

4 族半導体混晶による低温多結晶膜形成とその電気伝導特性に関する研究

東北大・金研 中嶋 一雄、宇佐美 徳隆
山梨大・大学院医工総合 中川 清和、有元 圭介

1. はじめに

軟化温度の低い安価なガラス上に、高移動度を有する多結晶4族半導体を低温で形成する技術が開発できれば、大面積のガラス基板上に平面ディスプレイ用の薄膜トランジスタのみならず、その駆動回路や論理回路、メモリ、さらには太陽電池など極めて広範な応用が開ける。

2. 研究経過

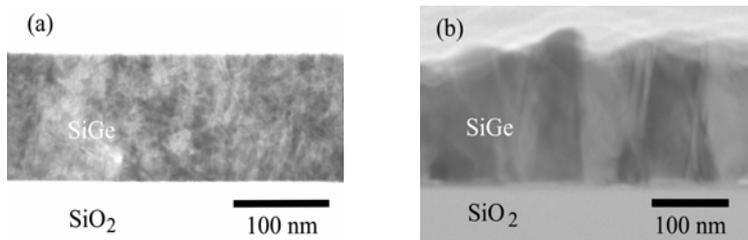
半導体薄膜低温形成技術開発を目指して、ガラス基板上に固体ソース分子線成長法で堆積した非晶質4族半導体の固相成長に関する研究を行い、現在までに以下のことを明らかにしてきている。

1. 融点が高いGeをSiと同時にガラス基板上に堆積させ、非晶質SiGe膜を形成することで、固相成長温度は低下する。
2. ホール移動度、電界効果移動度はGe濃度と共に増加し、Ge濃度30%程度で最大となり、これ以上のGe濃度増加は急激な移動度低下となる。
3. SiGe薄膜上のpn接合のリーク電流はGe濃度と共に増加する。

3. 研究成果

固体ソースMBE法を用いてSiO₂上に堆積した非晶質SiGeを窒素雰囲気中でアニールし多結晶化させた半導体膜(SPC-Poly-SiGe)と、東北大学金属材料研究所 中嶋・宇佐美研のガスソースMBEでSiO₂上に堆積した多結晶膜(GSMBE-Poly-SiGe)の電氣的、構造的比較を行った。その結果、

SiGe 薄膜上の pn 接合のリーク電流は Ge 濃度と共に増加するが、SPC-Poly-SiGe に比べ GSMBE-Poly-SiGe では増加量は少なく、高濃度 Ge 薄膜でも良好な特性を保っている。リーク電流の違いは、電顕観察から粒径の違い、すなわち粒界領域の質・量の違いによるものと理解される。



(a) SPC-Si_{0.75}Ge_{0.25}

(b) GSMBE-Si_{0.7}Ge_{0.3}

図 断面STEM観察結果。
(a)SPC（固相成長法）による多結晶 Si_{0.75}Ge_{0.25} 膜。
(b)GSMBE（ガスソースMBE）による多結晶 Si_{0.7}Ge_{0.3}膜。

4. まとめ

- SPC-SiGe では結晶核がランダムに発生し、膜中にランダムな結晶粒が形成されている。
- GSMBE-SiGeではSiO₂上に結晶核が発生し、そこから結晶成長するためコラム状の結晶粒が形成されている。
- 結晶粒径は SPC-SiGe では極めて小さいが、GSMBE-SiGe では 50nm 以上の結晶粒が形成されている。
- 以上の粒の形状、粒径の違いに FET のドレインリーク電流が依存していると考えられる。
- GSMBE 膜の成長条件を最適化し一層の低温膜形成を行い、表面荒れを CMP 法で平坦化することで、高移動度 TFT 用薄膜形成技術へと発展させる。

5. 発表（投稿）論文

- (1) “Transport Properties of SPC-Poly SiGe Crystallized at 700C and GSMBE-Poly SiGe Grown at 600C.” M. Mitsui, K. Arimoto, J. Yamanaka, K. Nakagawa, K. Sawano, N.Usami, Y. Shiraki, 4th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures 2005/5/23-26, Awaji Island, Hyogo, Japan.

太陽電池用加工半導体結晶の X 線による評価手法の検討

京都大・国際融合創造センター 奥田 浩司 東北大・金研 中嶋 一雄

1. はじめに

本研究は太陽電池をはじめとする種々の応用が期待される、Si 加工単結晶ウエハの結晶性を X 線回折によって明らかにすることを目的とした共同研究である。型押し加工によって Si の単結晶ウエハを半球状に塑性加工することが可能であることは中嶋らによって昨年度に示されている。このような加工結晶を太陽電池に応用することにより、反射光の 2 次利用を容易にするなどの効率化を図ることが期待される。しかしながら、Si ウエハのようなほぼ無転位の材料について開発された太陽電池技術が、相当量の転位が蓄積される塑性加工された結晶でも十分利用可能であるのか、という観点からは、加工プロセスによる湾曲結晶の結晶性など、加工結晶の特性を定量的に評価しておくことが検討の前提条件として必要である。

このような背景から、本申請では X 線回折法を用い、球面加工を施した Si 単結晶ウエハの結晶性や X 線の結晶面の曲率を評価した。試料としては片面鏡面仕上げの Si ウエハの加工により、半径が数 cm から 10 cm の球面に塑性変形された試料を用いた。

2. 研究経過

Si 単結晶単結晶の球状塑性変形が高温加圧変形で実現されていることはこれまでの形状観察から明らかにされている。しかし球面形状が微視的な組織としてどのような特徴を持つかについては不明であった。例えばマクロ形状として球面状の塑性変形が実現されていても、それが単結晶状態を保ったまま、均一な転位分布によって曲げ歪が緩和されたことによるのか、セル組織を形成しているのか、あるいは再結晶により集合組織を持つような形態かを実証するデータがなかった。転位分布や内部のひずみ、再結晶粒の存在などは直接電子のモビリティに影響する重要な因子であり、応用を目指した Si ウエハの加工プロセス設計には必須の情報である。まず加工結晶が単結晶状態を維持しているかどうか、またその結晶性についてチャンネルカットモノクロメータを用いた平行 X 線光学系による評価を行った。ビームサイズは 0.1 x 0.5 mm にスリットで整形し、 ω スキャンにより回折角度シフトと半値幅を測定した。

3. 研究成果

図 1 はこのようにして得られた Si 333 回折ピークの ω スキャンによるシフトと、回折半値幅を示している。回折ピーク位置が結晶中心からビームの当たる位置 X がずれるにつれて規則的にシフトしていることから、球面加工した試料は常に 111 面を球面の面垂直方向に向けた「単結晶」状態を維持しており、その回折半値幅が約 0.1 度程度と比較的良好な結晶性を維持していることが明らかとなった。しかしながら、これは理想的な Si ウエハの回折半値幅と比べると 10 倍以上の値であり、そのまま無転位ウエハの電子デバイスで想定される応用に転用できるとは考えられない。今回は試料の供給の問題で残留応力測定にまでは至らなかったが、これらの測定を含めた解析により、変形を担っているひずみ成分の詳細な理解が可能になると期待される。

4. まとめ

高温加圧球面加工 Si の格子面曲率/結晶性の X 線による評価をおこなった。残留ひずみを含めた定量解析が今後の課題である。

5. 発表 (投稿) 論文

"Si wafers having one- and two-dimensionally curved (111) planes examined by X-ray diffraction" H.Okuda, K.Nakajima, K.Fujiwara and S.Ochiai, J. Appl. Cryst., accepted for publication. (2006.)

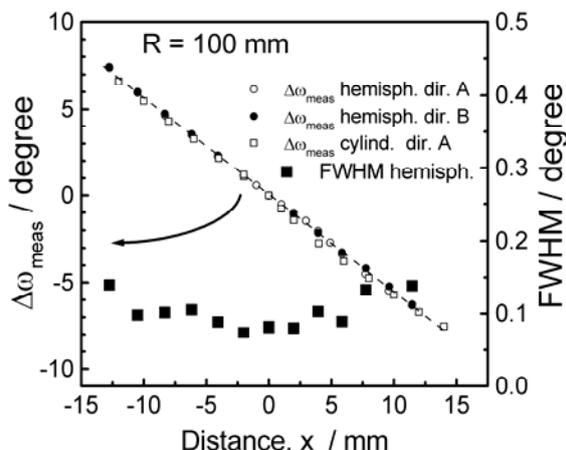


図 1 曲率半径 100mmの球殻および円筒状Siの111面の曲率によるピークシフト

単層カーボンナノチューブなどを用いた電子およびスピンドバイスの研究

大阪大学大学院基礎工学研究科 白石誠司 東北大金研 竹延大志

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ(SWNT)はその特異な擬1次元構造や電子物性などから、将来の分子エレクトロニクス・分子スピントロニクス分野における枢軸的役割を担うと期待されている分子材料である。報告者らはこれまでにSWNT内部空間への有機分子内包による極性制御の成功(Nature Mat.2,633(2003).)、SWNT 薄膜をFETのチャンネルに用いた新奇高性能FETの開発(CPL394,110(2004).)、SWNTへの水素分子吸着現象の物理化学的解明(CPLなど3件)など数多くの業績を上げること成功してきた。今回、その共同研究を発展的に進めるために、SWNT 薄膜FET技術とSWNTの極性制御技術とを融合しSWNT電子素子の高機能・高性能化を実現しながら、その知見を分子スピン素子作製に応用することで分子スピン物理という新領域を開拓・創成することを研究の目的とした。

2. 研究経過

白石は金属材料研究所を何回か訪問し、共同研究者である金研・竹延博士との綿密な研究計画のディスカッションを重ねた。特に阪大・東北大・北陸先端大3グループ共同によるSWNT電子素子・スピン素子テーマの議論を通じて、下記のような大きな成果を挙げることに成功した。また東北大グループの所有する装置利用を通じて分子スピン素子向け磁性材料の検討やSWNT-FET特性向上に向けたプロセス検討など広範な領域において共同研究を遂行し有益な知見を多くえることができた。

3. 研究成果

以下に今年度の成果を記す。達成した成果は以下の通りとなり、(A)金属的SWNTの選択的除去によるSWNT 薄膜FETの高性能化において他の有機FETと同等ないし凌駕する素子特性を達成(T.Fukao et al.,JJAP 投稿中)、さらに竹延はflexible素子の試作にも成功(T. Takenobu et al., Appl. Phys. Lett. accepted.)、(B)キャリア制御されたSWNT-FETの創成と動作特性の解析(M.Shiraishi et al. Appl. Phys. Lett. 87, 93107 (2005)., T. Takenobu et al., Adv. Mater. 17, 2430(2005)., S. Nakamura, M. Shiraishi, T. Takenobu et al., Appl. Phys. Lett. 投稿中)、(C)laser蒸発で作製された高品質高純度SWNTのキャリア散乱長の見積もり(K. Matsuoka, M. Shiraishi et al. Chem. Phys. Lett. accepted)の3つの大きな成果をあげることができた。特に③はSWNTスピン素子創成に必要なSWNTの品質評価の成功と素子サイズの最適化の両面でスピン素子研究にも大きく貢献できる成果であった。さらに現在進行中のテーマでありかつ近未来に成果がまとめられると思われるものに、(D)分子内包などでキャリア制御したSWNTの電子構造変調の表面電位法による解析、(E)ドープ量の制御による金属/SWNT界面のショットキー障壁の変調効果、(F)熱アニール処理によるSWNT-FET素子の特性向上などがあるが、これらの成果は来年度への継続テーマとした。また成果発表には至っていないもののスピン素子向けの電極材料の評価などスピン関連の研究も着実に進められている。

4. まとめ

本共同研究を通じてSWNT電子素子の面では報告者らの提案する新奇SWNT-FETは依然として世界一の特性・性能を維持している。さらに極性制御やデバイス物理など当該分野における広範かつ有益な知見を得ることに成功した。またSWNTにおける電子散乱長の見積もりからスピン素子に必要な素子構造の決定にも成功した。

5. 発表(投稿)論文

K. Matsuoka, H. Kataura and M. Shiraishi, "Ambipolar single electron transistors using side-contacted single-walled carbon nanotubes", Chem. Phys. Lett. 417 (2006), 540.
M. Shiraishi, S. Nakamura, T. Fukao, H. Kataura, T. Takenobu and Y. Iwasa, "Carrier injection control in Tetracyano-p-quinodimethane encapsulated carbon nanotube transistors", Appl. Phys. Lett 87 (2005) 93107.
T. Takenobu, T. Kanbara, N. Akima, T. Takahashi, M. Shiraishi, K. Tsukagoshi, H. Kataura, Y. Aoyagi and Y. Iwasa, "Solution processed control of carrier density in carbon nanotube transistors", Adv. Mater. 17 (2005) 2430.
S. Nakamura, M. Ohishi, T. Takenobu, Y. Iwasa, H. Kataura and M. Shiraishi, "Band structure modulation of carrier doped random-network nanotube transistors", Appl. Phys. Lett. in submission.
M. Shiraishi, T. Takenobu, Y. Iwasa and H. Kataura, "Recent progress in solution-processed random network single-walled carbon nanotube transistors", J. Nanosci. and Nanotech., (invited article) in submission.

凝縮系中のナノ構造制御による機能発現

山口大・工 松浦満、山口大・メディア 赤井光治、山口大 VBL 趙国軍、古賀健治

1. はじめに

高効率熱電変換材料の探索は半世紀以上の歴史を持つ研究であるが、いくつかの材料で実用化が実現しているものの中高温領域において実用化されていないなど、今後の高効率熱電材料の発展が不可欠な状況にある。90年代に熱電材料指針として「フォノングラス・エレクトロニック結晶」が提唱され、熱電材料開発は新たな段階を迎えつつある。この概念では主に熱伝導を担うフォノン伝導と電気伝導、熱電能を決めるキャリア伝導を独立した制御パラメーターと捉える。我々は、このような伝導制御の分離を行うためにナノ構造制御が有効であると考えている。

本研究では、ナノサイズのカゴ構造を持つクラスレート化合物を重点的に電子構造および熱電特性の解明と高性能化について第一原理計算に基づく物質設計を目標として調べている。IV族クラスレート化合物はダイヤモンド構造系と同様にIV族元素の共有結合ネットワークを持つ。このネットワークはナノサイズの多面体が互いに面を共有してできており、中にアルカリ土類金属やアルカリ金属ハロゲンなどを包含している。このため、共有結合ネットワークがキャリア伝導を担い、包含イオンがフォノン散乱体として機能することが期待され、「フォノングラス・エレクトロニック結晶」の可能性を持つ。

今年度の研究ではIV族タイプIクラスレートに対する貴金属置換が電子構造および熱電特性に及ぼす効果を調べたので報告する。なお、その他のクラスレートおよび層状Co酸化物の熱電特性についても研究を行ったが、これらについては割愛させて頂く。

2. 研究経過

タイプIクラスレートに貴金属元素の添加を行った場合、図1に示すように特定のIV族サイトが置換されることが知られている。本研究ではタイプIクラスレート $Ba_8Si(Ge)_{46}$ に対し、図1のように貴金属元素が充填された場合、更にBaサイトが図のようにLaで置換された場合について、電子構造計算および熱電特性計算を行った。電子構造計算では密度汎関数法に基づくFLAPW-GGA法を用いたWIEN2kコードを利用した。

熱電能は線形化 Boltzmann 方程式を緩和時間近似の元で解くと以下のように示される。

$$\alpha = \left(\frac{1}{eT} \right) \frac{\sum_{\mathbf{k}} \sum_n v(n, \mathbf{k})^2 \tau \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=E(n, \mathbf{k})}}{\sum_{\mathbf{k}} \sum_n v(n, \mathbf{k})^2 \tau [E(n, \mathbf{k}) - \mu] \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=E(n, \mathbf{k})}}$$

ここにおいて、 $v(nk)$ は速度、 $E(nk)$ はエネルギー、 f はフェルミ分布、 τ は緩和時間、 μ は化学ポテンシャルを表す。緩和時間を定数で近似すれば、熱電能はバンド情報のみで表され、これらのバンド情報は電子構造計算から求める。

3. 研究成果

図2は貴金属置換を行ったGeクラスレート化合物の状態密度(DOS)についての計算結果を示している。 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ は金属置換が行われていないクラスレートの計算結果であり、比較のため示している。これから分かるように、貴金属置換が価電子帯のバンド端付近に及ぼす影響は小さい。これは貴金属元素のdバンドがバンド端より数eV下に位置しているためである。一方、伝導帯のバンド端については貴金属元素の軌道がバンド端に現れDOSの増大と共に、バンドギャップを半分程度あるいはそれ以上に減少させることがわかる。

DOS増大は熱電能の向上をもたらすが、熱電変換材料の特性は温度に比例するファクターを含み、バンドギャップの減少は高温側での性能特性の低下につながる。表1に示されるように、LaをBaと置換することに

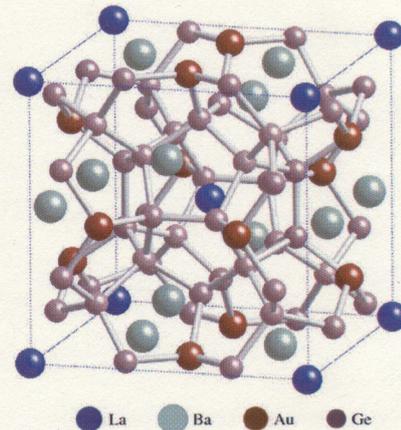


図1: 貴金属置換クラスレートの単位格子

より、バンドギャップが 10%以上向上する計算結果を得た。図 3 は $\text{La}_2\text{Ba}_6\text{Au}_6\text{Ge}_{40}$ について計算を行った熱電能のキャリアー依存性を示す。計算から、n 型 p 型共に 10^{20}cm^{-3} のオーダーで $200\ \mu\text{V/K}^2$ 以上の比較的高に熱電能を示す結果が得られている。これにより、希土類充填を行った遷移金属クラスレートが熱電変換材料として有望であることが分かった。

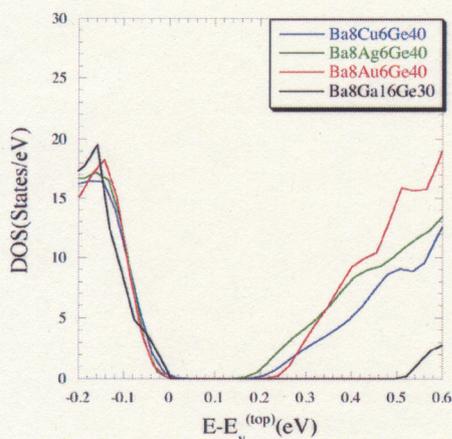


図 2: Ge クラスレートの DOS

表 1: バンドギャップおよびバンド質量

	E_g (meV)	$m_{M-\Gamma}$	m_{M-X}
$\text{La}_2\text{Ba}_6\text{Au}_6\text{Si}_{40}$	159	0.92	1.41
$\text{La}_2\text{Ba}_6\text{Au}_6\text{Ge}_{40}$	353	0.80	1.42
$\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$	144	0.92	1.26
$\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Ge}_{40}$	302	0.72	1.12

4. まとめ

ナノサイズのカゴ状共有結合ネットワークを持つ Ba 充填タイプ I クラスレートの電子構造計算および熱電能の計算を行い、希土類充填を行った貴金属クラスレートが高効率熱電材料の有望な候補となることが分かった。なお、クラスレートに対する希土類充填では Eu のみで充填が確認されており、実際にどのような希土類が充填されるかは今後明らかにして行く必要がある。

5. 発表(投稿)論文

- (1) “Thermoelectric properties of Sn-based clathrates”, T. Kamei, K. Koga, K. Akai, K Oshiro, M. Matshuura, in Proc. of 24th Int. Conf. on Thermoelectrics, Clemson, USA (2005) 215.
- (2) “Electronic structure and thermoelectric properties on transition-element-doped clathrates”, K. Akai, K. Koga, K Oshiro, M. Matshuura, in Proc. of 24th Int. Conf. on Thermoelectrics, Clemson, USA (2005) 207.

学会発表等

1. 古賀健治、亀井達也、赤井光治、松浦満、” $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ クラスレートの電子構造と熱電特性”, 第3回ナノ学会予稿集 (2005)、p189.
2. 趙国軍、古賀健治、赤井光治、松浦満、”2次元層状化合物 Na_xCoO_2 の電子構造と熱電特性”, 第3回ナノ学会予稿集(2005)、p256.
3. 赤井光治、趙国軍、古賀健治、大城和宣、松浦満、”IV 族クラスレート化合物に対する元素置換が電子構造に及ぼす効果”, 第3回ナノ学会予稿集 (2005)、p305.
4. 古賀健治、趙国軍、植村、赤井光治、松浦満” $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ クラスレートの Ga 配置安定性と電子構造” 第2回熱電学会論文集 (2005)、p.98.
5. 趙国軍、古賀健治、赤井光治、松浦満、”電子構造計算による Na_xCoO_2 の電子構造と熱電特性”、第2回熱電学会論文集(2005)、p100.
6. 赤井光治、古賀健治、松浦満、”Ba 充填タイプ III クラスレートの電子構造”、第 61 回日本物理学会予稿集第4分冊 (2006).

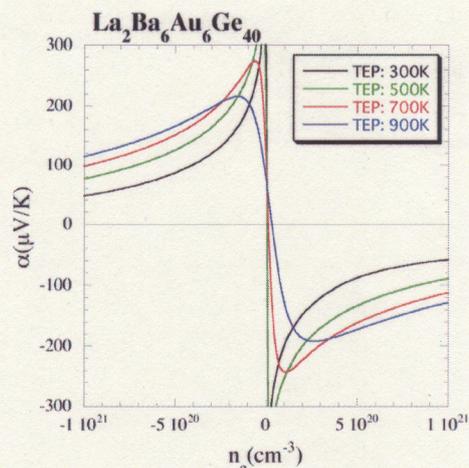


図 3: 熱電能のキャリアー濃度依存性

酸化物半導体の多機能化に関する研究

山梨大院・医工 松本 俊、鍋谷 暢一、 東北大・金研 八百 隆文

1. はじめに

ZnO をはじめとする酸化物半導体は、禁制帯幅が他のIII-V族およびII-VI族化合物半導体に比べて大きいことにより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。本課題では酸化物半導体である ZnO をベースとして多機能性を創造することを目的とし、透明・希薄磁性半導体の作製とその電気・光学・磁気特性の評価、および ZnOTe 混晶半導体の作製と多重バンド間遷移の制御に関する研究を行う。

2. 研究経過

II-VI-O 型混晶の特長として、微量の O を添加することでバンド構造を大きく変化させることが挙げられる。これまでに ZnSeO や ZnSSeO、ZnTeO 混晶を GaAs 基板上に成長し、その構造、光学特性評価から、電気陰性度の大きな O が母体結晶のバンド構造に与える影響を調べてきた。ZnTe/GaAs は約 8% の格子不整合度があるため、ZnTeO 成長層の結晶性は基板との界面に発生する欠陥によって支配される。本報告では ZnTe 基板上に ZnTeO を成長し、GaAs 基板上の場合と比較を行い、ZnTe 結晶格子中の孤立酸素および酸素クラスタに起因する発光帯を調べた。

3. 研究成果

MBE により成長を行った。基板には ZnTe(001) および GaAs(001) 面を用いた。成長温度は 300°C とし、ZnTeO 成長層の厚さはおよそ 700nm である。RHEED により相分離が起きていないことを確認した。図 1 は異なる O₂ 流量で GaAs および ZnTe 基板上に成長した試料を He-Cd レーザ (325nm) で励起した PL スペクトルである。O 組成は 0.3% 以下である。すべての O₂ 流量で、GaAs 基板上の試料と比較して ZnTe 基板上の試料の PL 強度は大きく、ZnTe 基板を用いることによりホモエピタキシーに近い状態になって成長層の結晶性が向上したと考えられる。1.90eV と 1.75eV 付近に二つの発光帯が見られる。前者は孤立酸素に捕らえられた励起子による発光 (NPL) とそのフォノンレプリカから成る発光帯 (single-O band) である。後者は O₂ 流量の増加とともに増大することから酸素クラスタに捕らえられた励起子による発光とそのフォノンレプリカによる発光帯 (OC band) と考えられる。single-O band のゼロフォノン線より低エネルギーのレーザ光による励起に対しても OC band は観測された。

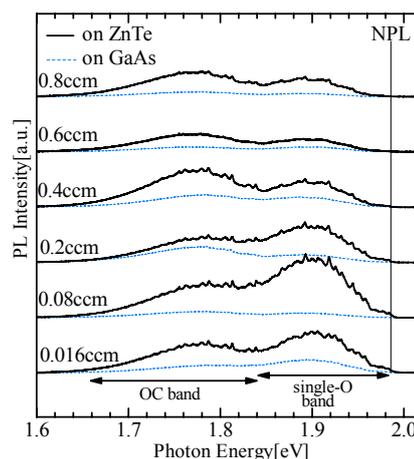


図1 ZnTeO の PL スペクトル。

4. まとめ

ZnTe 基板上に高品質 ZnTeO エピタキシャル結晶を成長し、ZnTe 結晶中の孤立酸素および酸素クラスタに捕らえられた励起子とそのフォノンレプリカの発光を観測した。PL 励起波長を変えて孤立酸素および酸素クラスタの発光を分離できた。

5. 発表 (投稿) 論文

”Epitaxial growth and optical investigation of ZnTeO alloys”, Y. Nabetani, T. Okuno, K. Aoki, T. Kato, T. Matsumoto and T. Hirai, *phys. stat. sol.* 投稿中

GaInNAs/GaAs 量子井戸構造の GaAs 基板方位による効果

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

1 はじめに

現在光通信用レーザーダイオード(LD)はInP基板に活性層としてInGaAsPが使われているが、伝導帯のバンドオフセットが小さいため高温動作時に特性が大きく劣化する問題がある。最近その温度特性を改善するため、GaAs基板を用いたGaInNAs/GaAs系の量子井戸(QW)活性層による長波長LDの開発が進められている。本研究ではGaInNAs/GaAs系LD開発のための基礎的検討としてGaNAs/GaAs系を取り上げ、GaAs/GaNAs/GaAs単量子井戸(SQW)構造をMBEにより作製し、光学特性を評価した。一般にGaAs(111)A極性面成長は通常用いられる(001)面成長とは異なる特徴をもち、GaNAs/GaAs系でもGaAs(001)基板と比べてGaAs(111)Aでは窒素が多く混入できると言われ¹⁾、本研究でも両基板を用いて比較検討を行った。

2 研究経過

MBE装置を用いてGaAs基板に2, 4, 6ML-GaNAs/GaAs(111)A SQW構造と2ML-GaNAs/GaAs(001)SQW構造を作製した。GaNAs層成長時はRFプラズマセルを用いて窒素を添加した。GaAs基板にGaNAs/GaAs SQW構造を成長するにあたっては、RHEED観察により最適な成長条件のもとで良好な結晶性や表面平坦性を維持することができた。得られたGaNAs層中の窒素成分はXRD測定により推定した。その結果、窒素成分はGaAs(111)A基板の場合2.77%であり、GaAs(001)基板では2.43%であった。GaNAs/GaAs SQW構造の光学特性はPL測定により評価した。また、SQW試料は成長後600°Cで1分間のアニール(Rapid Thermal Annealing:RTA)を行い、それによるSQW構造の光学特性の変化を調べた。

3 研究成果

図1は2, 4, 6ML-GaNAs/GaAs(111)A SQW構造の低温(10K)PLスペクトルを示す。図の中で2ML-GaNAs/GaAs SQWのPLピーク強度は1/100で示してあり、層厚とともに著しく強度が減少することがわかる。この強度減少は窒素添加によって導入された各種欠陥に起因すると考えられる。図2は2ML-GaNAs/GaAs(111)A SQW構造からのPLスペクトルの温度依存性である。測定温度の上昇とともに急激な発光強度の減少を示し、量子井戸内の励起子による発光と考えられる。図3は2ML-GaNAs/GaAs(001)SQW構造からのPLスペクトルの温度依存性である。図2と同様な温度依存性を示し、励起子発光と考えられる。ただし、主ピークの低エネルギー側に小さいピークが観察される。これは窒素添加によって発生した欠陥による準位に束縛された励起子による発光²⁾と考えられる。

SQW構造のRTAに対し、(001)SQWからの発光強度はほとんど変化しなかったのに対し、(111)A SQWからの発光強度はRTA後に100倍近く強度が増大した。一方、(001)SQWでは束縛励起子からの発光は減少した。これはGaNAs層を成長させたときに導入される窒素由来の欠陥が、

GaAs(111)A 基板では非発光再結合中心となりやすく、GaAs(001)基板では励起子を束縛する準位になりやすいことを示していると考えられる。

図4はRTA後の2ML-GaNAs/GaAs(111)A SQWと2ML-GaNAs/GaAs(001)SQWとのPL強度の比較を示す。RTAによりいずれのSQWも欠陥を回復するが結果的に(111)A SQWが(001)SQWよりPL強度において優位性を示した。

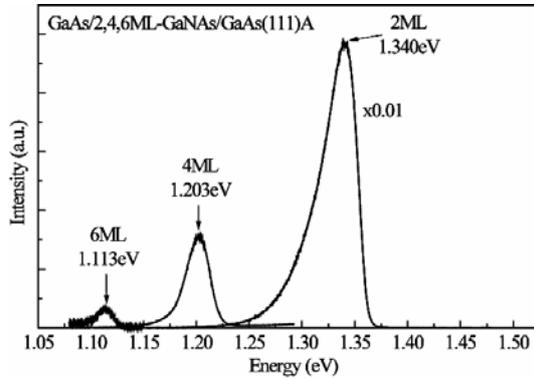


図1 2, 4, 6ML-GaNAs/GaAs(111)A SQW 構造からの低温(10K)PLスペクトル

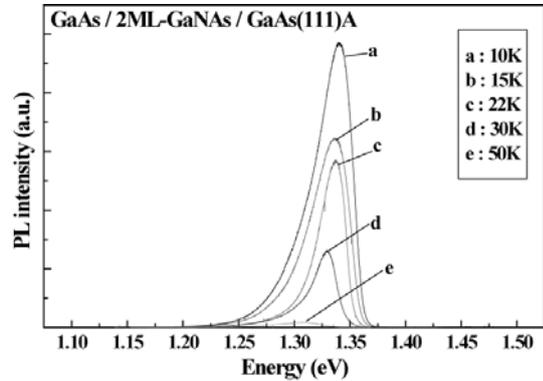


図2 2ML-GaNAs/GaAs(111)A SQW 構造からのPLスペクトルの温度依存性

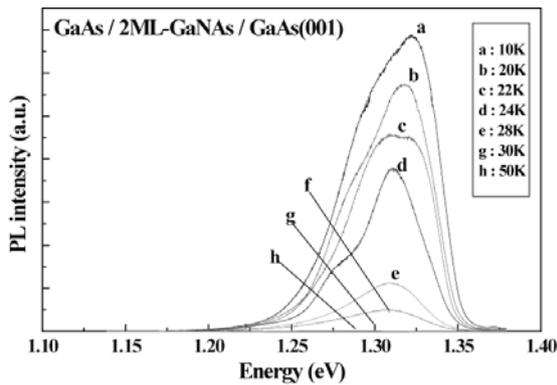


図3 2ML-GaNAs/GaAs(001) SQW 構造からのPLスペクトルの温度依存性

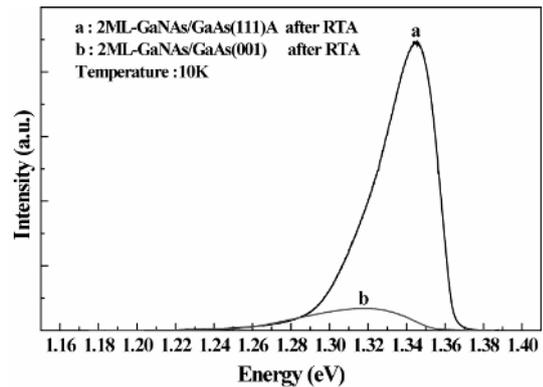


図4 RTA後の2ML-GaNAs/GaAs(111)A SQW 構造および2ML-GaNAs/GaAs(001) SQW 構造からのPLスペクトル

4 まとめ

GaNAs/GaAs SQW 構造の低温(10K) PL 測定では量子井戸からの励起子発光が観測され、GaAs(001)基板よりもGaAs(111)A基板の上のSQWのほうがアニール(RTA)による発光強度の改善は著しく大きいことが判明した。その結果、RTA後のPL強度は後者が優位となった。

文献

- 1) S. Blanc, et al: Solid State Electronics 47, 395(2003)
- 2) S. Z. Wang, et al: J. Cryst. Growth 255, 258(2003)

蛍光X線ホログラフィーによる希薄磁性半導体 $Zn_{1-x}Mn_xTe$ の局所構造解析

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、尾崎 徹

東北大・金研 林 好一

1. はじめに

三元系の混晶 $Zn_{1-x}Mn_xTe$ は、特異な磁氣的・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 Mn^{2+} がランダムに Zn^{2+} イオンと置き変わっていると考えられていた。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 [1] に基づいている。しかしながら、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た [2]。この一見矛盾する結果から生まれる新たな疑問は、大きな $MnTe_4$ 四面体がどうやって小さな $ZnTe_4$ 四面体でできた格子のなかに入り込んでいるのだろうか?という自己秩序化についてである。

この疑問を解決するために、我々は、これまでにSPring-8のBL37XUにて $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ のMn- K_{α} 蛍光X線ホログラフィー(XFH)の実験を実施した。XFHは、特定元素のまわりの三次元的な原子配列を決定することのできる新しい局所構造解析法である。せいぜい第2、3近接原子までの一次元的な情報しか得られないXAFSと比較すると、大きな距離範囲(最近では最大第7近接まで)での原子配列を三次元的に明らかにすることができるという特色を持つ [3]。このSPring-8のXFH実験の結果から、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 [4]。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原子像は認められなかった [4]。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ZnおよびTeの周りの情報が不可欠となる。そこで本年度は、まず、その内のZnの周りの局所的な原子配置を定量的に明らかにするために $Zn_{1-x}Mn_xTe$ 単結晶のZn- K_{α} XFHの測定を行った。

[1] D. R. Yorder-Short *et al.*, J. Appl. Phys. **58**, 4056 (1985). [2] N. Happo *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 4315 (1996). [3] K. Hayashi *et al.*, Nucl. Instrum. Met. Phys. Res. B **196**, 180 (2002). [4] S. Hosokawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 1011 (2005).

2. 研究経過

Zn- K_{α} 蛍光X線ホログラフィーの測定は、2005年10月に高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・Photon Factory (KEK-PF) のサジタル集光2結晶分光ラインBL-3Aに設置されている3軸4円X線回折計を使って行った。測定に用いた試料はブリッジマン法により作製した $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ で、単結晶の(110)表面を切り出し、そこにX線を入射した。入射X線のエネルギーは11.0~13.0 keVの範囲を0.5 keV刻みで変化させた。放出されるZn- K_{α} 蛍光X線は、円筒形グラフィット分光器を用いて分光・集光し、高速のアパランシェ・フォトダイオードで検出した。 $0^{\circ} \leq \theta \leq 70^{\circ}$ 、 $0^{\circ} \leq \phi \leq 360^{\circ}$ の角度範囲を、それぞれ 1° と 0.5° 刻みでホログラムパターンを得た。一つの照射X線エネルギーでのホログラムの測定には、約8時間を要した。2005年12月と2006年2月に東北大学・金属材料研究所にて、林好一助教授との共同作業で、生データからのホログラム信号の抽出、原子像の再生などの解析を行った。

3. 研究成果

図1に入射X線のエネルギーが11.0keVの際に測定した $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ のZn- K_{α} XFHパターンを示す。X線定在波線が鮮明に観測されており、良質なデータであることが分かる。Bartonのアルゴリズムを使った3次元フーリエ変換

的データ処理を施して再生したZnの周りの(110)面内の原子イメージを図2に示す。着色部分は、見いだされた原子位置を示す。+印で示したのは中央のZn元素の位置、○印は母体のZnTe(閃亜鉛鉱構造)の、(110)面内のZnの周りの原子位置を示す。この原子像は、図1のものをそのまま単純にフーリエ変換しただけでは再生できず、ホログラムに対称操作を行い完全球面体まで拡張したことによって現れた。いくつか虚像と思われる信号が見られるが、最近接、および第三近接に位置するTe元素のイメージが、おおよそ母体のZnTeで推測される位置(○印)にはっきりと認められた。このことはMnの周りと同様にZnの周りから見た場合もTe陰イオンが歪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、第二近接として存在するはずのZnあるいはMn原子像は、やはり認められなかった。このことからMn- K_{α} XFHの実験と同様に、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。この内容は、2006年春季応用物理学関係学術講演会にて発表した [5]。今後、シミュレーション結果との比較検討などの詳細な解析を行い、J. Appl. Phys.に投稿する予定である。

[5] 「希薄磁性半導体 $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ のZn- K_{α} 蛍光X線ホログラフィー」、広島市大・情報¹、広島工大・工²、東北大・金研³、八方直久¹、木室潤一¹、堀居賢樹¹、尾崎徹²、細川伸也²、林好一³、(22p-ZH-16)。

4. まとめ

希薄磁性半導体 $Zn_{1-x}Mn_xTe$ のZnの周りの局所的な原子配置を定量的に明らかにするために $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ のZn- K_{α} XFHの測定を行った。解析の結果から、Mn- K_{α} XFHの実験と同様に、Te陰イオンが歪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、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た。この予測を更に確かなものにして、このような混晶系のX線回折とXAFSの矛盾の解消に終止符を打つためにはTeの周りの情報を得るための実験が不可欠となると思われる。

5. 発表(投稿)論文

- 1 “Three-dimensional atomic image in diluted magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Mn_xTe$ obtained by X-ray fluorescence holography”, S. Hosokawa, N. Happo, K. Hayashi, T. Ozaki, Acta Cryst. **A61**, C387 (2005).
- 2 “Atomic Image around Mn Atoms in Diluted Magnetic Semiconductor $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ Obtained by X-ray Fluorescence Holography”, N. Happo, S. Hosokawa, K. Hayashi, T. Ozaki, K. Horii, Proc. Int. Conf. on X-ray Microscopy (26-30 July 2005, Himeji), Conf. Proc. Ser. of Institute of Pure and Applied Physics, Japan (2006), in press.

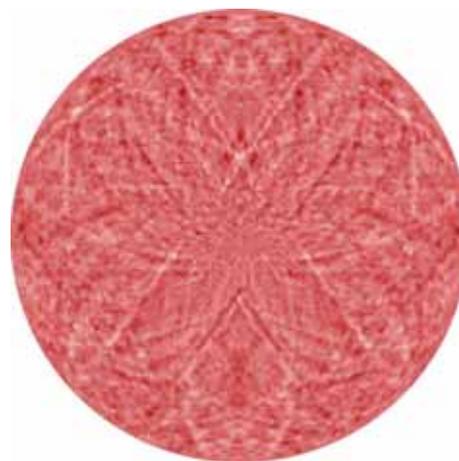


図1. $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ のZn- K_{α} XFHパターン。入射X線は 11.0keV

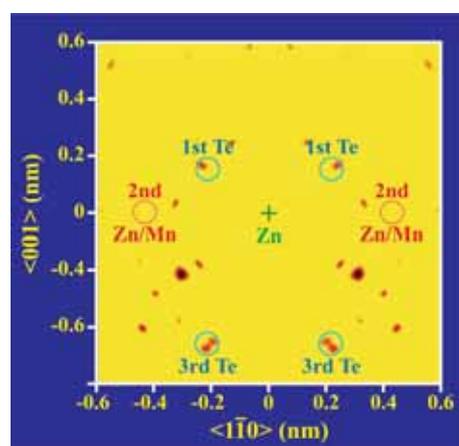


図2. $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ のZn- K_{α} XFHより再生したZnの周りの(110)面内の原子イメージ。+印は中央のZn原子。○印は、母体の閃亜鉛型構造のZnTeの原子位置。

次世代シリコン系ナノ材料の構造評価と機能解析

物材機構 (NIMS) 関口隆史、深田 直樹、袁 曉利 東北大金研 伊藤 俊、高田九二雄

1. はじめに

シリコンは、半導体産業を支える基盤材料であるが、近年の加工技術の発展により、将来の可能性が大きく広がっている。次世代 CMOS 材料として注目されている歪シリコンは、バルクシリコンのキャリア移動度の壁を凌駕し、90nm プロセスに応用され始めている。また SGOI, SSOI といった酸化膜を介した薄膜シリコン系材料は、新しい素子設計を可能にしている。一方、シリコンナノ材料は、2010 年以降の新奇電子デバイスとして研究が行われている。また、シリコンは、電子応用以外にも、MEMS やフォトニック結晶の材料としても用いられている。これらのシリコン材料の構造と機能の評価は、上記技術の発展には必要不可欠のものであるが、対象がナノサイズになると、適当な評価方法が開発されていない。そこで、多様なシリコン材料を的確に評価する技術を確立することを目的として、電子顕微鏡による構造解析と、電子線誘起電流による電氣的機能評価を組み合わせ、現実の材料を評価する。さらに格子欠陥の発生や増殖を制御するための、材料開発の指針を得る。

2. 研究経過

研究対象を、(1)歪 Si/SiGe 薄膜、(2)Si ナノ細線、(3)太陽電池用多結晶 Si、とし、物質・材料研究機構で、試料の成長あるいは調達を行い、電子線誘起電流 (EBIC)、顕微ラマン、原子間力顕微鏡 (AFM) など、電氣的・光學的機能測定を行った。東北大金研では、透過電子顕微鏡 (TEM) によって試料の結晶構造を評価して、機能が発現する原因を調べた。

3. 研究成果

(1) 歪 Si/SiGe 薄膜／欠陥発生メカニズム

キャリア濃度や歪シリコン層の厚みを変えた試料を用意し、EBIC 像におけるミスフィット転位の見えやすさを議論した。欠陥発生メカニズムに関しては、TEM 観察によって Si ウエハ/SiGe 界面における転位密度のばらつきを調べ、この不均一が歪 Si/SiGe 界面のミスフィット転位と貫通転位の大きな原因になっているとの結論を得た。

(2) Si ナノ細線

レーザーアブレーションを用いた VLS 成長法で、多様な Si ナノ細線を成長させた。ラマン分光により格子振動を調べ、TEM 観察により細線のサイズを測定した。これらの結果より、ナノ細線におけるフォノンの閉じ込め効果を議論した。

(3) 太陽電池用多結晶 Si

EBIC 法により、多結晶 Si の粒界の中では、小傾角粒界 (亜粒界) がキャリアの再結合中心として最も強く作用することを見出し、TEM 観察から、小傾角粒界が刃状転位の集合体であることを明らかにした。さらに、小傾角粒界の成長要因について考察した。

4. まとめと今後の課題

歪 Si/SiGe 薄膜の研究は、ミスフィット転位の発生メカニズムを明らかにし、その回避法を提唱したことで完結した。Si ナノ細線は、応用に向けて、現在よりも均一性の良い試料で研究を行っていく必要がある。物質・材料研究機構では、平成 18 年度に CVD 装置を立ち上げ、形状や位置およびドーピング制御を行った試料を作製することを予定している。今後は、個々のナノ細線において機能測定と構造測定を行うことを計画したい。

5. 謝辞

材料の作製に協力していただいた、三菱住友シリコン(歪Si/SiGe薄膜)ならびにJFEスチール(多結晶Si)に感謝いたします。

6. 発表論文

平成 18 年に開催される国際 Workshop、EDS2006(Halle, Germany)において、"Electron-beam-induced current study of dislocations at the interface of strained Si/Si_{0.8}Ge_{0.2}"および、"Small-angle grain boundaries in multicrystalline silicon" の発表を計画している。

研究課題名 原子層堆積法により製膜した酸化亜鉛半導体薄膜の物性評価

所属機関 高知工科大学総合研究所 名前 牧野 久雄

1 はじめに

酸化亜鉛半導体 ZnO は、原料の枯渇問題を抱える ITO 透明導電膜の代替や、透明トランジスタ、励起子発光を利用した高効率発光素子など、次世代の半導体電子材料・発光素子材料として期待されている。原子層堆積法 (ALD 法) は、原料ガスを交互に供給することにより膜を原子層単位で積層させていく製膜法であり、膜厚制御性や膜の緻密性に優れ、大面積化も容易である。また、ALD 法による ZnO ドーピング技術が確立されれば、デバイス応用上の鍵となる価電子制御において威力を発揮する可能性がある。本研究では、ALD 法による ZnO 薄膜作製プロセス、および、ドーピング技術の確立を目指している。

2 研究経過

本年度は、ガラス基板上に無添加 ZnO 薄膜の作製を行った。ZnO 製膜の原料としては、液体有機金属 (ジエチル Zn) と H₂O を使い、キャリアガスでバブリングして原料ガスをプロセスチャンバ内に交互に導入した。基板としては、4 インチガラス基板を用い、基板温度、原料供給量等の製膜パラメータを変化させながら一連の ZnO 薄膜試料を作製した。試料は、室温での X 線回折測定、シート抵抗測定、ホール測定によって、結晶構造、電気的特性の評価を行った。

3 研究成果

H₂O の供給量および成長サイクル数を固定し、ジエチル Zn 原料供給量を変化させると、供給量の増加とともに膜厚が増加した。基板温度は 140°C である。この領域では、原料供給の上流側から下流側に向けて基板上で膜厚が連続的に減少する。これは、成長表面の被覆率が十分でないこと、つまり供給される原料不足によると説明できる。さらに供給量を増加させると膜厚が変化しなくなる領域が現れた。また、この条件下では H₂O の供給量を増加させても膜厚が増加しないことから、ALD 成長に特有な自己停止機構によると考えられる。それを示唆するように膜厚・シート抵抗ともに 4 インチ基板上で均一な膜が得られた。このときの成長速度は、1 サイクルあたり ~1.5 Å の成長速度を示す。また、薄膜の結晶構造は、結晶方位がランダムな多結晶膜である。

次に、無添加 ZnO 製膜の基板温度依存性では、基板温度約 140°C ~ 170°C の範囲内で成長速度が一定となった。その温度範囲以外では、成長速度は低下する台形型の変化を示す。高温側での成長速度の低下は、ジエチル Zn 原料の基板上での熱分解が影響している可能性があることが分かった。

4 まとめ

本年度は、ALD 法により 4 インチガラス基板上へ無添加 ZnO 薄膜の成長を行った。その結果、4 インチ基板上で膜厚、シート抵抗ともに均一な ZnO 薄膜成長が実現された。しかし、そのときの抵抗率は $10^{-3} \Omega \text{cm}$ 台と無添加 ZnO としては低抵抗であり (残留キャリアが多く)、今後、原料およびプロセスを検討し、最適な製膜条件を追求していく。