

# 高压巨大ひずみ加工によるバルク状 Si および Ge 半導体のナノ結晶化と準安定相創成

生駒 嘉史\*

## 1. はじめに

IV 族元素であるシリコン (Si) やゲルマニウム (Ge) は、室温での禁制帯幅がそれぞれ 1.12 eV および 0.66 eV の間接遷移型半導体である。常温常圧下ではいずれもダイヤモンド構造の Si-I/Ge-I であるが、高圧力を印加すると、図 1 に示すように 10 GPa 付近で  $\beta$ -Sn 構造の Si-II/Ge-II 高压相へ相変態する<sup>(1)</sup>。高压相から大気圧まで減圧すると、Si では菱面体 (r8) の Si-XII を経由して体心立方晶 (bc8) の Si-III が準安定相として得られる<sup>(2)</sup>。また Ge の場合、減圧により室温では単純正方晶 (st12) の Ge-III が現れる<sup>(3)</sup>、急速減圧もしくは低温では bc8 構造の Ge-IV が現れる<sup>(4)(5)</sup>。Si-III、Si-XII および Ge-III は、禁制帯幅がそれぞれ 30 meV<sup>(6)</sup>、0.24 eV<sup>(7)</sup> および 0.59 eV<sup>(8)</sup> であること、さらに Ge-IV は半金属であることから<sup>(9)</sup>、非ダイヤモンド構造の準安定相を利用した Si および Ge の新規特性発現が期待される。

これらの準安定相を得る方法には、ダイヤモンドアンビルセル<sup>(10)</sup> (図 2(a)) やマルチアンビルセル<sup>(11)</sup> (図 2(b)) などの高压実験装置、試料表面へのインデンテーション<sup>(12)</sup> (図 2(c)) が挙げられるが、著者等は高圧力を利用した材料プロセスである巨大ひずみ加工 (Severe Plastic Deformation, SPD) 法<sup>(13)-(15)</sup> に注目した。特に高圧力 (~GPa) 下でアンビルを回転させる High-Pressure Torsion (HPT)<sup>(16)(17)</sup> (図 2(d)) は、脆性材料にも適用可能である。HPT 加工において、試料に付与されるせん断ひずみ  $\gamma$  は、試料中心からの距離  $r$ 、試料厚さ  $t$ 、アンビル回転数  $N$  をもちいて、

$$\gamma = \frac{2\pi r N}{t} \quad (1)$$

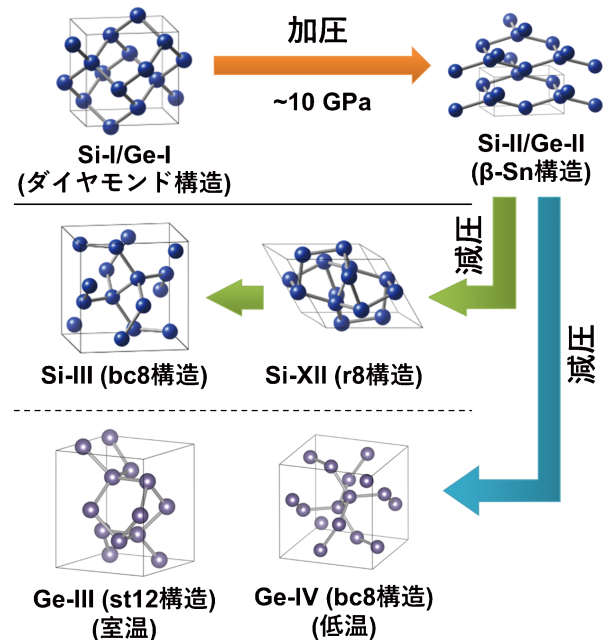


図 1 Si および Ge の高压相変態と準安定相形成。  
(オンラインカラー)

と表される<sup>(16)</sup>。したがって、アンビル回転数を増加させることで、大量のせん断ひずみを導入することが可能である。近年では、セラミックスや半導体試料へ HPT 加工を行い、結晶粒微細化や準安定相、格子欠陥導入による光学的特性などの機能向上を図る研究が注目されている<sup>(15)(18)-(20)</sup>。

著者は最近の研究より、半導体材料の Si<sup>(21)-(25)</sup>、Ge<sup>(26)-(28)</sup>、GaAs<sup>(29)</sup> の HPT 加工による結晶粒微細化や相変態に伴う物性変化を Overview 論文としてまとめた<sup>(30)</sup>。本

\* 九州大学大学院工学研究院；助教 (〒819-0395 福岡市西区元岡744)

Production of Nanograins and Metastable Phases in Bulk Si and Ge Semiconductors Using Severe Plastic Deformation under High pressure; Yoshifumi Ikoma\* (\*Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

Keywords: phase transformation, metastable phase, severe plastic deformation, high-pressure torsion, photoluminescence, resistivity, silicon, germanium

2021年7月26日受理 [doi:10.2320/materia.60.706]

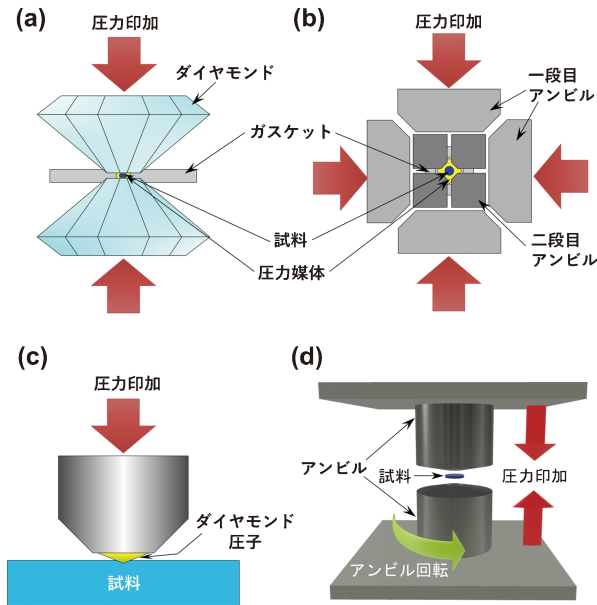


図2 高圧を利用した実験方法：(a)ダイヤモンドアンビルセル<sup>(10)</sup>，(b)マルチアンビルセル<sup>(11)</sup>，(c)インデンテーション<sup>(12)</sup>，(d)High-Pressure Torsion (HPT)<sup>(16)</sup>。(オンラインカラー)

稿では、Si および Ge の HPT 加工に伴う準安定相形成と特性変化について紹介するとともに、シンクロトロン光を用いたアニールに伴う相変態その場観察<sup>(31)</sup>や、 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  結晶を用いた HPT 加工による準安定相探索<sup>(32)</sup>について紹介する。

## 2. Si および Ge の HPT 加工に伴う準安定相形成と特性変化

Si および Ge を HPT 加工すると、Si-I/Ge-I と準安定相が混在したディスク状の試料が得られる。HPT 加工を施した Si の X 線回折(X-ray diffraction, XRD)プロファイルおよびラマンスペクトルを図 3 に示す。図 3(a)の XRD プロファイルでは、加圧のみ( $N=0$ )の場合では Si-I の回折ピークが見られるが、10回転( $N=10$ )後では、 $33^\circ$ 、 $52^\circ$ および  $92^\circ$ 付近に Si-III および Si-XII に対応したピークが現れる。Si-III/XII の回折角は重なっているが、図 3(b)のラマンスペクトルでは、 $520\text{ cm}^{-1}$ の Si-I ピークに加えて、 $160$ 、 $380$ 、 $415\text{ cm}^{-1}$  および  $430\text{ cm}^{-1}$  付近に Si-III が、 $350\text{ cm}^{-1}$  および  $396\text{ cm}^{-1}$  付近に Si-XII に対応するピークが明確に観察できる。また  $100\text{--}200\text{ cm}^{-1}$  および  $470\text{ cm}^{-1}$  付近にブロードなピークが現れており、アモルファス相が存在していることもわかる。図 4 にナノメートルサイズに微細化された結晶粒の高分解能電子顕微鏡(High-resolution electron microscopy, HRTEM)写真を示す。高速フーリエ変換(fast Fourier transform, FFT)図形では、多結晶を示すリングパターンとアモルファスによるハローが現れている。また微小領域での FFT 図形は、Si-I および Si-III に対応していることが確認できた。

HPT 加工した Si では、アニールとの組み合わせでフォト

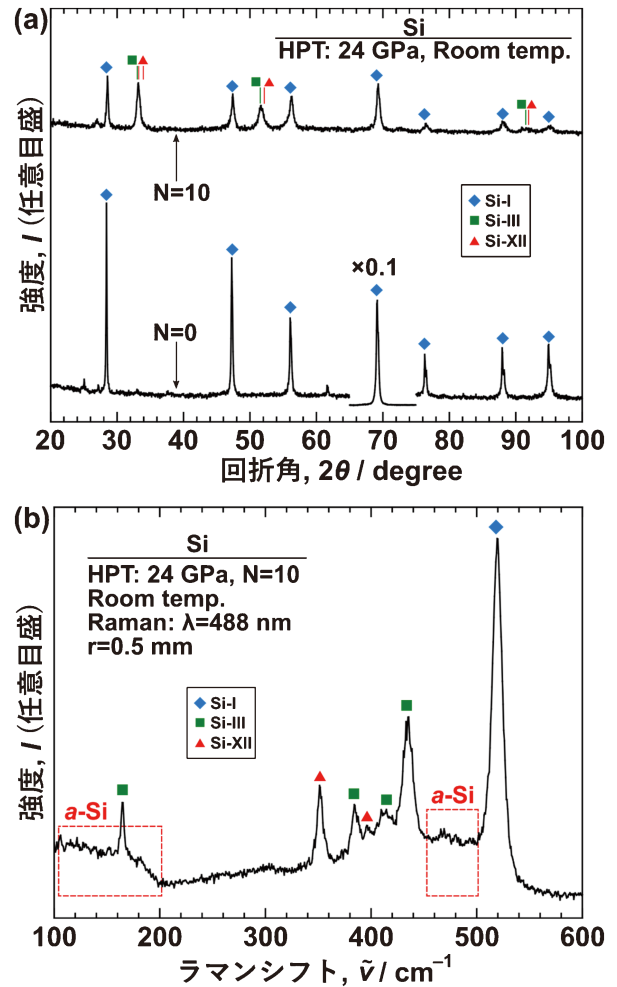


図3 HPT 加工を施した Si の (a) XRD プロファイル ( $N=0$ ,  $10$ ) および (b) ラマンスペクトル ( $N=10$ )<sup>(30)</sup>。破線箇所はアモルファス( $a\text{-Si}$ )を示す。(オンラインカラー)

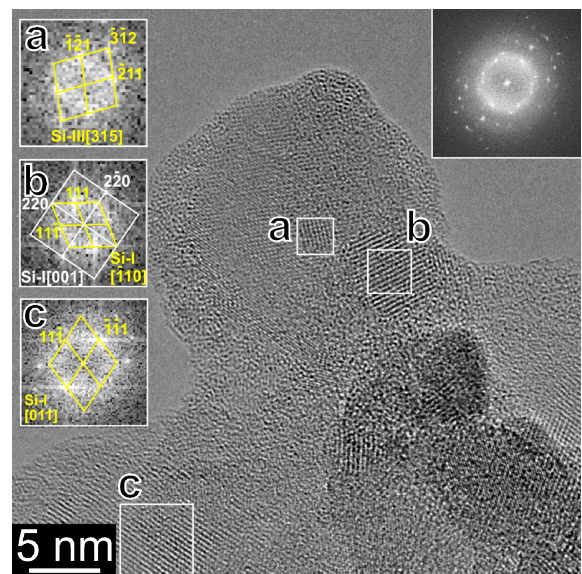


図4 HPT 加工した Si ( $N=10$ ) の HRTEM 像および FFT 図形<sup>(30)</sup>。(オンラインカラー)

ルミネッセンス(Photoluminescence, PL)が発現することに加えて, ドーピングを行うことなく比抵抗特性を変化させることが可能である. 図5にHPT加工後およびアニール後の室温におけるPLスペクトルとアニール後のHRTEM観察結果を示す. HPT加工後の試料では, 転位などの格子欠陥の影響でPLは観察されないが, 873 Kでアニールを施した試料では600 nm付近を中心としたブロードなピークが現れる<sup>(22)</sup>. またHRTEM像より得られたFFT図形はSi-Iに対応しており, Si-III/XIIはアニールによりSi-Iへ逆変態することがわかる. さらにFFT図形の{111}スポット対を用いた逆FFT像ではナノ結晶粒が存在しており<sup>(23)</sup>, PLピークはSi-Iナノ結晶による量子閉じ込め効果に起因している. HPT加工およびアニールに伴う比抵抗変化を図6に示す. 不純物ドーパ量の異なる3種類のSiウェハ( $n$ ,  $n^+$ ,  $n^{++}$ )のいずれの場合も, 加圧のみ( $N=0$ )の場合では比抵抗は1-2桁上昇するが, 10回転の加工を施すと, 結晶粒は微細化さ

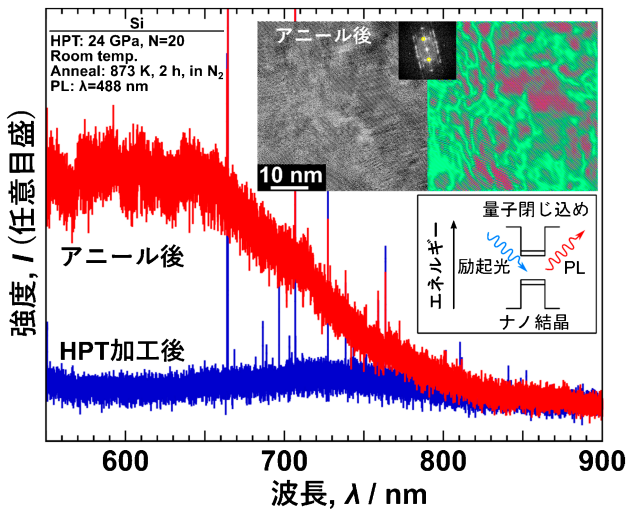


図5 HPT加工後( $N=20$ )および873 Kにてアニール後のSiのPLスペクトル<sup>(22)(30)</sup>. 挿入図: アニールした試料のHRTEM像, FFT図形, 逆FFT像<sup>(23)</sup>, および量子閉じ込めによる発光メカニズムの模式図. (オンラインカラー)

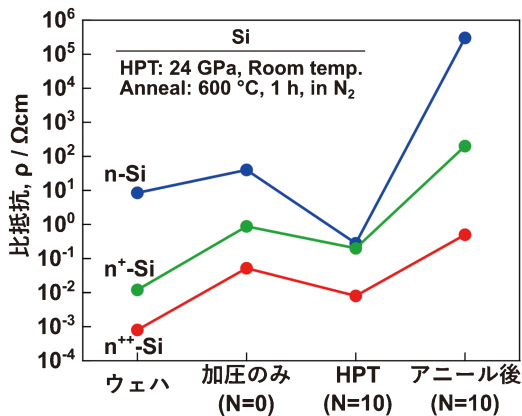


図6 HPT加工およびアニールに伴うSiの比抵抗変化<sup>(25)(30)</sup>. (オンラインカラー)

れる一方で比抵抗は減少する. さらにアニール後では2-6桁上昇する. これはHPT加工による半金属的なSi-IIIの生成と, アニールによるSi-III/XII→Si-Iへの逆変態を反映したものである<sup>(25)</sup>.

HPT加工したGeのXRDプロファイルおよびラマンスペクトルを図7に示す. 図7(a)のXRDプロファイルには, Siと同様に加圧のみ( $N=0$ )ではGe-Iの回折ピークが, 5回転および10回転後の試料ではGe-Iに加えてGe-IIIに対応する回折ピークが現れる. また図7(b)のラマンスペクトルでもGe-IIIに対応する複数のラマンピークが150-280  $\text{cm}^{-1}$ に現れる. 図8にHPT加工後および窒素雰囲気中で573 Kにてアニールを施した試料のHRTEM観察結果を示す. 図8(a)のHPT加工後のHRTEM像では, Ge-IおよびGe-IIIナノ結晶がランダムに存在していることがわかる. FFT図形ではアモルファスによるハローも観察された<sup>(28)(30)</sup>. また図8(b)のアニール後のHRTEM像では, Ge-Iナノ結晶が観察され, Ge-IIIからGe-Iへの相変態を確認した<sup>(28)</sup>. 図9に示す可視光領域でのブロードなPLピークは, Ge-Iナノ結晶に起因しており, アニール温度の上昇とともに結晶粒粗大化によるPL強度の低下が観察される<sup>(26)</sup>. このようにSiおよびGeにHPT加工を施すと, ナノ結晶化による量子力学的効果と禁制帯幅が異なる準安定相が得られるため, ダ

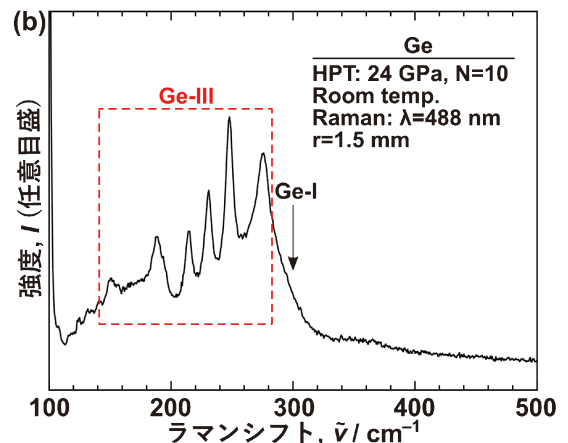
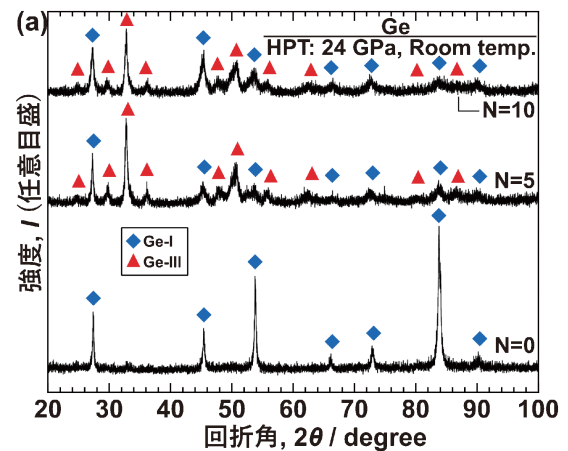


図7 HPT加工したGeの(a)XRDプロファイル<sup>(27)(30)</sup>および(b)ラマンスペクトル( $N=10$ )<sup>(30)</sup>. (オンラインカラー)

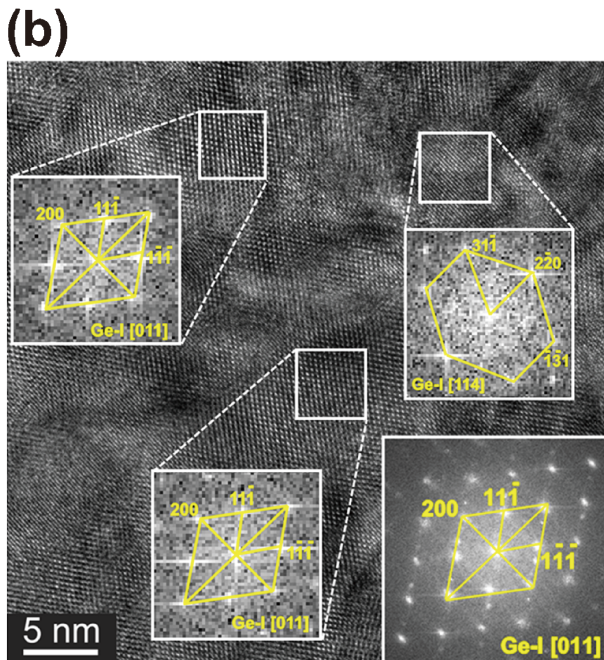
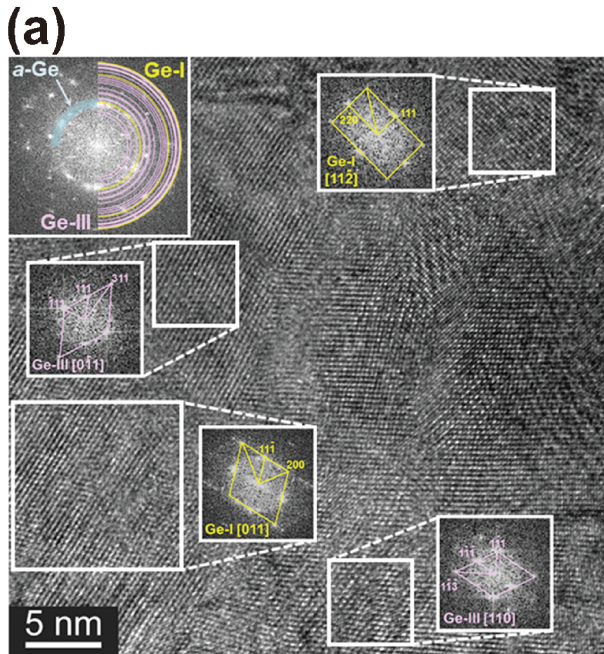


図8 (a) HPT加工後および(b)アニールを施したGeのHRTEM観察結果<sup>(28)(30)</sup>。(オンラインカラー)

ダイヤモンド構造のSi-IやGe-Iとは異なる物性を発現させることが可能になる。

### 3. シンクロトロン光を用いた準安定相Siのアニールに伴う相変態その場観察

Kasperら<sup>(33)</sup>やBessonら<sup>(34)</sup>による高圧実験によれば、準安定状態のSi-IIIは、473 K付近のアニールで六方晶のSi-IVへ相変態する。一方でインデンテーションを施したSiのアニールに伴う相変態では、Si-IVが観察される場合<sup>(12)</sup>と、観察されない場合<sup>(35)</sup>が報告されている。すなわち、Si-

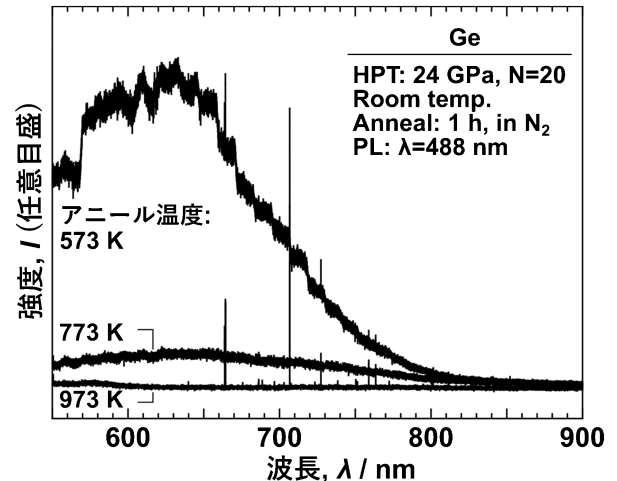


図9 HPT加工およびアニールを施したGeのフォトルミネッセンススペクトル<sup>(26)(30)</sup>。

III→Si-IVの相変態では、付与ひずみや減圧速度などが強く影響する。我々は、HPT加工したSiの光電子分光による価電子帯状態密度観察を行い、473 KまでのアニールによりSi-IおよびSi-IVの存在に起因する価電子帯上端のシフトを見つけることができた<sup>(24)</sup>。その詳細な相変態過程は、シンクロトロン光を用いた高輝度XRDにより、アニールに伴うその場観察を行うことで明らかにすることができた<sup>(31)</sup>。

直径5 mmディスクにカットしたSi(100)基板を用いて、公称圧力24 GPaにて10回転のHPT加工を施した後、試料中心より約1 mmの短冊状に切り出した。XRD測定はSPring-8のBL04B1にて、フォトンエネルギー61.4 keVの単色化した高輝度X線を用いた。またX線の入射方向は、HPT加工面と試料断面に対してそれぞれ平行および45°とした。アニールに用いた加熱ステージは、その場XRD観察用に開発されたHigh-Pressure Sliding装置を利用した<sup>(36)</sup>。図10にアニールに伴うその場XRD観察結果を示す。室温から433 Kまでは、Si-IおよびSi-III/XIIに対応する回折ピーク強度は一定である。453 K以上では、 $2\theta = 4.3^\circ$ および $6.6^\circ$ 付近のSi-III/XIIに対応する回折ピーク強度が減少し、 $2\theta = 4.0^\circ$ 付近に微弱なピークが出現する。また $2\theta = 3.5^\circ$ 付近のピークは、Si-I(111)回折ピークの裾にオーバーラップしている。これらのピークは、それぞれSi-IVの(011)および(010)回折に対応する。HPT加工の場合、Si-XIIの割合は10%以下であることから<sup>(25)</sup>、図10におけるプロファイルの変化は、主にSi-IIIからSi-IVへの相変態を示している。また473 Kにてアニールした試料のHRTEM観察より、Si-IおよびSi-IVナノ結晶粒が確認できた<sup>(31)</sup>。

### 4. Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>結晶を用いたHPT加工による準安定相探索

SiとGeは全率固溶体を形成するため、組成比を変化させることで禁制帯幅などの物性値を変化させることが可能であ

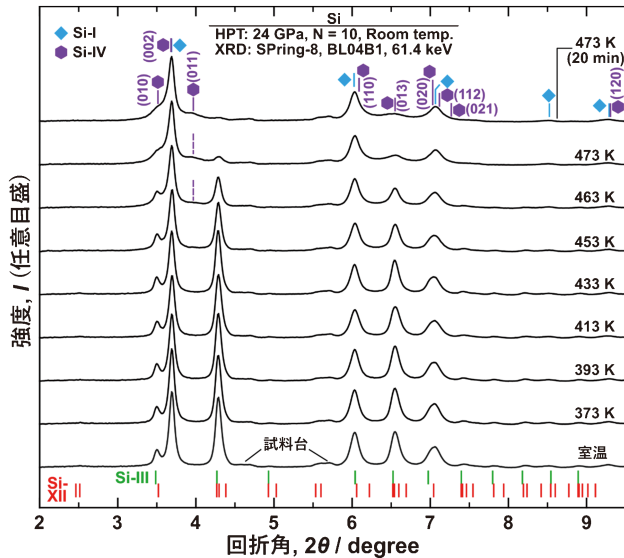


図10 シンクロトロン光によるアニールに伴う XRD プロファイルの変化<sup>(31)</sup>.  $2\theta = 4.6^\circ$  付近および  $5.6^\circ$  のブロードピークは試料台による。(オンラインカラー)

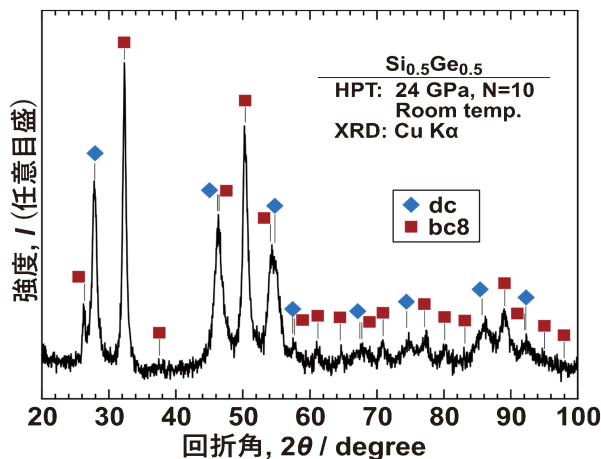


図11 TLZ 法にて作製した組成均一  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  結晶の HPT 加工後の XRD プロファイル<sup>(32)</sup>. (オンラインカラー)

る。さらに準安定相と組み合わせることで、従来のダイヤモンド型  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  混晶と比べて、半金属から半導体までの幅広い禁制帯幅の変化が期待できる。室温での HPT 加工で得られる純 Si および純 Ge の準安定相は、それぞれ bc8 構造 (Si-III) および st12 構造 (Ge-III) と異なる。したがって SiGe 混晶の準安定相は、Si/Ge 組成比に依存することが予想できる。Si と Ge の混合材料を用いた、マルチアンビルによる高温高圧実験では、Ge 濃度が 77 at% までは bc8 型、それ以上の Ge 濃度では st12 型となることが報告されている<sup>(37)</sup>。しかしながら、混晶結晶を用いた準安定相形成は不明である。そこで本研究では、 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  結晶に HPT 加工を施した際の準安定相の形成について調査した<sup>(32)</sup>。

試料には、木下・荒井らの Traveling Liquidus-Zone (TLZ) 法<sup>(38)</sup>により得られた、組成均一  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  結晶を用いた。インゴットより直径 5 mm のディスクに切り出し、公称

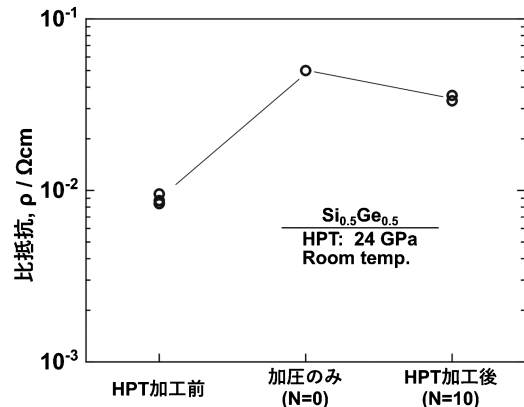


図12  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  結晶の HPT 加工に伴う比抵抗変化<sup>(32)</sup>。

圧力 24 GPa、室温にて 10 回転の HPT 加工を施した。図 11 に HPT 加工後の試料の XRD プロファイルを示す。HPT 加工後では、dc- $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  に加えて bc8- $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  の回折ピークが観察される。この結果は、Serghiou らによる高圧合成実験結果<sup>(37)</sup>と一致している。図 12 に四探針法による比抵抗測定の結果を示す。N=0 の場合、加工前 ( $\sim 9 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ) と比べて  $5 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  に上昇するが、結晶粒が微細化された N=10 での比抵抗は  $3 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  とわずかに減少している。この結果は、Cu の HPT 加工に伴う比抵抗増加<sup>(39)</sup>とは逆で、図 6 に示した半金属的な Si-III が生成する Si の場合と同様である<sup>(25)</sup>。すなわち、 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  での HPT 加工により得られる準安定相は bc8 構造であり、半金属的性質を示すことがわかった。したがって組成は両元素原子比で等量ではあるが、変態特性は Si に引きずられた状態となっている。

## 5. ま と め

本稿では、HPT 加工による Si および Ge のナノ結晶化と準安定相形成による特性変化、シンクロトロン光高輝度 XRD その場観察による Si-III から Si-IV への相変態過程、 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  結晶の HPT 加工による bc8 準安定相形成と電気的特性変化について紹介した。本稿では触れなかったが、HPT 加工を施した Si は、結晶粒微細化と準安定相により低熱伝導特性を示すことを報告している<sup>(40)(41)</sup>。このような Si や Ge、SiGe 混晶の準安定相を活かした、新規デバイス開発が期待される。

本研究の遂行には、アリゾナ州立大学 John M. Cowley Center for High Resolution Electron Microscopy, SPring-8 [2017A1851, 2017A1864, 2017A1972, 2017B1487, 2018A1451, 2018B1494, 2018B1697] および九州大学巨大ひずみ材料国際研究センターの装置を利用した。本研究の一部は、JSPS 科研費 (JP26220909, JP19H00830, JP18H01384) により行われた。ここに記して謝意を表す。

