高圧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 β -Sn 構造の Si-II/Ge-II 高圧相へ相変 態する⁽¹⁾.高圧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⁽²⁾.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⁽³⁾,急速減圧もしくは 低温では bc8 構造の Ge-IV が現れる⁽⁴⁾⁽⁵⁾.Si-III,Si-XII および Ge-III は,禁制帯幅がそれぞれ30 meV⁽⁶⁾,0.24 eV⁽⁷⁾および0.59 eV⁽⁸⁾であること,さらに Ge-IV は半金属 であることから⁽⁹⁾,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⁽¹⁰⁾(図2(a))やマルチアンビルセル⁽¹¹⁾(図2(b))などの 高圧実験装置,試料表面へのインデンテーション⁽¹²⁾(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⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾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)⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾(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y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,

$$\gamma = \frac{2\pi rN}{t} \tag{1}$$



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

と表される⁽¹⁶⁾.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⁽¹⁵⁾⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁰⁾.

著者は最近の研究より、半導体材料のSi⁽²¹⁾⁻⁽²⁵⁾, Ge⁽²⁶⁾⁻⁽²⁸⁾, GaAs⁽²⁹⁾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⁽³⁰⁾.本

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]

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



図 2 高圧力を利用した実験方法:(a)ダイヤモンドアンビル セル⁽¹⁰⁾, (b)マルチアンビルセル⁽¹¹⁾, (c)インデンテー ション⁽¹²⁾, (d)High-Pressure Torsion (HPT)⁽¹⁶⁾.(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⁽³¹⁾や、Si_{0.5}Ge_{0.5}結晶を 用いた HPT 加工による準安定相探索⁽³²⁾について紹介する.

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°、52°および 92°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 cm⁻¹の Si-I ピークに加えて、160、380、 415 cm⁻¹および430 cm⁻¹付近に Si-III が, 350 cm⁻¹およ び396 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100-200 cm⁻¹ および470 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)⁽³⁰⁾. 破線箇所 はアモルファス(*a*-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⁽³⁰⁾. (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⁽²²⁾. 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⁽²³⁾, 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. 不純物ドープ量の異なる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⁽²²⁾⁽³⁰⁾. 挿入図:アニールした試料の HRTEM 像,FFT 図形,逆 FFT 像⁽²³⁾,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⁽²⁵⁾⁽³⁰⁾. (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⁽²⁵⁾.

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 cm⁻¹ に 現れる. 図8に HPT 加工後および窒素雰囲気中で573K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⁽²⁸⁾⁽³⁰⁾.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⁽²⁸⁾.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⁽²⁶⁾. 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^{(27) (30)}および (b) ラマンスペクトル(N=10) ⁽³⁰⁾.(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⁽²⁸⁾⁽³⁰⁾. (オンラインカラー)

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.

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⁽³³⁾や Besson ら⁽³⁴⁾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⁽¹²⁾ と,観察されない場合⁽³⁵⁾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⁽²⁶⁾⁽³⁰⁾.

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⁽²⁴⁾.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⁽³¹⁾.

直径5mm 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1mm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⁽³⁶⁾. 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, 2θ = 4.3°および 6.6°付近の Si-III/XII に対応する回折ピーク強度が減少し, 2θ=4.0°付近に微弱なピークが出現する. また 2θ=3.5°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(25),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⁽³¹⁾.

Si_{0.5}Ge_{0.5}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⁽³¹⁾. 2θ=4.6°付近および5.6°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 Si_{0.5}Ge_{0.5} 結晶の HPT 加 工後の XRD プロファイル⁽³²⁾.(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 Si_{1-x}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⁽³⁷⁾.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、Si_{0.5}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⁽³²⁾.

試料には、木下・荒井らの Traveling Liquidus-Zone (TLZ)法⁽³⁸⁾により得られた、組成均一 Si_{0.5}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 Si_{0.5}Ge_{0.5}結晶の HPT 加工に伴う比抵抗変化⁽³²⁾.

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-Si_{0.5}Ge_{0.5} に加えて bc8-Si_{0.5}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⁽³⁷⁾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(~9×10⁻³ Ωcm) と比べて 5×10⁻² Ωcm に上昇するが,結晶粒が微細化され たN=10での比抵抗は 3×10⁻² Ωcm 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⁽³⁹⁾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⁽²⁵⁾.すなわち,Si_{0.5}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, Si_{0.5}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⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾.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 ひずみマテリアル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る.

文 献

- (1) A. Mujica, A. Rubio, A. Muñoz and R. J. Needs: Rev. Mod. Phys., 75 (2003), 863–912.
- (2) J. Crain, G. J. Ackland, J. R. Maclean, R. O. Piltz, P. D. Hatton and G. S. Pawley: Phys. Rev. B, 50 (1994), 13043–13046.
- (3) F. P. Bundy and J. S. Kasper: Science, **139**(1963), 340–341.
 (4) R. J. Nelmes, M. I. McMahon, N. G. Wright, D. R. Allan and J.
- (4) K. J. Nemies, M. I. McMahon, N. G. Wright, D. R. Alan and J. S. Loveday: Phys. Rev. B, 48(1993), 9883–9886.
- (5) V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, S. V. Popova and R. N. Voloshin: Phys. Rev. B, **51**(1995), 7549–7554.
- (6) H. Zhang, H. Liu, K. Wei, O. O. Kurakevych, Y. L. Godec, Z. Liu, J. Martin, M. Guerrette, G. S. Nolas and T. A. Strobel: Phys. Rev. Lett., 118(2017), 146601.
- (7) B. D. Malone, J. D. Sau and M. L. Cohen: Phys. Rev. B, 78 (2008), 035210.
- (8) Z. Zhao, H. Zhang, D. Y. Kim, W. Hu, E. S. Bullock and T. A. Strobel: Nat. Commun., 8(2017), 13909.
- (9) B. D. Malone and M. L Cohen: Phys. Rev. B, 86(2012), 054101.
- (10) A. Jayaraman: Rev. Mod. Phys., 55(1983), 65–108.
- (11) N. Kawai and S. Endo: Rev. Sci. Instrum., 41(1970), 1178– 1181.
- (12) A. Kailer, Y. G. Gogotsi and K. G. Nickel: J. Appl. Phys., 81 (1997), 3057–3063.
- (13) R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev and I. V. Alexandrov: Prog. Mater. Sci., 45 (2000), 103–189.
- (14) R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer and Y. T. Zhu: JOM, 58 (2006), 33–39.
- (15) R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer and Y. T. Zhu: JOM, 68 (2016), 1216–1226.
- (16) A. P. Zhilyaev and T. G. Langdon: Prog. Mater. Sci., 53 (2008), 893–979.
- (17) K. Edalati and Z. Horita: Mater. Sci. Eng. A, 652(2016), 325– 352.
- (18) H. Razavi-Khosroshahi, K. Edalati, J. Wu, Y. Nakashima, M. Arita, Y. Ikoma, M. Sadakiyo, Y. Inagaki, A. Staykov, M. Yamauchi, Z. Horita and M. Fuji: J. Mater. Chem. A, 5 (2017), 20298–20303.
- (19) J. Hidalgo-Jimenez, Q. Wang, K. Edalati, J. Cubero-Sesín, H. Razavi-Khosroshahi, Y. Ikoma, D. Gutiérrez-Fallas, F. A. Dittel-Meza, J. C. Rodriguez-Rufino, M. Fuji and Z. Horita: Int. J. Plast., **124** (2020), 170–185.
- (20) H. Razavi-Khosroshahi and M. Fuji: Mater. Trans., 60 (2019), 1203–1208.
- (21) Y. Ikoma, K. Hayano, K. Edalati, K. Saito, Q. Guo and Z. Horita: Appl. Phys. Lett., **101** (2012), 121908.
- (22) Y. Ikoma, K. Hayano, K. Edalati, K. Saito, Q. Guo, Z. Horita, T. Aoki and D. J. Smith: J. Mater. Sci., 49 (2014), 6565–6569.

- (23) Y. Fukushima, Y. Ikoma, K. Edalati, B. Chon, D. J. Smith and Z. Horita: Mater. Charact., **129** (2017), 163–168.
- (24) Y. Ikoma, B. Chon, T. Yamasaki, K. Takahashi, K. Saito, Q. Guo and Z. Horita: Appl. Phys. Lett., 113 (2018), 101904.
- (25) B. Chon, Y. Ikoma, M. Kohno, J. Shiomi, M. R. McCartney, D. J. Smith and Z. Horita: Scr. Mater., 157 (2018), 120–123.
- (26) Y. Ikoma, T. Toyota, Y. Ejiri, K. Saito, Q. Guo and Z. Horita: J. Mater. Sci., **51**(2016), 138–143.
- (27) Y. Ikoma, K. Kumano, K. Edalati, K. Saito, Q. Guo and Z. Horita: Philos. Mag. Lett., 97 (2017), 27–34.
- (28) Y. Ikoma, K. Kumano, K. Edalati, M. R. McCartney, D. J. Smith and Z. Horita: Mater. Charact., 132 (2017), 132–138.
- (29) Y. Ikoma, Y. Ejiri, K. Hayano, K. Saito, Q. Guo and Z. Horita: Philos. Mag. Lett., 94(2014), 1–8.
- (30) Y. Ikoma: Mater. Trans., 60(2019), 1168-1176.
- (31) Y. Ikoma, T. Yamasaki, T. Masuda, Y. Tange, Y. Higo, Y. Ohishi, M. R. McCartney, D. J. Smith and Z. Horita: Philos. Mag. Lett., **101** (2021), 223–231.
- (32) Y. Ikoma, T. Yamasaki, T. Shimizu, M. Takaira, M. Kohno, Q. Guo, M. R. McCartney, D. J. Smith, Y. Arai and Z. Horita: Mater. Charact., 169(2020), 110590.
- (33) J. S. Kasper and R. H. Wentorf, Jr.: Science, 197 (1977), 599.
- (34) J. M. Besson, E. H. Mokhtari, J. Gonzalez and G. Weill: Phys. Rev. Lett., 59 (1987), 473–476.
- (35) S. Ruffell, J. E. Bradby and J. S. Williams: Appl. Phys. Lett., 90(2007), 131901.
- (36) Z. Horita, D. Maruno, Y. Ikeda, T. Masuda, Y. Tang, M. Arita, Y. Higo, Y. Tange and Y. Ohishi: Mater. Trans., 62(2021), 167–176.
- (37) G. Serghiou, G. Ji, M. Koch-Müller, N. Odling, H. J. Reichmann, J. P. Wright and P. Johnson: Inorg. Chem., 53 (2014), 5656–5662.
- (38) K. Kinoshita, Y. Arai, T. Maeda and O. Nakatsuka: Mater. Sci. Semicond. Process., 70(2017), 12–16.
- (39) K. Edalati, K. Imamura, T. Kiss and Z. Horita: Mater. Trans., 53(2012), 123–127.
- (40) S. Harish, M. Tabara, Y. Ikoma, Z. Horita, Y. Takata, D. G. Cahill and M. Kohno: Nanoscale Res. Lett., 9(2014), 326.
- (41) C. Shao, K. Matsuda, S. Ju, Y. Ikoma, M. Kohno and J. Shiomi: J. Appl. Phys., **129** (2021), 085101.



★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1999年 九州大学大学院工学研究科 助手
 2000年 九州大学大学院工学研究院 助手
 2007年 九州大学大学院工学研究院 助教
 専門分野:半導体材料工学
 ◎化学気相成長による Si 系半導体薄膜のエピタキシャル成長や巨大ひずみ加工を利用したバルクナノ
 結晶粒半導体材料に関する研究に従事.

生駒嘉史