SiGe 系へテロ構造の作製と電気伝導及び光学特性の評価

東北大・金研研中嶋 一雄、宇佐美徳隆 東大院工 市川 昌和、中村 芳明、澤野憲太郎、大竹省自

1. はじめに

Si-LSI はこれまでスケーリング則に沿った素子の微細化がなされ、それにより着実に高集積化、高性能化が実現してきた。しかし近年その微細化に物理的限界が迫り、Si に代わる新たな材料の開発が必須となっている。その中で、Si と同じ 族半導体である SiGe、Ge が大きな注目を集めている。これらの材料を Si 系に導入することで、歪みの制御、バンドエンジニアリングが可能となり、電子、ホールの移動度を大幅に上昇させ、微細化によらない素子の性能向上が期待できるためである。これまで SiGe 系を用いることで移動度の向上が確認されているが、理論値にはいまだ到達していない。その要因として、デバイスに必要な SiGe 擬似基板の品質が劣悪であることがあげられる。そのため、擬似基板の詳細な評価と超高品質化が求められている。

2.研究経過

SiGe 系デバイスの特性を劣化させる要因として、SiGe 擬似基板の歪み場ゆらぎが考えられる。そこで分子線エピタ キシー法で作製した SiGe 擬似基板、歪み Si 層の歪み分布を、空間分解顕微ラマン分光法を用いて調べた。また、歪 みゆらぎを低減させ、超高品質かつ薄膜の擬似基板を作製すべく、イオン注入法を開発した。Ar イオンを注入して欠 陥削御した Si 基板上に、SiGe 緩和薄膜を成長し、同様のラマン評価を含め、各結晶評価を行った。

3. 研究成果

空間分解ラマン分光法によって、SiGe 層内部の転位が SiGe 層表面付近までクロスハッチ状の歪み場を及ぼし、その上の歪み Si 層の歪みゆらぎをもたらすことが初めて示された。この歪み場不均一のため、歪み Si 層が局所的に歪み緩和を起こし、歪みゆらぎ量も増大することが分かった。また平坦化した SiGe 上にホモエピタキシャル成長を行い、 表面モフォロジー変化を調べることで、歪みゆらぎによるラフネス発生メカニズムを解明した。

次にイオン注入法により、従来法に比べて非常に薄い膜厚(100 m)で、歪み緩和を大きく促進させることに成功した。ラマン分光測定より、面内の歪みゆらぎは大幅に減少し、膜厚 2 µm の傾斜組成バッファー層よりも低い値が得られた。注入条件依存性を詳細に調べることで、表面近傍に導入された欠陥が歪み緩和に寄与していることが分かった。さらに TEM 観察を行い、イオン注入欠陥が転位源となって、ヘテロ界面付近で転位ループが高密度かつ均一に形成されていることが分かった。また、成長後の熱処理により転位を増殖させたため、原子層オーダーの平坦性を有する SiGe 緩和層を得ることができた。

4. まとめ

空間分解ラマン分光法を用いて SiGe 擬似基板の歪み場分布を初めて詳細に調べ、デバイス応用に不可欠な知見を 得るとともに、歪みゆらぎを解決する、イオン注入を用いた擬似基板作製法の開発に成功した。

5. 発表(投稿)論文

"Fabrication of high-quality strain-relaxed thin SiGe layers on ion implanted Si substrates", K. Sawano, S. Koh, Y. Shiraki, Y. Ozawa, T. Hattori, J. Yamanaka, K. Suzuki, K. Arimoto, K. Nakagawa, and N. Usami, Appl. Phys. Lett. **85**, 2514 (2004).

"Observation of Strain Field Fluctuation in SiGe Relaxed Buffer Layers and its Influence on Overgrown Structures", K. Sawano, N. Usami, K. Arimoto, S. Koh, K. Nakagawa, and Y. Shiraki, Materials Science in Semiconductor Processing **8**, 177 (2005).

"Effects of spacer thickness on quantum efficiency of the solar cells with embedded Ge islands in the intrinsic layer", A. Alguno, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, G. Sazaki, K. Nakajima, K. Sawano, and Y. Shiraki, Appl. Phys. Lett. **84**, 2802 (2004).

Ⅳ 族半導体結晶の歪み制御と素子応用

東北大・金 研 宇佐美徳隆、 山梨大・山梨大学大学院医学工学総合研究部 中川清和、有元圭介

1. はじめに

歪みSi は次世代高速デバイス用材料として注目され、近年盛んに研究が行われている。SiGe 仮想基 板上に歪みSi 薄膜を形成すると電子移動度が飛躍的に向上することは早くから知られており、既にLSI への応用が実現している。一方、同じ構造で正孔移動度の増大率についても理論予測が行われていたが、 実験により得られた正孔移動度は未だ理論予測値に達していない。最近になって、Si(110)基板上の歪み Si デバイスにおいて、正孔移動度が従来のデバイスに対して約2倍という極めて高い値を示すことが発 見され、注目を集めている。しかしながら移動度向上のメカニズムについては未だ研究の余地が残され ている。我々は歪みSiGe 系薄膜における価電子帯有効質量の理論計算を試みている。その成果として、 歪み素子における価電子帯有効質量が微細化による格子歪みの変化や基板面方位によって変化するこ とが予測されており、このことが実験的に実証されると、歪みSiGe 系薄膜の電気伝導特性の理解が進 み、素子応用への道が大きく開かれることになる。

2. 研究経過

本研究では歪みの状態を変数として電気伝導特性を調べることを目的としている。歪みの状態は面方位・SiGe バッファの Ge 組成等の試料構造、微細化プロセス等によって変わる。今回はSi(110)基板上の歪みSi/SiGe 構造(図1)の結晶構造解析に焦点を絞った。この構造では結晶格子の幾何学的な特徴がSi(001)基板を用いた場合とは異なっており、基板面内方向の歪み緩和率が[110]方向と[001]方向(以下ではx・y方向と定義する)で異なっている可能性がある。このことを確認するため、顕微ラマン分光法を用いて最表面 Si 層の格子歪みを解析した。また、X線回折法を用いてSiGe 層の結晶構造解析も行った。なお、試料はガスソース分子線エピタキシー法を用いて作製した。



図1 試料構造

3. 研究成果

まず、最表面の歪み Si 層の格子歪みを調べるために偏 光ラマン分光測定を行った。 歪み率が x 方向と y 方向で異 なっている場合、Si 層の格子振動に起因するラマン・シフ トは2つの値を持つ。いずれも横振動モードの光学フォノ ンとの相互作用によるもので、ここではTO1・TO2と記す ことにする。図2に示すように、偏光配置を $z(y,x)\overline{z}$ とし た場合は TO₁のみが、 $z(x,x)\overline{z}$ とした場合は TO₂のみが 観測される。これら2つのラマン・シフトは、x 方向・y 方向の歪み率(E110・E001)の両方に依存する。そこで、そ れぞれのラマン・シフトの実験値を再現するような歪み率 の組み合わせを計算によって求めた。図3に結果を示す。 図中の曲線の交点が最表面 Si 層の歪み率を表し、 E110= 1.2%、6001=0.5%という値が得られた。この手法には測定 精度が結果に与える影響が大きい等の問題があり、さらに 吟味を要するが、歪みが異方的であることを示唆する結果 となった。



次に、この結果をさらに検討するために、SiGe 層の結晶構造を、X線回折測定を用いて調べた。図4・ 図5に(331)面回折・(260)面回折から得られた逆格子マップを示す。(331)面回折ではSiGe によ る回折X線ピークが2つに分裂しており、(260)面回折ではこの分裂が見られないことが分かった。 その他の測定結果も含めて総合的に検討した結果、SiGe の結晶格子は[001]/[001]方向に傾斜した領 域が存在すると解釈できる。さらに解析を進めた結果、この傾斜角は0.4 ~ 0.6 程度であることが分かった。以上より、最表面 Si 層の異方的な格子歪みは SiGe 層の特殊な結晶構造と関係していると考えられるが、詳細については今後検討していく必要がある。







4. まとめ

Si(110)基板上の歪み Si / SiGe 構造に関して、ラマン分光測定・X 線回折測定を行い、歪み・結晶構造に関する研究を行った。現段階では定性的なデータといわざるを得ないが、歪み Si 層の歪み率は $[\bar{1}10]$ 方向と[001]方向で異なっていることを示唆する結果となった。また、SiGe 層に関しては[001] / $[00\bar{1}]$ 方向に 0.4 ~ 0.6°程度傾斜した領域が最大のボリュームを占めていることが分かった。

5. 発表論文

"Determination of Lattice Parameters of strained-Si/SiGe Heterostructures Grown on Si(110) Substrates"

K. Arimoto, J. Yamanaka, K. Nakagawa, K. Sawano, Y. Shiraki, S. Koh, and N. Usami The Fourth International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (Awaji Island, 2005)

III-V-N 混晶半導体の微視的な結晶構造解析に関する研究

埼玉大・工 矢口 裕之 東北大・金研 宇佐美徳隆

はじめに

III-V-N 混晶半導体は 巨大バンドギャップボウイングなどの特異な性質から新規光エレクトロニクスデバイスへの応用が期待される材料である。III-V-N 混晶半導体の中でも InGaAsN 混晶は光通信用波長帯に対応するバンドギャップエネルギーを有し しかも伝導帯バンドオフセットを大きくとれることから 温度特性に優れた長波長半導体 レーザ材料として注目されている。しかしながら 窒素原子を混入させるために成長温度を下げる必要があり、結晶 性の低下 さらには発光効率の低下を招いている。発光効率を改善するために 通常は成長後に熱処理を行う方法が とられている。これに対して我々は 極低温で 励起パワー密度のレーザ光を照射することにより GaAsN 混晶の発 光効率が向上する現象を見出した。本研究ではその機構を解明することを目的とした。

研究経過

我々は 極低温でのレーザ光照射による発光効率の向上が GaAsN 混晶の微視的な結晶構造の変化によるものとして ナノ空間物性評価装置を用いて研究を進めてきた。昨年度は GaAsN 混晶に極低温で 励起パワー密度のレー ザ光照射をスポット状に行い 照射領域と未照射領域の違いを調べるという実 を行った。今年度は 照射領域と未 照射領域の違いをより明瞭にするために レーザ光をライン状に照射してナノ空間物性評価装置を用いて評価を行った。

研究成果

レーザ光を照射したライン状の領域では ラマンスペクトルにおいてLOフォノンによるピークが 未照射領域と

比較して エネルギー側にシフトすることがわかった。図に は LO フォノンによるピーク位置をグレースケールで表示した マッピングの結果を示す。明るくライン状に見えるのが レー ザ光を照射して発光効率が向上した領域に対応する。レーザ光 を照射した領域で LO フォノンによるピークが エネルギー側 ヘシフトしている様子がよくわかる。

LO フォノンによるピークのシフトが見られたことから、当初 予想していたように微視的な結晶構造の変化がレーザ光の照射 によって生じ その結果 発光効率が向上したことが明らかに なった。LO フォノンによるピークが エネルギー側へシフトし たということは Ga-As 結合長が縮んだことを示していると考え



られる。このような現象は 例えば 局所的に集まっていた複数個の窒素原子がレーザ光照射によって空間的に分散 するというモデルによって説明できる。この場合には局所的に集まった複数個の窒素原子が非発光再結合中心となる 欠陥を形成していることになる。非発光再結合中心となる欠陥構造を解明するためには 他の手法と組み合わせて今 後さらに検討を行う必要がある。

まとめ

GaAsN 混晶に 励起パワー密度のレーザ光を照射することにより 照射領域において LO フォノンによるピーク の エネルギー側へのシフトが明観測されたことから 光照射による発光効率の向上には Ga-As 結合長の変化が伴う 微視的な結晶構造の変化が関係していることが明らかになった。今後は 非発光再結合中心となる欠陥構造を解明す ることや InGaAsN 混晶に対するレーザ光照射の効果について研究を進めることが必要である。

発表 投稿 論文 現在投稿準備中

GaAs 極性面への InGaAsN/GaAs 量子構造の形成

弘前大・理工 高橋大介、真下正夫 東北大・金研 森貴洋、八百隆文 産総研 大柳宏之

1. 背景および研究経過

光通信用途赤外発光半導体レーザーダイオード(Laser Diode; LD)の温度特性改善のために、これま での InGaAsP/InP 系、InGaAlAs 系に代わり、InGaAsN/GaAs 系 LD が注目されている。(111)A 極性面成 長は通常用いられる(001)面成長と異なり、ヘテロエピタキシャル成長時のストレスが著しく早く緩和 され、三次元成長が抑制されるという特徴がある。本研究では InGaAsN/GaAs 構造を(001)面および (111)A 面上に成長する技術を確立し、両基板面上にInGaAsN/GaAs 量子構造を作製し、比較評価を行う。 薄膜形成上注目する点はⅢ族原子周辺の局所構造および窒素由来の点欠陥構造である。

本年度は(001) 面 GaAs 基板上の InGaAsN を分子線エピタキシー法によって形成し、その評価を行い、 また(111) A 面上の InGaAsN 形成の準備段階として InGaAs および GaAsN の形成を行った。

2. 研究成果

まず、(001)面上の InGaAsN 薄膜の形成条件の最適化を行った。基板温度を 380~520℃および As₄/ Ⅲ族比を 50~120 の範囲内で条件の最適化を行った結果、基板温度 420℃、As₄/Ⅲ族比 100 以上の条件 下において転位密度が 10⁵ cm⁻² オーダーの良質な InGaAsN 薄膜が得られることがわかった。また、成長 条件および In 濃度による局所構造の変化を観察するため、拡張X線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure; EXAFS)の測定を行った。図1 にその測定結果を示す。

また、Ⅲ族原子が多種存在することによる複雑性を避けるため、GaNAs (001)薄膜において窒素原子 由来の点欠陥をラザフォード後方散乱法による評価を行った。その結果、窒素原子は As 格子位置と、 格子間位置の両者に存在することが確認された。格子間位置に存在する窒素原子は、<001>軸スキャン で見る限りランダムに存在している。



図1 InGaAsN 薄膜の As K-edge EXAFS 測定結果(左図: XAFS スペクトル、右図: 動径分布関数)

<u>3. まとめ</u>

本年度は(001)面上の InGaAsN 薄膜についての知見を得た。また(111)A 面上の形成については、準備 段階としての InGaAs および GaAsN の形成を行った。今後は(111)A 面上の InGaAsN 形成、および両面方 位について量子構造を作製し、比較評価を行う。

酸化物半導体の作製と伝導制御

山梨大院・医工 松本 俊、鍋谷 暢一、東北大・金研 八百 隆文、牧野久雄

1. はじめに

ZnO をはじめとする酸化物半導体は禁制帯幅が大きく、可視から紫外域で動作する光デバイス材料に適している。 さらに ZnO に S、Se や Te を加えた - O型混晶では、Oの電気陰性度が他の 族元素に比べてかなり大きいた めに電子が O 原子に強く束縛され、巨大バンドギャップボーイングに代表されるバンド構造の変化が顕著に生じる。 この現象は紫外、可視全域および近赤外領域における光デバイスへの応用が期待できる。

2. 研究経過

分子線エピタキシー(MBE)法で ZnOや ZnSeQ、ZnSSeO 混晶を作製し、そのバンドギャップを調べてきた。ZnO は基板との格子不整合の影響で面内引張り歪みを受け、バルク結晶に比べてバンドギャップが減少することがわかった。ZnSeQ、ZnSSeO 混晶では、O 組成が 10%以下の領域では O 組成の増加とともにバンドギャップが減少することがわかった。 族元素の電気陰性度の差ど昆晶のバント構造の関係を調べるため、ZnSeO および ZnTeO 混晶をエピタキシャル成長してその光学特性を調べた。さらに、低温成長バッファ層の効果をZnO について調べた。

3. 研究成果

ZnSeO および ZnTeO は RF-MBE によって GaAs(001)基板上に成長した。RF パワー は 30~50W とし Q2流量を変 化させることによりO 組成 を制御した。基板温度は 300 、成長層の膜厚は 600~1000nm である。成長中の RHEED は 関亜鉛鉱構造のパターンを示し、Q2流量が大きい 試料ではスポット状であった。X 線回折測定の結果、ZnSeO、ZnTeO 混 晶ともに組成の揺らぎや相分離のない 混晶が作製できていることがわかった。また Q2流量を増加させるとO 組成 も増加する ことがわかった。図 1 に電界変調反射分光スペクトルを示す。F点での価電子帯から伝導帯への電子励起による信号が見ら れ Q2流量を増加するにつれて ZnSeO では低エネルギー に、ZnTeO では高エネルギー にシフトしている このことから O を含まない 状態に比べて ZnSeO では10ドギャップは減少し、ZnTeO ではパンドギャップは増大することがわかる ま た ZnSeO ではメインの信号の高エネルギー側にスピン軌道分離帯に関係する信号が見られ、そのエネルギーはメインの 信号と同様にシフトしている これらのパンドギャップの変化は band-anticrossing(BAC)モデルを用いることにより O の局 在準位と母体結晶のパンドとの相互作用によって説明することができる。ZnSeOでは、O の局在準位はZnSeの伝導帯中に 形成され、両者の反発作用の結果、伝導帯端が下げられる また O の局在準位は価電子帯には影響しない。これに対して ZnTeOでは、O の局在準位は禁制帯中に形成されZnTeの伝導帯との相互作用し、伝導帯端を上昇させる O にトラップさ れた電子は極めて局在性が強いため、その準位は母体結晶によらず一定と考えると ZnSe とZnTe のパンドオフセットは type-II となり、これまでに報告されている結果と矛盾しない。

ZnO を GaAs 基板上に直接成長す る場合、活性酸素による GaAs 表面の荒れが問題になる、原料ビーム供給開始直後の表面状態を RHEED で観察した。 Zn ビームのみ を照射した場合、 GaAs 基板の回折パターンは変化しなし、一方、活性酸素ビームのみ を照射すると基板のストリークパターンはスポットパターン変化する。 これは GaAs 表面が活性酸素で荒れることを示しており、この荒れが成長層の特性に影響すると考えられる。基板表面の荒れを抑えて良好な層成長を得るためには過剰活性酸素の供給を抑える必要があることがわかった。基板の表面荒れの問題を回避するために低温バッファ層の積く起度は 100 と150 、厚みは 5~15nm にし、その上に 420 でエビ層を 1~2 µm 成長させた。 PL、X線回折、ホール測定でエビ成長層を評価した。 バッファ層厚が 10nm のとき、励起子 PL 強度は最大、半値幅は最小になり、X線回折も同じぐ強度最大、半値幅最小になった。ただし、表面平坦性はバッファ層厚が厚いほど向上した。また、RHEED 観察で確認した成長層と基板のエピタキシャル方位関係はバッファ層を挿入しない場合と同じであるが、多結晶性が混在していた。成長層は r形で、キャリア密度は 10¹⁸ cm³台、移動度は 10~20 cm²/Vs で、バッファ層挿入に

4. まとめ

ZnSeO および ZnTeO 混晶を GaAs 基板上にエピタキシャル成長し、その光学特性からバンド構造を調べた。O組 成の増加とともに ZnSeO のバンドギャップは減少するのに対して、ZnTeO のバンドギャップは増大することがわかった。バンドギャップの変化は O の局在準位と母体結晶のバンドとの相互作用によって説明でき、O の局在準位は ZnSeO では伝導帯中に、ZnTeO では禁制帯中に形成されることがわかった。活性酸素による GaAs 基板の表面荒れ を RHEED その場観察で調べた。過剰の活性酸素で基板表面が荒れてその後の成長層の特性に影響を与えることがわ かった。

5. 発表(投稿)論文

"Temperature dependence and bowing of the bandgap in ZnSe_{1-x}O_x", A. Polimeni, M. Capizzi, Y. Nabetani, Y. Ito, T. Okuno, T. Kato, T. Matsumoto, and T. Hirai, Appl.Phys. Lett. **84**(2004)3304-3306.



図 1 ZnSeO および ZnTeO 混晶の電界変調反射分光スペクトル。ハンドギャップに相当する信号をZnSeO では E、 ZnTeO では E_+ として示している。 Q2流量の増加とともに ZnSeO ではハンドギャップが減少するのに対し、ZnTeO ではハンド ギャップは増加することがわかる、またZnSeO ではスピン軌道分離帯からの遷移による信号 $E_+ D_0$ も観測され、そのエネルギ ーは E_- と同様にシフトする。

II-VI 族化合物半導体ベースの強磁性半導体のスピンエレクトロニクス

阪大・産研 吉田 博, 東北大・金研 八百 隆文

1. はじめに

II-VI 族化合物ワイドギャップ半導体は遷移金属不純物の溶解度が高く、高い強磁性転移温度を持つ強磁性半導体の 有力候補である。第一原理計算に基づいて II-VI 族化合物ワイドギャップ半導体をベースとして、遷移金属不純物を 高濃度にドープしたハーフメタリック強磁性体のマテリアルデザインをおこない、これに基づいて、スピンの自由度 を積極的に用いた、超高速、省エネルギー、超高密度集積を可能とする半導体ナノスピンエレクトロニクスデバイス のためのマテリアルデザインを行う。八百教授は、非平衡結晶成長法を用いてMBE結晶成長によるマテリアルの成 長とプロトタイプのデバイス創製は、金研において八百教授が中心になって行う。

2. 研究経過

第一原理計算に基づいて II-VI 族化合物ワイドギャップ半導体をベースとして、遷移金属不純物を高濃度にドープ したハーフメタリック強磁性体のマテリアルデザインをおこなった。その結果、ZnSe, ZnTe, ZnS などの II-VI 族化 合物半導体では、V, Cr で不純物バンドによる二重交換相互作用により、ハーフメタリックな完全分極した強磁性が 安定であることについてマテリアルデザインをおこなった。また、ZnO では V, Cr, Fe, Co, Ni で強磁性になり、Mn では反強磁性的な超交換相互作用によりスピングラス状態が安定であるがホールドーピングにより強磁性が安定化す る。ZnO:Co では強磁性的な超交換相互作用により高濃度ドーピングでは強磁性が安定になるが、電子ドープにより、 二重交換相互作用により強磁性状態が安定化する。強磁性転移温度は通常は第一原理計算により求めた交換相互作用 を使い、平均場近似で求めると交換相互作用が短距離の場合には、平均場近似は近似が悪いことがわかっている。特 に、パーコレーション極限以下の濃度では正しい強磁性転移温度を与えないために、交換相互作用の距離依存性を計 算し、モンテカルロシミュレーションにより正しい強磁性転移温度を予測することができる。これらに基づいて、具 体的なMBE結晶成長によるマテリアルの成長とプロトタイプのデバイス創製は、金研において八百教授が中心にな って行う。



図1: (a) (Zn, V) Te, (b) (Zn, Cr) Te, (c) (Zn, Mn) Te, (d) (Zn, Fe) Te, (e) (Zn, Co) Te, (f) (Zn, Ni) Te の強磁性状態における 全状態密度(実線)と部分状態密度(点線)。遷移金属濃度はそれぞれ25%である。

換相互作用により強磁性状態が安定化される。

希薄磁性半導体の典型的な電子状態は、バンドギャップ中に不純物バンドが形成され、遷移金属の種類を変えてい くとそのバンドが遷移金属元素のd電子の数に応じて順次占有されていくようなものであることがわかった。また、 磁性がこの不純物バンドの占有率に応じて変化していくことがわかった。結果として II-VI 族では V, Cr 添加で、III-V 族では V, Cr, Mn の添加により強磁性となる可能性が示唆された。ところで、強磁性が安定であるといってもこれら の系のキュリー温度はどの程度であろうか。いま扱っている系はよく定義された磁気モーメントを持っており、古典 Heisenberg 模型 ($H = -\Sigma_{i\neq j}J_{ij}e_i \cdot e_j$, e は磁気モーメントに平行な単位ベクトル、 J_{ij} はサイトiとjの間の交換相 互作用)でよく表されていると考える。この場合、平均場近似によるとキュリー温度は $k_bT_c = (2/3) c\Sigma_{40}J_{ii}$ と計算さ れることはよく知られている。右辺の和は、平均場近似では前節で求めた強磁性状態と常磁性状態の全エネルギー差 ΔE と関係づけることができ、 $k_bT_c = (2/3)\Delta E/c$ (式1)と計算できる。つまり不純物1つあたりに換算した全エネル ギー差が $T_c E$ 与える。

 T_c と書いたがこれは平均場近似を使った値であり式1からわかるように実はこれは強磁性状態を仮定したときと局 所磁気モーメント不規則状態を仮定したときのエネルギー差であるにすぎない。この温度で系が実際に強磁性秩序状 態になるかはまだわからない。特に希薄系では相互作用が短距離である場合、平均場近似が全く信用できなくなる場 合がある。極端な場合として最近接原子間しか相互作用がないとする。磁性イオンが高濃度に存在する場合は最近接 原子同士が作る磁気的なネットワークが結晶全体に広がっているが、希釈していくにつれネットワークがちぎれてゆ き、ある限界濃度以下では結晶の端から端まで最近接磁性原子をたどっていくこと(パーコレーション)ができなく なる。このようになると、磁性原子は小さいクラスターを構成するのみで、クラスター内では強磁性的であるがクラ スター同士には磁気的なつながりはなく自発磁化は現れない。しかし、平均場近似では磁性原子の分布はならしてし まい、濃度の重みでもって各格子点に存在しているとして相互作用の和をとっている(式1)。このため、エネルギー 差 ΔE が正であれば、どんなに濃度が薄くても有限の T_c を与えてしまい定性的に正しくない。

そこで交換相互作用の距離依存性を第一原理から計算し、モンテカルロシミュレーションにより強磁性転移温度を 計算した結果、実験との良い一致が得られた。

希薄磁性半導体の Tcを、第一原理から求めた Jii からパーコレーションの効果もとり入れて計算する方法として、 ここではモンテカルロシミュレーション(MCS)を用いることにした。この方法ではそのモデルについて統計誤差の範囲 内で厳密な Tcが与えられる。有限サイズの FCC の結晶中(FCC の立方体が 6x6x6, 10x10x10 と 14x14x14 のスーパーセ ルをとった)に Mn をランダムにばらまき、磁化の熱平均を Metropolis のアルゴリズムにより計算する ¹⁰。シミュレ ーションでは周期境界条件を用いていることで、表面からの寄与をさけているが、スーパーセルの大きさ以上の長さ の相関が正しく取り入れられないことには変わりがない。有限サイズのセルを用いていることからくる誤差を最小限 に抑えかったを効率よく求める方法として有限サイズスケーリングの方法が提案されており、ここではそれを用いた。 それぞれのスーパーセルにおいて、異なった Mn の分布を 30 種類作りそれらの配置平均をとった。得られたキュリー 温度を平均場近似(MFA)と乱雑位相近似(RPA)による計算値では、RPA ではスピン波の励起の効果が入っているがそれ ほど大きな効果をあたえていない。シミュレーションでは第15近接(格子定数の約2.5倍)までの相互作用を取り入 れている。相互作用が短距離である系では平均場近似は特に低濃度でキュリー温度を1桁以上も過大評価しており、 実際には高いたは示さないことがわかる。この場合、平均場近似が与える高いたはほとんど最近接原子間の相互作用 からきているが、最近接のパーコレーションの限界濃度 (FCC では 20%) 以下ではその相互作用は実際には重要とはな らなくて、より遠い Mn 間の弱い相互作用でもって低い Tcの強磁性を示すのみである。よって、実験で得られている 低濃度での室温を超える Tcは一様な相からのものではないことが示唆される。一方、(Ga, Mn)As などでは相互作用が 長距離であるため15%程度の高濃度ではMFAの値はそれほど悪くはない。しかし、5%程度以下の低濃度ではシミュレ ーションからのずれは大きく平均場近似がかなり悪くなっている。MCS の結果は最近の実験値をよく再現し、この方 法が Tcの見積もりに非常に有効であることが分かる。同等な方法がチェコースウェーデンのグループからも報告され ており同様の結果が報告されている。この方法論は最新の希薄磁性半導体のマテリアルデザインに応用されCr 添加の II-VI 族希薄磁性半導体が高濃度のCr 添加で室温程度のキュリー温度を持つことが示された。このデザインは実験的 に検証されて(Zn, Cr)Teにおいてほぼ理論予測程度のTcが得られてた。

4. まとめ

半導体スピントロニクスマテリアルデザインとして、II-VI 族化合物半導体ベースの希薄磁性半導体のマテリアル デザインとキュリー温度の第一原理計算をおこなった。注意すべき点は、この一連のマテリアルデザインが、(1)第 一原理計算、(2)物理機構の演繹、(3)仮想物質の推論、からなるデザインエンジンを、(4)実験による検証を補 助輪として実際に回転させた例となっていることである。つまり、(1)第一原理計算から希薄磁性半導体の電子状態 の特徴を見抜き、(2)不純物状態と価電子帯の相対位置が主要な磁気相互作用を決めていることを導き出した。(3) 平均場近似によりいくつかの希薄磁性半導体のキュリー温度を計算し、実験家に示したが、(4)実験結果はこの結果 は支持しなかった。そこで、(1)さらに電子状態計算をすすめ、いろいろな系について有効交換相互作用の距離依存 性を計算し、(2)希薄磁性半導体が深い不純物準位を作るときは相互作用が短距離になっていることを見いだした。 (3) この効果を取り入れるためモンテカルロ法をキュリー温度計算に応用した結果、(4) 定量的にも正しく強磁性転移温度を予測することが可能になった。

5. 発表(投稿)論文

- M. Seike, K. Sato, A. Yanase and H. Katayam-Yoshida, "Design of Transparent, Half-Metallic Ferromagnetiic 4d-Transition-Metal-Doped K₂S with High Curie Temperature", Jpn. J. Appl. Phys. 43 (2004) 3367-3370.
- (2) Van An Dinh, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, "Enhancement of TC by a carrier codoping method with size compensation for nitride-based ferromagnetic dilute magnetic semiconductors", J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) S5705–S5709.
- (3) K. Sato, P. H. Dederichs, H. Katayama-Yoshida and J. Kudrnovsky, "Exchange interactions in diluted magnetic semiconductors", J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) S5491–S5497
- (4) T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs, "Theoretical Prediction of Curie Temperature in (Zn,Cr)S, (Zn,Cr)Se and (Zn,Cr)Te by First Principles Calculations", Jpn. J. of Appl. Phys. 43 (2004) L 1416–L 1418.
- (5) K. Kenmochi, Van An Dinh, K. Sato, A. Yanase and H. Katayam-Yoshida, "Materials Design of Transparent and Half-Metallic Ferromagnets of MgO, SrO and BaO without Magnetic Elements", J. Phy. Soc. Jpn, 73, (2004), pp. 2952–2954.

(6) K. Sato, W. Schweika, P. H. Dederichs, H. Katayama-Yoshida, "Low-temperature ferromagnetism in (Ga,Mn)N: Ab initio calculation", Phys. Rev. B70, 201202 R (2004).

(7) K. Kenmochi, K. Sato, A. Yanase and H. Katayam-Yoshida, "Materials Design of Ferromagnetic Diamond", Jpn. J. Appl. Phys, 44, (2005) L 51–L 53 Sn 含有 Ge ドット/Si(100) の蛍光 X 線ホログラフィーによる局所構造解析

広島市大・情報 八方 直久、藤原 真、堀居 賢樹、広島工大・工 細川 伸也、東北大・金研 林 好一、松原 英一郎

1,はじめに

本研究では、Sn含有 Ge ドットについて Sn が含まれることによって生じる Ge の周りの局所構造の変化 を明らかにすることを目的として、Ge- K_{α} 蛍光X線ホログラフィー(XFH)の測定・解析から、Ge の周り の原子像の評価を行った。また、昨年度に測定した希薄磁性半導体 Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te の Mn- K_{α} XFH の解析を 行った。

Si-Ge 系の半導体ドットを、量子効果が出現するようなナノメーターサイズに微細化するために、近年、 別元素を極少量含ませるような試みが行われるようになり、ある程度の成果をあげてきている。しかし、 その別元素の微細化への貢献のメカニズムは、格子歪みの増大や表面・界面エネルギーの変化が原因であ ると考えられてはいるが、まだまだ不明瞭な点が多い。本講座でも、これまでに分子線エピタキシー法に よってバルクでの溶融限界程度となる Sn を 3%ほど含有させた Ge ドットの形成に成功し、その形状が変 化すること (50 nm 以上の比較的大きなドットがドーム型からピラミッドに近似した形状に変化する。ま た、横幅に対する高さの比が増大する。)を明らかにした。しかし、極わずかの Sn の含有で起こされた サイズ分布の変化を説明するには、構造に関する情報が不足していた。

XFH 法は、特定元素の周りの局所的な原子配置を3次元的なイメージとして決定できる新しい構造解析 技術であり、第三世代放射光源による強くなったX線と最近の飛躍的な高速検出器の技術進歩により、近 年、第一、二ばかりでなく、第七近接原子までもの高品質の情報が、非常に微量な成分元素であっても、 選択的に得られるようになってきた。本研究の試料はドット(極薄膜)であるため通常のX線回折の測定 は困難であり、XFH 法はこのような系に極めて有効であると考えられる。また、本研究の試料のような系 (半導体量子ドット:薄膜)に対して直接的に局所構造を調べたような研究は、これまでにほとんど例が なく、本研究は局所構造の評価から半導体量子ドットの微細化のメカニズムを探る先駆け的な試みである。

また、三元系の混晶 Zn_{1-x}Mn_xTe は、特異な磁気的・磁気光学的な性質によって古くから精力的に研究 されてきた、いわゆる希薄磁性半導体のうちの一つである。磁性体と半導体の中間相とされるこの物質群 のさまざまな物性は、組成を変化させることにより制御することが可能である。この Zn_{1-x}Mn_xTe の原子 配列は、閃亜鉛鉱構造の中で磁性イオンである Mn²⁺がランダムに Zn²⁺イオンと置き変わっているもので あることが長く信じられてきた。この推論は、格子定数が Mn 濃度に比例して変化する(Vegard 則)とい う X線回折実験に基づいている。しかし、X線吸収微細構造(XAFS)の測定からは x = 0.65 までの広い 組成範囲で、Mn-Te (0.272 nm)、Zn-Te (0.264 nm)結合の長さは、組成にほとんど依存しない(Pauling 則)という結果が導かれている。このX線回折と XAFS の結果の矛盾の解消を目的として、我々も SPring-8の 2003B 課題において Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te の Mn- K_{α} XFH を実施した。その結果、最近接、および第三 近接に位置する Te 元素のイメージが、おおよそ MnTe 閃亜鉛鉱構造で推測される位置にはっきりと認めら れた。これは Te 陰イオンが、ゆがまずに非常にしっかりとした副格子を形成していることを示している。 しかしながら、第二近接に存在するはずの Zn あるいは Mn 原子像は認めらなかった。このことから Zn、 Mn 陽イオンの副格子に非常に大きな歪みがあることが推測されるが、断定するためには更なる情報が不 可欠となる。そこで本研究では、逆フーリエ変換法を利用した詳細解析を行った。

2. 研究経過

測定に使用した試料は分子線エピタキシー法にて p型 Si(100) 基板(抵抗率 8-12 Ω cm)上に Ge と Sn を 同時堆積させて作製した。それぞれの堆積速度は 1.2 nm/min と 0.6 nm/min で、基板温度 500°Cのとき 7ML を堆積させ、5 分間のアニール処理を行った。蛍光X線ホログラフィーの測定は、2004 年 4 月に高輝度光 科学研究センターSPring-8のアンジュレータビームライン BL37XU にて、そこに設置されている多目的回 折計を使用して行った。熱的な揺動を押さえるために、クライオクーラーを用いて試料を 90K に冷却した。 Ge- K_{α} (9.89 keV) XFH は円筒型グラファイト結晶アナライザを用いて分光・集光し、高速アバランシェ・ フォトダイオードで検出した。23~26 keV の範囲で 0.5 keV きざみの 7 つのエネルギーのX線を入射して、 0° $\leq \theta \leq 70^\circ$ 、0° $\leq \phi \leq 360^\circ$ の角度範囲をそれぞれ 0.25° と 0.3° きざみでホログラムパター ンを取得した。一つの入射エネルギーでの測定には約 10 時間を要した。

2004 年 8 月に東北大学・金属材料研究所にて、林好一助教授の御協力を仰ぎ、測定結果の解析(生デー タからのホログラム信号の抽出、3次元イメージ化など)を行った。また、2005 年 2 月には、2003 年度に 測定した希薄磁性半導体 Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te の Mn-*K*_α XFH の逆フーリエ変換法を利用した詳細解析を行った。

3. 研究成果

図に入射X線のエネルギーが25 keVの際に測定した Sn含有GeドットのXFHパターンを示す。極薄膜試料 のため信号強度が非常に微弱ではあったが、X線定在 波線らしき陰影線が観測されている。3次元フーリエ 変換的なデータ処理(Bartonのアルゴリズム)を施し て原子像の再生を行ったところ、ほぼバルクGeの結晶 構造(ダイヤモンド構造)を保持していることが確認 された。しかし、原子配置の詳細な変位を議論するに は、今回の測定データでは強度が不足しており、更に 5倍程度の信号強度を得ることが望ましいと思われる。 この内容は、2004年第65回秋季応用物理学会学術講 演会にて発表した。(2p-X-5「Sn含有Geドット /Si(100)の蛍光X線ホログラフィー」、広島市大情報¹、



図: Si(100) 上の Sn 含有 Ge ドット の Ge-*K*_α XFH (入射 X線は 25 [keV])

広島工大工²、東北大金研³、八方直久¹、木室潤一¹、藤原真¹、細川伸也²、林好一³、林徹太郎³、松 原英一郎³、堀居賢樹¹)

また、希薄磁性半導体 Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te の Mn-*K*_α XFH に対して逆フーリエ変換法を利用した詳細解析を行っ たところ、Barton のアルゴリズムでは明瞭に確認されなかった第二配位(陽イオンのサイト)などについ ての新たな情報を得られることが分かった。今後、シミュレーション結果との比較検討など詳細な解析を 行い投稿する予定である。

4. まとめ

Si(100) 基板上に分子線エピタキシー法によって作製した Sn 含有 Ge ドットについて Ge-K_α XFH の測定・ 解析を行い、Ge の周りの原子像の評価を行った。信号強度が微弱なため詳細な原子位置の議論は難しいが、 ほぼバルク Ge の結晶構造を保持していることが確認された。今後、このような希薄試料を測定する際は、 蛍光X線の集光を改良するなど、強度を稼ぐための工夫が不可欠であると思われる。

また、昨年度に測定した希薄磁性半導体 $Zn_{0.4}Mn_{0.6}$ Te の Mn- K_{α} XFH について逆フーリエ変換法を利用 した詳細解析を行った。その結果、通常の3次元フーリエ変換的なデータ処理(Barton のアルゴリズム) では明瞭に確認されなかった第二配位などについての情報を得られることが分かった。

5. 発表(投稿)論文

"Three-Dimensional Atomic Image around Mn Atoms in Diluted Magnetic Semiconductor Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te Obtained by

X-Ray Fluorescence Holography", S. Hosokawa, N. Happo, K. Hayashi, Y. Takahashi, T. Ozaki, K. Horii and E. Matsubara, Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) 1011-1012.

酸化亜鉛系導体薄膜における光学遷移過程と点欠陥の研究

東北大·金研 川崎雅司 筑波大·物理工学系 秩父重英、上殿明良

1. はじめに

バンドギャップが大きく、励起子のクーロン相互作用が強い酸化亜鉛系半導体において、励起子の振動子強度を 増強させる効果と非発光再結合速度を低減させる効果を同時に実現できれば、発光効率の著しい向上や応答速度の 飛躍的短縮が期待できる。この目的を達成するためには、材料自身の欠陥物理を把握し、現状で作製可能な材料から情報を得てデバイス化に値する薄膜が呈する特性を把握する必要がある。

本共同研究では、上記目的達成のため(1)金研川崎研究室にてレーザ MBE 法を用いて ZnO 系半導体薄膜、 超薄膜構造および p n 接合 L E D 構造を形成し、(2) 筑波大秩父研究室においてそれらの試料における励起子遷 移エネルギーや、発光効率を決定する、相反する2つの再結合過程(輻射過程と非輻射過程)による再結合ダイナ ミクスの評価を、静的な反射・発光分光、変調分光法とフェムト秒台のレーザを用いた時間分解蛍光分光法を用い て行って発光効率の制限要因を定量的に見積もり、(3) 筑波大上殿研究室において、空孔型欠陥に敏感な低速陽 電子消滅法を用いて空孔欠陥密度の評価を行い、点欠陥と再結合過程の関係の把握を行った。

H16年度は、薄膜成長時の成長温度・基板種類・成長面(極性面・無極性面)の違いによる点欠陥および輻射・ 非輻射再結合中心密度の違いを検討することによって、Zn空孔導入の際に形成される点欠陥複合体が非輻射再結 合中心の正体であることを見出した。また、成長温度の高温化と成長後の高真空高温アニールによって点欠陥密度 を減少させることができる事を示し、結果として ZnO 結晶としては世界最長の 3.8ns という室温の非輻射再結合 寿命が達成されることを示した。

2. 研究経過

被測定試料は川崎研において L-MBE 法により成長され、随時筑波大に供給された。筑波大においては低温〜室 温までの静的・変調反射分光と時間分解ルミネッセンス評価を行い光学特性を解析し、室温における低速陽電子消 滅実験を通じて陽電子捕獲中心の相対密度と、陽電子散乱種を含む欠陥種の同定が行われた。

3. 研究成果

図1(a)に、室温におけるフォトルミネッセンス(PL)発光寿命(PL)の陽電子消滅Sパラメータ依存性を、同図(b)にはPLの陽電子拡散長La依存性を示す。ここで、SパラメータはII族空孔(今回の場合は亜鉛空孔:VA)の

サイズあるいは密度に対応しており、Laは陽電 子散乱体すなわち酸素空孔や格子間 Zn などの 正電荷を持った点欠陥密度の増加とともに減少 する。図1には、ScAlMgO4 (SCAM)基板上に 成長温度を変えて成長したヘテロエピ層、ZnO 基板上のホモエピ層、c面や a面 ZnO すべての データが包含されており、これらの結果から、 室温の非輻射再結合寿命 GLが Va 密度の増加や 点欠陥総量の増加により著しく減少すること、 その相関関係は特に GL La において強いことが 示された。

従って、室温の発光効率を決めている非輻射 再結合寿命の制限要因は、構造欠陥といううよ りは点欠陥複合体であることが示されたわけで ある。今後は原子レベルでの欠陥制御と点欠陥 密度の削減がデバイス実現への課題になるとい



える。

図2には、上記結果を反映させて ZnO エピタキシャル 層の発光内部量子効率の改善を図った実験の結果を示 す。横軸には成長温度を、縦軸には室温の非輻射再結合 寿命に相当する tp.を、成長後の試料の冷却(アニール) 条件をパラメータとしてプロットしてある。

この結果から、まず(1)同じアニール条件では成長温度の 高い方が reLが長い。この結果は、成長温度が高い方が Va 濃度が低いという実験事実に反さない。(11)同じ成長温度 の場合、低酸素圧で長時間すなわち真空アニールを加え たほうが reLが長くなる。この結果は、高温真空アニール によって格子間亜鉛濃度を低減できることを示している と考えられる。その理由は以下のように説明できる。つ まり、残留電子の原因として格子間 Zn以外にしばしば酸 素空孔が候補として挙げられるが、もし酸素空孔なので あれば、高温高真空アニールで「いわゆる酸素抜け」が おきるので酸素空孔密度は増加し、Laは短くなるはずで あるが、事実はそうなっていない。従って、ZnO エピタ



図2 室温フォトルミネッセンス発光寿命の成長温度 および熱処理条件依存性

キシャル結晶中に主に存在する点欠陥は Zn 空孔と、格子間 Zn であり、おそらくそれらの複合体が非輻射再結合中心として働いているのであろう。

いずれにしても、高温アニール+高真空高温アニールによって Zn 空孔密度低減+点欠陥総量の低減 がシー ケンシャルに行われ、その結果として、室温でなんと 3.8ns もの長い発光寿命を達成てきたものと考えられる。

4. まとめ

時間分解蛍光分光法と陽電子消滅法の組み合わせにより、L-MBE 法成長 ZnO 薄膜における励起子発光線の強度・半値幅・発光寿命と成長面方位・極性・成長パラメータ(温度)の関係を定量的に示すことができた。その結果、主要な非発光再結合過程は Zn 空孔単体ではなく、それと何らかの不純物ないしは欠陥との複合体によっていることを示すことができた。さらに、高温アニール+高真空高温アニールによって Zn 空孔密度低減+点欠陥総量の低減がシーケンシャルに行われ、その結果として、室温でなんと 3.8ns もの長い発光寿命を達成できた。

5. 発表論文

"Direct comparison of photoluminescence lifetime and defect densities in ZnO epilayers studied by time-resolved photoluminescence and slow positron annihilation techniques", T. Koida, A. Uedono, A. Tsukazaki, T. Sota, M.Kawasaki, and S. F. Chichibu, Physica Status Solidi (a) 201 (2004) 2841-2845.

"Reduced defect densities in the ZnO epilayer grown on Si substrates by laser assisted molecular-beam epitaxy using a ZnS epitaxial buffer layer", T. Onuma, S. F. Chichibu, A. Uedono, Y. -Z. Yoo, T. Chikyow, T. Sota, M. Kawasaki, and H. Koinuma, Applied Physics Letters 85 (2004) 5586-5588.

"Repeated temperature modulation epitaxy for ptype doping and light-emitting diode based on ZnO", A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, Nature Materials 4 (2005) 42-46.

"Exciton polariton spectra and limiting factors for the room temperature photoluminescence efficiency in ZnO", S. F. Chichibu, A. Uedono, A. Tsukazaki, T. Onuma, M. Zamfirescu, A. Ohtomo, A. Kavokin, G. Cantwell, C. W. Litton, T. Sota, and M.Kawasaki, Semiconductor Science and Technology 20 (2005) S67-S77.

Bi-Ge-Te 化合物の合成

東北大・金研後藤 孝、工学院大桑折 仁

1. はじめに

熱電変換材料は近年理論的な解析が進み、性能の指標となる熱電性能指数は従来材料より10倍以上に向上し得ると予測されている。それらの理論によると実現には低次元構造を有する熱電材料の開発が課題となる。本研究では低次元構造化合物として層状構造を有する Bi₂Te₃系化合物に着目した。

Bi₂Te₃は古くから実用されている熱電材料の一つであるが、近年、これに PbTe を添加し格子熱伝導 率の低減を図った PbBi₄Te₇の報告があった。これを踏まえ、本研究ではさらなる熱伝導率の低減をね らい、Pb より原子半径の小さい Ge を添加した Bi₂Te₃-GeTe 擬二元系化合物を合成し、組成と組織、 ならびに熱電特性との関係を明らかにすることを目的とした。

2. 研究経過

Bi, Ge, Te は Bi₂Te₃-GeTe 擬二元系において各希望組成となるよう秤量し、石英アンプルに真空封入 した。これをロッキング・フリージング炉にて 1237 K で 1 h 溶融撹拌後、炉冷し試料を作製した。 得られた試料の組織は SEM にて観察し、組成は EPMA を用いて分析した。

熱電特性はゼーベック係数を小温度差法により、ホール係数および電気抵抗率を DC 四端子法により、熱伝導率をレーザーフラッシュ法により、それぞれ室温から 500 K の温度範囲で測定した。

3. 研究成果

Fig. 1 に熱電性能指数 Z の温度依存性を示す。 Bi₂Te₃-GeTe 擬二元系における中間組成のなかで、50,75 mol%GeTe が比較的大きな値を示した。これらの試料は 格子熱伝導率が Bi₂Te₃ 単体に比べ 10~60 %低減した。 SEM 観察と EPMA による分析の結果、4 相からなる層 状結晶であった。このことから、上記熱伝導率の低減は 固溶体による効果と結晶粒界による散乱の相乗効果が もたらした結果であると考えられる。また、Bi₂Te₃ 単体 がもっとも大きな Z を示した。中間組成ではキャリア濃 度が室温でいずれも 10^{26} m⁻³以上と熱電材料としては非 常に高かったため、ゼーベック係数は低く、熱伝導率の キャリア成分が大きくなり、Z としては低い値となった。



Fig.1 熱電性能指数 Z の温度依存性

4. まとめ

Bi₂Te₃-GeTe 擬二元系化合物をロッキング・フリージング法で合成し、組成と組織、ならびに熱電特性との関係を検討した結果、Bi₂Te₃-GeTe 擬二元系化合物は中間組成で多相の層状組織を有し、格子熱伝導率はBi₂Te₃、GeTe 単体より低減した。キャリア濃度を最適化すれば熱電性能の向上は期待できる。

5. 発表(投稿)論文

第2回日本熱電学会(TSJ2005) 投稿準備中

太陽電池用多結晶シリコンにおける成長条件と欠陥構造に関する研究

豊田工大 大下 祥雄、山口 昌史、名大院工 宇治原 徹

1. はじめに

キャスト法により成長させた多結晶シリコンの粒径は、大きいものでは1cmを超えるに至っている。これはp型半 導体の少数キャリアである電子の拡散長よりも長い。それゆえ、粒径の小さな多結晶と比較して、太陽電池の変換効 率に与える粒径の影響は、小さくなっている。すなわち、結晶粒内の不純物や欠陥が変換効率に大きな影響を与えて いる。本報告では、結晶粒内における炭素ならびに酸素、さらには鉄の分布とエッチピット、少数キャリアライフタ イムの分布との関係に関して調べた結果を述べる。

2. 研究経過

評価にはキャスト法により成長させたボロンドープ(10 -10 cm) p型多結晶シリコンを用いた。基板の膜厚は 350μ mであり、大きさは50mm x 50mm である。エッチングによりスライスの際に表面に生じたダメージ層を除去し た後実験を行った。

結晶中の格子間酸素濃度ならびに格子位置炭素濃度はμ-FTIR法により決定した。全炭素量はSIMSにより求めた。 結晶欠陥に関しては、Seccoエッチングした表面を光学顕微鏡により観察した。少数キャリア寿命の面内分布はμ-PCDにより測定した。

3. 研究成果

Seccoエッチングした基板表面の光学顕微鏡写真を図1に示す。多くのピットが観察される領域(a)とほとんどピットが観察されない領域(b)が存在した。少数キャリア寿命の分布は結晶粒界の分布と対応せず、むしろエッチピット 密度と大きな相関が得られた。すなわち、エッチピットが多い場所においては少数キャリア寿命が短い結果となった。

μ-FTIR信号の一例を図2に示す。607cmの信号は格子位置に存在する炭素、1100cm付近の信号は格子間位置 に存在する酸素からの信号である。ピットの多い(a)の領域およびピットの少ない(b)の領域において、それぞ れの信号強度から求めた格子位置炭素ならびに格子間酸素濃度を表1にまとめた。格子位置炭素濃度はどちらの領域 においてもほぼ同じである。これらの値は、シリコン溶液が固化する温度におけるシリコン結晶への炭素の固溶限度 に対応する。一方、酸素に関しては領域(a)において若干多い結果となった



結晶中の格子位置炭素濃度が結晶成長時の固溶限と同じであることは、結晶中にはそれ以上の炭素が含まれている可能性が高いことを意味する。そこで、全炭素量をSIMSにより求めた。これら析出した炭素が欠陥の原因となり、それがエッチングによりピットとして現れたものと考えられる。

結晶中に生成された欠陥は鉄などの重金属をトラップすることは十分に考えられる。そこで、意識的に鉄で汚染した結晶の鉄濃度の面内分布をμ-X線吸収により求めた。得られた結果を図3に示す。 鉄濃度は面内で均一ではなく、ある特定の場所に集まっていることが示された。双晶面やスリップと対応させると、いくらかの鉄は、それらにトラップされていると考えられる。一方、スリップなどがない領域にも多くの鉄が存在している。それらの領域には多くのエッチピットが観察される場合が多い。すなわち、結晶粒内のエッチピットとして現れる欠陥に多くの鉄が捕獲され



図3 X線吸収により求めた鉄の分布と光学顕微鏡写真

4. まとめ

キャスト法で成長させた多結晶シリコン中の酸素、炭素、ならびに鉄の分布を調べた。ピットとして現れる欠陥が多い領域には比較的多くの炭素が存在し、その一部は偏析していることが示された。現在TEM観察により、欠陥構造を調べている。

一方、結晶中の鉄はスリップなどの他に、ピットが多い領域に多く存在することが示された。また、その場所にお ける鉄の化学状態は酸化鉄であることが示された。