

論文内容要旨

(NO. 1)

氏 名	井上 海平	提出年	平成 27 年
学位論文の 題 目	ゲルマニウム結晶中の酸素不純物の熱ドナー形成機構の反応速度論による解明		

背景・目的

ゲルマニウム結晶はシリコン結晶と同じダイヤモンド構造をもつ半導体結晶であり、その優れた電気伝導度を利用した次世代高速デバイスやガリウム砒素との積層型太陽電池の応用などが期待されている。酸素はゲルマニウム結晶中で高濃度に固溶することが可能な不純物であり、格子間酸素として結晶中に固溶する。格子間酸素は結晶中の転位の運度を阻害することで、結晶の機械的特性を向上されるため、高濃度の格子間酸素が含有したゲルマニウム結晶が期待されている。一方で、高濃度の格子間酸素を含有する結晶中では、酸素が集積することで、電氣的に活性な熱ドナーと呼ばれる酸素クラスターが形成することが知られている。熱ドナーの形成機構やその性質は、シリコン結晶中では明らかになっているが、ゲルマニウム結晶中の熱ドナー形成過程は良く分かっていない。また、結晶中の熱ドナーの形成を抑制する方法として、スズ不純物の添加が効果的であることがシリコン結晶中で報告されているが、そのモデルについては未解明である。熱ドナーの形成はダイヤモンド構造結晶中の酸素不純物の集積の基礎的な過程である。本研究では、結晶中の不純物固体反応の解明を目的とした。具体的には、同じ熱ドナー形成におけるシリコン結晶中とゲルマニウム結晶中の差異や、スズ不純物と格子間酸素の相互作用モデルを解明した。

実験方法

本研究で用いた酸素やスズを高濃度に含有するゲルマニウム結晶は、当研究室の結晶育成装置でチョクラスキー法によって独自に育成した。結晶中の酸素とスズ不純物濃度はそれぞれ、フーリエ変換赤外吸収分光による光吸収と波長分散型蛍光 X 線分光法によって評価した。結晶中の熱ドナー濃度もフーリエ変換赤外吸収分光の光吸収から求めた。そのために、熱ドナー濃度が 2 価のドナーであることを利用したホール効果測定による測定と熱ドナーの光吸収面積強度の間の換算係数を新たに明らかにした。育成した結晶から板状試料($6 \times 6 \times 1 \text{ mm}^3$)の試料を切り出し、試料表面をダイヤモンド砥粒による機械研磨によって鏡面研磨した。準備した試料は石英管内において窒素ガス気流雰囲気中で熱

処理した。熱処理は 300 ~ 500 °C の範囲で、最大 4000 h まで実施した。所定の熱処理時間毎に試料中の格子間酸素濃度と熱ドナー濃度を測定した。

ゲルマニウム結晶中の熱ドナー形成

ゲルマニウム結晶中の熱ドナー形成による格子間酸素濃度の減少と熱ドナー濃度の増加を熱処理温度と熱処理時間の関数として定量評価した。300 ~ 450 °C の熱処理では熱ドナーが形成し、高温ほど急速に熱ドナーが形成し、格子間酸素濃度が減少した。本研究では、観測されたゲルマニウム結晶中の熱ドナー形成を 3 段階の反応に分類して解析した。(1)熱処理初期段階では、格子間酸素濃度の時間変化は格子間酸素同士が衝突反応によって酸素 2 量体を形成する反応に支配されていることが判明し、その温度依存性から酸素 2 量体の形成反応は格子間酸素の拡散に律速されていることが判明した。(2)熱処理長時間段階では、格子間酸素濃度の時間変化は格子間酸素が熱ドナーに取り込まれ、熱ドナーが成長する反応に支配されていることが判明した。その温度依存性から、熱ドナーの成長は格子間酸素の拡散に律速されていることが判明した。(3)熱処理によって格子間酸素濃度が変化しなくなる定常状態では、熱ドナーから格子間酸素が放出される反応と捕獲される反応が釣り合っており、ゲルマニウム結晶中では 20 個前後の酸素原子で構成される熱ドナーが熱的に安定して存在することが判明した。ゲルマニウム結晶中の熱ドナーが格子間酸素の拡散によって形成・成長するのはシリコン結晶中と同じであるが、熱ドナーが熱的に安定して存在し続けるのは、熱ドナーがより大きな酸素クラスターへと成長するシリコン結晶中とは異なる。

酸素—スズ不純物間相互作用

スズを添加したゲルマニウム結晶中で熱ドナーの形成が調べられた。スズを添加したゲルマニウム結晶中の格子間酸素の定常酸素濃度や熱ドナーの大きさはスズ濃度に対する明確な依存性を示さなかった。一方で、スズ添加によって熱ドナーの成長速度が低下し、格子間酸素の拡散をスズが抑制することで拡散律速な熱ドナーの形成を抑制することが判明した。格子間酸素の拡散係数の低下率のスズ濃度依存性を 2 つのモデルによって解析した。(1)スズが格子間酸素の拡散を「ブロック」するモデルでは、スズ周辺の格子間位置が酸素の拡散経路として使用できないため、拡散係数が低下すると考えられる。しかし、このモデルは格子間酸素の拡散係数の低下率を説明するには 100 倍のスズ濃度が必要であり、実際の結晶中のスズ濃度と矛盾する。(2)スズが格子間酸素を「トラップ」するモデルでは、スズが拡散する格子間酸素を捕獲することで拡散係数が低下すると考えられる。このモデルはスズと格子間酸素の間の束縛エネルギーを 0.37 eV とすることで、格子間酸素の拡散係数の低下をよく説明する。

結論

本研究ではゲルマニウム結晶中の(I)酸素不純物の集積による熱ドナー形成機構と(II)スズ酸素不純物の相互作用機構の解明を目的とした。その結果、

(I) ゲルマニウム結晶中の熱ドナーは、格子間酸素同士の衝突反応による酸素 2 量体の形成と格子間酸素の捕獲による熱ドナーの成長によって形成し、どちらの反応も格子間酸素の拡散に律速された反応であることが判明した。

(II) ゲルマニウム結晶中の酸素とスズの間には引力的な相互作用が働き、格子間酸素の拡散を抑制する。そして、その束縛エネルギーは 0.37 eV であることが明らかとなった。

論文目次

1 章 序論	1
1.1 ゲルマニウム結晶	1
1.2 酸素不純物	2
1.2.1 格子間酸素の構造と振動スペクトル	2
1.2.2 格子間酸素の拡散	4
1.2.3 酸素 2 量体	5
1.3 熱ドナー（サーマルドナー）	7
1.3.1 サーマルドナーの電気的特性	7
1.3.2 サーマルドナーの構造	9
1.3.3 サーマルドナーの光吸収（局所振動モード）	9
1.3.4 サーマルドナーの形成（シリコン結晶中）	11
1.4 酸素—スズ不純物間相互作用	13
1.5 本研究の目的	16
2 章 実験方法	17
2.1 結晶成長	17
2.1.1 Czochralski 法	17
2.1.2 高酸素濃度固溶単結晶の育成	17
2.2 試料作成・熱処理	19
2.3 格子間酸素濃度評価	20
2.3.1 透過率と吸収係数	20
2.3.2 フーリエ変換赤外分光法による赤外吸収スペクトルの測定	21
2.3.3 赤外吸収スペクトルの解析と酸素濃度評価	23
2.4 サーマルドナー濃度評価	24
2.4.1 Hall 効果測定	24

2.4.1 光に吸収によるサーマルドナー濃度評価	25
2.5 スズ不純物濃度評価	28
3 章ゲルマニウム結晶中のサーマルドナー形成過程	29
3.1 酸素含有ゲルマニウム結晶	29
3.2 サーマルドナーの成長	30
3.2.1 熱処理による結晶の赤外吸収スペクトルの変化	30
3.2.2 格子間酸素濃度の減少とサーマルドナー濃度の増加	31
3.2.3 サーマルドナーの形成過程モデル	33
3.3 サーマルドナー形成による格子間酸素濃度の時間変化	36
3.4 初期段階：サーマルドナー核（酸素 2 量体）の形成	37
3.4.1 衝突反応モデル	38
3.4.2 格子間酸素の拡散律速反応	39
3.4.3 酸素 2 量体の成長	40
3.4.4 酸素 2 量体の分解	41
3.5 長時間段階：サーマルドナーの成長	42
3.5.1 サーマルドナーの成長モデル	43
3.5.2 格子間酸素の拡散律速によるサーマルドナーの成長	44
3.6 サーマルドナーの定常状態	46
3.6.1 定常平衡酸素濃度	46
3.6.2 サーマルドナーの定常モデル	47
3.6.2 サーマルドナーの形成条件	48
3.7 過飽和酸素濃度依存性	49
3.7.1 サーマルドナー濃度の過飽和酸素濃度依存性	51
3.7.2 サーマルドナーサイズの過飽和酸素濃度依存性	51
3.8 ゲルマニウム結晶中のサーマルドナー形成のまとめ	52
4 章 酸素—スズ不純物間の相互作用	53
4.1 酸素とスズを添加したゲルマニウム単結晶	53
4.1.1 結晶中の不純物分布	53
4.1.2 スズ不純物の析出と組成的過冷却	54
4.2 格子間酸素濃度の熱処理時間依存性	56
4.2.1 サーマルドナー成長反応モデルによる解析	57
4.2.2 反応速度定数のスズ濃度依存性	58
4.3 格子間酸素とスズ不純物の相互作用モデル	59
4.3.1 斥力的相互作用モデル	59
4.3.2 引力的相互作用モデル	62
4.4 酸素—スズ不純物間の相互作用のまとめ	64

5 章 結論	65
参考文献.....	66
謝辞	71
付録	72
A1 調和振動子による光吸収	72
A2 不純物の偏析.....	76
A3 組成的過冷却.....	79
A4 Smoluchowski モデル	82
A5 トラップサイトによる拡散係数の変化	84
A6 Ge 結晶中の酸素析出物の形成	86
業績リスト.....	90

論文審査の結果の要旨

結晶中の欠陥は固体内での集合離散反応によって構造と性質を変え、結晶の物性に様々な変化を惹起し、デバイスの機能に影響する。ゲルマニウム半導体は固有の優れた電荷移動特性のためにエネルギー・環境対応の観点で再び注目されている。そして薄く軽量なデバイスの実現に向けて酸素不純物による結晶の高強度化が期待されている。しかし結晶に過飽和に酸素が固溶する場合、温度 400℃ 付近で熱ドナーと呼ばれる集合体になり結晶の電気的特性が変わるため、酸素の精密な制御が不可欠である。この酸素の熱ドナー化はシリコン結晶で多くの研究が展開されてきたが、酸素クラスターが容易に別種の析出物形態へ変成するため、その全容の解明には至っていない。本研究はゲルマニウムを対象に、酸素が熱ドナーへと集積し、その後分解する過程を、第三種の不純物が介在する影響を含めて定量化し、その過程を反応速度論に基づいて解析することで、IV 族半導体での固体反応機構を解明した。

主たる成果は、

1. ゲルマニウム結晶中で酸素の熱ドナー化は 300-500℃ の温度域で起き、その過程は拡散する酸素同士の衝突・会合反応で形成された酸素二量体を核とし、さらに酸素の拡散を介した継続的な付着による粗大化であること、約 20 個の酸素が集積して最大化することを明らかにした。また分解過程から酸素が熱ドナーに束縛されるエネルギーが導出した。
2. 同族のスズ不純物は熱ドナーの形成過程に対して、酸素を捕獲して拡散を抑制し、結果熱ドナーの形成を阻害することを明らかにした。その束縛エネルギーが定量化された。
3. 酸素、スズを高濃度で固溶する良質なゲルマニウム結晶を独自に育成し、さらに濃度を制御して研究に供して優れた成果を導いた。また従来この種の研究の隘路であった熱ドナー濃度の定量評価に関して、赤外吸収法を駆使して固溶酸素の濃度と形成される熱ドナーの濃度を同時に定量測定する新規方法を確立し、研究の迅速化に成功した。

以上、本研究はゲルマニウム結晶における酸素不純物のクラスター化による熱ドナー形成機構を実験に基づいて解明したものであり、シリコン結晶で未解明とされた課題を解決し、IV 族半導体中の不純物の固体反応の学理を深化確立したものとして、高く評価される。これは申請者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示す。よって井上海平氏提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格であると認める。