

インジウム融液からのゲルマニウム単結晶の再成長

Regrowth of Germanium Single Crystal from Indium Melt

伴 野 正 美*
Masami Tomono

内 容 梗 概

n形ゲルマニウムの(111)面にインジウムの小片をのせて加熱し、これをいろいろの速度で冷却して、基体単結晶上に再成長させられたp形ゲルマニウム層を観察してゲルマニウム単結晶の再成長機構につき検討した。急冷してつくった試料の平滑な再成長面上にしばしば截頭六角形の成長錐が観察された。化学エッチによりこれらの中心部には著しい転位列が存在することを確かめた。同じく急冷した試料には三回対称性を有する平面的な成長模様が広い範囲にわたって不規則に発生している場合がある。これらの模様の中には転位列は存在しない。徐冷して作った試料の断面を化学エッチすると再成長層に平行な数層のstriationを生じている。以上の結果につき検討してゲルマニウムの再成長はscrew dislocationを介して成長が行なわれる場合とsurface nucleationにより行なわれる場合とがあり得ることを確認した。徐冷した試料については成長が間歇的に行なわれることを推測した。またこの際生じるstriationによりいろいろの欠陥構造の発生する機構を模型的に知ることができる。

1. 緒 言

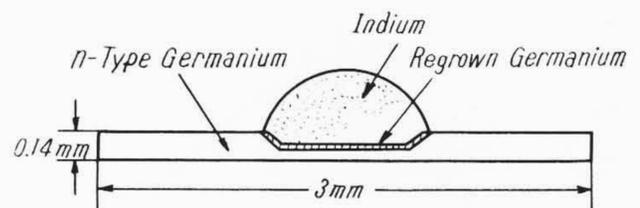
n形ゲルマニウムの(111)面上にインジウムの小片をのせて加熱し、インジウムを溶解させてのち種々の速度で冷却して基体単結晶上に再成長させられたp形ゲルマニウム層を観察し、インジウム融液からゲルマニウム単結晶が成長してゆく状態につき研究した。この際基体のゲルマニウムとp形の再成長ゲルマニウム層とによりp-n接合が作られることはもちろんである。単結晶の生成についてはscrew dislocationが原因になっているか、surface nucleationが原因になっているかを確かめることを試みた。前者の場合には結晶表面に渦巻状または同心的な成長模様が見いだされるはずである。また後者の場合には、このように著しい模様は見いだされないであろう。これらの成長模様が観測されれば、この場合の結晶の成長状態を知るのに有力な手がかりとなるであろう。著者はインジウム融液から基体単結晶上に再成長したゲルマニウムの種々の成長模様について観察を行なった。この観察結果に基づいてゲルマニウム単結晶の成長機構につき検討を加えた。

2. (111) 面上への成長

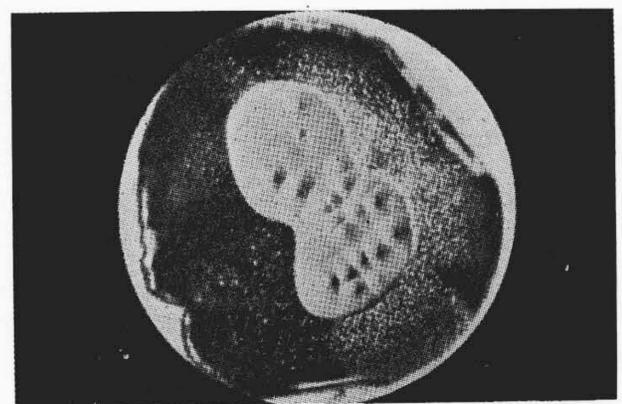
2.1 実験方法

n形ゲルマニウムの(111)面に平行な薄片上にインジウムの小片を載せて高周波炉を用い、水素ふん囲気中で約550°Cに10分間保った。この場合インジウム融液に接した部分のゲルマニウムは融液中に溶け込んでほぼ飽和する。しかるのちに試料を種々の速度で冷却すると、第1図に示すようにインジウム融液からゲルマニウムが析出してp形の再成長層を生じる。試料を急冷する場合には高周波による加熱をやめると同時に油を注ぎかけた。この場合には0.1秒程度の時間に550°Cから常温にまで低下するものと思われる。化学エッチそのほかの方法によりp形ゲルマニウム層をn形ゲルマニウム層と区別して観察することができるから、きわめて好都合である。この試料を水銀で処理して、p形再成長層の上部に存在するインジウムをアマルガムにしてのち、硝酸で溶かし去るとp形ゲルマニウムの表面が露出する⁽¹⁾。この露出されたすりばち形の再成長層の底部の(111)面に平行な平滑面の結晶成長模様を光学顕微鏡、または電子顕微鏡を用いて観察した。電子顕微鏡による観察はレプリカ法によりいずれも写真の向かって左方から右方に白金-パラジウムのshadowingを行なっている。

* 日立製作所中央研究所 理博



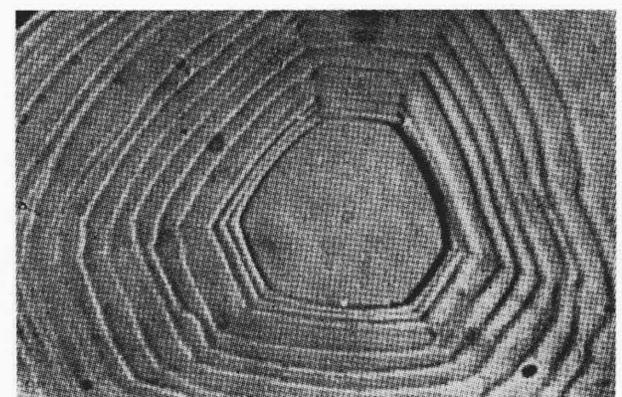
第1図 試料の断面図



0.5 mm

(急冷光学顕微鏡)

第2図 P形再成長層の底面に観察される異常に大きい截頭六角錐の成長模様



20μ

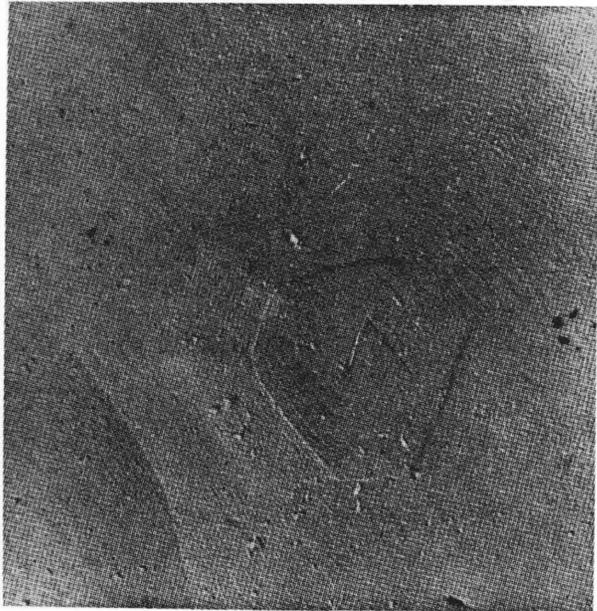
(急冷光学顕微鏡)

第3図 平滑な頂面を持つ異常成長錐

2.2 実験結果

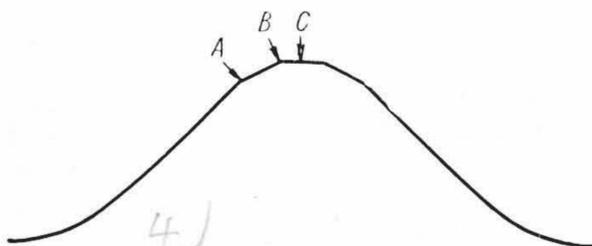
2.2.1 異常成長錐

試料を前述のように5,000 deg/s程度の速度で急冷した場合には第1図に示すすりばち形のp形再成長ゲルマニウム層の底部の平滑面上にはしばしば第2図に示すように異常に大きい截(せつ)頭六角錐の成長模様が観察される。このように急冷して作った試

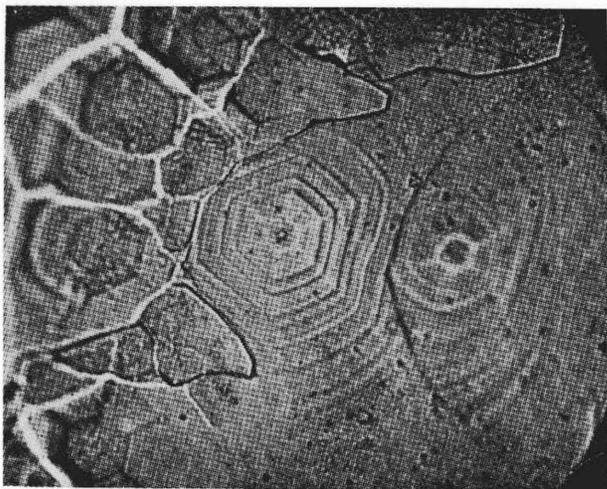


(急冷電子顕微鏡)

第4図 わずかに傾斜した頂面を持つ異常成長錐



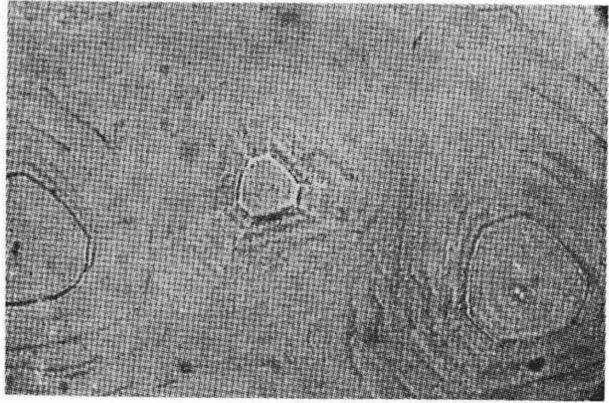
第5図 第4図の成長錐の錐面の傾斜の模型的表示



(急冷光学顕微鏡)

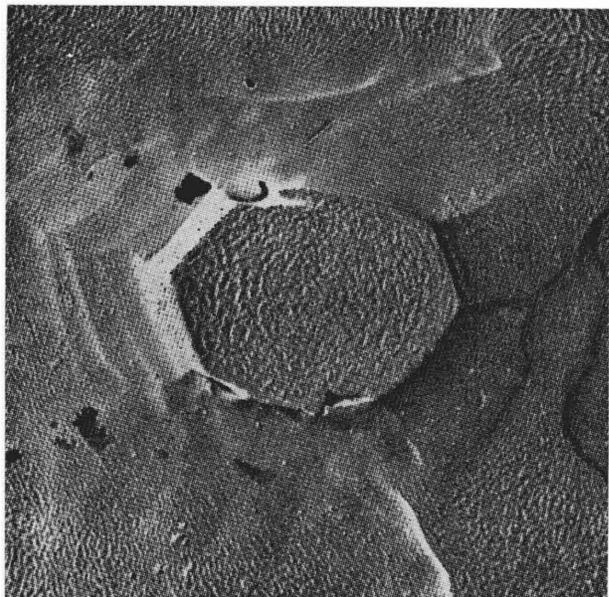
第6図 頂面の傾斜が側面の傾斜とあまり変わらない異常成長錐

料に見られる異常成長錐を拡大して観察すると、第3図に示すように頂面がほとんど平滑な場合が多い。頂面の六角形の各辺は(110)軸に平行であることはもちろんである。錐面の階段は多くの微細な成長階段が合体して⁽²⁾⁽³⁾見かけ上大きな階段を形成していることは明らかである。第4図は頂面が平面でなくいくぶん傾斜している場合の電子顕微鏡写真である。試料は左方からshadowingを行なっているから写真の左の部分の白いshadowの幅から階段の高さを知ることができる。各階段の高さは頂面の六角形周辺のものを除けばいずれもだいたい等しいことがわかる。このようにして求めた傾斜 θ は $\tan \theta \approx 0.12$ である。この方法で求めた第4図の成長錐の錐面の傾斜を第5図に模型的に示す。Cは頂面の中心の位置を示す。なお第4図において頂面の中心部近くに存在するL形の直線状のみぞは結晶成長の際に生じたすべり線である。第6図には同じく急冷して作った試料について、頂面に平滑な部分がない場合の異常成長錐の写真を示す。頂面近くにおいては錐面の傾斜がいくぶん小さくなるが、かなり傾斜している



(急冷光学顕微鏡)

第7図 異常成長錐の平滑な頂面の成長模様



(急冷電子顕微鏡)

第8図 異常成長錐の平滑な頂面に成長模様の存在しない場合の拡大写真

ことがわかる。

2.2.2 異常成長の中心と grain boundary

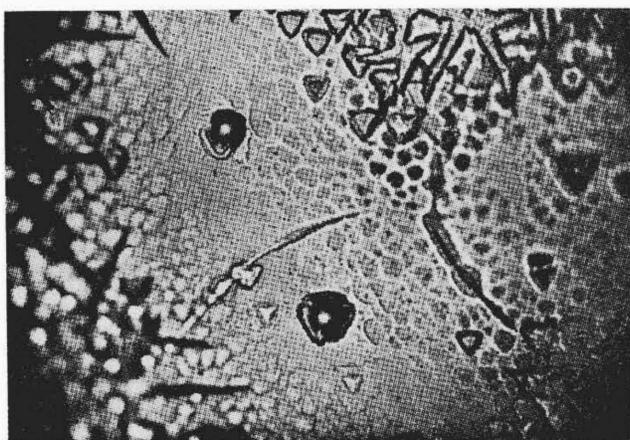
上述の異常成長の中心について検討する。第7図の写真においては成長錐の平滑な頂面にも明らかに成長模様が見いだされる。しかもその中心部に成長の中心と思われる模様が存在する。しかしながら異常成長錐の頂面は第3図に示すように、まったく平滑で成長模様の認められない場合もある。第8図にはこのような場合の拡大写真を示す。次に異常成長錐の部分を引き出したCP-4エッチ液でエッチした結果を第9図に示す。第9図(a)は異常成長錐を20秒エッチした場合を示す。平滑な頂面の中心部に近く六角形の一つおきの三辺(三つの[110]軸)に平行なエッチピット列が生じている。成長錐を取り巻いてgrain boundaryが存在することがわかる。(b)は15分エッチした場合である。頂面の中心部の正三角形のエッチピット列の部分は一つの大きな穴になり、grain boundaryの部分にはエッチピット列が現われて、これらがmisfitにより生じたものであることを示している。

2.2.3 小形の成長錐

急冷して作った試料について第1図のすりばち形の再成長層の底面の部分の表面に観察される成長模様は、2.2.1で述べたような異常成長錐だけでなく、第10図に示すように非常に小形なものがしばしば存在する。この場合は錐面の各部分で傾斜が一様で、したがって前述の異常成長錐のように平滑な頂面を有しないのが特徴である。写真において白色または黒色の折線は成長の際生じたboundaryである。このような成長錐の拡大写真を第11図に示す。階段の左下方はすべて白いshadowを生じ、右上方

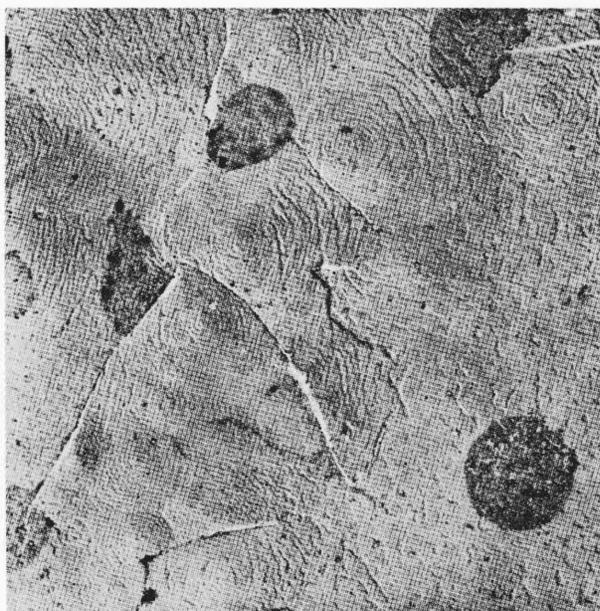


(a) 20 秒 エッチ



(b) 15 分 エッチ
(急冷光学顕微鏡)

第9図 異常成長錐のエッチ模様



(急冷電子顕微鏡)

第10図 小形の成長錐

は黒い shadow を生じていることから一様な傾斜を持った錐面であることは明らかである。この shadow の幅からこの錐面の傾斜 θ を求めると $\tan \theta \approx 0.03$ である。このような小形の成長錐のほかの例を第12図(a)に示す。これを希釈した CP-4 エッチ液で、20分エッチしたときに生ずるエッチ模様を第12図(b)に示す。[110] 軸に平行な数 μ の長さの多数のエッチピット列が現われるが、(a)において成長模様を中心の同心的なだ円の長軸の位置 A, B にそれぞれ一本のピット列 A, B が存在する。第9図の場合と異なり、ピット列が複雑な三角形をなしていないことが著しい点である。



(急冷電子顕微鏡)

第11図 小形成長錐の錐面



(a) エッチ前

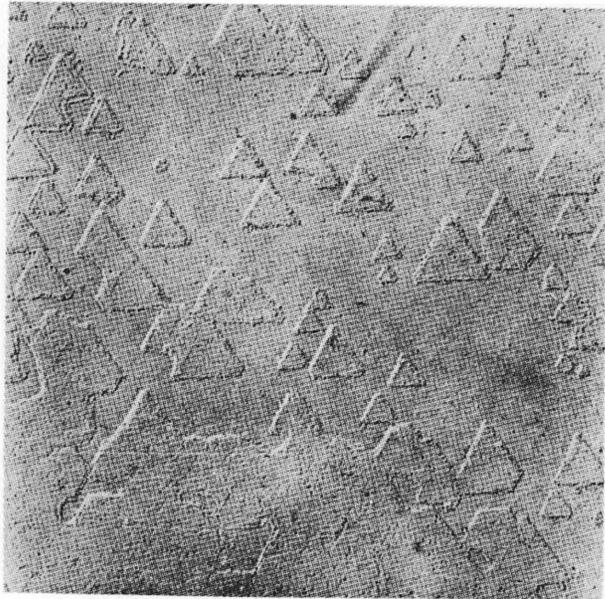


(b) 20 分 エッチ後
(急冷光学顕微鏡)

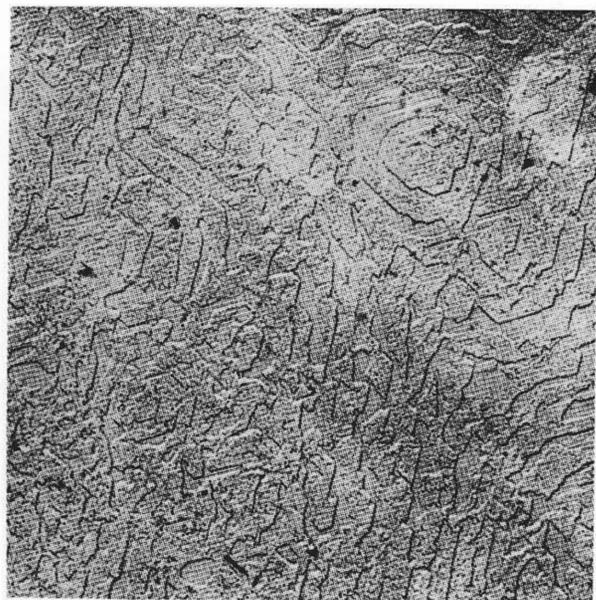
第12図 小形成長模様の etching 前後の比較

2.2.4 平面的成長模様

急冷した試料については、2.2.1 および 2.2.3 の場合は成長錐の存在が認められるが、ある場合には第13図(a), (b)に示すように三つの [110] 軸に平行な辺を有する多数の多角形が合体して生じた平面模様を生じる場合がある。(a)の白色または黒色の折線模様は成長の境界に対応する階段構造を示す。第14図(a), (b)にはきわめてゆるやかな同心的な階段模様に凹凸模様が複合した状態を示す。第15図には同じく急冷して作った試料につきすりばち状の再成長層の底部の平滑面と側面の傾斜面とが相接する部分の電子顕微鏡写真を示す。右上の板状の成長階段の先端と底部の平滑面とが相接触する部分からは、局部的に微細な成長階段が同心的に発達して行っている。底面のそのほかの部分では



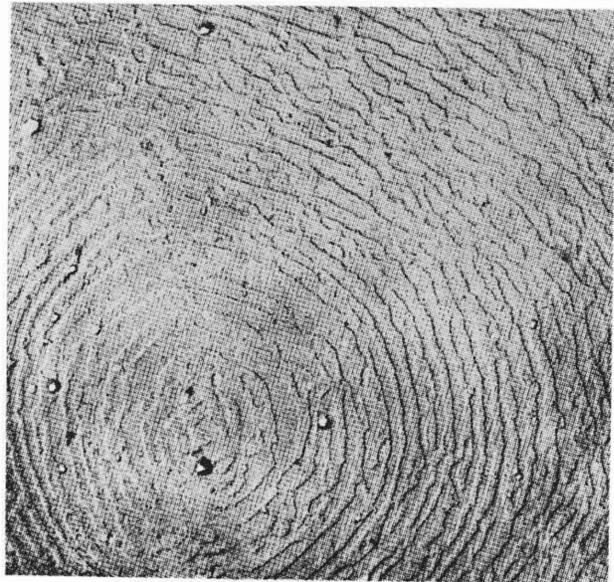
(a) 5 μ



5 μ

(b)
(急冷電子顕微鏡)

第13図 [110] 軸に平行な辺を有する多角形の集合よりなる平面的な成長模様



5 μ

(a)



5 μ

(b)

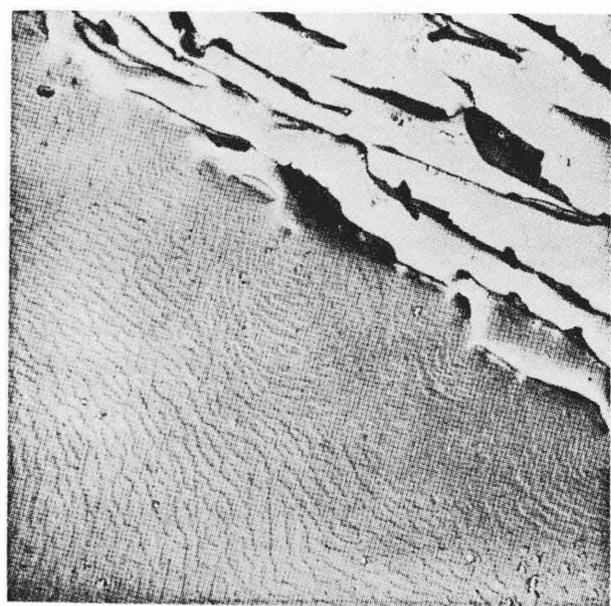
(急冷電子顕微鏡)

第14図 同心的な階段模様と凹凸模様が複合した場合

第13図の場合と異なり、前述の surface nucleation による成長模様が現われている。階段状結晶と底面との相接する部分にはすきまがある。この場合にはきわめて薄い p 形再成長層が生じている。これと同じ条件で作った試料の表面に対して 18 度の角をもって断面を作りこれを濃硝酸 40%、フッ酸 (48%) 40%、イオン純水 20% より成るエッチ液を用いて約 1 分間エッチしたものの写真を第 16 図に示す。基体単結晶表面の (111) 面に平行に約 2.7 μ の再成長層を生じている。この場合底面の p-n boundary と平行に再成長層中に 1 本の striation が存在する。斜面にはデンドライト状成長模様が見られる。底面の再成長層と斜面のそれとが相接する部分には再成長層がまったく生じないが、これは第 15 図の階段状結晶と底面との相接する部分のすきまに対応している。

2.2.5 徐冷した場合の成長模様

冷却速度をさらに小さくした場合について検討することにする。約 20 deg/s の中位の速度で冷却した場合の再成長層を第 17 図に示す。中央の底面の平滑部にはやはり多数の異常成長錐が存在するが、第 2 図の場合よりもはるかに小形である。次に試料を徐冷した場合につき検討することにする。第 18 図には 0.3 deg/s ときわめて小さい速度で冷却した試料の断面を示す。この場合には側面の斜面の部分にもそれぞれ (111) 面で境された階段状の再成長層が存在する。底部の平面部と斜面の階段との境界部には、すでに知られているように成長が遅れたために生じるみぞがあ

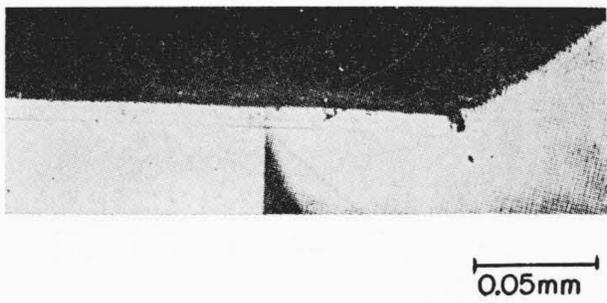


(急冷電子顕微鏡)

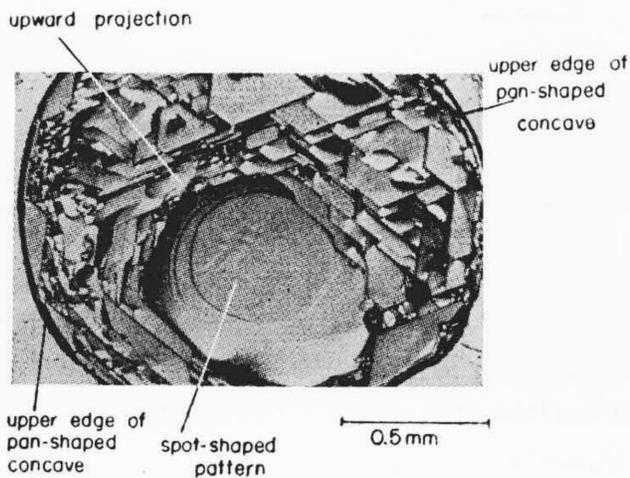
2 μ

第15図 斜面と底面との相接する部分の成長模様

る。このようなみぞはもっと早い速度で冷却した場合も生じることは第 17 図を見ればわかる。徐冷した際の再成長の進行状況をさらに詳しく知るため著者は Pb 97%、As 3% の合金を p 形ゲルマニウム薄板に約 800°C でアロイし、これを 0.2 deg/s の速度で徐

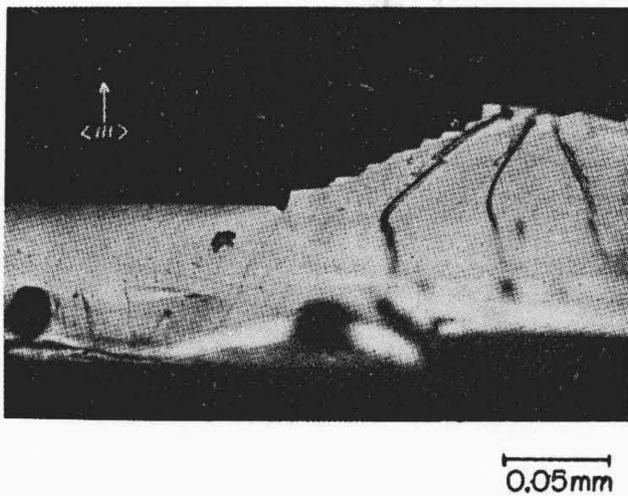


第16図 急冷の際に生じた再成長層の断面

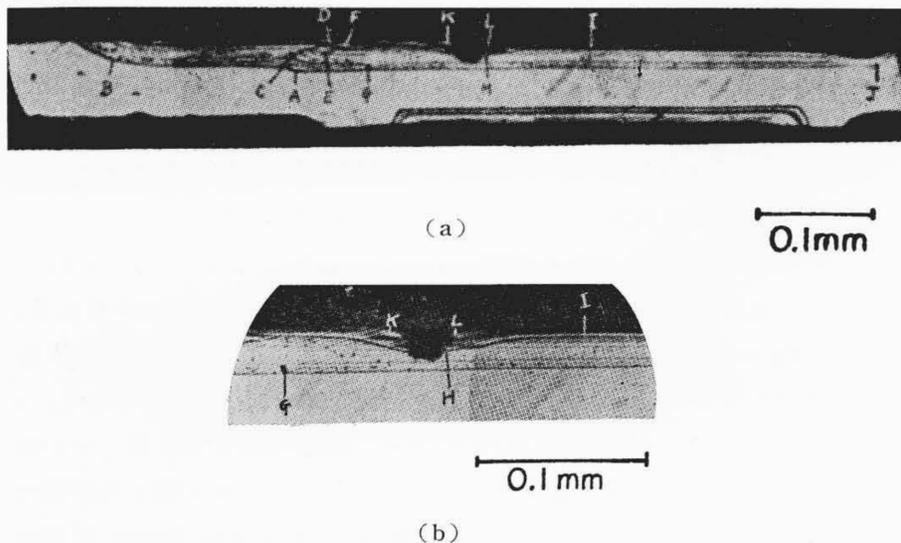


(中位の冷却速度)

第17図 再成長ゲルマニウム



第18図 徐冷した際に生じた再成長層の断面



第19図 n形再成長層中の striation

冷した試料の断面を作り、これを濃硝酸60%、フッ酸(48%)40%の液でエッチして顕微鏡で観察した。この方法によると再成長ゲルマニウム層中の striation を容易に観察することができる。第19図(a)にその一例を示す。第19図(b)はその中央部の拡大写真である。下側のn形再成長層にある striation は、p-n boundary に平行に生じて再成長層が比較的完全に生成されている。これに対し上面の再成長層には多くの不完全構造が見られる。Aの部分

ではしか達していなかったのである。温度がある程度昇って表面張力が小さくなったため、融液のしたたりがBの位置まで広がったため、A~Bの部分はA~Jの部分に比しPb-As融液中に溶け込んだp形ゲルマニウムの量が少なく、Aの部分のp-n境界に階段状構造を生じたものである。A~Jのp-n境界は(111)面に平行である。Jの部分でこれと斜めに交わる側面のp-n境界は、これと70°32'の角をもって交わるほかの(111)面であろう。これに対し、Aの階段の斜面の部分およびBの斜面の部分は巨視的にこのような(111)面からずれている。再成長過程において、最初はAの近傍においてもこれにほぼ平行に再成長が行なわれるが、C点のようなわずかな不均一性(おそらく微小な気泡が異物であろう)の存在によりその右と左とで結晶の成長状態が変化して、この部分から misfit 面CDを生じている。CDの右側では成長面の傾斜がしだいに大きくなって、底面の(111)と70°32'の角をなす(111)面に接近し、その右側の底面に平行な(111)面との間にもまた別の misfit 面EFが生じている。Gなる微小な気泡の部分では最初は周囲の部分に比し、明らかに成長が遅れているが、気泡の部分をすぎるとこの遅れを取りもどして striation が平滑になっている。Hのように大きな気泡の近傍には著しい成長の不均一性が見られる。気泡の底に近い部分ではGの場合と同じくFHIの striation で示されるように、その近傍で結晶の成長が著しく遅れている。しかるにその後急激に成長が進んでKLではむしろほかの部分よりも突出して成長が進んでいる。n形再成長層の両端において左側のBにおいては再成長層がほかの部分と同じ高さに成長しているが、右側のJにおいてはこの部分の成長が遅れて凹部を生じている。

2.3 検 討

2.3.1 インジウム融液からのゲルマニウムの再成長

ゲルマニウム単結晶の(111)面とインジウム融液とが相接触して平衡状態にある系を考える。この系を冷却するとインジウム融液からゲルマニウム単結晶上にゲルマニウムが析出して再成長が行なわれる。この再成長は基体単結晶の融液に接した表面に存在する screw dislocation を媒介して行なわれる場合と、surface nucleation を媒介して行なわれる場合と考えられる。インジウム融液中におけるゲルマニウムの過飽和度が著しくなれば、基体ゲルマニウム表面上に多数の critical nucleus が発生し、これを介してゲルマニウムの再成長が行なわれることは明らかであるが、surface nucleation が行なわれない程度の過飽和度の状態においては screw dislocation を介して再成長が行なわれることはよく知られている。surface nucleation による再成長につき考察することにする^{(4)~(6)}。

critical nucleus の半径を ρ_c とすれば

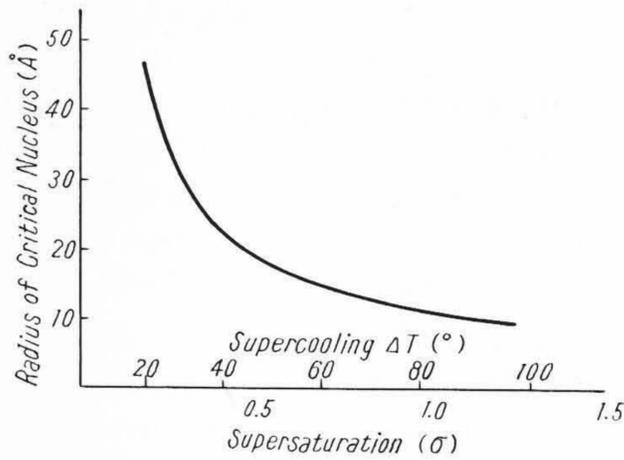
$$\rho_c = \frac{a\phi}{2kT \ln \alpha} \dots \dots \dots (1)$$

ただし a は critical nucleus の周辺上の相隣接する原子間の距離、 ϕ は相隣る原子間の1 bond 当たりの結合の energy、 α はゲルマニウムの saturation ratio を表わし、過飽和度 σ との間には $\sigma = \alpha - 1$ なる関係がある。過飽和度 σ と ρ_c との関係を計算した結果を第20図に示す。図の横軸には過飽和度 σ のほかに過冷却温度 ΔT も同時に目盛ってある⁽⁷⁾。いまの場合(111)面上で[110]軸方向の階段を考えれば、一原子当たり一本の結合が切れている。

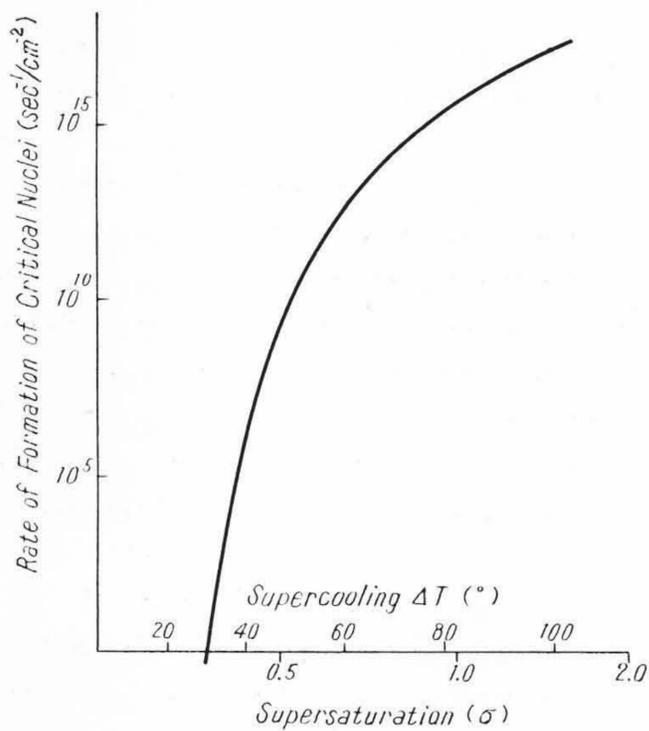
この場合 surface nucleation の activation energy は次式で与えられる。

$$\Delta F_c = \frac{\phi^2}{kT \ln \alpha} \dots \dots \dots (2)$$

結晶表面における critical nucleus の生成率 I は次式で表わさ



第20図 過飽和度と Critical nucleus の半径との関係 (ΔT は T₀=773K としたときの過冷却度)



第21図 Critical nucleus の生成率

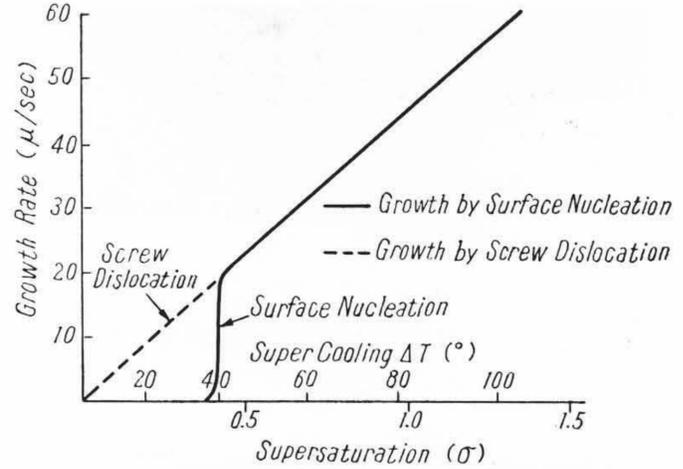
れる。

$$I = n_0 j \exp(-\Delta F_c/kT) \dots\dots\dots (3)$$

ここに n_0 は結晶表面の単位面積に単独に吸着されている原子数、 j は critical nucleus の周囲に単位時間に到達する原子の数である。(2)、(3)式におけるそれぞれの常数について検討してみることにする。インジウム融液に対するゲルマニウムの融解熱 ΔH は、 $\Delta H=11.9 \text{ kcal/mol}^{(7)}$ であるから $\phi = \Delta H/2N$ (N は Avogadro 数) として評価すると、 $\phi = 4.13 \times 10^{-13} \text{ erg}$ となる。次に j について考えると

$$j \approx 2\pi\rho_c D N_0 \dots\dots\dots (4)$$

ここに D は融液中でのゲルマニウムの拡散係数、 N_0 はインジウム融液中でのゲルマニウム原子の濃度である。(1)式において $a=3.97\text{Å}$ である。また杉田氏によれば $D=5.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}^{(8)}$ 、高林氏によっても D は $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ の order であることが確かめられている⁽⁹⁾。773Kにおける I_n-G_e の状態図⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾ から $N_0=3.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ である。この N_0 の値から推測して、(3)式において $n_0 \approx 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ として大きな誤りはないであろう。以上の数値を入れて(4)式を計算すると、 $j \approx 10^{11} \text{ s}^{-1}$ となる。これらの値を用いて(3)式を計算した結果を第21図に示す。一般に n_0, j の評価の誤差は結果にあまり大きな影響を与えないから、上述の程度の order estimation で十分である。図には横軸に過飽和度と同時に過冷却度 ΔT を示している。結晶表面上に十分大きな曲率半径を持つ成長階段が存在する場合に、その階段の前進速度 U_∞ が主として融液中でこの階段へのゲルマニウム原子の拡散により規制されると考えれば次式が得られる⁽⁶⁾。



第22図 過飽和度と結晶の成長速度との関係

$$U_\infty = a^2 D \pi N_0 (\alpha - 1) \left\{ \ln \left(\frac{\delta}{a} \right) \right\}^{-1} \dots\dots\dots (5)$$

ここに δ は結晶の成長に参与している溶質原子の拡散が行なわれている融液層の厚さを表わし、結晶表面に接して一様の厚さで存在する。時間を t で表わせば $\delta \approx \sqrt{Dt}$ と考えることができる。 $\delta \approx 10^{-3} \text{ cm}$ ($t \approx 0.018 \text{ s}$) とすると(5)式は次のようになる。

$$U_\infty \approx 97.4 \sigma \text{ cm/s} \dots\dots\dots (5)'$$

結晶がインジウム融液と接している面積を A とすれば、いまの場合 $A \approx 1 \text{ mm}^2$ である。したがって一個の critical nucleus が成長して結晶の全表面をおおうに要する時間はだまかにいって次式のようなになる。

$$\frac{\sqrt{A}}{U_\infty} \approx 10^{-3} \text{ s} \dots\dots\dots (6)$$

critical nucleus が発生する際の待ち時間は次式で表わされる。

$$\tau = \frac{1}{AI} \dots\dots\dots (7)$$

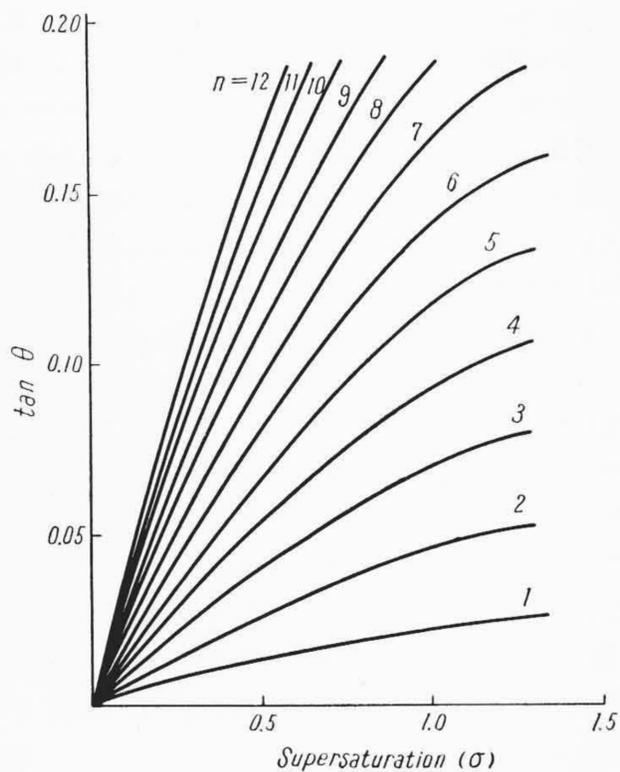
第21図において $\sigma=0.4$ の場合に $I \approx 10^5 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であるからこの場合 $\tau = 10^{-3} \text{ s}$ となる。したがって $\sigma < 0.4$ の場合には $\tau > \frac{\sqrt{A}}{U_\infty}$ となり、この場合の成長速度 R は次式で示される。

$$R = \frac{d}{\tau} \dots\dots\dots (8)$$

ここに d は {111} 面の面間隔で 3.26Å であり、前述の a よりは少し小さい。次に過飽和度 σ が 0.4 をこえると $\tau < \frac{\sqrt{A}}{U_\infty}$ となり surface nucleation が著しくなり、結晶表面上には常に多数の階段が存在するため、この場合の成長速度はインジウム融液中から結晶表面へのゲルマニウム原子の拡散過程で制限されることになり、結晶の成長速度 R は次式で与えられている⁽⁶⁾。

$$R = D N_0 \Omega \sigma / \sqrt{Dt} \dots\dots\dots (9)$$

ここに Ω はゲルマニウムの原子容積で $2.25 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ である。 $\sqrt{Dt} = 10^{-3} \text{ cm}$ として(8)式および(9)式を用いて成長速度 R を過飽和度 σ の関数として計算した結果を第22図に実線で示す。 σ が 0.4 をこえると R は(8)式に従って急激に増大するが、 σ が少し大きくなると成長速度が融液中でのゲルマニウム原子の拡散で押えられるようになって、 R は(9)式により σ に linear に増大する。 $\sigma < 0.4$ の領域では surface nucleation による結晶の成長速度がきわめて小さいから、この領域では主として screw dislocation を介して結晶の成長が行なわれると考えることができる。screw dislocation によるらせん状階段が十分に発達して結晶の全面をおおって成長が定常状態に達すれば、その際の成長速度 R は(9)式によって与えられる。この場合第22図に点線で示したように、過飽和度 σ に linear に変化することになる。screw dislocation による成長が定常状態になるのに要する時間はおおざっぱに言って、(6)式から 10^{-3} s の order であり、実際の成長を考える場合にはきわめて短い時間であるから、screw dislocation



第23図 過飽和度と成長錐の錐面の傾斜との関係

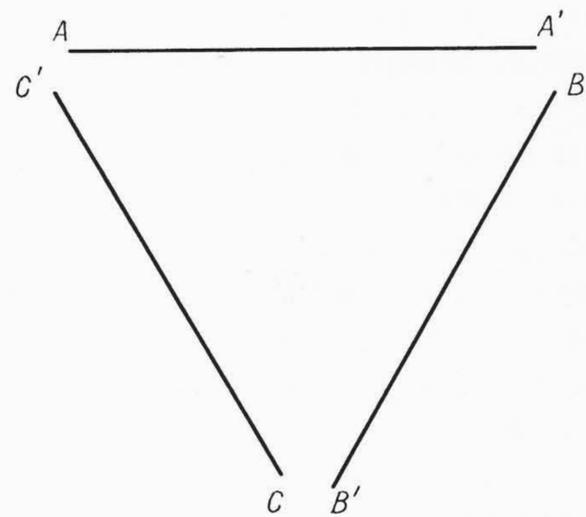
による成長速度は実質的には第22図の点線で表わされると考えてさしつかえないであろう。よく知られているように、単一の screw dislocation による成長階段の間隔は $4\pi\rho_c$ であるが、 $2\pi\rho_c$ 以内の距離に同符号の n 個の screw dislocation が存在するときは、成長階段の平均の間隔は $\frac{4\pi\rho_c}{n}$ となる。階段の高さは $d=3.26 \text{ \AA}$ であるから、このようにして生じた成長錐の表面の (111) 面となす角を θ とすれば次の関係がある。

$$\tan \theta = \frac{nd}{4\pi\rho_c} \dots \dots \dots (10)$$

n を parameter として(1)式を用いて(10)式により過飽和度 σ と $\tan \theta$ との関係を計算した結果を第23図に示す。

2.3.2 異常成長錐についての検討

2.2.1 で述べた異常成長錐の特徴は、第2図からもわかるようにほかの成長模様に対して異常に大きいことであり、第3, 8図のように成長錐の頂面が平滑な場合と、第4~7図のように頂面は傾斜しているが、傾きが側面のそれよりはかなり小さい場合とがある。これらの異常成長錐の生成の機構について検討してみることにする。第9図(b)において異常成長錐の頂面の中心部には、表面の (111) 面上の三つの [110] 軸に平行なエッチピット列が存在するが、これは局部的なすべり線が存在することを示していることは明らかであろう。このような複雑なすべりが生じる主要な原因は、再成長の初期にこの部分が局部的に大きな温度こう配を有していたためと考えられる。ゲルマニウムにおいてはすべりは {111} 面上で [110] 軸方向に起こりやすいことが知られている^{(11)~(13)}。第1図において p 形再成長層を上から見た場合に、その上面の (111) 面と正立の正四面体を作るような {111} 面の組と、倒立の正四面体を作るような組とがあり、ゲルマニウムの円柱に radial の温度こう配が存在する組合には、すべりはどちらの組の {111} 面上でも起こりうるが、円柱の底面を冷却して axial な温度こう配を与えると、倒立した正四面体の {111} 面でのすべりが起こりやすくなる⁽¹⁴⁾。この場合の stress をすべりの起こりやすい方向の成分に分けて考えれば、底面(再成長層の表面)上の [110] 軸に平行なすべりと底面に $54^\circ 44'$ の角をもって交わる [110] 軸に平行なすべりとが同時に起こりうるはずである。第9図(b)の異常成長錐の頂面の [110] 軸に平行なエッチピット列は、前者のすべりにより生じた edge dislocation array を示すものと思われる。このすべりにより生じる screw dislocation はいまの場合結晶成長に



第24図 異常成長錐の中心部の dislocation arrays の模式的表示

は関与しない。さらに後者のすべりにより生じる screw dislocation は表面と、 $54^\circ 44'$ の角をなして上記の edge dislocation array と共存し、その後の結晶成長に関与しうるはずである。またこのすべりにより生じる edge dislocation は再成長層表面と斜めに交わるためこの場合観察にかからないであろう。このようにして再成長層の表面の [110] 軸に平行で、それぞれ 120° の角をなす三組の edge dislocation array と screw dislocation array とが同時に生成されることになる。この場合三組のすべり線で囲まれた内部の部分が外部よりも高くなるような階段を生じる。このように局部的に screw dislocation が集中している部分は再成長が著しく、凝固熱の発生が多いためにさらにその部分に screw dislocation が生成されて異常成長の中心になりうるものと考えられる。第9図(b)から頂面の中央部の edge dislocation array により形成される正三角形のむきは、試料の他の部分に多数存在する etch ピットの正三角形とむきが同じであることから、前述のように倒立の正四面体の底部に相当していることは明らかである。第24図に上述の edge dislocation array に共存する screw dislocation array を模式的に示してある。AA' なるすべり線について考えてみると、A なる位置に n_A 個の同符号の screw dislocation が相接近して存在する (大きなバーガスペクトルを有する単一の dislocation が存在するとしてもよい) とする。A' にはこれと逆符号を持つ screw dislocation がやはり n_A 個相接近して存在すると考え、BB' についてはそれぞれ n_B 、CC' についてはそれぞれ n_C 個の screw dislocation を中心として結晶の成長が行なわれる。第9図(b)のすべり線の長さは、数 μ の order であるから第24図 AA', BB', CC' なるすべり線もだいたいこの程度の長さと考えてよいであろう。AA' の両端とそれぞれ隣のすべり線の末端との距離 AC', A'B が AA' に比してかなり小さく、 0.1μ またはそれ以下である場合を考えると、第20図において過飽和度 σ が比較的小さい場合には、critical nucleus の半径 ρ_c が比較的大きく、 $2\rho_c > \overline{AC'}$ であり、A の screw dislocation と C' の screw dislocation とは符号が逆であるから、相互に干渉して $|n_A - n_C|$ 個の screw dislocation が存在する場合と同じ速度で成長が行なわれる。しかるに σ がしだいに大きくなって、 ρ_c が小さくなり、 $2\rho_c < \overline{AC'}$ なる条件を満たすようになると n_A, n_C のうち大きなほうの screw dislocation の数により成長が規制されることになる。そのほかの位置についても同様な議論ができる。いまかりに $\overline{AC'} \approx \overline{A'B} \approx \overline{B'C'}$ であると仮定すれば、 $n_A = n_B = n_C$ の場合には再成長の初期に、 σ の小さい場合には $2\rho_c > \overline{AC'}$ であるため、これらの screw dislocation による成長は全然起きないが、 σ がしだいに大きくなって $2\rho_c < \overline{AC'}$ となれば AC', A'B, B'C を中心としてそれぞれ n_A 個の中心から同心的な成長模様が発生

し、遠方においてはこれらが合体して結局 AA', BB', CC' を中心とする同心的な成長階段を生じ、その傾斜は (10) 式により n_A に比例して大きくなる。2.2.1 で述べたように第 4 図において $\tan \theta \approx 0.12$ であるから、第 23 図により $\sigma \approx 0.4$ とすれば $n_A \approx 10$ となる。しかし再成長の末期においては、過飽和度 σ が減少するからふたたび $2\rho_c > \overline{AC'}$ となり、これらの成長中心を介しての成長は完全に停止してしまう。第 3, 8 図などはこの場合に相当するものと思われる。しかし一般には n_A, n_B, n_C がすべて等しいとは限らない。いま、もし $n_A > n_B > n_C$ であるとすれば、再成長の初期で σ の小さい場合には AA', BB', CC' を中心として $(n_A - n_C)$ 個の成長中心から生じる同心的な成長模様を生じるため錐の傾斜は小さい。 σ がしだいに大きくなると、 n_A 個の中心から発生する同心的な成長模様を生じるため、(10) 式により錐面の傾斜は大きくなるが、再成長末期においてはふたたび $(n_A - n_C)$ 個の成長中心から生じる同心的な成長模様を生じて傾斜は小さくなる。これが第 4, 6, 7 図の場合に相当し、その傾斜の変化の状態は第 5 図のようになる。

2.3.3 小形の成長錐についての検討

第 10, 11 図に示すような比較的小形の成長錐については、その錐面の傾斜がすそから頂上までだいたい一様である。第 12 図 (b) からわかるような小形の成長錐の中心部には単純な構造を有するすべり線が存在する。(b) の A, B に示すように、このようなすべり線は一本の直線である。前述のようにこの edge dislocation array に伴って screw dislocation array が存在するものと考えられる。A および B の直線の長さは数 μ の order であるから、異符号の screw dislocation が、もしこの程度の距離をへだてて存在するものとするれば、第 20 図から実質的にその距離が $2\rho_c$ より小さくなることはないと考えてさしつかえないであろう。このため再成長過程の最初から最後まで、成長錐の錐面の傾斜が一定であるものと思われる。2.2.3 で述べたように第 11 図から $\tan \theta \approx 0.03$ であるから、第 23 図により $\sigma \approx 0.4$ として、この場合の screw dislocation の数は約 3 になる。以上の小形成長錐の中心の構造は、2.3.2 の異常成長錐のそれに比べて単純で、かつその部分に存在する screw dislocation の数が比較的少ないものと思われる。

2.3.4 平面的成長模様についての検討

第 22 図において結晶の成長速度が十分大きくて $20 \mu/s$ 以上になれば、結晶の成長は主として surface nucleation により行なわれるはずである。この場合には第 13 図に示すように平面的な成長模様が生じるはずである。(a), (b) の模様はそれぞれ 3 回対称性を有することは明らかである。第 15 図および第 16 図の再成長層の底面の部分は、同じく surface nucleation により成長が行なわれているが、斜面の部分は後述するように screw dislocation により成長が行なわれている。このように同じ冷却条件によって実験を行なっても、基体の単結晶の表面状態により、surface nucleation と screw dislocation とのいずれかが優先して成長に関与する場合があることがわかる。第 14 図 (a), (b) は 2.3.3 で述べたような小形の成長模様が酸化物によりデコレートされて強調されている場合であろうと考えている。

2.3.5 徐冷した試料の striation についての検討

第 19 図の場合について考察する。このように著しい徐冷を行なっている場合には、2.3.1 で述べたように結晶の成長は screw dislocation によって行なわれることはきわめて考えやすいことである。インジウム融液中へのゲルマニウムの融解熱は $11.9 \text{ kcal/mol}^{(7)}$ であるのに対し、鉛へのゲルマニウムの融解熱を Ge-Pb 系の平衡状態図⁽¹⁵⁾から求めると 19.2 kcal/mol である。しかるに一

般に surface nucleation の activation energy は (2) 式で与えられ、critical nucleus の生成率は (3) 式で与えられる。第 15 図において過飽和度 σ が 0.4 をこえると surface nucleation による成長が著しくなり、この場合の成長速度は約 $20 \mu/s$ である。しかるに鉛の場合はインジウムに比べて、前述のように融解熱がきわめて大きく、したがって surface nucleation による結晶成長が主として行なわれるためには、過飽和度がインジウムの場合よりもさらに大きくなる必要があり、したがって鉛を主成分とする融液からゲルマニウムの結晶が成長してくる際に surface nucleation を介して行なわれる可能性はきわめて小さいであろう。特に第 19 図の場合のように著しく小さい速度で試料が冷却される場合にはますますそうなるであろう。したがって第 19 図の場合には n 形ゲルマニウムの再成長は screw dislocation を介して行なわれていると考えることができる。しかしながら screw dislocation により第 19 図のように数層の striation 模様を示す原因は考えにくいように思われる。これについては著者は次のように考えている。2.3.2 で述べたように異常成長錐の発生原因として、相接近して存在する数個の異符号の screw dislocation を考えた。鉛の融液からゲルマニウムの結晶が成長する場合には Pb 原子の原子番号が Ge よりも大きく、その原子半径が大きいため p 形の基体ゲルマニウム単結晶表面に n 形ゲルマニウムが成長しはじめる際に非常に多くの格子欠陥を生じ⁽¹⁶⁾、したがって 2.3.2 で述べたような相接近して存在する異符号の screw dislocation の対も多く生じる可能性があるであろう。この場合融液中のゲルマニウムの過飽和度があまり著しくない場合には、critical nucleus の半径 ρ_c が大きく異符号の screw dislocation は相互に干渉して成長に関与しない。したがって結晶の成長は、主として基体の結晶表面に at random に存在する single screw dislocation により行なわれ成長速度は比較的小さいが、試料がしだいに冷却されてゆくと過飽和度がしだいに大きくなるため ρ_c が小さくなり、異符号の複数個の screw dislocation がそれぞれ独立に成長の中心として活動しはじめるため、成長速度が大きくなる。この際融液中のゲルマニウムの量が減少すると同時に凝固熱の発生が多くなって、固相-液相境界面の温度が上昇するため過飽和度は小さくなる。このためふたたび ρ_c が大きくなり、上述の複数個の screw dislocation による成長は停止してしまい、成長速度が著しく低下する。いまの場合のように試料をきわめて徐々に冷却すると、ゲルマニウムの再成長が完了するまでに、この経過を数回くり返すことも可能になる。結晶の成長がすみやかに行なわれている場合には、As の実効的偏析係数が大きくなるため、その部分の再成長層中には多量の As が含まれることになり、high speed の成長と low speed の成長とが交互にくり返されることにより数層の striation を生じるものと考えている。ゲルマニウム結晶の成長速度による実効的偏析係数の変動については、Sb についてよく調べられているが、一般に donor 不純物が変化しやすいことが知られている⁽¹⁷⁾。第 19 図の striation 模様から再成長について多くのことを知ることができる。図の下側の n 形再成長層は p-n 境界に平行に成長が行なわれている。これは p-n 境界の底面部および側面部がともに、それぞれ単独の (111) 面よりなっており、再成長の行なわれている融液中に気泡が存在せず、かつきわめて徐々に冷却が行なわれたためであろう。第 16, 18, 19 図 J 部、そのほか多くの場合に見られるような底面の周辺部近傍において、再成長が遅れる現象が起きていない。第 19 図 J 部においては、第 1 番目の striation はほかの部分とだいたい同程度に成長しているが、第 2, 第 3 …… の成長が著しく遅れている。これは再成長の冷却過程で、周辺部では底面と側面とで同時に成長が行なわれるため、融液からのゲ

ルマニウムの供給が不足しやすく、再成長過程が進行するに従ってますますこの傾向が著しくなることを示している。両者の間にこのような差異の生じた原因は下側の部分では、アロイングの全過程を通じて Pb-As 融液がほぼ同じ形を保っていたのに対し、上側の部分においては 2.2.5 で述べたように、加熱過程の途中で Pb-As 融液のしたたりがくずれて図の A~B の範囲に広がったため、加熱過程と冷却過程とでしたたりの形が異なり、特にその周縁部で融液層の厚さが著しく減少したためであろう。次に、写真の A~B の部分は上述のように Pb-As 融液があとから広がった部分であるため、加熱過程で生じた固相-液相の境界面が、単一の (111) 面からは著しくずれているが、再成長の初期にはこれに平行に成長が行なわれている。成長が進むに従って、最も安定な (111) 面に接近する傾向を有し、C の気泡のようななんらかの disturbance に遭遇すると、左方の底面に平行な (111) 面と $70^{\circ}32'$ の角をなすほかの (111) 面に接近していき、同時に CD で示されるような misfit による grain boundary を生じている。さらに CD のすぐ右側の部分の成長面が底面と大きな角をなして成長してゆくと、右側の底面に平行な (111) 面との間にも EF なる grain boundary を生じている。これに対し、B の近傍においては成長面の傾斜の (111) 面からのずれは比較的ゆるやかで、この部分には最後まで misfit boundary は生じない。G の小さな気泡の近傍では、最初ほかの部分に比べて融液からのゲルマニウムの供給が少なく、明らかに成長が遅れているが、この気泡を越えて成長が進行するときこの部分はほかの部分よりもすみやかに成長して、やがて成長模様が平滑になる。このように成長面にわずかに凸凹がある場合には、平滑な成長面を生じようとする傾向があることは明らかである。次に H に示すような大きな気泡が存在する場合には、最初この部分では FHI で示されるように成長が著しく遅れるが、試料がしだいに冷却されてゆくと、気泡はしだいに収縮してくるため、上方の新鮮な融液がこの部分に押し込まれて集まってきて、気泡の周囲には新しく成長が始まるものと考えられる。この際気泡の周囲にそって independent に進行した二つの成長面が、その周辺のいずれかの部分でぶつかるときに screw dislocation array を生じる可能性が多く、この array を中心にして急激な異常成長が行なわれるため、KL 部に示すように気泡の周辺部はほかの部分よりも高くもり上がって成長が行なわれることになる。

2.3.6 冷却速度と結晶の成長機構

2.3.1 で述べたようにゲルマニウムの再成長は、surface nucleation による場合と screw dislocation による場合とありうるであろう。第 15 図においてだいたい $20 \mu/s$ よりも大きい成長速度においては、surface nucleation による結晶の成長が行なわれうるが、それより小さい成長速度では成長は screw dislocation によるものと思われる。第 16 図において加熱された試料に油を注いで急冷した場合に、0.1 秒程度でその温度がインジウムの融点以下にまで低下すると考えられる。この場合 p 形再成長層の平滑な底面の部分の厚さが 2.7μ であることから、この際の再成長層の成長速度はだいたい $30 \mu/s$ になり、surface nucleation による成長が起こる可能性がある。第 16 図においては、底部の平滑面と側面の傾斜面とでは状態が著しく異なっている。同じ条件で作った第 15 図によれば、写真の左下には対称性の明らかでない surface nucleation による平面的な成長模様が存在する。これに対し、第 16 図において斜面の部分の成長はデンドライト状に行なわれている。いまの場合 surface nucleation と screw dislocation とのいずれによって成長が行なわれるかは、基体の結晶面の状態により決まるものと思われる。再成長層の側面の部分は巨視的には

(111) 面からずれているが、微視的にはそれぞれ $70^{\circ}32'$ の角をもって交わる二つの (111) 面で囲まれた、きわめて多数の階段が集まっているものと考えられるから、結晶成長の初期においては階段の concave corner を中心として成長が行なわれるため、第 16 図からわかるように、最初は下地の斜面に平行に再成長層が発達するが⁽¹⁶⁾、それぞれ相隣る concave corner から成長する新しい結晶面が階段の convex corner でぶつかる場合に misfit を生じ、この過程がくり返されると、多数の screw dislocation を生じる可能性が強い。これに対し、底部においては平滑な (111) 面上で比較的一様な成長が行なわれるため、それほど多くの screw dislocation が発生せず、冷却の後期において冷却速度がきわめて大きくなった場合にも screw dislocation による成長は起こりにくく、むしろ surface nucleation による成長が行なわれるものと思われる。再成長層の底部における成長についても同じように油を注いで急冷して作った 2.2.1, 2.2.2 および 2.2.3 に示した第 1~12 図の場合は、再成長が主として screw dislocation array により行なわれていることは 2.3.2 および 2.3.3 で述べたとおりである。この場合再成長の初期に著しい screw dislocation array が発生するかいなかにより、screw dislocation による成長が優先するか surface nucleation により成長が優先するか定まるものと考えられる。2.2.5 において、第 17 図のように中位の速度 (数 10 deg/s) で冷却した場合には、再成長層の底部の (111) 面上への再成長は、screw dislocation により行なわれていることは上述の写真から明らかであり、ときには小形の異常成長錐が生じうることは第 17 図からわかる。最後に $1/10 \text{ deg/s}$ のけたで試料を徐冷すると、第 18 図のように再成長層の底面はもちろん、巨視的に (111) 面からずれている側部の斜面においてすら成長はすべて (111) 面にそって行なわれている。この場合 screw dislocation が成長の中心になっていることはまちがいないであろう。第 19 図の場合も同様にして徐冷しているから、2.2.5 で述べたように screw dislocation により成長が行なわれていると考えるのが妥当であろう。

3. 結 言

終わりにのぞみ、実験に協力して多くのデータを提供していただいた日立製作所中央研究所杉田吉充氏、実験結果につき種々討議していただいた光石知国氏および山田栄三郎氏などに深謝する。

参 考 文 献

- (1) J. I. Pankove: J. Appl. Phys., **28**, 1054 (1957)
- (2) C. Elbaum and B. Chalmers: Can. J. Phys., **33**, 196 (1955)
- (3) A. R. Lang: J. Appl. Phys., **28**, 497 (1957)
- (4) R. Becker and W. Döring: Ann. der Phys., **24**, 719 (1935)
- (5) F. C. Frank: Adv. in Phys., **1**, 91 (1951)
- (6) W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank: Phil. Trans. Roy. Soc., **243**, 299 (1951)
- (7) P. H. Keck and J. Broder: Phys. Rev., **90**, 521 (1953)
B. Goldstein: RCA Rev., **18**, 213 (1957)
- (8) Y. Sugita: 未発表
- (9) M. Takabayashi: 応用物理 **25**, 331 (1956)
- (10) W. Klemm et al: Z. Anorg. Allgem. Chem., **256**, 239 (1948)
- (11) C. J. Gallagher: Phyto. Rev., **88**, 721 (1952)
- (12) E. S. Greiner: J. Metals, **7**, 203 (1955)
- (13) R. G. Treuting: J. Metals, **7**, 1027 (1955)
- (14) P. Penning: Philips Res. Rep., **13**, 79 (1958)
- (15) C. D. Thurmond and M. Kowalchick: B. S. T. J., **39**, 169 (1960)
- (16) S. G. Ellis: J. Appl. Phys., **26**, 1140 (1955)
- (17) R. N. Hall: Phys. Rev., **88**, 139 (1952)
R. N. Hall: J. Phys. Chem., **57**, 836 (1953)
J. A. Burton, E. D. Kolb, W. P. Slichter and J. D. Struthers: J. Chem. Phys., **21**, 1991 (1953)