

「半導体表面と量子ナノ構造」

東京大学大学院工学系研究科 尾嶋 正治

e-mail: oshima@sr.t.u-tokyo.ac.jp

半導体を用いた電子デバイス、光デバイスの高性能化、高集積化に伴い、デバイス特性に及ぼす表面・界面の影響が大きくなり、表面制御の重要性が認識されつつある。そのためには、まず表面の構造、電子状態をよく知ることが必要である。

本講義ではまず半導体表面構造を解析する手法について概説した後、具体的にGaAsを例にしてその表面構造を説明し、さらに原子オーダーで表面を制御した結果について述べる。すなわち表面構造、電子状態、およびダイオード特性を解説する。さらに、この表面が持つ安定性を利用して電子のde Broglie波長より小さなサイズのナノ結晶(InAsやMnAs量子ドットなど)を自己組織化的に成長させて興味深い発光特性や磁気特性を得た例について述べる。

一方、3日目には廉(Yeom)氏が表面にしか形成できない金属原子細線(量子細線)をSi表面上に初めて形成した例:In/Si(111)4x1を述べ、角度分解光電子分光でパイルス転移が起こっていることを見出した結果についても解説する。

Material Scienceについての我々のスタンスは、図1¹⁾に示すように新物質創製と構造・分析、物性を体系的に研究し、常に相互関係について目を光らせている、というものである。我々が考えている新物質のほとんどは表面のユニークな特性を利用して創製出来るものと考えている。表面の研究は極めて基礎的な側面からすぐに応用に結びつくもの(結晶成長やセンサーなど)まで多岐にわたるが、新しい表面物質相の形成、表面構造決定のみにとどまらずに、何らかの物性を見出すことが重要と考えている。さらに、第2ステップとして、新しい機能の発現まで到達出来れば大きな成果になる。すなわち、デバイス化を通じて、社会に貢献することが出来る。我々は、いろんな角度から表面を研究しつつ常に何が新機能発現の鍵となっているか、ということを探っていく必要があると考えている。

1. 半導体表面構造概論

(1) 半導体の表面構造

半導体は一般に共有結合で出来ている。代表的な半導体であるシリコンは $3s^23p^2$ の外殻電子を持つが、 sp^3 軌道混成によってエネルギーが安定化するため、約109度の開き角を持つ4本の手(結合手)を持ち、強固な結合を形成する。しかし、固体表面ではその相方がいないために手が余り、ダングリング・ボンド(未結合手)となって表面エネルギーが極めて大きくなる。自然はとにかくいろんなパスを経由して何とか全体のエネルギーを最低にしようとする。表面においては、このダングリング・ボンドを減らす、ということが全てで、そのためには、隣り合ったダングリング・ボンドが手を結ぶ(ダ

イマー形成) ことなど朝飯前で、手をつないだ後に片方が外に突き出したり (バックリング)、互い違いに並んだりしてとにかく表面エネルギーさえ下げればよい、とばかりにいろいろな表面を我々に見せてくれる。これを表面緩和および表面再構成といい、ランプリングとか原子列欠損、ダイマーなどが表面で生成される。Si(111)表面で最も有名な (長年議論が尽きなかった) 構造は 7×7 超構造であるが、この構造自体は1959年にSchlierらによって見出されていたが、その構造がきちんと決められたのは高柳らの透過電子線回折 (1984年)²⁾によってである。

清浄な表面ですらそうなのだから、これに異種原子、例えば酸素、CO、水素などのガスがくっついたり (吸着)、金属原子が付着した日にはもうとてつもない数の表面構造 (固体表面全体で300種類以上と言われている) が出現する。Si(100)表面上にアルカリ金属 (K, Csなど) が吸着した 2×1 超構造は良く知られており、アルカリ金属による表面被服率の増加とともに仕事関数が下がる (電子を放出しやすくなる)。またSi(111)表面上では例えば1ML (原子層) のAg吸着で $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 超構造が形成される。この表面構造については長い間controversialであったが、後述するように高橋ら³⁾のX線表面回折実験によってこの複雑な構造が決定された。放射光の威力が発揮された仕事と言えよう。

一方、それまでの表面研究が主に回折によるもので、いわば逆格子空間での議論であったのに対し、Binnigら⁴⁾の走査型トンネル顕微鏡STMの発明は表面研究にとってまさに救世主と言おうか、とにかく実空間での観察を可能にした画期的な出来事であった。これによって表面研究は加速度的に進歩した。STMは超高真空中でいろいろな表面に適用され、またSTMファミリー (SPM) として原子間力顕微鏡AFM、磁気力顕微鏡MFM、摩擦力顕微鏡FFMなど数多くの顕微鏡が開発されており、大気中や電解溶液中でのその場観察が実現している。上述のAg吸着Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 超構造についてSTMで観測したイメージを図2⁵⁾に示すが、表面には 7×7 超構造も混在しており、その境界で何やら波が打ち返されている様子が見える。長谷川らはAg $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 超構造が金属的である (角度分解光電子分光で表面電子バンドが存在し、自由電子的状態になっていることがすでに判っている⁶⁾) ことから、この表面上には2次元ブロッホ関数による定在波が存在している、と主張している。では、表面に1次元の金属鎖が存在すると一体何が起きるのか? それは3日目のYeom講師の話を楽しみにして頂こう。

ここまでは、「表面とは何か?」について述べてきたが、では、表面は何に使われているのだろうか? ざっと考えただけでも、1) 化学的性質: 触媒 (自動車のマフラーにある排気ガス処理装置、反応活性触媒、環境触媒など)、ガスセンサー、結晶成長、表面耐腐食技術 (防食)、溶液反応電極、2) 電子的性質: 電子放出源 (低仕事関数、負電子親和力NEAなど)、反転層形成 (MOSトランジスター)、3) 機械的性質: 摩擦、潤滑、などが挙げられる。これらはほとんどが大気中で使われるため、いわば実用的表面 (ないし界面) であるが、結晶成長などのように超高真空中での現象の場合には単結晶の清浄表面を解析することで表面の電子状態、構造を明らかに出来、成長素過程を解明することがある程度は可能になる。しかし表面物理・表面化学と触媒のような実表面での反応とはまだまだ大きなギャップがあり、「表面化学から役に立つ触媒が生まれて

いないのでは？」という声があるのも事実である¹⁾。

こういう表面の構造は、何によって解析出来るのだろうか？ 1つは回折現象を利用した平均的構造決定法で、LEED, RHEED, 透過電子回折, 斜入射X線回折などがある。2つめは局所構造を決める方法で、光電子回折、オージェ電子回折、表面EXAFSなどの電子回折法とイオンの散乱を利用する低速イオン散乱法、中速イオン散乱法などである。3つめは実空間を直接求めるもので、走査型トンネル顕微鏡STMファミリーが代表選手である。この他には電子分光法によって表面からの電子状態を調べ、表面構造モデルとの対比によって間接的に構造決定する方法もある。

これらの中で、X線を用いる手法がシンクロトロン放射光の発達（高輝度化）によって最近注目を集めている。以下、放射光表面解析法について述べていこう。

(2) 放射光利用表面構造解析法

1) 放射光とは？

光速に近いスピードで運動している荷電粒子がその軌道を曲げられたときにその接線方向に放出される電磁波を放射光という。通常は電子をGeVくらいまで加速して約1 T（テスラ）の磁場を通過させて放射光を取り出す。シンクロトロンとは円形加速器のことで、その昔、高エネルギー物理学実験のために電子を加速する円形加速器の中で、磁場中で軌道が曲げられた時にX線が放出されるために電子エネルギーが損失するとともに、そのX線によって加速管壁から大量のガスが放出（光刺激脱離）して真空が悪化したため、放射光は邪魔者扱いされていた。レントゲンによるX線の発見が約100年前で、この放射光の発見が約50年前のことである。その後、放射光の優れた特徴に目を付けて、世界中で放射光専用リングが作られている。

日本における代表放射光用蓄積リングは筑波高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所のPhoton Factoryである。これは電子エネルギー2.5 GeVで約400mAの蓄積電流の安定したX線光源である。放射光は指向性が極めて高く、また1周187mに1つのバンチのみに電子のかたまりを収納すると、623 nsecおきにパルス的にX線を放出する。通常は312バンチ（番地！ではないが）のうち200バンチくらいに電子が蓄積され、約2nsecおきにパルス光が出てくる。また、1方向（水平）に加速された電子軌道から放出されるため。放射光は通常水平偏光の光である。さらに、時間構造としてパルス性を持つため、そのエネルギースペクトルは連続波長となり、X線から赤外光までの光を利用出来る。半導体表面の構造や化学結合状態を原子オーダーで解析するには、放射光の持つこれら優れた特徴が大きな威力を発揮する^{7,8)}。以下、具体的に表面構造や表面電子状態解析法について説明しよう。

2) 光電子分光法

光電子分光法は単色X線を試料に照射し、表面から放出される光電子の運動エネルギーを解析することによって試料表面の元素分析が出来るとともに、化学結合状態（酸化状態の識別など）、電子状態（価電子帯の解析）、表面構造（光電子の表面での回折から吸着構造・配置等を解析）が判るという優れた分析手法である。図3に光電子放出の原

理を示す。これまでに、半導体、金属、有機物など幅広い材料に適用されて来たが、シンクロトロン放射光の出現によって、その性能は飛躍的に向上しつつある。すなわち、エネルギー分解能、空間分解能、時間分解能、構造識別性、スピン分解能などが大きく向上している。

i) 高エネルギー分解能光電子分光：

半導体エレクトロニクスの中核となっているシリコンの表面酸化について多くの研究がある。これは現在の半導体の99%以上がシリコンでその90%以上がMOS（金属/酸化膜/半導体）FET（電界効果型トランジスタ）という中において素子特性を大きく支配しているのが酸化膜/シリコン界面であるためである。このなかで特筆すべき成果はHimpselら⁹⁾によるシリコン表面初期酸化状態の高分解能光電子分光である。図4にSi(100)に約5Åの酸化膜を形成して、Si2p光電子スペクトルを測定している。界面には理想的界面に現れるSi²⁺化学状態以外にSi¹⁺、Si³⁺などが存在しており、界面電子トラップの原因と考えられる。一方、Landemarkら¹⁰⁾はさらに高いエネルギー分解能での光電子分光測定を実現し、Si(100)2x1表面、および低温でのc(4x2)面の光電子分光（全分解能70 meV）を行っている。図5にSi2p光電子スペクトルを示す。表面原子の再配列（電荷移動を伴う）によって、最表面原子、第2層目、第3層目など電子密度の微妙な差を識別でき、表面構造と密接に関連するスペクトルを得ることが出来る。

一方、半導体レーザや超高速電子デバイスに用いられているGaAsについては、ダンダリング・ボンド以外にも表面欠陥（Ga位置をAs原子が置換したanti-site defectなど）が存在するため、シリコンより複雑で、高速デバイス用MIS（金属/絶縁物/半導体）構造のFETが作製出来ないという問題があった。実際GaAsを酸化すると界面にAsが偏析するなどするために界面準位密度が 10^{13}cm^{-2} 程度と高く、反転層が形成出来ない。そこで我々は、分子線エピタキシー法（MBE）を用いてGaAs成長後に引き続いてCaF₂薄膜を成長させ、界面構造を光電子分光で調べた¹¹⁾。その結果、GaAs(100)面上にCaF₂を成長させるとCa金属状態が残存するのに対して、GaAs(111)上に成長させた時には界面にCaF状態が約1層分成長し、その後でCaF₂状態が層状に成長することを見出した。これはMBEによって極めて制御性良く結晶成長を行い、その表面を超高真空中で光電子分光を行った最初の例である。実際、格子整合させるためにGaAs(111)上にCa_{1-x}Sr_xF₂薄膜を成長させてMIS構造を作製してキャパシタのC-V特性から界面準位密度を求めたところ 10^{11}cm^{-2} と極めて良好な界面を得ることに成功し、反転層形成が実現した¹²⁾。

このように、エネルギー分解能が高くなれば、例えば界面のSiH結合などこれまで見えなかった界面状態が検出され、それを低減（消滅）させるべく対策を立てることが容易になり、デバイス特性向上に大きく貢献できる。

ii) 光電子顕微鏡：高い位置分解能

実際の表面は広い範囲にわたって均一であるという保証はなく、むしろ不均一な状態がほとんどである。いわばミクロの領域の表面反応、構造、電子状態を解析するにはマ

マイクロビームを用いた光電子分光が極めて有効である。指向性の高い放射光をサブマイクロン程度に集光させて試料に照射し、試料を走査して光電子イメージを撮影する走査方式が一般的であるが、放射光(例えば1mmφ)を試料に照射し、放出される光電子をレンズ系によってイメージさせる投影型光電子顕微鏡も近年注目を集めており、高速にイメージング出来るため、表面反応の時間変化をrealtimeに追跡することが可能である。

走査型光電子分光法では2枚組球面反射鏡(多層膜コート)からなるSchwarzschild型レンズ(SO)と用いる方式と円型回折格子(Fresnel Zone Plate)を用いる方式に大別され、反射率の点から現在では200 eV以下の光では前者、それ以上では後者がよく使われている。Wisconsin大学Aladdinリングのグループはアンジュレータからの放射光を分光し、ミラーによってピンホール上に80 μm x 100 μmスポットに集光し、このピンホールイメージをSOによって1/20に縮小している。現在、95 nmのマイクロビームを実現しており¹³⁾ 図7にその方式と光電子イメージを示す。GaAs基板にp型層とn型層を交互に12層積層し、その試料を劈開して断面を走査することによって図のような明暗像を得ている。

一方、静電レンズによる電子のイメージング技術についてはこれまでに電子顕微鏡で多くの蓄積がある。Stohrら¹⁴⁾は円偏光放射光を用いて、磁気ドメインの観察を可能にしている。これは右旋回の円偏光放射光と左旋回の円偏光放射光を試料に照射し、放出されるCo 2p_{3/2} (L₃)と2p_{1/2} (L₂)のspin軌道相互作用によるダブルレットピークの比が微妙に変化する現象、すなわちMagnetic Circular Dichroism (MCD)現象を利用したものである。今後アンジュレータ放射光の利用やX線集光系の利用によって100 Å x 100 ÅのMCD顕微鏡も可能になるであろう。さらに元素選択性、化学状態選択性、分析深さ選択性などさまざまなメリットも期待出来る。

iii) 光電子回折による表面構造解析:

光電子分光は化学状態や電子状態を解明するのに用いられてきたが、表面からの光電子放出が表面の構造を敏感に反映して2次元分布を持つことはよく知られており、X線源を用いた「光電子回折」として表面構造の決定に利用されていた。この場合、検出する光電子で組成を分類するだけでなく、化学結合状態を識別することによって、さらに詳細な構造解析が可能になる。Weissら¹⁵⁾はNi(111)表面上にPF₃ガスを吸着させ、約200 eVの放射光を照射して光電子分光測定を行ったところ、P2pピークにはPF₃, PF₂, PFの3種類の結合状態が存在していた。放射光のエネルギーを200~400eVまで変化させてPF₃ピークだけの強度変化をモニターして光電子回折解析を行ったところ、PF₃分子はNiのatop位置(直上)に2.07 Åの距離で存在していることが判った。一方、PF₂分子はbridge位置に存在し、PF分子はNiの3配位hollow位置に存在していた。これは一種の「化学シフト光電子回折法」である。我々は、光電子分光とX線定在波を組み合わせたspectro-diffraction法を開発し、硫黄終端GaAs表面に適用することに成功した。これについては後述する。

このように表面の構造をサイトや化学状態を識別した形で解析する手法は最近になっ

ていくつか報告されつつあり、放射光解析の今後進むべき方向と思われる。この他にも光電子回折パターンを2次元のフーリエ変換して実イメージを描き出す光電子ホログラフィの研究も進んでおり、大門らはSi表面からSi2p光電子ホログラフからSi原子の実空間イメージを計算しているが、ここでは割愛する。

iv) 時間分解光電子分光：反応過程のモニタリング

光電子分光で表面電子状態が判れば、次はもっと高速に変化を調べたくなる。実際、結晶成長中の表面を直接観測することが出来れば、表面反応機構についてのさらに深い知見が得られると同時に成長プロセスのモニタリングが可能になり、成長条件へのフィードバックが可能になる。

高桑ら¹⁶⁾はジシランガスを用いたシリコン結晶のMOMBE成長における光電子分光測定、および成長プロセスモニタリングを実現している。図8に示すように、清浄表面で結合エネルギー0.72 eVに強く現れる表面準位ピーク強度が成長表面では減少することを見出した。この表面準位はダイマーの未結合手に起因するものである。この強度をモニターすると1原子層の成長に対応する強度振動が観測され、基板温度やガス圧力に対する成長速度変化がその場でモニター出来ることが示された。

一方、我々はMBE結晶成長中の基板表面に放射光を照射して交互供給MBE成長過程をコアレベル光電子スペクトル強度の振動によってモニター出来ることを初めて見出した。GaSb(100)表面にKセルからGaビームとSbビームをシャッターで交互に供給し、Ga3d光電子強度をモニターしたところ、図9¹⁷⁾に示すようにSbビーム供給を停止したとたんにGa3d強度がある緩和時間を持って増大しはじめた。これはSb過剰表面からのSb脱離現象であるが、2種類の緩和時間、脱離活性化エネルギーを仮定して解析すると、図に示すようにきれいに強度変化がフィッティングできた。さらに、電子分析器にMCP(Micro-channel plate)を装着して非走査モードでSb4dやGa3dスペクトルをスナップショット的に測定し、0.1秒おきにデータ転送するシステムを作り、化学シフトの変化を0.1秒おきに検出して表面反応過程が解析出来ることを示している。

3) XAFS (X線吸収微細構造)

XAFSは波長連続性という特徴を持つ放射光が利用されるようになって飛躍的に発展した分光法で、物質の局所的な電子構造、原子構造についての詳細な情報を得ることが出来る。結晶材料についてはX線回折法が有力な手法であるので、XAFSは主に非晶質材料、触媒、表面などに適用されている。ひと昔前では解析に大型計算機を使っていたため、データを持ち帰り、試行錯誤(?)で解析していたが、パソコンの急速な進歩のおかげで、難しいフーリエ変換、フィッティングも実験装置の脇ですぐに出来るようになっていく。

表面EXAFSは通常吸収法で行われるEXAFSと異なり、信号として表面敏感なオージェ電子(10数Åの脱出深さ)を検出する。なお、後述するようにGaAs表面の硫黄原子など表面吸着原子からの蛍光X線を検出することによっても表面の局所構造を決めることが出来るが、バルク中にもぐりこんでいる原子も検出してしまうため、注意する必要がある。

ある。

図10にSi(100)表面に塩素原子が吸着して 2×1 超構造を形成した表面からの偏光EXAFS結果を示す¹⁸⁾。直線偏光を利用すると、対象原子と結合しているボンドがどの方向に伸びているかを定めることが出来る。いわゆる結合姿勢の決定である。この場合はCl1sから np 空軌道への電子励起(dipole遷移)であるため、遷移確率が放射光偏光方向と結合方向がなす角度の余弦に比例し、斜入射(p偏光)条件のEXAFS測定で最も大きな信号を得ており、垂直入射でほとんどEXAFS振動が見られないことから、表面のCl-Si結合は表面に垂直に伸びていることが判る。

4) 表面X線回折

結晶の構造を解析するにはX線を照射して回折ピークを検出し、ブラッグ条件から格子定数を決めればよい。しかし、固体表面での反応による構造変化を調べるにはバルクに比べて圧倒的に少ない表面原子による回折を捉える必要がある。放射光の高輝度化に伴って、表面X線回折が注目されるようになってきた。

第1の手法は微小角入射X線回折(GIXD)で、X線を表面すれすれに入射して臨界角以下にするとX線の侵入深さが数nm程度になり、結晶表面の構造の解析に有利になる。この手法はInSb(111)表面、GaAs(100)表面などに適用されている。またSi/SiGe(111)界面に埋め込まれた硼素の $\sqrt{3}$ 構造の解析にも威力を発揮している。Si(111)表面のボロンを $1/3$ 原子層吸着させると $\sqrt{3} \times \sqrt{3}-R30^\circ$ の超構造が出現するが、同様の超構造が出現するSiGe基板の場合にはこの上にSiをエピ成長させても界面に超構造が残る。この界面超構造は不純物シートドープ層(p型)として極めて有用な構造であるが、埋め込まれているため、電子線回折などでは解析できなかった。そこでTweetら¹⁹⁾は表面X線回折の手法と多波長異常分散効果(MAD)の手法を組み合わせ、Ge吸収端近傍で放射光X線エネルギーを変え、 $2/3(-2,2,0)$ 、 $4/3(-2,2,0)$ など多くの逆格子点で回折強度分布を測定し、全体の構造因子のうちGeのみによるものとSi, Bによるものを分離して解析することに成功している。その結果、界面の $\sqrt{3}B$ 層の最近接にはGe原子がないことが判った。

もう1つの手法がCTR(Crystal Truncation Rod)法である。表面、すなわち2次元格子では逆格子点が2次元ロッドになるが、実際には表面の超構造は下地構造に影響を及ぼすために理想的な2次元ロッドではなく、強度分布を持つ。すなわち、いくつかの逆格子ロッドに沿って回折強度分布を測定してやれば、表面直下の構造を決定することが可能である。これをCrystal Truncation Rod法と言う。図11に高橋らがCTR法で決定したSi(111)上 $Ag\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の例を示す³⁾。Si(111)面の 1×1 2次元表面(h,k)ロッドのh,kが整数次のもの、分数次のものについて詳細な解析を行った。整数次のロッドにはAg原子のSi基板に対する位置の情報が、また分数次のそれには $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 超構造に寄与しているSi原子とAg原子の相対的位置情報が含まれている。図11の(a)には(0,0)ロッドと $(1/3, -5/3)$ ロッド上のCTR強度分布が示されており、それを再現(シミュレート)する表面層の構造モデルA~Hに対して計算したCTR強度分布を実線、破線などで示してある。これによると、(b)に示す構造モデル、すなわちAg原子は単位胞に3個ある

「ハニカム連鎖三角構造」（なんと9層目までのSiが歪んで超構造と作っている！）が妥当であるとの結論に達した。

5) X線定在波法

完全に近い単結晶によるブラッグ反射近傍におけるX線の回折現象は、多重散乱を考慮したX線の動力学的回折理論によって説明され、SiやGaAsなどの完全性が高い単結晶に単色平行なX線がブラッグ角近傍の角度で入射しているときに、入射波と回折波の干渉効果によってX線の定在波が結晶内外に形成される。X線定在波法は、この現象を利用して基板結晶の表面付近に存在する吸着原子等の位置を調べる方法である²⁰⁾。図12に示すように、入射波と回折波が重なり合う結晶表面付近に、反射面と垂直方向にその反射面間隔と同一周期でX線定在波が形成される。そして、結晶をわずかに回転し、結晶に対するX線の入射角をブラッグ角近傍で変化させると、これにともなって定在波の位相も変化する。X線定在波の節面は低入射角側ではほぼ網平面上にあり、入射角の増加とともに結晶の内部方向へ移動し、高入射角側で網平面間のほぼ中央に達する。一方、原子がもつ内殻電子は原子核のごく近傍に分布しているため、特定の注目原子のもつ内殻電子が叩き出された結果生じる光電子、オージェ電子、蛍光X線等の二次放射線強度は、その原子位置におけるX線波動場強度に比例すると考えられる。したがって、X線定在波によって励起された注目原子の二次放射線強度の入射角依存性もしくは光子エネルギー依存性を測定し、この収量プロファイルと計算曲線とを対比させることによって、その原子の位置を基板結晶格子に対して相対的に決定できる。2次放射線収量プロファイル $Y(w)$ は

$$Y(w) = 1 + R(w) + 2F\sqrt{R(w)} \cdot \cos \{2\pi P - \delta(w)\} \quad (1)$$

で表される。ここで w は規格化されたブラッグ条件からのずれ、 R はブラッグ反射強度曲線、 F はコヒーレント分率、 P はコヒーレント位置、 δ は結晶内外に形成される定在波の位相シフトである。ここで、 F が1なら完全にその平面内に対象原子が存在することを表し、 F がゼロなら完全にランダムである。また P は0~1までの値を取り、対象原子の占める位置を表す。

この手法を半導体表面に適用した例を1つ示す。PatelらはAs原子で終端させたSi(111)表面の構造をX線定在波法で決定している²¹⁾。図13に示すように、X線の入射角をブラッグ条件近傍で微妙に変化させてAs原子からの蛍光X線の強度をプロットしたところ、強度変調(modulation)が検出され、その解析によって最表面の砒素原子がSi3個と結合した形で正規の位置から0.17Åだけ上に突き出した形で安定化していることが初めて明らかにされた。実際、砒素の価電子数は5個で、うち3個がSiと結合し、残り2個がlone pairを作っているためにエネルギー的に安定な構造となっている。

原子がもつ内殻電子の束縛エネルギーがその原子の化学結合状態によって異なることはよく知られており、光電子分光スペクトル中で化学シフトとして観測される。この化学シフトを利用することによって、化学結合状態を選り分けたX線定在波解析が可能である。この例については硫黄終端GaAs表面で行った結果について後述する。

2. 表面パッシベーション : GaAs表面の解析

(1) 硫黄終端GaAs表面構造 :

超高速電子デバイスや光デバイスへの応用が期待されるGaAs系化合物半導体は表面欠陥が生じやすいという大きな問題があり、これを保護する良好なpassivation膜の開発が課題である。近年、GaAs表面を原子層オーダーのVI族元素によって保護することによって、界面準位が大きく低下し、Hetero Bipolar Transistorの電流利得が向上、半導体レーザの長寿命化、など注目すべき成果が続々と発表されるようになってきた。これらは、半導体表面制御という概念であるが、それには原子オーダーで表面構造や電子状態がどのようになっているかを明らかにする必要がある。つまり、硫黄原子層などで覆われたGaAs表面自体が1つの表面新物質層であり、その構造・状態を明らかにするとともに、物性(光物性と電気特性)との相関を解明することが重要である。

さらにこれらの安定化した半導体表面は本質的にダングリングボンドが少ないことから、表面エネルギーが極めて低いと考えられ、この表面上へのヘテロエピ成長によって従来では得られない島状成長が期待される。すなわち、Volmer-Weber modeである。実際、我々は数10nmサイズの半導体ナノ結晶、磁性ナノ結晶が成長することを見い出しており、これを用いた新しい量子ドット素子の開発に結びつくものと期待している。

1) 放射光光電子分光とフォトルミネッセンス(光物性)

そこで、この表面を放射光光電子分光で解析したところ、硫黄処理GaAs表面には主にAs-S結合が存在し、Ga-S結合も存在するが、超高真空中加熱により、Ga-S結合のみになることが判った²²⁾。また図14に示すように、硫黄処理表面を超高真空中加熱することにより約500℃くらいでフォトルミネッセンス強度が最大になり、GaAs表面欠陥が減少する²³⁾。そこでこの様子をReal time 光電子分光測定で調べたところ、図15に示すS 2p光電子スペクトルの経時変化²⁴⁾から、温度上昇とともに、As-S結合から熱力学的により安定なGa-S結合に移って行く様子が明らかになった。すなわち、図15のPL強度最大の表面ではGaAs表面がGa-S結合で覆われているため、表面欠陥密度が激減したものと推測される。実際、Ga3dやAs3dピーク位置からGaAsのバンドバンドを見積もると、処理後の0.8eVバンドから約0.4eVまで減少し、表面準位の低減効果が直接観察された²⁵⁾。

2) X線定在波法

この表面の硫黄原子位置をX線定在波法によって決定した。X線定在波法とは入射X線と回折X線の干渉によって結晶表面領域に生じる定在波場を利用して原子の位置(網平面に対する相対的位置関係)を決定する手法である。約3keVの軟X線を用いて(111)面からの対称反射条件と(11-1)面からの非対称反射条件でX線定在波実験を行い、GaAs表面の硫黄原子位置を三次元的に決定した。図16に結果²⁶⁾を示す。両条件で決めたコヒーレント位置Pの交点から、硫黄はGaAs(111)B面のAs原子位置と置換した位置を占めていることが判る。また、コヒーレント分率Fが0.81と1に近いことから、硫黄原子の占める位置はかなりオーダーしていることが判る。同様の3次元XSW解析を

GaAs(100)面に対して行ったところ、硫黄原子はやはりAs原子と置換してGa-S結合を持っており、光電子分光の結果とよく一致することが判った。すなわち、GaAs表面は硫黄原子で覆われており、第2層にGa原子が存在して熱力学的に安定なGa-S結合が表面安定化に寄与していることになる。

X線定在波法では、一つの反射面を用いた解析結果から得られる吸着原子の位置情報は、その反射面に垂直な方向の高さのみで、吸着サイトを三次元的に決めることができない。そこで、二つの互いに平行でない反射面でそれぞれ測定を行い、これらの二つの結果を同時に満たすサイトを求める方法がとられている。一般的に、結晶表面において対称性が高いただ一つのサイトに原子が吸着している場合には、複数の解析結果から得られたコヒーレントポジションの値からその原子の吸着サイトを決定することが可能である。過硫化アンモニウム処理後、真空中で加熱処理したGaAs(111)A表面については硫黄原子が最表面のGa原子に対してオントップサイトに位置していることが判った。この解析結果は、理論計算結果と定量的に一致している。

3) EXAFS解析

表面層に異種原子が吸着している場合には、基板表面領域での表面緩和が起こることが知られている。これを解明するため、X線定在波で求めたS-Ga原子間距離（表面緩和なしを仮定）とEXAFSで直接求めたS-Ga原子間距離（表面緩和の有無によらない）を、理論計算（第一原理）の結果と比較した。EXAFSの結果を図17に示す。S-Gaの結合距離は 2.31 \AA ²⁷⁾となり、XSWの 2.30 \AA と極めて近いことからGaAs(100)面では表面層の格子緩和はほとんど無いことを示唆している。ただし、理論計算結果（ 2.27 \AA ）とは少し異なるが、誤差範囲で3者は一致していると言ってよい。この比較を表1に示す。硫黄吸着サイトはGaAs(111)A, B, (100)いずれの場合もS-Ga結合を持った位置となっている。

この理論計算について簡単に述べる。密度汎関数法を用いた第1原理計算によってGaAs表面の電子状態を計算している。GaAs(100)表面はAs面とGa面があり、As終端GaAs表面に硫黄原子が付いた場合、すなわちS-As結合で終端した場合には図18に示すようにバンドギャップ内に表面準位が形成されるのに対して、Ga面の硫黄が吸着、すなわちS-Ga結合で終端した場合には表面準位がほとんどないことが判る²⁸⁾。

4) STM（走査型トンネル顕微鏡）

硫化アンモニウム溶液処理は簡便であり、かつ半導体レーザなどのデバイスを作ってからでも行える表面処理法であるが、原子オーダーで均一な表面は得られない。そこで、塚本らは硫黄原子ビームをGaAs基板に照射してアニールしたところ、STMで観察しても平坦な硫黄終端表面が形成された。この表面のRHEEDパターンを図19に示すが、硫化アンモニウム処理では 2×1 しか得られなかったがさらに明瞭な 2×6 超構造が出現した。STM像と併せて、塚本らは図に示す 2×6 ダイマーモデルを提唱している²⁹⁾。このmissing row modelはElectron Counting Modelからその安定性を説明することが出来る。これについてはAs安定化GaAs(100) 2×4 超構造と併せて、演習で説明する。

5) 化学状態識別構造解析法

過硫酸アンモニウム溶液処理によって得られるS/GaAs(001)表面上には、複数の化学状態 (S-S、S-As、S-Ga結合状態) の硫黄原子が存在する。複数の化学結合状態が混在する表面においては、それぞれの化学結合状態が異なる原子位置と対応していると考えられる。通常のX線定在波解析ではすべての原子の平均情報が得られるのみであり、溶液中での反応でどの程度規則配列しているのかを調べるためにはこの加熱前の表面に対して化学結合状態を識別した構造解析を行う必要がある。

硫黄1s光電子ピークの化学シフトを用いてS-S、S-As結合状態のものとS-Ga結合状態のものを選り分けてX線定在波解析した結果を図20に示した³⁰⁾。この結果から、溶液処理の段階ですでにS-Ga状態の硫黄原子は完全ではないがある程度規則配列化していることが判った。これは、過硫酸アンモニウム溶液によるGaAs表面のエッチング中に表面が規則配列したS-Ga結合で終端されていることを示している。

6) 電気特性：Schottkyダイオードの障壁高さ制御

半導体表面にはダングリングボンドに起因する表面準位が発生する。半導体デバイスにおいては表面をそのまま使用することはなく、必ず何らかの薄膜(酸化膜、金属、半導体)を堆積してから使用する。つまり界面準位が問題になる。界面準位の原因は主に表面準位にあるが、それ以外にも金属誘起ギャップ準位(MIGS)、界面乱れ誘起欠陥(DIGS)、それに半導体中の欠陥(例えばAs_{Ga}などのantisite defects)などがある。これらの欠陥、表面準位によって表面フェルミレベルがピン止めされてしまい、金属/半導体のSchottky障壁高さ ϕ_{bn} は半導体上に付けた電極金属の仕事関数 ϕ_m に依存しないという結果になる。これでは金属/半導体接合を制御することが出来なくなり、電子デバイスの設計自由度が大幅に制限されることになる。

つまり、GaAs表面欠陥を何らかの方法で制御、減少させることが出来れば、Schottky障壁高さの大きいダイオードを作製することが可能になる。また絶縁物を堆積しても界面準位が少ない状態が維持出来れば、SiのMOSトランジスターと同様のGaAs MISトランジスターが実現出来る。

我々はまず、硫黄処理を行ったGaAs、GaP、InP基板に各種電極金属を蒸着し、ショットキーダイオードのI-V特性からSchottky障壁高さを測定した。その結果、図21に示すように、Schottky障壁高さは堆積金属の仕事関数に依存し、unpinningに近い表面状態が実現することを見出した³¹⁾。これは画期的なことであるが、その傾きはまだ完全に1になっておらず、さらに改善の余地がある。

(2) セレン終端GaAs表面

VI族元素による表面安定化という観点では、硫黄に比べるとAsの原子半径により近いセレンの方が表面層の歪みが小さい。また、セレンはMBE法で堆積出来るため、制御性という点では優れた表面処理法になりうる。

そこでまず、MBE内で清浄GaAs(100)表面にセレンビームを照射し、in situ 加熱

⇒光電子分光によってセレン安定化条件を調べた。 $h\nu=90\text{eV}$ で測定したAs $3d$ 光電子スペクトルを図22に示す³²⁾。室温でセレンを堆積させた試料を200℃で加熱するとAs-Ga成分の他にAs-Se成分も出現する。熱処理時間を長くし、また温度を上げていくとAs-Se成分が徐々に減少し、300℃では全くなくなる。一方、温度上昇に伴って主ピークのAs-Gaピーク位置が高結合エネルギー側にシフトするが、Ga $3d$ ピーク、価電子帯最上端にも同様のシフトが見られることからバンドベンドの緩和現象であると結論される。つまり、GaAs表面の表面As状態やAs-Se結合状態の消失が表面準位の低減と深く関連しており、それによってピンングされていたフェルミレベルが解放されてフラットバンドの方に動いたことを意味している。

そこで表面に存在するSeの結合状態を角度分解光電子分光で調べたところ、図23に示すように取り出し角度に依存するピーク形状が得られた。その結果、それ以前にはピークAが表面敏感な成分と思われていたが、実はピークBが表面敏感な成分であり、ピークAとBの比をプロットすると、(b)のようになることが判った。この傾向を説明するためには、単にピークBを表面Se原子にassignするだけでは説明出来ず、第2層のGaが1/4だけ抜けており、このGa空孔に接するSe原子をピークBにassignすることで取り出し角度依存性の結果が説明出来る。すなわち、Se/GaAs表面は図24に示す欠陥Zincblende型Ga₂Se₃構造をしている可能性が高いことが判った³³⁾。

(3) Sb終端GaAs表面

一方、赤外光検出器への応用が期待されるGaSb結晶をGaAs基板上にヘテロエピ成長させるため、その成長初期過程を解析した。GaAs(100)面にSbを堆積させて超高真空中で温度を上昇させると、表面は図25に示すように1x4, 1x3, 2x4, 4x2構造へと興味深い変化を示す。これらの表面構造変化と表面の化学状態を対応させるために光電子分光を行い、表面のSb-Sb, As-Sb, Ga-Sb成分と構造の相関を見出した³⁴⁾。この関係を図26に示す。

また、安定な2x4構造について光電子検出モードのX線定在波解析を行い、表面の2x4構造の原子配置を決定した³⁵⁾。超構造が形成された表面の解析においては、原子が変位して等価でないいくつかの位置に存在する場合がある。このような場合には、コヒーレントポジションの値はそれらの平均的な位置を示し、コヒーレントフラクションは見かけ上低い値となる。構造モデルが絞られていれば、実験的に決定したコヒーレントポジションとコヒーレントフラクションの値から、それぞれの原子変位を正確に見積もることもできる。最表面の吸着原子がダイマーを形成している場合、ダイマーの結合距離を決定することも可能である。Sb吸着GaAs(001)表面のSb-Sbダイマー構造に対する背面反射X線定在波解析結果を図27に示す。Sb原子面が最表面のGa原子面との間隔を精密に決定し、さらにコヒーレントフラクションの減少を定量的に解析することによってSbダイマーの結合距離を決定した。

このように、光電子分光とX線定在波を組み合わせることによって、最表面の異種原子のみを検出して構造を決定することが判った。

3. 結晶成長

(1) 結晶成長モード

半導体の結晶成長はまさに表面の構造、あるいは間接的に表面電子状態を反映したものであり、表面の特性を知り抜いていないと結晶成長の制御は不可能である。

一般に基板上に異なる薄膜を成長（ヘテロエピタキシャル成長）させる場合には、図28に示すように1) 基板と薄膜の格子定数整合性、および2) 基板と薄膜の表面エネルギー差、の2つが重要になる。すなわち、GaAs上のAlAs成長のようにほぼ完全に格子整合している理想的な場合には層状成長（Frank-van der Merwe : FdV型）となるが、一般には格子不整合の場合が多く、いわゆる表面に凸凹が出来た成長となる。この時、もし基板の表面エネルギー γ_s が小さい場合には全体の表面エネルギーを下げるためにoverlayer (γ_0 大) は島状になる。すなわち島状成長（Volmer-Weber : VW型）となる。しかし、 γ_s が γ_0 より大きい場合にはまず第1層あるいは最初の数層が表面エネルギーの小さなoverlayerで基板を覆ってしまうが、基板との格子不整合により生ずる歪みエネルギーが大きくなりすぎて、臨界膜厚を越えたところで島状になる。これをStranski-Krastanov (SK) 型成長と呼ぶ。

島状成長はいわば蓮の葉っぱに水滴が付いたような感じであり、基板の表面エネルギーをどんどん下げ、例えばフッ素コートしたフライパン状態にすると目玉焼きは焦げ付かず、島状成長した結晶はきれいなドットになるものと期待される。我々はGaAs表面を硫黄で終端化させることによってダングリング・ボンドをほぼなくしたので、この表面エネルギーは極めて小さいと考えられ、この上に結晶を成長させれば量子ドットが形成出来ると考えた。これをsuper Volmer-Weber型と呼び、詳細は次節で述べる。

なお、ここで表面エネルギーの定義をしておこう。1原子当たりの気化熱（潜熱）をL(eV/atom)とし、表面の原子数密度を ρ 、表面原子1個当たりの表面結合手の数をnとすると、ダイヤモンド構造では4本の結合手があるから

$$\gamma = (L/4) * n * \rho \quad (2)$$

となる。すなわち、

$$\gamma(100) = (L/4) * 2 * 2 / a^2 \quad (3)$$

$$\gamma(111) = (L/4) * 1 * 4 / \sqrt{3} * 1 / a^2 \quad (4)$$

となり、(100)面の方が(111)面より約1.7倍表面エネルギーが大きいことになる。これは、SiやGeをへき開すると(111)面が出ることと対応している。なお、これで計算した表面エネルギーは(111)面で7,600 erg/cm²になるが、実際には表面再構成によって約1/10に減っている。これについても演習で説明する。

(2) 表面制御による島状成長（量子ドット形成）、液滴エピタキシー

量子ドットを形成するためには基板の表面エネルギーを下げればよいことが判った。そこで、セレンで安定化したGaAs(100)表面に砒素やアンチモンの分子線を照射し、放射光光電子分光で調べたところ、ほとんど吸着しないことを見出した³⁶⁾。低温で結晶成長が可能なInAsとInSbに着目してナノ結晶作製を試みた。InAsはバンドギャップが0.35 eV と狭いが、数10 nm以下の微結晶では0次元量子閉じ込め効果によって1.3 ~

1.5 μm 帯赤外光の半導体レーザに応用出来ることが知られている。

Se/GaAs 表面にまずインジウムdroplet(液滴)を形成し、その上に砒素やアンチモンの分子線を照射したところ、InAsやInSbの微小結晶が形成されることを見出した。さらに、 $[010]$ 方向に1度傾斜させて研磨した表面(理論的には約16 nm幅のテラス構造を持つ)を用いてInSbナノ結晶成長を試みたところ、ある程度 $[110]$ 軸方向に配列した結晶が得られた。図29にA F M像を示す³⁷⁾。最小サイズは約30nmであり、約50nm 間隔で揃っている。また、In4d光電子スペクトルのピーク位置(結合エネルギー)がInSb結晶からのIn4dピーク位置と一致しており、InSb ナノ結晶の成長が確認された。

また、本手法をInAsナノ結晶に応用し、同様のサイズの結晶を作成した。UPSと放射光光電子分光を組み合わせる価電子帯最上端およびIn4d, Ga3d, As3dコアレベル位置を正確に決定し、InAsナノ結晶とGaAs基板の界面における価電子帯不連続量を測定したところ、0.18eVという値を得た³⁸⁾。これは、GaAs基板上の歪みを持つInAs膜で0.04eVと言われていた価電子帯不連続量よりかなり大きく、ナノ結晶中の正孔を閉じ込める可能性があることを示す貴重なデータである。

一方、シリコン基板にも化合物半導体のナノ結晶が作成出来る。シリコン基板を希薄フッ酸で処理して水素終端化し、その表面に約6 Å厚さのGaSbをMBE成長させると0.1 μm 以下の微小結晶が出来る。しかし、Sbで覆われた表面では濡れ性がいいために均一なナノ結晶が出来なかったが、シリコン表面をセレンビームで終端化することによって約20nmのGaSbナノ結晶(図8に断面TEM像を示す)が成長することを見出した³⁹⁾。

以上、半導体基板をセレンで終端化して半導体ナノ結晶を作製する方法について説明したが、これらにはどうしてもセレンや硫黄が混入するという問題が発生し、良好な発光特性が得られない。そこで、Droplet epitaxyの原点に戻って、液滴の結晶化におけるプロセスに工夫をしたところ、極めて良好な発光特性を示すInGaAs量子ドット結晶が得られた⁴⁰⁾。図30に示すように、GaAs(100)c(4x4)表面(砒素原子上に砒素ダイマーが75%覆っている表面)をまずGa1.75原子層分でGaAs化し、次にIn液滴を形成し、さらにGa液滴を高密度に形成し、それを砒素ビーム照射で結晶化させるというもので、図31に示すように極めて高密度の液滴が形成され、かつGaドットが壁になるためにInGaAsドットの高温アニールが可能になった。その結果、PLスペクトルは世界最高の発光半値幅の狭い発光を示すようになり、量子ドット中の離散準位間遷移に起因する2次、3次発光ピークも観察されるようになった。

次に、磁性ナノ結晶に成長を試みた。MnAsはGaAs表面にヘテロエピ成長することが知られている。我々はGaAs上にMn液滴を作製しようと試みたが、Mnの融点が1240度Cと高いために、液滴にはならず、MnAsは金属であるためか格子不整合が大きくても層状成長してしまうことが判った⁴¹⁾。そこで、硫黄終端GaAs表面上にMnAsを成長させたところ、みごとに直径約16nm、面密度 $2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ のMnAs磁性ドットがヘテロエピ成長することが判った。その模式図とSQUID(超伝導量子干渉計)で測定した磁化曲線を図32に示す⁴²⁾。このドットは強磁性を示すが、磁化容易軸が少し垂直になっており、また大きな磁気抵抗(MR)効果を示すなどMnAs薄膜とかなり異なった物性

を示すことから、現在そのメカニズムを解明中であるが、我々は低次元磁性の1種と考えている。

(3) 低次元構造の形成と物性：半導体と磁性体

固体中の電子は通常3次元の自由度を持って運動しているが、サイズが電子の波長より小さくなってくると運動の自由度に制限がかかり、1) エネルギー状態が離散的になる、2) 電子・電子間相互作用が強くなる、という現象が顕著になってくる。MOSトランジスタはSiO₂/Si界面に生じる2次元電子ガスを利用したものであり、また半導体レーザの高度化(高効率化)を目指して量子井戸(2次元)、量子細線(1次元)、量子ドット(0次元)構造を持つ半導体レーザが開発されている。これらは離散的準位間のみの電子遷移によって無駄な状態密度(DOS)の利用を少なくするという効果をねらったものである。

もう1つの電子・電子間相互作用はクーロン・ブロッケード現象となって顕著に現れる。量子ドット間の電子の斥力を利用して電子伝導を制御するもので、10nmサイズにまで小さくした島にトンネル効果で別の島から1個の電子が流入するとそのクーロン斥力のために次の電子がブロックされる、というもので、これをMOS型トランジスタに応用した単電子トランジスタが試作されている。

では、低次元構造の磁性体ではどんな効果が期待されるのであろうか？まずは磁気異方性に大きな変化が期待される。結晶自体に大きな歪みがかかり、かつ表面の占める割合も大きい上、形状磁気異方性が変化する。それに伴って保持力(Hc)や強磁性転移温度が変化するという報告もあるが、統一的見解は得られていない。さらに、ドット内で強くなった電子・電子相互作用によって上向きスピンバンドと下向きスピンバンドのエネルギー差(Δ_{ex})が変化する可能性があり、またそもそも数nm程度の結晶では運動量(波数)はどこまで意味を持つのか？などまだまだ未知の分野である。我々は、MnAs強磁性ドットの光電子分光によってMn2pサテライト構造を観測し、これはMn3d電子の局在化によるものであると考えており、低次元構造の磁性体における電子の局在化が示す物性には大変興味がある。実際、MnSbドット試料で大きな磁気抵抗効果が得られており、表面の特性を利用した低次元構造形成は直接新しい物性やスピントロニクスなどの新しい応用に結びつくものとして期待される。

3. まとめ

以上、半導体表面について構造と電子状態の観点で述べてきた。また、表面の特性を上手く活用することで結晶成長モードを自由に制御することが出来、高密度の半導体ナノ結晶、磁性ナノ結晶の成長も可能になり、量子サイズ効果(量子閉じ込め効果)によって新しい物性が得られることを示した。

3年で4倍という高集積化のトレンドを実現するためにはさらに極限微細化を進める必要がある。数10nmチャンネル長のMOSトランジスタが動作することはすでに実証済みであり、今後さらに高集積化の拍車がかかることは間違いない⁴³⁾。つまり、微細化に伴って、表面・界面の占める比重が大きくなることを意味しており、表面制御技術の

重要性はますます大きくなっていく。ULSI極限微細技術の他技術への波及効果は極めて大きく、ナノ領域における新しいScienceが生まれる可能性は大きい。その時に表面物理、表面化学の基礎的知識、考え方がモノを言う。若い諸君の新しい知恵に期待したい。

【謝辞】

本レジメは筆者がNTT研究所時代に行ったもの、および東大工において現在行っているものをまとめたものである。NTT、筑波大、高工研、JRCAT、金材研、東大などの共同研究者に対して感謝したい。

【引用文献】

- 1) 尾嶋正治、日本放射光学学会誌 Vol.12, No. 2, 1999年 p. 127.
- 2) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi, *Surf. Sci.* 164(1985) 367.
- 3) T. Takahashi and S. Nakatani, *Surf. Sci.* 282 (1993) 17.
- 4) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and W. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 57.
- 5) N. Sato, T. Nagano, S. Takeda and S. Hasegawa, *Phys. Rev.* B59 (1999) 2035.
- 6) X. Tong, C.-S. Jiang and S. Hasegawa, *Phys. Rev.* B57 (1998) 9015.
- 7) M. Oshima, "Synchrotron Radiation" *Encyclopedia of Appl. Phys.* Vol. 20 (1997) 355-388.
- 8) 尾嶋正治、日本物理学会誌 Vol. 49, No. 7, 1994年 p. 537, 尾嶋正治、日本放射光学学会誌 Vol. 8, No. 5, 1995年 p. 493.
- 9) F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi and J.A. Yarmoff, *Phys. Rev.* B38, 6084 (1988).
- 10) Erik Landemark, C.J. Karlsson, Y.-C. Chao and R.I.G. Uhrberg, *Phys. Rev. Lett.* 69, 1588 (1992).
- 11) Y. Yamada, M. Oshima, T. Waho, T. Kawamura, S. Maeyama and T. Miyahara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L1196.
- 12) T. Waho and H. Seki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 221.
- 13) W. Ng et al., *Nucl. Instrum. Meth.* A347, 422 (1994).
- 14) J. Stohr, Y. Wu, B.D. Hermsmeier, M.G. Samant, G.R. Harp, S. Koranda, D. Dunham, *Science* 259, 658, (1993).
- 15) K.-U. Weiss, R. Dippel, K.-M. Schindler, P. Gardner, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, A.L.D. Kilcoyne and D.P. Woodruff, *Phys. Rev. Lett.* 69, 3196 (1992).
- 16) Y. Takakuwa, Y. Enta, T. Yamaguchi, T. Horie, M. Niwano, H. Ishida, H. Sakamoto, T. Nishimori, H. Kato and N. Miyamoto, *Appl. Phys. Lett.* 64, 2013 (1994).
- 17) F. Maeda, Y. Watanabe, and M. Oshima, *Phys. Rev. Lett.* 78, 4233 (1997).
- 18) D. Purdie, N.S. Prakash, K.G. Purcell, P.L. Wincott, G. Thornton and D.S.-L. Law, *Phys. Rev.* B48 (1993) 2275.
- 19) D.J. Tweet, K. Akimoto, I. Hirosawa, T. Tatsumi, H. Kimura, J. Mizuki, L.B. Sorensen, C.E. Bouldin and T. Matsushita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32-2 (1993) 203.
- 20) J. Zegenhagen, *Surf. Sci. Rep.* 18 (1993) 199.
- 21) J.R. Patel, J.A. Golovchenko, P.E. Freeland and H.-J. Gossmann, *Phys. Rev.* B36 (1987) 7715.
- 22) H. Sugahara, M. Oshima, H. Shigekawa, H. Oigawa and Y. Nannichi, *J. Appl. Phys.* 69, 4349 (1991).
- 23) 大井川, 南日, Scimeca, 尾嶋, 1992年春季応用物理学会
- 24) T. Scimeca, Y. Muramatsu, M. Oshima, H. Oigawa and Y. Nannichi, *Phys. Rev.* B42, 12927 (1991).
- 25) M. Oshima, T. Scimeca, Y. Watanabe, H. Oigawa and Y. Nannichi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, 518 (1993).
- 26) M. Sugiyama, S. Maeyama and M. Oshima, *Phys. Rev.* B48, 11037 (1993).
- 27) S. Maeyama, M. Sugiyama and M. Oshima, *J. Electron Spectroscopy Rel. Phenom.* 80 (1996) 209.
- 28) T. Ohno and T. Shiraishi, *Phys. Rev.* B42, 11194 (1990).
- 29) S. Tsukada and N. Koguchi, *Extended Abstracts of 1994 Int'l Conf. on SSDM*, pp. 52-54.

- 30) M. Sugiyama, S. Maeyama, S. Heun, and M. Oshima, *Phys Rev. B* 51 (1995) 14778.
- 31) H. Oigawa, J. Fan, Y. Nannichi, H. Sugahara and M. Oshima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L322 (1991).
- 32) T. Scimeca, R. Berrigan, Y. Watanabe and M. Oshima: *Appl. Phys. Lett.* 62, 1667 (1993).
- 33) F. Maeda, T. Scimeca, Y. Watanabe and M. Oshima, *Phys. Rev.* B48, 4956 (1993).
- 34) F. Maeda, Y. Watanabe and M. Oshima, *Phys. Rev.* B48, 14733 (1993).
- 35) M. Sugiyama, S. Maeyama, F. Maeda and M. Oshima, *Phys. Rev.* B52, 2678 (1993).
- 36) Y. Watanabe, F. Maeda and M. Oshima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 698 (1993).
- 37) Y. Watanabe, F. Maeda and M. Oshima, *Nanostructures and Quantum Effects*, 1994, pp. 242 (Springer Series in Materials Science Vol. 31).
- 38) 渡辺, 前田, 清倉, 尾嶋, 電子情報通信学会技術報告 (信学技報) 1995年4月 p. 35.
- 39) M. Oshima, S. Heun, Y. Watanabe, M. Sugiyama and T. Kiyokura, *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* 80, 129 (1996).
- 40) 間野, 渡辺, 今中, 藤岡, 尾嶋, 木戸, 小口, 1999年春季応物学会30a-ZL-11.
- 41) M. Oshima, M. Shuzo, K. Ono, H. Fujioka, Y. Watanabe, S. Miyanishi and H. Akinaga, *Appl. Surf. Sci.* 130-132, 892 (1998).
- 42) M. Oshima, K. Ono, M. Mizuguchi, T. Uragami, H. Fujioka, M. Tanaka, and Y. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* in press.
- 43) 尾嶋正治、本間芳和編著、「ナノエレクトロニクスを支える材料解析」電子情報通信学会出版事業部1996年.

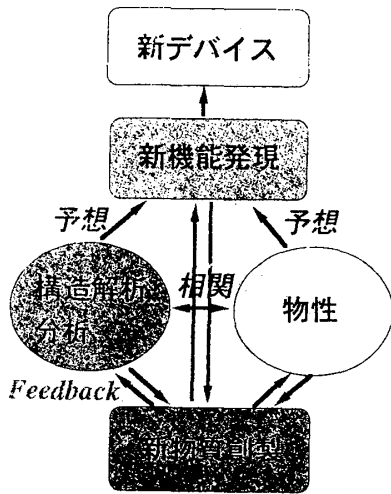


図1 物質科学研究のスタンス

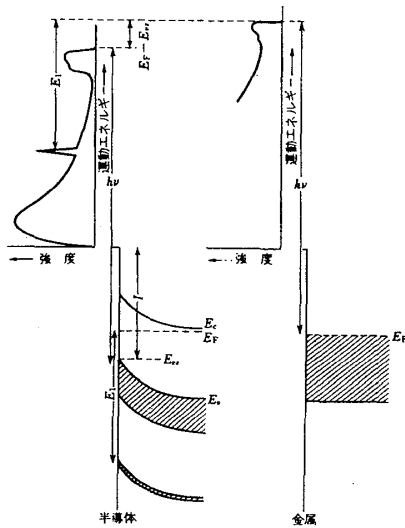


図3 光電子分光法の原理：半導体と金属の比較

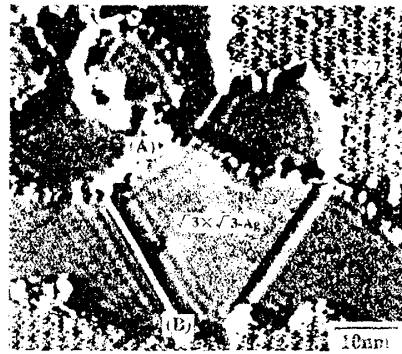


図2 Si(111)Ag $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面構造のSTM像 (長谷川他) 表面超構造に存在する表面定在波：局所状態密度

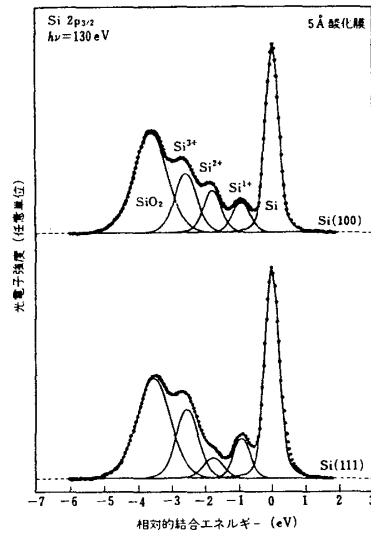


図4 Si(100), (111)表面上初期酸化膜のSi2p光電子スペクトル

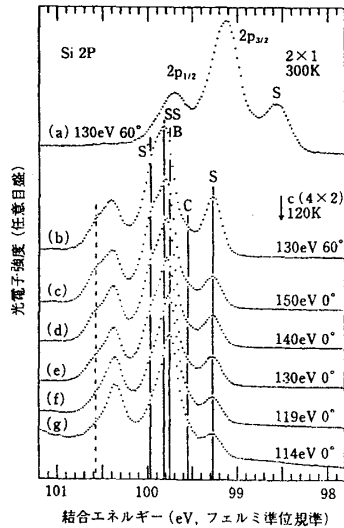


図5 Si(100)表面2x1, c(4x2)超構造からのSi2p光電子スペクトル

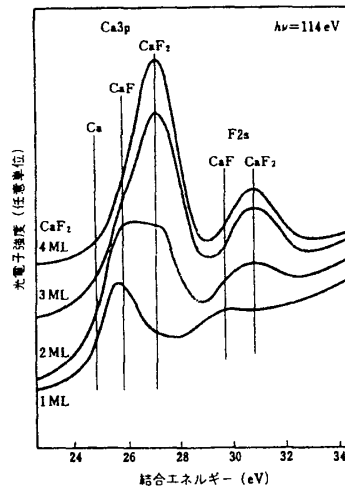
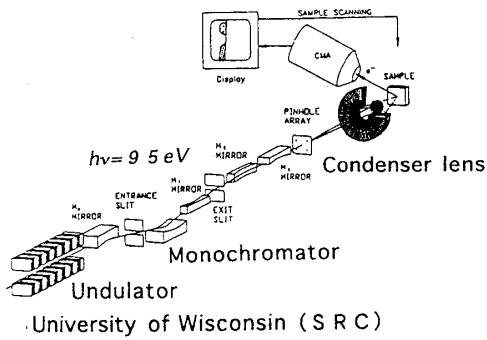


図6 GaAs(111)B基板上にMBE成長させたCaF2極薄膜からのCa3p, F2s光電子スペクトル



University of Wisconsin (SRC)

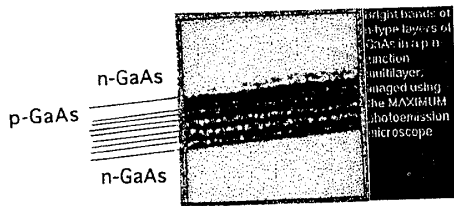


図7 SRC放射光研究所の走査型光電子顕微鏡とGaAs n/p/n/p多層構造劈開断面のイメージング n層が白く見えている

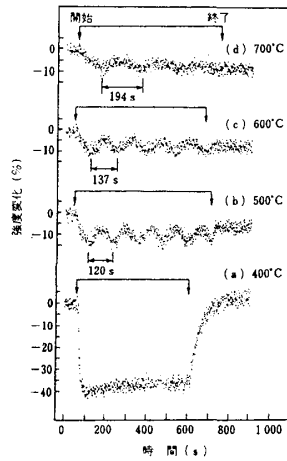
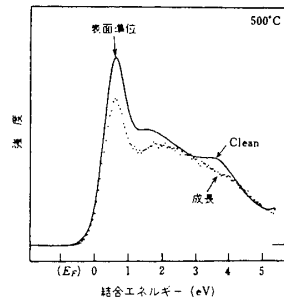


図8 ジシランガスを用いたMBE成長中のSi(100)表面からの光電子スペクトルと表面準位ピークを用いた成長過程リアルタイムモニタリング

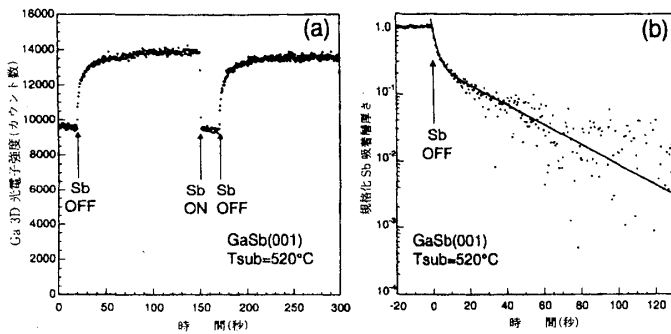


図9 時間分解光電子分光で測定したGaSb(100)表面からのGa3d光電子ピーク強度の経時変化(a)と2種類の脱離定数τを持つ式で規格化された強度の経時変化(b)

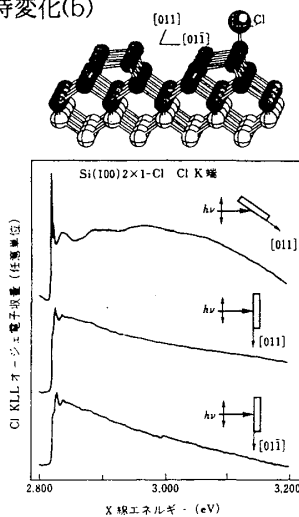


図10 Cl/Si(100)表面からの塩素K吸収端EXAFSスペクトル(偏光依存性)を吸着構造モデルCl KLLオージェ電子収量を検出

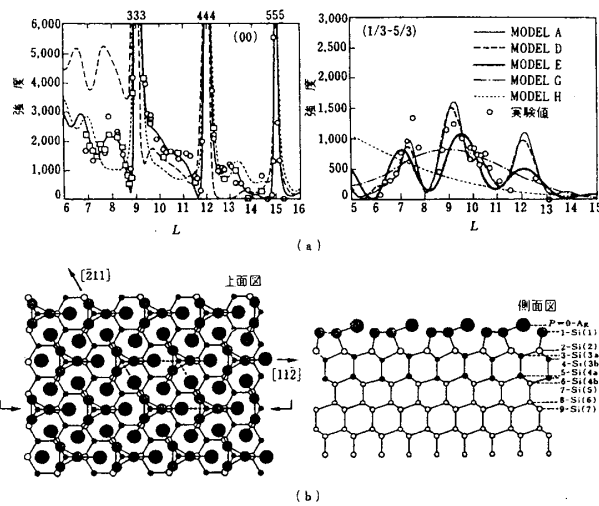


図11 CTR(Crystal Truncation Rod)法によるSi(111)Ag√3x√3表面構造の解析 (a) (0,0), (1/3,-5/3)ロッド上のCTR強度 (b) それに基づいて決定されたAg表面構造モデル

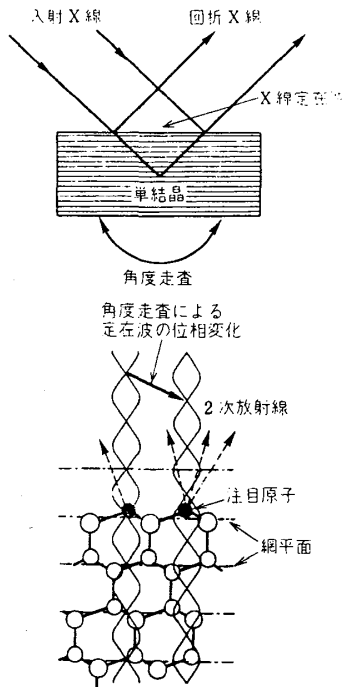


図1 2 X線定在波の原理：異種原子がSi(111)最表面に存在する場合の2次放射線検出のケース

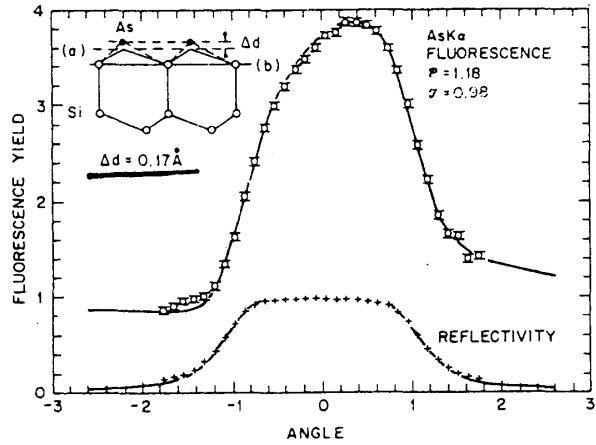


図1 3 As終端Si(111)1x1表面からのAs Kα蛍光X線検出X線定在波スペクトル(角度走査)

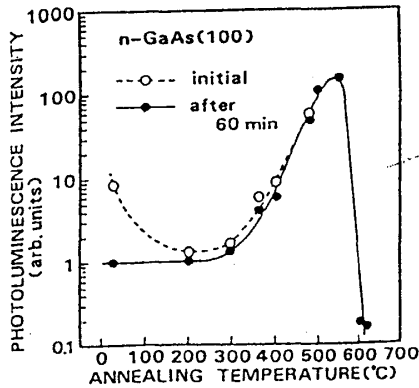


図1 4 硫化アンモニウム処理GaAs表面からのin situフォトルミネッセンス強度変化

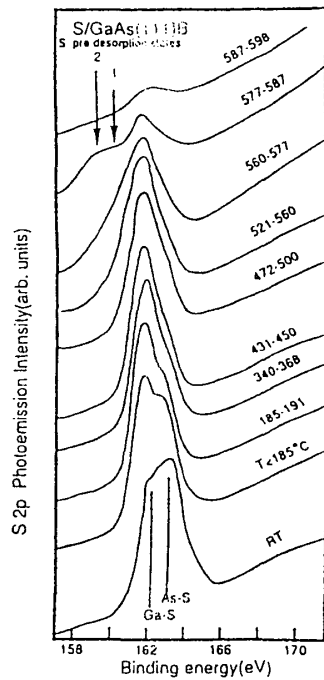


図1 5 硫化アンモニウム処理を行ったGaAs(111)B表面の放射光光電子分光S 2pスペクトル

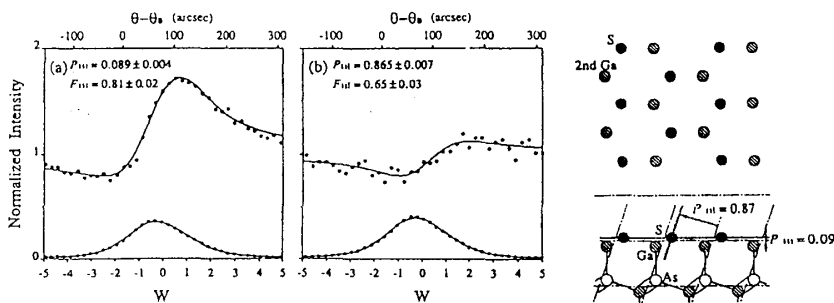


図1 6 硫化アンモニウム処理GaAs(111)B表面のX線定在波スペクトル(Triangulation)と表面構造

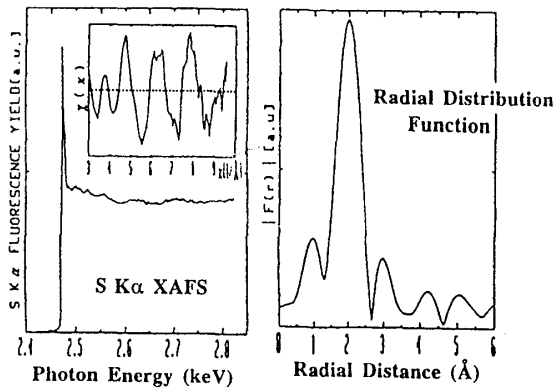


図17 硫化アンモニウム処理を行ったGaAs(100)表面のS K α 蛍光X線検出EXAFSスペクトル

表1 硫黄終端GaAs表面におけるGa-S結合長

GaAs表面	GaAs(111)A	GaAs(100)	GaAs(111)B
	上部サイト	架橋サイト	置換サイト
S吸着サイト			
EXAFS解析による実験値 (Å)	2.27 \pm 0.02	2.31 \pm 0.02	2.34 \pm 0.02
XSW解析による実験値 (Å)	2.17 ^{a)}	2.30 ^{b)}	2.41 ^{a)}
理論値 (Å)	2.11 ^{c)}	2.27 ^{d)}	2.41 ^{c)}

- a) M. Sugiyama, et al., Phys. Rev., vol. B48, p.11037, 1993.
- b) M. Sugiyama, et al., Phys. Rev., vol. B50, p.4905, 1994.
- c) T. Ohno, Phys. Rev., vol. B44, p.6306, 1991.
- d) T. Ohno, et al., Phys. Rev., vol. B42, p.11194, 1990.

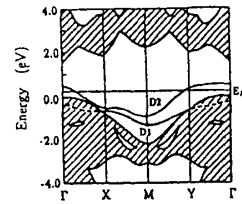
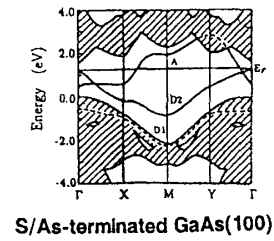


図18 GaAs(100)Ga面のブリッジ位置にS原子が吸着した場合のバンド構造(a)とAs面の場合(b)

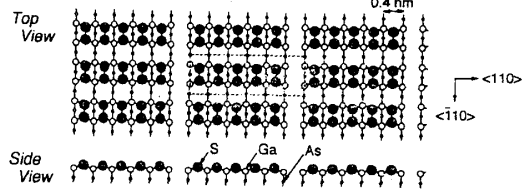


図19 硫黄原子ビームで終端させたGaAs(100)表面からのRHEED2x6パターンと表面構造モデル

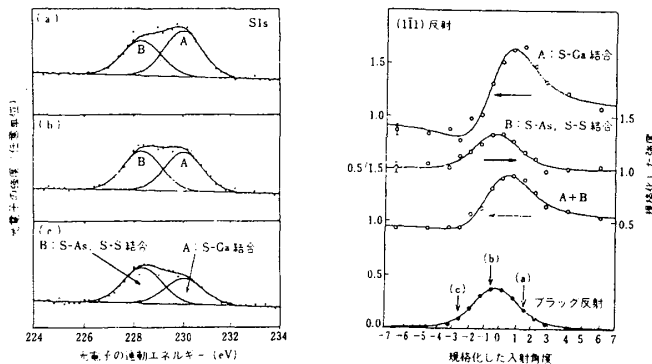


図20 硫化アンモニウム処理を行ったGaAs(100)表面の化学状態識別X線定在波 : 光電子分光化学シフトの利用

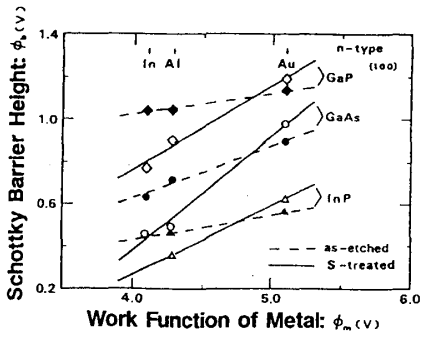


図 2 1 硫化アンモニウム処理を行ったGaAs, GaP, InPのSchottky 障壁高さの仕事関数依存性

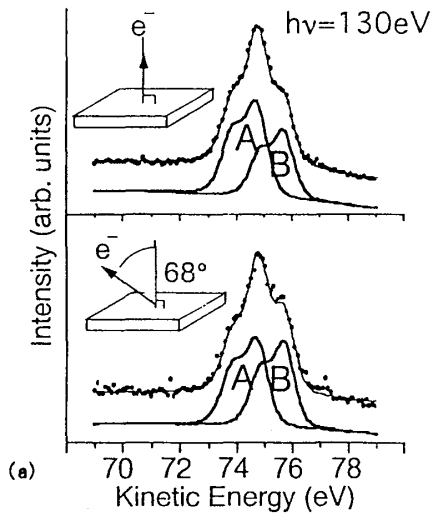


図 2 3 セレン処理GaAs表面の角度分解光電子分光Se 3dスペクトル

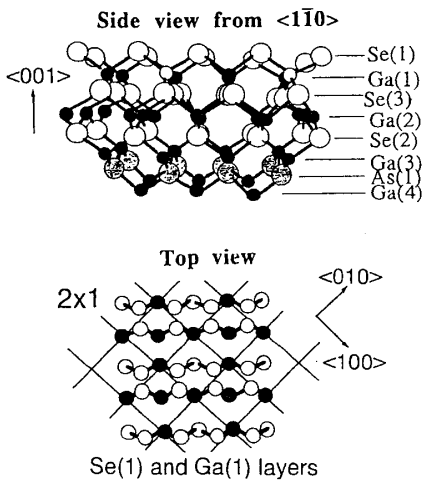


図 2 4 セレン処理GaAs表面の表面構造モデル
欠陥Zincblende型Zn₂Se₃

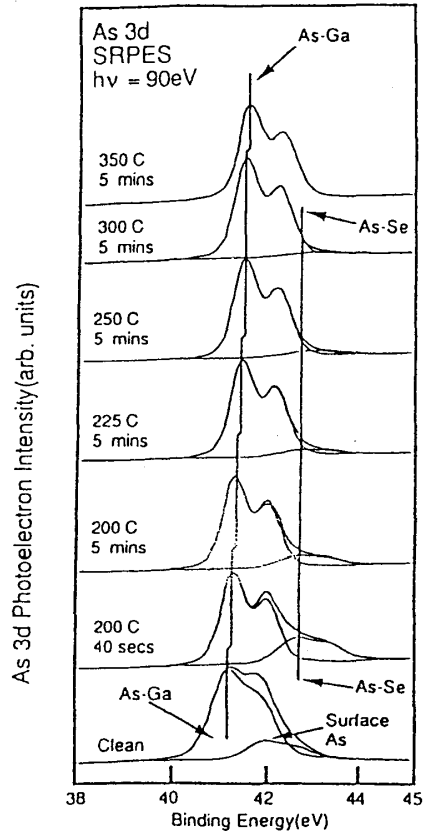


図 2 2 セレン処理GaAs表面のin situ 光電子分光As 3dスペクトル

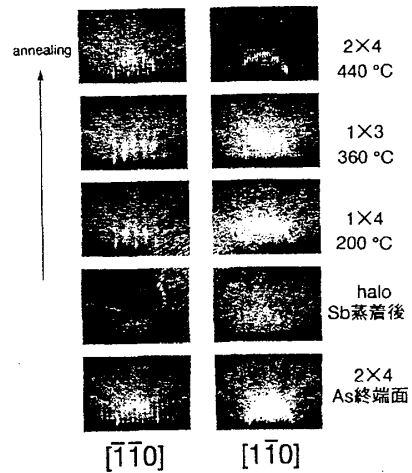


図 2 5 Sb終端GaAs(100)表面RHEEDパターンの基板温度依存性

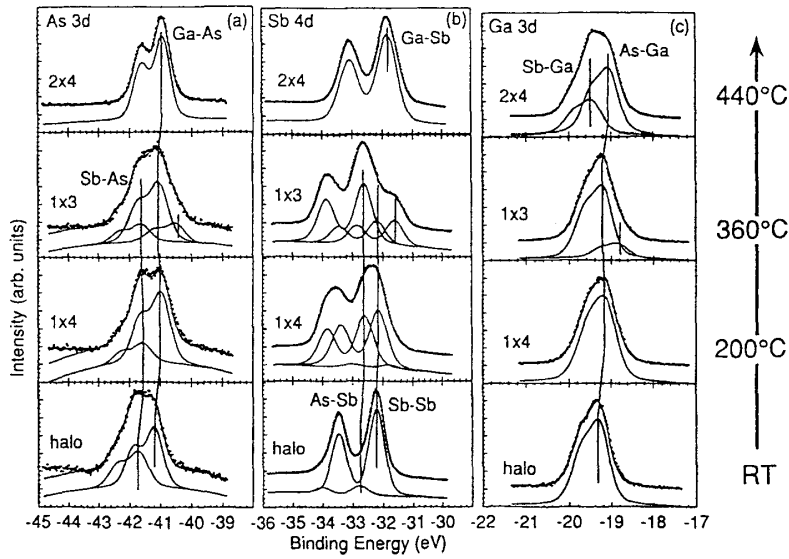


図 2.6 Sb 終端 GaAs(100) 表面 2x4 超構造からの As 3d, Sb 4d, Ga 3d 光電子スペクトル

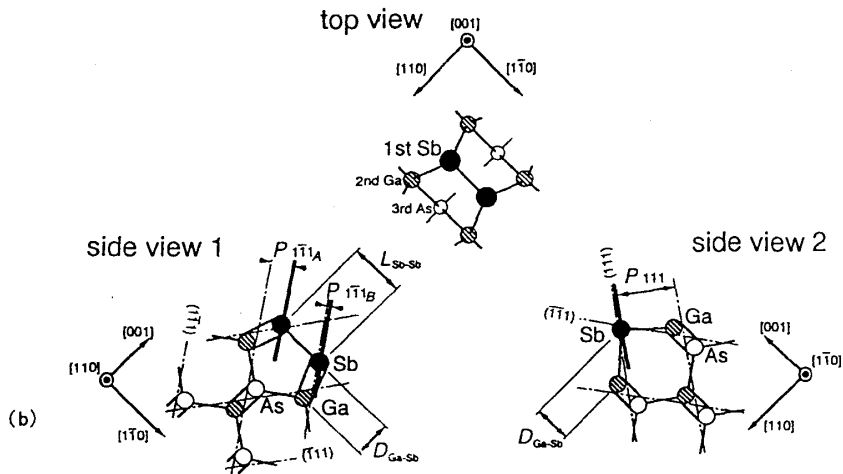
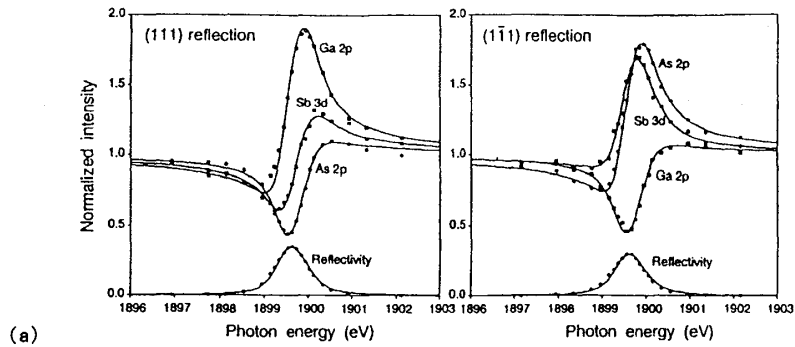


図 2.7 Sb 終端 GaAs(100) 表面 2x4 超構造の X 線定在波解析

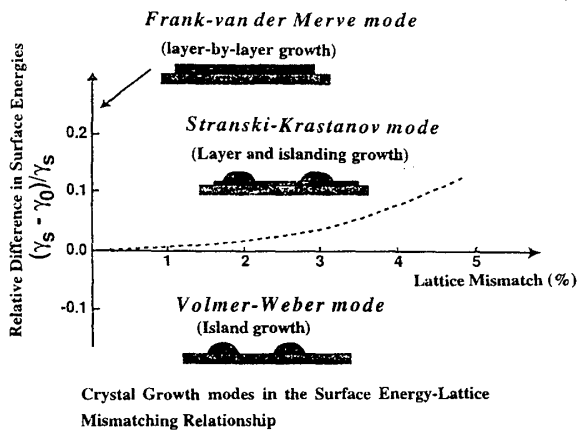


図 2 8 結晶成長モード：格子不整合と表面エネルギー

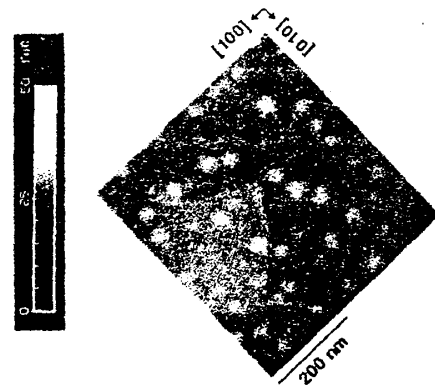


図 2 9 セレン終端テラス構造GaAs表面上に成長させたInSbナノ結晶のAFM像

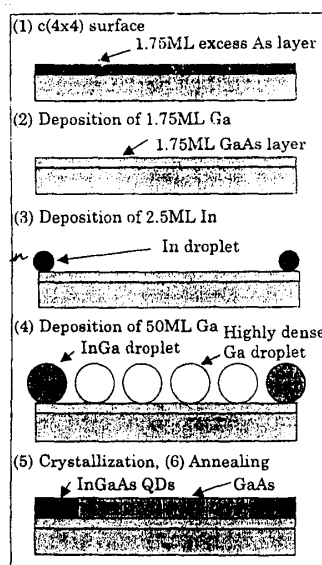


図 3 0 GaAs(100)c(4x4)表面上InGaAs量子ドット成長
新しいDroplet epitaxyのプロセス

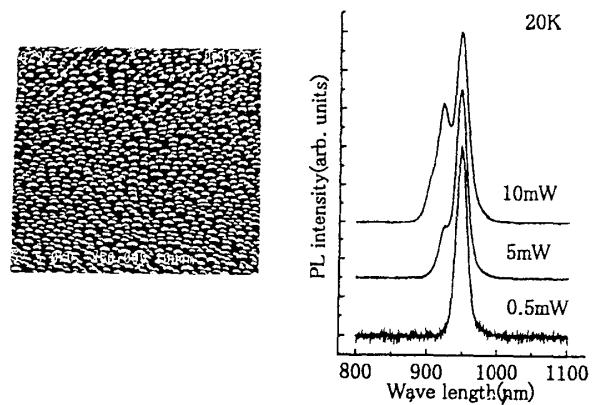
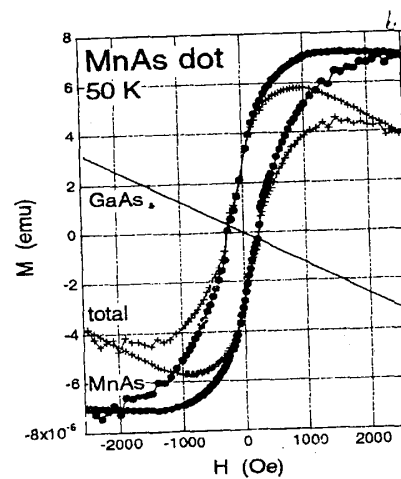


図 3 1 InGaAs量子ドットのSEM像とPLスペクトル
(励起強度増加で2次、3次ピーク増加)



図 3 2 硫黄終端GaAs(100)表面上に成長させた
MnAs強磁性ドット (模式図：16nmφ) と
磁気特性 (SQUID)



$$M_{\text{total}} = M_{\text{MnAs}} + \chi_{\text{GaAs}}H$$