

## 水素終端Si(111)-(1×1)表面上でのFe薄膜成長初期過程における微視的構造と局所電子状態の研究

著者	川口 諒
号	86
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第3225号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/00126092">http://hdl.handle.net/10097/00126092</a>

# 論文内容要旨

(NO. 1)

氏名	川口 諒	提出年	令和 元年
学位論文の 題目	水素終端 Si (111)-(1×1)表面上での Fe 薄膜成長初期過程における 微視的構造と局所電子状態の研究		

## 論文目次

### 第1章 序論

- 1.1 はじめに
- 1.2 薄膜の成長
- 1.3 水素終端 Si (111)表面の歴史
- 1.4 先行研究
- 1.5 本研究の目的
- 1.6 本研究の意義

### 第2章 実験方法

- 2.1 実験原理
- 2.2 基板表面の作製
- 2.3 Fe 蒸着

### 第3章 Fe の成長

- 3.1 はじめに
- 3.2 Fe クラスターの成長
- 3.3 Fe クラスターサイズの蒸着速度依存性
- 3.4 Fe クラスター数密度変化の蒸着速度依存性
- 3.5 Fe クラスターの成長過程

### 第4章 Fe クラスターの構造

- 4.1 はじめに
- 4.2 Fe クラスターの積層構造
- 4.3 Fe クラスターの微視的構造

## 第 5 章 Fe クラスターの電子状態および Fe/Si 界面の電子状態

- 5.1 はじめに
- 5.2 STS による Fe クラスターの電子状態測定
- 5.3 光電子分光法による結果との比較
- 5.4 Fe クラスター周囲のくぼみ構造
- 5.5 ショットキー接合によるバンドベンディング
- 5.6 探針誘起バンドベンディング
- 5.7 くぼみ構造のバイアス電圧依存性
- 5.8 金属誘起ギャップ準位

## 第 6 章 本研究の総括

付録 A 単原子層高さの Fe クラスターの原子配列

付録 B 金属誘起ギャップ準位

付録 C 大きく成長した Fe クラスター表面の周期構造

参考文献

謝辞

発表論文

Si 基板表面上における Fe 薄膜の成長に関する研究は、最も一般的な磁性金属/半導体系として、基礎学問から応用開発に至るまで、数多くの研究が幅広く行われてきた。最近では、Fe 薄膜が示す磁気異方性や、Fe 薄膜/Si 基板界面でのスピン注入特性など、スピントロニクス分野においても注目されている。薄膜を用いたデバイスの性能は、薄膜自身の品質だけでなく、基板との界面の状態にも大きく左右される。そのため、デバイスの高性能化と微細化が進む近年においては、界面の形成に至る薄膜成長の初期過程を、原子レベルで明らかにし、制御することが要求されている。Fe/Si 系における薄膜成長過程や界面状態に関しては、1990 年代に集中的に研究が進められたものの、マクロスケールでの評価が主であり、原子レベルでの理解からはほど遠いのが現状である。その主な要因として、Fe と Si は反応性が高く、多様な化合物を形成するため、それらの構造を同定し、その構造と対応づけて電子状態などを評価することが困難であることが挙げられる。そこで、表面のダングリングボンドを水素で終端し、化学的に不活性化させた水素終端 Si 表面を基板として用いることで、Fe と Si の反応を抑制することが試みられている。しかしながら、欠陥や不純物の少ない水素終端 Si 表面を作製することは困難であり、Fe 薄膜/水素終端 Si 系に関しても、その薄膜成長機構を原子レベルで理解するには至っていない。

こうした背景の下、本論文では、本研究室で作製方法を開発した欠陥や不純物が極めて少ない高品位な水素終端 Si (111)-(1×1) [H:Si (111)] 表面を基板として用い、この表面上における Fe 薄膜の成長過程や微視的構造、さらには局所電子状態を、走査トンネル顕微鏡法 (STM) および走査トンネル分光法 (STS) による測定を通して、原子スケールで評価した。

本論文は以下の 6 章からなる。

第 1 章では、現代社会における薄膜の重要性と、半導体デバイスの微細化が進展するなかで顕在化した金属薄膜における問題点について概説し、それらの問題解決には、金属薄膜の成長過程および金属薄膜/基板界面の電子状態を原子レベルで解明することが必要不可欠であることを述べた。続いて、本論文での研究対象として着目した Si 基板表面上における Fe の成長過程に関して、これまで行われてきた研究例を実験手法ごとに系統的にまとめ、現時点での問題点を明らかにした後に、本研究の目的および意義について述べた。

第 2 章では、本研究で用いた STM の一般的な動作原理、および、STM 観察において原子分解能が得られる原理について、理論的な背景を元に述べた。加えて、試料の局所領域の電子状態を測定するための STS の理論についても述べた。次に、本研究で Fe の蒸着基板として用いた H:Si (111) 表面の作製方法について述べ、その手法で作製した H:Si (111) 表面が、従来の手法で作製された基板に比べて不純物および欠陥が極めて少なく、高い品質を有していることを、STM を用いた原子分解能での実空間観察により示した。さらに、H:Si (111) 表面への Fe の蒸着方法について述べた。

第 3 章では、Fe を室温で蒸着した H:Si (111) 表面の STM 観察を行い、Fe 薄膜の成長初期過程を調べた。その結果、Fe は H:Si (111) 表面上で濡れ層をつくらず直接クラスターを形成する Volmer-Weber 型の成長様式を取ることが分かった。さらに、Fe 蒸着量増加に伴うクラスター数密度変化の蒸着速度依存性から、H:Si (111) 表面上における Fe の成長が、薄膜成長の確率過程モデルに従っていることを示した。このモデルに基づき、H:Si (111) 表面上における Fe 原子の表面拡散係数および表面拡散エネルギーを見積もった。

第 4 章では、H:Si (111) 表面上に形成された Fe クラスターの原子分解能 STM 観察を行い、その微視的構造を調べた。Fe クラスターの高さ分布から、Fe は H:Si (111) 表面上において成長のごく初期段階から (111) 配向した体心立方 (bcc) 構造で成長することが分かった。さらに、単原子層高さの Fe クラスターの高分解能 STM 観察に基づいて、Fe 原子が H:Si (111) 表面の  $T_4$  サイトに優先吸着することを明らかにした。一方、大きく成長した Fe クラスター表面に現れる構造は、単純なバルク終端 (111) 表面の原子配列では説明することができないことから、bcc 構造における表面エネルギーを考慮し、微小な (110) ファセット面で構成されるナノマウンド構造を、その構造モデルとして新たに提案した。

第 5 章では、Fe クラスターが形成された H:Si (111) 表面の局所電子状態を、STS 測定により評価した。Fe クラスターの STS スペクトル中にはエネルギーギャップが観測され、クラスターのサイズが小さいほどエネルギーギャップ幅が広がったことから、この変化は量子サイズ効果によるものと結論付けた。さらに、Si 基板表面上における Fe 薄膜の電子状態の光電子分光による測定結果との比較から、Fe クラスターの STS スペクトルで観測されたフェルミ準位近傍の占有状態は、Fe の 3d 由来であると結論付けた。また、非占有状態の STM 観察において、Fe クラスター周辺の H:Si (111) 基板表面にくぼみ構造を観察した。このくぼみ構造は、Fe クラスター/H:Si (111) 界面でのショットキー接合の形成によるバンドベンディングと、STM 探針からの電界による探針誘起バンドベンディングの 2 つを考慮することで説明できることを示した。さらに、Fe クラスター近傍の H:Si (111) 基板のバンドギャップ中には、金属誘起ギャップ準位が形成されることを見出した。

第 6 章では、本論文の各章における結論をまとめ、全体の総括を行なった。

本研究により、Si と高い反応性を示すとされる Fe 原子に対し、Si 基板表面を水素終端化によって化学的に不活性化することで、界面での反応が抑制され、反応層を形成することなく Fe クラスターが成長し、薄膜の形成に至ることが明らかとなった。STM による原子分解能での実空間観察を通して、Fe 原子が H:Si (111) 基板表面の構造を保ったまま特定のサイトに優先吸着することで、ごく初期段階から (111) 配向した bcc 構造の Fe クラスターが成長することが分かった。さらに、STS による局所電子状態評価により、数 nm スケールの Fe クラスターと H:Si (111) 基板の界面においても、ショットキー接合が形成されることが分かった。これらの成果は、bcc 構造をとる金属の薄膜成長に対する一般的な知見を与えると共に、ナノスケールでの金属/半導体界面におけるショットキー接合形成の機構解明に向けて大きく貢献するものである。

## 別 紙

### 論文審査の結果の要旨

現在用いられている電子デバイスの多くは薄膜材料を構成要素としており、デバイスの高性能化と微細化が進む近年においては、薄膜の成長過程を、原子レベルで明らかにし、制御することが要求されている。なかでも、Si 基板表面上における Fe 薄膜の成長に関しては、最も一般的な磁性金属/半導体系として、広く興味を持たれ、多方面から研究が進められている。しかしながら、Fe と Si は反応性が高く、界面で多様な化合物を形成するため、それらの構造を同定し、その構造と対応づけた物性を評価することが困難である。そこで、基板表面を不活性化し、界面反応を抑制することが試みられてきたが、原子レベルで良く規定された高品質な不活性化表面を作製することが難しく、その表面上における薄膜形成過程に関しては、原子レベルでの理解からはほど遠いのが現状であった。

本学位論文は、研究室で調整方法を確立した高品質な水素終端 Si(111)表面を基板に用い、本表面上での Fe 薄膜の成長初期過程における微視的構造および局所電子状態を、走査トンネル顕微鏡 (STM) および走査トンネル分光 (STS) を用いて明らかにした。まず、水素終端 Si(111)表面上に蒸着した Fe は、Si と化合物を形成せず、基板表面の構造を保ったまま、島状成長することを STM を用いて確認し、その成長様式が確立過程モデルで記述できることを明らかにした。また、Fe は、基板表面の特定サイトに優先吸着することにより、ごく初期段階から(111)配向で成長し、大きく成長した Fe(111)クラスターの表面には、(110)ファセットで構成されるナノマウンド構造を形成して安定化することを明らかにした。さらに、Fe クラスター近傍の水素終端 Si(111)基板表面に生じる局所的な電子状態変化が、Fe クラスターと水素終端 Si 基板の界面におけるナノスケール・ショットキー接合の形成によるものであることを明らかにした。

これらの成果は、原子レベルでの極めて精緻な高分解能顕微鏡観察および局所分光測定に基づくものであり、薄膜成長から界面形成に至る過程の機構解明において、重要な知見を与えるものである。

以上の内容は、自立して研究活動を行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。したがって、川口 諒 提出の博士論文は、博士(理学)の学位論文として合格と認める。