

PLD 法を用いた Si-Mn 薄膜成長の初期過程の観察

宇野 貴大^{a)}・木原 亮太^{a)}・横谷 篤志^{b)}

Observation of the Initial Stage of Si-Mn Thin Film Formation Process by PLD Method

Takahiro UNO^{a)}, Ryouta KIHARA^{a)}, Atsushi YOKOTANI^{b)}

Abstract

Recently, thin films of Si-Mn compound in atomic scale have been studied for developing the diluted magnetic semiconductors. In this study, we focused on the behavior of Mn particles on Si(111) surface by pulsed laser deposition (PLD) method. Especially, we observed the adsorption site and its dependence on temperature of the substrate. The substrate used was cleaned Si(111) plate. Mn particles were supplied by the PLD method and a scanning tunneling microscope (STM) was used for the observation. In this work, we observed a change of adsorption site with the temperature change and the surrounding adsorbed particles. We observed the change in the absorption site and the surface structure of the substrate surrounding the Mn particles with the temperature change of RT ~ 200°C. As a result, we clarified the behavior of the particles on the Si(111) clean surface of Mn. These results are expected to be useful information for understanding a mechanism for the formation of Si-Mn very thin film.

Keywords: STM, PLD, Diluted magnetic semiconductor, Adsorption, Mn

1. はじめに

日本の半導体産業は 1980 年代から 2010 年頃まで DRAM のメモリー等の世界をリードしてきたが、この間、アメリカに CPU などの高付加価値製品でシェアをとられ、現在では韓国に価格競争で突き放されるようになった。日本の半導体産業が今後生き残るには、今まで以上の高度な技術が必要とされている。これからは電子機器に必要な DRAM や LSI の更なる小型化、高集積化は進むと予想されており¹⁾、微細化技術は、まだまだ我が国の重要な開発項目である。一方、そのような状況下で、これまでにない新しい半導体素子の開発が重要となっている。その中でも本研究では、原子スケールで半導体中に磁性原子を分散させた希薄磁性半導体に注目した。希薄磁性半導体は、半導体としての光学的・電氣的な性質とともに、磁氣的な性質も備えている新タイプの半導体である。電子のもつ電荷とスピンの自由度の両方を用いて高機能な電子デバイスを実現するスピントロニクスなどの分野への応用性を高く持っているため、活発な研究と応用が展開されている。現在、GaAs などの III-V 族半導体をベースとした希薄磁性半導体の出現が期待されている。これは、バンドギャップが広いほど強磁性転移温度(キュリー温度)が高いと予想²⁾さ

れているため、1.4 eV のバンドギャップを持つ GaAs では Mn をドーブした(Ga,Mn)As が主に研究されている。しかし、実際に作製された膜ではキュリー温度が室温を約 100°C も下回っていた³⁾。結局のところまだまだ、希薄磁性半導体の構造転移のメカニズムはよくわからないことが多い。最近では、GaAs ほどバンドギャップが広くないが、GaAs より安価な Si を利用して Mn がどのように半導体格子の中に組み込まれていくのかを調べようとする動きもある。本研究もその一つとして薄膜状の Si-Mn に着目した。成膜法として PLD(Pulsed Laser Deposition)法を選んだ。この方法は原子レベルでの材料供給が可能といった特徴や基板温度を自由に選べる、ターゲット雰囲気も自由に選べるなどの特徴を持ち、比較的簡便な方法である。本研究では主に走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope : STM)を用いて Mn 原子がどのように Si 表面に吸着し、化合物を作っていくかを調べた。

2. 実験装置と方法

本実験では、3 体のステンレス製超高真空チャンパーに、STM を装備した分析装置を使用した。図 1 に実験装置の概略図を示す。チャンパー内の真空度は図に示している

a) 電気電子工学専攻大学院生

b) 電気電子工学科教授

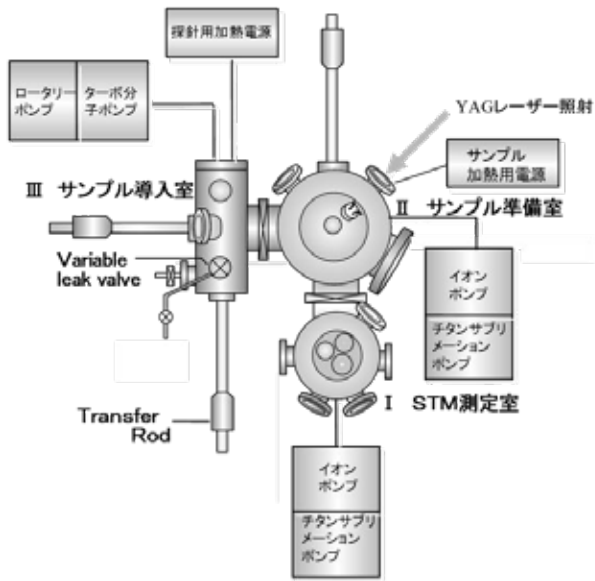


図1 実験装置概略図

真空ポンプを用いて約 10^{-8} Pa 以下に保った。基板には Si(111)を用い、ターゲットには Mn を用いた。Si(111)の清浄化には高温フラッシング法を用いた。PLD 法では、レーザー光源に Nd:YAG レーザー532 nm を用いた。ターゲットと基板間の距離 20 mm、レーザー強度を 0.1 mJ/pulse、5 shots で行った。

まず、III室から Si 基板と Mn を導入し、II室に移動させた。II室で高温フラッシング法の温度を 1040°C から 1140°C に変化させ、オフアングルの違う 3 種類の Si(111) を用いて清浄表面を安定して得られる条件を探った。次に安定に清浄表面が得られた基板に対し、II室で PLD 法により Si 基板に Mn 粒子を吸着させ、サンプルを作製した。その後、I室に移動させ、STM 測定を行った。室温で Mn 粒子が吸着したサイトを調べた後、温度上昇と共に基板原子と反応してどのように変化していくか調べるため、超高真空を保ったままサンプルを 200°C まで段階的に通電加熱と測定を繰り返した。

3. 実験結果及び考察

3.1 Si (111) 清浄表面

オフアングル 0.65° の Si(111)を用いて高温フラッシングした結果を図 2(a)から(d)に示す。1080°C、1100°Cで行った(b)、(c)の場合のみステップ端上部に 7×7 格子が確認できた。温度が低いと再構成されない。また、温度が高すぎても 7×7 格子は観察されなかった。高温フラッシング法では、昇温により不純物を除去し、原子を再配列させるので、温度が低すぎれば当然そのような再配置は起こらない。しかし、高くしすぎて融点に近づけすぎると、液体のような乱雑な構造をとりやすくなるので再配列させにくくなる。従って個体として配列する性質が色濃く残り、なおかつ原子が動く最適温度で行う必要がある。本研究の実験環

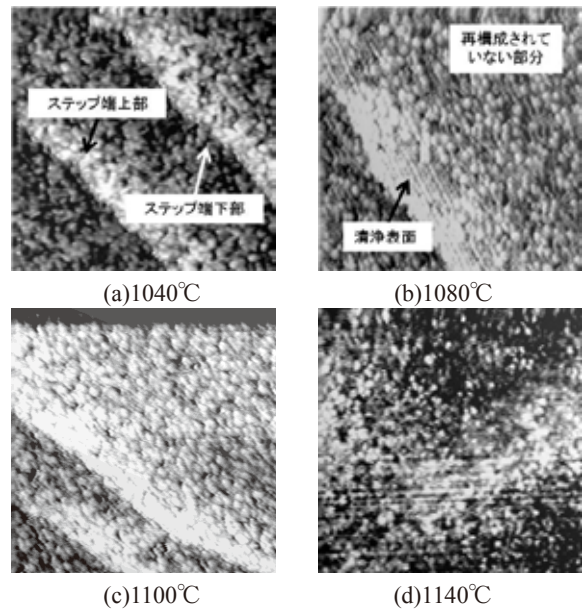
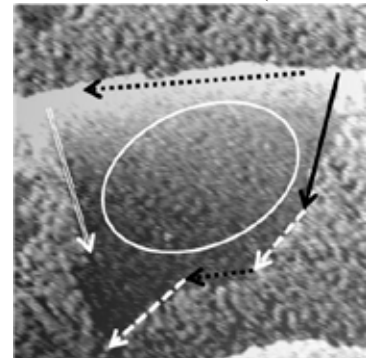
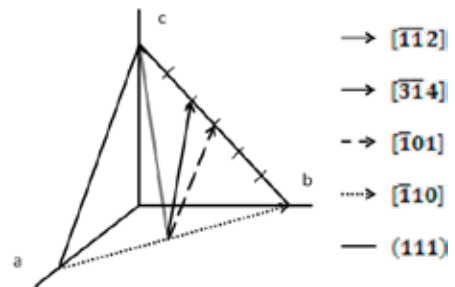


図2 フラッシング温度毎の Si 表面(オフアングル 0.65°).



測定範囲(120 nm \times 120 nm)
(a) オフアングル 0.19° の STM 画像.



(b) 結晶方位上での方位.

図3 オフアングル 0.19° に対する結晶方位上での方位.

境では、1080°Cのフラッシング温度が最適であることが分かった。以降の実験はすべて 1080°Cで行った。上述のように清浄表面はステップ端近傍にしか形成されていないことから、再構成はステップ端近傍から形成され始めると考えられる。そこで、より広い範囲で再構成による清浄表面を得るために、テラス部の長い、オフアングル 0.19° と小さい Si(111)を用いた。

オフアングル 0.19° のサンプルを高温フラッシング処理した結果を図 3(a)に示す。図 3(a)を見ると、オフアング

ル 0.65° のサンプルより広い範囲のテラス部分で、広い清浄表面ができていた。ステップ端上部からステップ端下部へと向けて清浄表面が広がるようにできていく様子がうかがえる。しかし、ステップ端下部では頑固に再構成されないまま残ることも分かった。また、境界が何種類かの方位に沿って直線的に形成されていることが観察された。それらの方位を調べた結果を図 3(b)に示す。すべて低指数で表わされる方位であり、清浄表面の境界はランダムではなく再構成された原子の配列の影響を強く受け、安定したエネルギー状態を保つ特定の方向に形成されるということが分かった。ここに示さなかった他の画像と合わせてみた結果、(111)面に対して、これらのうち $[\bar{1}\bar{1}2]$ と $[\bar{1}01]$ の方位が一番安定で、多く起こることが明らかになった。またステップ端下部付近で、再構成されずに残る原因は図 4 のモデル図を用いて以下のように考察できる。ステップ端上部の原子は未結合手がテラス部の原子よりも多く、エネルギー的に不安定な為、動きやすいと考えられる。また、ステップ端下部の原子は未結合手がなくエネルギー的に安定状態な為、動きにくいと考えられる。このようにステップ端下部付近の原子は最後まで再構成されないのは本質的な問題であるので、広い範囲で清浄表面を得ようとするれば広いテラス部のサンプルが必要になると考えられる。そこで、オフアングル 0.05° のサンプルを用いて同様の実験を行い、それぞれのオフアングルでの 1 枚の画像視野に対する清浄表面の面積比をまとめた結果を表 1 に示す。オフアングルの小さい、つまりテラス部の長いサンプル程、広い範囲で清浄表面が形成されることがわかった。以後の実験は広い範囲で清浄表面が形成されたオフアングル 0.19°、0.05° のサンプルを用いて実験を行った。

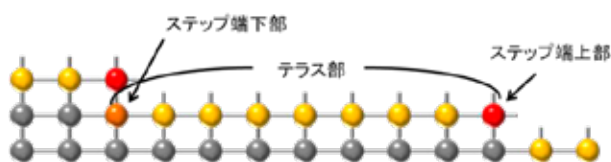


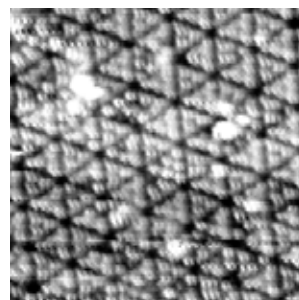
図 4 ステップ間のモデル図.

表 1 それぞれのオフアングルでの清浄表面の比率.

サンプル	±0.65°	±0.19°	±0.05°
清浄表面の比率[%]	1.3±0.6	56.3±10.2	84±2.6

3.2 Mn 粒子吸着表面

Mn 粒子を吸着させた Si 表面の STM 画像を図 5 に示す。図 6 に Si(111)DAS モデルを示す。吸着した粒子を DAS モデルと比較しながら約 300 個を調べてみると 4 通りのサイトのみにしか吸着しないということがわかった。Half unit cell の中心付近の吸着サイトを Site A、センターアダトムの吸着サイトを Site B、コーナーアダトムの吸着サイトを Site C、センターアダトムとコーナーアダトムの



測定範囲(25 nm×25 nm)

図 5 Mn 粒子吸着表面.

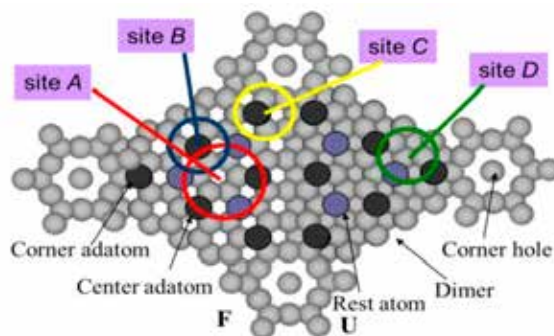


図 6 DAS モデル上における Mn 粒子吸着位置.

表 2 Mn 粒子の吸着確率.

Adsorption Site	SiteA	SiteB	SiteC	SiteD	Tortal
F[%]	9.0±2.4	21±3.6	20±5.2	11±3.8	61±8.7
U[%]	6.0±2.9	15±4.2	12±2.3	6.0±3.0	39±8.7
Tortal	15±5.0	36±4.2	32±5.7	17±4.7	100

中心付近の吸着サイトを Site D と呼ぶこととした。表 2 にそれぞれの吸着サイトごとの吸着確率を求めた結果を示す。Faulted half 側と Unfaulted half 側では、多少の差はあるものの、アダトム上である Site B、Site C に吸着しやすいことがわかった。これは、Mn 粒子は未結合手を持っているので、同じく未結合手があるアダトム上に吸着しやすいと考えられる。

3.3 加熱による変化

表 3 に加熱による吸着位置の変化を示す。加熱による吸着位置の変化を見ると 200°C まで加熱しても変化が無く、一度吸着した粒子は移動しないということが分かった。ここで、一般的に表面が平坦なテラス状に置かれた吸着粒子のポテンシャルエネルギーは、0.4~2.0 eV とされている。今回 200°C まで加熱した時の熱エネルギーを計算すると、 $E = kT = 1.38 \times 10^{-23} \times 473 = 6.53 \times 10^{-21} \text{ J} = 0.41 \text{ eV}$ …式 1 となった。このことより、200°C まで加熱しても吸着位置を変えなかったのは妥当な結果だと言える。しかし粒子に何も変化が起きなかったわけではない。次に、図 7 に加熱による Mn 粒子のサイズの変化のグラフを示す。0.7 nm を

境に2群の分布に分かれており、温度が高くなると0.5 nmから0.6 nmの粒子が減り0.8 nmから0.9 nmが多く含まれるようになった。これは、加熱により、小さい粒子に他の粒子が結合し、サイズが大きくなったと考えられる。図8(a)にMnを吸着させた後200°Cまで加熱した画像を、図8(b)に清浄表面のみを200°Cまで加熱した画像を示す。(a)、(b)の画像を比較してみると、清浄表面を200°Cまで加熱しても欠陥は形成されていないのに対し、Mn粒子吸着表面のみSi基板の欠陥が形成されている。

表3 加熱による吸着位置の変化.

温度 (°C)	Site A (%)	Site B (%)	Site C (%)	Site D (%)
RT	15±10	36±13	35±15	14±4.3
40	7±1.3	36±7.1	34±14	23±1.8
75	17±3.9	39±2.7	23±3.5	20±3.1
110	14±3.9	37±3.4	29±7.7	20±8.1
150	19±5.2	29±6.9	38±9.5	14±2.1
200	21±4.5	39±4.3	29±8.5	11±1.0

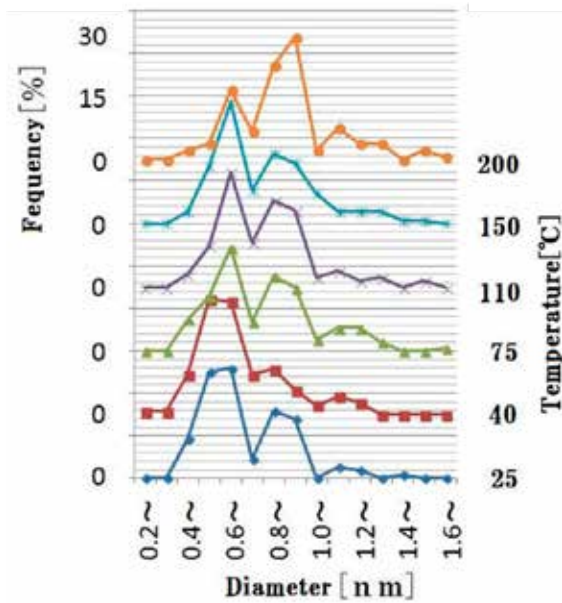
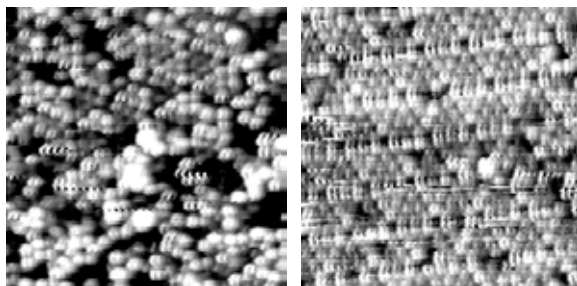


図7 加熱によるMn粒子サイズの変化.



(a)Mn粒子吸着表面 (b)清浄表面
測定範囲(20 nm×20 nm)

図8 200°Cまで加熱したSTM画像.

これらのことにより、Mn粒子の未結合手がSi基板表面に欠陥を形成させるのに関与していると考えられる。図9にその様子を考察したモデル図を示す。まず、Site Cに吸着したMn粒子を考えると、加熱により、吸着位置を変えずに、格子振動で隣のSi粒子に近づく。次に、Si粒子と未結合手を出し合い、化学結合し基板には欠陥が形成され、Mn粒子はサイズが大きくなったのだと考えられる。すなわち、加熱によりMn粒子のサイズが大きくなるのは、Mnの未結合手とSi粒子の未結合手が化学的に結合してはぎとすることでサイズを大きくするのだと考えられる。このように200°C程度の加熱によりMn粒子がSi基板表面と反応を開始し、Si-Mn化合物を形成し始めると考えられる。また、比較の為に未結合手を持たない分子状のC₆₀粒子を吸着させ、同様に加熱する実験を行ったが、Si基板表面に欠陥は形成されなかった。このことから我々が行った考察に関し、ある程度の妥当性が確認できた。

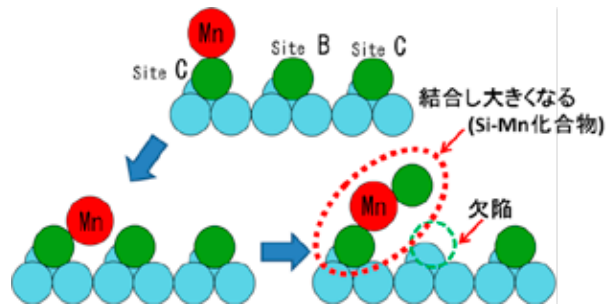


図9 基板表面のモデル図.

4. まとめ

本研究では、STMを用いて、PLD法によりMnをターゲットとして基板表面へ粒子を吸着させ、加熱により、吸着したMn粒子がどのように変化するかを原子スケールで観察した。以下に、その成果についてまとめる。

- ・清浄表面の成り方では、Si(111)のオフアングルの違いにより、清浄表面の形成される範囲がことなり、オフアングルが小さい程、清浄表面の割合が大きくなる。
- ・清浄表面はステップ端上部から構成され、テラス、ステップ端下部へと広がるように形成され、ステップ端下部は最後まで頑固に再構成されないまま残る。
- ・室温でのMn粒子の吸着サイトでは、4通りのサイトのみに吸着する。
- ・加熱によるMn粒子の吸着サイトは変わらなかったが、と0.7 nmを境とする2群の粒子サイズの分布は、温度上昇に伴い小さいサイズの粒子は減少し、大きいサイズの粒子は増加する傾向がある。
- ・約200°Cの加熱によりMn粒子とSi粒子が結合してサイズを大きくする化学反応が開始される。それに伴ってSi基板表面に欠陥を形成する。

以上より、今後 200°C 以上で加熱し、どのように Mn 粒子が表面に組み込まれていくかを原子スケールで観察することで更なる Si-Mn 薄膜の成長初期過程の解明につながる事が期待できる。

参考文献

- 1) 国際半導体ロードマップ委員会: International Technology Roadmap for Semiconductor 2011 Edition, p.92-104
- 2) Tomasz Dietl: "Spintronics And Ferromagnetism In Wide-Band-Gap Semiconductors"
- 3) K.ANDO, R.SHIODA, T.HAYASHI, M.TANAKA, A.TWARDOWSKI: "Crystallographic and Electronic Structures of III-V Based Diluted Magnetic Semiconductor $Ga_{1-x}Mn_xAs$ ", 電子技術総合研究所彙報, Vol.63, p.29-35, 1999.