

Title	III-V族化合物半導体中における点欠陥の電子励起誘起反応
Author(s)	大野, 裕
Citation	大阪大学低温センターだより. 1999, 105, p. 7-11
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/6898">https://hdl.handle.net/11094/6898</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# III-V族化合物半導体中における点欠陥の 電子励起誘起反応

理学研究科 大野 裕 (内線5753)

## 1 はじめに

物質に高エネルギーの光や荷電粒子(電子やイオンなど)を照射すると、そのエネルギーの一部または全部を受け取ってその物質中の一部が電子的に励起状態となる(イオン化)。このような状態はエネルギー的には不安定であるために一定の寿命でもとの状態(基底状態)へ戻ろうとするが、その寿命があるていど長いとまわりの原子との相互作用で別の原子構造へと変わることがある。このような現象は、ハロゲン化アルカリなどのイオン結晶中の正孔や励起子の自己束縛中心<sup>1)</sup>で良く知られている。半導体結晶の場合、電子の励起状態の寿命が短いためにイオン化の効果が原子構造に与える影響は小さいと考えられてきた。ところが近年、高密度の電子線やイオンビームの照射によるアモルファス化<sup>2, 3)</sup>にみられるような、強励起によるイオン化が影響したと思われる大きな原子変位をとまらぬ現象が報告されはじめた。非平衡状態を経由して熱平衡状態とは異なるあたらしい安定構造を形成するこれらの手法は、新機能物質の創製という観点からもたいへん興味を持たれ、すでに一部の結晶成長法に応用されている<sup>4)</sup>。

標題にある電子励起状態での点欠陥反応は、イオン化の効果を知らなくてもっとも基礎的な問題と思われるが、まだ良く分かっていないことが多い。ここでは、III-V族化合物半導体中でみられる格子間原子の電子励起誘起反応についての最近の研究を紹介する。

## 2 電子励起誘起反応による格子間原子対の形成<sup>5-7)</sup>

### 2-1 格子間原子集合体の形成

図1は200 keV電子線を室温で照射したGaP試料の電子顕微鏡写真である。(a)は照射のすぐあと、(b)は照射のあとに1000 Kで熱処理を加えた試料をあらわす。(b)には電子を照射した領域にちいさな白い粒状の模様が見える。くわしい解析から、それらは格子間原子が特定の原子面にそって円盤状に集まったものだと分かった。

同様の手法により、類似の格子間原子の集合体はInP<sup>7)</sup>やGaAs<sup>8)</sup>などほかのIII-V族化合物半導体にも形成された。これらの集合体は、1)電子線からエネルギーを受け取った原子が格子位置からはじき出されて点欠陥(格子間原子や原子空孔)を形成し、2)そのうちの格子間原子が移動・集合、してできたものである。集合体の形成過程を系統的に調べる、すなわちマクロな集合体の数やサイズが電子線の照射条件や熱処理条件でどう変わるかを調べることから、ミクロな原子の電子励起状態でのふるまいを理解できた。以下にGaPでのくわしい実験・解析結果を紹介する。

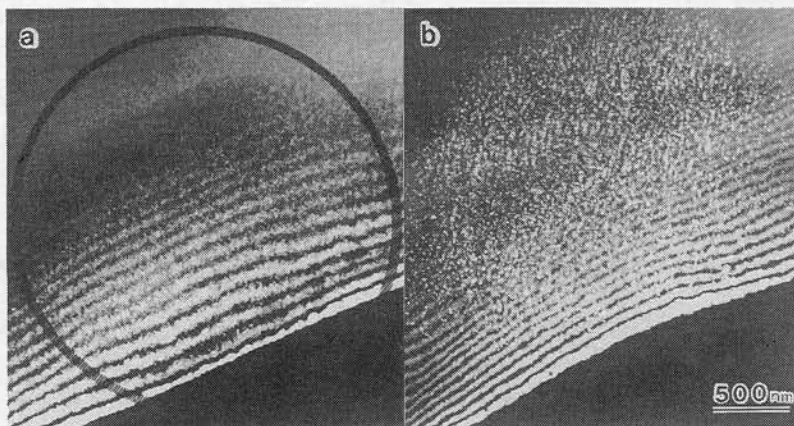


図1 200 keV電子線を照射したGaPの電子顕微鏡写真。a) は照射直後のもので、丸印に照射領域を示す。b) は照射後に1000 Kで熱処理を加えたあとのa) と同じ領域の写真。

## 2-2 格子間原子集合体の成長

格子間原子集合体の成長過程を電子顕微鏡の中で逐次観察したところ、集合体は電子線照射のみでは観察されず(図1 a)、照射後の熱処理の初期の段階ではじめて形成されるのがわかった。集合体の数は熱処理のあいだで変わらず、サイズだけが変化した。それぞれの集合体のサイズ $r$ は、熱処理時間 $\tau_m$ の関数として次式でよくあらわされることを見出した。

$$r = r_0 \cdot \tanh(A \tau_m) \quad (1)$$

最終到達サイズ $r_0$ や成長速度 $A$ は熱処理温度 $T_m$ によって変化し、 $T_m$ が高いほど $r_0$ も $A$ もおおきな値となった。

つぎに高分解能電子顕微鏡写真から集合体の構造を調べ、集合体中での単位面積あたりの格子間原子の数 $\sigma$ を求めた( $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ )。この値と、単位体積あたりの集合体の数 $C_L$ と最終到達サイズ $r_0$ の測定から集合体に集まった全格子間原子数 $C_L(\infty)$ を見積もることができる。図2に示すように、照射条件(照射量と照射温度)が同じなら $C_L(\infty)$ は熱処理温度によらないことがわかった。 $C_L(\infty)$ は、1) 照射温度が一定なら照射量の2乗に比例して増加し(図3)、2) 照射量が一定なら300Kをさかいに照射温度の低温側と高温側で減少する(図4)のがわかった。

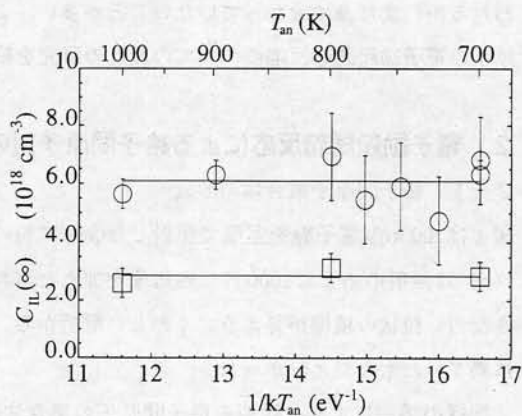


図2 格子間原子集合体に集まってきた格子間原子の総数 $C_L(\infty)$ と熱処理温度 $T_m$ の関係。熱処理のまえに、四角で $8.25 \times 10^{21}$ 、丸印で $1.65 \times 10^{22}$ 個/ $\text{cm}^{-2}$ の電子を室温で照射している。

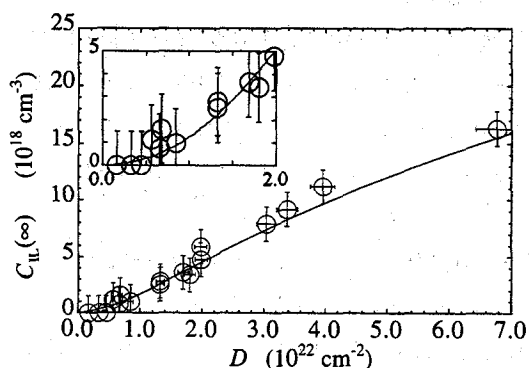


図3 格子間原子集合体に集まってきた格子間原子の総数 $C_{IL}(\infty)$ と電子線の照射量 $D$ の関係。照射温度はすべて室温。照射の初期には数密度は照射量の2乗に比例して増える(挿絵)。

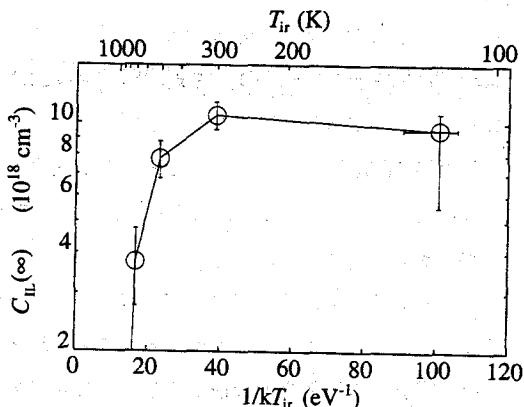


図4 格子間原子集合体に集まってきた格子間原子の総数 $C_{IL}(\infty)$ と電子線の照射温度 $T_{ir}$ との関係。電子の照射量はすべて $4.0 \times 10^{22}$ 個/cm<sup>2</sup>。

### 2-3 格子間原子対の形成モデル

実験結果をくわしく調べてみると、電子励起状態での格子間原子のおもしろい挙動を知ることができた。すなわち、図5に模式的にしめしたように、

- 1) 集合体は2つの格子間原子(格子間原子対)を基本単位として形成し、
- 2) その格子間原子対は電子線照射中(電子励起状態)だけに形成され、
- 3) いちど形成された格子間原子対は原子空孔とは反応せずに集合体となる、  
(孤立型格子間原子より格子間原子対の方が安定)

というおもしろい結論が導きだされる。1)については集合体中の全格子間原子数 $C_{IL}(\infty)$ が照射量 $D$ の2乗に比例して増加する(図3)ことから容易に理解できるであろう。照射により導入される孤立型の格子間原子が離合集散して集合体を形成する場合、 $C_{IL}(\infty)$ は $D$ の2乗ではなく1乗に比例する。格子間原子どうしが作

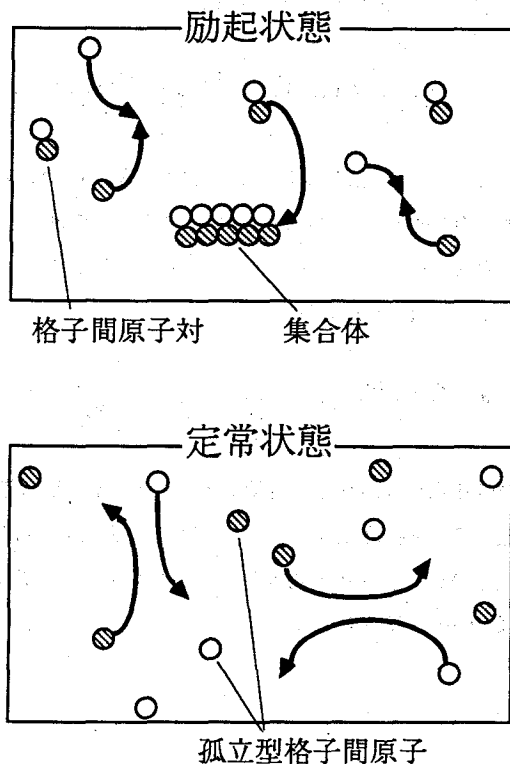


図5 試料中での格子間原子の動きの模式図。電子線照射がある場合(励起状態)とない場合(定常状態)では、まったくちがう挙動をしめす。

用して形成（2次反応）された対が集合すると考えれば、実験結果をもっとも自然に説明できる。2) については $C_{\pi}(\infty)$ が、照射条件が同じなら熱処理温度 $T_m$ によらない（図2）ことから理解される。理論計算によると、形成される格子間原子対の数は照射で導入されるすべての格子間原子のうちのほんの数パーセントであり、残りの大部分は孤立型の格子間原子として存在することが示される。それらの孤立型の格子間原子が熱的に動き回って電子線照射をしていないときにも格子間原子対が形成されるとすれば、 $C_{\pi}(\infty)$ は $T_m$ の関数として変化するはずである。3) についても2) とまったく同様の考察から理解できる。

これら3つの結論をふまえて試料中での点欠陥反応モデルを作り、 $C_{\pi}(\infty)$ と $D$ の関係を数値的にシミュレーションした結果は実験結果とよい一致を示した（図3の実線）。照射温度によって形成量が変わる（図4）のは孤立型の格子間原子の動きやすさ（移動度）によると理解される。すなわち格子間原子対は孤立型格子間原子の電子線照射下での離合集散の結果として形成されるので、それらが自由には動き回れない低温においては対の形成が抑制される。また、高温においては格子間原子どうし以外に孤立型の格子間原子と原子空孔の再結合反応（対消滅）も活発になるため、やはり格子間原子対の形成は抑制される。

モデルをもとに、集合体のサイズ $r$ と熱処理時間 $\tau_m$ の関係を解析的にもとめると

$$r = \left\{ \frac{C_{\pi}(\infty)}{2\pi\sigma C_L} \right\}^{0.5} \cdot \tanh \left[ \alpha M_{\pi} \left\{ \frac{\pi C_L C_{\pi}(\infty)}{2\sigma} \right\}^{0.5} \tau_m \right] \quad (2)$$

となる。ここで $M_{\pi}$ は格子間原子対の移動度、 $\alpha$ は集合のしやすさをあらわす定数である。この理論式は実験からえられた式（1）と完全に一致している。

（1）、（2）式より、

$$r_0 A = \frac{\alpha C_{\pi}(\infty)}{2\sigma} M_{\pi} = \frac{\alpha C_{\pi}(\infty)}{2\sigma} M_0 \exp \left\{ -\frac{E_m}{kT_m} \right\} \quad (3)$$

の関係式が導かれた。実験でえられた $r_0 A$ と熱処理温度 $T_m$ の関係をあらわしたのが図6である。（3）式との比較より格子間原子対の拡散エネルギー $E_m$ は0.9 eVと見積もられた。

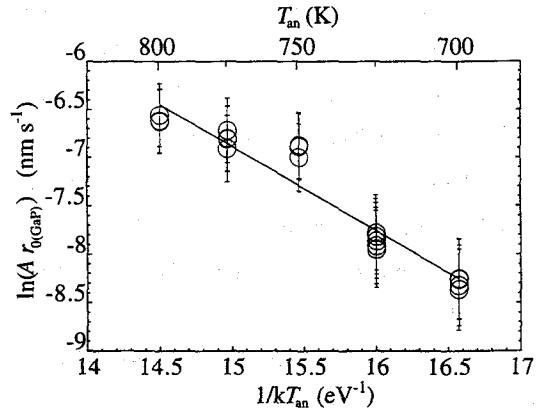


図6 格子間原子集合体のサイズ $r_0$ と成長速度 $A$ の積と、熱処理温度 $T_m$ との関係。 $r_0 A$ の対数は $T_m$ の逆数に比例して減る。

### 3 おわりに

透過型電子顕微鏡をもちいたIII-V族化合物半導体中における電子線照射下での点欠陥反応の研究について紹介した。電子励起状態のみ格子間原子対が形成され、その離合集散により格子間原子の集合体が形成されるのを見出だした。くわしい解析から、格子間原子は単独（孤立型）で存在するよりもペアで存在するほうが安定であることがわかった。誌面の都合上ここでは紹介できなかったが、同じ試料の電子顕微鏡内その場可視分光測定の結果<sup>9)</sup>もこれらの結論を支持している。強い電子励起状態ではこれまでに知られていないおもしろい現象がまだまだ見つかる可能性が高いので、今後とも研究を進めて行きたい。

### 参考文献

- 1) たとえば、*Physics of Color Centers*, edited by W. B. Fowler (Academic Press, New York, 1968).
- 2) 保田英洋, 森博太郎, 木下清文, 電子顕微鏡 33, suppl. 1, 200 (1998).
- 3) H. Inui, H. Mori, A. Suzuki, H. Fujita, *Philos. Mag. B* 65, 1 (1992).
- 4) S. Matsui, T. Ichihashi, M. Baba, A. Satoh, *Superlattices Microstruct.* 7, 295 (1990).
- 5) Y. Ohno, S. Takeda and M. Hirata, *Phys. Rev. B* 54, 4642 (1996).
- 6) Y. Ohno, S. Takeda, and M. Hirata, *Mat. Sci. Forum* 196-201, 1279 (1995).
- 7) Y. Ohno, N. Saitoh, S. Takeda and M. Hirata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, 5628 (1997).
- 8) J. H. Neethling, *Proc. 13th Int. Cong. on Electron Microsc.*, edited by B. Jouffrey and C. Colliex (Paris, 1994), p101.
- 9) Y. Ohno and S. Takeda, *J. Electron Microsc.* 45, 73 (1995).