

(様式第4号)

強い重力場処理による半導体不純物制御と欠陥生成についての研究
Control of vacancy and impurity atoms of semiconductor
by strong gravitational field

¹井口裕介、¹真下茂、²吉朝朗、²仲谷友孝

¹Yusuke Iguchi, ¹Tsutomu Mashimo, ²Akira Yoshiasa, ²Tomotaka Nakatani

¹熊本大学衝撃極限環境研究センター、²熊本大学大学院自然科学研究科理学専攻

¹Shock and Condensed matter Research Center, Kumamoto University

²Graduate school of Science, GSST, Kumamoto University

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

我々は世界にもほとんど例がない、強い重力場(最大 100 万 G)かつ高温の極限環境を用いた物質材料科学研究を行っている。重力場下では原子一つ一つにボディーフォースがかかる、その結果固体中の構成元素の沈降現象を起こすことができる。今回はこれを応用した、半導体材料への重力場処理による不純物導入・空孔欠陥導入を行い、放射光を用いてその不純物や空孔の構造解析を XAFS により検証した。

(English)

Materials science research using ultra-strong gravitational fields of up to 1 millionG (1×10^6 G) ($1G=9.8 \text{ m/s}^2$) is still mostly unexplored. Under a strong gravitational field, heavy atoms are forced toward the gravitational direction, while light atoms are forced to the opposite direction. As a result, unique crystal states with 1-D atom displacement and 1-D strain can be realized, while the lattice uniformly shrinks under high pressure. A strong gravitational field also results in the sedimentation of atoms in a solid.

In this study, impurity atoms and defects of semiconductor samples which treated by the ultra-centrifuge were investigated by the XAFS using synchrotron radiation.

2. 背景と研究目的：

不純物や空孔の導入は半導体の不純物(欠陥)準位を変化させることにより半導体デバイスの機能材料物性に大きく影響する。また、半導体はもちろん、発光材料での不純物導入、圧電素子では規則的な点欠陥の導入による物性性能向上の研究も行われており、これらの制御を強い重力場、単純明快に言い換えれば材料を遠心回転(悪い言い方だが、材料をブン回す)だけでこれらの事象を制御しようとする研究・試みである。

我々熊本大学の真下グループが行っている 100 万 G レベルの超重力場発生装置を用いた研究では、原子 1 つ 1 つにボディーフォースがかかる。これを用いて世界初の固溶系合金固体中での原子の沈降現象¹(T. Mashimo, et al, J. Appl. Phys., 90, 741-744 (2001)) を実現や、最近の既報論文として原研基礎研究センター、岡山大学地球物質科学研究センターとの共同研究で固体中・液体中での Se 同位体の濃縮^{2, 3}(T. Mashimo, et al. Euro. Phys. Lett., 81, 56002-1-4 (2008)) がある。

また、最近これらの空孔・欠陥による再結晶化促進と空孔による高速拡散の可能性についても発表した⁴。この**重力誘起拡散・重力誘起空孔導入**を応用した**原子スケール**での組成・電子・バンドギャップ構造制御を行っており、これを研究のモチベーションとして半導体物性機能の制御を達成しようとするものである。

<強い重力場処理による半導体不純物制御と欠陥生成についての研究>

強い重力場下では原子一つ一つに質量に対応したボディーフォースがかかる。その結果、ゲルのような**沈降現象**が**金属固体中の原子**でも起こる(図1)。

申請者は、重力場下を用いた InSb 半導体の不純物元素 Ge 薄膜からの強制固溶、図2に示すような試料アセンブリにおいて、SIMS による 2 次イオン質量分析の結果、通常の熱拡散より 4 倍以上の侵入深さを確認した(図3)。

また重力処理を行った InSb 単結晶についてホール効果測定を行ったところ**キャリア濃度が 2 倍、電子移動度が半分、10%の抵抗率の増加**が確認された(図4)。この理由について、強い重力場下で結晶が歪み、多くの**空孔若しくは複空孔欠陥**が生成され、これによる**空孔型高速拡散**や**欠陥準位変化**により電子物性が変化したと現在予想している。これらの不純物原子のサイトや空孔などを考慮した精密な結晶構造解析を XAFS を用いて試みた。

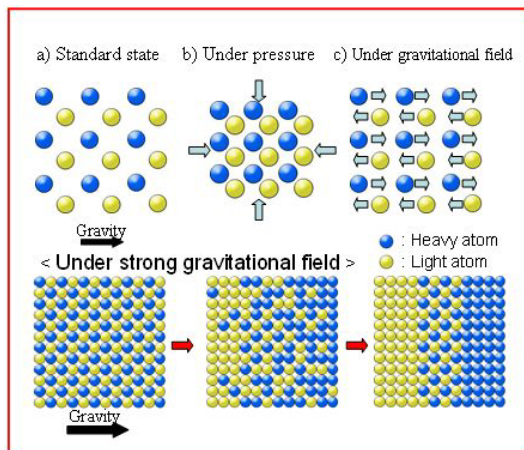


図1 静水圧縮化と重力場の違いと重力場下での原子の模式図。静水圧下では全体が等方的に圧縮するのに対し重力場では原子にボディーフォースがかかる。その結果固体でも下のような原子の沈降が起こる。

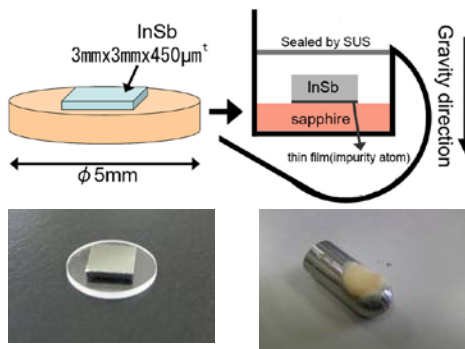


図2 重力実験に用いた InSb 単結晶カプセルアセンブリ。重力は回転遠心により発生し、試料に垂直にかかる。今回は Ge 不純物元素薄膜を PVD にて成膜し、Ge は In,Sb より軽いので下に設置し Ar にて封入した。

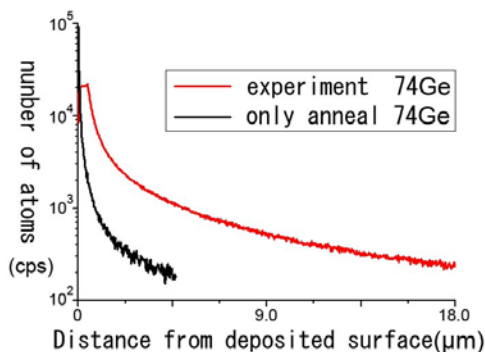


図3 SIMSによる⁷⁴Ge深さ分析結果。熱処理のみと重力処理したInSb:Ge薄膜試料の成膜表面から測定した。

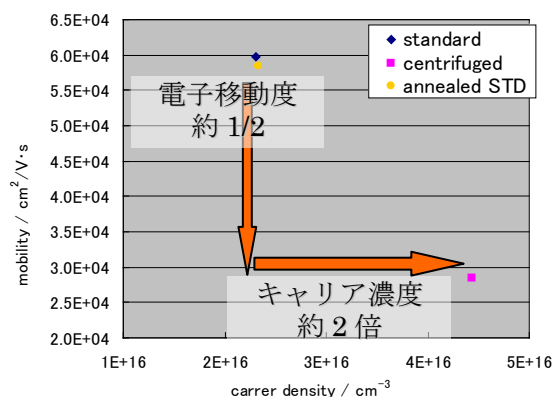


図4 出発状態・熱処理・重力処理したInSb単結晶のホール効果測定。重力処理試料の抵抗率は出発・熱処理試料よりも10%増加した。

(目的と特色) (400文字程度)

現在、ダイヤモンド、ZnOなどのワイドギャップ半導体における不純物ドーピングはプラズマCVD、MBEなどを用いた研究が活発に行われている。申請者らはこれらの作成手段のひとつとして強い重力場処理による半導体不純物の強制固溶について研究している。また今回の申請では既往の研究に用いていたInSbだけでなく、より高融点で未だに半導体材料として多く使われているSi,Ge単結晶についての不純物制御についても分析を行う。

また重力処理によって空孔欠陥が生成され、欠陥準位変化による電子物性の変化が実用デバイスの課題として残っている。空孔などの欠陥は一般には実用の際避けられ、重力場を用いた不純物強制固溶ドーピングについての研究を進めるには不可避な問題である。一方で不純物を添加することにより点欠陥を導入し、高性能な圧電素子を作成するなど欠陥を材料の高性能化にうまく用いる例もあり、水素吸蔵合金などの材料においても空孔生成プロセスが重要である。最近の研究結果では強い重力場下では自由界面から気体元素の空孔ソースが無視できないほど大きいということを示唆できるような結果も観察されつつある。重力場を用いた空孔生成プロセスのメカニズムが解明できれば新しい燃料電池材料としての産業応用研究も期待できる。

申請者はこれらの課題について、不純物・空孔いずれの研究もXAFS・XANESを用いた結晶構造・電子構造解析により、不純物元素のサイトや空孔・複空孔サイト、電子構造について解明したい。

基礎研究のため、期待される効果としてはまだ言及しがたいと考えるが、上で書いた重力場を用いた空孔生成プロセスを用いた水素吸蔵合金や新しい半導体デバイス作成技術を目標としている。また、学術的に高重力惑星などへの極限環境探査船などの電子部品故障モードとしての定義化、地球を含めた惑星内部の超高压かつ高重力な新しい惑星科学研究のひとつになることを期待している。

3. 実験内容（試料、実験方法の説明）

①重力場を用いた半導体不純物制御（3 試料×3 吸光端）

出発試料 InSb、熱処理・重力処理した InSb:Ge 薄膜試料の断面(厚さ 0.45mm)In,Sb,Ge の吸光端について蛍光 XAFS を測定する。そのデータの解析により不純物 Ge の存在するサイトを解明する。

②重力場を用いた空孔欠陥導入（3 試料×2 吸光端）※①標準データ転用可なら 2 試料

出発試料 InSb、熱処理・重力処理した InSb:Ge 薄膜試料の 3mm 角表面を研磨したものに対して In,Sb の吸光端について蛍光 XAFS を測定する。そのデータの解析により詳細な結晶構造を求めるとともにそれを用いた電子構造の議論と空孔の状態についての議論を行い、重力場下での電子物性変化の理由を解明する。

XAFS 測定は蛍光法で行い検出器には SDD を用いた(図 5)。また、解析には XAFS93 を用いた。

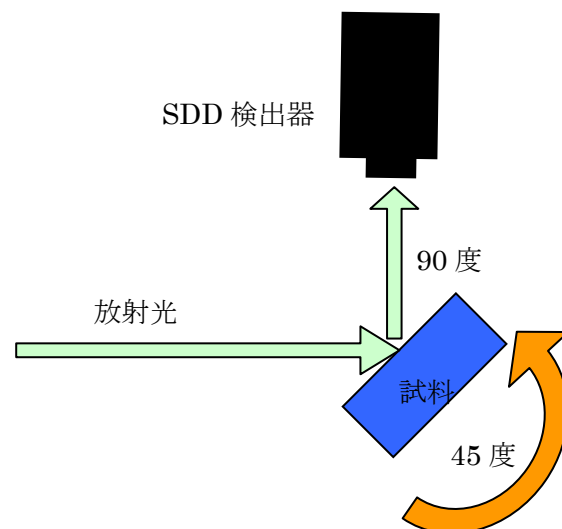


図 5 XAFS 測定モデル図。45 度の傾きで試料に入射し、放射光から 90 度の向きに。検出器を置いて測定した。

4. 実験結果と考察

結論から先に述べると、重力処理したもの・熱処理したもの・出発試料、また不純物である Ge の吸収端は観察できなかった。

これを示す分かりやすいデータとして出発試料と重力処理した試料の Sb LII の XAFS 解析結果を図 6 に示す。また、 $\Delta\mu$ についても解析したが、S/N 比がよくない、ノイジーなデータということが容易に分かる(図 7)。

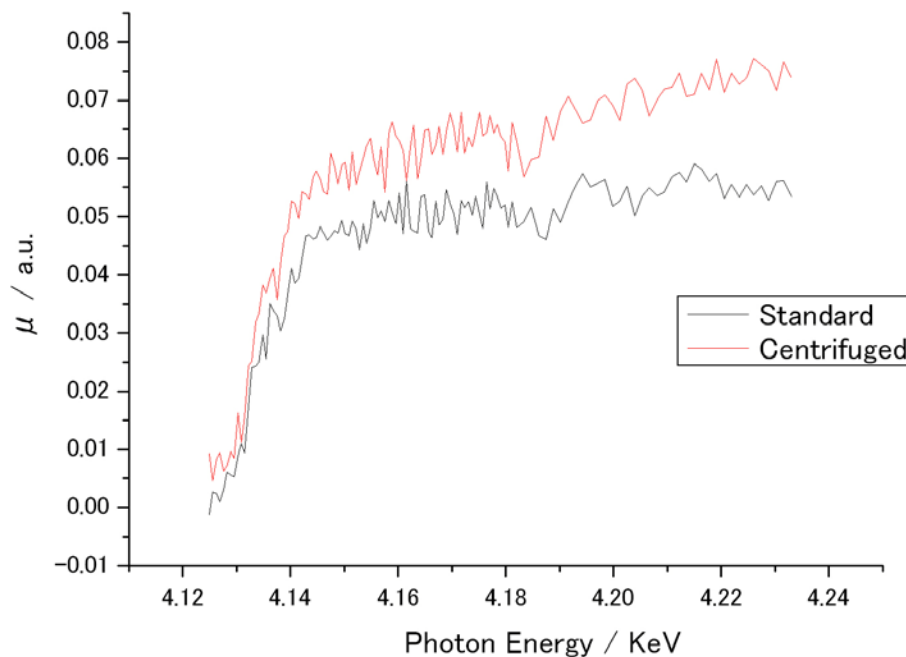


図 6 XAFS93 での Sb LII 吸収端 XAFS 解析結果。Sb の蒸気圧が高く、InSb 単結晶も non-dope(出発試料)で n 型を示し、遠心処理でホール効果が変わっているにもかかわらず差が見られなかった。

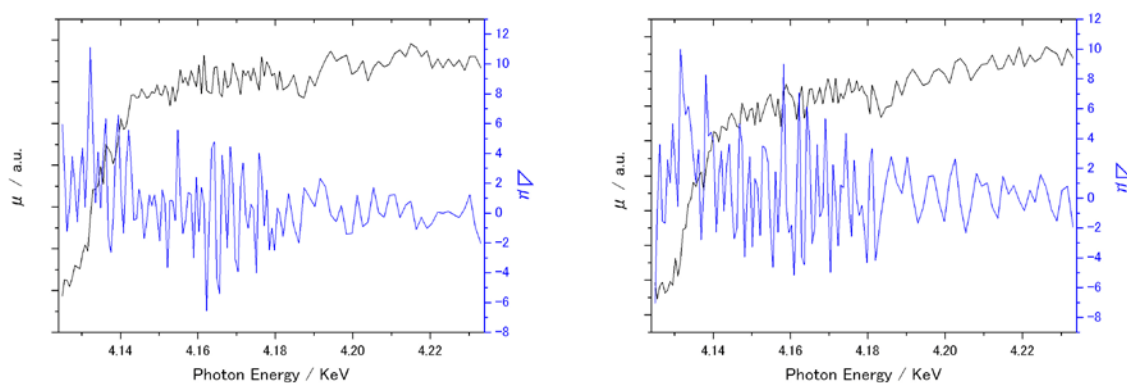


図 7 μ と $\Delta\mu$ の Sb LII 吸収端 XAFS 解析結果。左が出発試料で右が重力処理後のグラフだが、S/N 比が悪く、精度よく測定できていないことが分かる。

5. 今後の課題：

検出面積が小さい SDD ではなく大きいライトル検出器を用いる、蛍光ではなく透過法で測定するなど考えられるが、基本的には我々の目的とするデータを測定するには九州シンクロトロン光研究センターでは測定できない・輝度が低いと結論付けた。

6. 論文発表状況・特許状況

特許については 2008 年に出願済み
その他は未定

7. 参考文献

1. T. Mashimo, et al., J. Appl. Phys., 90, 741-744 (2001)
2. T. Mashimo, et al., Euro. Phys. Lett., 81, 56002-1-4 (2008)
3. T. Mashimo, et al., Appl. Phys. Lett., 91, 231917-1-3 (2007)
4. Y. Iguchi, et al., Philos. Mag. Lett., 90, Issue 7, 513-518 (2010)

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

・ XAFS (X 線吸収微細構造)

XAFS (X-ray absorption fine structure) は、X 線吸収スペクトル上で X 線の吸収端付近に見られる固有の構造である。XAFS の解析によって X 線を吸収する原子の電子状態や隣接原子の位置などの情報を得ることができる。

・ 超重力場環境

“Sedimentation of atoms in condensed matter: Theory” T. Mashimo, Philos. Mag. A70, 739-760 (1994)¹⁰ に基づいて丸和電機 (柏、千葉県) と共同で製作した 100 万 G の重力場を発生できる超高温遠心装置を作成した。この特殊遠心装置を用いて世界初の固溶系合金固体中での原子の沈降現象 (T. Mashimo, et al, J. Appl. Phys., 90, 741-744 (2001)) を実現した。第 1 世代は燃焼ガスタービン、現在はセラミックボールベアリング使用の圧縮エアタービン、また次世代の磁気軸受けを使用した装置の開発も進めている。

一般相対論を超対称化した、超重力理論とは別のものであり、最近は“強い重力場”や“強い重力場処理”など超重力理論と区別した表現を用いることもある。