

エコ・エレクトロニクス材料 β -FeSi₂ 結晶の育成と基礎物性評価

研究代表者 茨城大学工学部 助教授 鶴殿治彦

1. はじめに

半導体鉄シリサイド、 β -FeSi₂は Si 基板上にエピタキシャル成長が可能な Si 系発光材料として最近急速に注目を集め始めた材料である。1996 年に英国サリー大のグループが Si 中に β -FeSi₂を埋め込んだ素子で低温での EL 発光 (波長 1.5 μ m) を報告し、2000 年には筑波大のグループが室温 EL 発光を報告するに至っている。こうしたことから β -FeSi₂は LSI テクノロジーにおける光インターコネクションへの道を切り開く材料として注目されている。

しかし、 β -FeSi₂発光素子の発光効率は今のところ低く、またその発光メカニズムもはっきりと判っていない。理論計算では β -FeSi₂は間接遷移型のバンド構造を持つと予測する報告が主流であるが、薄膜を用いた光吸収測定では直接遷移型との報告が多数をしめている。このため、薄膜の β -FeSi₂では歪みによってバンドが変調されて直接遷移型になり、発光しているとの理論計算もなされている。この材料は結晶成長が難しいため、バルク単結晶を用いた透過吸収測定の報告はなく、バンド構造が直接遷移型なのか間接遷移型なのか明確になっていない。 β -FeSi₂発光素子の開発に向けては β -FeSi₂の基礎物性の中でも特に光物性を明確にすることが緊急課題といえる。こうした背景をふまえ、本研究では高品質な β -FeSi₂単結晶を育成し、その光物性について評価したので報告する。

2. バルク単結晶成長

2-1. 成長方法と結晶評価法

β -FeSi₂バルク単結晶の成長は、縦型炉を使用して、溶液温度差法によって行った。成長アンプルは全て高純度石英管で作成した。溶質原料には Fe と Si を 1 : 2 の組成比でアーク溶解した FeSi₂熔融合金、もしくは、Fe と Si を 2 : 5 の組成比でアーク溶解した Fe₂Si₅熔融合金を用いた。溶媒には純度 99.9999% (6N) の Ga および Zn を使用した。結晶成長条件を表 1 に示す。ここで、T_G、T_Sは、それぞれ結晶成長部温度、原料部温度である。成長した結晶は、粉末 X 線回折、背面反射 Laue 観察、SEM-EDX 装置による測定によって評価した。

表 1. 結晶成長条件

	Solvent	Solute	T _G (°C)	T _S (°C)	Periods (h)
#Ga2	Ga	FeSi ₂	850	900	132
#Ga4	Ga	FeSi ₂	872	900	149
#Ga6	Ga	FeSi ₂	895	930	72
#Zn10	Zn	FeSi ₂	900	908	190
#Zn13	Zn	α	892	937	336

2-2 結晶成長結果

Ga 溶媒からの成長、Zn 溶媒からの成長どちらの成長実験においてもきれいな光沢のファセット面をもった β -FeSi₂ 単結晶が成長した。図 1 (a), (b) にそれぞれ Ga 溶媒、Zn 溶媒から成長した典型的な成長結晶の写真を示す。Ga 溶媒から成長した結晶は $3 \times 3 \times 2 \text{mm}^3$ 程度の粒状で成長異方性が小さかった。また、Zn 溶媒から成長した結晶についても粒状結晶が成長したが、原料に Fe₂Si₅ を用いた場合、図 1 (b) に示すような針状結晶 ($4 \times 1 \times 0.5 \text{mm}^3$ 程度) もみられた。いずれの結晶も低指数面のファセット面が発達しており、(1 0 0)、(0 0 1) 面などを用いて光学測定を十分に行うことが可能である。また、結晶成長速度の異方性が高いため生じる針状結晶は CVT で成長する結晶や昨年報告した Sn 溶媒から成長した結晶にもみられる。成長速度が最も大きい Ga 溶媒から成長した結晶にはあまり針状結晶がみられないことから、成長速度が遅い成長の場合に針状結晶が成長しやすいと考えられる。

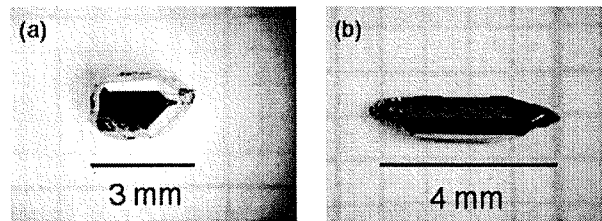


図 1 Ga 溶媒および Zn 溶媒から成長した β -FeSi₂ 単結晶。(a) #Ga6, (b) #Zn13

3. 電気的特性評価

電気的特性は室温から 10K の間で van der Pauw 法もしくは 6 端子のブリッジ型電極を用いた Hall 効果測定でおこなった。試料を厚さ $100 \mu\text{m}$ 程度まで薄く研磨して形状を整え、5%-HF 水溶液で表面をエッチングした後、銀ペーストを用いて電極を作成した。Hall 効果測定時の印可磁場は直流 0.35T である。

図 2 に抵抗率と Hall 係数の温度依存性を示す。室温での抵抗率は Ga 溶媒から成長した結晶では $0.02\text{--}0.03 \Omega\text{cm}$ 程度、Zn 溶媒から成長した結晶では $0.4\text{--}2 \Omega\text{cm}$ 程度で 20K では室温より 2-3 桁高い抵抗率を示した。また、すべての結晶は正の Hall 係数を示し p 型伝導を示した。Ga 溶媒から成長した結晶の Hall 係数は室温で $0.4 \text{cm}^3/\text{C}$ で Zn 溶媒から成長した結晶はこれより約 2 桁高い値を示した。また、Zn 溶媒から成長した結晶は低温でピークを示し浅い不純物バンドの伝導領域が観測された。これら Hall 係数から計算した正孔濃度の温度依存性を図 3 に、また、移動度の温度依存性を図 4 に示す。Ga 溶媒から成長した結晶の正孔濃度は室温で $(1\text{--}2) \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 程度と高い。これは、溶媒の Ga が不純物として結晶中に取込まれるためである。一方、Zn 溶媒から成長した結晶では、室温の正孔濃度が $(1\text{--}4) \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ で Ga 溶媒と比べて約 2 桁低い値であった。室温での移動度については Ga 溶媒から成長した結

晶が $1.0 - 2.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度、Zn 溶媒から成長した結晶が $2.0 - 5.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であった。Ga 溶媒から成長した結晶および Zn 溶媒から成長した結晶それぞれの正孔濃度の温度依存性について 2 準位モデル[1]を用いて解析した結果を表 2 および 3 に示す。

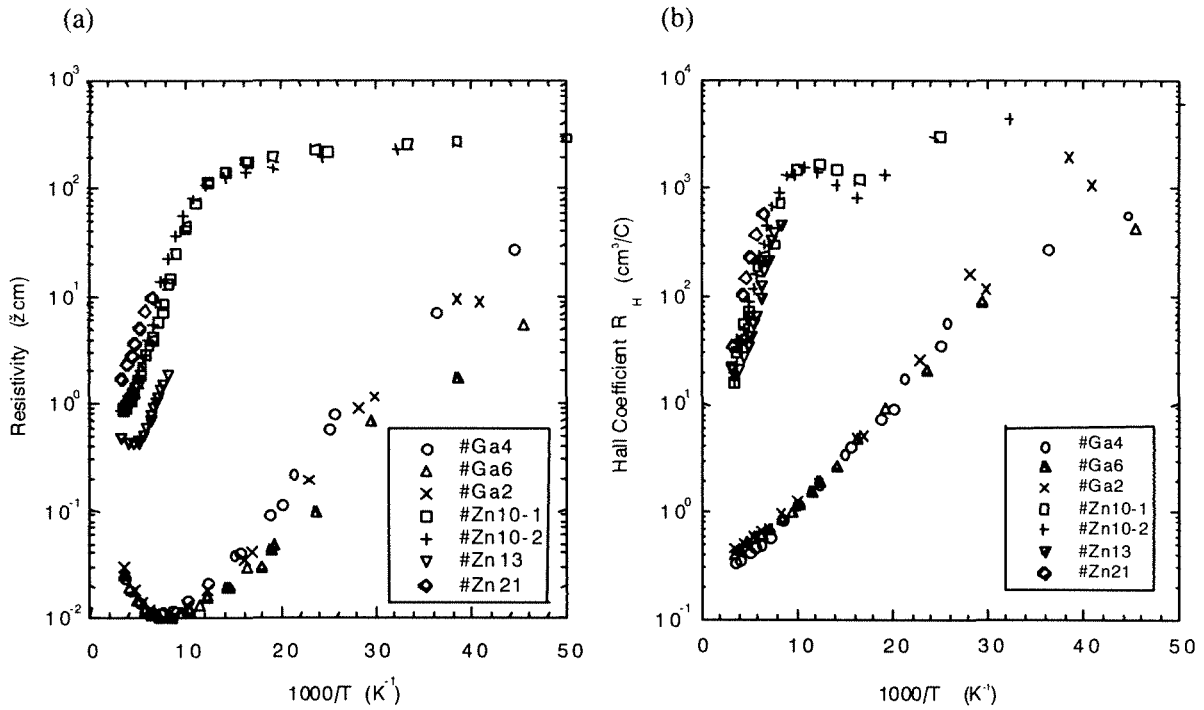


図 2 Ga 溶媒および Zn 溶媒から成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 結晶の (a) 抵抗率および (b) Hall 係数の温度依存性

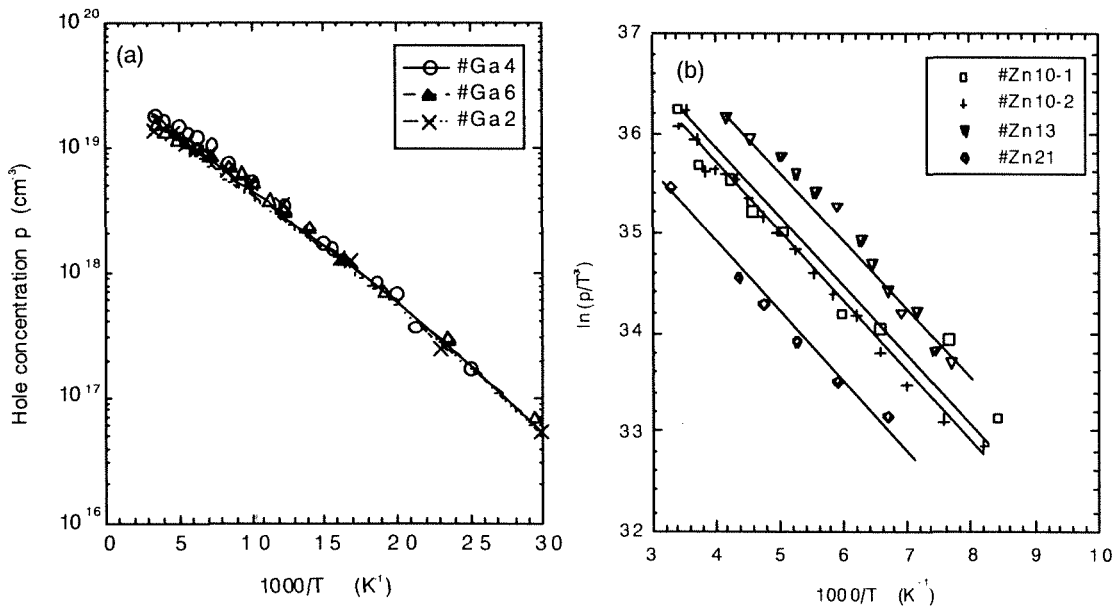


図 3 (a) Ga 溶媒および (b) Zn 溶媒から成長した結晶の正孔濃度の温度依存性

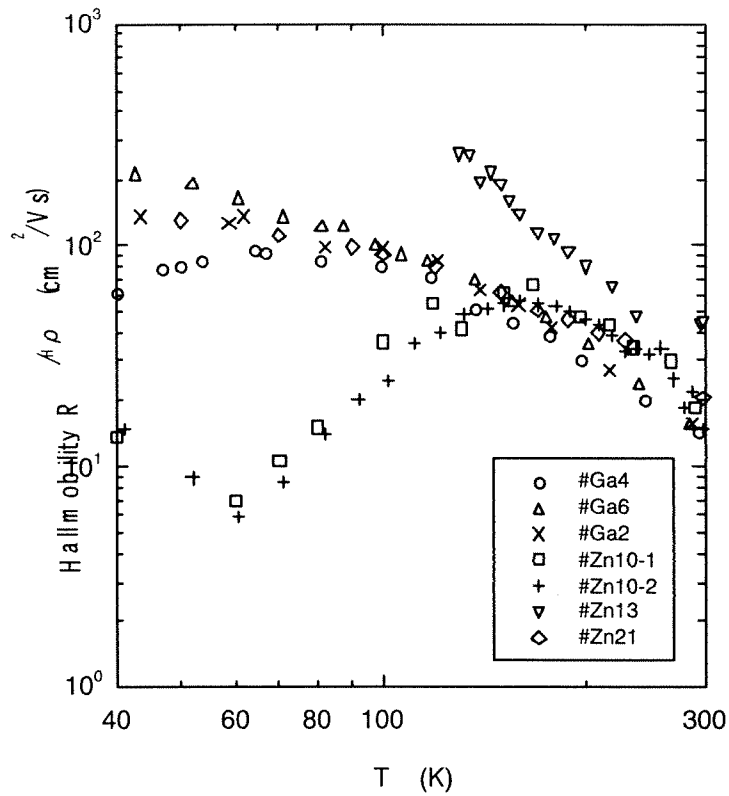


図4 Ga 溶媒および Zn 溶媒から成長した β -FeSi₂ 結晶の移動度の温度依存性

表2 Ga 溶媒から成長した p 型 β -FeSi₂ 結晶の電気的特性

Sample No.	N_A (cm ⁻³)	N_D (cm ⁻³)	E_A (meV)	$p(\text{RT})$ (cm ⁻³)	$\mu_H(\text{RT})$ (cm ² /Vs)	$\mu_H(\text{max})$ (cm ² /Vs)	s
#Ga4	5.4×10^{19}	2.4×10^{18}	17	1.8×10^{19}	14	95	1.6
#Ga6	4.8×10^{19}	1.5×10^{18}	18	1.6×10^{19}	16	212	1.6
#Ga2	4.2×10^{19}	1.4×10^{18}	18	1.4×10^{19}	16	179	1.5

表3 Zn 溶媒から成長した p 型 β -FeSi₂ 結晶の電気的特性

Sample No.	N_A (cm ⁻³)	E_A (meV)	$p(\text{RT})$ (cm ⁻³)	$\mu_H(\text{RT})$ (cm ² /Vs)	$\mu_H(\text{max})$ (cm ² /Vs)	s
#Zn10-1	1.1×10^{18}	117	3.9×10^{17}	19	67	2.1
#Zn10-2	1.2×10^{18}	123	3.2×10^{17}	22	56	1.9
#Zn13	4.1×10^{18}	121	2.9×10^{17}	46	268	2.4
#Zn21	4.2×10^{17}	121	1.8×10^{17}	21	79	1.5

3. β -FeSi₂単結晶の光物性測定

3-1. 光学測定実験方法

光吸収測定および偏光反射測定には Ga 溶媒を用いた温度差法によって成長した β -FeSi₂ 単結晶を使用した。2-2 節で述べたように結晶の抵抗率は室温で約 0.03 Ω cm, 20K 以下では 10 Ω cm 以上である。また, Hall 測定から求めた正孔濃度は室温で約 $1.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 20K 以下では $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 以下である。X 線ロッキングカーブ測定により求めた 800 回折の FWHM は 50'' 程度で良い結晶性を持っている。

光吸収測定用の結晶は研磨とエッチングによって作成した。ガラス基板に Wax で固定した後, #4000 のカーボランダムによって所望の厚さまで研磨によって薄片化し, その後, ダイヤモンドスラリーによって鏡面研磨した。研磨後はアセトン洗浄で Wax を取り除いた。厚さ 20 μ m 以上の厚い試料では研磨した試料を希釈フッ酸で表面処理したものを測定に用いた。厚さ 1 μ m 前後の薄い試料では, 研磨した結晶を直径 0.5mm ϕ の単孔リングでマスクしたものを希釈したフッ硝酸でエッチングし, 試料中央部分のみ所定の厚さの試料を作成した。最終的な測定試料の厚さは, 顕微鏡もしくは SEM による断面観察から求めた。

光透過測定は, 焦点距離 50cm の分光器に InGaAs 検出器, ハロゲンランプ光源を組み合わせたシングルビームロックイン方式の分光測定装置および積分球型 PbS 検出器を備えたダブルビーム, ダブルモノクロ方式の分光光度計を用いて 300K から 4K の範囲で行った。光反射測定は紫外-可視-近赤外顕微分光光度計を用いて室温で測定した。光吸収係数 α は反射率 R の温度依存性を無視できると仮定して式(1)より計算した[2]。

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (\text{式 1})$$

ここで T は透過率, d は試料厚さである。

偏光反射測定用の結晶は (100)および(001)ファセット面を用いた。測定直前に希釈フッ化水素酸でエッチングを行い, 酸化膜を除去し, 垂直入射による a//E, b//E, c//E の各偏光に対する反射率を測定した。反射測定に用いた機器は日本分光製の紫外-可視-近赤外顕微分光光度計である。

Ga 溶媒, Zn 溶媒それぞれから成長した結晶について低温 (20K) でのフォトルミネッセンス(PL)測定を行った。励起光源には Ar レーザ (488nm, 80mW) を, 検出器には Ge の p-i-n ダイオードを液体窒素温度で冷却して用い, ロックイン検出方式で測定を行った。

3-2. 結果と考察

(a). 直接遷移に対応した吸収

図5に厚さ 0.8 μ m の薄い試料を用いて 10-300K の温度で測定した吸収係数 α の光子エネルギー($h\nu$)依存性を示す。測定したエネルギー領域で吸収係数は光子エネルギーの増加に伴っ

て急峻に増加し、1eVでの吸収係数は $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 以上となる。この0.8-0.95eV領域での急峻な吸収係数の増加はSi基板上に成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜でもみられており、 $\beta\text{-FeSi}_2$ のバンド間遷移による吸収に対応している。 $\beta\text{-FeSi}_2$ の伝導帯の底(CBM)と価電子帯の頂上(VBM)を放物線近似できるとすると直接許容遷移での吸収係数は

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g^d)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{式 2})$$

で表される[2]。

図6に $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ プロットを示す。光子エネルギーに対して $(\alpha h\nu)^2$ が直線にのっており、(2)式の関係から直接許容遷移に対応した吸収が生じていることが判る。 $(\alpha h\nu)^2 = 0$ への外挿から求めた直接遷移に対応するバンドギャップエネルギー E_g^d は室温で0.876eV、10Kでは0.939eVであった。図7に外挿から求めたバンドギャップエネルギーの温度依存性をこれまでの報告値と一緒に示す。ここで、破線で示したバンドギャップの温度依存性は熱力学モデルを基礎とした式(3)を用いた[3]。

$$E_g(T) = E_g(0) - S \langle E_{ph} \rangle \left(\coth \frac{\langle E_{ph} \rangle}{2kT} - 1 \right), \quad (\text{式 3})$$

Si基板上の $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜を用いた測定により $\beta\text{-FeSi}_2$ のバンドギャップエネルギーが数多く報告されているが、我々がバルク単結晶を用いて測定した結果は、Filonovら[4]、およびRebienら[5]の報告したSi(100)基板上にエピタキシャル成長した $\beta\text{-FeSi}_2(100)$ 配向膜での測定結果と良く一致している。これに対し、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 多結晶膜での光吸収測定および $\beta\text{-FeSi}_2$ 単結晶を用いた光導電率測定から求めた E_g^d は全体的に0.02~0.04eV程度低くなっている。

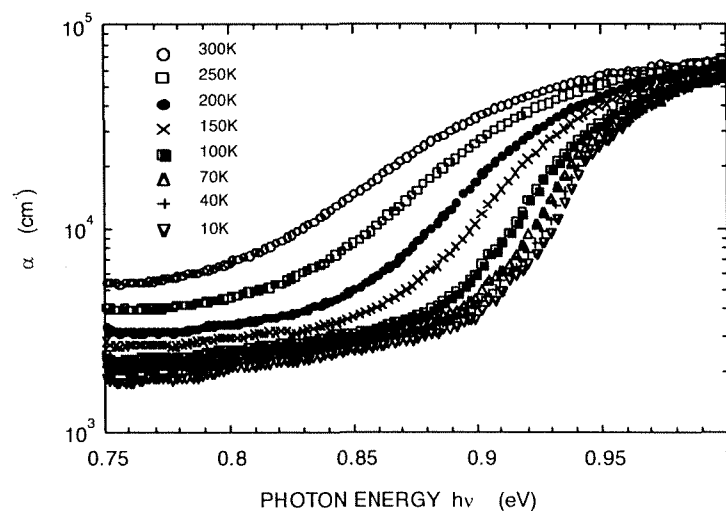


図5 高い吸収係数を持つ領域の吸収係数のエネルギー依存性、試料の厚さ $0.8 \mu\text{m}$

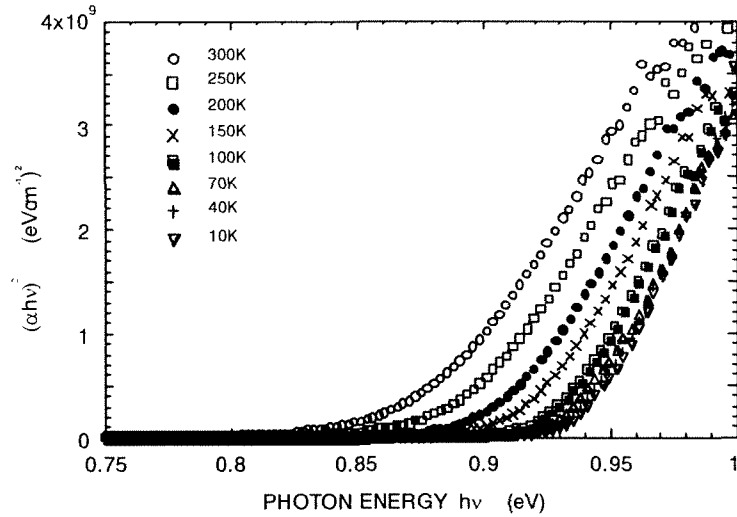


図6 高い吸収係数を持つ領域の吸収係数のエネルギー依存性、 $(\alpha h\nu)^2$ プロット

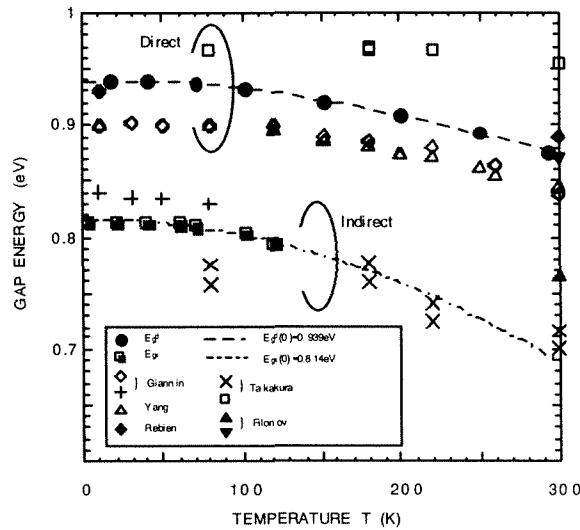


図7 β -FeSi₂の直接遷移および間接遷移ギャップエネルギーの温度依存、測定値と報告値[4-8]

(b). 間接遷移に対応した吸収

薄い試料で測定した吸収スペクトルでは図5に示したように直接遷移に対応する吸収端以下にも吸収が見られている。これは試料が薄く反射率の補正誤差の影響が大きいことに加え、間接遷移に対応する吸収があるためである。図8に厚い試料を用いて測定した吸収係数の低い領域での吸収スペクトルを示す。図に示すように吸収スペクトルにフォノンの吸収と放射に対応した構造が見られる。4Kの低温では0.84eV付近からフォノン放射に伴う吸収がみられ、温度を上げていくとフォノン吸収に伴う吸収が現れてくる。このような吸収スペクトルの構造は間接遷移型のバンド構造において見られる特徴的なものであり、 β -FeSi₂結晶では直

接遷移よりわずかに低エネルギー側 ($\sim 0.1\text{eV}$ 程度) に間接遷移が存在することが明らかになった。この結果は Moroni ら[9]および Miglio ら[10]が報告している、Y-Y 直接遷移より $0.05\text{-}0.06\text{eV}$ 低エネルギー側に Y- Λ *間接遷移が存在するという第一原理計算から求めた $\beta\text{-FeSi}_2$ のバンド構造と一致している。また励起子が関与した間接遷移吸収モデルにおいて 3.1meV の平均フォノンエネルギーを仮定した場合、低温での吸収スペクトルをよくフィッティングできることがわかった。このモデルを使って求めた間接励起子エネルギーギャップ E_{gx} の温度依存性を図7に示す。励起子の結合エネルギー E_{cx} が明らかでないことから間接遷移エネルギーギャップ $E_g^{\text{ind}} (= E_{gx} + E_{cx})$ を現時点で正確に求めることができないが、 E_{cx} は通常それほど大きくはないことから、室温での間接遷移エネルギーギャップは 0.7eV 程度になることが予測される。

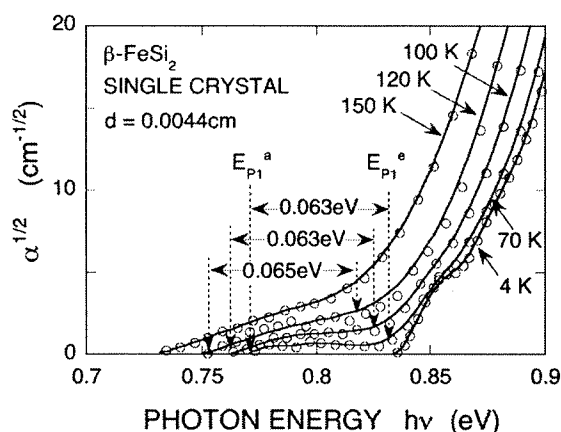


図8 吸収係数の低い領域での吸収係数のエネルギー依存性

(c). 偏向反射測定

$\beta\text{-FeSi}_2$ は斜法晶系に属するために光学異方性を持つことが予測される。しかしながら、 $\beta\text{-FeSi}_2$ の光学異方性を考慮した反射率測定は少なく、a,b,c 軸各結晶方位について測定した報告はこれまでにない。本研究では溶液成長から得た高品質なバルク単結晶を用いてすべての結晶軸に対する反射率の異方性を初めて明らかにした。図9にその結果を示す。また、薄膜およびバルク結晶でこれまでに報告されている反射スペクトルも示しておく[11,12]。E//a, E//b, E//c 各偏光方向に特徴的な反射スペクトルがみられる。E//a のスペクトルでは 1.2eV と 1.6eV 付近に特徴的なピークがみられる。E//b のスペクトルでは 1eV 付近に一つの特徴的なピークがみられ、約 $1.2\text{-}2\text{eV}$ 付近では平坦なプラトー領域がみられる。E//c のスペクトルでは 1.3eV , 1.9eV , 2.6eV 付近の3つのピークが特徴的である。またこれまでに報告されている反射スペクトルは我々が測定した E//b のスペクトルと非常によく類似していることがわかる。

また、FLAPW による理論計算から求めた $\beta\text{-FeSi}_2$ の電子構造をもとに計算した反射率と実験結果を比較したところスペクトルの構造および異方性ともにより一致が見られた。

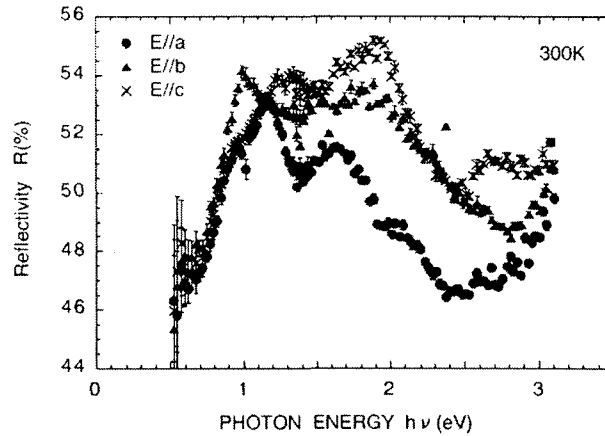


図9 β -FeSi₂バルク単結晶で測定した室温での偏光反射スペクトル

(d).バルク単結晶のフォトルミネッセンス測定

図10にZn溶媒から成長した β -FeSi₂単結晶において観測されたフォトルミネッセンススペクトルを示す。発光強度は弱く、そのスペクトル幅もブロードであるが1.56 μ m付近をピークにもつPLスペクトルをバルク単結晶から初めて観測することができた。この結果は、Si基板上に成長した β -FeSi₂の発光波長(1.54 μ m付近)とほぼ同じであり、 β -FeSi₂が波長1.5 μ m帯で発光することを明確に示すものである。しかしながら、その強度が弱くスペクトルもブロードであることから、発光過程の解析についてはさらなる研究が必要である。

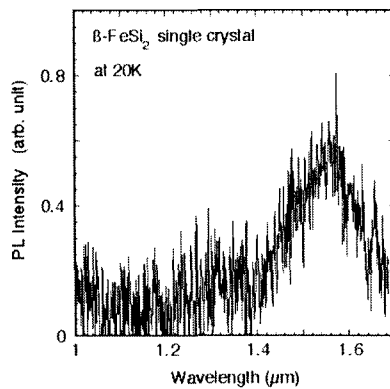


図10 Zn溶媒から成長した β -FeSi₂単結晶のPLスペクトル

4. まとめ

Ga溶媒およびZn溶媒を用いた溶液成長法で高品質な β -FeSi₂バルク単結晶を成長し、この結晶を用いて光吸収測定および偏光反射測定を行った。光吸収測定により β -FeSi₂のバンド構造について調べた結果、バルクの β -FeSi₂は間接遷移型のバンド構造を持つことが明らかになった。直接遷移に対応する吸収端より ~ 0.1 eV程度低エネルギー側に間接遷移に対応するフォノン構造がみられた。この測定結果はY-Y直接遷移におけるバンドギャップエネルギーより

0.05-0.06eV 低エネルギー側に Y- Λ *間接遷移が存在するという理論計算結果と同じ傾向を示した。また、直接遷移に対応するバンドギャップエネルギー E_g^d の温度依存性を測定した結果、室温では0.876eV, 10K では0.939eVであった。この値はSi(100)基板上にエピタキシャル成長した β -FeSi₂(100)配向膜での測定結果と良く一致していた。さらに、偏光反射測定から β -FeSi₂の絶対反射率について E//a, E//b, E//c の各異方性を初めて明らかにした。

謝辞

本研究における結晶成長・電気特性評価は共同研究者である菊間教授の協力を得て行った。光学特性に関する成果は、筑波大学 舛本教授、電気通信大学 奥野助教授、東京大学物性研究所 田島助教授、東洋大学 小室教授、岡山理科大学 財部教授との共同研究による。また、JFE21 世紀財団には多大なる援助をいただきました。お世話になったすべての方に謝意を表します。より詳細な内容および、ここに書ききれなかった化学特性、高圧物性などは原著論文を参考にして頂けると幸いです。

参考文献

- [1] C. M. Wolfe, N. Holonyak Jr, G. E. Stillman, Physical Properties of Semiconductors, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1989, Chap. 4.
- [2] K. Kudo, Hikari Bussei Kiso, OHM, Tokyo, 1996, p. 179.
- [3] K.P.O'Donnell and X.Chen, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 2924.
- [4] A.B. Filonov, D.B. Migas, V.L. Shaposhnikov, N.N. Dorozhkin, G.V. Petrov, V.E. Borishenko, W. Henrion and H. Lange, J. Appl. Phys. 79 (1996) 7708.
- [5] M. Rebien, W. Henrion, U. Muller and S. Gramlich, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 970.
- [6] C. Giannini, S. Lagomarsino, F. Scarinci and P. Castrucci, Phys. Rev. B 45 (1992) 8822
- [7] Z. Yang, K. P. Homewood, M. Finney, M. Harry and K. J. Resson, J. Appl. Phys. 78 (1995) 1958.
- [8] K. Takakura, N. Hiroi, T. Suemasu, S.F. Chichibu and F. Hasegawa, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 556.
- [9] E. Moroni, W. Wolf, J. Hafuer, and R. Podloucky, Phys. Rev. B 59 (1999) 12860.
- [10] D.B. Migas, L. Miglio, W. Henrion, M. Rebien, F. Marabelli, B.A. Cook, V.L. Shaposhnikov and V.E. Borisenko, Phys. Rev. B 64 (2001)075208.
- [11] V. Antonov, O. Jepsen, H. Henrion, M. Rebien. P. Stauß, and H. Lange, 57 (1998) 8934.
- [12] A.B. Filonov, D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, V. E. Borisenko, W. Henrion, M. Rebien, P. Staus, H. Lange and G. Behr: J. Appl. Phys. 83 (1998) 4410.

本研究助成で得られた研究結果報告

- 1) **H. Usono**, K. Matsumura, I. J. Ohsugi and **I. Kikuma** , Control of Ga Doping Level in β -FeSi₂ using Sn-Ga Solvent , Mat. Sci. Semicon. Proc. Vol. 6, (2003) pp. 285-287.

- 2) **H. Udono** and **I. Kikuma**, Etch Pits Observation and Etching Properties of β -FeSi₂, Mat. Sci. Semicon. Proc. Vol.6. (2003) pp.413-416.
- 3) **H. Udono**, **I. Kikuma**, T. Okuno, Y. Masumoto, H. Tajima, S. Komuro, Optical properties of β -FeSi₂ single crystals grown from solutions, Thin Solid Films 461 (2004) pp.182-187.
- 4) **H. Udono** and **I. Kikuma**, Electrical properties of p-type β -FeSi₂ single crystals grown from Ga and Zn solvents, Thin Solid Films 461 (2004) pp.188-192.
- 5) Y. Terai, H. Ishibashi, Y. Maeda, **H. Udono**, Thermal expansion of β -FeSi₂ at low temperatures, Thin Solid Films 461 (2004) pp.106-109
- 6) Y. Maeda, **H. Udono**, Y. Terai, Raman spectra for β -FeSi₂ bulk crystals, Thin Solid Films 461 (2004) pp.165-170.
- 7) **H. Udono**, **I. Kikuma**, T. Okuno, Y. Masumoto, H. Tajima, Indirect optical absorption of single crystalline β -FeSi₂, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) pp.1937-1939.
- 8) K. Takarabe, T. Ikai, Y. Mori, **H. Udono**, and **I. Kikuma**, Structural study of FeSi₂ under pressure, J. Appl. Phys. 96 (2004) , 4903
- 9) **H. Udono**, Y. Aoki, **I. Kikuma**, H. Tajima and I. J. Ohsugi Solution growth of high quality P-Type β -FeSi₂ single crystals using Zn-solvent, J. Crystal Growth, In Press.
- 10) **H. Udono**, K. Matsumura, I. J. Ohsugi and **I. Kikuma**, Solution growth of n-type β -FeSi₂ single crystals using Sn solvent, J. Crystal Growth, In Press.