

ら 450 °C の間にとった結果、現れた回折パターンは  $\langle 111 \rangle$  方向の隣りあう基本格子反射の間を 16 等分するという、 $c(8 \times 10)$  構造とは全く違った特徴を持ったものであった。この構造は Olshanetsky らがファセット機構として説明した中間相に対応する温度範囲で現れる。そこで、この構造がファセット構造であるかどうかを確かめるために、Olshanetsky らがこの構造に対して提出したモデルを使って、この機構が出現している時の逆空間の様子を計算し、試料面に対する電子線の視斜角を変えていった時の回折対点のふるまいを RHEED によって検証することを考えた。この実験の結果、ファセット構造から期待される回折対点のふるまいは観察されなかった。従って、この表面構造がファセット構造ではないことが明らかとなった。 $\langle 111 \rangle$  方向に 16 倍の長周期を持つこの構造は Wood の記号で  $\text{Ge}(110) - \sqrt{171} \times \sqrt{6} R(32.7^\circ, 35.3^\circ)$  と表現される (図 2)。450 °C 以上の温度で観察すると、回折パターンは不明瞭になり、長周期構造による回折対点の数が減少するため、構造を決定することは困難であるが、比較的強い回折対点は低温相の  $c(8 \times 10)$  の特徴を持つように観察された。それゆえ、われわれは 450 °C 以上の表面構造は  $c(8 \times 10)$  であると考えている。

以上をまとめると、清浄化した  $\text{Ge}(110)$  表面上には  $c(8 \times 10)$  と  $\sqrt{171} \times \sqrt{6} R(32.7^\circ, 35.3^\circ)$  の 2 種類の表面構造が存在し、 $\text{Ge}(110)$  面がファセット化した表面に可逆的に遷移することは起こらないことが明らかになった。

## 34. エッチングによる GaAs 結晶の欠陥の研究

新 井 功

### § 1. はじめに

III-V 族化合物半導体の一つである GaAs 結晶は、高い電子移動度やすぐれた光-電氣的性質により、次世代のデバイス材料として期待されている。しかし、シリコンに比べて、欠陥に関する研究はかなり遅れている。それは、いまだにドーピングなしで、大径の無転移結晶が得られないこと、ストイキオメトリーの制御が困難なことにある。最近、欠陥がかなり制御された GaAs 単結晶が HB 法 (Horizontal Bridgman) や LEC 法 (Liquid Encapsulated Czochralski) で育成されるようになった。今回エッチングにより諸種の欠陥の評価が、どこまで可能であるかを検討した。

§ 2. エッチング法の特徴

結晶欠陥を評価する際、有力な手段の一つにエッチング法がある。この利点としては、

- ① エッチング時間は数秒～数十分と短く、また複雑な手順もなしに欠陥の2次元的分布がわかる。
- ② 転位などの構造欠陥とともに、不純物に起因する欠陥も同時に評価できる。
- ③ X線法よりも分解能も高く、干渉顕微鏡によって、 $0.5\ \mu\text{m}$ まで解像できる。

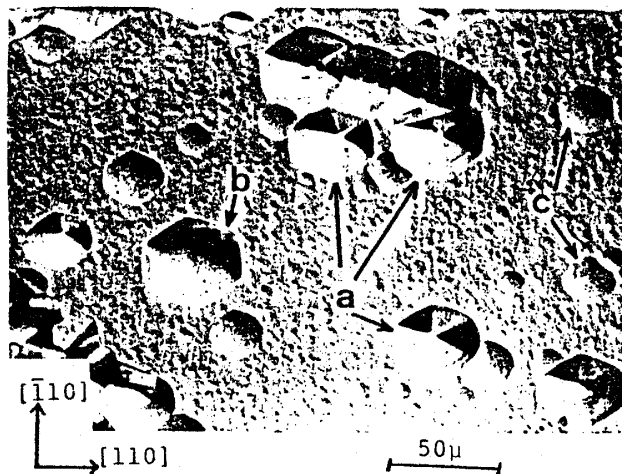
このようなエッチング法の利点を生かすには、以下の諸点を前もって検討しておく必要がある。

- ① エッチングによってできた図形 ( pit, ridge, groove, hillock など ) が、はたして結晶欠陥に起因するかどうか。
- ② 刃状転位 ( edge dislocation ) もらせん転位 ( screw dislocation ) もともに pit を形成するかどうか。
- ③ 不純物雰囲気を伴っていると考えられる転位 ( aged dislocation ) も、熱処理 ( annealing ) 後の変形によって導入された新鮮な転位 ( fresh dislocation ) もともに pit を形成するかどうか。

§ 3. 目的

GaAs 結晶中の多様な欠陥がエッチング法によってどこまで識別可能であるかを知ることが本研究の目的である。GaAs ( 001 ) 面でも etch pit の多様性は、欠陥の多様性を表現してい

Etch pits on GaAs (001) surface etched with molten KOH at 350°C for 30 min. This photograph was taken with Differential interference-contrast microscope



ると期待される。たとえば、前図は GaAs (001) 面を、融解 KOH で etching したものであるが、(a), (b), (c) 3 種類の pit がみえる。しかし、(a) のような六角形で頂点をもつ pit は X 線トポグラフとの対応によって転位と関係があることが確認されている。しかし、(b) のような六角形で底の平らな pit (saucer-pit, S-pit) , (c) のような円形の S-pit は、その起源が明確にわかっていない。したがって、これらのいろいろな種類の pit の起源を明らかにすることなど、§ 2 の①～③の検討課題を明確にすることが重要となってくる。そのためには結晶に意図的に不純物を添加する、塑性変形で転位を導入する熱処理を行なうなどの処理をした後で、エッチングを行ない、pit の形状や配列の特徴、X 線トポグラフとの対応などを明らかにしておけば、当初の目的は達成できると考える。

#### § 4. 実験方法

LEC 法、HB 法による単結晶 GaAs (001) 面の鏡面研磨面を対象にエッチングし、その面を光学顕微鏡や SEM などで観察し、X 線トポグラフとエッチピットとの対応を調べた。

etchant としては、GaAs (001) 面について代表的な次の 2 種類のものを選んだ。

AB etchant: A 液 (HF 40ml, H<sub>2</sub>O 40ml, AgNO<sub>3</sub> 0.3g) と B 液 (CrO<sub>3</sub> 40g, H<sub>2</sub>O 40ml) を使用前に混合して、室温で 8 分間エッチング。

融解 KOH etchant: KOH を 350 °C に加熱し、30 分間エッチング。

#### § 5. 結果

##### ① etchant の状態による etch pit のちがひ

AB etchant: B 液をつくってすぐ使用すると、欠陥に関係ない小さな pit がたくさんみえる。したがって AB etchant を使用する場合、B 液をつくったあと、少し放置 (12 時間ぐらい) する必要がある。

融解 KOH: 350 °C にしてからその過程を保持する時間によって、融液中の水分量が変化する。それによって background の荒れ方が変化する。保持する時間が、ある程度長くなると background はきれいになる。

##### ② 不純物を結晶表面につけ、それをアニールして、結晶内に拡散させた場合 (Cn, Zn, Mg, Ca, 塗布)

AB etchant: それぞれの不純物について、結晶内への拡散のし方が異なり、それらの様子が AB etchant によって、明確にされる。これから AB etchant は、不純物に敏感であることを実証した。

融解 KOH : Cu を拡散させたとき、図中 (b) の pit が多くみえる。このことから、(b) の pit の形成の原因の一つは、不純物であるということが明確になった。また、Ca を拡散させた場合でも、不純物拡散領域とそれ以外の所で background に変化がみられた。

③ 塑性変形にした試料の場合

AB etchant: fresh dislocation を示すことができない。その後アニールして aged dislocation にすると AB etchant で表現できる。

融解 KOH : fresh, aged dislocation 両方示すことができる。しかし、その大きさは異なる。また、screw dislocation では極性のちがいにより、2種類の転位があるが、それによる pit には、その大きさにちがいのあることがわかった。

また AB etchant の A 液と B 液の割合を変えて etching した場合、いろいろな etch 図形がつかえるが、それらが何に対し対応するのかは確定できなかった。今後のテーマである。

### 35. 一次元超イオン伝導体 Hollandite の 低波数域光散乱による研究

古 沢 伸 一

1. 目的 :

超イオン伝導体は、その高いイオン伝導度を利用した多方面での応用が期待されるため、その基礎物性についての研究が近年勢力的に行なわれている。本研究では伝導イオンが一次元的にのみ動き得る Hollandite 結晶を対象とし、低波数域光散乱の実験からイオン伝導の機構に関する知見を得る事を目的とした。Hollandite 結晶の構造は、 $C_{4h}^5$  の空間群に属し、組成は  $A_{2x}Mg_xTi_{8-x}$  ( $A=Cs, K$ ) の形をしており、 $c$  軸に平行に並んだトンネル内をアルカリイオンが一次元的に伝導する。

2. 試料及び実験装置 :

試料は科研の大型太陽炉で熔融により合成した Hollandite 粉末を原料とし、Flux 法で成長させた単結晶である。構造の同定は、粉末 X 線回折により行い、結晶面は振動写真及びラウエパターンから決定した。 $x$  の値は分析電顕により  $x = 0.8$  (K-Hollandite),  $x = 0.6$  (Cs-Hollandite) と決定した。Brillouin 散乱の解析に必要な屈折率は、頂角  $30^\circ$  のプリズム状に研磨