

解説

IV 族混晶半導体の熱力学的安定性

伊藤 智徳*1・寒川 義裕*2

バルク状態、薄膜状態における IV 族混晶半導体 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ の熱力学的安定性について、経験的原子間ポテンシャルを用いた過剰エネルギー計算とモンテカルロシミュレーションによる系統的な検討を行う。バルク状態においては、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体の過剰エネルギーは全濃度領域にわたって正の値をもつ。この結果は、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体は温度 0 K において熱力学的に不安定であることを意味している。さらに C 濃度 y を一定として Ge 濃度 x を増加させると、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体の過剰エネルギーは増加して行く。これは、Ge 濃度の増加に伴い $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体中のひずみエネルギーが増加することに起因している。また薄膜状態においては、基板/薄膜界面での格子拘束の影響により、過剰エネルギーはバルク状態の値に比べ 20-30% 程度減少する。ただし上記の Ge 濃度と過剰エネルギーの関係のような定性的傾向については、バルク状態と同様である。これらに加えてモンテカルロシミュレーションにより、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体の熱力学的安定性への表面の影響を検討する。表面の存在は、Ge 原子の最表面層への偏析、C 原子の第 2 層への集中的な分布を誘起する。以上の計算結果は、基板/薄膜界面における格子拘束は $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体を熱力学的に安定させる傾向にあること、一方、表面の存在は Ge 原子と C 原子の表面近傍への偏析をもたらし、均一な $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体の形成を阻害する傾向にあることを示唆するものである。

1. はじめに

今日の情報社会において、元素半導体である IV 族 Si が電子デバイスを中心に大きな貢献をしてきたことは周知の事実である。また GaN, GaAs に代表される化合物半導体も、Si の脇を固める形で光デバイスを介して情報社会を支えている。特に化合物半導体においては、発光波長の制御を図るために、異なる化合物半導体同士からなる混晶半導体の活用が早くから検討されてきた。これに対し Si は、その類い希なる資質から単体として応用されることが主であった。しかしながら化合物混晶半導体のヘテロ構造に関する研究の進展と共に、Si を中心とする IV 族混晶半導体の応用についても多くの研究が行われるようになってきた。具体的には同族元素の C や Ge との IV 族混晶半導体である $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$, $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ である。

これらの内 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ は全濃度域において混晶を形成することから、Si 系ヘテロ構造の有力な材料として早くから注目され研究が行われてきた。その過程で、Ge の表面偏析や規則化等の特異な現象が見いだされている¹⁻⁴⁾。一方 $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ においては、大きなバンド不連続をもつヘテロ構造形成が期待されているが、C の固容量は高々 $y \sim 0.02$ 程度であり⁵⁻⁷⁾、高濃度の y をもつ $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ の作製が望まれている。ただし $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ は、 $y = 0.5$ において規則化合物 SiC を形成することが知られており、その構造多形についても多くの研究が行われている^{8,9)}。さらに最近では $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体が、さらなる高性能デバイスへの可能性を秘めた材料と

してさまざまな観点から研究されている¹⁰⁾。

$\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体作製のためには、CVD 法や MBE 法のようなさまざまなエピタキシャル成長技術が用いられている。それらの研究の過程で、C 原子の特異な振る舞いが明らかにされてきた。例えば、 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体中の C 原子は、置換型として通常の格子位置に存在するだけでなく、Si-C 的な局所構造をもって格子間位置にも存在すること、さらに C の固溶濃度は Ge 濃度に強く依存すること等が報告されている¹¹⁻¹⁴⁾。また C 導入による $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜における Ge の表面偏析現象の変化、その結果としての濃度分布に関する検討も行われている^{15,16)}。しかしながら、これらの現象を系統的かつ包括的に検討した例はほとんどない¹⁵⁻¹⁹⁾。IV 族混晶半導体 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ における特徴を図 1 にまとめる。

本稿においては $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ を中心に、IV 族混晶半導体の熱力学的安定性についての系統的な解釈を行う。具体的には、筆者らが行ってきたバルク状態、界面拘束を考慮した薄膜状態における過剰エネルギー計算、モンテカルロ法による表面を含む薄膜中の原子配列予測等の理論検討について紹介し、IV 族混晶半導体における固溶、表面偏析を中心に熱力学的安定性を議論する^{20,21)}。

2. 計算方法

過剰エネルギーは、温度 0 K における混晶状態と相分離状態とのエネルギー差を与えるものであり、混晶の熱力学的安定性を検討する際の良い尺度となるものである。IV 族

*1 三重大学工学部物理工学科 〒514-8507 三重県津市上浜町1515 E-mail : tom@phen.mie-u.ac.jp

*2 東京農工大学工学部応用分子化学科 〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16

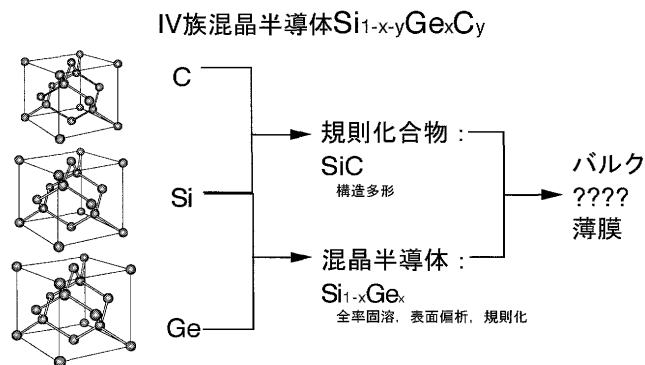


図1 IV 族混晶半導体 $Si_{1-x-y}Ge_xC_y$ を構成する $Si_{1-x}Ge_x$ および $Si_{1-y}C_y$ 混晶半導体の特徴。

混晶半導体 $Si_{1-x-y}Ge_xC_y$ の熱力学的安定性を規定する過剰エネルギー $\Delta E(x, y)$ は次式で与えられる。

$$\Delta E(x, y) = E(x, y) - \{(1-x-y)E_{Si} + xE_{Ge} + yE_C\} \quad (1)$$

ここで $E(x, y)$, E_{Si} , E_{Ge} , E_C は、それぞれ $Si_{1-x-y}Ge_xC_y$ 混晶半導体, Si, Ge, C の凝集エネルギーである。また混晶半導体の凝集エネルギー計算においては、単位胞当たり512原子を対象として3次元の周期境界条件を仮定した。なおエネルギーの原子数依存性については、128原子、512原子、1728原子、4096原子のそれぞれについてエネルギー計算を行い、IV 族、化合物混晶半導体を問わず原子数が512原子以上でエネルギーは一定となることを確認している^{20,22)}。

バルク状態の $Si_{1-x-y}Ge_xC_y$ については、Si, Ge, C を乱雑に分布させ、格子定数 a を変化させると同時に、それぞれの原子に作用する力の方向に原子を変位させることで、各濃度における安定原子配列と過剰エネルギーを求める。ここで簡単のために、C については安定構造としてダイヤモンド構造を仮定した。一方、薄膜状態の過剰エネルギーは、基板との界面に対応する(001)面の格子定数 a を Si(001)の格子定数の値に固定し、 c 軸の値を変化させつつ原子を変位させることで、それぞれ最小のエネルギー $E(x, y)$, E_{Si} , E_{Ge} , E_C を求めて算出する。薄膜状態については、実験結果との対応を考慮して、 $x=0.13$, $x=0.22$, $x=0.27$, x

$=0.31$, $x=0.35$ かつ $y=0.019$ の $Si_{1-x-y}Ge_xC_y$ 混晶半導体を対象として計算を行う。

一般にエピタキシャル成長層においては、界面のみならず表面の存在も重要である。表面の影響を考慮した計算として、Si(001)上の $Si_{1-x-y}Ge_xC_y$ の表面偏析についてモンテカルロシミュレーションを行う。そこでは50の(2×1)表面超構造をもつ10×10の $x-y$ 単位胞を考え、16層のSi基板層上に5層の $Si_{0.78}Ge_{0.2}C_{0.02}$ エピタキシャル薄膜層を設定し計算モデルとした。シミュレーションにおいては、メトロポリスアルゴリズムに従って、薄膜層において無作為に抽出された原子の置換と変位を繰り返すことで、有限温度での安定な原子配列を予測する。ただし、薄膜/基板界面での相互拡散については考慮していない。また、本シミュレーションの妥当性の検証のために $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ についても同様のシミュレーションを行い、実験結果との比較を行う。

過剰エネルギー計算、モンテカルロシミュレーションにおける $E(x, y)$, E_{Si} , E_{Ge} , E_C を始めとするエネルギー E は、(2)式に示す経験的原子間ポテンシャル V_{ij}^{21-23} を用いて(3)式から求められる。

$$V_{ij} = A \exp \{-\beta(r_{ij} - R_i)^2\} \left\{ \exp(-\theta r_{ij}) - \frac{B_0}{Z_i^\alpha} \exp(-\lambda r_{ij}) G(\eta) \right\} \quad (2)$$

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} \quad (3)$$

ここで、 r_{ij} は原子間距離、 Z_i は原子 i の実効配位数、 R_i は隣接原子の内の最近接原子間距離、 $G(\eta)$ は正四面体配位の際のボンド変角力項である。ポテンシャルパラメータ A , B_0 , θ , λ , α , β , γ , η は、実験および第一原理計算から得られたさまざまな結晶構造の凝集エネルギー、各種弾性定数を再現するように決定される。Si, Ge, C に関連する原子間ポテンシャルのパラメータ値を表1にまとめる。

3. 経験則から見たIV 族混晶半導体の熱力学的安定性

$Si_{1-x-y}Ge_xC_y$ 混晶半導体の熱力学的安定性を議論する前に、構成元素半導体であるSi, Ge, Cの特徴について考えてみよう。表2は、それぞれの元素について、結晶構造、格

表1 Si-Si, Ge-Ge, C-C, Si-Ge, Si-C, Ge-C 原子対のポテンシャルパラメータ値

	Si-Si	Ge-Ge	C-C	Si-Ge	Si-C	Ge-C
A (eV)	2794.239	1278.555	10237.550	1800.451	1865.835	3015.277
B_0	0.0825176	0.348188	0.938766	0.20102	0.208581	0.143714
ϕ (\AA^{-1})	3.13269	2.37239	3.20244	2.70009	3.28427	3.65869
λ (\AA^{-1})	1.34146	1.54775	3.05075	1.50521	1.78728	1.69019
α	0.624910	0.381135	0.085963	0.484560	0.469128	0.793768
β	25.44123	17.79861	44.85709	21.98182	47.18633	36.77028
γ	3.38218	3.22877	3.10786	3.31348	3.31210	3.25559
η	0.87868	0.68145	0.18249	0.79450	0.69704	0.43197

表2 Si, Ge, Cにおける安定構造, 格子定数 a (Å), Pauling, Villars, Phillips によって得られたさまざまな電気陰性度 χ

	C	Si	Ge
Crystal structure	Diamond	Diamond	Diamond
a (Å)	3.567	5.430	5.658
χ (Pauling)	2.5	1.8	1.8
χ (Villars)	2.37	1.98	1.99
χ (Phillips)	2.5	1.41	1.35

子定数, 電気陰性度をまとめたものである。Cについては, 一般に3配位のグラファイト構造が出現するが, 0 Kでのエネルギーにおいては数 meV/atom 程度ダイヤモンド構造が安定であるとの第一原理計算結果が得られている。ここでは, Cの安定構造としてダイヤモンド構造を考える。ただし有限温度では, 振動のエントロピーの寄与の違いによって自由エネルギーの逆転が生じ, グラファイト構造が安定化されているものと考えられる。電気陰性度については, 文献値として Pauling, Villars, Phillips による3通りの値を引用している²⁶⁻²⁸⁾。

Hume-Rothery は二種類の元素から成る合金が, 通常の合金作製温度で全率固溶を示すかどうかについて, 以下の条件を挙げている²⁹⁾。

- (1) 原子寸法因子 (溶媒と溶質の原子直径の差) が15%以下であること。
- (2) 結晶構造が同じであること。
- (3) 電気陰性度に大きな差がないこと。
- (4) 原子価が同じであること。

これら(1)から(4)の条件をIV族元素半導体に当てはめてみよう。SiとGeの組み合わせに注目すれば, すべての条件が満たされていること, 一方, CとSiおよびCとGeの組み合わせにおいては, 条件(1)の原子寸法と条件(3)の電気陰性度が, 大きく異なっていることがわかる。

したがって上記の簡単な検討から, 通常の結晶成長温度において $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体は, 全濃度域で固溶体を形成し混晶状態が安定となること, 一方, Si/C系ならびに Ge/C系においては, 混晶半導体は熱力学的に不安定となり, 二相分離状態が安定となるであろうことが容易に予測できる。ただし上記の条件とは無関係に, $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ では $y=0.5$ において, 規則混晶半導体である SiC が安定に出現することに注意されたい。以上の知見に基づいて Si-Ge-C 三元系を考えてみれば, $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体は C 濃度 y が小さい領域においては熱力学的に安定となる可能性があるが, y が大きい領域では不安定となると予測することができる。ただし $y=0.5$ 近傍では, 規則化が生じるために注意が必要となる。

4. バルク状態における $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ の熱力学的安定性

$\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体の过剩エネルギー $\Delta E(x, y)$ の計算結果を図2に示す。この結果は, 各濃度において Si, C, Ge 原子が無秩序に分布するとした不規則混晶半導体に関する結果である。过剩エネルギーは全濃度域にわたって正の値をもち, 0 Kにおいては相分離状態が安定であることがわかる。特に図2の中央領域では, $\Delta E(x, y) \sim 1.0$ eV/atom もの大きな値を示しており, 固溶のための臨界温度は 20,000 K にも達すると予測される。したがって, C 原子は ~ 1000 K 以下の通常の結晶成長温度では高濃度に固溶することは不可能であることがわかる。

図3は, 実験結果との比較のために図2における Ge 濃度 $x=0.13, x=0.22, x=0.27, x=0.31, x=0.35$ かつ C 濃度 y

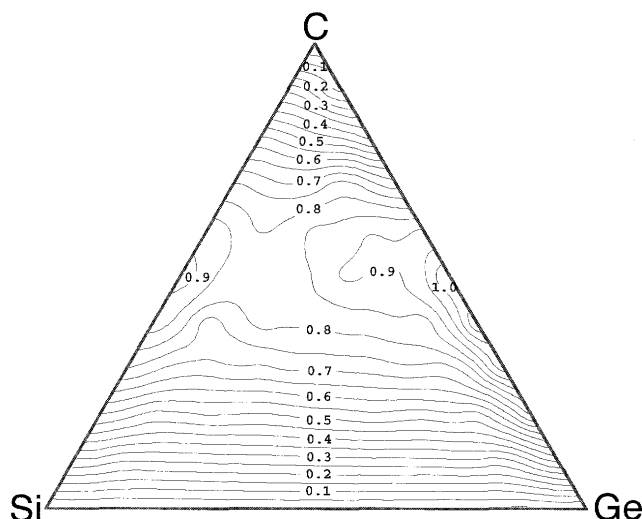


図2 計算から得られた $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 不規則混晶の过剩エネルギー等高線。図中の数値は1原子当たりの过剩エネルギー (eV) である。

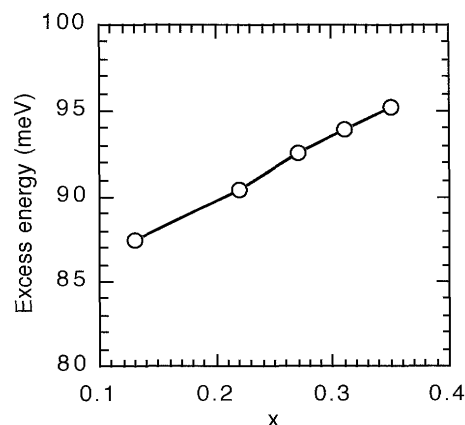


図3 $\text{Si}_{0.981-x}\text{Ge}_x\text{C}_{0.019}$ 不規則混晶における过剩エネルギーの計算結果。

=0.019の結果をまとめたものである。Si_{0.981-x}Ge_xC_{0.019} 混晶半導体の過剰エネルギーは、Ge濃度 x の増加と共に増大していくことがわかる。一般に、IV/IV系あるいはIII-V/III-V系のように原子価が同一の混晶半導体における過剰エネルギーは、 $(\Delta a_{AB})^2$ の関数として整理することができる。これは、過剰エネルギーが、ひずみエネルギーと密接に関連していることを意味するものである^{25,30-32}。ここで Δa_{AB} は混晶半導体を構成する半導体 A と B の格子定数差である。 A を Ge, B を C と考えれば、一定の C 濃度 $y=0.019$ における Ge 濃度の増加は、ひずみエネルギーの増加をもたらす、その結果として図3の傾向を与えていると考えられる。この結果は、Si_{1-x}Ge_xC_y 成長において Ge 原子の存在が C の固溶を妨げる傾向にあるという実験結果¹⁴) と定性的に一致している。

このように計算結果は、実験結果を定性的に再現しているが、既に指摘したように Si_{1-y}C_y では $y=0.5$ において規則混晶半導体 SiC が存在することに注意する必要がある。そこで C 原子の固溶に対する副格子規則化の寄与を考慮するために、 $y \leq 0.5$ においては面心副格子の一方を C 原子が優先的に占有し、 $y > 0.5$ においてはもう一方を Si 原子が優先的に占有するとした規則状態について、Si_{1-y}C_y の過剰エネルギー計算を行った。図4は、規則混晶についての計算結果を不規則混晶の結果と共に示したものである。計算結果によれば $y=0.5$ に近づくと、副格子規則化が過剰エネルギーを大きく低下させていることがわかる。ここで $y=0.5$ における負の過剰エネルギーは、閃亜鉛鉱構造をもつ規則混晶半導体 3C-SiC が熱力学的に安定であることを意味している（本計算では 6H-SiC 等の多形³³⁻³⁵) については考慮していない。

図4に示した結果を解釈するために、規則ならびに不規則 Si_{1-y}C_y 混晶半導体中の Si-C 原子間ボンド濃度の y 依存性を図5に示す。規則混晶中の Si-C ボンド濃度の方が、不規則混晶の場合よりも全濃度域にわたって大きいことがわかる。これはまた、規則混晶においては Si-Si および C-C ボンド濃度が、不規則混晶より小さいことを意味している。特に $y=0.5$ の近傍での Si_{1-y}C_y 混晶中では、Si-Si ならびに C-C ボンドは大きなひずみを受けていると考えられ、Si-C ボンドの方がエネルギー的に有利であると考えられる。このために、Si-C ボンド濃度が多い規則混晶において、小さな過剰エネルギーとなっていると結論づけられる。同様の傾向は、Ge_{1-x}C_x においても見いだされている。ただし Ge_{1-x}C_x においては、 $x=0.5$ において閃亜鉛鉱構造をもつ 3C-GeC は熱力学的に安定にはならない（規則混晶の過剰エネルギーは正となる）ことを付言しておく。

図6は、Si_{0.981-x}Ge_xC_{0.019} 規則混晶半導体の過剰エネルギーの計算結果をまとめたものである。ここで図3に示した不規則混晶の計算結果も合わせて示す。この図から、規則混晶における過剰エネルギーは、不規則混晶の過剰エネルギーに比べて、20%程度小さくなっていることがわか

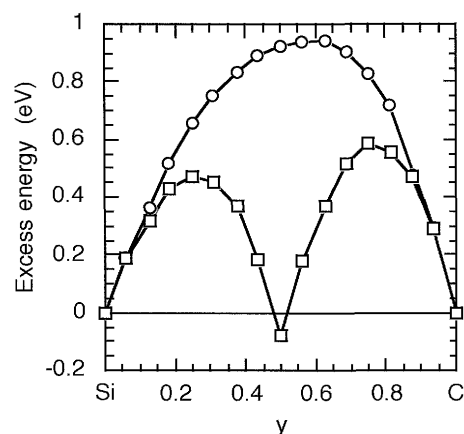


図4 Si_{1-y}C_y 混晶半導体における過剰エネルギー。□は規則混晶、○は不規則混晶における計算結果である。

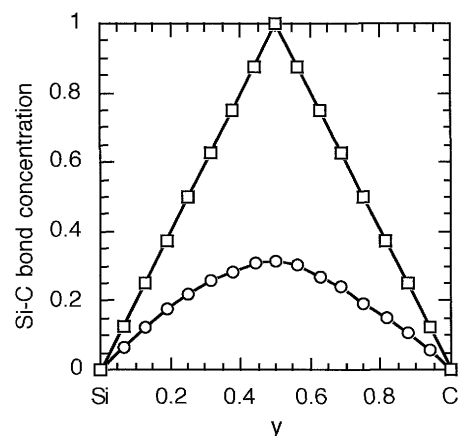


図5 Si_{1-y}C_y 混晶半導体中の Si-C ボンド濃度。□は規則混晶、○は不規則混晶における計算結果である。

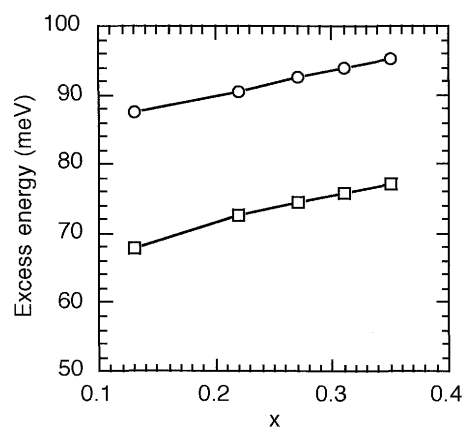


図6 Si_{0.981-x}Ge_xC_{0.019} 混晶半導体における過剰エネルギー。□は規則混晶、○は不規則混晶における計算結果である。

る。この結果は、置換型としての C 原子が Si 原子と優先的にボンドを形成して安定化することを意味している。以上の結果は、バルク状態の Si_{1-x}Ge_xC_y 混晶半導体において C

濃度を増加させるためには、ボンド濃度の制御，とりわけ Si-C ボンド濃度を増加させることが重要であることを示唆している。

5. 薄膜状態における $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ の熱力学的安定性

薄膜状態においてはバルク状態と異なり，基板と薄膜との間に界面が存在する．ここでは界面の存在が， $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ の熱力学的安定性にどのように影響するか過剰エネルギー計算を通して検討する．具体的には，計算方法において示したように，薄膜/基板界面の格子定数 a を Si(001) の格子定数 $a=5.430 \text{ \AA}$ に固定することで，界面の寄与を考慮する．この界面拘束の条件下で c 軸の値を変化させつつ系全体を緩和させて，それぞれの濃度における最小エネルギーを得る．この場合には $E(x, y)$ の計算のみならず， E_{Ge} ， E_{C} についても界面拘束条件下での計算を行う必要がある．

図 7 は，Ge と C についての凝集エネルギー E_{Ge} ， E_{C} の計算結果を軸比 c/a の関数として示したものである．図 7 (a) から，Ge の凝集エネルギーは $c/a=1.06$ で最小値をもち，ダイヤモンド構造がわずかに正方変形した状態と対応していることがわかる．一方，図 7(b) に示した C の凝集エネルギーは， $c/a=0.34$ で最小となる．この軸比 $c/a=0.34$ は，Si(001) 上の C は配位数 4 のダイヤモンド構造ではなくて，配位数 ~ 6 の構造（白色スズ構造；軸比 $c/a=0.39$ ）に近い構造となっていることを意味している．したがって，薄膜状態における $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ の過剰エネルギー計算においては，end member としてダイヤモンド構造をもつ Si，ダイヤモンド構造が正方変形した Ge，白色スズ構造が正方変形した C を考えることが必要である．

図 8 は，Ge 濃度 $x=0.13$ ， $x=0.22$ ， $x=0.27$ ， $x=0.31$ ， $x=0.35$ かつ C 濃度 $y=0.019$ における $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ の過剰エネルギーの結果をまとめたものである．それぞれ規則混晶，不規則混晶の 2 通りの計算結果となっている．また比較のために，バルク状態の結果も合わせて示す．計算結果は，Ge 濃度 x の増加と共に増大していく傾向にある．これは，バルク状態と同様に，薄膜状態においても Ge 濃度の増加が C の固溶を妨げることを意味している．また $x=0.13$ において C 濃度 $y \sim 0.02$ が，置換位置での最大固溶量であるという実験事実¹⁴⁾を考えれば， $x=0.22$ ， $x=0.27$ ， $x=0.31$ ， $x=0.35$ においては C 原子の一部は置換位置以外のサイトを占める可能性を示唆していると考えられる¹¹⁻¹³⁾．

さらに $\text{Si}_{0.981-x}\text{Ge}_x\text{C}_{0.019}$ における規則混晶薄膜と不規則混晶薄膜の計算結果を比較すれば，規則混晶の方が 20 meV 程度小さな過剰エネルギーをもつことがわかる．これもバルク状態同様，C 原子は Si-C ボンドを形成することで安定に固溶する可能性があることを示唆するものである．さらに薄膜状態の過剰エネルギーは，バルク状態のそれに比べて 20-30% という小さな値を示しており，薄膜状態においては界面格子拘束により，C 原子の固溶が著しく促進される

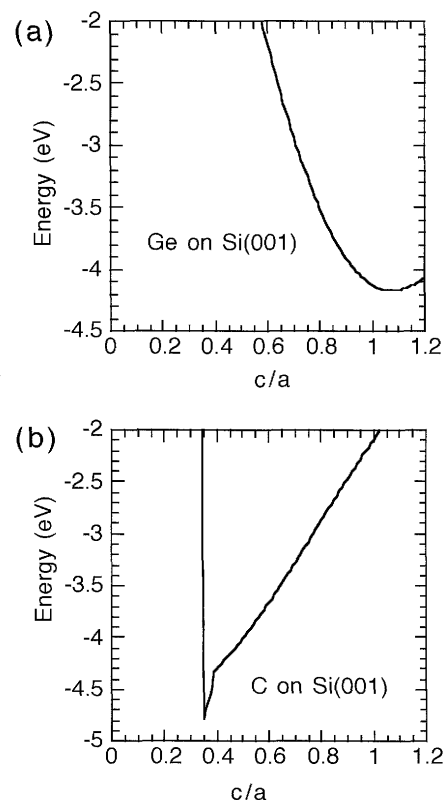


図 7 凝集エネルギーの軸比 c/a 依存性．(a) は Ge について，(b) は C についての計算結果である．

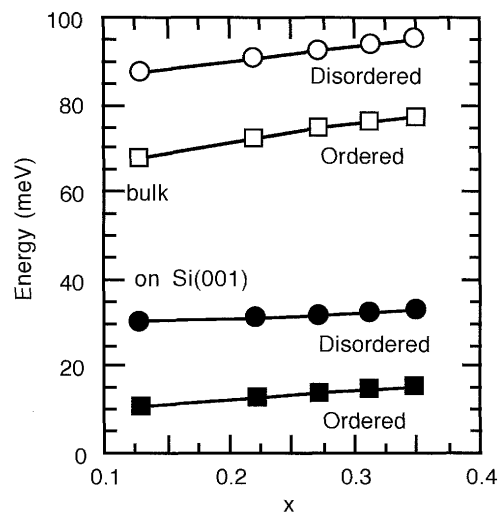


図 8 Si(001) 上の $\text{Si}_{0.981-x}\text{Ge}_x\text{C}_{0.019}$ 混晶半導体薄膜における過剰エネルギー．■ は規則混晶，● は不規則混晶における計算結果である．バルク状態についての計算結果 (□ ○) も合わせて示す．

傾向にあると考えられる．

6. 表面近傍での $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ の熱力学的安定性

エピタキシャル成長層としての $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 薄膜の熱力学的安定性を考えるとき，界面のみならず表面の寄与を考慮

することも重要である。表面においては、真空と接するために固体内部と様相が異なってくる。ここでは、 $\text{Si}_{0.78}\text{Ge}_{0.2}\text{C}_{0.02}/\text{Si}(001)$ を対象に表面近傍での濃度分布に注目して、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ の熱力学的安定性を議論する。まず、本研究で行うモンテカルロシミュレーションの適用性を確認するために、 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}/\text{Si}(001)$ における表面近傍でのSi, Geの濃度分布について検討する。既に述べたようにSi-Ge系薄膜においては、その成長過程でGeの表面偏析という特徴的な現象が見られる。Sasakiらは、Si(001)上に室温で積層した単原子層Geを600°Cで熱処理し、オーシェ電子線回折(AED)により濃度分布を調べた³⁶⁾。またSumitomoらは、中速イオン散乱(MEIS)により780°Cにおける熱処理でGeが表面に偏析することを示している^{37,38)}。彼らの結果によれば、Ge原子は表面から4:1:1:1:1の割合で第5層まで分布することが明らかになっている。この結果は、モンテカルロシミュレーション結果と直接比較することができる。

モンテカルロシミュレーションにおいては、初期状態としてSi原子とGe原子を表面から第5層まで乱雑に分布させ、600°Cにおいて安定な原子配列を求めた。図9は、Geの原子数分布のシミュレーション結果を示したものである。計算結果は、系のエネルギーがほぼ一定となった4000モンテカルロステップにおけるものである。図9によればGe原子は最表面層に偏析する傾向にあることがわかる。これは、共有結合半径の大きいGe原子が表面に逃れることで、系のひずみエネルギーを減少させるためである。またGe原子の分布の割合は、最表面層から4:0.64:1.07:0.57:0.86となっており、AEDおよびMEISによる実験結果と定性的に一致していることがわかる。同様の結果は、780°Cにおけるシミュレーションにおいても得られた。以上の結果は、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体においては、Geは最表面に偏析しやすいこと、さらに本シミュレーション手法が $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体にも十分適用しうるものであることを示している。

図10は、表面から第5層までの $\text{Si}_{0.78}\text{Ge}_{0.2}\text{C}_{0.02}/\text{Si}(001)$ におけるSi, Ge, Cの原子数分布のシミュレーション結果を示したものである。ここでシミュレーションにおける温度は600°Cとした。初期状態で均一に分布していたGe原子は、 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ の場合と同様に最表面層に偏析する。一方C原子は、最表面層に位置するGe原子からの強い圧縮によるひずみエネルギーを減少させるために、第2層へ集中していることがわかる。これら第2層のC原子は、Si原子とエネルギー的に有利なSi-Cボンドを形成して安定化していることもわかった。同様の結果は、200°Cおよび400°Cにおけるシミュレーションでも得られた。

これに対しKeliresは、Ge原子よりもむしろC原子が最表面に偏析しやすいというシミュレーション結果を得ている¹⁶⁾。このシミュレーション結果における不一致については、採用した原子間ポテンシャルの違いを含めて詳細に検

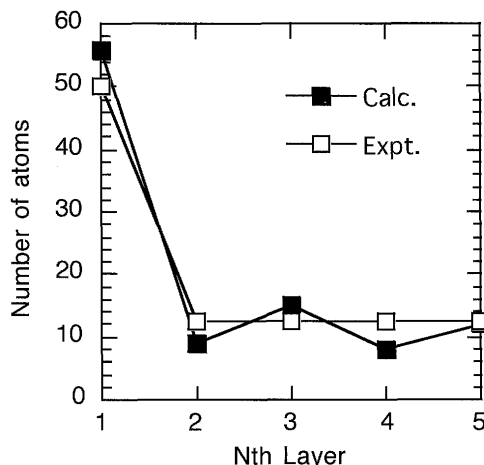


図9 600°Cにおける $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 薄膜表面近傍でのGe原子分布。■はシミュレーション結果、□はAEDによる実験結果である。

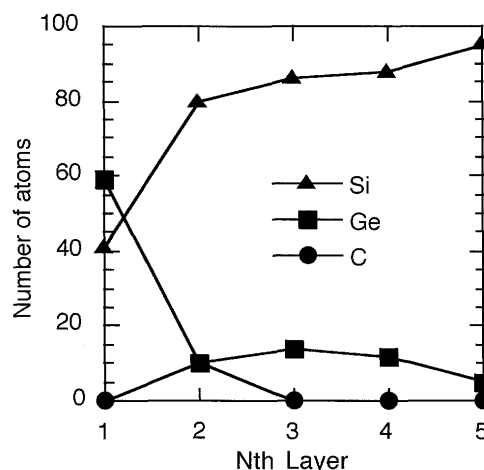


図10 600°Cにおける $\text{Si}_{0.78}\text{Ge}_{0.2}\text{C}_{0.02}$ 表面近傍でのSi, Ge, C原子分布のシミュレーション結果。

討する必要があると考えられるが、経験的ならびに非経験的エネルギー計算によれば、Si(001)表面近傍でのC原子は第2層で安定化されることが示されている^{39,40)}。そこではC原子はその小さな共有結合半径のために、圧縮を受けるサイトで安定化されると結論づけられており、われわれのシミュレーション結果と一致している。以上の結果を勘案すれば、表面の存在が $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体におけるGe原子およびC原子の表面近傍への偏析をもたらすこと、したがって均一な $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体薄膜形成のためには、Geの表面偏析の抑制が重要であると結論づけられる。ただ見方を変えれば、表面近傍では高濃度のGe, C原子を含む $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体の極薄膜層を形成しうることを積極的に考えることもできる。

7. おわりに

本解説においては $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ を中心に、IV族混晶半導

体の熱力学的安定性について解釈を行ってきた。主な結果を以下にまとめる。

バルク状態の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体においては、Ge 濃度の増加と共に過剰エネルギーは増加し、C の固溶を困難にする傾向にある。一方の副格子に Si または C が優先的に配列する $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 規則混晶の場合には、過剰エネルギーは不規則混晶に比べて20%程度小さくなる。これはエネルギー的に有利な Si-C ボンドの濃度が増加するためである。したがって、バルク状態で C 濃度を増加させるためには、Si-C ボンドを増加させるようなボンド濃度の制御が重要である。

薄膜状態の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体においてもバルク状態と同様の傾向が得られた。すなわち、C 原子は Si-C ボンドを形成することで安定に固溶する可能性がある。さらに界面拘束の影響を考慮した薄膜状態の過剰エネルギーは、バルク状態のそれに比べて20-30%という小さな値を示す。したがって、薄膜状態においては界面での格子拘束により、C 原子の固溶が著しく促進される可能性があると考えられる。

表面の存在は $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体の熱力学的安定性に大きな影響を及ぼす。具体的には、Si に比べて大きな共有結合半径をもつ Ge 原子および小さな共有結合半径をもつ C 原子は表面近傍に偏析する傾向にある。したがって、均一な $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体薄膜形成のためには、特に Ge 原子の表面偏析の抑制が必要である。ただし、表面近傍では高濃度の Ge、C 原子を含む $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体層を形成しようとすることもできる。

以上の結果は、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 混晶半導体の熱力学的安定性において、特に C 原子が重要な役割を果たすことを意味している。すなわち C 原子は、Si との組み合わせにおいては SiC という規則化合物をもつために、バルク、薄膜状態の混晶内部で Si-C ボンドを形成しやすい傾向を、一方、表面近傍では Ge 原子が表面に偏析するために、それを補償するような形で偏析する傾向をもたらしっていると考えられる。ここでは、経験的なアプローチにより検討してきたが、より詳細なメカニズムの検討については、非経験的計算手法ならびにモンテカルロ法に代表される動的計算手法を併用した、薄膜成長シミュレーションによる解析が必要となると考えられる。実験を含めて今後の研究の進展に期待したい。

参考文献

- 1) K. Nakagawa and M. Miyao: *J. Appl. Phys.*, **69** (1991) 3058.
- 2) S. Fukatsu, K. Fujita, H. Yaguchi, Y. Shiraki and R. Ito: *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 2103.
- 3) N. Ohtani, S. M. Mokler and B. A. Joyce: *Surf. Sci.*, **295** (1993) 325.
- 4) D. E. Jesson, S. J. Pennycook, J.-M. Baribeau and D. C. Houghton: *Thin Solid Films*, **222** (1992) 98.
- 5) T. O. Mitchell, J. L. Hoyt and J. F. Gibbons: *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 1688.
- 6) S. Yagi, K. Abe, A. Yamada and M. Konagai: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000) L1078.
- 7) E. T. Croke, F. Grosse, J. J. Vajo, F. Gyure, M. Floyd and D. J. Smith: *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 1310.
- 8) D. Pandey and P. Krishna: *J. Cryst. Growth Charact.*, **7** (1983) 213.
- 9) N. W. Jepps and T. F. Page: *J. Cryst. Growth Charact.*, **7** (1983) 259.
- 10) J. C. Sturm: *MRS Bull.*, **23** (1998) 60.
- 11) S. Bodnar and J. L. Regolini: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 13** (1995) 2336.
- 12) J. L. Hoyt, T. O. Mitchell, K. Rim, D. V. Singh and J. F. Gibbons: *Thin Solid Films*, **321** (1998) 41.
- 13) J. L. Hoyt, T. O. Mitchell, K. Rim, D. V. Singh and J. F. Gibbons: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **533** (1998) 263.
- 14) Y. Kanzawa, K. Nozawa and T. Saitoh: *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 3962.
- 15) P. C. Kelires: *Phys. Rev. Lett.*, **75** (1995) 1114.
- 16) P. C. Kelires: *Surf. Sci.*, **418** (1998) L62.
- 17) Y. Yoshimoto and M. Tsukada: *Surf. Sci.*, **423** (1999) 21.
- 18) D. De Salvador, M. Tormen, M. Berti, A. V. Drigo, F. Romanato, F. Boscherini, J. Stangl, S. Zerlauth, G. Bauer, L. Colombo and S. Mobilio: *Phys. Rev.*, **B 63** (2001) 045314.
- 19) M. Ohfuti, Y. Sugiyama, Y. Awano and N. Yokoyama: *Phys. Rev.*, **B 63** (2001) 195202.
- 20) T. Ito and Y. Kangawa: *J. Cryst. Growth*, **237-239** (2002) 223.
- 21) T. Ito, K. Nakamura, Y. Kangawa, K. Shiraishi, A. Taguchi and H. Kageshima: *Appl. Surf. Sci.*, **216** (2003) 458.
- 22) Y. Kangawa, T. Ito, A. Mori and A. Koukitsu: *J. Cryst. Growth*, **220** (2000) 401.
- 23) K. E. Khor and S. Das Sarma: *Phys. Rev.*, **B 38** (1988) 3318.
- 24) T. Ito, K. E. Khor and S. Das Sarma: *Phys. Rev.*, **B 40** (1989) 9715.
- 25) T. Ito: *J. Appl. Phys.*, **77** (1995) 4845.
- 26) L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, 1960).
- 27) P. Villars and F. Hullinger: *J. Less-Common Metals*, **132** (1987) 289.
- 28) J. C. Phillips: *Rev. Mod. Phys.*, **42** (1970) 317.
- 29) W. M. Hume-Rothery and G. V. Raynor: *The Structure of Metals and Alloys* (Institute of Metals, London, 1962).
- 30) R. A. Swalin: *Thermodynamics of Solids* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962).
- 31) T. Ito: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987) 256.
- 32) 伊藤智徳: *応用物理*, **56** (1987) 1590.
- 33) C. Cheng, R. J. Needs and V. Heine: *J. Phys.*, **C 21** (1988) 1049.
- 34) J. J. A. Shaw and V. Heine: *J. Phys. Condens. Matter*, **2** (1990) 4351.
- 35) T. Ito: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998) L1217.
- 36) M. Sasaki, T. Abukawa, H. W. Yeom, M. Yamada, S. Suzuki, S. Sato and S. Kono: *Appl. Surf. Sci.*, **82-83** (1994) 387.
- 37) K. Sumitomo, K. Shiraishi, Y. Kobayashi, T. Ito and T. Ogino: *Thin Solid Films*, **369** (2000) 112.
- 38) 住友弘二, 小林慶裕, 白石賢二, 伊藤智徳, 荻野俊郎: *表面科学*, **22** (2001) 197.
- 39) J. Tersoff: *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995) 5080.
- 40) C.-L. Liu, L. J. Borucki, T. Merchant, M. Stoker and A. Korokin: *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 885.

(2003年11月12日受理)

Review

**Thermodynamic Stability for
Group IV Alloy Semiconductors**Tomonori Ito*¹ and Yoshihiro Kangawa*²

Thermodynamic stability of group IV alloy semiconductors such as $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ solid solutions in bulk and thin film states is systematically investigated by excess energy calculations based on empirical interatomic potentials and Monte Carlo (MC) simulations. In bulk state, the calculated excess energies for $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ have positive values over the entire concentration range. This implies that $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ with a random distribution of Si, Ge and C is thermodynamically unstable at 0 K. Furthermore, the excess energies of $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ increase with Ge content x when C content y remains

constant. This is because an increase of Ge content introduces large strain energy in $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$. In thin film state, although lattice constraint at the interface reduces the excess energies by 20–30% of those in bulk state, we obtain similar results to those in bulk state. Further MC simulation reveals that Ge atoms segregate in the topmost layer and C atoms accumulate in the second layer. These calculated results suggest that the lattice constraint at the interface enhance the miscibility of C in $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ in thin films, whereas the miscibility tends to reduce near the surface because of the segregation of Ge and C atoms.

*¹ Department of Physics Engineering, Mie University, 1515, Kamihama, Tsu, Mie 154-8507, Japan
E-mail: tom@phen.mie-u.ac.jp

*² Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16, Naka-cho, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan