



琉球大学学術リポジトリ

University of the Ryukyus Repository

Title	Si-doped GaAs単結晶の転位の上昇と二次元欠陥 - エッチング法による観測 -
Author(s)	前濱, 剛廣
Citation	琉球大学工学部紀要(28): 47-53
Issue Date	1984-10
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/12489
Rights	

Si-doped GaAs単結晶の転位の上昇と二次元欠陥¹ —エッチング法による観測—

前 濱 剛 廣*

Observation of Dislocation Climbing with Two-dimensional Defects in Si-doped GaAs Crystal by Etching Technique¹

Takehiro MAEHAMA*

ABSTRACT

Si-doped and non-doped GaAs crystals are heat-treated for 72 hours at 1000°C under 600 Torr arsenic pressure. Arrow-shaped etch figures, which have never been found on as-grown Si-doped GaAs crystals, are formed on As (111) surface of heat-treated Si-doped GaAs crystal, but these etch figures did not appear on non-doped case. The arrow-shaped etch figure corresponds to a two-dimensional defect which is formed by dislocation climbing. The dislocation climbing mechanism and the formation mechanism of the two-dimensional defect are discussed precisely and a model of the formation is proposed, which concerns with Si-impurities and As interstitials.

Key Words : Defect, Dislocation, Etch figure, Gallium arsenide.

1 まえがき

GaAs単結晶はSi単結晶に比し電子の移動度が大きく、直接遷移型のバンド構造を持っているため、高速スイッチング素子あるいは高効率の光電変換素子を形成できる材料として、Si単結晶より優れた特質を持っている。また、GaAs単結晶は光子と電子素子をモノリシック化できる可能性を持ち、将来の光コンピュータを構成する光ICの主役的材料としても注目されている。従って、無転位高品質GaAs単結晶の実現に多方面で精力的な研究開発が行われてきた。GaAs単結晶は二元化合物半導体であるため、Si単結晶に比し格子欠陥の構造およびその形成機構が複

雑であり、当初、無転位GaAs単結晶の育成は極めて困難ではないかと考えられていた。しかし、最近では結晶成長技術の進歩により無転位GaAs単結晶が育成できるようになってきた。

無転位GaAs単結晶が育成できるようになったのは、結晶成長時の不純物や温度分布の制御はもちろんのことであるが、非化学量論的組成の制御ができるようになってきたことが主要因ではないかと思われる。しかしながら、このように無転位GaAs単結晶の育成が実現できたものの、転位の発生機構と非化学量論的組成との関連についてはまだ不明な事が多いように思える。これらの関連を具体的に調べていくことは、GaAs単結晶をさらに高品質化する上で重要なこと

受付：1984年5月1日

* 琉球大学工学部電気工学科

[†] 本論文の内容については第43回応用物理学会学術講演会（1982年）にて発表。

であろう。これまで、圧力の制御されたAs雰囲気中でGaAs単結晶を熱処理することによっても、その非化学量論的組成をある程度制御できると考え、As圧と転位の増殖および積層欠陥の形成との関連について調べ報告してきた。^{1), 2)}

本論文では、熱処理によるGaAs単結晶の転位の上昇運動とそれに伴って形成される二次元欠陥およびそれらとAs圧との関連について述べた。まず、熱処理前後のエッチ像を比較し、熱処理後の試料に特有な形状のエッチ像（以下矢型エッチ像と呼ぶ）が転位の上昇により形成された二次元欠陥に対応することを示

した。更に、繰り返しエッチング法により矢型エッチ像の変化を調べ、転位線全体の上昇運動の軌跡を示した。その結果、試料表面よりも内部で転位の移動距離が大きくなっていることがわかった。そのことより、転位の上昇運動の機構および二次元欠陥の形成機構と不純物Si元素およびAs圧との関連について考察を行った。

2 実験方法

実験に用いたGaAs単結晶試料AおよびBの特性をTable 1に示す。

Table 1 Characteristics of the used GaAs Crystals.

試料	不純物	キャリア密度 (cm^{-3})	抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	移動度 ($\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$)	E. P. D (cm^{-2})	結晶成長法
A	Si	$9.0 \sim 10 \times 10^{17}$	$2.3 \sim 2.5 \times 10^{-3}$	$2.5 \sim 3.0 \times 10^3$	~ 1400	ポートグロウン
B	non	$3.4 \sim 3.5 \times 10^{16}$	$42 \sim 43 \times 10^{-3}$	$4.2 \sim 4.3 \times 10^3$	~ 9400	ポートグロウン

試料はA, Bとも{111}面に切り出されたウェハーより約3mm角に整形し、粒径約1 μ のアルミナによる研摩の後、硫酸系エッチャント³⁾ ($5\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$)で鏡面に仕上げた。次に、RC-1エッチャント ($5\text{H}_2\text{O} + 3\text{HNO}_3 + 2\text{HF} + \text{AgNO}_3$ ($2.4 \times 10^{-3} \text{mol}$))によるエッチ像の観測を行った。再び鏡面にして次の方法で熱処理した。

試料A, Bを同時に金属Asとともに透明石英管に

真空封入した。Fig. 1に示す温度分布に設定した電気炉へ試料の封入された石英アンプルを入れ、72時間熱処理した後、石英アンプルを水に入れ室温まで急冷した。熱処理温度は1000℃で、熱処理中試料のまわりのAs蒸気圧が600Torrになるように電気炉の温度を設定した。試料側のAs圧 P_{As} は、その温度を T_{GaAs} 、金属As側の温度を T_{As} およびAs₄飽和蒸気圧を P_{As} とすると次式で計算される。⁴⁾

$$P_{As} = P'_{As} (T_{\text{GaAs}} / T_{As})^{1/2}$$

熱処理後の試料については、研摩と鏡面エッチングおよびRC-1エッチングを組合せて、表面から内部にかけて所望の{111}面上のエッチ像を観測した。表面から観測面までの距離は、研摩あるいはエッチングにより除去された重量より算出した。

試料を真空封入するための石英管を次の方法で洗浄した。石英管にトリクロルエチレンを満たしたまま一昼夜放置し、そのまま超音波洗浄器にかけ、エチルアルコール、純水の順ですすいだ。次に、純水で50%に薄めたHFで約15分間エッチングし、更に純水で何回も洗浄した。その後、真空びき (1×10^{-5} Torr)しながら1050℃で4時間空焼きを行い、試料を入れる直前まで真空状態に保っていた。

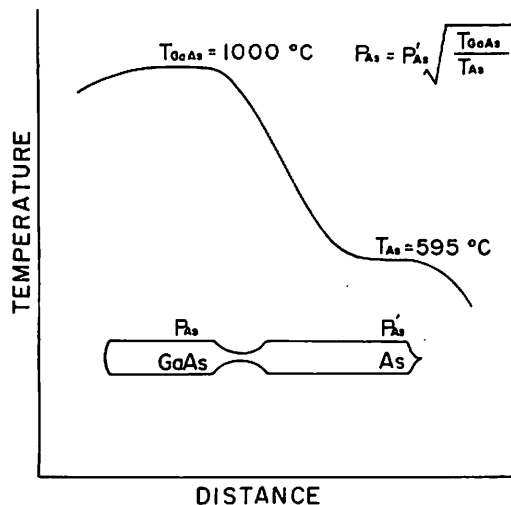


Fig. 1 Temperature profile of electric furnace.

3 実験結果

Fig. 2 は試料Aの熱処理前後のRC-1 エッチ像を比較したものである。上図が熱処理前のAs ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面のエッチ像を表わし、下図が熱処理後As (111) 表面から82 μm 内部のAs ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面上のエッチ像である。熱処理後のエッチ像の中に、三角形のピットから線状のエッチグループが伸びている形状の像(以下これを矢型エッチ像と呼ぶ)が見られるが、これらは熱処理前には全く観測されていない形状のエッチ像である。従って、熱処理後の試料に特有なこの矢型エッチ像は、熱処理によって形成された何らかの格子欠陥に対応するものであると考えられる。

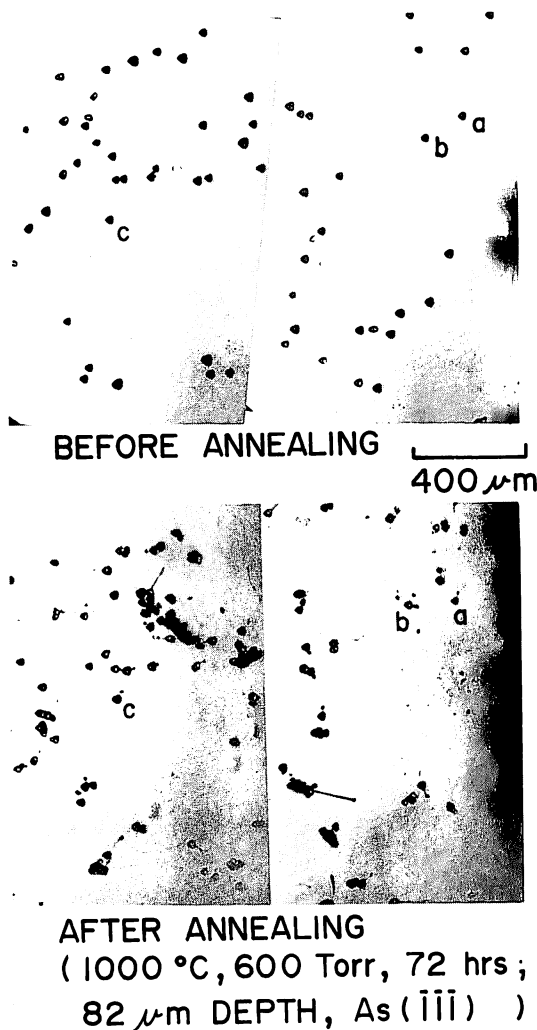


Fig. 2 Etch figures on As ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) surface before and after annealing.

Fig. 3 は矢型エッチ像の方向性を調べるため、($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面上に形成されたフランク型積層欠陥に対応するエッチグループと矢型エッチ像を比較したものである。上図が矢型エッチ像とその拡大像で、下図がフランク型積層欠陥に対応するエッチグループとその拡大像である。²⁾ いずれのエッチ像もAs ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面上にRC-1 エッチングにより形成されたものである。図から明らかなように、積層欠陥に対応するエッチグループはその方向が、 $[\bar{1}01]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$ の3方向に限られ、エッチグループの両端には積層欠陥をとり囲む部分転位に対応する三角形のエッチピットが形成されているのが特徴である。一方、矢型エッチ像は、一方の端に転位線に対応すると考えられる三角形のエッチピットを持つが、他端にはこのようなピットは形成さ

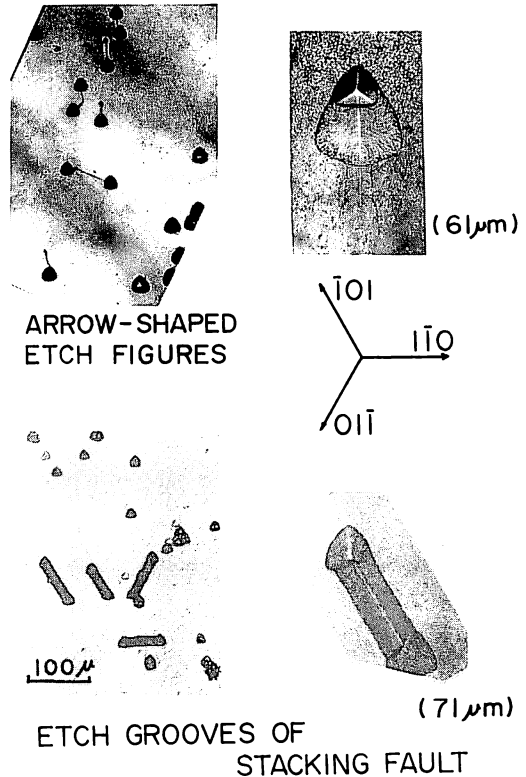


Fig. 3 Arrow-shaped etch figures and etch grooves of stacking faults.

れていない。また、矢型エッチ像は、図から判断して、積層欠陥に対応するエッチグループほど明確な方向性を持っていないようである。Fig. 4 は、観測された矢型エッチ像の方向分布を示したものである。図中の

○印は一本の矢型エッチ像に対応する。この図からわかるように、矢型エッチ像はあらゆる方向に分布しているが、特に、 $[\bar{1}2\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に多く分布している。以上のことから矢型エッチ像は何らかの二次元欠陥（面状欠陥）に対応したものと考えられるが、積層欠陥のように結晶構造から決定される明確な構造はもっていないようである。しかし、矢型エッチ像の方向分布はある特定の方向に多く分布しているため、その二次元欠陥の形成には結晶構造による拘束がある程度作用しているものと考えられる。

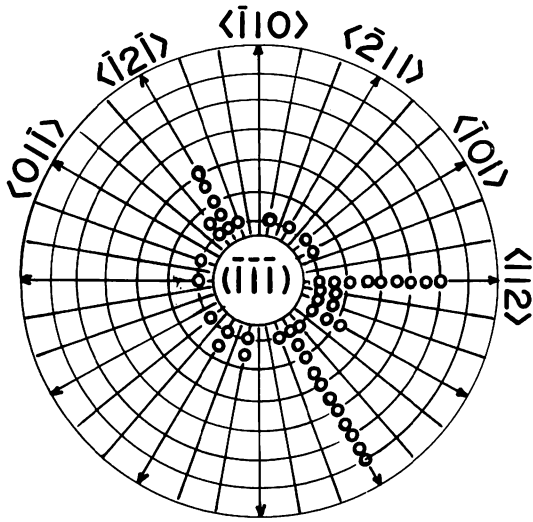


Fig. 4 Direction distribution of arrow-shaped etch figures.

次に、矢型エッチ像に対応する二次元欠陥の立体構造を把握するため、研磨、鏡面エッチングおよびRC-1エッチングを適当に組み合わせ、試料の厚さ方向（ $[111]$ 方向）の深さに対する矢型エッチ像の長さの変化を調べた。Fig. 5は、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向を向く典型的な矢型エッチ像の $[111]$ 方向に対する変化の様子を示したものである。図に示されているように試料の厚さは $400\mu\text{m}$ である。図中の実線と点線はいずれもエッチング像の観測面を表わしているが、実線は研磨と鏡面エッチングの後RC-1でエッチングした観測面を、点線はRC-1エッチングを施した観測面を示している。従って、点線が続けて表わされているところはRC-1エッチングを繰り返し行ったことを意味する。RC-1エッチングを続けて何回も繰り返すと、エッチピットが大きくなり矢型エッチ像の観

測が困難になるので、研磨と鏡面エッチングで大きくなったエッチピットを除去し、再びRC-1エッチン

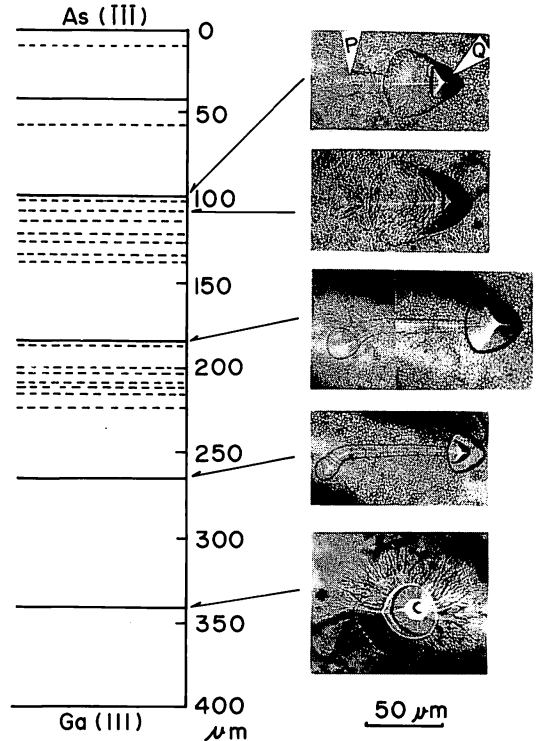


Fig. 5 Variation of arrow-shaped etch figures by repetition etching.

グを繰り返し矢型エッチ像を観測した。図に示した写真は、それぞれ矢印で示した観測面上の同一二次元欠陥に対応する矢型エッチ像である。上の四つの写真は、いずれもAs ($\bar{1}\bar{1}1$)面に形成されたエッチング像であるが、最下位の写真は試料の反対側の面を研磨エッチングして得られたもので、Ga (111)面上に形成されたエッチング像である。最上位の写真に示したように、矢型エッチ像の三角形のエッチピットが形成されている端をQ点、他端をP点とする。

Fig. 6は、Fig. 5で説明した測定に基づき、矢型エッチ像のPおよびQ点が試料の厚さ方向（ $[111]$ 方向）に対し観測面（As ($\bar{1}\bar{1}1$)面またはGa (111)面）上でどのように変位するかプロットしたものである。この図からわかるように、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向の矢型エッチ像に対応する二次元欠陥の立体構造は、 $(1\bar{1}0)$ 面上にあり試料内部で幅広く表面に近づくに従って細くなるという形状である。

以上はSiがドーブされた試料Aについての観測結果であるが、不純物がドーブされていない試料Bについては、試料Aで観測された矢型エッチ像は全く観測されなかった。

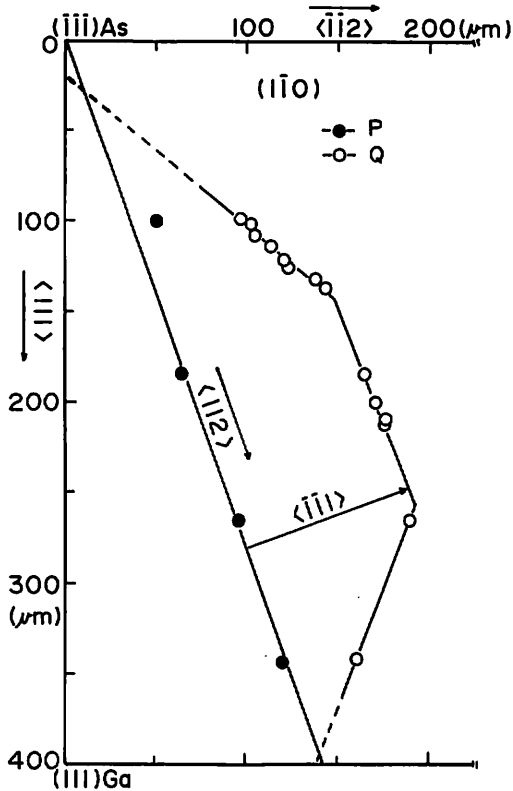


Fig. 6 Profile of displacement of P and Q points on every etched surface.

4 考察

実験結果で示したように、矢型エッチ像は熱処理によって形成される二次元欠陥に対応するものである。ここでは、この二次元欠陥の形成機構について考察する。

Fig. 2において、熱処理後のエッチング像のa, b, cはいずれも矢型エッチ像を示しているが、これらは熱処理前の転位エッチピットa, b, cとそれぞれ対応している。従って、矢型エッチ像に対応する二次元欠陥は、熱処理前の試料に元来存在していたオリジナル転位が源となって、熱処理によって形成されたと考えられることができる。矢型エッチ像のQ点(三角形のピット)がオリジナル転位に対応すると考えると、二次元

欠陥の形成を次のように推論できる。つまり、Fig. 5において、熱処理前Pの位置にあったオリジナル転位が、熱処理により運動しQの位置に至るが、その間オリジナル転位が掃いた面上に何らかの機構で欠陥が形成されたと考える。熱処理中の転位の運動には必ず運動と上昇運動とがあるが、ここでは転位の運動の跡に欠陥が形成されることを説明する必要があるので、物質の移動を伴う上昇運動を考えるのが妥当である。

刃状転位は空格子を吸収して正の上昇運動をする。逆に、空格子を放出するか格子間原子を吸収して負の上昇運動をする。熱処理温度に対し転位の周囲に過飽和の空格子があれば、転位は正の上昇運動を生ずるが、その運動の跡にはせいぜい空格子濃度の変化が生ずる程度で二次元欠陥の形成には至らないであろう。格子間原子を吸収する負の上昇運動でも母材元素であるGa, Asを吸収して上昇運動が起っているのであれば、正の上昇運動と同様に何ら二次元欠陥を形成することはないと考えられる。しかし、不純物元素が過剰に存在し、それが転位に吸収されることによって転位の上昇が起こる場合、転位が上昇によって掃いた面上に不純物元素が組み込まれそれが二次元欠陥となるであろう。従って、単結晶中の不純物が転位の上昇運動に寄与するだけの濃度に達している場合のみ、このような二次元欠陥が熱処理によって形成されると考えることができる。Si濃度が高い試料Aのみに矢型エッチ像が観測され、不純物をドーブしていない試料Bには矢型エッチ像が観測されないという実験結果は、上述した二次元欠陥の形成機構を示唆するものと考えられる。

次に、Si不純物がどのような構造で二次元欠陥に組み込まれているかについて考察する。GaAs単結晶は閃亜鉛鉱型構造であるが、GaとAsを対として考えると面心立方構造となる。従って、GaAs単結晶の転位を考えると面心立方構造の転位と対応させて考えると理解されやすい。面心立方構造の転位の上昇運動に寄与する空格子あるいは格子間原子は、GaAs単結晶では空格子対あるいは格子間原子対として考える必要がある。従って、Si不純物が転位の上昇に寄与するとき、Si-Si, Si-As, Ga-Si対のいずれかの形で転位に吸収され二次元欠陥として組み込まれていくと考えられる。

では、これら3種の原子対のいずれが今問題にして

いる矢型エッチ像に対応する二次元欠陥を説明するのに最適か考える。Si-Si対が二次元欠陥を形成しているとすれば、Ga-As対に比しSi-Si対は原子間隔が小さいので二次元欠陥の部分は大きな格子歪を生じていることになる。このような状態になっている二次元欠陥のエッチング像は、Fig. 3に示したフランク型積層欠陥に対応するエッチグループに匹敵するほど明確なエッチグループになると考えられる。しかし、観測された矢型エッチ像の線は、積層欠陥に対応するエッチグループに比して非常に弱いものである。また格子歪が大きければX線トポグラフでも強いコントラストを生じ、このような二次元欠陥のX線像が撮影できるはずである。しかし、今のところX線トポグラフにはこのような二次元欠陥の像は観測されていない。⁵⁾従って、試料AにドーブされているSi濃度の程度ではSi-Si対の二次元欠陥は生じていないと考えられる。

Ga-Si対かSi-As対かについては、今のところ明確な判断をすることはできないが、次の二つの理由でSi-As対が妥当ではないかと考えている。一つは、Si原子はAs空格子点よりもGa空格子点に入りやすい⁶⁾ということ、つまりSi-As対が形成されやすいということである。他の一つは、As原子の方がGa原子よりも結合半径が小さいので、As原子がGa原子に比し格子間原子になりやすいと考えられることである。Si-As対が転位の上昇運動に寄与していると考え、Siの他に熱処理温度でAs格子間原子が過飽和状態になっている必要がある。GaAs単結晶を成長させるとき、GaAsを化学量論的組成に保つための最適As圧は約1 atm⁷⁾と考えられており、ボート成長法ではそのAs圧に設定して結晶を成長させるのが普通である。その制御が完全なものであれば完全結晶が育成されるはずであり、逆に転位が存在する結晶はAs圧の制御が完全でなく、従って過剰のAs格子間原子が単結晶の中に凍結されている可能性は十分に考えられる。

以上のように二次元欠陥の形成機構を考えると、Fig. 6で示した二次元欠陥の形状、つまり試料内部で幅広く表面に近づくにつれ細くなっているということの説明は以下ようになる。熱処理が開始されると転位は周囲の過剰Si原子とAs格子間原子を吸収し

て上昇運動をすると同時に二次元欠陥の形成を始める。ところが試料表面にも過剰SiとAs格子間原子は吸収されるので、表面へのそれらの拡散が生じる。従って、SiあるいはAs格子間原子濃度が低下しもはや転位の上昇をひき起さない領域が、熱処理時間とともに試料内部へ進入していく。よって表面に近い部分はそれだけ早く転位の上昇が止り、同時に二次元欠陥の形成も止る。しかし内部までその領域が到達するには時間がかかり、その間二次元欠陥の形成が続けられていると解釈される。

なお本実験では熱処理中のAs圧は600Torrに設定した。1000℃における最適As圧(GaAsを化学量論的組成に保つためのAs圧)は約170Torr⁸⁾であるので、本実験は高As圧で熱処理を行ったことになる。従って、表面へのAs格子間原子の拡散はなく、As格子間原子の濃度は過剰のまま保たれるので、この場合、転位の上昇運動の停止はSi濃度の低下に起因すると考えることができる。一方低As圧熱処理の場合は、表面から過剰濃度のAs空格子が拡散してくると考えられるので、いったん形成された二次元欠陥でも、Si原子がAs空格子に捕えられ破壊されることが考えられる。実際、試料Aと同じ特性の結晶を、As圧10Torrとした他は同条件で熱処理すると全く矢型エッチ像が観測されないという結果を得ている。現在As圧をいろいろ変えた熱処理実験を進めている。

5 まとめ

本研究で得られた結果は以下の通りである。高濃度Si-doped GaAsを高As圧下で熱処理した試料をエッチングすると矢型エッチ像が観測される。この矢型エッチ像は転位が上昇運動した跡に形成される二次元欠陥に対応するものである。この二次元欠陥の形成機構を次のように推論した。つまり、過剰Si原子およびAs格子間原子がSi-As対で転位に吸収され転位の上昇運動をひき起し、転位が上昇運動で掃いた面上にSi原子が粗込まれ、その領域が二次元欠陥となるのであろう。

本論文は、昭和56年度の卒業研究生であった新井武生君の一年にわたる熱心な実験の結果をまとめたものであることを記して感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 前浜剛廣, 富山能省, 吉田重知 : 応用物理 43 (1974) 44
- 2) T. Maehama, N. Toyama, S. Yoshida : Jpn. J. Appl. phys. 19 (1980) 1427
- 3) M. S. Abrahams : J. Appl. phys., 35 (1964) 3625
- 4) 佐々木義智 : 学位論文 (東北大学)
- 5) 前浜剛廣, 安富祖忠信 : 第44回応用物理学会学術講演会予稿集, 25p-E-16 (1983)
- 6) 西沢潤一, 篠崎 慧 : 半導体研究 12 (1976) 359
- 7) 赤井慎一, 藤田慶一郎, 鬼頭信弘, 最新化合物半導体ハンドブック (サイエンスフォーラム社) P67 (1982)
- 8) J. Nishizawa et al : Jpn. J. Appl. phys. 13 (1974) 46