

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870261

研究課題名(和文) GeSn膜の低欠陥密度化及びキャリア密度の制御

研究課題名(英文) Control of defects and carrier density in GeSn layer

研究代表者

竹内 和歌奈 (Takeuchi, Wakana)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：90569386

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：GeSnデバイス実現に向けて、非ドーブで導入される浅い準位の欠陥とデバイス特性劣化を引き起こす深い準位の欠陥を制御する必要がある。本研究では分子線エピタキシー法及び化学気相成長法で成長されたGeSn膜の電気的活性な欠陥の調査と制御を目的とした。GeSn中には価電子帯端近傍の浅い準位の欠陥と深い準位の欠陥の形成が観測された。これらの欠陥はGeへのSnイオン注入の実験との比較からSnが関連する複合欠陥であることが考えられる。深い準位の欠陥密度は成長中に水素を導入することで減少させることが可能であることが分かった。後熱処理によって、さらに深い準位の欠陥を消滅できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：In order to realize GeSn devices, we need to control shallow- and deep-level defects density in a GeSn layer since the shallow- and deep-level defects act as carrier and recombination centers, respectively. These defects cause degradation of device properties. In this study, in order to control these defects density, we investigated electrical active defects in a GeSn layer grown by molecular beam epitaxy and chemical vapor deposition methods. We observed shallow-level defect at near valence band and deep-level defects at near midgap in the GeSn layer. We suggested that these defects are Sn-related complex defects by comparison experiment of the Sn ion implantation into the Ge substrate. We found that hydrogen introduction during a GeSn growth causes a reduction of deep-level defects in the GeSn layer. Addition, the deep-level defects can be annihilated by thermal annealing.

研究分野： 族混晶半導体

キーワード： 族混晶半導体 GeSn 格子欠陥 結晶成長 DLTS キャリア密度制御 欠陥制御

1. 研究開始当初の背景

近年、デバイスの高速化・省電力化のために Si に代わる高キャリア移動度半導体として Ge が注目されてきた。Ge は Si に比べ、正孔で 4 倍、電子で 2~3 倍の高移動度 (正孔: $1,900\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、電子: $3,900\text{cm}^2/\text{Vs}$) を持ち、単元素半導体であることから、従来の Si 技術の延長で使用可能であるため、次世代超大規模集積回路 (ULSI) の候補材料である。

更に Ge に Sn を導入することで Sn 組成の増大と共に Γ 点のバンド端が L 点と比較して急速に低下し、Sn 組成 11% 程度で $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ は直接遷移型となることが予測されてきた。それによって有効質量の小さな伝導帯の Γ 点に電子が優先的に占有するため、電子移動度の急増が見込まれている。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の特徴として Sn の組成を変えることで 1. 電子移動度の増大、2. エネルギーバンドギャップ制御、3. 直接遷移化、4. 吸収係数の増大、5. 格子定数制御が挙げられる。これらの特徴から $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ は近年国内外から注目を集めており、電子デバイス・光学デバイス応用に向けた報告が急増している。

非ドープな $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 膜の電気特性は p 型を示し、空孔欠陥由来と考えられる高いキャリア密度を持っており、大きな問題となっている。しかしながら、その詳細は殆どわかっていない。

さらに、電気的に活性な結晶欠陥はキャリアの生成だけでなく、再結合中心、リーク電流を引き起こす欠陥中心などとなり、光吸収・発光特性の低下や電荷保持時間の減少、移動度低下など様々なデバイス特性の劣化を引き起こす。

従って、デバイス応用に向けて、キャリアタイプ、キャリア密度の制御が要求されており、非ドープ膜の低キャリア密度化、つまり、低欠陥密度化が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、ゲルマニウム-錫 ($\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$) 混晶材料を用いた電子・光学デバイス応用に向けた Ge 中の空孔欠陥と Sn の挙動及び水素の不活性効果を明らかにするものであり、それによって $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 膜の低結晶欠陥化及び低キャリア密度化を目指す。

この目的を解決するために、本研究では大きく分けて 3 つの実験を行った。

(1) Sn イオン注入による Sn 関連欠陥の調査

Ge への Sn イオン注入により、意図的に欠陥を形成し、Ge 中の Sn 起因の欠陥を調べた。その後、後処理の効果として窒素雰囲気、水素雰囲気熱処理を行い、その熱処理雰囲気効果について調べた。

(2) 成長中の水素導入による欠陥制御

成長方法として確立している分子線エビタキシー (MBE) 法を用いて形成した $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 膜の成長中雰囲気による欠陥制御及びその後の熱処理について検討を行った。

(3) $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 膜中欠陥評価

産業応用に向けて化学気相成長法での成長の確立が必要である。Ge の成長は無機原料 (Ge_2H_6 や GeH_4) を使って確立されてきた。しかしながら、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ では Sn の原料については未だ確立させていない。そこで、取り扱いが無機原料に比べて容易な有機原料を用いて $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の結晶成長を行い、その膜中の欠陥について評価を行った。

3. 研究の方法

(1) $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 膜中で形成される欠陥を調べるために、意図的に Ge に Sn をイオン注入し、欠陥を形成した試料を作製した。Sn 起因とイオン注入ダメージを切り分けるため、比較試料として Ge 注入試料も同じ注入深さ (注入ピーク: 100 nm)、注入量 ($10^{11}\sim 10^{14}\text{cm}^{-2}$) になるように調整し、試料を作製した。後熱処理として窒素または水素熱処理を 100°C から 500°C の範囲で各 1 時間行った。その後、ショットキーバリアダイオードを作製し、電気的評価を行った。

(2) 実際の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 膜中の欠陥の制御をするために、MBE 法を用いて p 型 Ge 基板上に形成した $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜の形成は成長温度 150°C 、膜厚 130 から 280 nm 成長させた。欠陥制御のための成長中の水素効果を調べるため、水素の分圧を変化させ導入を行った。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 膜中の Sn 組成は 0% から 6% である。また、一部の試料は成膜後水素または窒素雰囲気熱処理を行った。成膜後、原子層堆積法を用いて GeO_2 を堆積し、金属酸化膜半導体 (MOS) 構造を作製し、電気的評価を行った。

(3) MOCVD 法を用いた $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の結晶成長はターシャリーブチルゲルマニウム (t-BGe)、トリブチルビニルスズ (TBVSn) を用いて成長温度 280°C から 350°C で n 型 Ge 基板上に行った。

4. 研究成果

(1) Sn イオン注入による Sn 関連欠陥の調査

図 1 に Sn または Ge をイオン注入した試料のキャリア濃度の窒素雰囲気熱処理温度依存性である。キャリア濃度は容量-電圧 (C-V) 特性から評価した。イオン注入後、キャリア濃度は大きく増加した。注入後のキャリア濃度の増加は欠陥の生成を意味している。熱処理温度の増加と共にキャリア濃度は減少傾向にある。Ge イオン注入では高ドーズ試料でも 500°C 熱処理で注入前のキャリア濃度まで下がった。一方、Sn イオン注入では高ドーズ試料において 500°C 熱処理でもキャリア濃度が注入前まで下らない。

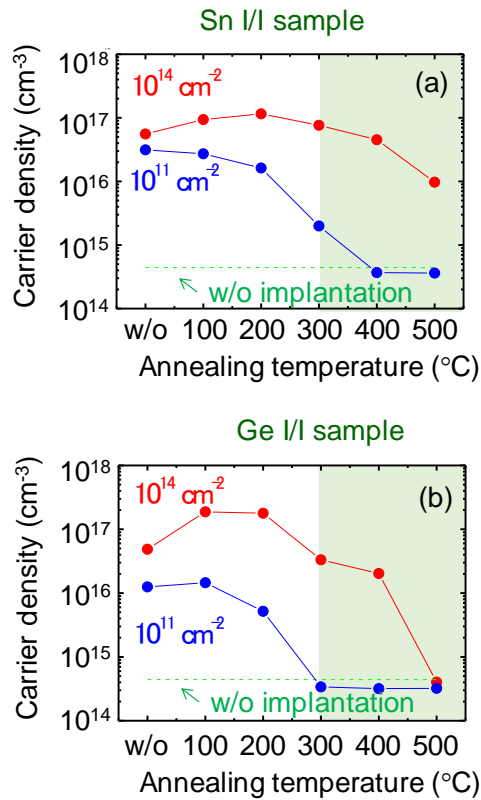


図 1. (a) Sn, (b) Ge イオン注入後、窒素熱処理によるキャリア濃度変化。

このことは Sn に関連する欠陥がエネルギー的に浅く安定であることを示唆している。

エネルギーバンドギャップ内に形成する欠陥のエネルギー的な深さを調べるために深い準位過渡分光 (DLTS) 法を用いて測定を行った。図 2 にイオン注入後、100°C から 300°C までの窒素熱処理後の DLTS 測定結果を示す。イオン注入前試料では信号は得られなかった。一方、イオン注入後は Sn 及び Ge イオン注入のどちらも複数の信号を観測した。熱処理 100°C まで、40K 付近のピークを除き同様の信号が観測されている。更に 200°C 熱処理後では E2 は観測されなくなり、Sn および Ge イオン注入試料で異なる信号が得られた。特に、Sn 注入では図中の H2 と H4 が新たに観

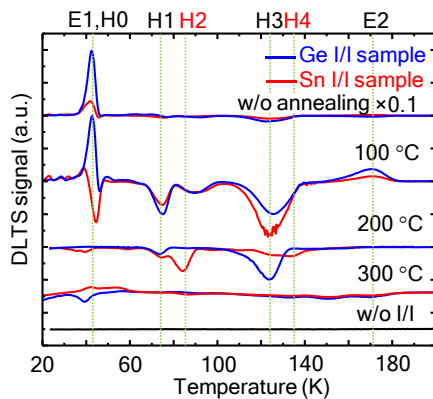


図 2. Sn または Ge イオン注入 (ドーズ量 10^{14}cm^{-2}) 後窒素熱処理後の DLTS 測定結果。

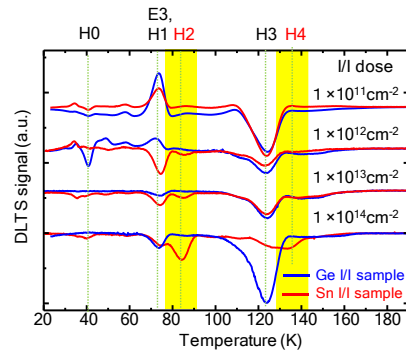


図 3. Sn または Ge イオン注入後窒素熱処理 200°C 後の様々なドーズ量の DLTS 測定結果。

測された。更に、300°C 熱処理では 60K 以上で観測されていた信号がほとんど観測されなかった。H1, H2, H3, H4 は 300°C 熱処理で消滅したと考えられる。

図 3 は熱処理温度 200°C における様々なドーズ量試料の DLTS 結果を示す。H2 はドーズ量の増加と共に信号が増加しているのがわかる。一方、高いドーズ量試料では H4 は H3 の減少と共に新たに観測された。アレニウスプロットから求めたこれらの欠陥の活性化エネルギーと捕獲断面積、欠陥の起源については表 1 にまとめる。この結果から、ほぼミッドギャップに存在する H4 はこれまでに報告されていない欠陥であり、Sn に関連した複合欠陥と考えられる。

これらの結果から、Sn は高温でも安定かつエネルギー的に浅い準位を持つ欠陥や Sn-V、ミッドギャップに準位を形成することが明らかになった。

表 1. アレニウスプロットから求めた活性化エネルギーと捕獲断面積及び想定される欠陥の起源。

ID	ΔE (eV)	σ : capture cross section (cm^2)	Similar defects/ Defects origin
E1	0.09	8.7×10^{14}	Ref.[1]
H0	0.09	2.9×10^{14}	Sb-V(+0) ^[2]
H1	0.18	5.1×10^{13}	di-vacancy ^[3]
H2	0.19	3.4×10^{14}	Sn-V ^[4]
H3	0.31	2.8×10^{13}	Sb-V(-0) ^[2]
H4	0.34	4.1×10^{13}	
E2	0.38	9.3×10^{15}	Sb-V(2-/-) ^[1]
E3	0.18	3.9×10^{14}	Sb and I related ^[1]

[1] F.D. Auret *et al.*, Nucl. Instr. and Meth. in phys. Res. B **257**, 169 (2007). [2] F.D. Auret *et al.*, Appl. Phys. Lett. **88**, 242110 (2006). [3] M. Christian *et al.*, Phys. Rev. B, **82**, 075203 (2010). [4] V. P. Markevich *et al.*, J. Appl. Phys. **109**, 083705 (2011).

(2) 成長中の水素導入による欠陥制御
C-V 特性の $1/C^2$ -V プロットの傾きから MBE 法によって非ドーパで成長した $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の欠

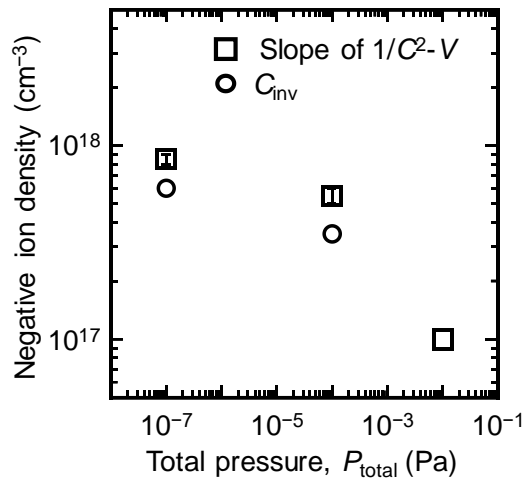


図 4. 測定温度 250K の C-V 特性から見積もられた $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層中の負電荷密度の全圧依存性。

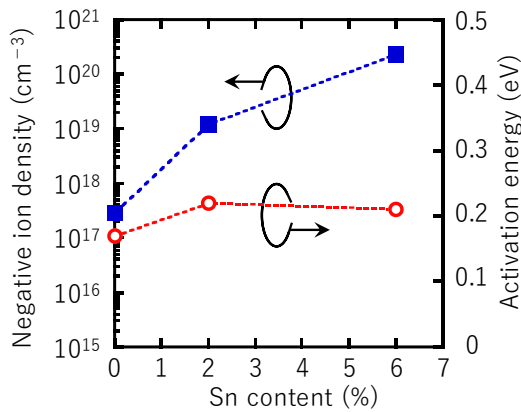


図 5. 負電荷密度の Sn 組成依存性とその欠陥の活性化エネルギー。

陥密度の評価を行った (図 4)。水素の導入量に対して欠陥密度に対応する電荷密度の減少が観測できる。水素以外の He や窒素ガスでは真空と同じかそれより電荷密度が大きくなった。このことから成長中の水素は欠陥を終端していると考えられる。

また、水素雰囲気中で Sn 組成を変化させて同様に欠陥密度の評価を行った。図 5 に Sn 組成に対する欠陥密度を示す。Sn 組成の増加と共に欠陥密度が増加していることがわかる。

次に、高い Sn 組成 6% 試料において、後処理による効果を検討した。400°C までの熱処理では 0.1~0.2 eV のエネルギー深さの欠陥は効果的に減少した。一方で 450°C 熱処理では欠陥密度は増加した。また、後処理の窒素と水素の雰囲気ガスの違いでは欠陥密度の変化は見られなかった。更に、浅い準位の欠陥に関してはこの範囲の熱処理では変化は観測されなかった。成長中の水素が欠陥の不活性化に効果的であること、成長後の熱処理によって欠陥を消滅させられることが分かった。

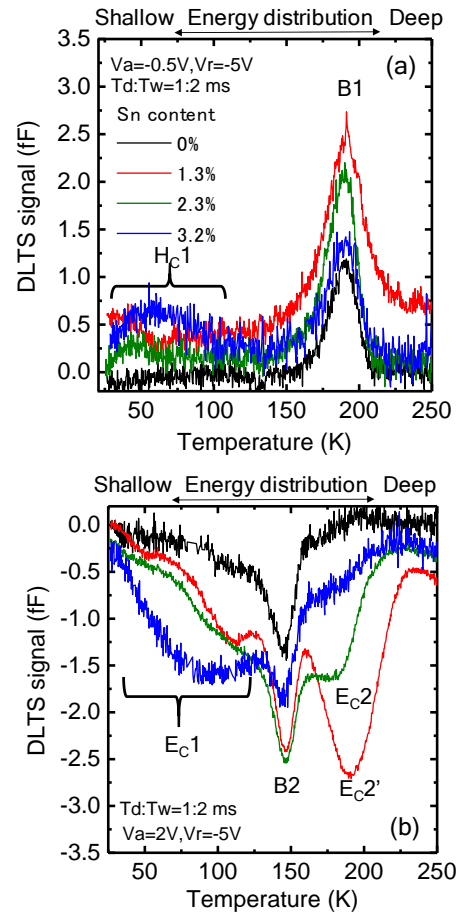


図 6 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{n-Ge}$ ダイオードの DLTS 測定結果 (a) 多数キャリアトラップ (b) 少数キャリアトラップ。

(3) $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 膜中欠陥評価

MOCVD 法で成長させた $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ (Sn 組成 0~3.2%) の試料で p/n 接合ダイオードを作成し、DLTS 測定を行った。図 6(a) は多数キャリアトラップによる DLTS 信号を示す。低温に Hc1、185K に B1 を観測した。B1 は全ての試料で観測され、Ge 基板側の信号と考えられる。図 6(b) は少数キャリアトラップを示す。Ec1, B2, Ec2 および Ec2' を観測した。B2 は同様に Ge 基板からの信号である。Ec1 はブロードな信号であることから連続的な準位の存在を示

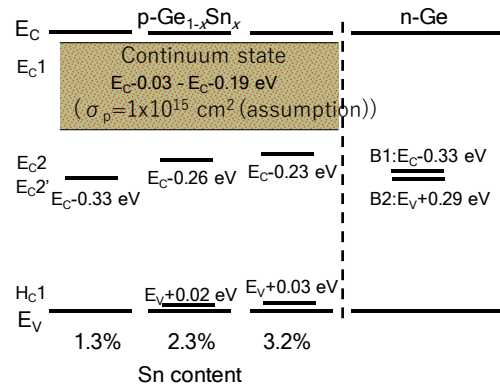


図 7. MOCVD 法で成長させた $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 試料の DLTS 測定結果のまとめ。

Sn ion implanted sample	Reported values and origin of defects in Ge V:Vacancy
E0 Ec-0.09 eV	
E1 Unknown ^a Sb and I related ^a Ec-0.18 eV	
H4 Sb-V(-/0) ^b Sn-related Ev+0.31 eV Ev+0.34 eV	O-V Ec-0.21 eV ^a Sn-related Ec-0.27 eV ^d
H3 Ec-0.38 eV	Ev+0.30 -0.31 eV ^{b,f}
E2 Ec-0.38 eV	Sb-V V-V Ec-0.29 -0.32 eV ⁱ
H2 Sn-V ^d Sb-V(2-/-) ^a	Single V Sn-V
H1 Ev+0.19 eV Ev+0.18 eV	Ev+0.26 eV ^g Ev+0.19 eV ^d
H0 Sb-V(+/0) ^b V-V ^c	Single & multi V Dislocation Ev+20 meV ^{g,h} Ev+25 meV ^{h,i}

図 8. Sn 及び Ge イオン注入の DLTS 結果と過去の報告のまとめ。参照：[a] F.D. Auret *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth. in phys. Res. B* **257**, 169 (2007). [b] F.D. Auret *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 242110 (2006). [c] M. Christian *et al.*, *Phys. Rev. B*, **82**, 075203 (2010). [d] V. P. Markevich *et al.*, *J. Appl. Phys.* **109**, 083705 (2011). [e] V. P. Markevich *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1821 (2002). [f] J. Fage-Pedersen *et al.*, *Phys. Rev. B*, **62**, 10116 (2000). V. P. Markevich *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **95**, 4078 (2004). [g] J. Vanhellemont *et al.*, *Physica B*, **404**, 4529 (2009). [h] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, Springer, Berlin, (2004). [i] M. C. Petersen *et al.*, *Phys. Rev. B*, **82** 075203 (2010). [j] E. Simoen *et al.*, *Solid State Communications*, **54**, 1025 (1985).

唆している。Ec2 および Ec2' は Ge_{1-x}Sn_x 試料で観測した。図 7 に図 6、図 8 に図 2, 3 の結果と過去の報告をまとめる。Ec2 や Ec2' はこれらの比較から Sn に関連した欠陥である可能性がある。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

① Y. Inuzuka, S. Ike, T. Asano, W. Takeuchi, O. Nakatsuka, S. Zaima, Characterization of crystallinity of Ge_{1-x}Sn_x epitaxial layers grown using metal-organic chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 査読有, Vol.602, 2016, pp.7-12.

② W. Takeuchi, T. Asano, Y. Inuzuka, M. Sakashita, O. Nakatsuka and S. Zaima, Characterization of Shallow-and Deep-Level Defects in Undoped Ge_{1-x}Sn_x Epitaxial Layers by Electrical Measurements, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 査読有, Vol.5, No.4, 2016, pp. 3082-3086.

③ S. Zaima, O. Nakatsuka, T. Yamaha, T. Asano, S. Ike, A. Suzuki, M. Kurosawa, W. Takeuchi, and M. Sakashita, (Invited) Challenges of Energy Band Engineering with New Sn-Related Group IV Semiconductor Materials for Future Integrated Circuits, *ECS Trans.* 2015, 査読有, Vol.69, No.10, 2015, pp.89-98.

④ S. Zaima, O. Nakatsuka, N. Taoka, M. Kurosawa, W. Takeuchi and M. Sakashita, Growth and applications of GeSn-related

group-IV semiconductor materials, *Science and Technology of Advanced Materials*, 査読有, Vol.16, No.4, 2015, 43502.

⑤ W. Takeuchi, N. Taoka, M. Kurosawa, M. Sakashita, O. Nakatsuka, and S. Zaima, High hole mobility tin-doped polycrystalline germanium layers formed on insulating substrates by low-temperature solid-phase crystallization, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, Vol.107, 2015, 22103.

⑥ Y. Inuzuka, S. Ike, T. Asano, W. Takeuchi, N. Taoka, O. Nakatsuka and S. Zaima, Epitaxial Ge_{1-x}Sn_x Layers Grown by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition Using Tertiary-butyl-germane and Tri-butyl-vinyl-tin, *ECS Solid State Letters*, 査読有, Vol.4, No.8, 2015, pp.59-61.

⑦ 浅野孝典, 柴山茂久, 竹内和歌奈, 坂下満男, 中塚理, 財満鎮明, Ge_{1-x}Sn_x エピタキシャル層中の欠陥へ及ぼす熱処理の効果, 信学技報 IEICE Technical Report, 査読無, Vol.115, No.108, 2015, pp.63-68.

⑧ T. Asano, N. Taoka, K. Hozaki, W. Takeuchi, M. Sakashita, O. Nakatsuka and S. Zaima, Impact of hydrogen surfactant on crystallinity of Ge_{1-x}Sn_x epitaxial layers, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, Vol.54, 2015, 04DH15.

⑨ 竹内和歌奈, 田岡紀之, 坂下満男, 中塚理, 財満鎮明, n 型 Ge 単結晶中における Sn と空孔関連欠陥との相互作用, 信学技報 IEICE Technical Report, 査読無, Vol.114, No.56, 2014, pp.113-118.

[学会発表] (計 27 件)

① W. Takeuchi, Y. Inuzuka, N. Taoka, M. Sakashita, O. Nakatsuka, and S. Zaima, Characterization of Deep-Level Defects in Ge_{1-x}Sn_x Epitaxial Layers using Deep Level Transient Spectroscopy, The 7th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials (7th JSPS Silicon Symposium), Hawaii, USA, Nov. 21-25, 2016.

② W. Takeuchi, Y. Inuzuka, T. Asano, M. Sakashita, O. Nakatsuka, and S. Zaima, Characterization of electrically active defects in epitaxial GeSn/n-Ge junctions, International Symposium on EcoTopia Science 2015 (ISETS '15), 28-3-7(1058), Nagoya, Japan, Nov. 27-29, 2015.

③ W. Takeuchi, T. Asano, Y. Inuzuka, M. Sakashita, O. Nakatsuka and S. Zaima, (Invited) Characterization of Deep-level Defects in

Epitaxial $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ structure, JSPS International Core-to-Core Program Workshop Atomically Controlled Processing for Ultra-large Scale Integration, Marseille, France Jul. 9-10, 2015.

④ W. Takeuchi, T. Asano, M. Sakashita, O. Nakatsuka, S. Zaima, Electrically-Active Defects in $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ Epitaxial Layer, 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Applications for Nitrides Nanomaterials / 8th International Conference on Plasma-Nano Technology and Science (ISPlasma 2015 / IC-PLANTS 2015), B3-O-07, Nagoya, Japan Mar. 26-31, 2015.

⑤ 竹内和歌奈, 浅野孝典, 坂下満男, 中塚理, 財満鎮明, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ エピタキシャル層中の電気的活性な欠陥の挙動, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学, 日本, 11a-D7-8, Mar. 11-14, 2015.

⑥ W. Takeuchi, N. Taoka, M. Sakashita, O. Nakatsuka and S. Zaima, (Invited) Behaviors of tin related defects in Sb doped n-type germanium, 8th International WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to-Core Program Joint Seminar "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration", Sendai, Japan Jan. 29-30, 2015.

⑦ 竹内和歌奈, 田岡紀之, 坂下満男, 中塚理, 財満鎮明, Sb ドープ n 型 Ge 中の Sn 関連欠陥の挙動, 第 14 回日本表面科学会中部支部学術講演会, 名古屋, Dec. 20, 2014.

⑧ W. Takeuchi, N. Taoka, M. Sakashita, O. Nakatsuka, and S. Zaima, Transformation of Defects Structure in Germanium by Sn Ion Implantation, International Union of Materials Research Societies - International Conference in Asia 2014 (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka, Japan, F1-O28-001, Aug. 24-30, 2014.

他 19 件

[その他]

ホームページ等

<http://alice.xtal.nagoya-u.ac.jp/zaimalab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹内 和歌奈 (TAKEUCHI, Wakana)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号 : 90569386

(2) 研究協力者

浅野 孝典 (ASANO, Takanori)

池 進一 (IKE, Shinititi)

犬塚 雄貴 (INUZUKA, Yuki)

鷲津 智也 (WASHIZU, Tomoya)