

# 化合物半導体の融解過程のX線その場観察 — 結晶は過熱するのか —

佐藤 史郎

NHK放送技術研究所

In-situ x-ray observation of melting processes of III-V  
semiconductor crystals

Fumio SATO

NHK Science and Technical Research Laboratories, 1-10-11,  
Kinuta, Setagaya-ku, Tokyo 157, Japan

Melting processes of III-V semiconductor crystals have been observed by live x-ray topography using synchrotron radiation. Observations show that the surfaces of InSb and GaSb crystals can be superheated and the solid-liquid interface is sharp. Dislocations which intersect with the melting facet act as the source of melting steps and become unstable at the superheated state. The impurity effects and the origin of microdefects in these crystals are also discussed from the view point of superheating.

## 1. まえがき

融液からの結晶の成長は融液の過冷却状態 (supercooling) から起こるのに対し、融解は通常結晶表面から起こり、過熱 (superheating) は観察されない。これは一般に、固相-液相、および液相-気相の界面自由エネルギーの和が固相-気相のそれよりも小さいことによると考えられてきた。

さらに、最近の固体の表面に関する理論によると、表面原子はバルク原子に比べて、大きな熱振動振幅をもつので、表面はバルクより融点が高い

ことが示されている。それゆえ、過熱することなく融解は固-液界面が結晶内部に移動することによって進行すると説明されている [1,2]。またこうした表面理論は融解直前の表面で何らかの前駆現象が起こりうることも予言している [2]。たとえば融解のコンピューターシミュレーションでは転位の発生が観察されている [3]。また水では融点以下の温度で表面に安定な無秩序層が形成されることがわかっている [4]。

ところが、X線トポグラフィで実時間観察

(live X-ray topography) された Si 結晶の融解過程は上の理論の予言や観察と異なった結果を示した [5]。すなわち、有転位結晶では無転位層を形成しながら表面から融解が進行するのに対し、無転位結晶では表面と同時に結晶内部からも融解が局所的に起こる（融滴の発生）。このことは無転位結晶が過熱しやすいことを示すものである。この実験結果は、従来から言われてきた「結晶は過熱しない」という実験結果と矛盾しない。なぜなら、これまでの融解現象の観察はすべて有転位結晶で行なわれてきたからである。

しかも、この無転位結晶は過熱するという現象は超 L S I の材料としての無転位シリコン結晶の良否を決める重要な課題になっている。Si 結晶での微小欠陥の形成がこの過熱と密接に関連するからである [5]。融液からの結晶の育成は微視的な融解と固化の繰り返しであり、完全性の高い結晶を得る観点からも過熱した結晶状態を詳しく調べる必要がある。本稿では Si に比べてまだ結晶性の良くない化合物半導体を例にとり、放射光を用いた live X-ray topography による融解過程の観察結果をもとに、これら結晶では表面で過熱が起こるのか、表面層のような固液中間相は存在するのか、また過熱した状態で欠陥はどのような振舞いをするのか述べてみたい。

## 2. Live X-ray Topography

シンクロトロン軌道放射による X 線を用い、試料で Bragg 回折された X 線を X 線テレビ撮像管で検出する(図 1)。図 2(a)は試料のサイズ(厚さは GaAs 場合)と方位関係を示す。この薄板試料を 2 枚の板状カーボンヒーターの間にセットし図 2(b)に示す BN 窓を持つ電気炉で加熱した。GaAs 結晶の場合には図のように As 蒸気圧がおよそ 1 atm となるよう As を外側のヒーターで加熱した。GaSb, InSb 結晶は 1 atm の Ar 雰囲気中で加熱した。実時間観察は  $(\bar{2}20)$  反射で行い用いた波長は GaAs で約 0.7 Å, GaSb, InSb で 0.45 Å である。

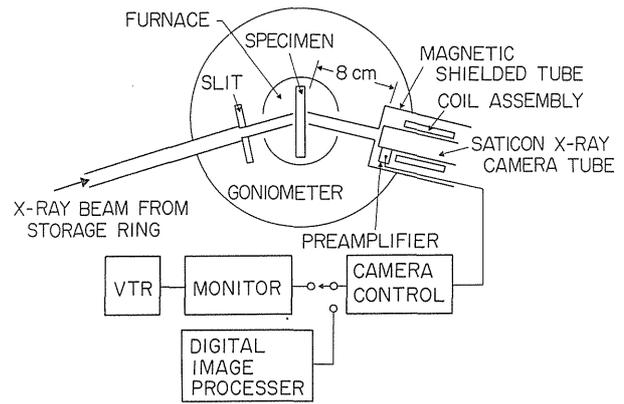


Fig.1 Live X-ray Topography.

試料の厚さは GaAs で 0.08 mm ( $\mu\text{t}\sim 2$ ), InSb で 0.15 mm ( $\mu\text{t}\sim 1$ ), GaSb で 0.12 mm ( $\mu\text{t}\sim 1$ ) である。

## 3. 融解過程

### 3.1 結晶の過熱

Si 結晶では  $\{111\}$  面が安定で融液から引き上げる場合の成長は、 $\{111\}$  面をテラスにしたステップの移動によって起こると考えられている [6]。また Voronkov によるこのような過程での詳細な理論は Si, Ge の場合をよく説明している [7]。では融解時にも成長時と同じ界面構造をとるのであろうか。図 3 は InSb 結晶のファセット融解の過程を示すビデオトポグラフィ像である。写真の間に両者の時間間隔を示してある。融液(写真(a)-(b)中央部の白い領域)が  $(111)$  ファセット面で囲まれているのがわかる。(本稿ではすべての写真をネガ像で示す) InSb の Jackson パラメーターは 7 で成長時の過冷却状態ではファセットが現われ易いことは知られているが、図 3 は融解時にも界面は原子尺度で平坦であり、図 (d) の点線で示すような結晶の等温分布からすれば結晶表面が過熱していることがわかる [等温分布曲線とファセット面の中心位置との間隔、および結晶の温度勾配 100 K/cm から superheat  $\Delta T = 7\text{K}$  と見積られる (d)]。このようなファセット融解は GaSb でもしばしば観察されたが GaAs では見られなかった。

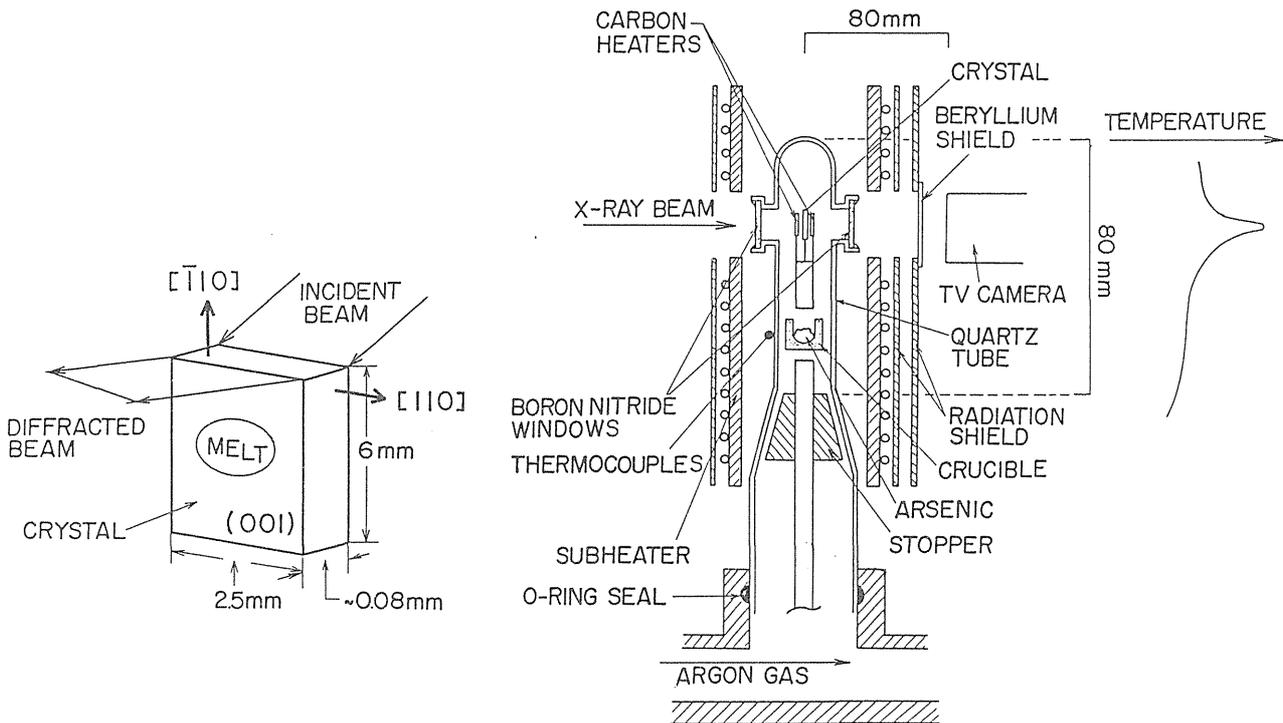


Fig.2 Specimen and furnace for in-situ observation. (a) Orientation of the specimen. (b) Furnace.

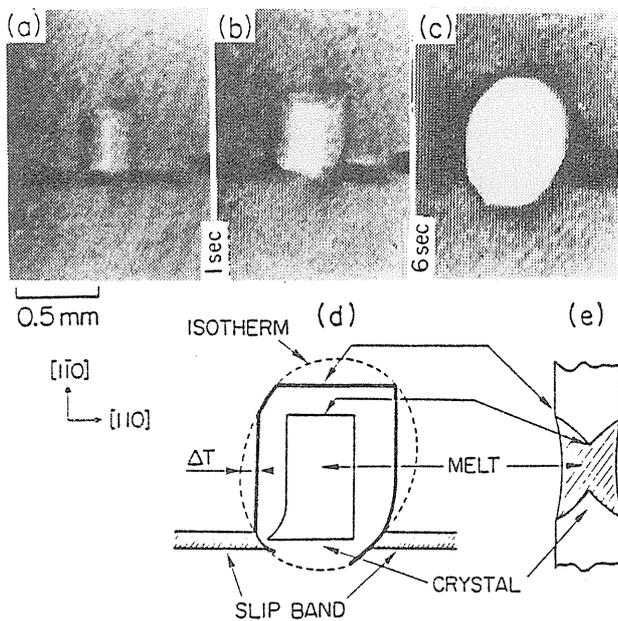


Fig.3 Melting process of InSb crystal with the faceted interface. (a)-(b) : Video topographs. (d) : Schematic illustration of the state (b). (e) : Cross section of the specimen at the state (b).

いま図3のファセット融解を成長の場合と同じ考え方、すなわち supercooling (superheating) 下での二次元結晶(融液)核の発生、成長理論にあてはめてみる。この場合も二つの極限が考えられる。一つは融解ステップの横方向の運動度  $v$  が非常に大きくて、新しい二次元核が形成されるまえに界面を sweep out してしまう場合である。すなわち

$$vh / V \gg A \quad (1)$$

ここで、 $h$  : ステップの高さ、 $A$  : ステップが sweep out する界面の有効半径(ステップの運動距離)、 $V$  : 界面に垂直方向の融解速度である。

上の不等式の左辺は、一原子層融解する時間 ( $h/V$ ) にステップが運動する距離である。図3の観察では  $V = 8 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 、 $A = 2.5 \times 10^{-2} \text{ cm}$  と見積られる。

これらの値をもちいると、 $h = 2.8 \times 10^{-8} \text{ cm}$  として(1)式は

$$v \gg 1 \times 10^4 \text{ cm/s} \quad (2)$$

を与える。Si 表面にパルスレーザー（波長：347 nm，パルス幅：2.5 ns）を照射すると，表面層は 200 m/s もの速度で融解することが確かめられている [8]。しかしこの高速の融解はレーザー照射時の極端に大きな温度勾配 ( $7.4 \times 10^9 \text{ K/m}$ ) によるものであって，図3の程度の温度勾配では(2)は満足しないものと考えられる。

もう一つの様式は，界面に多数の二次元核が形成される場合である。このときの成長速度は Hillig [9]，Voronkov [7] らにより

$$V = hN^{1/3} q^{1/6} \beta (\Delta T)^{5/6} (kT^2/\Delta H)^{1/6} \exp(-B/3) \quad (3)$$

と与えられている。ここで， $\Delta T$ ：supercooling (superheating) の最大値， $\Delta H$ ：原子当りの融解の潜熱， $\alpha$ ：単位長さ当りのステップエネルギー， $q$ ：原子の表面密度， $T_m$ ：融点， $\beta$ ：運動学的係数 ( $v = \beta \Delta T$ )， $N$ ：界面での原子の付着点の密度である。Bは臨界半径  $r^*$  をもつ二次元核形成に必要な自由エネルギーで  $B = \pi \alpha^2 / q \Delta H k \Delta T$  と表わされる。InSb について， $\Delta H = 0.25 \text{ eV/atom}$ ， $q = 8.3 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ ， $hN^{1/3} q^{1/6} \sim 1$ ， $T_m = 809 \text{ K}$  をとる。Siではステップエネルギーは固液界面エネルギー， $\sigma$ ，のおよそ $1/2$ と見積られている [7]。したがってここでも InSb の  $\sigma$  の値をもちいて [10]， $\alpha = 1.85 \times 10^{-6} \text{ erg/cm}$  とする。 $\beta/\alpha$  の値は Si と InSb で変わらないとすれば， $\beta = 42 \text{ cm/s} \cdot \text{deg}$  となる（文献 [7] では， $\beta/\alpha$  が Si と Ge で変わらないと仮定している）。これらの値と図3の  $\Delta T = 7 \text{ K}$  の結果から(3)の  $V$  を見積ると， $V = 7 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$  で観察した速度に極めて近い。結局，図3のファセット融液は superheating， $\Delta T$ ，の下で，多数の融液の二次元核が界面の結晶側に形成されながら進行するものと考えて良さそうである。すなわち，融解時には界面に中間層のような

ものは形成されないと考えられる。

### 3.2 転位の挙動と過熱

図3で横方向に伸びる黒い太い帯状の像は，結晶の過熱中，熱応力で発生した転位集団である。融解が進んでファセット面がこの転位集団に交わると，ファセットが消え，固液界面の形状は結晶の等温分布曲線に沿ったものとなる [図3 (b)，(d)]。さらに融解が進んで，界面が有転位領域を抜けると再びファセットが現れる [図3 (c)]。Si 結晶の (111) 面の成長過程で界面に垂直なバーガスペクトルの成分をもつ転位がその界面に交わると，その転位は成長ステップの供給源として作用することが以前の Si での観察で実証されている [11]。図3はその逆過程，すなわち，転位が融解ステップを供給することを示している。その結果，二次元核形成に必要な  $\text{superheating}$  は大きく低減されファセットは消滅する。[図2 (a) の試料方位関係と回折条件から図3の転位集団が界面に垂直なバーガスペクトルの成分をもつことがわかる]。このように転位から融解ステップが形成されるとステップエネルギーのため，界面の自由エネルギーが増加するので転位には本来界面には交わらないようにしようとする力がはたらくはずである。図3で転位像が安定にみえるのは多数の転位がからみあって動きにくくなっているためと思われる。

いま転位からの融解ステップの形成をらせん転位による spiral growth の逆過程として考えると spiral step 間隔  $\lambda$  は

$$\lambda = 19 \alpha T_m / q \Delta H \Delta T$$

で与えられる [12]。この式から spiral step の全長，すなわちステップによる界面の過剰エネルギーが superheating， $\Delta T$ ，に比例することがわかる。この事情は成長時の supercooling  $\Delta T$  の場合と全く同じであり，種結晶 (111) 面から伝搬する転位は界面の温度変動が大きい程界面に交わりにくくなり，低減しやすいことを示唆するものであ

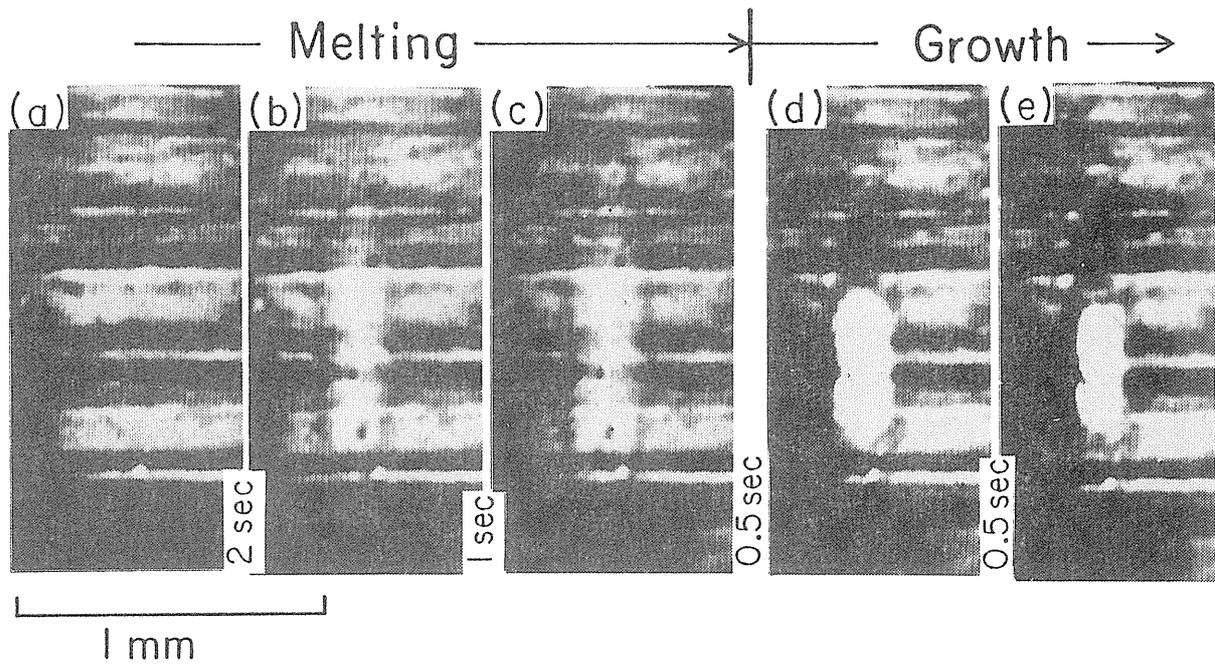


Fig.4 Video topographs showing the melting and growth sequences of HB-grown GaAs crystal.

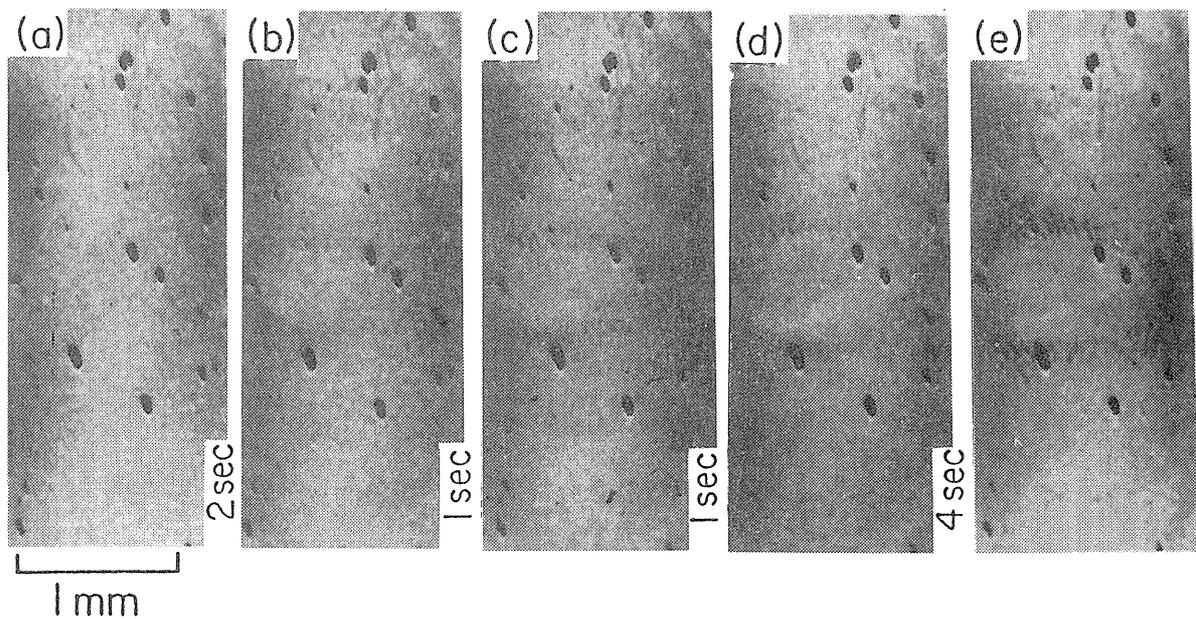


Fig.5 Video topographs showing the surface melting sequence of dislocation-free GaSb crystal.

る。

Si では転位は融解直前に不安定となり、一旦無転位化してから融解が進行する傾向がある[11]。しかし筆者らが観察した化合物半導体結晶では上述のファセット融解の場合以外には転位は融解時にも安定で融解過程に影響を及ぼすことはない。

図4にHB-GaAsの例を示す。融解は多量に転位が導入された領域（横方向のいくつかの黒い帯状の像）も比較的転位の少ない領域も目だた差がなく、一様に進行しているのがわかる（中央部の白っぽく見える融液を囲むような黒い像については後述する）。

### 3.3 不純物効果

無転位 Si では融解直前の過熱した結晶中に融滴（局所的な融解）が発生することがわかっている [5]。融解はこれら融滴が発達しながら不均一に進行する。これは結晶中に含まれる不純物酸素が固液界面エネルギーを低下するために融滴の均一核形成がわずかな過熱でも可能になったことによると考えられた [5]。（有転位結晶では過熱が起こらないため融滴は発生せず融解は一様に進行する）図5は GaSb 結晶の表面層（無転位領域）の融解過程を示すビデオトポグラフ像である。融解は表面から一様に進行し、融滴を示す像は認められない。すなわち GaSb 結晶には上述の作用のある不純物原子は存在しない。

一方、In-doped GaAs や AlGaAs 混晶のようにきわめて多量の等電子価不純物を含む結晶では融解速度が十分遅いと原子の長距離拡散が可能となり、組成分離による不均一融解が起こる。図6に In-doped LEC GaAs の例を示す。融解速度が遅い場合には [(a)-(c)], 固液界面の形状はカーボンヒーターの等温分布曲線に沿っていないことがわかる（速い場合には等温分布に沿った固液界面形状をとる [d)-(f)]）。これは低融点の InAs rich 相が局所的に形成されることによると思われる。

### 3.4 微小欠陥と過熱

3.1で融解界面は sharp であることを述べたが、では界面の結晶側、つまり融解直前の結晶は完全な状態にあるのかというと、そうでもない。図3, 4, 5の InSb, GaAs, GaSb の融解過程のトポグラフ像では融液を囲むように融解直前の領域が一段と黒く見え、結晶が変質しているのがわかる [13]。これは、Si の融解時には見られなかったものである。この像はいずれの結晶においても固化時には観察されなかったので、界面での熱歪によるとは考えにくい。またこれら結晶のV族原子の蒸発によって引き起こされている可能性もある。この場合変質は結晶の等温分布に沿って起こるこ

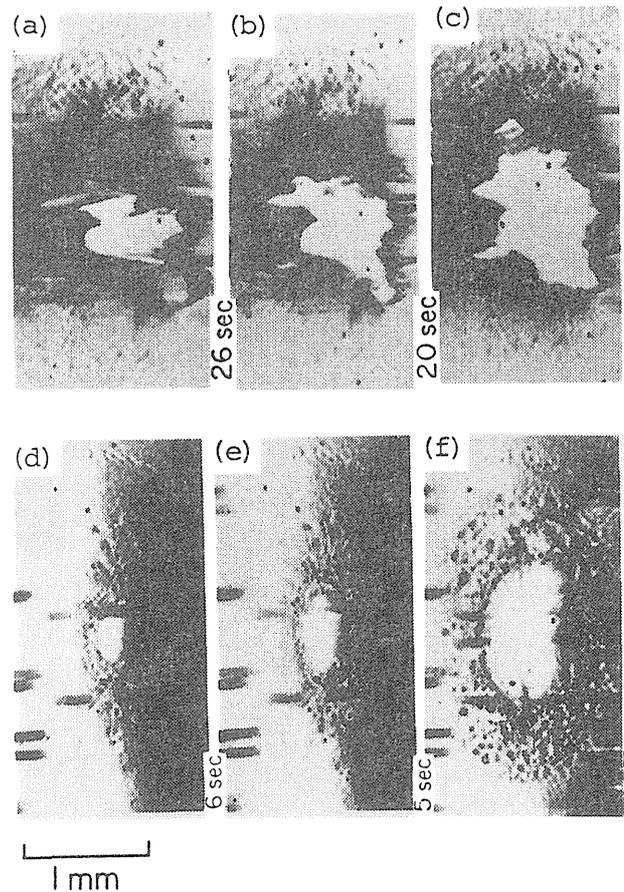


Fig.6 Effect of In on the melting process of In-doped GaAs crystals. (Video topographs) (a)-(c) : Slow melting. (d)-(f) : Fast melting.

とが期待される。しかし図3のファセット融解の例ではこの像は等温分布ではなくファセット界面に沿って認められる。このことはむしろ変質が融液との間の相互拡散によって形成されることを示唆しているように思われる。GaAs の融点近傍の相図に関する詳細な研究によれば、融点直下で液相と平衡する結晶は As-rich であることが最近わかってきている (congruent point が As-rich 側にある) [14]。こうなるとほぼ stoichiometric な GaAs 結晶が液相と平衡しながら融解するには As-rich 層が形成されねばならない。上述の変質がこのことによるかどうかはまだわからないが、すくなくともこれらの観察結果は、融解時に多量の elementary defects が導入されることを示唆している。

## 4. むすび

シンクロトロン放射光を用いた live X-ray topography による観察結果から, InSb, GaSb 結晶は融解に際して表面で過熱が起こること, またこれらの結晶は融解時に中間相のない sharp な固-液界面をもつことを述べた。これらの結果は表面理論からの予想に反するものである。ファセット融解面に交わる転位は, その面に垂直なバーガスpekトルの成分をもつ場合, 過熱が大きいほど不安定になる。従って, 種結晶からの転位の伝搬を低減する観点だけから言えば, 界面の温度変動の大きい引き上げ法が望ましい。しかしこれらの結晶では過熱した状態で, 変質相 (GaAs ではおそらく As-rich 相) が形成される。この相が微小欠陥の形成と強く関連すると思われるがその詳細な機構はまだわかっていない。今後, 良質の結晶を得るためにも, このような過熱した結晶状態をさらに詳しく調べる必要がある。

## 文献

- [1] T. Matsubara, Y. Iwasa and A. Momokita : Prog. Theor. Phys. 58, 1102 (1977).
- [2] L. Pletronero and E. Tossatti : Solid State Commun. 32, 255 (1979).
- [3] P. R. Couchman and W. A. Jesser : Phil. Mag. 35, 787 (1977).
- [4] I. Golecki and C. Jaccard : J. Phys. C11, 4229 (1978).
- [5] J. Chikawa and F. Sato : Defects in Semiconductors, ed. J. Narayan and T. Y. Tan, p.317, Amsterdam : North-Holland (1981).
- [6] T. Abe : J. Cryst. Growth, 24/25, 463 (1974).
- [7] V. V. Voronkov : Soviet Physics-Crystallography, 17, 807 (1973).
- [8] Michael O. Thompson, J. W. Mayer, A. G. Cullis, H. C. Webber, N. G. Chew, J. M. Poate and D. C. Jacobson : Phys. Rev. Lett. 50, 896 (1983).
- [9] W. Hillig : Acta Met. 14, 1868 (1966).
- [10] J. C. Brice : The Growth of Crystals from Liquids, p.92, North-Holland (1973).
- [11] J. Chikawa and F. Sato : Defects and Radiation Effects in Semiconductors, p.95. ed. R. R. Hashiguchi, Institute of Physics, Bristol, (1981).
- [12] N. Cabrera and M. M. Levine : Phil. Mag. 1, 450 (1956).
- [13] F. Sato, M. Matsui and J. Chikawa : Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Karuizawa, p.193, (1985).
- [14] K. Terashima, J. Nishio, A. Okada, S. Washizuka and M. Watanabe : J. Cryst. Growth, 463 (1986).

