



IV 族三元混晶 GeSiSn 中における Sn 原子配列の評価

山羽 隆、竹内 和歌奈、中塚 理
名古屋大学工学研究科

1. 測定実施日

2014年7月15日 9時 - 18時 (第1,2シフト) , BL5S1
2014年9月26日 13時 - 18時(第2シフト) , BL6N1
2014年11月18日 9時 - 18時(第1,2シフト) , BL6N1

2. 概要

IV 族三元混晶半導体であるゲルマニウムシリコンスズ ($\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$) エピタキシャル薄膜中の原子の結合構造を詳細に調べるために、XAFS を用いて、Ge、Sn、およびSiの吸収スペクトルを評価した。二元混晶 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ および $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 試料との比較から、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層中において Sn 原子が Ge 原子と優先的に結合していることを示唆する結果を得た。

3. 背景と研究目的

IV 族三元混晶半導体である $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ は、その組成比の制御によって、格子定数とエネルギーバンド構造を独立に制御可能であり、太陽電池の光吸収層や半導体レーザーのクラッド層などの光学デバイス応用に期待される材料である。しかしながら、Si および Ge 中への Sn の熱平衡固溶限は 0.1 ~ 1at.% と非常に低く、Sn の析出が容易に起こるため、応用上必要な高 Sn 組成結晶の成長が困難という問題がある。この問題を解決するため、低温成長による非平衡状態や格子歪を低減させた成長によって、Sn 組成 10% を超える $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 薄膜の成長が報告されている[1]。しかし、三元混晶半導体のバンド構造制御において重要な、Ge 中の Si および Sn の局所的な原子配列や結合状態については未解明な点が多い。そこで、本研究では、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 中での Sn 原子の挙動を評価することを目的とした。

4. 実験内容

Ge(001)基板を化学洗浄後、超高真空中において熱処理を施し、清浄表面を形成した。分子線エピタキシー (MBE) 法によって、基板温度 200°C で Ge 基板上に膜厚 200nm の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_x$ 層を成長させた。Si および Sn 組成はそれぞれ 16 ~ 46% および 4 ~ 12% とした。また、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_x$ 層が Ge に格子整合する値に近い Si:Sn=4:1 となるように Si および Sn 組成比を調整した。

$\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_x$ 層中の各元素の結合構造を明らかにするため、比較のために、Sn 層、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層、 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層を成長させた試料を準備した。MBE 法を用いて成長温度 200°C で Ge 基板上に Sn 組成 5% の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層を成長させた。RF マグネトロンスパッタリング法を用いて Si 基板上に基板温度 350°C で Sn 組成 3% の $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層を成長させた。また、Si 基板上に室温において Sn 層を堆積させた。

あいちシンクロトロン光センターの BL5S1 において Ge の K 殻、BL6N1 において Si の K 殻および Sn の L 殻の吸収スペクトル測定を行い、結合状態の評価を行った。

5. 結果および考察

堆積後の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_x$ 、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ および $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ について、X 線回折法の結果から、基板に対してエピタキシャル成長していることを確認した。次に、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_x$ 層の Ge 原子の K 殻および Si 原子の K 殻の吸収スペクトルの EXAFS のフーリエ変換を行った結果をそれぞれ Fig. 1(a) および 1(b) に示す。また、比較として、それぞれ Ge 基板および Si 基板の結果も示す。Fig. 1(a) より、2.2 辺りのピークトップの位置が Si 組成増加に伴い、低減することがわかる。これは、第一近接の Si 原子の増加が要因であると考えられる。また、Fig. 1(b) より、Si のピークの位置に 2.0 および 2.5 の二つのピークを確認できた。2.5 付近のピークは、Si よりも原子サイズの大きな Ge および Sn との結合を示唆している。そこで、次に、Sn 原子の L 殻由来の吸収スペクトルから Sn 原子の結合状態を評価した。

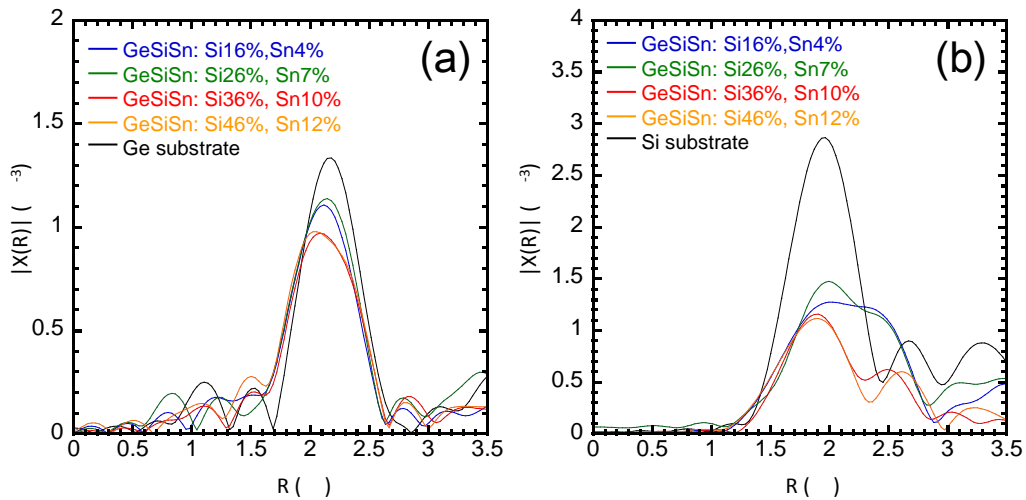


Fig.1 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_x$ 層の Ge 原子の K 殻(a)および Si 原子の K 殻(b)の吸収スペクトルのフーリエ変換結果。

Fig. 2 に Sn/Si、Sn 組成 4%および 12%を有する $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_x$ 層、Sn 組成 5%の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層、および Sn 組成 3%の $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の L 殻の吸収スペクトルの結果を示す。全ての試料において Sn 原子に起因する波形が観測された。ここで Si 基板上的 Sn の構造は $\beta\text{-Sn}$ である。 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_x$ 層、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層および $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の波形は Sn 層とは異なる。以上の結果は、これら試料において Sn はダイヤモンド構造中に取り込まれる可能性を示唆している。また、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_x$ の波形は、Sn 組成に関わらず、同様な形状をしている。一方、 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ の波形は $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_x$ と比較して、異なる形状であることがわかる。この結果から、Sn は Si ではなく、Ge 原子と優先的に結合することが示唆される。Ge 母相中において Si-Sn 結合対がエネルギー的に安定に形成されることが理論計算からも予測されており、これを裏付ける結果が得られた。[3]

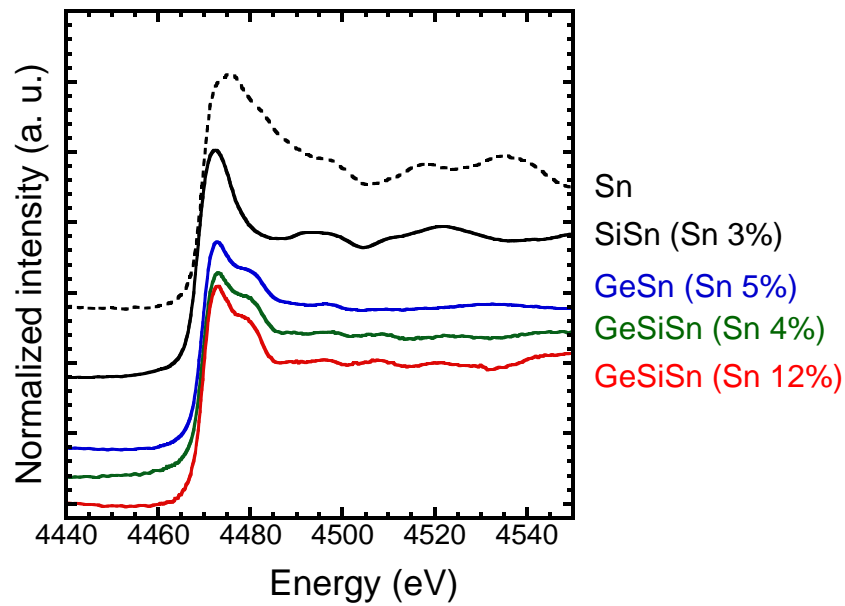


Fig.2 Sn/Si 基板、Sn 組成 4%および 12%を有する $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_x$ 層、Sn 組成 5%の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層および Sn 組成 3%の $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の Sn の L 端吸収スペクトル。

6.今後の課題

今回の測定において、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_x$ 三元混晶薄膜中の Sn 原子の挙動を明らかにした。これまでに我々は、Si 導入による $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 中の Sn 原子の熱的安定性を報告している。今後、この要因についても、熱処理中の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_x$ 薄膜中における Sn の挙動や原子配置の安定性の観点などから考察していきたい。

7.参考文献

- [1] Y. -Y. Fang *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 16095 (2008).
- [2] T. Yamaha *et al.*, ECS Trans. **50**, 907 (2012).
- [3] R. Matsutani *et al.*, Physica Status Solidi C **11**, 1718 (2014).