

# RDE 法による Si/ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si(001)構造の作製

Fabrication of Si/ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si(001) Structures  
by Reactive Deposition Epitaxy

末益 崇, 長谷川文夫 筑波大学物質工学系

Takashi Suemasu and Fumio Hasegawa

Institute of Materials Science, University of Tsukuba

(received for publication January 22, 1998)

Semiconducting  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> having a direct band gap of about 0.85 eV at room temperature has attracted considerable attention because it can be grown epitaxially on Si substrates. In this article, we present firstly the epitaxial growth of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> layers on Si(001) substrates by reactive deposition epitaxy (RDE; deposition of Fe on a hot Si substrate). Then, aggregation of monocrystalline  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> by annealing and by Si overlayer growth is presented. A  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> film on Si(001) aggregated into islands after annealing at 850°C for 1 hour in ultrahigh vacuum (UHV). The  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> islands aggregated further into a spherical shape in Si crystals when a 1- $\mu$ m-thick Si overlayer was grown epitaxially at 750°C by molecular beam epitaxy (MBE). Cross-sectional transmission microscope (XTEM) observation revealed that the epitaxial relationship between the two materials and monocrystalline nature were revealed after the annealing and the Si overgrowth.

## §1 はじめに

Si と金属の化合物であるシリサイドには非常に多くの種類があり, それらの大部分が金属的性質を示すため, 電極材料としてこれまで精力的に研究が行われてきた<sup>1,2)</sup>. **Fig. 1** に代表的なシリサイドを示す. この中でも, Si 基板との格子不整合の小さい NiSi<sub>2</sub>, 低抵抗が期待される CoSi<sub>2</sub>, PtSi および TiSi<sub>2</sub>, n 型 Si に対する Schottky 障壁の低い YSi<sub>2</sub> および CrSi<sub>2</sub> などは, 最も研究が進んでいる材料である. 一方, 半導体の性質を示すシリサイドも, その数は少ないものの存在しているが余り注目されてこなかった. ところが, 半導体シリサイドの中でも特に半導体鉄シリサイド ( $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>) が最近注目されている<sup>3,4)</sup>. Si 基板上にエピタキシャル成長可能な直接遷移型半導体であり, 禁制帯幅 ( $E_g \sim 0.85$  eV) が Si のそれ ( $E_g = 1.1$  eV) よりも小さく, 光ファイバの最小吸収波長 ( $\lambda \sim 1.5 \mu\text{m}$ ) に近いのである<sup>5)</sup>.

Si 集積回路の微細化による高速化および高密度化は, 金属配線の電気信号伝達遅延が大きな問題となるまでに達し, 高速化を進める際に直面する高い障壁となっている. この解決手段の一つとして, Si 基板上に発光受光素子を作製し, 電気配線に代わって光接続を用いる方法が提唱されている<sup>6)</sup>. これまでも, Si 基板上に GaAs<sup>7,8)</sup>,

E-mail : suemasu@ims.tsukuba.ac.jp

筑波大学物質工学系

〒305-8573 つくば市天王台 1-1-1

Institute of Materials Science, University of Tsukuba

1-1-1 Tennohdai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe		27Co	28Ni	
	TiSi <sub>2</sub>	VSi <sub>2</sub>	CrSi <sub>2</sub>	MnSi <sub>1.7</sub>	β-FeSi <sub>2</sub>	α-FeSi <sub>2</sub>	CoSi <sub>2</sub>	NiSi <sub>2</sub>	
	13 ortho	50 hex	0.35* hex 0.13	0.5 tetr 1.8	0.85* tetr 1.4	250 tetr 0.7	14 cub -1.2	50 cub -0.4	lattice mismatch (%)
39Y	40Zr	41Nb	42Mo	band gap (eV)			45Rh	46Pd	
YSi <sub>1-x</sub>	ZrSi <sub>2</sub>	NbSi <sub>2</sub>	MoSi <sub>2</sub>				Rh <sub>3</sub> Si <sub>4</sub>	Pd <sub>2</sub> Si	
50 hex 0.0	100 ortho	50 hex	90 hex				ortho	30 hex	
60Er		73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	77Ir	78Pt	
ErSi <sub>1.7</sub>		TaSi <sub>2</sub>	WSi <sub>2</sub>	ReSi <sub>2</sub>	OsSi <sub>2</sub>	IrSi <sub>1.7</sub>	IrSi <sub>3</sub>	PtSi	electrical resistivity (μΩ · cm)
35 hex -1.2		45 hex	70 hex	0.13* tetr 0.2	1.8* ortho	1.2* mono	400 hex	30 ortho	

Fig. 1 Crystal structures, lattice mismatches and electrical resistivities of selected metallic silicides and bandgap energies of semiconducting silicides.

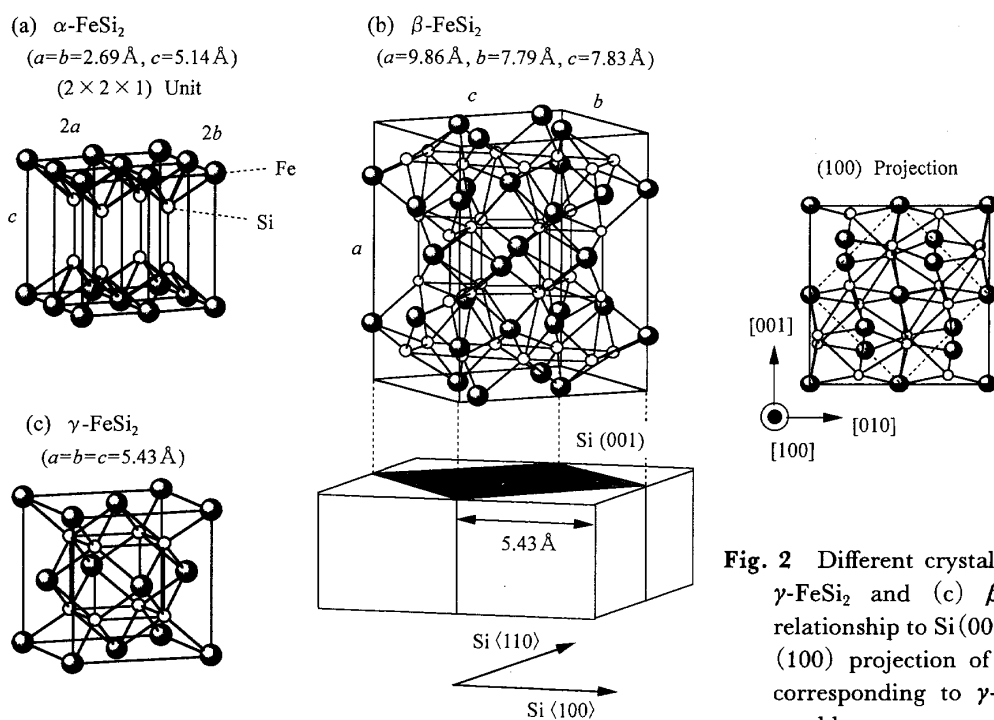


Fig. 2 Different crystal phases: (a)  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>, (b)  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> and (c)  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> and its epitaxial relationship to Si(001). The dashed lines in the (100) projection of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> indicate the area corresponding to  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> if lattice distortion would not occur.

SiGe<sup>9,10)</sup>などの化合物半導体を成長し、これを発光受光素子とする研究が行われてきている。この点で我々は、Si基板上に容易に成長可能な直接遷移型半導体シリサイドである $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>に注目している。昨年、英国サリー大学のグループが、初めて $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si LEDの作製に成功し<sup>11)</sup>、この分野の発展が期待されている。

Si基板上に $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>を成長する方法について、これまでさまざまな方法が報告されている。代表的な方法としては、FeとSiの同時蒸着を用いる

MBE法<sup>12,13)</sup>、熱したSi基板にFeを蒸着するRDE(Reactive Deposition Epitaxy)法<sup>14,15)</sup>、Fe<sup>+</sup>イオンの打ち込みを用いるイオンビーム法<sup>16,17)</sup>、ガスソースMBE法<sup>18)</sup>が挙げられる。ここでは、これまで我々が行ってきたRDE法によるSi(001)基板上的 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>エピタキシャル成長<sup>19,20)</sup>を中心に述べ、高温アニールによる $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>凝集およびこの現象を利用して作製したSi/ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si埋め込み構造<sup>21)</sup>について紹介する。

## §2 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 結晶構造と Si(001) 基板とのエピタキシャル関係

FeSi<sub>2</sub> には 2 つの安定な相がある．940°C 以上で安定な  $\alpha$  層とそれ以下で安定な  $\beta$  相である． $\alpha$  相は Fig. 2(a) に示すような正方晶 ( $a=b=2.69$  Å,  $c=5.14$  Å) の構造をとり，抵抗率約 250  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  の金属である<sup>22)</sup>．一方， $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> は Fig. 2(c) に示すように斜方晶 ( $a=9.86$  Å,  $b=7.79$  Å,  $c=7.83$  Å) の構造をとり，単位胞内に Fe 原子 16 個および Si 原子 32 個を有する複雑な構造をしている<sup>23)</sup>．この構造は，基板上への成長初期段階では CoSi<sub>2</sub> と同じ蛍石構造 (CaF<sub>2</sub> 型) の金属  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> ( $a=b=c\sim 5.43$  Å) (Fig. 2(b)) が成長するものの， $\gamma$  相は準安定構造のため，膜厚増加によりその対称性が崩れて生まれると考えられている．このため， $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の伝導帯底および価電子帯頂上は  $d$  電子 (Fe) の構成割合が多いのが特徴である． $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の  $a$  軸と  $b$  軸の長さが Si の格子定数 (5.43 Å) の約  $\sqrt{2}$  倍であるため，Si(001) 上の  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> のエピタキシャル関係は Fig. 2(c) に示す通り， $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>(100)//Si(001) かつ  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>[010], [001]//Si<110> である．このとき，室温での格子不整合はそれぞれ +1.4% および +2.0% となる．

伝導型の制御については，この材料を熱電変換素子材料<sup>24)</sup>として利用するために研究されてきた． $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の Fe 原子を Al や Mn で置換すると p 型に，また，Co, Ni で置換すると n 型になることがわかっている．

## §3 Si(001) 上への $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 成長

### 3.1 実験装置

結晶成長は，通常の超高真空 (UHV) MBE チャンバを用い，Fe と Si は電子ビーム照射により蒸発させている．また，蒸着速度は EIES (Electron Impact Emission Spectroscopy Sensor) センサを用いることで，0.1 Å/s 単位の制御が可能である．Si 基板には，Czochralski Si(001) を使い，RCA 洗浄により保護酸化膜を形成し，チャンバ内で基板温度 850°C，20 分間の熱処理を行い酸化膜を除去する．このとき，Si(001) 清浄表面に特

微的な  $2\times 1/1\times 2$  のダブルドメイン構造が反射高速電子線回折 (RHEED) で観測される．その後，純度 99.99% の Fe を電子ビーム照射により Si(001) 基板上に蒸着する．Fe の蒸着膜厚に対する  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の成長膜厚は，両材料の Fe 密度から見積もることができる．Fe と  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> に含まれる Fe の密度は，それぞれ  $8.46\times 10^{-2}$  atoms/Å<sup>3</sup> および  $2.65\times 10^{-2}$  atoms/Å<sup>3</sup> であるので，これから Fe の 1.0 Å に対して 3.2 Å の  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> が成長することがわかる．成長した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 膜の評価は，RHEED (電子線は Si[110] 方向入射)，X 線回折 (XRD)，透過電子顕微鏡 (TEM)，原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて行った．

### 3.2 熱反応法

Si 基板上にシリサイドを成長させる方法として，研究の初期段階で用いられた一般的な方法は熱反応法である．これは，Si 基板上に金属膜を室温で堆積させた後，基板温度 600°C から 1000°C の高温でアニールすることにより，金属と Si を反応させてシリサイドを Si 基板上に成長させる方法である (Fig. 3(a))．この方法は，比較的簡単であるが，金属原子と Si 原子を相互に拡散させる必要があり，シリサイド形成温度が比較的高温になる傾向がある．

Fig. 4 に，熱反応法で Si(001) 基板上に成長した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の RHEED 像および XRD のアニール温度依存性を示す．実験では，膜厚 200 Å の  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> を成長するため，63 Å の Fe を室温で Si(001) 上に蒸着し，超高真空チャンバ内で 20 分

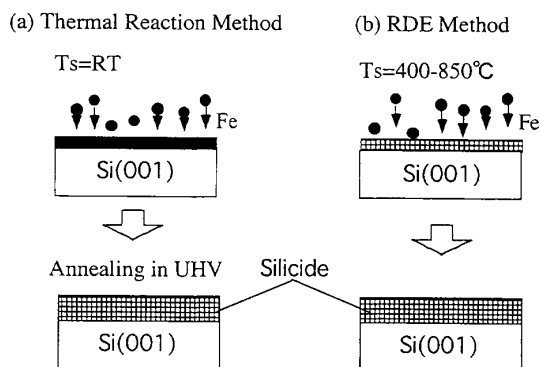


Fig. 3 Models of (a) thermal reaction method, and (b) RDE method.

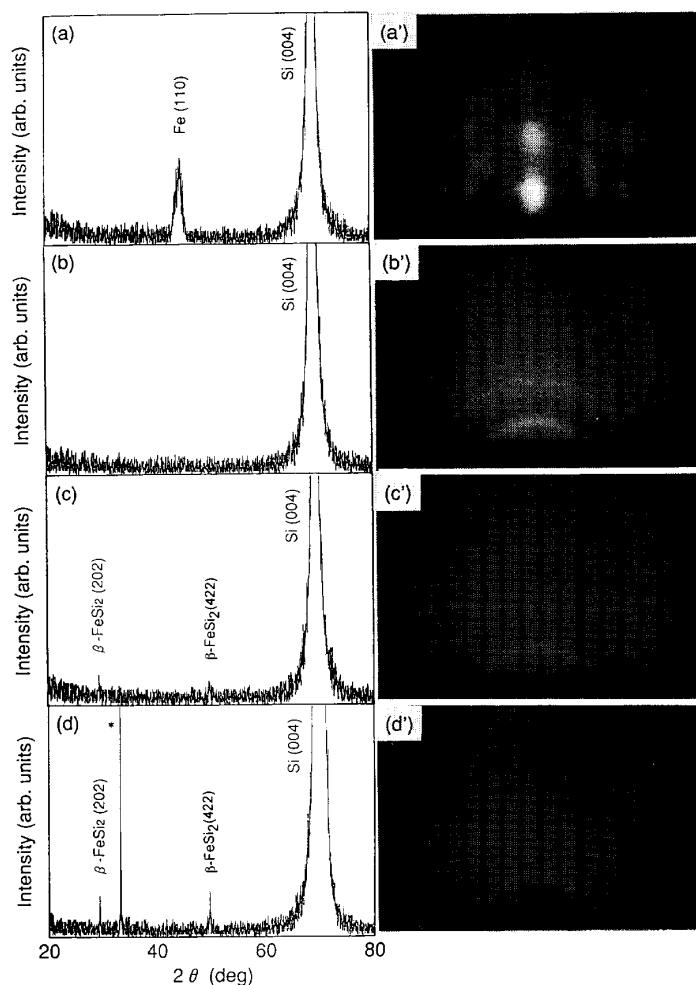


Fig. 4 XRD and RHEED patterns of 200 Å-thick  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> layers formed by thermal reaction method at substrate temperatures ( $T_s$ ) of (a) and (a') room temperature, (b) and (b') 300°C, (c) and (c') 550°C and (d) and (d') 1100°C.

### 3.3 MBE 法

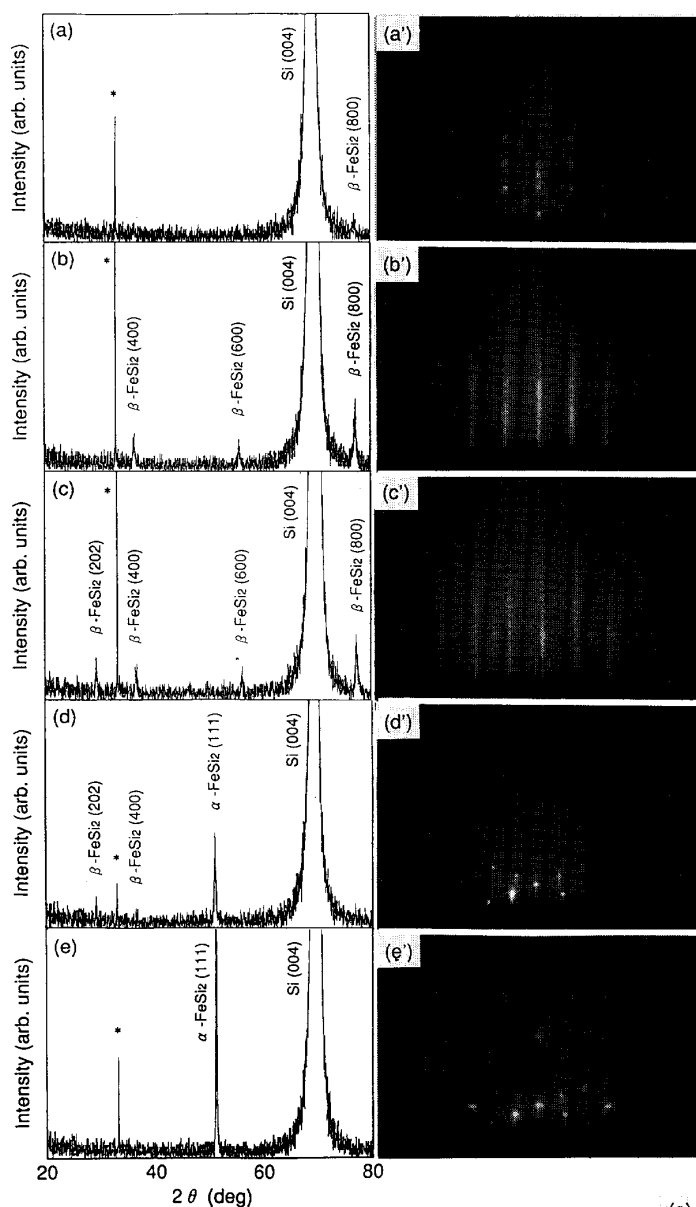
化合物半導体の結晶成長で広く使われている MBE 法(Fe と Si の同時照射)を用いた. Si(001)基板上への  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の結晶成長も行ってきた. しかし, これまでのところ単結晶  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 膜は得られていない. MBE 法による  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 結晶成長の難しい点は, Si と Fe のストイキオメトリーの制御にある. この理由は次のように考えられる. III-V 族化合物半導体, たとえば GaAs では, 結晶成長温度では Ga の基板表面への付着確率がほぼ 1 であるが, As (As<sub>2</sub>, As<sub>4</sub> 分子で供給される)は揮発性が高く, 付着確率が小さい. このため, 高い

As 圧の蒸気圧下では, 成長速度は Ga の分子線強度で律則され, ストイキオメトリーを保った膜を成長させることができる. これに対して,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の成長する基板温度では, Si と Fe は, Si 基板表面上に付着する確率がほぼ 1 であるため, すべての入射原子が Si 基板上に堆積してしまう. この場合は, 超高真空中で高温基板に真空蒸着するというイメージに近い. したがって, 良好な  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> を成長するためには, Si と Fe の分子線強度の精密な同時制御が必要となる. これらの理由から, 今のところ MBE 法による  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 単結晶の成長は難しく, 結晶性は後に述べる RDE 法で成長したものの方が良い.

### 3.4 RDE 法

熱反応法と原理的には同じ方法であるが, 金属と Si 基板が反応する温度まで基板温度を上げた状態で金属を蒸着する方法である (Fig. 3(b)).

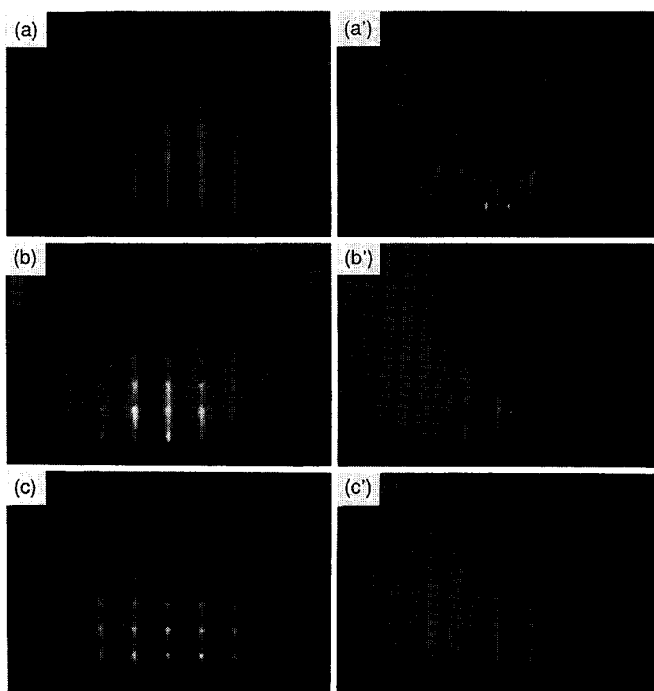
間のアニールを行った. アニール温度は, 室温, 300°C, 550°C, 1100°C で行った. XRD から 300°C 以下では  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> が形成されていないことがわかる. 室温では Fe(110) のピークのみが見られ, 300°C で RHEED 像がスポットからリングへと変化していることから, Fe と Si の反応が始まったことがわかる. 550°C では,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の (202) と (422) のピークが現れ, 1100°C まで上げた場合でも強度は大きくなるものの他のピークは現れなかった. 1100°C は, 通常報告されている  $\beta$  相から  $\alpha$  相への転移温度 (940°C) よりも高い温度であるが, 20 分間のアニールでは転移が起きなかった. 結局, 熱反応法で形成された  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> は, RHEED 像から多結晶であり, また, XRD から Si(001) とエピタキシャル関係にある  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (100) 面は観測されなかった. これらを踏まえ, 熱反応法を用いて Si(001) 上に  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> をエピタキシャル成長させることは難しいと考えられる.



**Fig. 5** XRD and RHEED patterns of 200 Å-thick  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> layers formed by RDE at  $T_s$  of (a) and (a') 400°C, (b) and (b') 470°C, (c) and (c') 550°C, (d) and (d') 700 and (e) and (e') 850°C. Fe deposition rate is fixed at 0.1 Å/s for all samples.

RDE 法の場合、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の結晶性を決めるパラメータとして Fe 蒸着時の基板温度と Fe 蒸着速度の 2 つがある。まず、Fe の蒸着速度を 0.1 Å/s と固定して、基板温度を 400°C, 470°C, 550°C, 700°C, 850°C と変化させた場合に形成される  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の結晶性を XRD および RHEED により評価した。

**Fig. 5** にその結果を示す。XRD から、基板温度 550°C 以下において Si(100) にエピタキシャル成長する  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> が形成されていることがわかる。基板温度 400°C のときは、RHEED 像がスポットであるため表面が荒れている。基板温度を少し上げて 470°C のときは、XRD から  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の (400), (600), (800) 面からのピークのみが見られ単結晶であること、RHEED 像もストリークのため表面が平坦であることがわかる。さらに、このストリーク間隔から、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の [001] 方向が Si の  $\langle 110 \rangle$  方向と平行であることもわかり、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> と Si(001) 基板はエピタキシャル関係にある。基板温度 550°C のときは、(202) 面のピークが現れ、多結晶の  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> が形成される。さらに基板温度を 550°C よりも上げていくと、



**Fig. 6** RHEED patterns of 200 Å-thick  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> layers deposited at  $T_s$  of 470°C (left) and 630°C (right) with various Fe deposition rates of (a) and (a') 0.1 Å/s, (b) and (b') 0.5 Å/s and (c) and (c') 1.0 Å/s.

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 以外の相が現れ始め、700°Cでは、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> からのピークに加えて  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> のピークも現れ、2つの相が混在してくる。さらに、850°Cに上げると  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> のピークは消失し、 $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> のピークのみになる。このとき、RHEED 像はスポットであり、3次元島状に  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> が成長していると予想される。 $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> が形成された700°Cという温度は、 $\beta$ 相から  $\alpha$ 相への転移温度に比べてかなり低くなっているが、これは RDE 法では Si と Fe の反応が非熱平衡状態で行われるためと考えている。以上の実験結果より、RDE 法では基板温度 470°C辺りが適当であるといえる。熱反応法と比べて、結晶性の良い  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> が成長できたのは、RDE 法では予め熱した Si 基板に Fe が到着するために、一定の Fe 原子照射下での Si の拡散がより促進されるためと考えられる。

次に、Fe の蒸着速度が  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の結晶性に与える影響を調べるため、Fe の蒸着速度を 0.1 Å/s, 0.5 Å/s, 1.0 Å/s と変化させる実験を行った。Fe 蒸着時の Si 基板の温度は 470°C と 620°C の 2 つを行った。結果を Fig. 6 に示す。どの場合にもすべて  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> のみが成長していることが XRD から確認された。Fig. 6(a), (b), (c)に見られるように、基板温度 470°C のときは、蒸着速度が大きくなるに従い RHEED 像がストリークからスポットに変わっているため、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の表面が荒れてくることがわかる。このため、470°Cにおける最適な Fe 蒸着速度は 0.1 Å/s またはそれ以下である。ところが、基板温度 620°C のときは、Fe 蒸着速度が大きくなるに従い RHEED のストリークが明瞭になっているため、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の表面は平坦になってきており、最適な蒸着速度は 1.0 Å/s 以上であると予想される。基板温度の違いによる、このような現象は定性的に次のように理解される。基板温度が最適な基板温度(たとえば、Fe 蒸着速度 0.1 Å/s のとき 470°C)よりも高いときには、Si の拡散が促進されるため、Si が過剰となり、Si と Fe のバランスが崩れる。この場合には、Fe の蒸着速度を大きくすることで両者のバランスが保たれると予想される(たとえば Fig. 6(a) と (c')を比較。一方、Fe の蒸着速度が最適な蒸着速度よりも大きくなった場合には、Si 基板表面で

Fe 供給過剰となる。この場合には、基板温度を上昇させて Si の拡散を促進させることが必要となる(たとえば Fig. 6(c) と (c')を比較)。このように、RDE 法では Fe の蒸着速度とその時の基板温度の両方が、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の結晶性に大きな影響を与えることがわかる。

#### §4 高温アニールによる $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の凝集

Fig. 7 に基板温度 470°C, Fe 蒸着速度 0.1 Å/s の RDE 法で Si(001) 基板上に成長した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (200 Å) の断面 TEM 写真、および透過電子線回折像(TED)を示す。Fig. 7(a) から、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> は Si(001) 上を一面に覆ってはいるが、その表面および Si 基板との界面には、部分的に窪んでいる場所や折れ曲がっている場所が見られる。これらは、Si 基板に元々存在していた凹凸や、両材料間の格子不整により生じたと考えている。また、結晶粒界も見られるが、これは Si(001) 面上で 90°回転した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> のツインができていたためであろう。しかし、このような状態にもかかわらず Fig. 7(b) の拡大写真を見ると、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の格子像は非常にはっきりしており、かつ TED 像から  $\beta$ -

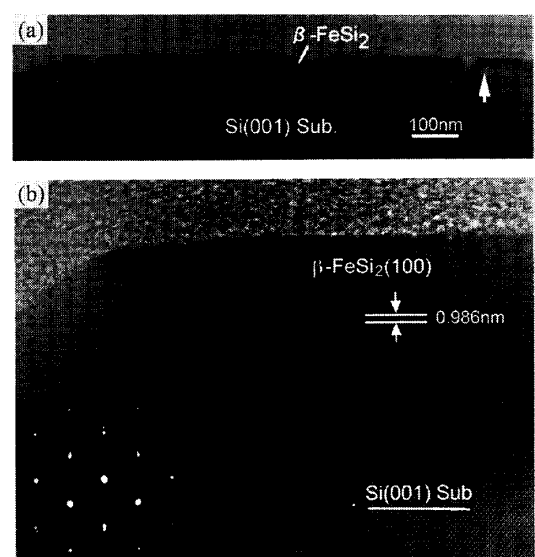
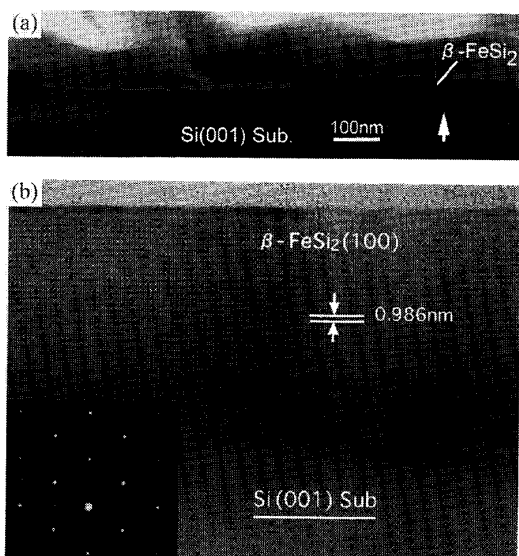


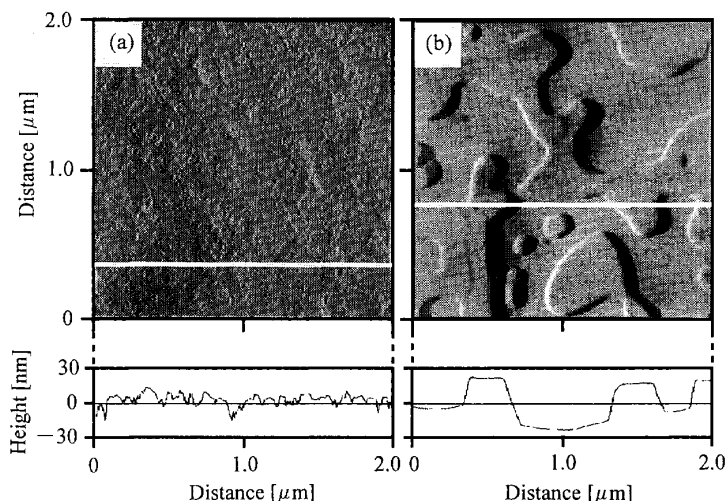
Fig. 7 XTEM images and TED pattern of the RDE grown 200 Å-thick  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> layer at (a) low magnification, and (b) high magnification of the area marked by the arrow.



**Fig. 8** XTEM images and TED pattern after the annealing at (a) low magnification, and (b) high magnification of the area marked by the arrow.

FeSi<sub>2</sub>はSi(001)基板とエピタキシャル関係にあることがわかる。界面垂直方向の0.986 nmはβ-FeSi<sub>2</sub>の $a$ 軸の長さに相当する。

今後、発光素子を目指した構造を成長する場合、キャリアおよび光子の閉じ込めが期待されるp-Si/β-FeSi<sub>2</sub>/n-Si(001)ダブルヘテロ構造が有利である<sup>25)</sup>。β-FeSi<sub>2</sub>/Si上へSi MBE成長を行う際には、Fig. 7(a)のようなTEMレベルで観察される荒れた表面は好ましくない。そこで、RDE成長後のβ-FeSi<sub>2</sub>表面を平坦にする目的で、この試料をUHV中で基板温度850°Cまで上げ、1時間のアニールを行った。Fig. 8にアニール後の試料の断面TEM像およびTED像を示す。Fig. 7(a)およびFig. 8(a), (b)より、アニールによりβ-FeSi<sub>2</sub>は膜から島状に凝集していることがわかる。島状のβ-FeSi<sub>2</sub>の膜厚はRDE成長後の2倍の400 Å程度であり、その半分がSi基板内に埋もれた形をしている。このような形状変化には、Siとβ-FeSi<sub>2</sub>膜の表面エネルギーが大きく関わっており、2つの材料間の格子不整による歪みエネルギーが小さくなるよう、凝集により接触面積が小さくなった結果であると考えられる<sup>26)</sup>。このような凝集の反面、アニール後のβ-FeSi<sub>2</sub>表面は、Fig. 8の原子間力顕微鏡(AFM)像からもわかる通り極めて平坦であり、RDE成長後の表面と対



**Fig. 9** Top views and cross-sectional profiles along the white lines observed with AFM for (a) the as-grown sample, and (b) the annealed sample.

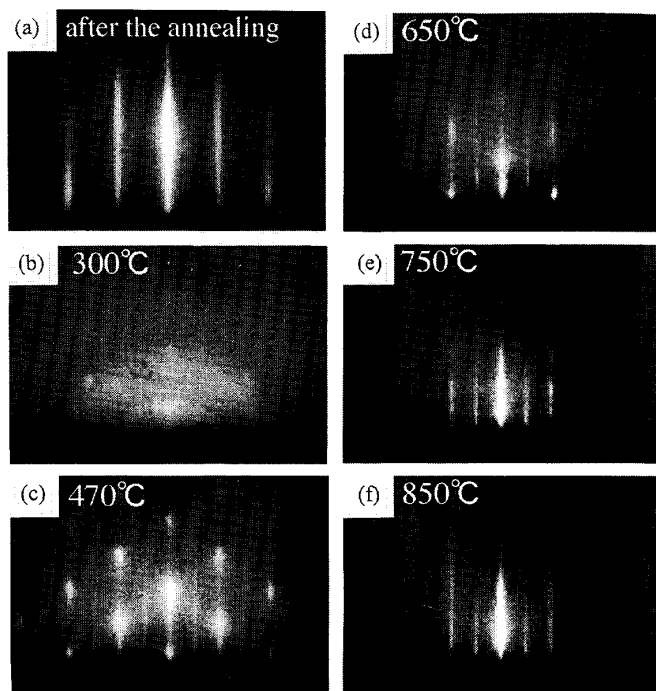
照的である。さらに、Fig. 7(b)の断面TEM像とTED像から、凝集した後もβ-FeSi<sub>2</sub>のSi(001)基板とのエピタキシャル関係、単結晶性が保たれていることがわかる。このことは、良く知られている格子不整合系のエピタキシャル成長で見られるStranski-Krastanow(S-K)タイプの3次元島状成長とは異なっている(例えば、Si上のGe<sup>27)</sup>、GaAs上のInAs<sup>28)</sup>やInGaAs<sup>29)</sup>の成長)。筆者らの知る限り、これらの材料がアニール後も基板とのエピタキシャル関係と単結晶性を保ちつつ凝集するとの報告は無い。この実験では、β-FeSi<sub>2</sub>の凝集は600°C以上で起こっている。シリサイドでは、Si原子と金属原子との結合にイオン性が弱く<sup>30)</sup>、したがってβ-FeSi<sub>2</sub>中のSiとFe原子は動き易いと考えられ、この性質により膜から島状への変化が起きたと考えられる。

## §5 β-FeSi<sub>2</sub>/Si(001)上へのSi MBE成長

発光素子構造として重要なSi/β-FeSi<sub>2</sub>/Si構造を作製するため、850°Cアニール後のβ-FeSi<sub>2</sub>/Si(001)構造へのSi MBE成長を行った。Fig. 10に、基板温度を300°C, 470°C, 650°C, 750°C, 850°Cと変化させて1000 Å膜厚のSiをMBE成長したときのRHEED像を示す。Siの蒸着速度は、0.4

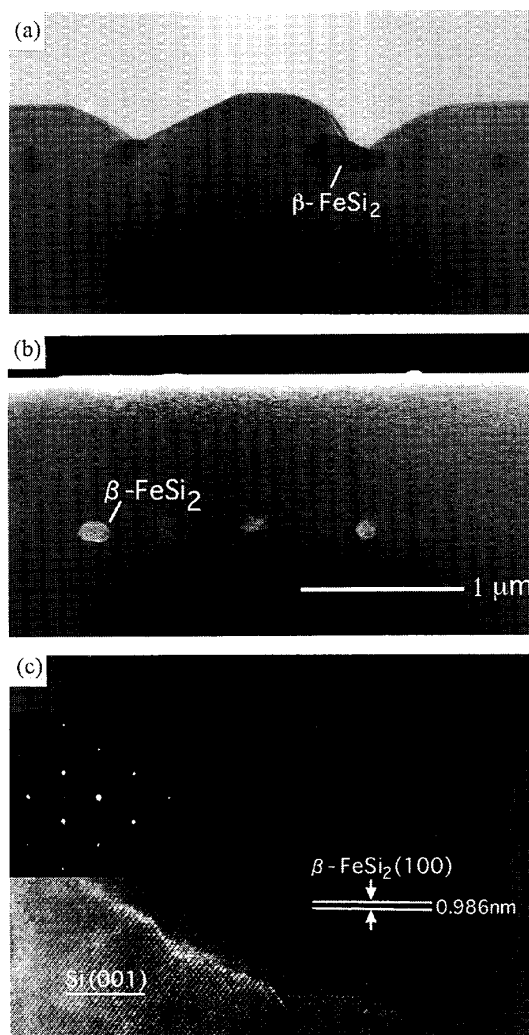
Å/s で固定した. Fig. 10(a)は, 比較のため示した Si MBE 成長前の RHEED 像である. 明瞭で鋭いストリークであり, Fig. 8(a)の TEM 像から確認されたように, アニール後の  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 表面は極めて平坦であることがわかる. 基板温度 300°C では, 上に成長した Si 膜は RHEED 像からアモルファスであるが, 基板温度が上がるにともない次第に単結晶化していることがわかる. 基板温度を 750°C 以上に上げた場合, RHEED 像には明瞭な  $2 \times 1/1 \times 2$  ダブルドメイン構造が現れている. このことから,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si(001) 構造上への Si 単結晶成長には, 750°C 以上の基板温度が必要であるといえる. 筆者らは, p-Si/ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/n-Si(001) ダブルヘテロ構造作製のため, メタほう酸 (HBO<sub>2</sub>) と Si の同時照射による p-Si の MBE 成長を考えている. このとき, p-Si 膜中に酸素が取り込まれないようにするために基板温度 700°C 以上が必要であるが<sup>31)</sup>, 今回の実験で得られた  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si(001) 構造上への Si エピタキシャル成長に必要な基板温度は, この条件を満たしている.

基板温度 750°C で厚さ 1000 Å の Si を MBE 成



**Fig. 10** Sequential RHEED patterns of a 1000 Å-thick Si overlayer grown by MBE at  $T_s$  of (a) 300°C, (c) 470°C, (d) 650°C, (e) 750°C and (f) 850°C. (a) is the RHEED pattern of a sample after the annealing.

長した試料の断面 TEM 写真を **Fig. 11(a)** に示す. この図より, 850°C でのアニール後に見られた島状の  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> と比較してさらに凝集し, ボール状になっていることがわかる. これは, Si と  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の界面での歪みエネルギーを抑えるため, 接触面積が小さくなるようにさらに変形した結果であると考えられる. Si 結晶中に埋め込まれていない  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> が存在しているが, そこでは,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> を取り囲むように周りから Si が盛り上がっている. したがって,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si 構造上への Si の MBE 成長は, まず Si 基板上から始まり, その後,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> を覆うように進行すると思われる. 次に, Si キャップ層の膜厚をさらに厚くして,



**Fig. 11** Cross sectional TEM and SEM images of the sample after growing (a) the 1000 Å-thick, and (b) the 1 μm-thick Si overlayer at  $T_s$  of 750°C, respectively. (c) is the high magnification TEM image of a  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ball.



膜厚  $1\ \mu\text{m}$  の Si を MBE 成長した際の断面 SEM 写真を Fig. 11(b) に示す. この図からわかるように,  $\beta\text{-FeSi}_2$  はボール状に変形して完全に Si 結晶中に埋め込まれている.  $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$  構造上への Si の MBE 成長の際に観察された. このような現象は非常に興味深いものである. 最後に, Si 結晶内に埋め込まれたボール状  $\beta\text{-FeSi}_2$  の断面 TEM 像および TED 像を Fig. 11(c) に示す. この図から, ボール状に変形して Si 結晶中に埋め込まれた場合でも Si とのエピタキシャル関係および単結晶性を保存していることがわかる.

## §6. む す び

種々の  $\beta\text{-FeSi}_2$  成長法の中から筆者らが行ってきた RDE 法による Si(001) 上の  $\beta\text{-FeSi}_2$  成長を取りあげ, しかも限られた側面だけを紹介してきた. ここで紹介した実験結果は, どれも研究初期段階にあるが,  $\beta\text{-FeSi}_2$  は Si 基板上に容易に成長可能な直接遷移型半導体という非常に魅力的な材料である. 発光受光材料としての本格的な研究はまだ始まって間もなく, 今後少しでも多くの研究者が, この未開の材料に興味を持っていただければ幸いである.

**謝辞** 本研究を進めるに当たり, 有益な示唆をいただいた電総研の牧田氏, 現 TI 筑波研の熊谷氏, 実験と討論でご協力いただいた大学院生の田中雅也君, 藤井哲雄君, 高倉健一郎君に感謝いたします. また, TEM 観察は TI 筑波研の橋本聡氏, 熊谷義直氏, Baumann 氏らのご協力によるものです. 誌上を借りて, 篤くお礼申し上げます. 本研究の一部は, 文部省科学研究費補助金基盤研究(B)No. 09450121, および重点領域研究「スピン制御半導体」No. 09244205 で行われました.

## 〔参考文献〕

- 1) R. T. Tung, J. M. Poate, J. C. Bean, J. M. Gibson and D. C. Jacobson: *Thin Solid Films* **93** (1982) 77.
- 2) R. T. Tung: *J. Vac. Sci. & Technol.* **A7** (1989) 598.
- 3) M. C. Bost and J. E. Mahan: *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 2696.
- 4) N. Cherief, C. D'Anterrosches, R. C. Cinti, T. A. Nguyen Tand and J. Derrien: *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 1671.
- 5) T. Miya, Y. Terunuma, T. Hosaka and T. Miyashita: *Electron. Lett.* **15** (1979) 106.
- 6) 林 敏雄: *応用物理* **65** (1997) 824.
- 7) W. I. Wang: *Appl. Phys. Lett.* **44** (1984) 1149.
- 8) K. Nozawa and Y. Horikoshi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L668.
- 9) J. W. Matthews and A. E. Blakeslee: *J. Cryst. Growth* **27** (1974) 118.
- 10) R. People: *IEEE J. Quantum Electronics*: **QE-22** (1986) 1696.
- 11) D. Leong, M. Harry, K. J. Reeson and K. P. Homewood: *Nature* **387** (1997) 686.
- 12) H. U. Nissen, E. Müller, H. R. Deller and H. von Känel: *Phys. Status Solidi A* **150** (1995) 395.
- 13) H. Sirringhaus, N. Onda, E. Müller-Gubler, P. Müller, R. Stalder and H. von Känel: *Phys. Rev.* **B47** (1993) 10567.
- 14) J. E. Mahan, K. M. Geib, G. Y. Robinson, R. G. Long, X. Yan, G. Bai, M. A. Nicolet and M. Nathan: *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 2126.
- 15) L. Wang, L. Qin, Y. Zheng, Q. Shen, X. Chen, X. Lin, C. Lin and S. Zou: *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 3105.
- 16) D. J. Oostra, C. W. T. Bulle-Lieuwma, D. E. W. Vandenhoult, F. Felten and J. C. Jans: *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 4347.
- 17) H. Katsumata, Y. Makita, N. Kobayashi, H. Shibata, M. Hasegawa and S. Uekusa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 2802.
- 18) H. C. Schäfer, B. Rösen, H. Moritz, A. Rizzi B. Lengeler and H. Lüth: *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 2271.
- 19) M. Tanaka, Y. Kumagai, T. Suemasu and F. Hasegawa: *Appl. Sur. Sci.* **117/118** (1997) 303-307.
- 20) M. Tanaka, Y. Kumagai, T. Suemasu and F. Hasegawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 3620.
- 21) T. Suemasu, M. Tanaka, T. Fujii, S. Hashimoto, Y. Kumagai and F. Hasegawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L1225.
- 22) T. Hirano and M. Kaise: *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 627.
- 23) Y. Dusauroy, J. Protas, R. Wandji and B. Roques: *Acta Crystallogr.* **B27** (1971) 1209.
- 24) 西田勲夫: *鉄と鋼* **81** (1995) N454.
- 25) I. Hayashi, M. B. Panish, P. W. Foy and A. Sumski: *Appl. Phys. Lett.* **17** (1970) 109.
- 26) D. J. Eagleman and M. Cerullo: *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 1943.
- 27) J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. Andre and O. Vatel: *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 196.
- 28) D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. DenBaars and P. M. Petroff: *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 3203.
- 29) A. Franciosi, J. H. Weaver and D. G. O'Neill: *J. Vac. Sci. & Technol.* **21** (1982) 624.
- 30) T. Tatsumi, H. Hirayama and N. Aizaki: *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 1234.