DV- $X\alpha$ 分子軌道法による Te: Ge/Si (001) サーファクタント成長膜表面の構造解析[†]

三谷智子・石川芳光・樋口眞次・中西泰夫

東ソー株式会社 東京研究センター ㊄252 神奈川県綾瀬市早川 2743-1

(1994 年 2 月 21 日受付, 1994 年 4 月 18 日掲載決定)

Surface Structure Analysis of Te: Ge/Si(001) Surfactant Growth Film by DV- $X\alpha$ MO Method

Tomoko MITANI, Yoshimitsu ISHIKAWA, Shinji HIGUCHI
and Yasuo NAKANISHI

Tokyo Research Center, TOSOH CORPORATION
2743-1, Hayakawa, Ayase, Kanagawa 252

(Received February 21, 1994: Accepted April 18, 1994)

The discrete variational (DV)- $X\alpha$ cluster model is used to study the surface structure of Ge film which developed on Si(001) substrate using Te as a surfactant. The X-ray photoelectron spectra were calculated and compared with experimental data. From the comparison, it is found that Te dimers adsorb on the hollow site of Ge(001)- 2×1 surface and their bonding direction is perpendicular to that of Ge dimers. The results suggest that the Te dimers terminate the dangling bonds of Ge film surface and exchange their site with evaporated Ge atoms at the adsorption site.

1. はじめに

Si と Ge のヘテロ接合は、応用上ヘテロバイポーラートランジスタ (HBT) の高速化あるいは光デバイスなどへの展望があるだけでなく、物理現象としても興味ある問題を含んでおり、多くの研究が行われている。

1989 年に IBM の Copel らが、Si 基板上の Ge のエピタキシャル成長において As を表面吸着させることにより Ge の島状成長 (Stranski-Krastanov 成長) が著しく抑制されることを報告し、このような結晶成長をサーファクタント成長 (Surfactant-Mediated Growth) と呼んだ¹⁾。その後、Sb²⁻⁹⁾、Te⁹⁻¹¹⁾、Bi¹²⁾を吸着原子として用いた場合にも同様の現象が認められることが明らかにされ、多くの研究が行われてきている。

われわれは、Te をサーファクタントとして用いた場

合についてすでに報告し、その成長メカニズムが主として、吸着した Te による Ge 原子の表面拡散の抑制であることを明らかにした^{9,11)}。しかし、Te が成長する Ge 膜表面に常に偏析する過程などを含めた、より詳細なメカニズムについてはまだ明らかではない。この成長における Te の表面偏析過程、サーファクタントの役割などを解明するには、Ge 成長膜表面での Te の吸着構造を明らかにする必要がある。そこで、この吸着構造を明らかにするため、DV- $X\alpha$ 分子軌道法を用いて検討を行った。

2. 実験

試料は超高真空チャンバー(到達真空度: 1.0×10^{-8} Pa)で作製した。チャンバーには、低速電子回折 (LEED) が装着されており、また超高真空下で X 線光電子分光装置 (XPS) に搬送できるようになっているので、大気に曝すことなく、LEED, XPS によるその場観察が行える。

[†] 第 13 回表面科学講演大会(1993 年 11 月 30 日~12 月 2 日)にて発表

Si (001) 基板 (*p*-type, $3\sim 5\Omega\text{cm}$) を 1200°C で 5 分間加熱処理した後, XPS で清浄表面であることを確認した。この基板上に Te を $1/2\text{ML}\sim 1\text{ML}$ 蒸着し, その後 Ge 膜を約 5nm 成膜した (Te/Ge 膜)。基板温度は 270°C である。表面構造は LEED パターン観察により, また, Te の吸着量は, Te $3d$ 内殻スペクトル強度から見積った。なお, Si 基板上および Ge 膜上での Te の吸着量は, 1×1 構造を示す飽和吸着量を 1ML とした¹¹⁾。価電子帯構造を調べるため, 価電子帯スペクトル ($\sim 20\text{eV}$) を XPS により測定した。また, 比較のため単結晶 Ge (001) 清浄表面の測定も行った。用いた XPS 装置は, Perkin Elmer 社製 5400MC であり, ここで, 線源には $\text{MgK}\alpha$ 線 (1253.6eV) を用いた。

3. 計 算

XPS スペクトルのシミュレーションは, DV-X α 分子軌道法¹³⁾を用いて, 以下の手順で行った。DV-X α 法の計算で得られた各エネルギーレベルについて, Mulliken のポピュレーション解析を行い, 各原子軌道の分子軌道への寄与 (orbital population) を求める。その寄与と光電子放出断面積の積によって, 光電子スペクトルを求めた。

Te/Ge 膜表面の計算には, Ge (001) 面のクラスター上に Te を吸着させたモデルを用いた。Ge クラスターのバルクへ続く結合手は, 水素原子を結合させることでその影響を防いだ。原子軌道関数は, Ge は $1s\sim 4d$, Te は $1s\sim 5p$ を基底関数とした。光電子放出断面積は, Scofield の文献値¹⁴⁾を用い, スペクトル曲線にはガウス関数を適用した。スペクトルの半値幅は, $\text{MgK}\alpha$ 線の自然幅である 0.7eV とした。

4. 結果と考察

4.1 Te/Ge 膜実測スペクトル

すでに報告しているように¹¹⁾, Te/Ge 膜の成長表面は, Te の表面偏析により 2×2 構造を示し, Ge (001) 面の清浄表面構造である 2×1 構造とは異なっている。

Fig. 1 に LEED パターンを示す。

この 2×2 構造を与える Te の吸着量を明らかにするため, Si 基板に蒸着する Te の量を $1/2\text{ML}\sim 1\text{ML}$ の間で変化させ, それぞれの表面における Ge 膜成膜後の Te の吸着量を測定した。Te の量は, Te の $3d\ 5/2$ 光電子強度から見積った。結果を Fig. 2 に示す。Si 基板上の Te の量にかかわらず, いずれの場合も Ge 成膜後の Te 量は約 $1/2\text{ML}$ になっていることがわかる。

Fig. 3 に, 価電子帯 ($\sim 20\text{eV}$) X線光電子スペクトルを示す。比較のため, 単結晶 Ge (001) 清浄表面での

Fig. 1 LEED pattern from the Te/Ge film (5 nm thickness) on Si(001)- 2×1 .

Fig. 2 Variations of Te coverage for the samples before and after Ge deposition.

Fig. 3 Comparison of XPS valence band spectra from the Te/Ge film and Ge (001)- 2×1 clean surface.

測定結果を重ねて示した。両者のスペクトルは, 2.0eV のピークを基準に規格化したものである。Te/Ge 膜のスペクトルは Ge (001) 清浄表面のスペクトルに比べ, いずれのピークでもエネルギーシフトは認められないが,

7.8, 11.0 eV の各ピークの相対強度が高くなっている。また, 11.0 eV のピークの高エネルギー側でショルダーが見られる(図中矢印)。このように, 両者のスペクトルの価電子構造は, わずかながら変化が認められた。

4.2 Te/Ge 膜表面モデルの計算

4.1 の実験結果に基づいて, Te/Ge 膜の表面構造の価電子帯スペクトルの計算を行った。Ge 最表面の構造については, Ge (001) 再構成表面である 2×1 構造, およびバルク構造である 1×1 構造について検討した。これらの2種類の Ge (001) 表面構造に, Te が原子状, あるいはダイマー状で吸着した場合の表面構造について計算した。計算は実験結果である 2×2 表面構造, Te 吸着量 $1/2$ ML を満足する範囲内で考える構造モデルについて行った。

各構造モデルの結果を Fig. 4 に示す。(a)は Ge (001)- 2×1 清浄表面のモデルでのシミュレーション結果を示し, その他は Te/Ge 膜のモデルでのシミュレーション結果である。(b)~(h)のモデルはすべて 2×2 表面構造, Te 吸着量は $1/2$ ML である。シミュレーションスペクトルも, 実測スペクトルの場合と同様に 2.0 eV のピークで規格化した。

Ge (001) 清浄表面に比べ, 実測スペクトル (Fig. 3) では, 7.8, 11.0 eV の各ピークの相対強度が高くなっている。Fig. 4 で, Ge (001) 清浄表面と各吸着モデルの結果を比較した場合, (b)および(f)~(h)では, 7.8, 11.0 eV のピークが認められず, (a)とは著しく異なった形状を示しており, 実測スペクトルの結果とは一致しない。(b)は, Ge のダイマー列上のサイトに Te が吸着した構造である。しかし, Ge のダングリングボンドはダイマー列上には存在せず, このサイトに Te が吸着することは考えにくい。実測スペクトルとの一致がよくないことから, このような吸着構造ではないと考えられる。また, (f)~(h)は, すべて Ge 膜表面が 1×1 構造であり, これらの結果と実測スペクトルとの一致がよくないことから, この Te/Ge 膜表面では, Ge 膜表面は 1×1 構造をとらないことが予想される。

一方, (c)~(e)のスペクトルは 7.8, 11.0 eV のピークに対応するものが現れており, かつ, それらのピークの相対強度が(a)に比べて高くなっている。これらの点は, 実測スペクトルの変化と一致している。また, 実測スペクトルでは, これらのピークのシフトは認められない。この点に注目して(a)と(c)~(e)の比較を行ってみる。まず, (c)では, これらのピークにシフトは認められず, 実測スペクトルの変化とよい一致を示している。それに対して, (d)ではこれらのピークは, 低エネルギー側へシフトしているのがわかり, (e)では 7.8 eV

Fig. 4 Calculated XPS valence band spectra of (a) Ge (001)- 2×1 clean surface and (b)~(h) the Te/Ge film. The surface structure of clusters are shown in the figure.

のピークは高エネルギー側へ, 11.0 eV のピークは低エネルギー側へそれぞれシフトしている。以上のような, Ge (001) 清浄表面からの価電子スペクトルの強度変化および各ピークのエネルギーシフトを考慮すると, 実測スペクトルの変化と最も一致がよいのは(c)のスペクトルである。

4.1 で述べたように, Te/Ge 膜の実測スペクトルでは 11.0 eV のピークの高エネルギー側にショルダーが現れている (Fig. 3 矢印)。このショルダーはシミュレーションスペクトルのいずれにも現れていない。そこで, (c)~(e)のモデルについて, 計算で得られた分子軌道レベルの構造を(a)の清浄面のものと比較した。結果を Fig. 5 に示す。分子軌道レベルは, 占有軌道を実線で, 非占有軌道を点線で表わしている。(a), (c)~(e)それぞれで各ピークに対応する占有軌道が見られる。スペクトルの強度変化, エネルギーシフトが実測スペクトルの変化と最もよく一致した(c)の分子軌道レベルを(a)と比較すると, 11.0 eV のピークに対応する高エネルギー側にレベルが現れている(図中矢印)。ポピュレーション解析の結果より, このレベルは, Ge $4s$ と Te $5s$ の成分からなり, Ge と Te の結合に関与したレベルであることがわかった。つまり, この位置に Te と Ge の相互作用によってレベルが形成され, ショルダーが現れるものと思われる。(d)の分子軌道レベルでは, これに対応

Fig. 5 Comparison of valence energy level diagrams for (a) Ge(001)-2 $\times$ 1 clean surface and (c)~(e) the Te/Ge film.

するレベルは認められない。また、(e)はこのショルダーに対応する位置にレベルが認められるものの、前述したように 7.8, 11.0 eV の各ピークに対応した占有軌道にシフトが認められ、実測スペクトルの変化と一致しない。これらの結果から、この場合にも実測スペクトルと最も一致がよいのは(c)である。(c)、(e)でこのショルダーに対応した位置のレベルが、実際にシミュレーションスペクトルに現れなかったのは、11.0 eV のピークとショルダーピークに対応するレベルの分裂幅が、実測より小さく計算されたことが原因ではないかと考えられる。

以上の結果より、Te をサーファクタントに用いて Si(001) 面上に成膜した Ge 膜の表面は、Fig. 4-(c) に示すような表面構造であることがわかった。すなわち、Ge 最表面は清浄表面と同じダイマーを含む 2 $\times$ 1 構造であり、Te はダイマーを形成し、そのダイマーの中心が Ge 格子の hollow site に位置する形で吸着している。また、Te ダイマーの結合方向は、Ge ダイマーの結合方向に対して垂直の位置関係にある。

この Te/Ge 膜の表面構造では、Te ダイマーが、最表面の Ge のダングリングボンドと相互作用するサイトに吸着している。このダングリングボンドは、Ge がエピタキシャル成長する際に結合する位置である。つまり、Te が存在する表面では、Ge は Te ダイマーの位置で、Te ダイマーとサイトを交換することでエピタキシャル成長すると考えられる。このサイト交換により表面偏析し、サーファクタントとして作用し続ける。このような

サイト交換が生じる要因としては、表面エネルギーおよび Ge-Te と Ge-Ge の結合エネルギー差が考えられる。相図から予想される Te-Si, Te-Ge の結合エネルギーは Si-Ge, Ge-Ge よりも小さい¹⁵⁾。このことを実験的に明らかにするため、Te/Ge 膜を加熱処理したところ、Te は Ge の気化温度に比べてはるかに低温である約 450°C で脱離した。この結果は Ge-Ge 結合に比べ、この場合の Ge-Te 結合が明らかに弱いことを示している。一方、気化エンタルピーから求めた Te と Ge の表面エネルギーは Te のほうがはるかに小さい。したがって、Ge が最表面に露出し、ダングリングボンドが存在する表面よりも、比較的安定な Te₂ 分子によって Ge のダングリングボンドが終端された表面構造のほうがより安定であり、その結果 Te と Ge のサイト交換が起こるものと考えられる。これらの結果から、Te を用いた場合の Ge の Si 基板上のサーファクタント成長は、以下のような過程で起こっているものと考えられる。

① 表面に Te ダイマーが吸着していることにより表面吸着した Ge 単原子の表面拡散が抑制される^{9,11)}。

② 表面エネルギーおよび結合エネルギーの違いから、Te ダイマーと Ge 単原子のサイト交換がおこる。

③ Te ダイマーは新しく積層した Ge 表面のダングリングボンドを Fig. 4-(c) に示した表面構造で終端する。

5. ま と め

Te をサーファクタントとして用いた Si(001) 面上の Ge 成長膜 (Te/Ge) の表面構造を DV-X α 分子軌道法によるクラスター計算によって検討した。その結果、この 2 $\times$ 2 構造を示す Te/Ge 膜表面は、ダイマーを形成した Ge(001)-2 $\times$ 1 構造のダングリングボンドを Te ダイマーが終端した構造であり、Te の吸着量は 1/2 ML であることがわかった (Fig. 4-(c))。このような形で吸着した Te ダイマーにより Ge 単原子の表面拡散が抑制され、この Te ダイマーと Ge 単原子の間でサイト交換が起こり、層状エピタキシャル成長するものと考えられる。

謝 辞

DV-X α 法のプログラムを提供していただいた京都大学足立裕彦教授、沼倉 宏博士に感謝いたします。

文 献

- 1) M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxira and R. M. Tromp: Phys. Rev. Lett. **63**, 632 (1989).
- 2) J. M. C. Thornton, A. A. Williams, J. E.

- Macdonald, R.G. van Silfhout, J.F. van der Veer, M.S. Finney and C. Norris: *J. Vac. Sci. Technol.* **B 4**, 2146 (1991).
- 3) M. Horn-von Hoegen, F.K. LeGauès, M. Copel, M.C. Reuter and R.M. Tromp: *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1130 (1991).
- 4) J. M. C. Thornton, A. A. Williams, J. E. Macdonald, R.G. van Silfhout, M.S. Finney and C. Norris: *Surf. Sci.* **273**, 1 (1992).
- 5) H. J. Osten, G. Lippert and J. Klatt: *J. Vac. Sci. Technol.* **B 10**, 1151 (1992).
- 6) H. J. Osten, J. Klatt, G. Lippert, E. Bugiel and S. Hinrich: *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2552 (1992).
- 7) H. J. Osten, J. Klatt, G. Lippert, E. Bugiel and B. Dietrich: *Phys. Rev. Lett.* **69**, 450 (1992).
- 8) H. J. Osten, E. Bugiel and J. Klatt: *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1918 (1992).
- 9) H. J. Osten, J. Klatt, G. Lippert, E. Bugiel and S. Higuchi: *J. Appl. Phys.* **74**, 2507 (1993).
- 10) S. Higuchi and Y. Nakanishi: *Surf. Sci.* **254**, L 465 (1991).
- 11) S. Higuchi and Y. Nakanishi: *J. Appl. Phys.* **71**, 4277 (1992).
- 12) K. Sakamoto, K. Kyoya, K. Miki, H. Matsuhata and T. Sakamoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L 204 (1993).
- 13) たとえば, 足立裕彦: “量子材料化学入門” (三共出版, 1991).
- 14) J. H. Scofield: *J. Electron Spectrosc.* **8**, 129 (1976).
- 15) M. Hausen and K. Anderko: “Constitution of Binary Alloys” (McGraw-Hill, New York, 1985).
-