

で起こる。スピンのそろうと同時に  $\langle a_{1\sigma}^+ a_{2\sigma} \rangle$  は減少しはじめる。  $\langle a_{1\sigma}^+ a_{2\sigma} \rangle$  は二つの原子の間にある電荷分布と考えることができる。  $V$  を変化させたとき、遷移の起こる点がどのようにずれていくか。  $\langle a_{1\sigma}^+ a_{2\sigma} \rangle$  の変化、解離エネルギーの変化について現在計算を行なっている。その結果については別の機会に報告したい。解離しやすくなるためには、二つの原子間の電子のやりとりが起こりにくくなり、つまり  $\langle a_{1\sigma}^+ a_{2\sigma} \rangle$  が小さくなり、電子相関の方がきいてくる必要がある。Substrate を通しての間接的な相互作用は、bonding orbital が band の底より下の方に存在するので、Substrate の Green's Function の band の外側の tail の様子を依存する。

## Si/金属界面での低温化学反応と電子状態

大阪大学・工学部 平木昭夫

半導体と金属とを強く密着せしめると、室温程度の低い温度でも両者が化学反応を起し得ることが最近明らかになって来た。その顕著な例はシリコン (Si) 半導体と金 (Au) との系に於てみられる次の現象である。

Si 単結晶上に Au 薄膜 (1000 Å 程度) を蒸着した試料を空气中で 100°C 前後の温度で熱すると、またたく間に Au 膜の黄金色が黒く変わる。この変色の原因は Au 膜上に約 1000 Å の Si の酸化物 (SiO<sub>2</sub>) が形成されたためであることが筆者らにより示された。この SiO<sub>2</sub> 膜の生成は Si が Si/Au 界面附近から放出され、それが Au 中を通過 (粒界拡散) して Au 膜上で酸化されるという機構による (第1図)。Si は強い共有結合の結晶である [その融点は非常に高い (1400°C)]。従って、上記低温にて Si-Si 結合 (結合エネルギー ~2 eV/bond) が切られることは困難だから、Si 原子の放出を可能にする事情が界面に存在しなくてはならぬことになる。

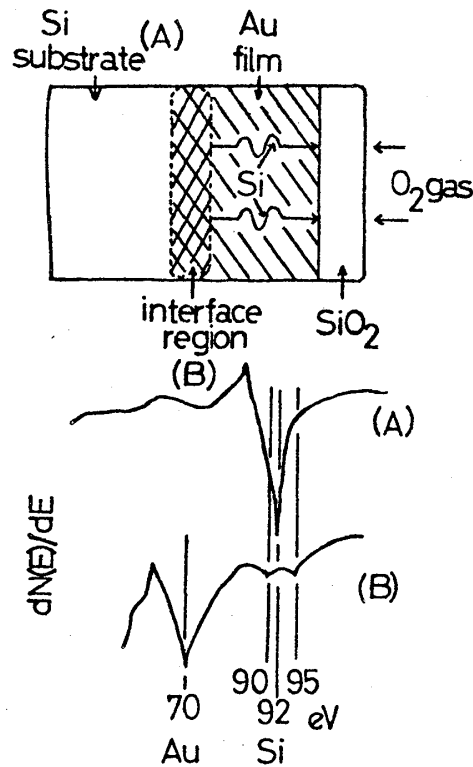
Si と Au の界面は少くとも蒸着直後では原子的スケールで急峻 (sharp interface) であろう。しかし、一般に2物質間での sharp interface は2つの表面エネルギーに由来する高い界面エネルギーをもつため、より安定な diffuse interface (厚さ  $\ell$ ) に転移する傾向をもつことが、Cahn と Hilliard らによる非均一系の熱力学的考察よ

平木昭夫

り、示されている〔これは、magnetic (又は ferro electric) domain wall のアナロジーからも理解出来る〕。diffuse interface に関しての重要な点は、その化学的 (又は電子的) 状態が二元 (合金) 系相図 (phase diagram) に認められるような平衡相のそれと異なることである。Si-Au 系の場合、この低温現象が認められる温度での平衡相は pure な Si と Au との単なる混合相である (第2図)。しかし、界面が diffuse 化していれば Si/Au 界面は非平衡合金となり、そこからの Si 放出が低温でも可能になるのではないかと先づ考えられよう。

実際、上記低温現象が認められる場合の界面は diffuse であるこ

とが、Auger 電子分光法 (AES) の測定より、① 界面での Si の価電子状態が pure Si と異なることを示す新しいスペクトル〔第1図(B)〕が認められたこと、② 界面の厚さ ( $\ell$ )〔即ち、新スペクトルのみられる部分〕が Si 基板の面指数に依存することから結論された。なお、 $\ell$  は温度にも依存するが、例えば 50°C では、Si (110) 面上で  $\sim 70 \text{ \AA}$ 、(111) 上で  $\sim 30 \text{ \AA}$  である〔この面依存性は、Si (110) がより高い表面 (従って界面) エネルギーをもつことから、diffuse interface の存在を示すものとして理解出来る〕。また、この diffuse interface での Si の価電子状態は軟 X 線分光法 (SXS) 測定及びその結果の Terakura の理論による解析などから Au と金属結合をしている Si のそれ (簡単のため金属性 Si と呼ぶ) であることがわかった (Au の d バンドが Si の s, p 電子状態密度に強い影響を及ぼしている)。この界面に存在する



第 1 図

Si-Au 系にみられる SiO<sub>2</sub> 膜の低温生成のモデル、及び pure Si (A) と界面に存在する Si (B) の AES スペクトル

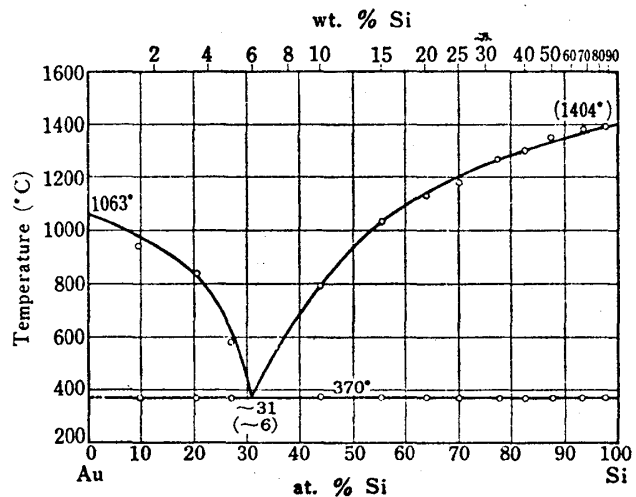
ものと類似な(同じAES スペクトルを示す)金属性 Si は, Si-Ag, Au の熔融状態 (Si 濃度は 30 at.% 以下) を急冷することにより生ずる非平衡相や, Si-Cu 系に存在する Hume-Rothery 型合金に於ても認められる。非平衡相の Si-Au 合金は非常に不安定で, 例えば 100°C, 5 分程度で平衡相 (即ち pure な Si と Au) の 2 相に分離する。この分離は Si

及び Au の長距離 (数  $\mu\text{m}$ ) にわたる拡散により達成されるのであるから, これは diffuse interface

での Si の低温での活潑な挙動 (液体中の拡散に近い), 従って, Si の低温放出の可能性を暗示している。また, Si-Cu 合金の融点 ( $\sim 800^\circ\text{C}$ ) は Si ( $\sim 1400^\circ\text{C}$ ) や Cu ( $\sim 1100^\circ\text{C}$ ) に比して可成り低い, これも金属性 Si が pure Si に比して弱い結合状態にある事を示している。従って, 上記 Si-Au を始め, Si-Al, Si-Pt, …… など多くの Si/金属系にみられる低温現象の原因は界面に存在する金属性 Si にあることが一応結論されよう。

では最後に, 本現象と本研究会のテーマとはどの様につながるかを考えよう。それは何故 sharp な界面が簡単に低温度で diffuse化するのかということと関係する。この解明には蒸着直後の sharp な界面での Si と金属との相互作用を知ることである。

その手掛りは, 実験的には, 極低温で 1~2 原子層の金属膜蒸着と, この膜及びそれに接する Si 表面の電子状態を energy loss spectroscopy (ELS), ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) や AES などにより調べることにより得られるであろう。



第 2 図

Si-Au 系の相図

異常に低い共晶点 ( $370^\circ\text{C}$ ) は Si と Au との特異な相互作用を物語っている。