Bi/Sb 超格子の作製と RHEED 観察

高橋 純三**・宮川 亜夫*

(受付1991年12月2日, 掲載決定1992年1月11日)

Growth of Bi/Sb Superlattice
Films and RHEED Observation

Junzo TAKAHASHI and Tsugio MIYAGAWA

(Research Institute for Metal Surface of High Performance, Ltd., c/o Kawasaki Steel Corporation,
Kawasaki-cho, Chiba 260)

(Received December 2, 1991, Accepted January 11, 1992)

1. 緒 言

(株)ライムズ第2グループ総合実験設備分子線セル(Knudsen Cell)を用いて, 熱電材料として興味深いBi-Sb系超格子作製を試みた。Bi及びSbは, 共に斜方面体晶(Rhombohedral)で, 単純立方格子を体対角線[111]方向に引っ張って菱面体格子とし, それを2つの面心sub latticeにわけて, 一方を他方に対して相対的に[111]方向へわずかだけ平行移動してできる結晶構造である¹⁾。このような単純立方格子でない物質を薄膜形成した場合, どのように積層されるかについては興味深いところであるが, これについては, (0003)方位に配向性が著しいことを先に示した^{2,3)}。一方結晶の表面状態の評価には, 反射高速電子線回折(RHEED^{***})法が極めて有力であることが, Si結晶表面の研究⁴⁾などで示されている。我々はこれをBi-Sb系に適用し, 薄膜形成その場観察により, ヘテロエピタキシャル結晶成長条件等について検討した。

2. 実験方法

Fig. 1は, 実験に用いた複合化成膜・多層膜形成総合実験設備高真空室の模式図を示す。3基の分子線セル, 3基の電子ビーム蒸着源, 電子サイクロトロン共鳴

(ECR)イオン源, RHEED装置が付いている。3インチφ基板が装着でき, 800°C付近まで加熱できる。分子線セルに, Bi(5N), Sb(5N)を別々に入れ, コンピュータ制御のシャッター開閉により, Bi/Sb超格子を作製した(Fig. 2)。成膜中真空度は 10^{-9} Torr台で, 成膜はすべて室温で行った。薄膜形成の様子をRHEEDその場観察により調べた。RHEEDスクリーンをCCDカメラにより, テレビモニタに写し出し観察すると共に, ビデオに記録した。

基板としては, 3インチφSi(111)ウェハ又はBaF₂(111)基板を用い, 基板の効果を調べた。Si(111)面上で

Fig. 1 Schema of integrated multilayer deposition system at RIMES 2nd group.

* (株)ライムズ (〒260 千葉市川崎町1, 川崎製鉄技術研究本部内)

** (株)日本鉱業より出向 (〒335 埼玉県戸田市新曽南3-17-35)

*** Reflection High Energy Electron Diffraction

Fig. 2 Schematic diagram depicting an idealized superlattice with a rectangular composition profile.

の, Bi 及び Sb(0001)面の格子ミスマッチは10%以上異なるが, BaF₂(111)面上では, 4%の範囲内で一致している. Si 基板については, ECR イオン源の Ar⁺によりイオン照射後, 基板温度を上げることにより熱処理の効果も調べた. BaF₂ 基板については, 研磨したもの及び劈開したものの違いも調べた.

3. 実験結果と考察

Fig. 3 は, Si 上に Ar⁺ をイオン照射し, 熱処理した場合の RHEED 観察結果を示す. (a) は, 照射前の Si(111) で, 第1ラウエゾーン, 第2ラウエゾーンに対応する円周状のパターンが認められる. (b) は, ECR イオン源より Ar⁺ (600 V, 約40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) を10秒間照射したもので, 照射損傷のためにラウエゾーンが消失している. (c) は, これを600°Cに基板加熱したもので, 菊池パターンが見えかかっているが, まだ照射損傷は完全には回復していない. (d) は, 700°Cまで基板加熱したもので, 菊池パターンが認められ, Ar⁺ 照射による格子の乱れが回復し, 又表面に異物等も付着していないことを示す.

Fig. 4 は, Si(111) 上に Bi を堆積させた様子を示す. (a) は堆積前, (b) は Bi を10秒堆積させた場合であるが, ラウエゾーンは消えかかっている. (c) は2000秒堆積した結果で, 同心円状のデバイ環が認められ, Bi 膜は多結晶体になっていることを示す. (d) は, (c) を100°C, 60分熱処理したもので, 縦方向のストリークが見られ, 単結晶に成長したことを示す. (e) は, 更に200°C, 60分熱処理したもので, いかなるパターンも認められず, 完全にアモルファス化したことを示す.

Fig. 5 は, BaF₂(111) 研磨面に, Bi を堆積させた様子を示す. (a) は, 堆積前の BaF₂(111), (b) は, Bi を10秒堆積後のパターンであるが, 既にパターンは消失している. (c) は, 更に60分堆積したものでパターンは認められず, 結晶質の Bi は形成されていないと考えられる.

Fig. 3 RHEED patterns for Si(111) irradiated with Ar⁺; (a) Si(111), (b) Ar⁺ 10 sec. irradiation, (c) 600°C anneal, (d) 700°C anneal.

Fig. 4 RHEED patterns for Bi films on Si(111); (a) Si(111), (b) 10 sec. deposition of Bi, (c) 2000 sec. deposition of Bi, (d) 100°C 60 min. anneal, (e) 200°C 60 min. anneal.

(d) は, 100°Cに熱処理したものであるが, ストリークは認められず, Si 上の Bi とは異なり単結晶に成長しないことがわかった.

Fig. 6 は, BaF₂(111) 研磨面に, Bi/Sb 超格子多層膜40層を積層させた結果である. Si 表面への Ar⁺ 照射の結果から, 700°C熱処理が, 格子歪みや表面付着物の除去に効果があることがわかったので, BaF₂ にも適用することとした. (a) は熱処理前, (b) は736°Cに昇温後, (c) は31°Cに降温後の結果であるが, (b) では菊池パターンが明瞭に認められ, (c) では, (a) とは全く異ったパターンが見られ, BaF₂(111) 研磨面上では, 加工変質層又は表面付着物が存在していたこと, 高温熱処理によりこ

Fig. 5 RHEED patterns for Bi films on $\text{BaF}_2(111)$ polished; (a) $\text{BaF}_2(111)$ polished, (b) 10 sec. deposition of Bi, (c) 60 min. deposition of Bi, (d) 100°C anneal.

Fig. 6 RHEED patterns for $(\text{Bi/Sb})_{20}$ superlattice films on $\text{BaF}_2(111)$ polished; (a) $\text{BaF}_2(111)$ polished, (b) 736°C anneal, (c) at 31°C , (d) after $(\text{Bi/Sb})_{20}$ deposition.

れらが除去されたことを示す。(d)は(c)の状態にBiとSbを交互に40層堆積させた後の最上層表面のRHEED結果を示す。円弧状ストリークにスポット状のパターンが重ね合わさっており、単結晶に近くなっていることを示している。

Fig. 7は、 $\text{BaF}_2(111)$ 劈開面にBi/Sb超格子多層膜60層を積層させた結果である。(a)は熱処理前、(b)は 750°C に熱処理後室温に降温した結果で、両者はあまり変わらず、劈開面では研磨面と異なり、加工変質層や表面付着物があまり存在していないことを示す。(c)はBiとSbを交互に60層堆積させた後の最上層表面の

Fig. 7 RHEED patterns for $(\text{Bi/Sb})_{30}$ superlattice films on $\text{BaF}_2(111)$ cleaved; (a) $\text{BaF}_2(111)$ cleaved, (b) at 28°C after 750°C anneal, (c) after $(\text{Bi/Sb})_{30}$ deposition.

RHEED結果であるが、円弧状ストリークにスポットが重ね合わさっており、単結晶に近くなっていることを示している。

4. 結 言

(株)ライムズ第2グループ総合実験設備分子線セルを用いて、Bi/Sb超格子多層膜を作製した。RHEEDその場観察により、 Ar^+ イオン照射、熱処理効果、 $\text{Si}(111)$ 、 $\text{BaF}_2(111)$ 基板の効果、 $\text{BaF}_2(111)$ 研磨面、劈開面の効果等について調べた。 $\text{BaF}_2(111)$ 面上に、Bi/Sb超格子多層膜を40層あるいは60層積層し、最上層表面をRHEEDで観察すると、円弧状ストリークにスポット状のパターンが重ね合わさっており、単結晶に近い超格子多層膜ができていることがわかった。

本研究を遂行するにあたり、RHEEDについて貴重な御助言いただいた、東大物理井野正三教授に深く感謝いたします。

〔文 献〕

- 1) 田沼静一, 物性, **2**, No. 2 (1961) 118.
- 2) 高橋純三, 宮川亜夫, 平3 (秋期) 応物学会, 11p-P-15.
- 3) 小畑 健, 荒木正臣, 荻原俊弥, 高橋純三, 宮川亜夫, 平3 (秋期) 応物学会, 11p-P-16.
- 4) S. Ino, Jpn. J. Appl. Phys., **16**, No. 6 (1977) 891.