

物質創成科学研究科 博士論文要旨

所属 (主指導教官)	光機能素子科学講座 (布下 正宏 教授)		
氏名	沖仲 元毅	提出	平成 15年 2月 10日
題目	新規 C 分子線源としてアークプラズマガンを用いた MBE 成長 GeC 結晶に関する研究		
<p>要旨</p> <p><b>[目的]</b></p> <p>バンドエンジニアリングを利用し、Si 基板と格子整合する発光材料として <math>\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x</math> 混晶が注目されている。<math>\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x</math> 混晶は、置換位置 C 組成 <math>x</math> が 4~11% で直接遷移型のバンド構造をもつことが示唆されている。本研究では、Si 基板と整合する発光素子を目指して、置換位置 C 組成 <math>x &gt; 4\%</math> の良質な GeC/Si(001) エピタキシャル成長技術の開発に取り組んでいる。しかし、Ge と C 原子の非混和性により熱平衡状態では安定な GeC 層が存在せず、高い置換位置 C 組成 <math>x</math> の <math>\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x</math> 混晶成長は極めて困難かつチャレンジャブルなテーマである。これまで、GeC 結晶成長の研究では C 分子線源として PGF(Pyrolytic Graphite Filament) やガスソースが用いられてきたが、報告されている置換位置 C 組成は高々 <math>x=2\%</math> 程度に留まっている。そこで本研究ではこれまで報告例のないアークプラズマガンを用いた励起イオン化 C 分子線源として採用し、MBE 成長を試みた。アークプラズマガンにより生成された C 分子線は、+1 価にイオン化されており、約 54eV のエネルギーをもつことが報告されている。まず、このアークプラズマガンが GeC 混晶の MBE 成長に適した分子線源であることを評価した。そして、この C 分子線源を用いて MBE 成長した GeC 混晶について、その成長モード、結晶性、置換位置への C 原子の取り込み機構、バンド構造の評価を行った。</p> <p><b>[結果]</b></p> <p>① C 分子線の評価・・・QMS を用いた質量分析によって C フラックスは主に <math>^{12}\text{C}</math> からなり、複数個の C 原子からなる C クラスタは含まれていなかった。光学顕微鏡と AFM の観察結果から表面は nm オーダーで平坦であり、アークプラズマガンの欠点であるミクロンオーダーのマイクロパーティクルは <math>1\text{cm}^2</math> あたり 0~1 個と非常に少数であった。XPS 結果から C 膜と Ge 基板との間に Ge-C 結合が観察された。これは励起 C イオンの効果と考えられ、アークプラズマガンが GeC 混晶における置換位置 C 組成 <math>x</math> 増加に効果的であることを示した。</p> <p>② GeC の結晶性と C 原子の取り込み・・・アークプラズマガンを用いた GeC 成長過程において供給 C 組成 <math>x_c</math> の増加と成長温度 <math>T_s</math> の低下とともに、3D → 双晶 → 多結晶のように結晶性が劣化することを明らかにした。供給 C 組成 <math>x_c</math> に関しては最大で 7.3% まで、成長温度 <math>T_s</math> に関しては最低で 400°C までは</p>			

(001)面に配向した GeC エピタキシャル膜が得られた。XRD プロファイルから格子の完全緩和と Vegard's 則を仮定して置換位置 C 組成  $x$  を求めた。アークプラズマガンの採用によって置換位置 C 組成  $x=2.6\%$  の  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$  の結晶成長に成功した(図 1)。この論文では GeC 混晶中の置換位置 C 組成  $x$ 、供給 C 組成  $x_c$ 、取り込み C 組成  $\langle x \rangle$  の 3 つを定義し、それぞれの相互関係を定量的に明確にした。置換位置 C 組成  $x$  は供給 C 組成  $x_c$  と共に増加した。一方で、置換位置への C 原子の取り込み、つまり置換率  $x/\langle x \rangle$  は供給 C 組成  $x_c$  の増加と共に低下した。図 1 のグラフは C 原子が過剰に供給されると置換位置には取り込まれにくくなることを示している。C 原子の配置を詳細に調べるためラマン分光法により GeC 混晶の結合状態を評価した。供給 C 組成  $x_c$  依存性では多結晶化した  $x_c=11.0\%$  の混晶においても Ge-C 結合の存在を示す Ge-C 局在ピークが観察された。C-C 結合ピーク観察から置換位置以外に取り込まれた C 原子の一部は C クラスターの形で混晶内に取り込まれていることを明らかにした。成長温度  $T_s$  依存性では、成長温度  $T_s$  の低下とともに置換位置への C 原子の取り込みが増加した。この結果から低温成長による非平衡成長が、置換位置 C 組成  $x$  の増加に対して非常に重要であることがわかった。

③IBAD による非平衡成長の効果・・・置換位置 C 組成  $x$  の増加を目指して、非平衡性をさらに高めるために加速エネルギー  $E_a$  を 0~500eV で変化した  $\text{Ar}^+$  イオンを GeC 成長中の試料表面に照射した。加速エネルギー  $E_a=200\text{eV}$  の場合には置換位置 C 組成  $x$  が増加し、 $x=2.9\%$  の  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$  の結晶成長に成功した。この値は、これまでに報告されている中で最大値となっている。また、 $\text{Ar}^+$  イオン照射により結晶性も向上した。以上のことから、成長中の  $\text{Ar}^+$  イオン照射が GeC のような非混和性の高い結晶成長に有効であることを示した。

④光学特性評価・・・GeC 結晶のバンド構造は、これまでほとんど何もわかっていない。本研究では FT-IR を用いた吸収測定により GeC のバンドギャップエネルギー  $E_g$  の置換位置 C 組成  $x$  依存性を評価した(図 2)。単純な近似である元素半導体 Ge と C のエネルギー値を結ぶ線形補間 ( $\Gamma$ -L で示す) は成り立たず、置換位置 C 組成  $x$  の増加と共にバンドギャップエネルギー  $E_g$  は低下した。 $\Gamma$ -L 点での遷移を仮定し、ボーイングパラメータ  $b$  が 13.1eV という大きな値を得た。また、吸収曲線から置換位置 C 組成  $x \leq 2\%$  で  $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$  は間接遷移型半導体であることを明らかにした。PR 測定結果から  $\Gamma$ - $\Gamma$  間のバンド間遷移エネルギー  $E_0$  も置換位置 C 組成  $x$  の増加と共に減少した。分光エリプソメトリの結果では、X 点と L 点での遷移に対応するクリティカルポイント  $E_1$  と  $E_2$  エネルギーに変化が観察された。C 原子の取り込みがこれら  $E_1$  と  $E_2$  エネルギーに影響することを見出した。GeC 混晶に関して詳細なバンド構造を評価することが今後の課題である。

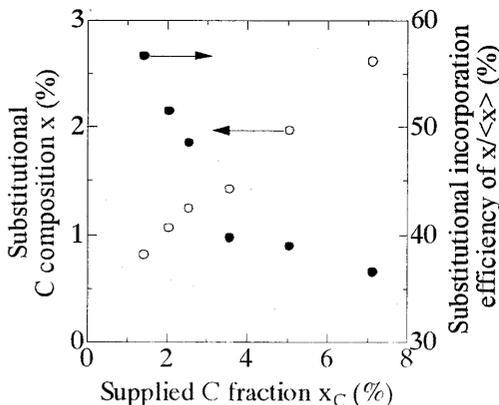


図 1 C 原子取り込みの  $x_c$  依存性

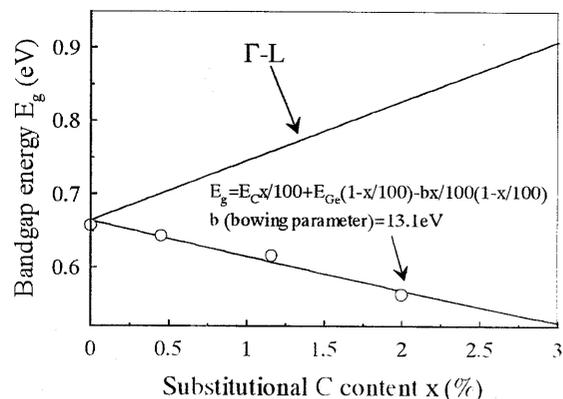


図 2 FT-IR によるバンドギャップ評価

(論文審査結果の要旨)

IV族 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 混晶は、C組成  $x=10\%$ 近傍でSi基板と格子整合し、 $x=4\sim 11\%$ において直接遷移型バンド構造をもつ可能性が理論的に示唆されている魅力的なフォトニクス新材料である。しかし、GeとCの高い非混和性のために現時点では高々 $x=2\%$ までのエピタキシャル混晶しか得られていない。

本論文では、新しい発光素子を目指し、分子線エピタキシー(MBE)法を用いてSi(001)基板上に置換位置C組成  $x\geq 4\%$ かつ良質の結晶性を有する $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 混晶のエピタキシャル成長技術およびその物性評価の研究に取り組み、下記のような新規の知見を得た。

1. GeC混晶格子内に取り込まれ難いCの新しい分子線源として初めてアークプラズマガンを導入し、QMS、XPS等の評価によりこの励起イオン化C分子線源がGeC混晶のMBE成長に適していることを明らかにした。
2. 分子線量や成長温度等の成長条件を変えてMBE成長中のIn-situ RHEED観察によって、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$ エピ結晶の成長モード、およびXRD、ラマン分光による評価解析を通してエピ結晶中のC原子の取り込まれ状態を明らかにするとともに、その成長中に $\text{Ar}^+$ イオンを照射する非平衡状態成長法を新しく導入して現時点で最大の置換位置C組成  $x=2.9\%$ の良質の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ エピ結晶成長に成功した。
3. FT-IR分光による光吸収測定から、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$ エピ結晶はC組成  $x$ の増加とともにバンドギャップ $E_g$ が低下する、いわゆるバンドギャップボーイング現象を起しており、ボーイングパラメータ $b$ は $13.1\text{eV}$ という大きな値であることを見出した。また、フォトリフレクタンス測定結果から $\Gamma-\Gamma$ 点バンド間遷移エネルギー $E_0$ もC組成  $x$ の増加により減少することを明らかにした。

以上、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x/\text{Si}(001)$ エピ結晶およびその成長技術に関する独創的な研究において、C組成  $x\geq 4\%$ の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ エピ結晶を得るには至らなかったが、上記のような科学技術の上で極めて有意義な成果を得た。論文審査会において、各審査員より、アークプラズマガンによるC分子線源の純度、GeCの結晶性とC原子の取り込まれ状態の解析、 $\text{Ar}^+$ イオン照射の成長メカニズム、バンドボーイング現象のメカニズム等々の工学的、物理学的視点からの試問および質疑応答を行い、論文内容や成果の意義や有益性を確認した。

よって、論文審査および最終試験の結果として、審査員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として高い価値を有することを認めた。