

## X線トポグラフによる II-VI 族化合物半導体単結晶の転位発生メカニズムの解明

宮崎大・工 木下綾、吉野賢二、東北大・金研 米永一郎

### 1. はじめに

半導体デバイスを作成する上で、エピタキシャル成長技術は必要不可欠な技術の1つである。エピタキシャル成長表面には、特徴的な形状の欠陥がしばしば観察され、それらの欠陥は、構造的に特定の結晶方位としてなんらかの相関を持つことが多い。さらに、エピタキシャル結晶の完全性は、その成長方法と技術および材料の組み合わせに大きく依存し、評価の対象は、薄膜とヘテロ接合、基板との格子整合の度合いなどであり、それぞれに合わせた工夫が必要になる。

本研究では、青・紫色発光素子あるいは光検出器として期待される II-VI 族化合物半導体基板 (ZnSe) において、X線トポグラフにより基板中の転位や積層欠陥を調べ、基板からの発生か新たな発生かを判別し、良質なエピタキシャル膜の成長の最適化条件を得ることを目的とする。

### 2. 研究経過

X線トポグラフの測定に用いた試料は、PVT 法で育成した ZnSe 単結晶である。Zn 雰囲気中で Al 拡散を行い、Al 濃度は、 $3\sim 15\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  である。測定は透過法で、単結晶の (100) 面から X 線を照射した。また本実験では、異常透過現象 (ボルマン) 効果を利用し、厚さ 0.2 mm の単結晶を測定した。さらに、フォトルミネッセンス (PL) 測定を行い、転移密度との関係を調べた。

### 3. 研究成果

図 1 に測定した X 線トポグラフの写真を示す。異常透過現象 (ボルマン) 効果を利用しているので、転位は黒っぽく観察される。Al 添加前は、転移密度は、 $8000\text{ cm}^{-3}$  程度であったが、Al 濃度  $6\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  添加すると、転移密度は、 $12000\text{ cm}^{-3}$  程度に増加し、さらに Al 濃度  $15\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  添加すると、転移密度は、 $7000\text{ cm}^{-3}$  程度に減少した。このことは、多量の Al が、結晶中の転移密度を減少させていることを意味している。次に室温での PL スペクトルを図 2 に示す。615 nm 付近に観察されたピークは、無添加試料では観察されないことから、Al に関するピークと思われる。このピーク強度は、転移密度と比例関係にある。したがって、この発光に関する Al は、転移と密接な関係があると考えられる。

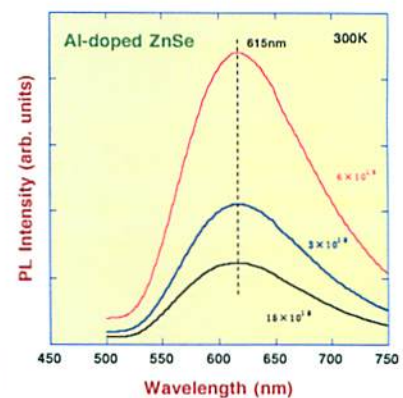


図2 PL スペクトル

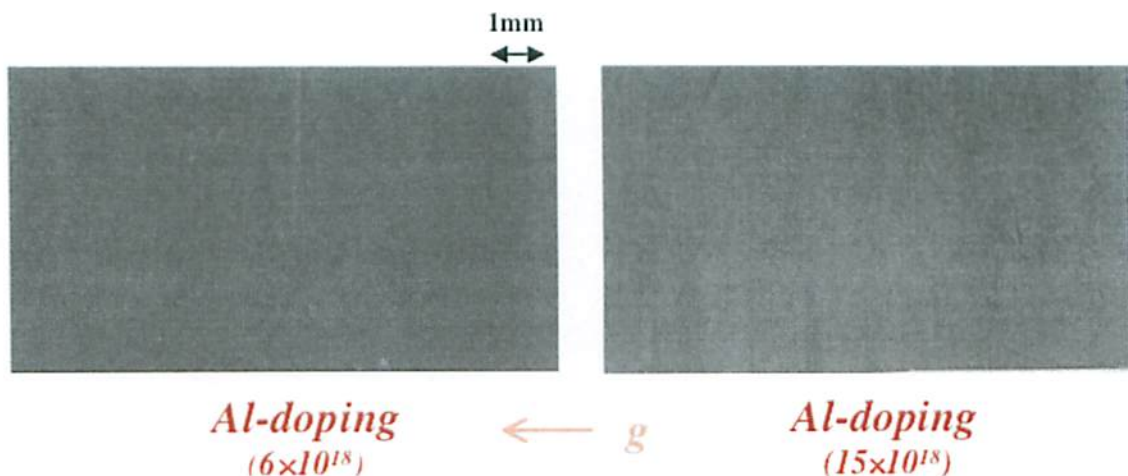


図1 ZnSe (100) 単結晶のX線トポグラフ

## 高エネルギーX線回折法と示差走査熱量分析を用いた酸化物融液構造に関する研究

学習院大・理 渡邊匡人, 水野章敏 東北大 金研 志村玲子, 黄新明, 宇田聡

### 1. はじめに

光技術の進歩により、レーザー用結晶やレーザー波長変換用非線形光学結晶の用途は益々拡大し、さらに光通信技術の進歩は、光アイソレーターや、位相整合器などの光学結晶が活躍する領域は拡大している。このため、光学用材料としての酸化物単結晶の育成技術を革新していく必要がある。酸化物単結晶育成では、成長開始時の液相状態が複雑であり、物性が時々刻々と変化することが制御を困難にしている。また、酸化物結晶は多成分系であり、非平衡相を含め結晶構造が組成と温度変動に敏感に変化するため、この液相状態での変動を制御することが結晶成長制御にとって重要である。このため、酸化物融液の物性と構造に関しての研究は古くからおこなわれてきたが、酸化物融液の構造変化が結晶成長時の構造に与える影響については、現在においても明らかとなっていない。そこで、本共同研究では酸化物融液の構造変化と結晶成長時における構造の関係を明らかにすることが目的である。

### 2. 研究経過

平成18年度においては、宇田研究室で研究において、液相状態での自由エネルギー変化がガラス状態にも反映し、自由エネルギーの異なったガラス状態から結晶化する際に結晶化温度が異なることを明らかにした。さらに、無用器浮遊技術を用いて酸化物融液のガラス化実験に着手し、ガス浮遊法を用いた非接触法でガラス試料の作成をおこないガラス状態の構造解析を高エネルギーX線回折法でおこなった。本年度は、さらにガラス化および結晶成長過程での構造変化を直接観察する手法を開発し、YAG( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )について過冷却度を変化させて、結晶成長過程およびガラス化課程での構造変化を直接観察した。

### 3. 研究成果

図1に本年度開発したガス浮遊法と組み合わせた高エネルギーX線回折法による結晶成長その場観察システムの模式図を示す。SPRING-8のBL04B2ビームラインにこの装置を設置し、113.4keVの高エネルギーX線をガスジェット浮遊した熔融試料に照射し、試料からの散乱X線をイメージインテンシファイアとCCDカメラを組み合わせた2次元検出器を用いて検出する。この検出器は、27msecのフレームレートで画像として散乱X線像を検出できるように調整されている。この装置を用いて、YAG( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )について過冷却度を変化させて、結晶化する場合とガラス化する場合について融液状態から固体へ相転移するまでの構造変化を観察した。図2に過冷却融液からガラス化する課程の回折X線像を示す。図2(a),(b)はそれぞれ過冷却度400Kと700Kの場合に結晶化した直後の回折像である。一方、図2(c)はガラス状態から加熱していき結晶化した直後の回折像である。過冷却度が大きくなると回折像のリングがシャープになり、結晶粒が細かくかつ均質に分布していることを示している。これらから、過冷却度が大きくなるにつれて、融体内部のいたるところで核形成し微細な結晶粒が発生することがわかる。一方、ガラス状態から結晶化した場合には、回折リングが完全にリングとなり、かつ非常にシャープなリングとなっていることがわかる。このガラスからの結晶化の様子と、過冷却融液からの結晶化の様子を比較すると、700Kよりもさらに過冷却度が大きくなれば均一核形成とはならないと考えられる。さらに、700Kから結晶化した場合には、冷却曲線中に2回リカレンセンスが生じていることがわかった(図3)。この2回のリカレンセンス時に対応した時刻での回折像を比べるとそれぞれのリカレンセンス時において、異なった構造の結晶が析出していたことがわかった。それぞれのリカレンセンス時での、回折像から求めた回折X線強度を図4に示す。またこの図には、ガーネット構造を持つYAGとペロブスカイト構造をもつYAP( $\text{YAlO}_3$ )の標準回折データを併せて示してある。この結果より、700Kの過冷却度から結晶化した場合には、ペロブスカイト構造を持った結晶が初めに析出し、その後ガーネット構造のYAGへ転移したことがわかる。これは、過冷却状態を考慮した準安定の状態図を考えると、ペロブスカイト構造の $\text{YAlO}_3$ が過冷却度が大きくなったときに析出してくることは理解できる。しかし、準安定の状態図からは400Kの過冷却度でもペロブスカイト構造の結晶が析出するはずであるが、今回の実験では400Kではペロブスカイト構造の結晶は現れていない。試料の温度は単色の放射温度計を用いて測定し、YAGの融点で校正をしており放射率の補正はしていない。このため、過冷却状態での温度の計測がたゞしくおこなわれていないことも考えられる。また、ガスジェット浮遊をしているため試料上部のレーザーが照射されている部分と、試料下部のガスが吹き付けられている部分との温度差が大きく試料内部で温度勾配がついており、この温度勾配が結晶化の駆動力となって通常の均一な温度環境での結晶化と状況が異なっている可能性もある。今後、温度計測の見直しと試料内の温度勾配の影響について明らかにし、過冷却度と結晶構造の

関係についてより明らかにしていく．さらに，宇田研究室と共同で外場印加によりこの過冷却度の違いによる結晶析出の様子が変化するかを明らかにしていく．

#### 4. ま と め

ガス浮遊法と高エネルギーX線回折法による過冷却融液からの結晶成長その場観察システムを構築し，YAGの過冷却融液からの結晶化過程とガラス化過程を直接観察した．この結果，ガラス状態から結晶化した場合は微細でかつ均質に分布した結晶が析出し均質核形成により結晶が成長したと考えられるが，700Kの過冷却度から結晶化した場合でもガラス状態から結晶化させた場合に比べ，粒子サイズが大きく均質でないため均一核形成ではないと考えられる．さらに，過冷却度 700K から結晶化した場合には，初めにペロブスカイト構造の結晶 ( $\text{YAlO}_3$ ) が析出しその後ガーネット構造の YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) へ転移する様子が観測された．

#### 5. 発表（投稿）論文

1. “Structure of glass and liquid studied with a conical nozzle levitation and diffraction technique”, A. Mizuno, S. Kohara S. Matsumura, M. Watanabe, J.K.R.Weber, and M. Takata, Materials Science Forum Vols. 539-543 (2007) pp. 2012–2017
2. “Does supercooled liquid Si have a density maximum?”, M. Watanabe, M. Adachi, T. Morishita, K. Higuchi, H. Kobatake and H. Fukuyama, Faraday Discussions 136 (2007) pp. 279– 286

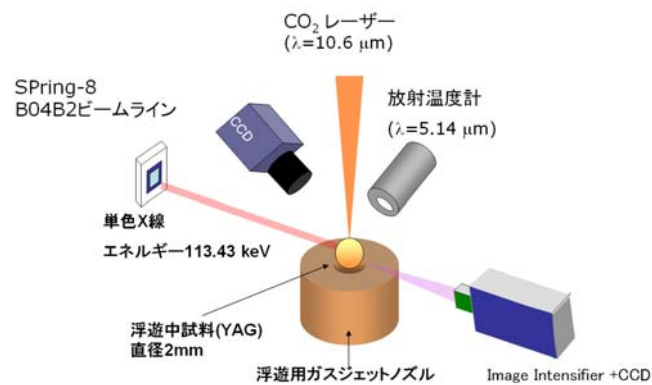


図 1. ガス浮遊法と高エネルギーX線回折法による結晶成長その場観察システム

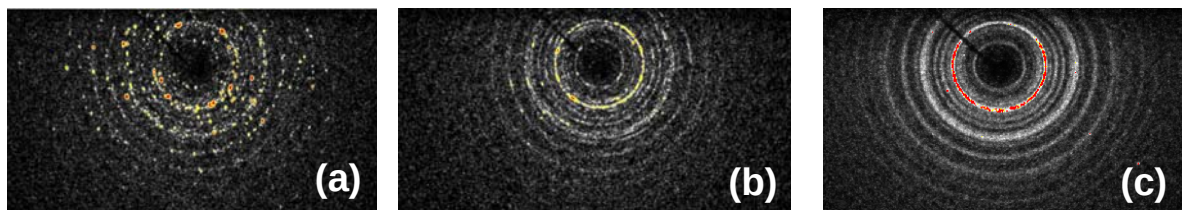


図 2. YAG の結晶化直後の回折像 (a) 過冷却度 400K, (b)過冷却度 700K, (c)ガラスからの結晶化

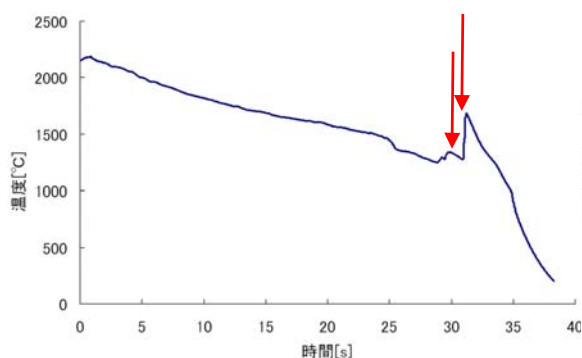


図 3. YAG の冷却曲線  
(リカレンスを矢印で示した)

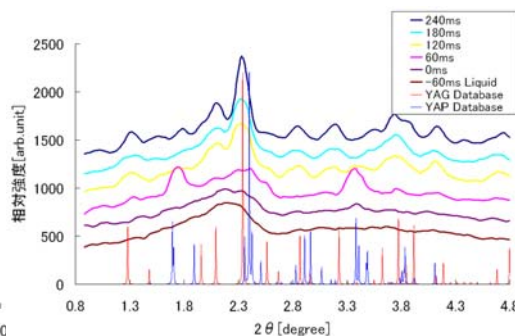


図 4. 2つのリカレンス時の回折強度パターン



# 高濃度不純物添加シリコン、ゲルマニウム結晶の強度、結晶欠陥挙動解析 および電気的特性評価

東北大・金研 太子敏則、米永一郎  
信州大・教育 干川圭吾

## 1. はじめに

Ge は 1948 年に世界初のトランジスタに用いられたが、その後 Si に半導体基板としての座を奪われ、Si 単結晶は今や ULSI 用途基板、太陽電池などに最も幅広く用いられている。しかし近年になって、宇宙用高効率 GaAs 太陽電池の下地基板、もしくは次世代高速電子デバイス用途で、Ge 単結晶が再び注目されている[1]。後者用途において不純物高濃度添加の必要性が高まっており、イオン注入による B や P などの不純物の高濃度添加方法が広く研究されている。一方、引き上げ (Czochralski (CZ)) 法によるバルク Ge 結晶において、主要な不純物の Ge への偏析係数  $k$  は 0.1 以下[2]であり、Si の場合に比べて小さいため、高濃度添加単結晶成長が困難である。また、Ge 結晶成長における不純物の高濃度添加の報告事例はほとんどない。本研究では、不純物として Ga と As を選択し、CZ-Ge 単結晶成長において高濃度で Ga、As を添加したときの偏析現象について検討し、高濃度添加に伴う結晶中の欠陥形成挙動についても調べた。

## 2. 研究経過

高純度 Ge 原料に、結晶中の Ga および As 濃度が  $10^{17} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$  となるように Ga および As を添加した。このとき、Ga および As の偏析係数はそれぞれ従来報告値の 0.087、0.02 [2]を考慮した。石英るつぼ中の 150g の Ge 融液から引き上げ速度 10mm/h で図 1 に示すような直径約 1 インチの $\langle 111 \rangle$ Ge 単結晶を CZ 法で育成した。結晶の各部位から  $5 \times 5 \times 1 \text{mm}$  の正方形平板試料を切り出し、van der Pauw 法によるホール効果測定から結晶中のキャリア濃度を決定した。結晶中の欠陥は選択エッチング後に光学顕微鏡観察により評価した。



図 1 育成した As 添加 Ge 単結晶の写真

## 3. 研究成果

Ge 結晶成長における Ga の実効偏析係数  $k$  は、Ga 濃度によらず  $k=0.092$  であり、平衡偏析係数の従来報告値 0.087[2]と矛盾しない。また、 $10^{19} \text{cm}^{-3}$  以上の Ga の高濃度添加により組成的過冷却起因で多結晶化を引き起こすことがわかった。一方、As について、As 濃度の異なる Ge 結晶のキャリア濃度の固化率依存性を図 2 に示す。As 濃度が  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  の以下の場合、As 濃度の固化率依存性は偏析係数を  $k=0.04$  として Pffan の式[3]から求めた計算値とよく一致したが、それ以上の濃度になると計算値を下回った。この濃度域では、図 3 に示すような GeAs 析出物の発生が観察された。GeAs の析出は、結晶中の As 濃度が融点近傍の As の固溶限[2]を超えたために起こったと考えられる。また、Ge-As の相図[4]によれば、As の偏析係数は As 濃度の増加により減少する傾向にあり、これを考慮することで図 2 の結果を説明できる。

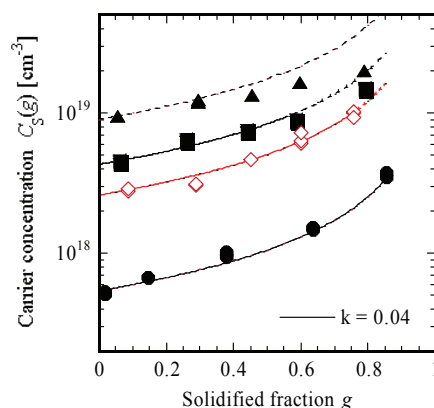


図 2 As 濃度が異なる Ge 結晶中のキャリア濃度の固化率依存性

## 4. まとめ

Ge 結晶成長における Ga および As の偏析係数は近いものの、高濃度添加における欠陥形成、析出挙動は全く異なることがわかった。Ge 結晶成長における高濃度不純物添加挙動に関する貴重な知見が得られた。

## 5. 参考文献

- [1] B. Depuydt et al, Mater. Sci. Semicond. Process. **9** (2006) 437.
- [2] F.A.Trumbore, Bell. Syst. Tech. J. **41** (1960) 205.
- [3] W. G. Pffan, J. Metals **4** (1952) 747.
- [4] H. Okamoto, J. Phase Equilibria **12** (1991) 115.

## 6. 発表(投稿)論文

- (1) "Influence of seed/crystal interface shape on dislocation generation in Czochralski Si crystal growth", T. Taishi, Y. Ohno, I. Yonenaga, K. Hoshikawa, Physica B **401-402** (2007) 560-563.
- (2) "Segregation and precipitation of Ga and As during the Czochralski (CZ) growth in Ge", T. Taishi, Y. Murao, Y. Ohno, I. Yonenaga, J. Cryst Growth (投稿予定).

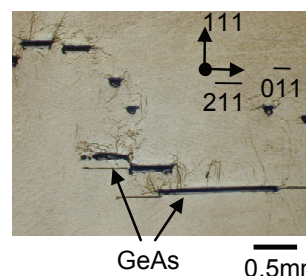


図 3 キャリア濃度  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  の As 添加結晶中の GeAs 析出物の光学顕微鏡写真

## 半導体欠陥・ナノ構造体の電氣的・光学的特性その場評価

阪大院理 竹田精治、河野日出夫、内山徹也

東北大金研 \*大野 裕、米永一郎、太子敏則

### 1. はじめに

半導体の表面・界面・内部に自発的・人工的に形成されるナノ構造や格子欠陥などの局所構造体は周辺環境の変化とともに原子構造や構成などが変化し、またその変化は物理的性質に影響する。それらの構造体を制御する、すなわち任意の機能を持つ構造体を設計・形成するには、1) 機能の起源、2) 機能の発現機構、および 3) 構造体の形成機構、を解明する必要がある。解明には、個々の構造体の形状・構造・組成および形成過程の評価に加えてその構造体の機能を直接評価することが必須である。しかしナノ構造体の原子構造と物理的特性を同時に評価するのは技術的に難しく、ごく最近に先駆的なデータが出始めたばかりである。東北大学には、この実験のための、透過電子顕微鏡観察下で同時に光学的・電氣的特性を評価する特異な装置がある。

本研究は、半導体欠陥・ナノ構造体の電氣的・光学的特性を直視的手法によって評価することを目的とする。具体的には、東北大学にある透過電子顕微鏡内その場電流測定法およびその場可視分光測定法(カソードルミネセンス・フォトルミネセンス)を用いて、特定の格子欠陥・ナノ構造体の結晶学的データと電氣的・光学的データの同時評価を進める。研究対象は、大阪大学にて非平衡結晶成長法(CVD法など)で作成したナノ構造体(シリコンやカーボンなどを原料とするナノワイヤー、ナノチェーンなど)および塑性変形法などによって任意密度の格子欠陥を意図的に導入した試料とする。それらの微細構造と電氣的・光学的特性の相関とを直接的に評価・解明する。

### 2. 研究経過

大阪大学にて作成したシリコンを原料とする1次元半導体ナノ構造体(ナノチェーンおよびナノワイヤー)の電流特性を、透過電子顕微鏡内その場電流測定法により調べた。また、透過電子顕微鏡法およびカソードルミネセンス分光法の複合測定により、AlGaAs内部の格子欠陥(多重双晶)を調べた。

### 3. 研究成果

個々の1次元半導体ナノ構造体の電気伝導が測定された。大阪大学でなされた、走査電子顕微鏡内その場電流測定法によるナノチェーン群の電氣的特性解析( Appl. Phys. Lett. **89**, 233124 (2006), Nanotechnol. **18**, 395706 (2007))と同様の解析より、詳細な電気伝導特性の理解が期待される。また、AlGaAs中の多重双晶が超格子として働くという発光機構が原子・電子レベルで理解された( Jpn. J. Appl. Phys. Express Letter **46**, L830-L832 (2007), Physica B, **401-402**, 270-274 (2007))。

### 4. ま と め

本研究の目的である、半導体欠陥・ナノ構造体の電氣的・光学的特性その場評価が達成されつつある。研究を進め、個々の半導体欠陥・ナノ構造体の電氣的・光学的特性と化学的3次元構造の相関を定量的に評価することにつながれば、と期待する。

### 5. 発表(投稿)論文

研究の一部は、9月にフランスで開催される Extended Defects in Semiconductors (EDS2008)にて発表する。