

新規 C 分子線源としてアークプラズマガンを用いた MBE 成長 GeC 結晶に関する研究

---

沖仲 元毅

2003 年

奈良先端科学技術大学院大学  
物質創成科学研究科

## 目次

1 章 序論	1
1-1 研究背景	1
1-2 GeC 混晶成長の課題	2
1-3 本論文の構成	7
参考文献	9
2 章 アークプラズマガンによる C 分子線の評価	11
2-1 はじめに	11
2-2 MBE 成長の特長と装置構成	11
2-3 アークプラズマガンの装置構成と特長	13
2-4 C 分子線と C 薄膜の評価	15
2-5 まとめ	22
参考文献	24
3 章 MBE 成長 GeC の結晶性	25
3-1 はじめに	25
3-2 GeC エピ結晶の成長と成長モード	25
3-3 供給 C 組成 $x_C$ 依存性	32
3-4 低温成長の効果	43
3-5 Ge(001)基板上 GeC の結晶性	50
3-6 まとめ	58
参考文献	60
4 章 イオンビーム照射の C 取り込みと結晶性への効果	61
4-1 はじめに	61
4-2 $C^+$ イオンのエネルギーの効果	62
4-3 IBAD(Ion Beam Assisted Deposition)による非平衡成長	66
4-4 まとめ	74
参考文献	76
5 章 GeC エピ結晶の光学特性	77
5-1 はじめに	77
5-2 バンド構造評価技術	79
5-3 GeC 混晶のバンド構造	86
5-4 混晶化によるバンド構造の変化	92
5-5 まとめ	94
参考文献	96

6 章 結論	98
6-1 本研究の主要成果	98
6-2 今後の課題	99
謝辞	101
研究業績リスト	103

# 1 章 序論

## 1-1 研究背景

コンピューターが出現して半世紀が経ったが、インターネットが社会、経済にここまで革命的変革を引き起こすことを誰が予想したであろう?今後も社会のニーズに対応してさらにコンピューターが高機能化、小型化していくと同時に、我々が予想だにできなかったシステムが登場するであろう。これ程までのインターネット社会の発展を促したのは紛れもなく Si-ULSI(Ultra Large Scale Integration)プロセスの成熟である。このような流れの中で、半導体集積回路の飛躍的發展を踏まえて、光デバイスと電子デバイスの集積化により、さらに高い性能や機能を実現する試みが 1970 年代末に始まり、光電子集積回路(Optoelectronic Integrated Circuit: OEIC)と呼ばれるようになった。1960 年代末より電子デバイスを光導波路で結びつけたコンパクトなモジュールを光 IC と称する提案がなされていたが、近年では光主体のものをフォトニック IC(Photonic Integrated Circuit: PIC)とも呼んでいる。OEIC の内部で電子回路部分は信号の論理演算及び高速アクセスメモリ機能に優れ、光回路部分は信号の伝達、及び画像入出力の機能に優れている。これらを組み合わせることにより新機能が実現される。

通常、OEIC は発・受光機能をもつ化合物半導体基板で作られる。そのため、これまでは GaAs、InP、GaN 系といった室温でも発光が観察される材料での研究が主流となっていた。このような III-V 族混晶の発光特性は Si に比べて格段に優れている。そこで III-V 族半導体を用いた電子デバイスである HEMT(High Electron Mobility Transistor)、HBT(Heterojunction Bipolar Transistor)の作製により OEIC の研究が行われてきているが、Si デバイスと比較してコストの面で難がある。これは、Si が  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  という安価で、半導体工学的に大変優れた絶縁体-半導体ヘテロ構造をもっていることが大きな理由である。また、電子デバイスの高密度集積を可能とするシリコンと発・受光デバイスである化合物半導体との融合デバイスへの期待も高く、ヘテロエピタキシャル結晶成長やヘテロ結晶のはり合わせが開発されている<sup>1</sup>。

一方で、近年になって間接遷移型半導体である IV 属半導体においても発光現象が観察されるようになってきた。その代表例を以下に示す。

- SiGe 超格子…ゾーンフォールディング効果によりバンド構造が重畳され、コンダクションバンドの最下点が  $\Gamma$  点に近づくことによって、コンダクションバンドからバレンスバンドへの電子の遷移確率が増大する可能性があ

る<sup>2</sup>。

- Si ナノクリスタル・・・量子効果により発光効率が增大。ナノクリスタルの大きさによって発光波長が異なるという利点を持つ<sup>3</sup>。
- Er 添加材料・・・Er の 4f 殻での光学遷移を利用する<sup>4</sup>。室温で 0.05% の発光効率をもつデバイスも開発されている。
- FeSi<sub>2</sub>・・・混晶化することによって発光し、発光ダイオード(Light Emitting Diode: LED)の試作品が発表されている。シリコンと鉄という地中成分に多く含まれている元素を利用するため環境に優しい材料である<sup>5</sup>。

このようにIV属半導体による発光材料の研究が注目されるようになってきたが、発光効率は非常に低く、実用化に向けてはまだ多くの課題を残しているというのが現状である。

## 1-2 GeC 混晶成長の課題

### 1-2-1 GeC の性質

本研究ではIV属半導体による新たな発光材料の可能性を求めて、新材料としてSi基板上GeC混晶に注目している。バルクGeは、間接遷移型半導体であるが、C原子との混晶化によりバンド構造が直接遷移型になることが示唆されている<sup>6,7</sup>。図1-1は、GeとC(ダイヤモンド)それぞれのコンダクションバンドの $\Gamma$ 、L、X点を結んだバンド構造の線形補間である。このような線形補間による

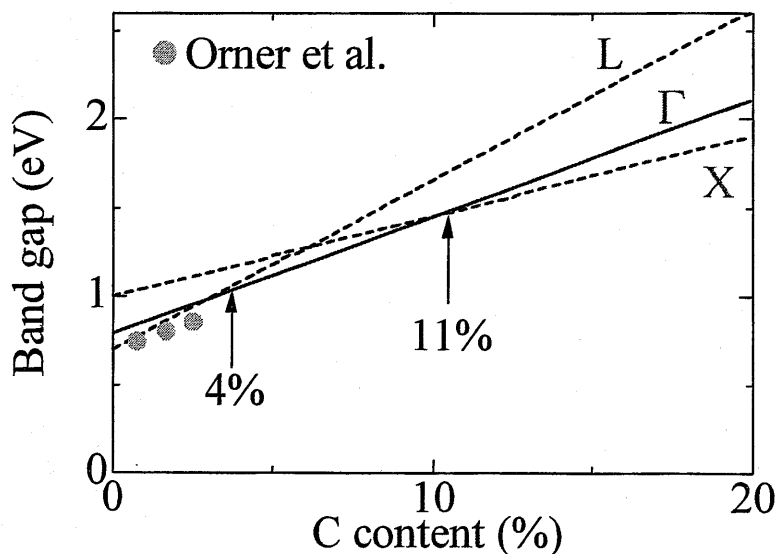


図 1-1 線形補間により求めた GeC のバンドギャップの C 組成依存性

バンド構造の見積もりは、GaAs と GaP による GaAsP の 3 元混晶系において実験結果とよい一致を見せており<sup>8</sup>、GeC 混晶においてもバンド構造を求める上で指針となりうる。図 1 のグラフによると C 組成が 4~11% の時にコンダクションバンドの最下点は  $\Gamma$  点となり、直接遷移型半導体になる可能性がある。またこの時の発光波長は、830~1210nm 程度であると予想され、C の組成によって変化させることが可能である。実験では、供給した C 組成(置換位置に入った組成とは異なる)が 3% 以下で、Orner らによって FTIR によりバンドギャップが求められており、この C 組成では間接遷移型半導体であり、そのバンドギャップの値は L 点での光学遷移の予想値にほぼ一致していることが報告されている<sup>9</sup>。以上の事から線形補間によるバンド構造の見積もりには妥当性が有り、C 組成を大きくすると十分直接遷移化する可能性がある。

GeC のもう一つの特長は、Si 基板との格子整合の可能性である。GeC/Si のようなヘテロエピタキシャル成長では格子定数の一致・不一致が結晶性を大きく左右する。Ge、Si、C の結晶構造はダイヤモンド構造であり、それぞれの格子定数を  $a_{Ge}(=5.658 \text{ \AA})$ 、 $a_{Si}(=5.430 \text{ \AA})$ 、 $a_C(=3.567 \text{ \AA})$  とすると  $a_{Ge} > a_{Si} > a_C$  である。つまり、Ge と C 原子を適切な割合で混晶化することによって Si 基板と格子定数が一致し、良質なヘテロエピタキシャル結晶が得られる可能性がある。Ge<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> 混晶に以下のような Vegard's 則が成り立つと仮定すると

$$a_{GeC} = (1-x)a_{Ge} + x a_C \quad (1-1)$$

$x=0.11$  で Si の格子定数と一致する。ここで  $x$  は Ge<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> であらわされる C 原子の組成である。以上のことから、GeC は C 組成 11% で Si 基板と格子整合し、バンド構造も直接遷移型になる可能性があるため“Si 基板と整合する発光材料”として期待が大きい。

一方、GeC 混晶は、融点付近での C 原子の Ge 結晶に対する固溶度が  $10^8 \text{ cm}^{-3}$  と非常に低く、Ge と C の原子半径の差が 36% であるために非混和性が極めて顕著な結晶である。Ge の密度は  $5.00 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  であるので<sup>10</sup>、熱平衡状態では  $10^{-12}$ % オーダーの C 組成の GeC 混晶しか存在しないことになる。このため高濃度 (% オーダー) の C 原子を含有する結晶の作製は、熱平衡状態の熔融法などの手法では困難である<sup>11</sup>。図 1-2 に Ge-C に関する 2 元系状態図を示す<sup>12</sup>。この相図は GeC の共晶点が 1 bar の圧力の下では  $938.3^\circ\text{C}$  であり、この温度では相互に混じり合う結晶は存在せず、完全に相分離することを示す。65 Kbar の圧力下では共晶点は、 $675^\circ\text{C}$  まで下げられるものの GeC 混晶は存在しない。温度を  $2500^\circ\text{C}$  から  $3500^\circ\text{C}$  にした場合には C 組成が 20% 程度の熔融体が存在するが、室温付近

では安定な GeC 結晶は存在し得ない。

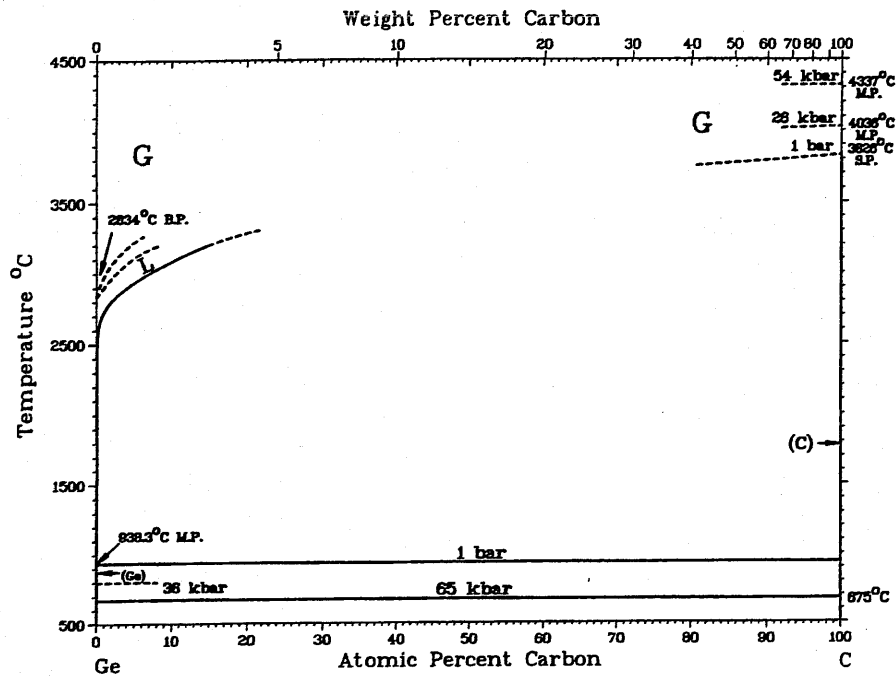


図 1-2 Ge と C の 2 元系状態図<sup>12</sup>

### 1-2-2 GeC 混晶の研究の歴史

GeC 混晶は熱平衡状態では成長できないため非平衡成長が非常に重要であり、これまで分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 法<sup>13</sup>や超高真空化学気相成長 (Ultra-High-Vacuum Chemical Vapor Deposition: UHV-CVD) 法<sup>14</sup>等により高濃度 C 組成を目指した結晶成長が試みられている。しかし、混晶内に供給された C 組成は、MBE と CVD による成長でそれぞれ 3% と 5% 程度であり、Si 基板と整合した結晶性が良好な高濃度 GeC 混晶は実現されていない。また、最近ではこれらとは異なり Ge と C のスパッタによる成長も試みられているが供給された C 組成が 2% までの成長となっている<sup>15</sup>。

GeC 混晶成長において成長装置・方法だけでなく、C 分子線源の選択も重要である。Ge の分子線源は、Ge の融点が 938°C であるため、分解温度が 1300°C である BN 製のルツボによる K-cell (Knudsen-cell) を使用することができる<sup>16</sup>。K-cell は安定した成長レートが得られるため MBE で最もポピュラーな分子線源として用いられる。しかし、C (ダイヤモンド) の融点は 4000°C にも達し、しかも十分な蒸気圧が得られる温度は 2000°C 以上であるため、C の分子線源として K-cell を使用することはできない。このようなことから GeC 混晶成長における C

分子線源には工夫が必要となる。現在まで用いられている C 分子線源については、3 つに大別できる。最もよく用いられている C 分子線源が 熱昇華性グラファイトフィラメント(Pyrolytic Graphite Filament: PGF)であり、これは炭素フィラメントの通電加熱により炭素原子を昇華させる方法である<sup>17, 18</sup>。この方法は簡便である上に電流値により蒸着量を制御できるという利点を持つ。この通電加熱によりフィラメントは 2030℃まで昇温することが確認されている<sup>19</sup>。気体運動論によると温度 T(K)の時、気体の持つエネルギー E は、以下の式で表される。

$$E=3/2k_B T \quad (1-2)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数である。(1-2)式により C 原子のもつエネルギー E を計算すると高々 0.3eV となる。また、昇華により C 分子線を生成しているため C 原子はイオン化されておらず反応性に乏しく、高い C 組成をもつ GeC 混晶は成長されていない。

2 つ目には EB ガンも C 分子線源の一つとして GeC の混晶成長に用いられている。EB ガンでは電子ビームを収束して C ソースを溶かすため比較的簡単に C 分子線を得ることができる。しかし、局所的に C ソースを溶解するため、安定した成長レートを得にくいことが欠点である。EB ガンを用いた場合でも PGF の結果とそれほど変わらず、置換位置 C は約 2%と報告されている<sup>20, 21</sup>。

3 つ目として CVD によるガスソースを用いた方法では、 $CH_{4-x}(GeH_3)_x$ ( $x=1\sim 4$ )ガスを使い GeC の成長が行われている<sup>22, 23</sup>。C-H ボンドが多いと反応温度が必然的に高くなり非平衡性を保てないため、 $GeH_4$  との混合ガスとして反応温度を低くし、GeC の混晶成長が行われている。これらのガスソースは分子線自体に Ge-C 結合が存在するため、非常に高い C 組成をもつ GeC 混晶の成長が期待される。この中で  $C(GeH_3)_4$  は、C - H 結合が少ないため非平衡性を保てるだけでなく、成長膜が  $Si_4C$  に類似した 4 面体の規則構造をもつ結晶の成長が予測されている。仮に  $Ge_4C$  の形で結晶中に取り込まれると約 20%の置換位置 C 組成となるはずであるが、TEM 観察によると結晶性良く GeC 混晶内に取り込まれている C 量は数%程度である<sup>14</sup>。また、これらのガスは、精製や保存が困難であることが欠点として挙げられる。

### 1-2-3 本研究の課題

本論文では、全く新しい発光材料として GeC 混晶に注目し、置換位置 C 組成 4%以上の単結晶を成長し、その光学特性を評価することを目的とした。しかし、



前述のようにいくつかの成長装置、分子線源を用いて GeC 混晶成長が試みられてきたが、置換位置 C 組成 4%以上の単結晶が Si 基板上に成長できたという報告は未だになされておらず、現状では置換位置 C 組成の最大値は 2%程度である。GeC 混晶を成長するためには、

- ①非混和性を克服し、供給した C 原子を全て置換位置に配置することによって、その組成を 4%以上にする。
- ②Si 基板と整合する GeC 混晶を成長する。

という 2 点がポイントとなる。これらの課題を解決するアプローチ方法は、

- (a)新規分子線源の模索
- (b)非平衡成長の強調
- (c)基板とエピタキシャル層間の歪制御

が挙げられる。

本研究では前述のいずれの方法とも異なる新規 C 分子線源としてアークプラズマガン(ULVAC APG-1000)を MBE に導入し、C 膜および、GeC 混晶を成長した。成長方法、アークプラズマガンに関する詳細は 2 章に譲るが、アークプラズマガンによる生成粒子はイオン化した状態で基板へ入射するため反応性が高い。この励起 C イオンによる非混和性の克服の効果を期待して、新規 C 分子線源として採用した。しかし、この分子線源は MBE のような超高真空状態での半導体成長に利用されたという報告は無い。アークプラズマガンは、従来の真空アーク蒸着で問題となったマクロパーティクルの基板への飛来を防ぐ機構を持ち、薄膜成長へ適用できると考えられる。

アークプラズマガンでも非平衡性を高めることができるが、さらに強調するため成長温度の低下とイオンビームの利用を試みた。前者は表面での原子のマイグレーション距離を抑制することによって、置換位置への C 原子の取り込み促進が期待される。後者のイオンビームの利用は、非平衡成長法として近年注目されている成長プロセスである。

(c)の歪の制御に関しては、Ge 基板上との成長の比較から格子不整合によってエピタキシャル結晶と基板間に掛かる歪が結晶性と C 原子取り込みに与える効果を考察した。これは、エピタキシャル膜だけの改善だけでなく、基板そのものが与える効果を調べるのが目的である。

GeC 混晶を成長するためには、結晶評価の面からのアプローチも重要である。

非混和性の高い GeC 単結晶を成長することは、GeC 混晶中の C の取り込み状態を制御することに等しい。しかし、Ge 中の C の取り込まれ方は複雑で評価が難しく、まだ明らかにされていない点が多い。本研究では、MBE 成長において広く行われている、反射高速電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED、アルバック社製:XB01)法や X 線回折(X-ray Diffraction: XRD、マックスサイエンス社製:M18XHFVA)法による結晶構造評価だけでなく、C の結合状態を直接評価することのできる、レーザーラマン分光装置(日本分光製:MRS-2100)を用いて混晶中の C の取り込み状態を明らかにすることを試みた。特に、本研究では、供給 C 組成  $x_c$ 、取り込み C 組成  $\langle x \rangle$ 、置換位置 C 組成  $x$  の 3 つの値を定義し、それぞれを評価することによって混晶中にどの程度の C 原子がどのような状態で存在するのかについて明らかにした。

本研究の最終目的は GeC 混晶の発光材料としての可能性を検証することである。しかし、上記のように GeC 混晶成長が非常に困難であるため、光学特性に関してはほとんど評価されていない。そこで、フーリエ変換赤外分光法(Fourier Transformation Infrared Spectroscopy: FT-IR、日本分光製:FT-IR-400)、光変調反射分光法(Photoreflectance Spectroscopy: PR)、UVISEL 社製分光エリプソメトリにより、C 原子取り込みによる GeC のバンド構造の直接遷移化の可能性、ならびにバンド構造の変化を評価した。

### 1-3 本論文の構成

本論文の構成を以下に記す。

2 章において、アークプラズマガンによる新規 C 分子線源を評価する。特に C クラスタとマイクロパーティクルの有無、C 原子の結合状態、C 分子線量の制御性を評価し、アークプラズマガンが GeC 混晶用分子線源として MBE に適用可能かどうかを検討する。

3 章では、アークプラズマガンを用いて GeC 混晶を成長し、その成長モード、結晶性、C 原子の取り込みを初めてシステマティックかつ定量的に評価した結果について論じる。これまで C の取り込み状態は非常に曖昧であったが、本論文分では置換位置 C 組成  $x$ 、取り込み C 組成  $\langle x \rangle$ 、供給 C 組成  $x_c$  の 3 つの値を明確に定義した。

4 章では成長中のイオンビーム照射が GeC の結晶性と C 原子の取り込みに与える効果を議論する。イオンビーム照射の効果としては①イオンミキシングによる構成物質の混合、②配向性の向上が期待できる。イオンビームとしては  $Ar^+$  イオンと  $C^+$  イオンのエネルギーを変化させて成長を行った。

5章では GeC の光学特性について述べる。FT-IR 測定結果から吸収係数  $\alpha$  を算出し、バンドギャップエネルギーを評価する。PR 測定では  $\Gamma$  点でのバンド間遷移エネルギー  $E_0$  を評価することによって、置換位置 C 組成  $x$  の増加によるバンド構造の直接遷移化の可能性を検討する。分光エリプソメトリでは、L 点と X 点でのバンド間遷移エネルギーに対応する  $E_1$ 、 $E_2$  エネルギーを測定することによって C 原子導入によるバンド構造の変化を調べる。この章では特にバンドギャップボーイングと C 原子取り込みに伴うバンド構造の変化を考察する。

6 章では結論として、本研究の成果をまとめ、今後の研究課題を示すとともに、本研究で得られた知見に基づいてそれらの課題の解決への指針を述べる。

## 参考文献

- <sup>1</sup> Kenji Momose, Hiroo Yonezu, Yasuhiro Fujimoto, Yuzo Furukawa, Yoshifumi Motomura, and Kunio Aiki, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4151 (2001).
- <sup>2</sup> O. G. Schmidt and K. Eberl, *Phys. Rev. B* **61**, 13721 (2000).
- <sup>3</sup> L. N. Dinh, L. L. Chase, M. Balooch, W. J. Siekhaus, and F. Wooten, *Phys. Rev. B* **54**, 5029 (1996).
- <sup>4</sup> F. Iacona, D. Pacifici, A. Irrera, M. Miritello, G. Franzò, F. Priolo, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, and P. G. Fallica, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3242 (2002).
- <sup>5</sup> T. Suemasu, Y. Negishi, K. Takakura, F. Hasegawa, and T. Chikyow, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1804 (2001).
- <sup>6</sup> J. Kolodzey, P. R. Beger, B. A. Orner, D. Hits, F. Chen, A. Khan, X. Shao, M. M. Waite, S. Ismat Shah, C. P. Swann, and K. M. Unruh, *J. Crystal Growth* **157**, 386 (1995).
- <sup>7</sup> B. A. Orner, A. Khan, D. Hits, F. Chen, K. Roe, J. Pickett, X. Shao, R. G. Wilson, P. R. Berger, and J. Kolodzey, *J. Electron. Mater.* **25**, 297 (1996).
- <sup>8</sup> M. Pilkuhn and H. Rupprecht, *J. Appl. Phys.* **36**, 684 (1965).
- <sup>9</sup> B. A. Orner, A. Khan, D. Hits, F. Chen, K. Roe, J. Pickett, X. Shao, R. G. Wilson, P. R. Berger, and J. Kolodzey, *J. Electron. Mater.* **25**, 297 (1996).
- <sup>10</sup> Charles Kittel, “固体物理学入门”, 丸善, p. 26, (1991).
- <sup>11</sup> R. I. Scace and G. Slack, *J. Chem. Phys.* **30**, 1551 (1959).
- <sup>12</sup> “binary alloy phase diagram”, Thaddeus B. Massalski, ASM International, 1990 p. 850.
- <sup>13</sup> J. Kolodzey, P. A. O’Neil, S. Zhang, B. A. Orner, K. Roe, K. Unruh, C. Swann, M. Waite and S. I. Shah, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1865 (1995).
- <sup>14</sup> M. Todo, J. Kouvetakis, and D. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2407 (1996).
- <sup>15</sup> J. D’Archy-Gall, D. Gall, I. Petrov, P. Desjardins, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.*, **90**, 3910 (2001).
- <sup>16</sup> H. Yaguchi, T. Yamamoto, Y. Shiraki, *Mat. Scie. Eng. B* **51**, 170 (1998).
- <sup>17</sup> H. J. Osten, E. Bugiel, and P. Azumseil, *J. Crystal Growth* **142**, 322 (1994).
- <sup>18</sup> O. G. Schmidt, C. Lange, K. Everl, O. Kienzle, and F. Ernst, *Thin Solid Films* **321**, 75 (1998).

- <sup>19</sup> J. Kolodzey et al., *J. Appl. Phys.* **67**, 1865 (1995).
- <sup>20</sup> B. -K. Yang, M. Krishnamurthy, and W. H. Weber, *J. Appl. Phys.* **82**, 3287 (1997).
- <sup>21</sup> M. Krishnamurthy, B. -K. Yang, and W. H. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2572 (1996).
- <sup>22</sup> M. Todd, J. Kouvetakis, and David J. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2407 (1996).
- <sup>23</sup> David C. Nesting, J. Kouvetakis, and David J. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 958 (1999).

# 2章 アークプラズマガンによる C分子線の評価

## 2-1 はじめに

置換位置 C 組成  $x$  の高い  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$  混晶を成長するためには C 分子線源の選択が重要な課題の一つである。本研究では、MBE 装置に新規 C 分子線源としてアークプラズマガンを導入し、GeC 混晶を成長した。しかし、これまでにアークプラズマガンは MBE のような超高真空中で使われたことがなく、GeC 混晶成長用 C 分子線源としての評価が必要不可欠である。本章ではアークプラズマガンの新規 C 分子線源としての適、不適の評価を行うことを目的とする。2-2 節では、MBE 法の原理と特徴について説明し、GeC 混晶を MBE 法によって成長する意義を述べる。2-3 節ではアークプラズマガンの構成、動作原理及び特長について説明し、新規 C 分子線源としての期待を述べる。2-4 節では、アークプラズマガンで生成された C 分子線に対して、4 重極質量分析装置(Quadrupole Mass Spectroscopy: QMS、アネルバ製: AQA-100MPX)による質量分析を行い、C 分子線の構成種を評価する。Si 基板及び Ge 基板上に堆積した C 薄膜の光学顕微鏡、原子間力顕微鏡(Atomic Force microscopy: AFM、TermoMicroscope 社製: TMX-2100)を用いた表面観察によって、アークプラズマガンを使用した際に問題となるマイクロパーティクルの有無を調べる。そして、堆積した C 薄膜の結晶性、結合状態、C 分子線供給量を評価した結果から、アークプラズマガンの MBE に対する適応性を確認する。

## 2-2 MBE 成長の特長と装置構成

### 2-2-1 MBE 成長の特長

GeC 混晶における C 原子の非混和性を改善するためには、成長中の非平衡性を高める必要があり、成長装置自体の選択が非常に重要である。本研究では成長装置として固体ソース MBE 装置を選択した。MBE 法とは、 $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{Pa}$  の超高真空中において、結晶の各々の構成元素を加熱蒸発させ、分子線の形で清浄な基板表面に照射することにより単結晶薄膜を形成する結晶成長法である。構成元素は、通常(高融点の Si や C を除き)不純物ガスの発生の少ない Pyrolytic Boron Nitride (PBN)製のルツボを有する K-cell によって加熱蒸発され、その温

度およびメカニカルなシャッターの開閉により分子線量を制御する。

第 1 章でも述べたように置換位置 C 組成  $x > 4\%$  の  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$  混晶は  $3000^\circ\text{C}$  以上の高温では溶融体として存在するが、室温では相分離するため自然界には存在しない結晶である。このため人為的に非平衡状態を高めることが必須となる。CVD 法のように C 分子線源としてガスを用い、化学反応を利用する結晶成長装置では必然的に成長温度が  $500^\circ\text{C}$  程度まで上昇し、非平衡性を高めることはできない<sup>1</sup>。また、ガスによる反応を利用した場合には、成長過程が非常に複雑になり、成長メカニズムをトレースするのは困難である。一方で、固体ソース MBE 法では室温からの成長が可能であるから非平衡成長を十分に強調することができる。成長過程については、構成原子を超高真空中で基板に堆積させるだけなので非常にシンプルになっている。

GeC 混晶は未知の結晶であるため、その成長過程のモニタリングが必須である。超高真空中での MBE 成長では、RHEED を成長機構に導入することができ、成長中のその場観察が可能である。RHEED を利用すれば、成長機構の情報をフィードバックさせることによって原子レベルでの制御が可能となる。

以上のように、①非平衡性、②成長プロセスのシンプルさ、③成長過程のその場観察可能、という 3 点の特長を有するため、本研究では固体ソース MBE 装置を GeC 混晶成長に選択した。

## 2-2-2 本研究に用いた MBE 装置

本研究においてサンプル作製に使用した MBE 装置は、日本真空技術株式会社製 MPE-254 である。図 2-1 にその MBE 装置の概略図を示す。チャンバーは Al 製で、導入室と成長室の 2 室から構成されている。導入室は油回転ポンプ (Rotary Pump: RP) とターボ分子ポンプ (Turbo Molecular Pump: TMP) によって排気されている。成長室はイオンポンプ (Ion pump: IP) によって排気され、 $10^{-8}$  Torr を維持しており、成長中は液体窒素シュラウドに液体窒素を導入すると同時にチタンサブレーションポンプ (Titanium Sublimation Pump: TSP) による不純物の吸着により  $5 \times 10^{-9}$  Torr の真空度を実現している。本研究では C 分子線の供給源としてアークプラズマガン (ULVAC APG-1000)、Ge 分子線の供給源として K-cell を使用した。供給 Ge の原料には、Ge グレイン (99.999%、株式会社高純度化学) を用いた。この MBE 装置には結晶成長のその場観察を可能にする RHEED、成長室内に含まれる元素分析を行う QMS を装備している。成長中には 3rpm の基板回転を行っており、 $2 \times 1.5\text{cm}^2$  のサンプル平面内に組成および膜厚分布がないことを X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron spectroscopy: XPS,

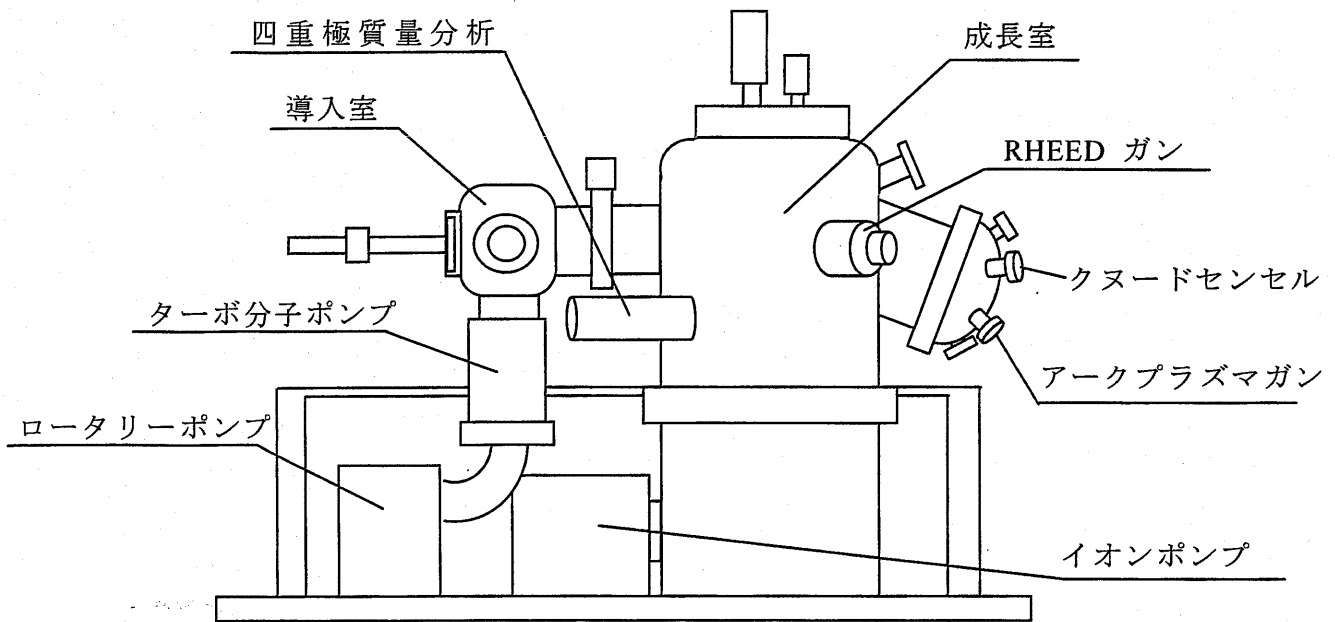


図 2-1 MBE 装置の概略図

島津製作所製：AXIS-165)、触針式表面粗さ計により確認した。基板は Ta 製ヒータの通電加熱によって 700°C まで昇温可能である。成長温度の較正は、Si 基板上に厚さ 1 μm で蒸着した Au と Al 薄膜を用いて、それぞれの共晶点(Au-Si で 366°C、Al-Si で 577°C)での表面構造変化の視認、また XPS により結合状態を観察することによって行った。

## 2-3 アークプラズマガンの装置構成と特長

### 2-3-1 アークプラズマガンの構成と動作原理

本研究に用いたアークプラズマガンの構成を図 2-2 に示す。ステンレス製の円筒形アノードの内側にカソード電極が同軸上に配置され、カソード電極にはターゲットであるグラファイトカーボンが接続されている。カソードは高純度グラファイト G530S の焼結体である。このカソードは碍子を介してトリガー電極と接している。GeC 混晶へのマイクロパーティクルの混入を抑制するため C 分子線の射出口となるアノード先端にはトラップが取り付けられた。アークプラズマガンは、アノード-カソード間に 95V の電圧を印加した状態で、カソード-トリガー間に 3KV のパルス電圧を印加することによってアーク放電を発生させ、それによってグラファイトカソードを蒸発させて C 分子線を生成する。アークプラズマガンは、パルス駆動によるオングストロームオーダーの膜厚制御



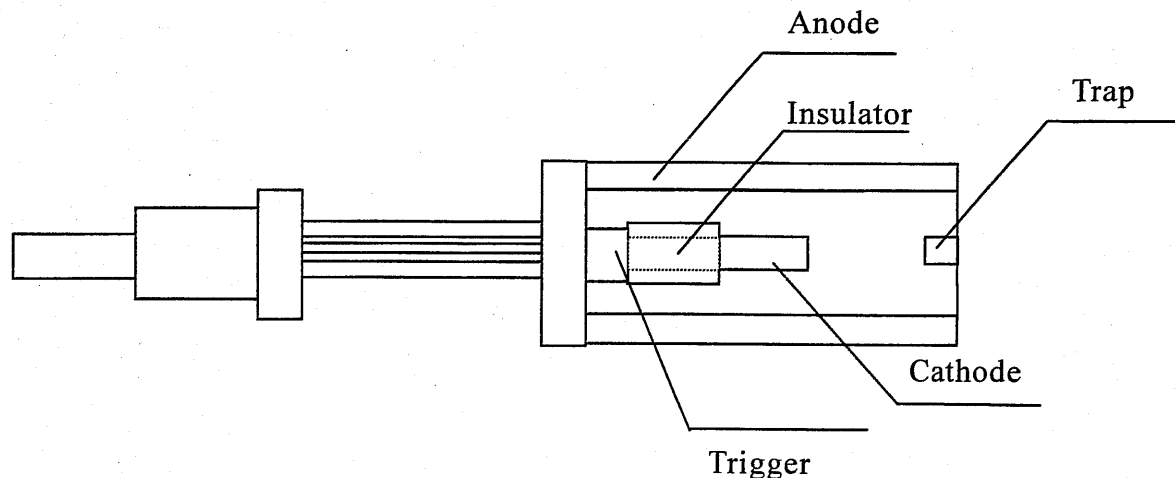


図 2-2 アークプラズマガンの構成概略図

が可能なので、超格子等を作製する際に非常に有効な分子線源となりうる。しかし、アークプラズマガンを MBE 装置のチャンバーに導入し、半導体成長に利用した報告はない。

### 2-3-2 アークプラズマガンの特長

アークプラズマガンは、アーク放電により陰極材料を蒸発させる真空アーク蒸着法を利用した分子線源である。アーク放電によって生成される粒子は、他の蒸着法と比較して高いエネルギーをもって基板に到達するため、基板と膜の密着性に優れている。この性質は、機械部品の耐摩耗性向上のためのコーティング材の蒸着などに有効である。また、生成粒子のイオン化率が高く(30~100%)、窒素ガス中での成膜では TiN や CrN などの窒化物を形成することができる。C 分子線をアーク放電により生成する場合、平均の電荷状態は+1 価であり、イオン化率は 100%であることが報告されている<sup>2</sup>。またその速度は  $2.97 \times 10^4 \text{ m/s}$  であった。この速度を  $E=mv^2/2$  により運動エネルギーに換算すると 54eV となる。Wieckert らによるとこの大きな運動エネルギーは、蒸着源付近に生じる高密度(カソード付近で  $10^{10} \text{ Pa}$ )に凝集したイオンと電子のプラズマによる真空度の勾配と蒸発物質のイオン化によるものと報告されている<sup>3, 4</sup>。前述のように C グラファイトの通電加熱により C 原子を昇華させた場合、C 原子のもつエネルギーを計算すると 0.3eV となり、アークプラズマガンによって生ずる C イオンのエネルギーより二桁以上小さい。このことよりアークプラズマガンで生成した励起  $\text{C}^+$  イオンの反応性を利用すれば、GeC 結晶中への C 原子の取り込み促進が期待される。

一方、アーク蒸着法の欠点はマイクロパーティクルの存在である。マイクロパーティクルとは、カソードから放出された蒸着物質が数十 nm~数十  $\mu\text{m}$  のオーダーのサイズに凝集したものである。このようなマイクロパーティクルは GeC 混晶のように一つの C 原子を一つのダイヤモンド構造の格子位置に配置しようとする場合に問題となる。マイクロパーティクルの放出は以下により説明される<sup>5, 6</sup>。

- (a)カソード材料の局所的な加熱による溶解領域の形成
- (b) 局所的に強い電場の影響
- (c)急激な材料物質の蒸発
- (d)熱ストレスによる材料物質の分解

アーク蒸着法により堆積した膜にマイクロパーティクルが含まれているという結果を受けて、マイクロパーティクルを抑制する方法が研究されてきた。その手法のいくつかを以下に記す<sup>7</sup>。

- (1)アーク電流の低下
- (2)カソードの表面温度の低下
- (3)汚染物質やガスが発生しない純物質カソードの使用
- (4)カソードスポットにおける電流密度の変化
- (5)Ion-beam self-sputtering の利用<sup>8</sup>

これはカソードアークにより放出されるイオンをスパッタ源とし、同物質からなるターゲットをスパッタすることにより蒸着を行う方法である。

- (6)磁場の利用<sup>9, 10</sup>

マイクロパーティクルの混入を抑制するためによく用いられる方法は、磁界を用いてイオンの動きをコントロールする手法である。この方法によるイオンとマイクロパーティクルの分離は非常に有効であるが、チャンバー内の圧力が高い場合( $10^{-3}\text{Pa}$ )には取り出されるイオンの損失は 50%までに上る。

このようにマイクロパーティクルの抑制のための工夫がなされているが、本研究では新しい試みとして前述のようにアークプラズマガンの射出端にトラップを取り付けた。

## 2-4 C 分子線と C 薄膜の評価

### 2-4-1 C 分子線の課題

アークプラズマガンは、励起  $\text{C}^+$ イオンを生成するので非平衡成長が可能であり、魅力的な分子線源である。しかし、これまでアークプラズマガンは超高真空

対応の MBE 装置による半導体結晶成長に利用されなかった。これは、前述のマイクロパーティクルの混入によって、結晶性や膜厚制御性が悪くなることがその第一の理由として挙げられる。アークプラズマガンを MBE 成長に活用する際の課題を以下に挙げる。

- ①C クラスターの形成
- ②マイクロパーティクルの混入
- ③C 薄膜と基板界面での結合状態
- ④C 分子線量の制御性

アークプラズマガンにより C 分子線を生成した場合、マイクロパーティクルが混入していると報告されている。大きさや、質量は様々なものが含まれている。そこで本研究では、C 原子が複数個結合したものを C クラスター、数百から数千個凝集したものをマイクロパーティクルと分類した。

GeC の非混和性を克服するには、アークプラズマガンにより生成された C 分子線は、 $\mu\text{m}$  オーダーのマイクロパーティクルの混入抑えられるだけでなく、C 単原子イオンから構成されている必要がある。複数個の C 原子が結合した C クラスターが分子線に含まれると、C 原子が混晶中の置換位置に取り込まれないからである。そこで C 分子線中の成分を調べるために QMS により質量分析を行った。

マイクロパーティクルの付着を防ぐためアークプラズマガンにトラップを備え付けたが、実際にどの程度の大きさ(質量)のパーティクルであれば蒸着源内にトラップされるのかは定かでない。この C 分子線中のマイクロパーティクルを調べるために、Si 基板上と Ge 基板上に C 薄膜を堆積し、光学顕微鏡および AFM を用いてその表面を観察した結果から MBE 成長で障害となるマイクロパーティクルの有無を確認した。その後、C 原子同士の結合状態や界面での Si 原子や Ge 原子との結合状態を XPS により測定し、アークプラズマガンによる C 分子線の評価を行った。

C 分子線は、カソードをアーク放電で蒸発させることによって生成される。この蒸発は、カソードと碍子間に電圧を印加することによって生じるため、碍子とカソードの端面のみが削られてくる。このことにより、カソードの消費状況によって C 分子線量の変動することが予想される。また、パルス周波数により C 分子線量を制御するが、1 パルスあたりの C 分子線量が多いと結晶性の悪化を招いたり、均一な組成の混晶成長ができない。このようなことから C 分子線の制御性もアークプラズマガンを MBE 成長に利用する際の課題となる。このアークプラズマガンの制御性を水晶振動子膜厚計、触針式表面粗さ計により評価した。

## 2-4-2 QMS による分子線の評価

C 分子線中の C クラスターの有無を確認するため、QMS を用いて C 分子線の質量分析を行った。図 2-3 にアークプラズマガンにより生成した C 分子線の質量分析結果を示す。(a)はバックグラウンド測定の結果であり、(b)は C 分子線を測定した結果である。図から明らかなように、 $^{12}\text{C}$  に対応する  $M/Z=12$  にのみ C 分子線生成後に信号強度の有意な増加が確認された。一方、C クラスターに対応する C 原子量の整数倍の分子量の信号変化はほとんど観察されず、アークプラズマガンによって供給した分子線の大部分が中性 C 原子もしくは単原子イオンであることが確認された。QMS による C 分子線の測定において問題となるのは①アークプラズマガンと QMS の相対位置、②C クラスターのフラグメンテーションである。前者に関してはほぼ直線上の配置となっていたが、50cm 程度の距離があり、チャンバーで跳ね返った C 分子線も計測されている危険性がある。後者に関しては、C(ダイヤモンド)の結合エネルギーが 7.4eV であるのに対して、熱電子のエネルギーは約 70eV と一桁大きいため C 分子線がフラグメンテーションしている可能性はあるが、後述のように GeC 混晶のラマン分光測定結果からは C-C 結合による顕著なピークが観察されていないことからアーク

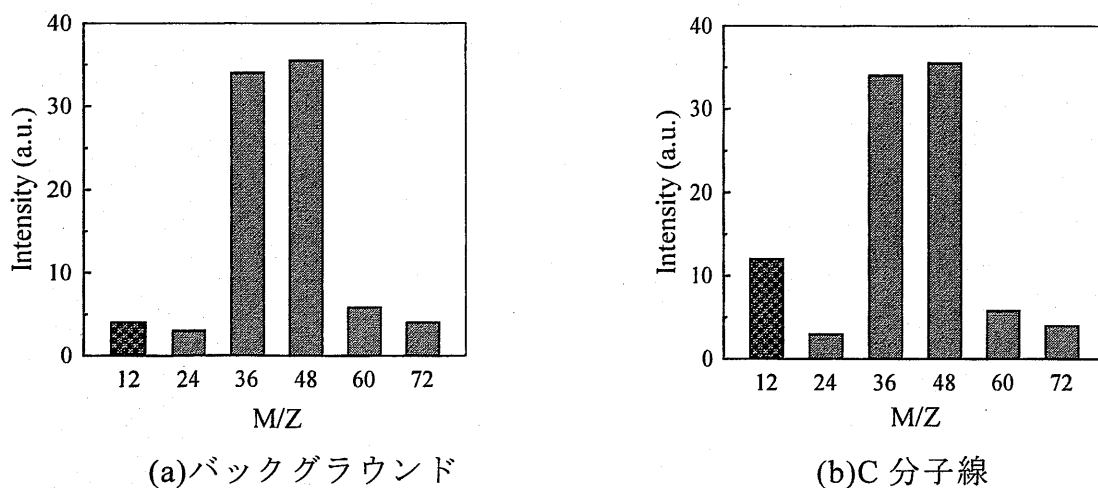


図 2-3 QMS により測定した C 分子線発生前後における C 原子種のマススペクトル変化

プラズマガンにより生成した分子線中に含まれていた C クラスターの量は非常に少ないものと考えられる。以上のことから C 原子が複数個凝集した C クラスターは分子線に含まれておらず、GeC 混晶を成長した場合に C 単原子が混晶に取り込まれる可能性が高いという結果が得られた。

### 2-4-3 C 薄膜の成長と評価

#### C 薄膜の成長

この節ではアークプラズマガンを用いて C 薄膜を成長し、マイクロパーティクルの混入と C 薄膜の膜質、基板との結合状態を評価した結果を述べる。サンプルは、基板洗浄後の Si(001)基板上と Ge(001)基板上に 1nm の C 薄膜を基板温

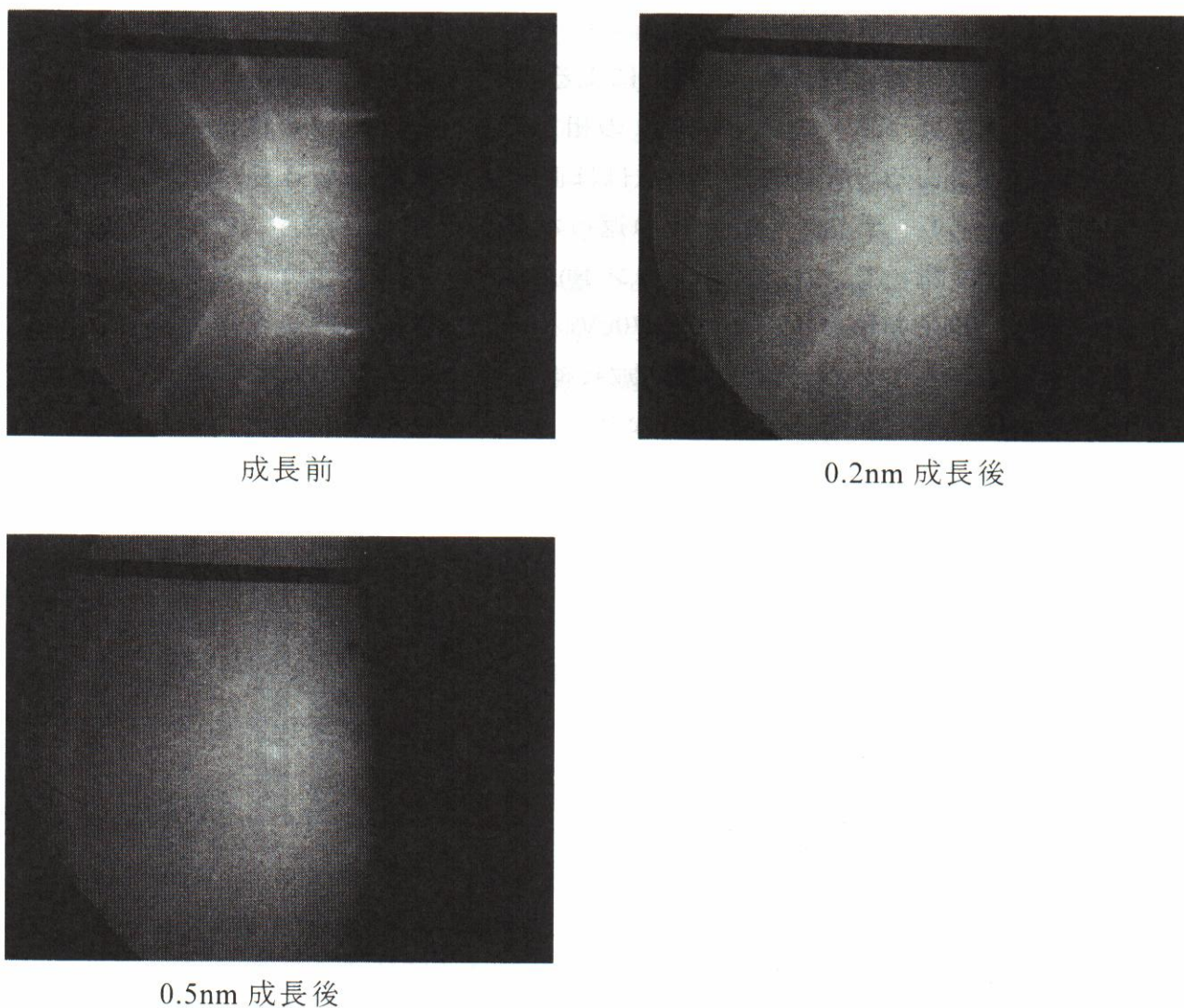


図 2-4 C(1nm)/Si(001)成長中の RHEED 像変化

度 600°C で堆積したものである(それぞれ C/Si、C/Ge と記す)。図 2-4 に Si(001) 基板上に成長中の C 薄膜を観察した RHEED 像の変化を示す。成長前に 600°C で 30 分間の熱処理を施した Si 基板の RHEED パターンは、平坦な 2 次元の原

子配列を反映したストリーク状のパターンを示している。成長開始後、Cの成長とともにストリークパターンの輝度が弱くなり、0.2nmの成長後にはストリークが微かに確認できる程度の暗い像となった。この変化はC/Geの成長においても同様に確認された。さらに成長が進み、0.5nmのC薄膜を成長した段階では蛍光板が全体的に光っているだけで、ほとんどストリークは確認できなくなった。以上の変化は、C薄膜がアモルファス状に堆積していることを示している。これは、格子定数が大きく異なるSi(001)基板上、およびGe(001)基板上には、基板と同じ原子配列を保ったいわゆるコヒーレントな成長が起こりにくいからである。

### 光学顕微鏡とAFMによるマイクロパーティクルの観察

次にC分子線中にマイクロパーティクルが含まれているか否かを調べるためにC薄膜のサンプル表面を光学顕微鏡とAFMを用いて観察を行った。通常、アークプラズマガンにより薄膜を堆積した場合、1cm<sup>2</sup>中に4000~6000個程度のマイクロパーティクルが含まれていることが知られている。光学顕微鏡によるC/SiとC/Ge薄膜の観察結果、直径約1μmのマイクロパーティクルの存在が確認されたが、その数は0~1個/cm<sup>2</sup>と非常に少なく、MBE用C分子線源として支障はないものと判断した。これは本研究で使用したアークプラズマガンにトラップを取り付けた効果によるものと考えられる。

C/SiとC/Geそれぞれについて、AFMによる表面観察を行った。図2-5にAFM像を示す。基本的に二つのサンプルともに薄膜成長で問題となるようなマイクロパーティクルの付着は観察されなかった。表面の平坦性に関しても、細かい凹凸の高さが1.5nm以下であるため、薄膜の均一性は非常に高いものであった。これらの結果からアークプラズマガンのトラップの効果により、C分子線中に含まれるマイクロパーティクルは極めて低いレベルに抑制されていることが確認された。

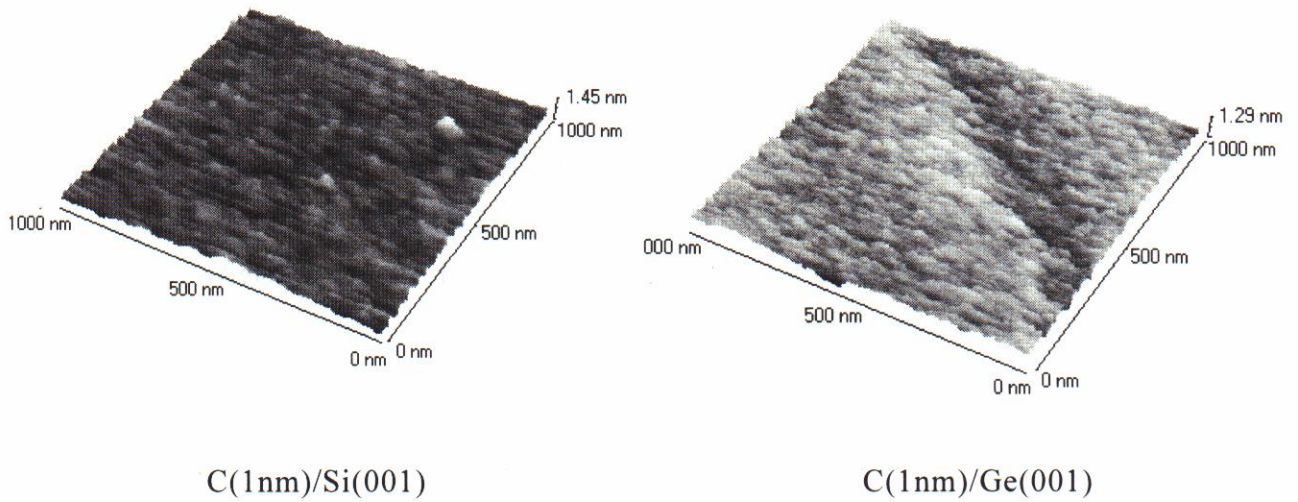


図 2-5 Si(001)と Ge(001)基板上 C 薄膜の AFM 観察像

### XPS による C 原子の結合状態の観察

アークプラズマガンにより生成した C 分子線は+1 価に帯電し、54eV ものエネルギーをもつ励起イオン種であることから、基板原子との結合が期待される。そこで、この分子線源を用いて Si(001)基板と Ge(001)基板に 1nm 厚の C 極薄膜を堆積したサンプルに対して XPS 測定を行い、C1s ピークに着目して C 原子と基板の結合状態を調べた。図 2-6 に XPS 測定結果を示す。なお、XPS における電子の脱出深さは 2~3nm 程度といわれており<sup>11</sup>、測定結果は C 薄膜からだけでなく、基板から放出された電子の情報も含んでいる。まず、成長後の C/Si では、285.0eV と 283.5eV 付近に顕著な C1s ピークが見られた。NIST(National Institute

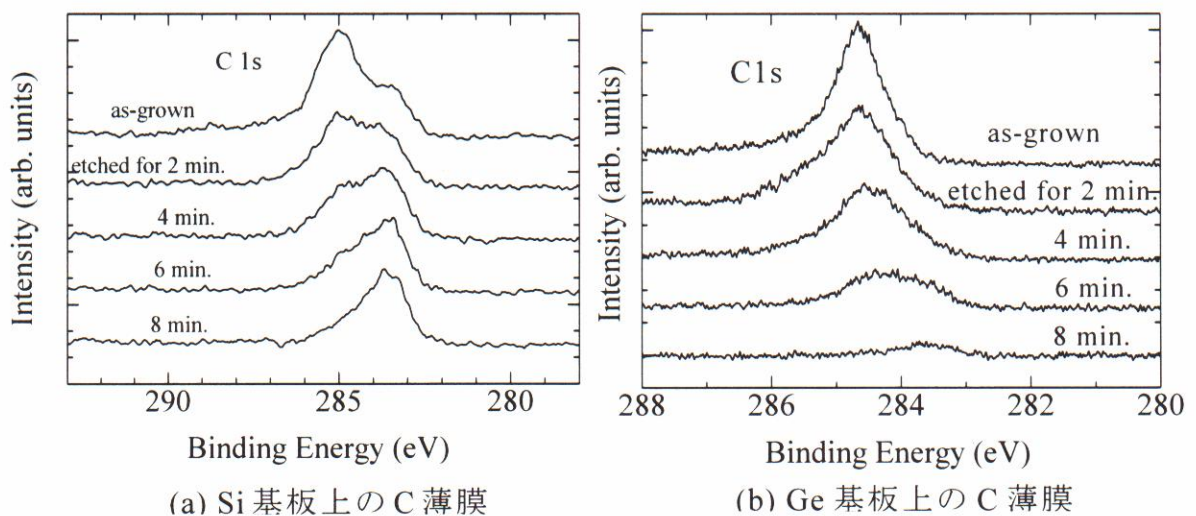


図 2-6 XPS により観察した C 1s ピークのエッチングプロファイル

of Standard and Technology)の XPS データベースより、高エネルギー側のピークは、アモルファス C によるものであり、低エネルギー側のピークは基板との結合により生じた Si-C ピークであると推定される<sup>12</sup>。このことを確認するために、Ar<sup>+</sup>イオンでエッチングしては XPS 測定するという手順を数回繰り返した。その結果、エッチング回数とともに高エネルギー側のピークが減少し、低エネルギー側のピークのみが観測されるようになった。このことより C 薄膜と Si 基板の界面では Si-C 結合が生じていることが明らかになった。一方、C/Ge では、アモルファス C によるピークが強くあらわれたが、基板との結合を表す Ge-C ピークは観察されなかった。Si 基板上 C 薄膜と同様に Ar<sup>+</sup>イオンによるエッチングを進めていくと低エネルギー側へのピークシフトが観察された。これは界面付近には Ge-C 結合が生じているためであると考えられる。以上のことからアークプラズマガンを C 分子線源として使用した場合、Ge-C の結合が生じ、Ge と C 原子の非混和性の改善を期待できる。

#### 2-4-4 C 分子線量の制御性

C 分子線量は、混晶組成を見積もるためにも必要なパラメータである。本節での課題は以下の通りである。

- ①1 パルスあたりの成長レート(ビームフラックス)は?
- ②カソードの消費に伴う分子線減少は?
- ③どれくらいのパルス数までカソードを使用できるか?

ここではまず、パターニングを施した SiO<sub>2</sub> ガラス上に C 薄膜を堆積し、その膜厚を触針式表面粗さ計により測定し、その膜厚から成長レートを求めた。作製したサンプルは、1 本のカソードを使用し、4000 パルス間隔で以下のように C 薄膜を堆積したものである。(1)1~4000 パルス、(2)4001~8000 パルス、(3)8001~12000 パルス、(4)12001~16000 パルス、として室温で堆積した。

サンプル(1)、(2)、(3)、(4)の C 薄膜の膜厚の測定結果から求めた成長レートを表 2-1 に示す。パルス数 8000 パルスまでであれば、0.07 Å/pulse の成長レート、つまり  $7.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}/\text{pulse}$  のビームフラックスが得られることがわかる。しかし、8000 パルス以上では成長レートが激減している。これはアーク放電によりカソードが消耗したことが原因である。このことから安定して C 分子線を供給できる条件は、8000 パルスまでであることがわかった。本実験では、C 分子線を安定した状態で得るため 6000 パルスの使用毎にカソードを交換した。



表 2-1 成長レートの変化

サンプル名	(1)	(2)	(3)	(4)
成長レート (Å/pulse)	0.074	0.069	0.035	0.012

また、パルス毎の分子線量の変化を見るためにアークプラズマガンの射出端に水晶振動子膜厚計を取り付けた。十分な膜厚を得るために測定は3分間隔で行った。測定結果を表 2-2 に示す。測定単位はÅである。水晶振動子に到達するC原子の数が非常に少数であったため、水晶振動子の感度係数を最大にして測定した。このため表に示した数値は実際の分子線量とは一致していない。この結果からも(3)のサンプルから分子線量が激減している。しかし、8000パルスまでであれば250~350程度の値となり、8000パルス以上の場合と比較しても安定してC分子線を供給できていることがわかる。これらの結果から8000パルスまでで連続的にC組成10%のGeC混晶を成長した場合、カソード使用初期と最後に±0.5%の組成ずれが起きることになる。しかし、この程度の誤差はアークプラズマガンのパルス周期をコントロールすることで一定に保つことができる。

表 2-2 水晶振動子により測定したC分子線量の変化(単位:Å)

測定時間 min	サンプル(1)	サンプル(2)	サンプル(3)	サンプル(4)
0~3	339	205	121	50
3~6	310	328	216	63
6~9	282	406	155	70
9~12	253	287	216	53
12~15	206	238	142	33
15~18	316	253	123	65
18~21	327	210	123	55
21~24	184	291	132	73
24~27	242	248	96	64
27~30	342	290	139	52

## 2-5 まとめ

GeC混晶のMBE成長を目的に新規C分子線源としてアークプラズマガンを導入した。この分子線源は、励起イオン種を利用するためこれまでのC分子線源として利用されてきたPGFやEBガンと比較して置換位置C組成の増加が見込まれる。しかし、マイクロパーティクルと呼ばれるカーボンの微粒子が混入す

ることが知られており、また、これまで MBE 成長に用いられたという報告はない。GeC 混晶成長に先立って、アークプラズマガンによる C 分子線の MBE への適応性を調べた。その分子線と堆積した C 薄膜を QMS、RHEED、光学顕微鏡、AFM、XPS、触針式表面粗さ計、水晶振動子膜厚計により評価した。その結果を以下にまとめる。

- ・ QMS により C 分子線を評価した結果、C 原子が複数結合した C クラスタは含まれず、C 分子線の主な成分は単原子もしくはイオンである  $^{12}\text{C}$  であった。
- ・ Si(001)基板と Ge(001) 基板上への C 薄膜成長中の RHEED 像観察の結果から、C 薄膜はダイヤモンド構造ではなく、アモルファス構造をもつことがわかった。
- ・ 光学顕微鏡による C 薄膜の観察から、直径が  $1\mu\text{m}$  程度のマイクロパーティクルは  $1\text{cm}^2$  あたり 0~1 個と非常に少数であり、アークプラズマガンの出射端に取り付けたトラップの効果を確認した。
- ・ AFM による表面観察でもマイクロパーティクルは確認されず、表面の平坦性は良好であった。
- ・ XPS による C1s ピークの測定から Si 基板および、Ge 基板との界面で C-Si、C-Ge 結合に起因するピークが検出され、基板と励起 C イオンが結合していることが確認された。
- ・ 触針式表面粗さ計と水晶振動子膜厚計による C 分子線量の測定結果、8000 パルスまで  $0.07\text{\AA}/\text{pulse}$  の安定した成長レートが得られた。

以上の結果から、アークプラズマガンは、非常に良質な C 分子線を供給でき、GeC 混晶成長用の新規 C 分子線源として MBE 装置に適用可能であると判断した。アークプラズマガンにより生成した励起 C イオンのイオン化、エネルギーの効果が GeC 混晶の非混和性の改善、結晶性の向上に期待できる。

## 参考文献

- <sup>1</sup> David C. Nesting, J. Kouvetakis, and David J. Smith, *Appl Phys. Lett.* **74**, 958 (1999).
- <sup>2</sup> George Yu. Yushkov, Andre Anders, Efim M. Oks, and Ian G. Brown, *J. Appl. Phys.* **88**, 5618 (2000).
- <sup>3</sup> C. Wieckert, *Contrib. Plasma Phys.* **27**, 309 (1987).
- <sup>4</sup> C. Wieckert, *Phys. Fluids* **30**, 1819 (1987).
- <sup>5</sup> G. W. McClure, *J. Appl. Phys.* **45**, 2067 (1974).
- <sup>6</sup> J. D. Daalder, *J. Phys. D* **9**, 2379 (1976).
- <sup>7</sup> C. N. Tai, E. S. Koh, and K. Akari, *Surf. Coat. Technol.* **43/44**, 324 (1990).
- <sup>8</sup> D. M. Sanders, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 1929 (1988).
- <sup>9</sup> S. Falavella and D. M. Sanders, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 394 (1992).
- <sup>10</sup> J. Storer, J. E. Galvin, and I. G. Brown, *J. Appl. Phys.* **66**, 5245 (1992).
- <sup>11</sup> C. J. Powell, A. Jablonski, I. S. Tilinin, S. Tanuma, and D. R. Penn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **98/99**, 1 (1999).
- <sup>12</sup> NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database: Version 2.0,  
<http://www.nist.gov/srd/nist20.htm>

# 3 章 MBE 成長 GeC の結晶性

## 3-1 はじめに

置換位置 C 組成  $x=4\sim 11\%$  の  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$  単結晶を成長し、その光学特性を評価することが本論文の目的である。これまで PGF(昇華性グラファイトフィラメント)、EB ソース、ガスソースなどにより GeC 混晶が成長されてきたが、置換位置 C 組成  $x>2\%$  以上の単結晶が得られたという報告はない。そこで本研究では C 分子線源を見直し、新しい分子線源としてアークプラズマガンを MBE 装置に導入して GeC 混晶エピ成長を行った。アークプラズマガンは励起 C イオン種を生成し、GeC 混晶中への C 原子取り込みの増加が期待される。これまでに GeC 混晶の成長モード、結晶性等が系統的に調べられたという報告はない。本章の目的は、成長条件によって GeC 混晶の結晶性と C 原子の取り込みがどのように変化するか系統的に調べることである。3-2 節では、成長方法を簡単に説明する。この節で特に重要なことは、これまでの GeC 混晶成長報告では曖昧であった供給 C 組成  $x_c$ 、取り込み C 組成  $\langle x \rangle$ 、置換位置 C 組成  $x$  という 3 つの組成値を定量的に測定し、明確に定義したことである。3-3 節では、供給 C 組成  $x_c$  を変化したときの結晶性と置換位置 C 組成  $x$  を評価し、アークプラズマガンがこれまでの C 分子線源と比較して C 取り込みに関して優れていることを示す。3-4 節では成長温度  $T_s$  を  $600^\circ\text{C}$  から  $300^\circ\text{C}$  まで低下し、非平衡成長が置換位置 C 組成  $x$  を増加させることを明らかにする。3-5 節では Ge 基板上と Si 基板上の GeC の結晶性を比較することで、基板とエピ層に生ずる格子不整合による歪が結晶性に与える効果を考察する。3-6 節で、新規 C 分子線源としてアークプラズマガンを導入し、成長した GeC 混晶の結晶性、C の取り込み結果をまとめる。

## 3-2 GeC エピ結晶の成長と成長モード

### 3-2-1 基板処理

ここでは、本研究で用いた基板の成長前処理の方法について説明する。使用した Si(001)基板は、チョクラルスキー法により成長した単結晶を  $350\pm 20\ \mu\text{m}$  の厚さで切り出し、片面研磨した P ドープ N 型半絶縁性 3 インチウエハである。成長を行なう際には、基板を  $1\times 1.5\text{cm}^2$  の大きさに劈開して使用した。基板洗浄法としては、1970 年に W. Kern と D. A. Puotien が提唱した RCA 法を

採用した。この方法は、アンモニアと過酸化水素混合液(SC-1 洗浄)で有機物とパーティクルを除去し、HF 洗浄で自然酸化膜と共に金属不純物を除去、最後に塩酸と過酸化水素の混合液(SC-2 洗浄)で清浄表面に付着した金属を除去しながらクリーンな自然酸化膜を成長させるという洗浄方法である。以下に洗浄手順を示す。

#### 1. 表面の有機洗浄

- ① 超純水(抵抗率  $18\text{M}\Omega\text{ cm}$  以上)中で3分間超音波洗浄を行なう。
- ②  $90^\circ\text{C}$ に加熱した濃硫酸に15分間浸す。
- ③ 濃硫酸と同量の過酸化水素水を加えて15分間浸す。
- ④ 超純水でリンスする。
- ⑤ 希弗酸に3分間浸す。
- ⑥ 超純水でリンスする。

#### 2. パーティクルの洗浄

- ① アンモニア：超純水=1：5の混合溶液を $80^\circ\text{C}$ に温めた後、さらにアンモニア水と同量の過酸化水素水を加えた混合溶液( $80^\circ\text{C}$ )に3分間浸す。
- ② 超純水でリンスする。
- ③ 希弗酸に3分間浸す。
- ④ 超純水でリンスする。

#### 3. 重金属の洗浄

- ① 塩酸：超純水=1：5の混合溶液を $80^\circ\text{C}$ に温めた後、さらに塩酸と同量の過酸化水素水を加えた混合溶液( $80^\circ\text{C}$ )に3分間浸す。
- ② 超純水でリンスする。
- ③ 希弗酸に3分間浸す。
- ④ 超純水でリンスする。

#### 4. $\text{N}_2$ によるブロー

### 3-2-2 GeC 混晶の MBE 成長

ウェットプロセスにより洗浄した Si 基板は、Mo 製基板ホルダーにネジ止めた。MBE 装置の成長室内へ基板を搬入する際、まず導入室(Load Lock

Chamber)の基板搬送機構に基板ホルダーを固定し、ターボ分子ポンプにより導入室のみを排気した。そして、ターボ分子ポンプで排気できる限界の真空度に達した時点で導入室と成長室の間のゲートバルブを開き、基板の搬送を行なった。RHEEDにより基板表面を観察しながら、成長室に導入した基板は基板加熱ヒーターにより600°Cで15分間加熱・保持し、水分・残留不純物の除去を行なった。Si基板の洗浄は希弗酸に浸漬した後、純水でリンスしており、表面は水素終端されていると考えられる。このため熱処理前のRHEED像観察では1×1構造が観察され、熱処理後には水素が脱離し、2×1構造が観察された。この2×1構造の出現を確認した後、改めて目的の成長温度 $T_s$ に設定し、GeCの混晶成長を行った。成長はGeの成長レート3.67nm/min一定の条件下で30分間行なった。GeC混晶のC組成はアークプラズマガンのパルス周期を変化させることで制御した。触針式表面粗さ計の測定によれば典型的なサンプルの膜厚は110nmであった。狙ったCの組成はGeに比べて1/10以下であり、しかも原子半径はC原子に比べてGe原子の方がはるかに大きいため膜厚はGeの成長速度によりほぼ決定される。GeCエピタキシャル層の膜厚を110nmに設定した理由は次の2つである。

- ①エピタキシャル層の完全緩和の必要性・・・XRD測定から置換位置C組成 $x$ を求める際に格子が完全に緩和している必要がある。
- ②ラマン分光におけるレーザーの侵入深さを考慮・・・ラマン分光法でC原子の取り込み状態を調べる時に、膜厚が薄いとSi基板のピークが観察され、このSi基板からのピークはGeとC原子が結合したことを表すGe-C局在ピーク位置とほぼ一致する。レーザー光をGeCエピタキシャル層内で十分に吸収し、Si基板からのピークが観察されないために110nmの膜厚が必要である。

成長条件として供給するC組成 $x_c$ (後述)と基板温度 $T_s$ を変化し、GeC混晶の結晶性とC原子の取り込みの様子を評価した。供給C組成 $x_c$ を1.2~11.0%で、成長温度 $T_s$ を300~600°Cの範囲で変化させた。成長中の表面形態の変化をRHEEDにより観察した。

### 3-2-3 RHEEDによるエピ層の成長モードの観察

図3-1に供給C組成 $x_c$ と成長温度 $T_s$ を変化させた時のRHEEDにより観察した成長モードの結果を示す。RHEED像は110nmのエピタキシャル層成長終了直後に撮影したものである。●は弱い双晶のスポットを含むものの3Dの単

結晶、▲は強い双晶、×は多結晶成長したものを表す。点線より低い供給 C 組成  $x_C$ 、高い成長温度  $T_s$  の領域では、単結晶成長が予想される。この図は、結晶性が供給 C 組成  $x_C$  と成長温度  $T_s$  に関係していることを明らかに示している。点線に関しては厳密な物理的な根拠は無いが、成長温度  $T_s$  の低下と供給 C 組成  $x_C$  の増加に伴い結晶性が悪化している。熱平衡状態でのバルク Ge に対する C 原子の固溶度は  $10^8/\text{cm}^3$  と非常に小さい。一方、C 原子を 10%供給した場合は、固溶度をはるかに大きく越えてしまっている。このようなことから今回の成長条件では 10%付近が単結晶が得られる最大の供給 C 組成となった。供給 C 組成  $x_C=11.0\%$  の場合、全ての成長温度で成長したサンプルが多結晶化した。成長温度  $T_s$  に関しては、 $300^\circ\text{C}$  で多結晶化する傾向にある。以上の結果から単結晶が得られる条件としては、成長温度  $T_s$  の下限が  $400^\circ\text{C}$ 、供給 C 組成  $x_C$  の上限が 7%であることがわかった。

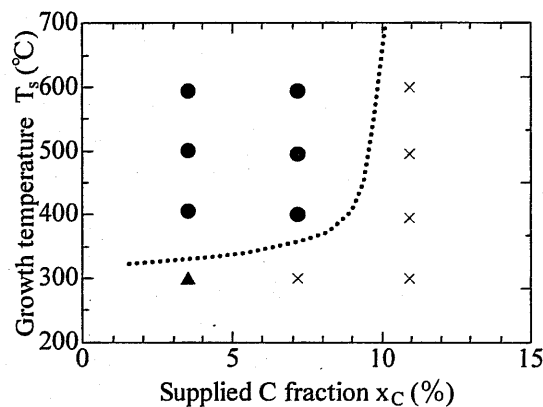


図 3-1 供給 C 組成  $x_C$  と成長温度  $T_s$  の変化に伴う RHEED により観察した成長モードの結果。●は弱い双晶、▲は強い双晶、×は多結晶成長

また、双晶についてであるが、GeC 混晶中に少量の C 原子 ( $x_C < 1\%$ ) を導入しただけで双晶のスポットを観察したため、本研究で目指す置換位置 C 組成  $x > 4\%$  では双晶を含まない結晶成長は非常に困難である。双晶成長は、原子が置換位置とは異なる位置に取り込まれた結果による積層欠陥が原因のため、マイグレーション距離が十分になるよう成長温度を上げる、もしくは成長レートを下げるという工夫をすれば双晶を減らすことができる。ただし、これは熱平衡状態に近づけるといことになり、マイグレーション距離が大きくなると C 原子同士が衝突し、より安定な C-C 結合を作りやすくなるので置換

位置への取り込みが減少するという矛盾を抱えている。

### 3-2-4 GeC 混晶中の C 組成の定量

本論文では、GeC 混晶中の C 組成を明確に区別するために①供給 C 組成： $x_c$ 、②取り込み C 組成： $\langle x \rangle$ 、③置換位置 C 組成： $x$  の 3 つの組成値を定義した。これは、以下のような理由による。

- (1)供給した C 原子がサンプル表面で吸着と脱離を繰り返し、C 原子の一部が混晶内に取り込まれない可能性。
- (2)混晶内に取り込まれた C 原子全てが置換位置に配置されず、格子間位置にも取り込まれる可能性。

本論文ではこれらの C 組成を定義し、それぞれ適切な方法で測定評価することにより、GeC 混晶中で C 原子の取り込み状況を明らかにした。

#### ①供給 C 組成 $x_c$

Ge の成長レートと C の成長レートから求めたフラックス量の比を供給 C 組成  $x_c$  とした。Ge と C の成長レートは、Si 基板上に成長した薄膜の膜厚を触針式表面粗さ計で測定し、計算したものである。なお、Ge/Si の場合はエピタキシャル成長するが、C/Si の場合はアモルファス成長したことを付記しておく。前述のように Ge 分子線の成長レートは一定として成長を行っている。つまり供給 C 組成  $x_c$  は C のフラックス量を変化することによってコントロールできる。アークプラズマガンはパルスによって制御されており、供給 C 組成  $x_c$  はパルス数から見積もった。

#### ②取り込み C 組成

成長後のサンプルに対して XPS を用いて、C1s ピークと Ge3s ピークを測定し、その積分面積に感度係数を掛けたものの比を取り込み C 組成  $\langle x \rangle$  と定義した。XPS の測定条件を以下に示す。

#### 測定条件

1. X 線源：モノクロメータ付 AlK $\alpha$  線
2. 電圧：15KV
3. 電流：5mA
4. パスエネルギー：80eV
5. 測定ピーク



## C1s

測定範囲：280-292eV

ステップ：0.05eV

積算回数：3回

## Ge3s ピーク

測定範囲：116-196eV

ステップ：0.1eV

積算回数：1回

分解能を上げるために X 線源にはモノクロ付きの AlK $\alpha$  線を用いた。パステナジーの値を小さくすることによって分解能を向上できるが、本研究の実験結果では 80eV で再現性のある結果が得られた。C に対しては C1s ピークのみが観察可能であった。Ge のピークとしてはその他にも Ge3p、Ge3d やオージェピークなども存在する。運動エネルギーが近いピークでは分析深さ(Inelastic Mean Free Path: IMFP)が同程度になるため C1s の運動エネルギーに最も近い Ge3s を Ge の測定ピークとして選んだ。サンプルは成長後直ちに XPS のロードロックチャンバーに導入し、表面の汚染、酸化を最低限に留めるようにしたが、酸化が確認されたため測定の直前に Ar<sup>+</sup>イオンでスパッタすることにより表面の酸化膜を除去した。取り込み C 組成<x>を計算するためにはそれぞれのピークの積分面積に感度係数を掛け合わせる必要がある。感度係数は、XPS 装置に登録されていたライブラリーの値を使用した。取り込み C 組成<x>は、測定誤差を小さくするため 5 回測定したものの平均値とした。本研究の成長条件の範囲では、ほぼ  $x_c$  (供給 C 組成) = <x> (取り込み C 組成) となっており、供給した C 原子が GeC 混晶中にほぼ 100%取り込まれていることが明らかになった。

### ③置換位置 C 組成 x

しかし、GeC エピ結晶中に取り込まれた C 原子が全て格子点、すなわち置換位置に存在するわけではない。置換位置 C 組成 x は、混晶系の組成分析によく用いられている方法である XRD 測定の回折ピークから求めた。GeC 混晶では、置換位置 C 組成 x を正確に求めることは非常に困難である。これは非混和性が高いため構成原子全てが結晶格子を形成しているわけではないためである。特に GeC 混晶中の C 原子はスプリット Ge-C 結合、C ペアーなど様々な構造をもつことが予想されている<sup>1</sup>。これらは格子の膨張、縮小に大きく影響し、置換位置 C 組成 x の見積もりを複雑にする。しかし、簡便で信頼性のある置換位置 C 組成の測定方法はこれまで知られていない。

置換位置 C 組成  $x$  の測定にはマックサイエンス社製の X 線回折装置 (MXP18) を使用した。X 線源は Cu のターゲットを用いた。印加電圧とエミッション電流はそれぞれ 20kV, 20mA とした。GeC 混晶に関して XRD の  $2\theta/\theta$  スキャンを行い、GeC(004)回折ピークと Si(004)ピーク位置の差から GeC 混晶の成長方向の格子定数  $a_{\perp}$  を求めた。本装置はオプションとして 4 軸のモノクロメーターを付属しておらず、波長の非常に近い Cu  $K\alpha_1$  線 ( $\lambda=1.54056\text{\AA}$ ) と Cu  $K\alpha_2$  線 ( $\lambda=1.5444\text{\AA}$ ) という 2 つの特性 X 線が分離できない。そのため、Si 基板から 2 つのピークが観察され、GeC 混晶層から Cu  $K\alpha_1$  線によるピークと Cu  $K\alpha_2$  線によるピークが重なって観察された。GeC 結晶の成長方向の格子定数  $a_{\perp}$  導出の際には、Cu  $K\alpha_1$  線と Cu  $K\alpha_2$  線の X 線の平均波長  $\lambda=0.15418\text{\AA}$  を以下の式に代入して求めた。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3-1)$$

ここで  $d$  は面間隔で  $d = a_{\perp}/4$ 、 $\theta$  は回折角、 $n$  は回折次数である。今回の測定では 1 次の回折のみに着目し、 $n=1$  とした。

GeC 混晶の成長方向の格子定数  $a_{\perp}$  から置換位置 C 組成  $x$  を求めるため格子の完全緩和を仮定し、Vegard's 則を用いた。Vegard's 則とは、混晶の格子定数を求める際に構成原子の格子定数の線形性が成り立つという仮定の下に成り立つ法則である。Si(001)基板上へ Ge の成長を行った場合、格子が緩和する臨界膜厚が数 nm 程度であることがわかっている。本研究の GeC エピ層の膜厚 110nm は、Ge/Si の臨界膜厚と比較して非常に厚いため、格子が完全に緩和しているものと予想される。このことを確認するために GeC(113)と GeC(224)面の非対称ピークを測定した結果<sup>2</sup>、予想通り格子は 90%以上緩和していることを確認した。以下に置換位置 C 組成  $x$  の求め方を記す。

格子の完全緩和を仮定すると、成長方向の格子定数  $a_{\perp}$  と面内方向の格子定数  $a_{\parallel}$  がバルク GeC の格子定数  $a_{\text{GeC}}$  に等しくなり式(3-2)が成立する。

$$a_{\perp} = a_{\parallel} = a_{\text{GeC}} \quad (3-2)$$

ここで  $a_{\text{GeC}}$  は格子緩和した場合のエピタキシャル層の格子定数である。XRD の結果より求めた  $a_{\text{GeC}}$  を以下の Vegard's 則の式(3-3)へ代入し、置換位置 C 組成  $x$  を求めた。

$$a_{\text{GeC}} = xa_{\text{C}} + (1-x)a_{\text{Ge}} \quad (3-3)$$

ここで  $a_{\text{C}}$  と  $a_{\text{Ge}}$  はそれぞれ C(ダイヤモンド)と Ge の格子定数である。

### 3-3 供給 C 組成 $x_C$ 依存性

#### 3-3-1 RHEED 像の観察結果

まず、供給 C 組成  $x_C$  に対する結晶性ならびに C 原子取り込みの様子を詳細に調べるため、図 3-1 を参考にして成長温度  $T_s$  を  $400^\circ\text{C}$  に固定し、供給 C 組成  $x_C=1.2\sim 11.0\%$  の範囲の異なる組成をもつ 7 つのサンプルを成長した。成長膜厚は  $110\text{nm}$  とした。供給 C 組成  $x_C=1.2, 3.6, 7.3, 11.0\%$  のサンプルの成長

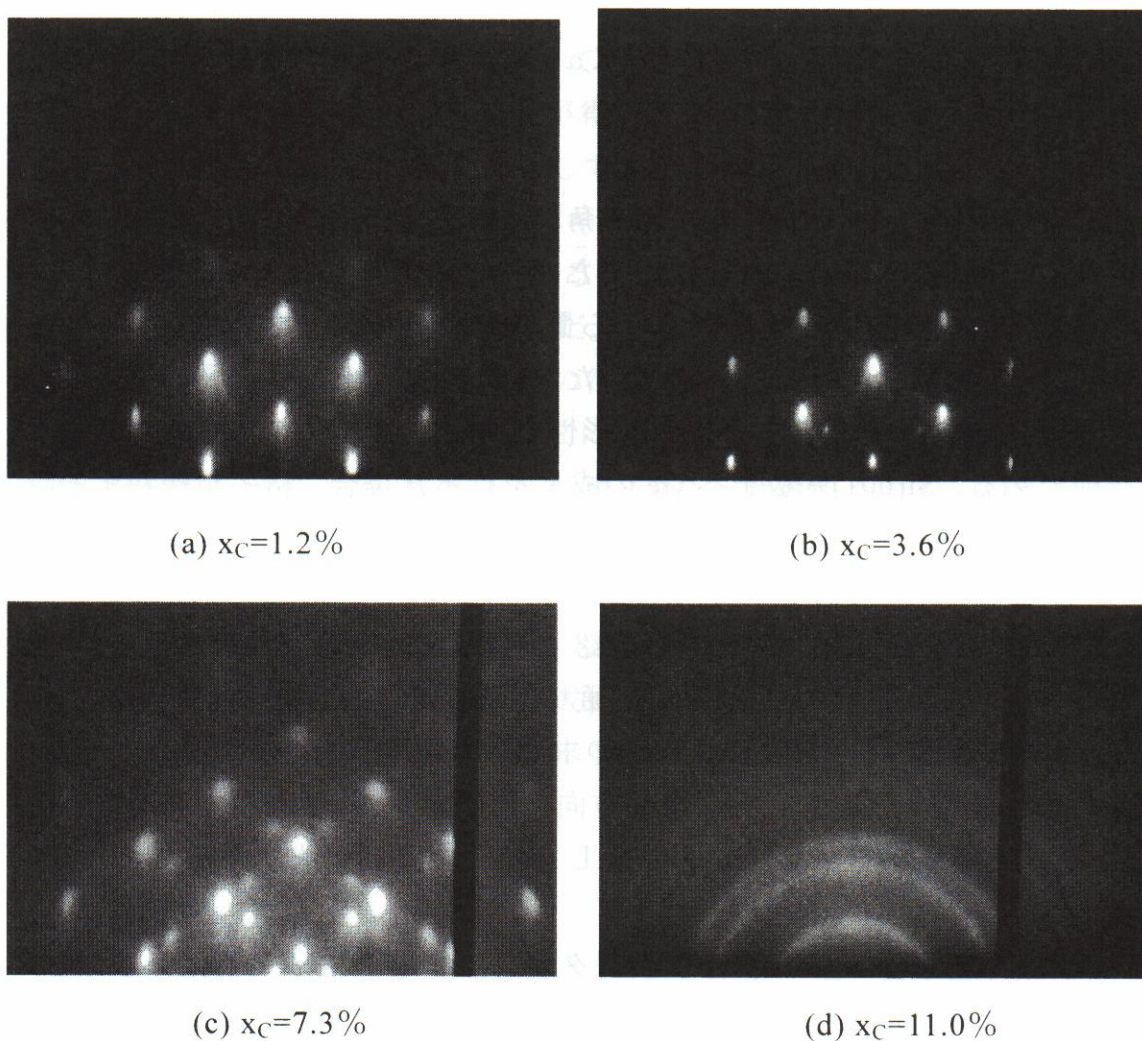


図 3-2 膜厚  $110\text{nm}$  成長後に撮影した RHEED 像の供給 C 組成  $x_C$  による変化 (a) $x_C=1.2\%$ 、(b) $x_C=3.6\%$ 、(c) $x_C=7.3\%$ 、(d) $x_C=11.0\%$  終了直後の RHEED 像を図 3-2 に示す。熱昇華性グラファイトフィラメントや、C ソースとして EB ガンを用いた成長でも報告されているように、成長中の RHEED 像は供給 C 組成  $x_C$  に対して大きく変化した<sup>3, 4</sup>。成長直前は表面が平坦であることを示す  $2\times 1$  構造が観察されたが、成長開始直後では全てのサン

ブルで3D成長を表わすスポットが観察された。供給C組成が小さい領域( $1.2 \leq x_c \leq 1.8\%$ )では、しばらく3D成長が続き、その後双晶を表わす非常に弱いスポットが観察され、成長終了までRHEED像は変化しなかった(図3-2(a))。供給C組成が比較的大きい領域( $2.7 \leq x_c \leq 7.3\%$ )では、 $x_c$ が大きくなるほど双晶のスポットが早く表われ、しかもそのスポットの輝点はより明るくなった。供給C組成  $x_c \leq 5.5\%$ では成長終了後まで双晶によるスポットが観察され、その後のRHEED像に変化は無かった(図3-2(b))。供給C組成  $x_c = 7.3\%$ では他の組成( $2.7 \leq x_c \leq 5.5\%$ )のものとは若干異なり成長膜厚の増加と共に双晶によるスポットが増加し、成長終了後には双晶が非常に多く含まれていると予想されるRHEED像が観察された(図3-2(c))。高い供給C組成の領域( $x_c \geq 11.0\%$ )では、双晶によるスポットが早い段階で増加し、細かい多数のスポットが観察された後に多結晶を示すリング状のパターンに変化した(図3-2(d))。以上のことから、供給C組成7%程度までであれば、成長温度  $T_s=400^\circ\text{C}$ では単結晶に近いGeC混晶が得られることがわかった。

### 3-3-2 XRDによる置換位置C組成xの見積もり

図3-3に供給C組成  $x_c$ の異なるサンプルのXRDプロファイルを示す。 $2\theta = 69.1^\circ$ 、 $66.5^\circ$ 付近に観察されたピークはそれぞれSi(004)とGeC(004)面による回折ピークである。供給C組成  $x_c = 7.3\%$ までは  $x_c$ の増大に伴いGeC(004)ピークが高角側にシフトし、ピークの半値幅も大きくなっている。この半値幅の大きさは結晶性の悪化を示しており、図3-1のRHEEDによる成長モードのマッピング結果とも一致する。供給C組成  $x_c = 11.0\%$ では多結晶化によりGeC(004)ピークは観察されなかった。GeC(004)ピークのシフトはGeより原子半径の小さいCが混晶内に取り込まれ、結晶の面間隔が狭まったことを表わす。

表3-1に、図3-3のXRDプロファイルのGeC(004)ピークから式(3-1)~(3-3)により求めた置換位置C組成xの計算結果を示す。前述のように供給C組成  $x_c$ と取り込みC組成 $\langle x \rangle$ はほぼ一致している。しかし、置換位置C組成xと取り込みC組成 $\langle x \rangle$ の間には大きな差がある。そこで本研究において新たに置換率  $x/\langle x \rangle$ を定義した。これはGeC混晶中に取り込まれた全C原子に対して置換位置に入ったC原子の割合を示すものである。図3-4に置換位置C組成xと置換率  $x/\langle x \rangle$ に対する供給C組成  $x_c$ 依存性のグラフを示す。置換位置C組成xは供給C組成  $x_c$ と共に増加し、 $x_c=7.3\%$ で  $x=2.6\%$ の最大値を得た。この置換位置C組成  $x=2.6\%$ という値は、これまで報告されている中で最大値である。一方、置換率  $x/\langle x \rangle$ は供給C組成  $x_c$ の増加と共に減少し、 $x_c=4\%$ 付近からは

$x/\langle x \rangle = 40\%$ 程度で一定となった。このことから供給されたC原子全てが置換位置に取り込まれるのではないことがわかる。しかも供給量が大きくなるほど置換率  $x/\langle x \rangle$  が小さくなっている。このため、供給C組成  $x_C$  が大きい混晶では結晶性が悪化する。この置換位置以外に取り込まれたC原子の配置はよくわかっていない。

XPS 測定で得られたピークのケミカルシフトから C 原子が置換位置、格子

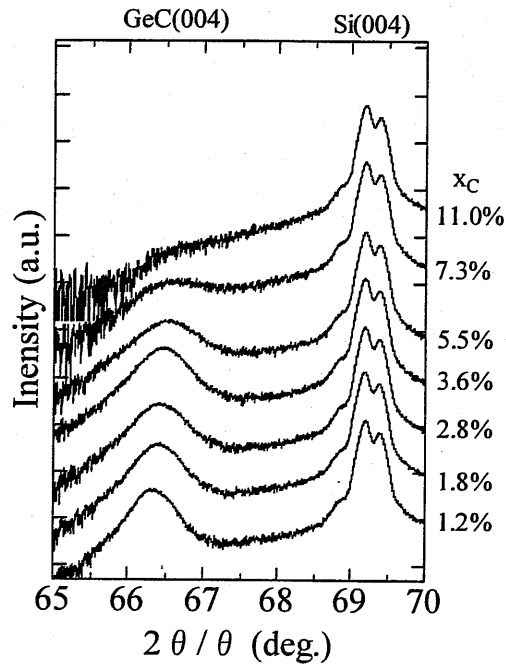


図 3-3 供給C組成  $x_C$  の異なるサンプルの XRD プロファイル

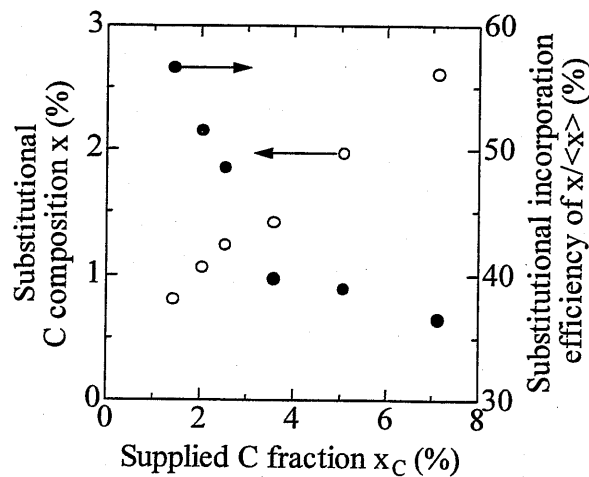


図 3-4 供給C組成  $x_C$  に対する置換位置C組成  $x$  と置換率  $x/\langle x \rangle$  の関係

間位置などどのような位置に存在するか正確に評価できるはずである。C 原子は後述のように置換位置、Ge-C split interstitial、C クラスタなどの形で取り込まれていると予想される。C クラスタの個数に関しては、ラマン分光法より非常に少ないことを確認している。このことから置換位置 C 原子と Ge-C split interstitial の定量的な組成分析が重要となるが、どちらも Ge-C 結合を持つためピーク分離が非常に困難であった。しかも、GeC 混晶中の C 量が少なく、十分な C1s ピーク強度が得られなかったため定量的な組成評価は困難であった。

表 3-1 供給 C 組成  $x_c$ 、取り込み C 組成  $\langle x \rangle$ 、置換位置 C 組成  $x$ 、置換率  $x/\langle x \rangle$  の関係

供給 C 組成 $x_c$ (%)	取り込み C 組成 $\langle x \rangle$ (%)	置換位置 C 組成 $x$ (%)	置換率 $x/\langle x \rangle$ (%)
1.2	1.43	0.81	56.6
1.8	2.06	1.06	51.5
2.7	2.55	1.24	48.5
3.6	3.57	1.42	39.7
5.5	5.06	1.97	38.9
7.3	7.14	2.61	36.6
11.0	12.21		

Gall らによると C の配置により変化する格子定数の計算結果を報告している<sup>1</sup>。GeC の格子定数は次の式により表わすことが出来る。

$$a_{\text{GeC}} = a_{\text{Ge}}(1 + \sum \alpha_{\text{config}} x_{\text{config}}) \quad (3-4)$$

ここで  $\alpha_{\text{config}}$ 、 $x_{\text{config}}$  はそれぞれ、C の配置によって異なる格子の伸縮の度合いを表す係数と C 原子配置の組成を表わす。表 3-2 に C 原子の配置に対する  $\alpha_{\text{config}}$  の値を示す。また表 3-2 に示した C 原子の構造概略図を図 3-5 に示す。

表 3-2 C 配置に対する  $\alpha_{\text{config}}$  の値<sup>1</sup>

C configuration	$\alpha_{\text{config}}$
Substitutional	-0.71
Split interstitial	0.95
C pair	0.18
Double interstitial	0.63
C triplet	0.37

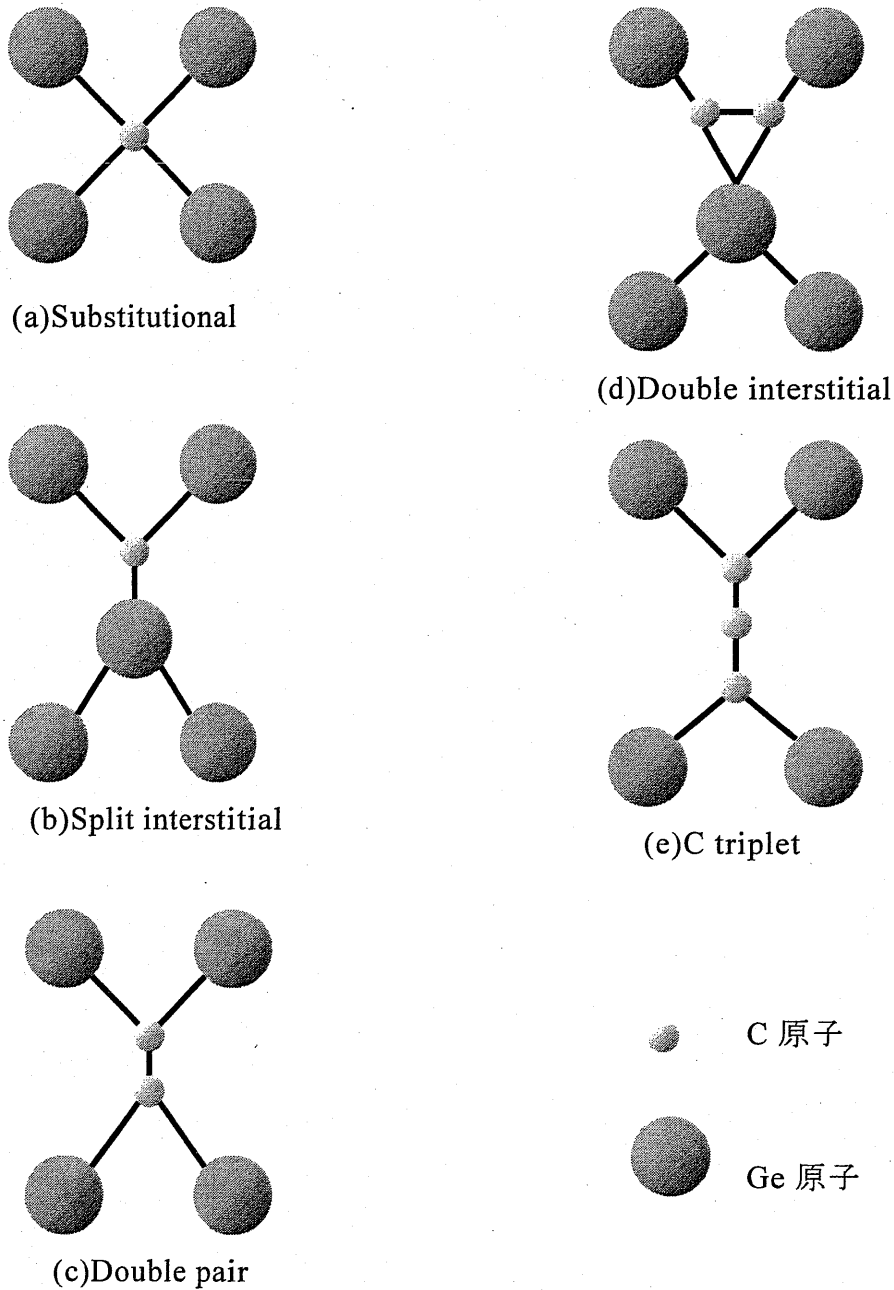


図 3-5 C 原子の構造概略図 (a)Substitutional、(b)Split interstitial、(c)Double pair、(d)Double interstitial、(e)C triplet

Split interstitial、C pair、Double interstitial、C triplet は 1 つの置換位置に Ge-C 結合、C-C 結合、C-Ge-C 結合、C-C-C 結合がそれぞれ一つずつ入ったものを指す。その他にも C 原子が 4 つ結合した構造などが予想されるが、

- ①本研究で目指す混晶は Ge に対する C 原子の個数の比が 1/10 程度であるため、C 原子が数多く結合した構造ができにくい。
- ②C 原子が多い構造ほど、その構造を形成するために必要なエネルギーが

大きくなる(ex. Substitutional: 2.4eV, C pair: 4.45eV)。

という2つの理由からC原子の結合が3つまでの上記の5つの構造を取り上げた。

表3-2から置換位置C原子のみが格子の縮小に寄与し、他のC配置は格子を膨張させることがわかる。つまり、図3-3における供給C組成 $x_C$ の増加に伴うGeC(004)ピークの高角側へのシフトには、置換位置C原子以外からの寄与も含まれており、表3-1に示した置換位置C組成 $x$ の見積もりは、かなり低めの値と考えられる。実際の置換位置C組成 $x$ はもっと大きな値であると推定される。

### 3-3-2 ラマン分光法による GeC 混晶評価

表3-1で示したように供給したC原子全てが置換位置を占めるわけではない。成長したGeC混晶中にC原子がどの様に取り込まれているのかを評価することは、非混和性の高いGeC混晶の置換位置C組成 $x$ を増加し、より結晶性を良くする方法を探るためにも非常に重要である。本研究では原子と原子の結合状態を直接評価することができるレーザーラマン分光法により、成長条件によるGeC混晶中のCの取り込まれ方を評価した。レーザーラマン分光測定から得られる下記の4つの測定データを解析することにより、結晶性、Cの結合状態、混晶中の歪の状態等を評価できる<sup>5</sup>。

#### ① ラマン線の波数

ラマン線の波数は基本的に原子と原子の結合のばね定数により決まる。よってピーク位置の同定により結合原子の種類や、半導体に加わったストレス等の評価ができる。

#### ② ピークの半値幅と形状

半値幅もばね定数によって変化する。方向性のないストレスが加わっている時には半値幅は増大する。

#### ③ 偏光特性

ピーク強度は偏光特性すなわち選択則によって支配される。結晶構造が乱れていない時は選択則に従うが、結晶構造が乱れている時は選択則が満たされなくなり本来観測されないはずの音響モードなどの禁制モードが現れる。これを用いて結晶構造の評価を行なうことができる。

#### ④ ピーク強度

ピーク強度を積分し、面積を求めることによって組成の定量分析に利用さ



れた例もある。

GeC 混晶のレーザーラマン分光法による評価についてはこれまでに報告例がある<sup>6</sup>。しかし、Ge-C 局在ピークの強度が弱く、あくまで Ge-C 結合の存在を確かめるだけにとどまっており、C 組成の変化による Ge-C 結合量の変化等の定量的な評価には至っていない。その主な原因は、Ge-C 結合量自体が少ないことや Si 基板からのピークに Ge-C 結合ピークが隠れてしまうことなどが挙げられる。励起光として Ar<sup>+</sup>イオンレーザーを使用した場合、バルク Ge 結晶中でレーザー光強度が 1/e になる深さは 17nm であると報告されている。つまりこれより十分な膜厚がないと Si 基板からのピークを観測することになる<sup>7</sup>。本研究では、GeC 混晶の膜厚を 100nm 以上にし、Si 基板からの散乱の影響を低減した。

本研究ではレーザーラマン分光測定装置として Jasco NRS-2100 を用いた。測定装置の光学系を図 3-6 に示す。入射光は波長 514.5nm、出力 200mW の Ar<sup>+</sup>

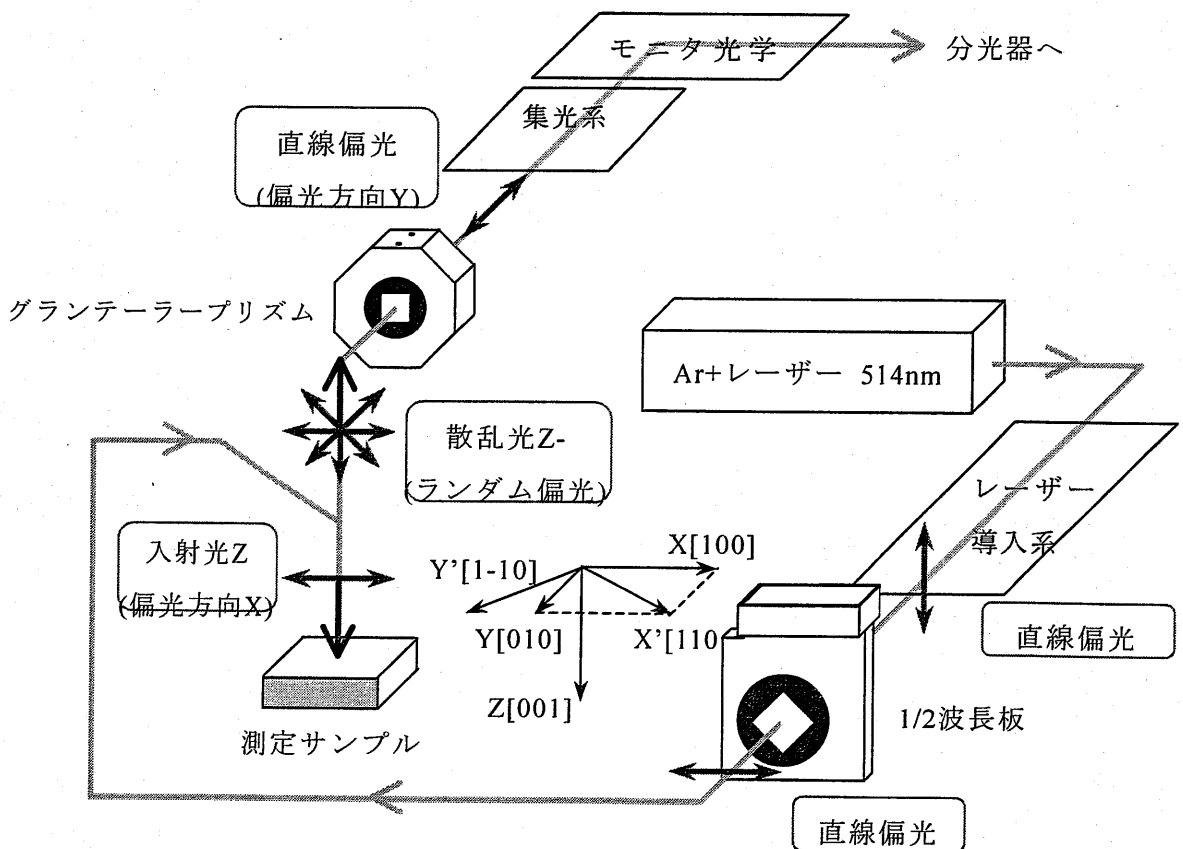


図3-6 レーザーラマン測定の光学系 [Z(XY)Z 配置]

レーザーを使用した。GeC 混晶中で Ge と C 原子が結合していることを示す Ge-C 局在ピークを観察するために、図 3-6 に示すような偏光測定が可能な光学系が必要であった。偏光測定用に、レーザー導入系と集光系にそれぞれ 1/2 波長板とグランテーラープリズムを導入することによって入射光と散乱光の偏光方向を任意に変えることができる機構を取り入れた。

次に偏光測定の測定配置の原理について説明する。ラマン分光法において入射光と散乱光の偏光状態を表す表記方法は一般的に以下のように記述される。

$$\begin{aligned} & \text{入射光の方向 (入射光の偏向, 散乱光の偏向) 散乱光の方向} \\ & = k_i(\pi_i, \pi_s)k_s \end{aligned}$$

今回、Ge-C 局在ピーク観察の測定配置は図 3-6 に示すように  $Z(X, Y)\bar{Z}$  とした。 $Z(X, Y)\bar{Z}$  は、測定サンプルの方向指数 XYZ を図のように設定した時、サンプル表面に対して入射光と反射光が  $180^\circ$  異なる後方散乱測定法であって、入射光と散乱光の偏向がそれぞれ X と Y 方向であることを表している。Ge-C 局在ピークの観察を  $Z(X, Y)\bar{Z}$  配置で行った理由は、選択則により 1 次の Ge 結晶のピークと Ge-C 局在ピークが顕著に表われることと、Ge-C 局在ピークの近くに表われる 2 次の Ge-Ge ピークを抑えることの 2 点である。

本研究で行った GeC 混晶の評価内容と測定条件以下に示す。

#### (1) Ge-C 局在ピーク観察

Ge-C 局在ピーク観察では、Ge-C 結合による置換位置 C 原子の有無を明らかにした。

##### 測定条件

入射光：Ar<sup>+</sup>レーザー、514.5nm、200mW

偏光測定配置： $Z(X, Y)\bar{Z}$

アパーチャー：200 $\mu$ m

分解能：15cm<sup>-1</sup>

露光条件：10min

積算回数：2回

#### (2) C 結合ピーク観察

C 結合ピーク観察では、ピーク形状からクラスタリングを起こした C の結

合状態、ピーク強度からクラスターの発生の有無を評価した。

#### 測定条件

入射光：Ar<sup>+</sup>レーザー、514.5nm、200mW

偏光測定配置：偏光無し

アパーチャー：200 $\mu$ m

分解能：15cm<sup>-1</sup>

露光条件：10min

積算回数：2回

#### (3)Ge-C、Ge-Ge ピークシフトの観察

ピークシフトの観察では、混晶中に生じた歪を評価した。測定法は、各サンプルにおける Ge-C 局在ピークと Ge-Ge LO フォノンピークを 2.5cm<sup>-1</sup> の分解能で測定し、ピーク位置を同定した。ピーク位置の測定系による誤差は、520cm<sup>-1</sup> に観察される Ar<sup>+</sup>レーザーからの自然放出線で補正した。ラマンシフトに関しては 3-4 節で述べる。

#### 測定条件

入射光：Ar<sup>+</sup>レーザー、514.5nm、200mW

偏光測定配置：Ge-C 局在ピーク…偏光有り、  
Ge-Ge LO フォノンピーク…偏光無し

アパーチャー：200 $\mu$ m

分解能：2.5cm<sup>-1</sup>

露光条件：5min（積算 2 回）

図 3-7 に Ge-C 局在ピークの供給 C 組成  $x_C$  依存性を示す。図 3-7 の最下段に Ge 基板のラマンスペクトルを示す。300、470、570cm<sup>-1</sup> 付近のピークはそれぞれ Ge LO(Longitudinal Optical)ピーク、Ge 2LO/2LA(Longitudinal Acoustic)ピーク、Ge 2TO(Transverse Optical)ピークである。GeC 混晶と Ge 基板からのピークプロファイルを比較することによって 530cm<sup>-1</sup> 付近のピークが Ge-C LVM(Local Vibrational Mode)ピークであると同定できる。このピーク位置はこれまで報告されているデータとも一致する<sup>6, 8</sup>。興味深いことに Ge-C LVM ピークは供給 C 組成  $x_C=11.0\%$  のサンプルでもはっきり観察され、多結晶化した混晶中でも Ge-C 結合の存在が確認された。Ge-C LVM ピーク幅は供給 C 組成  $x_C=5.5\%$  までは鋭くなっている。一方で、供給 C 組成  $x_C=7.3\%$  以上では Ge-C LVM ピーク幅が非常にブロードになり、Ge 2TO ピークと重なっている。この半値幅の増加は、C 原子の取り込みによる結晶性の悪化や Ge と C の結合長さ

結合角のずれなどが考えられる。サンプルは同条件で測定したため、ピーク面積から置換位置 C 組成を見積もることができる可能性がある。しかし、このグラフからも明らかなように供給 C 組成を 2 倍にしてもピーク強度が 2 倍になるということはなかった。この原因として結晶性の悪化によるピーク強度の低下が考えられる。結晶性の悪化により Ge-C ピーク強度が結晶性の良いものよりも小さく測定され、実際の Ge-C 結合量を反映しなくなることが考えられる。よって、Ge-C ピーク面積から Ge-C 結合量、つまり混晶中の置換位置 C 組成  $x$  を定量化することは難しいと思われる。

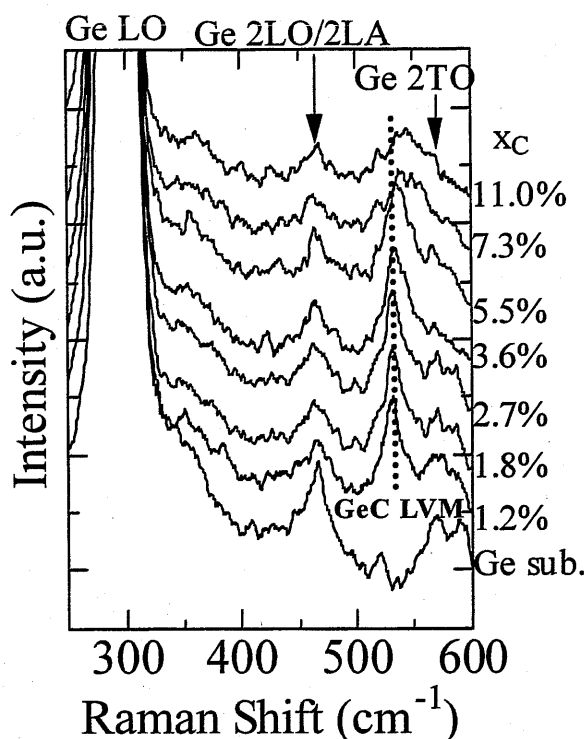


図 3-7 Ge-C 局在ピークの供給 C 組成  $x_c$  依存性

図 3-8 に C-C ピークの供給 C 組成  $x_c$  依存性を示す。測定は  $1200 \sim 1700 \text{cm}^{-1}$  の範囲で行った。供給 C 組成  $x_c = 5.5\%$  以上では  $1370 \text{cm}^{-1}$  と  $1600 \text{cm}^{-1}$  付近に弱い 2 つのピークが観察された。これは、グラファイトカーボンによるピークである。この結果は、C 原子がクラスタリングし、混晶内に取り込まれていることを示している。このグラファイトピークは偏光特性を示さなかったことからランダムな配置を持っているものと推測される。一方、供給 C 組成  $x_c \leq 3.6\%$  ではグラファイトピークがほとんど観察されなかったため、これらの混晶内ではほとんどの C 原子は、C クラスタとしては取り込まれておらず、置換位置 C 原子や Ge-C split interstitial などの形で取り込まれていると推定される。

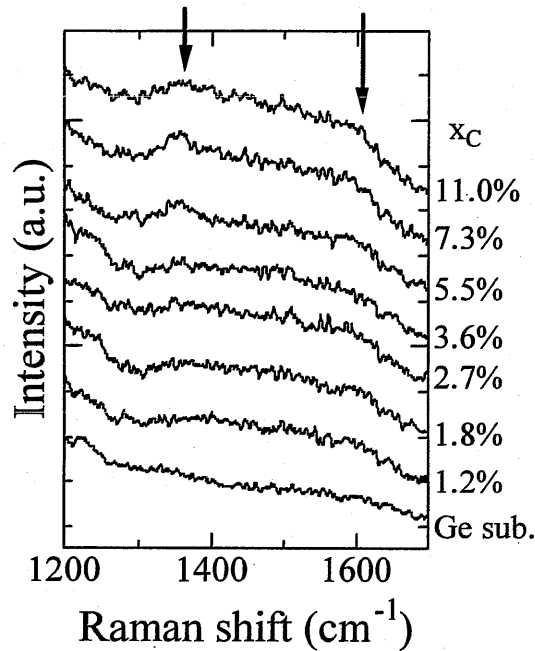


図 3-8 C-C ピークの供給 C 組成  $x_C$  依存性

置換位置に取り込まれなかった C 原子の振る舞いとして興味深いのは、成長温度  $400^\circ\text{C}$  に対するラマンスペクトルの結果から、供給 C 組成 11% のときでも C 原子のクラスタリングがほとんど観察されなかったことである。Yang らは、C 分子線源として EB ガンを用い、 $200^\circ\text{C}$  という低温で MBE 成長した GeC/Si に対してレーザーラマン分光法を用いて GeC 混晶中の C 原子の取り込みを調べた結果を報告している<sup>4</sup>。彼らのサンプルでは、供給 C 組成 2.5% 以上でアモルファスカーボンの強いピークを観察しており、さらに  $750^\circ\text{C}$  で 1 時間アニールを施すことによってアモルファスピークがグラファイトピークに変化している。ここで本研究において C のクラスタリングが抑えられた要因を考察する。Yang らとの大きく違う点は、成長温度と C 分子線源である。成長温度に関しては、彼らは  $200^\circ\text{C}$  での成長であり、本研究では  $400^\circ\text{C}$  で成長している。後に述べるように高温で成長した方が、エネルギー的により安定な構造である C-C 結合ができやすく C クラスタによるピークが観察される。つまり、本研究で成長した GeC 混晶の方が C クラスタピークが観察されやすいはずであったが、C-C 結合によるピークはほとんど観察されなかった。このことから、本研究と Yang らとの C 原子取り込みの違いは、C 分子線源の違いによって生じているものと推測される。今回、使用したアークプラズマガンの特長は、前述のように励起 C イオンによって構成される分子線であり、これが

EB ガンによる分子線と比較して C 原子の取り込みに対して有利に働いたと考えられる。つまり、C 原子の置換位置への取り込みの増進と同時に C のクラスタリングの抑制は、アークプラズマガンによる励起 C イオン種の効果であると結論付けることができる。

## 3-4 低温成長の効果

### 3-4-1 低温成長のねらい

GeC 混晶の成長では、熱平衡状態でのバルク Ge に対する C 原子の固溶度の低さが置換位置 C 組成  $x > 4\%$  の実現を妨げており、非平衡状態での成長が重要である。GeC 成長の新規分子線源として採用したアークプラズマガンでは、励起イオン種を用いるためまさに非平衡状態を高めていると言える。このことを反映し、3-3 節で述べたようにアークプラズマガンを MBE に導入することによって、これまで報告されている中で最大の  $x = 2.6\%$  の置換位置 C 組成をもつ GeC エピ層が得られた。GeC 混晶中の置換位置 C 組成  $x$  を増加するには非平衡成長が重要であるので、このときの成長温度  $T_s = 400^\circ\text{C}$  よりもさらに成長温度  $T_s$  を低くすることによってその非平衡状態を強調することができる。しかし、図 3-1 に示したように成長温度  $T_s$  の低下と共に結晶性が極端に悪化する。この節では GeC の成長温度を  $600^\circ\text{C}$  から  $300^\circ\text{C}$  まで低下し、非平衡性を高めることによって GeC 混晶の結晶性と C 原子の取り込みにどのような影響を与えるのかを評価する。ここで低温化による多結晶化のために XRD プロファイルには回折ピークが現れず、置換位置 C 組成  $x$  を算出できない。したがって、多結晶化したサンプル中の置換位置への C 原子の取り込みを評価するために前節 3-3-2 に述べた Ge-C、Ge-Ge ピークシフトからラマン分光法による応力測定を行った。

### 3-4-2 結晶の成長モード

図 3-1 より供給 C 組成  $x_c = 7.3\%$  までは多結晶化しないことが分かっているため、供給 C 組成を一定の  $x_c = 7.0\%$  にして、成長温度  $T_s$  を  $600^\circ\text{C}$  から  $300^\circ\text{C}$  の範囲で変化し、Si(001) 基板上に膜厚 110nm の GeC エピタキシャル層を成長した。図 3-9 に 110nm 成長後の GeC/Si の RHEED 像の成長温度  $T_s$  依存性を示す。すべてのサンプルで成長直前では表面の平坦性を示す  $2 \times 1$  構造が観察され、成長開始直後では 3D 成長を示すスポッティな RHEED 像が観察された。成長

温度  $T_s=600^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ では、3D 成長がしばらく続いた後に、弱い双晶のスポットが観察され、成長終了後まで弱い双晶のスポットが観察されるものの Si(001)に配向していると考えられる RHEED 像が得られた(図 3-9(c))。成長温度  $T_s=350^{\circ}\text{C}$ の場合には 3D 成長につづいて、弱い双晶のスポットが観察され、成長終了直前には強い双晶を表わす複数のスポットが観察された(図 3-9(b))。成長温度  $T_s=300^{\circ}\text{C}$ では 3D パターンに引き続き、双晶によるスポットが明るく観

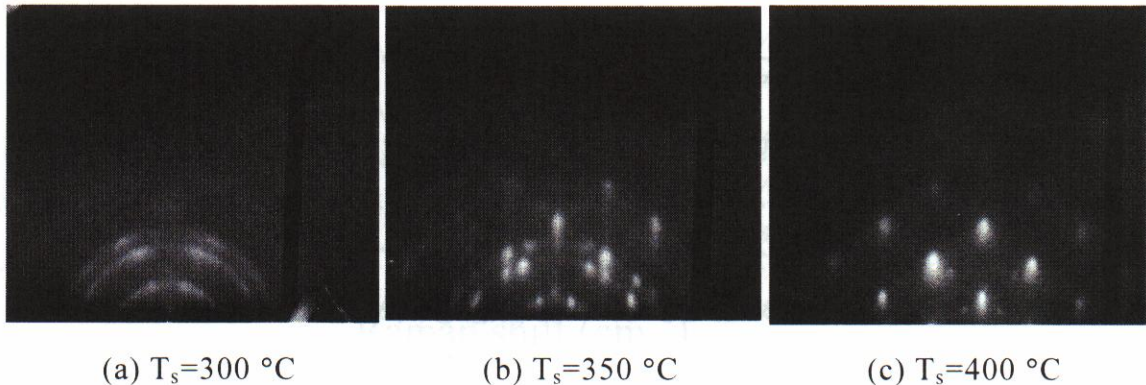


図 3-9 成長温度  $T_s$  の異なる GeC/Si(001)の RHEED 像  
(a)  $T_s=300^{\circ}\text{C}$ 、(b)  $T_s=350^{\circ}\text{C}$ 、(c)  $T_s=400^{\circ}\text{C}$

察され、成長膜厚の増加とともにスポットの数も増加し、成長終了後では多結晶化を示すリング状のパターンが観察された(図 3-9(a))。以上のことから、予想されたように成長温度  $T_s$  の低下により結晶性が悪化した。

### 3-4-3 XRD による置換位置 C 組成の見積もり

成長温度  $T_s=300\sim 600^{\circ}\text{C}$ で成長したサンプルの XRD プロファイルを図 3-10 に示す。成長温度  $T_s$  の低下と共に GeC(004)ピークが高角側にシフトし、そのピーク幅も大きくなっている。強い双晶と多結晶化が観察された成長温度  $T_s=350$  と  $300^{\circ}\text{C}$ のプロファイルには明確な GeC(004)ピークは観察されなかった。このピークから式(3-1)-(3-3)と用いて求めた置換位置 C 組成  $x$  と置換率  $x/\langle x \rangle$  の成長温度  $T_s$  依存性を図 3-11 に示す。成長温度  $T_s$  の増加とともに置換位置 C 組成  $x$ 、置換率  $x/\langle x \rangle$  とともに減少していることがわかる。置換位置 C 組成  $x$  は 2.5 から 0.6%に減少し、置換率  $x/\langle x \rangle$  については成長温度  $T_s=400^{\circ}\text{C}$ の 37%から  $T_s=600^{\circ}\text{C}$ で 10%以下までに減少した。図 3-4 に示した供給 C 組成  $x_c$  依存性で  $x_c=1.2\%$ 、 $T_s=400^{\circ}\text{C}$ の場合に置換率  $x/\langle x \rangle=57\%$ であったことと比べると供給 C 組成  $x_c$  と成長温度  $T_s$  が C 原子の取り込みに大きく影響していることがわかる。図 3-12 に XRD プロファイルから求めた GeC の格子定数  $a_{\text{GeC}}$  の

成長温度  $T_s$  依存性を示す。ここでサンプルの格子緩和を確認しており、式(3-2)が成り立つ。図 3-12 には Ge の格子定数  $a_{Ge}$  も示してあるが、GeC 混晶の格子定数  $a_{GeC}$  は、C 原子が置換位置に取り込まれたことにより、成長温度  $T_s=600^\circ\text{C}$  から  $400^\circ\text{C}$  までの範囲で  $a_{Ge}$  よりも小さい値となっている。この結果によると成長温度  $T_s$  に比例して格子定数  $a_{GeC}$  が小さくなっている。多結晶化した成長温度  $T_s=350^\circ\text{C}$  と  $300^\circ\text{C}$  では点線で示したように C 原子がより多く置換位置に取り込まれ、さらに格子定数が小さくなっていると推測される。

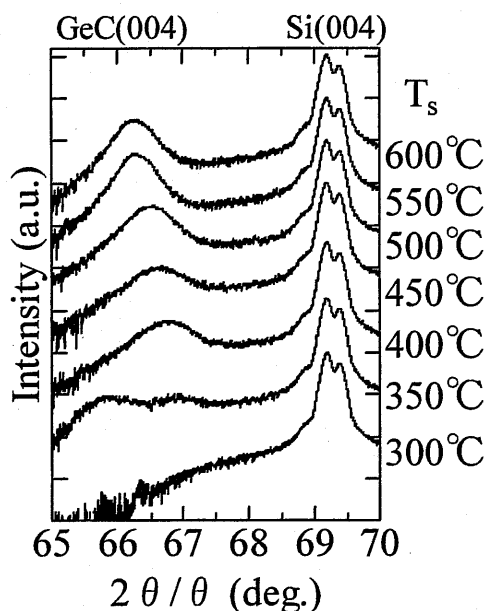


図 3-10 XRD プロファイルの成長温度  $T_s$  依存性

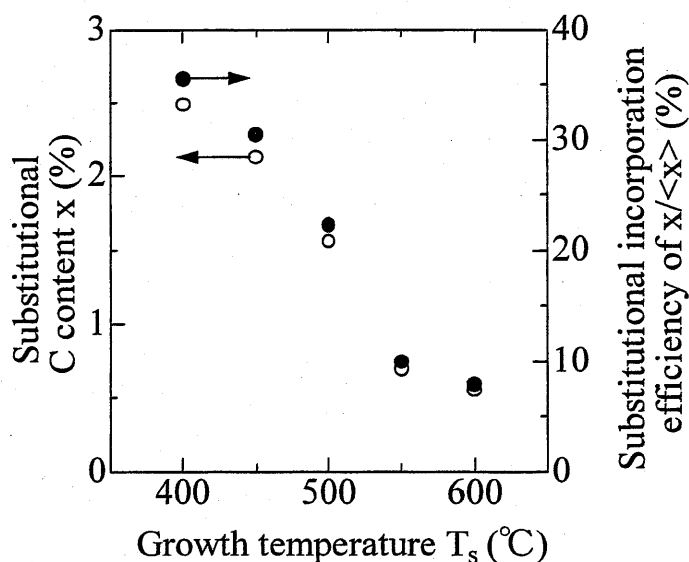


図 3-11 XRD プロファイルから求めた置換位置 C 組成  $x$  と置換率  $x/\langle x \rangle$  の成長温度  $T_s$  依存性



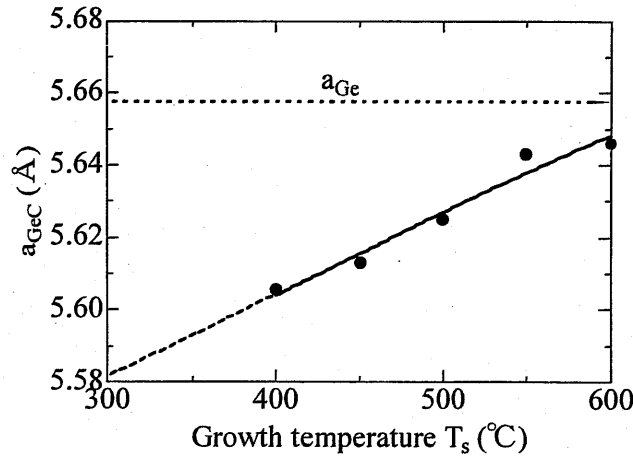


図 3-12 GeC の格子定数  $a_{GeC}$  の成長温度  $T_s$  依存性

置換位置 C 組成  $x$  の成長温度  $T_s$  の逆数(絶対温度)に対するアレニウスプロットを図 3-13 に示す。置換位置 C 組成  $x$  は  $\exp\{\Delta E/k_B(T_s+273)\}$  に比例している。ここで  $\Delta E$  は活性化エネルギーであり、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T_s$  は成長温度である。このグラフは C 原子の取り込みが基板から与えられる熱エネルギーにより支配されていることを示している。点線で示した直線の傾きから置換位置への C 原子取り込みの活性化エネルギーとして  $\Delta E=0.39\text{eV}$  という値が得られた。基板表面の原子は熱振動しており、入射した原子はこれら基板原子とエネルギーを交換し吸着する。吸着した原子は基板表面から飛び出し、次のポテンシャルの谷に吸着される。吸着原子はこのような吸着・脱離を繰り返して表面を移動し、ついには安定点に落ち着く。表面のテラス上に置かれた原子の拡散の場合、ポテンシャル障壁の高さは  $0.4\text{eV}$  程度で、バルクの場合は数 eV であると報告されている。得られた活性化エネルギー  $\Delta E$  の値は、表面原子が拡散のためのポテンシャル障壁を越えるときのエネルギーに近い値となっている。これは表面原子の拡散を伴う C 原子の結合が、混晶中の置換位置への取り込みを支配していることを示唆している。

基板に吸着した原子が基板表面を移動するマイグレーションは Volmer らによって見出されている。吸着原子の表面移動は本質的には拡散現象とみられ、吸着原子が脱離するまでの平均マイグレーション距離  $\lambda$  は、以下の式で与えられる。

$$\lambda = a_0 \left( \frac{\nu_d}{\nu_0} \right)^{1/2} \exp\left( \frac{-E_d}{2k_B(T_s + 273)} \right) \quad (3-5)$$

ここで、 $a_0$  は拡散飛躍の距離(表面格子間隔のオーダー)、 $\nu_0$  は基板の格子再

蒸発方向の振動数、 $\nu_d$ は基板格子の吸着原子の拡散方向の振動数である。この式から基板温度が大きい場合には、表面に存在する原子の熱エネルギーの上昇に伴いマイグレーション距離が大きくなる。これにより C 原子同士の衝突確率が大きくなり、安定な C-C 結合を作りやすくなると推測される。このことを反映し、成長温度の増加に伴い置換位置への C 原子の取りこまれが減少したと考えられる。

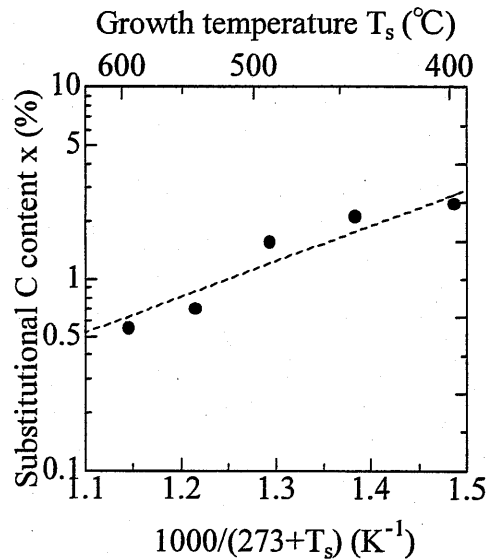


図 3-13 置換位置 C 組成  $x$  の成長温度  $T_s$  に対するアレニウスプロット

### 3-4-4 ラマン分光法による C 原子の取り込み評価

図 3-14 にラマン分光法による C-C ピークの観察結果を示す。成長温度  $T_s \geq 500^\circ\text{C}$  で  $1370\text{cm}^{-1}$  と  $1600\text{cm}^{-1}$  付近に C のクラスタリングによるグラファイトピークが観察された。一方、成長温度  $T_s \leq 450^\circ\text{C}$  ではこのピークは観察されず、混晶内に C クラスタはほとんど存在しない。XRD の結果、置換位置 C 組成  $x$  が高温成長ほど小さくなっていったのは、供給された C 原子は置換位置に取り込まれず、より安定な C-C 結合を作っていたためと考えられる。逆に低温成長では C 原子がクラスタリングしにくいために置換位置 C 組成  $x$  が増加するものと考えられる。図 3-15 に Ge-C 局在ピークの成長温度  $T_s$  依存性を示す。すべてのサンプルで、 $530\text{cm}^{-1}$  に Ge-C 結合による Ge-C 局在モードピークが観察された。ピーク形状は、成長温度  $T_s$  が高くなるとともに鋭くなっている。

このピークの鋭さは、RHEED 像観察でもみられたように、高温成長ほど結晶性がよいことを表している。

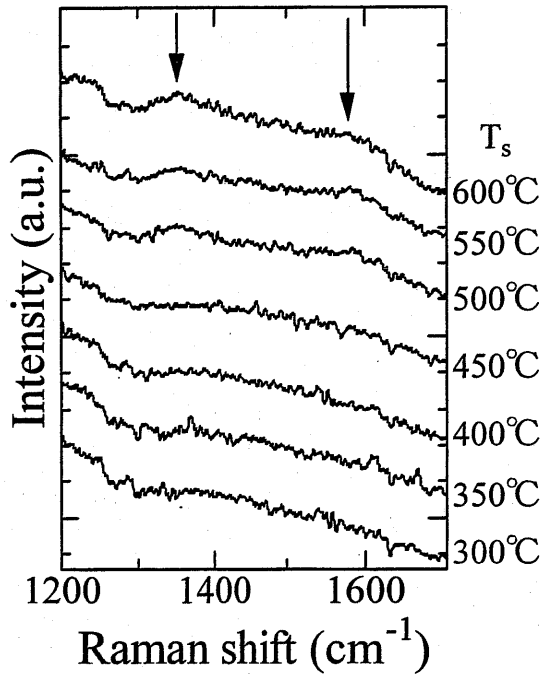


図 3-14 C-C ピークの成長温度  $T_s$  依存性

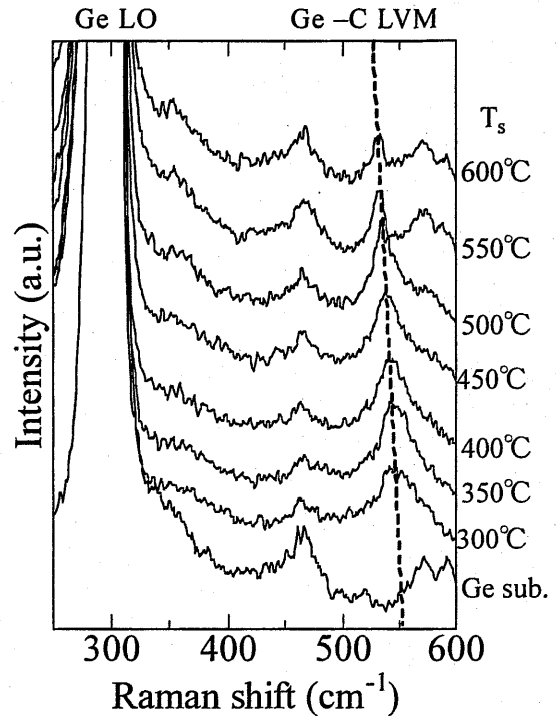


図 3-15 Ge-C 局在ピークの成長温度  $T_s$  依存性

ここで図 3-15 に示したように Ge-C LVM ピークは、成長温度の低下とともに明らかに高波数側にシフトしている。このラマンシフトは混晶内に歪が生じていることを示している。図 3-16 に Ge-C LVM および Ge-Ge LO フォノンピークのシフトを成長温度  $T_s$  に対してプロットした結果を示す。ここで Ge-C 局在ピークには基準が存在しないので、Ge 基板とのピークで比較ができる Ge-Ge LO フォノンピークシフトも図に示した。図中における点線が Ge 基板から得られた Ge-Ge LO フォノンピーク値である。通常ラマンシフトは以下の式で近似的に表される<sup>9</sup>。

$$\Delta\omega_{\text{GeC}} = \Delta\omega_{\text{bond}} + \Delta\omega_{\text{strain}} \quad (3-6)$$

ここで $\Delta\omega_{\text{bond}}$ は混晶化によるボンド長変化の項、 $\Delta\omega_{\text{strain}}$ はGeCエピタキシャル層とSi基板との間に生じた歪による項である。本実験で測定したGeC/Siの膜厚は110nmであり、XRD結果からGeC層がほぼ完全に緩和していることを確認した。また、レーザーラマン分光測定の入射光として用いた波長514nmのAr<sup>+</sup>レーザーのバルクGeへの侵入深さは、100nm以下であることから考えて、界面付近のラマン散乱光はほとんど検出されず、ほぼ緩和したGeC層のみを測定している。つまり第2項 $\Delta\omega_{\text{strain}}$ のエピタキシャル層と基板との歪みの影響はほぼ無視できる。実際に、GeC/Siエピタキシャル層のラマンスペクトルからSi-Siピーク(520cm<sup>-1</sup>)は観察されていない。以上のことから、本実験で得られたピークのシフトは、混晶化によるボンド長の変化に起因するものと結論づけられる。したがって本実験における成長温度 $T_s$ によるピークシフトの結果は、C原子の取り込まれ方によるGe-GeとGe-C結合のボンド長の変化を示すものと考えてよい。成長温度 $T_s$ が低いほど、Ge-GeとGe-Cピークが高波数側へシフトしている。これは、低温成長であるほど、C原子が置換位置に取り込まれてGe-C結合を形成し、このC原子がGe-GeとGe-Cのボンド長を縮小しているためと考えられる。3-4-3節で述べたように、成長温度 $T_s=300^\circ\text{C}$ 、 $350^\circ\text{C}$ で成長したGeC/Siでは、エピタキシャル層が多結晶化してしまいXRD測定に回折ピークが観察されず、置換位置C組成 $x$ を見積もることができなかった。しかし、レーザーラマン分光法によるピークシフトの観察により、 $300^\circ\text{C}$ の低温成長においても成長温度 $T_s=400^\circ\text{C}$ のGeC混晶よりもより多くのC原子が置換位置に取り込まれていることが明らかになった。

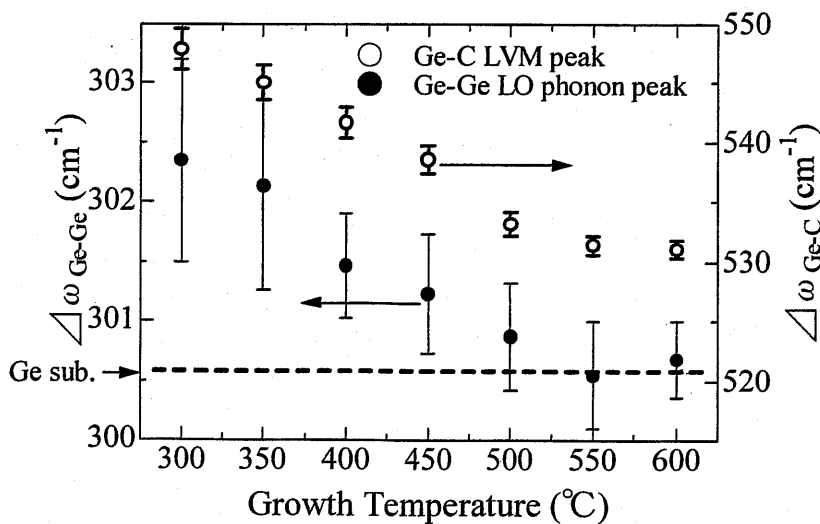


図 3-16 Ge-C 局在ピークと Ge-Ge LO フォノンピークシフトの成長温度  $T_s$  依存性

一方、成長温度  $T_s$  が高くなるほど、Ge-Ge ピークは低波数側へシフトしており、このことは、高温成長では C 原子はクラスターを形成し、Ge-C 結合の数が減少していることを示している。また、成長温度  $T_s \geq 550^\circ\text{C}$  で Ge-Ge LO フォノンピークがバルク Ge とほぼ同じ値となっていることは、格子間あるいはクラスターとして取り込まれた C 原子が Ge-Ge ボンド長を伸ばし、その結果として Ge-C 結合による格子縮小を補償する効果によるものと考えられる。

以上、C クラスター抑制と置換位置 C 組成  $x$  増加のためには低温成長が効果的であった。低温成長における多結晶化を抑制することが、置換位置 C 組成  $x$  のより大きな、高品質の GeC 結晶を得るための課題である。

## 3-5 Ge(001)基板上 GeC の結晶性

### 3-5-1 研究のねらい

C 原子を Ge 原子に対して 10%程度供給し、その供給 C 原子全てが置換位置に取り込まれれば Si 基板と整合するはずである。しかし、実際には供給 C 組成  $x_c$  が多くなると C 原子が置換位置以外に取り込まれやすくなり、結晶性も悪化するため置換位置 C 組成  $x > 4\%$  の  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$  結晶の成長報告はない。本研究では、これまで報告されている中で最大である置換位置 C 組成  $x = 2.6\%$  の  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$  エピタキシャル層の成長に成功したが、このような低い置換位置 C 組成  $x$  では GeC エピタキシャル層と Si 基板との間に歪が生じることによってコヒーレント成長せず、GeC 混晶の結晶性を悪化させる。つまり、GeC 成長には以下の 2 点の問題が存在すると考えられる。

① Ge と C 原子の非混和性

② GeC エピタキシャル膜と Si(001)基板間の格子不整合による歪

置換位置 C 組成  $x > 4\%$  の単結晶 GeC エピタキシャル層を成長するためには、この①と②の問題点を明確に分離して考察する必要がある。本研究で目指す GeC 混晶は Ge に対しての C 組成は低く、Si 基板よりはむしろ Ge 基板に整合する可能性がある。基板と GeC エピタキシャル層間の格子不整合による歪の影響を調べるために Si(001)基板と Ge(001)基板上の GeC 混晶を成長し、その比較を行った。この節では基板とエピ層間の格子不整合による歪が結晶性、C 取り込みに与える影響について述べる。

### 3-5-2 実験方法

Ge 基板は、大きさが  $1 \times 1.5 \text{cm}^2$ 、抵抗率  $5 \text{M}\Omega$  の(001)基板を使用した。基板の洗浄方法は、RCA に類似した方法を採用した<sup>10</sup>。洗浄方法を以下に記す。

- ①超純水中で 3 分間超音波洗浄
- ②HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=10:10:40(cm<sup>3</sup>)      3min
- ③純水洗浄      3min
- ④H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>30(cm<sup>3</sup>)      3min
- ⑤HF:H<sub>2</sub>O=10:40(cm<sup>3</sup>)      10sec
- ⑥純水洗浄      3min
- ⑦窒素ブロー

洗浄後の基板は疎水性となっていることを確認した。ウェット処理した Ge 基板はすぐさま MBE の導入室に入れ真空排気を行った。成長条件を以下に示す。

- ・成長前熱処理：600°C で 15 分保持
- ・基板温度  $T_s$ ：400°C
- ・供給 C 組成  $x_C$ ：1.2~11.0% の 7 種類
- ・膜厚：110nm

成長直前の Ge 基板では  $1 \times 1$  構造の RHEED 像が観察されたが、600°C、15 分間の熱処理後には表面が平坦であることを示す  $2 \times 1$  構造に変化した。成長は Si(001)基板上と Ge(001)基板上に同時に行い、取り込み組成  $\langle x \rangle$  が両方の基板上で同じであることを XPS による組成分析によって確認した。混晶の評価は、RHEED、高分解能 X 線回折装置(High Resolution X-Ray Diffraction: HR-XRD 4 結晶モノクロメーター付き、フィリップス社製: X'Pert MRD)、ラマン分光法により評価した。ここで HR-XRD を使用したのは、本学の XRD では X 線に  $K\alpha_2$  線が含まれているため Ge 基板上の GeC 混晶では GeC(004)ピークが検出できなかったためである。

### 3-5-3 RHEED による表面構造の観察

表 3-3 に RHEED により成長直後に観察した Si 基板上と Ge 基板上の  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$

の表面構造に対する供給 C 組成  $x_C$  依存性を示す。Si 基板上、Ge 基板上ともに供給 C 組成  $x_C$  の増加と共に結晶性が悪化している。Si 基板上の成長では  $x_C=7.3\%$  までは双晶のスポットが見られるものの基板に配向した成長を維持したが、Ge 基板上の成長では  $x_C=2.8\%$  以上で多結晶化し、リング状のパターンが観察された。また、 $x_C=1.2\%$  の場合には Ge 基板上の成長では双晶によるスポットが観察されなかった。供給 C 組成  $x_C$  が小さい GeC 混晶の場合は、Ge 基板と整合しやすいことが理由であると推測される。

表 3-3 RHEED により観察した  $Ge_{1-x}C_x/Ge$  と  $Ge_{1-x}C_x/Si$  の表面構造の供給 C 組成  $x_C$  依存性

供給 C 組成 $x_C$ (%)	Si 基板上	Ge 基板上
1.2	Twin	3D
1.8	Twin	Twin
2.8	Twin	Poly
3.6	Twin	Poly
5.5	Twin	Poly
7.3	Twin	Poly
11.0	Poly	Poly

### 3-5-4 HR-XRD による C 取り込みと結晶性評価

図 3-17 に  $Ge_{1-x}C_x/Ge(001)$  の HR-XRD プロファイルの供給 C 組成  $x_C$  依存性を示す。66.0° と 66.3~66.5° 付近のピークはそれぞれ Ge(004) と GeC(004) 面による回折ピークである。Ge 基板上の GeC 混晶の場合、多結晶化した  $x_C=2.8\%$  以

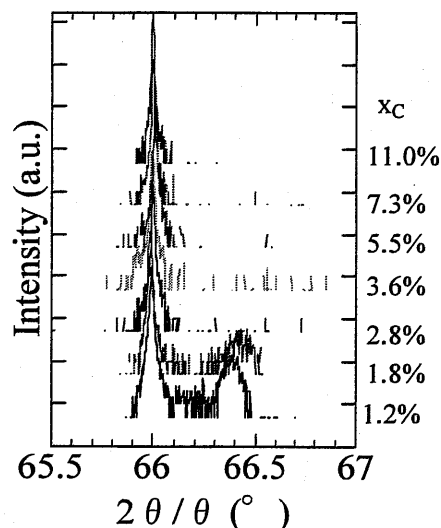


図 3-17  $GeC/Ge(001)$  の HR-XRD プロファイルの供給 C 組成  $x_C$  依存性

上のサンプルでは GeC(004)ピークは観察されなかった。これは RHEED 像の観察結果と一致する。Si 基板上的成長と同様に Ge 基板上的 GeC 混晶でも  $x_C$  の増加に伴い GeC(004)ピークが高角側にシフトしている。このピークシフトは、置換位置により多くの C 原子が取り込まれていることを示している。

Si 基板上 GeC 層の場合は格子の完全緩和を考慮して、置換位置 C 組成  $x$  を求めた。そこで Ge 基板上 GeC 層の置換位置 C 組成  $x$  を求めるために格子の緩和状態を調べた。図 3-18 に(224)面に関する逆格子マッピングの結果を示す。GeC(224)面と Ge(224)面によるピークが逆格子ベクトル  $k_{\perp}$  方向にきれいに並んでいるのがわかる。これは GeC 混晶の平面方向の格子定数  $a_{GeC\parallel}$  が基板の格子定数  $a_{Ge}$  に等しくなり、コヒーレント成長していることを示す。つまり図 3-17 に示した供給 C 組成  $x_C$  の増加に伴う GeC(004)ピークの高角側へのシフトは、置換位置 C 原子増加による成長方向の格子定数  $a_{GeC\perp}$  の減少を意味する。

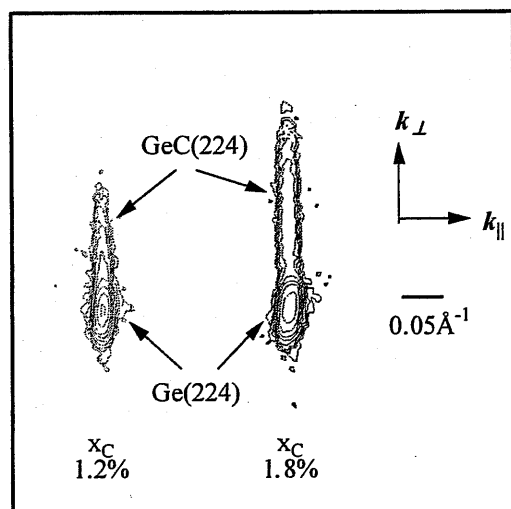


図 3-18 HR-XRD により測定した GeC/Ge(001)の(224)面に関する逆格子マッピング

逆格子マッピングの結果より格子緩和率は 0%とみなせるため、置換位置 C 組成  $x$  を求めるために以下の式を利用した。

$$a_{GeC\perp} = a_{Ge}(1 + \kappa\varepsilon) \quad (3-7)$$

$$a_{GeC\parallel} = a_{Ge} \quad (3-8)$$

$$\kappa = 1 + 2C_{12}/C_{11} \quad (3-9)$$

$$\varepsilon = (a_{GeC} - a_{Ge})/a_{Ge} \quad (3-10)$$



$$a_{\text{GeC}} = x a_{\text{C}} + (1-x) a_{\text{Ge}} \quad (3-3)$$

ここで  $C_{12}$  と  $C_{11}$  は弾性定数であり、C の組成が小さいため Ge の値を使用した ( $\kappa=1.75$ )。式(3-3)、(3-6)~(3-9)を用いて置換位置 C 組成  $x$  を求め、GeC/Si(001) と GeC/Ge(001)における C 原子の置換率  $x/\langle x \rangle$  を比較した結果を図 3-19 に示す。Ge 基板上的成長では供給 C 組成  $x_{\text{C}} \geq 2.7\%$  で多結晶化したため、 $x_{\text{C}}=1.8\%$  までの結果を示したが、Ge 基板上的 GeC 層の方が同量の C 原子を供給しても置換位置への取り込みが少なくなるという傾向が見られた。

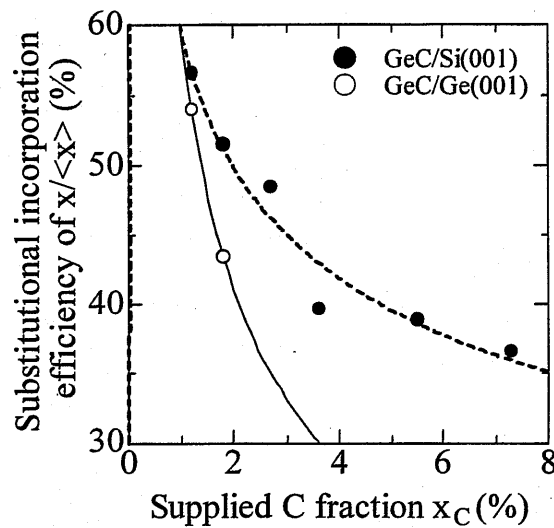


図 3-19 GeC/Si(001)と GeC/Ge(001)における C 原子の置換率  $x/\langle x \rangle$  の比較

図 3-20 に HR-XRD により測定した GeC/Si(001)と GeC/Ge(001)における GeC(004)ピーク半値幅の供給 C 組成  $x_{\text{C}}$  依存性を示す。Si 基板上と Ge 基板上を比較すると Ge 基板上の方で半値幅が明らかに小さくなっており、約 1/5 程度になっている。このことから、1%程度の置換位置 C 組成  $x$  では予想されたように Ge 基板上の GeC エピタキシャル層は、基板と格子整合し、結晶性が良いことがわかる。つまり、基板の選択により結晶性のコントロールが可能であることを示している。

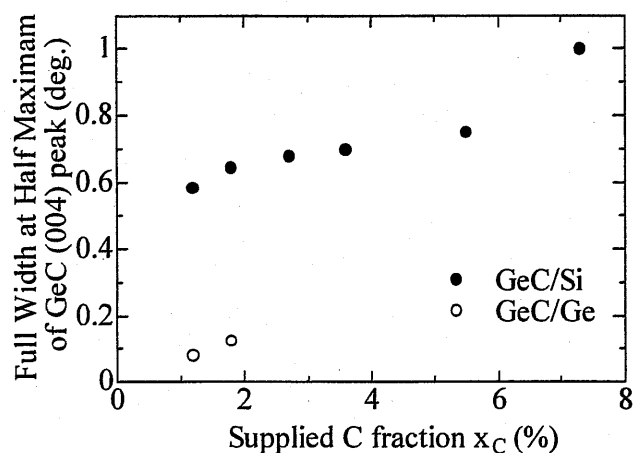


図 3-20 HR-XRD により測定した GeC/Si(001)と GeC/Ge(001)における GeC(004)ピーク半値幅の供給 C 組成  $x_C$  依存性

### 3-5-5 ラマン分光法による C 取り込み評価

図 3-21 に GeC/Si(001)と GeC/Ge(001)におけるラマン散乱の Ge-C 局在モードピークの観察結果を示す。両基板上の GeC 混晶で  $530\text{cm}^{-1}$  付近に明確な Ge-C 局在ピークが観察された。ピーク強度、ピーク幅とも両方の基板上ではほぼ同程度であり、同じような結合状態であることを示している。この結果は、3-5-4 節で述べた XRD により分析した C 原子取り込みとは異なる。この可能性としては、以下のようなことが考えられる。

- ① ラマン分光法では置換位置 C 原子と Ge-C split の区別が困難。
- ② 歪成長と緩和成長の違い。

①に関しては、ラマン分光法では置換位置 C 原子も Split interstitial も同じ Ge-C 結合をもつためその区別ができないことが考えられる。一方、前述のように前者は格子を縮小し、後者は格子を膨張するため XRD では格子定数の変化が観察されたものと考えられる。②に関しては、歪を含んだ場合と格子が完全に緩和した場合では置換位置 C 組成を求めるための式が異なるため解析の上で差が生じた可能性がある。いずれにしろ、これらは推測の域を出ないため、この Si 基板上と Ge 基板上の GeC 混晶成長における C 原子取り込みに関してはさらなる実験が必要である。

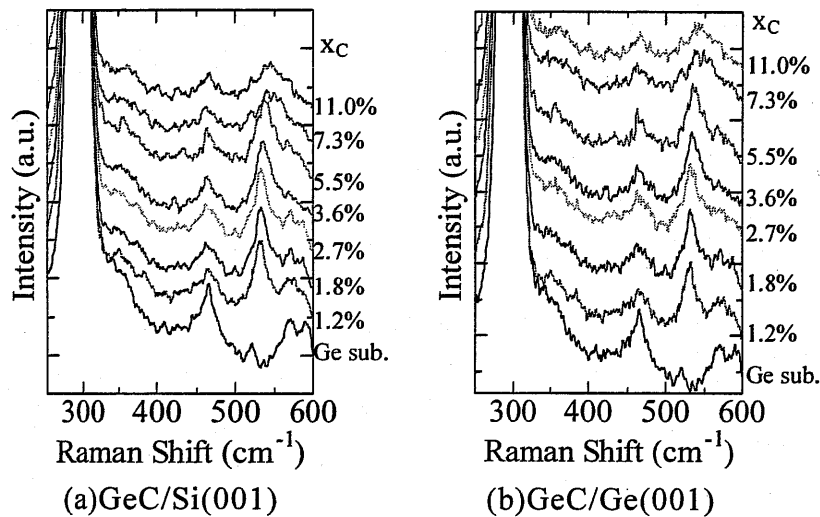


図 3-21 (a)GeC/Si(001)と(b)GeC/Ge(001)における Ge-C 局在ピークの比較

### 3-5-6 基板による結晶性制御

ラマン分光法による測定結果には Si 基板上と Ge 基板上 GeC 混晶成長における C 原子の取り込みに関しては曖昧な点が残った。しかし、RHEED、XRD の結果からは、Ge 基板上では供給 C 組成  $x_c=1.8\%$  まで単結晶が得られる一方、Si 基板上では  $x_c=7.3\%$  まで基板に配向した GeC 層が成長した。特に Ge 基板上の成長では、 $x_c \leq 1.8\%$  でコヒーレント成長し、非常によい結晶性の GeC 層が得られた。また、Ge 基板上では急激に結晶性が悪くなる”脆性的な結晶性の破壊“、Si 基板上では徐々に悪くなる”弾性的な結晶性の悪化“が観察された。この原因としては基板とエピタキシャル層間の歪が原因の一つであると推定される。Ge 基板上の場合、C 原子の導入により GeC 混晶の格子定数が小さくなるため Ge 基板と GeC エピタキシャル層の間に格子不整合が生じる。GeC エピタキシャル層に生じた引っ張り歪みは格子位置への C 原子の導入を抑制し、C 原子は格子間位置に取り込まれやすくなる。その結果、格子間位置に取り込まれた Ge-C split などが結晶性を悪化するものと考えられる。一方、Si 基板上の成長では、置換位置 C 組成が 10% 程度導入されると Si 基板と格子整合するという計算結果が報告されている。そのため C 原子が置換位置に取り込まれるほど、Si 基板と格子整合しやすくなる。これが供給 C 組成  $x_c$  に対して徐々に結晶性が悪化する原因であると考えられる。

Si 基板上と Ge 基板上 GeC 混晶を RHEED、HR-XRD ラマン分光法により分

析した結果、GeC エピタキシャル層と基板間に生じる歪をコントロールすることで C の取り込み及び、結晶性を向上できることが期待される。これまでに GeC 混晶成長では、成長直前に基板表面を整えるために 5nm 程度の Ge 層を成長した例があるのみで、バッファ層を利用した成長はほとんどされていない<sup>3</sup>。SiGe 混晶成長でも傾斜バッファ<sup>11</sup>や低温バッファ層<sup>12, 13</sup>を成長することによって結晶性の向上が確認されていることから GeC 混晶においても今後バッファ層や基板の検討が必要である。

本報告で置換位置 C 組成  $x$  を求める方法として XRD を用いているが、その評価には Si 基板に配向した GeC エピタキシャル層が必要である。ラマン分光法の結果から GeC の低温成長によって  $x$  の増加の可能性を示したが、多結晶化により定量的な置換位置 C 組成  $x$  は評価できなかった。しかし、単結晶のエピ層が得られれば、置換位置 C 組成を評価できることになり、 $x$  の増加につながることになる。本節では、Si 基板上と Ge 基板上 GeC エピ層の比較から、基板とエピタキシャル層にかかる歪が、結晶性と C 原子の取り込みに影響する可能性を示した。つまり、適切なバッファ層を成長し、バッファ層と GeC エピ層間の歪を緩和することができれば、単結晶成長が可能となり、高い置換位置 C 組成をもつ GeC エピ結晶が得られる。このバッファ層の候補としては GeC と Si 基板との間の格子定数を持つ SiGe が挙げられる。SiGe を基板として考えた場合、どの程度の C 組成の  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$  が格子整合するかを Vegard's 則を仮定して見積もった結果を表 3-4 に示す。

表 3-4  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$  と格子整合する SiGe バッファ層の Ge 組成

置換位置 C 組成 $x$ (%)	格子定数(Å)	SiGe の Ge 組成(%)
1	5.64	90
2	5.62	82
3	5.60	72
4	5.57	63
5	5.55	54
6	5.53	45
7	5.51	36
8	5.49	27

仮に C 組成 4% の GeC 混晶を目標とする場合、Ge 組成 63% の SiGe バッファもしくは SiGe 基板を用いれば、格子不整合の影響を除くことができると推測される。

## 3-6 まとめ

本研究では新規 C 分子線源としてこれまで半導体成長で例を見ないアークプラズマガンを MBE 装置に導入し、GeC 混晶を初めて成長した。本章で得られた結果としてまず重要なことはこれまでの報告では曖昧であった C 組成に関して、供給 C 組成  $x_C$ 、取り込み C 組成  $\langle x \rangle$ 、置換位置 C 組成  $x$  の 3 つの値を定義し、定量化したことである。そして、成長において特に重要なパラメータである供給 C 組成  $x_C$ 、成長温度  $T_s$  を変化し、結晶性と C 原子の取り込みを RHEED、XRD、ラマン分光法により評価した。また、Si(001)基板上と Ge(001)基板上に GeC エピタキシャル層を成長し、結晶性と C 原子の取り込みを比較した。供給 C 組成  $x_C$  依存性では成長温度  $T_s$  を 400°C で固定し、供給 C 組成  $x_C$  を 0 から 11.0% の範囲で変化させた。成長温度  $T_s$  依存性では、非平衡成長の有効性を調べるため供給 C 組成を 7% 一定とし、成長温度  $T_s$  を 600°C から 300°C まで低下させた。基板による変化は、エピタキシャル層と基板間の歪が結晶性と C の取り込みにどのような影響を与えるか調べるため同一条件で GeC/Si と GeC/Ge を成長させた。その結果を以下にまとめる。

### 供給 C 組成 $x_C$ 依存性

アークプラズマガンを C 分子線源として採用し、初めて GeC エピタキシャル層を成長させた。Si 基板に配向した単結晶が得られる供給 C 組成  $x_C$  の上限は 7.3% 程度であり、そのときにこれまでに報告されている中で最大である置換位置 C 組成  $x=2.6\%$  の結晶成長に成功した。供給 C 組成  $x_C$  の増加に伴い、置換位置 C 組成  $x$  が増加する一方で、 $x/\langle x \rangle$  で定義した置換位置への C 原子の置換率は、 $x_C=1.2\%$  のときの 57% から  $x_C=7.3\%$  のときの 37% まで減少した。

### 成長温度 $T_s$ 依存性

成長温度  $T_s$  を低下させる非平衡成長が置換位置 C 組成  $x$  増加のために非常に効果的であること明らかにした。低温で成長した場合、GeC 層は多結晶化するが、置換位置 C 組成  $x$  は 2.6% よりも大きくなっていることをラマン分光法による歪測定により示した。

### エピ層と基板間の歪の効果

基板と GeC エピタキシャル層間の格子不整合による歪制御により GeC 混晶の結晶性をコントロールできる可能性を示した。Si 基板上では供給 C 組成  $x_C=7.3\%$  まで基板に配向した GeC 膜が得られたが、Ge 基板上では  $x_C=2.8\%$  以

上で多結晶化した。 $x_c \leq 1.8\%$ では GeC エピタキシャル層が Ge 基板に対してコヒーレント成長した。C 原子の置換率は Si 基板上 GeC 層の方が大きいという結果が得られた。これらの結果は、エピタキシャル層と基板間の格子不整合による歪が結晶性と C の取り込みに影響していることを示しており、SiGe など適切なバッファ層、基板の利用が有効であることを示唆している。

## 参考文献

- <sup>1</sup> D. Gall, J. D'Arcy-Gall, and J. E. Greene, *Phys. Rev. B* **62**, R7723 (2000).
- <sup>2</sup> P. Zaumseil, *Phys. Status Solidi (a)* **141**, 155 (1994).
- <sup>3</sup> M. Krishnamurthy, J. S. Drucker, and A. Challa, *J. Appl. Phys.* **78**, 7070 (1995).
- <sup>4</sup> B. -K. Yang, M Krishnamurthy, and W. H. Weber, *J. Appl. Phys.* **82**, 3287 (1997).
- <sup>5</sup> 河東田隆、レーザーラマン分光法による半導体の評価、1988、東京大学出版、p.21.
- <sup>6</sup> J. D'Arcy-Gall, D. Gall, I. Petrov, P. Desjardins, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* **90**, 3910 (2001).
- <sup>7</sup> M. Rojas-López, H. Navarro-Contreras, P. Desjardins, O. Gurdal, N. Taylor, J. R. A. Carlsson, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* **84**, 2219 (1998).
- <sup>8</sup> L. Hoffmann, J. C. Bach, B. Bech Nielsen, P. Leary, R. Jones, and S. Öberg, *Phys. Rev. B* **55**, 11167 (1997).
- <sup>9</sup> M. Rojas-López, H. Navarro-Contreras, P. Desjardins, O. Gurdal, N. Taylor, J. R. A. Carlsson, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* **84**, 2219 (1998).
- <sup>10</sup> V. P. Keasan, S. S. Iyer, and J. M. Cotte, *J. Cryst. Growth* **111**, 847 (1991).
- <sup>11</sup> C. Rosenblad, H. von Känel, M. Kummer, A. Dommann, and E. Müller, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 427 (2000).
- <sup>12</sup> J. H. Li, C. S. Peng, Y. Wu, D. Y. Dai, J. M. Zhou, and Z. H. Mai, *App. Phys. Lett.* **71**, 3132 (1997).
- <sup>13</sup> K. K. Linder, F. C. Zhang, J. -S. Rieh, and P. Bhattacharya, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3224 (1997).

# 4 章 イオンビーム照射の C 取り込みと結晶性への効果

## 4-1 はじめに

前章において熱平衡状態でのバルク Ge に対する C 原子の固溶度が非常に低いために、GeC 混晶の非平衡成長が置換位置 C 組成  $x$  の増加に有効であることを明らかにした。アークプラズマガンによる励起 C イオンを用いて成長の非平衡性を高めることも効果的であることを示した。さらに、本章では非平衡性を一層高め置換位置 C 組成  $x$  を大きくすることを目的に GeC 混晶成長中にイオンビームを照射することによって、イオンビーム照射が C 原子取り込みと結晶性に与える効果を議論する。

イオンを活用した薄膜形成法では、イオンビーム照射が薄膜形成過程に強い影響を与える。イオン照射の主な効果を要約すると下記のようになる。

- ①化合物形成の促進
- ②配向性の向上
- ③均一な大きさの核の形成
- ④構成原子の吸着や脱離
- ⑤不純物ドーピングの促進
- ⑥付着原子のマイグレーションの促進

GeC 混晶成長においては(1)Ge 原子と C 原子の非混和性、(2)供給 C 組成  $x_c$  増加に伴う結晶性の悪化が課題である。本節では、成長過程にイオンビームを照射することによってこの 2 つの問題点の解決の手掛かりを得ることを目指す。実例を挙げると銅の成長中に  $Ar^+$  イオンを照射した場合には、イオンビームのエネルギーにより銅薄膜の配向性が改善されることが報告されている<sup>1</sup>。非混和性の高い Y-Ta 混晶系では、イオンビームの照射により熱平衡状態では存在しえない層が形成されたことが報告されている<sup>2</sup>。また Ge-C 系においても Ge 基板上に  $C^+$  ビームや  $Ar^+$  ビームを照射することによってカーバイド層が形成されることが報告されている<sup>3</sup>。このように適切な成長条件の下でのイオンビームの活用は、良質かつ高い置換位置 C 組成  $x$  の GeC 混晶成長を可能にすることを期待させる。この章では、GeC 成長中のイオンビーム照射が GeC 混晶への C 原子取り込みと結晶性に与える効果を調べる。4-2 節では GeC 混晶成長に対する  $C^+$  イオンビームエネルギーの効果、4-3 節では  $Ar^+$  イオン照射による IBAD(Ion Beam Assisted Deposition)の効果調べ、そのメカニズムについて考察する。



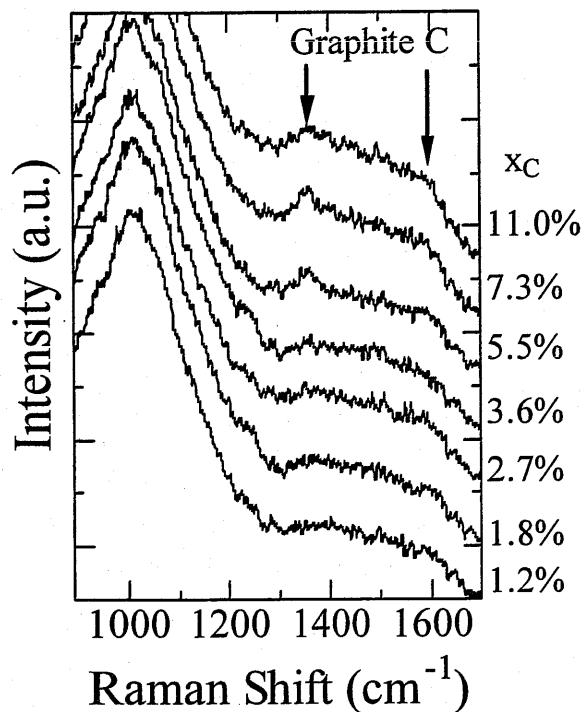
## 4-2 C<sup>+</sup>イオンのエネルギーの効果

### 4-2-1 研究のねらい

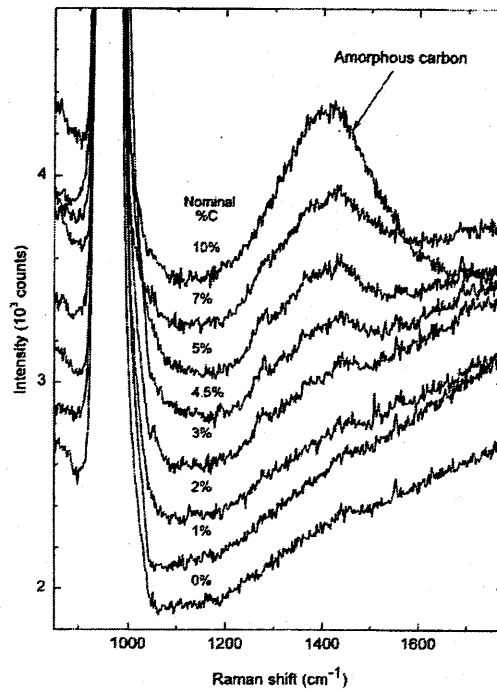
本研究では、これまで報告されてきた EB ガン、PGF(熱昇華性グラファイトフィラメント)等とは全く異なる新規 C 分子線源としてアークプラズマガンを採用することによって、最大の置換位置 C 組成 2.6%を達成した。アークプラズマガンによる分子線の特長は、

- ①+1 価のイオンである
- ②54eV の加速エネルギーをもつ

ことであり、これらが他の分子線源と大きく異なる点である<sup>4</sup>。この励起 C イオンの活用により、図 4-1 に示したようにアークプラズマガンを用いて成長した GeC/Si(001)エピタキシャル結晶は、EB ガンを C 分子線源として成長したものに比べて<sup>5</sup>、クラスタリング C の量は非常に少なく、より多くの C 原子が置換位置に取り込まれることを明らかにした<sup>6</sup>。特にこの結果で興味深いのは、EB ガンによる GeC 成長では C 分子は無秩序なアモルファス結合をもち、アークプラズマガンによって GeC 混晶を成長した場合にはグラファイト構造をもつことである。このアークプラズマガンを用いた新規分子線源による成長におけるキーポイントは、“イオン化”と“エネルギー”である。この節では、より高い置換位置 C 組成 x をもつ GeC エピタキシャル結晶を得るために、この C 分子線源の基本的特長であるエネルギーを高めて成長を試み、結晶性と C 取り込みに与える効果を考察する。



(a) アークプラズマガン  
による成長



(b) EB ガンによる成長<sup>5</sup>

図 4-1 C 分子線源としてアークプラズマガンと EB ガンにより  
成長した GeC の C-C ピーク評価

## 4-2-2 装置構成と GeC の成長

成長の模式図を図 4-2 に示す。Ge 分子線はクヌードセンセルにより供給された。C 分子線はアークプラズマガンにより供給された。C<sup>+</sup>イオンのエネルギー E<sub>C</sub> を変化するためにアークプラズマガンに外部電源を接続した。アークプラズマガンの電位はアースに対して 0~100V の範囲で変化できるようにした。サンプルはアースを取ることでアークプラズマガンにより生成した C<sup>+</sup>イオンが基板に向かって加速されるようにした。成長条件を以下に示す。

成長条件

基板温度: 400°C

成長膜厚: 110nm

取り込み C 組成 <x>: 3~9%

C<sup>+</sup>イオン加速エネルギー  $E_c$ : 0~100eV

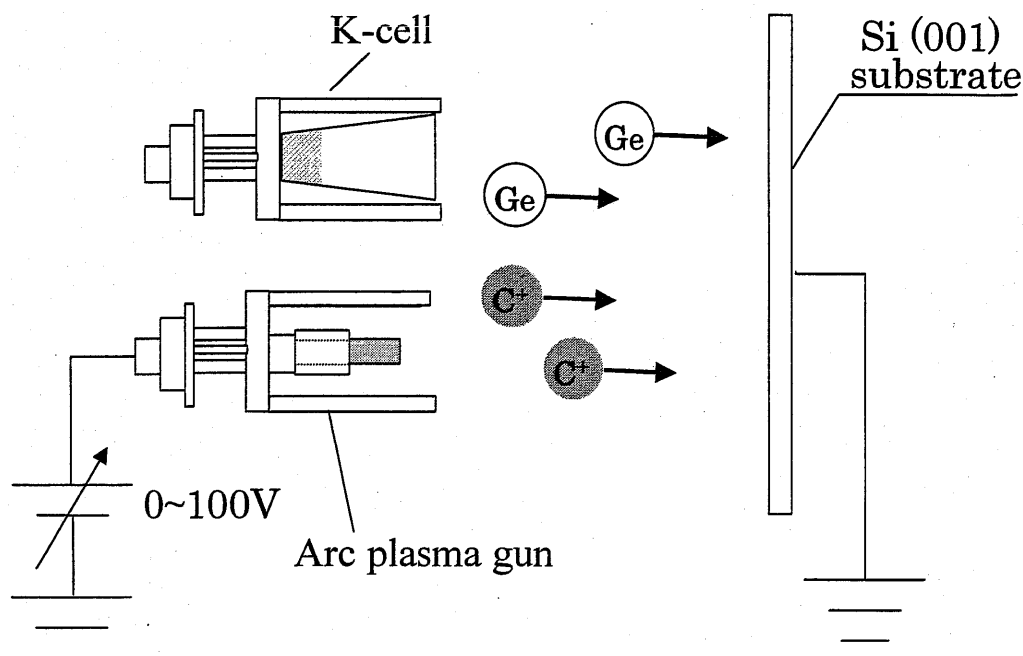
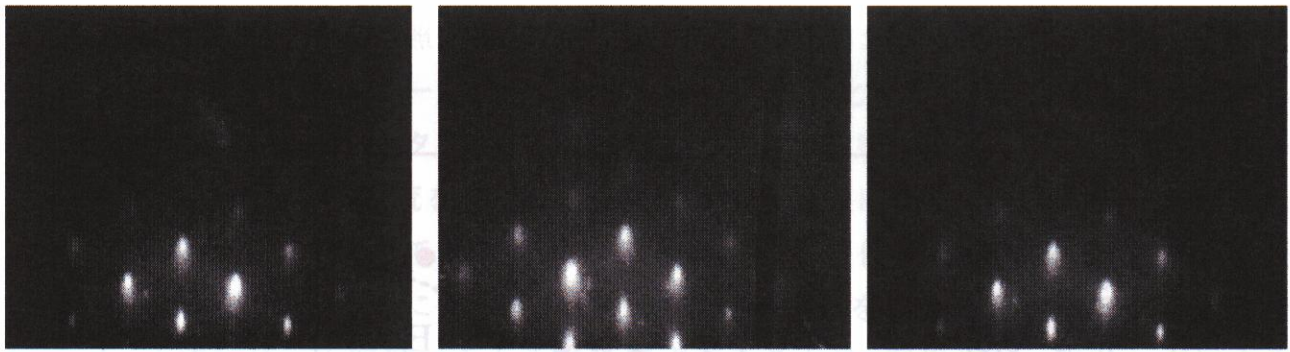


図 4-2 成長の模式図：アークプラズマガンに外部電源を取り付け C<sup>+</sup>イオンのエネルギー  $E_c$  を 0~100eV の範囲で変化した。

### 4-2-3 結晶性と C 原子の取り込み

図 4-3 に C<sup>+</sup>イオンのエネルギー  $E_c$  を変化した場合の RHEED 像観察結果を示す。ここに示したのは取り込み C 組成  $\langle x \rangle = 5\%$ 、成長膜厚 110nm の GeC エピタキシャル層の RHEED 像である。C<sup>+</sup>イオン加速エネルギー  $E_c = 0, 35, 75\text{eV}$  とし成長した GeC エピタキシャル層の結晶性を比較するといずれも弱い双晶のスポットが観察された。エネルギーを大きくしたことによる結晶性の向上、もしくは悪化は見られなかった。



(a) $E_C = 0\text{eV}$

(b) $E_C = 30\text{eV}$

(c) $E_C = 75\text{eV}$

図 4-3  $C^+$ エネルギー $E_C$ を変化した場合の RHEED 像観察

図 4-4 に取り込み C 組成 $\langle x \rangle$ に対する置換位置 C 組成  $x$  の依存性を示す。 $C^+$ イオンのエネルギー $E_C$ は 0~100eV の範囲で変化したが、エネルギーに対する傾向は見られず、取り込み C 組成 $\langle x \rangle$ にほぼ比例して置換位置 C 組成  $x$  が増加した。

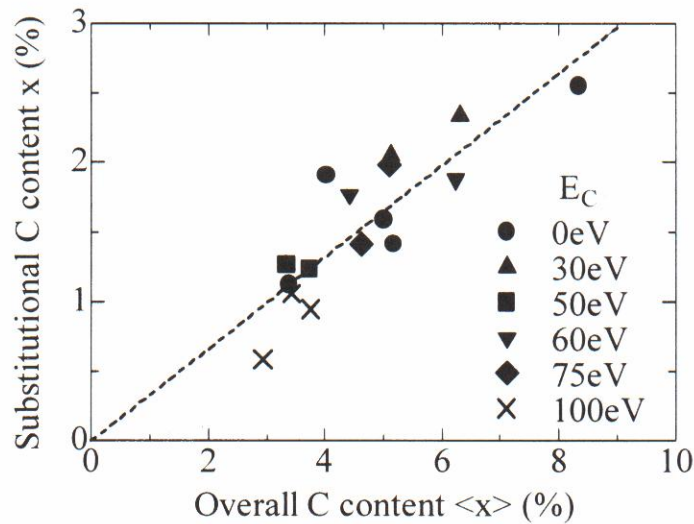


図 4-4  $C^+$ イオンのエネルギー $E_C$ をパラメータとした場合の置換位置 C 組成  $x$  と取り込み C 組成 $\langle x \rangle$ の関係

図 4-5 に XRD による  $GeC(004)$ ピーク半値幅の取り込み C 組成 $\langle x \rangle$ 依存性を示す。このグラフにおいても取り込み C 組成 $\langle x \rangle$ に比例して半値幅が増加しており、 $C^+$ イオンのエネルギー $E_C$ は半値幅に何ら影響していない。以上のことから、 $C^+$ イオンエネルギーの変化による結晶性の向上や C 原子の置換位置への取り込

み促進は生じないと判断した。この理由は、次節で考察する。

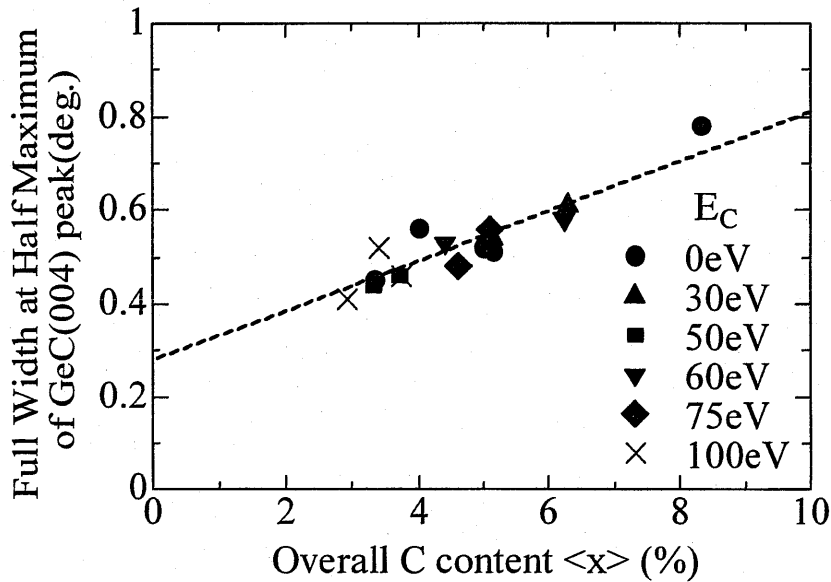


図 4-5  $C^+$ イオンのエネルギー $E_c$ をパラメータとした場合の GeC(004)ピーク半値幅の取り込み C 組成 $\langle x \rangle$ 依存性

## 4-3 IBAD(Ion Beam Assisted Deposition)

### による非平衡成長

#### 4-3-1 装置構成と結晶成長

本節では、GeC 混晶成長中に  $Ar^+$ イオンを照射する IBAD(Ion Beam Assisted Deposition)を試み、 $Ar^+$ イオンビーム照射が結晶性と C 原子の取り込みに与える効果を調べる。MBE 装置内の構成図を図 4-6 に示す。GeC エピタキシャル結晶の成長中に、サンプル表面に  $Ar^+$ イオンを照射するため、カウフマンタイプのイオン銃(アネルバ製: VT-550-007)を MBE 装置に取り付けた。このイオンガンでは  $Ar^+$ イオンの加速エネルギーを 5KeV まで連続的に変化させることが可能である。イオンビーム径は 0.8mm $\phi$  以下であるので、成長中はラスタ機能を用いてサンプル表面を走査した。ラスタに伴うサンプルの面内分布は XRD、

XPS により一様であることを確認した。イオン銃とサンプルの角度は  $45^\circ$  とした。サンプル表面に照射する  $\text{Ar}^+$  イオンの電流量は  $400\text{nA}/\text{cm}^2$  一定とし、 $\text{Ar}^+$  イオンの加速エネルギー  $E_a$  を  $0\sim 500\text{eV}$  の範囲で変化した。イオン電流を測定するため、マニピュレーターに  $3\times 3\text{cm}^2$  の金属板を取り付け、エレクトロメーターにより  $\text{Ar}^+$  イオン電流を測定した。成長中に金属板に Ge および C 原子が付着しないよう基板に対して  $90^\circ$  の角度に金属板を取り付けた。イオン電流は、成長前後に測定することによってほぼ一定であることを確認した。サンプル表面を  $\text{Ar}^+$  イオンビーム照射したときに考慮すべきことは、選択スパッタリングによる混晶組成のずれである。 $500\text{eV}$  のエネルギーをもつ  $\text{Ar}^+$  イオンのスパッタリングレートは、Ge と C 原子に対してそれぞれ 1.10 と 0.12 である<sup>7</sup>。このことから Ge 原子が優先的にスパッタされ、混晶中の C 組成が大きくなる可能性がある。アークプラズマガンのパルス周期を一定(供給 C 組成  $x_c$  を一定)にした状態で  $\text{Ar}^+$  イオンビームを照射すると、選択スパッタリングが起き、取り込み C 組成  $\langle x \rangle$  が異なる。この状態では  $\text{Ar}^+$  イオンの加速エネルギー  $E_a$  の変化に伴う取り込み C 組成  $\langle x \rangle$ 、置換位置 C 組成  $x$ 、結晶性の関係を定量的に評価することは困難である。そこで取り込み C 組成  $\langle x \rangle$  を一定にするため、パルス数を制御することによって  $\langle x \rangle = 7\%$ 、膜厚  $110\text{nm}$  の GeC エピタキシャル結晶を  $\text{Si}(001)$  基板上に成長した。

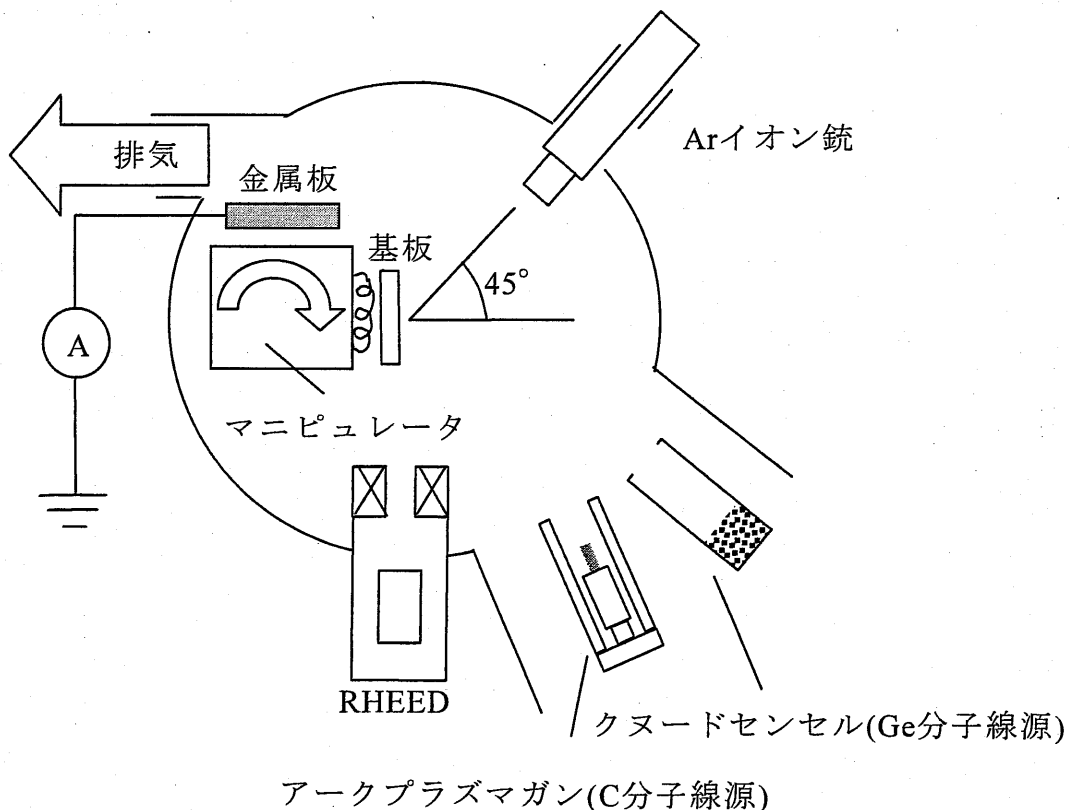


図 4-6 IBAD(Ion Beam Assisted Deposition)実験用 MBE 装置の構成図

### 4-3-2 結晶性と C 原子の取り込み

膜厚 110nm の GeC 混晶成長後の RHEED 像を図 4-7 に示す。Ar<sup>+</sup>イオンの加速エネルギー $E_a=0\text{eV}$  のときに強い双晶のスポットが観察されたが、イオン照射を行った成長では、弱い双晶のスポットが観察された。また、イオンの照射エネルギーが大きくなるほど、双晶のスポットが弱くなり、結晶性が良好であった。この結果により加速エネルギー $E_a=500\text{eV}$  までの Ar<sup>+</sup>イオン照射は結晶性向上に効果的であることがわかった。

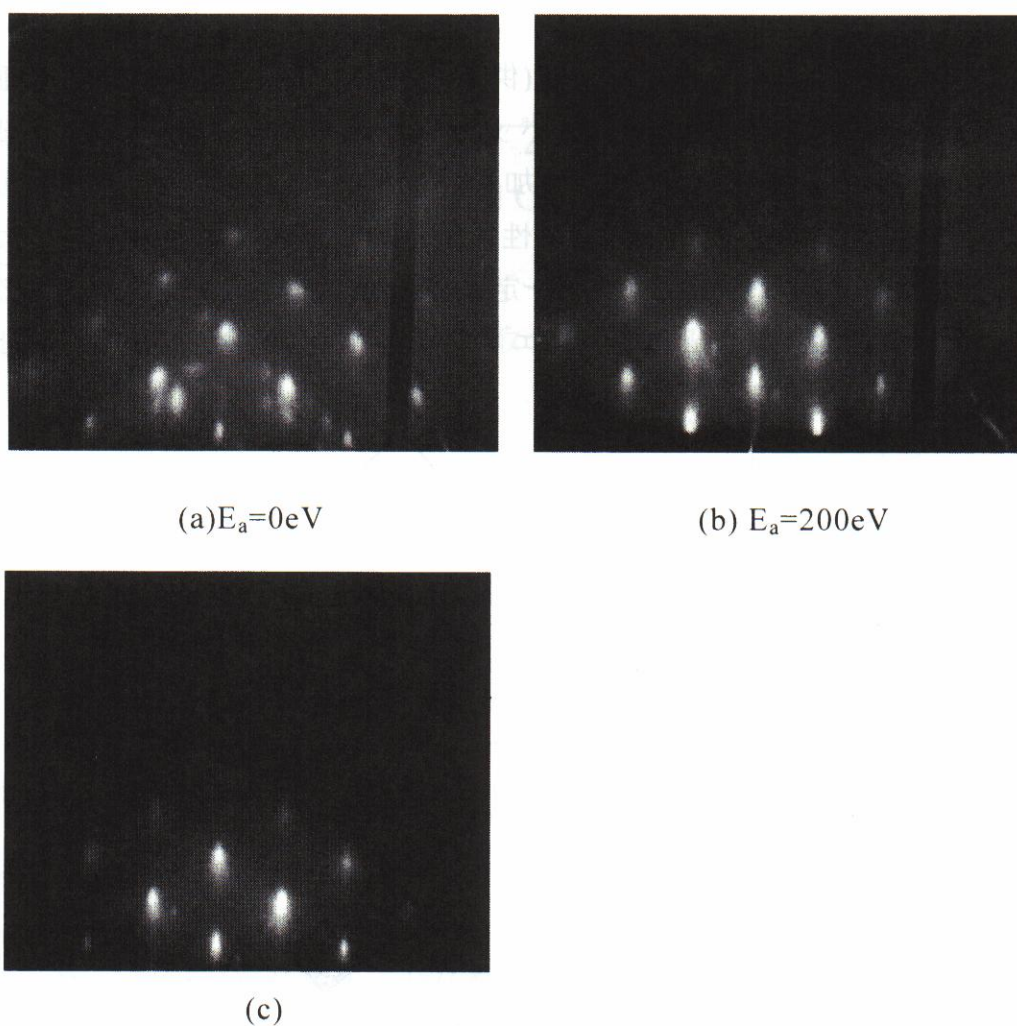


図 4-7 RHEED 像の Ar<sup>+</sup>イオンの加速エネルギー $E_a$  依存性

図 4-8 に  $\text{Ar}^+$ イオンの加速エネルギー $E_a$ を 0~500eV まで変化させた時の GeC 混晶の XRD プロファイルを示す。加速エネルギー $E_a$ の増加とともに GeC(004) ピーク幅とピーク位置が変化していることがわかる。図 4-9 に GeC(004)ピークの半値幅の加速エネルギー $E_a$ 依存性を示す。これらの値は、数回の平均値を取ったものであり、 $\text{Ar}^+$ イオンの加速エネルギー $E_a = 400\text{eV}$  の時、少し小さな値となった以外は、加速エネルギー $E_a$ の増加とともに半値幅が狭くなっており、結晶性の向上を示している。この結果は、RHEED 像の観察結果とも一致する。

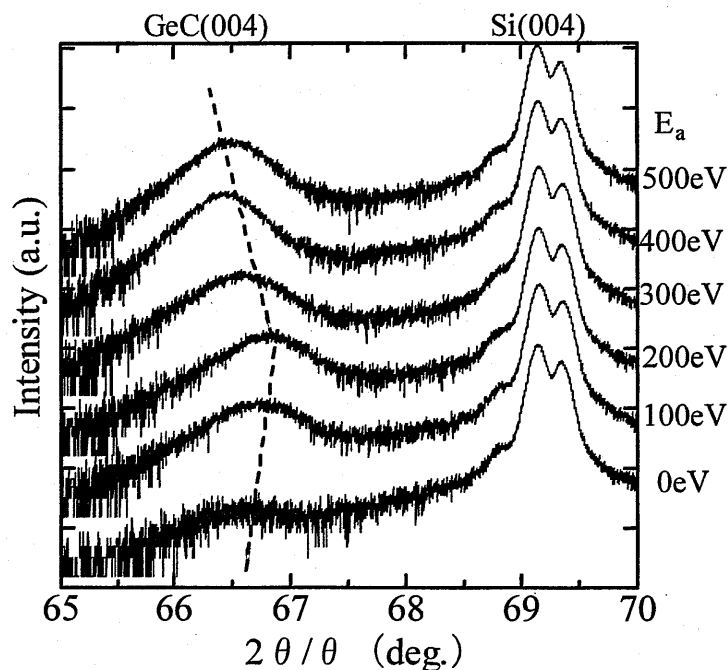


図 4-8 XRD プロファイルの加速エネルギー $E_a$ 依存性



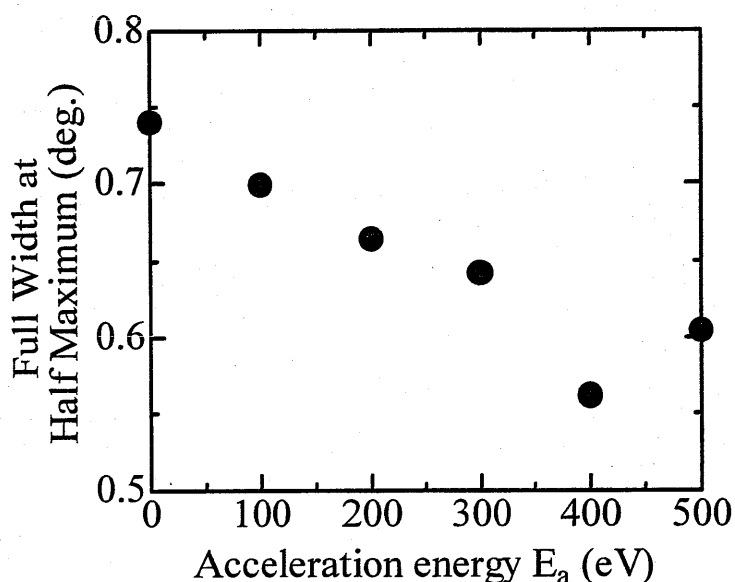


図 4-9 GeC(004)ピーク半値幅の加速エネルギー $E_a$ 依存性

図 4-8 において、 $E_a \leq 200 \text{ eV}$  では  $\text{Ar}^+$  イオンの加速エネルギー $E_a$  の増加とともに GeC(004)ピークは高角側にシフトし、 $E_a > 200 \text{ eV}$  ではそのピークは低角側にシフトした。これは加速エネルギー $E_a$  によって GeC の面間隔が敏感に変化したことを示す。GeC 混晶内の置換位置に多くの C 原子が導入されると、原子半径の違いにより GeC の格子定数が小さくなる。格子定数が小さくなると GeC(004)面の面間隔も小さくなる。GeC(004)ピークの高角側へのシフトは、供給した C 原子が置換位置に多く存在することを示している。図 4-10 に GeC の成長方向の格子定数  $a_{\perp}$  と置換位置 C 組成  $x$  の  $\text{Ar}^+$  イオン加速エネルギー $E_a$  依存性を示す。置換位置 C 組成  $x$  は、格子の完全緩和と Vegard's 則を仮定した上で、XRD プロファイルの GeC(004)ピークと Si(004)ピークの差から求めた。XRD による GeC(004)対称ピークと GeC(224)非対称ピークの測定結果から GeC 混晶の格子緩和率が 90%以上であることを確認した。3 章で報告したように  $T_s = 400^\circ \text{C}$  で最大の置換位置 C 組成  $x = 2.6\%$  を達成したが、 $\text{Ar}^+$  イオンを照射することによってさらに置換位置 C 組成が増加し、 $x = 2.9\%$  の GeC 混晶を得た。ここで特筆すべきことは、 $\text{Ar}^+$  イオン照射により得られた GeC エピタキシャル層の結晶性が顕著に向上したことである。XRD では結晶性に対して定量的な評価はできないが、GeC(004)ピークの半値幅で比較するとイオン照射により  $0.1^\circ$  程度減少していた。以上の結果より、GeC 混晶成長中に  $\text{Ar}^+$  イオンビームを照射した IBAD が、結晶性の向上と置換位置 C 組成の増加に効果的であるということを明らかにし

た。

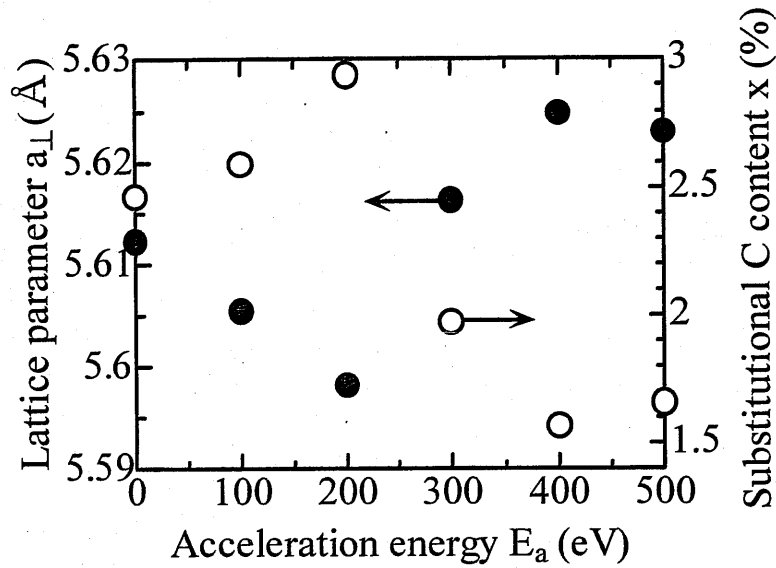


図 4-10 格子定数  $a_{\perp}$  と置換位置 C 組成  $x$  の加速エネルギー  $E_a$  依存性

また、この図 4-10 において  $E_a=200\text{eV}$  を境にその上下で格子定数と置換位置 C 組成  $x$  の増減の傾向が著しく異なっている。図 4-11 に供給 C 組成  $x_c$  を 7% 一定として成長した GeC/Si(001) エピ結晶の取り込み C 組成  $\langle x \rangle$  と成長膜厚の加速エネルギー  $E_a$  依存性を示す。この膜厚は触針式表面荒さ計により測定された。 $E_a \geq 400\text{eV}$  では選択スパッタリングが起きたことにより、膜厚が 20% 以上も減

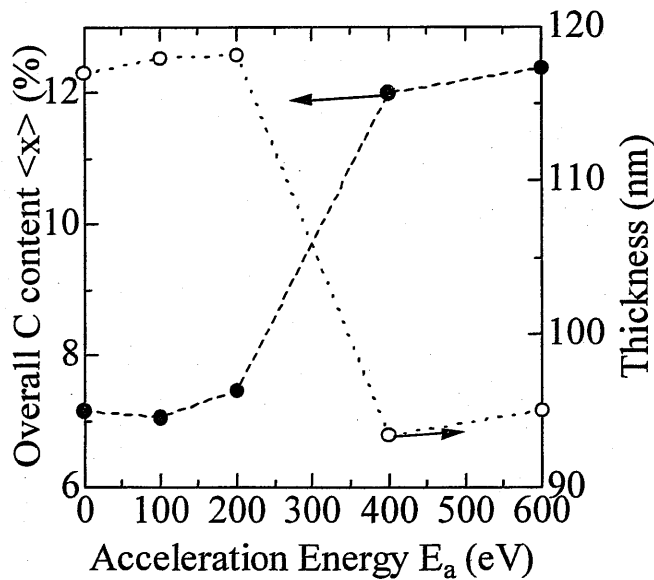
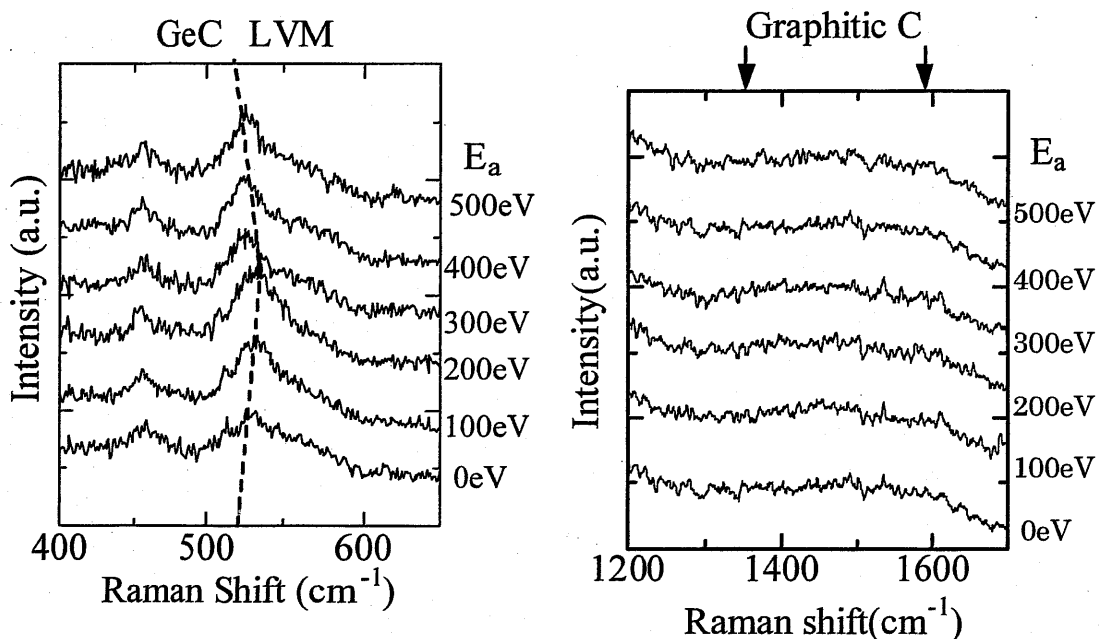


図 4-11 取り込み C 組成  $\langle x \rangle$  と成長膜厚の加速エネルギー  $E_a$  依存性

少し、取り込み C 組成  $\langle x \rangle$  が 7% から 12% に上昇している。前述のように Ar の加速エネルギーが 500eV の時の Ge と C 原子のスputタリングレートが 1.10 と 0.12 であることから、Ge 原子が優先的に混晶内から弾き出された結果であることは明らかである。 $E_a \leq 200\text{eV}$  では選択 sputタリングはほとんど起きていなかった。このようなことから  $E_a \geq 300\text{eV}$  の場合には  $\text{Ar}^+$  イオンのエネルギーが大きすぎるため表面状態を励起するのではなく、表面原子を sputタリングするほどの大きなエネルギーをもって混晶を照射するため結晶配列を乱し、傾向が著しく異なると推定される。

IBAD を利用した成長では取り込み C 組成  $\langle x \rangle$  を 7% と一定としたにも拘らず、XRD プロファイルに変化があらわれ、 $\text{Ar}^+$  イオンの加速エネルギー  $E_a$  の大きさにより置換位置 C 組成  $x$  に 1% 以上の差が生じた。このことを議論するために、ラマン分光法により C 原子に関係するピークを測定した。図 4-12(a) と (b) にそれぞれ Ge-C 局在ピークと C-C ピークの観察結果を示す。 $470\text{cm}^{-1}$ ,  $520\text{cm}^{-1}$ ,  $530\text{cm}^{-1}$  付近のピークは、それぞれ Ge 2LO/2LA、Ar によるプラズマ線、Ge-C 局在ピークである。この Ar プラズマ線により波数の較正を行った。Ge-C ピーク観察においては、 $530\text{cm}^{-1}$  付近に明確な Ge-C 局在ピークが観察された。この Ge-C 局在ピークの位置はエネルギー  $E_a$  とともに変化しており、XRD の  $\text{GeC}(004)$  ピークの変化に対応したように見える。置換位置への C 原子の取り込みは、XRD の



(a) Ge-C 局在ピーク観察結果

(b) C-C ピーク観察結果

図 4-12 Ge-C 局在ピークと C-C ピークの加速エネルギー  $E_a$  依存性

結果から得られたように加速エネルギー $E_a=200\text{eV}$ において最大になっていると推定される。一方、C-C ピークは、いずれの加速エネルギー $E_a$ に対しても観察されなかった。このことはこれまでも議論してきたようにアークプラズマガンを新規C分子線源として採用することによってCクラスターが形成されなかったことを示す。つまり、図3-5に示したようなC原子が複数個結合した Double pair、Double interstitial、C tripletなどは混晶中には含まれておらず、C原子は置換位置を占めるか、あるいは Split interstitial の形で取り込まれていることになる。Gallらは、GeCをスパッタにより成長している<sup>8</sup>。彼らは、数百 eV のエネルギーをもった Ge 原子によってエピタキシャル膜を成長すると Ge 原子が C 原子と共に置換位置に取り込まれ Split interstitial を形成することを実験・理論の両面から明らかにしている。本研究においても  $\text{Ar}^+$ イオンの加速エネルギー $E_a$ を最大で  $500\text{eV}$  まで上昇させており、 $E_a$ が大きいほど Gallらの場合と同じように Split interstitial がより多く形成されていると推測される。この Split interstitial は格子を膨張させるので、加速エネルギー $E_a>300\text{eV}$ 以上での GeC(004)ピークの低角側へのシフトは Split interstitial の増加であることは明らかである。しかし、ラマン分光法では、置換位置 C 原子と Split interstitial を明確に同定できないため、ラザフォード後方散乱分析装置 (RBS) によるチャネリング分析により XRD で見積もったよりも正確な置換位置 C 組成  $x$  を求めることができるであろう。

これまでの結果をまとめると、加速エネルギー $E_a=200\text{eV}$ までの  $\text{Ar}^+$ イオン照射により置換位置 C 組成  $x$  を増加し、結晶性も向上できた。アークプラズマガンを分子線源とした GeC エピタキシャル成長により置換位置 C 組成  $x=2.6\%$  を達成していたが、GeC 混晶成長中に  $\text{Ar}^+$ イオンを照射する IBAD により置換位置 C 組成  $x$  の値を  $2.9\%$  まで高めることができた。置換位置 C 組成  $x$  の増加に関しては、イオンを利用した非平衡成長、 $\text{Ar}^+$ イオン照射によるイオンミキシング効果がその理由として考えられる。イオンビーム照射による最も顕著で、重要な作用は、堆積、スパッタ、イオン注入の3種類である。これらの作用は、イオンのエネルギーを変化させることにより強調される。エネルギーが低い場合には、イオンを基板表面に堆積させることができる。少しエネルギーを高くすると、表面原子を変位させることができ、さらにエネルギーを増加させると基板の表面原子を弾き飛ばすスパッタ現象が顕著になる。さらにエネルギーを高くするとイオンは固体中に侵入する。このため、イオンビームを薄膜成長に利用する場合には、数 eV から数百 eV のエネルギーが選ばれる。

本研究では  $E_a=300\text{eV}$  以上で表面原子のスパッタ現象が顕著に観察されるようになった。このようなことから  $E_a=300\text{eV}$  以上の場合には  $\text{Ar}^+$ イオンのエネル

ギーが大きすぎるため成長表面を適切に励起・活性化するのではなく、表面原子を弾き飛ばすほどの大きなエネルギーをもって混晶に照射されるため、C原子の置換位置への取り込みが減少したと考えられる。

一方、 $E_a=200\text{eV}$  以下の場合には、置換位置へのC原子の取り込みが増加した。これは、反跳注入と増速拡散により説明できる。反跳注入とは、入射イオンと薄膜の構成原子との直衝突により構成原子が弾き飛ばされ、基板中に打ち込まれる現象でロックオン効果とも呼ばれる。増速拡散とは、イオン照射により生成した過剰の点欠陥のために、原子の拡散が熱平衡状態の場合と比較して大きくなる現象である。前者の反跳注入により非混和性の高いC原子とGe原子が相互に混じり合い、置換位置C組成 $x$ が増加するものと推測される。また、後者の効果に関しては、置換位置に生じた点欠陥にGeもしくはC原子が拡散してくることによりGeとC原子の混合が生じると同時に、格子間位置に存在した原子がダイヤモンド構造に再配置されることによって結晶性の向上が可能になると推測される。しかし、これらの傍証は得られておらず、今後さらに置換位置C組成 $x$ の増加と結晶性を向上するためには、イオン照射による結晶成長メカニズムを明らかにすることが課題となる。

ここで $\text{C}^+$ イオンと $\text{Ar}^+$ イオンエネルギーの変化による結果を考察する。 $\text{C}^+$ イオンのエネルギーを大きくした場合には、C原子の取り込みと結晶性は向上しなかったが、 $\text{Ar}^+$ イオンを照射した場合にはC原子の取り込みと結晶性が向上した。この理由としてイオンのエネルギーの差が可能性として考えられる。 $\text{Ar}^+$ イオンを照射した場合、加速エネルギー $E_a$ を $0\sim 500\text{eV}$ の範囲で変化させて、効果が表われた。一方、 $\text{C}^+$ イオンのエネルギーは $0\sim 100\text{eV}$ の範囲で数 $10\text{eV}$ の間隔で変化させた。このようなことから $\text{C}^+$ イオンの加速エネルギー $E_c$ を大きくすることで結晶性とC取り込みに効果が表れることが期待される。

## 4-4 まとめ

置換位置C組成 $x>4\%$ の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$ の混晶成長は、GeとC原子の非混和性と供給C組成 $x_c$ の増加に伴う結晶性の悪化により非常に困難となっている。 $x$ の値を増加するには非平衡状態を強調することが効果的である。この非平衡状態強調の手法の一つがイオンビームの活用であり、本研究では高い置換位置C組成 $x$ と結晶性の向上を目指し、 $\text{Ar}^+$ イオンビームを照射しながらGeC混晶を成長するIBADと $\text{C}^+$ イオンのエネルギーを変化させるGeC混晶成長を行った。その結果を以下にまとめる。

- ・  $\text{Ar}^+$ イオン照射による IBAD により、最大の置換位置 C 組成  $x=2.9\%$  の単結晶が得られた。この結晶は、通常の方法で得られた最大組成である  $x=2.6\%$  のサンプルよりも良好な結晶性であった。

- ・  $\text{Ar}^+$ イオンの加速エネルギー  $E_a$  が  $0\sim 500\text{eV}$  の範囲では、エネルギーの増加に伴って結晶性が向上した。

- ・  $\text{C}^+$ イオンのエネルギーを  $0\sim 100\text{eV}$  の間で変化したが、結晶性と C 原子取り込みに与える効果は見られなかった。

GeC 混晶成長中の  $\text{Ar}^+$ イオン照射が結晶性の向上と置換位置 C 組成  $x$  増加に寄与した。一方で、同じイオンビームを利用した成長でも  $\text{C}^+$ イオンのエネルギーを変化させた場合には、結晶性と C 原子取り込みに与える効果は観察されなかった。このイオン種を変化させた結果の差異の原因はよくはわかっていない。今後、 $x>4\%$  の GeC 単結晶成長を実現するためにはこの原因、ならびに結晶成長のメカニズムを明らかにすることが急務である。

## 参考文献

- <sup>1</sup> Y. Gtoh, H. Hoshii, H. Tsuji and J. Ishikawa, Proc. of the 2nd Symposium on Beam Engineering of Advanced Materials Synthesis BEAMS1991, Tokyo, November, 1991(Ionics, Tokyo, 1993) p. 219.
- <sup>2</sup> Z. J. Zhang and B. X. Liu, Phys. Rev. B **51**, 16475 (1995).
- <sup>3</sup> T. Bruce, I. Bello, L. J. Huang, W. M. Lau, M. High, V. Strnad, and P. Panchhi, J. Appl. Phys. **76**, 552 (1994).
- <sup>4</sup> George Yu. Yushkov, Andre Anders, Efim M. Oks, and Ian G. Brown, J. Appl. Phys. **88**, 5618 (2000).
- <sup>5</sup> B. -K. Yang, M Krishnamurthy, and W. H. Weber, J. Appl. Phys. **82**, 3287 (1997).
- <sup>6</sup> M. Okinaka, Y. Hamana, T. Tokuda, J. Ohta and M. Nunoshita, J. Crystal growth, **249**, 78 (2003).
- <sup>7</sup> 裏 克巳、“電子・イオンビームハンドブック 第3版”, 日刊工業新聞社.
- <sup>8</sup> J. D' Arcy-Gall, D. Gall, P. Desjardins, I. Petrov, and J. E. Greene, Phys. Rev. B **62**, 11203 (2000).

# 5 章 GeC エピ結晶の光学特性

## 5-1 はじめに

Ge 単結晶やダイヤモンドは間接遷移型半導体であるが、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$  結晶は置換位置 C 組成  $x=4\sim 11\%$  において直接遷移型半導体になる可能性が示唆されており、新しい発光材料として期待できる。このことは図 1-1 に示した Ge と C(ダイヤモンド)それぞれのバンド構造における  $\Gamma$ 、X、L 点での遷移エネルギーの値を結んだ直線補間近似によって予測されるものである<sup>1,2</sup>。この直線補間の結果から  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$  混晶は、 $0.8\sim 1.3\ \mu\text{m}$  の赤外領域での発光が期待され、GaAs 系や InP 系半導体による発光デバイスのように通信分野での応用が期待される。直線補間のような単純な近似は、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  や  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  などの混晶で成り立っていることが知られており、GeC エピタキシャル結晶が実現できれば GeC での直接遷移化も十分期待できる。このように GeC エピ結晶のバンド構造と光学特性を明らかにすることは物理的にも応用からも極めて重要である。しかし、良質の GeC 結晶が実現していないために下記のようにほとんどその特性は明らかにされていない。

これまで GeC の光学特性に関しては、理論・実験の両面からアプローチされている。理論面では上記の線形補間に加え、 $\text{Ge}_{0.5}\text{C}_{0.5}$  のバンドギャップが第一原理計算により予想されている。Sankey らは  $\Gamma$ -X 間と  $\Gamma$ - $\Gamma$  間の遷移エネルギーがそれぞれ  $1.4\text{eV}$  と  $4.9\text{eV}$ <sup>3</sup>、Pandey らは  $2.5\text{eV}$  と  $3.3\text{eV}$ <sup>4</sup>、Ohfuti らは  $\Gamma$ -X 間

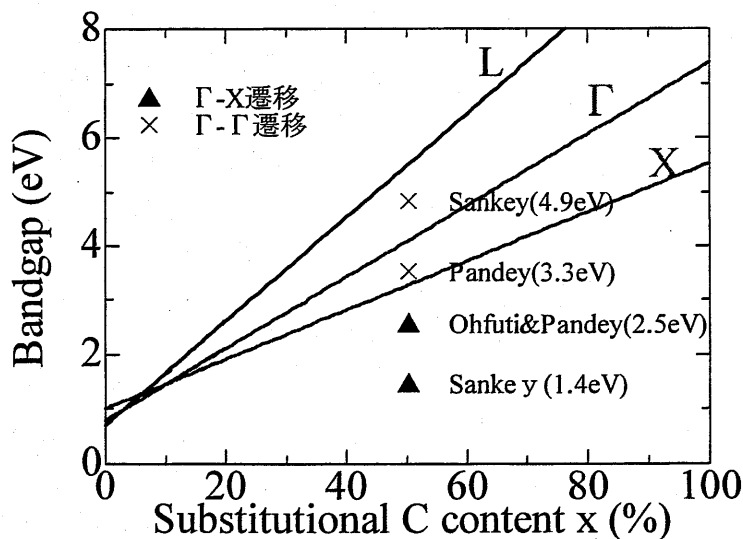


図 5-1 線形補間により求めた  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$  エピタキシャル層のバンドギャップエネルギーの置換位置 C 組成  $x$  依存性



の遷移エネルギーが  $2.5\text{eV}^5$  になると予想している。線形補間のグラフにこれらの値を加えたものを図 5-1 に示す。X 点で遷移するという点では線形補間による予想と一致するものの、それぞれの値にばらつきがある。C 組成が 50% の場合であれば GeC の結晶形は、閃亜鉛構造となり計算が最も簡単になるので上記のようにこれまでいくつかの報告結果があるが、本研究で興味のある置換位置 C 組成が 4~11% の場合では C 原子がランダムな配置を取り、計算が複雑になるため報告例はない。

実験的にはフーリエ変換赤外分光法 (Fourier Transformation Infrared Spectroscopy: FT-IR)<sup>6, 7</sup>、フォトルミネッセンス (Photoluminescence: PL)<sup>8</sup>、分光エリプソメトリ<sup>9</sup> により GeC 結晶の光学測定が行われている。フォトルミネッセンスによる測定では、転位に起因すると思われるブロードなピークが観察されているが、GeC 混晶のバンド端発光は報告されていない。分光エリプソメトリでは、C 原子導入によりバンド間遷移である L 点でのエネルギー変化が観察されているが、置換位置 C 組成  $x$  に対する系統だった変化は報告されていない。FT-IR による測定では、透過スペクトルを解析することによって置換位置 C 組成  $x=0.2\sim 0.6\%$  の GeC 混晶におけるバンドギャップ、およびバンド構造が評価されている。バンドギャップは置換位置 C 組成  $x$  の増加とともに増大し、バンド構造は間接遷移型であることが報告されている。この C 原子導入によるバンドギャップエネルギーの変化は、Ge のバンド構造における L 点エネルギーの増加を示すものと考えられている。しかし、FT-IR による報告も置換位置 C 組成  $x>1\%$  の GeC 混晶に関する報告はなく、C 原子の導入によりバンド構造が直接遷移化するのかわかっていない。

上記のように置換位置 C 組成  $x>4\%$  でバンド構造が直接遷移化するかどうか理論的な側面からは十分検討されていない。また、実験においても高い置換位置 C 組成で、良質な  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$  単結晶の作製は極めて困難であり、バンド構造、およびその光学特性はほとんど明らかにされていない。本研究では置換位置 C 組成 2% 以上のエピタキシャル結晶成長に成功した。5 章では、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$  混晶 ( $0\leq x\leq 2.6\%$ ) の光学特性を FT-IR、フォトリフレクタンス (Photoreflectance: PR)、分光エリプソメトリにより総合的に評価し、バンド構造の直接遷移化の可能性と C の取り込みがバンド構造に与える効果について追求する。

## 5-2 バンド構造評価技術

### 5-2-1 測定用サンプルの準備

分光エリプソメトリ用のサンプルとして、膜厚 110nm の  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}$  エピタキシャル層を準備した。FT-IR と PR では十分な膜厚が必要であるため  $\sim 2\mu\text{m}$  の  $\text{GeC}/\text{Si}$  を再度成長した。成長中の RHEED 像観察、XRD 結果から  $\text{GeC}$  層は  $\text{Si}(001)$  基板に配向していることを確認した。

測定サンプルの供給 C 組成  $x_c$ 、置換位置 C 組成  $x$ 、膜厚を表 5-1~5-3 に示す。

表 5-1 FT-IR(Fourier Transformation Infrared Spectroscopy)

測定用サンプルの詳細

供給 C 組成 $x_c$ (%)	置換位置 C 組成 $x$ (%)	膜厚( $\mu\text{m}$ )
0	0	2.3
1.2	0.5	1.4
1.8	1.2	2.3
5.5	2.0	2.4

表 5-2 PR(Photoreflectance)測定用サンプルの詳細

供給 C 組成 $x_c$ (%)	置換位置 C 組成 $x$ (%)	膜厚( $\mu\text{m}$ )
0	0	2.3
1.2	0.5	1.4
1.8	1.2	2.3

表 5-3 分光エリプソメトリ測定用サンプルの詳細

供給 C 組成 $x_c$ (%)	置換位置 C 組成 $x$ (%)
0	0
1.2	0.8
1.8	1.1
3.6	1.4
7.3	2.6

## 5-2-2 FT-IR によるバンドギャップエネルギー評価方法

FT-IR により測定した GeC の透過スペクトルを解析することによって、GeC のバンドギャップエネルギー  $E_g$  を評価した。半導体の透過スペクトルから吸収係数を求めることができ、バンド構造が直接遷移型である場合は、吸収係数  $\alpha$  と光子のエネルギー  $h\nu$  の関係は以下の式で与えられる。

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^2 \quad (5-1)$$

$$A^* = \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*}\right)^{\frac{3}{2}}}{nch^2 m_e^*} \quad (5-2)$$

ここで、 $E_g$ : バンドギャップエネルギー、 $q$ : 電子の電荷、 $m_h^*$ 、 $m_e^*$ : 正孔と電子の有効質量、 $n$ : 屈折率、 $c$ : 光速度、 $h$ : プランク定数である。この式から吸収係数の 2 乗  $\alpha^2$  が光子のエネルギー  $h\nu$  と比例する場合は直接遷移型半導体であることがわかり、吸収係数  $\alpha^2$  乗を外挿した線とエネルギー軸の交点がバンドギャップエネルギー  $E_g$  となる。バンド構造が間接遷移型である場合は、吸収係数  $\alpha$  と光子のエネルギー  $h\nu$  の関係は以下の式で与えられる。

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \quad (5-3)$$

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A^* (h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{k_B T}\right) - 1} \quad (5-4)$$

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A^* (h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right)} \quad (5-5)$$

ここで  $\alpha_a$ : フォノンの吸収を伴う光学吸収の吸収係数、 $\alpha_e$ : フォノンの放出を伴う光学吸収の吸収係数、 $E_p$ : フォノンのエネルギー、 $k_B$ : ボルツマン定数である。この式から吸収係数の  $1/2$  乗、 $\alpha^{1/2}$ 、が光子のエネルギー  $h\nu$  に比例するときは間接遷移型半導体であることがわかる。

本測定では FT/IR-400(日本分光製)により透過スペクトルを測定し、その吸収係数  $\alpha$  を求め、GeC 混晶のバンドギャップエネルギー  $E_g$  の置換位置 C 組成  $x$  依存性を求めた。測定条件を以下に記す。

### FT-IR の測定条件

- ・ 測定波数範囲 : 7800 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$  (1.28 ~ 25  $\mu\text{m}$ )
- ・ 光学系 : シングルビーム

- ・光源：セラミック特殊光源
- ・検出器：DLATGS
- ・積算回数：30回

本装置では光学系としてシングルビームを採用している。波数の較正、つまりエネルギーの正確さは、CO<sub>2</sub>の吸収ピークが688cm<sup>-1</sup>に観測されることを確認することによって行った。測定サンプルはSi基板上的GeCエピタキシャル結晶である。Si基板の吸収を除くためにSi基板に対する透過光強度を測定し、それをバックグラウンドとして以下の式よりGeCエピタキシャル層の透過率T(%)を求めた。

$$\text{透過率}T(\%) = \frac{\text{GeC/Siの透過光強度}}{\text{Si基板の透過光強度}} \times 100 \quad (5-6)$$

図5-2にFT-IRによって得られたGe/Si(001)の透過スペクトルを示す。ヘテロエピタキシャル構造であるためすべてのサンプルから図のような干渉縞が観察された。このような干渉縞がある場合、その透過スペクトルの包絡線から吸収係数 $\alpha$ と膜厚を1%以内の正確さで求める方法が提案されている<sup>10</sup>。本測定では、吸収係数 $\alpha$ を求めるため以下の式を利用した。

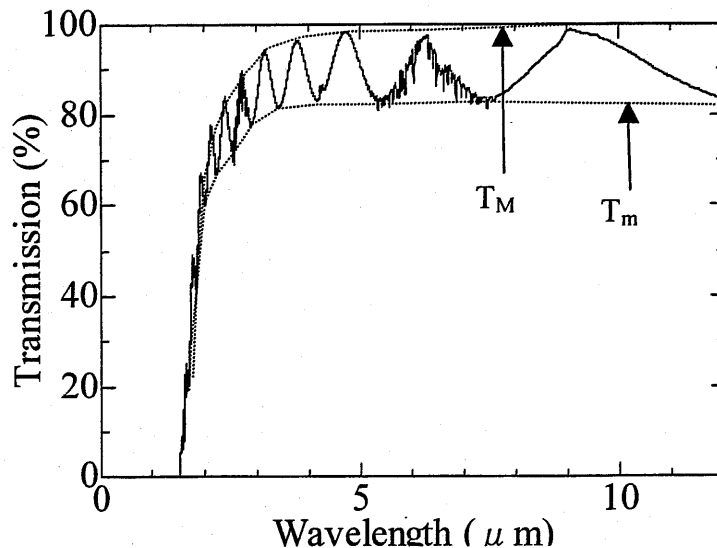


図5-2 FT-IRによるGe/Si(001)エピタキシャル層の透過スペクトル  
 $T_M$ :透過スペクトルの極大値の包絡線、 $T_m$ :透過スペクトルの極小値の包絡線

$$\exp(-\alpha d) = \frac{E_M - [E_M - (n^2 - 1)^3 (n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3 (n - s^2)} \quad (5-7)$$

$$\text{ここで } E_M = \frac{8n^2 s}{T_M} + (n^2 - 1)(n^2 - s^2)$$

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (5-8)$$

$$\text{ここで } N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}$$

$\alpha$  : 吸収係数、 $d$ :GeC の膜厚、 $n$ :GeC の屈折率、 $s$ :Si 基板の屈折率(=3.44)、 $T_M$ :透過スペクトルの極大値の包絡線、 $T_m$  : 透過スペクトルの極小値の包絡線である。 $T_M$ と  $T_m$ は図 5-2 に示したように波長 $\lambda$ に対する連続的な関数である。GeC の膜厚  $d$  は、触針式表面粗さ計で求めた値を使った。

### 5-2-3 フォトリフレクタンス(PR)法の原理と装置構成

本研究では、PR スペクトルの変化から図 5-3 及び表 5-4 に示した Ge のバンド構造<sup>11</sup>における  $\Gamma$  点のエネルギー  $E_0$  と  $E_0 + \Delta_0$  の評価を行った。Ge のバンド構

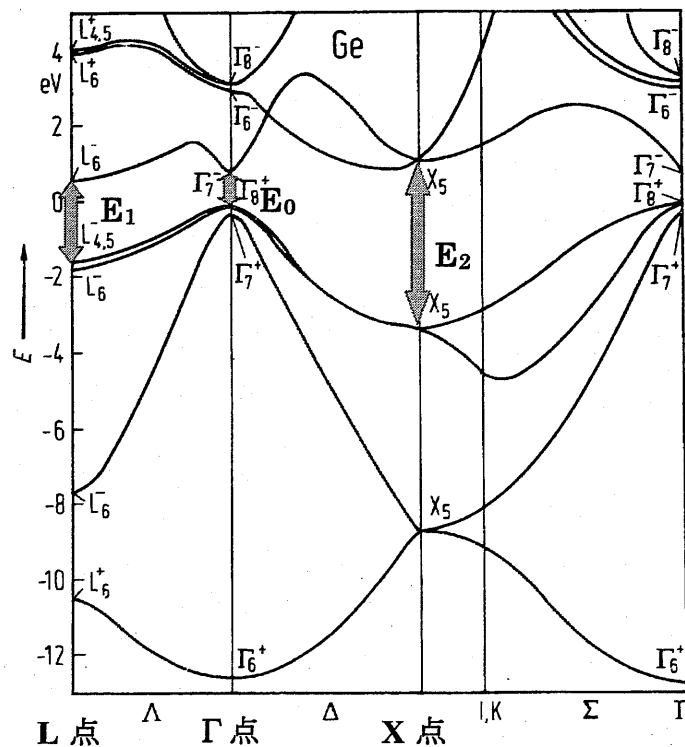


図 5-3 擬ポテンシャル法によって計算された Ge バンド構造<sup>11</sup>

造において  $E_0$  エネルギーは直接遷移ギャップであり、C 導入によってこの直接遷移エネルギーがどのように変化するかを測定することによってバンド構造の直接遷移化の可能性を調べた。

表 5-4 Ge の各特異点におけるバンド遷移エネルギー

バンド遷移	エネルギー(eV)	T(K)
$E_0(\Gamma_8^+ - \Gamma_7^-)$	0.8872	10
$E_0 + \Delta_0(\Gamma_7^+ - \Gamma_8^-)$	1.184	10
$E_1(L_{4,5} - L_6^-)$	2.05	300
$E_2(X_5 - X_5)$	4.49	300

PR 法は、光照射による半導体表面での起電力効果を利用した変調反射分光法であり、結晶に電界を印加し、誘電率スペクトルに変化を与えながら、反射率の変化分  $\Delta R$  を分光分析する方法である。得られるスペクトルは、誘電率スペクトルの微分信号に相当し、バンド構造を反映した鋭いピークを示す。

半導体表面における光の垂直反射率  $R$  は、次式で表される。

$$R = \frac{[\epsilon + \epsilon_0 - \sqrt{2\epsilon_0(\epsilon_r + \epsilon)}]}{[\epsilon + \epsilon_0 + \sqrt{2\epsilon_0(\epsilon_r + \epsilon)}]} \quad (5-9)$$

$(\epsilon = \sqrt{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2} : \text{複素誘電率、} \epsilon_r : \text{実部、} \epsilon_i : \text{虚部})$

ここで、媒質での吸収はないとし、その誘電率の実部を  $\epsilon_0$  としている。変調反射信号は式 (5-4) の部分微分の形で表わされ、式 (5-5) のように書くことができる。

$$\begin{aligned} \Delta R / R &= [(\partial R / \epsilon_r) \Delta \epsilon_r + (\partial R / \epsilon_i) \Delta \epsilon_i] / R \\ &= a \Delta \epsilon_r + b \Delta \epsilon_i \end{aligned} \quad (5-10)$$

$a$  と  $b$  は Seraphin 係数と呼ばれ、 $\epsilon_r$  と  $\epsilon_i$  の関数である。スペクトル形状を決めているのは  $\Delta \epsilon_r$  と  $\Delta \epsilon_i$  で、遷移に関与するバンド端の型によって独特のスペクトルを持つことが調べられている。バルク Ge の場合は、 $a$  が  $b$  より大きな値を取るため、 $\Delta \epsilon_r$  を反映したスペクトルとなる<sup>12</sup>。Ge の各バンド端のエネルギーやバンド構造は、エレクトロリフレクタンス(ER)法等を用いて詳細に研究されている<sup>13</sup>。本研究では、これらの報告を参考に C 導入によって Ge のバンド構造がどのように変化するかを調べた。

本研究において用いた PR 法の測定系を図 5-4 に示す。変調電界を発生させ

るための照射光として、500Hz でチョッピングした Ar<sup>+</sup>レーザー光を用いた。レーザー光の照射面積は 3mm 角で、レーザーパワーは測定サンプル表面で

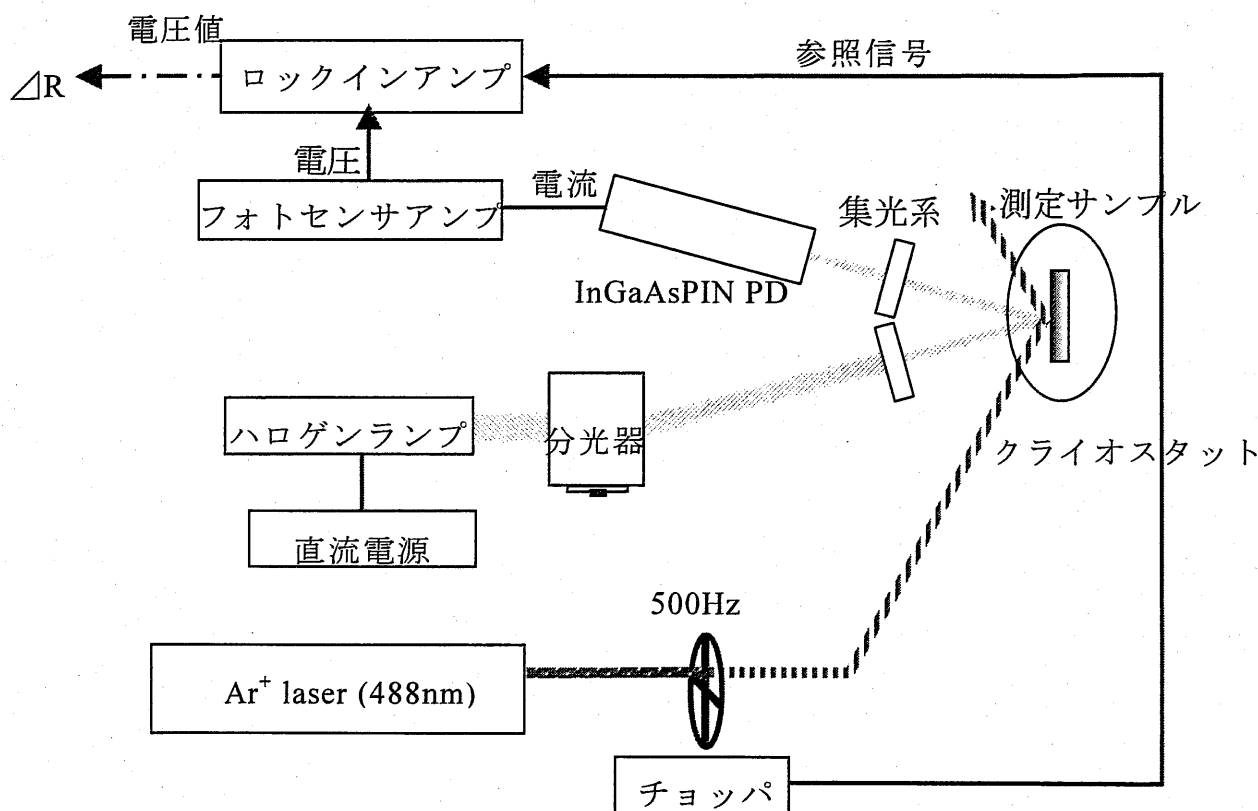


図5-4 PR測定系

6.5mW であった。反射率 R を測定するための探査光は、ハロゲンランプからの光を分光器(分光計器 MT-10)により単色化し、レンズにより約 3mm 角に集光し測定サンプル表面に照射した。測定サンプルからの反射光は、感度波長範囲 0.9 ~ 1.7 $\mu$ m の InGaAs PIN フォトダイオード(浜松ホトニクス G8370-03)を用いて検出し、フォトセンサアンプ(浜松ホトニクス C2719)により電圧信号に変換した後、ロックインアンプ(Stanford Research Systems, Inc. SR510)により増幅し、記録した。ロックインアンプへの参照信号は照射光を変調しているチョッパから得た。探査光の入射角及び反射角は測定サンプル表面に対して約 60° とした。サンプルはクライオスタットに入れ 7.5K まで冷却して、測定を行った。以上の測定系により変調電界と同期した反射信号  $\Delta R$  と、同じ光学系により得た反射信号 R を用いて  $\Delta R/R$  スペクトルを得た。

## 5-2-4 分光エリプソによる

## GeC 混晶のバンド構造評価法

分光エリプソメトリでは、Ge のバンド構造における L 点及び X 点のバンド間遷移を評価した。この、L 点及び X 点での光学遷移を評価することで GeC 混晶の直接遷移化につながる知見と C 原子導入によるバンド構造の変化に関する情報が得られる。

本研究では UVISEL 製 分光エリプソ解析装置(エリプソメーター)を用いて測定を行った。直線偏光を入射すると、反射光は楕円偏光になる。分光エリプソメトリでは楕円偏光の位相角  $\Delta(\lambda)$  と、楕円偏光の振幅強度比から求められる正接  $\Psi(\lambda)$  を測定した。測定より求めた  $\Psi(\lambda)$ 、 $\Delta(\lambda)$  は、入射角、波長、基板の屈折率、膜の屈折率、および膜厚を含む関数となっている。ここから、最小二乗法によるフィッティングを行い複素誘電率の実部と虚部  $\epsilon_r$ 、 $\epsilon_i$  を導いた。そして、この複素誘電率の実部と虚部  $\epsilon_r$ 、 $\epsilon_i$  から L 点と X 点でのバンド間遷移のエネルギーを求めた。測定データ  $\Psi(\lambda)$ 、 $\Delta(\lambda)$  をフィッティングし複素誘電率を求めるため、まず、測定したサンプルについてサンプル構造のモデルを立てた。サンプル構造は基板(Si)、エピタキシャル層に(GeC)、表面の自然酸化膜(GeO<sub>2</sub>)とし、GeC の膜厚は段差計により測定した値を代入した。ここで、解析したい GeC 層についてはプログラムに付属されている Ge の分散式を設定した。次に、最小 2 乗法を用いてモデルの理論値と測定データとの違いが最小になるように膜厚と分散式のパラメータをフィッティングした。その膜厚及び計算された分散式パラメータから複素誘電率の実部と虚部  $\epsilon_r$ 、 $\epsilon_i$  を導出した。

本研究では、測定波長範囲 1.5~5eV で複素誘電関数  $\epsilon_r$  と  $\epsilon_i$  スペクトルを求めた。得られたスペクトルからは、図 5-3 及び表 5-4 に示した Ge のバンド構造の L 点および X 点付近のバンド間遷移エネルギー  $E_1$  と  $E_2$  を反映したピークが観察される。置換位置 C 組成  $x=0\sim 2.6\%$  の Ge<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>/Si(001)エピタキシャル層を分光エリプソメトリによって測定し、C 原子導入によって  $E_1$  および  $E_2$  エネルギーがどの様に変化するかを調べた。



## 5-3 GeC 混晶のバンド構造

### 5-3-1 GeC 混晶のバンドギャップエネルギー

図 5-5 に FT-IR により求めた光子のエネルギー  $h\nu$  に対する吸収係数  $\alpha^{1/2}$  のプ

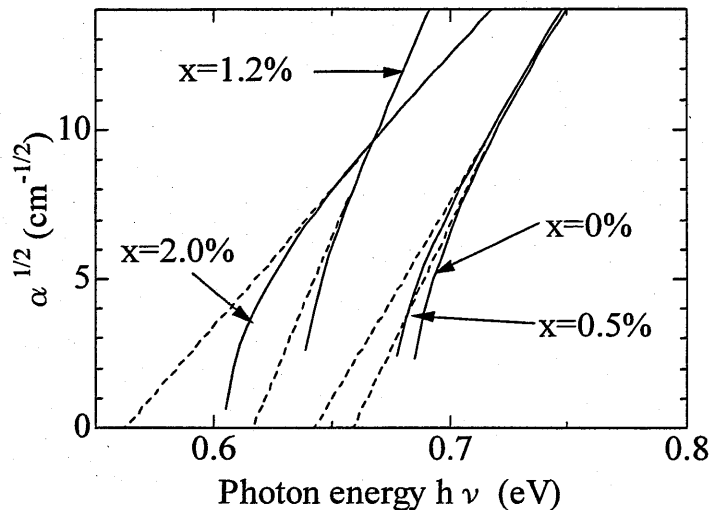


図 5-5  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$ における吸収係数  $\alpha^{1/2}$  の光子エネルギー  $h\nu$  依存性  
パラメータ  $x$  は置換位置 C 組成

ロットを示す。 $\alpha^{1/2}$  と光子エネルギーはほぼ比例関係にあるので、GeC エピタキシャル層は今回測定した置換位置 C 組成  $x$  の範囲では間接遷移型であると推定される。比例部分を  $\alpha^{1/2}=0\text{cm}^{-1/2}$  となる点まで外挿することによって  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$  エピタキシャル結晶のバンドギャップエネルギー  $E_g$  を求めた。その結果を図 5-6 に示す。前述のように  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$  のバンドギャップエネルギー  $E_g$  は、置換位置 C 組成  $x$  とともに大きくなり、 $x>4\%$  以上で直接遷移化することが期待されている。しかし、逆にバンドギャップエネルギー  $E_g$  は、置換位置 C 組成  $x$  と共に減少した。この結果は、点線で示した直線補間による  $\Gamma$ -L 間での遷移とは全く異なる。これはバンドギャップボーイングと呼ばれる現象であり、III-V 族系混晶半導体で盛んに議論されている。バンドギャップボーイングとは混晶化によってバンドギャップエネルギーが組成に対して線形性をもたず、2 次曲線であらわされる現象である。一般的には下に凸の 2 次曲線になることが多い。混晶  $\text{A}_y\text{B}_{1-y}$  において構成元素 A と B のバンドギャップエネルギーを  $E_A$ 、 $E_B$  とすると混晶のバンドギャップエネルギー  $E_{AB}$  は以下の式で表される。

$$E_{AB}=E_{Ay}+E_B(1-y)-by(1-y) \quad (5-11)$$

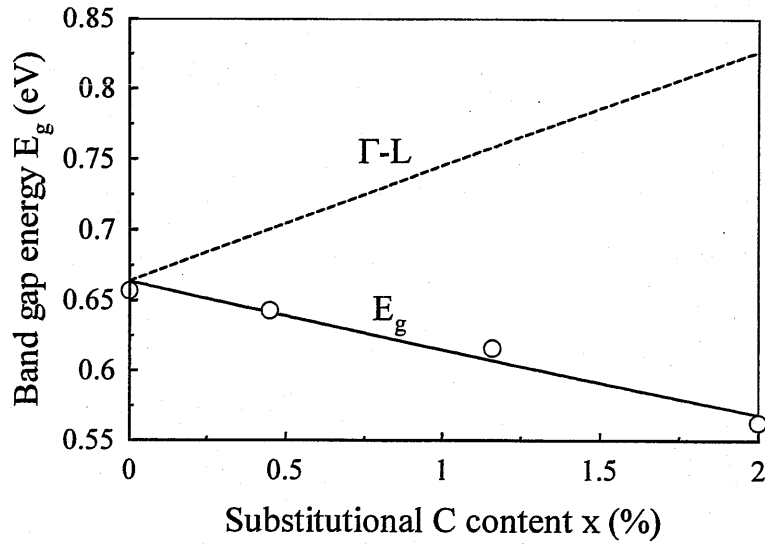


図 5-6  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$ エピタキシャル層のバンドギャップエネルギー $E_g$ の置換位置 C 組成  $x$  依存性

ここで  $b$  をボーイングパラメータという。GeC に類似した IV 族系半導体である SiC 混晶においてもバンドギャップボーイングが報告されている<sup>14, 15</sup>。バンドギャップボーイング現象の原因は明確にされていないが、その可能性として挙げられるものを以下に記す。

- ・基板とエピタキシャル層の歪(緩和したエピタキシャル層と歪を有する層で値が異なる)<sup>16, 17</sup>
- ・原子半径(格子定数)の違い<sup>18, 19</sup>
- ・局在準位の形成<sup>20</sup>
- ・結晶のランダムネス

特に Si-C でのバンドギャップボーイングは C 原子そのものの特性が影響していると考えられており、C 組成 12.5% で semimetal になることが計算結果より予想されている。GeC 混晶のバンドギャップエネルギー $E_g$  は以下の式により見積もられる。

$$E_g = E_C^L \frac{x}{100} + E_{\text{Ge}}^L \left(1 - \frac{x}{100}\right) - b \frac{x}{100} \left(1 - \frac{x}{100}\right) \quad (5-12)$$

ここで  $E_C^L$ 、 $E_{\text{Ge}}^L$  はそれぞれ 300K における C(ダイヤモンド)と Ge のバンドギャップエネルギーである。バルク Ge では  $\Gamma$ -L 遷移がバンドギャップとして観測される。一方、C(ダイヤモンド)の場合には、 $\Gamma$ - $\Delta$  ( $\Gamma$ と X 点の間)の光学遷移が起こる。GeC 混晶では C 組成が小さいため  $\Gamma$ -L 間での遷移が起こると予想される。

図 5-1 の直線補間の結果でも置換位置 C 組成が 4%程度までであれば L 点での遷移が起これると予測されている。Γ-L 遷移を仮定してバンドギャップボーイングを求めたところ、実線で示したようにボーイングパラメータ  $b$  は 13.1eV の値が得られた。

一般的にボーイングパラメータ  $b$  は 1eV 程度である。例えば、Ⅲ-V 族混晶系の  $b$  値の場合、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  : 1.4~4.8eV、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  : 1.3eV 程度であることが報告されている。しかし、構成原子間の原子半径(格子定数)が著しく異なる場合や基板とエピタキシャル層間に大きな歪が生じた場合にはボーイングパラメータ  $b$  が大きくなると予想されている。本研究のサンプルでは、膜厚は十分厚いためエピタキシャル層と基板との間の歪は無視できるが、C に対する Ge の格子定数の比は 1.6 と非常に大きいため  $b$  値が非常に大きくなったと推測される。同じ IV 族混晶半導体である SiC のデータからボーイングパラメータを求めると 10.7eV となった。C に対する Si の格子定数の比は 1.5 であり、Ge/C の格子定数の比より少し小さい。バンドボーイングの原因としては上記のように様々なことが考えられるが、GeC 混晶系では格子定数の差が大きく影響している可能性がある。そこで表 5-5 に他の材料系に関する格子定数の比とボーイングパラメータ  $b$  の関係を示す。また、この表 5-5 をプロットした結果を図 5-7 に示す。

表 5-5 格子定数の比とボーイングパラメータ  $b$  の関係

材料	ボーイングパラメータ $b$	格子定数比
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	1.15 <sup>21</sup>	1.00
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	0.22 <sup>22</sup>	1.00
$\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$	0.97 <sup>23</sup>	1.10
$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	1 <sup>24</sup>	1.12
$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	1.4 <sup>25</sup>	1.12
$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	3.8 <sup>16</sup>	1.12
$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	2.6 <sup>16</sup>	1.12
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	0.98 <sup>26</sup>	1.02
$\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$	1.30 <sup>27</sup>	1.08
$\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$	10.7 <sup>15</sup>	1.52
$\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$	13.1	1.59
$\text{Ga}_{1-x}\text{As}_x\text{N}$	7 <sup>28</sup>	1.26
$\text{Ga}_{1-x}\text{As}_x\text{P}$	0.3 <sup>28</sup>	1.04

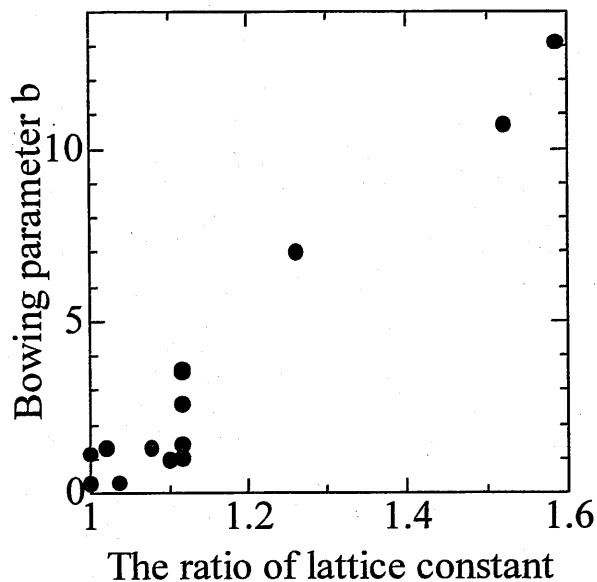


図 5-7 格子定数の比とボーイングパラメータ  $b$  の関係

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  では同じ材料でもボーイングパラメータ  $b$  の値に広がりがある。これは成長条件の違いだけでなく、前述のようにコヒーレント成長と緩和成長の違いによって値が異なることが報告されている。また、図 5-7 のグラフから格子定数の比が大きくなるほど、ボーイングパラメータ  $b$  が大きくなることが明らかになった。今回 GeC 混晶で得られたボーイングパラメータ  $b=13.1\text{eV}$  という非常に大きな値は、構成原子間の格子定数(原子半径)の差が主な要因となっていると結論付けられた。

図 1-1 で示したように Orner らは、C 組成の増加と共にバンドギャップエネルギーが増加することを報告している<sup>8</sup>。しかもその値は、若干の減少はあるものの L 点での線形補間に近い値をもってエネルギーが増加している。本研究と彼らとの GeC 混晶成長において、大きく異なる点は C 分子線源の違いである。彼らは C 分子線源として昇華性グラファイトフィラメントを使用しており、QMS の測定結果から C 分子線の主な構成種は  $\text{C}_3$  であると報告している。この  $\text{C}_3$  は、GeC 混晶中にクラスターとして取り込まれるため格子を膨張させる効果がある<sup>29</sup>。一方、アークプラズマガンによる C 分子線はイオン化された C 単原子で構成されていることを示した。この  $\text{C}^+$ イオンは、置換位置に取り込まれやすい。この結果、供給 C 組成  $x_c=2\%$  の場合には置換位置へ C 原子が取り込まれ、格子が縮小し、XRD 測定での GeC(004)ピークが  $2\theta=66.4^\circ$  までピークシフトした。しかし、彼らの結果では C クラスターが格子を膨張したため Ge(004)

ピークが現れる  $2\theta = 66.0^\circ$  に GeC(004)ピークが観察されている。このことは C 分子線源の違いにより GeC 混晶中への C 原子の取り込まれ方が明らかに異なることを示す。つまり C 分子線源の違いによる混晶への C 原子の取り込みがバンドギャップエネルギー  $E_g$  に影響したと推定される。

### 5-3-2 GeC 混晶の $\Gamma$ 点遷移エネルギー

PR 測定では、直接遷移である  $\Gamma$  点でのバンド間遷移エネルギー  $E_0$  を評価できる。図 5-8 に  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}$  ( $0 \leq x \leq 1.2\%$ ) の PR スペクトルを示す。置換位置 C 組成  $x=0\%$  の Ge/Si エピタキシャル層においては、Ge のバンド構造を反映した  $E_0$ 、 $E_0 + \Delta_0$  を示す強いスペクトル変化が  $0.89\text{eV}$  と  $1.18\text{eV}$  に観察された。これらの値はバルク Ge に対する文献値とも一致する。 $\Delta R/R$  の信号強度も  $4 \times 10^{-4}$  と強く、スペクトル形状も鋭い。置換位置 C 組成  $x=0.5\%$  の  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}$  エピタキシャル層に対するスペクトルにも強度は弱くブロードであるが、 $0.81\text{eV}$  と  $1.10\text{eV}$  にピークが観察された。これらのピークは  $E_0$  と  $E_0 + \Delta_0$  エネルギーに対応すると推測される。両ピークとも C 原子の取り込みによって低エネルギー側へシフトしている。置換位置 C 組成  $x=1.2\%$  の  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}$  では  $1.0\text{eV}$  付近にピークが現れており、 $x=0.5\%$  のサンプルの結果から  $E_0 + \Delta_0$  エネルギーによるピークであると推定される。一方、 $E_0$  によるピークは分析範囲より低エネルギー側にあるものと推測される。なお、 $x=0.5\%$  のサンプルで、 $x=1.2\%$  に比較して信号強度が小さくなっているのは膜厚が薄くなっているためである<sup>30</sup>。これ以上の置換位置 C 組成  $x > 1.2\%$  では C 組成とともに  $\Delta R/R$  スペクトルがブロードになり、信号強度は急激に減少した。これは RHEED や XRD の結果からも推測されるように GeC 混晶の結晶性の劣化によるものであろう。PR 測定の結果、C 原子の導入によりバンドギャップエネルギー  $E_g$  と同様に  $E_0$  と  $E_0 + \Delta_0$  エネルギーも低エネルギー側にシフトすることが明らかになった。

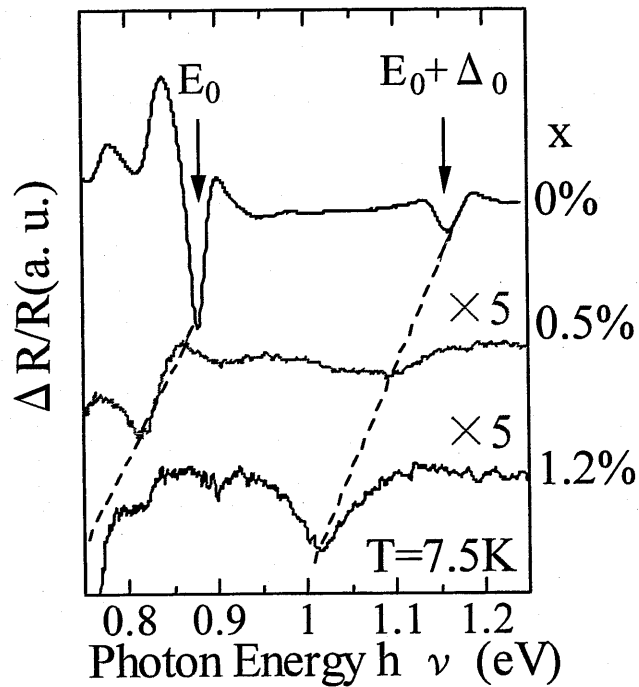


図 5-8 フォトリフレクタンスによる  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$  の  $\Delta R/R$  スペクトルのエネルギー  $h\nu$  依存性 パラメータ  $x$  は置換位置 C 組成

### 5-3-3 GeC 混晶の L、X 点遷移エネルギー

図 5-9 に分光エリプソメトリにより測定した置換位置 C 組成  $x=0\sim 2.6\%$  の GeC/Si エピタキシャル層の複素誘電率  $\epsilon_i$  スペクトルを示す。置換位置 C 組成  $x$  の増加に伴い 2eV 付近の  $E_1$  エネルギーおよび 4eV 付近の  $E_2$  エネルギーのピークにブロードニングが確認される。これは結晶性の悪化に対応すると推測される。また、 $E_1$  および  $E_2$  エネルギーのピークが置換位置 C 組成  $x$  に対してシフトしていることがわかる。この  $E_1$  と  $E_2$  エネルギーはそれぞれ図 5-3 の L 点と X 点でのバンド間遷移エネルギーに対応する。 $E_1$  は置換位置 C 組成  $x$  の増加に伴い高エネルギー側へ、 $E_2$  は若干低エネルギー側へシフトしている。これは図 5-3 の Ge のバンド構造において置換位置 C 組成増加に伴い、 $L_{4,5}-L_6$  間が広がり、 $X_5-X_5$  間が狭まったことを示す。

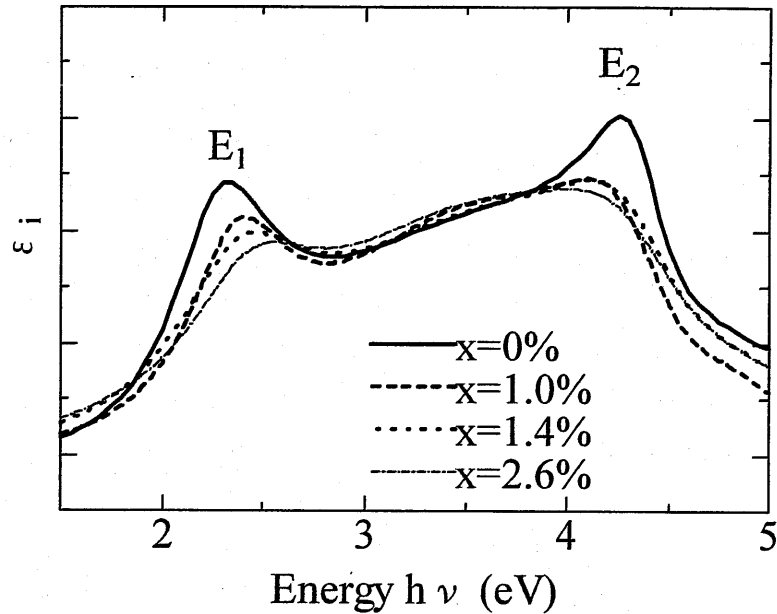


図 5-9 分光エリプソメトリによる  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$  エピタキシャル層の複素誘電関数  $\epsilon_i$  のエネルギー  $h\nu$  依存性 パラメーターは置換位置 C 組成  $x$

## 5-4 混晶化によるバンド構造の変化

### 5-4-1 C 原子導入による直接遷移化の可能性

今回、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$  エピタキシャル層において置換位置 C 組成  $x$  を 2.9% まで増加することに成功したが、未だ  $x > 4\%$  のエピタキシャル結晶は得られていない。この節では置換位置 C 組成が 4~11% で GeC 混晶が直接遷移型半導体になる可能性について  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$  に対する光学特性評価の結果に基づいて議論する。

本研究では、直接遷移化する可能性があるのかを調べるために PR により  $\Gamma$  点でのバンド間遷移エネルギー  $E_0$  を測定した。FT-IR によるバンドギャップエネルギー  $E_g$  の測定と分光エリプソメトリによる X 点および L 点遷移エネルギーの測定は室温で行ったが、PR は 7.5K で測定を行った。一般的に半導体のバンドギャップエネルギーは、温度に対して線形性を持っていることがわかっている。そこで、以下の式により室温での  $\Gamma$  点での遷移エネルギー  $E_0$  を見積もった。

$$E_0(T) = E - \frac{dE_0}{dT} T \quad (5-13)$$

ここで  $E$  は 7.5K 測定したデータであり、 $\frac{dE_0}{dT} = 4.0 \times 10^{-4} (\text{eV/K})$  である<sup>31</sup>。測定

サンプルは置換位置 C 組成  $x$  が比較的小さいため  $\frac{dE_0}{dT}$  は、バルク Ge の値を用いた。300K での  $E_0$  エネルギーの値を求めたところ置換位置 C 組成  $x=0, 0.5\%$  でそれぞれ 0.78eV と 0.71eV と換算され、図 5-10 に凡例◇で示すように  $E_0$  エネルギーは置換位置 C 組成  $x$  の増加と共に減少した。 $\Gamma-\Gamma$  で示した点線は、 $\Gamma$  点間でのバンド間遷移エネルギー  $E_0$  の直線補間を示しているが、PR の結果によると  $\Gamma$  点での遷移も数値的には従わないことがわかった。

室温での  $\Gamma$  点での遷移エネルギー  $E_0$  は、FT-IR により測定したバンドギャップエネルギー  $E_g$  の値よりも 0.1eV 程度大きくなっており、 $\Gamma$  点での光学遷移は起こりにくいことを示している。つまり、PR 測定結果より今回測定した置換位置 C 組成  $x$  の範囲では間接遷移型半導体であることが明らかになった。この結果は、吸収係数  $\alpha^{1/2}$  が光子エネルギー  $h\nu$  に比例した事実とも一致する。以上のことから今回測定した  $0 \leq x \leq 2\%$  の置換位置 C 組成では  $\Gamma-L$  間での遷移が起こることがわかった。

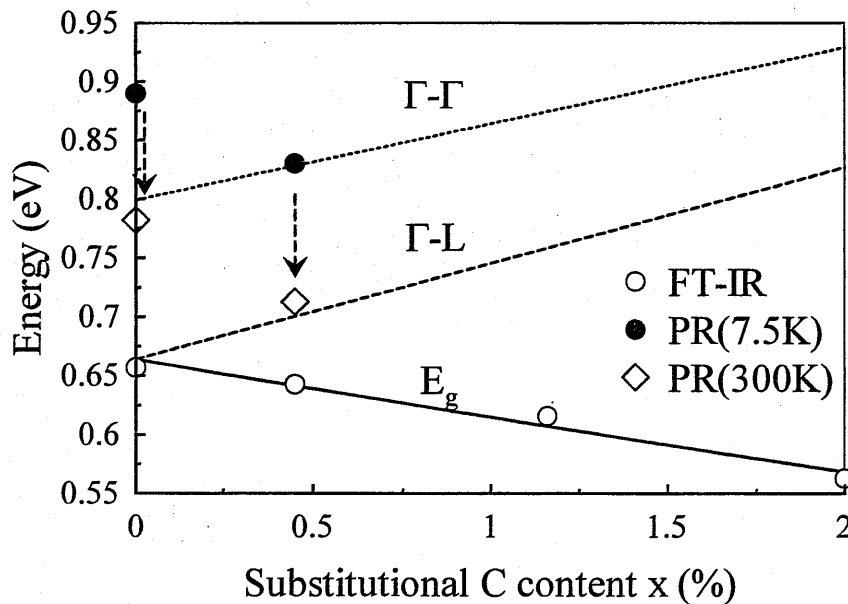


図 5-10 FT-IR と PR による GeC 混晶のバンド構造評価

### 5-4-2 C 原子導入によるバンド構造変化

今回成長した GeC エピタキシャル層は置換位置 C 組成  $x$  が小さいため、Ge のバンド構造を参考に C 原子導入の効果による GeC のバンド構造変化を考察した。FT-IR と PR 測定によるとバンドギャップエネルギー  $E_g$  と  $\Gamma$  点間の遷移エネルギー  $E_0$  は、置換位置 C 組成  $x$  の増加と共に減少した。図 5-3 の Ge のバンド



構造で考えると FT-IR のバンドギャップエネルギー測定から  $\Gamma_8^+$  に対する  $L_6$  点のエネルギーが小さくなったと推測される。一方、PR 測定結果からは、C 原子の導入によって  $\Gamma_7$  のエネルギーが  $\Gamma_8^+$  に対して減少したと考えられる。分光エリプソメトリの結果からは  $L_{4,5}$ - $L_6$  間のエネルギーが増大する傾向を観察した。FT-IR 測定結果から  $L_6$  点のエネルギーが減少したことを考えると、 $L_{4,5}$  ポイントのエネルギーも  $\Gamma_8^+$  と比較して小さくなったことがわかる。一方、分光エリプソメトリ結果から  $X_5$ - $X_5$  間のエネルギーは若干減少した。しかし、これは  $X_5$ - $X_5$  間のエネルギーであり、 $\Gamma_8^+$  に対してどの程度変化しているか今回は見積もることはできなかった。以上のことから、C 原子の導入により  $\Gamma_8^+$  に対して  $L_6$ 、 $L_{4,5}$ 、 $\Gamma_7$  のそれぞれの点のエネルギーが減少することが明らかになった。

一方、供給した C 量に対して置換位置に存在する C 原子というのは半分以下であることが XRD 結果からわかっている。置換位置以外に存在する C 原子は格子を膨張させるためバンドギャップは減少するはずである。つまり今回得られた大きなボーイングパラメータ  $b$  は、構成原子間の原子半径の差だけでなく、置換位置以外の C 原子の影響も考えられる。今後、この置換位置以外に存在する C 原子の配置を制御した状態でバンド構造を追及していく必要がある。C 原子の配置をさらに詳細に調べるための手法としては、RBS、EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)が挙げられる。RBS では混晶のチャネリングプロファイルから散乱に寄与した原子を特定することで、C 原子がどのような配置にどの程度存在するか評価できる。また、EXAFS では C 原子が近接原子とどのように結合しているか評価でき、RBS と EXAFS の結果から包括的に C 原子の配置と組成を定量的に求めることができる。この C 原子の配置に関するデータと光学特性のデータを比較することにより、どの配置の原子がどのように光学特性に寄与していることが調べることが今後の課題である。

## 5-5 まとめ

置換位置 C 組成  $x$  の増加によって GeC 混晶のバンド構造が、直接遷移化するか、また、バンド間遷移はどのように変化するのか調べるため、FT-IR、PR、分光エリプソメトリにより光学特性を測定し、分析した。その結果を以下にまとめる。

- ・置換位置 C 組成  $x < 2\%$  までの範囲で、GeC 混晶は間接遷移型半導体であった。

- GeC のバンドギャップエネルギー  $E_g$  は、最も簡単な近似である線形補間には従わず、置換位置 C 組成  $x$  の増加とともに減少した。これはバンドギャップボーイングと呼ばれ、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$  エピタキシャル層に対して初めて見出した。
- ボーイングパラメータ  $b$  を導入し、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$  混晶に対して 13.1eV という値が得られた。この大きな  $b$  値は、Ge と C の原子間距離の大きさに起因するものと推測される。
- C 原子導入による  $X_5 - X_5$  間のエネルギーに変化はみられなかった。一方で、 $\Gamma_8^+$  に対して  $L_6$ 、 $L_{4,5}$ 、 $\Gamma_7$  のそれぞれの点のエネルギーが減少することが明らかになった。

線形補間によると  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$  エピタキシャル層は、置換位置 C 組成  $x > 4\%$  で直接遷移化することが予想されている。しかし、FT-IR、PR、分光エリプソメトリにより置換位置 C 組成  $x \leq 2.6\%$  の  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$  エピタキシャル層の光学特性を評価した結果、間接遷移型半導体であり、バンドギャップエネルギー  $E_g$  とバンド間遷移エネルギー  $E_0$  は線形補間の結果には従わず、減少した。このように GeC 結晶は C 原子の導入によって特異な性質を示すことが明らかになった。

## 参考文献

- <sup>1</sup> H. Angerer, D. Brunner, F. Freudenberg, O. Ambacher, R. Höppler, T. Metzger, E. Born, G. Dollinger, A. Bergmaier, S. Karsch, and H. -J. Körner, *Appl Phys. Lett.* **71**, 1504 (1997).
- <sup>2</sup> M. F. Ling and D. J. Miller, *Phys. Rev. B* **38**, 6113 (1988).
- <sup>3</sup> O. F. Sankey, A. A. Demov, W. T. Petuskey, and P. F. McMillan, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **1**, 741 (1993).
- <sup>4</sup> Ravindra Pandey, Michel Rerat, Clovis Darrigan, Mauro Causà, *J. Appl. Phys.* **88**, 6462 (2000).
- <sup>5</sup> M. Ohfuti, M. Ikeda, Y. Awano, and N. Yokoyama, *Phys. Rev. B* **60**, 13547 (1999).
- <sup>6</sup> J. Kolodzey, P. R. Berger, B. A. Orner, D. Hits, F. Chen, A. Khan, X. Shao, M. M. Waite, S. Ismat Shah, C. P. Swann, and K. M. Unruh, *J. Crystal Growth*, **157**, 386 (1995).
- <sup>7</sup> J. Kolodzey, P. A. O'Neil, S. Zhang, B. A. Orner, K. Roe, K. M. Unruh, C. P. Swann, M. M. Waite, and S. Ismat Shah, **67**, 1867 (1995).
- <sup>8</sup> B. A. Orner, A. Khan, D. Hits, F. Chen, K. Roe, J. Pickett, X. Shao, R. G. Wilson, P. R. Berger, and J. Kolodzey, *J. Electron. Mater.*, **25**, 2557 (1996).
- <sup>9</sup> M. Krishnamurthy, Bi-Ke Yang, and W. H. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2572 (1996).
- <sup>10</sup> R Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **16**, 1214 (1983).
- <sup>11</sup> Chelikowski, J. R., Cohen, M. L. *Phys. Rev. B* **13**, 5465 (1976).
- <sup>12</sup> 喜多 隆, 西野 種夫, 半導体計測評価辞典, 1994, サイエンスフォーラム, p. 441.
- <sup>13</sup> D. E. Aspen, *Phys. Rev. B* **12**, 2297 (1975).
- <sup>14</sup> W. Singer, M. Weidner, H. J. Osten, and M. Eichler, *Appl. Phys. Lett.* **26**, 3356 (1994).
- <sup>15</sup> Alexander A. Demkov and Otto F. Sankey, *Phys. Rev. B* **48**, 2204 (1993).
- <sup>16</sup> C. Wetzal, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, H. Katoh, H. Amano, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1994 (1998).
- <sup>17</sup> Kwiseon Kim, Gus L. W. Hart, and Alex Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3105 (2002).
- <sup>18</sup> T. Peng, J. Piprek, G. Qiu, J. O. Olowolafe, K. M. Unruh, C. P. Swann, E. F. Schubert, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2439 (1997).
- <sup>19</sup> L. Bellaiche, S. -H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **56**, 10233 (1997).

- <sup>20</sup> L. Bellaiche, T. Mattila, L. -W. Wang, S. -H. Wei, and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1842 (1999).
- <sup>21</sup> H. C. Casey, Jr. and M. B. Panish, *Heterostructure Lasers, Parts A and B* (academic, Orlando, 1978).
- <sup>22</sup> C. Bosio, J. L. Staehli, M. Guzzi, G. Burri, and R. A. Logan, *Phys. Rev. B* **38**, 3263 (1988).
- <sup>23</sup> C. Chauvet, E. Tournié, and J. -P. Faurie, *Phys. Rev. B* **61**, 5332 (2000).
- <sup>24</sup> S. Nakamura, N. Iwasa, and S. Nagahama, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **32**, L338 (1993).
- <sup>25</sup> J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, Hai Lu, and William J. Schaff, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4741 (2002).
- <sup>26</sup> M. R. Khan, Y. Koide, H. Itoh, N. Sawaki, and I. Akasaki, *Solid State Commun.* **60**, 509 (1986).
- <sup>27</sup> A. K. Ghosh, K. K. Som, S. Chatterjee, and B. K. Chaudhuri, *Phys. Rev. B* **51**, 4842 (1995).
- <sup>28</sup> L. Bellaiche, S. -H. Wei, and Alex Zunger, *Phys. Rev. B* **54**, 17568 (1996).
- <sup>29</sup> D. Gall, J. D'Arcy-Gall, and J. E. Greene, *Phys. Rev. B* **62**, R7723 (2000).
- <sup>30</sup> 浜名 康全, 本学修士論文, 2001年, p. 33.
- <sup>31</sup> J. Camassel and D. Auvergne, *Phys. Rev. B* **12**, 3258 (1975).

# 6 章 結論

## 6-1 本研究の主要成果

本研究では Si 基板と格子整合する新しい発光材料として GeC 混晶に注目し、その結晶性と光学特性を評価した。GeC は自然界には存在しない結晶であるために非平衡状態を強調することによって、置換位置 C 組成  $x > 4\%$  の  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$  エピタキシャル結晶の実現を目標に、新規 C 分子線源としてアークプラズマガンを導入し、MBE 成長した。本章では、本研究で得られた主要な成果と新しい知見をまとめる。

### アークプラズマガンの分子線評価

本研究では C の新規分子線源として、これまでに半導体の結晶成長へ応用されていないアークプラズマガンを MBE に導入した。QMS 測定結果から C 分子線は  $^{12}\text{C}$  の単原子から構成されており、C 原子が複数結合したクラスターは混入していないことを明らかにした。

アークプラズマガンにより成長した C 膜はアモルファスであり、その膜中にはマクロパーティクルと呼ばれる  $1\mu\text{m}$  程度の大きさの C 凝集物は  $1\text{cm}^2$  中に 0~1 個と非常に少数であり、GeC 混晶成長には影響ないと判断された。XPS により C 膜と Si 基板および Ge 基板間に Si-C と Ge-C 結合が観察され、アークプラズマガンから供給された励起 C イオンが GeC 混晶の成長に有効であることを実証した。

### C 組成の定義と定量

本研究では置換位置 C 組成  $x$ 、取り込み C 組成  $\langle x \rangle$ 、供給 C 組成  $x_c$  を明確に定義するとともに、GeC エピタキシャル層におけるそれらの関係を定量的に明らかにした。この結果、アークプラズマガンによる MBE 成長で得た GeC では、薄膜中の取り込み C 組成  $\langle x \rangle$  と供給 C 組成  $x_c$  はほぼ一致した。また、置換位置 C 組成  $x$  は、供給 C 組成  $x_c$  が大きいほど、また成長温度  $T_s$  が低いほど大きいことを示した。

### 非混和性の解消

アークプラズマガンによるイオン化 C 分子線源と  $\text{Ar}^+$  イオン照射の IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) を併用することによって、これまで報告されている中で最大である置換位置 C 組成  $x = 2.9\%$  の  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$  混晶を得た。これは、 $\text{C}^+$  イ

オン化分子線と  $\text{Ar}^+$  イオンのエネルギーを利用した非平衡成長の効果である。

非平衡性をさらに強調するため成長温度  $T_s$  を  $300^\circ\text{C}$  まで下げて MBE 成長した GeC 混晶は、多結晶化したものの、ラマンシフトの分析結果から置換位置 C 組成  $x$  がさらに増加していることを明らかにした。

### 結晶性の向上

イオンビームを利用した IBAD は、置換位置 C 組成  $x$  の増加だけでなく結晶性の向上にも効果があった。 $500\text{eV}$  を上限として  $\text{Ar}^+$  イオンの加速エネルギー  $E_a$  を大きくするほど、XRD の GeC(004) ピークの半値幅が小さくなり、結晶性が向上することがわかった。

Ge 基板上と Si 基板上の GeC エピタキシャル結晶成長の比較から、エピタキシャル層と基板間の歪制御が結晶性向上に寄与する可能性を示した。

### 光学特性

FT-IR の分析結果、置換位置 C 組成  $x=0\sim 2\%$  の範囲では  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$  エピタキシャル結晶は、間接遷移型半導体であることを明らかにした。また、GeC 結晶のバンドギャップエネルギー  $E_g$  は、直線補間の予測には従わず、 $E_g$  は置換位置 C 組成  $x$  の増加に伴って減少した。この結果は、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$  エピタキシャル結晶に対してバンドギャップボーイングが生じていることを示しており、他の混晶半導体と比較して  $b=13.1\text{eV}$  の非常に大きなボーイングパラメータを見出した。

PR と分光エリプソメトリの結果、2%以下の置換位置 C 組成では  $x$  の増加に伴って、 $\Gamma_8^+$  対して  $L_6$ 、 $L_{4,5}$ 、 $\Gamma_7$  のそれぞれの点のエネルギーが著しく減少することを明らかにした。

## 6-2 今後の課題

### 置換位置 C 組成 $x4\%$ 以上の結晶成長

本研究では、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$  エピタキシャル層の MBE 成長においてイオンビームを利用した非平衡成長が有効であることを示した。しかし、置換位置 C 組成  $x$  は目標であった 4% に到達せず、2.9% に留まっている。さらに置換位置 C 組成  $x$  を増加し、結晶性を向上させるためにはイオンビームが結晶成長に与える効果、メカニズムを明らかにする必要がある。

## 異なる配置の C 組成の定量

供給 C 組成  $x_c$  と置換位置 C 組成  $x$  に大きな差がある。これは GeC 混晶中において C 原子の取り込みが複雑であることを示している。今後、RBS などを利用して C 原子の取り込みを厳密に評価し、結晶成長にフィードバックできると期待できる。

## エピタキシャル層と基板間の歪制御

結晶性を悪化する要因として GeC エピタキシャル層と基板間との歪が挙げられる。適切なバッファ層、基板を選択することにより歪を緩和し、GeC のコヒーレント成長が期待される。

## 光学特性とバンド構造

光学特性評価では、置換位置 C 組成 2% の混晶までを評価し、置換位置 C 組成の増加に伴い、バンドギャップボーイングが起こるという興味深い結果を得た。しかし、それ以上の C 組成では結晶性の悪化が原因で、現在までのところ光学特性の詳細は不明である。今後、その他の評価技術を活用したバンド構造評価が必要である。このためには結晶成長技術の向上が必須であることは言うまでもない。

## まとめ

本研究では、発光材料を目的に GeC 混晶の単結晶を成長し、その光学特性を評価した。置換位置 C 組成  $x$  を定量的に求め、イオンビームを利用した GeC の MBE 成長によりこれまでに報告されている中で最大である置換位置 C 組成 2.9% の単結晶を得ただけでなく、イオンビームの利用、低温成長などによる非平衡成長が C 原子取り込みと結晶性向上に有効であることを示した。GeC 混晶の光学特性は、当初予想されたものとは全く異なる挙動を示し、顕著なバンドギャップボーイング現象を見出した。今回得られた知見が、置換位置 C 組成  $x > 4\%$  以上、かつ直接遷移型半導体の GeC 混晶を実現するだけでなく、他の結晶系にも生かされることを願い、本論文の結びとする。

## 謝辞

本研究は筆者が、奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 光機能素子科学講座において、布下正宏教授の御指導を賜ることでここに博士論文としてまとめることができたものです。布下正宏教授には、本研究を進めていく過程において、配慮に満ちたご支援と多大なる激励を頂きました。また、日々の研究に関する議論は、筆者にとって非常に有益で学ぶものが多かったと思います。本論文がここにあるのもひとえに布下先生の支援のお陰であり、ここに深甚なる感謝をあらわします。

本学 凝縮系物性学講座 大門寛教授には、本研究の結晶性、特に RHEED などに関して多くの御助言と有益な議論、御提言を頂きました。ここに深く感謝いたします。

本学 微細素子科学講座 冬木隆教授には、研究の位置付けと方針について多くの御助言と有益な議論、御提言を頂きました。心から感謝しております。

本研究室 太田淳助教授には、本論文をまとめるにあたって大変有意義な数多くのご指摘と御助言を頂戴いたしました。先生に頂きました、広い視野からの洞察に満ちたご意見は、本論文をまとめる上で大変参考になりました。ここに慎んで感謝いたします。

本研究室 徳田崇助手には、MBE の基礎から御指導頂きました。また、筆者が研究に行き詰まった時には常に親身に相談にのって下さり、心強い助言と励ましを与えて下さいました。筆者が研究を続け、ここに博士論文をまとめることができたのも、徳田崇助手の労をおしまぬ御指導のお陰であり、ここに深く感謝いたします。

本研究室 香川景一郎助手には、公私にわたって筆者のよき先輩として数々の助言と励ましを賜りました。謹んでここに感謝いたします。

本学 1 期生 明地将一氏(現島津製作所)、岩井治憲氏(現 ULVAC)、上原昭宏氏(現 NIDEK)、浮田博文氏(現富士通)、黄地博史氏(現松下電気エンジニアリング)には、公私に亘ってお世話になりました。お互い 1 期生、他大学出身ということでのいろいろな形で刺激を頂きました。ここに感謝いたします。

本研究室 元 MBE チーム 太田真氏(現日本電子エンジニアリング)、段床亮一氏(現ソニー)、服部恭典氏(現セイコーエプソン)、中山裕勝氏(現オムロン)、浜名康全氏(現浜松ホトニクス)には MBE 成長装置、その他の装置を使用する際、常に快く御便宜をはかって下さいました。感謝しております。

本研究室 GeC チーム 宮武耕志氏(M2 学生)、前田陽平氏(M1 学生)には、



気難しい GeC 用 MBE 装置のメンテナンス等を手伝っていただき、本研究をスムーズに遂行できました。ここに深く感謝いたします。

この他にも奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 光機能素子科学講座の皆様には、本研究を進めるにあたってひとかたならずお世話になりました。全員のお名前を挙げることができず大変残念ですが、ここに全ての皆様へ慎んで感謝の意を表します。

最後に、大学院において本研究を進めていくことに理解を示し、全てにわたり惜しみない援助を与えてくれた両親に心から感謝して、謝辞の結びとします。

## 研究業績リスト

### [発表論文]

1. **M. Okinaka**, Y. Hamana, T. Tokuda, J. Ohta and M. Nunoshita, "MBE growth mode and C incorporation of GeC epilayers on Si(001) substrates using an arc plasma gun as a novel C source", *J. Crystal Growth*, **249** (2003) 78.
2. **M. Okinaka**, Y. Hamana, T. Tokuda, J. Ohta and M. Nunoshita, "Effect of lower growth-temperature on C incorporation in GeC epilayers on Si (001) grown by MBE", *Physica E*, **16** (2003) 473.
3. **M. Okinaka**, K. Miyatake, J. Ohta and M. Nunoshita, "Large band gap bowing of MBE-grown GeC/Si(001) layers", submitted to *J. Crystal Growth*.
4. **M. Okinaka**, K. Miyatake, J. Ohta and M. Nunoshita, "Effect of Ar<sup>+</sup> ion irradiation on substitutional C incorporation into MBE-grown GeC/Si(001)", submitted to *J. Crystal Growth*.

### [国際会議報告]

1. **M. Okinaka**, K. Miyatake, Y. Hamana, T. Tokuda, J. Ohta and M. Nunoshita, "The effect of Ar<sup>+</sup> ion bombardment on crystalline quality of GeC/Si (001)", The Second International Workshop on New Group IV (Si-Ge-C) Semiconductors, Kofu, Japan, (2002).
2. **M. Okinaka**, Y. Hamana, T. Tokuda, J. Ohta and M. Nunoshita, "The Growth Temperature Dependence of Incorporation of C Atoms into GeC Epilayers on Si (001) Substrates", E-MRS 2002 Spring Meeting, Strasbourg, France, (2002).
3. **M. Okinaka**, K. Miyatake, J. Ohta and M. Nunoshita, "Large band gap bowing of MBE-grown GeC/Si(001) layers", 3<sup>rd</sup> International Conference of SiGe(C) Epitaxy and Heterostructure (ICSI3), Santa Fe, U.S.A., (2003).
4. T. Tokuda, R. Dansho, **M. Okinaka**, J. Ohta, M. Nunoshita, "MBE Growth of GeC on Si(001) using Arc Plasma C source", ICCG-14/icvge-11, Kyoto, Japan, 04p-SB3-8, (2001).

### [国内学会報告]

1. **M. Okinaka**, H. Iwai, M. Ohta, T. Tokuda, J. Ohta, and M. Nunoshita, "Observation of initial growth stage of Ge and SiGe on Si(100) by CAICISS", 第19回電子材料シンポジウム, D5 (2000).

2. 沖仲元毅, 徳田崇, 太田淳, 布下正宏, “CAICISS による SiGe 表面偏析の観察”, 第 61 回応用物理学学会学術講演会, 3p-ZB-3 (2000).
3. 沖仲元毅, 服部恭典, 徳田崇, 太田淳, 布下正宏, “CAICISS による深さ方向の高分解能組成分析”, 第 48 回応用物理学関係連合講演会, 30aD10 (2001).
4. 沖仲元毅, 段床亮一, 浜名康全, 徳田崇, 太田淳, 布下正宏, “C 分子線源にアークプラズマガンを用いた GeC 混晶の MBE 成長”, 電子情報通信学会シリコン材料・デバイス研究会(SDM)電子デバイス研究会(ED)電子部品・材料研究会(CPM)合同研究会, SM2001-33, pp.19-24, (2001).
5. M. Okinaka, Y. Hattori, T. Tokuda, J. Ohta, and M. Nunoshita, “The layer-by-layer compositional analysis by CAICISS”, 第 20 回電子材料シンポジウム, I2 (2001).
6. 沖仲元毅, 浜名康全, 徳田崇, 太田淳, 布下正宏, “アークプラズマガンを用いた  $Ge_{1-x}C_x$  混晶の MBE 成長(I)-結晶性評価-“, 第 62 回応用物理学学術講演会, 12pS3 (2001).
7. 沖仲元毅, 浜名康全, 徳田崇, 太田淳, 布下正宏, “Si(001)および Ge(001)基板上  $Ge_{1-x}C_x$  混晶の結晶学的・光学的特性”, 電子情報通信学会 電子デバイス研究会 (ED) 電子部品・材料研究会 (CPM) 合同研究会, ED2001-127, CPM2001-80 pp. 7-12, (2001).
8. 沖仲元毅, 浜名康全, 徳田崇, 太田淳, 布下正宏, “ $Ge_{1-x}C_x/Si(001)$ における C 原子取り込みの成長温度依存性”, 第 49 回応用物理学学術講演会, 27pZR8 (2002).
9. 沖仲元毅, 浜名康全, 徳田崇, 太田淳, 布下正宏, “ $Ar^+$ イオン照射による GeC/Si(001)の C 原子取り込みに与える影響”, 第 49 回応用物理学学術講演会, 27pZR9 (2002).
10. 沖仲元毅, 宮武耕志, 徳田崇, 太田淳, 布下正宏, “GeC/Si への C 取り込みに対する低温成長と IBAD の効果”, 電子情報通信学会 電子デバイス(ED)/電子部品・材料(CPM)/シリコン材料・デバイス研究会(SDM)合同研究会, 5 月 23-24 日, 名古屋大学 (2002).
11. 沖仲元毅, 宮武耕志, 徳田崇, 太田淳, 布下正宏, “MBE 成長  $Ge_{1-x}C_x/Si(001)$  に対する  $C^+$ エネルギーの効果”, 第 63 回応用物理学学術講演会, 26aP1114 (2002).
12. 岩井治憲, 沖仲元毅, 太田真, 徳田崇, 太田淳, 布下正宏, “Si(001)上 Ge ドットの形成過程の CAICISS による評価”, 第 47 回応用物理学関係連合講演会, 28p-YF-4 (2000).
13. 徳田崇, 服部恭典, 沖仲元毅, 太田淳, 布下正宏, “CAICISS による Ge/Si 界

- 面での偏析・拡散現象の評価”, 電子情報通信学会電子デバイス研究会, SDM2000-173 (2000).
14. 段床亮一, 沖仲元毅, 徳田崇, 太田淳, 布下正宏, “アークプラズマガンを用いた SiGeC 系半導体の MBE 成長(I) -C 分子線源としての評価-“, 第 48 回応用物理学関係連合講演会, 30pD11 (2001).
  15. 徳田崇, 段床亮一, 沖仲元毅, 太田淳, 布下正宏, “アークプラズマガンを用いた SiGeC 系半導体の MBE 成長(II) -GeC 混晶の成長-“, 第 48 回応用物理学関係連合講演会, 30pD12 (2001).
  16. 服部恭典, 沖仲元毅, 徳田崇, 太田淳, 布下正宏, “CAICISS による Si-Ge 相互拡散の観察”, 第 48 回応用物理学関係連合講演会, 30aD11 (2001).
  17. T. Tokuda, R. Dansho, M. Okinaka, J. Ohta, and M. Nunoshita, “Growth of GeC on Ge(001) by MBE using Arc Plasma C source”, 第 20 回電子材料シンポジウム, I3 (2001).
  18. 浜名康全, 沖仲元毅, 徳田崇, 太田淳, 布下正宏, “アークプラズマガンを用いた  $Ge_{1-x}C_x$  混晶の MBE 成長(II)-C の取り込みの評価-“, 第 62 回応用物理学学術講演会, 12pS4 (2001).
  19. 徳田崇, 沖仲元毅, 浜名康全, 徳田崇, 太田淳, 布下正宏, “アークプラズマガンを用いた  $Ge_{1-x}C_x$  混晶の MBE 成長(III)-光学的評価-“, 第 62 回応用物理学学術講演会, 12pS5 (2001).
  20. 徳田崇, 沖仲元毅, 浜名康全, 太田淳, 布下正宏, “Si(001)および Ge(001) 上 MBE 成長  $Ge_{1-x}Si_x$  混晶における C 取り込み”, 第 49 回応用物理学学術講演会, 27pZR10 (2002).
  21. 宮武耕志, 沖仲元毅, 徳田崇, 太田淳, 布下正宏, “ $Ge_{1-x}C_x/Si(001)$  MBE 成長における SiGe バッファ層の効果”, 第 63 回応用物理学学術講演会, 26aP1113 (2002).