

内92-39

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

DV- α クラスター法による
薄膜－基板界面の電子状態評価
に関する研究

申請者

山本 一雄

Kazuo Yamamoto

資源及び材料工学専攻
薄膜材料学研究

平成 4 年 12 月

近年、分子線エピタキシー法に代表される高度な薄膜作成技術によって、1原子層オーダーの膜厚制御が可能となり、任意の物質の組合せによる新材料が人工的に作られるようになってきた。物質の組合わせや構成比を様々に変えることにより、目的に応じた物性を持つ材料を得ることも十分視野に入ってきている。このような薄膜作成にあたって中心的な役割を演じているのが、エピタキシーという現象である。これは基板表面のある特定の結晶方位に対して、薄膜が平行成長する現象であり、これを利用することで再現性良く、制御された薄膜の形成が可能となっている。しかし、必ずしもエピタキシーの本質が理解された上で種々の薄膜成長法が応用されているわけではなく、多くは現象としてのエピタキシーを利用しているのが現状である。

エピタキシーに関する研究は、実験、理論双方において相当数にのぼるが、様々な基板と薄膜の組合せにおいて起こるエピタキシーのからくりを統一的に論じることが今もってできていない。これはエピタキシーを支配する要因がきわめて多岐にわたっており、なおかつそれらが複雑に絡み合っていることに起因している。したがって、現在のところ、薄膜の成長を特色のあるいくつかの様式に分類し、それぞれの成長様式の成因究明を通して、個々のエピタキシー系に支配的な要因を探ることに重点がおかれている。一般的に、薄膜の成長様式は、(1)層状成長、(2)層状+島状成長、(3)島状成長の3つに分類されている。このような分類は、エピタキシャル成長を体系的に理解するための見通しを与えるとともに、基板と薄膜との結合及び格子整合性によってエピタキシーを概ね理解させるのに役立っている。しかしながら、基板と薄膜との結合の強さは成長した薄膜の形態から判断した定性的なものであり、結合の様式および強さをより定量的に明らかにした研究例は少ない。

本研究は、薄膜-基板間の結合様式が異なる3つの系を選び、第1原理からの電子状態計算であるDV-X α クラスター法により、薄膜-基板間の相互作用を化学結合論的に評価することを目的とする。これは、成長様式の異なる薄膜のエピタキシャル成長の機構解明のみならず、基板の影響を受けた薄膜に発現する物性にも新たな視点を与えるものであり、ヘテロ構造素子の開発研究に重要な基礎データを提供できるものと考ええる。

本論文は6章で構成されており、以下にその目次を示し、各章の内容についてその概要を述べる。

第1章 序論

第2章 計算方法

第3章 MgO(100)基板上におけるAu、Pd薄膜の(100)エピタキシー

第4章 Ni(111)上における単原子層グラファイトの電子状態

第5章 InSb(111)A基板上における α -Snの安定成長

第6章 総括

第1章では、まず、薄膜成長におけるエピタキシーの重要性、さらにエピタキシーの起源を解明することの必要性を述べた。従来のエピタキシーは、主として、基板と薄膜との格子整合性から議論されてきたが、薄膜-基板界面の相互作用を明らかにしたうえでの議論が必要である。しかしながら、その相互作用は定性的にしか理解されておらず、これを電子状態計算により評価する本研究の意義を述べた。

第2章では、本研究で用いた計算手法の説明をした。前半では、薄膜-基板界面の電子状態を評価するために用いた、非経験的分子軌道法であるDV-X α クラスター法について詳述した。第3章、第5章で扱う系のように、計算に用いたモデルの原子数の増大とともに、あるいはその原子番号が大きくなるにつれ、計算の規模は飛躍的に大きくなる。そのため、そのような系を、現在広く用いられているab-initio法と呼ばれる、いくつかの高精度計算法で取り扱うことは困難となる。本研究で用いるDV-X α 法は、このような系に対しても、比較的高い精度で計算を可能にする。後半では、MgO(100)上のAu、Pdの初期核形成サイトを決定するために用いたポテンシャル計算について説明した。

第3章では、イオン結晶基板上での薄膜からなる系の代表として、Au/MgO(100)、Pd/MgO(100)系を選び、成長した薄膜のエピタキシャル配向(両者とも(100)配向)の起源を、2体間のポテンシャル計算とDV-X α 法による電子状態計算から考察した。まず、ポテンシャル計算により、Au、Pdとも、MgO基板のMg直上に吸着するとき、系のエネルギーが最小になることが分かった。次に、この吸着サイトに、Au、Pdが共に1原子で吸着したモデルを設定し、計算を行った。その結果、これらの系はいずれも、Au/NaCl系よりも強く化学結合していることが明らかとなった。そこで、Au、Pd/MgO(100)系に起こる強い(100)エピタキシーを評価するため、MgO基板上にAu、Pdの4回対称クラスターを置き、これらのモデルについてマリケンのポピュレーション解析を行った。比較のため、NaCl(100)上のAuクラスターについても計算を行った。これらの結果は、1原子吸着モデルの場合と同様、Au、Pd/MgO系の方が、Au/NaCl系より化学結合が強いことを示した。Au/NaCl(100)系は、室温で(111)エピタキシーが優先的に起こるという事実からも、化学結合の弱い系には、基板の方位を受け継いだエピタキシーが起こりにくいことが示された。以上のように、金属/イオン結晶の系に対しては、界面での化学結合の強さの程度によって、どの配向のエピタキシーが起こるかが予測できることを指摘した。

第4章では、最近、弱結合界面を形成することで大いに注目を集めている、Ni(111)基板上に単原子層で成長するグラファイトの系を取り上げ、その界面結合及びNi基板のグラファイト薄膜形成に及ぼす影響を電子状態評価から検討し

た。その結果、基板からグラファイト層の反結合性 π^* 軌道への電荷移動が起こっていることが明らかになった。これは、 π 結合の関与するフォノン分枝のソフト化を見いだした最近の高分解能電子エネルギー損失分光法による実験結果の解釈を支持する。また、この電荷移動によって生じた半イオンの相互作用により、Ni 基板－グラファイト薄膜間はファン・デル・ワールス結合よりも若干強く結合しており、それがグラファイト層を単原子層で安定成長させていると結論付けた。

第 5 章では、半導体基板上での薄膜成長系として Sn/InSb(111)A 系を選び、Sn が半導体である α 相として安定にヘテロエピタキシャル成長する要因を考察した。Sn と InSb の界面では、5s と 5p の軌道混成により、指向性のある、強い共有結合が形成され、その強さは基板の In-Sb 及び成長層の Sn-Sn 間の結合と同程度であることが明らかになった。この結果は、Sn が基板の構造を受け継いでダイヤモンド型構造で成長しやすいことを示唆している。また、この系において、成長層 α -Sn の安定性を妨げる因子となり得る、格子不整合による歪と界面双極子についても検討を加えた。前者に関しては、弾性論を基にした評価の結果、 α -Sn と InSb のミスフィットが 0.14 % 以下であることは、 α -Sn の安定成長にほとんど関与していないことが示された。また、後者の因子に関しては、InSb(111)A 理想表面に α -Sn が成長した理想界面モデルでは界面双極子が生じているが、実在の、InSb(111)A 再構成表面として知られる vacancy buckling 構造の In 空孔サイトを、IV 族元素である Sn 原子が埋めながら界面が形成されるモデルでは、界面双極子が解消でき、それによって α -Sn の安定性が保たれることが示された。

第 6 章では、以上各章の総括を行い、今後の課題について論じた。