシミュレーションに示してある。表面緩和量を＋20%としたシミュレーション結果は、[11$\bar{2}$0]方位に現れるディップの幅、相対強度、および[11$\bar{2}$0]方位の両側に現れるピークの位置などの点において、測定結果と最も良く一致している。この結果は、入射角依存性に基づく、最表面 Zr 層が c 軸定数の約 20%外側に拡大した構造をとるという解析を支持している。

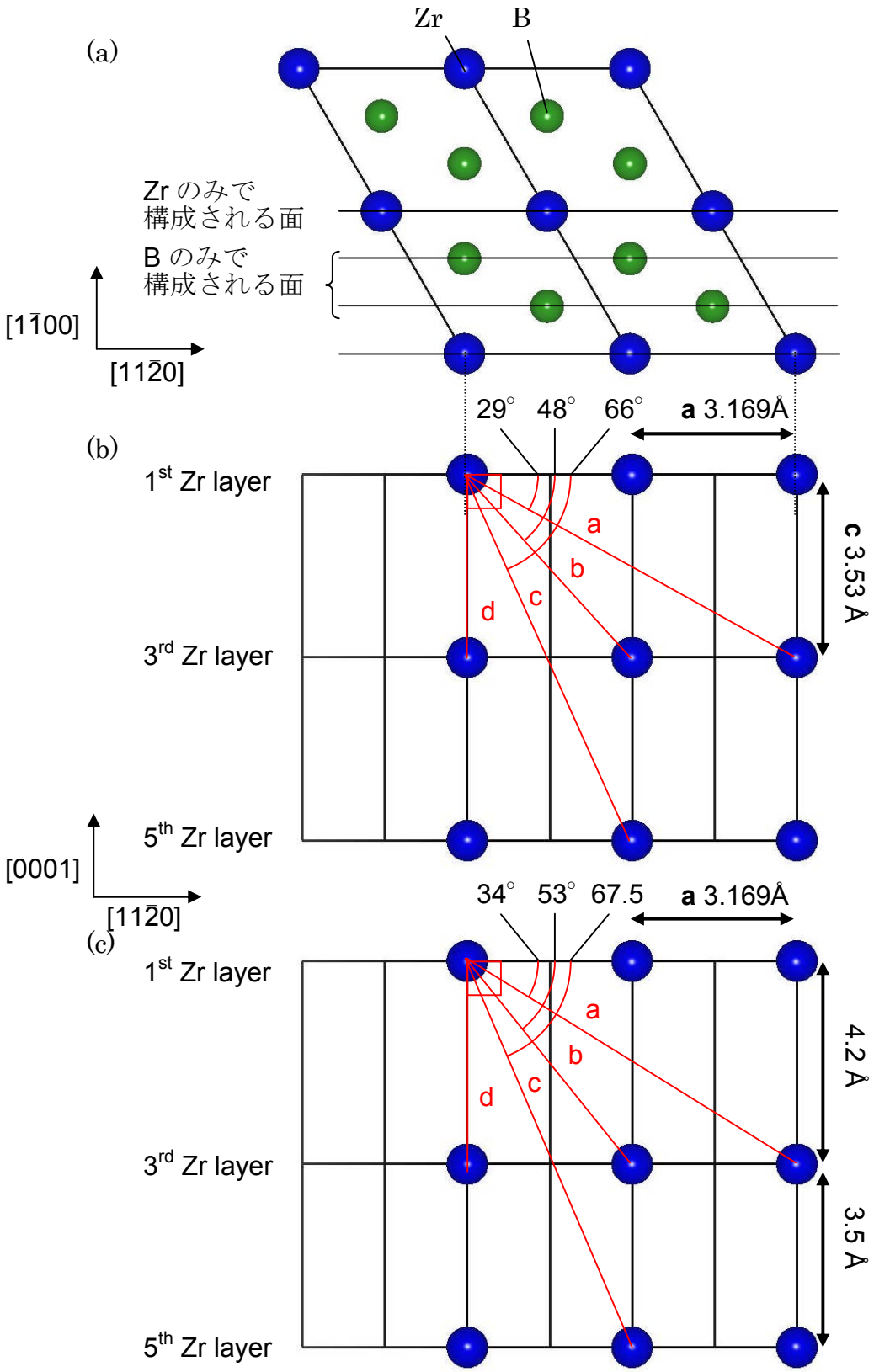


図 4-12　ZrB₂(0001)表面の(a) [0001]方向から見た上面図
(b) [11$\bar{2}$0]方位に沿ったバルク終端モデル、
(c) [11$\bar{2}$0]方位に沿った表面緩和モデル

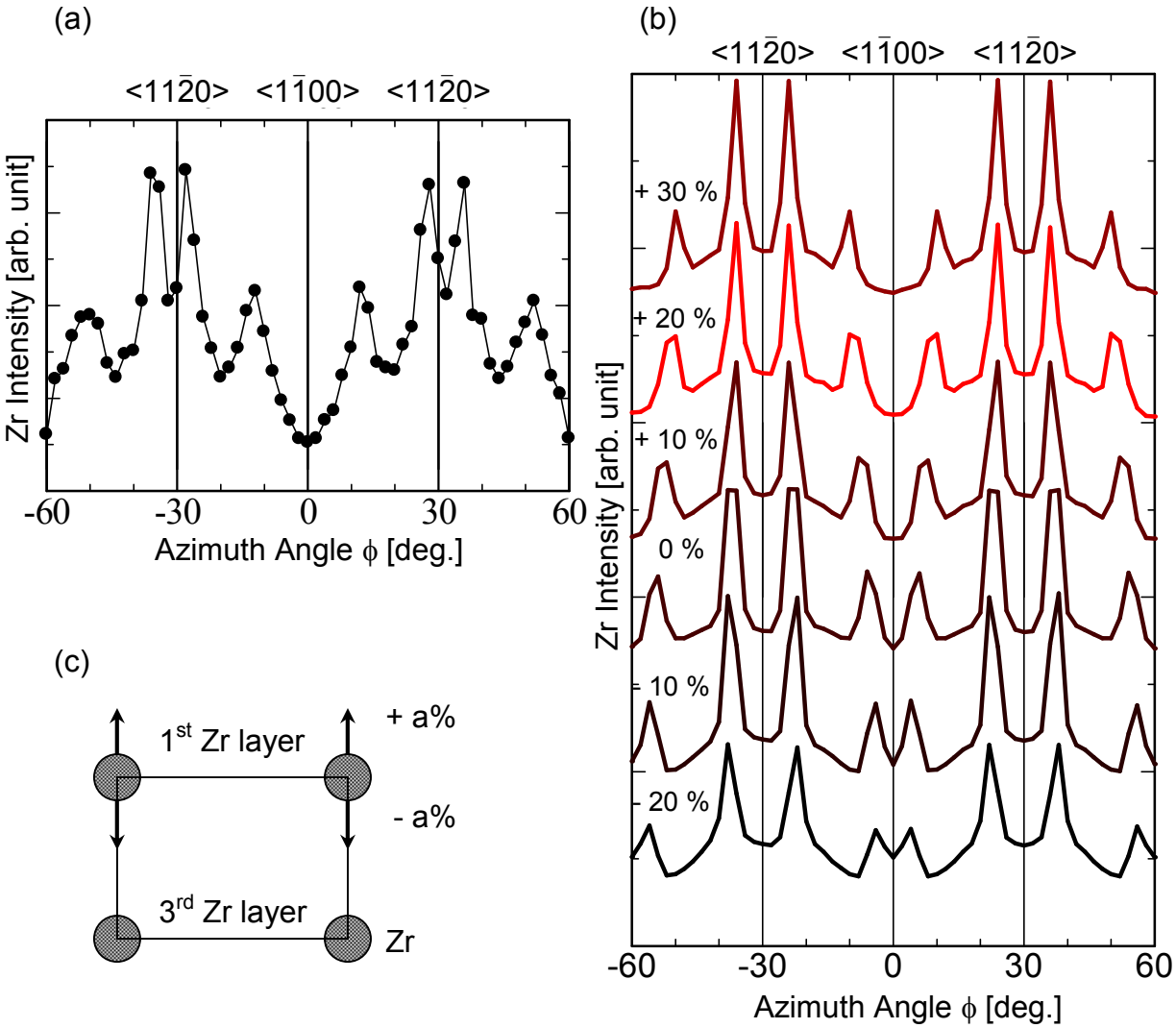


図 4-13　ZrB_2(0001)表面のα =20°における Zr 散乱強度の方位角依存性
(a) 測定結果
(b) 表面緩和量をパラメータとしたシミュレーション
各シミュレーションに示す値はバルク c 軸定数に対する表面緩和量の割合を表し、外側に緩和するものを+、内側を - とする
(c) 表面緩和の模式図

4.5 考察

CAICISS による解析により、ZrB_2(0001)表面が外側に c 軸定数の 20%緩和した Zr 層で終端されていることを明らかにした。TaB_2(0001)表面において、c 軸定数の 8.5%の緩和量が報告されているが、この 20%という値は表面緩和量としては大きな値である。この原因として、表面に存在する O 原子の影響が考えられる。本研究で用いた清浄化手法では表面の O 原子を完全には除去できず、清浄化処理後も O 原子が表面に存在している。EELS を用いた研究によると、ZrB_2(0001)清浄表面に O_2 ガスを曝露したとき、threefold ホローサイトおよび subsurface に存在する O 原子に起因するエネルギー損失ピークが現れると報告されている[18]。これを考慮すると、subsurface に存在している O 原子が大きな表面緩和を引き起こしていると考えられる。図 4-14 に、HF 処理、真空加熱後の ZrB_2(0001)表面の入射角α＝20°における O 散乱強度の方位角依存性の測定結果を示す。O 散乱強度は全方位においてほぼ一定となっている。O 原子の量が少ないため周期性が現れていない可能性があるが、その位置はランダムであると考えられる。以上より、subsurface にランダムに存在している O 原子の影響により、ZrB_2(0001)表面は最表面 Zr 層が外側に c 軸定数の 20%緩和した構造をとることが考えられる。また、CAICISS における測定結果はビーム径（～1mm）の範囲の平均情報であることを考慮すると、表面の Zr の変位は一様ではない可能性がある。本研究より得られた ZrB_2(0001)表面の構造を図 4-15 に示す。

GaN/ZrB_2 界面の安定性に関する第一原理計算による研究によると、Zr 原子によって終端されている最表面に、3 つの Zr-N 結合と 1 つの Ga-N 結合を介して GaN が成長するモデルがエネルギー的に安定であると報告されている[19]。これを考慮すると、ZrB_2(0001)表面の Zr 終端構造は安定な GaN/ZrB_2 を形成することができるため、GaN 成長にとって有利であると考えられる。また、GaN/ZrB_2 界面がこの構造を形成するとした場合、GaN の成長方位は$(000\bar{1})$N 極性面となる。これは、PLD により ZrB_2(0001)表面上に成長させた GaN の極性は N 極性であるという報告と一致する[13]。

ヘテロエピタキシャル成長において、c 軸格子定数のミスマッチは、基板表面のステップにおける成長に影響を与えることが知られている。ZrB_2 の c 軸定数は、表面緩和したモデルでは 4.2 Å、バルク構造では 3.530 Å であり、GaN の c 軸定数 5.185 Å とそれほど一致しているとは言えず、基板表面のステップが GaN 成長に悪影響を及ぼすことが考えられる。

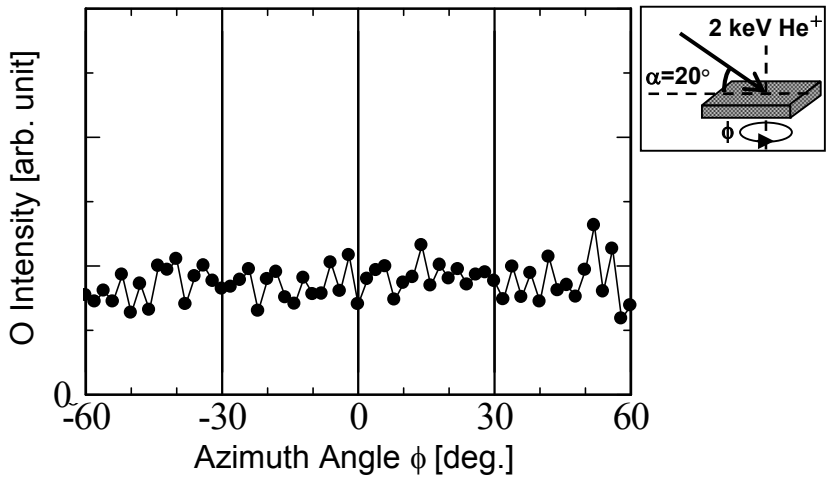


図 4-14　ZrB_2(0001)表面の
α=20°におけるO散乱強度の方位角依存性

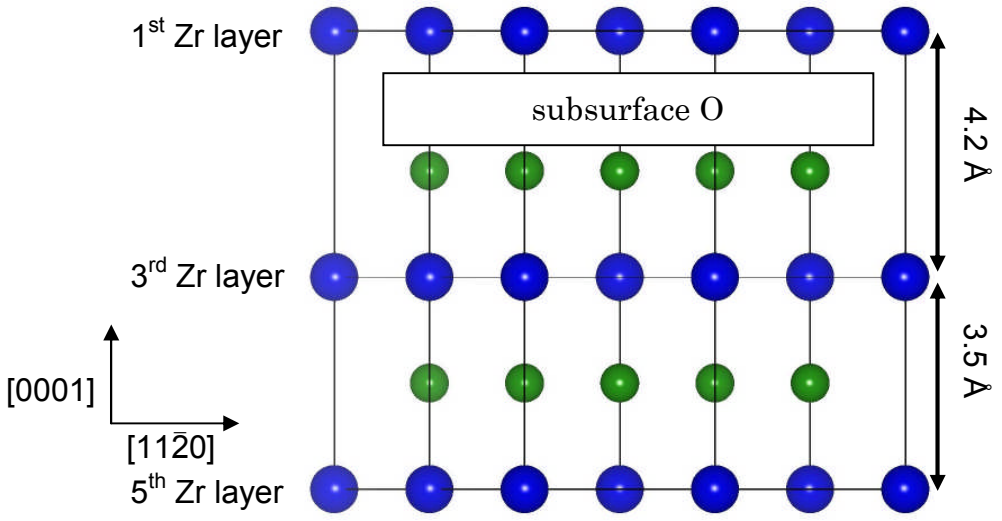


図 4-15　本研究より得られた ZrB_2(0001)表面の構造の
[11$\bar{2}$0]に沿った側面図

4.6 結言

GaN 成長用基板である ZrB_2(0001)について、表面清浄化手法の検討、構造解析を行った。

- HF 処理と 1000°C 以下での真空加熱が ZrB_2 表面の清浄化に有効であることを示した。
- ZrB_2(0001)表面は基本的には Zr によって終端されていることを明らかにした。
- ZrB_2(0001)表面は、第 1 層 Zr－第 3 層 Zr 間距離が c 軸定数の約 20%拡大した緩和構造をとることを明らかにした。この理由として、subsurface に存在する酸素の影響が考えられる。

参考文献

[1] M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, and M. S. Shur, *Properties of Advanced Semiconductor Materials*; GaN, AlN, InN, BN, SiC, and SiGe (Wiley, New York, 2001).

[2] F. Ren, M. Hong, S. N. G. Chu, M. A. Marcus, M. J. Schurman, A. Baca, S. J. Pearton, and C. R. Abernathy, Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 3893.

[3] W. Utsumi, H. Saitoh, H. Kaneko, T. Watanuki, K. Aoki, and O. Shimomura, nature materials **2** (2003) 735.

[4] T. Egawa, G.-Y. Zhao, H. Ishikawa, M. Umeno, and T. Jimbo, IEEE Trans. Electron Devices **48** (2001) 603.

[5] H. Kinoshita, S. Otani, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, J. Suda, and H. Matsunami, Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) L1280.

[6] H. Kinoshita, S. Otani, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, J. Suda, and H. Matsunami, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 2260.

[7] N. L. Okamoto, M. Kusakari, K. Tanaka, H. Inui, M. Yamaguchi, and S. Otani, J. Appl. Phys. **93** (2003) 88.

[8] S. Otani and K lshizawa, J. Cryst. Growth **165** (1996) 319.

[9] S. Otani, M. M. Korsukova, and T. Mitsuhashi, J. Cryst. Growth **186** (1998) 582.

[10] J. Suda and H. Matsunami, J. Cryst. Growth **237** (2002) 1114.

[11] Y. Tomida, S. Nitta, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, S. Otani, H. Kinoshita, R. Liu, A. Bell, and F. A. Ponce, Appl. Surf. Sci. **216** (2003) 502.

[12] R. Liu, A. Bell, F. A. Ponce, S. Kamiyama, H. Amano, and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 3182.

[13] Y. Kawaguchi, J. Ohta, A. Kobayashi, and H. Fujioka, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 221907.

[14] T. Aizawa, W. Hayami, and S. Otani, Phys. Rev. B **65** (2001) 024303.

[15] R. Armitage, J. Suda, and T. Kimoto, Surf. Sci. **600** (2006) 1439.

[16] W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, and T. Tanaka, Surf. Sci. **415** (1998) 433.

[17] H. Kawanowa, R. Souda, S. Otani, and Y. Gotoh, Phys. Rev. Lett. **81**(1998) 2264.

[18] T. Aizawa, W. Hayami, and S. Otani, J. Chem. Phys. **117** (2002) 11310.

[19] Y. Yamada-Takamura, Z. T. Wang, Y. Fuzikawa, T. Sakurai, Q. K. Xue, J. Tolle, P. –L. Liu, A. V. G. Chizmeshya, J. Kouvetakis, and I. S. T. Tsong, Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 266105.

第 5 章 – 液相エピタキシャル成長 GaN(0001)表面の解析

5.1 緒言
5.2 as-grown 表面の解析
5.3 エッチング処理表面の解析
5.4 気相成長 GaN との比較
5.5 考察
5.6 結言
参考文献

5.1 緒言

第 4 章で述べたように、GaN には、バルク結晶の成長技術が十分に確立されていないという問題がある。この問題を解決する方法として、第 4 章で解析を行った ZrB_2 のような理想的な成長用基板を用いることのほかに、液相成長法において、成長時の圧力、温度を下げるということが挙げられる。この観点から、最近、Na をフラックスとして用いた GaN の液相エピタキシャル（LPE）成長法が開発され、注目を集めている。GaN の液相成長法とその条件をまとめたものを表 5-1 に示す。この手法における成長条件は、Ga-Na 混合溶液の温度が 850°C、N_2 の圧力が 4 MPa 程度であり、比較的簡便な設備での成長が可能である。LPE 成長法により、2 インチの大きさの GaN 結晶が得られ、さらに、気相成長では達成されていないな 10^4 cm^{-2} のオーダー転位密度が実現されている。[1-3]。しかしながら、LPE 成長 GaN 結晶の研究は緒についたばかりであり、表面科学的観点からの研究報告はなく、その表面物性に関しては解明されていない。

本章では、LPE 成長 GaN 表面について、表面組成、結晶性、清浄化手法の影響、および LPE 成長特有の現象である表面の再成長層の解析について述べる。GaN は、図 5-1 に示すような wurtzite 構造（空間群：$P_{63}mc$）と呼ばれる有極性・六方晶の構造をとり、a 軸定数は 3.189 Å、c 軸定数は 5.185 Å である。

表 5-1　　GaN の液相成長の条件

成長方法			温度	圧力
液相成長	融液成長		>2200 °C	6 GPa
	溶液成長	高圧溶液法	1600 °C	1~2 GPa
		Na フラックス LPE 法	**850°C**	**4 MPa**

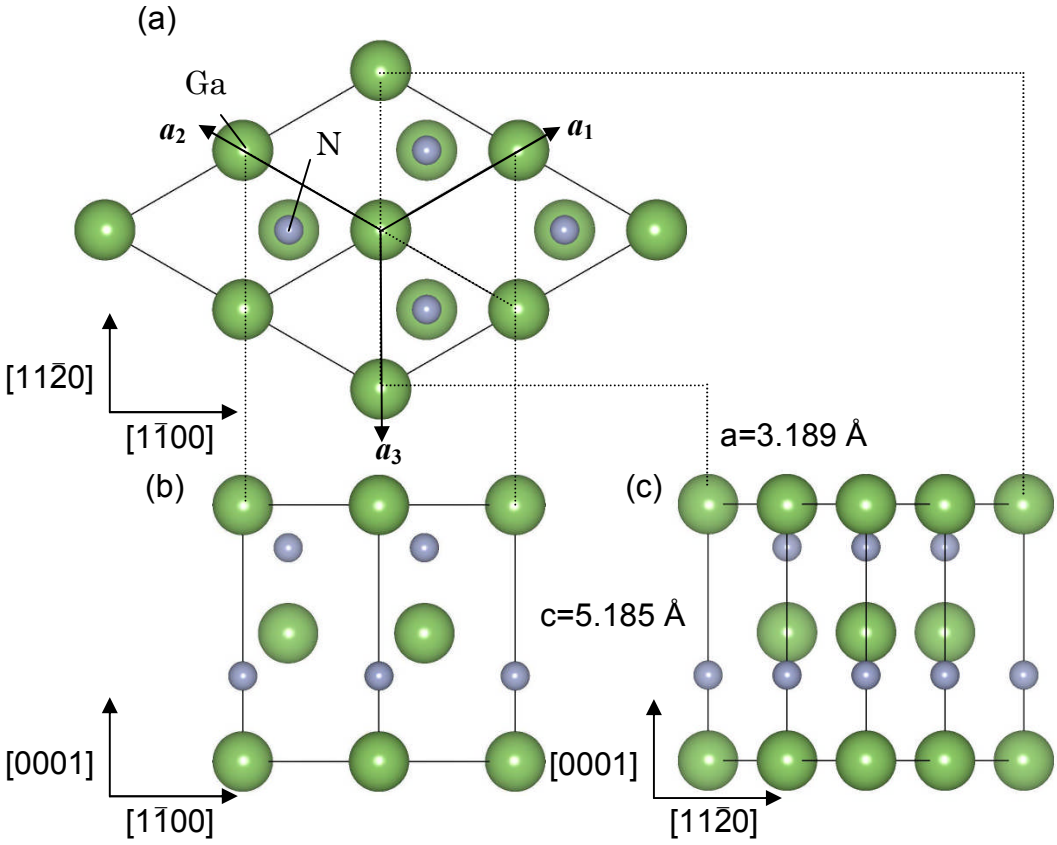


図 5-1　　GaN の結晶構造
(a) [0001]から見た上面図
(b) [1$\bar{1}$00]に沿った側面図
(c) [11$\bar{2}$0]に沿った側面図

5.2　as-grown 表面の解析

GaN の LPE 成長では、成長終了時に溶液中に残留した原料から成長した再成長層が表面に形成される。また、この再成長層では高い転位密度が報告されている。ここでは、as-grown の試料を用いて再成長層表面の解析を行った。

図 5-2(a)に、成長後未処理の as-grown GaN(0001)表面で測定した入射角α = 90°における CAICISS スペクトルを示す。5000 ns 付近に Ga 原子による 1 回散乱ピーク、6000 ns 付近に O 原子による 1 回散乱ピークが確認された。これは表面に Ga の自然酸化膜が存在していることを示唆している。また、弱い C 原子による 1 回散乱ピークが確認された。これは表面の有機物に起因していると考えられる[4]。次に、表面の酸化物、有機物などの不純物を取り除くために加熱を行った。真空中での GaN 表面の分解温度は 1000°C であるという報告にもとづいて[5]、900°C で加熱した。図 5-2(b)に、900°C、30 分加熱後の as-grown GaN(0001)表面で測定した CAICISS スペクトルを示す。加熱により Ga 散乱強度がわずかに低下したが、O 散乱ピークに大きな違いは見られなかった。

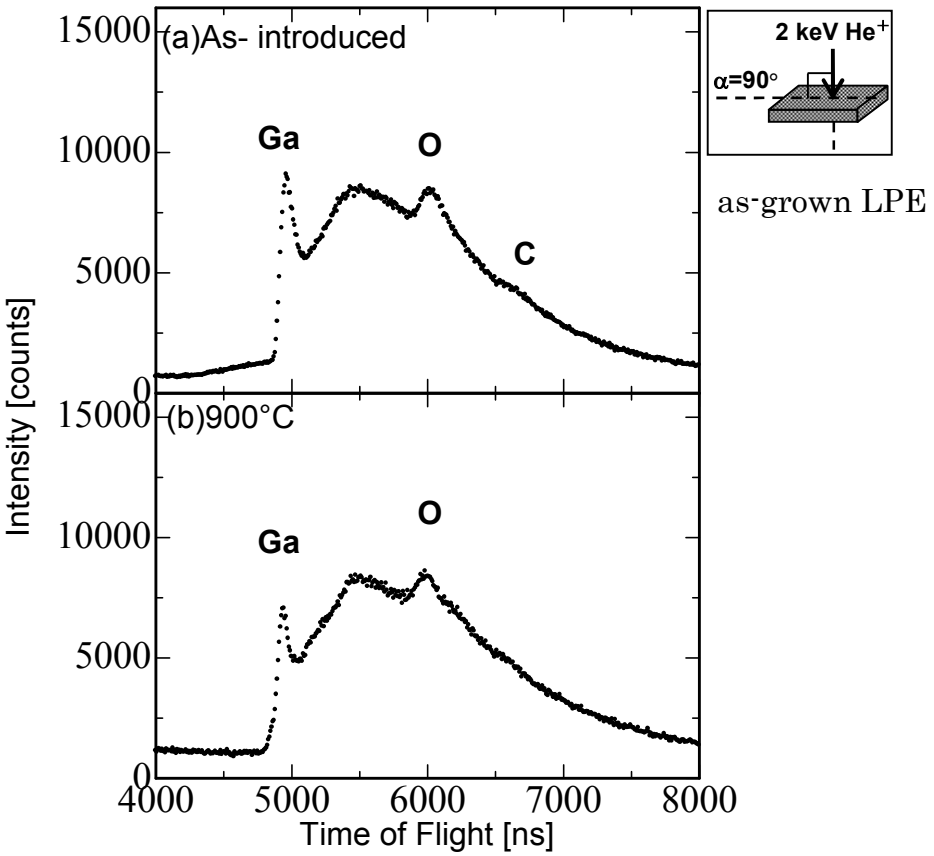


図 5-2　(a)加熱前、(b)900°C 加熱後のα = 90° における
as-grown GaN(0001)表面で測定した CAICISS スペクトル

図 5-3 に、900°C 加熱後の as-grown GaN(0001)表面の入射角α = 20°における Ga 強度の方位角依存性を示す。GaN の結晶性を反映した 6 回対称の明瞭なピーク・ディップが得られた。これは、加熱後の as-grown 表面の結晶性が良好であることを示唆している。加熱後の as-grown 表面には、O 原子が存在しているにも関わらず、結晶性が良いという結果が得られた。この理由については後述する。

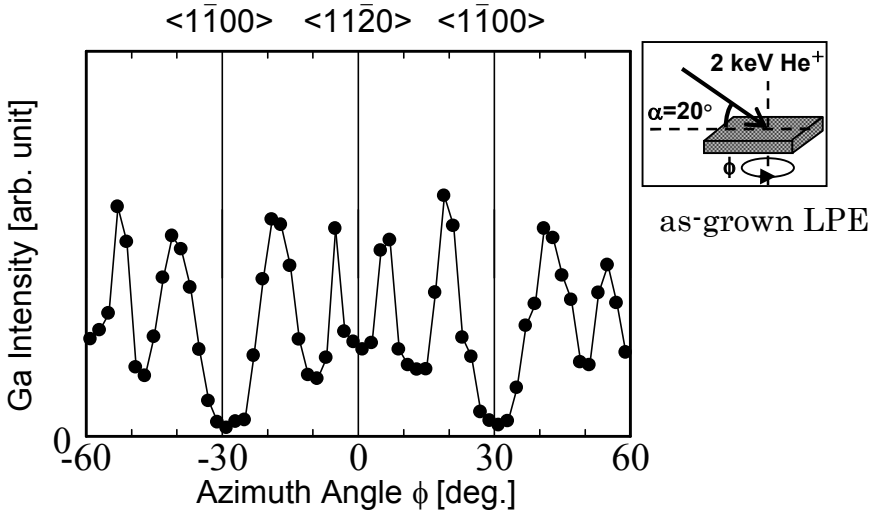


図 5-3　900°C 加熱後 as-grown GaN(0001)表面の
α =20° における Ga 散乱強度の方位角依存性

5.3 エッチング処理表面の解析

次に、エッチング処理により表面の再成長層を除去した試料を用いて解析を行った。再成長層を除去した LPE 成長 GaN は、転位密度が 10^4 cm^{-2} 程度と非常に低いことが報告されている。しかしながら、これはマクロな単位での転位の量であり、表面の結晶性の指標にはならない。ここでは、エッチング処理 GaN(0001)表面の解析を行った。図 5-4(a)に、エッチング処理後の GaN(0001)表面で測定した入射角α = 90°における CAICISS スペクトルを示す。as-grown 試料と同様に Ga、O、C の散乱ピークが確認された。これらは表面の Ga 酸化物、および有機物に起因していると考えられる。スペクトルの Ga と O の散乱強度比から表面の組成を見積もるとおよそ Ga_2O_3 となった。これは、GaN 表面の自然酸化膜の組成は Ga_2O_3 という XPS による報告と一致する[4]。次に、これらの表面の不純物を除去するため、加熱を行った。図 5-4(b)に、900°C、30 分加熱後のエッチング処理 GaN(0001)表面で測定した CAICISS スペクトルを示す。

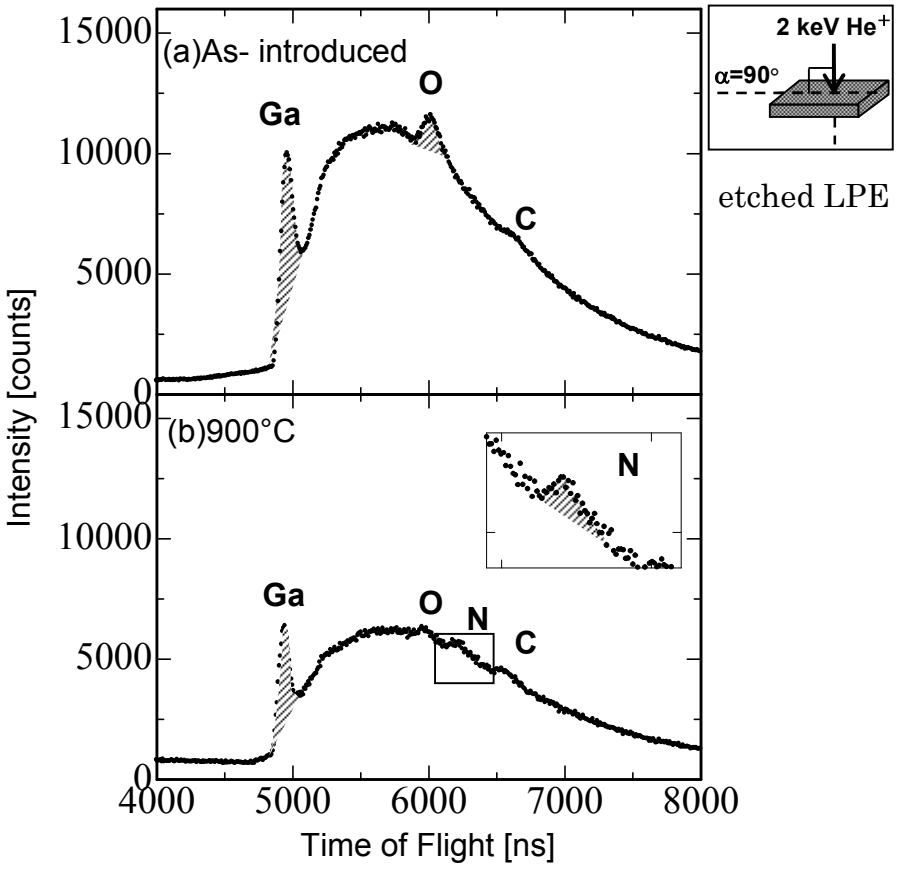


図 5-4 (a)加熱前、(b)900°C 加熱後のエッチング処理 GaN(0001)表面で測定したα = 90° における CAICISS スペクトル
挿入図は N 散乱ピークの拡大図

加熱後のスペクトルでは Ga、O の散乱強度が大きく減少した。O 散乱強度の減少は表面の自然酸化膜が除去されたことを示している。また、この入射条件における Ga 散乱強度は、最小収量に相当しており、Ga 強度の低下は最表面の結晶性が加熱により向上したことを示している。加熱後のスペクトルには、6200 ns 付近に N 原子による 1 回散乱ピークを確認することができた。しかし、N 原子の散乱断面積が小さく散乱強度が弱いため、その精度には疑問が残る。この N 散乱強度に影響を与える要素としては、（1）Ga の多重散乱に起因するピークテールから N 原子による 1 回散乱強度の抽出の精度、および（2）入射イオンビーム電流の変動が考えられる。（1）に関しては、N 原子による 1 回散乱ピークが現れる 4200 ns 付近ではほぼ直線とみなしても問題ないと考えられる。（2）に関しては、連続ビームを用い、一様なスペクトルを測定し、その N 散乱ピークの幅 150 ns（チョピングされたビームの幅に対応）における標準偏差を求めたところ、およそ 300 counts という値が得られた。スペクトルから抽出した N 散乱強度はおよそ 9000 counts であることより、N 散乱強度の精度は 5% 程度であると考えられる。このことを考慮して、散乱強度比から表面の組成を見積もると、およそ Ga：N = 1：0.94 ± 0.05 となり、加熱後の表面は化学量論的組成をほぼ維持していることがわかる。また、フラックスとして用いた Na や、他の不純物は検出されなかった。

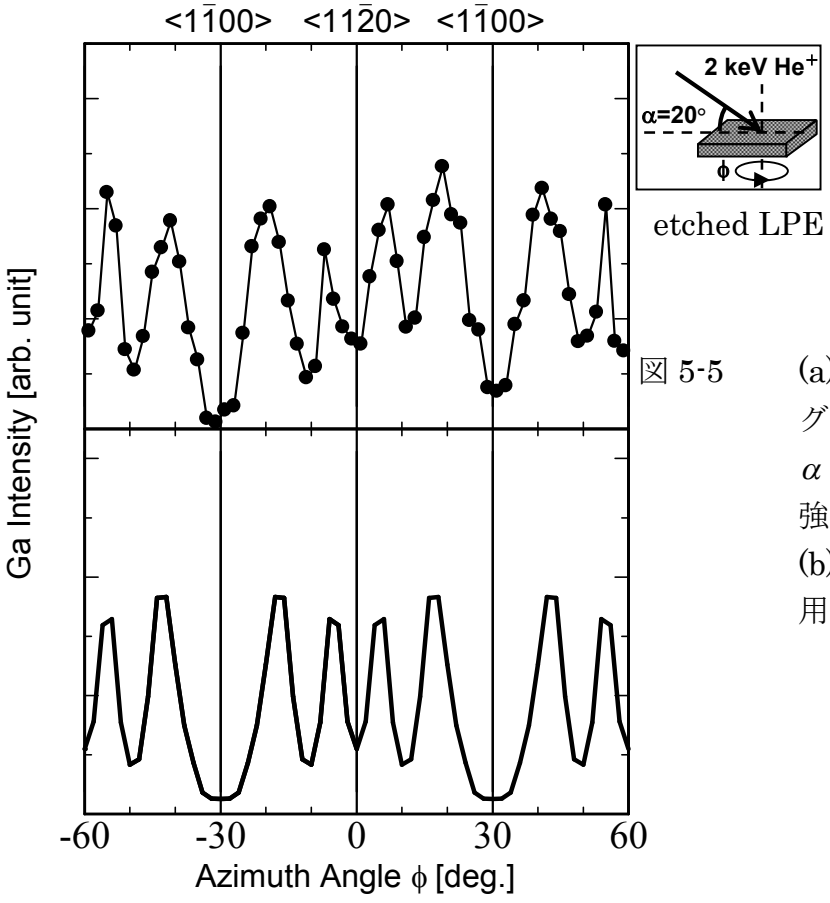


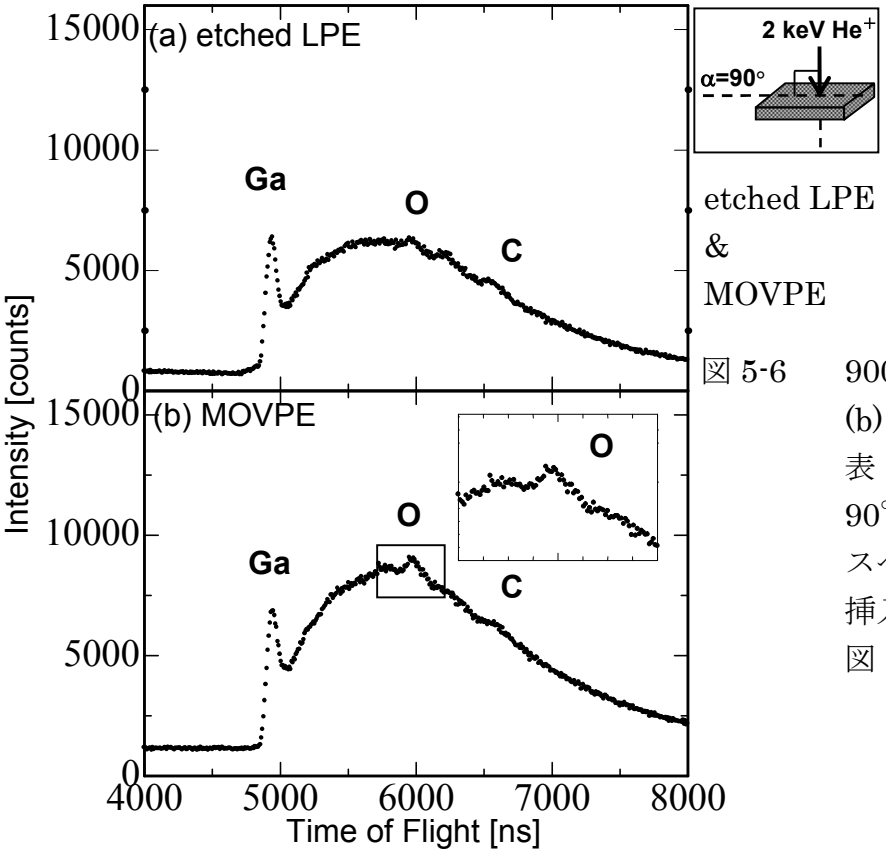
図 5-5　(a)900°C 加熱後エッチング処理 GaN(0001)表面の α =20° における Ga 散乱強度の方位角依存性 (b)Ga バルク終端モデルを用いたシミュレーション

図 5-5(a)に、900°C 加熱後エッチング処理 GaN(0001)表面の入射角α = 20°における Ga 強度の方位角依存性を示す。6 回対称 GaN の結晶構造を反映した、60°周期の明瞭なピーク・ディップが得られた。試料が小さかったため、ビームが試料ホルダにあたってしまったため周期性が乱れているが、図 5-5(b)に、GaN(0001)表面 Ga バルク終端モデルを用いたシミュレーション結果を示す。シミュレーション結果と実験結果は一致した。これらのことは、加熱後の表面の結晶性が良好であることを示している。

5.4 気相成長 GaN との比較

サファイア上に MOVPE 法により成長させた GaN を用いたパワーエレクトロニクスデバイスはすでに試作され、その特性評価が行われている。一般に、MOVPE により成長させた GaN は転位密度が 10^8 cm^{-2} のオーダーであり、LPE 成長と比較してかなり高い。本節では、LPE 成長 GaN と MOVPE 成長 GaN の表面の結晶性、および組成を比較した。

図 5-6 と図 5-7 に、900°C 加熱後に測定した(a)LPE 成長 GaN と(b)MOVPE 成長 GaN の CAICISS スペクトル、および入射角α = 20°における Ga 強度の方位角依存性を示す。



etched LPE
&
MOVPE

図 5-6 900°C 加熱後の(a) LPE、(b) MOVPE GaN(0001)表面で測定したα = 90°における CAICISS スペクトル
挿入図は O ピークの拡大図

図 5-7 の方位角依存性からは同様の結果が得られ、LPE 成長 GaN の表面の結晶性は、MOVPE 成長 GaN と比較して、遜色ないということがわかった。しかしながら、スペクトルを比較すると、MOVPE 成長 GaN は、LPE 成長 GaN と比べて強い O 強度を示し、加熱後の表面の O 原子の量は MOVPE 成長 GaN のほうが多いという結果が得られた。

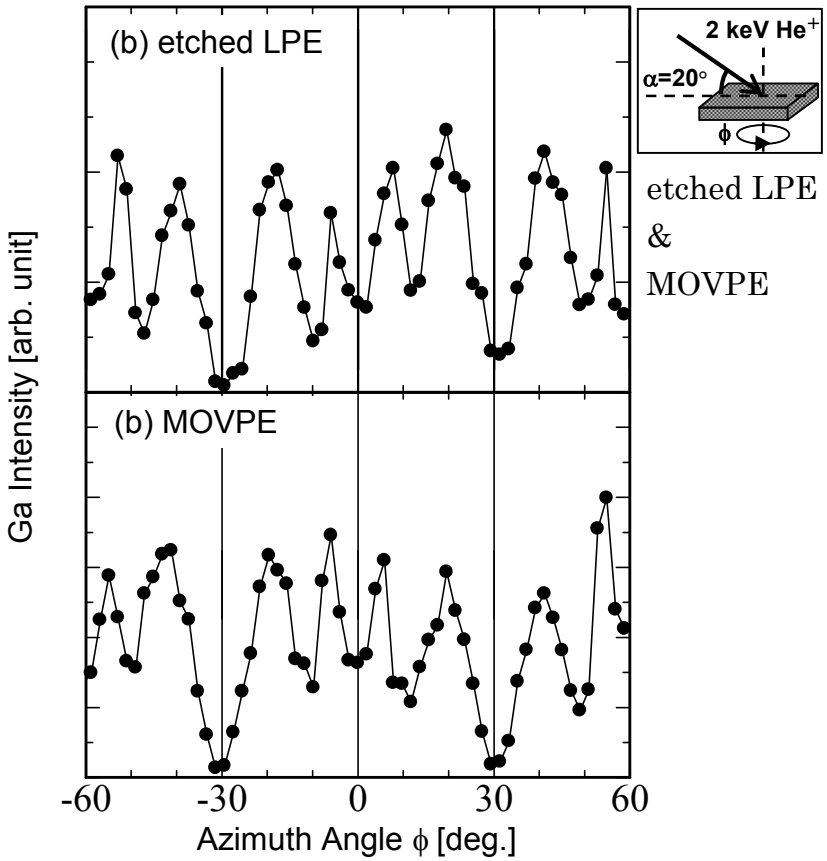


図 5-7　900°C 加熱後の(a) LPE、(b) MOVPE GaN(0001)表面で測定したα=20°における Ga 散乱強度の方位角依存性

5.5　考察

エッチング処理GaN表面のO原子は加熱によりかなり除去できたのに対し、as-grown GaN は加熱後も強い O 散乱強度を示した。（図 5-2、5-4）しかしながら、両方の試料とも、加熱後の角度依存性には同様に明確なピーク・ディップが現れた（図 5-3、5-5）。仮に、as-grown GaN 表面の O 原子が表面全体に均一に存在しているとするなら、角度依存性は、その O 原子によりピーク・ディップが不明瞭になるなどの影響があるはずである。このことは、CAICISS の角度依存性は局所的な原子の配置を反映するということを考慮すると、

as-grown GaN 表面には O 原子が局所的に存在しており、そのほかの部分は良好な結晶性を有しているということにより説明される。すなわち、as-grown GaN のスペクトルの O 散乱ピークは O 原子の存在する場所に起因し、明瞭な角度依存性は結晶性の良い領域に起因していると考えられる。TEM と第一原理計算による研究から、3 つの O 原子が Ga 空孔を取り囲む形で転位の{10$\bar{1}$0}面上に偏析しやすく、{10$\bar{1}$0}表面から数 10 nm の領域で O 原子が存在していることが報告されており[6,7,8]、O 原子の存在する位置としては、転位周辺が考えられる。すなわち、GaN 表面には 2 種類の O 原子が存在し、Ga 自然酸化膜は加熱により除去できるが、転位周辺に存在する O 原子は、本研究で行った加熱では除去できないため、加熱後の as-grown GaN のスペクトルに O 散乱ピークが強く現れたと考えられる。as-grown GaN のスペクトルの O と Ga 散乱ピークの強度比は 90°入射条件において Ga：O = 1：2.5 となる。この酸素の量は上記の TEM による報告から予想される値より大きい。この理由として、TEM による解析はバルク内部の転位周辺の酸素であり、表面では、バルク内部と比較して、転位に起因するさらなる酸素の取り込みが起こっている可能性がある。さらに、酸素がある程度深さをもつアモルファス構造で存在するため、この入射条件においては、結晶構造をとる Ga 原子と比較して強度が大きく表れていることが考えられる。

また、図 5-4(a)のエッチング処理 GaN のスペクトルは、図 5-4(b)の加熱後のエッチング処理 GaN で測定したスペクトルと比較して、非常に高い Ga 強度と多重散乱に由来するピークテールを示した。これは、エッチング処理後、加熱を行っていない表面の結晶性が悪いことを示唆している。この原因として、エッチング処理、もしくは大気中での保管が表面の結晶性に悪影響を与えた可能性がある。しかし、as-grown GaN では加熱前後にこれほど大きな違いが現れなかったことを考慮すると、エッチング処理前後では大気に対する安定性が異なる可能性があるが、大気中の保管は表面の結晶性にそれほど影響を与えないことが予想される。これより、エッチング処理が表面の結晶性に悪影響を与えることが考えられる。

以上をまとめ、本研究で得られた LPE 成長 GaN 表面のモデルを図 5-8 に示す。

また、図 5-6 の 900°C 加熱後に測定した LPE、MOVPE 成長 GaN のスペクトルにおいて、MOVPE 成長 GaN は、LPE 成長 GaN と比べ強い O 強度を示した。この O 強度は、上述のように転位に関連していると考えられる。欠陥密度と O 強度を定量的に結び付けることは難しく、表面の欠陥密度を見積もることはできなが、LPE 成長 GaN 表面には、転位に起因する表面の欠陥が少ないと考えられる。

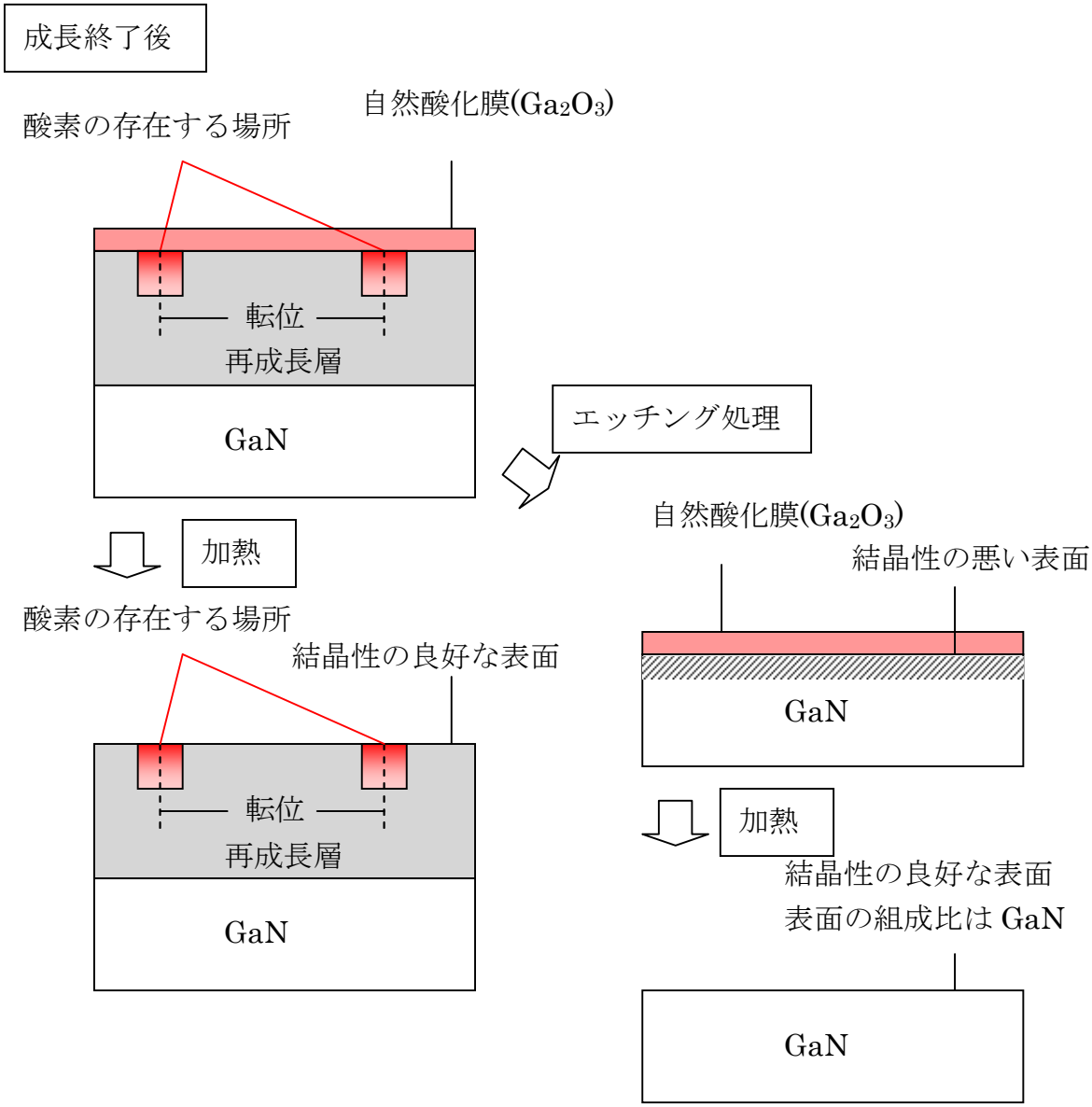


図 5-8　本研究より得られた LPE 成長 GaN 表面の表面組成、結晶性、清浄化手法の影響のまとめ

5.6 結言

LPE 成長法により作製した GaN(0001)について、表面組成、結晶性、清浄化手法の影響、ならびに、LPE 成長特有の現象である表面の再成長層の解析を行った。

- 成長後未処理の as-grown LPE 成長 GaN(0001)表面には Ga 酸化物と有機物が存在しており、加熱を行ってもこれらの不純物を取り除くことはできなかった。また、加熱後の表面が局所的には良好な結晶性を有していることがわかった。
- エッチングにより再成長層を除去した GaN(0001)表面には有機物と Ga 酸化物が付着していた。また、エッチング処理が表面の結晶性に悪影響を与えている可能性があることがわかった。
- エッチング処理した GaN(0001)表面は加熱により清浄化できることを示した。加熱後の表面の結晶性が良好であることがわかった。
- LPE 成長 GaN と MOVPE 成長 GaN を比較し、LPE 成長 GaN 表面の結晶性は、MOVPE 成長 GaN と比べ遜色ないことがわかった。また、LPE 成長 GaN のほうが、表面に存在する O 原子の量が少なかった。この原因として、LPE 成長 GaN は、転位に起因する表面の欠陥量が少ないということが考えられる。

参考文献

[1] F. Kawamura, T. Iwahashi, K. Omae, M. Morishita, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L4.

[2] F. Kawamura, H. Umeda, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, H. Okado, K. Arakawa, and H. Mori, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 2528.

[3] F. Kawamura, H. Umeda, M. Morishita, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, and Y. Kitaoka, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L1136.

[4] K. Prabhakaran, T. G. Andersson, and K. Nozawa, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 3212.

[5] H. W. Choi, M. G. Cheong, M. A. Rana, S. J. Chua, T. Osipowicz, and J. S. Pan, J. Vac. Sci. Technol. B **21** (2003) 1080.

[6] M. E. Hawkridge and D. Cherns, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 221903.

[7] I. Arslan and N. D. Browning, Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 165501.

[8] J. Elsner, R. Jones, M. Haugk, R. Gutierrez, Th. Frauenheim, M. I. Heggie, S. Oberg, and P. R. Briddon, Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 3530.

第 6 章 - Si(111)上 MnSi 薄膜の表面解析

6.1　緒言
6.2　Si(111)上 MnSi 薄膜の形成
6.3　MnSi 薄膜の表面構造の解明
6.4　MnSi 薄膜初期形成過程の解析
6.5　考察
6.6　結言
参考文献

6.1　緒言

近年、電子の電荷に加え、電子のもう一つの重要な性質であるスピンの両方を利用する、スピントロニクスの研究が盛んに行われている。代表的な例として、巨大磁気効果素子が開発され、ハードディスクの記憶容量を飛躍的に増大させた。これまで、スピントロニクス素子は、主に、強磁性金属材料を用い作製されてきた。一方、最近のスピントロニクス研究分野において、金属材料に比べスピンの輸送長が非常に長い、半導体材料を用いたスピントロニクス素子が注目されており、GaAs 基板上にエピタキシャル成長した Fe 薄膜などの、半導体と強磁性材料のハイブリッド構造を用い、半導体へのスピン注入が実現されている[1,2]。中でも、Si は、10 μm を超えるスピン輸送が実験的に証明されており[3]、加えて、シリコンテクノロジーにより培われた微細加工技術を流用できるという利点があるため、理想的な半導体スピントロニクス材料と言える。しかしながら、代表的な強磁性材料である Fe や Co は、容易に Si と反応し、非磁性のシリサイドを形成するという問題があり[4]、いまだ実用的なシリコンベースのスピントロニクス材料は提案されていない。これに対し、Si(111)上の MnSi 薄膜は、理論計算により、その表面および界面の Mn が磁気モーメントをもつと予想されている[4]。さらに、30 K という低温では SQUID により磁性が確認されており[5]、シリコンベースのスピントロニクス材料として期待されている。

MnSi の結晶構造は、図 6-1 に示すような cubic B20 構造（空間群：$P2_13$）をとり、その格子定数は 4.558 Å である[6]。この構造は、[111]、$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$の 2 種類の 3 回対称軸を有している。透過電子回折（TED）を用いた研究により、MnSi 薄膜は Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ に格子整合して（不整合率: 3.29 %）エピタキシャル成長し、その時、MnSi(111)の面間隔に起因する回折スポットが Si(111)面の回折スポットと並行であることが報告されている[7]。これは、MnSi 薄膜と Si 基板

との方位関係は、MnSi(111)//Si(111)、または MnSi(111)//Si($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)ということを示しているが、未だ一義的には決定されていない。さらに、理論計算、オージェ電子分光法（AES）により、その終端構造は、Si により終端されていると報告されている[8,9]。しかし、MnSi の結晶構造は 2 種類の Si 層をもち、表面構造に関して結論は得られていない。そのほか、Si(111)上の MnSi に関する研究としては、サーファンクタントを用いた高品質膜作製、電子状態解析などが報告されている[10-13]。

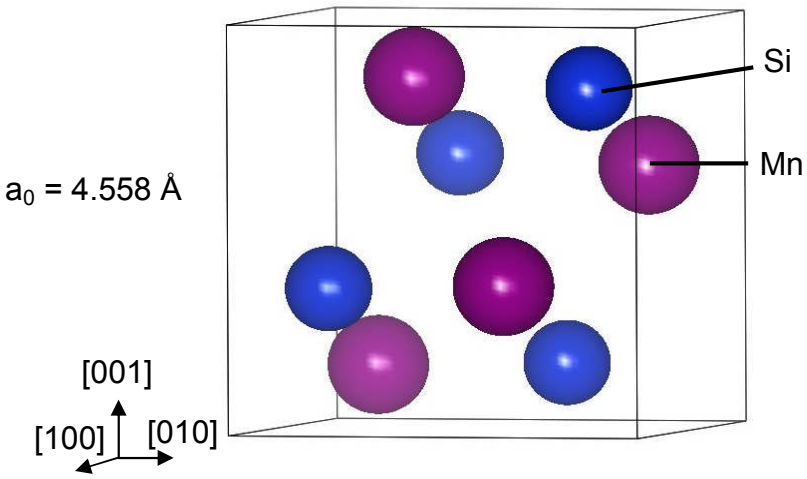


図 6-1　MnSi の結晶構造（cubic B20 構造）

本研究では、固相エピタキシー法により MnSi 薄膜を Si(111)上に作製し、その形成過程と表面構造の解析を行った。

6.2　Si(111)上 MnSi 薄膜の形成

Si(111)表面を超高真空下で 600°C で十分ガス出しを行い、約 1,200°C でフラッシュアニール処理を行った後、ゆっくり室温まで冷やすことにより、表面清浄化を行った。このようにして得られた Si(111)清浄表面に、室温で K-cell を用い Mn を 30 ML（1 ML = 7.83 × 10^{14} atoms / cm^2）蒸着した。K-cell の温度は 580°C に設定し、その時の蒸着レートは 3.6 × 10^{-3} ML / s であった。図 6-2 に、蒸着前後の入射角α = 90°における CAICISS スペクトルを示す。Mn 蒸着前は Si 原子による 1 回散乱ピークのみが見られたのに対し、蒸着後は、Si 原子による 1 回散乱ピークが見られなくなり、飛行時間 5000 ns 付近に Mn 原子による 1 回散乱のピークが現れた。これは、Mn を 30 ML 蒸着した試料の表面は Mn 膜に完全に覆われていることを示している。5400 ns 付近に現れた散乱ピークは Mn 膜の下の Si 原子に起因する散乱ピークと考えられる。Mn 膜を通過する際に入射イオンはエネルギーを失うため、Si 原子による 1 回散乱ピークより低エネルギー側にシフトしていることがわかる。

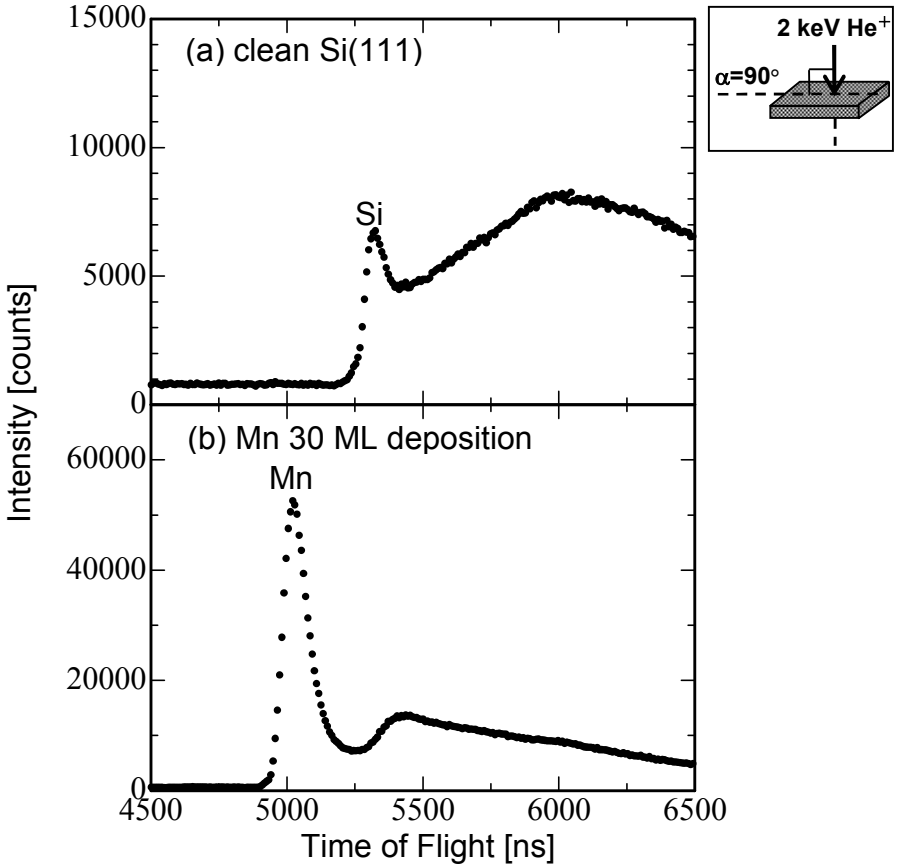


図 6-2　(a) Si(111)清浄表面の入射角α = 90°における CAICISS スペクトル
(b) Mn 30 ML 蒸着後の入射角α = 90°における CAICISS スペクトル

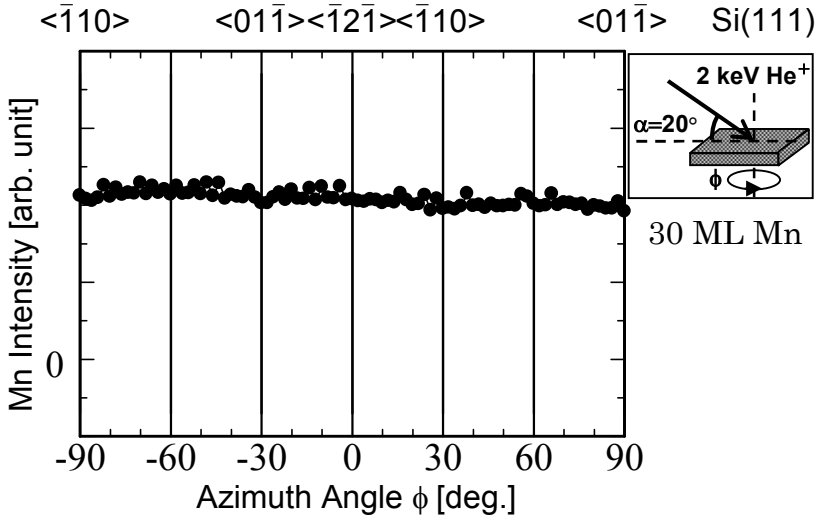


図 6-3　Mn 30 ML 蒸着試料の
入射角α = 20°における Mn 散乱強度の方位角依存性

図 6-3 に、Mn 30 ML 蒸着試料の入射角α = 20°における Mn 散乱強度の方位角依存性を示す。全方位でほぼ一定の Mn 散乱強度が得られ、蒸着した Mn 原子はアモルファスまたは多結晶の膜を形成していることがわかる。

次に、この試料を、昇温レート、0.5°C / s で 800°C まで加熱した。その際、入射角α = 90°における CAICISS スペクトルをリアルタイムで測定した。一つのスペクトルの測定時間は 30 秒であり、測定の前後で 15°C の温度上昇があるが、ここでは、測定開始時点での温度を用いた。図 6-4 に、Mn 散乱強度と Si 散乱強度の加熱温度依存性を示す。

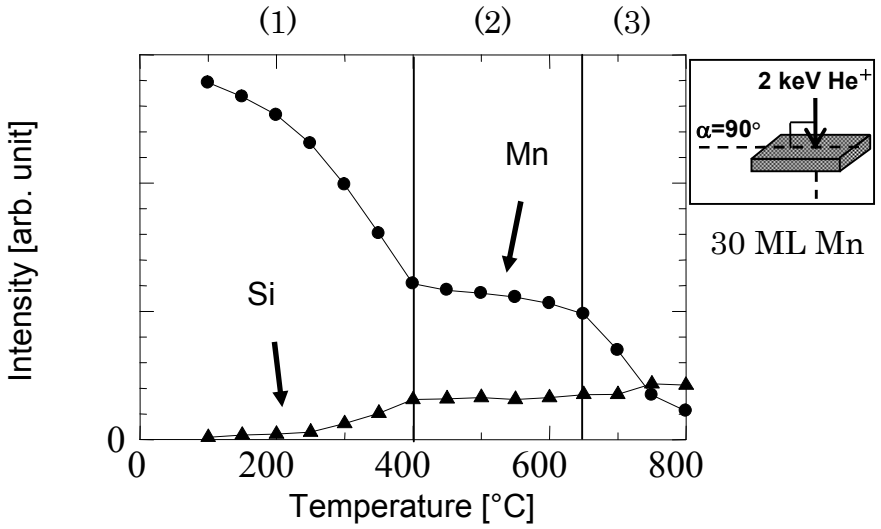


図 6-4　　Mn 30 ML 蒸着試料の Mn、Si 散乱強度の温度依存性

散乱強度の温度依存性は、（1）400°C 以下、（2）400°C から 650°C、（3）650°C 以上の 3 つの温度領域に分けることが出来る。

(1)　400°C 以下では、Mn 散乱強度は減少したのに対し、Si 散乱強度は増加した。Mn 散乱強度の減少の原因として、蒸着した Mn が結晶化している可能性が考えられる。また、加熱により、Si 散乱ピークが現れるため、Mn と基板 Si 原子の相互拡散が進行していると考えられる。

(2)　400°C から 650°C の間では、それぞれの散乱強度に変化はみられなかった。これは、この温度では表面が安定な相を形成し、相互拡散が平衡状態に達していることを示している。

(3)　650°C 以上では、Mn 散乱強度は再び減少した。この原因としては、Mn 原子の脱離、もしくは島状構造の形成が考えられる。

また、1200°C でのフラッシュアニールにより、Mn 原子はほぼ完全に脱離し、Si 清浄表面が得られることを確認した。

Mn 散乱強度の温度依存性に基づき、MnSi を作製するため Mn 30 ML 蒸着試料を 500°C、30 分間加熱した。加熱後の入射角α = 90°における CAICISS スペクトルを図 6-5 に示す。加熱後の CAICISS スペクトルには、Mn 原子による 1 回散乱ピークと、加熱前のスペクトル（図 6-2(b)）には見られなかった Si 原子による 1 回散乱ピークが現れた。これは表面の組成が Mn と Si から構成されていることを示している。また、Mn 散乱強度が加熱により大きく減少し、Mn 散乱ピークと、Si 散乱ピークの低エネルギー側に多重散乱に起因するピークテールが現れた。これは、表面が結晶構造を有していることを示唆している。多重散乱に起因するピークテールは、入射イオンが 1 回以上の散乱を起こした後、標的原子により大角散乱される場合に対応しており、結晶構造に特有の現象である[14]。図 6-6 に加熱後に測定した Mn 30 ML 蒸着試料の入射角α = 20°における Mn 散乱強度の方位角依存性を示す。3 回対称の明瞭なピーク・ディップが得られた。また、角度依存性の周期性と Si の結晶方位は対応していた。これは、MnSi の結晶が Si 基板上にエピタキシャル成長していることを示唆している。

これらの結果から、Si(111)清浄表面に蒸着した 30 ML の Mn 原子が 500°C 加熱により基板の Si 原子と反応し MnSi 構造に変化し、また、その表面が 3 回対称の構造をとることがわかった。

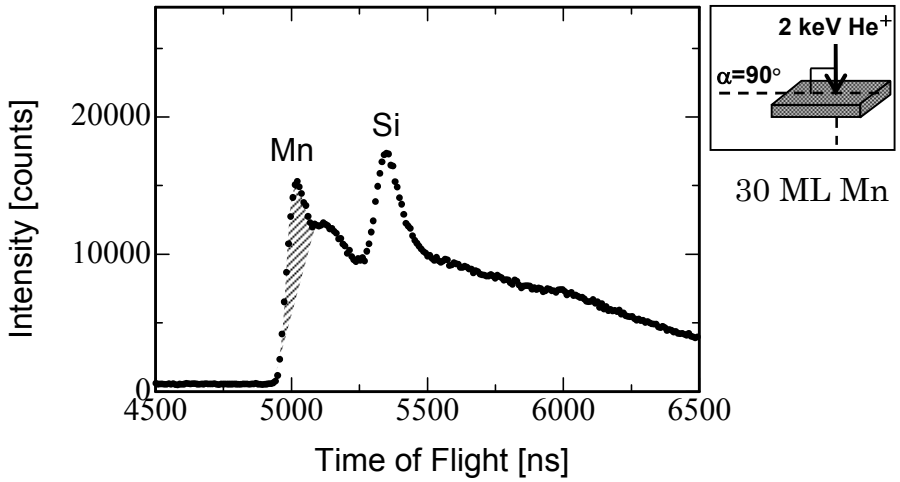


図 6-5　Mn 30 ML 蒸着試料のα = 90°における 500°C 加熱後の CAICISS スペクトル

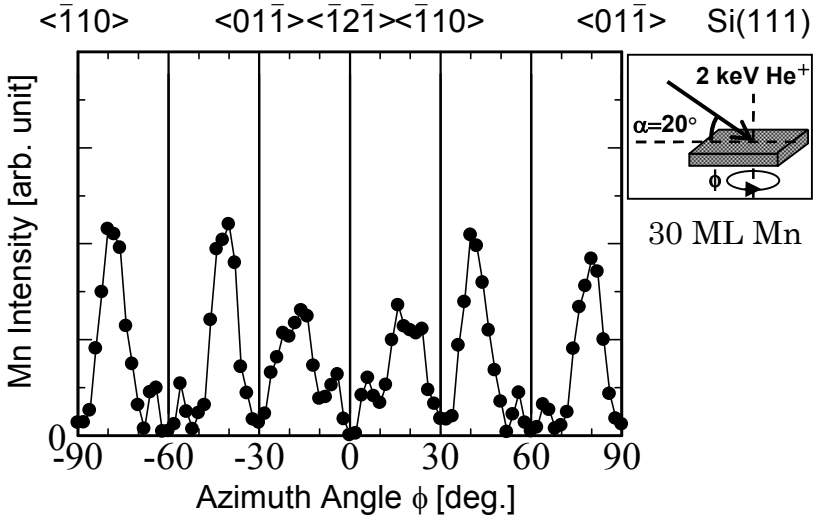


図 6-6　　Mn 30 ML 蒸着試料で測定した 500°C 加熱後の
入射角α = 20°における Mn 散乱強度の方位角依存性

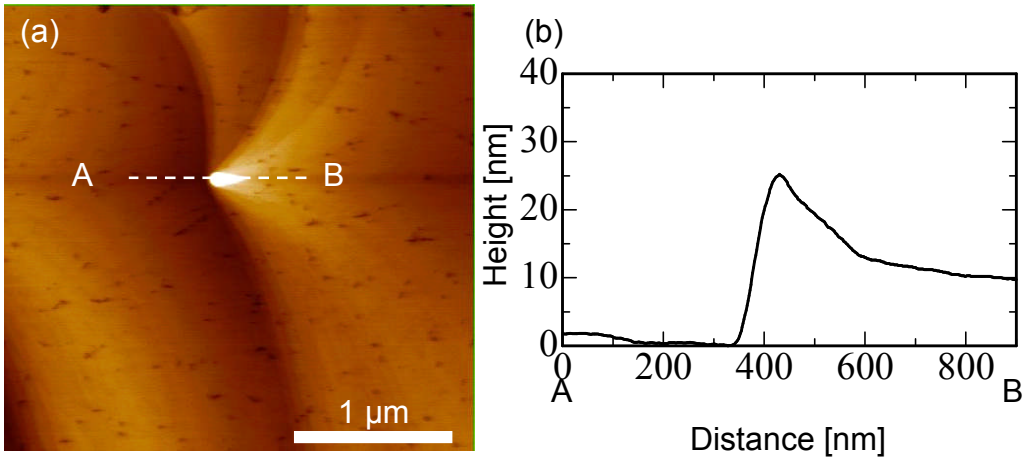


図 6-7　　(a) Mn 30 ML 蒸着試料、500°C 加熱後の AFM 像
(b) (a)の点線に沿ったラインプロファイル

図 6-7 に、加熱後の Mn 30 ML 蒸着試料表面の AFM 像を示す。高さ 25 nm ほどの突起と、その付近にステップのピン止め現象に起因すると考えられるステップ形状が確認されたが[15,16]、基本的に膜構造を形成していることがわかる。

6.3　MnSi 薄膜の表面構造の解明

次に、MnSi 薄膜の Si 基板との方位関係、終端原子種の解明を行った。図 6-6 に、3 回対称の Mn 散乱強度の角度依存性が得られたことより、3 回対称の

結晶方位である MnSi[111]、または MnSi[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]方向が Si[111]と並行に成長していると考えられる。MnSi 構造の(111)表面ユニットセルを、[111]、および[$\bar{1}2\bar{1}$]方向に投影したものを図 6-8 に示す。

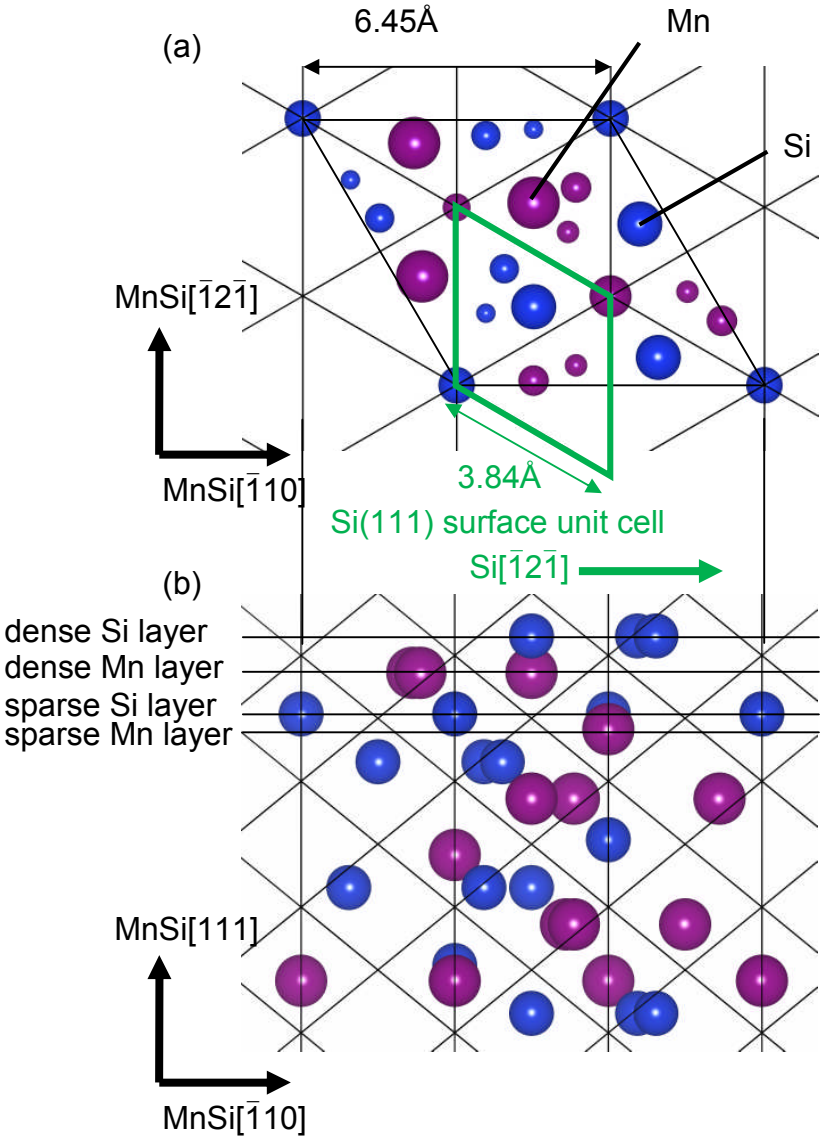


図 6-8　　MnSi(111)表面ユニットセルの(a) [111]投影図、(b) [$\bar{1}2\bar{1}$]投影図
Si(111)基板の表面ユニットセルを緑色のひし形で示す

[$\bar{1}2\bar{1}$]投影図からわかるように、この構造は[111]方向に

1. 密な Si 層- （dense Si layer）
2. 密な Mn 層- （dense Mn layer）
3. 疎な Si 層- （sparse Si layer）
4. 疎な Mn 層- （sparse Si layer）

の 4 層より構成されており。この 4 層の積層構造が、その順序を維持したまま表面ユニットセル内で 3 回繰り返した構造になっている。表面ユニットセルの一層あたり、疎な層は 1 個 (2.79×10^{15} atoms / cm^2)、密な層は 3 個 (8.38×10^{15} atoms /cm^2) の原子で構成されている。この積層の順序が、[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]方向では逆になるため、[111]方向とは等価ではないことがわかる。これより、MnSi 薄膜の表面構造としては、2 種類の結晶方位関係、4 種類の終端原子層の 8 種類が考えられる。STM による MnSi 膜表面の観察により、MnSi 膜表面のステップの高さは(111)表面ユニットセル高さの 1 / 3 であり、MnSi 薄膜表面で、一様な原子像が得られたことを考慮すると[17]、MnSi 薄膜表面は、この 8 種類のうちのどれか 1 つの表面構造をとっていると考えられる。

図 6-6 に示すように、Mn 散乱強度の方位角依存性は鏡面対称を示している。しかし、図 6-8 の[111]投影図からわかるように、この構造は鏡面対称性を持たない。このことは、Si 基板のもつ、Si[$\bar{1}$10]および、Si[$\bar{1}2\bar{1}$]に対する鏡面対称性を反映して、MnSi 薄膜が 2 つのドメインを有していることにより説明できる。

表面の構造を決定するために、上記の 8 つのモデルに対してシミュレーションを行い、イオンビームの当たる部分全体で、同様な構造ができているとして、測定結果と比較した。シミュレーションは MnSi 薄膜が 2 つのドメインから構成されていることを考慮し、2 つの領域からの寄与を足し合わせた。図 6-9 に、入射角α = 35°における Mn 散乱強度の方位角依存性と、MnSi(111) // Si(111)のモデルを用いた各終端構造のシミュレーション結果を示す。測定結果は、0°、30°、60°においてディップを示し、60°のディップの両側にピーク、0°のディップの両側に比較的小さいピークを示した。dense Si layer、sparse Mn layer によって終端されたモデルのシミュレーション結果はこれらの特徴を再現し、測定結果と一致した。次に、図 6-10 に入射角α = 35°における Mn 散乱強度の方位角依存性と、MnSi($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) // Si(111)のモデルを用いた各終端構造のシミュレーション結果を示す。すべてのモデルにおいて、0°、60°においてディップを示さず、測定結果と一致しなかった。これより、MnSi 薄膜と Si の方位関係は MnSi(111) // Si(111)であることがわかった。しかし、入射角α = 35°における Mn 散乱強度の方位角依存性では終端層を決定することができなかった。

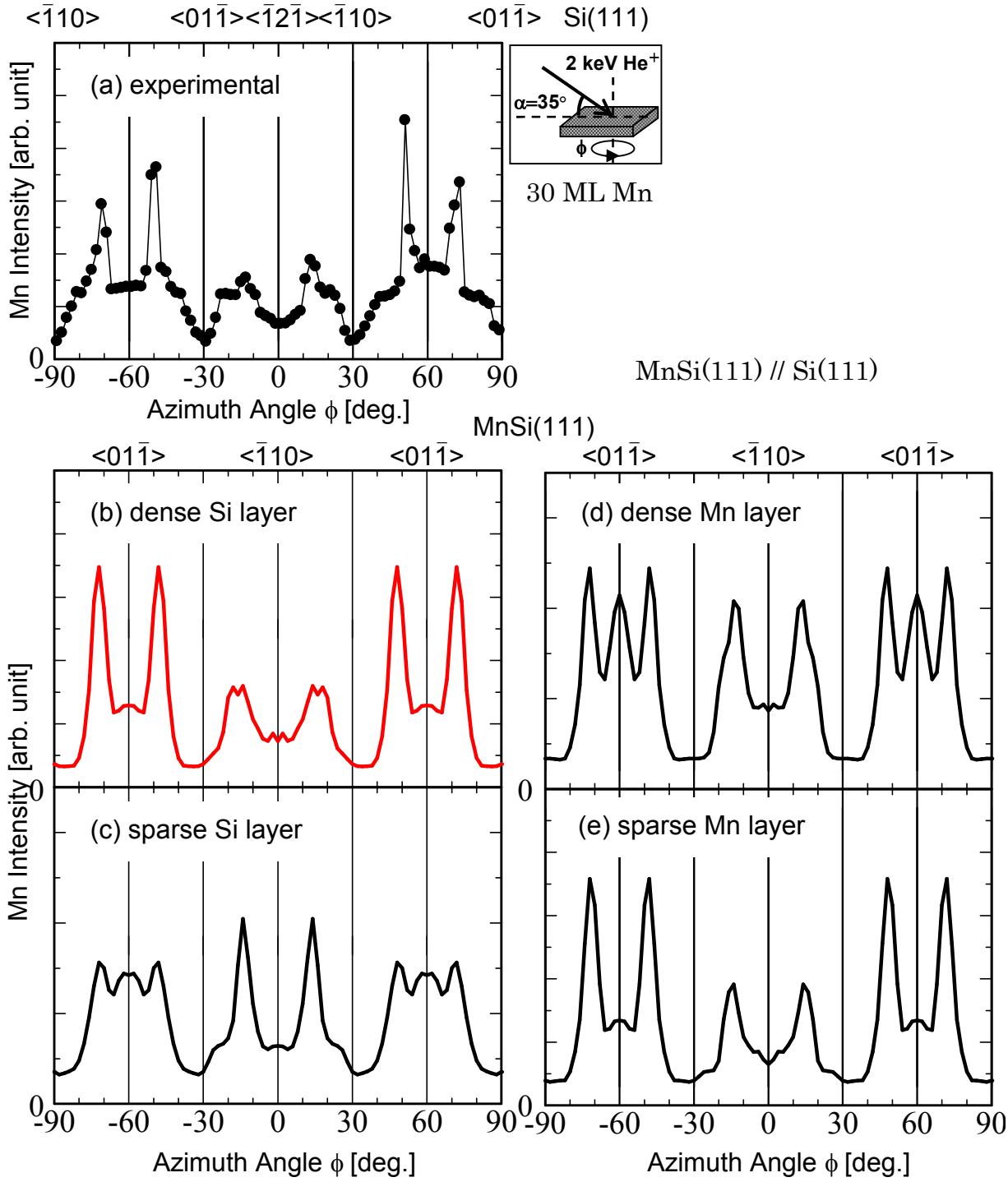


図 6-9　(a) Mn 30 ML 蒸着試料の入射角α = 35°における Mn 散乱強度の方位角依存性
方位関係 MnSi(111) // Si(111)のシミュレーション結果
(b) dense Si layer 終端　(d) dense Mn layer 終端
(c) sparse Si layer 終端　(e) sparse Mn layer 終端

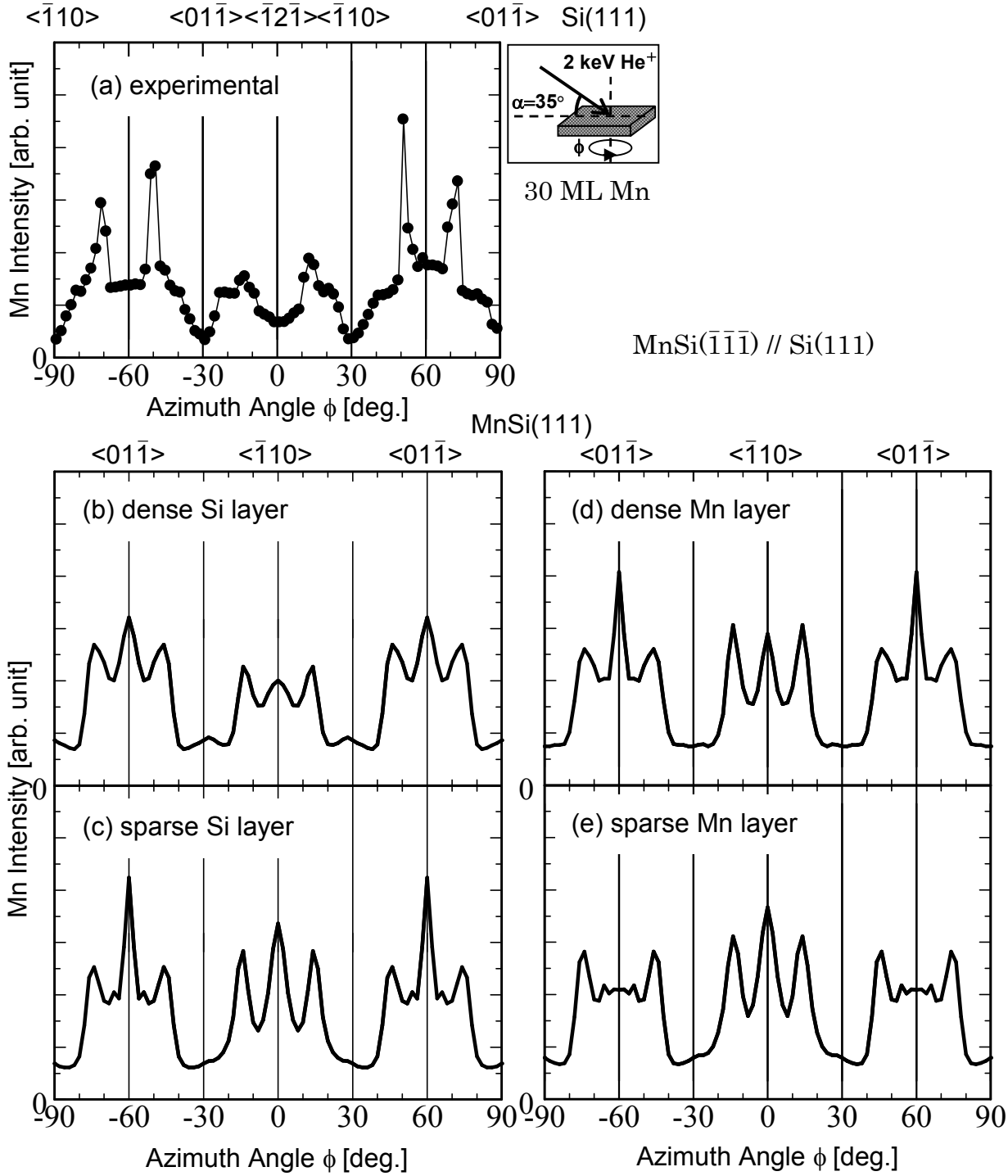


図 6-10　(a) Mn 30 ML 蒸着試料の入射角α = 35°における Mn 散乱強度の方位角依存性
方位関係 MnSi($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) // Si(111)のシミュレーション結果
(b) dense Si layer 終端　(d) dense Mn layer 終端
(c) sparse Si layer 終端　(e) sparse Mn layer 終端

次に、入射角α = 20°における Mn 散乱強度の方位角依存性に関しても同様の解析を行った。図 6-11 に、入射角α = 20°における Mn 散乱強度の方位角依存性と、MnSi(111) // Si(111)のモデルを用いた各終端構造のシミュレーション結果を示す。測定結果は、0°、30°、60°においてディップを示し、0°の両側の小さいピーク、その外側のピーク、60°の両側の小さいピーク、その外側の大きなピークという 4 種類のピークを示した。dense Si layer によって終端されたモデルを用いたシミュレーション結果は、これらの特徴を再現し、測定結果と一致した。これらの結果より、MnSi 薄膜の表面構造は、Si 基板との方位関係が MnSi(111) // Si(111)、MnSi[$\bar{1}$10] // Si[$\bar{1}$2$\bar{1}$]であり、dense Si layer によって終端されていることを明らかにした。参考のため、図 6-12 に、入射角α = 20°における Mn 散乱強度の方位角依存性と、MnSi($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) // Si(111)のモデルを用いた各終端構造のシミュレーション結果を示す。

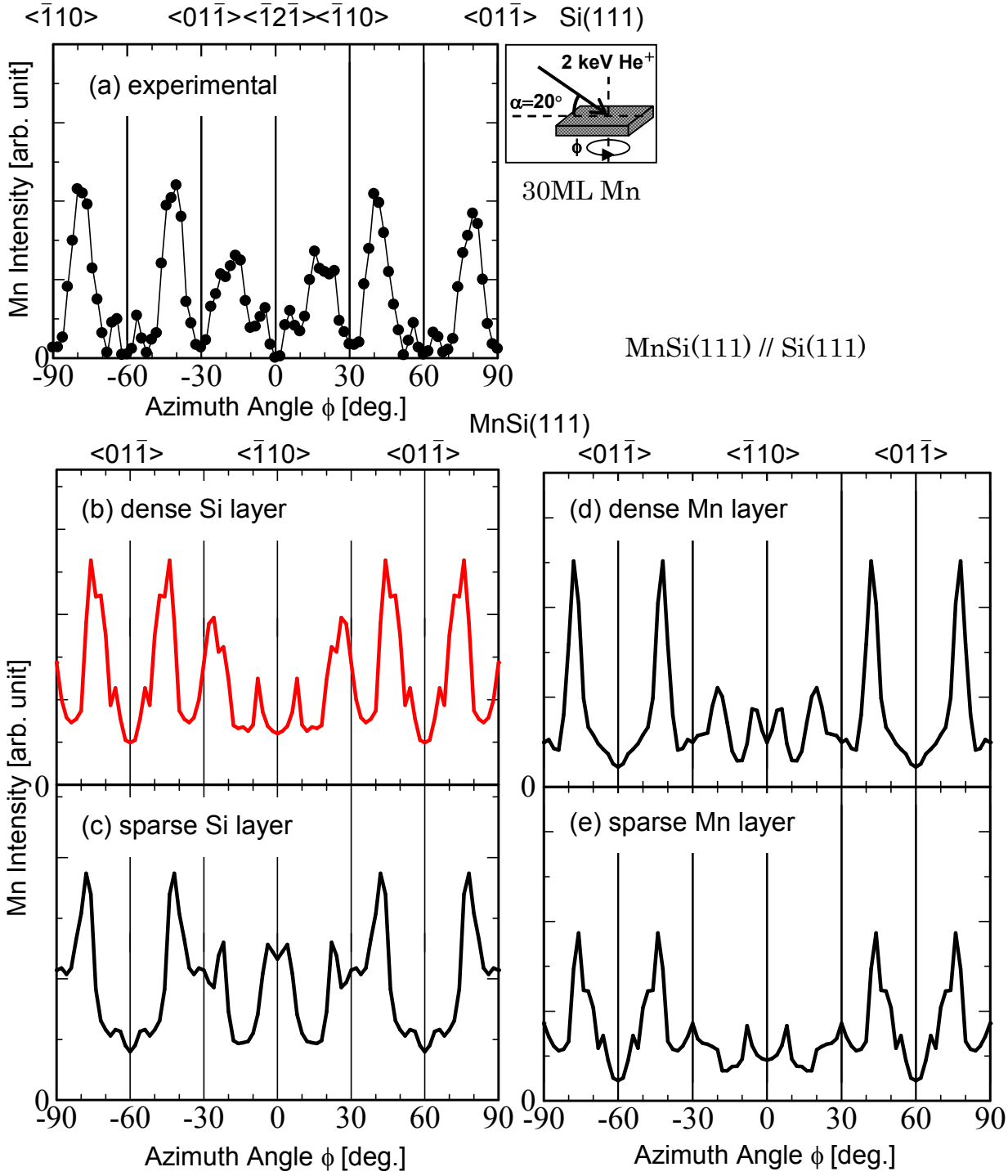


図 6-11　(a) Mn 30 ML 蒸着試料の入射角α = 20°における Mn 散乱強度の方位角依存性
方位関係 MnSi(111) // Si(111)のシミュレーション結果
(b) dense Si layer 終端　(d) dense Mn layer 終端
(c) sparse Si layer 終端　(e) sparse Mn layer 終端

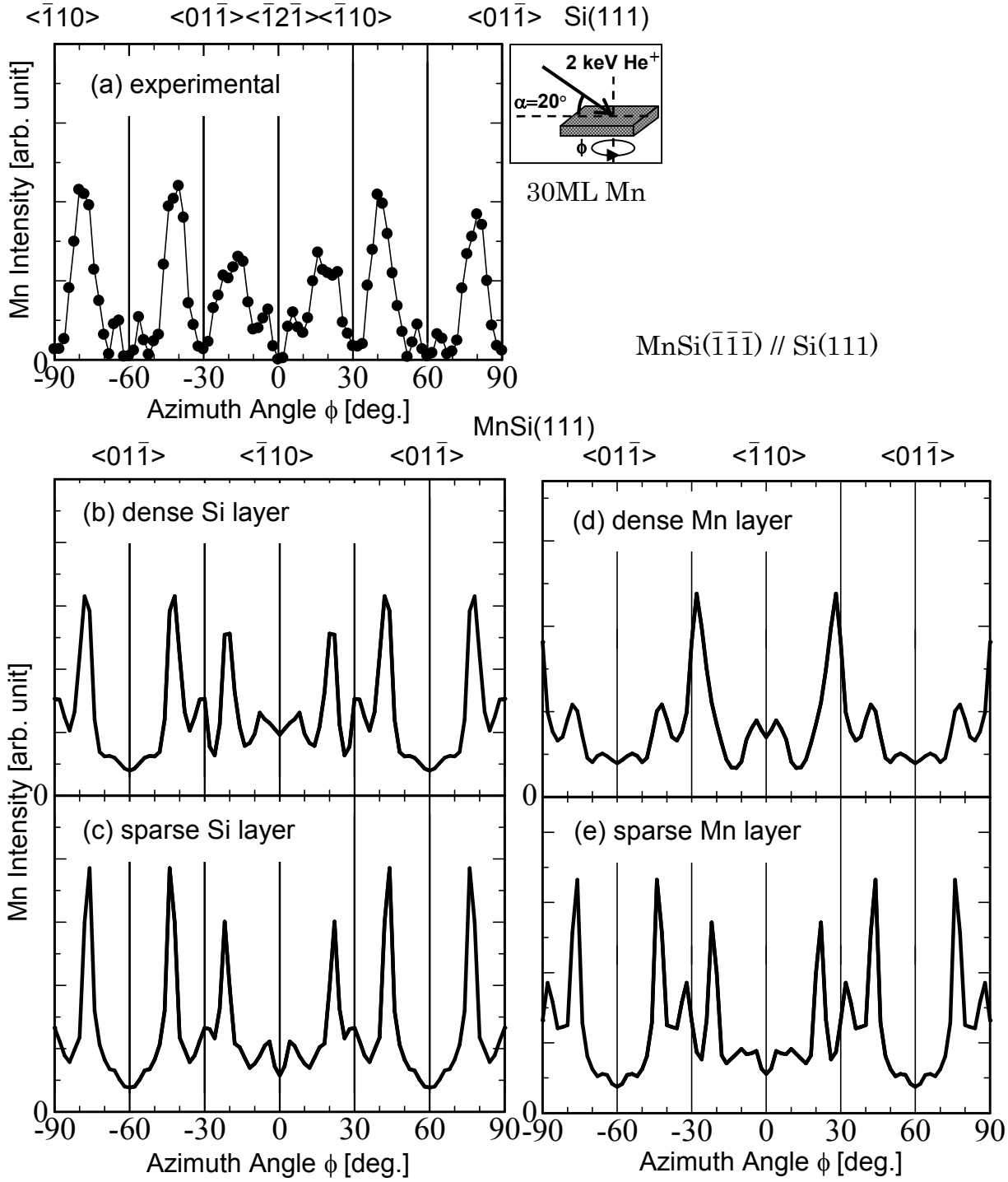


図 6-12　(a) Mn 30 ML 蒸着試料の入射角α = 20°における Mn 散乱強度の方位角依存性
方位関係 MnSi($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) // Si(111)のシミュレーション結果
(b) dense Si layer 終端　(d) dense Mn layer 終端
(c) sparse Si layer 終端　(e) sparse Mn layer 終端

6.4 MnSi 薄膜初期形成過程の解析

次に、Mn の蒸着量を 3 ML とし、初期成長過程の解析を行った。図 6-13 に蒸着後の入射角α = 90°における CAICISS スペクトルを示す。Mn 30 ML 蒸着試料と異なり、Si 原子による 1 回散乱ピークが蒸着後も見られた。図 6-14 に、Mn 3 ML 蒸着試料の入射角α = 20°における Mn 散乱強度の方位角依存性を示す。Mn 30 ML 蒸着試料は全方位で一定の Mn 散乱強度を示したのに対し（図 6-3）、Mn 3 ML 蒸着試料は、ピーク・ディップはそれほど明確ではないが 6 回対称の周期性を示した。この原因として、少ない蒸着量では、蒸着した Mn 原子が、結晶の Mn 膜を形成する、または基板 Si と反応して MnSi とは異なる結晶構造を形成するという可能性がある。しかしながら、30 ML の Mn 原子を蒸着した場合、Mn 膜はアモルファスまたは多結晶になるため、3 ML の場合のみ結晶 Mn 膜を形成するとは考えにくい。また、LEED による研究では、少ない蒸着量（～4 ML）において、室温で Mn 原子と Si 原子が反応し、MnSi とは異なる疑似格子整合した構造を形成すると報告されており[18]、蒸着量 3 ML において、蒸着した Mn 原子は、室温で基板 Si と反応し、結晶構造を形成すると考えられる。今回の実験では、蒸着量が少ない時に形成される構造を明らかにすることはできなかった。

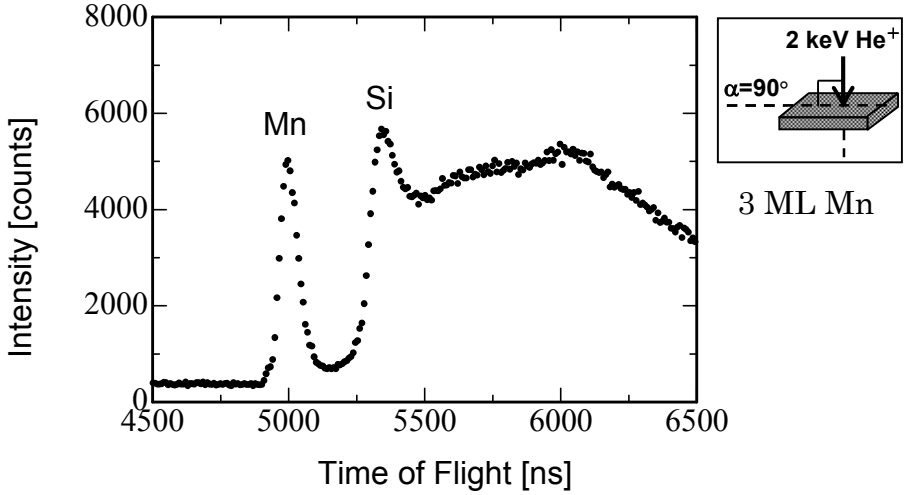


図 6-13 Mn 3 ML 蒸着試料の
α = 90°における CAICISS スペクトル

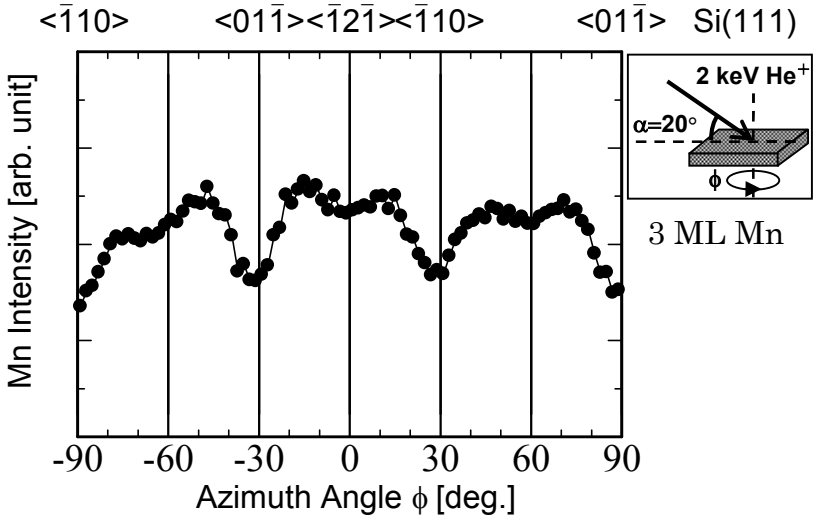


図 6-14　　Mn 3 ML 蒸着試料の
入射角α = 20°における Mn 散乱強度の方位角依存性

Mn 3 ML 蒸着試料を 500°C、30 分間加熱した。加熱後の入射角α = 90°における CAICISS スペクトルを図 6-15 に、入射角α = 20°における Mn 散乱強度の方位角依存性を図 6-16 に示す。加熱後の Mn 散乱強度の方位角依存性は、Mn 30 ML 蒸着試料から得られた結果(図 6-6)と同様であった。このことより、加熱後は MnSi が形成され、その時の表面の構造は、Mn 30 ML 蒸着試料と同様であることがわかる。加熱後のスペクトルを、加熱後の Mn 30 ML 蒸着試料のスペクトル（図 6-5）と比較すると、Mn 3 ML 蒸着試料の Mn 原子による 1 回散乱強度はおよそ 1 / 3 であった。これは MnSi が島状に成長しており、その被覆率（θ）がおよそ 33%であることを示唆している。

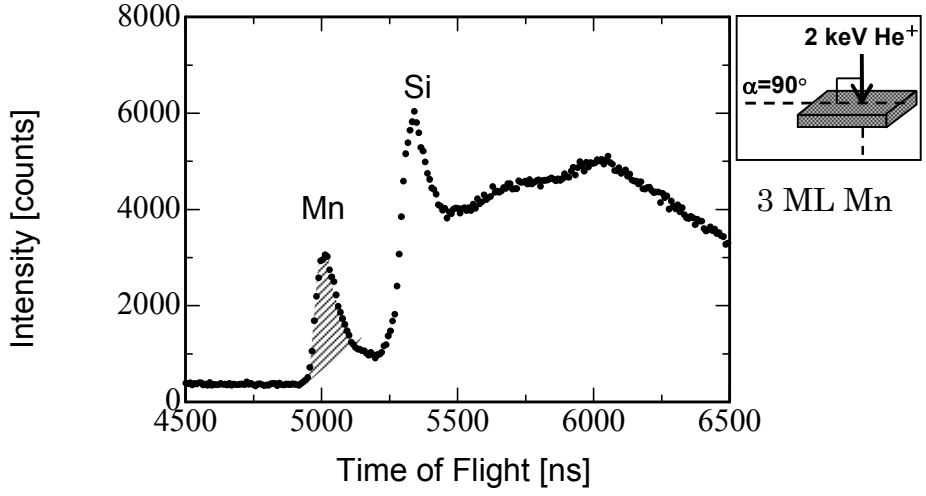


図 6-15　　Mn 3 ML 蒸着試料で測定した 500°C 加熱後の
α = 90°における CAICISS スペクトル

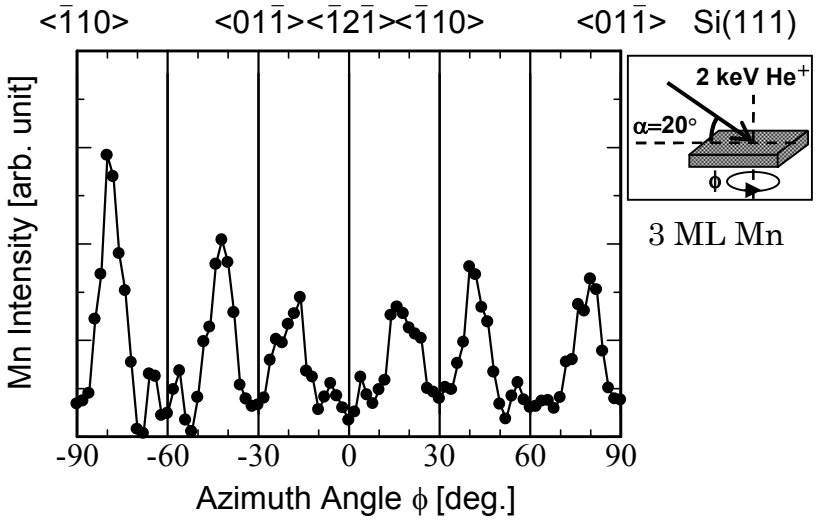


図 6-16　　Mn 3 ML 蒸着試料で測定した 500°C 加熱後の
入射角α = 20°における Mn 散乱強度の方位角依存性

図 6-17 に、加熱後の Mn 3 ML 蒸着試料表面の AFM 像を示す。島状の構造が観察され、その被覆率（θ）はおよそ 33%と見積もられた。この AFM 像から見積もられた値は、CAICISS スペクトルから見積もられた値とよく一致し、島のない部分が Si 基板表面であることを示唆している。ラインプロファイルから島の平均的な高さを見積もると、約 1.7 nm であった。12 層周期の Mn(111)表面ユニットセルの高さ 0.788 nm を考慮すると、およそ 2 周期分の Mn シリサイドが形成していると考えられる。

以上の結果をまとめた Si(111)上 MnSi の形成過程を図 6-18 に示す。

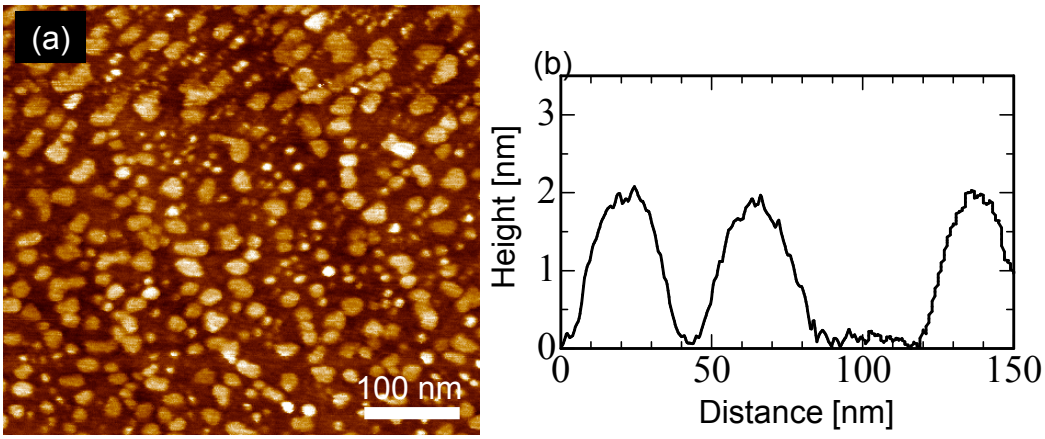


図 6-17　　(a) Mn 3 ML 蒸着試料、500°C 加熱後の AFM 像
(b) 島の代表的なラインプロファイル

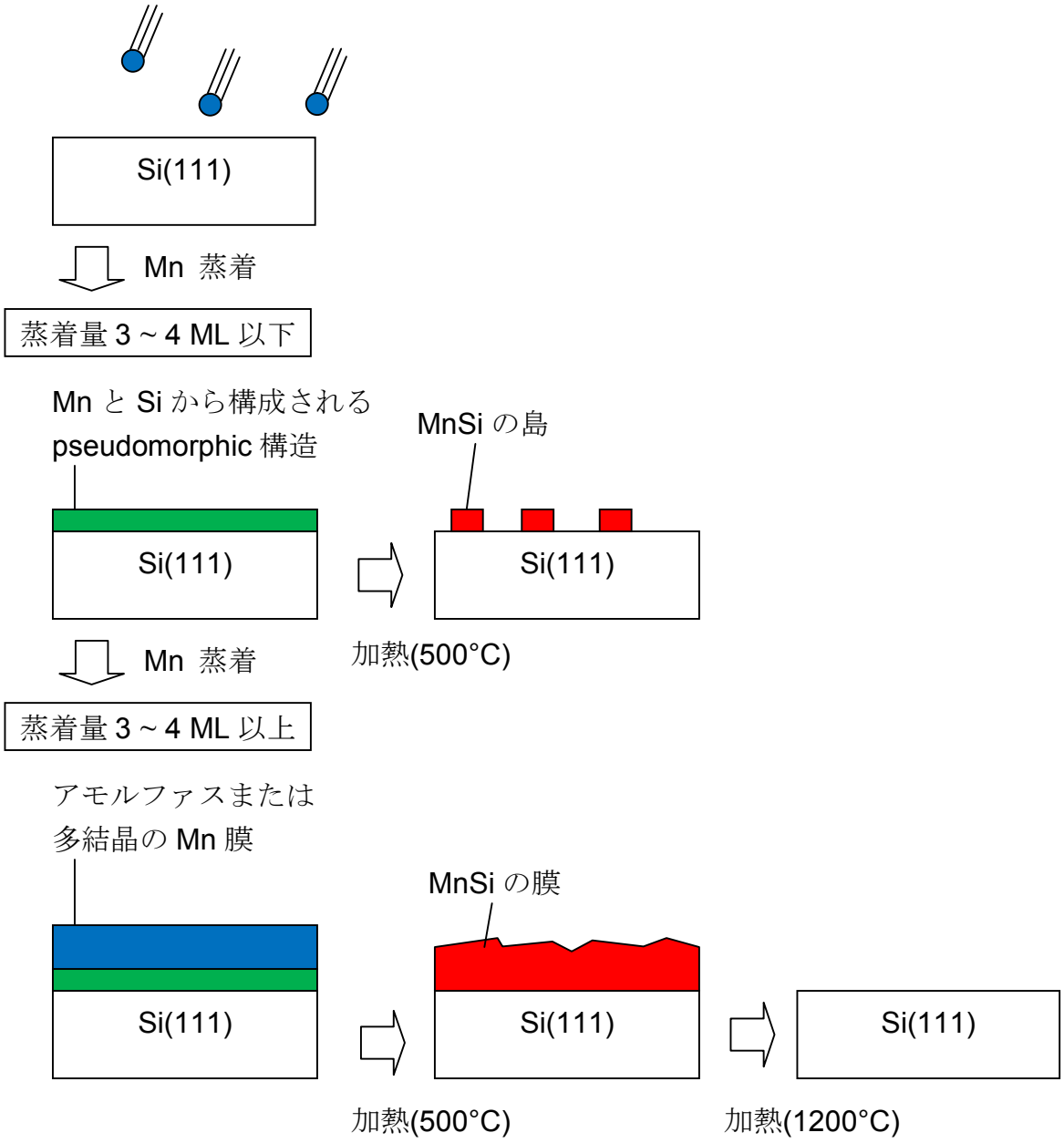


図 6-18　本研究より得られた Si(111)上の MnSi 成長プロセスのまとめ

6.5 考察

図 6-7 に示した Mn 30 ML 蒸着試料で測定した 500°C 加熱後の AFM 像には、細かいくぼみが MnSi 膜全体に観察された。このくぼみは STM によっても観察されており[12]、くぼみが生じる原因としては、MnSi 膜形成時に必要な Si の供給経路、もしくは MnSi と Si の格子定数のミスマッチの緩和などが考えられる。

図 6-11 に示すように、dense Si layer によって終端された MnSi(111) // Si(111)のモデルを用いたシミュレーション結果は、入射角α = 20°における Mn 散乱強度の方位角依存性を再現したが、30°におけるディップの位置などの点で、完全には一致していない。この原因として、表面緩和などの、表面に特異な構造が考えられる。

Mn 3 ML 蒸着試料において、形成した MnSi 島の高さが全て一定であるとし、蒸着した Mn 1 ML が全てシリサイド化したと仮定すると、島の高さhは式(4.1)によって求めることが出来る。

$$h = \frac{d}{D\,\theta} \qquad (4.1)$$

ここで、d [atoms/cm^2]は単位面積あたりの蒸着した Mn 原子の面密度、D [atoms/cm^3]は MnSi 単位体積あたりの Mn 原子数、θは島の被覆率である。

(4.1)式に、既知の値であるD = 4.25×10^{22}、d = 2.35×10^{15} (3 ML)、θ = 33%を代入し、Mn 原子を 3 ML を蒸着したときの理論的な島の高さを求めると 1.68 nm という値が得られた。AFM 像による測定では、針の曲率半径の影響から、被覆率には多少の誤差が生じるが、計算によって得られた高さ 1.68 nm は、AFM から見積もられた高さ 1.7 nm とほぼ一致した。これより、蒸着したほとんどの Mn 原子が Mn シリサイドの形成に使われていると考えられる。

Mn 原子を 30 ML 蒸着した基板と 3 ML 蒸着した基板とでは、形成した Mn シリサイドの成長モルフォロジーに違いが生じた。一般に、Si(111)上の Mn シリサイドの表面モルフォロジーは、Mn の蒸着量、加熱温度、サーファクタント原子などに依存するが、ここでは Mn 蒸着量の違いが影響していると考えられる。30 ML を蒸着した基板では、十分な量の Mn 原子が存在するため、基板全体で Mn シリサイドが結晶化し、膜状に成長したのに対して、3 ML を蒸着した基板ではシリサイドを形成する Mn 原子が少ないため、Mn シリサイドが島状成長したと考えられる。また、3 ML と 30 ML の間に島状成長から膜状成長に変化する蒸着量が存在すると考えられる。

6.6 結言

本章では、Si(111)上に作製した MnSi の形成過程と表面構造の解析を行った。

- Si(111)表面に蒸着した 30 ML の Mn 原子はアモルファスまたは多結晶の Mn 膜を形成した。
- Mn 30 ML 蒸着 Si(111)表面で測定した Mn、Si 散乱強度の温度依存性より、加熱により基板の Si 原子と相互拡散を起こし、400°C で MnSi 構造に変化することがわかった。また、この構造は 650°C まで安定であった。
- Mn 30 ML 蒸着後 500°C で加熱した試料表面の AFM 像より、作製した MnSi は膜構造であることがわかった。また、表面には突起物が観察された。
- Mn 30 ML 蒸着後 500°C の加熱により作製した MnSi 膜と Si 基板との方位関係は、MnSi(111) // Si(111)、MnSi($\bar{1}$10) // Si($\bar{1}2\bar{1}$)であり、その表面は dense Si layer によって終端されていることを明らかにした。
- Mn 蒸着量が 3 ~ 4 ML 以下の場合は、蒸着した Mn 原子が基板 Si と室温で反応し、MnSi とは異なる構造を形成した。
- Mn 3 ML 蒸着後 500°C で加熱することにより MnSi の島が形成され、その表面構造は MnSi 薄膜と同じであった。

参考文献

[1] V. P. LaBella, D. W. Bullock, Z. Ding, C. Emery, A. Venkatesan, W. F. Oliver, G. J. Salamo, P. M. Thibado, and M. Mortazavi, Science **292** (2001) 1518.

[2] H. J. Zhu, M. Ramsteiner, H. Kostial, M. Wassermeier, H.-P. Schönherr, and K. H. Ploog, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 016601.

[3] I. Appelbaum, B. Huang, and D. J. Monsma, Nature **447** (2007) 295.

[4] M. Hortamani, P. Kratzer, and M. Scheffler, Phys. Rev. B **76** (2007) 235426.

[5] E. Magnano, F. Bondino, and C. Cepek, Proceedings of the 14th International Conference on Solid Film and Surfaces (2008) p. 52.

[6] P. Villars and L. D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, American Society for Metals, Amsterdam (1985).

[7] K. Schwinge, C. Müller, A. Mogilatenko, J. J. Paggel, and P .Fumagalli, J. Appl. Phys. **97** (2005) 103913.

[8] T. Jeong and W. E. Pickett, Phys. Rev. B **70** (2004) 075114.

[9] G. Ctistis, U Deffke, K Schwinge, J. J. Paggel, and P Fumagalli, Phys. Rev. B **71** (2005) 035431.

[10] K. Matsuda, H. Tatsuoka, K. Matsunaga, K. Isaji, H. Kuwabara, P. D. Brown, Y. Xin, R. Dunin-Borkowski, and C. J. Humphreys, Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 6556.

[11] E. Carleschi, E. Magnano, M. Zangrando, F. Bondino, A. Nicolaou, F. Carbone, D. Van der Marel, and F. Parmigiani, Surf. Sci. **601** (2007) 4066.

[12] A. Kumar, M. Tallarida, M. Hansmann, U. Starke, and K. Horn, J. Phys. D **37** (2004) 1083.

[13] E. Magnano, E. Carleschi, A. Nicolaou, T. Pardini, M. Zangrando, and F. Parmigiani, Surf. Sci. **600** (2007) 3932.

[14] M. Katayama, T. Nakayama, M. Aono, and C. F. McConville, Phys. Rev. B **54** (1996) 8600.

[15] J. S. Ozcomert, W. W. Pai, N. C. Bartelt, and J. E. Reutt-Robey, Surf. Sci. **293** (1993) 183.

[16] R. P. Brady, A. S. Sharma, R. L. Giblet, R. J. Cottier, T. D. Golding, and J. M. Perez, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 223102.

[17] M. Tanaka, Q. Zhang, M. Takeguchi, and F. Kazuo, Surf. Sci. **532** (2003) 946.

[18] S. M. Shivaprasad, C. Anandan, S. G. Azatyan, Y. L. Gavriljuk, and V. G. Lifshits, Surf. Sci. **382** (1997) 258.

第 7 章 – Si(111)上 Ge ナノ結晶の表面解析

7.1　緒言
7.2　Si(111)上 Ge ナノ結晶の作製
7.3　ナノ結晶表面の結晶学的方位と表面周期構造の解析
7.4　ナノ結晶表面の状態密度の解析
7.5　考察
7.6　結言
参考文献

7.1　緒言

量子ドットデバイス材料として注目されているナノ結晶は、内部の原子数に比べ表面の原子数の割合が高く、系全体の化学ポテンシャルに対する表面エネルギーの寄与が大きくなるため、表面エネルギーの小さいファセット面を形成する。このファセット表面の解析を行うことが、ナノ結晶の成長キネティクスの解明など、ナノ結晶の理解に必要である。

Si 基板上 Ge ナノ結晶は、ナノ結晶のプロトタイプとして様々な手法により研究されてきた[1-9]。電子顕微鏡を用いた研究では、断面試料を用いた TEM によりナノ結晶内部の断面が詳細に観察されている[1-4]。しかしながら、電子ビームに平行な方向の情報が得られないため、異なる方向からナノ結晶表面を観察するためには、別の断面試料を準備する必要があり、同一のナノ結晶表面を多方向から観察できないなどの問題があり、ナノ結晶表面の解析は困難である。反射電子顕微鏡（REM）はナノ結晶表面のモルフォロジーを観察することができるが、原子分解能を得ることができない[6]。また、X 線を用いた研究としては、X 線回折（XRD）、X 線吸収微細構造（XAFS）によりナノ結晶の構造、組成などが研究されているが[8,9]、得られる情報はナノ結晶内部を含む全体の情報であるため、表面に由来する情報だけを抽出することは難しい。これに対して、STM は、ナノ構造の表面を詳細に 3 次元的に観察でき、ファセット面に対し原子分解像を得ることができる。さらに、STS 測定により表面の局所状態密度も得られるため、ナノ構造の表面解析において非常に有力な手法である[10-17]。STM により、Si(100)上 Ge ナノ結晶のファセットの表面構造[10,11]、および表面の成長キネティクスの詳細な解析などが行われている[15-17]。

しかし、どのようなファセット面も STM/STS 観察が可能ではなく、ファセット面に探針先端部がアプローチ可能でなければならない。具体的には、（1）

探針の形状（先端曲率半径、コーン角）、（2）観察するファセット面の広さ、（3）ファセット面の傾斜角度に依存して、ファセット面の観察が可能かどうか決定される。また、可能な場合も、観察可能領域が制限される。このため、ナノ構造のもつ、急峻かつ狭いファセット面を観察するためには、先端曲率半径が小さく、アスペクト比の高い探針を用いる必要がある。上述の Si(100)上 Ge ナノ結晶は、そのファセット面の傾斜角度が緩やかであるため、STM 観察が比較的簡便であるのに対し、Si(111)上の Ge ナノ結晶のファセット面は、傾斜角度が大きいため、従来の金属探針では詳細に追従することが難しく、未だ詳細な観察は行われてはいない。

本研究では、金属被膜 CNT 探針を用い、ナノスケールの先端曲率半径、高いアスペクト比を活かし、Si(111)上の Ge ナノ結晶を詳細に観察し、特に急峻なファセット面に注目し、表面解析を行った。

7.2 Si(111)上 Ge ナノ結晶の作製

Si(111)表面を超高真空下で 600°C で十分ガス出しを行い、約 1150°C で通電加熱を行った後、室温まで冷やし表面清浄化を行った。この様にして得られた Si(111)清浄表面に、室温で K-cell を用いて Ge を蒸着し、その後 600°C で 10 分間加熱した後、試料に流れる電流を徐々に下げ、およそ 1°C / 1 s の速度で 200°C まで冷まし、電流を切り、室温まで自然に冷やすことで Ge ナノ結晶を作製した。図 7-1 に作製した Ge ナノ結晶の 3 次元 STM 像を示す。Ge ナノ結晶のふもと部分や頂上付近を観察することができた。これより、金属被膜 CNT 探針は Ge ナノ結晶の細かい構造を精確に追従できることがわかる。Ge ナノ結晶は頂上表面といくつかのファセット表面から構成されており、頂上表面の幅はおよそ 300 nm、高さは約 40 nm であった。

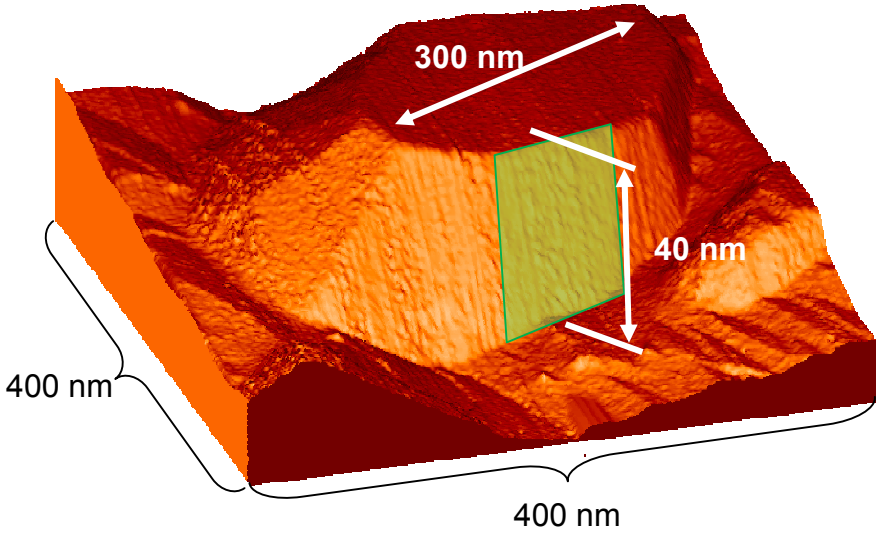


図 7-1 Ge ナノ結晶の 3 次元 STM 像（Vs = -1.55 V, I = 0.4 nA）

7.3 ナノ結晶表面の結晶学的方位と表面周期構造の解析

図 7-2 に Ge ナノ結晶頂上面の中心付近で測定した STM 像を示す。図中のひし形は頂上表面のユニットセルを示してしている。このユニットセルの形状より、頂上表面は Ge(111) 5×5 構造を形成していることがわかった。Ge 単結晶の(111)表面は、c(2×8)再構成構造を形成するが[18]、Si(111)上に成長させた Ge(111)表面では 5×5 構造を形成することが報告されている[19]。

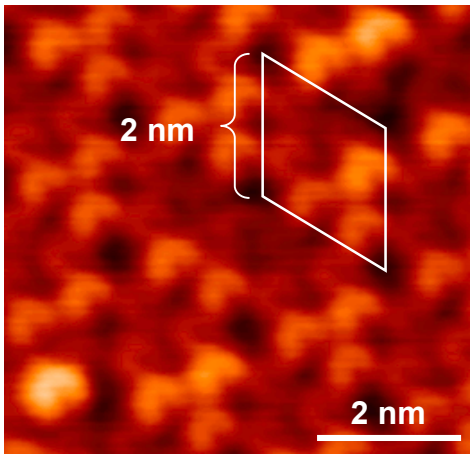


図 7-2 Ge ナノ結晶頂上表面の STM 像
(Vs = -1.55 V, I = 0.4 nA)

次に、ファセット表面の解析を行った。ここでは、図 7-1 に緑色の四角形で示されるファセット面に注目して解析を行った。このファセット面とその周辺部を基板(111)面に投影した STM 像を図 7-3(a)に示す。図中の点線はこのファセット面の傾斜方向を表しており、(111)面上における、傾斜方向と$[2\bar{1}\bar{1}]$方向のなす角（α）は 110°であった。図 7-3(a)の中の点線に沿ったラインプロファイルを図 7-3(b)に示す。ファセット面の傾斜角度（β）は 47°と見積もられ、このファセット面が非常に急峻であることがわかった。このファセット面上の、高さ 15 ~ 40 nm において周期構造を観察することができた。代表的なものとして、およそ高さ 35 ~ 40 nm で得られた、ファセット表面の STM 像を図 7-4(a)に示す。また、表面のユニットセルを、図 7-4(b)のファセット面の STM 像の拡大図中に示す。ユニットセルは、ϕ = 110°の角度をなす、長さ a = 1.0 nm と b = 1.3 nm の 2 辺から構成されていた。

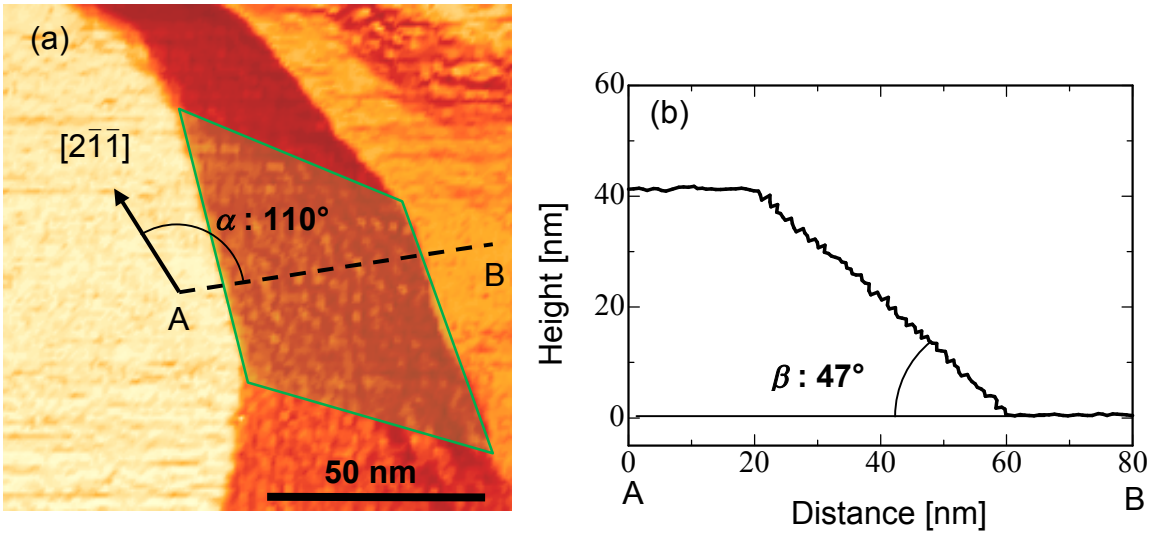


図 7-3　(a)Ge ナノ結晶ファセット表面の基板表面に投影した STM 像（Vs = -1.55 V, I = 0.4 nA）
(b) (a)の点線に沿ったラインプロファイル

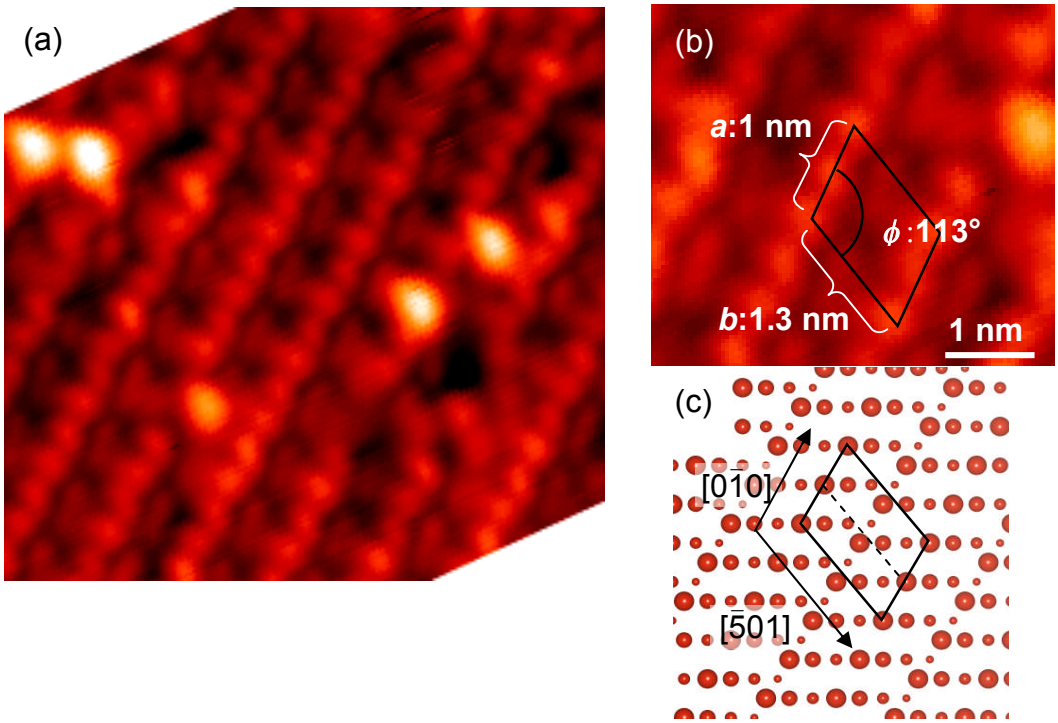


図 7-4　(a) Ge ナノ結晶ファセット表面の STM 像（Vs = -1.55 V, I = 0.4 nA）
(b) (a)の拡大図と表面ユニットセル
(c) Ge(105)バルク終端面の構造と表面ユニットセル

次に、このファセット表面の面方位、および表面周期構造の解析をおこなった。具体的には、さまざまなファセット面について、

(1) 基板表面上の基準方位に対するファセット面の下り勾配方向のなす角 α
(2) 基板表面に対するファセット面の傾斜角 β
(3) ファセット表面のユニットセルの 2 辺の長さ a、b と、そのなす角度 ϕ

を求め、STM 観察から得られた値と比較した。（1）ファセット面の基準方位に対する角度、および（2）傾斜角度は、それぞれファセット面の面指数を用いて計算した。
また、（3）ファセット表面のユニットセルの形状は、各面方位において Ge バルク結晶を切断したときの理想表面のユニットセルを用いて求めた。その結果、表 7-1 に示すように、Ge(105) 1 × 2 構造が、STM 観察から得られた値とよい一致を示した。これより、この急峻なファセット面は Ge(105) 1 × 2 構造を形成しているということがわかった。図 7-4(c)に、Ge バルク結晶を(105)面で切断した面の原子構造を(111)基板表面に投影した図を示す。STM 観察から得られた表面のユニットセル（図 7-4(b)）は、バルク終端 Ge(105)表面のユニットセルと比較して、[010]方向に 2 倍周期であることがわかる。Ge(105)面の構造については、Si(100)上の hut cluster の Ge(105)ファセット面[10,11]、および Si(105)面上に成長させた Ge 薄膜の(105)面[20] の STM 観察が行われており、その表面の周期は 1 × 2 であることが報告されている。これは、本実験で得られた表面周期構造と一致している。

		STM 観察から得られた値	Ge(105) 1×2 を用いた計算値
ファセット表面の向きに関する値	α	110°	109°
	β	47°	47°
ファセット表面の周期構造に関する値	ϕ	113°	111°
	a	1 nm	0.92 nm
	b	1.3 nm	1.28 nm

表 7-1　STM 観察からおよび Ge(105)1×2 構造から得られた表面構造に関する値

7.4 ナノ結晶表面の状態密度の解析

次に、7.3 節と同様に、頂上表面と、図 7-1 に緑色の四角形で示されるファセット面に注目し、STS 測定を行った。図 7-5(a)のファセット面のラインプロファイルに（T）と（A）で示される、Ge ナノ結晶頂上表面、およびナノ結晶頂上近くのファセット表面で得られた STS スペクトルを図 7-5(b)、(c)に示す。ここでは、それぞれの位置でランダムに 50 点の STS 測定を行い、平均化した結果を示す。頂上表面、ファセット表面のそれぞれの表面構造を反映し、異なる STS スペクトルが得られた。頂上表面の STS スペクトルは、フェルミエネルギー付近で有限の値を示す金属的な表面状態が得られたのに対し[21]、ファセット表面の STS スペクトルは、バンドギャップを持つ半導体的な表面状態を示した[20]。表面の状態密度は、バルク状態密度の射影と表面状態の寄与からなる。このことを考慮すると、頂上表面とファセット表面の両方のスペクトルに同様に表れている、- 1.5 eV および 1.5 eV 付近の状態密度はバルクの状態密度に由来しており、- 1.5 eV から 1.5 eV の範囲における、2 つのスペクトルが異なる部分の状態密度は表面状態に由来していると考えられる。

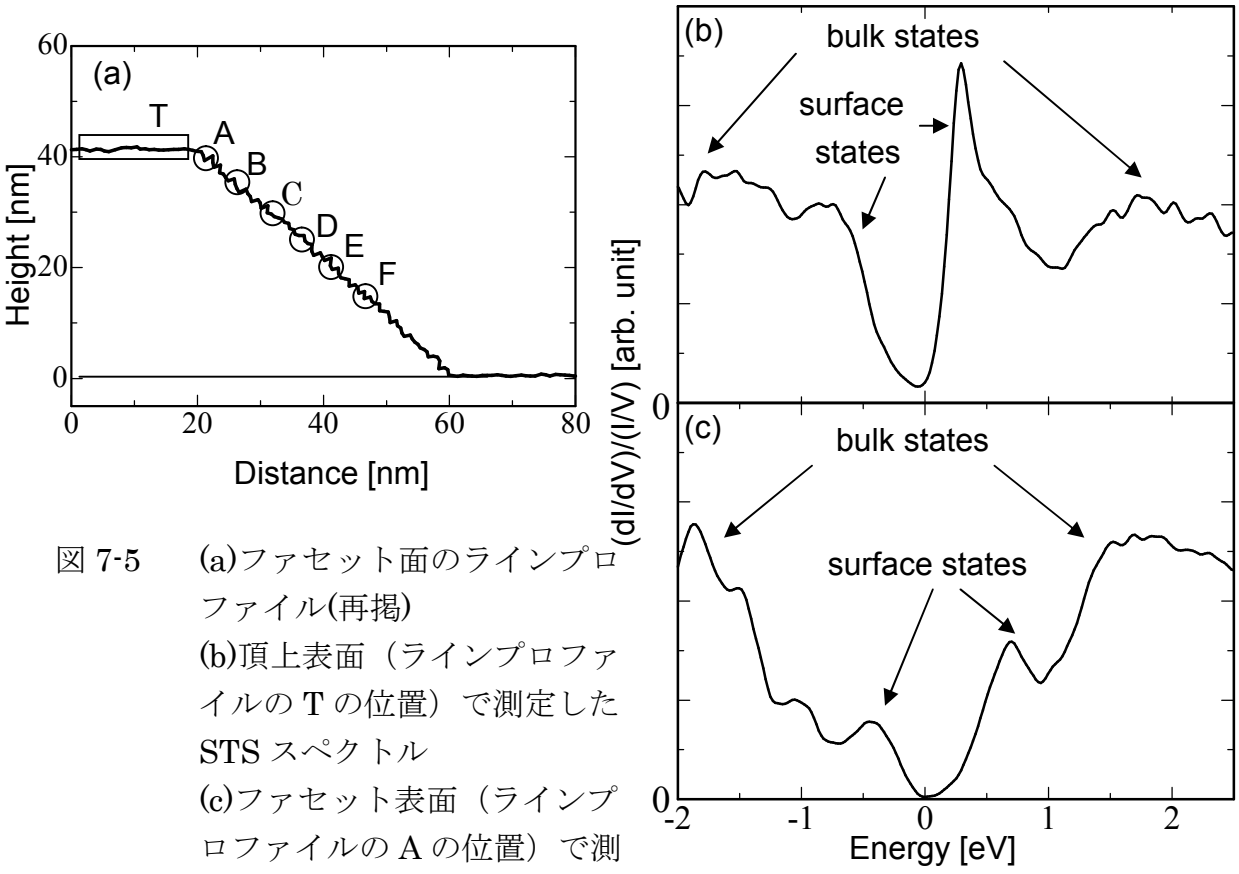


図 7-5 (a)ファセット面のラインプロファイル(再掲)
(b)頂上表面（ラインプロファイルの T の位置）で測定した STS スペクトル
(c)ファセット表面（ラインプロファイルの A の位置）で測定した STS スペクトル

さらに、ファセット面の詳細な STS 測定を行った。図 7-5 のラインプロファイルに（A）から（F）で示される、高さ 15 nm から 40 nm まで 5 nm 刻みの位置において得られたファセット表面の STS スペクトルを図 7-6 に示す。

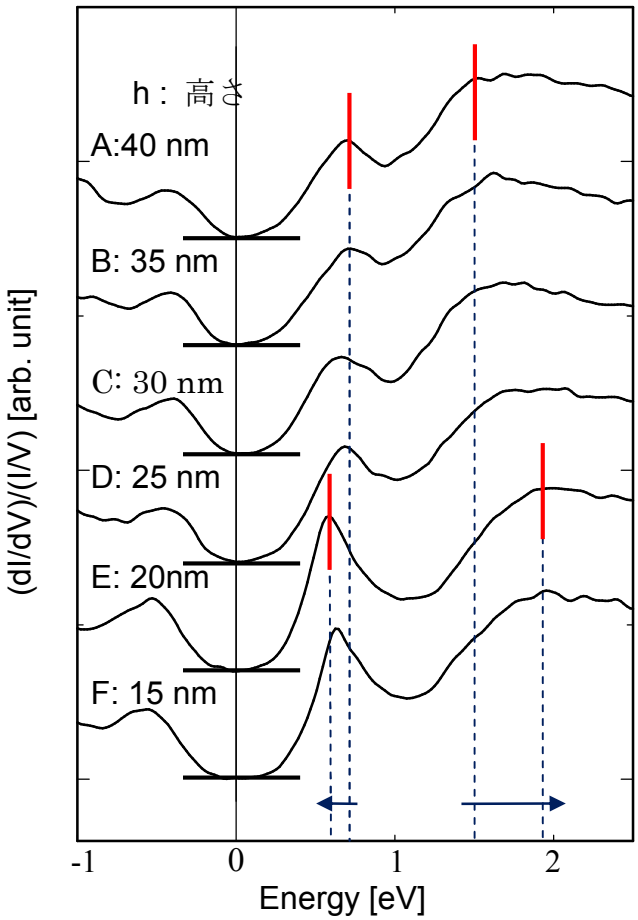


図 7-6　ファセット表面の高さが異なる点において測定した STS スペクトル
A～F は図 7-5(a)のラインプロファイルの位置に対応

高さ 40 nm で得られた STS スペクトルに現れた 0.7 eV 付近のピークが、高さ 15 nm で得られた STS スペクトルでは、低エネルギー側にシフトしていた。また、高さ 40 nm の STS スペクトルにおいて、1.5 eV 付近に立ち上がりをもつブロードなピークは高エネルギー側にシフトすることを見出した。この原因として、

(1) Si と Ge の格子定数のミスマッチにより生じた格子歪み
(2) 基板からの Si 原子のインターミキシング

の影響が考えられる。界面に近いほど基板の影響を強く受けるため、Ge ナノ結晶中の基板に近い低い位置において、（1）の因子では、(111)面内の格子定数が小さくなることが、（2）の因子では、Si の濃度が高いことが予想される。そこで、これらの因子を考慮したバルクの状態密度を第一原理計算により求め、STS スペクトル中のバルクに由来する状態密度との比較を行った。

図 7-7 に、(111)面内の格子定数をパラメータとして計算したバルク Ge 結晶の状態密度を示す。それぞれの計算結果に示してある割合（r）は、計算モデルの(111)面内の格子定数の、バルク Ge 結晶の格子定数に対する割合（$r = a_{(111)} / a_{(111)}_bulk$）を表しており、100%は Ge のバルク結晶に、96%は Si と格子整合した Ge に対応している。また、(111)面内の格子定数の変化に対応して変化する(111)面間隔は、Ge ナノ結晶中に含まれる Ge 原子が十分多く、バルク結晶と見なせると仮定しバルク Ge 結晶の弾性定数を用いて計算した[22]。

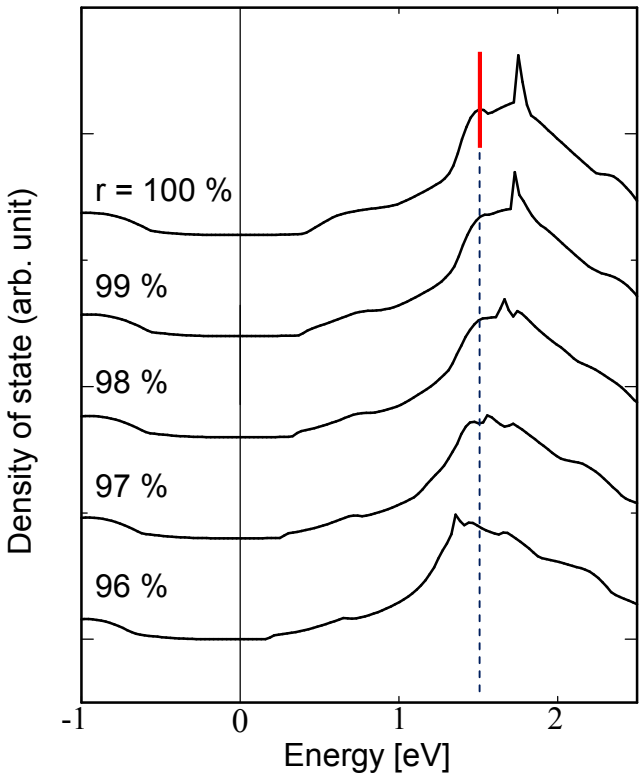


図 7-7　格子歪みを考慮した状態密度の計算結果
r は計算モデルの(111)面内の格子定数の、バルク Ge 結晶の格子定数に対する割合を表す

r = 100%（バルク Ge 結晶）の計算結果には、非占有状態に、1.5 eV 付近から立ち上がるブロードなピークと 1.7 eV 付近にシャープなピークが現れた。Ge ナノ結晶中の高さ 40 nm の位置では、格子は十分に緩和され、Si 原子もほぼ含まれていないことが予想されるため[9,17]、バルク Ge 結晶とみなすことができる。これにもとづいて、r = 100%の計算結果と、高さ 40 nm で得られた STS スペクトル（図 7-6 A）を比較すると、計算結果に現れた 1.5 eV 付近から立ち上がるブロードなピークは、STS スペクトルのバルク由来の状態密度に対応していると考えられる。また、計算結果に現れた 1.7 eV 付近のシャープなピークは、STS スペクトルでは見られなかった。この原因として、測定時の熱的な揺らぎなどが考えられる。格子歪みを導入した計算結果では、このブロードなピークの立ち上がりが、低エネルギー側にわずかにシフトし、測定結果とは矛盾した。また、様々な高さの Ge ナノ結晶頂上表面の STM 観察により、高さ 15 nm において、Ge ナノ結晶の格子歪みは r > 98%であることが報告されている[17]。これは、高さ 15 nm で得られた STS スペクトル（図 7-6 F）には、r > 98% 程度の格子歪みがおこっている可能性を示唆している。しかし、r = 98%の計算結果は r = 100%の場合とほぼ同様であり、この程度の格子歪みは、状態密度にほぼ影響がないということがわかる。

次に、組成をパラメータとして状態密度を計算した。格子歪みがほぼ状態密度に影響を与えなかったことにもとづき、ここでは、格子定数をバルク Ge の格子定数に固定して計算を行った。その結果を図 7-8 に示す。Si の濃度を上げるにつれ、計算結果のブロードなピークの立ち上がりが、高エネルギー側にわずかにシフトし、実験結果を再現した。また、Si の濃度が 50%のとき、そのシフト量は約 0.3 eV となり、高さ 15 nm で得られた STS スペクトルのシフト量とほぼ一致した。Si の濃度を 50%から上げても、シフト量は変わらなかった。これらのことは、ナノ結晶のファセット表面の高さ 15 nm において、半分、またはそれ以上の Ge 原子が Si 原子に置き換えられていることを示唆している。XAFS による Si(111)上 Ge ナノ結晶の解析により、580°C で作製した Ge ナノ結晶の高さ 15 nm における組成は、およそ $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ と報告されており[9]、本研究から得られた結果と一致する。

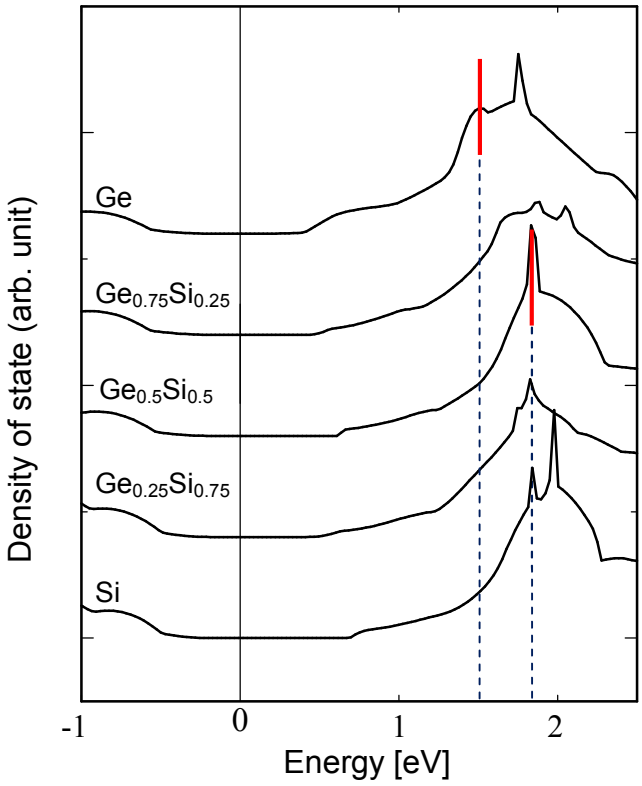


図 7-8　　Si と Ge のインターミキシングを考慮した
状態密度の計算結果

7.5　　考察

本研究では、Ge ナノ結晶のファセット面における高さを、Ge ナノ結晶のふもと部分からの相対的な高さで表している。しかしながら、基板部分とファセット部分とでは、探針におけるトンネルコンタクトの位置が変化することが予想されるため、STM 像に現れたファセット面の高さは、実際の高さからずれている可能性がある。金属被膜 CNT 探針の先端を、曲率半径 10 nm の理想的な半球であると仮定すると、傾斜角度が 47°のファセット面における高さは、実際の高さよりおよそ 3 nm 低く見積もられる。これより、本実験で得られたファセット面の高さ情報は、数 nm 程度の誤差を含んでいると考えられる（図 7-9）。

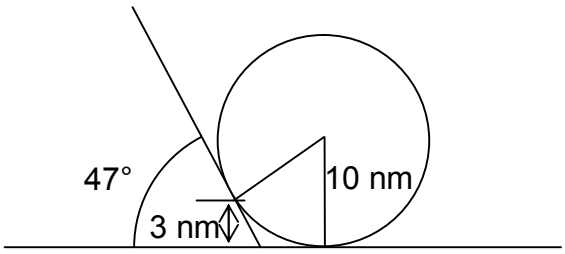


図 7-9　　先端曲率半径 10nm の探針が 47°のファセット面
にアプローチする場合のコンタクト位置

図 7-6 に示す、ファセット表面の様々な高さにおける STS の変化は、高さに応じて緩やかに変わるのではなく、高さ 20 nm（図 7-6 E）と 25 nm（図 7-6 D）の間で大きく変化していることがわかる。これは、ファセット表面の組成が高さ 20 nm と 25 nm の間で大きく変化することを示唆している。この原因として、組成の等しい面が、ファセット付近では、基板面と平行ではないということが考えられる。Ge ナノ結晶と基板の界面で起こるインターミキシングにより生じる、ナノ結晶中の Si 濃度の勾配は、図 7-10 に示すように、ナノ結晶の中心部分では、組成の等しい面が基板面とほぼ平行であると予想される。一方、ナノ結晶の周辺部分では、インターミキシングと同時に起こるナノ結晶の成長、Si 基板との界面部分の面積の相対的な減少などに起因して、Si 濃度が低下するため、ファセット面と、組成の等しい面のなす角度が小さくなり、高さに対する組成の変化が小さくなる。しかしながら、ナノ結晶の、基板から離れた高い位置では、ファセット面が内側に入り、同時に、等しい組成を持つ面がファセットの中心部に対し、対称に拡大するため、ファセット面と組成の等しい面のなす角が大きくなり、組成の変化が大きくなると考えられる。また、ある程度の高さ以上では Si がほぼ含まれないため、結果として、ファセット面は高さ 15 ~ 20 nm を境に、Ge のみのから構成される領域と、およそ $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ の組成を持つ領域から構成されていると考えられる。同様の組成分布が、Si(100)上の Ge ナノ結晶で報告されている[23]。

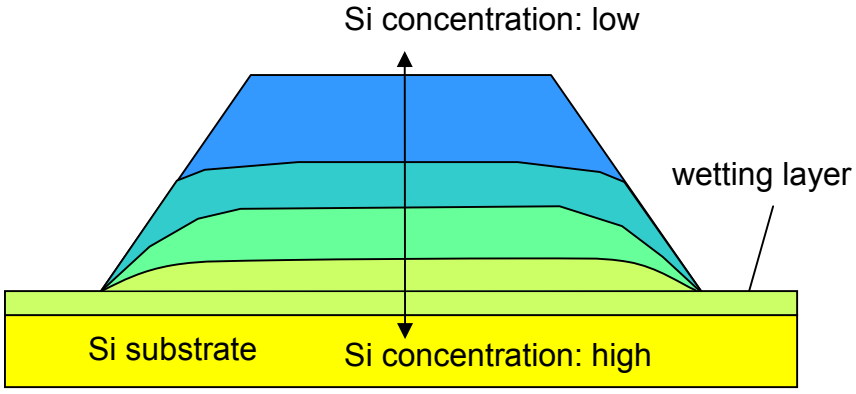


図 7-10　Ge ナノ結晶における
Si と Ge のインターミキシングのモデル図

今回行った第一原理計算では、その格子定数と組成を同時には変えていない。しかしながら、Ge と Si の混晶では、その格子定数が組成に対応して線形に変化することが知られており[24]、組成を変化させた状態密度の計算では、組成に対応した格子定数を用いて、より詳細に検討することが必要と考えられる。また、高さ 40 nm で得られた STS スペクトル（図 7-6 A）に現れた、表面に由来する 0.7 eV 付近のピークのシフトは、Si のインターミキシングに起因していると考えられるが、詳細に解析を行うためには、表面の構造を考慮した電子状態の計算を行う必要がある。

7.6 結言

本章では、金属被膜 CNT 探針を用いて、Si(111)上 Ge ナノ結晶の急峻なファセット表面の解析を行った。

- 金属被膜 CNT 探針を用いて、Ge ナノ結晶を詳細に観察することに成功した。さらに、47°という急峻なファセット面上の、高さ 15 ～ 40 nm において表面周期構造を観察した。
- 観察したファセット面の結晶学的方位が(105)面であり、表面周期が 1 × 2 であることを明らかにした。
- 頂上表面とファセット表面で STS 測定を行い、それぞれの表面構造を反映した STS スペクトルを得ることができた。
- ファセット表面の STS スペクトルが、Ge ナノ結晶の高さに依存して変化することを見出した。この原因として基板の Si 原子とのインターミキシングが考えられることを、第一原理計算により提案した。

参考文献

[1] D. J. Eaglesham, F. C. Unterwald, and D. C. Jacobson, Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 966.

[2] C. Lang, S. Kodambaka, F. M. Ross, and D. J. H. Cockayne, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 226104.

[3] F. M. Ross, J. Tersoff, and R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 984.

[4] M. Hammar, F. K. LeGeoues, J. Tersoff, M. C. Reuter, and R. M. Tromp, Surf. Sci. **349** (1996) 129.

[5] F. M. Ross, R. M. Tromp, and M. C. Reuter, Science **286** (1999) 1931.

[6] M. Zinke-Allmang, L. C. Feldman, S. Nakahara, and B. A. Davidson, Phys. Rev. B **39** (1989) 7848.

[7] J. A. Floro, G. A. Lucadamo, E. Chason, L. B. Freund, M. Sinclair, R. D. Twesten, and R. Q. Hwang, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 4717.

[8] M.-I. Richard, T.-U. Shulli, E. Wintersberger, G. Renaud, and G. Bauer, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B **246** (2006) 35.

[9] N. Motta, F. Rosei, A. Sgarlata, G. Capellini, S. Mobilio, and F. Boscherini, Mater. Sci. Eng. B **88** (2002) 264.

[10] Y. -W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber, and M. G. Lagally, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 1020.

[11] Y. Fujikawa, T. Sakurai, and M. G. Lagally, Appl. Surf. Sci. **252** (2006) 5244.

[12] M. Tomitori, K. Watanabe, M. Kobayashi, and O. Nishikawa, Appl. Surf. Sci. **76** (1994) 322.

[13] K. Masuda and Y. Shigeta, Appl. Surf. Sci. **175** (2001) 77.

[14] A. Sgarlata, P. D. Szkutnik, A. Balzarotti, N. Motta, and F. Rosei, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 4002.

[15] G. Medeiros-Ribeiro, A. M. Bratkovski, T. I. Kamins, D. A. A. Ohlberg, and R. S. Williams, Science **279** (1998) 353.

[16] F. Montalenti, P. Raiteri, D. B. Migas, H. von Kanel, A. Rastelli, C. Manzano, G. Costantini, U. Denker, O. G. Schmidt, K. Kern, and L. Miglio, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 216102.

[17] S. K. Theiss, D. M. Chen, and J. A. Golovchenko, Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 448.

[18] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, and B. S. Swartzentruber, Phys. Rev. B **32** (1985) 8455.

[19] K. Hata, S. Yasuda, and H. Shigekawa, Phys. Rev. B **60** (1999) 8164.

[20] Y. Fujikawa, K. Akiyama, T. Nagao, T. Sakurai, M. G. Lagally, T. Hashimoto, Y. Morikawa, and K. Terakura, Phys. Rev. Lett. **88** (2002)176101.

[21] D. Psiachos and M. J. Stott, Phys. Stat. Sol. (b) **244** (2007) 3143.
[22] S. Wei, D. C. Allan, and J. W. Wilkins, Phys. Rev. B **46** (1992) 12411.
[23] M. S. Leite, A. Malachias, S. W. Kycia, T. I. Kamins, R. S. Williams, and G. Medeiros-Ribeiro, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 226101.
[24] M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, and M. S. Shur, *Properties of Advanced Semiconductor Materials; GaN, AlN, InN, BN, SiC, and SiGe* (Wiley, New York, 2001).

第 8 章 – 総括

本研究では、同軸型直衝突イオン散乱分光（CAICISS）、および走査トンネル顕微鏡（STM）により、デバイス結晶材料およびナノ構造体の表面解析を行った。

以下に、それぞれの研究対象で得られた結論を総括する。

- **ZrB_2(0001)表面の解析（第 4 章）**

  GaN 成長用基板材料として注目されている ZrB_2(0001)表面について、清浄化手法の検討と構造解析を行った。HF 溶液処理と 1000°C 以下での真空加熱を組み合わせた表面処理により、1 × 1 清浄表面が得られることを示した。また、ZrB_2(0001)表面が Zr 原子によって終端されていること、最表面 Zr 層が、バルク終端モデルと比較して 0.7Å 外側に変位していることを明らかにした。

- **液相エピタキシャル成長 GaN(0001)表面の解析（第 5 章）**

  液相エピタキシャル法により成長させた GaN(0001)表面の組成、結晶性、加熱の効果について解析を行った。成長終了後未処理の表面は、成長終了時に残留した原料により表面に再成長層が形成される。この再成長層には、O 原子が存在しており、加熱により除去できなかった。その理由として、O 原子が転位付近に安定に存在している可能性を提案した。またエッチング処理により表面の再成長層を除去した GaN 表面については、真空加熱により清浄化できること、清浄化処理後の表面は化学量論的組成を維持しており、その結晶性は良好であることを示した。さらに、気相成長 GaN(0001)表面との比較を行い、液相エピタキシャル成長 GaN(0001)表面の結晶性は、気相成長 GaN と比べ遜色なく、また、転移に起因すると考えられる表面の O 原子は少ないことを明らかにした。

- **Si(111)上 MnSi 薄膜の表面解析（第 6 章）**

  シリコンベースのスピントロニクス材料として注目されている、Si(111)上の MnSi 薄膜について、形成過程、表面構造の解析を行った。Si(111)清浄表面に蒸着した 30ML の Mn が 500°C で加熱することにより基板 Si と反応し MnSi 結晶薄膜へと変化する過程を解析し。さらに、作製した MnSi 薄膜と Si 基板の結晶学的方位関係は Si(111)//MnSi(111)、Si$[\bar{1}2\bar{1}]$//MnSi$[\bar{1}10]$であり、表面は Si 原子によって終端されていることを明らかにした。

- **Si(111)上 Ge ナノ結晶の表面解析（第 7 章）**

  自己組織化ナノ結晶のプロトタイプとして研究されている Si 上 Ge ナノ結晶を取り上げ、特にその急峻なファセット面に注目し、金属被膜 CNT 探針を用いた STM による表面解析を行った。Si(111)上に作製した Ge ナノ結晶を詳細に観察し、そのファセット面の結晶学的面方位を Ge(105)面、その表面周期構造を 1 × 2 と決定した。さらに、STS 測定により、ファセット面の電子状態が高さに依存して変化することを見出し、その要因が基板の Si 原子と Ge 原子の相互拡散であることを提案した。

これらの研究を通して、応用に向けた、デバイス結晶材料、およびナノ構造体の表面に関する有意義な結果を得た。

謝辞

本研究は、大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻 片山光浩教授の御指導を仰ぎながら行われたものであり、本研究の遂行及び本論文の作成にあたり、終始懇切なる御指導と御鞭撻を賜りましたことに深甚なる感謝の意を表します。

本論文の作成にあたり、懇切なる御教示を賜った、大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻 伊藤利道教授、森田清三教授に深甚なる感謝の意を表します。

本論文の作成にあたり、多くの適切なる御助言を頂いた、大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻 森勇介教授、杉野隆教授、尾﨑雅則教授、栖原敏明教授、近藤正彦教授、谷口研二教授、八木哲也教授に深甚なる感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、御助言と御激励を頂いた、大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻 尾浦憲治郎教授（現 大阪大学超高圧電子顕微鏡センター特任教授）、吉野勝美教授（現 大阪大学先端科学イノベーションセンター特任教授）に深甚なる感謝の意を表します。

本研究の遂行と本論文の作成にあたり、懇切丁寧なる御指導と御援助を頂いた、大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻 本多信一准教授に深甚なる感謝の意を表します。

第 5 章において、試料の提供をしてくださり、適切なる御指導と御助言を頂いた、大阪大学フロンティア研究センター 北岡康夫教授に深甚なる感謝の意を表します。

第 7 章において、第一原理計算を担当してくださり、適切なる御指導と御助言を頂いた、大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻 森藤正人助教に深甚なる感謝の意を表します。

最後に、本研究を進めるにあたり、共同で実験を行い、惜しみない協力を頂いた、藤井俊治郎氏（現 産業技術総合研究所）、村田祐也氏（現 イリノイ大学）、道下雄介氏（現 株式会社リコー）、宮前暢彦氏（現 パナソニック株式会社）、本好謙司氏（現 三洋電機株式会社）、木村雄彦氏（現 三菱重工業株式会社）松本玄氏、井上諭氏、田中悠也氏、今井啓太氏、榎本優氏、梅本智司氏、および研究のみならず、さまざまな面においてご協力を頂いた、Winadda Wongwiriyapan 氏（現 信州大学）吉原久美子氏（現 ソナック株式会社）、布谷和記氏、大前了介氏、岡林勇介氏、上野修平氏、井戸野和通氏、太田佑祈氏、岡村健太郎氏、南真司氏ら、当大学院の修了生、在学生の方々に深く感謝します。

付録 A – 電界電子放出に関する基礎事項

本章では、電界電子放出に関する基礎事項を述べる[1]。

固体表面に強い電界がかかると、電子を固体内に閉じ込めている表面のポテンシャル障壁が低く、かつ薄くなり、電子がトンネル効果により、真空中に放出される。この現象を電界電子放出という。電界電子放出を観測するには、10^9 V / m (1 V / nm)オーダーの電界を表面に印加しなければならない。これを実現するために、先端が鋭く尖った構造が用いられる。このような構造に電圧をかけると、先端に電界が集中し、高い電界が発生する。

電子放出源がフェルミエネルギーに状態密度を持つ金属の場合、電界増大因子を β とすると、電界放出の電流密度 J は、次式に示す Fowler-Nordheim (F-N) の式に従う[2]。

$$J = \frac{a(\beta E)^2}{\phi} \exp\left(-\frac{b\phi^{\frac{3}{2}}}{\beta E} \right) \tag{A.1}$$

この式で J (A / m^2)は放出電流密度、ϕ は仕事関数(eV)、E は電界の強さ(V / m)、a, b （$a = 1.54 \times 10^{-6}$ [eV・A・V^{-2}]、 $b = 6.83 \times 10^9$ [eV・V$^{-3/2}$・m^{-1}]）は定数である。上式を E^2 で割って両辺の対数をとると、次式が得られる。

$$\log\left[\frac{J}{E^2} \right] = -\frac{b\,\phi^{\frac{3}{2}}}{\beta} \times \left(\frac{1}{E} \right) + \log\left(\frac{a\beta^2}{\phi} \right) \tag{A.2}$$

右辺の第 2 項は、E に依存しない定数となるから、式(A.2)より $\log(J/E^2)$ と $1/E$ の関係は線形となる。また、縦軸に $\log(J/E^2)$、横軸に $1/E$ をプロットしたものを Fowler-Nordheim（F-N）プロットと呼び、電界電子放出現象を扱う場合によく用いられる。F-N プロットの傾きを α をとすると、式(A.2)より β は

$$\beta = \frac{6.83 \times 10^9 \phi^{\frac{3}{2}}}{\alpha} \tag{A.3}$$

となる。また、電子放出源の形状のみを考慮した β の算出式として式(A.4)がある[3]。

$$\beta \approx 1.2\left[\frac{h}{r} + 2.15 \right]^{0.90} \tag{A.4}$$

ここでは、電子放出源の形状を、半径 r、高さ h の円柱の先に半径 r の半球がついた形状を仮定してある。

電子放出源が半導体の場合は、伝導帯及び価電子帯が外部電界のしみこみや、表面準位などによって、表面近傍で影響を受けるため、理論的には複雑になる。

参考文献

[1] R. Gomer, *Field Emission and Field Ionization*, American Institute of Physics, New York, 1993.

[2] R. H. Fowler and L. Nordheim, Proc. Royal Soc. London. Ser. A **119** (1928) 173.

[3] C. J. Edgcombe and U. Valdre, J. Microsc. **203** (2001) 188.

付録 B – カーボンナノチューブ電界電子放出源を用いた真空ゲージの開発

B.1　緒言
B.2　三極構造電子源の電界電子放出特性
B.3　真空ゲージの特性評価
B.4　考察
B.5　結言
参考文献

B.1　緒言

イオンゲージは、気体分子を電離させ、生成したイオンの個数から圧力を求める真空計で、高真空～超高真空領域における圧力を測定する手法として幅広く使用されている。気体分子をイオン化させる方法としては、加速した電子を気体分子に衝突させイオン化する、電子衝撃イオン化が用いられており、その電子源としては、熱陰極フィラメントが一般に利用されている。しかしながら、熱陰極には、フィラメントの焼損、熱と光の放出による真空中の他の機器への影響、ガスの放出、高消費電力などの様々な問題がある。これに対し、冷陰極電子源は、熱や光、ガスの放出がなく、消費電力も小さいという特徴を持つため、熱陰極のもつ問題を解決するためには、電子源の冷陰極化が有効である。本研究では、B-A タイプのイオンゲージのフィラメント部分を、CNT を用いた電界電子放出型の電子源で置き換えることで、CNT 冷陰極型イオンゲージを作製し、特性評価を行った。

CNT[1,2]は、大きなアスペクト比と鋭い先端をもち、電界集中効果が非常に高いという特長があるため、理想的な電界電子放出材料として注目されている[3-6]。また、真空エレクトロニクスデバイスの電子源としての応用が模索されている[7-13]。CNT エミッターの作製方法としては様々な方法が報告されているが、化学気相成長（CVD）などにより基板に直接成長させる手法、および既成の CNT を基板に分散させる方法の 2 つに大別される。ここでは、後者の代表的な手法であるスクリーン印刷法により CNT エミッターを作製した[14]。この手法は、低コスト、大面積化の点において有利であり、工業的な電界電子放出源の作製手法として期待されている。また、スクリーン印刷に用いる原料 CNT は CVD 法により基板上に垂直配向成長させたものを用いた。CVD 成長 CNT は、不純物

量が少ないため、精製プロセスが不必要であり、長さがそろっているため、作製した CNT エミッターの特性のばらつきが小さいという利点がある[15]。スクリーン印刷型 CNT エミッターの作製手順の概要を以下に示す。

(1) CNT の合成：CVD 法により Si 基板上に垂直配向成長した長さ 300 μm の CNT を合成する。
(2) 分散：溶媒（テレピネオール）15 g、分散剤（エチルセルロース）15 g、CNT 0.03 g を混合し、超音波ホモジナイザーを用いて CNT を分散させる。
(3) 接着剤混合：分散液 5 g に接着剤を混合し、CNT ペーストを作製する。
(4) 印刷：1 cm^2 のパターンに CNT ペーストを印刷する。
(5) 焼成：印刷膜を 100°C で乾燥させ、大気中 450°C で 2 時間焼成を行い、ペースト中に含まれる溶媒や分散剤を除去する。
(6) 活性化：印刷膜にメンディングテープをハンドローラで押圧しながら貼り付け、メンディングテープを端から一定の力で引き剥がす。これにより、印刷膜は、表面から CNT が起毛した形態となる。

上記手順により作製した CNT エミッターは､長い CNT などの電界集中が起こりやすい場所で選択的に強いエミッションが起こるため、その部分が集中的に劣化し、初期特性が不安定になる。この問題を解決するために、エージング処理を行った。エージング処理とは、高電界を CNT エミッターに印加することで、強い電界集中が起こるエミッションサイトを選択的に昇華させ、電子放出特性の均一化、安定化を行う手法である[16]。図 B-1 に、作製した CNT エミッターの断面 SEM 像を示す。CNT は孤立して起立しており、電界集中が起こりやすい形状であると言える。

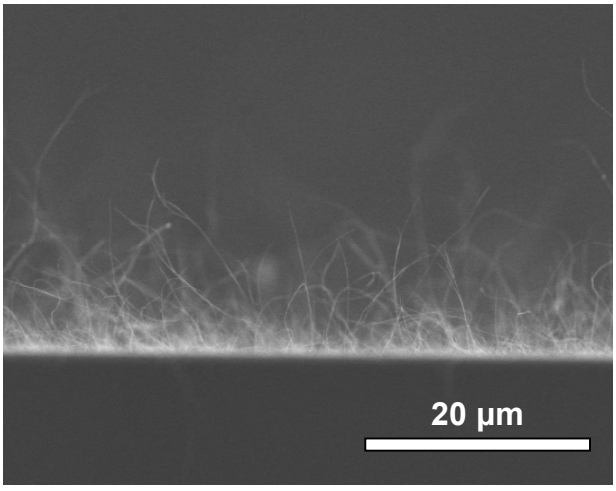


図 B-1　スクリーン印刷型 CNT 電界電子放出源の断面 SEM 像

B.2　三極構造電子源の電界電子放出特性

CNT エミッターを真空エレクトロニクス機器に応用するためには、三極構造を用いて空間中に電子を引き出す必要がある。図 B-2 に示すように、B-A 型イオンゲージのフィラメントにあたる部分を、印刷型 CNT エミッターと対向ゲート電極に置き換えた構造を作製し、実験に用いた真空チャンバーの限界到達圧力である 5.0×10^{-8} Torr において、三極構造の電界電子放出特性を調べた。ゲート電極には、開口率 44%、厚さ 100 μm のステンレスメッシュを用い、カソード - ゲート間の距離を 200 μm、ゲート - グリッド間の最近接距離を 1 mm とした。また、図に示すように、イオンコレクターとカソードを接地し、グリッドとゲートには正電圧を印加した。

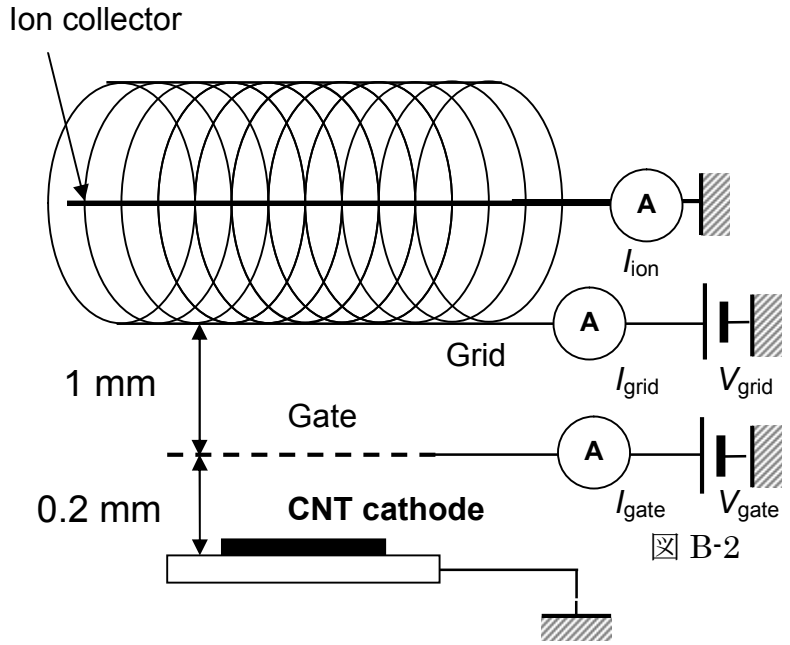


図 B-2　B-A 型 CNT 冷陰極イオンゲージの構造

電子を効率よく CNT エミッターから引き出すには、ゲート電極として用いたメッシュにおける電子の透過率が重要になる。ゲート電極における電子の透過率は、メッシュの開口率、およびグリッド電圧（V_{grid}）に依存していると考えられる。まず、V_{grid} の最適値を調べるために、ゲート電圧（V_{gate}）を、十分なエミッション電流が確認された 440 V に固定した状態で V_{grid} を変化させ、ゲート電極に回収される電子に対応するゲート電流（I_{gate}）とグリッドに回収される電子に対応するグリッド電流（I_{grid}）、およびそれらの和 I_{total} ($I_{gate} + I_{grid}$) の V_{grid} 依存性を測定した。その結果を図 B-3(a)に示す。V_{grid}: 350 V において、I_{gate} は I_{grid} とほぼ同じになり、CNT エミッターからのエミッション電流は 95%近くがゲート電極に回収されていることがわかる。V_{grid} を上昇させるにつれ I_{gate} が

減少し、I_{grid} が増加した。これは、V_{grid} により、ゲートを一度通過した電子をグリッドに引き付ける力が強くなり、その結果、電子がグリッドに回収されるためと考えられる。I_{grid} の増加は 600 V 付近で飽和した。この原因として、V_{grid} を 600 V 以上印加すると、一度ゲート電極を通過した電子はほぼすべてグリッドに回収されることが考えられる。また、V_{grid} は I_{total} にほぼ影響を与えなかった。これは、CNT エミッターにかかる電界に、V_{grid} がほぼ無関係であることを示している。図 B-3(b)に、5.0×10^{-8} Torr における、イオン電流（I_{ion}）の V_{grid} 依存性を示す。I_{grid} の上昇とともに I_{ion} が検知され、V_{grid} を印加することにより引き出された電子によって、ガスのイオン化が起こっていることがわかる。図 B-4 に、ゲート電極における透過率（I_{grid} / I_{total}）の V_{grid} 依存性を示す。I_{grid} と同様に、600 V 付近で飽和し、メッシュの開口率 44%とほぼ同等の 42 %となった。これより、グリッドのに十分な電圧を印加すれば、メッシュの開口率と同等まで電子の透過率を高められることがわかった。

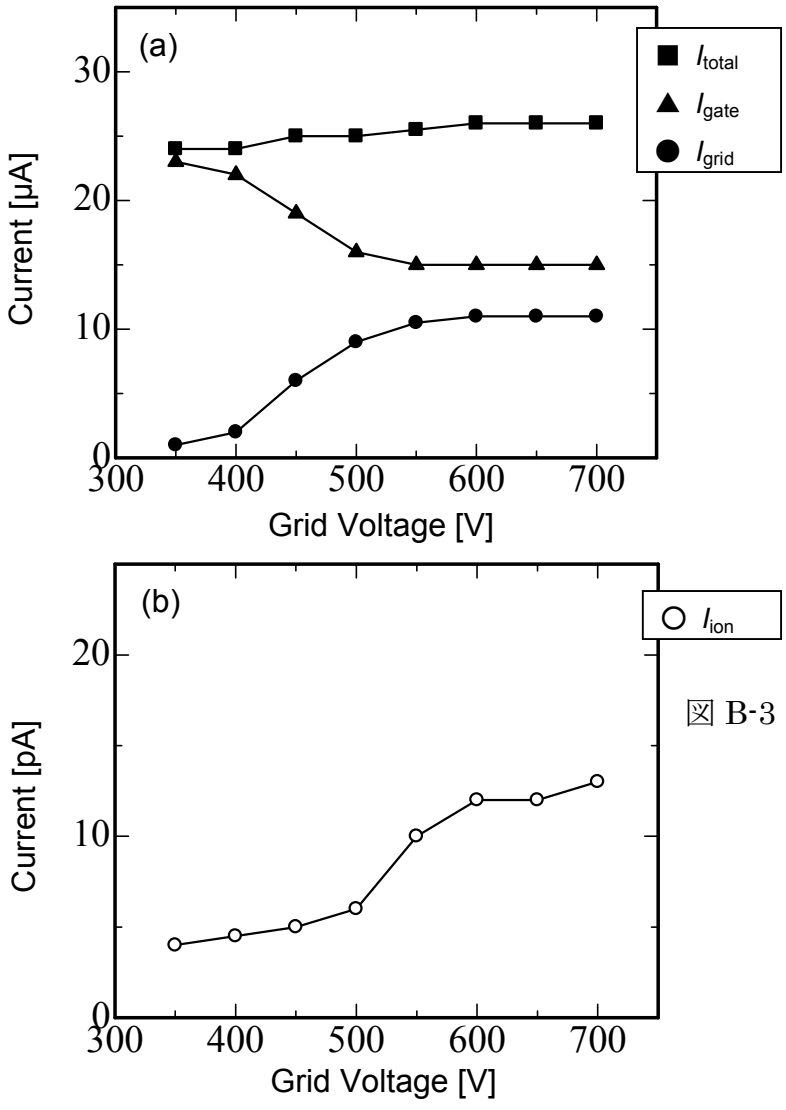


図 B-3　(a) I_{gate} と I_{grid}、I_{total} の V_{grid} 依存性
(b)I_{ion} の V_{grid} 依存性

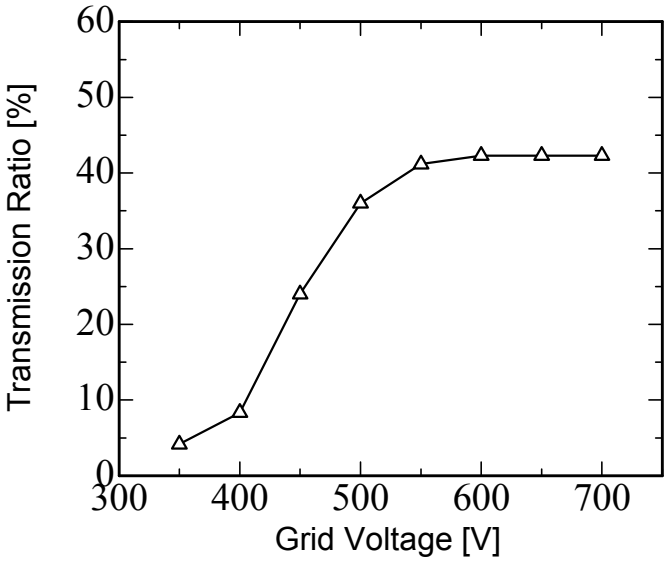


図 B-4　ゲート電極における電子の透過率の V_{grid} 依存性

CNT エミッターをイオンゲージの電子源として用いるには、エミッション電流を制御し安定化する必要がある。熱陰極フィラメントを用いた場合、エミッション電流はフィラメント電流により制御する方式が採用されている。これに対し、CNT エミッターのエミッション電流を変化させる手法として、V_{gate} を変化させることが考えられる。そこで、I_{gate}、I_{grid}、および I_{total} の V_{gate} 依存性を調べた。このとき、V_{grid} は、先ほどの V_{grid} 依存性で、十分な V_{grid} を印加すれば透過率は飽和したことを考慮し、600 V に設定した。結果を図 B-5 に示す。

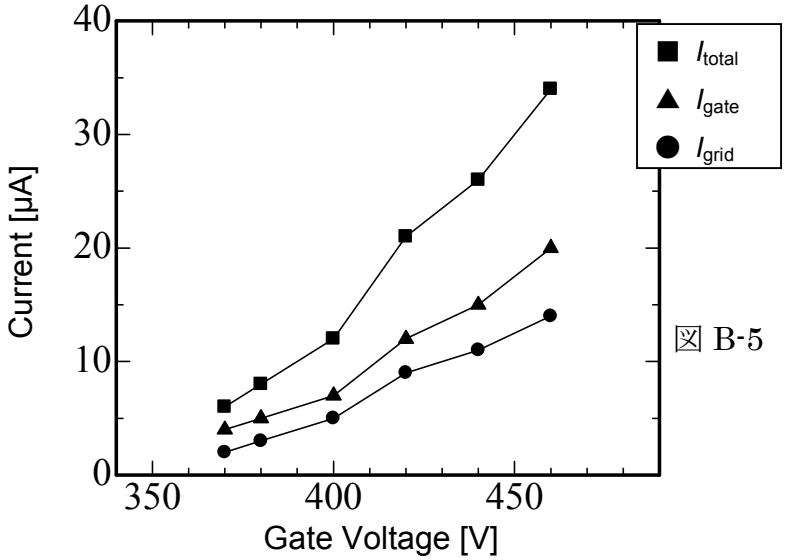


図 B-5　I_{gate} と I_{grid}、I_{total} の V_{gate} 依存性

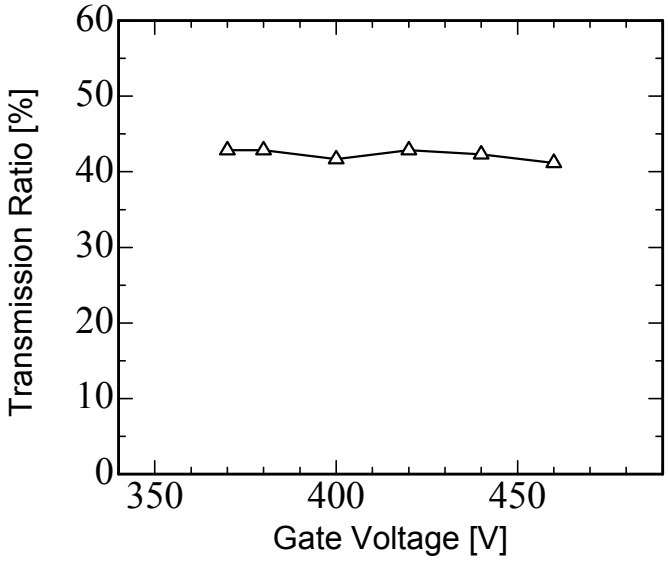


図 B-6　ゲート電極における電子の透過率の V_{gate} 依存性

V_{gate} を上げるにしたがい、I_{gate}、I_{grid}、および I_{total} が増加し、電流を V_{gate} で制御できることがわかった。また、その時の透過率は、図 B-6 に示すように、V_{gate} が 360 V - 460 V の範囲内では常に 40%程度であった。

B.3　真空ゲージの特性評価

次に、N_2 ガスを導入して、真空ゲージの特性評価を行った。図 B-7 に、V_{gate}：460 V、V_{grid}：600 V において測定した、グリッド電流により正規化したイオン電流（I_{ion} / I_{grid}）の圧力依存性を示す。

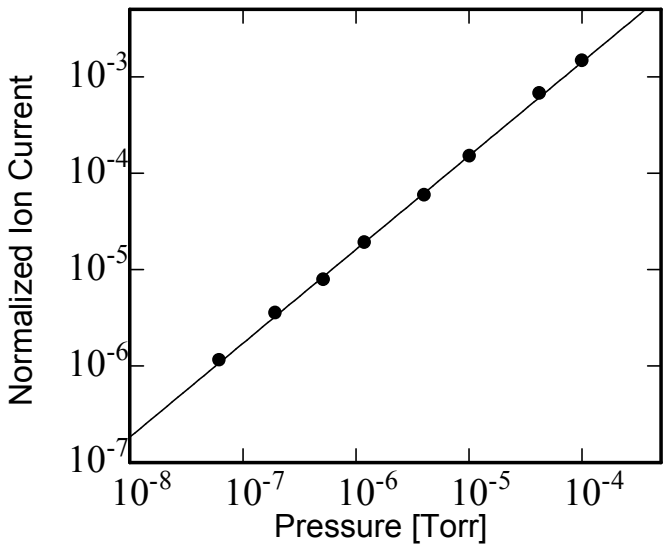


図 B-7　正規化したイオン電流の圧力依存性

正規化イオン電流は、5.0×10^{-8} ～ 1.0×10^{-4} Torr の範囲で、直線に乗っていることが分かる。最小二乗法により求めたフィッティングによると、$I_{\mathrm{ion}}/I_{\mathrm{grid}} \propto P^{0.98}$ であり、正規化イオン電流は圧力に対しほぼ線形に応答することがわかった。この圧力の下限は、実験に用いた真空チャンバーの到達限界圧力であり、圧力の下限においても、正規化イオン電流は圧力に対し明確な線形性を示していることから判断すると、更に低い圧力の測定も十分可能と考えられる。イオン電流とガス圧力の関係式は一般に次のように表される。

$$I_{\mathrm{ion}} = I_{\mathrm{grid}} \cdot K \cdot P \cdot S \qquad \text{(B.1)}$$

K：感度係数　P：圧力　S：イオン化係数

ここで、イオン化係数は、ガス種に依存する値で、N_2 ガスを 1 とした時の相対値で表される。式(B.1)を用い、図 B-7 の圧力依存性を、$I_{\mathrm{ion}}/I_{\mathrm{grid}} \propto P$ とし、フィッティングから求めた感度係数は 13 Torr^{-1} となり、市販のイオンゲージの一般的な感度係数である 15 Torr^{-1} とほぼ同等の値が得られた。

図 B-8 に、同様に、N_2 ガスを導入して測定した、I_{gate}、I_{grid}、および I_{total} の圧力依存性を示す。圧力を上げるにつれ電流が徐々に減少した。この理由については後述する。この電流の減少は、正規化イオン電流と圧力の線形関係には影響を与えなかった。これは、グリッド内部の電子が一定の確率でイオン化を引き起こすため、イオン電流はグリッド電流に比例しているためである。

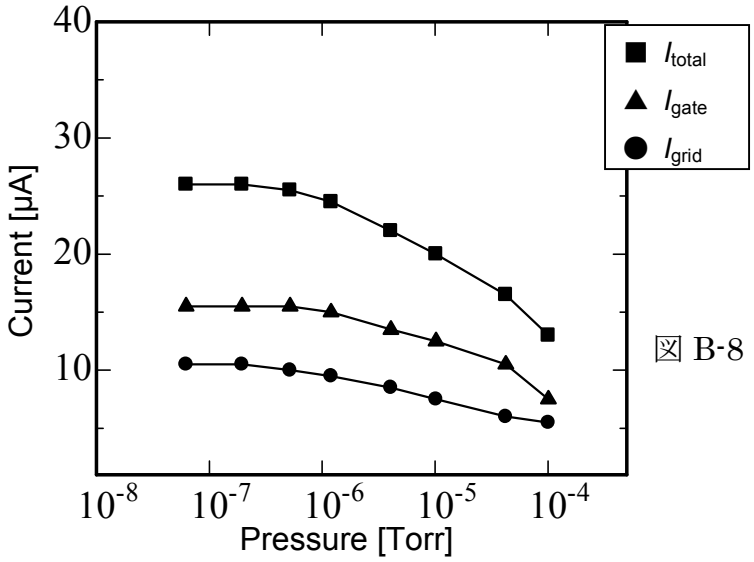


図 B-8　I_{gate} と I_{grid}、I_{total} の N_2 圧力依存性

次に、N_2 ガスを徐々に導入し I_{total} の圧力依存性を測定した後、N_2 ガスの導入を止め、チャンバーをベースプレッシャーまで真空引きし、同様の測定を繰り返し行い、安定性の評価を行った。その結果を図 B-9 に示す。

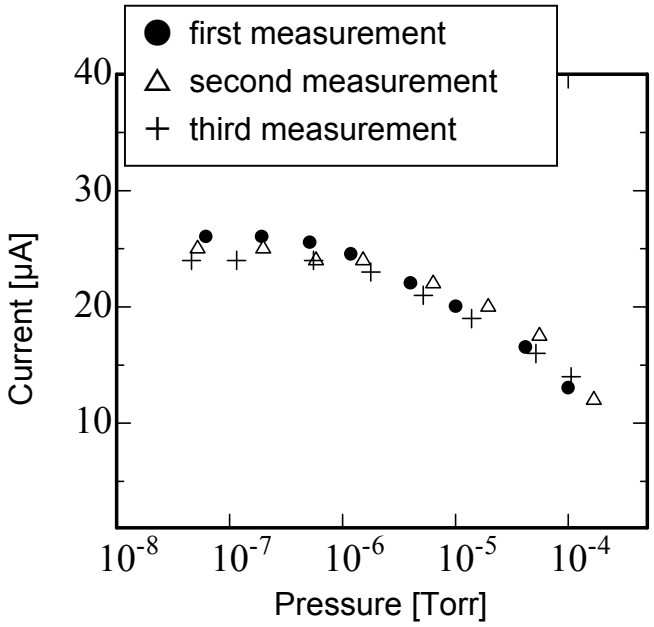


図 B-9　繰り返し測定における I_{total} の圧力依存性

圧力の上昇によりいったん減少した I_{total} は、真空引きを行うことにより回復した。これより、N_2 ガスの導入による電流の現象が ion bombardment やガスとの化学反応などによる CNT のダメージではなく、CNT に N_2 が吸着したためであると考えられる[17]。このとき同時に測定した正規化イオン電流の圧力依存性を図 B-10 に示す。作製した CNT 冷陰極イオンゲージは低真空で複数回測定後も再現性よく広範囲の真空度を正確に測定できることが確認できた。このとき、正規化イオン電流の圧力に対する応答は $I_{\mathrm{ion}}/I_{\mathrm{grid}} \propto P^{\alpha}$ $0.98 < \alpha < 0.99$ であり安定していることが分かる。

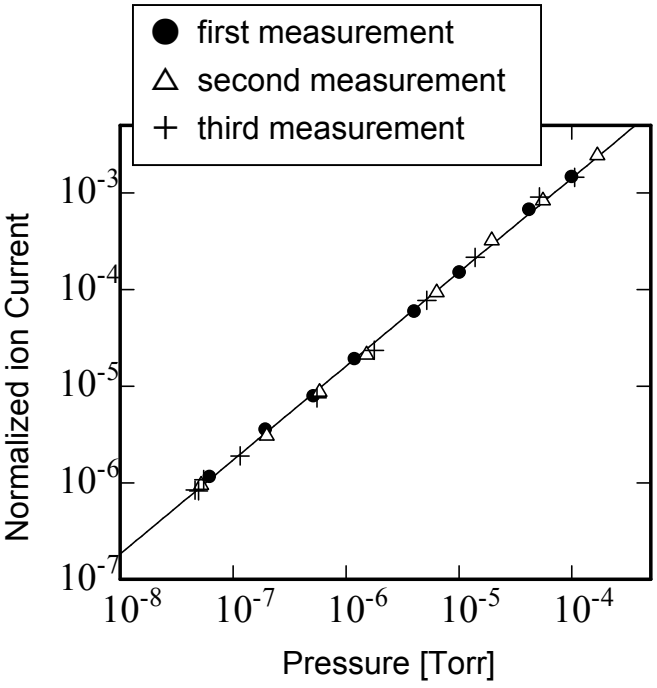


図 B-10　繰り返し測定における正規化したイオン電流の圧力依存性

次に、作製した CNT 冷陰極イオンゲージの長時間動作時の安定性の評価を行った。CNT エミッターは、高真空においては安定して長時間動作することが知られている[14]。しかし、低真空ではガスとの反応や ion bombardment による CNT へのダメージにより電界電子放出特性が悪化する[17,18]。図 B-11 に、N_2 ガスを 1.0×10^{-5} Torr 導入し、V_{gate}：460 V、V_{grid}：600 V において測定した I_{ion} の経時特性を示す。I_{ion} は 15 時間の測定において標準偏差は 0.08 nA という安定性が得られた。この良好な安定性は、本研究で用いたスクリーン印刷型 CNT エミッターの均一性に起因していると考えられる。CNT の電界電子放出特性の悪化は、電流量が大きいほど速く起こることが知られている[19]。均一な CNT エミッターを用いれば、電界電子放出に寄与する CNT の数が多くなるため、CNT 1 本当たりの電流量を下げることができ、劣化を抑えることができる。

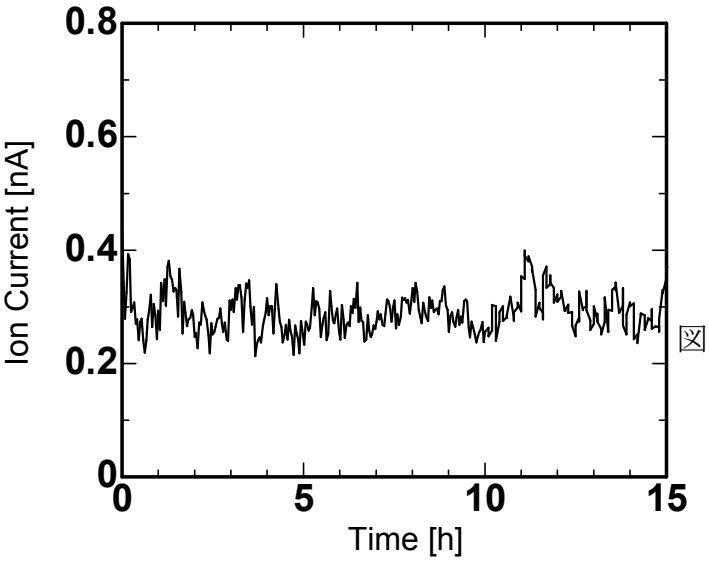


図 B-11　N_2 ガス圧力 1.0×10^{-5} Torr における イオン電流の経時特性

B.4　考察

本研究で作製した CNT 冷陰極イオンゲージの感度係数は、市販のイオンゲージの一般的な感度係数とほぼ同等であったが、わずかに低かった。この原因として、600 V という高い V_{grid} が考えられる。高電子衝撃イオン化の散乱断面積は電子のエネルギーに依存しており、ガス種によっても異なるが、一般に、電子の加速電圧が 100 ～ 200 V で最大となることが知られており[20]、高い V_{grid} は、引き出した電子のエネルギーを上昇させるため、イオン化散乱断面積の低下を引き起こし、イオンゲージの感度を悪化させる。熱陰極を用いたイオンゲージでは、ガスの散乱断面積を大きくするために、V_{grid} には 150 ～ 200 V の電圧を印加する。また、高エネルギーの電子はグリッドに衝突した際にグリッドに吸着したガスの脱離を引き起こし、測定誤差の原因となる。真空計の特性を向上させるためには V_{grid} を低下させることが重要である。しかしながら、本研究で作製した構造では、十分な透過率を得るために、V_{grid} は V_{gate} のおよそ 1.5

倍である必要があり、V_{grid} を下げるためには、V_{gate} の低下が必要である。V_{gate} は電界電子放出電流量と密接に関わっているため、十分な電流量を得るためには V_{gate} を下げることができない。この問題を解決するためには、（1）低電界で十分な電流が得られる、特性の優れた CNT エミッターを用いる、（2）ゲート - グリッド間隔やグリッドの形状を最適化し、V_{gate} に対する V_{grid} の比を下げる、（3）CNT エミッター - ゲート間の距離を狭くし、CNT エミッターにかかる電界を維持したまま V_{gate} を下げる、などが考えられる。

グリッド電極表面にガス分子が吸着していると、電子がグリッドに入射する際に電子衝撃脱離（ESD）により吸着分子が脱離し測定誤差を生じる。高真空～極高真空領域では、空間に存在する気体分子に対するグリッド表面に吸着している分子の量が多くなるため、この現象による測定誤差が問題となる。また、この誤差はグリッド電流が低い程、大きくなるため、グリッド電流を大きくする必要がある。熱陰極を用いたイオンゲージにおけるグリッド電流は、一般に、100 μA のオーダーであり、本研究で得られた電流量の 10 倍程度である。CNT エミッターは大きな電流を取り出すのに適しており、1 mA の電流は十分達成可能である[14]。しかし、今回作製したスクリーン印刷型 CNT エミッターでは対向電極として用いたメッシュの強度が問題となり、電圧をある程度以上印加できなかった。メッシュの強度、および絶縁スペーサーの構造を改良することで、十分なグリッド電流を取り出すことができると考えられる。

冷陰極電子源の利点の一つである、低消費電力化の効果を見積もるために、CNT エミッターの代わりに、Th コートした W を用いて作製したフィラメントを設置し、通常のイオンゲージと同様の構造を作製した。CNT エミッターで得られた、数 10 μA のオーダーのグリッド電流を熱電子として得るために、フィラメントに必要な電力は 6.4 W（2 V、3.2 A）であった。ここで、CNT エミッターの消費電力を $V_{grid} \times I_{grid} + V_{gate} \times I_{gate}$ により見積もると、15 mW であり、電子放出源の消費電力をかなり低下させることができることがわかる。

今回の実験では、CNT エミッターの経時特性評価を 15 時間行った。実際の使用においては、さらに長い時間の安定性が必要であるが、CNT エミッターはエミッション電流を安定させるために必要な時間が、熱陰極フィラメントとは異なり非常に短い（測定系の寄生容量などの影響を受けるが、10 μs オーダーも可能）ため、パルス動作が可能である。この特徴を生かし、CNT エミッターのデューティー比を下げることにより、長寿命化が可能であると考えられる。

B.5　結言

本章では、CNT エミッターを用いた真空ゲージを作製し、その特性評価を行った。

- メッシュを用いたゲート電極に電圧を印加することにより、CNT エミッターに高電界を発生させ、電界電子放出電流を取り出した。さらに、グリッドに、V_{gate} より高い電圧を印加することにより、ゲート電極を通過した電子をグリッドで回収できることがわかった。
- I_{grid} が発生する条件では、I_{ion} を検出することができた。正規化したイオン電流は、N_2 ガス圧力に対し、10^{-8} ～ 10^{-4} Torr の範囲で、圧力に対し線形に応答した。そのときの感度係数は 13 $Torr^{-1}$ であった。
- I_{total} は N_2 ガスを導入すると低下したが、N_2 ガスの導入を止め、圧力を下げると回復した。また、正規化したイオン電流は、低真空で複数回測定後も、再現性よく真空度に対し線形に応答した。
- 1.0×10^{-5} Torr の N_2 ガス雰囲気中において、I_{ion} は 15 時間以上の安定性を示した。
- 熱陰極フィラメントを CNT エミッターに置き換えることにより、電子源の消費電力を 6.4 W から 15 mW に減少させることができた。

参考文献

[1] S. Iijima, Nature **354** (1991) 56.

[2] A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama, J. Crystal Growth **32** (1976) 335.

[3] A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, Science **269** (1995) 1550.

[4] W. A. de Heer, A. Chatelain, and D. Ugarte, Science **270** (1995) 1179.

[5] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, *Carbon Nanotubes; Synthesis, Structure, Properties, and Application* (Springer, Berlin, 2001).

[6] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, and H. Dai, Science **283** (1999) 512.

[7] C. Dong and G. R. Myneni, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 5443.

[8] L. Sheng, P. Liu, Y. Wei, L. Liu, J. Qi, and S. Fan, Diamond Relat. Mater. **14** (2005) 1695.

[9] I. Choi and S. Woo, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 173104.

[10] J. X. Huang, J. Chen, S. Z. Deng, and N. S. Xu, J. Vac. Sci. Technol. B **25** (2007) 651.

[11] I. Choi, S. Woo, and H. Song, Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 023107.

[12] W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Jin, I. T. Han, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, G. S. Park, and J. M. Kim, Appl. Phys. Lett. **20** (1999) 3129.

[13] H. Sugie, M. Tanemura, V. Filip, K. Iwata, K. Takahashi, and F. Okuyama, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 2578.

[14] K. Yoshihara, S. Fujii, H. Kawai, K. Ishida, S. Honda, M. Katayama, and K. Oura, Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 113109.

[15] K.-Y. Lee, S. Honda, M. Katayama, T. Miyake, K. Himuro, K. Oura, J.-G. Lee, H. Mori, and T. Hirao, J. Vac. Sci. Technol. B **23** (2005) 1450.

[16] H. Machida, S. Honda, S. Fujii, K. Himuro, H. Kawai, K. Oura, and M. Katayama, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 867.

[17] K. A. Dean and B. R. Chalamala, Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 3017.

[18] S. C. Lim, H. J. Jeong, Y. S. Park, D. S. Bae, Y. C. Choi, Y. M. Shin, W. S. Kim, K. H. An, and Y. H. Lee: J. Vac. Sci. Technol. A **19** (2001) 1786.

[19] S. Fujii, S. Honda, H. Machida, H. Kawai, K. Ishida, M. Katayama, H. Furuta, T. Hirao, and K. Oura: Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 153108.

[20] J. T. Take and P. T. Smith, Phys. Rev. **39** (1932) 270.

研究業績

(I) 学術論文

i) 関連学会誌発表論文

1. H. Suto, S. Fujii, N. Miyamae, R. D. Armitage, J. Suda, T. Kimoto, S. Honda, and M. Katayama,
Structure Analysis of ZrB2(0001) Surface Prepared by ex situ HF Treatment
Jpn. J. Appl. Phys. **45**, No. 19, L497-L500 (2006).

2. H. Suto, S. Fujii, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, S. Honda, and M. Katayama,
Surface Characterization of GaN(0001) Grown by Liquid Phase Epitaxy Using Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy
Jpn. J. Appl. Phys. **47**, No 9, 7281-7284 (2008).

3. H. Suto, K. Imai, S. Fujii, S. Honda, and M. Katayama,
Growth Process and Surface Structure of MnSi on Si(111)
Surf. Sci. **603,** 226-231 (2009).

4. H. Suto, Y. Murata, T. Matsumoto, Y. Enomoto, M. Morifuji, S. Honda, and M. Katayama,
Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy Study of a Steep Facet Surface on Ge Nanocrystal Grown on Si(111)
Appl. Phys. Express **2**, (2009) (accepted).

ii) その他の学会誌発表論文

1. S. Fujii, Y. Michishita, N. Miyamae, H. Suto, S. Honda, K. Oura, and M. Katayama,
Determination of Lattice Polarity and Surface Relaxation of ZnO(0001)-Zn Surface by Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy
Jpn. J. Appl. Phys. **44**, No.41, L1285-L1288 (2005).

2. S. Fujii, Y. Michishita, N. Miyamae, H. Suto, S. Honda, H. Okado, K. Oura, and M. Katayama,
Growth Process and Structure of Er/Si(001) Thin Film
Thin Solid Films **508**, 82-85 (2006).

3. H. Suto, S. Fujii, K. Yoshihara, K. Ishida, Y. Tanaka, S. Honda, and M. Katayama,
Fabrication of Cold Cathode Ionization Gauge Using Screen-Printed Carbon Nanotube Field Electron Emitter
Jpn. J. Appl. Phys. **47**, No. 4, 2032-2035 (2008).

4. S. Inoue, H. Suto, W. Wongwiriyapan, T. Kimura, Y. Murata, S. Honda, and M. Katayama,
Density of States of Single-walled Carbon Nanotubes Grown on Metal Tip Apex

Appl. Phys. Express **2**, (2009) (accepted).

(II) 学会発表

i) 国際会議口頭発表

1. H. Suto, S. Fujii, K. Imai, S. Ueno, S. Honda, Y. Kuwahara, and M. Katayama, “Formation Process and Surface Structure of the MnSi Ultrathin Film on Si(111)”, International Conference on Solid Film and Surface 2008 (ICSFS 2008), Dublin, Ireland, June 29, 2008.

ii) 国際会議ポスター発表

1. S. Fujii, Y. Michishita, N. Miyamae, H. Suto, S. Honda, H. Okado, K. Oura, and M. Katayama, “Growth Process and Structure of Er/Si(100) Thin Film”, Fourth International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures(ICSI-4), Awaji Island, Hyogo, Japan, May 23, 2005.
2. S. Fujii, M. Kishida, Y. Murata, Y. Michishita, N. Miyamae, D. Maeda, H. Suto, H. Okado, S. Honda, K. Oura, and M. Katayama, “Structure and Electronic Property of ZnO(0001) Surface Studied by Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy and Scanning Tunneling Spectroscopy”, 4th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-4), Saitama, Japan, November 14, 2005.
3. S. Fujii, M. Kishida, Y. Murata, Y. Michishita, N. Miyamae, D. Maeda, H. Suto, H. Okado, S. Honda, M. Katayama, and K. Oura, “Coaxial Impact-Collision Ion Scattering and Scanning Tunneling Spectroscopy Study of ZnO(0001) Surface”, 5th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices (ALC’05), The Big-Island, Hawai, U.S.A, December 6, 2005.
4. H. Suto, S. Fujii, H. Kawai, K. Yoshihara, S. Honda, M. Katayama, “Carbon nanotube cold cathode emitter for gas ionization”, New Diamond and Nano Carbon 2007 (NDNC 2007), Osaka, Japan, May 28, 2007.
5. H. Suto, S. Fujii, H. Kawai, K. Yoshihara, S. Honda and M. Katayama, “CAICISS Study of GaN(0001) surface grown by liquid phase epitaxy”, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium 2007, Osaka, Japan, September 26, 2007.
6. H. Suto, S. Fujii, F. kawamura, Y. Mori, S. Honda, Y. Kitaoka, and M. Katayama, “CAICISS Study of GaN(0001) Surface Grown by Liquid Phase Epitaxy”, 1st Global COE International Symposium Electronic Devices Innovation (EDIS2008), Osaka, Japan, January 22, 2008.
7. H. Suto, S. Fujii, K. Imai, S. Ueno, S. Honda, Y. Kuwahara, and M. Katayama, “Growth Process and Structure of the Mn Silicide Ultrathin Film Grown on Si(111)”, 2008

International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai (IMFEDK2008), Osaka, Japan, Mai 23, 2008.

8. T. Matsumoto, H. Suto, Y. Murata, T. Kimura, Y. Enomoto, S. Honda, and M. Katayama, “Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy Study of Ge Nanocrystal Facet Surfaces Using a Metal-Coated Carbon Nanotube Tip”, Student Conference on Innovative Electronic Topics (SCIENT), Osaka, Japan, August 1, 2008.
9. H. Suto, S. Fujii, K. Imai, S. Honda, and M. Katayama, “Growth Process and Surface Structure of the Mn Silicide grown on Si(111)”, Student Conference on Innovative Electronic Topics (SCIENT), Osaka, Japan, August 1, 2008.
10. Y. Enomoto, H. Suto, Y. Murata, T. Kimura, T. Matsumoto, S. Honda, and M. Katayama, “Structural and Electronic Properties of a Steep Facet Surface of Ge Nanocrystal Grown on Si(111)”, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium 2008, Osaka, Japan, September 30, 2008.
11. K. Imai, H. Suto, S. Fujii, S. Honda, and M. Katayama, “Surface Structure of Mn Silicide Film Epitaxially Grown on Si(111)” Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium 2008, Osaka, Japan, September 30, 2008.
12. K. Nunoya, Y. Tanaka, H. Suto, S. Fujii, S. Honda, and M. Katayama, “Horizontally Aligned Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Single-Crystal Quartz Substrates”, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium 2008, Osaka, Japan, September 30, 2008.

iii) 国内学会口頭発表

1. 藤井俊治郎, 道下雄介, 宮前暢彦, 首藤浩文, 大門秀朗, 片山光浩, 尾浦憲治郎, 「CAICISS による Er/Si(100)薄膜の構造解析」, 第 52 回応用物理学関係連合講演会, 埼玉大学, 2005 年 3 月 31 日
2. 首藤浩文, 藤井俊治郎, 宮前暢彦, 岸田優, 村田祐也, 本好謙司, Robert D. Armitage, 須田淳, 木本恒暢, 本多信一, 片山光浩, 「CAICISS による ZrB2(0001)表面の評価」, 第 66 回応用物理学関係連合講演会, 徳島大学, 2005 年 9 月 8 日
3. 藤井俊治郎、岸田優、村田祐也、道下雄介、宮前暢彦、前田大輔、首藤浩文, 大門秀朗、本多信一、尾浦憲治郎、片山光浩, 「CAICISS による ZnO(0001)-Zn 表面の結晶学的極性と表面緩和の解析」, 第 6 回「イオンビームによる表面・界面解析」, 京都大学, 2005 年 12 月 8 日
4. 首藤浩文, 藤井俊治郎, 宮前暢彦, 岸田優, 村田裕也, 本好謙司, Robert D. Armitage, 須田淳, 木本恒暢, 本多信一, 片山光浩, 「CAICISS による ZrB2(0001)表面の解析」, 第 7 回「イオンビームによる表面・界面解析」, 岡山理科大学, 2006 年 12 月 8 日
5. 藤井俊治郎, 首藤浩文, 吉原久美子, 河合秀泰, 石田憲弘, 田中悠也, 尾浦憲治郎,

本多信一, 片山光浩,「ガスイオン化のためのカーボンナノチューブ冷陰極電子源の作製と評価」, 第 54 回応用物理学関係連合講演会, 青山学院大学, 2007 年 3 月 27 日

6. 首藤浩文, 藤井俊治郎, 川村史朗, 森勇介, 北岡康夫, 本多信一, 片山光浩,「LPE 成長 GaN(0001)結晶表面の CAICISS による評価」, 第 68 回応用物理学関係連合講演会, 北海道工業大学, 2007 年 9 月 4 日
7. 首藤浩文, 藤井俊治郎, 今井啓太, 川村史朗, 吉村政志, 森勇介, 北岡康夫, 本多信一, 片山光浩,「CAICISS による液相エピタキシャル成長 GaN(0001)表面の解析」, 第 8 回「イオンビームによる表面・界面解析」特別研究会, 東北大学, 2007 年 12 月 7 日
8. 首藤浩文, 藤井俊治郎, 今井啓太, 上野修平, 本多信一, 桑原裕司, 片山光浩,「Si(111)上 Mn シリサイド極薄膜の成長過程・構造」, 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 日本大学理工学部, 2008 年 3 月 28 日
9. 田中悠也, 布谷和記, 首藤浩文, 藤井俊治郎, ウォンウィリイヤパン ウィナッダー, 本多信一, 片山光浩,「水晶基板上の水平配向単層カーボンナノチューブの成長」, 第 69 回応用物理学関係連合講演会, 日本大学理工学部, 2008 年 9 月 4 日