

新博士紹介

1. 氏名 前田文彦 (NTT 基礎研究所)
2. 論文提出大学 東北大学
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 取得年月日 1997年1月22日
5. 題目 放射光光電子分光によるⅢ-V族半導体エピタキシャル成長表面の研究

6. アブストラクト

分子線エピタキシャル成長 (MBE) など超高真空中で材料を供給して基板上に結晶成長する方法では、表面に原子が吸着した後に結晶化するという変化が次々と起こっている。結晶成長機構を解明するという事は、この過程で起こる原子オーダーの表面変化を明らかにすることであり、ダイナミックに変化する表面物性を解明することである。本研究は、極表面における結合状態の変化を解析できる放射光を用いた内殻準位光電子分光に着目し、成長しているその場で実時間測定を行う結晶成長リアルタイム解析法の実現によって表面反応の解析を行い、成長機構の解明を目指したものである。

ここで、MBE 成長では数秒で1原子層の成長が完結する。この過程を解析するためには、1秒

以下の間隔で光電子スペクトルを連続して測定する必要がある。そこで、この新しいリアルタイム解析法を実現するために、(1)真空紫外領域の単色化光を供給できる十分明るい放射光ビームラインと、(2)連続の高速測定が可能で結晶成長装置を備えた光電子分光装置の2つの装置で構成するシステムを開発した (図1)。

ビームラインは、NTTが開発した2つの放射光リングの1つである、800 MeVの電子を蓄積する常伝導リングに建設した。このリングは、PF等の大型リングに比べると真空紫外領域では数分の1の輝度しかない。そのため、斜入射光学系のビームラインとしては極めて大きい20 mradの水平アクセプタンスの実現を目指した。このアクセプタンスを実現するには、長さ1.4 m、曲率64 mの長手円筒ミラーが必要であり、このミラーの実現がビームライン開発の鍵となった。そして、C型の断面形状をもつミラーホルダーを用いて4分割した1.4 mの平面ミラーを一体としてホルダーごと曲げることで円筒形状を形成する、新しいミラー形成法を考案した。これにより、このビームラインを用いて光電子分光の実時間測定に必要な強度の光を得ることができるようになった。

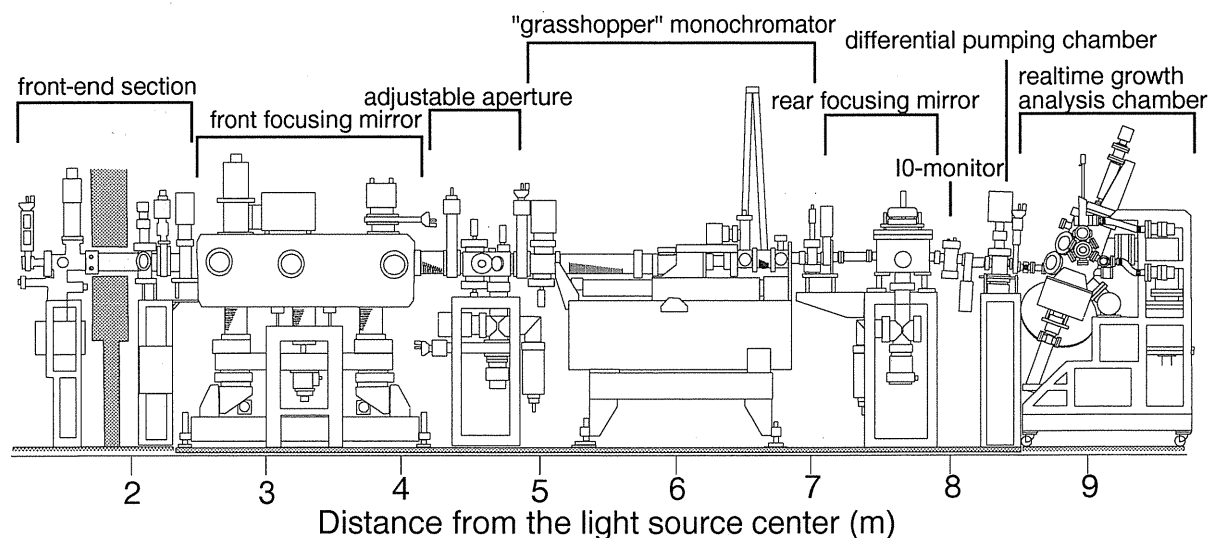


Figure 1 Side view of the realtime crystal-growth analysis system using core-level photoelectron spectroscopy.

一方、従来の光電子分光装置で連続測定を行う場合、スペクトルを一つ測定するのに数秒は必要であり、これを1桁向上させることが本研究で用いる光電子分光装置の課題となった。そこで、本研究では非走査型の光電子測定法実現を目指した。静電型の半球型光電子分析器と multi-channel plate (MCP) を用いた場合、MCP の幅に相当する運動エネルギーの異なる電子が検出できる。非走査型測定法は、光電子分析器にかかる電圧を走査せず固定したまま (非走査)、この運動エネルギー幅の光電子を位置敏感型検出器を用いてエネルギースペクトルとして連続して測定する方法である。ただし、この方法は位置敏感型検出器の検出位置の再現性が悪く、従来製品では実用にならなかった。そのため、再現性の良い検出器の採用によりこの問題の解決を図ったところ、新たに MCP 付近での電場の歪みがスペクトルに影響を与えていることが判った。そこで、MCP の表面に取り付ける電場補正用電極の形状の工夫により解決し、0.1秒毎の光電子スペクトル連続測定を実現することができた。

次に、開発したシステムを用いて、内殻準位光電子分光による結晶成長リアルタイム解析法の有効性を検証するため、成長温度領域における Sb 脱離過程における GaSb(001)表面変化のリアルタイム測定を行った。図 2 は、基板温度を520°C に保って Sb の供給状態を変化させた場合における Ga 3d 光電子強度の時間応答である。図に示す光電子強度の変化は、供給時に過剰に吸着した Sb が供給停止後に脱離したために、基板からの信号強度が増加したものであると解釈できる。この解釈に基づいて過剰吸着した Sb 膜厚が変化する時定数を求めたところ、2.37秒と29.1秒の2つの時定数が存在することが判明した。この解析を基板温度380°Cから610°Cまで行い、アレニウスプロットにより、早く脱離する Sb 原子に対応して0.78 eV、遅く脱離する Sb 原子に対応して0.87 eV の2つの活性化エネルギーが存在するこ

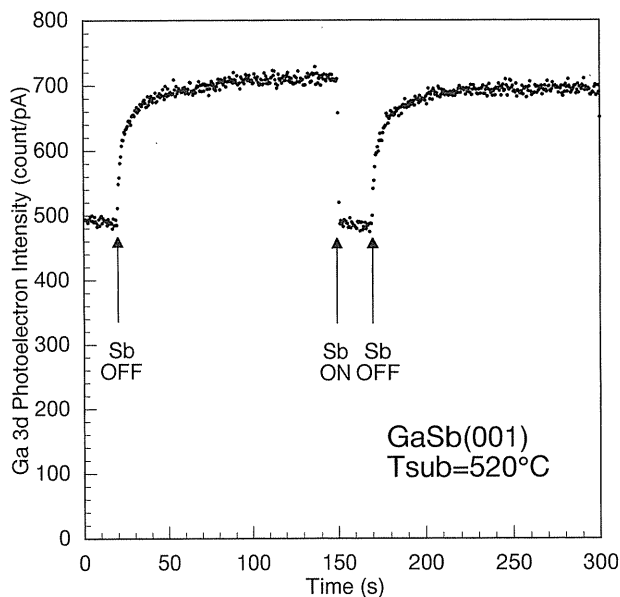


Figure 2 Time dependence of Ga 3d photoelectron intensity corresponding to Sb supply.

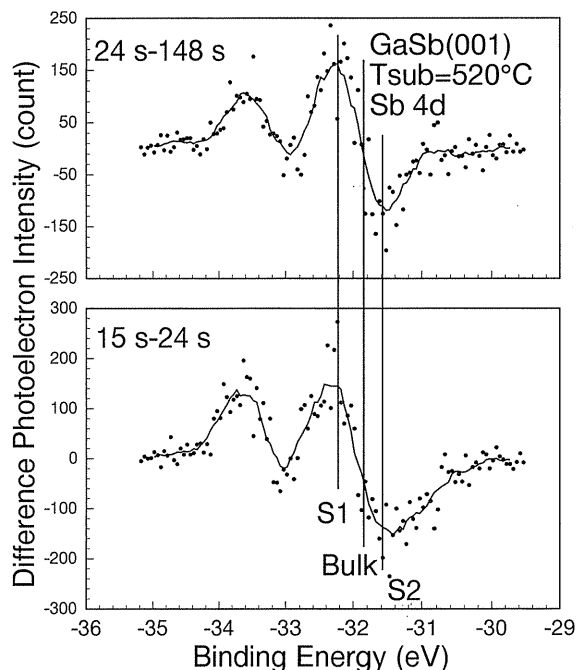


Figure 3 Difference photoelectron spectra of Sb 4d under Sb flux or during Sb desorption compared with transient state. The solid lines are the smoothed result of the nearest 9 points.

とがわかった。これらの値は物理吸着と考えるには大きいので、2種類の Sb 原子は化学結合していると解釈された。

そこで、Sb 供給中から Sb 脱離後の飽和状態

に達する間の結合状態の変化を調べるため、図3に示す中間状態との差スペクトルにより解析した。これより、S1 という Sb-Sb 結合に対応する表面状態が常に減少していることが判った。この状態は Ga との結合が無い Sb 原子であり、Sb 2 重層の最表面層の Sb 原子に対応する。即ち、成長温度においても Sb 2 重層が存在し、最表面層に異なる活性化エネルギーをもつ2つの吸着サ

イトが有ると結論できる。

以上の解析により、提案したリアルタイム解析法の有効性を示すことができた。これは、他の手法で得られる構造の情報と相補的な結合状態の情報が得られ、対応する原子が存在するサイトを特定して解析できる可能性があることを示している。

(受付番号 97029)

新博士紹介

1. 氏名 三村功次郎 (現: 広島大学放射光科学研究センター, 日本学術振興会特別研究員 (PD))
2. 論文提出大学 広島大学
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 取得年月 1997年2月
5. 題目 Ultraviolet Photoemission and Inverse-Photoemission Spectroscopies of Diluted Magnetic Semiconductor $Cd_{1-x}Mn_xTe$

6. アブストラクト

閃亜鉛鉱型構造をもつ代表的な希薄磁性半導体 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ は II-VI 族である CdTe の陽イオンの一部を磁性イオン Mn^{2+} で不規則に置換した混晶である。この物質は、II-VI 族半導体本来の性質の他に磁性イオンを含むことに起因する特殊な磁気光学的性質を持っており、スピングラス相への磁気相転移や異常に高い磁気光学効果 (例えば、巨大ファラデー回転) を持つなどの興味ある現象を示す。これらの現象については、Mn 3d 状態と sp 価電子状態との間の軌道混成が重要な役割を果たしている。本研究では $Cd_{1-x}Mn_xTe$ の価電子帯から伝導帯にわたる電子帯構造、特に Mn 3d 状態について、真空紫外光電子・逆光電子分光実験により調べた。

試料に電子線を入射する逆光電子分光実験で

は、試料の抵抗値が高いと帯電の問題が生じる。そこで本研究ではホットウォールエピタキシー装置を製作、整備し、低抵抗 n 型 GaAs(100) 基板上に良質の $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜単結晶を成長させ、これを試料として用いることで、帯電の問題を克服した。成長後の試料は、超高真空を破ることなく逆光電子分光装置および光電子分光装置に移送し、それぞれ、逆光電子スペクトル、光電子スペクトルを測定した。

得られた $Cd_{1-x}Mn_xTe$ の光電子・逆光電子スペクトルを見ると、Mn 濃度の増加に伴い、○価電子帯光電子スペクトルでは、 -1.5 eV と -4.4 eV のピークの間 -3.4 eV に Mn 3d に起因した成分が成長してくる事、○伝導帯逆光電子スペクトルにおいては、構造の立ち上がりが高エネルギー側にシフトすると共に急になり、 3.6 eV に Mn に起因すると思われるピークが成長してくる事、が分かった。

また、 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ の価電子帯中における Mn 3d 部分状態密度を評価するため、Mn 3p-3d 吸収領域で共鳴光電子分光実験を行った。得られた Mn 3d 部分状態密度は、 $0 \sim -2.5$ eV の価電子帯、 -3.4 eV の主ピーク、 $-5 \sim -9$ eV のサテライトの3つの構造より成る。また、Mn 3d 部分状態密度のスペクトル形状が Mn 濃度に依存しないことが分かった。

得られた光電子・逆光電子スペクトルは Ehren-