

強磁場下における半導体中の転位・不純物反応 Dislocation-impurity interaction in semiconductors under magnetic field

東北大・金研 米永 一郎, 高橋 弘紀
I. Yonenaga, K. Taakahashi

Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

半導体の高性能化に向けた課題の一つデバイスの機能である電氣的・光学的特性の不均一性や劣化の原因となる転位欠陥の発生と増殖を制御することであり、実際その要請の元で半導体中の転位の動特性に関する研究が広範に発展し、転位の運動に対する熱(温度)、力、電流、光などの外場や、さらに例えばシリコンでは酸素、ボロンなどの各種の不純物の影響などが解明された [1,2]。その知識は今日の無転位半導体結晶の育成や不純物との反応による欠陥制御技術の基盤となっている。

半導体中の転位は原子間の結合が切れた状態であり、バンドギャップ中にアクセプターないしドナーレベルを誘起する。そのため転位は種々の電氣的特性を示す。さらに、転位欠陥は電場の下でその運動が促進され、またその自己増殖過程を通じて素子の性能の劣化の引き金となる。これらの知識に比べ、それらの電荷状態を伴う転位が磁場の影響のもとでどのような特性を示すかについては、これまで利用可能な強磁場がないため、ほとんど調べられなかったが、近年イオン結晶における磁場下での軟化現象からの類推で注目され始めている [3-6]。

われわれはシリコンや、青色発光・レーザー素子、磁性半導体として開発されている窒化ガリウムなど各種の半導体を対象に、転位の運動が磁場下において促進又は抑制されるか、さらに各種の不純物と転位との相互作用が強磁場の影響を受けるかについて実験・理論の両面から解明することを目的として研究をスタートした。そして、昨年度までに、シリコン結晶について、その転位と主要不純物である酸素およびリンとの相互作用を調べた。不純物酸素は転位が発生中心からマクロに発生する過程で、転位に優先的に集積し、析出物を形成することで転位を固着し、結果、その発生を抑制することが知られている。そのような観点で、磁場強度を 10T のもとで、室温、500°C、650°C、および 700°C において、処理時間 2 時間までの磁場処理を施すと、転位が発生中心から発生する段階で、上述の不純物酸素が転位に集積して転位を固着する効果を低下させることを見出した [7-11]。さらに、不純物リンについても、その磁場印加による転位固着現象を調べ、酸素不純物とは特徴を異にするが、磁場強度の増加とともに転位の固着力が増加することを得た [12]。

これらの研究は、転位欠陥の発生に対する不純物の影響について、強磁場での事前処理がどのような効果を有するかを評価したものであるが、磁場環境

下で実際に運動している転位はどのような影響を受けるか、興味を持たれる。実際昨年度は強磁場環境での転位運動のその場実験を測定する装置を開発し、運動速度の測定を行った。そして、シリコン結晶では強磁場環境は運動中の転位に対しては影響しないことを見出した [13]。

ただ、その過程で転位速度が装置的要因で低下していると過誤する挙動があること、逆にその現象を使うとこれまで測定できなかった高温での帯磁率測定が可能となりうるということが推察された。ここではその結果について報告する。

2. 実験

実験では、最大荷重 20 N を負荷できる三点曲げ変形試験装置 (Fig. 1) を製作し、それを最高 800°C まで加熱できる高温加熱装置内に装着し、東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センターの 10T-CSM のボア部分にセットした。なお、応力印加ロッドにはアルミナないしステンレス鋼を利用した。

実験に用いた試料は、帯溶融 (FZ) 法で育成した高純度シリコン結晶 (n 型、リン不純物濃度 $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) であった。尚、結晶中に固溶した酸素濃度は FZ 結晶では 10^{15} cm^{-3} 以下であり、一方 CZ 結晶では $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。

各結晶から大きさが 2 mm×3 mm×16 mm の短冊状の試料を切り出した。試料表面は (111) 面、長軸方向は [1-10] に平行である。あらかじめ転位の発生中

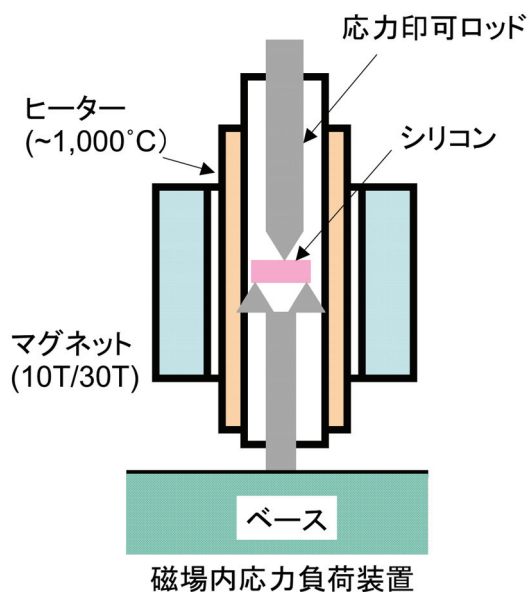


Fig. 1. In-situ stressing system.

心となるように室温で試料表面中央に長軸方向に沿ってダイヤモンド針で傷を導入した後、高温加熱変形装置にセットし、それをさらに強磁場発生装置内に装着した後、アルゴン気流中で、種々の磁場強度下で高温に加熱し、所定の温度になった段階で、所定の荷重を応力印加ロッドに加えることにより、試料に応力を作用させた。所定時間後、除加重、室温への冷却、磁場解除を行った。また、試料に荷重を印加したまま加熱・冷却することも行った。室温に冷却した後、それらの試料中の転位を検出するために、クロム酸・フッ酸混合溶液に浸し化学腐食した。それによって検出された転位について、最初に導入した表面傷から移動した距離を光学顕微鏡で測定することで、転位の発生と運動に関する動特性を定量化した。

3. 実験結果と考察

転位はあらかじめ導入した表面傷から優先的に発生する。Fig. 2 は高純度の FZ シリコン結晶について、応力印加ロッドとして、アルミナを利用した時の、温度 650°C での応力と転位の運動速度の関係を示す。運動速度は転位の表面傷からの移動距離を応力印加時間で除して求めた。なお、図中の数値は印加された磁場強度を示す。この図から、磁場を印加しない (0T)、3T、最大の 9 T の場合について、応力と転位速度の関係はほぼ重複しており、磁場環境は少なくとも 9 T までにおいては、高純度のシリコン結晶中の転位の運動に対して、影響しないと判断される。実際転位の運動速度は従来から知られているように、半導体結晶中を運動する転位の速度 v は次式(1)のように応力 τ と温度 T の関数として記述することができる。

$$v = v_0(\tau/\tau_0)^m \exp(-Q/k_B T), \quad (1)$$

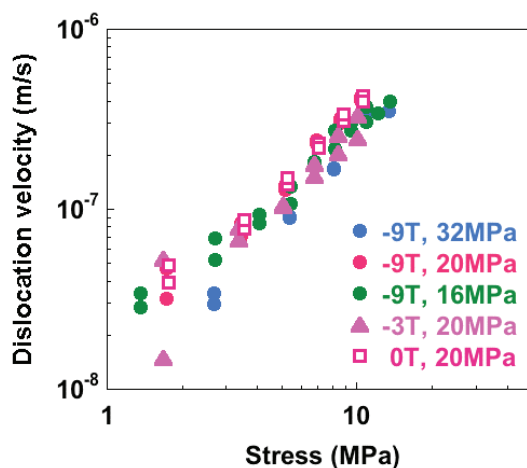


Fig. 2. Velocities of 60° dislocations in FZ-Si at 650°C as a function of the resolved shear stress. Effects of applied magnetic field intensity and applied load are shown.

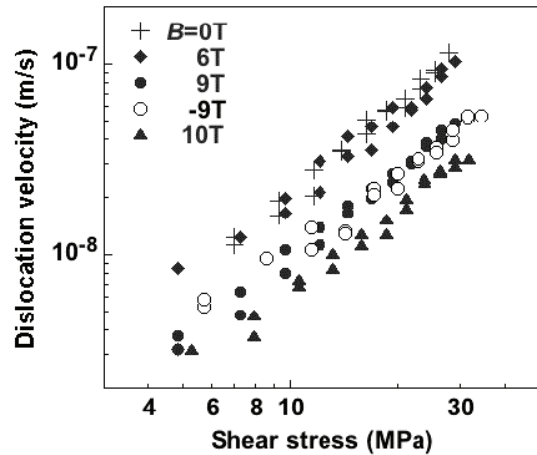


Fig. 3. Velocities of 60° dislocations in FZ-Si crystals at 650°C as a function of the resolved shear stress at various intensities of an applied magnetic field. Open symbols show the dislocation velocities under application of a magnetic field in the reverse direction.

ここで、シリコン結晶では応力指数は従来から知られているように $m \approx 1$ である。すなわち、

$$v = (v_0/\tau_0) \exp(-Q/k_B T)(F/A) = C(F/A) \quad (2)$$

となる。ここで、 F は印加された荷重、 A は試料の断面積である。なお、 A には荷重を応力へ換算するための幾何学的係数も含む。これに対して、応力印加ロッドとして、ステンレス鋼を利用すると、温度 650°C での応力と転位の運動速度の関係は著しく異なり、顕著な磁場強度依存性が見出される。その結果を Fig. 3 に示す。すなわち、転位の運動速度の応力に対する依存性は変わらないが、印加する磁場の強度が高くなるほど、相対的に運動速度が低下する。Fig. 4 は温度 650°C、応力 30MPa の下で運動する転位の速度について、磁場強度に対してどのように変化するかを示す。図中で、白丸と黒丸は磁場の方向が異なる場合の結果であるが、磁場の向きに影響されないことが分かる。Fig. 2 で示すように磁場印加では転位の運動速度は変化しないことから、Fig. 3 と 4 で見出された運動速度の低下は応力を印加するためにも用いたロッドの材質が磁性材料であることに起因すると判断される。すなわち応力印加用のロッドに対する磁気浮揚の影響で試料に印加される荷重 (応力) が低下したためであると考えられる。磁気浮揚力を F_L とすると、そのような状態での転位の運動速度 v' は

$$v' = (v_0/\tau_0) \exp(-Q/k_B T)(F-F_L)/A$$

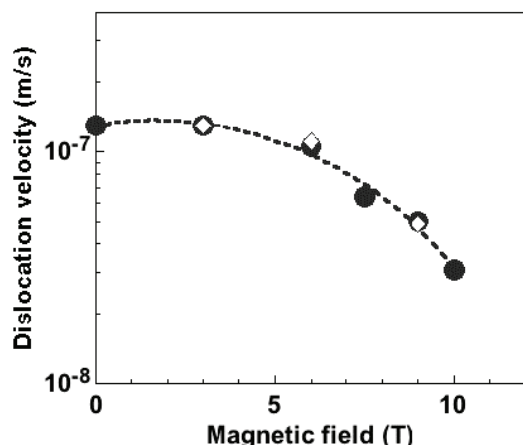


Fig. 4. Velocities of 60° dislocations in FZ-Si crystals at 650°C under a shear stress of 30 MPa as dependent on the intensity of the applied magnetic field. Open symbols show the dislocation velocities under application of a magnetic field in the reverse direction.

$$= C(F - F_L)/A \quad (3)$$

となり、したがって、転位速度の低下量 Δv は磁気浮揚力 F_L と次の関係にある。

$$\Delta v = v - v' = CF_L/A. \quad (4)$$

Fig. 4において、転位速度の低下量 Δv は磁場強度 B に対して

$$\Delta v = D B^n, n \sim 2, \quad (5)$$

の関係が見出される。定数 C と D を実験的に決定すると依存した磁気浮揚力を見積もることができる。すなわち、 $F_L/A = 0.33 B^n$ となる。この結果は、磁場強度が10Tになると、用いたシリコン試料の形状では応力として30MPa程度になることが分かる。これから磁気浮上力として12Nが見積もられる。

この現象を利用し、応力印加用ロッドを適切な大きさと長さを選択し、その場所でのマグネットボア内での磁場強度分布を正確に評価すると、高温での帯磁率を評価することができると思われる。

4. まとめ

シリコン結晶での転位の運動特性について、強磁場環境の影響をその場測定装置により調べた。装置の設定により、転位の運動速度が強磁場の影響で低下すると過誤することがあるが、逆に、その特徴を解析すると、材料の高温での帯磁率を評価する上で、有効な手段であることが推察された。

参考文献

- [1] K. Sumino and I. Yonenaga, Solid State Phenomena 85/86, 145 (2002).
- [2] I. Yonenaga, Solid State Phenomena 95/96, 423 (2004).
- [3] E. V. Darinskaya, E. A. Petrzhik and S. A. Erofeeva, J. Phys.: Condens. Matter 14, 12883 (2002).
- [4] M. V. Badylevich, Yu. L. Iunin, V. V. Kveder, V. I. Orlov and Yu. A. Osipyan, Solid State Phenomena 95/96, 433 (2004).
- [5] V. I. Al'shits and E. V. Darinskaya, JETP Lett. 70, 761 (1999).
- [6] V. I. Al'shits, E. V. Darinskaya and M. V. Koldaeva, Phys. Solid State 43, 1703 (2001).
- [7] 米永一郎、兎澤逸平、高橋弘紀、東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター平成15年度年次報告書、p. 144.
- [8] 米永一郎、兎澤逸平、高橋弘紀、東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター平成16年度年次報告書、p. 151.
- [9] I. Yonenaga and K. Takahashi, J of Physics: Conf. Ser. 51, 407 (2006).
- [10] I. Yonenaga and K. Takahashi, J. Appl. Phys. 101, 053528 (2007).
- [11] I. Yonenaga, K. Takahashi, T. Taishi, and Y. Ohno, Physica B, 401-402, 148-150 (2007).
- [12] 米永一郎、高橋弘紀、東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター平成18年度年次報告書、p. 161.
- [13] 米永一郎、高橋弘紀、東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター平成19年度年次報告書、p. 138.