アークプラズマガンを用いた新規材料 GeC 薄膜の 分子線エピタキシー成長

布下 正宏^{*1}・太田 淳^{*1}・沖仲 元毅^{*2}

(受理2003年10月3日, 掲載決定2003年12月6日)

MBE Growth of Novel GeC Thin Epilayers on Si(100) Substrates
by Using a Vacuum Arc Plasma Gun as C Source

Masahiro NUNOSHITA^{*1}, Jun OHTA^{*1} and Motoki OKINAKA^{*2}

^{*1}Materials Science School, Nara Institute of Science & Technology (NAIST)

Takayama-cho 8916-5, Ikoma City, Nara Pref. 630-0101, Japan

^{*2}Nanoscience Development & Support Team, RIKEN (The Institute of Physical & Chemical Research)

2-1, Hirosawa, Wako, Saitama Pref. 351-0198, Japan

(Received 3 October 2003, Accepted 6 December 6, 2003)

Novel GeC epilayers on Si(001) substrates were grown by using a molecular beam epitaxy (MBE) with a vacuum arc plasma gun as a new-type C source for a first time. To improve crystallinity and obtain a higher substitutional C content x in the $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ epilayers, dependence of the growth mode and C incorporation upon the supplied C fraction and growth temperature was investigated systematically by reflection high-energy electron diffraction, X-ray diffraction and Raman spectroscopy analyses. Further, an effect of Ar^+ ion irradiation on substitutional C incorporation into the MBE-grown GeC/Si(001) epilayers was clarified. As the result, the maximum value of $x=2.9\%$ was obtained in a single-crystalline structure. From measuring the optical absorption spectra with FT-IR, it was found out that the $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}$ (001) epilayers with $0 \leq x \leq 2.0\%$ have an indirect transition-type band structure and a very large bandgap bowing parameter $b=13.4$ eV.

1. はじめに

近年, 急速な情報化の進展に伴って情報ネットワークにはマイクロ波とフォトリソの融合が不可欠であり, Si-ULSI とモノリシック集積化が可能なフォトリソデバイスを目指してIV族混晶半導体によるSiGe超格子¹⁾, Er添加Si²⁾やFeSi³⁾の発光素子の研究が進められている。我々は新しい発光材料候補としてIV族GeC混晶半導体に着目し, その分子線エピタキシー

(Molecular Beam Epitaxy: MBE)の研究に取り組んできた⁴⁾。Ge結晶は典型的な間接遷移型半導体であるが, C原子を含む $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 混晶のバンド構造はGeとC(ダイヤモンド)の伝導帯の極値の線形補間によればC組成 x が4~11%のときに直接遷移型になる可能性がある⁵⁾。もう1つの特長はSi結晶と格子整合することで, GeC混晶, C, Geの格子定数をそれぞれ a_{GeC} , a_{C} , a_{Ge} として次のVegard's則

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

を仮定すれば, $x \approx 11\%$ のときSiの a_{Si} と一致する。

一方, GeとCの原子半径の差が37%もあるため, Ge結晶の融点近傍でのC原子の固溶度が 10^8 cm^{-3} と非常に低く, GeとCの非混和性は極めて顕著である。二元

^{*1} 奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科

(〒630-0101 奈良県生駒市高山町8916-5)

^{*2} 理化学研究所ナノサイエンス研究技術開発・支援チーム

(〒351-0198 埼玉県和光市広沢2-1)

系状態図において室温付近で安定な GeC 結晶は存在せず、熔融法等の熱平衡状態での混晶作製は難しい。それ故、GeC 混晶のエピタキシーにおける熱的非平衡成長が極めて重要である。これまで MBE 法⁵⁾や超高真空化学気相堆積 (Ultra-High-Vacuum Chemical Vapor Deposition: UHV-CVD) 法⁶⁾等によって高濃度 C 組成の結晶成長が試みられてきたが、GeC 混晶の C 組成はそれぞれ高々 3% と 5% (置換位置の C 組成は 1%⁷⁾) で、高濃度 C 組成の結晶性のよいエビ混晶および直接遷移型バンド構造は未だ実現していない。MBE 成長の C 分子線源に K セルの使用が難しく、今までにグラファイトフィラメント (Pyrolytic Graphite Filament: PGF) 通電加熱昇華法⁸⁾や電子線 (Electron Beam: EB) 加熱蒸発法⁷⁾が用いられてきた。本研究では、MBE 法の C 分子線源に初めて真空アークプラズマガン (Arc Plasma Gun: APG, ULVAC 製 APG-1000) を用いて Ge_{1-x}C_x 混晶成長の研究を行い、その結晶性向上と格子点への置換 C 組成 $x \geq 4\%$ を目指すと共に、光学特性の評価から直接遷移型バンド形成の可能性を調べた。超高真空下の MBE 法による半導体結晶成長に APG を用いた事例はない。使用した固体ソース MBE 装置は ULVAC 製 MPE-254 型で、導入室と成長室の 2 室構成である。成長室はイオンポンプによって排気され、成長中の真空度は液体窒素シュラウドとチタンサブリメーションポンプにより 6.6×10^{-7} Pa に維持された。基板は Ta ヒータの加熱により 700°C までの成長温度 (T_s) に設定可能で、この温度較正は Si 基板に蒸着した Au, Al 薄膜との共晶点 (Au-Si: 366°C, Al-Si: 577°C) での表面変化を目視してなされた。また成長中 3 rpm の基板回転を行って膜厚分布の均一性を高めた。Ge 分子線源には Pyrolytic Boron Nitride (PBN) るつぼの K セル、原料には純度 5-N の Ge グレインを用いた。

2. 真空アークプラズマガン (APG) による C 分子線の評価

本研究に用いた真空 APG の構成を Fig. 1 に示す。この APG による C 分子線の生成は、アノード接地でカソードに -95 V の電圧印加の状態トリガ電極に +3 kV のパルス電圧を印加し、カソードとの間の沿面放電発生によりアノード-カソード間にアーク放電を誘起させ、尖頭値 1 kA を越えるアーク電流によってカソードの高純度グラファイト (G530S) 焼結体ロッド ($10 \phi \times 15$ mm) を昇華させてなされる。この電流によってカソード電極の円周方向に生じた磁界によるローレンツ力を受けて、アークプラズマ中に生成した C⁺ が APG 射出口から放出される。一方マクロ粒子は例えば電荷があっ

Fig. 1 Schematic diagram of vacuum arc plasma gun (APG) used as a novel C molecular beam source.

Fig. 2 Mass distribution of C beam flux generated by arc plasma gun as compared with the background pressure.

ても質量が大きいために抑制される。C 分子線の供給量はトリガパルス周期 (最大 1 pps) によって制御可能である⁹⁾。このように C 分子線はほぼ 100% C⁺ にイオン化され、蒸発源付近のプラズマの濃度勾配によって高い運動エネルギー 54 eV をもつことが報告されており¹⁰⁾、反応性の高い C 分子線として期待される。GeC 成長に先立ち、四重極質量分析装置 (Quadrupole Mass Spectroscopy: QMS, ANELVA 製 AQA-100MPX) を用いてこの APG-C 分子線を分析評価し、マクロ粒子や C クラスターの有無を調べた。Fig. 2 に APG からの C 分子線の質量分析結果をバックグラウンドと比較して示す。図より明らかに C 分子線の発生後に ¹²C による質量電荷比 M/Z = 12 のみに信号強度増加が検出され、C クラスターに相当する C 原子量の整数倍の M/Z では変化なく、この C 分子線は大部分中性 C 原子または単原子イオンからなることを確認した⁴⁾。結晶成長に重要なパラメータとして APG による C 分子線量 (C-flux) の制御性を評価した。APG に 1 本のグラファイトカソードを用いて 1~16,000 パルス数の範囲で 4,000 パルス毎の時系列に 4 種類の C 薄膜を室温で石英ガラス基板上に堆積し、触針式表面粗さ計で測定した膜厚からそれらの成長

レート求めた．パルス数8,000までは成長レートは $0.07 \text{ \AA/pulse}$ ，すなわち $\text{C-flux} \approx 7.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}/\text{pulse}$ が得られた．8,000パルス以降ではグラファイトカソードの消耗により C-flux が激減するので，安定な C 分子線の確保のためにその直前にロッドを交換した．

この APG を用いて Si(001) および Ge(001) 基板上に 1 nm 厚の C 薄膜 [それぞれ C/Si, C/Ge と表記] を堆積し，膜質と基板界面の結合状態の測定から C 分子線を評価した．各基板を洗浄後速やかに MBE 装置成長室に導入して 600°C で 15 分加熱し，反射高速電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED, ULVAC 製 XB01) により清浄表面 2×1 構造を確認後，成膜した．その膜表面を光学顕微鏡と原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM, TopoMetrix 製 TMX-2100) を用いて観察した．通常 APG による堆積膜には $4,000 \sim 6,000 \text{ 個/cm}^2$ のマクロ粒子が含まれるが，今回の C/Si, C/Ge には約 $1 \mu\text{m}\phi$ のマクロ粒子が $0 \sim 1 \text{ 個/cm}^2$ と極めて少なかった．また AFM 観測でも膜面の凹凸は 1.5 nm 以下で，両 C 膜とも薄膜成長に問題となるような大小のマクロ粒子の付着は見られなかった．1 nm 厚の as-grown C/Ge 膜の C 原子と基板原子との結合状態を X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS, 島津製作所製 AXIS-165) を用いて Ar^+ イオンでエッチングしては測定した．その結果を Fig. 3 に示す．成長後の膜面には 284.7 eV 近傍にアモルファス状 C による C1s ピークが強く現れているが，エッチングによって低エネルギー側へのピークシフトが観測され，これは界面付近に生じた Ge-C 結合のピークによるものである．このように APG を用いた場合，イオン化した反応性の高い C 分子線によって Ge-C 結合が生じやすく，Ge と C 原子の非混和性の改善が期待できる．以上のことから，APG は MBE 用 C 分子線源として十分適

用可能であると判断した．

3. Si(001) 基板上の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 混晶の MBE 成長

新規の APG-C 分子線を用い，Si(001) 基板上に $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ [$\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$ と表記] 混晶の MBE 成長を行った．Si 基板は，チョコラルスキー法による単結晶で，厚さ $350 \pm 20 \mu\text{m}$ の片面研磨，3 インチ ϕ の n 型 ($\geq 100 \text{ Qcm}$) ウェハから $10 \times 15 \text{ mm}^2$ のサイズに劈開されて用いられた．RCA 法により洗浄した Si 基板を速やかに Mo 製基板ホルダーに固定し，MBE 装置の導入室の基板搬送機構にセットし，ターボ分子ポンプにより十分な排気の後，ゲートバルブを開いて成長室に搬送した．成長室に導入された Si 基板は 600°C ，15 分間加熱保持され，RHEED 観察により水素終端 1×1 構造から清浄表面 2×1 構造になったことを確認後に改めて成長温度 T_s を設定した．GeC エピ成長は，APG のスイッチオン後速やかに Ge の K セルのシャッターを開いて 30 分間行った．Ge の成長レートを 3.7 nm/min の一定にしたまま，APG の放電パルス周期により供給する C-flux を変えて組成を制御した．目標 C 組成が 10% までなので GeC エピ膜厚は Ge 成長レートによってほぼ決まり，触針式表面粗さ計の測定から約 110 nm であった．この膜厚はエピ層の完全緩和とラマン測定のレーザ光浸入深さを考慮して設定された．

これまでの報告では GeC 混晶の C 組成は明確に規定されていない．本研究では $\text{GeC}/\text{Si}(001)$ エピ層中の C 組成として，(1)供給 C 組成: x_c ，(2)取り込み C 組成: $\langle x \rangle$ ，(3)置換 C 組成: x ，の 3 つの値を定義する．それぞれ適切な方法で評価することにより，サンプル表面で吸着と脱離，表面拡散を繰り返しながら GeC 混晶中への C 原子が取り込まれる機構，さらにエピ層中で C 原子が格子点に置換したり，格子間配置を取る可能性などを明らかにする．供給 C 組成 x_c は，触針式表面粗さ計で測った C/Si と Ge/Si の膜厚から算出した各々の成長レート，すなわち flux の比から見積もられ，APG のパルス周期によって制御される．取り込み C 組成 $\langle x \rangle$ は，XPS によって GeC エピ層の C1s ピークと Ge3s ピークを測定し，それらの積分面積に感度係数を掛けた値の比として得られる．XPS 測定には X 線源にモノクロ付き $\text{AlK}\alpha$ 線 (15 kV , 5 mA) を用い，誤差を小さくするために同一サンプルの 5 ヲ所を測定してその平均値を求めた．置換 C 組成 x は，X 線回折 (X-ray Diffraction: XRD, マックサイエンス製: MXP18) の $2\theta/\theta$ スキャン測定における $\text{GeC}(004)$ と $\text{Si}(004)$ の回折角の差を次の回折の式，

Fig. 3 Depth dependence of C-1s XPS spectra of 1 nm-thick C thin-film deposited on Si(001) substrate by using arc plasma gun.

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2)$$

に代入して得た GeC 混晶の成長方向格子定数 $a_{\perp}$ から式(1)の Vegard's 則を用いて算出される. $d(=a_{\perp}/4)$ は面間隔, θ は回折角であり, n は回折次数で, ここでは 1 次回折 $n=1$ を用いた. X 線源には Cu ターゲット (20 kV, 20 mA) による $\text{CuK}\alpha_1$ と $\text{CuK}\alpha_2$ の平均波長 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ を用いた. 置換 C 組成 x を求めるために結晶格子の完全緩和が仮定され, 完全緩和のエピ層では $a_{\perp}$ と面内方向の格子定数 $a_{\parallel}$ とは GeC バルクの a_{GeC} に等しくなる. 実際に 110 nm 厚の GeC/Si エピ層では GeC(113)面と Ge(224)面の非対称ピークの測定結果から 90%以上緩和していることを確認した.

APG を用いた MBE 法の GeC/Si(001) 混晶の成長モードは供給 C 組成 x_c と成長温度 T_s に強く依存している. RHEED 観察から, 膜厚 110 nm に成長後の GeC 混晶の結晶性は, x_c が低いほど, T_s が高いほど単結晶化 (弱い双晶を含む) しやすかった. ただし単結晶化する x_c の上限は 7%, T_s の下限は 400°C であった. まず, GeC/Si(001) 混晶の成長モードと結晶性の T_s 依存性を調べた¹¹⁾. x_c を一定 7.0% にし, T_s を 600 から 300°C まで 50° 刻みに設定して約 110 nm 厚の GeC/Si(001) エピ層サンプルを 7 個成長した. RHEED 像には全サンプルで成長直前に 2×1 構造, 成長開始直後に 3 次元 (3D) 成長のスポットが現れた. $T_s = 600 \sim 400^\circ\text{C}$ ではこの後から成長終了まで弱い双晶スポットが, また $T_s = 350^\circ\text{C}$ では弱い双晶スポットが現れ, 成長終了時には強い双晶を示す複数のスポットとなった. $T_s = 300^\circ\text{C}$ では明るい双晶スポットが現れ, 成長と共にそのスポット数が増して成長後には多結晶化のリング状パターンになった. Fig. 4

Fig. 4 (a) X-ray diffraction patterns of ~ 110 nm-thick GeC/Si(001) epilayers grown at various growth temperature T_s and (b) Arrhenius plots of substitutional C content x estimated by the XRD data.

(a), (b)に, XRD- $2\theta/\theta$ プロファイルの, および式(1)と(2)を用いてその GeC(004) ピーク角から求めた置換 C 組成 x の T_s 依存性を示す. Fig. 4(a)において, T_s の低下と共に $2\theta = 66.5^\circ$ 近傍の GeC(004) ピークは高角側にシフトし, その半値幅は広がる. RHEED 像が強い双晶化と多結晶化を示した $T_s = 350^\circ\text{C}$ と 300°C のプロファイルには明確な GeC(004) ピークは見られない. T_s の低温化によって x 値は増加し, Fig. 4(b)の x 値のアレニウスプロットから得られたその活性化エネルギー ΔE は 0.39 eV であった. この ΔE は Si(001) テラス上の Ge の表面拡散活性化エネルギー 0.6 eV よりも低い¹²⁾. C が GeC 混晶の格子点に取り込まれる機構は, 吸着された C 原子がこの低いポテンシャル障壁を越えて混晶表面を移動し, ステップ等で結合する表面熱拡散に支配されていると考えられる.

4. GeC/Si(001) 混晶の供給 C 組成 x_c 依存性

低温成長ほど x 値が大きくなるが, 明らかに結晶性は悪化した. ここで成長温度 T_s を単結晶性が保たれる下限の 400°C に設定し, x_c による GeC/Si 混晶への C 原子の取り込まれ形態を調べるために 1.2~11.0% の範囲で異なる x_c のサンプル 7 個を成長した. $x_c = 1.2, 3.6, 7.3, 11.0\%$ の GeC/Si エピ成長 (膜厚約 110 nm) 直後の RHEED 像を Fig. 5 に示す. PGF 昇華法や EB 蒸発法による MBE 成長でも報告されているが, x_c によって GeC/Si 成長中の RHEED 像の時間変化は大きく異なる. 成長直前には Si 基板 (001) の清浄面 2×1 構造が, また成長開始直後には全サンプルで 3D 成長のスポットが観察された. 小さい $x_c = 1.2 \sim 1.8\%$ では, しばらく 3D 成長が続き, その後 RHEED 像に非常に弱い双晶スポットが現れ, 成長終了まで変化はなかった (Fig. 5(a)). $2.7 \leq x_c \leq 7.3\%$ では, 大きい x_c ほど早く双晶スポットが現れ, しかもそのスポットはより明るくなった. 5.5% 以下では成長終了までこのスポットは明るいまま (Fig. 5(b)) であったが, 7.3% では成長と共に双晶スポットが増し, 成長終了後には多くの双晶を含む RHEED 像 (Fig. 5(c)) となった. $x_c \geq 11.0\%$ では早期に双晶スポットが増し, 多数の細かいスポットを経て多結晶化を示すリング状パターン (Fig. 5(d)) になった. この結果, $T_s = 400^\circ\text{C}$ では供給 C 組成 x_c が 7% までなら単結晶に近い GeC 混晶が得られることが分かった.

異なる x_c の 7 サンプルの XRD- $2\theta/\theta$ プロファイルを Fig. 6 に示す. 7.3% までは x_c の増加に伴い 66.5° 近傍の GeC(004) ピークは高角側にシフトし, その半値幅も広がっている. このピークシフトは, Ge 原子より半径の

Fig. 5 RHEED patterns of ~ 110 nm-thick GeC epilayers grown on Si(001) with different supplied C fraction x_C : (a) 1.2%, (b) 3.6%, (c) 7.3%, (d) 11.0%.

Fig. 6 (a) X-ray diffraction patterns of ~ 110 nm-thick GeC/Si(001) epilayers grown with different supplied C fraction x_C , and (b) x_C -dependence of substitutional C content x and substitutional incorporation efficiency $x/\langle x \rangle$

Table 1 Substitutional C content x estimated by XRD data, overall C content $\langle x \rangle$ measured by XPS and substitutional incorporation efficiency $x/\langle x \rangle$ in $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$ epilayers versus supplied C fraction x_C (C/Ge flux ratio in MBE growth)

Supplied C fraction x_C (%) [C/Ge flux ratio]	Overall C content $\langle x \rangle$ (%) by XPS	Substitutional C content x (%) by XRD data	Substitutional incorporation efficiency $x/\langle x \rangle$ (%)
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	—	—

小さいC原子が混晶内に取り込まれ、GeC混晶の面間隔 $a_{\perp}$ が縮小したことを意味する。半値幅の広がりとは結晶性の悪化を示し、Fig. 5のRHEED像の観察結果と一致する。Fig. 6のGeC(004) XRDピーク角から式(1)と(2)を用いて求めた置換C組成 x 、およびXPS測定による取り込みC組成 $\langle x \rangle$ とを供給C組成 x_C と共にTable 1に示す。 $x_C \leq 11.0\%$ の範囲では、エピ層中の $\langle x \rangle$ は x_C とほぼ等しくCの付着係数はほぼ1である。組成 x は

x_C と共に増加し、 $x_C = 7.3\%$ のとき $x = 2.6\%$ が得られた。この x 値はこれまでの報告の中で最大であり、反応性の高いAPG-C分子線が非平衡MBE成長に効果があることを示している。しかし x 値は $\langle x \rangle$ や x_C と大きな差があり、ここで置換率 $x/\langle x \rangle$ を定義すると、それはGeCエピ層に取り込まれた全C原子に対する格子点に置換したC原子の割合を表わし、 x_C の増加と共に減少し、

$x_C \geq 4\%$ では $x/\langle x \rangle \approx 40\%$ ではほぼ一定になった。このようにエピ層中のC原子が全てGeC結晶の置換位置に取り込まれるのではなく、 x_C が大きくなれば格子点以外のCが増えて結晶性を悪くするが、そのCの混晶中の配置はよく分かっていない。

5. Ar⁺ 照射による非平衡成長の効果

エピ成長の非平衡性を強め、非混和性を克服して置換C組成 x を増すためにGe_{1-x}C_x/Si成長中にAr⁺照射によるIBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法¹³⁾を試みた。カウフマン型イオン銃 (ANELVA 製: VT550-007) をMBE装置に装着し、Ar⁺ビームのイオン電流量を一定400 nA/cm²にしたままその加速エネルギー E_a を0~600 eVの範囲で変化してAr⁺照射が成長過程でのC原子の取り込みと結晶性向上に与える効果を調べた。径0.8 mmφ以下のAr⁺ビームをラスタ走査し、成長中のサンプル表面に入射角45°で照射した。APGのパルス周期により $x_C = 7\%$ を一定にして $T_s = 400^\circ\text{C}$ で約110 nm厚のGeC/Si(001)エピ層を成長した。成長直後のRHEED像には、 $E_a = 0$ eVのとき強い双晶スポットが現れていたが、照射Ar⁺のエネルギー E_a が大きいほどその双晶スポットが弱くなり結晶性向上に効果があった。Fig. 7に E_a を0~500 eVの範囲で100 eV刻みに設定したときのGeC/Siエピ層のXRD-2θ/θプロファイルを示す。GeC(004)ピークの半値幅は E_a の増加に伴って狭くなり、RHEED観察の結果と同様に結晶性の向上を示している。また、GeC(004)回折角は E_a の増加と共に200 eVまでは高角側に、それ以上では低角側にシフトした。Fig. 8にこの回折角から算出された置換C組成 x およびXPS測定による取り込みC組成 $\langle x \rangle$ の E_a 依存性を示す。図に示すように $E_a = 200$ eVのエピ層において今までで最大のC組成 $x = 2.9\%$ が得られた。 $E_a > 200$ eVでの x 値の急激な低下は、図中の $\langle x \rangle$ 値が7%から12%に急増（その実測膜厚が20%減少）していることから、高エネルギーのAr⁺照射によって表面原子が励起されるよりもむしろ約1桁大きいスパッタレートのGe原子が選択的にスパッタされ、原子配列が変わったためと考えられる¹⁴⁾。

6. ラマン分光によるC原子の取り込まれ形態の評価

Ar⁺レーザ (514.5 nm, 200 mW) を励起光源としたレーザラマン分光装置 (Jasco 製: NRS-2100), およびGe-C局在振動モードの測定のために偏光測定可能なZ (X, Y)Z光学系を用いてGeC/Si(001)混晶中のGeとCの結合状態について調べた。Fig. 9に $T_s = 400^\circ\text{C}$ で成長

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of ~110 nm-thick GeC/Si(001) epilayers grown under Ar⁺ irradiation at different acceleration energy E_a .

Fig. 8 Substitutional C content x and overall C content $\langle x \rangle$ in Ge_{1-x}C_x/Si(001) epilayers plotted for various acceleration energy E_a of Ar⁺ irradiation.

Fig. 9 Raman spectra of ~110 nm-thick GeC/Si(001) epilayers; (a) Ge-C LVM and (b) graphitic C-C peaks, as a parameter of supplied C fraction x_C .

した GeC 混晶における (a) Ge-C LVM (Local Vibrational Mode) ピークと (b) C-C ピークの供給 C 組成 x_C 依存性の測定結果を示す。Fig. 9(a) の GeC 混晶と Ge 基板のラマンスペクトルを比べて、300, 470, 570 cm^{-1} 近傍のラマンシフトピークはいずれも Ge-Ge 格子振動によるものであり、530 cm^{-1} 近傍のピークが Ge-C LVM と同定される¹⁵⁾。この局在ピークは $x_C = 5.5\%$ まではシャープであるが、 $x_C \geq 7.3\%$ では幅が広がり Ge 2TO (Transverse Optical Mode) ピークと重なっている。この幅の広がりには C 原子の取り込みによる結晶性の悪化や Ge-C の結合長や結合角の乱れに起因している。また $x_C = 11.0\%$ の多結晶化 GeC 混晶中にも Ge-C 結合の存在が確認された。Fig. 9(b) では、 $x_C = 5.5\%$ において 1370, 1600 cm^{-1} 付近にグラファイト状 C による 2 つの弱いピークが見られた。これらのピークは偏光に依存しないので、C 原子のクラスタリングが混晶中にランダム配置していることを示している。一方、 $x_C \leq 3.6\%$ ではこの C-C ピークがほとんど現れず、C 原子は C クラスターの形ではなく置換位置や interstitial などに取り込まれていると推定される。Yang らは、EB 蒸発 C 分子線を用いて $T_s = 200^\circ\text{C}$ で MBE 成長した GeC/Si (001) エピ層のラマン分光測定において見掛けの C 組成が高いほどアモルファス C の強いピーク (1400 cm^{-1}) を観察し、 750°C 、1 時間のアニールによってそれが 2 つのグラファイト状 C ピークに変わることを報告した⁷⁾。本研究での C 原子の取り込み形態が Yang らと大きく異なる、C クラスタリングの抑制は、イオン化された APG-C 分子線の効果であると結論される。GeC 混晶のラマンスペクトルの成長温度 T_s 依存性からも Ge-C LVM ピーク ($\sim 530 \text{ cm}^{-1}$) は T_s の上昇と共に明らかに低波数側にシフトした。このラマンシフト $\Delta\omega_{\text{GeC}}$ は混晶内の歪みによって生じており、混晶化による Ge, C の結合長変化の項 $\Delta\omega_{\text{bond}}$ と GeC エピ層-Si 基板間の格子不整合による歪みの項 $\Delta\omega_{\text{strain}}$ の和で近似的に表わされる¹⁶⁾。110 nm 厚の GeC/Si エピ層はほぼ完全緩和しており、 $\Delta\omega_{\text{strain}}$ の項は無視できて $\Delta\omega_{\text{GeC}}$ は結合長変化の項 $\Delta\omega_{\text{bond}}$ にほぼ等しい。 T_s が低いほど Ge-Ge と Ge-C のラマンピークが高波数側にシフトしたが、これは C 原子が Ge 結晶の格子点に置換して Ge-C 結合を増し、結晶格子が縮小したためである。一方、 $T_s \geq 550^\circ\text{C}$ では Ge-Ge LO フォノンピークは、かなりの C が格子点に置換しているにも拘らずバルク Ge の値と等しくなった¹¹⁾。これは、格子間に入った C 原子による格子伸張のために Ge-C 結合による格子縮小が補償されたと考えられる。Gall らは、置換位置の C 原子による Ge-C 結合のみが GeC 混晶の格子を縮小し、split interstitial,

Fig. 10 Raman spectra of ~ 110 nm-thick GeC/Si (001) epilayers: (a) Ge-C LVM and (b) graphitic C-C peaks, as a parameter of acceleration energy E_a of Ar^+ irradiation.

C pair, double interstitial, C triplet は全て格子を伸張し、GeC 混晶の格子定数は配置によって異なる格子伸縮係数とその配置の C 原子組成との積の総和となることを示した¹⁷⁾。これらから、本研究の置換 C 組成 x 値はかなり低めに見積もられていて実際にはもっと大きな値である可能性が高い。Fig. 10(a), (b) に Ar^+ -IBAD 法による GeC/Si エピ結晶のラマン分光スペクトルを示す。 Ar^+ 照射エネルギー E_a が 500 eV まで C-C 結合ラマンピークは全く観測されていない。このことは、C 原子はクラスタリングせずに格子点に置換するか、または split interstitial に配置することを示唆している。530 cm^{-1} 近傍の Ge-C LVM ピークは、 E_a の増加に伴って 200 eV 以下では高波数側に、300 eV 以上では低波数側にシフトしている。これは、 $E_a = 200$ eV で成長方向格子定数 $a_{\perp}$ が最小値となり、置換位置を占める C 組成 x が最大になることを意味している。以上の結果から、 $E_a \geq 300$ eV での GeC LVM ピークの低波数側へのシフトと GeC (004) XRD ピークの低角側へのシフトは、Ge の選択スパッタに伴って明らかに split interstitial の増加による格子の伸張から生じたものである。

7. GeC/Si(001) エピ結晶の光学特性とバンドボーイング

APG-C 分子線源および Ar^+ -IBAD 法を用いて MBE 成長した $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$ 混晶において最大の置換 C 組成 $x = 2.9\%$ を得たが、直接遷移型バンド形成が示唆されている C 組成 $x = 4 \sim 11\%$ を有する結晶性のよい GeC 混晶はまだ実現していない。ここで、バンド構造の直接

Fig. 11 Absorption coefficient $\alpha^{1/2}$ plotted as a function of photon energy $h\nu$ of $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$ epilayers with x from 0 to 0.02.

Fig. 12 Dependence of bandgap energy E_g at RT on substitutional C content x of $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$ epilayers.

遷移型化の知見を得るために、GeC/Si 混晶の光吸収特性をフーリエ変換赤外分光法 (Fourier Transformation Infrared Spectroscopy: FTIR, 日本分光製: FTIR-400) を用いて評価した¹⁸⁾。新たに FTIR 測定に必要な膜厚約 $2\mu\text{m}$ で $x=0, 0.5, 1.2, 2.0\%$ の 4 個の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$ サンプルを成長した。Fig. 11 に FTIR 測定から求めたこれらの混晶の光吸収係数 $\alpha^{1/2}$ と入射光子エネルギー $h\nu$ の関係を示す。 $\alpha^{1/2}$ と $h\nu$ はほぼ比例関係にあり、これらの GeC/Si エピ混晶は間接遷移型であることを意味し、各プロットの直線部分の外挿と横軸との交点からバンドギャップ・エネルギー E_g が求められる。 Fig. 12 に示すように、点線で示した線形補間から予測される Γ -L 間の遷移と全く異なり、 E_g は x 値の増加と共に明らかに減少している。この現象はバンドギャップ・ボーイングと呼ばれ、混晶 A_xB_{1-x} のバンドギャップ E_g は、組成 x に対してその混晶を構成する結晶 A, B のバンドギャップ・エネルギーをそれぞれ E_g^A, E_g^B とすると次の近似式で表わされる。

Fig. 13 Relationship between bandgap bowing parameter b and ratio of lattice constant for various kinds of compound semiconductors.

$$E_g = E_g^A x + E_g^B (1-x) - bx(1-x), \quad (3)$$

ここで b はボーイングパラメータであり、本研究の GeC/Si(001) 混晶では Fig. 12 の実線から $b=13.4\text{ eV}$ の大きな値が得られた。このボーイング現象は多くの III-V 族、II-VI 族混晶半導体に見出され、その機構は(1)基板とエピ層の歪み、(2)原子半径の違い、(3)局在準位の形成、(4)結晶のランダムネス、等が盛んに議論されているが明らかではない。 Fig. 13 に今までに報告されたいくつかの混晶の b 値¹⁹⁻²⁸⁾を構成元素の原子半径の比に対してプロットした。図より構成元素が異なっても b 値は原子半径比にはほぼ比例し、強い相関があることが分かる。 AlGaAs¹⁹⁾ や InGaN²¹⁻²³⁾ が示すように同じ混晶でも成長条件の違いだけでなくコヒーレント成長と緩和成長の違いによっても b 値が異なる。この結果から、GeC 混晶で 13.4 eV という大きな b 値となる主要因は Ge と C との原子半径の大きな違いによる波動関数の局在化にあると考えられる。 J. Kolodzey らは、PGF-C 分子線による MBE 成長 GeC/Si において、FTIR 測定から 3% 以下の供給 C 組成と共に E_g が増加するという我々と全く異なる結果を報告し、その分子線の主要種 C_3 が C クラスターとして混晶中に取り込まれたためと推測している³⁾。我々は、APG による GeC 混晶では C のクラスターリングが抑制されることを示し、またフォトリフレクタンスと分光エリプソの測定によっても 2% 以下の x の増加と共に Γ_8^+ に対する $L_6^-, L_{4,5}^-, \Gamma_7^-$ 点エネルギーの明確な減少を観測し、ボーイング現象の傍証を得ている¹⁸⁾。以上の結果から、 $x \leq 2\%$ の GeC 混晶では間接遷移型半導体であったが、GeC 混晶系において初めて顕著なバンドボーイングという極めて興味深い現象を見出

した.

8. む す び

Si 基板と格子整合する新しい発光材料候補として GeC 混晶に着目し、反応性の高い C 分子線源として真空アークプラズマガン (APG) を初めて MBE に導入し、その置換 C 組成 $x > 4\%$ の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$ 混晶の成長、およびそのバンド構造の直接遷移型化の研究を行った。さらに非混和性 GeC 混晶の MBE 成長に対する Ar^+ -IBAD 法の有効性を示すと共に混晶中の C の取り込まれ形態を明らかにした。その結果、これまでに報告された中で最大の置換 C 組成 $x = 2.9\%$ を有し、結晶性の良い $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$ 混晶を得た。十分に緩和した GeC/Si エピ層に対する光吸収特性の分析から、置換 C 位置 $x \leq 2\%$ の範囲では間接遷移型半導体であり、そのバンドギャップ E_g は顕著なバンドボーイング現象を示し、他の混晶半導体に比べて非常に大きいボーイングパラメータ $b = 13.4 \text{ eV}$ を得た。今後の課題は、直接遷移型バンド形成が期待される置換 C 組成 $x \geq 4\%$ の良好な結晶性の GeC/Si 単結晶を得ることとバンドギャップ・ボーイングの克服である。

謝辞

アークプラズマガンに関してご教示、ご協力頂いた、株式会社 ULVAC の阿川義昭氏に感謝いたします。

〔文 献〕

- 1) J. J. Dubowski, N. Rowell, G. C. Aers, H. Lafontaine and D. C. Houghton: Appl. Phys. Lett., **74** (1999) 1948.
- 2) 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** (2002) 3242.
- 3) T. Suemasu, Y. Negishi, K. Takakura, F. Hasegawa and T. Chikyow: Appl. Phys. Lett., **79** (2001) 1804.
- 4) M. Okinaka, Y. Hamana, T. Tokuda, J. Ohta and M. Nunoshita: J. Crystal Growth, **249** (2003) 78.
- 5) 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** (1995) 386.
- 6) M. Todo, J. Kouvetakis and D. J. Smith: Appl. Phys. Lett., **68** (1996) 2407.
- 7) B.-K. Yang, M. Krishnamurthy and W. H. Weber: J. Appl. Phys., **82** (1997) 3287.
- 8) H. J. Osten, E. Bugiel and P. Zaumseil: J. Crystal Growth, **142** (1994) 322.
- 9) Y. Yamamoto, Y. Agawa, Y. Hara, S. Amano, A. Chayahara, Y. Horino and K. Fujii: Intl. Conf. on Ion Implant. Tech. Proc., (1998) 1148.
- 10) G. Y. Yushkov, A. Anders, E. M. Oks and I. G. Brown: J. Appl. Phys., **88** (2000) 5618.
- 11) M. Okinaka, Y. Hamana, T. Tokuda, J. Ohta and M. Nunoshita: Physica E, **16** (2003) 473.
- 12) V. Milman, D. E. Jesson, S. J. Pennycook, M. C. Payne, M. H. Lee and I. Stich: Phys. Rev. B, **50** (1994) 2663.
- 13) Y. Gotoh, H. Yoshii, T. Amioka, K. Kameyama, H. Tsuji and J. Ishikawa: Thin Solid Film, **288** (1996) 300.
- 14) M. Okinaka, K. Miyatake, J. Ohta and M. Nunoshita: J. Crystal Growth, **258** (2003) 251.
- 15) W. H. Weber, B.-K. Yang and M. Krishnamurthy: Appl. Phys. Lett., **73** (1998) 628.
- 16) M. Rojas-Lopez, H. Navarro-Contreras, P. Desjardins, O. Gurdal, N. Taylor, J. R. A. Carlsson and J. E. Greene: J. Appl. Phys., **84** (1998) 2219.
- 17) D. Gall, J. D'Arcy Gall and J. E. Greene: Phys. Rev. B, **62** (2000) R7723.
- 18) M. Okinaka, K. Miyatake, J. Ohta and M. Nunoshita: J. Crystal Growth, **255** (2003) 273.
- 19) H. C. Casey, Jr. and M. B. Panish: "Heterostructure Lasers", Part B, Academic Press Inc., (London), (1978) 16.
- 20) C. Bosio, J. L. Staehli, M. Guzzi, G. Burri and R. A. Logan: Phys. Rev. B, **38** (1988) 3263.
- 21) C. Wetzel, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, H. Katoh, H. Amano and I. Akasaki: Appl. Phys. Lett., **73** (1998) 1994.
- 22) S. Nakamura, N. Iwasa and S. Nagahama: Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, **32** (1993) L338.
- 23) J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu and W. J. Schaff: Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 4741.
- 24) M. R. Khan, Y. Koike, H. Itoh, N. Sawaki and I. Akasaki: Solid State Commun., **60** (1986) 509.
- 25) L. Bellaiche, S.-H. Wei and A. Zunger: Phys. Rev. B, **54** (1996) 17568.
- 26) A. K. Ghosh, K. K. Som, S. Chatterjee and B. K. Chaudhuri: Phys. Rev. B, **51** (1995) 4842.
- 27) C. Chauvet, E. Tournié and J.-P. Faurie: Phys. Rev. B, **61** (2000) 5332.
- 28) A. A. Demkov and O. F. Sankey: Phys. Rev. B, **48** (1993) 2207.