

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 10 日現在

機関番号：22701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560031

研究課題名(和文)ヘテロエピタキシャル成長における歪みの原子ミキシングへの影響

研究課題名(英文)Influence of strain on the Intermixing in the hetero-epitaxial growth

研究代表者

重田 諭吉 (SHIGETA, YUKICHI)

横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究科・教授

研究者番号：70106293

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：機能性材料の創成に重要な薄膜成長において、歪みの影響、特に、“ヘテロエピタキシャル成長における原子の混合(Intermixing)に与える歪みの影響”について焦点を絞り明らかにすることを目的とした。その結果、(1)Ge(111)面上のSi層のヘテロエピタキシー構造では、焼鈍温度が450 の条件で、厚さ2層が原子混合の起こらない限界の膜厚であることを示した。(2)Ge/Si(111)系の固相エピタキシー成長を例に、成長後の表面形状から Intermixingの有無を判定する条件を提案した。

研究成果の概要(英文)：The influence of strain on the intermixing in the hetero-epitaxial growth is very important in the developing of new materials. We have get two important results about it: (1) In the hetero-epitaxial growth of Si layer on the Ge(111) surface annealed at 450 , the intermixing of Ge atoms in the Si layer is observed at the thickness over 2 bilayer; (2) In the solid phase epitaxial growth of the Ge/Si(111), we propose a decision rule whether the Ge and Si atoms are mixed or not from the change of the surface morphology after the solid phase epitaxial growth.

研究分野：表面科学

キーワード：薄膜成長 インターミキシング 歪み半導体 走査トンネル顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

新機能材料の創成では、異種物質の組み合わせによる薄膜形成が行われるため、原子・分子単位で急峻な界面の安定な形成や組成の正確な制御が不可欠となる。異種物質の組み合わせによる新規機能材料では、格子定数の違いによる内部歪みが発生する。この内部歪みが構造の破壊すなわち、Intermixing を引き起こす。したがって、薄膜成長における Intermixing の原子レベルの原因解明は、学術的に非常に興味深いばかりでなく、薄膜による新規機能性材料の創成においても重要な要素の一つと言える。

2. 研究の目的

機能性材料の創成に重要な薄膜成長における歪みの影響、特に、ヘテロエピタキシャル成長における原子の混合 (Intermixing) に与える歪みの影響について焦点を絞り明らかにすることが重要である。本研究は、ヘテロエピタキシャル成長における、Intermixing におよぼす内部歪みの影響を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、格子定数に 4 % ほどの違いがある Si と Ge のヘテロエピタキシャル層を利用し、延伸歪み・圧縮歪みの制御を行う。基板に Si 結晶を用い成膜物質に Ge を用いると圧縮歪みが Ge 薄膜に導入でき、物質を入れ替えると、延伸歪みを Si 膜に導入できる。

(1) Intermixing を引き起こす歪み量

この Si・Ge 系で膜厚を変化させ薄膜に導入される歪み量を変化させ、その格子定数の変化から、歪み量を測定する。このとき、Intermixing が起きているか否かの判定が非常に難しいため、Si 及び Ge(111)面上に Ag を吸着することで形成される $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造の表面電子状態の変化から歪み量を算出することとした。Si(111)面及び Ge(111)面上の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造の表面電子状態 (S_1 状態) が歪みにより変化することが図 1 に示すように分っており []、Intermixing により格子間隔が変化した場合と歪みによる伸び縮みが実験的に区別可能となるためである。

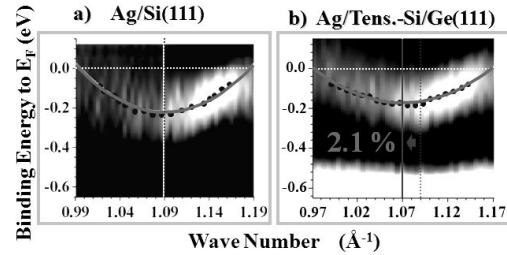


図 1. $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造の S_1 状態の分散関係。
a) Si(111) 表面に Ag を吸着させた $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造、 b) Ge(111) 表面に Si を 1 層成長させ延伸歪みを導入した Si 層に Ag を吸着させた $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造 []。

(2) Intermixing 判定手法

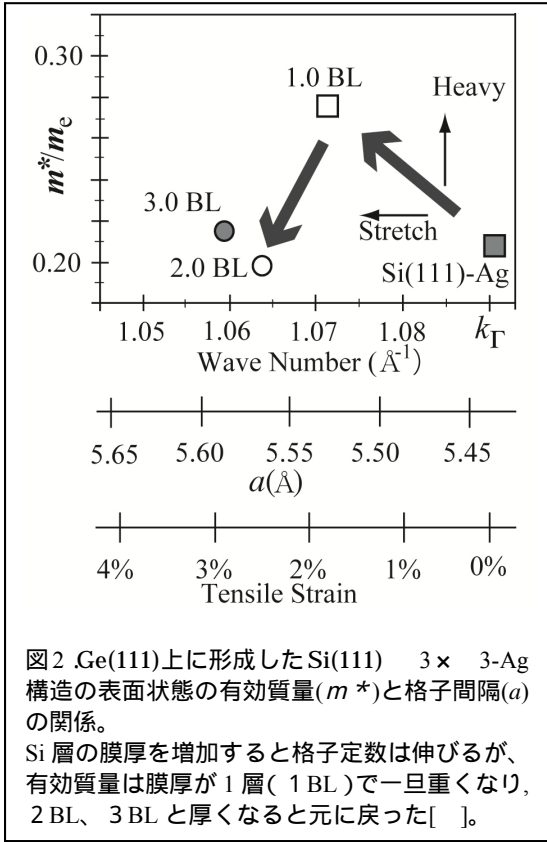
Si・Ge 系に於いておいて Intermixing が引き起こされるか否かを判定する方法として、オージェ電子分光や光電子分光があるが、薄膜の場合判定は中々難しい。そこで、Si(111) 基板上の Ge 層の固相エピタキシャル成長における、表面形状変化を測定し、Intermixing が起こったか否かの判定を行う方法を考案した。

Si(111) 面上の Ge は 2 層のウエッティング層を形成した後、島状成長をすることが分っている。このとき Intermixing が起こると、ウエッティング層は、基板の平坦性を維持できず、荒れた表面形状を示すことが予想される。この表面形状の変化を調べることで、Intermixing が引き起こされているか否かの判定が可能と成ると言える。したがって、その形状を走査電子顕微鏡 (SEM) や走査トンネル顕微鏡 (STM) を用い観察することで、Intermixing の新たな判断手法と成ることを明らかにする。

4. 研究成果

(1) Intermixing を引き起こす歪み量

Si 及び Ge(111) 面上に Ag を吸着することで形成される $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造の表面電子状態、特に、表面伝導状態 (S_1 状態) の有効質量 (m^*) は圧縮歪みにより軽くなり、延伸歪みにより重たくなることが分っている []。そこで、Ge(111) 表面に Si 層をエピタキシャル成長させることで、成長させた Si(111) 面層に延伸歪みを導入し、その量を Si 層の厚みを変化させることで制御することを試みた。



その結果、図2に示すように、Si層の膜厚を増加していくと、1層(BL)の成長では、格子定数は1.8%程度延伸し、有効質量 m^* も17%程度重くなった。一方、膜厚を2BL、3BLと厚くしていくと格子の伸びは、2.6%、3%と大きくなるが、 m^* は元の当値へと戻ってしまうことが分った[]。これは、Siの膜厚を増やしたときにSiが元の格子サイズに戻ろうとするため、Ge格子に圧縮力が加わり、Geの格子がその力に耐えられなくなり、崩された結果、Ge原子がSi層に混ざり合い、格子間隔が大きくなったためと考えた。

このようなIntermixingが実際に起こっているかどうかを検証するために、Ge(111)面上にSiを同じ条件で成長させ、基板のGeの3d内核準位の光電子スペクトルを測定した。図3に膜厚を変化させた場合のGeの3d準位のスペクトルを示す。Geの3d準位のS1状態は、表面Ge原子に由来する準位で、そのピーク強度の変化をSi層の膜厚に対してプロットする図4のように変化する。図4にはSiの2p準位のS1状態の強度も示してある。

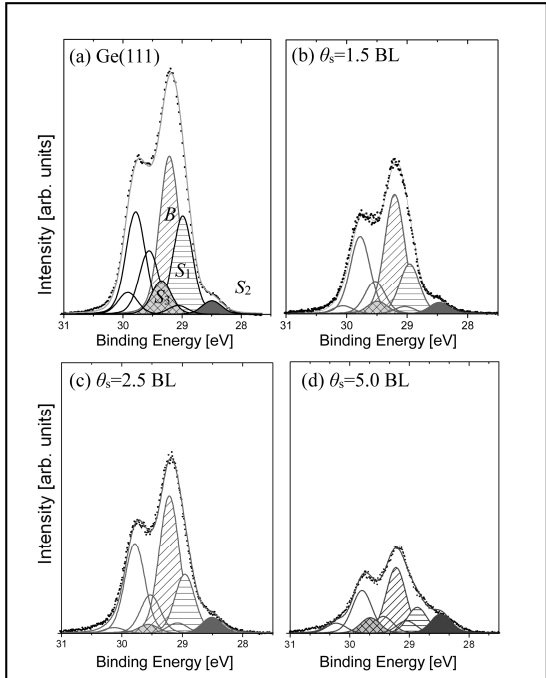


図3 Si/Ge(111)からのGe3d準位の光電子スペクトル。(a)Ge 清浄表面、(b)Siの膜厚 $s=1.5BL$ 、(c)2.5BL、(d)5BLの場合。表面ダングリングボンド由来のS1状態のピークなど、Ge原子の結合の違いによる分離が可能である[]。

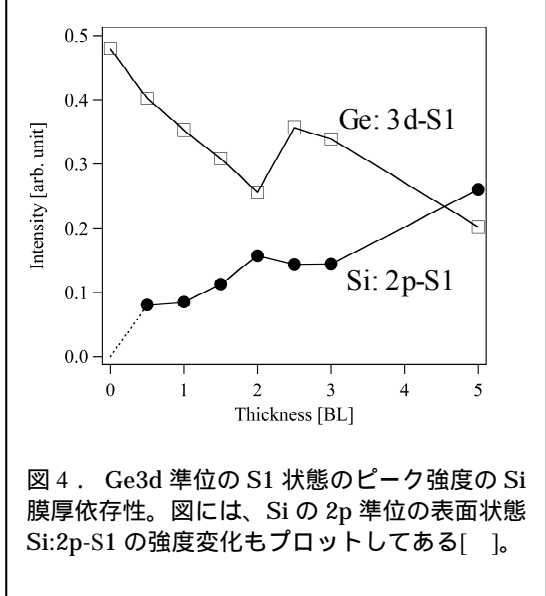


図4 Ge3d準位のS1状態のピーク強度のSi膜厚依存性。図には、Siの2p準位の表面状態Si:2p-S1の強度変化もプロットしてある[]。

図4のS1状態の強度変化は、Siが2BLまでは、Ge: 3d-S1の強度が弱くなり、Si層が覆っていくことを示しているが、2.5BLでは逆に強くなり、それに対応して、Si: 2p-S1の強度は減少に転じることからGe原子がSi層の上面に拡散してきたと判断できる。この結果から、Ge(111)面上のSiヘテロエピタキシャル成長では、膜厚が

2層を超えると Intermixing が起こると言える。

一方、図 2 に示すように、この上に Ag を吸着させた 3×3 -Ag 構造では、Si が 2 層の時に、Intermixing が起こることが示唆される。この違いは、Ag を吸着させ 3×3 -Ag 構造を形成させる過程で、応力が増し、Si が 2 層の場合でも Intermixing が起こると結論した[]。

(2) Intermixing を判断する手法

Si・Ge 系で Intermixing が引き起こされる温度が、約 450 であることが分っている。そこで、Si(111)基板の上にアモルファル Ge 層を成長させ、焼鈍温度を 400 と 600 とし、固相エピタキシャル成長させた後、その形状変化を測定し、その形状を比較した。

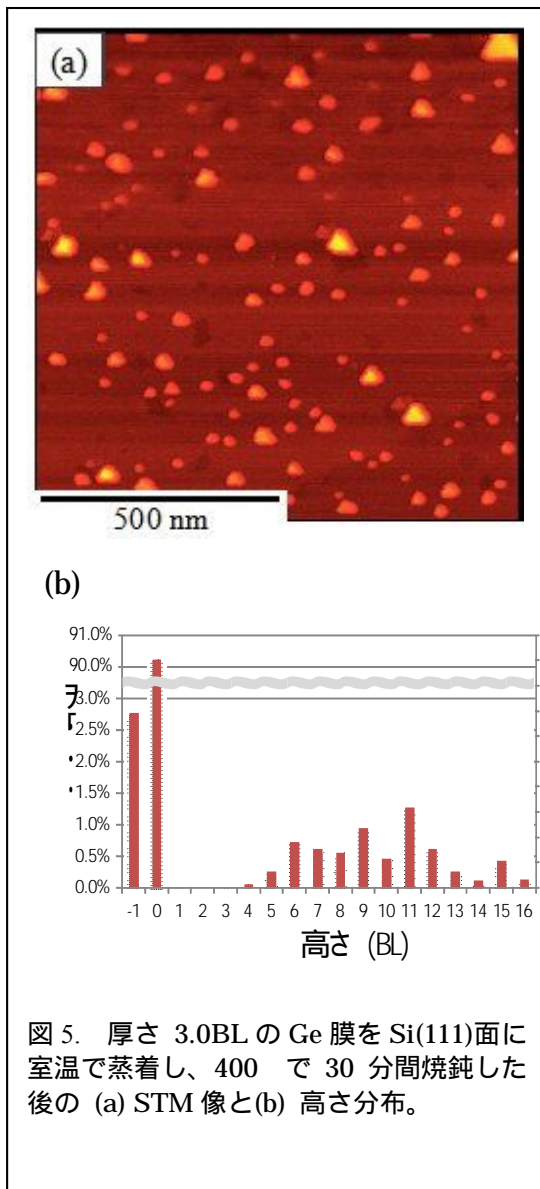


図 5. 厚さ 3.0BL の Ge 膜を Si(111)面に室温で蒸着し、400 で 30 分間焼鈍した後の (a) STM 像と(b) 高さ分布。

図 5 に、厚さ 3.0BL の Ge 膜を Si(111)面に室温で蒸着し、400 で 30 分間焼鈍した後の(a)STM 像と(b)その高さ分布を示す。Ge の島は高さが 5BL ~ 15BL であり、その総面積は 0.8%程度であることから、平均膜厚として 1 BL 弱の Ge 原子がこれらの島を形成している。また、表面積の 90%以上占める基準面 (高さ 0BL) の面には、深さが 1LB の凹みが 2.7%存在するが、この凹みの底の構造は 5×5 構造かその変形した構造であることから、Ge が 2 層のウエッティング層を形成しており、Ge/Si の界面は急峻な界面を維持し、Intermixing は起こっていないと判断できる。

一方、600 で 30 分間焼鈍した表面では、図 6 に示すように、その表面の高さ分布は大きく異なった。

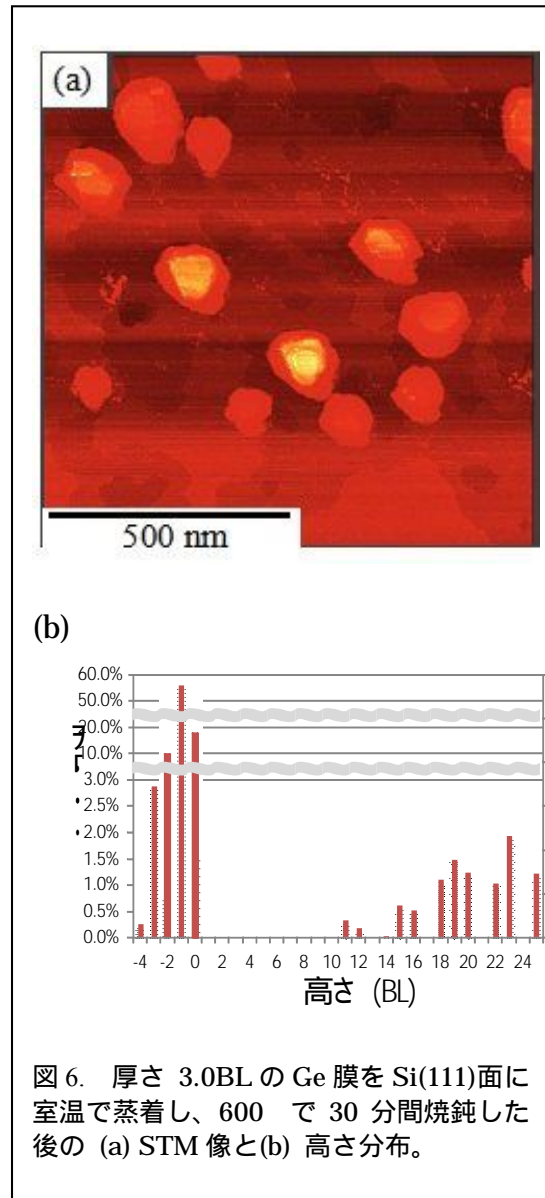


図 6. 厚さ 3.0BL の Ge 膜を Si(111)面に室温で蒸着し、600 で 30 分間焼鈍した後の (a) STM 像と(b) 高さ分布。

600 の焼鈍で形成される島は、平均高さが 20BL と高く、その総量は平均膜厚にすると 2.0BL にもなる。また、15%程度を示す基板の基準 (0BL) から下に 4BL の深さまで掘れた形状をしており、この基準面より下の層の表面は、5x5 構造で覆われている。以上から、600 の焼鈍では明らかに Si 基板の Si 原子が大きく移動して、Ge 原子と Intermixing を起こしていることが分る。また、Si アモルファス層の膜厚を厚く 7BL とすると、形成される島の直径が大きくなるが高さには変化が無いことが分った。

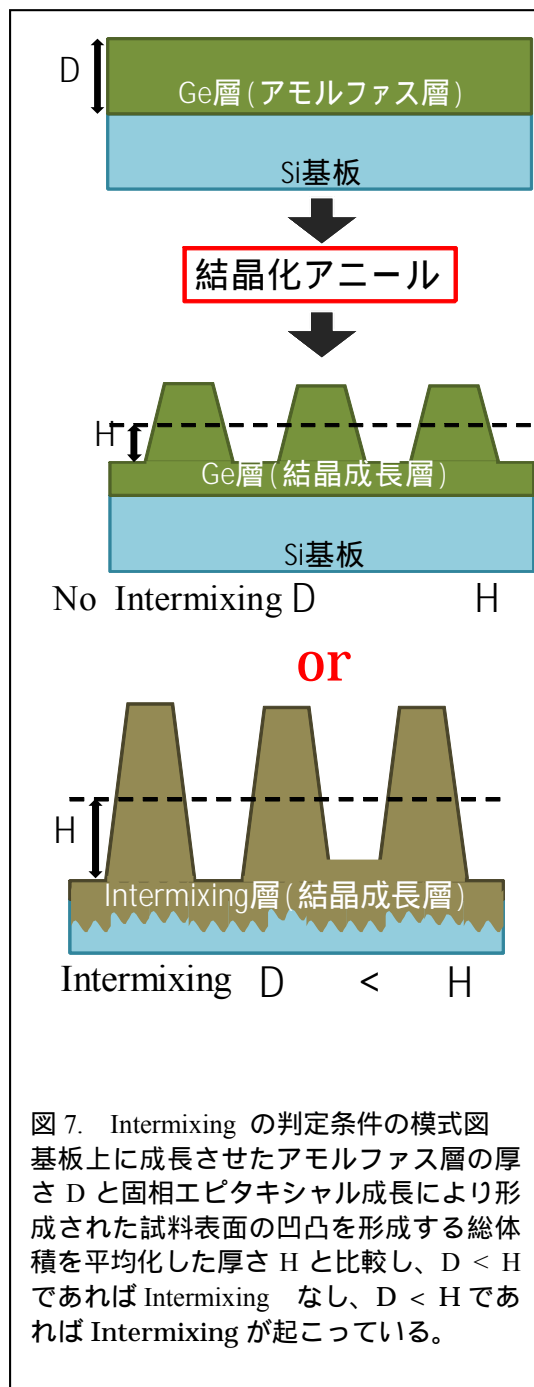


図 7. Intermixing の判定条件の模式図
 基板上に成長させたアモルファス層の厚さ D と固相エピタキシャル成長により形成された試料表面の凹凸を形成する総体積を平均化した厚さ H と比較し、 $D < H$ であれば Intermixing なし、 $D > H$ であれば Intermixing が起こっている。

この結果から、Intermixing が起こるか否かの判定条件として、表面形状変化に注目し、図 7 に示すような条件を提案した[]。

その条件は、基板上に成長させたアモルファス層の厚さを D とし、固相エピタキシャル成長により形成された表面の最下面を基準に、その上の凹凸を形成する総体積を平均化し、凹凸の平均厚みを H とすると、 $H > D$ であれば、Si 基板が掘られているので、必ず Intermixing が起こっている。一方、 $H < D$ であれば、Intermixing が起こっている確率は低い。特に、同じ系で焼鈍温度の違いにより、このような違いが出た場合は、 H と D の関係で Intermixing の有無を判断できる可能性がある[]。

<引用文献>

I. Mochizuki, R. Negishi and Y. Shigeta, J. Appl. Phys. 106, 013709 (2009).
 I. Mochizuki, R. Negishi and Y. Shigeta, J. Appl. Phys. 107, 084317 (2010).
 A. Tosaka, I. Mochizuki, R. Negishi, and Y. Shigeta, J. Appl. Phys. **113**, 073511 (2013).
 吉田竜馬、松岡理香、戸坂亜希、重田諭吉、“Si(111)表面上の Ge 膜の固相エピタキシャル成長に伴う形状変化”(口頭発表)日本物理学会第 70 回年次大会、21a-AB-6、早稲田大学(東京)、2015 年 3 月 21 日。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 2 件)

Aki Tosaka, Tatsuya Kitamura, Takuhiro Sugiyama, Koji Koyama, and Yukichi Shigeta
 Influence of step morphology on the structural phase transition of the α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ surface
 Appl. Phys. Lett. 104, 221601 (2014).
 DOI: 10.1063/1.4881334

Aki Tosaka, Izumi Mochizuki, Ryota Negishi, and Yukichi Shigeta
 Strain induced intermixing of Ge atoms in Si epitaxial layer on Ge(111)
 J. Appl. Phys. **113**, 073511 (2013).
 DOI: 10.1063/1.4792503

[学会発表](計 12 件)

Y. Shigeta, J. Nakata, A. Tosaka and K. Koyama, ”Measurement of Strain in GaN(0001) Substrate by using Kikuchi line of RHEED” 13th European Vacuum Congress (EVC-13), Session: SC-127, (Avairo, Portugal) 2014年9月9

日

A. Tosaka, T. Ishii, and Y. Shigeta,
“quasi-two-dimensional Electron Gas
State of Strained Si (111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag
System”
13th European Vacuum Congress
(EVC-13), Session: SC-104, (Avairo,
Portugal) 2014年9月10日

Y. Shigeta, T. Ishii, A. Tosaka,
“Relationship between Strain and
Effective Mass in the Metallic Surface
State of the $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag Structure on
Si(111) epitaxial layer”
The 19th International Vacuum Congress
(IVC-19) Session: SS-15 (Paris,
France) 2013年9月9日-13日

Junya Nakata, Takuhiro Sugiyama,
Kouji Koyama, Aki Tosaka, Yukichi
Shigeta,
"Structure of GaN (0001) surface
prepared by CMP observed with
RHEED"
The 10th Russia-Japan Seminar on
Semiconductor Surfaces, P-17 (Tokyo,
Japan), 2012年9月26-28日

Y. Shigeta, A. Tosaka, I. Mochizuki and
R. Negishi,
"Strain induced intermixing of Ge into Si
epitaxial layer"
The 29th European Conference on
Surface Science (ECOSS-29),
(Edinburgh, UK), 2012年9月5-6日。

吉田 竜馬、松岡理香、戸坂 亜希、重田
諭吉、"Si(111)表面上のGe膜の固相エ
ピタキシー成長に伴う形状変化”(口頭発表)日本物理学会第70回年次大会、
21a-AB-6、早稲田大学(東京)、2015
年3月21日

萩原 裕人、戸坂 亜希、重田 諭吉、
“反射高速電子回折による菊池線を用
いたSi(111)表面歪みの測定”(口頭発
表)日本物理学会第70回年次大会、
21a-AB-9、早稲田大学(東京)、2015
年3月21日

戸坂 亜希、杉山卓嘉、小山浩二、重田
諭吉、
”反射高速電子線回折法による
 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)\sqrt{31}\times\sqrt{31}$ R9°構造の解析”
(口頭発表)日本物理学会第70回年次
大会、24a-AE-8、早稲田大学(東京)、
2015年3月21日
石井 卓也、戸坂 亜希、重田 諭吉、

“歪み制御Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面上の
金属状態”(口頭発表)第61回応用物
理学会春季学術講演会、20a-F7-9、青
山学院大学(相模原キャンパス)、2014
年3月20日

中田 淳也、小山 浩司、戸坂 亜希、
重田 諭吉、
“化学機械研磨処理したGaN(0001)表
面の菊池線を用いた格子歪み評価”
(口頭発表)第61回応用物理学会春季
学術講演会、20a-F7-5、青山学院大学
(相模原キャンパス)2014年3月20日。

中田淳也、杉山卓嘉、小山浩司、戸坂 亜
希、重田 諭吉、
”化学機械研磨処理したGaN(0001)表
面の昇温による構造変化の反射高速
電子線回折法による研究”(口頭発表)
日本物理学会2012年秋期大会、
20aFF-9、横浜国立大学、2012年9月20
日

杉山卓嘉、小山浩司、戸坂 亜希、重田 諭
吉、”大気中前処理温度条件による
 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 面の構造変化(口頭発
表)”,日本物理学会2012年秋期大会、
20aFF-10、横浜国立大学、2012年9月
20日

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://surface.sci.yokohama-cu.ac.jp/index2.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

重田 諭吉 (SHIGETA, Yukichi)
横浜市立大学・大学院生命ナノシステム科
学研究科・教授
研究者番号: 70106293

(2) 研究分担者

戸坂 亜希 (TOSAKA, Aki)
横浜市立大学・大学院生命ナノシステム科
学研究科・助教
研究者番号: 20436166

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

石井 卓也 (ISHII, Takuya)
中田 淳也 (NAKATA, Junya)
吉田 竜馬 (YOSHIDA, Ryuuma)