有機金属化学気相蒸着法による Ge_{1-x}Sn_x 薄膜成長 Growth of Ge_{1-x}Sn_x Thin Films by Metal Organic Chemical Vapor Deposition ¹名古屋大院工,²学振特別研究員 ⁰犬塚雄貴¹,池進一^{1,2},浅野孝典^{1,2},竹内和歌奈¹,中塚理¹,財満鎭明¹ ¹Graduate School of Eng. Nagoya Univ.,²JSPS Research Fellow ⁰Y. Inuzuka¹, S. Ike^{1,2}, T. Asano^{1,2}, W. Takeuchi¹, O. Nakatsuka¹, and S. Zaima¹ E-mail: sike@alice.xtal.nagoya-u.ac.jp

[はじめに] Ge_{1-x}Sn_x混晶は、Sn 組成の増大に伴い直接遷移化(Sn~10%)[1]やキャリア移動度の向上[2] が期待されるため、高効率光学デバイスや省電力 CMOS の実現に向けた新規材料として注目されてい る[3]。我々はこれまで、分子線エピタキシー法による Ge_{1-x}Sn_x成長を報告してきた[4]。一方、化学気 相蒸着法(CVD)による Ge_{1-x}Sn_x薄膜形成は、産業上、大量生産に向けた不可欠な技術の一つである。 これまで、水素化合物や塩素系原料を用いた CVD 法による Ge_{1-x}Sn_x薄膜の結晶成長について報告され ている[5]。しかし、これらの原料は自燃性などの危険性を有する。一方、より安全性の高い手法とし て、有機金属原料を用いた有機金属 CVD(MOCVD)法があるが、Ge や Ge_{1-x}Sn_x層の成長に関する報 告は比較的少ない[6, 7]。今回、Tetraethylgermanium(TEGe)および Tributhylvinyltin(TBVSn)を用い た Ge_{1-x}Sn_x薄膜の MOCVD に挑戦し、基板温度や原料供給比といった成長条件が Ge_{1-x}Sn_x薄膜の Sn 組 成に及ぼす影響を詳細に調べた。

[実験方法] Ge(001)基板を化学洗浄後、水素雰囲気中において圧力 2.7 kPa、600°C、15 分間の熱処理を 施し、表面清浄化を行った。Ge 原料および Sn 原料として、それぞれ TEGe および TBVSn を用いた。 原料の分解温度を考慮し、基板温度を 400~500°C とした。また、成膜圧力 33 kPa、成長時間 60 分とし て、Ge_{1-x}Sn_x薄膜を成長した。

[結果および考察] 基板温度 400°C および 500°C で成長した $Ge_{1-x}Sn_x$ 膜ならびに Ge 基板のみの X 線回 折 (XRD) 2 θ - ω 測定の結果を Fig.1 に示す。基板温度 400°C および 500°C における成長後の両試料に おいては、Ge004 回折ピークの低角側に、G $e_{1-x}Sn_x$ 膜に起因すると見られる回折ピークを観測できる。 また、ラマン分光法を用いて、同試料を評価したところ、bulk-Ge の Ge-Ge 結合と比べ、半値幅の増大 が観測された (Fig.2)。そこで様々な成長条件で G $e_{1-x}Sn_x$ 膜を形成し、成長条件とラマンシフトの関係 を系統的に調べた。試料から得た Ge-Ge ピークについて、Ge 基板および膜に起因するピークを分離す ることでラマンシフトの変化量を見積もり、成長時の原料供給比 (TBVSn 供給量/TEGe 供給量) への 依存性を調べた (Fig.3)。ここで、無歪 G $e_{1-x}Sn_x$ 膜を仮定して、Ge-Ge ピークの変化量から格子置換位 置 Sn 組成も見積もった[8]。TBVSn/TEGe 供給比の増大によって Sn 組成が増大することがわかった。 また供給比 0.33 において 400°C への基板温度低減による Sn 組成の増大が示唆された。以上の結果より、 MOCVD 法による Ge 基板上への G $e_{1-x}Sn_x$ 薄膜成長を実証し、原料供給比および基板温度による Sn 組 成制御を実証できた。

[1] Y. Chibane *et al.*, J. Appl. Phys. **107**, 053512 (2010). [2] K. L. Low *et al.*, J. Appl. Phys. **112**, 103715 (2012). [3] R. A. Soref *et al.*, Superlattices Microstruct. **14**, 189 (1993). [4] Y. Shimura *et al.*, ECS Trans. **33** 205 (2010). [5] F. Gencarelli *et al.*, ECS. J. Solid State Sci. Technol. **2**(4), 134 (2013). [6] 須田ら, 2014 年春応物 講演予稿集(18p-B4-6). [7] K. Suda *et al.*, J.ECS Trans. **53**(1) 245 (2013). [8] F. Pezzoli *et al.*, Mater. Sci. Semicond. Process **11**, 279 (2008).



Fig.1 XRD $2\theta \cdot \omega$ profiles of Ge_{1-x}Sn_x/Ge samples grown at 500 and 400°C and Ge substrate.



Fig.2 Raman spectra from $Ge_{1-x}Sn_x/Ge$ samples grown at 400 and 500°C.



Fig.3 The TBVSn/TEGe supply ratio dependence of Δ Raman shift and Sn content.