



# 気相法で作製したアモルファス ゲルマニウム薄膜の構造変化と結晶化

## Structural Evolution and Crystallization of Amorphous Germanium Films Prepared by Vapor Deposition

仲村 龍介, 奥川 将行, 沼倉 宏

Ryusuke Nakamura, Masayuki Okugawa and Hiroshi Numakura

大阪府立大学大学院工学研究科マテリアル工学分野

**要 旨** スパッタリング法で作製したアモルファスゲルマニウム薄膜の電子照射誘起結晶化組織が成膜からの経過時間によって異なる, すなわち室温時効によって変遷することを我々は最近発見した. その起源を知るためにアモルファス薄膜の電子線二体分布解析を行ったところ, 時効によってアモルファス構造が系統的に変化することがわかった. これまでの研究を紹介し, アモルファス構造と結晶化組織の対応関係に関する現時点での知見を述べる.

**キーワード:** アモルファスゲルマニウム, 二体分布解析, 結晶化, 分子動力学シミュレーション, 中距離規則構造

### 1. はじめに

多結晶シリコンおよびゲルマニウム薄膜は, 光学および電子デバイスとして, より一層の薄膜化と高性能化の両立を目指して材料開発が進められている<sup>1)</sup>. 一般的には多結晶薄膜は基板に堆積させたアモルファス薄膜をレーザーなどを使って高速加熱して得られる. 性能を左右する結晶薄膜のマイクロ組織および結晶構造は, 初期のアモルファス薄膜の構造と構造変化の経路に応じて様々に異なりうる. したがって, アモルファスの構造および構造変化と結晶化の挙動を注意深く追跡することが重要である.

アモルファスシリコン (a-Si) やゲルマニウム (a-Ge) に低エネルギーの電子線を照射すると結晶化することが知られている<sup>2)</sup>. この性質を利用すると, 透過型電子顕微鏡で同一の観察領域におけるアモルファスの構造と照射結晶化挙動をその場観察することができる. 我々はこの手法を a-Ge や a-Si に適用して, アモルファスの構造変化とその結晶化への効果を研究している.

研究の初期段階で, a-Ge 薄膜の電子照射誘起結晶化組織が成膜からの経過時間, すなわち, 室温時効によって変遷することを発見した<sup>3)</sup>. その理由を明らかにするために電子線二体分布解析によりアモルファス構造を調べた. また, 分子動力学シミュレーションによって類似のモデルを作製し, 短距離構造の特徴を解析した. これまでの一連の研究<sup>3~5)</sup>を紹介し, アモルファス構造と結晶化組織の対応関係に関する現状の認識を述べる.

### 2. 電子照射誘起結晶化<sup>3)</sup>

#### 2-1 ミクロ組織

高周波スパッタリング法により a-Ge 薄膜を NaCl 基板に堆積し, 蒸留水中で分離した膜を TEM メッシュにすくって試料とした. 室温で 3 日, 3 ヶ月, 7 ヶ月経過した試料に対して, TEM 中 (室温) で 125 keV の電子線を照射しその結晶化組織を観察した.

図 1 に室温で時効した試料の照射誘起結晶化組織の TEM 像を示す. 時効時間が 3 日の結晶化組織 (a) には, 100 ~ 200 nm 程度の粒径・形状とも不均一な粗大粒子 (コントラストの暗い部分) が現れる. 粒子はボイド (明るい部分) に囲まれる. 粗大粒子の成長は非常に速い. 一方, 時効 7 ヶ月の試料からは, 粒径 5 ~ 10 nm の均一で微細なナノ結晶組織が出現する (c). 時効 3 ヶ月では, (a) と (c) の中間的なマイクロ組織となる. 矢印で示す 50 nm ほどの粒子が, 微細なナノ結晶の母相に埋め込まれている.

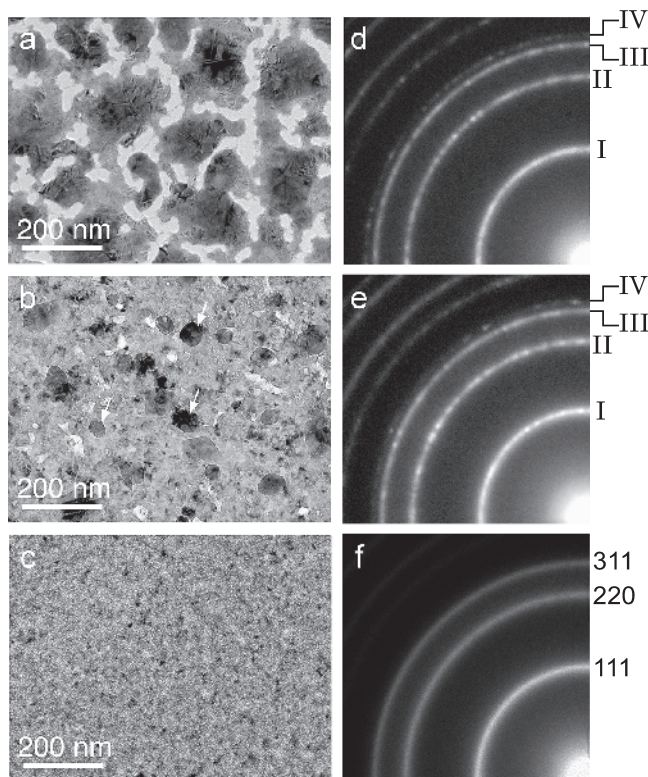


図 1 室温で時効した a-Ge 薄膜の電子線照射誘起結晶化組織と対応する電子回折像. (a, d) 3 日, (b, e) 3 ヶ月, (c, f) 7 ヶ月.

〒 599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1  
TEL: 072-254-7384; FAX: 072-254-9912  
E-mail: nakamura@mtr.osakafu-u.ac.jp  
2017 年 8 月 10 日受付, 2017 年 9 月 22 日受理

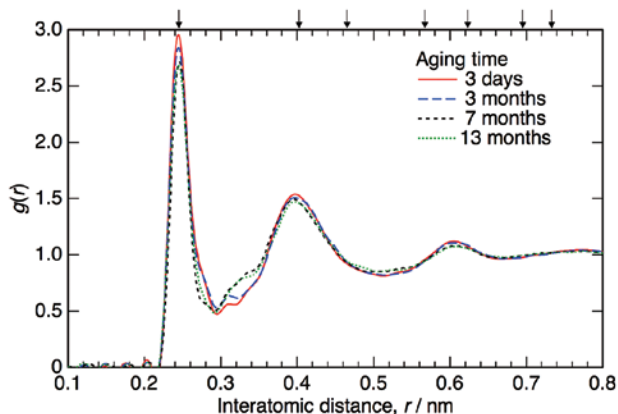


図2 室温で時効したa-Ge薄膜の電子線二体分布関数. 上軸の矢印は立方晶ダイヤモンド構造をとるGeの原子間距離を示す.

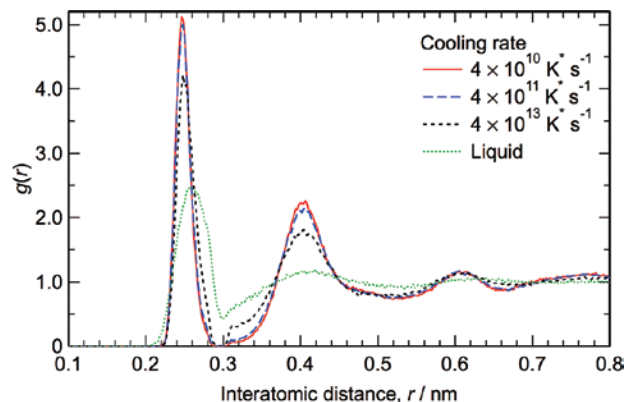


図3 液体Geを4000 K\*から0 K\*へ急冷して得られたMDシミュレーションa-Geモデルの二体分布関数. 比較のため、3000 K\*で保持した液体の二体分布関数も示す.

## 2-2 結晶構造

図1 (d-f) は、図1 (a-c) に対応する電子回折図形である。微細なナノ結晶組織から得られた図1 (f) は立方晶ダイヤモンド構造のものと合致する。図1 (d) および (e) の主なデバイリング (I, II, III) は立方晶ダイヤモンド構造のものと同じであるが、デバイリングIVはダイヤモンド構造では消滅則によって現れないはずの (222) の位置にある。このデバイリングの強度は時効によって低下する。同様の電子回折図形は、Parsons と Hoelke<sup>2)</sup> が真空蒸着した a-Ge 膜を結晶化させた場合に観測している。彼らはブラヴェ格子を単純立方格子 ( $a = 0.396 \text{ nm}$ ,  $c = 0.980 \text{ nm}$ ) と推定したが、原子位置の特定までには至っていない。その他にも、積層欠陥に起因する二重回折の可能性もあり<sup>6)</sup>、慎重な解析が必要である。ただし、我々の実験結果からは、余分なデバイリングが粗大結晶粒子の出現に由来するものであることは確かである。

## 3. 電子線二体分布解析<sup>3)</sup>

室温時効した a-Ge 薄膜の電子散乱図形を解析して得られた二体分布関数を図2に示す。Ge結合の強度ピークは、時効3日で最も高く鋭く、時効時間の経過に伴って低下し広がる。これは作製直後のアモルファス構造の規則性は高く、時効を経て構造が乱れることを示す。時効7か月の試料には、0.32 nm 付近に新たな原子相関が現れる特徴がある。6ヶ月以上経過した試料でこの原子相関が顕著になることはいくつかの試料で繰り返し確かめた。最長の13ヶ月の二体分布関数は7ヶ月のものとはほぼ一致しており、数ヶ月の時効で構造変化は落ち着くようである。

## 4. 分子動力学シミュレーション<sup>3)</sup>

室温時効した a-Ge 薄膜の構造変化の特徴はいったいどのようなものか？ 配位数や結合角などの短距離レベルの構造の特徴を抽出できれば、現象を解釈するための見通しがよくなる。分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) シミュレーションはその点で有用である。しかし、室温時効を模擬するのは

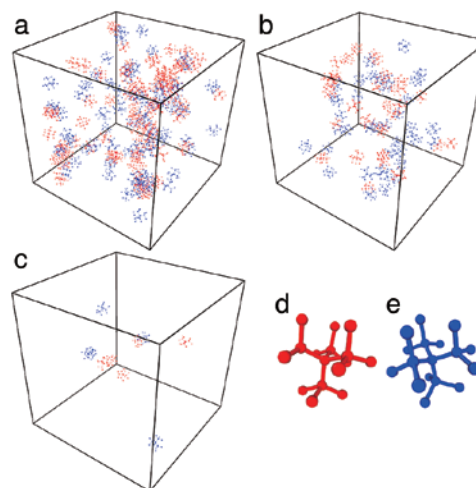


図4 MDシミュレーションa-Geモデルに含まれるMROクラスター. 冷却速度は、(a)  $4 \times 10^{10} \text{ K s}^{-1}$ , (b)  $4 \times 10^{11} \text{ K s}^{-1}$ , (c)  $4 \times 10^{13} \text{ K s}^{-1}$ . 赤色 (d) は四面体ユニットが立方晶ダイヤモンド型の配列をしたもの、青色 (e) は六方晶ダイヤモンドの配列をしたもの.

計算時間から現実的には困難である。そこで、液体から冷却速度を変えたモデルを作製してその構造を比較してみた。すると、室温時効の二体分布関数によく似た違いが見られた。

Geの Tersoff ポテンシャル<sup>7)</sup> を用いて MD シミュレーションを行った。このポテンシャルでは立方晶ダイヤモンド構造のGeの融点は2554 K\* (K\*は計算上の温度単位) である。アモルファス固体モデルは、結晶Geを4000 K\*で液体に保持したのち0 Kに急冷して作製した。スーパーセルのサイズは  $16a_0 \times 16a_0 \times 16a_0$  ( $a_0$ は立方晶ダイヤモンド構造の格子定数で0.568 nm)、原子数は32768個である。

図3は三つの冷却速度におけるモデルの二体分布関数である。冷却速度の小さいモデル ( $4 \times 10^{10} \text{ K s}^{-1}$ ) におけるGe結合の強度ピークが最も高い。冷却速度が大きくなると強度は低下する。冷却速度の最も大きいモデル ( $4 \times 10^{13} \text{ K s}^{-1}$ ) には、0.32 nm 付近に新たな原子相関が現れる。この原子相関は、

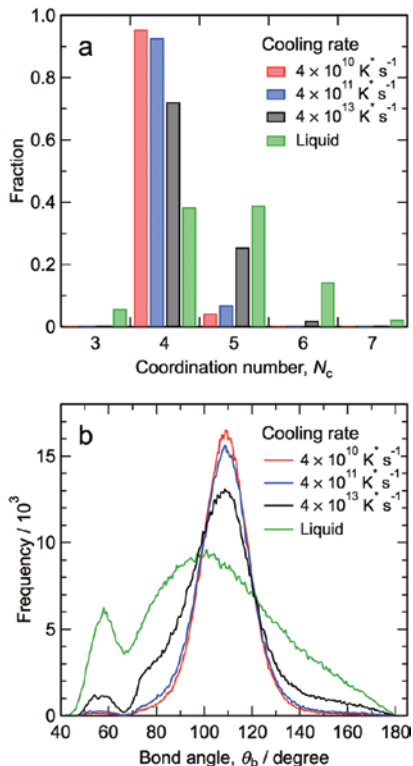


図5 MDシミュレーション a-Ge モデルの配位数 (a) およびボンド角 (b) の分布. 比較のため, 3000 K\* で保持した液体の分布も示す.

液体状態(3000 K\*)の二体分布関数にも見られる特徴である. 冷却速度の違いによる a-Ge モデルの構造の違いは, a-Ge 薄膜試料の時効に伴う構造変化とよく似ている.

図4はアモルファスモデルの中に存在する結晶性クラスターを可視化したものである. 結晶性クラスターは, 4配位構造の複数個の正四面体が, 頂点を共有して連なり, 立方晶ダイヤモンド構造(赤)または六方晶ダイヤモンド構造(青)を構成したものと定義される. クラスターを構成する原子の濃度は  $4 \times 10^{10} \text{ K s}^{-1}$  のモデル (a) では11%であるが,  $4 \times 10^{13} \text{ K s}^{-1}$  のモデル (c) では0.05%と低くクラスターはほとんど存在しない.

図5にアモルファスモデルおよび液体モデルの配位数とボンド角を示す. 冷却速度の小さいモデルでは4配位構造が大半で, ボンド角は109.5°付近にのみ分布する. 冷却速度が大きくなると5配位構造と6配位構造の割合が増加し, 58°と75°付近のボンド角成分が顕著になる. 配位数およびボンド角には, 液体の性質<sup>8,9)</sup>が現れてきているとみることができる.

冷却速度の最も大きいモデルを急冷モデル, 冷却速度の最も小さいモデルを徐冷モデルと称して, これらの構造的特徴を表1に整理する. 徐冷モデルの配位数は大半が4であり, 結晶性クラスターが多く存在する. 冷却過程で結晶核の生成と成長が生じた結果と考えられる. 一方, 急冷モデルでは配位数は4~6に分布し, ボンド角も多様になる. これらは急冷によって凍結された液体の性質の残存と考えるとよい.

表1 MDモデルの構造的特徴.

	徐冷モデル	急冷モデル
配位数	4	主: 4, 副: 5, 6
結合角	109.5°	主: 109.5°, 副 58°, 75°
構造的特徴	MRO クラスター	液体的性質

## 5. 時効によるアモルファス構造の変化<sup>3)</sup>

図2の二体分布関数に見られる a-Ge 薄膜の時効に伴う構造の変化は, 異なる速度で液体を冷却して得られた MD シミュレーションモデルの違いと類似することは先に述べた通りである. 作製直後(時効数日)の a-Ge 薄膜の構造は表1の徐冷モデルに類似し, 数ヶ月時効した薄膜の構造は急冷モデルに類似するとしてよいだろう. 作製直後(時効数日)の a-Ge 薄膜には結晶性クラスターが多数含まれ, 半年以上時効した薄膜には液体的な性質が現れる. つまり, 部分的に規則的な構造から一様にランダムな構造へ遷移したと理解できる. 不規則な状態から規則的な状態への変化が結晶化へ向けた自然な変化であることを踏まえると, 常識に反する結果である.

この一見常識に反する変化を, 気相法で作製した薄膜の非平衡性に着目して考えてみたい. 4配位の四面体ユニットで構成されるシリコンやゲルマニウムのアモルファス構造は continuous random network (CRN) モデル<sup>10)</sup>でよく記述できる. これに対し, Gibson と Treacy<sup>11)</sup>は, 真空蒸着法で作製される a-Ge や a-Si 薄膜には, 1~2 nm 程度の結晶性クラスター (medium-range ordered, MRO) が存在することを実験的に示し, Treacy と Borisenko<sup>12)</sup>はその構造に対してパラ結晶モデル (paracrystalline model) を提唱した. パラ結晶モデルの特徴は, MRO クラスターそのものおよび, 母相 (CRN 構造) との界面にひずみが生じている点である<sup>12)</sup>. 過剰なひずみエネルギーが自由エネルギーを上げ, 構造は不安定な状態となる. ひずみエネルギーが駆動力となり, 室温で起こりうる原子移動の範囲においてより安定な構造へ遷移する. つまり, 成膜によって導入される MRO クラスターは不安定で, 崩壊または消滅する. Gibson と Treacy<sup>11)</sup>は, 350°C に加熱することにより a-Ge 薄膜中の中距離構造の規則性が低下するという実験結果を示しており, MRO クラスターの不安定性を示す現象はここでも観測されている.

ひずんだ MRO クラスターは不安定なため, 室温での数ヶ月の時効によって別の構造に遷移する. それが液体的な性質をもつ領域というのが我々の実験結果が示唆することである. スパッタリング法による成膜過程では, ターゲットから弾き出された高エネルギーの原子(粒子)が基板に衝突する. それによって薄膜中に残留応力が蓄積されるが, a-Ge<sup>13)</sup>や a-Si<sup>14)</sup> 薄膜ではその応力レベルは数 GPa となる. また, 粒径 5 nm 以下の Ge ナノ結晶粒子に 10 GPa 程度の超高压力を印加すると, 結晶→低密度アモルファス→高密度アモルファス, の順に構造遷移するという報告がある<sup>15)</sup>. 低密度アモルファ

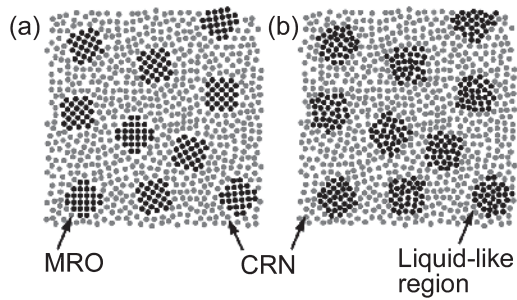


図6 想定される a-Ge 薄膜構造の模式図。(a) 成膜直後、(b) 半年以上の室温時効後。

スとは4配位ユニットを基本とする構造であり、CRN構造はこれに相当する。高密度アモルファスとは平均配位数が4以上で密度が高く、配位数6の $\beta$ -Sn構造に類似する構造である。液体のSiやGeはこれに相当する。こういった事実にもとづいて考えると、薄膜堆積過程で高い残留応力が結晶性クラスターをひずませ、その応力によって短距離の原子変位が生じて液体的な領域への遷移が生じたという解釈ができる。

#### 6. アモルファス構造と結晶化組織の関係<sup>3~5)</sup>

5節の議論を通じて我々が想定する成膜直後と時効数ヶ月のa-Ge薄膜の構造モデルの模式図を図6に示す。成膜直後の薄膜にはMROクラスターが含まれ、それはひずんでいるのが特徴と思われる(a)。一方、長時間の室温時効により結晶性クラスターは崩壊して、配位数が大きく高密度の液体的領域が形成される(b)。

このアモルファス構造に高フラックスの電子線を照射して急速結晶化させると、図6(a)の構造からは粒径の不均一な粗大粒子(図1(a))が、図6(b)の構造からは均一で微細なナノ結晶組織(図1(c))が形成する。ひずんだMROクラスターの有無が不均一な粗大粒子の生成を決めていると考えられる。室温時効だけでなく、結晶化しない程度の低いフラックスで電子線を照射したa-Ge<sup>4)</sup>や350°Cでの数時間程度の加熱を経たa-Ge<sup>5)</sup>を結晶化させると、照射量および加熱時間の増加に伴って粗大粒子の形成は抑制され、微細なナノ結晶組織が支配的となることを観察している。成膜時に導入される不安定なMROクラスターが崩壊または消滅すれば粗大粒子は生成しない。つまり、このひずんだMROクラスターが粗大結晶粒子の核となると考えてよい。

これまでの研究結果から、スパッタリングで作製したa-Ge

薄膜には、MROクラスターが導入されることが強く示唆される。MROクラスターが存在する薄膜を急速に結晶化させると不均一で粗大な結晶粒子が形成するが、このクラスターは不安定であり、室温での時効により崩壊する。このように、気相法で作製されるアモルファス構造の非平衡性がユニークな結晶化を引き起こす。アモルファスの多様な構造に応じて結晶マイクロ組織が左右される事実は新たな知見である。MROクラスターの構造と粗大結晶粒子の結晶構造(または欠陥構造)になんらかの対応関係があるのか否か関心が持たれる。1~2nm級のMROクラスターの直接観察と結晶構造(または欠陥構造)の同定の二つに焦点を絞って、種々の特殊な実験手法の専門家の協力を仰ぎながら研究を進めている。

#### 謝 辞

石丸学教授(九州工業大学)と保田英洋教授(大阪大学)には本研究へのご支援をいただいた。ここに謝意を表す。

#### 文 献

- 1) Pillarisetty, R.: *Nature*, **479**, 324–328 (2011)
- 2) Parsons, J.R. and Hoelke, C.W.: *Philos. Mag. A*, **50**, 329–337 (1985)
- 3) Okugawa, M., Nakamura, R., Ishimaru, M., Watanabe, K., Yasuda, H. and Numakura, H.: *J. Appl. Phys.*, **119**, 214309.1–7 (2016)
- 4) Okugawa, M., Nakamura, R., Ishimaru, M., Yasuda, H. and Numakura, H.: *J. Appl. Phys.*, **120**, 134308.1–6 (2016)
- 5) Okugawa, M., Nakamura, R., Ishimaru, M., Yasuda, H. and Numakura, H.: *AIP Advances*, **6**, 125035.1–9 (2016)
- 6) Cayron, C., Den Hertog, M., Latu-Romain, L., Mouchet, C., Secourard, C., Rouviere, J.-L., Rouviere, E. and Simonato, J.-P.: *J. Appl. Crystal.*, **42**, 242–252 (2009)
- 7) Tersoff, J.: *Phys. Rev. B*, **39**, 5566–5568 (1989)
- 8) Liu, C., Zhu, Z., Xia, J. and Sun, D.: *Phys. Rev. B*, **60**, 3194–3199 (1999)
- 9) Ishimaru, M.: *J. Phys. Condens. Matter*, **13**, 4181–4189 (2001)
- 10) Polk, D.E.: *J. Non-Cryst. Solids*, **5**, 365–376 (1971)
- 11) Gibson, J.M. and Treacy, M.M.J.: *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1074–1077 (1997)
- 12) Treacy, M.M.J. and Borisenko, K.B.: *Science*, **335**, 950–953 (2012)
- 13) Zhan, T., Xu, Y., Goto, M., Tanaka, Y., Kato, R., Sasaki, M. and Kagawa, Y.: *AIP Adv.*, **4**, 027126.1–7 (2014)
- 14) Mugiraneza, J.D., Miyahira, T., Sakamoto, A., Chen, Y., Okada, T., Noguchi, T. and Itoh, T.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 121302.1–4 (2010)
- 15) Corsini, N.R.C., Zhang, Y., Little, W.R., Karatutlu, A., Ersoy, O., Haynes, P.D., Molteni, C., Hine, N.D.M., Hernandez, I., Gonzalez, J., Rodriguez, F., Brazhkin, V.V. and Sapelkin, A.: *Nano Lett.*, **15**, 7334–7340 (2015)