高品質 SiGe 結晶の 育成と基礎物性の解明

米 永 一 郎*

1. はじめに

シリコンとゲルマニウムは全組成域でシリコンゲルマニウム $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ (x は Si 組成), またはゲルマニウムシリコン $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ と呼ばれる, ダイヤモンド構造の固溶体(混晶)を形成する. さらに炭素 C も固溶させた SiGeC も含め, 格子定数とバンドギャップの差異を利用・制御する工学用材料として注目されている. その格子定数は組成 x によって Si から Ge までの間で 0.543 から 0.566 nm まで約 4% を Vegard 則に従ってほぼ線形に変化する. SiGe のバンド構造は, 価電子帯の最大エネルギー位置は Γ 点であるが, 組成 x が 0.15 までの範囲では伝導電子帯の最小エネルギー位置は L 点にあって Ge 的電子の特性を, x が 0.15 以上では X 点にあって Si 的特性を示す. バンドギャップは Si の 1.1 eV から Ge の 0.72 eV まで変化するが, $x=0.15$ で明瞭な折れ曲がりを出す. 特に近年, 物理的な限界に近いとされる Si 電子デバイス的高速化に向けた開発として, ヘテロエピタキシャル成長において SiGe と Si を接合させた際に界面で生じるひずみを利用すると電荷の移動度を向上させることができるため, ひずみ制御工学の観点でも注目されている. また, 価電子帯の最大エネルギー位置では軽いホールと重いホールとの縮退がとける. これらの特徴から, Si 基板上に成長させて圧縮ひずみを導入した SiGe 薄膜ではホールの移動度が向上することを利用した HBT 型デバイスが, 一方ひずみを除いて緩和させた SiGe 上に成長させて引張りひずみを導入した Si (ひずみ Si) では電子の移動度が向上することを利用した FET 型デバイスが開発されている. Si 結晶で開発された Silicon on Insulator (SOI) 技術を使った SiGeOI の開発も報

告されている. このようなデバイスの一部は今日高速, 低消費電力, 低ノイズの特徴から携帯電話や GPS へ利用されている. また, バルク状の SiGe 結晶は高温での大きな熱電能と低い熱伝導率のために, Voyager や Cassini などの外惑星探査機の電源用熱電素子として優れた実績がある. また, 高品質の単結晶は X 線や中性子線用のモノクロメータやその高感度検出器, 界面でミスフィット転位が発生しない, 薄膜成長用のひずみフリー基板, そして太陽電池への利用が期待されている.

SiGe をそれら応用へ展開するための基盤となる固有の物性については, その組成に依存した興味深い結果が報告されている⁽¹⁾. しかしながら, 良質の結晶が得られていないため, 未解明ないし不確実な点が多い. ここで, 基礎研究を行う上では, 薄膜ではなく, ある大きさを持ったバルク状の高品質結晶が不可欠である. またその基礎研究によって, この Si と Ge が完全に固溶した特異な結晶の潜在する特性を明らかにすることができ, SiGe の高性能化と応用につながるのではないかと考える.

我々はこの SiGe の基礎的物性を解明し, その潜在的ポテンシャルを探索することを目的として, 高品質バルク結晶を育成することを行った. さらにそれらを用いて, その特異な局所構造, キャリア移動や熱伝導, 転位運動等の基礎的物性の解明を進めた⁽²⁾⁽³⁾. ここでは, 結晶育成と解明された基礎物性のいくつかについて紹介する.

2. バルク結晶の育成

(1) 育成結晶

全率固溶体である SiGe はその平衡状態図で分かるように

* 東北大学教授; 金属材料研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)
Growth and Fundamental Properties of SiGe Bulk Crystals; Ichiro Yonenaga (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)
Keywords: silicon-germanium, solid solution, bulk crystal growth, fundamental properties, atomistic structure, carrier mobility, impurity
2007年1月9日受理

液相線と固相線が大きく離れてその分配係数が2から5と、1より大きいと、組成的過冷却が容易に発生し多結晶化しやすいとされている。実際、1990年代半ばにドイツやアメリカのグループが試みた⁽⁴⁾⁻⁽¹⁴⁾が、純SiないしGeに近い組成での単結晶の育成に限定され、バルク状の単結晶の育成は容易ではなかった。我々のグループは一般的なチョクラルスキー法を用いて、その育成速度を1-8 mm/hと非常に遅くすることで単結晶化を可能とした⁽²⁾⁽³⁾⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

図1はSi成分の多いSiGe単結晶の育成例である。いずれの結晶も種結晶として[001]方位のSi結晶を用いて育成している。中央の結晶(b)は初期組成(Si組成) $x_{m0}=0.69$ の融液から2 mm/hで育成したもので、結晶の育成開始部分の組成は $x_0=0.85$ で、結晶終端部では $x_f=0.82$ である。左の結晶(a)はSi組成が低い、 $x_{m0}=0.39$ の融液から育成速度1 mm/hで育成した結晶で、育成開始部分での組成が $x_0=0.73$ である。これらの結晶の側面には4つの{111}ファセットで作られる結晶線と呼ばれる筋があり、終端部まで単結晶となっていることが確認される。同じようにGe成分の多いSiGeについても単結晶育成を行った。そして、これまでに、組成 x が0から0.2までのGe成分の多い結晶および0.73から1までのSi成分の多い結晶で直径約15 mm、長さ30

mm以上の単結晶を得ている。さらに、組成 x が0.8から1のSiリッチの組成領域では直径約25 mm、長さ70 mm以上の大型の低転位密度の単結晶も得られた⁽³⁾。ただ、中間の組成では数mmの小さな単結晶に限られる。

さらに、Si組成 x が0.85以上ではあるが、各種の電荷不純物を添加し、n型とp型の結晶として育成することも試み、直径約25 mm、長さ70 mm程度の導電性結晶を得ることができた⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。

図2(a)は $\text{Si}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}$ の結晶から育成軸に垂直に切り出した断面ウェハのX線回折像である。同心円状に観察されるイメージは育成結晶中に発達した成長縞で、組成のわずかな変動(ひずみとして 10^{-4} - 10^{-3} 程度)があることを示す。(b)は $\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02}$ の結晶について、種結晶から育成が開始された直後の部分の縦断面試料のX線回折像である。横縞は成長縞であるが、斜めに伸びた白い線は種結晶を融液に浸して先端を融解させる際に熱衝撃ないし熱応力によって発生した転位像であり、一方種結晶との界面から発生し、成長軸に沿って真っ直ぐに伸びる線は種結晶Siと育成したSiGe固溶体の格子定数差に起因するミスフィット転位のイメージである。種結晶との組成差は2%であるが、 5×10^{-5} 以上のひずみであるためミスフィット転位の発生は避けられない。育成結晶に含まれる転位密度は組成に依存するが、 10^3 - 10^5 cm^{-2} である。

(2) 単結晶育成のための条件

(a) 種結晶

SiGe固溶体をチョクラルスキー法で育成するための種結晶として、[001]ないし[111]方位のSiとGe結晶を用いた。これは異種シーディングであるが、特徴として、Si種結晶でGe結晶(厳密には、種付け時のGeの融解混入による希薄固溶体)を育成することができた⁽¹⁷⁾。このことはSi結晶を種結晶として全組成域のSiGe固溶体の育成に利用することができることを意味する。ただ、種結晶と育成固溶体結晶の界面で急峻な組成の変化があり、それが育成を困難にす

図1 育成したSiGe単結晶例。(a)育成開始部分のSi組成が $x_0=0.73$ 、(b) $x_0=0.85$ の結晶。(c)種結晶にSiGeを用いて育成したSiGe単結晶。図中の上側の矢印がSi種結晶とSiGe種結晶(Si組成: $x=0.95$)の境界、下側の矢印がSiGe種結晶とSiGe育成結晶($x=0.95$)の境界位置である。なお、この結晶ではさらに無転位化のためのダッシュ・ネッキングを試みた。

図2 育成したSiGe単結晶のX線回折像。(a)Si組成: $x=0.73$ の結晶から育成軸に垂直に切り出した断面ウェハ、(b) $x=0.98$ の結晶について、種結晶から育成が開始された直後の部分の縦断面試料。図中の矢印は回折ベクトル $g=220$ 。

る．とりわけ，中間組成の固溶体結晶では組成的過冷却の発生をいっそう誘起する．これを考慮して，育成した SiGe 結晶を種結晶として使うと，育成結晶との界面での組成ずれを避け，さらに前述の格子定数のミスマッチによる転位の発生を抑制することができる．加えて，いわゆるダッシュネッキングを行うと，結晶の低転位密度化や無転位結晶育成に有効である．その試みの例を図 1(c) に示す⁽³⁾．

(b) 育成速度

全率固溶体の育成において，その育成速度の適切な選択は組成的過冷却による多結晶化を避けて単結晶を育成する上で，キーとなる．図 3 は結晶育成速度 v と組成 x の関係について，本研究で実際に単結晶化できたか否かの結果を示す⁽³⁾．組成的過冷却による多結晶化を避ける条件として，次の Tiller らの関係式⁽¹⁸⁾に基づいて予測される成長速度 v_c と較べると，実験的にはその速度よりさらに遅くする必要があると判断される．

$$v_c = D \nabla \theta k / \nabla T_1 x (k-1), \quad (k > 1) \quad (1)$$

ここで， k は分配係数， D は融液での溶質の拡散係数， $\nabla \theta$ は融液での温度勾配， ∇T_1 は液相線の傾きである．図 3 からさらに，中間組成の結晶では，育成速度が 1 mm/h という条件でも単結晶育成に関しては厳しいことが分かる．実際，単結晶としてスタートしても途中で容易に多結晶化する．その観点で，0.5 mm/h の育成速度で育成した中間組成の $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ の結晶を図 4 に示す．（なお，この結晶は 2-3 枚の双晶を伴うが，それらを避けて切り出した単結晶部分は後述する物性測定には十分な大きさであった．）

(3) 育成結晶の特徴

(a) 組成の変化

先述のように，SiGe において Si は大きな分配係数を持つ．そのため融液中の Si 成分が固化する結晶へ優先的に消

図 3 単結晶を育成するための結晶育成速度 v と Si 組成 x の関係⁽³⁾．図中の丸印は単結晶の育成を，黒丸はそのうちで直径 15 mm 以上の結晶の育成を示す．×印は多結晶の育成を，ないし単結晶から育成後すぐに多結晶になったことを示す．破線は，Tiller らの関係式(18)に基づいて予測される組成的過冷却による多結晶化が起きる臨界成長速度．

費されて融液中の Si 量が先に減少し，結果として育成される結晶も育成に伴って Si 組成が減少し，Ge 組成が増加する．SiGe 固溶体の組成が育成軸に沿って変化する挙動は定性的には融液が十分に攪拌されることを仮定した後述の Pfann の関係によって記述される⁽¹⁹⁾．ただ，中間組成の結晶では，育成された結晶の Si 組成が特に育成開始部分ではあらかじめ予測された組成より高くなる傾向があり，その理由として融液内での Si と Ge の比重差による影響が推定される．

(b) 溶質・不純物偏析

結晶育成のための基礎パラメータとして，溶質(Si ないし Ge)や不純物の分配係数(偏析係数)はその濃度を制御して添加し各種の素子として利用するための電子機能材料設計上，不可欠であるが，今回良質の単結晶が育成されたことで，精度ある値を決定することが可能となった．

図 5 は各種の不純物を添加して育成した SiGe 固溶体結晶(初期組成 $x_{m0}=0.90$ の融液から 2 mm/h で育成：育成開始部の組成 $x_0=0.95$)において，その不純物濃度 x が結晶の育成率(固化率 g)に対してどのように変化しているかを示したものである．各種の不純物濃度は育成とともに増加することが分かる．また，電荷不純物として重要な B や P は 10^{20} cm^{-3} の高濃度まで添加できる．その固化率に対する不純物濃度の変化は融液内では完全に攪拌された良好な混合状態が達せられていることを仮定した Pfann の関係によって記述

図 4 中間組成の $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ の結晶．

図 5 各種の不純物を添加して育成した SiGe 結晶(育成開始部の Si 組成 $x_0=0.95$)での，各不純物濃度の結晶の成長に伴う変化⁽¹⁶⁾．成長の度合いを固化率 g で表す．

表1 各種の不純物の分配係数⁽¹⁶⁾. 比較のために, それら不純物の Si 結晶と Ge 結晶における分配係数の文献値⁽²⁰⁾と共有結合半径⁽²¹⁾を示す.

不純物	in Ge ⁽²⁰⁾	in Si ⁽²⁰⁾	in SiGe (不純物濃度: cm ⁻³)	共有結合半径 (nm) ⁽²¹⁾
B		0.8	0.71 (2×10 ¹⁸) 0.58 (4×10 ¹⁹) 0.61 (9×10 ¹⁹)	0.088
Ga	0.087	0.008	0.18 (9×10 ¹⁸)	0.126
In	0.01	0.0004	0.72 (3×10 ¹⁶)	0.144
P	0.08	0.35	0.31 (8×10 ¹⁷) 0.76 (6×10 ¹⁹)	0.110
As	0.02	0.3	0.33 (4×10 ¹⁸)	0.118
Sb	0.003	0.023	0.69 (2×10 ¹⁸)	0.136
O		1.4	0.54 (9×10 ¹⁷)	—
Ge		0.33	0.51	0.122
Si				0.117

することができる⁽³⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁹⁾.

$$x(g) = x_{m0}k(1-g)^{k-1}. \quad (2)$$

固化率に対する不純物濃度の変化の勾配から不純物の(実効)分配係数 k を決定することができる. 一般的に, 蒸気圧が高い不純物 (SiGe 固溶体の場合 B 以外の P や Ga など) を結晶中へ添加する場合, その融液への初期添加量が正確に把握できず初期融液組成が分からないために分配係数の決定は容易ではないが, この方法では初期添加量によらずに分配係数を決定できる.

表1は各種の不純物について決定した分配係数をこれまで報告されている Si 結晶と Ge 結晶における値と比較して示す⁽¹⁶⁾⁽²⁰⁾. また, B と P 不純物については異なる濃度条件での結果も示す. 特徴として, Si 結晶での結果と比較すると, Ge がわずかに5%の固溶ではあるが, 不純物の分配係数は大きく変化することが分かる. とりわけ, 原子サイズ⁽²¹⁾に注目すると, 原子サイズの大きな不純物 Ga, In, Sb では Si 結晶での値から1-3桁大きくなり, P や B などの分配係数と同じレベルに達している. これに対して原子サイズが同等の不純物では変化は少なく, 原子サイズが小さい B ではその濃度が増加すると, 分配係数の低下が起きる⁽³⁾⁽¹⁶⁾. 原子サイズの大きな不純物は Ge と置換するが, Ge の固溶によって格子定数が増加し, その結果として SiGe 中に固溶しやすくなり, 一方, Si と置換する原子サイズの小さな B は, 固溶体の格子定数が増加するためにひずみエネルギーが増加して固溶できにくくなると推定される. この結果は, 従来分配係数が非常に小さいために Si 中へ均一に固溶させることが容易ではないとされる不純物を固溶させる上で, 有効な方法として応用上興味深い.

3. 基礎物性

高品質のバルク単結晶が得られたことで, その基礎物性を評価することが可能となった. ここでは海外の基礎研究グル

図6 SiGe 固溶体における Ge-Ge, Ge-Si, Si-Si の各原子対の結合距離の組成依存性⁽²⁴⁾. 図中の点線は第一原理計算によって予測される各原子対の結合距離の組成に対する依存性⁽²⁵⁾. 中央の細線は巨視的に決定される格子定数の組成に対する依存性である⁽²²⁾.

ープとの共同研究の成果も含め, そのいくつかの結果を述べる.

(1) 固溶体の局所構造

SiGe 固溶体の格子定数はその組成によって Si から Ge へほぼ Vegard 則に従って変化する⁽²²⁾. しかしながら, その局所構造については, 良質のバルク結晶がないために詳細は確立されていなかった.

本研究では育成した各種組成の SiGe 固溶体の局所的構造を, 室温および 20 K において XFAS 法で詳細に調べた. まず, 原子配置について, その配位数はダイヤモンド構造における基本である合計 4 を全ての組成範囲で維持し, さらに各配位数の組成依存性から, Si と Ge の原子の配置は完全にランダムであることを見いだした. そして, 原子配置においては短範囲, 長範囲ともに規則性がないことも分かった. 薄膜 SiGe で報告されていた規則構造の発達はヘテロエピタキシャル成長時のひずみに関与することを示唆する. 一方, 原子間の結合距離について, Ge-Ge, Si-Ge, Si-Si の各原子対の結合距離は図6に示すように, 同一でなく, それぞれ異なるが, それらの結合距離は組成に対してはほぼ同じ勾配で線形に変化することが得られた⁽²³⁾⁽²⁴⁾. これらの実験結果は, Sluiter らが行った第一原理計算に基づく電子構造のシミュレーションでの, Ge-Ge, Si-Ge, Si-Si の各原子間の結合距離の組成に対する依存性と良好に一致する⁽²⁵⁾. これらの結果から, この全率固溶 SiGe 固溶体は不完全ではあるが, いわゆるポーリング型の構造⁽²⁶⁾, すなわち結合ボンド長と結合角が同時に変化する特異な構造であることが明らかになった. 図7はこれらの結果から推定される原子構造を模式的に示す⁽²⁴⁾. 基本的には Si-Si-Si の組み合わせではその結合角が増加し, 逆に Ge-Ge-Ge では減少する. また, Si-Si の結合距離はマクロに観察される格子定数より縮んでおり, 逆に Ge-Ge では伸びている.

ここで, 不完全ポーリング型構造は GaInP などの III-V 族

図7 SiGe 固溶体の原子構造の模式図⁽²⁴⁾.

やII-VI族全率固溶体でも報告されている(例えば文献(27))が、例えばIII-V混晶ではIII族原子とV族原子がそれぞれの副格子に配置されるという拘束が、SiGeにはないという観点で、完全にランダムな原子配列の不完全ボーリング型構造の固溶体であることを強調したい。

(2) キャリアの移動度

半導体材料において、キャリア濃度と移動度は各種素子の設計という実用上もっとも重要なパラメータであるが、これまでは多結晶を使って測定された古い結果⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾がそのまま使われてきた。今回高品質の単結晶が得られたことで、その古いデータを再検討することが可能となった。また、その散乱機構の検討を行った。ここでは育成した結晶を用いて室温から800℃までホール係数測定により決定した結果について述べる。

電子とホールの移動度が結晶の組成 x に対してどのように依存するかについて、不純物を添加しない結晶(室温でのキャリア濃度 $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下)の、室温での結果を図8に示す。多結晶試料の結果と比較すると、粒界面の影響が全くないため、約20%程度高い値である。電子の移動度のデータはSiリッチの組成 $x=0.8-1$ の範囲に限られる。これはSiGeの育成において、 $x=0-0.8$ では0.8-1のものと同じ素材を利用してもp型が育成されるためである。その理由は固有点欠陥の影響と思われるが、詳細な検討が必要である。SiGeでのキャリアの移動度はSiとGeに較べると著しく低下し、中間組成で、少なくともホールの移動度はSi組成0.7-0.8付近で最小値 $260 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示す。このような、ほぼNordheim則に従う理由は、この結晶が前述のように無秩序な固溶体であるために各原子位置でのポテンシャルが揺らぎ、その結果としてキャリアの移動が散乱される、いわゆるalloy scatteringが関与しているためであると考えられる。このことは後述する熱伝導度が組成に対し $x(1-x)$ 型の依存性を示し、中間組成でミニマムとなることから推察される。

図9は電荷不純物を固溶するSi組成 $x=0.93-0.96$ の結晶について、室温での電子とホールの移動度の不純物濃度に対する依存性を示す⁽³⁰⁾。不純物として、n型ではP, As, Sbを添加し、一方p型ではB, Inを添加しているが、不純物種

図8 単結晶 SiGe 固溶体での電子とホールの室温での移動度の Si 組成 x に対する変化。比較のために多結晶試料での結果も示す。

図9 不純物を添加した Si 組成 $x=0.93-0.96$ の SiGe 固溶体での、室温における電子とホールの移動度の不純物濃度に対する依存性⁽³⁰⁾。図中に不純物種を、また実線と破線で Masetti らによる n 型と p 型の Si 結晶における結果を示す⁽³¹⁾。

の違いによる影響は見いだせない。不純物濃度の増加につれてキャリアの移動度が低下する特徴は、Si 結晶での結果と非常によく類似している⁽³¹⁾。不純物を添加していない結晶ないし不純物濃度の低い結晶では、室温での電子移動度は Si 結晶の1500から $900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ へ、またホール移動度は450から $350 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ へと明瞭に低下するが、不純物濃度 10^{18} cm^{-3} 以上ではその差異はあまり明確ではない。これはキャリアの散乱過程が、不純物濃度が高い結晶では前述の alloy scattering とともに、電荷不純物による charged impurity scattering によっても支配されていることを示唆する。その過程は、不純物を高濃度で固溶する導電性の結晶ではキャリアの移動度の温度に対する低下が不純物を添加しない結晶に較べて緩やかであること、また熱電能(Seebeck 係数)の電気伝導度依存性からも指示される⁽³²⁾⁽³³⁾。

さて、Si や Ge などの典型的な半導体では、不純物濃度、キャリア移動度、比抵抗値の関係が確立され、室温での比抵抗測定値から結晶中の不純物濃度を推定するための簡便な関係として、いわゆる Irvin の曲線⁽³⁴⁾が確立され、重宝されている。SiGe ではこれまでそれらの関係が明らかにされていなかったが、今回 Si 組成0.93-1 の範囲ではあるが、その Irvin 曲線を求めることができた⁽³⁰⁾。この関係を使うことで、比抵抗測定値からキャリア濃度が推定できるため、Hall 係数測定を経ずに種々の議論を進めることが容易になることが期待される。

(3) 熱伝導

SiGe バルク結晶は500-800℃温度域の熱電材料として注目されるため、その基礎知識として前述のキャリア移動度、熱電能、そして熱伝導度を調べた。図10は不純物を添加しない結晶での、室温と600℃での熱伝導率の Si 組成 x に対する依存性を示す。どちらの温度でも、中間組成 $x=0.5-0.7$ でミニмумとなる $x(1-x)$ 型の組成依存性が得られる。熱伝導度は温度の上昇とともに低下し、その温度依存性は中間組成の結晶では $T^{0.4}$ で記述される⁽³⁵⁾。不純物の添加によってフォノンが散乱されるため、熱伝導度は徐々に低下するが、 10^{19} cm^{-3} 以上の高濃度の結晶になると、そのキャリアによる伝導が加わるために、トータルの熱伝導度の増加が認められた⁽³²⁾。

先述のこの材料がランダムな原子配列の不完全ボーリング型構造の固溶体であるという観点で、その熱伝導特性は基礎的に興味深い。応用上その原子サイズ差に較べてはあまり注目されないことであるが、この SiGe 固溶体は構成する成分元素の質量比(Ge/Si)が2.3と非常に大きく、そのため熱伝導度が低温で著しく低く、また特異な温度依存性を示す⁽³⁶⁾。また、これらの特徴はガラスと類似しており、そのためガラス質材料の構造と特性を研究するための格好の材料であることが期待されている。現在、中間組成の固溶体でのフォノン分散等による研究が進行中である。

図10 不純物を添加しない SiGe 固溶体での、室温と600℃における熱伝導率の Si 組成 x に対する依存性。

(4) 酸素・水素不純物

Si 結晶における主要な不純物である酸素は結晶育成時における石英るつぽと融液との反応により結晶中に混入するが、石英るつぽを使用する SiGe 固溶体においても同様である。不純物酸素は Si 成分の多い組成では育成結晶中に最大濃度 10^{18} cm^{-3} で固溶する。SiGe 固溶体においては Si-Si ボンド間に位置する O 原子は Si-O-Si 準分子として 1106 cm^{-1} において固有振動を示すが、Ge-O-Ge (855 cm^{-1}) とそれらの中間にあると思われる Ge-O-Si に起因する固有振動は、ともに検出されない(図11)⁽³⁷⁾。これは酸素不純物が Si-Si 結合の原子間位置を選択的に占め、Si-Ge, Ge-Ge 結合間には存在しないことを意味する。そして、それが Si と O の結合力が Ge と O に較べて強いため (SiO_2 : 9.9 eV, GeO_2 : 6.5 eV)⁽³⁸⁾であることが明らかになった。このことは結晶中に固溶する酸素濃度が固溶体の Si 組成に対して 2 乗で変化することからも示唆された。また、固有振動のピーク位置は固溶体の組成が Si リッチから Ge リッチに変化するにつれて低振動数側へシフトする。そのシフト量は格子定数の変化ではなく、前述の Si-Si 結合距離の変化と良好に対応する。

酸素と並んで重要な不純物である水素はその高い反応性のために特性を解明する上で多くの困難を伴うが、我々は水素の同位体であるミュオニウムを使った評価をすすめた。Si や Ge ではミュオニウムの占有位置として四面体格子間位置(正常ミュオニウム)と結合ボンド間の中間位置(異常ミュオニウム)とが知られているが、SiGe 固溶体でも同じであるが、図12に示すようにボンド間位置のミュオニウムの微細相互作用パラメータが組成に対して線形に変化することに対して、四面体格子間位置のミュオニウムではほぼ全組成域で Si 結晶に近い値を示すことが明らかにされた⁽³⁹⁾。SiGe 固溶体中での水素の配置や挙動にする示唆を与えるが、先述の原子間結合特性と併せて、理論的検討を行う必要がある。

4. お わ り に

格子定数、バンドギャップ制御工学材料として、また熱電

図11 SiGe 固溶体の室温における赤外吸収スペクトル。図中の数字は Si 組成を示す。1106 cm^{-1} に Si-O-Si 準分子の固有振動ピークが観察される⁽³⁷⁾。

図12 SiGe 固溶体でのボンド間位置ミューオニウムと四面体格子間位置ミューオニウムの微細相互作用パラメータの組成に対する依存性⁽³⁹⁾.

材料としても注目されている SiGe 半導体について、その応用の基盤となる物性の解明を目的として、高品質バルク結晶を育成した。そして、その不完全ボーリング型と呼ばれる特異な原子構造、キャリア移動度、不純物挙動等の基礎的特性を明らかにした。ただ、中間組成の SiGe の物性等についてはデータが限られている。固溶体全組成域での知識の確立のためには、図 4 で示した小さな結晶の大型化や n 型導電性結晶の育成、また固有点欠陥の特性解明など多くの課題が残されている。さらに、不完全ボーリング型の原子構造に基づいた各種物性の理論的検討も必要である。

ここに紹介した典型的な二元全率固溶体の SiGe での成果が他の固溶体等の材料系での開発の基礎知識となることを期待する.

本研究の推進に当たり非常に多くの方々のご支援を頂いた。特に、結晶構造の決定に関して、当研究所の櫻井雅樹博士に厚く感謝する。

文 献

- (1) *Properties of Silicon Germanium and SiGe: Carbon*, ed. by E. Kasper and K. Lyutovich, INSPEC, London, (2000).
- (2) I. Yonenaga: *The Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, ed. by K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilschner, E. J. Kramer and S. Mahajan, Elsevier Science, (2001), 8647-8651.
- (3) I. Yonenaga: *J. Crystal Growth*, **275**(2005), 91-98.
- (4) A. Dahlen, A. Fattah, G. Hanke and E. Karthaus: *Cryst. Res. Technol.*, **29**(1994), 187-198.
- (5) M. Kürten and J. Schilz: *J. Crystal Growth*, **139**(1994), 1-5.
- (6) I. Yonenaga, A. Matsui, S. Tozawa, K. Sumino and T. Fukuda: *J. Crystal Growth*, **154**(1995), 275-279.
- (7) J. Wollweber, D. Schilz and W. Schröder: *J. Crystal Growth*, **158**(1996), 166-168.
- (8) N. V. Abrosimov, S. N. Rossolenko, V. Alex, A. Gerhardt and W. Schröder: *J. Crystal Growth*, **166**(1996), 657-662.
- (9) K. Kadokura and Y. Takano: *J. Crvstal Growth*, **171**(1997).

- 56-60.
- (10) A. Matsui, I. Yonenaga and K. Sumino: J. Crystal Growth, **183**(1998), 109-116.
- (11) I. Yonenaga and M. Nonaka: J. Crystal Growth, **191**(1998), 393-398.
- (12) P. Dold, A. Barz, S. Recha, K. Pressel, M. Franz and K. W. Benz: J. Crystal Growth, **192**(1998), 125-135.
- (13) Y. Azuma, N. Usami, T. Ujihara, G. Sazaki, Y. Murakami, S. Miyashita, K. Fujiwara and K. Nakajima: J. Crystal Growth, **224**(2001), 204-211.
- (14) M. P. Volz, M. Schweizer, N. Kaiser, S. D. Cobb, L. Vujisic, S. Motakef and F. R. Szofran: J. Crystal Growth, **237-239**(2002), 1844-1848.
- (15) I. Yonenaga: J. Crystal Growth, **226**(2001), 47-51.
- (16) I. Yonenaga and T. Ayuzawa: J. Crystal Growth, **297**(2006), 14-19.
- (17) I. Yonenaga and Y. Murakami: J. Crystal Growth, **191**(1998), 399-404.
- (18) W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter and B. Chalmers: Acta Metall., **1**(1953), 428-437.
- (19) W. G. Pfann: J. Metals, **4**(1952), 747-753.
- (20) G. Möller and A. Ostrogorsky: Handbook of Crystal Growth, **2b**, ed. by D. T. Hurle, North-Holland, Amsterdam, (1994), 709-819.
- (21) J. C. Phillips: Bonds and Bands in Semiconductors, Academic, New York, (1973).
- (22) J. P. Dismukes, L. Ekstrom and R. J. Paff: J. Phys. Chem., **68**(1964), 3021-3027.
- (23) I. Yonenaga and M. Sakurai: Phys. Rev. B, **64**(2001), 113206.
- (24) I. Yonenaga, M. Sakurai, M. H. F. Sluiter and Y. Kawazoe: J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **16**(2005), 429-432.
- (25) M. H. F. Sluiter and Y. Kawazoe: Mater. Trans., **42**(2001), 2201-2205.
- (26) L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, New York, (1967).
- (27) J. C. Mikkelsen, Jr. and J. B. Boyce: Phys. Rev. Lett., **49**(1982), 1412-1415.
- (28) Landolt-Börnstein, Vol. 17a and 22a, Springer, Berlin, (1982 and 1987).
- (29) R. Braunstein: Phys. Rev., **130**(1963), 869-879.
- (30) I. Yonenaga: Jpn. J. Appl. Phys., **45**(2006), 2678-2679.
- (31) G. Masetti, M. Severi and S. Solmi: IEEE Trans. Electron Devices, **30**(1983), 764-769.
- (32) I. Yonenaga, T. Akashi and T. Goto: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **691**(2002), G7.4.1.
- (33) I. Yonenaga, W. J. Li, T. Akashi, T. Ayuzawa and T. Goto: J. Appl. Phys., **98**(2005), 063702.
- (34) S. M. Sze: Physics of Semiconductor Devices (2nd.), Wiley, New York, (1981).
- (35) I. Yonenaga, T. Akashi and T. Goto: J. Phys. Chem. Solids, **62**(2001), 1313-1317.
- (36) A. Béraud, J. Kulda, I. Yonenaga, M. Foret, B. Salce and E. Courtens: Physica B, **350**(2004), 254-257.
- (37) I. Yonenaga, N. Fukata and M. Nonaka: Physica B, **308-310**(2001), 539-541.
- (38) D. C. Paine, C. Caragianis and A. F. Schwartzman: J. Appl. Phys., **70**(1991), 5076-5084.
- (39) P. J. C. King, R. L. Lichti, S. P. Cottrell, I. Yonenaga and B. Hitti: J. Phys.: Condens. Matter, **17**(2005), 4567-4578.

米永一郎

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1980年 東北大学大学院工学研究科単位取得退学
1980年 東北大学金属材料研究所助手
1997年 東北大学金属材料研究所助教授
2006年 東北大学金属材料研究所教授

専門分野：欠陥構造・物性制御、混晶育成
Si, GaN 等種々の材料における欠陥の構造と特性をマルチスケールで研究中，転位・不純物との反応による物性制御を進めている．また，ここに紹介した SiGe 等の混晶半導体の創成とその物性解明を行っている．

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★