



# 論文内容要旨

## 第1章 序論

半導体と金属との界面の研究は、年々高集積化が進んでいる半導体デバイス等応用的な面からだけでなく、基礎研究の対象としても興味が持たれている。超高真空技術の発達とともに、その理解は深められてきた。代表的な半導体である Si や Ge などの表面は、再配列を起し、固体内部（バルク）とは異なる原子配列をすることが知られている。清浄表面ばかりでなく、少量の金属がその表面についた初期界面においてもさらに多種多様の再配列をする。これらの再配列構造は表面超格子構造と呼ばれ、表面研究の分野では大きな関心が寄せられている。しかし、表面超格子構造に関して得られている情報はその多くの場合電子状態や原子配列といった最も基本的なもののすら得られていないのが現状である。本研究では、Si (111) と金属との初期界面としてしばしば現われるが、原子配列、電子状態ともにほとんどわかっていない  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  表面を対象として電子状態の測定を行った。吸着金属としては Si 同様その価電子が s, p 電子だけからなっており、理論的考察が比較的容易だと考えられる III 族 (Al, Ga, In), IV 族 (Sn), V 族 (Sb, Bi) 金属を選んだ。

電子状態を調べる実験手法はいくつかあるが、その中で最も有力なのが角度分解紫外光電子分光法 (ARUPS) と角度分解逆光電子分光法 (KRIPES) である。ARUPS では占有状態の、また KRIPES では非占有状態のバンド分散が直接得られるという大きな利点がある。本研究ではこの両手法を表面電子状態の測定に用いた。ところで、ARUPS は既に確立した手法であるのに対し、KRIPES はまだ世界的にも発展段階にある新しい手法であり、国内では測定例の報告はない。そこで本研究では KRIPES 装置の製作自体が大きな課題となった。

## 第2章 実験方法

図 1 に測定に用いた ARUPS 及び KRIPES 装置の模式図を示す。装置の到達真空度は  $\sim 5 \times 10^{-11}$  Torr である。両装置には試料を準備する際に必要な機器が備えられている。Si (111) ウェハは n-type,  $10-15 \Omega\text{cm}$  のもので、アルゴンイオン衝撃 (Ion gun による) と、試料の加熱によって清浄な  $7 \times 7$  表面を得ることができる。高純度の各種金属を蒸着源 (Evaporation gun) から蒸着し、下地 Si を加熱すると規則性のよい  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  表面が得られる。試料の清浄度等はオージェ (Auger) 電子分析器によって確認し、電子線回折 (LEED または RHEED) によって超格子構造の観察を行った。その他、ガス導入 (Gas inlet) バルブ、四重極質量分析器 (QMS)、水素曝露実験の際に水素を解離するためのタングステンフィラメント (W filament) が備えられている。

ARUPS の励起光としては HeI ( $h\nu = 21.2 \text{ eV}$ ) の共鳴線を用い、放電管 (UV source) から試料上に入射される。出てきた光電子のエネルギー及び角度を光電子分析器 (Analyzer) で分析することによって占有電子状態に関する知見を得ることができる。分析器に印加する電圧や

光電子の計数の制御はパーソナルコンピューターによって行われる。本研究ではそのためのインターフェイス、ソフトウェアの製作を行った。エネルギー分解能は  $\Delta E \sim 0.1$  eV, 角度分解能は  $\Delta \theta \sim 3^\circ$  である。

KRIPES 測定の困難の原因はその強度の弱さにあるが、様々な工夫を加えた結果、世界的にみても高性能の装置を製作することができた。測定の実現のためには電子をできるだけ大きな電流密度で試料表面に入射すること、放出された光子を大立体角で集めること、効率よく計数することが必要である。そのために電子銃 (Electron gun), 集光鏡 (Mirror), 光の分光と検出の両方の機能を持っているガイガーミュラーカウンター (GM counter) を製作した。GM 管は  $\text{SrF}_2$  窓と  $\text{I}_2$  ガスがバンドパスフィルターを構成し,  $h\nu = 9.5$  eV 付近の光だけを検出するようになっている。この KRIPES 装置も ARUPS の場合と同様にパーソナルコンピューターで制御するようにした。本研究では当初あまり分解能の良くないスペクトルが得られていたが、装置の改良を行った結果、最終的には  $\Delta E \sim 0.35$  eV,  $\Delta \theta \sim 3 - 5^\circ$  が達成された。

### 第3章 Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al, Ga, In (III族吸着原子) 表面の電子状態

本研究では各表面の ARUPS 測定を行い、また  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In 表面については KRIPES 測定も行った。図2の(a), (b), (c)に各表面の占有及び非占有電子状態の分散を示す。但し  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al と Ga 表面の非占有状態については Nicholls 達の結果を引用してある。

測定結果からわかるようにこれらの表面の電子状態は互いによく似かよっている。ただ吸着原子半径が, Al, Ga, In と大きくなるにつれて,  $S_2, S_3$  バンドは結合エネルギーの浅い側へシフトしていき,  $S_2$  と  $S_3$  間のギャップも大きくなる。この  $S_2, S_3$  は  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  の周期性に合う分散を示すバンドである。また  $S_1$  バンドは  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  の domain が成長していくにつれて強度が弱くなる構造であることから,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  と無関係な extrinsic な表面状態であることがわかった。

図中実線で示したのは Northrup が  $T_4$  モデル (1/3原子層の吸着原子が第1層 Si の threefold hollow site で第2層 Si の直上に吸着したモデル) に対して理論計算を行った結果である。本研究で得られた結果 ( $S_1', S_2, S_3$ ) や Nicholls 達の結果は, 計算と定性的に一致することがわかる。また,  $H_3$  モデル ( $T_4$  モデルと同様 threefold hollow site モデルであるが, 吸着原子の真下には第2層 Si がこないモデル) について計算された結果とも定性的に一致している。

本研究で示唆された,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -III族表面の原子配列が  $T_4$  または  $H_3$  モデルであることは, 最近のいろいろな研究により確認されるようになってきた。

### 第4章 Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn (IV族吸着原子) 表面の電子状態

図2(d)に ARUPS と KRIPES で測定した  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 表面の電子状態の分散を示す。この表面には  $S_1'$  というフェルミレベルを横切るバンドが存在し, 金属的な表面であることがわかった。実際のピーク位置はフェルミレベル上には存在せず, 離れたところにプロットされて

いるが、これは、そのピークがフェルミディラック関数と自然幅と分解能のたたみこみとして観測されるため、その分散は点線で示すようになっていいると考えられる。KRIPES の分解能はあまりよくないため、図中×印で示したように本来は存在しないと思われる構造が弱い肩構造となって観測されている。

この表面の電子状態は金属的な  $S_1$ 'バンドの存在を除けば第3章の  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -III族表面の電子状態と非常によく似ていることがわかる。また、金属的な  $S_1$ 'バンドの分散は、III族の場合に観測された非占有状態の分散とよく似ている。このことは、Sn 原子がIII族原子よりも1個多い価電子を持っているために、非占有状態が半分満たされたバンドになるという描像で解釈される。即ち  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 表面の電子状態も、 $T_4$ または  $H_3$ モデルで理解できる。

## 第5章 Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sb, Bi (V族吸着原子) 表面の電子状態

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sb 表面に対して ARUPS と KRIPES の測定を行った。この表面は占有状態と非占有状態の間が大きく開いた半導体的な表面であることがわかった。また少なくとも2本の占有表面電子状態を観測したが、それらは原子状水素曝露実験に対してもほとんど変化しないことから、dangling bond によるものではないことがわかった。以上の結果は最近提唱されている trimer モデル(1原子層のSb原子3つが集まって trimer を作り、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の周期で並んだモデル)から予想される電子状態と矛盾しないが、より詳しい議論を行うために理論計算が待たれる。

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi 表面に対しては ARUPS の測定を行った。この表面はSbの場合と同様半導体的であり、少なくとも4本の占有表面状態があることがわかった。Bi は非常に重い元素であるために、電子状態を理解するためにはスピン-軌道相互作用の影響を考慮する必要があるが、本研究の結果はこれまでに提唱されている  $T_4$ ,  $H_3$ モデル, trimer モデル, trimer モデルの上に2個のSi原子がのったモデル等から予想される電子状態と矛盾しない。この表面に対しても理論計算が行われることが期待される。

## 第6章 研究結果のまとめ

本章では第2章から第5章で述べた本研究の結果の総括を行った。

また、今後の課題としては以下のことが考えられる。

- ① KRIPES 装置をより高分解能にすること。
- ② 図2の(d)で示した×印の構造が見えないような高分解能 KRIPES スペクトルを測定すること。
- ③ III族, Sn の  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面が、 $T_4$ モデルと  $H_3$ モデルのどちらであることを確定すること。
- ④ 図2中で○印で示して extrinsic な  $S_1$ バンドの由来をより詳しく調べること。
- ⑤ V族の  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面についてはまだ原子配列が確定したとは言いがたい。したがって、理論計算との比較等さらに研究を進めていく必要がある。

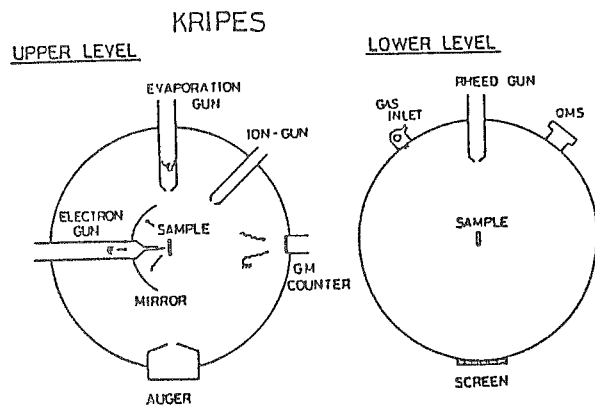
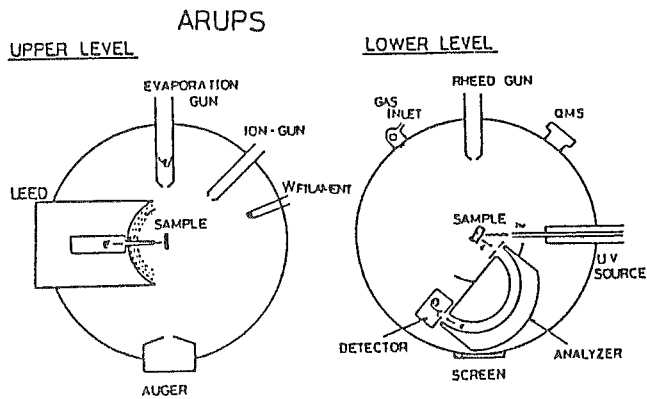


図 1

角度分解光電子分光 (ARUPS) 及び角度分解逆光電子分光 (KRIPES) 装置の模式図。各機器については本文参照。

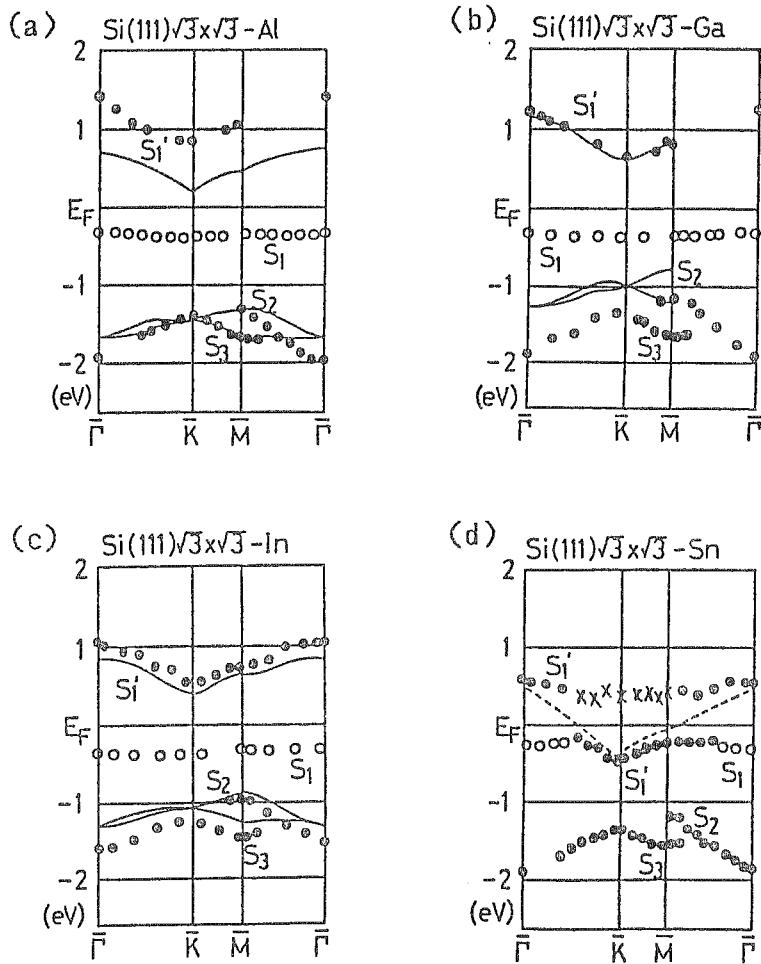


図 2

Si (111)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al, Ga, In, Sn 表面の表面電子状態の分散。但し, (a), (b)の  $S_1'$ バンドは Nicholls et al. (Phys. Rev, B35 (1987) 4137) からの引用。実線は  $T_4$ モデルに対する理論計算。○印は  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造には直接由来しない extrinsic な表面状態。×印は, 本来そこでは存在しないはずの構造が装置の不充分な分解能のために見えているピークを示している。点線は金属的な  $S_1'$ バンドに対して予想される分散である。

## 論文審査の結果の要旨

代表的な半導体である Si や Ge などの表面は、固体バルクとは異なった原子配列をしている(再配列)ことが、よく知られている。このような表面にさらに少量の金属を吸着させるとさらに様々な再配列構造を呈する。これら表面と金属との初期界面について、その多くは、原子配列、電子状態といったもっとも基本的な知見さえ得られていないのが現状である。本研究では、角度分解紫外光電子分光 (Angle-resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy ; ARUPS) および、角度分解逆光電子分光 (Angle, Momentum : K)-resolved Inverse Photoelectron Spectroscopy ; KRIPES) を用いて、Si (111) 表面と III, IV, V 族金属との初期界面として頻繁に出現する  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  表面の占有、非占有表面電子状態を調べている。具体的には、

- (1) Si (111)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al, Ga, In (III族原子吸着)
- (2) Si (111)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn (IV族原子吸着)
- (3) Si (111)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sb, Bi (V族原子吸着)

の各表面である。

(1)に関しては、ARUPS の測定から、各表面に共通して、2本の占有表面電子状態分散  $S_2, S_3$  を見出し、それらの分散関係を決定している。この分散は先に Northrup が  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al 表面について、理論的に計算した表面電子状態分散と定性的に一致しており、Northrup が仮定した表面構造モデル ( $T_4, H_3$ ) が妥当であることが示された。さらに(1)に関して、KRIPES の測定から1本の非占有表面電子状態  $S_1'$  を見出し、その分散を決定している。これも先の  $T_4$  あるいは  $H_3$  モデルの計算結果と定性的に一致を示し、これらのモデルの妥当性をさらに高めた。

(2)に関して、ARUPS, KRIPES の結果から(1)と同種の3本の表面電子状態分散  $S_2, S_3, S_1'$  を見出し、この表面も(1)のIII族吸着表面と同様な構造を有していることが示された。ただし、 $S_1'$  は占有状態と非占有状態両方にまたがる分散を示し、これに関して Sn 原子の価数の違いによる説明が成されている。(3)に関しては、(1), (2)とはまったく異なる占有非占有電子状態が得られており、新しい表面構造が示唆されている。

また、本研究においては、いまだ国内で例を見ない KRIPES 装置の開発から出発し、各部品の独自設計が成されている。

以上のように、本研究の経過および結果は、論文提出者が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって、木下豊彦提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。