

Si(111) 7×7 および (100) 2×1 清浄表面における Ge の初期成長過程と超構造

富山大・工. 庄司克幸, 上羽弘, 龍山智栄.

1. 序

超高真空中での Si 清浄表面への Ge 蒸着膜の初期成長過程の研究は急峻な界面を持つヘテロ接合の形成という観点から興味深い^{1~6)}。又 Ge と GaAs の格子定数の不整合が小さい (0.07%) を利用して Si-Ge-GaAs 構造を分子線エピタキシー (MBE) で作成し, Si-Ge 系を GaAs を用いた素子の基板に利用しようとする試みも行われている^{7~10)}。

Si(111) へき南面は (2×1) 超構造, アニール面は (7×7) 超構造をとり, その成因については多くのモデルが提唱されている^{11~13)}。更にその表面に各種金属を数原子層堆積させた場合, 金属の種類, 被覆率, 基板温度に依存して様々な超構造を生ずることが知られている^{14,15)}。一方, 我々は 2 原子層の Ge が Si(111) 7×7 表面に急峻にヘテロエピタキシーする時, Si(111) 7×7 構造は (5×5) 構造に変化することを LEED (低速電子線回折), AES (オーージェ電子分光) の測定で見出した^{16~18)}。

ここでは, 室温及び加熱した Si(111) 7×7 清浄表面に Ge を超高真空中で数原子層蒸着し, Ge の蒸着量に対する下地 Si からの AES 信号強度, LEED パターンの変化, 及び蒸着後熱処理することによる Ge 蒸着膜の変化をやはり AES, LEED で観察し, Si(111) 表面における Ge の初期成長過程及び (5×5) 超構造の出現する条件について研究した結果を報告する。又, Si(100) 2×1 表面の場合も含わせて報告する。

2. 実験方法

実験に用いた超高真空装置は日本真空技術(株)製で, 排気系はロータリーポンプ, フォアライントラップ, ソープションポンプの組合わせによる荒引き系と, イオンポンプ, チタンゲッターポンプから成り, 到達真空度は 6.7×10^{-9} Pa である。LEED/AES 分析器は PHI 製の 4 枚グリッド RGA タイプ (阻止電場型) のものである。

基板はマニピュレーターによって蒸着源側, 分析器側に回転出来る。Si(111) 基板は n 型で比抵抗は約 $200 \Omega \cdot \text{cm}$ であり, Ar イオンスパッタリングと 1200°C 以上の通電加熱により清浄化を行った。基板の温度測定は白金-白金-ロジウムとパイロメーターで行った。蒸着用 Ge は n 型で比抵抗は約 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ であり, ウエハーから棒状に切り出したものを W-フィラメントにセットし, 加熱蒸発させた。長時間の蒸着は W-フィラメントの熱放射による蒸着源周囲からのガス放出の原因となるので, 連続しては 2 分以内の蒸着にとどめ, "step by step" の蒸着を行った。Ge の被覆率は最高 6 原子層位までである。Ge の被覆率は次節に述べるように, 基板 Si の L₂VV オーージェ信号 (92 eV) の信号限

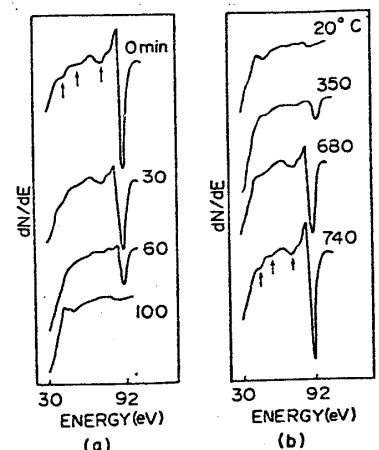


Fig. 1. (a) Ge 蒸着による Si(111) 7×7 表面の AES 信号 (92 eV) の変化: Si(111) (b) アニール効果

度 (peak-to-peak) の減少から見積った。蒸着時, 及び試料加熱時の真空度は 1.3×10^{-8} Pa 以下であった。AES の測定は一次電子線エネルギー 500 eV, ビーム電流 100 μ A, 信号変調電圧 2.6 eV (peak-to-peak) で行った。又, LEED/AES の測定はすべて基板温度を室温に戻してから行った。Si (100) 面に対しこの実験方法も同様である。

3. 実験結果と考察

3.1. Si (111) 7 $\times$ 7 面

3.1.1. 室温及び高温基板への Ge の蒸着

Fig. 1(a) は室温に保たれた清浄 Si (111) 面上への Ge の蒸着時局に対する基板 Si からの (LVV)-92 eV のオージェ信号の変化を示している。この信号の peak-to-peak 強度を Si (111) 表面からの強度 (I_0) に対して規格化したものが Fig. 2 である。Fig. 2 からわかるように下地 Si からのオージェ信号強度は蒸着時間とともに直線的に減少し、更にその減少の勾配は信号強度がそれぞれ 0.75, 0.55, 0.41 に変化している。この結果より蒸着 Ge は Si 基板上に層状成長していることがわかる。下地物質が蒸着物質と一緒に覆われた時、下地物質からのオージェ信号強度 I と蒸着物質の膜厚 d の間には $I = I_0 \cdot \exp(-d/\lambda)$ の関係が成立つ。ただし I_0 は膜厚 0 の時の強度、 λ はオージェ電子の脱出深さである。Fig. 2 で最初に勾配の変化する強度 0.75 での Ge の被覆率を 1 原子層とすると $\lambda = 5.7 \text{ \AA}$ と見積もられる。ただし d には Ge の (111) 方向での 1 原子層当りの平均距離 $1.7 \text{ \AA}$ を用いた。この λ の値は Si (111) 面上の Ge 薄膜による Si (LVV)-92 eV のオージェ電子の脱出深さとしてやや程予値のない値である¹⁹⁾。この λ の値を用い、Ge が 2, 3 原子層付着した時の Si からのオージェ強度を計算すればそれぞれ 0.55, 0.41 となり Fig. 2 の勾配の変化する点での強度と一致する。従って 2 図中に矢印で示した勾配の変化する点で Ge はそれぞれ 1, 2, 3 原子層 Si 表面に成長していると考えられる。更に Ge の蒸着時間を増すとオージェ強度は次第に減少していく。

LEED は清浄 Si (111) 表面の (7 $\times$ 7) ホット-スポット, Ge の

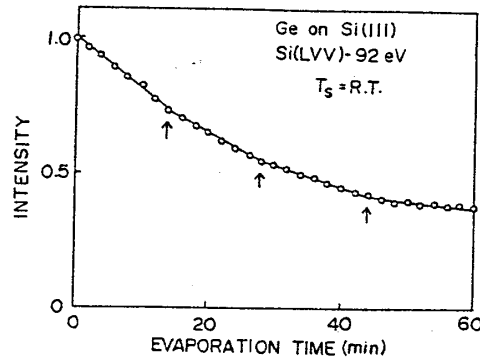


Fig. 2. 室温基板蒸着での Si オージェ強度変化

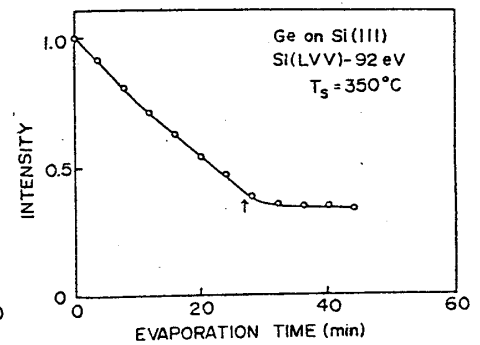


Fig. 3. 基板温度 350°C 時の Si オージェ強度変化

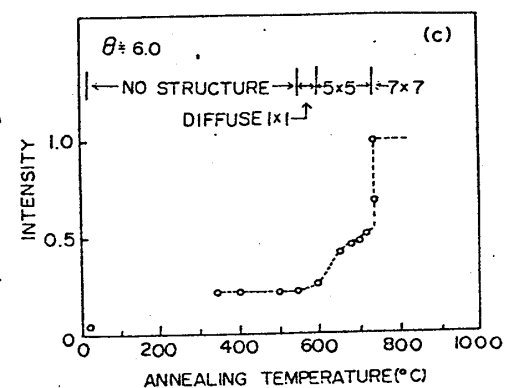
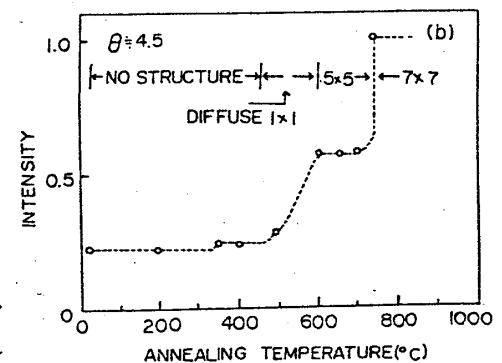
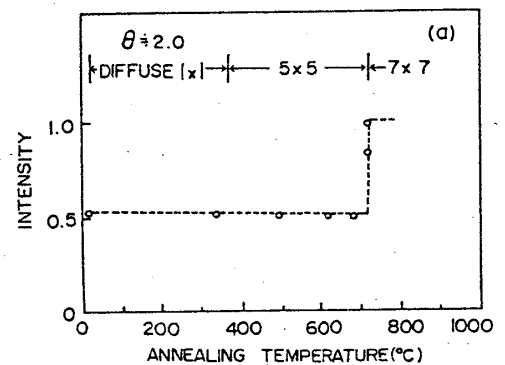


Fig. 4. 室温蒸着後, 熱処理によるオージェ (Si-92 eV) 信号強度変化と LEED 像の変化。

蒸着時間の増加に伴い, diffuse な (1×1) パターンとなり, 2 原子層以上ではほとんど何も見えなくなる. このことは室温で蒸着した Ge 膜はアモルファス状態になることを示している. Fig. 3 は基板温度を 350°C にした Ge を蒸着した場合の下地 Si の (4×4)-92 eV のオージェ信号強度の蒸着時間に対する変化を示している. この場合 Fig. 2 のような 1 原子層, 2 原子層ごとの勾配の変化ははきりないが Ge のおおよそ 3 原子層に相当する被覆率でオージェ強度の減少は飽和している. このような飽和傾向は Fig. 2 の基板温度が室温の場合と異なり, 3 原子層以上では Ge は island (島状) 成長していることを示している. 即ち, 3 原子層までは 1 原子層毎に 2 次元的に島状成長し, それ以上では 3 次元的に島状成長する, いわゆる Stranski-Krastanov タイプの膜成長であることがわかる. この結果は Narusawa 等の高エネルギーイオン散乱による結果と一致している. LEED 像は最初の (7×7) パターンが蒸着時間と共に, 次第に diffuse な (1×1) パターンになり, Ge 2 原子層に相当する被覆率では (5×5) パターンとなり, 更に蒸着量を増すと再び diffuse な (1×1) パターンに変化した.

基板温度を 470°C にした場合にも 350°C と同様な変化が, オージェ信号強度, LEED 像に観測された. 従って, 室温蒸着の場合と異なり, 基板温度が 350°C 以上の時には蒸着された Ge はかなり乱れを有するが結晶性を保持していると考えられる.

3.1.2. Ge 蒸着膜の熱処理による変化

蒸着した基板を熱処理することによって下地 Si からのオージェ信号強度は Fig. 1(b) のように変化する. この変化量を熱処理温度に対してプロットしたものが Fig. 4 (a)~(c) の図である. 蒸着基板温度は室温, 熱処理前の Ge の被覆率は原子層単位で (a): $\theta \approx 2.0$, (b) $\theta \approx 4.5$, (c) $\theta \approx 6.0$ である.

Fig. 4 (a) の $\theta \approx 2.0$ の場合, 700°C 位までは強度は変化せず一定であるが 740°C では急激な増加を示す. 熱処理時間は各温度で 10 分間, 740°C では 20 分後にはオージェ強度はほとんど清浄 Si 表面の強度にまで増加する.

この時 LEED 像は図に示すように最初 diffuse な (1×1) パターンであったものが ~380°C 位の熱処理から (5×5) パターンを示すようになり, 更に 740°C でオージェ強度が急増すると共に (7×7) パターンに変化する. この (7×7) パターンは Si(111) 清浄表面の (7×7) パターンと全く同一である. これらの結果は Si(111) 表面上では 2 原子層の Ge は 700°C 位までは (5×5) 構造をとって安定に存在し, 740°C では Ge は蒸発し, Si 表面が現れたことを示している.

Ge の蒸着量を増した場合にも (b), (c) に示すように 740°C での下地 Si のオージェ強度の急増が見られるが, 更に 350°C, 600°C 付近の熱処理温度でも増加が見られるようになる. 熱処理時間は (c) では各温

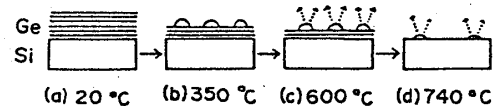


Fig. 5 熱処理によるオージェ信号強度変化の説明 (Fig. 4 (c) $\theta \approx 6.0$)

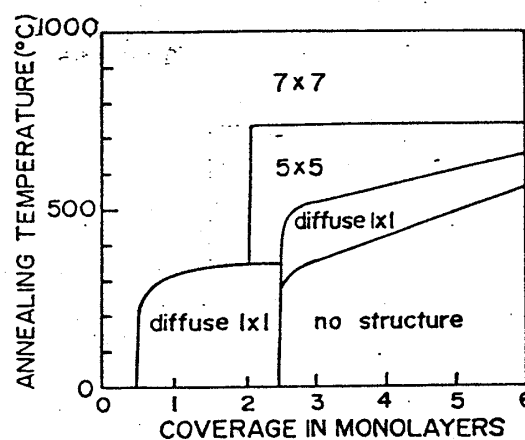


Fig. 6 Si(111) 7×7 面に室温で Ge を蒸着した後アモルファス化による超構造状態図

度で10分間であるが、(b)では各温度でオージェ強度の増加が飽和するまで充分長い時間(30分以上)をかけた行っている。350°C、600°C付近でのオージェ強度の増加には(i)表面の蒸着膜のisland化、(ii)基板物質と蒸着物質の相互拡散、(iii)表面蒸着物の蒸発、の3つの原因が考えられる。この3つの過程を考慮し、例えばFig.4(c)の6原子層Geと蒸着し、熱処理した場合の下地Siからのオージェ強度の変化をモデル的に示したのがFig.5である。ただし、この時6原子層まではより層状成長しているかは定かではない。350°Cでの増加は、Narusawa⁶⁾のこの温度では相互拡散はないという結果、及びGeが蒸発するには温度が低すぎるということも考慮すれば(b)のように表面Geのisland化によると考えられる。ただし、基板温度350°Cでは3原子層まで層状成長するというFig.3の結果、及びオージェ強度の増加は約0.2までと比較的に少ないことを考えれば、表面には3原子層のGeが層状に存在し、それ以上のGeは多数のislandを形成しているものと思われる。600°C付近での増加にはisland化、蒸発の過程が考えられるが、2原子層蒸着し、熱処理した場合にはこの温度でもオージェ強度の変化は認められなかつたから、相互拡散の過程は考えにくい。更にこの増加はGeと2原子層被覆した時のオージェ強度の0.55で飽和する傾向がある。そして、LEED像には2原子層で現われた(5×5)パターンが現われる。これらのことから、600°C~700°Cの熱処理では、Geの蒸発、island化により、Si表面にはFig.5(c)のように、2原子層のGeが残っているものと考えられる。740°Cでの急増は $\theta=2.0$ の場合と同様にやはりすべこのGeが蒸発することによるものと思われる。(Fig.5(d))。740°C以上では $\theta=4.5, 6$ のいずれの場合にもLEED像は清浄Si(111)7×7パターンを示すようになり、オージェ信号も清浄Si(111)表面からの物と同じになる。

3.1.3. 超構造状態図

Fig.6には以上のように求めた基板温度室温でのGeの蒸着量(原子層単位)と熱処理温度によるLEED像の超構造の関係を示す。先づGeが0.5原子層程度の蒸着量でSi(111)7×7パターンはdiffuseな(1×1)パターンに変化し始める。この場合のdiffuseな(1×1)パターンは基板Siの(1×1)パターンが蒸着Geによって乱された状態で見えているものと思われる。このパターンはよりdiffuseになりながら2原子層程度の蒸着量まで続く。この状態と350°C以上で熱処理すると(7×7)パターンが再び現われる。これはGeが表面でisland化、及び蒸発することによるものと考えられる。2原子層以上の蒸着ではLEEDにはほとんど構造が見られず、Geはアモルファス状態になっていると思われる。これを熱処理することによりGeはisland化して表面にGeがおよそ3原子層残った状態で再びdiffuseな(1×1)パターンに変化する。この時のdiffuseな(1×1)パターンは熱処理で見た低蒸着量の(1×1)パターンと若干性格が異なり、Ge原子が基板Si原子とかなり規則性を持って配置しているものと考えられる。更に熱処理温度を上げると表面に2原子層残った状態で(5×5)パターンが現われてくる。740°C以上では清浄Si(111)7×7パターンが見えてくる。

基板温度を500°C以下で上げ、Geを蒸着した時にはFig.6の熱処理温度を基板温度と読みかえれば、LEED像はほぼFig.6に従って変化する。このことからSi(111)表面上のGe薄膜(ただし、6原子層以下)は室温で蒸着し、熱処理した場合も、基板温度を上げて(ただ

(500°C以下) 蒸着した場合もほぼ同じ状態にあるものと思われる。

(5×5)パターンの詳細は省略するが、LEED像の電圧による変化、パターンに現れる各回折スポットの強度の増減関係は(7×7)パターンと非常によく似た関係にある¹⁸⁾

3.2 Si(100) 2×1 面

Fig. 7に室温基板Si(100) 2×1表面にGeを蒸着した時のSi(LVV)-92 eV オージェ信号強度の変化を示す。強度は0.39までほぼ直線的に減少し、その後更に異なる勾配で減少していく。従って(111)面の場合と同様、Geは層状成長しているものと思われる。この勾配の変化する点でGeが4原子層Si(100)上に成長したと考え、Geの(100)方向での原子面の平均距離を1.4 Åと(2, $\lambda = 6.0 \text{ Å}$)とする。この値は(111)方向での λ の値5.7 Åより若干大きい。これは(111)方向と(100)方向でのGe原子の面密度の差によるものと考えられる。

Fig. 8は基板温度室温で6原子層以上Geを蒸着した後、熱処理した場合のSi オージェ信号強度とLEED像の変化を示している。熱処理時間は各温度で20分である。600~700°Cで強度に平坦部が見られるがこの時の強度~0.40はGeが4原子層Si(100)上にある場合に相当している。800°C近傍でSi強度は急増しているがこの温度は(111)面の740°Cよりかなり高く、GeとSi面の結合は(100)面の方が(111)面より強いことを示しているものと思われる。LEED像は550~800°Cではdiffuseな(2×1)パターンが現れ、800°C以上では清浄Si(100)面の(2×1)パターンと同じになる。(100)面では(111)面で見られるような基板と異なる超構造は観測されなかった。

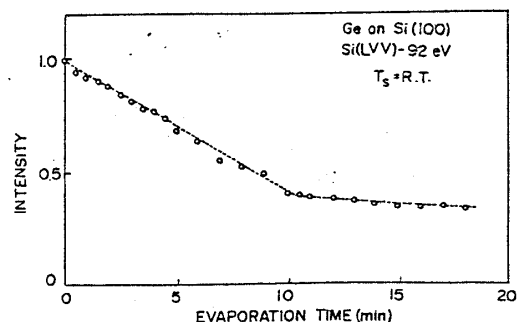


Fig. 7 Ge 蒸着によるSi オージェ強度の変化

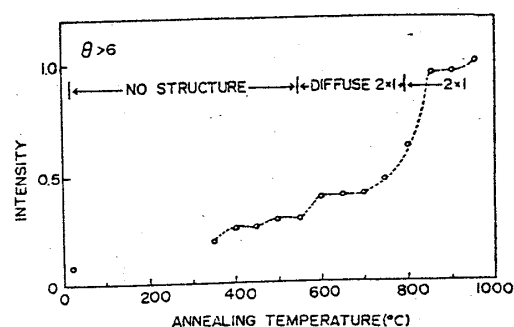


Fig. 8 熱処理によるオージェ信号(Si-92eV)の強度とLEED像の変化

〔文 献〕

- 1) G. Margalitondo, N. G. Stoffel, A. D. Katnani and F. Patella: Solid State Commun. 36 (1980) 215.
- 2) S. Nannarone, F. Patella, P. Perfetti, C. Quaresima, A. Savoia, C. M. Berton, C. Calandra and F. Maghi: Solid State Commun. 34 (1980) 409.
- 3) P. Perfetti, S. Nannarone, F. Patella, C. Quaresima, F. Cerrina M. Capozzi and A. Savoia: J. Vac. Sci. Technol. 19 (1981) 319.
- 4) T. Narusawa, W. M. Gibson and A. Hiraki: Phys. Rev. B24 (1981) 4835.
- 5) T. Narusawa and W. M. Gibson: Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1459.
- 6) T. Narusawa and W. M. Gibson: J. Vac. Sci. Technol. 20 (1982) 709.
- 7) M. Garozzo, G. Conte, F. Evangelisti and G. Vitali: Appl. Phys. Lett. 41 (1982) 1070.
- 8) C. A. Chang: Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 1037.
- 9) W. Monch and H. Gant: J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980) 1094.
- 10) G. Bajor, K. G. Cadien, M. A. Ray and J. E. Greene: Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 696.
- 11) 井野正三: 月刊フィジクス 3 (1982) 569.
- 12) M. J. Cardillo: Phys. Rev. B23 (1981) 4279.
- 13) J. Pollmann: Phys. Rev. Lett. 29 (1982) 1649.
- 14) 井野正三: 日本物理学会誌 37 (1982) 82.
- 15) Y. Terada, T. Yoshizuka, K. Oura and T. Hanawa: Surf. Sci. 114 (1982) 65.
- 16) K. Shoji, M. Hyodo, H. Ueba and C. Tatsuyama: Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L200.
- 17) 庄司克幸, 上羽弘, 龍山智栄: 真空 26 (1983) 778.
- 18) K. Shoji, M. Hyodo, H. Ueba and C. Tatsuyama: Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 1482.
- 19) 川路紳治訳: プラットン「表面の物理」丸善 (1977) 26頁.