

Title	電子分光法によるIII-VI層状半導体の化学結合と異種接合における界面形成に関する研究
Author(s)	丹保, 豊和
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/250
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

電子分光法によるIII—VI族層状
半導体の化学結合と異種接合に
おける界面形成に関する研究

平成元年12月

丹 保 豊 和

電子分光法によるⅢ－Ⅵ族層状半導体の化学結合と異種接合における界面形成に関する研究

内容梗概

本論文は筆者が富山大学工学部電子工学科に在職中に行った電子分光法によるⅢ－Ⅵ族層状半導体の化学結合と異種接合における界面形成に関する研究をまとめたもので全体は以下の七章にわけて構成されている。

- 第一章 序 論
- 第二章 GaS、GaSe、InSeの化学結合
- 第三章 Arスパッタ面と酸化
- 第四章 金属（Cu、Ag、Au）とGaSe界面での反応性
- 第五章 金属（Cu、Ag、Au）とGaSe界面での障壁の形成
- 第六章 GaSeとInSe間のヘテロエピタキシャル成長と価電子帯不連続
- 第七章 総 括

以下、各章についてその概要を述べる

第一章

本章では、本論文のテーマの背景を概観し、電子分光法による評価技術の現状及び動向について述べ、更に、GaSe等Ⅲ－Ⅵ族層状半導体の光学的、

電氣的性質そして結晶構造の特徴について述べ、本研究の目的と意義を明らかにする。

第二章

本章では、X線光電子分光法を用いて測定した内殻準位の束縛エネルギー値から、金属(Ga、In)がカルコゲン(S、Se)と結合し層状結晶をなしたときの金属原子の化学シフト量について述べる。イオン性とマーデルング定数についても議論する。

第三章

本章では、GaSeやInSeの表面の性質を、Arスパッタリングによる影響と酸化という立場から、X線光電子分光法と低速電子エネルギー損失分光法を用い明らかにしている。二次電子放出スペクトルの立上りの値から仕事関数を求め、また、低速電子エネルギー損失ピークの同定を行っている。

第四章

本章では、GaSe劈開面上に金属(Cu、Ag、Au)を蒸着し、X線光電子分光法で内殻準位の光電子スペクトルの形状変化を観察し、また、低速電子エネルギー損失分光法によりスペクトルの変化を観察し、それらの界面反応性を明らかにしている。

第五章

本章では、金属(Cu、Ag、Au)とGaSe界面での理想的なショットキー障壁形成の可能性を述べている。金属の付着量を増し、X線光電子分光法で

基板GaSeの内殻準位の光電子スペクトルの束縛エネルギーのシフト量を観察している。p型GaSe劈開面の仕事関数は金属（Cu、Ag、Au）の仕事関数より大きいので、金属の付着によりバンドは下に曲がるはずであるがAuは大きく上に曲がる。この原因についても考察している。

第六章

本章では、Ⅲ-VI族層状半導体 GaSe、InSe間のヘテロエピタキシャル成長とその時の価電子帯不連続の値について述べている。オーリエ電子分光法でその強度変化から成長の様式を観察し、低速電子エネルギー損失分光法により成長膜を評価し、X線光電子分光法から価電子帯の不連続を求めている。

第七章

本章では、2～6章までの研究結果を総括し、本研究で得られた主要な成果について述べる。

目 次

第 一 章	序 論	1
1-1節	本研究の背景	1
1-2節	本研究の位置付け	7
1-3節	Ⅲ-VI族層状半導体の構造的特徴	8
1-4節	本論文の構成	10
	参 考 文 献	12
第 二 章	GaS、GaSe、InSeの化学結合	25
2-1節	緒 言	25
2-2節	実験方法と結果	26
2-3節	イオン性の評価	29
2-4節	マーデルング定数の導出	31
2-5節	化学シフトの評価	33
2-6節	結 言	40
	参 考 文 献	42
第 三 章	Arスパッタ面と酸化	44
3-1節	GaSeとInSeのArスパッタリングによるバンドの曲がり	44
3-1-1	緒 言	44
3-1-2	実験方法	45
3-1-3	仕事関数の見積り	46
3-1-4	内殻準位のシフト	50
3-1-5	結 言	55

	参 考 文 献	57
3-2節	GaSeとInSeの低速電子エネルギー損失分光 法による評価	58
3-2-1	緒 言	58
3-2-2	実験方法	59
3-2-3	エネルギー損失ピークの同定	60
3-2-4	Arスパッタ面の低速電子エネルギー損失ス ペクトル	70
3-2-5	結 言	72
	参 考 文 献	74
3-3節	InSeの酸化	77
3-3-1	緒 言	77
3-3-2	実験方法	78
3-3-3	Arスパッタ面の室温酸化	78
3-3-4	劈開面の250℃酸化	83
3-3-5	結 言	86
	参 考 文 献	88
第 四 章	金属 (Cu、Ag、Au) とGaSe界面での反応性	90
4-1節	緒 言	90
4-2節	実験方法	91
4-3節	X線光電子スペクトル形状による反応性の 評価	92
4-4節	低速電子エネルギー損失分光法による反応 性の評価	100

4-5節	結 言	101
	参 考 文 献	103
第 五 章	金属 (Cu、Ag、Au) とGaSe界面での障壁の形成	105
5-1節	結 言	105
5-2節	実験方法	107
5-3節	バンドの曲がりの見積り	107
5-4節	金属の仕事関数とバンドの曲がりの関係	109
5-5節	内殻準位のシフトの反転現象	113
5-6節	結 言	115
	参 考 文 献	117
第 六 章	GaSeとInSeの界面での反応性とバレンスバンド 不連続	119
6-1節	結 言	119
6-2節	実験方法	120
6-3節	結晶成長様式と反応性	121
6-4節	価電子帯不連続の見積り	129
6-5節	結 言	133
	参 考 文 献	135
第 七 章	総 括	137
謝 辞		139
研 究 業 績		140
発表論文		140
研究会等		141
記 号 表		143

第一章

序 論

本研究は、「金属-半導体、半導体-半導体界面での反応性と障壁の形成の解明」という長年課せられている命題に対して、その劈開面にダングリングボンドが存在しないという特徴を持ったⅢ-VI族層状半導体を用い、超高真空中での X 線光電子分光法 (XPS) や低速電子エネルギー損失分光法 (LEELS) やオージェ電子分光法 (AES) の測定法により、その一角を明らかにしようとするものである。本論文の構成として、最初に電子分光学的立場からⅢ-VI族層状半導体の基礎的性質を押さえた上で、金属-半導体、半導体-半導体界面について述べている。

1-1節 本研究の背景

金属-半導体の歴史をさかのぼると¹⁾、1876年のAdamsとDayによるセレンの整流現象の発見にたどりつく。最初は整流現象が内部現象として考えられていたが、1932年頃に表面現象として認識され始め、障壁のモデルがWilsonによって提案された。Wilsonの薄い障壁のトンネリングによる解釈の失敗の後、1940年頃にMottやSchottky²⁾により今日の整流理論の基礎が確立された。1946年頃にBenzerはGeの点接触型ダイオードの特性が金属針の種類に依存しないことを見出した。その原因として1947年にBardeen³⁾はSiやGeの真性表面準位の存在を主張した。そして、この表面準位の存在による表面逆転層の考え方がトランジスタの発明につながった。

現在、身のまわりにある電化製品には多くのIC(集積回路)が用いられており、しかも、汎用タイプのICではなく、その製品だけのために開発されたICが用いられている。そして、一般社会においては、「IC」という言葉が「半導体」という言葉を過去の産物にしてしまった観がある。ICの大規模集積化と小型化の理由の一つとして、諸々の動作には半導体の表面、界面だけを使っていることがあげられる。そして、ICの集積技術はサブミクロン時代に突入している。ところが、金属-半導体、半導体-半導体界面の研究は、整流現象の発見されて123年、整流現象が解明されて49年になるけれども、各半導体での実験結果が先行し現象の理解にとどまっている。半導体の表面はそれだけ複雑である。それ故に、超高真空技術や分子線エピタキシャル成長技術や非破壊測定技術や表面の結晶性評価技術などにより、はっきり定義された表面での実験が必要とされている。そういう点では、本研究で取り上げたⅢ-VI族層状半導体は、特殊技術を必要とせず、ダンダリングボンドのない劈開面が容易に再現性良く得られる物質であるといえる。

半導体の代表といえば、Ⅳ族のSiとGeである。低速電子エネルギー損失分光法等により、SiとGe表面には表面準位が存在することが確認されている⁴⁻¹²⁾。金属とSiやGeの界面では低温固相反応が生じ、界面に合金層が形成され、表面に半導体原子が外部拡散してくる¹³⁻²⁴⁾。この代表例がAu-Siに関するものであり、室温でAuの3~4層付着したときに低温固相反応が生じる。この臨界膜厚はスクリーニングのモデルで説明されている^{13・15-17,21)}。本研究の対象であるⅢ-VI族層状半導体の劈開面は、SiやGeと違い、ダンダリングボンドや格子欠陥や表面再配列などを考慮する必要がない。

高速度素子や発光素子に使われている半導体は、Ⅲ-V族、Ⅱ-VI族半導体であり、光エレクトロニクス素子としても非常に期待されている。SiやGeの表面には表面準位があるという認識が広く受け入れられているのに対し、Ⅲ-V族、Ⅱ-VI族化合物半導体の場合は非常に複雑である^{7,8,25-28}。一般的にはバンドギャップ中の表面準位はないと受け入れられていると考えても良さそうであるが、化合物半導体の種類や面方向、そして表面処理方法も含め、問題点は残っている。1983年にGaP(110)²⁹、1987年にGaSb(110)³⁰での表面準位存在の報告例がある。このように、Ⅲ-V族、Ⅱ-VI族化合物半導体と金属の界面に関しては、半導体の表面が完全に定義されずに研究されてきたところがある。しかしながら、実験結果にはまとまったものがあり、Spicerらは0.1原子層(ML)程度の金属付着により、フェルミ準位がピン止めされ、そのピン止めエネルギー位置は2ヵ所あることを示している³¹⁻⁵⁴。また、Brillsonらは反応性とインターミキシングの立場から界面をとらえ、ダイポール層の存在を主張している⁵⁵⁻⁶⁶。このように、Ⅲ-V族、Ⅱ-VI族化合物半導体はSiやGeと同様に三次元結晶であり、その劈開面には必ずダングリングボンドが存在する。また、劈開時における表面での格子欠陥や汚染物吸着、そして、表面原子の再配列などが起こるため、再現性があり状態のはっきりした表面を得ることが非常に困難である。一方、化合物半導体でも本研究で扱っているⅢ-VI族層状半導体は、表面安定な劈開面を容易に得ることができる。

近年、複写機の帯電トナーとしてⅢ-VI族層状半導体のGaSe粉末が使われている。一方では放射能検出器用素子としてGaSeが期待されているし、GaAs系での絶縁層としての応用も期待されている。InSeはバンドギャップ(1.3eV)が小さいので光電変換素子として期待される。このようなⅢ-VI族

層状半導体と金属の界面については、古くは1969年にKurtinらが半イオン結合結晶の代表として、GaSeを取り上げている⁶⁷⁾。理想的なショットキーバリアを示すのがイオン結合結晶(SiO_2)であり、表面準位にピン止めされているのが共有結合結晶(Si)であり、GaSeの仕事関数は金属の電気陰性度に対して約0.6の傾きでもって直線関係にあることを示している。ここでは、GaSeはある程度ピン止め現象を起こす材料として観測されている。その後、技術的には、超高真空時代の幕開けとなるのであるが、金属-III-VI族層状半導体の界面に関しては、1982年にHughes⁶⁸⁾とR.H.Williams⁶⁹⁾らによって金属-GaSeの界面が報告されるまで待たねばならない。ここでは、KurtinらのようにGaSeを半イオン結合結晶としての関心ではなく、表面準位の存在しない半導体ということで、金属との接合という面で理想的ショットキー障壁の形成が期待されたのである。彼らは励起源としてシンクロトロン放射を用い、n型GaSeはAu、Sn、Agと反応せず理想的なショットキー障壁を形成し、In、Al、Cu、Niとでは反応しピン止め現象が生じることを見出ししている。翌年に同じグループによって詳細なデータが報告された⁷⁰⁾。その後、DanielsらはGeやSiでも理想的なショットキー障壁らしきものを報告している。本研究ではp型GaSeとCu、Ag、Au界面の反応性を議論し、障壁の形成を仕事関数を含めて議論している。実験結果としてはn型GaSeの場合と良く似ているけれども、GaSeの仕事関数を考慮すると、Hughes⁶⁸⁾とR.H.Williams⁶⁹⁾らのように、即、理想的ショットキー障壁が形成されていると断言することはできない。詳細は第六章で示されている。GaSe、InSeの半導体-半導体接合に関しては大気中で2つの結晶を接触させ、その電気的特性からエネルギーバンド図を描いている報告⁷¹⁾が1980年にあるが、超高真空中でのヘテロエピタキシャル成長しながらの

GaSe、InSeの半導体-半導体接合に関する議論は本研究が最初である(第七章)。ここまで、IV族、III-V、II-VI族、III-VI族半導体に分けて、金属-半導体等の界面について簡単に述べてきた。この段落では、整流現象解明後の全体的な流れを概観する。半導体のフェルミ準位のピン止め現象が見られる中、Bardeen^{3>}は1947年に真性表面準位の存在を主張し、実験的には1964年にMeadら^{72>}が光応答や容量特性の実験結果から、ショットキー障壁の大きさはバンドギャップの2/3であることを見出ししている。翌年にHeine^{73>}は外因的界面準位の形成を主張している。これは金属が半導体と接触することにより、金属の波動関数が半導体中へにじみ出し、そこで界面準位を形成するというものである。その後、1969年にKurtinら^{67>}は半導体をイオン性で分類し、障壁の高さと金属の電気陰性度の直線関係を示した。また、同1969年にPhillips^{74>}は、III-VI族層状半導体間のイオン性(ionicity)の相対関係について議論している。このように、この時代は金属の電気陰性度や半導体の表面準位やイオン性等と各々の材料の持つ性質が、金属-半導体界面を支配している可能性を探っている。それ故、金属-半導体間の相互作用は非常に小さい場合と考えられる。

1970年代の超高真空時代に入って、親密な(intimate)接合が可能となり、電子分光測定法も多用されるようになってきた。研究の動向としては、半導体のイオン性^{75-81>}を求める動き、結晶構造^{82-87>}、電荷密度分布^{88-91>}を求める動き、化学シフト^{91,92-97>}を説明する動き、真性表面準位の存在^{4-12,25-30>}を探る動き、金属-半導体^{13-24,31-66,98-140>}、半導体-半導体^{141-162>}界面を明らかにする動きになって現れた。本論文では、第二章で内殻準位の化学シフトを議論する際に新たにイオン性の値を求め、評価している^{81>}。化学シフトについてはIII-VI族層状半導体では最初の報

告である。第三章での低速電子エネルギー損失分光法を通して、表面準位のないことを述べている¹⁶³⁾。III-VI族層状半導体の低速電子エネルギー損失分光による評価は本研究が最初である。第四、五章で、金属-p型GaSeの反応性と障壁について述べており、反応しない系で新しい解釈を示している。また、第六章では、GaSe-InSe間のヘテロ接合について述べている。超高真空時代に入り、電子分光法による測定結果は、これまでの弱い金属-半導体間相互作用というよりも、強い界面反応へと展開していく。1975年にRoweら¹⁰³⁾はSi、Ge、GaAsの(110)に対して、外因的金属誘導型表面準位の形成を主張した。ここでは真性表面準位は金属と化学結合して消滅し、新たに外因的表面準位が形成されることを電子エネルギー損失分光法で確かめている。また、Andrewsら¹⁰²⁾はシリサイド-Si界面での障壁の高さがシリサイドの生成熱と直線関係にあることを示している。1976年には、McCaldinら¹⁰⁴⁾によって、Au-III-V、II-VI族半導体の系では障壁の高さが陰イオンの電気陰性度に依存することを示している。このように限られた系での共通点がいくつか追及された。平木ら¹⁵⁾は、Au-IV、III-V、II-VI族半導体の系で、エネルギーギャップが2.5eV以下(誘電率が8以上)の半導体は、Auと反応することを見出した。そして、金属の種類もAu以外に広がってきている。広範囲の金属-III-V、II-VI族半導体間の化学反応性を熱力学における生成熱を用いて明確にしたのは、Brillson⁵⁶⁾である。反応系は化合物を作り、非反応系はバンドギャップ内に金属誘導型表面準位をつくり、界面ダイポールが形成されると主張したが⁵⁵⁾、その後非反応系に対して金属原子や半導体構成原子の拡散のためにダイポール層が形成されるとしている⁶⁴⁾。一方、Spicerら³⁵⁾は金属と接触することにより、半導体表面に格子欠陥や、半導体構成原子が相手の原子位置に配位したこ

となどにより、フェルミ準位をピン止めしていると主張している。この間、多くの研究者により、実験的にいろいろな系の組合せが試みられている。しかしながら、今はまだ、金属-半導体界面に関する複雑な現象が見えるだけで、それを取り仕切っている「自然の理」が見えていない。

1-2節 本研究の位置付け

1-1節で述べた金属-半導体の歴史の中で、本研究でⅢ-VI族層状半導体を取り上げた意味について述べる。Kurtin⁶⁷⁾の時代のGaSeは半イオン結合結晶として、ある程度ピン止め現象が観測される物質の代表であった。Hughes⁶⁸⁾とR.H.Williams⁶⁹⁾らは、真性表面準位が存在しないことに注目し、金属をピン止めされるものと金属の仕事関数に依存するものに分類した。McGilp^{70),164)}はBrillson⁵⁶⁾がⅢ-V族、Ⅱ-VI族半導体で行ったように、GaSeでも熱力学モデルより反応熱を求め、反応性金属と非反応性金属の分類を行った。但し、ここで注意しなければならないことがある。それは同じ「非反応性」という言葉を使っている、Ⅲ-V族、Ⅱ-VI族半導体の場合は金属と化合物を形成しないだけのことであって、原子の外部拡散と内部拡散は生じている。一方、Ⅲ-VI族層状半導体の場合は、拡散現象もなく、全く急峻な界面を形成しているのである。本研究では、先人の結果の上に立ち、反応性を議論し、非反応性の系に対して金属が付着することにより半導体表面にダイポール層が形成されることを新たに示している。

多種多様の半導体-半導体のヘテロ接合の中でも、近年、小間ら¹⁵⁰⁾によって、Se-Te¹⁵³⁾、NbSe₂-MoS₂¹⁵⁴⁾、MoSe₂-MoS₂¹⁵²⁾系においてそれぞれ20%,9%,4%の格子不整合があるにもかかわらず、単層膜単結晶が形成

されることが示された。これらの物質の共通点はそれぞれファンデアワールス方で結合している面方位を持っていることである。測定手段としては反射型高エネルギー電子線回折法と低速電子エネルギー損失分光法が用いられている。低速電子エネルギー損失分光法は直接結晶構造を観測する手段ではないが、成長膜の電子状態が単結晶の持つ電子状態に匹敵するかどうか比較することができる。小間らはこれらの成長形態をファンデアワールスエピタキシーと呼んでいる。本研究では、第七章で7%の格子不整合を持つGaSe-InSe間の相互成長について、その成長様式と反応性とバンド不連続について検討している。

1-3節 III-VI族層状半導体の構造的特徴

III-VI族層状半導体にはGaS、GaSe、GaTe、InSeの4種類があり、その大きな特徴は言葉に示されているように雲母の様に層状にきれいに剥ぐ事ができることにある。このような結合力における二次元結晶は、電気伝導においてもその二次元性が期待された。しかしながら、GaSeではその異方性が10から50倍程度であった¹⁶⁵⁾。また、光吸収の特徴としては、室温で励起子吸収がきれいに観測されることにある。金属-半導体界面の研究が進んでいく間にも、これらIII-VI族層状半導体の基礎物性は、結晶構造^{82-87, 166, 167)}、誘電率¹⁶⁸⁻¹⁷²⁾、電荷密度分布⁸⁸⁻⁹¹⁾、光学的、電気的特性^{165, 173)}、電子分光法による電子状態など¹⁷⁴⁻¹⁹⁰⁾について研究されてきた。本研究ではGaSeを中心にGaS, InSeの試料を用い、電子分光法で評価している。これらの結晶は、図1.1の上段左に示されているように六方最密構造をなしている。各格子点に、カルコゲン原子-金属原子-金属原子-

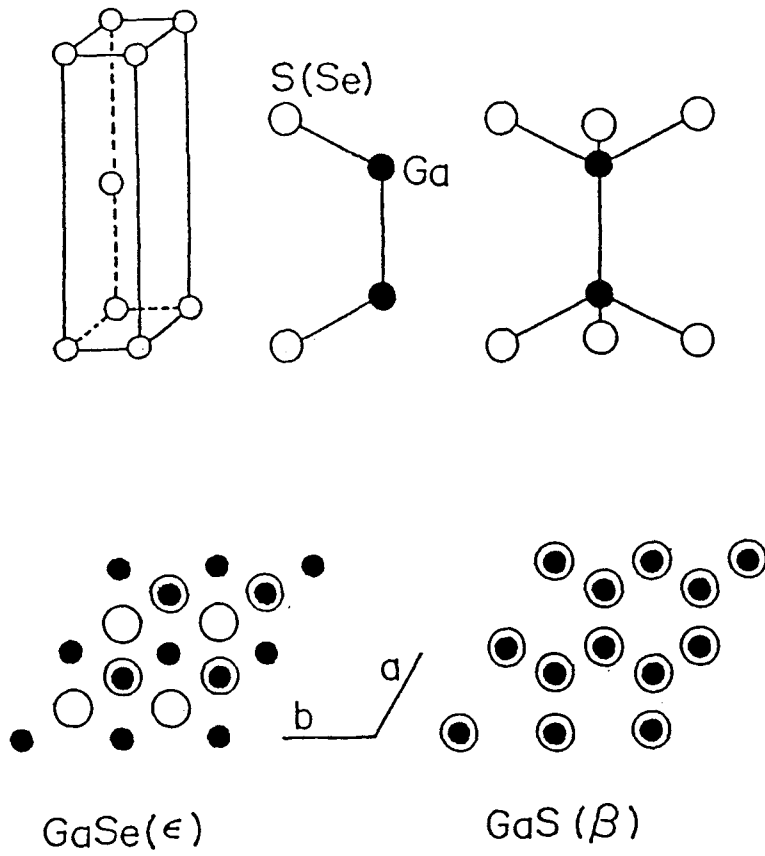


図1.1 GaSe, GaSの結晶構造における基本層と投影図

カルコゲン原子が台形を縦にしたような形（図1.1の上段中）の4隅に配位している。図1.1の上段右に示されているように、金属原子のまわりには、3個のカルコゲン原子と1個の金属原子が配位している。また、カルコゲン原子のまわりには3個の金属原子が配位している。このように、カルコゲン原子層-金属原子層-金属原子層-カルコゲン原子層の4層からなる基本層が積み重なり、結晶を構成している。たとえば、2段周期に積み重なる場合に、図1.1の下段の投影図に示すように2種類存在し、ブリッジマン法単結晶を作製した場合、GaSeは左図のように積層しておりεタイ

プと呼ばれている。一方、GaSの場合の積層の仕方を β タイプと呼んでいる。InSeは3段周期に積層しており γ タイプと呼ばれている。基本層内は共有結合しており、基本層間はファンデュアワールス結合している。劈開面は基本層間の非常に弱い結合を断ち切ることによって得られる。それ故、共有結合を断ち切って得られる三次元結晶と異なり、ダングリングボンドのない劈開面が期待されるわけである。

1-4節 本論文の構成

本論文では、以上のような背景を踏まえた上で、III-VI族層状半導体の化学結合、電子状態に関する電子分光法による基礎的解釈を行い、仕事関数を測定し、その表面の性質をArスパッタリングによる影響と酸化の面で捕らえ、金属との障壁形成を解明し、III-VI族層状半導体間の成長に関する研究成果をまとめたものである。

第二章では、III-VI族層状半導体(GaS、GaSe、InSe)の結合状態を評価するために、イオン性、マードルンク定数を求め、陽イオンの化学シフトについて明らかにしている。

第三章では、劈開面の性質を明らかにするために、Arスパッタリングによる表面の変化と酸化による表面状態について探求している。

第四章では、金属(Ag、Cu、Au)とp型GaSe界面の反応性を明らかにしている。

第五章では、金属(Ag、Cu、Au)とp型GaSe界面のショットキー障壁の形成を明らかにしている。これまで、非反応系においては理想的ショットキー障壁が形成されているという報告があったが、それに対し疑問を投げか

け半導体側にダイポール層の存在を訴えている。

第六章では、GaSeとInSe間の成長様式と反応性を明らかにし、その界面の価電子帯不連続の値を求めている。

第七章は本論文の総括であり、得られた成果と結論を述べる。

第一章 参考文献

- 1) 植村泰忠、菊地誠: "半導体の理論と応用(上) (裳華房、1970)p273".
- 2) W.Schottky: Z.Phys. 113(1939)367.
- 3) J.Bardeen:Phys.Rev. 71(1947)717.
- 4) R.Ludeke and L.Esaki: Phys.Rev.Lett. 33(1974)653.
- 5) H.Froitzheim, H.Ibach and D.L.Mills: Phys.Rev. B11(1975)4980.
- 6) A.Koma and R.Ludeke: Phys.Rev.Lett. 35(1975)107.
- 7) R.Ludeke and A.Koma: Phys.Rev.Lett. 34(1975)817.
- 8) H.Froitzheim, I.Bach: Surf.Sci. 47(1975)713.
- 9) R.Ludeke and A.Koma: Phys.Rev. B13(1976)739.
- 10) J.E.Rowe, G.Margaritondo and S.B.Christman: Phys.Rev. B15(1977)
2195.
- 11) D.Straub, L.Ley and F.J.Himpsel: Phys.Rev.Lett. 54(1985)142.
- 12) J.M.Nicholls, P.Martensson and G.V.Hansson: Phys.Rev.Lett. 54
(1985)2363.
- 13) A.Hiraki, M.A.Nicolet, and J.W.Mayer: Appl.Phys.Lett. 18(1971)
178.
- 14) G.Margarotondo, J.E.Rowe and S.B.Christman: Phus.Rev. B14(1976)
5396.
- 15) A.Hiraki, S.Kim, W.Kamura and M.Iwami: Surf.Sci. 86(1979)706.
- 16) 岩見基弘、平木昭夫: 表面 17(1979)413.
- 17) T.Narusawa, W.M.Gibson and A.Hiraki: Phys.Rev. B24(1981)4835.
- 18) P.Perfetti, S.Nannarone, F.Patella, C.Quaresima, M.Capozi, A.

- Savoia and G.Ottaviani: Phys.Rev. B26(1982)1125.
- 19) G.Lelay: Surf.Sci. 132(1983)169.
 - 20) A.Taleb-Ibrahimi, C.A.Sebenne, D.Bolmont and P.Chen: Surf.Sci. 146(1984)229.
 - 21) A.Hiraki: Surf.Sci. 168(1986)74.
 - 22) S.A.Chambers, M.der Giudice, M.W.Ruckman, S.B.Anderson, J.H. Weaver and G.J.Lapeyre: J.Vac.Sci.Technol. A4(1986)1595.
 - 23) J.A.Benson, J.C.Hansen, M.T.McEllistrem, W.D.Clendening and J. G.Tobin: Surf.Sci. 193(1988)L37.
 - 24) M.Iwami, T.Terada, H.Tochihara, M.Kubota and Y.Murata: Surf. Sci. 194(1988)115.
 - 25) P.W.Chye, I.A.Babalola, T.Sukegawa and W.E.Spicer: Phys.Rev. Lett. 35(1975)1602.
 - 26) P.E.Gregory and W.E.Spicer: Phys.Rev. B13(1976)725.
 - 27) P.W.Chye, T.Sukegawa, I.A.Babalola, H.Sunami, P.Gregory and W. E.Spicer: Phys.Rev. B15(1977)2118.
 - 28) Y.Shapira, L.J.Brillson and A.Heller: Phys.Rev. B29(1984)6824.
 - 29) D.Straub, V.Dose and W.Altmann: Surf.Sci. 133(1983)9.
 - 30) R.Manzke, H.P.Branscheidt, C.Janowitz and M.Skibowski: Phys. Rev.Lett. 58(1987)610.
 - 31) P.W.Chye, I.Lindau, P.Piaetta, C.M.Garner and W.E.Spicer: Phys. Rev. B17(1978)2686.
 - 32) P.W.Chye, I.Lindau, P.Pianetta, C.M.Garner, C.Y.Su and W.E. Spicer: Phys.Rev. B18(1978)5545.

- 33) W.E.Spicer, P.W.Chye, P.R.Skeath, C.Y.Su and I.Lindau: J.Vac. Sci.Technol. 16(1979)1422.
- 34) W.E.Spicer, I.Lindau, P.Skeath, C.Y.Su and P.Chye: Phys.Rev. Lett. 44(1980)420.
- 35) W.E.Spicer, I.Lindau, P.Skeath and C.Y.Su: J.Vac.Sci.Technol. 17(1980)1019.
- 36) P.Skeath, C.Y.Su, I.Lindau and W.E.Spicer: Appl.Phys.Lett. 39 (1981)349
- 37) C.Y.Su, I.Lindau, P.W.Chye, P.R.Skeath and W.E.Spicer: Phys. Rev. B25(1982)4045.
- 38) W.G.Petro, I.A.Babalola, P.Skeath, C.Y.Su, I.Hino, I.Lindau and W.E.Spicer: J.Vac.Sci.Technol. 21(1982)585.
- 39) W.E.Spicer, S.Ehlah, I.Lindau, C.Y.Su and P.R.Skeath: Thin Solid Films 89(1982)447.
- 40) T.Kendelewicz, W.G.Petro, I.A.Babalola, J.A.Silberman, I. Lindau and W.E.Spicer: Phys.Rev. B27(1983)3366.
- 41) P.Skeath, C.Y.Su, W.A.Harrison, I.Lindau and W.E.Spicer: Phys. Rev. B27(1983)6246.
- 42) T.Kendelewicz, W.G.Petro, I.Lindau and W.E.Spicer:Phys.Rev. B28(1983)3618.
- 43) P.Skeath, I.Lindau, C.Y.Su and W.E.Spicer: Phys.Rev. B28(1983) 7051.
- 44) T.Kendelewicz, W.G.Petro, S.H.Pan, M.D.Williams, I.Lindau and W.E.Spicer: Appl.Phys.Lett. 44(1984)113.

- 45) I.A.Babalola, W.G.Petro, T.Kendelewicz, I.Lindau and W.E. Spicer: Phys.Rev. B29(1984)6614.
- 46) N.Newman, W.G.Petro, T.Kendelewicz, S.H.Pan, S.J.Eglash and W. E.Spicer: J.Appl.Phys. 57(1985)1247.
- 47) P.Skeath, C.Y.Su, I.Lindau and W.E.Spicer: J.Appl.Phys.57(1985) 5089.
- 48) I.Lindau, T.Kendelewicz, N.Newman, R.S.List, M.D.Williams and W.E.Spicer: Surf.Sci. 162(1985)591.
- 49) R.H.Mahowald, R.S.List, W.E.Spicer, J.Woicik and P.Pianetta: J. Vac.Sci.Technol. B3(1985)1252.
- 50) W.E.Spicer, T.Kendelewicz, N.Newman, K.K.Chin and I.Lindau: Surf.Sci. 168(1986)240.
- 51) J.Nogami, T.Kendelewicz, I.Lindau and W.E.Spicer: Phys.Rev. B34(1986)669.
- 52) N.Newman, W.E.Spicer, T.Kendelewicz and I.Lindau: J.Vac.Sci. Technol. B4(1986)931.
- 53) S.Doniach, K.K.Chin, I.Lindau and W.E.Spicer: Phys.Rev.Lett. 58(1987)591.
- 54) S.J.Eglash, N.Newman, S.Pan, D.Mo, K.Shenai, W.E.Spicer, F.A. Pnce and D.M.Collins: J.Appl.Phys. 61(1987)5159.
- 55) L.J.Brillson: Phys.Rev. B18(1978)2431.
- 56) L.J.Brillson: Phys.Rev.Lett. 40(1978)260.
- 57) L.J.Brillson, R.Z.Bachrach, R.S.Bauer and J.McMenamin: Phys. Rev.Lett. 42(1979)397.

- 58) L.J.Brillson: J.Vac.Sci.Technol. 16(1979)1137.
- 59) L.J.Brillson, G.Margaritondo and N.G.Stoffel: Phys.Rev.Lett.
44(1980)667
- 60) L.J.Brillson, C.F.Brucker, N.G.Stoffel, A.D.Katnani and G.
Margaritondo: Phys.Rev.Lett. 46(1981)838.
- 61) L.J.Brillson, C.F.Brucker, A.D.Katnani, N.G.Stoffel and G.
Margaritondo: J.Vac.Sci.Technol. 19(1981)661.
- 62) L.J.Brillson, C.F.Brucker, A.D.Kantani, N.G.Stoffel and G.
Margaritondo: Appl.Phys.Lett. 38(1981)784.
- 63) L.J.Brillson and D.W.Kruger: Surf.Sci. 102(1981)518.
- 64) L.J.Brillson, C.F.Brucker, A.D.Kantani, N.G.Stoffel, R.
Daniels and G.Margaritondo: Surf.Sci. 132(1983)212.
- 65) L.J.Brillson: Surf.Sci. 168(1986)260.
- 66) L.J.Brillson, R.E.Viturro, M.L.Slade, P.Chiaradia, D.Kilday, M.
K.Kelly and G.Margaritondo: App;.Phys.Lett. 50(1987)1379.
- 67) S.Kurtin, T.C.McGill and C.A.Mead: Phys.Rev.Lett. 22(1969)1433.
- 68) G.J.Hughes, A.McKinley, R.H.Williams and I.T.McGovern: J.Phys.
C.;Solid State Phys. 15(1982)L159.
- 69) R.H.Williams, A.Mckinley, G.J.Hughes, V.Montgomery and I.T.
McGovern: J.Vac.Sci.Technol. 21(1982)594.
- 70) I.T.McGovern, J.F.McGilp, G.J.Hughes, A.Mckiley, R.H.Williams
and D.Norman: Vacuum 33(1983)612.
- 71) V.L.Bakumenko, Z.D.Kovalyuk, L.N.Kubatov, V.G.TagaeV and V.F.
Chishko: Sov.Phys.Semicond. 14(1980)661.

- 72) C.A.Mead and W.G.Spitzer: Phys.Rev. 134(1964)A713.
- 73) V.Heine: Phys.Rev. 138(1965)A1689.
- 74) J.C.Phillips: Phys.Rev. 188(1969)1225
- 75) J.C.Phillips: Rev.Mod.Phys. 12(1970)317.
- 76) N.Kuroda and Y.Nishina: J.Phys.Soc.Jpn. 50(1981)2969
- 77) V.P.Gupta and V.K.Srivastava: J.Phys.Chem.Solids 42(1981)1071.
- 78) V.P.Gupta, A.Gupta and V.K.Srivastava: Phys.Stat.Sol. (b)108
(1981)323.
- 79) A.Nakanishi and T.Matsubara: J.Phys.Soc.Jpn. 51(1982)1339.
- 80) A.Nakanishi and T.Matsubara: J.Phys.Soc.Jpn. 51(1982)3219.
- 81) T.Tambo and C.Tatsuyama: J.Phys.Soc.Jpn. 54(1985)4382.
- 82) A.Kuhn, A.Chevy and R.Chevalier: Phys.Stat.Sol. (a)31(1975)469.
- 83) P.A.Linkforman, D.Carre, J.Etienne and B.Bachet: Acta Cryst.
B31(1975)1252.
- 84) S.Jandl, J.L.Brebner and B.M.Powell: Phys.Rev. B13(1976)686
- 85) A.Kuhn and A.Chevy: Acta Cryst. B32(1976)983.
- 86) R.M.A.Lieth: "Physics and Chemistry of Materials with Layered
Structure, vol.1, Preparation and Crystalgrowth of Materials
with Layered Structure, ed. R.M.A.Lieth(D.Reidal, Dordrecht,
1977)p.225".
- 87) H.d'Amour, W.B.Holzapfel, A.Polian and A.Chevy: Solid State
Commun. 44(1982)853.
- 88) M.Shluter: Nuovo Cimento 13(1973)313.
- 89) M.Schluter, J.Camassel, S.Kohn, J.P.Voitchovsky, Y.R.Shen and

- M.L.Cohen: Phys.Rev. B13(1976)3534.
- 90) P.K.Larsen, M.Schluter and N.V.Smith: Solid State Commun. 21
(1977)775.
- 91) A.Kuhn, A.Bourdon, J.Rigoult and A.Rimsky: Phys.Rev. B25(1982)
4081.
- 92) N.J.Shevchik, J.Tejada and M.Cardona: Phys.Rev. B9(1974)2627.
- 93) K.Hubner and M.Schafer: Phys.Stat.Sol. (b)76(1976)K63.
- 94) K.Hubner: Phys.Stat.Sol. (a)40(1977)133.
- 95) K.Hubner: Phys.Stat.Sol. (a)40(1977)487.
- 96) K.Hubner: Phys.Stat.Sol. (a)42(1977)501.
- 97) F.Bechstedt, R.Enderlein and R.Wischnewski: Phys.Stat.Sol. (b)
107(1981)637.
- 98) J.C.Phillips: Phys.Rev. B1(1970)593.
- 99) A.K.Sinha and J.M.Poate: Appl.Phys.Lett. 23(1973)666.
- 100) B.Pellegrini: Phys.Rev. B7(1973)5299.
- 101) B.Pellegrini: Solid State Electronics 17(1974)217.
- 102) J.M.Andrews and J.C.Phillips: Phys.Rev.Lett. 35(1975)56.
- 103) J.E.Rowe, S.B.Christman and G.Margaritondo: Phys.Rev.Lett.
35(1975)1471.
- 104) J.O.McCaldin, T.C.McGill and C.A.Mead: Phys.Rev.Lett. 36(1976)
56.
- 105) J.O.McCaldin, T.C.McGill and C.A.Mead: J.Vac.Sci.Technol.
13(1976)802.
- 106) 尾形仁士: 表面 15(1977)383.

- 107) E.H.Rhoderick: "Metal-Semiconductor contact (Clarendon Press, Oxford 1978)"
- 108) E.J.Mele and J.D.Joannopoulos: Phys.Rev. B17(1978)1528.
- 109) M.Schluter: Phys.Rev. B17(1978)5044.
- 110) M.S.Daw and D.L.Smith: Phys.Rev. B20(1979)5150.
- 111) E.H.Rhoderick: IEEE Proc. 129(1982)1.
- 112) M.Schluter: Thin Solid Films 93(1982)3.
- 113) G.Margaritondo: Solid State Electronics 26(1983)499.
- 114) N.G.Stoffel, M.K.Kelly and G.Margaritondo: Phys.Rev. B27(1983) 6561.
- 115) A.Zur, T.C.McGill and D.L.Smith: Phys.Rev. B28(1983)2060.
- 116) B.L.Sharma: "Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications (Plenum Press, New York, 1984)"
- 117) T.Miller, E.Rosenwinkel and T.C.Chiang: Phys.Rev. B30(1984) 570.
- 118) K.L.I.Kobayashi, N.Watanabe and H.Nakashima: Phys.Rev.Lett. 52(1984)160.
- 119) J.Tersoff: Phys.Rev.Lett. 52(1984)465.
- 120) S.Krawczyk and P.Viktorovitch: Thin Solid Films 111(1984)1.
- 121) 小林啓介、渡辺望、成沢忠、中島尚男: 応用物理 53(1984)627
- 122) 浅野清光、渡辺陽二、蝦名惇子、高橋正: 真空 27(1984)881.
- 123) K.L.I.Kobayashi, N.Watanabe, T.Narusawa and H.Nakashima: J. Appl.Phys. 58(1985)3758.
- 124) N.Watanabe, K.L.I.Kobayashi, T.Narusawa and H.Nakashima: J.

- Appl.Phys. 58(1985)3766.
- 125) R.R.Daniels and G.Margaritondo: J.Vac.Sci.Technol. A3(1985) 976.
 - 126) C.B.Duke and C.M.Mailhiot: J.Vac.Sci.Technol. B3(1985)1170.
 - 127) J.F.McGilp and I.T.McGorvern: J.Vac.Sci.Technol. B3(1985)1641.
 - 128) A.Barski, R.Pinchaux and G.Rossi: Surf.Sci. 154(1985)629.
 - 129) M.Mattern-Klosson and H.Luth: Surf.Sci. 162(1985)610.
 - 130) F.Houzay, M.Bensoussan, C.Guille and F.Barthe: Surf.Sci. 162 (1985)617.
 - 131) P.Maigne, C.A.Sebenne and A.Taleb-ibrahimi: Surf.Sci. 162 (1985)663.
 - 132) I.T.McGovern, E.Dietz, H.H.Rotermund, W.Braun, W.Radlik and J. F.McKilp: Surf.Sci. 152/153(1985)1203.
 - 133) R.Ludeke: Surf.Sci. 168(1986)290.
 - 134) M.Schluter: Surf.Sci. 168(1986)285.
 - 135) T.G.Andersson, J.Kansky, G.Lelay and S.P.Svensson: Surf.Sci. 168(1986)301.
 - 136) J.Tersoff: Phys.Rev.Lett. 56(1986)2755.
 - 137) C.Mailhiot and C.B.Duke: J.Vac.Sci.Technol. A4(1986)869.
 - 138) K.L.Kahn: J.Vac.Sci.Technol. A4(1986)958.
 - 139) W.Monch: Phys.Rev.Lett. 58(1987)1260.
 - 140) X.Zaoui, R.Mamy and A.Chevy: Surf.Sci. 204(1988)174.
 - 141) W.A.Harrison: J.Vac.Sci.Technol. 14(1977)1016.
 - 142) R.W.Grant, J.R.Waldrop and E.A.Kraut: J.Vac.Sci.Technol. 15

- (1978)1451.
- 143) W.Monch and H.Grant: J.Vac.Sci.Technol. 17(1980)1094
- 144) W.Monch and H.Gant: Phys.Rev.Lett. 48(1982)512.
- 145) A.D.Kantani and G.Margaritondo: Phys.Rev. B28(1983)1944.
- 146) A.D.Katnani, N.G.Stoffel, R.R.Daniel, Te-Xieu Zhao and G. Margaritondo: J.Vac.Sci.Technol. A1(1983)692.
- 147) P.Chiaradia, A.D.Katnani, H.W.Sang,Jr and R.S.Bauer: Phys.rev. Lett. 52(1984)1246.
- 148) R.R.Daniel, G.Margaritondo, C.Quaresima, M.Capozzi, P. Perfetti and F.Levy: Solid State Commun. 51(1984)495.
- 149) R.Spah, M.Lux-Steiner, M.Obergfell, E.Bucher and S.Wagner: Appl.Phys.Lett. 47(1985)871.
- 150) A.Koma, K.Sunouchi and T.Miyajima: J.Vac.Sci.Technol. B3(1985) 724.
- 151) R.R.Daniels, G.Margaritondo, C.Quaresima, P.Perfetti and F. Levy: J.Vac.Sci.Technol. A3(1985)979.
- 152) A.Koma and K.Yoshimura: Surf.Sci. 174(1986)560.
- 153) 小間篤: 固体物理 21(1986)98.
- 154) 小間篤: 固体物理 21(1986)620.
- 155) K.J.Mackey, P.M.G.Allen, W.G.Herrenden-Harker, R.H.Williams, C.R.Whitehouse and G.M.Williams: Appl.Phys.Lett. 49(1986)354.
- 156) 権田俊一: 応用物理 55(1986)570.
- 157) 西野種夫: 応用物理 55(1986)585.
- 158) T.M.Duc, C.Hsu and J.P.Faurie: Phys.Rev.Lett. 58(1987)1127.

- 159) H.Asonen, J.Lilja, A.Vuoristo, M.Ishiko and M.Pessa: Appl. Phys.Lett. 50(1987)733.
- 160) K.J.Malloy and J.A.Van Vechten: Appl.Phys.Lett. 54(1989)937.
- 161) J.I.Chyi, S.Kalem, N.S.Kumar, C.W.Litton and H.Morkoc: Appl. Phys.Lett. 53(1989)1092.
- 162) J.R.Waldrop, R.W.Grant and E.A.Kraut: Appl.Phys.Lett. 54(1989) 1878.
- 163) H.Araki, S.Nishikawa, T.Tambo and C.Tatsuyama: Phys.Rev. B33 (1986)8164.
- 164) J.F.McGilp: J.Phys.C;Solid State Phys. 17(1984)2249.
- 165) 龍山智栄: 学位論文 大阪大学 1971.
- 166) H.Hahn and G.Frank: Z.Anorg.Allgem.Chem. 278(1955)340.
- 167) K.Schuber, E.Dorre and M.Kuluge: Z.Metaakde 46(1955)216.
- 168) M.Grandolfo, F.Somma and P.Vecchia: Phys.Rev. B5(1972)428.
- 169) R.Mamy, L.Martin, G.Leveque and C.Raisin: Phys.Stat.Sol. (b) 62(1974)201.
- 170) G.Leveque, Y.Bertrand and J.Robin: J.Phys.C; Solid State Phys. 10(1977)343.
- 171) M.Piacentini, C.G.Olson, A.Balzarotti, R.Girlanda, V.Grasso and E.Doni: Nuovo Cimento 54(1979)248.
- 172) M.Piacentini, E.Doni, R.Girlanda, V.Grasso and A.Balzarotti: Nuovo Ciment 54(1979)269.
- 173) R.Fivaz and E.Mooser: Phys.Rev. 163(1967)743.
- 174) W.Y.Liang and S.L.Cundy: Phil. Mag. 19(1969)1031.

- 175) R.H.Williams and A.J.McEvoy: Phys.Stat.Sol. (a)12(1972)277.
- 176) P.Soukiassian, J.Cazaux and J.Perrin: Phys.Stat.Sol. (b)66
(1974)151.
- 177) P.Thiry, R.Pincheaux, D.Dagneaux and Y.Petroff: "Proceeding
of the 12th International Conference on the Physics of
Semiconductors, ed. M.H.Pilkuhn (Teubner, Stuttgart, 1974)p.
1324".
- 178) F.R.Shepherd and P.M.Williams: Phys.Rev. B12(1975)5705.
- 179) R.H.Williams, I.T.McGovern, R.B.Murray and M.Howells: Phys.
Stat.Sol. (b)73(1976)307.
- 180) G.Margaritondo, J.E.Rowe and S.B.Christman: Phys.Rev. B15
(1977)3844.
- 181) R.H.Williams, J.V.McCanny, R.B.Murray, L.Ley and P.C.Kemeny:
J.Phys.C; Solid State Phys. 10(1977)1223
- 182) F.Antonangell, M.Piacentini, A.Balzarotti, V.Grasso, R.
Girlanda and E.Doni: Nuovo Cimento 51(1979)181.
- 183) G.Antonioli, D.Bianchi, U.Emiliani and P.Podini: Nuovo
Ciment 54(1979)211.
- 184) G.P.Williams and G.J.Lapeyre: Phys.Rev. B20(1979)5280.
- 185) G.Margaritondo, F.Levy, N.G.Stoffel and A.D.Katnani: Phys.Rev.
B21(1980)5768.
- 186) C.Tatsuyama, S.Ichimura and H.Iwakuro: Jpn.J.Appl.Phys. 21
(1982)L25.
- 187) H.Iwakuro, C.Tatsuyama and S.Ichimura: Jpn.J.Appl.Phys. 21

(1982)94.

188) I.Miyake, T.Tambo and C.Tatsuyama: Jpn.J.Appl.Phys.23(1984)

172.

189) T.Tambo and C.Tatsuyama: Jpn.J.Appl.Phys. 23(1984)397.

190) J.M.Nicholls and J.M.Debever: Surf.Sci. 189/190(1987)919.

第二章

GaS、GaSe、InSeの化学結合

2-1節 緒言

近年、紫外線^{1,4)}、X線^{1,2,4,5)}、シンクロトロン放射³⁾光電子分光法が、III-VI族層状化合物の電子状態を研究するために応用されてきた。III-V族、II-VI族化合物に関する内殻準位の化学シフトは静電モデルにより、そのイオン結合⁶⁾による化学シフトと、Phillipsの結合電荷理論¹¹⁾に基づいた共有結合⁷⁻¹⁰⁾による化学シフトの効果も議論されている。GaS、GaSe、InSeのような層状化合物に関する内殻準位の化学シフトは、未だに報告されていない。III-V族、II-VI族化合物に比べて、III-VI族層状化合物は幾つかの特徴を持っている。その1つに結晶構造がある。GaS、GaSe、InSeはカルコゲン-金属-金属-カルコゲンを単位(基本層)として積層している¹²⁾。基本層間はファンデアワール

ルス力で結合しており、基本層内は共有結合している¹²⁾。それ故、基本層間で劈開すると、ダングリッドボンドの無いきれいな劈開面が容易に得られる。2つめに、これらの金属-カルコゲン分子は9個の価電子を持っていることである。図2.1に示されているように、4個の電子は、周囲に3

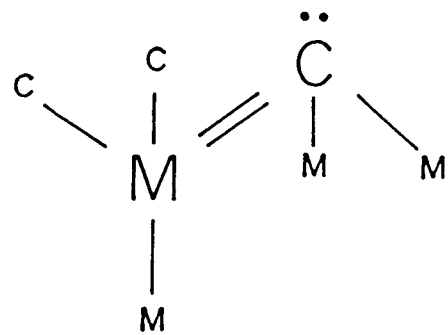


図2.1 金属(M)とカルコゲン(C)の原子配置と価電子

個のカルコゲンと1個の金属をもつ金属原子に所属し、残りの5個の電子は、3個の金属と結合し1対の孤立電子を持つカルコゲンに属する¹³⁻¹⁵⁾。

劈開面に関するArスパッタリングの影響と、酸化に関する詳細は第三章で述べるが、劈開面は室温大気中に放置しても酸化反応は生じないし、熱酸化で表面に金属酸化物が形成される^{16,17)}。また、Arスパッタリングにより、表面に薄い金属層が形成されるという特徴を持っている¹⁶⁻¹⁸⁾。

本章では、GaS、GaSe、InSeの陽イオンに関する化学シフトについて、測定結果とイオン結合や共有結合を考慮した計算値とを比較検討している。陰イオンに関する化学シフトは議論していない。励起源としてMg-K α 線(1253.6eV)を用いているので、Sの2pや2s内殻準位からの光電子とGa-LMMオージェ電子が同じ運動エネルギー領域に出現し、陰イオンの化学シフトを見積もることができないからである。また、内殻準位の結合エネルギーは真空準位を基準としている。化学シフトの測定値は金属の内殻準位の結合エネルギーとIII-VI族層状化合物の陽イオンの内殻準位の結合エネルギーとの差から求めている。計算上III-VI族層状化合物としての特徴は、導出したイオン性やマーデルング定数等に取り込まれている。

2-2節 実験方法と結果

GaS、GaSe、InSe単結晶は内径15mm ϕ の石英アンプル中でブリッジマン法で作成した。Ga、In、S、Seの各原材料には99.9999%の市販品を用いた。各結晶の劈開面(001)は粘着テープで剥ぐことによって得られた。約10 \times 10 \times 0.3mm³に劈開した試料は3mm³ ϕ の棒状試料ホルダーにAgペーストで取付けた。Agペーストが完全に乾燥した後に再度劈開し、ただちに真空チャ

ンバーに入れ、X線光電子分光法で炭素や酸素の付いていないことを確かめた。実験にはダブルパス円筒鏡タイプの分析器を備えたPHI-548SH ESCA/AESシステムを用いた。用いたX線源はMg-K α 線で、1253.6eVのエネルギーを持っている。測定時の真空度は 5×10^{-9} Torr以下である。図2.2に示されているように、分析器から得られた信号はHP-85のパーソナルコンピュータに取り込んだ。

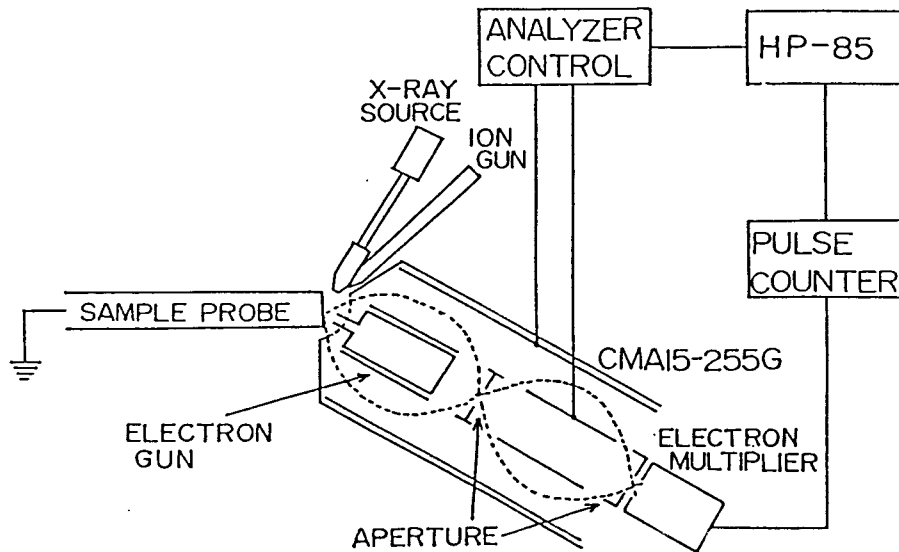


図2.2 電子分光測定図

本研究で用いた装置の特徴の1つには、試料交換室を装備していることがある。これは、試料を交換する度にベーキングをする必要がなく、ベーキングによる試料表面の汚染を心配しなくても良い。但し、試料交換室と測定用チャンバーの間にはバイトンによるオーリングを用いているので、測定時の到達真空度は通常 2×10^{-9} Torr程度である。本研究で用いた試料は表面不活性であるので測定用チャンバーで試料表面を清浄化するという

作業は不要である。本研究で用いた棒状試料ホルダーは、特に仕事関数を求める際、試料以外の二次電子の検出を避けるために作製された。仕事関数の見積りに関して第三章に詳しく述べてあるが二次電子の分布をMaxwellの分布に近似する¹⁹⁾ことにより、その立上りから求めた^{18, 20)}。

結合エネルギーは、 $Au4f_{7/2}$ (83.8eV)と $Cu2p_{3/2}$ (932.4eV)の光電子の放出エネルギーで校正した。その実験精度は $\pm 0.1\text{eV}$ である。

X線が照射されたとき、光電子が放出され試料表面は正に帯電する。もし、試料が良導体であれば、試料はホルダーからの電子注入により中和される。本研究ではGaSeとInSeがこの場合に対応する^{16, 17)}。GaSは電気伝導性が悪いので、X線が照射されたとき帯電していることが考えられる。正に帯電したときは、中性のときに比べ、高結合エネルギー側に内殻準位が観測される。固体のX線

光電子法では、フェルミ準位を基準としているからである。本研究では、二次電子を測定し、その立上りが真空準位から見て1253.6eVであることより真空準位の位置を求め、各内殻準位は真空準位を基準とした結合エネルギーで評価した¹⁸⁾。真空準位を基準とすることで帯電による影響を除くことができる。

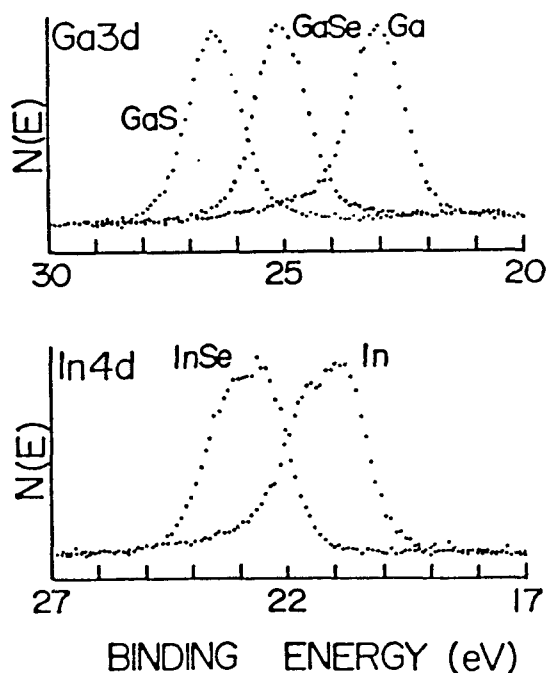


図2.3 Ga3dとIn4dのXPSスペクトル

図2.3に、Ga金属、GaS、GaSeの各Ga3dの内殻準位の光電子スペクトルと、In金属、InSeの各In4dの内殻準位の光電子スペクトルを示す。スペクトルの大きさは揃えてあり、横軸の結合エネルギーは真空準位を基準としたものである。Ga3dとIn4dの内殻準位は各金属がカルコゲンと結合し、各々の層状構造を形成することによって、高結合エネルギー側に化学シフトしていることがわかる。表2.1にその時の結合エネルギーと、括弧内に半値幅(FWHM; Full Width at Half Maximum)が示されている。結合エネルギーは半値幅の中心での値である。更に、表の右欄に金属を基準としたときの陽イオンの化学シフト量が示されている。GaSの陽イオンの化学シフトが最も大きく、続いてGaSe、InSeと続く。

表2.1 結合エネルギーと化学シフト(eV)
括弧内は半値幅を示す。

	Binding energy	Chemical shift
	Ga 3d	E_c
Ga	23.0 (1.3)	.
GaS	26.4 (1.3)	3.4
GaSe	25.0 (1.3)	2.0
	In 4d	E_c
In	21.2 (1.9)	
InSe	22.9 (1.9)	1.7

以下の節で、各化合物のイオン性を見積り、マードリング定数を求め、理論的に化学シフトを評価し、実験結果と比較検討する。

2-3節 イオン性の評価

イオン性 f_i は静電有効電荷を見積もるのに重要な因子である。そしてその有効電荷はX線光電子分光法において測定される原子の化学シフトを決める大きな要因の1つである。これまで層状半導体についてもイオン性が取り上げられている。Phillipsは結晶構造の安定性からそのイオン性を議論してきた。Ga-SとIn-Seの結合距離の比、電気陰性度の比、そしてヘテロポラーギャップがホモポラーギャップに比べて十分に小さいことを仮定し、 $f_i\{\text{InSe}\} \doteq 2f_i\{\text{GaS}\}$ であることを主張している²¹⁾。黒田ら¹³⁾とGupta²²⁾らは分光学的方法により、それぞれイオン性 $f_i(K)$ と $f_i(G)$ を計

表2.2 格子定数と横方向有効電荷

	$r_{MC}(\text{Å})$	$r_{MM}(\text{Å})$	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\theta(^{\circ})$	e_T
GaS(β)	2.33	2.45	3.59	15.49	117.2	2.38
GaSe(ϵ)	2.47	2.39	3.75	15.9	118.8	2.28
InSe(γ)	2.63	2.82	4.00	25.32	118.6	2.50

算している。また、中西らは最適化結合軌道法(optimized bond orbital model)に基づき、イオン性 $f_i(N)$ を計算している^{14)・15)}。GuptaらはInSeのイオン性を計算していないので、表2.2に示してある最新の格子定数^{23)・25)}を用い且つ彼らの計算方法に従い、GaS、GaSe、InSeについてイオン性 $f_i(GT)$ を再計算した。これらのイオン性は表2.3に示してある。イオン性 $f_i(G)$ と $f_i(GT)$ の違いは、用いた格子定数と原子間距離の違いによるものである。中西らは最適化結合軌道法に基づき、陽イオン-陰イオン間の分極率 α_p を計算し、横方向有効電荷 e_T とイオン性 $f_i(N)$ を次に示す関係式から求めている¹⁵⁾。

$$f_i = (6\alpha_p + 1)/9, \quad (2-1)$$

$$e_s = 3\alpha_p - 1, \quad (2-2)$$

$$e_T = e_s + 6\alpha_p(1 - \alpha_p^2)\sin^2\theta. \quad (2-3)$$

ここで、 θ はカルコゲン-金属-金属の結合角であり、 e_s は静電有効電荷である。中西らは黒田らの実験的に求めた横方向有効電荷と(2-3)式の結果が非常に良く合っていることを主張している。そこで、黒田らの実験的に求めた横方向有効電荷と式(2-1)、(2-2)、(2-3)を用い、且つ最も最近の格子定数から求めた θ を用い、イオン性 f_i (KNT)を求めた。その値も表2.3に示してある。このイオン性 f_i (KNT)は実験結果を積極的に取り入れて見積もった値であり、イオン性 f_i (K)と f_i (G)と f_i (GT)は分光学的方法を取り入れているけれども、イオン性を見積もるときに経験式を導入している。GaS、GaSe、InSe間のイオン性の相対的大きさは、イオン性 f_i (K)を除いて、電気陰性度の差 $(\Delta X)^{21)}$ の相対的大きさに良く似ている。

表2.3 イオン性と電気陰性度の差

	$f_i(K)^{13)}$	$f_i(G)^{22)}$	$f_i(N)^{15)}$	$f_i(GT)$	$f_i(KNT)$	$\Delta X^{21)}$
GaS	0.49	0.43	0.49	0.40	0.46	0.74
GaSe	0.56	0.37	0.47	0.34	0.45	0.66
InSe	0.64		0.53	0.46	0.49	0.80

2-4節 マーデルング定数の導出

マーデルングエネルギーもまた化学シフト量の重要な因子である。マーデルング定数は結晶構造に依存している。GaS、GaSe、InSeはカルコゲン-金属-金属-カルコゲンを基本層とした六方最密構造をなしている。GaSとGaSeは2基本層の繰返しで積層しており、その積層の方法の違いにより、

それぞれ β タイプと ϵ タイプと呼ばれている¹²⁾。InSeは3基本層の繰返しで積層しており、 γ タイプと呼ばれている¹²⁾。図2.4にこれらGaS(β)、GaSe(ϵ)、InSe(γ)の単位胞の結晶構造とa-b面への投影図が示されている。

一般に制限なしに三次元結晶でマーデルング定数を求めることは困難である。それ故、計算上収束を早めるために、注目する原子を取り巻いている領域での電荷の総和をゼロにすることが必要である²⁶⁾。その領域はできるだけ立方体に近い形になるように、単位胞を積み重ねた。そして、その領域内の陽イオンと陰イオンにそれぞれ $+e$ と $-e$ の電荷を持たし、領域境界面にある原子

には隣接する面の数に従い、それぞれ $\pm e/2$ 、 $\pm e/4$ の電荷を考慮した。この領域での電荷の総和はもちろんゼロである。注目している原子は、その領域の中心にある単位胞の中心近くにあるカチオンである。図2.4の矢印で示すように、単位胞の中心近くには2個のカチオンがある。

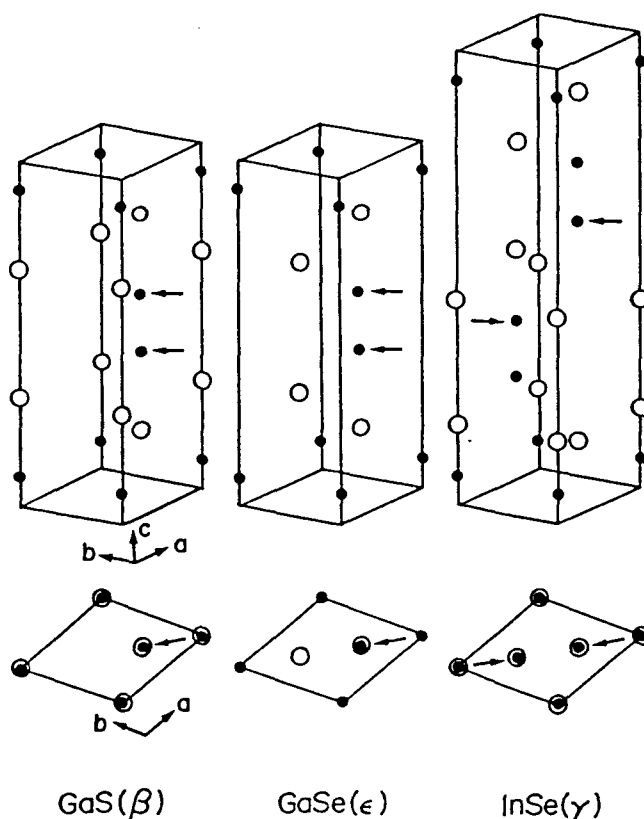


図2.4 結晶構造と投影図

GaSとGaSeでは2個の原子は等価の位置にある。InSeでは2個の原子についてそれぞれマーデルング定数を求めた。計算したマーデルング定数は、図2.5に示されている。横軸は単位胞の数であり、領域の大きさを表わしている。InSeでは非等価な2個の陽イオンについて計算しており、100個程度の単位胞を考えるとその違いがわからなくなる。マーデルング定数はGaS、GaSe、InSe

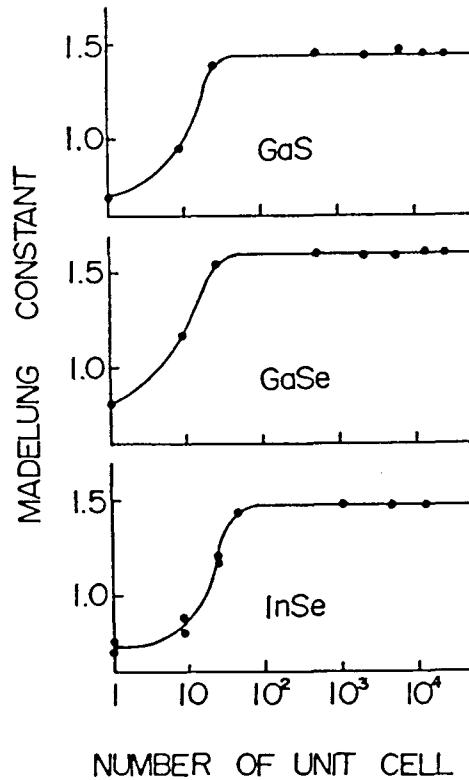


図2.5 各化合物のマーデルング定数

とも100個以上の単位胞で収束してくる。その値は、GaS(β)、GaSe(ϵ)、InSe(γ)の陽イオンでそれぞれ1.44、1.60、1.48と見積もられる。

2-5節 化学シフトの評価

化学シフトについては、せん亜鉛鋳型III-V族二元化合物とII-VI族二元化合物においてすでに研究されている^{6,7)}。そのような結晶構造では、陽イオンのまわりの四面体の角の位置に陰イオンを配位している。III-VI層状半導体については、これまで化学シフトについて議論されていない。結晶

構造では、陽イオンのまわりの四面体の角の方向に1個の陽イオンと3個の陰イオンが配位している。この構造を持つGaS、GaSe、InSeのイオン性とマーデルング定数については、2.3節と2.4節で議論してきた。

本節では、静電モデルに基づいて2つの立場から陽イオン(Ga、In)の化学シフトを求め、実験値と比較し考察する。最初に、陽イオンと陰イオンのイオン結合の項から化学シフト量を見積もる。つまり、3個の価電子を持つ金属原子がカルコゲンと結合することによって、イオン性 f_i により決められた有効電荷相当の電子をカルコゲンに渡し、且つ層状物質としての結晶構造を形成していることを考慮する。その時の陽イオンの化学シフト E_{c1} は次の式で与えられる。

$$E_{c1} = e_s \left(\frac{A(\Gamma)}{2r} - \frac{\alpha_m}{R} \right) e. \quad (2-4)$$

ここで、 e_s は有効電荷であり、 $A(\Gamma)$ は電荷の分布を示すパラメータ、 r は陽イオンの共有結合半径、 α_m はマーデルング定数、 R は陽イオンと陰イオンの最近接距離、 e は電荷量である。一項目は価電子の移動による陽イオンのポテンシャルエネルギーの変化によるものであり、二項目はマーデルングエネルギーによるものである。

陽イオンの有効電荷 e_s は、

$$e_s = 3 - \frac{9}{2}(1 - f_i). \quad (2-5)$$

ここでは、9個の価電子が3-3節に述べたイオン性 f_i で分配されることを考慮している。この有効電荷は式(2-1)と(2-2)で与えられるものと同じである。電荷の分布に関する $A(\Gamma)$ は次の式で表わされる⁶⁾。

$$A(\Gamma) = \frac{1 - \Gamma^2}{1 - \Gamma^3}. \quad (2-6)$$

ここで、 Γ は0と1の間の値を取ることができ、電荷は半径 Γr と r の間で分布していることを意味する。 Γ がゼロの時、電荷は陽イオンの球全体に均一に分布していることを示し、 Γ が1の時、電荷は陽イオンの球面に分布していることを意味する。III-V族化合物では Γ が0.5の時その化学シフトを説明できることが報告されている^{6,10)}。表2.4に示す陽イオンの共有結合距離はJ.A.Van Vechtenによる方法²⁷⁾を用いて計算した。

表2.4 共有結合半径と誘電定数

	$r(\text{\AA})$	ϵ
GaS	1.19	7.6 ²²⁾
GaSe	1.24	9.6 ²²⁾
InSe	1.41	11.5 ¹³⁾

各イオン性 $f_i(K)$ 、 $f_i(G)$ 、 $f_i(GT)$ 、 $f_i(KNT)$ と電荷分布 $A(\Gamma)$ をパラメータとして、式(2-4)の計算結果を表2.5の左の列に示す。イオン性 f_i の見積りによって、化学シフトの値が違っていることと、電荷分布が外殻近傍にあるほど化学シフトの小さいことがわかる。

もう1つの見積りは、イオン結合のほかに共有結合も考慮するモデルである。共有結合部分にはPhillipsの結合電荷モデル¹¹⁾が適用された。それは、結合電荷 q_b として $-2/\epsilon$ を配慮するモデルである。ここで ϵ は誘電定数である^{13,22)}。各誘電定数は表2.4に示されている。III-VI族層状半導体の場合、陽イオンは2種類の原子と結合している。即ち、3個のカルコ

ゲンと1個の金属原子である。この時の有効電荷 e_b は次の式で求められる。

$$e_b = e_s + 3 \left(\frac{2}{\epsilon} \right) \left(\frac{1-f_i}{2} \right) + \frac{1}{\epsilon}. \quad (2-7)$$

結合電荷の距離はカチオンの中心から $R/2(1+\Delta)$ で表わされる。ここで Δ はイオン性に関係したパラメータであり、次の式で表わされる¹⁰⁾。

$$\Delta = \frac{2}{\pi} \arcsin(f_i^2). \quad (2-8)$$

以上、共有結合部分を考慮すると陽イオンの化学シフト E_{c2} は次の式で求めることができる。

$$E_{c2} = \left[\frac{3A(\Gamma)e_b}{2r} + \left(\frac{3}{R(1+\Delta)/2} + \frac{1}{r} \right) q_b - \frac{\alpha m e_s}{R} - \left(\frac{3(1+f_i)}{2R} + \frac{1}{2r} \right) q_b \right] e. \quad (2-9)$$

ここで一項目はポテンシャルの変化によるものであり、二項目はPhillipsの結合電荷に関するものであり、三項目はマーデルングエネルギーによるものであり、四項目は二項目と三項目で共有結合に関係した最近接原子の電荷を2度数えているための補正項である。式(2-9)の計算結果は、各イオン性 $f_i(K)$ と $f_i(G)$ と $f_i(GT)$ と $f_i(KNT)$ と電荷分布 $A(\Gamma)$ をパラメータとして、表2.5の右の列に示されている。ここでも、イオン性 f_i の見積によって、化学シフトの値が違っていることと、電荷分布が外殻近傍にあるほど化学シフトの小さいことがわかる。また、共有結合に電荷を出しているぶんだけ有効電荷が大きくなり、イオン結合だけを考慮した場合より、化学シフトが大きく見積もられる。

以上、2つのモデルで化学シフトを見積もってきた。この見積りの中でのIII-VI族層状半導体の特徴は9個の価電子を考慮した有効電荷 e_s と結晶構造を反映したマードルング定数 α_m にある。また、イオン結合だけでなく、共有結合電荷の影響も考慮した。その時、式(2-9)の二項目に見られるように陽イオンの周りの原子の配置を考慮した。もちろん、式(2-9)において、結合電荷 q_b をゼロとすると式(2-4)になる。

以後、化学シフトの計算値と実験値の比較検討を行う。計算値は表2.5に示されており、実験値は表2.1に示されている。イオン結合は価電子の移動によるものであり、価電子の分布は外殻近辺に存在するので Γ は1に近いことが期待される。表2.5の各値と実験値とを比較すると、黒田らに

表2.5 各イオン性における化学シフトの計算値
 $A(\Gamma)$ は電荷分布のパラメータ

		Chemical shift E_{c1}			Chemical shift E_{c2}		
		A(1)	A(0.5)	A(0)	A(1)	A(0.5)	A(0)
$f_i(K)$	GaS	2.2	4.7	6.5	2.6	6.2	8.9
	GaSe	2.4	5.8	8.4	2.7	6.9	10.1
	InSe	3.0	7.0	10.0	3.1	7.7	11.1
$f_i(G)$	GaS	1.4	2.9	4.0	1.7	4.5	6.5
	GaSe	0.4	0.9	1.4	0.6	2.2	3.3
$f_i(N)$	GaS	2.2	4.7	6.5	2.6	6.2	8.9
	GaSe	1.5	3.5	5.0	1.7	4.7	6.9
	InSe	1.9	4.5	6.4	2.0	5.2	7.6
$f_i(GT)$	GaS	0.9	1.9	2.6	1.2	3.4	5.1
	GaSe	0.1	0.1	0.2	0.3	1.4	2.2
	InSe	1.2	2.9	4.2	1.3	3.7	5.4
$f_i(KNT)$	GaS	1.8	3.8	5.3	2.2	5.4	7.7
	GaSe	1.3	3.1	4.4	1.5	4.3	6.3
	InSe	1.5	3.6	5.2	1.7	4.4	6.4

よって見積もられたイオン性 $f_i(K)$ ではGaSのみ、実験値を包括しているけれども、GaSeとInSeでは計算で期待された値より、実験値が大きいことがわかる。Guptaらの見積もったイオン性 $f_i(G)$ は、共有結合を考慮したGaSとGaSeの化学シフト E_{c2} で Γ が0.5から1の範囲で実験値を包括している。しかし、同じ方法で最新の格子定数を用いて見積もったイオン性 $f_i(GT)$ では、InSeだけが該当する。中西らによって見積もられたイオン性 $f_i(N)$ では、GaSとGaSeで実験値を説明し得るが、InSeの化学シフトは実験値より大きく見積もられる。一方、本研究で見積もったイオン性 $f_i(KNT)$ を用いて計算した化学シフト E_{c1} と E_{c2} は、GaS、GaSe、InSeとも実験値を全体的に包括している。即ち、実験値は Γ が0.5から1の範囲の電荷分布をもつ条件で期待された計算値に落ち着くことがわかる。更に、実験値は共有結合を考慮した方が $\Gamma=1$ に近く、電荷分布はより外殻に分布していることを示している。

このように、今まで報告されているイオン性を用い、同じ様な結晶構造と電子構造を持つ3つの層状半導体の化学シフトを評価したけれども、統一的に説明することができなかつた。しかし、本研究で見積もったイオン性を用いると、価電子の移動によるイオン結合の項で化学シフトは大部分説明することができ、共有結合を考慮することによって更に最外殻付近に価電子が分布しているという納得のいく結果が得られた。

以上、化学シフトを見積もったとき、GaS、GaSe、InSeのイオン性の値として、イオン性 $f_i(KNT)$ が適当であることがわかった。ここでは、実験で得られた化学シフトと本研究で見積もったイオン性 $f_i(KNT)$ をIII-V族とII-VI族二元化合物のそれらと比較検討する。表2.1に示してあるように、化学シフトには、 $E_c\{GaS\} > E_c\{GaSe\} > E_c\{InSe\}$ のような関係にある。これ

は、Sの化合物の化学シフトがSeの化合物の化学シフトより大きいことを示し、また、Gaの化合物の化学シフトがInの化合物の化学シフトより大きいことを示して

いる。SのPaulingによる電気陰性度(1.87)がSeの電気陰性度(1.79)

より大きいので同じGa原子と結合した場合、定性的に、 $E_c\{GaS\} > E_c\{GaSe\}$ であることが期待される。しかしながら、化学シフトはすべて電気陰性度の差から説明できない。表2.3に示してあるように、電気陰性度の差の大小関係は、 $InSe > GaS >$

$GaSe$ であり、実験結果とは異なっている。イオン性 f_i (KNT)に関しても $InSe > GaS > GaSe$ であり、実験結果とは異なっている。これらより、化学シフトは電気陰性度やイオン性だけで決めら

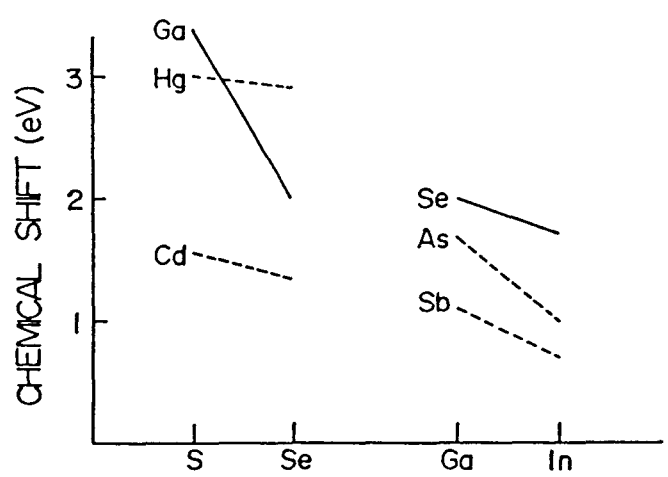


図2.6 II-VI、III-V族化合物の化学シフトとの比較

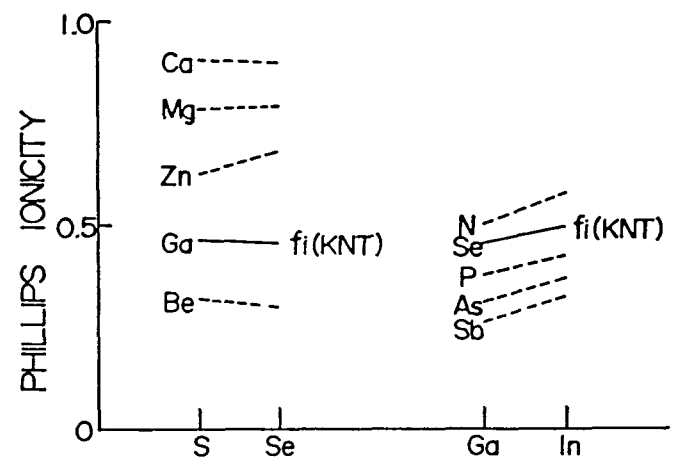


図2.7 II-VI、III-V族化合物のイオン性との比較

れず、式(2-4)に示すように、格子定数とマーデルングエネルギーによる影響も考慮しなければならないことがわかる。化学シフト⁶⁾とイオン性²⁾について、他の二元化合物と比較したものが図2.6と図2.7に示されている。横軸は元素の違いを示している。結合原子を変えたときの化学シフトとイオン性は実線(Ⅲ-VI族層状半導体)と破線(Ⅲ-V、Ⅱ-VI族半導体)で示されている。本研究で見積もられたイオン性は、図2.7で見られるように、Ⅱ-VI族半導体と比較すると小さなイオン性を示し、Ⅲ-V族半導体と比較すると大きなイオン性を示している。即ちⅢ-VI族層状半導体であるGaS、GaSe、InSeのイオン性は、GaやInやSやSeで構成されるⅢ-V、Ⅱ-VI族半導体の間に位置することがわかる。

2-6節 結 言

本章では、X線光電子分光法を用い、GaS(β)とGaSe(ϵ)とInSe(γ)における化学シフトについて議論してきた。結合エネルギーは真空準位を基準として、GaやInの化学シフトを評価した。結果は、GaSのGaの化学シフトが最も大きく、続いて、GaSeのGa、そしてInSeのInの順となった。イオン性を横方向の有効電荷から導出し、マーデルング定数を求め、金属原子とカルコゲン原子の結合によるポテンシャル変化と結晶を組むことによるマーデルングエネルギーからその化学シフトを議論した。イオン性の相対的大きさは、電気陰性度の差と同じ傾向が得られたが、化学シフトの実験結果をイオン性の大小関係から説明することはできなかった。実際には、格子定数とマーデルングエネルギーをも考慮することによって、実験結果を説明することができた。化学シフトは主にイオン結合による効果が大き

いことが確かめられ、共有結合をも考慮することによって、価電子がより外殻に分布しているということを示すことがわかった。

本研究で導出されたイオン性は、Ⅲ-V、Ⅱ-VI族化合物の間の値をとることがわかった。

第二章 参考文献

- 1) R.F.Shepherd and P.M.williams: Phs.Rev. B12(1975)5705.
- 2) S.P.Kowalczyk, L.Ley, F.R.McFeely and D.A.Shirely: Solid State Commun. 17(1975)463.
- 3) G.Margaritondo, J.E.Rowes and S.B.Shristman: Phys.Rev. B15(1977) 3844.
- 4) R.H.Williams, J.V.McCanny, R.B.Murray. L.Ley and P.C.Kemeny: J Phys. C10(1977)1223.
- 5) F.Antonangell, M.Piacentini, A.Balzarotti, V.Grasso, R.Girlanda and E.Doni: Nuovo Cimento 51B(1979)181.
- 6) N.J.Shevchik, J.Tejada and M.Cardona: Phys.Rev. B9(1974)2627
- 7) K.Hubner and M.Shafer: Phys.Status Solidi b96(1979)K63
- 8) K.Hubner: Phys.Status Solidi a40(1977)130, a42(1977)501
- 9) K.Hubner and F.Bechstedt: Phys.Status Solidi b96(1979)351, b96 (1979)595
- 10) F.Bechstedt, R.Enderlein and R Wishnewski: Phys.Status Solidi b107(1981)637
- 11) J.C.Phillips: "Bands and Bonds in Semiconductor(Academic Press, New York and London, 1973)p.90".
- 12) R.M.A.Lieth: "Physics and Chemistry of Materials with Layered Structure, vol.1, Preparation and Crystalgrowth of Materials with Layered Structure, ed. R.M.A.Lieth(D.Reidal, Dordrecht, 1977)p.225".

- 13) N.Kuroda and Y.Nishina: J.Phys.Soc.Jpn. 50(1981)2969.
- 14) A.Nakanishi and T.Matsubara: J.Phys.Soc.Jpn. 51(1982)1339.
- 15) A.Nakanishi and T.Matsubara: J.Phys.Soc.Jpn. 52(1982)3219.
- 16) H.Iwakuro, C.Tatsuyama and S.Ichimura: Jpn.J.Appl.Phys. 21
(1982)94.
- 17) I.Miyake, T.Tambo and C.Tatsuyama: Jpn.J.Appl.Phys. 23(1984)
172.
- 18) T.Tambo and C.Tatsuyama: Jpn.J.Appl.Phys. 23(1984)397.
- 19) A.van der Zie: "Solid State Physical Electronics(Prentice-Hall,
New Jersey,1957) Vol.1".
- 20) S.Evans:Chem.Phys.Lett. 23(1973)134.
- 21) J.C.Phillips: Phys.Rev. 188(1969)1225.
- 22) V.P.Gupta, A.Gupta and V.K.Srivastava: Phys.Status Solidi b108
(1981)323.
- 23) A.Kuhn and A.Chevy: Acta.Crystallogr. B32(1976)983.
- 24) S.Jandl and J.L.Brebner: Phys.Rev. B13(1976)686.
- 25) P.A.Linkforman, D.C.Etinne and B.Bachet: Acta.Crystallogr. B31
(1975)1252.
- 26) C.Kittle: "Introduction to Solid State Physics (Johnwiley and
sons. Inc., New York, 1971)4th ed. p.112".
- 27) J.A.Van Vechten: Phys.rev. 182(1969)891.
- 28) J.C.Phillips: Rev.Mod.Phys. 42(1970)317.

第三章

Arスパッタ面と酸化

3-1節 GaSeとInSeのArスパッタリングによるバンドの曲がり

3-1-1 緒言

層状半導体のGaSeとInSeはSe-金属-金属-Seの基本層の積み重ねという結晶構造をなしており、基本層間はファンデュアールス力¹⁾で結合している²⁾。それ故、基本層にそったダングリングボンドのない劈開面が容易に得られる。

岩黒ら²⁾は、X線光電子分光法を用い、これらの化合物をArスパッタリングすることによって表面に金属過剰層が形成されることを報告している。一般に、異なった蒸気圧を持つ化合物をArスパッタリングすると、選択スパッタリング現象が生じ、表面の原子比がスパッタ前の表面とは異なってくる。GaSeやInSeの場合にはGaやIn金属原子が表面に残る²⁾。この時の深さ方向の状態は、最上層に薄い金属が形成されており、その下に、スパッタリングによって荒された状態があり、更にその下に、本来の単結晶が存在すると考えられる。これら金属層と荒れた領域のため、本来の単結晶の表面ポテンシャルが変化している。

X線光電子分光法は表面ポテンシャルの変化を観察するのに非常に有力な手段の1つである。本節では、スパッタリングの前後で仕事関数と内殻準位を測定し、表面ポテンシャルの変化を議論する。

3-1-2 実験方法

GaSeとInSe単結晶はブリッジマン法を用いて作製した。この方法で作製したGaSeとInSeはそれぞれp型とn型の電気伝導の性質を有する。測定は双方とも劈開面(001)で行った。用いられたX線光電子分光装置は、ダブルパスCMA(cylindrical mirror analyzer)を持つPHI-548SHである。励起源はMg-K α 線で1253.6eVのエネルギーを持っている。約 $10 \times 10 \times 0.5 \text{mm}^3$ の試料は、 3mm ϕ の棒状試料ホルダーにAgペーストで固定した。試料の大きさにくらべホルダーの大きさが小さいのは、試料からだけの光電子を検出するためである。測定は 5×10^{-9} Torr以下で行った。Arスパッタリングは窒素圧換算で 5×10^{-5} TorrのAr雰囲気中で行った。スパッタ条件はエミッション電流が25mAで、加速電位が5KVであり、 10mm 角を削るようにビームを振っている。X線光電子分光の分析範囲は約 6mm ϕ である。この条件で5分以上のスパッタリングで表面ポテンシャルは落ち着く。

分析器は光電子及び二次電子の測定に際しては、阻止電位型で測定した。内殻準位の光電子スペクトルの分解能は特性X線の半値幅によって約0.8 eVと制限される。本装置でのAu4f $_{7/2}$ での半値幅は約1.15eVである。一方、二次電子の分解能は分析器のみに依存し、0.05eV以下の条件で測定した。二次電子の立上りは、真空準位での運動エネルギーゼロに相当する³⁾。言い替えると、立上りでの結合エネルギーは真空準位から見て1253.6eVの位置にある。仕事関数は二次電子放出スペクトルにMaxwell分布を近似することにより、その立上りから求めた⁴⁾。詳細は次の3-1-3に譲る。尚、結合エネルギーの校正はAu4f $_{7/2}$ とCu2p $_{3/2}$ で行った。また、エネルギー精度

は±0.1eVである。

3-1-3 仕事関数の見積

仕事関数は、接触電位差法(Kelvin法)、熱電子放出法、光電子放出法(Fowler法)、電界放出(FIM; field emission)法そしてエネルギー分布曲線(EDC; energy distribution curve)のしきい値から求めるなど多くの方法が知られている。本研究で用いた方法はエネルギー分布曲線のしきい値から求める方法に類似している。Mg-K α X線を試料に照射し、その二次電子の立上りから仕事関数を求めた。一般には励起光源としてHe-I (21.2 eV)が良く用いられている。しかしながら、He-Iの場合、GaSeやInSeではGa3dやIn4dの光電子放出と重なり、その立上りが不明瞭である⁵⁾。

より正確な仕事関数を得るために、試料の大きさとホルダーとの関係、及び検出器エネルギーの校正に注意を払った。実際には、試料に-10Vの電位を印加しても、二次電子として-10Vシフトしない成分も観測された。その成分は-10Vから-40Vまで変化しても同じようにゼロバイアスの位置に現れた。これは、検出器の管壁等から放出されたものと思われる。それ故、真の二次電子放出スペクトルは、ゼロバイアスで測定したスペクトルから-10V印加してもシフトしない成分を差し引くことによって得られた。

仕事関数は次の様にして求めた。まず、真の二次電子放出スペクトルの立上りを明白にするためMaxwell分布で近似した⁶⁾。

$$I=AE^{1/2}\exp(-E/kT), \quad (3-1)$$

ここでIは二次電子放出の強度、Aは定数、Eはエネルギー、kはボルツマン定数であり、Tは系の温度に相当する。結合エネルギーの位置関係と二次

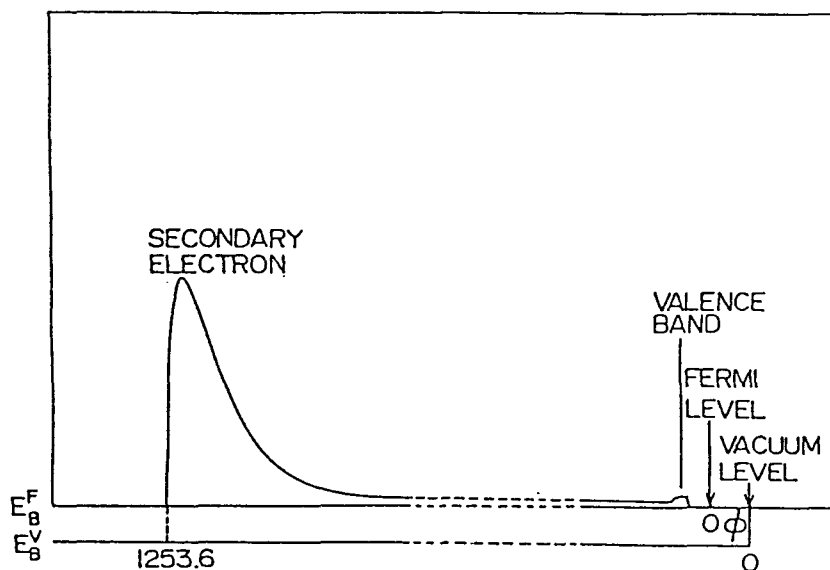


図3.1 Mg-K α 線による二次電子放出スペクトル

電子スペクトルは図3.1に示されている。バルク内でMg-K α 線により励起された電子のうち表面に拡散して来た電子で、真空準位より上にある電子が真空中へ飛び出てきたものが二次電子である。それ故、二次電子放出の立上りは、真空準位を示すものである。この時の電子の持つ運動エネルギーはゼロである。試料側で入射エネルギー($\hbar\omega$)とフェルミ準位を基準としたときの結合エネルギー($E_{B,F}$)と光電子の運動エネルギー(E_k)と仕事関数(ϕ)には次のような関係がある。

$$E_k = \hbar\omega - E_{B,F} - \phi \quad (3-2)$$

また、真空準位を基準としたときの結合エネルギー($E_{B,V}$)は、

$$E_{B,V} = E_{B,F} + \phi \quad (3-3)$$

の関係にある。今、 $E_k=0$ の時(3-2)と(3-3)式より $E_{B,V} = \hbar\omega = 1253.6$ (eV)である。本研究では結合エネルギーの基準をフェルミ準位に採っているので、

二次電子の立上りは $E_{B,F}$ で測定される。それ故、仕事関数(ϕ)は(3-3)式より、 $\phi = 1253.6 - E_{B,F}$ で求められる。

図3.2にArスパッタリングした金属GaとInからの二次電子放出スペクトルを示す。本実験での横軸の結合エネルギーはフェルミ準位を基準としている。スペクトルをMaxwell分布関数に合わせるため、 $kT = 0.8\text{eV}$ という値を用いた。

Maxwell分布関数は図中で実線で示してある。その立上りから、GaとInの仕事関数はそれぞれ4.6eVと4.3eVと求められた。これらの仕事関数の値は文献値⁶⁾と比べ妥当なものである。

図3.3にGaSe劈開面(c1-GaSe)とスパッタ面(sp-GaSe)の二次電子放出スペクトルを示す。また、図3.4にInSe劈開面(c1-InSe)とスパッタ面(sp-InSe)の二次電子放出スペクトルを示している。ここでは、 kT はGaSeで0.6eV、InSeで

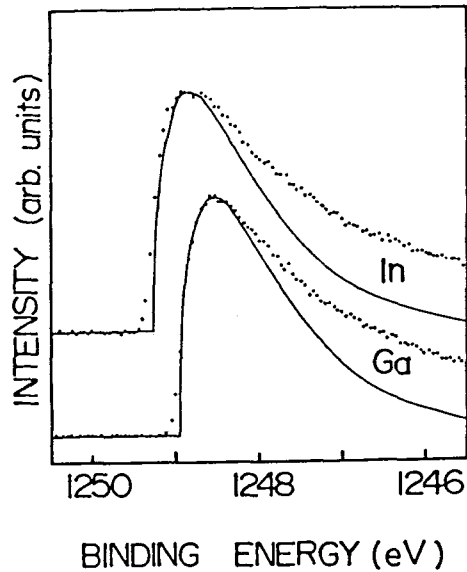


図3.2 GaとIn金属の二次電子放出スペクトル

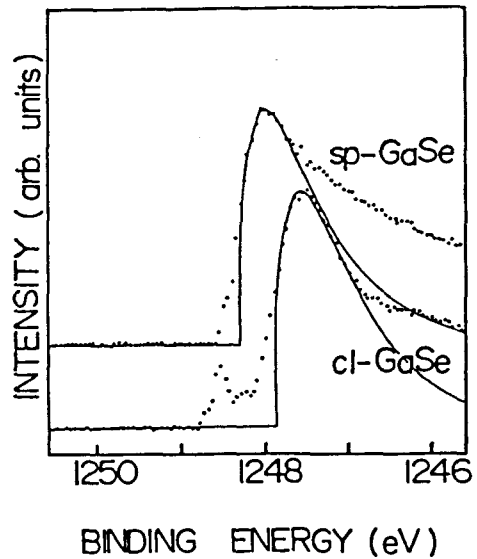


図3.3 スパッタ前後におけるGaSeの二次電子放出スペクトル

0.4eVの値で適合化されている。

立上り部分での理論値と実験値の違いは劈開面が原子オーダーで完全に均一な状態になっていないためと思われる。図3.3と図3.4で見られるように、GaSeの二次電子放出スペクトルはスパッタリングすることによって高結合エネルギー側にシフトし、InSeは低結合エネルギー側にシフトする。表3.1に示してあるように、仕事関数はGaSe劈開面で5.7eVであり、GaSeスパッタ面では5.3eVである。一方、InSeでは劈開面で4.5eVであり、スパ

ッタ面では5.0eVである。スパッタリングをすることによって、GaSeは0.4eV小さくなり、InSeは0.5eV大きくなる。GaSeの仕事関数としては、He-Iで励起した場合、 $5.1 \pm 0.5\text{eV}$ とい

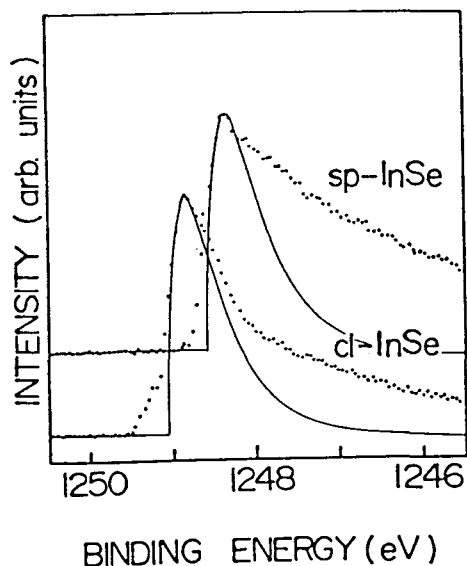


図3.4 スパッタ前後におけるInSeの二次電子放出スペクトル

表3.1 金属とスパッタ前後におけるGaSe、InSeの仕事関数と内殻準位の結合エネルギー

	Work function	Core level	
		Se 3d	Ga 3d
Ga	4.6		18.4(1.3)
cl-GaSe	5.7	54.2(1.7)	19.3(1.3)
sp-GaSe	5.3	54.4(1.8)	18.9(2.1)

	Work function	Core level	
		Se 3d	In 4d
In	4.3		16.9(1.9)
cl-InSe	4.5	54.8(1.8)	18.4(1.9)
sp-InSe	5.0	54.2(1.9)	17.6(2.1)

う報告例⁵⁾がある。

3-1-4 内殻準位のシフト

図3.5と図3.6に、GaSeとInSeのスパッタリング前後でのSe3dのX線光電子スペクトルを示す。各スペクトルの大きさはその最大値で揃えてある。各スペクトルのエネルギー位置はスペクトルの半値幅の中心の結合エネルギーの値で表わし、表3.1に示してある。スパッタリングすることによって、Se3d内殻準位はGaSeで高結合エネルギー側に0.2eVシフトし、InSeでは低結合エネルギー側に0.6eVのシフトが観測された。Se3dの半値幅が、

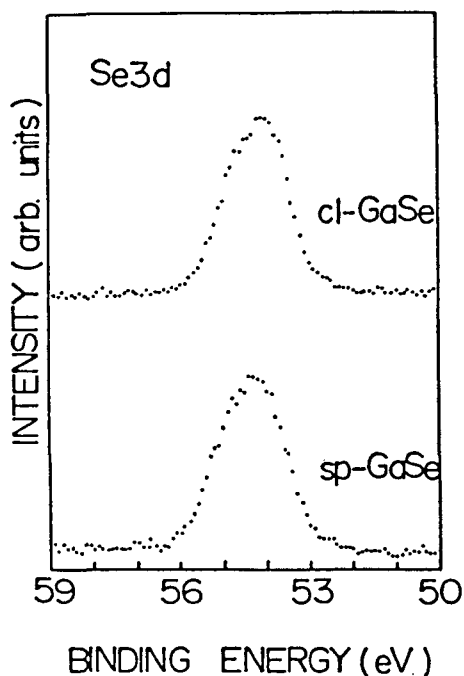


図3.5 GaSeのスパッタ前後でのSe3d X線光電子スペクトル

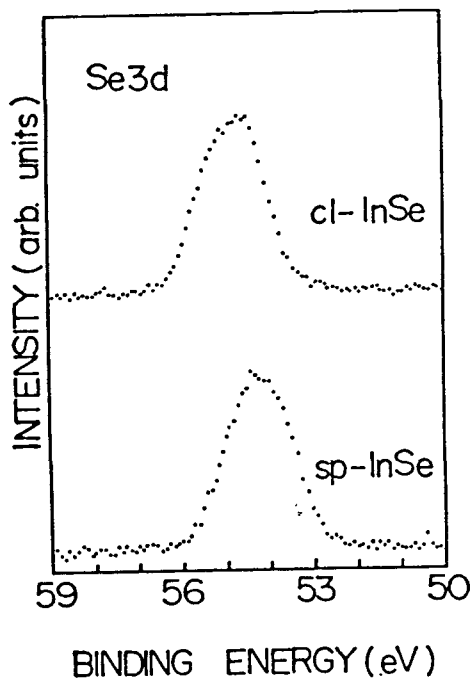


図3.6 InSeのスパッタ前後でのSe3d X線光電子スペクトル

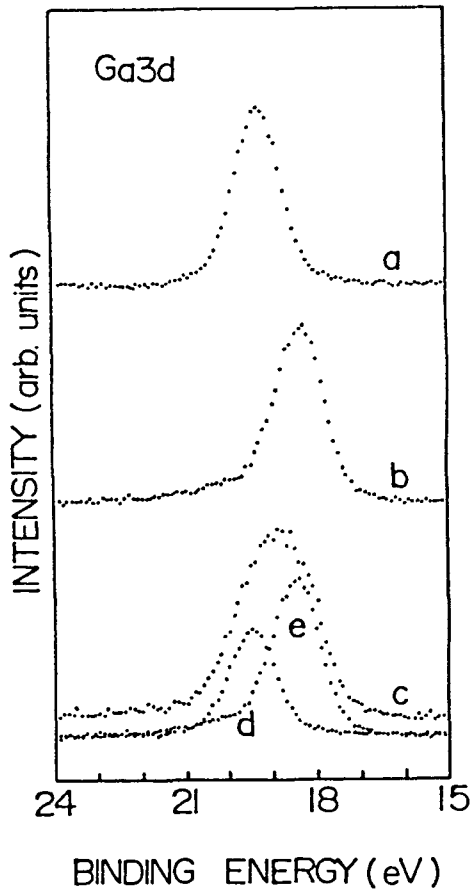


図3.7 c1-GaSe(a)とGa金属(b)のGa3dスペクトルとsp-GaSe(c)のスペクトル分解

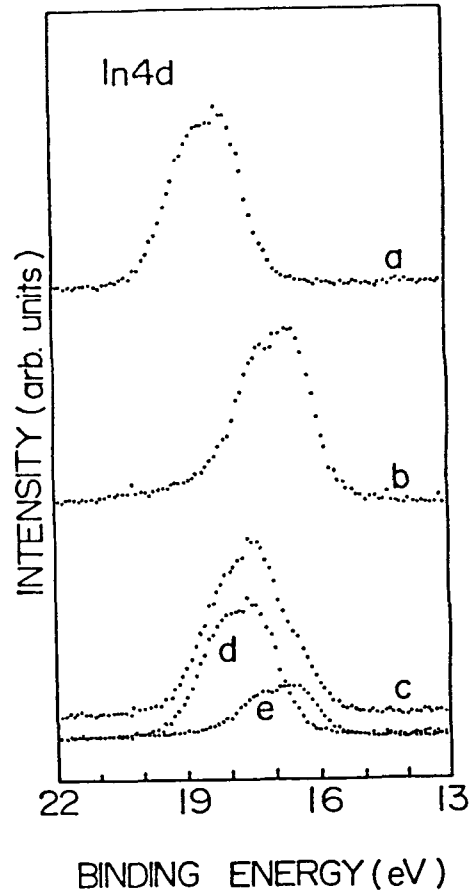


図3.8 c1-InSe(a)とIn金属(b)のIn4dスペクトルとsp-InSe(c)のスペクトル分解

ほぼ一定であることから、スパッタリングして観測されたSeの信号はGaSeのSeからの信号であると思われる。このようなSe3dの結合エネルギーのシフトは、スパッタリングによる表面でのバンドの曲がりに相当する。

表3.1にはGa3dとIn4dの結合エネルギーと半値幅が示してある。スパッタリングすることによって、金属原子の半値幅が大きくなり、低結合エネ

ルギー側にシフトしている。図3.7と図3.8に、その時の劈開面 a と金属 b とスパッタ面 c のGa3dとIn4dのX線光電子スペクトルをそれぞれ示している。スペクトルの強度は最大値で揃えてある。スパッタリングによるGaSeとInSeのSe3d内殻準位のシフトをGa3dやIn4dの場合に考慮すると、スパッタ面 c でのGa3dとIn4dのスペクトルの低結合エネルギー側に、新たな結合状態を持つGaとInの信号が重畳していることがわかる。結合エネルギーの位置から、その重畳している成分は金属としてのGaやInによるものと考えられる。それ故、スパッタ面 c でのGa3dとIn4dのスペクトルは、劈開面 a と金属 b のスペクトルを用いて最小二乗法により分解された。その結果がスペクトル d と e で示されている。d は劈開面 a に相当するものであり、e は金属 b に相当するものである。表3.2に示されているように、スパッタリングすることによって、GaSeのGa3d成分は高結合エネルギー側に0.2 eVシフトし、InSeのIn4dは低結合エネルギー側に0.6eVシフトしている。この動きはSe3dと同じであり、スパッタ面でのSe3dがGaSeやInSeからの信号であることが確認できる。これらの値は、スパッタリングによるGaSeとInSeのバンドの曲がりを示している。スパッタ面でのGa金属のスペクトルは金属のスペクトルに比べ0.1eVのシフトを示しているけれども、これは

表3.2 スパッタによる内殻準位と仕事関数の変化

	$\Delta E(\text{Se } 3d)$	$\Delta E(\text{Ga } 3d)$	$\Delta \phi$
GaSe	0.2	0.2	-0.4
Ga		-0.1	
	$\Delta E(\text{Se } 3d)$	$\Delta E(\text{In } 4d)$	$\Delta \phi$
InSe	-0.6	-0.6	0.5
In		0	

最小二乗法でスペクトル適合化する際、そのデータのきざみが0.1eV単位であったため、シフトしていないと考えても良い。GaやInの金属のスペクトルはスパッタ面でも、その結合エネルギーの位置が変わらないので、スパッタ面上には金属層の形成されていることがわかる。

上述の結果より、スパッタリングによるバンドの曲がり、GaSeで下向きに0.2eVであり、InSeで上向きに0.6eVである。バンドの曲がる原因としてスパッタリングの影響を考慮しなければならない。X線光電子スペクトルの結果は、スパッタリングによりGaSeとInSeの結合が断ち切れ、蒸気圧の高いSe原子が真空中に飛び出し、GaとIn原子は表面に残りその表面に薄い金属層を形成することを示している。また、その界面には、スパッタリングの効果により、結合の相手を失ったり、GaSeやInSeとは違った結合形態が生じていると考えられる。Ga3dやIn4dのX線光電子スペクトルの結果で界面での特徴が見られないのは、スパッタリングされた部分ではSe原子が抜け出るので、分析している領域内の状態としては層状半導体と金属層がほとんどを占めており、界面形成物からの信号は非常に小さいためであると考えられる。もし、界面準位の存在を無視して、金属と半導体の接合としてこの系を捕らえると、仕事関数は金属に比べ層状半導体の方が大きいのでバンドの曲がりとしては双方とも下に曲がるはずであり、InSeで上に曲がるという結果と矛盾する。これらの系では、スパッタリングの影響として界面準位の存在を考慮すべきである。

共有結合している結晶では劈開によってバンドギャップ内に表面準位が形成され、フェルミ準位をピン止めすることが知られている⁷⁾。更に、表面準位が存在するp型とn型半導体でのバンドの曲がりについても議論されている⁸⁾。本研究で扱った層状半導体にはそのような表面準位が存在しな

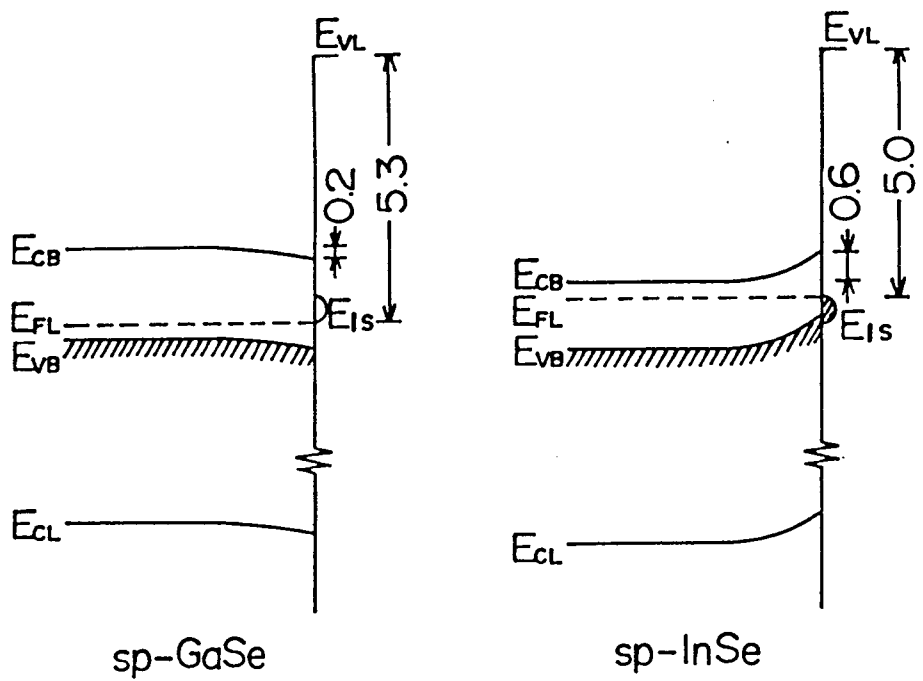


図3.9 sp-GaSeとsp-InSeのエネルギーバンド図

い。スパッタリングすることによって敢えて界面準位を形成し、その影響をバンドの曲がりを通して明らかにする。実験結果に基づき、図3.9にスパッタ面におけるエネルギーバンド図を示す。ここで E_{VL} は真空準位、 E_{CB} は伝導帯の底、 E_{VB} は価電子帯の頂上、 E_{CL} は内殻準位であり、 E_{IS} は界面準位を示す。層状半導体の表面にはダングリングボンドが存在しないので、GaSeとInSeの劈開面ではバンドの曲がりはなく、フラットバンドとして扱うことができる。GaSeでの 0.2eV と、InSeでの -0.6eV のバンドの曲がりは、スパッタリングによって形成された界面準位によるものと考えられる。GaSeはp型であり、バンドギャップ中に形成された界面準位が空の状態にあれば、バンドを下向きに曲げる。一方、InSeはn型であり、バンドギャ

アップ中に形成された界面準位は電子が満たした状態であれば、バンドを上
に曲げる。このようにして、バンドギャップ中に形成された界面準位とフ
エルミ準位の関係からバンドの曲がり方が決定されている。

表3.2に示されているように、スパッタリングによるバンドの曲がりの
量は仕事関数の変化量と一致していない。もし、バンドの曲がり方に追従す
るならば、GaSeで5.5eV、InSeで5.1eVが期待される。また、金属の仕事関
数とも一致しない。これは、表面金属層が薄いため金属としての仕事関数
を持っていないのか、金属が凝集していて結果的に層状半導体と金属の中
間の仕事関数を持っていることが考えられる。次の節の低速電子エネルギー
損失分光の結果もスパッタ面で、損失ピークのエネルギー位置は金属と
一致しているけれども、相対的強度関係は完全な金属状態を示していない。
結果的には、仕事関数の変化はバンドの曲がり方を考慮した上で金属の仕事
関数に近づく方向にある。

3-1-5 結 言

本節では、X線光電子分光法を用い、GaSeとInSe劈開面のスパッタリン
グによる影響について述べた。1つはArスパッタリングによって表面に金
属層が形成されることを示した。また、スパッタリングによって金属層と
層状半導体の間には、界面準位が形成され、GaSeのバンドは下に曲がり、
InSeのバンドは上に曲がることがわかった。これはGaSeではバンドギャ
ップ中に空の界面準位が形成されることによるものであり、InSeでは電子の
充満した界面準位が形成されたことによるものである。スパッタリングに
よって仕事関数は変化するが、金属の値にならず、層状半導体と金属の中

間の値を示した。これは表面に完全な金属層が形成されていないためと考えられる。

第三章 1 節 参考文献

- 1) R.M.A.Lieth: "Physics and Chemistry of Materials with Layered Structure, vol.1, Preparation and Crystalgrowth of Materials with Layered Structure, ed. R.M.A.Lieth(D.Reidal, Dordrecht, 1977)p.225".
- 2) H.Iwakuro, C.Tatsuyama and S.Ichimura: Jpn.J.Appl.Phys. 21 (1982)94.
- 3) S.Evans: Chem.Phys.Lett. 23(1973)134.
- 4) A.van der Zie: "Solid State Physical Electronics(Prentice-Hall, New Jersey,1957) Vol.1".
- 5) R.F.Shepherd and P.M.williams: Phs.Rev. B12(1975)5705.
- 6) H.B.Michaelson: J.Appl.Phys. 48(1977)4729.
- 7) W.E.Spicer: "Optical Properties of Solid New Development, Bulk and Surface Ultraviolet Photoemission Spectroscopy, ed. B.O. Seraphin (North-Holland, New York,1976)p.663".
- 8) J.S.Escher: "Semiconductor and Semimetal, vol.15, Contact, Junction, Emitters, ed. R.K.Willardson and A.C.Beer (Academic Press, New York, 1981)p.195".

3-2節 GaSeとInSeの低速電子エネルギー損失分光法による評価

3-2-1 緒言

Ⅲ-VI族層状半導体の構造は4つの原子層の積み重ねとして表わされる¹⁾。基本層間の相互作用は基本層内に比べて非常に弱い²⁾。このような結晶構造に異方性がある化合物の電氣的、光学的特性が広く研究されてきた³⁾。

バンド構造は上村ら (π バンドに対するtight-binding法)⁴⁾、Bassaniら (二次元tight-binding法)⁵⁾、Schluterら (三次元経験的擬ポテンシャル法; EPM)^{6,7)}、そして、Doniら (三次元overlap-reduced半経験的tight-binding法; ORSTB)⁸⁾によって計算されており、光学的(反射)データと比較されている⁹⁻¹¹⁾。

価電子帯の状態密度は紫外線光電子分光法(UPS)¹²⁻¹⁵⁾やX線光電子分光法(XPS)^{13,16-18)}によって観測されている。Margaritondoらはシンクロトロン放射や紫外線光電子分光法を用い、価電子帯の頂上からカチオンのd内殻準位までの損失エネルギー範囲で、GaS、GaSe、InSeの価電子帯の状態密度に4個のピークを観測している¹⁵⁾。更に彼らは、CIS (Constant Initial State)分光法で伝導帯の状態密度も観測している。その結果は、GaSeでSchluterらのEPM法によるバンド計算で説明されている⁶⁾。

Antonangeliら¹⁸⁾は、単色光化されていないAl-K α 線を用い、GaS、GaSe、InSeのX線光電子スペクトルを測定し、価電子帯に5個の構造を観測している。そしてその結果をDoniらのORSTB法による結果⁸⁾と比較している。また、シンクロトロン放射の角度分解型光電子分光法を用いて、GaSeと

InSeのバンド構造の二次元性も研究されている^{19,20)}。

電子エネルギー損失分光法も、これらの結晶の電子構造を研究するために広く用いられている²¹⁻²³⁾。Soukiassianらは40KeVの電子銃を用い、GaSeとInSeのエネルギー損失スペクトルを測定している^{22,23)}。損失スペクトルのKramers-Kronig解析により、3から35eVまでのエネルギー範囲の複素誘電関数を求め、その結果をEPM法⁶⁾によるバンド構造で議論している。

これまで、低速電子エネルギー損失分光法 (LEELS) でGaSeやInSeの電子構造を測定した報告例はない。低速電子エネルギー損失分光は、100eV程度の入射エネルギー用い、分析の深さが約5Åという表面敏感な測定手段である。この方法は真性表面準位²⁴⁾と金属-半導体^{25,27)}や半導体-半導体^{26,28)}界面形成の初期段階での界面準位を理解するためにも積極的に用いられている。

GaSeやInSe劈開面では、ダングリングボンドが存在しないので、真性表面準位による損失ピークは観測されなかった。観測された損失ピークは、光学データ¹¹⁾から計算したバルク損失関数と表面損失関数の結果やX線光電子スペクトルの価電子帯と内殻準位の結果で比較検討した。岩黒らの報告²⁹⁾や3-1節や3-3節で示してあるように、Arスパッタリングにより、GaSeとInSeの表面に薄い金属層が形成されることを^{30,31)}、ここでは低速電子エネルギー損失分光法により確かめた。

3-2-1 実験方法

GaSeとInSe単結晶はブリッジマン法で作製した。GaSeはp型であり、キ

キャリア濃度は $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ で、移動度は $36 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であった。InSeはn型であり、キャリア濃度は $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ で、移動度は $450 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であった。結晶は約 $7 \times 7 \times 0.3 \text{ mm}^3$ に劈開した。電子ビームの径は約 200μ である。試料はAgペーストで固定し、真空チャンバーへ入れる直前に再度粘着テープで劈開した。測定はダブルパスCMA (PHI-255G)を備えたPHI-548SH装置で 5×10^{-9} Torr以下の真空中で行った。低速電子エネルギー損失分光法は装置のオージェ電子分光法 (AES) モードで測定した。損失スペクトルの二回微分形はロックインアンプ (PHI-9503) を使い、2Vの変調電位を持つ2fモードで測定した。一次電子ビームのエネルギーとして、40から200eVの照射エネルギーを用いた。電子銃は分析器の先端に装備している。表面に汚染物のないことをオージェ電子分光法で確かめた。内殻準位のX線光電子スペクトルと価電子帯は、単色光化されていないMg-K α 線を用いて測定した。結合エネルギーはフェルミ準位を基準としている。価電子帯の測定時間は約20時間であった。

Arスパッタリングの条件は、エミッション電流が25mAであり、加速電位が500Vで、10mm角を平均的に削っている。

3-2-3 エネルギー損失ピークの同定

図3.10に、100eVのエネルギーを持つ電子をGaSe劈開面とInSeに入射したときの低速電子エネルギー損失スペクトルを二回微分の形で示している。双方の結晶とも良く似たスペクトル構造を持ち、A-Jでラベル付けされた損失ピークを有する。これは、GaSeとInSeの電子構造が良く似ていることを意味する。各損失ピークの値は表3.3に示してある。図3.10のエネルギー

一範囲では内殻準位からの励起と価電子帯からの励起とプラズモンによる損失ピークが含まれていると考えられる。

最初に、プラズモンによる励起について検討する。図3.11における二回微分スペクトルのうち、実線はGaSe

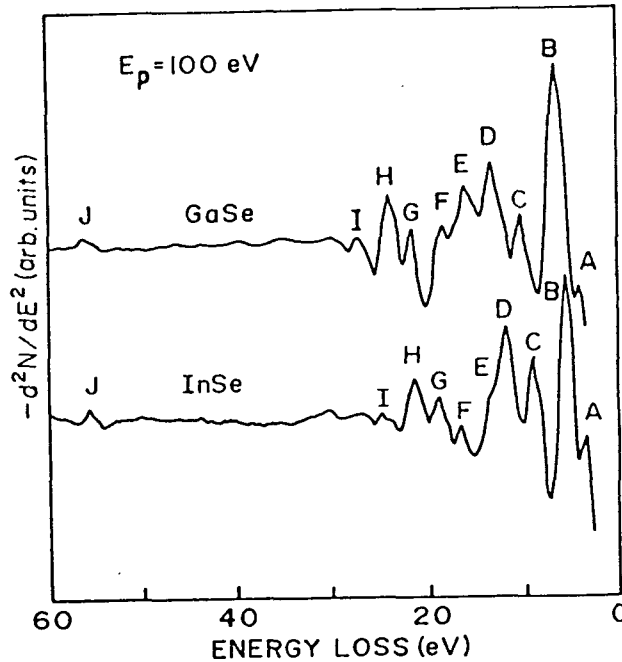


図3.10 GaSe、InSeの低速電子エネルギー損失スペクトル

劈開面のエネルギー損失スペクトルであり、破線はバルクの損失関数 $-\text{Im}(1/\epsilon)$ であり、一点鎖線は表面の損失関数 $-\text{Im}(1/(\epsilon+1))$ である。誘電関数 ϵ は $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ で表わされ、 ϵ_1 は誘電関数の実部であり、 ϵ_2 は誘電関数の虚部である。バルクと表面の損失関数の二回微分スペクトルは文献の光学データ¹¹⁾から求められたものである。InSeにおいても同様の比較をしており、図3.12に示してある。これらの図からわかるように、GaSeとInSeにおけるバルク及び表面損失関数のピーク位置は測定して得られた低速電子エネルギー損失スペクトルのピーク位置とかなり一致している。このことは、誘電理論³²⁾がこれらの結晶の損失機構に適用できることを示

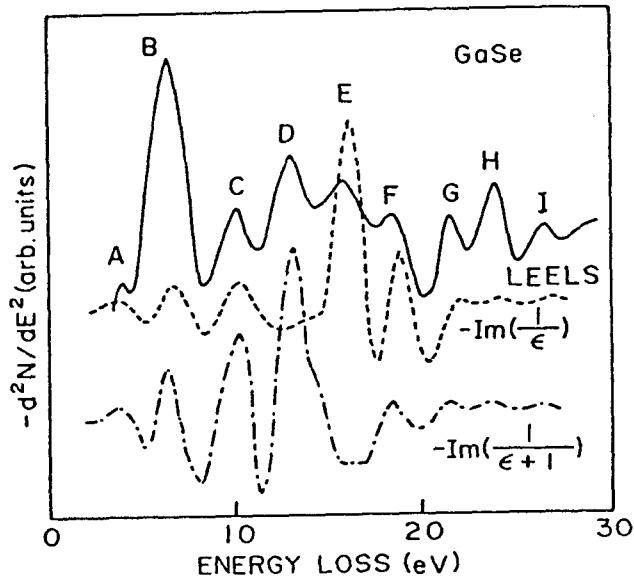


図3.11 GaSeのバルク(破線)と表面(一点鎖線)損失関数
実線は実験値

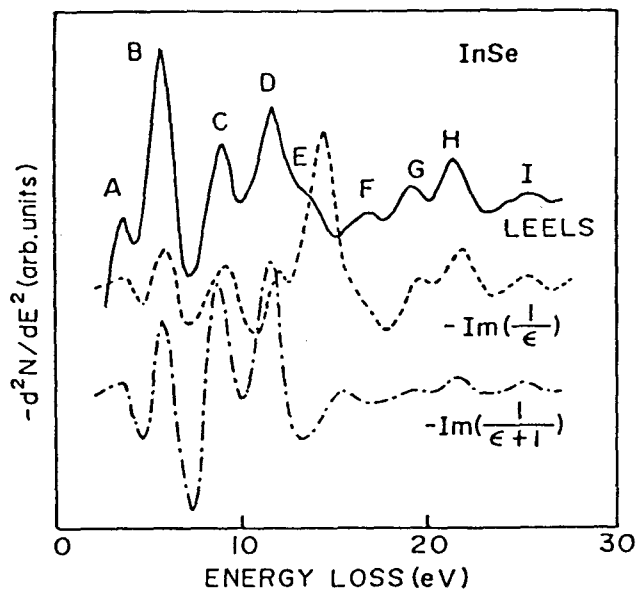


図3.12 InSeのバルク(破線)と表面(一点鎖線)損失関数
実線は実験値

している。バルク及び表面損失関数から得られたピーク位置は表3.3に示してある。

バルク損失関数と表面損失関数での重要な相違点はピークDとピークEの有無である。まず、バルク損失関数において最も大きなピークはGaSeで16.5eVであり、InSeでは14.5eVである。これらのエネルギーは各々の結晶で $\epsilon_1=0$ に相当するバルクプラズモンのエネルギーに近い値を示している。そして、これらのピークは表面損失関数では全く見られない。低速電子エネルギー損失スペクトルで観測されたピークEが計算値と近いものであり、その位置はGaSeで16.0eVであり、InSeで13.8eVである。これらからピークEがバルクプラズモンの励起によるものと考えられる。また、GaSe分子のあたり9個の振動して

いる電子があると考え
ると16.0eVという計算
値が得られ、実験結
果と一致する。一方、
InSeの場合は14.5eVと
いう計算結果が得られ、
実験結果13.8eVより大
きな値となる。図3.13
に示されているように、
バルクプラズモンはMg
-K α 線によって励起さ
れた内殻準位からの光
電子ピークやオーজে

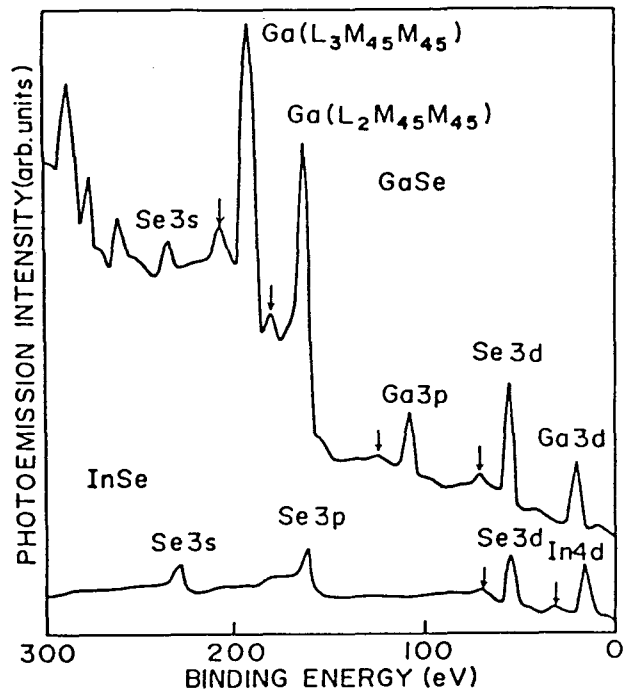


図3.13 GaSe、InSeのX線光電子スペクトルにおけるバルクプラズモンサテライト(矢印)

表3.3 低速電子エネルギー損失のピーク値と損失関数のピーク値

Peak	GaSe		InSe		Assignment
	LEELS	$-\text{Im}(1/\epsilon)$	LEELS	$-\text{Im}(1/\epsilon)$	
A	3.9	3.6	3.5	3.5	$V_1 \rightarrow C_1$
B	6.4	6.7	5.7	5.8	$V_3 \rightarrow C_1^a$
C	10.0	10.5	9.0	9.2	$V_4 \rightarrow C_1^b$
D	13.0	13.2	11.8	12.1	f_{low}
E	16.0	16.5	13.8	14.5	f_{low}
F	18.6	18.9	17.0	16.8	$V_5 \rightarrow C_2$
G	21.4	21.9	19.3	19.6	Ga 3d (In 4d) $\rightarrow C_1$
H	23.8	24.1	21.4	22.0	Ga 3d (In 4d) $\rightarrow C_2$
I	26.4	26.7	25.6	25.3	Ga 3d (In 4d) $\rightarrow C_3$
J	56.4		55.6		Se 3d $\rightarrow C_1$

^a $V_1 \rightarrow C_2$ is also possible.

^b $V_2 \rightarrow C_3$ is also possible in GaSe.

電子ピークのサテライトとして観測される。図中で矢印で示されたピークがバルクプラズモンに相当し、GaSeで約16.0eVであり、InSeで約14.0eVである。いままで報告されているバルクプラズモンの値は表3.4に示してある。ここでも、バルクプラズモンの値はGaSeで約16eVであり、InSeで約14eVである。

表3.4 バルクと表面プラズモン

	GaSe		InSe	
	$\hbar\omega_p$	$\hbar\omega_s$	$\hbar\omega_p$	$\hbar\omega_s$
Present work				
LEELS	16.0	13.0	13.8	11.8
XPS	16.0		14.0	
Williams <i>et al.</i> ^a				
XPS			14.0	11.6
Soukiassian <i>et al.</i> ^b				
electron energy loss	16.5		14.8	
Mamy <i>et al.</i> ^c				
optical	16.0			
Piacentini <i>et al.</i> ^d				
optical	16.0		14.0	

^a Reference 33.

^b Reference 22.

^c Reference 10.

^d Reference 11.

表面損失関数の二回微分したのも図3.11と図3.12で示されており、最も大きな信号はGaSeで13.3eVであり、InSeで11.6eVである。これらの値に相当するピークはバルク損失関数において、GaSeでは存在しないし、InSeでは小さい。また、低速電子エネルギー損失スペクトルでは、これらに近いものとしてピークDが存在し、GaSeでは13.0eVにあり、InSeでは11.8eVのところピークDが存在する。InSeの11.8eVの値はWilliamsら³³⁾によって報告されている表面プラズモンの値11.6eVとほぼ一致している。彼ら

は、Al-K α 線で励起されたInSeのIn 4dに関する電子のエネルギー損失の角度分解から、バルクプラズモンの値として14.0eVと表面プラズモンの値として11.6eVを観測している。これらの結果より、ピークDが表面プラズモンの励起によるものであると考えられる。

表面に関係したピークDの性質は、図3.14と図3.15に見られるように、入射電子のエネルギーを変えて、低速電子エネルギー損失スペクトルを測定したときに明白に観測される。図3.14はGaSeに関する損失スペクトルであり、入射電子エネルギーは40-120eVで、図3.15はInSeに関する損失スペクトルであり、その入射電子エネルギーは40-160eVである。ピーク値はほぼ一定であるが、その相対的強度は入射エネルギーに依存している。例えばピークCに対してピークDに注目すると、入射エネルギーの減少と共にその割合が小さくなっていることがわかる。一般に金属や

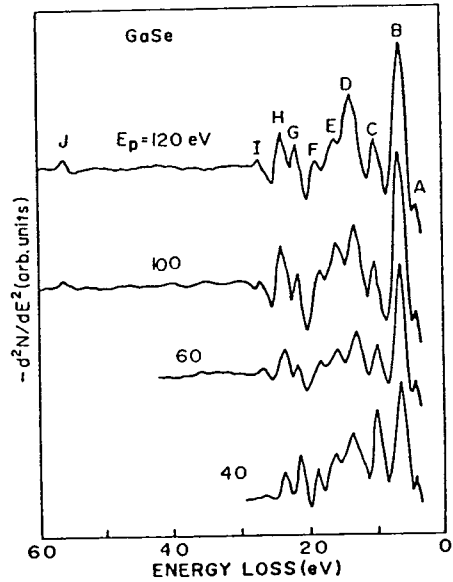


図3.14 GaSeの入射エネルギー依存

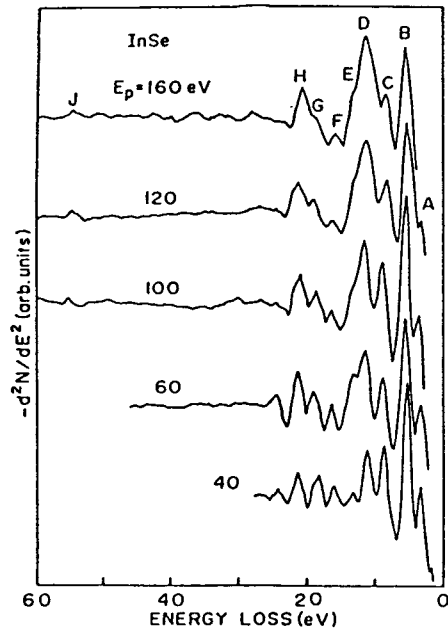


図3.15 InSeの入射エネルギー依存

半導体での電子の脱出の深さは80-150eVの運動エネルギーを持った電子で最小の5Å程度であり、40eVの運動エネルギーを持った電子ではその2倍である。それ故、ピークDの入射エネルギー依存はピークDが表面に関係していることを示している。

損失スペクトルにおけるDとE以外のピークは、内殻準位と価電子帯から空の準位への一電子遷移によるものと考えられる。内殻準位と価電子帯のX線光電子スペクトルは、GaSeとInSeでそれぞれ図3.16と図3.17で示されている。結合エネルギーはフェルミ準位を基準としたものである。スペクトルの形は文献^{13, 16, 18}で示されているものと一致している。GaSeとInSeの双方で見られる54.5eVあたりの信号は、Se3d準位からのものである。GaSeでの19.7eV及びInSeでの18.3eVのスペクトルは、それぞれGa3dとIn4d準位からの信号である。価電子帯は、0-16eVに渡っており、 V_1 - V_5 で分類してある。 α_3 、 α_4 で分類された信号は、Ga3dやIn4dのX線($K\alpha_3$ 、 $K\alpha_4$)によるサテライトである¹³。InSeの V_4 はサテライト α_4 と重なっている。価電子帯の構造は次のような軌道から構成されている^{7, 18}。価電子帯のトップの V_1 構造は金属原子のsと p_z 軌道とカルコゲン原子の p_z 軌道の混成軌道から構成されている。これは、ブリルアンゾーンの Γ 点で Γ_4^- と Γ_1^+ 対称性を持っている。構造 V_2 は Γ_5^- と Γ_6^+ と Γ_5^+ と Γ_6^- 対称性を持ち、主にカルコゲンの p_x と p_y 軌道から構成されている。構造 V_3 と V_4 は金属のs軌道から構成されている。 Γ_1^+ と Γ_4^- 対称性を持つ V_3 構造はGa-GaやIn-Inの反結合バンドであり、 Γ_3^+ と Γ_2^- 対称性を持つ構造 V_4 は結合バンドである。構造 V_5 は Γ_1^+ と Γ_4^- と Γ_2^- と Γ_3^+ 対称性を持ち、カルコゲンのSe4s軌道から構成されている。

図3.16と図3.17で示されている伝導体の状態密度はPiacentiniら¹¹に

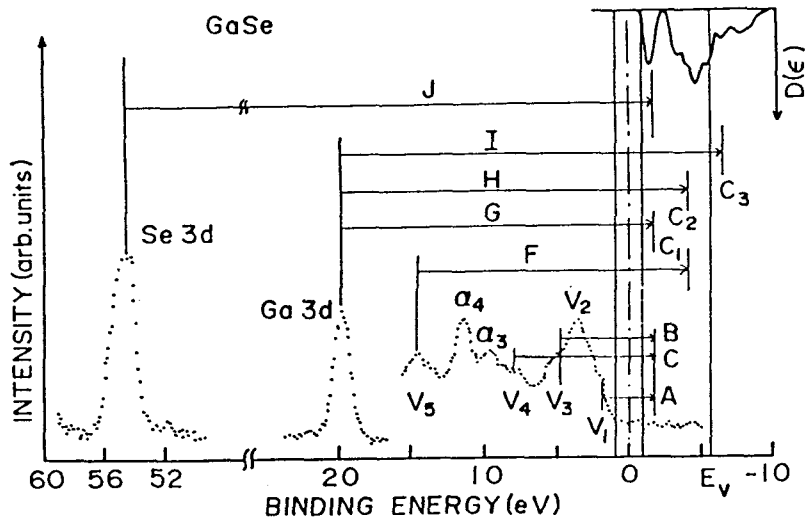


図3.16 GaSeの損失ピークに対する可能な遷移の同定

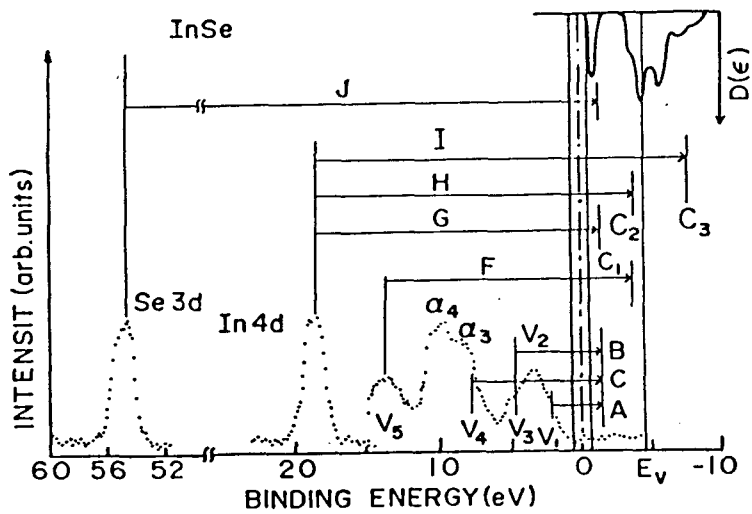


図3.17 InSeの損失ピークに対する可能な遷移の同定

よって計算されたものである。GaSeとInSe双方において、最も低い構造と高い構造の間にエネルギーギャップが存在する。高い方の構造は複雑であ

り、真空準位の上下に広がっている。フェルミ準位から真空準位までのエネルギー差は、GaSeで5.7eVでありInSeで4.5eVである³¹⁾。

低速電子エネルギー損失スペクトルで観察された損失に対応する可能なエネルギー遷移は図中で矢印とラベルで示されている。GaSeにおけるピークJの損失エネルギーは56.4eVであり、この損失の値はSe3d内殻準位と最も低い伝導帯のバンドの間隔よりわずかに約0.4eV大きい。InSeではこの差は約0.05eV小さいだけである。ピークJはSe3d内殻準位から最も低い伝導帯のバンドへの遷移による損失と考えられる。図3.11では20eV以上、そして図3.12では18eV以上のバルク損失関数と表面損失関数に見られる構造は光学データ¹¹⁾からGa3dやIn4dに関係した信号である。それ故、ピークG, H, IはGaSeではGa3d電子の励起によるものであり、InSeではIn4d電子の励起によるものである。この同定で C_1, C_2, C_3 の3つの終状態を示唆する。ピークGの終状態はピークJの終状態と一致する。ピークHとピークIの終状態 C_2 と C_3 は C_1 より上の伝導帯に位置する。 C_2 は真空準位の下に位置するけれども、 C_3 はGaSeで約1 eV、InSeで約3 eV真空準位より上に位置する。 C_3 はMargaritondoら¹⁵⁾により報告されている真空準位より上の伝導帯のピークエネルギーの1つに近い位置を示している。彼らはシンクロトロン放射を用いCIS (Constant Initial-state Spectroscopy) スペクトルを測定することにより、真空準位より上の状態密度にいくつかのピークを観測した。その中で低いピークはGaSeで0.9、1.5、2.1eVであり、InSeでは1.6、3.3、4.1eVであった。このなかでGaSeの1.5eVとInSeの3.3eVが C_3 の位置に一致している。

内殻準位からの遷移による低速電子エネルギー損失スペクトルはバンドギャップ内の空の表面準位の位置を決定するのに使われてきた^{26, 34)}。本研

究の場合には、そのような遷移は観察されなかった。Ga3dとIn4d電子の励起に関する終状態はすべて伝導帯にある。この結果は、GaSeとInSeにはバンドギャップ内に空の表面準位が存在しないことを示している。このことは結晶構造上劈開表面にダングリングボンドが存在しないことと一致する。

ピークFのエネルギー損失は価電子帯 V_5 から伝導帯へのエネルギー間隔に相当する。Fの終状態はHの終状態と同じであり、伝導帯の C_2 の位置である。

上述のFからJまでの同定により得られたGa3dやIn4d電子の励起に対する終状態は損失ピークA、B、Cの終状態にも対応するはずである。最も可能性のある同定は終状態 C_1 への遷移である。図3.16と図3.17に示しているように、ピークAの始状態は価電子帯の V_1 に対応し、ピークBの始状態は V_3 に対応し、ピークCの始状態は V_5 に相当する。しかしながら、ピークB、Cに関しては別の同定も可能である。例えば、ピークBはGaSeとInSeにおいて V_1 と C_2 のエネルギー間隔にも近いし、GaSeにおけるピークCは V_2 と C_3 のエネルギー間隔に近い。InSeにおいてピークCは V_2 と C_3 のエネルギー間隔に相当しない。実際、図3.11と図3.12に見られるバルク損失関数と表面損失関数でピークA、B、Cは光学データ¹¹⁾において複雑な構造に起因している。これまでもこの構造についていろいろな同定がなされている^{6,10-12)}。

3-2-4 Arスパッタ面の低速電子エネルギー損失スペクトル

図3.18と図3.19にGaSeやInSe劈開面をArスパッタしたときの低速電子エネルギー損失スペクトルを示している。一次電子は100eVである。一番上

のスペクトルは劈開面での損失スペクトルであり、一番下はGaやIn金属の損失スペクトルである。金属におけるバルクプラズモンと表面プラズモンの値はRoweら³⁵⁾によって報告されているSi(111)面上でのGaやIn層の結果と一致している。

これらの図で見られるように、30分スパッタ後のスペクトルはピークJを除いて純粋な金属GaやInのスペクトルに良く似ている。ピークJは先の節で述べたように、Se3dに関連した損失ピークである。このように、金属で観測された損失ピークが30分間スパッタ後のGaSeやInSeで観測された。特にスパッタ後のGaSeやInSeの損失スペクトルに金属に相当するバルクプラズモンと表面プラズモンが観測され、これらの結果は、GaSeやInSeの表面はArスパッタリングによって薄い金属層に変化していることを示している。

ピークAは5分間のスパッタリングでかなり小さくなり、GaSeではGa

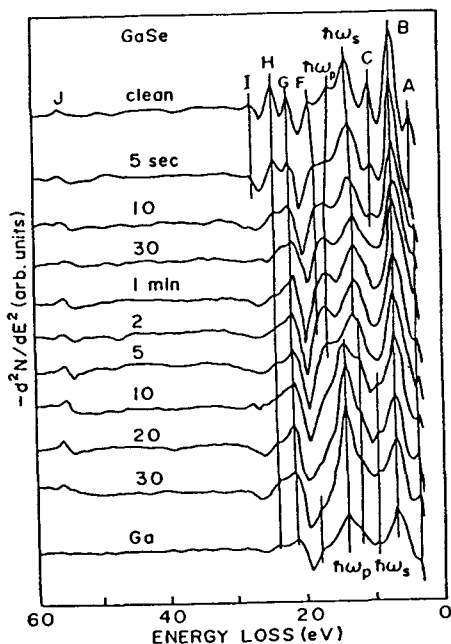


図3.18 sp-GaSeの損失スペクトル

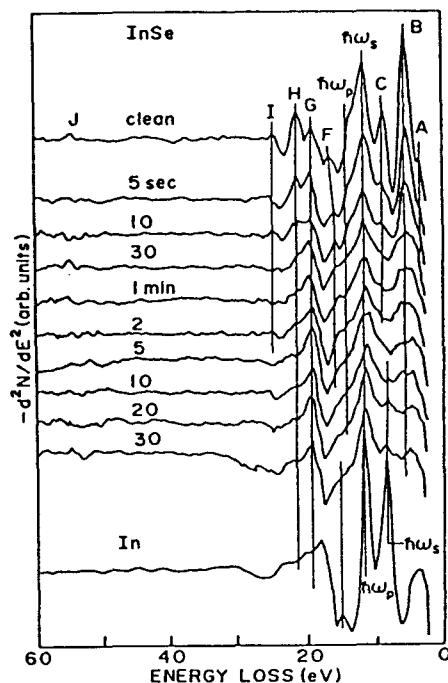


図3.19 sp-InSeの損失スペクトル

金属に関係した新しい信号が大きくなって来る。GaSeでピークBは30分スパッタ後も同じエネルギー位置で観測され、これはGa金属も同じエネルギー位置に損失ピークを有しているためである。InSeではピークBはスパッタリングと共に減少し、約3.5eVにIn金属に関係した新しい構造が観測される。ピークC, H, Iはスパッタリングと共に小さくなっている。特に、ピークCは30秒のスパッタリングで消えている。ピークGはGaやIn金属のGa3dとIn4d電子の損失ピークに替わっている。ピークFはスパッタリングと共に、わずかに低エネルギー側にシフトし減少していく。

GaSeとInSeのバルクプラズモン($\hbar\omega_p$)と表面プラズモン($\hbar\omega_s$)は約5分間のスパッタリング後まで残っている。GaSeでは5分後と10分後では大きく変化しており、10分以後のプラズモンに関する信号はGa金属に相当している。InSeにおいても10分以後には金属の表面プラズモンが見え始めている。

このように、この実験条件のもとでは、10分間のArスパッタリングによってGaSeとInSeの表面には、金属としての性質を持つ薄いGaやIn層が形成され始めることが確認された^{29,30}。

3-2-5 結 言

低速電子エネルギー損失分光法が初めてGaSeとInSeの層状半導体に適用された。GaSeとInSe双方で10個の損失ピークが観測された。光学データから計算した損失関数と比較することにより、2個のピークはバルクプラズモンと表面プラズモンによるものと同定された。内殻準位と価電子帯からの一電子遷移に関する損失ピークを同定するためにX線光電子スペクトル

が参考にされた。Ga3dとIn4dの内殻電子からの励起による損失は伝導帯に3個の終状態を示唆した。これらのうちの2つは真空準位より下にあり、1つは上に位置する。他の5個の損失ピークはSe3d電子と価電子帯から、Ga3dやIn4dの終状態と同じ終状態への遷移によることが明らかになった。

Arイオンスパッタ面で、GaSeではGa金属の、InSeではIn金属のバルクプラズモンと表面プラズモンによる損失が観測された。この結果は、Arイオンスパッタリングにより、GaSeとInSeの表面には薄い金属層が形成されたことを意味する。

第三章 2 節 参考文献

- 1) A.Beck and E.Mooser: *Helv.Phys.Acta* 34(1961)370.
- 2) F.Hullinger: "Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, Vol.5 of Structural Chemistry of Layer-Type Phases, ed. F.Levy (Riedel, Dordrecht, 1976)p.146".
- 3) For the electrical property; A.Segura, F.Pomer, A.Cantarero, W.Krause and A.Chevy: *Phys.Rev.* B29(1984)5708, for the optical property; V.Capozzi: *ibid.* 28(1983)4620.
- 4) H.Kamimura and K.Nakao: *J.Phys.Soc.Jpn.* 24(1968)1313.
- 5) F.Bassani and G.P.Parravicini: *Nuovo Cimento* 50B(1967)95.
- 6) M.Shuluter: *Nuovo Cimento* 13B(1973)313.
- 7) M.Shuluter and M.L.Cohen: *Phys.Rev.* B14(1976)424.
- 8) E.Doni, R.Girlanda, V.Grasso, A.Balzarotti and M.Piacentini: *Nuovo Cimento* 51B(1979)154.
- 9) M.Shuluter, J.Camassel, S.Kohn, J.P.Voitchovsky, Y.R.Shen and M.L.Cohen: *Phys.Rev.* B13(1976)3534.
- 10) R.Mamy, L.Martin, G.Leveque and C.Raisin: *Phys. Status Solidi* B62(1974)201.
- 11) M.Piacentini, C.G.Olson, A.Balzarotti, R.Girlanda, V.Grasso and E.Doni: *Nuovo Cimento* 54B(1979)248.
- 12) P.Thiry, R.Pincheaux, D.Dagneaux and Y.Petroff: "Proceeding of the 12th International Conference on the Physics of Semiconductors, ed. M.H.Pilkahn (Teubner, Stuttgart, 1974)

p.1324".

- 13) F.R.Shepherd and P.M.Williams: Phys.Rev. B12(1975)5705.
- 14) R.H.Williams, I.T.McGovern, R.B.Murray and M.Howells:
Phys.Status Solidi B73(1976)307.
- 15) G.Margaritondo, J.E.Rowes and S.B.Christman: Phys.Rev. B15
(1977)3844.
- 16) S.P.Kowalczyk, L.Ley, F.R.McFeely and D.A.Shirley: Solid State
Commun. 17(1975)463
- 17) A.Barzarotti, R.Girlanda, V.Grasso, E.Doni, F.Antonangeli and
M.Piacentini: Can.J.Phys. 56(1978)700.
- 18) F.Antonangeli, M.Piacentini, A.Barzarotti, V.Grasso,
R.Girlanda and E.Doni: Nuovo Cimento 51B(1979)181.
- 19) P.K.Larsen, M.Shuluter and N.V.Smith: Solid State Commun. 21
(1977)775.
- 20) P.K.Larsen, S.Chiang and N.V.Smith: Phys.Rev. B15(1977)3200.
- 21) W.Y. Liang and S.L.Cundy: Philo. Mag. 19(1969)1031.
- 22) P.Soukiassian, J.Cazaux and J.Perrin: Phys.Status Solidi B66
(1974)151.
- 23) J.Cazaux, J.Perrin and P.Soukiassian: "Proceeding of 12th
International Conference on the Physics of Semiconductors,
Ref.12, p631".
- 24) J.E.Rowe and H.Ibach: Phys. Rev.lett. 31(1973)102
- 25) L.J.Brillson: Phys.Rev. B18(1978)2431.
- 26) P.Perfitti, S.Nannarone, F.Patella, C.Quaresima, F.Cerrina,

- M.Capozi and A.Savoia: J.Vac.Sci.Technol. 19(1981)319.
- 27) R.H.Williams, A.Mckinley, G.Hughes, V.Montgomery and I.T.McGovern: J.Vac.Sci.Technol. 21(1982)594.
- 28) A.Koma, K.Sunouchi and T.Miyajima: "Proceeding of the 17th International Conference on the Physics of Semiconductors, ed. J.D.Chidi and W.A.Harrison (Freeman, San Francisco, 1984) p.1466.
- 29) H.Iwakuro, C.Tatsuyama and S.Ichimura: Jpn.J.Appl.Phys. 21 (1982)94.
- 30) I.Miyake, T.Tambo and C.Tatsuyama: Jpn.J.Appl.Phys. 23(1984) 172.
- 31) T.Tambo and C.Tatsuyama: Jpn.J.Appl.Phys. 23(1984)397.
- 32) H.Ibach and J.E.Rowe: Phys.Rev. B9(1974)1951.
- 33) R.H.Williams, J.V.McCanny, R.B.Murray and P.C.Kemeny: J.Phys. C10(1977)1223.
- 34) R.Ludeke and L.Esaki: Phys.Rev.Lett. 33(1974)653.
- 35) J.E.Rowe, G.Margaritondo and S.B.Christman: Phys.Rev. B15 (1977)2195.

3-3節 InSeの酸化

3-3-1 緒言

通常の共有結合結晶の表面にはダングリングボンドが存在し、室温の大気中でも容易に酸化される。GaAs¹⁻⁴⁾やSi⁵⁻⁸⁾のようなダングリングボンドを持つ半導体の表面と酸素との相互作用についても、表面敏感な分析手段により広く研究されている。

一方、二次元の基本層の積み重ねからなる層状化合物⁹⁾では、基本層内では強く共有結合しており、基本層間ではファンデュアールス力で弱く結合している。このような結晶は弱い層間で容易に劈開することができる。近年、結合強度の異方性による物理的興味¹⁰⁾と、弱い層間結合へのインターカレーション用母体材料として層状物質が取り上げられてきている^{11, 12)}。

岩黒ら¹³⁾はX線光電子分光法やオージェ電子分光法を用い、GaSeの酸化過程を報告している。そこでは、GaSe劈開面は室温大気中で酸化されないことと、熱酸化表面ではGaの酸化物(主に、Ga₂O₃)が形成されることをみいだしている。

本節では、Se-In-In-Seの基本層からなるInSe単結晶¹⁴⁾の表面の酸化について述べる。分析手段としてX線光電子分光法を用いた。GaSeの酸化の結果から、InSeの熱酸化においては表面にIn₂O₃の形成されることが期待される。In₂O₃は2.6eVのバンドギャップを持つ透明な良導体である¹⁵⁾。InSeのバンドギャップが約1.3eV¹⁶⁾であるので、InSeを熱酸化することによって作られるIn₂O₃-InSeヘテロ接合は、可視光領域の光起電力素子とし

て期待される。InSe劈開面は、GaSe劈開面と同様に室温大気中で酸化されないことを確認した。酸化方法として、InSeは大気中で250℃の熱酸化処理を行った。比較検討するために、Arスパッタ面での室温酸化も行った。

3-3-2 実験方法

InSe単結晶はブリッジマン法で作成した。GaSやGaSe単結晶作製の場合、Gaとカルコゲンの原子比が1対1になるように配合したけれども、InSe単結晶作製の場合、InとSeの原子比が52対48¹⁷⁾になるように配合した。得られたInSe結晶はn型であり、室温でのキャリア濃度は $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ で、移動度は $220 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であった。試料は約 $7 \times 7 \times 0.5 \text{ mm}^3$ に切り出した。

熱酸化はInSe結晶をアルミナボートに乗せ、電気炉のなかで大気中250℃で行った。Arスパッタ面での室温酸化は 10^{-3} Torrのサブチャンバー内で放置した。

X線光電子分光法による測定は、 5×10^{-9} Torr以下の真空度で、ダブルパスCMAを備えたPHI-548SH装置で行った。酸化過程は、Mg-K α 線を励起源として、In4d、Se3d、O1Sの内殻準位の結合エネルギーと半値幅から観察した。標準試料として、InSe劈開面、In₂O₃パウダー、SeO₂、Se、In金属を用いた。結合エネルギーはInSeの価電子の頂上を基準としている。結合エネルギーの精度は $\pm 0.2 \text{ eV}$ であり、半値幅の精度は $\pm 0.1 \text{ eV}$ である。

3-3-3 Arスパッタ面の室温酸化

標準試料と各実験条件でのスペクトルの結合エネルギーと半値幅(FWHM ; full width at half maximum)は表3.5にまとめて示してある。結合エネ

ルギーはスペクトルの半値幅の中央でのエネルギー値で表わしてあり、価電子帯のトップを基準としている。上段は標準試料での値であり、中段はArスパッタ面を 10^{-3} Torr中で室温酸化したときの値であり、下段は劈開されたInSeを大気中で250℃で酸化したときの各スペクトルの値である。詳細については以下に議論する。尚、InSe劈開面を 10^{-3} Torr中で室温で放置しても酸化の様子は見られなかった。

図3.20にArスパッタしたInSe表面を室温酸化した時のIn4dのスペクトル

表3.5 In4d、Se3d、O1sの結合エネルギー
括弧内は半値幅 (eV)

	In 4d	Se 3d	O 1s
cl-InSe	17.3(1.9) 16.9(4d _{5/2}) 17.8(4d _{3/2})	53.8(1.8) 53.5(3d _{5/2}) 54.3(3d _{3/2})	
p-In ₂ O ₃	17.8(2.2)		530.0(1.7) 529.8(1.6) 531.3(1.6) 531.3(1.6)
In	16.9(2.0)		
SeO ₂		58.6	530.5
Se*		54.7	
sp-InSe	17.3(2.2)	53.9(1.9)	
RT-InSe (c)	17.3(2.3)	53.9(1.8)	
(d)	17.7(2.2)	53.9(1.8)	530.5(2.5) 531.0(1.7) 529.8(1.6) 528.6(1.2)
T-InSe (a)	17.3(1.9)	53.8(1.8)	
(b)	17.1(1.9)	53.8(1.8)	
(c)	17.6(1.9)	53.8(1.8)	
(d)	17.6(1.9)	53.7(1.9)	530.4(2.8) 529.8(1.6) 531.4(1.8)
(e)	17.6(1.9)	53.8(2.0)	530.0(2.1) 529.8(1.6) 531.4(1.5)

*ref. 13.

変化を示す。図中の a は劈開表面でのIn4dのスペクトルであり、b は30分間Arスパッタしたときのスペクトルであり、c と d は b の試料を 10^{-3} Torr中で室温でそれぞれ18時間と5日間放置したときの In 4dのスペクトルである。図3.21に Se3dでのスペクトル変化を示す。劈開表面でのIn4dのスペクトルの結合エネルギーは17.3eVで、その半値幅は1.9eVである。スペクトルは高エネルギー側に肩を持っている。これはIn4d準位のスピ軌道分裂によるものである。1.3eV

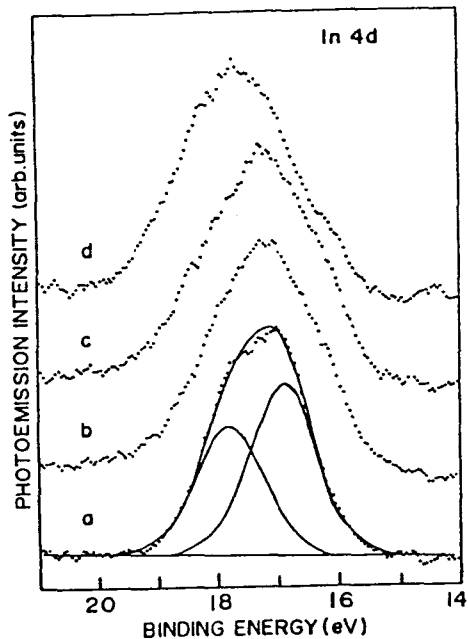


図3.20 スパッタ面の室温酸化によるIn4dの変化

をもつ2つのGaussianで分解すると、 $4d_{5/2}$ の結合エネルギーは16.9eVで、 $4d_{3/2}$ は17.8eVと求まる。2つスペクトルの強度比は1.4であり、2つの準位の電子分布の比1.5に近い。

図3.21の劈開面でのSe3dスペクトルもまた高エネルギー側に肩を持っている。この時の結合エネルギーは53.8eVで、その半値幅は1.8eVである。1.3eVの幅をもつ2つのGaussianで分解すると、 $Se3d_{5/2}$ の結合エネルギーは53.5eVで、 $Se3d_{3/2}$ は54.3eVと求まる。2つスペクトルの強度比は1.8であり、2つの準位の電子分布の比1.5より大きい。このように、GaSeと同様、室温の大気中で劈開してもInSe表面のスペクトルは半値幅も充分狭く、酸化等の影響を受けてはいない¹³⁾。これは劈開したInSe表面にダン

グリングボンドを持っていないからである。

図3.20と図3.21の b はInSe劈開面をArイオンで30分スパッタリングした時のIn4dとSe3dのスペクトルである。劈開面に比べIn4dは低結合エネルギー側にふくらみ、Se3dは信号強度が減少している。In4dに対するSe3dの相対的信号強度は約30%の減少である。このIn4dのふくらみ位置とSe信号の減少より、スパッタリングにより表面がIn-richになっていることがわか

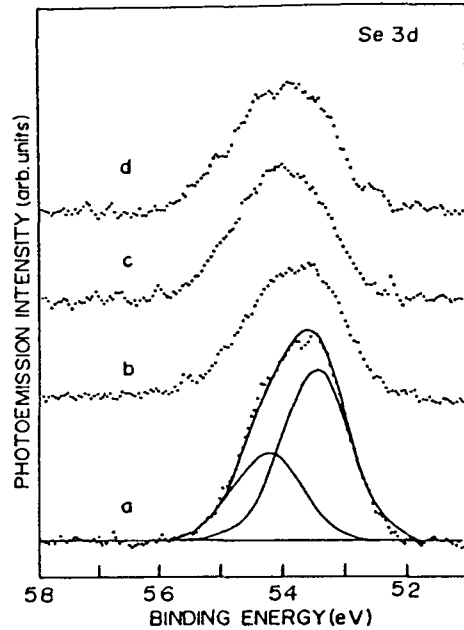


図3.21 スパッタ面の室温酸化によるSe3dの変化

る。GaSeとInSeのスパッタ面に関しては3-1節ですでに述べている。

図3.20と図3.21の c は 10^{-3} Torr大気中で18時間放置した時のIn4dとSe3dのスペクトルである。これらのスペクトルはArスパッタリングしたスペクトルbと同じ形をしている。しかしながら、5日間放置したときのIn4dのスペクトルdはbやcに比べ、高結合エネルギー側に約0.4eVシフトしている。これは表3.5に示されているように、結合エネルギーの値としては In_2O_3 パウダーの値(17.8eV)に相当するものであり、また、図3.22の下段に示されているようにO1sも大きく出現する。これらの結果より、5日間放置したときのInSeスパッタ表面にはIn酸化物が形成されているものと思われる。

図3.22の上段のO1sスペクトルは標準試料としての In_2O_3 パウダーからの

信号である。このスペクトルは高結合エネルギー側にテールを持った非対称なスペクトルとなっている。半値幅1.6eVを持つGaussianで分解すると529.8eVと531.3eVの2つの成分を含んでいることがわかる。529.8eVの結合エネルギーを持った大きな信号成分は In_2O_3 からのものであり、531.3eVの結合エネルギーを持った小さな信号成分は $\text{In}_2\text{O}_{3+x}$ からのものである。なぜならば、より多くの酸素と金属(例えばNi, Ru)が結合した物質

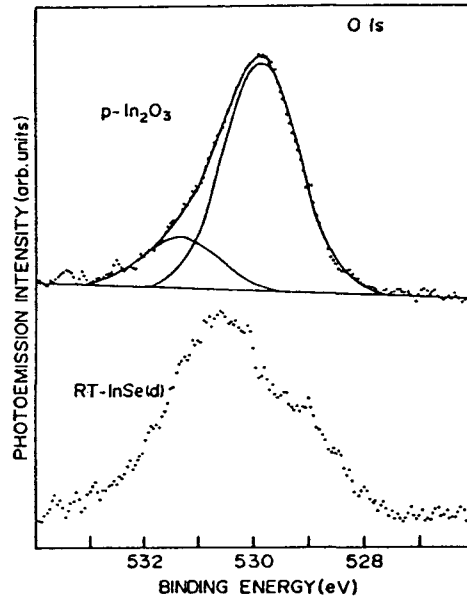


図3.22 In_2O_3 粉末と室温酸化したスパッタInSe表面のO1sスペクトル

ではO1sピークは高結合エネルギー側に出現するからである。

図3.22の下段のO1sスペクトルはInSeスパッタ面を 10^{-3} Torr大気中で5日間放置したときのO1sスペクトルである。上段の In_2O_3 パウダーのスペクトルと比較すると、高結合エネルギー側にシフトしており、また、半値幅も広がっている。このことは室温酸化で形成されたIn酸化物のほうがより酸化が進んでいることを示している。室温酸化でのスペクトルから In_2O_3 成分(529.8eV)を差し引いたものを図3.23に示す。上段が In_2O_3 パウダーの場合であり、下段が室温酸化の場合である。実線が差し引いた In_2O_3 成分であり、点線が残りの成分である。下段が室温酸化の場合で特徴的なことは、比較的大きな成分が高結合エネルギー側に現れ、また、低結合エネルギー側にも小さな成分が出現したことである。高結合エネルギー側の成分

は、先にも述べたように $\text{In}_2\text{O}_{3+x}$ からのものであり、低結合エネルギー側の成分は $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ からのものと考えられる。 $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ の存在は酸化条件が室温であることを考慮すると理解できる。

図3.21や表3.5に見られるように、Se3dのスペクトルの結合エネルギーも半値幅もほぼ一定であり、酸化の様子はみられない。

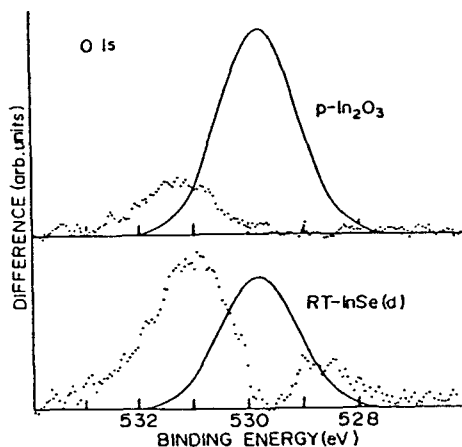


図3.23 図3.22のスペクトルから In_2O_3 (実線)を引いたO1sスペクトル

3-3-4 劈開面の250℃酸化

図3.24、図3.25、図3.26でInSe劈開面を大気中250℃で、(a)2、(b)6、(c)9、(d)9.5、(e)10分間熱酸化したときの各In4d、Se3d、O1sスペクトル変化を示す。図3.24、図3.25にはInSe劈開面でのスペクトルも示してある。6分までのIn4dとSe3dのスペクトルはInSe劈開面のスペクトルから変化していない。ただし、酸素の付着している様子が観察される。9分以上の熱酸化でIn4dは高結合エネルギー側に約0.3eVシ

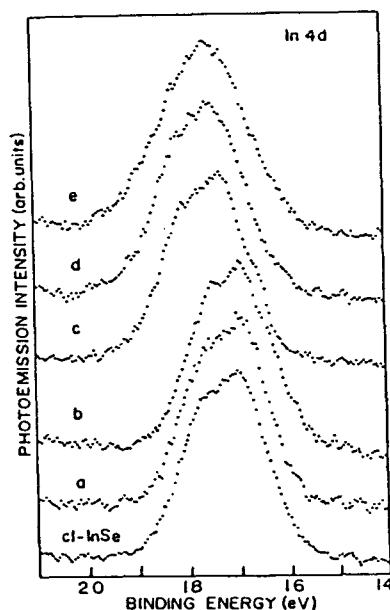


図3.24 250℃熱酸化によるIn4dの変化

フトしている。それと同時にO1sの強度が大きくなっており、In酸化物の形成を示しているものと思われる。10分後のO1sスペクトルは、図3.22の上段のIn₂O₃パウダーのスペクトルより半値幅が広いものの良く似た形状を示している。図3.26の(d)9.5、(e)10分間熱酸化したときのO1sスペクトルから、図3.22の上段で求められたIn₂O₃成分を差し引いたものが、図3.27に示されている。実線はIn₂O₃成分であり、点線は残りの成分である。上段はIn₂O₃

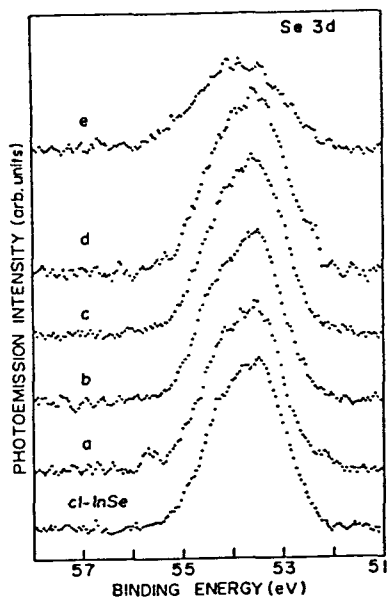


図3.25 250°C熱酸化によるSe3dの変化

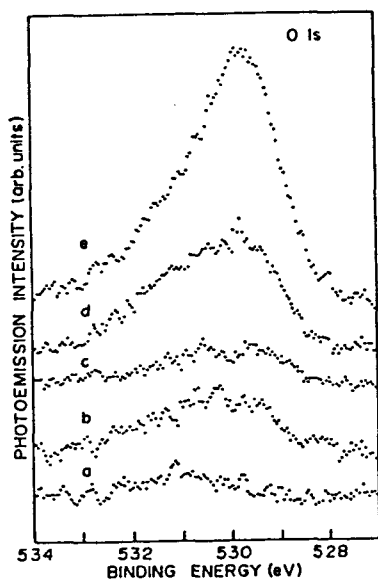


図3.26 250°C熱酸化によるO1sの変化

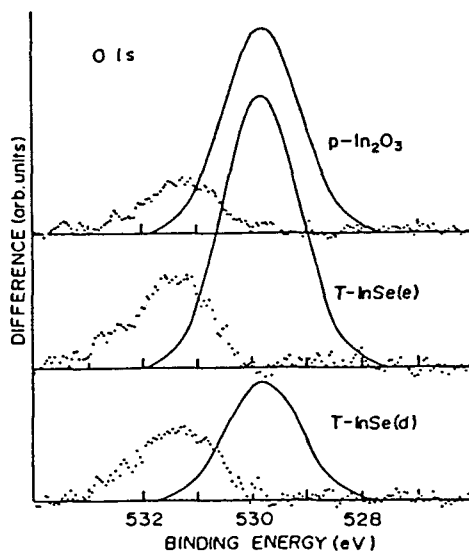


図3.27 図3.26のスペクトルからIn₂O₃(実線)を引いたO1sスペクトル

パウダー、中段が10分間熱酸化したとき、下段が9.5分間熱酸化した時の結果である。図3.27で見られるように、9.5分から10分の間で In_2O_3 成分が急激に大きくなっている。一方、高結合エネルギー側の $\text{In}_2\text{O}_{3+x}$ 成分はほとんど一定である。また、室温酸化の場合に観測された $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ の成分は観測されていない。

図3.28で見られるように、InSe劈開面の250℃酸化表面での In_2O_3 の成長の様子は、 $\text{In}(\text{M}_4\text{N}_{45}\text{N}_{45})$ オージェ信号のピークシフトからも観測される。一番下のスペクトルはInSe劈開面からの信号である。6分酸化後までそのスペクトル形状とエネルギー位置は一定である。

9.5分後にシフトが観測され、10分後には約1 eVの高結合エネルギー側へのシフトが観測された。このスペクトルは In_2O_3 パウダーのスペクトルとほとんど一致している。

図3.25に示されているように、Se3dの信号強度は酸化時間と共に減少している。また、表3.5で示されているようにSe3dの結合エネルギーがシフトのないことより、酸化表面にはSe金属やSe酸化物は存在しないと思われる。

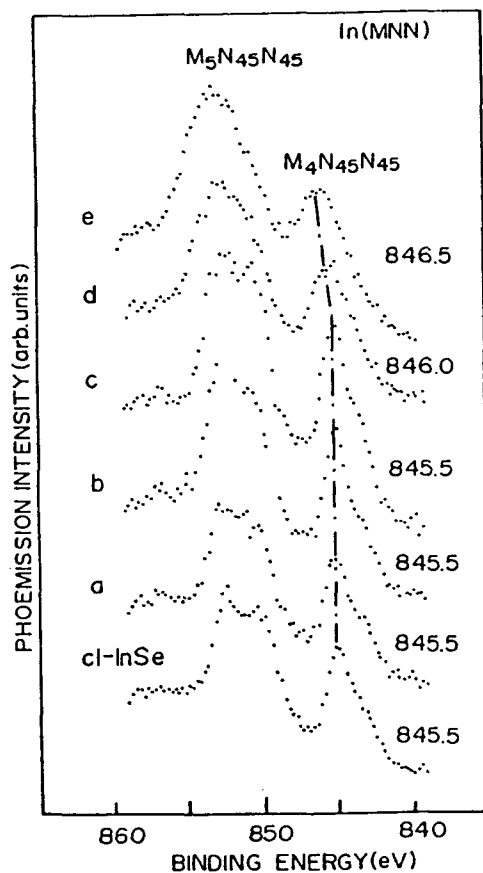


図3.28 250℃熱酸化における
 $\text{In}(\text{M}_4\text{N}_{45}\text{N}_{45})$ オーゼライン

る。つまり、観測されたSe3d信号はIn酸化層の下にある基板のInSeからのものと考えられる。Se3d光電子の脱出距離を約 $15\text{Å}^{18)}$ と考えると250℃で10分間酸化したときの酸化層の厚さは、Se3d強度の減少から約 7.7Å であると見積もられる。これは、InSeの基本層である $8.4\text{Å}^{19)}$ に近い値である。酸化表面にSe原子が存在しないのは、SeやSe酸化物の蒸気圧が高いためであると考えられる。しかしながら、Se原子は酸素と反応する前にすでに昇華しているのか否かという疑問が生じる。これを明らかにするために、 10^{-6} Torr中350℃で30分間InSeを加熱した。この時のX線光電子スペクトルは劈開InSeと同じスペクトルを示した。つまり、大気中での熱酸化では少なくとも350℃以下の加熱において、InとSeの原子に分解されるのではなく、In酸化物の形成により、InとSeの結合が切れることがわかった。現段階では、Se原子として昇華するのか、Se酸化物として昇華するのか明らかではない。

上述の結果から、InSe劈開面の熱酸化の初期段階において、最初に酸素はIn原子と反応し、InとSe間の結合を切り $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ を形成する。この酸素過剰な状態はたぶんIn-O₂のような状態と考えられる。表面には $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ の形態を保ちながら酸化が進むにつれて、酸素は基本層内のIn-In結合を断ち切り In_2O_3 を形成する。室温酸化で観測された $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ の酸素不足の状態は、250℃酸化条件では酸化層内に観測されなかった。これは、酸化温度250℃は In_2O_3 を形成するのに十分な温度であることを示している。Inと結合を断ったSe原子は、SeやSe酸化物の高い蒸気圧のため表面から無くなっていると考えられる。

3-3-5 結 言

この節では、InSeの酸化をX線光電子分光法を用いて評価してきた。基本層間のファンデアワールス力を断ちきることによって得られたダングリングボンドの無いInSe劈開面は、室温で酸素とは反応を示さない。それ故に2つの方法で酸化の初期段階を調べた。1つはスパッタ面での室温酸化であり、もう1つは劈開面での熱酸化である。これらの結果より、表面と酸素の反応の初期段階は次のように考えられる。まず、表面でInとSeの結合が断ち切られる。これは、室温酸化の場合には選択スパッタリングによるものであり、熱酸化の場合はIn酸化物の形成によるものである。この時、 In-O_2 と思われる酸素過剰 $\text{In}_2\text{O}_{3+x}$ 状態が形成される。酸化時間が増加すると、基本層間のIn-In結合に酸素の拡散が進み、表面の $\text{In}_2\text{O}_{3+x}$ の下に In_2O_3 が成長し始める。熱酸化の場合、この反応は時間と共に進み、表面での $\text{In}_2\text{O}_{3+x}$ 成分は一定量であり、 In_2O_3 成分が増加傾向を示す。室温酸化の場合、温度は In_2O_3 を形成するには低いので、 $\text{In}_2\text{O}_{3+x}$ と In_2O_3 成分のほかに、酸素欠乏の $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ も形成されている。一方、Seは酸化層内には存在しない。これは、室温酸化の場合、スパッタリングのためであり、熱酸化の場合、Seの昇華のためである。

第三章 3 節 参考文献

- 1) H.Iwasaki, Y.Mizokawa, R.Nishitani and S.Nakamura: Jpn.J.Appl. Phys. 17(1978)1925.
- 2) P.W.Chye, C.Y.Su, I.Lindau, P.R.Skeath and W.E.Spicer: J.Vac. Soc.Technol. 26(1979)1191.
- 3) W.Panke and J.Jacobi: Surf.Sci. 81(1979)504.
- 4) C.Y.Su, I.Lindau, P.W.Chye, P.R.Skeath and W.E.Spicer: Phys.Rev. B25(1982)4045.
- 5) R.Ludeke and A.Koma: Phys Rev. B13(1976)739.
- 6) N.Kasupke and M.Henzler: Surf.Sci. 92(1980)407.
- 7) C.Y.Su, P.R.Skeath, I.Lindau and W.E.Spicer: Surf.Sci. 107 (1981)L355.
- 8) S.Ciraci, S.Ellialtioglu and S.Erkoc: Phys.Rev. B26(1981)5716.
- 9) "Physics and Chemistry of Materials with Layered Structure, Vol.5, Structural Chemistry of Layer-Type Phase, ed F.Levy (D.Reidel, Dordrecht,1976)".
- 10) "Physics and Chemistry of Layered Materials, eds. Y.Nishina, S.Tanuma and H.W.Myron (North-Holland Publishing Company, Amsterdam and Yamada Science Foundation, Osaka,1981)".
- 11) S.Ichimura, C.Tatsuyama and O.Ueno: Physica 105B(1981)238.
- 12) "Physics and Chemistry of Materials with Layered Structure, Vol.6, Intercalated Layered Materials, ed. F.Levy (D.Reidel, Dordrecht,1979)".

- 13) H.Iwakuro, C.Tatsuyama and S.Ichimura: Jpn.J.Appl.Phys. 21
(1982)94.
- 14) P.K.Larsen, S.Chiang and N.V.Smith: Phys.Rev. B15(1977)3200.
- 15) K.L.Chopra, S.Major and D.K.Pandya: Thin Solid Films 102(1983)
1.
- 16) J.Camassel, P.Merle, H.Mathieu and A.Chevy: Phys.Rev. B17(1978)
4718.
- 17) A.Chevy, A.Kuhn and S.Martin: J.Cryst.Growth 38(1977)118.
- 18) C.R.Brundle: J.Vac.Sci.Technol. 11(1974)212.
- 19) E.Doni, R.Girlanda, V.Grasso, A.Balzarotti and M.Piacentini:
Nuovo Cimento 51B(1979)154.

第四章

金属(Cu、Ag、Au)とGaSe界面 での反応性

4-1節 緒言

最近の金属-半導体接合の研究において、界面での化学反応性が障壁形成に重要な影響をおよぼしている¹⁻⁴⁾。それは金属と半導体間の強い相互作用の存在を意味している。ほとんどの化合物半導体のバンドギャップ中に真性表面準位が存在しておらず、化学反応と拡散現象がショットキーバリアの高さを決定している。界面での反応性に関して、Andrewら¹⁾は生成熱の立場から説明している。Brillson⁵⁾はバルクの熱力学のデータから反応熱を計算することにより、界面での反応性を予測した。それによると、金属-半導体界面での反応のための臨界反応熱は約0.5eV/metal atomであると、主張している。この値より小さいとその金属-半導体の系では反応が生じ、金属と陰イオンの化合物が界面で形成され、陽イオンが金属中に拡散する。一方、この値より大きいと金属は化合物半導体の陰イオンとは反応しない。Ⅲ-V族半導体の場合、金属と陰イオンの反応性が増すにつれ、付着表面は陰イオン過剰から陽イオン過剰へと変化する⁴⁾。Ⅱ-VI族半導体の場合には、付着金属中へ陰イオンの外部拡散だけが観測されている⁴⁾。

金属と半導体間の弱い相互作用の例として、金属とGaSeⅢ-VI族層状半

導体の系が考えられている。GaSeはSe-Ga-Ga-Seを基本層として積層した構造をしている⁶³。基本層内は共有結合しており、基本層間はファンデルワールス力で結合している⁷³。結合の弱い基本層間で容易に劈開することができる。その劈開面にはダングリングボンドが存在しない。これはIII-VI族層状半導体の特徴であり、第三章でのInSeの酸化反応が室温でも観測されないことや、低速電子エネルギー損失分光法で表面準位に関する損失のないことより確認されている。また、逆光電子分光法の実験で酸素雰囲気中に10000ラングミュア放置してもそのスペクトルが変化しないという報告もある⁹³。このようなダングリングボンドのない半導体と金属との間で、理想的なショットキーバリアの形成が期待される。そのためにも界面での反応性を明らかにする必要がある。McGovernら⁹³によって、バルクの熱力学のデータを用い、金属とGaSeの間での反応熱について計算された。更に、McGlipら¹⁰²は、McGovernらの金属-陰イオン化合物の形成だけでなく、金属-陽イオンの合金の形成も考慮して反応熱を求め、実験と比較している。III-V族やII-VI族半導体の場合と若干異なり、臨界反応熱は約0.4eV/metal atomと見積もっている。

Williamsら^{11,12}は、シンクロトロン放射を用い、n型GaSe劈開面と金属の間での反応性を報告している。Au、Sn、Ag金属との接合においては反応が観測されず、Cu、Ni、Al、In金属では反応を観測している。

本研究では、X線光電子分光法と低速電子エネルギー損失分光法を用い、p型GaSeと金属の界面での反応性を議論する。金属としてCu、Ag、Auを用いた。

4-2節 実験方法

GaSe単結晶はブリッジマン法で作製した。GaSeはp型であり約 $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度を持ち、約 $36 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ の移動度を持っている。約 $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ に劈開された試料は棒状試料ホルダーにAgペーストで固定した。Agペーストが完全に乾燥した後に、再度劈開し、ただちに真空チャンバーに挿入した。

測定は、ダブルパスCMA(PHI-15-255G)を備えたPHI-548SHのX線光電子分光装置で行った。測定時および金属の蒸着時の真空度は 5×10^{-9} Torr以下である。X線光電子スペクトルはMg-K α 線(1253.6eV)の励起源で測定した。試料は測定時および蒸着時とも室温で放置した。金属の付着量は水晶振動子型膜厚モニターで見積った。付着速度は約 $2 \text{ \AA}/\text{min}$ である。結合エネルギーはAu4f $_{7/2}$ (83.8eV)とCu2p $_{3/2}$ (932.4eV)で校正し、フェルミ準位を基準とした。低速電子エネルギー損失スペクトルは、横河-2552の標準直流電圧発生器を用い、120eVの加速電子の弾性散乱スペクトルの損失から得られた。損失スペクトルの二回微分波形はNF-5600のロックインアンプの二階高調波成分から得られた。変調電圧は2Vであった。

4-3節 X線光電子分光スペクトルの形状による反応性の評価

図4.1、図4.3、図4.5に、金属(Cu、Ag、Au)の蒸着量の関数として内殻準位からのX線光電子分光スペクトルが示してある。図4.1の(a)、(b)、(c)はそれぞれGa3d、Se3d、Cu2p $_{3/2}$ のスペクトルである。Se3dの半値幅が大きいのは、3d $_{5/2}$ と3d $_{3/2}$ の内殻準位からの信号の重ね合わせによるためである。図4.1の(a)と(b)において、基板GaSeの信号は79.4 \AA のCuの付着においても観測されるので、Cuは一様な膜を形成しておらず島状成長して

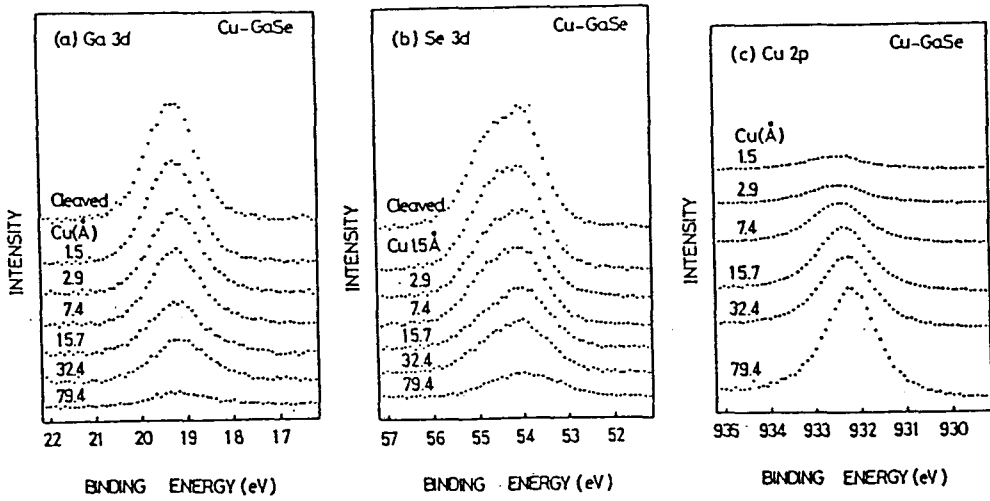


図4.1 Cu-GaSeにおけるGa3d、Se3d、Cu2p光電子スペクトル

いるものと思われる。Cuの付着量が増加すると共に基板GaSeの信号は小さくなり、Cuの信号は大きくなっている。

図4.2はその形状とスペクトルのエネルギー位置を議論するために、図4.1からGaSe劈開面と1.5Åと79.4ÅのCuを付着した時のスペクトルを抜き出し、その大きさを揃えたものである。Ga3dの半値幅はGaSe劈開面で1.3eVであり、Cuが付着した場合は1.7eVと増加する。Se3dスペクトルでその半値幅はGaSe劈開面と1.5ÅCuを付着した時1.7eVであり、79.4ÅのCuを付着した時その値は1.9eVに増加している。このようにCuを付着したことによるGa3dとSe3dにおける半値幅の増加

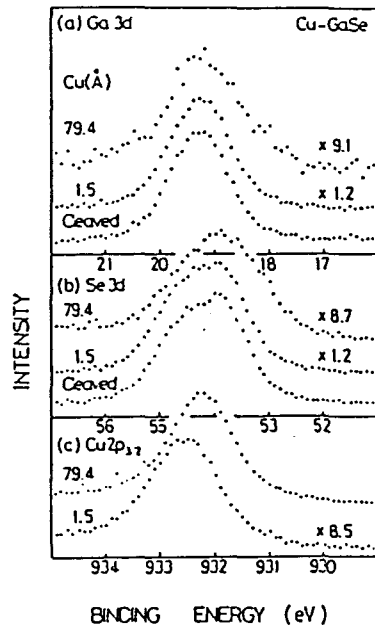


図4.2 1.5、79.4Å Cu-GaSeの内殻準位の光電子スペクトル

は、GaSeとCu金属間面での反応を意味する。この系での反応の様子は後に図4.8、図4.9で説明する。GaSe基板の内殻準位のエネルギー位置は図4.2でも見られるようにほとんど変化していない。McGovernら⁹⁾は、反応性の系においてGaSe基板の内殻準位のエネルギー位置は、初期の金属付着により高結合エネルギー側に移動し、更に付着量を増すと低結合エネルギー側に移動すると報告している。しかしながら、このCu-GaSeの反応の系においては顕著な反転現象は生じていない。

図4.3でAgとGaSeの系での内殻準位からのX線光電子分光スペクトルが示されてある。Ga3d、Se3d、Ag_{5/2}内殻準位のスペクトルは、銀の付着量の増加と共に単調な強度変化をしている。GaSe劈開面と1.5Åと47.3ÅのAgを付着したときのスペクトルは、大きさを揃えて図4.4に示す。Agの付着量を増加してもその半値幅は変わらず、Ga3d、Se3d、Ag_{5/2}でそれぞれ1.3、1.7、1.1eVの値を持っている。この系でも、Agを47.3Å付着したとき基板のGaSeの信号が観察されており、AgはGaSe上で島状成長しているも

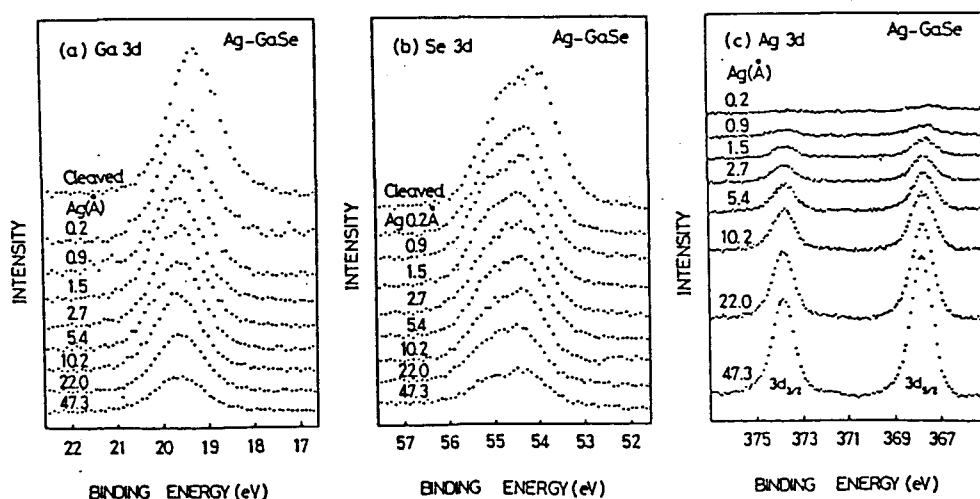


図4.3 Ag-GaSeにおけるGa3d、Se3d、Ag3d光電子スペクトル

のと思われる。Williamsは電子顕微鏡を用い、この系で島状成長していることを確認している¹¹⁾。基板GaSeからのスペクトルは47.3ÅのAgの付着で0.35eV高結合エネルギー側に移動しており、内殻準位の反転現象は見られていない。Ga3d、Se3dの様なスペクトル形状からして界面での反応はないものと思われる。

AuとGaSeでの関係については、図4.5に示されている。Ga3d、Se3d、Au4f_{7/2}の内殻準位からのスペクトルは、Ag-GaSeの場合と同様にその強度において単調な変化を示している。図4.6に、GaSe劈開面と1.5Åと30ÅのAuを付着したときのスペクトルを大きさを揃えて図4.5から抜き出して示してある。Ga3d、

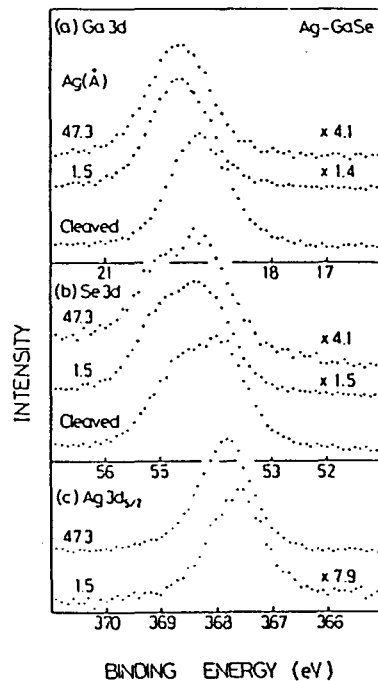


図4.4 1.5、47.3Å Ag-GaSeの内殻準位の光電子スペクトル

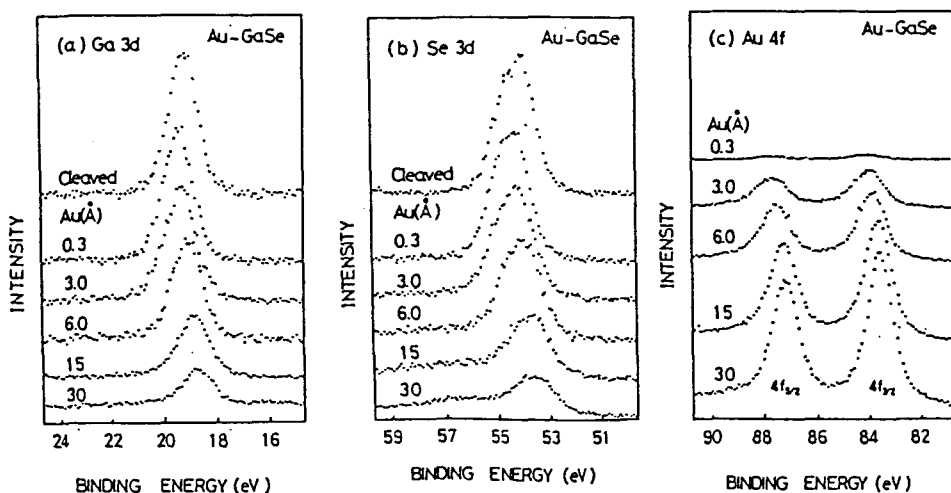


図4.5 Au-GaSeにおけるGa3d、Se3d、Au4f光電子スペクトル

Se3d、Au4f_{7/2}のスペクトルの半値幅は、Auの付着量を増しても一定であり、それぞれ1.3、1.7、1.2eVの値を持っている。この系でも、30ÅのAuを付着したとき、基板からの信号が観測されるのでCuやAg-GaSeの系と同じく島状成長しているものと思われる。また、Ga3d、Se3dの一般的なスペクトル形状からして界面での反応はないものと思われる。基板GaSeからのスペクトルは30.0ÅのAuの付着で0.48eV低結合エネルギー側に移動している。この非反応性であるAu-GaSeの系で内殻準位の反転現象が観測されており、McGovernら⁹⁾の反転現象が反応性界面においてのみ観測されるという主張と対立するものである。

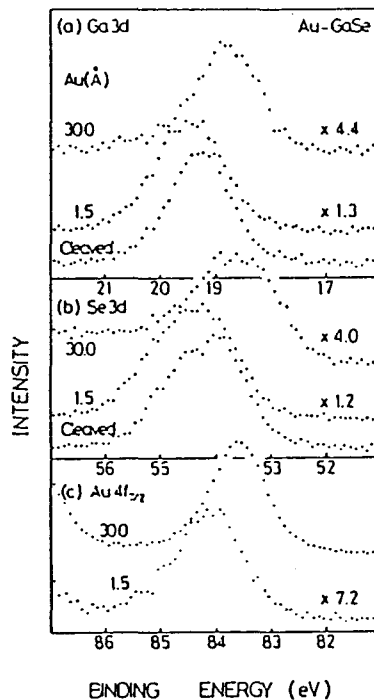


図4.6 1.5、30.0Å Au-GaSeの内殻準位の光電子スペクトル

金属(Cu、Ag、Au)の内殻準位のエネルギー位置変化は、それぞれ基板の内殻準位と同じような動きをしている。初期段階に付着した金属は基板上で原子状態にあり、まだ金属としての性質を持っていないので吸着原子と半導体としての系が考えられ、付着量が増加すると金属としての性質を持ち、金属と半導体の接合として捕らえることができる。それ故、初期段階においては、金属の内殻準位の結合エネルギーは基板の動きに振り回されているように思われる。

図4.7に、図4.1、図4.3、図4.5の各スペクトルから得られた内殻準位の

信号強度変化を示す。XPS信号強度はスペクトルの半値幅の中心エネルギーでの高さから求めた。基板の信号に関しては劈開面の強度を1とし、金属の信号に関しては最後の蒸着量での強度を1としている。AgとAu-GaSeにおいては、Ga3dとSe3dはそれぞれ同じ減衰形態をとる。それに比べて、Cu-GaSeの場合、Se3dはGa3dより減衰の割合が小さい。このように強度変化からもCu-GaSe系で反応の様子がうかがわれ、AgとAu-GaSeではGaSeの結合が破壊されていないことがわかる。また、Cu-GaSe系でSe3dが多く見られることより、解離されたGaSeのSeはCu中に

拡散してきていることがわかる。一方、強度の小さいGaはSeほど拡散していないものと思われる。更に、図4.1、図4.2の79.4Å Cu-GaSeのCu2p_{3/2}のスペクトルの半値幅は、十分に狭く金属Cuを示すものであり、表面までSeが到達していないものと思われる。

付着前後の内殻準位のスペクトル形状を比較するために、図4.8と図4.9において、GaSe劈開面と最終金属付着面でのGa3dとSe3dスペクトルの高さを揃えて重ね書きしたものである。Cu-GaSe系で最終金属付着面でのGa3dとSe3dスペクトルは、0.05eVだけ高結合エネルギー側に移動してあり、Ag-GaSeとAu-GaSeの系ではそれぞれ0.35eV低結合エネルギー側と、0.48eV高結合エネルギー側に移動して、劈開面でのスペクトルと比較している。

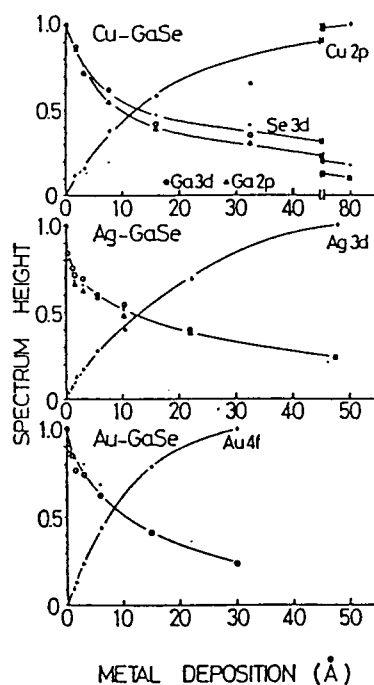


図4.7 金属の付着による光電子スペクトル強度の変化

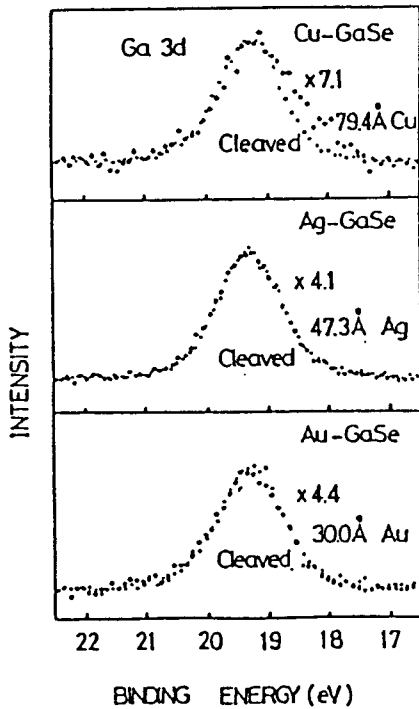


図4.8 金属付着前後での
Ga3dスペクトルの比較

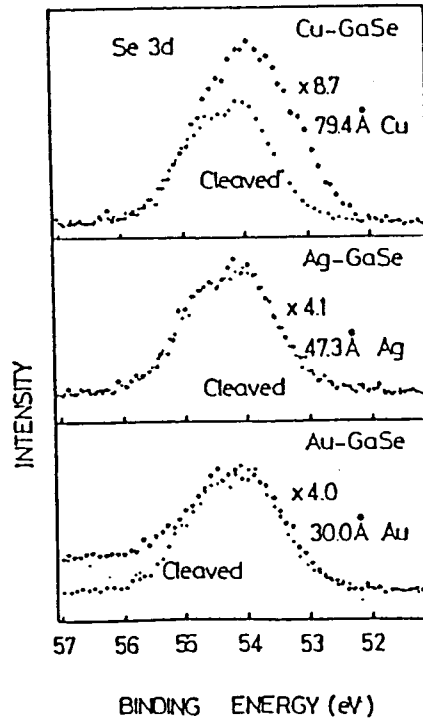


図4.9 金属付着前後での
Se3dスペクトルの比較

30 Å Au-GaSeの系でのSe3dスペクトルにおいて、高結合エネルギー側に $Au5p_{3/2}$ の信号が観測されるけれども、AgとAu-GaSeの系では、図4.8のGa3dと図4.9のSe3dは付着前後でそれぞれ同じスペクトル形状を呈していて、同じ移動量で重なることから、これらの信号は基板のGaSeからのものと考えられる。また、このスペクトル形状の一致は、なんら反応が生じていないことを示しており、AgとAu-GaSeの系では急峻な界面の形成されていることが期待される。最終付着量がGa3dとSe3d光電子の脱出距離を大きく超えていることから、AgとAuは島状成長していることが考えられ、これらの光電子は、AgやAuの島と島の間から飛び出してくるものと思われる。また、

基板の内殻準位のエネルギー位置が移動していることより、AgやAuの島と島の間には薄い金属層が存在しているものと思われる。

一方Cu-GaSe系では、図4.8のGa3dと図4.9のSe3dスペクトル双方においてCu付着後低結合エネルギー側に新たな構造が出現している。Ga3dの新たな構造は、そのエネルギー位置からGa金属(18.4eV)¹⁵⁾の存在をうかがわせる。Se3dの場合、金属SeのSe3dが55.3eV¹⁶⁾に出現することと、その新たな構造が低結合エネルギー側に現れることより、それはSeとCuの化合物からの信号と考えられる。そして、79.4ÅでのCu2p_{3/2}の結合エネルギー位置は金属Cuからのものであることから、Seは付着したCuの中を通りぬけて表面まで達していないことがわかる。このように、CuとGaSeはその界面で反応し、Gaは界面付近に局在し、SeはCuの中に外部拡散し化合物を形成していることがわかる。また、AgやAu-GaSeの場合と同様に、Ga3dとSe3dの信号がそれらの脱出距離以上の厚さから観測されていることより、付着したCuはGaSe上で島状成長しており、Ga3dとSe3dの信号はCuの島と島の間で観測されているものと思われる。基板の内殻準位のエネルギー位置が移動していることより、Cuの島と島の間には薄い金属層が存在しているものと思われる。そして、Cu2p_{3/2}の結合エネルギー位置は金属Cuからのものであることから、その薄いCu層とGaSeの間には、未だ反応が始まっていないことを示している。これは、次の節で見られる低速電子エネルギー損失分光法の結果とも一致する。

内殻準位のエネルギー位置が、初期の金属付着により高結合エネルギー側に移動し、更に付着量を増すと低結合エネルギー側に移動するという反転現象は、非反応性のAu-GaSeの系において顕著に観測された。この反転現象は、McGovernら⁹⁾の主張する反応性に係る要因によるものではないと

考えられる。これは、金属の付着による基板GaSeでの仕事関数の変化によるものと考えられ、次の第五章で詳細に議論する¹⁷⁾。

4.4節 低速電子エネルギー損失分光法による反応性の評価

反応性Cu-GaSeの系での低速電子エネルギー損失スペクトルは、図4.10に示されている。各損失ピークの同定^{13,14)}は第三章の3-2-3節で行っている。ピークA、B、C、Fは価電子帯から伝導帯への励起に関するものであり、ピークG、H、IはGa3dやIn4dから伝導帯の励起によるものであり、ピークD、Eは表面とバルクプラズモンによるものである。測定

の深さは約5Åであり、Cuの付着量の増加と共に随時反応の様子が検出できるものと期待されたが、結果は図4.10で見られるように、劈開GaSe

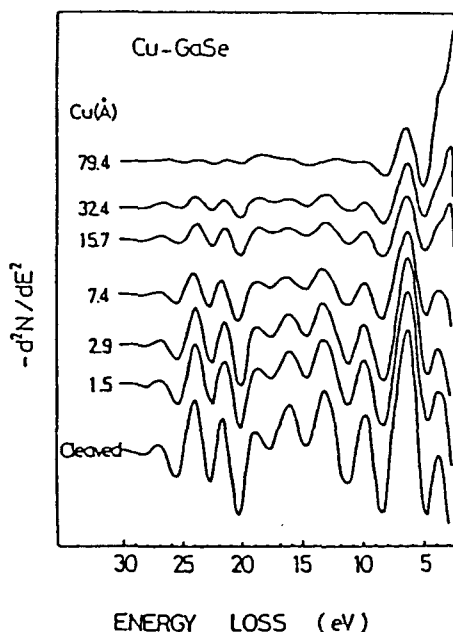


図4.10 Cu-GaSeの低速電子エネルギー損失スペクトル

のスペクトルから単調にCu金属のスペクトルへ移行しているだけである。このように、低速電子エネルギー損失分光法では、反応の様子が観測されなかった。X線光電子分光法では、深いところを検出しているGa3dとSe3dの信号には反応の証拠が見られ、浅いところを見ているCu2p_{3/2}の信号には反応の様子は観測されなかった。これらの結果から、薄いCu層はGaSeと

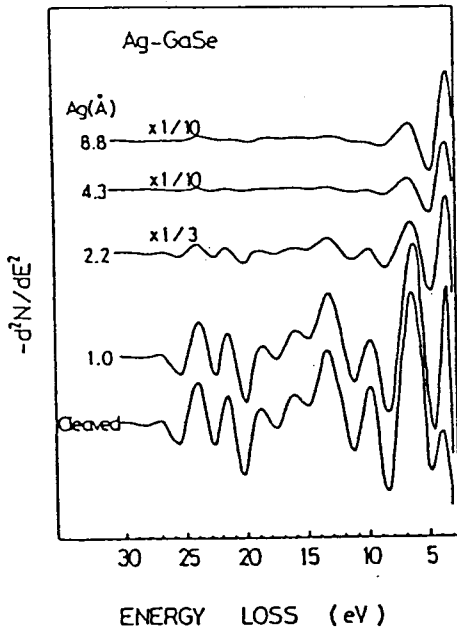


図4.11 Ag-GaSeの低速電子
エネルギー損失スペクトル

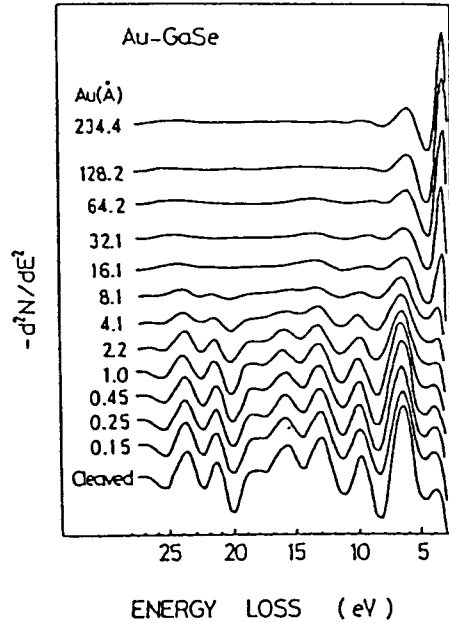


図4.12 Au-GaSeの低速電子
エネルギー損失スペクトル

反応せずに、ある程度の厚さでもって反応が生じ始めるものと思われる。また、SeがCu中を拡散し、それが付着したCu最上層まで到達していないことも、X線光電子分光法の結果と一致する。

AgとAu-GaSeの系においても、低速電子エネルギー損失スペクトルは、図4.11と図4.12において示されているように、劈開GaSeのスペクトルから単調に金属のスペクトルへ移行しているだけである。この系は、X線光電子分光法の結果と一致して反応が生じていないことを示している。

4.5節 結 言

金属(Cu, Ag, Au)とp型GaSe界面で、X線光電子分光法と低速電子エネルギー損失分光法を用い、そのスペクトル形状とピークエネルギー位置の移動の様子からその反応性を議論してきた。Cu, Ag, Auはp型GaSe劈開面上で島状成長していると思われる。AgとAu-GaSe界面では反応が生じていないことがあきらかになり、急峻な界面の形成されていることがわかった。Cuとp型GaSeの界面では反応が起こり、Gaは界面近傍に局在し、Seは付着したCu層の中に拡散し、Cuと化合物を形成している。しかし、その拡散はCu層の表面まで到達していないことも明らかになった。検出深度の浅い分析(約5Å)においては、その反応が観測されず、約15Åの検出深度で反応が観測されたことより、薄いCu層とGaSeの間では反応が生じていないものと考えられる。Cu, Ag, AuとGaSeがその界面で反応するか否かは、Williamsら^{11, 12)}が報告しているCu, Ag, Auとn型GaSeでの場合の結果と一致している。また、McGovernら⁹⁾が界面での反応性の特徴であると主張した内殻準位の反転現象は、非反応性のAu-GaSeの系で観測されたので、内殻準位の反転現象の有無は反応性、非反応性の判断基準として考えることができない。反応現象については次章(5-5節)で再度議論する。

第四章 参考文献

- 1) J.M.Andrew and J.C.Phillips: *Phy.Rev.Lett.* 35(1975)56.
- 2) G.Margaritondo: *Phys.Rev.* B14(1976)5396.
- 3) W.E.Spicer, S.Eglash, I.Lindau, C.Y.Su and P.R.Skeath: *Thin Solid Films* 89(1982)447.
- 4) L.J.Brillson, C.F.Brucker, A.D.Katnani, N.G.Stottle, R.Daniels and G.Margaritondo: *Surf. Sci.* 132(1983)212.
- 5) L.J.Brillson: *Phys.Rev.Lett.* 40(1978)260.
- 6) A.Beck and E.Mooser: *Helve.Phys.Acta.* 34(1961)370.
- 7) R.M.A.Lieth: "Physics and Chemistry of Materials with Layered Structure, vol. 1, Preparation and Crystalgrowth of Materials with Layered Structure, ed. R.M.A.Lieth (D.Reidal, Dordrecht, 1977)p.225".
- 8) J.M.Nicholls and J.M.Debever: *Surf. Sci.* 189/190(1987)919
- 9) I.T.McGovern, J.F.McGilp, G.J.Hughes, A.Mckinley, R.H.Williams and D.Norman: *Vacuum* 33(1983)607.
- 10) J.F.McGilp: *J.Phys.C; Solid State Phys.* 17(1984)2249.
- 11) R.H.Williams, A.Mckinley, G.J.Hughes, V.Montgomery and I.T.McGovern: *J.Vac.Sci.Technol.* 21(1982)594.
- 12) G.J.Hughes, A.Mckinley, R.H.Williams and I.T.McGovern: *J.Phys. C; Solid State Phys.* 17(1982)L159.
- 13) H.Araki, S.Nishikawa, T.Tambo and C.Tatsuyama: *Phys.Rev.* B33 (1986) 8164

- 14) M.Scrocco: Phys.Rev. B36(1987)9732
- 15) T.Tambo and C.Tatsuyama: Jpn.J.Appl.Phys. 23(1984)397
- 16) C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis, J.F.Moulder and G. E. Muilenberg: "Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy (Perkin-Elmer Corporation)
- 17) T.Tambo and C.Tatsuyama: Surf.Sci.

第五章

金属(Cu、Ag、Au)とGaSe界面 での障壁の形成

5-1節 緒言

金属-半導体の界面での障壁に関する研究は、古くから行われている。GaSeは、Kurtinら¹⁾によって半イオン性物質の代表として取り上げられてきた。GaSeのイオン性については本研究でも第二章で評価しており、0.45という値²⁾を得ている。Kurtinらは、金属とGaSe界面での障壁の高さと金属の電気陰性度とに直線関係を見いだしており、電気陰性度を横軸に取ったときの傾きは0.6であった¹⁾。また、Hughesら³⁾は、Ag、Sn、Au金属とGaSeの反応が生じていない系で、フェルミ準位のシフトと金属の仕事関数の間に直線関係を見いだしており、仕事関数を横軸に取ったとき、その傾きは1.4であるとしている。

GaSeはⅢ-VI族層状半導体の中でも欠陥が少なく、非常にきれいな劈開面が容易に得られる物質である。第三章で示したように、Ⅲ-VI族層状物質の劈開面は室温で酸化されず、ダングリングボンドが存在せず、極めて安定で取扱いやすい物質である。10000ラングミュアの酸素に劈開面をさらしても、逆光電子分光法では、そのスペクトルに変化が見られなかったという報告⁴⁾もある。GaSeはSe-Ga-Ga-Seからなる基本層の積み重ねから構成されている⁵⁾。基本層内は共有結合し、基本層間はファンデアワー

ルス力で結合している⁶⁾。基本層間で劈開された面には、ダングリングボンドが存在せず、金属との間で理想的なショットキーバリアの形成が期待され、研究されている⁷⁾。

金属とGaSeが接触したとき、次に述べるようにいろいろな場合が考えられる。1つは、界面で反応が生じる場合である。この時には金属とSeで化合物を形成し、金属とGaの合金状態を作りだし、多くの欠陥が形成されることも考えられる。2つめは、全く反応しない場合である。この時には、金属とGaSeの間で理想的なショットキーバリアの形成が考えられる。この時の界面は急峻である。3つめは、特に反応現象が見られないけれども、元素が格子間に内部拡散や外部拡散する場合である。この時の界面は急峻にはなっていない。4つめは、反応現象が生じず、ダイポール層が界面で形成される場合である。これは汚染物や化学反応によって形成された層でのダイポールの形成ではなく、金属やGaSe内での電荷分布変化により形成されるものである。

Williamsら⁷⁾は、シンクロトロン放射を用い、Cuとn型GaSeの接触で反応が生じることを報告している。そしてその時のフェルミ準位の位置は、Spicerら⁸⁾の主張している界面欠陥モデルに従うと報告している。また、AgやAuとn型GaSeの間では界面反応が生じないと報告している。Sn-GaSeとのデータも含め、金属付着によるフェルミ準位のシフトと金属の仕事関数には直線関係があり、Ag、Sn、Auとn型GaSeの間には理想的なショットキー障壁が形成されているとしている。第四章でも述べているように、p型GaSeと金属の反応性に関してはWilliamsらのデータと同じ傾向にある⁹⁾。

これまでのショットキー障壁の研究においては、半導体の仕事関数が考慮されていない。本節では、第三章で求めたように二次電子の立上りから

p型GaSeの仕事関数を見積り、金属とGaSeでのショットキー障壁の形成について議論する。

5-2節 実験方法

p型GaSeは99.9999%のGaと99.9999%のSeからブリッジマン法で作製した。約 $10 \times 10 \times 1 \text{mm}^3$ の試料は、真空チャンバーへ挿入する直前に粘着テープで劈開した。汚染物のないことをX線光電子分光法で確認した。

金属はタングテン線の抵抗加熱で蒸発させた。付着量は水晶振動子型膜厚モニターで観測し、付着速度は約 $2 \text{\AA}/\text{min}$ である。測定中および金属蒸着中の基板温度は室温であり、 5×10^{-3} Torr以下の真空度で測定及び蒸着が行った。

X線光電子スペクトルの測定には、PHI-548SH装置を用いた。励起源はMg-K α 線であり、分析器の通過エネルギーは25eVである。金属を付着したことによるバンドの曲がりは、基板のGaSeの内殻準位のシフト量から求めた。Auを付着したときの仕事関数の変化は、第二章で示されているように、X線を照射したときに観測される二次電子の立上りの変化から求めた¹⁰⁾。

5-3節 バンドの曲がりの見積り

図5.1に、Cu、Ag、Au金属をp型GaSeに付着したときの基板GaSeの内殻準位のシフト量と、付着した金属の内殻準位のシフト量は、金属の付着量を横軸にとって示されている。基板GaSeの内殻準位のシフト量は劈開面での結合エネルギーを基準としており、金属の内殻準位のシフト量は最終付着面での結合エネルギーを基準として表わされている。基板GaSeの内殻準位

のシフトが高結合エネルギー側に見られるときは、GaSeのバンドが金属との界面に向かい下向きに曲がっていることを示し、また、低結合エネルギー側にシフトしているときは、上向きにバンドが曲がっていることを意味する。図5.1から金属の最終附着面での基板GaSeのバンドは、Cu-GaSe界面で上向きに約0.05 eV曲がり、Ag-GaSe界面で下向きに約0.35 eV曲がり、Au-GaSe界面では上向きに0.48 eV曲がっていることがわかる。また、金属(Cu、Ag、Au)の内殻準位のエネルギーシフトは、それぞれ基板の内殻準位と同じような動きをしている。初期段階に付着した

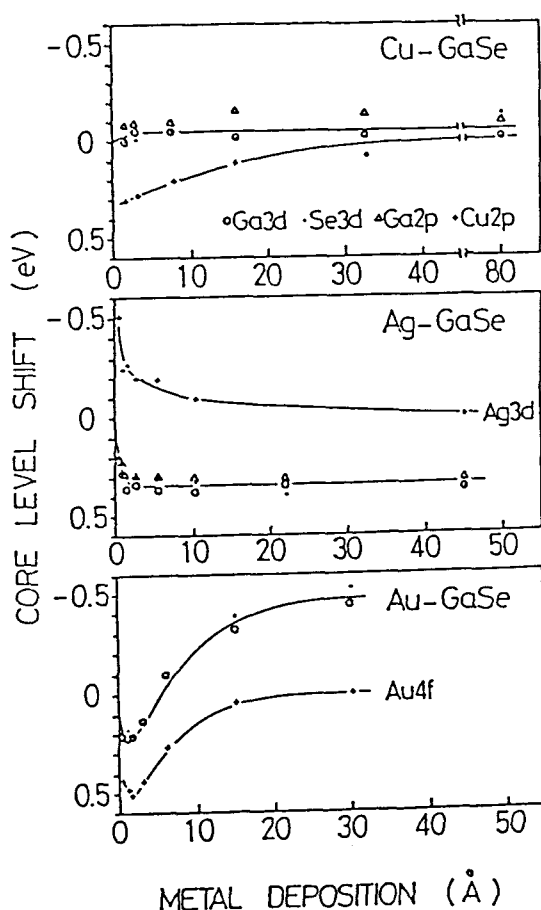


図5.1 金属-GaSeにおける内殻準位のシフト

金属は基板面上で原子状態にあり、まだ金属としての性質を持っていないので初期段階では吸着原子と半導体としての系が考えられ、付着量が増加すると金属としての性質を持ち、金属と半導体の接合として捕らえることができる。それ故、初期段階においては、金属の内殻準位の結合エネルギーは基板の動きに振り回されているように思われる。金属の付着による内殻準位の反転現象はAu-GaSeの系で顕著に観測されている。この反転現象

については、5.5節でふれる。

5.4節 金属の仕事関数とバンドの曲がりの関係

図5.2で、GaSe劈開面にAuを付着させたときの仕事関数の変化を示している。仕事関数の値は、X線を試料に照射したときに観測される二次電子放出の立上りから求められた。仕事関数は、初期のAu付着で大きく変化し徐々に飽和する。GaSe劈開面での値は5.6eVであり、最終的には4.8eV程度に変化する。この4.8eVは金属Auで知られている値 $5.1\text{eV}^{10,11)}$ に比べ低い値である。

GaSeの仕事関数はこれまで $5.4\text{eV} \pm 0.1\text{eV}^{12)}$ と、 $5.1\text{eV} \pm 0.5\text{eV}^{13)}$ という値が報告されている。一方、金属の仕事関数は、Cuで4.65eV、Agで4.26eV、Auで5.1eVという値¹¹⁾が知られている。もしCu、Ag、Au-GaSe界面で理想

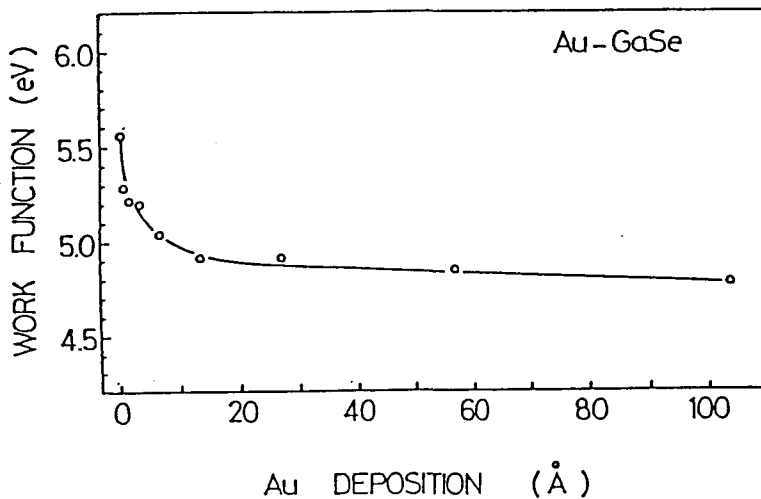


図5.2 Au-GaSeにおける仕事関数の変化

的なショットキー障壁が形成されるならば、仕事関数の値はGaSeのほうが大きいので、GaSe基板のバンドはすべて下に曲がるはずである。しかしながら、5.3節で示したようにCu-GaSeの系ではわずかに上向きに、Ag-GaSeの系では下向きに、Au-GaSeの系では上向きに曲がる。

図5.3に、金属の仕事関数とそれをGaSeに付着したときのバンドベンディング量の相関関係が示されている。○印がこの研究で得られた結果であり、△印はWilliamsら^{3,7)}によって報告されている値である。非反応性

の系であるAu-GaSeでの○印とAg-GaSeでの○印を結んだ直線の傾きは1.0であり、この図5.3の範囲内では、AgとAu-GaSeが理想的なショットキー障壁を形成しているように見える。しかしながら、この節の最初に問題となっているように、各物質の仕事関数を考慮するとこれらの系での接合に簡便な結論を出す訳にはいかない。

もし仕事関数が全く同じである金属と半導体が理想的なショットキー接合した場合、バンドの曲がりには生じないはずである。図5.3において、バンドの曲がりゼロであるときの仕事関数は4.61eVと求まる。つまり、p

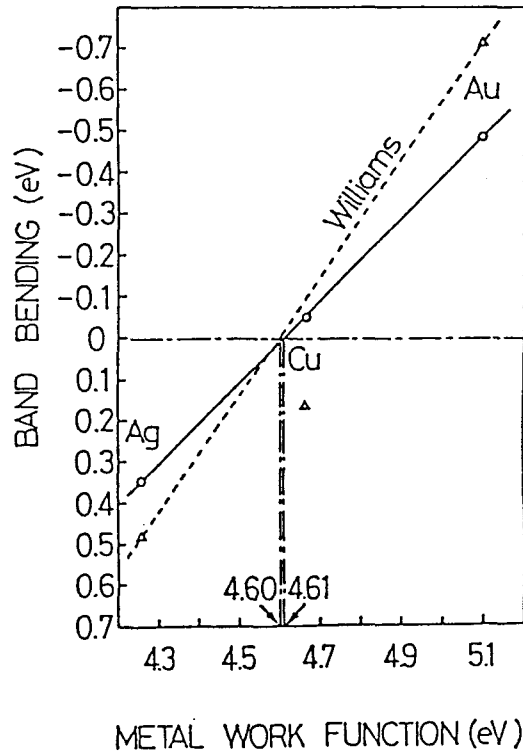


図5.3 金属-GaSeにおけるバンドの曲がりと金属の仕事関数との関係

型GaSeの仕事関数が4.61eVであれば、この図5.3の結果はAgとAu-p型GaSeは理想的なショットキー接合していることになる。しかし、本研究におけるp型GaSeの仕事関数は図5.2に示してあるように、その劈開面で5.6eVである。また、先に述べたように、Auの最終100Å蒸着量での仕事関数は4.8eVとなり、これはAuやp型GaSeの仕事関数より小さい値を示している。この傾向は、Auの付着によりp型GaSeの仕事関数が5.6eVから4.61eVに変化し、GaSe上でAuが島状成長していることを考えあわせると妥当な結果と思われる。Williamsら^{3,72}の結果でもn型GaSeの仕事関数が金属の付着によって4.60eVとしてふるまっているのは興味深いものがある。p型、n型を問わず、非反応性金属をGaSeに付着したとき、GaSeの仕事関数は4.6eVになると思われる。

金属が半導体と接触したとき、その界面で反応を起こさないで基板半導体の仕事関数の値を変える原因として2つの場合が考えられる。1つは、金属表面にアルカリ金属を吸着させたときに生じる現象⁴⁴で、吸着金属側にダイポール層が作られ仕事関数を変える場合である。この時2つの金属間で電荷の移動はなく、吸着したアルカリ金属側の電荷分布が変わる。基板と吸着原子との間の空間にアルカリ金属による電子密度が大きくかたより、アルカリ金属内で大きなダイポール層が形成される。その結果として、基板の仕事関数が小さくなる。しかしながら、本研究で用いたAgとAuは遷移金属であり、アルカリ金属で形成されるようなダイポール層の形成は期待できない。2番目の可能性として、金属の付着によりダイポール層が基板表面に形成される場合である。界面で反応を起こさず基板側にダイポールが形成されるために仕事関数をさげる。これはGaSe劈開表面に位置するSe原子の電子配置に関係してくる。

電子構造については、

Schluterら¹⁵⁾により経験的な擬ポテンシャル法にて計算されている。GaとSe原子の配置図を図5.4に示す。基本層としてSe-Ga-Ga-Seの構造を持ち、Ga原子は3個のSe原子と1個のGa原子と結合している。又、Se原子は3個のGa原子と結合し

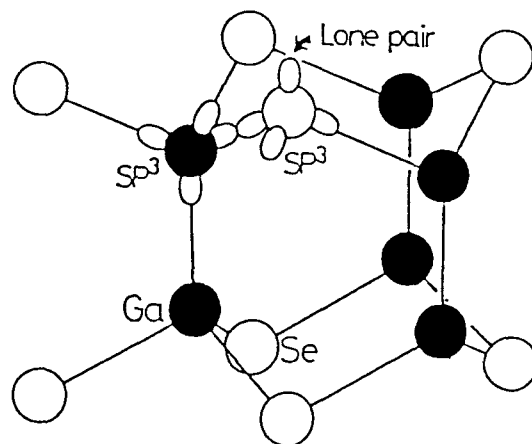


図5.4 sp混成軌道と孤立電子対

ている。GaSeは9個の価電子を持っていて、そのうちの4個の電子はGa原子の4方位のsp混成軌道上にあり、3個の電子はSe原子の4方位のsp混成軌道のうちGaと結合している3個のsp混成軌道上にあり、残りの2個の電子はSe原子の残りのsp混成軌道上で孤立電子対として存在する¹⁶⁾。この孤立電子対のsp混成軌道はGaSe劈開面に垂直方向に延びている。

AgやAu-GaSeの界面において、金属の付着によりGaSeの仕事関数が小さくなる原因として劈開面上あるSe原子の孤立電子対の電荷分布の変化によるものと考えられる。つまり、孤立電子対で構成されているsp混成軌道の基板側の電子密度が、金属付着前より大きくなることによってダイポール層が形成され、そのために仕事関数が5.6eVから4.6eVに小さくなったと考えられる。

Cu-GaSe界面では第四章で述べたように反応性を示している。79.4ÅのCuの付着においても、基板のGa3dとSe3dのX線光電子スペクトルは広い半値幅を持ち、未だ反応していない信号と既に反応をおえた信号の重ねあわ

せとして観測された。反応していない信号は、Cuの島と島のための薄いCu層がGaSeと接触している場所からの信号であり、反応をおえた信号は、ある厚さを持ったCuがGaSeと反応し金属GaやCu-Seの化合物を形成したことによるものである。ハンドの曲がりには反応していない基板の信号から求められ、その値は図5.3で示されているように、AgとAu-GaSeで求められた直線上に位置する。これは、Cu-GaSeの場合もその界面で反応が生じていなければ、AgやAu-GaSeの場合と同様に、基板表面のSe原子の孤立電子対の分極により、基板の仕事関数が減少していることを意味する。

5-5節 内殻準位のシフトの反転現象

コアレベルシフトの反転現象は、図5.1でAu-p型GaSeの系で明らかに観測されている。初期のAuの付着により、基板の内殻準位はまず高結合エネルギー側に移動し、付着量が増すと共に低結合エネルギー側に移動する。この現象は以下のように解釈することができる。p型GaSe劈開面の仕事関数は5.6eVであり、Auの仕事関数は5.1eV¹¹⁾であるので、初期のAuの付着では atomic-likeのAuが金属としてのAuの性質を持つに従い、基板のGaSeのバンドは下に曲がる。これはGaSeの内殻準位が高結合エネルギー側にシフトすることを意味する。しかしながら、5-4節でも述べてきたようにAuの付着量が増すと共に、GaSeの表面ダイポールが増加し、仕事関数が5.1eVより小さくなるので、GaSeのバンドは上に曲がり始める。これはGaSeの内殻準位が低結合エネルギー側にシフトすることを意味する。基板の内殻準位の高結合エネルギー側へのシフト量は約0.2eVであり、この値は、p型GaSeとAuの仕事関数の差(0.5eV)より小さい。これはatomic-likeのAuが金

属としてのAuの性質を持つのと、表面ダイポールの増加との競合の結果であると考えられる。

同様の説明はAg-GaSeに対しても適用できる。Agの仕事関数は $4.26\text{eV}^{11)}$ であり、この値は、p型GaSe劈開面の仕事関数(5.6eV)や金属が付着したときのGaSeの仕事関数(4.6eV)に比べて小さい。それ故、基板GaSeの内殻準位はAgの付着量と共に常に高結合エネルギー側にシフトするものと思われる。Cu-GaSeの場合、Cuの仕事関数は $4.65\text{eV}^{12)}$ であり、p型GaSe劈開面の仕事関数(5.6eV)より小さいけれども、金属が付着したときの仕事関数(4.6eV)に近い値である。これらの仕事関数の大小関係からAu-GaSeと同様な内殻準位の反転現象が期待されるわけであるが、図5.1での結果には反転現象が見られない。この原因として、Auと異なり付着したCuが金属としての性質を示すよりも早くGaSe表面でダイポール層が形成されてしまったのか、初期のCu付着量が多すぎて観測されず、もっと少量のCuの付着では反転現象が見られたかも知れないと考えられる。

金属とn型GaSeの接触に関して、McGovernら¹⁷⁾は反応性Cu-GaSeで内殻準位の反転現象が観測され、非反応性AgとAu-GaSeの系では反転現象が生じないと報告している。McGovernらはn型GaSeの仕事関数を測定していない。もし、n型GaSeの仕事関数がAuとCuの仕事関数(5.1eVと4.65eV)の間に存在するならば、内殻準位の反転現象をp型GaSeの場合と同様に、各々の仕事関数と金属が付着したことによるGaSeの仕事関数の変化で説明することができる。p型GaSeの仕事関数が5.6eVであり、バンドギャップが2.0eVであるから、n型GaSeの仕事関数を5.1eVと4.65eVの間で想定することは可能である。本研究では金属を付着したことによる基板GaSeの内殻準位の反転現象は、反応性、非反応性の界面反応に関係したものではなく、各々の

仕事関数と金属が付着したことによるGaSeの仕事関数の変化で説明することができることを主張する。

5-6節 結 言

GaSe劈開面にはダングリングボンドが存在しないので、金属とGaSe界面で理想的なショットキーバリアの形成が期待された。第四章の結果から、特にAgとAu-GaSe界面においては反応が生じないので、その期待には大きいものがあった。バンドの曲がりと金属の仕事関数の関係においては、その傾きが1.0となり、金属の仕事関数が違い分が基板のバンドの曲がりの変化分に相当し、一見、AgとAu-GaSe界面で理想的なショットキーバリアを形成しているように観測された。しかしながら、p型GaSeの仕事関数が5.6eVであり、金属の仕事関数がそれよりも小さいことを考慮すると、理想的なショットキーバリア形成では、基板のバンドはすべて下に曲がるはずである。Au-GaSeではそれが上に曲がる結果を示した。また、バンドの曲がりと金属の仕事関数の関係においては、金属が付着することにより、GaSeの仕事関数は、4.6eVであるかのようにふるまっている。これらの原因として、金属が付着することにより、基板最上層のSe原子が持っている孤立電子対の電荷分布が変わり、表面ダイポール層が誘起されたものと考えられる。そして、そのダイポール層のために、p型GaSeの仕事関数が4.6 eVになったものと考えられる。

Cu-GaSeの界面においては、第四章で示したように、ある臨界膜厚以下では反応を示さない。その時の基板のバンドの曲がりとCuの仕事関数の関係は、AgとAu-GaSeの系で求められた直線上にのることがわかった。この

ことは、Cu, Ag, Auを問わず、GaSeとの界面で反応が生じていなければ、基板側にダイポールが誘起されGaSeの仕事関数を下げた状態で、いわゆる理想的なショットキーバリアを形成するものと考えられる。

Au-GaSeで顕著に観測された基板の内殻準位の反転現象は、McGovernらの主張する界面での反応性に係るものではなく、各々の仕事関数と金属が付着したことによるGaSeの仕事関数の変化によるものであると考えられる。

第五章 参考文献

- 1) S.Kurtin, T.C.McGill, and C.A.Mead: Pys.Rev.Lett. 22(1969)1433.
- 2) T.Tambo and C.Tatsuyama: J.Phys.Soc.Jpn. 54(1985)4382.
- 3) G.J.Hughes, A.Mckinley, R.H.Williams and I.T.McGovern, J.Phys. C; Solid State Phys. 17(1982)L159.
- 4) J.M.Nicholls and J.M.Debever: Surf.Sci. 189/190(1987)2249.
- 5) A.Beck and E.Mooser: Helve.Phys.Acta. 34(1961)370.
- 6) R.M.A.Lieth: "Physics and Chemistry of Materials with Layered Structure, vol. 1, Preparation and Crystalgrowth of Materials with Layered Structure, ed. R. M. A. Lieth (D.Reidal, Dordrecht, 1977)p.225".
- 7) R.H.Williams, A.Mckinley, G.J.Hughes, V.Montgomery and I.T. McGovern: J.Vac.Sci.Technol. 21(1982)594.
- 8) L.Freeouf and J.M.Woodall: Appl.Phys.Lett. 39(1982)727.
- 9) T.Tambo and C.Tatsuyama: Surf.Sci.
- 10) T.Tambo and C.Tatsuyama: Jpn.J.Appl.Phys. 23(1984)397
- 11) H.B.Michaelson: J.Appl.Phys. 48(1977)4729.
- 12) R.H.Williams and A.J.McEvoy: Phys.Status Solidi a12(1972)277.
- 13) F.R.Shepheld and P.M.Williams: Phys.Rev. B12(1975)5705.
- 14) H.Ishida and K.Terakura: Phy.Rev. B36(1987)4510.
- 15) M. Schluter: Nouvo Cimento 13(1973)313.
- 16) A.Nakanishi and T.Matsubara, J.Phys.Soc.Jpn. 51(1982)3219.
- 17) I.T.McGovern, J.F.McGilp, G.J.Hughes, A.Mckinley, R.H.Williams

and D.Norman: Vacuum 33(1983)607.

第六章

GaSeとInSe間のヘテロエピタキシャル成長と価電子帯不連続

6-1節 緒言

IV族、III-V族、II-VI族半導体のような三次元結晶におけるヘテロエピタキシャル成長では、2つの結晶の格子定数の不整合が高品位の結晶の成長を妨げている要因の一つである。ひずんだ超格子層の作成は格子不整合を緩和する一つの方法である。しかしながら、成長層がある臨界膜厚を超えると、不整合によるひずみが現れてくる¹⁾。

最近、層状物質間のヘテロエピタキシーでは、格子定数の大きな違いにもかかわらず、不整合ひずみを発生させずに成長させることが可能であると報告されている²⁾。その層状物質の構造はいくつかの原子面からなる薄い基本層の積み重ねとして記述される³⁾。基本層間の結合はファンデュエアワールス力によるものである。ヘテロエピタキシャル成長のための基板はその基本層間で劈開された面であり、また、その劈開面にはダングリングボンドが存在しないので、成長層は格子不整合によるひずみの影響を受けないとされている。

本研究で取り上げたGaSeとInSeはIII-VI族層状半導体であり、Se-金属原子-金属原子-Seの4つの原子面からなる基本層を積み重ねた構造を持っている。GaSeとInSeのバンドギャップはそれぞれ2.0eVと1.3eVであり、格子

不整合は劈開面で約7%である。これらの物質の結晶構造の異方性における光学的、電気的特性は古くから興味を持たれている^{4,5)}。

更に、これらの物質と金属との接合は、第五章でも述べたように理想的なショットキー障壁の形成に関して興味を持たれてきた。Williamsら^{6,7)}が金属とn型GaSeの界面について最初に報告している。Margaritondoら^{8,9)}はGaSeとGeやSiとの界面について報告し、Zaouiら¹⁰⁾はAuとInSeについて報告している。金属-p型GaSeについては、本論文の第四章、第五章でその反応性と仕事関数を考慮し、新しい展開を示している。

InSeとGaSeの蒸着法による薄膜形成については、幾つかの報告がある¹¹⁻¹³⁾。中西ら¹²⁾はIn₂Se₃、InSe、Ga₂Se₃、GaSeを蒸発源としてInSeやGaSe膜を作成した。InSeの結晶質膜は400°Cでの雲母基板上で作成されることを示した。しかしながら、GaSeの結晶質膜はうまく作成されていない。また、彼らはInとSeによる二源蒸着法も試みている¹³⁾。

現段階で、GaSeとInSe間での界面形成とヘテロエピタキシャル成長の報告例はない。本節では、InSe基板上的GaSeとGaSe基板上的InSeのヘテロエピタキシャル成長の初期段階を、オージェ電子分光法(AES)や低速電子エネルギー損失分光法(LEELS)やX線光電子分光法(XPS)を用いて、その成長様式、成長膜の結晶性、界面反応、価電子帯の不連続について述べる。

6-2節 実験方法

電子分光法による測定は 1×10^{-9} Torr以下の真空度で行った。オージェ電子分光法や低速電子エネルギー損失分光法やX線光電子分光法による測定にはダブルパスCMAを持つPHI-548SHを用いた。GaSeとInSeはブリッジマ

ン法で作製した。基板の大きさは約 $10 \times 10 \times 2 \text{mm}^3$ であり、ホルダーにInボンディングした。真空チャンバーに挿入する直前に、粘着テープで劈開した。基板はホルダーの背面からタングステンフィラメントで加熱し、クロメル-アルメル熱電対で温度を測定した。蒸発源としてGaSeとInSe結晶を用い、液体窒素シュラウドを備えたタングステンフィラメント加熱方式の蒸発源で蒸着した。付着量は水晶振動子型膜厚計で見積もった。

オージェ電子分光法の一次電子の加速エネルギーは3KVであり、低速電子エネルギー損失分光法での一次電子の加速エネルギーとしては100Vや60Vを用いた。この時の試料電流は、 $0.3 \mu\text{A}$ であった。オージェ電子分光法での変調電圧は6Vと1Vであり、低速電子エネルギー損失分光法での変調電圧は2Vである。X線光電子分光法による測定には1253.6eVのエネルギーをもつMg-K α 線を用いた。測定はすべて室温で行った。

6-3節 結晶成長様式と反応性

InSe基板上的GaSeとGaSe基板上的InSeの成長様式は、蒸着した基板からのオージェ信号強度の減衰の仕方から推察している。図6.1、図6.2で、基板温度が200℃と400℃でGaSeを蒸着したとき、基板のInSeから放出される398eVのIn(MNN)オージェ信号のpeak-to-peakの強度の減衰を示している。図6.2は図6.1を片対数表示したものである。オージェ信号強度Iは劈開したInSeでの値を1としている。横軸の蒸着GaSeの厚みは水晶振動子型膜厚モニターによるものである。図6.1に示されるように200℃と400℃双方で、Inのオージェ信号は $I=0.42$ まで一定の傾きで減少し、その後傾きを緩やかにして一様に減少している。この減衰の仕方はGaSeがInSe劈開面上で層

状成長(layer-by-layer 成長)していることを示している。

図6.1で見られるように、オージェ信号強度が0.42に相当する厚みが二種類の基板温度によって違っているのは、その厚み表示が水冷された水晶振動子型膜厚モニターによるものであり、基板上的GaSeの正確な値ではないためである。つまり、400°C InSe基板上的GaSeの付着係数が200°C基板上的GaSeの付着係数より小さいためである。

層状成長の場合、劈開基板面でのオージェ信号強度を1とするとつぎの式で表される。

$$I = \exp(-\theta d_0 / \lambda_e). \quad (6-1)$$

ここで、 d_0 は層成長の一層の厚み、 θ は層の数(整数)であり、 λ_e は成長層を通して出てくるオージェ電子の有効脱出距離である。この実験でCMA分析器は試料表面の垂直方向から42.3°の角

度で表面から飛び出したオージェ電子を検出しているため、 $\lambda_e = 0.74\lambda$ の

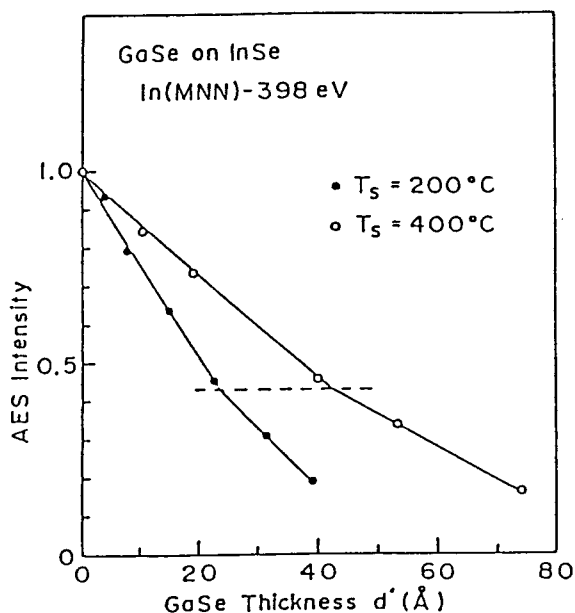


図6.1 InSe基板上的GaSe成長における下地Inオージェ信号強度の減衰

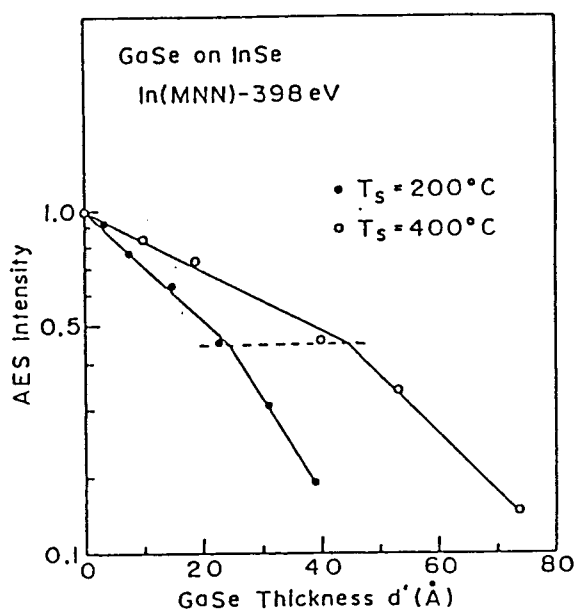


図6.2 図6.1の片対数表示

関係にある。ここで λ は電子の脱出距離である。 λ はM.P.Seah¹⁴⁾により経験的につぎの式で表すことができる。

$$\lambda \text{ (nm)} = 538N^{-1/3}E^{-2} + 0.41N^{-1/2}E^{1/2}. \quad (6-2)$$

ここで、 N は原子密度(nm^{-3})であり、 E は電子の運動エネルギー(eV)である。GaSeの N は 41.09 nm^{-3} であり、そのGaSe成長層を通り抜ける基板のIn(MNN)-398eVの電子の λ は 12.8 \AA と求められる。また、オージェ電子の検出角度を考慮すると、有効脱出距離 λ_0 は 9.45 \AA となる。

オージェ信号強度の傾斜の変化した点は基板上の成長層の一層が完成した点に相当するはずである。式(6-1)で I に0.42、 λ_0 に9.45、 θ に1を代入すると d_0 は 8.2 \AA と求められ、GaSeの基本層の値 7.97 \AA に非常に近いことから、このInSe基板上のGaSe成長の系において、図6.1での直線の屈折点はGaSe基本層が一層成長したことを表わしている。

図6.2は図6.1を片対数表示したものである。層状成長しているので式(6-1)からの予想では θ に対し一定の傾きを持つはずである。GaSeが一層完成した前後でその傾きが違うのは、一層目と二層目でGaSeの下地に対する付着係数が異なっているためであると考えられる。即ち、一層目の下地はInSeであり、二層目の下地は成長したGaSeである。GaSe上のGaSe成長のほうがInSe上のGaSe成長より付着係数が大きいため、より早く成長しているものと思われる。

式(6-2)の経験式から見積もられた脱出距離 λ とその値を用いて検出角度を考慮した有効脱出距離 λ_0 を実験結果から再度評価し直すと、成長した一層目のGaSeを通過するIn(MNN)オージェ電子の自由行程は 12.4 \AA となり、検出角度を考慮したIn(MNN)オージェ電子の有効自由行程は 9.2 \AA となる。それ故に式(6-1)は層の厚さ d を用いて次のように書くことが出来る。

$$I = \exp(-d/9.2). \quad (6-3)$$

GaSe上のInSe成長の系においてもInSe上のGaSe成長と同様の解釈が出来る。図6-3と図6.4に、基板温度が室温と300℃のInSeにGaSeを成長した場合のGa(MNN)-53eVとGa(LMN)-1066eVのオージェ電子強度の減衰を片対数で表わしてある。図6.3において、Gaのオージェ電子強度は直線的に減少しており、その屈折点は水晶振動子型モニター表示で20Åである。InSe上のGaSe成長と同様にこの点でInSeの基本層が一層完成したものと考えられる。この時の屈折点は、Ga(MNN)でIが0.43であり、Ga(LMN)でIが0.63であった。InSeの基本層の厚さが8.465Åであることを考慮すると、Ga(MNN)-53eVのオージェ電子の有効脱出距離は7.8Åであり、Ga(LMN)-1066eVの電子の有効脱出距離は18.3Åである。

図6.4に示されるようにGaSe基

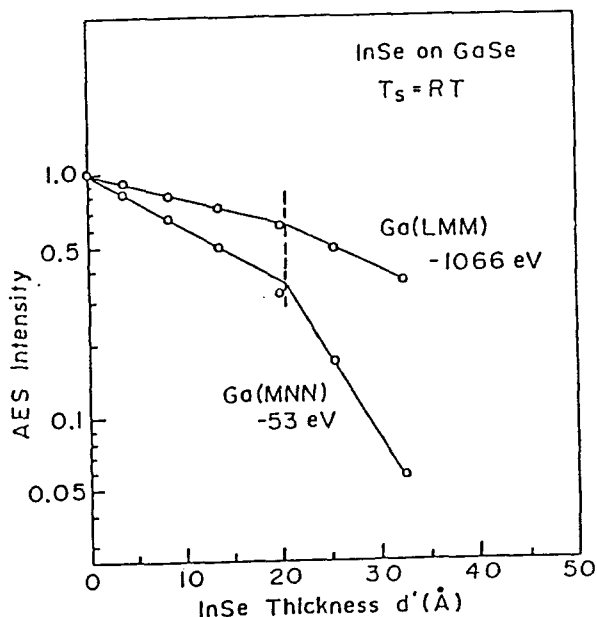


図6.3 GaSe(室温)上のInSe成長における下地Gaオージェ信号強度の減衰

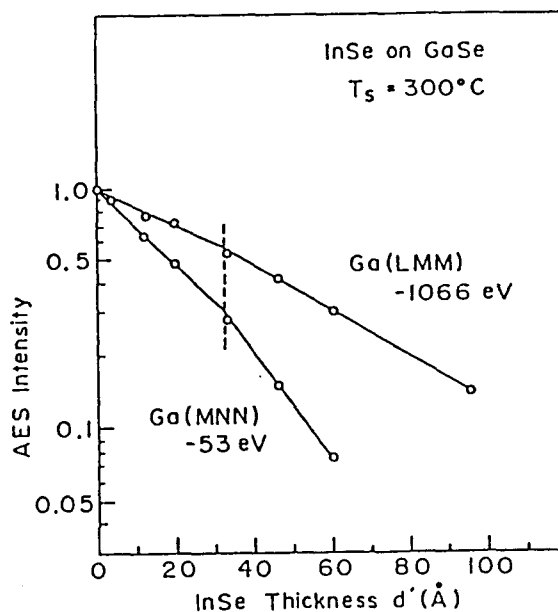


図6.4 GaSe(300℃)上のInSe成長における下地Gaオージェ信号強度の減衰

板が300°Cの場合も室温と同様な成長形態を呈する。この時のオージェ強度の屈折点は、Ga(MNN)でIが0.32であり、Ga(LMN)でIが0.55である。また、Ga(MNN)-53eVのオージェ電子の有効脱出距離として7.4Å、Ga(LMN)-1066eVの電子の有効脱出距離として14.3Åの値が見積もられる。これらの値は、室温の値に比べて小さい。これは、InSe成長膜の結晶の質の違いによるものと思われる。即ち、300°C GaSe基板の上にInSeを成長した方がその結晶性はInSe単結晶に近いものと考えられる。基板温度の違いによる結晶性の評価については、以下に低速電子エネルギー損失分光法の結果から議論する。

図6.5と図6.6で、400°Cと室温のInSe上にGaSeを成長したときの低速電子エネルギー損失スペクトルを示す。400°C InSe上のGaSeの蒸着量は式(6-3)から見積もった値であり、室温InSe上のGaSeの蒸着量は結晶性の問題を抱えているので水晶振動子型モニターの表示のままである。図中の一番下のスペクトルはInSe劈開面での損失スペクトルであり、一番上はGaSe劈開面での損失スペクトルである。各損失ピークの同定は第三章の3-2-3節で行っている¹⁵⁾。ピークA、B、C、Fは価電子帯から伝導帯への励起に関するものであり、ピークG、H、IはGa3dやIn4dから伝導帯の励起によるものであり、ピークD、Eは表面とバルクプラズモンによるものである。表面準位に関するピークは特に見られない。

図6.5の400°C InSe基板にGaSeを成長した場合、3.0ÅのスペクトルまではInSeの構造を示しており、7.5ÅになるとGaSeの損失スペクトルの構造に変わる。特にピークC、D、E、Fが顕著にGaSeの構造の特徴を示している。7.5Åという厚さはGaSeの基本層7.97Åに近いことから、400°C InSe基板においてGaSeは基本層一層でヘテロエピタキシー成長していることがわかる。

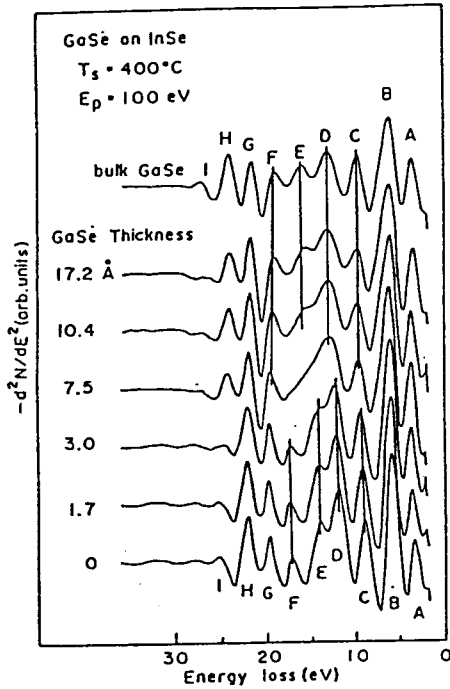


図6.5 InSe(400°C)上のGaSeのエネルギー損失スペクトル

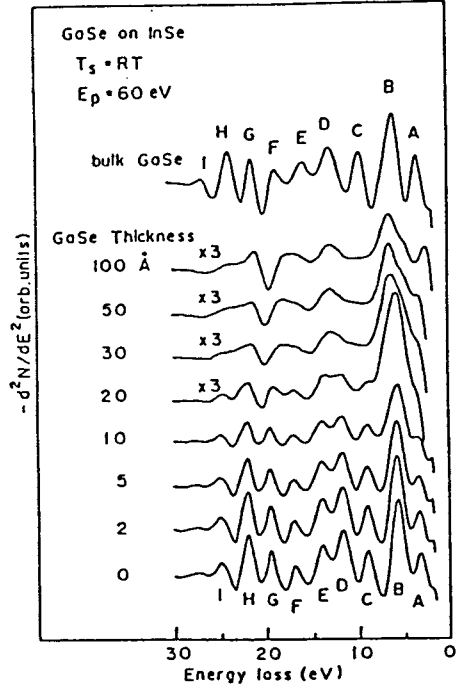


図6.6 InSe(室温)上のGaSeのエネルギー損失スペクトル

7.5Åの各ピークの損失エネルギーがGaSe単結晶のそれに一致しており、この系では約7%の格子不整合があるにもかかわらず、結晶性の優れたGaSeが成長していることが言える。17.2Åは基本層二層分に相当するが、ピークDもしっかり観測できる。

図6.6に室温InSe基板にGaSeを成長した場合の損失スペクトルの変化を示している。先の400°C InSe基板にGaSeを成長した場合に比べ、充分なGaSeの付着の後も結晶性の優れたGaSeを示すスペクトルにはならない。GaSeの付着量が20Åを超えると信号量も小さくなり、その損失スペクトルは第三章の3-2-4節で示したArイオンスパッタリングされたGaSe表面のスペクトルに近いものである¹⁵⁾。Arスパッタ面はGa過剰になっており^{15,16)}、こ

の実験におけるGaとSeのオージェ信号強度比でも約7%のGa過剰となっている。この実験では、GaSeの蒸着源はGaとSeの二元系によるものではなく、GaSe単結晶を蒸着源としている。蒸着源を加熱すると蒸気圧の高いSe原子の優先的蒸発が考えられ、基板面上ではGaよりSeのほうが多く到達していることが期待される。しかしながら、基板面においても蒸気圧の高いSe原子の優先的再蒸発が考えられる。実験結果は、室温InSe基板面上ではその温度が低いためGaとSeの化学量論的な結合が進まず、Gaが表面に残り、Seが再蒸発していることを示している。室温に比べ400℃InSe基板面上ではGaとSeの化学量論的な結合が促進されるので、より良質の結晶性を示している。

図6.7と図6.8に、300℃InSe
 基板の上にGaSeを成長させたときのIn $3d_{5/2}$ とGa $2p_{3/2}$ のX線光電子スペクトルが示されている。スペクトルはその形状を比較するために強度を揃えている。更に、図6.9では、図6.7と図6.8の各スペクトルの半値幅と、室温基板における半値幅も示している。横軸のGaSeの成長膜厚は、300℃InSe基板の場合オージェ強度から見積もった値であり、室温InSe基板の場合は水晶振動子

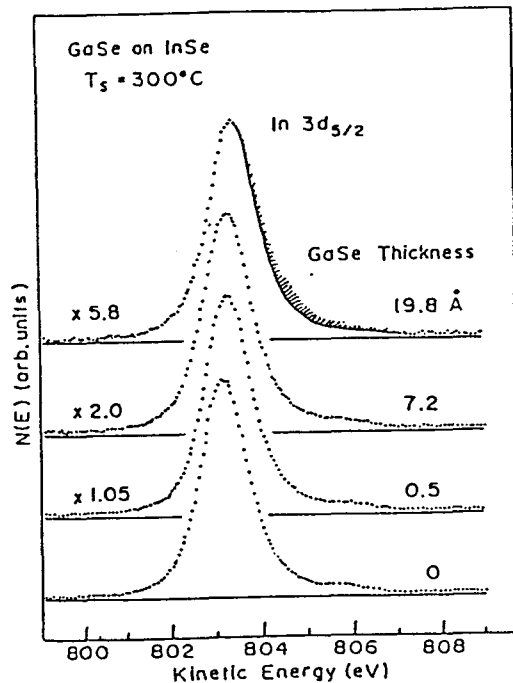


図6.7 InSe上のGaSe成長における下地のIn $3d_{5/2}$ 光電子スペクトル

型モニターの読みである。

室温InSe基板上的のGaSe成長の場合、基板からのIn $3d_{5/2}$ の半値幅はGaSeの付着量が増加してもその半値幅は一定である。それ故、この界面ではGaSeとInSe間で反応が起こっていないことを意味する。Ga $2p_{3/2}$ の半値幅が単結晶GaSeの半値幅より広いのは、表面におけるGa過剰現象とGaとSeの不完全な結合によるものである。

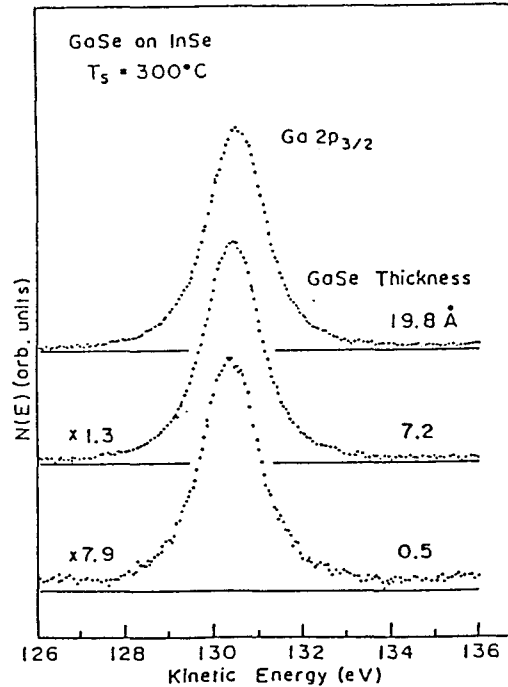


図6.8 InSe上のGaSe成長における成長層のGa $2p_{3/2}$ 光電子スペクトル

300°C InSe基板上的のGaSe成長の場合、Ga $2p_{3/2}$ の半値幅は単結晶GaSeの半値幅よりわずかに広いだけであり、ほぼ単結晶になっていると思われる。これは、低速電子エネルギー損失分光法の結果と一致する。この半値幅のわずかの広がりには微量のGa過剰が原因として考えられる。一方、In $3d_{5/2}$ の半値幅はGaSeの成長と共に少し増加している。この半値幅の増加分は、図6.7の一番上のスペクトルで斜線で引かれた部分に相当し、In金属からの信号である。この結果は、300°C InSe基板上的のGaSeは基板のInSeと反応を起こしていることを示している。この反応は以下のように説明される。まず、300°C InSe基板上において、飛来してきた原子のうち付着係数の高いGaが表面に吸着され、基板InSeのInと一部置き替わり、その表面においてGaSeを形成し、

追い出されたInは基板と成長層の界面に蓄積される。なぜならば検出深度の浅い低速電子エネルギー損失スペクトルには金属Inの信号は見られないからである。

室温と300°C GaSe基板上にInSeを成長させた場合、基板のGaSeからのGa $2p_{3/2}$ の半値幅は一定値を取り、反応の様子は見られない。成長層のInSeからのIn $3d_{5/2}$ の半値幅は基板が300°Cの場合でも単

結晶InSeより少し広い。これは、InSe基板上のGaSe成長の場合と同様InSe成長層における過剰なIn金属によるものである。300°C GaSe基板成長において、オージェ信号強度を単結晶InSeと比較すると、約4%のIn過剰であることがわかる。

以上述べてきたように、InSe基板上のGaSe成長とGaSe基板上のInSe成長の系において基板温度が300°Cのとき、数%金属過剰であるけれども基本層を単位として単結晶が成長する。その時の反応は、InSe基板上のGaSe成長においてのみGaが基板のInと置き替わる。

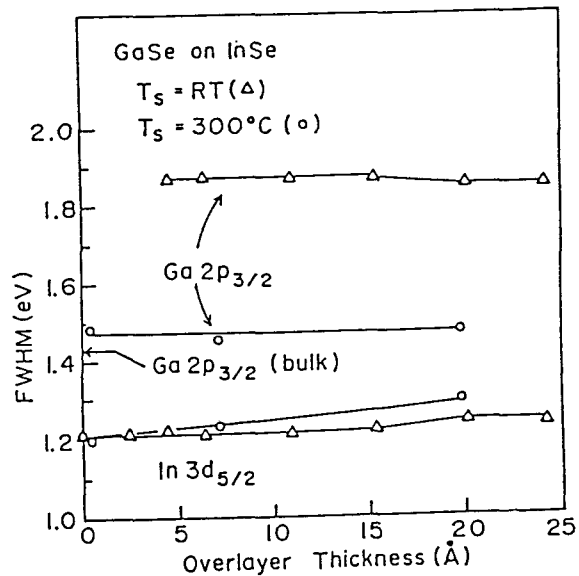


図6.9 InSe基板上のGaSe成長におけるGa $2p_{3/2}$ とIn $3d_{5/2}$ の半値幅の変化

6-4節 価電子帯不連続の見積り

GaSeとInSe間の価電子帯の不連続はX線光電子分光法を用いて価電子帯と内殻準位のスペクトルを測定する¹⁷⁾ことによって見積もられた。

図6.10にGaSeとInSeのヘテロ界面におけるエネルギーバンド図を示す。

ここで、 E_V^1 と E_V^2 は各々InSeとGaSeの価電子帯のトップである。 E_{CL}^1 と E_{CL}^2 は $In3d_{5/2}$ と $Ga2p_{3/2}$ の内殻準位のエネルギー位置であり、 E_G^1 と E_G^2 はInSeとGaSeのバンドギャップである。 ΔE_C は伝導帯の不連続の大きさ

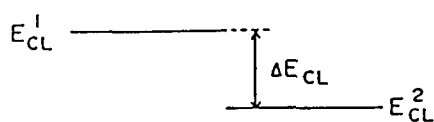
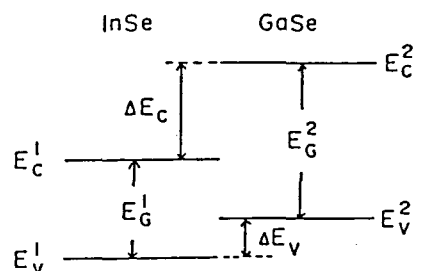


図6.10 GaSe-InSeヘテロ界面のエネルギー準位図

であり、価電子帯の不連続 ΔE_V は以下の式で求められる。

$$\Delta E_V = (E_V^2 - E_{CL}^2) - (E_V^1 - E_{CL}^1) + \Delta E_{CL}, \quad (6-4)$$

$$\Delta E_{CL} = E_{CL}^2 - E_{CL}^1. \quad (6-5)$$

最初に、InSe単結晶における $(E_V^1 - E_{CL}^1)$ とGaSe単結晶における $(E_V^2 - E_{CL}^2)$ を図6.11と図6.12で示すように価電子帯と内殻準位のスペクトルから求める。価電子帯のトップは図で示してあるように、直線近似を行いゼロレベルの交点から求めた。 $(E_V^1 - E_{CL}^1)$ と $(E_V^2 - E_{CL}^2)$ は、それぞれ443.96eVと1116.7eVであった。内殻準位として $In3d_{5/2}$ と $Ga2p_{3/2}$ を用いた。図6.10のエネルギーレベル間の矢印で示してあるように、InSe側を基準としており、 ΔE_{CL} は常に正である。 ΔE_V は正ならばGaSeの価電子帯がInSeの価電子帯より上に位置することになり、負ならばInSeの価電子帯が上に位置する。

図6.7と図6.8から得られた300°C InSe基板上的GaSe成長での内殻準位

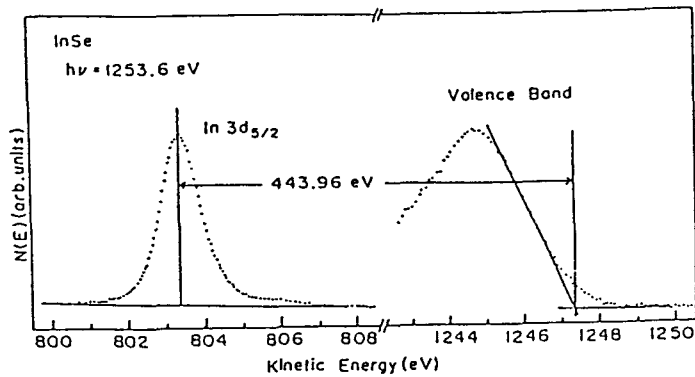


図6.11 InSeにおける価電子帯の頂上とIn $3d_{5/2}$ 内殻準位

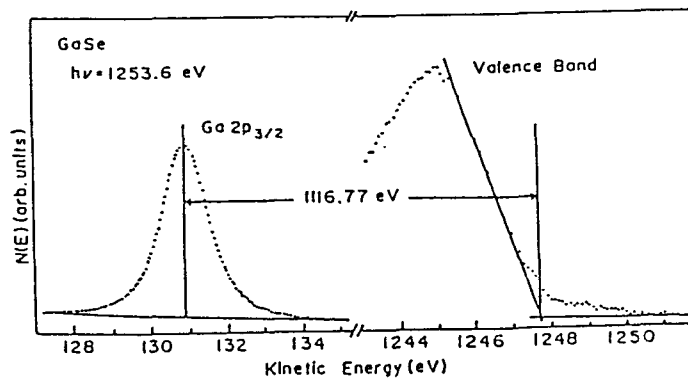


図6.12 GaSeにおける価電子帯の頂上とGa $2p_{3/2}$ 内殻準位

(In $3d_{5/2}$ 、Ga $2p_{3/2}$)のエネルギー位置の付着量依存と、300℃GaSe基板上のInSe成長での内殻準位(In $3d_{5/2}$ 、Ga $2p_{3/2}$)のエネルギー位置の付着量依存が、図6.13に示してある。式(6-4)にこれらの結果を代入すると、GaSeとInSeの価電子帯の不連続は図6.14のようになる。

図6.14に見られるように、GaSe上のInSeの場合、GaSeの価電子帯は約 0.18 ± 0.1 eVだけInSeの価電子帯より上にあり、一方InSe上のGaSeの場合、

GaSeの価電子帯は約 0.07 ± 0.1 eVだけInSeの価電子帯より下にある。InSe上のGaSeの場合、先に述べたように界面反応が生じているので、それが価電子帯の不連続の見積りに影響しているものと思われる。

半導体のヘテロ界面のバンド不連続については、いくつかの概念が知られている。ひとつは、電子親和力則 (electron affinity rule)^{19, 19)} であり、ヘテロ接合における伝導帯の不連続 ΔE_c は、構成材料の電子親和力の差で与えられるというものであり、また、共通のアニオンを持った半導体からなる界面でのバンド不連続はたいへん小さいという共通アニオン則 (common anion rule)²⁰⁾ がある。この共通アニオン則はAlAs-GaAs²²⁾ やHgTe-CdTe²³⁾ の系で適用できないとの報告がある²¹⁾。

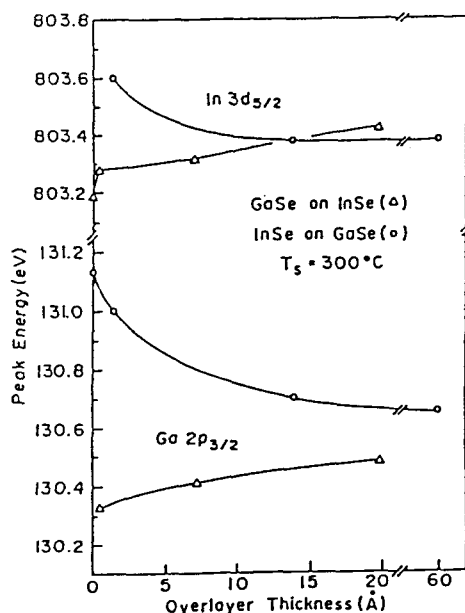


図6.13 GaSeとInSe間相互の成長における内殻準位のエネルギー変化

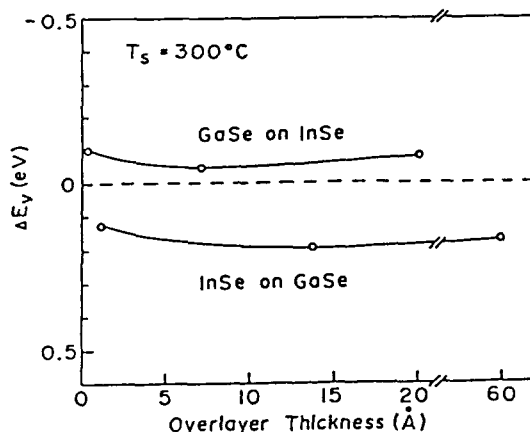


図6.14 基板温度が300°Cの時のGaSeとInSe間の価電子帯不連続

最近、“midgap energy”とか“neutrally point”といわれる準位の概念が浮かび上がってきている²⁴⁻²⁶⁾。このmidgap energyは価電子帯のmaximaに関係しており、金属-金属でのフェレミレベルと同様な役割を半導体-半導体界面で演じている。つまり、ヘテロ界面での価電子帯不連続は、二つの半導体のmidgap energyの差で表わされる。GaとIn金属を含むGaAs-InAs、GaP-InP、GaSb-InSbにおけるmidgap energyの差は大変小さいので、これらの系で偶然に共通アニオン則が成立したと考えられる²⁴⁾。GaSeとInSeのmidgap energyの値に対する報告はないけれども、先のGaとIn金属を含む三つの系と同様にその不連続は小さいかもしれない。もしそうであれば、この実験で得られた小さな不連続の値($0.18 \pm 0.1 \text{ eV}$)は、midgap energyの概念で説明される。

図6.13において、膜を成長したことによる基板のバンドの曲がり観測されている。InSe上のGaSeの系においては、InSeのバンドは上に0.24eV程度(20 Å GaSe)曲がり、GaSe上のInSeの系においては、GaSeのバンドは0.5 eV程度(60 Å InSe)下に曲がっている。成長中の膜のバンドの動きは、基板のバンドの動きに引きずられているようである。また、基本層一層以下では結晶性が悪いのでその影響も含まれている。

6-5節 結 言

層状半導体GaSeとInSeでの界面形成に関してX線光電子分光法、オーージェ電子分光法、低速電子エネルギー損失分光法で研究してきた。InSe基板上のGaSe成長とGaSe基板上的InSe成長の二つの系において、それぞれ四原子層からなる基本層を単位として層状成長していることがわかった。室温

基板への成長では、結晶性が悪く金属過剰になった。300℃基板への成長では、それぞれ単結晶の成長していることが低速電子エネルギー損失スペクトルと内殻準位の X線光電子スペクトルの半値幅から明らかになった。しかしながら、成長層に数%の過剰金属の様子が観察された。蒸発源が単結晶の場合、これを防ぐにはSe原子の分圧を高くする必要があると思われる。300℃ GaSe基板上的InSeの系での価電子帯の不連続は、 $0.18 \pm 0.1 \text{ eV}$ と見積もられ、midgap energy modelで説明できるようだ。しかしながら、300℃ InSe基板上的GaSeの系においては、基板のInSeのInが飛来してきたGaと置きかわる反応を示すので、正確な不連続は見積もれなかった。

第六章 参考文献

- 1) A.Kobayashi and S.Das.Sarma: Phys.Rev. B37(1987)1039, and references therein.
- 2) A.Koma, K.Sunouchi and T.Miyajima: J.Vac.Sci.Technol. B3(1985) 724.
- 3) H.Hullinger: "Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, vol.5 of Structural Chemistry of Layer-Type Phases ed. F.Levy (Reidel Dordecht, 1976)".
- 4) V.Capozzi: Phys.Rev. B28(1983)4620.
- 5) A.Segura, F.Pomer, A.Cantarero, W.Krause and A.Chevy: Phys.Rev. B29(1984)5708.
- 6) G.J.Hughes, A.Mckinley, R.H.Williams and I.T.McGovern: J.Phys.C; Solid State Phys. 15(1982)L159.
- 7) I.T.McGovern, J.M.McGilp, G.H.Hughes, A.Mckinley, R.H.Williams and D.Norman: Vacuum 33(1983)607.
- 8) R.R.Daniels, G.Margaritondo, C.Quaresima, M.Capozzi, P.Perfetti and F.Levy: Solid. State Commun. 51(1984)495.
- 9) R.R.Daniels, G.Margaritondo, C.Quaresima, P.Perfetti and F.Levy: J.Vac.Sci. Technol. A3(1985)979.
- 10) X.Zaoui, R.Mamy and A.Chevy: Surf.Sci. 204(1988)174.
- 11) M.Di Giulio, G.Micocci, P.Siciliano and A.Tepore: Thin Solid Films 148(1987)273.
- 12) M.Yudasaka and K.Nakanishi: Thin Solid Films 156(1988)145.

- 13) M.Yudasaka, T.Matsuoka and K.Nakanishi: Thin Solid Films 146
(1987)65.
- 14) M.P.Seah and W.A.Dench: NLP Report Chem. (82) April, 1978.
- 15) H.Araki, S.Nishikawa, T.Tambo and C.Tatsuyama: Phys.Rev. B33
(1986)8164.
- 16) T.Tambo and C.Tatsuyama: Jpn.J.Appl.Phys. 23(1984)397.
- 17) J.M.Nicholls and J.M.Debever: Surf.Sci. 189/190(1987)919.
- 18) R.L.Anderson: Solid State Electron. 5(1962)341.
- 19) J.L.Freeouf and J.M.Woodall: Surf.Sci. 168(1986)518.
- 20) J.O.McCaldin, T.C.McGill and C.A.Mead: Phys.Rev.Lett. 36(1976)
56.
- 21) J.Tersoff: Phys.Rev.Lett. 56(1986)2755.
- 22) G.Duggan: J.Vac.Sci.Technol. B3(1985)1224.
- 23) S.P.Kowalczyk, J.T.Cheung, E.A.Kraut and R.W.Grant: Phys.Rev.
Lett. 56(1986)1605.
- 24) J.Tersoff: Phys.Rev. B30(1984)4874.
- 25) M.Cardona and N.E.Christensen: Phys.Rev. B35(1987)6182.
- 26) J.Menendez: Phys.Rev. B38(1988)6305.

第七章

総括

本研究の一つの特徴は、層状物質にある。他の三次元的構造を持つ物質とは違い、ダングリングボンドのない劈開面が容易に得られる。このような物質の陽イオンの化学シフトを議論し、劈開面への酸素吸着や金属付着そして層状物質間の成長による界面形成を電子分光法を用い第二章から第六章にわたって述べてきた。以下に各章で得られた結果を列挙する。

- 1) GaS、GaSe、InSeの内殻準位の束縛エネルギーを測定し、Ⅲ族の金属とⅥ族のカルコゲンが結合し、結晶の形態をとったとき、金属の内殻準位の化学シフトは結晶のイオン結合と共有結合を考慮したモデルで説明できることを示した。本研究で見積もった各イオン性とマードルグ用い、化学シフトは主にイオン結合によることがわかった。より正確な評価をするためには、共有結合も考慮することが必要であることがわかった。
- 2) Ⅲ-Ⅵ族層状半導体のようにファンデアワールス力で結合している面で劈開した表面は、低速電子エネルギー損失分光法の実験結果からダングリングボンドなどの表面準位を持っていないことを確かめた。
- 3) 劈開面は室温で酸化されないことがわかった。また、劈開面をArスパッタリングすることによって表面には薄い金属層が形成されることを示した。
- 4) 室温のGaSe上でCu、Ag、Au金属は島状成長していると思われる。一

方、GaSe基板上のInSeとInSe基板上のGaSeでは層状成長することを明らかにした。

- 5) GaSeはCuと反応し、AgとAuでは反応しないことがわかった。また、GaSeは金属の付着によりその表面にダイポール層を形成し仕事関数が減少することを明らかにした。その減少した仕事関数のもとでGaSeはAg、Au金属と理想的なショットキーバリア関係にあることがわかった。
- 6) InSe と GaSeでのバレンスバンドの不連続は小さく、GaSeのバレンスバンドが上にあることを明らかにした。

以上のように、本研究で得られた結果は、「金属-半導体、半導体-半導体界面での反応性と障壁の形成の解明」という命題に対して、以下に記すように、一石を投じた。

ダングリングボンドの存在しないIII-VI族層状半導体の劈開面は、再現性のある定義された表面として、金属-半導体界面の解明に貢献しうる半導体であることを確認した。

金属-半導体界面の解明の根底を押さえるという意味で、簡潔な理想的なショットキーバリアを形成することが一つの踏み台になる。そのためには、系が非反応性で、且つ、界面が急峻であることが要求される。非反応性のAg、Au-p型GaSeの界面においては拡散が認めらず、急峻な界面が形成されていることを示した。また、p型GaSeは、金属と接触すると仕事関数が変わるけれども、Ag、Auとの障壁の高さから、「接触する金属の仕事関数が増加した量だけ障壁の高さも変化する」という理想的なショットキーバリアの系を形成することを示した。

GaSeとInSe間のヘテロエピタキシャル成長は、基本層を単位としたファンデルワールス成長であることを示し、急峻な界面での価電子帯不連続

は小さいことを示した。

最後に、命題の中で占める本研究の位置は、「表面準位のない半導体と金属の接触における理想的ショットキーバリアの形成と、表面準位のない半導体間のヘテロ接合」にあると考えられる。

謝 辞

本研究を本論文をまとめるにあたり、御指導、御鞭撻を賜りました大阪大学平木昭夫教授に深く感謝の意を表します。

本論文を執筆するにあたり、種々ご検討いただきました大阪大学白藤純嗣教授、中島尚男教授に心から感謝申し上げます。

また、本論文について御懇篤な御討論と御検討をいただきました大阪大学工学部松浦虔士教授、青木亮三教授、鈴木胖教授、黒田英三教授、山中龍彦教授に心から感謝申し上げます。

本研究の遂行および本論文の執筆するにあたり、種々御指導、御検討いただきました富山大学龍山智栄教授、上羽弘助教授に心から感謝申し上げます。

さらに、研究を進めるにあたり、実験に協力してくださった富山大学基礎電子講座の学生及び卒業生の方々にあわせて感謝いたします。

また、本論文作成に際し、御便宜を賜り激励してくださいました富山大学電子工学科の教職員の皆様に感謝します。

研究業績

學術論文

- (1) I.Miyake, T.Tambo, and C.Tatsuyama
"XPS Study on the Oxidation of InSe"
Jpn.J.Appl.Phys.23(1984)172-178.

- (2) T.Tambo and C.Tatsuyama
"XPS Study on the Change of Surface Potential of GaSe and
InSe Induced by Ar sputtering"
Jpn.J.Appl.Phys.23(1984)397-401.

- (3) T.Tambo and C.Tatsuyama
"XPS Study on the Chemical Shifts of Crystalline III-VI
Layered Compounds"
J.Phys.Soc.Jpn.54(1985)4382-4389.

- (4) H. Araki, S.Nishikawa, T.Tambo and C.Tatsuyama
"Low-energy electron-loss spectroscopy of GaSe and InSe"
Phys.Rev.B33(1986)8164-8170.

- (5) C.Tatsuyama, T. Tambo and N.Nakayama
"Heteroepitaxy between Layered Semiconductors GaSe and InSe"

Appl.Surf.Sci., in press.

(6) T.Tambo and C.Tatsuyama

"Reactivity at interfaces of Cu, Ag, and Au-GaSe Layered Compound"

Surf.Sci., in press.

(7) T.Tambo and C.Tatsuyama

"Barrier formation at Cu, Ag, and Au-GaSe Layered Semiconductor"

Surf.Sci., in press.

(8) N.Nakayama, T. Tambo, H.Ueba and C.Tatsuyama

"Auger-electron spectroscopy, low-energy electron-loss spectroscopy and x-ray photoemission spectroscopy studies on the interface formation between layered semiconductors GaSe and InSe"

to be submitted to Phys.Rev.B.

研究会等

(1) 龍山智榮、上羽弘、丹保豊和、石丸信雄、片岡陽一

「電子分光法によるGe/Si界面の評価」

応用物理学会応用電子物性分科会研究報告集、昭和62年11月、
NO.421、p.18-23.

(2) 龍山智栄、丹保豊和、中山典一

「層状半導体 (GaSe, InSe) の超薄膜ヘテロエピタキシャル成長」
日本学術振興会薄膜第131委員会第141回研究会資料、
昭和63年5月、p.60-65

(3) 飛田雄弘、片岡陽一、丹保豊和、上羽弘、龍山智栄

「Si上へのGeのヘテロエピタキシャル成長」
電子情報通信学会技術研究報告、昭和63年9月、
CPM88-61、p.65-72.

(4) 飛田雄弘、松原俊夫、尾畑洋、丹保豊和、上羽弘、龍山智栄

「Si(001)-2x1面上へのGeのMBE成長」
応用物理学会結晶工学分科会第6回結晶工学シンポジウム、
平成元年7月、Si-Ge系エピタキシー技術 p.19

記号表

a	a軸の格子定数
A	比例定数
$A(\Gamma)$	電荷の幾何学的パラメータ
c	c軸の格子定数
$cl-$	劈開面の……
d	成長層の厚み
d_0	一層の厚み
e	電荷量
eb	イオン性と共有性を考慮した静電有効電荷
es	イオン性のみを考慮した静電有効電荷
e_T	反射スペクトルから得られる横方向有効電荷
E, E_k	運動エネルギー
$E_{B.F}$	フェルミ準位を基準としたときの結合エネルギー
$E_{B.V}$	真空準位を基準としたときの結合エネルギー
E_c	化学シフトの測定値
E_{c1}	イオン性のみ考慮したときの化学シフト
E_{c2}	イオン性と共有性を考慮したときの化学シフト
E_{CB}	伝導帯の底
E_{CL}	内殻準位
E_{IS}	界面準位
E_p	励起側の一次電子エネルギー
E_v	価電子帯の頂上

E_{VB}	価電子帯の頂上
E_{VL}	真空準位
f_i	結晶のイオン性
I	スペクトル強度
k	ボルツマン定数
N	原子密度
p^-	粉末の……
q_b	ボンドあたりの結合電荷
r	陽イオンの共有結合半径
r_{MC}	陰イオン-陽イオン結合距離
r_{MM}	陽イオン-陽イオン結合距離
R	陰イオン-陽イオンの最近接距離
RT^-	室温での……
sp^-	スパッタ面の……
T	温度
T^-	熱処理した……
α_p	陰イオン-陽イオン間の分極率
α_m	マーデルング定数
Δ	結合電荷位置に関する補正項
ΔE_{CL}	内殻準位の変化量
ΔE_V	価電子帯の不連続
ΔX	電気陰性度の差
ϵ	誘電定数
ϵ_1	誘電関数の実数部

ϵ_2	誘電関数の虚数部
$\hbar\omega$	電磁波のエネルギー
θ	原子層の数、陰イオン-陽イオン-陽イオンのなす角度
λ	電子の脱出距離
λ_e	脱出角を考慮したときの有効脱出距離
ϕ	仕事関数