

| | |
|--------------|---|
| Title | 層状 族モノカルコゲナイド薄膜のファンデルワールスヘテロ界面微細構造に関する研究 |
| Author(s) | 米澤, 隆宏 |
| Citation | |
| Issue Date | 2020-03 |
| Type | Thesis or Dissertation |
| Text version | ETD |
| URL | http://hdl.handle.net/10119/16668 |
| Rights | |
| Description | Supervisor:高村 由起子, 先端科学技術研究科, 博士 |

博士論文

層状III族モノカルコゲナイド薄膜の
ファンデルワールスヘテロ界面微細構造
に関する研究

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科

米澤 隆宏

令和 2 年 3 月

目次

| | |
|---------------------------------------|----|
| 第 1 章 序論 | 1 |
| 1.1 カルコゲナイド系層状物質の研究背景 | 1 |
| 1.2 カルコゲナイド系層状物質の種類 | 2 |
| 1.2.1 遷移金属カルコゲナイド(TMDC) | 2 |
| 1.2.2 III族カルコゲナイド | 5 |
| 1.2.3 IV族カルコゲナイド | 5 |
| 1.2.4 ビスマスカルコゲナイド | 5 |
| 1.3 セレン化ガリウム (Gallium Selenide, GaSe) | 9 |
| 1.3.1 構造と電子状態 | 9 |
| 1.3.2 応用物性 | 10 |
| 1.3.3 薄膜成長に関する先行研究 | 10 |
| 1.4 セレン化インジウム(Indium Selenide, InSe) | 12 |
| 1.4.1 構造と電子状態 | 12 |
| 1.4.2 応用物性 | 12 |
| 1.4.3 薄膜成長に関する先行研究 | 13 |
| 1.5 ファンデルワールスエピタキシー | 14 |
| 1.5.1 理想的な気相エピタキシー | 14 |
| 1.5.2 通常のヘテロエピタキシー | 15 |
| 1.5.3 VDW エピタキシー | 15 |
| 1.5.4 VDW エピタキシーの課題 | 17 |
| 1.6 高分解能局所構造解析の重要性 | 17 |
| 1.7 本研究の目的と本論文の構成 | 18 |
| 第 1 章の参考文献 | 19 |
| 第 2 章 実験手法 | 23 |
| 2.1 分子線エピタキシー法 | 23 |
| 2.1.1 概要 | 23 |
| 2.1.2 MBE 法における成長機構 | 24 |
| 2.1.3 本研究で使用する MBE 装置 | 24 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 2.2 | 反射高速電子線回折法 | 26 |
| 2.2.1 | 概要 | 26 |
| 2.2.2 | 本研究で使用する RHEED システム | 27 |
| 2.3 | 走査プローブ顕微鏡法 | 28 |
| 2.3.1 | 原子間力顕微鏡 | 28 |
| 2.3.2 | 走査トンネル顕微鏡 | 29 |
| 2.4 | X 線回折法 | 30 |
| 2.4.1 | 概要 | 30 |
| 2.4.2 | 本研究で使用する薄膜用 X 線回折装置 | 30 |
| 2.5 | 走査透過電子顕微鏡 | 31 |
| 2.5.1 | 概要 | 31 |
| 2.5.2 | 本研究で使用する STEM 装置 | 32 |
| | 第 2 章の参考文献 | 33 |
| 第 3 章 | 層状 III 族モノカルコゲナイド薄膜の MBE 成長と析出相 および表面形態の成長条件依存性 | 34 |
| 3.1 | 背景 | 34 |
| 3.2 | 目的 | 34 |
| 3.3 | MBE 法による薄膜成長方法 | 34 |
| 3.4 | Ge(111)基板上に成長した GaSe 薄膜における析出相 および表面形態の成長条件依存性 | 37 |
| 3.4.1 | 成長中の RHEED パターン変化 | 38 |
| 3.4.2 | X 線回折パターンの比較 | 46 |
| 3.4.3 | AFM による表面形態観察 | 48 |
| 3.4.4 | Ge(111)基板上 GaSe 薄膜成長に関するまとめと考察 | 55 |
| 3.5 | Ge(111)基板上に成長した In-Se 薄膜における析出相 および表面形態の成長条件依存性 | 56 |
| 3.5.1 | 成長中の RHEED パターン変化 | 57 |
| 3.5.2 | X 線回折法による結晶性評価 | 65 |
| 3.5.3 | AFM による表面形態観察 | 72 |
| 3.5.4 | Ge(111)基板上 InSe 薄膜成長に関するまとめと考察 | 78 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 3.6 | 結論 | 79 |
| | 第3章の参考文献 | 81 |
| 第4章 | モアレパターン解析による層状物質薄膜 - 基板間の 高分解能局所配向性評価 | 83 |
| 4.1 | 背景 | 83 |
| 4.2 | 目的 | 85 |
| 4.3 | GaSe/Ge(111)試料の作製 | 87 |
| 4.4 | プランビューSTEM 観察のための試料加工方法の確立 | 87 |
| 4.4.1 | 機械的薄片化と Ar イオンミリングによる試料加工 (手法 1) | 87 |
| 4.4.2 | Ga-FIB と低加速 Ar イオンビームによる試料加工 (手法 2) | 91 |
| 4.4.3 | プランビューSTEM 観察のための試料加工方法のまとめ | 98 |
| 4.5 | STM 観察のための試料加工 | 101 |
| 4.6 | STM と STEM による GaSe 薄膜-Ge(111)基板間の モアレパターン観察と局所面内配向性評価 | 102 |
| 4.6.1 | モアレパターンによる面内配向性評価方法 | 102 |
| 4.6.2 | STM 観察におけるモアレパターンの解析 | 103 |
| 4.6.3 | プランビューSTEM 観察におけるモアレパターンの解析 | 105 |
| 4.6.4 | 局所面内配向性に関する成長ダイナミクスの考察 | 108 |
| 4.7 | 結論 | 109 |
| | 第4章の参考文献 | 110 |
| 第5章 | 原子分解能 STEM による層状III族モノカルコゲナイド薄膜の 断面微細構造観察 | 112 |
| 5.1 | 目的 | 112 |
| 5.2 | STEM 観察のための試料作製と加工 | 112 |
| 5.2.1 | MBE 法による薄膜試料作製 | 112 |
| 5.2.2 | Ga 集束イオンビームによる STEM 観察のための試料加工 | 117 |
| 5.3 | GaSe 薄膜の断面微細構造 | 118 |
| 5.3.1 | STEM 観察条件 | 118 |
| 5.3.2 | Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ の場合の GaSe/Ge(111)界面構造 | 118 |

| | | |
|--------------|---|------------|
| 5.3.3 | Se/Ga 分圧比 7.1, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ の場合の GaSe/Ge(111)界面 および GaSe/InSe 界面構造 | 128 |
| 5.3.4 | AP 相析出に伴う GaSe 薄膜の表面形態の影響 | 130 |
| 5.3.5 | GaSe 薄膜の断面微細構造に関するまとめ | 131 |
| 5.4 | InSe 薄膜の断面微細構造 | 132 |
| 5.4.1 | はじめに | 132 |
| 5.4.2 | Se/In 分圧比 7.1, 基板温度 400°C の場合の InSe/Ge(111)界面 および InSe/GaAs(111)B 界面構造 | 132 |
| 5.4.3 | Se/In 分圧比 14.3, 基板温度 400°C の場合の InSe/Ge(111)界面構造 | 135 |
| 5.4.4 | InSe 薄膜の断面微細構造に関するまとめ | 136 |
| 5.5 | 結論 | 138 |
| | 第 5 章の参考文献 | 139 |
| 第 6 章 | 総括 | 141 |
| | 研究業績 | 144 |
| | 謝辞 | 147 |

第1章 序論

1.1 カルコゲナイド系層状物質の研究背景¹

層状物質とは、共有結合やイオン結合のような「強い」結合によって形成される二次元的な単位層がファンデルワールス(van der Waals, VDW)力などの「弱い」結合によって面直方向に積層した物質のことである。このような構造はカルコゲン元素と呼ばれるVI族(16族)元素の硫黄(S)やセレンウム(Se)、テルルニウム(Te)を含む化合物に多く見られ、それらはカルコゲナイド系層状物質と呼ばれている。カルコゲン元素という言葉は酸素(O)や放射性元素であるポロニウム(Po)およびリバモリウム(Lv)を含めたVI族元素の総称として使用される場合もあるが、本論文ではこれらは含めないこととする。カルコゲナイド系層状物質の研究の歴史は3つの時期に大別される。

第1期は主に遷移金属ダイカルコゲナイド(Transition metal dichalcogenide, TMDC)に対して行われた基礎物性に関する研究の時代である。1960年代にはTMDCの結晶構造や電子物性、光物性について系統的な研究が行われた²。70年代にはTMDCの層状の結晶構造を反映した低次元性の物性が着目され、電荷密度波^{2,3,4}や2次元超伝導^{2,5,6}等に関する研究が精力的に進められた。

第2期は1984年にA. Komaらによって、「ファンデルワールス(VDW)エピタキシー」の概念が提唱および実証されたこと⁷に端を発した。層状物質のへき開面のようにダングリングボンドが存在しない表面上に、別の層状物質をヘテロ成長させる場合は、界面にVDW力などの弱い相互作用のみがはたらく。そのため格子整合条件を満たさなくとも急峻かつ欠陥の少ない界面が形成され、1層目から高品質な層状物質単結晶薄膜をヘテロエピタキシャル成長することが可能である。このような弱い力を介したヘテロエピタキシャル成長はVDWエピタキシーと名付けられ、カルコゲナイド系層状物質成長を中心に成長機構の解明や種々の人工ヘテロ積層構造の作製を目的とした研究が1980年代中盤から2000年代初頭にかけて数多く報告された⁸。

また2004年にはNovoselovとGeimによってグラファイト結晶からグラフェンが粘着テープで機械的に単離可能なことが示され、そのグラフェンが非常に高い電子移動度や機械強度、大きな熱伝導率等の従来物質にはない多様かつ新奇な物性を有することが明らかにされた^{9,10}。この研究は2010年にノーベル物理学賞の受賞対象となるなど世界中で原子層薄膜が大きく注目されるきっかけとなった。現在にまで続く第3期はこのグラフェンの成功に触発されて始まったと言える。グラファイトと同じ層状構造のバルクからグラフェンのように単位層を大気中に取り出すことができ、尚且つ組成や層数制御、ヘテロ接合、混晶化などに応じて、金属から半導体、絶縁体、超伝導体など多種多様な物性を示すカルコゲナイド系層状物質がグラフェンと並び、大きな関心

を集めたのは自然な流れであった。近年の層状物質の剥離・転写技術や薄膜成長技術、微細加工技術、デバイス評価技術、顕微鏡技術、電子状態測定技術、計算解析技術など様々な材料科学技術の高度発展と相まって、従来知られていなかった、あるいは実証し得なかったカルコゲナイド系層状物質の、とりわけ単層あるいは数層の極薄膜における、興味深い基礎物性や応用物性が続々と明らかになってきている。原子層薄膜が次世代の光・電子デバイス材料として広く認識された今、カルコゲナイド系層状物質への関心は今後も薄まることなく、実用化を目指した研究が益々進展していくと期待される。

1.2 カルコゲナイド系層状物質の種類^{1,2,11,12}

カルコゲナイド系層状物質とは S, Se, Te のカルコゲン原子と金属原子あるいはIV族(14族), V族(15族)元素原子の一部(Ge, Sn, Bi 等)からなる層状の化合物のことを指す。これらは共有結合やイオン結合のような「強い」結合によって形成された数原子層厚みの単位層がVDW力などの「弱い」結合を介して積層した結晶構造を有する。粘着テープなどで層間の弱い結合に沿ったへき開が可能であり、そのへき開表面はダングリングボンドがなく大気中で化学的に安定である場合が多い。このため原子層薄膜の獲得や異種材料との複合化が容易となり、2次元構造に起因する、或いは、ヘテロ接合界面に発現する特異な電子状態や物性が古くから注目を集めてきた。ここでは代表的なカルコゲナイド系層状物質の種類を紹介する。

1.2.1 遷移金属カルコゲナイド (TMDC)

TMDCは遷移金属原子($M = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re, Pt}$ 等)とカルコゲン原子($\text{Ch} = \text{S, Se, Te}$) からなる組成式 MCh_2 の化合物であり、60近くの種類が存在する。このうち3分の2が層状物質であり、特に遷移金属原子が4族 - 6族の場合は全て層状の結晶構造をもつ。層状TMDCの単位層は面直方向に Ch-M-Ch の順で並ぶ3原子層からなり、その原子配置は主に3角柱型か正8面体型(図1-1)に分かれる。この単位層構造の違いはM-Ch間結合のイオン性に大きく依存する¹³。結合のイオン性が大きい場合には上下のCh原子間の斥力が大きくなり正8面体型配置となるが、共有結合性が大きい場合には、3角柱型配置となる。例外的に WTe_2 や ReS_2 のように歪んだ8面体型配置の単位層構造をもつ層状TMDC(図1-1(g))も存在する。またバルクの結晶構造は単位層構造の違いだけでなく、図1-2のようにc軸方向の単位層間の積層構造によっても区別される。層状TMDCの物性は組成によって大きく異なる。例えば ZrCh_2 や HfCh_2 はワイドギャップ半導体、 TiCh_2 は半金属、 VCh_2 や NbCh_2 , TaCh_2 は金属、 MoCh_2 や WCh_2 は半導体となる。さらに層数変化による物性変調も可能である。代表例として、 MoS_2 はバルク結晶では約1 eVのバンドギャップをもつ間接遷移型の半導体だが、単層の場合は約1.8 eVの直接遷移型半導体となる^{14,15}。

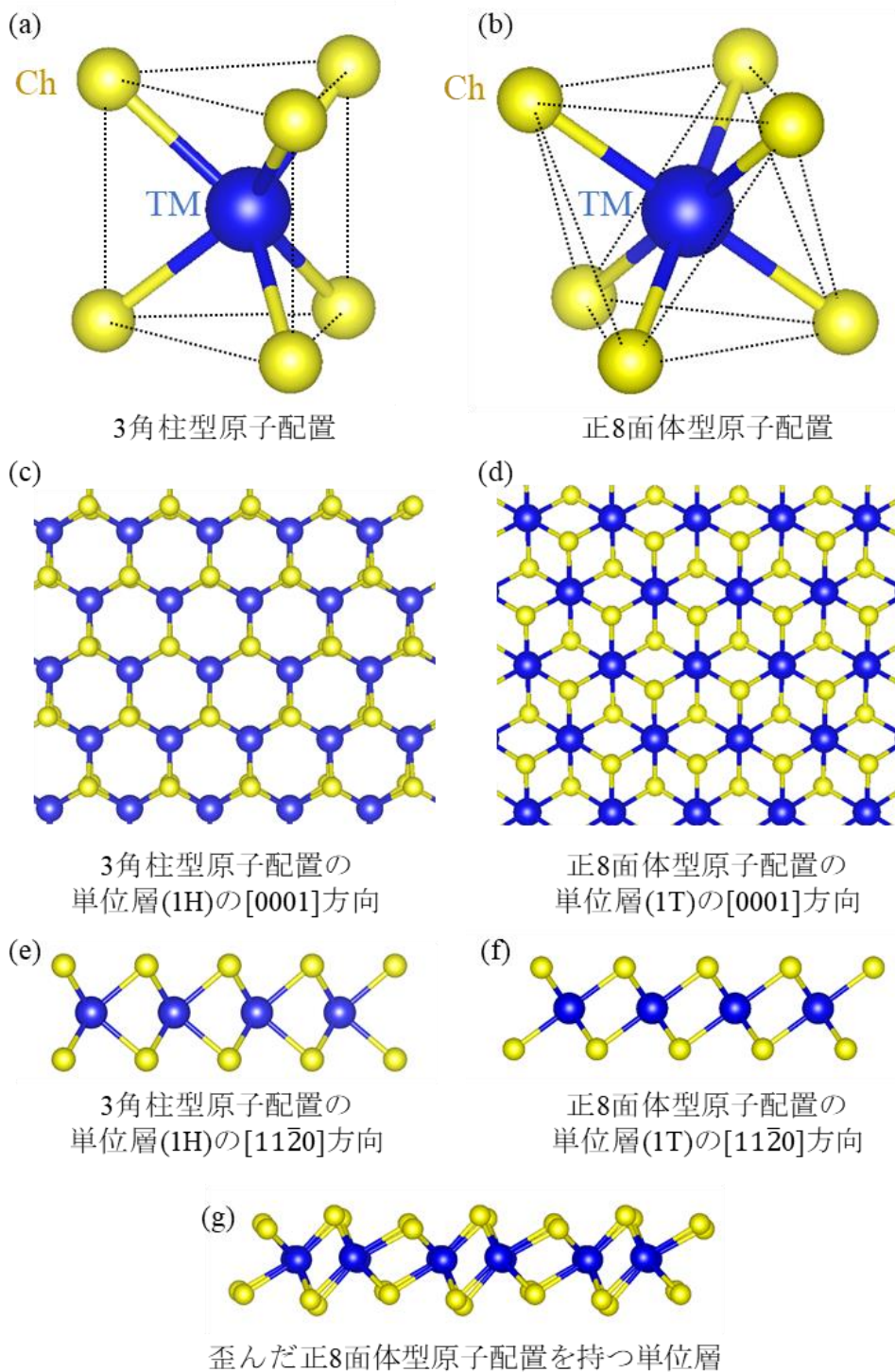


図 1-1 層状 TMDC の単位層構造

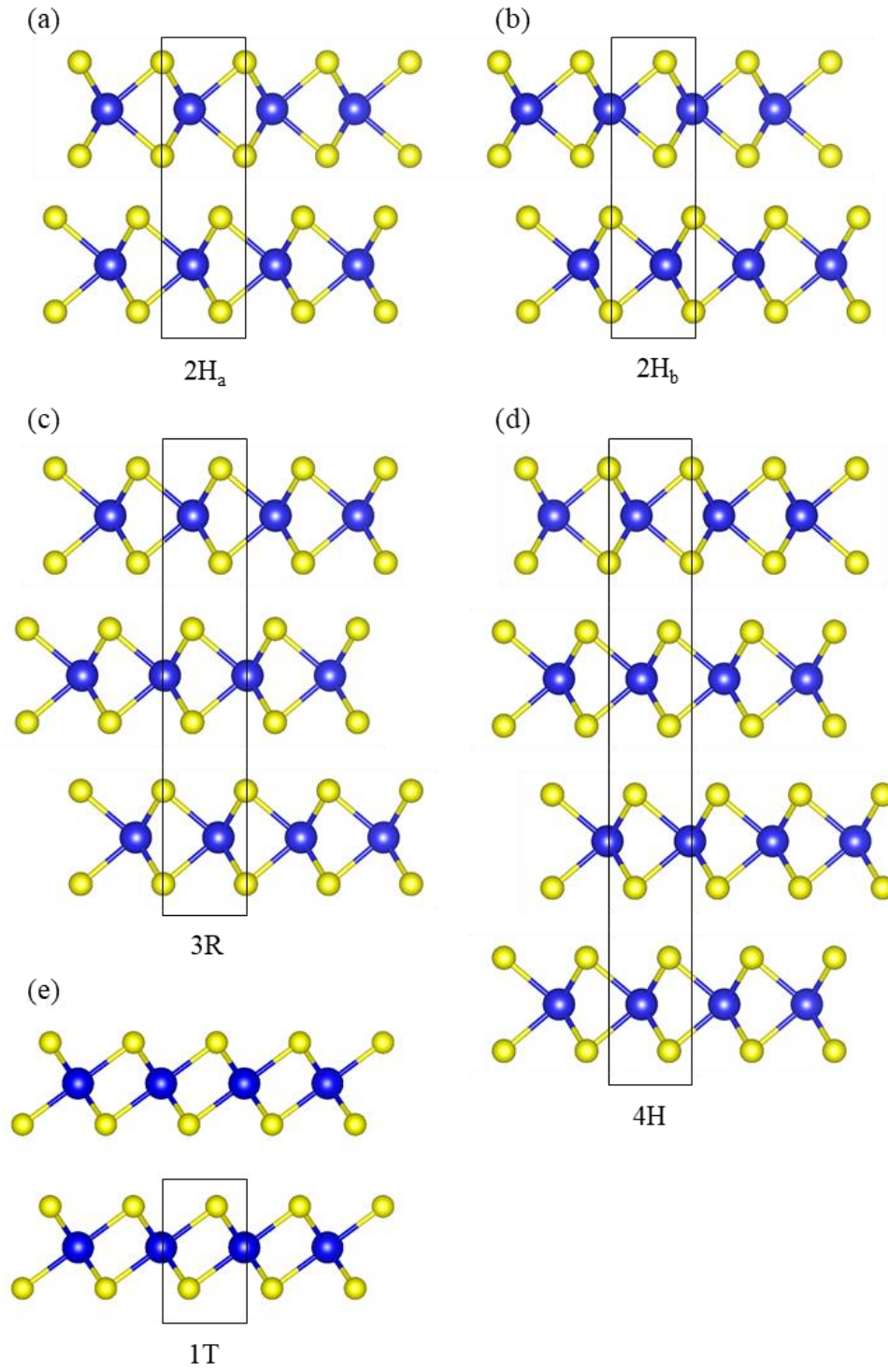


図 1-2 TMDC の層間積層構造

1.2.2 III族カルコゲナイド¹⁶

層状III族(13族)カルコゲナイドはIII族(13族)金属原子($M = \text{Ga}, \text{In}$)とカルコゲン原子Chからなる層状物質であり, 層状 In_2Se_3 や層状 In_3Se_4 を除けば, その組成式は MCh である. この組成式 MCh の化合物のみを指して層状III族モノカルコゲナイドとも呼ばれることも多い. 報告されている層状III族モノカルコゲナイドの組成式は $\text{GaS}, \text{GaSe}, \text{InSe}, \text{GaTe}$ の4種のみである. それらの単位層は面直方向に Ch-M-M-Ch の順で並ぶ4原子層から構成され, その原子配置は図 1-3 のような3角柱型のみが報告されている. また TMDC と同様に層状III族カルコゲナイドの結晶構造は層間の積層構造によっても区別される. 図 1-4 のような積層構造が報告されており, それぞれの化合物が主にどの積層構造となるかについては, M-Ch 間の電気陰性度の違いに伴うイオン結合性に依存すると考えられている. 即ち, 層間結合には VDW 力だけでなく, 一定のイオン結合性の影響が生じている. また層状 GaTe に関しては GaS や GaSe, InSe と同様の3角柱型の単位層構造に加え, 単斜晶系の単位層構造も存在する.

さらに In-Se 化合物には組成式 MCh 以外の層状物質相も幾つか存在する¹⁷. 図 1-5 のように層状 In_2Se_3 と層状 In_3Se_4 はそれぞれ面直方向に Se-In-Se-In-Se および Se-In-Se-In-Se-In-Se の順で並ぶ5原子層および7原子層からなる単位層構造をもつ. In_2Se_3 に関しては単位層内の原子配置に α 型と β 型の2種類が存在する.

1.2.3 IV族カルコゲナイド

IV族元素原子とカルコゲン原子Chからなる層状物質で GeS や $\text{GeSe}, \text{GeTe}, \text{SnS}, \text{SnSe}, \text{SnTe}, \text{SnS}_2, \text{SnSe}_2$ などが存在する. Ch 原子とIV族原子の組成比が 1:1 の場合は黒リンに似たバククルしたハニカム構造をとる. 組成比が 1:2 の場合は TMDC の 1T と同様の構造となる. (図 1-6)

1.2.4 ビスマスカルコゲナイド

ビスマス(Bi)とカルコゲン原子からなる化合物のうち Bi_2Se_3 と Bi_2Te_3 は層状物質となる. その単位層は Ch-Bi-Ch-Bi-Ch の5原子層からなり, $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ と同様の原子配置となる(図 1-5(c)). Bi_2Se_3 や Bi_2Te_3 は古くから熱電材料として注目されてきたが¹⁸, 近年はトポロジカル絶縁体であることが実証されたため^{19,20}, 新奇量子現象を利用可能な材料として基礎・応用の両面で大きな感心を集めている.

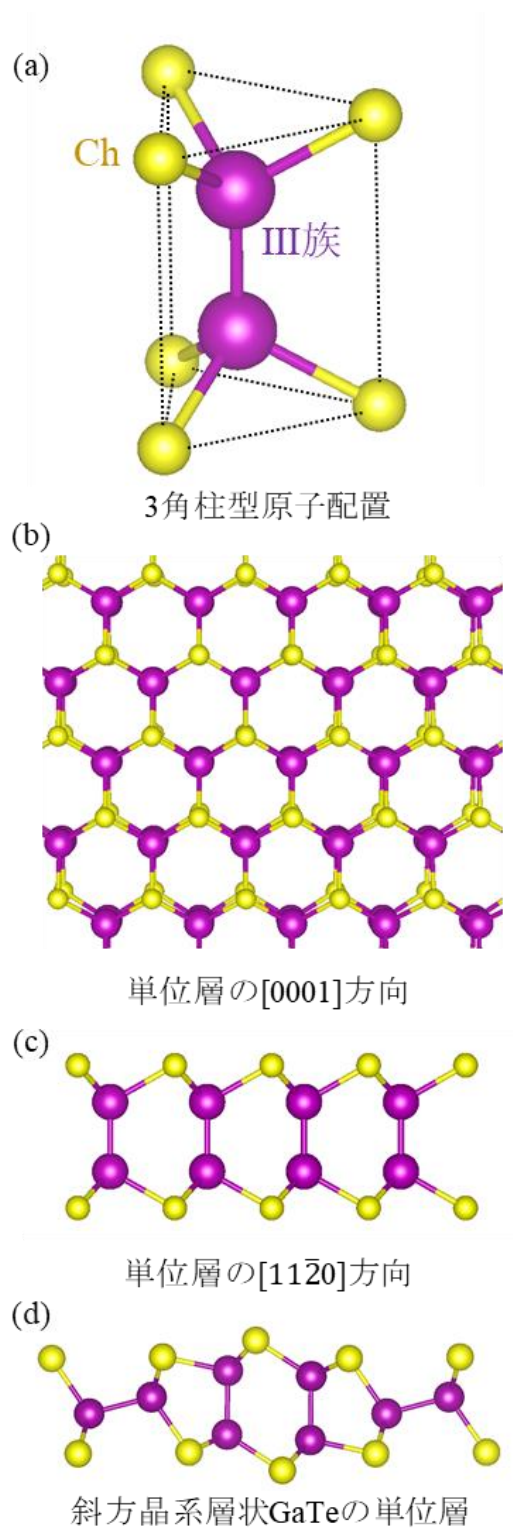


図 1-3 層状III族モノカルコゲナイドの単位層構造

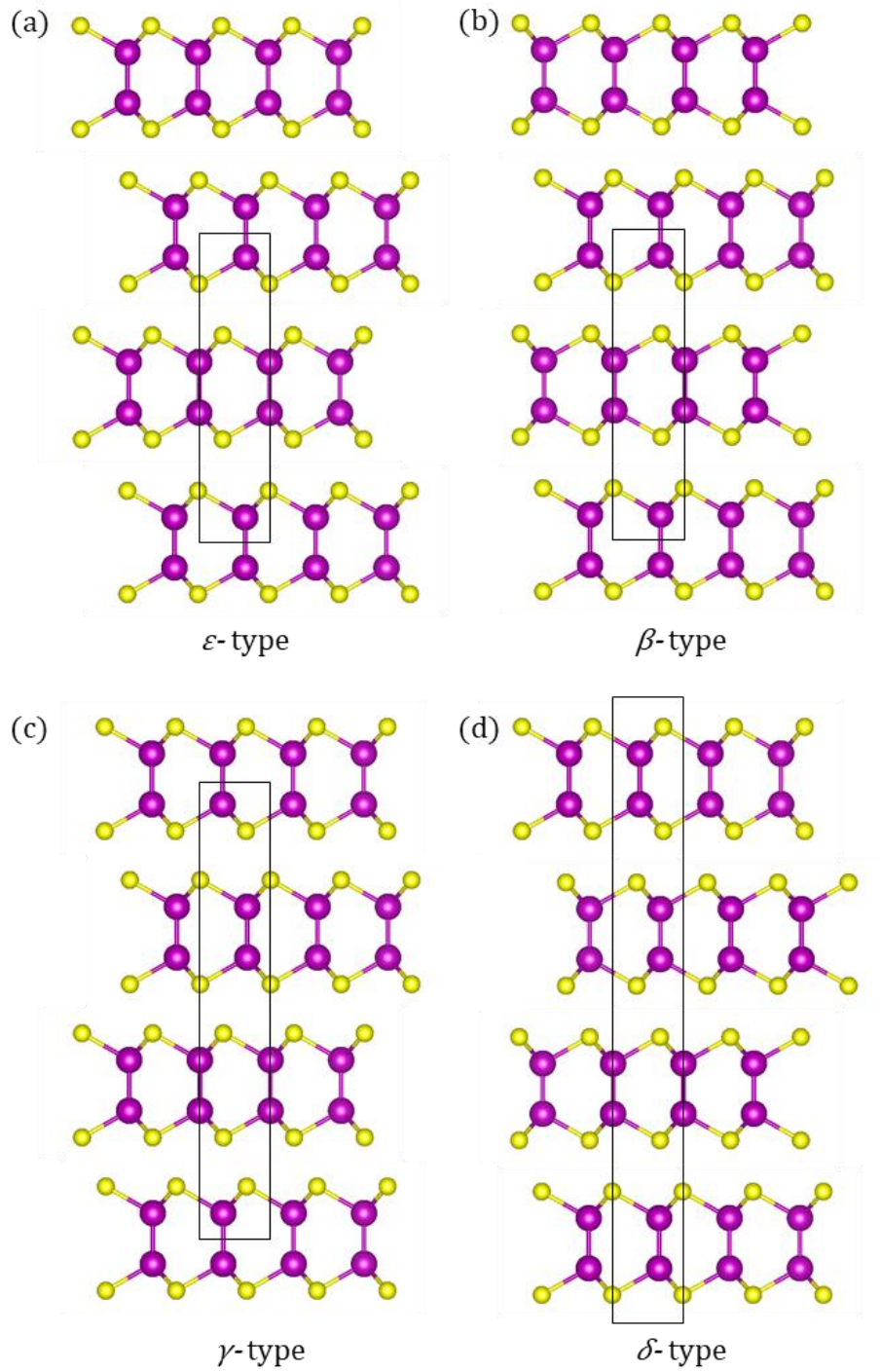


図 1-4 層状III族モノカルコゲナイドの層間積層構造 ($[11\bar{2}0]$ 方向)

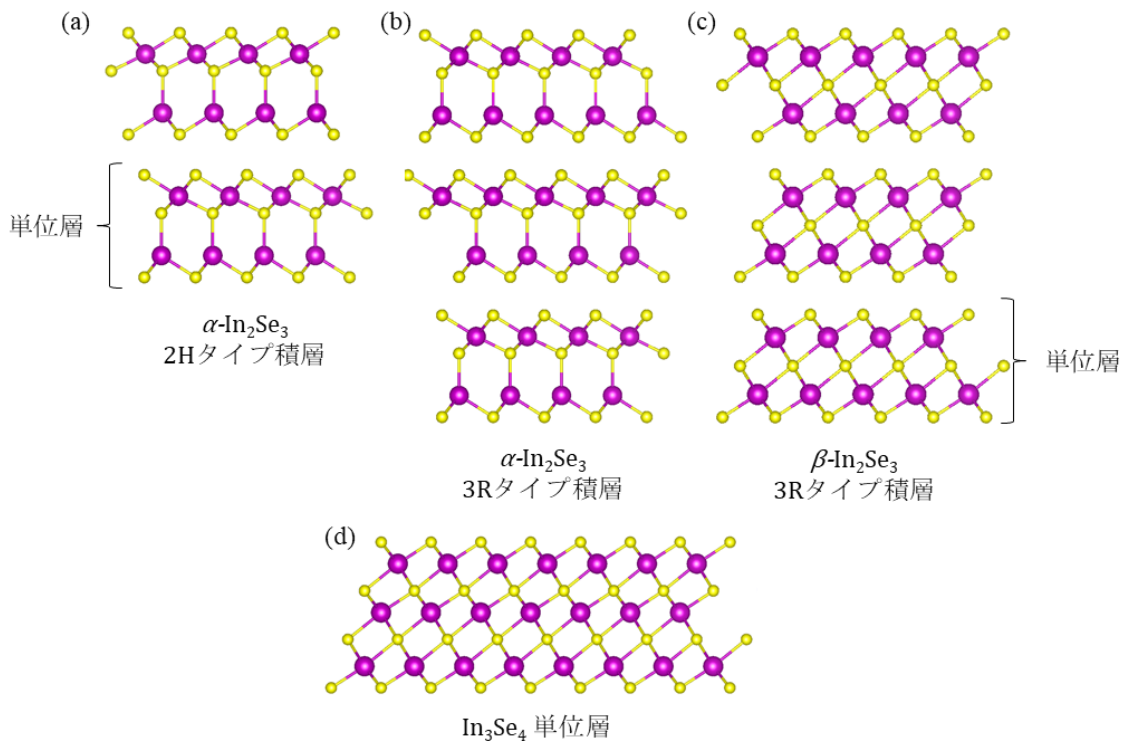


図 1-5 InSe 以外の層状 In-Se 系化合物の単位層構造と層間積層構造([11 $\bar{2}$ 0]方向)

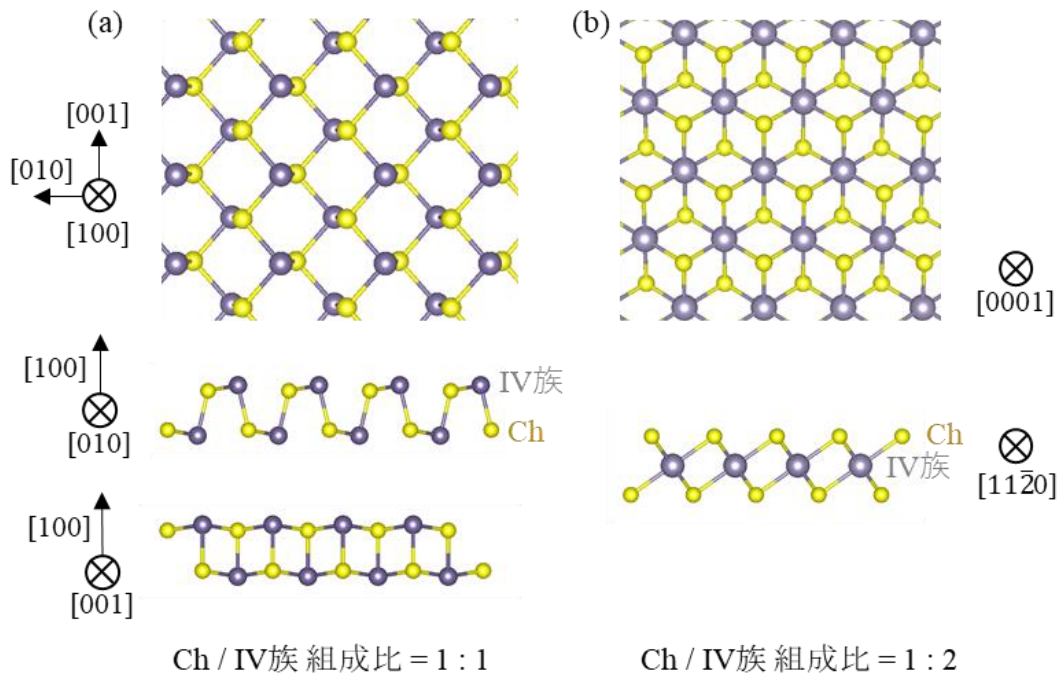


図 1-6 層状IV族カルコゲナイドの単位層構造

1.3 セレン化ガリウム (Gallium Selenide, GaSe)^{1,16,21}

1.3.1 構造と電子状態

GaSe は層状III族モノカルコゲナイドの一種である. その単位層は面直方向に Se-Ga-Ga-Se の順で並ぶ 3 角柱型の原子配置をもつ. 層間積層構造は主に ϵ タイプとなるが β や γ, σ タイプも報告されている. バルク単結晶は間接遷移型の半導体で価電子帯の Γ 点近傍と伝導帯の Γ 点の間にエネルギーギャップの最小値, 即ちバンドギャップ 1.95 eV (RT), 2.105 eV (10 K)を有する. また価電子帯と伝導帯の Γ 点間のエネルギーギャップは直接遷移ギャップの最小値であり 2.13 eV (10 K)となる. 従って, 間接遷移と直接遷移のエネルギーギャップ差および k 空間における遷移位置の差は僅かである. その単位層の場合の Γ 点近傍の電子状態は図 1-8(b)のような形状となっており, 特徴的な価電子帯の形状はメキシカンハット型と呼ばれる^{22,23}. 第一原理電子状態計算においては 7 単位層以上の場合は直接遷移型であり, 7 単位層未満の場合は間接遷移型に変化し, バルクの場合よりもバンドギャップが大きくなるという報告もある^{24,25}.

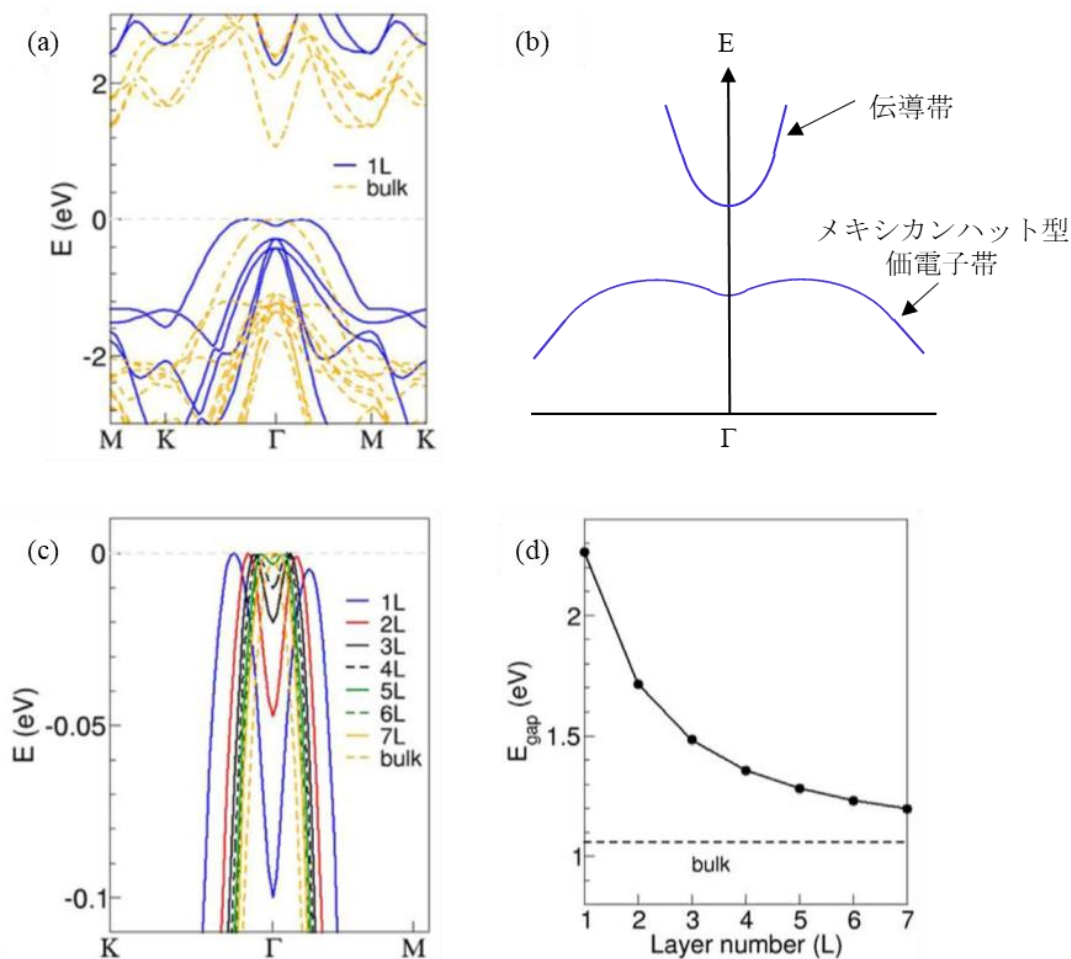


図 1-7 第一原理計算による GaSe の電子状態(a, b)およびバンドギャップ(c)の層数依存性(文献 23 より引用), (b)は単層の Γ 点周りの電子状態の模式図.

1.3.2 応用物性

GaSe はバルクで約 2 eV のバンドギャップを有する p 型半導体である。そのキャリア移動度には異方性があり、c 軸方向は約 210 - 215 cm²/Vs (RT), c 軸に垂直な方向(面内方向)に 30 cm²/Vs (RT)と報告されている²¹。単層化した場合も同じく p 型半導体だがキャリア移動度は比較的小さく 0.6 cm²/Vs と報告されている²⁶。光電子デバイス物性に関しては、高い光応答性 2.8 A/W と高い外部量子収率 1,367 %²⁷, 優れた非線形光学特性²¹が報告されており、高性能フォトディテクター^{24,28,29}や広帯域・高出力テラヘルツ光源^{30,31}への応用研究が進められている。また水分解用の光触媒としても有用であるとの予想もなされている³²。さらに低温(2K)においてラッシュバ型の強いスピン軌道相互作用も確認されており³³, 理論研究では p 型 GaSe 単位層にゲート電圧を印加することで強磁性体転移³⁴するとも予想されることから、スピントロニクスデバイスへの応用も期待されている。

1.3.3 薄膜成長に関する先行研究

GaSe は 1980 年代後半の VDW エピタキシー研究の黎明期に比較的多くの薄膜成長報告が為された物質である。ここではこれまでの GaSe 薄膜の成長報告例を紹介する。まず本研究と深く関連する独立した Se および Ga 蒸着源によって行われる GaSe 薄膜の分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy, MBE)成長に関して述べる。この方法では InSe³⁵ やグラフェン³⁶, MoS₂³⁷ のような層状物質基板上や Si(111)基板, GaAs(001)³⁸, GaAs(111)B^{22,39,40}, α-Al₂O₃(0001)^{41,42,43}, GaN(0001)⁴³ といった 3 次元的結晶構造を有する基板上への成長が報告されている。これらの GaSe 薄膜の MBE 成長条件範囲を総合すると基板温度 350 - 550°C, Se/Ga 分圧比 2 以上であった。最適な成長条件に関しては MBE 装置の種類や構成, 成長速度, 基板種などによって異なるが, 少なくとも上記の条件範囲が GaSe 薄膜成長における適当な条件であると考えられる。また超高真空中で加熱した場合, 500°Cから 550°Cの温度域で GaSe の熱崩壊と再蒸発が生じ始めるという報告がある⁴⁴。

MBE 法による GaSe 層の成長メカニズムに関しては, K. Ueno らによって詳細な説明が為されている³⁷。MBE 法で GaSe 層を MoS₂ 表面上に成長する際, 560°Cより高い基板温度では GaSe 成長が起こらず, 基板温度 480°C - 560°Cとした場合は三角形の GaSe ドメインが形成され, 480°C以下では多角形的でない GaSe ドメインが形成されると報告されている。このような GaSe ドメイン形状の基板温度依存性は他の研究グループにおいても報告されている^{22,43}。また成長初期および積層成長段階のどちらにおいても互いに逆向きの GaSe ドメインが形成されることが観察されており, 下地の表面欠陥や Ga 液滴を媒介する成長過程が原因であると考えられている。これら異なる向きのドメインや異なる積層構造の存在は二次元島同士の融合時に境界欠陥を生じてしまうため, 薄膜の結晶性や結晶粒サイズを低下させる要因となる。この報告のように電子線回折法

や X 線回折法などによって単結晶成長が示唆されている場合でも、薄膜の微細構造は成長環境に応じて敏感に局所変化しており、詳細な結晶性評価や成長ダイナミクスの理解には走査プローブ顕微鏡法などによる局所高分解能構造解析が重要であると考えられる。また層状物質基板上ではなく、GaAs(111)基板や Si(111)基板などの 3 次元物質基板上への MBE 成長を行う場合には表面ダングリングボンドの終端処理が重要であると報告されている。例えば Si(111)基板表面は H 終端⁴⁵、GaAs(111)基板表面は S 終端³⁹や Se 終端⁴⁰を施すことが重要であると報告されている。H 終端化 Si(111)基板上に成長する場合は、水素が脱離し始める温度で成長すると面内方向の異配向グレインが生じるが、H 脱離を抑えた低温成長を成長初期に適応すると単配向の GaSe 薄膜が得られるという結果が存在する⁴⁵。

次に GaSe 単結晶を蒸着源とした真空蒸着に関しては、層状物質 WSe₂ 上⁴⁶や Si および GaAs 基板の(100)面、(110)面、(111)面上への薄膜成長が報告されている^{47,48}。これらは基板表面の格子定数や格子の対称性によらず GaSe 薄膜成長が可能であることを示している。一方で、Si や GaAs の(001)面や GaAs(001)基板のように表面格子の対称性が GaSe 薄膜表面と大きく異なる場合には中間層の形成が避けられないことも示唆されている。

さらに最近では化学気相蒸着(Cheical vapor deposition, CVD)による数原子層分の GaSe 極薄膜の成長が SiO₂/Si 基板上²⁴や MoSe₂/SiO₂/Si 基板上⁴⁹、グラフェン上⁵⁰などにおいて報告されている。SiO₂/Si 基板上の場合は GaSe 層の面内配向性がランダムであるが、MoSe₂ 上の場合には配向性が下地とほぼ完璧に揃っており、VDW エピタキシーしていることが確認されている。一方で、グラフェン上に CVD 成長した場合にはグラフェンの表面格子に対して、10.5°±0.3°面内回転して GaSe 層が形成される。これらは VDW エピタキシーにおいて形成層と下地表面の対称性が同じ場合でもそれぞれの原子の位置関係が形成層の面内配向性に影響を及ぼすことを示している。

1.4 セレン化インジウム (Indium Selenide, InSe)^{1,15,20}

1.4.1 構造と電子状態

InSe の単位層構造は GaSe と同様で面直方向に Se-In-In-Se の順で並ぶ 3 角柱型の原子配置をもつ。層間積層構造は主に γ タイプとなるが、 β タイプも報告されている。バルク単結晶は間接遷移型の n 型半導体でバンドギャップは 1.23 eV(RT)である。第一原理計算によると InSe 単位層の電子状態は GaSe と同様のメキシカンハット型価電子帯をもつとされている^{25,51}。そして層数の増加に伴って、徐々に Γ 点における価電子帯の頂点が周囲の状態に対して下がっていき、20–30 層の範囲で直接遷移型に変化すると予想されている。

1.4.2 応用物性

InSe の応用物性に関する特長としてキャリア移動度の高さが挙げられる⁵²。D. A. Bandurin らによって作製された数層の InSe をチャネルとする電界効果トランジスタでは、室温で $10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ オーダーとなる高い移動度が測定されている⁵³。これは室温におけるシリコンの電子移動度 $1,350 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に相当する値であり、カルコゲナイド系半導体層状物質の中では最も高い値である。このときバンドギャップはバルクのときより 0.5 eV 大きくなる。また約 4 K の液体ヘリウム温度ではさらに 1 桁高い $10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ オーダーの電子移動度が測定されている。これに加えて量子ホール効果も観測されており、半導体中で電子が二次元平面状に分布する「二次元電子ガス」と高移動度な電子層が形成されていることが確認されている。このため層状物質薄膜材料で構成される次世代の高速トランジスタへのとして有望視されている。また GaSe と同様に優れた光応答性を示すため高性能フォトディテクターとしての応用も期待されている⁵⁴。加えて水分解用の光触媒としても有用であるとの予想もなされている³²。

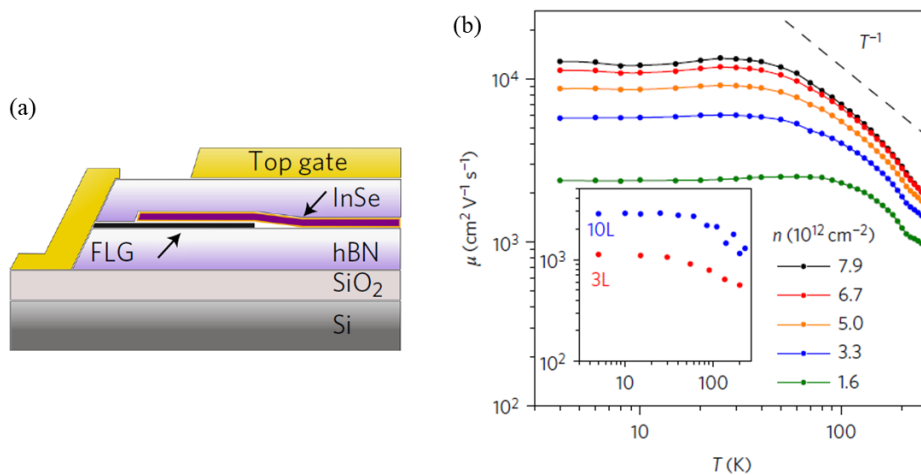


図 1-8 InSe 極薄膜をチャネルとした電界効果トランジスタのデバイス構造(a)とキャリア移動度の温度依存性(b) (文献 52 より引用)

1.4.3 薄膜成長に関する先行研究

InSe 薄膜成長に関して, GaSe³⁵ や MoS₂⁵⁵ のような層状物質基板上や H 終端化 Si(111) 基板上^{56,57,58} への MBE 成長報告が存在する. その成長条件は基板温度が 320 – 450°C, Se/In 分圧比 2.7 以上の範囲で適用されている. また InSe 薄膜を真空中で加熱した場合には 450°C 付近から InSe の再蒸発が生じると報告されている⁵⁸. また最近では InSe 原子層薄膜の CVD 成長⁵⁹ や原子層蒸着(Atomic layer deposition, ALD)⁶⁰ も報告されている. MBE 法における InSe 薄膜の成長メカニズムについては T. Hayashi らによる詳細な説明が為されている⁵⁵. InSe 層を MoS₂ 表面上に VDW エピタキシーする際, Se/In 分圧比が InSe ドメインの形状に影響を及ぼし, Se/In 分圧比が大きい場合(= 67)は直線的なエッジに, Se/In 分圧比が小さい場合(= 6.7)は乱れたエッジに囲まれたドメインが形成される. また中程度の Se/In 分圧比(= 17)の場合は乱れたエッジと直線的なエッジによって交互に囲まれた六角形的な InSe ドメインが得られる. これは 2 種類のドメインエッジにおける In および Se 原子の反応速度の違いに起因すると解釈されている. Se リッチな成長条件においては供給された In が Se と十分反応できずに欠陥が発生することがなく, 余剰な Se は再蒸発し基板表面上に残らないため, 直線的で欠陥の殆どないエッジが形成されながら成長が進行すると考察されている. 即ち InSe 薄膜成長時にはある程度余剰な Se 雰囲気中で成長を進行させた方が, 欠陥の少ない薄膜を形成できると考えられる. また 3 次元物質である H 終端化 Si(111)基板上への成長においては, 初期段階では比較的低い基板温度かつ高い成長速度を適用し, その後, 基板温度を昇温して成長速度を抑えて成長することで高結晶性かつ大面積な InSe 薄膜が得られると報告されている^{56,57}. 従って, 高結晶性 GaSe 薄膜を同じ H 終端化 Si(111)基板上に MBE 成長する場合と類似性が見られる⁴⁵.

1.5 ファンデルワールスエピタキシー

1.5.1 理想的な気相エピタキシー⁶¹

多くの気相エピタキシーにおいて、格子整合条件が十分に満たされているとすれば、その成長機構は核生成と沿面成長(層成長)の過程に大別される。以下に核生成、沿面成長の順で説明する。完全な平面上に幾つかの原子(アドアトム)が存在している場合、アドアトムは基板との化学結合あるいはVDW力といった引力相互作用をもつ。有限温度においては熱エネルギーにより表面上をランダムに動き回ることができ、表面拡散が起こる。その結果、幾つかのアドアトム同士が衝突し、凝集しては分散するという過程が生ずる。その際にアドアトム同士が臨界核半径以上の大きさの島として凝集すると、それは二次元核となり結晶成長の起点となる。一旦、二次元核が形成されると、その後はそれら二次元核のステップへのアドアトムの取り込みが始まる。このとき表面に供給されるアドアトムの表面拡散長がステップ間隔より大きい場合はテラス上を拡散しステップに取り込まれるため、新たな核生成は殆ど起こらず、沿面成長過程が成長を律速するようになる。成長の過程で島同士は融合し表面の被覆度をさらに高めていく。その結果、島上に新たな二次元核が発生するようになり、次の層の沿面成長が進行していく。完全な単結晶薄膜を得るための理想的な気相成長ではこのようなサイクルが繰り返される。

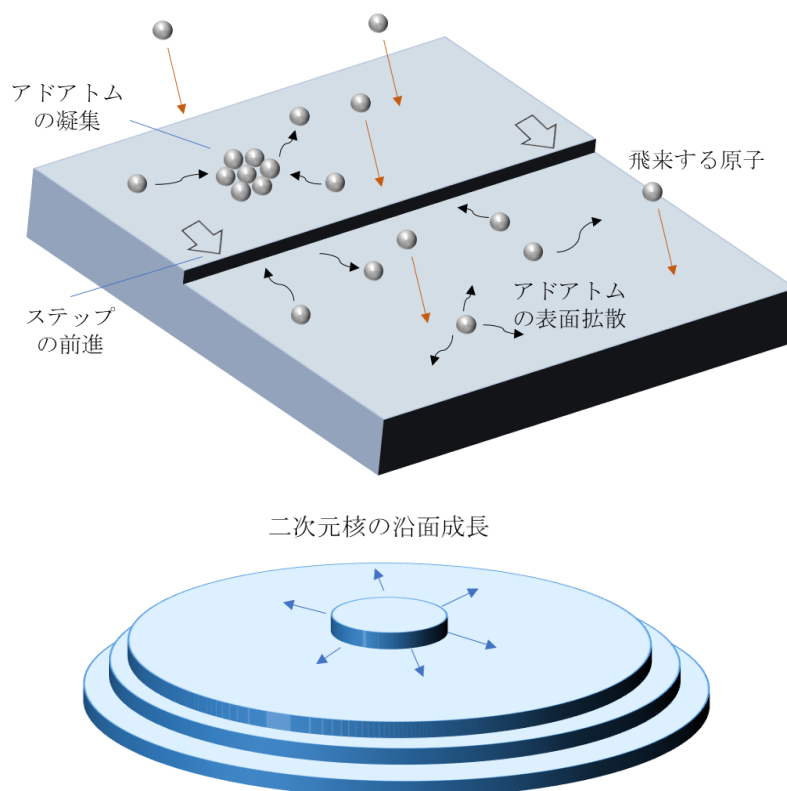


図 1-9 気相エピタキシーの初期段階(上)と沿面成長段階(下)

1.5.2 通常のヘテロエピタキシー^{61,62}

実際にヘテロエピタキシャル成長においては格子整合条件が十分に満たされる場合は限られている。Si や Ge, GaAs といった 3 次元的な結晶構造をもつ物質間でヘテロエピタキシャル成長を行おうとする場合、格子整合性が不十分であると、界面でダングリリングボンドが結合する過程で形成層に歪やミスフィット転位、中間層がほぼ必ず導入される。その結果、界面付近では確実に完全結晶に近い薄膜は得られず、急峻なヘテロ接合界面の形成も困難になる。また成長過程に関しても 3 次元島の発生などが生じ、上記の理想的な気相成長過程から逸脱する場合は殆どとなる。

1.5.3 VDW エピタキシー^{8,63}

通常のヘテロエピタキシャル成長とは異なり、層状物質のへき開面のようなダングリリングボンドをもたない表面上に別の層状物質を成長する場合は界面にダングリリングボンドが存在せず、VDW 力などの弱い相互作用のみがはたらく。そのため格子不整合の影響は界面において劇的に緩和され、1 層目から歪のない高品質な層状物質結晶薄膜をヘテロエピタキシャル成長することが可能となる。またその成長過程に関しても基板との格子不整合の影響は殆ど受けず、適切な成長条件下では核生成とその沿面成長のみが進行する。従って、その成長サイクルは、先述の理想的な気相エピタキシーと同様のものとなり得る。このような層状物質に特有の弱い力のみを介したヘテロエピタキシャル成長機構は発見者である A. Koma らによって「VDW エピタキシー」と名付けられた。VDW エピタキシーは異種層状物質間のヘテロ成長だけでなく、Si や GaAs などの 3 次元結晶基板上への層状物質ヘテロ成長においても適用可能であることが判明している。この場合、基板表面のダングリリングボンドを適当な原子で終端し、不活性化することで、層状物質薄膜と基板との界面に疑似 VDW ギャップ(Quasi-VDW gap)が形成され、層状物質表面上への成長と同様の VDW エピタキシーが実行可能となる。表面終端の例として、Si(111)基板の場合は H 終端や半層 GaSe 終端、GaAs(111)基板の場合は S や Se 終端等がある。さらに格子不整合の大きい異なる 3 次元結晶物質同士を、層状物質薄膜を介して歪なくエピタキシャルに接合する疑似(Quasi-)VDW エピタキシー⁶⁴と呼ばれる成長方法も研究されている。また VDW エピタキシーは、他の手法では困難であったフラーレン(C₆₀)⁶⁵ や金属-フタロシアニン⁶⁶ などの有機分子膜のエピタキシャル成長にも活用されている。このように VDW エピタキシーは格子整合性の不十分な多くの系において、理想的なヘテロエピタキシャル成長を実現し得る大変画期的な概念である。また VDW エピタキシーは下地との界面において、バルク結晶に近い膜を 1 層目から得ることが可能であるため、幅広い材料間で完全結晶極薄膜による人工超格子を実現できるほぼ唯一のエピタキシャル成長機構でもある。従って、VDW エピタキシー技術の高度発展は材料科学における様々な課題の解決と応用可能性の飛躍的拡大をもたらすものと考えられる。

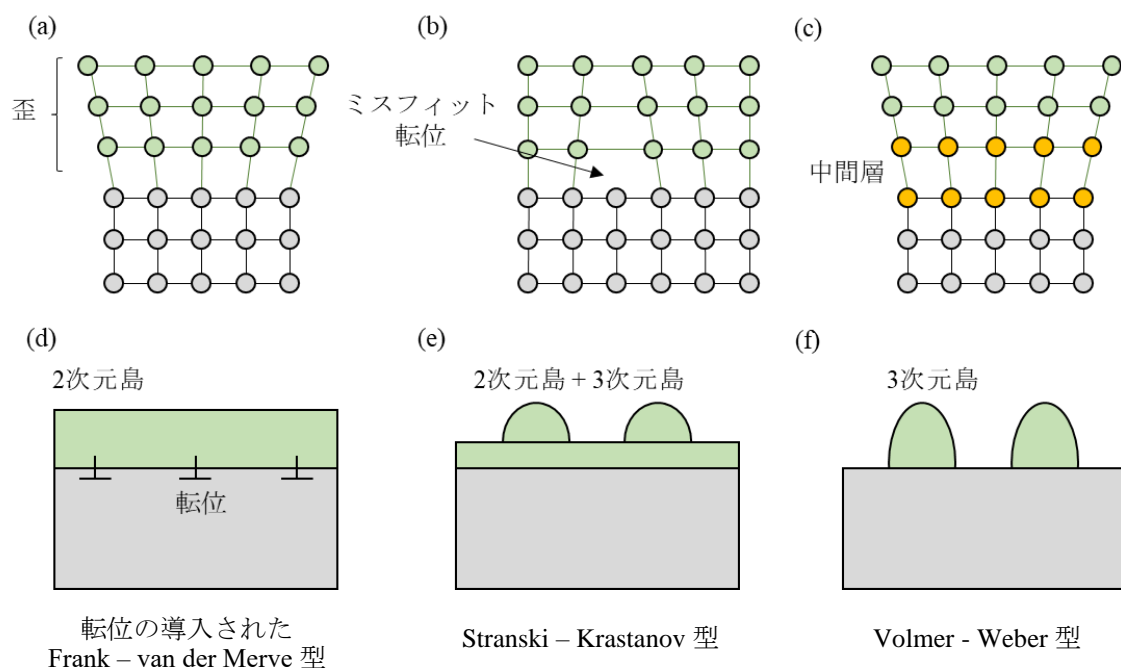


図 1-10 通常のヘテロエピタキシーにおける格子整合性が不十分な場合の界面構造(a, b, c)および成長モード(d, e, f)

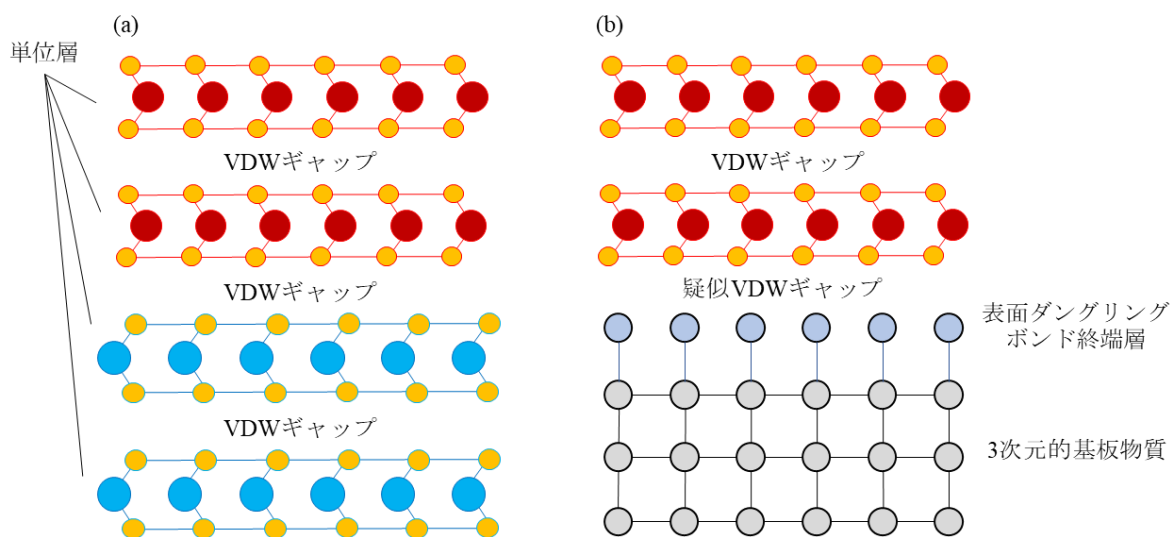


図 1-11 VDW エピタキシーの模式図
層状物質/層状物質の場合(a)と層状物質/3次元基板の場合(b)

1.5.4 VDW エピタキシーの課題

VDW エピタキシーは弱い力のみを介した成長であるため、形成層への格子不整合の影響が殆どない。またその成長過程は二次元核生成と沿面成長の繰り返しであり、理想的な気相エピタキシーと同様であると考えられる。それにもかかわらず層状物質薄膜の高品質大面積成長技術は確立したとは言い難く、応用上の重要課題として残る。この克服を妨げる主な原因の一つとして、面内配向性や層間積層構造のばらつきの問題が挙げられる。VDW エピタキシーにおいて、基板との界面や層間に弱い力しかはたらないため、二次元核の面内配向方向や層間積層構造が成長条件や基板原子との位置関係、表面欠陥などの影響によって局所ごとに容易に変化してしまい、それらの沿面成長過程で二次元島同士が接合する際に多くの境界欠陥が生じてしまう。これが VDW エピタキシーを利用した層状物質薄膜の高品質大面積成長を妨げる大きな要因となっていると考えられる。

1.6 高分解能局所構造解析の重要性

様々な層状物質において VDW エピタキシーの課題を克服し、高品質大面積成長を達成するためには、成膜法の試行錯誤を重ねるだけではなく、成長過程や薄膜の品質に重大な影響を及ぼす界面における原子構造や成長ダイナミクスを詳細に理解する必要がある。しかしながら、実際に VDW エピタキシー界面を原子分解能スケールで観察・評価した報告例は少ない。形成された層状物質薄膜の構造解析に X 線回折や電子線回折、ラマン分光が用いられる場合が多いが、これらは μm から cm スケールの領域の統合された情報であり、内部または表面に局在する僅かな異配向粒や非晶質粒、偏析物、欠陥などに関する情報は得難い。従ってそれらの構造解析からは、界面においてどのような核生成や成長ダイナミクスが進行したか、それらが何に依存しているか、成長する薄膜の結晶性にどう影響するかなどを正確に考察・理解することは難しい。また原子間力顕微鏡を用いて薄膜の微細構造が観察されていることも多いが、その殆ど場合が別にある主な研究目的のための予備的な表面形態観察にとどまり、原子構造の同定や成長ダイナミクスの議論は行われていない。また走査プローブ顕微鏡法によって、VDW エピタキシーの界面相互作用を原子分解能スケールで研究した報告は幾つか存在するが、原理的に表面敏感な局所構造解析手法であるため、構造解析可能な過程は界面における核生成過程に限られ、薄膜の積層成長が進行した場合は界面原子構造の同定が殆ど不可能になる。

これらの理由から VDW エピタキシーにおける界面原子構造を特定し、尚且つ成長ダイナミクスを議論するためには透過電子顕微鏡法(Transmission electron microscopy, TEM)を利用することがほぼ唯一の方策であると考えられる。特に比較的最近になってサブ \AA スケールの空間分解能が達成された走査透過電子顕微鏡法(Scanning transmission

electron microscopy, STEM)は界面原子構造を正確に直接的に特定することが可能である。これによって得られた情報は現実に即した計算解析の実行に役立ち、獲得の難しい基板との相互作用や局所成長ダイナミクスに関する新たな知見を得ることにつながる。従って、VDW ヘテロ界面の実態を「直接的に視て」得られた知見はその後のあらゆる解析や考察、モデル構築、成長法の改善方策などの指針となり得る大変重要なものであると考えられる。

1.7 本研究の主旨と本論文の構成

本研究の主旨は3次元半導体基板上にVDW エピタキシー形成したIII族モノカルコゲナイド薄膜の微細構造を μm スケールから原子分解能スケールに渡って観察・解析し、「VDW エピタキシーにおけるヘテロ界面の原子構造」や「核生成段階の成長環境や基板との相互作用が及ぼす成長ダイナミクスへの影響」を考察・議論することである。

以下に本論文の構成を述べる。

第1章では、本研究の背景および目的、論文の構成を述べる。

第2章では、本研究で利用した実験手法について説明する。

第3章では、Ge(111)基板上にGaSe 薄膜やInSe 薄膜をMBE 成長させた際の結晶性や析出相、表面形態に関する成長条件依存性を電子線回折法やX線回折法、原子間力顕微鏡法から評価した結果を示す。そして、GaSe 薄膜およびInSe 薄膜の最適なMBE 成長条件を導出する。また成長条件や基板との格子整合性の差異によって、形成される薄膜の面内配向性にどのような変化が生ずるか、についても確認する。

第4章では、Ge(111)基板に成長したGaSe 薄膜の局所面内配向性を走査トンネル顕微鏡法(Scanning tunnel microscopy, STM)とプランビューSTEM によるモアレパターン観察を通じて評価した結果を示し、GaSe 薄膜のVDW エピタキシーにおける局所面内配向性の成長ダイナミクスを議論する。またそれらに先立ち、殆ど前例のない層状物質エピタキシャル薄膜試料に対するプランビューSTEM 用薄片加工方法についても検討する。

第5章では、原子分解能STEM を駆使した層状III族モノカルコゲナイド薄膜の断面微細構造観察結果を示し、VDW ヘテロ界面の形成過程や局所微細構造の成長条件依存性、基板種依存性に関する評価と議論を行う。

第6章では、以上の結果を総括し、今後の展望を述べる。

第 1 章の参考文献

1. 上野啓司, 安藤淳, 島田敏宏 共同監修. カルコゲナイド系層状物質の最新研究. シーエムシー出版, 2016, 286p., ISBN 978-4-7813-1166-1.
2. Wilson, J. A. and Yoffe, A. D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Adv. Phys.* **18**, 193-335 (1969).
3. Wilson, J. A. *et al.*, Charge-density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides. *Adv. Phys.* **24**, 117-201 (1975).
4. Di Salvo, F. J. *et al.*, Effects of doping on charge-density waves in layer compounds. *Phys. Rev. B* **12**, 2220-2235 (1975).
5. Jones, R. E. *et al.*, Pressure Effect on Superconducting NbSe₂ and NbS₂. *Phys. Rev. B* **6**, 835-838 (1972).
6. Gamble, F. R. *et al.*, Superconductivity in Layered Structure Organometallic Crystals. *Science* **168**, 568-570 (1970).
7. Koma, A. *et al.*, FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF HETEROSTRUCTURES WITH SUBNANOMETER THICKNESS. *Microelectron Eng.* **2** 129-136 (1984).
8. Koma, A. Van der Waals epitaxy—a new epitaxial growth method for a highly lattice-mismatched system. *Thin Solid Films* **216**, 72-76 (1992).
9. Novoselov, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666-669 (2004).
10. Geim, A. K., Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature Mater.* **6**, 183-191 (2007).
11. Butler, S. Z. *et al.*, Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. *ACS Nano* **7**, 2898-2926 (2013).
12. Xu, M. *et al.*, Graphene-Like Two-Dimensional Materials. *Chem. Rev.* **113**, 3766-3798 (2013).
13. 高木 理逸. MoS₂ 族の層状構造と摩擦. *精密機械* **46** 1434 (1980).
14. Li, T. and Galli, G. Electronic Properties of MoS₂ Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **111**, 16192-16196 (2007).
15. Splendiani, A. *et al.*, Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂. *Nano Lett.* **10**, 1271-1275 (2010).
16. Gousskov, A. *et al.*, GROWTH AND CHARACTERIZATION OF III-VI LAYERED CRYSTALS LIKE GaSe, GaTe, InSe, GaSe_{1-x}Te_x AND Ga_xIn_{1-x}Se. *Prog. Crystal Growth and Charact. Mater.* **5**, 323-413 (1982).

17. Han, G. *et al.*, Indium Selenides: Structural Characteristics, Synthesis and Their Thermoelectric Performances. *Small* **10**, 2747-2765 (2014).
18. Champness, C. H. *et al.*, THERMOELECTRIC PROPERTIES OF *n*-TYPE Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ ALLOYS. *Can. J. Phys.* **45**, 3611-3626 (1967).
19. Analytis, J. G. *et al.*, Two-dimensional surface state in the quantum limit of a topological insulator. *Nature Phys.* **6**, 960-964 (2010).
20. Chen, Y. L. *et al.*, Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator, Bi₂Te₃. *Science* **325**, 178-181 (2009).
21. Ferneliuss, N. C. Properties of gallium selenide single crystal. *Prog. Crystal Growth and Charact. Mater.* **28**, 275-353 (1994).
22. Chen, M. W. *et al.* Large-grain MBE-grown GaSe on GaAs with a Mexican hat-like valence band dispersion. *npj 2D Mater. Appl.* **2**, 2 (2018).
23. Zólyomi, V. *et al.*, Band structure and optical transitions in atomic layers of hexagonal gallium chalcogenides. *Phys. Rev. B* **87**, 195403 (2013).
24. Li, X. *et al.*, Controlled Vapor Phase Growth of Single Crystalline, Two-Dimensional GaSe Crystals with High Photoresponse. *Sci. Rep.* **4**, 5497 (2015).
25. Rybkovskiy, D. V. *et al.*, Transition from parabolic to ring-shaped valence band maximum in few-layer GaS, GaSe, and InSe. *Phys. Rev. B* **90**, 235302 (2014).
26. Late, D. J. *et al.*, GaS and GaSe Ultrathin Layer Transistors. *Adv. Mater.* **24**, 3549-3554 (2012).
27. Hu, P. *et al.*, Synthesis of Few-Layer GaSe Nanosheets for High Performance Photodetectors. *ACS Nano* **6**, 5988-5994 (2012).
28. Huang, H. *et al.*, Highly sensitive phototransistor based on GaSe nanosheets. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 143112 (2015).
29. Lei, S. *et al.*, Synthesis and Photoresponse of Large GaSe Atomic Layers. *Nano Lett.* **13**, 2777-2781 (2013).
30. Zhang, D. *et al.*, Tunable terahertz wave generation in GaSe crystals. *Proc. SPIE* **7277**, 727710 (2008).
31. Kenmochi, A. *et al.*, Terahertz wave generation from GaSe crystals and effects of crystallinity. *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 605-607 (2008).
32. Zhuang, H. L. and Hennig, R. G. Single-Layer Group-III Monochalcogenide Photocatalysts for Water Splitting. *Chem. Mater.* **25**, 3232-3238 (2013).
33. Takasuna, S. *et al.*, Weak antilocalization induced by Rashba spin-orbit interaction in layered III-VI compound semiconductor GaSe thin films. *Phys. Rev. B* **96**, 161303 (2017).
34. Wu, S. *et al.*, Magnetisms in *p*-type monolayer gallium chalcogenides (GaSe, GaS). arXiv:1409.4733 [cond-mat.mes-hall] (2014).

35. Fargues, D. *et al.*, Study of the heterointerfaces InSe on GaSe and GaSe on InSe. *Appl. Surf. Sci.* **65–66**, 661-666 (1993).
36. Aziza, Z. B. *et al.*, van der Waals Epitaxy of GaSe/Graphene Heterostructure: Electronic and Interfacial Properties. *ACS Nano* **10**, 9679-9686 (2016).
37. Ueno, K. *et al.*, Investigation of the growth mechanism of layered semiconductor GaSe. *Appl. Surf. Sci.* **113-114**, 38-42 (1997).
38. Abe, H. *et al.*, Heteroepitaxial Growth of Layered GaSe Films on GaAs(001) Surfaces. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1444-L1447 (1993).
39. Ueno, K. *et al.*, Hetero-epitaxy of layered compound semiconductor GaSe onto GaAs surfaces for very effective passivation of nanometer structures. *Surf. Sci.* **267**, 43-46 (1992).
40. Ueno, K. *et al.*, Heteroepitaxy of Layered Semiconductor GaSe on a GaAs(111)B Surface. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1352-L1354 (1991).
41. Wu, C. H. *et al.*, Epitaxial single-crystal of GaSe epilayers grown on a c-sapphire substrate by molecular beam epitaxy. *Phys. Status Solidi A* **212**, 2201-2204 (2015).
42. Chegwidan, S. *et al.*, Molecular beam epitaxy and interface reactions of layered GaSe growth on sapphire(0001). *J. Vac. Sci. Technol A* **16**, 2376-2380 (1998).
43. Lee, C. H. *et al.*, Molecular beam epitaxy of 2D-layered gallium selenide on GaN substrates. *J. Appl. Phys.* **121**, 094302 (2017).
44. Amokrane, A. *et al.*, The GaSe/Si(111) interface: a core level study. *Appl. Surf. Sci.* **123/124**, 619-625 (1998).
45. Liu, K. Y. *et al.*, Heteroepitaxial Growth of Layered Semiconductor GaSe on a Hydrogen-Terminated Si(111) Surface. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L434-L437 (1993).
46. Lang, O. *et al.*, Single crystalline GaSe/WSe₂ heterointerfaces grown by van der Waals epitaxy. I. Growth conditions. *J. Appl. Phys.* **75**, 7805-7813 (1994).
47. Jaegermann, W. *et al.*, Perspectives of the concept of van der Waals epitaxy: growth of lattice mismatched GaSe(0001) films on Si(111), Si(110) and Si(100). *Thin Solid Films* **6** (2000).
48. Rudolph, R. *et al.*, Van der Waals xenotaxy: Oriented growth of hexagonal GaSe(001) on rectangular GaAs(110). *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1101-1103 (2000).
49. Li, X. *et al.*, Two-dimensional GaSe/MoSe₂ misfit bilayer heterojunctions by van der Waals epitaxy. *Sci. Adv.* **2**, e1501882 (2016).
50. Li, X. *et al.*, Van der Waals Epitaxial Growth of Two-Dimensional Single-Crystalline GaSe Domains on Graphene. *ACS Nano* **9**, 8078-8088 (2015).
51. Mudd, G. W. *et al.*, The direct-to-indirect band gap crossover in two-dimensional van der Waals Indium Selenide crystals. *Sci. Rep.* **6**, 39619 (2016).

52. Sucharitakul, S. *et al.*, Intrinsic Electron Mobility Exceeding $10^3 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ in Multilayer InSe FETs. *Nano Lett.* **15**, 3815-3819 (2015).
53. Bandurin, D. A. *et al.*, High electron mobility, quantum Hall effect and anomalous optical response in atomically thin InSe. *Nature Nanotech.* **12**, 223-227 (2017).
54. Chen, Z. *et al.*, A high performance graphene/few-layer InSe photo-detector. *Nanoscale* **7**, 5981-5986 (2015).
55. Hayashi, T. *et al.*, A. Investigation of the growth mechanism of an InSe epitaxial layer on a MoS₂ substrate. *J. Crystal Growth* **219**, 115-122 (2000).
56. Loher, T. *et al.*, Van der Waals type buffer layers: epitaxial growth of the large lattice mismatch system CdS/InSe/H-Si(111). *Appl. Surf. Sci.* **130-132**, 334-339 (1998).
57. Löher, T. & Koma, A. Epitaxial Growth of ZnSe on Si(111) with Lattice-Matched Layered InSe Buffer Layers. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1062-L1064 (1998).
58. Monkad, S. E. *et al.*, Interface properties of MBE grown InSe/Si(111) heterojunctions. *Surf. Sci.* **352-354**, 833-838 (1996).
59. Chang, H. C. *et al.*, Synthesis of Large-Area InSe Monolayers by Chemical Vapor Deposition. *Small* **14**, 1802351 (2018).
60. Browning, R. *et al.*, Atomic Layer Growth of InSe and Sb₂Se₃ Layered Semiconductors and Their Heterostructure. *Electronics* **6**, 27 (2017).
61. 中嶋一雄 責任編集. エピタキシャル成長のメカニズム. 共立出版, 2002, 210p., (シリーズ : 結晶成長のダイナミクス 3), ISBN 4-320-03412-0.
62. 小間 篤, 青野 正和, 石橋 幸治, 塚田 捷, 常行 真司, 長谷川 修司, 八木 克道, 吉信 淳 編. 表面物性工学ハンドブック 第2版. 丸善株式会社, 2007, 1064p., ISBN 978-4-621-07838-9
63. Koma, A. Van der Waals epitaxy for highly lattice-mismatched systems. *Journal of Crystal Growth* **201-202**, 236-241 (1999).
64. Wisotzki, E. *et al.*, Quasi van der Waals epitaxy of ZnSe on the layered chalcogenides InSe and GaSe. *Thin Solid Films* **380**, 263-265 (2000).
65. Sakurai, M. *et al.*, Van der Waals Epitaxial Growth of C₆₀ Film on a Cleaved Face of MoS₂. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1892-L1894 (1991).
66. Tada, A *et al.*, Epitaxial growth of metal-phthalocyanines on hydrogen-terminated Si(111) surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **75**, 93-98 (1994).

第2章 実験手法

2.1 分子線エピタキシー法

2.1.1 概要^{1,2}

分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy, MBE)法とは 10^{-10} Torr 台以下の超高真空(Ultra High vacuum, UHV)中で適当な温度に加熱した基板の上に薄膜の原料となる化合物や元素単体の分子線または原子線を照射して単体または化合物薄膜をエピタキシャル成長させる方法である。1958年に K. G. Gunther が真空中で III 族および V 族元素の蒸発源と基板の 3 つの温度を独立に制御する「3 温度法」により InAs や InSb 薄膜を作製したことが MBE の先駆的研究と思われる³。その後、60 年代に入って蒸着源や成長条件の改良とともに徐々に成膜可能な薄膜の種類が増え、またその結晶性も向上していった。更に 70 年代以降の真空技術の急速な発達により、 10^{-10} Torr 台以下の超高真空を得ることが可能になった。これにより不純物の混入が殆どない十分に清浄化された蒸着環境と基板表面が実現され、非常に高品位な結晶薄膜が成長できるようになったため、MBE 法は急速に発達し普及した。

ここで MBE 法の大きな特長を挙げると次のようになる。

- ・ 超高真空下で清浄な基板表面上に高純度かつ新鮮な原料分子線のみを照射するため、不純物の混入の少ない単結晶薄膜を形成できる。
- ・ 蒸着源セルの温度を調節・保持することにより分子線の強度、即ち薄膜の成長速度を精度良く制御でき、 ~ 1 A/s 以下の低速成長も可能である。
- ・ 蒸着源ごとに分子線強度を調整することで組成やドーパ量の制御が可能である。
- ・ 蒸着源セル付属のシャッターの操作により、成長の開始と停止を瞬時に行うことができるため成長膜厚を精度よく制御でき、急峻なヘテロ接合界面の作製することも可能である。

これらの MBE の特長を十分に生かすことで、L. Esaki と L. L. Chang らは MBE によって、GaAs と $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の 2 種類の結晶を数 nm ずつ交互に周期的にヘテロエピタキシャル成長させた結晶薄膜、いわゆる人工超格子を作製した^{4,5}。この人工超格子は当時、他の気相エピタキシー法や液相エピタキシー法では殆ど作製不可能であったため、大きな関心を集めた。また 1980 年には S. Hiyamizu と T. Miura らが高純度の GaAs と Si ドープした n 形 AlGaAs の急峻なヘテロ接合結晶界面を作製した⁶。そしてその界面に極めて高い電子移動度 (5 K で 1.2×10^6 cm²/Vs, キャリヤを光励起した場合は 2.0×10^6 cm²/Vs)⁷ を有する 10 nm 以下の非常に薄い電子層 (2 次元電子ガス) が形成されることを発見した。その後、2 次元電子ガスをチャンネルとした高移動度トランジスタ(High Electron Mobility Transistor, HEMT)が開発され、1985 年には HEMT が応用されたマイク

ロ波半導体デバイスが製品化された。

さらに本論文と関係する層状物質成長に関しても、MBE法の貢献度は大変大きい。なぜならば1984年のVDWエピタキシーの発見から2000年代にかけての発展は殆どがMBE法の活用によってもたらされたからである^{8,9}。カルコゲナイド層状物質の原子層薄膜材料として応用が注目される現在においてもMBE法の特長が層状物質成長に与えるメリットは多い。それ故にMBE成長を利用したカルコゲナイド層状物質の研究報告は近年も数多く発表されている^{10,11,12}。

2.1.2 MBE法における成長機構¹³

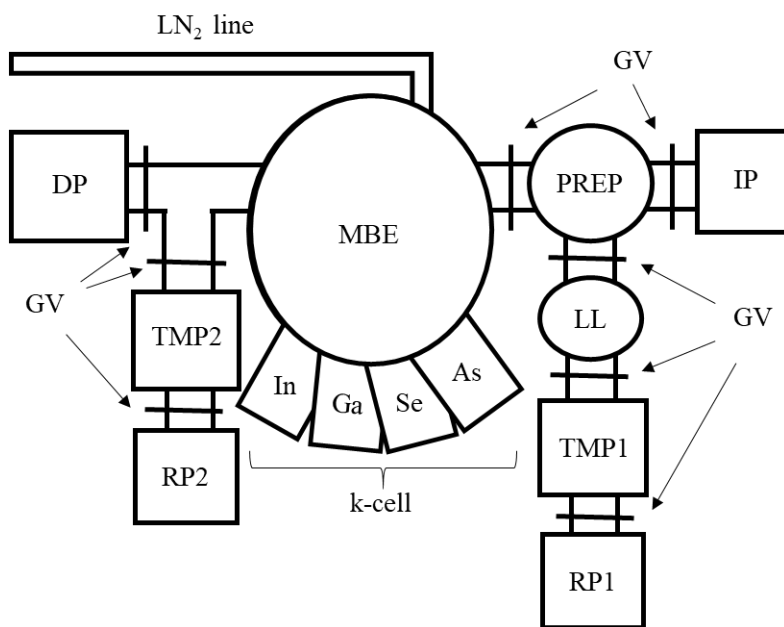
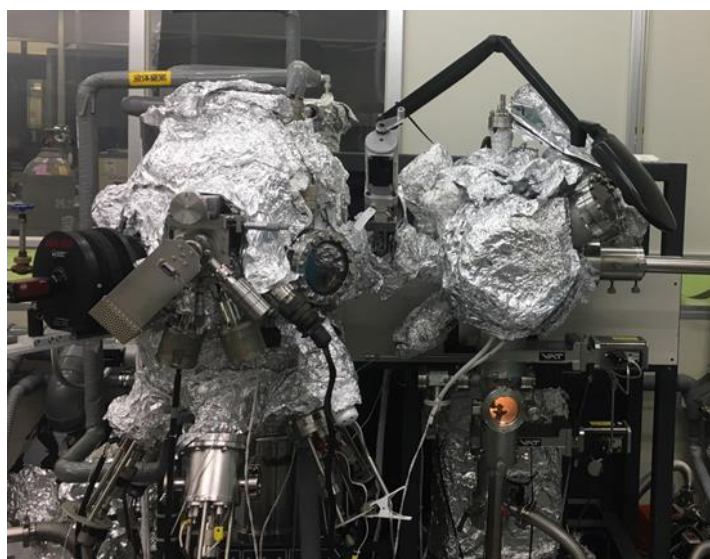
MBE法は化学的非平衡な状態で進行する成長法であり、基板温度や蒸着源分圧比を任意に設定できるため、特定の準安定相や特定の組成の混晶薄膜を得られやすいのも大きな特徴である。その反面、成長条件パラメータの自由度が高く、意図しない相が析出する場合も多いので、狙い通りの薄膜を得るためには成長と構造解析による適切な成長条件範囲の絞り出しが不可欠となる。核生成密度は表面に存在するアドアトム密度に伴って高くなるため、MBE成長における核生成密度も蒸着源ビーム強度の増大とともに高くなる。また成長温度が低いほど核生成密度は高くなる傾向がある。これは温度が低いとエントロピーの効果が弱まり、一旦形成された核が消滅しにくくなるためである。一方で温度が低すぎる場合は表面拡散が起こらず、有限時間内の核生成密度は低下する。

実際の成長においては、格子整合条件や表面ラフネス、成長温度、蒸着源フラックスのストイキオメトリーや強度(過飽和度)によって様々な成長過程をとり得る。またステップや不純物、欠陥、二次元核の局在性などに起因する成長環境の微視的な不均一性が薄膜形成に影響を及ぼす。さらに核生成段階では基板と蒸着原子の界面相互作用や熱平衡状態の揺らぎなども影響する。このように実際の成長過程を解析するためには熱力学的なアプローチに加え、具体的な成長ダイナミクス、即ち「原子がどのように環境相から成長相に取り込まれ、成長が進むか」を考察・理解することが極めて重要になる。しかしそれは原子スケール生じる複雑な過程であるため、解釈が非常に難解である場合が多い。

2.1.3 本研究で使用するMBE装置

本研究におけるIII族モノカルコゲナイド薄膜の成長は全て本学ナノマテリアルテクノロジーセンター所有のエコーエンジニアリング製超高真空MBE装置で行った(図2-1)。MBEチャンバー内の到達真空度は 10^{-10} Torr台で、Ga, In, Se, Asの高純度蒸着源をそれぞれ充填した4つのクヌッセンセル(Knusden-cell, k-cell)と成長中の試料表面をその場観察できる反射高速電子線回折(Reflection High-Energy Electron Diffraction, RHEED)装置が搭載されている。またMBEチャンバーは液体窒素ラインと常時接続されており、

チャンバージュラウドへの液体窒素を流入によってチャンバー内壁を極低温化(-192°C)することができる。また MBE 装置使用時, 試料は専用のモリブデン(Mo)製サンプルステージにインジウム(In)ペーストで貼り付けた状態で搬送および加熱される。試料加熱機構は PBN 板に挟まれたタンタル(Ta)板に通電し, 発生する輻射熱を, Mo 製サンプルステージを介して試料に伝える機構である。試料加熱の最高到達温度は約 800°C である。また蒸着源のビーム分圧は(Beam equivalent pressure, BEP)は薄膜成長時の試料位置に移動することができる電離真空計を用いて測定することが可能である。



RP: ロータリーポンプ, TMP: ターボ分子ポンプ, IP: イオンポンプ,
 DP: ディフュージョンポンプ, LL: ロードロックチャンバー,
 PREP: プレバレーションチャンバー, MBE: MBEチャンバー,
 GV: ゲートバルブ, LN₂: 液体窒素ライン

図 2-1 MBE 装置の外観図(上)と全体の装置構成の模式図(下)

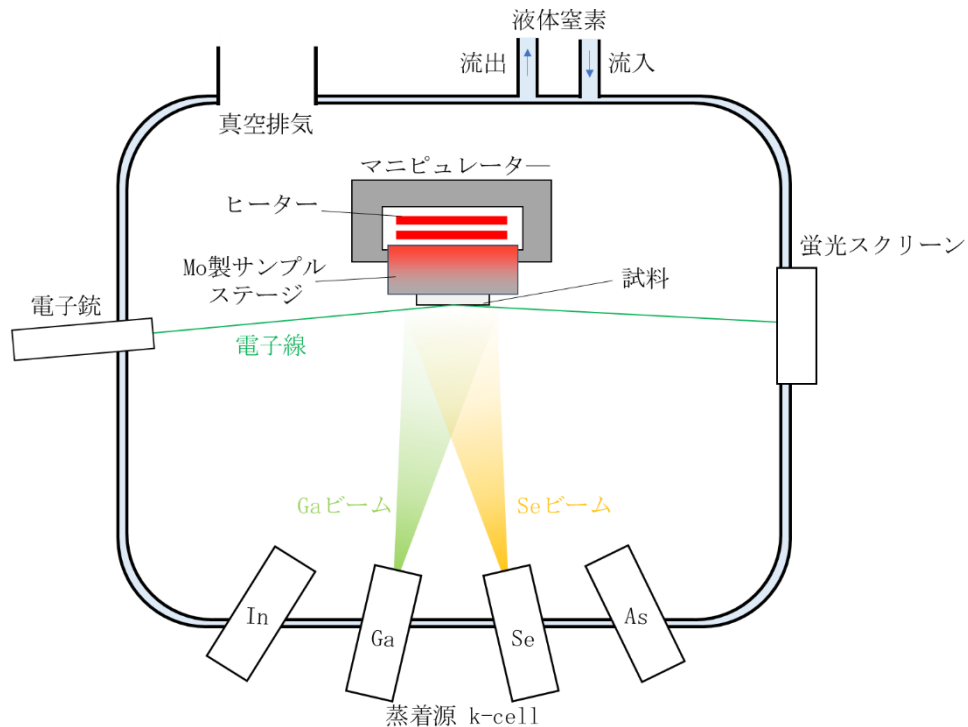


図 2-2 MBE チャンバー内の模式図

2.2 反射高速電子線回折法

2.2.1 概要¹⁴

反射高速電子線回折法(RHEED)とは 15 – 30 keV に加速した電子線を試料表面に数度程度の小さい角度で入射し、回折された電子線のパターンを蛍光スクリーンに投影することで表面構造の周期性や表面形態を評価する手法である。回折とは個々の散乱体からの散乱波が干渉しあい、特定の方向に強め合ったり、弱め合ったりする現象である。二次元的周期的構造をもつ結晶表面の逆格子は逆格子ロッドと呼ばれる表面に対して垂直な一次元状のロッドの組となる。この逆格子ロッドと電子線の加速電圧によって決まる Ewald 球の交わりから回折パターンが得られる。RHEED 観察における電子線の加速電圧は数十 keV であり Ewald 球の半径が逆格子ロッド間隔に対して十分大きくなるため、第 0 ラウエゾーンの逆格子ロッドと Ewald 球は殆ど接するように交わり、表面に垂直なストリーク状(場合によってはスポット状の)の回折パターンが観測される。この回折パターンは d を逆格子ロッド間隔に対応する表面構造の格子面間隔、 2θ を散乱角、任意の整数 n 、電子線の波長 λ とすると、Bragg の法則 $: 2d\sin\theta = n\lambda$ を満たすように現れる。そのため RHEED 観察中に電子線入射方向の表面構造の格子面間隔 d が変化すると、それに伴って散乱角 2θ が変化し、スクリーンに投影される逆格子ロッドの間隔も変化する。これを利用して、薄膜成長の経時観察や結晶方位の確認を行うことができる。ま

た RHEED パターンから表面形態に関する情報も読み取ることができる。以下に図 2-3 と対応させて、種々の表面形態に対する RHEED パターンの特徴を述べる。

- (a) 完全に平坦な単結晶表面の回折である場合、一様に細く鋭い逆格子ロッドが Ewald 球と交わるため、その回折パターンはラウエゾーンの円周上の鋭いスポットとして現れる。
- (b) 平坦だが表面分域を有す表面の回折である場合、小さな分域を反映して逆格子ロッドはある程度の太さをもつようになる。これが Ewald 球で切断されるため、切り口が縦に伸びたストリーク状の回折パターンになる。
- (c) 不規則な多層テラスを有する表面の回折である場合は、逆格子ロッドに強度の節が形成されるため、強度変調を伴うストリーク状の回折が現れる。
- (d) 表面に三次元島結晶が存在する場合は、電子線がその三次元島結晶内を通過するため、三次元的結晶構造を反映した透過回折スポットが現れる。
- (e) 非晶質膜の形成などにより、表面に周期構造がなくなった場合は、背景が明るくぼやけた状態となり、回折パターンは現れない。

2.2.2 本研究で使用する RHEED システム

RHEED は電子銃と蛍光スクリーンを試料表面に対し、横方向に配置できるため、薄膜成長中の表面構造の変化をリアルタイムでその場観察できるという特長をもつ。本研究においても MBE チャンバーに搭載された RHEED システムを用いて、その特長を活かした表面構造観察を行っている。使用した RHEED 装置はエイコーエンジニアリング製で、蛍光スクリーンには RHEED パターンの観察・記録・解析装置である k-Space Analysis 社製 kSA400 が装備されている。

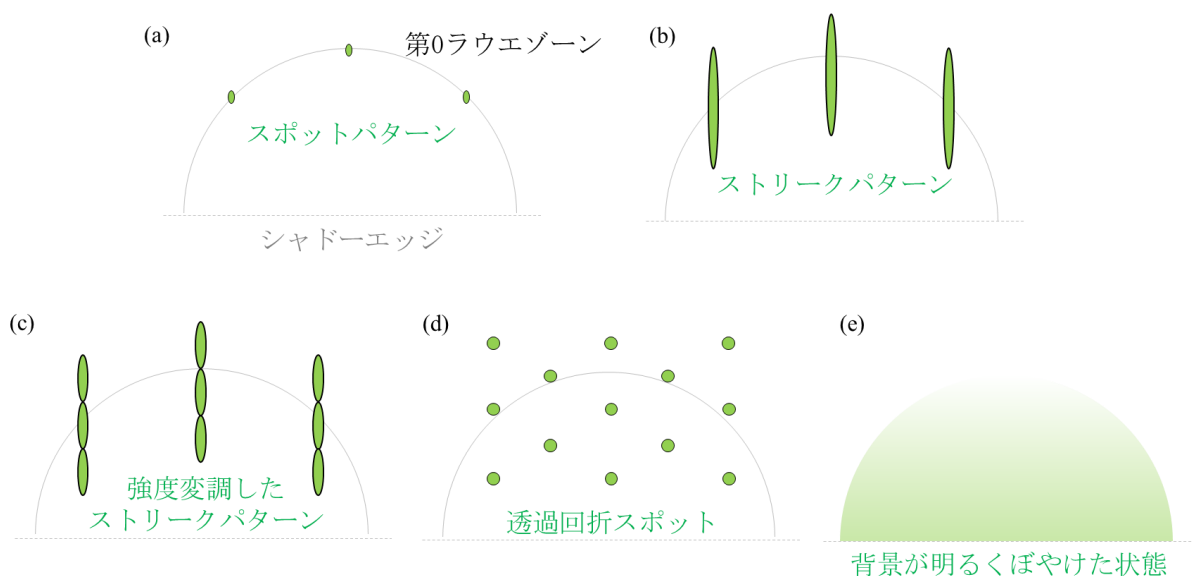


図 2-3 RHEED パターンの特徴ごとの分類

2.3 走査プローブ顕微鏡

2.3.1 原子間力顕微鏡(Atomic Force microscopy, AFM)¹⁴

AFM とはナノサイズ曲率半径をもつ探針で試料表面を走査し、探針-試料間の原子間力を検出して像を得る顕微鏡法である。AFM の動作方式を大別すると、

- ・ 探針を常に接触させて走査し、カンチレバーの振動振幅の変化から表面形状を測定する接触方式
- ・ 探針を周期的に接触させて走査し、カンチレバーの振動振幅の変化から表面形状を測定するタッピング方式
- ・ 探針を常に接触させずに走査し、カンチレバーの振動周波数および振動振幅の変化から表面形状を測定する非接触方式

が存在する。

本研究で薄膜の表面形態観察に使用した AFM 装置は Veeco 社製 NanoScopeIIIa である。AFM 観察は大気中、室温、タッピング方式により行った。この方式ではカンチレバーの先についた探針を約 300 kHz の高周波で微小振動させ、試料表面に周期的に接触させながら走査する。このとき探針が試料に近づくとき原子間力による斥力がはたらき、カンチレバーがたわむため振動振幅が変化する。この変化を打ち消し、一定の振幅を保つように探針の高さを piezo 素子でフィードバック制御を行ない、そのフィードバック量を計算機に取り込むことで表面のトポグラフィー像を得る。探針(カンチレバー)の変位は、カンチレバー背面にレーザー光を照射し、その反射光を 4 分割フォトディテクタで検出することによって決定する。この探針の変位決定法は光てこ方式と呼ばれる。

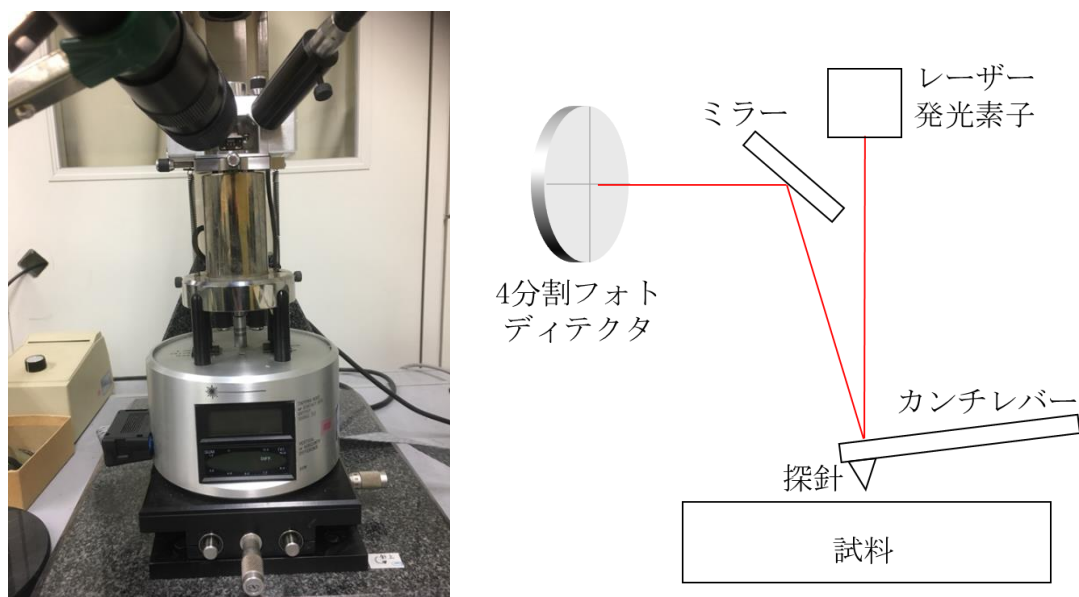


図 2-4 AFM 装置の外観(左)と光てこ方式(右)の概略図

2.3.2 走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy, STM)^{14,15}

STM は原子レベルで鋭く尖った探針を試料表面に近づけ、探針-試料間にバイアス電圧をかけてトンネル電流を流しながら走査し、表面の原子構造および電子状態に関する像を得る顕微鏡法である。探針-試料間距離が十分短い場合、バイアス電圧 V によって流れる試料-探針間にトンネル電流密度 J_T は自由電子近似により、

$$J_T = \left(\frac{\beta V}{2\pi\lambda d} \right) e^{-2d/\lambda} \quad (2-1)$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m\phi}} \quad (2-2)$$

h : プランク定数, m : 電子質量, ϕ : 仕事関数, d : 探針-試料間距離, λ : 波動関数の減衰距離, と表される。このとき例えば金属表面を観察する場合、金属の仕事関数は 1 - 5 eV であるため、式(2-2)より減衰距離 λ が 0.1 - 0.2 nm となる。このとき探針-試料間距離 d が 0.1 nm 大きくなればトンネル電流密度 $J_T(d + 0.1 \text{ nm})$ の大きさは元の電流密度 $J_T(d)$ から約 1 桁低下する。このようにトンネル電流は探針-試料間距離に対して指数関数的に変化するため、STM は非常に表面敏感な構造観察手法と言える。走査する探針の X, Y, Z の 3 方向の変位制御はそれぞれピエゾ素子を用いて原子間隔よりも小さい精度で行われるため、STM は 3 次元的な原子分解能を持つ顕微鏡となっている。

本研究では日本電子製超高真空 STM 装置(図 2-5(a))を使用した。像の観察はトンネル電流が常に一定となるように探針-試料間距離(Z)をフィードバック制御し、垂直方向変位をマッピングすることで試料表面のトポグラフィー像を得る一定電流モード (constant current mode)で行った。

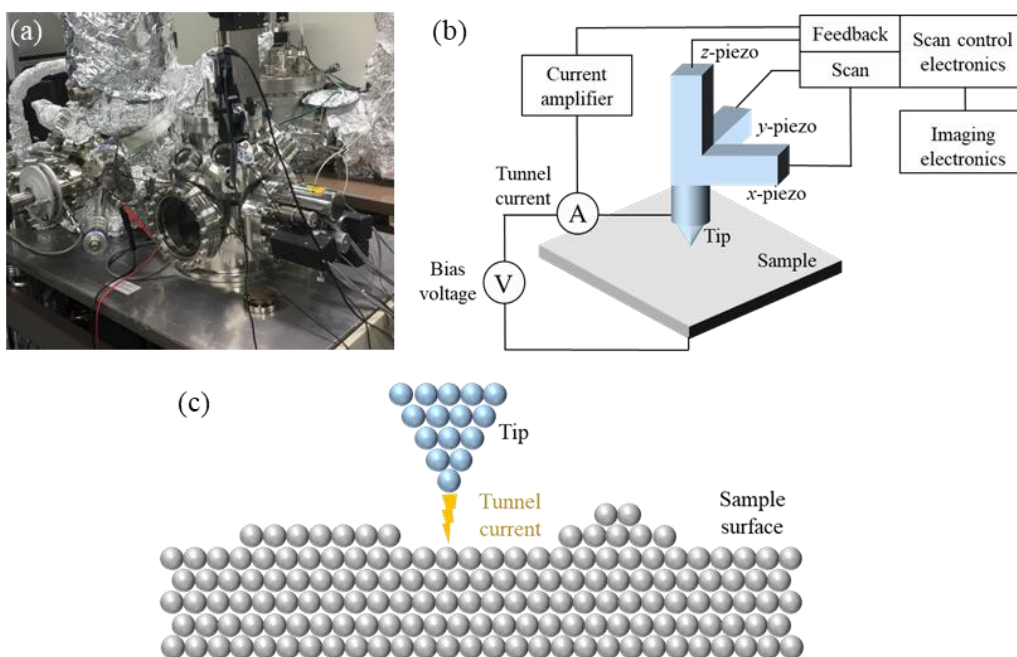


図 2-5 STM 装置の外観(a)と装置構成(b)および走査中の探針付近(c)の模式図

2.4 X線回折法¹⁶

2.4.1 概要

XRD法とは、X線の回折現象を利用して主に試料中の結晶面間隔を同定する方法である。電子線回折と同様に $2d\sin\theta = n\lambda$ で表される回折条件に基づき、結晶面間隔を同定する。ここで d は結晶面間隔、任意の整数 n 、X線の波長 λ である。図 2-6(c)のような装置内の入射・検出器および試料配置によって、 2θ は入射 X 線と散乱 X 線のなす角とみなすことができる。

1.4.2 本研究で使用する薄膜用 X 線回折装置

薄膜内の結晶性評価および析出相の同定には PANalytical 製薄膜用 X 線回折装置 X'Pert PRO MRD を使用した。利用した特性 X 線は $\text{CuK}\alpha$ 線(波長 1.5406 \AA)である。実行した測定は基板表面の法線方向($\text{Ge}(111)$ 基板の $\text{Ge}[111]$ 方向)を対称軸とした ω - 2θ 測定である。これは図 2-6(c)において、 $\omega = \theta$ の関係を保持しながら、回折ピークを測定する方法である。基板もしくは薄膜表面に対して入射 X 線と反射 X 線が対称なことから対称面のアウトオブプレーン測定とも呼ばれる。この測定では試料内の対称軸方向の周期性のみが測定される。

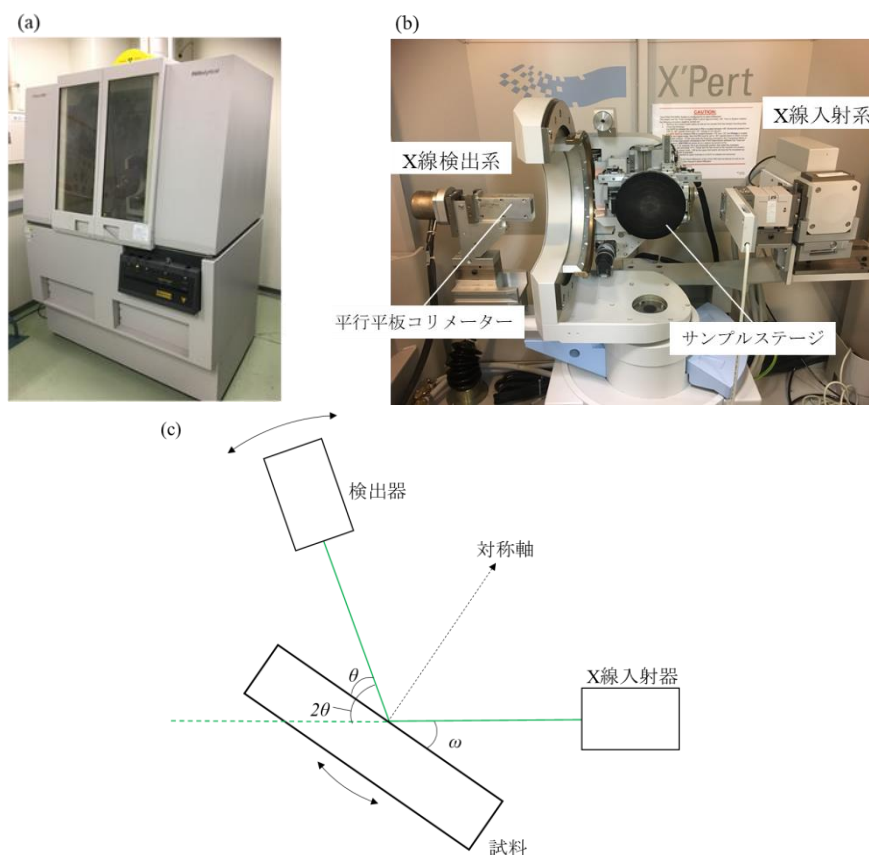


図 2-6 XRD 装置の外観と測定時の試料配置の模式図

2.5 走査透過電子顕微鏡

2.5.1 概要^{16,17}

2000年代後期の球面収差補正装置の実用化以降、原子レベルの表面・界面構造観察手法として近年広く用いられているのが走査透過電子顕微鏡(scanning transmission electron microscope, STEM)である。電子銃から放出された電子を電磁レンズで細く収束させて形成した電子プローブを結晶試料上で走査させると、各位置から電子が透過または散乱、回折し、試料通過後の遠方場に回折図形が得られる。これを収束電子回折(convergent beam electron diffraction, CBED)図形といい、入射電子(電子プローブ)が円錐状であることを反映するため円板形状となっている。電子プローブが観察したい原子面間隔よりも小さく絞られ、かつ試料表面上に正確にフォーカスされているとき、透過波円板や回折波円板の一部が重なり、干渉作用を起こす。この干渉領域に環状検出器を設置し、電子プローブの走査位置と検出した電子波(干渉波)の振幅強度変化を同期させることによってモニター上に結像している。このSTEM像のコントラストは検出器の位置と形状によって異なる。透過波円板の内側に(環状)検出器を設置した場合、TEM像と同様の多波干渉型位相コントラストが観測されるため、原子カラムは暗く表示される。これを(環状)明視野((Annular) Bright Field, (A)BF)法という。これに対し、透過波円板の外側に環状検出器を設置し、ある角度以上に散乱された電子のみを捉え、原子カラムは明るい輝点として表示する方法を環状暗視野(Annular Dark Field, ADF)法という。特に高角度散乱された電子のみを検出する場合を高角環状暗視野(High-Angle Annular Dark Field, HAADF)法という。高角散乱電子の中には高次ラウエゾーンに向かう回折波などの弾性散乱電子も一部含まれるが、その多くはラザフォード散乱や格子振動による熱散漫散乱などの非弾性散乱により発生する。そのためHAADF法では概ね原子番号の2乗に比例した像コントラストが表れ、原子カラムレベルでの元素分析を行うことができる。このSTEM特有のHAADF像は、空間分解能が0.05 nm(50 pm)以下、原子半径のおよそ1/4程度の分解能に到達しており、フォーカス外れや試料厚みの変化に伴う像コントラストの反転現象もなく、原子カラムの位置を像から直接特定できるため、異種物質間界面等の局所的に構造が乱れた領域の原子構造を決定する上で非常に有効な手段である。さらにHAADF像観察中は光軸付近を抜けて出てくる透過電子のエネルギー損失分光(EELS)を同時に行うことが可能である。HAADF-STEM像とEELS元素マッピング像の同時取得により、局所構造に直接対応する元素種や化学状態に関する情報をズレなく、高分解能に取得できる点もHAADF法の大きな利点である。

1.5.2 本研究で使用する STEM 装置

本研究でを使用した STEM 装置は本学ナノマテリアルテクノロジーセンター所有の日本電子製 JEM-ARM200F である。これは電子線照射系に最高加速電圧 200 kV のショットキー型電界放出銃および球面収差補正装置を搭載し、検出系に HAADF 検出器および(環状)明視野((Annular) Bright Field, (A)BF)検出器, 電子線エネルギー損失分光(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)装置, 特性 X 線分光(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)装置を搭載している。HAADF-STEM モードにおいて空間分解能 0.08 nm を実現する原子分解能 STEM である。また, 観察モードの切り替えにより TEM 像の取得も可能である。



図 2-7 使用した STEM 装置
(JEM-ARM200F)の外観

第2章の参考文献

1. 矢田 雅規, 上田隆三, MBE 法による薄膜形成の素過程と評価. *表面科学* **3**, 110-122 (1982).
2. Arthur, J. R. Molecular beam epitaxy. *Surf. Sci.* **500**, 189-217 (2002).
3. Günther, K.G. Evaporated layers of semiconducting III-V compounds. *Naturwissenschaften* **45**, 415 (1958).
4. L. L. Chang *et al.*, The Growth of a GaAs-GaAlAs Superlattice. *J. Vac. Sci. Technol.* **10**, 11 (1973).
5. Sai-Halasz, G. A. *et al.*, L. A new semiconductor superlattice. *Appl. Phys. Lett.* **30**, 651-653 (1977).
6. Hiyamizu, S. *et al.*, High mobility of two-dimensional electrons at the GaAs/*n*-AlGaAs heterojunction interface. *Appl. Phys. Lett.* **37**, 805-807 (1980).
7. Hiyamizu, S. *et al.*, Improved Electron Mobility Higher than 10^6 cm²/Vs in Selectively Doped GaAs/*N*-AlGaAs Heterostructures Grown by MBE. *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, L609-L611 (1983).
8. Koma, A. *et al.*, FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF HETEROSTRUCTURES WITH SUBNANOMETER THICKNESS. *Microelectron Eng.* **2** 129-136 (1984).
9. Koma, A. Van der Waals epitaxy—a new epitaxial growth method for a highly lattice-mismatched system. *Thin Solid Films* **216**, 72-76 (1992).
10. Chen, M. W. *et al.*, Large-grain MBE-grown GaSe on GaAs with a Mexican hat-like valence band dispersion. *npj 2D Mater Appl* **2**, 2 (2018).
11. Lee, C. H. *et al.*, Molecular beam epitaxy of 2D-layered gallium selenide on GaN substrates. *J. Appl. Phys.* **121**, 094302 (2017).
12. Onomitsu, K. *et al.*, Epitaxial growth of monolayer MoSe₂ on GaAs. *Appl. Phys. Express* **9**, 115501 (2016).
13. 中嶋一雄 責任編集. エピタキシャル成長のメカニズム. 共立出版, 2002, 210p., (シリーズ : 結晶成長のダイナミクス 3), ISBN 4-320-03412-0.
14. 小間 篤, 青野 正和, 石橋 幸治, 塚田 捷, 常行 真司, 長谷川 修司, 八木 克道, 吉信 淳 編. 表面物性工学ハンドブック 第2版. 丸善株式会社, 2007, 1064p., ISBN 978-4-621-07838-9
15. 小野 雅敏 ほか, 走査トンネル顕微鏡. *応用物理* **66**, 1126-1137 (1987).
16. 今野 豊彦 著, 物質からの回折と結像 -透過電子顕微鏡の基礎-. 共立出版, 2003, 326p., ISBN 978-4-320-03426-6
17. 田中 信夫 著, 須藤 彰三, 岡 真 監修, 走査透過電子顕微鏡の物理. 共立出版, 2018, 161p., ISBN 978-4-320

第3章

層状III族モノカルコゲナイド薄膜の MBE 成長 と析出相および表面形態の成長条件依存性

3.1 背景

層状III族モノカルコゲナイドの GaSe および InSe はそれぞれ優れた光学特性^{1,2,3,4,5}や電子伝導特性^{6,7}を有する大気中で安定な半導体原子層薄膜材料として注目を集めている。また、弱いファンデルワールス力を介して積層し、様々な異種材料との複合利用も可能であるため、光電子デバイスをはじめとする多様なデバイスへの応用が期待されている^{8,9}。さらにこれらは3次元結晶同士のヘテロエピタキシャル成長におけるバッファ層としての利用^{10,11,12,13}やシリセンやゲルマネン、スタネンといった新奇非炭素IV族2次元物質の格子整合性の良い成長下地^{14,15,16}としての活用も有望視されている。こういった様々な用途への適用にあたり、高品質大面積かつ平坦性の優れた薄膜成長技術の確立が強く望まれている。

3.2 目的

本章では様々な蒸着元素分圧比や基板温度条件で GaSe 薄膜と InSe 薄膜を Ge(111)基板上に MBE 成長させ、RHEED や XRD, AFM からそれら薄膜の結晶性や析出相、表面形態に関する成長条件依存性を明らかにする。それを以って、未だ報告例のない Ge(111)基板上への GaSe 薄膜および InSe 薄膜成長における最適条件の導出を行う。また GaSe(0001)-Ge(111)間(格子不整合 約 6%)および InSe(0001)-Ge(111)間(格子不整合 約 0%)の格子整合条件の差異が及ぼす形成層への影響についても考察する。

3.3 MBE 法による薄膜成長方法

MBE 法による GaSe 薄膜および InSe 薄膜の Ge(111)基板上への成長プロセスを図 3-1 に示す。MBE 装置の構成および仕様は第 2 章に記載したものである。

成長手順を以下に説明する。まず成長準備として、

1. ダイヤモンドペンで Ge(111)基板を 10 mm × 15 mm 程度に切り出す。
2. 切り出した基板をビーカーに入れ、アセトン, エタノール, 純水の順にそれぞれ 10

分間超音波洗浄し、N₂ ガスを吹き付け、乾燥させる。

3. ホットプレートで約 160°Cに加熱したモリブデン(Mo)製のサンプルステージにインジウム(In)ペーストを塗布し、その上に基板を接着させる。
4. 基板/Mo 製サンプルステージを MBE 装置に導入し、成長室のマニピュレーターまで輸送する。
5. 基板温度を 400°C程度まで段階的に昇温し、基板/Mo 製サンプルステージまわりのデガスをを行う。
6. 成長室のシュラウドに液体窒素を流し、成長室の内壁温度を -192°Cに冷却する。
7. 各蒸着源セルの温度を目的の分圧が得られるように設定し、蒸着源分圧が安定化するまで待機する。
8. 基板温度 700 - 800°Cで表面脱酸化を行う。基板温度を 500°C以下に下げ、RHEED で Ge(111)基板の鮮明な(2×2)ストリーク(図 3-2)を観察し、Ge(111)表面が脱酸化されたことを確認する。
9. 成長直前の最終確認として、成長室内のベース真空度が 1×10^{-10} Torr 台であること、基板温度および蒸着源分圧が目的の条件に保持されており、安定化していることを確かめる。

次に薄膜成長手順として、

10. Se セルのシャッターを開け、基板表面を 20 秒間 Se ビームに曝す。
11. Se セルのシャッターを開けた状態で、Ga または In セルのシャッターを開け、薄膜成長を開始する。付属の RHEED システムで成長中のパターン変化を観察・記録する。
12. 成長終了時には Ga セルと Se セルのシャッターを同時に閉め、素早く基板温度を 350 °Cに下げる。

最後に終了時の手順として

13. 試料/Mo 製サンプルステージを MBE 装置から取り出し、ホットプレートで再加熱して In ペーストを融解させ、試料を Mo 製サンプルステージから取り外す。

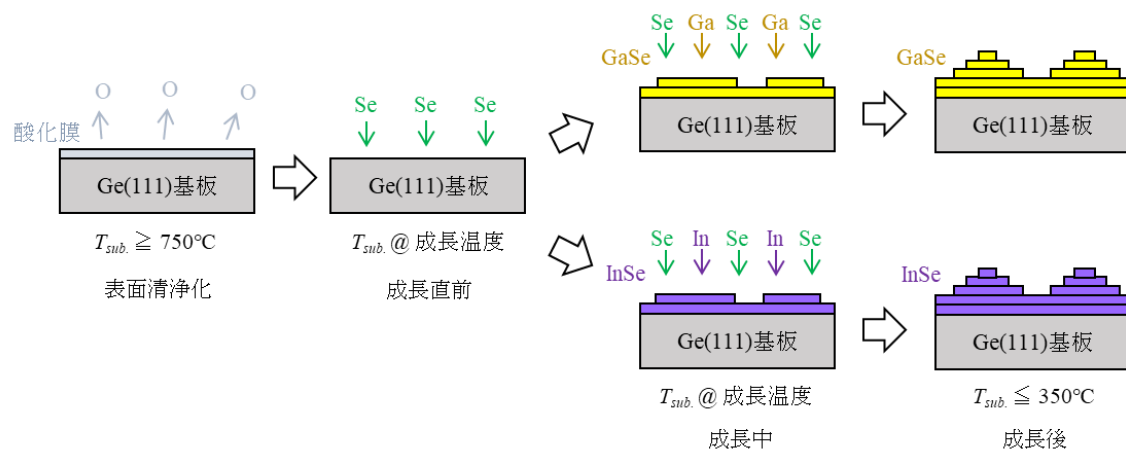


図 3-1 MBE 法によるIII族モノカルコゲナイド薄膜の Ge(111)基板上への成長手順

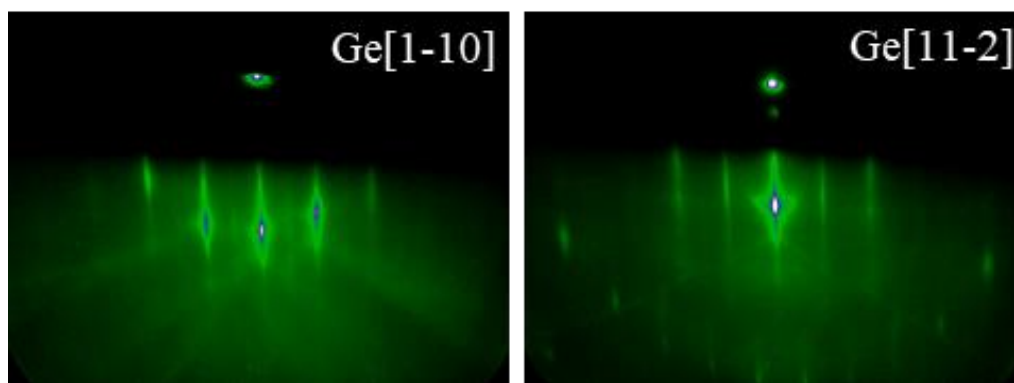


図 3-2 脱酸化後の Ge(111)基板表面の(2x2)パターン ($T_{sub} = 400^\circ\text{C}$)

3.4 Ge(111)基板上に成長した GaSe 薄膜における析出相および表面形態の成長条件依存性

本章で比較する Ge(111)基板上の GaSe 薄膜の成長条件を表 3-1 に示す.

表 3-1 Ge(111)基板上 GaSe 薄膜の成長条件

| Se/Ga 分圧比 | Ga 分圧 P_{Ga} /Torr | Se 分圧 P_{Se} /Torr | 基板温度 $T_{sub.}/^{\circ}\text{C}$ | 成長時間 /min |
|-----------|----------------------|----------------------|----------------------------------|-----------|
| 14.3 | 7.0×10^{-8} | 1.0×10^{-6} | 350 | 15 |
| 14.3 | 7.0×10^{-8} | 1.0×10^{-6} | 400 | 15 |
| 14.3 | 7.0×10^{-8} | 1.0×10^{-6} | 500 | 15 |
| 14.3 | 7.0×10^{-8} | 1.0×10^{-6} | 525 | 15 |
| 14.3 | 7.0×10^{-8} | 1.0×10^{-6} | 550 | 15 |
| 7.1 | 1.4×10^{-7} | 1.0×10^{-6} | 400 | 7.5 |
| 7.1 | 1.4×10^{-7} | 1.0×10^{-6} | 500 | 7.5 |
| 4,8 | 2.1×10^{-8} | 1.0×10^{-6} | 400 | 5 |
| 4.8 | 2.1×10^{-7} | 1.0×10^{-6} | 500 | 5 |

成長は「3.2 MBE 法による薄膜成長方法」の手順で全て統一されている. 成長条件のパラメータは基板温度 $T_{sub.}$ および Ga 分圧 P_{Ga} である. 全ての成長において Se 分圧は $P_{se} = 1.0 \times 10^{-6}$ Torr に固定した. GaSe 薄膜成長において Se の分子線強度を Ga の分子線強度よりも十分大きく設定すれば, 余剰の Se は 350°C 以上の基板温度で再蒸発するため, 膜の再蒸発や異相の析出がない場合, GaSe の膜厚はほぼ Ga の供給量に依存する. 本研究では Ga の蒸着量が一定となるように GaSe 薄膜の成長時間を設定し, 成長条件ごとの試料間の膜厚の統一を図った. 以下に実験結果を示す.

3.4.1 成長中の RHEED パターン変化

成長条件毎の成長中の RHEED パターン変化を比較する. 図 3-3 から図 3-6 にそれら RHEED 観察結果を示す. 全ての成長条件において成長前には基板表面が脱酸化されていることを意味する Ge(111)-(2×2)パターンが確認されている. また RHEED 観察時の加速電圧は全て 18 kV に固定している. 以下に成長条件ごとの特徴を述べる.

・ Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 350^{\circ}\text{C}$ (図 3-3(a)および図 3-7(a))

成長開始後数十秒間で, Ge[1-10]方向と Ge[11-2]方向の Ge(111)-(1×)ストリークの少し外側に[11-20]方向と[10-10]方向の GaSe(0001)-(1×)ストリークがそれぞれ出現した. これは GaSe 薄膜が Ge(111)基板上に Ge(111)//GaSe(0001)かつ Ge[1-10]//GaSe[11-20]の方位関係でエピタキシャル成長していることを示している. またストリーク間隔の変化はこのエピタキシャル方位関係における GaSe 薄膜表面と Ge(111)基板表面の逆格子間隔の関係と一致していた. 成長開始後, 数分間は殆ど GaSe ストリークのみが観測されたが, 更なる成長の進行に伴い徐々に GaSe ストリークに加えて, 表面平坦性が損なわれ始めたことを示唆するスポット状のパターンが発生し始めた. このスポット状パターンはその後の成長進行とともに強度が強くなっていき, 対照的に GaSe ストリーク強度は弱くなっていった. その結果 15 分の成長終了後にはスポット状パターンが支配的に観測された. このようなスポット状パターンは電子線の表面反射回折ではなく, 3 次元的形成物内の透過回折によって表れる. ここで観察されているパターンは積層欠陥が導入された双晶の diamond 型構造の[1-10]入射の透過電子回折パターンとほぼ一致する(図 3-7)¹⁷. Ga₂Se₃ 化合物の中には欠陥の導入された zinc blende 型構造を有する相(α 相)が存在する¹⁸. zinc-blende 型構造は diamond 構造と同一の原子配置を有することを踏まえると, 一連の RHEED パターンの変化は, Ge(111)基板上への GaSe 薄膜の成長過程で zinc blende 型の Ga₂Se₃ が Ge(111)//Ga₂Se₃(111)かつ Ge[1-10]//Ga₂Se₃[1-10]の方位関係で GaSe 薄膜上に析出し始め, 次第にその相が支配的に形成されるようになった, ということを示している. このような Ga₂Se₃相の析出やそれを示すスポット状の RHEED パターンの発生は他の研究においても報告されている(図 3-8)¹⁹.

・ Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ (図 3-3(b))

$T_{sub.} = 350^{\circ}\text{C}$ の場合と同じく, 成長開始後, 数十秒間で Ge(111)-(1×1)ストリークから GaSe(0001)-(1×1)ストリークへの変化が見られた. その後は成長の進行に伴う RHEED パターンの変化は殆ど見られず, GaSe 薄膜が一貫して Ge(111)//GaSe(0001)かつ Ge[1-10]//GaSe[11-20]の配向関係でエピタキシャル成長していることが示唆された.

・ Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ および 525°C (図 3-4)

成長初期の挙動は $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ の場合と同じであったが, 成長開始後数分経過した辺り

からは Ge[1-10]//GaSe[11-20]の配向関係から 30°面内回転した Ge[1-10]//GaSe[10-10]の配向関係をもつ GaSe 異配向粒のストリークが微かに発生し始め、成長終了後までそのストリークは残存し続けた。このような 30°回転の異配向粒ストリークは $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ では観察されていない。

・ Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 550^{\circ}\text{C}$ (図 3-5)

$T_{sub.} = 350 - 525^{\circ}\text{C}$ の場合とは異なり、成長開始後 1 分頃までは GaSe ストリークは殆ど観測されず、Ge(111)-(1×1)ストリークのみが観測されていた。その後、徐々に Ge(111)-(1×1)ストリークの少し外側に GaSe の(1×1)ストリークが発生し始め、成長開始後 2 分経過時には 2 つのストリークが同時に観測できる状態となった。これは GaSe 薄膜が Ge(111)基板表面を完全には被覆しておらず部分的に成長している、もしくは形成された GaSe 膜厚が入射電子の侵入深さを無視できない程度に薄い(ほぼ 1 層分)ことを示している。この両ストリークが共存する状態は少なくとも成長開始後 5 分経過時まで観察されており、その成長速度は極めく遅く 0.2 ML/min 以下と見積もられる。この理由として、GaSe 薄膜は超高真空中では 500°C 付近から熱崩壊を起こし再蒸発することが報告されているため²⁰、 $T_{sub.} = 550^{\circ}\text{C}$ では GaSe 薄膜の形成と再蒸発が同時進行しており、全体として非常に遅い成長速度が成り立っていると考えられる。15 分間の成長終了時は GaSe の(1×1)ストリークのみとなっており、500°C や 525°C の時に見られた 30°回転の異配向粒ストリークは観測されなかった。

・ Se/Ga 分圧比 7.1, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ (図 3-6(a))

Se/Ga 分圧比 14.3 の $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ の場合と比較すると、成長開始後、数十秒間で Ge(111)-(1×1)ストリークから GaSe(0001)-(1×1)ストリークへの変化が見られる点では同じだが、その核生成段階と思われる成長開始直後の RHEED パターンの輝度や鮮明さの変化には違いがあった。Se/Ga 分圧比 14.3 の $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ の場合は成長開始後の基板表面から薄膜表面への RHEED パターンの遷移過程においてもそれぞれのストリークが比較的鋭く鮮明に観測されていたが、本条件の場合は成長開始後に一旦暗くぼやけたストリークパターンとなり、その後徐々に GaSe ストリークが輝度を伴いながら出現し始める様子が観測された。また 1 分経過以降は鋭く鮮明な単配向 GaSe ストリークのみが観測された。また成長途中から Se/Ga 分圧比 14.3 の $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ のときには見られなかった 30°回転の異配向粒のストリークが比較的明るく観測され始め、成長終了後まで残存し続けた。

・ Se/Ga 分圧比 7.1, $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ (図 3-6(b))

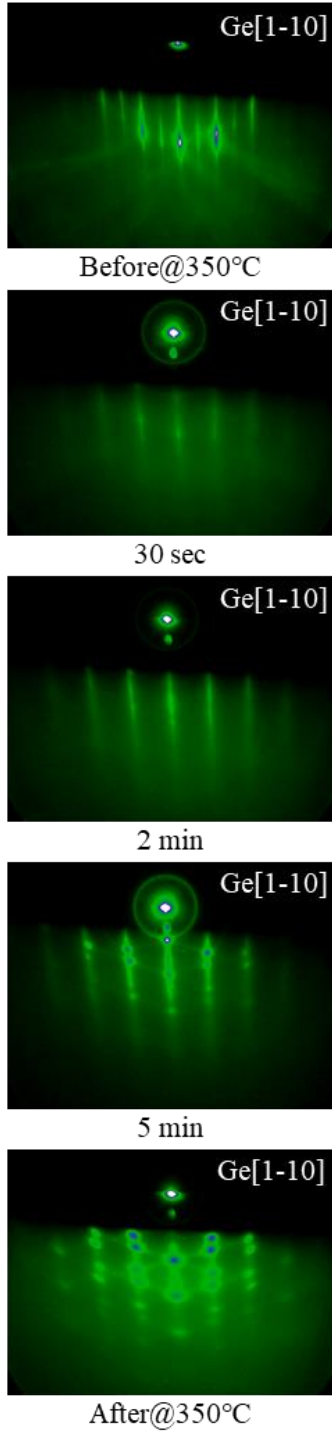
同分圧比の $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ の場合に見られた成長初期のストリークパターンの非鮮明化はあまり見られず比較的鮮明なストリークパターンの遷移が観察された。それに加え、

最も顕著な差異として成長の進行に伴う GaSe ストリークの輝度の変化が挙げられる。本条件では成長の進行とともに GaSe ストリークの輝度が低下していき、成長終了時には同分圧比の $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ の場合と比較して明らかに暗い GaSe ストリークが観察された。これは成長の経過とともに GaSe 薄膜表面の平坦性が低下している、もしくは電子線を遮蔽するような大きさの 3 次元的な形成物が存在していることを示唆している。

・ Se/Ga 分圧比 4.8, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ および 500°C (図 3-6(c))

この分圧比条件でも GaSe ストリークの出現は確認できたが、その輝度はどちらの基板温度においても、上記の Se/Ga 分圧比 7.1 の $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ の場合と同様に成長の進行に伴って低下していき、成長終了時には輝度の低い GaSe ストリークが観察された。従って、この分圧比条件では基板温度に依らず、表面平坦性の乏しい GaSe 薄膜が形成される、もしくは電子線を遮蔽するような大きさの 3 次元的な形成物が発生すると考えられる..

(a) Se/Ga分圧比14.3, $T_{sub.} = 350^{\circ}\text{C}$



(b) Se/Ga分圧比14.3, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$

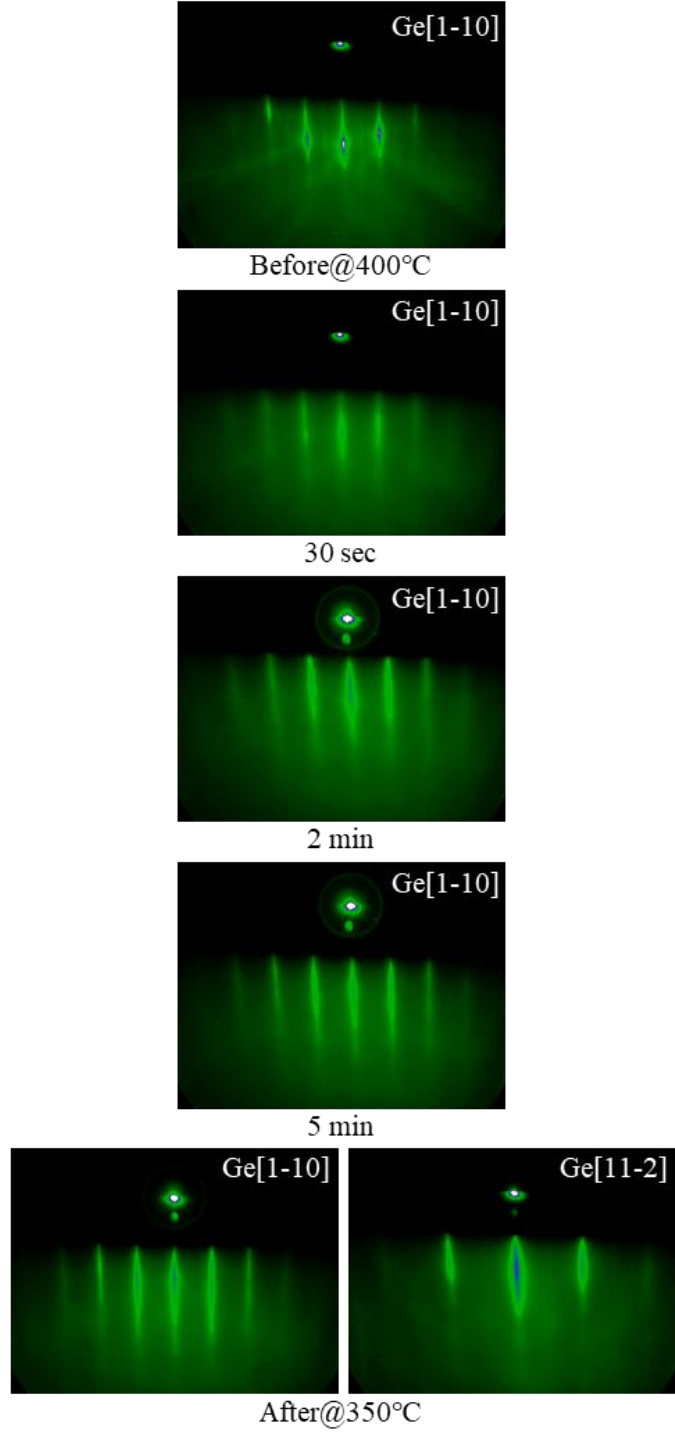
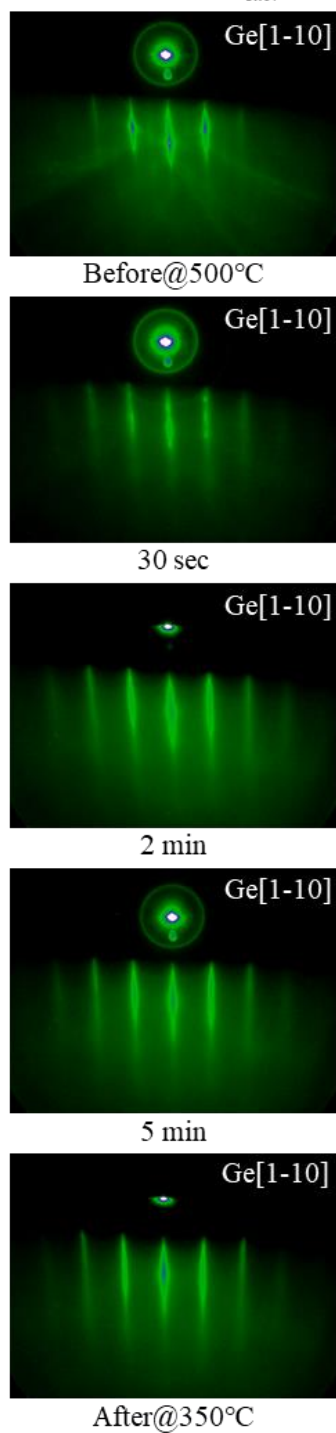


図 3-3 成長条件ごとの GaSe 薄膜成長過程の RHEED パターン変化 (1)

(a) Se/Ga分圧比14.3, $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$



(b) Se/Ga分圧比14.3, $T_{sub.} = 525^{\circ}\text{C}$

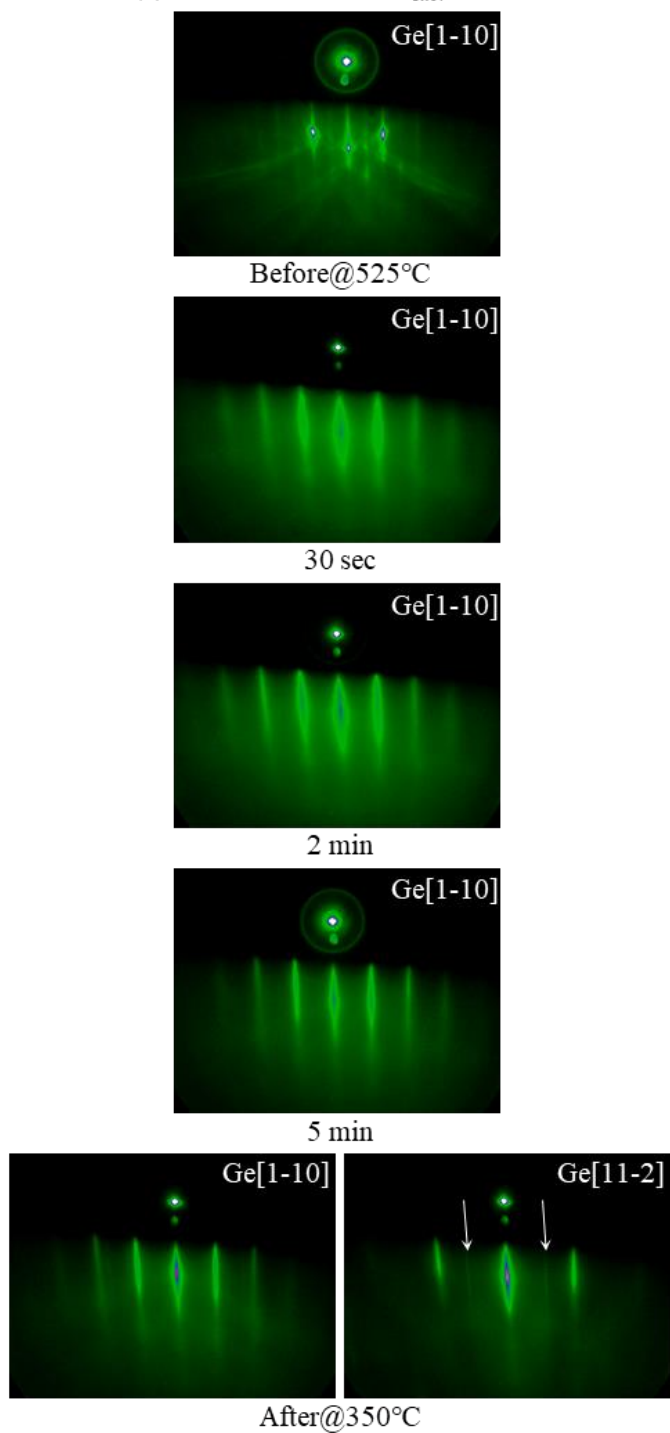


図 3-4 成長条件ごとの GaSe 薄膜成長過程の RHEED パターン変化 (2)

Se/Ga分圧比14.3, $T_{sub.} = 550^{\circ}\text{C}$

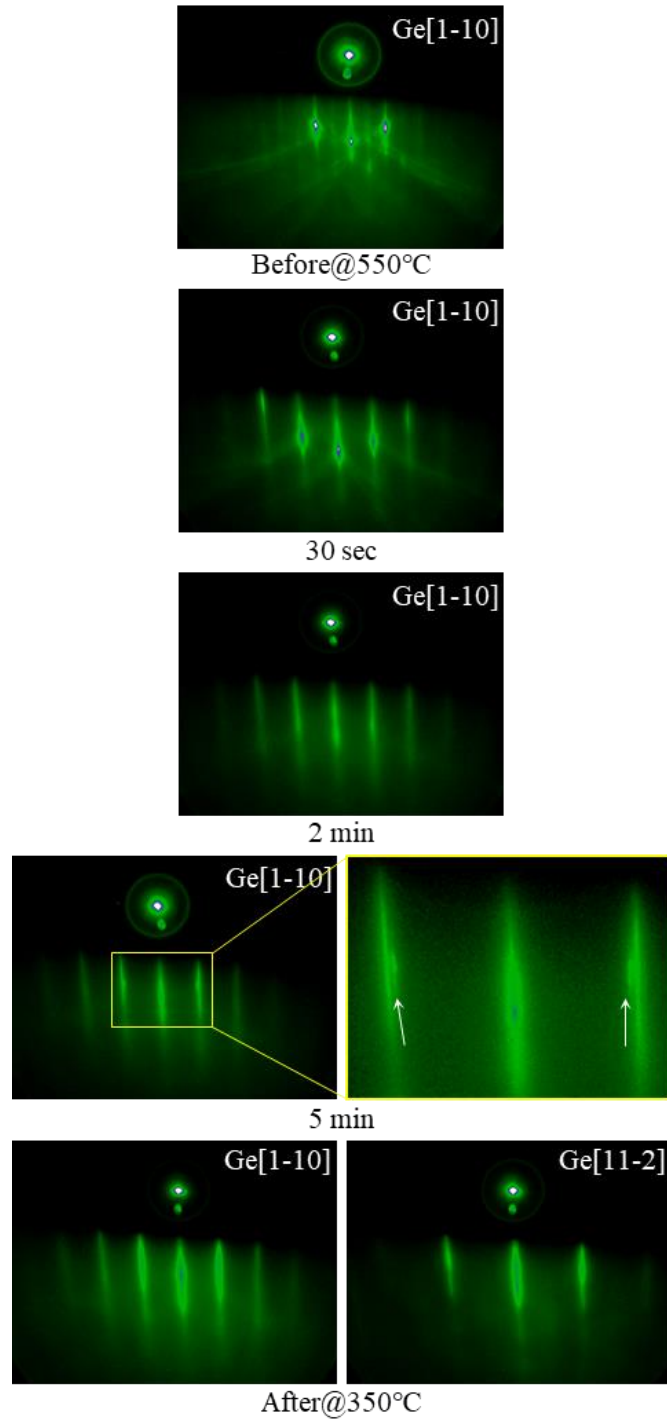


図 3-5 成長条件ごとの GaSe 薄膜成長過程の RHEED パターン変化 (3)

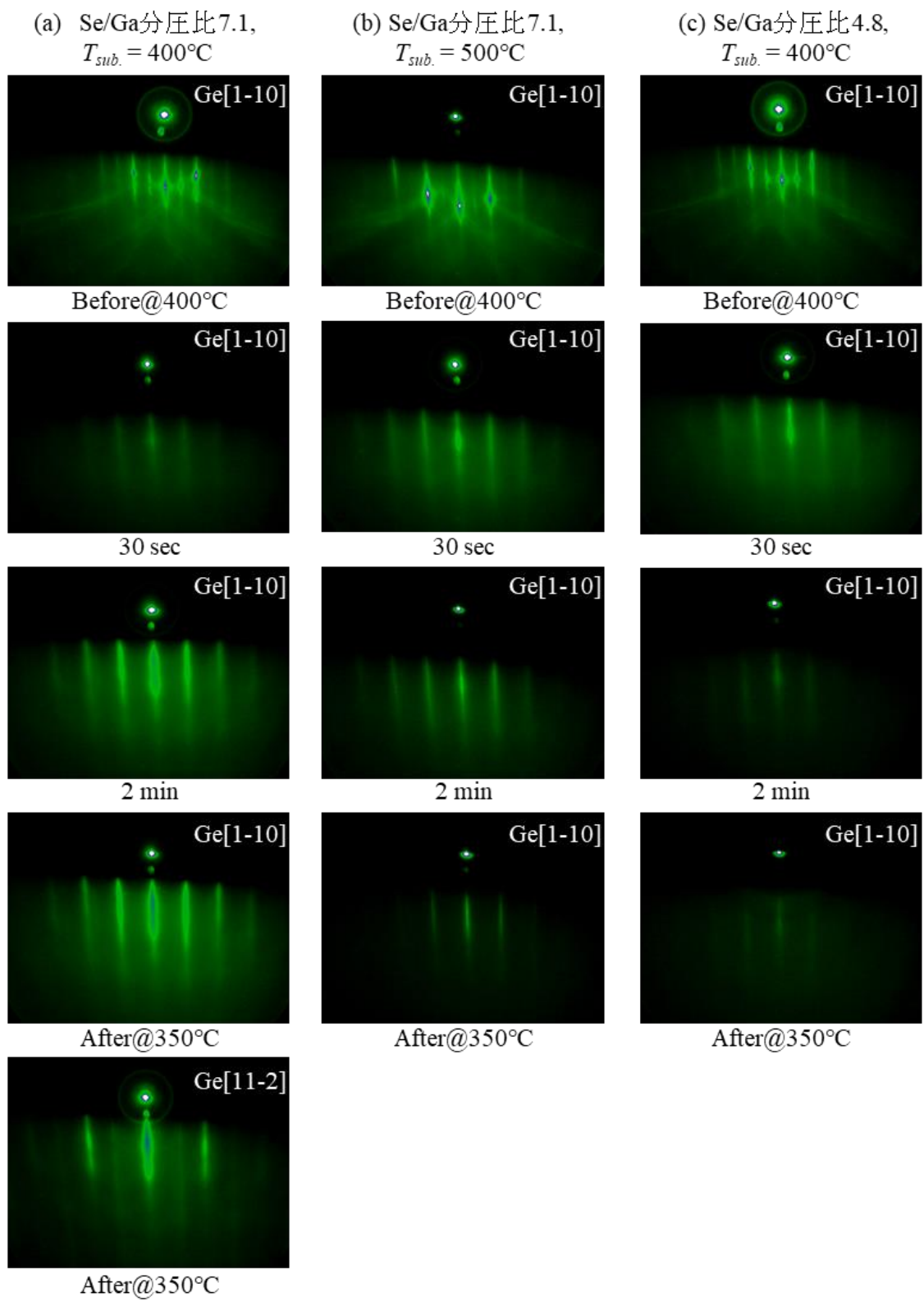


図 3-6 成長条件ごとの GaSe 薄膜成長過程の RHEED パターン変化 (4)

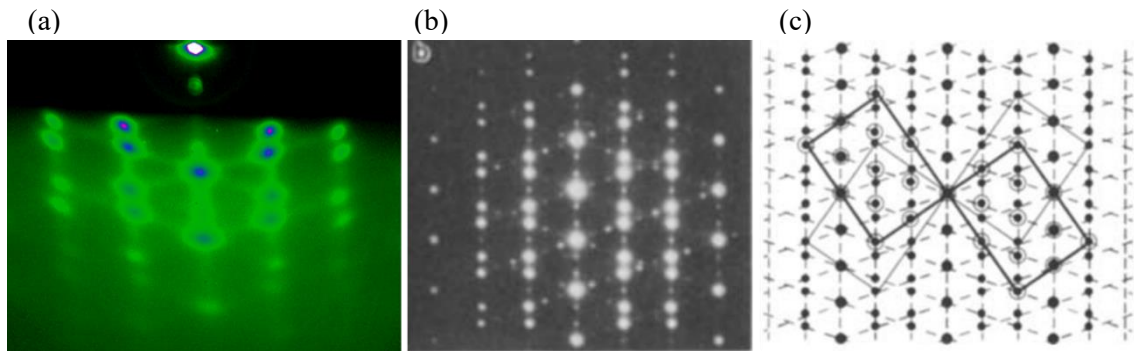


図 3-7 Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 350^{\circ}\text{C}$ の場合の成長後の RHEED パターン(a)と積層欠陥と双晶を含む Si 結晶の[110]入射の透過電子回折パターン(b)の比較. (c)は双晶関係にある 2 組の Si 結晶の逆格子点およびストリークの模式図. (b),(c)は文献 17 より引用.

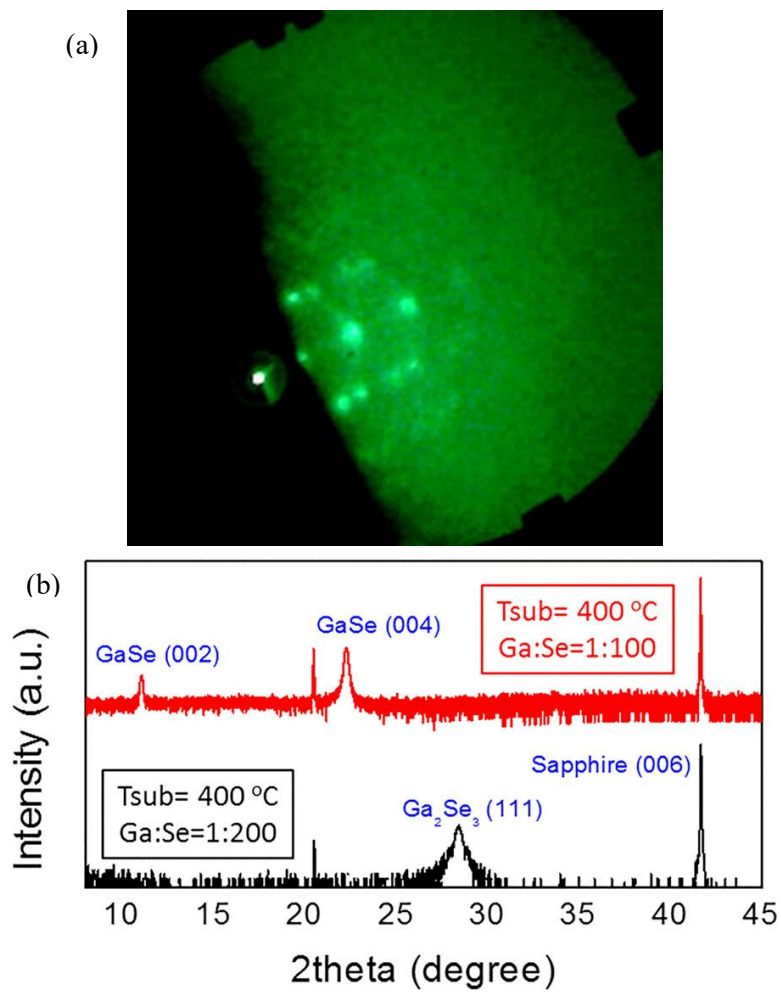


図 3-8 Se/Ga 分圧比 200, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ で sapphire(0001)基板上に成長した $\text{Ga}_2\text{Se}_3(111)$ の RHEED パターン(a)とその XRD パターン((b)中の黒線). 文献 19 より引用.

3.4.2 X線回折パターンの比較

薄膜用 XRD 装置で Ge[111]方向を対称軸とした GaSe/Ge(111)試料の ω - 2θ 測定を行った。図 3-9 に成長条件ごとの XRD パターンを示す。また表 3-2 は参照用の Ga-Se 化合物相の XRD ピークリストである。GaSe には積層構造の違いによるポリタイプが存在するが、それらの c 軸方向のピーク位置はほぼ変わらず、本研究における ω - 2θ 測定では殆ど区別できない。ここでは主に GaSe 以外の異相の析出の有無などに関する定性分析結果を述べる。図 3-9(a)は Se/Ga 分圧比 14.3 の場合の XRD パターンの基板温度依存性である。GaSe 相のピークが全ての成長条件において観測されているが、 $T_{sub.} = 550^\circ\text{C}$ の場合の GaSe ピーク強度は他のピーク強度に比べ明らかに低い。これは先述の通り、GaSe 薄膜の成膜と再蒸発が同時進行し、全体として非常に遅い成膜速度となったため、他の条件と比べて成長後の GaSe 膜厚が薄いことが原因である。また Ga_2Se_3 の形成が示唆された $T_{sub.} = 350^\circ\text{C}$ の試料では一見、異相ピークが存在しないように見えるが、これは RHEED 観察から示されたように zinc blende 型の Ga_2Se_3 が Ge(111)// $\text{Ga}_2\text{Se}_3(111)$ または GaSe(0001)// $\text{Ga}_2\text{Se}_3(111)$ の方位関係でエピタキシャル成長しており、その際に強く観測されるはずの $\text{Ga}_2\text{Se}_3(111)$ 面間隔のピーク ($2\theta = 27.5^\circ$) が、強い Ge(111) 面間隔のピーク ($2\theta = 27.3^\circ$) と重なってしまい、見えづらくなっていると考えられる。実際に $T_{sub.} = 350^\circ\text{C}$ の試料の XRD パターンを拡大すると(図 3-9(b)), Ge(111)ピークの高角側に Ga_2Se_3 相由来と思われる肩が見られる。図 3-9(c)と(d)はそれぞれ $T_{sub.} = 400^\circ\text{C}$, 500°C に固定した場合の Se/Ga 分圧比条件依存性である。これらの試料間には成長後の RHEED パターンの輝度などに差異が認められたが、XRD パターンにおいては GaSe 相以外の異相を示唆するピークはなく、試料間に明確な差異も認められなかった。以上をまとめると、薄膜用 XRD の ω - 2θ 測定では全ての成長条件において GaSe 薄膜形成が認められたが、 $T_{sub.} = 550^\circ\text{C}$ の場合を除き、試料間の明確な差異や成長条件の依存性を示す結果は得られなかった。

表 3-2 典型的な Ga-Se 化合物相の粉末 XRD ピークリスト

| ϵ -GaSe | | | | α - Ga_2Se_3 | | | | β - Ga_2Se_3 | | | |
|------------------------------------|-----------|-------|--|-------------------------------------|-----------|-------|--|------------------------------------|-----------|-------|--|
| <i>Hexagonal, P-6m₂</i> | | | | <i>Cubic, F-43m</i> | | | | <i>Monoclinic, Aa(9)</i> | | | |
| 2θ | Intensity | h k l | | 2θ | Intensity | h k l | | 2θ | Intensity | h k l | |
| 5.54696 | 1 | 001 | | 28.51107 | 1000 | 111 | | 15.19775 | 22 | 002 | |
| 11.10697 | 145 | 002 | | 33.03893 | 52 | 200 | | 15.92150 | 103 | 101 | |
| 16.69338 | 1 | 003 | | ICDD : 03-065-6161 | | | | 20.70573 | 75 | 012 | |
| 22.32004 | 703 | 004 | | | | | | 23.99272 | 22 | 111 | |
| 27.49323 | 232 | 100 | | | | | | 28.17285 | 969m | 020 | |
| 28.06884 | 755m | 005 | | | | | | 28.17285 | 969m | 200 | |
| 28.06884 | 755m | 101 | | | | | | 28.29760 | 1000m | -113 | |
| 29.73430 | 219 | 102 | | | | | | 28.29760 | 1000m | -121 | |
| 32.33644 | 1000 | 103 | | | | | | ICDD : 01-076-2310 | | | |
| ICDD : 03-065-6161 | | | | | | | | | | | |

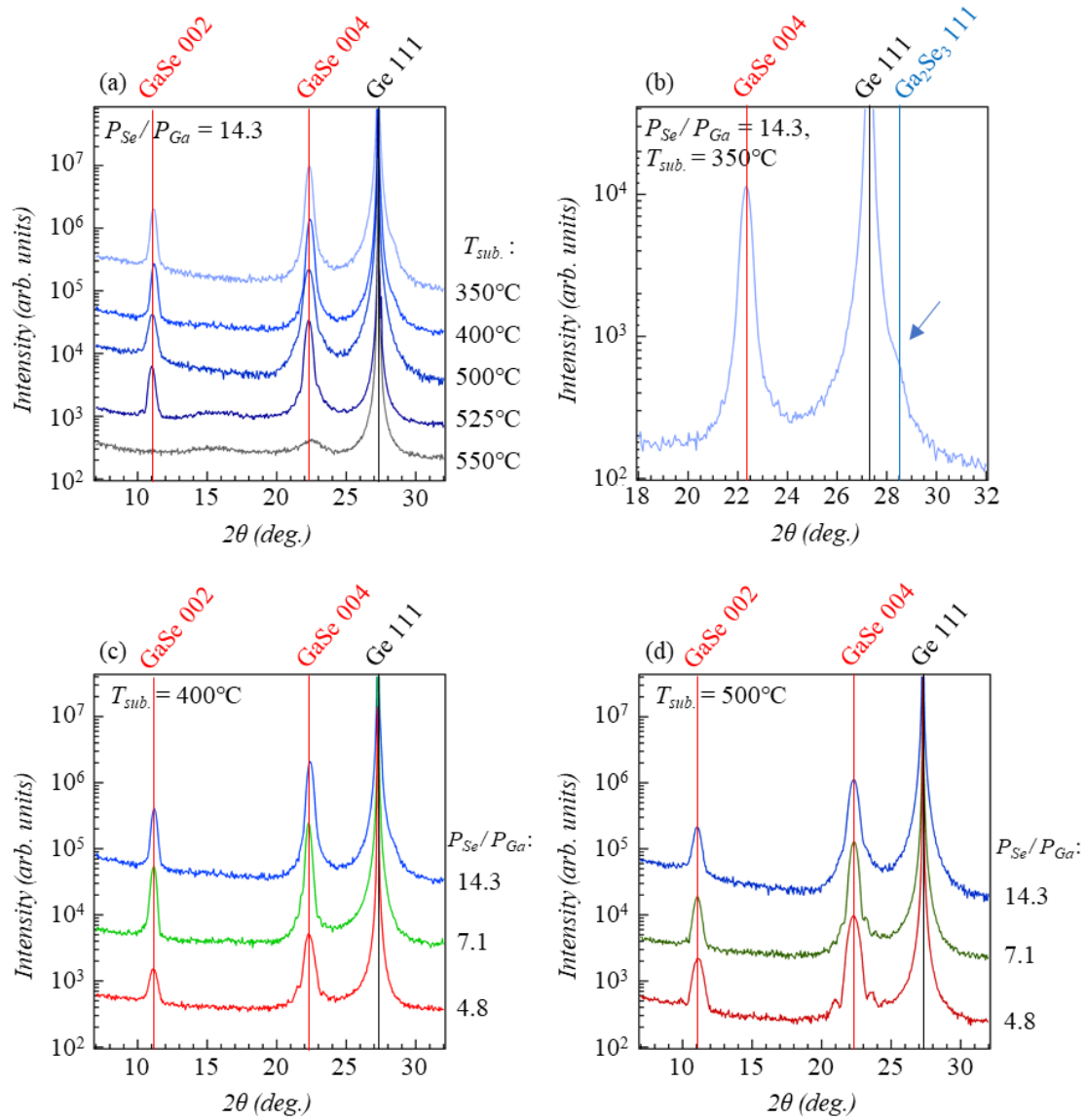


図 3-9 Ge(111)基板上 GaSe 薄膜の成長条件ごとの X線回折パターン

3.4.3 AFM による表面形態観察

図 3-10 から 3-14 に成長条件ごとの表面形態の AFM 観察結果を示す. 試料間の表面平坦性の比較のため, $10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$ の像と $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ の像中には二乗平均粗さ(Root mean square roughness, R_{RMS})を記載している. 以下にそれぞれの特徴を述べる.

- Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub}= 350^\circ\text{C}$ (図 3-10(a))

表面全体に渡って, 5 – 15 nm 程度の高さをもつ粒状の形成物が観察された. これは成長後の RHEED 観察で比較的高密度な析出が示唆された Ga_2Se_3 相であると考えられる.

- Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub}= 400^\circ\text{C}$ (図 3-10(b))

角の丸い三角形の積層 GaSe 島のみが表面全域に渡って観測された. またその表面平坦性は薄膜の成長速度が極端に遅くなる $T_{sub}= 550^\circ\text{C}$ の場合を除き, 最も優れていた.

- Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub}= 500^\circ\text{C}$ (図 3-11)

角の鋭い正三角形の積層 GaSe 島が表面全域に渡って観測された. その表面平坦性でさえも $T_{sub}= 400^\circ\text{C}$ の場合と比較して劣化していることが明らかとなった. これは積層島の層数のばらつきが $T_{sub}= 400^\circ\text{C}$ の場合よりも大きいことを示唆している. この理由として以下のように考察する. 基板温度の高温化によって核生成段階の基板上に飛来した Ga の拡散が促進され, GaSe の 2 次元核の面積が大きくなる. このとき一つ当たりの 2 次元核に多くの Ga 原子が取り込まれるため, 核同士の間隔は広くなる, 即ち核生成頻度は低下する. 一旦形成された GaSe 核は更に Ga 原子を取り込み素早く面積を拡大させる. GaSe 表面にはダングリングボンドがなく基板表面よりも Ga が拡散しやすいと見込まれるため, ある程度面積を拡大させた GaSe 層上には次々と新たな GaSe 核が形成されるような積層成長が進行すると考えられる. そして層数を重ねるにつれて島サイズが微小になっていくピラミッド状の積層島が形成されるため, 初期の 2 次元核生成の局在化が最終的なピラミッド状の積層島の高さのばらつきに反映されていると考えられる.

次に三角積層島の配向方向について述べる. 図 3-11 の水色枠で示すように島全体の配向方向が 180° の逆向きになった部分が多く見られた. また一部には緑枠で示すような 30° 面内回転した異配向の積層島も存在していた. これは成長終了時の RHEED パターンと整合する結果である. さらに紫枠で示すような六角形の島も稀に存在していた. 積層島の形状の三角形か六角形かの違いは積層ポリタイプの違いによるものと考えられる. 例えば, GaSe において熱的に最安定と考えられている ϵ 型の積層構造²¹ では trigonal な GaSe 単位層が同じ方向を向いて重なるため, 三角形の積層島が形成される. 一方, β 型の積層順序では trigonal な GaSe 単位層が 60° 回転して互い違いに重なるため, 全体としての対称性が hexagonal となる. 従って六角形の積層島は β 型あるいは σ 型の

層間積層構造によって形成されている可能性が考えられる。これら 180°および 30°の異配向粒や層間積層構造の異なる領域の存在は薄膜の内部に境界欠陥が多数存在していることを示唆している。

• Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 525^{\circ}\text{C}$ (図 3-12(a))

粒状の形成物がより表面全域に渡って疎らに観察された。これに伴い, 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ のマクロな像における表面平坦性は $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ の場合から劣化した。一方で, この粒状形成物を回避した部分の 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ のミクロな像における表面平坦性は $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ の場合と比較して改善されていることが判明した。これは基板温度の高温化に伴って, GaSe の核生成頻度がさらに低下し, $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ で示唆されたような多層成長的な側面が抑制されたためと考えられる。あるいはこの温度条件では既に GaSe 層の再蒸発が一部進行しており, 全体の成長速度が抑えられたため膜厚が低下し, 積層島間の高さのばらつきが少なくなった可能性が考えられる。

• Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 550^{\circ}\text{C}$ (図 3-12(b))

RHEED 観察と XRD 解析の結果から非常に薄い GaSe 膜の形成が示唆されていた本試料はその表面平坦性が全ての試料の中で最も良かった。その島形状は三角形ではなく, 不規則で歪な形状であった。これは島が部分的に再蒸発した影響であると考えられる。

• Se/Ga 分圧比 7.1, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ (図 3-13(a))

高さ 100 nm 以下の粒状形成物が比較的低密度に存在していた。そのため Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ の時と比較して, マクロな表面平坦性は劣化した。積層 GaSe 島の形状は歪な丸い形状であった。

• Se/Ga 分圧比 7.1, $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ (図 3-13(b))

高さ 100 - 200nm の粒状の形成物が高密度に存在し, 同分圧比の $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ の時と比較して表面平坦性が大幅に劣化していた。一方で, 粒状の形成物を回避した部分では 3 角形あるいは 6 角形の GaSe 積層島のみが存在しており, その微視的な領域における表面平坦性は殆ど変化がなかった。

• Se/Ga 分圧比 4.8, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$, 500°C (図 3-13(b))

$T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ では高さ 100 nm 程度の粒状形成物が比較した試料間で最も高密度に観察された。 $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ では粒状形成物の密度は $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ の場合よりも低下したものの, その高さは倍近くになっており, 比較した試料間で最も大きい粒状形成物が存在していた。これらによって全体的な表面平坦性は Se/Ga 分圧比 14.3 の場合と比較して, 著しく低下した。一方で粒状形成物を避けた部分では GaSe の積層島が観測された。

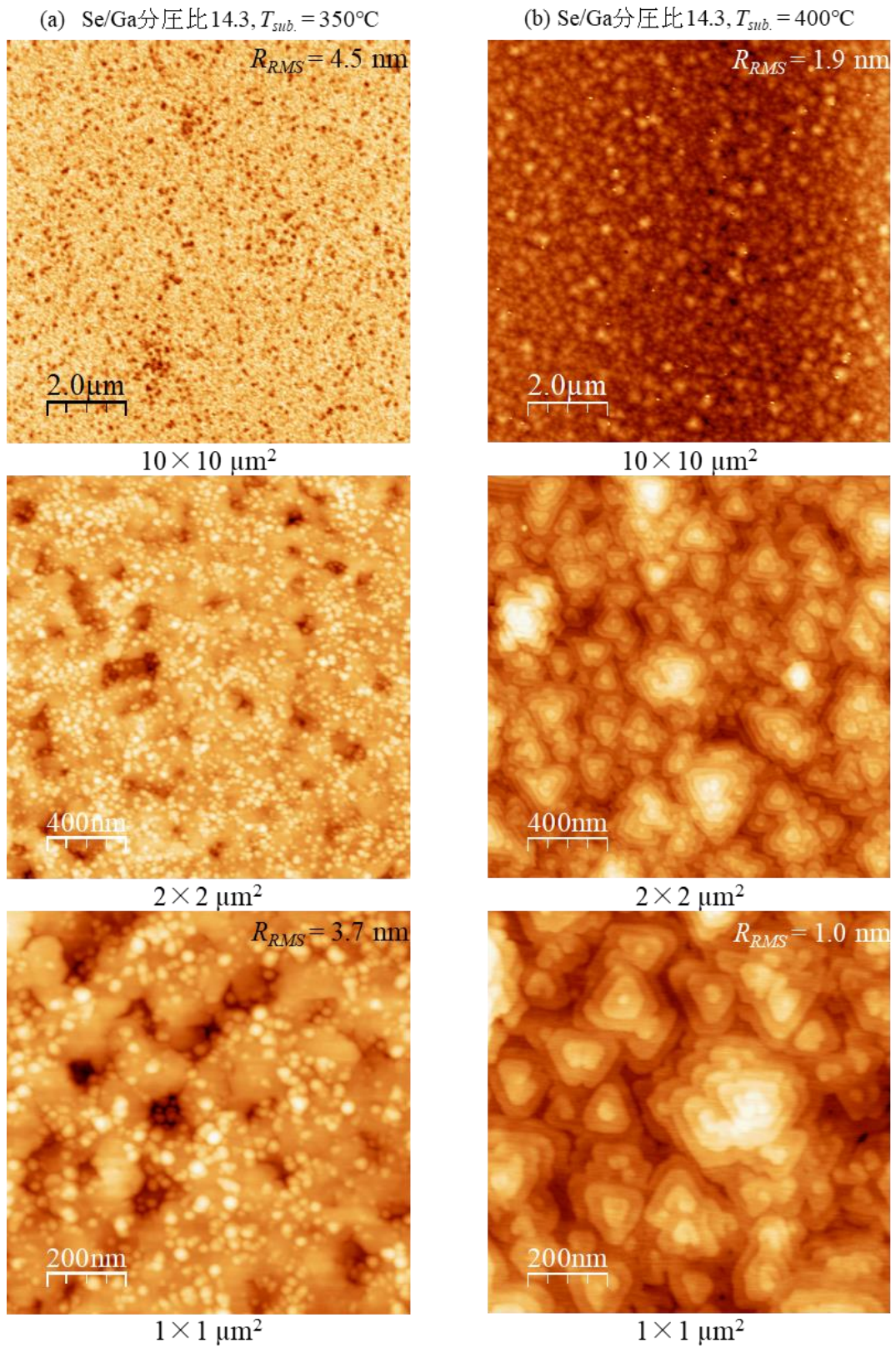


図 3-10 成長条件ごとの GaSe 薄膜表面形態(1)

Se/Ga分圧比14.3, $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$

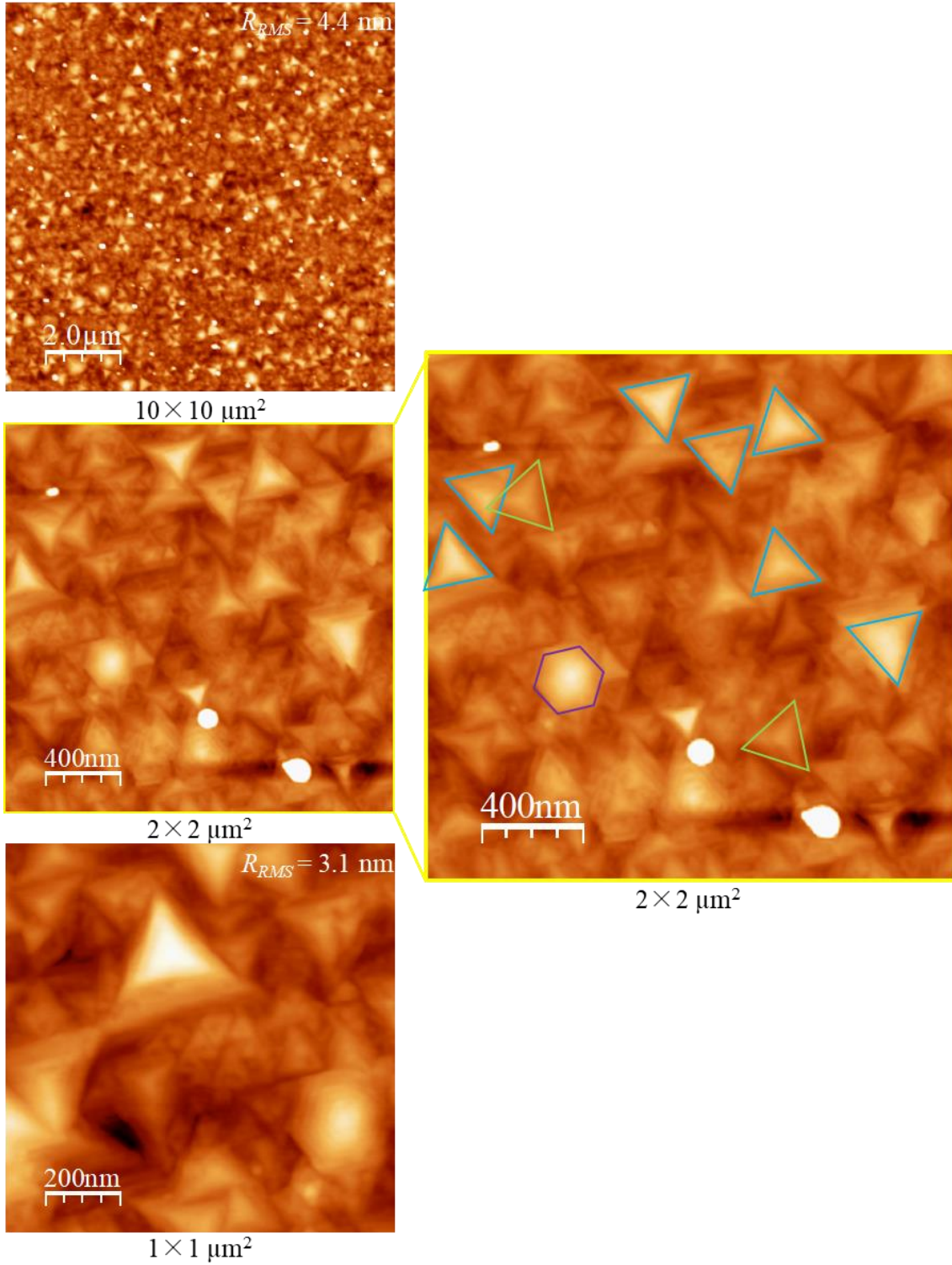


図 3-11 成長条件ごとの GaSe 薄膜表面形態(2)

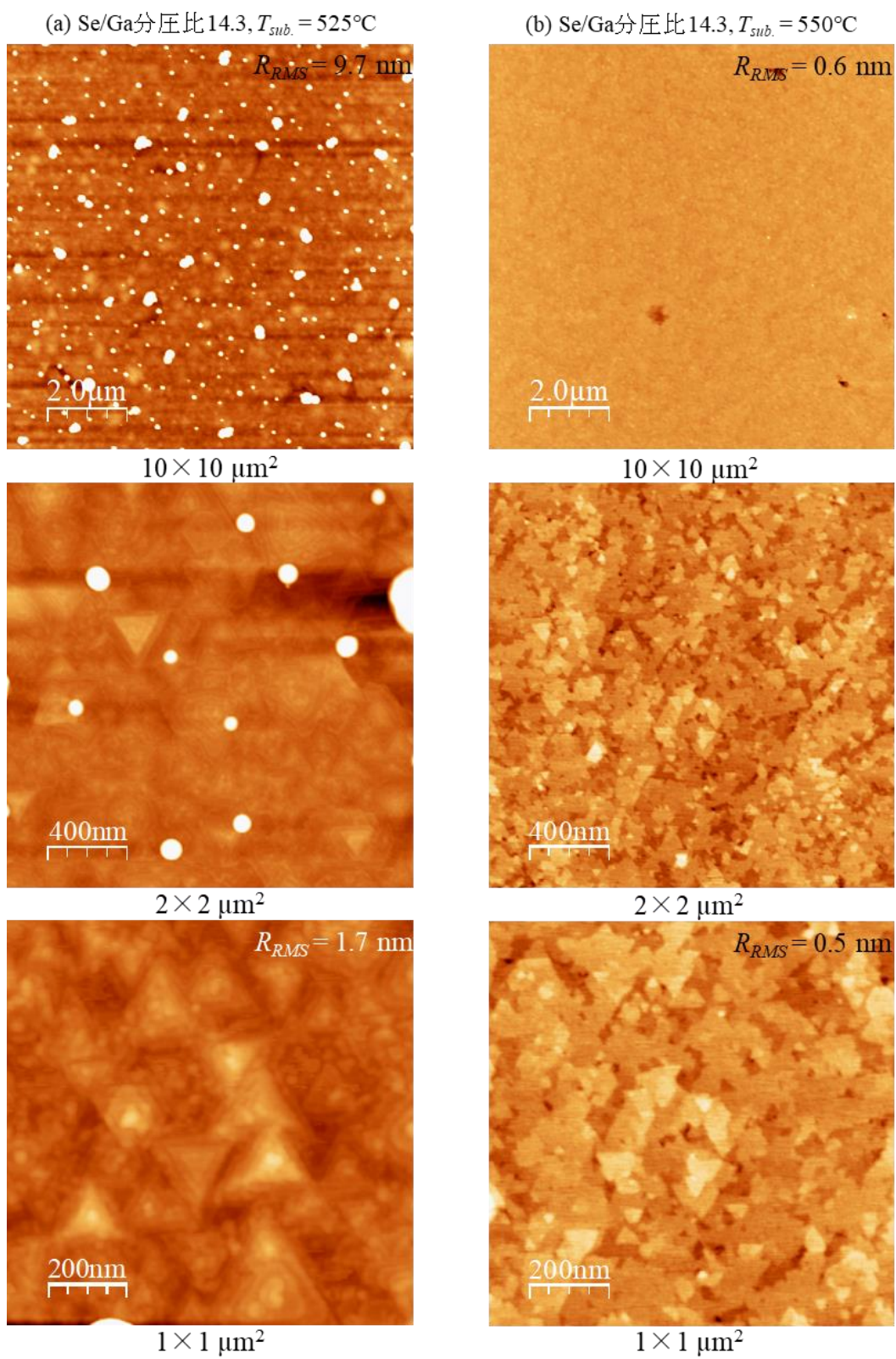


図 3-12 成長条件ごとの GaSe 薄膜表面形態(3)

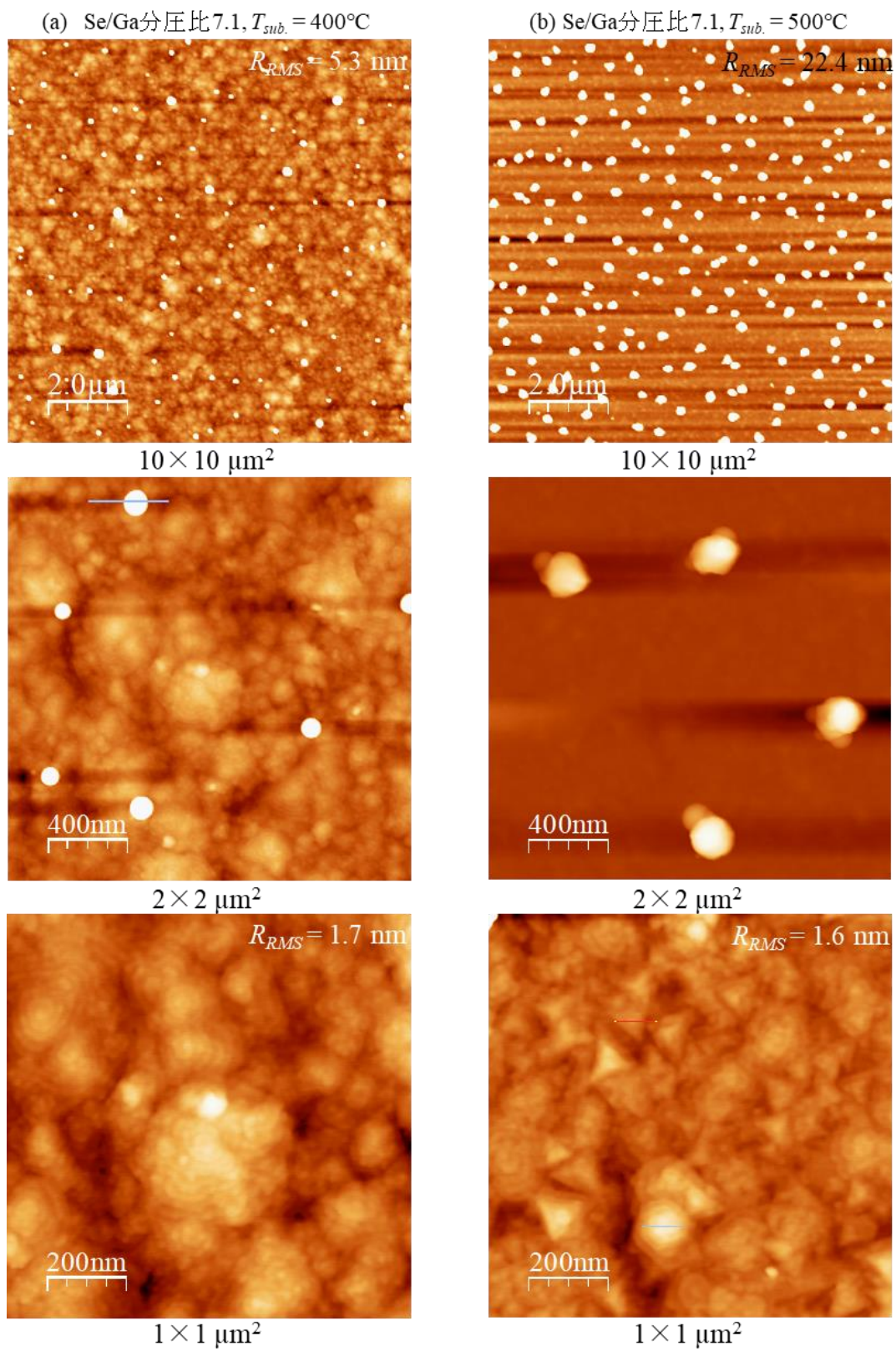


図 3-13 成長条件ごとの GaSe 薄膜表面形態(4)

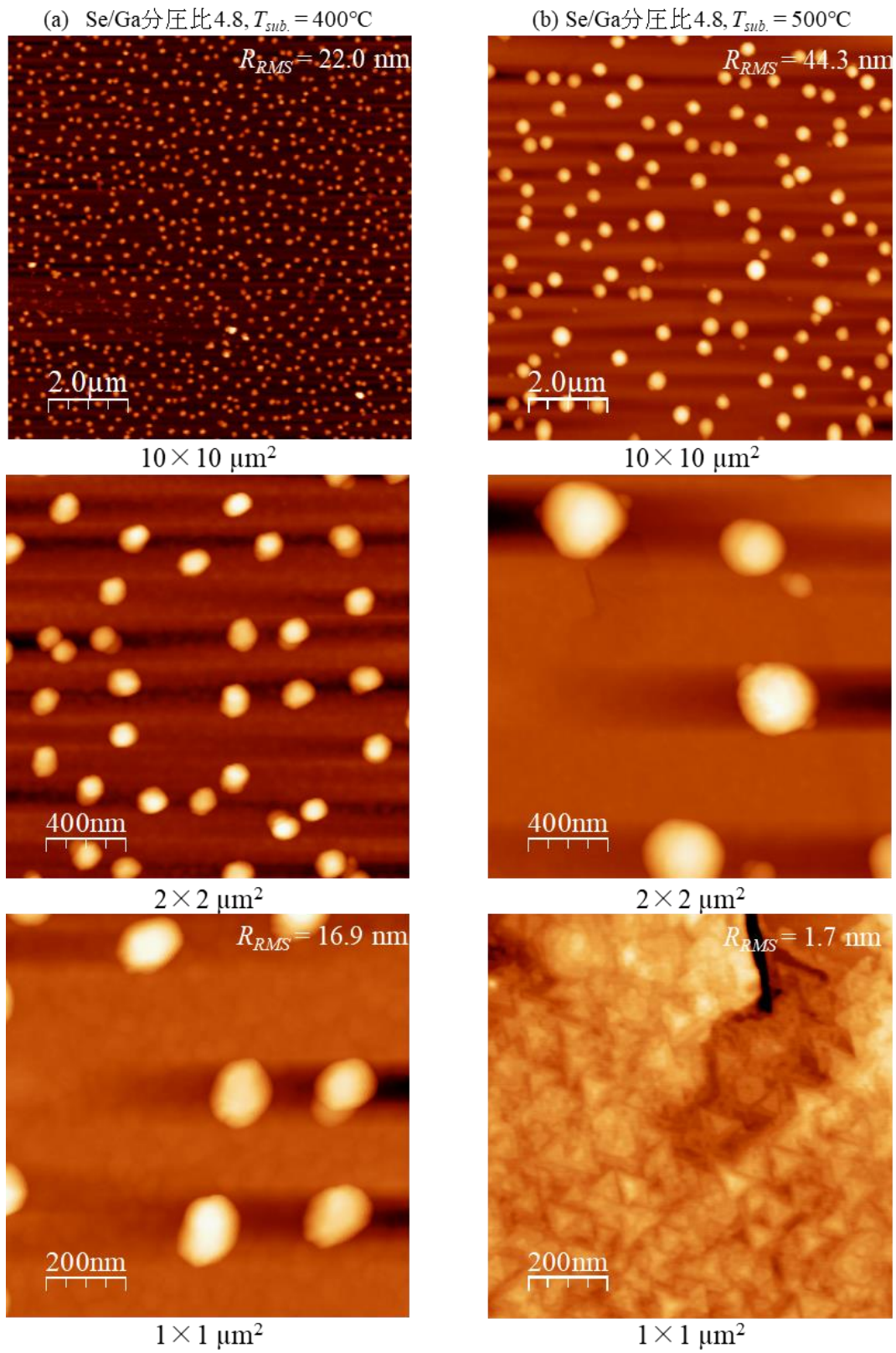


図 3-14 成長条件ごとの GaSe 薄膜表面形態(5)

3.4.4 Ge(111)基板上 GaSe 薄膜成長に関するまとめと考察

Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 350^{\circ}\text{C}$ における Ga_2Se_3 由来のものを除き、一連の表面形態観察で観察された粒状の形成物は基板温度の高温化および Se/Ga 分圧比の低下といった成長条件の Ga リッチ化に伴って、その密度および大きさが増加する傾向が見られた。従って、これは Ga 液滴であると考えられる。Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 550^{\circ}\text{C}$ の条件はこの傾向に当てはまらないが、これは供給された Ga 原子が GaSe 分子として再蒸発しているため、Ga 液滴として表面に堆積しないことが原因であると考えられる。Se/Ga 分圧比 7.1, $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ や Se/Ga 分圧比 4.8, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ および 500°C の条件で見られた GaSe ストリークの輝度の低下は、Ga 液滴が高密度に形成されたことによる表面平坦性の著しい低下や電子線が部分的遮蔽によるものと考えられる。

最後に RHEED 観察と XRD 解析, AFM 観察の結果をまとめると表 3-3 のようになる。Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ では典型的な GaSe の 3 角島が形成されていたが、 180° および 30° 異配向粒や積層構造の異なる領域も多く存在していた。一方で Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ では島の形状が若干歪であるにもかかわらず、GaSe 薄膜の表面平坦性、均一性、面内配向性が、GaSe 膜の再蒸発が示唆される $T_{sub.} = 550^{\circ}\text{C}$ を除き、最も優れていた。これは Ga_2Se_3 相が析出し始める直前の比較的低温かつ Se リッチな成長条件である。

表 3-3 GaSe 薄膜の MBE 成長における析出相と表面形態の成長条件依存性まとめ

| P_{Se}/P_{Ga} $T_{sub.}$ | 14.3 | 7.1 | 4.8 |
|-------------------------------|--|--|------------------------|
| 350 °C | GaSe + Ga_2Se_3 | | |
| 400 °C | GaSeのみ 単一配向, 高平坦性 角の丸い三角島 | GaSe + 少量のGa液滴 30° 異配向粒あり 歪な丸い島 | GaSe + Ga液滴 |
| 500 °C | ほぼGaSeのみ 30° 異配向粒あり 角の鋭い三角島 | GaSe + Ga液滴 角の鋭い三角島 | GaSe + Ga液滴 角の鋭い三角島 |
| 525 °C | GaSe + 少量のGa液滴 30° 異配向粒あり 角の鋭い三角島 | | |
| 550 °C | 非常に薄いGaSeのみ 単一配向, 高平坦性 成長中の再蒸発が顕著 | | |

3.5 Ge(111)基板上に成長した In-Se 薄膜における析出相と表面形態の成長条件依存性

本章で比較する Ge(111)基板上の InSe 薄膜の成長条件を表 3-2 に示す.

表 3-4 Ge(111)基板上 InSe 薄膜の成長条件

| Se/In 分圧比 | In 分圧 P_{In} /Torr | Se 分圧 P_{Se} /Torr | 基板温度 $T_{sub.}/^{\circ}\text{C}$ |
|-----------|----------------------|----------------------|----------------------------------|
| 14.3 | 7.0×10^{-8} | 1.0×10^{-6} | 300 |
| 14.3 | 7.0×10^{-8} | 1.0×10^{-6} | 400 |
| 14.3 | 7.0×10^{-8} | 1.0×10^{-6} | 500 |
| 7.1 | 1.4×10^{-7} | 1.0×10^{-6} | 300 |
| 7.1 | 1.4×10^{-7} | 1.0×10^{-6} | 400 |
| 7.1 | 1.4×10^{-7} | 1.0×10^{-6} | 500 |
| 7.1 | 1.4×10^{-7} | 1.0×10^{-6} | 550 |
| 4,8 | 2.1×10^{-8} | 1.0×10^{-6} | 300 |
| 4.8 | 2.1×10^{-8} | 1.0×10^{-6} | 400 |
| 4.8 | 2.1×10^{-7} | 1.0×10^{-6} | 500 |
| 4.8 | 2.1×10^{-8} | 1.0×10^{-6} | 550 |

GaSe 薄膜成長の場合と同じく, 成長手順は「3.2 MBE 法による薄膜成長方法」の手順で全て統一し, 成長条件のパラメータも基板温度 $T_{sub.}$ および In 分圧 P_{In} のみとした. 一方で In-Se 系化合物には組成の異なる多くの安定相が存在するため, 成長条件によって様々な析出相が発生する. そのため InSe 薄膜については析出相や表面形成物の成長条件依存性に重点を置いた. In の供給量は試料ごとに適宜変更しているため表面平坦性の比較は一部の試料間のみ留める. 以下に実験結果を示す.

3.5.1 成長中の RHEED パターン変化

各成長条件における成長過程の RHEED パターン変化を比較する. 図 3-15 から図 3-18 に成長条件ごとの RHEED パターンの観察結果を示す. 全ての成長条件において成長着前には基板表面が清浄であることを意味する Ge(111)-(2×2)パターンが確認されている. また Ge(111)表面と InSe(0001)表面の格子定数はそれぞれ約 4.0 Å でほぼ一致しており^{22,23}, 格子不整合がほぼ 0 になる Ge(111)/InSe(0001)かつ Ge[11-2]/InSe[1-100]の方位関係で成長することが予想される. その場合, GaSe 薄膜成長時のようにストリーク間隔の変化から InSe 薄膜形成を判断することはほぼ不可能である. また In-Se 系化合物の α -や β -In₂Se₃²³, 層状 In₃Se₄²³ といった層状物質相は表面格子定数が InSe と殆ど変わらないまま VDW エピタキシーするような相も幾つか存在するため, RHEED パターン観察から InSe 相とそれ以外の層状 In-Se 化合物相を区別することも困難である. 一方で, γ -In₂Se₃ 相や In₄Se₃ 相, In₆Se₇ 相などの 3 次元的構造をもつ相は何れも格子定数が InSe や Ge(111)基板表面と大きく異なるため²³, 成長中の RHEED パターン変化から析出を判別することが可能である. 本研究では主に Ge(111)基板の[11-2]方向に沿って RHEED 観察を行った. 以下に各条件の成長中の特徴を述べる.

・ Se/In 分圧比 14.3 の場合 (図 3-15, 図 3-16(a))

$T_{sub.} = 300^{\circ}\text{C}$ の場合(図 3-15(a))は, 成長開始後の数十秒間, Ge[11-2]方向に鮮明な(3×)ストリークが観測された. この間, Ge[1-10]方向は Ge(111)表面と同じ間隔の(1×)ストリークとなっていた. これは Ge(111)表面の($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°の格子に対応する表面構造を有した形成物がエピタキシャル成長していることを示している. この(3×)ストリークは徐々に消えていき, 1 分経過時には完全に(1×)ストリークに変化した. 更に成長を継続すると 10 分経過時あたりから再度, 前述の(3×)ストリークが弱く出現し始めた. このパターンは成長終了時まで消えることなく観測され続け, 15 分間の成長終了後も存在していた.

$T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ (図 3-15(b))と $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ (図 3-16(a))の場合では成長開始後に(1×3)再構成パターンは現れず, 成長開始後数分間は層状 In-Se 相由来と考えられる(1×1)ストリークのみが観測された. そのエピタキシャル方位関係は格子不整合がほぼ 0 となる Ge[11-2]/層状 In-Se[1-100]のみであり, GaSe 薄膜成長時に見られたような 30°回転の異配向のグレインは発生しなかった. しかし, 成長の進行とともに $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ では $T_{sub.} = 300^{\circ}\text{C}$ の時と同じく(3×)パターンが, $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ では(2×)のパターンがそれぞれ Ge[11-2]方向に生じ始め, それらは 15 分間の成長終了後まで消えることなく観測され続けた. また $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ に関しては 15 分間の成長以外に 60 分の成長も行った(図 3-15(c)). その結果, (3×)ストリークは成長の長時間化に伴い, より鮮明化した. これはこの(3×)ストリークを示す析出物が表面に支配的に形成されたことを示唆している.

・ Se/Ga 分圧比 7.1 の場合 (図 3-16(b),(c)および図 3-17(a),(b))

$T_{sub.} = 300^{\circ}\text{C}$ の RHEED パターン変化(図 3-16(b))は, Se/In 分圧比 14.3 のときの $T_{sub.} = 300^{\circ}\text{C}$ の場合と殆ど同様であり, 成長開始後の数十秒間に鮮明な(1×3)ストリークが観測された後, そのパターンが消失. 数分間の(1×1)ストリークのみが観測される期間を経て, 再度(3×)ストリークが弱く出現し始め, 15 分間の成長終了後まで残存し続けた.

$T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ (図 3-15(c))では成長開始後に比較的鮮明な(2×)ストリークが出現した. この(2×)ストリークの輝度は成長の進行に伴い, 弱くなっていったが, 30 分間成長を継続しても完全に消失することはなかった.

一方, $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ (図 3-17(a))と $T_{sub.} = 550^{\circ}\text{C}$ (図 3-15(a))では成長開始から終了時にかけて, 一貫して鋭く鮮明な(1×1)ストリークのみが観測された.

・ Se/In 分圧比 4.8 の場合 (図 3-17(c)および図 3-18(a) - (c))

$T_{sub.} = 300^{\circ}\text{C}$ の成長初期の RHEED パターン変化(図 3-17(c))は Se/In 分圧比 14.3, 7.1 のときと同様であったが, (1×1)ストリークのみが観測される過程の後には(3×)ストリークではなく(2×)が出現した. さらに 15 分間の成長終了時には(2×)に加えて, (3×)ストリークも観測された.

$T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ (図 3-18(a))と $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ (図 3-18(b))では成長開始後に(1×1)ストリークを経て, (1×2)ストリークとなり, 成長開始後 7 分あたりから再度(1×1)ストリークのみが観測されるようになった後は成長終了時までその状態が続いた.

$T_{sub.} = 550^{\circ}\text{C}$ (図 3-18(c))では Se/In 分圧比 7.1 の同基板条件の場合と同じく, 成長開始から終了時にかけて, 一貫して鋭く鮮明な(1×1)ストリークのみが観測された.

以上のように成長条件によって Ge[11-2]方向の RHEED パターン変化過程が異なることが判明した. これらを簡略化し, Se/In 分圧比に対する依存性と基板温度に対する依存性の 2 つの観点からまとめると次のようになる. さらにそれらを総合し, 特徴的な RHEED パターンを表 3-5 にまとめた.

RHEED パターン変化過程の基板温度依存性 (Ge[11-2]方向)

Se/In 分圧比 14.3 の場合

$T_{sub.} = 300^{\circ}\text{C}$ では, $3\times \rightarrow 1\times \rightarrow$ 弱い $3\times$

$T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ では, $1\times \rightarrow$ 弱い $3\times$

$T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ では, $1\times \rightarrow$ 弱い $2\times$

Se/In 分圧比 7.1 の場合

$T_{sub.} = 300^{\circ}\text{C}$ では, $3\times \rightarrow 1\times \rightarrow$ 弱い $3\times$

$T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ では, $1\times \rightarrow$ 弱い $2\times$

$T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ では, 常に $1\times$

$T_{sub.} = 550^{\circ}\text{C}$ では, 常に $1\times$

Se/In 分圧比 4.8 の場合

$T_{sub.} = 300^{\circ}\text{C}$ では, $3\times \rightarrow 1\times \rightarrow$ 弱い $3\times$ & 弱い $2\times$

$T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ では, $1\times \rightarrow$ 弱い $2\times \rightarrow 1\times$

$T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ では, $1\times \rightarrow$ 弱い $2\times \rightarrow 1\times$

$T_{sub.} = 550^{\circ}\text{C}$ では, 常に $1\times$

RHEED パターン変化過程の Se/In 分圧比依存性 (Ge[11-2]方向)

$T_{sub.} = 300^{\circ}\text{C}$ の場合

Se/In 分圧比 14.3 では, $3\times \rightarrow 1\times \rightarrow$ 弱い $3\times$

Se/In 分圧比 7.1 では, $3\times \rightarrow 1\times \rightarrow$ 弱い $3\times$

Se/In 分圧比 4.8 では, $3\times \rightarrow 1\times \rightarrow$ 弱い $3\times$ & 弱い $2\times$

$T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ の場合

Se/In 分圧比 14.3 では, $1\times \rightarrow$ 弱い $3\times$

Se/In 分圧比 7.1 では, $1\times \rightarrow$ 弱い $2\times$

Se/In 分圧比 4.8 では, $1\times \rightarrow$ 弱い $2\times \rightarrow 1\times$

$T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ の場合

Se/In 分圧比 14.3 では, $1\times \rightarrow$ 弱い $2\times$

Se/In 分圧比 7.1 では, 常に $1\times$

Se/In 分圧比 4.8 では, $1\times \rightarrow$ 弱い $2\times \rightarrow 1\times$

$T_{sub.} = 550^{\circ}\text{C}$ の場合 常に $1\times$

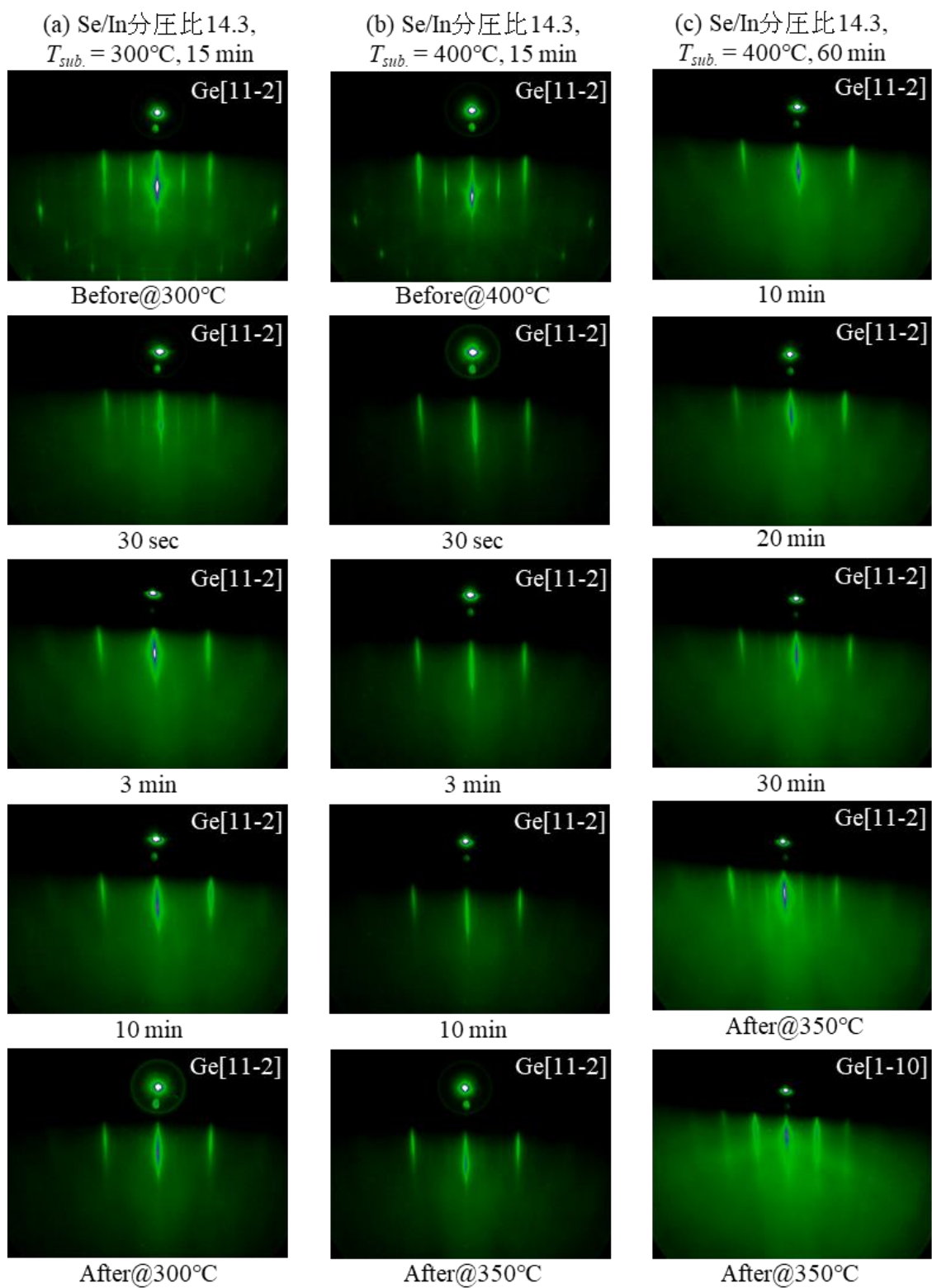


図 3-15 成長条件ごとの InSe 薄膜成長過程の RHEED パターン変化 (1)

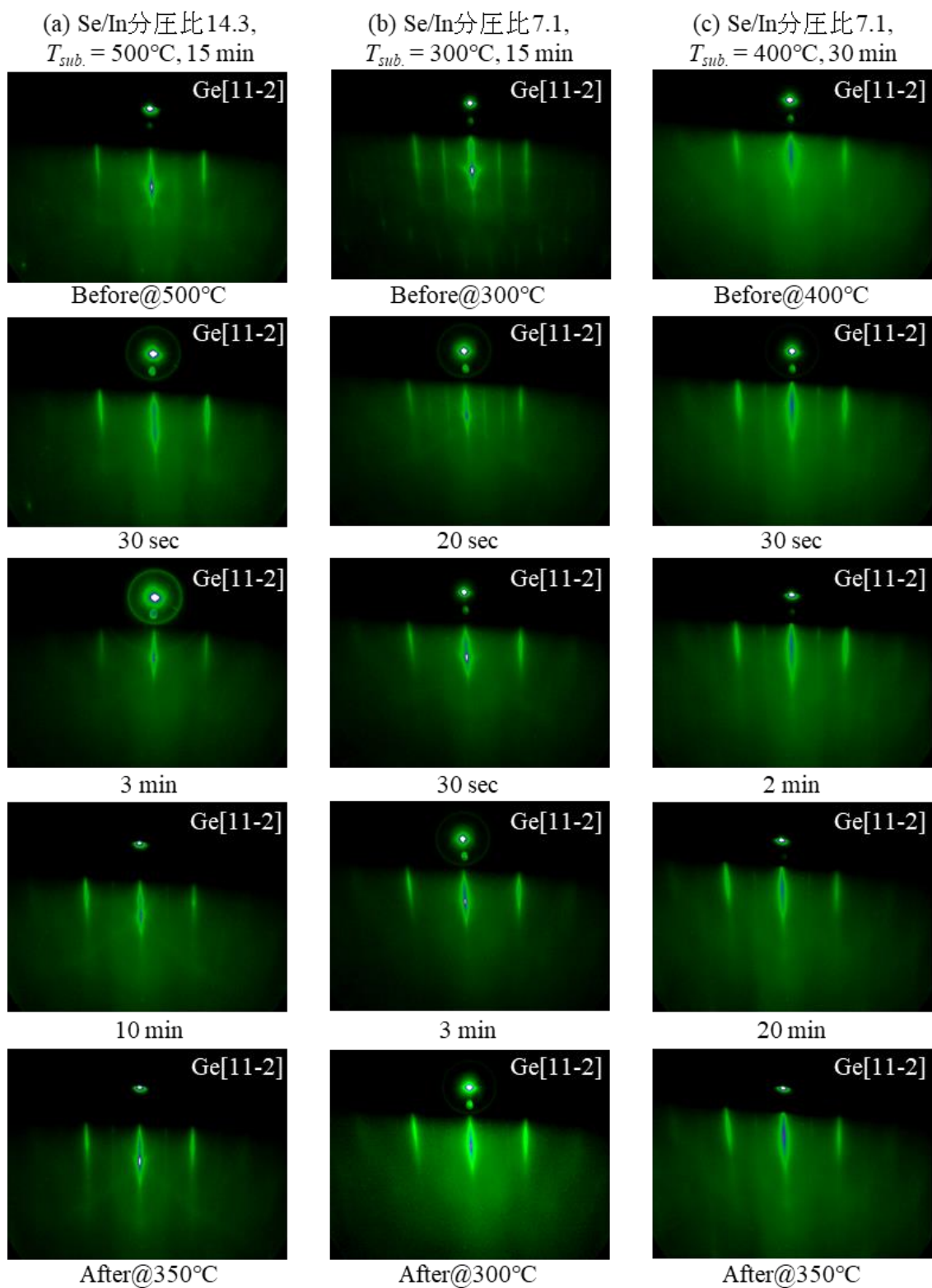


図 3-16 成長条件ごとの InSe 薄膜成長過程の RHEED パターン変化 (2)

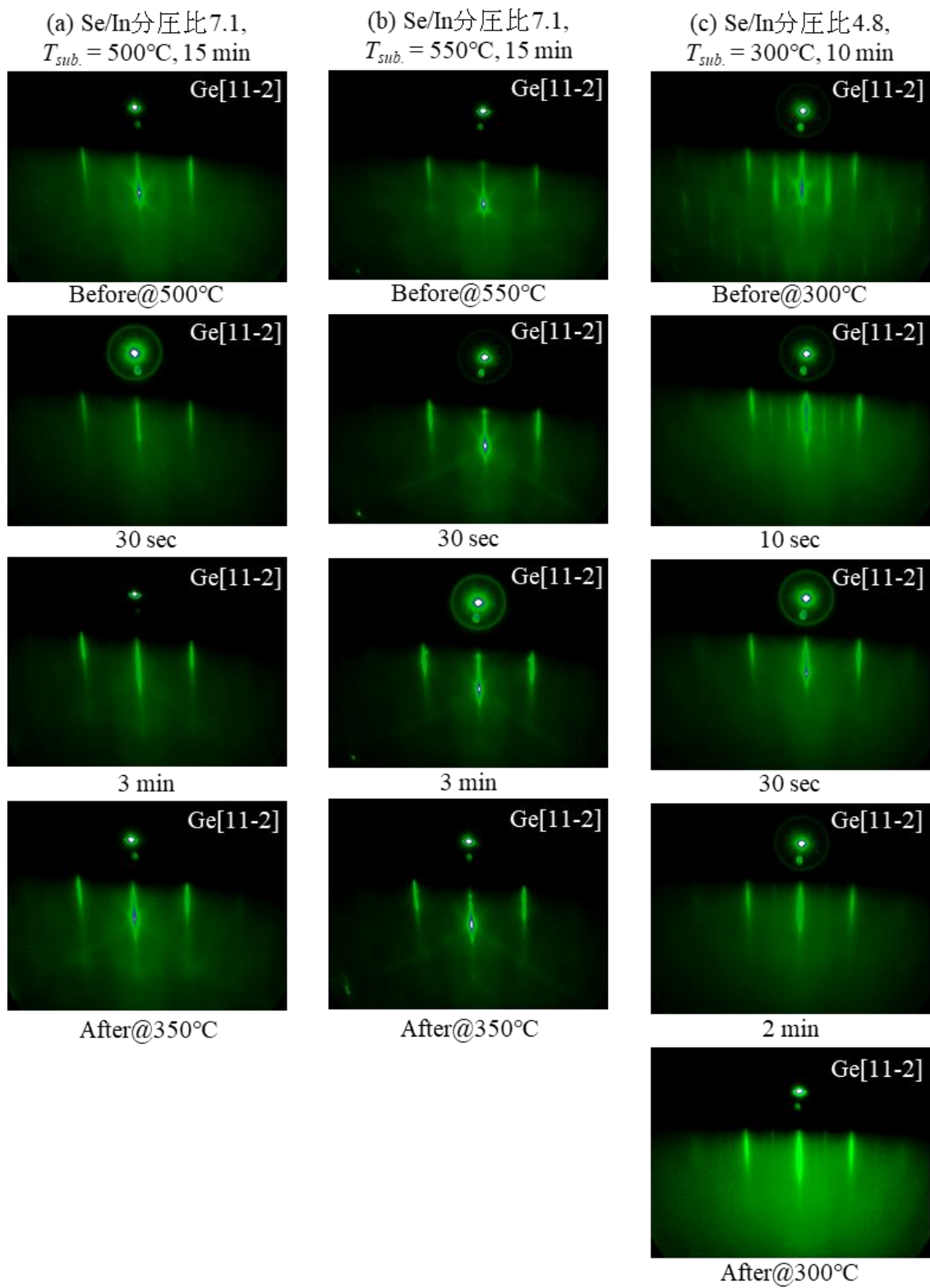


図 3-17 成長条件ごとの InSe 薄膜成長過程の RHEED パターン変化 (3)

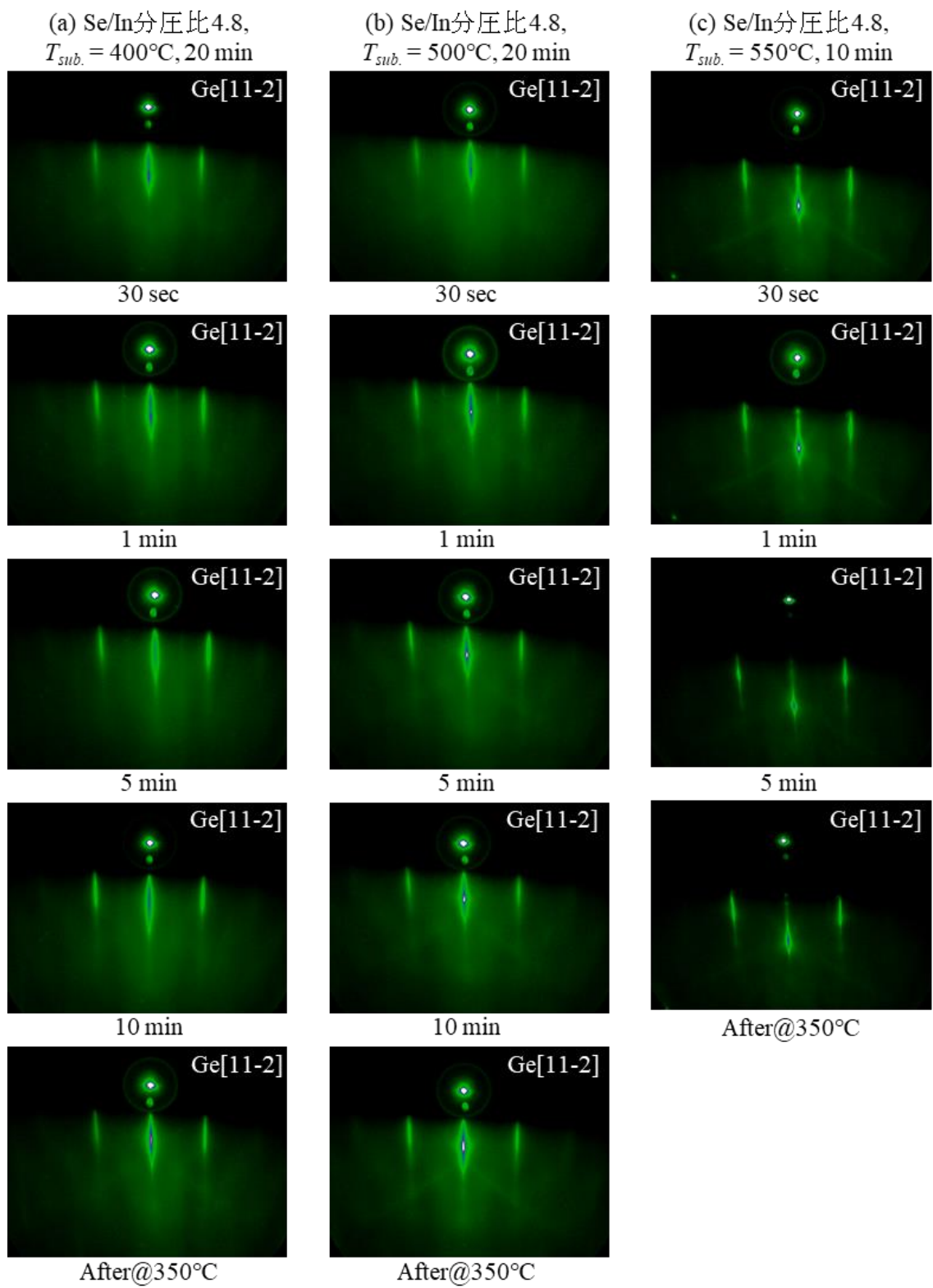













図 3-18 成長条件ごとの InSe 薄膜成長過程の RHEED パターン変化 (4)

表 3-5 成長条件ごとの Ge[11-2]方向の RHEED パターンの特徴

| P_{Se}/P_{In} $T_{sub.}$ | 14.3 | 7.1 | 4.8 |
|-------------------------------|---|---|---|
| 300 °C |  |  |  |
| 400 °C |  |  |  |
| 500 °C |  |  |  |
| 550 °C | |  |  |

-  成長初期の鮮明な3×
-  成長後の弱い3×
-  成長中の弱い2×
-  成長後の弱い2×
-  成長後の1×

・ RHEED パターン変化に関する考察

表 3-5 を基に RHEED パターン変化に関する考察を行う。観察されたパターンは(1×1), (1×2), (1×3)の 3 種類であった。まず(1×1)ストリークについては、本校の冒頭でも述べた通り, InSe や層状 In₂Se₃, 層状 In₃Se₄ などの複数の可能性があり, それらを区別することはできないが, これらは全て層状物質であるため少なくとも(1×1)ストリークの観測はファンデルワールスエピタキシー成長を示唆するものである。次に(3×)ストリークについて, このパターンは基板温度が低温(300°C)もしくは Se/In 分圧比が高いときに出現しており, Se リッチな条件で現れるパターンであると言える。また Ge(111)表面の $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ の格子に対応する表面構造を有した形成物である可能性が高い。これらに適合する相としては γ -In₂Se₃ 相が挙げられる。この相は 6 方晶系の結晶構造で, その表面格子定数はおよそ 7.1 Å であり²³, Ge(111)表面もしくは InSe(0001)表面の $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 格子の格子定数 約 6.9 Å と比較的近い値である。即ち, 成長初期の(3×)ストリークは γ -In₂Se₃ が Ge(111)基板上に Ge(111)// γ -In₂Se₃(0001)かつ Ge[11-2]// γ -In₂Se₃[1-100] の方位関係でエピタキシャル成長したことによって現れたと考えられる。また成長途中から成長終了時にかけて現れる(3×)ストリークも同様に γ -In₂Se₃ 相由来であり, その場合は層状 In-Se 系化合物薄膜の(0001)表面上に層状 In-Se 相(0001)// γ -In₂Se₃(0001)かつ層状 In-Se 相[11-20]// γ -In₂Se₃[1-100]の方位関係でエピタキシャル形成されたためと考えられる。一方, (2×)ストリークは基板温度が高い, もしくは Se/In 分圧比の低い条件, 即ち In リッチな成長条件において観測されやすい傾向が見られるが, $T_{sub.} = 550^\circ\text{C}$ の場合や Se/In 分圧比 7.1 の $T_{sub.} = 500^\circ\text{C}$ の場合のように, それだけでは説明できない結果も多く, 明確な解釈は難しい。またその RHEED パターンの発現機構に関しても解釈が難しい。なぜならば 6 回対称表面において, [11-20]方向のみが(2×)となる(2×1)パターンは Si(111)表面や Ge(111)表面の再構成構造などで知られているが^{24,25}, 今回のように[1-100]方向が(2×)となるような(1×2)パターンとなるようなケースは殆ど報告がなく, また In-Se 系化合物の中にそういった表面構造を持ち得るような相は報告されていないためである。実はこのような RHEED パターンは他の研究グループによって観測されている²⁶。しかしながら, その報告の中では殆ど考察は為されず, 多結晶性を示唆するものであると言及したに過ぎない。RHEED 観察からはこのパターンに形成機構についての考察することは難しいため, それについては XRD 解析と AFM 観察結果の後に考察する。

3.5.2 X線回折法による結晶性評価

薄膜用 XRD で Ge[111]方向を対称軸とした ω -2 θ 測定から成長条件ごとの InSe 薄膜の結晶性および析出相に関する定性分析を行う。図 3-19, 3-20 に各 Se/In 分圧比に対する基板温度依存性と各基板温度に対する Se/In 分圧比依存性をそれぞれ示す。また表 3-6 には XRD データベースから得た代表的な In-Se 系化合物の XRD ピーク情報を記載した。図 3-19 と図 3-20 中にはデータベースから得た代表的な In-Se 系化合物のピーク位置を参照用に適宜挿入している。以下に Se/In 分圧比ごと、基板温度ごとの XRD パターンの特徴を述べる。

・ Se/In 分圧比 14.3 の場合 (図 3-19(a))

何れの基板温度条件においても InSe のピーク位置である 21° 付近に回折ピークが得られたが、それらのピーク形状は比較的にブロードで、混晶化していることが示唆された。またそれぞれのピークトップの位置は基板温度の上昇に伴って、高角側から低角側にシフトしていく様子が見られた。RHEED 観察で $T_{sub.} = 300^\circ\text{C}$ では $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ 相が発生していることが示唆されており、そのピーク位置は InSe ピークよりも高角側(27.6°)であるため、InSe と $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ の混晶化によって、ピークトップの位置が高角側にずれた可能性がある。また Ge(111)ピークの少し手前側に見られるピーク($\sim 26.8^\circ$)は $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ ピークと近い値であるが、 0.8° 程度のずれがあり、この時点では当該相の影響とは断定できない。 $T_{sub.} = 400^\circ\text{C}$ の場合は低角側に層状 In_3Se_4 相との混晶化を示唆するピークの肩や層状 In_2Se_3 相の析出を示唆するような広い裾野があるものの、ピークトップの位置は InSe ピークの位置とほぼ一致しており、InSe 相の割合が比較的多いことが示唆された。 $T_{sub.} = 500^\circ\text{C}$ の場合は $T_{sub.} = 300^\circ\text{C}$ のピークとは逆にピークトップが InSe ピークよりも低角側に位置していた。InSe ピークの低角側に層状 In_2Se_3 相(α, β 相)ピークの肩が存在しており、これらの混晶中の割合が大きくなったことや結晶性が向上したことが理由として考えられる。以上のように当分圧比条件においては何れの基板温度においても InSe 単相薄膜成長が示唆されなかった。一方で基板温度変化に伴い混晶成分の種類や比、結晶性が変化することが明らかとなった。

・ Se/In 分圧比 7.1 の場合 (図 3-19(b))

まず $T_{sub.} = 300^\circ\text{C}$ および 550°C においては InSe のピーク位置である 21° 付近に強い回折ピークは得られなかった。 $T_{sub.} = 550^\circ\text{C}$ は GaSe 薄膜と同様に InSe 薄膜が再蒸発する温度域であるため²⁷、薄膜が形成されていない可能性が高い。 $T_{sub.} = 300^\circ\text{C}$ では再蒸発は起こりえないため、薄膜が多相化しており尚且つそれらの結晶性が悪いと考えられる。一方で $T_{sub.} = 400^\circ\text{C}$, 500°C ではどちらも鋭い InSe 結晶ピークが得られており、かつ異相の析出を示すピークは存在しなかったため、InSe 薄膜の単結晶成長が示唆された。特に $T_{sub.} = 400^\circ\text{C}$ は RHEED 観察中に(1 \times 2)パターンが観測されていたにもかかわらず、強く鋭

い InSe ピークのみが得られた。このことから RHEED 観察で見られた(1×2)パターンの由来は異相の析出によるものではなく、InSe 薄膜の表面再構成や面内異配向によるものであることや、(1×2)パターンを示す異相が XRD パターンとして表れていない程度に微小に析出していること、その回折ピーク位置が InSe や Ge 基板の強いピークと重なり隠れてしまっていること、といった可能性が考えられる。

・ Se/In 分圧比 4.8 の場合 (図 3-19(c))

$T_{sub.} = 300^{\circ}\text{C}$ および 550°C においては、Se/In 分圧比 7.1 の同基板温度のときと似た XRD パターンが得られており、薄膜の状態もそれぞれ同様であると考えられる。またこれも Se/In 分圧比 4.8 の場合と同様に $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$, 500°C ではどちらも InSe 結晶ピークが得られた。しかし、 $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ では InSe ピークは非常に鋭いものの 12° 付近に由来の不明瞭なピーク(不明①)が存在しており異相の析出が示唆された。 $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ では $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ と成長時間が同じであるにもかかわらず、InSe ピークが $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ に比べて太く、結晶性が低下していることが示唆された。また InSe ピークの高角側に由来の不明瞭なピーク(不明②)が観測された。

次に各基板温度条件の XRD パターンの Se/In 分圧比条件依存性を述べる。

・ $T_{sub.} = 300^{\circ}\text{C}$ の場合 (図 3-20(a))

Se リッチな条件である Se/In 分圧比 14.3 の場合にはブロードな InSe ピークが観測されたが、それ以外では明瞭な InSe ピークは観測されなかった。何れの分圧比においても薄膜の多相化や低結晶性が示唆されており、高品質な InSe 薄膜の形成は確認できなかった。一方でこの基板温度では分圧比に依存せず、Ge(111)ピークのやや低角側($\sim 26.8^{\circ}$)に共通して回折ピークが現れていた。前述のとおりこのピークは $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ ピークに近いものの、その位置関係には 0.8° 程度のずれがある。この原因として以下のように考察できる。この基板温度では共通して、成長初期に $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ の形成を示唆する鮮明な(1×3)の RHEED パターンが観測されている。Ge(111)表面に $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ が形成される場合、通常のヘテロエピタキシャル成長と同様、界面にダングリングボンドが存在するため、 $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ は格子不整合の影響を強く受ける。RHEED パターンから示唆されたように Ge(111)表面の($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^{\circ}$ 格子(格子定数 約 6.9 Å)に対して、 $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3(0001)$ -(1×1)格子(格子定数 約 7.1 Å)が重なることでエピタキシャル成長する場合、 $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ には 2–3%の格子不整合により面内方向に圧縮歪が導入され、c 軸方向には引っ張り歪が生じると考えられる。この結果、バルク結晶では 27.6° に出現する $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3(006)$ 面間隔のピークが低角側にシフトして現れる。即ち、この 26.8° のピークは界面の歪んだ $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ のピークであると考えられる。

• $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ の場合 (図 3-20(b))

Se/In 分圧比 14.3 の Se リッチな条件では InSe 相と層状 In_3Se_4 相や層状 In_2Se_3 相との混晶化が示唆されているが, $T_{sub.} = 300^{\circ}\text{C}$ の場合とは異なり, 全ての分圧条件で明確な InSe ピークを観測された. 特に Se/In 分圧比 7.1 の場合は異相ピークがなく, 高品質な InSe 結晶薄膜の成長が示されている. 即ち, この基板温度は InSe 薄膜の VDW エピタキシーに適した条件であると考えられる. これは他の InSe 薄膜の MBE 成長に関する報告とも整合する.

• $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ の場合 (図 3-20(c))

Se/In 分圧比 14.3 の Se リッチな条件では InSe と層状 In_2Se_3 の混晶薄膜形成が示唆された. $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ の場合と比べて層状 In_2Se_3 相の割合や結晶性が高いことも示されている. Se/In 分圧比 7.1 の場合は異相ピークがなく, InSe の鋭いピークが観測されており, 高品質な InSe 結晶薄膜の形成が示されている. 一方, Se/In 分圧比 4.8 の場合は InSe ピークが Se/In 分圧比 7.1 の場合に比べて太く, 結晶性が劣化したと考えられる.

表 3-6 各 In-Se 化合物相の粉末 XRD パターン

| γ -InSe (層状) 3R | | | β -InSe (層状) 2H | | | In ₃ Se ₄ (層状) | | |
|---|-----------|-------|---|-----------|--------|--|-----------|--------|
| <i>Rhombohedral, R$\bar{3}m$</i> | | | <i>Hexagonal, P6₃/mmc</i> | | | <i>Rhombohedral, R$\bar{3}m$</i> | | |
| 2 θ | Intensity | h k l | 2 θ | Intensity | h k l | 2 θ | Intensity | h k l |
| 10.62430 | 200 | 0 0 3 | 10.62174 | 203 | 0 0 2 | 6.69241 | 1000 | 0 0 3 |
| 21.34133 | 713 | 0 0 6 | 21.33614 | 621 | 0 0 4 | 13.40783 | 12 | 0 0 6 |
| 25.91623 | 1000 | 1 0 1 | 25.67127 | 1000 | 1 0 0 | 20.16986 | 52 | 0 0 9 |
| 26.65561 | 686 | 1 0 4 | 26.23217 | 563 | 1 0 1 | 30.43447 | 316 | 1 0 7 |
| 31.38144 | 290 | 0 1 5 | 30.37415 | 606 | 1 0 3 | 34.55357 | 69 | 1 0 10 |
| 32.25139 | 42 | 0 0 9 | 32.24339 | 37 | 0 0 6 | | | |
| ICDD : 01-071-0447 | | | ICDD : 00-037-1431 | | | ICDD : 00-067-0092 | | |
| α -In ₂ Se ₃ (層状) 3R | | | α -In ₂ Se ₃ (層状) 2H | | | β -In ₂ Se ₃ (層状) 3R | | |
| <i>Rhombohedral, R$\bar{3}m$</i> | | | <i>Hexagonal, P6₃/mmc</i> | | | <i>Rhombohedral, R$\bar{3}m$</i> | | |
| 2 θ | Intensity | h k l | 2 θ | Intensity | h k l | 2 θ | Intensity | h k l |
| 9.22369 | 7 | 0 0 3 | 9.20443 | 7 | 0 0 2 | 9.24012 | 10 | 0 0 3 |
| 18.46894 | 100 | 0 0 6 | 18.43020 | 100 | 0 0 4 | 18.76753 | 50 | 0 0 6 |
| 25.70376 | 6 | 1 0 1 | 25.53130 | 1 | 1 0 0 | 25.95151 | 10 | 1 0 1 |
| 26.30655 | 2 | 0 1 2 | 29.55360 | 1 | 1 0 1 | 30.24480 | 100 | 0 1 5 |
| 27.89276 | 20 | 0 0 9 | 27.20682 | 12 | 1 0 2 | | | |
| 28.40056 | 35 | 1 0 4 | 27.81286 | 20 | 0 0 6 | | | |
| 29.92933 | 1 | 0 1 5 | 29.13009 | 5 | 1 0 3 | | | |
| 33.66550 | 14 | 1 0 7 | | | | | | |
| ICDD : 00-034-0455 | | | ICDD : 00-034-1279 | | | ICDD : 00-045-1041 | | |
| γ -In ₂ Se ₃ | | | In ₆ Se ₇ | | | In ₄ Se ₅ | | |
| <i>Hexagonal, P6₃</i> | | | <i>Monoclinic, P2₁</i> | | | <i>Orthorhombic, Pnmm</i> | | |
| 2 θ | Intensity | h k l | 2 θ | Intensity | h k l | 2 θ | Intensity | h k l |
| 14.33506 | 10 | 1 0 0 | 10.20605 | 12 | 0 0 2 | 9.19042 | 14 | 1 1 0 |
| 15.04877 | 160 | 1 0 1 | 15.31678 | 2 | 0 0 3 | 11.53574 | 3 | 2 0 0 |
| 17.01512 | 467 | 1 0 2 | 16.46319 | 6 | 1 0 2 | 13.58729 | 23 | 2 1 0 |
| 19.87582 | 9 | 1 0 2 | 18.86544 | 8 | -2 0 1 | 14.33798 | 1 | 0 2 0 |
| 23.31865 | 49 | 1 0 4 | 19.58026 | 12 | -1 0 4 | 15.46322 | 1 | 1 2 0 |
| 24.96128 | 1000 | 1 1 0 | 19.93583 | < 2 | 2 0 0 | 18.44065 | 27 | 2 2 0 |
| 25.38683 | 36 | 1 1 1 | 20.88426 | 6 | 1 0 3 | 18.77972 | 2 | 3 1 0 |
| 27.14120 | 85 | 1 0 5 | 22.14953 | 4 | 2 0 1 | 22.46412 | 12 | 1 0 1 |
| 27.59183 | 747 | 0 0 6 | 22.43280 | 12 | 0 1 1 | 22.57138 | 12 | 3 2 0 |
| 28.57871 | 89 | 1 1 3 | 23.45299 | < 2 | -2 0 4 | 22.87100 | 268 | 0 1 1 |
| 28.90087 | 18 | 2 0 0 | 24.03188 | 8 | -1 1 0 | 23.19051 | 23 | 4 0 0 |
| 29.27321 | 187 | 2 0 1 | 24.16445 | 10 | 0 1 2 | 23.60441 | 8 | 1 1 1 |
| 30.36516 | 291 | 2 0 2 | 24.29851 | 16 | -1 0 5 | 24.29857 | 42 | 4 1 0 |
| 31.12454 | 2 | 1 1 4 | 24.85006 | 12 | -1 1 2 | 24.53379 | 6 | 2 3 0 |
| 31.22547 | 3 | 1 0 6 | 25.28059 | 10 | 1 1 1 | 28.84444 | 1000m | 0 4 0 |
| 32.11046 | 12 | 2 0 3 | 25.65103 | 4 | 1 0 4 | 28.84444 | 1000m | 3 1 1 |
| | | | 26.74904 | 8 | -1 1 3 | 29.49979 | 125 | 1 4 0 |
| | | | 26.83112 | 6 | -2 0 5 | 30.00705 | 59 | 5 1 0 |
| | | | 27.50647 | 4 | 1 1 2 | 30.78597 | 10 | 0 3 1 |
| | | | 28.40056 | 2 | -3 0 2 | 31.21730 | 51 | 2 4 0 |
| | | | 28.77486 | 10 | -3 0 1 | 31.34667 | 34 | 1 3 1 |
| | | | 29.06221 | 35 | 2 0 3 | 31.50751 | 124 | 3 2 1 |
| | | | 29.25702 | 6 | -2 1 2 | 31.88427 | 29 | 4 3 0 |
| | | | 29.45448 | 25 | -1 1 4 | | | |
| | | | 29.75580 | 14 | -2 1 0 | | | |
| | | | 30.33527 | 55 | -3 0 4 | | | |
| | | | 30.60141 | 4 | 1 0 5 | | | |
| | | | 30.80686 | 25 | -2 0 6 | | | |
| | | | 31.34982 | 75 | 2 1 1 | | | |
| ICDD : 01-089-0658 | | | ICDD : 00-025-0385 | | | ICDD : 01-082-4582 | | |

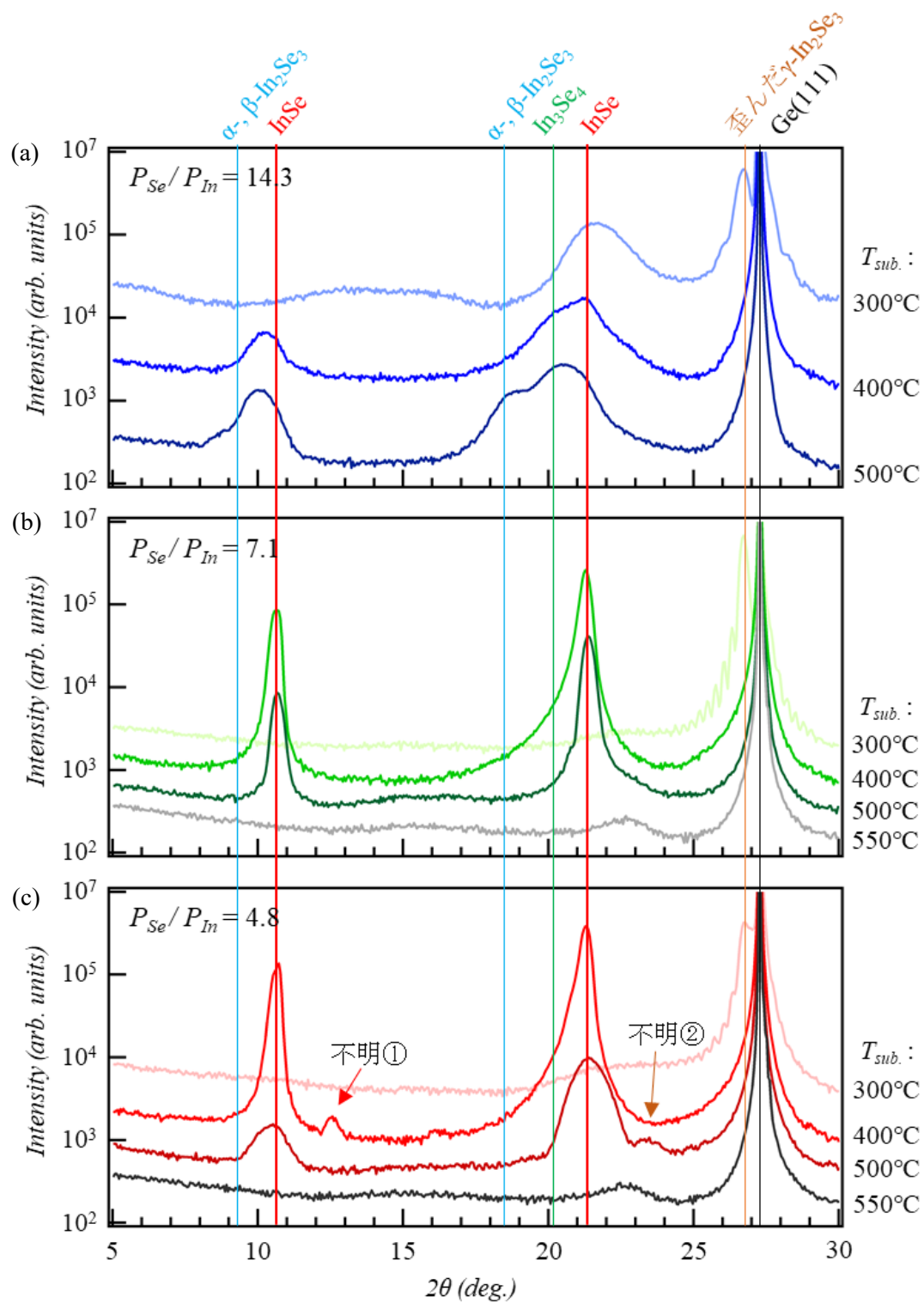


図 3-19 Se/In 分圧比ごとにまとめた Ge(111)基板上 InSe 薄膜の X線回折パターン

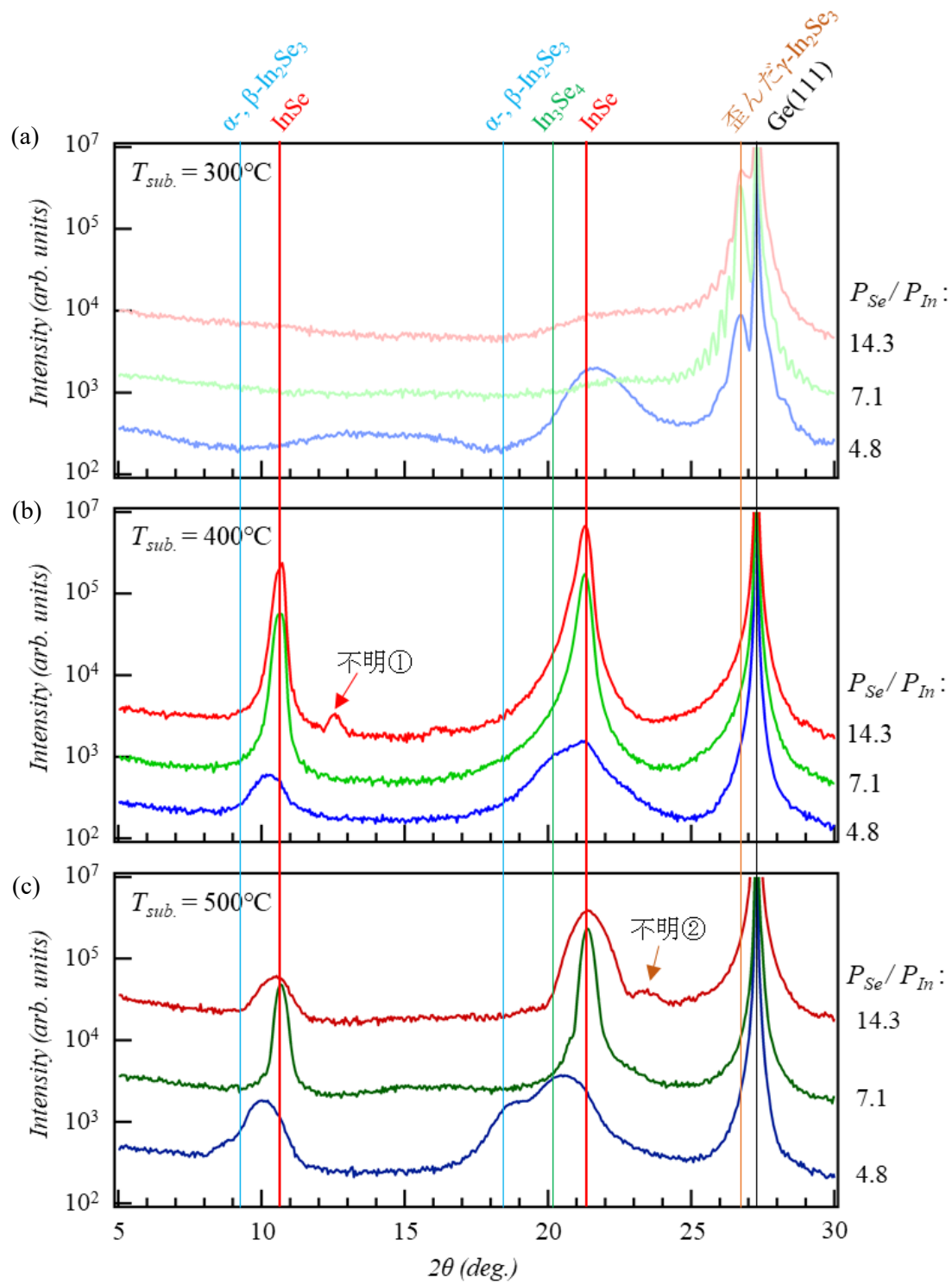


図 3-20 基板温度ごとにまとめた Ge(111)基板上 InSe 薄膜の X線回折パターン

3.5.3 AFM による表面形態観察

図 3-21 から図 3-24 に成長条件ごとの表面形態の AFM 観察結果を示す。ここでは主にそれぞれの表面形態や形成物の特徴を比較する。以下にそれぞれの特徴を述べる。

- Se/In 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 300^{\circ}\text{C}$ (図 3-21(a))

表面全体に渡って不規則な形状の島が観察された。一部には層状物質相の形成を示唆する三角形の島も存在していた。また高さ 60 - 90 nm の粒状の形成物も点在していた。

- Se/In 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ (図 3-21(b),(c))

この条件では 15 分間および 60 分間の成長を行った。まず 15 分成長の方では、円錐状の形成物と層状物質相の形成を示唆するピラミッド状に積層した三角島の 2 種類が主に観察された(図 3-21(b))。成長時間を 60 分とした場合はその円錐状の形成物が表面全体を覆いつくした状態となっていた(図 3-21(c))。RHEED 観察において、成長時間の長期化に伴い、 $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ の析出を示唆する(1×3)パターンが鮮明化していたことから(図 3-15(c))、この円錐状の形成物は $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ であると考えられる。

- Se/In 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ (図 3-22(a))

表面全体に渡って直線的なエッジをもつ三角形的な島が観察された。これは層状物質相の形成を示唆するものである。それに加えて、太さ数十から百 nm 程度、長さ数百 nm の線状の形成物が局所的に存在していた。

- Se/In 分圧比 7.1, $T_{sub.} = 300^{\circ}\text{C}$ (図 3-22(b))

Se/In 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ の場合と同様に円錐状の形成物とピラミッド状に積層した三角島が混在していた。即ち、表面には層状物質相と $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ 相が混在していると考えられる。これは成長後の RHEED パターン(図 3-22(b))とも整合する。

- Se/In 分圧比 7.1, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ (図 3-22(c))

ほぼ全域に渡り、ピラミッド状の積層三角島が存在していた。一部は 6 角形状の積層島構造も存在していた。XRD 解析からこの条件では比較的高品質な InSe 結晶薄膜の成長していることが示唆されているため(図 3-19(b))、この積層島は InSe 薄膜であると考えられる。また積層島の 3 角形か 6 角形か違いは GaSe 薄膜の場合と同様に積層ポリタイプの違いによるものと考えられる。InSe においては γ 型積層構造が熱的に最安定とされており²¹、trigonal な積層島が支配的に形成されることが考えられる。従って、当 AFM 観察において 3 角形の積層島が支配的に観測されたことは合理的な結果と言える。一方、6 角形の積層島は β 型または σ 型の積層構造を有すると考えられる。さらに線状形成物が三角島のステップに局所的に偏析していることも判明した。その太さは Se/Ga 分圧比

14.3, $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ の場合のものと比較して細い傾向が見られた.

• Se/In 分圧比 7.1, $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ (図 3-23(a))

$T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ と同じく, 全域に渡り積層島が観察された. その島形状は概ね 3 角形であったが, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ のものとは比べて角が若干歪になる傾向が見られた. 粒状や線状の形成物は殆どなく, 均一性と平坦性の高い表面形態であった.

• Se/In 分圧比 7.1 および 4.8, $T_{sub.} = 550^{\circ}\text{C}$ (図 3-23(b))

XRD 解析から, この基板温度条件では殆ど薄膜形成されないことが判明している. その表面には所々穴の開いた歪な形状の島が全体的に存在していた. この表面形態は形成された薄膜の大部分が再蒸発したことを示唆している.

• Se/In 分圧比 4.8, $T_{sub.} = 300^{\circ}\text{C}$ (図 3-23(c))

不規則な形状の島の上に高さ数十 nm, 長さ数十から百 nm 程度の短い線状形成物が疎らに存在する表面形態となっていた.

• Se/In 分圧比 4.8, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ (図 3-24(a),(b))

この条件では RHEED 観察で成長途中に(1×2)ストリークが一旦現れ, その後(1×1)パターンに変化していく様子が見られている(図 3-18(b)). (1×2)ストリークの残る成長時間 5 分の場合の薄膜表面には線状の形成物が全体的に疎らに存在していた(図 3-24(a)). 一方, 完全な(1×1)パターンとなった成長時間 20 分の場合の薄膜表面には殆ど InSe の積層島のみが存在していた. これらの結果は RHEED で観察された(1×2)パターンが線状形成物由来であることを示唆している. 他の成長後の(1×2)パターンが観察された試料においても常に線状形成物が表面に存在しているため, これらに相関がある可能性は高い. また 20 分成長後に見られた InSe 積層島は, その形状が明確な 3 角形的ではなく, 島の角が丸みを帯び, 一部では多角形的な側面を有するものであった. これは Se/In 分圧比が In リッチ側に変化したため, InSe 薄膜成長において報告されている 2 種類のエッジから進行する成長タイプ²⁸が現れたためであると解釈できる.

• Se/In 分圧比 4.8, $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ (図 3-24(b))

不規則な形状の積層島が表面全体に渡って観察された. この成長条件では同分圧比の $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ の場合と比べて更に In リッチな条件になっており, 歪で欠陥の多い In リッチなエッジからの成長が主に進行したと考えられる. これによって不規則な形状の島を形成した可能性がある.

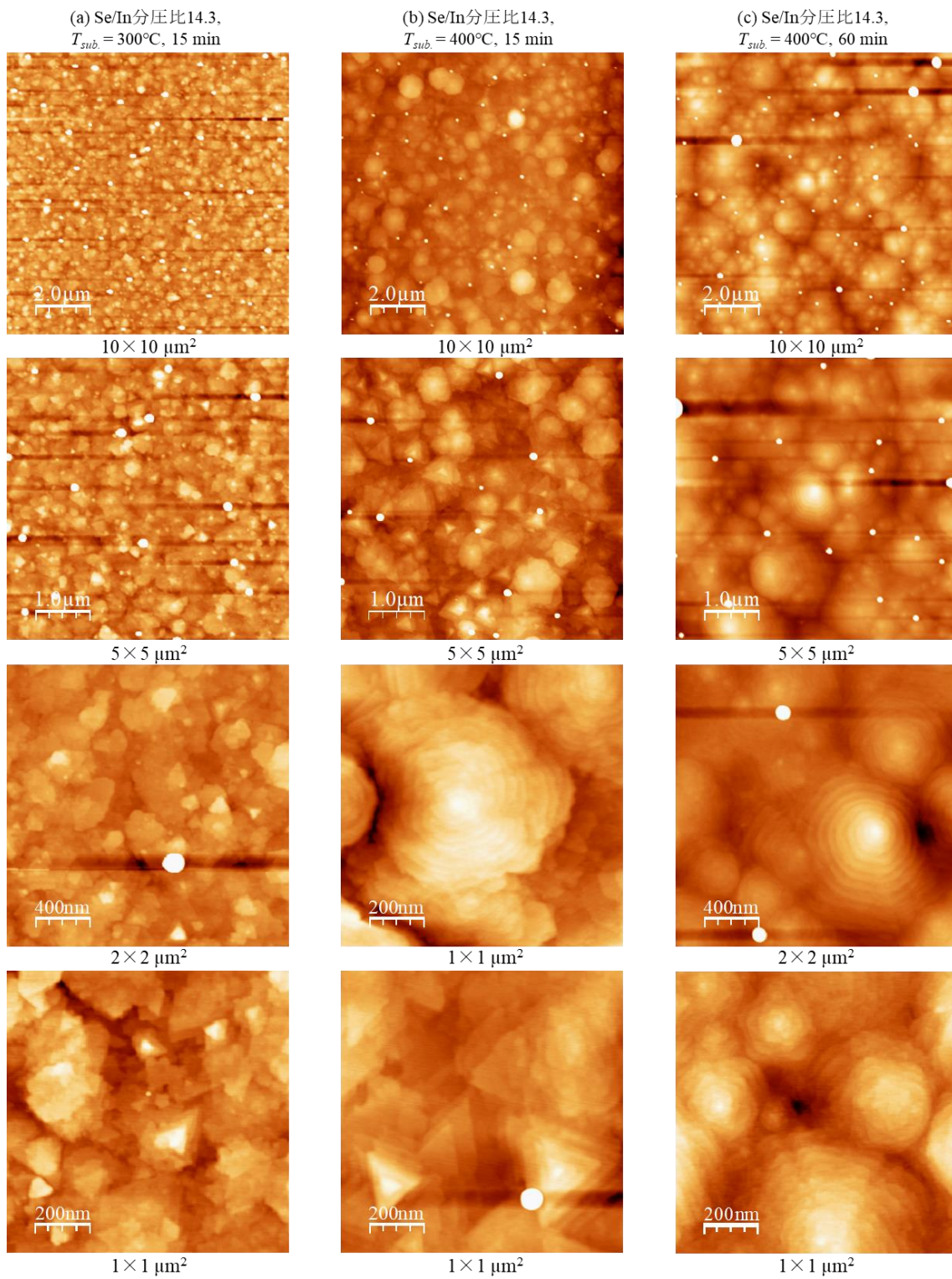


図 3-21 成長条件ごとの InSe 薄膜表面形態(1)

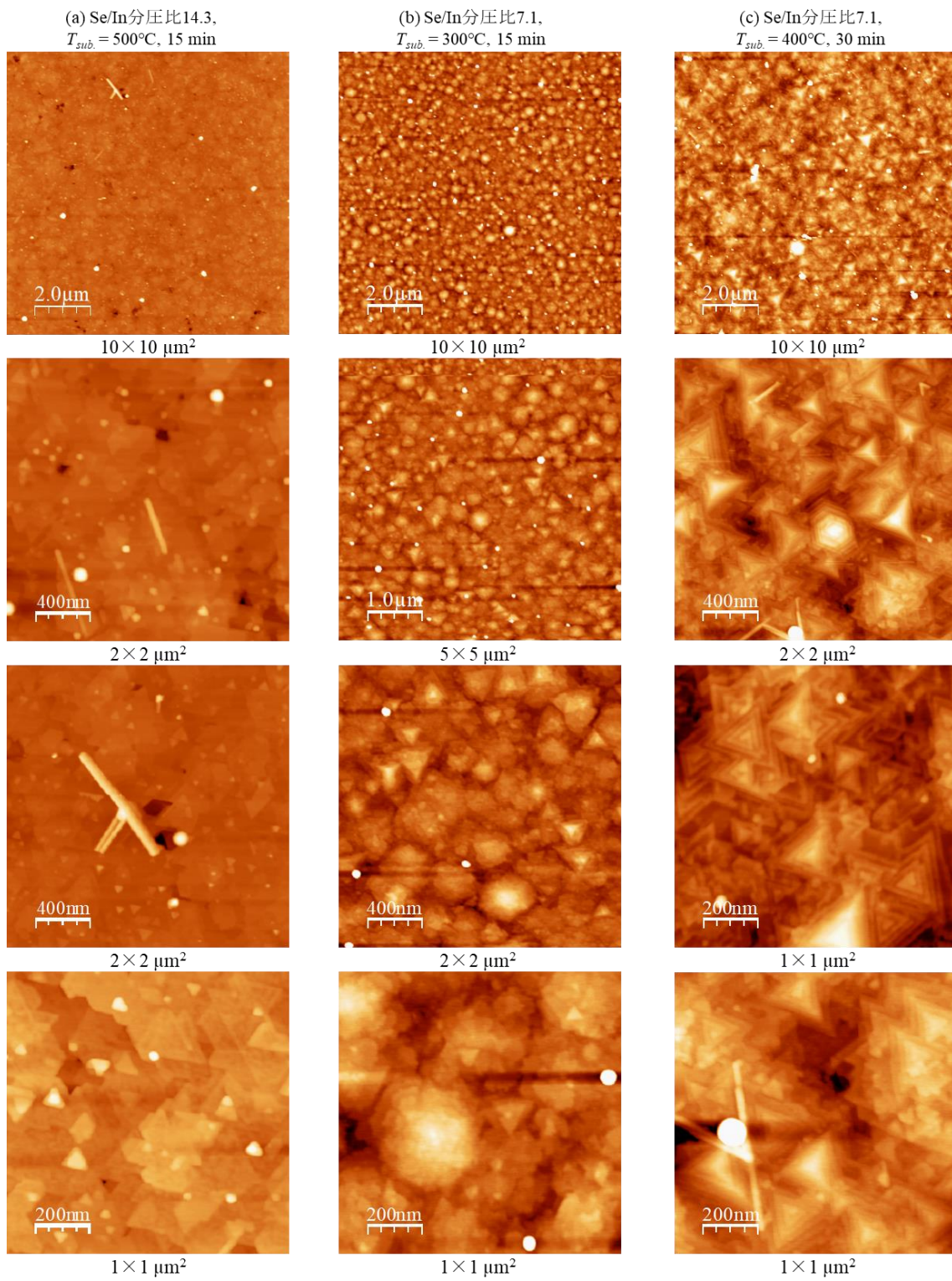


図 3-22 成長条件ごとの InSe 薄膜表面形態(2)

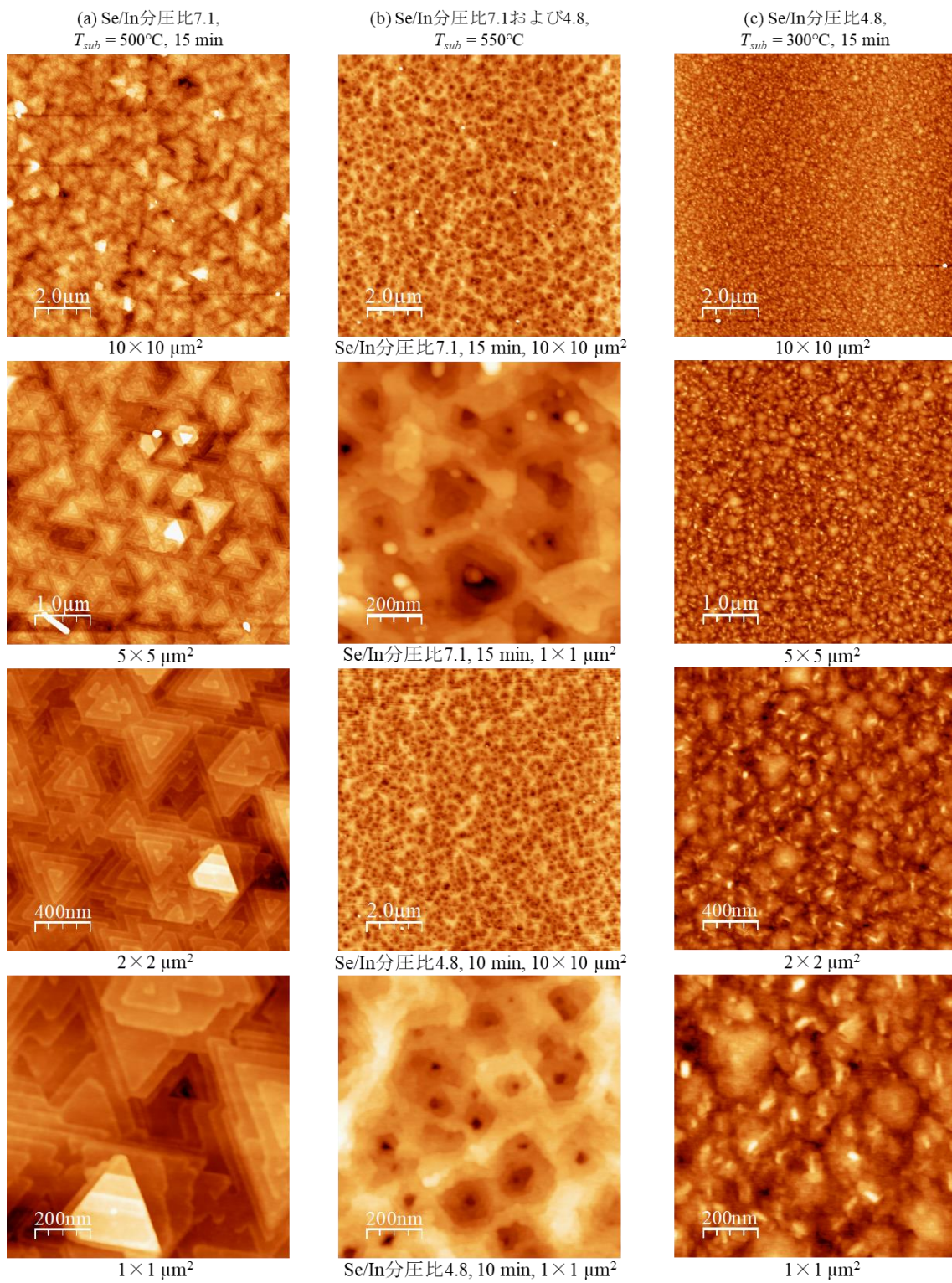


図 3-23 成長条件ごとの InSe 薄膜表面形態(3)

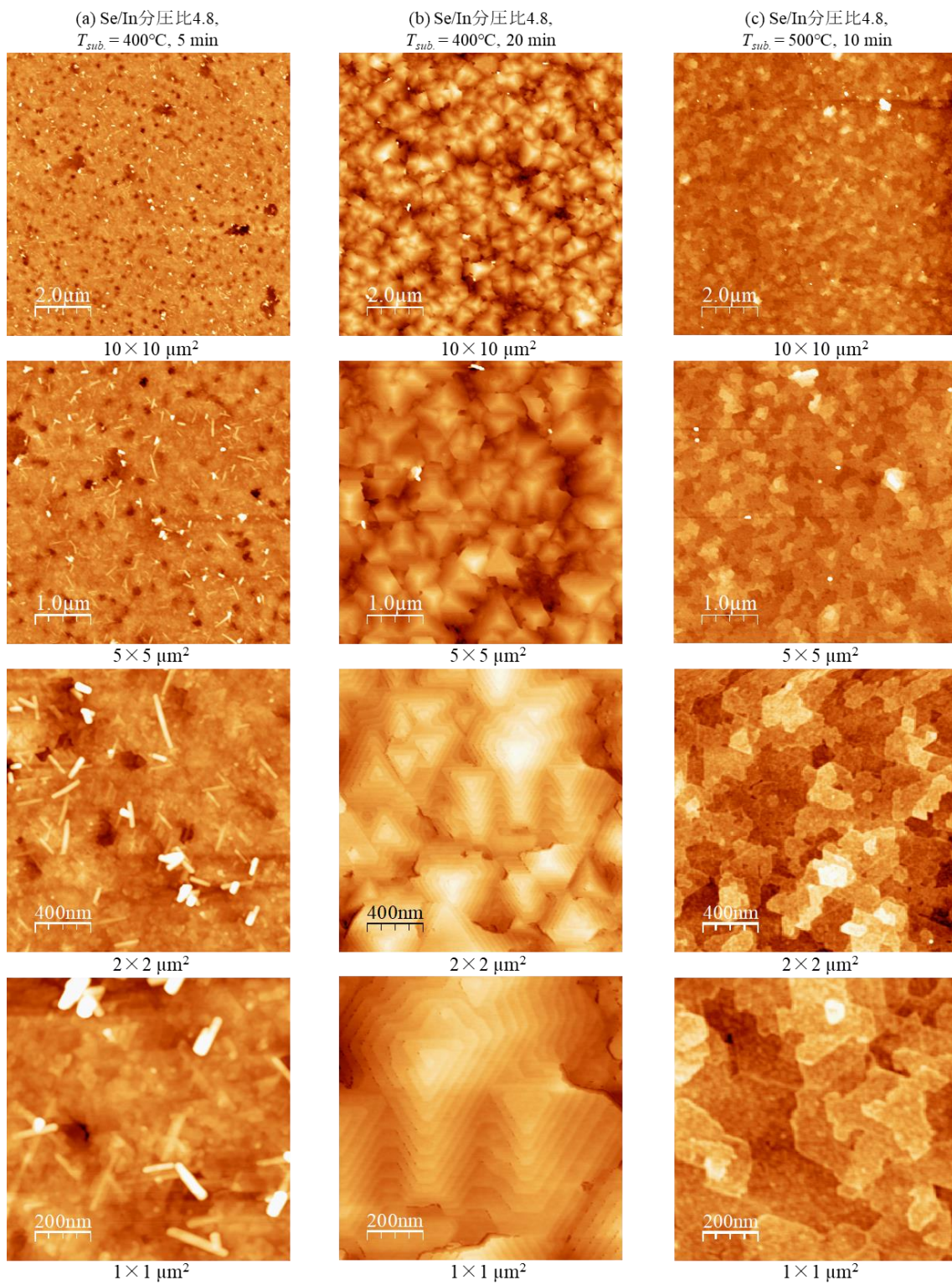


図 3-24 成長条件ごとの InSe 薄膜表面形態(4)

3.5.4 Ge(111)基板上 InSe 薄膜成長に関するまとめと考察

表 3-7 に RHEED, XRD, AFM の結果を統合した各成長条件の特徴をまとめる. Se/In 分圧比を高くした場合や基板温度低くした場合は Se リッチな相が析出し混晶化するため, 高品質な InSe 薄膜は得られなかった. また基板温度 550°C以上では In-Se 系化合物の再蒸発が起こり, 薄膜成長が殆ど起こらなかった. 一方, Se/In 分圧比 7.1 かつ $T_{sub.} = 400^\circ\text{C}$ または $T_{sub.} = 500^\circ\text{C}$ とした場合や Se/In 分圧比 4.8 かつ $T_{sub.} = 400^\circ\text{C}$ の場合では比較的高品位な InSe 薄膜成長が示唆された. しかしながら, Se/In 分圧比 7.1 および 4.8 の基板温度 400°Cの場合では成長過程で線状物質が表面に析出することも判明した. 一方で Se/In 分圧比 7.1, $T_{sub.} = 500^\circ\text{C}$ の場合は RHEED や XRD, AFM の全ての結果において異相の析出が殆どなかった. またこの条件では表面形態の均一性や平坦性が最も優れていた. 従って, Se/In 分圧比 7.1, $T_{sub.} = 500^\circ\text{C}$ の成長条件下では理想的な layer-by-layer 成長に近い InSe 単結晶薄膜成長が進行していたと考えられる. 更に大変興味深いことに全ての成長条件において, GaSe 薄膜成長時に見られたような 30°回転の異配向粒は観測されなかった. これは主に形成される層状 In-Se 系化合物と基板との格子整合性が大変優れていることに起因している可能性が高いと考えられる.

表 3-7 成長条件ごとの In-Se 系化合物薄膜の特徴のまとめ

| $\begin{matrix} P_{Se}/P_{In} \\ T_{sub.} \end{matrix}$ | 14.3 | 7.1 | 4.8 |
|---|--|---|--|
| 300 °C | <ul style="list-style-type: none"> 主に InSe の混晶薄膜成長 ・界面に $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ 析出 ・成長途中から $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ が表面にも析出 | <ul style="list-style-type: none"> 多相の混晶薄膜成長 ・界面に $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ 析出 ・成長途中から $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ が表面にも析出 | <ul style="list-style-type: none"> 多相の混晶薄膜成長 ・界面に $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ 形成 ・成長途中から $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ と線状形成物が表面に析出 |
| 400 °C | <ul style="list-style-type: none"> 主に InSe と In_3Se_4 の混晶薄膜成長 ・成長途中から $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ が表面に析出 | <ul style="list-style-type: none"> 比較的高品質な InSe 薄膜成長 ・成長途中から線状物質が表面に析出 ・InSe 島は角の鋭い三角形 | <ul style="list-style-type: none"> 比較的高品質な InSe 薄膜成長 ・成長開始後数分で線状形成物が表面析出するが成長の進行とともに表面から消失 ・InSe 島は多角形的 |
| 500 °C | <ul style="list-style-type: none"> 主に InSe と In_3Se_4, $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ の混晶薄膜成長 ・成長途中から $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ が表面に析出 | <ul style="list-style-type: none"> 高品質な InSe 薄膜成長 ・成長中異相の析出なし ・表面平坦性, 均一性良好 ・InSe 島は角が若干歪な三角形形状 | <ul style="list-style-type: none"> 比較的低品位な InSe 薄膜成長 ・成長開始後数分で線状形成物が表面析出するが成長の進行とともに表面から消失 ・InSe 島は歪な形状 |
| 550 °C | | 再蒸発のため薄膜形成ほぼ無し | 再蒸発のため薄膜形成ほぼ無し |

3.6 結論

本章では様々な成長条件で Ge(111)基板上に GaSe 薄膜や InSe 薄膜の MBE 成長を行い, RHEED や XRD, AFM で条件ごとの析出相や表面形態を比較することで, それら薄膜の高品位かつ大面積な VDW エピタキシー条件の導出することを試みた. その結果, GaSe 薄膜および InSe 薄膜成長において, 以下の知見が得られた.

GaSe 薄膜に関して,

- Se/Ga 分圧比 14.3 から 4.8, 基板温度 350°Cから 550°Cの条件範囲で Ge(111)基板上に GaSe 薄膜をエピタキシャル成長可能なことが判明した. その際の方位関係は概ね Ge(111)//GaSe(0001)かつ Ge[1-10]//GaSe[11-20]であった.
- Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.}=350^{\circ}\text{C}$ の条件下では, GaSe 薄膜成長の途中から zinc blende 型 Ga_2Se_3 が GaSe(0001)// Ga_2Se_3 (111)かつ GaSe[11-20]// Ga_2Se_3 [1-10]の方位関係で GaSe 薄膜上にエピタキシャル成長し始めることが判明した.
- Se/Ga 分圧比 7.1 以下にした場合は, Ga 液滴が多く形成され, 表面の均一性と平坦性を著しく劣化させることが明らかとなった.
- Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.}=550^{\circ}\text{C}$ とすると, GaSe 薄膜の形成と再蒸発が同時進行し, 全体として 0.2 ML/min 以下の非常に遅い成長速度となることが明らかとなった.
- Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.}=400^{\circ}\text{C}$ という Ga_2Se_3 が析出し始める直前の Se リッチかつ低基板温度な条件では, 面内配向性や表面平坦性, 均一性の優れた薄膜成長が進行することが明らかとなった.

InSe 薄膜に関して,

- Se/In 分圧比を高くした(Se/In 分圧 14.3)場合や基板温度低くした($T_{sub.}=300^{\circ}\text{C}$)場合は InSe 相に加えて, In_2Se_3 相などの Se リッチな相が析出し混晶化することが判明した.
- 基板温度 300°Cの場合は Se/In 分圧比によらず基板との界面に歪んだ $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ が形成されることが明らかとなった.
- 基板温度 550°C以上では In-Se 系化合物の再蒸発が起こり, 薄膜成長が殆ど生じないことが分かった.
- 複数の条件において, XRD で同定できない線状物質が成長中または成長後に表面に析出していることが判明した.
- Se/In 分圧比を 7.1 とし, かつ基板温度を 400°Cから 500°Cとした場合や Se/In 分圧比を 4.8 とし, かつ基板温度を 400°Cとした場合には比較的高品位な InSe 薄膜を得られることが明らかとなった.
- Se/In 分圧比 7.1 および 4.8 の基板温度 400°Cの場合では成長過程で線状物質が表面に析出することも判明した.

- Se/In 分圧比 7.1, $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ の場合は線状物質の形成示唆も殆どなく, InSe 単結晶薄膜成長が進行したと考えられる.

以上のようにIII族モノカルコゲナイド薄膜のVDWエピタキシーにおいて成長条件の影響は甚大であり, 条件ごとに様々な析出相や表面形態となることが明らかとなった.

最後に格子不整合が与えるIII族カルコゲナイド薄膜の面内配向性に関して, GaSe 薄膜では, Se/Ga 分圧比 14.3 の $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ や 525°C や, Se/Ga 分圧比 7.1 の $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ などのように, 複数の成長条件で 30° 面内回転の異配向粒の形成が確認された. 一方で, Se/Ga 分圧比 14.3 の $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ や 550°C のように 30° 異配向粒の生じない GaSe 薄膜の成長条件も存在した. これに対して, InSe 含む層状 In-Se 系化合物薄膜では, 全ての成長条件下で 30° 異配向粒が発生しなかった.

この違いは層状 In-Se 系化合物薄膜と Ge(111)基板との格子整合性が GaSe 薄膜-Ge(111)基板間よりも優れていることに起因している可能性がある. 即ち, VDW エピタキシーにおいて, 格子整合性は局所的な面内配向性に影響し得るということを示唆している. これは層状物質の高品質大面積成長技術を確立する上での貴重な知見となると考えられる.

第3章の参考文献

1. Hu, P. *et al.*, Synthesis of Few-Layer GaSe Nanosheets for High Performance Photodetectors. *ACS Nano* **6**, 5988-5994 (2012).
2. Lei, S. *et al.*, Synthesis and Photoresponse of Large GaSe Atomic Layers. *Nano Lett.* **13**, 2777-2781 (2013).
3. Huang, H. *et al.*, Highly sensitive phototransistor based on GaSe nanosheets. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 143112 (2015).
4. Oyama, Y. *et al.*, Liquid-phase epitaxy of GaSe and potential application for wide frequency-tunable coherent terahertz-wave generation. *J. Cryst. Growth* **310**, 1923-1928 (2008).
5. Ferneliuss, N. C. Properties of gallium selenide single crystal. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **28**, 275-353 (1994).
6. Sucharitakul, S. *et al.*, Intrinsic Electron Mobility Exceeding $10^3 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ in Multilayer InSe FETs. *Nano Lett.* **15**, 3815-3819 (2015).
7. Bandurin, D. A. *et al.*, High electron mobility, quantum Hall effect and anomalous optical response in atomically thin InSe. *Nat. Nanotechnol.* **12**, 223-227 (2017).
8. Butler, S. Z. *et al.*, Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. *ACS Nano* **7**, 2898-2926 (2013).
9. Xu, M. *et al.*, Graphene-Like Two-Dimensional Materials. *Chem. Rev.* **113**, 3766-3798 (2013).
10. Wisotzki, E. *et al.*, Quasi van der Waals epitaxy of ZnSe on the layered chalcogenides InSe and GaSe. *Thin Solid Films* **380**, 263-265 (2000).
11. Ullrich, B. Comparison of the photocurrent of ZnSe/InSe/Si and ZnSe/Si heterojunctions. *Mater. Sci. Eng. B* **56**, 69-71 (1998).
12. Löher, T. and Koma, A. Epitaxial Growth of ZnSe on Si(111) with Lattice-Matched Layered InSe Buffer Layers. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1062-L1064 (1998).
13. Löher, T. *et al.*, A. Van der Waals type buffer layers: epitaxial growth of the large lattice mismatch system CdS/InSe/H-Si(111). *Appl. Surf. Sci.* **130-132**, 334-339 (1998).
14. Scalise, E. *et al.*, Engineering the electronic properties of silicene by tuning the composition of MoX_2 and GaX ($\text{X} = \text{S, Se, Te}$) chalcogenide templates. *2D Mater.* **1**, 011010 (2014).
15. Ding, Y. and Wang, Y. Quasi-Free-Standing Features of Stanene/Stanane on InSe and GaTe Nanosheets: A Computational Study. *J. Phys. Chem. C* **119**, 27848-27854 (2015).
16. Ni, Z. *et al.*, The electronic structure of quasi-free-standing germanene on monolayer MX ($\text{M} = \text{Ga, In}$; $\text{X} = \text{S, Se, Te}$). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 19039-19044 (2015).

17. Konno, T. J. and Sinclair, R. Crystallization and decomposition of co-sputtered amorphous silicon-aluminum thin films. *Mater. Chem. Phys.* **35**, 99-113 (1993).
18. Loireau-Lozac'h, A. M. *et al.*, Diagramme de phase du systeme Ga₂Se₃-CdSe. *Mater. Res. Bull.* **20**, 443-451 (1985).
19. Lee, C. H. *et al.*, Molecular beam epitaxy of 2D-layered gallium selenide on GaN substrates. *J. Appl. Phys.* **121**, 094302 (2017).
20. Amokrane, A. *et al.*, The GaSe/Si(111) interface: a core level study. *Appl. Surf. Sci.* **123/124**, 619-625 (1998).
21. Gousskov, A. *et al.*, GROWTH AND CHARACTERIZATION OF III-VI LAYERED CRYSTALS LIKE GaSe, GaTe, InSe, GaSe_{1-x}Te_x AND Ga_xIn_{1-x}Se. *Prog. Crystal Growth and Charact. Mater.* **5**, 323-413 (1982).
22. Qadri, S. B. *et al.*, High pressure studies of Ge using synchrotron radiation. *J. Appl. Phys.* **54**, 3609-3611 (1983).
23. Han, G. *et al.*, Indium Selenides: Structural Characteristics, Synthesis and Their Thermoelectric Performances. *Small* **10**, 2747-2765 (2014).
24. Xu, G. *et al.*, The Atomic Structure of the Cleaved Si(111)-(2x1) Surface Refined by Dynamical LEED. *Phys. Rev. B* **70**, 045307 (2004).
25. Hirayama, H. *et al.*, Chain-left isomer of the π -bonded chain reconstruction at the Ge{111}2x1 surface. *Phys. Rev. B* **62**, 6900-6903 (2000).
26. Fargues, D. *et al.*, Study of the heterointerfaces InSe on GaSe and GaSe on InSe. *Appl. Surf. Sci.* **65-66**, 661-666 (1993).
27. Monkad, S. E. *et al.*, Interface properties of MBE grown InSe/Si(111) heterojunctions. *Surf. Sci.* **352-354**, 833-838 (1996).
28. Hayashi, T. *et al.*, Investigation of the growth mechanism of an InSe epitaxial layer on a MoS₂ substrate. *J. Cryst. Growth* **219**, 115-122 (2000).

第4章

モアレパターン解析による層状物質薄膜 – 基板間の高分解能局所配向性評価

4.1 背景

層状物質は組成や層数、層内構造に応じて幅広い物理的特性を示す。さらに VDW 力のような弱い結合を介した積層により格子不整合等の下地からの影響が劇的に緩和されるため、異種材料との複合利用が容易となる。このため、電子、光学、熱電デバイスへの幅広い応用が期待されている^{1,2,3}。一方で、下地との相互作用が弱いために層状物質薄膜は成長過程で異配向粒や異なる層間積層構造の領域を容易に局所形成してしまい、境界欠陥が多数生じてしまう。このため高品質大面積な単結晶層状物質薄膜成長は依然として困難であり、デバイス応用への応用に際する重要課題となっている。現状では層状物質デバイスの特性に関する報告は機械的剥離と転写あるいは化学気相蒸着によって形成された SiO₂/Si 基板上の小さな結晶片に対して行われている場合が殆どである^{4,5,6,7}。層状物質デバイスの実用化や既存のエレクトロニクス技術との融合を実現するには一般的な半導体基板や絶縁体基板上において高品質大面積な薄膜成長を達成する必要がある。そして層状物質薄膜とそれら基板との VDW エピタキシー界間における局所面内配向性やその変化に伴う粒界、境界欠陥などに関する高分解能構造解析がますます重要となっている。これに対して、モアレパターンを使用した構造解析は非常に効果的である。モアレパターン(図 4-1)とは異なる周期構造の重なりから生じる長周期パターンのことで、成分となる構造間の周期性や配向性の違いを実空間内で鋭敏に反映する。特に VDW 力を介した積層した系では格子不整合による歪みが殆ど無視できるため、モアレパターンの解釈が単純になり、面内配向性の定量的評価が容易に実行可能となる^{8,9}。またモアレパターンは実空間内に発現するため、SPM や TEM による観察とそれを利用した高分解能局所構造解析が可能であり、実際に層状物質/金属基板間界面^{10,11,12}や層状物質間界面^{13,14,15,16}に対して数多く適用されている。特に最近では層状物質の VDW を介したヘテロ積層構造(図 4-2)において、面内回転を伴った積層が引き起こす物性変調^{17,18,19,20}が大きな注目を集めており、SPM は TEM によるモアレパターン解析を利用した高分解能局所配向性評価は非常に重要となってきた。しかしながら、デバイス応用に際して特に重要となるはずの層状物質/半導体・絶縁体基板間界面のモアレパターンを STM や TEM で観察・解析した報告は殆どなく、その手法の検討や試行実験、確立は大変重要である。

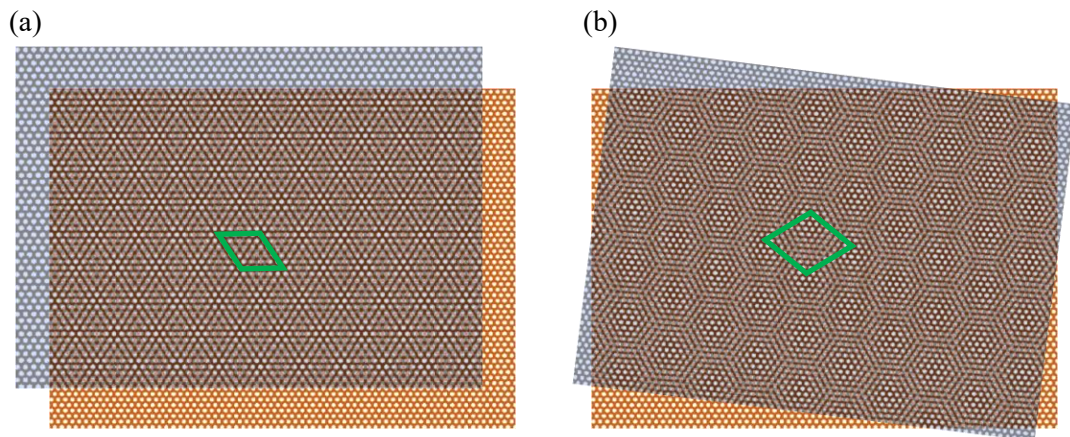


図 4-1 モアレパターン

周期性や面内配向性の異なる 2 つの周期構造が重なることで発現する長周期のパターン(緑格子)をモアレパターンという. (a)と(b) はそれぞれ格子定数の異なる格子が同じ配向方向で重なった場合と格子定数の同じ格子同士が面内回転を伴って重なった場合のモアレパターン.

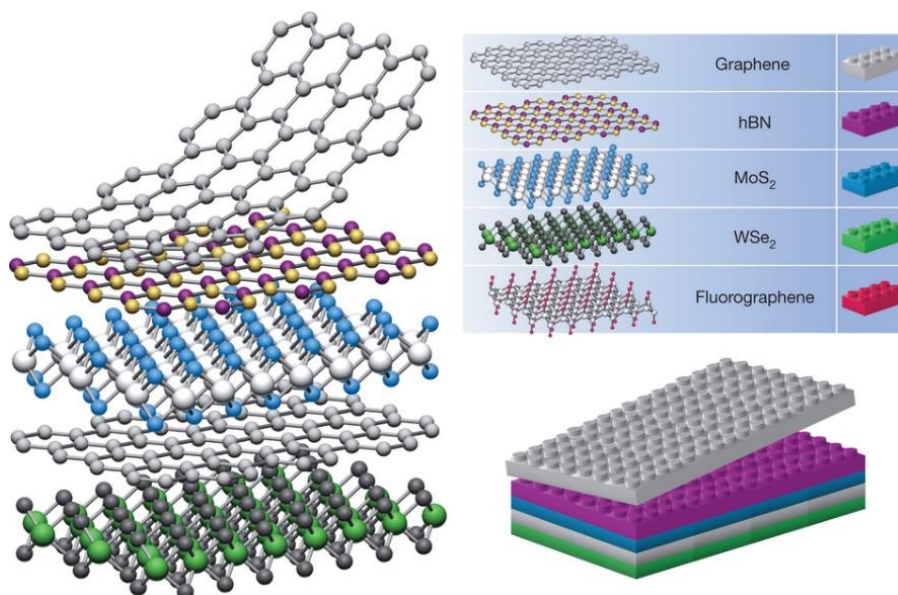


図 4-2 層状物質の弱い VDW を介したヘテロ積層構造 (文献[1]より引用)

4.2 目的

本章では半導体 Ge(111)基板上に約 2 eV の比較的大きいバンドギャップを持つ半導体層状物質である GaSe 薄膜を成長させ、STM とプランビューSTEM によるモアレパターン観察を通じて局所面内配向性を評価した結果を示す。さらに RHEED 観察の結果と併せて GaSe 薄膜の VDW エピタキシーにおける局所面内配向性の成長ダイナミクスを議論する。

またプランビューSTEM 観察に際しては試料の薄片加工が必要となるが、半導体基板上に層状物質薄膜をエピタキシャル成長させた試料に対し、プランビューSTEM(TEM) 観察用の試料加工を施した例は殆どない。層状物質薄膜と基板との間の相互作用は弱く、薄膜の面内配向性は摩擦などによって容易に変化してしまうため、試料加工の際にはそういった影響や懸念のない手法を適用する必要がある。そこで本章ではモアレパターン解析に先立ち、層状物質薄膜/基板試料のプランビューSTEM 観察のための試料作製方法についても検討する。

4.3 GaSe/Ge(111)試料の作製

「3.3 MBE 法による薄膜成長方法」で記載した手順に従い、GaSe/Ge(111)試料を作製した。成長時の基板温度が高温化すると GaSe 薄膜の基板に対する面内配向性が改善されるという報告があるため、本研究では基板温度を 525°C に設定した。これは GaSe の単相成長が基板温度 400°C から得られ、かつ 550°C 以上の基板温度では GaSe 薄膜の再蒸発が顕著に生じることを考慮すると比較的高い基板温度と言える。図 4-3 に成長中の RHEED 観察結果を示す。成長開始前に観察された Ge(111)-(1×1)パターンは鋭く細いストリークであり(図 4-3(a)), Se 蒸着を開始すると鋭い Ge(111)-(2×2)ストリークが現れた(図 4-3(b))。次に Ga 蒸着を開始すると、この(2×2)ストリークが消え、数秒の間に Ge(111)-(1×1)ストリークの少し外側にぼやけた GaSe(0001)-(1×1)ストリークが出現し始める(図 4-3(c))。このストリークは成長時間の経過とともに鋭くなっていき、3 分間の GaSe 成長終了時には図 4-3(d)のような鮮明なストリークが観察された。Ga, Se 蒸着前後におけるストリーク間隔の変化は Ge[11-2]方向と GaSe GaSe[1-100]方向の結晶面間隔の関係とほぼ一致しており、GaSe 薄膜が Ge(111)基板上に GaSe(0001) // Ge(111) および GaSe[1-100] // Ge[11-2] のエピタキシャル方位関係で成長していることが確認できた。一方で成長終了時には 30°回転した異配向グレインの局在を示唆する弱いストリークも観察された。RHEED 観察では成長中の異相の析出は示唆なかったが、AFM では表面に Ga 液滴と思われる三次元状の形成物が観察された(図 4-4)。しかしその密度は STM やプランビューSTEM のナノオーダーの観察スケールに対して殆ど問題とならない程度であった。

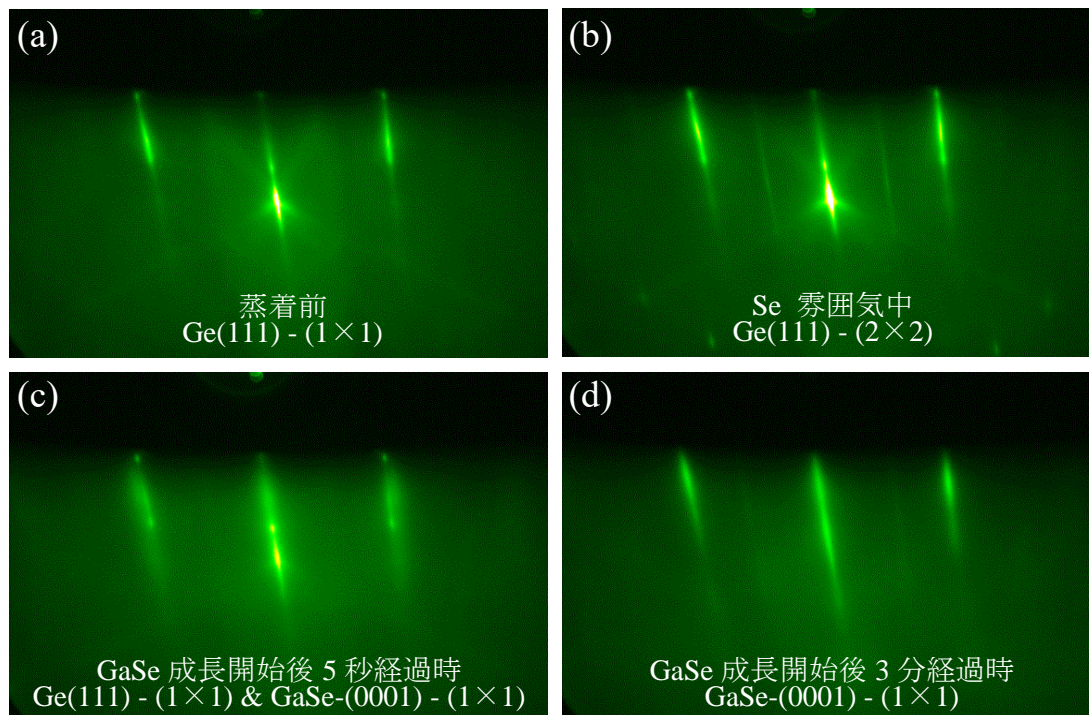


図 4-3 Ge(111)基板上における GaSe 薄膜成長時の Ge[11 $\bar{2}$]方向の RHEED パターン変化

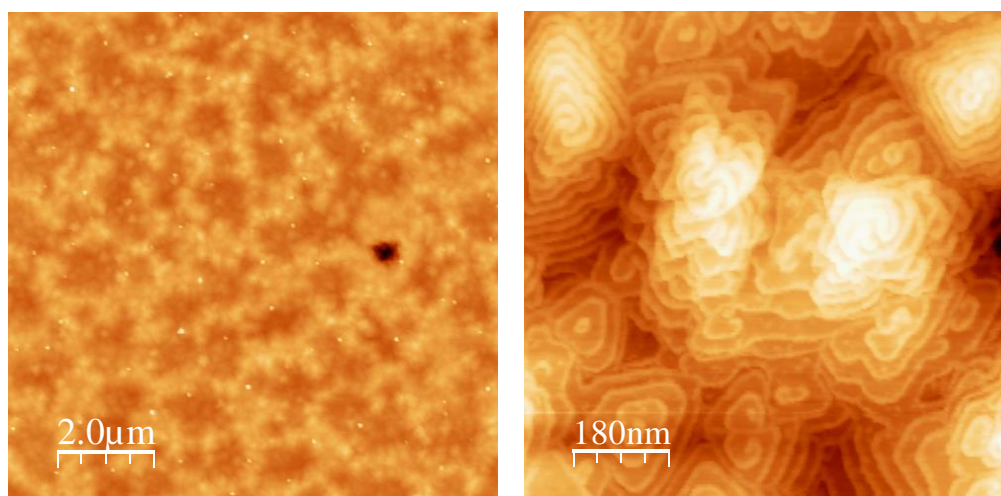


図 4-4 Ge(111)基板上に成長した GaSe 薄膜の表面形態の AFM 像

4.4 プランビューSTEM 観察のための試料加工方法の確立

STEM(TEM)観察を行うためには観察方向の試料厚みを電子線が可能な約 100 nm 以下に薄片化しなければならない。ここでは層状物質薄膜試料のプランビューSTEM 観察のための試料加工方法として次の 2 つの手法を検討する。1 つは基板側から機械的薄片化を施した後, Ar イオンミリングで観察面の薄片化と研磨を施す方法であり, プランビューSTEM(TEM)用試料加工としては一般的な手法である。またこの方法を適用して層状物質薄膜と基板の間のモアレパターンをプランビューTEM 観察した報告は数少ないが存在する^{21,22}。2 つ目は Ga-FIB と低加速 Ar イオンビームを用いて基板側だけを切削・研磨し薄片化する殆ど前例のない手法である。以後, 前者の加工方法は手法 1 とし, 後者は手法 2 とする。以下にそれぞれの加工方法の詳細を説明する。

4.4.1 機械的薄片化と Ar イオンミリングによる試料加工 (手法 1)

・概要

この方法では, まずディンプルグラインダー(Gatan 社製 Dimple grinder)を用いて試料を機械的に薄片化する。その後, Ar イオンミリングシステム(Gatan 社製 Precision ion polishing system)で試料を回転させながら, 中心に浅い角度で Ar イオンビームを照射し, その部分に穴が開くまで切削・研磨する手法である。これにより試料中心の穴の近傍に高分解能 STEM 観察に適する厚さ 100 nm 以下の領域を設けることができる。

・手順

図 4-5 と併せて, 機械的薄片化と Ar イオンミリングによる試料加工手順を説明する。

1. ダイヤモンドペンで試料を $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$ 片にカットし切り取り, 電気炉とエポキシ樹脂を用いて, 試料の GaSe 膜側と単孔グリッドを接着させる。
2. 試料/グリッドをホットプレートと熱硬化性ワックスを用いて, ディンプルグラインダーのステージに接着する。
3. 試料厚みが 10 μm 程度になるまで, 粒径 3 μm のダイヤモンド懸濁液とりん青銅ホイールを用いてディンプルグラインダーによる薄片化を行っていく。
4. フェルトホイールと粒径 0.05 μm のアルミナ懸濁液を用いて, ディンプルグラインダーによる鏡面研磨を施す。
5. アセトンで熱硬化ワックスを溶かし, 試料/グリッドをステージから取り外す。
6. 試料/グリッドを Ar イオンミリングシステムに導入し, サンプルステージ上で試料/グリッドを回転させながら, 図 4-5(c)のような角度で試料中心に 5 keV の Ar イオンビームを照射し, 穴が開くまで薄片化と研磨を施す。
7. 中央に穴が開いた後は試料を回転させながら 3 keV の Ar イオンビームを 1 分間照射し, 仕上げ研磨を施す。

・ TEM による試料形態観察

TEM (HITACHI 製 H-7650)で薄片化後の試料形態観察を行った。電子銃の加速電圧は 100 kV とした。図 4-6 は Ar イオンミリングで形成された穴の近傍の試料形態であり、電子が透過している様子が確認できる。STEM 観察では加速電圧 200 kV を使用するため、電子がより透過しやすくなることを考慮すれば、試料は十分に薄片化できていると考えられる。一方で試料形態や膜厚は全体的に均一性に乏しかった。

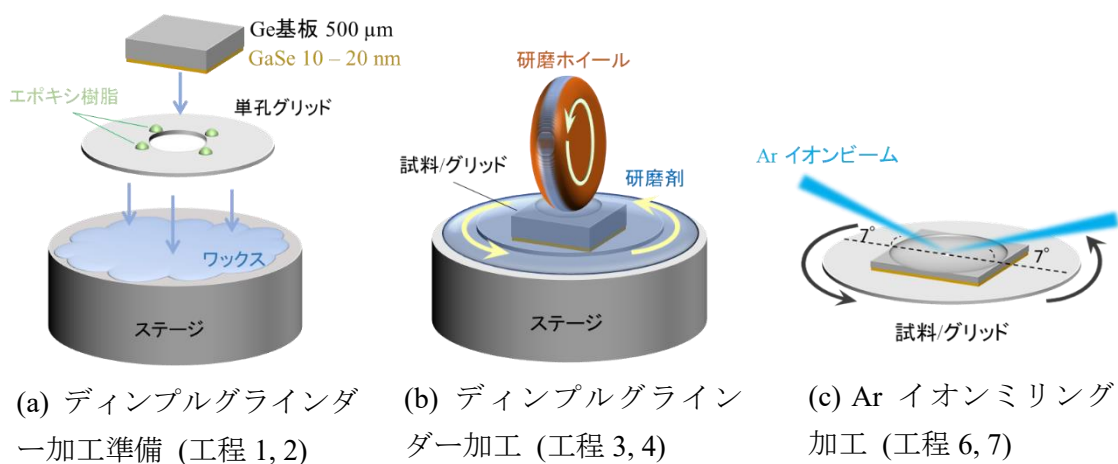


図 4-5 機械的薄片化と Ar イオンミリングによる試料加工 (手法 1)

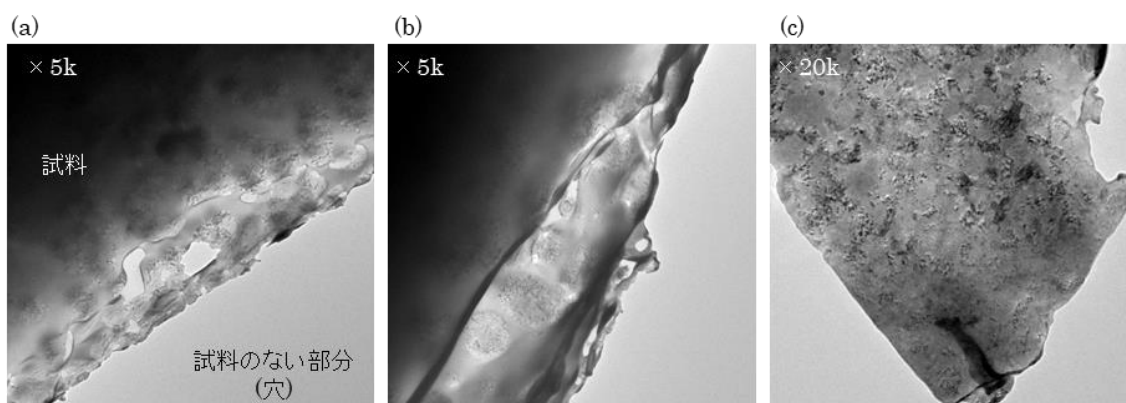


図 4-6 手法 1 による薄片化後の試料のプランビューTEM 像

・STEMによるモアレパターン観察

図 4-7 に手法 1 で作製した試料の STEM 像を示す. (a)-(e)は全て ABF 像であり, 観察条件は電子線が加速電圧 200 kV, 電子プローブの開き角 24 mrad, 検出散乱角 12 -24 mrad で統一されている. 図 4-7(a)は観察エリアの全体像であり, 図 4-7(b)-(e)は何れも図 4-7(a)中の一部を高倍率観察した際の像である. まず図 4-7(a), (b)に関して, 全体的に無秩序なコントラストが観察された. これはマクロな歪や凹凸の存在や試料表面への不純物の付着を示唆しており, ディンプルグラインダーによる薄片化の際に Ar イオンミリングによる研磨では除去できないダメージが導入された可能性やエポキシ樹脂などの接着剤が試料表面に付着した可能性が考えられる. 図 4-7(c) - (e)ではマクロなコントラストに加え, GaSe-Ge(111)基板間のモアレパターンである 3 - 4 nm の格子定数を有するヘキサゴナルな格子像(図 4-2(d))が観察された. そのパターンの発現機構については後述の「4.6.3 プランビューSTEM 観察されたモアレパターンの解析」で説明する. また今回, HAADF-STEM 像の取得も試みたが, 鮮明なモアレパターンは殆ど観察できなかった(図 4-7(f))

・問題点

本薄片化加工を施した試料におけるモアレパターンは均一性が乏しく, コントラストや面内配向性, 周期性が不規則かつ連続的に変化しており, 薄膜基板間の面内配向性や周期性が連続的かつ局所的に変化していることが示唆された. しかしながら, 先述のようにディンプルグラインダーによる機械的薄片化時に基板側にマクロな歪が導入された可能性や試料表面をグリッドやステージに接着する際に層状物質薄膜の面内配向性が摩擦の影響で損なわれた可能性があるため, こうしたモアレパターンの不均一性が薄膜成長時の影響によるものか, 薄片化加工時の影響によるものであるかを判別するのは難しい. 従って, 層状物質薄膜試料に対するプランビューSTEM 観察用の加工方法としては, 手法 1 はあまり適切ではなく, 試料に歪や摩擦などの影響が加わらない方法を検討する必要がある. そこで試みたのが次に説明する手法 2 である.

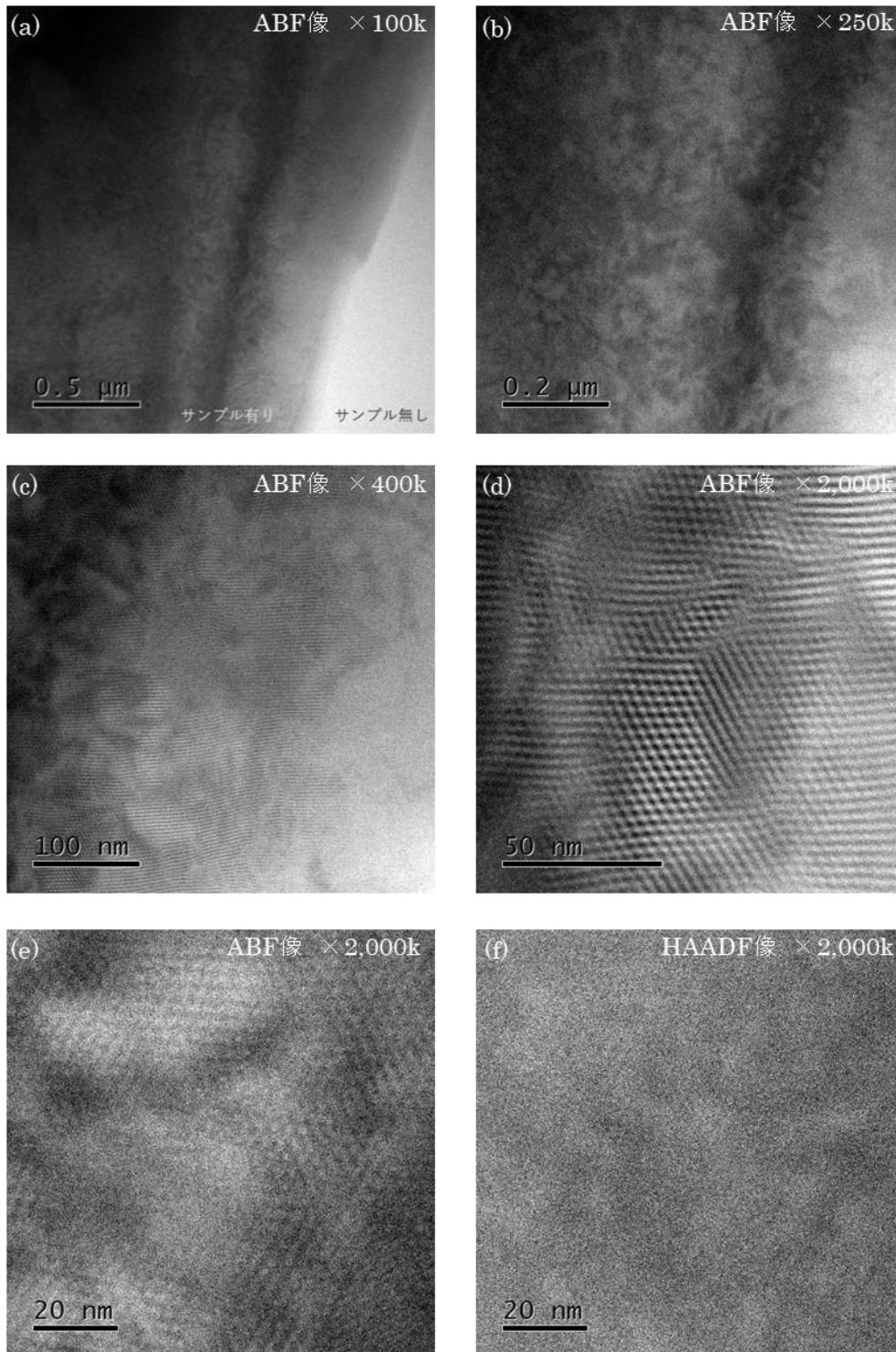


図 4-7 手法 1 による薄片化試料のプランビューSTEM 像
 (b)–(f) は (a)の領域の拡大像.(e) と (f) は同一領域.

4.4.2 Ga-FIB と低加速 Ar イオンビームによる試料加工 (手法 2)

・概要

この方法は GaSe/Ge(111)試料の基板側のみを Ga-FIB で削っていき、薄片に成形した後、マイクロサンプリング法²³でグリッドにピックアップし、Ga-FIB と低加速 Ar イオンビームによる仕上げ加工を施す手法である。加工に先立つ導電膜蒸着は日立製イオンスパッターE-1030 を、FIB 加工では SII ナノテクノロジー製 SMI3050 を、最終的な低加速 Ar イオンビームによる仕上げ研磨では JEOL 製 GENTLE MILL IV5 をそれぞれ使用した。

・手順

図 4-8 と併せて、Ga-FIB と低加速 Ar イオンビームによる試料加工手順を説明する。

1. FIB 加工に先立ち、加工面(基板側面)にアモルファスカーボン(C), 白金パラジウム(Pt-Pd)の順で導電膜を蒸着する。これは半導体試料の加工中のチャージアップやそれによって起こるビームドリフトを防ぐ目的である。また加工中の Ga イオンによる走査イオン顕微鏡(Scanning Ion Microscopy, SIM)観察において試料の損傷を防ぐ保護膜的な役割もある。このとき観察面(薄膜表面)への導電膜の付着を防ぐため、(a)のように台座を使って薄膜表面を 45°下向きに傾けながら導電膜蒸着を行った。
2. 試料を FIB システムに導入し、ビーム・アシステッド・化学気相蒸着(Beam assisted chemical vapor deposition, BA-CVD)で STEM 観察試料部分にのみタングステン(W)保護膜を形成する。これは Ga-FIB や Ar イオンビーム加工時に STEM 観察試料部分が損傷するのを防ぐためである。BA-CVD とは化合物ガス雰囲気中でイオンビームを照射した際に化合物ガスが固体成分と気体成分に分解する現象を利用した蒸着法である²⁴。当 FIB システムではヘキサカルボニルタングステン(W(CO)₆)ガスと Ga-FIB を用いて、 μm スケールで W を狙った場所に蒸着することが可能である。
3. (b)のように Ga-FIB で加工面の基板側のみを削っていき薄片試料を成形する。ビーム条件は加速電圧を 30 kV とし、観察試料から離れた部分では電流 1,300 pA の強い太いビームで、試料に近い部分では電流 700 pA の比較的細いビームで加工した。
4. (c)のように BA-CVD でピックアップ用プローブの先端と薄片試料をタングステン(W)で接着させた後、Ga-FIB で薄片試料を母試料から切り離す。
5. (d)のように薄片試料を観察用グリッドに移動させ、BA-CVD で固定した後、Ga-FIB でプローブと薄片試料を切り離す。4, 5 の手順をマイクロサンプリング法²³という。
6. (e)のよう試料薄片の基板側から Ga-FIB で厚さ 100 nm 以下になるまで更に削る。ビーム条件は(電圧, 電流)を(30 kV, 10 pA), (5 kV, 40 pA), (2 kV, 20 pA)の順に細く弱く変化させる。
7. (f)のように低加速電圧の Ar イオンビームで仕上げ研磨を施し、観察面の FIB 加工ダメージを除去する。ビーム条件は(電圧, 電流)を(1 kV, 40 μA), (0.2 kV, 8 μA)の順に

適用する。

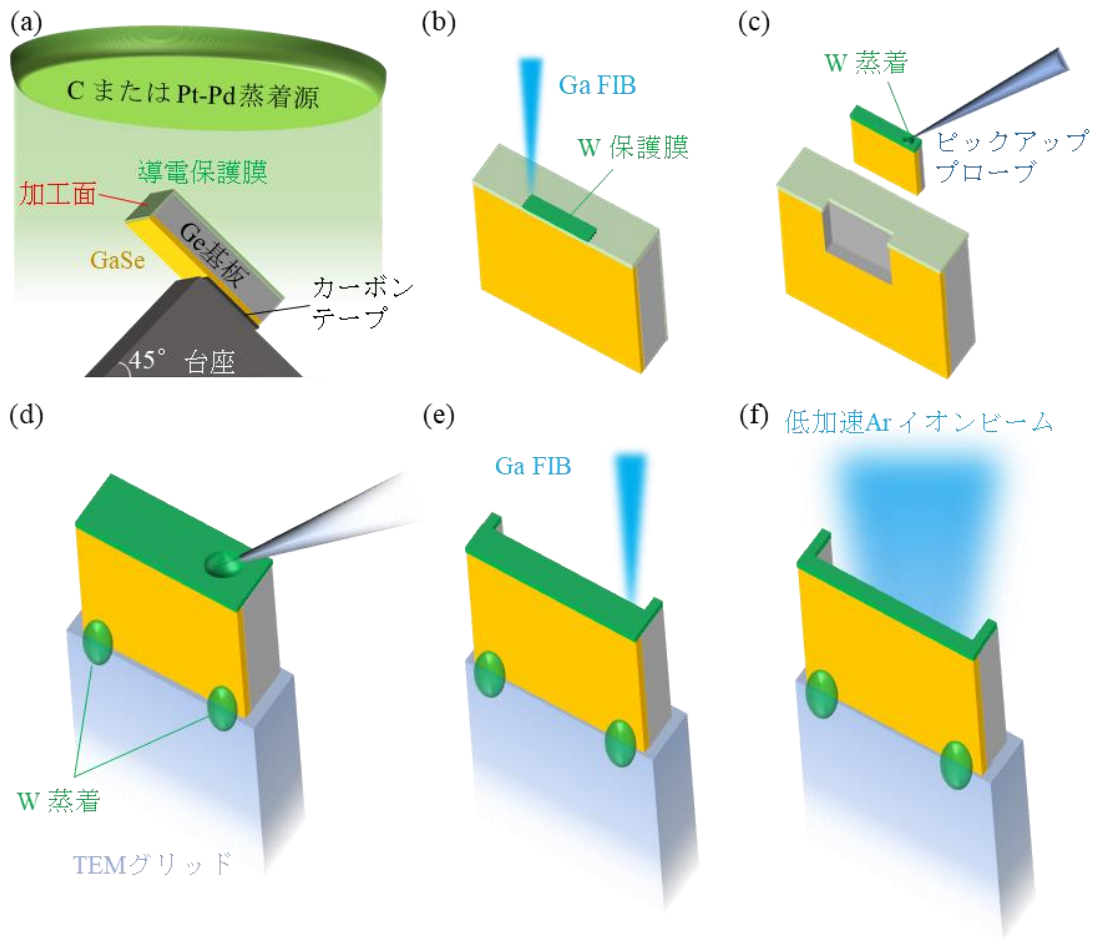


図 4-8 Ga-FIB と低加速 Ar イオンビームによる試料加工 (手法 2)

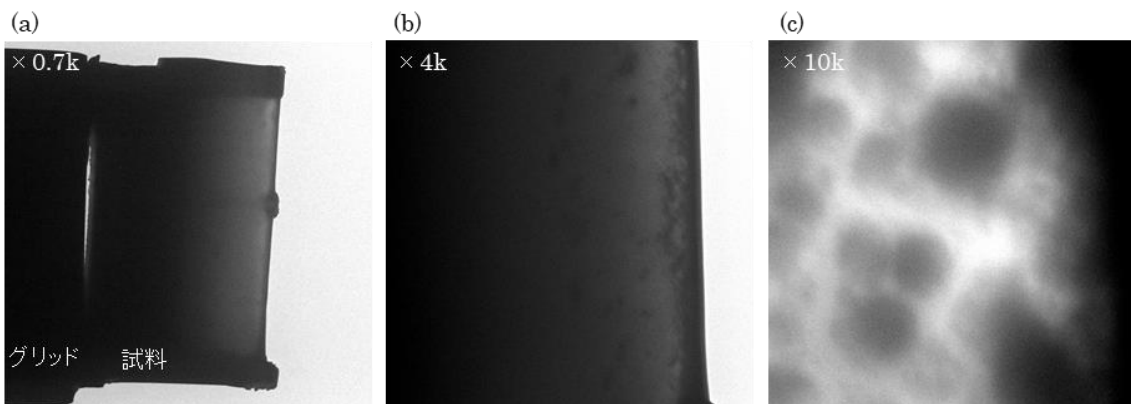


図 4-9 手法 2 による薄片化後の試料のプランビューTEM 像

・ TEM による試料形態確認

手法 1 の場合と同様に加速電圧 100 kV で薄片化後の試料形態を TEM 観察した。図 4-9 はその TEM 像である。手法 1 の場合と比べると手法 2 の試料形態および厚みは広範囲で均一であった。しかしながら、観察部分となる淵に近い薄い領域では図 4-9(c)に示すようなマクロなコントラストが存在しており、C や Pt-Pd, W などの導電保護膜が観察面に付着している可能性が示唆された。

・ STEM によるモアレパターン観察

手法 2 で薄片化した試料のプランビューSTEM 像を図 4-10 に示す。TEM 観察の結果と同様に観察面上の付着物の存在を示唆する粒子状のコントラストが全体的に観察された。これはエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) マッピングより C 粒子や Pt-Pd 粒子, W 粒子といった導電保護膜成分であることが判明した(図 4-11)。次に GaSe/Ge(111)のモアレパターンの見え方について手法 1 と比較すると、手法 2 では ABF 像と HAADF 像の両方でモアレパターンがより鮮明かつ均一に観察された。

・ 手法 2 の優位性と問題点

ここまで手法 1 と手法 2 で比較した試料は同一の母試料から切り出したものであるため、両者のモアレパターンの見え方の違いは薄膜成長過程の影響によるものではなく、試料加工過程の影響によるものである。均一なモアレパターン観察が可能であった手法 2 では、手法 1 で懸念された層状物質薄膜と基板間の配向関係を損なわせる摩擦などの影響が殆どなく、プランビューSTEM 観察やモアレパターンを利用した構造解析という目的に対して、より適した手法であることは明らかである。一方で、手法 2 では導電保護膜の観察面への付着による像コントラストの不均一化という新たな問題点が浮上した。これは層状物質薄膜の面内配向性には殆ど影響しないと考えられるものの、広域的かつ高分解能なモアレパターン観察や機械学習や解析ソフトウェアを利用した高度なモアレパターン解析の妨げとなるため、導電保護膜方法に関しては改善が必要である。

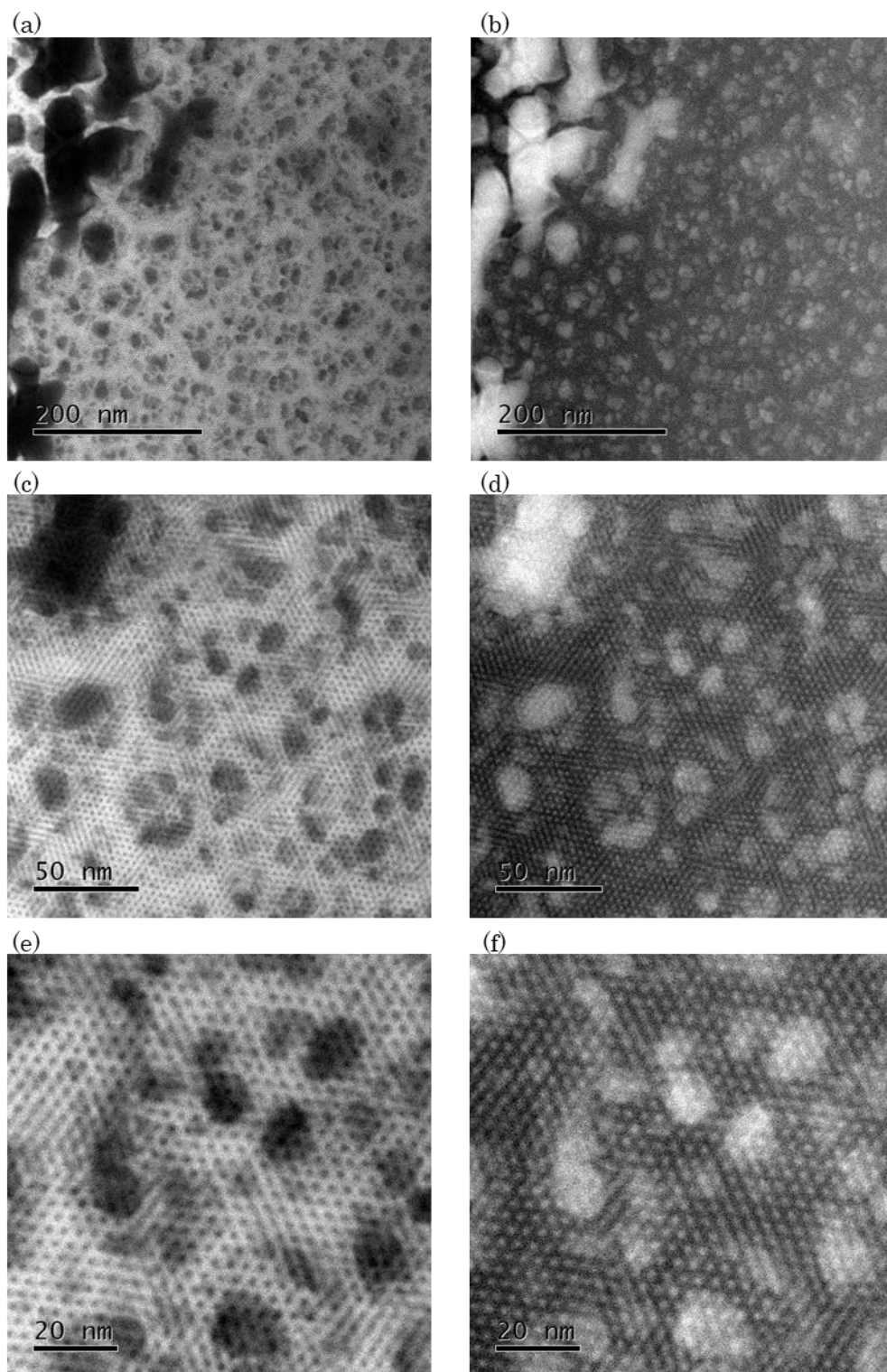


図 4-10 手法 2 による薄片化試料のプランビューSTEM 像
左側((a),(c),(e))は ABF 像, 右側((b),(d),(f))は HAADF 像

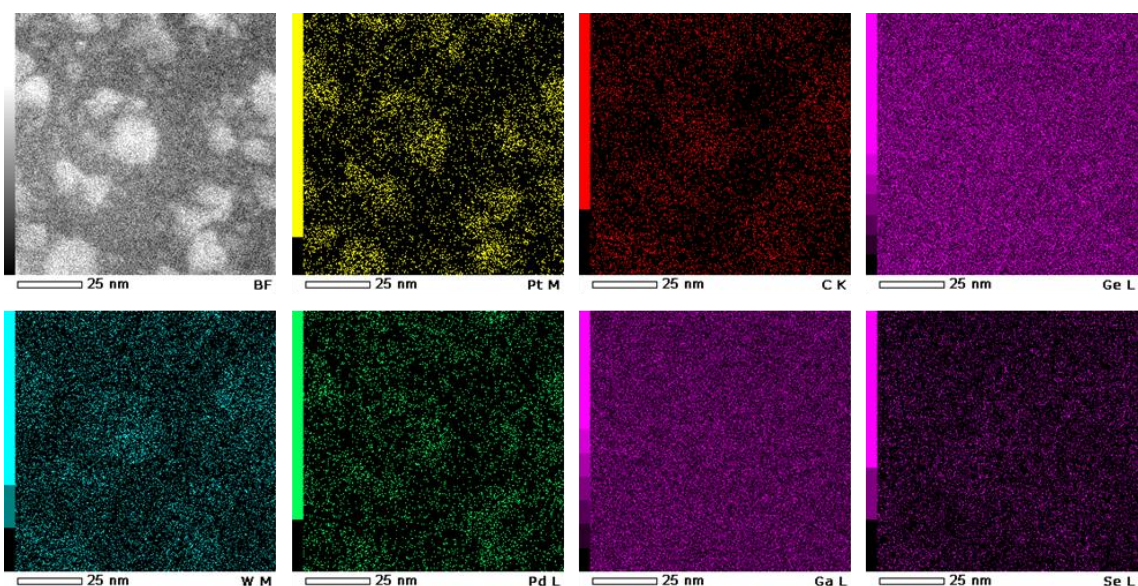


図 4-11 手法 2 による薄片化試料の EDS 元素マッピング
Pt を主に, Pd, W, C といった導電膜成分のマッピングコントラスト
と HAADF-STEM 像内の輝度コントラストがよく一致する。

・導電膜蒸着方法の改善

手法 2 の問題点を解決するために導電膜蒸着方法の改善を試みた。図 4-12 の(a)および(c)は導電膜蒸着方法改善前後の蒸着装置内の試料配置である。薄膜表面を 45°下向きに傾けながら導電膜蒸着を行った場合(図 4-12(a))では導電膜の成分粒子が表面に回り込んで付着するため、後に観察試料となる母試料の淵の部分が黒く色づく(図 4-12(b))。一方で、図 4-12(c)のように薄膜表面を完全に下向きにして、蒸着室の底に置いた場合は蒸着後の母試料の淵の黒ずみが殆どなくなる(図 4-12(d))。後者の導電膜蒸着方法を取り入れた場合の FIB 加工を手法 2'とする。手法 2'から得られた試料のプランビュー STEM/TEM 像および EDS 元素マッピング像を図 4-13, 図 4-14 に示す。導電膜蒸着方法の改善前(手法 2)と同様に全体的に粒状のコントラストが観察されたが、その濃淡差は低減されていた(図 4-14(a)-(d))。そのため手法 1, 2 では判別しにくかった薄膜内の粒界を表すモアレパターンの境界線が鮮明に観察可能となった。これらのモアレパターンは、STEM 観察時より分解能はやや劣るものの、TEM でも観察可能であった(図 4-14(e),(f))。また手法 2 で顕著に表れていた Pt や Pd の EDS マッピングコントラストが手法 2'の試料の EDS 元素マッピング(図 4-13)では殆ど見られず、観察面への Pt-Pd 粒子の付着量が大幅に低減されたことが判明した。粒状コントラストの発生に関しては Pt や Pd 粒子の他に W 粒子の影響も考えられる。しかし FIB 加工過程におこえる W 保護膜蒸着は FIB システム内での確立された BA-CVD によって行われるため、導電膜蒸着時のように試料配置を変更することは容易ではなく、それによって W の表面付着を防ぐ

ことは困難である。また加工中は W 保護膜にビームが当たるため、ビームによって飛散した W クラスターが試料表面に再蒸着されている可能性もある。従って、FIB によるプランビュー-STEM 観察用試料加工において観察面への付着物をこれ以上低減することは非常に困難である。

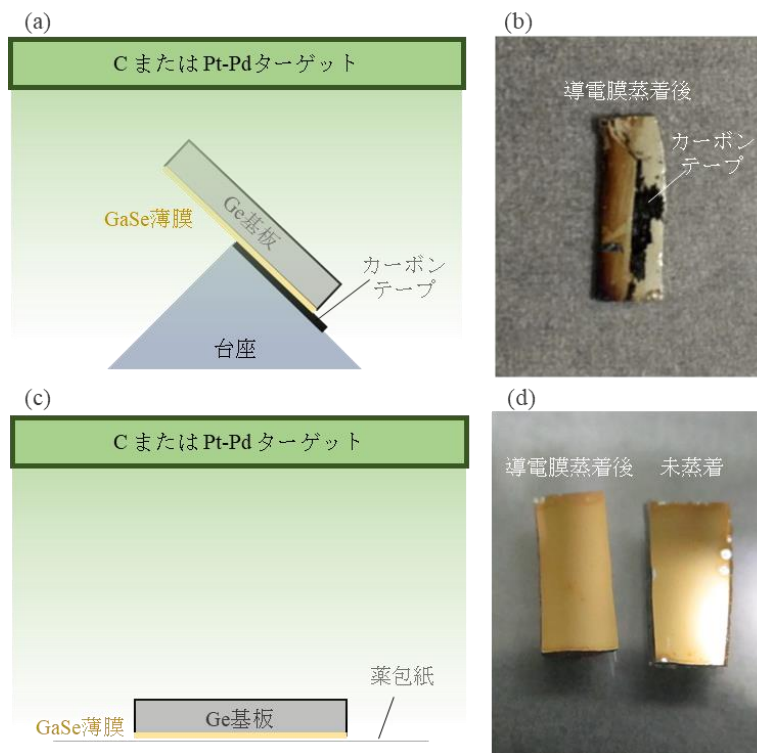


図 4-12 手法 2 における導電膜蒸着方法と蒸着後の試料表面の比較

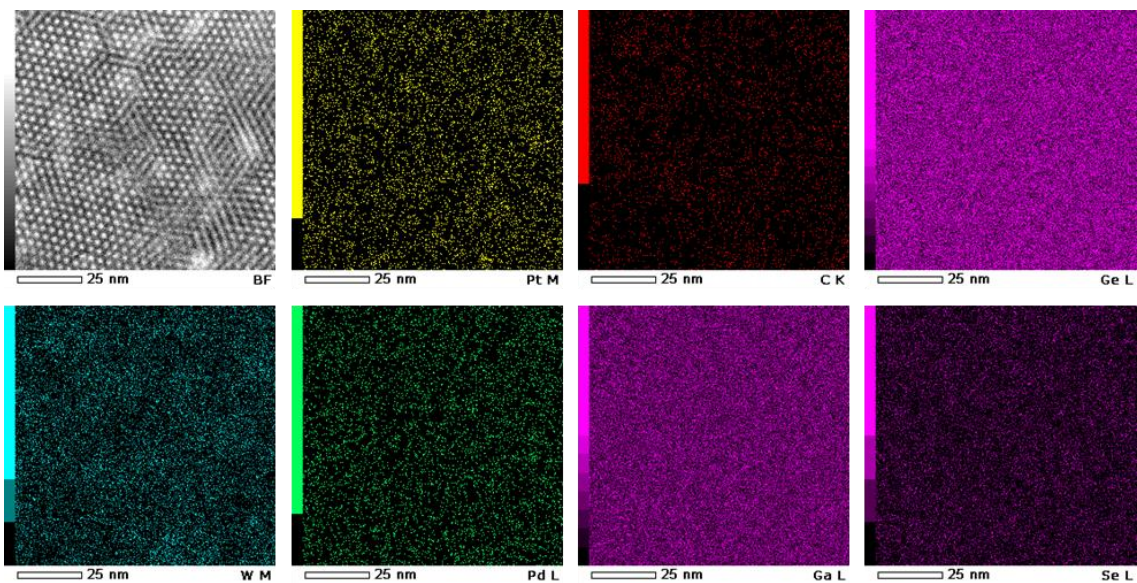


図 4-13 手法 2 による薄片化試料の EDS 元素マッピング

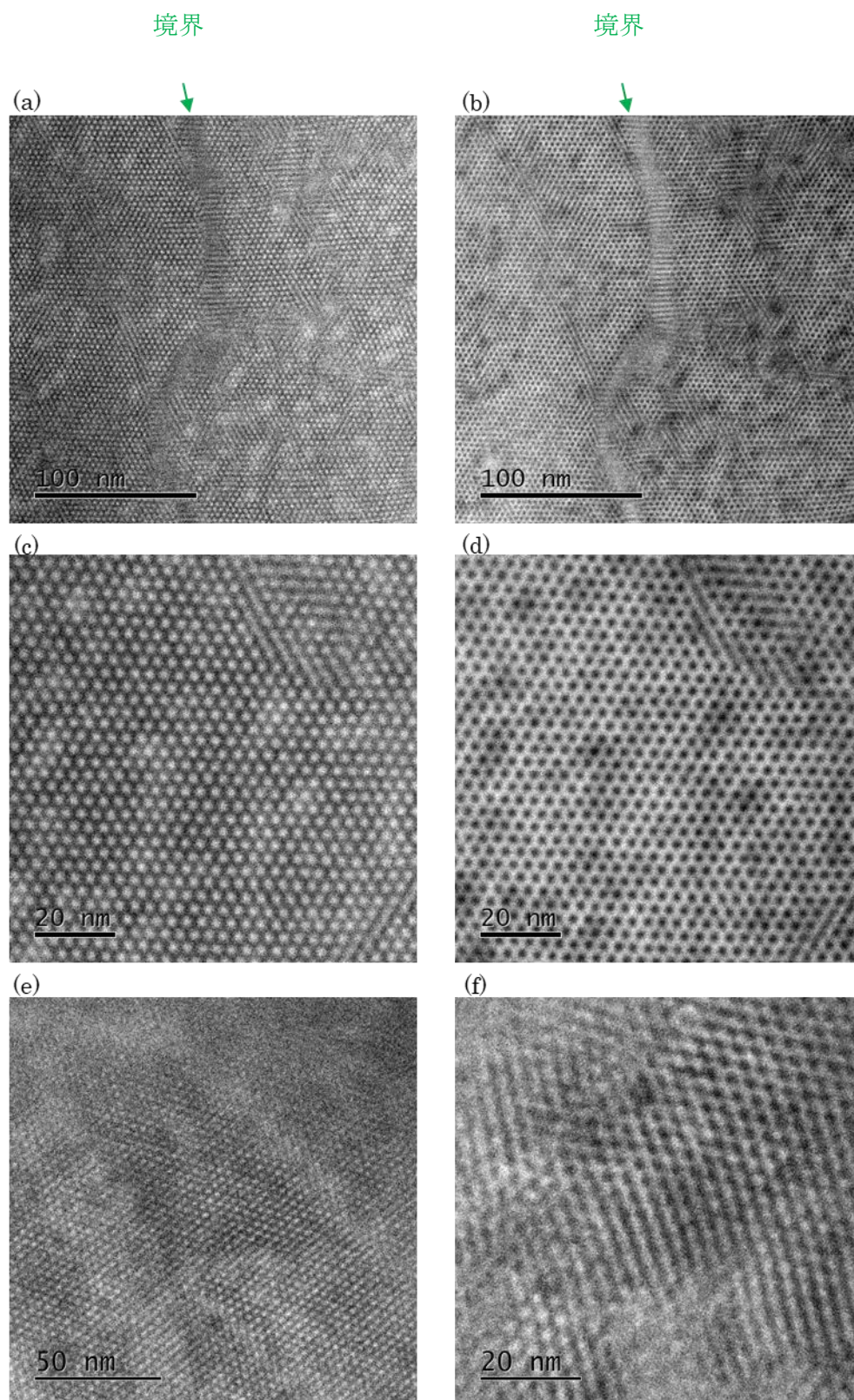


図 4-14 手法 2' による薄片化試料のプランビューSTEM/TEM 像
 (a),(c)は ABF-STEM 像, (b),(d)は HAADF-STEM 像, (e),(f)は TEM 像

4.4.3 プランビューSTEM 観察のための試料加工方法のまとめ

プランビューSTEM 観察のための試料加工方法についてまとめる。図 4-15 はそれぞれ手法 1 と手法 2, 手法 2' の STEM 像の比較である。観察条件は ABF 像と HAADF 像ともに共通である。導電膜蒸着方法改善後の手法 2' のモアレパターン観察像ではコントラストとモアレパターンの均一性が他と比較して非常に良い。従って、手法 2' はプランビューSTEM(TEM)による層状物質薄膜試料のモアレ構造解析に対して、大変適した試料加工方法であると言える。これは手法 1 との比較においてだけでなく、他の全ての試料加工方法と比較したときにも言えることである。広く適用されている高分解能プランビューSTEM 観察試料の加工方法としては手法 1 の他にイオンスライサーを利用した薄片化方法²⁵(図 4-16)が存在する。しかしこれは基本的に試料の基板側と薄膜側の両面から太い Ar イオンビームを照射して薄片化する方法であるため、今回のように数 10 nm の薄膜と 500 μm の厚い基板の両部分を残しつつ試料厚みを合計 100 nm 以下に薄片化することが困難である。また観察領域の選択性も乏しい。さらに前処理としてある手法 1 ほどの薄片化ではないが、厚さ約 100 μm , 幅約 2.5mm までの予備加工を要するため、薄膜に摩擦の影響が生じる懸念がある。一方で手法 2 は断面 TEM 観察試料の作製などで一般艇に利用されている FIB 加工システムを適用した手法であり、加工や観察する部分を μm オーダーで選択できる。また FIB システム内に導入できる cm スケールの大きさ(今回は約 1 cm \times 0.5 cm にカットした薄膜試料を導入した)であれば予備加工の必要もなく、成長後の薄膜試料をそのまま導入可能である。さらに全体の工程は加工面が異なるのみで、断面観察用の試料加工と殆ど変わらないため、加工プログラムを殆どそのまま流用できる。さらに基板側だけを加工するため基板物質に対する加工条件の較正が為されていれば、試料形状や成長した薄膜の種類に関わらず加工可能である。これらのことから、手法 2' は、現状、層状物質薄膜試料のモアレ構造解析に最も適した試料加工方法であると考えられる。

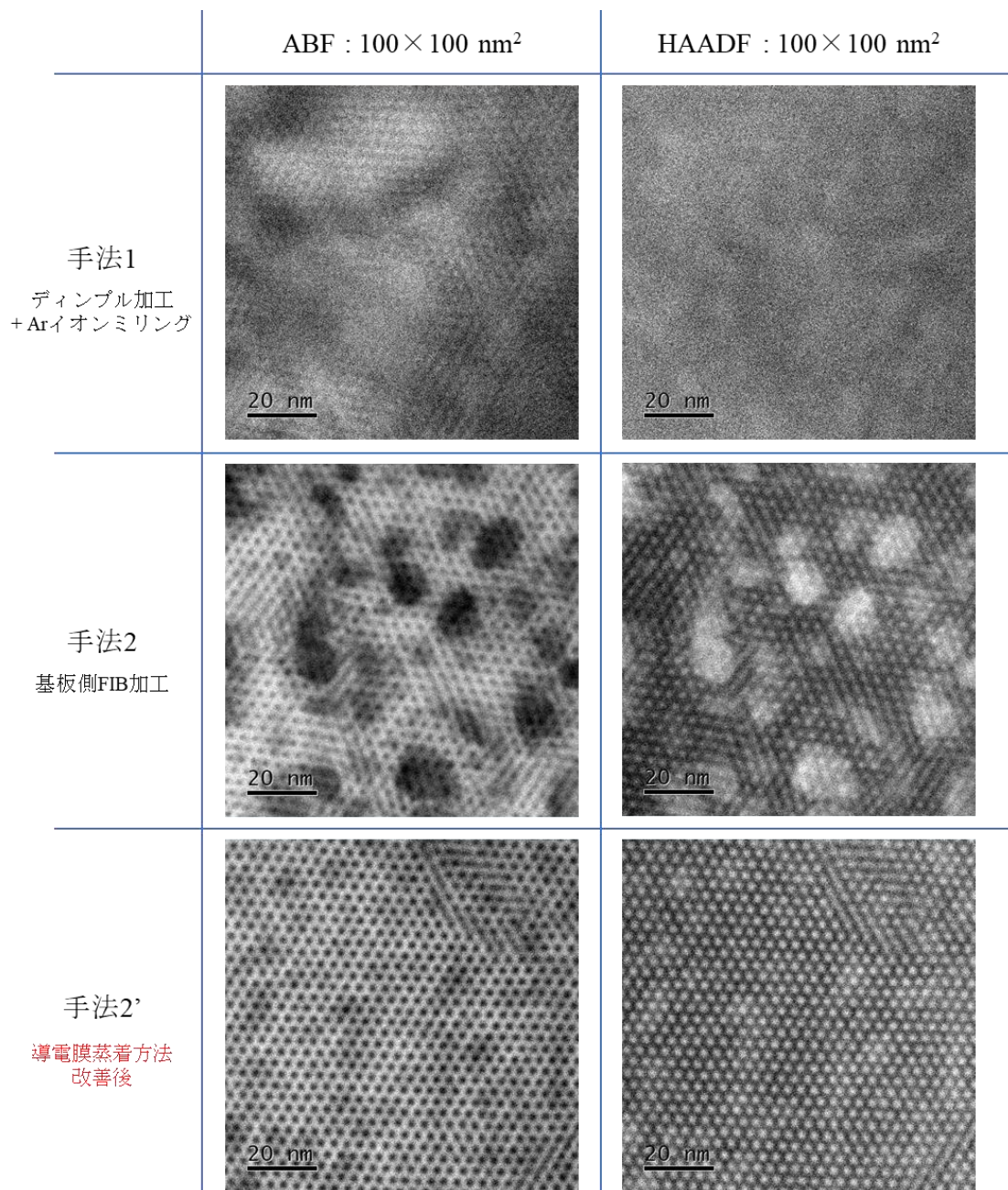


図 4-15 試料薄片化手法ごとのプランビューSTEM 像の比較
 観察条件, 像スケールは全て共通. 全て画像処理なし.

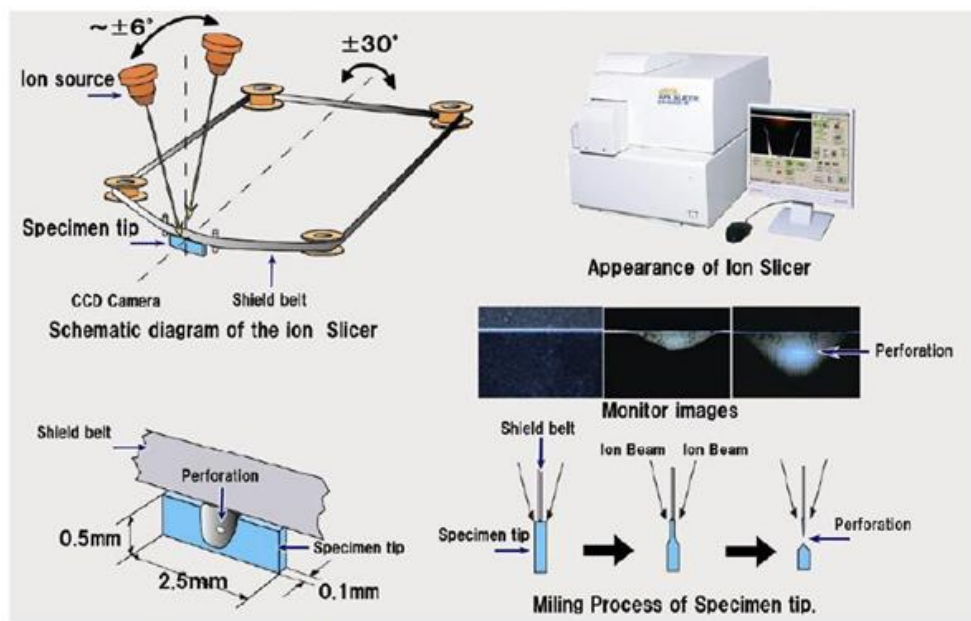


Fig.1 イオンスライサの概要

イオンスライサでは試料を幅 2.5mm、高さ 0.5mm、厚さ 0.1mm まで予備研磨し遮蔽ベルトを介して両面に Ar+イオンを照射し試料中心に穴をあけ(左下)その周辺を TEM 観察する。Ar+イオンガンは最大 $\pm 6^\circ$ までロッキングが可能でさらに試料を $\pm 30^\circ$ ロッキングし試料表面が均一にイオン研磨できる構造になっている(左上)。操作は PC 上でコントロールでき(上右)、加工の様子が CCD カメラにより GUI 上でモニターできる(右中、下)ようになっており、加工の様子をリアルタイムで監視することができる。

図 4-16 イオンスライサーによる試料薄片化方法 (文献 25 より引用)

4.5 STM 観察のための試料加工

SPM は, STEM や TEM とは異なり, 測定原理由来で必要となる試料加工は殆どないが, 表面敏感な構造観察手法であるため観測可能なモアレパターンは最表面の数単位層の格子の重なりに限られる. 従って, STM で GaSe 薄膜と Ge(111)基板との界面から生じるモアレパターンを観察するためには, GaSe 薄膜を数単位層の厚みまで薄くする必要がある. そこで本研究では Ge(111)基板上に成長した GaSe 薄膜の層数を, 層状物質の機械的剥離に使用される粘着テープで表面剥離することにより減少させた. 図 4-17 は粘着テープによる表面剥離を施す前後の表面形態の AFM 観察結果である. テープ剥離前の表面では GaSe の積層した三角島が全体に渡って観察された. これに対して, 粘着テープによる剥離後の表面では表面付近の微小な GaSe 島は除去され, 最大で 1 辺 1 μm 程度の三角島が観察された. このことより粘着テープを用いた表面剥離により, 局所的な GaSe 薄膜の表面平坦性の改善と低層数化が可能であると判明した.

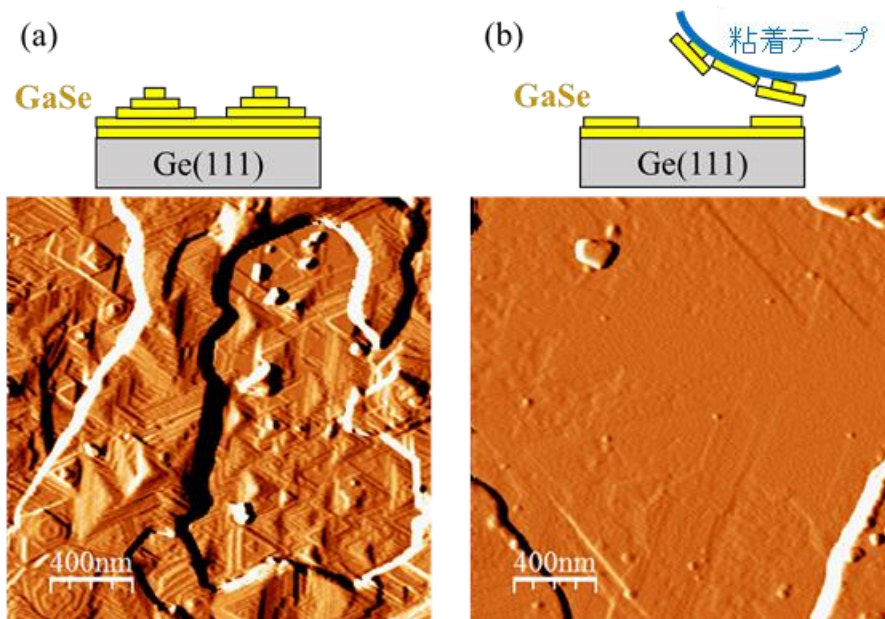


図 4-17 粘着テープによる表面剥離前後の GaSe 薄膜表面の AFM 像

4.6 STM と STEM による GaSe 薄膜-Ge(111)基板間のモアレパターン

観察と局所面内配向性評価

4.6.1 モアレパターンによる面内配向性評価方法

モアレパターンによる面内配向性評価は以下の数式を用いて行った。モアレパターンの逆格子ベクトルは \vec{k}_m は構成要素となる構造の逆格子ベクトル \vec{k}_a と \vec{k}_b によって計算できる。モアレパターンの 1 次の逆格子ベクトル成分は、構成要素となる構造の 1 次の逆格子ベクトル成分の差(式(1))によって得られる。

$$\vec{k}_m = \vec{k}_b - \vec{k}_a \quad (1)$$

今回の GaSe 薄膜と Ge(111)基板からなるモアレパターンように構成要素となる 2 つの逆ベクトルがともに 6 回対称である場合はモアレパターンの逆格子ベクトルも 6 回対称となり、2 次の逆格子ベクトル成分は 1 次の成分を 60° 回転させることで得られるため、実質的にモアレパターンの 1 次の逆格子ベクトル成分について考慮するだけで良い。より一般的なモアレパターンの数学的解析は～～らによって詳しく説明されている¹。ここでは 6 回対称な場合について述べる。図 4-17 のように $|\vec{k}_a| < |\vec{k}_b|$ の時、 \vec{k}_m を \vec{k}_a が \vec{k}_b に対して角度 θ だけずれた場合のモアレパターンの逆格子ベクトルとし、また角度 φ を \vec{k}_m と \vec{k}_a のなす角とすると、それらの間には以下のような関係式が成立する。ここで 6 回対称性を考慮すると、 θ は $-30^\circ < \theta < 30^\circ$ に制限される。

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{|\vec{k}_a|^2 + |\vec{k}_b|^2 - |\vec{k}_m|^2}{2|\vec{k}_a||\vec{k}_b|} \right) \quad (2)$$

$$\theta = \varphi - \sin^{-1} \left(\frac{|\vec{k}_a|}{|\vec{k}_b|} \cdot \sin \varphi \right) \quad (3)$$

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{\sin \theta}{\cos \theta - \frac{|\vec{k}_a|}{|\vec{k}_b|}} \right) \quad (4)$$

式(2) - (4)は何れも互いの式変形から導出できるものであり、本質的な意味は同じである。また式(4)はモアレパターンの配向性が構成要素となる 2 つの格子間の面内配向性の違いを敏感に反映することを意味している。たとえば、 $\text{MoS}_2(0001)$ (格子定数 3.161 \AA)²⁶ と $\text{MoSe}_2(0001)$ (格子定数 3.285 \AA)²⁷ が $\text{MoS}_2(1-100) // \text{MoSe}_2(1-100)$ の関係でヘテロ積層している場合、その面内の配向関係が 1° ずれると、モアレパターンの配向方向は約 25° も変化する。本章におけるモアレパターン解析もこれらの式を用いる。

4.6.2 STM 観察されたモアレパターンの解析

図 4-18 に粘着テープによる表面剥離後の GaSe 薄膜表面の STM 像を示す. 図 4-18(a) に示すようにサブマイクロメートルサイズの GaSe テラスが観察された. そのステップ高さは約 0.8 nm でこれは GaSe 単位層ステップの厚さとほぼ一致する. (b)は, GaSe(0001) 表面の原子分解能像である. GaSe(0001)の格子定数 0.375 nm とほぼ一致する格子が観察された. これらに加え, 一部では GaSe-Ge(111)由来と思われるモアレパターンが観察された. (c)と(g)はそれぞれ異なる領域で局所的に観察されたモアレパターンであり, (d)と(f)はそれぞれの一部の領域の拡大像である. 以降は(d)と(f)の領域をそれぞれモアレ I およびモアレ II と記載する. これらから STM 観察されたモアレパターンの配向性や周期性は局所ごとに連続的に変化している様子が伺える. またモアレ I とモアレ II の領域に対して, 2次元高速フーリエ変換(2 dimensional fast Fourier transfer, 2D-FFT)を適用した結果が(e)と(i)である. モアレIの逆格子ベクトルの大きさは約 1.9 nm^{-1} であり, GaSe(0001)面と Ge(111)面が GaSe(11-20)//Ge(1-10)の方位関係で重なった際に式(1)から計算される値(約 1.9 nm^{-1})とほぼ一致する. 即ち, この領域では RHEED 観察で示唆された配向関係が界面付近の数層の GaSe 層においても保たれていると考えられる. 一方で, モアレIIの逆格子ベクトルはモアレIとは比べて, 大きさと配向方向がともに異なっていた. (i)中に示した逆格子ベクトルの大きさ $|\vec{k}_m|$ を用いて, 式(2)から計算した薄膜基板間の配向関係のずれ θ は約 2.8° となった. このことからモアレIIの領域では界面付近の GaSe 層が GaSe(11-20)//Ge(1-10)のエピタキシャル方位関係に対して数度の面内回転を伴って存在していることが示唆された.

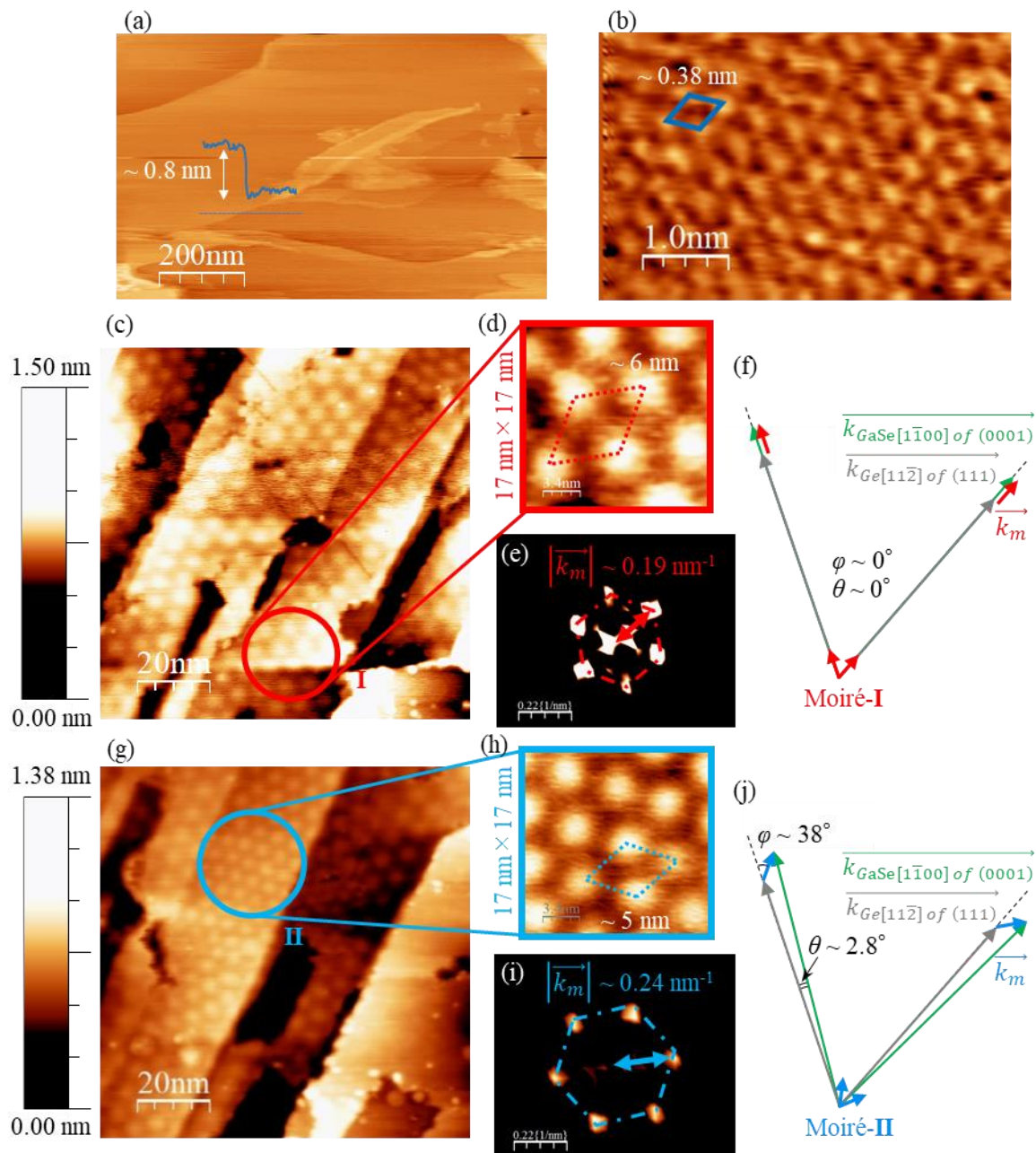


図 4-18 粘着テープによる表面剥離後の GaSe 薄膜表面の STM 像

4.6.3 プランビューSTEM 観察されたモアレパターンの解析

図 4-19 に手法 2 で薄片化した GaSe/Ge(111)試料のプランビューHAADF-STEM 像を示す。(a)および(b)に示すように格子定数が約 3.7 nm の六方格子が観察された。これは STM で観察された 5 または 6 nm の格子定数を有するモアレパターンとは異なっている。このパターンの発現機構を解明するために制限視野電子線回折 (Selected area electron diffraction, SAED) パターンを取得したところ, GaSe(110)と Ge(2 $\bar{2}$ 0)スポットの周りに $\vec{k}_{moire} = \vec{k}_{GaSe(11\bar{2}0)} - \vec{k}_{Ge(2\bar{2}0)}$ の関係をもつ 2 重回折由来のスポット(モアレ回折スポット)⁹ が観測された。従って, STEM 観察されたヘキサゴナルな格子像は GaSe(110)方向と Ge(2 $\bar{2}$ 0)方向の周期性の重なりから生じたモアレパターンであると考えられる。確認のため, STEM 像中(図 4-19(a))のモアレパターンの 2D-FFT から得られた逆格子ベクトルの大きさ $|\vec{k}_{moire.FFT}| \sim 0.31 \text{ nm}^{-1}$ (図 4-19(c))と GaSe と Ge の結晶構造データの文献値^{28,29} を利用して計算したモアレパターンの逆格子ベクトルの大きさ $|\vec{k}_{moire.calc}|$ を比較したところ, $d_{GaSe(11\bar{2}0)} = 0.1878 \text{ nm}$, $d_{Ge(2\bar{2}0)} = 0.1998 \text{ nm}$ かつ $\vec{k}_{GaSe(11\bar{2}0)} // \vec{k}_{Ge(2\bar{2}0)}$ より, $|\vec{k}_{moire.calc}| = |\vec{k}_{GaSe(11\bar{2}0)}| - |\vec{k}_{Ge(2\bar{2}0)}| = 0.320 \text{ nm}^{-1}$ となり, 両者は非常に近い値となった。以上より一連の STEM 像中の周期構造は GaSe 薄膜と Ge(111)基板の GaSe{11 $\bar{2}$ 0}面と Ge{2 $\bar{2}$ 0}面の重なりによって発現したモアレパターンであると結論付けられる。即ち, プランビューSTEM 観察では, STM 観察における薄膜-基板間の表面周期構造を反映したモアレパターンとは異なり, それぞれの結晶の三次元的構造周期性を反映したモアレパターンが現れるのである。図 4-20 に STM とプランビューSTEM で観察されるそれぞれのモアレパターンの構成要素となる周期構造の違いを示す。どちらも同一の薄膜-基板間の配向関係から現れるモアレパターンであるが, その見え方は観察手法によって異なるため, それらの解析と比較の際には注意が必要である。

次にプランビューSTEM 観察されたモアレパターンを利用して簡易的な GaSe 薄膜の局所面内配向性評価を行った。図 4-21 はその評価に使用した領域の HAADF-STEM 像である。領域 I のモアレパターンの配向方向を基準($\varphi = 0^\circ$)とすると, 領域 II ではその方向が 4° ずれ($\varphi = 4^\circ$), 領域 III では最大 8° ずれていること($\varphi \leq 8^\circ$)が判明した。また図 4-21 の領域全体を調査した場合もモアレパターンの配向方向のずれは最大 8° であった。従って, 式(3)から図 4-21 中の薄膜-基板間の面内配向性のずれ θ は 0.5° 未満と算出することができる。このことは多層成長した GaSe 薄膜が Ge(111)基板に対して, GaSe(0001)// Ge(111)および GaSe[11-20]// Ge[1-10]の殆ど完璧なエピタキシャル配向関係を有していることを示唆している。

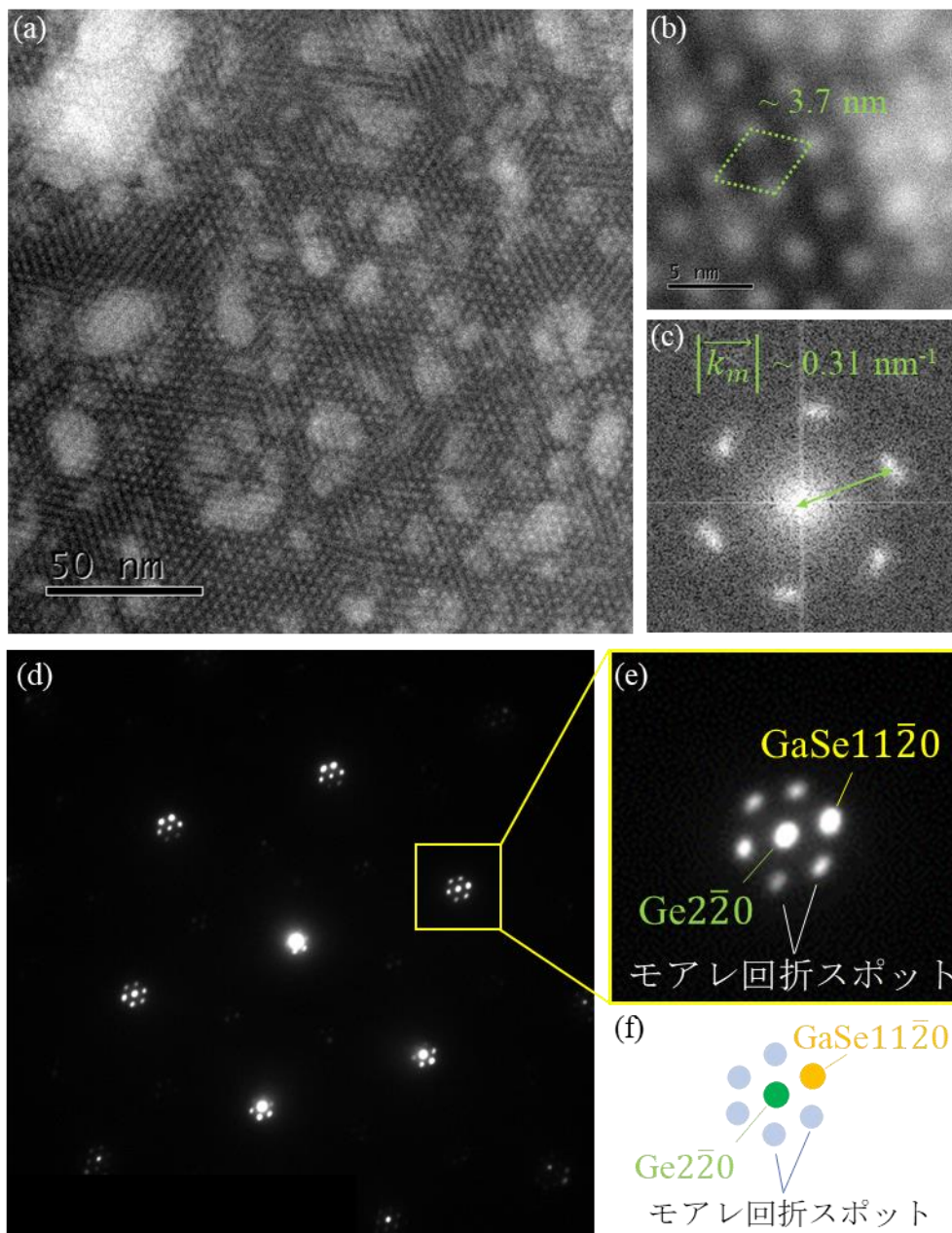


図 4-19 プランビューSTEM 観察された GaSe/Ge(111)間のモアレパターン

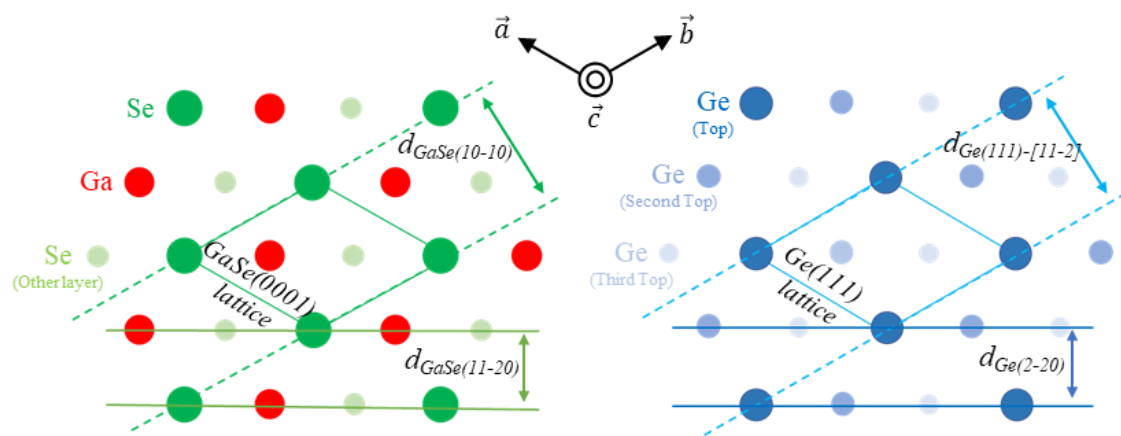


図 4-20 STM およびプランビューSTEM で観察されたモアレパターンの構成要素となる周期構造

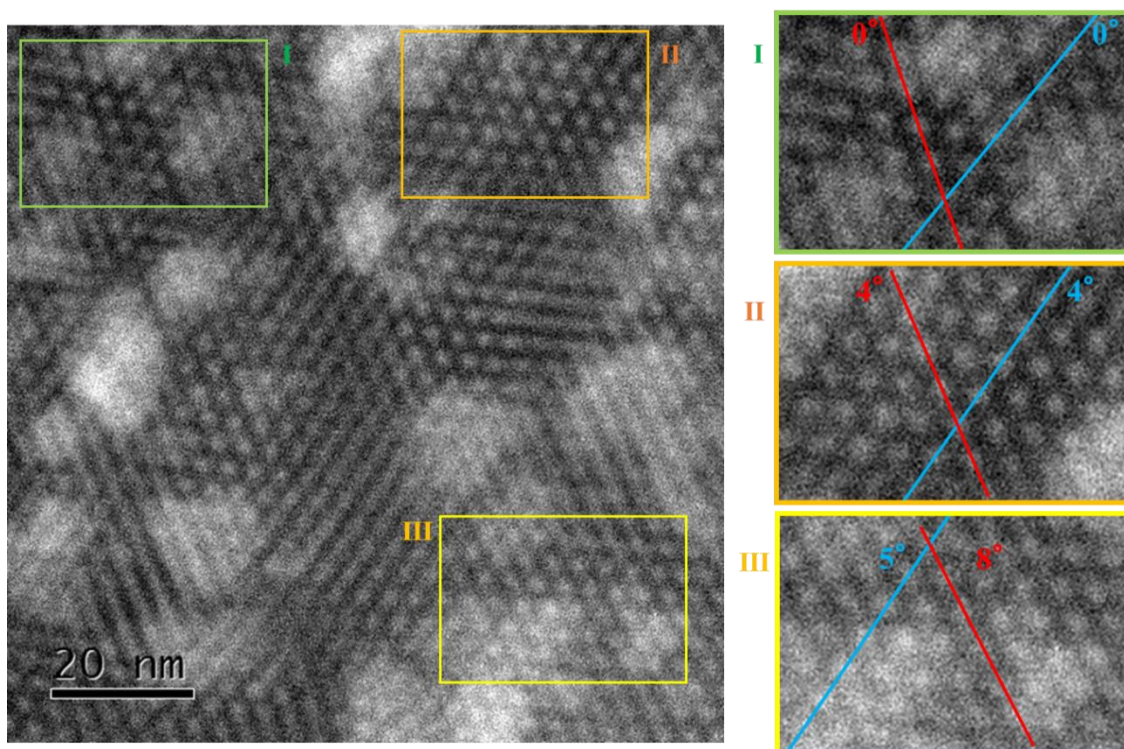


図 4-21 STEM 観察されたモアレパターンの局所面内配向性

4.6.4 局所面内配向性に関する成長ダイナミクスの考察

STM とプランビューSTEM で観察されたモアレパターンを比較することで、局所面内配向性に関する成長ダイナミクスへの考察を行う。まずSTM観察では数層のGaSe層とGe(111)基板からなるモアレパターンが観察された。それらの面内配向性評価から、界面付近のGaSe層にはGaSe[11-20]//Ge[1-10]の配向関係に対して、数度程度の面内回転ずれを伴った領域が局所的に存在することが判明した。一方で、プランビューSTEM観察からは多層のGaSe薄膜とGe(111)基板がGaSe[11-20]//Ge[1-10]のほぼ完璧な配向関係を有することが判明した。これらの結果は、VDWエピタキシーの核生成段階では層状物質薄膜-基板間に数度程度の面内ミスオリエンテーションが局所的に生じているが、成長の進行と層数の増加に伴い、その小さなミスオリエンテーションが殆ど消失することを示唆している。これはRHEED観察で成長開始後に出現する若干太くぼやけたGaSeストリークが成長の進行に伴って、徐々に細く鋭くなることと整合する結果である。一方で成長後のRHEED観察からはGaSe[11-20]//Ge[1-10]の配向関係から30°面内回転したGaSe[10-10]//Ge[1-10]の配向関係をもつ領域が局所的に発生していることも示されている。この30°ずれた異配向粒の存在を示すストリークは成長初期には見られず、成長の途中から発生し始める。従って、VDWエピタキシーにおける局所面内配向性の成長ダイナミクスとしては、まず核生成段階においては局所的に数度の面内異配向粒が局在しているが、それは層数の増加とともに殆ど消失する。一方で成長中に生じる30°ずれた異配向粒は一度形成されてしまうと殆ど消失せずに積層成長しながら成長終了時まで殆ど消失しないと考えられる。これら異配向粒が消失するかしないかの違いは積層成長時に熱的安定性の違いや支配的な配向方向の結晶粒が異配向粒を取り込まれるか否かの違いであると考えられる。核生成段階に局所的に生じる異配向性の小さい結晶粒は成長過程で支配的な面積と密度を有する高配向性の結晶粒と面内結合して取り込まれる可能性が考えられる。もしくは異配向性のない基板とエピタキシャルな結晶粒が支配的な面積を有するため積層成長が速く、マイナーな異配向粒が薄膜全体の成長過程で埋もれることも原因として考えられる。一方で30°ずれた異配向粒は配向方向の違いが大きいため、支配的な結晶粒と面内方向の結合をもちにくく取り込まれにくい可能性がある。また30°ずれた積層構造は0°あるいは60°ずれた積層構造に対する熱的安定性の差が小さく、成長環境の揺らぎによって核生成されやすい可能性がある。またこの場合、30°異配向粒の二次元核成長が速く大面積化しやすいとも考えられ、一旦ある程度大きな面積の二次元核ができてしまうと、その上に同じ配向関係の積層成長が続くため、殆ど消失しなくなると考えられる。

4.7 結論

本章ではまず、層状物質薄膜-基板間に発現するモアレパターンのプランビュー STEM 観察とそれを利用した構造解析に際して、FIB を用いた STEM 試料加工方法が非常に有効であることを示した。そして STM とプランビューSTEM の両方で半導体基板と層状物質薄膜間の局所面内配向性に関する実空間の高分解能定量評価が可能なことを実証した。さらに観察手法ごとのモアレパターン観察可能な薄膜の層数の違いを利用して、GaSe 薄膜の VDW エピタキシーにおける核生成段階から積層成長段階へと移行した際の局所面内配向性の成長ダイナミクスを議論することが可能となった。その結果、GaSe 薄膜の VDW エピタキシーの核生成段階では層状物質薄膜-基板間に数度程度の面内ミスオリエンテーションが局所的に生じているが、成長の進行と層数の増加に伴い、その小さなミスオリエンテーションが殆ど消失することが示唆された。

この評価解析方法は、他の様々な VDW ヘテロ積層系においても適用可能であり、今後モアレパターン解析の高度化や理論解析との併用などによって、VDW 界面の理解と制御に際して特に重要となる局所高分解能かつ定量的な構造解析が可能となるとが期待される。

第4章の参考文献

1. Geim, A. K. and Grigorieva, I. V. Van der Waals heterostructures. *Nature* **499**, 419-425 (2013).
2. Butler, S. Z. *et al.*, Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. *ACS Nano* **7**, 2898-2926 (2013).
3. Koma, A. Van der Waals epitaxy for highly lattice-mismatched systems. *J. Cryst. Growth* **201-202**, 236–241 (1999).
4. Xu, M. *et al.*, H. Graphene-Like Two-Dimensional Materials. *Chem. Rev.* **113**, 3766-3798 (2013).
5. Late, D. J. *et al.*, GaS and GaSe Ultrathin Layer Transistors. *Adv. Mater.* **24**, 3549-3554 (2012).
6. Bandurin, D. A. *et al.*, High electron mobility, quantum Hall effect and anomalous optical response in atomically thin InSe. *Nature Nanotech.* **12**, 223-227 (2017).
7. Novoselov, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666-669 (2004).
8. Hermann, K. Periodic overlayers and moiré patterns: theoretical studies of geometric properties. *J. Phys. : Condens. Matter.* **24**, 314210 (2012).
9. Adrian, M. *et al.*, Complete analysis of a transmission electron diffraction pattern of a MoS₂–graphite heterostructure. *Ultramicroscopy* **166**, 9-15 (2016).
10. Krane, N. *et al.*, Moiré structure of MoS₂ on Au(111): Local structural and electronic properties. *Surf. Sci.* **678**, 136-142 (2018).
11. Joshi, S. *et al.*, Boron Nitride on Cu(111): An Electronically Corrugated Monolayer. *Nano Lett.* **12**, 5821-5828 (2012).
12. N’Diaye, A. T. *et al.*, Structure of epitaxial graphene on Ir(111). *New J. Phys.* **10**, 043033 (2008).
13. Choudhary, N. *et al.*, Centimeter Scale Patterned Growth of Vertically Stacked Few Layer Only 2D MoS₂/WS₂ van der Waals Heterostructure. *Sci. Rep.* **6**, 25456 (2016).
14. Li, X. *et al.*, Two-dimensional GaSe/MoSe 2 misfit bilayer heterojunctions by van der Waals epitaxy. *Sci. Adv.* **2**, e1501882 (2016).
15. Liao, Y. *et al.*, Evolution of Moiré Profiles from van der Waals Superstructures of Boron Nitride Nanosheets. *Sci. Rep.* **6**, 26084 (2016).
16. Zhang, X. *et al.*, Vertical Heterostructures of Layered Metal Chalcogenides by van der Waals Epitaxy. *Nano Lett.* **14**, 3047-3054 (2014).
17. Polanco-Gonzalez, J. *et al.*, Band Gap Tuning in 2D Layered Materials by Angular Rotation. *Materials* **10**, 147 (2017).

18. Cao, Y. *et al.*, Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature* **556**, 43-50 (2018).
19. Cao, Y. *et al.*, Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices. *Nature* **556**, 80-84 (2018).
20. Zhao, M. *et al.*, Moiré-Potential-Induced Band Structure Engineering in Graphene and Silicene. *Small* 1903769 (2019)
21. Kehagias, T. *et al.*, Misfit relaxation of the AlN/Al₂O₃(0001) interface. *Phys. Rev. B* **64**, 195329 (2001).
22. Su, X. J. *et al.*, Microstructure and influence of buffer layer on threading dislocations in (0001) AlN/sapphire grown by hydride vapor phase epitaxy. *J. Cryst. Growth* **515**, 72-77 (2019).
23. 藪内 康文. 半導体デバイス観察への FIB の適用. *電子顕微鏡* **37**, 159-162 (2002)
24. 松井 真二. 集束イオンビームによる立体ナノ構造形成技術とその応用. *表面技術* **56**, 361-366 (2005).
25. 日本電子株式会社. イオンスライサーの概要. *JEOL Application Data Sheet* SP-A-001-00. <https://www.jeol.co.jp/applications/detail/646.html>. (参照 2019/11/15)
26. McMurdie, H. F. *et al.*, Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns from The JCPDS Research Associateship. *Powder Diffr.* **1**, 265 (1986).
27. Kulikov L.M. *et al.*, INTERCALATION OF NIOBIUM, MOLYBDENUM, AND TUNGSTEN DISELENIDES BY COPPER, ZINC, AND GALLIUM. *Inorg. Mater.* **28**, 397-401 (1992).
28. Fernelius, N. C. Properties of gallium selenide single crystal. *Prog. Crystal Growth and Charact. Mater.* **28**, 275-353 (1994).
29. Qadri, S. B. *et al.*, High pressure studies of Ge using synchrotron radiation. *J. Appl. Phys.* **54**, 3609-3611 (1983).

第 5 章

原子分解能 STEM による層状III族モノカルコゲナイド薄膜の断面微細構造観察

5.1 目的

グラファイトや六方晶窒化ホウ素，層状金属カルコゲナイドなどの層状物質は単層化や異種材料間のヘテロ積層によって，通常の3次元物質にはない特異な物性を発現し得るため，基礎・応用の両観点から大きな注目を集めている^{1,2,3}。しかし現状では，高品質・大面積成膜技術の確立が重要課題として残る。様々な二次元材料において，それを克服するためには成膜法の試行錯誤を重ねるだけでなく，基板との界面状態を詳細に理解する必要があるが，ファンデルワールスエピタキシーにおける界面状態を原子レベルで実験的に評価した報告例は少ない。本章では原子分解能 STEM を駆使して，ファンデルワールスエピタキシーした層状III族モノカルコゲナイド薄膜と基板との界面状態の観察結果を示し，それらのファンデルワールスエピタキシーにおける成長ダイナミクスや界面付近で薄膜が受ける基板からの影響，局所微細構造の成長条件依存性に関する議論を行う。

5.2 STEM 観察のための試料作製と加工

5.2.1 MBE 法による薄膜試料作製

本研究で STEM 観察した界面構造は GaSe/Ge(111), GaSe/GaAs(111)B, GaSe/InSe, InSe/Ge(111), InSe/GaAs(111)B の 5 つの系である。GaSe/Ge(111)および InSe/Ge(111)に関しては「3.3 MBE 法による薄膜成長方法」で述べた成長手順で作製した。ここでは GaSe/GaAs(111)B, InSe/GaAs(111)B および InSe/Ge(111)の作製方法について述べる。それらの成長プロセスを図 4-1 に示す。MBE 装置の構成および仕様は第 2 章に記載したものである。

- ・ GaSe/GaAs(111)B および InSe/GaAs(111)B 試料の作製

まず成長準備として，Ge(111)基板の場合と同じ手順で GaAs(111)B 基板を洗浄し，MBE 成長室まで導入する。また Ge(111)基板の場合と同様に MBE チャンバーの冷却や各成長条件の設定および安定化，試料のデガス等の成長準備等を行う。

次に GaAs(111)B 基板表面の清浄化と Se 終端化処理を以下の手順^{4,5}で行う。

1. As 分圧 $P_{As} \sim 1 \times 10^{-6}$ Torr の As 分子線を照射しながら GaAs(111)B 基板を 600°C に加熱し、表面脱酸化を行う。これにより表面は少し粗いことを示唆するスポット状のストリークパターンが得られる。
2. 基板表面の平坦性を回復するため、 $P_{Ga} = 2 \times 10^{-8}$ Torr, $P_{As} \sim 1 \times 10^{-6}$ Torr, $T_{sub} = 600^\circ\text{C}$ で GaAs 薄膜をホモエピタキシャル成長させる。
3. RHEED で鋭く明るいストリークパターンが得られたことを確認したら、Ga シャッターのみを閉じて成長を終了させ、As 雰囲気中で 400°C まで基板温度を下げた後、As シャッターを閉じる。その後、As セルの温度を待機温度まで下げる。チャンバー内の As 雰囲気が解消されるまで待ちつつ、Se セルの温度を上げて Se 化の準備を進める。
4. 清浄化した GaAs(111)B 基板表面に $P_{Se} \sim 1 \times 10^{-8}$ Torr で Se 照射しながら、基板温度を 400°C から 530°C まで昇温し、表面ダングリングボンドの Se 終端化を行う。RHEED でシャープな(1×1)ストリークを観察する。
5. Se 照射したまま基板温度を再度 400°C まで降温し、Se シャッターを閉じる。

これ以降の手順は Ge(111)基板の場合と同様である。

6. 成長直前の最終確認として、
 - ・成長室内のベース真空度が 10^{-10} Torr 台 $\sim 10^{-9}$ Torr 台前半であること。
 - ・基板温度および蒸着源分圧が目的の条件に保持されており、安定化していること。
 - ・RHEED で基板清浄表面が観察されていること。を確かめる。
7. Se セルのシャッターを開け、基板表面を 20 秒間 Se ビームに曝す。
8. Se セルのシャッターを開けた状態で、Ga または In セルのシャッターを開け、薄膜成長を開始する。付属の RHEED システムで成長中のパターン変化を観察・記録する。
9. 成長終了時には Ga セルと Se セルのシャッターを同時に閉め、素早く基板温度を 350 °C に下げる。

・ GaSe/InSe 試料の作製

GaSe/InSe 試料は、第 3 章と同じ手順で Ge(111)基板上に InSe 薄膜を成長した後、その表面に対して GaSe 薄膜を成長することで作製した。ただし InSe 表面上への GaSe 薄膜成長開始時は Se シャッターを予め開けた状態で Ga を供給するのではなく、Se と Ga のシャッターを同時に開けることで成長を開始した。これは GaSe 薄膜の下地となる表面付近の InSe 層が Se 雰囲気に曝され、相転移するのを防ぐためである。

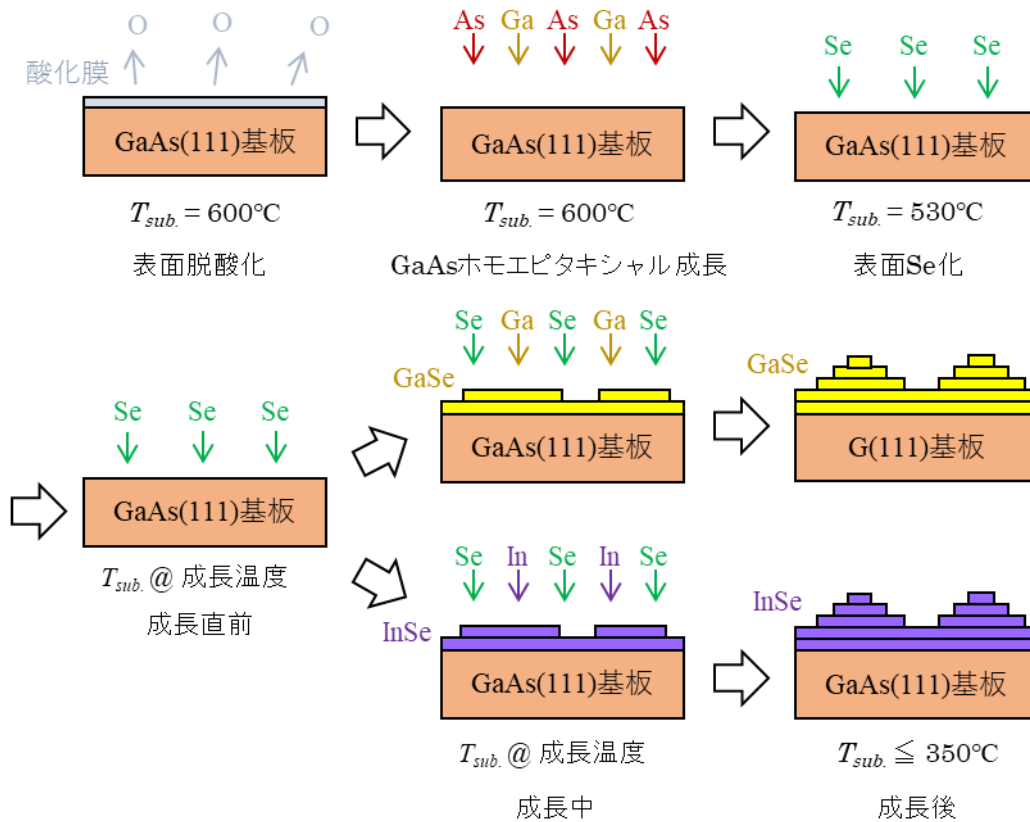


図 5-1 MBE 法による GaAs(111)B 基板上への GaSe および InSe 薄膜成長プロセス

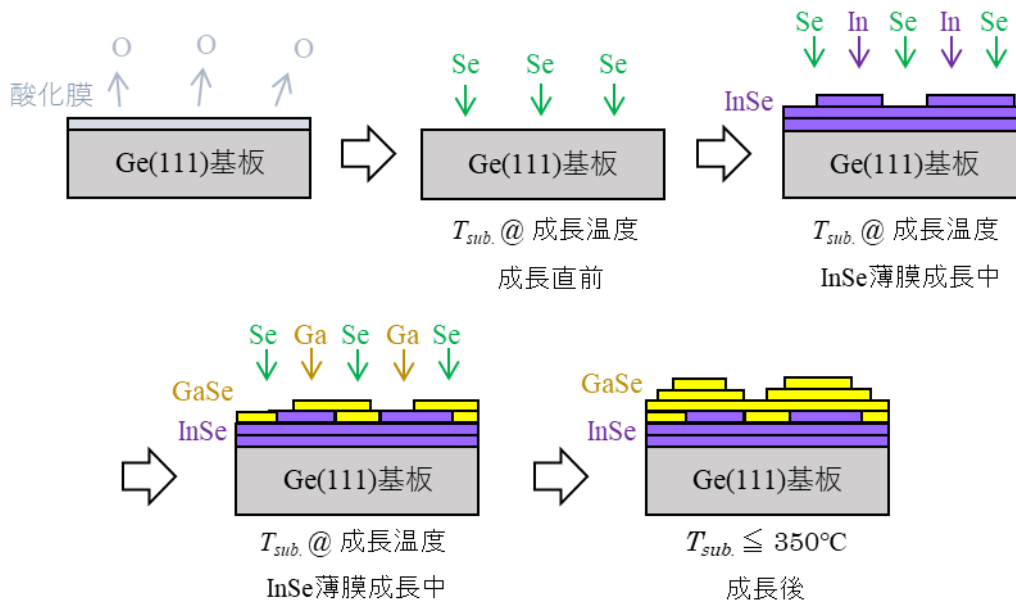


図 5-2 MBE 法による InSe 薄膜上への GaSe 薄膜成長プロセス

- 成長中の RHEED パターン変化

まず GaAs(111)B 基板の表面清浄化と Se 化時の RHEED パターン変化を説明する(図 5-3). GaAs(111)B 基板の脱酸化後には表面が荒いことを示唆するスポット状のパターンが見られたが, GaAs 膜をホモエピタキシャル成長することにより, 表面平坦性が回復し, 鋭い GaAs(111)B-(1×1)ストリークへと変化した. その後 Se 化処理を行ってもストリークパターンには殆ど変化がなかった.

Se 終端化した GaAs(111)B 基板上に GaSe 薄膜および InSe 薄膜を成長した場合の RHEED パターン変化は同じ成長条件で Ge(111)基板上への成長した場合と殆ど変わらなかった(図 5-4). これは InSe 薄膜上への GaSe 成長した場合も同じであった(図 5-5).

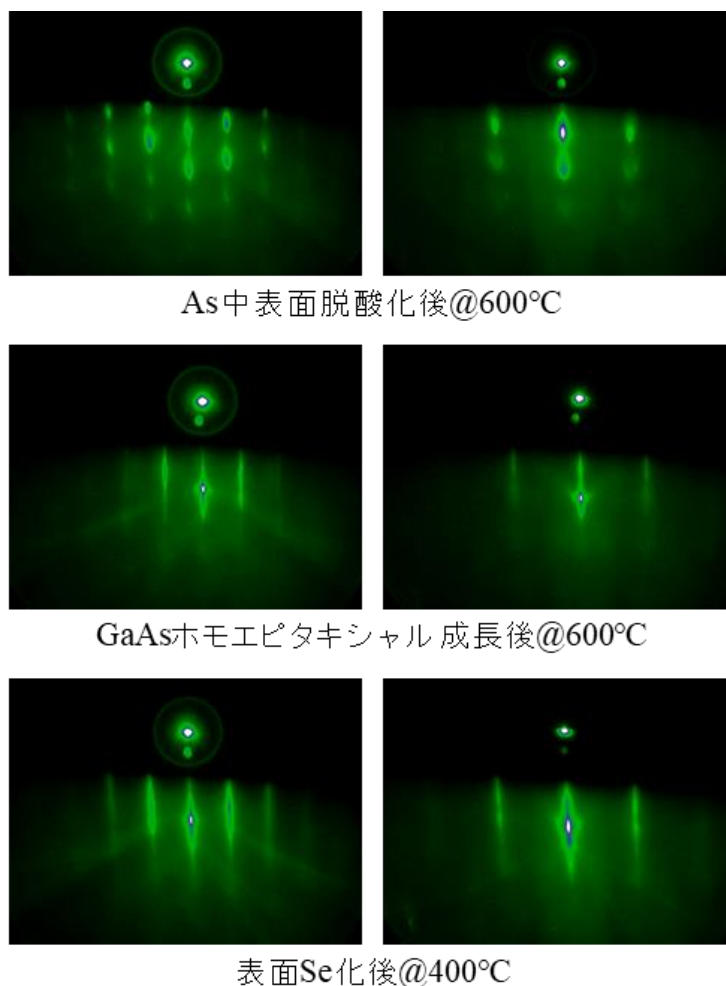
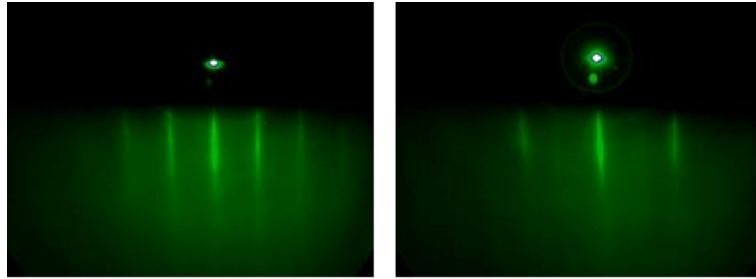
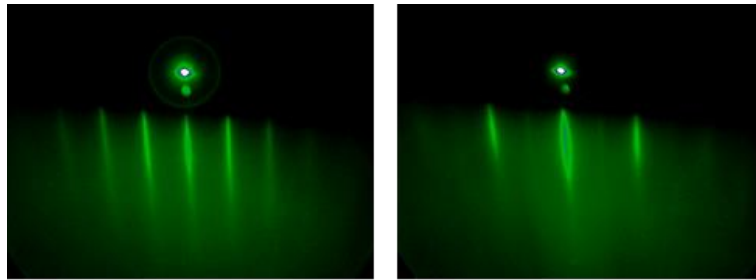


図 5-3 GaAs(111)B 基板表面の脱酸化と Se 終端化過程における RHEED パターン変化

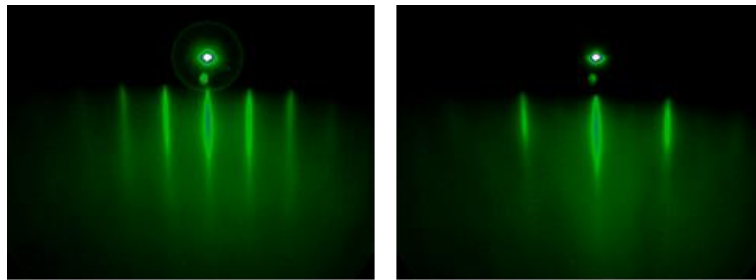


GaAs(111)B上へのGaSe成長中@400°C

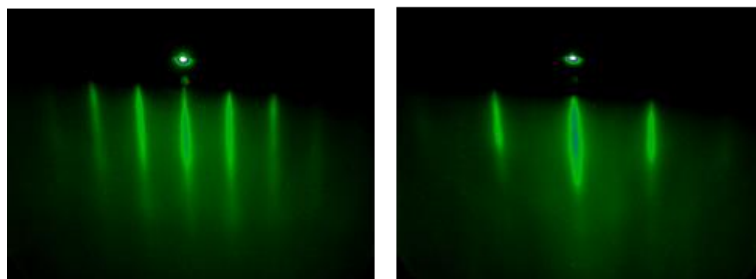


GaAs(111)B上へのInSe成長中@400°C

図 5-4 Se 終端化 GaAs(111)B 基板表面に成長した III族モノカルコゲナイド薄膜の RHEED パターン



InSe表面@400°C



InSe表面上へのGaSe成長後@350°C

図 5-5 InSe 薄膜上に成長した GaSe 薄膜の RHEED パターン

5.2.2 Ga 集束イオンビームによる STEM 観察のための試料加工

断面 STEM 観察のための試料加工として、Ga-FIB による薄片化を行った。導電保護膜の蒸着方法や加工面が異なるが、それ以外の手順は「4.4.2 Ga-FIB と低加速 Ar イオンビームによる試料加工(手法 2)」とほぼ同じである。ここでは図 5-6 の SIM 像と併せて、その加工手順を簡単に説明する。尚、一連の SIM 像中の加工試料は本章で扱う薄膜試料ではなく手順説明用の Si 基板である。

1. Ga-FIB 加工に先立ち、加工面(薄膜表面)に C, Pt-Pd の順で導電保護膜を蒸着する。
2. BA-CVD で観察試料部に W 保護膜を形成する。
3. (b)のように Ga-FIB で加工面を削っていき、薄片試料を成形する。
4. (c)-(e)マイクロサンプリング法⁶で観察用グリッドに固定する。
5. (f)のような薄片試料の両側から Ga-FIB で厚さ 100 nm 以下になるまで更に削る。
6. 低加速電圧の Ar イオンビームで仕上げ研磨を施す。

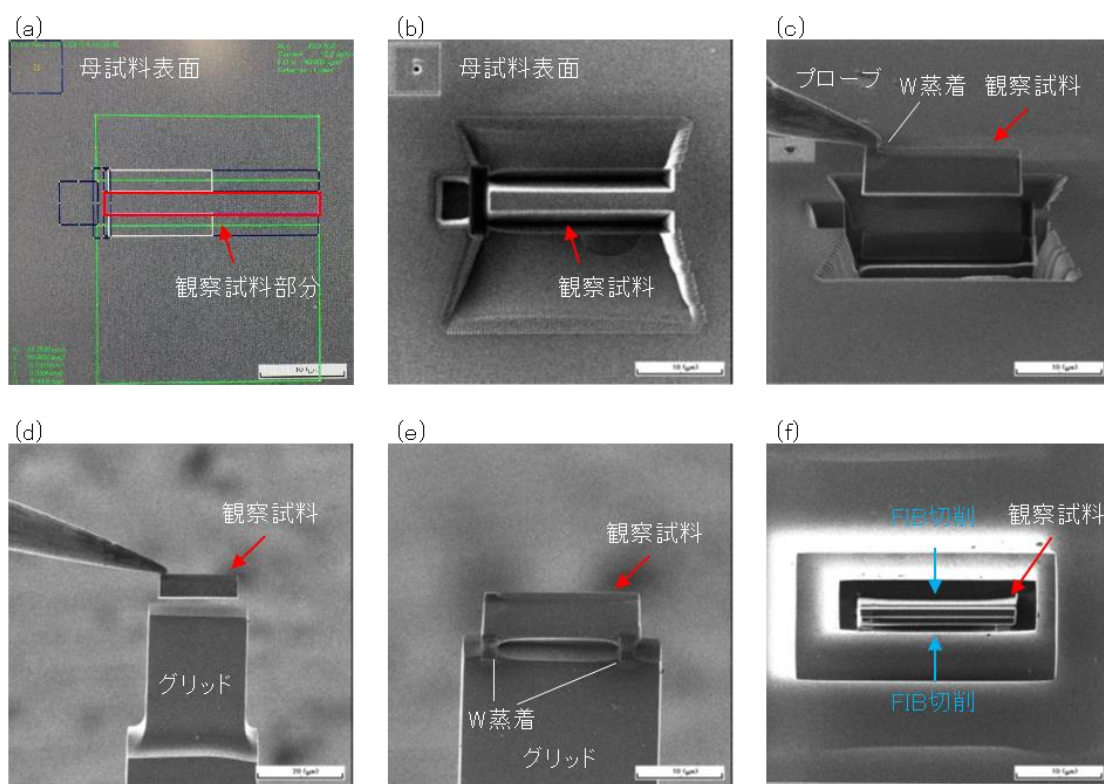


図 5-6 Ga-FIB と低加速 Ar イオンビームによる断面 STEM 試料加工過程の Ga イオンビームによる SIM 像. 観察条件はビーム加速電圧 30 kV, ビーム電流 10 pA,

5.3 GaSe 薄膜の断面微細構造

5.3.1 STEM 観察条件

使用した STEM 装置は第二章に示した日本電子製 JEM-ARM200F である。また観察条件は全て HAADF モードで電子線の加速電圧 200 kV, 電子プローブの開き角 24 mrad, 検出散乱角 90 -300 mrad である。

5.3.2 Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ の場合の GaSe/Ge(111) 界面構造⁷

・ GaSe/Ge(111) 界面の積層構造

図 5-7 に界面付近の構造を観察した断面 STEM 像を示す。GaSe 薄膜と Ge(111) 基板との間のエピタキシャル方位関係は RHEED 観察の結果と同じく, GaSe(0001) // Ge(111) かつ GaSe[11-20] // Ge[1-10] であることが確認できた。また GaSe(0001) 面と Ge(111) 面の間には約 6 % の格子定数^{8,9}の違いがあるにも関わらず, GaSe 単位層構造が界面の第 1 層目から VDW ギャップを介して, エピタキシャルに形成されていることが確認された。また界面付近の GaSe 層間の積層構造は熱的に最安定と考えられている ϵ 型⁹(図 5-7(a),(b))だけでなく, GaSe 単位層が 60°面内回転して積層する β 型も多く存在していた(図 3-10(a),(c),(e),(f))。この積層構造の多様化のため界面付近では異なる積層構造間の境界欠陥も多く見られた(図 5-7(f))。一方で界面から離れた部分では単位層同士が同一方向を向いて積層する ϵ 型や γ 型の積層構造が支配的であった(図 5-7(d),(e))。これは同条件で作製した試料の AFM による表面形態観察結果(図 3-10)と整合する。界面付近と界面から離れた場所における積層構造の多様性の違いは核生成段階と積層成長段階の成長環境の均一性の違いに起因していると考えられる。核生成時の界面付近では基板との相互作用や核生成の局在性, 表面欠陥, ステップテラスの配置など, 様々な要因が成長環境を不均一化し得る。一方で積層成長段階では基板との相互作用が無くなり, かつ GaSe 核成長に寄与するステップテラスが高密度に存在するため成長環境の均一性が向上する。そのため界面から離れた場所では熱的に安定な 3 角柱型の積層構造が支配的に生じたと考えられる。

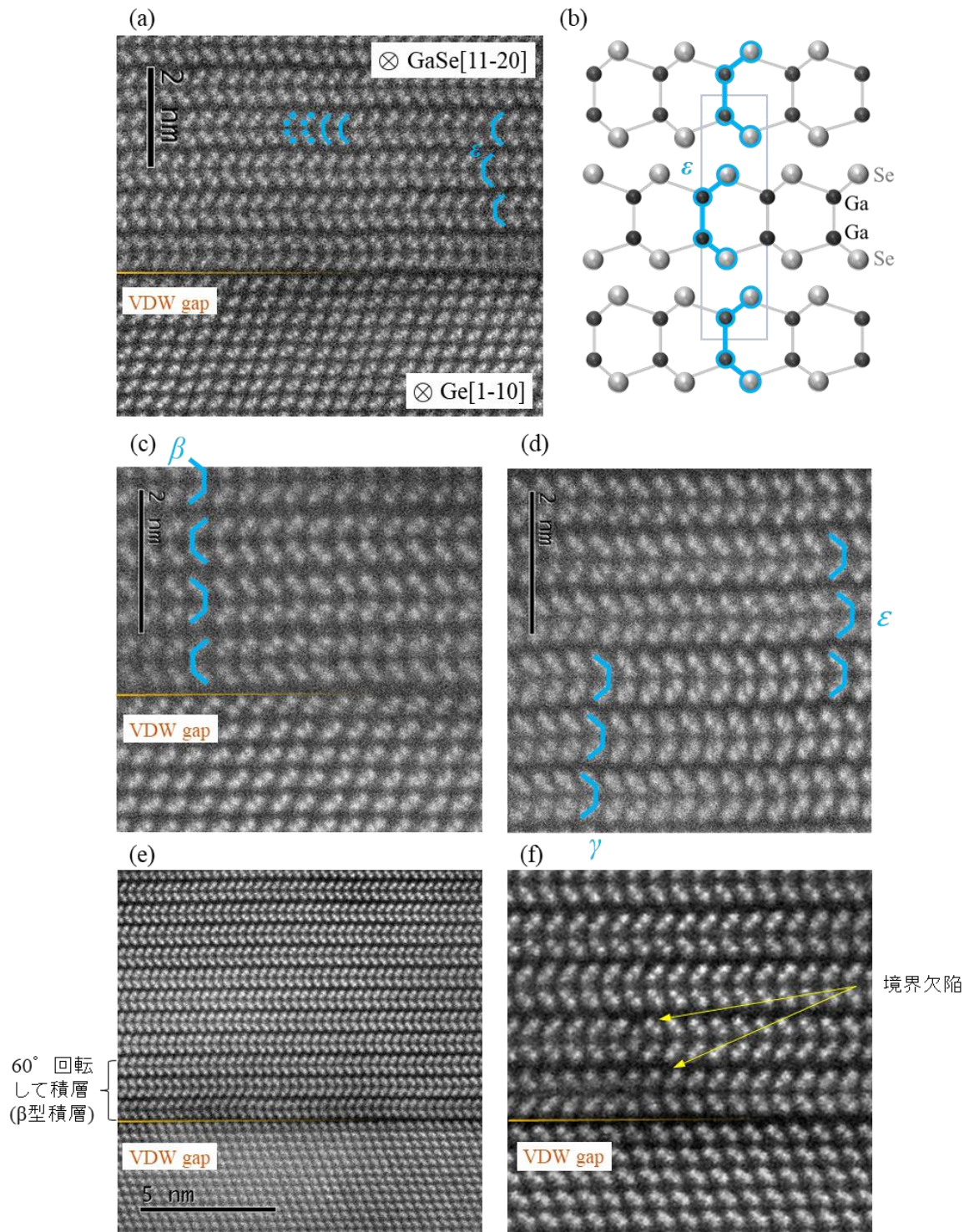


図 5-5 Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub} = 500^\circ\text{C}$ で形成した GaSe/Ge(111) 界面の断面 HAADF-STEM 像

・ STEM-EELS マッピングによる基板表面終端構造の同定

次に STEM-EELS による界面付近の高分解能元素マッピングを行った。Ga, Se および Ge のシグナルはバックグラウンドを差し引いた後, Ga の場合は 1115~1155 eV, Ge の場合は 1217~1277 eV, Se の場合は 1436~1496 eV のスペクトルを積分することによって取得した。またバックグラウンドラインは各スペクトルが発生する直前の部分をべき乗関数でフィッティングすることによって取得した。図 5-8(a)は全体の EELS シグナルとバックグラウンド除去して取得した各元素の EELS スペクトルである。図 5-8(b)と(c)は元素マッピングを行った部分の STEM 像とそのマッピング結果である。図 5-8(d)は元素マップ(図 5-8(c))内の青枠で囲んだ部分における各元素の EELS シグナルと HAADF シグナルの面内方向の積算強度と面直方向の位置関係を表すグラフである。図 5-6(c)と(d)の青矢印はスキャン方向を示しており、両者は対応している。HAADF シグナルと EELS シグナルは元素マッピング時に同時取得したものであるため、それらの位置のずれはない。HAADF シグナルの形状より GaSe 層-基板間および GaSe 層間の VDW ギャップの位置を決定することができる。図 5-8(d)内の黄色線(GaSe 層-基板間は実線、層間は破線)で示した VDW ギャップ位置の間隔は約 0.8 nm であり、GaSe の単位層間隔と一致している。図 5-8(d)のグラフ内に示した面直方向の変位は界面の VDW ギャップの位置を基準としている。EELS シグナルのグラフでは Ga と Se シグナルのピークが薄膜側だけでなく、基板側の最表面の原子カラムペアからも検出された。このことは Ge(111)基板表面が半層分の GaSe で終端されていることを示している。またこの半層 GaSe 終端層の格子定数は Ge(111)表面と変わらないことが STEM 像より確認された。このような半層 GaSe 終端層は Si(111)基板表面においても形成確認されているが^{10,11,12}, STEM-EELS マッピングで直接的に断面原子構造を特定したのは本研究が初めてである。また Si(111)基板や GaAs(111)基板上といった基板表面上に層状物質の VDW エピタキシーを行う場合はその表面ダングリングボンドを Si(111)基板では水素終端や半層 GaSe 終端で、GaAs(111)基板の場合は S 終端や Se 終端等によって不活性化することが重要であると考えられてきた^{13,14}。本試料はそういった表面不活性化の手順を設けることなく、単純に Se 雰囲気中で Ga シャッターを開け、GaSe 薄膜成長を開始して作製しているが、その場合でも基板表面のダングリングボンドは自発的に半層 GaSe 終端され、その後層状 GaSe 薄膜の VDW エピタキシーが進行することが明らかとなった。

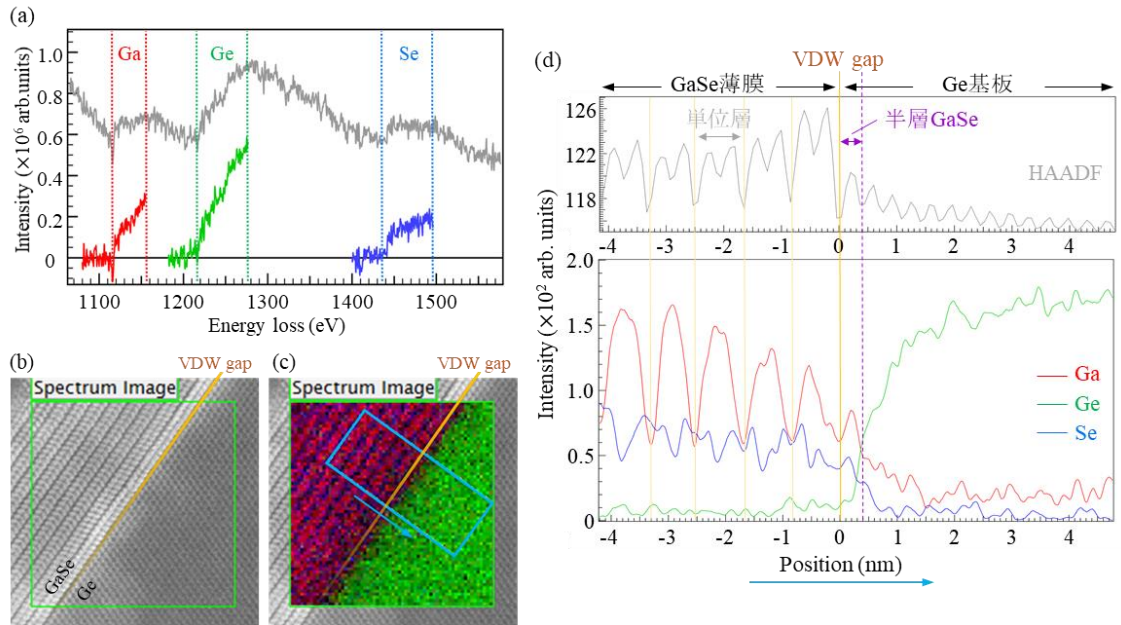


図 5-8 GaSe/Ge(111)界面の EELS 元素マッピング像

(a)は使用した各元素の EELS スペクトル, (b)と(c)は EELS 元素マッピング領域の HAADF-STEM 像, (d)は(c)図中の青枠内の面内(界面に平行な方向)積算した EELS および HAADF シグナルと面直方向の変位の関係を表すグラフ。

・ 報告例のない構造をもつ GaSe 単位層の発見

さらに注意深く STEM 観察を進めていくと, 図 5-9(a), (b)のように通常の GaSe 単位層構造だけでなく, 報告のない単位層らしき構造が基板との界面付近にのみ局所的に存在することが判明した. 当初はこの報告のない構造が zinc blende 構造を[1-10]方向から観察した構造と似ていることから, 図 5-9(c)のように $\text{Ga}_2\text{Se}_3(111) // \text{Ge}(111)$ かつ $\text{Ga}_2\text{Se}_3[1-10] // \text{Ge}[1-10]$ の関係で界面付近にバッファ層として析出した Ga_2Se_3 相であると考えた. Ga_2Se_3 には数種類の結晶構造が存在し, その内の α 相は図 5-9(c)に示すように Ga サイトの 1/3 が空乏サイトにランダムに置換された zinc blende 型の結晶構造をとる. また $\text{Ga}_2\text{Se}_3(111)$ 面の格子定数は 3.84 \AA^{15} であり, $\text{Ge}(111)$ 面と $\text{GaSe}(0001)$ 面の格子定数, それぞれ 3.996 \AA^8 と 3.755 \AA^9 の中間値であるため, 図 5-9(a)のように Ga_2Se_3 層が $\text{GaSe}/\text{Ge}(111)$ 界面のバッファ層として形成された可能性がある. 実際に GaSe 薄膜のファンデルワールスエピタキシーにおいて, 基板種や成長条件に応じて Ga_2Se_3 相が中間層として形成されるという報告が幾つか存在する^{16,17,18}. しかしながら, Ga_2Se_3 化合物は何れも層状物質ではなく 3 次元的結晶構造をもつ物質であるため, 複数箇所に渡って図 5-9(a)や(b)のように VDW ギャップ間に通常の GaSe 単位層分の厚みで形成されるとは考えにくい. そこでこの未報告の単位層らしき構造の原子配列を同定すべく, EELS マ

ッピング解析と HAADF コントラスト解析を行った. まずは EELS マッピング解析について述べる. 図 5-10(a)は図 5-8(b)における STEM 像と EELS 元素マッピング像の拡大像であり, 図 5-10(b)は図 5-10(a)に対応する部分の面内積算 EELS シグナル強度と面直変位の関係を表すグラフである. 図 5-10(a)の STEM 像中の GaSe 薄膜内には界面から 2 層目に未報告の単位層が存在しており, それに対応する部分の面内積算 EELS シグナルのグラフでは Se ピークの内側に Ga ピークが現れている. これはこの未報告の単位層内の面直方向([0001]方向)の原子配列は zinc blende 型 Ga_2Se_3 相の Ga-Se-Ga-Se の順ではなく, 通常の GaSe 単位層と同じ Se-Ga-Ga-Se の順であることを示している. 従って, その単位層構造は図 5-9(d)のような構造であると考えられる. さらに STEM 像中の HAADF コントラストから原子配列の同定を試みた(図 5-11). HAADF 像内の原子カラムの輝度は原子番号の約 2 乗に比例するため, Ga, Ge, Se の原子番号がそれぞれ 31, 32, 34 であることから, その輝度は $\text{Se} > \text{Ge} > \text{Ga}$ の順に強くなる. HAADF コントラスト解析の結果, EELS マッピング解析の結果と同様に未報告の単位層は通常の GaSe 単位層と同じ面直方向の原子配列を有していることが確認された.

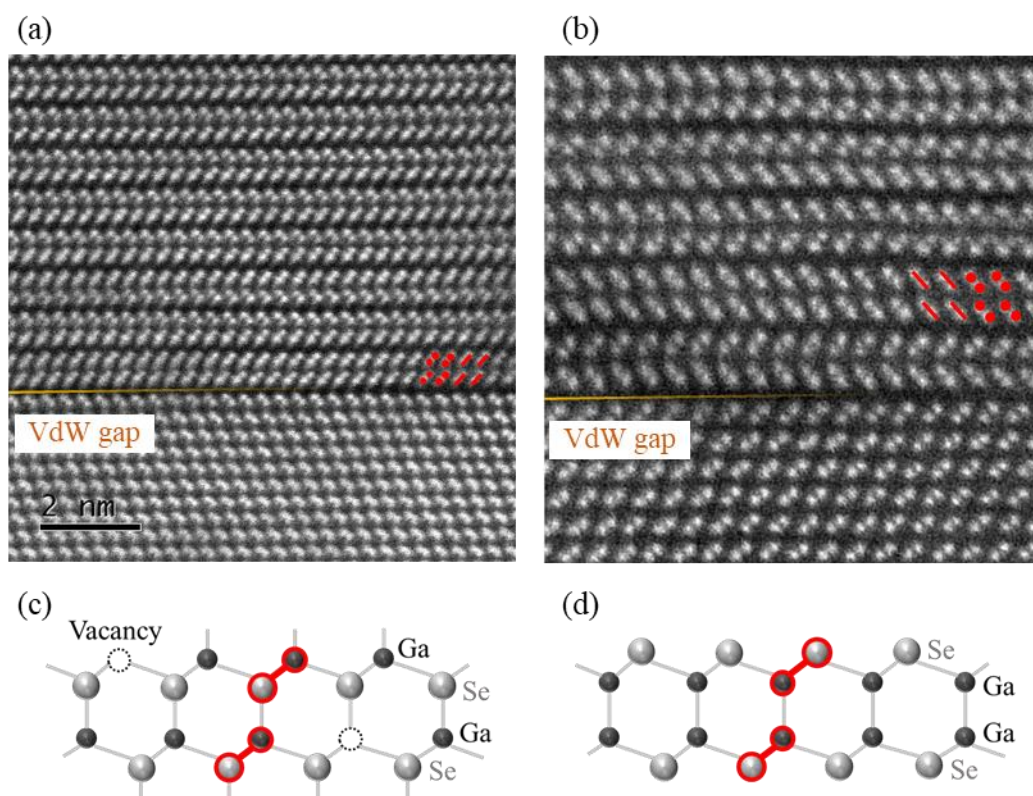


図 5-9 Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub} = 500^\circ\text{C}$ で形成した GaSe/Ge(111) 界面付近に見られた通常の GaSe 単位層とは異なる構造の GaSe 層

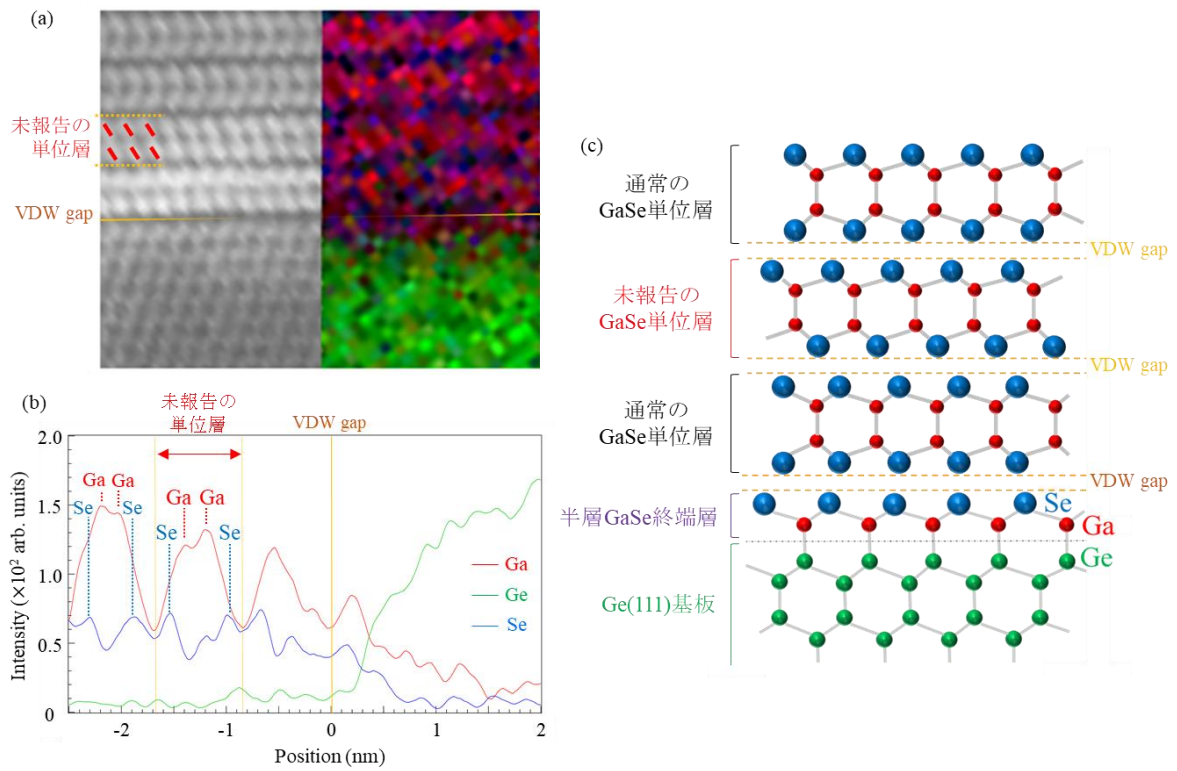


図 5-10 通常とは異なる構造の GaSe 層の EELS シグナル(a),(b)と EELS 解析から導出された界面付近の原子構造モデル(c)

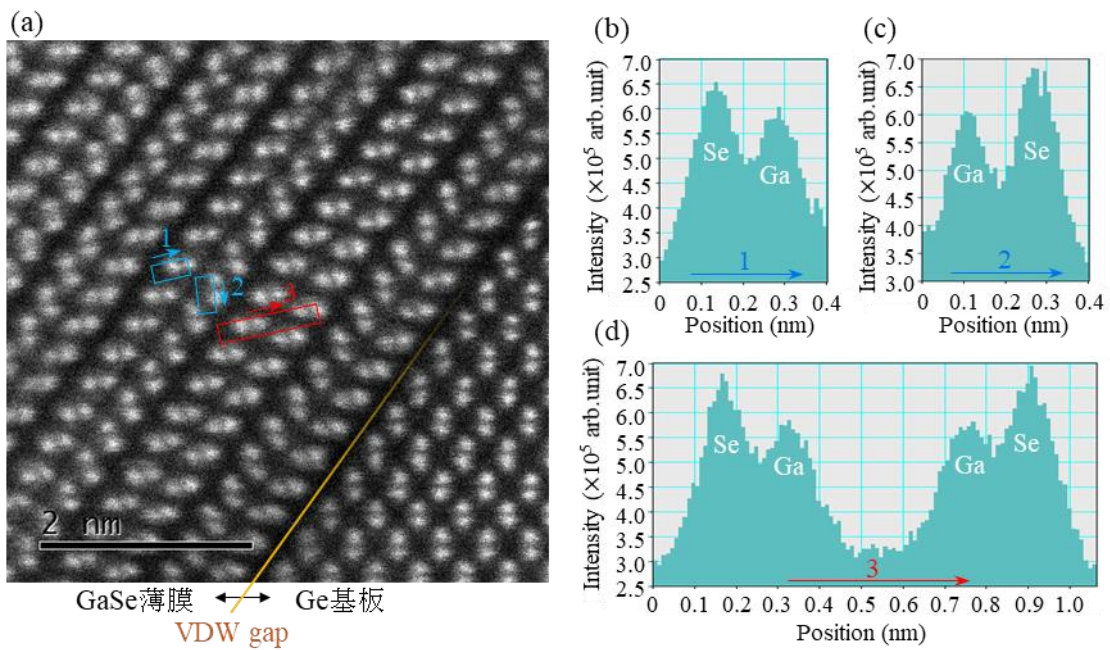


図 5-11 2 種類の GaSe 単位層内の HAADF コントラストの比較

・未報告の GaSe 単位層の構造的特徴¹⁹

図 5-12(a),(b)に今回観測された単位層構造のモデルを示す. 未報告の単位層と通常の単位層の構造を比較すると, 両単位層構造内の結晶面間隔は面内((10-10)面間隔), 面直((0001)面間隔)ともにほぼ一致しており, STEM 像からは差異が見られなかった. 単位層内の面直方向の原子配列に関して, 通常の単位層構造では Se 面同士および Ga 面同士がそれぞれ c 軸方向に重なる A-b-b-A 積層構造であるのに対し, 未報告の単位層では片側の Se 面がもう一方の Se 面に対して 60°回転した A-b-b-C 積層構造になっていると考えられる. これは TMDC における Trigonal prismatic(三角柱型)な原子配置をもつ単位層構造(図 5-12(c))と Octahedral(正八面体型)な単位層構造(図 5-12(d))の関係性と似ている. Trigonal prismatic な単位層構造では 2 つのカルコゲン原子面と 1 つの金属原子面が A-b-A の順序で積層しているが, Octahedral な単位層構造では A-b-C 積層構造となっている. TMDC は組成によってどちらの単位層構造もとることができる²⁰. 一方で GaS や GaSe, GaTe, InSe といった層状 III 族モノカルコゲナイドでは層状 GaTe 単斜晶相を除き, 図 5-12(a),(e)のような三角柱型の原子配置の単位層構造しか報告されていなかった. 今回発見された新しい単位層構造は反三角柱状の原子配置を有するため, 以降は反角柱状(Anti-Prismatic, AP)GaSe とし, 通常の単位層構造は角柱状(Prismatic, P)GaSe と称する.

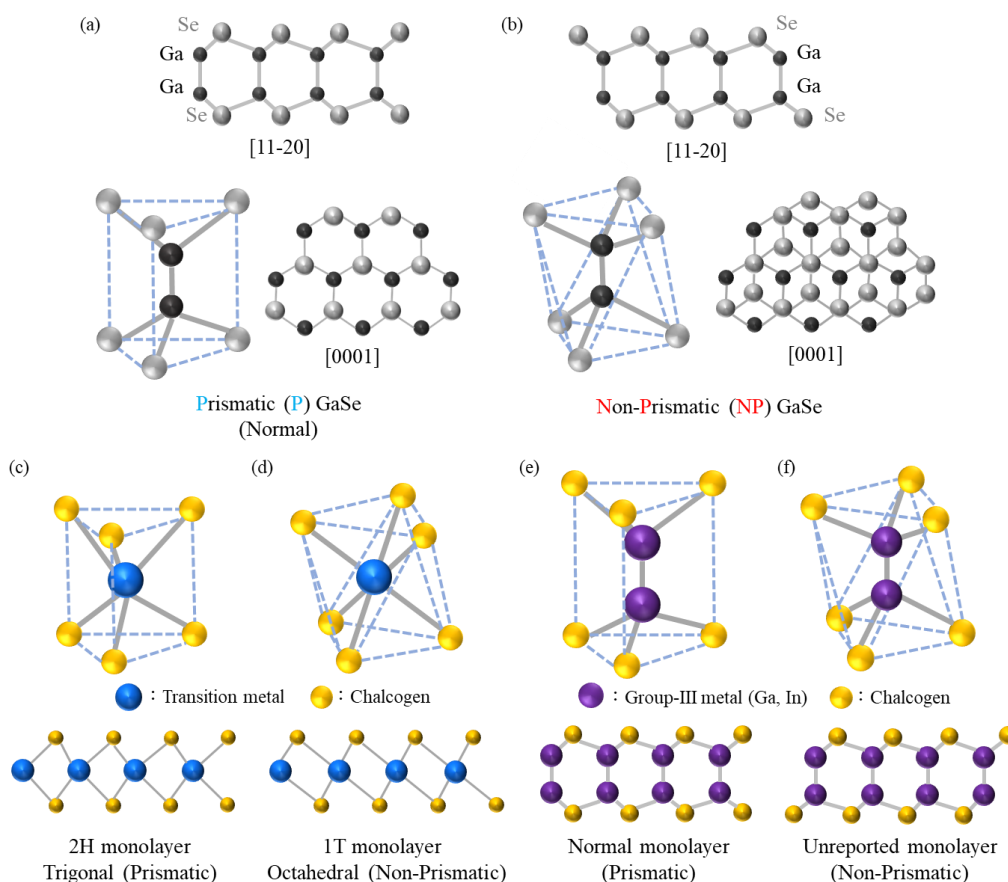


図 5-12 TMDC と III 族モノカルコゲナイドの単位層構造の比較

・反角柱状(AP)GaSe 相の析出機構に関する考察

AP GaSe 単位層が基板との界面から 1 - 2 層目のみに局所的に存在していたことの原因として幾つかの可能性が考えられる。一つは GaSe/Ge(111)界面の格子不整合の影響である。図 5-13 は新田らによって行われた P GaSe 単位層と AP GaSe 単位層の全エネルギーの面内格子定数依存性の第一原理計算結果²¹である。計算条件は密度汎関数による第一原理計算で計算コードは OpenMX で汎関数には一般化勾配近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)²²が用いられている。全エネルギーとは計算している系全体のエネルギーであり、低い方が熱的安定である。図 5-13 のグラフの全エネルギー軸は P GaSe の最小全エネルギー値を基準としている。計算された 2 つの単位層の最安定状態における面内格子定数はそれぞれ P GaSe が 3.81 Å, AP GaSe が 3.82 Å であり殆ど違いがなかった。また P 単位層は AP 単位層よりも熱的安定であったが、両者の最安定状態における全エネルギー値の差も meV オーダーの非常に小さい差であった。これは積層構造の違いに起因する全エネルギー差と同じエネルギースケール²³である。さらに両単位層構造の面内格子定数を増加させていくと、その全エネルギー差はますます小さくなり 4 % 以上の引っ張り歪環境下では熱的安定性の関係は逆転する。Ge(111)表面の格子定数が GaSe 表面の格子定数に対して、6 % 以上大きい場合、その格子不整合の影響で界面付近に AP GaSe 単位層が析出した可能性が考えられる。しかしながら、STEM 観察からは引っ張り歪の存在を示す証拠を得ることはできなかった。

AP GaSe 単位層の析出原因として次に考えられるのは P-AP 単位層間の熱的安定性の差が非常に小さいことである。先述のように両単位層間の全エネルギー差は積層構造の違いに起因する全エネルギー差に相当する非常に小さいエネルギー差である。核生成段階における界面付近の成長環境は基板との相互作用や核生成の局在性、核生成に伴う蒸着分子の付着率や拡散長の変化など様々な要因により微視的に不均一な状態となっている。この成長環境の揺らぎによって、最安定相に対するエネルギー差が僅かしかない準安定相は界面付近に局所的に析出すると考えられ、実際に GaSe/Ge(111)界面において様々な層間の積層構造が観測されている。従って、準安定な層間積層構造と同等の熱的安定性を有する AP 単位層が界面付近に局所的に析出することは計算上むしろ自然なことである。

さらに基板原子のミキシングが AP GaSe 単位層析出に寄与している可能性も考えられる。TMDC の MoS₂ や WS₂ は通常 3 角柱型の単位層構造が熱的安定であるが、一部の金属原子サイトが Re のような価数の多い金属原子に置換された場合、電子供与によって準安定な正 8 面体型(反角柱状)の単位層構造へと転移することが報告されている^{24,25}。これと同様に GaSe 中の Ga サイトの一部が価数の多い Ge 原子で置換され、電子供与によって局所的に AP GaSe への構造転移が生じた可能性がある。

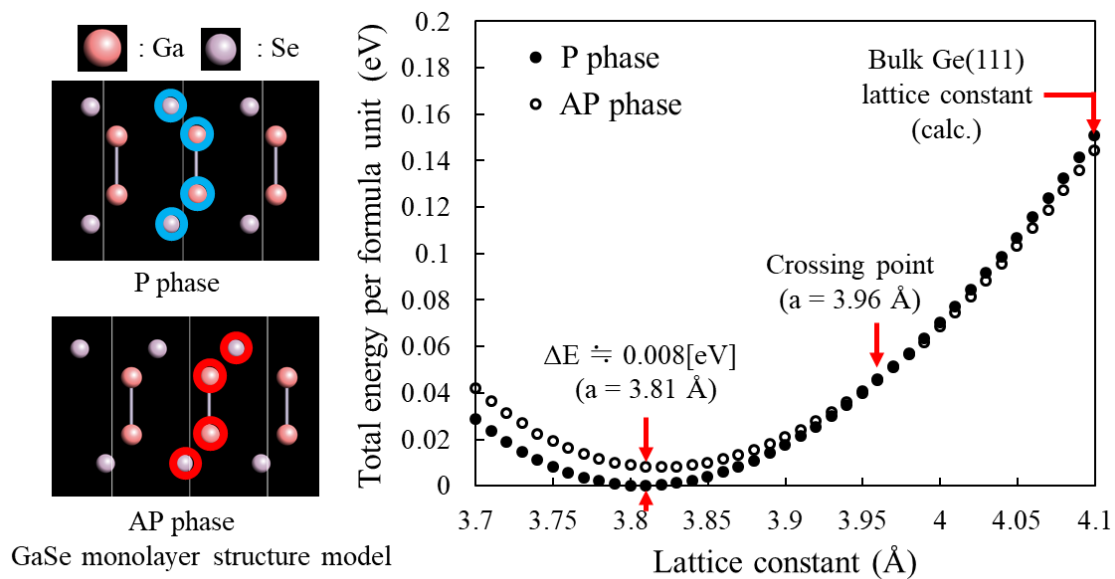


図 5-13 GaSe 単位層構造の全エネルギーの面内格子定数依存性

5.3.2 Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 400^\circ\text{C}$ の場合の GaSe/Ge(111) 界面および GaSe/GaAs(111)B 界面構造

基板温度 500°C , Se/Ga 分圧比 14.3 の場合の GaSe/Ge(111) 界面付近には局所的に AP GaSe 層が形成されていることが判明した. そこで AP GaSe 相の析出に関する成長時の基板温度および基板種への依存性を調査するため, 同分圧比のまま基板温度を 500°C から 400°C に変えた場合の GaSe/Ge(111) 界面および GaSe/GaAs(111)B 界面を断面 STEM 観察した. 図 5-14 は GaSe/Ge(111) 界面の断面 STEM 像である. 驚くべきことにこの成長条件では GaSe 薄膜内の単位層がほぼ全域に渡って AP 構造となっていた. 通常の P 単位層は界面付近にのみ局所的に存在しており(図 5-14(c)), P 相と AP 相の析出頻度の関係は基板温度 500°C の場合と殆ど真逆の関係となった. 同様の結果は同条件で形成した GaSe/GaAs(111)B 界面においても得られている(図 5-15). これらの結果は AP 相析出が, 格子不整合や Ge 原子のミキシングといった基板からの影響によるものではなく, 成長時の低基板温度化やそれに伴う成長環境の Se リッチ化といった成長環境の影響によるものであることを示している. また AP 相内の積層順序は図 5-14(b) に示すものが支配的に観察されており, これが AP 相における最安定な層間積層構造である可能性が高い.

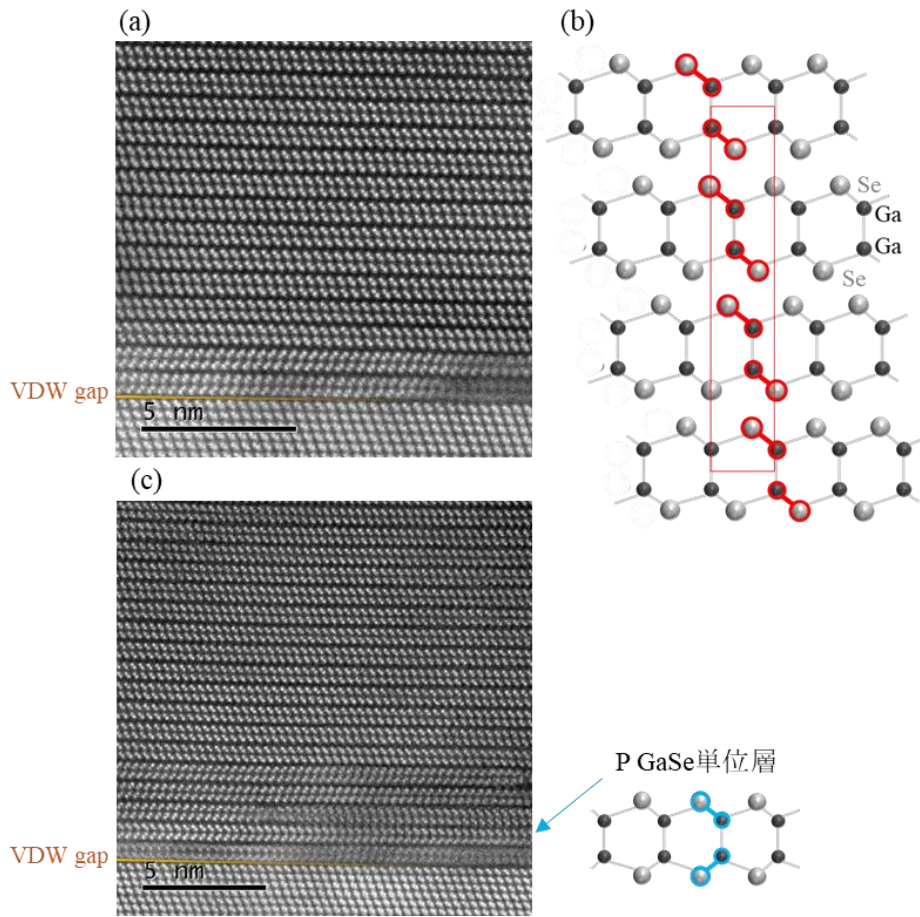


図 5-14 Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ で形成した GaSe/Ge(111) 界面の断面 HAADF-STEM 像

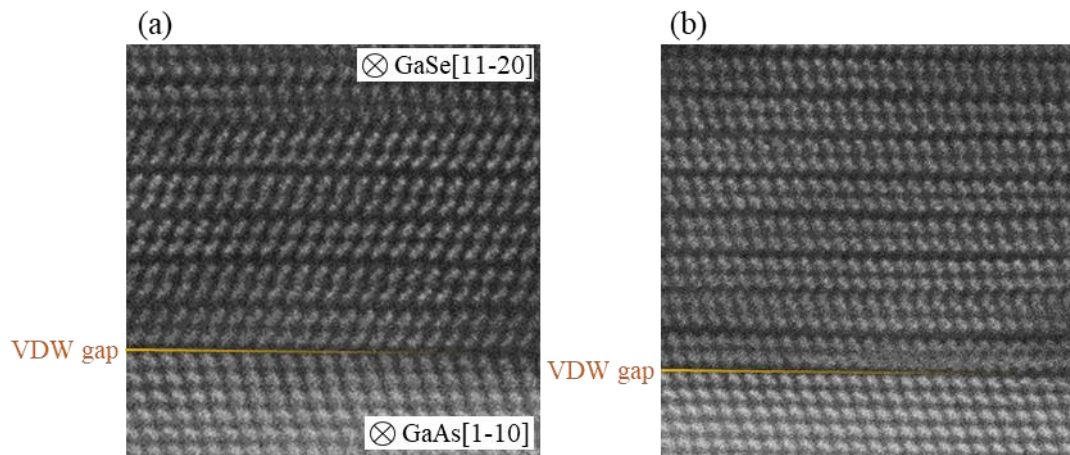


図 5-15 Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ で形成した GaSe/GaAs(111)B 界面の断面 HAADF-STEM 像

5.3.3 Se/Ga 分圧比 7.1, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ の場合の GaSe/Ge(111)界面および GaSe/InSe 界面構造

GaSe 薄膜成長において, Se/Ga 分圧比 14.3 の場合, 基板温度 500°C では P 相が, 基板温度 400°C では AP 相がそれぞれ支配的に形成されることが明らかとなった. ここでは基板温度を 400°C とし, Ga 分圧のみを 2 倍に増加させて成長した場合の GaSe 薄膜の断面微細構造を示し, AP 相析出に対する Se/Ga 分圧比の影響を考察する. 図 5-16 はその GaSe/Ge(111)界面の断面 STEM 像である. まず界面付近では単位層構造に乱れが多く見られた. これは比較的低基板温度のまま GaSe 薄膜の成長速度を上げたため, 界面付近の GaSe 核が十分に結晶化しないまま積層成長が進行したことが原因であると考えられる. 成長中の RHEED 観察においても, 結晶性の乏しい GaSe 層の発生を示す暗くぼやけた GaSe のストリークパターンが成長初期に観察されている(図 3-6(a)). 次に P 相と AP 相の析出頻度に関して, 図 5-16(a),(d)-(f)のように Ga 分圧を倍増する前には殆ど見られなかった P 単位層の積層構造が界面付近で観察された. また界面付近の 5 – 6 層程度までは P 相の析出頻度が AP 相より高い傾向が見られた. このことは Ga 分圧の増加が界面付近における P 相安定化の一つの要因であることを示している. 一方で界面から離れた部分では Ga 分圧増加前と同じくほぼ AP 相のみが観察された. これはこの成長条件が AP 相の析出に有利な条件であることを示唆している. 成長初期の基板との界面付近では不均一核生成や基板との相互作用の影響などから成長環境のばらつきが存在し, 熱的安定性に殆ど差が少ない P 相と AP 相の混晶が生じたが, 成長の進行に伴い熱的に有利な AP 核が支配的に形成されるようになったと考えられる. 同じ成長条件で InSe 薄膜上に GaSe 薄膜を形成した際にも AP 相が比較的高い割合で観察されており(図 5-17), この成長条件が AP 相析出に有利であることが示唆されている. またこの成長条件は表面に Ga 液滴の形成が見られる条件であることから(図 3-12(a)), GaSe 薄膜成長においては十分に Ga リッチな成長環境が形成されていたと考えられる. 従って, AP 相析出に寄与する要因に関しては, 低基板温度化の影響が Se/Ga 分圧比の影響よりも大きく, 最大の要因であると考えられる. またこの成長条件で成長した GaSe 薄膜内には, Se/Ga 分圧比 14.3, 基板温度 400°C で成長した場合の薄膜内に支配的に存在していた AP 層間の積層構造(図 5-14, 図 5-15, 図 5-16(c))だけでなく, 図 5-16(b)のような層間積層構造も多く存在していた.

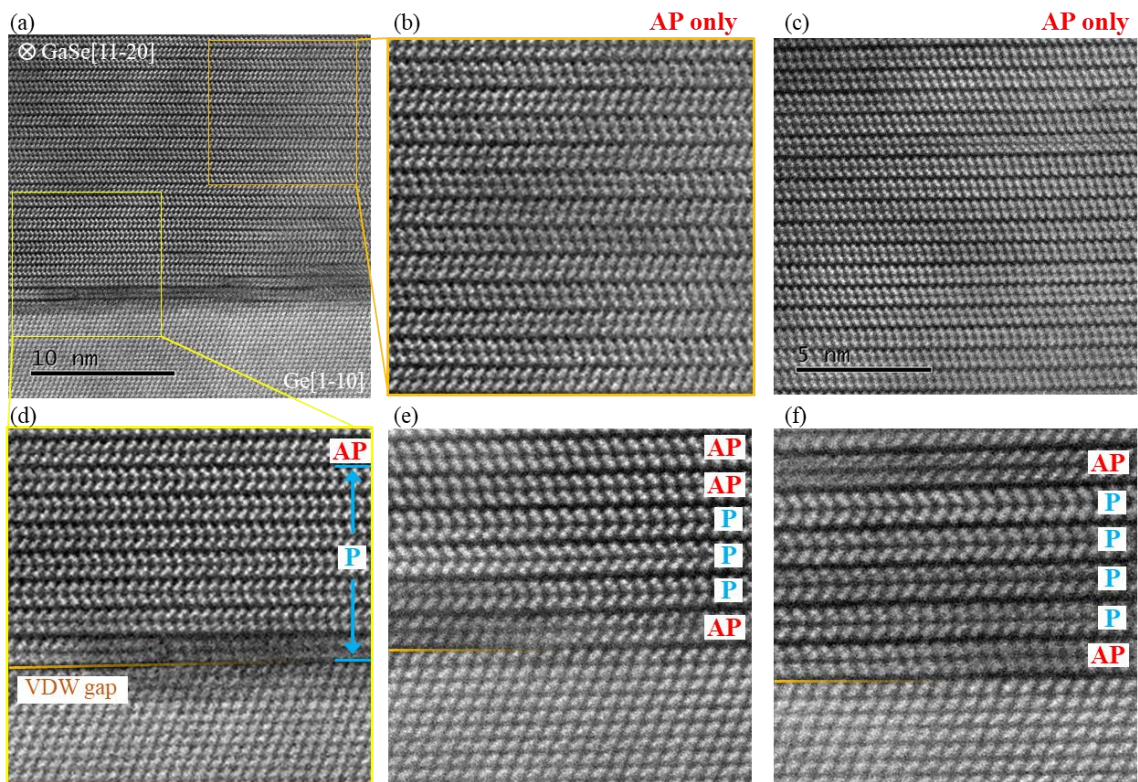


図 5-16 Se/Ga 分圧比 7.1, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ で形成した GaSe/Ge(111) 界面の断面 HAADF-STEM 像

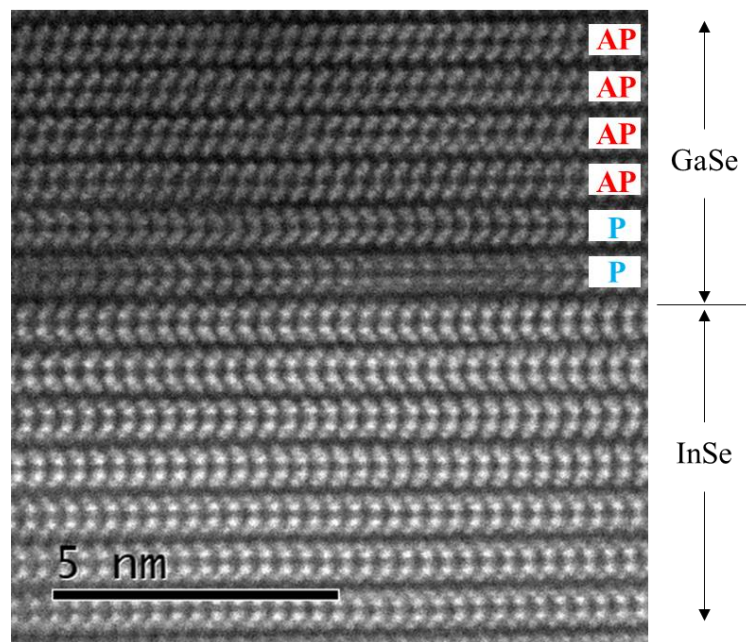


図 5-17 Se/Ga 分圧比 7.1, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ で形成した GaSe/InSe 界面の断面 HAADF-STEM 像

5.3.4 AP 相析出に伴う GaSe 薄膜の表面形態の影響

STEM および AFM 観察(第 3 章)の結果から AP 相析出に伴う GaSe 薄膜の表面形態の影響を考察する. 断面 STEM 観察より界面付近の P-AP 相のミキシング領域を除けば, 高温 Se リッチ条件(Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$)での成長時には P 相のみが形成され, 低温 Se リッチ(Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$)での成長時には AP 相のみが形成されることが判明した. P 相は三角柱型の原子配置を有するため, 二次元核の沿面成長速度に三回対称の異方性が存在すると考えられるが, AP 相は反三角柱型の原子配置により 6 つの等価な側面を有するため, P 相よりも等方的な, 6 回対称に近い島形状となると考えられる. このように表面から見たときの P-AP 相間の回転対称性の違いが二次元島のエッジ成長速度に異方性に表れ, その結果として島形状に差異をもたらしたと考えられる.

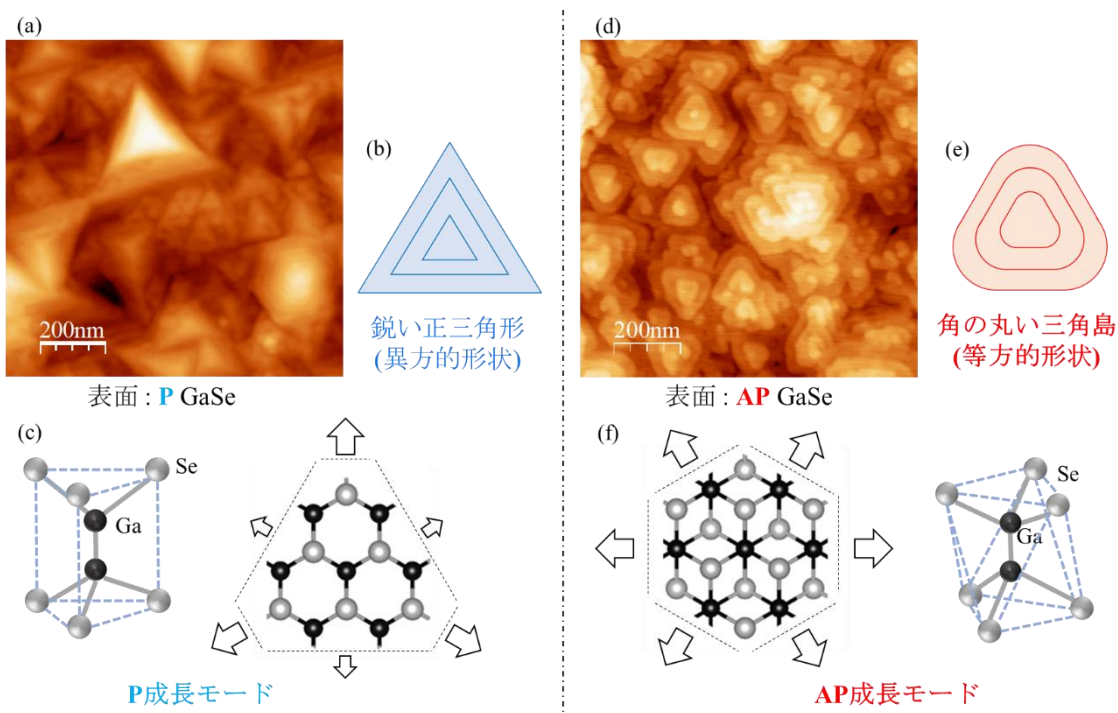


図 5-18 高温 Se リッチ条件(Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$)で成長した場合(a, b, c) と低温 Se リッチ条件(Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$)で成長した場合(d, e, f) の GaSe 薄膜表面の島形状と成長モードの比較

5.3.5 GaSe 薄膜の断面微細構造に関するまとめ

原子分解能 STEM を用いた GaSe 薄膜の断面構造観察結果を以下にまとめる。

Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ で Ge(111) 基板上に成長した場合は, Ge(111) 基板の表面ダングリングボンドが半層分の GaSe で自動的に終端され, その上に 1 層目から GaSe 単位層がエピタキシャル成長する. このとき界面付近では様々な層間積層構造が存在することに加え, 報告例のない AP 単位層が局所的に析出する.

Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ で Ge(111) 基板および GaAs(111)B 基板上に成長した場合は基板種に依存せず, 界面付近に局所的に存在する P 単位層を除き, ほぼ AP GaSe 相のみが形成される. またこのとき殆どの AP 単位層間で同一の面内配向性が保たれている.

Se/Ga 分圧比 7.1, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ で Ge(111) 基板および InSe 薄膜上に成長した場合は, 界面付近では P GaSe と AP GaSe の混晶化が生じるが, 界面から離れた部分ではほぼ AP GaSe 相のみとなる. 一方で AP GaSe 相内の層間の積層構造は領域ごとに異なる.

P 相が形成された場合は GaSe 島の形状は角の鋭い三角形となるが, AP 相が形成された場合は GaSe 島の形状が角の丸い(幾分等方的な)三角形となる.

これらの結果から AP GaSe 相析出に寄与する要因が, 基板との相互作用ではなく, 低基板温度化や Se/Ga 分圧比の Se リッチ化といった成長条件に関するものであることが明らかとなった. 特に成長時の低基板温度化は AP 相の析出に大きく影響していると考えられる. 成長時の基板温度を 350°C 以下にした場合(第 3 章参照)や Se/Ga 分圧比を過度に大きくした場合¹⁷には Ga_2Se_3 相が析出し, 高い基板温度や高い Ga 分圧条件下では P GaSe や Ga 液滴が生じるため, AP GaSe 相の単相成長条件は Ga_2Se_3 相が析出し始める直前の Se リッチかつ低基板温度な成長条件に限定されることが考えられる. 即ちそれは Se/Ga 分圧比 14.3 かつ $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ かそれに近い範囲の成長条件である.

また何れの成長条件においても界面付近は界面から離れた部分に比べて, 層間積層構造や単位層構造の局所変化が多く見られた. このことは核生成段階において界面付近の成長環境が空間的に不均一となることを示している. 層状物質研究において重要課題となっている大面積成長技術の確立を実現するためには, VDW エピタキシー界面における成長環境の均一化や求めるアプローチや核生成段階と積層成長段階のそれぞれに最適な条件を適用する 2 段階成長が鍵になると考えられる.

5.4 InSe 薄膜の断面微細構造

5.4.1 はじめに

MBE 法で GaSe 薄膜を Ge(111)基板上にエピタキシャル成長した際、報告のない反角柱状の原子配置を有する単位層構造が主に成長条件に依存して析出することが判明した。一方で第一原理計算からは格子不整合の影響からも AP 単位層が安定化され得ることが示唆された。実際に Se/Ga 分圧比 14.3 かつ基板温度 500°C で成長した Ge(111)基板上の GaSe 薄膜内は大部分が P 相であるものの、界面から 1-2 層目に限り、局所的に AP 単位層が形成されていた。これらの実験結果と計算結果から AP GaSe 単位層が基板との格子不整合により安定化した可能性は完全には排除できない。ここでは Ge(111)基板や GaAs(111)基板との格子不整合が殆どない InSe 薄膜を MBE 成長させた場合の界面構造の STEM 観察結果を示し、AP 単位層構造が InSe 薄膜においても発生するかどうかや III 族モノカルコゲナイドの AP 相析出に基板との格子不整合が影響し得るかどうかを考察する。また GaSe 薄膜成長において積層構造の多様化や P-AP 相の混晶化への寄与が示唆されている核生成段階の成長環境の不均一性の影響が、InSe 薄膜成長時にはどのような影響を及ぼすかについても考察する。

5.4.2 Se/In 分圧比 7.1, 基板温度 400°C の場合の InSe/Ge(111)界面および InSe/GaAs(111)B 界面構造

図 5-19 は基板温度 400°C, Se/In 分圧比 7.1 で InSe 薄膜成長した場合の InSe/Ge(111)界面の HAADF-STEM 像である。この成長条件は第 3 章の図 3-18 で示したように成長後の XRD 測定で鋭い InSe 結晶ピークのみが観測されていた条件である。STEM 観察においても殆ど InSe 相のみが観察されており、XRD 解析と整合する結果が得られた。さらに InSe 薄膜と基板間のエピタキシャル方位関係は RHEED 観察の結果(図 3-15)と同じく、InSe(0001) // Ge(111)かつ InSe[11-20] // Ge[1-10]であることも確認された。層間積層構造に関しては熱力学的に最安定であると報告されている γ 型が多く観察されたが、それ以外にも β 型など様々な層間積層構造が界面付近に限らず存在していた。界面構造に関しては、GaSe/Ge(111)界面と同様にほぼ全ての領域で界面に VDW ギャップが存在していた。図 5-19(g)は HAADF コントラストを利用した Ge(111)基板表面の終端構造の解析結果である。Ge, Se, In の原子番号はそれぞれ 32, 34, 49 であるため、HAADF-STEM 像内の各原子カラムの輝度は In > Se > Ge となる。このとき In の原子番号は Ge や Se よりも 1 周期近く大きいため、輝度の変化から原子位置が特定しやすい。図 5-19(g)は界面の VDW ギャップに最も近い基板中の原子カラムペアがその下の原子カラムペアよりも明るいことを示しており、Ge(111)基板の表面ダングリングボンドが半層分の InSe 層で終端されていることを示唆している。即ち、Ge(111)基板上への GaSe 薄膜成長時と同じく、予め Ge(111)基板の表面ダングリングボンドを終端せずに成長を開始した場合でも、そ

のボンドは半層分 InSe 層で自動的に終端され、その後 InSe 薄膜の VDW エピタキシー進行することを意味している。本研究における着眼点からは外れるため深くは言及しないが、これらの二次元的表面終端層には GaSe や InSe, Ge 結晶のそれぞれの単体とは大きく異なる新奇な電子状態が発現するという大変興味深い第一原理計算結果が新田らによって得られている²⁶。

また図 5-19(a),(i)-(k)のように Ge(111)基板との界面付近には局所的に AP 単位層と思われる構造が存在していた。InSe / Ge(111)界面付近に形成された異なる 2 種類の単位層の内部原子構造を HAADF コントラストから解析した結果、両方の単位層とも c 軸方向の原子配列が Se-In-In-Se となっており、それぞれ P InSe 単位層および AP InSe 単位層であることが確認された(図 5-20(b)-(f))。また図 5-20(b),(c)に示すように AP InSe 単位層の局所析出は InSe/GaAs(111)B 界面付近でも観察されている。従って、まず考えられることは GaSe 薄膜成長の場合と同様に、基板原子のミキシングは AP InSe 単位層の析出の要因ではないということである。また InSe 層と Ge(111)基板および GaAs(111)基板の間には格子不整合が殆どないため、格子不整合の影響も層状 III 族モノカルコゲナイドの、少なくとも InSe においては確実に、AP 単位層の析出の直接的な要因ではないと考えられる。次に界面付近の成長環境の不均一性の影響について検討する。図 5-19(k)や図 5-20(c)に示すように両基板の界面付近には AP 単位層に加えて、 β -In₂Se₃ や In₃Se₄ などの Se リッチな組成の In-Se 化合物層も局所的に析出していた。これは基板との界面付近では界面から離れた場所に比べて成長環境が Se リッチになっていたこと、および AP InSe 単位層が Se リッチ環境下で形成されやすいことを示唆している。InSe の P および AP 単位層の熱的安定性に関する第一原理計算は既に報告されており^{27,28} それによるとこれら単位層構造間の熱的安定性には、GaSe の場合と同様に、殆ど差がないことが示されている。従って、界面付近の Se リッチ寄りの不均一な成長環境が AP 単位層の局所析出に寄与した可能性がある。

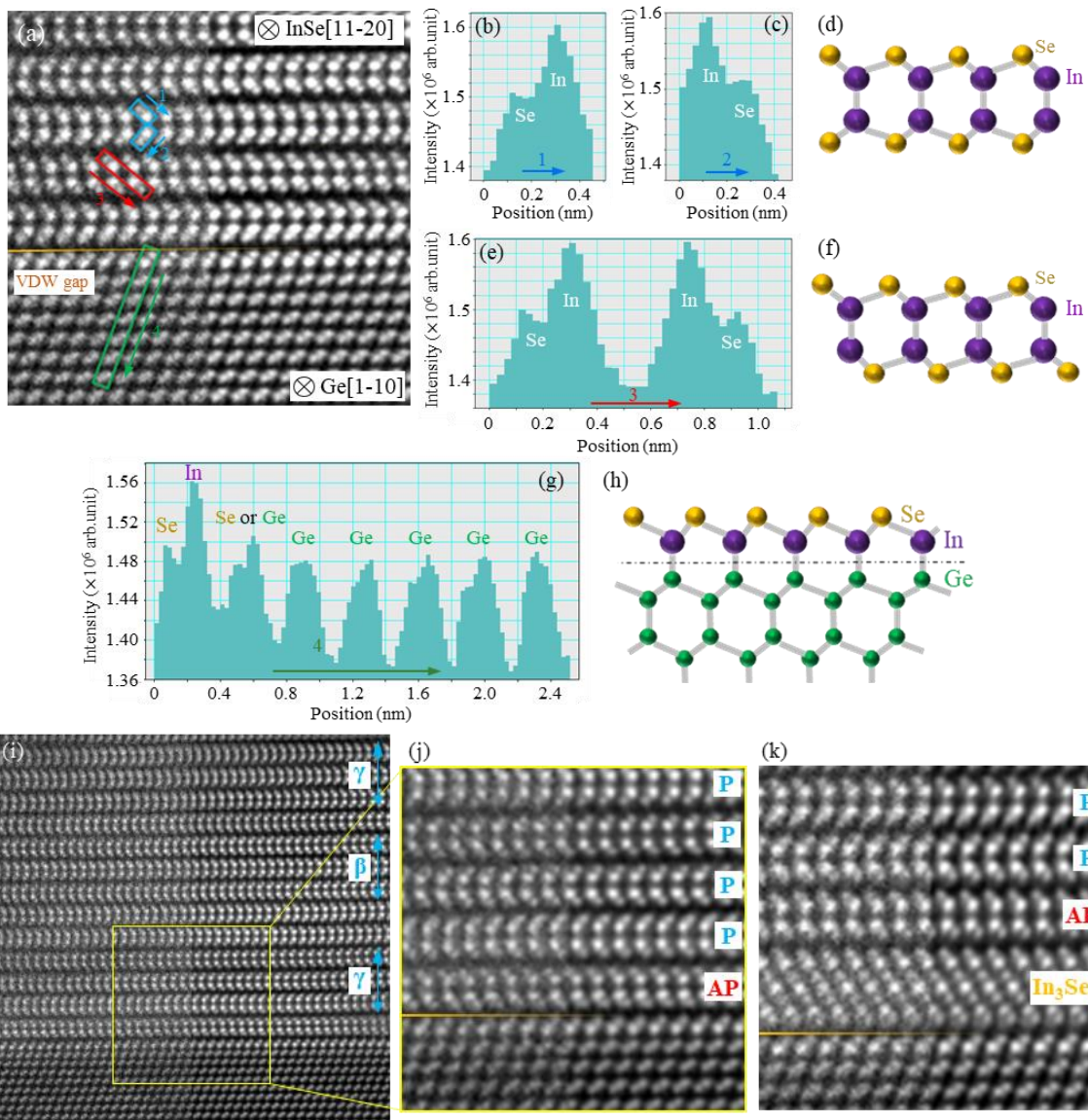


図 5-19 Se/In 分圧比 7.1, 基板温度 400°C で形成した InSe/Ge(111)界面の断面 STEM 像, 各像の右半分はノイズ除去されている。

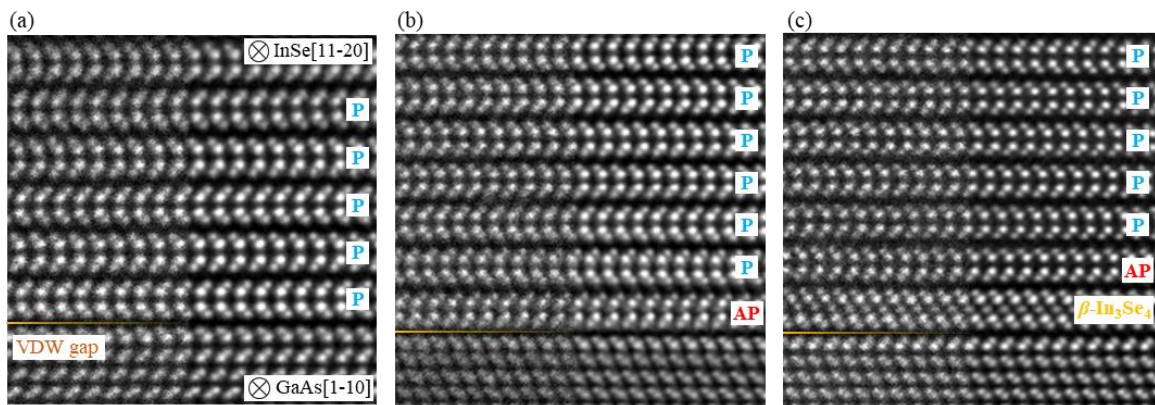


図 5-20 Se/In 分圧比 7.1, 基板温度 400°C で形成した InSe/GaAs(111)B 界面の断面 STEM 像, 各像の右半分はノイズ除去されている。

5.4.3 Se/In 分圧比 14.3, 基板温度 400°C の場合の InSe/Ge(111) 界面構造

次に Se/In 分圧比が与える AP 相析出への影響を調査すべく, In 分圧のみを半分に変化させた Se リッチな成長条件における InSe/Ge(111) 界面構造を STEM 観察した. 図 5-21 はその STEM 像である. この成長条件は XRD 解析において InSe 相だけでなく, 層状 In₂Se₃ や In₃Se₄ など ²⁹Se リッチな組成の異相の析出が示されていた成長条件である. STEM 観察の結果もそれと整合する結果となり, 薄膜内の大部分が InSe であることは変わらないが, In₃Se₄ や β-In₂Se₃ といった Se リッチな層状 In-Se 相の析出が In 分圧を半減させる前と比べて多く見られた. またその析出は界面付近に限られず, 界面から離れた部分でも局所的に観察された. その他の特徴的な変化として, In 分圧を半減させる前は InSe 単位層が基板との界面の 1 層目から形成されていたが, In 分圧半減後は基板との界面に常に Se リッチな層状 In-Se 化合物が 1 – 2 単位層分形成されていた. これは界面付近と界面から離れた部分の成長環境の間に明確な Se 組成の変化が生じていることを示している. 一方で AP 単位層の析出頻度に関しては, In 分圧半減前と比べて明確な違いが見られず, 析出領域もほぼ界面付近に限られていた. ごく一部では界面から離れた場所での AP 単位層の析出が見られたが, 有意な傾向の違いとして捉えられるほどの頻度ではなかった. 従って, AP InSe 相の析出は単純に成長環境中の Se 組成のみに依存しているわけではなく, 界面付近の基板との相互作用や核生成に伴う成長環境の不均一化などの複雑な要因によって生じている可能性がある. また AP GaSe 相の析出が主に低基板温度化によって生じていたため, AP InSe 相の析出においても基板温度が大きく関係している可能性はあるが, これ以上の低基板温度化の際には InSe 薄膜内の異相の析出や非晶質化が顕著になってくるとも考えられる.

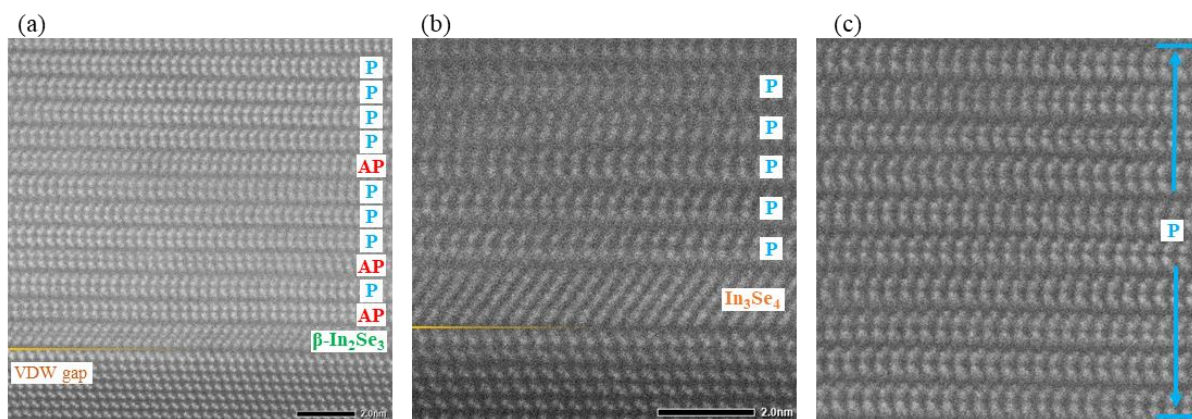


図 5-21 Se/In 分圧比 14.3, 基板温度 400°C で形成した InSe/Ge(111) 界面の断面 STEM 像,

5.4.4 InSe 薄膜の断面微細構造に関するまとめ

原子分解能 STEM を用いた InSe 薄膜の断面構造観察結果を以下にまとめる。

Se/Ga 分圧比 7.1, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ で Ge(111) 基板上に成長した場合は, Ge(111) 基板の表面ダングリングボンドが半層分の InSe で自動的に終端され, その上に InSe 層がエピタキシャル成長する. 同条件で GaAs(111)B 基板上に成長した場合も同様に InSe 層がエピタキシャル成長する. このとき界面付近では $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ や In_3Se_4 などの Se リッチな組成の層状 In-Se 化合物や AP InSe 単位層が局所的に形成される. これは界面付近に Se リッチ寄りの不均一な成長環境が形成されており, それが AP 単位層および Se リッチな組成の異相の局所析出に寄与した可能性を示唆している. 一方で基板との格子不整合や基板原子のミキシング, 成長前の表面ダングリングボンドの有無は AP 相析出には殆ど影響しないことが示唆された. 従って, GaSe 薄膜成長の場合と同じく, 高品質大面積な InSe 薄膜成長を実現するためには界面付近の成長環境の均一化や核生成段階と積層成長段階のそれぞれに最適な条件を適用し, 異組成相や AP 相の局所析出を排除することが重要であると考えられる.

Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ で Ge(111) 基板に成長した場合は InSe 薄膜内の Se リッチな組成の層状 In-Se 化合物の割合が増え, また界面には常に 1-2 層分の層状 In-Se 化合物が形成されるようになる. これは界面付近と界面から離れた部分の成長環境の間に明確な Se 組成の変化が生じていることを示している. 従って, In-Se 系化合物のように組成比によって多様な安定相が存在する系の中から狙った相のみを異種基板上に VDW エピタキシーさせるためには成長初期と積層段階を区別した二段階成長の適用が特に重要であることを示している. 一方でこのような核生成段階と積層成長段階の成長環境の変化を利用すれば, 界面にのみ特定の層状物質を単位層だけ析出させることができ, InSe/ $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ /Ge(111)(図 5-21(a))のような 2D/2D/3D 構造の VDW ヘテロ積層構造を自発的に形成可能であるとも考えられる.

これらの結果から InSe 相においても AP 単位層構造が存在することが明らかとなった. 一方で, AP 相析出に寄与する要因については, 格子不整合の影響や基板原子のミキシング, 基板表面のダングリングボンドの影響は殆ど排除できたが大きく寄与する要因の特定には至っていない. 成長環境の Se リッチが寄与しているという示唆が得られたが, 単純に Se/In 分圧比を上げた場合では Se リッチな組成の相の析出頻度が増えるのみで, AP 相の析出頻度には殆ど変化がなかったため, 単純に成長環境の Se リッチ化のみが AP 相析出に寄与しているわけではないと考えられる. AP GaSe 相の析出が主に低基板温度化によって生じていたため, AP InSe 相の析出においても基板温度が大きく関係している可能性はある. そのため AP 相析出要因の特定に関して, 基板温度の影響を

調査する必要があるが、これ以上の低基板温度化の際には InSe 薄膜内の異相の析出や非晶質化が顕著になってくるとも考えられる. Ga-Se 系化合物には安定相の組成が主に GaSe か Ga₂Se₃ の 2 種類しかなく GaSe 相の成長条件範囲が比較的広いため, AP GaSe 相のみを成長可能な条件が存在していたが, In-Se 系化合物の場合は安定相の組成が数多く存在するため, AP InSe のみを成長可能な条件が存在しない可能性もある. 少なくとも AP InSe 相の単相成長条件を同定することは AP GaSe の場合よりも困難であると考えられる.

5.5 結論

原子分解能 STEM を用いたIII族モノカルコゲナイド薄膜の断面構造観察結果を以下に要約する.

GaSe 薄膜および InSe 薄膜と基板との界面構造の違いについて,

- Ge(111)基板に対して, 格子不整合が 6 %程度存在する GaSe 薄膜と格子不整合殆どない InSe 薄膜のどちらも VDW エピタキシーにより形成可能なことが判明した.
- どちらの薄膜においても成長初期には, Ge(111)基板の表面ダングリングボンドが半層分の GaSe または InSe で自動的に終端され, その上に 1 層目からそれぞれの単位層が歪なくエピタキシャル成長するという過程を辿ることが明らかとなった.
- GaSe と InSe の基板との格子整合性の違いに起因した差異は STEM 観察スケールにおいては確認できなかった.

次に AP 単位層について,

- Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 500^{\circ}\text{C}$ で成長した GaSe 薄膜成長した際には基板との界面付近に報告例のない AP GaSe 単位層が局所的に形成されることが明らかとなった.
- Se/Ga 分圧比 7.1, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ で成長した InSe 薄膜成長した際も同様に基板との界面付近に報告例のない AP InSe 単位層が局所的に形成されることが判明した.
- AP 単位層は基板種や格子不整合の有無によらず析出しており, 基板の影響ではなく界面付近の成長環境の揺らぎによって形成された可能性が高いと考えられる.
- AP GaSe に関しては Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ で成長することにより, ほぼ単相の AP GaSe 薄膜を形成可能であることも判明した.
- P-AP 相間の対称性の違いがそれぞれの島形状の等方性の違いとして表れることが判明した.

これらの結果は何れも核生成段階において界面付近の成長環境が空間的に不均一となることを示している. また界面付近の核生成段階と界面から離れた積層成長段階では成長環境が大きく変化することも示唆された. 従って, 層状物質研究において重要課題となっている大面積成長技術の確立を実現するためには, VDW エピタキシー界面における成長環境の均一化や求めるアプローチや核生成段階と積層成長段階のそれぞれに最適な条件を適用する 2 段階成長が鍵になると考えられる. また本研究では, 原子分解能 STEM 観察を通じて AP 単位層構造をはじめとする様々な新しい知見が得られた. VDW エピタキシーや MBE における界面状態や成長機構を深く理解するためには原子分解能スケールにおける構造観察と解析が大変重要であることが強調される結果となった.

第 5 章の参考文献

1. Geim, A. K. and Grigorieva, I. V. Van der Waals heterostructures. *Nature* **499**, 419-425 (2013).
2. Butler, S. Z. *et al.*, Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. *ACS Nano* **7**, 2898-2926 (2013).
3. Xu, M. *et al.*, Graphene-Like Two-Dimensional Materials. *Chem. Rev.* **113**, 3766-3798 (2013).
4. Ohtake, A. *et al.*, Atomic structure and passivated nature of the Se-treated GaAs(111)B surface. *Sci. Rep.* **8**, 1220 (2018).
5. Ohtake, A. and Sakuma, Y. Evolution of Surface and Interface Structures in Molecular-Beam Epitaxy of MoSe₂ on GaAs(111)A and (111)B. *Cryst. Growth Des.* **17**, 363-367 (2017).
6. 藪内 康文. 半導体デバイス観察への FIB の適用. *電子顕微鏡* **37**, 159-162 (2002).
7. Yonezawa, T. *et al.*, Atomistic study of GaSe/Ge(111) interface formed through van der Waals epitaxy. *Surf. Interface Anal.* **51**, 95-99 (2019).
8. Qadri, S. B. *et al.*, High pressure studies of Ge using synchrotron radiation. *J. Appl. Phys.* **54**, 3609-3611 (1983).
9. Fernelius, N. C. Properties of gallium selenide single crystal. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **28**, 275-353 (1994).
10. Amokrane, A. *et al.*, The GaSe/Si(111) interface: a core level study. *Appl. Surf. Sci.* **123/124**, 619-625 (1998).
11. Ohtake, A. and Sakuma, Y. Heteroepitaxy of MoSe₂ on Si(111) substrates: Role of surface passivation. *Appl. Phys. Lett.* **114**, 053106 (2019).
12. Ueno, K. *et al.*, Highly stable passivation of a Si(111) surface using bilayer-GaSe. *Appl. Surf. Sci.* **190**, 485-490 (2002).
13. Liu, K. Y. *et al.*, Heteroepitaxial Growth of Layered Semiconductor GaSe on a Hydrogen-Terminated Si(111) Surface. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L434-L437 (1993).
14. Koma, A. Van der Waals epitaxy for highly lattice-mismatched systems. *J. Cryst. Growth* **201-202**, 236-241 (1999).
15. Loireau-Lozac'h, A. M. *et al.*, Diagramme de phase du systeme Ga₂Se₃-CdSe. *Mater. Res. Bull.* **20**, 443-451 (1985).
16. Chegwidde, S. *et al.*, Molecular beam epitaxy and interface reactions of layered GaSe growth on sapphire (0001). *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 2376-2380 (1998).
17. Lee, C. H. *et al.*, Molecular beam epitaxy of 2D-layered gallium selenide on GaN substrates. *J. Appl. Phys.* **121**, 094302 (2017).

18. Rudolph, R. *et al.*, Van der Waals xenotaxy: Oriented growth of hexagonal GaSe(001) on rectangular GaAs(110). *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1101-1103 (2000).
19. 高木 理逸. MoS₂ 族の層状構造と摩擦. *精密機械* **46** 1434 (1980).
20. Wilson, J. A. and Yoffe, A. D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Adv. Phys.* **18**, 193-335 (1969).
21. 新田 寛和, 米澤 隆宏, 高村(山田)由起子, 尾崎 泰助, “異なる単層構造を持つ GaSe の構造と電子状態に関する第一原理計算”, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 京都, 2018 年 9 月
22. Perdew, J. P. *et al.*, Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865-3868 (1996).
23. Ghalouci, L. *et al.*, First principle investigation into hexagonal and cubic structures of Gallium Selenide. *Comp. Mater. Sci.* **67**, 73-82 (2013).
24. Lin, Y. C. *et al.*, Atomic mechanism of the semiconducting-to-metallic phase transition in single-layered MoS₂. *Nature Nanotech.* **9**, 391-396 (2014).
25. Enyashin, A. N. *et al.*, New Route for Stabilization of 1T-WS₂ and MoS₂ Phases. *J. Phys. Chem. C* **115**, 24586-24591 (2011).
26. 新田 寛和, 米澤 隆宏, 高村(山田)由起子, 尾崎 泰助, “基板によって安定化された二原子層 GaSe の電子状態”, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2019 年 9 月
27. Zhou, H. *et al.*, Unusual phonon behavior and ultra-low thermal conductance of monolayer InSe. *Nanoscale* **10**, 480-487 (2018).
28. Zólyomi, V. *et al.*, Electrons and phonons in single layers of hexagonal indium chalcogenides from ab initio calculations. *Phys. Rev. B* **89**, 205416 (2014).
29. Han, G. *et al.*, Indium Selenides: Structural Characteristics, Synthesis and Their Thermoelectric Performances. *Small* **10**, 2747-2765 (2014).

第6章 総括

本研究では, III族モノカルコゲナイド薄膜の VDW エピタキシーにおいて, 成長条件や基板との相互作用が与える表面界面微細構造への影響を, 多様な手法で μm スケールから原子分解能スケールに渡って, 観察評価した.

それによって得られた知見を以下に要約する.

第3章:

MBE 法による Ge(111)基板上への GaSe 薄膜および InSe 薄膜のエピタキシャル成長が可能であることを示した. GaSe 薄膜成長は, Se/Ga 分圧比 14.3 から 4.8 かつ基板温度 350°C から 550°C の条件範囲で生じるが, 低温かつ Se リッチな分圧比では Ga_2Se_3 が, Ga リッチな分圧比では Ga 液滴がそれぞれ形成されることが判明した. また基板温度 550°C 以上では GaSe 薄膜の再蒸発が顕著に生じることも確認された. その結果, GaSe の単相成長条件は Se/Ga 分圧比 14.3 かつ $400^\circ\text{C} \leq T_{\text{sub}} \leq 500^\circ\text{C}$ に絞られた. この条件範囲内ではさらに基板温度に伴って, GaSe 島の形状に変化が生ずることも確認された. Ga_2Se_3 が析出し始める直前の Se/Ga 分圧比 14.3 かつ 400°C の成長条件において最も配向性と表面平坦性に優れた薄膜が得られた. 一方, InSe 薄膜に関しては, Se リッチな成長条件では $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ や層状 In_2Se_3 相などが析出し, In リッチな成長条件では線状形成物や歪な形状の InSe 島が形成されることが判明した. 比較的高品位な InSe 薄膜成長条件は Se/Ga 分圧比 7.1 の $400^\circ\text{C} \leq T_{\text{sub}} \leq 500^\circ\text{C}$ および Se/Ga 分圧比 4.8 の $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$ であった. このうち Se/In 分圧比 7.1 および 4.8 の基板温度 400°C の場合では成長過程で線状形成物が表面析出することも判明した. 一方で Se/In 分圧比 7.1, $T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$ の場合は異相の形成示唆も殆どなく, 高品質な InSe 単相薄膜成長が進行したと考えられる.

以上のようにIII族モノカルコゲナイド薄膜のVDWエピタキシーにおいて成長条件の影響は甚大であり, 条件ごとに様々な析出相や表面形態となることが明らかとなった.

また GaSe 薄膜では複数の成長条件で 30° 面内回転の異配向粒の形成が確認されたのに対し, InSe 含む層状 In-Se 系化合物薄膜成長時には全ての成長条件下で 30° 異配向粒が発生しなかった. この結果は VDW エピタキシーにおいて, 格子整合性は局所的な面内配向性に影響し得るということを示唆しており, 層状物質の高品質大面積成長技術を確立する上での貴重な知見となると考えられる.

第 4 章:

層状物質薄膜-基板間に発現するモアレパターンをプランビューSTEM 観察とそれを利用した構造解析に際して、FIB を用いた STEM 試料加工方法が非常に有効であることを示した。そして STM とプランビューSTEM の両方で半導体基板と層状物質薄膜間の局所面内配向性に関する実空間の高分解能定量評価が可能であることを実証した。さらに観察手法ごとのモアレパターン観察可能な薄膜の層数の違いを利用して、GaSe 薄膜の VDW エピタキシーにおける核生成段階から積層成長段階へと移行した際の局所面内配向性の成長ダイナミクスを議論することが可能となった。その結果、GaSe 薄膜の VDW エピタキシーの核生成段階では層状物質薄膜-基板間に数度程度の面内ミスオリエンテーションが局所的に生じているが、成長の進行と層数の増加に伴い、その小さなミスオリエンテーションが殆ど消失することが示唆された。

この評価解析方法は、他の様々な VDW ヘテロ積層系においても適用可能であり、今後モアレパターン解析の高度化や理論解析との併用などによって、VDW 界面の理解と制御に際して特に重要となる局所高分解能かつ定量的な構造解析が可能となるとが期待される。

第 5 章:

原子分解能 STEM を用いた断面構造観察により、格子整合条件によらず Ge(111)基板や GaAs 基板上に第 1 層目から GaSe 薄膜または InSe 薄膜が VDW エピタキシー形成される様子が確認された。Ge(111)基板上の場合は表面ダングリングボンドが半層分の GaSe または InSe で自動的に終端されていることが明らかとなった。一方で界面付近の積層構造は界面から離れた部分に比べ、均一性に乏しいことが示唆された。

また GaSe 薄膜と InSe 薄膜のどちらにおいても、報告例のない AP 単位層が析出し得ることが判明した。AP 単位層は基板種や格子整合条件によらず析出しており、基板の影響ではなく界面付近の成長環境の揺らぎによって形成された可能性が高いと考えられる。さらに AP GaSe に関しては、Se/Ga 分圧比 14.3, $T_{sub.} = 400^{\circ}\text{C}$ の条件下ではほぼ単相の AP GaSe 薄膜成長が実現されることも判明した。

界面付近の積層構造の多様化や AP 単位層の局所析出といった結果は何れも核生成段階において界面付近の成長環境が空間的に不均一であることを示している。同時に界面付近の核生成段階と界面から離れた積層成長段階では成長環境が変化することも示唆している。従って、層状物質研究において重要課題となっている大面積成長技術の確立を実現するためには、VDW エピタキシー界面における成長環境の均一化や求めるアプローチや核生成段階と積層成長段階のそれぞれに最適な条件を適用する 2 段階成長が鍵になると考えられる。

全体のまとめ

本研究では様々な条件で VDW エピタキシーしたIII族モノカルコゲナイド薄膜に対し、多様なアプローチから μm スケールから原子分解能スケールに渡る表面界面の構造解析を行った。その結果、従来難しかった VDW エピタキシーにおける

- ・ 局所面内配向性と格子整合性との関係の考察
- ・ 局所面内配向性の可視化および定量化
- ・ 局所面内配向性の成長ダイナミクスに関する考察
- ・ 局所界面原子構造に与える界面付近の成長環境に関する考察を行うことやそれらのためのアプローチを示すことができた。

さらに, STEM による原子分解能断面観察を通じて,

- ・ 報告例のない GaSe および InSe の AP 単位層の発見
 - ・ NP GaSe 単相成長条件の特定
- を達成することができた。

今後の課題と展望について

本研究において得られた VDW エピタキシーの界面状態に関する示唆や考察をより定量的に評価・解析し、様々な VDW エピタキシー系において適用可能な知見へと昇華する必要がある。そのためには、界面付近の成長環境が核生成とともにどのように変化し、どの程度の熱揺らぎが現れるのかをシミュレーションし、原子分解能観察と照らし合わせて解析することが重要であると考えられる。また本研究で実現された STEM によるモアレ構造解析を利用し、VDW エピタキシーした薄膜において異配向粒や境界欠陥がどのような状態でどの程度局在しているのか、成長条件によってそれらがどう変化するのか、を様々な層状物質薄膜系で定量的かつ系統的に評価することも重要である。また本研究において発見されたIII族モノカルコゲナイドの AP 相の生成機構や基礎物性、応用物性の解明も大変興味深い課題である。理論と実験の両面から P 相-AP 相間の差異やそれぞれの特異性を評価解析していくことが重要である。

研究業績

(1) 学術雑誌等

- ① A. Fleurence, Y. Awatani, C. Huet, F. B. Wiggers, S. Wallace, T. Yonezawa, Y. Yamada-Takamura, “Bandgap engineering in an epitaxial two-dimensional honeycomb $\text{Si}_{6-x}\text{Ge}_x$ alloy”, Physical Review B (投稿中).
 - ① F. B. Wiggers, A. Fleurence, K. Aoyagi, T. Yonezawa, Y. Yamada-Takamura, H. Feng, J. Zhuang, Y. Du, A. Y. Kovalgin and M. P. de Jong, “Van der Waals integration of silicene and hexagonal boron nitride”, 2D Materials **6**, 035001 (2019) (査読有り)
 - ② T. Yonezawa, T. Murakami, K. Higashimine, A. Fleurence, Y. Oshima and Y. Yamada-Takamura, “Atomistic Study of GaSe/Ge(111) Interface Formed through van der Waals Epitaxy”, Surface and Interface Analysis **51**, 95, (2019) (査読有り)
- ・ AP 相 GaSe の基礎物性(原子構造, ラマン物性, SHG 計測)に関する論文 (作成中)
 - ・ InSe 薄膜の界面構造(5 章 5.5)に関する論文 (作成中)
 - ・ STM と STEM のモアレ構造解析(4 章 4.6)に関する論文 (作成中)
 - ・ プランビュー STEM 観察用試料加工(4 章 4.4)に関する論文 (作成中)
 - ・ AP GaSe の第一原理計算に関する論文 (作成中, 第 1 著者 新田)
 - ・ GaSe と InSe 薄膜成長(3 章全体)に関する論文 (作成中)

(2) 国際会議における発表

- ① ○T. Yonezawa, T. Murakami, K. Higashimine, A. Fleurence, Y. Oshima and Y. Yamada-Takamura, “Plan-view STEM and STM study of GaSe/Ge(111) moire structures”, 12th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices (ALC) '19, Kyoto, Japan, October 2019 (口頭発表)
- ② ○T. Yonezawa, H. Nitta, T. Murakami, K. Higashimine, A. Fleurence, Y. Oshima and Y. Yamada-Takamura, “Influence of strain at GaSe/Ge(111) interface formed through Van der Waals epitaxy”, 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14), Sendai, Japan, October 2018 (口頭発表)
- ③ ○A. Fleurence, Y. Awatani, F. Wiggers, T. Yonezawa, S. Wallace, C. Huet, and Y. Yamada-Takamura, “Band engineering in silicene-Ge alloy”, 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14), Sendai, Japan, October 2018 (口頭発表)
- ④ ○H. Nitta, T. Yonezawa, Y. Yamada-Takamura, and T. Ozaki, “First-principles Calculations of Strained Honeycomb GaSe Layer on Substrates”, 14th International Conference on

Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14), Sendai, Japan, October 2018 (ポスター発表)

- ⑤ ○T. Yonezawa, T. Murakami, K. Higashimine, A. Fleurence, Y. Oshima and Y. Yamada-Takamura, “Atomistic Study of GaSe/Ge(111) Interface Formed through van der Waals Epitaxy”, 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices (ALC) '17, Hawaii, USA, December 2017 (5分間の口頭発表およびポスター発表)
- ⑥ ○K. Higashimine, T. Yonezawa, T. Murakami, A. Fleurence, Y. Yamada-Takamura and Y. Oshima, “Interface structures of GaSe thin films grown on Ge(111) by van der Waals epitaxy”, The 3rd East-Asia Microscopy Conference, Busan, South Korea, November 2017
- ⑦ ○F. B. Wiggers, A. Fleurence, K. Aoyagi, T. Yonezawa, Y. Yamada-Takamura, H. Feng, J. Zhuang, Y. Du, A. Kovalgin, M. de Jong, “Electronic and structural properties of epitaxial silicene on h-BN-terminated ZrB₂”, American Physical Society March Meeting 2017, New Orleans, U.S.A., March 2017 (口頭発表)
- ⑧ ○T. Yonezawa, “Experimental Study of Epitaxial Silicene on Zirconium Diboride”, DU-JAIST India-Japan Symposium on Chemistry of Functional Molecular Materials, New Delhi, India, February 2016 (ポスター発表)

(3) 国内学会・シンポジウム等における発表

- ① ○米澤 隆宏, 村上 達也, 東嶺 孝一, 陳 桐民, 新田 寛和, 久瀬 雷矢, アントワヌ フロランス, 大島 義文, 高村(山田) 由起子, “非柱状単位層構造を有する層状III族モノカルコゲナイド薄膜の MBE 成長”, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2020 年 3 月 (口頭発表)
- ② ○新田 寛和, 米澤 隆宏, 高村(山田) 由起子, 尾崎 泰助, “基板によって安定化された二原子層 GaSe の電子状態”, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2019 年 9 月 (ポスター発表)
- ③ ○米澤 隆宏, 東嶺 孝一, 伊藤真弓, 村上 達也, 大島 義文, 高村(山田) 由起子, “プランビューSTEMによる GaSe 薄膜-Ge(111)基板間のモアレパターン観察”, 日本顕微鏡学会 第 75 回学術講演会, 名古屋, 2019 年 6 月 (口頭発表)
- ④ ○新田 寛和, 米澤 隆宏, 高村(山田) 由起子, 尾崎 泰助, “異なる単層構造を持つ GaSe の構造と電子状態に関する第一原理計算”, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 京都, 2018 年 9 月 (口頭発表)
- ⑤ ○手束 展規, 米澤 隆宏, 松浦 昌志, 杉本 諭, “Bi-X-Y (X=Co, Ir; Y=Ti, Zr, Hf) 合金の構造と磁気・電気伝導特性”, 日本金属学会 第 162 回春期講演大会, 千葉, 2018 年 3 月 (口頭発表)

- ⑥ ○T. Yonezawa, T. Murakami, K. Higashimine, A. Fleurence, Y. Oshima and Y. Yamada-Takamura, “Challenges in silicene formation on GaSe”, CEMS Topical Meeting on Emergent 2D Materials 2017, 埼玉, 2017年7月 (ポスター発表 招待)
- ⑦ ○東嶺 孝一, 米澤 隆宏, 村上 達也, アントワーン フロランス, 高村(山田) 由起子, 大島 義文, “Ge(111)基板にファンデルワールスエピタキシー成長した GaSe 薄膜の界面構造”, 日本顕微鏡学会 第73回学術講演会, 札幌, 2017年6月 (口頭発表)
- ⑧ ○米澤 隆宏, 村上 達也, 東嶺 孝一, アントワーン フロランス, 大島 義文, 高村(山田) 由起子 “MBE法による Ge(111)基板上への GaSe 成長”, 第64回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2017年3月 (口頭発表)

(4) その他 (受賞歴等)

- ・ 2019年度北陸先端科学技術大学院大学 研究拠点形成支援事業 萌芽的研究支援採択 2019年5月
- ・ 2019年度笹川科学研究助成採択 2019年4月
- ・ 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices (ALC)'17, Student Award 受賞 2017年12月
- ・ 北陸先端科学技術大学院大学 平成28年度博士前期課程優秀修了者表彰 2017年3月

謝辞

本研究は、著者が北陸先端科学技術大学院大学博士課程在学中に、同大学の高村由起子准教授の指導のもとに行ったものである。

本論文をまとめるにあたり、熱心なご指導、ご鞭撻を賜りました高村由起子准教授に心より感謝いたします。真空成膜技術および薄膜評価技術の基礎知識から研究の進め方に至るまで、親身に熱心にご指導いただきました。また、学会や英文誌への投稿など、外部発表の機会を数多く頂き、大変貴重な経験をさせていただきました。実りある大学院生活を送らせていただけたことを心より感謝いたします。

アントワヌフロランス講師には走査トンネル顕微鏡観察や外部放射光施設での光電子分光実験など、実験に関する大変多くのご指導を賜りました。またご多忙にもかかわらず、英語の発表資料作成に際しても数多くのご助力を賜りました。心より感謝いたします。

大島義文教授には本研究において必要不可欠であった走査透過電子顕微鏡による材料分析に関して多大なご助力を賜りました。本研究の主たる成果の多くは大島研究室との共同研究なしには成し得なかったものです。大変貴重な装置の利用機会を多く割り当ててくださり、心より感謝いたします。さらにご多忙にもかかわらず、副テーマ研究も引き受けて下さり、深く感謝いたします。

走査透過顕微鏡観察にあたり、ご助力頂きました大島研究室博士後期課程 1 年の Chen Tongmin 氏および本学技術職員の東嶺孝一氏に深く感謝いたします。また試料加工を行ってくださったナノテクノロジープラットフォーム研究員の伊藤真弓氏、副テーマ研究において実験をご指導してくださったナノテクノロジープラットフォーム研究員の小林祥子氏にも深く感謝いたします。

村上達也技術職員には真空成膜装置に関して、使用方法や整備・管理方法を基礎知識から研究の進め方に至るまで、親身に熱心にご指導いただきました。トラブルが発生したときにはご多忙にもかかわらず、いつも迅速に対応していただきました。実験を遂行するにあたって大変心強い存在でした。深く感謝いたします。

博士前期課程の頃から副指導教員としてご指導いただきました水田博教授に深く感謝いたします。層状物質材料研究を遂行していく上で、大変貴重なアドバイスを数多く賜りました。

ご多忙にもかかわらず、本博士論文の審査委員を引き受けてくださり、走査プローブ顕微鏡法や薄膜の形成原理に関する多くの有意義なご助言を与えてくださいました富取正彦教授に深く感謝いたします。

層状物質研究の第一人者であり、ご多忙にもかかわらず、本博士論文審査委員を引き受けてくださいました埼玉大学の上野啓司教授には心より感謝いたします。学術講演

会や本学内セミナー、個別の議論を通じて層状物質成長技術に関する大変多くの知見やご助言を賜りましたことを心より感謝いたします。

共同研究として、本研究において発見された新材料のラマン分光実験とフォノン状態解析を引き受けてくださいました小矢野幹夫教授および宮田全展助教に深く感謝いたします。

同じく共同研究として、本研究で発見された新材料の非線形光学特性評価を引き受けてくださいました防衛大学の宮内良広准教授に心より感謝いたします。

本研究において発見された新材料の電子状態を解析していただき、また高村由起子研究室に明るい活気をもたらしてくださいました高村由起子研究室博士後期課程 1 年の新田寛和氏にも心より感謝いたします。

同じく研究室を明るく盛り上げてくださった高村由起子研究室メンバーである脇坂裕斗氏、久瀬雷矢氏、中村弘継氏、嵐智明氏には心より感謝いたします。

高村由起子研究室秘書の番場裕子氏には、物品発注や学会発表の事務手続き等で 5 年間に渡り、研究活動を支えていただきました。また白山登山をはじめとする研究室のイベントでも多くの場面で大変お世話になりました。心より感謝しております。

博士前期課程では同部屋で過ごし、学内外で多くの時間を共有した同期の水田研究室学生である加藤大貴氏、神崎晃悠氏、瀬戸文博氏に心より感謝します。同じく同期の水田研究室学生でお互いに切磋琢磨しながら、公私共に多くの場面で支えていただいた博士後期課程 3 年の Wang Zhongwang 氏にも深く感謝いたします。

研究活動やキャリア形成に関して、多くのご助言や激励を与えてくださいました元大平研究室の山口世力氏に心より感謝いたします。

大変明るく親しみ深い独特な個性をもつ同期の高村由起子研究室メンバーである堀部正太郎氏にも深く感謝いたします。娯楽が少ないと言われる本学での学生生活において、生来のエンターティナーである同氏の存在は楽しい学生生活を送る上で欠かせないものとなりました。

最後に、大学院への就学、その後の学生生活を全面的に支えて頂きました家族には最も深く感謝いたします。