

半導体表面上金属超薄膜の量子井戸状態の研究[†]

松田 巖・Han Woong YEOM^{*}・谷川雄洋

登野健介^{**}・長谷川修司・太田俊明^{**}

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 ☎ 113 0033 東京都文京区本郷 7 3 1

^{*}Atomic-scale Surface Science Research Center and Institute of Physics and Applied Physics,

Yonsei University, Seoul 120 749, Korea

^{**}東京大学大学院理学系研究科化学専攻 ☎ 113 0033 東京都文京区本郷 7 3 1

(2002年1月22日受付; 2002年7月5日掲載決定)

Study of the Quantum-Well States of Ultra-thin Metal Films on Semiconductor Surfaces

Iwao MATSUDA, Han Woong YEOM^{*}, Takehiro TANIKAWA,

Kensuke TONO^{**}, Shuji HASEGAWA and Toshiaki OHTA^{**}

Department of Physics, School of Science, The University of Tokyo, 7 3 1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 0033

^{*}Atomic-scale Surface Science Research Center and Institute of Physics and Applied Physics,

Yonsei University, Seoul 120 749, Korea

^{**}Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, 7 3 1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 0033

(Received January 22, 2002; Accepted July 5, 2002)

The growth morphology and the electronic structures of thin metastable Ag films grown on Si(001)2 × 1 surfaces at low temperatures are investigated by scanning tunneling microscopy and angle-resolved photoemission spectroscopy using synchrotron radiation. The morphology of Ag films exhibits a strong thickness and substrate temperature dependence indicating an intriguing growth mechanism. At a nominal coverage larger than 5 ML, the as-deposited film is composed of homogeneous clusters having 3-dimensional character at the substrate temperatures of ~ 100 K and of flat epitaxial Ag(111) films by a subsequent annealing at 300 ~ 450 K. Discrete Ag 5s states are observed at binding energies of 0.3 ~ 3 eV together with the surface state. The discrete electronic states can be interpreted in terms of the quantum-well states (QWS) based on the phase-shift quantization. The phase shift, the energy dispersion and the thickness-versus-energy relation (Structure Plot) of the QWS are consistently derived. On the other hand, for the in-plane dispersion, in contrast to the free-electron-like behavior expected, these QWS show (i) a significant enhancement of the in-plane effective mass with decreasing binding energy and (ii) a splitting of a QWS into two electronic states with different dispersions at off- $\bar{\Gamma}$ point. Such unexpected electronic properties of QWS are investigated in detail and found obviously related to the semiconductor substrate band structure. Furthermore, the QWS splitting is explained in terms of the energy dependence of phase shift at the film-substrate interface occurring at the substrate band edge.

1. 量子閉じ込め効果

近年の半導体エレクトロニクスの急速な発展の背景には CPU やメモリなどの集積回路の高集積化がある。こ

れは主に回路を構成する電子素子の微細化がその要因であるが、この微細化もまもなくその限界に到達し半導体エレクトロニクスの発展もこのまま行くとやがて終焉を迎えると言われている^{1,2)}。なぜなら、これらの集積回路内の電子の運動の制御には半古典力学的な動作原理や設計理論が用いられており、これらは電子素子寸法がマイクロメートル (μm , 10^{-6}m) 以上であれば有効である

[†] 第 21 回表面科学講演大会(2001年11月27日~11月29日)にて発表

E-mail: matsuda@surface.phys.s.u-tokyo.ac.jp

が、ナノメートル (nm, 10^{-9} m) の領域では電子の波動性に起因する量子力学的効果が増大し、従来の理論が適用できなくなるからである。

電子の波動性に基づいた量子物性はメソスコピック系現象と呼ばれ、最近学問的研究が盛んに行われている。一方、技術的にもこのメソスコピック系現象を積極的に取り入れて従来のデバイスよりも高性能な量子デバイスの開発に力が注がれている^{3, 4)}。その典型例が量子閉じ込め効果 (Quantum Confinement Effect) である⁵⁻⁷⁾。これは空間的に十分小さいポテンシャル井戸内に電子を閉じ込めるとそのエネルギー準位が離散的になる現象で、半導体超格子によりポテンシャル障壁を作製し、量子井戸状態 (Quantum-Well State, QWS) が実験的に観測されたのは1970年頃になってからのことである^{6, 7)}。

最近では、異なる金属薄膜を組み合わせた系でもQWSの研究が盛んに行われている。金属薄膜内に閉じ込められるのはフェルミ準位近傍の電子であり、金属薄膜の厚さはフェルミ波長 (数 \AA) 程度と、非常に薄くしなければならない。実際、原子の大きさ自体が数 \AA なので、この金属薄膜の作製は大変困難であることがわかる。しかしながら、この金属/金属系のQWSは新しい量子磁気現象を示し、将来のスピンバルブやスピントランジスタといった量子磁気デバイスの開発に重要な役割を果たすと期待されている^{4, 8, 9)}。

さて金属/半導体系のQWSも同様にこの系特有の量子物性の発現やそれに伴う量子デバイス開発の糸口が期待されるが、その研究はこれまでほとんど行われていない。その理由は半導体表面上での金属膜の成長様式は一般的にStranski-Krastanov型であり¹⁰⁻¹²⁾、QWS発現に必要なFrank-Van der Merwe型成長、すなわち原子レベルで平坦な金属薄膜の形成そのものの報告がほとんどないからである。

しかしながら最近、130 K以下の低温で金属原子を蒸着後室温に加熱することにより、半導体表面上にも均一な金属超薄膜が形成されることが報告された^{13, 14)}。そこで本研究ではAg/Si系を対象に、まずこの薄膜の成長モルフォロジーを調べ、その知見をもとに数十のAg(111)超薄膜をSi表面に作製した。

2. 半導体表面上金属エピタキシャル膜の成長モルフォロジー¹⁵⁾

前節で触れたように、金属薄膜内に量子閉じ込め効果が発現するためには半導体表面上に原子レベルで平坦で、結晶性の高い膜厚が数十 \AA 以下の金属エピタキシャル膜を作製する必要がある。最近の報告によればSi(001)表面上に40 MLのAgを低温(130 K以下)蒸着

し、さらに室温まで加熱処理すると原子レベルで平坦なAg(111)超薄膜がエピタキシャルに形成される¹⁴⁾。ここで、1 MLはAg(111)の表面原子密度(1 ML = 1.39×10^{15} atoms/cm²)である。そこで、本研究ではまずこの低温蒸着を伴う2段階薄膜作製法における成長様式をSTM(Scanning Tunneling Microscope)を用いて観察した。

Fig. 1は、Si(001) 2×1 表面上に基板温度約65 KでAgを2.5 ML (Fig. 1(上)), 5 ML (Fig. 1(下))蒸着し (Fig. 1挿入図)、その後室温まで加熱した際のSTM像である。Fig. 1から明らかなように低温蒸着時では大きさが数十 \AA の島が形成されている。これらのAg島のSTM像のline profileと成長過程におけるRHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction)強度振動を調べた結果、2.5 MLではこれらの島は急峻なエッジと平滑なテラスを持ち、表面全体に渡って均等な高さで存在する。一方5 MLではAgは3次元性の高い島を形成し、また2.5 MLに比べて全体的にやや不均一な高さ分布を持つ。このことからSi(001) 2×1 表面へのAg低温蒸着は、その初期段階ではAgはquasi-層状成長し、それから徐々に3次元成長に移行していくと言える。

これら低温蒸着された表面をその後 ~ 300 Kまで加熱すると、Fig. 1に示すように、2.5 MLに関しては2次元島のパーコレーションネットワークが観測され、5 MLでは下地表面テラス全体に広がった単一高さのAg(111)エピタキシャル膜が観測された。(Fig. 1中の矢印はSi(001)基板表面のステップの位置である。)このAg(111)エピタキシャル膜はFig. 1に示したように多くのピットホールが形成されている。蒸着量は既知なので、STM像からピットホールの面密度を求め、そこから薄膜の厚さを割り出すと6 MLとなった。5 ML未満の蒸着量では薄膜は観測されず、また後に示すように蒸着量に対応した膜厚のAg(111)薄膜がSi(001)表面上に形成されることから、このエピタキシャル膜は6 ML以上の膜厚のものしか形成されない。

このように、ある膜厚以上のAgエピタキシャル薄膜しか半導体表面上に形成されないことはGaAs(110)やSi(111)表面においても最近報告されている^{13, 16)}。興味深いのは、下地半導体表面がそれぞれ異なるにもかかわらずこのAg(111)エピタキシャル膜が形成される膜厚は6 ML以上とみな同じことである。これら半導体表面上の薄膜形成機構及び臨界膜厚はまだ解明されていない。最近では薄膜に内在するQWSが薄膜の安定性に重要な働きをしているという“electronic growth”と呼ばれる新しい成長モデルが提案された¹⁷⁾。この成長モデルはQWSが成長に寄与するというモデルであり、QWSに関

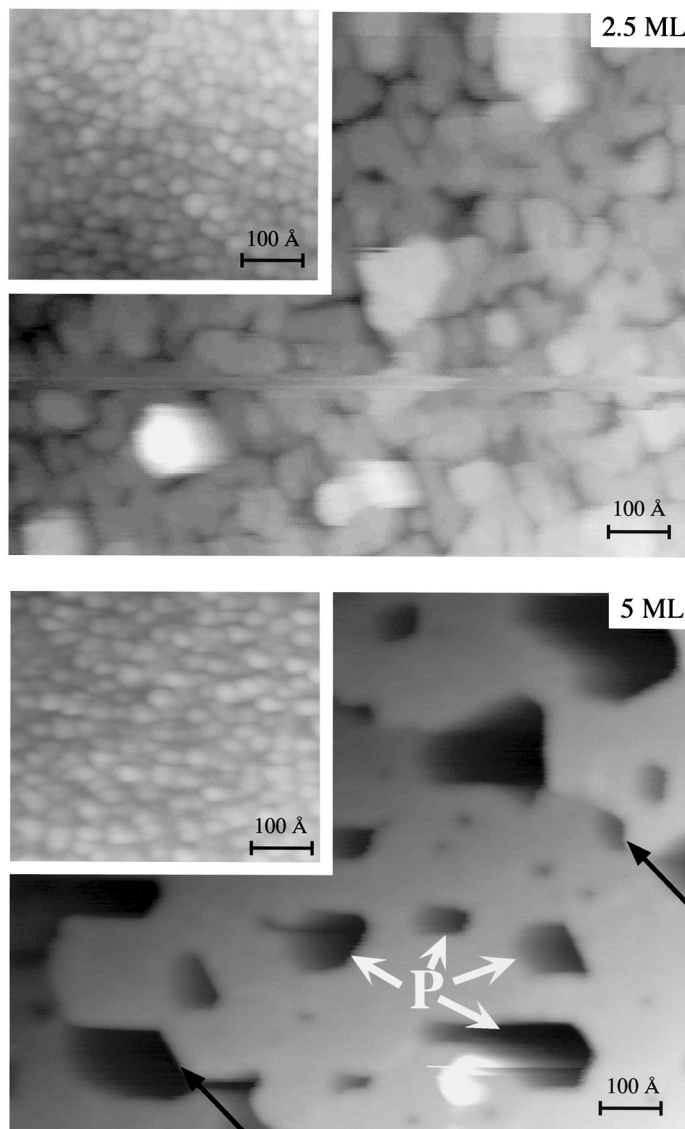


Fig. 1 {upper} STM images for the 2.5 ML Ag adsorption on a Si(001) 2×1 surface at 65 K (inset) and annealed at room temperature taken with a tunnel current (I_t) of 0.2 nA and a tip voltage (V_t) of 5 V. {lower} STM images for the 5 ML Ag adsorption on a Si(001) 2×1 surface at 65 K (inset) and annealed at room temperature taken at $I_t = 0.2$ nA and $V_t = 3$ V. Black and white arrows indicate positions of steps and pit-holes (P), respectively. The lateral size is indicated in the figure.

する実験的な知見が求められている。

3. 半導体表面上金属超薄膜の電子構造¹⁵⁾

半導体表面上金属薄膜で量子力学的に閉じ込められる電子は、フェルミ準位近傍の Ag $5s$ 電子である。そこで本研究では、フェルミ準位近傍の電子状態の情報を直

接的に与える角度分解光電子分光 (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, ARPES) 法を用いて金属/半導体系の QWS を詳細に調べた。真空紫外光源としては放射光を用い、実験は KEK-PF 東京大学理学部附属スペクトル化学研究センター Beam Line-7 B で行った。

Fig. 2 は Si(001) 2×1 表面上に基板温度約 120 K で Ag

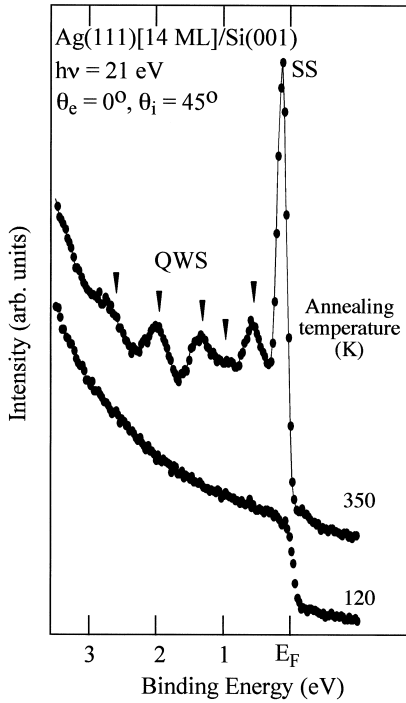


Fig. 2 A collection of normal-emission ARPES spectra for the 14 ML Ag adsorption on a Si(001) 2×1 surface at ~ 120 K and subsequently annealed at 350 K. The spectra are taken along [110] axis of the Si(001) crystal at the photon energy of 21.0 eV. The photon incident angle (θ_i) with respect to the surface normal is 45° . The peak positions of Ag(111) surface state (SS) and quantum-well states (QWSs) are assigned.

を蒸着した時とその後の加熱 (~ 350 K) 処理時における ARPES スペクトルである。低温蒸着時の ARPES スペクトルは 3 次元 Ag 島の ARPES スペクトルに対応しており¹⁸⁾, 先に示した低温蒸着時における 3 次元 Ag 島の STM 観察結果を支持している。

一方、低温蒸着後に加熱処理を行うと Fig. 2 のようにスペクトルは劇的に変化する。フェルミ準位直下に鋭く大きいピークが、そして $\sim 0.3 \sim 3$ eV にも数個のピークが出現する。過去のバルク Ag¹⁹⁾ や金属表面上の Ag 超薄膜²⁰⁾ の光電子分光の研究から、それぞれ Ag(111) 表面状態及び Ag 超薄膜内の QWS と考えられる。先の実験結果 (Fig. 1) や過去の STM 研究¹⁴⁾ からわかるように、6 ML 以上の Ag 蒸着では蒸着量分の平坦な Ag(111) 薄膜が形成されている。すなわち 1 ML は Ag(111) 単原子層高さ 2.36 に対応し、14 ML 蒸着の場合では厚さが約 33 の Ag(111) 薄膜が形成されていることになる。この厚さは先程示した金属において量子閉じ込め効果が

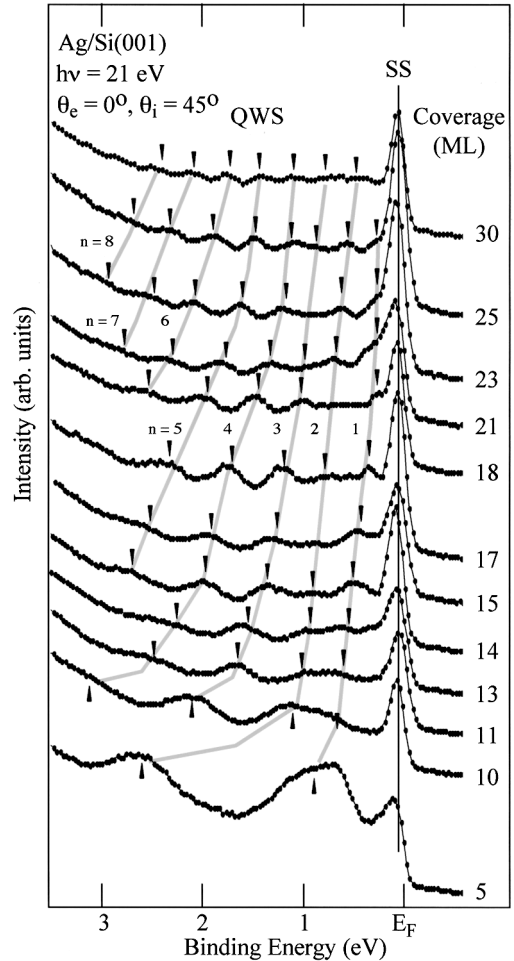


Fig. 3 Normal-emission ARPES spectra for Ag adsorption of various Ag coverages on Si(001) at ~ 120 K and subsequently annealed at 300 \sim 400 K. The conditions of ARPES measurement are same as Fig. 2. The peak positions of different electronic states assigned are marked with different symbols. The thick lines are guides to the eye showing the peak motions.

発現する厚さに対応し、その起源の妥当性が確認される。

本研究ではこの系をさらに詳細に調べるために、様々な蒸着量において同一温度処理条件で薄膜を作製し、その ARPES スペクトルを測定した。その結果を Fig. 3 に示す。各蒸着量においてフェルミ準位直下に Ag(111) 表面状態が観測された。一方 QWS は、各量子数について蒸着量すなわち薄膜の厚さの増加とともに低結合エネルギーへシフトしていることがわかる。このような蒸着量に対するエネルギー準位の変化は金属表面上の金属薄膜の QWS においても同様な傾向を示した^{9, 20-24)}。

次にこれら実験結果に対して量子井戸理論を適用して

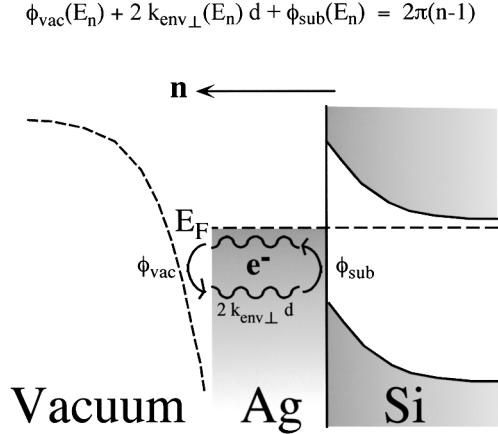


Fig. 4 Schematic drawing of electron (e^-) confinement in a Ag film between the vacuum potential and the Si substrate band gap. Abbreviations, E_F and \mathbf{n} , indicate Fermi level and the surface normal, respectively. The relation between the equation (1) in the text is also indicated.

解析を試みた。本研究では Phase-Shift Quantization Rule (位相シフト量子化則; PSQ 則)^{9, 15, 20-24)}に基づいたモデルを用いた。PSQ 則によると, QWS は以下の周期境界条件が満たされる時存在する (Fig. 4)。

$$\phi_{\text{vac}}(E_n) + 2k_{\text{env}}(E_n)d + \phi_{\text{sub}}(E_n) = 2\pi(n-1) \quad (1)$$

ただし n は量子数, $k_{\text{env}}(E_n)$ は表面垂直方向の包絡線関数の波数, d は膜厚である。 $\phi_{\text{vac}}(E_n)$ と $\phi_{\text{sub}}(E_n)$ はそれぞれ真空/薄膜, 薄膜/基板界面での反射による電子波の位相シフトである。薄膜中の伝導電子の包絡線関数, バンドエッジプロット関数, 全波動関数のそれぞれ波数, k_{env} , k_{edge} , k_{tot} には $k_{\text{tot}} = k_{\text{edge}} - k_{\text{env}}$ という境界条件を満たさなければならず(1)式を変形すると通常“Structure Plot”と呼ばれるエネルギーと膜厚の関係式が導き出される^{9, 21)}。

$$d_k(E_n) = \left[\frac{n-1 + \phi_{\text{vac}}(E_n)/2\pi + \phi_{\text{sub}}(E_n)/2\pi}{1 - k(E_n)} \right] \quad (2)$$

ただしここで $k(E_n)$ は L 点でのゾーン境界波数単位で表されたバルクバンド波数で QWS 理論モデルではこれは k_{tot} と等価である^{9, 21)}。

実験データと比較するためにはエネルギー分散 $\{k(E_n)\}$ と位相シフトのエネルギー依存性 $\{\phi_{\text{vac}}(E_n)/2\pi + \phi_{\text{sub}}(E_n)/2\pi\}$ を求める必要がある。もしある膜厚 d で量子数 n の QWS と, それと異なる膜厚 d' で量子数 $n+1$ の QWS が同じ結合エネルギーを持つと界面での位相シフトの和を消去することができ, $k(E_n)$ は

$$k_{\text{env}}(E_n) = \pi(n' - n)/(d' - d) \quad (3)$$

と $k(E_n) = k_{\text{tot}} = k_{\text{edge}} - k_{\text{env}}$ の関係式から実験的に決める

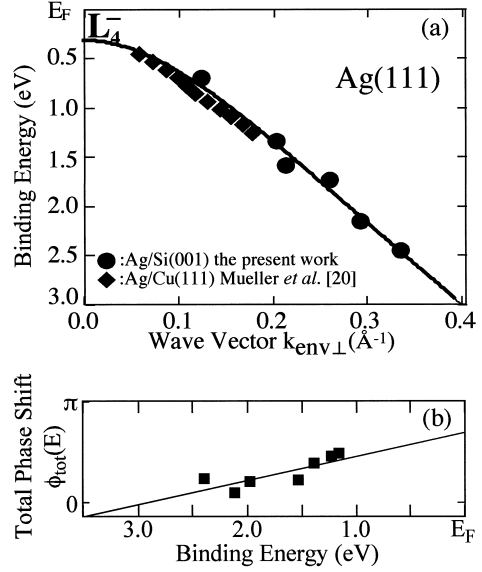


Fig. 5 (a) The sp -band dispersions for Ag along Γ -L line. Solid circles and diamonds are data points from Ag/Si(001) and Ag/Cu(111)²⁰⁾ systems, respectively. The solid curve is a least-squares fit of the Ag/Si(001) points based on the two-band nearly free electron model. (b) Change of the phase shift of $n = 4$ quantum-well state of Ag/Si(001) with binding energy. Experimental points and a least-square line fit are shown as solid squares and a solid line, respectively.

ことができる。この結果を Fig. 5 (a) の黒点で示す。そしてこれらのデータを two-band nearly free electron model でフィッティングして, 各波数におけるエネルギー分散 $\{k(E_n)\}$ を決定した。薄膜の QWS は, 近似的にはバルクのバンドが波数及びエネルギー的に離散化された状態なので, 得られるエネルギー分散はバルクバンドの分散に対応し, また薄膜が形成される基板によらない。実際 Fig. 5 (a) に示すように Cu(111) 表面上の Ag(111) 薄膜の結果²⁰⁾と一致し, また Ag バルクバンドの計算結果ともほぼ一致した¹⁹⁾。

次に位相シフトの結合エネルギー依存性を求める。これは得られたエネルギー分散の結果を (1) 式に代入して得た^{9, 21)}。結果を Fig. 5 (b) に示す。またデータを一次直線でフィッティングした。ここで QWS の内, 量子数 $n = 4$ のものを選んだ。なぜなら $n = 4$ の QWS は実験で使用したほとんど全ての蒸着量で観測され, また結合エネルギー的にも観測エネルギー範囲のほぼ中央に位置するからである。

以上のエネルギー分散と位相シフトの結合エネルギー依存性の結果を (2) 式に代入して得られた Structure Plot

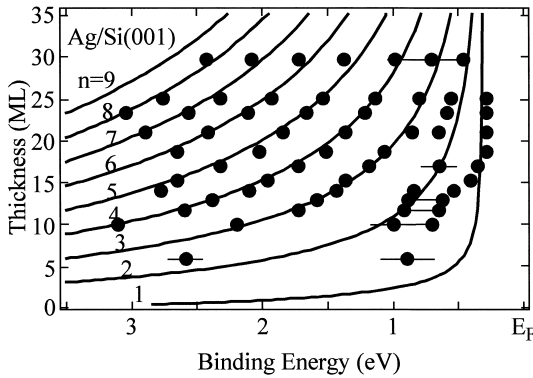


Fig. 6 Comparison of the Phase-Shift Quantization rule model (curves) and experiments (dots with the error bars) for the energies of quantum-well states for Ag overlayers on Si(001) as a function of overlayer thickness. The curves are prediction from the bulk-band structures and the phase shifts in Fig. 5.

を Fig. 6 に示す。本研究で得られた Si(001) 表面上 Ag(111) 薄膜の QWS がこの PSQ 則から予想される挙動とよく一致することがわかる。しかしながら 1 eV 以下の結合エネルギーのデータの一致は良くない。その理由は 1 eV 以下の位相シフトは Fig. 5 (b) の直線外挿値を用いたためと思われる。実際、Si 基板の価電子帯の最大値が結合エネルギー ~0.6 eV に存在するため^{18, 25-27}、この辺りのエネルギーで位相シフトは大きく変化する可能性がある。一方、Fig. 6 では 10 ML 以下の膜厚において $n=1$ QWS の一致も良くない。これはおそらくこのような薄い薄膜のエネルギー分散計算にバルク近似を用いたことが原因かも知れない。また 10 ML 以下の超薄膜の場合、基板から受ける薄膜の構造ストレスの影響も考慮に入れなければならない、実際 Si(111) 基板上の Ag(111) 薄膜においてそのような効果が報告されている²⁸。

4. 半導体表面上金属超薄膜の量子化状態の面内分散²⁹

上記に示したように、本研究では半導体表面上金属薄膜の QWS という新しい系の表面垂直方向のエネルギー分散あるいは膜厚依存性といった重要な基本物性を明らかにした。一方、さらに本研究を進めた結果この QWS の面内分散に関して、ユニークな量子物性を持つことを発見した。以下その詳細を述べる。

Si(111) 表面上 16 ML の Ag(111) 薄膜の QWS の面内エネルギー分散図を Fig. 7 に示す。分散図はグレースケールで表現され、明るい点ほど ARPES スペクトル強

度大きい³⁰。各 QWS について、 Γ 点から放物線的に分散しているのがわかる。これらの分散を (4) 式で示す放物線関数⁷⁾でフィッティングした結果を図中点線で示してある。

$$E(k_{||}) = \hbar^2 k_{||}^2 / 8\pi^2 m_{||}^* + E_0 \quad (4)$$

ただし $k_{||}$ は QWS の波数の表面平行成分、 $m_{||}^*$ は面内有効質量で、 E_0 は $k_{||} = 0$ における QWS の結合エネルギーである。各量子数のフィッティング曲線は量子数が小さくなる（結合エネルギーが減少していく）につれて、分散は小さくなっている。これまでの金属基板上での Ag 薄膜の QWS 研究でも同様に放物線状の分散が確認されているが、その分散は結合エネルギーの減少により大きくなることが報告されていた。このように金属基板と半導体基板の違いによって同じ金属薄膜で逆の傾向が見られるのはこれまでの金属薄膜の QWS 研究において報告がなく興味深い。一方、Si(001) 表面上に厚さ 14 ML の Ag(111) 薄膜を作製し、その面内分散を測定した結果を Fig. 8 に示す。Fig. 7 と同様に Si(001) 表面上 Ag(111) 薄膜に関しても各 QWS の面内分散を放物線関数でフィッティングしたものを点線で示す。各 QWS の放物線上の分散が同様に観測できるが、それと同時に例えば $k_{||} = \pm 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ における $n=2$ の QWS のように 2 つのサブバンドへの分裂も観察できる。なお、 $n=2$ の QWS については、低エネルギー側のサブバンドについて $0.2 > k_{||} > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ と $-0.2 < k_{||} < -0.1 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲でフィッティングを行った。というのは Γ 点付近では高エネルギー側のサブバンドは完全に逆の分散を示し、放物線関数によるフィッティングが困難だからである。この分裂については後程詳しく議論する。

Si(111), Si(001) 表面上の Ag(111) 薄膜の面内分散の結合エネルギー依存性を調べるために、各 QWS の $m_{||}^*$ をそれぞれの E_0 に対してプロットしたものを Fig. 9 に示す。比較のために Cu(111) 表面上の 14 ML の Ag(111) 薄膜とバルクの Ag のデータも示してある²⁰。バルクの Ag の $m_{||}^*$ は結合エネルギーの減少と共に小さくなっており、これは結合エネルギー 4 eV 以上に存在する分散の小さい Ag 4d 状態との混成が減少するためであると考えられる¹⁹。Ag/Cu(111) の結果²⁰はバルクの Ag と同じ傾向を示しているためその挙動も同様に解釈できそうだが、Si 基板上的ものは明らかに挙動が異なる。Ag/Si(111) は先に説明したように、 $m_{||}^*$ は結合エネルギー減少と共に大きくなっていっている。また Ag/Si(001) は結合エネルギー約 0.6 eV までは $m_{||}^*$ は結合エネルギーの減少と共に増大するが、それ以下では減少する。以下では基板に対する影響として、構造の観点から 1 基板と薄膜との格子ミスマッチによるストレス、電

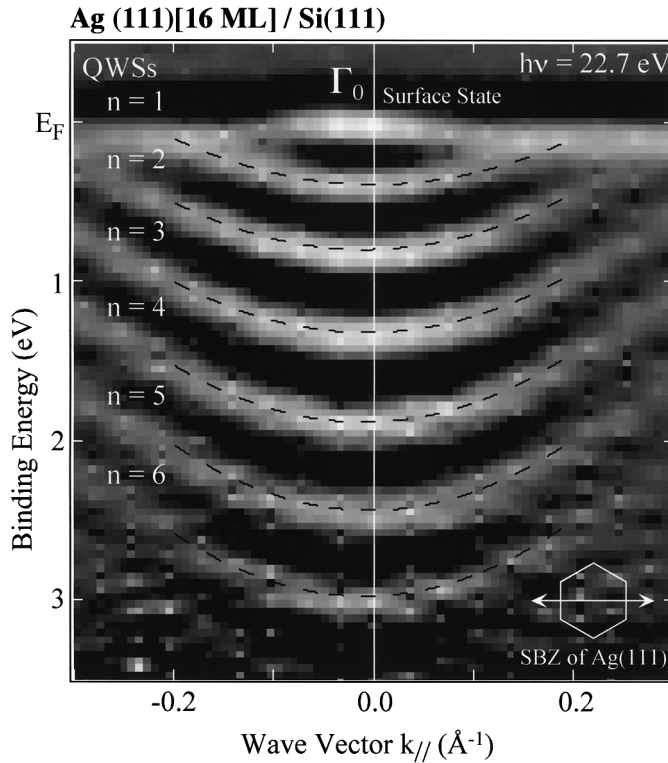


Fig. 7 The grey-scale $E_B(k_{\parallel})$ diagram for the 16 ML-thick double-domain Ag(111) film on Si(111) substrate along the [101] axis of Si(111) crystal taken from the ARPES scans at $h\nu = 22.7$ eV. The surface Brillouin zone (SBZ) of the Ag(111) surface and the scanned SBZ line are also indicated in the figure.

子状態の観点から 2 基板と薄膜の混成軌道, 3 薄膜/基板界面における反射位相シフトを考察する⁶⁾。

Si 表面上の Ag 薄膜の格子間隔はバルクのものとの数%以下の違いであることが報告されている^{14, 28)}。よって, その構造ストレスの影響は大変小さいと考えられる。仮に薄膜に構造ストレスがかかった場合, 電子状態は Ag $5s$ 状態だけでなく Ag $4d$ 状態も影響を受けるはずなので $m^*_{||}$ の変化は各エネルギー全体に対してほぼ均一であり, 少なくともエネルギー依存性が逆転することはないと考えられる。すなわち, 薄膜の構造ストレスでは本研究の実験結果は説明することは困難である。

次に基板の電子構造の効果について, その影響を具体的に考えるために Fig. 9 に各基板について, バルク価電子帯の存在するエネルギー領域に影をつけた^{18, 26, 27, 31)}。図から明かにわかるように, 観測された半導体表面上の金属薄膜の $m^*_{||}$ の増大はバルク価電子帯が存在する領域のみに現れており, 基板の電子構造と密接な関係があることがわかる。基板の電子構造との関連としては薄

膜側と基板側の波動関数の混成が考えられるが, Ag (111) と Si(001) の両 sp -バンドの波動関数の対称性が合わないためこの可能性も考えにくい。

最後に PSQ 則^{9, 20-24)}を用いた反射位相シフトによる電子構造の考察を行う。すなわち, ある膜厚の薄膜を考えた場合, 真空/薄膜, 薄膜/基板界面の反射位相シフトが変化すると, PSQ 則すなわち (1) 式を通じて表面(界面)垂直方向のエネルギー分散 $\{k(E_n)\}$ が変化し, 面内分散が理想的な Ag 薄膜から予想されるもの⁷⁾と異なる振る舞いをすると考えられる。Si の面内分散では価電子帯の最大値 (Valence Band Maximum, VBM) は Γ 点であり, k_{\parallel} が Γ 点を離れるにつれて, Ag の QWS は価電子帯の存在するエネルギー領域からバンドギャップ領域へと移行し, 薄膜/基板界面での反射位相シフトの変化は十分に起こりうる。本研究では Fig. 5 (b) に示したように既に真空/薄膜, 薄膜/基板界面の反射位相シフトの和は実験的に決定しており, また真空/薄膜界面の反射位相シフトは WKB 近似を用いれば容易に計算する

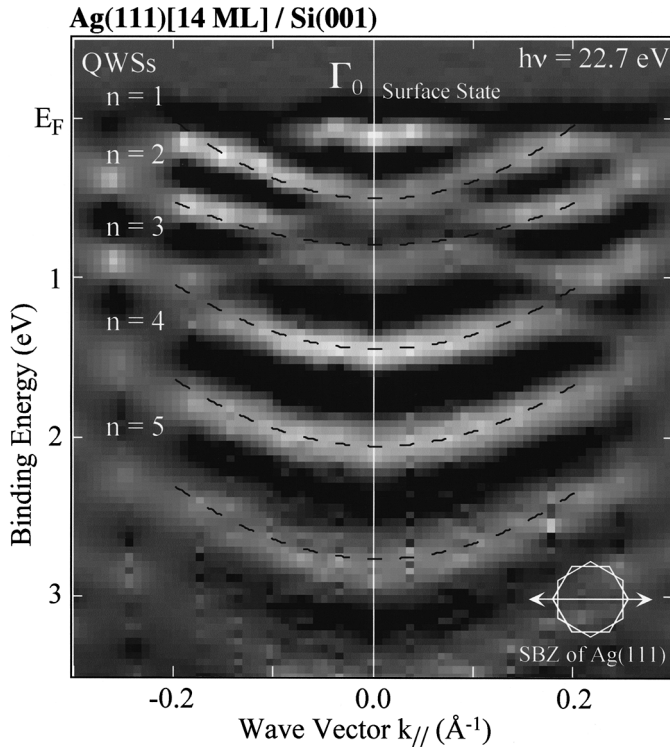


Fig. 8 The grey-scale $E_B(k_{||})$ diagrams for the 14 ML-thick double-domain Ag(111) film on Si(001) substrate along the [110] axis of Si(001) crystal taken at $h\nu = 22.7$ eV. The surface Brillouin zone (SBZ) of the Ag(111) surface and the scanned SBZ line are also indicated in the figure. The parabolic fits of dispersions for the quantum-well states are depicted as black dashed lines.

ことができる³²⁾。そこで、Si 基板のエネルギーギャップ内の位相シフトを π (ブラッグ反射) として計算すると、例えば Ag/Si(001) の $n=2$ の QWS では、この QWS が分散して Si(001) のギャップ内に入るとエネルギーが低結合エネルギーへ約 $0.1 (\pm 0.04)$ eV シフトする。この変化は Fig. 8 に観測された結合エネルギーへのシフトの向きだけでなくその大きさも実験結果の 0.13 eV (± 0.03) と、よく一致している。他の n における QWS に関しても同様にその定量性が確認された。つまり Ag/Si(001) で観測された QWS の不連続なエネルギーシフトは薄膜/基板界面の反射位相シフトの基板バンドギャップによる不連続変化によるものだと考えられる。すなわち観測された異常な面内分散はこの不連続シフトにより分散全体が歪んだことによると説明できる。Ag/Si(111) の場合は基板の VBM の結合エネルギーが小さく、そのため対応する Ag の分散は Fig. 5 に示すように L_4 点近傍のために小さくなり、その結果 PSQ 則から導かれるエネルギー変化は例えば $n=2$ では -0.05 eV と非常に小

さい。このため実験的に不連続なエネルギーシフトは検出されなかったと解釈できる。

5. ま と め

以上、本研究では Ag/Si 系を対象に半導体表面上金属超薄膜内の QWS について、その成長モルフォロジーも含めて、走査トンネル型顕微鏡法、放射光光電子分光法、電子回折法を用いて調べた。Si(001) 基板上に 5 ML 以上の Ag を 130 K 以下で蒸着し、その後 300 ~ 450 K で加熱すると Ag(111) 薄膜がエピタキシャルに成長することがわかった。結合エネルギー $0.3 \sim 3.0$ eV 領域においてこの薄膜の QWS が観測され、そのエネルギー分散、位相シフト、Structure Plot といった基本物理特性の詳細を評価した。一方さらにこの QWS の面内分散を調べた結果、期待される自由電子的な振る舞いに対して、(i) 結合エネルギーの減少に伴い面内有効質量が著しい増大を示す、(ii) Γ 点から外れたところで異なる分散を持つ 2 つの電子状態に量子井戸状態が分裂する、といっ

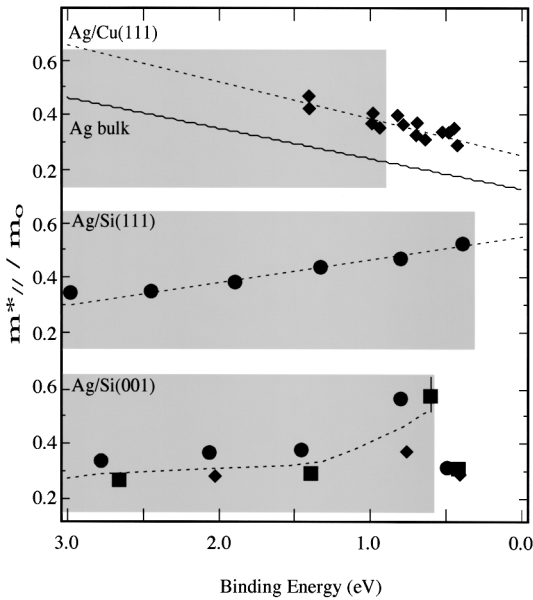


Fig. 9 In-plane effective mass, $m_{||}^*$, relative to free-electron mass m_0 , as a function of the binding energy at $k_{||} = 0$ for the Ag(111) film on Cu(111) (together with bulk Ag metal, a solid line)²⁰⁾, Si(111) and Si(001) substrates. Dashed lines are the guides for tracing the experimental points. The shaded areas correspond to the energy regions below the substrate valence band maximum. Solid circles, squares, and triangles represent the data taken at $h\nu = 22.7, 10.3$ and 9.3 eV, respectively. Error bars, which correspond to standard deviations of the parabolic fits, are also shown.

た振る舞いを発見した。これらの挙動は過去の金属基板上の金属薄膜のQWSの観測結果やバルク金属から予想される計算結果にはなく、紛れもなく金属/半導体系特有の量子物性である。この新しく発見された物性の起源は、PSQ則に基づいて説明することができた。本研究はこのように金属/半導体系のQWSという新しい分野の開拓を行い、今後のこの系における学問的量子物性研究や量子デバイス開発研究において重要な役割を果たすと期待される。

謝 辞

本研究活動に従事するにあたって、様々なアドバイスを下さりまた装置にトラブルがあった時なども大変親切に対応していただいた柳下明教授、木村昭夫助教授、長尾忠昭助教授、原沢あゆみ氏、堀越孝太郎氏、大内暁氏に深く感謝致しております。またPF運転当番の方々には実験中色々手伝って頂き誠に感謝しております。本研究の一部は高エネルギー加速器研究機構特別共同利用研

究員として行われ、また一部は日本学術振興会の特別研究員として同会より経済的援助を受けて行われました。両機関の援助に大変感謝致しております。

文 献

- 1) E.S. Meieran: Intel Technology Journal Q 4'98.
- 2) "Next Generation Manufacturing: A Framework for Action", Agility Forum, Bethlehem, PA, 1997.
- 3) "Issues in Nanotechnology", Science **290**, 1524 (2000).
- 4) G.A. Prinz: Physics Today, April, 58 (1995).
- 5) L.I. Schiff: "Quantum Mechanics", 3rd ed. (McGraw-Hill, New York, 1968).
- 6) J.H. Davies: "The Physics of Low-Dimensional Semiconductors" (Cambridge University Press, 1997).
- 7) P. Harrison: "Quantum Wells, Wires and Dots" (John Wiley & Sons Ltd, 2000).
- 8) F.J. Himpsel: Surf. Rev. Lett. **2**, 81 (1995).
- 9) J.E. Ortega, F.J. Himpsel, G.J. Mankey and R.F. Willis: Surf. Rev. Lett. **4**, 361 (1997).
- 10) D. Winau, H. Itoh, A.K. Schimid and T. Ichinokawa: Surf. Sci. **303**, 139 (1994).
- 11) J.C. Glückstein, M.M.R. Evans and J. Nogami: Phys. Rev. B **54**, R 11066 (1996).
- 12) T. Tanikawa, I. Matsuda, T. Nagao and S. Hasegawa: Surf. Sci. **493**, 389 (2001).
- 13) A.R. Smith, K.-J. Chao, Q. Niu and C.-K. Shih: Science **273**, 226 (1996).
- 14) M.H.-v. Hoegen, T. Schmidt, M. Henzler, G. Meyer, D. Winau and K.H. Rieder: Phys. Rev. B **52**, 10764 (1995); M.H.-v. Hoegen, T. Schmidt, G. Meyer, D. Winau and K. H. Rieder: Surf. Sci. **331** **333**, 575 (1995).
- 15) I. Matsuda, H.W. Yeom, T. Tanikawa, K. Tono T. Nagao, S. Hasegawa and T. Ohta: Phys. Rev. B **63**, 125325 (2001).
- 16) L. Huang, S.J. Chey and J.H. Weaver: Surf. Sci. **416**, L 1101 (1998).
- 17) Z. Zhang, Q. Niu and C.-K. Shih: Phys. Rev. Lett. **80**, 5381 (1998).
- 18) I. Matsuda, H.W. Yeom, K. Tono and T. Ohta: Surf. Sci. **438**, 231 (1999).
- 19) H. Wern, R. Courths, G. Leschik and S. Hüfner: Z. Phys. B **60**, 293 (1985).
- 20) M.A. Mueller, T. Miller and T.-C. Chiang: Phys. Rev. B **41**, 5214 (1990).
- 21) J.E. Ortega, F.J. Himpsel, G.J. Mankey and R.F. Willis: Phys. Rev. B **47**, 1540 (1993).
- 22) N.V. Smith: Phys. Rev. B **49**, 332 (1994).
- 23) J.J. Paggel, T. Miller and T.-C. Chiang: Phys. Rev. B **61**, 1804 (2000).
- 24) J.J. Paggel, T. Miller and T.-C. Chiang: Science **283**, 1709 (1999).
- 25) L.S.O. Johansson, R.I.G. Uhrberg, P. Martensson and G. V. Hansson: Phys. Rev. B **42**, 1305 (1990).
- 26) H.W. Yeom, I. Matsuda, K. Tono and T. Ohta: Phys.

- Rev. B **57**, 3949 (1998).
- 27) I. Matsuda, H.W. Yeom, K. Tono and T. Ohta: Phys. Rev. B **59**, 15 784 (1999).
- 28) G. Neuhold and K. Horn: Phys. Rev. Lett. **78**, 1327 (1997).
- 29) I. Matsuda, T. Ohta and H.W. Yeom: Phys. Rev. B **65**, 085327 (2002).
- 30) T. Abukawa, M. Sasaki, T. Hisamatsu, T. Goto, T. Kinoshita, A. Kakizaki and S. Kono: Surf. Sci. **325**, 33 (1995).
- 31) S. Hasegawa, X. Tong, S. Takeda, N. Sato and T. Nagao: Prog. in Surf. Sci. **60**, 89 (1999).
- 32) E.G. McRae and M.L. Kane: Surf. Sci. **108**, 435 (1981).