



**SiGe 基板単結晶の低欠陥化と
歪みを制御した機能性ヘテロ構造の創製**

14102020

**平成 14 年度～平成 18 年度科学研究費補助金
(基盤研究 (S)) 研究成果報告書**

平成 19 年 5 月

研究代表者 中 嶋 一 雄
東北大学金属材料研究所教授

**SiGe 基板単結晶の低欠陥化と
歪みを制御した機能性ヘテロ構造の創製**

14102020

**平成 14 年度～平成 18 年度科学研究費補助金
(基盤研究 (S)) 研究成果報告書**

平成 19 年 5 月

研究代表者 中 嶋 一 雄
東北大学金属材料研究所教授

はしがき

本報告書は、平成 14～18 年度の 5 年間にわたり、日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究(S)課題番号 14102020）を受けて行われた「SiGe 基板単結晶の低欠陥化と歪みを制御した機能性ヘテロ構造の創製」に関連する研究成果をまとめたものである。

近年デバイス用材料の研究範囲が広がり、良質な基板が無いために、目的とするデバイス特性を実現できないケースが極めて多い。この問題の確実な解決方法は、均一組成の多元素バルク単結晶を成長できる技術を開発し、基板とすることである。

我々は、これまで成長界面の温度と位置を *in situ* モニターできる技術を考案し、界面温度の定点保持により結晶組成の均一制御を可能にした。この技術に、独自の溶質元素補給成長法を組み合わせ、極めて均一な組成を有する SiGe バルク単結晶を実現した。しかし、より高度に歪みを制御した機能性ヘテロ構造を創製するためには、結晶欠陥の一層の低減が要求されている。

そこで、本研究では、これまでに開発した、溶質元素補給成長法、成長界面温度・位置の *in situ* モニター技術により作製する高均一組成の SiGe 結晶の低欠陥化を推進する。高均一組成 SiGe 結晶を原料として、坩堝を使わない低欠陥化成長技術であるフローティングゾーン法に適用するなど、均一組成を有しかつ低欠陥の SiGe バルク単結晶を実現できる新成長技術を開発する。

更に、この結晶を基板として SiGe 薄膜をエピタキシャル成長することにより、歪み量を精密に制御してバンド構造を人工的に操作し、新たな機能性デバイスの基盤となるヘテロ構造を創製し、高性能デバイスを実現できる基本物性を得ることを研究の目的とする。

研究組織

研究代表者：中嶋 一雄（東北大学金属材料研究所・教授）

研究分担者：宇佐美 徳隆（東北大学金属材料研究所・助教授）

研究分担者：宍戸 統悦（東北大学金属材料研究所・助教授）

研究分担者：宇田 聡（東北大学金属材料研究所・教授）

研究分担者：宇治原 徹（名古屋大学大学院工学研究科・助教授）

海外研究協力者：K. W. Benz（アルバート・ルードヴィッヒ大学フライブルグ校・教授）

海外研究協力者：辻野 壮一郎（ポールシェーラー研究所・研究員）

海外研究協力者：G. Mussler（ポールシェーラー研究所・研究員）

海外研究協力者：S. Sanorpim（チュラロンコン大学・助教授）

研究協力者：澤野 憲太郎（武蔵工業大学総合研究所・助手）

研究協力者：白木 靖寛（武蔵工業大学総合研究所・教授）

研究協力者：片山 竜二（東京大学大学院新領域創成科学研究科・助手）

研究協力者：尾鍋 研太郎（東京大学大学院新領域創成科学研究科・教授）

研究協力者：我妻 幸長（東北大学大学院理学研究科・博士後期課程）

研究協力者：杓掛 健太朗（東北大学大学院理学研究科・博士後期課程）

研究協力者：仁平 良太（東北大学大学院理学研究科・博士前期課程）

研究協力者：野瀬 嘉太郎（東北大学金属材料研究所・助手）

研究協力者：藤原 航三（東北大学金属材料研究所・助手）

研究協力者：佐崎 元（東北大学金属材料研究所・講師）

研究協力者：米永 一郎（東北大学金属材料研究所・教授）

研究協力者：菅原 孝昌（東北大学金属材料研究所・技官）

交付決定額（配分額）

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成 14 年度	45,400,000	13,620,000	59,020,000
平成 15 年度	26,600,000	7,980,000	34,580,000
平成 16 年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
平成 17 年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
平成 18 年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
総計	93,600,000	28,080,000	121,680,000

研究発表

1. 学会誌等

- (1) N. Usami, R. Nihei, I. Yonenaga, Y. Nose, and K. Nakajima, "Application of Czochralski-grown Si-rich SiGe bulk crystal as a substrate for luminescent quantum wells", *Appl. Phys. Lett.* **90**, 181914 (3 pages) (2007).
- (2) K. Kutsukake, N. Usami, K. Fujiwara, Y. Nose, and K. Nakajima, "Structure and its influence on electrical activity of a near {310} $\Sigma 5$ grain boundary in bulk silicon", *Materials Transaction.* **48**, 143-147 (2007).
- (3) M. Tayanagi, N. Usami, W. Pan, K. Ohdaira, K. Fujiwara, Y. Nose, and K. Nakajima, "Improvement in the conversion efficiency of single-junction SiGe solar cells by intentional introduction of the compositional distribution", *J. Appl. Phys.* **101**, 054504 (6pages) (2007).
- (4) K. Kutsukake, N. Usami, K. Fujiwara, Y. Nose, and K. Nakajima, "Influence of structural imperfection of $\Sigma 5$ grain boundaries in bulk multicrystalline Si on their electrical activities", *J. Appl. Phys.* **101**, 063509 (5pages) (2007).
- (5) N. Usami, K. Kutsukake, K. Nakajima, S. Amtablian, A. Fave, M. Lemiti, "Control of strain status in SiGe thin film by epitaxial growth on Si with buried porous layer", *Appl. Phys. Lett.* **90**, 031915 (3 pages) (2007).
- (6) N. Usami, W. Pan, K. Fujiwara, M. Tayanagi, K. Ohdaira, and K. Nakajima, "Effect of the compositional distribution on the photovoltaic power conversion of SiGe solar cells", *Solar Energy Mat. and Solar Cells* **91**, 123-128 (2007).
- (7) K. Sawano, Y. Kunishi, Y. Shiraki, K. Toyama, T. Okamoto, N. Usami, K. Nakagawa, "Magnetotransport properties of Ge channels with extremely high compressive strain", *Appl. Phys. Lett.* **89**, 162103 (3 pages) (2006).
- (8) J. S. Xia, Yuta Ikegami, Y. Shiraki, N. Usami, and Y. Nakata, "Strong resonant luminescence from Ge quantum dots in photonic crystal microcavity at room temperature", *Appl. Phys. Lett.* **89**, 201102 (3 pages) (2006).
- (9) S. Kusano, S. Nakatani, K. Sumitani, T. Takahashi, Y. Yoda, N. Usami, and Y. Shiraki, "High Sensitive Imaging of Atomic Arrangement of Ge Clusters Buried in a Si Crystal by X-ray Fluorescence Holography", *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 5248-5253 (2006).
- (10) K. Fujiwara, W. Pan, K. Sawada, M. Tokairin, N. Usami, Y. Nose, A. Nomura, T. Shishido, K. Nakajima, "Directional growth method to obtain high quality polycrystalline silicon from its melt", *J. Crystal Growth* **292**, 282-285 (2006).
- (11) K. Fujiwara, W. Pan, N. Usami, K. Sawada, M. Tokairin, Y. Nose, A. Nomura, T. Shishido and K. Nakajima, "Growth of Structure-Controlled Polycrystalline Silicon Ingot for Solar Cells by Casting", *Acta Materialia* **54**, 3191-3197 (2006).
- (12) N. Usami, Y. Nose, K. Fujiwara, and K. Nakajima, "Suppression of structural imperfection in strained Si by utilizing SiGe bulk substrate", *Appl. Phys. Lett.* **88**, 221912 (3pages) (2006).
- (13) K. Arimoto, J. Yamanaka, K. Nakagawa, K. Sawano, Y. Shiraki, S. Koh and N. Usami, "Determination of lattice parameters of SiGe/Si(110) heterostructures", *Thin Solid Films* **508**, 132-135 (2006).

- (14) K. Sawano, N. Usami, K. Arimoto, K. Nakagawa and Y. Shiraki,
 “Strain field and related roughness formation in SiGe relaxed buffer layers”,
Thin Solid Films **508**, 117-119 (2006).
- (15) N. Usami, K. Kutsukake, T. Sugawara, K. Fujiwara, W. Pan, Y. Nose, T. Shishido and K. Nakajima,
 “Realization of Bulk Multicrystalline Silicon with Controlled Grain Boundaries by Utilizing Spontaneous Modification of Grain Boundary Configuration”,
Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 1734-1737 (2006).
- (16) A. Alguno, N. Usami, K. Ohdaira, W. Pan, M. Tayanagi, and K. Nakajima,
 “Influence of Stacked Ge islands on the Dark Current-Voltage Characteristics and Conversion Efficiency of the Solar Cells”,
Thin Solid Films **508**, 402-405 (2006).
- (17) G. Watari, N. Usami, Y. Nose, K. Fujiwara, G. Sazaki, and K. Nakajima,
 “Intermixing of Ge and Si during exposure of GeH₄ on Si”,
Thin Solid Films **508**, 163-165 (2006).
- (18) K. Sawano, N. Usami, K. Arimoto, K. Nakagawa, and Y. Shiraki,
 “Thickness Dependence of Strain Field Distribution in SiGe Relaxed Buffer Layers”,
Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 8445-8447 (2005).
- (19) K. Sawano, Y. Ozawa, A. Fukumoto, N. Usami, J. Yamanaka, K. Suzuki, K. Arimoto, K. Nakagawa, Y. Shiraki,
 “Strain-field evaluation of strain-relaxed thin SiGe layers fabricated by ion-implantation method”,
Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L1316-1319 (2005).
- (20) K. Nakajima, K. Fujiwara, Y. Nose, and N. Usami,
 “Liquid phase epitaxial growth of Si layer on thin Si substrates from Si pure melts under near-equilibrium conditions”,
Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 5092-5095 (2005).
- (21) K. Ohdaira, N. Usami, W. Pan, K. Fujiwara, and K. Nakajima,
 “Analysis of the Dark-current Density in Solar Cells Based on Multicrystalline SiGe”,
Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 8019-8022 (2005).
- (22) N. Usami, M. Kitamura, K. Obara, Y. Nose, G. Sazaki, K. Fujiwara, T. Shishido, and K. Nakajima,
 “Floating zone growth of Si-rich SiGe bulk crystal using pre-synthesized SiGe feed rod with uniform composition”,
J. Cryst. Growth **284**, 57-64 (2005).
- (23) Y. Satoh, N. Usami, W. Pan, K. Fujiwara, T. Ujihara, and K. Nakajima,
 “Influence of growth temperature on minority carrier lifetime of Si layer grown by liquid phase epitaxy using Ga solvent”,
J. Appl. Phys. **98**, 073708 (4pages) (2005).
- (24) N. Usami, M. Kitamura, T. Sugawara, K. Kutsukake, K. Ohdaira, Y. Nose, K. Fujiwara, T. Shishido, and K. Nakajima,
 “Floating zone growth of Si bicrystals using seed crystals with artificially designed grain boundary configuration”,
Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L778-L780 (2005).
- (25) M. Kitamura, N. Usami, T. Sugawara, K. Kutsukake, K. Fujiwara, Y. Nose, T. Shishido, and K. Nakajima,
 “Growth of multicrystalline Si with controlled grain boundary configuration by the floating zone technique”,
J. Cryst. Growth **280**, 419-424 (2005).
- (26) K. Nakajima, Y. Azuma, N. Usami, G. Sazaki, T. Ujihara, K. Fujiwara, T. Shishido, Y. Nishijima, and T. Kusunoki,
 “Growth of InGaAs and SiGe homogeneous bulk crystals which have complete miscibility in the phase diagrams”,
INTERNATIONAL JOURNAL OF MATERIALS & PRODUCT TECHNOLOGY **22**, 185-212 (2005).

- (27) K. Nakajima, K. Fujiwara, W. Pan, N. Usami, and T. Shishido,
 “Growth and properties of SiGe multicrystals with microscopic compositional distribution and their applications for high efficiency solar cells”,
J. Crystal Growth **275**, e455-e460 (2005).
- (28) N. Usami, K. Kutsukake, W. Pan, K. Fujiwara, T. Ujihara, B. Zhang, T. Yokoyama, and K. Nakajima,
 “Growth of SiGe-on-insulator and its application as a substrate for epitaxy of strained Si layer”,
J. Crystal Growth **275**, e1203-e1207 (2005).
- (29) Y. Azuma, N. Usami, K. Fujiwara, T. Ujihara, and K. Nakajima,
 “A simple approach to determine preferential growth orientation using multiple seed crystals with random orientations and its utilization for seed optimization to restrain polycrystalline of SiGe bulk crystal”,
J. Crystal Growth **276**, 393-400 (2005).
- (30) K. Fujiwara, W. Pan, N. Usami, K. Sawada, A. Nomura, T. Ujihara, T. Shishido and K. Nakajima,
 “Structural properties of directionally grown polycrystalline SiGe for solar cells”,
J. Crystal Growth **275**, 467-473 (2005).
- (31) K. Arimoto, D. Furukawa, J. Yamanaka, K. Nakagawa, K. Sawano, S. Koh, Y. Shiraki, and N. Usami,
 “Changes in elastic deformation of strained Si by microfabrication”,
Materials Science in Semiconductor Processing **8**, 181-185 (2005).
- (32) K. Sawano, N. Usami, K. Arimoto, S. Koh, K. Nakagawa, Y. Shiraki,
 “Observation of strain field fluctuation in SiGe-relaxed buffer layers and its influence on overgrown structures”,
Materials Science in Semiconductor Processing **8**, 177-180 (2005).
- (33) N. Usami, K. Fujiwara, W. Pan, and K. Nakajima,
 “On the origin of improved conversion efficiency of solar cells based on SiGe with compositional distribution”,
Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 857-860 (2005).
- (34) Y. Nishijima, H. Tezuka, K. Nakajima,
 “A modified zone growth method for an InGaAs single crystal”,
J. Crystal Growth **280**, 364-371 (2005).
- (35) K. Sawano, S. Koh, Y. Shiraki, Y. Ozawa and T. Hattori, J. Yamanaka, K. Suzuki, K. Arimoto, K. Nakagawa, and N. Usami,
 “Fabrication of high-quality strain-relaxed thin SiGe layers on ion-implanted Si substrates”,
Appl. Phys. Lett. **85**, 2514-2516 (2004).
- (36) W. Pan, K. Fujiwara, N. Usami, T. Ujihara, K. Nakajima, and R. Shimokawa,
 “Ge composition dependence of properties of solar cells based on multicrystalline SiGe with microscopic compositiona distribution”,
J. Appl. Phys. **96**, 1238-1241 (2004).
- (37) N. Usami, A. Alguno, K. Sawano, T. Ujihara, K. Fujiwara, G. Sazaki, Y. Shiraki, and K. Nakajima,
 “Fabrication of solar cell with stacked Ge islands for enhanced absorption in the infrared regime”,
Thin Sold Films **451/452**, 604-607 (2004).
- (38) K. Kutsukake, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, G. Sazaki, and K. Nakajima,
 “On the origin of strain fluctuation in strained-Si grown on SiGe-on-insulator and SiGe virtual substrates”,
Appl. Phys. Lett. **85**, 1335-1337 (2004).
- (39) Y. Azuma, Y. Nishijima, K. Nakajima, N. Usami, K. Fujiwara, and T. Ujihara,
 “Successful growth of an $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x>0.18$) single bulk crystal directly on a GaAs seed crystal with preferential orientation”,
Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L907-L909 (2004).
- (40) K. Fujiwara, Y. Obinata, T. Ujihara, N. Usami, G. Sazaki, and K. Nakajima,
 “Grain growth behaviors of polycrystalline silicon during melt growth processes”,

- J. Crystal Growth **266**, 441-448 (2004).
- (41) T. Ujihara, K. Obara, N. Usami, K. Fujiwara, G. Sazaki, T. Shishido, K. Nakajima, "Effects of growth temperature on the surface morphology of silicon thin-film on (111) silicon monocrystalline substrate by liquid phase epitaxy", J. Crystal Growth, **266**, 467-474 (2004).
- (42) Alguno, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, G. Sazaki, K. Nakajima, K. Sawano, and Y. Shiraki, "Effects of spacer thickness on quantum efficiency of the solar cells with embedded Ge islands in the intrinsic layer", Appl. Phys. Lett. **84**, 2802-2804 (2004).
- (43) K. Kutsukake, N. Usami, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sazaki, K. Nakajima, B. P. Zhang, and Y. Segawa, "Fabrication of SiGe-on-insulator by rapid thermal annealing of Ge on Si-on-insulator substrate", Appl. Surf. Sci. **224**, 95-98 (2004).
- (44) K. Fujiwara, Y. Obinata, T. Ujihara, N. Usami, G. Sazaki and K. Nakajima, "In-situ observation of melt growth behavior of polycrystalline silicon", J. Crystal Growth **262**, 124-129 (2004).
- (45) N. Usami, W. Pan, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sazaki, and K. Nakajima, "Relationship between device performance and grain boundary structural configuration in a solar cell based on multicrystalline SiGe", Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L250-L252 (2004).
- (46) K. Nakajima, T. Ujihara, N. Usami, K. Fujiwara, G. Sazaki, and T. Shishido, "Phase diagram of growth mode for the SiGe/Si heterostructure system with misfit dislocations", J. Crystal Growth **260**, 372-383 (2004).
- (47) K. Sawano, S. Koh, Y. Shiraki, N. Usami, and K. Nakagawa, "In-plane strain fluctuation in strained-Si/SiGe heterostructures", Appl. Phys. Lett. **83**, 4339-4341 (2003).
- (48) K. Sawano, K. Arimoto, Y. Hirose, S. Koh, N. Usami, K. Nakagawa, T. Hattori and Y. Shiraki, "Planarization of SiGe virtual substrates by CMP and its application to strained Si modulation-doped structures", J. Cryst. Growth **251** 693-696 (2003).
- (49) N. Usami, T. Ichitubo, T. Ujihara, T. Takahashi, K. Fujiwara, G. Sazaki, and K. Nakajima, "Influence of the elastic strain on the band structure of ellipsoidal SiGe coherently embedded in Si matrix", J. Appl. Phys. **94**, 916-920 (2003).
- (50) N. Usami, A. Alguno, T. Ujihara, K. Fujiwara, G. Sazaki, K. Nakajima, K. Sawano, and Y. Shiraki, "Stacked Ge islands for photovoltaic applications", Sci. Tech. Adv. Mat. **4**, 367-370 (2003).
- (51) A. Alguno, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, G. Sazaki, Y. Shiraki, and K. Nakajima, "Enhanced quantum efficiency of solar cells with self-assembled Ge dots stacked in multilayer structure", Appl. Phys. Lett. **83**, 1258-1260 (2003).
- (52) T. Ujihara, K. Obara, N. Usami, K. Fujiwara, G. Sazaki, T. Shishido, K. Nakajima, "High-quality crystalline silicon layer grown by liquid phase epitaxy method at low growth temperature", Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L217 - L219 (2003).
- (53) K. Hayashi, Y. Takahashi, E. Matsubara, K. Nakajima, and N. Usami, "3D atomic imaging of SiGe system by X-ray fluorescence holography", J. Materials Science: Materials in Electronics **14**, 459-462 (2003).
- (54) K. Kutsukake, N. Usami, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sazaki, B. P. Zhang, Y. Segawa, and K. Nakajima, "Fabrication of homogeneous SiGe-on-insulator through thermal diffusion of Ge on

- Si-on-insulator substrate”,
Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L232-L234 (2003).
- (55) Y. Azuma, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, Y. Murakami, and K. Nakajima,
 “Growth of SiGe bulk crystal with uniform composition by utilizing feedback control system of the crystal-melt interface position for precise control of the growth temperature”,
J. Crystal Growth **250**, 298-304 (2003).
- (56) T. Ujihara, K. Fujiwara, G. Sazaki, N. Usami, K. Nakajima,
 “Simultaneous in-situ measurement of solute and temperature distributions in the alloy solutions”,
J. Crystal Growth **242**, 313-320 (2002).
- (57) K. Fujiwara, Ke. Nakajima, T. Ujihara, N. Usami, G. Sazaki, H. Hasegawa, S. Mizoguchi, K. Nakajima,
 “In situ observation of crystal growth behavior of silicon melt”,
J. Cryst. Growth **243**, 275-282 (2002).
- (58) N. Usami, T. Takahashi, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sazaki, Y. Murakami, and K. Nakajima,
 “Strain distribution of Si thin film grown on multicrystalline-SiGe with microscopic compositional distribution”,
J. Appl. Phys. **92**, 7098-7101 (2002).
- (59) K. Nakajima, T. Kusunoki, Y. Azuma, N. Usami, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sazaki, and T. Shishido,
 “Compositional variation in Si-rich SiGe single crystals grown by multi-component zone melting method using Si seed and source crystals”,
J. Crystal Growth **240**, 373-381 (2002).
- (60) N. Usami, T. Takahashi, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sazaki, Y. Murakami, and K. Nakajima,
 “Evidence for the presence of built-in strain in multicrystalline SiGe with large compositional distribution”,
Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 4462-4465 (2002).
- (61) T. Ujihara, K. Fujiwara, G. Sazaki, N. Usami, and K. Nakajima,
 “Evaluation of mutual and intrinsic diffusion coefficients in the liquid GaGe binary system using novel determination method based on Fick’s first law”,
J. Non-cryst. Solids **312**, 196-202 (2002).
- (62) K. Nakajima, N. Usami, K. Fujiwara, Y. Murakami, T. Ujihara, G. Sazaki and T. Shishido,
 “Growth and properties of SiGe multicrystals with microscopic compositional distribution for high-efficiency solar cells”,
Solar Energy Materials & Solar Cell **73**, 305-320 (2002).
- (63) K. Nakajima, N. Usami, K. Fujiwara, Y. Murakami, T. Ujihara, G. Sazaki, and T. Shishido,
 “Melt growth of multicrystalline SiGe with large compositional distribution for new solar cell applications”,
Solar Energy Materials and Solar Cells **72**, 93-100 (2002).
- (64) T. Ujihara, K. Fujiwara, G. Sazaki, N. Usami, and K. Nakajima,
 “New method for measurement of interdiffusion coefficient in high temperature solutions based on Fick’s first law”,
J. Crystal Growth **241**, 387-394 (2002).
- (65) N. Usami, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sazaki, H. Yaguchi, Y. Murakami, and K. Nakajima
 “Control of Macroscopic Absorption Coefficient of Multicrystalline SiGe by Microscopic Compositional Distribution”
Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L37-L39 (2002).
- (66) G. Sazaki, S. Miyashita, M. Nokura, T. Ujihara, N. Usami, and K. Nakajima,
 “In-situ observation of the Marangoni convection of a NaCl aqueous solution under microgravity”
J. Cryst. Growth **234**, 516-522 (2002).
- (67) G. Sazaki, Y. Azuma, S. Miyashita, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, Y. Murakami, and K. Nakajima,
 “In-situ monitoring system of the position and temperature at the crystal-solution interface”,
J. Crystal Growth **236**, 125-131 (2002).

- (68) N. Usami, Y. Azuma, T. Ujihara, G. Sazaki, K. Fujiwara, Y. Murakami, and K. Nakajima
“Fabrication of SiGe bulk crystals with uniform composition as substrates for Si-based heterostructures”,
Mat. Sci. Eng. B **89**, 364-367 (2002).

2. 口頭発表

主な招待講演

- (1) N. Usami, R. Nihei, I. Yonenaga, K. Sawano, Y. Nose, Y. Shiraki, and K. Nakajima,
“Application of SiGe bulk crystal as a substrate for strain-controlled heterostructure materials”,
5th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures, Marseille, France, May
20-24 (2007).
- (2) K. Nakajima,
“Melt growth of SiGe multicrystals with microscopic compositional distribution and their
applications for high efficiency solar cells”,
The 50th Birthday Seminar, EGE University, Izmir, Turkey, June 30 (2005).
- (3) N. Usami, A. Alguno, K. Ohdaira, K. Fujiwara, and K. Nakajima,
“Japanese QDs for PV conversion”,
FULL SPECTRUM and SOLAR ELECTRICITY joint scientific workshop on the utilization of
the solar spectrum, Ispra, Italy, November 22-24 (2005).
- (4) K. Nakajima, K. Fujiwara, W. Pan, and N. Usami,
“Growth and properties of SiGe multicrystals with microscopic compositional distribution
and their applications for high efficiency solar cells”
The Second Japan-Australia Workshop on Advanced Materials, Sydney, Australia, December
4-8 (2004).
- (5) N. Usami, K. Fujiwara, W. Pan, T. Ujihara, A. Alguno, and K. Nakajima,
“Advanced Si-based materials for solar cell applications: Muticrystalline SiGe with
microscopic compositional distribution and vertically stacked Ge islands”,
The First Japan-Australia Workshop on Advanced Materials, Sendai, Japan, January 15-19
(2004).
- (6) K. Nakajima, K. Fujiwara, W. Pan, and N. Usami,
“Melt growth of SiGe multicrystals with microscopic compositional distribution for new solar
cell applications”,
2004 Asian Symposium on Crystal Growth and Crystal Technology, Shandong University,
China, May 26 (2004).
- (7) K. Nakajima, K. Fujiwara, W. Pan, and N. Usami,
“Melt growth of SiGe multicrystals with microscopic compositional distribution for new solar
cell applications”,
1st AIST-RCPV International Workshop, AIST Tsukuba Central, Tsukuba, Japan, May 12
(2004).
- (8) K. Nakajima, K. Fujiwara, Y. Azuma, W. Pan, and N. Usami,
“Melt growth of SiGe bulk crystals with uniform composition and SiGe multicrystals with
microscopic compositional distribution for new SiGe solar cell applications”,
The Tohoku-Cambridge Forum, Cambridge University, Cambridge, England, June 10-11
(2004).
- (9) N. Usami, A. Alguno, K. Fujiwara, K. Nakajima, T. Yokoyama, and Y. Shiraki,
“New solar cells using Ge dots embedded in Si PIN structures”,
1st IEEE International Conference on Group-IV Photonics, Hong Kong, China, Sep.29-Oct. 1
(2004).
- (10) K. Nakajima, K. Fujiwara, Y. Azuma, N. Usami, T. Ujihara, and G. Sazaki,
“Melt growth of SiGe bulk crystals with uniform composition and SiGe multicrystals with
microscopic compositional distribution for new Si/SiGe heterostructural solar cells”,

- Romanian Conference on Advanced Materials: ROCAM 2003, Constantza, Romania, September 15-18 (2003) (plenary)
- (11) N. Usami, K. Kutsukake, Y. Azuma, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sazaki, Y. Murakami, K. Nakagawa, and K. Nakajima,
“Fabrication of SiGe substrate with uniform composition and its application to strain-controlled epitaxy for group-IV heterostructures”,
the second international workshop on new group-IV semiconductors, Kofu, Japan, June 2-4 (2002).

主な国際会議発表

- (1) N. Usami, Y. Nose, K. Fujiwara, and K. Nakajima,
“Suppression of structural imperfection in strained Si by utilizing SiGe bulk substrate”,
SiGe: Materials Processing and Devices, Moon Palace Resort, Cancun, Mexico, October 29-November 3 (2006).
- (2) N. Usami, M. Kitamura, K. Obara, Y. Nose, T. Shishido, and K. Nakajima,
“Floating zone growth of Si-rich SiGe bulk crystal using pre-synthesized SiGe feed rod with uniform composition”
First International Workshop on New Group-IV Semiconductor Nanoelectronics, Sendai, Japan, May 27-28 (2005).
- (3) Y. Azuma, Y. Nishijima, N. Usami, K. Fujiwara, T. Ujihara, and K. Nakajima,
“Restraining polycrystallization of multicomponent semiconductors using seed crystals with preferential orientation determined by the growth with seed crystals of random orientation”,
14th International Conference on Crystal Growth and 12th International Conference on vapor growth and epitaxy, Grenoble, France, August 9-13 (2004).
- (4) N. Usami, Y. Azuma, K. Fujiwara, G. Sazaki, and K. Nakajima,
“Growth of SiGe bulk crystal with uniform composition”,
Third international workshop on new group-IV (Si-Ge-C) semiconductors, Sendai, Japan, October 12-13 (2004).
- (5) K. Kutsukake, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, and K. Nakajima,
“A comparative study of strain field in strained Si on SiGe-on-insulator and SiGe virtual substrates”,
The first International SiGe: Materials, Processing, and Devices Symposium in the Fall 2004 Electrochemical Society Conference, Honolulu, Hawaii, USA, October 3-8 (2004).
- (6) K. Nakajima, K. Fujiwara, W. Pan, N. Usami, T. Ujihara, and T. Shishido,
“Growth and properties of SiGe multicrystals with microscopic compositiona distribution”,
14th International Conference on Crystal Growth and 12th International Conference on vapor growth and epitaxy, Grenoble, France, August 9-13 (2004).
- (7) K. Fujiwara, Y. Obinata, T. Ujihara, N. Usami, W. Pan, G. Sazaki and K. Nakajima,
“Direct observation of melt growth behavior of polycrystalline silicon for solar cells”,
14th International Conference on Crystal Growth and 12th International Conference on vapor growth and epitaxy, Grenoble, France, August 9-13 (2004).
- (8) Y. Azuma, N. Usami, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sazaki, Y. Murakami, and K. Nakajima,
“Observation of geometrical selection of SiGe bulk crystal using EBSP measurement and its utilization for restraining polycrystallization”,
Fifteenth American Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Keystone, Colorado, USA, July 20-24 (2003).
- (9) K. Nakajima, T. Ujihara, N. Usami, A. Alguno, K. Fujiwara, and G. Sazaki,
“Phase diagram of the Stranski-Krastanov mode for the SiGe/Si heterostructure system and application for solar cells with self-assembled Ge quantum dots”,
2003 TMS Electronic Materials Conference, University of Utah, Salt Lake City, Utah, USA, June 25-27 (2003).

研究成果による工業所有権の出願・取得状況

- (1) 中嶋 一雄、我妻 幸長、宇佐美 徳隆、藤原 航三、宇治原 徹、
「結晶成長方法、バルク単結晶成長用バルク予備結晶、及びバルク単結晶成長用
バルク予備結晶の作製方法」、
特願2003-355443（出願日：2003年10月15日）、特開2005-119900（公開日：2005
年5月12日）
- (2) 中嶋 一雄、藤原 航三、宇佐美 徳隆、宇治原 徹、我妻 幸長、
「Ge系結晶の成長方法、Ge系結晶、Ge系結晶基板及び太陽電池」、
特願2003-198417（出願日：2003年7月17日）、特開2005-35817（公開日：2005年
2月10日）、特許3855059号（登録日2006年9月22日）

成果報告

SiGe 基板単結晶の低欠陥化と 歪みを制御した機能性ヘテロ構造の創製

SiGe 基板単結晶の低欠陥化と歪みを制御した機能性ヘテロ構造の創製

本研究では、研究代表者らが独自に開発した溶質元素補給成長法、成長界面温度・位置の *in situ* モニター技術を基盤技術として作製する高均一組成のSiGeバルク結晶の高品質化を推進し、更に、この結晶を基板としてSiGe薄膜をエピタキシャル成長することにより、歪み量を精密に制御してバンド構造を人工的に操作し、新たな機能性デバイスの基盤となるヘテロ構造を創製し、高性能デバイスを実現できる基本物性を得ることを目的として研究を遂行した。このような、格子定数を精密制御できる低欠陥基板を自在に得て、歪み量を精密制御したエピタキシャル成長を行い、機能性ヘテロ構造を創製するという、独創的な課題に取り組み、以下に示す多くの先導的な成果を得た。

1. 高品質SiGeバルク単結晶成長技術の開発

1-1 優先成長面を有する種結晶利用による単結晶化

多元系半導体バルク結晶の融液成長においては、組成的過冷却や、組成の不均一に由来する結晶内での格子歪みなど、多元系固有の現象が多結晶化を引き起こすため、単結晶化が極めて困難であった。この課題に対して、**種結晶方位を優先成長面に設定**すれば、種結晶方位と異なる方位を有する結晶核が発生しても、その成長を抑制できる可能性があることに着想し、実際に結晶成長へ適用した。そのためには、**結晶の優先成長面を探索する手法が不可欠**であるが、我々は、ランダムな方位を有するチャンク状の多数の種結晶から一方向成長を行い、多結晶粒同士を競合成長させ、最終的に生き残った結晶粒の方位を解析するという極めて簡便な手法により、**優先面を決定する新たな手法を考案**した。更に、この手法により、SiGeの優先成長面が(110)であることを特定し、Ge(110)単結晶と、非優先成長面であるGe(111)単結晶を種結晶としてSiGeバルク結晶の成長を行った。その結果、(111)種結晶の場合は、成長に伴い(111)面は他の面を有する結晶粒に駆逐され、次第に(110)面の割合が増加していくのに対し、**優先成長面である(110)種結晶上に成長を行った場合は単結晶が得られることを実証**した。

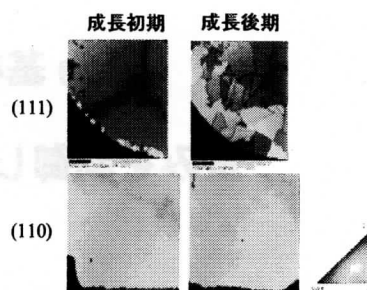


図1 優先成長面を有する Ge(110)種結晶と非優先成長面である Ge(111)種結晶上に SiGe を成長した場合の方位分布の比較

1-2 全率固溶型状態図を有する他の多元系半導体への適用

上記の結晶成長手法は、全率固溶型状態図を有する多元系結晶における普遍的な物理に基づき考案されており、他の材料への適用など、波及効果の高い手法であると予測される。その検証のため、InGaAsバルク結晶の成長に適用した。優先成長面を有するGaAs(110)単結晶を種結晶としてInGaAsバルク結晶の成長を行った結果、**GaAs種結晶上に、直接高いIn組成(0.18以上)のInGaAs単結晶を成長させることに成功**した。この結果は、同等の成長条件

下で、GaAs(100)を利用した場合の単結晶化限界であるIn組成0.05を大幅に上回るものであり、本研究により開発した手法は、広範な材料系に適用可能であることを明瞭に示すことができた。

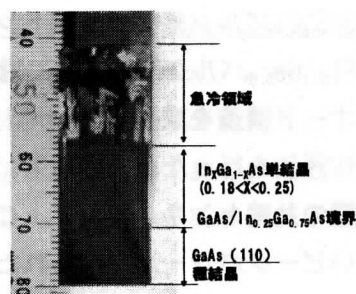


図2 GaAs(110)種結晶上に成長したInGaAsバルク単結晶

1-3 フローティングゾーン法による高品質結晶の成長

高均一組成を有する高品質SiGe単結晶の成長法として、均一組成のSiGe予備結晶を原料として、坩堝を利用しないフローティングゾーン成長を行った。その結果、実効偏析係数を1とするような適切な成長条件下での成長により、原料組成と同じ組成の均一組成結晶が作製でき、また、明瞭なバンド端発光を示す非発光再結合中心の少ない良質なSiGeバルク結晶を成長できることを示した。

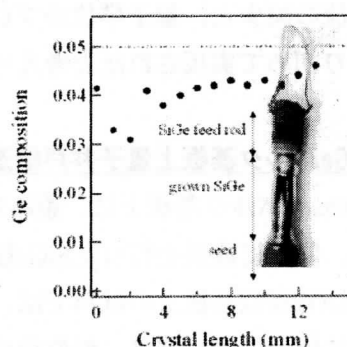


図3 フローティングゾーン成長法により成長したSiGeバルク結晶と組成成分

2. 歪みを制御した機能性ヘテロ構造の創製

2-1 成長モード状態図の理論計算

SiGeバルク基板上への薄膜成長にあたり、表面・界面・歪みエネルギーを考慮した自由エネルギー計算により、薄膜結晶の成長様式の組成や膜厚依存性を予測する手法を考案し、ヘテロ構造の設計へと利用した。

2-2 SiGeバルク基板上高移動度歪みSi薄膜結晶

SiGeバルク結晶を基板化し、歪みSiおよび歪みGe薄膜結晶のエピタキシャル成長に適用した。従来法のSiGe疑似基板（Si基板上に成長した歪み緩和SiGeバッファ層）では、SiGeバッファ層の歪み緩和の際に、成長面が傾斜することが本質的に避けられない。これに伴う方位や歪みの揺らぎが、歪み薄膜にまで継承されることが問題となっていた。これに対し、SiGeバルク基板を利用した場合、従来法で見られたクロスハッチ状の歪み分布が消失し、方位揺らぎの少ない構造完全性の優れた歪み薄膜結晶を実現した。更に、 $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ バルク基板上の歪みSi中の二次元電子ガスの移動度は、 $1.9 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と、同等の成長条件で作製したSiGe疑似基板上試料の $8.4 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、およびバルクSiの文献値 $1.4 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を上回り、バルク基板利用による構造完全性の優れた歪みSi薄膜結晶実現による移動度の増加を実証した。

2-3 SiGeバルク基板上共鳴トンネルダイオード

Si_{0.1}Ge_{0.9}バルク基板上に二重障壁共鳴トンネルダイオード構造を成長し、メサ型ダイオードを作製し、特性評価を行った。その結果、SiGe系でp型の2次元状態の共鳴トンネルとして、これまでの報告で最も高いピークバレー比が得られた。また、メサのサイズに依存せず大きなピークバレー比が得られ、室温でも共鳴効果は明瞭に観測された。このような安定動作は、SiGeバルク基板を利用することにより構造完全性の優れたヘテロ構造を実現したことによる非共鳴電流の減少と、量子準位のブロードニングの抑制により初めて実現されたと考えられる。

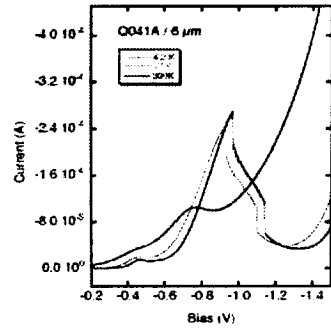


図4 SiGeバルク基板上共鳴トンネルダイオードの電流電圧特性

2-4 SiGeバルク基板上量子井戸構造

Si_{0.92}Ge_{0.08}バルク基板上に、歪みSi薄膜と歪みGe薄膜が隣接する量子構造を成長し、その特性を、同時に成長を行ったSiGe疑似基板の試料と比較した。フォトルミネッセンス測定では、SiGe疑似基板の試料では、深い準位に転位起因の発光が見られたのに対し、SiGeバルク基板の試料では、転位からの発光のない明瞭なバンド端発光が得られ、電子物性だけでなく、光物性の発現に対してもSiGeバルク基板は有用であることを示すことができた。

3. InGaAsバルク基板上InGaAsN薄膜結晶

InGaAsバルク基板上に光通信用波長帯(1.3-1.55μm)のレーザや、タンデム太陽電池材料として期待されているInGaAsN薄膜結晶の成長を行った。その結果、InGaAsバルク基板上には、基板の組成に依存して、格子整合条件を満たすように薄膜のNおよびIn組成が変化し、巨視的な歪みのない立方晶の結晶が得られることがわかった。GaAs基板上では、同等の成長条件で、InGaAsNは、正方晶となり、またバンドギャップは、Inの取り込みが抑制されたことから、目標とする波長よりも短波長となった。それに対して、InGaAsバルク基板の試料では、GaAs基板では実現が困難であった1.3-1.55μm帯にバンドギャップを有するInGaAsNを、無歪みで実現でき、InGaAsバルク基板が良質なInGaAsNバルク結晶の成長に有用であることを示した。

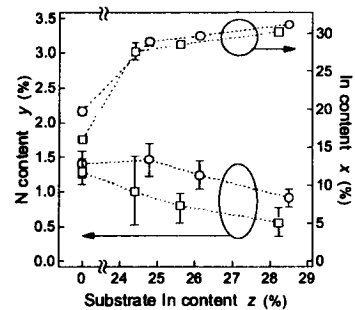


図7 InGaAs基板のIn組成zに対するInGaAsN薄膜結晶のIn組成xとN組成yの変化

以上の結果により、高品質SiGeバルク単結晶を基板として、歪みが精密に制御され、構造

完全性の優れた良質なヘテロ構造が創製可能であること、更に、**高性能デバイスの基盤となるような、従来にない優れた物性の発現可能**であることが示された。特に、明瞭な共鳴トンネル現象や、量子構造からのバンド端発光は、量子カスケードレーザの実現に対して必須となるものであり、Si 系材料のフォトンクス応用にも道を拓くものである。また、**全率固溶型状態図を有する材料への拡張性を実証**することができ、本研究成果が、大きな波及効果を有することを明確に示した。

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録していません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。