博士学位論文

鉄シリサイド半導体におけるひずみによるバンド構造制御に関する研究

野田 慶一

2012年12月

大阪大学大学院工学研究科

博士学位論文

鉄シリサイド半導体におけるひずみによる
バンド構造制御に関する研究

野　田　　慶　一

2012 年 12 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第1章 序論

1.1 本研究の背景

現在の高度情報化社会を支えているものとしてシリコンテクノロジーを基礎とするマイクロエレクトロニクスを挙げることができる。1947年のバイポーラ・トランジスタ[1]、1958年ICの発明[2]、1971年のマイクロプロセッサの実現[3]などを経て、現在まで驚くべき速さで発展を遂げてきた。1958年にKilbyにより発明されたICに集積されたトランジスタは1個であったのに対し、現在では10億個もの集積化が実現されている。これは1965年にゴードン・ムーアによって提唱された「トランジスタの集積度は約2年で倍増する」というムーアの法則(図1.1)にほぼ合致するものであり、絶え間なく高性能化・高密度化の一途をたどっている。ところが、現在使われている集積回路は金属配線による電気信号によって制御されているため、高密度化が進むにつれて電気信号の伝達遅延などの問題が顕在化してきており[4]、光・スピン・電気等による制御を行うことができる高機能集積回路の開発が求められている。その一つとして光電子集積回路(OEIC:Optoelectronic Integrated Circuit)[5]が挙げられる。中でもこれまでのICの発展を担い、関連技術が成熟しているSi基板上へのOEIC(Si-OEIC)の実現に向けて多大な研究がおこなわれている。Si-OEICの実現のためには光電変換（受光）デバイス、導波路、変調器、光源（発光デバイス）が必要となるが(図1.2)、特にSi基板上発光デバイスの実現が大きな課題に挙げられている。

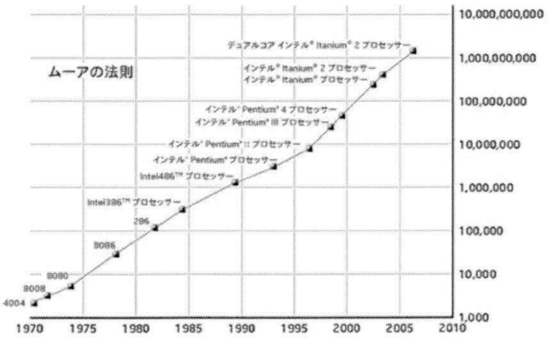


図1.1 ムーアの法則

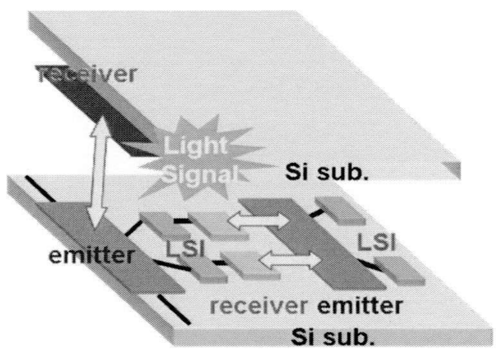


図1.2 Si-OEICの概略図

発光デバイスとしてSi基板にレーザやLEDを形成する方法としては、(1)化合物半導体系のレーザ・LEDを成膜または実装工程でSi基板に載せる、いわゆるハイブリッド型と(2)Si基板を用いて発光させるモノリシック型が挙げられる。ハイブリッド型はInGaAsP LDなどのチップをSi基板上に接着し、光を導波路に結合する方法である。しかし、プロセスの簡易化、小面積化が困難である。一方、モノリシック型はプロセスの簡易化・省スペース化が可能であり、本方式での発光源実現が望ましい。Si 基板上モノリシック発光源の候補としては、1 nm台の薄いSi層をSiO_2で挟んだもの[6]や、ポーラスSi、ナノ結晶Si[7]、膜厚5 nm以下にすることにより直接遷移化するSi(001)単結晶[8]、さらにβ-$FeSi_2$[9]、SiGeカスケード構造[10]、Er_2SiO_5[11]などが挙げられており、多岐にわたる研究が行われているが、いずれも現時点で高い発光効率は得られていない。

本研究の研究対象であるベータ鉄シリサイド(β-$FeSi_2$)は古くは熱電変換材料として研究が行われ、1990 年代初頭に発光が確認された材料である。しかし、その発光強度は弱く、以降、発光強度の増大に向け結晶成長技術の向上など、多くの研究が行われてきた。同時に、計算機の進展とともにβ-$FeSi_2$の物性についても検証が行われてきた。β-$FeSi_2$の特徴として、代表的な半導体であるIV族半導体やIII-V族化合物半導体とは異なり、構成元素に遷移金属元素であるFeを含んでいる点が挙げられる。このFeの存在により、β-$FeSi_2$は他の半導体にはない性質を持っている。理論計算により算出したエネルギー状態密度(Density of state; DOS)では、バンドギャップ付近において、価電子帯・伝導帯ともにFeの3d軌道が支配的であることが明らかにされた [12]。このd軌道の電子の存在により、バンド構造がひずみにより大きく影響を受ける。β-$FeSi_2$自体、準安定相である金属相γ-$FeSi_2$がヤン・テラー効果によりひずみ、バンドギャップを生じ半導体へと変化して形成するものであるとされている。さらに、第一原理計算では、バルクが間接遷移型半導体であるのに対して、Si基板上にエピタキシャル成長したβ-$FeSi_2$は格子不整合から生じるひずみにより直接遷移型に変化する可能性が示されている[13]。バルク単結晶については、吸収測定から間接遷移型半導体であることが明らかになった[14]。しかし、Si基板上β-$FeSi_2$エピタキシャル膜のバンド構造に関する実験報告は少なく、その遷移型や、ひずみによりバンド構造が変化する性質について実験的に検証した報告例は存在しない。

1.2 本研究の目的と意義

本研究では、以上の背景をもとに、β-$FeSi_2$ におけるひずみとバンド構造の相関を検証することを目的とした。ひずみとバンド構造の相関を実証することは、β-$FeSi_2$ の直接遷移化・高輝度発光化の実現可能性を示すという大きな意義を持つ。

本研究では、上記の目的を念頭に 3 つのステップで実験を行った。1 つ目のステップは、β-$FeSi_2$ 薄膜の作製技術の確立である。分子線エピタキシー(MBE; Molecular beam epitaxy)装置を用いた Si 基板上への β-$FeSi_2$ 成長条件の最適化を行ない、物性評価に適した高品質β-$FeSi_2$ の成長を目指した。2 つ目のステップとして、変調分光法の一種であるフォトリフレクタンス法を用いてひずみとバンド構造の相関について実験的検証を行った。また、得られた実験結果について、第一原理計算を用いて検討することにより、バンド構造変化に影響を及ぼす要素について検討を行った。3 つ目のステップとして、第三元素として Si より格子定数が大きな Al や Ge を添加することにより、β-$FeSi_2$ のひずみ制御の実現可能性について検討を行った。

1.3 本論文の構成と概要

本論文は以下に示す 8 章により構成されている。

第 1 章では、本研究を行うに当たっての背景を述べた上で、本研究の目的と意義について述べた。

第 2 章では、本論文の研究対象であるβ-$FeSi_2$ について、基礎物性や Si 基板上への作製方法を述べる。また、本研究のモチベーションである、ひずみとバンド構造について、これまでに報告されている理論計算結果を中心に詳細を述べる。

第 3 章では、本研究で用いた実験方法について詳細を述べる。試料作製に使用した分子線エピタキシー(MBE)法や、作製した試料に対する結晶構造評価や分光評価の手法について概要を述べる。また、MedeA というソフトを用いた第一原理計算についても詳細を述べる。

第 4 章では、Si 基板上へのβ-$FeSi_2$ エピタキシャル膜の作製結果について述べる。本研究では、Si(001)と Si(111)基板という面方位の異なる 2 種類の Si 基板上に、3 つの異なる成長手法で成長を試みた。それぞれの手法による成長結果と最適成長条件について述べる。

第5章では、第4章で作製したSi基板上β-$FeSi_2$エピタキシャル膜について、ひずみとバンド構造変化の検証を行う。単結晶と Si 基板上β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜、および異なるβ-$FeSi_2$/Si ヘテロ界面数を持つ試料について直接遷移エネルギーを検証することにより、β-$FeSi_2$/Si ヘテロ界面における界面ひずみがバンド構造に及ぼす効果について検討を行った。また、熱処理や成長条件により格子変形を導入した際のβ-$FeSi_2$ の直接遷移エネルギーの振る舞いについて検討を行い、格子変形とバンド構造の相関について実験的検証を行った。
第6章では、第5章で明らかになった、格子変形に伴うバンド構造変化について、第一原理計算を用いて理論面から検証を行った。
第7章では、β-$FeSi_2$エピタキシャル膜へのひずみ制御手法の検討を行った。β-$FeSi_2$の直接遷移化実現には、β-$FeSi_2$にさらに大きなひずみを導入する必要がある。本研究では、β-$FeSi_2$に対してAlやGeといった第三元素を添加することにより、ひずみ制御を目指した。
第8章では、本研究で明らかにした第4章から第7章までの結果を総括した。

参考文献

[1] J. Bardeen and W. H. Brattain: Phys. Rev., **71**, 230 (1948).

[2] J. S. Kilby, "Invention of the Integrated Circuit," IEEE Trans. Electron Devices, ED-23, **648** (1976), U. S. Patent 3, 138, 743 (filed 1959, granted 1964).

[3] Portraits in Silicon by R. Alater, p.175, MIT Press, Cambridge, (1987).

[4] 吉川公麿： 応用物理 **66** 1215 (1999).

[5] 小林功郎：光集積デバイス 共立出版.

[6] S.Saito, D. Hisamoto, H.Shimizu, H. Hamamura, R. Tsuchiya, Y Matsui, T. Mine, T.Arai, N.Sugii, K. Torii, S. Kimura, and T. Onai: Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L679 (2006).

[7] B. Gelloz, A. Kojima and N. Koshida : Appl. Phys. Lett. **87**, 31107 (2005).

[8] 日経マイクロデバイス 2009年6月号 P. 28.

[9] S. Murase, T. Sunohara, and T. Suemasu: J. Cryst. Growth **301**, 676 (2007).

[10] G. Dehlinger, L. Diehl, U. Gennser, H. Sigg, J. Faist, K. Ensslin, D. Grutzmacher and E. Muller : Science **290**, 2277 (2000).

[11] K. Masaki, T Kawaguchi, H Isshiki, and T Kimura : Opt. Mater. **28**, 831 (2006).

[12] R. Eppenga, J. Appl. Phys. **68**, 3027 (1990).

[13] D. B. Migas and L. Miglio, Phys. Rev. B **62,** 11063 (2000).

[14] H. Udono, I. Kikuma, T. Okuno Y. Masumoto, and H. Tajima, Appl. Phys. Lett. **85**, 1937 (2004).

第 2 章　鉄シリサイド半導体 β-$FeSi_2$ の基礎物性

2.1. 緒言

本章では、研究対象であるベータ鉄シリサイド β-$FeSi_2$ について、その物性や Si 基板上への作製方法等について述べる。また、本研究において注目している、β-$FeSi_2$ におけるひずみとバンド構造の相関について、これまで報告されている理論計算結果を中心に詳細を述べる。

2.2. シリサイド

シリサイドとは、シリコンと金属が結合し、金属的あるいは半導体的化合物を形成したもので、その数は 180 種類以上にものぼる[1]。金属シリサイドの中には比抵抗が低く、熱的に安定であるものがあり、ULSI への応用に適している。実際に、金属シリサイドはソース、ドレイン、ゲート電極および配線の接触抵抗を減らすために実用化されている。特に、自己整合による金属シリサイドの技術（サリサイド）はサブミクロンデバイスや回路の特性向上に魅力的な技術である[2]。一方、半導体シリサイドは金属シリサイドと比べると種類は少なく、十数種類ほどしか報告されていない。Cr, Mn, Fe, Mo, Ru, W, Re, Os, Ir などの遷移金属元素からなる遷移金属元素シリサイドや Mg, Ca, Ba などのアルカリ土類金属元素からなるアルカリ土類金属元素シリサイドが報告されている[3]。半導体シリサイドの禁制帯幅（バンドギャップ、E_g）は 0.07 eV から 2.3 eV まで広く分布している(図 2.1, [3])。

中でも、鉄とシリコンからなる化合物を総称して鉄シリサイドと呼ぶ。鉄のクラーク数は 4 位、シリコンはクラーク数 2 位の元素であり、材料となる元素の埋蔵量は非常に豊富である。図 2.2 に Fe-Si 二元系状態図を示す[4]。鉄とシリコンの化合物は、Fe_3Si、Fe_5Si_3、FeSi、$FeSi_2$、Fe_2Si_5 といった相が存在する。Fe_3Si は 2.3 μB の磁気モーメントを有する強磁性材料である。格子定数が 0.565 nm の立方晶であることから Si との整合性も高く、Si ベースのスピンエレクトロニクス材料として研究が進められている[5,6]。また ε-FeSi は B20(FeSi)

構造を形成する電子強相関化合物として知られている[7]。Fe と Si の原子比が 1 : 2 である $FeSi_2$ には安定相として α-$FeSi_2$、β-$FeSi_2$ が存在する。α-$FeSi_2$ は正方晶を有しており、937ºC 以上で安定に存在する金属相である。β-$FeSi_2$ は 937ºC 以下において安定相を形成する半導体である。粉末焼結により作製されたバルク β-$FeSi_2$ は熱電材料として実用化されている[8]。一方 Si 基板上に作製された β-$FeSi_2$ 薄膜はバルク材料とは異なる性質が報告されており、オプトエレクトロニクス材料として注目されている。β-$FeSi_2$ と同じ組成に準安定な金属である γ-$FeSi_2$ が存在する。γ-$FeSi_2$ の結晶構造は CaF_2 構造であり、このγ-$FeSi_2$ 格子がヤン・テラー効果により歪みを生じ、バンドギャップを持った半導体 β-$FeSi_2$ を形成する可能性が理論的に示唆されている[9]。以上のように Fe-Si 二元系には半導体相・金属相・強磁性相が存在する。これらを組み合わせた半導体/半導体、強磁性体/半導体、金属/半導体、強磁性体/金属などのヘテロ接合は格子不整合率 $\delta < 5$ %以下(表 2.1)で作製可能であり、新たな機能の発現が期待できる[10]。鉄シリサイド Fe-Si 二元系は光・電子・磁性が融合したデバイスを作製することができる興味深い材料系であると言える。

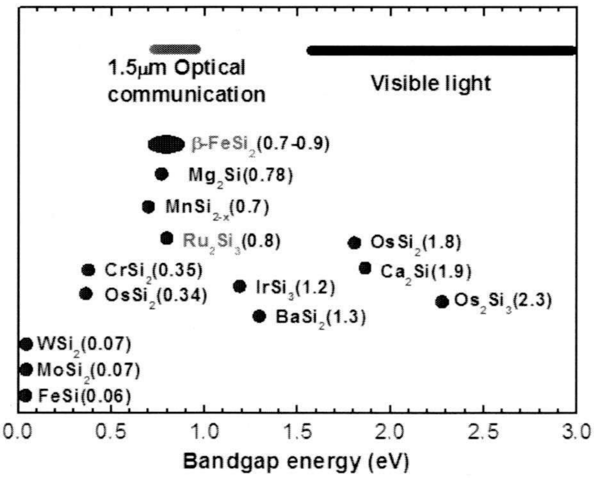


図 2.1 様々な半導体シリサイドとそのバンドギャップエネルギー

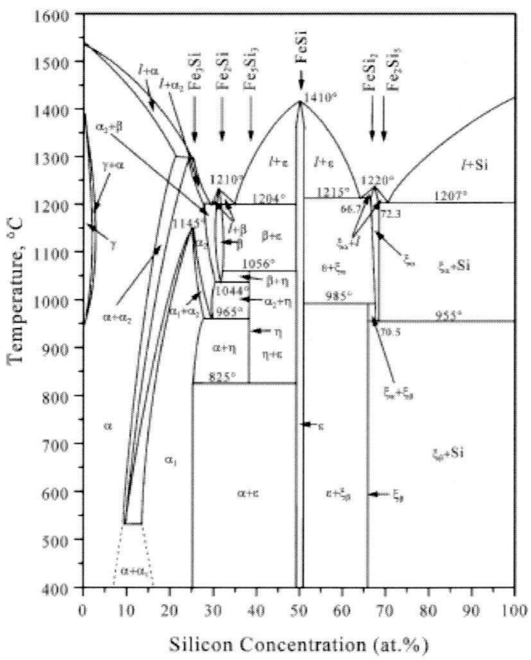


図 2.2　Fe-Si 二元系状態図

表 2.1 シリサイド薄膜と基板のエピタキシャル成長時の格子不整合率 (%)

基板＼薄膜	Si	Fe_3Si	FeSi	β-$FeSi_2$	γ-$FeSi_2$
Si		4.06		1.5 ~ 4	-0.56
Fe_3Si	-3.88			-3.5 ~ -2.8	-4.4
FeSi				-0.04 ~ 0.29	
β-$FeSi_2$	-1.42 ~ -3.8	3.3 ~ 2.5	-0.24 ~ 0.09		-3.9 ~ 3.9
γ-$FeSi_2$	0.56	0.64		-4.2 ~ 4.0	

2.3. β-$FeSi_2$の諸物性

本研究の対象である半導体相 β-$FeSi_2$は、原料が豊富に存在しており、また As などの有毒な物質や In などのレアメタルを使用していないことなどから、資源戦略上でも有利かつ環境に優しい半導体材料である。結晶構造は底心斜方晶(Base-centered orthorhombic , 空間群は C_{mca}-$D2h^{18}$) (図 2.3)であり、その格子定数は a = 9.863 Å, b = 7.791 Å, c = 7.833 Å である。結晶の単位胞は 16 原子の Fe、および 32 原子の Si の計 48 原子からなり、それぞれの原子には結晶学的に異なる 2 つの等価なサイト Fe_1, Fe_2, Si_1, Si_2 が存在する。表 2.2 にそれぞれの原子のサイト位置を示す。β-$FeSi_2$に不純物をドープする場合、Al や P は Si_1 サイトを、B や N は Si_2 サイトを好んで置換するとされている。また、不純物をドープすることにより β-$FeSi_2$ の半導体特性が変化し、V, Cr, Mn, Al を添加すると p 型に、B, Co, Ni, Py, Pd を添加すると n 形になるとされている[11]。

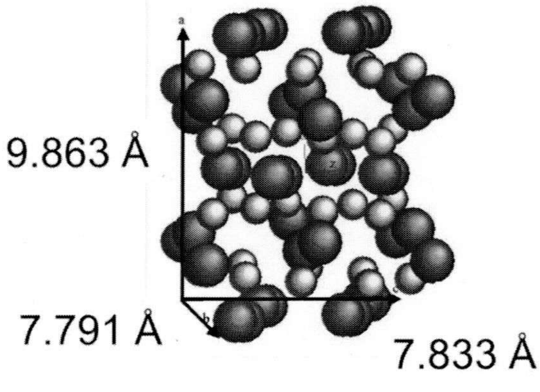


図 2.3　β-$FeSi_2$ 単位胞

表 2.2　β-$FeSi_2$ 各原子のサイト位置

	x	y	z
Fe_1	0.2156	0	0
Fe_2	0.5000	0.3085	0.1856
Si_1	0.1285	0.2742	0.0516
Si_2	0.3734	0.0456	0.2256

また、この β-$FeSi_2$ は、

(1) 現行の光通信波長帯の 1 つである 1.5 μm 付近で発光する

(2) Si 基板上へのエピタキシャル成長が可能

(3) 高い光吸収係数：10^5 cm^{-1} を持つ (at 1.0 eV)

(4) 半導体中で最も大きな屈折率持つ(屈折率 n=5.8)

といった性質を持つことから、Si ベース発光源・受光源・フォトニックに応用できる可能性を有している。

Si 基板上に β-$FeSi_2$ 薄膜を成長させる場合、格子不整合 $\delta = 1.45 - 5.5$ %で Si(001)基板、および Si(111)基板にエピタキシャル成長可能であることが報告されている。[12, 13]。Si(001)基板上には β-$FeSi_2$ は β-$FeSi_2$(100)// Si(001)という整合面を持ち、2 種類の異なる軸配向に成長する。その 1 つはタイプ A と呼ばれる β-$FeSi_2$ [010] // Si<110>に軸配向した成長であり、もう一方がタイプ B と呼ばれる β-$FeSi_2$ [010] // Si<100>に軸配向した成長である。それぞれの格子不整合率はタイプ A が 1.5~2.0 %、タイプ B が 4.0 %である(図 2.4) [14]。Si(111)基板上には β-$FeSi_2$ (110)(101) // Si(111)という整合面を持ち成長する。Si(111)基板は 3 回対称であるため、4 回対称である β-$FeSi_2$ の格子面は 120° 回転した 3 種類の整合面が存在する。(110)と(101)が整合面となるのは *b* 軸と *c* 軸の格子定数が非常に近いためであると考えられる。また、その軸配向は β-$FeSi_2$ (101)において β-$FeSi_2$ [101]// Si<110>に配向し、β-$FeSi_2$ (110)において β-$FeSi_2$ [001]// Si<110>に配向すると報告されている(図 2.5)[15, 16]。格子不整合率は 1.4~5.5%となる。

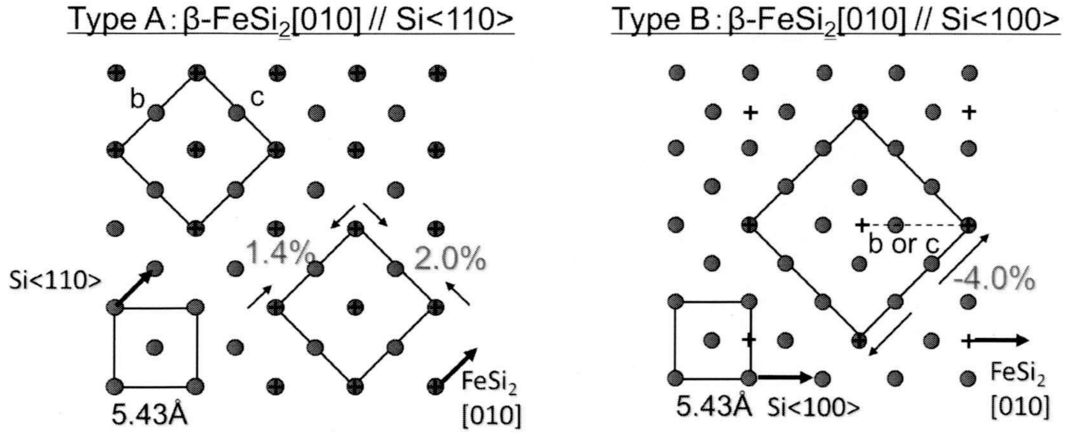


図 2.4　Si(001)基板上への β-$FeSi_2$ エピタキシャル成長様式

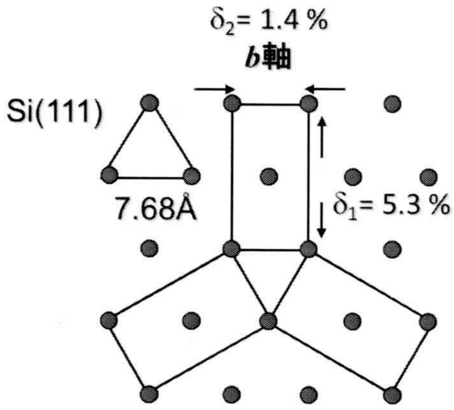


図 2.5　Si(111)基板上への β-FeSi$_2$ エピタキシャル成長様式

Si 基板上に成長した β-FeSi$_2$ については、これまでに 1.5 μm 帯での発光が数多く報告されてきた。1990 年には C.A.Dimitriadis により 1.5 μm 帯でのフォトルミネッセンスが初めて報告された[17]。また、1997 年には英サリー大・Homewood らにより 77 K における LED の 1.55 μm の発光が[18]、2002 年には筑波大・末益らによって室温での LED による発光が報告された[19]。その後も、Al 添加による β-FeSi$_2$ 結晶・Si/β-FeSi$_2$ 界面の高品質化[20]、成長前 Si 基板への金属塗布[21]、LED 構造最適化[22]など、発光効率増大を目指した様々な研究が行われてきているが、現段階において実用化に十分な発光効率は得られていない。

2.4. β-FeSi$_2$ エピタキシャル膜の作製方法

Si 基板上 β-FeSi$_2$ 薄膜の作製には様々な成長法が用いられてきた。シリサイドの作製方法は拡散合成法(Diffusion Synthesis)、イオンビーム合成法(IBS, Ion beam synthesis)、原子・分子堆積法(Atomic and Molecular Deposition)の三つに大別される。

拡散合成法は Si 基板上に金属、あるいは金属と Si を堆積した後に熱処理を行い、金属原子の拡散により基板の Si と反応させシリサイドを作製する方法である。固相反応法(SPE, Solid Phase Epitaxy)がこれにあたる。SPE 法は容易に行うことのできる作製法であり、様々なシリサイドの作製に用いられている方法である。しかし、多様な相を持つ Fe-Si 系において SPE 法により高品質 β-FeSi$_2$ エピタキシャル薄膜を作製することは困難である[23]。

イオンビーム合成法は基板中に金属イオンを注入した後に熱処理を行い、金属原子の拡

散により基板の Si と反応させ、シリサイドを作製する方法である。多くの研究に用いられてきたが、イオンビームを基板中に打ち込む作製方法のため、エピタキシャル薄膜を作製することはできない。また、高エネルギープロセスのために Si 中に欠陥が形成されるという問題点を有する。一方で、質量分離した Fe を注入するため、Fe 起因の不純物混入を抑制できるという利点もある。遷移金属元素である Fe の高純度化技術は途上にあり[24]、単純に Fe を昇華させる他の成長方法では不純物が混入し、発光特性や電気特性に影響を及ぼしてしまう。よって、質量分離した Fe を用いる IBS 法は β-FeSi$_2$ 本来の物性を研究するには有効な試料作製方法の一つであり、これまでに数多くの報告が行われてきた[25, 26]。

原子・分子堆積法は過熱した基板上に金属、あるいは金属と Si を蒸着し、シリサイドを作製する方法である。有機金属気相成長法(MOCVD, Metal Organic Chemical vapor deposition)、熱反応堆積法(RDE, Reactive Deposition Epitaxy)、分子線エピタキシャル法(MBE)などがこれにあたる。

MOCVD 法は加熱した基板上に有機金属および Si を蒸着し、化学反応によりシリサイドを作製し成長する方法である。RDE 法により作製した β-FeSi$_2$ テンプレート上に、出発原料として $Fe(CO)_5$, SiH_4 を用いることにより β-FeSi$_2$ エピタキシャル薄膜の作製に成功している[16]。この方法は、Si(001), Si(111)双方の基板上に作製可能である。

RDE 法は加熱した基板上に金属を蒸着し、シリサイドを作製する方法である。数十 nm の β-FeSi$_2$ エピタキシャル薄膜が作製されたという報告が多く存在している。この方法も、前述した SPE 法と同様に基板から Si を供給するため、β-FeSi$_2$/Si 界面付近に ε-FeSi など他の鉄シリサイドが形成する可能性が考えられる。しかし、熱平衡法であるため、基板温度を最適化することにより他相の混入をある程度防ぐことが可能であることから、高品質な β-FeSi$_2$/Si 界面の形成が可能な成長方法である。しかし、Si 供給を基板からの熱拡散のみに依存するため、数百 nm オーダーの β-FeSi$_2$ エピタキシャル薄膜の作製は困難であると考えられる。

MBE 法は加熱した基板上に金属と Si を同時蒸着し、シリサイドを作製する方法である。RDE 法において問題となる Si の供給を、金属と同時供給することにより解消している。水素終端化処理した Si(111)基板上に MBE 法により β-FeSi$_2$ エピタキシャル薄膜が作製されたという報告も存在する[27]。しかし、MBE 法では、β-FeSi$_2$ を成長させる際、Fe 原子が Si 基板に拡散され、界面近傍の Si の結晶方位関係に乱れが生じてアモルファス化が生じる。

その理由として、Si 中の Fe の拡散係数が高いことが挙げられる。拡散した Fe は深い準位を形成し、非発光中心として働く。また、Fe の拡散に伴い組成比の変動が生じるため、β-$FeSi_2$中に ε-FeSi や Si 点欠陥が導入されてしまう。ε-FeSi は一旦形成されてしまうと、β-$FeSi_2$に変わることは難しく、エピタキシャル成長の妨げとなる。Si 空孔についても深い準位を形成する要因となる。また、生じた Si 点欠陥は β-$FeSi_2$中における有効な拡散種である Si の基板からの拡散の駆動力となり、Si 基板の高配向性を乱すものとなる。以上のように、MBE 法は Si を外部から供給するため厚膜の作製が可能であるという長所を持つ一方、初期成長が困難であるという短所も持ち合わせている。

RDE 法の「高品質な β-$FeSi_2$/Si 界面の形成が可能」という長所と MBE 法の「Si を外部から供給するため、厚膜の成長が可能」という、2 つの方法の長所を組み合わせた手法がテンプレート法である。テンプレート法では、RDE 法により β-$FeSi_2$テンプレートを作製し、高品質な β-$FeSi_2$/Si 界面を作製した後、MBE 成長により厚膜の作製を行う。RDE 法、MBE 法双方とも MBE 装置を用いて一連のプロセスにより行うことが可能であることから、このテンプレート法が MBE 装置を用いた β-$FeSi_2$膜の作製方法としては最も優れた手法であると言える(表 2.3)。本研究では、RDE 法、MBE 法、およびテンプレート法について成長条件最適化の検討を行った。詳細は第 4 章にて述べる。

表 2.3 MBE 装置による β-$FeSi_2$エピタキシャル膜作製方法の特徴

	長所	短所
RDE 法	良好な β-$FeSi_2$/Si 界面	厚膜の作製に不向き
MBE 法	厚膜の作製が可能	初期成長が困難
テンプレート法	RDE 法と MBE 法の長所を利用	

2.5. β-$FeSi_2$におけるひずみとバンド構造

1990 年代初頭には、Si 基板上の β-$FeSi_2$が発光を示したとの報告が相次いだため、β-$FeSi_2$は直接遷移型の半導体であるという報告がなされた。しかし、その発光強度が弱いこと、

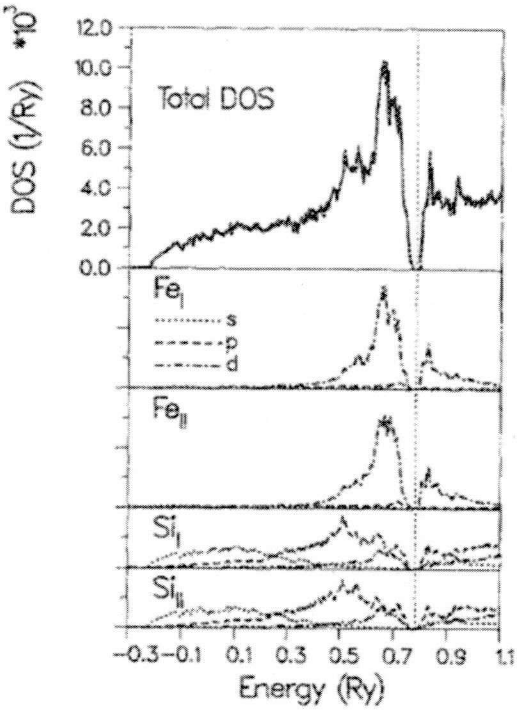


図 2.6　β-FeSi$_2$の電子状態密度(DOS) [28]

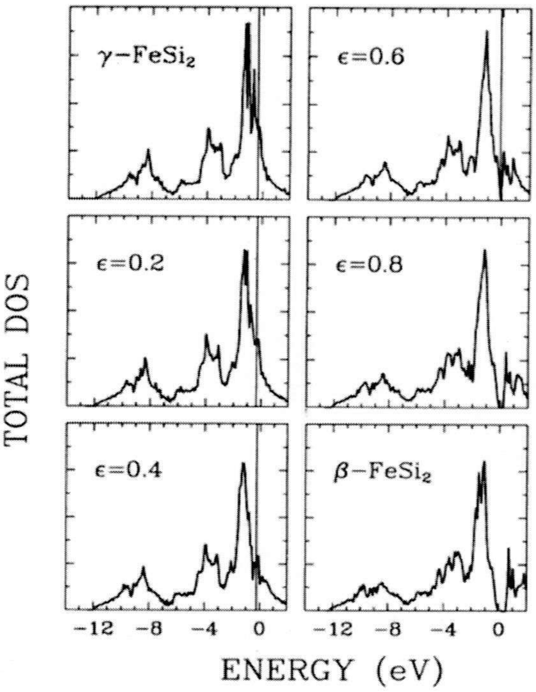


図 2.7　FeSi$_2$のヤン・テラー効果によるバンドギャップ生成予測 [29]

またバルク単結晶はほとんど発光を示さないことから β-FeSi$_2$のバンド構造については長年議論が盛んに行われてきた。

β-FeSi$_2$の大きな特徴の一つとして、遷移金属元素である Fe を含んでいる点が挙げられる。図 2.6 に、Eppenga によって計算された β-FeSi$_2$のエネルギー状態密度(Density of state; DOS)および、その部分密度を示す[28]。バンドギャップ付近において、価電子帯・伝導帯ともに Fe の 3d 軌道が支配的であることが明らかである。β-FeSi$_2$は、この d 軌道の電子の存在により、バンド構造がひずみに大きく影響を受けるという、他の化合物半導体には存在しない性質を有している。β-FeSi$_2$ におけるバンドギャップ形成起源も、ひずみとバンド構造の相関に関係している。Si 基板上に β-FeSi$_2$を作製する際、成長初期には、Si(a = 5.4306 Å)とほぼ同じ格子定数をもつ金属相 γ-FeSi$_2$(CaF_2構造, $a = b = c$ = 5.43 Å)がコヒーレントに成長する。その γ-FeSi$_2$がヤン・テラー効果によりひずむことによりバンドギャップを形成し、半導体相 β-FeSi$_2$を形成すると理論的に示唆されている(図 2.7)[29]。この β-FeSi$_2$におけるひずみとバンド構造の相関については理論面から様々な検討が行われてきた。近年のバンド計算の進展により、バルクの β-FeSi$_2$は、直接遷移と比較し、間接遷移エネルギーがわずかに

小さい間接遷移型の半導体であるという報告がなされた[30]。一方、Si 基板上 β-FeSi$_2$ についても多くの報告例が存在している。Migas と Miglio は、Si(111)基板上へのヘテロエピタキシーによって歪んだ β-FeSi$_2$ について、バンド構造変調を検討している。バルクにおける計算結果を図 2.8(a)に示す。価電子帯トップが Y 点に、伝導帯ボトムが Γ 点に存在する間接遷移型半導体であるとの結果が示されている。一方、β-FeSi$_2$(101)//Si(111) および β-FeSi$_2$(110)//Si(111)という Si 基板へのヘテロエピタキシャル成長に対応して格子が変形した場合の計算結果を図 2.8(b)、および図 2.8(c)に示す。格子定数はそれぞれ(b) a = 10.60 Å(バルク比 +7.5 %), b = 7.68 Å (-1.4 %), c = 8.038 Å (+2.6 %), (c) a = 10.65 Å(+8.0 %), b = 7.972 Å (+2.3 %), c = 7.68 Å (-2.0 %)を仮定している。いずれの場合も a 軸がバルクと比較し大きく伸長し、b 軸か c 軸が伸長、もしくは収縮した場合が想定されている。計算の結果、このヘテロ界面に起因した格子変形に伴いバンド構造は大きく変化し、(b)の場合は Γ 点において、(c)の場合は Y 点において直接遷移化するという計算結果が得られている[30]。また、Yamaguchi らは β-FeSi$_2$(110)//Si(111)、および β-FeSi$_2$(101)//Si(111)のヘテロエピタキシーの場合について、斜方晶 β-FeSi$_2$ が単斜晶 FeSi$_2$ へ格子変形する場合を仮定して計算を行った。単斜晶へ変形するにあたり、それぞれ a = 10.16 Å(バルク比 +3.0 %), b = 7.74 Å (-0.6 %), c = 7.68 Å (-2.0 %), 結合角 95°(P2$_1$/c 構造)、および a = 10.16 Å(バルク比 +3.0 %), b = 7.68 Å (-1.6 %), c = 7.74 Å (-1.1 %),結合角 95°(C2/c 構造)を仮定している。これらの格子定数を持つ際のバンド構造をそれぞれ図 2.9 および図 2.10 に示す。図 2.9 の P2$_1$/c 構造をもつ FeSi$_2$(110)//Si(111)において、直接遷移型へと変化する結果が示された[31]。このように、理論計算からは、ひずみ・格子変形に伴うバンド構造変調の可能性が数多く報告されている。

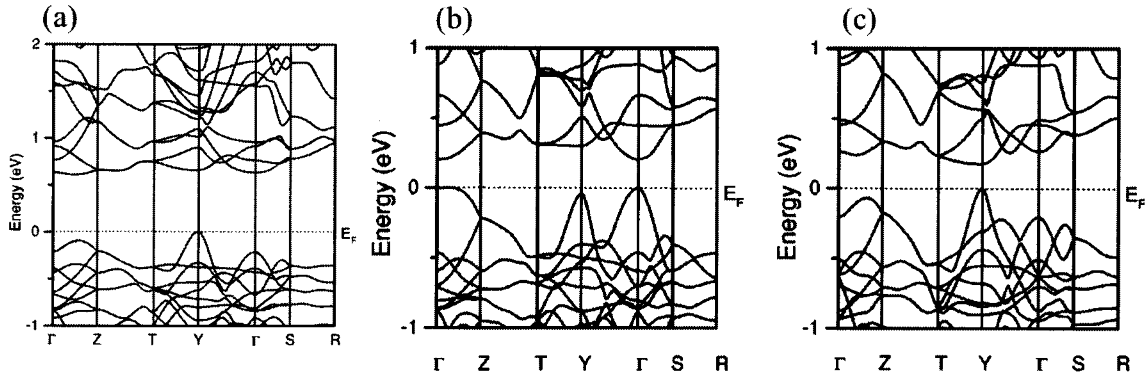


図 2.8　Si(111)基板上への成長によりひずみが導入された β-FeSi$_2$ のバンド構造変調予測
(a) バルク,　(b) a = +7.5 %, b = -1.4 %, c = +2.6 %,　(c) a = +8.0 %, b = +2.3 %, c = -2.0 %

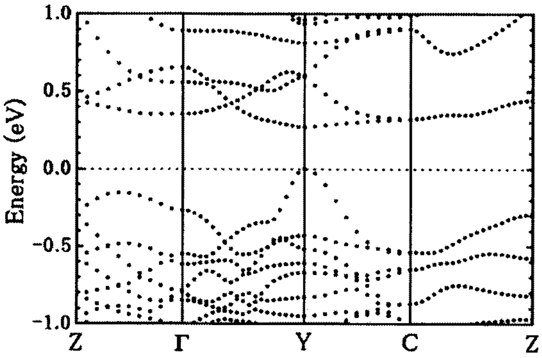


図2.9　$P2_1/c$構造β-$FeSi_2$のバンド構造予測

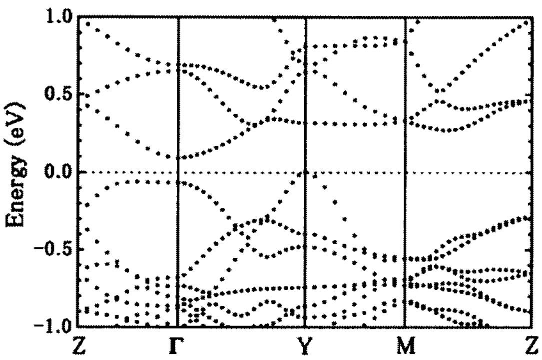


図2.10　C2/構造β-$FeSi_2$のバンド構造予測

しかし、これらのひずみに伴うバンド構造変調を実験的に実証した例は存在していない。β-$FeSi_2$バルク単結晶については、最近報告された鵜殿らによる光吸収測定の結果、フォノンの吸収・放出に対応した明瞭な構造が観察され、間接遷移型のバンド構造を持つことが確実になった[32]。一方で、発光を示すSi基板上のβ-$FeSi_2$についても、フォノンの放出を伴った間接励起子発光であると考えられている[33]。よって、現在、理論計算にのみ示されているひずみによるバンド構造変調を実験的に検証することは、β-$FeSi_2$の基礎物性解明のみならず、直接遷移化による高輝度発光の実現可能性を高めることができると考えられ、大変重要な意義をもつ。

2.6. 結言

本章では、シリサイド、中でも本研究の研究対象である半導体相ベータ鉄シリサイドβ-$FeSi_2$について詳細を述べた。β-$FeSi_2$はSi基板上へ成長可能な半導体であり、物性、エピタキシャル成長方位、成長方法について詳細に述べた。また、β-$FeSi_2$はFeを構成元素として含んでいるため、ひずみとバンド構造に相関が存在するという、他の半導体が持たない性質を有している。ひずみとバンド構造の相関については、第一原理計算により数多くの報告がなされている。「ひずみによりバンド構造が変化する」という報告や、「Si/β-$FeSi_2$ヘテロ界面の格子不整合によるひずみにより、直接遷移型半導体に変化する」といった報告は、本研究の動機となる重要なものであり、これらの報告について詳細を述べた。

参考文献

[1] Semiconducting Silicides, edited by V. E. Borisenko (Springer,Berlin, 2000).

[2] S. M. Sze , 半導体デバイス(第 2 版)－基礎理論とプロセス技術, 産業図書.

[3] 前田佳均, J. Vac. Soc. Jpn.(真空) .

[4] A. Il'inskii, S. Slyusarenko, O. Slukhovskii, I. Kaban, and W. Hoyer, J.Non-crystal. Solids **306,** 90 (2002).

[5] W. A. Hines, A. H. Menotti, J. I. Budnick, T. J. Burch, T. Litrenta, V. Niculescu, and K. Raj, Phys. Rev. B **13**, 4060 (1976).

[6] Y. Ando, K. Hamaya, K. Kasahara, Y. Kishi, K. Ueda, K. Sawano, T. Sadoh, M. Miyao, Appl. Phys. Lett. **94**, 182105 (2009).

[7] 鵜殿治彦, 機能材料 **25**, 31 (2005).

[8] 西田勲夫, 材料科学 **37**, 39 (2000).

[9] L.Miglio and G.Malegori, Phys. Rev. B **52**, 1448 (1995).

[10] 前田佳均, 機能材料 **25**, 5 (2005).

[11] J.Tani and H.Kido, Jpn. J. Appl. Phys.**41**, 6426 (2002).

[12] N. Cherief, C.D' Anterroches, R. Cinti, T. Tan, and J. Derrien, Appl. Phys. Lett. **55**, 1671 (1989).

[13] J. E. Mahan, K. M. Geib, G. Y. Robinson, R. G. Long, Y. Xinghua, G. Bai, M. Nicolet, and M. Nathan, Appl. Phys. Lett. **56**, 2126 (1990).

[14] K. M. Geib, John E.Mahan, and R. G. Long, J. Appl. Hys. **70**, 1730 (1991).

[15] J. E. Mahan, V. Le Thanh, J. Chevrier, I. Berbezier, and J. Derrien, J. Appl. Phys. **74**, 1747 (1993).

[16] K. Akiyama, S. Ohya, H. Takano, N. Kieda, and H. Funakubo, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L460 (2001).

[17] C. A. Dimitriadis, J. H. Werner, S. Logothetidis, M. Stutzmann, J. Weber, and R. Nesper, J. Appl. Phys. **68**, 1726 (1991).

[18] D. Leong, M. Harry, K. J. Reeson, and K. P. Homewood, Nature **387**, 686 (1997).

[19] M. Tanaka, Y. Kumagai, T.Suemasu, and F. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L1008 (1997).

[20] Y. Terai and Y. Maeda, Appl. Phys. Lett. **84,** 903 (2004).

[21] K. Akiyama, S. Kaneko, H. Funakubo, and M. Itakura, Appl. Phys. Lett. **91**, 071903 (2007).

[22] M.Suzuno, T. Koizumi, and T. Suemasu, Appl. Phys. Lett. **94**, 213509 (2009).

[23] J. Chevrier, V. Le Thanh, S. Nitsche, and J. Derrien, Applied Surface Science **56-58**, 438 (1992).

[24] M. Uchikoshi, H. Shibuya, T. Kekesi, K. Mimura, M. Isshiki, Metallurgical and Materials Transactions B **40**, 615 (2009).

[25] Y. Maeda, Y. Terai, M. Itakura, N. Kuwano, Thin Solid Films **461**, 160 (2004).

[26] K. J. Reeson, M. S. Finney, M. A. Harry, S. V. Hutchinson, Y. S. Tan, D. Leong, T . Bearda I, Z. Yang, G. Curello, K. P. Homewood, R. M. Gwilliam, and B. J. Sealy, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **106**, 364 (1995) .

[27] S. Y. Ji, G. M. Lalev, J. F. Wang, J. W. Lim, J. H. Yoo, D. Shindo, and M. Isshiki, J. Crys. Growth **285**, 284 (2005).

[28] R. Eppenga, J. Appl. Phys. **68**, 3027 (1990).

[29] L. Miglio and G. Malegori, Phys. Rev. B **52**, 1448 (1995).

[30] D. B. Migas and L. Miglio, Phys. Rev. B **62,** 11063 (2000).

[31] K. Yamaguchi, K. Mizushima, Phys. Rev. Lett. **86**, 6006 (2001).

[32] H. Udono, I. Kikuma, T. Okuno Y. Masumoto, and H. Tajima, Appl. Phys. Lett. **85**, 1937 (2004).

[33] Y. Maeda, Applied Surface Science **254**, 6242 (2008).

第3章　β-FeSi$_2$の作製および評価方法

3.1.　諸言

本章では試料作製に用いた分子線エピタキシー装置についての概要、およびβ-FeSi$_2$の成長を行う際のSi基板の洗浄方法など、試料作製方法について述べる。また、作製したSi基板上β-FeSi$_2$に対してRHEED、XRD、SEM、微分干渉顕微鏡などにより結晶学的評価を、フォトリフレクタンス法やラマン分光法などにより光学的評価を行った。また、第一原理計算により理論面からの検証を行った。これらの実験方法について原理等を述べる。

3.2.　試料作製方法

3.2.1. 分子線エピタキシー法 (Molecular beam epitaxy, MBE method)

試料の作製は分子線エピタキシー（MBE）法により行った。MBE法とは、10^{-10} Torr程度の超高真空中に基板を置き、堆積させたい物質をセルと呼ばれる容器に入れ加熱し蒸発昇華させ、分子線という形で基板上に供給し、単結晶薄膜やヘテロ構造などをエピタキシャル成長させる結晶成長方法である。

MBEは多くの特徴をもっており、長所としては以下の項目が挙げられる。[1]

(1) MBEでは10^{-10}～10^{-11} Torr程度の超高真空を用いているため、基板表面へのチャンバー内の不純物（炭素、酸素、水やその化合物）の付着が少なく、一度基板表面を清浄化すれば長時間(10^4～10^5秒程度)清浄表面を維持することが可能。

(2) 成長速度を極めて遅くする(0.1～数 μm/h程度)ことができるため、原子レベルの膜厚制御が可能。

(3) セルのシャッターの開閉やセルの温度を制御することによって成長方向の混晶の組成分布や不純物ドーピングの分布を任意に高精度で制御することが可能。

(4) RHEED(反射高エネルギー電子回折法)を用いて、成長中に成長表面のその場(in-situ)観察が可能。

一方で超高真空の維持が困難、絶縁体上に非晶質膜が堆積するため選択成長ができない、といった欠点も持ち合わせている。

本研究では ULVAC 製 MBE 装置 MB-92-1058 を用いた (図 3.1)。図 3.2 に装置の構成図を示す。MBE 装置はチャンバーと呼ばれる複数の区画で構成される。本研究に用いた MBE 装置は結晶成長を行う成膜室と、試料の出し入れを行う試料準備室から構成される。二つのチャンバーはそれぞれオイルロータリーポンプとターボ分子ポンプが取り付けられており、10^{-9}～10^{-10} Torr 程度の超高真空に保たれている。また、真空度の確認を行うために、二つのチャンバーにはそれぞれピラニゲージとイオンゲージが備え付けられている。二つのチャンバーはゲートバルブにより遮断されており、試料を搬送するときのみゲートバルブが開けられる。試料の出し入れを行う準備室は大気にさらされるが、試料を入れた後真空引きを行い、十分に超高真空になったうえでゲートバルブを開けて成長室に試料を搬入するため、成長室が直接大気にさらされることはない。この機構により成膜室を大気にさらすことなく試料を出し入れすることが可能であり、成膜室を常に H_2O や O_2、CO、CO_2 といった残留不純物分子が少量な状態に保持することができる。準備室から製膜室へ試料を搬送する際にはトランスファーロッドの先端にあるおねじを試料ホルダーのめねじに固定し搬送を行う。

試料ホルダーは Mo 製である。薄膜作製の際、基板温度は高温になるので蒸発材料による劣化を防止する必要があり、高融点材料である Mo を用いている。成膜室に搬送された試料ホルダーはマニピュレータにより上下への移動・左右への回転による RHEED 観察が可能な位置への移動や、ヒーター加熱による基板温度の制御が行われる。基板の温度を調節するヒーターには Ta を使用した。また、基板温度を測定する熱電対には W-W・Re 合金が用い

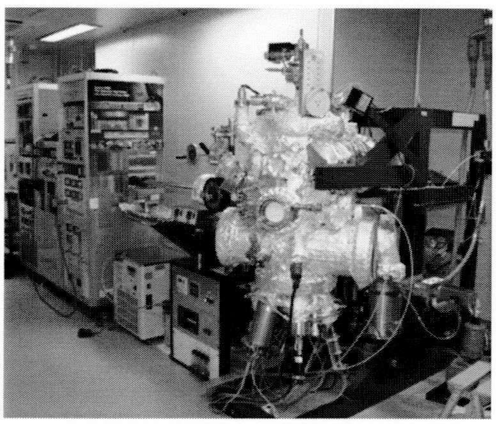


図 3.1　MBE 装置外観

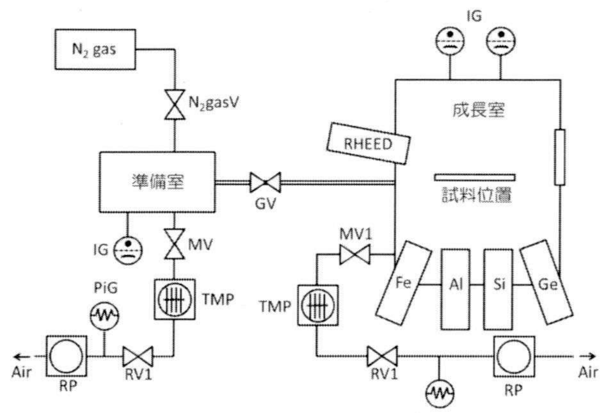


図 3.2　MBE 装置構成図

られている。

原料供給にはクヌーセンセル (knudsen cell, K セル)、および電子銃 (electron gun, E-gun) を用いた。K セルとは、供給する原料をルツボに入れ、ルツボをタンタルもしくはタングステンのヒーターで加熱し、分子線を発生させる原料供給源である。本研究では Fe, Al, Ge の原料供給に K セルを用いた。K セルの先端にはシャッターがついており、このシャッターを開閉することにより分子線の供給を調整することが可能となっている。本研究で用いた K セルにはアルミナ製のルツボを用いた。ルツボの底には熱電対が接触しており、PID 制御によって K セル温度の精密な温度制御が可能である。原料の堆積速度は K セル温度によって制御される。セルの口径が、平均自由行程よりも小さく、セル内の蒸気圧が材料の平衡蒸気圧に等しいと仮定(Knudsen 条件)すると、得られる分子線のフラックス(個数/cm^2 sec)は次式で与えられる。

$$J = \frac{A}{\pi L^2} \cdot \frac{P\cos\theta}{(2\pi mkT)^{1/2}} = 4.68 \times 10^{24} \cdot \frac{P}{\sqrt{MT}} \qquad (3.1)$$

P：セル内の蒸気圧(Pa)、m：分子の質量(g)、k：ボルツマン定数 1.38×10^{-23}(J/K)

T：温度(K)、M：分子量(g/mol)、A：セル出口の面積(cm^2)

L：セル出口と基板との距離(cm)、θ：分子線と基板との垂線がなす角度(degree)

一方、Si 供給源には E-gun を用いた。E-gun とは、フィラメントを赤熱することにより発生した熱電子を、水冷銅ルツボに納めた原料ターゲットに衝突させ加熱することにより分子化し供給する方法である。表 3.1 に使用した原料の詳細を示す。

表 3.1 使用した原料の詳細

原料名	形状	純度	供給元
Si	インゴットをハースの形状に加工	5N-up (加工前:11N)	フルヤ金属
Fe(1)	チップ	99.998 %	東邦亜鉛
Fe(2)	塊状	99.9993 %	東北大・打越先生
Al	粒状	7N	アサヒメタル
Ge	粒状	10N	フルウチ化学

成膜中の成長レートおよび成長膜厚の測定には、水晶振動子を用いた膜厚計を使用した。水晶振動子の詳細を述べる。交流電圧を加えると、水晶固有の機械的特性（寸法、弾性係数）によって決まる共振周波数により水晶は振動する。分子線が飛んでいないときは、水晶振動子は一定の共振周波数で振動しているが、K セルや E-gun から分子線が供給され水晶振動子の面上に付着すると、振動周波数は減少する。この発振周波数の低下を正確に測定する事により、付着した膜の重さを求め、比重から膜厚を計算することができる。

3.2.2. Si 基板および基板洗浄方法

Si 基板

Si の原料は硅石と呼ばれる純度の高い砂(SiO_2)であるため地球上に無尽蔵に存在していると言っても過言ではない。Si の原料精製には、まず SiO_2 を炭素(石炭・炭・木材)と一緒に炉で加熱する以下の反応を用いる。

$$\mathrm{SiC\ (固体) + SiO_2\ (固体) \rightarrow Si\ (固体) + SiO\ (気体) + CO\ (気体)} \tag{3-2}$$

この式の反応によって得られる Si は 98 %程度の純度である。この Si を細かく砕き HCl により 300°C 程度で処理すると式(3-3)の反応によって三塩化シラン・$SiHCl_3$ が得られる。

$$\mathrm{Si\ (固体) + 3HCl\ (気体) \rightarrow SiHCl_3\ (気体) + H_2} \tag{3-3}$$

得られた $SiHCl_3$ は室温では液体であるが、沸点が 32°C という性質を利用して蒸留により純度を高め、H_2 で還元することによって純度(99.999999999%,11N)の多結晶半導体用 Si を得ることができる。

$$\mathrm{SiHCl_3\ (気体) + H_2\ (気体) \rightarrow Si\ (固体) + 3HCl\ (気体)} \tag{3-4}$$

この多結晶半導体用 Si を単結晶化するための方法として、主に CZ(チョクラルスキ, Czochralski)法と FZ(帯域溶融, Floating Zone)法がある。今日の Si 単結晶の 90 %は CZ 法で作られており、FZ 法は単体デバイス用など生産にごく僅か使われているだけである。本研究では、CZ と FZ の 2 種類、それぞれ(111)面と(100)面の 2 つの面方位の計 4 種類、および絶縁層として SiO_2 を挟み込んだ SOI(Silicon-on-insulator)基板の計 5 種類の Si 基板を用いた。

Si 基板洗浄方法

MBE 装置は一度基板表面を清浄化すれば長時間(10^4～10^5 秒程度)清浄表面を維持することが可能、という特徴を持っているため、MBE 装置に搬入する前に基板の洗浄を十分に行

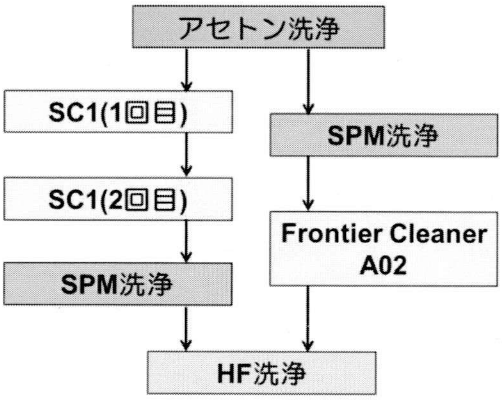


図 3.3　Si 基板洗浄方法フロー

うことが結晶成長において重要なポイントとなる。基板を洗浄する目的は、(1)パーティクルと呼ばれる微細な塵、(2)アルカリ金属、重金属、(3)ポリマーなどの有機物分子、(4)Si 自然酸化膜を基板表面に物理的・化学的なダメージを与えずに除去することである。

これらの除去を同時に行うことができる洗浄溶液は現在のところ存在していないため、特徴の異なる洗浄溶液を組み合わせた洗浄法によって対処している。この洗浄方法は RCA 洗浄法と呼ばれ、4 種類の洗浄方法を組み合わせることによりパーティクル、アルカリ金属、重金属、有機物、Si 自然酸化膜の除去を行う。本研究では上記の RCA 洗浄法をベースに、アセトン洗浄→SC1(1 回目)→SC1(2 回目)→SPM 洗浄→HF 洗浄の順序、もしくはアセトン洗浄→SPM 洗浄→RCA 洗浄液(Frontier Cleaner A02)→HF 洗浄の順序で基板洗浄を行った(図 3.3)。それぞれの洗浄液の配合量・性質等の詳細を以下に示す。

<u>アセトン洗浄</u>

アセトン 50 ml 中にて 3 分間超音波洗浄を行った後、超純水で 15 秒程度濯ぎ、アンモニアリンス($NH_3 : H_2O_2 : H_2O$ = 4 ml : 20 ml : 32 ml)により 2 分間の超音波洗浄を行った後、超純水で 15 秒間濯ぐ。最後に超純水で 2 分間超音波洗浄を行い、超純水で 25 秒程度濯ぐ。この洗浄には基板表面に付着した油を除去する効果がある。

<u>SC1</u>

アンモニア洗浄液($NH_3 : H_2O_2 : H_2O$ = 10 ml : 10 ml : 50 ml)にて 75°C, 10 分間の加熱洗浄を行い、超純水で 15 秒程度濯いだ後、HF 水溶液($HF : H_2O$ = 1 ml : 80 ml)にて 90 秒攪拌洗浄を行う。SC1 はウェハ表面のパーティクル除去に絶大な効果を持っているといわれている。こ

の効果は、(1) SC1 が pH10～12 とアルカリ性であること、(2) SC1 には Si 基板をエッチングする働きがある、という二つの性質により説明することができる。SC1 はおおむね 0.5～1 nm/min 程度の速度で Si ウェハをエッチングし、エッチング量が 5 nm ほどに達するとほぼ 100 %のパーティクル除去率になるとされている。一般に物質と物質が近接しているときには引力としてファンデルワールス力が働くが、Si ウェハがエッチングされるとパーティクルと Si ウェハ間に隙間が生じファンデルワールス力は弱まる。さらに、アルカリ性溶液中の固体表面のゼータ電位は負の大きな値を持つことから Si ウェハとパーティクル間には静電的な斥力が作用し、この斥力がファンデルワールス力を凌駕するためにパーティクルは Si ウェハに再付着することなく溶液へと脱離・拡散していき、ウェハ表面のパーティクル除去がなされる。

新 RCA 洗浄液 Frontier Cleaner A02

本洗浄液は関東化学株式会社製の新しいウェハ洗浄液であり、従来の RCA 洗浄の問題点が改善されている。従来の SC1 では 70 – 75 °C でプロセスを行う必要があるが、本洗浄液は室温プロセスとなっている。また、金属不純物と微粒子の同時除去が可能であり、薬液からの金属不純物再付着はほぼない、マイクロラフネスの増大がない、といった改善がなされている。

SPM 洗浄

硫酸 30 ml と過酸化水素水 30 ml の混合溶液中にて 10 分間洗浄を行い、超純水で 25 秒程度濯ぐ。SPM 洗浄溶液は硫酸と過酸化水素水を混合することによって作られる。この二つの溶液を混合する際には激しい混合熱が発生し溶液の温度は 90 °C 以上になるが、これは $H_2SO_4 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_5 + H_2O$ という反応が起こり、カロ酸(H_2SO_5)が生成するためである。このカロ酸は酸化力が非常に強いため、ベンゼン、フェノールなどの有機物を容易に酸化分解して CO_2 として除去することができる。また、SPM は H_2SO_4 という酸性溶液を含むことから金属不純物を除去する能力を併せ持っている。ところが、SPM 洗浄液は粘性の高い H_2SO_4 をベースとしているため、ウェハ表面に微細な孔や溝などが存在すると洗浄後の純水リンス処理で硫酸イオンを完全に除去することが困難であると言われている。

HF 洗浄

1%HF 水溶液（HF : H_2O = 2 ml : 80 ml）により 5 分間超音波洗浄を行い、その後超純水で 25 秒程度濯ぐ。この洗浄工程の役割は Si 自然酸化膜および化学酸化膜を除去することである。反応式は以下の通りである。

$$4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 2H_2O \tag{3-5}$$

$$6HF + SiO_2 \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O \tag{3-6}$$

また、フッ酸処理することにより Si 表面の結合手が水素で終端され、Si 表面が極めて不活性になり大気中においても酸化が進行せず、さらには汚染物質の吸着に対しても著しい耐性を示すとされている[2]。

フラッシング

第 4 章で詳細を示すが、RCA 洗浄のみを行った Si 基板の RHEED 像と、800 °C 30 分程度のフラッシングを行った Si 基板の RHEED 像には差異が見られた。これはフラッシングにより Si の表面状態が変化していることを示唆している。フラッシングには Si 表面酸化物の除去という効果があり、反応式は次式で与えられる。

$$SiO_2 + Si = 2SiO \uparrow \tag{3-7}$$

β-$FeSi_2$ の成長の際に、フラッシングの有無により成長相の変化が見られたことから、成長前の基板洗浄過程としてのフラッシングの有効性は大きいといえる。

3.3.　結晶構造評価

反射高エネルギー電子回折法

(Reflective High Energy electron diffraction, RHEED) [3,4]

RHEED とは、10～50 kV で加速された電子ビームを基板表面に浅い角度(1～2°以下)で入射させ、表面の原子によって反射回折された電子ビームを蛍光スクリーンに投影して結晶性や表面の平坦性・表面構造などの表面状態を調べる技術である。RHEED の概略を図 3.4 に示す。電子ビームの入射、反射・回折ビームの計測が非常に浅い角度で行われるため、ほぼ基板に垂直な方向から行われる分子線の供給に影響を与えないという利点を持ってい

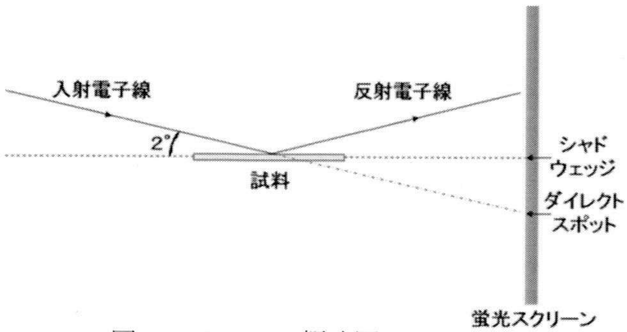


図 3.4　RHEED 概略図

る。RHEED における電子のド・ブロイ波長は次式(3-8)で与えられる。

$$\lambda \sim \sqrt{\frac{150}{V(1+10^{-6}V)}}\ [\text{Å}] \tag{3-8}$$

本研究で用いている RHEED は加速電圧 V = 20 [V]で使用しており、上式に代入すると $\lambda \sim$ 0.086 Å となる。この波長の電子は表面から数原子層程度しか侵入しないため、回折電子ビームから結晶表面の情報を得ることができる。三次元格子における電子線の回折条件は、k_0 を入射電子ビーム、k_1 を回折電子ビームのベクトルとし、逆格子ベクトル $\boldsymbol{r}^*$を用いると次のラウエの式(3-9)で与えられる。

$$k_1 - k_2 = r^* \tag{3-9}$$

このラウエの式の条件を図で表すと図 3.5 のようになる。この図において各点は逆格子点を表し、ラウエの式を満たす点は逆格子点と半径$|k_0|$の球(エバルト球)の交点で表される。

　ところで、RHEED では電子線の入射角が非常に浅い(1～2° 程度)ため、二次元格子として考えることができる。二次元格子に対応する逆格子は図 3.6 に示すような結晶格子面に垂

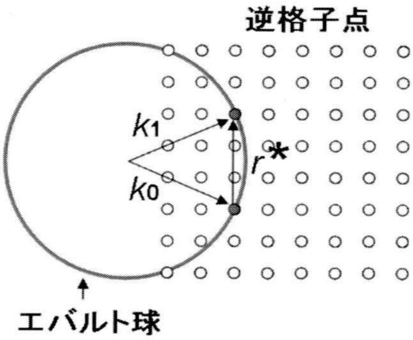


図 3.5　三次元逆格子空間における
ラウエ条件

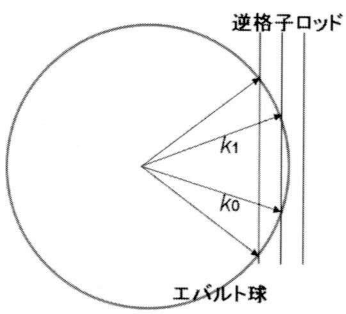


図 3.6　二次元逆格子空間における
ラウエ条件

直な方向に伸びた一次元角の線状（ロッド状）(逆格子ロッド)になる。エバルト球の半径$|k_0|$は$|k_0| = 2\pi/\lambda$で与えられ、加速電圧が20 Vの時は$|k_0|$ =73 Å^{-1}であるの対して二次元逆格子ロッドの間隔は非常に小さいため、多くのロッドがエバルト球と交わって回折点を生じ、蛍光スクリーン上に投影される。これらの原理より、回折点は蛍光スクリーン上に小さな輝点として現れるはずである。ところが、実際の表面は成長に伴う成長核や1原子層の高さを持つアイランドや欠陥が分布しているため逆格子ロッドはある程度の太さを持つ。そのため、蛍光スクリーン上の像はロッドの方向に細長いストリーク状となる。このストリークは成長表面の凹凸やその他の欠陥に由来するものであるが、凹凸が数原子層を超えるとこのストリークは見えなくなるため、ストリークの出現は、ある程度結晶表面が平坦であることを示している。また、RHEED像には直線または帯状の菊池線と呼ばれる明暗がしばしば現れるが、この明暗は電子の非弾性散乱に基づくものであり、結晶の完全性を示している。表面の凹凸が激しくなり、3次元のアイランドが形成されると、このアイランドを透過回折した電子ビームの寄与が大きくなるためストリークは消失し、点状(Spotty)の像が現れる。また、成長層が微小な単結晶が集合した多結晶になると微結晶の方位がランダムに分布しているためリング状の回折像が現れる。成長膜が非晶質（アモルファス）の場合は原子配列の周期性がなくなり、回折条件を満たさなくなるため蛍光スクリーンにはハローパターンと呼ばれる一様な強度の帯状の像が現れる。このようにRHEED回折像によって結晶表面がどのような状態であるかを成長中にその場観察することができる。

段差計

試料表面の段差を測定する最も原始的な方法である。Si 基板を固定するためのツメによりシリサイドが形成されない部分と、シリサイドが成長した部分には段差が生じる。この段差付近にコラムと呼ばれる針を近づけて接触させる。接触させた針を走査することで段差を測定するという極めて簡単な原理である。本研究では小坂製作所製Surfcorder SE500を用いた。

ノマルスキー微分干渉顕微鏡 [4]

成長表面を観察する方法の一つとして光学顕微鏡(微分干渉顕微鏡)が挙げられる。微分干渉顕微鏡は、光の干渉を利用して物体の立体的な観察ができるだけでなく、表面の微細な

凹凸の検出も可能な顕微鏡であり、現在の半導体結晶表面の観察には欠かせないものとなっている。また干渉色を利用した色彩豊かな像を得ることができる。この微分干渉顕微鏡を用いると、大きな段差だけではなく、10 nm 程度の微細な凹凸でもコントラスト差により観察することができる。

原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM) [4]

AFM は、原子レベルの分解能を有する顕微鏡であり、試料表面の微細形状の画像化のみならず表面粗さなどの解析が出来るという特徴を有する。図 3.7 に AFM 装置の概略図を示す。AFM では、カンチレバーと呼ばれる微小な針と試料表面に働く原子間力を検出し、その力が一定になるように試料表面を走査し表面凹凸を描き出すものである。力は、カンチレバーの変位で検出する。カンチレバー先端の背面にレーザを照射し、反射光をフォトディテクタに入射させ、光の変位量として検出する。本研究では SII 製 Nano Navi IIs を用いて、表面状態のマッピング、および画像解析により表面粗さ(RMS)の定量評価を行った。

X 線回折法 (X-ray diffraction, XRD) [4,5]

XRD は薄膜試料の他、様々な材料の構造解析に用いられる方法である。測定の種類も多岐に渡り、結晶構造評価、結晶の配向性評価、表面近傍における成長相同定、格子定数の導出などを行うことが可能である。図 3.8 に示すように、面間隔 d の周期構造が存在する場合、入射した波長 λ の X 線は以下に示す Bragg 条件を満たす角度において回折を起こす。

$$\lambda = 2d \sin\theta \tag{3-11}$$

この回折条件を利用することにより、成長相の同定、および格子定数の算出を行った。

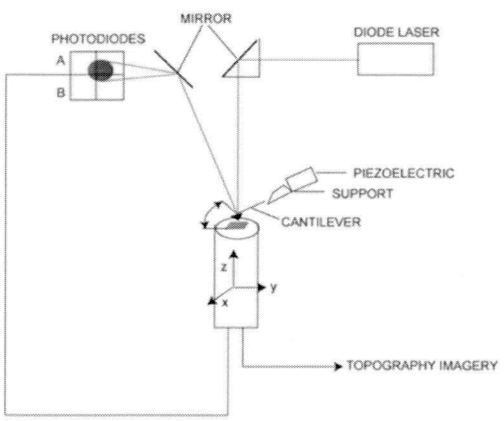


図 3.7　AFM 装置概略図

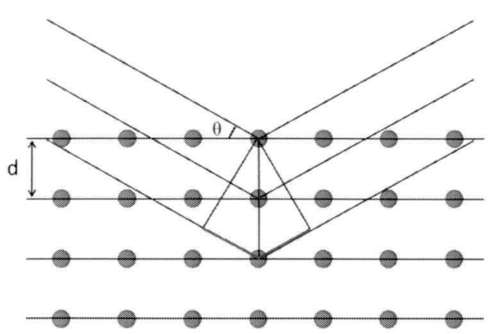


図 3.8　X 線回折概略図

本研究では大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻所有の PANalytical 製全自動多目的 X 線回折装置 X'pert Pro MRD PW3040/60 を使用した。X 線源は Cu、X 線発生電圧は 45 kV、電流は 40 mA、測定温度は室温、測定雰囲気は大気にて行った。

成長相の同定には 2θ-ω 測定を行った。2θ-ω 測定は試料に対する X 線の入射角を θ に、検出器と試料の角度をその 2 倍、2θ に保ってスキャンする測定法であり、X 線回折法でもっとも基本的な測定法である。

結晶性の評価にはロッキングカーブ測定 (ω スキャン)を行った。現実の結晶では所望の方位の結晶以外に、少しずつ面方位の異なった領域が存在している。このような結晶からの回折は、逆格子空間では原点を中心とした球面の面内方向に広がりを持つ。この広がりを測定することにより、面方位の揺らぎの度合い、すなわち結晶性を測定することが可能となる。測定方法としては、2θ を固定して ω だけを変化させて回折測定を行う。

多結晶成分の評価には 2θ 測定を行った。2θ 測定では、試料に対する X 線の入射角 ω を 1° など小さい値で固定し、検知器側(2θ)のみを走査する。入射角を小さくすることにより X 線の侵入深さを抑え、侵入体積を大きくし、僅かな多結晶成分でも検知することができる方法である。

格子定数の算出には、非対称反射 X 線回折法(HRXRD)を用いた。β-$FeSi_2$は底心斜方晶という結晶構造を有しており、*a* 軸、*b* 軸、*c* 軸の格子定数は全て異なっている。そのため、対称反射から得られる 1 つのピークから全ての格子定数を算出することは不可能である。そこで、サンプルステージのあおりや回転を変化させることにより、非対称面のピークを検出し、非対称面のピーク位置から格子定数の算出を行った。Si(111)基板上 β-$FeSi_2$の場合、β(800)回折ピークより *a* 軸格子定数を、β(460)(406)回折ピークより *b,c* 軸格子定数の平均値を求めた[6]。Si(001)基板上 β-$FeSi_2$の場合、β(800)回折ピークより *a* 軸格子定数を、β(220)(202)回折ピークより *b,c* 軸格子定数の平均値を求めた。

3.4. 分光学的評価

ラマン分光法

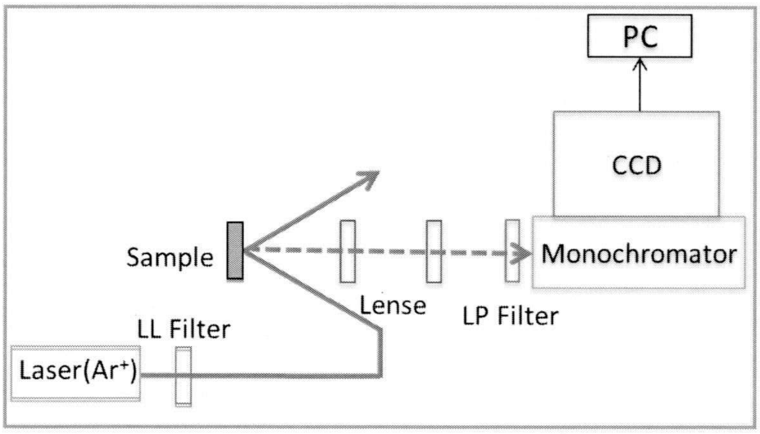


図 3.9 ラマン分光法光学系概略図

ラマン分光法とは、物質にレーザなどの単色光を照射し、散乱される光を分光器によって観測する分析法であり、得られたスペクトルより分子レベルの構造評価を行う手法である。単色レーザ光（振動数：υ_0）を照射した時、試料に入射した光の大部分は分子、原子に衝突した後も同じ大きさのエネルギー・振動数 υ_0 で弾性散乱を起こす。この散乱光をレイリー散乱という。しかし、一部の光は試料に衝突した際に分子・原子とエネルギーのやり取りを行い、入射した光とは異なる振動数を持つ光($\upsilon_0 \pm \upsilon$)が散乱される。この非弾性散乱光をラマン散乱光という。ラマン散乱光のうち、レイリー線より振動数の小さい散乱光をストークス散乱、大きくなった方をアンチストークス散乱といい、通常は散乱強度の大きいストークス散乱を観測する。このラマン散乱光を解析することにより、ひずみの状態や物質の同定を行う。

本研究では、室温、準後方散乱配置にてラマン測定を行った。光学系の概略図を図 3.9 に示す。単一光源には Ar イオンレーザの 514.5 nm (Stabilite2017, Spectra-Physics)を用いた。散乱光は、焦点距離 55 cm の分光器(TRIAX 550, HORIBA Jobin Yvon)、および液体窒素冷却の charge-coupled device (CCD) (Spectrum One, HORIBA Jobin Yvon)で検出した。

フォトリフレクタンス法　[7,8]

半導体に電界を印加すると誘電率が変化する。その変化は臨界点の近傍で大きく、低エネルギー側では指数関数的に減少し、高エネルギー側では振動しながら電界のない場合の誘電率に収束する。

電界による誘電率の変化分は、実験可能な電界強度($\leq 10^5$ V/cm)ではかなり小さく、光反

射や光吸収の測定によって指数関数的な広がりや振動的なスペクトルを測定することは非常に困難である。しかし、結晶に印加する電界を周期的に変化させて、これに対応した誘電率 κ の変化分

$$\Delta\kappa(\omega,E)=\kappa(\omega,E)-\kappa(\omega,0) \tag{3-12}$$

を精度良く測定することは可能である。このような方法を光反射あるいは光吸収に用いる時、これをエレクトロリフレクタンス（electroreflectance）あるいはエレクトロアブソープション（electroabsorption）と呼び、1960 年以降の光物性研究で広く利用されるようになり、近赤外から近紫外領域の研究で大きな成功をおさめ、変調分光として確立された[9,10]。一般に、変調分光は電界変調によるものだけでなく、種々の変調方法が用いられている。変調方法として、電界を印加するエレクトロリフレクタンス以外に、レーザ光を照射することにより電界を変調させるフォトリフレクタンス(photoreflectance)[11]、試料あるいはホルダーに大電流を流して温度を変調するサーモリフレクタンス(thermoreflectance)[12]、圧電素子により応力変調するピエゾリフレクタンス(piezoreflectance)などがある[13]。

変調を受ける試料の誘電率を $\kappa=\kappa_1+i\kappa_2$ とし、変調は試料内で均一であるとすると、反射率の変化分 $\Delta R/R$ と誘電率の変化分 κ_1 と $\Delta\kappa_2$ の間の関係は

$$\frac{\Delta R}{R}=\alpha(\kappa_1,\kappa_2)\Delta\kappa_1+\beta(\kappa_1,\kappa_2)\Delta\kappa_2 \tag{3-13}$$

となる。ここで係数は

$$\alpha=\frac{2\gamma}{\gamma^2+\delta^2} \tag{3-14}$$

$$\beta=\frac{2\delta}{\gamma^2+\delta^2} \tag{3-15}$$

$$\gamma=\frac{n(n^2-3k^2-n_0)}{n_0} \tag{3-16}$$

$$\delta=\frac{k(3n^2-k^2-n_0)}{n_0} \tag{3-17}$$

で与えられる。ここに、n_0 は試料表面と接する吸収のない媒質（空気など）の屈折率である。n と k はそれぞれ屈折率と消衰係数である($n+ik=\sqrt{\kappa_1+i\kappa_2}$)。$\alpha$ と β は一般に入射するフォトンエネルギーの関数となり、定義した人の名前を取り、セラフィン係数と呼ぶことがある。

誘電率 $\Delta\kappa(\omega,E)$ のスペクトルは各々の臨界点に対して、一電子放物線帯近似の範囲で求め

られている。たとえば、M_0点に対しては

$$\Delta\kappa_2(\omega,E)=\kappa_2(\omega,E)-\kappa_2(\omega,0) \tag{3-18}$$

$$=A\cdot\left\{\pi\left[Ai'^2(-\eta)+\eta Ai^2(-\eta)\right]-u(\eta)\cdot\sqrt{\eta}\right\} \tag{3-19}$$

$$\equiv A\cdot F(-\eta) \tag{3-20}$$

となる。ここで誘電率の実数部はこれにクラマース・クローニッヒ変換の式を用いて計算することができ、次のようになる。

$$\kappa_1(\omega,E)=A\cdot G(-\eta) \tag{3-21}$$

ここに、関数$F(-\eta)$と$G(-\eta)$は

$$F(-\eta)=\pi\left[Ai'^2(-\eta)+\eta Ai^2(-\eta)\right]-u(\eta)\cdot\sqrt{\eta} \tag{3-22}$$

$$G(-\eta)=\pi\left[Ai'\cdot Bi'(-\eta)+\eta Ai(-\eta)\cdot Bi(-\eta)\right]+u(-\eta)\cdot\sqrt{-\eta} \tag{3-23}$$

で、$u(x)$はステップ関数で$x<0$で$u(x)=0$、$x\geq 0$で、$u(x)=1$である。また、A は係数である。

以上の考察で明らかなように、変調分光の方法を用いると誘電関数は臨界点の近傍で鋭く変化する。その変調成分は小さいが、ロックイン増幅器などを用いて変調周波数で変化する成分を観測すれば微弱な信号でも精度よく観測することが可能である。

フォトリフレクタンス法により実験を行うと、低電界領域では後で述べるフランツ・ケルディッシュ振動(Franz-Keldysh Oscillation)ではなく、非常に単純な信号が観測される[14]。この信号は、誘電率のフォトンエネルギーに関する 3 次微分の形状と良い一致を示し、Aspnesにより明らかにされたことから、Aspnesの 3 次微分形式（third-derivative modulation spectroscopy）と呼ばれる。静的変調では格子の周期は保たれるので、電子状態のミキシングは起こらず、臨界点が平行移動したような形をとる。このため、誘電率の変化分は 1 次微分形式となる。応力変調や温度変調がこの場合に相当する。例えば、誘電率$\kappa=\kappa_1+i\kappa_2$とし、応力$X$により禁止帯幅が$\Delta\omega_G(X)$だけ変化するものとすると、(3-24)式のようになる。

$$\Delta\kappa_2(\omega,X)=\kappa_2(\omega,X)-\kappa_2(\omega,0)=\frac{d\kappa_2(\omega,X)}{d\omega}\Delta\omega_G(X) \tag{3-24}$$

一方、電界を印加するとポテンシャルエネルギーに-eExの項が加わり、電界方向(x方向)の周期性がなくなる。

誘電率の虚数部は次式で与えられる。

$$\kappa_2 = C \cdot \frac{1}{E^2}[E - (E_c - E_v)]^{1/2} \tag{3-25}$$

ここにE_c, E_vは伝導帯、価電子帯のエネルギーで、$E = \hbar\omega$はフォトンエネルギーである。定数 C は運動量行列要素や有効質量を含む定数で、今考えている臨界点付近では一定であると仮定する。この遷移に対する時間の不確定さはハイゼンベルグの不確定性原理により次式で与えられる。

$$\tau = \frac{\hbar}{E-(E_c-E_v)} \tag{3-26}$$

電界 $\boldsymbol{E_x}$ のもとで、電子 - 正孔対(還元質量を $\mu_\parallel$とする)は、この時間の間に次式で与えられる距離 x だけ移動する。

$$x = -\frac{eE_x}{2\mu_\parallel}\tau^2 = -\frac{eE_x}{2\mu_\parallel} \cdot \frac{\hbar^2}{[E-(E_c-E_v)]^2} \tag{3-27}$$

この変位は、ハミルトニアンにおけるポテンシャルエネルギーの項$-eE_x$によるもので、伝導体の電子と価電子帯の正孔に摂動を与え、その結果エネルギーに

$$\Delta(E_c - E_v) = \frac{e^2{E_x}^2}{2\mu_\parallel} \cdot \frac{\hbar^2}{[E-(E_c-E_v)]^2} \tag{3-28}$$

の変化をもたらす。この変化に対する誘電率の変化は、式(3-18)より次式で与えられる。

$$\Delta\kappa_2 = \frac{d\kappa_2}{d(E_c-E_v)} \cdot \Delta(E_c - E_v) = -C\frac{e^2{E_x}^2}{4\mu_\parallel E^2} \cdot \frac{\hbar^2}{[E-(E_c-E_v)]^{5/2}} \tag{3-29}$$

$$= \frac{2\hbar^2 e^2{E_x}^2}{3\mu_\parallel E^2} \cdot \frac{\partial^3}{\partial^3 E^3}(E^2\kappa_2) = \frac{4}{3E^2}(\hbar\theta_x)^3 \frac{\partial^3}{\partial^3 E^3}(E^2\kappa_2) \tag{3-30}$$

誘電率の実数部についても全く同様の結果が得られる。この定性的な考察から明らかなように、電界による誘電率の変化は、誘電率のエネルギーに関する 3 次微分で与えられる。Aspnes は偏光解析のデータをもとに、誘電率の 3 次微分とエレクトロリフレクタンスのデータの間に非常に良い一致があることを示した。

厳密な証明は Aspnes によって与えられており、この定性的な考察から求めた結果と係数を除いて一致している。つまり、低電界領域でのエレクトロリフレクタンスのスペクトルは、誘電関数のフォトンエネルギーに関する 3 次微分形式で与えられる。

$$\frac{\Delta R}{R} = \mathcal{R}\left[\sum_j C_j e^{i\theta_j}\left(E - E_j + i\Gamma_j\right)^{-m_j}\right] \tag{3-31}$$

ここで、E_jはj番目の臨界点に対するエネルギーで、C_jは振幅定数、θ_jは位相定数、Γ_jはブ

ロードニング定数である。また、$m_j = 4 - d/2$ は臨界点の次元 d に依存し、3次元、2次元、1次元に対して、それぞれ $m_j = 5/2, 3, 7/2$ となる。この式を Aspnes の3次微分形式と呼ぶ。さらに高次の項まで考慮すると、実験データがよく説明できることが示されている[15]

一方、中電界領域ではフランツ・ケルディッシュ振動(FKO)と呼ばれる振動成分が観測される。FKO は表面電場の強度が高い時や、変調レーザの強度が高い場合に、バンド端よりも高エネルギー側に観測される周期的な振動成分である[16]。この FKO は、振動成分の極大点・極小点をバンド端側から数えたとき、その番号とエネルギーが次の式のような関係を持つことが報告されている[17]。

$$E_j = \hbar\theta\{3\pi[(j-1/2)/2]\}^{2/3} + E_g \tag{3-32}$$

ここで、j は極大点、極小点の番号、E_j は各番号に対応する極大点および極小点のエネルギー、E_g はバンドギャップエネルギーを表している。また、式(3-32)において

$$\hbar\theta = \left(e^2F^2\hbar^2/8\mu\right)^{1/3} \tag{3-33}$$

である。ここで、F は表面電場強度、μ はキャリア移動度を表している。(3-32)式を変形すると j に対する $(4/3\pi)(E_j - E_g)^{2/3}$ の関数は直線となり、その傾きは $(\hbar\theta)^{2/3}$ に対応する。この傾きの値と(3-33)式より、表面電場 F を導出することができる [16]。

フォトリフレクタンスの測定系を図 3.10 に示す。ランプ光を分光器により単色化し、その反射光を InGaAs の PD で測定する。その際、ランプからの光が試料にあたる場所と同じ場所にチョッパーを介した 532 nm のレーザ光を試料に照射することによって変調を与え、反射光の変調成分ΔR/R を測定する。チョッパーの周波数は 140 Hz、レーザ強度は 326 mW/cm^2 とした。

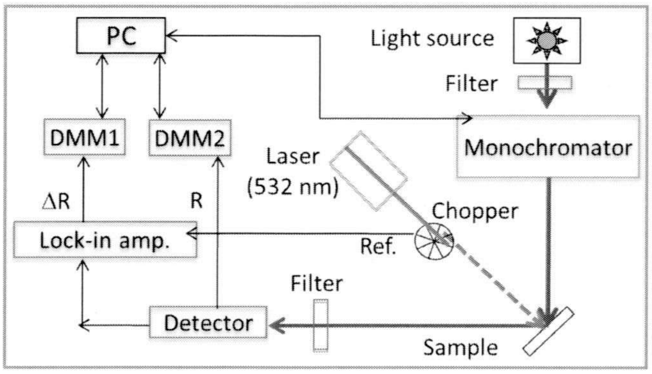


図 3.10 フォトリフレクタンス測定光学系概略図

3.5. 第一原理計算

第一原理計算に用いる計算ソフトとして、Windowsシステム上で稼働するMedeA 2.4(株式会社 菱化システム)を用いた。MedeA はデータベースと第一原理計算の手法を一つのプラットフォームに統合したソフトウェアであり、結晶構造の指定からVASP計算、結果の解析までを行うことができる。第一原理電子状態計算プログラムにはVASP5.2を用いた。VASPは、密度汎関数法を用いた平面波基底・擬ポテンシャル法によりバンド構造や状態密度を計算することが可能である[18,19]。計算条件は以下の通りである。擬ポテンシャルとしてPAW(Projector Augmented Wave)を、密度汎関数近似にはGGA-PBEを用いた。この組み合わせは現存する計算手法の中で最も有効な組み合わせの一つである。

計算時に設定可能な計算条件としては(1) 計算タイプ、(2) 平面波カットオフ値、(3) k点のサンプリング数などがあげられる。(1)の計算タイプとしては『Single point』と『Structure Optimization』が選択可能である。『Single point』は入力した格子定数・原子座標をそのまま用いて電子状態を計算する方法である。一方『Structure Optimization』では構造最適化や格子緩和を行うことができる。具体的には、エネルギーが最小となるように原子座標を変更したり、格子にかかる圧力が最小となる格子定数・格子の形状を決定した上で電子状態を計算することが可能である。各 k 点における電子波動関数は離散的な平面波基底により展開可能である。中でも、小さいエネルギーをもつ平面波の方が波動関数を表現するのに重要である。そこで、展開に用いる平面波の運動エネルギーに上限値を設定し、それ以下のエネルギーをもつ平面波で展開する。その際のエネルギーの上限値を(2) 平面波カットオフ値と呼ぶ。β-$FeSi_2$の理論計算における先行研究論文ではカットオフ値は300-560 eVの間に設定されている[20-22]。本計算では計算ソフトのデフォルト値より若干増加させた348.248 eVをカットオフ値とした。全エネルギーと電荷計算はブリルアン域全体での積分が必要となる。その際、積分に用いる k 点の数は実際にはほぼ無限であるが、計算には有限個の k 点を選択し、重み付けしたうえで積分を行う。最適な k 点を選択する法則としてMonkhorst-Pack法がある。Monkhorst-Pack法とは、逆格子ベクトル(a, b, c)で定義される逆格子空間を考えた時、各ベクトル軸に関して整数倍で等間隔に分割し格子点をサンプリング点として用いる方法である。サンプリング点が多いほど計算精度は向上するが、計算にかかる時間も増加するため、適度な値の選択が必要となる。計算時に設定可能な計算条件と

しては以上のようなものがあげられるが、今回は、β-$FeSi_2$ におけるひずみとバンド構造変化の理論的検証を行うに先立ち、(3) k 点のサンプリングの個数、および(1) 計算タイプの条件の検討を行い、PAW+GGA による VASP 計算の計算条件を確立した。

3.6. 結言

本章では、試料作製に用いた分子線エピタキシー装置について詳細を述べた。また、β-$FeSi_2$ の成長を行う際に使用する Si 基板や原料、基板洗浄方法など、試料作製に関わる事柄をまとめた。また、作製した β-$FeSi_2$ に対して行った試料評価の方法について、原理等を述べた。

参考文献

[1] 権田俊一, アドバンスト　エレクトロニクスシリーズ 分子線エピタキシー, 培風館.

[2] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, and K. Raghavachari, Appl. Phys. Lett. **56**, 656 (1990).

[3] 権田俊一, 分子線エピタキシー, 培風館.

[4] 河東田隆, 半導体評価技術, 産業図書.

[5] カリティ, X 線回折要論, アグネ承風社.

[6] T. Kimura, K. Akiyama, T. Watanabe, K. Saito, and H. Funakubo, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 4943 (2003).

[7] P. Y. ユー/ M. カルドナ, 半導体の基礎, シュプリンガー・フェアラーク東京.

[8] 浜口智尋, 半導体物理, 朝倉書店.

[9] D. Aspnes, Surface Science **37**, 418 (1973).

[10] M. Cardona, K. L. Shaklee, and F. H. Pollak, Phys. Rev. **154**, 696 (1967).

[11] B. V. Shanabrook, O. J. Glembocki, and W. T. Beard, Phys. Rev. B **35**, 2540 (1987).

[12] E. Matatagu, A. G. Thompson, and M. Cardona, Phys. Rev. **176**, 950 (1968).

[13] A. Gavini and M. Cardona, Phys. Rev. B – Solid state **1**, 672 (1970).

[14] D. E. Aspnes, Phys Rev. Lett, **28**, 168 (1972).

[15] M. Haraguchi, Y. Nakagawa, M. Fukui, and S. Muto, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 1367 (1991).

[16] H. Shen and M. Dutta, J. Appl. Phys. **78**, 2151 (1995).

[17] J. Yoshida, T. Kita, O. Wada, and K. Oe, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 371 (2002).

[18] G. Kresse and J. Furthmüler, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).

[19] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).

[20] K. Yamaguchi and K. Mizushima, Phys. Rev. Lett. **86**, 6006 (2001).

[21] Y. Imai, M. Mukaida, and T. Tsunoda, Intermetallics **8**, 381 (2000).

[22] J Tani and H Kido, J. Alloys. Comp. **352**, 153 (2003).

第4章　Si 基板上への β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜の作製

4.1. 緒言

本章では Si 基板上への β-$FeSi_2$ の成長条件最適化について述べる。MBE 装置を用いた Si 基板上への β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜の成長条件については、筑波大学の末益崇教授のグループを中心として、他の数グループから報告されているが、その成長条件は各報告により異なっている[1-4]。Si 基板上への β-$FeSi_2$ の成長は、基板前処理や使用する MBE チャンバーなどにより大きく影響を受けると考えられ、統一的な最適成長条件は確立されていない。本研究の主目的である、Si 基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜におけるバンド構造評価、といった物性評価には、良好な結晶性を有するエピタキシャル膜を用いて研究を行うことが好ましい。そこで本研究では、バンド構造評価に先立ち、Si 基板上への β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜成長条件の最適化を行った。Si(111)基板、および Si(001)基板上に成長を行った。第 2 章で示した通り、異なる面方位の Si 基板に成長した β-$FeSi_2$ では、エピタキシャル成長方位や Si 基板/β-$FeSi_2$ ヘテロ界面における格子不整合が異なる。そのため、Si(111)基板、および Si(001)基板といった異なる面方位の Si 基板上への β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜の成長条件を確立することにより、異なるひずみ状態を持つ β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜の物性評価が可能となる。本研究では、 (1) RDE 法、(2) MBE 法、(3)テンプレート法の 3 種類の手法で β-$FeSi_2$ 成長条件の探索を行った。最適成長条件を検討するにあたり、Si 基板のフラッシングや Si buffer 層の有無といった Si 基板前処理の効果や、成長基板温度、MBE 成長時の原料供給比(Si/Fe 供給比)が β-$FeSi_2$ の成長に与える影響について考察を行った。作製した試料については、成長中その場観察として RHEED、表面評価としてノマルスキー微分干渉顕微鏡、SEM、AFM、結晶評価として XRD、ラマン分光法を行った。

4.2. Si 基板成長前処理

Si 基板上へ β-$FeSi_2$ をエピタキシャル成長させるにあたり、成長前の基板前処理を十分に行うことが重要となる。MBE チャンバー導入前に 3.2.2 で述べた RCA 洗浄を行っているが、表面酸化物が十分に除去されていない可能性や、洗浄後、チャンバー導入までに Si 酸化膜が形成する可能性、また、MBE 装置に導入後に超高真空内においてわずかに酸化が進行する可能性が考えられる。そこで、RCA 洗浄に加え、フラッシングおよび Si buffer 層といった Si 基板成長前処理が Si 基板表面に及ぼす効果を検討することとした。フラッシングには Si 表面酸化物の除去効果があり、反応は次式で与えられる。

$$SiO_2 + Si = 2SiO\uparrow \tag{4-1}$$

本研究では MBE チャンバー内で成長前に 800°C、30 分間のフラッシングを行った。

Si(111)基板における昇温途中の RHEED 像を図 4.1 に示す。RCA 洗浄のみを行った RHEED 像は Si(111) 2 × 1 構造を有している(図 4.1(a))。その後、基板温度の上昇に伴い RHEED 像に変化が見られた。720°C 以上では Si(111) 2×1 構造に変わりはないものの、RHEED ストリーク間隔に広がりがみられた(図 4.1(c), (d))。逆格子空間における RHEED ストリーク間隔の変化は、実格子空間における格子定数の変化を意味しており、フラッシングにより Si 表面状態が変化していることを示している。一般的に、Si(111) 2 × 1 構造は、超高真空下で 1100 K (830°C)程度まで加熱すると 1 × 1 構造をとり、その後温度を下げると 2 × 1 構造をとらずに

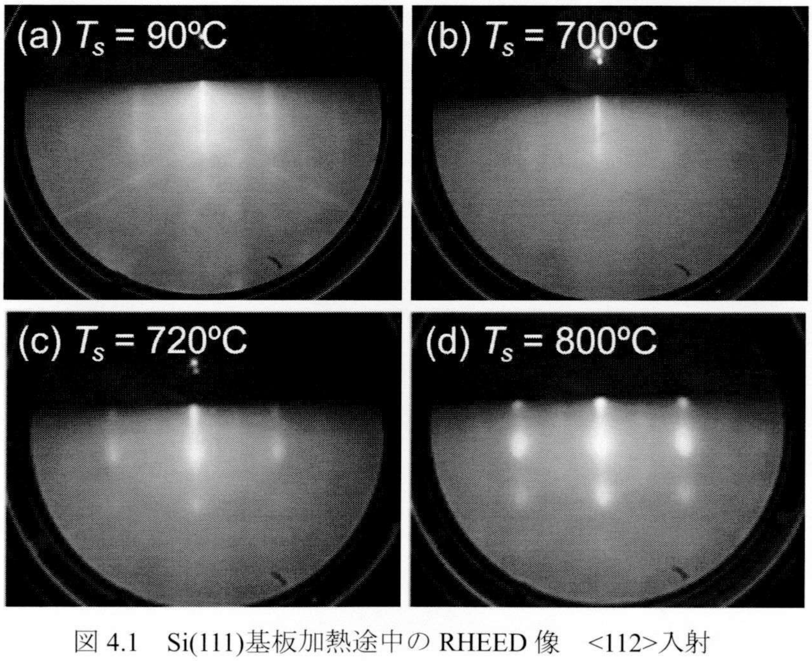


図 4.1　Si(111)基板加熱途中の RHEED 像　<112>入射

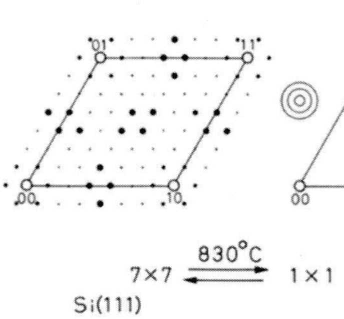


図 4.2　Si(111)基板における表面再構成

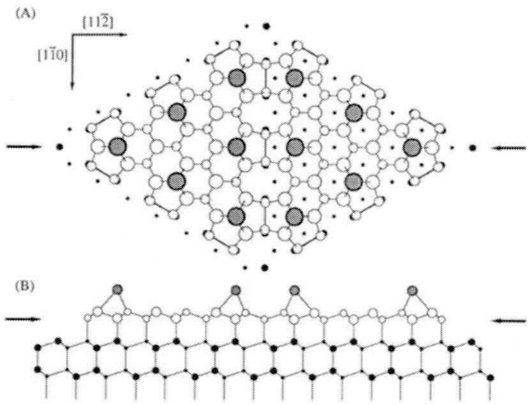


図 4.3　Si(111) 7×7 構造に対する DAS モデル

図 4.4　Si(111) 7×7 構造 RHEED 像 <112>入射

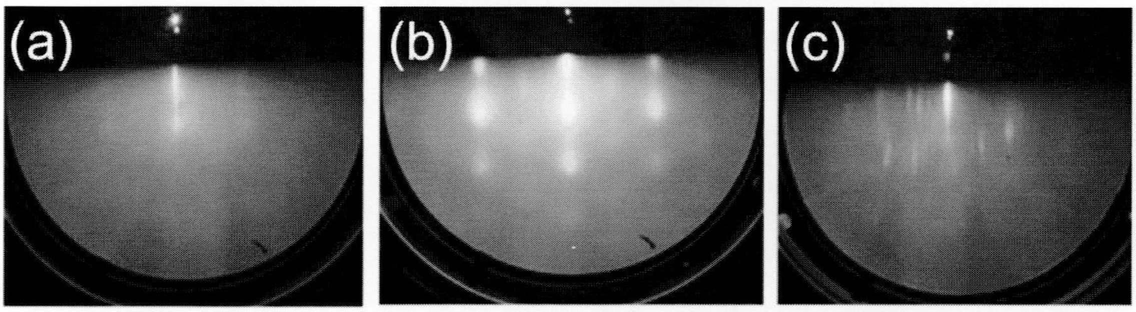


図 4.5　各基板前処理を行った Si(111)基板の RHEED 像
(a)RCA 洗浄、(b)RCA+フラッシング、(c) RCA+フラッシング+ Si buffer

7×7 構造(図 4.2, 図 4.3)を持つと言われているが[6]、本実験では 800°C 30 分間や 900°C 60 分間のフラッシングを行っても 7 × 7 構造を得ることはできなかった。一方、フラッシング後に Si homo epi を行う、すなわち Si buffer 層を導入することにより 7 × 7 構造が得られた。Si buffer 層堆積後の RHEED 像を図 4.4 に示す。以上の結果より、Si(111)基板では RCA 洗浄のみを行った Si 基板の表面状態と、RCA+フラッシングの表面状態、RCA+フラッシング+ Si buffer の表面状態はいずれも異なることが明らかになった（図 4.5）。

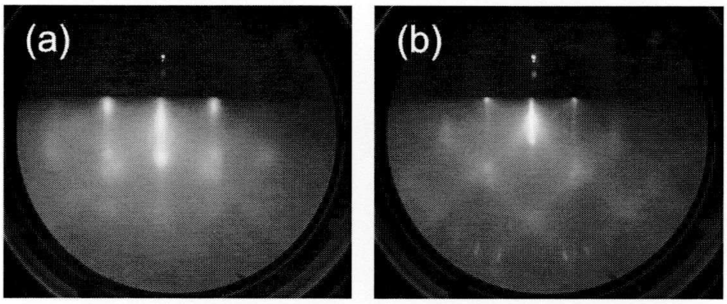


図 4.6　各基板前処理を行った Si(001)基板の RHEED 像
(a)RCA+フラッシング、(b) RCA+フラッシング+ Si buffer

Si(001)基板において、同様のフラッシングを行った Si 基板の RHEED 像、およびフラッシング後に Si buffer 層を堆積させた Si 基板の RHEED 像を図 4.6 に示す。いずれの RHEED 像も Si(001) 2×1 構造を示すストリークが見られ、結晶構造自体に際は見られなかった。しかし、Si buffer によりストリークが明瞭になっており、わずかに表面状態に差異が存在することが示唆された。以下の節においては、Si 基板上に β-FeSi$_2$ エピタキシャル膜を作製するにあたり、成長温度などのパラメータと共に、いずれの基板前処理を行うことが望ましいかについても検討を行った。

4.3. 熱反応堆積(RDE)法による成長

RDE 法による Si(111)基板への成長条件最適化

RCA 洗浄のみを行った場合

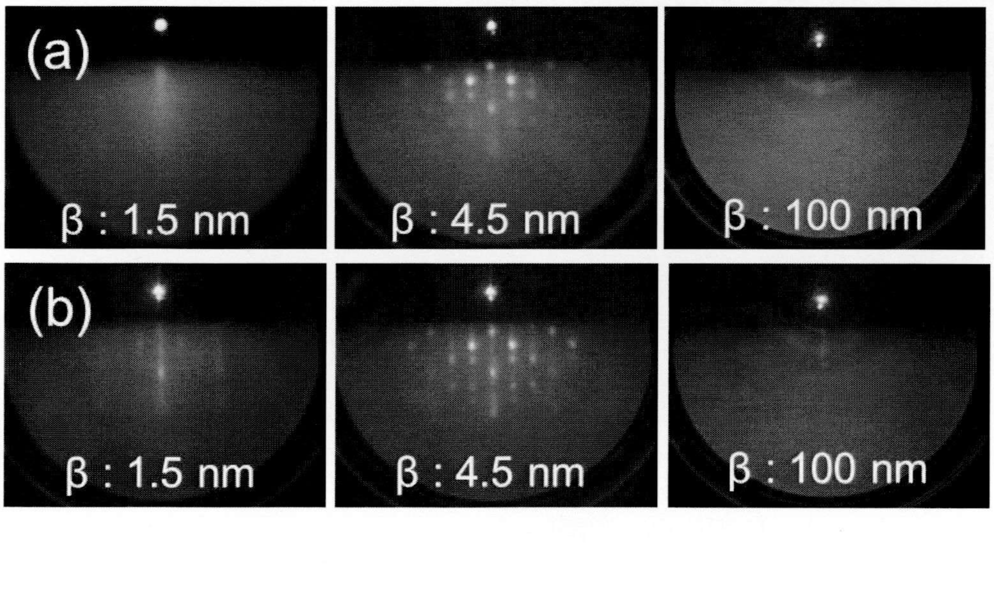
RCA 洗浄のみを行った Si 基板上への RDE 成長における最適基板温度(T_s)の探究を行った。鉄の堆積速度は 0.08 Å/sec、β-FeSi$_2$ 膜厚を 100 nm に固定し、T_s を 640～750°C の間で変化させた。

試料作製時における RHEED 回折像を図 4.7 に示す。電子線の入射方向は<112>である。T_s = 640, 650°C (図 4.7 (a), 図 4.7 (b)) では Fe の堆積開始とともに Si のストリーク強度が低下した。これは Fe の堆積により Si 基板中に Fe 原子が拡散し、表面近傍の Si がアモルファス化するためであると考えられる。β-FeSi$_2$ 成長膜厚 4.5 nm において新たなスポットが現れた。このスポットの強度は成長膜厚の増加に伴い明瞭になり、ストリークへと変化した。

このストリークは Si(111) 2×1 ストリークの 1/3 の間隔の位置に存在しており、ε-FeSi 相の存在を示唆している[7]。この ε-FeSi に起因したストリークの強度は時間の経過とともに弱くなり、リング状のパターンが出現する。リング状のパターンは多結晶化を示唆しており、T_s = 640°C, 650°C では β-$FeSi_2$ のエピタキシャル成長を示す RHEED 像は得られなかった。

一方、成長温度を上昇させた T_s = 670°-750°C　(図 4.7(c)-(f))においても、同様に、成長開始直後に ε-FeSi 相の存在を示すストリークが出現した。しかしその後は T_s = 640°C, 650°C と異なる振る舞いが見られた。β-$FeSi_2$ 成長膜厚 10 nm おいて、Si ストリークの 1/2 の位置にスポットが出現した。この RHEED 像の位置は cubic-$FeSi_2$(111) // Si(111)[8]、あるいは、γ-$FeSi_2$(111) // Si(111)成長を示すパターンであり[9]、さらなる Fe の堆積とともにストリークへと変化した。その後 ε-FeSi 相の存在を示すストリーク強度が低下し、同時に $FeSi_2$ 相の存在を示すストリーク強度の上昇が見られた。さらに β-$FeSi_2$ 成長膜厚 20 nm において Si ストリークの 1/4 の位置に新規なストリークが現れた。このストリークは β-$FeSi_2$ (110)(101)// Si(111)エピタキシャル成長を示している[10]。その後、成長時間の経過と共に 1/4 および 1/2 のストリーク強度は弱くなったが成長終了 β-$FeSi_2$ 成長膜厚 100 nm までストリークを維持した。それぞれの成長温度における成長終了時(β-$FeSi_2$ 成長膜厚 100 nm)の RHEED 像を図 4.8 に示す。$T_s \leq$ 650°C ではリング状の RHEED 像となり、$T_s \geq$ 670°C では β-$FeSi_2$(110)(101)// Si(111)エピタキシャル成長を示す RHEED パターンを示した。

図 4.9(a),(b)に 2θ-θ XRD 測定の結果を示す。$T_s \geq$ 650°C において β-$FeSi_2$(220)(202)の回折ピークが見られ、T_s の上昇に伴いピーク強度は強くなった。また、$T_s \geq$ 670°C 以上の試料にお



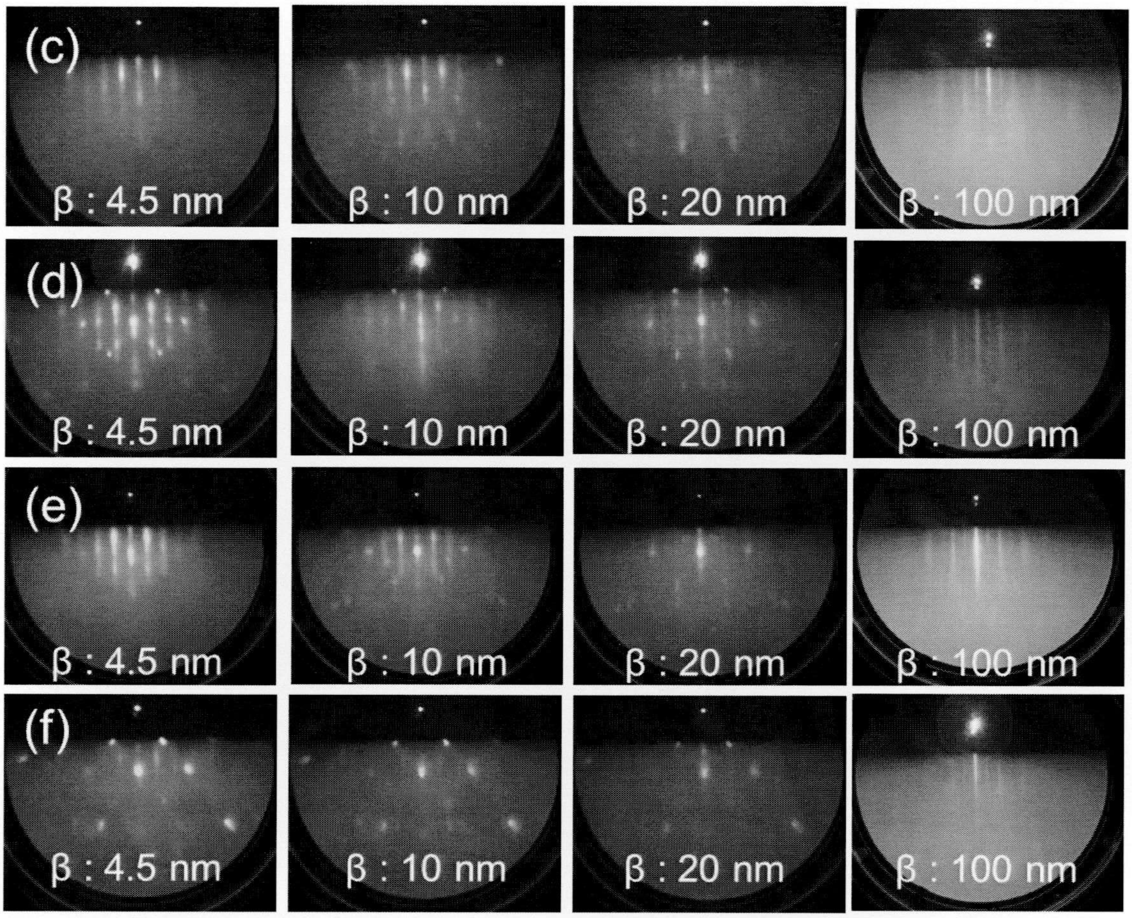


図 4.7　Si(111)基板上への RDE 成長途中における RHEED 像(RCA 洗浄のみ、T_s 依存性)
(a) T_s = 640ºC, (b) T_s = 650ºC, (c) T_s = 670ºC, (d) T_s = 700ºC, (e) T_s = 720ºC, (f) T_s = 750ºC

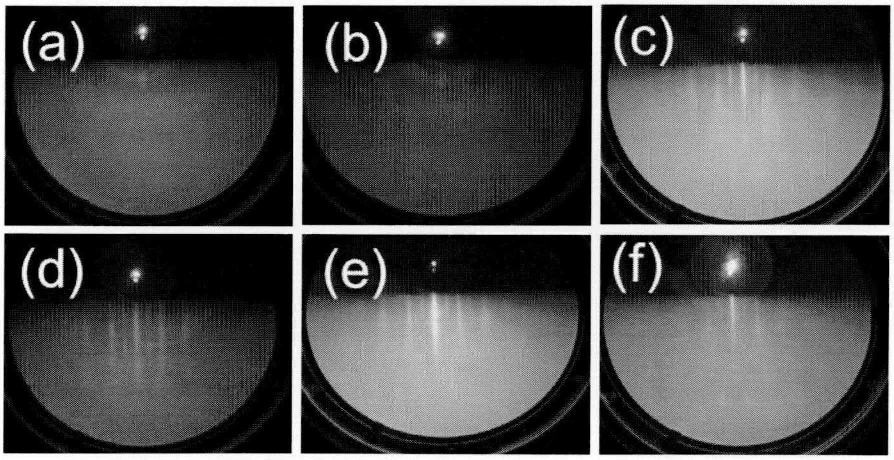


図 4.8　Si(111)基板上への RDE 成長終了時 RHEED 像　(β-FeSi$_2$:100 nm 成長時、T_s 依存性)
(a) T_s = 640ºC, (b) T_s = 650ºC, (c) T_s = 670ºC, (d) T_s = 700ºC, (e) T_s = 720ºC, (f) T_s = 750ºC

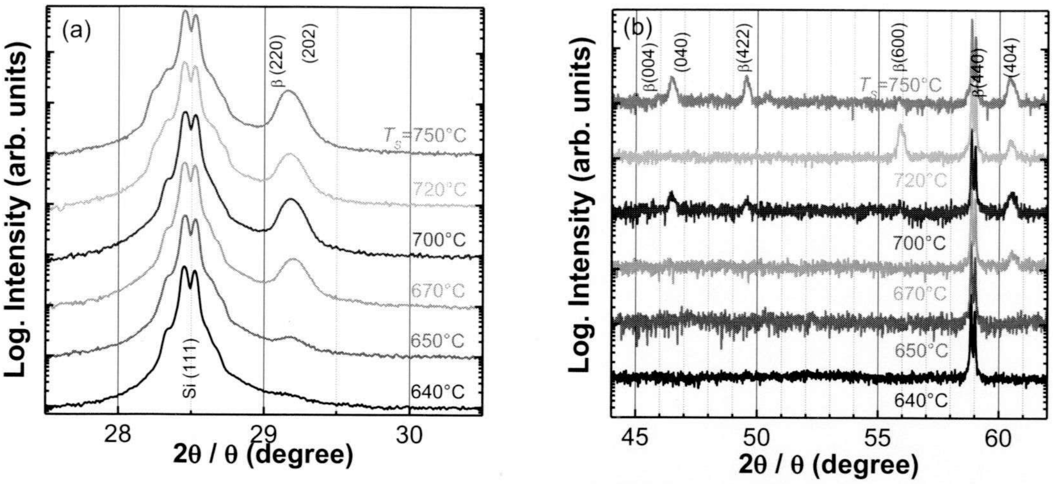


図 4.9　Si(111)基板上への RDE 成長 XRD 2θ-θ 測定結果 (a) 低角度側、(b) 高角度側

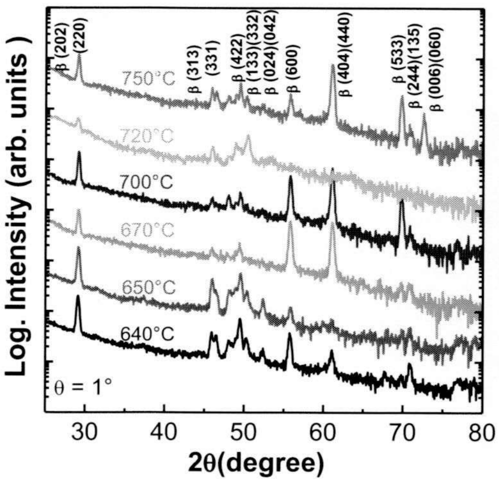


図 4.10　Si(111)基板上への RDE 成長 XRD 2θ 測定結果

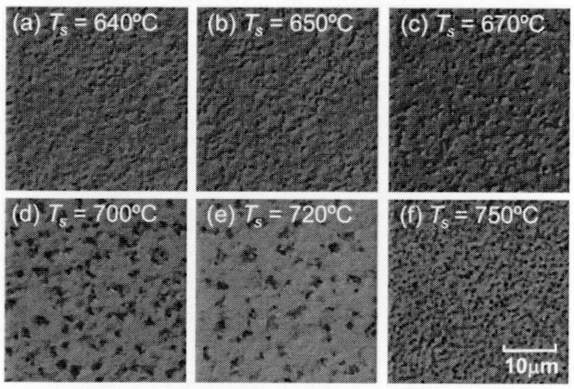


図 4.11　Si(111)基板上への RDE 成長 表面モフォロジー観察結果

いて β-$FeSi_2$(404)(440)の回折ピークが見られた。よって $T_s \geq 670$°C において β-$FeSi_2$(101)(110)エピタキシャル成長が得られたと考えられる。しかし、$T_s = 700, 750$°C では、β-$FeSi_2$(004)(040)や β-$FeSi_2$(422)といったピークが存在し、多結晶化が見られた。多結晶成分の評価を目的として薄膜 XRD 測定を行った。結果を図 4.10 に示す。いずれの試料においても β-$FeSi_2$ 由来の多数のピークが観測され、β-$FeSi_2$ 多結晶が存在していることがわかる。また、$T_s \geq 700$°C では、$T_s \leq 670$°C 以下では見られなかった 2θ = 70°より高角度側のピークが存在することから、T_s の上昇が多結晶化を誘起している可能性が考えられる。

ノマルスキー微分干渉顕微鏡による表面観察結果を図 4.11 に示す。倍率 1000 倍で観察を行った。XRD 測定において β-$FeSi_2$ の成長が見られなかった $T_s = 640$°C では表面の凹凸は少ないものの、β-$FeSi_2$ の成長が確認された $T_s \geq 650$°C では大きな凹凸が見られた。よって、

この表面の凹凸は β-$FeSi_2$ に起因するものであると考えられる。凹凸のサイズ・密度については T_s との相関は存在しなかった。

<u>RCA 洗浄+フラッシング処理を行った場合</u>

RCA 洗浄を行い MBE チャンバーに導入後、800°C・30 分間のフラッシングを行った Si 基板への RDE 成長について述べる。フラッシングを行わない場合と行った場合の RDE 成長前の Si(111)基板の RHEED パターンを図 4.12 に示す。フラッシングにより Si(111) 2×1 構造を示すストリークの間隔が広がっており、Si 表面の状態が変化していると考えられる。また、表面の Si 酸化物も除去されていると考えられる。

RCA 洗浄のみを行った場合と同様に、鉄の堆積速度は 0.08 Å/sec、β-$FeSi_2$ 膜厚 100 nm とした。成長基板温度は RCA 洗浄のみを行った場合に最適とされた T_s = 670°C とした。成長中の RHEED パターンを図 4.13 に示す。Fe の堆積開始直後に Si ストリークの 1/2 の位置にスポットが出現する。この後、出現したスポット状のパターンはストリーク状へと変化するとともに β-$FeSi_2$ 成長膜厚 10 nm には Si ストリークの 1/4 の位置にスポットが生じる。このスポットは成長時間の経過に伴いストリーク状へと変化し、β-$FeSi_2$ 成長膜厚 100 nm までストリークを維持した。この RHEED パターンは成長初期段階から β-$FeSi_2$ が成長したことを示している。フラッシングの有無による RHEED パターンの差異を図 4.14 に示す。フラッシングを行わない場合(図 4.14(a))、成長初期に ε-FeSi が成長し、その後 β-$FeSi_2$ が成長し

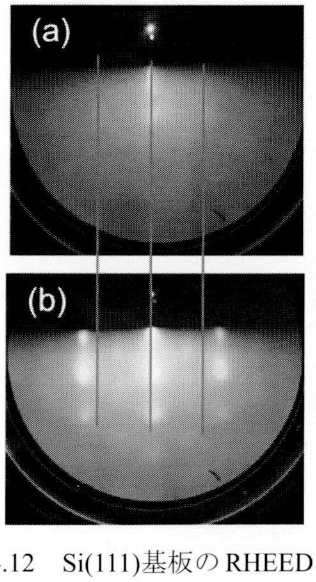


図 4.12　Si(111)基板の RHEED 像
(a) フラッシング有、(b)無

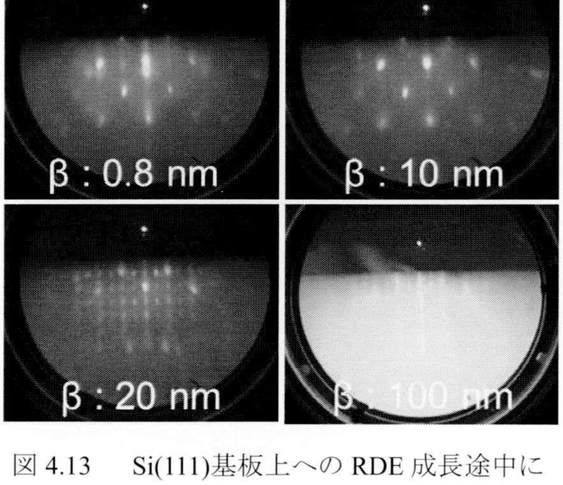


図 4.13　Si(111)基板上への RDE 成長途中における RHEED 像(RCA 洗浄+ フラッシング)

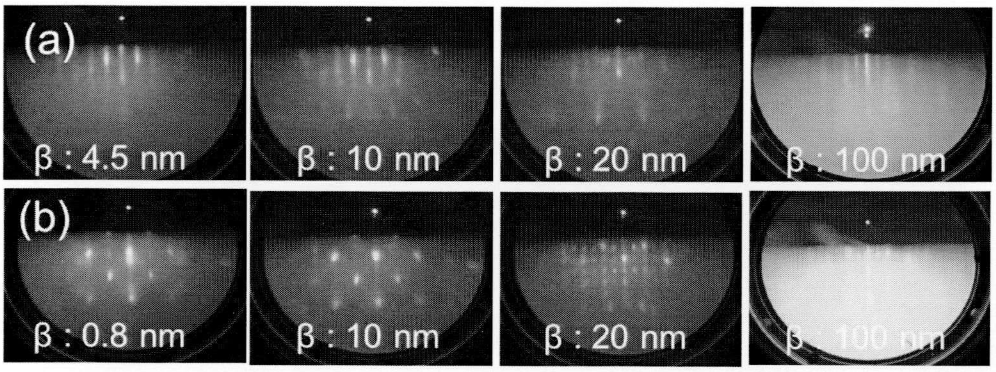


図 4.14　フラッシング有無による RDE 成長中 RHEED 像の差異 (a)無、(b)有

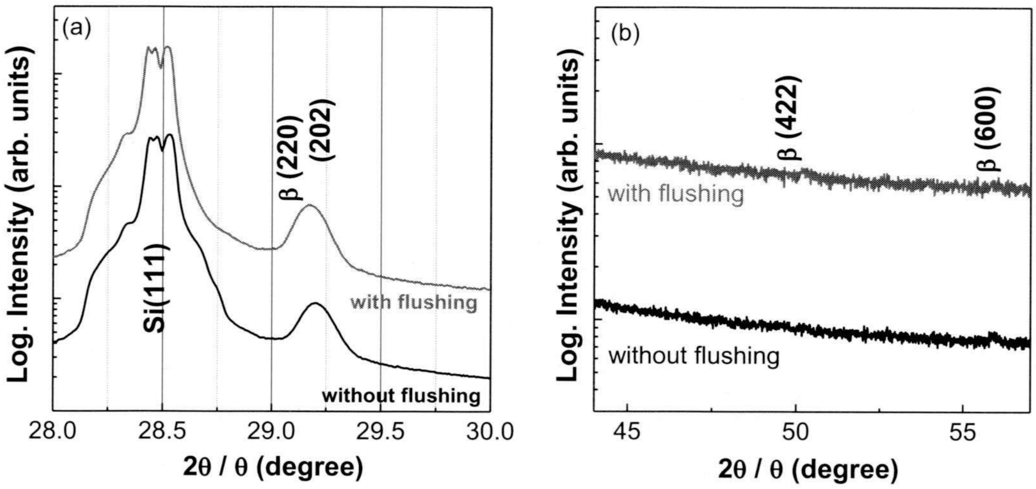


図 4.15　Si(111)基板上への RDE 成長 XRD 2θ-θ 測定結果(フラッシング有無比較)

た。一方、フラッシングを行った場合は(図 4.14(b))、成長初期から β-$FeSi_2$ が成長し、フラッシングの有無により成長初期相に差異が存在することが明らかになった。

2θ-θ XRD 測定の結果を図 4.15 に示す。フラッシングの有無によらず β-$FeSi_2$(220)(202)の回折ピークが見られた。また、β(422)や β(400), (600), (800)といった多結晶化も見られず、良好な β-$FeSi_2$(110)(101)//Si(111)エピタキシャル成長が確認できた。

ノマルスキー微分干渉顕微鏡による表面観察結果を図 4.16 に示す。凹凸のサイズや密度は、フラッシングの有無による有意な差異は認められなかった。

以上の結果より、成長初期における RHEED 像においてのみフラッシング導入による差異が見られた。この差異は、フラッシングにより Si 表面酸化膜が除去されたことに起因すると考えられる。RDE 成長では Si の供給を Si 基板のみに依存している。Si 表面に酸化物が存在すると β-$FeSi_2$ の形成に十分な Si の供給が行われず成長初期に Si poor な ε-FeSi が成長

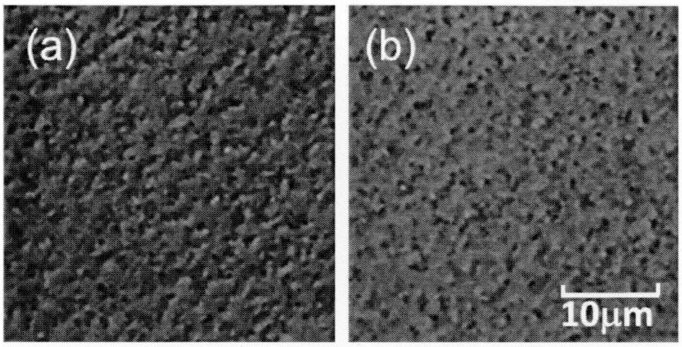


図 4.16 Si(111)基板上への RDE 成長 表面モフォロジー観察結果

(a)フラッシング無、(b)有

した可能性が考えられる。Si/β-$FeSi_2$ 界面に金属相である ε-FeSi が存在することは β-$FeSi_2$ の発光特性に悪影響を及ぼす可能性が考えられる。よってフラッシング処理は Si(111)基板上への RDE 成長にとって有効である。

RCA+フラッシング+ Si buffer の場合

RCA 洗浄を行い MBE チャンバーに導入後、フラッシング処理、および Si buffer 層を導入した Si 基板への RDE 成長について述べる。

RDE 成長前にフラッシング処理・Si buffer 層を導入した Si 基板の RHEED 像は図 4.4 に示した様に、Si(111) 7×7 構造が見られる。成長基板温度は RCA 洗浄のみを行った場合に最適とされた T_s = 670°C とした。鉄の堆積速度は 0.08 Å/sec、Si buffer 層膜厚 50 nm、β-$FeSi_2$ 膜厚 50 nm の試料を作製し、フラッシング処理・Si buffer 層が β-$FeSi_2$ の RDE 成長に及ぼす効果について考察を行う。

成長中の RHEED パターンを図 4.17 に示す。図 4.12 に示した、フラッシング処理のみを行った場合と同様に、成長初期段階から β-$FeSi_2$ の成長を示し、成長終了である β-$FeSi_2$ 膜厚 50 nm まで β-$FeSi_2$(110)(101)//Si(111)のストリークを維持した。

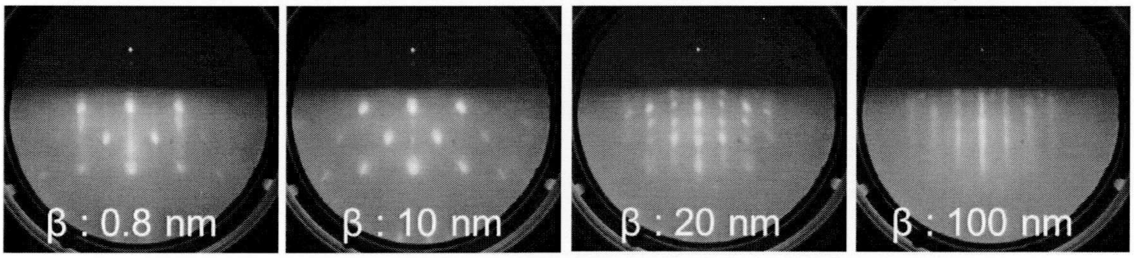


図 4.17 Si(111)基板上への RDE 成長途中における RHEED 像

(RCA 洗浄+ フラッシング+Si buffer)

次に 2θ-θ XRD 測定の結果を図 4.18 に示す。エピタキシャル成長方位である β-$FeSi_2$(220)(202)の回折ピークが見られたが、β(422)や β(400),(600),(800)といった多結晶化が見られた

ノマルスキー微分干渉顕微鏡、およびAFMによる表面観察結果を図4.19に示す。図4.19(a)がフラッシング処理と Si buffer を導入した試料、図 4.19(b)がフラッシング処理・Si buffer を用いなかった試料である。フラッシング処理・Si buffer を用いることにより表面平坦性が大きく向上する結果が得られた。フラッシング処理の有無を検討した際は、表面平坦性の差異は見られなかったため、Si buffer 層が表面平坦性の向上に寄与していると考えられる。表面平坦性の向上はデバイス作製という点においては好ましいものの、多結晶化は結晶の

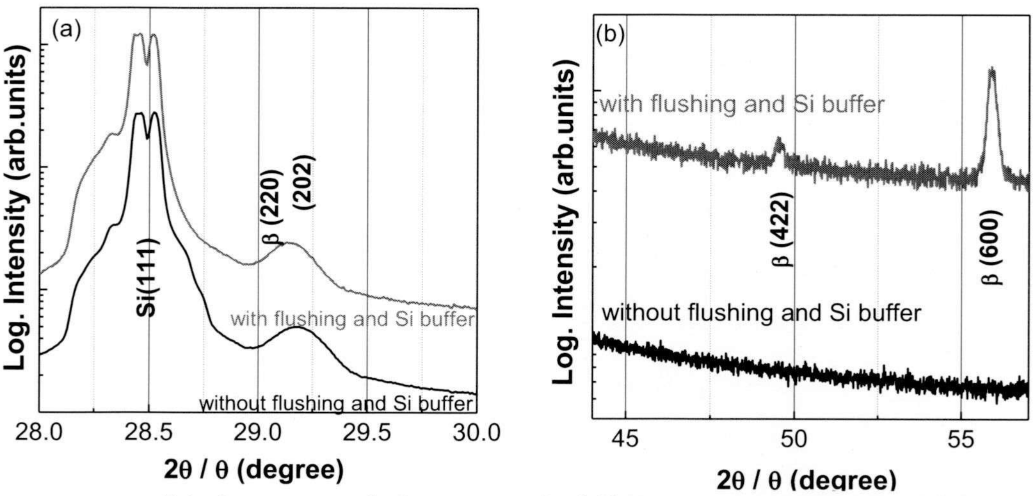


図 4.18　Si(111)基板上への RDE 成長 XRD 2θ-θ 測定結果(Si buffer・フラッシング有無比較)

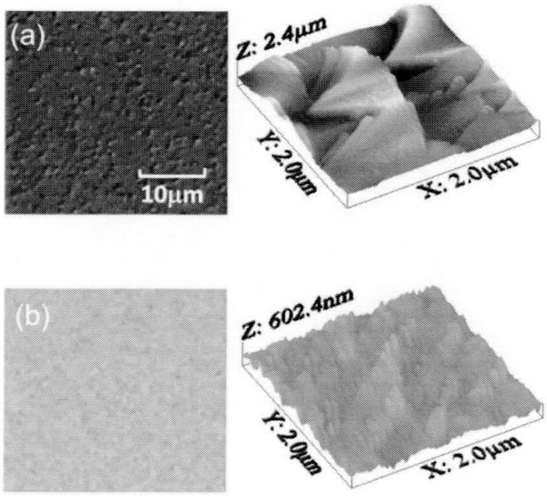


図 4.19　Si(111)基板上への RDE 成長表面モフォロジー観察結果 (a) Si buffer + フラッシング無、(b) Si buffer + フラッシング有

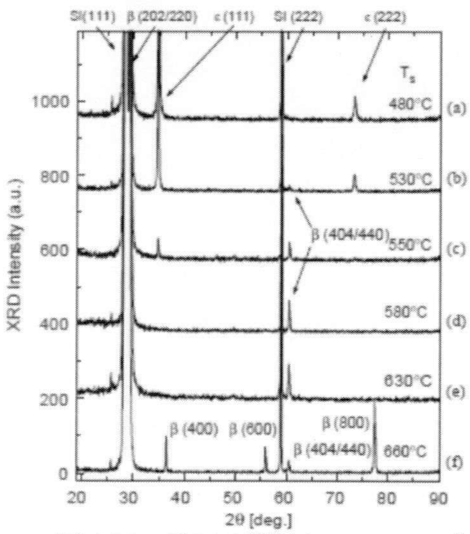


図 4.20　Si(111)基板上への RDE 成長温度依存性報告例[11]

高品質化という点において望ましくない。Si(111)基板上への MBE 成長(テンプレートなし、Fe/Si 供給比 = 0.5) において成長基板温度 T_s を変化させた場合の成長相についての既報告[11]では、最適成長温度より基板温度が高い T_s = 660°C では a 軸配向、T_s = 550-630°C で β-$FeSi_2$(110)(101)配向、最適成長温度より基板温度が低い T_s = 480-530°C では ε-FeSi が成長すると報告されている。(図 4.20)　よって、本研究において a 軸配向など多結晶化が見られた原因は T_s が最適値より高いためである可能性が考えられる。そこで、成長基板温度を T_s = 650、600°と変化させ、成長相の検討を行った。成長基板温度以外の成長条件は同一とした。

β-$FeSi_2$ 膜厚 50 nm 成長終了後の RHEED 像を図 4.21 に示す。成長途中の RHEED 像の変化は成長温度に依存せず同様の振る舞いをとり、成長終了後も β-$FeSi_2$ のエピタキシャル成長を示すストリークが見られた。

2θ-θ XRD 測定の結果を図 4.22 に示す。いずれの試料においてもエピタキシャル成長方位である β-$FeSi_2$(220)(202)のピークが見られるものの、T_s の低下に伴いそのピーク強度は減少しており、T_s = 600°C 以下では β-$FeSi_2$(110)(101)配向膜の成長は困難であると考えられる。一方、T_s の低下に伴い多結晶成分である β(422)や a 軸配向の回折ピーク強度は減少しているもののピーク消滅には至らなかった。以上の結果より、フラッシング処理、および Si buffer

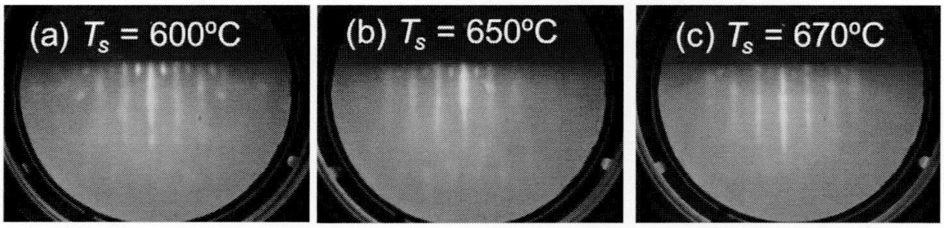


図 4.21　Si(111)基板上への RDE 成長 RHEED 像 (Si buffer 有、T_s 比較)

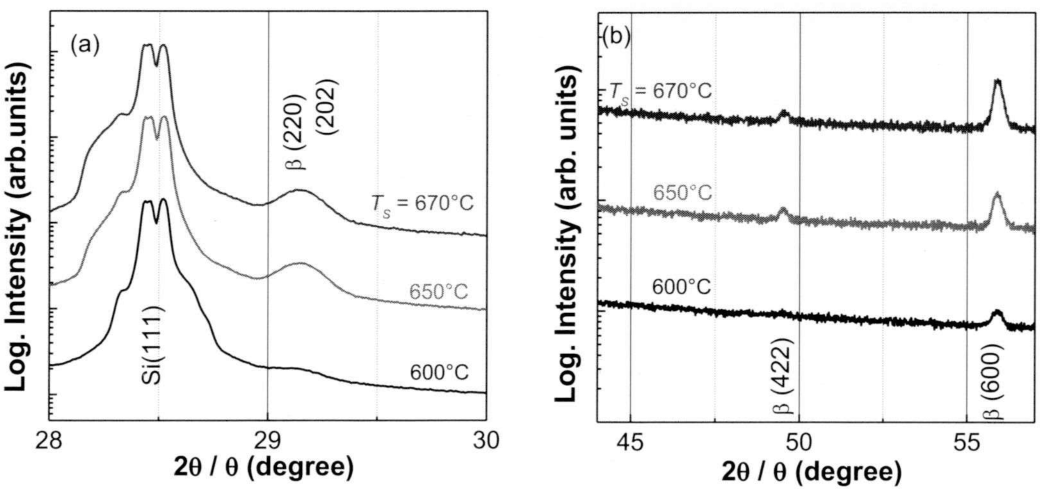


図 4.22　Si(111)基板上への RDE 成長 XRD 2θ-θ 測定結果 (Si buffer 有、T_s 比較)

層を用いた Si 基板への RDE 成長において、成長温度 T_s の制御では、多結晶成分を持たない β-FeSi$_2$(110)(101)配向膜の成長は困難であると考えられる。これらの試料におけるノマルスキー微分干渉顕微鏡、および AFM による表面観察結果を図 4.23 に示す。いずれの試料も比較的平坦な表面を有していた。一色らは Si(111)基板上への MBE 成長（テンプレートなし、T_s = 580°C）において、Fe/Si 供給比を変化させた場合の成長相についても報告している。Si 過剰では *a* 軸配向や β(422)のピークが見られ多結晶化を示す一方、Si 不足では基板からの Si 拡散により β-FeSi$_2$(110)(101)単結晶化すると考察されている(図 4.24)[11]。本研究で得られた結果についても、フラッシング処理・Si buffer 層を用いることにより Si 表面状態が RCA 洗浄のみの場合と比べ変化しており、Si(111) 7×7 表面再構成上への RDE 成長では基板からの Si 拡散供給が過剰となり。misfit によるひずみを緩和するために *a* 軸配向・多結晶化に至った可能性が考えられる。

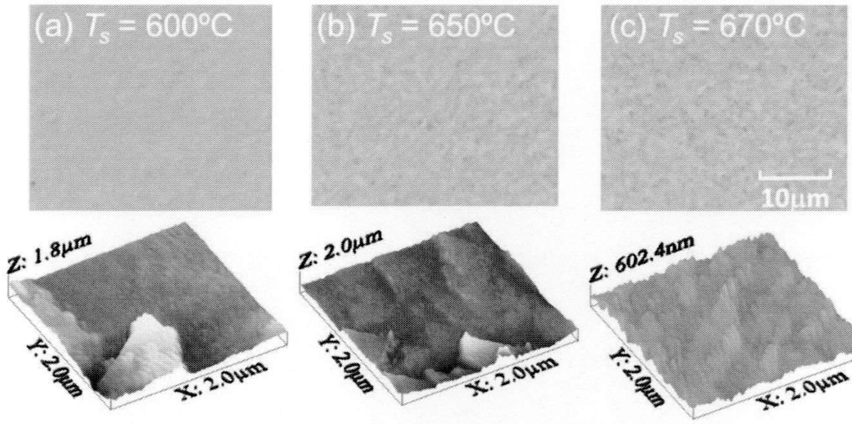


図 4.23　Si(111)基板上への RDE 成長 表面モフォロジー観察結果 (Si buffer 有、T_s 比較)

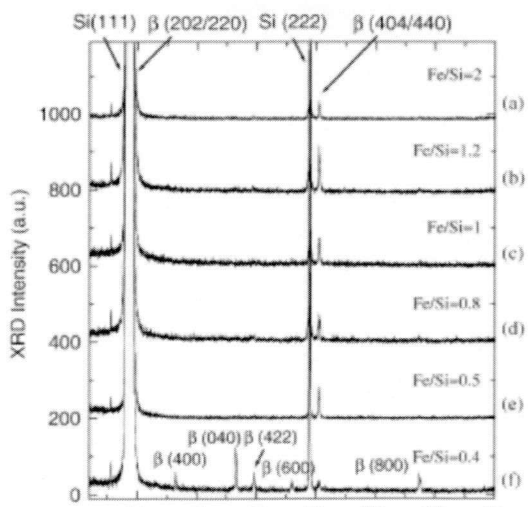


図 4.24　Si(111)基板上への MBE 成長 Si/Fe 供給比依存性報告例[11]

Si(111)基板への RDE 成長のまとめ

Si(111)基板への RDE 成長の結果を以下表 4.1 にまとめる。

表 4.1　Si(111)基板上への RDE 成長結果

	初期成長相	成長相	結果
RCA 洗浄	ε-FeSi	$T_s \leq 640°C$: ε-FeSi $\geq 650°C$: β-$FeSi_2$(110)(101)配向 $\geq 700°C$: 顕著な多結晶化	△
RCA 洗浄 + フラッシング	β-$FeSi_2$	$T_s = 670°C$: β-$FeSi_2$(110)(101)配向	○
RCA 洗浄 + フラッシング + Si buffer	β-$FeSi_2$	$T_s = 600$-$670°C$: β-$FeSi_2$(110)(101)+ a 軸配向 多結晶化	×

・RCA 洗浄のみを行った Si 基板上への成長では、$T_s = 670°C$ で β-$FeSi_2$(110)(101)//Si(111)エピタキシャル成長が確認できた。しかし、成長初期相は ε-FeSi である。Si 基板表面の酸化物が成長初期の Si の拡散を阻害している可能性が考えられる。

・フラッシング処理を行った Si 基板上への成長では、$T_s = 670°C$ で β-$FeSi_2$(110)(101)//Si(111)エピタキシャル成長が確認できた。また、ε-FeSi の成長は見られず、初期から β-$FeSi_2$ が成長したと見られる。よって Si(111)基板上への成長において、フラッシング処理は有効であると考えられる。

・フラッシング処理、Si buffer 層を用いた Si 基板上への成長では、表面平坦性の向上が得られたものの、多結晶化が見られた。表面平坦性の向上には Si buffer 層が寄与していると考えられる。しかし同時に、成長時に Si 過剰供給となり多結晶化も引き起こしていると考えられる。

以上の結果より、フラッシング処理のみを行った Si 基板上に $T_s = 670°C$ で成長を行うことが Si(111)基板への RDE 成長の最適条件であると考えられる。

RDE 法による Si(001)基板への成長条件最適化

本節では、Si(001)基板上への最適成長条件の検討を行う。Si(111)基板上への RDE 成長において、フラッシング処理が表面酸化膜除去に有効であることが明らかになったことから、Si(001)基板上への成長ではフラッシング処理を導入した上で、Si buffer 層の有効性を検討した。以下に結果を示す。

RCA 洗浄+フラッシング処理を行った場合

RCA 洗浄後、フラッシング処理を行った Si 基板上への RDE 成長における最適基板温度の探究を行った。鉄の堆積速度を 0.08 Å/sec に固定し、成長基板温度(T_s)を 500～700°C の間で変化させた。

成長終了時の RHEED 回折像を図 4.25 に示す。いずれの T_s においても、Fe 堆積量の増加に伴い多数のスポットが形成し、50 nm 成長時にはハローパターンとなった。ハローパターンは多結晶化、もしくはアモルファス化を示唆しており、RHEED からは β-$FeSi_2$ の成長は認められなかった。2θ-θ XRD 測定の結果を図 4.26 に示す。T_s = 670°C 以上でエピタキシャル成長方位である β-$FeSi_2$(100)配向のピークが得られたものの、回折強度は非常に弱かった。また、β-$FeSi_2$(220)(202)や β-$FeSi_2$(422)といった多結晶化も見られた。一方、T_s = 500～600°C では β-$FeSi_2$(100)配向のピークは見られず、β-$FeSi_2$(220)(202)や β-$FeSi_2$(422)といった多結晶ピークのみが見られた。ノマルスキー微分干渉顕微鏡による表面観察結果を図 4.27 に示す。倍率 1000 倍で観察を行った。Si(001)基板上に作製した試料は、いずれの T_s において作製した試料においても、Si(111)基板上の β-$FeSi_2$ と比較し、表面の凹凸は少なかった。

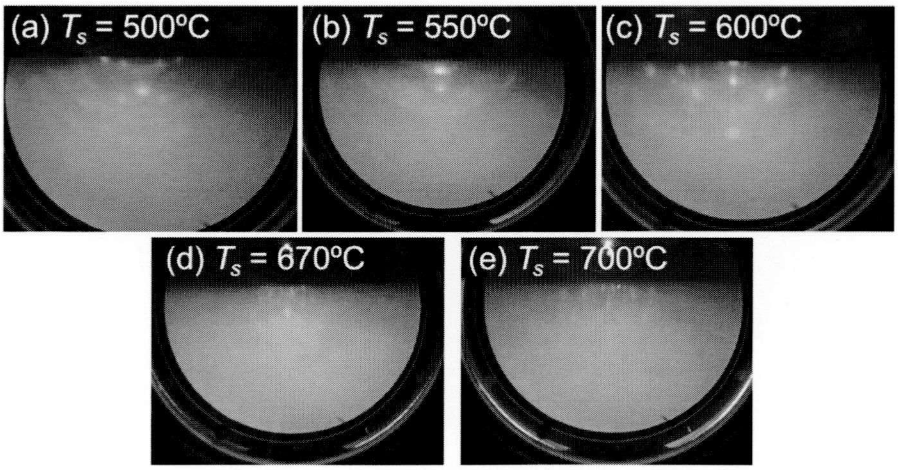


図 4.25　Si(001)基板上への RDE 成長 RHEED 像 (RCA+フラッシング、T_s 比較)

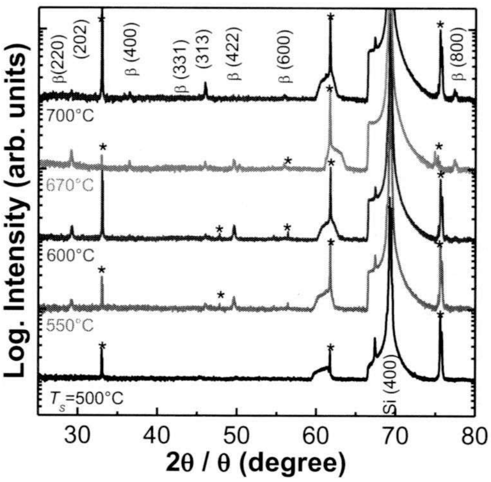


図 4.26　Si(001)基板上への RDE 成長 XRD 2θ-θ 測定結果 (RCA＋ フラッシング、T_s 比較)

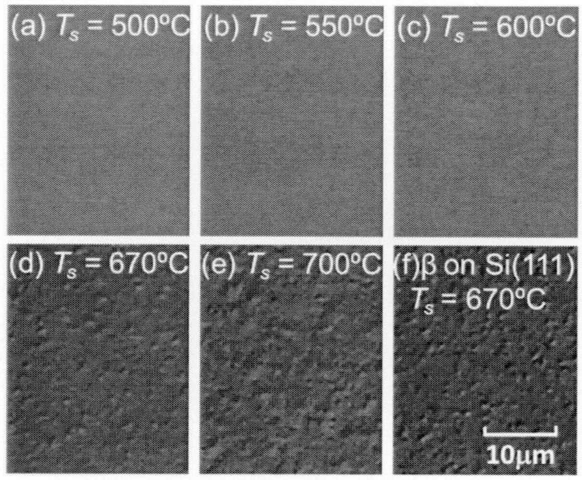


図 4.27　Si(001)基板上への RDE 成長表面モフォロジー観察結果(RCA＋ フラッシング、T_s 比較)

以上の実験から、以下の結果が明らかになった。

- RHEED では、T_s = 500〜600°C でアモルファス化、もしくは多結晶化を示唆するハローパターンが見られた。また、T_s = 670〜700°C ではスポットとなった。
- 2θ-θ XRD 測定では、T_s = 670°C 以上で β-$FeSi_2$(100)配向のピークが得られたものの、強度は非常に弱く、β-$FeSi_2$(220)(202)や β-$FeSi_2$(422)といった多結晶化が見られた。一方、T_s = 500〜600°C では β-$FeSi_2$(100)配向のピークは見られず、β-$FeSi_2$(220)(202)や β-$FeSi_2$(422)といった多結晶ピークが見られた。

以上に示したように、フラッシング処理を行った Si 基板上に T_s = 500〜700°C で RDE 成長を行ったが、いずれの T_s においても RHEED 像はリング状のパターンを示し、XRD からは多結晶化を示す結果が得られた。よって最適成長温度の決定には至らなかった。

末益らによる Si(001)基板上への RDE 成長[12]では、T_s = 470〜550°C において RHEED はストリークを示し、XRD の結果 470°C が最適基板温度であると報告されている(図 4.28)。また 700°C において RHEED に鮮明なストリークは見られないものの、XRD 測定では β-$FeSi_2$(400)のピークが見られるという結果が示されている。しかし、今回我々が行った実験では、T_s =500〜700°C と幅広く T_s を変化させても β-$FeSi_2$(100)//Si(001)エピタキシャル成長を示す結果が得られなかった。よって、T_s 以外の要因があると考えられる。次項では、Si 基板洗浄面に問題がある可能性を考慮し、Si buffer 層を用いた Si(001)基板への RDE 成長を試みた。

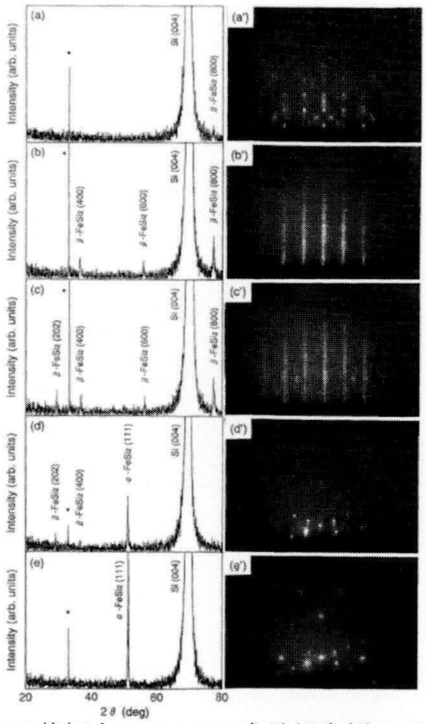


図 4.28　Si(001)基板上への RDE 成長報告例(T_s 比較) [12]
(a) T_s = 400ºC, (b) T_s = 470ºC, (c) T_s = 550ºC, (d) T_s = 700ºC, (e) T_s = 850ºC

RCA+フラッシング+ Si buffer の場合

RCA 洗浄およびフラッシング処理を行った Si(001)基板上への成長では最適成長条件の決定に至らなかった。そこで、本節では、加えて Si buffer 層を導入した場合の結果を示す。

RCA 洗浄、および 800°C・30 分のフラッシング処理を行った Si(001)基板上に 50 nm の Si buffer 層を堆積した。Si の堆積レートは 0.25 Å/s とした。図 4.6 に示したように、Si buffer 層を堆積することにより Si(001) 2 × 1 構造のストリークがより鮮明になり、表面状態の向上が確認できた。この Si(001)基板上に、RDE 法により T_s = 500°C にて膜厚 50 nm の β-FeSi$_2$ を作製した。鉄の堆積速度は 0.08 Å/sec とした。

成長中の RHEED 回折像を図 4.29 に示す。β-FeSi$_2$ 成長膜厚 15 nm の時点ではスポットを示したが、その後時間の経過とともにスポットからストリークへと変化した。成長終了時である β-FeSi$_2$ 成長膜厚 50 nm においては、過去に報告された β-FeSi$_2$(100)//Si(001)エピタキシャル成長を示すストリークを、弱くではあるが確認できた。2θ-θ XRD 測定の結果を図 4.30 に示す。回折強度は非常に弱いものの、β-FeSi$_2$(100)//Si(001)エピタキシャル成長を示す β-FeSi$_2$(400), (600), (800)のピークが確認できた。同じ成長温度 T_s = 500°C で Si buffer 層を用いずに RDE 成長を行った試料の 2θ-θ XRD 測定の結果も併せて図 4.30 に示す。Si buffer 層

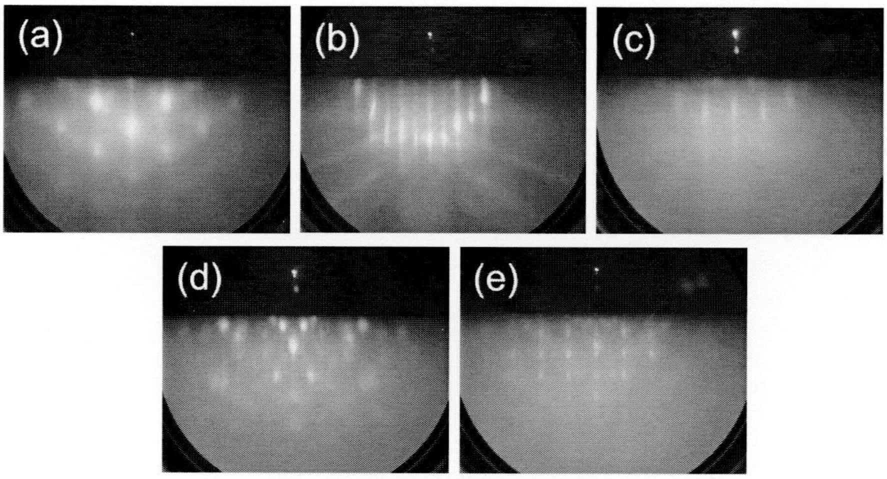


図 4.29　Si(001)基板上への RDE 成長途中における RHEED 像
(RCA 洗浄+フラッシング+ Si buffer)

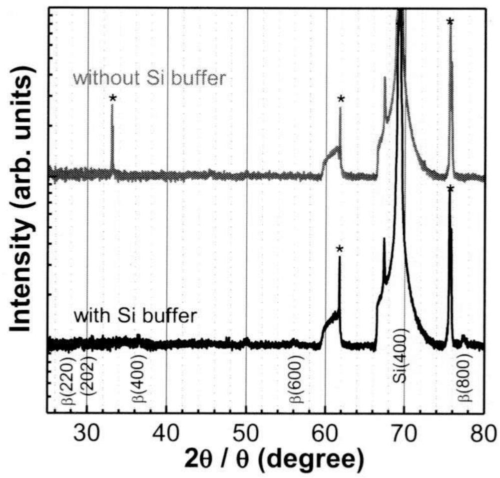


図 4.30　Si(001)基板上への RDE 成長　XRD 2θ-θ 測定結果(Si buffer 有無比較)

を用いない場合はエピタキシャル成長方位である β-FeSi$_2$(400), (600), (800)のピークは見られない。よって Si buffer 層が Si(001)基板上の RDE 成長に影響を及ぼしていることが明らかとなった。

以上のように、Si buffer 層は Si(001)基板への成長においては有効であると判断できる。しかし、XRD 測定を用いて配向性を判断する際、β-FeSi$_2$(400), (600), (800)の各ピークの回折強度因子は β-FeSi$_2$(220)を 999 としたとき、それぞれ 16, 97, 42 と非常に小さい[13]。そこで、膜厚を 150 nm と厚くした試料を作製し、最適成長温度の評価を行うこととした。鉄の堆積速度を 0.08 Å/sec、Si buffer 層の膜厚を 50 nm、Si buffer 層堆積時の T_s = 500°C、β-FeSi$_2$ 膜厚を 150 nm に固定し、T_s を 450～700°C の間で変化させた。

T_s = 550, 600°C では、成長終了後の降温時に試料表面が剥離するという現象が起きた。よって、これらの試料における評価は剥離せずに残存した部分を用いた。剥離の原因について詳細は不明であるが、RDE法はSi基板からSiを拡散供給させるため、β-$FeSi_2$/Si基板界面付近のSiが欠損し、β-$FeSi_2$とSiの熱膨張係数差に伴う格子不整合の変化に耐えられず剥離した可能性が考えられる。

成長終了時（β-$FeSi_2$膜厚150 nm）のRHEED像を図4.31に示す。T_s = 450°C では、ぼやけたスポット状のRHEED像を示した。T_s = 500～600°C ではβ-$FeSi_2$(100)//Si(001)エピタキシャル成長を示すストリークが見られ、特に T_s = 550°C において明瞭なストリークが観察された。また T_s = 700°C では、スポット像が得られた。2θ-θ XRD測定の結果を図4.32に示す。T_s = 450°C ではβ-$FeSi_2$の成長を示す回折ピークは見られなかった。一方、T_s = 500～600°C ではβ(400), (600), (800)といったβ-$FeSi_2$(100)//Si(001)エピタキシャル成長を示す回折ピークが見られ、この a 軸配向のピーク強度は T_s = 550°C で最大となった(図4.33)。また、T_s の上昇に伴いβ(331)(313)、β(422)といった多結晶の回折ピークの強度が大きくなる傾向を示した(図4.34)。T_s = 700°C では a 軸配向のピークは見られず、β-$FeSi_2$(220)(202)の回折ピークが見られた。T_s の上昇に伴いβ-$FeSi_2$(110)(101)方向に成長する傾向は過去の報告例と同様の傾向である[12]。

ノマルスキー微分干渉顕微鏡による表面観察結果を図4.35に示す。倍率1000倍で観察を行った。2θ-θ XRD測定においてβ-$FeSi_2$の成長が見られなかった T_s = 450°C では平坦な表面像が見られた。一方、β-$FeSi_2$(100)成長が見られた T_s = 550～600°C では直径5～数十μmの大きな凹凸が見られた。先に示したβ-$FeSi_2$(110)(101)//Si(111)で見られた凹凸の直径が1～2 μmであったのと比べると非常に大きいと言える。また、Si(001)基板上への成長であるにもかかわらずβ-$FeSi_2$(110)(101)配向が見られた T_s = 700°C では、β-$FeSi_2$(110)(101)//Si(111)で見られたものとほぼ同様の大きさの凹凸・表面状態が得られた。よって、成長表面の状態はβ-$FeSi_2$の成長方位に影響を受ける可能性が考えられる。

以上の結果をまとめる。

・RHEEDでは、T_s = 500～600°C においてβ-$FeSi_2$(100)//Si(001)に起因するストリークが見られ、特に T_s = 550°C において明瞭なストリークを示した。一方 T_s = 450, 700°C では、ぼやけたスポット状のRHEED像を示した。

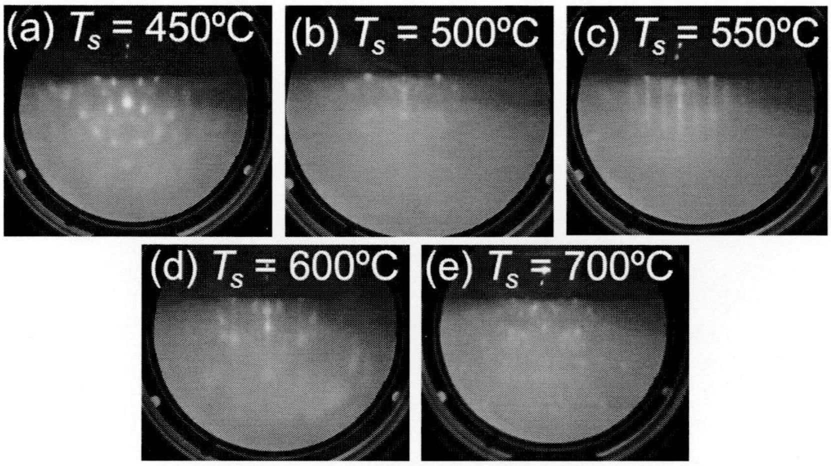


図 4.31　Si(001)基板上への RDE 成長 RHEED 像 (RCA+フラッシング+Si buffer、T_s 比較)

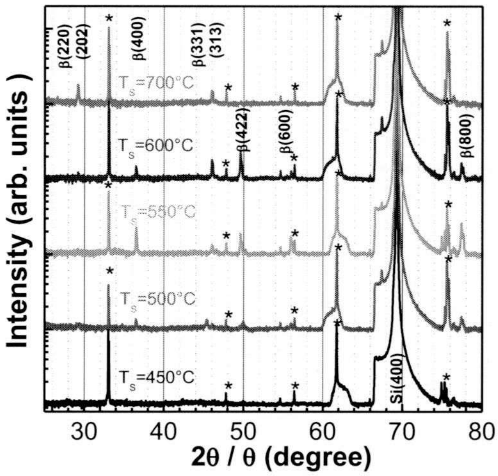


図 4.32　Si(001)基板上への RDE 成長
XRD 2θ-θ 測定結果 (Si buffer 有、T_s 比較)

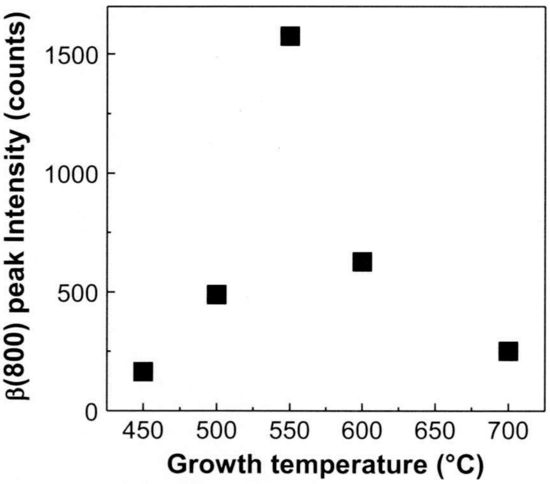


図 4.33　XRD β(800)ピーク強度
(Si buffer 有、T_s 比較)

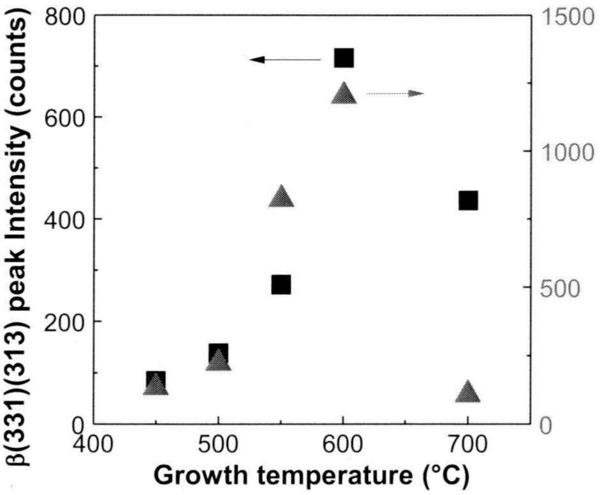


図 4.34　XRD β(331)(313), β(422)ピーク
強度(Si buffer 有、T_s 比較)

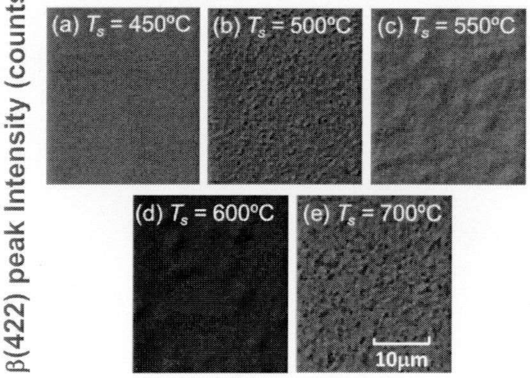


図 4.35　Si(001)基板上への RDE 成長表面
モフォロジー観察結果(Si buffer 有、T_s 比較)

・2θ-θ XRD 測定では、T_s = 500〜600°C で β-$FeSi_2$(100)//Si(001)エピタキシャル成長を示す回折ピークが見られ、ピーク強度は T_s = 550°C で最大となった。T_s = 450, 700°C では、β-$FeSi_2$(100)回折ピークは見られなかった。

・ノマルスキー像では、β-$FeSi_2$(100)//Si(001)エピタキシャル成長が見られた試料において直径 5〜数十 μm の大きな凹凸が見られた。

以上の結果から、Si buffer 層を用いた Si(001)基板への RDE 成長の最適成長条件は T_s = 550 ℃であると決定した。

<u>Si(001)基板への RDE 成長のまとめ</u>

Si(001)基板への RDE 成長の結果を以下表 4.2 にまとめる。

表 4.2　Si(001)基板上への RDE 成長結果

	初期成長相	成長相	結果
RCA 洗浄 + フラッシング	β-$FeSi_2$	T_s = 500-600°C :多結晶 T_s = 670-700°C : a 軸配向 + 多結晶	×
RCA 洗浄 + フラッシング + Si buffer	β-$FeSi_2$	T_s = 500-600°C : a 軸配向 T_s = 550°C で最適 T_s = 450, 700°C : 多結晶化	○

・フラッシング処理を行った Si 基板上に T_s = 500〜700°C の範囲で成長を行った。しかし、いずれの T_s においても、RHEED 像はリング状のパターンを示し、XRD からは多結晶化を示す結果となり、最適成長条件は得られなかった。

・フラッシング処理・Si buffer 層を用いた Si(001)基板に T_s = 450〜700°C の範囲で成長を行った。RHEED、2θ-θ XRD 測定の結果、T_s = 500〜600°C の範囲で β-$FeSi_2$(100)//Si(001)エピタキシャル成長が見られた。特に RHEED のストリークが明瞭で、β-$FeSi_2$(200), (400), (600)の XRD 回折強度が最大となった T_s = 550°C が最適成長条件であると決定した。しかしながら、最適成長条件である T_s = 550°C で作製した膜厚 150 nm の試料は成長終了後の降温中に剥離するという問題が見られた。一方、同条件である T_s = 550°C で作製した膜厚 50 nm の試料は剥離が起こらなかった。RDE 法は Si の供給を β-$FeSi_2$ 下の Si 基板や Si buffer 層

に依存しているため、膜厚の増加に伴い Si の拡散が困難となり、β-$FeSi_2$/Si 界面付近の Si が欠損したことが剥離の原因となった可能性が考えられる。Si 欠損が剥離の原因であるとするとRDE法によって膜厚数百 nmオーダーのβ-$FeSi_2$の作製は困難であると思われる。よって膜厚数百 nm のβ-$FeSi_2$の作製には、MBE 法、もしくはテンプレート法を用いる必要があると考えられる。

RDE 法における最適成長条件まとめ

以下に、Si(111)基板、および Si(001)基板上への RDE 成長の最適成長条件をまとめる。

表 4.3　Si 基板上への最適 RDE 成長条件まとめ

	成長温度(°C)	フラッシング	Si buffer 層
Si(111)基板	670	必要	不要
Si(001)基板	550		必要

以上のように、最適成長温度や成長前基板処理の最適条件は基板面方位により大きく異なる結果となった。RDE 成長では Si 原子の供給は Si 基板に依存している。Si 基板中の Si 自己拡散速度は面方位により異なっており、その値は Si(001) > Si(111)である。よって、Si(111)基板と比較し自己拡散が大きい Si(001)基板上への成長では、比較的低温における成長で化学量論組成が達成されると考えられる。

4.4. 分子線エピタキシー(MBE)法による成長

MBE 法による Si(111)基板への成長条件最適化

4.3.では RDE 法による β-$FeSi_2$ 成長条件の最適化を行った。しかし RDE 法は Si の供給を Si 基板のみに依存しているため、数百 nm 以上の厚膜の作製には適した手法とは言えない。厚膜を作製する手法としては、(1) テンプレートとして RDE 法により数十 nm の β-$FeSi_2$ を作製し、その上に Fe と Si の同時供給を行う MBE 法により β-$FeSi_2$ を作製するテンプレート法と、(2) テンプレートを用いず、成長初期から Si と Fe の同時供給により β-$FeSi_2$ を作製する MBE 法が挙げられる。MBE 法は Si の供給を Si 基板にほぼ依存しないため、急峻な Si/β-$FeSi_2$ ヘテロ界面を作製する際に有効な手法である。本節ではこの MBE 法による β-$FeSi_2$ 作製を試みた。

成長最適化を目指し、Si buffer 層の有無(なし or 10 nm)、および Fe と Si の供給比(Si/Fe 比) を検討した。成長基板温度は RDE 成長で最適と決定した T_s = 670°C、成長膜厚は 50 nm とした。

成長終了後の RHEED 像を図 4.36 に示す。Si/Fe = 1.1 が最も明瞭なストリークを示しており、RHEED で判断する限りでは Si/Fe 比が小さいほど良好な成長が示唆される。ノマルスキー微分干渉顕微鏡による表面モフォロジーを図 4.37 に示す。今回作製した試料は、4.3. において RDE 法により作製した試料と比較し表面の凹凸が減少しており、良好な Si/β-$FeSi_2$ 界面の作製には RDE 法よりも MBE 法が好ましいことを示唆する結果が得られた。

2θ-θ XRD 測定の結果を図 4.38 に示す。いずれの試料においても β(220)(202)配向が見られた一方、*a* 軸配向のピーク β(400), (600), (800)も見られ、特に、Si buffer を用いた試料では強い *a* 軸配向のピークが見られた。

以上の結果より、Si(111)基板上への MBE 成長では、Si buffer を用いない Si 基板上に、Si/Fe = 2.0 で成長を行うことにより RDE 法で作製した場合よりも表面平坦性が良好な試料が得られるが、同時に多結晶化してしまうという結果となった。物性評価、およびデバイス応用の観点からは、多結晶化は望ましくないことから、厚膜作製には MBE 法は望ましくないと考えられる。

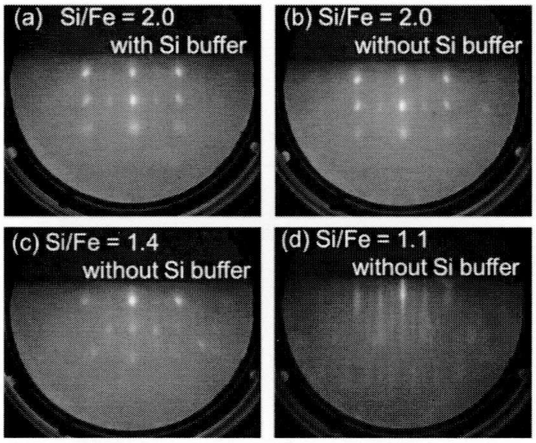


図 4.36 Si(111)基板上への MBE 成長 RHEED 像(Si/Fe 比比較)

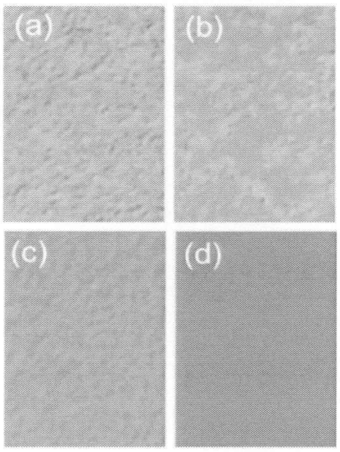
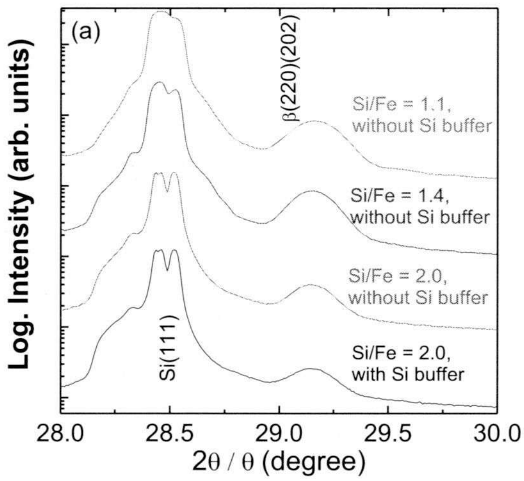


図 4.37 Si(111)基板上への MBE 成長

表面モフォロジー観察結果(Si/Fe 比比較)

(a)Si buffer 有, Si/Fe = 2.0, (b)Si buffer 無, Si/Fe = 2.0,

(c)Si buffer 無, Si/Fe = 1.4, (d)Si buffer 無, Si/Fe = 1.1,



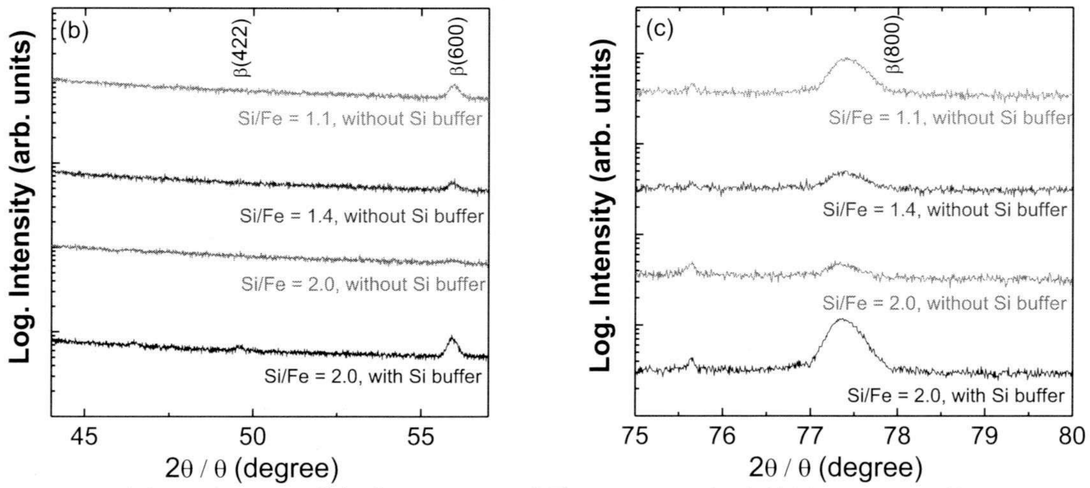


図 4.38 Si(111)基板上への MBE 成長 XRD2θ-θ 測定結果(Si/Fe 比比較)

(a) 低角度側、(b) 中角度、(c)高角度側

4.5. テンプレート法 (RDE+MBE)による成長

テンプレート法による Si(111)基板への成長条件最適化

本節ではテンプレート法により作製した β-$FeSi_2$ について述べる。テンプレート作製には 4.3.で決定した RDE 法の最適条件を用いた。フラッシング処理を行った Si 基板上に、Fe 堆積レート 0.08 Å/s、T_s = 670°C で 30 nm のテンプレートを作製した。その後、成長基板温度を 600、670、700°C と変化させて MBE 成長を行った。これまでの報告では、MBE 成長時における T_s は RDE 成長時より数十度高い場合に良好な成長が得られるという結果が示されている[14]。MBE における Fe と Si の供給量は Si/Fe = 2.0 となる Fe : 0.08 Å/s, Si: 0.27 Å/s とした。

テンプレート作製終了後（MBE 成長前）と MBE 成長終了後の RHEED 像を図4.39 に示す。テンプレート作製後は β-$FeSi_2$ エピタキシャル成長を示すストリークが見られた。しかし MBE 成長中は膜厚の増加に伴いストリーク強度は減少し、成長終了時にはいずれの試料においても明瞭なストリークは見られなかった。

2θ-θ XRD 測定の結果を図 4.40 に示す。いずれの試料においても β(220)(202)配向が見られた。しかし、T_s = 600°C の試料においては、2θ = 49.5°付近に多結晶成分 β(422)の存在を示す微弱な回折ピークが見られた。一方、T_s = 750°C の試料においては、2θ = 47°付近に α-$FeSi_2$(110)のピークが見られた。α-$FeSi_2$ の存在は成長温度が最適値より高いことを示唆している。以上の結果から、MBE 成長も RDE 成長と同じ成長基板温度である

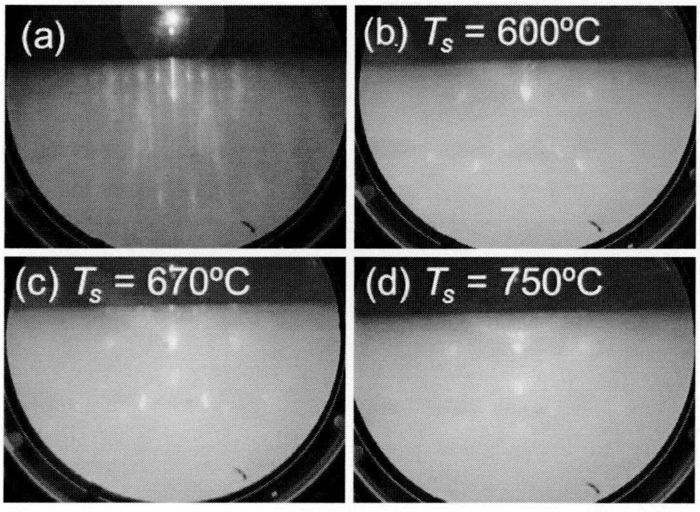


図 4.39　Si(111)基板上へのテンプレート法成長 RHEED 像(T_s 比較)
(a) MBE 成長前、(b)-(d) MBE 成長終了後

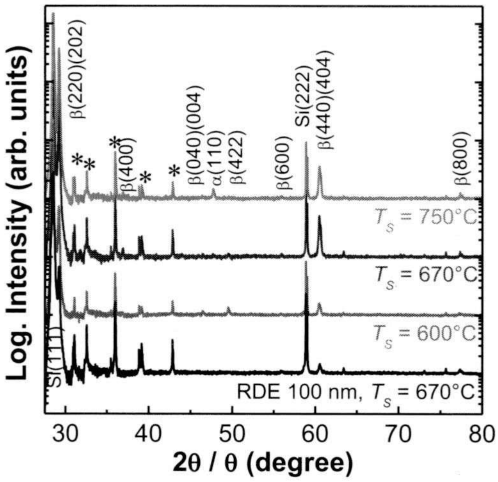


図 4.40 Si(111)基板上へのテンプレート法成長 XRD 2θ-θ 測定結果 (T_s 比較)

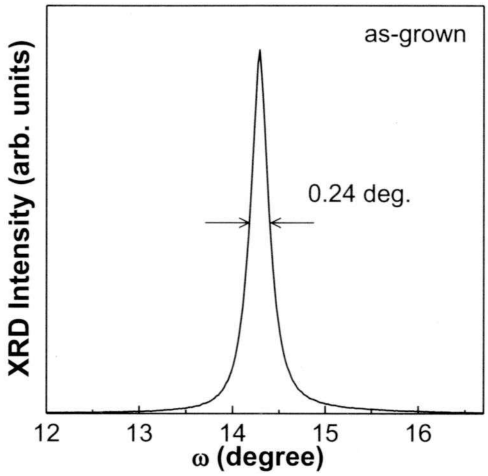


図 4.41 テンプレート法により作製した Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ ロッキングカーブ測定

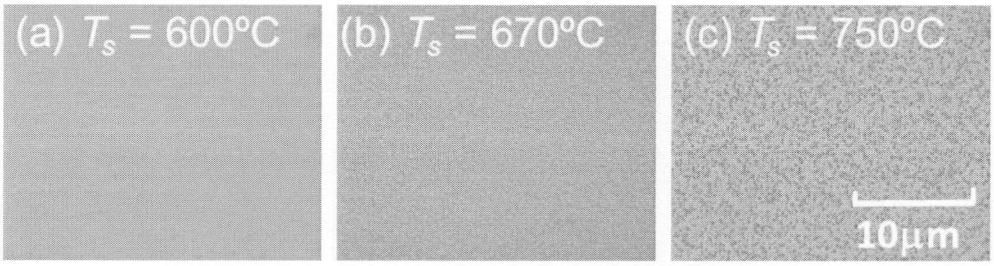


図 4.42 Si(111)基板上へのテンプレート法成長 表面モフォロジー観察結果(T_s 比較)

T_s = 670°C で成長を行うことが最適であると考えられる。この試料における β(220)(202)ピークのロッキングカーブ測定の結果を図 4.41 に示す。β(220)(202)ピークの半値幅は 0.24°であった。β(220)(202)ピークの半値幅の値としては、RDE 法により作製されたテンプレート上に MOCVD 法により作製したもので 0.34°という報告例が存在する[15]。今回得られた 0.24°という半値幅はこの値と比べても遜色ないものであり、良好な結晶が得られたと考えられる。

ノマルスキー微分干渉顕微鏡による表面モフォロジーを図 4.42 に示す。倍率 1000 倍により観察した。MBE 成長温度の上昇に伴い、表面の凹凸の密度の増大が確認された。

次に、Si/Fe 供給比について検討を行った。MBE 成長時の成長温度は T_s = 670°C とし、Si の供給速度を 0.04～0.27 Å/s で異なる試料を作製した。それぞれの供給速度における Si/Fe 比は 0.2～2.0 である。テンプレート層を含めた β-$FeSi_2$ 膜厚は 200nm とした。XRD 2θ-θ 測定の結果、いずれの試料も β(110)(101)//Si(111)エピタキシャル成長が確認された。図 4.43 に β(220)(202)ピークのロッキングカーブ測定結果を示す。Si/Fe = 2.0 では FWHM = 0.24°であ

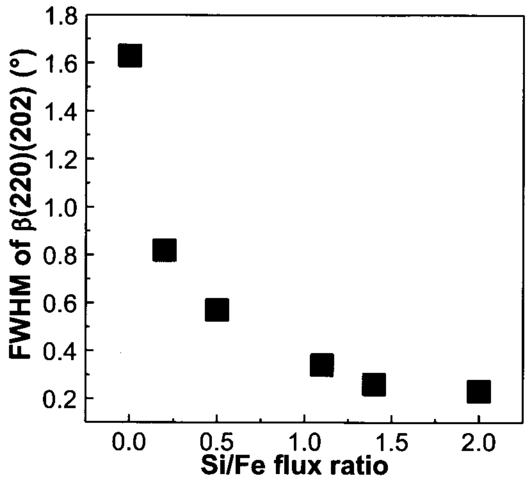


図 4.43　テンプレート法により作製した Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ における半値幅の Si/Fe 比依存性

ったのに対し、Si/Fe の減少に伴い FWHM の値は大きくなり、Si/Fe = 0.2 では 0.82°、また Si 供給を行わない RDE 成長試料(Si/Fe = 0)では 1.63°となった。FWHM の増加は結晶ゆらぎの増加、すなわち結晶性の悪化を反映しており、化学量論組成である Si/Fe = 2.0 で成長を行うことが最適であることを示している。

以上の結果から、テンプレート法による Si(111)基板上への成長の最適条件は、RDE・MBE 共に T_s = 670°C で成長を行うこと、また、MBE 成長時の Si/Fe = 2.0 であることが明らかになった。

テンプレート法による Si(001)基板への成長条件最適化

Si(001)基板上への膜厚数百 nm オーダーの β-$FeSi_2$ の作製を目的として、テンプレート法を行った。まず、Si buffer 層を用いた Si(001)基板上に RDE 法により膜厚 20 nm のテンプレートを作製した。テンプレートの成長温度 T_s は 4.3.で最適とされた 550°C とした。その後、T_s = 550°C にて MBE 成長を行った。その際、Fe の供給速度は 0.08 Å/s に固定し、Si の供給速度を 0.07～0.27 Å/s で異なる試料を作製した。それぞれの供給速度における Si/Fe 比は 0.5～2.0 である。テンプレート層を含めた β-$FeSi_2$ 膜厚は 150 nm とした。

成長終了時の RHEED 像を図 4.44 に示す。化学量論組成となる Si/Fe 比 = 2.0、および 1.7 の試料はリング状の RHEED 像を示し、多結晶化が示唆された。一方、Si 供給量をさらに減少させた Si/Fe = 1.4, 1.1, 0.8, 0.5 では β-$FeSi_2$(100)//Si(001)エピタキシャル成長を示すストリークが見られた。化学量論組成よりも Si-poor の条件で成長を行うことにより良好な RHEED 回折像が得られる傾向が見られた。

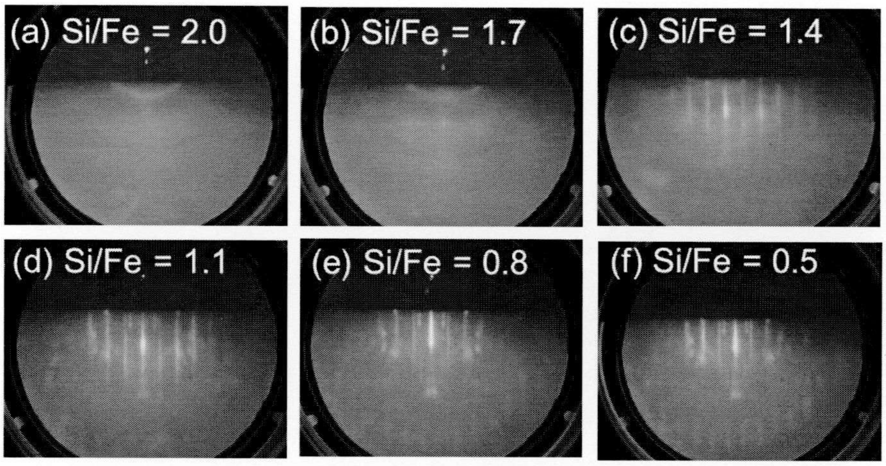


図 4.44　Si(001)基板上へのテンプレート法成長 RHEED 像　(Si/Fe 比比較)

次に 2θ-θ XRD 測定の結果を図 4.45 に示す。全ての試料で Si(001)基板上へのエピタキシャル成長方位である *a* 軸配向のピーク(β(400) : 36.4°, β(600) : 55.9°, β(800) : 77.3°)が見られた。しかし、全ての試料において *a* 軸配向以外の回折ピークが存在し、多結晶化が見られた。Si/Fe ≥ 1.7 の試料では β(220)(202)回折ピークが見られた。この β(220)(202)のピークは 4.3.で示した RDE 成長において、T_sが最適温度(550°C)より高い場合にも見られた(図 4.32)。RDE 成長では、Si の供給は基板からの拡散に依存している。T_sが高いと Si の拡散速度が上昇するため Si 供給量が多くなるため多結晶化し、β(220)(202)方向に成長した可能性が考えられる。一方、MBE 成長において Si の供給は E-gun からの供給のみではなく Si 基板からの拡散供給も存在すると考えられる。よって Si/Fe ≥ 1.7 の場合は Si 供給が過剰となり、β(220)(202)方向に成長した可能性が考えられる。またいずれの試料において β(331)(313)、β(422)、β(133)(332)の弱い回折ピークが表れており、完全 *a* 軸配向の試料は得られなかった。しかし、これらの多結晶ピークの回折強度因子が 200〜999 であるのと比べ、β(400)、β(600)、β(800)のそれは 10〜40 程度である。この回折強度因子の差を加味すれば、比較的良好な *a* 軸配向試料が作製できたと考えられる。この *a* 軸配向のピーク強度は、Si/Fe が小さいほど強くなる傾向を示した。ロッキングカーブ測定による β(800)の半値幅を図 4.46 に示す。Si/Fe 比が小さい試料ほど半値幅は減少しており、結晶性の向上が示唆される。一連の試料において最も小さい半値幅の値は Si/Fe=0.5 における 0.97°であった。この値は Si(001)基板上に MOCVD 法により作製した試料の半値幅 ; 0.96° (図 4.47)[16]と近い値であり、本 MBE 装置で作製した Si(001)基板上 β-FeSi$_2$エピタキシャル膜は、他に報告が存在する β-FeSi$_2$と同程度の結晶性を持つと考えられる。

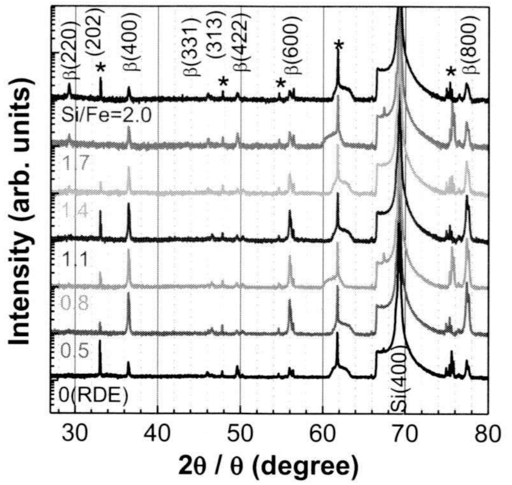


図 4.45　Si(001)基板上へのテンプレート法成長 XRD 2θ-θ 測定結果　(Si/Fe 比比較)

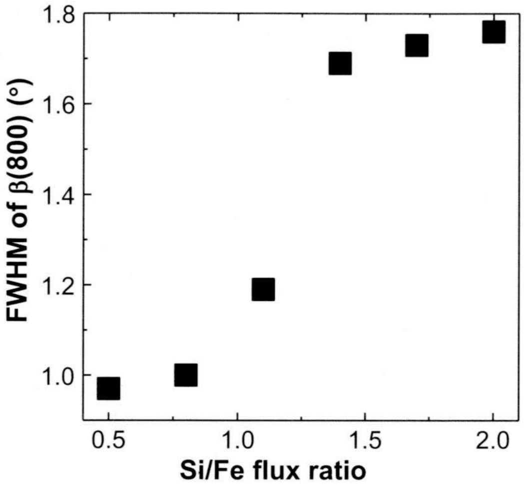


図 4.46　Si(001)基板上 β-$FeSi_2$ における XRD 半値幅の Si/Fe 比依存性

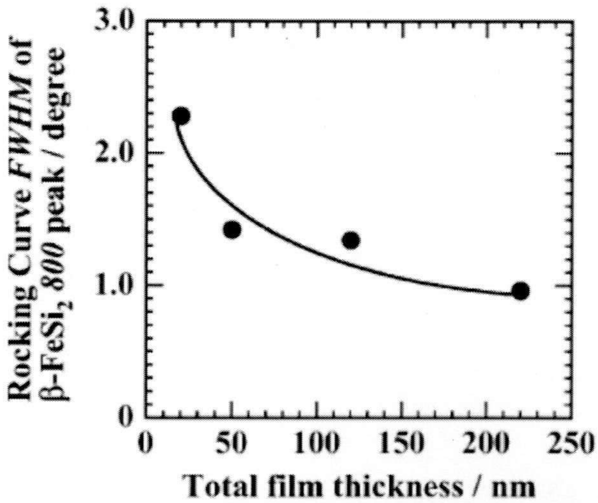


図 4.47　Si(001)基板上 β-$FeSi_2$ における XRD 半値幅の報告例 [16]

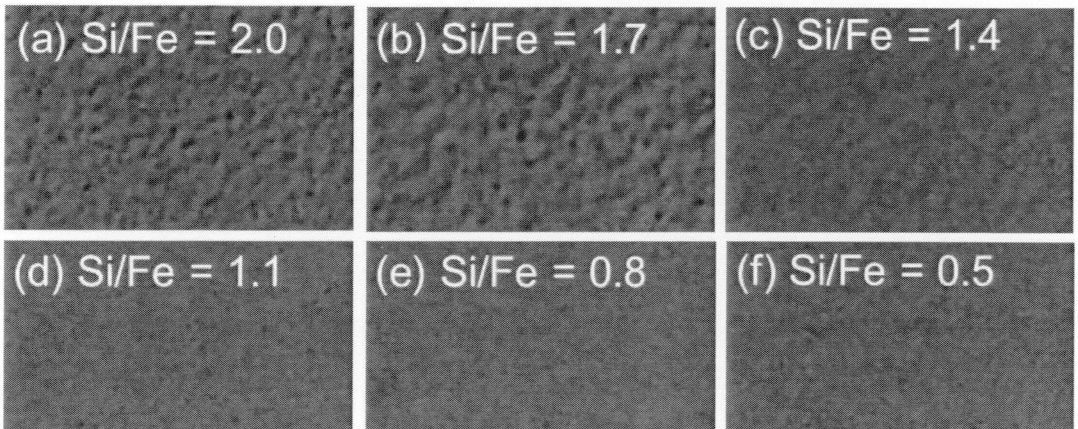


図 4.48　Si(001)基板上へのテンプレート法成長表面モフォロジー観察結果　(Si/Fe 比比較)

ノマルスキー微分干渉顕微鏡による表面観察結果を図4.48に示す。倍率1000倍で観察を行った。Si/Fe 比が小さい試料ほど表面平坦性が向上した。一方、XRD 測定においてβ-$FeSi_2$(220)(202)ピークが見られた Si/Fe $\geq$ 1.7の試料では Si/Fe $\leq$ 1.4の試料と比較し表面の凹凸が多くなっている。4.3.で示した Si(001)基板上への RDE 成長においてもβ-$FeSi_2$(220)(202)ピークが見られた試料の表面凹凸が多くなっていることから、多結晶化、特にβ-$FeSi_2$(220)(202)成長が起こると表面平坦性の悪化が見られる可能性が考えられる。

以上の結果より、テンプレートを用いたSi(001)基板上へのMBE成長ではFe/Si供給比が結晶性・表面状態に大きく影響を及ぼすことが明らかになった。RHEED、2θ-θ XRD測定、ロッキングカーブ測定、ノマルスキー微分干渉顕微鏡による表面観察はいずれもFe/Si供給比が少ないほど良好なβ-$FeSi_2$(100)//Si(001)エピタキシャル成長となる結果を示した。よって、テンプレート法によるSi(001)基板上への成長の最適条件は、RDE・MBE共にT_s = 550°Cで成長を行い、MBE成長時のSi/Feは0.5であることが明らかになった。しかし、Si/Fe供給比が少ないFe/Si = 0.8, 0.5では最適成長温度で成長を行ったRDE試料と同様に成長終了後の降温時に試料が剥離するという問題が見られた。

4.6. 結言

本章ではRDE法、MBE法、テンプレート法の3つの方法を用いてSi基板上へのβ-$FeSi_2$の成長を行った。その結果、以下の事柄が明らかになった。

<u>Si(111)基板上への成長について</u>

- RDE 成長では成長前にフラッシング処理のみ行った場合に良好なエピタキシャル成長が見られた。また、その際の最適成長温度はT_s = 670°Cであった。
- テンプレート法では、RDE成長・MBE成長共にT_s = 670°C、Si/Fe = 2.0で成長を行うことにより、既報告よりも高品質なβ-$FeSi_2$エピタキシャル膜が得られた。

<u>Si(001)基板上への成長について</u>

- フラッシング処理のみを行ったSi(001)基板上にRDE法によりβ-$FeSi_2$を成長させること

は不可能であった。

・フラッシング処理、および Si buffer 層を用いた Si(001)基板上への RDE 法による最適成長温度は T_s = 550℃であった。しかし、この条件で膜厚 150 nm の β-FeSi$_2$ を作製した場合、成長終了後の降温時に試料が剥離する現象が見られた。Si の供給を基板からの拡散のみに依存する RDE 法では、膜厚数百 nm の試料の作製は困難である。

・膜厚数百 nm の試料の作製には、テンプレート法が有効である。テンプレート法において、MBE 成長時の Si/Fe 供給比が β-FeSi$_2$ の結晶性・表面状態に影響を及ぼした。最適成長条件は、RDE・MBE 共に T_s = 550°C、MBE 成長時の Si/Fe = 0.5 であることが明らかになった。

次章以降、β-FeSi$_2$ エピタキシャル膜におけるひずみとバンド構造変化について検証を行うが、評価には良好な結晶性を有する試料を用いることが望ましいと考えられる。よって、Si 基板上への β-FeSi$_2$ 成長方法としてはテンプレート法が最適であると考えられる。以下表 4.4 に本研究で明らかにした Si 基板上への β-FeSi$_2$ 最適成長条件を示す。

表 4.4　Si 基板上への β-FeSi$_2$ 最適成長条件

	成長方法	フラッシング	Si buffer 層	RDE・MBE 成長温度(°C)	Si/Fe 供給比
Si(111)基板	テンプレート法	必要	不要	670	2.0
Si(001)基板			必要	550	0.5

このように、Si 基板の面方位に依存して、Si buffer 層の必要性や成長温度、Si/Fe 供給比の最適条件に差異が見られた。この差異は、主に面方位に依存した Si 基板中の Si 自己拡散係数の差、および、成長方位に依存した β-FeSi$_2$ 中の Si 原子の拡散係数の差によるものであると考えられる。

参考文献

[1] M. Tanaka, Y. Kumagai, T. Suemasu, and F. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 3620 (1997).

[2] N. Hiroi, T. Suemasu, K. Takakura, N. Seki, and F. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L1008 (2001).

[3] C. Lin, L. Wang, X. Chen, L. F. Chen, and L. M. Wang, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 622 (1998).

[4] T. Koga, H. Tatsuoka, and H. Kuwabara Appl. Surf. Sci. **169–170**, 310 (2001).

[5] N. Onda, J. Henz, E. Müller, K.A. Mäder, and H. von Känel, Appl. Surf. Sci. **56–48**, 421 (1992).

[6] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, J. Chem. Phys. **30**, 917 (1959).

[7] L. T. Vinh, J. Chevrier, and J. Derrien, Phys. Rev. B **46**, 15946 (1992).

[8] J. Derrien, J. Chevrier, V. Le Thanh, T. E. Crumbaker, and I. Berbezier, Appl. Surf. Sci. **70-71**, 546 (1992).

[9] Semiconducting Silicides, edited by V. E. Borisenko (Springer,Berlin, 2000).

[10] J. Chevrier, V. Le Thanh, S. Nitsche, and J. Derrien, Applied Surface Science **56-58**, 438 (1992).

[11] S. Y. Ji, G. M. Lalev, J. F. Wang, J. W. Lim, J. H. Yoo, D. Shindo, and M. Isshiki, J. Crys. Growth **285**, 284 (2005).

[12] M. Tanaka, Y Kumagai, T Suemasu, and F. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 3620 (1997).

[13] ICDD No. 71-0642

[14] T. Koizumi, S Murase, M Suzuno, and T Suemasu, Appl. Phys. Exp. **1**, 51404 (2008).

[15] T. Kimura, K. Akiyama1, T. Watanabe, K. Saito, and H. Funakubo, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 4943 (2003).

[16] K. Akiyama, S. Kaneko, Y. Hirabayashi, T Suemasu, and H. Funakubo, Jour. Cryst. Growth **287**, 694 (2007).

第5章 β-FeSi$_2$エピタキシャル膜におけるひずみとバンド構造変化の検証

5.1. 諸言

本章では、第4章で作製したSi基板上β-FeSi$_2$エピタキシャル膜について、ひずみとバンド構造変化の検証を行う。従来、β-FeSi$_2$に対して行われてきたバンド構造評価手法としては、光吸収測定[1-2]やフォトルミネッセンス(PL)測定[3]などが存在する。試料膜厚が厚いバルク単結晶に対しては、光吸収測定は有効な測定手法である[1]。しかし、Si 基板上エピタキシャル膜では、試料厚さが薄い(< 1μm)ため、低吸収係数領域を正確に測定することが困難、また、Si基板の吸収端由来の信号との分離が困難[2]といった問題が存在する。また、PL測定では、発光強度が弱い・欠陥発光も併せた複数の要素を持つ発光スペクトルを示す[3]、といった問題が存在する。そこで、本研究におけるβ-FeSi$_2$のバンド構造評価では、フォトリフレクタンス(PR)測定を行った。PR測定は、試料表面における反射スペクトル測定であるため、Si 基板の影響を受けない。また、吸収を測定しているため、発光のように複雑なスペクトル形状にならない、といった利点がある。β-FeSi$_2$に対してPR測定を行った結果については数件の報告例が存在している。1990年代には発光波長と同じ1550 nm (0.8 eV)付近に直接遷移エネルギー($E_{dir.}$)を示すPRシグナルが見られたとの報告例が見られたが[4]、近年の報告では1350 nm (0.92 eV)付近に直接遷移エネルギーを示すPRシグナルが見られると報告されている[5, 6]。また、0.92 eV付近の直接遷移エネルギーを示すPRシグナルとともに、0.84 eV付近に間接遷移エネルギーを示すPRシグナルが見られたとの報告もなされている[7]。しかし、いずれの報告もβ-FeSi$_2$においてPRシグナルの観測に成功したとの報告に留まっており、ひずみとバンド構造変調の相関に対する議論には至っていない。本章では、ひずみを持たないバルク単結晶試料と、ヘテロ界面由来のひずみを有すると考えられるSi基板上β-FeSi$_2$エピタキシャル膜を比較することにより、また、異なるSi/β-FeSi$_2$ヘテロ界面数を持つβ-FeSi$_2$についてPR測定を行うことにより、Si基板/β-FeSi$_2$ヘテロ界面におけるひずみがβ-FeSi$_2$のバンド構造に対して及ぼす影響について検討する。また、熱処理

条件や成長条件を変化させることにより β-$FeSi_2$ に格子変形、すなわちひずみを導入し、その際の PR スペクトルの変化を検討することにより、β-$FeSi_2$ におけるひずみとバンド構造変化の相関について検討を行う。

5.2. β-$FeSi_2$/Si ヘテロ界面におけるひずみがバンド構造に及ぼす効果の検討

5.2.1. 単結晶および Si 基板上 β-$FeSi_2$ 薄膜における PR スペクトルの比較

図 5.1 に Ga 溶媒により作製した β-$FeSi_2$ バルク単結晶（茨城大学工学部 電気電子工学科・鵜殿教授ご提供）の外観図を示す[8]。このバルク単結晶の格子定数を表 5.1 に示す[9]。バルク単結晶は、Si 基板/β-$FeSi_2$ ヘテロ界面を有さないため、ほぼひずみを有していないと考えられる。この β-$FeSi_2$ バルク単結晶試料の 5.5 K における PR スペクトルを図 5.2 に示す。観測されたスペクトルの形状・ピーク位置は既報告とほぼ一致している[6]。このスペクトルを Aspnes の式を用いてフィッティングを行ったところ[10]、直接遷移エネルギーの値が E_g = 0.938 eV と得られた。この値は鵜殿らにより報告された光吸収測定により求められた直接遷移エネルギーの値とほぼ一致している [11]。

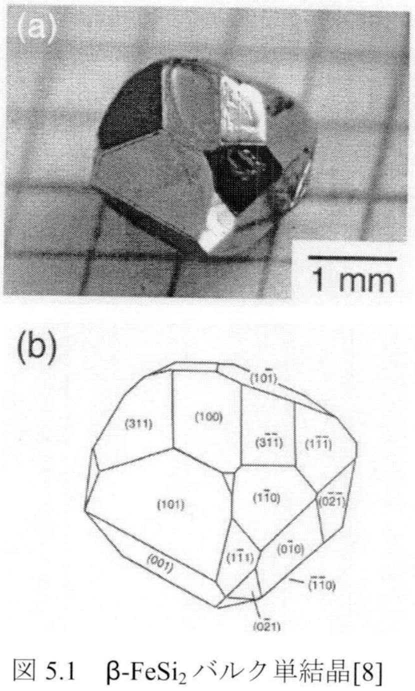


図 5.1　β-$FeSi_2$ バルク単結晶[8]

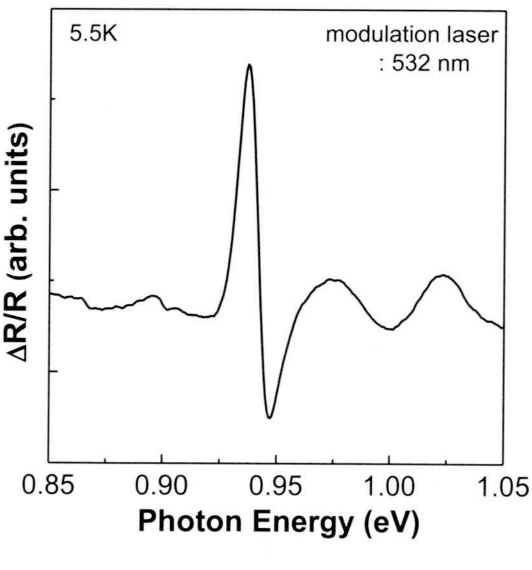


図 5.2　β-$FeSi_2$ バルク単結晶の PR スペクトル(5.5 K)

表 5.1 バルク単結晶の格子定数

	a	*b*	*c*
(Å)	9.881	7.799	7.849

表 5.2 Si 基板上 β-FeSi$_2$ エピタキシャル膜の作製条件

	フラッシング	Si buffer	T_s (°C)	Fe/Si 供給比	膜厚(nm)
β on Si(111)	○	なし	670	2.0	200
β on Si(001)		あり	550	0.5	150

表 5.3 Si 基板上 β-FeSi$_2$ エピタキシャル膜の格子定数

	a (Å)	$\Delta a/a_{bulk}$ (%)	*b* or c (Å)	$\Delta b,c/b,c_{bulk}$ (%)
β on Si(111)	9.965	+ 0.85	7.788	- 0.46
β on Si(001)	9.866	- 0.15	7.845	+ 0.27

次に、2 種類の面方位の Si 基板上に作製した β-FeSi$_2$ エピタキシャル膜について検討を行う。測定に用いた試料の作製条件を表 5.2 に示す。また、XRD 法により算出した格子定数を表 5.3 に示す。Si(111)基板上 β-FeSi$_2$ エピタキシャル膜では *a* 軸格子定数はバルクと比較し伸長し、*b, c* 軸格子定数は収縮している。一方、Si(001)基板上 β-FeSi$_2$ エピタキシャル膜では *a* 軸格子定数はバルクと比較し収縮し、*b, c* 軸格子定数は伸長している。この Si 基板上 β-FeSi$_2$ エピタキシャル膜における格子定数のバルクとの差異は、図 2.4, 2.5 に示した、Si 基板と β-FeSi$_2$ エピタキシャル膜のヘテロ界面における格子不整合によるひずみの差異に起因していると考えられる。図 2.5 に示した Si(111)基板上への成長では、β-FeSi$_2$ の *b* or *c* 軸が圧縮ひずみを受け、*a* 軸と *b* or *c* 軸の対角成分が引張ひずみを受ける。よって、*a* 軸格子定数が伸長し、*b, c* 軸格子定数が収縮する格子変形の起源は、Si 基板とのひずみにより理解可能である。同様に、図 2.4 に示した Si(001)基板上への成長では、*b* 軸と *c* 軸の対角成分が引張ひずみを受けるため、伸長する。また、*a* 軸についても弾性変形を仮定すると *b, c* 軸の伸長に伴い収縮すると考えられ、表 5.3 で見られた振る舞いと定性的に一致する。このように、Si 基板上 β-FeSi$_2$ エピタキシャル膜の格子定数のバルクとの差異は、Si/β-FeSi$_2$ ヘテロ界面の

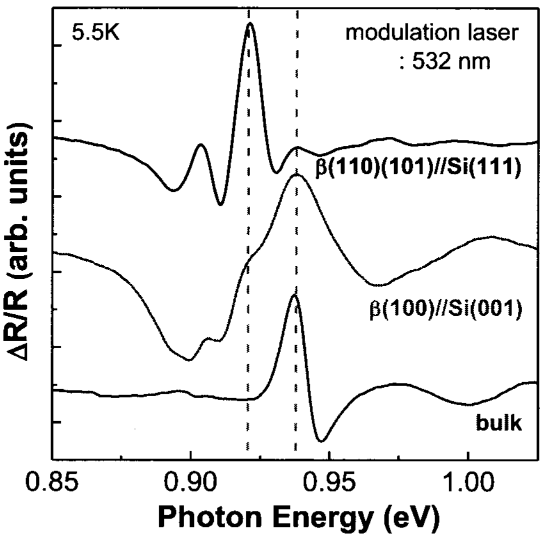


図 5.3　バルクおよび Si 面方位が異なる β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜の PR スペクトル

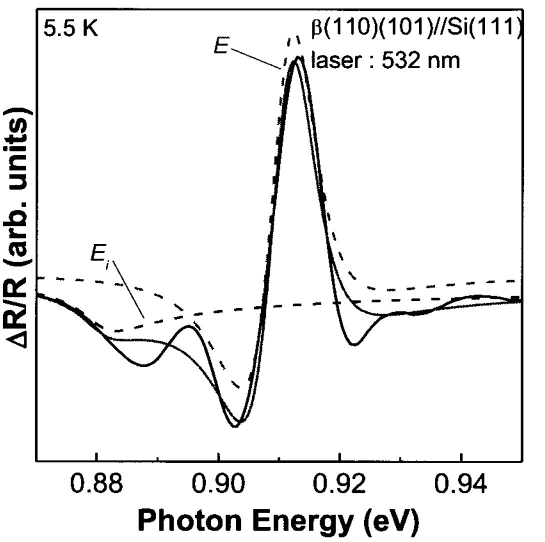


図 5.4　Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ 膜の PR スペクトルフィッティング結果

ひずみに起因していると考えられる。これらの Si 基板面方位が異なる β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜の PR スペクトルを図 5.3 に示す。スペクトル形状には顕著な差異が見られた。Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜の PR スペクトルでは、メインピークは 0.92 eV 付近に見られた。また、0.89 eV 付近にバルク単結晶では見られなかった落ち込みが見られた。0.92 eV 付近にピークを持つ 3 次微分形と 0.89 eV にピークを持つ 1 次微分形の 2 つのシグナルが存在すると仮定して Aspnes の式を用いてフィッティングを行ったところ、実験データに対してよいフィッティング結果が得られた(図 5.4) [12]。これまでの報告から、0.92 eV 付近にピークを持つ 3 次微分形のシグナル(E_g)は Y 点における直接遷移端に起因したものであると考えられる[3]。一方、1 次微分形のシグナル(E_i)は不純物や欠陥に起因したシグナルであると考えられる。Si 基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜で見られて、バルクでは見られなかったことから、β-$FeSi_2$ 中の Si 空孔や β-$FeSi_2$/Si 界面に存在する欠陥に起因する可能性が考えられるが、詳細は明らかにはなっていない[13]。一方、Si(001)基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜の PR スペクトルでは、2 つの 3 次微分形と 1 つの 1 次微分形の計 3 つのシグナルが存在すると考えられ、二つの直接遷移エネルギーの存在が示唆された(E_1, E_2) (図 5.5)[14]。Aspnes の式によるフィッティング結果を表 5.4 に示す。直接遷移エネルギーに着目すると、バルク単結晶では 0.938 eV 近傍に直接遷移エネルギーが存在しているのに対し、Si(111)基板上エ

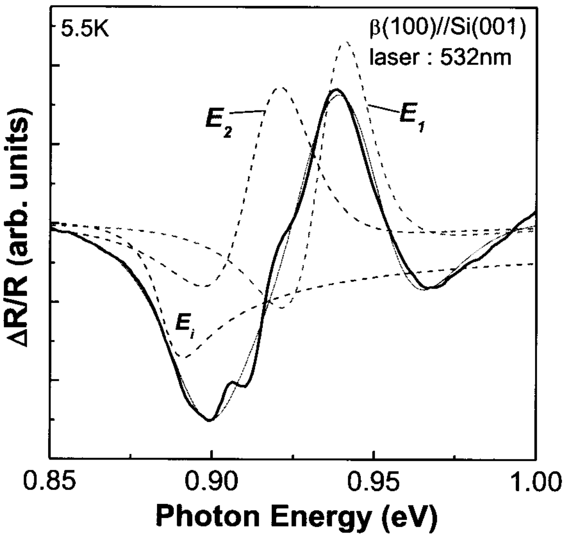


図 5.5　Si(001)基板上 β-FeSi$_2$ 膜の PR スペクトルフィッティング結果

表 5.4. Aspnes の式によるフィッティング結果まとめ

	観測された直接遷移エネルギーの数	直接遷移エネルギー
バルク	1	0.938
β on Si(111)	1	0.918
β on Si(001)	2	0.935, 0.917

ピタキシャル膜では E_g = 0.918 eV 付近に、また、Si(001)基板上エピタキシャル膜では E_1 = 0.935 eV と E_2 = 0.917 eV 付近に直接遷移エネルギーが存在し、エピタキシャル膜の直接遷移エネルギーはバルクと比較しレッドシフトしていることが明らかになった。このように、バルク単結晶と 2 種類の Si 基板面方位が異なる β-FeSi$_2$ エピタキシャル膜では、直接遷移エネルギーの大きさ、および数に顕著な差異が見られた。この差異は、先程示した Si/β-FeSi$_2$ ヘテロ界面のひずみ(格子変形)の差異に起因していると考えられ、ひずみとバンド構造に相関が存在している可能性を示唆する結果である。

5.2.2. β-$FeSi_2$/Si ダブルヘテロ・多層構造からみる界面効果

5.2.1. において、PR 法によりバルク単結晶と Si 基板上エピタキシャル膜の直接遷移エネルギーを測定したところ、そのエネルギー値、および数に差異が見られた。この差異は β-$FeSi_2$/Si ヘテロ界面のひずみの差異に起因すると考えられる。このヘテロ界面の効果を詳細に検証することを目的として、β-$FeSi_2$/Si ヘテロ界面数が異なる試料における直接遷移エネルギーの変化、および、Si/β-$FeSi_2$ 多層構造に対して表面酸化により意図的にヘテロ界面を消失させた場合の直接遷移エネルギーの変化を調べた。

異なる β-$FeSi_2$/Si ヘテロ界面数を持つ 3 種類の試料を準備した。試料構造を図 5.6 に示す。MBE 法により、1 つのヘテロ界面を持つ試料(シングルヘテロ構造, SH 構造)、および 2 つのヘテロ界面を持つ試料(ダブルヘテロ構造, DH 構造)を Si(111)基板上に成長した。β-$FeSi_2$ の膜厚は 20 nm、DH 構造における Si cap 層の膜厚は 100 nm とした。また、SOI 基板上に Si(20 nm)/β-$FeSi_2$(20 nm)/ Si(20 nm)/β-$FeSi_2$(20 nm)/Si(20 nm)/SOI sub. という複数のヘテロ界面を持つ試料を作製した(多層構造)。これらのヘテロ界面数が異なる試料の直接遷移エネルギーを評価することにより、ヘテロ界面がバンド構造に及ぼす効果を検証することを目指した。

図 5.7 に、SH 構造、および DH 構造の 10 K における PR スペクトルを示す。DH 構造では、SH 構造と比較し、E_g が 11 meV 程度低エネルギー側にシフトすることが明らかになった。これは、ヘテロ界面の増加に伴い実効的なひずみが増加したためであると考えられる。

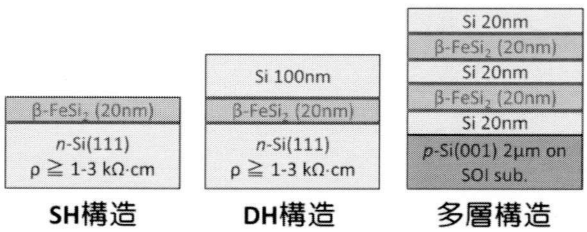


図 5.6　Si/β-$FeSi_2$ ヘテロ界面数が異なる試料の構造図

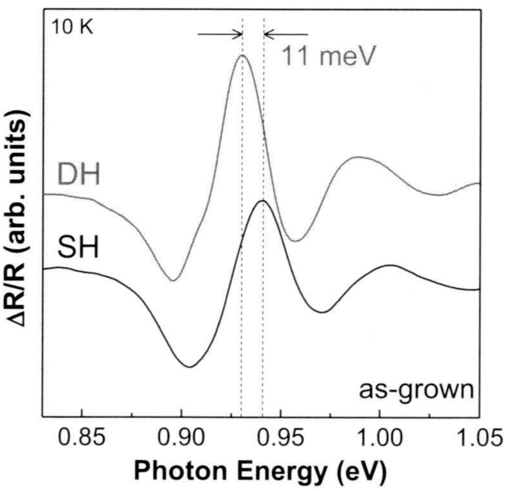


図 5.7　SH 構造、DH 構造試料の PR スペクトル

次に、多層構造試料について、850 °C、酸素雰囲気で熱処理を行い，Si 層を酸化させた。Si の酸化膜厚は熱処理時間を変化させて制御し、酸化膜厚はエリプソメーターにより求めた。図 5.8 に酸化膜厚の熱処理時間依存性を示す。図から、5 時間の熱処理により最表面の Si 層 20 nm が全て酸化されることがわかる。また、同様に 15 時間、45 時間の熱処理により、2 層目、3 層目の Si 層が全て酸化されることがわかる。図 5.9 に 10 K で測定した PR スペクトルの熱処理時間依存性を示す。SH 構造の E_g の値 0.946 eV も併せて図中に示す。SH 構造に比べ多層構造の E_g は低エネルギー側に存在している。また、E_g は熱処理時間の増加とともに高エネルギー側にシフトしている。図中の矢印で示した 0.926 eV のピークに着目すると、5 分から 4 時間までは熱処理時間の増加とともに E_g が高エネルギー側へシフトするが、熱処理時間が 8 時間になると、4 時間と比べ低エネルギー側へシフトする。その後、32 時間まで再び高エネルギー側へとシフトするが、48 時間において再び低エネルギー側へシフトした。このように E_g のシフトは不規則な振る舞いをとっているが、その不規則性が現れる熱処理時間は、先程示した Si 層の消失時間に対応している。これらの試料におけるラマン測定の結果を図 5.10 に示す。スペクトル形状に変化は見られないものの、247 cm^{-1} 付近の Fe の Ag モードに起因するピークに着目すると、ラマンピーク位置も不連続的に変化する様子が観測された(図 5.11)。ラマンピークのシフトはひずみの変化を反映している。熱処理時間に対して、E_g およびラマンピーク位置を併せてプロットした結果を図 5.12 に示す。E_g とラマンピーク位置には明らかな対応関係が存在している。図 5.8 に示した酸化膜厚の熱処理時間依存性から、多層構造は図 5.13 に示すような構造変化をして、β-$FeSi_2$/Si

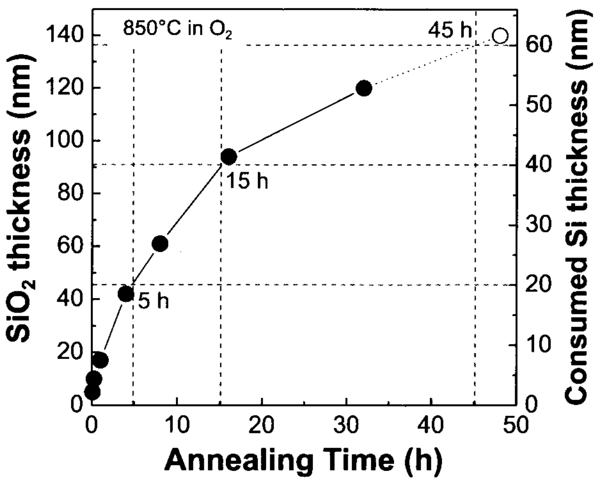


図 5.8 酸化膜厚の熱処理時間依存性

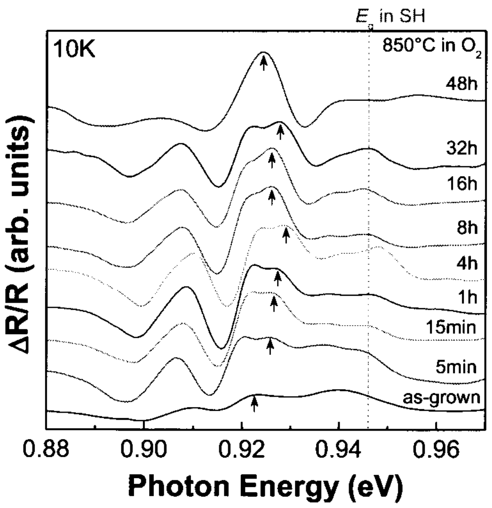


図 5.9 多層構造試料における PR スペクトルの熱処理時間依存性

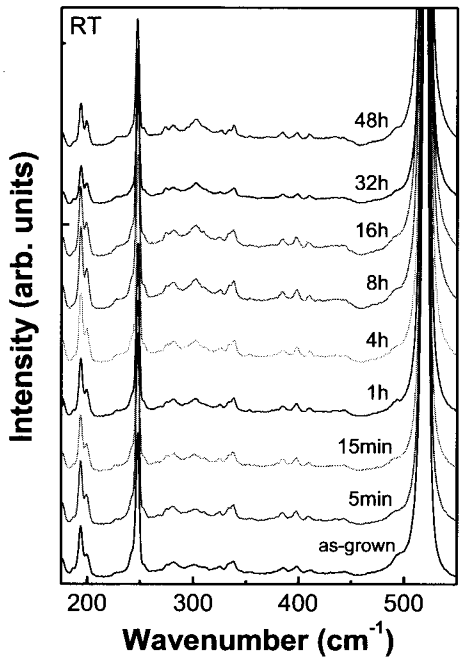


図 5.10　多層構造試料におけるラマンスペクトルの熱処理時間依存性

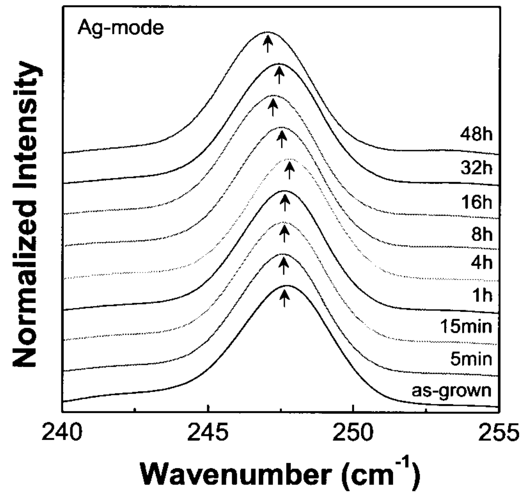


図 5.11　Ag モードの熱処理時間依存性

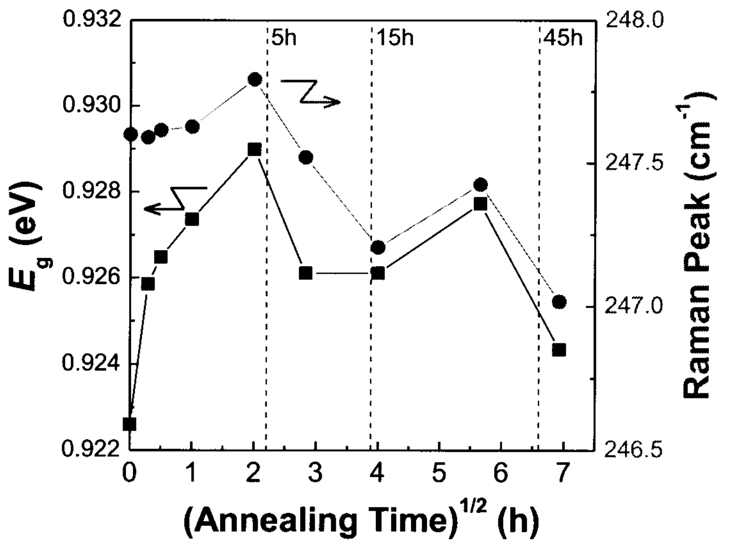


図 5.12　多層構造試料における直接遷移エネルギーとラマンシフトの熱処理時間依存性

ヘテロ界面、およびβ-FeSi$_2$/SiO$_2$ヘテロ界面が形成または消失していると考えられる。不連続なピーク位置の変化が見られる熱処理時間は、ヘテロ界面が形成、または消失するタイミングと一致している。このタイミング前後でシフトの方向が変化していることから、ヘテロ界面の変化によりひずみが変化し、そのひずみの変化に対応して E_g が変化したものであると考えられる。

以上に示した通り、β-FeSi$_2$/Si ヘテロ界面数が異なる試料の直接遷移エネルギーについて調査を行った。SH 構造と DH 構造の直接遷移エネルギーを比較したところ、界面数の差異に対応して、直接遷移エネルギーの値が異なることが明らかになった。また、多層構造に対して熱処理を行うことによりヘテロ界面を変化させたところ、その変化に対応した直接遷移エネルギーの振る舞いが観測された。これらの結果は、β-FeSi$_2$/Si ヘテロ界面に起因するひずみがβ-FeSi$_2$の直接遷移エネルギーに影響を及ぼしていることを証明するものである。

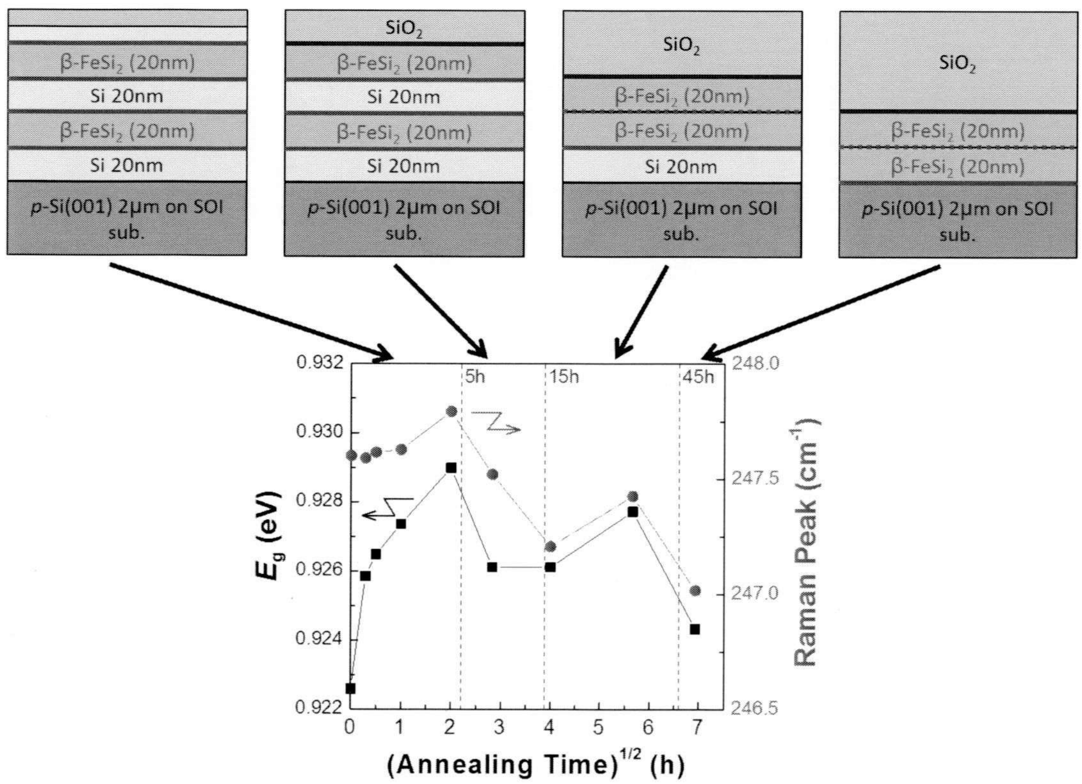


図 5.13　多層構造試料の熱処理による構造変化の予測

5.3. 熱処理により誘起された格子変形に伴うバンド構造変調

5.3.1. 熱処理温度に対応した格子変形と直接遷移エネルギーの振る舞い

本節では、格子変形に対応したバンド構造変化について検討を行う。格子変形を導入する手法として、成長終了後に RTA 炉による熱処理を行った。5.2.で PR 測定に用いた 2 種類の面方位の Si 基板上に作製した β-FeSi$_2$ エピタキシャル膜について、600～900°C の間で真空中、16 時間の熱処理を行った。2θ-θ XRD 測定の結果、Si(111)基板上 β-FeSi$_2$ エピタキシャル膜において、熱処理温度の上昇に伴い β(220)(202)ピークが低角度側にシフトした（図 5.14）。このピークシフトは格子定数の変化を示唆しているため、非対称反射 X 線回折法(HRXRD)により格子定数の算出を行った。β(800)回折ピークより a 軸格子定数を、β(460)(406)回折ピークより b,c 軸格子定数の平均値を求めた。各軸格子定数と熱処理温度の関係を図 5.15 に示す。as-grown の状態で a 軸はバルク値と比較し 0.85 %伸長、b,c 軸は-0.47 %収縮している。熱処理を行うと、a 軸はさらに 0.03 %伸長し、バルク比 0.88 %の伸長、b,c 軸はさらに 0.11 %収縮し、バルク比で-0.58 %の収縮となった。これらの格子定数変化に伴い格子体積は減少した(図 5.16)。一方、Si(001)基板上 β-FeSi$_2$ エピタキシャル膜においても熱処理に伴う格子変形が認められた。熱処理温度に伴う格子定数変化を図 5.17 に示す。as-grown の状態で a 軸はバルク値と比較し-0.15 %収縮、b,c 軸は 0.26 %伸長している。熱処理を行う

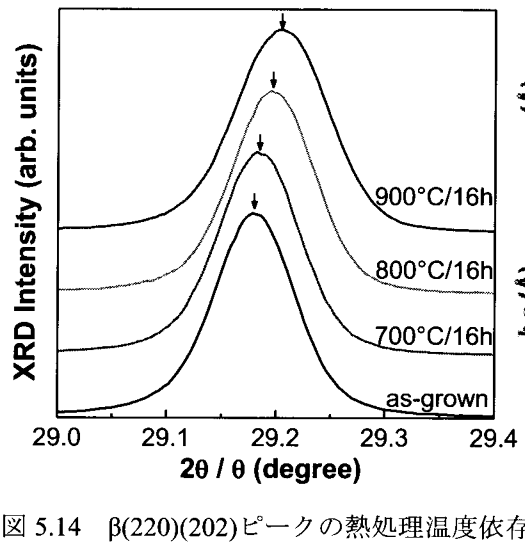


図 5.14　β(220)(202)ピークの熱処理温度依存性

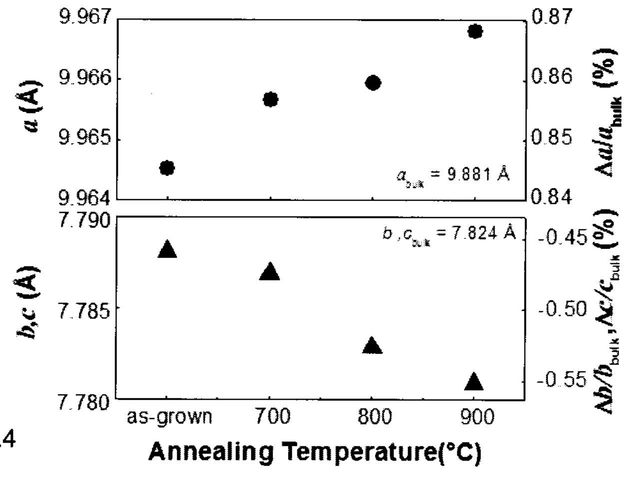


図 5.15　Si(111)基板上 β-FeSi$_2$ における格子定数の熱処理温度依存性

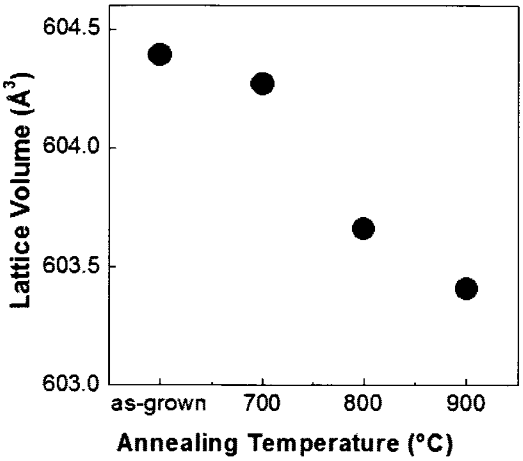


図 5.16　格子体積の熱処理温度依存性

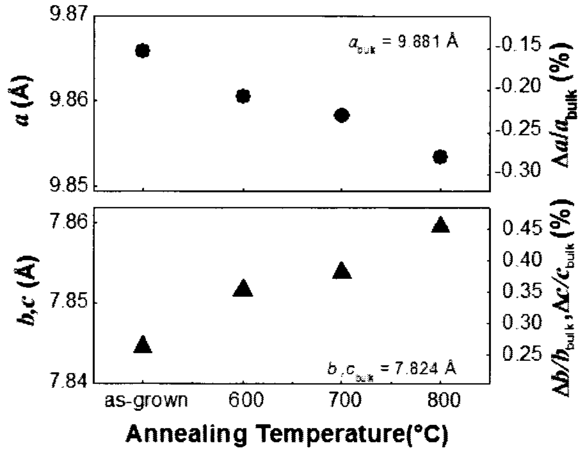


図 5.17　Si(001)基板上 β-FeSi$_2$ における格子定数の熱処理温度依存性

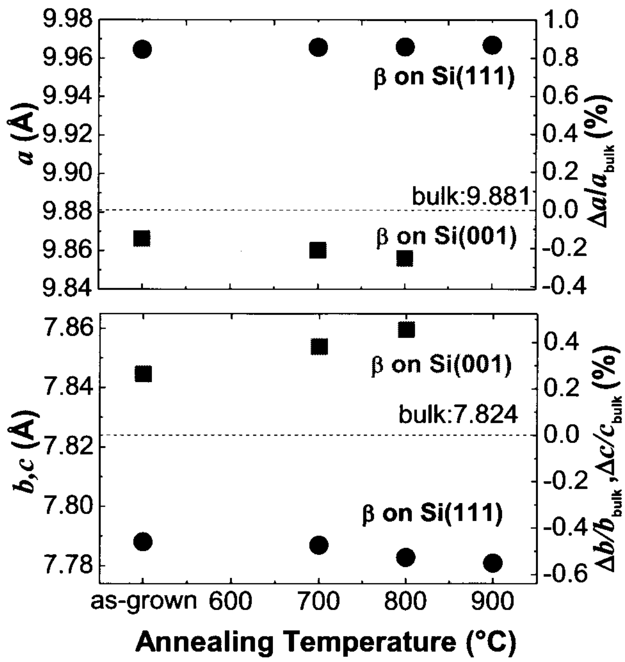


図 5.18　Si 基板上 β-FeSi$_2$ における格子定数の熱処理温度依存性まとめ

と、a 軸はさらに-0.13 %収縮し、バルク比-0.28 %の収縮、b,c 軸はさらに 0.19 %伸長し、バルク比で 0.45 %の伸長となった。Si(111)基板上 β-FeSi$_2$ エピタキシャル膜、および Si(001)基板上 β-FeSi$_2$ エピタキシャル膜における、熱処理による格子変形を図 5.18 にまとめる。熱処理温度の上昇に伴い、エピタキシャル膜の格子定数は単結晶の値からかい離するような変形挙動をもつことが明らかになった。一般に、熱処理を行うと、格子緩和により格子定数はバルク値に近づく挙動を持つと考えられる。しかし、本実験では逆の振る舞いが認め

られた。この振る舞いについて考察を行う。

β-FeSi$_2$エピタキシャル膜とSi基板における格子不整合率に着目する。2.3に示した通り、Si(111)基板上、およびSi(001)基板上へのβ-FeSi$_2$エピタキシャル膜の成長では、それぞれにType-A, Type-Bといった2種類の成長方位タイプが存在する。Type-A Si(111)基板上β-FeSi$_2$では、Si<112>方向に$\delta_1 = -5.3$ %、Si<110>方向に$\delta_2 = +1.4$ %という格子不整合率が定義される。一方、Type-B Si(001)基板上β-FeSi$_2$では、$\delta = -4$ %という格子不整合率が定義される。これらの格子不整合率の値の熱処理温度依存性を図5.19, 図5.20に示す。Si(111)基板上β-FeSi$_2$におけるδ_2を図5.19に、Si(001)基板上β-FeSi$_2$におけるδを図5.20に示す。δ_2、δは熱処理温度の上昇に伴い減少している。この結果は、ヘテロ界面における格子不整合を減少させるように格子が変形したことを示している。よって、図5.18で見られた格子変形の起源は、β-FeSi$_2$エピタキシャル膜/Si基板におけるヘテロ界面により誘起されたひずみ緩和に起因すると考えられる。格子変形に伴うひずみの変化を検討するため、ラマン測定を行った。Si(111)基板上β-FeSi$_2$エピタキシャル膜における、247 cm^{-1}付近のFeのAgモードに起因するピーク近傍のラマンスペクトルの熱処理温度依存性を図5.21に示す。ピーク位置、およびピーク半値幅を熱処理温度に対してプロットした結果を図5.22に示す。アニール温度の上昇に伴い、ピークが低波数側へシフトすることが確認された。一般に、ラマンピークの低波数側へのシフトは引っ張りひずみの増加を意味しており[15]、熱処理により格子振動、およびひずみの様子が変化していることを示唆している。

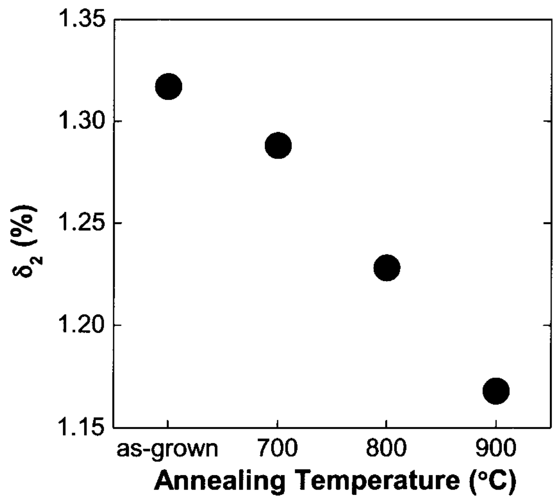


図5.19　Si(111)基板上β-FeSi$_2$における格子不整合率δ_2の熱処理温度依存性

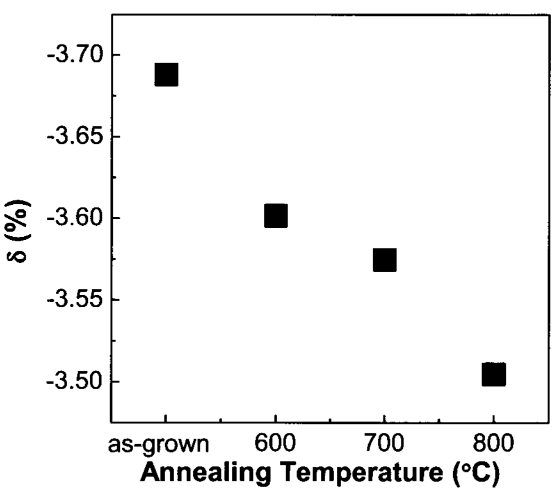


図5.20　Si(001)基板上β-FeSi$_2$における格子不整合率δの熱処理温度依存性

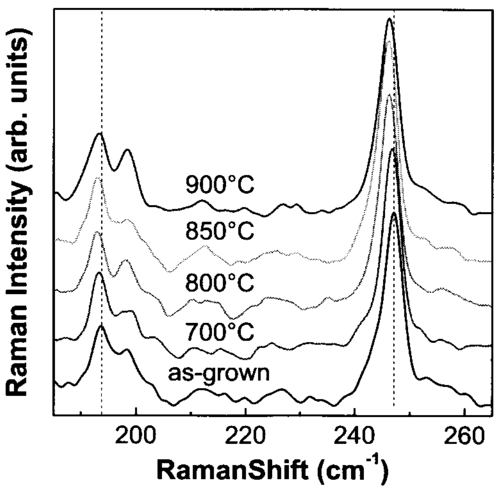


図 5.21　Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ における
ラマンスペクトルの熱処理温度依存性

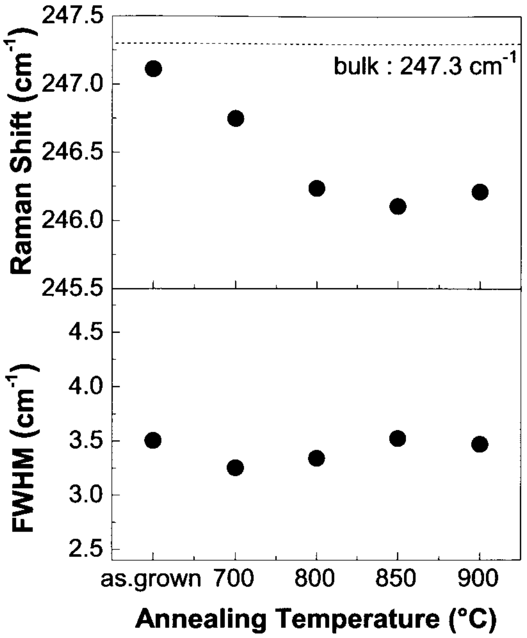


図 5.22　Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ における
Ag モードラマンシフトと半値幅の熱処理
温度依存性

これらの格子変形が確認された試料について、PR 測定により直接遷移エネルギーの評価を行った。熱処理を行った試料の PR スペクトルを図 5.23、図 5.24 に示す。Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜の結果が図 5.23、 Si(001)基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜の結果が図 5.24 である。熱処理温度上昇に伴い、PR スペクトルのレッドシフトが確認された。これらのスペクトルについて、Aspnes の式によるフィッティングから求めた直接遷移エネルギーの熱処理温度依存性をそれぞれ図 5.25、図 5.26 に示す。熱処理温度の上昇に伴い Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜における直接遷移エネルギーE_g、Si(001)基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜における直接遷移エネルギーE_1, E_2のいずれもが減少することが明らかになった。格子変形と直接遷移エネルギーの相関を検討するため、a 軸、b,c 軸格子定数のバルクからの変化量に対して、直接遷移エネルギーをプロットした結果を図 5.27、図 5.28 に示す。格子定数がバルク値からかい離するような格子変形、すなわちひずみの増加に伴い E_{dir} が減少する結果が得られた。この結果は、熱処理による格子変形と直接遷移エネルギーE_{dir}.に相関が存在していることを示している。本結果は第一原理計算で示された、格子変形に伴う直接遷移エネルギーの減少と定性的に一致する初の実験結果であると位置づけられる。

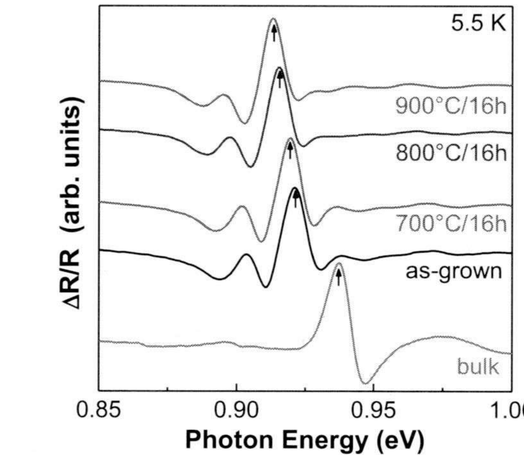


図 5.23　Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ における PR スペクトルの熱処理温度依存性

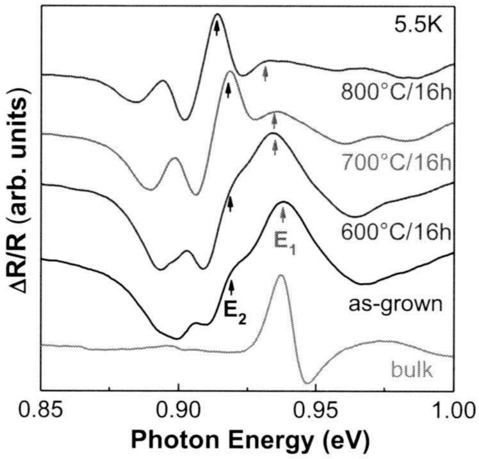


図 5.24　Si(001)基板上 β-$FeSi_2$ における PR スペクトルの熱処理温度依存性

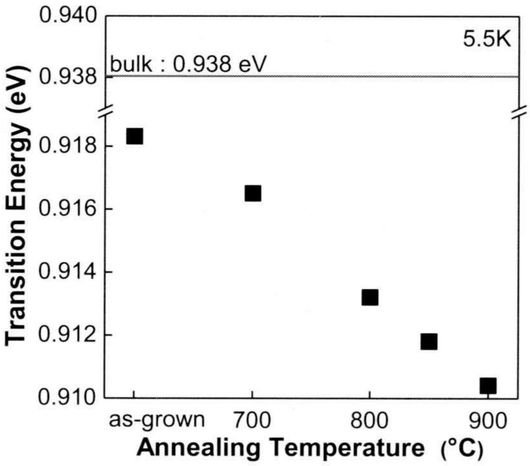


図 5.25　Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ における E_g の熱処理温度依存性

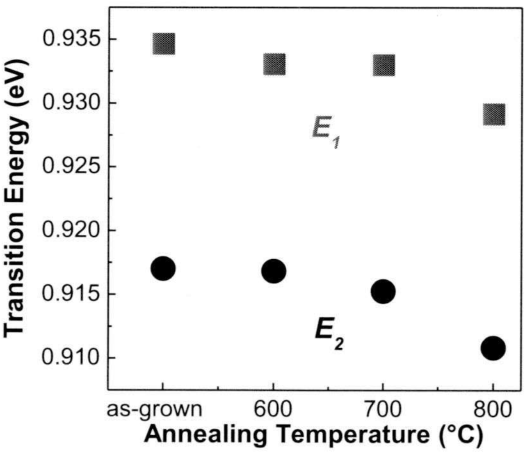


図 5.26　Si(001)基板上 β-$FeSi_2$ における E_g の熱処理温度依存性

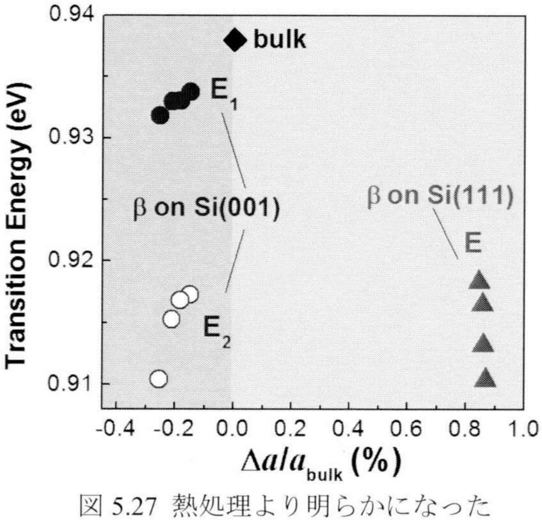


図 5.27 熱処理より明らかになった a 軸格子定数と E_g の相関

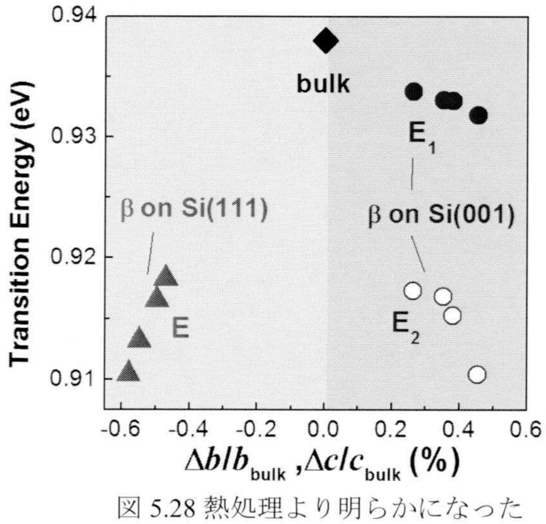


図 5.28 熱処理より明らかになった b,c 軸格子定数と E_g の相関

5.3.2. 直接遷移エネルギーの温度依存性

5.3.1.における熱処理依存性について、特定のエピタキシャル成長方位を持たない IBS 法により作製した多結晶 β-$FeSi_2$において同様の実験を行ったところ、直接遷移エネルギー$E_{dir.}$の変化は見られなかった[14]。よって、今回明らかになった格子変形と直接遷移エネルギーの相関はエピタキシャル膜に特有のものであると考えられ、β-$FeSi_2$エピタキシャル膜/Si 基板ヘテロ界面に起因するひずみが直接遷移エネルギー$E_{dir.}$に影響を及ぼすことを強く示唆している。

本節ではβ-$FeSi_2$エピタキシャル膜/Si基板ヘテロ界面に起因するひずみが直接遷移エネルギー$E_{dir.}$に対して影響を有することをさらに実証するために、直接遷移エネルギー$E_{dir.}$の温度依存性を測定した。図 5.29 に、バルク試料の格子定数、および熱膨張係数から推測した、格子不整合率の温度依存性を示す。この図から、測定温度により、格子不整合率は変化すると考えられる。5.3.1.で検証を行った Si(111)基板上 β-$FeSi_2$エピタキシャルの各軸格子定数や Si 基板との格子不整合率は熱処理温度に対応して異なっているため、測定温度を変化させたときの格子不整合率、および格子変形の度合いは熱処理温度に依存して異なると予測される。格子変形と直接遷移エネルギー$E_{dir.}$に相関が存在するならば、温度変化に伴う直接遷移端エネルギー$E_{dir.}$の振る舞いも試料毎に異なると考えられる。そこで、本節では熱処理温度が異なる Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜について、直接遷移端エネルギー$E_{dir.}$の測定温度依存性を評価した。

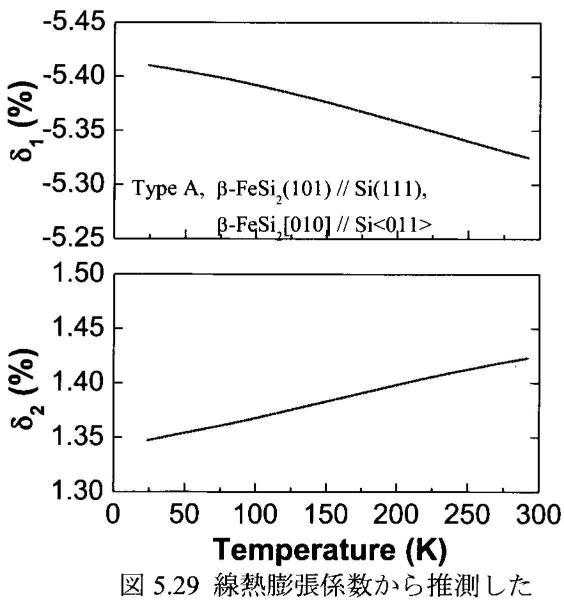


図 5.29 線熱膨張係数から推測した格子不整合率の温度依存性

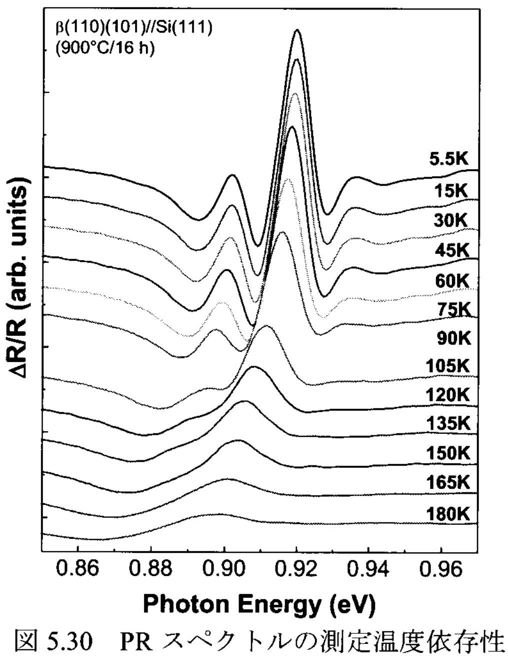


図 5.30 PR スペクトルの測定温度依存性

as-grown 試料、および 700, 900°C で真空中 16 時間熱処理を行った Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜について、5.5 – 180 K の温度領域で PR 測定を行った。図 5.30 に 900°C アニール試料の PR スペクトルの測定温度依存性を示す。5.5～180 K の温度領域において PR スペクトルを測定することができた。また、測定温度の上昇に伴い PR ピークが低エネルギー側にシフトする様子が見られた。図 5.31 に as-grown 試料と 900°C アニール試料の 5 K および 135 K における PR スペクトルを示す。as-grown 試料では温度上昇に伴う見た目のピークシフト量が 13 meV であるのに対し、900°C アニール試料では 18 meV シフトしており、ピークの見た目のシフト量にも差異が確認できた。すべての試料の全温度領域におけるスペクトルに対して Aspnes の式を用いてフィッティングを行い求めた直接遷移エネルギー $E_{dir.}$、および Aspnes の式のフィッティングパラメーターの一つである $\Gamma_{dir.}$ の測定温度依存性を図 5.32、図 5.33 に示す。熱処理温度が高い試料ほど測定温度上昇に伴う $E_{dir.}$ のエネルギーシフト量が増大した。一方、$\Gamma_{dir.}$ は熱処理温度に関わらずほぼ同じ振る舞いをとった。$\Gamma_{dir.}$ は、ブロードニングパラメーターと呼ばれ、試料の不均一性を反映するパラメータである。このパラメータはピークの広がりとして PR スペクトルに反映される。よって、このパラメータが同程度であることは、同程度の精度で Aspnes の式によるフィッティングが行われたことを意味している。よって、$E_{dir.}$ の温度依存性が熱処理温度に依存して異なる振る舞いを持つことは有意であることを意味している。$E_{dir.}$ の測定温度依存性について、半導体のバンドギャップエネルギーの温度依存性を解析する代表的な式である Varshni の式(5.1)[16]によりフィッティングを行った。

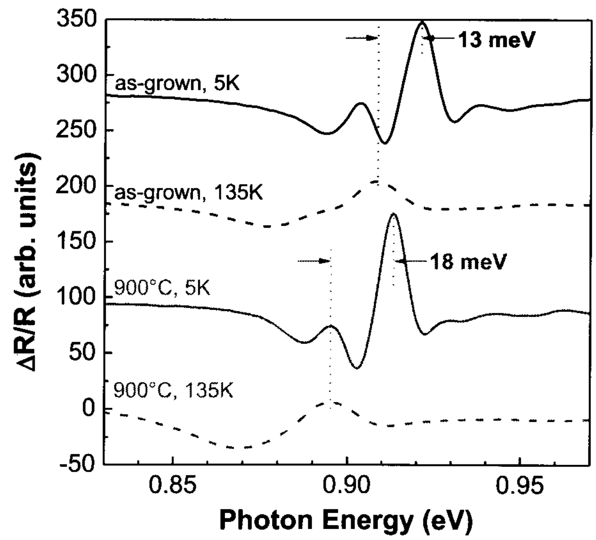


図 5.31　5.5 K および 135 K における as-grown と熱処理試料の PR スペクトルピーク位置比較

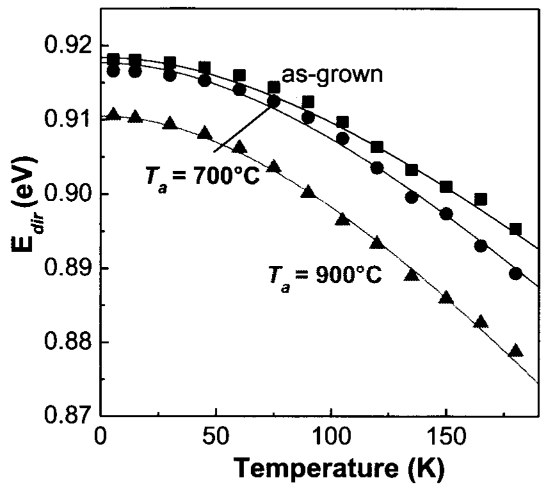


図 5.32 熱処理温度が異なる試料における E_g の測定温度依存性

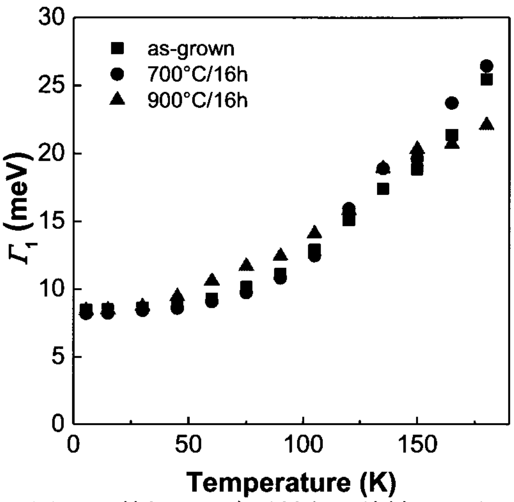


図 5.33 熱処理温度が異なる試料における Γ の測定温度依存性

$$E_g = E_0 - \frac{\alpha \cdot T^2}{(T+\beta)} \qquad (5.1)$$

得られたフィッティングパラメーターαとβの値を表 5.5 に示す。熱処理温度の上昇に伴い α の値は増加し、熱処理温度が高い試料の $E_{dir.}$ほど大きな温度依存性を持つという結果が得られた。この α の振る舞いについて考察を行う。一般に温度に対するエネルギー変化は下記の式(5.2)で与えられ[17]、第一項の格子振動の項と第二項の熱的膨張の項の足し合わせで表される。

$$\frac{\partial \Delta E}{\partial T} = \left[\frac{\partial \Delta E}{\partial T}\right]_V + \left[\frac{\partial \Delta E}{\partial V}\right]_T \cdot \left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_p \qquad (5.2)$$

今回、熱処理が異なる試料において、格子振動に大きな差異があるとは考えられないため、$\partial\Delta E/\partial T$ の差異は、第二項の熱的膨張項の差異により生じていると仮定できる。β-$FeSi_2$バルク試料における熱膨張による格子定数変化を図 5.34 に示す[18]。線熱膨張係数は *b,c* 軸と比較し、*a* 軸が大きい値を持つことが知られている。また、室温において、Si(111)基板上 β-$FeSi_2$エピタキシャル膜の格子定数はバルク値と比較し、*a* 軸は 0.85 %伸長しており、*b,c* 軸は

表 5.5 $E_{di.r}$ の Varshni の式によるフィッティング結果

	α (× 10^{-4})	β
as-grown	3.5	300
700	4.1	
900	4.9	

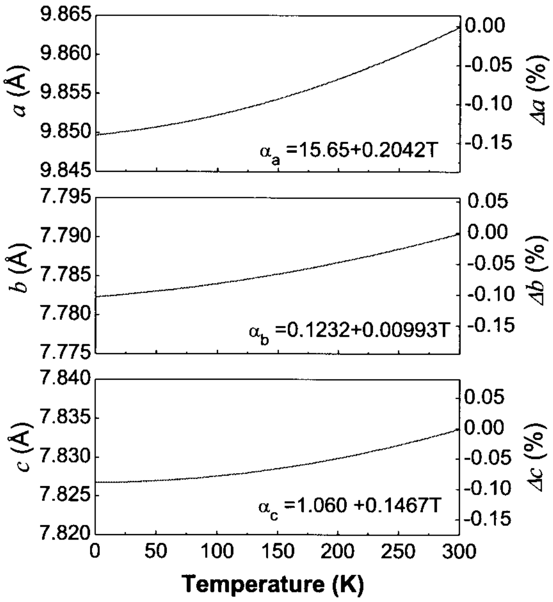


図 5.34 各軸格子定数の線熱膨張係数[18]

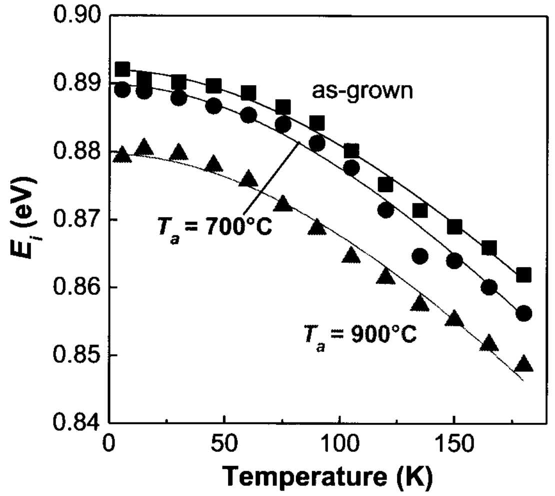


図 5.35 熱処理温度が異なる試料における E_i の測定温度依存性

-0.47 %収縮している。一般に、室温から低温に温度を下げるにつれて、格子定数は収縮するが、室温においてバルクとは異なる格子定数を有しており、格子変形している本試料の場合、バルク値と比較し、すでに収縮している *b*,*c* 軸よりも、伸長している *a* 軸の方が温度変化に伴う格子定数の収縮量は大きいと考えられる。以上 2 つの要素から、熱膨張による格子体積変化は、*a* 軸変化量が支配的であると考えられる。as-grown 試料と熱処理試料の室温におけるバルクからの *a* 軸格子定数変化量に着目すると、as-grown : + 0.845 %、700°C アニール試料 :+0.857 %、900°C アニール試料 :+0.863 %となっている。よって、バルクからの伸長度が大きい高温熱処理試料ほど、温度変化に伴う格子定数変化量は大きく、体積変化も大きくなると考えられる。この体積変化の度合いの差異が Varshni の式における α の差異の起源であると定性的に理解可能である。

一方、欠陥準位、もしくは不純物準位に起源を持つと推測される E_i の測定温度依存性を図 5.35 に示す。E_i の温度依存性は、熱処理温度に依存した有意な差異は見られなかった。Varshni の式によるフィッティング結果を表 5.6 に示す。熱処理温度によらずほぼ一定の α の値を持つことから、E_i は直接遷移エネルギー $E_{dir.}$ とは異なる起源を持つエネルギー準位であると考えられる。

以上に示した通り、熱処理温度が異なる Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜の直接遷移エネルギー $E_{dir.}$ は異なる測定温度依存性を示した。熱処理温度が異なる試料は、Si/β-$FeSi_2$

表 5.6 E_i の Varshni の式によるフィッティング結果

	α (× 10^{-4})	β
as-grown	5.5	400
700	6.1	
900	6.0	

ヘテロ界面の格子不整合緩和により異なる格子変形を有している。この異なる格子変形が原因で、測定温度に対して異なる格子膨張の振る舞いをとり、$E_{dir.}$ の異なる測定温度依存性を示したと考えられる。この結果は、5.2.および5.3.1.で示した結果とともに、Si 基板と β-$FeSi_2$ の格子不整合に起因したひずみがバンド構造に寄与していることを裏付ける結果である。

5.4. 成長条件により誘起された格子変形に伴うバンド構造変調

4.2.4.において、テンプレート法による最適成長条件の探索を行ったが、成長方位に依存して最適 Si/Fe 比が異なることが明らかになった。Si(111)基板上への成長では Si/Fe = 2.0、Si(001)基板上への成長では Si/Fe = 0.5 で成長を行うことにより最も良好な結晶性を持つ試料の作製に成功した。本節では、最適化の過程で作製した成長条件(Si/Fe 比)が異なる試料に着目する。

図 5.36 に成長条件を変化させた際の *a* 軸格子定数と、*b,c* 軸格子定数の平均値を示す。Si(111)基板上試料では Si/Fe 比の減少に伴い *a* 軸は伸長し、*b,c* 軸も伸長する振る舞いが見られた。一方、Si(001)基板上試料では Si/Fe 比の減少に伴い *a* 軸は収縮し、*b,c* 軸は伸長した。このように、MBE 成長中の Si/Fe 供給比を変化させることにより格子変形が生じることが明らかになった。Si/Fe 供給比に伴う格子変形について、その起源の考察を行う。図 5.37、図 5.38 に、XRD ロッキングカーブ測定から求めたエピタキシャル成長方位ピークの半値幅を、Si/Fe 供給比に対してプロットした結果を示す。図 5.37 が Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ における(220)(202)ピーク、図 5.38 が Si(001)基板上 β-$FeSi_2$ における(800)ピークの結果である。Si/Fe 供給比の変化に伴う半値幅の振る舞いは成長方位に依存して異なっており、Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ では化学量論組成である Si/Fe = 2.0 で成長を行った場合に最も半値幅が小さく、良

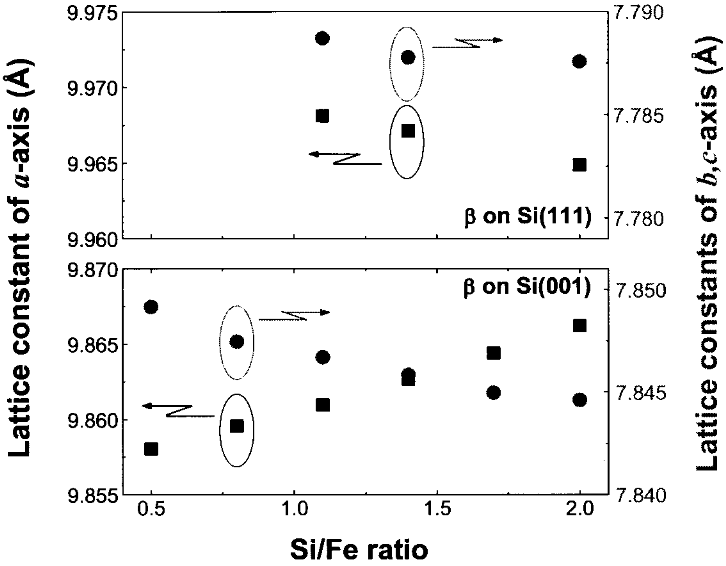


図 5.36 各軸格子定数の Si/Fe 比依存性

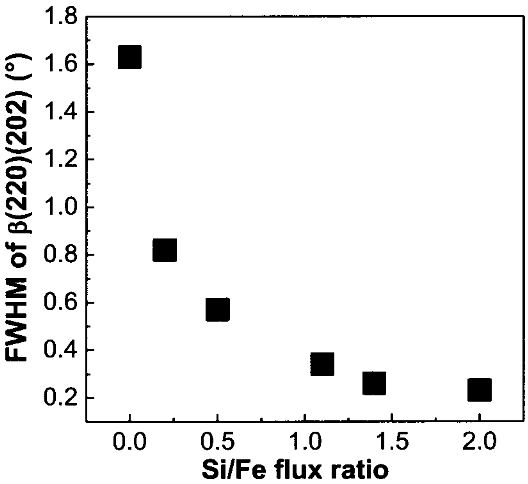


図 5.37 β(220)(202)ピークの Si/Fe 比依存性

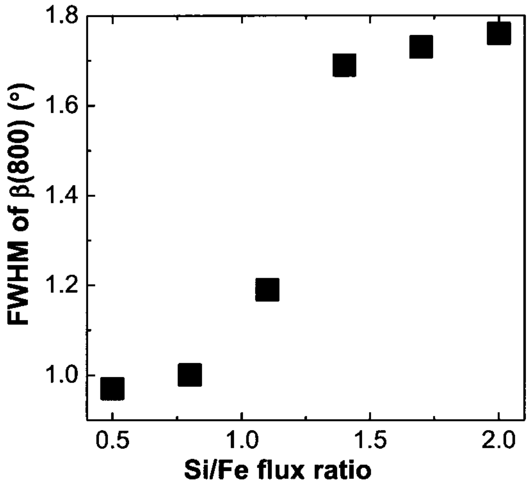


図 5.38 β(800)ピークの Si/Fe 比依存性

好な結晶が得られた。一方、Si(001)基板上 β-$FeSi_2$ では Si poor な条件である Si/Fe = 0.5 で成長を行った場合に良好な結晶性が得られた。この、基板面方位により最適成長 Si/Fe 比が異なる結果は、基板からの Si 熱拡散量の差異に起因していると考えられる。Si 基板中の Si 原子拡散係数は Si(111)基板 ＜Si(001)基板である。また、Si 基板からの熱拡散のみに Si 供給を依存する RDE 成長における最適成長温度は、Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ では 670°C 、Si(001)基板上 β-$FeSi_2$ では 550°C であった。よって、β-$FeSi_2$ 中での Si 原子の拡散係数も成長方位によって異なっており、Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ < Si(001)基板上 β-$FeSi_2$ であると推察される。以上の結果から、Si(001)基板上への成長では、基板からの多くの Si 原子拡散により、Si/Fe = 0.5

で化学量論組成を満たし、良好な結晶が得られたと考えられる。よって、Si/Fe > 0.5 では Si 供給が過剰になっており、過剰 Si が格子間原子として存在している可能性や、過剰な Si が凝集し、β-$FeSi_2$ に対してひずみを印加している可能性が考えられる。一方、Si(111)基板上への成長では、基板からの Si 拡散が少ないため、化学量論組成である Si/Fe = 2.0 で成長を行うことにより良好な結晶が得られたと考えられる。よって、Si/Fe < 2.0 では Si 供給が不足しており、Si 空孔が存在しやすくなると考えられる。以上のように、成長条件による格子変形の起源は格子間原子や過剰 Si の凝集、Si 空孔であると推察される。この起源は、5.3.1.に示した熱処理による格子変形の起源と異なっている。

この成長条件に起因した格子変形がバンド構造に及ぼす効果を検証するために PR 測定を行った。図 5.39 に結果を示す。Si(111)基板上試料では Si/Fe 比の減少に伴い PR スペクトルが高エネルギー側にシフトした。一方、Si(001)基板上試料では Si/Fe 比の減少に伴う PR スペクトルの低エネルギー側へのシフトが確認された。これらのスペクトルについて、それぞれ Aspnes の式によるフィッティングを行い求めた $E_{dir.}$を、格子定数のバルクからの変化量に対してプロットした結果を図 5.40、図 5.41 に示す。本結果も、5.3.1.に示した熱処理の結果と同様に、格子定数がバルク値から乖離するような格子変形に伴い E_{dir} が減少する結果となった。

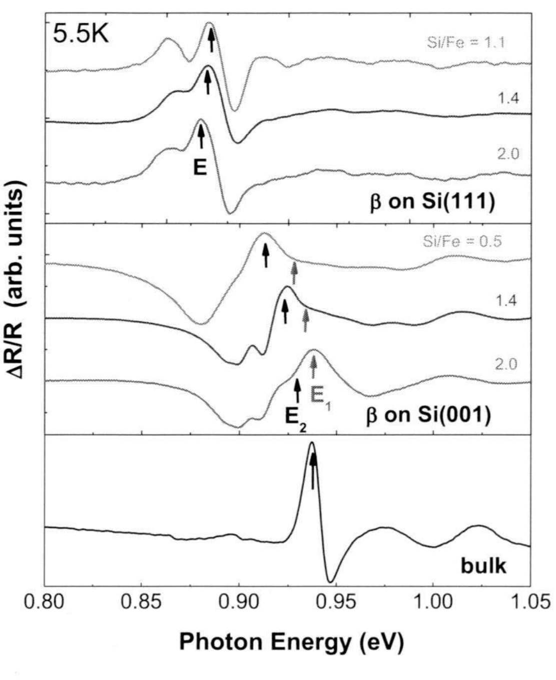


図 5.39　PR スペクトルの Si/Fe 比依存性

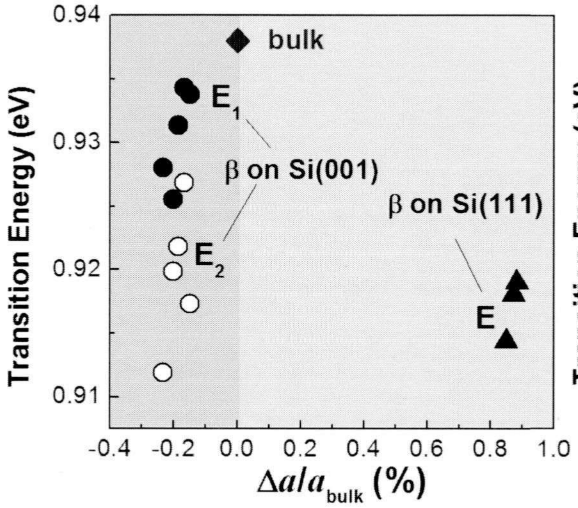


図 5.40 成長条件より明らかになった
a 軸格子定数と E_g の相関

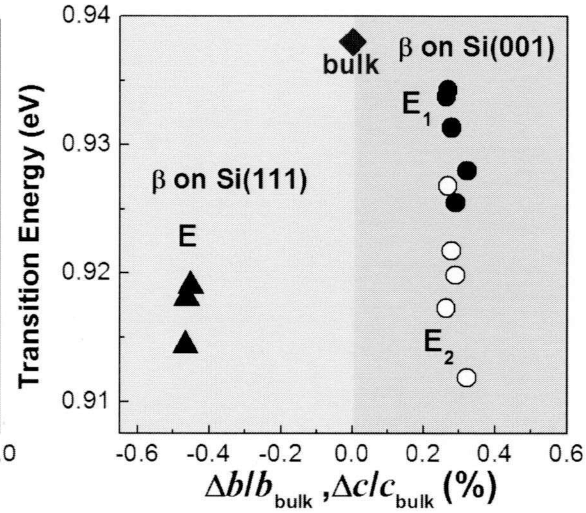


図 5.41 成長条件より明らかになった
b,c 軸格子定数と E_g の相関

5.5. 格子変形に伴う直接遷移エネルギーの振る舞いのまとめ

5.3.および5.4.から格子変形と直接遷移エネルギー$E_{dir.}$には相関が存在していることが実験的に明らかになった。以上の2つの節において得られた結果を以下にまとめる。a軸と$E_{dir.}$の相関を図5.42に、b,c軸と$E_{dir.}$の相関を図5.43に示す。熱処理温度依存性から得られた結果を▲:E_g, ●:E_1, ○:E_2で、成長条件依存性から得られた結果を▲:E_g, ●:E_1, ○:E_2で示す。図より、E_g とE_1, E_2 はいずれもバルク値から乖離する格子変形に対応して直接遷移エネルギーが減少しており、それぞれ同一系統上でシフトすることが明らかとなった。

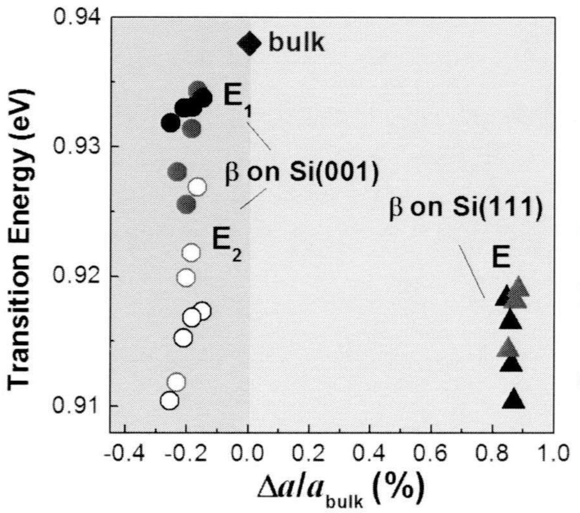


図 5.42 a 軸格子定数と E_g の相関

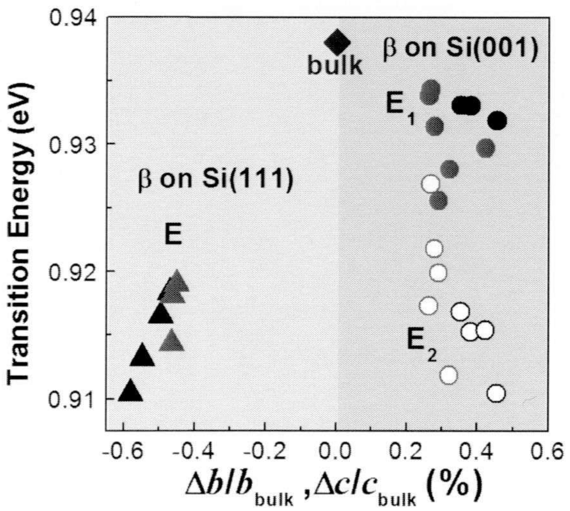


図 5.43 b,c 軸格子定数と E_g の相関

熱処理による格子変形の起源はβ-$FeSi_2$エピタキシャル膜/Si基板におけるヘテロ界面により誘起されたひずみであり、成長条件による格子変形の起源は格子間原子や過剰Siの凝集、Si空孔によるひずみであると考えられる。これら格子変形の起源の差異を検討するため、ラマン測定を行った。図5.44にバルク試料と、Si/Fe = 2.0で作製したSi(001)基板上β-$FeSi_2$エピタキシャル膜のラマンスペクトルを示す。バルク試料におけるラマン測定では、これまでの報告例と同様のラマンシフトが測定された[19]。一方、β-$FeSi_2$エピタキシャル膜においても、バルクと同様に明瞭なラマンシフトが確認された。194, 248 cm^{-1}付近のピークはFe原子振動に、400 cm^{-1}付近のピークはFe-Si原子間振動に、500 cm^{-1}付近のピークはSi原子振動に起因すると同定されている。図5.45に熱処理温度と成長条件を変化させた試料のラマンスペクトルを示すが、明らかにラマンピークがシフトする場合としない場合が存在することがわかる。図5.46にラマンシフトの(a)熱処理温度依存性と(b)成長条件依存性を示す。Fe原子振動に起因する194, 248 cm^{-1}付近のピークとFe-Si原子間振動に起因する400 cm^{-1}付近のピークについて検討を行った。熱処理を行った場合は3つのピークがいずれもシフトしたのに対し、成長条件を変化させた場合は低波数側の2つのピークは有意なシフトは見られなかった。この結果から、熱処理と成長条件では格子変形の起源が異なると断定できる。

このように、熱処理と成長条件では格子変形の起源が異なるにも関わらず、図5.42、図5.43で示したように格子変形とE_gは同一系統上でシフトした。これは、ひずみとバンド構造の相関を示す統一的結果であると意義付けられる。

以上の結果は、これまで第一原理計算[20, 21]により示されたひずみとバンド構造の相関を初めて実験的に実証した結果である。第一原理計算の結果と、本実験結果について比較を行う。Migas らによる第一原理計算では、$\Delta a/a_0 = +8.0\%$, $\Delta b/b_0 = +2.3\ \%$, $\Delta c/c_0 = -1.9\ \%$という大きな格子変形、および格子体積が不変という条件のもと計算が行われた。この大きなひずみを導入することにより伝導帯の Y 点、もしくは Λ 点が低下し、バンドギャップエネルギーが減少(0.7 eV → 0.25 eV @ Y 点)すると計算された。一方、本研究で、Si(111)基板上エピタキシャル膜に対して熱処理により導入された格子変形は $\Delta a/a_0 = +0.02\ \%$, $\Delta b,c/b_0,c_0 = -0.2\ \%$と小さく、それに伴う直接遷移エネルギーの減少も 0.927 eV→ 0.911 eV という小さなものであった。しかし、ひずみ増大に伴い直接遷移エネルギーが減少するという傾向は一致しており、本実験結果が持つ意義は大きいと考えられる。

このように、格子変形に伴い、直接遷移エネルギーが減少することは明らかになったが、

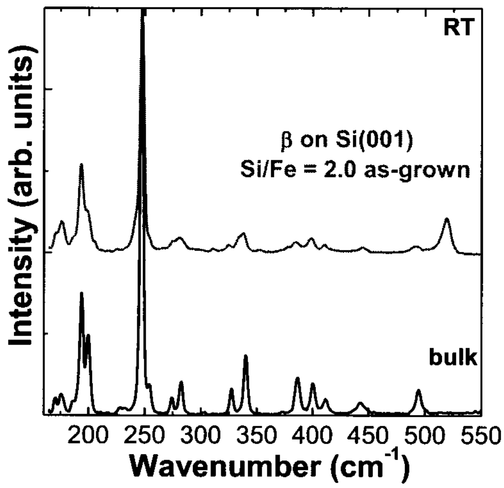


図 5.44 バルクとエピタキシャル膜のラマンスペクトル

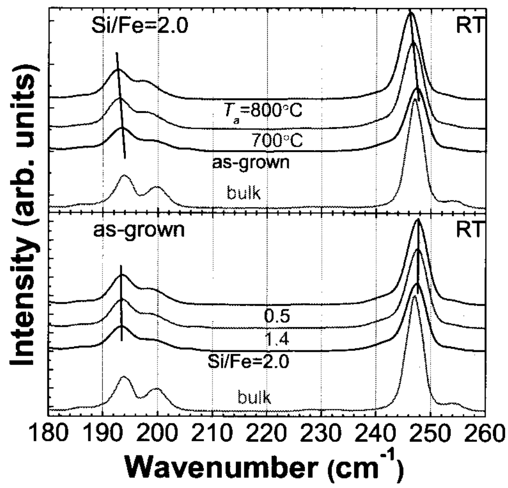


図 5.45 ラマンスペクトルの熱処理・成長条件依存性

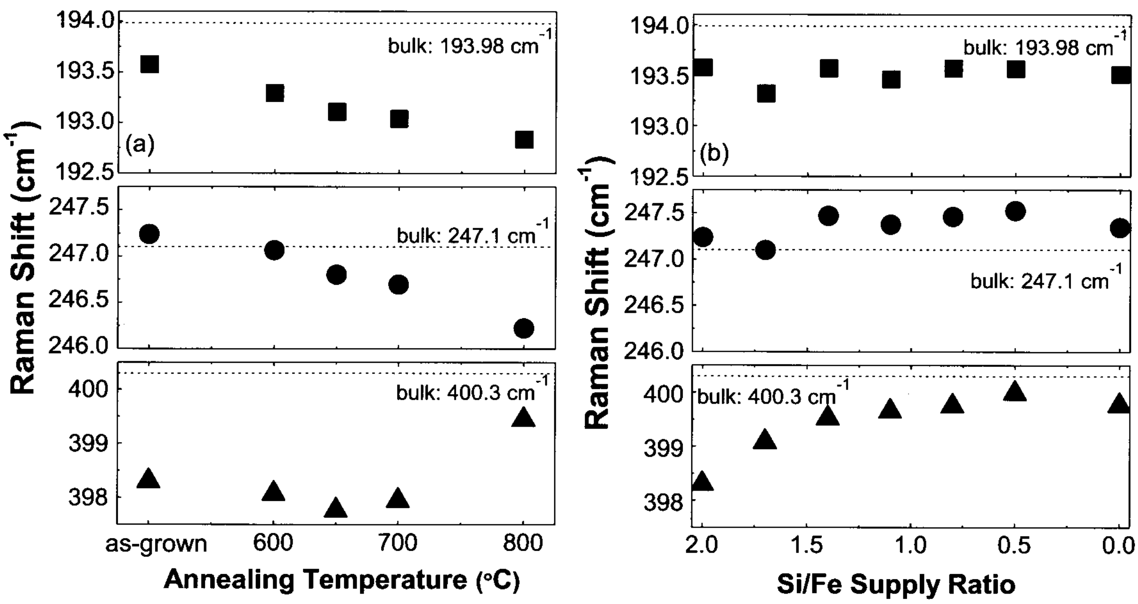


図 5.46 ラマンシフトの(a) 熱処理依存性、(b) 成長条件依存性

77 K における直接遷移エネルギーは 0.91 eV、間接遷移エネルギーは 0.81 eV であり(図 5.47)、直接遷移化には少なくとも 100 meV 程度の直接遷移エネルギーの減少が必要である。本実験結果、図 5.42 の a 軸格子定数と $E_{dir.}$の相関から推定すると、現状の $\Delta a/a_{\mathrm{bulk}} = 0.88$ %に対して、あと 0.21%の格子変形が導入され、$\Delta a/a_{\mathrm{bulk}} = 1.09$ %程度まで伸長すれば、$E_{dir.} = 0.81$ eV に達し、直接遷移化を実現できる可能性が考えられる。よって、直接遷移化に向け、さらなるひずみ導入手法の検討が必要である。

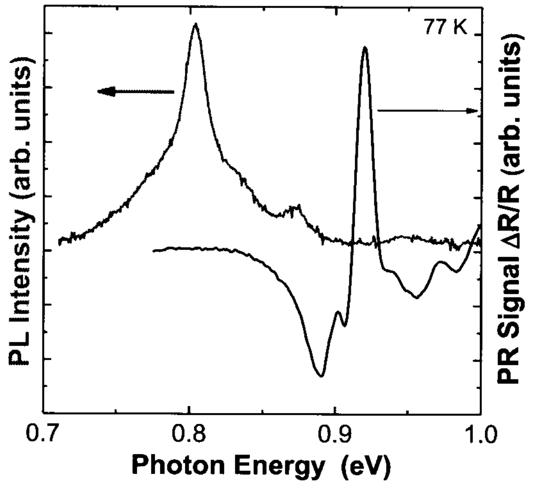


図 5.47 Si(111)基板上 β-FeSi$_2$における PR スペクトルと PL スペクトル

5.6. 結言

本章では、Si 基板上 β-FeSi$_2$エピタキシャル膜について、ひずみとバンド構造変化の検証を行った。バルク単結晶試料と、Si 基板上 β-FeSi$_2$エピタキシャル膜の比較、および、異なる Si/β-FeSi$_2$ ヘテロ界面数を持つ試料の直接遷移エネルギーを比較することにより、Si/β-FeSi$_2$ヘテロ界面の格子不整合に起因したひずみが β-FeSi$_2$のバンド構造に影響を及ぼすことを実証することに成功した。

また、Si 基板上 β-FeSi$_2$エピタキシャル膜に対して熱処理を行ったところ、熱処理温度に対応して格子が変形した。PR 測定の結果、この格子変形に対応して直接遷移エネルギーが減少することが明らかになった。また、第 4 章の Si 基板上 β-FeSi$_2$エピタキシャル膜の成長条件最適化の過程で、Si/Fe 供給比が異なる試料を作製した。この成長条件にも対応して、格子変形が導入されること、また、この格子変形に対応して直接遷移エネルギーが変化することが明らかになった。熱処理、および成長条件による格子変形と直接遷移エネルギー変化を併せてプロットしたところ、格子変形と E_g は同一系統上でシフトした。この結果は、ひずみとバンド構造の相関を示す統一的結果であると意義付けられ、これまで第一原理計算で理論面のみで示されていた相関を初めて実験的に実証した結果である。本結果を第一原理計算結果と比較すると、格子変形量および直接遷移エネルギーの減少量は小さいものの、a 軸格子定数をあと 0.21%程度伸長させることが出来れば直接遷移化に至る可能性を示唆する結果が得られた。

参考文献

[1] H. Udono, I. Kikuma, T. Okuno Y. Masumoto, and H. Tajima, Appl. Phys. Lett. **85**, 1937 (2004).

[2] K. Takakura, N. Hiroi, T. Suemasu, S. F. Chichibu, and F. Hasegawa, Appl. Phys. Lett. **80**, 556 (2002).

[3] Y. Maeda, Applied Surface Science **254**, 6242 (2008).

[4] L. Wanga, C. Lina, X. d. Chena, S. Zoua, L. Qinb, H. Shib, W. Z. Shenc, and M. Östlingd, Solid State Communications **97**, 385 (1995).

[5] L. Martinelli, E. Grilli, D. B. Migas, L. Miglio, F. Marabelli, C. Soci, M. Geddo, M. G. Grimaldi, and C. Spinella, Phys. Rev. B **66**, 085320 (2002).

[6] A. G. Birdwell, T. J. Shaffner, D. Chandler-Horowitz, G. H. Buh, M. Rebien, W. Henrion, P. Stauß, G. Behr, L. Malikova, F. H. Pollak, C. L. Littler, R. Glosser, and S. Collins, J. Appl. Phys. **95**, 2441 (2004).

[7] A. G. Birdwell, C. L. Littler, R. Glosser, M. Rebien, W. Henrion, P. Staubeta, and G. Behr, Appl. Phys. Lett. **92**, 211901 (2008).

[8] H. Udono and I. Kikuma, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 1367 (2001).

[9] 鵜殿治彦教授(茨城大学)、秋山賢輔博士(神奈川県産技センター) ご提供データ

[10] D. E. Aspnes, Phys Rev. Lett., **28**, 168 (1972).

[11] H. Udono, I. Kikuma, T. Okuno, Y. Masumoto, H. Tajima, and S. Komuro, Thin Solid Films **461**, 182 (2004).

[12] K. Noda, Y. Terai, S. Hashimoto, K. Yoneda, and Y. Fujiwara, Appl. Phys. Lett. **94**, 241907 (2009).

[13] Y. Terai, K. Noda, S. Hashimoto, and S. Hashimoto, J. Phys. :Conf. Ser. **165**, 012023 (2009).

[14] Y. Terai, K. Noda, K. Yoneda, H. Udono, Y. Maeda, and Y. Fujiwara, Thin Solid Films **519**, 8468 (2011).

[15] S Ganesan, A.A Maradudin, and J Oitmaa, Annals of Physics **56**, 556 (1970).

[16] Y. P. Varshni, Physica **34**, 149 (1967).

[17] S. Biernacki, U. Scherz, and B. K. Meyer, Physical Review B **49**, 4501 (1994).

[18] Y. Terai, H. Ishibashi, Y.Maeda, and H. Udono, Thin Solid Films **461**, 106 (2004).

[19] Y. Maeda, H. Udono, and Y. Terai, Thin Solid Films **461**, 165 (2004).

[20] D.B. Migas and L. Miglio, Physical Review B **62**, 11063 (2000).

[21] A. B. Filonov, D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, N. N. Dorozhkin, G. V. Petrov, V. E. Borisenko, and V. E. Borisenko, J. Appl. Phys. **79**, 7708 (1996).

第 6 章　第一原理計算によるバンド構造変調の解析

6.1. 緒言

第 5 章において、熱処理および成長条件による格子変形と直接遷移エネルギー変化を検討したところ、ひずみとバンド構造の相関を示す統一的結果が得られた。この結果は、これまで第一原理計算において理論面のみで示されていた相関を初めて実験的に実証した結果である。しかし、この結果を第一原理計算結果と比較すると、格子変形量および直接遷移エネルギーの減少量は小さい。また、既報告の第一原理計算は格子体積が変化しない・大きく格子変形するなどの仮定のもとで計算が行われている(表 6.1)。そこで、本章では、第 5 章において XRD・PR 法により実験検証を行ったパラメータを用いて、実際の試料に即した条件で第一原理計算を行うことにより、β-$FeSi_2$ のバンド構造に対するひずみの効果を検証する。

表 6.1　本研究で得られた結果と既報告の結果比較

		a 軸変化量	体積変化	E_g 変化量
理論計算	by Migas [1]	+ 8.0 %	有	0.45 eV
	by Yamaguchi [2]	+ 3.0 %	不変	
実験結果 (本研究)		+ 0.87 %	有	0.027 eV

6.2. MedeA を用いた β-$FeSi_2$ 第一原理計算条件の確立

本節では、β-$FeSi_2$ におけるひずみとバンド構造変化の理論的検証を行うに先立ち、k 点のサンプリングの個数、および計算タイプの条件の検討を行い、第一原理計算ソフト MedeA を用いた PAW+GGA による β-$FeSi_2$ に対する VASP 計算の計算条件を確立した。

一つ目の検討事項として、VASP 計算時の k 点サンプリング数の検討を行った。全エネルギーと電荷計算はブリルアン域全体での積分が必要となるが、その際、積分に用いる k 点

の数は実際にはほぼ無限である。そこで、計算には有限個の k 点を選択し、重み付けしたうえで積分を行う。最適な k 点を選択する法則として Monkhorst-Pack 法がある。Monkhorst-Pack 法とは、逆格子ベクトル(*a, b, c*)で定義される逆格子空間を考えた時、各ベクトル軸に関して整数倍で等間隔に分割し格子点をサンプリング点として用いる方法である。サンプリング点が多いほど計算精度は向上するが、計算にかかる時間も増加するため、適度な値の選択が必要となる。計算タイプには Single point を使用し、bulk の格子定数と Tani らにより報告されて文献値の原子座標(表 6.2)を用いて計算を行った[3]。先行研究では k-spacing 値としては 3 × 3 × 3, 4 × 4 × 4, 8 × 8 × 8 などが使用されていたため[3-7]、今回は 6 × 6 × 3, 12 × 12 × 6, 12 × 12 × 12 という 3 パターンを比較検討した。なお等価な点を考慮したサンプリング数はそれぞれ 26, 172, 301 である。k-spacing と収束エネルギーの値を表 6.3 に示す。k 点のサンプリング数が多いほど、エネルギーの絶対値がより小さい値に収束している。よって、VASP 計算時の k-spacing は 12 × 12 × 12 が望ましいと考えられ、今後の計算は全て 12 × 12 × 12 で行った。

表 6.2　β-$FeSi_2$ バルク単結晶における原子座標

	x	y	z
Fe_1	0.2156	0	0
Fe_2	0.5000	0.3085	0.1856
Si_1	0.1285	0.2742	0.0516
Si_2	0.3734	0.0456	0.2256

表 6.3　各 k-spacing に対する収束エネルギーの値

k-spacing	サンプリング数	収束 energy(eV) For Fe_8Si_{16}
6 × 6 × 3	26	-163.810248
12 × 12 × 6	172	-163.807382
12 × 12 × 12	301	-163.807384

次に、VASP 計算収束後、バンド構造を描画する際の k 点数の検討を行った。k 点数 120 点と 240 点で比較検討を行った。結果を図 6.1 に示す。バンド図の概観に差異は見られなかった。バンド図を大きく拡大すると、わずかながらバンド図の滑らかさに差異が見られたが、これは本質的な差異ではないと考えられる。よって k 点数としては 240 点で十分であると判断した。

以上の計算条件を用いて、bulk 値(a = 9.863 Å, b = 7.791 Å, c = 7.833 Å)で計算を行い、既存の報告例と比較検証を行った。計算条件としては Single point 法、原子座標は Tani らによる文献値を用いた。また、k-spacing とバンド図を作成する際の k 点数はそれぞれ 12×12×12、および 240 点とした。計算結果を図 6.2 に示す。Migas らにより報告された結果(図 6.3)[1](Ultrasoft + GGA)を比較するとバンド構造はほぼ再現したが、直接遷移エネルギーの大きさに若干の差異が見られた。この差異は計算方法の違い(Ultrasoft or PAW)に起因するものであると考えられる。

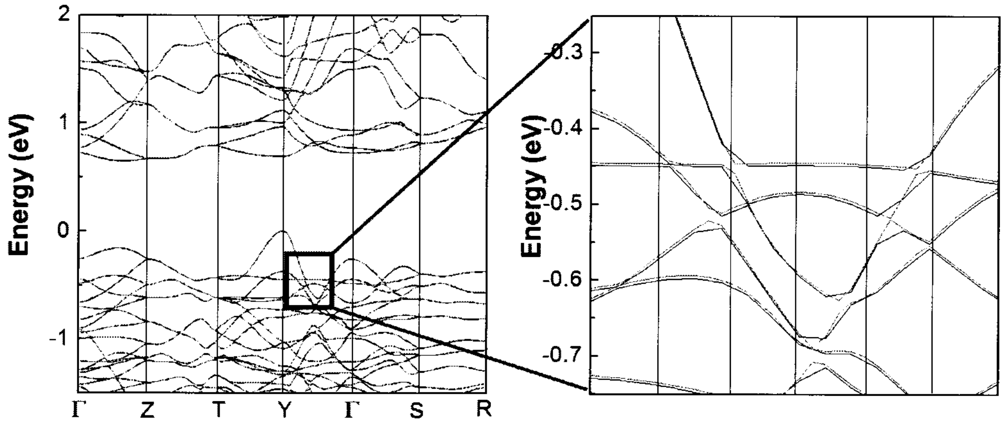


図 6.1　k 点数を変化させた際のバンド図(—：240 点、—：120 点)

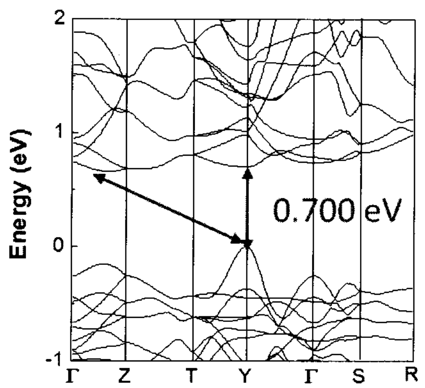


図 6.2　MedeA による β-$FeSi_2$ バルクのバンド図 (PAW + GGA)

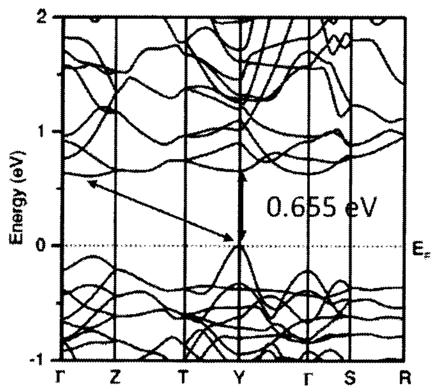


図 6.3　既報告の β-$FeSi_2$ バルクのバンド図 (Ultrasoft + GGA)[1]

以上の計算は、全て Single point 法により行った。Single point 法では原子座標は入力値から変化しない。しかし、原子座標がバンド計算の正確性に影響を及ぼす可能性が考えられる。そこで、原子座標の変化が及ぼす効果を検討するために、計算タイプについて検討を行った。これまでに行なってきた『Single point』に加え、構造最適化や格子緩和を行うことができる『Structure Optimization』について検討を行う。構造最適化を行うことにより、エネルギーが最小となるように原子座標を変更、または格子にかかる圧力が最小となる格子定数・格子の形状を決定したうえで電子状態を計算することが可能である。今回は、原子座標を変化可能なパラメータとして計算を行った。計算には bulk 試料、5.3.1 で熱処理による格子変形が認められた Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜の 900°C 熱処理試料についてバンド構造計算を行った。これらの試料について、フォトリフレクタンス(PR)法により実験的に求めた直接遷移エネルギーを図 6.4(a)に、構造最適化を行わない場合、行った場合両方の計算から求めた Y 点における直接遷移エネルギーを図 6.4(b)に示す。PR 法から求めた結果では、バルクと比較し、エピタキシャル膜の E_g は減少していた。一方、第一原理計算では、構造最適化の有無により E_g の振る舞いに差異が見られた。構造最適化なしでは、バルクと比較し、エピタキシャル膜の E_g が大きくなるという結果になり、PR 法による実験結果とは相反する結果となった。一方、構造最適化を行うことにより、バルクと比較しエピタキシャル膜の E_g が小さくなり、PR 法による実験結果を再現することができた。表 6.4 に、構造最適化有りの場合、なしの場合の β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜における原子座標を示す。構造最適化に伴い、原子座標は若干変化している。構造最適化により、PR 法による

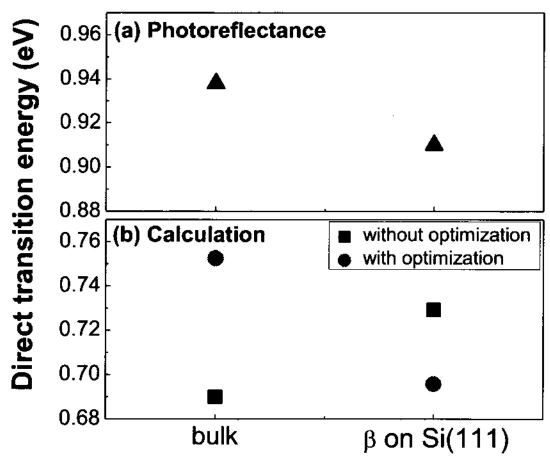


図 6.4　(a) PR により求めた E_g、および(b) 理論計算により求めた E_g

表 6.4　構造最適化の有無による原子座標の変化(上段:最適化なし、下段：あり)

	x	y	z
Fe_1	0.2156 0.2167	0	0
Fe_2	0.5000	0.3085 0.3068	0.1856 0.1881
Si_1	0.1285 0.1282	0.2742 0.2736	0.0516 0.0495
Si_2	0.3734	0.0456 0.0444	0.2256 0.2271

表 6.5　MedeA を用いた β-$FeSi_2$ バンド計算条件

計算タイプ	k-spacing	カットオフ値	バンド図描画時 k 点数
Structure Optimization	12 × 12 × 12	348.248 eV	240 点

実験結果に近い計算結果が得られたことから、この原子座標の変化は有意であり、β-$FeSi_2$ における第一原理計算では、原子座標、即ち結晶対称性が重要な役割を果たすことが見出された。表 6.5 に、確立した計算条件を示す。以下の計算ではこの条件を用いて計算を行う。

6.3. 第一原理計算によるバンド構造変調の検証

5.3.1 において、熱処理温度に対応した格子変形と直接遷移エネルギーの振る舞いに相関があることを見出した。この結果は、理論計算[1,2]により示された β-$FeSi_2$ におけるバンド構造と格子変形の相関を初めて実験的に実証したものである。しかし、その格子変形量や E_g 変化量は、理論計算報告例と比較し小さい。また、理論計算では、体積不変の条件下で計算されており、実際の試料に即した条件で理論計算が行われていない。そこで、これまで、XRD 法や PR 法により実験検証を行ったパラメータを用いて実際の試料に即した条件で計算を行うことにより、β-$FeSi_2$ のバンド構造に対するひずみの効果を検証した。

実験方法として、6.2.において最適化を行った条件で計算を行った。第一原理計算コード

には VASP5.2 を、擬ポテンシャルには PAW(射影演算子補強波)、密度汎関数には GGA-PBE(一般化勾配近似)、k 点のサンプリング個数は 12 × 12 × 12 とした。また、計算に際して、系のエネルギーが最小となるように原子座標を変化させ、構造最適化を行った。検証にはバルク試料、Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜、および Si(001)基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜を用いた。使用した試料の格子定数、体積、および 5.3.1.で PR 法により求めた E_g を表 6.6 に示す。バルクからの体積変化率に対して PR 法により実験的に求めた E_g をプロットした図から(図 6.5)、バルクと比較しエピタキシャル膜では、体積減少・増加に依らず E_g が減少している。これらの試料について、第一原理計算によりバンド計算を行った。結果を図 6.6 に示す。バルクとエピタキシャル膜では、バンド構造自体には顕著な差異は見られないが、Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜、Si(001)基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜ともにバルクと比較し、E_g が減少している様子が見られた。バルクからの体積変化率に対して、PR 法により実験的に求めた E_g と、理論計算により求めた Y 点における E_g を併せてプロットした図を示す(図 6.7)。理論計算により求めた E_g も、体積の増加・減少に依らず減少しており、PR 法による実験結果が計算によっても再現された。一般に、Si や GaAs などの一般的な半導体では体積減少に伴い E_g が増加する[8]。また、β-$FeSi_2$ においても、高圧条件下における理論計算において、a 軸、b 軸、c 軸の全ての格子定数が収縮するという等方的変化では、体積減少に伴い E_g が増加すると報告されている[9]。

表 6.6　理論計算に用いたバルク、β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜の格子定数・体積・E_g

	bulk		β on Si(111)	β on Si(001)
a(Å)	9.881	a(Å)	9.9668	9.8560
		$\Delta a/a_{bulk}$(%)	+ 0.87	- 0.25
b(Å)	7.799	b(Å)	7.7697	7.8535
		$\Delta b/b_{bulk}$(%)	- 0.38	+ 0.70
c(Å)	7.849	c(Å)	7.7876	7.8751
		$\Delta c/c_{bulk}$(%)	- 0.78	+ 0.33
V(Å^3)	604.859	V(Å^3)	603.0603	609.5650
		$\Delta V/V_{bulk}$(%)	- 0.30	+ 0.78
E_g by PR (eV)	0.938		0.913	0.932, 0.910

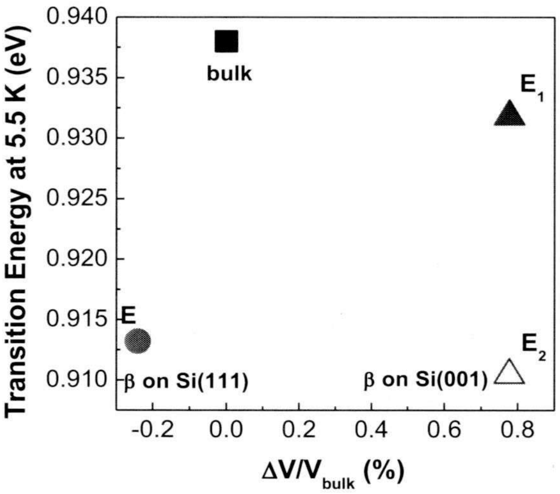


図 6.5　PR から求めた β-$FeSi_2$ バルク単結晶、および Si 基板上 β-$FeSi_2$ の E_g

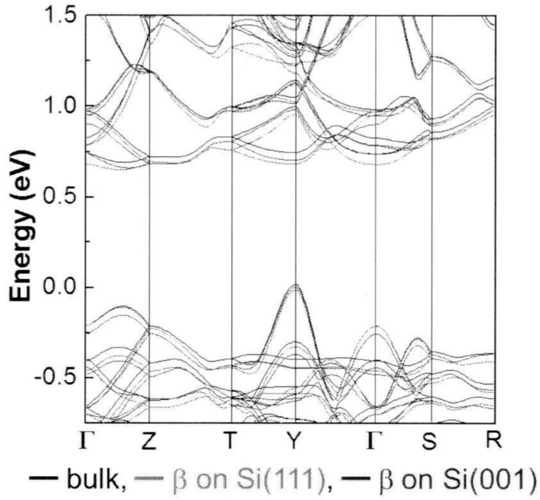


図 6.6　β-$FeSi_2$ バルク単結晶、および Si 基板上 β-$FeSi_2$ のバンド図

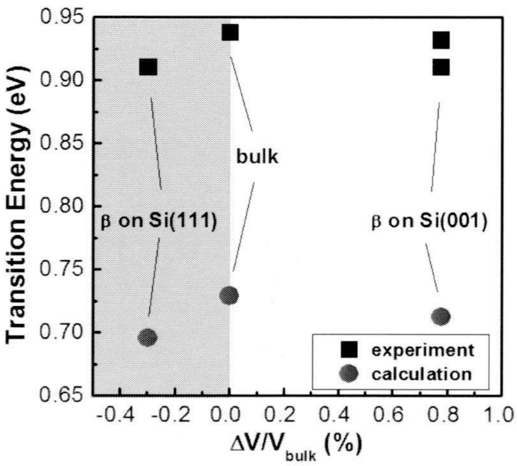


図 6.7　PR、および理論計算から求めた E_g

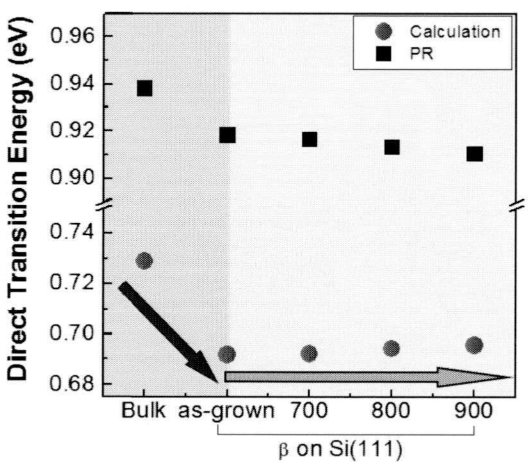


図 6.8　PR、および理論計算から求めた熱処理を行った際の E_g

以上の事実をもとに今回の PR・計算結果を検討すると、Si(001)基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜で見られた体積減少に伴う E_g の減少は一般的な振る舞いとして理解できる。一方で、Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜では体積減少に伴い E_g が減少しており、一般的な振る舞いでは理解できない結果を示している。よって、これまでの第一原理計算においても示唆されているように、特定の格子定数変化が E_g 変化に寄与している可能性が考えられる。この特異な振る舞いについて、議論を行うために、Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜の熱処理温度依存性について検討を行う。as-grown および、700, 800, 900°C において 16 時間真空中で熱処理を行った Si(111)基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜について、バンド構造計

算を行った。計算から算出した Y 点における E_g、および PR から求めた E_g を熱処理温度に対してプロットした図を図 6.8 に示す。また、バルクの E_g も併せて示す。また、バルクと as-grown エピタキシャル膜における各軸格子定数の差異、および、エピタキシャル膜の熱処理に伴う格子定数の変化量を表 6.7 に示す。バルクと as-grown エピタキシャル膜の E_g に着目すると、バルクと比較し、格子変形が導入されている、つまりひずみがかかっている as-grown エピタキシャル膜は、PR 結果、計算結果ともに E_g が大きく減少することを示している。格子定数変化に着目すると、a 軸格子定数の伸長、もしくは c 軸格子定数の収縮度合いがそれぞれ +0.81 %、-0.71 %と大きく、これらの格子定数変化が E_g 減少に主に起因している可能性が考えられる。また、エピタキシャル膜の熱処理に伴う E_g 変化に着目すると、熱処理温度の上昇に伴い、PR 結果では E_g は減少する一方、計算結果では増加している。

表 6.7 バルクと as-grown エピタキシャル膜における格子定数の差異、および
エピタキシャル膜の熱処理に伴う格子定数の変化量

	Bulk → β on Si(111)	β on Si(111)アニール
Δa (%)	+ 0.81	+ 0.06
Δb (%)	- 0.23	-0.15
Δc(%)	- 0.71	-0.07
ΔE_g (meV)	- 33	4

このように、熱処理に伴う振る舞いでは、理論計算は実験結果を厳密に再現することはできなかったが、要因として、以下のことが考えられる。実験において、格子定数の算出では b 軸と c 軸の格子定数は β(460)(406)という一つのピークに対し、XRD のバルク回折強度因子に基づいてピーク分離を行い算出している。ピーク分離において、β(460)と β(406)が等しい体積で存在していると仮定しており、この仮定から算出した b 軸と c 軸の格子定数は若干の誤差が含まれる可能性が考えられる。この誤差により、PR 結果と計算結果が相違を来した可能性が考えられる。計算結果に着目すると、先ほどのバルクと as-grown エピタキシャル膜の比較と比べて、各軸格子変形の量は大きくないものの、b 軸格子定数の収縮が支配的で、この収縮が E_g 増加に主に寄与した可能性が考えられる。

各軸格子定数が E_g に及ぼす効果を検討するため、バルク格子定数を基準として、一軸の

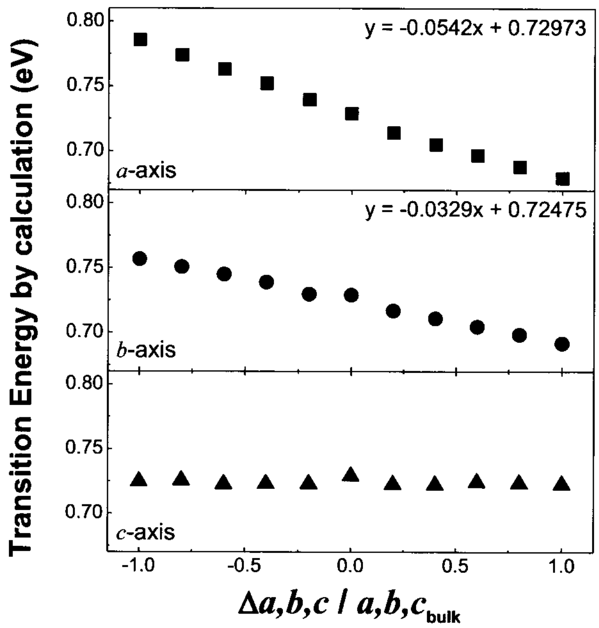


図 6.9　β-$FeSi_2$バルク格子定数から一軸変化を仮定した際の E_g

格子定数のみを-1.0 %から 1.0 %まで変化させた場合の計算を行い、各軸格子定数の寄与を検討した。結果を図 6.9 に示す。*a* 軸、および *b* 軸の伸長に伴い、E_gは一意的に減少することが明らかになった。また、c 軸の寄与は小さいことが明らかになった。よって、先程のバルクと as-grown エピタキシャル膜の比較では *a* 軸伸長が E_gの減少に主に寄与したこと、またエピタキシャル膜における熱処理では *b* 軸格子定数の収縮が E_g増加に主に寄与したと理解できる。また、図 6.9 から、*a* 軸と *b* 軸が共に伸長するような格子変形が実現できれば、大きな E_g減少が達成できる可能性が理論的に示されたと考えられる。

これまでは格子定数に着目して議論したが、構造最適化の必要性を検討する中で、β-$FeSi_2$における第一原理計算では、原子座標位置が重要な役割を果たすことが見出された。そこで、原子座標、および原子間距離がバンド構造に影響を及ぼしている可能性についても検討を行う。図 6.10 に β-$FeSi_2$エピタキシャル膜における状態密度(Density of State, DOS)を示す。また、表 6.8 に第一原理計算から算出した *Y* 点における価電子帯(Valence Band)、および伝導帯(Conduction Band)の Partial Charges of State を示す。既報告[5]と同様に、本結果 *Y* 点においては、Fe 原子の Partial Charges が支配的であることが明らかである。そこで、Fe が関与する原子間距離に着目する。図 6.11 に、バルクとエピタキシャル膜における E_gと Fe が関与する原子間距離、および、図 6.9 において、*a* 軸のみが変化したと仮定した場合の E_gと Fe が関与する原子間距離を示す。この結果をまとめると表 6.9 となる。この結果は、Fe-Si

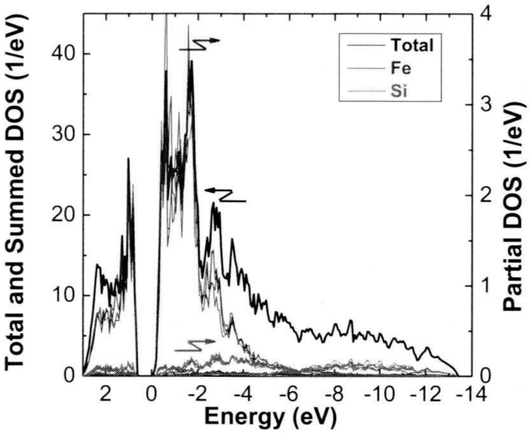


図 6.10　β-$FeSi_2$の電子状態密度(DOS)

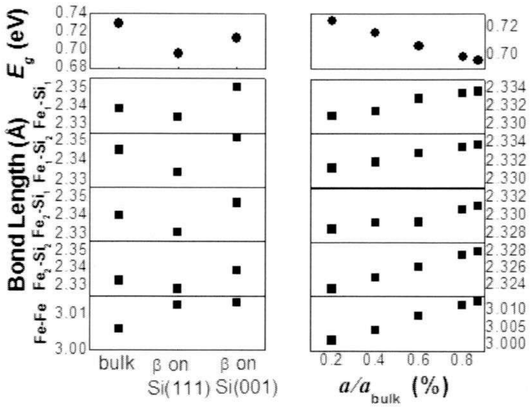


図 6.11　バルクとエピタキシャル膜、および a 軸変化時の E_g と原子間距離の振る舞い

の原子間距離は伸長、収縮に依らず E_g が減少することを示しており、Fe-Si 原子間距離の E_g変化に対する寄与は小さい可能性が考えられる。一方で、Fe-Fe原子間距離に着目すると、この原子間距離の伸長が E_g減少に寄与している可能性が考えられる。

以上に示したβ-$FeSi_2$における第一原理計算から、a 軸と b 軸が共に伸長するような格子変形が実現できれば、大きな E_g減少が達成できる可能性が存在すること、また、Fe-Fe 原子間距離の伸長が E_g減少に寄与している可能性があることが明らかになった。

表 6.8　Y点における価電子帯、および伝導帯における Partial Charges of State

		Fe_1	Fe_2	Si_1	Si_2
V.B	s	0	0.8	0	0
	p	4.8	6.8	7.2	6.4
	d	4.4	8.4	3.2	3.2
	total	9.2	16.4	11.2	9.6
C.B	s	0.4	0	0.8	3.2
	p	0.4	0	1.6	0.8
	d	20.0	61.2	0	0.8
	total	21.2	61.2	2.4	4.0

表 6.9　原子間距離の振る舞い

<table>
<tr><th colspan="2"></th><th>Fe-Si</th><th>Fe-Fe</th><th>E_g</th></tr>
<tr><td rowspan="2">バルク・エピ膜比較</td><td>β on Si(111)</td><td>収縮</td><td rowspan="3">伸長</td><td rowspan="3">減少</td></tr>
<tr><td>β on Si(001)</td><td>伸長</td></tr>
<tr><td colspan="2">β on Si(111) の a 軸のみ変化</td><td>伸長</td></tr>
</table>

6.4. 結言

本章では、実際の試料に即した条件で第一原理計算を行い、β-$FeSi_2$ のバンド構造に対するひずみの効果を検証した。確立した計算条件を用いて、構造最適化を伴う理論計算を行ったところ、フォトリフレクタンス法による実験結果を再現することができた。また、この計算の過程で原子座標が結果に大きく寄与することを見出した。フォトリフレクタンス法・第一原理計算共に、体積の増加・減少に依らず E_g が減少するという結果を示したが、一般的な半導体では体積減少に伴い E_g が増加する。また、外圧による等方圧縮を仮定した β-$FeSi_2$ においても体積減少に伴い E_g が増加すると予測されている。よって、体積増加に伴う E_g の減少は、体積変化だけでは理解できない。そこで、特定の格子定数の寄与、または特定の原子間距離の寄与に着目して検討を行った。その結果、a 軸と b 軸が共に伸長するような格子変形が実現できれば、大きな E_g 減少が達成できる可能性が存在すること、また、Fe-Fe 原子間距離の伸長が E_g 減少に寄与している可能性を示す結果が得られた。

参考文献

[1] D. B. Migas and L. Miglio, Phys. Rev. B **62,** 11063 (2000).

[2] K. Yamaguchi and K. Mizushima, Phys. Rev. Lett. **86**, 6006 (2001).

[3] J. Tani, M.Takahashi, and H. Kido, Physica B: Condensed Matter **405**, 2200 (2010).

[4] S. J. Clark, H. M. Al-Allak, S. Brand, and A. Abram, Phys. Rev. B **58,** 10389 (1998).

[5] E. G. Moroni, W. Wolf, J. Hafner, and R. Podloucky, Phys. Rev. B **59,** 12860 (1999).

[6] A. B. Filonov, D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, N. N. Dorozhkin, G. V. Petrov, and V. E. Borisenko, J. Appl. Phys. **79**, 7708 (1996).

[7] J. Tani and H. Kido, J. Solid State Chemistry **163**, 248 (2002).

[8] S. M. Sze , 半導体デバイス(第 2 版)一基礎理論とプロセス技術, 産業図書

[9] Y. Mori, T. Ikai, R. Teranishi, and K. Takarabe. Phys. Stat. sol. (b) **235,** 302 (2003).

第 7 章

β-FeSi$_2$ におけるひずみ制御手法の検討

7.1. 緒言

本章では、Si 基板上 β-FeSi$_2$ エピタキシャル膜に対してひずみ制御を行う手法について検討を行う。第 5 章で明らかにした格子変形と直接遷移エネルギーの相関から、直接遷移化には a 軸格子定数をあと 0.21%程度伸長させる必要があると推測され($\Delta a/a_{\mathrm{bulk}} = 0.88$ %(現状) → 1.09 %)、直接遷移化に向けひずみを導入する手法の確立が必要となる。本研究では、ひずみ制御の手法として、第三元素の導入を検討した。第三元素の選定にあたり、MBE チャンバーを汚染しないことが必要である。本研究室では、キャリア密度 4×10^{16} cm^{-1} 程度(n 型)という低キャリア密度を示す Si 基板上 β-FeSi$_2$ エピタキシャル膜の作製にも成功している[1]。チャンバーへのメモリー効果が大きい元素の使用は今後の LED 素子や受光素子の作製の際に、キャリア密度制御に悪影響を及ぼす可能性が考えられる。そこで、本研究では、第三元素として、Al と Ge を選定した。これらの元素の原子半径はいずれも Si より大きいため、Si サイトを置換することによる格子定数の増加が期待できる[2-4]。また、Al にはアモルファス Si の固相成長速度を増幅する効果があり[5](図 7.1)、この効果を利用した高品質 β-FeSi$_2$ エピタキシャル膜の作製も期待できる[6]。さらに、Al はチャンバーを汚染する心配はない一方で、活性化率は小さいものの β-FeSi$_2$ に対して p 型ドーパントとして作用するため、キャリア制御も期待できるという利点もある。一方、Ge は Si と同じ V 族元素であるため、ほぼドナーやアクセプターとして働くことはない。また、β-FeSi$_2$ 中への Ge 添加だけでなく、Si 基板上に SiGe 層を作製し、その上に β-FeSi$_2$ を成長するという方法も考えられ、2 通りのひずみ制御手法が検討可能であるという利点も存在する(図 7.2)。β-FeSi$_2$ 中への Ge 添加の試みはこれまでに数例の報告例が存在する[7,8]。しかし、いずれの報告例も固相成長法(Solid-phase epitaxy ; SPE)や熱反応堆積法(Reactive deposition epitaxy ; RDE)といった熱拡散による成長方法のため、SiGe や Ge 単体が成長してしまう問題があった。一方で、MBE 法のような非平衡成長法を用いることにより、これらの問題を克服することが可能である可

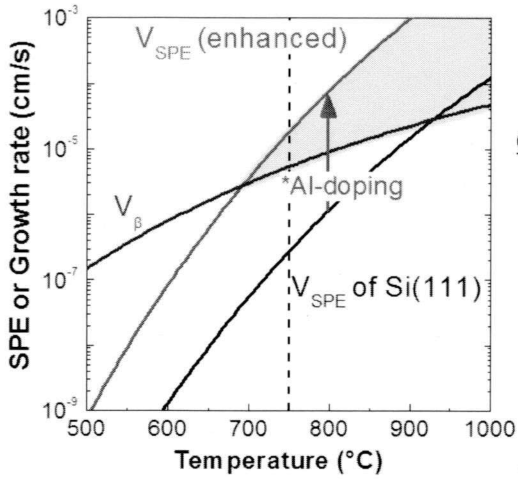


図 7.1　Al 添加による Si の増速固相成長効果　図 7.2　Ge 添加による β-$FeSi_2$ のひずみ制御手法

能性が考えられる。以上のような背景を基に、本章では、MBE 装置を用いて β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜に対して Al, Ge の添加を試みた。また、これらの第三元素の添加が結晶構造および直接遷移エネルギーに及ぼす効果を検討した。

7.2. β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜への Al 添加

7.2.1. Al 添加 β-$FeSi_2$ の成長と結晶構造評価

RCA 洗浄を行った Si 基板上に、RDE 法により Al 添加 β-$FeSi_2$ 薄膜の作製を行った。基板温度は無添加 β-$FeSi_2$ 薄膜の作製時において最適基板温度とした 670°C とした。鉄の堆積速度は 0.08 Å/sec、β-$FeSi_2$ 膜厚は 100 nm とした。Al セルの温度(T_{Al})を 830～950°C の間で変化させることにより Al 濃度を変化させた試料を作製した。

Al が最も高濃度に添加されていると考えられる T_{Al} = 950°C 試料の、成長中および成長終了後(β-$FeSi_2$ 膜厚 : 100 nm)における RHEED 回折像を図 7.3 に示す。無添加試料の RHEED 回折像も併せて示す。RHEED 像の時間変化には Al 添加による顕著な差異は見られず、成長終了時にはいずれの試料も β-$FeSi_2$ のエピタキシャル成長を示すストリークが見られた。

Al 添加濃度(x, β-$Fe(Si_{1-x}Al_x)_2$)を求めるため SIMS 測定を行った。β-$FeSi_2$ に Al をイオン注入(20 keV, 5×10^{15} cm^{-2})した試料の SIMS 分析より相対感度因子を求め、Al 添加濃度を算出した。T_{Al} = 875, 900, 925, 950°C の 4 つの試料に対して SIMS 測定を行った。SIMS 測定を行っ

図 7.3　Al 添加 β-$FeSi_2$ の RHEED 像
T_{Al} = 950ºC, <112>入射

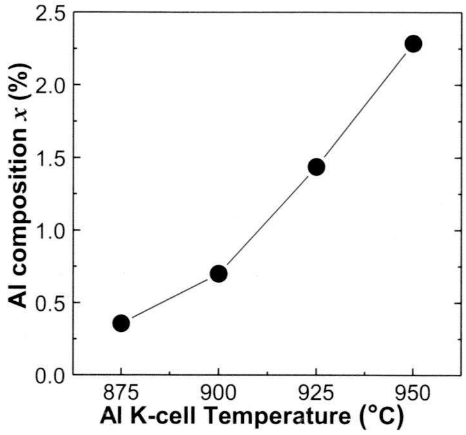


図 7.4　Al k セル温度と SIMS により同定した β-$FeSi_2$ 中の Al 添加濃度 x　(β-$Fe(Si_{1-x}Al_x)_2$)

た試料について、Al 添加濃度を Al セル温度に対してプロットした結果を図 7.4 に示す。この図は、Al セル温度により Al 添加濃度の制御が可能であることを示している。図 7.5 に T_{Al} = 950°C 試料における深さ方向の SIMS プロファイルを示す。Al が β-$FeSi_2$ の膜厚である 100 nm 程度にほぼ均一に存在しており、添加した Al が β-$FeSi_2$ 全体にほぼ均一に添加されていると考えられる。SIMS 測定を行わなかった試料の Al 添加濃度については、SIMS 測定を行った 4 つの試料の SIMS 結果と Al セル温度から推測を行った。各試料における Al 添加濃度を表 7.1 に示す。Al セル温度を変化させることにより、x = 0.007 – 2.3 %の範囲で Al 添加試料を作製した。

表 7.1 各 Al K セル温度における Al 添加濃度

Al セル温度 T_{Al} (°C)	Al 添加濃度 x (%)
830	0.007
845	0.03
865	0.14
870	0.19
875	0.23
880	0.28
900	0.70
925	1.4
950	2.3

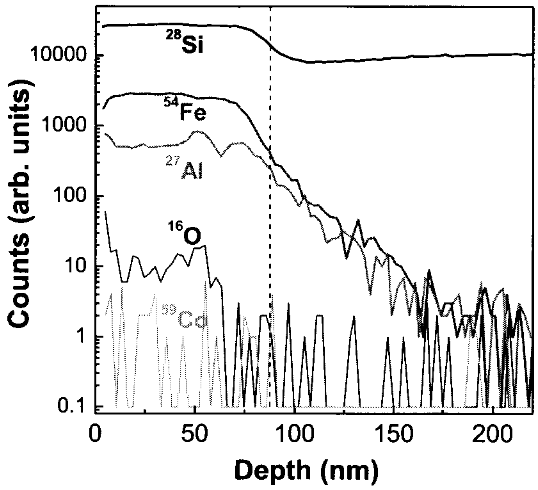


図 7.5 Al 添加 β-$FeSi_2$ の SIMS 深さ方向プロファイル ($x = 2.3\%$)

次に、Al 添加が結晶構造に対して及ぼす影響を検討するため、SIMS 測定を行った $x = 0.23$, 0.70, 1.4, 2.3 %の 4 つの試料に対して XRD 測定を行った。2θ-θ 測定の結果を図 7.6 に示す。いずれの試料においても、Si(111)基板上への β-$FeSi_2$ エピタキシャル成長方位である β(220)(202) と β(440)(404) のピークのみが観測され、Al を添加した場合においても β(110)(101)//Si(111)エピタキシャル成長が確認できた。以上の結果から、今回の実験では、Al 添加濃度 x =2.3% までの Al 添加 β-$FeSi_2$ をエピタキシャル成長することに成功した。

β(220)(202)のピーク付近の拡大図を図 7.7 に示す。Al 添加濃度の増大に伴い、β(220)(202)のピークが低角側にシフトした。Al 添加量の増大に伴い、β-$FeSi_2$ における格子定数が変化している可能性が考えられる。そこで、非対称反射 X 線回折法(HRXRD)を行い、各軸格子定数の算出を行った。β(800)回折ピークより a 軸格子定数を、β(460)(406)回折ピークより b,c 軸格子定数を求めた。図 7.8 に β(800)回折ピークを、図 7.9 に β(460)(406)回折ピークを示す。Al 添加濃度の増大に伴い、いずれのピークも低角度側にシフトした。これらのピークから算出した各軸格子定数と Al 添加濃度の関係を図 7.10 に示す。図 7.10(a)に a 軸格子定数、図 7.10(b)に b,c 軸格子定数の結果を示す。全ての軸において、Al 添加濃度の増大に伴う格子定数の増大が見られた。また、この図から、Al 添加濃度と各軸格子定数の間には直線関係、すなわちベガード則が成り立つと考えられる。各軸格子定数と Al 添加濃度 x (β-$Fe(Si_{1-x}Al_x)_2$) の間には下記の式が成り立つことが明らかになった。

$$a = 9.893 + 0.154\,x\ (\text{Å}) \qquad (7\text{-}1)$$

$$b = 7.789 + 0.563\,x\ (\text{Å}) \qquad (7\text{-}2)$$

$$c = 7.801 + 0.437\,x\ (\text{Å}) \qquad (7\text{-}3)$$

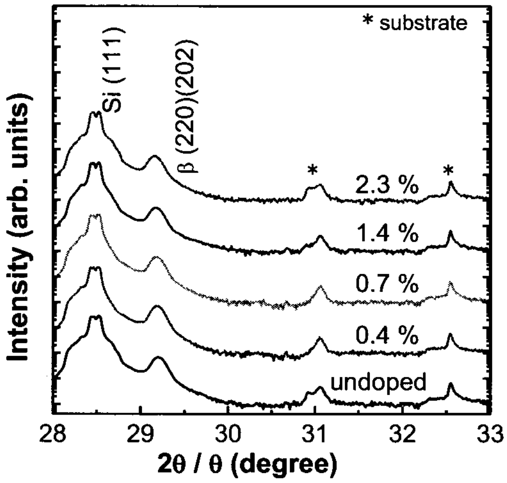


図 7.6　Al 添加 β-$FeSi_2$ における XRD 2θ-θ 測定結果

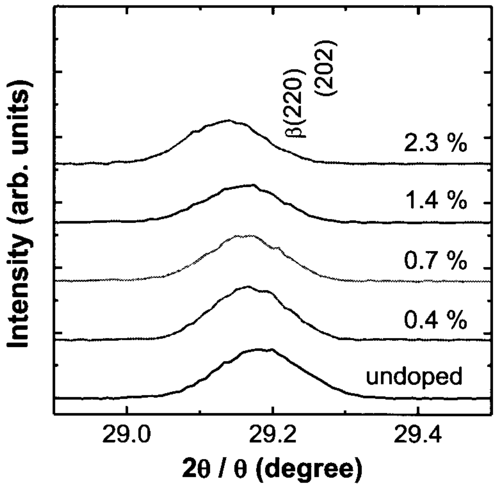


図 7.7　Al 添加 β-$FeSi_2$ における XRD 2θ-θ 測定結果(拡大)

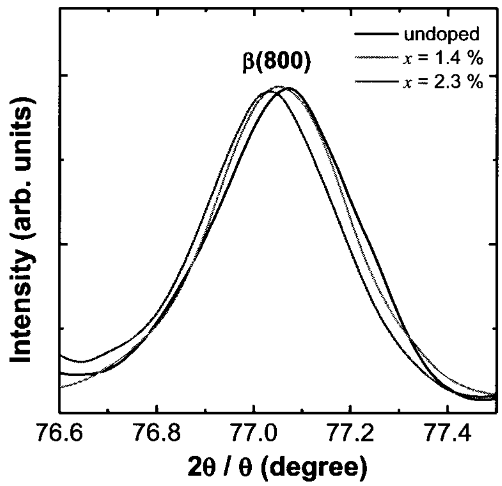


図 7.8　β-$FeSi_2$(800)回折ピークの Al 添加濃度依存性

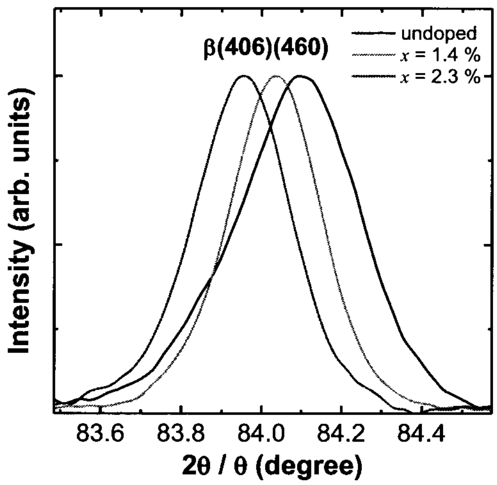


図 7.9　β-$FeSi_2$(460)(406)回折ピークの Al 添加濃度依存性

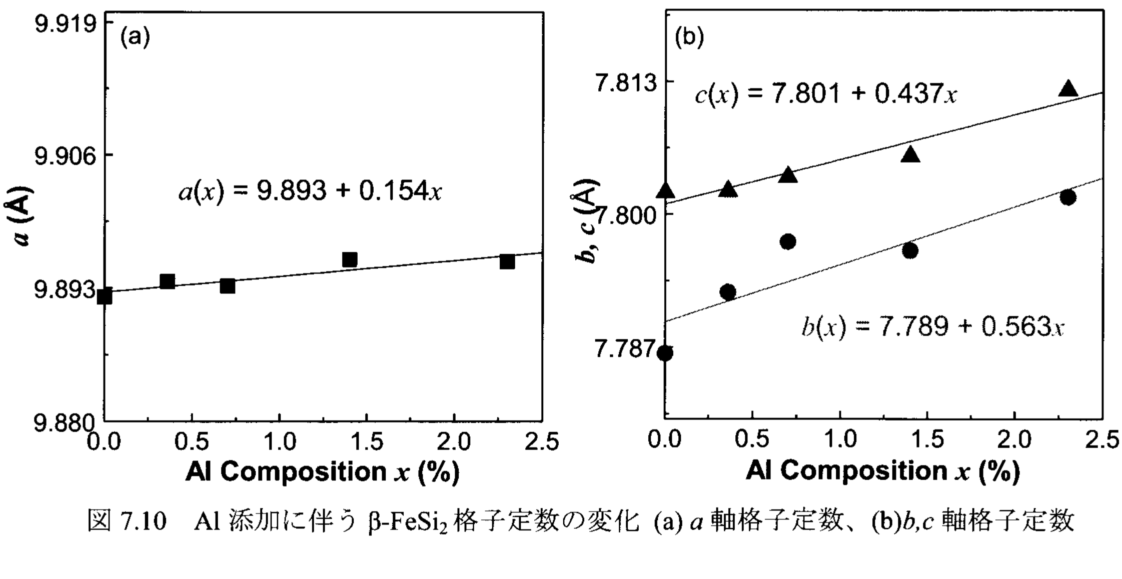


図 7.10　Al 添加に伴う β-$FeSi_2$ 格子定数の変化 (a) a 軸格子定数、(b)b,c 軸格子定数

以後、このベガード則による数式を用いることにより、XRD 測定により算出した格子定数から Al 添加量を推測することが可能であると考えられる。Al 添加が β-FeSi$_2$の結晶性に及ぼす効果を検討するため、XRD ロッキングカーブ測定を行った。結果を図 7.11 に示す。Al 添加試料は無添加試料と比較し、FWHM 値が減少している。また、Al 添加量の増大に伴い FWHM 値が減少する傾向が見られた。また、2θ 薄膜 XRD 測定の結果を図 7.12 に示す。無添加β-FeSi$_2$ では多数の回折ピークが存在しており、多くの多結晶の存在を示唆している。一方、Al 添加試料では、無添加 β-FeSi$_2$において確認された多結晶ピークが一部消失していることが確認できた。よって、Al 添加、および添加量の増大に伴い、β-FeSi$_2$エピタキシャル膜の結晶性が向上していると考えられる。ノマルスキー微分干渉顕微鏡による表面観察結果を図 7.13 に示す。倍率 1000 倍で観察を行った。Al 添加量の増大に伴い、凸凹の密度が減少している。よって、Al 添加量の増大に伴い、表面平坦性が向上することが明らかになった。

以上の XRD、表面像の結果は、Al 添加に伴い結晶性・表面平坦性が向上することを示している。よって、結晶性に悪影響を及ぼさずに格子定数を伸長させることが可能な Al 添加は β-FeSi$_2$のひずみ制御の手法として有望であると考えられる。

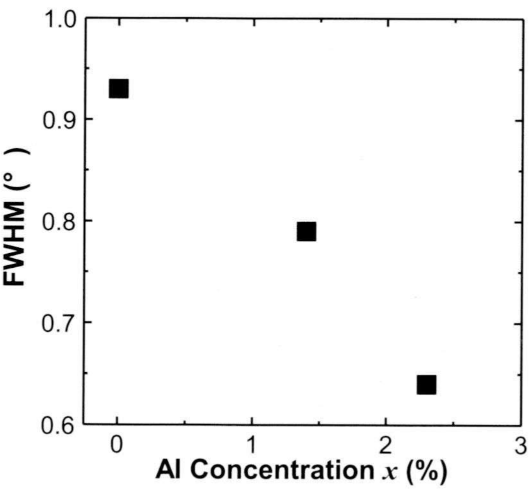


図 7.11　Al 添加 β-FeSi$_2$における β-FeSi$_2$(220)(202)ロッキングカーブ測定結果

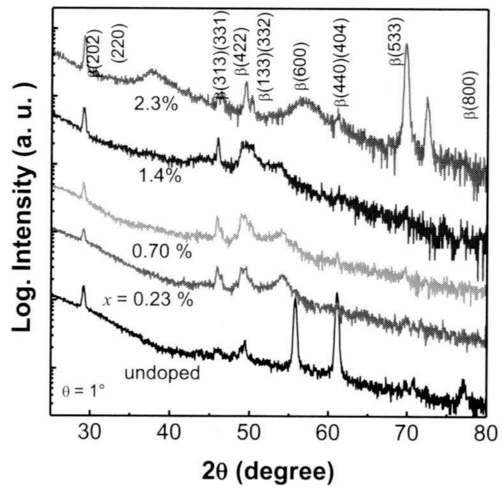


図 7.12　Al 添加 β-FeSi$_2$における XRD 2θ 測定結果

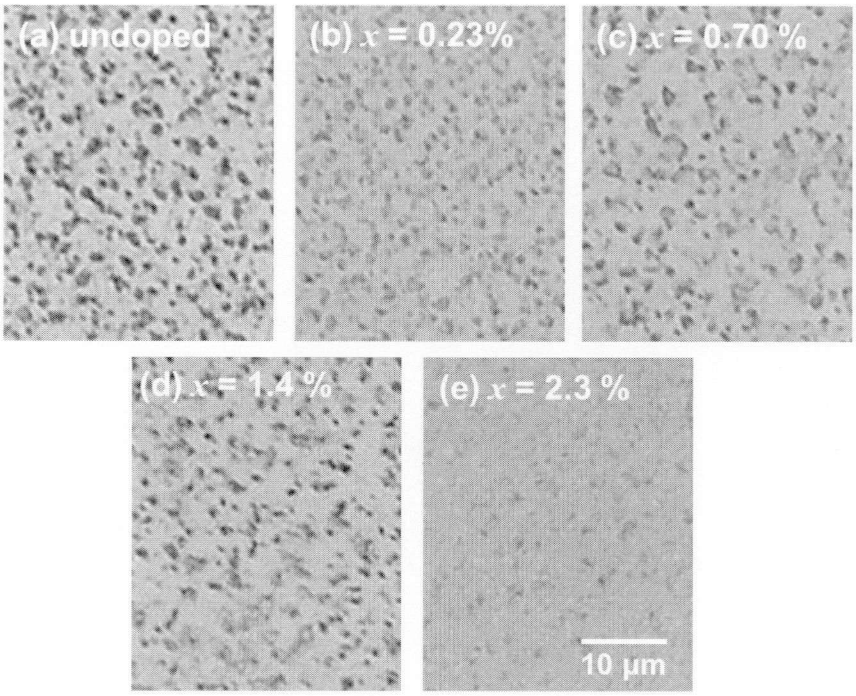


図 7.13　Al 添加 β-FeSi$_2$ の表面モフォロジー

7.2.2. Al 添加 β-FeSi$_2$ における分光評価

7.2.1 において、Al 添加濃度の増大に伴う格子定数の増加が見られた。この格子変形がバンド構造に及ぼす効果を検討するためフォトリフレクタンス(PR)測定を行った。測定は 77 K において行った。Al 添加、および無添加試料における PR スペクトルを図 7.14 に示す。Al 添加試料では高エネルギー側の振動成分が見られ、この振動成分は Al 濃度が上昇するほど顕著になる傾向が見られた。この振動成分は、3.4.に示したフランツ・ケルディッシュ振動(FKO)である可能性が考えられる。FKO は電場強度が高い時や、変調レーザの強度が高い場合に、バンド端よりも高エネルギー側に観測される周期的な振動成分である。この FKO は、振動成分の極大点・極小点をバンド端側から数えたとき、その番号とエネルギーが次の式のような関係を持つことが報告されている[9]。

$$E_j = \hbar\theta\{3\pi[(j-1/2)/2]\}^{2/3} + E_g \qquad (7\text{-}4)$$

ここで、j は極大点、極小点の番号、E_j は各番号に対応する極大点および極小点のエネルギー、E_g はバンドギャップエネルギーを表している。また、電気光学エネルギーの式は以下の通り与えられる。

$$\hbar\theta = (e^2F^2\hbar^2/8\mu)^{1/3} \qquad (7\text{-}5)$$

ここで、F は電界強度、μ はキャリア移動度を表している。(7-4)式を変形すると j に対する $(4/3\pi)(E_j - E_g)^{2/3}$ の関数は直線となり、その傾きは$(\hbar\theta)^{2/3}$ に対応する。この傾きの値と(7-5)式より、表面電場 F を導出することができる[10]。Al 添加試料について、j に対して$(4/3\pi)(E_j - E_g)^{2/3}$ をプロットした結果を図 7.15 に示す。各点は直線上に存在しており、傾きから計算した電界強度は $x \geq 0.14$ %で 150 kV/cm となることが明らかになった。この値は、同様の実験を行い求めた無添加 IBS 試料における値 50 kV/cm と比較すると非常に大きく、Al 添加に伴う電界強度の増加が示唆された。また、$\hbar\theta = 32$ meV、$eFa = 0.01$ meV (a は格子定数)、Aspnes の式から算出した $\Gamma < 15$ meV であることから、Al 添加試料は中電界領域となる条件である $\Gamma \leq \hbar\theta$、$eFa \ll E_g$ を満たしている。よって、Al 添加試料において見られた振動成分は FKO であると言える。Al 濃度 $x \geq 0.14$ %の試料ではこの FKO は大きくなり、直接遷移エネルギーを示す 3 次微分形のシグナルに重畳するため、Al 添加試料における直接遷移端 $E_{dir.}$ の検討を行うことはできなかった。直接遷移エネルギーの算出には他の手法を検討する必要があると考えられる

次に、この大きな電界強度がどの空乏層にかかっているか検討を行う。Si 基板上 β-$FeSi_2$ では (1) β-$FeSi_2$ と空気の間の表面空乏層と、(2) β-$FeSi_2$ と Si 基板の間の界面空乏層という 2 つの空乏層が考えられる。Si 基板を n 型から p 型に変化させた試料、すなわち界面空乏層が異なる試料(図 7.16)を作製して、PR 測定を行った。結果を図 7.17 に示す。基板を変化させても同様の PR スペクトル・電界強度を示したことから、この電界強度は表面電界によるものであることが明らかになった。

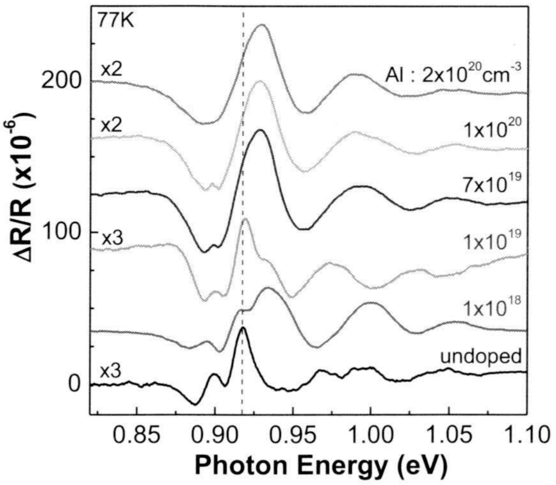


図 7.14　Al 添加 β-$FeSi_2$ の PR スペクトル

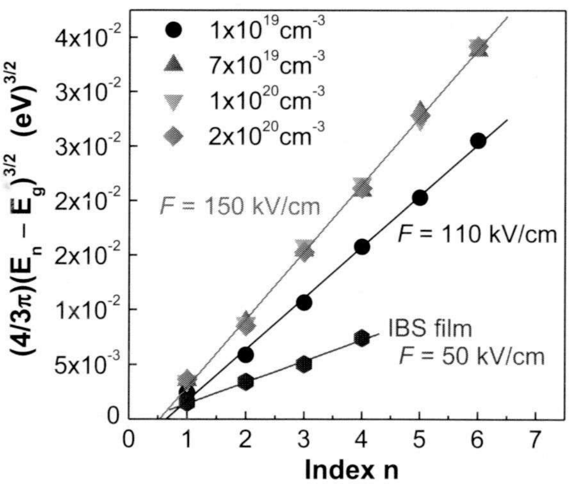


図 7.15　Al 添加 β-$FeSi_2$ における FKO 解析

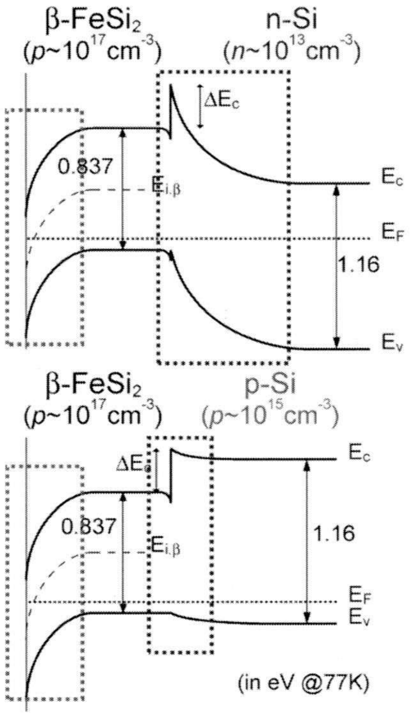


図 7.16　Si 基板に依存した異なる β-FeSi$_2$/Si ヘテロ界面

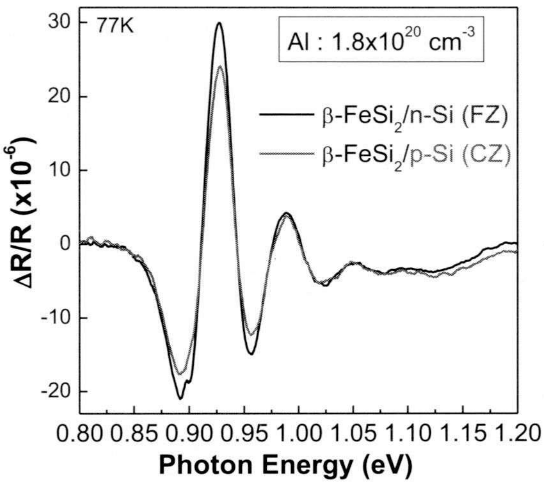


図 7.17　異なる Si 基板上 β-FeSi$_2$ の PR スペクトル

次に得られた表面電界強度から β-FeSi$_2$/空気界面における内蔵電位を算出する。測定された電界強度が表面電界のみによるものであるか検討を行う。試料表面にはレーザを照射しているため、光起電力が生じている。そのため、先ほど算出した電界強度には光起電力の効果が加わっている可能性が考えられる(図 7.18)。そこで、レーザの励起強度を変化させて PR 測定を行った。結果を図 7.19 に示す。励起強度が強いほど FKO 振動強度は大きくなるが、振動周期には変化は見られなかった。各励起強度において、 $(4/3\pi)(E_j\text{-}E_g)^{2/3}$ を j に対してプロットした結果を図 7.20 に示す。傾きは同じとなり、励起強度に依存せずに電界強度 F は 150 kV/cm となった。電界強度が励起強度に依存しないことから、光起電力効果の影響はなく、得られた F = 150 kV/cm という値は表面ポテンシャルにより得られた値であることが分かった。β-FeSi$_2$ 膜全体に均一に電界がかかっていると仮定すると(図 7.21)、内蔵電位 $q\phi_S$ は次式(8.1)で与えられる[11]。

$$q\phi_S = Fd + KT/e + \varepsilon F^2/2eN \quad (7\text{-}6)$$

ここで、F:電界強度、d: 空乏層厚さ、ε: 誘電率、N: キャリア密度である。その結果、Al 添加 β-FeSi$_2$ の内蔵電位は 1.6 eV と見積もられた。これは同様の実験を行い算出した無添加 IBS 試料の 0.5 eV という値と比較し増加している。Al 添加による内蔵電位増加の原因とし

て、Al 添加により深い表面準位が形成され、そこにフェルミ準位がピン止めされバンドが大きく曲がったためである可能性が考えられる。

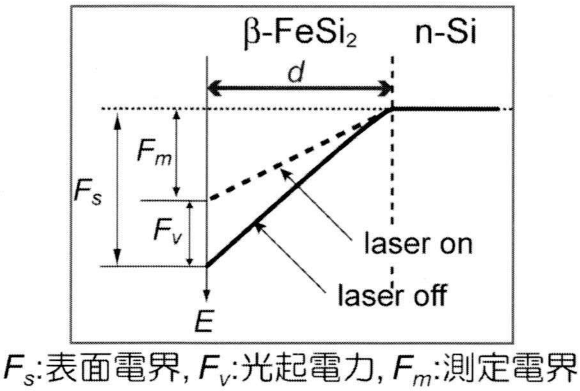


図 7.18　光起電力効果の模式図

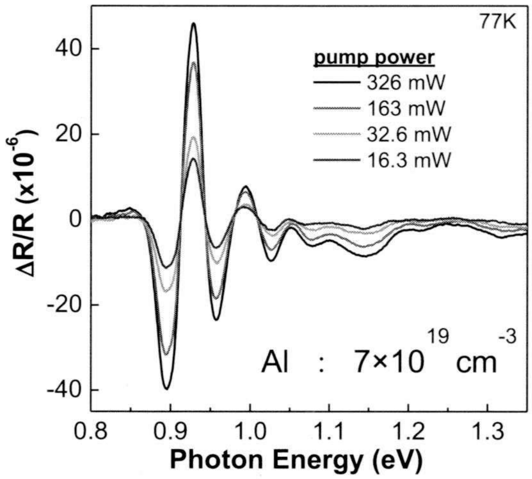


図 7.19　Al 添加 β-$FeSi_2$ における PR スペクトルの変調レーザ強度依存性

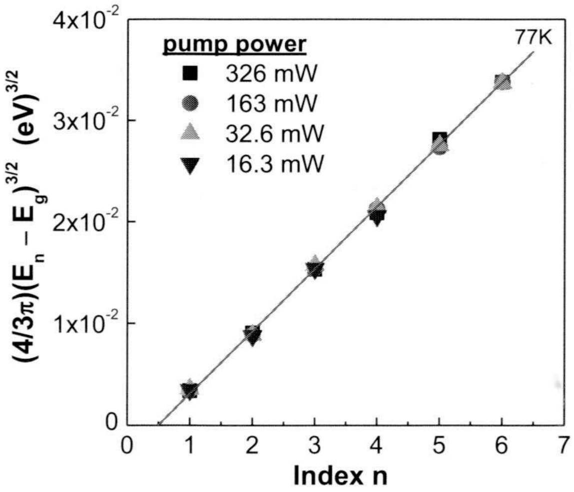


図 7.20 変調レーザ強度を変化させた場合の FKO 解析

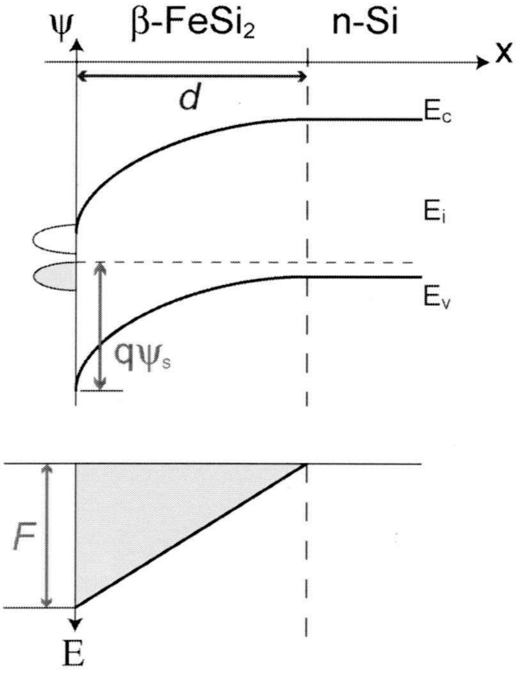


図 7.21 Al 添加による表面電界強度とピン止め効果

7.2.3. β-$FeSi_2$への Al 添加効果まとめ

RDE 法により、Al 添加 β-$FeSi_2$ 薄膜の作製を行った。$x = 0.007 - 2.3$ %の範囲で Al 添加に成功し、Al 添加に伴い結晶性・表面平坦性が向上することが明らかになった。また、Al 添加濃度の増大に伴い、a 軸, b 軸, c 軸の全ての格子定数が伸長することが明らかになった。よって、結晶性に悪影響を及ぼさずに格子定数を伸長させることが可能な Al 添加は β-$FeSi_2$ のひずみ制御の手法として有望であると考えられる。しかし、PR 測定では FKO の存在により直接遷移エネルギーを評価することができなかった。よって、Al 添加により直接遷移エネルギーがどの程度減少したかについて詳細は不明である。しかし、FKO を解析することにより、Al 添加に伴い 150 kV/cm という大きな表面電界強度を持つこと、また、内蔵電位は 1.6 eV であることが明らかになった。

7.3. β-$FeSi_2$エピタキシャル膜への Ge 添加

7.3.1. Ge 添加 β-$FeSi_2$の成長と結晶構造・分光評価

本節では、β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜中への Ge 添加成長条件、およびその評価について述べる。Ge 添加に関する既報告では、熱拡散による方法で成長した結果、SiGe の形成や Ge 単体が成長してしまい、β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜中へ Ge が添加されたという報告例はない。本研究では、非平衡成長方法である MBE 装置を用いて、RDE 法・MBE 法・テンプレート法により β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜中への Ge 添加を目指した。以下に結果を述べる。

<u>**(1) RDE 法による β-$FeSi_2$への Ge 添加の試み**</u>

RDE 法による β-$FeSi_2$ への Ge 添加を目指し、成長基板温度 T_s の検討を行った。Si(001)基板、および Si(111)基板へ成長を行った。Si(001)基板上への成長では RCA 洗浄とフラッシング処理を行った基板上に 50 nm の Si buffer 層を堆積させた。その後、T_s = 500 - 600°C にて RDE 法により Fe, Ge の同時供給により膜厚 50 nm の Ge 添加 β-$FeSi_2$ を作製した。一方、Si(111)基板上への成長では RCA 洗浄とフラッシング処理を行った基板上に、T_s = 600 - 750°C にて Fe, Ge の同時供給により膜厚 50 nm の Ge 添加 β-$FeSi_2$ を作製した。Ge のセル温度(T_{Ge})は T_{Ge}

= 1175°C とした。膜厚計の Si と Ge の堆積レートから、Ge 添加濃度 x は 11 %程度であると見積られる。

Si(001)基板上への Ge 添加 RDE 成長結果を示す。図 7.22 に、50 nm 成長終了時の RHEED 像を示す。無添加 β-FeSi$_2$ 成長時における最適成長温度 T_s = 550°C で作製した無添加試料の結果もあわせて示す。無添加では β-FeSi$_2$(100)//Si(001)エピタキシャル成長を示す鮮明なストリークが確認できた。一方、Ge 添加試料の RHEED 像は、T_s によらずスポッティーな像を示し、成長相の同定を行うことはできなかった。ノマルスキー微分干渉顕微鏡による表面像を図 7.23 に示す。無添加比較し、Ge 添加により島状組織のサイズが大きくなった。この島状組織は供給した Ge に起因していると考えられ、RHEED からも示唆されたように、Ge 添加に伴う表面平坦性の悪化が認められた。XRD 2θ-θ 測定の結果を図 7.24 に示す。無添加試料では Si(001)基板上へのエピタキシャル成長方位である β(800)ピークが確認できたが、Ge 添加試料では、いずれの T_s においても β(800)のピークは見られず、β-FeSi$_2$ のエピタキシャル成長は確認できなかった。2θ 測定の結果を図 7.25 に示す。β-FeSi$_2$ 相や ε-FeSi 相のピークが存在し、多結晶化が示唆された。さらに Ge 添加試料では Ge(311)のピークが見られ、供給した Ge が単体で存在している可能性が考えられる。成長相についてさらなる検討を行うため、ラマン測定を行った。結果を図 7.26 に示す。無添加試料では、ラマン散乱強度は小さいものの、β-FeSi$_2$ バルク単結晶で報告されている 194, 247 cm^{-1} 付近 (Fe の Ag モード)、280 -380 cm^{-1} 付近(Fe と Si の原子振動)、および 400 cm^{-1} 付近(Si の原子振動)のピークが確認された。一方、Ge 添加試料は無添加試料と異なるラマンスペクトルを示した。T_s = 500, 550°C では β-FeSi$_2$ 起因のピークは見られず、294.5 cm^{-1} と 399.0 cm^{-1} 付近にピークが見られた。こ

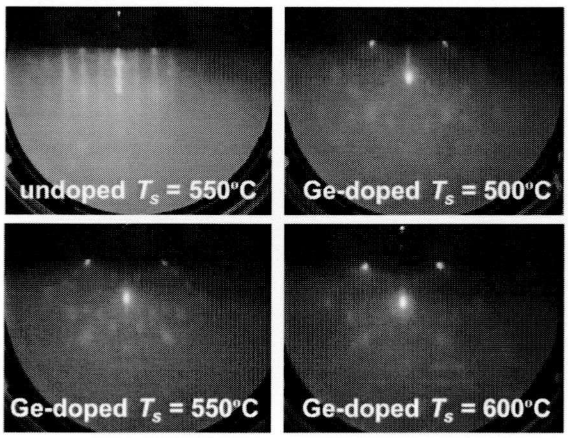


図 7.22　Si(001)基板上 Ge 添加 RDE 成長 RHEED 結果

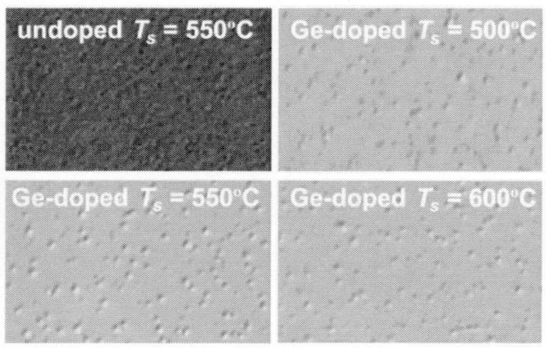


図 7.23　Si(001)基板上 Ge 添加 RDE 成長試料表面モフォロジー

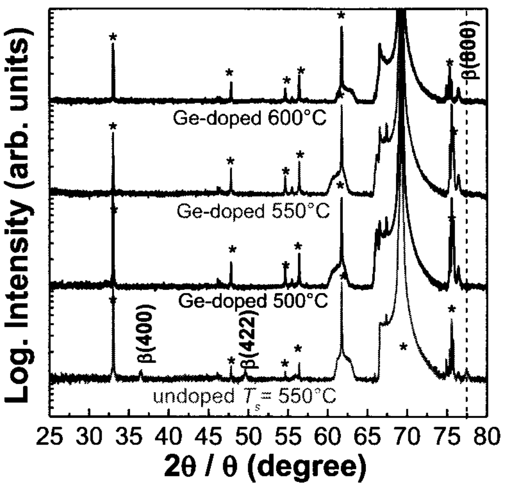


図 7.24 Si(001)基板上 Ge 添加 RDE 成長試料 XRD 2θ-θ 測定結果

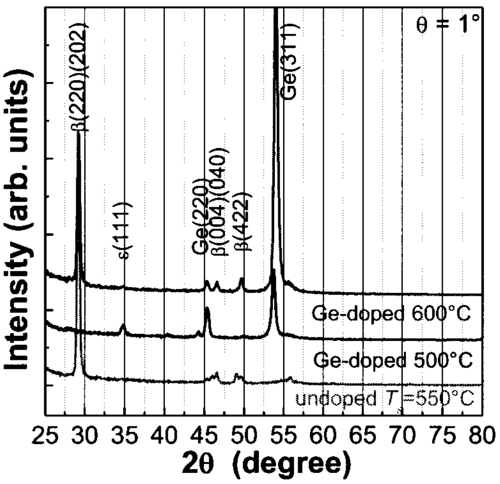


図 7.25 Si(001)基板上 Ge 添加 RDE 成長試料 XRD 2θ 測定結果

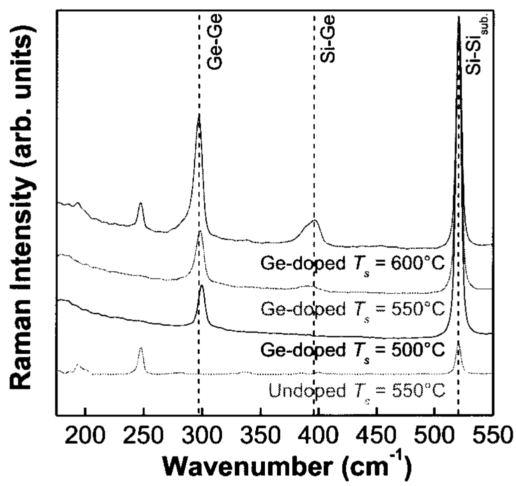


図 7.26 Si(001)基板上 Ge 添加 RDE 成長試料ラマン測定結果

れらのピークは、それぞれ、Ge 単体や SiGe 相において観測される Ge-Ge、Si-Ge に起因したピークであると考えられる。よって、この T_s では β-$FeSi_2$ は成長せず、供給した Ge は SiGe や Ge 単体で存在していると考えられる。一方、T_s = 600°C では β-$FeSi_2$ 起因のピークと Ge-Ge、Si-Ge ともに見られた。よって、β-$FeSi_2$ 自体は成長しているものの、供給した Ge は β-$FeSi_2$ に取り込まれることなく、SiGe や Ge 単体で存在していると考えられる。以上の結果から、Si(001)基板への RDE 法では、Ge が β-$FeSi_2$ 中に取り込まれている可能性を示唆する結果は得られなかった。

次に Si(111)基板上への Ge 添加 RDE 成長結果を示す。図 7.27 に、50 nm 成長終了時の RHEED 像を示す。無添加 β-$FeSi_2$ 成長時における最適成長温度 T_s = 670°C で作製した無添加

試料の結果もあわせて示す。無添加では β-FeSi$_2$(110)(101)//Si(111)エピタキシャル成長を示す鮮明なストリークが確認できた。一方、Ge 添加試料の RHEED 像は T_s により異なる像を示した。T_s = 600, 670°C では ε-FeSi の成長を示すストリークが見られた。一方、T_s = 750°C では β-FeSi$_2$ のエピタキシャル成長を示すストリークが観測された。ノマルスキー微分干渉顕微鏡による表面像を図 7.28 に示す。第 4 章に示した通り、Si(111)基板上への RDE 成長では無添加においても多くの表面凹凸が存在する。Ge 添加試料においても多くの島状組織が確認できたが、その大きさは無添加試料とは異なっている。XRD 2θ-θ 測定、および 2θ 測定の結果を図 7.29、図 7.30 に示す。T_s = 600°C では β-FeSi$_2$ 相の成長は確認できず、ε-FeSi 相の存在を示唆するピークが見られた。$T_s \geq$ 670°C において、Si(111)基板上へのエピタキシャル成長方位である β(220)(202)のピークが見られたが、T_s = 670°C では依然として ε-FeSi 相由来のピークも見られた。T_s = 750°C では ε-FeSi 相のピークは見られず、β-FeSi$_2$ 相が主に存在していると考えられる。しかし、同時に、β-FeSi$_2$ 相の成長が確認された $T_s \geq$ 670°C では、27.5°付近に Ge(111)と見られるピークが確認され、供給した Ge が単体で存在している可能性が示唆された。成長相についてさらなる検討を行うため、ラマン測定を行った。結果を図 7.31 に示す。T_s = 600°C では β-FeSi$_2$ 起因のピークは見られず、Ge-Ge、Si-Ge に起因したピークが見られた。よって、この T_s では β-FeSi$_2$ は成長せず、供給した Ge は SiGe や Ge 単体で存在していると考えられる。一方、T_s = 670, 750°C では β-FeSi$_2$ 起因のピークと SiGe や Ge 単体起因のピークが見られた。よって、β-FeSi$_2$ と SiGe や Ge 単体が共に存在していると考えられる。以上の結果から、Si(111)基板への RDE 法においても、Ge が β-FeSi$_2$ 中に取り込まれている可能性を示唆する結果は得られなかった。

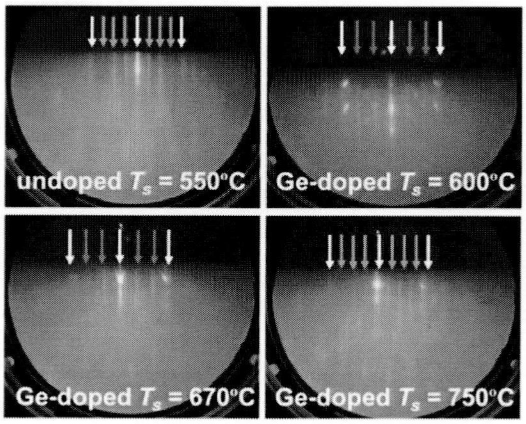


図 7.27　Si(111)基板上 Ge 添加 RDE 成長 RHEED 結果

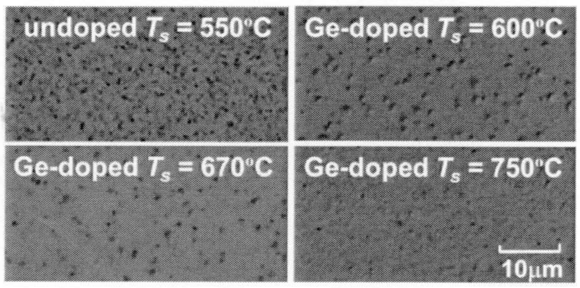


図 7.28　Si(111)基板上 Ge 添加 RDE 成長試料表面モフォロジー

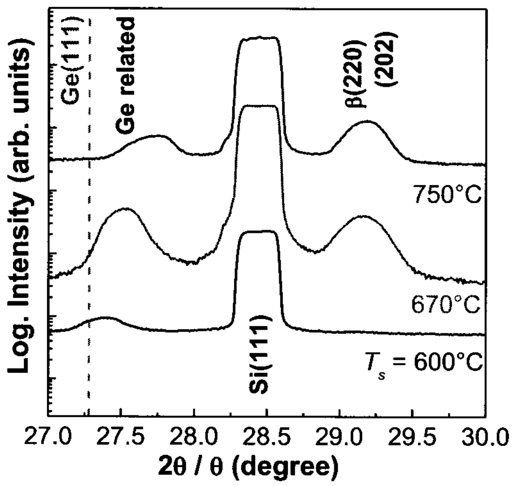


図 7.29 Si(111)基板上 Ge 添加 RDE 成長試料 XRD 2θ-θ 測定結果

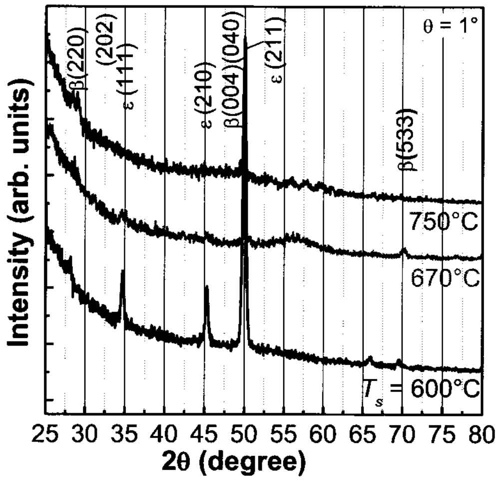


図 7.30 Si(111)基板上 Ge 添加 RDE 成長試料 XRD 2θ 測定結果

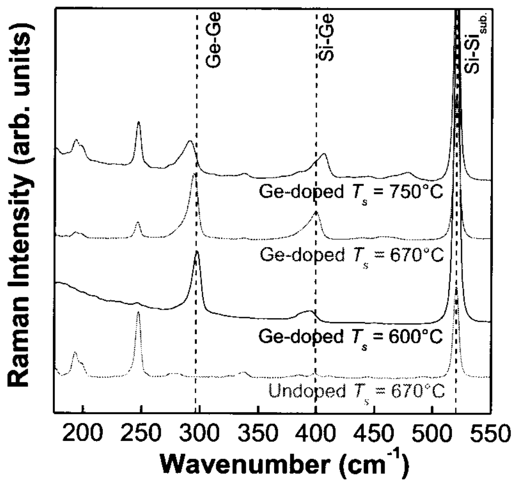


図 7.31 Si(111)基板上 Ge 添加 RDE 成長試料ラマン測定結果

(2) MBE 法による β-$FeSi_2$ への Ge 添加の試み

MBE 法での β-$FeSi_2$ への Ge 添加を目指し、成長基板温度 T_s の検討を行った。Si(001)基板、および Si(111)基板へ成長を行った。Si(001)基板上への成長では RCA 洗浄とフラッシング処理を行った基板上に 50 nm の Si buffer 層を堆積させた。その後、T_s = 550 - 650°C にて MBE 法により Fe, Ge, Si の同時供給により膜厚 50 nm の Ge 添加 β-$FeSi_2$ を作製した。一方、Si(111)基板上への成長では RCA 洗浄とフラッシング処理を行った基板上に、T_s = 670 - 800°C にて膜厚 50 nm の Ge 添加 β-$FeSi_2$ を作製した。Ge のセル温度(T_{Ge})は T_{Ge} = 1175°C とした。Ge 添加濃度 x は 11 %程度であると見積られる。また MBE 成長時の Si/Fe 供給比は 2.0 に固定した。

Si(001)基板上への Ge 添加 MBE 成長結果を示す。図 7.32 に、50 nm 成長終了時の RHEED 像を示す。いずれの試料も若干スポッティーな像となったが、無添加、Ge 添加、および T_s に依らず β-$FeSi_2$ のエピタキシャル成長を示す同様の RHEED 像が得られた。ノマルスキー像を図 7.33 に示す。無添加、Ge 添加試料共に、RDE 法で作製した試料と比較し全般的に平坦な表面が得られたが、Ge 添加試料においては T_s の上昇に伴い表面凹凸が増加する傾向が見て取れた。XRD 2θ-θ 測定の結果を図 7.34 に示す。今回作製した Ge 添加試料では、β-$FeSi_2$ のエピタキシャル成長を示す β(800)のピークは見られなかった。2θ 測定の結果を図 7.35 に示す。いずれの試料においても強い β(220)(202)のピークが見られた。この成長方位は Si(001)基板上へのエピタキシャル成長方位である a 軸配向とは異なっており、多結晶化が示唆される。しかし、無添加試料においても β(220)(202)のピークが見られたことから、多結晶化

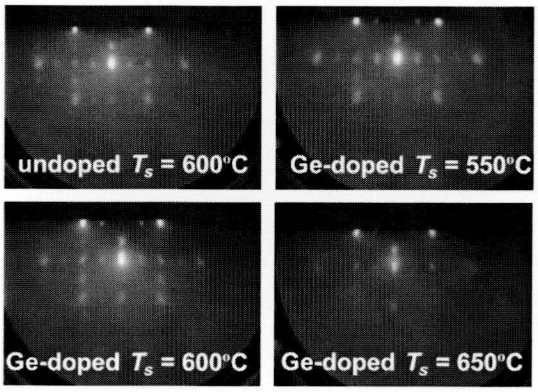


図 7.32　Si(001)基板上 Ge 添加 MBE 成長 RHEED 結果

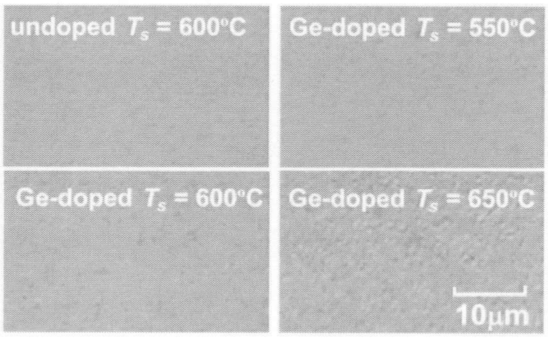


図 7.33　Si(001)基板上 Ge 添加 MBE 成長試料表面モフォロジー

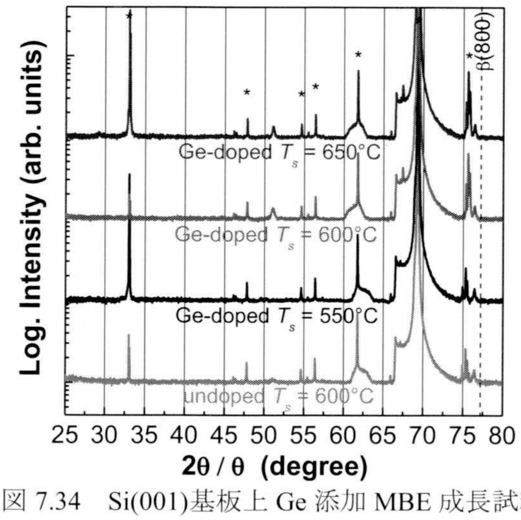


図 7.34　Si(001)基板上 Ge 添加 MBE 成長試料 XRD 2θ-θ 測定結果

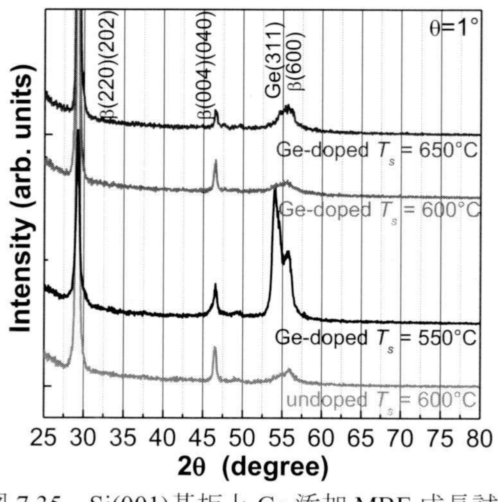


図 7.35　Si(001)基板上 Ge 添加 MBE 成長試料 XRD 2θ 測定結果

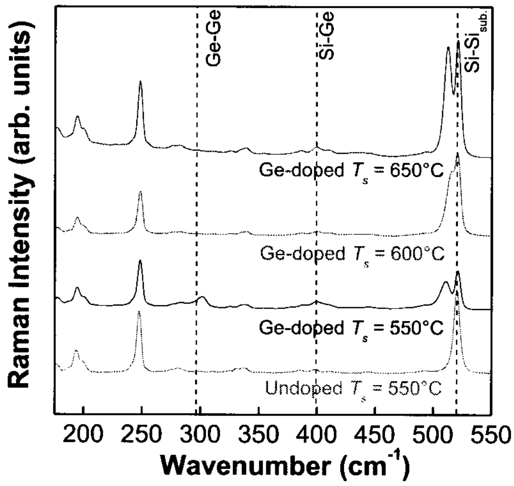


図 7.36　Si(001)基板上 Ge 添加 MBE 成長試料ラマン測定結果

は Ge 添加による影響ではなく、MBE 成長によるものであると考えられる。しかし、Ge 添加に伴い Ge(311)のピークが見られることより、MBE 法で成長した場合においても、RDE 成長時と同様に、供給した Ge が単体で存在している可能性が考えられる。成長相についてさらなる検討を行うため、ラマン測定を行った。結果を図 7.36 に示す。Ge を添加した試料はいずれの T_s においても β-$FeSi_2$ 起因のピークが確認された。よって、RHEED の結果通り β-$FeSi_2$ 相が存在すると考えられる。一方で、先に示した Ge 添加 RDE 成長のラマンスペクトルと異なり、505 cm^{-1} 付近に顕著なピークが見られた。このピークは SiGe 中における Si-Si に起因したものであり、400 cm^{-1} 付近にも Si-Ge に起因したピークが見られることから、供給した Ge は Si と結合し、SiGe を形成したと考えられる。よって、Si(001)基板上への成長では、MBE 法においても供給した Ge 全てを β-$FeSi_2$ に添加することはできなかったと考えられる。

次に、Si(111)基板上への Ge 添加 MBE 成長結果を示す。図 7.37 に、50 nm 成長終了時の RHEED 像を示す。無添加、Ge 添加、および T_s に依らず、いずれの試料も β-$FeSi_2$ の成長を示す RHEED 位置にスポットが見られた。ノマルスキー像を図 7.38 に示す。無添加、Ge 添加試料共に、凹凸が多い表面像となった。この表面凹凸により RHEED 像がスポットを示したと考えられる。XRD 2θ-θ 測定、および XRD 2θ 測定の結果を図 7.39、図 7.40 に示す。Si(111)基板上への Ge 添加 RDE 成長時には Ge 由来のピークが見られたが、今回 MBE 法により作製した試料では Ge 由来のピークは見られず、β-$FeSi_2$ に起因するピークのみが認められた。成長相のさらなる検討を行うため、ラマン測定を行った。結果を図 7.41 に示す。Ge 添加試料では、いずれの T_s においても 505 cm^{-1} 付近に SiGe 中における Si-Si に起因したピーク

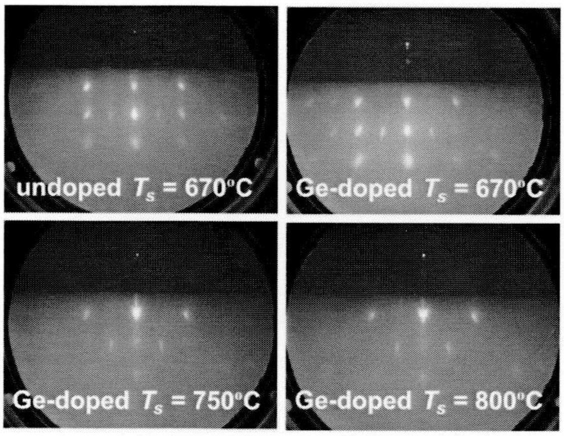


図 7.37　Si(111)基板上 Ge 添加 MBE 成長 RHEED 結果

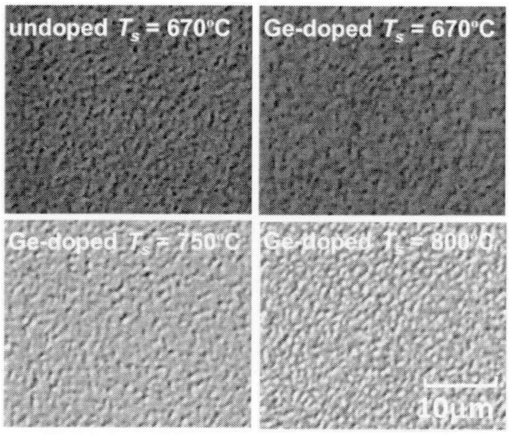


図 7.38　Si(111)基板上 Ge 添加 MBE 成長試料表面モフォロジー

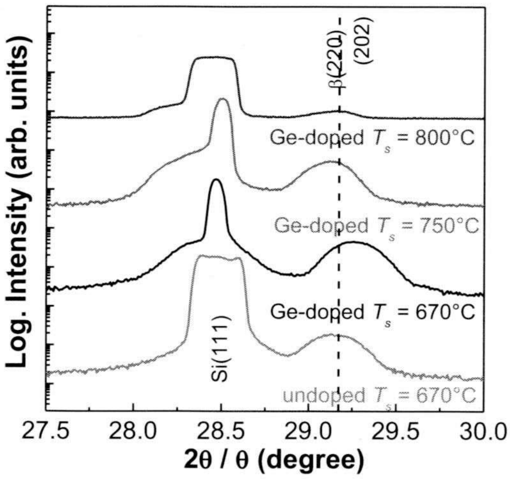


図 7.39　Si(111)基板上 Ge 添加 MBE 成長試料 XRD 2θ-θ 測定結果

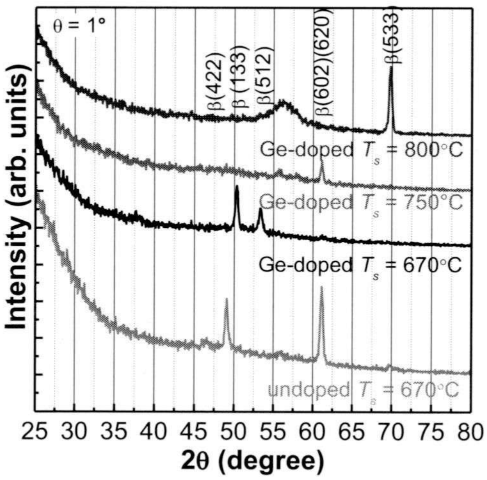


図 7.40　Si(111)基板上 Ge 添加 MBE 成長試料 XRD 2θ 測定結果

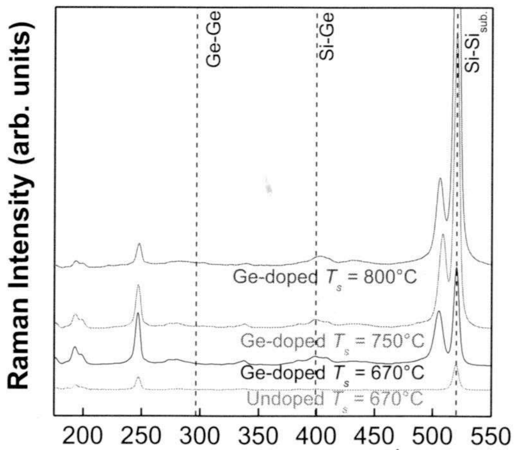


図 7.41　Si(111)基板上 Ge 添加 MBE 成長試料ラマン測定結果

および400 cm^{-1}付近にSi-Geに起因したピークが見られたことから、SiGeの存在が示唆される。以上の結果から、Si(111)基板およびSi(001)基板へのMBE法では、供給したGeは主にSiGeを形成していると考えられ、Geがβ-$FeSi_2$中に取り込まれている可能性を示唆する結果は得られなかった。

(3) 無添加テンプレート層を用いたテンプレート法によるGe添加の試み

Si基板上にGeを直接堆積させるRDE法、およびMBE法では、主にSiGeが成長するという結果になった。SiGeを形成するにあたり、Geと結合するSiの供給源がSi基板であるのか、外部から供給しているSiであるのかは不明である。そこで、成長初期に無添加テンプレート層を導入することにより、Si 基板と Ge の接触を防ぐ状況で成長を行った。RCA洗浄とフラッシング処理を行ったSi(111)基板上に、T_s = 670°CにてRDE法により無添加テンプレート層を20 nm作製した。その後、Si, Fe, Geの同時供給により膜厚80 nmのGe添加β-$FeSi_2$を作製した。Geのセル温度(T_{Ge})はT_{Ge} = 1165, 1175, 1190°Cとした。膜厚計のSiとGeの堆積レートから、Ge添加濃度xはそれぞれ7, 11, 17 %程度であると見積もられる。成長条件の最適化を目指し、成長温度T_SとSi/Fe比の検討を行った。Si/Fe比は化学量論組成と比較しSi poorな0.5、および無添加β-$FeSi_2$成長時の化学量論組成である2.0で成長を行った。また、T_sは無添加β-$FeSi_2$成長時における最適温度である670°Cと、それより低い500°Cで成長を行った。

図7.42に無添加、およびGe添加β-$FeSi_2$のSEM像を示す。Ge添加試料において、Geセル温度はT_{Ge} = 1175°Cに固定した。最適成長条件(T_s = 670°C, Si/Fe = 2.0)で成長を行った無添加β-$FeSi_2$ではその表面は比較的平坦で(図7.42(a))、AFMから求めたRMS値は7 nmであった。一方、Ge添加β-$FeSi_2$の表面状態は成長条件に大きく依存している。T_s = 670°C, Si/Fe = 2.0で成長を行ったGe添加β-$FeSi_2$では非常に多くの島状組織が見られた(図7.42 (b))。Si/Fe = 2.0となるSi供給量に加えてGeを供給しているため、(Si + Ge) / Fe > 2.0となり、化学量論組成を満たさないと考えられる。よって、これらの島状組織は過剰なSiかGeに起因していると考えられる。そこで、同じT_s = 670°C において、Si/Feを0.5まで減少させたところ、小さな島状組織の成長は防ぐことができたものの、大きな島状組織が成長した(図7.42 (c))。このような表面凝集を防ぐため、T_s = 500°Cまで低下させた試料を作製した。図7.42 (d)に示したように、T_s = 500°C, Si/Fe = 0.5という成長条件で作製したGe添加β-$FeSi_2$では表面

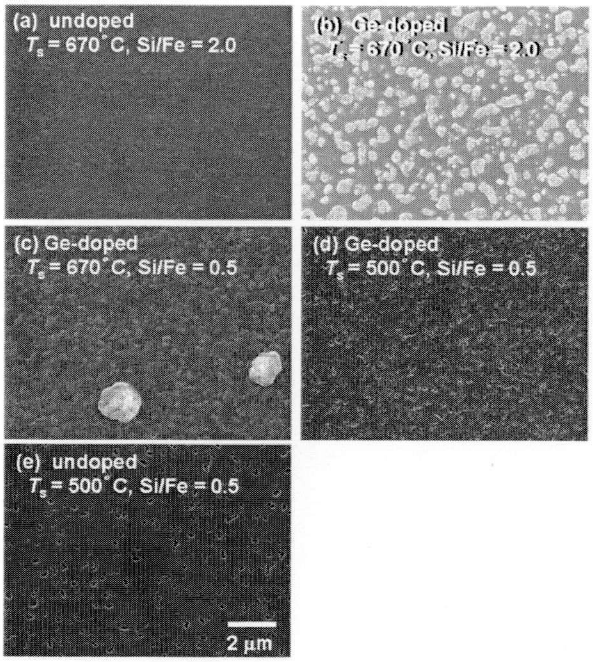


図 7.42 テンプレート法で作製した Ge 添加 β-$FeSi_2$ の SEM 像

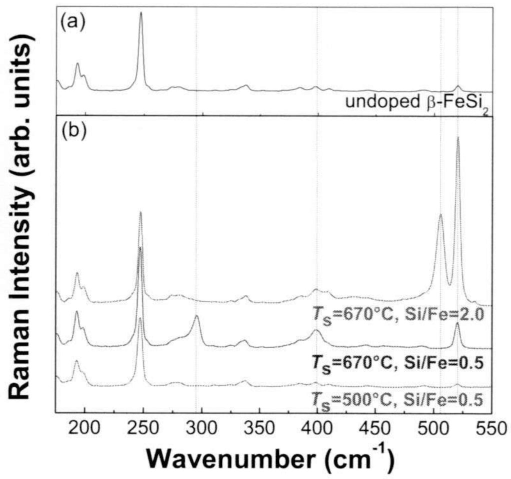


図 7.43 テンプレート法で作製した Ge 添加 β-$FeSi_2$ のラマンスペクトル

島状組織の発生を防ぐことに成功した。この Ge 添加 β-$FeSi_2$ の RMS 値は 9 nm であり、同条件で作製した無添加 β-$FeSi_2$ の値、14 nm と比較しても良好な値が得られた。以上の結果は無添加 β-$FeSi_2$ における最適成長条件よりも低い T_s、および低い Si/Fe 比で成長を行う事により、Ge 添加時の表面島状組織の形成を防ぐことが可能であることを示している。

T_s = 500°C, Si/Fe = 0.5 で作製した無添加 β-$FeSi_2$ と、一連の Ge 添加 β-$FeSi_2$ のラマンスペクトルを図 7.43 に示す。これまでの報告から、194, 247 cm^{-1} 付近のピークは Fe の Ag モードに、280 -380 cm^{-1} と 400 cm^{-1} 付近のピークはそれぞれ Fe と Si、および Si の原子振動に起因するとされており、無添加 β-$FeSi_2$ は、既報告の単結晶バルクにおけるラマンスペクトルと同様のスペクトルが得られている[12]。一方、Ge 添加 β-$FeSi_2$ では無添加 β-$FeSi_2$ では見られないラマンピークが確認された。T_s = 670°C, Si/Fe = 2.0 で作製した Ge 添加 β-$FeSi_2$ では、399.0 と 505.4 cm^{-1} 付近にピークが見られた。これらのピークは、それぞれ、SiGe 相において見られる Si-Ge ピーク(399.0 cm^{-1})、Si-Si_{layer} ピーク (505.4 cm^{-1})であると同定される[13]。よって、図 7.42 (b)で見られた島状構造は SiGe であると特定される。T_s = 670°C, Si/Fe = 0.5 で作製した Ge 添加 β-$FeSi_2$ では、Si-Ge ピークと Ge-Ge ピーク(294.5 cm^{-1})が観測された。よって、図 7.42 (c)で見られた大きな島状構造は Ge、もしくは Si-Ge の凝集物であると考えられる[14]。それ故、T_s = 670°C で作製した試料では、供給した Ge の多くは Si サイトを置換

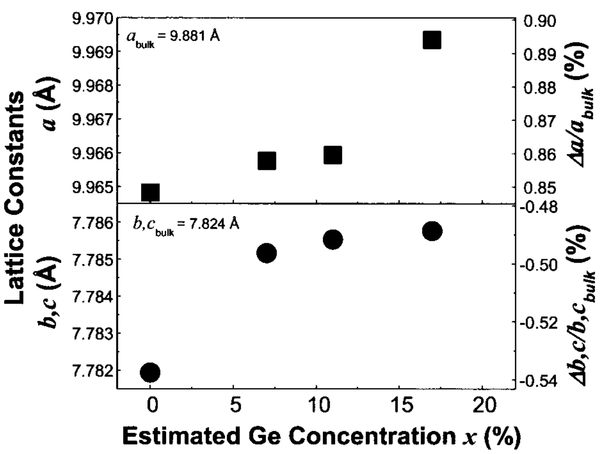


図 7.44　Ge 添加に伴う格子定数変化

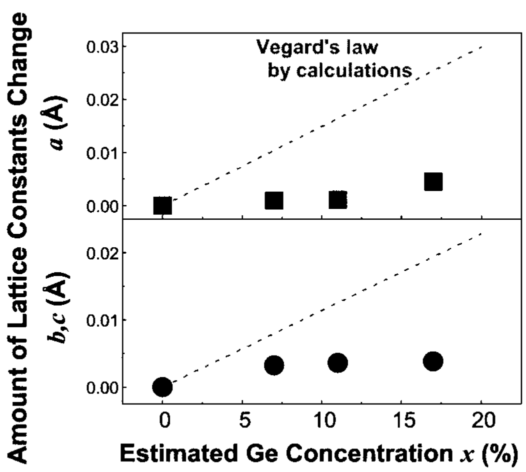


図 7.45　Ge 添加に伴う格子定数変化量の理論計算との比較

していないと考えられる。一方、T_s = 500°C, Si/Fe = 0.5 で作製した試料では Si-Ge や Ge-Ge、Si-Si$_{layer}$ といったピークは見られず、無添加 β-FeSi$_2$ と同様のラマンスペクトルを示した。よって、低い T_s、および低い Si/Fe 比での成長により、供給した Ge は凝集することなく、β-FeSi$_2$ の格子中に取り込まれた可能性が考えられる。

図 7.44 に T_s = 500°C, Si/Fe = 0.5 で成長を行った試料の格子定数の Ge 添加量依存性を示す。Ge 添加濃度 x が 0 から 17 %に増加するにつれて、すべての軸の格子定数が増大した。Ge 添加に伴う格子定数の増加は、Ge 添加バルク β-FeSi$_2$ における理論計算結果と一致している [4](図 7.45)。これらの試料のラマンスペクトルを図 7.46 に示す。x = 17 %の試料以外は無添加 β-FeSi$_2$ と同様のラマンスペクトルを示した。247(Fe の Ag モード), 400 (Fe-Si), 520 (Si-Si) cm^{-1} 付近のラマンピークの Ge 添加量依存性を図 7.47 に示す。いずれのラマンピークも Ge 添加量の増大に伴いわずかに低波数側へとシフトした。格子定数の増加とラマンピークのシフトは MBE 法による Ge 添加に成功し、β-Fe(Si$_{2-x}$Ge$_x$)$_2$ が成長したことを証明していると考えられる。一方、x = 17 %の試料では Ge-Ge のラマンピークが見られ、Ge の凝集が示唆された。以上の結果から、無添加 β-FeSi$_2$ の最適成長条件と比較し、低い T_s、および低い Si/Fe 比で成長を行うことにより、現段階では x = 11 %程度まで Ge 添加が可能であることが明らかになった。

Ge 添加 β-FeSi$_2$ における PR スペクトルの Ge 添加濃度依存性を図 7.48 に示す。それぞれのスペクトルに対して Aspnes の式によりフィッティングを行った。フィッティングの結果得られた直接遷移エネルギーE_1, E_2 を Ge 添加濃度に対してプロットした結果を図 7.49 に示

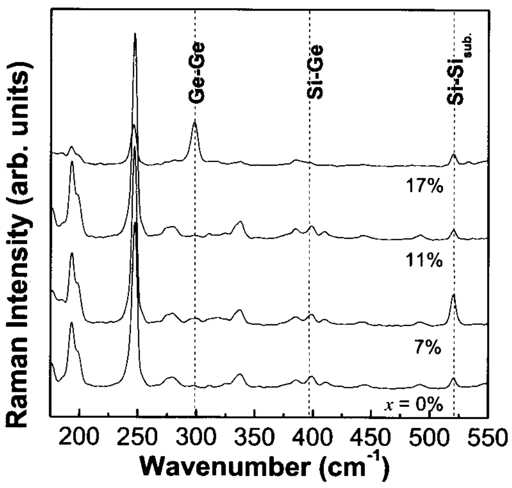


図 7.46 Ge 添加 β-FeSi$_2$におけるラマンスペクトルの Ge 添加濃度依存性

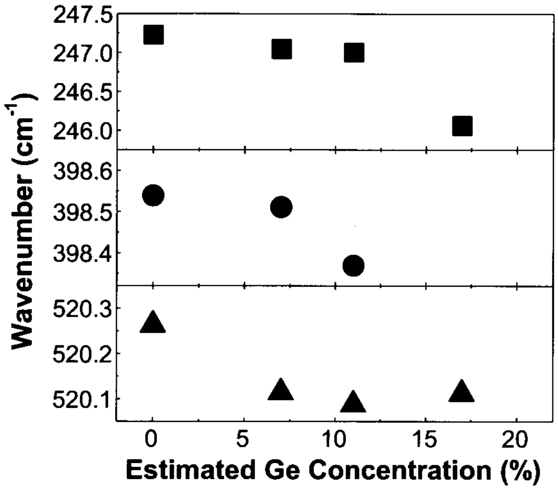


図 7.47 Ge 添加 β-FeSi$_2$におけるラマンシフトの Ge 添加濃度依存性

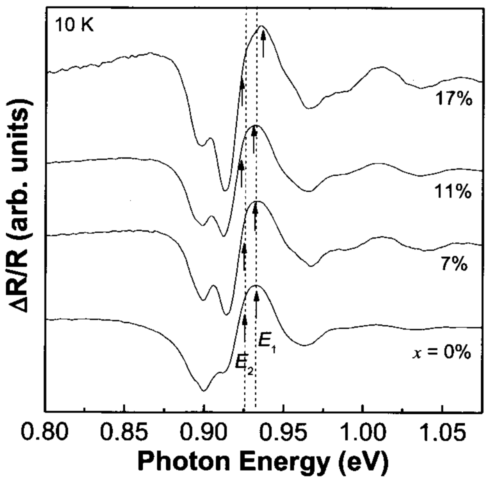


図 7.48 Ge 添加 β-FeSi$_2$における PR スペクトルの Ge 添加濃度依存性

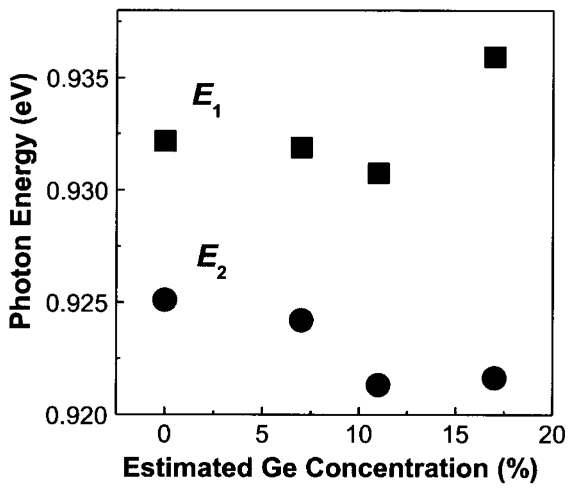


図 7.49 Ge 添加 β-FeSi$_2$における E_gの Ge 添加濃度依存性

す。$x = 0 - 11$ %の範囲では Ge 添加濃度の増大に伴う E_1, E_2の減少が確認された。一方、$x =$ 17 %の試料では不規則に高エネルギー側へとシフトした。XRD とラマン測定の結果を加味すると、この不規則なシフトは β-Fe(Si$_{2-x}$Ge$_x$)と Ge 単体が共存していることに起因していると考えられる。

以上に示したように、無添加 β-FeSi$_2$の最適成長条件と比較し、低い T_s、および低い Si/Fe 比で成長を行うことにより β-Fe(Si$_{2-x}$Ge$_x$)$_2$の作製に成功した。第一原理計算および電子常磁性共鳴測定(EPR)から無添加 β-FeSi$_2$には Si 空孔が存在すると報告されている。低い Si/Fe 比 (0.5)での成長では Si 空孔の量が増加すると考えられる。この Si 空孔が存在するため、

MBE 成長中に Ge が Si サイトを置換しやすくなると推察される。この Ge 置換と同時に、Si 基板から拡散した Si 原子により Si サイトは置換され、β-$Fe(Si_{2-x}Ge_x)_2$ が成長したと考えられる。また、β-$Fe(Si_{2-x}Ge_x)_2$ の化学的形成エネルギーは不明ではあるが、これらの実験結果は T_s = 670°C では Ge や SiGe の形成エネルギーが β-$Fe(Si_{2-x}Ge_x)_2$ のそれよりも小さいことを示唆している。それ故、低 Si/Fe 比においても Ge や SiGe の島状構造物が形成したと考えられる。一方、T_s = 500°C では Ge や SiGe の形成エネルギーが β-$Fe(Si_{2-x}Ge_x)_2$ よりも大きくなったと考えられる。また、β-$Fe(Si_{2-x}Ge_x)_2$ における第一原理計算では、ブリルアンゾーンの Y 点における直接遷移エネルギーは Ge 添加に伴い減少すると予測されている(0.86 eV (x = 0 % → 0.67 eV (x = 50 %)) [4]。よって、PR で見られた E_1 および E_2 の減少は主に β-$Fe(Si_{2-x}Ge_x)_2$ の形成に起因するものであると考えられる。以上の、格子定数の増加・ラマンピークのシフト・直接遷移エネルギーの減少という結果は、β-$Fe(Si_{2-x}Ge_x)_2$ の形成を確信させるものである。β-$FeSi_2$ 中へ Ge を添加させることに成功したのは本報告が初めてであり、Ge 添加による格子定数の増加はヘテロ界面におけるひずみの増加を期待できる[15]。しかし現段階で Ge 添加に成功した試料は Ge 添加 β-$FeSi_2$ と Si 基板の間に 20 nm の無添加 β-$FeSi_2$ テンプレート層を有しており、Ge 添加に伴う β-$FeSi_2$ 格子定数の増加が Si 基板とのヘテロ界面におけるひずみの増大に寄与できていない。そこで、無添加テンプレート層の膜厚を 10, 5, 2, 0 nm と減少させた試料を作製した。SEM 像を図 7.50 に示す。無添加テンプレート層が 10 nm 以下の試料では、表面に凝集物が確認された。これらの試料のラマンスペクトルを図 7.51 に示す。無添加テンプレート層が 10 nm 以下の試料では、Si-Ge, Ge-Ge に起因するラマンピークが出現しており、SiGe 相、もしくは Ge 単体の成長が認められた。よって、Si 基板と Ge 添加層を無添加テンプレート層により 20 nm 以上隔離することにより、Ge が β-$FeSi_2$ 中に添加されると考えられる。無添加テンプレート層 20 nm というのは成長時の RHEED 像が初期成長のスポット像から β-$FeSi_2$(110)(101)//Si(111)エピタキシャル成長を示すストリーク像へと推移するタイミングと符号している。20 nm 程度成長することによりアイランド成長から横方向成長へと移行し、Si 基板上に平坦な β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜が成長する。その後、Ge を供給しても Si 基板と Ge は接触せず、SiGe や Ge の形成を防ぐことが可能であると考えられる。一方、無添加テンプレート層が 10 nm 以下では、アイランド成長中であるため、場所により Si 基板が露出している可能性が考えられる。この露出した Si 基板と Ge が接触することにより、SiGe や Ge 単体が成長している可能性が考えられる。

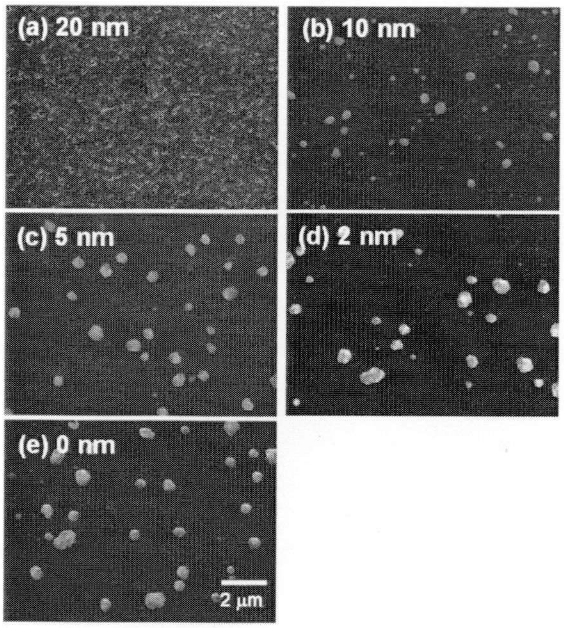


図 7.50　Ge 添加 β-$FeSi_2$ 成長時における表面モフォロジーのテンプレート膜厚依存性

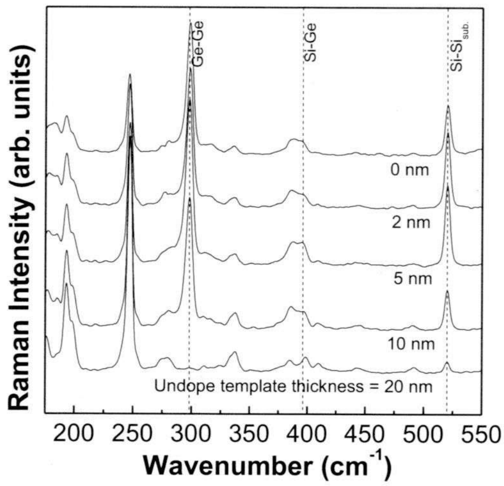


図 7.51　Ge 添加 β-$FeSi_2$ 成長時におけるラマンスペクトルのテンプレート膜厚依存性

以上のように、現段階では Ge 添加には無添加テンプレート層が必要である。ヘテロ界面におけるひずみ増加にはさらなる研究により、Si 基板上に直接 Ge 添加 β-$FeSi_2$ を成長させる成長方法を確立することが必要である。

7.3.2. β-$FeSi_2$ への Ge 添加効果まとめ

本節では、主にβ-$FeSi_2$エピタキシャル膜中へのGe添加成長条件について検討を行った。RDE 法・MBE 法・無添加テンプレート層を用いたテンプレート法という 3 つの手法により Ge 添加可能性を検討した。RDE 法や MBE 法では、成長温度・Si 基板面方位を検討したにも関わらず、SiGe や Ge 単体が成長し、供給した Ge が β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜中へ添加された可能性を示す結果は得られなかった。一方、Si(111)基板上への 20 nm の無添加テンプレート層を用いたテンプレート法による成長では、無添加 β-$FeSi_2$ の最適成長条件(T_s = 670°C、Si/Fe 供給比 = 2.0)と比較し、低い成長温度・低い Si/Fe 供給比(T_s = 500°C、Si/Fe 供給比 = 0.5)で成長を行うことにより Ge を β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜中へ添加することが可能であることを見出した。β-$FeSi_2$ 中へ Ge を添加させることに成功したのは本報告が初めて

であるが、現段階では無添加テンプレート層を導入した場合のみ添加に成功している。さらなる研究により、Si 基板上に直接 Ge 添加 β-$FeSi_2$ を成長することが可能になればヘテロ界面におけるひずみの増加を期待できる。

7.4. 結言

本章では、Si 基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜に対して第三元素添加によりひずみ制御を行うことを目指した。第三元素として Al と Ge を採用し、ひずみ制御の実現可能性について検討を行った。Al、Ge ともに成長条件の最適化により β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜中に添加することに成功し、格子定数増加を実現することに成功した。しかし、Al 添加 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜では、その強い表面電界強度により PR シグナル上に FKO 振動が重畳し、正確に直接遷移エネルギー評価を行うことができなかった。また、Ge 添加 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜では、Ge 添加に初めて成功したものの、現段階では Si 基板と Ge 添加 β-$FeSi_2$ 層の間に無添加テンプレート β-$FeSi_2$ 層を導入する必要があることが明らかになった。そのため、Ge 添加を行なっても、Si/無添加 β-$FeSi_2$/Ge 添加 β-$FeSi_2$ という界面構造になり、Ge 添加による格子定数増加が Si/β-$FeSi_2$ ヘテロ界面におけるひずみ増加に繋がらない。そのため、直接遷移エネルギーの減少量は小さく、直接遷移化へと変化させるには至らなかった。しかし、これまで第一原理計算によってのみ格子定数の増加が示唆されていた Al と Ge について、β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜へ添加可能なこと、また、添加により格子定数が増加することを実証できたことは、今後の β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜ひずみ制御技術の確立に向けて重要な指針になると考えられる。

参考文献

[1] Y. Terai, K. Yoneda, K. Noda, N. Miura, and Y. Fujiwara, J. Appl. Phys. **112**, 13702 (2012).

[2] J. Tani and H. Kido, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 6426 (2002).

[3] Y. Maeda, Y. Terai, and M. Itakura, Optical Materials **27**, 920 (2005).

[4] J. Tani and H. Kido, J. Solid State Chemistry **169,** 19 (2002).

[5] Y. Maeda, Y. Terai, and M. Itakura, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 2502 (2005).

[6] Y. Terai and Y. Maeda, Appl. Phys. Lett. **84**, 903 (2004).

[7] T.Sadoh, M. Owatari, Y. Murakami, A. Kenjyo, T. Yoshitake, M. Itakura, and M. Miyao, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 1879 (2004).

[8] H. Chen, P. Han, X.D. Huang, L.Q. Hu, Y. Shi, and Y.D. Zheng, Appl. Phys. Lett. **69**, 1912 (1996).

[9] J. Yoshida, T. Kita, O. Wada, and K. Oe, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 371 (2002).

[10] H. Shen and M. Dutta, J. Appl. Phys. **78**, 2151 (1995).

[11] J. S. Hwang, W. Y. Chou, M. C. Hung. J. S. Wang and H. H. Lin, J. Appl. Phys. **82,** 3888 (1997).

[12] Y. Maeda, H. Udono and Y. Terai, Thin Solid Films **461**, 165 (2004).

[13] J. C. Tsang, P. M. Mooney, F. Dacol and J. O. Chu, J. Appl. Phys. **75**, 8098 (1994).

[14] A. V. Kolobov, J. Appl. Phys. **87**, 2926 (2000).

[15] K. Noda, Y. Terai, and Y.Fujiwara, J. Cry. Growth (*in press*).

第 8 章　総括

本研究では、半導体 β-$FeSi_2$ におけるひずみとバンド構造の相関を検証することを目的として、MBE 装置による Si 基板上への β-$FeSi_2$ 成長条件の最適化を行い、作製した試料を用いてひずみとバンド構造の相関についての実験的検証を行った。その結果、ひずみとバンド構造の相関を示す統一的結果が得られ、これまで第一原理計算で理論面のみで示されていた相関を初めて実験的に実証することに成功した。また、この実験結果に対する理論的検証を行い、特定の格子定数変化や原子間距離変化が β-$FeSi_2$ のバンド構造変化に寄与する可能性を見出した。また、直接遷移化に向けて、β-$FeSi_2$ のひずみ制御の実現可能性について検討を行った。以下に本研究により得られた成果を総括する。

第 1 章では、本研究の背景、および目的と意義を述べた。

第 2 章では、本研究の研究対象である半導体相ベータ鉄シリサイド β-$FeSi_2$ について詳細を述べた。β-$FeSi_2$ は Si 基板上へ成長可能な半導体であり、その物性、エピタキシャル成長方位、成長方法について詳細に述べた。また、β-$FeSi_2$ は Fe を構成元素として含んでいるため、他の多くの半導体が持たない性質を有している。その一つが、Fe の d 電子の存在により、ひずみとバンド構造に相関が存在するという点であり、第一原理計算により数多くの報告がなされている。「ひずみによりバンド構造が変化する」という報告や、「Si/β-$FeSi_2$ ヘテロ界面の格子不整合によるひずみにより、直接遷移型半導体に変化する」といった報告は、本研究の動機となる重要なものである。本章ではこれらの報告について詳細を述べた。

第 3 章では、試料作製に用いた分子線エピタキシー装置や、β-$FeSi_2$ の成長を行う際に使用する Si 基板や原料、基板洗浄方法など、試料作製に関わる事柄について詳細に述べた。また、作製した β-$FeSi_2$ に対して行った試料評価方法について、原理等を述べた。

第 4 章では、本章では RDE 法、MBE 法、テンプレート法の 3 つの方法を用いて Si 基板

上への β-$FeSi_2$ の成長を行い、最適成長条件の探索を行った。その結果、Si基板面方位に依存して最適成長条件が異なることが明らかになった。Si(111)基板上への成長では、以下の知見が得られた。

・RDE 成長では成長前にフラッシング処理のみ行った場合に良好なエピタキシャル成長が見られた。また、その際の最適成長温度は T_s = 670°C であった。

・テンプレート法では、RDE成長・MBE成長共に T_s = 670°C、Si/Fe = 2.0 で成長を行うことにより、既報告よりも高品質な β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜が得られた。

一方、Si(001)基板上への成長では以下の知見が得られた。

・フラッシング処理のみを行ったSi(001)基板上に RDE 法により β-$FeSi_2$ を成長させることは不可能。

・フラッシング処理、および Si buffer 層を用いた Si(001)基板上への RDE 法による最適成長温度は T_s = 550℃であった。しかし、この条件で膜厚 150 nm の β-$FeSi_2$ を作製した場合、成長終了後の降温時に試料が剥離する現象が見られた。Si の供給を基板からの拡散のみに依存する RDE 法では、膜厚数百 nm の試料の作製は困難である。

・膜厚数百 nm の試料の作製には、テンプレート法が有効である。テンプレート法において、MBE 成長時の Si/Fe 供給比が β-$FeSi_2$ の結晶性・表面状態に影響を及ぼした。最適成長条件は、RDE・MBE 共に T_s = 550°C、MBE 成長時の Si/Fe = 0.5 であることが明らかになった。

物性評価にはある程度良好な結晶性を有する試料を用いることが望ましいと考えられことから、Si基板上への β-$FeSi_2$ 成長方法としてはテンプレート法が最適であると考えられる。テンプレート法による Si 基板上への β-$FeSi_2$ 最適成長条件は以下の通りである。Si(111)基板上への成長では、フラッシング処理を行った Si 基板上に、670°C で RDE 法によりテンプレートを作製し、670°C・Si/Fe = 2.0 で MBE 法により β-$FeSi_2$ の成長を行う。一方、Si(001)基板上への成長では、フラッシング処理を行い Si buffer 層を堆積させた Si 基板上に、550°C で RDE 法によりテンプレートを作製し、引き続き 550°C・Si/Fe = 0.5 で MBE 成長を行うことにより最も結晶性が良い β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜の成長が得られると結論付けられた。

このように、Si 基板の面方位に依存して、Si buffer 層の必要性や成長温度、Si/Fe 供給比の最適条件に差異が見られた。この差異は、主に面方位に依存した Si 基板中の Si 自己拡散係数の差、および、成長方位に依存した β-$FeSi_2$ 中の Si 原子の拡散係数の差によるものであ

ると考えられる。

第5章では、Si基板上β-$FeSi_2$エピタキシャル膜について、ひずみとバンド構造変化の検証を行った。バルク単結晶試料と、Si基板上β-$FeSi_2$エピタキシャル膜の比較、および、異なるSi/β-$FeSi_2$ヘテロ界面数を持つ試料の直接遷移エネルギーを比較することにより、Si/β-$FeSi_2$ヘテロ界面の格子不整合に起因したひずみが、β-$FeSi_2$のバンド構造に影響を及ぼすことを実証することに成功した。

また、Si基板上β-$FeSi_2$エピタキシャル膜に対して熱処理を行ったところ、熱処理温度に対応して格子が変形した。PR測定の結果、この格子変形に対応して直接遷移エネルギーが減少することが明らかになった。また、第4章のSi基板上β-$FeSi_2$エピタキシャル膜の成長条件最適化の仮定で、Si/Fe供給比が異なる試料を作製した。この成長条件にも対応して、格子変形が導入されること、また、この格子変形に対応して直接遷移エネルギーが変化することが明らかになった。熱処理、および成長条件による格子変形と直接遷移エネルギー変化を併せてプロットしたところ、格子変形とE_gは同一系統上でシフトした。この結果は、ひずみとバンド構造の相関を示す統一的結果であると意義付けられ、これまで第一原理計算で理論面のみで示されていた相関を初めて実験的に実証した結果である。本結果を、第一原理計算結果と比較すると、格子変形量および直接遷移エネルギーの減少量は小さいものの、*a*軸格子定数をあと0.21%程度伸長させることが出来れば直接遷移化に至る可能性を示唆する結果が得られた。

第6章では、実際の試料に即した条件で第一原理計算を行い、β-$FeSi_2$のバンド構造に対するひずみの効果を検証した。確立した計算条件を用いて、構造最適化を伴う理論計算を行ったところ、フォトリフレクタンス法による実験結果を再現することができた。この計算の過程で、原子座標が結果に大きく寄与することを見出した。フォトリフレクタンス法・第一原理計算共に、体積の増加・減少に依らずE_gが減少するという結果を示したが、一般的な半導体では体積減少に伴いE_gが増加する。また、外圧による等方圧縮を仮定したβ-$FeSi_2$においても体積減少に伴いE_gが増加すると予測されている。よって、体積増加に伴うE_gの減少は、体積変化だけでは理解できない。そこで、特定の格子定数の寄与、または特定の原子間距離の寄与に着目して検討を行った。その結果、*a*軸と*b*軸が共に伸長するような格

子変形が実現できれば、大きな E_g 減少が達成できる可能性が存在すること、また、Fe-Fe 原子間距離の伸長が E_g 減少に寄与している可能性を示す結果が得られた。

第7章では、Si 基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜に対して第三元素添加によりひずみ制御を行うことを目指した。第三元素として Al と Ge を採用し、ひずみ制御の実現可能性について検討を行った。Al、Ge ともに成長条件の最適化により β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜中に添加することに成功し、格子定数増加を実現することに成功した。しかし、Al 添加 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜では、その強い表面電界強度により PR シグナル上に FKO 振動が重畳し、正確に直接遷移エネルギー評価を行うことができなかった。また、Ge 添加 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜では、Ge 添加に初めて成功したものの、現段階では Si 基板と Ge 添加 β-$FeSi_2$ 層の間に無添加テンプレート β-$FeSi_2$ 層を導入する必要があることが明らかになった。そのため、Ge 添加を行なっても、Si/無添加 β-$FeSi_2$/Ge 添加 β-$FeSi_2$ という界面構造になり、Ge 添加による格子定数増加が Si/β-$FeSi_2$ ヘテロ界面におけるひずみ増加に繋がらない。そのため、直接遷移エネルギーの減少量は小さく、直接遷移化へと変化させるには至らなかった。しかし、これまで第一原理計算によってのみ格子定数の増加が示唆されていた Al と Ge について、β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜へ添加可能なこと、また、添加により格子定数が増加することを実証できたことは、今後の β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜ひずみ制御技術の確立に向けて重要な指針になると考えられる。

以上のように、本論文は半導体 β-$FeSi_2$ のひずみとバンド構造の相関を検証した結果をまとめたものである。MBE 法による Si 基板上への β-$FeSi_2$ 成長条件を確立し、Si/β-$FeSi_2$ ヘテロ界面のひずみ増加に起因して直接遷移エネルギーが減少すること、また、β-$FeSi_2$ 自体もひずみの増加に伴い直接遷移エネルギーが減少することを明らかにした。また、これらの実験結果は、第一原理計算によっても再現され、その振る舞いを理論面からも検証することができた。β-$FeSi_2$ のひずみ制御技術として Al や Ge 添加を目指し、成長条件最適化により添加可能であることを示した。本研究で得た知見は、ひずみを制御して物性を変化させる『β-$FeSi_2$ におけるひずみエンジニアリング』の実現可能性を示したものであり、さらなる研究により β-$FeSi_2$ の直接遷移化実現・Si 基板上高輝度発光源が実現可能になると考えられる。

謝辞

本研究の遂行、および本論文の作成に当たりまして、多くの方に御指導を賜りましたことを厚く御礼申し上げます。

御指導・御鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 藤原康文 教授に心より感謝致します。研究や日々の勉学に対して御指導していただいたのみならず、研究を行う上での心構えや社会人としての振る舞い方など多くのことを教えていただきました。ここに深く御礼申し上げます。

また、本論文の作成にあたり、御多忙中にも関わらず有益なご指導と懇篤な御校閲を賜りました大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻 掛下知行 教授と山下弘巳 教授、寺井慶和 講師に深く感謝しております。厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、学部 4 年から 6 年間、御多忙の中多大な御指導・御協力・叱咤激励を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 寺井慶和 講師に厚く御礼申し上げます。先生には β-$FeSi_2$ の魅力や実験装置の使用方法、実験方法、データ解析の方法など、一から手取り足取り大変多くのことを丁寧に御教授いただき大変感謝しております。また、研究者を目指す上での心構えなどの研究に関わることのみならず、人としての道など公私に渡り、広い範囲で多くの御指導・御助言をいただきました。先生のご指導のお陰で本論文を書き上げることができました。本当にありがとうございました。西川敦 前助教（現 Azzurro Semiconductors, ドイツ）、小泉淳 助教には、折に触れて有益なご助言をいただきました。心から感謝致します。また、榎原美智恵 事務補佐員には研究活動を円滑に行えるよう、様々なことにご尽力いただきました。ありがとうございました。

茨城大学工学部電気電子工学科 鵜殿治彦 教授には、大変貴重な β-$FeSi_2$ バルク単結晶をご提供いただきました。感謝申し上げます。関西大学システム理工学部 伊藤博介 准教授

謝辞

には、大変ご多忙な中、多大なお時間を割いて頂き第一原理計算の基礎から実験方法、データの解釈まで御教授・ご指導いただきましたことを深く感謝申し上げます。また、九州工業大学大学院情報工学研究院 前田佳均教授、岡山理科大学基礎理学科 財部健一教授、筑波大学大学院数理物質科学研究科 末益崇教授には学会などでお会いするたびにご指導いただき、的確なご助言をいただきました。感謝申し上げます。

橋本正太郎氏（現 村田製作所）を始めとするシリサイドグループの諸先輩方、後輩方には研究遂行に際し、多大な協力をいただきました。ここに御礼申し上げます。また、様々なことをご指導して下さった諸先輩方や本研究室メンバーとして日頃から大変お世話になった研究室の皆様に心より御礼申し上げます。また、公私共々お世話になりました同期の皆様にも御礼申し上げます。

大阪大学大学院工学研究科附属高度人材育成センター 瀬恒謙太郎教授、経済産業省ファインセラミックス・ナノテクノロジー・材料戦略室 産業戦略官 北岡康夫先生、大阪大学光科学センター 招聘研究員 根岸和政先生、大阪大学大学院工学研究科カネカ基盤技術協働研究所 藤澤克也氏には修士課程の折から、社会人基礎力育成プログラムを始めとして様々なご指導を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

本研究は、グローバル COE プログラム『構造・機能先端材料デザイン教育研究拠点』および日本学術振興会特別研究員奨励費(No. 10J00775)の補助の下行いました。関係各位に深く御礼申し上げます。

最後に、大学院博士後期課程の修了に至るまで全面的に支えてくれました両親と家族に、心より感謝致します。

2012 年 12 月 27 日

野田　慶一

研究業績

(1) 学術雑誌に発表した論文　計 10 本（内筆頭著者 4 本、共著 6 本）以下全て査読有り

【筆頭著者分】

[1] K. Noda, Y. Terai, S. Hashimoto, K. Yoneda, and Y. Fujiwara:
"Modifications of direct transition energies in β-$FeSi_2$ epitaxial films grown by molecular beam epitaxy" Appllied Physics Letters **94**, 241907 (2009)

[2] K. Noda, Y. Terai, K. Yoneda, and Y. Fujiwara:
"Temperature dependence of direct transition energies in β-$FeSi_2$ epitaxial films on Si(111) substrate" Physics Procedia **11,** 181 (2011).

[3] K. Noda, Y. Terai, N. Miura, H. Udono, and Y.Fujiwara:
"Growth condition dependence of direct bandgap in β-$FeSi_2$ epitaxial films grown by molecular beam epitaxy" Physics Procedia **23**, 5 (2012).

[4] K. Noda, Y. Terai, and Y.Fujiwara:
"Growth condition dependence of Ge-dopedβ-$FeSi_2$ epitaxial film by molecular beam epitaxy " Journal of Crystal Growth (*in press*).

【共著者分】

[5] Y. Terai, K. Noda, S. Hashimoto, and Y. Fujiwara:
"Photoreflectance study of β-$FeSi_2$ epitaxial films grown by molecular beam epitaxy" Journal of Physics: Conference Series **165**, 12023 (2009).

[6] Y. Terai, S. Hashimoto, K. Noda, and Y. Fujiwara:
"Epitaxial growth of Al-doped β-$FeSi_2$ on Si(111) substrate by reactive deposition epitaxy" Phys. Stat. Sol. (c) **6**, No. 6, 1488 (2009).

[7] Y. Terai, T. Tsuji, K. Noda, and Y. Fujiwara:
"Photoluminescence properties of Er-doped β-$FeSi_2$ grown by ion implantation" Physcia E **42,** 2846 (2010).

[8] Y. Terai, K. Noda, K. Yoneda, H. Udono, Y. Maeda, and Y. Fujirawa:

"Band gap modifications of β-$FeSi_2$ epitaxial films by lattice deformations" Thin Solid Films **519**,8468 (2011).

[9] K. Yoneda, Y. Terai, K. Noda, N. Miura, and Y. Fujiwara:
"Photoluminescence and photoreflectance studies in Si/β-$FeSi_2$/Si(001) double heterostructure" Physics Procedia **11**, 185 (2011).

[10] Y. Terai, K. Yoneda, K. Noda, N. Miura, and Y. Fujiwara:
"Effect of residual impurities on transport properties of β-$FeSi_2$ epitaxial films grown by molecular beam epitaxy" Journal of Applied Physics **112**, 013702 (2012).

(2) 国際会議プロシーディング　計 3 本（内筆頭著者 2 本、共著 1 本）

【筆頭著者分】

[1] K. Noda, Y. Terai, K. Yoneda, N. Miura, K. Katayama, and Y. Fujiwara:
"Growth condition dependence of direct bandgap in β-$FeSi_2$ epitaxial films grown by molecular beam epitaxy" Proceeding of Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT 2011) pp. 117-118 (2011).

[2] K. Noda, Y. Terai, and Y. Fujiwara:
"Investigation of direct bandgap energies of β-$FeSi_2$ epitaxial films by photoreflectance" Proceeding of ECO-MATES 2011,Vol.2 pp. 87-88 (2011).

【共著者分】

[3] Y. Terai, K. Noda, and Y. Fujiwara:
"Investigation of bandgap structure in β-$FeSi_2$ on Si substrate" Proceeding in The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2010, pp.321-325 (2010).

(3) 国際会議における発表　計 14 本（内筆頭著者 7 本(口頭 2 本)、共著 7 本）

【筆頭著者分】

[1] K. Noda, K. Yoneda, Y. Terai, and Y. Fujiwara:
"Direct Bandgap Modifications in β-$FeSi_2$ Epitaxial Films Revealed by Photoreflectance Measurement" 5th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, P1-51 Icho-Kaikan, Osaka University, Japan. September 1 (2009).

[2] K. Noda, Y. Terai, K. Yoneda, and Y. Fujiwara:
"Temperature dependence of direct transition energies in β-$FeSi_2$ epitaxial films on Si(111) substrate" Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials Science and Technology Towards Sustainable Optoelectronics, 24-P8, Tsukuba, Ibaraki, Japan. July 24-26 (2010).

[3] K. Noda, Y. Terai, K. Yoneda, N. Miura, K. Katayama, and Y. Fujiwara:
"Growth condition dependence of direct bandgap in β-$FeSi_2$ epitaxial films grown by molecular beam epitaxy" Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT 2011), III.26.07o, Vladivostok, Russia, August 21-28, (2011). (口頭発表)

[4] K. Noda, Y. Terai, and Y. Fujiwara:
"Dependence of direct bandgap energies on growth condition in β-$FeSi_2$ epitaxial films on Si(001) substrate" 7th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, PII-38, Icho-Kaikan, Osaka University, Japan, November 11 (2011).

[5] K. Noda, Y. Terai, and Y. Fujiwara:
"Investigation of direct bandgap energies of β-$FeSi_2$ epitaxial films by photoreflectance" International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society (ECO-MATES 2011), PT3-30, Hotel Hankyu Expo-park, Osaka, Japan, November 28 (2011).

[6] K. Noda, Y. Terai, and Y. Fujiwara:
"Study on band-gap modifications by lattice deformations in β-$FeSi_2$ epitaxial films" The 6th Advanced Materials Research Seminor for Exchange Program between Gyeongsang National University and Osaka University, Jinju, Korea, December 12 (2011). (口頭発表)

[7] K. Noda, Y. Terai, and Y.Fujiwara:
"Growth condition dependence of Ge-dopedβ-$FeSi_2$ epitaxial film by molecular beam epitaxy " The 17th International conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE2012), MoP-42, Nara Prefectural New Public Hall, Nara, Japan, September 24 (2012).

【共著者分】

[8] Y. Terai, S. Hashimoto, K. Noda, and Y. Fujiwara:
"Epitaxial growth of Al-doped β-$FeSi_2$ on Si(111) substrate by reaction deposition epitaxy" 35th

International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS 2008), We2.5 Europa-Park, Rust, Germany, September 21-24 (2008).

[9] Y. Terai, K. Noda, S. Hashimoto, and Y. Fujiwara:
"Photoreflectance study of β-$FeSi_2$ epitaxial films grown by molecular beam epitaxy" International Conference on Advanced Structural and Functional Materials Design 2008(ICASFMD2008), PO51, Hotel Hankyu Expo Park, Osaka, November 10-12 (2008).

[10] Y. Terai, T. Tsuji, K. Noda, and Y. Fujiwara:
"Photoluminescence properties of Er-doped β-$FeSi_2$ grown by ion beam synthesis methods" 14th International Conference on Modulated Semiconductor structures (MSS-14), Mo-mP18, Kobe, Japan, July 19-24 (2009).

[11] Y. Terai, K. Noda, K. Yoneda, Udono, Maeda, and Y. Fujiwara:
"Band-gap Modifications of β-$FeSi_2$ Epitaxial Films by Lattice Deformations", Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials Science and Technology Towards Sustainable Optoelectronics, 25-PM-V-5, Tsukuba, Ibaraki, Japan, July 24-26 (2010).

[12] K. Yoneda, Y. Terai, K. Noda, N. Miura, and Y. Fujiwara:
"Photoluminescence and Photoreflectance Studies in Si/β-$FeSi_2$/Si(001) Double Heterostructure" Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials Science and Technology Towards Sustainable Optoelectronics, 24-P9, Tsukuba, Ibaraki, Japan, July 24-26 (2010).

[13] Y. Terai, K. Noda, K. Yoneda, Y. Maeda, and Y. Fujiwara:
"Photoreflectance and time-resolved photoluminescence studies in ion-beam synthesized β-$FeSi_2$" Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT 2011), III.26.06o, Vladivostok, Russia, August 21-28 (2011).

[14] Y. Terai, N. Miura, K. Noda, and Y. Fujiwara:
"Hall effect and resistivity of n-type β-$FeSi_2$ epitaxial film grown by molecular beam epitaxy" The 17^{th} International conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE2012), FaA-1-6, Nara Prefectural New Public Hall, Nara, Japan, September 28 (2012).

(4) 国内学会における発表　　計 29 本（内筆頭著者 18 本、共著 11 本）

【筆頭著者分】

[1] 野田慶一、橋本正太郎、寺井慶和、藤原康文:
"Si(111)基板上に作製した Al 添加 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜の結晶構造解析"
第 55 回応用物理学関係連合講演会、29p-C-16
日本大学理工学部 船橋キャンパス、船橋市、3 月 29 日(2008).

[2] K. Noda, Y. Terai, S. Hashimoto, and Y. Fujiwara:
"Epitaxial growth of Al-doped β-$FeSi_2$ on Si(111) substrate by reactive deposition epitaxy"
27th Electronic Materials Symposium, C-8
ラフォーレ修善寺、伊豆市、7 月 (2008).

[3] 野田慶一、寺井慶和、橋本正太郎、藤原康文
"RDE 法により作製した Al 添加 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜の結晶構造解析"
第 11 回シリサイド系半導体夏の学校
鷲羽山下電ホテル、倉敷市、8 月 (2008).

[4] 野田慶一、橋本正太郎、寺井慶和、藤原康文
"Al 添加 β-$FeSi_2$ におけるフォトリフレクタンス測定"
第 69 回応用物理学会学術講演会、3p-ZR-10
中部大学、春日井市、9 月 3 日 (2008).

[5] 野田慶一、米田圭佑、寺井慶和、藤原康文
"Si(111)基板上のβ-$FeSi_2$ エピタキシャル膜におけるフォトリフレタンス評価"
日本材料学会半導体エレクトロニクス部門研究会
大阪大学 吹田キャンパス、吹田市、3 月 (2009).

[6] 野田慶一、米田圭佑、寺井慶和、藤原康文
"Si(111)基板上の β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜におけるバンドギャップ変調"
第 56 回応用物理学関係連合講演会、1p-ZA-9
筑波大学 筑波キャンパス、つくば市、4 月 1 日 (2009).

[7] K. Noda, K. Yoneda, Y. Terai, and Y. Fujiwara:
"Band-gap modifications of β-$FeSi_2$ epitaxial films grown by molecular beam epitaxy"
28th Electronic Materials Symposium, D-4
ラフォーレ琵琶湖、草津市、7 月 8 日 (2009).

[8] 野田慶一、米田圭佑、寺井慶和、藤原康文
"β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜における直接遷移エネルギーの熱処理温度依存性"
第 12 回シリサイド系半導体夏の学校、P-5、
福岡県筑紫野市湯町　二日市温泉大観荘、8 月 2 日 (2009).

[9] 野田慶一、米田圭佑、寺井慶和、藤原康文
"β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜における直接遷移端の温度依存性"
第 70 回応用物理学会学術講演会、10a-TH-9 、
富山大学、富山市、9 月 10 日 (2009).

[10] 野田慶一、寺井慶和、米田圭佑、藤原康文
"β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜における PR スペクトルの成長方位依存性"
第 57 回応用物理学関係連合講演会、19a-TN-4
東海大学、湘南キャンパス、平塚市、3 月 19 日 (2010).

[11] 野田慶一、寺井慶和、米田圭佑、三浦直行、片山広、鵜殿治彦、藤原康文
"Si(001)基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜における PR スペクトルの成長条件依存性"
第 58 回応用物理学関係連合講演会、26p-KU-2
神奈川工科大学、厚木市、3 月 26 日 (2011).

[12] K. Noda, Y. Terai, K. Yoneda, N. Miura, and Y. Fujiwara:
"Growth condition dependence of direct bandgap energies in β-$FeSi_2$ epitaxial films grown by molecular beam epitaxy",
30th Electronic Materials Symposium, Th4-12
ラフォーレ琵琶湖、草津市、7 月 4 日 (2011).

[13] 野田慶一、寺井慶和、米田圭佑、三浦直行、鵜殿治彦、藤原康文
"Si(001)基板上 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜における PR スペクトルの成長条件依存性",
第 13 回シリサイド系半導体夏の学校,
関西セミナーハウス、京都市、7 月 20 日 (2011).

[14] 野田慶一、寺井慶和、三浦直行、鵜殿治彦、藤原康文
"β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜における直接遷移エネルギーの成長条件依存性"
第 72 回応用物理学会学術講演会、1p-W-7
山形大学、山形市、9 月 1 日 (2011).

[15] <u>野田慶一</u>、寺井慶和、高石洋輔、伊藤博介、鵜殿治彦、藤原康文
"第一原理計算による β-$FeSi_2$ 直接遷移端変化の検証"
第 59 回応用物理学関係連合講演会、16p-E1-4
早稲田大学、東京都新宿区、3 月 16 日 (2012).

[16] <u>K. Noda</u>, Y. Terai, and Y. Fujiwara:
"Growth condition dependence of Ge doping into β-FeSi2 epitaxial film by MBE method"
31st Electronic Materials Symposium (EMS-31), We2-6, pp. 39-40,
ラフォーレ修善寺、伊豆市、7 月 11 日(2012).

[17] <u>野田慶一</u>、寺井慶和、藤原康文、伊藤博介、鵜殿治彦
"第一原理計算を用いた β-$FeSi_2$ 直接遷移エネルギー減少の検証"
第 14 回シリサイド系半導体・夏の学校
マホロバマインズ三浦、神奈川県三浦市、7 月 29 日 (2012).

[18] <u>野田慶一</u>、寺井慶和、藤原康文
"Si(111)基板上への Ge 添加 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜の作製"
第 73 回応用物理学会学術講演会, 13p-F2-5,
愛媛大学城北地区・松山大学文京キャンパス, 愛媛県松山市, 9 月 13 日(2012).

【共著者分】

[19] 米田圭佑、<u>野田慶一</u>、寺井慶和、藤原康文
"フォトリフレクタンス法による β-$FeSi_2$ および Al 添加 β-$FeSi_2$ の表面電界強度の評価"
第 12 回シリサイド系半導体夏の学校、P-4、
福岡県筑紫野市湯町 二日市温泉大観荘、8 月 2 日 (2009).

[20] 米田圭佑、<u>野田慶一</u>、寺井慶和、藤原康文
"Si/β-$FeSi_2$/Si ダブルヘテロ構造における変調反射スペクトル"
第 70 回応用物理学会学術講演会、10a-TH-10
富山大学、富山市、9 月 10 日 (2009).

[21] 米田圭佑、<u>野田慶一</u>、寺井慶和、藤原康文
"Si/β-$FeSi_2$/Si ダブルヘテロ構造におけるフォトリフレクタンス測定"
日本材料学会半導体エレクトロニクス部門研究会
大阪工業大学、大宮キャンパス、12 月 19 日 (2009).

[22] 米田圭佑、寺井慶和、野田慶一、三浦直行、藤原康文
"SOI 基板上に成長した β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜における残留キャリア濃度の評価"
第 71 回応用物理学会学術講演会、17a-NH-7
長崎大学、長崎市、9 月 17 日 (2010).

[23] 寺井慶和、米田圭佑、野田慶一、三浦直行、藤原康文
"β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜における光伝導スペクトルの評価"
第 71 回応用物理学会学術講演会、17a-NH-8
長崎大学、長崎市、9 月 17 日 (2010).

[24] 米田圭佑、寺井慶和、野田慶一、三浦直行、藤原康文
"β-$FeSi_2$ 薄膜における残留キャリア濃度の熱処理温度依存性"
第 58 回応用物理学関係連合講演会、26p-KU-1
神奈川工科大学、厚木市、3 月 26 日 (2011).

[25] 寺井慶和、野田慶一、米田圭佑、三浦直行、前田佳均、藤原康文
"β-$FeSi_2$ における光励起キャリアの緩和過程の検証"
第 58 回応用物理学関係連合講演会、26p-KU-3
神奈川工科大学、厚木市、3 月 26 日 (2011).

[26] 三浦直行、寺井慶和、米田圭佑、野田慶一、藤原康文
"低残留キャリア濃度 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜における電気特性の温度依存性"
第 72 回応用物理学会学術講演会、1p-W-6
山形大学、山形市、9 月 1 日 (2011).

[27] 寺井慶和、野田慶一、三浦直行、前田佳均、藤原康文
"IBS β-$FeSi_2$ における 1.5 μm 発光の寿命評価"
第 72 回応用物理学会学術講演会、1p-W-8
山形大学、山形市、9 月 1 日 (2011).

[28] 寺井慶和、三浦直行、野田慶一、藤原康文
"低残留キャリア濃度 β-$FeSi_2$ エピタキシャル膜における磁気抵抗の温度依存性"
第 59 回応用物理学関係連合講演会、16p-E1-5
早稲田大学、東京都新宿区、3 月 16 日(2012).

[29] 寺井慶和、野田慶一、藤原康文:
"β-$FeSi_2$/Si DH 構造における直接遷移エネルギーとヘテロ界面との相関"

第73回応用物理学会学術講演会, 13p-F2-4
愛媛大学城北地区・松山大学文京キャンパス, 愛媛県松山市, 9月13日(2012).

(5) 受賞　計4件

[1] 経済産業省主催 社会人基礎力育成グランプリ2009　準優秀賞
「実験計画書を用いた研究推進力の構築」2009年2月10日.

[2] ANNUAL REPORT: 2009-2010 (大阪大学論文100選).

[3] グローバルCOEプログラム「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」
第4回シンポジウム優秀ポスター賞
"高品質シリサイド半導体のエピタキシャル成長とひずみ誘起バンドエンジニアリングの検証", 2011年3月19日.

[4] グローバルCOE「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」第2回論文賞
2012年3月14日.