

多孔質シリコン中の水素の赤外分光

尾形幸生

京都大学エネルギー理工学研究所 ☎ 611 宇治市五ヶ庄

(1996年5月7日受理)

Infrared Spectroscopy of Hydrogen in Porous Silicon

Yukio H. OGATA

Institute of Advanced Energy, Kyoto University
Uji, Kyoto 611

(Received May 7, 1996)

シリコンウェハをフッ酸水溶液中で適当な条件下で陽極溶解すると、表面に多孔質層 (porous silicon layer, PSL) が形成する。この層中には水素が含まれ、また非常に微細な構造をとる。生成する多孔質構造を利用してシリコン上への絶縁層の形成やヘテロ接合など、電子デバイスへの応用の可能性が検討されている。さらに1990年、微細孔径を持つ多孔質シリコン層による室温での可視発光現象が報告され、多くの研究者にこの材料に対する関心を引き起こし、発光素子への応用と発光機構の解明を中心に、数多くの研究者が取り組んでいる。この興味ある材料の特徴は、ナノメートルサイズを含む多孔質構造と含有される水素にある。本稿では、多孔質シリコンの研究の経緯を紹介し、その後、機能発現に関与すると考えられる水素の存在状態を赤外吸収スペクトルと量子化学計算を用いた振動解析により検討した結果、および酸化による多孔質シリコン中の水素の状態変化について紹介する。

1. 多孔質シリコン研究の流れ

多孔質シリコンの発見は1950年代後半にさかのぼる。Uhlir¹⁾ がフッ酸中で単結晶シリコン (p型) を陽極酸化すると水素ガスが発生し、シリコンが2価で溶解し、その表面上に汚い黒色、褐色または赤色の析出物が生成することを見だし、Turner²⁾ がこの皮膜の生成について広範に研究を行ったのが発端となる。Memming and Schwandt³⁾ はTurnerの研究をさらに詳細に検討し、彼らが提唱した生成反応機構が現在に至るまで受け入れられている。この皮膜は単結晶状態を保持し、水素を含有する。また非常に微細な細孔構造を持つ。この多孔質構造を利用して、低温または短時間にシリコンウェハ上に絶縁層を形成する⁴⁾、シリサイド⁵⁾ やGaAs⁶⁾ など異種物質のウェハ上へのエピタキシャル成長⁷⁾ など、デバイスへの応用技術が検討されている。1970年代半からの日本電電公社グループの研究^{8, 7-9)} に刺激されて、1980年代にはPSLの微細構造や物性についての研究が精力的に

行われ、BealeらによるTEM観察によりナノサイズの微細組織を持つことが確認された¹⁰⁾。彼らは微細構造の発現機構について半導体表面の不均一電場に基づいた説明を行っており¹¹⁾、この考え方が現在でも受け入れられているようである。この頃までは比較的研究者人口も限られた対象であった。しかし、1990年にBealeらと同組織に所属するCanhamによりPSLがArイオンレーザー照射によって室温で赤色の可視発光することが発見され¹²⁾、状況が一変する。バンドギャップが1.1 eVで間接遷移型半導体であるシリコンが室温で光ることから、PSLも量子サイズ効果を示す可能性を持つということで、多くの研究者にこの材料に対する興味をもたらした。1990年代に入ってから可視発光現象に関連した分野に研究が集中し、発光条件や発光機構についての数多くの研究結果が報告されている。

2. 多孔質シリコン層の生成

シリコンをフッ酸溶液中で陽分極すると、多孔質層が

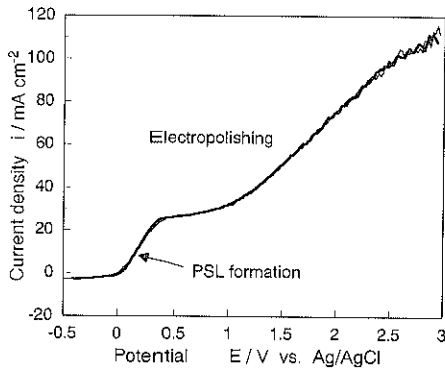
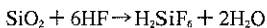
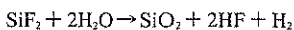
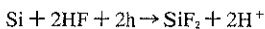
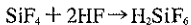
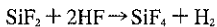


図1 p型シリコン(100)の5 wt %フッ酸中における分極挙動

生成する。図1にp⁺型シリコンの電流密度-電位 (i-E) 曲線の測定例を示す。不働態化類似の挙動がみられ、この臨界電流密度以下で多孔質シリコンが生成し、さらに高電流密度ではシリコン表面が電解研磨される。多孔質シリコン生成領域での溶解原子価は3以下で¹³⁾、水素が発生する¹⁾。電解研磨領域ではシリコンは4価で溶解し、酸素発生を併発する。当初、この臨界電流密度がHFの表面への物質移動によって支配されている^{2, 13, 14)}とされていたが、回転電極を用いた分極測定³⁾や、電位走査速度依存性¹⁵⁾、細孔中の電解液濃度測定など⁹⁾から溶液側の拡散によって支配されている反応ではないことが明らかにされた。PSL生成領域での溶解反応について、Memming and Schwandt¹⁾はTurner²⁾の考えを拡張して、低および高濃度フッ酸溶液中における反応機構を提案した。現在、以下の溶解機構が一般的に受け入れられている。



または



これらの化学種の妥当性については検討の余地があるが、2価で溶解したシリコンが4価に酸化されると共に、HFまたはH₂Oを還元して水素が発生する。この水素が多孔質層に取り込まれる¹⁶⁾。水素の導入機構については、上述の溶解機構の完全な理解がなされていないこともあり、詳細はわかっていない。Trucksら¹⁷⁾がシリコンウェハーのフッ酸処理による表面が水素により不働態化していることを示した論文の中で述べているSiF₄脱離モデルが参考となる。

i-E曲線の挙動はn型を除き、p⁺、p、n⁺型で大きな差異がない¹⁸⁾。またPSL生成領域でのインピーダンススペクトルもほぼ同様な挙動をとる¹⁶⁾。臨界電流密度はフッ

酸濃度の増加につれ増大する。また電流密度が低い範囲で、約60 mV/decadeの勾配をもつTafel挙動を示す。n型では暗時においてはほとんど電流が流れないが、光照射により生成したホールが反応に使われるために飽和電流が流れる。異なる研究者による報告中に示されるi-E曲線は概略は上述の挙動を示すようであるが、電流密度の値や詳細な挙動にはそれぞれの間に違いがみられる。この差異の一因として半導体電極のリードがとりにくいことがある。均一な電流分布を達成するために電極裏面にアルミなどの金属を蒸着したり⁹⁾、電極背後にKCl溶液を配して複極構造で電流を流す¹⁶⁾などの工夫がなされている。またシリコンは濡れ性が悪いために表面からのガス脱離が起こりにくく、表面が部分的に遮蔽される。超音波発振器を使用したり⁸⁾、溶液中にエタノールを加えたり¹⁹⁾、循環液流を電極に吹き付ける²⁰⁾などによって、この遮蔽を防ぐ試みがなされている。定性的な挙動を論じているうちはよいが、定量的な考察を加える段階においては再現性あるi-E挙動を得る必要がある。

3. 多孔質シリコンの性質

当初、多孔質シリコンは溶解したSi(II)が不均化反応して生じるSi(0)が再析出して生成し、アモルファス構造であると考えられていたが¹⁻³⁾、その後のX線回折や電子線回折の研究において、皮膜層は単結晶状態を保ち^{4, 14)}、シリコン基板が選択溶解することにより多孔質層が形成することが明らかにされた。しかし、不純物濃度の低い基板では作成条件によって結晶性が悪くなる。PSLはX線複結晶回折法を用いた測定結果によれば、シリコン基板よりやや大きな格子定数を持ち、界面と垂直方向にやや歪んでいる²¹⁾。この内部歪は不純物濃度が高いと小さくなり、p⁺基板では数百μm厚さの孤立多孔質シリコン膜の作成が可能である²²⁾。PSLでの格子膨張の原因として、表面の酸化²³⁾、微細化したサイズ効果²⁴⁾や、シリコン表面に化学吸着した水素^{25, 26)}などが考えられているが定量的な説明はなされていないのが現状である。

PSLは基板中の不純物が溶解するために基板に比べよりずっと大きな比抵抗を示す⁹⁾。30-40 Ωcmのp型シリコンから生成したPSLの比抵抗は1.6 × 10⁷ Ωcmに達する²⁴⁾。このためチャージキャリアによる吸収でIRに不透明な高不純物濃度の低抵抗基板でもIRスペクトルの測定が可能になる²⁶⁾。しかし、p型基板から作成したPSL層にBが濃縮されているというSIMSの測定結果も報告されている²⁷⁾。皮膜中には水素、酸素、炭素、フッ素が含まれる²⁷⁻³⁰⁾。このうち酸素とフッ素は電解時に取り込まれ、酸素、炭素、さらに窒素が電解後に空気中に放置す

ると取り込まれる。水素以外の元素の存在量はわずかに数原子%程度でIRスペクトルには現れない⁹⁾。酸素の存在を示すスペクトルの報告例もいくつかあるが、PSL作成後の後処理が適当なら、作成直後のPSLにはIRで明確に検出できるほどの酸素は存在しない。水素の挙動については後述する。

PSLの特徴を生み出す最大の要因のひとつはその微細構造である。Watanabeら⁹⁾は48% HF中で作成した p^+ , n^+ 基板のPSLの密度は $1.4\text{--}1.9\text{ gcm}^{-3}$ ($\rho_{\text{Si}} = 2.3\text{ gcm}^{-3}$)で、SEM観察により $1\text{ nm--}1\text{ }\mu\text{m}$ の孔径を持つと報告した。この多孔質層は深さ方向に均一な径を持ち、酸化アルミの場合と異なり枝分かれ構造をとる。Herinoら³¹⁾はガス吸着法によりPSL中の細孔分布等を検討した。表面積は $200\text{ m}^2\text{cm}^{-2}$ 程度、多孔度は30–75%でフッ酸濃度の低下と共に増大し、低電流密度で低下した後、高電流密度で増加する。または細孔径は2–10 nmの範囲にあり、フッ酸濃度が低いほど、また電流密度が高いほど孔径が大きくなる。 n^+ は p , p^+ に比べ多孔度が低く、大きな孔径を持つ。PSLの直接観察がTEMを用いて行われた^{10, 11)}。 p 型, n 型共に低抵抗基板は柱状細孔構造を持ち、高抵抗基板はランダムな構造を示し、それぞれのサイズは高抵抗基板で大きく(>6 nm)、PSLの密度の低下(多孔度の増加)につれて増大する。これらの構造の出現に対するモデルが提案されている。Unagami⁹⁾は表面層に H_2SiF_6 皮膜が生成して溶解反応が進行しにくく、溶解反応が細孔底部のPSL-基板界面で起こり、均一径の細孔構造が出現すると提案した。しかし、PSL層に存在するフッ素濃度は低く、他の不溶性皮膜を考えない限り受け入れ難い。彼らはPSLの上部にPSLとは異なる構造の皮膜層が存在することを確認し、PSF(porous silicon film)と呼んでPSLと区別している。Bealeら¹⁰⁾のモデルは半導体側の空間電荷層の厚さと電場の強さを結び付けたもので、表面での電流分布のゆらぎによって生じたピットが核となって多孔質構造の成長が始まる。PSL部分ではチャージキャリアがほとんど無くなっており、溶解は溶液-基板界面で進行する。低抵抗基板では空間電荷層の幅が小さく、トンネリングで電流が流れる。ポア先端では曲率半径が小さく電場が強くなるために、空間電荷層の幅が狭まり、電流が集中して基板内部方向へ成長が続く。この結果、柱状構造が現れる。高抵抗基板でランダムな構造が出現する原因についても、空間電荷層の幅が大きく熱的過程でSchottky障壁を越えて電流が流れることから説明しているが、理解し難いので割愛する。 n 型シリコンについてはランダムな構造をとらず、SEMで観察できるほどの大きな柱状構造が現れるという報告もあり^{7, 32)}、ZhangはBealeらが低抵抗基板のPSL構造を説明した機構

と類似の機構が n 型でも有効であると考えている。

4. 可視発光現象

Pickeringら³³⁾は p および p^+ 型PSLの光学的性質を研究したが、 p 型基板から作成したPSLで多孔度の大きい試料は、4.2 Kで近赤外領域以外に可視領域においても発光が起こることを発見した。彼らは発光の原因として、多孔度の大きな基板は結晶性が悪く、そこに酸素や水素を含むため $a\text{-Si:H:O}$ の存在を考えた。その後、1990年にCanham^{12, 34)}は室温においてPSLが可視発光することを見だし、PSL中には量子細線が形成されて量子サイズ効果によって、バンドギャップが広がると提案した。発光スペクトルの一例を図2に示す。この研究に刺激されて、その後発光機構に関する数多くの研究が発表されている。発光の原因としては量子サイズ効果によるもの、水素や酸素などの存在によるものとする考えがあり、現在も議論が続いている。ここではその詳細にふれないが、最近の総説で良くまとまったものがあるのでそちらを参照されたい^{35–38)}。結局、発光にはPSLの構造が大きく影響するが、その構造自身が発光の原因になるのか、またはその構造が他の元素の存在に関わるのかが論点となっている。時間分解発光スペクトルでは波長により緩和時間が異なる現象がみられるが、緩和時間の短い発光が微結晶、すなわち量子サイズ効果による発光で、微結晶が励起エネルギーをシリコン化合物に移し、そこから緩和時間の長い発光が起こるとした折衷的なモデルも提案されている³⁹⁾。当初、赤色の発光しか得られなかったが、作成条件によって赤から緑までの発光が可能となっている⁴⁰⁾。さらに、PSLを高温で酸化処理することで青

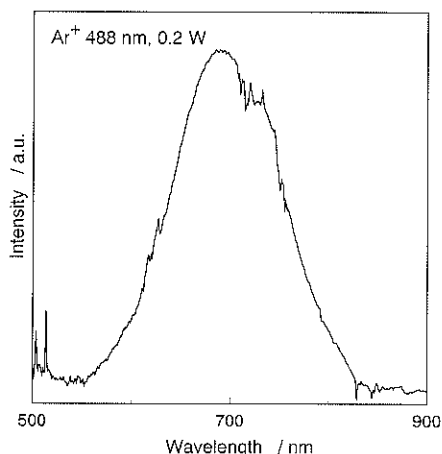


図2 $p\text{-Si}$ (111)から生成した多孔質シリコンの発光スペクトル。生成条件: 20 wt% HF中、電流密度 6.5 mA cm^{-2} で30分電解後、47 wt% HF中に1時間浸漬

色発光が可能と報じられている^{41, 42)}。興味深いことに、この青色発光の研究においても発光の起源をそれぞれが量子効果とシリコン化合物に求めている。フォトルミネッセンスが研究の中心となっているが、可視領域のエレクトロルミネッセンスもPSLでは可能である^{43, 44)}。

5. 多孔質シリコン中の水素の存在状態

2節で述べたようにPSLには水素が存在する⁴⁵⁾。水素

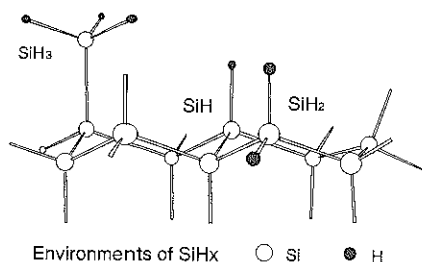


図3 多孔質シリコン中の水素存在状態

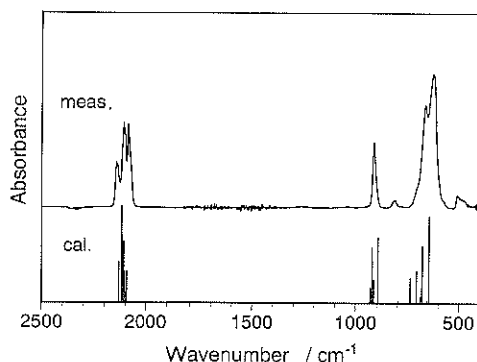


図4 p-Si (100)から生成した多孔質シリコンの赤外吸収スペクトルとSiH_xモデルクラスターを用いた振動解析結果

の存在はPSLの化学的安定性や残留歪などの物性に影響を与える。また発光現象を考えるにあたっても、水素の状態とその酸化状態についての知見が必要である。シリコン中の水素の状態分析にはIRやラマンなどの振動解析法が有用である。ただし、PSLでは発光現象のためにラマンでは、欲する波数域全体をカバーする測定が不可能な場合が多く、ラマン測定はフォノンによる520 nm⁻¹付近の信号の観察とそれを用いて結晶サイズを評価するなどに限られているようである^{43, 46)}。IRによるPSLの研究は古くから行われてきた⁷⁾。当時、PSLと関連する材料としてアモルファス水素化シリコン (a-Si:H) が精力的に研究されていたためか、振動の帰属はこの材料での帰属⁴⁷⁾に基づいて行われた⁸⁾。両者共に水素はSiH_x (x=1-3)として存在する(図3)。図4にp型PSLのIRスペクトルを示す。a-Si:HとPSLの差で特徴的な点はa-Si:Hにおける2000 cm⁻¹の吸収がPSLでは存在しないことと、a-Si:Hでは600-700 cm⁻¹の吸収が非常にブロードになることである。PSLは単結晶状態であり、一方a-Si:Hはアモルファス状態で状態が異なる。このように異なる状態で帰属された振動をそのまま援用すること、さらにa-Si:Hでの帰属は原子価力場(VFF)法による解析⁴⁸⁾に基づいておりその正確さにかけることから、PSLについての振動帰属を再検討する必要がある。表面に水素が存在するもうひとつの材料としてフッ酸洗浄(RCA法)したシリコン表面がある。反射法によるIRスペクトルは強度比は違うものの、PSLで得られる透過スペクトルとほぼ同様である⁴⁹⁾。この吸収については非経験的分子軌道計算によって振動解析が行われているが⁴⁰⁾、伸縮振動領域の解析に限られ、さらに解析結果の詳細が示されていない。

振動帰属における論点をまとめると、

(1) 低波数(600-700 cm⁻¹)の振動帰属。シリコン結晶

表1 SiH_xの基準振動解析結果

Group	Vibration	Group species	Wavenumber (cm ⁻¹)		PED	IR intensity	Wavenumber observed
			Cal.	Cal × 0.9			
SiH	stretch	A1	2325	2092	100	160	2092
	bend	E	766	689	83	32	(630)
SiH ₂	s stretch	A1	2344	2110	100	156	2110
	a stretch	B1	2345	2110	100	185	
	scissors	A1	1016	915	46	116	918
	wag	B2	818	737	88	129	(669)
	twist	A2	733	659	87	0	
	rock	B1	530	477	49	0.7	
SiH ₃	s stretch	A1	2367	2131	100	111	2147
	d stretch	E	2365	2129	100	207	
	d deform	E	1034	930	99	75	
	s deform	A1	993	894	99	338	
	rock	E	618	556	47	0.2	

のフォノンに由来するまたはフォノンと変角振動による吸収が共に現れているとの考えが多い^{8, 51)}。

(2) 伸縮振動領域 ($2090\sim 2150\text{ cm}^{-1}$) の帰属。低波数側の吸収がSiHによるかSiH₂によるか。

SiH_x ($x=1, 3$) を模擬するクラスターとして、それぞれシリコンネットワークを水素で終端したSiH(SiH₃)₃, SiH₂(SiH₃)₂, およびSiH₃SiH₃を用いて非経験的分子軌道計算(Gaussian 92⁵²⁾, 基底6-31G*)により振動計算を行い、分子内対象座標を用いて振動モード帰属を行った結果を図4と表1に示す⁵³⁾。ここでは、非着目水素を重水素または三重水素で置換する孤立化法⁵⁴⁾が用いられている。変角振動はクラスター内の他の構造と相互作用するため孤立しにくい。SiH₂がクラスター化した(SiH₂)_n^{47, 55)}の変角振動の連成によって $600\sim 700\text{ cm}^{-1}$ に強い吸収が現れる可能性がある。電解研磨領域で溶解した試料にその吸収が現れず、シリコン基板の吸収とも重ならないことから、フォノンによる吸収^{56, 57)}の可能性は否定される。伸縮領域では低波数からSiH, SiH₂, SiH₃と帰属され、Chabalら^{49, 50, 58)}の報告のような対称、逆対称の振動の大きな波数分離は現れない。Guptaらは水素の加熱脱離に伴うIRスペクトルの変化より、低波数側でSiH₃が現れると主張している^{51, 59)}。SiHでは逆対称伸縮振動が、SiH₂では対称伸縮振動が現れるためエネルギーが逆転すると考えているが、この計算結果はそのようなエネルギーの逆転が不可能なことを示唆している。完全に孤立したSiHにおいては伸縮モードはひとつであり正逆振動は現れず、隣合うHSi-SiHの存在で可能となるが、この場合もエネルギーの逆転が可能なほどの波数分離はみられない。しかし、彼らの観察結果は再現性があり⁶⁰⁻⁶²⁾、さらに検討が必要であろう。

非経験的分子軌道計算をこのような系に適用するとき、特に、周期構造が物性に反映される結晶で、小さなクラスターを対象とした計算から実際の系の挙動を評価しうるかという疑問が投げかけられる。計算手法の妥当性の厳密さを云々するよりも、計算による手法も一種の測定器と見なし、他の物性測定手法から得られる結果をこの手法で合理的に説明することができれば、クラスターを構成する局所構造が実際の系の物性を反映していると捉え、当該の系に計算手法を適用したことが妥当であったと考えるべきであろう。やがて計算技術と計算機自体の進歩と共に大きなサイズの構造が計算対象とすることができる日が訪れ、このような疑問も解消するだろう。

6. 多孔質シリコンの酸化

多孔質シリコンの酸化挙動は、これまでに述べた絶縁

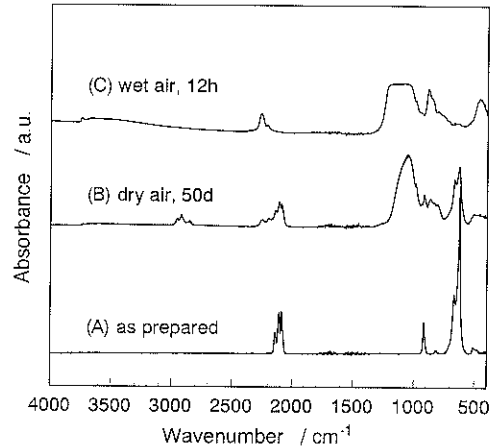


図5 多孔質シリコンの酸化に伴う赤外吸収スペクトルの変化。
A: 酸化前, B: 乾燥空气中333 K, 50日酸化, C: 飽和水蒸気存在下323 K, 12時間酸化

層の作成、水素終端による安定化、発光挙動に関連して興味ある問題である。Brandtらはシロキセン構造O₂SiH₂に可視発光の原因を求めている⁴⁶⁾。高温でのPSL酸化によって、バルクシリコンの高温酸化と同等なSiO₂が生成する⁶³⁾。低温酸化条件でのIRスペクトルを図5に示す。シリコンのバックボンドに酸素が導入され、水素の振動が高波数側に移行する²⁶⁾。このため酸化初期においては最表面のSi-H結合は保存され、Si-HとO-Si-Hからの吸収強度の和は不変となる。この高波数へのピークシフトはa-Si:Hでもみられ、解析がなされている⁶⁴⁾。水蒸気共存下での酸化では酸化速度が著しく増す⁶⁵⁾。2000 cm⁻¹付近のSi-H伸縮振動の吸収強度の和は酸化時間の経過につれ増加する。水がPSL表面のSi-Si結合を切って解離吸着し、新たなSi-Hが生成するためである。さらに、IRスペクトルでは吸着水のブロードな吸収が3400 cm⁻¹に現れ判別しにくい、3600 cm⁻¹にH₂Oの解離により生成するSi-OHの伸縮振動による吸収が存在する。

水素や酸素を含むシリコンの振動帰属は、これまで経験的要素が強く、例えば電気陰性度に基づいたinduction法⁶⁶⁾が多くの実験研究者の振動帰属のよりどころとなっていた^{64, 67)}。多孔質シリコン中の水素の振動解析でよい結果を得た非経験的分子軌道計算⁵³⁾による初期酸化状態の振動解析結果を図6に示す。低波数領域では、シリコンネットワークに入った酸素によるSi-O-Siの振動による吸収が大きく、他の振動の挙動分離が困難なため、高波数側のSi-H伸縮振動領域のみを示す。2193および2251 cm⁻¹に幅広い吸収が酸化によって現れる。先に考えたシリコンクラスターのバックボンドに酸素が入ったSiH(OSiH₃)₃, SiH₂(OSiH₃)₂, SiH₃OSiH₃をモデルクラスター

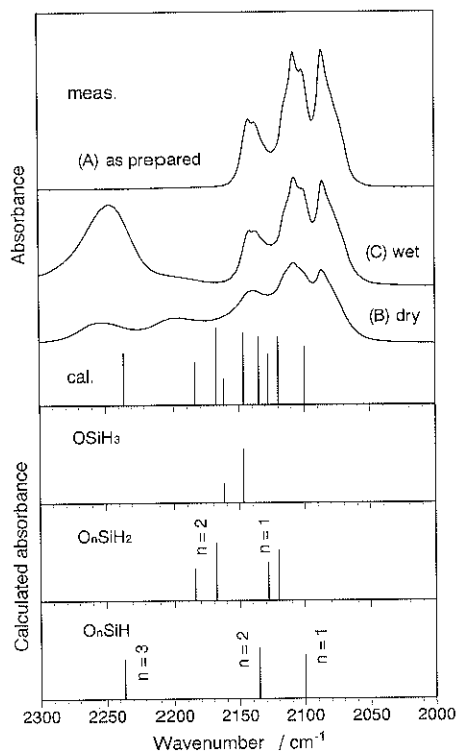


図6 酸化による伸縮領域の赤外スペクトル変化と O_nSiH_n モデルクラスターを用いた振動解析結果。試料作成条件は図5と同じ

とした。バックボンドに入る電子吸引性の酸素の数が増すにつれシリコン上の正電荷密度が上がるためSi-H間の結合距離が小さくなり、力の定数が増して振動波数が高エネルギー側に移行する。この結果、 SiH_3 と逆に高波数側より $OSiH$ 、 $OSiH_2$ 、 $OSiH_3$ の順にSi-Hの伸縮振動が現れる。酸化によって新たに現れる吸収はバックボンドが完全に酸化された SiH および SiH_2 に対応する。またこの吸収帯の幅広い特徴は、ここでも集合化した $(SiH_2)_n$ の酸化による寄与を示唆している。

7. 結 言

多孔質シリコンの研究の概要と多孔質シリコン中の水素の存在状態および赤外分光の解析について紹介した。可視発光の発見以来、発光現象に関わる分野に研究が集中している。最近では、専門外の人々を対象とした啓蒙書にもこの現象が取り上げられている⁶⁸⁾。この現象の理解のためには、多孔質シリコンの生成機構や構造の発現機構など、かつて精力的に行われ、いまだ未解決な問題に積極的に取り組むことが重要と考える。この分野の研究を中心に紹介した総説が上梓されている⁶⁹⁾。さらに発

光現象を除いても、電解によってメゾスコピックな構造が発現し、その構造制御が比較的容易に可能に行えるため興味がつきない材料であり、今後の研究の発展が期待される。

最後に、本稿は以前に用意した非公式資料を一部手直して準備したため、引用に一部古い部分があり、またタイトルと内容にやや不一致があることをお詫びしたい。

文 献

- 1) A. Uhlir, Jr.: Bell System Tech. J. **35**, 333 (1956).
- 2) D.R. Turner: J. Electrochem. Soc. **105**, 402 (1958).
- 3) R. Memming and G. Schwandt: *ibid.* **4**, 109 (1965).
- 4) Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama and Y. Igarashi: J. Electrochem. Soc. **122**, 1351 (1975).
- 5) Y.C. Kao, K.L. Wang, B.J. Wu, T.L. Lin, C.W. Nieh, D. Jamieson and G. Bai: Appl. Phys. Lett. **51**, 1809 (1987).
- 6) Y.J. Mii, T.L. Lin, Y.C. Kao, B.J. Wu, L. Wang, C.W. Nieh, D.N. Jamieson and J.K. Liu: J. Vac. Sci. Technol. **B6**, 696 (1988).
- 7) Y. Arita and Y. Sunohara: J. Electrochem. Soc. **124**, 285 (1977).
- 8) T. Unagami and M. Seki: *ibid.* **125**, 1339 (1978).
- 9) T. Unagami: *ibid.* **127**, 476 (1980).
- 10) M.I.J. Beale, N.G. Chew, M.J. Uren, A.G. Cullis and J.D. Benjamin: Appl. Phys. Lett. **46**, 86 (1985).
- 11) M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew and A.G. Cullis: J. Cryst. Growth **73**, 622 (1985).
- 12) L.T. Canham: Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- 13) R.L. Meek: J. Electrochem. Soc. **118**, 437 (1971).
- 14) M.J.J. Theunissen: *ibid.* **119**, 351 (1972).
- 15) X.G. Zhang, S.D. Collins and L. Smith: *ibid.* **136**, 1561 (1989).
- 16) P.C. Searson and X.G. Zhang: *ibid.* **137**, 2539 (1990).
- 17) G.W. Trucks, K. Raghavachari, G.S. Higashi and S.J. Chabal: Phys. Rev. Lett. **65**, 504 (1990).
- 18) R.C. Anderson, R.S. Muller and C.W. Tobias: J. Electrochem. Soc. **138**, 3406 (1991).
- 19) K. Barla, G. Bomchil, R. Herino, J.C. Pfister and J. Baruchel: J. Cryst. Growth **68**, 721 (1984).
- 20) 杉山 弘, 入戸野修: 日本金属学会会報 **30**, 268 (1991).
- 21) K. Barla, G. Bomchil, R. Herino and J.C. Pfister: J. Cryst. Growth **68**, 727 (1984).
- 22) H. Sugiyama and O. Nittono: *ibid.* **103**, 156 (1990).
- 23) I.M. Young, M.I.J. Beale and J.D. Benjamin: Appl. Phys. Lett. **46**, 1133 (1985).
- 24) H. Sugiyama and O. Nittono: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2013 (1989).
- 25) R.C. Anderson, R.S. Muller and C.W. Tobias: J. Electrochem. Soc. **138**, 3406 (1991).
- 26) Y. Kato, T. Ito and A. Hiraki: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1406 (1988).
- 27) K.H. Jung, S. Shih, D.L. Kwong, T. George, T.L. Lin,

- H.Y. Liu and J. Zavada: *J. Electrochem. Soc.* **139**, 3363 (1992).
- 28) R.W. Hardeman, M.I.J. Beale, D.B. Gasson, J.M. Keen, C. Pickering and D.J. Robins: *Surf. Sci.* **152/153**, 1051 (1985).
- 29) L.G. Earwaker, J.P.G. Farr, P.E. Grzeszczyk and I. Sturland: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **9**, 317 (1985).
- 30) L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Leong, C. Pickering and J.M. Keen: *J. Appl. Phys.* **70**, 422 (1991).
- 31) R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand and J.L. Ginoux: *J. Electrochem. Soc.* **134**, 1994 (1987).
- 32) X.G. Zhang: *ibid.* **138**, 3750 (1991).
- 33) C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robinson, P.J. Pearson and R. Greef: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 6535 (1984).
- 34) A.G. Cullis and L.T. Canham: *Nature* **353**, 336 (1991).
- 35) K.H. Jung, S. Shih and D.L. Kwong: *J. Electrochem. Soc.* **140**, 3046 (1993).
- 36) 金光義彦, 小川哲生, 舩本泰章: *日本物理学会誌* **49**, 979 (1994).
- 37) 近藤道雄: *固体物理* **30**, 603 (1995).
- 38) 須田良幸, 越田信義: *電気化学* **63**, 892 (1995).
- 39) 坪井泰住: *Probo (ADVANTEST テクニカルレポート)* **5**, 6 (1993).
- 40) F. Namavar, H.P. Maruska and N.M. Kalkhoran: *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2514 (1992).
- 41) M.K. Lee and K.R. Peng: *ibid.* **62**, 3159 (1993).
- 42) 金光義彦, 二木登史郎, 松本貴裕, 三村秀典: *固体物理* **28**, 598 (1993).
- 43) A. Halimaoui, C. Oules, G. Bomchil, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon and F. Muller: *Appl. Phys. Lett.* **59**, 304 (1991).
- 44) N. Koshida and H. Koyama: *ibid.* **60**, 347 (1992).
- 45) K.H. Beckmann: *Surf. Sci.* **3**, 314 (1965).
- 46) M.S. Brandt, H.D. Fuchs, M. Stutzman, J. Weber and M. Cardona: *Solid State Commun.* **81**, 307 (1992).
- 47) G. Lukovsky, R.J. Nemanich and J.C. Knight: *Phys. Rev. B* **19**, 2064 (1979).
- 48) J.C. Knight, G. Lucovsky and R.J. Nemanich: *Phil. Mag.* **B37**, 467 (1978).
- 49) V.A. Burrows, Y.J. Chabal, G.S. Higashi, K. Raghavachari and S.B. Christman: *Appl. Phys. Lett.* **53**, 998 (1988).
- 50) Y.J. Chabal and K. Raghavachari: *Phys. Rev. Lett.* **53**, 282 (1984).
- 51) P. Gupta, V.L. Colvin and S.M. George: *Phys. Rev. B* **37**, 8234 (1988).
- 52) C.M.J. Frisch, et al.: "Gaussian92" (Gaussian Inc., Pittsburgh, 1992).
- 53) Y. Ogata, H. Niki, T. Sakka and M. Iwasaki: *J. Electrochem. Soc.* **142**, 195 (1995).
- 54) K. Raghavachari: *J. Chem. Phys.* **81**, 2717 (1984).
- 55) J.A. Reimer, R.W. Vaughan and J.C. Knight: *Phys. Rev. Lett.* **44**, 193 (1980).
- 56) R.J. Collins and H.Y. Fan: *Phys. Rev.* **93**, 674 (1954).
- 57) M.H. Brodsky and A. Lurio: *Phys. Rev. B* **9**, 1646 (1974).
- 58) Y.J. Chabal, G.S. Higashi, K. Raghavachari and V.A. Burrows: *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 2104 (1989).
- 59) P. Gupta, A.C. Dillon, A.S. Bracker and S.M. George: *Surf. Sci.* **245**, 360 (1991).
- 60) C. Tsai, K.L. Li, J. Sarathy, S. Shih, J.C. Cambell, B.K. Hance and J.M. White: *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2814 (1991).
- 61) R.C. Anderson, R.S. Muller and C.W. Tobias: *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1393 (1993).
- 62) Y.H. Ogata, F. Kato and T. Sakka: in preparation.
- 63) T. Unagami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 231 (1980).
- 64) G. Lucovsky, J. Yang, S.S. Chao, J.E. Tyler and W. Czubytyj: *Phys. Rev. B* **28**, 3225 (1983).
- 65) Y. Ogata, H. Niki, T. Sakka and M. Iwasaki: *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1595 (1995).
- 66) G. Lucovsky: *Solid State Commun.* **29**, 571 (1979).
- 67) A. Borghesi, G. Guizzetti, A. Sassella, O. Bisi and L. Pavesi: *ibid.* **89**, 615 (1994).
- 68) 小野嘉之: "メゾスコピック系の不思議" (丸善, 1995), p.111.
- 69) P.C. Searson: "Advances in Electrochemical Science and Engineering, Vol.4", ed. By H. Gerischer and C.W. Tobias (VCH, Weinheim, 1995).