

DA
2007
2001
⑤

Si(001)基板上への半導体 β -FeSi₂連続膜
の成長と電気・光学特性の研究

工学研究科
筑波大学

2002年3月

高倉健一郎

02006880

寄贈

高倉健一郎氏

目次

第 1 章 序論	1
第 2 章 研究の背景と目的	3
2-1 Si 系発光デバイスの必要性和 β -FeSi ₂ の特徴	4
2-1-1 Si 系発光デバイスの必要性	4
2-1-2 β -FeSi ₂ の結晶構造と Si 基板上の配向関係	6
2-1-3 β -FeSi ₂ の光学特性	9
2-1-4 その他の諸特性	14
2-2 不純物ドーピングと伝導型制御	17
2-2-1 β -FeSi ₂ への不純物ドーピング	17
2-2-2 アンダードーピング β -FeSi ₂ の伝導型	20
2-3 β -FeSi ₂ の成長と問題点	22
2-3-1 薄膜成長方法	22
2-3-2 β -FeSi ₂ バルク成長法	29
2-3-3 β -FeSi ₂ の問題点	32
2-4 本研究の目的	35
参考文献	36
第 3 章 Si/Fe 多層膜法による[100]配向 β -FeSi ₂ 連続膜の成長	41
3-1 Si(001)基板上への β -FeSi ₂ 連続膜の直接成長	42
3-1-1 実験	42
3-1-2 結果と考察	43
3-2 テンプレートを用いた[100]配向膜の成長	46
3-2-1 実験	46
3-2-2 結果と考察	46
3-3 まとめ	53
参考文献	54
第 4 章 Si/Fe 多層膜法で成長した β -FeSi ₂ 連続膜の電気的特性	55
4-1 高温アニールによる β -FeSi ₂ 膜の電気特性改善	56
4-1-1 実験	56
4-1-2 結果と考察	57
4-1-3 まとめ	59
4-2 Si/Fe 比によるアンダードーピング β -FeSi ₂ 膜の伝導型制御	60
4-2-1 実験	60
4-2-2 結果と考察	60
4-2-3 まとめ	66
4-3 アンダードーピング β -FeSi ₂ 膜のドナー及びアクセプタ準位の測定	67
4-3-1 実験	67
4-3-2 結果と考察	68
4-3-3 まとめ	71

参考文献	72
第 5 章 同時蒸着法及び MBE 法による[100]配向 β -FeSi ₂ 膜の成長と電気特性	73
5-1 Si と Fe の蒸着速度の制御法	74
5-1-1 実験	74
5-1-2 結果と考察	74
5-1-3 まとめ	76
5-2 同時蒸着法による β -FeSi ₂ 膜の成長と電気特性	77
5-1-1 実験	77
5-1-2 結果と考察	77
5-1-3 まとめ	81
5-2 MBE 法による β -FeSi ₂ 膜の成長と電気特性	82
5-2-1 実験	82
5-2-2 結果と考察	82
5-2-3 まとめ	90
参考文献	91
第 6 章 β -FeSi ₂ 膜の光吸収特性	92
6-1 様々な方法で成長した β -FeSi ₂ 膜の光吸収特性	93
6-1-1 実験	93
6-1-2 結果と考察	94
6-1-3 まとめ	98
6-2 β -FeSi ₂ 膜の光吸収特性の解析と吸収端の温度依存性	99
6-2-1 実験	99
6-2-2 結果と考察	99
6-2-3 まとめ	101
参考文献	102
第 7 章 β -FeSi ₂ 膜中への不純物ドーピングの試み	103
7-1 実験	104
7-2 結果と考察	105
7-3 まとめ	109
参考文献	110
第 8 章 結論	111
謝辞	114
研究業績	115

第 1 章 序論

Si 集積回路(Integrated Circuit; IC)の高集積化により IC 間の金属配線での信号遅延が問題となっている。この問題解決のための一つの手段として、金属配線の代わりに光による信号伝達を行うことが考えられる。光接続を実現するためには Si 基板上に発光受光素子を作製する必要がある。Si 基板上へ発光材料を成長させる試みは、これまで化合物半導体や Si 系発光材料(ポーラス Si、SiGe 超格子)などが検討されてきた。しかし、化合物半導体を Si 上に成長させると格子不整合が大きく欠陥が多く導入されること、As などの有害な物質が含まれており環境への負荷が大きいことが問題となっている。また、一時ゾーンホールディングにより直接遷移型になると期待された SiGe 超格子は発光強度が弱いことなど、現段階で実用化されている材料はない。

β -FeSi₂ は直接遷移型半導体と言われ、Si(001)上にエピタキシャル成長できることから、Si 基板上での発光受光材料として期待されている。また、1.0 eV 付近での吸収係数が室温で 10^5 cm^{-1} 程度と大きく、資源の豊富な Fe と Si から構成されているため、太陽電池用材料としても期待される。 β -FeSi₂ は元々、熱電係数が大きいことから 1970 年代から熱電変換素子として研究されており、実用化された例もある。 β -FeSi₂ が発光受光材料として注目されだしたのは、1985 年に Bost らによって β -FeSi₂ が禁制帯幅が約 0.85 eV の直接遷移型半導体であると報告された頃からである。1997 年には Leong らによって低温(80 K)でのエレクトロルミネッセンス(Electro Luminescence; EL)発光が報告されたことから一段と注目を集めるようになった。我々も昨年、 β -FeSi₂ を活性領域とした Si 系 LED での室温発光に初めて成功している。

しかし、これまでに β -FeSi₂ からの発光は、イオン注入法(Ion Beam Synthesis; IBS)で Si 中に作製された β -FeSi₂ 微結晶や、分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy; MBE)で Si 中に β -FeSi₂ を埋み込んだ構造、また Si 上の β -FeSi₂ 膜で得られた例があるが、バルク β -FeSi₂ からの発光は報告されていない。また電気特性については、アンドープ β -FeSi₂ のキャリア密度が室温で 10^{18} cm^{-3} 以上と大きく、伝導型も n 型、p 型ともに報告されているなど、 β -FeSi₂ の基礎物性については明らかでない点が多い。従って、これらを明らかにするために、 β -FeSi₂ 単結晶または高品質 β -FeSi₂ 連続膜が必要である。これまで β -FeSi₂ 単結晶は作製されているが $20 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$ 程度の小さな針状結晶しか得られていない。Si 基板

上への β -FeSi₂の成長は、主に IBS 法で行われてきたが、成長した β -FeSi₂には欠陥が多く多結晶しか成長できなかった。さらに、MBE 法や熱反応堆積法(Reactive Deposition Epitaxy; RDE)などでエピタキシャル成長した β -FeSi₂膜は、結晶性を向上させるため高温でアニールを行うと、 β -FeSi₂が島状に凝集してしまい、連続膜の成長は困難だった。また、 β -FeSi₂中への不純物ドーピングについては焼結法やイオン注入法で成長した β -FeSi₂によって主に試みられているが、これらの報告では、多結晶 β -FeSi₂しか得られていない。

本研究では、Si 基板上で発光受光材料として期待される β -FeSi₂の基礎物性を調べるために Si(001)基板上に[100]高配向 β -FeSi₂連続膜を成長すること、また、その電気、光学特性を明らかにすることを目的として実験を行った。その結果、多層膜法及び MBE 法で、 β -FeSi₂膜の凝集を抑制するための SiO₂保護膜と配向性を制御するための β -FeSi₂テンプレートを用いることで、Si(001)基板上に[100]配向 β -FeSi₂連続膜を作製することに成功した。また、成長膜の Si/Fe 比を化学量論組成比から変化させることでアンドープ β -FeSi₂の伝導型が制御できることが分かった。さらに、これまで報告されている中で電子、正孔共に最高の移動度が得られた。MBE 法で成長した、ほぼ無歪みの β -FeSi₂連続膜の光吸収特性は間接遷移と直接遷移を一つずつを仮定することでフィッティングすることが出来た。最後に、p 型の不純物である Mn のドーピングも試み、これらの β -FeSi₂膜の結晶性と電気特性について調べ、ドーピングした Mn 原子が Fe と置換することで β -FeSi₂膜の格子定数と抵抗率が減少することが分かった。

本章に引き続き、第 2 章で本研究の背景と目的を述べる。続いて、第 3 章では、多層膜法による[100]配向 β -FeSi₂連続膜の成長について、第 4 章では、この β -FeSi₂膜の電気特性について調べた結果を纏める。そして、第 5 章では、同時蒸着法及び MBE 法による β -FeSi₂膜の成長と電気特性について、第 6 章ではその光学特性について纏める。第 7 章で β -FeSi₂膜中への Mn ドーピングについて纏め、最後に第 8 章で全体を纏め、結論とする。

第 2 章 研究の背景と目的

本研究では、 β -FeSi₂ を発光受光材料や太陽電池用材料として応用するために、また、 β -FeSi₂ の基礎物性を調べることを目的として Si(001)基板上に[100]高配向 β -FeSi₂ 連続膜の成長に関する研究を行った。また、この膜の電気、光学特性についても調べた。

2-1 節では、IC チップ間などでの電気信号の時間遅延の問題を解決するために提案されている、信号の光接続を実現するための Si 系発光材料の必要性を述べ、その候補として挙げられる β -FeSi₂ の特徴を纏める。また、これまでに明らかになってきた β -FeSi₂ の光学的性質についても述べる。2-2 節では β -FeSi₂ 伝導型の制御方法として不純物ドーピングについて纏め、アンドープ β -FeSi₂ のキャリアの起源について現在考えられていることを紹介する。2-3 節では β -FeSi₂ の成長方法及び成長の問題点を纏める。最後に 2-4 節で本研究の目的について述べる。

2-1 Si系発光デバイスの必要性と $\beta\text{-FeSi}_2$ の特徴

2-1-1 Si系発光デバイスの必要性

ICの高集積化に伴って金属配線の断面積が縮小すると配線抵抗 R が増大し、 RC 時定数による電気信号遅延が顕著な問題となっている。この問題を解決する一つの手段として電気配線を光配線へ置き換えることが考えられる。光通信でも分かるように、光による信号伝達は低減衰、広帯域、非干渉性など電気による信号伝達に比べ優れた特性を持っている。光配線による信号伝達は既に1980年代から光電子集積回路(Opto-electronic Integrated Circuit; OEIC)や光インターコネクション(Optical Interconnection)という言葉を用いて提案されてきた[1]。電気と光の配線長に対する遅延時間の関係を図2-1に示す。この図から分かるように、数cm以上離れたICチップ間若しくはボード間での信号伝達には光接続の方が優れている。光接続を実現するためにはSi基板上へ発光受光材料を成長させることが必要である。これまでも、Si基板上へGaAsなどの化合物半導体を結晶成長させたり[2]、SiGe超格子[3]、ポーラスSi[4]などのSi系発光材料を導入する試みがなされているが実用化されていない。Si基板上の化合物半導体の成長は、格子不整合が大きく成長層に形成される欠陥の除去が難しいことや、Asなどの有毒な物質を含むため環境への負荷が懸念される。また、SiGe超格子は発光強度が弱く、ポーラスSiでは安定な電流注入が難しいことなど、Si系発光材料に於いても問題がある。このような背景の下、資源の豊富なSiとFeから構成される $\beta\text{-FeSi}_2$ は、Si基板上にエピタキシャル成長可能で、禁制帯幅が0.83-0.87 eVの直接遷移型半導体と言われ、1.0 eVにおける吸収係数が室温で 10^5 cm^{-1} 以上と大きいことから、Si基板上に成長可能なSi系発光受光材料として期待されている[5, 6]。

また、 $\beta\text{-FeSi}_2$ は環境に低負荷な発光用半導体という意味で、「環境半導体」

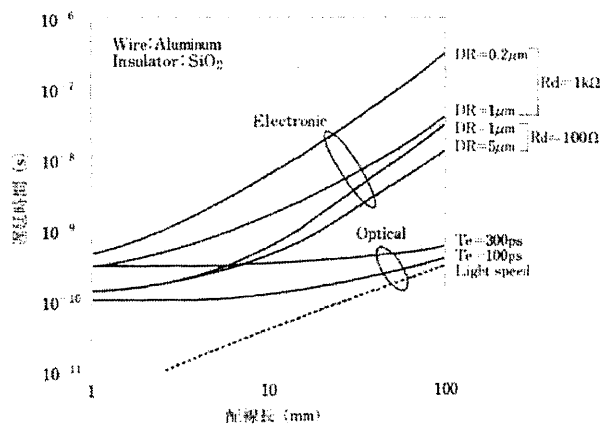


図 2-1 : 配線長と遅延時間の関係

表 2-1 : 各元素の資源寿命[7]

Element	Presumed Production G.R.	Reserve at AD 2000	Reserve Base AD 2000
In	1.6%	5 year	22 year
Ga	10.2	13000	2000
As	1.5	11	23
Cu	2.6	14	28
Se	2.2	26	47
Te	2.7	76	130
Zn	1.9	5	19
Cd	1.8	9	27
Hg	1.2	1	15
Sb	4.5	28	33
Bi	1.3	3	25
Ni	3.1	20	48
Fe	2.4	89	126
Al	3.7	130	145
Si	2.7	> 10 ⁴	> 10 ⁴

とも呼ばれている[7]。半導体における環境、資源、エネルギー問題に対して、資源が豊富であり、毒性が無く、環境への負荷が少ない材料から構成される半導体材料が最近注目されている。地殻中の元素の存在比(クラーク数)の大きな酸素(O)、シリコン(Si)、鉄(Fe)、アルミニウム(Al)、カルシウム(Ca)などは人体への毒性も少なく、これらの元素からなる半導体を環境半導体として積極的に応用していく必要がある。発光デバイス用半導体材料には、砒素(As)やカドミウム(Cd)など有害な物質が多く使われており、人体や環境への影響が懸念される。また、透明電極や発光素子の材料として用いられているインジウム(In)や(As)は、表 2-1 に示すように資源寿命が数 10 年と言われており、これらの代替材料を探す必要がある。これらの問題は、最近の環境ホルモンやダイオキシンなどの環境問題への関心の高まりと共に重要な課題となっている。

2-1-2 β -FeSi₂の結晶構造とSi基板との配向関係

PtSiに代表される遷移金属シリサイドは、その多くが金属的性質を示し、Si ICの電極として使われてきた。しかし、その中で β -FeSi₂やMnSi_{1.7}などは半導体的性質を示すことが知られている。特に β -FeSi₂は赤外発光、受光材料(1.6 μ m @RT)として期待されている。Si-Fe系の化合物は図2-2に示すようなFe₃SiやFe₅Si₃、FeSi、FeSi₂など多くの相が存在する[8]。それぞれのFe-Si系化合物の結晶構造を表2-2に纏める。この中でFeSi₂には α -FeSi₂、 β -FeSi₂及び γ -FeSi₂が存在する。 α 相は金属で相図上では69.6-72.1 at%Siの広い組成範囲で存在しており結晶中にFe空孔が形成されていると考えられている。そのため α 相は組成範囲からFe₂Si₅(Fe_{1-x}Si₂)と表記される場合もある。66.7 at%Siの組成に於いて高温側から β 相の相転移温度937°C(Si+ ϵ -FeSi \rightarrow β -FeSi₂)までに1212°Cで共晶点と982°Cで包晶点(α + ϵ -FeSi \rightarrow β -FeSi₂)が存在し、液相から直接 β -FeSi₂単結晶を得る

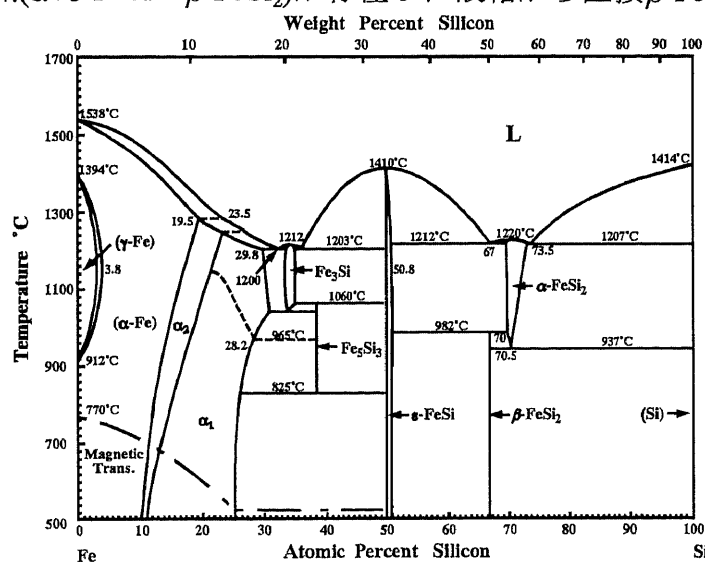


図 2-2 : Fe-Si 系相図

表 2-2 : Fe-Si 系化合物の結晶構造

Material	Crystal structure	Space group	Prototype	Lattice constants (Å)	Density (g/cm ³)
Fe ₃ Si	Cubic	D8 ₈	BiF ₃	a=2.841	7.08
Fe ₂ Si	Cubic	Pm3m	ClCs	a=2.81	5.23
Fe ₅ Si ₃	Hexagonal	D8 ₈	Mn ₅ Si ₃	a=6.759, c=4.720	6.46
ϵ -FeSi	Cubic	P2 ₁ 3	?	a=4.488	6.17
α -FeSi ₂	Tetragonal	P4/mmm	?	a=2.694, c=5.136	4.99
β -FeSi ₂	Orthorhombic	Cmca	FeSi ₂	a=9.863, b=7.791, c=7.833	4.93
γ -FeSi ₂	Cubic	Fm3m	CaF ₂	a=5.428	6.79

ことは困難である。その他に相図上には存在しないが金属相である γ -FeSi₂も準安定相としてその存在が知られている[9]。

FeSi₂化合物それぞれの単位格子を図 2-3 に示す[10]。 α 相と γ 相は比較的単純な構造であるが、 β 相は非常に複雑で単位胞内に Fe 原子が 16 個、Si 原子が 32 個含まれている。これは Jahn-Teller 効果による歪みによって γ 相の対称性が低下した結果、エネルギー的に安定な β 相が形成されるものと考えられている[11]。 β 相中の Fe 原子は図 2-4 に示すように 8 個の Si 原子によってそれぞれ囲まれており、Fe-Si 間距離の違いによって Fe(I)及び Fe(II)に区別される。特に Fe(II)サイトは Fe-Si 間距離が長く周りの原子との結合エネルギーが小さいため、空孔となり易いことが ESR による測定などで報告されている[12]。

β -FeSi₂は Si 基板上には図 2-5 に示すような配向関係で成長することが知られている。Si(001)基板上では、 β -FeSi₂の b 軸と c 軸の格子定数が Si の格子定数 (0.543 nm) の $\sqrt{2}$ 倍に近いいため β -FeSi₂(100)//Si(001)及び β -FeSi₂[010]//Si<110> (又は β -FeSi₂[001]//Si<110>)となる[13]。このとき β -FeSi₂は Si 基板から β [010]及び

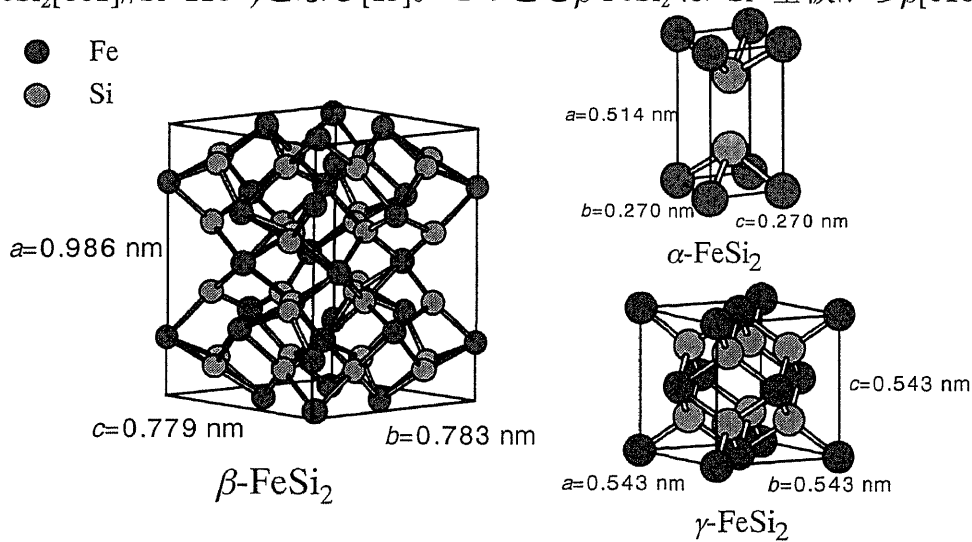


図 2-3 : FeSi₂化合物の単位格子

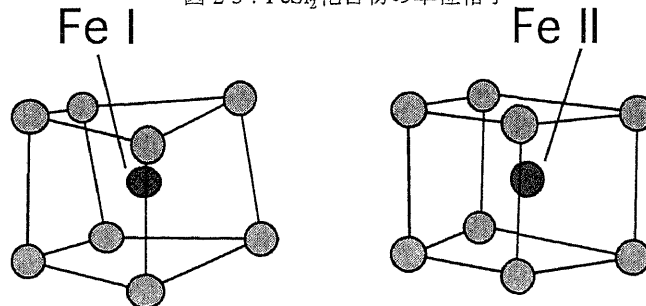


図 2-4 : β -FeSi₂中の Fe(I)と Fe(II)及びその周りの Si 原子配置

β [001]方向にそれぞれ2.0%及び1.4%の圧縮歪みを受けている。また、Si(111)基板上では β -FeSi₂(110)//Si(111)及び β -FeSi₂[010]//Si<011> (β -FeSi₂(101)//Si(111)及び β -FeSi₂[001]//Si<011>)となる[14]。このとき β [110] (β [101])及び β [010]方向にそれぞれ約5%の引張り歪みと約2%の圧縮歪みを受けている。

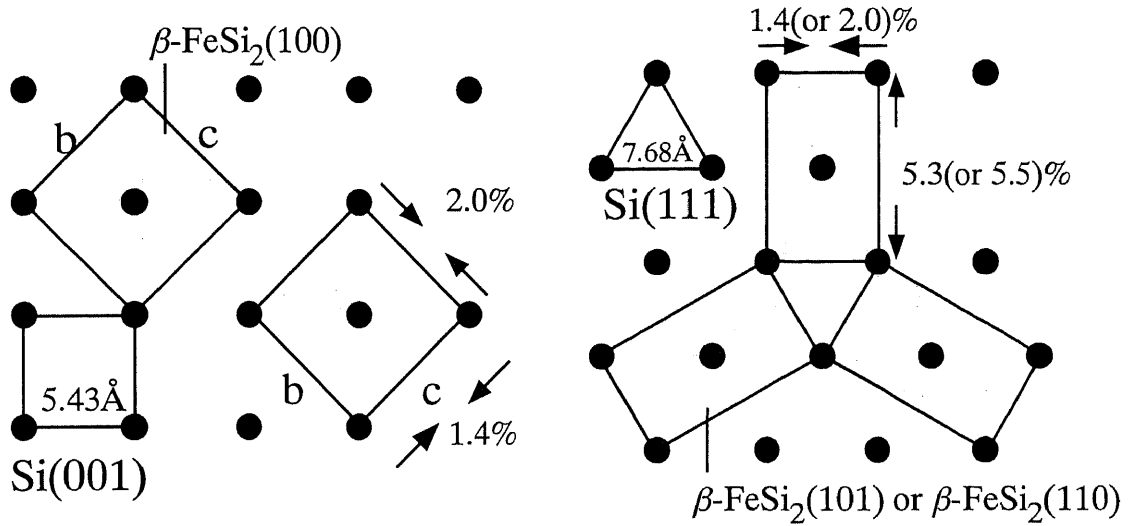


図 2-5 : Si(001)及び Si(111)基板上での β -FeSi₂の配向関係

2-1-3 β -FeSi₂の光学特性

β -FeSi₂が発光受光材料として注目されるようになったのは1985年にBostらによって多結晶 β -FeSi₂膜の吸収特性から室温の禁制帯幅が0.85 eVの直接遷移型半導体であると報告されてからである[6]。また1997年にはLeongらによって β -FeSi₂微結晶をSi p-n接合界面に作製した試料から低温(80 K)ではあるが赤外EL発光($\sim 1.5 \mu\text{m}$)が報告されて以来、さらに注目されるようになった[15]。我々も昨年、 β -FeSi₂を活性領域としたSi系LEDでの室温発光($1.6 \mu\text{m}$)に初めて成功し[16]、発光材料としての可能性が広がっている。また、発光波長は現在の光通信に用いられている光ファイバーの低損失波長帯とも一致しており、Siに比べて屈折率が大きく($n_{\text{Si}} = 3.5$, $n_{\beta} = 5.6$)、n-Si/ β -FeSi₂/p-Si構造を作製することで光の閉じこめが可能である[5]。さらに、図2-6に示すように β -FeSi₂の吸収係数は1.0 eV付近で 10^5 cm^{-1} 程度(室温)と大きく太陽電池用材料としても期待される。現在、太陽電池用材料はアモルファスSiや多結晶Siが用いられているが、吸収係数が小さいため多結晶Siでは約 $100 \mu\text{m}$ の膜厚が必要である。GaAsやCdTeなどの化合物半導体でも高効率の太陽電池が作製されているが毒性のある物質や資源寿命が短い物質を用いている点で問題がある。最近、有機金属化学気相輸送法(Metalorganic Chemical Vapor Deposition; MOCVD)によってSi(111)基板上に β -FeSi₂のp-n接合を成長しI-V特性から光電効果が確認される

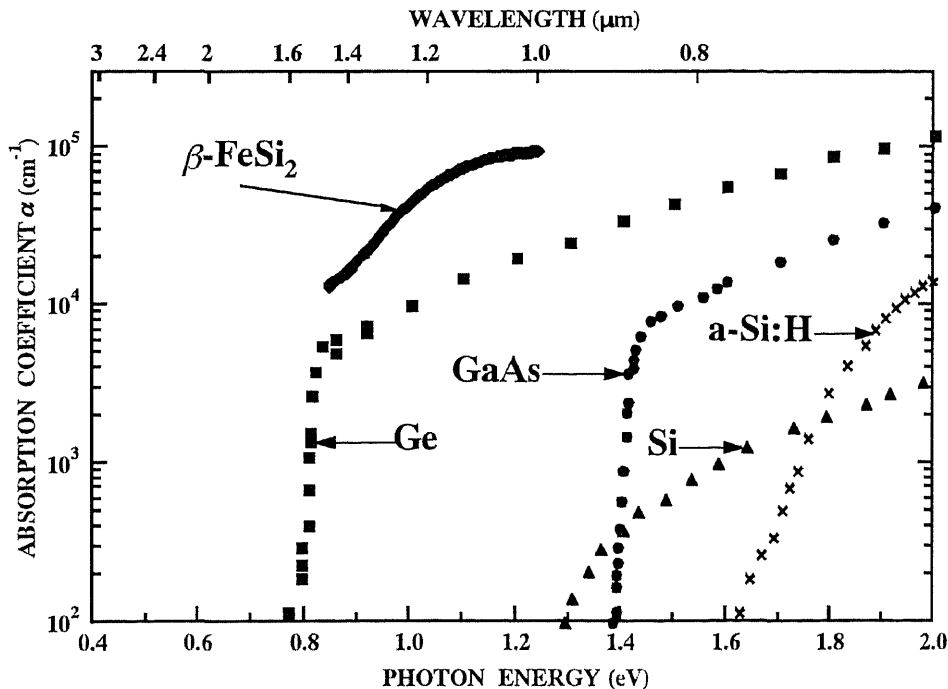


図 2-6 : β -FeSi₂及び各種半導体の光吸収係数

など $\beta\text{-FeSi}_2$ を用いた太陽電池の実現が期待される[17]。

$\beta\text{-FeSi}_2$ は、光吸収特性から直接遷移型半導体と言われてきた。しかし、バンド構造の数値計算の多くは $\beta\text{-FeSi}_2$ は間接遷移型と報告している[11, 18-22]。そして最近は無歪みの $\beta\text{-FeSi}_2$ は間接遷移型で、直接遷移端と間接遷移端の差が数 10 meV 程度しかなく[19]、歪みにより $\beta\text{-FeSi}_2$ の格子定数が変化することで直接遷移型になると予想されている[20, 22]。図 2-7 に Miglio らによって計算された $\beta\text{-FeSi}_2$ のバンド構造を示す[22]。参考までに $\beta\text{-FeSi}_2$ 単位格子の第一ブリルアンゾーンを図 2-8 に示す。彼らは atomic sphere approximation (ASA) 近似による linear muffin tin orbitals (LMTO) 法によって無歪み $\beta\text{-FeSi}_2$ と Si(111) 面上に $\beta\text{-FeSi}_2$ をエピタキシャル成長させた場合それぞれのバンド構造を計算している。無歪み $\beta\text{-FeSi}_2$ の場合($a=0.9863$ nm、 $b=0.7791$ nm、 $c=0.7833$ nm)、価電子帯 Y 点の上端から伝導帯 Γ -Z (Λ)点の下端へ間接遷移する箇所が最もエネルギーが低く、次に価電子帯 Y 点の上端から伝導帯 Y 点の下端への直接遷移する箇所がある。それに対して $\beta\text{-FeSi}_2(110)/\text{Si}(111)$ のエピタキシャル関係で $\beta\text{-FeSi}_2$ に歪みを加え

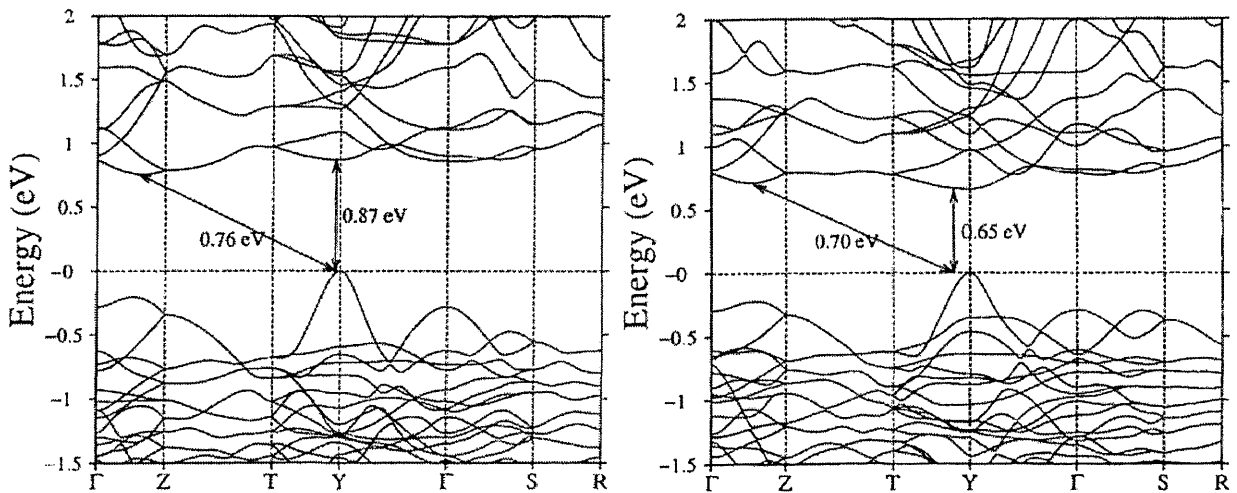


図 2-7: $\beta\text{-FeSi}_2$ の(a)無歪み及び(b)歪みが加わった場合のバンド構造

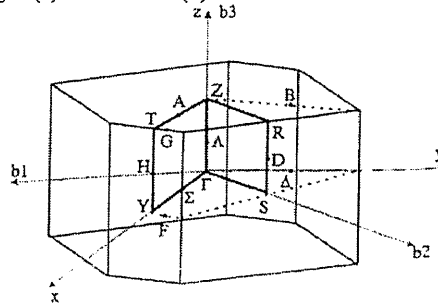


図 2-8: $\beta\text{-FeSi}_2$ 単位格子の第一ブリルアンゾーン

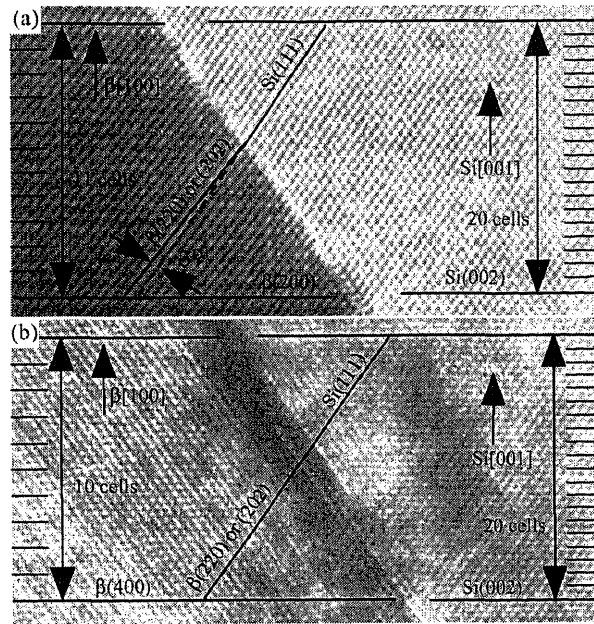


図 2-9 : Si/ β -FeSi₂/Si(100)構造で(a)PLが得られない試料と(b)得られた試料の断面 TEM 像

た場合($a=1.043$ nm、 $b=0.824$ nm、 $c=0.768$ nm)、伝導帯 Y 点の下端が下がり価電子帯 Y 点の上端との直接遷移する箇所のエネルギーが最も低くなる。また、 β -FeSi₂ のバンド構造が直接遷移型になるためには、 a 軸に引張り歪み、 c 軸に圧縮歪みが加わることが重要であると指摘している。実際にフォトルミネッセンス(Photoluminescence; PL)や EL 発光が得られている試料では図 2-9 に示すように β -FeSi₂ の a 軸方向に 9 %もの引張り歪みを受けていることが高分解能の透過電子線顕微鏡像(Transmission Electron Microscopy; TEM)によって観察されている[23, 24]。実験的にも Si 基板上に成長した β -FeSi₂ の光吸収特性から間接遷移と直接遷移の二つがあることを報告している例も数件ある[25-27]。Giannini らは図 2-10 に示すように固相反応法で Si(111)基板上に成長した多結晶 β -FeSi₂ 膜の 80 K での光吸収特性から $E_g^{direct} = 0.89$ eV に直接遷移端が、 $E_g^{indirect} + E_{ph} = 0.83$ eV に間接遷移端が存在すると報告している[25]。また、Radermachier らは IBS 法で Si(111)基板上に成長した多結晶 β -FeSi₂ 膜の吸収特性から室温での吸収端が $E_g^{direct} = 0.83$ eV 及び $E_g^{indirect} + E_{ph} = 0.78$ eV と報告している[26]。

さらに、 β -FeSi₂ が発光するためには単なる歪みでなく、結晶構造が変化する必要があるとも指摘されている。Yamaguchi らは Y 点での遷移の振動子強度を generalized gradient approximations (GGA)近似を用いた ultra-soft pseudo-potential (USPP)法により計算している[28]。それによると Miglio らが計算したような直接遷移となる結晶構造でも Y 点間での振動子強度(f)はゼロであり、 a 軸と b 軸の間の角度(β)が広がる、つまり β -FeSi₂[110]方向に引張り歪みが加わる

ここで振動子強度が有限の値($\beta = 95^\circ$ の場合、 $f=0.69$)を持つと指摘している。実験的にも Sb をサーファクタントとした RDE 法で、Si(111)面上に成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜では PL 発光が得られており[29]、XRD 逆格子空間マッピング測定から、この試料も $\beta\text{-FeSi}_2$ [110]方向に引張り歪みを受けていることが分かっている [30]。

$\beta\text{-FeSi}_2$ が発光しづらい原因として、バンド端近傍での電子の結合に Fe-d 電子の影響が大きなことが挙げられる。図 2-11 に Filonov らにより示された $\beta\text{-FeSi}_2$ 中の各電子の状態密度を示す[19]。また、Si 及び Fe それぞれの軌道の占有率を表 2-4 に示す。価電子帯端では Fe-d 軌道の状態密度が他に比べて大きく、伝導帯端でも Fe-d 軌道の影響が大きい。このことからバンド端(この場合 Λ 点近傍)では電子(正孔)は Fe-d 軌道間で遷移する。従ってバンド端での振動子強度は非常に小さいと予想される。しかし、表 2-3 を見ると分かるように価電子帯端では Y 点で Si-p 及び Fe-p 軌道の寄与が大きくなっている。Filonov らは $\beta\text{-FeSi}_2$ の吸収係数が大きくなる原因は、Y 点での直接遷移の振動子強度が有限値を持つためと考察している。

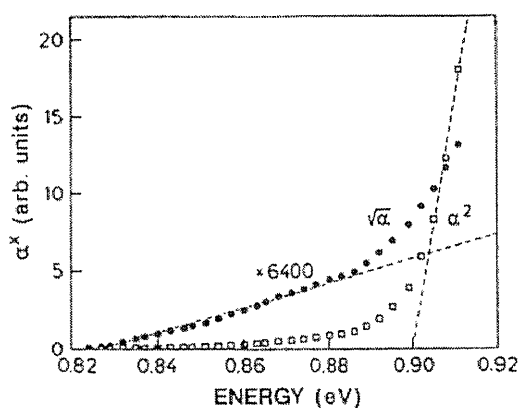


図 2-10 : 固相反応法で Si(111)基板上に成長した多結晶 $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜の 80 K での光吸収特性

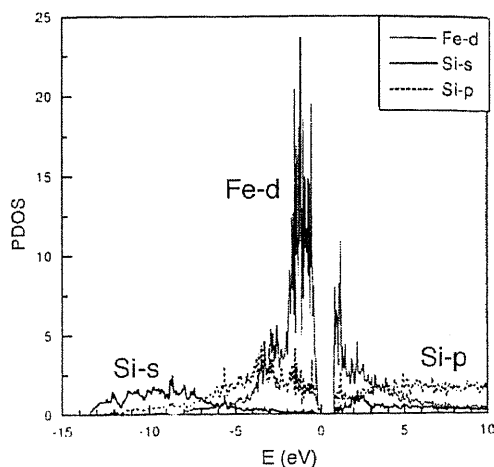


図 2-11 : $\beta\text{-FeSi}_2$ 中の各電子の状態密度

表 2-3 : Λ 及び Y 点での各軌道の占有率 (%)

	Λ_{VBM}	Y _{VBM}	Λ_{CBM}	Y _{CBM}
E (eV)	0.0	-0.075	0.742	0.750
Fe(I)-p	8	12	1	1
Fe(I)-d	18	4	51	23
Fe(I)-s	1	2	0	0
Fe(II)-p	5	16	1	0
Fe(II)-d	37	7	32	62
Fe(II)-s	0	0	1	1
Si(I)-p	12	15	4	3
Si(I)-d	5	12	2	0
Si(I)-s	0	0	2	5
Si(II)-p	8	14	5	2
Si(II)-s	6	11	1	2

数値計算から予想されている β -FeSi₂のバンド構造を見ると分かるように、正孔の有効質量の方が電子よりも軽いことが分かる。一般的に、半導体中の正孔と電子の有効質量は、電子の方が軽い。例えば、Siでは $m_h = 0.53m_0$ 及び $m_e = 0.23m_0$ で、GaAsでは $m_h = 0.62m_0$ 及び $m_e = 0.066m_0$ である。ここで m_0 は自由電子の質量である。Miglioらが計算した図 2-7 のバンド構造[22]から正孔(Y点)及び電子(Λ 点)の有効質量を見積もると、それぞれ $m_h = 0.44m_0$ 及び $m_e = 1.92m_0$ だった。

2-1-4 その他の諸特性

β -FeSi₂は熱電係数が大きく、耐熱、耐腐食性に優れていることや、原料のSiとFeが安価で豊富に手に入ることなどから1960年代から熱電変換材料として研究が行われている[31]。遷移金属シリサイドの殆どは大きな熱電係数を持つことが知られているが、表2-4に示すように β -FeSi₂の熱電係数は特に大きい[32]。このため熱電変換材料として、ガス器具安全装置のサーモモジュールとしてや温風送風機の熱の一部を駆動源とした送風機用電源として既に実用化されている[33]。

β -FeSi₂は磁性金属であるFeを含んでいることから強磁性となる可能性がある。Valassiadesらはアンドープ β -FeSi₂の異常ホール効果を報告し、強磁性となっている可能性を示唆した[34]。半導体と磁性体との複合化は1970年代以前からスピン偏極FET (spin-polarized Field Effect Transistor)や磁気メモリ(Magnetic Random Access Memory: MRAM)、光アイソレータなど色々な構造が提案されてきたが[35]、半導体上へ磁性体を成長することや半導体中へ磁性元素を導入することが難しく報告例は殆ど無かった。しかし、結晶成長技術の発達と共に1980年代後半あたりから、II-VI族[36]、III-V族半導体[37, 38]を中心に研究されるようになった。特にII-VI族半導体では半導体中に磁性金属を導入した希薄磁性半導体CdMnTeの物性が調べられ、CdMnHgTeでは巨大ファラデー効果を利用した光アイソレータが実用化されている[36]。また、III-V族半導体ベースの材料は、希薄磁性半導体としてInMnAs[39]やGaMnAs[40]などが検討されているが、強磁性相転移温度が100 K程度と低温で実用化には、さらに特性向上が望まれる。最近、GaN中にMnを多量にドーピングすることで室温でも強磁性になると示されており期待される[41]。また、半導体上へ磁性金属を成長させる試みも検討されている。GaAs基板上へMnGaなどを成長させて磁性体/非磁性体超格子構造を作製し、磁性層間相互作用を利用した磁気メモリ素子構造も報告されている[42, 43]。 β -FeSi₂での磁気特性の報告は少ないがValassiadesらによってサファイア基板上に固相反応法で成長された多結晶 β -FeSi₂膜のホール電圧

表 2-4 : 遷移金属シリサイドの熱電係数

Material	ρ ($10^3 \Omega\text{cm}$)	α ($\mu\text{V}/\text{deg}$)	R ($10^4 \text{cm}^3/\text{C}$)
CoSi	0.14 – 0.17	-60 – -80	-100 – -130
CrSi ₂	0.91 – 1.43	86 – 180	120 – 150
MnSi _{2-x}	2.50 – 3.33	66 – 100	35
β -FeSi ₂	5.00 – 10.0	± 200 – ± 300	± 300 – ± 600

に観察された異常ホール効果(図 2-12)から、約 70 K 以下で強磁性となっている可能性が報告されている[34]。また、Lengsfeld らは図 2-13 に示すように CVT 法で成長したアンドープ単結晶 β -FeSi₂の磁気輸送特性からホール電圧にヒステリシス特性(15 K)が現れることを報告している[44]。また、Olk らは pulsed laser deposition (PLD)法にて成長した多結晶 β -FeSi₂膜において、図 2-14 に示すような負の磁気抵抗効果(< 20 K)が現れることを報告している[45]。また、 β -FeSi₂の負の磁気抵抗効果は伝導帯(価電子帯)と不純物バンドの間で起こるホッピング伝導(磁場印加によって不純物バンドから伝導帯にキャリアがホッピングされる確率が高くなり、抵抗値が小さくなる[46])によっても説明されている[47]。我々も RDE 法で成長した β -FeSi₂膜(膜厚 500 nm)のホール測定から 77 K 以下の低温で異常ホール効果と負の磁気抵抗効果が現れることを報告している[48]。Super Conducting Quantum Interference Device; SQUID で測定したところ、残留磁化は非常に小さく β -FeSi₂全体が強磁性となっているとは言い難く、さらなる検討が必要である。

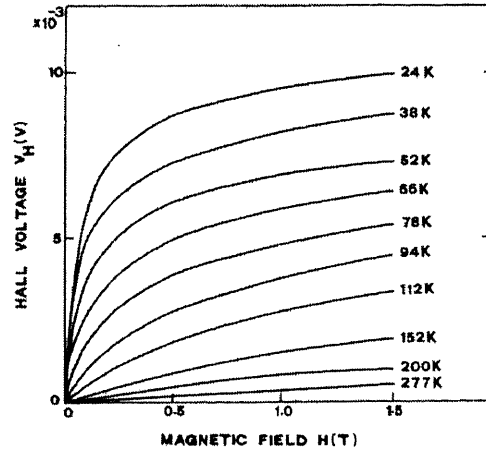


図 2-12 : 固相反応法で成長した多結晶 β -FeSi₂膜に於いて観察された異常ホール効果

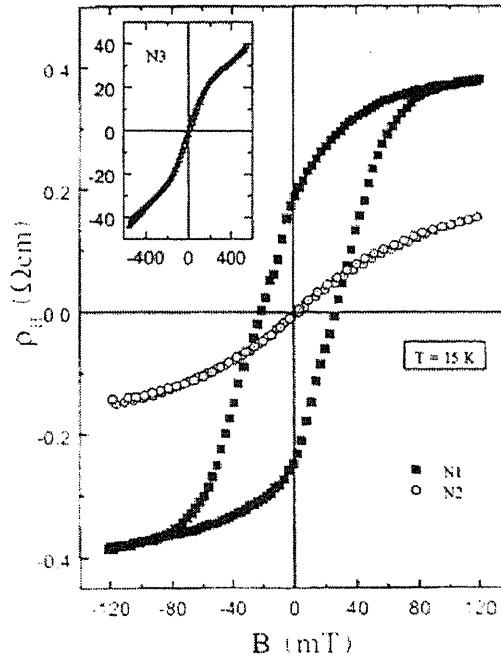


図 2-13 : CVT 法で成長した β -FeSi₂から得られた磁場とホール電圧の間のヒステリシス特性

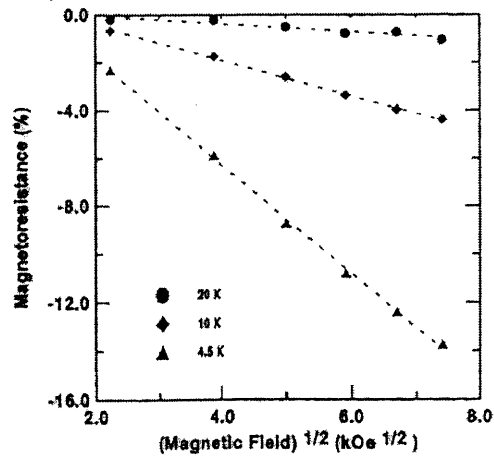


図 2-14 : PLD 法にて成長した多結晶 β -FeSi₂膜に於ける負の磁気抵抗効果

2-2 不純物ドーピングと伝導型制御

2-2-1 β -FeSi₂ への不純物ドーピング

β -FeSi₂ への不純物ドーピングは熱電素子を研究しているグループによって多く調べられてきた[31, 49, 50]。これまでに β -FeSi₂ 中のドーパントとして知られている元素を図 2-15 に纏める。ドーパントとして、周期律表の Fe 周りの遷移金属が多いが、これらの元素は β -FeSi₂ 中で Fe と置換することが TEM 観察[51]や電子スピン共鳴(Electron Spin Resonance; ESR)測定[52]によって報告されている。この結果、マンガン(Mn)やクロム(Cr)をドーピングすると電子が不足して p 型に、コバルト(Co)やニッケル(Ni)をドーピングすると電子を放出し n 型になると考えられている。Si 周りの元素についての報告例は少ないが、アルミニウム(Al)[31]とインジウム(In) [53]、ガリウム(Ga) [54]、亜鉛(Zn)[55]をドーピングすると p 型に、硼素(B)[56]や燐(P)[44]をドーピングすると n 型になると報告されている。B を除く元素は Si と置き換わることでキャリアを放出していると考えられている。以下にそれぞれの元素をドーピングしたときの効果を述べる。

遷移金属不純物に関しては様々な元素のドーピングが試みられている。Mn は最も一般的な p 型不純物として用いられている。図 2-16 に Mn ドーピング量に対する格子定数と β -FeSi₂ の体積変化を示す[57]。ドーピングによって a 軸の格子定数は変わらないが b 及び c 軸が増加し、それに対して体積が増加し固溶限は 10 %程度である(ドーピング量が多いと MnSi_{1.7} が析出する)。焼結法で作製された Mn ドーピング β -FeSi₂ での抵抗率の温度特性から見積もられた禁制帯幅の大きさは 0.95

									III A	IV A	IV A
									B	C	N
									Al	Si	P
IV B	V B	VI B	VII B	VIII B			I B	II B			
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

図 2-15 : これまで報告されている β -FeSi₂ 中の不純物

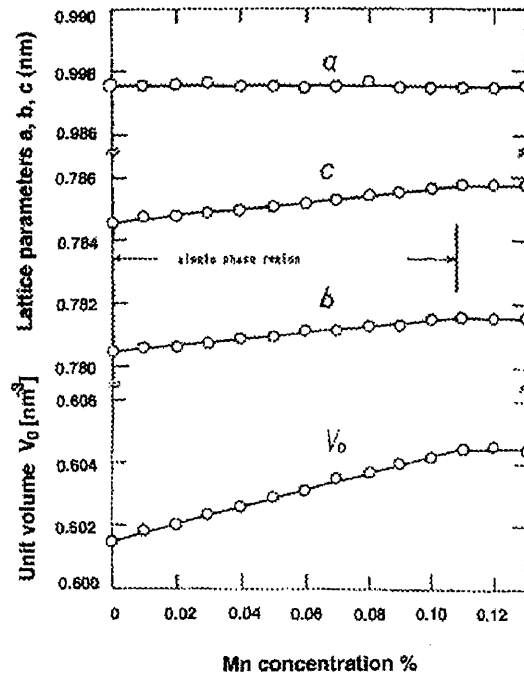


図 2-16 : Mn ドープによる β -FeSi₂の格子定数の変化

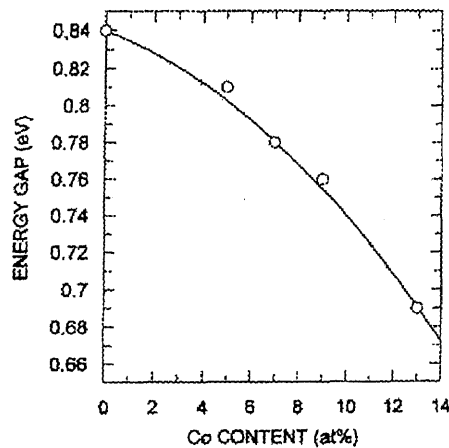


図 2-17 : Co ドープ β -FeSi₂膜の光吸収特性

eV(アンドープ)から 0.80 eV(6 %ドープ)に減少し[49]、価電子帯の上、約 100 meV にアクセプタ準位を形成する[50, 58, 59]。

Cr も Mn と同じく β -FeSi₂中でアクセプタ($E_a \sim 75, 130$ meV)として振舞う[50, 60-63]。ドープ量 5 %程度まで完全固溶し、ドープにより c 軸の格子定数が増加する。焼結法で作製された場合、活性化率は Mn(0.43 %)よりも Cr(4.8 %)の方が一桁ほど高い。

Co は活性化エネルギーが 13-38 meV のドナーとして振舞い、13 %程度までのドーピングでは、ほぼ 100 %活性化する(ドープ量が多いと CoSi₂が析出する)[64]。Mn や Cr ドープと異なりドーピングにより b, c 軸の格子定数は変化しな

いが a 軸のみが増加する[58, 59]。図 2-17 に示すように IBS 法で Si(001)上に成長した β -FeSi₂膜の光吸収特性から、Co ドープによって禁制帯幅(直接遷移端)が 0.84 eV(アンドープ)から 0.69 eV(13 %ドープ)に減少することが報告されている[60]。

Ni は固溶限が小さくエネルギー分散 X 線分光法(Electron Dispersive X-ray spectroscopy; EDX)の結果から 1 %以下とも報告されている[65]。また活性化率は 10 %程度で Co と比べると低い[64]。ドナー準位は 45 meV と 150 meV の 2 種類ある[50, 64, 65]。

その他の遷移金属としてバナジウム(V)はアクセプタとなり活性化エネルギーは 80 meV で、パラジウム(Pd)及び白金(Pt)はドナーとなり活性化エネルギーはそれぞれ 90 meV 及び 20 meV と言われている[50, 66]。またチタニウム(Ti)及びジルコニウム(Zr)、ニオブウム(Nb)も n 型不純物として検討されているが、数%添加した場合でも、それぞれ TiSi₂、ZrSi、NbSi₂が析出するが、その他の詳しいことは分かっていない[67]。

一方、周期律表で Si 周りの不純物に関しては、報告例が少ない。しかし、Al は遷移金属以外の元素としては唯一古くから β -FeSi₂中の p 型ドーパントとして利用されてきた[31]。これは活性化率が 10 %程度とアクセプタ型不純物の中では大きいと考えられる。アクセプタ準位の大きさは約 100 meV と報告されている[68]。

B を β -FeSi₂中に添加すると、熱電係数や耐熱衝撃特性(急加熱急冷の繰り返しにより素子が破壊されるまでの耐性)が格段に向上することから、熱電素子性能向上のために最近注目されている[56, 69]。固溶限は約 1 %程度と考えられており Fe と置換して a 軸の格子定数を減少させる。しかし、最近 MOCVD 法(原料: SiH₄, Fe(CO)₅)で Si(111)基板上に β -FeSi₂膜を成長する際にジボラン(B₂H₆)を加えると B が Si と置換して成長した β -FeSi₂膜の伝導型が p 型になるという報告もあり[17]、はっきりしていない。

Ga、In、Zn については Uono らが、これらの融液を用いて単結晶 β -FeSi₂を析出させて成長した場合に、伝導型が p 型になることから、融液である Ga が β -FeSi₂中に取り込まれてアクセプタになっていると考えられている[53-55]。

P は化学気相輸送(Cheical Vapor Transport; CVT)法で成長した単結晶 β -FeSi₂にドーピングした際にホール係数が負になることからドナーになると考えられている[44]。

2-2-2 アンドープ β -FeSi₂の伝導型

アンドープ β -FeSi₂の伝導型についてはn型、p型両方になると報告されており未だ議論がある[26, 48, 69-78]。CVT法で成長した単結晶 β -FeSi₂は、アンドープでn型になるが、 β -FeSi₂膜や焼結法で成長した多結晶 β -FeSi₂の伝導型はn型、p型何れも報告されている。この原因として、原料のFe(4-5N)に含まれる不純物(Co, Mn, Ni等)[79]がドーパントとして混入していることが考えられる。しかし、質量分離を行って得た高純度のFe⁺イオンを用いるイオン注入法で作製された β -FeSi₂のキャリア密度も室温で 10^{18} cm⁻³程度と大きく[78]、アンドープ β -FeSi₂のキャリアの起源は不純物以外と考えられるが、はっきりしていない。 β -FeSi₂中のSiとFeの原子数比(Si/Fe比)の化学量論組成比からのズレが、電気特性に影響するという報告がある[12, 80, 81]。KomabayashiらはFeとSiをスパッタ法でガラス基板上へ蒸着し、アニール(600°C, 30min)することでアンドープ β -FeSi₂を成長させた際、蒸着したSiとFeの組成比を変化させたときの電気特性への影響を調べている[80]。

図 2-18 に蒸着時の Si/Fe モル比に対するゼーベック係数を示す。Si/Fe = 2.06

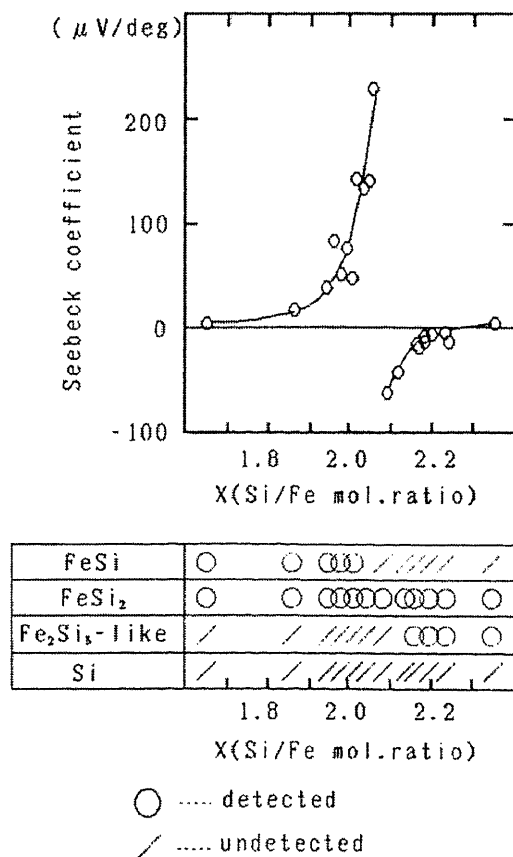


図 2-18 : 焼結法で Si/Fe 比を変化させたときのゼーベック係数

付近を境にして、Fe 過剰側ではゼーベック係数が正となり伝導型は p 型になり、Si 過剰側ではゼーベック係数が負となり、伝導型が n 型に変化している。しかし、成長後の膜の XRD 測定から、Fe が過剰すぎると ϵ -FeSi が析出し、Si が過剰すぎると α -FeSi₂ が析出するため、これらの析出物がゼーベック係数の正負に影響しているとも考察されている。Miki らは焼結法で成長した β -FeSi₂ においても Si/Fe 比により β -FeSi₂ 伝導型が変化することを報告している[12]。また、ESR 測定から n 型になる Si 過剰の試料では Fe 空孔が存在し、p 型になる Fe 過剰の試料では Si 空孔が存在しており、これらの空孔がドナー及びアクセプタになっていると示唆している。また、p 型 β -FeSi₂ の抵抗率の温度特性からアクセプタ準位の活性化エネルギーが約 100 meV と報告している。数値計算による状態密度の計算でも Si/Fe 比による比較が行われている[82]。図 2-19 は Si/Fe 比を変えた場合に Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP)を用いて状態密度を計算した結果である。化学量論組成比(図 2-19(b))でのフェルミ準位は禁制帯中央に位置している。この組成から Si を一つ減らした場合(図 2-19(a))、禁制帯中に欠陥準位が形成されフェルミ準位は価電子帯側へ移動し、p 型になることを示唆している。Fe を一つ減らした場合(図 2-19(c))は、この計算ではフェルミ準位は動いていない。

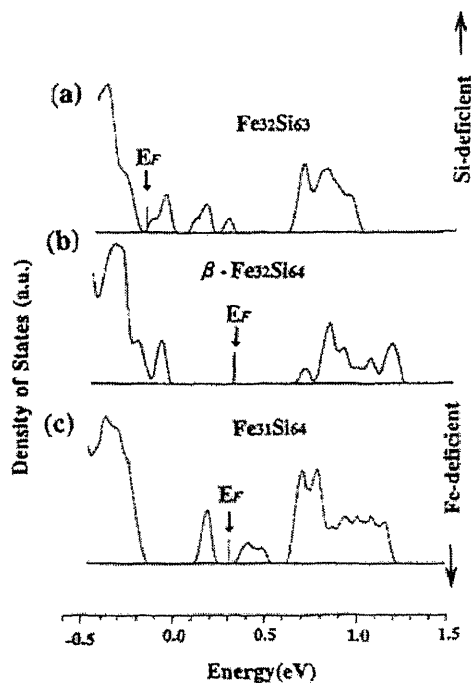


図 2-19 : CASTEP により計算された状態密度の変化

(a)Fe 過剰、(b)化学量論組成、(c)Si 過剰

2-3 β -FeSi₂の成長と問題点

β -FeSi₂の物性を明らかにするためには高品質 β -FeSi₂が必要である。しかし、図 2-2 の Fe-Si 系相図のように液相から β -FeSi₂を直接成長することは難しい。また、Si 基板上への β -FeSi₂膜の成長も原料の Fe と Si の融点が高く蒸気圧が非常に低いため、一般の III-V 族化合物半導体などの成長に用いられる気相エピタキシー(Vapor Phase Epitaxy; VPE)法や分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy; MBE)法などを用いることが難しい。そのため、 β -FeSi₂膜やバルクの成長は様々な方法によって試みられているが、高品質の β -FeSi₂膜は得られていない。ここでは代表的な β -FeSi₂の成長方法について纏める。

2-3-1 薄膜成長方法

IBS 法

Si 基板上への β -FeSi₂の成長に最も多く採用されている IBS 法では、1997 年に Leong らが Si p-n 接合界面に β -FeSi₂微結晶を成長した LED 構造で、低温(80 K)ながら EL を実現する[15]など多くの結果が得られている。IBS 法はドーズ量が 10^{16} - 10^{18} cm⁻²程度と大量の Fe⁺イオンを Si 基板中へ注入し、800-900°C でアニー

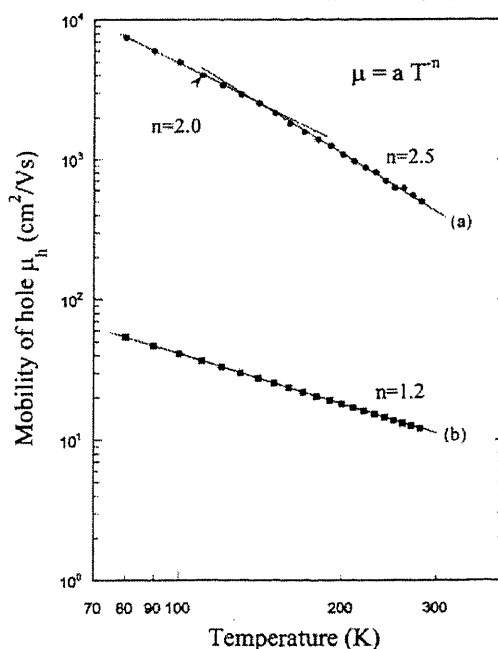


図 2-20 : IBS 法で成長した β -FeSi₂膜の正孔移動度の温度特性

(a)多段イオン注入、(b)1段イオン注入

ルすることで β -FeSi₂を成長させる方法である[83-92]。質量分離された Fe⁺イオンを使用するため高純度の Fe 原料が得られる。また、イオンの加速エネルギーを変えることで基板深さ方向の注入プロファイルを制御することが出来る。Fe⁺注入によって成長層や Si 基板中に多くの欠陥が導入されることや、多結晶膜しか成長できないことなどが問題になるが、成長方法を工夫することで高品質の β -FeSi₂を得ることが可能である。Maeda らは Si(001)基板中に加速エネルギーを変えながら複数回 Fe⁺イオンを注入することで Si 中の Fe プロファイルを制御し、従来では難しかった約 10 μ m の粒径を持つ多結晶 β -FeSi₂連続膜を作製することに成功している[89]。図 2-20 に、この β -FeSi₂膜の正孔移動度の温度特性を示す。正孔移動度は室温で 441 cm²/Vs、80 K で 7360 cm²/Vs と他の β -FeSi₂と比べて非常に大きい[78]。

熱反応法

熱反応法は、真空中で Si 基板上に室温で Fe を蒸着し、500°C 程度でアニールすることで β -FeSi₂を成長させる方法である[14, 93-103]。シリサイドの成長に広く用いられ PtSi[104]や NiSi₂[105]などは Si(111)基板上にエピタキシャル成長する。 β -FeSi₂も Si(111)基板上にエピタキシャル成長するが[14]、Si(001)基板上では多結晶膜しか成長しない。熱反応法では基板の Si が Fe 膜中を拡散して成長が進むので[106]、 β -FeSi₂膜厚が厚すぎると成長が困難になり、100 nm 程度以上厚くなると膜に高密度の大きな穴が形成されてしまうと報告されている[107]。このため熱反応法で成長された β -FeSi₂の物性は殆ど調べられていない。

熱反応堆積法(Reactive Deposition Epitaxy; RDE)

RDE 法は、真空中で Si 基板を Si と Fe が反応する温度(400-600°C)に加熱した状態で Fe を蒸着し、 β -FeSi₂を成長する方法である[13, 96, 107-111]。熱反応法とは異なり Si(111)及び Si(001)面上に β -FeSi₂をエピタキシャル成長させることが出来る。成長した膜の結晶性は Fe の蒸着速度と基板温度によって決まり、それぞれ 0.6-3.0 nm/min 及び 450-600°C 程度で成長したときにエピタキシャル成長が可能である。この膜の結晶性は、800°C 以上の高温アニールによって Si 基板との配向関係を保持したまま向上するが、島状に凝集してしまい連続膜とはならない[111]。図 2-21 に、RDE 法で Si(001)基板上に成長した β -FeSi₂の as-grown と真空中で 850°C で 30 分アニールした場合の断面 TEM 像を示す。アニールによって β -FeSi₂が島状に凝集している。これは Si 基板と β -FeSi₂界面の格子不整合による歪みを緩和するために β -FeSi₂が凝集するものと考えられる。また、熱

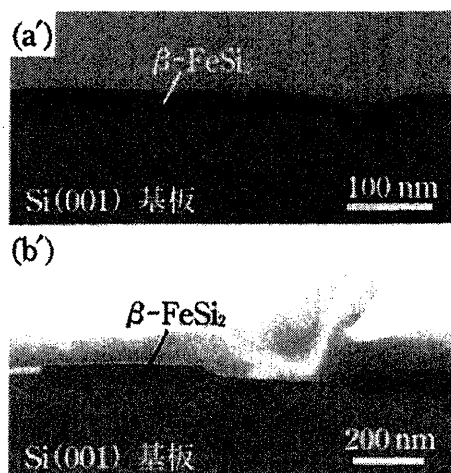


図 2-21 : RDE 法で成長した β -FeSi₂膜のアニールによる凝集

(a)as-grown、(b)真空中 850°C で 30 分アニール後

反応法と同様に原料に基板の Si を用いているために厚膜の成長が難しく、厚くなると多結晶になる。しかし、Sb をサーファクタントとして利用し Sb と Fe を Si(111)基板上に同時に蒸着する方法で成長すると、高温(700°C)で成長しても凝集しない結晶性の良い β -FeSi₂膜が成長できる[110]。また、この β -FeSi₂膜から低温(<65 K)で PL 発光(0.81 eV @65 K)する事が報告されている[29]。RDE 法で成長した β -FeSi₂膜をテンプレートとして MBE 法などの他の成長方法と組み合わせることで配向性の良い β -FeSi₂厚膜が成長できることが期待される。

MBE 法

MBE 法は、Si 基板上に Si と Fe を化学量論組成比で同時に蒸着して β -FeSi₂を成長させる方法である[13, 74, 112-114]。固体ソースを原料とする場合、Si と Fe の融点が高く蒸気圧が低いいため主に電子銃を用いて蒸着されるが、それぞれの蒸着速度の制御が難しい。成長速度は数 nm/min 程度で、基板温度は 450-600°C 程度と RDE 法とほぼ同じ程度で成長する。Si 基板上にエピタキシャル成長が可能で数 100 nm の β -FeSi₂エピタキシャル膜が成長されている。また、RDE 法によって成長した β -FeSi₂テンプレート(~10 nm)を用いることで配向性の良い膜の成長が可能である[113]。ガスソース MBE (Gas Source MBE; GSMBE)による成長の試みも 2 件報告されている[112, 114]。Si と Fe ソースには、それぞれ SiH₄ 及び Fe(CO)₅ が用いられ、Si(111)基板上にはエピタキシャル成長できている。ただし成長界面に数 nm の γ -FeSi₂が成長することも断面 TEM 観察などから確認されている。図 2-22 は、Si(111)基板上に β -FeSi₂を成長した時の成長界面の断

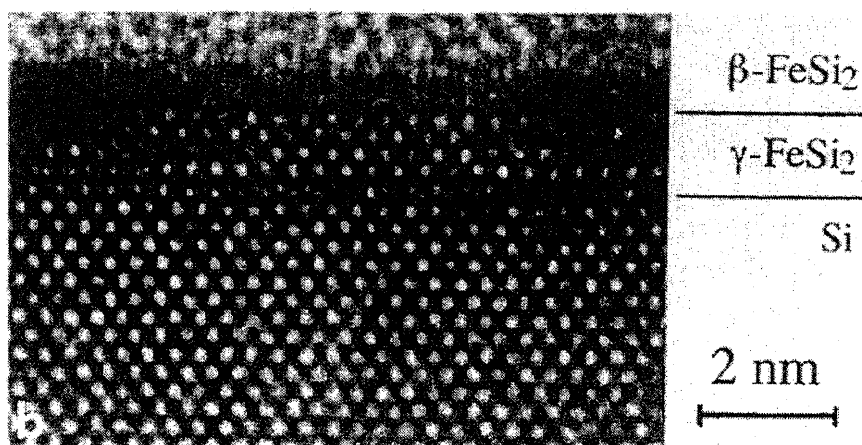


図 2-22 : MBE 法で Si(111)基板上に成長した β -FeSi₂膜の断面 TEM 像

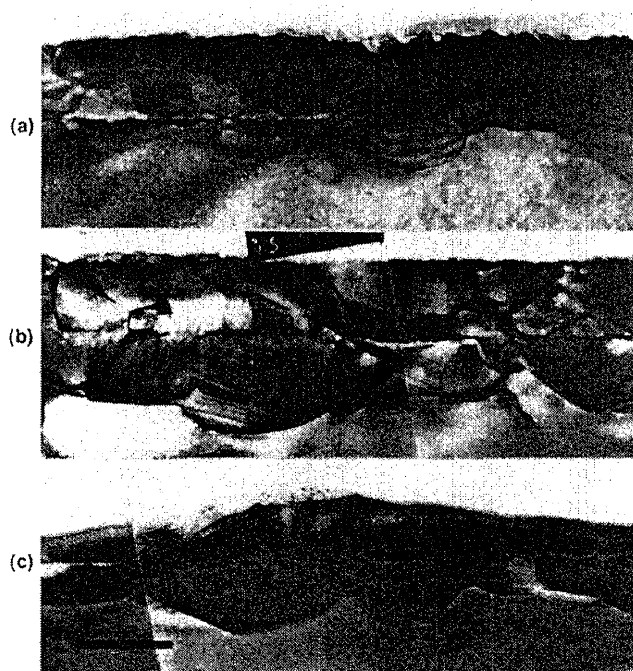


図 2-23 : 各成長温度で多層膜法により成長した β -FeSi₂膜の断面 TEM 像(a)650°C、(b)700°C、(c)800°C

面 TEM 像である。Si と β -FeSi₂の界面に γ -FeSi₂が成長している。 γ -FeSi₂は準安定相であるが Si との格子定数差が小さいため、成長膜厚が数 nm と薄い場合、熱反応法や RDE 法、IBS 法においても成長することが報告されている[85, 103]。

多層膜法

多層膜法は真空中で Fe と Si を化学量論組成比を満足するように数 nm 厚の多層膜を蒸着し、アニールして β -FeSi₂膜を得る方法である[115]。この方法では

互いの膜厚によって組成比を制御できるので、成長後の膜の化学量論組成比を満足させ易い点で MBE 法よりも優れている。Tsaur らは PtSi を多層膜法で成長し熱反応法で成長させた PtSi と比べて Si 界面が平坦な多結晶 PtSi 膜が成長出来ることを報告している[116]。また Tassis らは多層膜法で Si(001)上に約 100 nm の多結晶 β -FeSi₂膜を成長している。800°C で 60 秒のアニールを行った β -FeSi₂膜のホール測定から電子密度が $1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、電子移動度が $87 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と電子移動度の比較的高い膜が得られている[75]。ただし、この方法に於いても高温アニール(650-800°C)によって β -FeSi₂が凝集し表面、界面の平坦性が悪くなる[117]。図 2-23 は多層膜法で成長した β -FeSi₂膜をそれぞれの温度で 1 時間アニールした場合の断面 TEM 像であるが、アニール温度が高いほど β -FeSi₂が凝集している。

SiGe 基板上への成長

成長後の β -FeSi₂膜がアニールによって凝集する原因は Si と β -FeSi₂の格子不整合が大きいためと考えられる。これを緩和するために Si 基板上に β -FeSi₂の格子定数と合うよう SiGe を成長し、その上に β -FeSi₂を成長する試みがなされている。SiGe 基板上に MBE 法や RDE 法で β -FeSi₂膜を成長できることが報告されているが、as-grown でも Si 上に成長した場合に比べて結晶性の良い膜を成長させることが出来ている[118-120]。高温アニールによる β -FeSi₂膜の凝集については議論されていないが、RDE 法で成長した場合、成長膜中に Ge が混入してしまう[120]。

スパッタ法

スパッタ法は真空中でターゲットに加速したイオンを照射し原料を蒸着する方法である。 β -FeSi₂を成長するためのターゲットには FeSi₂や Fe と Si 各々を 1:2 の面積比になるように並べたものが使用されている[50, 76, 80, 121-123]。また、ターゲット中(上)に不純物を入れることでドーピングも容易に行える[80]。装置が簡単であり比較的大面積の膜を得ることが出来るが、成長膜中に不純物を取り込まれ易いなど問題もある。ただし、スパッタ法で Si(111)基板上に成長したアンドープ多結晶 β -FeSi₂膜の電子密度は室温で $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、電子移動度は室温で $290 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、最大 160 K で $475 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ とこれまでの中でも大きな移動度が報告されている[76]。

レーザーアブレーション法(Pulsed Laser Deposition; PLD)

レーザーアブレーション法はレーザー光(YAG レーザ; 532 nm や ArF エキシマレ

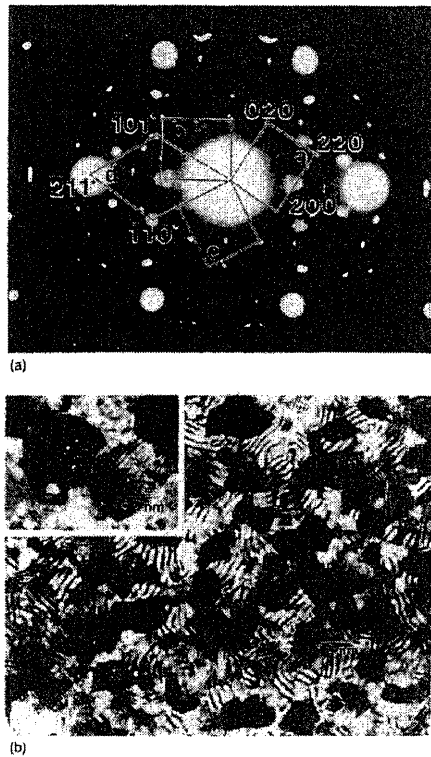


図 2-24 : PLD 法で Si(111)基板上に成長した β -FeSi₂膜の平面 TEM 像

ーザ; 193 nm など)をチャンバー内のターゲットに照射し、放出された粒子(またはプルーム)を基板上に堆積させる方法である[124-127]。PLD 法ではチャンバー内に基板とターゲットがあれば成長可能で簡単な装置にすることが出来る。また、ターゲットと堆積膜との組成ズレが少なく、高エネルギー粒子が基板上へ飛来するため低温成長が期待され、CuInSe₂ や YBa₂Cu₃O_x などの組成が複雑な材料の結晶成長を成功させている[128]。Karpenko らは Si(111)基板上へ基板温度 500°C で 100 nm 程度の β -FeSi₂膜をエピタキシャル成長させている。図 2-24 に PLD 法で成長した β -FeSi₂膜の平面 TEM 像と回折像を示す。回折パターンから β -FeSi₂の *c* 軸が Si(111)面に平行に成長している。一般に報告されている Si(111)基板上での β -FeSi₂のエピタキシャル関係は β -FeSi₂(101)//Si(111)であり、特異な成長となっている。Si(001)基板上への成長も試みられているが、多結晶 β -FeSi₂しか成長できていない[124]。しかし、成長できる面積が狭く、成長膜厚が不均一になってしまう問題もある。

気相成長法

β -FeSi₂の気相成長には Si 及び Fe 原料に、それぞれ SiH₄、Si₂H₆ 及び Fe(CO)₅、FeCl₃ などが用いられるが、 β -FeSi₂の気相成長に関する報告は少ない[71, 112,

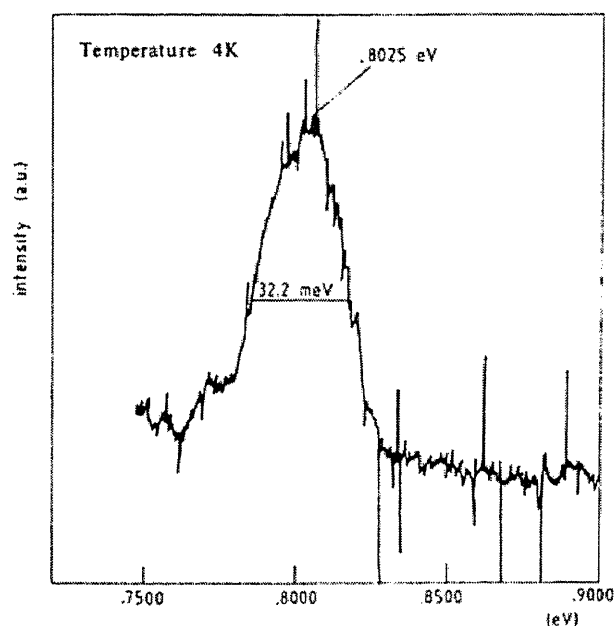


図 2-25 : CVD 法で成長した β -FeSi₂膜から得られた PL 発光

129-133]。しかし、最近では化学気相堆積法(Chemical Vapor Deposition; CVD)によって高品質の β -FeSi₂膜の成長が報告されている。Akiyama らは SiH₄ と Fe(CO)₅ を原料として Si(111)基板上に β -FeSi₂ エピタキシャル膜を成長している[133]。成長は基板温度 500-750°C 程度で行われ成長速度は約 1.0 μ m/hour である。Si と Fe の原料供給比を最適化することで室温での電子密度が $\sim 10^{16}$ cm⁻³、電子移動度が 380 cm²/Vs、最大 120 K で 4000 cm²/Vs と非常に高品質な膜の成長に成功している[134]。また、B (B₂H₆)及び P (PH₃)を β -FeSi₂の p 型及び n 型ドーパントとして p- β -FeSi₂/n- β -FeSi₂ ホモ接合を実現した[17]。また、Andre らも SiH₄ と Fe(CO)₅ を原料として基板温度 550°C で Si(111)基板上に成長した β -FeSi₂膜から、図 2-25 に示すような PL 発光(0.8025 eV)が 4 K で確認されている[129]。

2-3-2 β -FeSi₂バルク成長法

次に、 β -FeSi₂バルクの成長は図 2-2 の相図を見れば分かる通り、融液から直接 β -FeSi₂を成長する事は難しい。例えば、ヨウ素を用いた化学気相輸送法 (Chemical Vapor Transport; CVT)や、Ga やアンチモン(Sb)溶媒を用いた融液成長によって単結晶 β -FeSi₂が、焼結法によって多結晶 β -FeSi₂が成長されている。

CVT 法

CVT 法は石英管の中に原料の Si と Fe を入れ、管内をヨウ素で封入した後、石英管の両端に温度勾配(高温部~1050°C、低温部~800°C)をつけることでヨウ素によって低温部に運ばれた Si と Fe から単結晶 β -FeSi₂が析出する方法である [135-137]。この方法で得られた β -FeSi₂は 20×1×1 mm³程度の針状結晶である。また、同時に 2-4 mm 四方の板状 α -FeSi₂も析出する[135]。図 2-26 に CVT 法で成長した β -FeSi₂及び α -FeSi₂を示す。CVT 法による β -FeSi₂単結晶の成長は Arushanov や Heinrich らのグループにより輸送特性、不純物ドーピングなど精力的に研究されてきた。CVT 法で成長されたアンドープ β -FeSi₂は n 型で室温での電子密度は 10¹⁵ cm⁻³程度、電子移動度は 7.23 cm²/Vs、最大でも 33K で 48.4 cm²/Vs と小さい[73]。また、光学特性は光起電力測定から直接遷移型半導体と予想されている[138]。図 2-27 に CVT 法で成長した β -FeSi₂単結晶の光起電力測定結果を示す。 $chv \propto (hv - E_g)^{1/2}$ と考えると見積もった室温での禁制帯幅は約 0.85 eV、85 K では 0.89 eV となっている。しかしながら、この試料の PL 発光は得られていない。不純物ドーピングは原料を石英管に入れる際に同時に不純物を混ぜて成長することで可能である[68]。この方法で p 型不純物として Al や Cr が、n 型不純物として Co などのドーピングが試みられている。しかし CVT 法

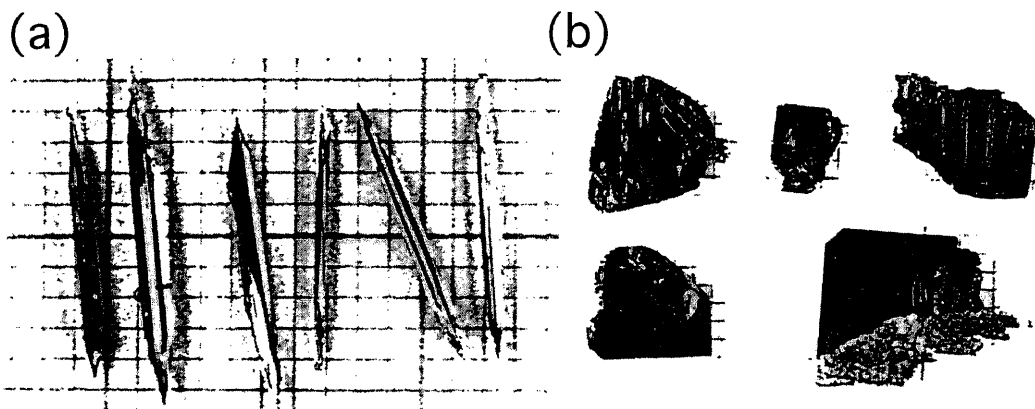


図 2-26 : CVT 法で成長した(a) β -FeSi₂単結晶と(b) α -FeSi₂

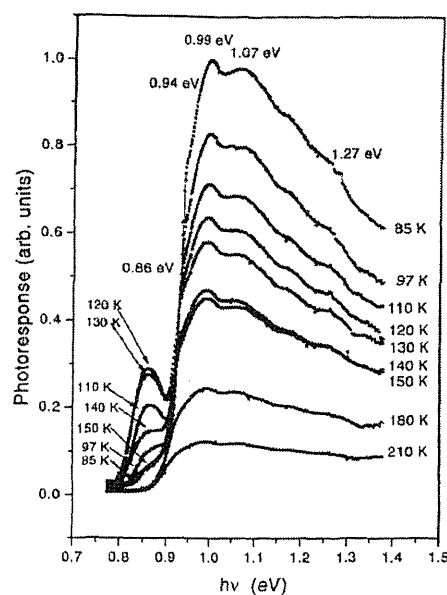


図 2-27 : CVT 法で成長した β -FeSi₂単結晶の光起電力測定結果

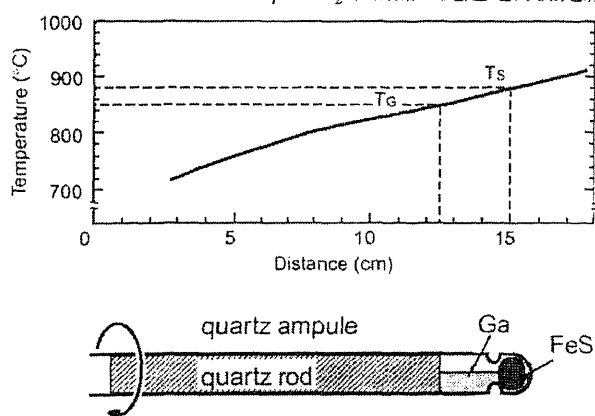


図 2-28 : Ga 溶媒を用いた β -FeSi₂融液成長方法

では、これ以上試料サイズを大きくすることが難しく、デバイスなどへの応用は出来ていない。

溶媒を用いた β -FeSi₂融液成長法

最近 Ga や Sb などの溶媒を用いた β -FeSi₂融液成長が提案され、数 mm³ 角の単結晶 β -FeSi₂の成長が報告されている[54, 139]。図 2-28 のように原料の FeSi₂を Ga などの溶媒に入れ、石英アンブルに封入した後に温度勾配を与えることで高温部で溶けだした FeSi₂が低温部で析出して単結晶 β -FeSi₂が得られる[54]。溶媒として Ga の他 Zn、In などとも試みられているが、現段階で Ga 溶媒を用いた場合に最も大きな結晶が得られている。この方法で成長した β -FeSi₂の正孔密度は $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上と大きい。誘導結合プラズマ質量分析法(Inductively coupled plasma mass spectrometry; ICP-MS)で検出された β -FeSi₂中の Ga の量が

$4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と正孔密度の値と近いことから、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 中に Ga が混入しホールを出していると考えられている。また、Tatsuoka らは Si 基板と Fe、Sb を準閉管容器の中に入れ、真空中で $800\text{-}900^\circ\text{C}$ に加熱することで多結晶 $\beta\text{-FeSi}_2$ が得られることを報告している[139]。

焼結法

焼結法によって成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ には多くの結晶粒界が存在する、そのためバルクの熱伝導率が小さく熱電素子として効率を上げるために都合がよい。図 2-29 に焼結法による $\beta\text{-FeSi}_2$ 熱電素子の作製手順を示す[140]。P 型及び n 型 $\beta\text{-FeSi}_2$ を作製するために、それぞれ Mn 及び Co を混ぜた原料を U 字型ダイスでプレスし 1433 K にて焼結する。焼結によって試料は $\alpha\text{-FeSi}_2$ になっているが、その後のアニール(1063 K)によって $\beta\text{-FeSi}_2$ の p-n 接合を作製する。熱電素子の性能向上のために、原料として使用する粉体表面を SiH_4 や GeH_4 中の rf プラズマプロセスを施して焼結体の粒界近接欠陥の減少による熱電特性改善[141]や B ドープによる耐熱衝撃特性の向上などが報告されている[56]。

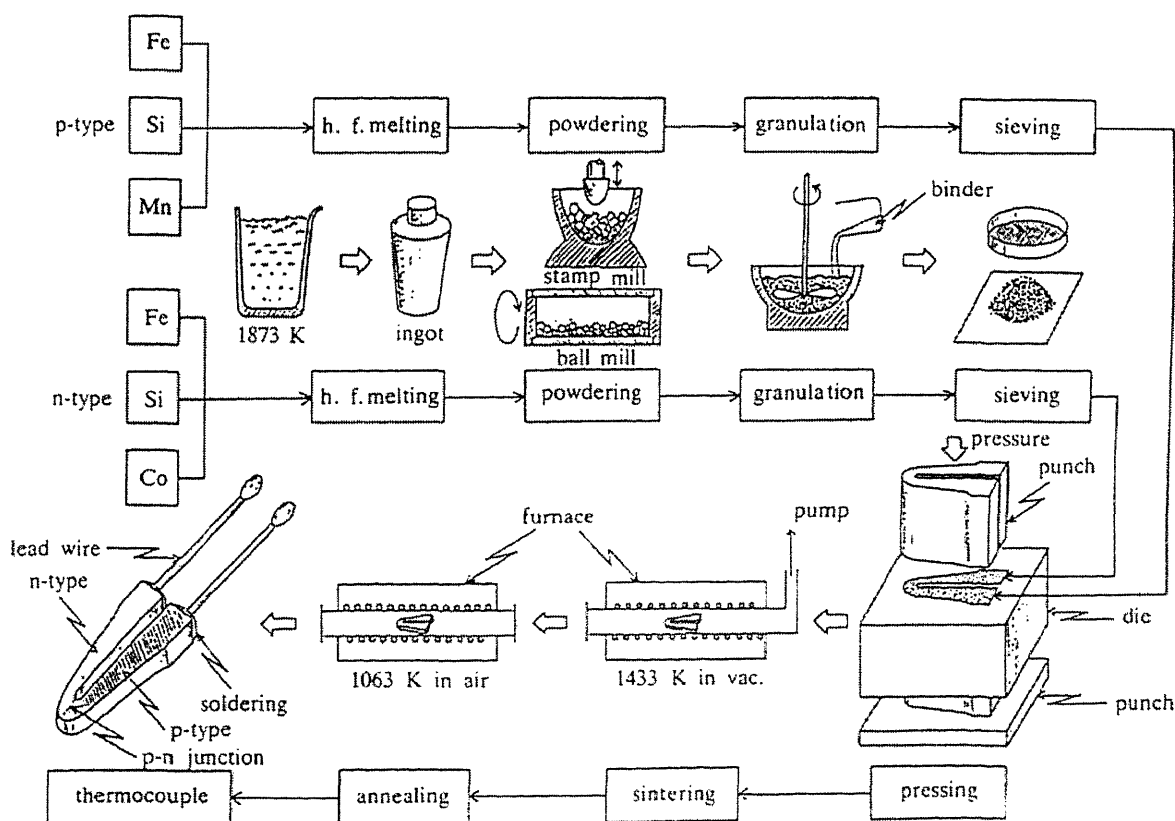


図2-29：焼結法による $\beta\text{-FeSi}_2$ 熱電素子の作製手順

2-3-3 β -FeSi₂の電気、光学特性に関する問題点

これまで述べてきたように β -FeSi₂の成長方法は様々で、最近是非常に結晶性の良い β -FeSi₂膜や単結晶 β -FeSi₂バルクが得られるようになっている。その反面、様々な問題が顕在化してきている。例えば、 β -FeSi₂からの発光を報告している論文は少ない。また、その殆どは β -FeSi₂をSi中に埋込んだ構造からの発光で、 β -FeSi₂バルク単結晶や β -FeSi₂膜(precipitates)などIBS法以外で成長した β -FeSi₂からのPL発光を報告しているのは我々を含めて3件のみと限られている[29, 129, 142]。さらに、 β -FeSi₂膜の光吸収特性から報告されている直接遷移端のエネルギーとPLピークエネルギーとは異なっている。これらは β -FeSi₂への歪みの影響があることが指摘されているが、はっきりしたことは分かっていない。IBS法によってSi中に β -FeSi₂を埋込みPL(EL)発光を得る試みは1993年頃からHomewoodやMantl, Makitaらのグループなどから報告されている[84, 26, 87]。しかし、 β -FeSi₂を成長するためには 10^{16} cm⁻²以上ものFe⁺イオンをSi中に打ち込む必要があり、多くの欠陥が導入される。このため発光を得るためには注入量を極力少なくして β -FeSi₂微結晶をSi中に析出させる必要がある。また、 β -FeSi₂の発光ピーク位置と思われるエネルギーに図2-30に示すようなSi中に導入される欠陥からの発光(D₁: 0.807 eV, D₂: 0.874 eV @4.2 K)ピーク[143]が重なっていることから、特にIBS法で成長された β -FeSi₂微結晶からのPL発光については、Si欠陥からの発光との区別が難しい。我々は、このような欠陥の導入

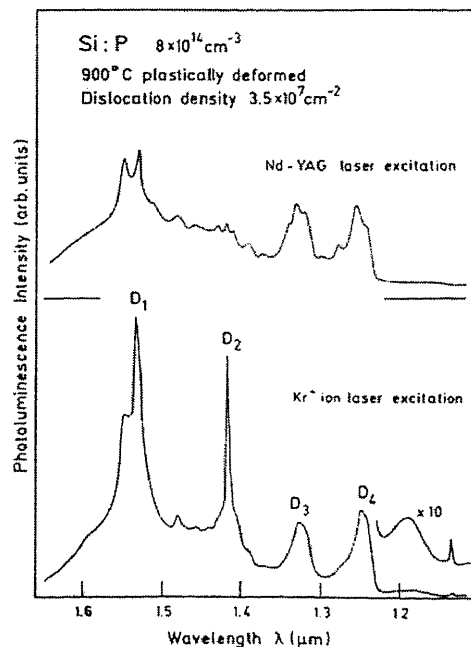


図 2-30 : Si中に導入される欠陥からのPLスペクトル

表 2-5 : アンドープ β -FeSi₂ の電気特性

成長方法	結晶性	伝導型	移動度 (cm ² /Vs)	濃度 @RT (cm ⁻³)
CVT [73]	針状単結晶	n	最大 4.8 (33K) 1.6 (RT)	3×10^{17}
IBS [78]	多結晶	p	最大 7360 (80K) 441 (RT)	$\sim 10^{19}$
MBE [144]	記述無し	p	最大 13 (25 K) 2 (RT)	9×10^{19}
CVD [71]	記述無し	p	最大 53 (20 K) 16 (RT)	$\sim 10^{19}$
MOCVD [134]	[101]配向	n	最大 4000 (160 K) 380 (RT)	1.4×10^{16}
スパッタ [76]	多結晶	n	最大 475 (160 K) 290 (RT)	4×10^{17}
スパッタ [121]	多結晶	p	最大 2.2 (70 K) 0.4 (RT)	2×10^{20}

を避けるために RDE 法で成長した β -FeSi₂ を Si MBE 法で埋め込むことで Si/ β -FeSi₂/Si 構造を作製し、PL 発光(0.8 eV @77 K)を得ている[142]。また最近、p-Si/ β -FeSi₂/n-Si LED 構造からの室温 EL 発光も実現している[16]。

次に電気特性について、従来報告されてきた β -FeSi₂ のキャリア移動度の大きさは最高でも数 10 cm²/Vs 程度と小さかった。しかし、先ほど挙げたように成長方法の改善などによって比較的大きな移動度が報告されるようになってきた。それぞれの成長方法でアンドープ β -FeSi₂ において最大の移動度が得られた試料の電気特性について表 2-5 に纏める[71, 73, 76, 78, 121, 134, 144]。室温で数 100 cm²/Vs 程度の大きな移動度が報告されるようになっているが、これは β -FeSi₂ 連続膜が成長が可能になり膜の結晶粒径が大きくなったためと考えられる。しかし、 β -FeSi₂ 連続膜が得られているような[100]配向膜でも結晶粒が集まって連続膜となっている。図 2-31 は RDE 法で Si(001)基板上に成長した[100]配向 β -FeSi₂ テンプレート上に MBE 法で成長した[100]配向 β -FeSi₂ 連続膜の平面 TEM 像(b)である[145]。約 200 nm の結晶粒が集まって連続膜になっていることが分かる。図 2-31(b)の領域 I の電子線回折(Selected Area Diffraction; SAD)パターン(c)と領域 II の SAD パターン(d)はそれぞれ 90°回転しており、隣り合う β -FeSi₂ 結晶粒同志は互いに 90°回転して成長している。これは β -FeSi₂ の *b* 軸と *c* 軸の格子定数がほぼ等しいためである。このことは Si(111)基板上に成長した場合も同様であるとされる。従って、 β -FeSi₂ の結晶粒径をさらに大きくすることが出来れば移動度はさらに大きくなる可能性がある。

また、アンドープにも関わらず室温でのキャリア密度が 10^{18} cm^{-3} 程度と高い。この起源として原料として使われている Fe の純度が最高でも 5N 程度と低く、多くの不純物が $\beta\text{-FeSi}_2$ 内に混入している可能性はある。しかし、質量分離されて高純度の Fe^+ イオンを原料として用いる IBS 法に於いても室温のホール密度が $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と大きく、不純物以外にもキャリアの起源があると考えられる。このことについては現段階で明らかになっていない。

以上述べてきたような背景から、結晶性の良い $\beta\text{-FeSi}_2$ 連続膜を得ることは重要な課題である。また、 $\beta\text{-FeSi}_2$ の光学特性、アンドープ $\beta\text{-FeSi}_2$ のキャリア密度など、 $\beta\text{-FeSi}_2$ の基礎物性を理解する上でも必要である。結晶性の良い $\beta\text{-FeSi}_2$ 連続膜を得ることが出来れば、その膜への不純物ドーピングなどによって $\beta\text{-FeSi}_2$ の p-n 接合を作製し、 $\beta\text{-FeSi}_2$ の発光素子や太陽電池などへの応用する事が可能になると考えられる。

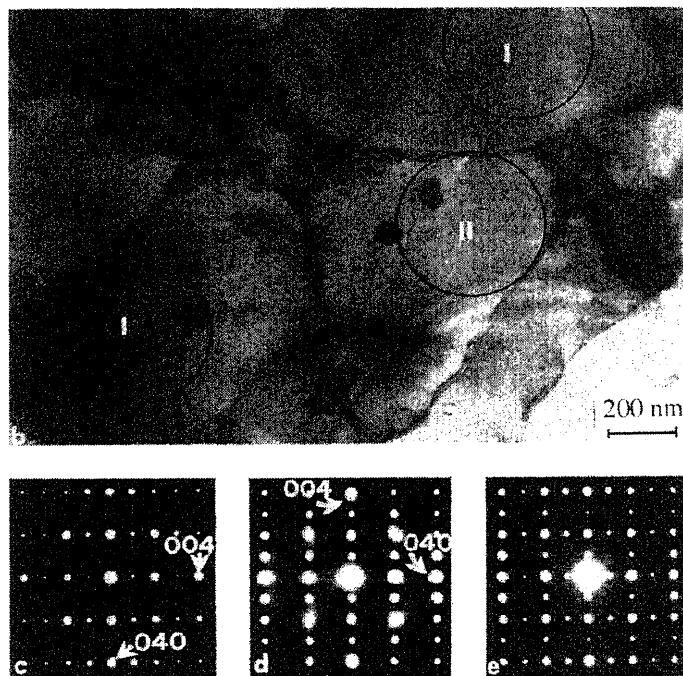


図2-31 : MBE法で成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ の平面TEM像とSADパターン

2-4 本研究の目的

本研究では上述のような背景の下に、“Si(001)基板上に高品質な β -FeSi₂ 連続膜を成長する”ことを目的として研究を行った。

RDE 法や MBE 法で Si(001)基板上に成長した β -FeSi₂ は[100]配向した膜を得ることが出来るが、さらに結晶性を向上させるためには、800°C 以上の高温アニールが必要である。しかし、アニールを行うと Si との格子不整合を緩和するために β -FeSi₂ は島状に凝集してしまい連続膜を得ることが出来なかった。そこで本研究では、多層膜法や同時蒸着法、MBE 法で成長した β -FeSi₂ を固い SiO₂ 保護膜で覆い、高温アニールによる凝集の抑制を試みた。また、RDE 法で成長した[100]配向 β -FeSi₂ 膜をテンプレートとして導入し配向性の良い β -FeSi₂ 膜の成長を試みた。

β -FeSi₂ 中の Si と Fe の割合が化学量論組成比(Si/Fe=2.0)からズレるとアンドープ β -FeSi₂ の伝導型が変化する可能性がある。これは、Si 及び Fe の空孔がそれぞれアクセプタ及びドナーになると ESR 測定や状態密度の計算から予想されているためである。しかし、実験での報告例が少なく結晶性の良い β -FeSi₂ 膜などからは報告されておらず定かではない。そこで、多層膜法及び同時蒸着法、MBE 法にて蒸着時の Si/Fe 比を変化させて成長した β -FeSi₂ 膜の電気特性への影響を調べた。その結果、成長した β -FeSi₂ 膜の伝導型は蒸着時の Si/Fe 比が化学量論組成比よりも Si 過剰の場合 n 型になり Fe 過剰の場合 p 型になることが分かった。また、伝導型が変化する原因を考えるためホール測定によってキャリア密度の温度特性を詳しく検討した。また、 β -FeSi₂ 膜の光学特性を検討した。

β -FeSi₂ 中への不純物のドーピングは主に焼結法によって成長された β -FeSi₂ によって試みられてきた。 β -FeSi₂ 膜中へのドーピングも IBS 法で試みられているが多結晶 β -FeSi₂ しか得られていない。最近 MOCVD 法で Si(111)基板上にエピタキシャル成長した β -FeSi₂ 膜中への B 及び P ドープが報告されたが、この 1 件のみである。そこで、本研究では RDE 法で Fe と Mn を同時蒸着することで[100]配向した Mn ドープ β -FeSi₂ 膜の成長を試み、Mn ドープによる結晶性や電気特性への影響を調べた。

第2章参考文献

- [1] I. Hayashi, T. Ae, and M. Koyanagi: J. IEICE **75** (1992) 951.; O. Wada: OYO BUTSURI **62** (1993) 2; I. Hayashi: OYO BUTURI **65** (1996) 824.
- [2] W.I. Wang: Appl. Phys. Lett. **44** (1984) 824.; K. Nozawa and Y. Horikoshi: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L668.
- [3] J.A. Moriarty and S. Krishnamurthy: J. Appl. Phys. **54** (1983) 1892.
- [4] L. T. Canham: Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1046.
- [5] H. Lange: Phys. Status Solidi b**201** (1997) 3.
- [6] M.C. Bost and J.E. Mahan: J. Appl. Phys. **58** (1985) 2696.
- [7] Y. Makita: J. Mater. Sci. Soc. Jpn. **37** (2000) 1.; K. Miyake, Y. Makita, and T. Yoshitake: Rev. Laser Engineer. **28** (2000) 77.
- [8] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, and L. Kacprzak: *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. (American Society for Metals, Metals Park, OH, 1990).; M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed. (McGRAW-HILL BOOK COMPANY, New York, Toronto, London, 1958).
- [9] H. von Kaenel, K.A. Maeder, E. Mueller, N. Onda, and H. Sirringhaus: Phys. Rev. **B45** (1992) 13807.
- [10] P.Y. Dusausoy, J. Protas, R. Wandji, and B. Roques: Acta Cryst. **B27** (1971) 1209.; V.E. Borisenko: *Semiconducting Silicides* (Springer-Verlag, New York, 2000).
- [11] N.E. Christensen: Phys. Rev. **B42** (1990) 7148.
- [12] T. Miki, Y. Matsui, K. Matsubara, and K. Kishimoto: J. Appl. Phys. **75** (1994) 1693.; T. Miki, Y. Matsui, Y. Teraoka, Y. Ebina, K. Matsubara, and K. Kishimoto: J. Appl. Phys. **76** (1994) 2097.; I. Aksenov, H. Katsumata, Y. Makita, Y. Kimura, T. Shinzato, and K. Sato: J. Appl. Phys. **80** (1996) 1678.
- [13] J.E. Mahan, K.M. Geib, G.Y. Robinson, R.G. Long, Y. Xinghua, G. Bai, M.-A. Nicolet, and M. Nathan: Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 2126.
- [14] N. Cherief, C. D'Anterrosches, R.C. Cinti, T.A.N. Tan, and J. Derrien: Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 1671.
- [15] D. Leong, M. Harry, K.J. Reeson, and K.P. Homewood: Nature **387** (1997) 686.
- [16] T. Suemasu, Y. Negishi, K. Takakura, and F. Hasegawa: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L1013.
- [17] 秋山賢輔、木村武、大屋誠志郎、栗原幸男、熊谷正夫、高野弘道、小沼誠司、藪田湖納美、舟窪浩: 第62回応用物理学会学術講演会講演予稿集 (2001) p1024.
- [18] R. Eppenga: J. Appl. Phys. **68** (1990) 3027.
- [19] A.B. Filonov, D.B. Migas, V.L. Shaposhnikov, N.N. Dorozhkin, G.V. Petrov, V.E. Borisenko, W. Henrion, and H. Lange: J. Appl. Phys. **79** (1996) 7708.
- [20] S.J. Clark, H.M. Al-Allak, S. Brand, and R.A. Abram: Phys. Rev. **B58** (1998) 10389.
- [21] V.N. Antonov, O. Jepsen, W. Henrion, M. Rebien, P. Stauss, and H. Lange: Phys. Rev. **B57** (1998) 8934.
- [22] L. Miglio, V. Meregalli, and O. Jepsen: Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 385.
- [23] G. Shao, and K.P. Homewood: Intermetallics **8** (2000) 1405.
- [24] T. Suemasu, Y. Negishi, K. Takakura, F. Hasegawa, and T. Chikyow: Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 1804.
- [25] C. Giannini, S. Lagomarsino, F. Scarinci, and P. Castrucchi: Phys. Rev. **B45** (1992) 8822.
- [26] K. Radermacher, R. Carius, and S. Mantl: Nucl. Instrum. Method. Phys. Res. **B84** (1994) 163.
- [27] A.B. Filonov, V.E. Borisenko, W. Henrion, and H. Lange: J. Lumin. **80** (1999) 479.
- [28] K. Yamaguchi, and K. Mizushima: Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 6006.
- [29] T. Koga, H. Tatsuoka, and H. Kuwabara, Appl. Surf. Sci. **169/170** (2001) 310.
- [30] 竹内聡、小賀努、斎藤啓介、立岡浩一、桑原弘: 第48回応用物理学会学術講演会講演予稿集 (2001) p1306.

- [31] U. Birkholz, and J. Schelm: *Phys. Status Solidi* **27** (1968) 413.
- [32] T. Sakata, and I. Nishida: *J. Jpn. Inst. Metals* **15** (1976) 11.
- [33] I. Nishida: *J. Mater. Sci. Soc. Jpn.* **15** (1978) 72.
- [34] O. Valassiades, C.A. Dimitriadis, and J.H. Wener: *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 890.
- [35] G.A. Prinz: *Science* **250** (1990) 1092.
- [36] K. Onodera, T. Masumoto, and M. Kimura: *Electron. Lett.* **30** (1994) 1954.
- [37] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmueller, L.L. Chang, and L. Esaki: *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 1849.
- [38] M. Tanaka, J.P. Harbison, J. DeBoeck, T. Sands, B. Philips, T.L. Cheeks, and V.G. Keramidas: *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 1565.
- [39] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar, and L.L. Chang: *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 2664.
- [40] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, and Y. Sugawara: *Phys. Rev.* **B57** (1998) R2037.
- [41] 園田早紀、佐々木敬彦、山本良之、菅健一、清水三郎、金道浩一、堀秀信: 第 62 回応用物理学会 学術講演会講演予稿集 (2001) p1014.; M.L. Reed, N.A. El-Masry, H.H. Stadelmaier, M.K. Rittums, M.J. Reed, C.A. Parker, J.C. Roberts, and S.M. Bedair: *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 3473.
- [42] M. Tanaka: *Mater. Sci. Engineer.* **B31** (1995) 117.
- [43] W. van Roy, H. Akinaga, S. Miyaniishi, K. Tanaka, and L.H. Kuo: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 711.
- [44] P. Lengsfeld, S. Brehme, G. Ehlers, H. Lange, N. Stuesser, Y. Tomm, and W. Fuhs: *Phys. Rev.* **B58** (1998) 16154.
- [45] C.H. Olk, S.M. Yalisove, J.P. Heremans, and G.L. Doll: *Phys. Rev.* **B52** (1995) 4643.
- [46] N.F. Mott, and E.A. Davis: *Electron Processes in Noncrystalline Materials* (Clarendon, Oxford, 1979); B.I. Shklovskii, and A.L. Efros: *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [47] K. Arushanov, K.G. Lisnov, U. Malang, Ch. Kloc, and E. Bucher: *Phys. Rev.* **B56** (1997) 1005.
- [48] T. Suemasu, K. Takakura, M. Tanaka, T. Fujii, and F. Hasegawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) L333.
- [49] I. Nishida: *Phys. Rev.* **B7** (1973) 2710.
- [50] M. Komabayashi, K. Hijikata, and S. Ido: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 331.
- [51] T. Morimura, N. Frangis, G. van Tendeloo, J. van Landuyt, M. Hasaka, and K. Hisatsune: *J. Electron. Microscopy* **46** (1997) 221.
- [52] K. Irmischer, W. Gehlhoff, Y. Tomm, H. Lange, and V. Alex: *Phys. Rev.* **B55** (1997) 4417.
- [53] 鵜殿治彦、関根正美、菊間勲: 第 60 回応用物理学会学術講演会講演予稿集 (1999) p775.
- [54] H. Udono, and I. Kikuma: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) L225.
- [55] 高久忍、鵜殿治彦、関根正美、菊間勲: 第 48 回応用物理学会学術講演会講演予稿集 (2001) p1310.
- [56] Y. Isoda, Y. Shinohara, Y. Imai, I.A. Nishida, and O. Ohashi: *J. Jpn. Inst. Metals* **63** (1999) 391.
- [57] T. Kojima, N. Hiroyama, and M. Sakata: *J. Mater. Sci. Soc. Jpn.* **28** (1991) 252.
- [58] T. Kojima: *Phys. Status Solidi a* **111** (1989) 233.
- [59] Y. Isoda, T. Ohkoshi, I. Nishida, H. Kaibe: *J. Mater. Sci. Soc. Jpn.* **25** (1989) 311.
- [60] Y. Tomm, L. Ivaneko, K. Irmischer, St. Brehme, W. Henrion, I. Sieber, and H. Lange: *Mater. Sci. Engineer.* **B37** (1996) 215.
- [61] J. Tani, and H. Kido: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 2717.
- [62] T. Tokiai, T. Uesugi, and K. Koumoto: *J. Ceram. Soc. Jpn.* **103** (1995) 670.
- [63] J. Tani, and H. Kido: *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 464.
- [64] J. Tani, and H. Kido: *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 1408.
- [65] H. Nagai, I. Maeda, S. Katsuyama, and K. Majima: *J. Jpn. Soc. Powder Metal.* **41** (1994) 560.
- [66] J. Tani, and H. Kido: *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 5810.

- [67] M. Ito, H. Nagai, S. Katsuyama, and K. Majima: *J. Alloy. Compd.* **315** (2001) 251.
- [68] E. Arushanov, Ch. Kloc, and E. Bucher: *Phys. Rev.* **B50** (1994) 2653.
- [69] Y. Isoda, I.A. Nishida, and O. Ohashi: *J. Jpn. Inst. Metals* **63** (1999) 1372.
- [70] C.A. Dimitriadis, J.H. Werner, S. Logothetidis, M. Stutzmann, J. Weber, and R. Nesper: *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 1726.
- [71] J.L. Regolini, F. Trincat, I. Berbezier, and Y. Shapira: *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 956.; J.L. Regolini, F. Trincat, I. Sagnes, Y. Shapira, G. Bremond, and D. Bensahel: *IEEE Trans. Electron Devices* **39** (1992) 200.
- [72] D.J. Oostra, C.W.T. Bulle-Lieuwma, D.E.W. Vandenhoudt, F. Felten, and J.C. Jans: *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 4347.
- [73] E. Arushanov, Ch. Kloc, H. Hohl, and E. Bucher: *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 5106.
- [74] H. von Kaenel, U. Kafader, P. Sutter, N. Onda, H. Siringhaus, E. Mueller, U. Kroll, C. Schwarz, and S. Goncalves-Donto: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **320** (1994) 73.
- [75] D.H. Tassis, C.L. Mitsas, T.T. Zorba, C.A. Dimitriadis, O. Valassiades, D.I. Siapkias, M. Angelakeris, P. Pouloupoulos, and N.K. Flevaris: *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 962.
- [76] P. Muret, and I. Ali: *J. Vac. Sci. Technol.* **B16** (1998) 1663.
- [77] T. Takada, Y. Makita, T. Shima, T. Banba, K. Shikama, H. Sanpei, M. Hasegawa, A. Sandhu, Y. Hoshino, H. Katsumata, and S. Uekusa: *Nucl. Instrum. Method. Phys. Res.* **B147** (1999) 337.
- [78] Y. Maeda, K. Miyake, and K. Ohashi: *Rev. Laser Engineer.* **28** (2000) 93.
- [79] S. Song, K. Mimura, and M. Isshiki: *J. Jpn. Inst. Metals* **63** (1999) 753.; A. Heinrich, G. Behr, H. Griessmann, S. Teichert, and H. Lange: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **478** (1997) 255.
- [80] M. Komabayashi, K. Hijikata, and S. Ido: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 1118.
- [81] J. Tani, and H. Kido: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 1054.
- [82] Y. Imai, M. Mukaida, and T. Tsunoda: *Thin Solid Films* **381** (2001) 176.
- [83] K. Radermacher, S. Mantl, Ch. Dieker, and H. Lueth: *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 2145.
- [84] T.D. Hunt, B.J. Sealy, K.J. Reeson, R.M. Gwilliam, K.P. Homewood, R.J. Wilson, C.D. Meekison, and G.R. Booker: *Nucl. Instrum. Method. Phys. Res.* **B74** (1993) 60.
- [85] X.W. Lin, R. Maltez, M. Behar, Z. Liliental-Weber, and J. Washburn: *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 4382.
- [86] D.H. Zhu, Y.G. Chen, and B.X. Liu: *Phys. Status Solidi a* **152** (1995) 467.
- [87] N. Kobayashi, H. Katsumata, H.L. Shen, M. Hasegawa, Y. Makita, H. Shibata, S. Kimura, A. Obara, S. Uekusa, and T. Hatano: *Thin Solid Films* **270** (1995) 406.
- [88] S. Jin, X.N. Li, Z. Zhang, C. Dong, Z.X. Gong, H. Bender, and T.C. Ma: *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 3306.
- [89] Y. Maeda, T. Fujita, T. Akita, K. Umezawa, and K. Miyake: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **486** (1998) 329.
- [90] M.G. Grimaldi, S. Coffa, C. Spinella, F. Marabelli, M. Galli, L. Miglio, and V. Meregalli: *J. Lumin.* **80** (1999) 467.
- [91] R.I. Batalov, R.M. Bayazitov, E.I. Terukov, V.Kh. Kudoyarove, G. Weiser, and H. Kuehne: *Semiconductors* **35** (2001) 1320.
- [92] V. Darakchieva, M. Baleva, M. Surtchev, and E. Goranova: *Phys. Rev.* **B62** (2000) 13057.
- [93] H.C. Cheng, T.R. Yew, and L.J. Cheng: *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 5246.
- [94] C.A. Dimitriadis, and J.H. Werner: *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 93.
- [95] K.M. Geib, J.E. Mahan, R.G. Long, M. Nathan, and G. Bai: *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 1730.
- [96] J. Alvarez, J.J. Hinarejos, E.G. Michel, J.M. Gallego, A.L. Vazquez de Parga, J. de la Figuera, C. Ocal, and R. Miranda: *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 99.
- [97] J.M. Gay, P. Stocker, and F. Rethore: *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 8169.
- [98] N. Jedrecy, Y. Zheng, A. Waldhauer, M. Sauvage-Simkin, and R. Pinchaux: *Phys. Rev.* **B48** (1993) 8801.

- [99] P. Muret, K. Lefki, T.T.A. Nguyen, A. Cola, and I. Ali: *Semicond. Sci. Technol.* **9** (1994) 1395.
- [100] W.Z. Shen, W.G. Tang, Z.Y. Li, S.C. Shen, and L.W. Wang: *Phys. Status Solidi b* **187** (1995) 511.
- [101] M. Hasegawa, N. Kobayashi, and N. Hayashi: *Surf. Sci.* **357/358** (1996) 931.
- [102] R. Ni, L. Wang, Q. Shen, and C. Lin: *J. Trace Microprobe Tech.* **15** (1997) 541.
- [103] J. Chrost, J.J. Hinarejos, P. Segovia, E.G. Michel, and R. Miranda: *Surf. Sci.* **371** (1997) 297.
- [104] A.K. Sina, R.B. Marcus, T.T. Sheng, and S.E. Haszko: *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 3637.
- [105] R.T. Tung, J.M. Poate, J.C. Beam, J.M. Gibson, and D.C. Jacobson: *Thin Solid Films* **93** (1982) 77.
- [106] W.K. Chu, S.S. Lau, J.W. Mayer, H. Mueller, and K.N. Tu: *Thin Solid Films* **25** (1975) 393.
- [107] L.T. Vinh, J. Chevrier, and J. Derrien: *Phys. Rev.* **B46** (1992) 15946.
- [108] L. Wang, L. Quin, Y. Zheng, W. Shen, X. Chen, X. Lin, C. Lin, and S. Zou: *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 3105.
- [109] M. Tanaka, Y. Kumagai, T. Suemasu, and F. Hasegawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 3620.
- [110] T. Koga, A. Brigh, T. Suzuki, K. Shimada, H. Tatsuoka, and H. Kuwabara: *Thin Solid Films* **369** (2000) 248.
- [111] T. Suemasu, M. Tanaka, T. Fujii, S. Hashimoto, Y. Kumagai, and F. Hasegawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L1225.
- [112] H.Ch. Schaefer, B. Roesen, H. Moritz, A. Rizzi, B. Lengeier, H. Lueth, and D. Gerthsen: *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 2271.
- [113] X. Chen, L. Wang, Q. Shen, R. Ni, and C. Lin: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2858.
- [114] A. Rizzi, B.N.E. Roesen, E. Freundt, Ch. Dieker, and H. Lueth: *Phys. Rev.* **B51** (1995) 17780.
- [115] D.H. Tassis, C.L. Mitsas, T.T. Zorba, M. Angelakeris, C.A. Dimitriadis, O. Valassiades, D.I. Siapkias, and G. Kiriakidis: *Appl. Surf. Sci.* **102** (1996) 178.
- [116] B.Y. Tsaur, D.J. Silversmith, R.W. Mountain, L.S. Hung, S.S. Lau, and T.T. Sheng: *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 5243.
- [117] D.H. Tassis, C.A. Dimitriadis, E.K. Polychroniadis, J. Brini, and G. Kamarinos: *Semicond. Sci. Technol.* **14** (1999) 967.
- [118] D.R. Peale, R. Haight, and F.K. LeGoues: *Thin Solid Films* **264** (1995) 28.
- [119] M. Libezny, J. Poortmans, J. Dekoster, S. Degroote, A. Vantomme, B.G.M. DeLange, G. Langouche, and J. Nijs: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **387** (1995) 407.
- [120] H. Chen, P. Han, X.D. Huang, L.Q. Hu, Y. Shi, and Y.D. Zheng: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 1912.
- [121] S. Teichert, R. Kilper, T. Franke, J. Erben, P. Haeusseler, W. Henrion, H. Lange, and D. Panknin: *Appl. Surf. Sci.* **91** (1995) 56.
- [122] K. Okajima, C. Wen, M. Ihara, I. Sakata, and K. Yamada: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 781.
- [123] C.N. McKinty, A.K. Kewell, J.S. Sharpe, M.A. Lourenco, T.M. Butler, R. Valizadeh, J.S. Colligon, K.J. Reeson, and K.P. Homewood: *Nucl. Instrum. Method. Phys. Res.* **B161-163** (2000) 922.
- [124] O.P. Karpenko, C.H. Olk, S.M. Yalisove, J.F. Mansfield, and G.L. Doll: *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 2202.
- [125] T. Yoshitake, T. Nagamoto, and K. Nagayama: *J. Mater. Sci. Lett.* **18** (1999) 1755.
- [126] Z. Liu, M. Okoshi, and M. Hanabusa: *J. Vac. Sci. Technol.* **A17** (1999) 619.
- [127] M. Fanciulli, A. Zenkevich, G. Weyer, C. Vanzini, E. Tresso, and M. Baricco: *Micron. Electron. Engineer.* **55** (2001) 233.
- [128] M. Tyunina, J. Levoska, and S. Leppavuon: *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 2901.; M. Lorenz, H. Hochmuth, K. Natusch, H. Boerner, G. Lippoid, K. Kreher, and W. Schmitz: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 3332.
- [129] J.P. Andre, H. Alaoui, A. Deswarte, Y. Zheng, J.F. Petroff, X. Wallart, and J.P. Nys: *J. Cryst. Growth* **144** (1994) 29.
- [130] J.Y. Natoli, I. Berbezier, A. Ronda, and J. Derrien: *J. Cryst. Growth* **146** (1995) 444.
- [131] L. Luo, C.E. Zybilla, H.G. Ang, S.G. Lim, D.H.C. Chua, J. Lin, A.T.S. Wee, and K.L. Tan: *Thin Solid Films* **325**

- (1998) 87.
- [132] M. Mukaida, I. Hiyama, T. Tsunoda, and Y. Imai: *Thin Solid Films* **381** (2001) 214.
 - [133] K. Akiyama, S. Ohya, H. Takano, N. Kieda, and H. Funakubo: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) L460.
 - [134] 秋山賢輔、大屋誠志郎、熊谷正夫、沼田乾、小沼誠司、藪田湖納美、木枝暢夫、舟窪浩: 第 48 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 (2001) p1305.
 - [135] Ch. Kloc, E. Arushanov, M. Wendl, H. Hohl, U. Malang, U. Malang, and E. Bucher: *J. Alloy. Compd.* **219** (1995) 93.
 - [136] S. Brehme, L. Ivanenko, Y. Tomm, G.-U. Reinsperger, P. Stauss, and H. Lange: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **402** (1996) 355.
 - [137] A. Heinrich, G. Behr, H. Griessmann, S. Teichert, and H. Lange: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **478** (1997) 255.
 - [138] E. Arushanov, E. Bucher, Ch. Kloc, O. Kulikova, L. Kulyuk, and A. Siminel: *Phys. Rev.* **B52** (1995) 20.
 - [139] 倉本護、野瀬康男、百瀬与志美、斎藤啓介、荒木弘安、立岡浩一、桑原弘: 第 48 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 (2001) p1309.
 - [140] 西田勲夫: 第 1 回環境半導体シンポジウム講演予稿集 (1999) p6.
 - [141] K. Matsubara, K. Nagao, K. Kishimoto, H. Anno, and T. Koyanagi: *Thin Solid Films* **381** (2001) 138.
 - [142] T. Suemasu, Y. Iikura, T. Fujii, K. Takakura, N. Hiroi, and F. Hasegawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L620.
 - [143] R. Sauer, J. Weber, J. Stolz, E.R. Weber, K.-H. Kuesters, and H. Alexander: *Appl. Phys.* **A36** (1985) 1.
 - [144] S. Brehme, P. Lengshfeld, P. Stauss, H. Lange, and W. Fuhs: *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 3187.
 - [145] H.-U. Nissen, E. Mueller, H.R. Deller, and H. von Kaenel: *Phys. Status. Solidi a* **150** (1995) 395.

第3章 Si/Fe 多層膜法による[100]配向 β -FeSi₂連続膜の成長[1, 2]

Si 基板上への β -FeSi₂ 膜の成長は、IBS 法など様々な方法で試みられているが、得られた β -FeSi₂ 膜の殆どは多結晶である[3-7]。RDE 法[8-10]や MBE 法[11]で Si(001)基板上へ[100]配向 β -FeSi₂ 薄膜を成長出来る。 β -FeSi₂ の結晶性を向上させ、XRD や PL 強度やそれらの半値幅を改善するには 800°C 以上の高温アニールが効果的なことが最近分かってきた[12]。しかしながら、高温アニールを行うと成長した β -FeSi₂ 膜は島状に凝集してしまう。しかし β -FeSi₂ 膜の結晶性向上のためには、高温アニールが必要不可欠であるので、凝集が起こらないような成長方法を見いだす必要がある。

本章では、高温アニールでも安定な[100]配向 β -FeSi₂ 連続膜の成長を目的として実験を行った。そして、Si(001)基板上へ蒸着した Si/Fe 多層膜をアニールすることで β -FeSi₂ 膜を成長し、 β -FeSi₂ の凝集を抑制するための SiO₂ 保護膜と成長する β -FeSi₂ の配向性を制御するために、RDE 法で成長した[100]配向 β -FeSi₂ テンプレートを導入して、その効果を調べた。

3-1 Si(001)基板上への β -FeSi₂連続膜の直接成長

3-1-1 実験

β -FeSi₂の成長は、イオンポンプを用いたMBE装置で行った。本研究で用いた実験装置を図3-1に示す。本装置は成長室と試料交換室の2室で構成されている。排気装置としては成長室に排気速度400 l/sのノーブルイオンポンプ及びクライオポンプ、液体窒素シュラウドを使用し、到達真空度は 1×10^{-9} Torrである。試料交換室は大気圧より 10^{-7} Torr台までは排気速度360 l/sのターボ分子ポンプで、その後は排気速度60 l/sのノーブルイオンポンプで排気され 5×10^{-7} Torrに保持されている。原料の10N-Siと4N-Feは電子銃(electron gun)を使って蒸着した。Si及びFeの蒸着速度はElectron Impact Emission Spectroscopy (EIES) センサを使いInficon社製のSentinel IIIを用いて制御した。またSiのp型ドーピングに用いるためのHBO₂を蒸着するためのクヌードセル(Knudsen cell; K-

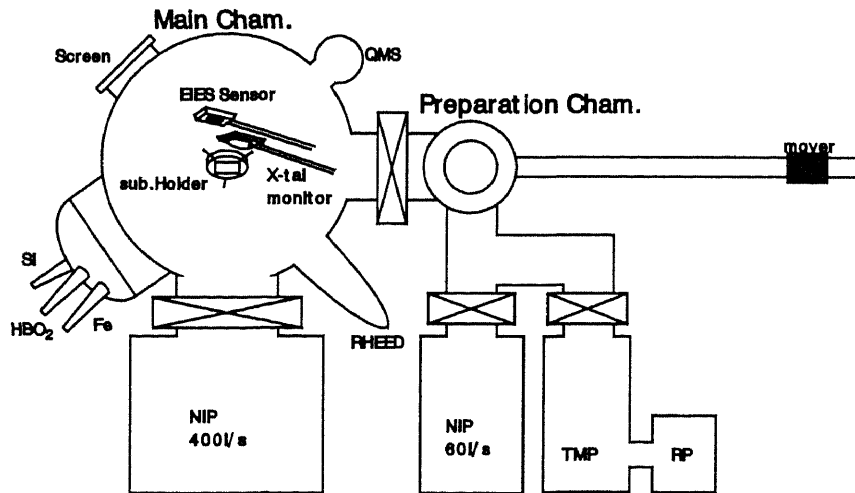


図 3-1 : MBE 成長装置

表 3-1 : RCA 法による Si 基板の洗浄方法

	行程	時間	洗浄目的
1	アセトン超音波洗浄	10分	有機物
2	メタノール超音波洗浄	10分	有機物
3	純水超音波洗浄	5分	
4	HF/H ₂ O (1/1)エッチング	30秒	自然酸化膜除去
5	純水リンス		
6	HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O (1/1/4)ボイル	5分	金属(基板表面)
7	純水リンス		
8	HF/H ₂ O (1/1)エッチング	30秒	酸化膜、金属(酸化膜中)
9	純水リンス		
10	NH ₃ /H ₂ O ₂ /H ₂ O (1/1/4)ボイル	5分	パーティクル、有機物
11	純水リンス		

cell)と成長中の表面状態を観察するための 30 keV の Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)も装備されている。

成長には p 型 Si(001)基板($\rho=4-6 \Omega\text{cm}$, $20\times 20\times 0.68 \text{ mm}^3$)を用い、洗浄後、RCA 法で保護酸化膜を形成しチャンバー内に導入した。RCA 法による Si 基板洗浄方法を表 3-1 に示す[13]。その後、 850°C で 30 分間のサーマルクリーニングを行い、保護酸化膜を除去し Si(001) $2\times 1/1\times 2$ RHEED パターンが現れることで清浄表面が得られていることを確認した。基板清浄化後、Si(1.6 nm)/Fe(0.5 nm)層を 45 周期、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜厚に換算して 72 nm となるように、基板温度 100°C にて蒸着した。蒸着時の基板温度は $\epsilon\text{-FeSi}$ や $\gamma\text{-FeSi}_2$ 等の Fe 関連シリサイドが形成されない温度を選んだ。Fe と Si の膜厚は $\beta\text{-FeSi}_2$ の化学量論組成比となるように設定した。Si 及び Fe の蒸着速度は EIES センサーで制御し、それぞれ 0.12 nm/min と 0.6 nm/min とした。Si/Fe 多層膜蒸着後、基板をチャンバーから取り出し、約 100 nm の SiO_2 保護膜を電子ビーム蒸着にて形成した。また、比較のために SiO_2 保護膜を蒸着しない試料も用意した。最後に、 $\beta\text{-FeSi}_2$ を成長するために Ar 中で 800°C から 900°C で 3 時間のアニールを行った。成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ は、XRD 及び Scanning Electron Microscope (SEM)、TEM にて結晶性を評価した。

3-1-2 結果と考察

SiO_2 保護膜を蒸着していない Si/Fe 多層膜を 800°C アニールした試料の SEM 像を図 3-2 に示す。 $\beta\text{-FeSi}_2$ は Si(001)上では 500°C 程度から成長する[14]。しかし XRD 強度は非常に弱く、アニール温度を高くすると増加する。一方で、アニール温度が高いほど $\beta\text{-FeSi}_2$ の凝集も顕著になってくることが分かっている。 800°C アニールによって図 3-2 のように $\beta\text{-FeSi}_2$ が凝集している。

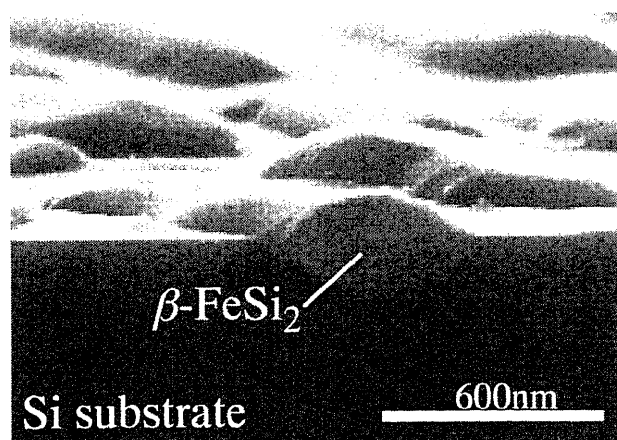


図 3-2 : 多層膜法で成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ の SEM 像

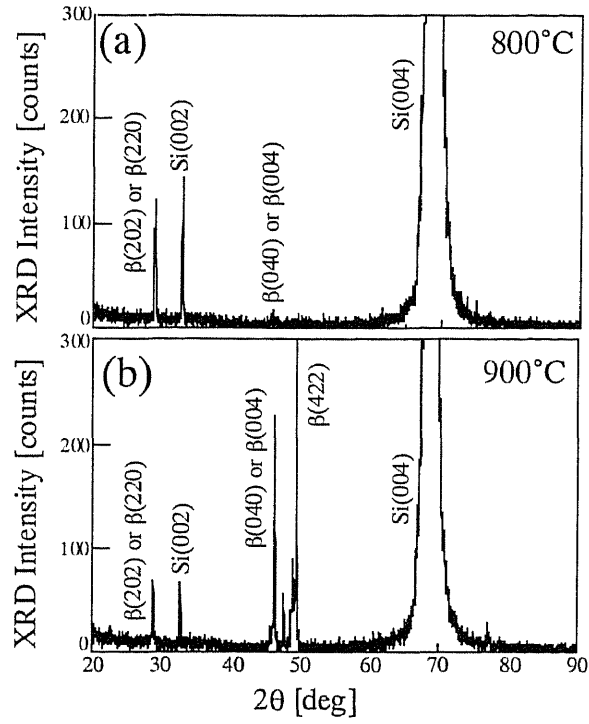


図 3-3 : 多層膜法で成長した β -FeSi₂の XRD パターン
(a)800°Cアニール、(b)900°Cアニール

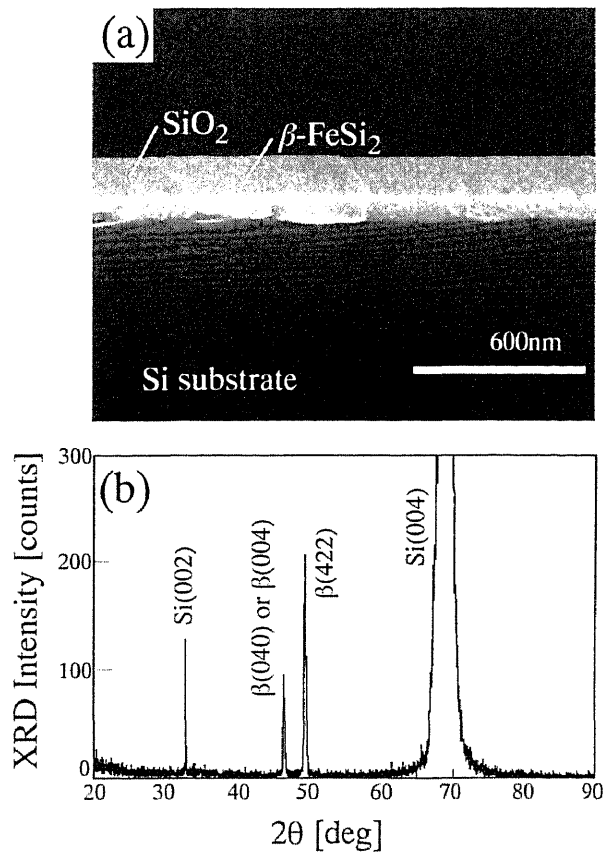


図 3-4 : SiO₂ 保護膜を導入し多層膜法で成長した β -FeSi₂の
(a)断面 SEM 像と(b)XRD パターン

成長した β -FeSi₂ 膜の結晶性については図 3-3(a)及び(b)に示すように、800°C 及び 900°C アニール後の XRD パターンは大きく異なっている。800°C アニール後の XRD パターンは β -FeSi₂(202)または(220)面からの回折ピークが支配的で、Si(001)面上に β -FeSi₂[101]または[110]方向が垂直に成長している。しかし、900°C アニール後の XRD パターンは 3 種類の異なった β -FeSi₂ に関するピークが観察され、Si 基板上での配向性は観られない。これは、高温では β -FeSi₂ は変形しやすく、Si と β -FeSi₂ の格子不整合による界面エネルギーを減らし、両物質の接触面積を減らすように β -FeSi₂ が凝集するためと考えられる。CaF₂ 上に成長した CoSi₂ エピタキシャル膜(< 5 nm)は、CaF₂/CoSi₂/CaF₂ 構造にすることで CoSi₂ 膜の凝集を抑えることが出来ることが知られている[15]。そこで、Si/Fe 多層膜を固い膜で覆うことでアニールによる β -FeSi₂ の凝集を抑制できると類推し、 β -FeSi₂ と反応しない SiO₂ を保護膜として選んだ。SiO₂ 保護膜を蒸着した Si/Fe 多層膜を 800°C アニールした試料の(a) SEM 像と(b) XRD パターンを図 3-4 に示す。 β -FeSi₂ は高温アニール後も凝集せずに β -FeSi₂ 膜となっている。これは、SiO₂ 保護膜が β -FeSi₂ の凝集を抑制したためと考えられる。しかし、SiO₂ 保護膜を用いて成長した β -FeSi₂ の XRD パターン(図 3-4(b))は、保護膜を用いなかった β -FeSi₂ のそれとは異なっている。また、この試料の平面 TEM 像と回折像を図 3-5 に示す。回折像に様々な面からの回折スポットが観察されていることから、多結晶であることが分かる。さらに、それぞれのグレインの粒径は約 100 nm であることが分かる。Si/Fe 多層膜をアニールするだけでは、 β -FeSi₂ の配向性を制御することが難しいと思われる。

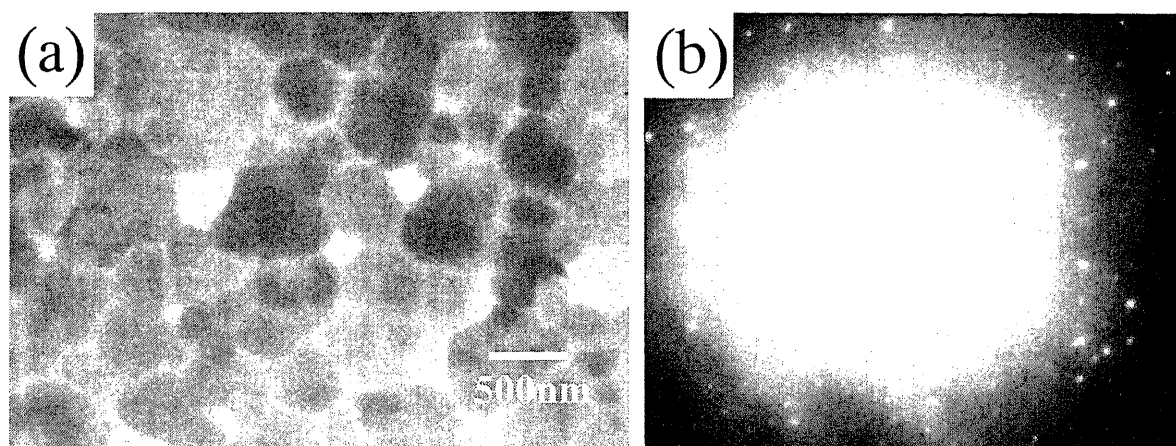


図 3-5 : SiO₂ キャップ層を導入し多層膜法で成長した β -FeSi₂ の(a)平面 TEM 像と(b)回折像

3-2 テンプレートを用いた[100]配向膜の成長

3-1 節で、SiO₂保護膜を用いることによって、高温アニールによるβ-FeSi₂の凝集が抑制されることが分かった。しかし、成長したβ-FeSi₂は多結晶で Si(001)基板との配向性はなかった。そこで、3-2 節では RDE 法で成長した[100]配向β-FeSi₂膜をテンプレートとして用いることで、その上に成長するβ-FeSi₂配向性の制御について検討した。

3-2-1 実験

多層膜法による膜の詳しい成長方法については 3-1-1 で示した。成長には p 型 Si(001)基板(ρ=4-6 Ωcm, 20×20×0.68 mm³)を用いた。基板清浄化後、基板温度 470°C にて Fe を蒸着し 20 nm の[100]配向β-FeSi₂膜を RDE 成長した[10, 16]。as-grown のβ-FeSi₂膜と、これを真空中で 850°C で 30 分アニールしたβ-FeSi₂膜をテンプレートとした。アニール後のβ-FeSi₂テンプレートは Si(001)基板上に[100]配向しており、アニールによって島状に凝集し、その表面は平坦になっている。β-FeSi₂テンプレート上に多層膜法によってβ-FeSi₂膜厚に換算して 72 nm となるように、基板温度 100°C にて蒸着した。Si/Fe 多層膜蒸着後、SiO₂保護膜を電子ビーム蒸着にて形成し、最後にβ-FeSi₂を成長するために真空中で 800°C から 900°C で 3 時間のアニールを行った。成長したβ-FeSi₂は、XRD 及び SEM、TEM にて結晶性を評価した。

3-2-2 結果と考察

RDE 法で 20 nm のβ-FeSi₂膜を成長した(a) as-grown 及び(b) その試料を真空中で 850°C で 30 分アニールしたときの SEM 像と(c) XRD パターンを図 3-6 に示す。RDE 法で成長した場合でもアニールによってβ-FeSi₂膜が凝集していることが分かる。多層膜法では成長したβ-FeSi₂膜は多結晶だった。しかし、この場合、図 3-6 (c)から分かるようにβ-FeSi₂膜はアニール後も Si(001)基板上に[100]配向している。この結晶性の違いは RDE 法と多層膜法とではβ-FeSi₂の成長初期段階に違いがあるためと考えられる。多層膜法では、アニール中に非晶質の Si/Fe 多層膜内でβ-FeSi₂成長核が形成されるために、配向性を持って成長出来ないと考えられる。それに対し、RDE 法では Si 表面でβ-FeSi₂核形成が起こるため、β-FeSi₂(100)//Si(001)の配向関係が保たれると考えられる。さらに、RDE

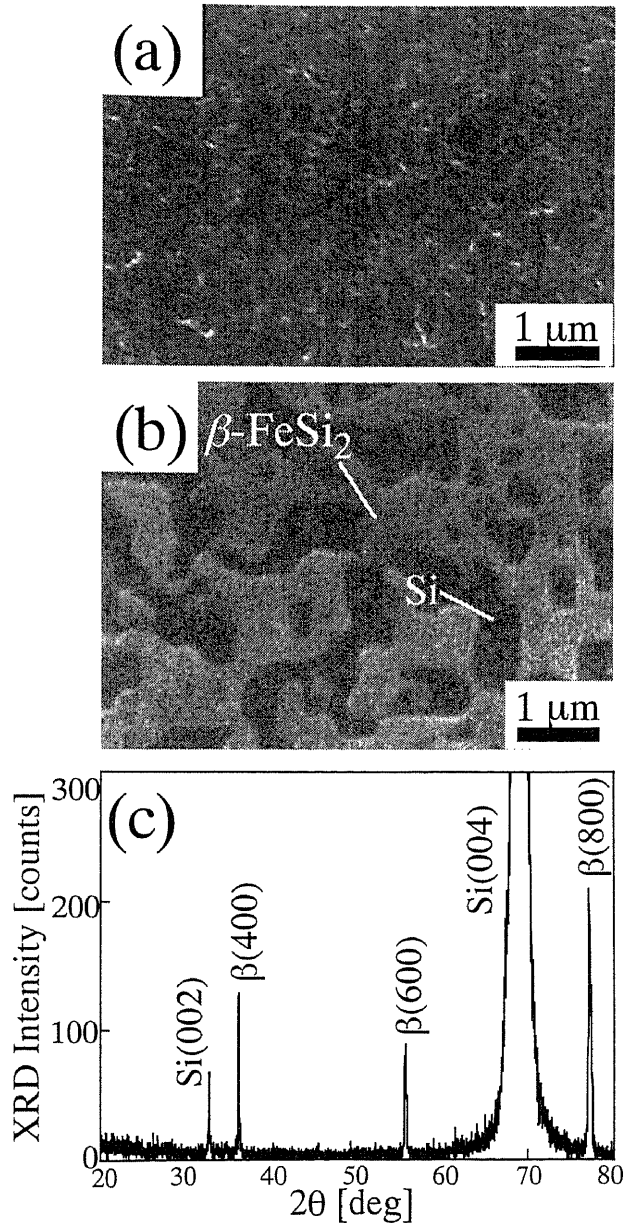


図 3-6 : RDE 法で成長した β -FeSi₂ 膜の(a)as-grown と(b)850°C アニール後の SEM 像及び(c)XRD パターン

法でも β -FeSi₂ の XRD 強度はアニールによって増加することが分かっている。そこで β -FeSi₂ の配向性を制御するために、RDE 法で成長した β -FeSi₂ 膜を 850°C で 30 分アニールした[100]高配向 β -FeSi₂ 島をテンプレートとして、多層膜法での成長を試みた。RDE 法による β -FeSi₂ 島状テンプレートと SiO₂ 保護膜を用いた Si/Fe 多層膜を 800°C で 3 時間アニールした試料の(a) SEM 像及び(b) XRD パターンを図 3-7 に示す。Si(001)面上に[100]配向して成長した β -FeSi₂ 連続膜が得られることが分かる。これは、RDE 法で成長した β -FeSi₂ テンプレートが、Si/Fe 多層膜が β -FeSi₂ に成長する際の種結晶となっているため、アニールによって

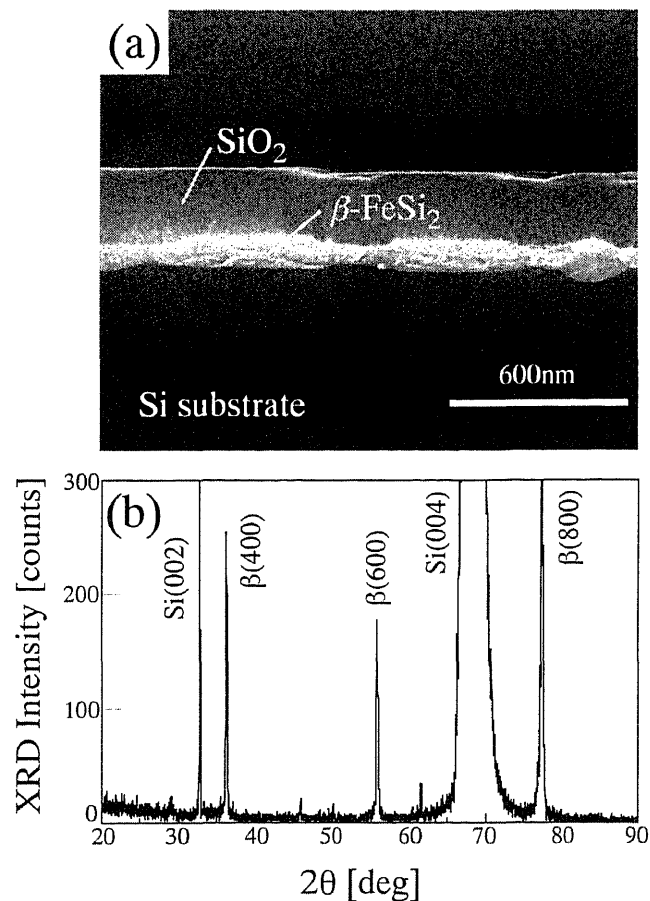


図 3-7 : SiO₂ 保護膜と凝集したβ-FeSi₂ テンプレートを導入し多層膜法で成長したβ-FeSi₂ 膜の(a)断面 SEM 像と(b)XRD パターン

β-FeSi₂ 島が繋がって膜になっていると考えられる。高分解能 SEM 観察から、それぞれのβ-FeSi₂ 島が繋がっている様子が分かる。また、SiO₂ 保護膜はβ-FeSi₂ 膜がアニールによって凝集するのを抑制していることが分かる。これらの結果から、RDE 成長したβ-FeSi₂ 島は Si/Fe 多層膜法に於いて[100]高配向したβ-FeSi₂ を成長するためのテンプレートとして効果的であることが分かった。しかし、β-FeSi₂/Si 界面は島状のβ-FeSi₂ テンプレートのために荒れてしまった。

そこで、比較的界面が平坦で一様な膜になっている as-grown のβ-FeSi₂ 膜(20 nm)をテンプレートとして用いてみた。as-grown のβ-FeSi₂ 膜をテンプレートとした上に Si/Fe 多層膜を 800°C で 3 時間アニールした試料の(a)SEM 像及び(b)XRD パターンを図 3-8 に示す。図を見ると分かるように as-grown のβ-FeSi₂ 島をテンプレートとした時よりもβ-FeSi₂/Si 界面の平坦性が改善されている。また、XRD パターンから成長したβ-FeSi₂ 膜は Si(001)基板上に[100]配向して成長している

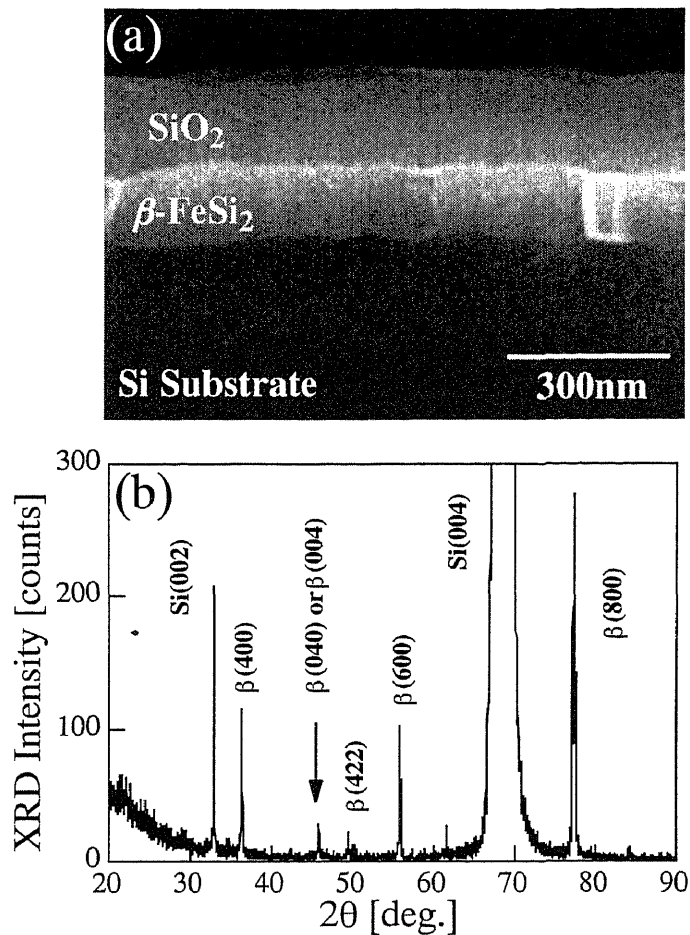


図 3-8 : SiO₂ 保護膜と平坦な β-FeSi₂ テンプレートを導入し多層膜法で成長した β-FeSi₂ 膜の (a) 断面 SEM 像と (b) XRD パターン

ことが分かる。β-FeSi₂ 島状テンプレートを用いた場合に比べて β-FeSi₂/Si 界面が平坦な理由は、平坦な β-FeSi₂ テンプレートを用いた場合、Si/Fe 多層膜が β-FeSi₂ に結晶成長するときテンプレートとの界面から一様に始まるためと考えられる。

次に、平坦な β-FeSi₂ 膜をテンプレートとして成長した試料の平面 TEM 像を図 3-9(a)に示す。コントラストの黒い領域と白い領域に分かれている。コントラストの違う領域では、それぞれ図 3-9(b)及び(c)に示すような回折像が得られた。回折像から Si(001)面との配向関係を調べると、黒いコントラストの領域(b)では

$$\beta\text{-FeSi}_2(100)//\text{Si}(001) \quad \text{及び} \quad \beta\text{-FeSi}_2[010], \beta\text{-FeSi}_2[001]//\text{Si}[110]$$

であり、Nissen らが MBE 法で Si(001)基板上に成長した β-FeSi₂ から観察した回折パターンと同じで[17]、膜中の β-FeSi₂ は互いに 90°回転して成長している。一

方、白いコントラストの領域(c)では

$\beta\text{-FeSi}_2(110)\//\text{Si}(001)$ 及び $\beta\text{-FeSi}_2[001]\//\text{Si}[110]$

又は

$\beta\text{-FeSi}_2(101)\//\text{Si}(001)$ 及び $\beta\text{-FeSi}_2[010]\//\text{Si}[110]$

だった。このときの Si(001)基板とのエピタキシャル関係を図 3-10 に示す。このとき $\beta\text{-FeSi}_2$ は Si(001)基板から $\beta\text{-FeSi}_2[010]$ (or [001])方向に 2.5 % (or 3.0 %)の圧縮歪みを受けており $\beta\text{-FeSi}_2[110]$ (or [101])方向に 0.97% (or 0.63 %)の引張り歪みを受けている。

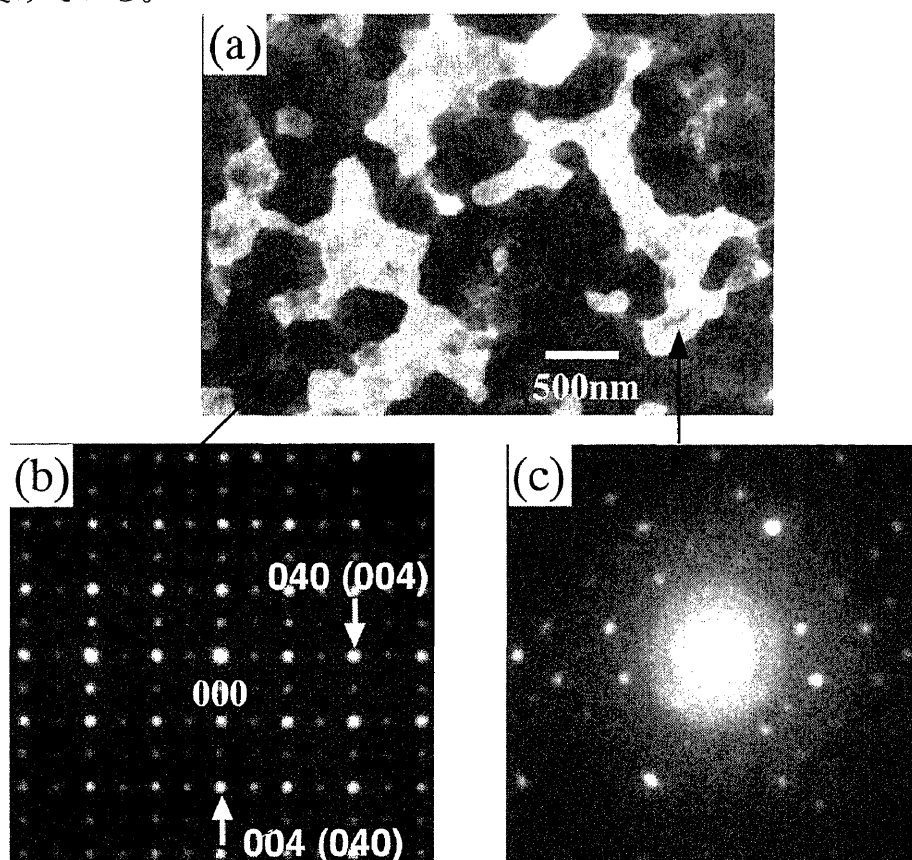


図 3-9 : 平坦な $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜をテンプレートとして成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜の (a)平面 TEM 像及び(b), (c)回折像

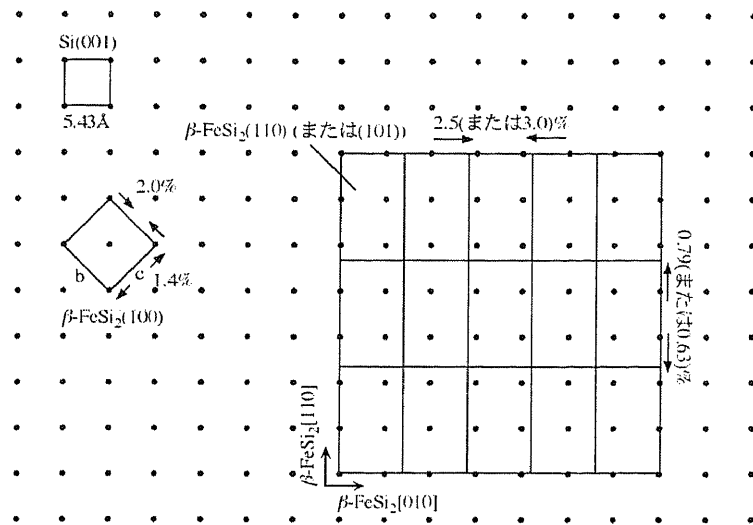


図 3-10 : コントラストの白い領域における $\beta\text{-FeSi}_2$ の $\text{Si}(001)$ 基板上でのエピタキシャル関係

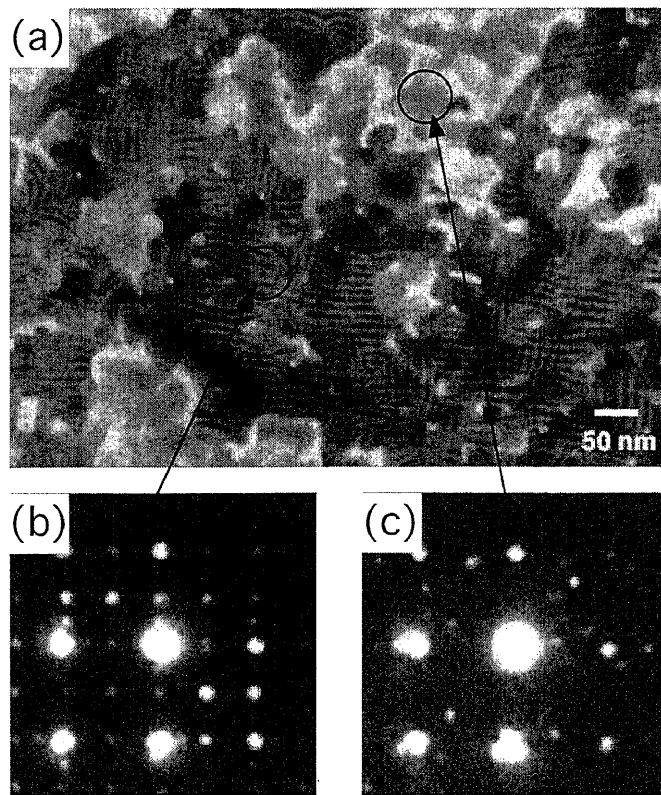


図 3-11 : RDE 法で成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜の
(a)平面 TEM 像及び(b), (c)回折像

このように、多層膜法で成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜がマルチドメインになった原因を調べるために RDE 法で成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ テンプレートの平面 TEM 観察を行った結果を図 3-11(a)に示す。多層膜法で成長後の TEM 像と同様にコントラストの異なる領域が観察された。それぞれの領域での回折像を図 3-11(b)及び(c)に示

す。黒いコントラストの領域(b)では Si と β -FeSi₂ からの moire 縞が観察される。 β -FeSi₂ のグレインサイズは 50-100 nm である。この領域での電子線回折像から β -FeSi₂ の配向関係は

β -FeSi₂(100)//Si(001) 及び β -FeSi₂[010], β -FeSi₂ [001]//Si[110]

であった。また、白いコントラストの領域(c)での回折像は Si 以外の回折スポットが不鮮明であり、 β -FeSi₂ の配向関係を調べることは出来なかった。このように、RDE 法で成長した β -FeSi₂ テンプレート自身のドメインが互いに 90°回転していることが、この上に多層膜法で成長した β -FeSi₂ の配向性を決定していると考えられる。

3-3 まとめ

Si(001)基板上に形成した Si/Fe 多層膜をアニールすることで β -FeSi₂ 膜を成長することが出来た。アニールの温度が 800°C 以上では β -FeSi₂ の結晶性が向上するものの、成長した β -FeSi₂ は島状に凝集してしまった。Si/Fe 多層膜上に SiO₂ 保護膜を蒸着すれば凝集を抑制することが出来るが、得られた β -FeSi₂ 膜は粒径が約 100 nm の多結晶で、多層膜法だけでは成長した β -FeSi₂ 膜の配向性を制御することが出来なかった。

そこで Si/Fe 多層膜法で β -FeSi₂ 連続膜を成長する際に、 β -FeSi₂ の配向性を制御するため、RDE 法で成長した[100]配向 β -FeSi₂ 膜をアニールしてテンプレートとして用いた。アニールによって凝集しているものの[100]配向した結晶性の良い β -FeSi₂ テンプレートを用いることで[100]配向 β -FeSi₂ 連続膜を成長することが出来た。しかし、成長後の β -FeSi₂/Si 界面の平坦性は悪かった。そこで RDE 成長後、アニールせず、as-grown の β -FeSi₂ 膜をテンプレートとして用いたところ β -FeSi₂/Si 界面が平坦な[100]配向 β -FeSi₂ 連続膜を成長することが出来た。平面 TEM 観察から、成長した β -FeSi₂ 膜はテンプレートの結晶性を引き継ぎ、200 nm 程度のグレインが互いに 90°回転してマルチドメインとなっていることが分かった。

第3章参考文献

- [1] T. Suemasu, N. Hiroi, T. Fujii, K. Takakura, and F. Hasegawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L878.
- [2] K. Takakura, T. Suemasu, N. Hiroi, and F. Hasegawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) L233.
- [3] Y. Maeda, T. Fujita, T. Akita, K. Umezawa, and K. Miyake: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **486** (1998) 329.
- [4] L.T. Vinh, J. Chevrier, and J. Derrien: *Phys. Rev.* **B46** (1992) 15946.
- [5] D.H. Tassis, C.L. Mitsas, T.T. Zorba, M. Angelakeris, C.A. Dimitriadis, O. Valassiades, D.I. Siapakas, and G. Kiriakidis: *Appl. Surf. Sci.* **102** (1996) 178.
- [6] P. Muret, and I. Ali: *J. Vac. Sci. Technol.* **B16** (1998) 1663.
- [7] O.P. Karpenko, C.H. Olk, S.M. Yalisove, J.F. Mansfield, and G.L. Doll: *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 2202.
- [8] J.E. Mahan, K.M. Geib, G.Y., Robinson, R.G. Long, X. Yan, G. Bai, M.A. Nicolet, and M. Nathan: *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 2126.
- [9] L. Wang, L. Qin, Y. Zheng, Q. Shen, X. Chen, X. Lin, C. Lin, and S. Zou: *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 3105.
- [10] M. Tanaka, Y. Kumagai, T. Suemasu, and F. Hasegawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 3620.
- [11] C. Lin, L. Wang, X. Chen, L.F. Chen, and L.M. Wang: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) 662.
- [12] T. Suemasu, Y. Iikura, T. Fujii, K. Takakura, N. Hiroi, and F. Hasegawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L620.
- [13] W. Kern, and S.A. Puotinen: *RCA Rev.* **31** (1970) 187.; A. Ishizaka, and Y. Shiraki: *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 666.; H. Morinaga: *OYO BUTSURI* **69** (2000) 568
- [14] J. Chrost, J.J. Hinarejos, P. Segovia, E.G. Michel, and R. Miranda: *Surf. Sci.* **371** (1997) 297.
- [15] M. Watanabe, S. Muratake, T. Suemasu, H. Fujimoto, S. Sakamori, M. Asada, and S. Arai: *J. Electro. Mater.* **21** (1992) 783.
- [16] T. Suemasu, M. Tanaka, T. Fujii, S. Hashimoto, and F. Hasegawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L1225.
- [17] H.-U. Nissen, E. Mueller, H.R. Deller, and H. von Kaenel: *Phys. Status. Solidi a* **150** (1995) 395.

第4章 Si/Fe 多層膜法で成長した β -FeSi₂ 連続膜の電気特性[1-3]

これまで、様々な方法で Si 基板上の β -FeSi₂ 膜の成長が試みられ、さらに膜の評価が行われてきた[4-9]。しかし、 β -FeSi₂ の基礎物性については、未だ分かっていないところが多い。例えば、 β -FeSi₂ の電気特性に関して、 β -FeSi₂ の伝導型はアンドープにも関わらず n 型、p 型の両方が報告されている。また、キャリア密度も室温で 10^{18} cm^{-3} 以上と非常に大きく、これらの起源は分かっていない。原料の Fe(4-5N)中に含まれる不純物(Co, Mn, Ni 等)がドーパントとして混入していることが考えられるが、質量分離を行って得た高純度の Fe⁺イオンを用いるイオン注入法で作製された β -FeSi₂ のキャリア密度も室温で 10^{18} cm^{-3} 程度と大きい。そのため、アンドープ β -FeSi₂ のキャリアの起源は不純物以外と考えられるが、はっきりしていない。

このような点を明らかにするためには単結晶 β -FeSi₂ や Si 基板上にエピタキシャル成長された β -FeSi₂ 膜が必要である。[100]配向 β -FeSi₂ 膜は RDE 法により成長可能であるが、結晶性向上のための高温アニールによって、 β -FeSi₂ は Si 基板上で島状に凝集してしまい、電気特性を評価できなかった[10]。前章で RDE 法で成長した[100]配向 β -FeSi₂ 膜をテンプレートとして Si/Fe 多層膜法によって、SiO₂ を保護膜としてアニールすることにより、凝集しない[100]配向 β -FeSi₂ 膜が成長可能なことが分かった[11]。従って、高温アニールによって電気特性も向上する可能性がある。そこで本章では多層膜法で成長したアンドープ[100]高配向 β -FeSi₂ 連続膜の電気特性を調べた。

4-1 高温アニールによる β -FeSi₂膜の電気特性改善

これまで、Si(001)基板の上に成長した β -FeSi₂膜のホール測定は、主にIBS法などによって作製された多結晶 β -FeSi₂について調べられている。これらの β -FeSi₂膜の移動度は一般的にn型、p型ともに室温で10 cm²/Vs程度、最高でも100 cm²/Vs以下だった。最近、n型では、移動度の最高値はスパッタ法によるSiとFeの同時蒸着によって作製された多結晶 β -FeSi₂膜から得られている[5]。この膜で得られた移動度の大きさは、室温で270 cm²/Vs、最高値は160 Kで470 cm²/Vsだった。しかしながら、これらの値は全て多結晶試料から得られたものであり、Si(001)基板の上に[100]配向して成長させた β -FeSi₂膜では結晶性が向上していると期待され、移動度はさらに大きくなると期待される。本節では、高温アニールによる[100]配向 β -FeSi₂膜の結晶性向上を目的に実験を行い、その電気特性をホール測定によって評価した。

4-1-1 実験

前章と同様、SiとFe蒸着用の電子銃を備えたMBE装置にて β -FeSi₂膜の成長を行った。実験に用いた基板はn型FZ-Si(001) ($\rho=2000\text{-}6000\ \Omega\text{cm}$, $20\times 20\times 0.35\ \text{mm}^3$)である。Si/Fe多層膜法による β -FeSi₂テンプレートとSiO₂保護膜を用いたSi(001)基板への[100]配向 β -FeSi₂膜の成長は3-2節で示したとおりである。まず、 β -FeSi₂膜の結晶方位を揃えるため、RDE法で20 nmの β -FeSi₂テンプレートを成長する。その後、テンプレートを含めた膜厚が90 nmとなるようにSi(1.6 nm)/Fe(0.5 nm)多層膜を蒸着する。この試料をチャンバーから取り出し、約100 nmのSiO₂保護膜を蒸着し、Ar雰囲気中で800°Cで3時間のアニールを行い[100]配向 β -FeSi₂膜を成長した。また、 β -FeSi₂膜の結晶性向上のために、それぞれ800°Cから900°Cで1時間の等時性アニール、900°Cで最長42時間の等温性アニールを行った。アニールの温度は β -FeSi₂から α -FeSi₂への相転移温度930°C以下とした。

試料の結晶性は θ -2 θ XRD測定によって評価した。また、 β -FeSi₂膜のキャリア密度と移動度の温度依存性をvan der Pauw法によるホール測定で調べた。電極にはPdを用い、真空蒸着にて形成した。

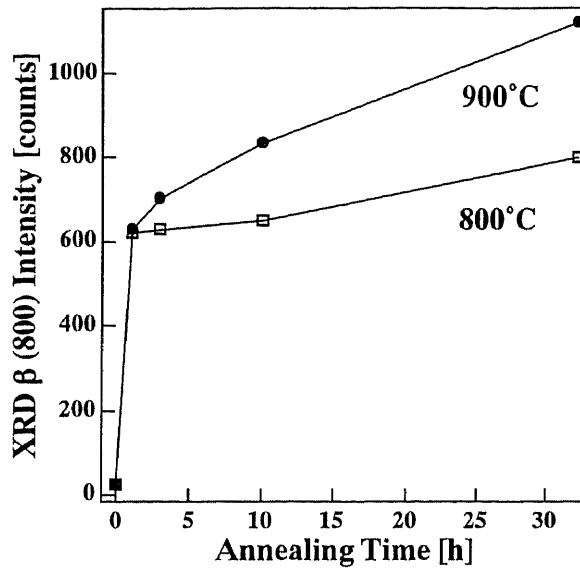


図 4-1 : XRD 強度のアニールによる変化

4-1-2 結果と考察

先ず、Si/Fe 多層膜法で成長した β -FeSi₂ の等温性アニールによる結晶性改善の様子を XRD 測定で調べた。SiO₂ 保護膜を蒸着後、800°C 及び 900°C で等温性アニールした試料の、 β -FeSi₂ (800)面からの回折ピーク強度変化を図 4-1 に示す。アニール開始後、1 時間くらいまでで XRD 強度は急激に増加し、その後、緩やかに増加を続けている。アニールによって Si/Fe 多層膜は 1 時間程度で β -FeSi₂ に結晶化し、その後、さらにアニールすることで結晶性が向上すると考えられる。アニールの温度が 800°C と 900°C の場合を比べると、XRD 強度が増加する様子が異なっている。高温でアニールすることで β -FeSi₂ の結晶性は、より速く向上すると考えられる。

次に、 β -FeSi₂ の結晶性が電気特性に与える影響を調べた。Si/Fe 多層膜を 800°C で 3 時間アニールして作製した SiO₂/ β -FeSi₂/Si 試料を starting sample として、さらに 800°C から 900°C で最長 42 時間のアニールを行い、ホール測定で β -FeSi₂ 膜のキャリア密度、移動度の温度特性を調べた。starting sample を 800°C と 850°C、900°C で 1 時間の等時性アニールを行った試料の電子密度、電子移動度の温度特性を図 4-2 に示す。また、900°C で 42 時間までの等時性アニールを行ったときの電子密度と電子移動度の温度特性も同図中に示す。ホール測定から、伝導型は何れも n 型だった。ここで、ホール電圧への n 型 Si 基板の影響を考慮する必要がある。室温付近では、 β -FeSi₂ のシート抵抗の大きさは $3 \times 10^4 \Omega$

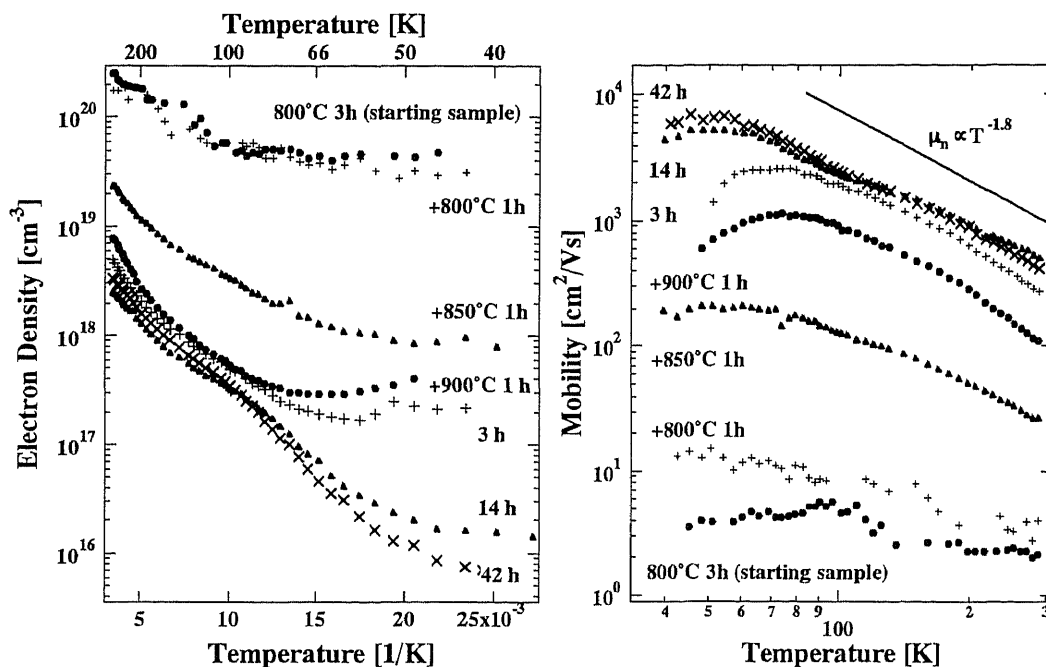


図 4-2: キャリア密度と移動度の温度特性

なので、基板のシート抵抗($2 \times 10^7 \Omega$)と比較すると3桁程小さく、基板の影響は無視することが出来る。低温では、 β -FeSi₂のキャリア密度が小さくなるが、42時間アニール後の試料でもシート抵抗の大きさは40 Kで $4 \times 10^5 \Omega$ であり、基板の影響は無視することが出来ると考えられる。

図 4-2 から分かるように、starting sampleの室温での電子密度は 10^{20} cm^{-3} 以上と非常に大きく、電子移動度も $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と小さい。800°Cで1時間のアニール後も、これらの値は大きく変化していない。しかしながら、アニールの温度が高くなると、電子密度は減少し、電子移動度は大きく増加した。900°Cで1時間アニール後は、電子移動度は、室温で $110 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、最高値は80 Kで $1100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ まで達している。これらの結果から、900°Cアニールが移動度の向上に非常に効果的であることが分かった。 β -FeSi₂球をSi中に埋め込んだときに強いPL発光($1.5 \mu\text{m}$ @ 77 K)が得られるためのアニール温度も900°Cであるが [12]、これ以上アニール温度を高くすると β -FeSi₂は金属である α -FeSi₂に相転移してしまうため、アニール温度を上げることは出来ない。

900°Cで、さらに長時間アニールを行うと電子密度は減少し、電子移動度は増加した。特に、42時間アニール後の電子移動度は、室温で $500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、最大値は46 Kで $6900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達している。この値は、これまで報告されているアンドープ β -FeSi₂の電子移動度の最大値よりも約15倍大きな値である。このよ

うに移動度が大きくなった原因は、次のように考えられる。アニール時間が 14 時間までは、試料温度が低温では電子密度は大きく減少し、それに伴って電子移動度は増加している。また、電子移動度が最大となる温度がアニール時間によって低温側に移っている。これから、低温側での電子の散乱機構はイオン性散乱が支配的と考えられ、アニールによって減少していると考えられる。おそらく、 β -FeSi₂ 中でドナーとなる点欠陥が存在し、これがアニールにより減少するために電子密度は減少し、電子移動度は増加するものと考えている。一方、試料温度が 100 K 以上では、アニール時間に対して電子密度が顕著には減少していない。このキャリアの起源は点欠陥や原料の Fe に含まれる不純物などが考えられるが、考察は次節で述べる。

4-1-3 まとめ

Si/Fe 多層膜法で作製した[100]配向アンドープ β -FeSi₂膜のアニールによる結晶性、電気特性の改善を調べた。XRD 及び、ホール測定からアニールによって膜の結晶性は向上し、 α -FeSi₂ に相転移しない最も高い温度、900°C でのアニールが有効であることが分かった。アニール後の試料の伝導型は全て n 型だった。900°C で 42 時間アニールを行った β -FeSi₂膜の電子移動度の最大値は 46 K で 6900 cm²/Vs で、これまで報告されている電子移動度の最大値よりも約 15 倍大きかった。電子密度は、アニールによって 2×10^{20} cm⁻³ から 3×10^{18} cm⁻³ に減少した。このキャリアの主な起源は点欠陥で、イオン性の散乱がアニールによって減少することで電子移動度が増加したと考えられる。

4-2 Si/Fe 比によるアンドープ β -FeSi₂ 膜の伝導型制御

多層膜法で成長したアンドープ[100]高配向 β -FeSi₂ 連続膜を 900°C で長時間アニールすることで室温での電子移動度が 500 cm²/Vs、最大値は 46 K で 6900 cm²/Vs に達し、これまで報告されている n 型 β -FeSi₂ で最大の移動度を示す試料を得ることが出来た。しかし、キャリア密度は室温で 10¹⁸ cm⁻³ 以上と依然として大きく、これらの起源は分からなかった。 β -FeSi₂ 中の Si と Fe の原子数比(Si/Fe 比)の化学量論組成比からのズレが電気特性に影響を与えるとの報告がある[13-16]。Si/Fe 多層膜法では、Si と Fe の膜厚を制御することで蒸着時の Si/Fe 比を変えることが出来る。そこで、本節では、Si/Fe 多層膜法に於いて蒸着時の Si/Fe 比を変化させ、電気特性への影響を調べた。

4-2-1 実験

成長装置は 3-1 節と同じ MBE 装置を用いた。成長用基板も前節と同じく n 型 FZ-Si(001) ($\rho=2000-6000 \Omega\text{cm}$, $20\times 20\times 0.35 \text{ mm}^3$)である。RDE 法にて 20 nm の β -FeSi₂ テンプレートを経由して Si/Fe 多層膜を蒸着した。この際、蒸着時の Si/Fe 比を Si/Fe 多層膜のそれぞれの膜厚を変化させることで 1.5 から 2.0 の間で変化させた。それぞれの Si, Fe 膜厚、多層膜周期を表 4-1 に纏めた。Si/Fe 多層膜蒸着後、SiO₂ 保護膜を約 100 nm 蒸着し、800°C で 3 時間のアニールによって β -FeSi₂ を成長させた。その後、結晶性改善のため 900°C で 14 時間のアニールを行った。成長した β -FeSi₂ 膜の結晶性は θ -2 θ XRD 測定にて評価した。また、 β -FeSi₂ 膜のキャリア密度と移動度を van der Pauw 法によるホール測定で調べた。

4-2-2 結果と考察

a) Si/Fe 比による伝導型の変化

800°C で 3 時間アニール後の β -FeSi₂ 膜の XRD パターンを図 4-3 に示す。組成比を大きく変化させたにもかかわらず、何れの試料からも β -FeSi₂ からの回折

表 4-1 : 成長した Si/Fe 多層膜厚と組成比の関係

Si/Fe 比	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0
Si (nm)	2.0	1.6	2.0	1.2	1.6	2.0
Fe (nm)	0.8	0.6	0.7	0.4	0.5	0.6
周期	28	42	36	63	50	42

のみが観察され、FeSi や α -FeSi₂からのピークは観られなかった。また、 β -FeSi₂の配向性 β -FeSi₂(100)//Si(001)は、900°Cアニール後も変化していなかった。

蒸着時の Si/Fe 比に対する室温での β -FeSi₂膜のキャリア密度を図 4-4 に示す。測定は、試料の結晶性を向上させるため 900°C で 14 時間アニール後に行った。ホール測定の結果、試料の伝導型は、蒸着時の Si/Fe 比が 1.9 と 2.0 では n 型を、1.5 から 1.8 では p 型を示した。伝導型は、800°C で 3 時間のアニールの時点で

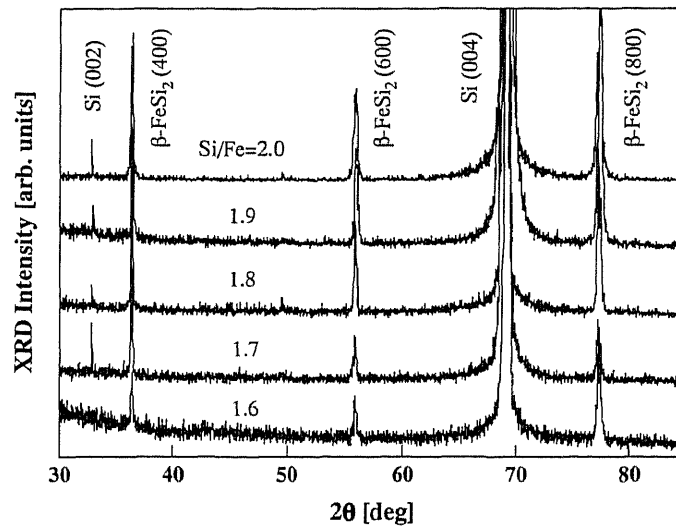


図 4-3 : アニール後の β -FeSi₂膜の XRD パターン

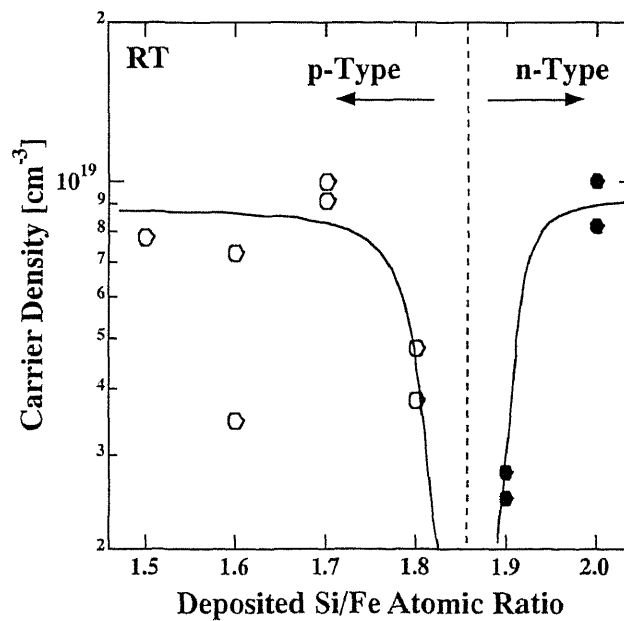


図 4-4 : 蒸着時の Si/Fe 組成比による室温でのキャリア密度の変化

決まっており、その後のアニールによって変化することはなかった。図 4-4 から、伝導型は蒸着時の Si/Fe 比が 1.8 から 1.9 の間で p 型から n 型に変化している。この値は、Si/Fe=2.0 から大きく Fe 過剰側にズレている。これは、Si と Fe それぞれの膜厚制御がうまくいかず、多層膜厚が設計値からズレている可能性もあり、実際に成長した試料の Si/Fe 比を調べる必要がある。成長後の β -FeSi₂ 膜の Si/Fe 比を調べるためには、RBS や XPS、SIMS 等で評価する必要がある。しかし、これまでの結果から、アンドープ β -FeSi₂ の伝導型が蒸着時の Si/Fe 比によって制御できること、 β -FeSi₂ 膜の Si/Fe 比が化学量論組成比からズレることがアンドープ β -FeSi₂ 膜のキャリアの起源の一つとなっていることが言える。また、図 4-4 から分かるように、Si/Fe=1.6 の試料で正孔密度が $3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と Si/Fe=1.8 と比べて小さくなった。これは、特異点のように思われたので再現性を調べてみたところ、正孔密度は $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と大きくなった。この試料に関しては、蒸着時の Si/Fe 比が設計からズレていた可能性がある。

b) p 型 β -FeSi₂ 膜のアニールによる電気特性改善

次に、p 型 β -FeSi₂ 膜の正孔密度、正孔移動度の 900°C アニールによる変化を調べた。作製した p 型 β -FeSi₂ 膜の中で室温でのキャリア密度が最も小さかった Si/Fe=1.6 の正孔密度と正孔移動度の温度特性を図 4-5 に示す。n 型 β -FeSi₂ 膜の場合と同じように、800°C で 3 時間アニール後の正孔密度は、室温で 10^{20} cm^{-3}

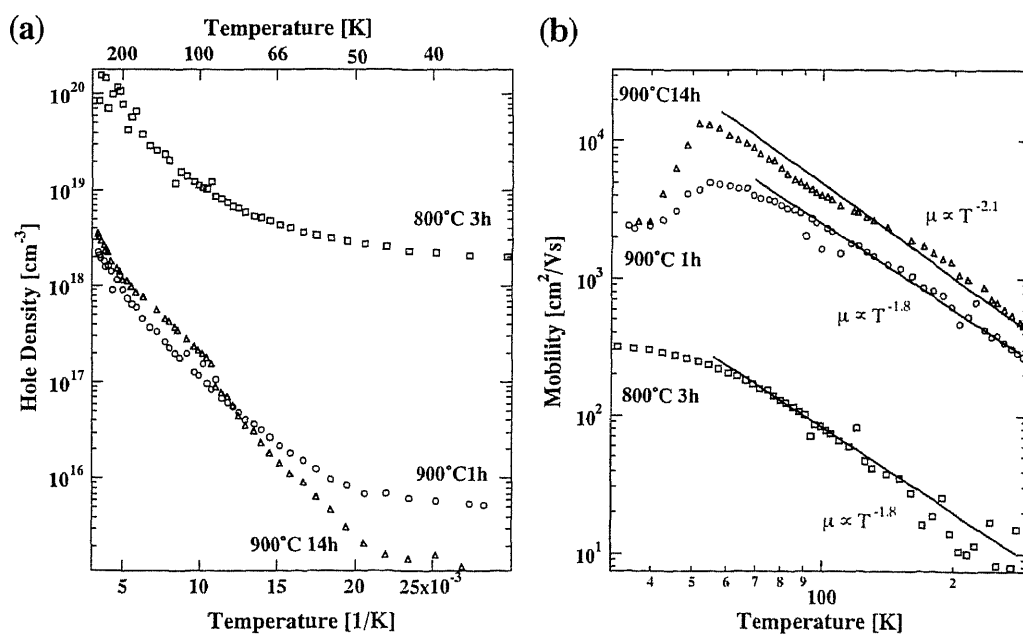


図 4-5 : p 型 β -FeSi₂ 膜の正孔密度と正孔移動度の温度特性

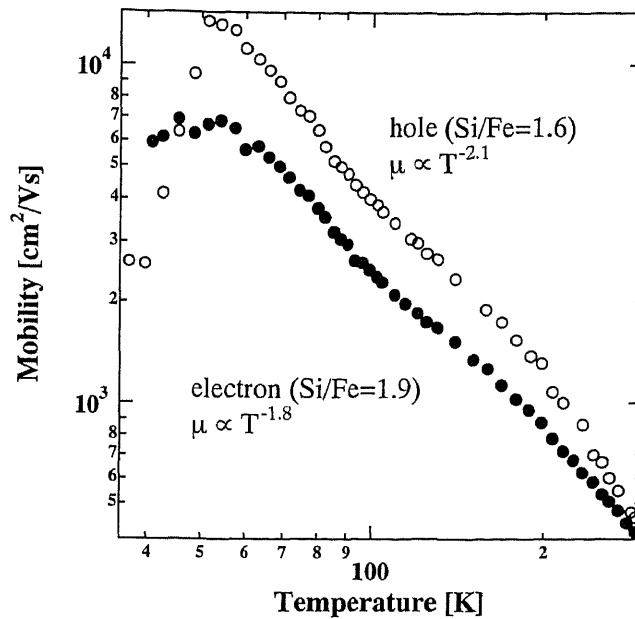


図 4-6：正孔及び電子移動度の温度特性

以上と大きい。しかし、900°C アニールによって正孔密度は大きく減少した。このことは、900°C アニールによって β -FeSi₂ 膜中の点欠陥密度が減少し、結晶性が向上したためと考えられる。正孔移動度は、アニール温度が高く、またアニール時間が長くなるほど増加している。900°C で 14 時間アニール後では、正孔移動度は室温で 450 cm²/Vs、最大値は 50 K で 13000 cm²/Vs と大きな値となった。この値は、n 型 β -FeSi₂ 膜と同じく、これまで報告されている p 型 β -FeSi₂ の正孔移動度の中で最も高い値である。また、移動度の温度特性が T^s に比例すると仮定したときの s の値は $s=2.1$ であった。

c) キャリア散乱機構の検討

n 型、p 型 β -FeSi₂ 膜の両方で、最も大きな移動度が得られた試料(Si/Fe=1.6: p 型, 1.9: n 型)の正孔及び電子移動度の温度特性を図 4-6 に示す。図 4-6 から、正孔移動度の方が、電子移動度よりも大きいことが分かる。この結果は、 β -FeSi₂ のバンド構造の計算から予想されているように、電子の有効質量が正孔のそれよりも大きいことと一致する[17]。移動度の温度特性から求めた s の値は、n 型及び p 型 β -FeSi₂ 膜で、それぞれ 2.1 及び 1.8 だった。これまでに、比較的大きな移動度が得られている β -FeSi₂ 試料の s の値は 1.9 から 2.5 と報告されており[6, 18, 19]、我々の結果もこれと一致している。これらの値は、Si や GaAs で観察

されるような、キャリアが音響フォノンによって支配的に散乱される場合の傾斜 $s=1.5$ よりも大きい。そのため、 β -FeSi₂ 内でのキャリアの散乱機構として、音響フォノン散乱以外のものを考える必要がある。

そこで、次に挙げるような二つのキャリア散乱機構を考えた。Arushanov らは、CVT 法で作製した単結晶 β -FeSi₂ の移動度の温度特性を音響及び無極性光学、有極性光学フォノン散乱を用いて説明している[20]。光学フォノン散乱には格子振動によって分極が発生する場合と発生しない場合があり、それぞれ有極性及び無極性光学フォノン散乱と呼ばれる。音響フォノン散乱による移動度の温度特性は次式で与えられる。

$$\mu_{ac} = \frac{A}{3(k_B T)^{3/2} E_{ac}^2 (m^*)^{5/2}} \quad (4-1)$$

ここで、 A は定数、 E_{ac} は音響モードの変形ポテンシャル、 m^* は有効質量である。無極性光学フォノン散乱の効果まで考慮した場合、移動度は

$$\mu_{acnpo} = \mu_{ac} \left(1 + \frac{H\theta/T}{\exp(\theta/T) - D} \left(\frac{E_{npo}}{E_{ac}}\right)^2\right)^{-1} \quad (4-2)$$

で与えられる。ここで、 H 、 D は定数、 θ はデバイ温度(640 K)、 E_{npo} は無極性光学モードの変形ポテンシャルである。変形ポテンシャルとは、半導体などに於いてバンド構造が歪みによって変化する大きさを表しており、Si の場合、価電子帯の変形ポテンシャルの大きさは $E_{ac}=4.0$ eV、 $E_{npo}=6.4$ eV、伝導帯では $E_{ac}=6.0$ eV、 $E_{npo}=8.6$ eV である。

しかし、前節で示したように、多層膜法で成長した β -FeSi₂ 膜には約 200 nm の結晶粒から形成されている。そのため、CVT 法で成長した単結晶 β -FeSi₂ では考慮しなかった粒界でのキャリア散乱の影響を考慮する必要がある。多結晶 Si は多くの結晶粒界が存在し、キャリア伝導は結晶粒界での散乱が支配的になると考えられている[21]。図 4-7 に結晶粒界でのキャリア散乱機構のモデル図を示す。粒界の界面に形成されたトラップ準位に伝導キャリアが捕らえられ、界面付近に電荷が蓄えられる。この電荷の蓄積層によって界面に障壁が形成され、キャリア散乱の要因になる。このとき移動度の温度特性は (4-3) 式の様に表される。

$$\mu_{grain} = qL \left(\frac{1}{2\pi m^* k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right), \quad (4-3)$$

ここで L は粒径、 m^* はキャリアの有効質量、 E_B は障壁の高さである。多結晶 Si

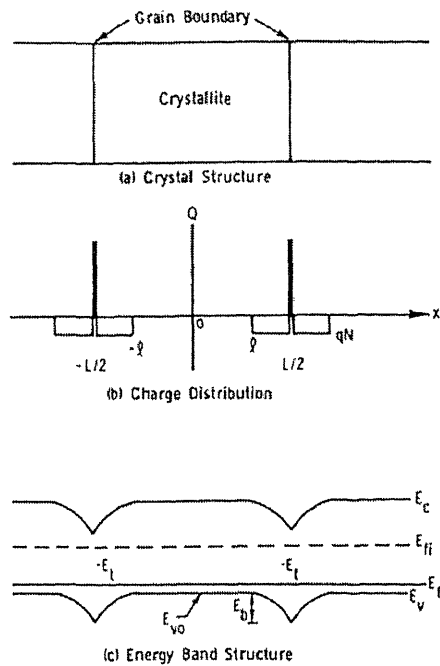


図 4-7：粒界散乱機構のモデル図

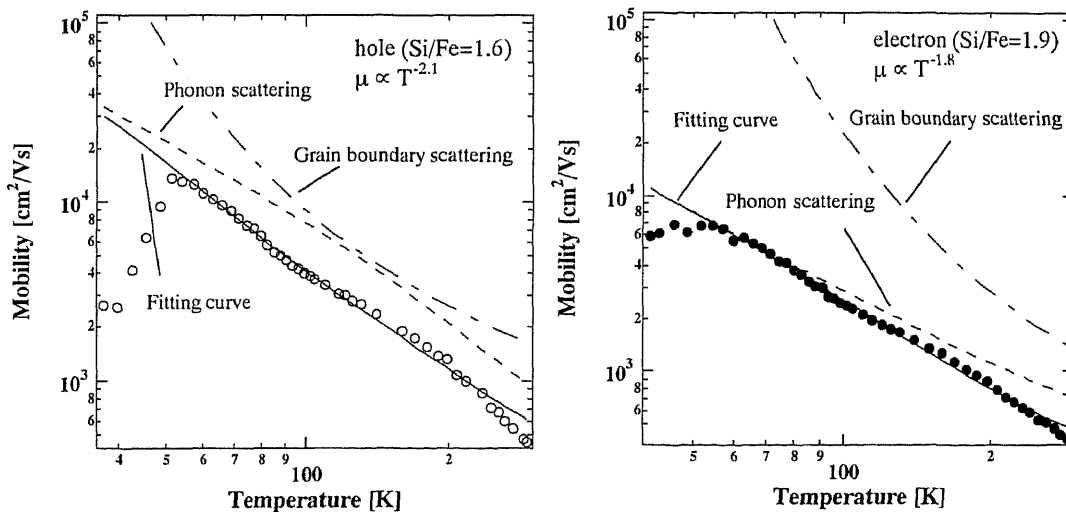


図 4-8：フォノン散乱と粒界散乱を考慮して移動度をフィッティングした時のフィッティング曲線

の場合、TEM 観察によって得られた粒径の大きさが 20 nm の試料で、 $L=27$ nm, $E_b=5-30$ meV 程度と見積もられている。

そこで、移動度の温度特性を、フォノン散乱と粒界散乱の二つを足し合わせてフィッティングを行ってみた。通常、複数のキャリア散乱過程がある場合、実効的な移動度 μ_{eff} は、それぞれの移動度の逆数の和で表される。従って、 μ_{eff} を(4.4)式のように考えてフィッティングを試みた。フィッティングパラメータとして、音響及び無極性光学モード変形ポテンシャル(E_{ac} , E_{npo})と障壁(E_a)の高さを

用いた。また、有効質量は従来の報告値(正孔： $m^*=0.85m_0$ 及び電子： $m^*=1.0 m_0$)を用い、粒径はこの試料の平面 TEM 観察から見積もった値($L=200$ nm)を使った。

$$\mu_{eff}^{-1} = \mu_{acnpo}^{-1} + \mu_{grain}^{-1} \quad (4-4)$$

正孔及び電子移動度の温度特性をフィッティングした結果を図 4-8 に示す。フォノン散乱と、粒界散乱という二つの散乱機構を考えることで、実験値をうまく再現できていることが分かる。それぞれのパラメータは、正孔で $E_{ac}=3.3$ eV、 $E_{npo}=5.7$ eV 及び $E_a=15$ meV だった。また、電子では $E_{ac}=3.4$ eV、 $E_{npo}=2.0$ eV 及び $E_a=15$ meV だった。この結果から正孔と電子の移動度では、フォノン散乱の大きさが違っており、特に無極性光学モードの変形ポテンシャルに違いがある。

4-2-3 まとめ

Si/Fe 多層膜法で Si/Fe 比を変化させて成長した[100]高配向 β -FeSi₂連続膜の伝導型が、蒸着時の Si/Fe 比で変化することが分かった。ホール測定の結果、成長した β -FeSi₂膜の伝導型は蒸着時の Si/Fe 比が 1.9 と 2.0 の時 n 型に、Si/Fe=1.5-1.8 の時 p 型を示した。900°C で 14 時間のアニールを行うことで p 型 β -FeSi₂膜の移動度の最高値は 50 K で 13000 cm²/Vs に達した。移動度の温度特性について、フォノン散乱と結晶粒界での散乱の和として再現する事が出来た。

4-3 アンドープ β -FeSi₂膜のドナー及びアクセプタ準位の測定

多層膜法によって 900°C アニールを行った[100]配向 β -FeSi₂連続膜では、蒸着時の Si/Fe 比を変えることで伝導型が制御可能であることが分かっている。また、この方法で得られた n 型及び p 型 β -FeSi₂膜の移動度の最大値は、およそ 50 K でそれぞれ 6900 cm²/Vs 及び 13000 cm²/Vs であった。この値は、これまで報告されている殆どの β -FeSi₂の移動度よりも約 10 倍ほど大きい。しかしながら、高温で長時間アニールしたにもかかわらず、これらの β -FeSi₂膜のキャリア密度は室温で 10¹⁸ cm⁻³以上と大きくキャリアの起源は明らかでない。さらに、低温から室温までのキャリア密度の温度特性に明確な飽和領域が観察されていない理由も分かっていない。

β -FeSi₂の電気特性は、主に焼結法で成長した β -FeSi₂によって調べられており、ドナー、アクセプタ準位は伝導率の温度特性から決められてきた。それによると、アンドープ β -FeSi₂のドナー準位は $E_D = 0.23$ eV と 0.11 eV に、アクセプタ準位は $E_A = 0.10$ eV、また、禁制帯幅は約 0.95 eV と報告されている[5, 22, 23]。しかし、本来これらの値は結晶粒界の影響がない単結晶、若しくは β -FeSi₂連続膜のキャリア密度の温度特性から決められるべきである。この節では、多層膜法で作製したアンドープ β -FeSi₂連続膜の高温での電気特性を明らかにすることを目的とする。

4-3-1 実験

試料は、RDE 法で成長した β -FeSi₂をテンプレートとして多層膜法で成長した。蒸着時の Si/Fe 比を 1.5 から 2.0 まで変化させた。ホール測定の結果、Si/Fe=1.9 と 2.0 の試料では n 型を示し、Si/Fe=1.5 から 1.8 までの試料では p 型を示した。試料は多層膜蒸着後、アニールによる β -FeSi₂の凝集を抑制するため SiO₂保護膜を蒸着し、800°C で 3 時間アニールを行い β -FeSi₂連続膜を成長した。その後、膜の結晶性を向上させるため 900°C で 14 時間アニールした。

成長後 Pd 電極を蒸着し、シート抵抗とキャリア密度の温度特性を van der Pauw 法によるホール測定で 250K から 430 K まで調べた。

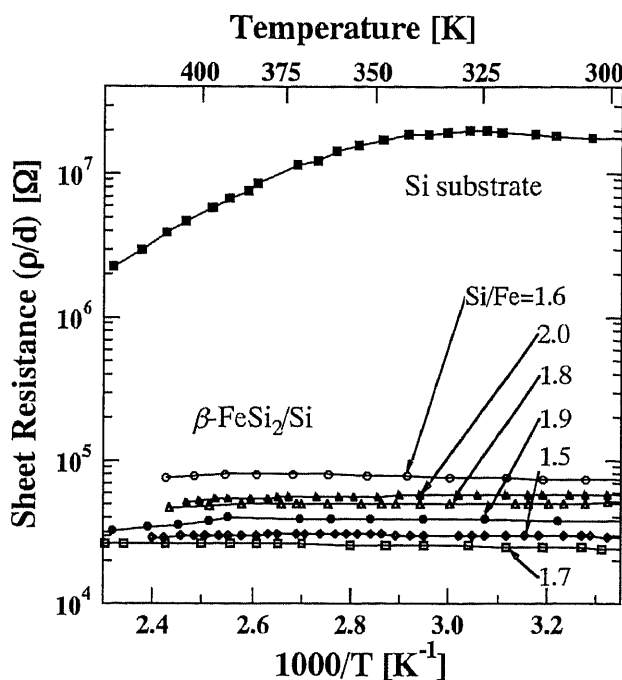


図 4-10 : Si 基板及び β -FeSi₂ 膜の抵抗率の温度特性

4-3-2 結果と考察

成長に用いた Si 基板の比抵抗は室温で 2000-6000 Ωcm と大きく、ホール電圧測定時の Si 基板からの影響は無視することが出来る。しかし、測定温度が高くなると Si 基板の抵抗が小さくなるため、Si 基板の影響を考慮する必要がある。Si 基板と β -FeSi₂ 膜それぞれのシート抵抗の温度特性を図 4-10 に示す。室温では、Si 基板のシート抵抗は β -FeSi₂ 膜のそれに比べて 2 桁ほど大きい。温度が上昇すると、およそ 350 K あたりから Si 基板のシート抵抗は減少し始めるが、430 K においても β -FeSi₂ 膜の 25 倍程度大きい。このことから、今回の温度範囲に於いては、Si 基板によるホール電圧の影響は無視できると考えられる。

それぞれの Si/Fe 比に於けるキャリア密度の温度特性を図 4-11 に示す。試料温度が 430 K 以上では、 β -FeSi₂ 膜のキャリア密度が 10^{19} cm^{-3} 以上に大きくなり、測定されるホール電圧の大きさが電圧計の測定限界以下となったため、測定できなかった。蒸着時の Si/Fe 比が Si/Fe=1.9 (n 型) と Si/Fe=1.6 (p 型) の試料では、400 K 辺りからキャリア密度が急激に増加している。400 K 以上でのキャリア密度の温度特性から(4-5)式に当てはめて活性化エネルギーを求めると、およそ 0.8 eV だった。

$$n = (N_c N_v)^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{2k_B T}\right), \quad (4-5)$$

ここで、 n はキャリア密度、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 N_C と N_V はそれぞれ伝導帯と価電子帯の実効状態密度である。得られた活性化エネルギー E の大きさは、これまで報告されてきた吸収特性から見積もられている β -FeSi₂ の禁制帯幅と比べると小さい値である。しかし、この値は p-Si/ β -FeSi₂ precipitates/n-Si(001)ダイオード構造からの EL 発光のピーク波長(1.6 μ m)と一致している。このことから活性化エネルギー 0.8 eV は β -FeSi₂ の禁制帯幅に相当し、400K 以上は真性領域と考えられる。

図 4-11 では、400 K 以下の温度領域で、二つの活性化エネルギーを観察することができる。この温度領域から求めた活性化エネルギーの大きさと、 n 型及び p 型不純物ドーパ、アンドープ β -FeSi₂ で報告されている、ドナー及びアクセプタ準位を図 4-12 に纏めた[12, 18, 23-27]。活性化エネルギーの見積もり方と

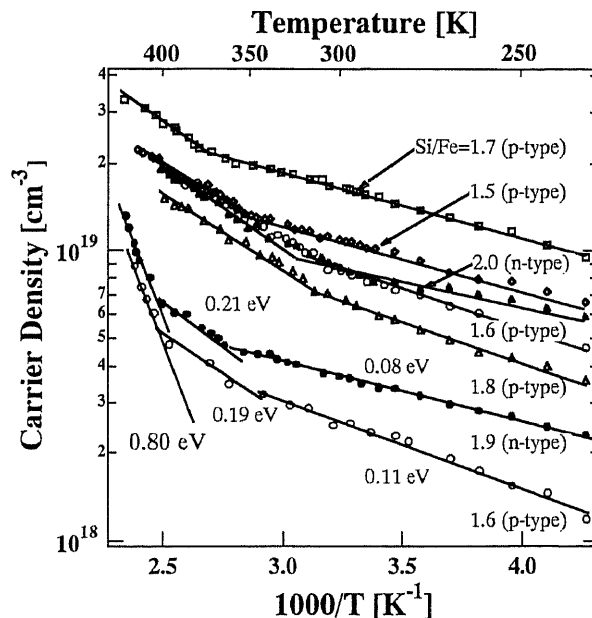


図 4-11：それぞれの組成比に於ける β -FeSi₂ 膜のキャリア密度の高温伝導特性

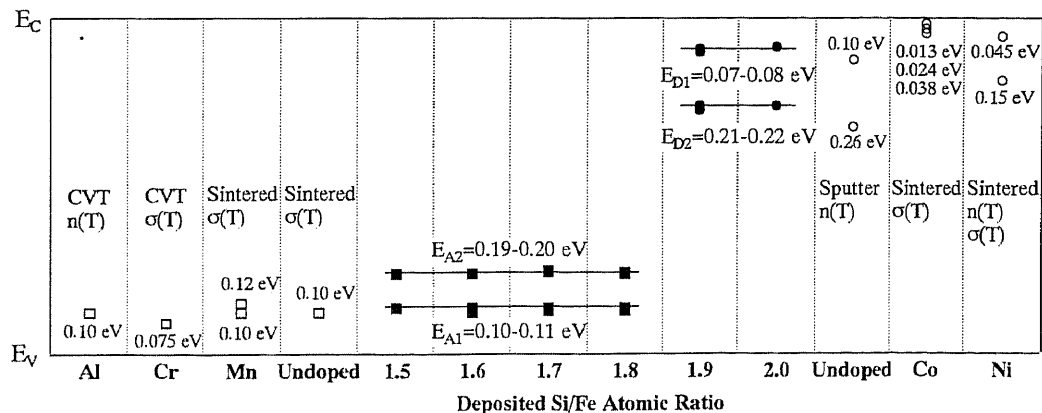


図 4-12：アンドープ及び不純物ドーパ β -FeSi₂ の活性化エネルギー

試料の成長方法も纏めている。ここで、 $n(T)$ 及び $\alpha(T)$ は、活性化エネルギーが、それぞれキャリア密度及び伝導率の温度特性から見積もられたことを示す。今回の実験で得られた活性化エネルギーの大きさは、n型 β -FeSi₂膜では $E_{D1} = 0.075$ eVと $E_{D2} = 0.21$ eV、p型 β -FeSi₂膜では $E_{A1} = 0.10$ eVと $E_{A2} = 0.19$ eVだった。そして、これらの値は、蒸着時のSi/Fe比には依らず一定だった。

次に、これらの準位の起源について考える。準位の起源として、結晶欠陥や、原料である4N-Feに含まれるMnやCr、Co、Ni等の不純物が考えられる。図4-12を見ると、Mn ($E_A=0.10$ eV) [26]と、Cr ($E_A=0.075$ eV) [18, 25]、Al ($E_A=0.10$ eV) [24]は β -FeSi₂中のアクセプタとして、またNi ($E_D=0.045, 0.15$ eV)とCo ($E_D=0.01-0.04$ eV) [27]はドナーとして振る舞うことが分かる。これらの不純物の中で、ドナー型不純物の作る準位は、今回観察された準位とは一致しない。しかし、アクセプタ型不純物の中で、AlやMnが作る準位は $E_{A1}=0.10$ eVと一致している。そこで、我々の作製した試料のドナーまたはアクセプタ密度を見積もるため、キャリア密度の温度特性を(4-6)式のように、価電子帯と二つの準位 E_1 、 E_2 の和で表せると仮定してみた。

$$n = (N_c N_v)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) + N_1 \exp\left(-\frac{E_1}{2k_B T}\right) + N_2 \exp\left(-\frac{E_2}{2k_B T}\right) \quad (4-6)$$

ここで、 N_1 及び N_2 は、それぞれ E_1 及び E_2 の準位密度である。それぞれの試料の準位密度 N_1 と N_2 を図4-13に示す。参考として、同図中に室温での β -FeSi₂膜のキャリア密度も示す。何れの試料でも、得られた N_1 及び N_2 は 10^{20} cm⁻³程度

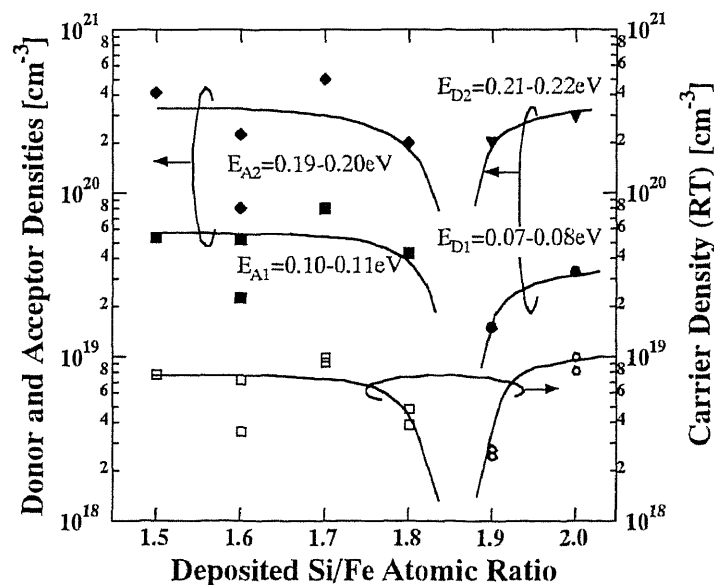


図4-13：それぞれの試料の準位密度と室温のキャリア密度

で非常に大きい。 β -FeSi₂中のFe密度は $2.26 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ であり、原料の4N-Fe中の不純物の全てが β -FeSi₂中に取り込まれ、ドナー型またはアクセプタ型不純物として振る舞ったとしても β -FeSi₂中の密度は $2.26 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。この $2.26 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ という量は、 N_1 や N_2 よりも一桁以上小さい。従って、このように大きな N_1 、 N_2 の起源が β -FeSi₂中の不純物であるとは考えづらい。焼結法で作製されたアンドープn型及びp型 β -FeSi₂では、Fe及びSi空孔が、それぞれ β -FeSi₂中でドナー及びアクセプタとして振る舞うことがESRの結果から示されている[14, 23]。この結果に従えば、我々の結果も、 β -FeSi₂中の点欠陥がドナー及びアクセプタ準位の起源と考えることが出来る。

4-3-3 まとめ

Si/Fe多層膜法でSi(001)上に作製した、高移動度アンドープn型及びp型 β -FeSi₂連続膜の高温電気特性を250から430 Kの温度範囲で測定した。キャリア密度の温度特性から、n型及びp型 β -FeSi₂に於いて、それぞれ二種類のドナー準位($E_D=0.075, 0.21 \text{ eV}$)及びアクセプタ準位($E_A=0.10, 0.19 \text{ eV}$)が観察された。禁制帯中の準位からのキャリアの熱励起を仮定して、実験で得られたキャリア密度をフィッティングしたところ、これらの準位密度は 10^{20} cm^{-3} 以上と大きく、 β -FeSi₂中に含まれる不純物密度よりも一桁大きな値だった。そのため、これらの深い準位の起源は、不純物というよりも欠陥であると考えられる。この膜の禁制帯幅の大きさは約0.80 eVだった。

第4章参考文献

- [1] K. Takakura, T. Suemasu, N. Hiroi, and F. Hasegawa: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L233.
- [2] K. Takakura, T. Suemasu, Y. Ikura, and F. Hasegawa: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L789.
- [3] K. Takakura, T. Suemasu, and F. Hasegawa: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) L249.
- [4] J.L. Regolini, F. Trincat, I. Berbezier, and Y. Shapira: Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 956
- [5] P. Muret, and I. Ali: J. Vac. Sci. Technol. **B16** (1998) 1663.
- [6] Y. Maeda, K. Miyake, and K. Ohashi: Rev. Laser Engineer. **28** (2000) 93.
- [7] S. Teichert, R. Kilper, T. Franke, J. Erben, P. Haeusseler, W. Henrion, H. Lange, and D. Panknin: Appl. Surf. Sci. **91** (1995) 56.
- [1] 秋山賢輔、大屋誠志郎、熊谷正夫、沼田乾、小沼誠司、藪田湖納美、木枝暢夫、舟窪浩: 第48回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 (2001) p1305.
- [9] S. Brehme, P. Lengsfeld, P. Stauss, H. Lange, and W. Fuhs: J. Appl. Phys. **84** (1998) 3187.
- [10] T. Suemasu, M. Tanaka, T. Fujii, S. Hashimoto, Y. Kumagai, and F. Hasegawa: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L1225.
- [11] T. Suemasu, N. Hiroi, T. Fujii, K. Takakura, and F. Hasegawa: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) L878.
- [12] T. Suemasu, Y. Ikura, T. Fujii, K. Takakura, N. Hiroi, and F. Hasegawa: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) L620.
- [13] M. Komabayashi, K. Hijikata, and S. Ido: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 1118.
- [14] T. Miki, Y. Matsui, K. Matsubara, and K. Kishimoto: J. Appl. Phys. **75** (1994) 1693.
- [15] J. Tani, and H. Kido: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 1054.
- [16] Y. Imai, M. Mukaida, and T. Tsunoda: Thin Solid Films **381** (2001) 176.
- [17] L. Miglio, V. Meregalli, and O. Jepsen: Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 385.
- [18] S. Brehme, L. Ivanenko, Y. Tamm, G. Reinsperger, P. Stauss, and H. Lange: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **402** (1996) 355.
- [19] D.J. Oostra, C.W.T. Bulle-Lieuwma, D.E.W. Vandenhoudt, F. Felten, and J.C. Jans: J. Appl. Phys. **74** (1993) 4347.
- [20] E. Arushanov, H. Lange, and J. Werner: Phys. Status Solidi **a166** (1995) 853.
- [21] J.Y.W. Seto: J. Appl. Phys. **46** (1975) 5247.
- [22] I. Nishida: Phys. Rev. B **7** (1973) 2710.
- [23] T. Miki, Y. Matsui, Y. Teraoka, Y. Ebina, K. Matsubara, and K. Kishimoto: J. Appl. Phys. **76** (1994) 2097.
- [24] E. Arushanov, Ch. Kloc, and E. Bucher: Phys. Rev. B **50** (1994) 2653.
- [25] Y. Tamm, L. Ivanenko, K. Irmscher, St. Brehme, W. Henrion, I. Sieber, and H. Lange: Mater. Sci. & Eng. **B37** (1996) 215.
- [26] Y. Isoda, T. Ohkoshi, I. Nishida, and H. Kaibe: J. Mater. Sci. Soc. Jpn. **25** (1989) 311.
- [27] J. Tani, and H. Kido: J. Appl. Phys. **84** (1998) 1408.

第5章 同時蒸着法及びMBE法による[100]配向 β -FeSi₂膜の成長と電気特性[1]

多層膜法では高品質の β -FeSi₂膜の成長が可能であるが、原料のSiとFeの使用効率が悪く、多層膜を形成するのに長時間かかる。実用的 β -FeSi₂膜の形成には、この点を改善することが必要である。SiとFeを同時に蒸着できれば、これらの問題点を改善することが出来ると考えられる。また、蒸着時の成長温度を上げることで、Si(001)基板上に直接[100]配向 β -FeSi₂膜をMBE成長出来る可能性もある。しかし、SiとFeは蒸気圧が低く付着係数がほぼ1であるため、同時蒸着する場合、その組成比を制御することは非常に難しい。MBE法による β -FeSi₂の成長は、3つのグループからしか報告されておらず、主にXRDやTEMにより結晶性を評価しているだけである[2-4]。また、SiとFeの蒸着速度の制御方法については述べられていない。

そこで本章では、FeをEIESセンサーで、Siを電子銃の投入パワーで制御してSi及びFeの蒸着速度の制御法を検討した。そして、同時蒸着法及びMBE法にて β -FeSi₂膜の成長を試みた。その結果、RDE法で成長した[100]配向 β -FeSi₂テンプレート上に470°CでMBE成長することで、[100]配向 β -FeSi₂膜を直接得ることが出来た。また、同時蒸着法及びMBE法で成長した β -FeSi₂膜のキャリア密度の温度特性から欠陥準位は一つしか観察されなかった。MBE法と同時蒸着法では多層膜法に比べてSiとFeそれぞれの原子間距離が短いため、多層膜法でアクセプタ又はドナー準位として振る舞っていた点欠陥は形成されなかったと考えられる。

5-1 Si と Fe の蒸着速度の制御法

5-1-1 実験

本成長装置では、Si と Fe の蒸着速度を EIES センサーを用いて制御している。EIES センサーは図 5-1 に示すような Si と Fe の輝線の一つ(Si: 252 nm, Fe: 372 nm)の発光強度を蒸着速度に対応させている。しかし、252 nm の Si 輝線に Fe 輝線中の一つが重なっているため、Fe 蒸着中には EIES センサーを用いて Si の蒸着速度を制御することが出来ない。そこで、Fe の蒸着速度は EIES センサーを用いて、Si の蒸着速度は電子銃の投入パワーで制御することにした。そのために、電子銃の投入パワーに対する Si 蒸着速度を調べた。

また、Si の電子銃には電磁石によって電子ビームが原料に当たる位置を制御するコイルが備えられている。電子ビームの当たる位置を振り、原料の一定領域を均一に溶かすことで、原料の使用効率を高めることが出来る。そこで、コイルによって電子ビームの位置をスイープしながら Si を蒸着した場合の、蒸着速度の変化について調べた。スイープコイルの耐熱温度は 200°C である。コイルに電流を流すことによる発熱や、Si 原料からの輻射熱によってコイルの温度が上昇する。そこで、熱伝対を用いてコイルの温度変化についても調べた。

5-1-2 結果と考察

図 5-2 にコイルに交流電流を 2.5 A (コイル電流の最大値は 5 A)流したときの Si 投入パワーに対するコイル温度変化の一例を示す。投入パワーは電子銃のフィラメントに流す電流値に比例しており、投入パワーを 1%上げるとフィラメント電流が 0.5 A 増加する。コイルに通電ただけで、温度が 60°C まで上昇し、Si パワーを 15%まで上げたところで 200°C に達している。そこで、電子銃に流している冷却水によってコイルを冷やすため、コイルと電子銃との間にインジウムシートを挟んだ。これによって、コイル電流が 2.5 A の場合、Si 投入

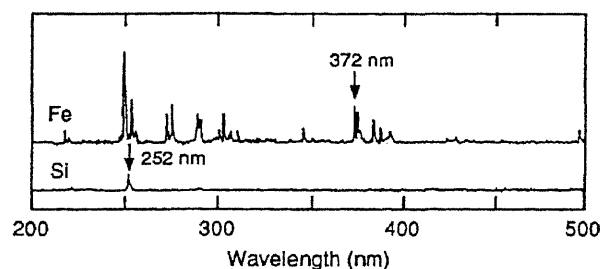


図 5-1 : Si 及び Fe の輝線

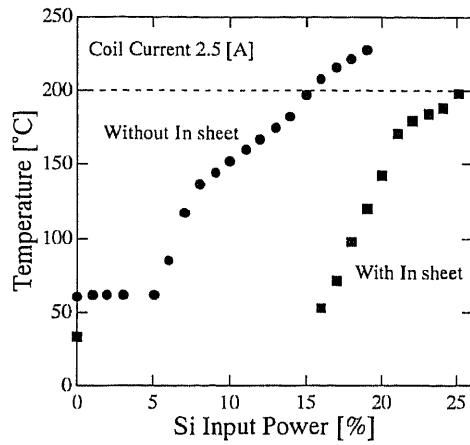


図 5-2 : Si 投入パワーに対するコイル温度変化の一例

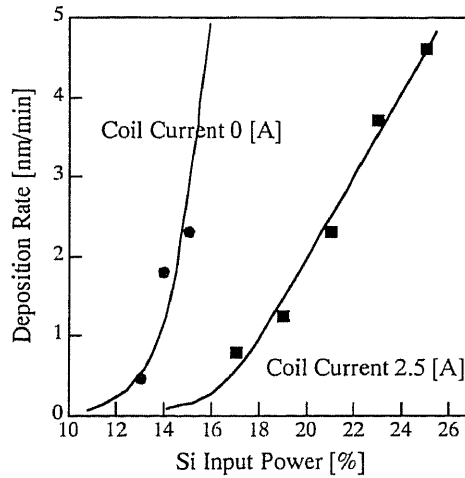


図 5-3 : Si 投入パワーに対する蒸着速度の変化

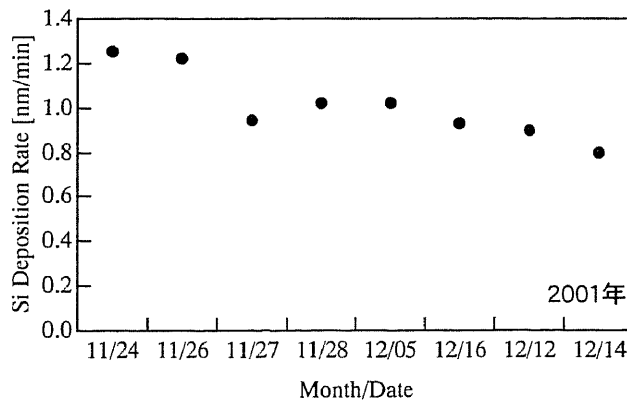


図 5-4 : 原料消費による Si 蒸着速度の変化

パワーを 25%程度まで上げることが出来るようになった。

図 5-3 に、電子ビームを振った場合と振らない場合の Si の、投入パワーに対する Si 蒸着速度の変化を示す。電子ビームを振らない場合、蒸着速度は 12%

付近から急激に増加し始めている。それに対して、電子ビームを振った場合、パワーに対する蒸着速度の変化が緩やかになっている。電子ビームを振った方が Si の蒸着速度を細かく変化出来るため、同時蒸着時の Si/Fe 比の制御を容易に行うことが出来る。

β -FeSi₂ の膜厚は Si 及び Fe 蒸着膜厚の、それぞれ 0.9 倍及び 3.8 倍になる。EIES センサーで制御可能な最低の Fe 蒸着速度は 0.6 nm/min であるので、 β -FeSi₂ の蒸着速度に換算すると約 1.9 nm/min となる。従って、成長した β -FeSi₂ 膜が化学量論組成比になるための Si の蒸着速度は 2.0 nm/min となる。図 5-3 から、コイルに電流を流した場合、Si の投入パワーを 20%程度にすれば、Si:Fe の比を 2:1 として同時蒸着が可能と考えられる。

また、Si の蒸着速度は原料を消費していくと減少する。実験日に対する Si 蒸着速度の変化を図 5-4 に示す。Si 電子銃の投入パワーは 19%で、コイル電流は 2.5 A とし、それぞれ約 5 時間蒸着(~300 nm)、トータルでおよそ 1.9 μ m 蒸着している。これから明らかのように、Si 原料を消費していくと蒸着速度が遅くなっている。そのため、成長前に正確な蒸着速度を見積もっておく必要がある。

5-1-3 まとめ

Si と Fe を同時蒸着するために、電子銃の投入パワーによる Si 蒸着速度の制御が可能かどうか検討した。EIES センサーで Fe の蒸着速度を 0.6 nm/min とし、Si 電子銃の投入パワーを 20% (2.0 nm/min)とすることで、同時蒸着が可能と考えられる。しかし、Si 蒸着速度は原料消費に伴って遅くなっていくので、現段階では、成長前に蒸着速度を見積もっておく必要がある。

5-2 同時蒸着法による β -FeSi₂膜の成長と電気特性

5-2-1 実験

β -FeSi₂の成長は、3章と同じくイオンポンプを用いたMBE装置で行い、原料のSiとFeは電子銃を使って蒸着させた。実験に用いた基板はn型FZ-Si(001) ($\rho=2000\text{-}6000\ \Omega\text{cm}$, $20\times 20\times 0.35\ \text{mm}^3$)である。同時蒸着法による β -FeSi₂膜の成長は以下のように行った。まず、 β -FeSi₂の配向性を制御するためのテンプレートとして、基板温度470°CでRDE法により膜厚20 nmの[100]配向 β -FeSi₂膜を成長した。次に、 β -FeSi₂テンプレート上に、同時蒸着法(100°C)にて多層膜法の場合と同じ膜厚にするため、テンプレートを含めた全膜厚が90 nmとなるように β -FeSi₂膜を成長した。また、テンプレートを付けずに直接、SiとFeを同時蒸着した試料も用意した。5-1節で述べたとおり、Si及びFeの蒸着速度は、それぞれ電子銃の投入パワー及びEIESセンサで制御し、 β -FeSi₂の蒸着速度は約2.0 nm/minとした。その後、約100 nmのSiO₂保護膜を蒸着しAr雰囲気中にてアニールを行い β -FeSi₂を成長した。まず、アニールによる β -FeSi₂結晶性改善について調べるために900°Cで最長32時間のアニールを行った。また、アニールによる電気特性の変化を調べる試料は、多層膜法と比較するため、800°Cで3時間のアニール後、さらに900°Cで14時間アニールした。成長後の β -FeSi₂膜の結晶性は θ -2 θ XRDにて評価した。また、成長した β -FeSi₂膜のキャリア密度と移動度の温度依存性をvan der Pauw法によるホール測定で調べた。

5-2-2 結果と考察

まず、 β -FeSi₂テンプレートを付けずに、同時蒸着法(100°C)で成長した β -FeSi₂膜の結晶性をXRDで調べた。試料を900°Cで3時間アニールした後のXRDパターンを図5-5に示す。強度が弱いだが、 β -FeSi₂が成長している。また、成長した β -FeSi₂は多結晶で、Si(001)基板との配向性は無かった。次に、 β -FeSi₂テンプレート上に同時蒸着法(100°C)で成長した β -FeSi₂膜のアニールによる結晶性改善について、多層膜法の場合と比較した。テンプレート上にSiとFeを同時蒸着した直後(as-deposition)と、その後900°Cで32時間アニールした膜のXRDパターンを図5-6に示す。as-depositionでは、 β -FeSi₂が[100]配向しているが、XRD強度が弱い。これは、同時蒸着膜はas-depositionでは非晶質であり、 β -FeSi₂テンプレートによる回折のみが現れていると考えられる。これをアニールするこ

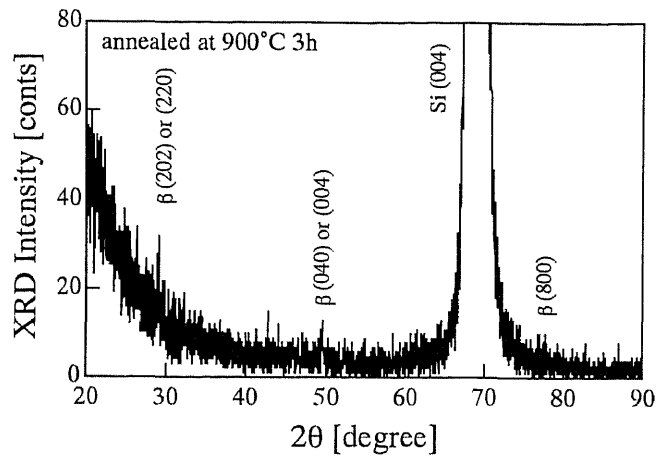


図 5-5 : テンプレートを付けずに同時蒸着後、900°C で 3 時間アニールした β -FeSi₂ 膜の XRD パターン

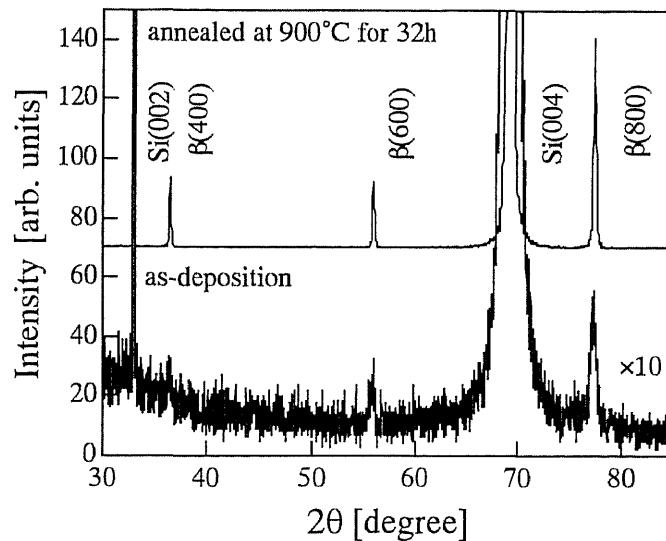


図 5-6 : テンプレート上に同時蒸着法で成長した β -FeSi₂ 膜のアニール前後での XRD パターン変化

とで、同時蒸着膜が β -FeSi₂ に結晶化し、XRD 強度が強くなっている。また、[100] 配向性も変化していない。アニール後の試料の断面 SEM 像を図 5-7 に示す。多層膜法と同様に、連続膜が形成されている。900°C で最長 32 時間、等温性アニールを行った際の β -FeSi₂(800)面の XRD 回折強度と半値幅の変化を図 5-8 に示す。同時蒸着法で成長した β -FeSi₂ 膜の結晶性は、多層膜法で成長した場合と比べて短時間で向上している。また、多層膜法で成長した β -FeSi₂ 膜での XRD 強度が飽和するまでに 32 時間要するのに対して、同時蒸着法で成長した β -FeSi₂ では、XRD 強度は 1 時間で殆ど飽和値に達している。このように、同時蒸着法で速く飽和値に達するのは、Si と Fe の原子距離が短いためと考えられる。

同時蒸着後、800°C で 3 時間アニールし、さらに 900°C で 14 時間アニール

した $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜(Si/Fe=1.6)の(a)正孔密度及び(b)正孔移動度の温度特性を図 5-9 に示す。また、同図中に多層膜法で同条件でアニールして成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜の特性も示す。多層膜法で成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜と比べるとキャリア密度が減少しており、多層膜法で成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜よりも欠陥密度が減少したためと考えられる。また、真性領域よりも低エネルギー側で、一つの準位(0.11 eV)しか観察されなかった。多層膜法で観察された $E_A=0.19$ eV の準位が同時蒸着法では観察されなかったことから、この準位は、同時蒸着法では形成されないような点欠陥であると考えられる。

同時蒸着法によって成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜のキャリア密度は、多層膜法の場合

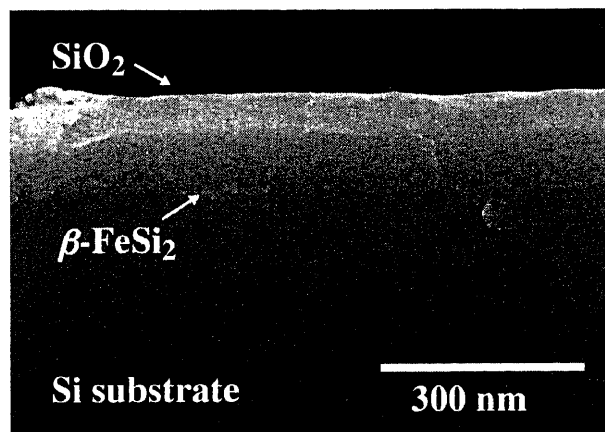


図 5-7 : 同時蒸着法で成長した膜の断面 SEM 像

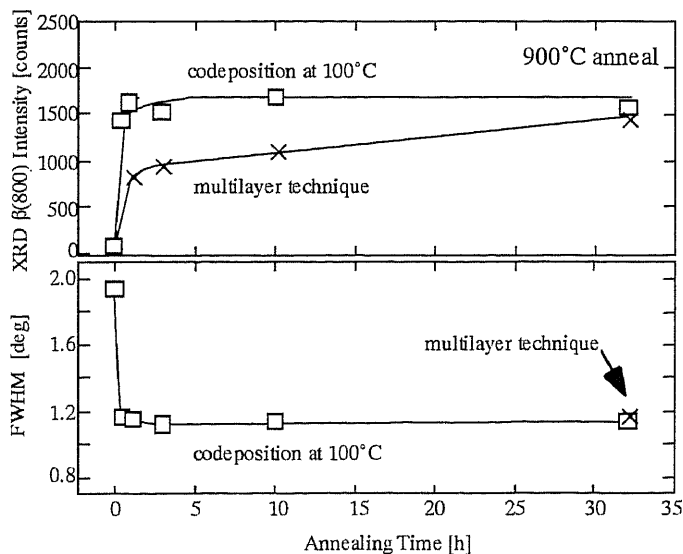


図 5-8 : 等温性アニールによる XRD 強度及び半値幅の変化

に比べて小さくなった。しかし、それにもかかわらず、移動度が小さい。また、移動度の温度に対する傾き($\mu \propto T^s$)も多層膜法では $s = 2.1$ だったのが同時蒸着法では $s = 2.3$ と大きくなっている。そこで、4-2 節で行ったように同時蒸着法で成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜の移動度の温度特性をフォノン散乱と粒界散乱の和と考えてフィッティングを行った。フィッティングの結果を図 5-10 に示す。正孔の有効質量及び粒径の大きさは、それぞれ $m^* = 0.85m_0$ 及び $L = 200 \text{ nm}$ とした。各パラメータは、 $E_{ac} = 3.6 \text{ eV}$ 、 $E_{npo} = 6.4 \text{ eV}$ 、及び $E_a = 17 \text{ meV}$ となった。多層膜法で成長した p 型 $\beta\text{-FeSi}_2$ から求めた場合、 $m^* = 0.85m_0$ 、 $E_{ac} = 3.3 \text{ eV}$ 、 $E_{npo} = 5.7 \text{ eV}$ 、

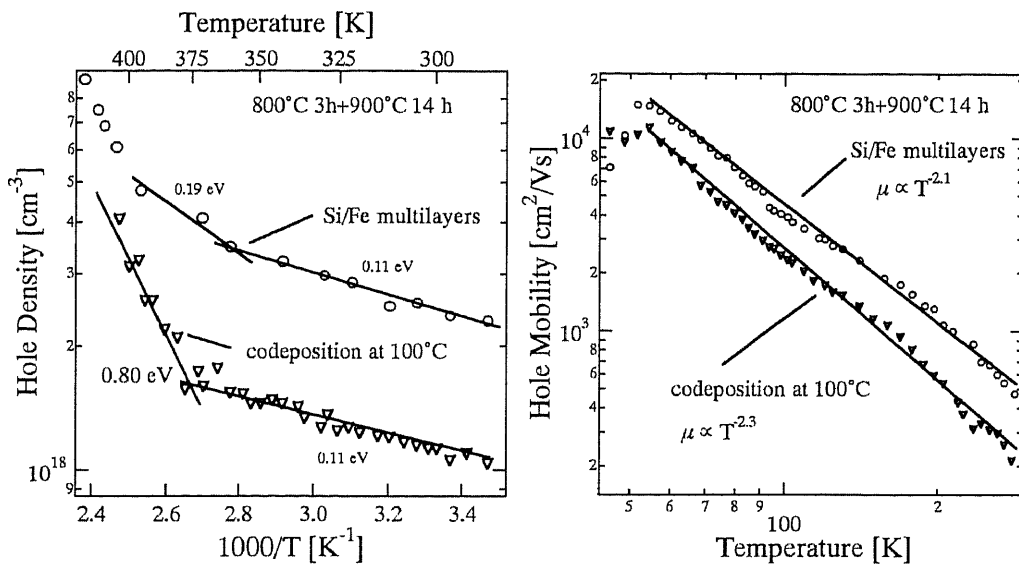


図 5-9 : 同時蒸着法で成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜 (Si/Fe=1.6) の (a) 正孔密度及び (b) 正孔移動度の温度特性

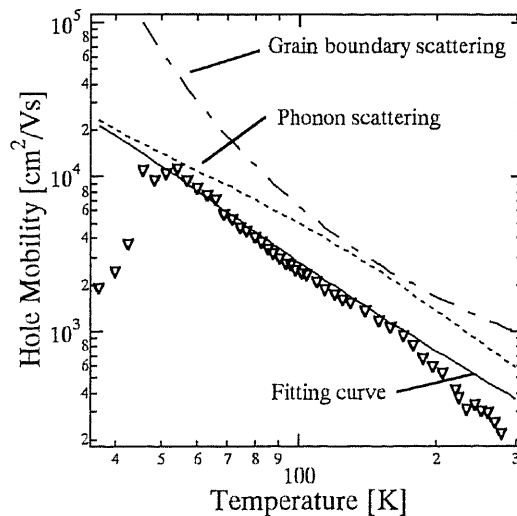


図 5-10 : 同時蒸着法で成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜の移動度のフィッティング

$L=200$ nm 及び $E_a=15$ meV だった。多層膜法の場合と比べて、変形ポテンシャルの大きさが、多少大きくなっている。本来、変形ポテンシャルの大きさは、材料固有の値であり、変化することはない。同時蒸着法で成長した β -FeSi₂ 膜では、今回考慮した散乱以外に別の散乱要因を考慮する必要があるが、現段階では分かっていない。

5-2-3 まとめ

同時蒸着法によって[100]配向 β -FeSi₂ 膜を成長した。同時蒸着法で成長した β -FeSi₂ では、XRD 強度は 1 時間で殆ど飽和値に達し、多層膜法よりも早く回復することが分かった。同時蒸着法で速く飽和値に達するのは、Si と Fe の原子距離が短いためと考えられる。多層膜法と比べて正孔密度は一桁近く減少した。しかし、移動度の大きさは同時蒸着法の方が小さかった。多層膜法で成長した β -FeSi₂ 膜で考慮した散乱以外にも、別の散乱過程が現れたと考えられる。

5-3 MBE 法による β -FeSi₂膜の成長と電気特性

5-3-1 実験

実験には5-2節と同じくn型FZ-Si(001) ($\rho=2000-6000 \Omega\text{cm}$, $20\times 20\times 0.35 \text{ mm}^3$)基板を用いた。まず、 β -FeSi₂の配向性を持たせるためのテンプレートとして、基板温度470°CでRDE法により膜厚20 nmの[100]配向 β -FeSi₂膜を成長した。次に、 β -FeSi₂テンプレート上に、テンプレートを含めた β -FeSi₂膜厚が90 nmとなるようにMBE成長した。成長温度を最適化するため、470°Cから850°Cまで基板温度を変化させた。成長時のFeの蒸着速度はEIESセンサーで、Siは電子銃の投入パワーを一定にして制御した。

試料は成長後、SiO₂保護膜を蒸着しアニールによる β -FeSi₂結晶性改善について調べるために900°Cで最長32時間のアニールを行った。MBE成長の際、 β -FeSi₂テンプレートが結晶性に及ぼす影響を調べるために、テンプレートを付けずに470°CにてMBE成長した試料も用意した。成長後の β -FeSi₂膜の結晶性は θ -2 θ XRD及びSEMにて評価した。また、XRD逆格子マッピングによってテンプレート上に470°CでMBE成長した β -FeSi₂膜(90 nm)の格子定数を調べた。さらに、キャリア密度と移動度の温度依存性をvan der Pauw法によるホール測定で調べた。また、表面状態をAFMにて観察した。

5-3-2 結果と考察

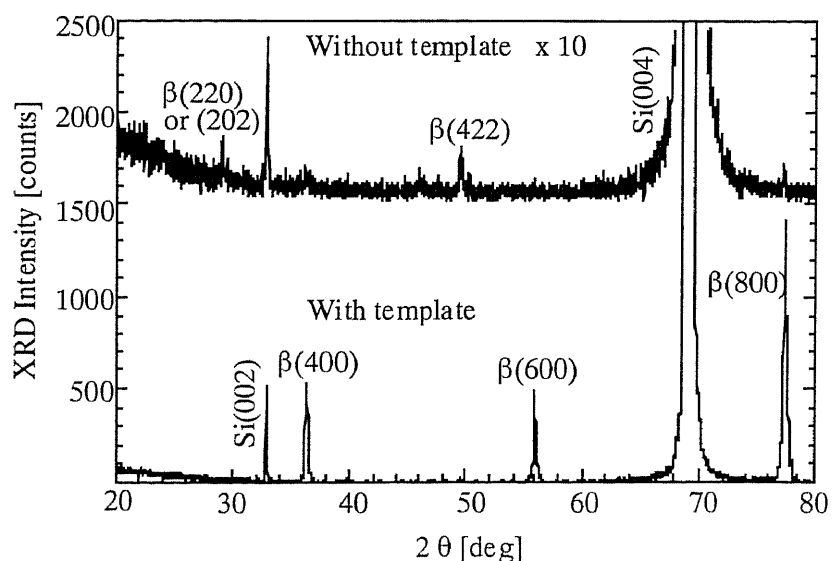


図5-11：テンプレートの有無によるMBE成長 β -FeSi₂膜(as-grown)のXRDパターン

a) MBE 法による β -FeSi₂膜の成長

基板温度 470°C で Si(001)基板上に直接 MBE 成長すると図 5-11 の上側に示すように β -FeSi₂のピークが現れるが、その回折強度は弱く配向性も観られない。しかし、[100]配向 β -FeSi₂テンプレート上に蒸着した場合、図 5-11 の下側に示すように[100]配向した β -FeSi₂のピークが観られた。この結果から、MBE 成長時にテンプレートを導入することは、 β -FeSi₂の配向性を制御するために有効で

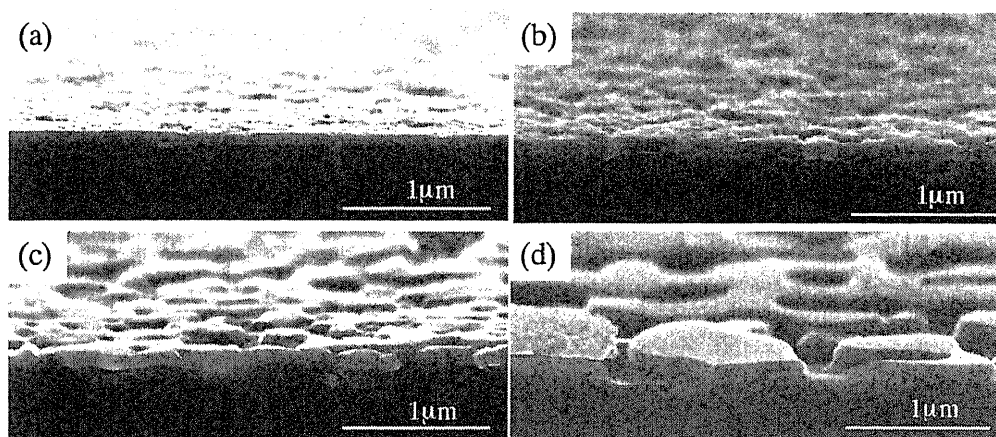


図 5-12 : MBE 成長温度による β -FeSi₂表面状態
(a) 470°C、(b) 520°C、(c) 700°C、(d) 850°C

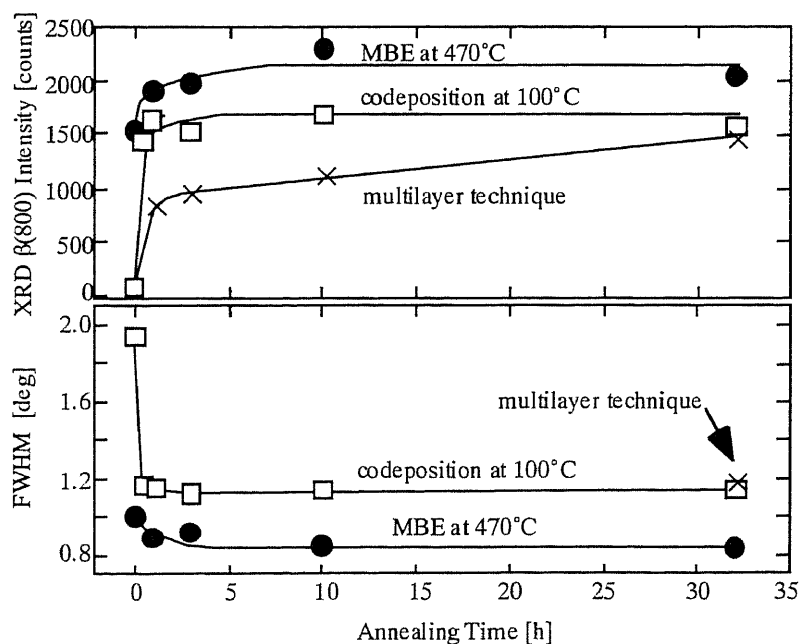


図 5-13 : MBE 法で成長した β -FeSi₂膜の等温性アニールによる結晶性改善

あることが分かる。MBE 成長温度を、さらに上げた場合も[100]配向性は保持されていたが、成長後の表面状態は成長温度に対して大きく異なっていた。

β -FeSi₂を(a) 470°C、(b) 520°C、(c)700°C、(d) 850°Cで成長したときの、それぞれの SEM 像を図 5-12 に示す。470°Cでは多少表面に凹凸はあるが、図 5-12(a)に示すように β -FeSi₂膜は連続膜になっている。しかし、成長温度が上がると表面の凹凸が大きくなり、700°C以上では β -FeSi₂が凝集している様子がはっきりと分かる。この温度は、 β -FeSi₂エピタキシャル膜が凝集し始める温度と一致している。一般に結晶性は成長温度が高い方が高品質であるため、 β -FeSi₂が凝集しない最高の成長温度として、MBE法に於ける最適な成長温度は470°Cであると考えられる。

MBE法で成長した β -FeSi₂膜のアニールによる結晶性改善について、Si/Fe多層膜法及び同時蒸着法の場合と比較した。900°Cで最長32時間、等温性アニールを行った際の β -FeSi₂(800)面のXRD回折強度と半値幅の変化を図 5-13 に示す。470°CでMBE成長した β -FeSi₂膜のas-grownでのXRD強度は多層膜法での飽和値に近い値である。そのため、as-grownの β -FeSi₂膜でも電気特性は良いと期待できる。

また、XRD逆格子マッピングによってアニール後の β -FeSi₂膜のa及びb、c軸の格子定数を求めた。図 5-14 に470°CでMBE成長した後、900°Cで10時間アニールした β -FeSi₂膜の β -FeSi₂(800)面からの逆格子マッピングを示す。

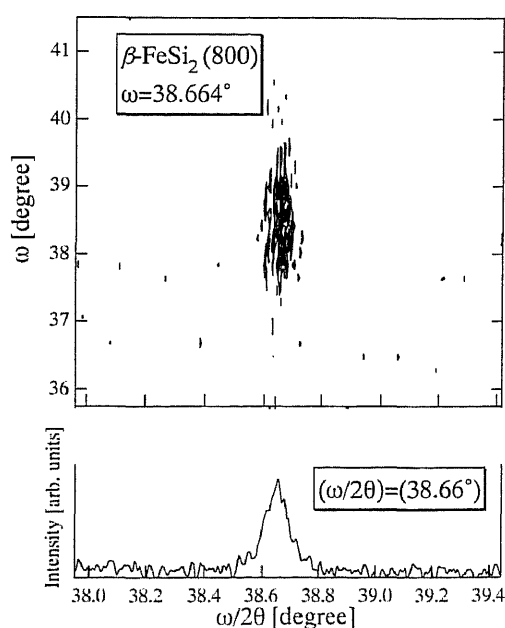


図 5-14 : (上) β -FeSi₂(800)面からの XRD 逆格子マッピングと(下) $\omega=38.6^\circ$ における $\omega/2\theta$ 方向の断面図

$\omega/2\theta=38.66^\circ$ に回折ピークが得られた。同様にして、 $\beta\text{-FeSi}_2(220)$ 及び (422) 面からの逆格子マッピングを取ることで a 及び b 、 c 軸の格子定数を定めたところ、それぞれ $a=0.986$ nm 及び $b=0.775$ nm、 $c=0.783$ nm とバルク $\beta\text{-FeSi}_2$ の格子定数とほぼ一致した。このことからアニール後の $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜は、ほぼ無歪みであると考えられる。

b) MBE 成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜の電気特性

470°C で MBE 成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜の as-grown 及びそれを 900°C で 10 時間アニールした試料の(a)正孔密度と(b)移動度の温度特性を図 5-15 に示す。予想に反して、as-grown での $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜の正孔密度は室温で 10^{19} cm^{-3} 以上と大きく、移動度も 2 cm^2/Vs と小さかった。これらの値は、多層膜法と同様に 900°C アニールによって大きく向上している。アニールによって XRD 強度や半値幅はそれほど大きく変化していないのに、正孔密度が大きく減少していることから、as-grown の $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜には点欠陥が多く、これがアニールによって減少したと考えられる。as-grown の $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜で、キャリア密度が大きかった理由は、 $\beta\text{-FeSi}_2$ の

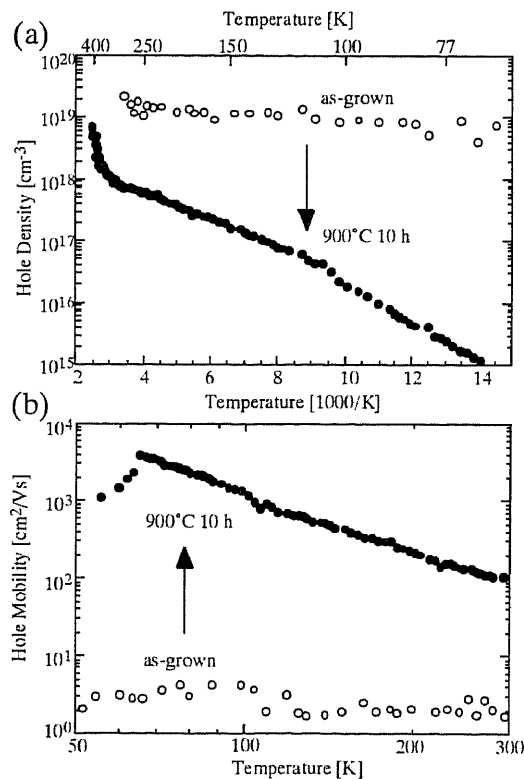


図 5-15 : MBE 成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ の(a)正孔密度と(b)正孔移動度の温度特性のアニールによる変化

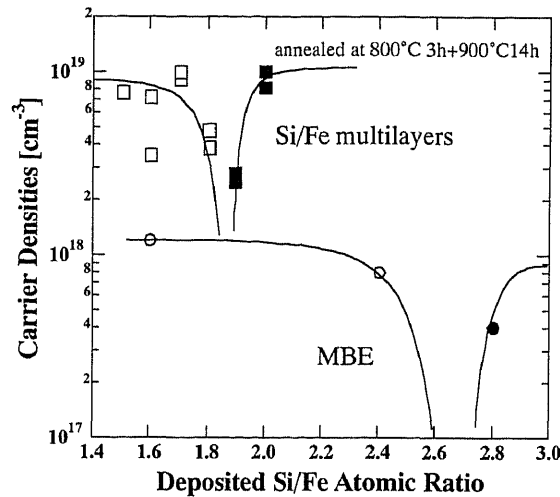


図 5-16：蒸着時の Si/Fe 比を変化させたときの室温でのキャリア密度変化

成長速度が最適化されていなかったためと考えられる。

蒸着時の Si/Fe 比を変化させたときの室温でのキャリア密度を図 5-16 に示す。参考として多層膜法で成長した β -FeSi₂ 膜のキャリア密度も同図中に示した。伝導型は Si/Fe=2.6 辺りを境に Si 過剰側(Si/Fe=2.8)では n 型になり、Fe 過剰側(Si/Fe=1.6, 2.4)では p 型に変化した。多層膜法の場合と比べると伝導型が反転する組成比が大きく Si 過剰側にズレている。これは、図 5-4 で示したように、MBE 法で Si と Fe を同時蒸着する際に、原料消費に伴って投入パワーに対する Si 蒸着速度が少しずつ遅くなり、安定した Si 蒸着速度の制御が難しいことなどが原因と考えられる。今後、成長した β -FeSi₂ 膜の正確な組成比を XPS や RBS などの方法で調べる必要がある。また、組成比による伝導型については、4N-Fe 原料についても注意する必要がある。これまでに使ってきた Fe 原料(Lot. #962127、フルウチ化学)と異なるロット(Lot. #062201, S5826、フルウチ化学)の原料を使って MBE 法で β -FeSi₂ 膜の成長を行った場合、膜の組成比を大きく Si 過剰にした場合(Si/Fe=3.0)でも伝導型は p 型のままであった。4N-Fe 原料中の Mn や Cr などの不純物が n 型にならない原因と考えられる。

MBE 成長後、900°C で 10 時間アニールした試料のキャリア密度の室温以上の温度特性を図 5-17 に示す。また、多層膜法及び同時蒸着法で成長した β -FeSi₂ 膜のキャリア密度も同図中に示す。同時蒸着法の場合と同様に、多層膜法で成長した β -FeSi₂ 膜と比べるとキャリア密度が減少している。また、多層膜法の場合と異なり真性領域よりも低エネルギー側で n 型、p 型それぞれ 1 つずつ

の準位しか観察されなかった。MBE 法と同時蒸着法とでは同じアクセプタ準位が観察されている。これは、MBE 法と同時蒸着法では多層膜法に比べて Si と Fe それぞれの原子間距離が短いため、多層膜法で形成された深いアクセプタ又はドナー準位となる点欠陥は、形成されなかったと考えられる。

次に、多層膜法、同時蒸着法及び MBE 法(470°C)で成長した β -FeSi₂ 膜の移動度を図 5-18 に比較した。MBE 成長した β -FeSi₂ 膜の移動度は室温で 100 cm²/Vs

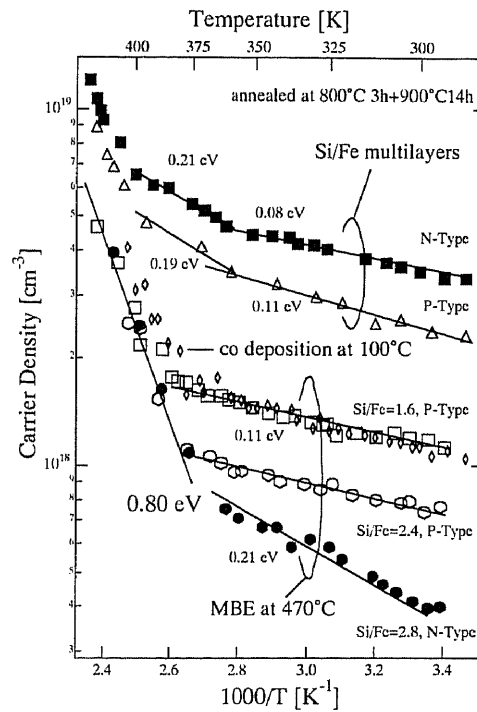


図 5-17：多層膜法及び MBE 法で成長した β -FeSi₂ 膜のキャリア密度の温度依存性

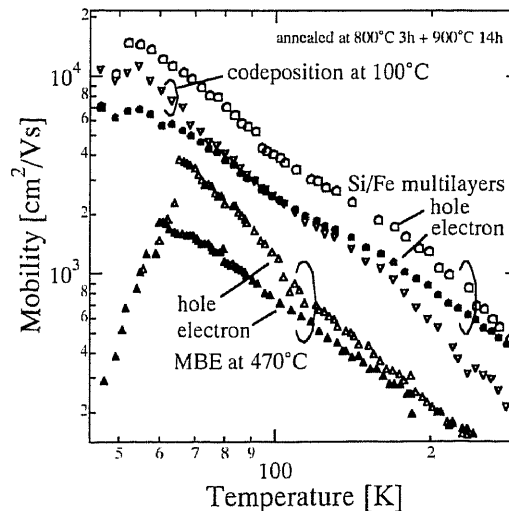


図 5-18：多層膜法、同時蒸着法及び MBE 法で成長した β -FeSi₂ 膜の移動度の比較

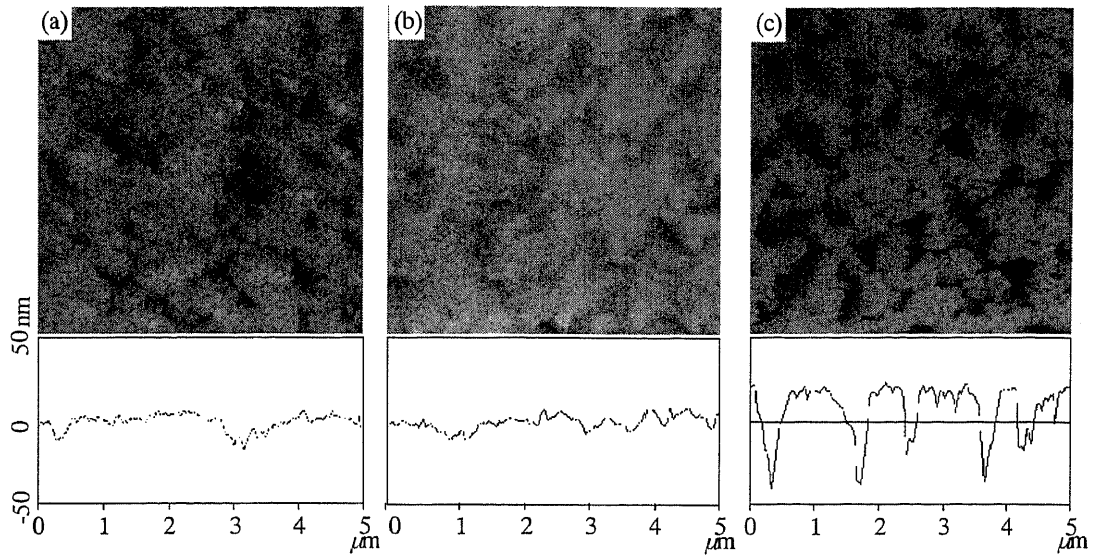


図 5-19 : (a)多層膜法、(b)同時蒸着法及び(c)MBE 法で成長した β -FeSi₂膜の AFM 像

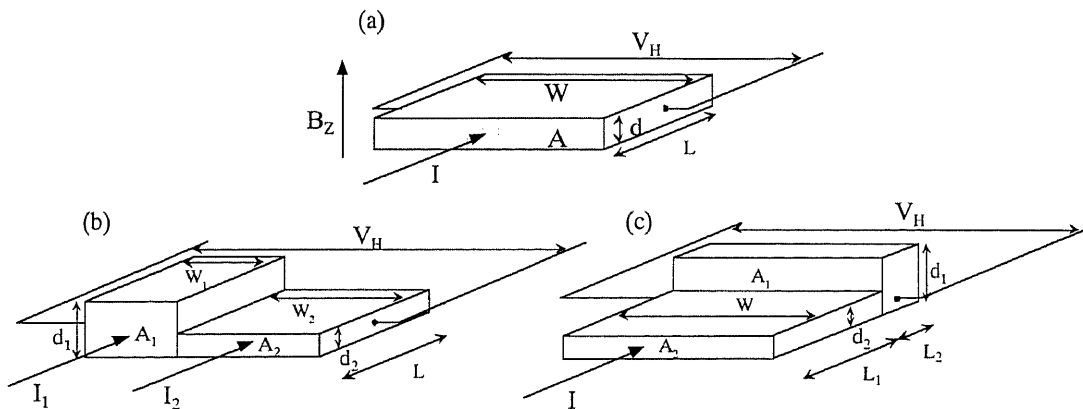


図 5-20 : 表面が荒れている場合のホール電圧とシート抵抗への影響

程度と同時蒸着法で成長した場合よりも小さい。

この原因を調べるために、それぞれの方法で成長した β -FeSi₂膜表面の AFM 観察を行った。(a)多層膜法、(b)同時蒸着法及び(c) MBE 法(470°C)で成長した β -FeSi₂膜の AFM 像を図 5-19 に示す。多層膜法と同時蒸着法で成長した β -FeSi₂膜の表面は平坦であるが、MBE 成長表面は荒れている。成長した β -FeSi₂の膜厚は約 90 nm であり、MBE 成長した β -FeSi₂膜の凹凸の大きさは 60-70 nm 程と大きい。

そこで、表面の凹凸によるホール電圧とシート抵抗への影響を考察した。図 5-20(a)に示すように、断面積 A 、厚さ d 、幅 W の直方体に電流 I 、磁場 B_z を印加したときに発生するホール電圧 V_H は、試料のホール係数を R_H とすると、

(5-1)式で与えられる。

$$V_H = \frac{R_H I B_z W}{A} \quad (5-1)$$

次に、図 5-20(b)及び(c)のように、試料の膜厚が電流の流れる方向と垂直及び並行方向に、それぞれ不均一な場合を考える。図 5-20(b)の場合、ホール電圧の値は定量的に求めることが出来る。膜厚の違う直方体へ流れ込む電流 I_1 及び I_2 は、それぞれの領域に於ける抵抗率の大きさが同じなので、

$$I_1 = \frac{A_1}{A_1 + A_2} I, \quad I_2 = \frac{A_2}{A_1 + A_2} I \quad (5-2)$$

となる。ホール電圧 V_H は、それぞれで発生する電圧の和と考えると、

$$\begin{aligned} V_H &= \frac{R_H I_1 B_z W_1}{A_1} + \frac{R_H I_2 B_z W_2}{A_2} \\ &= R_H B_z I \frac{W_1 + W_2}{A_1 + A_2} \end{aligned} \quad (5-3)$$

幅 W と断面積 A は試料の体積が一定なので $W=W_1+W_2$ 及び $A=A_1+A_2$ であり(5-3)式は、(5-1)式と一致する。従って、この場合ホール電圧への影響はない。

図 5-20(c)の場合、ホール電圧は(5-4 a)式に示す V_{H1} 及び V_{H2} の間の値を取ると予想される。

$$V_{H1} = \frac{R_H I B_z W}{A_1}, \quad V_{H2} = \frac{R_H I B_z W}{A_2} \quad (5-4 a)$$

$$V_{H1} < V_H < V_{H2} \quad (5-4 b)$$

しかし、ホール電圧を定量的に扱うのは難しい。今回の試料の場合、AFM 観察から最も薄い部分の膜厚は 30 nm 程度と考えられ、ホール電圧は平坦な場合 ($d=90$ nm)よりも3倍大きなホール電圧が発生することになる。つまり、実際のキャリア密度は図 5-17 に示したよりも大きくなる可能性がある。

しかし、図 5-19(c)の AFM 像から膜厚の薄い部分が占める割合を調べると、14%程度であり、ホール電圧への影響は少ないと考えられる。また図 5-17 から、同じ欠陥準位が観察された同時蒸着法で成長した β -FeSi₂ 膜の場合と比べても、MBE で成長した β -FeSi₂ 膜のキャリア密度は同程度である。このことから、少なくとも多層膜法で成長した β -FeSi₂ 膜のキャリア密度よりは小さくなっていると予想される。

シート抵抗 R_{Sheet} の大きさは、試料の抵抗率を ρ とすると図 5-20(b)の場合、

$$R_{Sheet} = \frac{\rho L}{A_1 + A_2} = \frac{\rho L}{A} \quad (5-5)$$

で与えられる。従って、この場合はホール電圧と同じく表面の凹凸の影響は無いと考えられる。しかし、図 5-20(c)の場合

$$\begin{aligned} R_{Sheet} &= \frac{\rho L_1}{A_1} + \frac{\rho L_2}{A_2} \\ &= \frac{\rho L}{A} \frac{(A_1 + A_2)A - A^2}{A_1 A_2} \\ &= \frac{\rho L}{A} \frac{(d_1 + d_2)d - d^2}{d_1 d_2} \end{aligned} \quad (5-6)$$

となる。膜全体の体積は変わらないと考え、図 5-19(c)からそれぞれの膜厚を大雑把に $d=90$ nm、 $d_1=110$ nm、 $d_2=20$ nm と見積もると、シート抵抗の大きさは

$$R_{Sheet} = 1.6 \frac{\rho L}{A} \quad (5-7)$$

と平坦な場合よりも大きくなる。移動度は、ホール電圧に比例し、シート抵抗の逆数に比例するので、この考察の結果では移動度は小さくなる。実際に、MBE 成長した β -FeSi₂ 膜の移動度は、他の方法で成長した場合と比べ 2-3 倍小さくなっている。

5-3-3 まとめ

[100]配向 β -FeSi₂ テンプレート上に 470°C にて MBE 成長を行うことで [100] 配向 β -FeSi₂ 膜が成長した。しかし、成長表面は荒れており、700°C 以上では β -FeSi₂ は島状に凝集することが分かった。470°C で MBE 成長した β -FeSi₂ 膜の XRD 強度は as-grown の段階で、多層膜法で成長した膜の飽和値程度に強かった。

電気特性は多層膜法の場合と同様に、蒸着時の Si/Fe 比によって伝導型が Si 過剰側では n 型に、Fe 過剰側では p 型に変化した。しかし、XRD の結果による予想に反して as-grown でのキャリア密度は大きく、移動度も小さかった。しかし 900°C アニールによって電気特性は大きく改善した。このため、as-grown では β -FeSi₂ 膜中に点欠陥が多く導入されていると考えられる。移動度の大きさは多層膜法の場合よりも小さかったが、MBE 法で成長した β -FeSi₂ 膜の表面が荒れていたためと考えられる。今後、成長速度を遅くするなど成長条件を最適化することで移動度は大きくなると考えられる。

第5章参考文献

- [1] N. Hiroi, T. Suemasu, K. Takakura, N. Seki, and F. Hasegawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) L1008.
- [2] J.E. Mahan, K.M. Geib, G.Y. Robinson, R.G. Long, Y. Xinghua, G. Bai, M.-A. Nicolet, and M. Nathan: *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 2126.
- [3] H. von Kaenel, U. Kafader, P. Sutter, N. Onda, H. Siringhaus, E. Mueller, U. Kroll, C. Schwarz, and S. Goncalves-Donto: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **320** (1994) 73.
- [4] X. Chen, L. Wang, Q. Shen, R. Ni, and C. Lin: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2858.

第6章 β -FeSi₂膜の光吸収特性[1]

β -FeSi₂の光吸収特性の報告は多いが、バンド計算で予想されているように間接遷移吸収と直接遷移吸収の両方を観察した例は少ない。Gianniniらは、Si(111)上に固相反応法で成長した多結晶 β -FeSi₂膜に於いて、80 Kで一つの間接遷移吸収($E_g^{indirect} = 0.83$ eV)と一つの直接遷移吸収($E_g^{direct} = 0.90$ eV)が現れることを報告している[2]。80 K以上では β -FeSi₂膜中の欠陥による光の吸収のために、間接遷移吸収の観察が難しくなっている。また、RadermacherらはSi(111)基板上にIBS法で成長した β -FeSi₂に於いて、室温で $E_g^{indirect} = 0.78$ eVと $E_g^{direct} = 0.83$ eV両方の吸収が観察されたことを報告している[3]。しかし、これらの報告は、何れも移動度が低く結晶性の悪い多結晶 β -FeSi₂膜についてのものである。本来、直接及び間接遷移による吸収端の大きさはバルク単結晶や無歪みのエピタキシャル β -FeSi₂膜から求められるべきである。しかしながら、そのような報告例は、これまでにMBE法で成長した β -FeSi₂膜($E_g^{indirect}=0.765$ eV and $E_g^{direct}=0.87$ eV at RT)について観察された1件のみであり、温度も室温での一点に限られている[4]。

そこで、この章ではSi(001)上に多層膜法及び同時蒸着法、MBE法でそれぞれ成長した[100]配向 β -FeSi₂膜の光吸収特性を調べた。また、MBE法で成長した β -FeSi₂厚膜(1 μ m)及び単結晶 β -FeSi₂の光吸収特性の測定も試みた。そして、MBE法で成長した β -FeSi₂膜について、77 Kから300 Kの温度範囲での直接及び間接遷移による吸収端の温度特性を調べた。

6-1 様々な方法で成長した β -FeSi₂の光吸収特性

6-1-1 実験

成長方法による光吸収特性の違いの有無を調べるため、多層膜法及び同時蒸着法、MBE法でそれぞれ成長した β -FeSi₂膜を試料とした。[100]配向 β -FeSi₂膜の成長は3章(多層膜法)及び5章(同時蒸着法、MBE法)で述べたとおりである。RDE法にて成長した20 nmの[100]配向 β -FeSi₂膜をテンプレートとして、それぞれ多層膜法、同時蒸着法、MBE法で β -FeSi₂膜を成長した。テンプレートを含めた膜厚は90 nmである。蒸着後、アニールによる膜の凝集を抑制するため、約100 nmのSiO₂保護膜を蒸着した。最後に、Ar中で900°Cで10時間のアニールを行い β -FeSi₂膜を得た。MBE法に於いても、アニールによる光吸収特性の違いを調べるため、同様にSiO₂保護膜を蒸着後、Ar中にて900°Cで10時間アニールした。

バンドギャップ近くで、 β -FeSi₂の光吸収係数が小さくなる領域では、厚い β -FeSi₂膜で測定した方が、入射光を多く吸収することが出来るので、詳しい特性を得ることが期待される。そこで、 β -FeSi₂テンプレート上にMBE法(470°C)

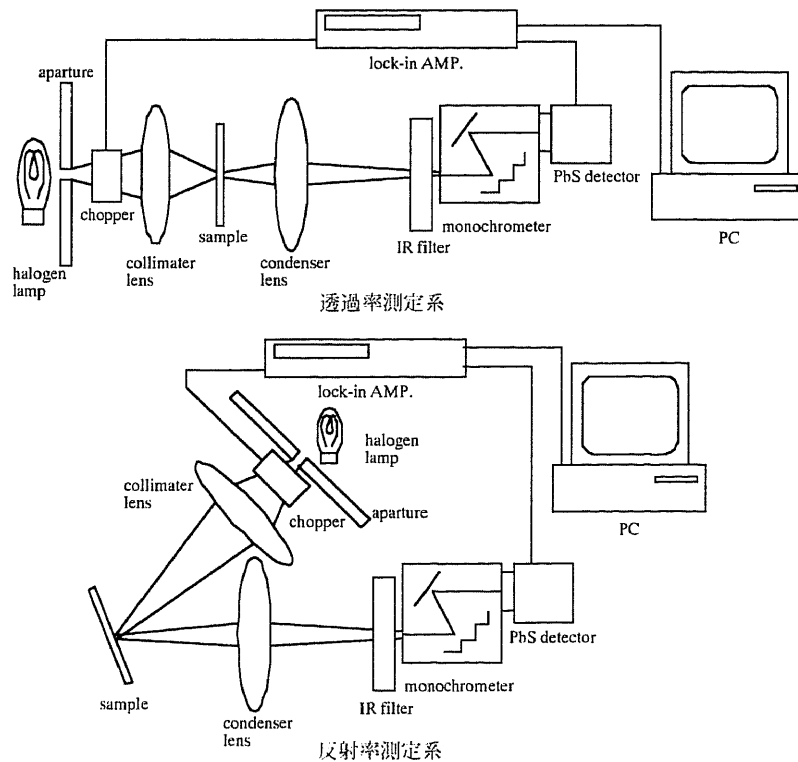


図 6-1 : 透過率及び反射率の測定系

で $1 \mu\text{m}$ の $\beta\text{-FeSi}_2$ 厚膜を成長し、その光吸収特性も測定した。さらに、茨城大学、鶴殿氏から提供していただいた、Ga 溶媒を用いて成長した単結晶 $\beta\text{-FeSi}_2$ (膜厚： $230 \mu\text{m}$) についても光吸収測定を行った。

$\beta\text{-FeSi}_2$ 膜の光吸収特性は、ハロゲンランプを用いて 77 K と 300 K で行った。透過率及び反射率の測定系を図 6-1 に示す。透過光及び反射光スペクトルは IR 透過フィルター(1000 nm)を通して、焦点距離 25 cm の分光器と PbS 検出器を用いて測定した。分光器のブレイズ波長は 1600 nm、回折格子刻線数は 600 本/mm である。光吸収係数 α は、薄膜による光の多重反射の影響を無視すると、透過率 T 及び反射率 R 、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜の膜厚 d を用いて(6-1)式で計算出来る。

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{(1-R)^2}{T}\right) \quad (6-1)$$

6-1-2 結果と考察

a) MBE 法で成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜の光吸収特性

先ず、MBE 法で成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜のアニールによる光吸収特性の変化を調べた。この膜のホール測定からは、アニールによって正孔密度は $2.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ から $7.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ に減少し、移動度も $1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ から $96 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に増加する事

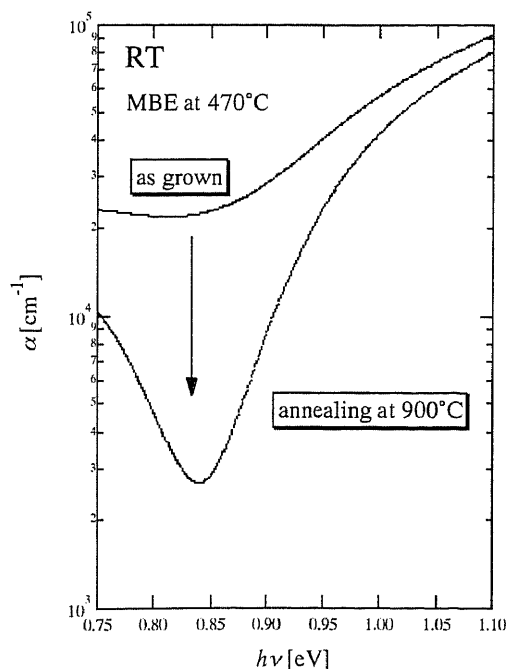


図 6-2：アニールによる光吸収特性の改善

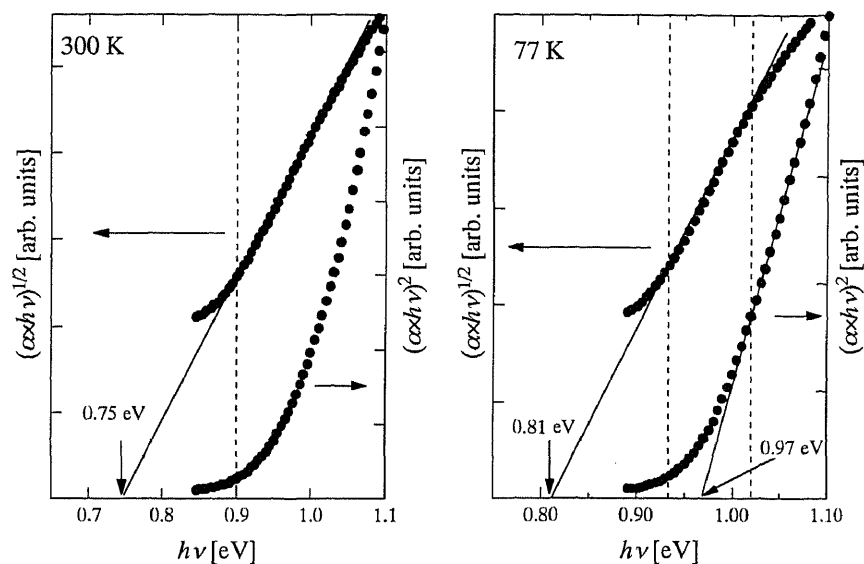


図 6-3 : MBE 法で成長した β -FeSi₂膜の光吸収特性

から β -FeSi₂膜中の点欠陥が減少し、電気特性が改善されたことが分かっている。900°C アニール前後に於ける室温での吸収特性を図 6-2 に示す。アニール前のスペクトルは約 0.9 eV 以下の吸収端が明確でない。これは、 β -FeSi₂膜中にある多数の点欠陥による光吸収のためと考えられる。それに対してアニール後は吸収端がはっきり現れている。今後、MBE 成長した β -FeSi₂膜の光吸収特性はアニール後の β -FeSi₂膜について議論する。また、0.85 eV よりも低エネルギー側で光吸収係数が増加している。Katsumata らは、IBS 法で成長した β -FeSi₂膜の光吸収特性で、バンドギャップよりも低エネルギーに、このような吸収があることを報告している[5]。そして、この領域での光吸収は、結晶中に残っている欠陥によるものとしている。我々の試料でも、キャリア密度の温度特性から、900°C で 10 時間のアニール後も、 10^{20} cm^{-3} 以上の欠陥が残っていると見積もられており、これらの欠陥による吸収が現れたと考えられる。

MBE 成長した β -FeSi₂膜の室温と 77 K で測定した β -FeSi₂膜の光吸収スペクトルを図 6-3 に示す。as-grown の試料では直接遷移吸収を観察することが出来なかったが、アニール後の試料では、直接及び間接遷移吸収をはっきりと観察することが出来た。図 6-3 に示すように、室温では 0.9 eV よりも高エネルギー側で $(\alpha hv)^{1/2}$ 対 hv プロットが直線的に変化しており、この直線と $\alpha = 0$ の交点から求めた間接遷移による吸収端の大きさは、フォノンによるエネルギーの吸収または放出過程を含めて 0.75 eV だった。ここで、 hv は光子のエネルギーである。77 K では $hv = 1.10 \text{ eV}$ から 1.02 eV の高エネルギー領域では $(\alpha hv)^2$ 対 hv

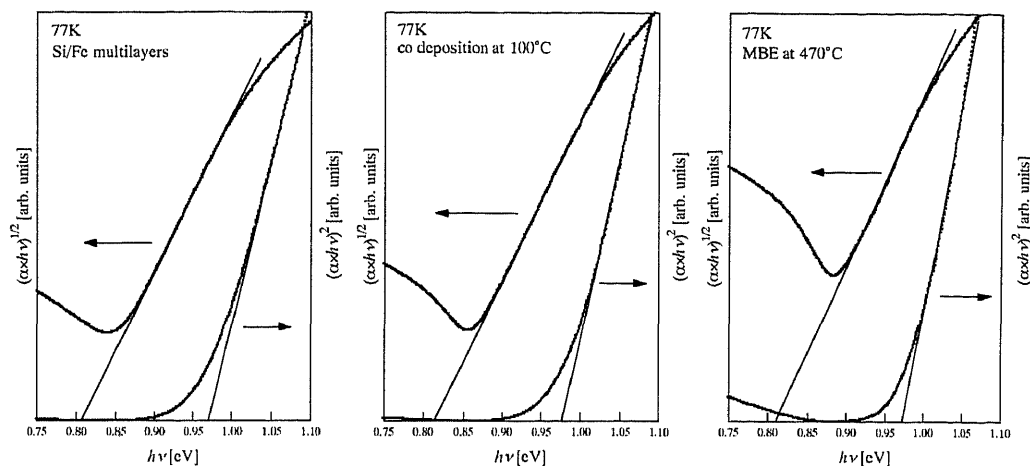


図 6-4：それぞれの成長方法による光吸収特性の比較

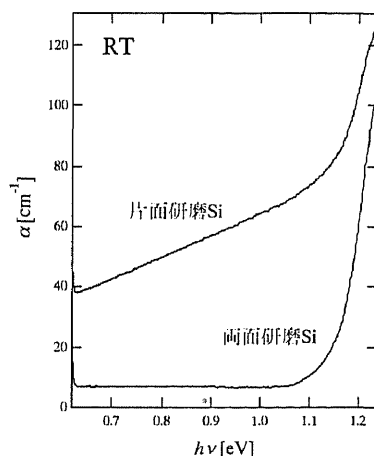


図 6-5：両面研磨及び片面研磨 Si 基板の光吸収特性

プロットが直線的に変化しており、直接遷移による吸収端の大きさは 0.97 eV と見積もられた。また、 $h\nu = 1.02$ eV から 0.94 eV の高エネルギー領域では $(\alpha x h\nu)^{1/2}$ 対 $h\nu$ プロットが直線的に変化し、間接遷移による吸収端の大きさは 0.81 eV だった。

次に、それぞれの成長方法によって光吸収特性の違いが無いか調べた。図 6-4 に、多層膜法及び同時蒸着法、MBE 法でそれぞれ成長した β -FeSi₂ 膜の 77 K での光吸収特性を示す。図 6-4 から明らかなように直接及び間接遷移による吸収端の大きさは殆ど同じで、それぞれ 0.97 eV 及び 0.81 eV で一致している。このことから、成長方法によっては光吸収端に違いはないと考えられる。

MBE 法で成長した膜については、他の方法で成長した膜に比べて、バンドギャップよりも低いエネルギー領域での吸収が大きくなっている。図 6-5 は、両面が鏡面研磨された Si 基板と片面のみ鏡面研磨された Si 基板に於いて、室

温で光吸収特性を測定した結果である。ここで、光吸収特性を測定した基板は p 型 CZ-Si(001)基板で、それぞれの比抵抗は 10-30 Ωcm と、ほぼ等しいものを選んだ。測定の結果、両面研磨基板では 1.1 eV 付近に吸収端が観察されているのに対して、片面研磨基板ではバンドギャップよりも低エネルギー側でも光が吸収されている。片面研磨基板の場合、Si 基板の裏面が荒れていたため、入射光が散乱されるなどして、光吸収特性に影響したと考えられる。おそらく、MBE 成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜の場合でも、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜中の欠陥による光の吸収以外に、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜の表面が荒れていたことが、吸収特性に影響を与えたと考えられる。

b) $\beta\text{-FeSi}_2$ 厚膜及び単結晶 $\beta\text{-FeSi}_2$ の光吸収特性

また、MBE 法によって成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 厚膜(1 μm)の光吸収特性についても調べた。77 K で測定した $\beta\text{-FeSi}_2$ 厚膜の光吸収特性を図 6-6 に示す。薄膜の光吸

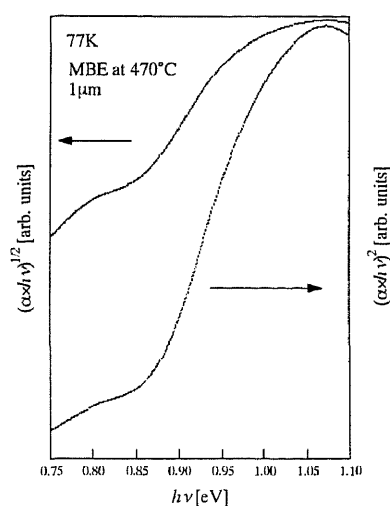


図 6-6 : MBE 法で成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 厚膜の光吸収特性

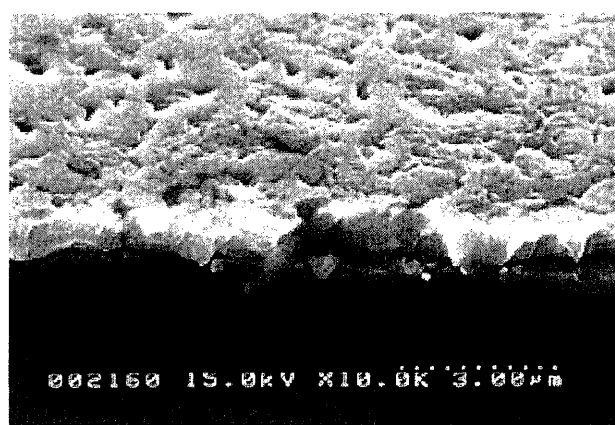


図 6-7 : $\beta\text{-FeSi}_2$ 厚膜の SEM 像

収特性と違い、明確な吸収端が分からなかった。この膜の SEM 像を図 6-7 に示す。表面が非常に荒れていることが分かる。 β -FeSi₂ 厚膜では、図 6-4 で示したように、MBE 法で成長した β -FeSi₂ 膜の表面の凹凸の影響が顕著に現れたと考えられる。

最後に、単結晶 β -FeSi₂ の光吸収特性の測定を試みた。しかし、この試料からの透過光の強度が検出器の感度よりも弱く、測定することが出来なかった。PbS よりも 3-4 桁ほど検出感度の高い光電子像倍管を用いて測定してみたが、透過光を検出することが出来なかった。透過光が弱かった原因は、この試料が Ga 溶媒から融液成長によって作製されたもので、溶媒として用いられた Ga が β -FeSi₂ バルク内に混入しているため、不純物準位による光の吸収が大きかったと考えられる。

6-1-3 まとめ

MBE 法にて Si(001)基板上に成長した[100]配向、無歪み β -FeSi₂ 膜の光吸収特性を調べた。 β -FeSi₂ 膜の光吸収特性から、77 K において間接遷移吸収($E_g^{indirect} \pm E_{ph} = 0.81$ eV)と直接遷移吸収($E_g^{direct} = 0.97$ eV)を観察した。また、 β -FeSi₂ 厚膜及び β -FeSi₂ 単結晶の光吸収特性の測定を試みた。しかし、 β -FeSi₂ 厚膜では明確な光吸収特性が得られず、 β -FeSi₂ 単結晶については、透過光を検出することが出来なかった。 β -FeSi₂ 厚膜では成長表面が荒れていたこと、 β -FeSi₂ 単結晶では Ga が結晶中に混入していたことが原因と考えられる。

6-2 β -FeSi₂膜の光吸収特性の解析と吸収端の温度依存性

6-2-1 実験

光吸収特性の温度特性には、6-1 節と同じ β -FeSi₂ テンプレート上に MBE 成長した β -FeSi₂膜(90 nm)の上に SiO₂ 保護膜を蒸着後、900°C で 10 時間アニールした試料を用いた。透過率及び反射率の測定は 6-1 節と同じ光学系を用いて行った。そして光吸収特性の温度依存性を調べるために、液体窒素を用いたクライオスタットによって、試料温度を 77 K から 300 K まで変化させた。また、得られた光吸収特性を、一つの間接遷移吸収と一つの直接遷移吸収の寄与の和と考えてフィッティングを試みた。

6-2-2 結果と考察

6-1 節の結果から、 β -FeSi₂ 膜の光吸収特性には、間接遷移吸収と直接遷移吸収が一つずつ観察されることが分かった。そこで、まずは得られた光吸収特性のフィッティングを試みた。Kakemoto らが議論しているように α 対 $h\nu$ プロットを一つの間接遷移吸収と一つの直接遷移吸収の寄与の和であると考え、(6-2)式を使ってフィッティングした[6]。

$$\alpha = \frac{A_1}{h\nu} (h\nu - E_g^{indirect} - E_{ph})^2 + \frac{A_2}{h\nu} (h\nu - E_g^{direct})^{1/2}, \quad (6-2)$$

ここで、 A_1 と A_2 は定数である。本来、間接遷移吸収は、フォノンの吸収($E_g^{indirect}$

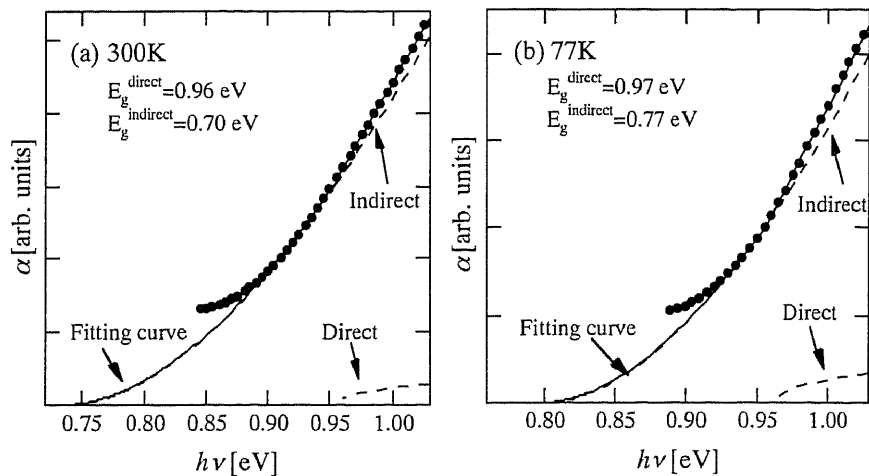


図 6-8 : 光吸収特性のフィッティング

- E_{ph})と放出過程($E_g^{indirect} + E_{ph}$)を含む。しかし、今回は間接遷移による吸収端よりも十分に大きなエネルギー領域でフィッティングを行っているため、フォノンの吸収過程を含む間接遷移吸収の寄与は無視している。300 Kと77 Kに於いて得られた光吸収特性について、(6-2)式を用いてフィッティングを行った結果を図 6-8 に示す。黒点と実線は、それぞれ実験値とフィッティング曲線を示す。各温度共にフィッティング曲線は、実験値を良く再現できた。また、直接遷移吸収と間接遷移吸収の寄与を破線で図中に示してある。フィッティングから見積もった間接及び直接遷移による吸収端の大きさは、300 K では $E_g^{indirect}=0.73$ eV と $E_g^{direct}=0.96$ eV at 300 K、77 K では $E_g^{indirect}=0.79$ eV と $E_g^{direct}=0.97$ eV であった。

これら間接及び直接遷移吸収は、それぞれ Λ 点-VBM (Valence Band Maximum) から Λ 点-CBM (Conduction Band Minimum)近傍及び、Y点間での吸収と考えられる。Filonov らは局所密度近似(local density approximation: LDA)を用いた linear muffin-tin orbital (LMTO)法によって β -FeSi₂のバンド構造を計算し、 β -FeSi₂膜から得られた光吸収スペクトルと比較している[4]。彼らは、実験で得られた光吸収スペクトルで 0.73-0.76 eV 付近では Λ 点近傍で間接遷移吸収と直接遷移吸収が混ざった吸収が起こっており、0.85 eV 付近では Y 点で直接遷移吸収が起こっていると主張している。一方 Yamaguchi らは、LDA を用いた full-potential

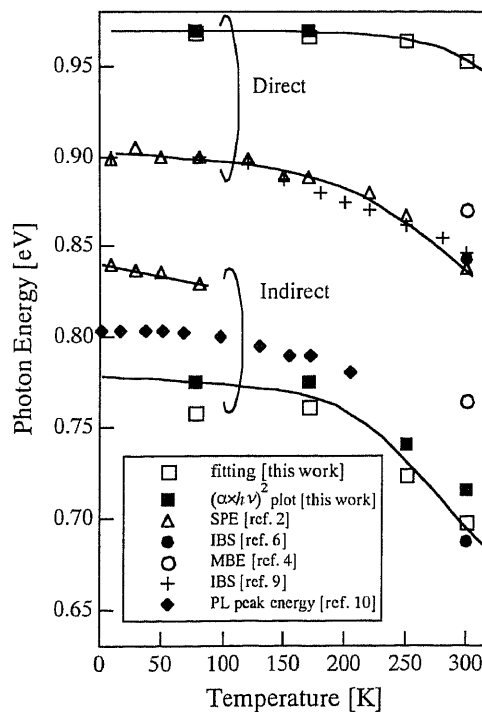


図 6-9 : 直接及び間接吸収端の温度特性

linearized augmented plane wave (FLAPW)法によって各吸収点での振動子強度を計算し、Y 点、Λ点ともに、殆どゼロに近いと指摘している[7]。このことが、我々のフィッティングで間接遷移吸収に比べ、直接遷移吸収の寄与が小さかった原因と考えられる。低エネルギー側で、フィッティング曲線よりも実験値の方が大きくなっているが、6-1 で議論したように β -FeSi₂ 膜中の欠陥による吸収の寄与を考慮していないためと考えられる。

$(\alpha x h\nu)^{1/2}$ 及び $(\alpha x h\nu)^2$ 対 $h\nu$ プロット(■)からと (6-2) 式を用いたフィッティング(□)から見積もった間接及び直接遷移による吸収端の温度依存性を図 6-9 に示す。比較のため、SPE 法(△) [2]と MBE 法(○) [4]、IBS 法(●, +) [6, 9]で成長した多結晶 β -FeSi₂ 膜から得られた間接及び直接遷移による吸収端と Si/ β -FeSi₂ particles/Si 構造からの PL ピークエネルギー(◆) [10]を示す。我々が見積もった間接及び直接遷移による吸収端の温度特性は、多結晶 β -FeSi₂ 膜のそれとは異なっている。これは成長した β -FeSi₂ 膜の結晶性の違いによると思われる。また、PL ピークエネルギーは β -FeSi₂ 膜の光吸収特性から見積もられた直接遷移による吸収端とは一致しておらず、むしろ間接遷移による吸収端と一致している。Si 中に埋め込んだ β -FeSi₂ precipitates は格子歪みによってバンド構造が間接遷移型から直接遷移型に変化していると考えられる。77 K での間接遷移による吸収端の大きさは、およそ 0.79 eV で、 β -FeSi₂ 膜のキャリア密度の温度特性から見積もられたバンドギャップの値(0.80 eV)と一致している。

今回のフィッティングには、外因性若しくは内因性の吸収係数の広がり効果や励起子の効果は無視している。しかし、PL や電気特性の結果と合わせて考えると、これらの大きさと間接遷移による吸収端の大きさがほぼ一致していることから、無歪みの β -FeSi₂ 膜は間接遷移型半導体であると考えられる。

6-2-3 まとめ

β -FeSi₂ 膜の光吸収特性の温度依存性を調べた。吸収係数は、間接遷移吸収と直接遷移吸収一つずつの和としてフィッティングすることが出来た。77 K での間接遷移による吸収端の大きさは 0.79 eV で、Si 中に埋め込んだ β -FeSi₂ particles から得られた PL ピークエネルギー及び、この β -FeSi₂ 膜のキャリア密度の温度特性から見積もられたバンドギャップの大きさと一致した。このことから、無歪みの β -FeSi₂ 膜は間接遷移型半導体と考えられる。

第6章参考文献

- [1] K. Takakura, N. Hiroi, T. Suemasu, S.F. Chichibu, and F. Hasegawa: to be published in *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 556.
- [2] C. Giannini, S. Lagomarsino, F. Scarinci, and P. Castrucchi: *Phys. Rev.* **B45** (1992) 8822.
- [3] K. Radermacher, R. Carius, and S. Mantl: *Nucl. Instrum. Method. Phys. Res.* **B84** (1994) 163.
- [4] A.B. Filonov, V.E. Borisenko, W. Henrion, and H. Lange: *J. Lumin.* **80** (1999) 479.
- [5] H. Katsumata, Y. Makita, N. Kobayashi, M. Hasegawa, H. Shibata, and S. Uekusa: *Thin Solid Films* **281-282** (1996) 252.
- [6] H. Kakemoto, H. Katsumata, T. Takada, Y. Tsai, M. Hasegawa, S. Sakuragi, N. Kobayashi, Y. Makita, T. Tsukamoto, and S. Uekusa: *Mat. Sci. Engineer.* **A253** (1998) 284.
- [7] K. Yamaguchi, and K. Mizushima: *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 6006.
- [8] K. Takarabe, R. Teranishi, R. Oinuma, Y. Mori, T. Suemasu, S. Chichibu, and F. Hasegawa: *Phys. Status Solidi b* **233** (2001) 259.
- [9] Z. Yang, K.P. Homewood, M.S. Finney, M.A. Harry, and K.J. Reeson: *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 1958.
- [10] T. Suemasu, Y. Iikura, K. Takakura, and F. Hasegawa: *J. Lumin.* **87-89** (2000) 528.

第7章 β -FeSi₂ 膜中への不純物ドーピングの試み[1]

β -FeSi₂ 中の不純物として、Mn や Al ドープ β -FeSi₂ は p 型に、Co や Ni ドープ β -FeSi₂ は n 型になることが知られている。Mn ドープ β -FeSi₂ については焼結法[2-4]やイオン注入法[5, 6]で成長した β -FeSi₂ について調べられている。しかし、これまでの報告では Mn をドーピングした場合、多結晶 β -FeSi₂ しか得られていない。また、電気特性は主に焼結法で成長した β -FeSi₂ で高温領域については詳しく調べられており、抵抗率の温度特性から Mn ドープによって β -FeSi₂ の禁制帯幅が小さくなることなどが報告されている[2]。しかし、本来これらの特性は結晶性の良い Mn ドープ β -FeSi₂ 膜を用いて明らかにするべきである。Si(001)基板上への[100]配向 β -FeSi₂ 膜は RDE 法で成長できることが分かっている[7]。この章では RDE 法により Fe と Mn を同時蒸着することで Si(001)基板上へ[100]配向 Mn ドープ β -FeSi₂ 膜の成長を試みた。そして、蒸着時の Mn と Fe の比による結晶性及び電気特性の違いを調べた。

7-1 実験

Mn ドープ β -FeSi₂ 膜の成長は、イオンポンプを備えた MBE 装置を用いて行った。Fe 及び Mn の蒸着には、それぞれ電子銃及び K-cell を用いた。成長用の基板は n 型エピタキシャル Si(001)基板($\rho=5-10 \text{ } \Omega\text{cm}$, $20 \times 20 \times 0.5 \text{ mm}^3$)である。基板は、有機洗浄後 RCA 法にて保護酸化膜を形成した後、チャンバーに導入した。成長室に導入後、850°C で 30 分間のサーマルクリーニングによって保護酸化膜を除去し、RHEED にて $2 \times 1/1 \times 2$ Si(001)再構成表面が得られたことを確認した。その後、2 段階の RDE 法[8]にて Mn ドープ β -FeSi₂ 膜を得た。まず、Si 基板上へ 470°C で Fe と Mn を同時に蒸着する RDE 法で、膜厚 20 nm の Mn ドープ β -FeSi₂ 膜を得た。Fe の蒸着速度は 0.6 nm/min、また Mn の蒸着速度は K-cell の温度で制御した。K-cell 温度に対する Mn の蒸着速度の関係を図 7-1 に示す。蒸着速度の温度特性から見積もった値 3.09 eV は、Mn の蒸気圧曲線から求められる活性化エネルギー 3.02 eV にほぼ一致する。1 段階目の RDE 成長で 20 nm の Mn ドープ β -FeSi₂ 膜を成長した後、結晶性向上のため真空中にて 850°C で 30 分間のアニールを行う。その後、基板温度 850°C で 2 段階目の RDE 法で成長を行った。蒸着した Fe の全膜厚は 63 nm で、200 nm の Mn ドープ β -FeSi₂ 膜が得られたことになる。Fe の蒸着速度は、EIES センサを用いて制御した。また、 β -FeSi₂ 膜中への Mn ドープ量は、蒸着された Mn と Fe の原子数比(x)で定義し、 $x = 0$ から 0.046 まで変化した。

成長した β -FeSi₂ 膜の表面状態と結晶性を RHEED 及び、AFM、 θ -2 θ XRD で

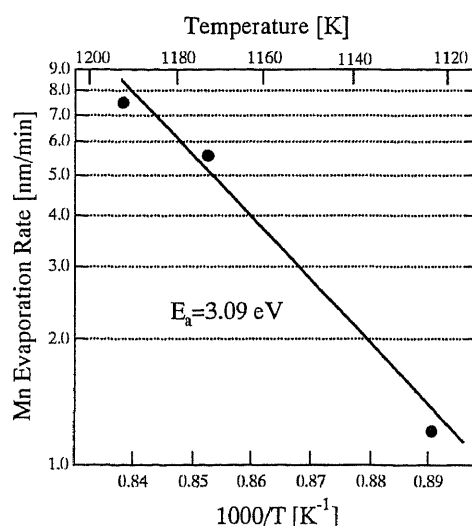


図 7-1 : Mn 蒸着速度の K-cell 温度依存性

評価した。また、抵抗率の温度特性を四探針法にて室温で測定した。 β -FeSi₂ 膜へのオーミック電極はインジウム(In)を用い、通電した定電流は 0.05 mA である。さらに、光吸収特性についても調べた。

7-2 結果と考察

図 7-2 に(a)アンドープ及び(b) Mn をドープした場合の β -FeSi₂ 膜(x = 0.046)の AFM 像を示す。何れの試料でも β -FeSi₂ 膜は島状に凝集している。

Mn をドープした場合の β -FeSi₂ 膜(x = 0.046)の(a) 1 段階目の 470°C での RDE

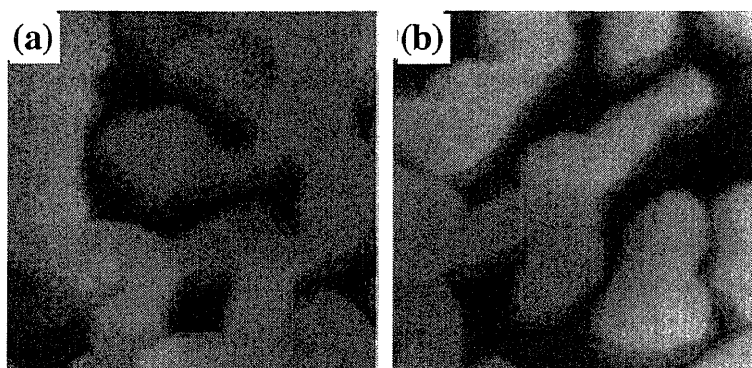


図 7-2 : (a)アンドープ及び(b)Mn ドープ(4.6%) β -FeSi₂ 膜の AFM 像

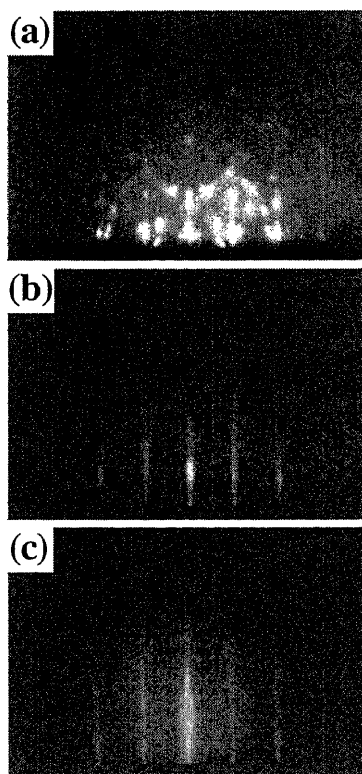


図 7-3 : Mn ドープ β -FeSi₂(4.6%)の各成長段階での RHEED パターン (a)1 段階 RDE 成長後及び(b)850°C アニール後、(c)2 段階 RDE 成長後

成長直後と(b) 850°Cアニール後、(c) 2段階目の 850°Cでの RDE 成長後の RHEED パターンを図 7-3 に示す。電子線の入射方向は Si[110]方向である。図 7-3(a)から分かるように、1 段階 RDE 成長後の RHEED パターンはスポットパターンであり、表面が荒れていることが分かる。しかし、アニール後は図 7-3(b)のようにストリークパターンに変化し、膜の上面が平坦な β -FeSi₂膜が得られている。その後の 2 段階 RDE 成長後の表面は、図 7-3(c)のようにストリークパターンが得られた。AFM 像と比較すると、成長後の β -FeSi₂膜は島状に凝集しているが、 β -FeSi₂島の上は平坦な Mn ドープ β -FeSi₂膜が得られたことが分かる。

Mn をドープした場合の β -FeSi₂膜(x = 0.046)の 2 段階 RDE 成長後の XRD パターンを図 7-4 に示す。[100]配向した β -FeSi₂のパターンが観察されており、Mn ドープ β -FeSi₂膜が Si(001)上に[100]配向して成長していることが分かる。また、Fe や Mn、Fe と Mn の混晶からの回折は観察されなかった。しかし、 $2\theta = 46^\circ$ に MnSi_{1.7}(220)面からと思われる回折が観察され、成長した β -FeSi₂膜中に MnSi_{1.7}が析出してしまふことが分かった。MnSi_{1.7}は、 $a=b=0.5525$ nm、 $c=6.555$ nm の正方晶である。結晶構造データ集である JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards)カードに記載されている MnSi_{1.7}の主な回折面は(2, 1, 15)及び(1, 1, 30)面などの回折強度比が、それぞれ 100 及び 80 と強く、(220)面からの回折強度比は 20 程度である。このことから MnSi_{1.7}は Si 上に MnSi_{1.7}(220)//Si(001)という関係で配向して成長していると考えられる。そこで、Si(001)基板に、基板温度 470°C で Mn を蒸着し、XRD 測定を行ってみた。Mn の蒸着速度は 7.3 nm/min で、蒸着した Mn の膜厚は約 200 nm である。Mn を蒸着した試料の XRD

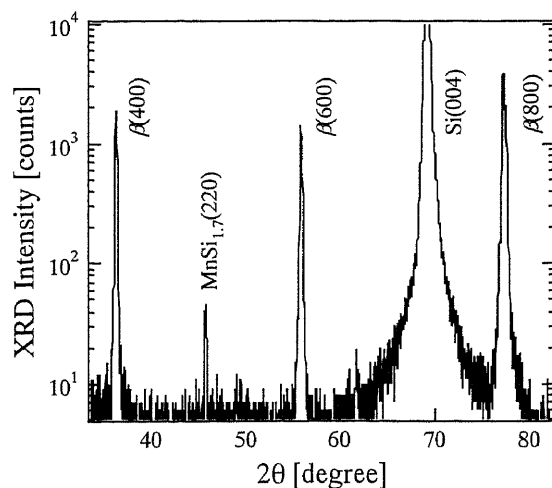


図 7-4 : Mn(4.6%)ドープ β -FeSi₂膜の XRD パターン

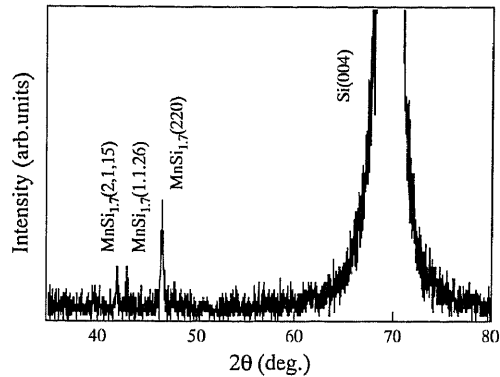


図 7-5 : Si(001)基板の上に 470°C で Mn を蒸着した試料の XRD パターン

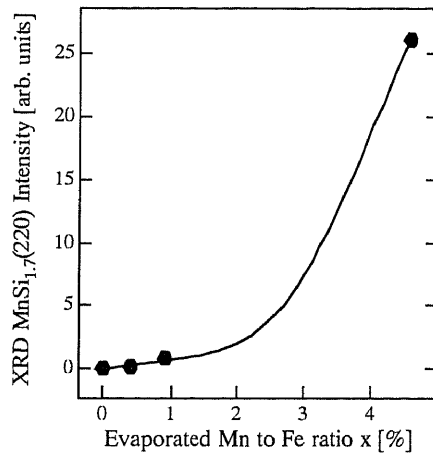


図 7-6 : Mn ドープ量に対する MnSi_{1.7} の XRD 強度変化

パターンを図 7-5 に示す。MnSi_{1.7}(220)面及び(2, 1, 15)、(1, 1, 26)面からの回折が観察された。この結果からも、MnSi_{1.7}は Si(001)基板の上に配向して成長していることが分かる。

Mn ドープ量(x)に対する MnSi_{1.7}(220)面からの XRD 強度変化を図 7-6 に示す。Mn ドープ量が 1.0 % までは MnSi_{1.7} の回折強度は殆ど無く、ドープした Mn は β -FeSi₂ 膜中に取り込まれていると考えられる。しかし、ドープ量が多くなると XRD 強度が急激に増加している。焼結法で β -FeSi₂ 中に Mn をドープした場合、 β -FeSi₂ 中の Mn の固溶限は約 10% で、これ以上 Mn をドープすると MnSi_{1.7} が析出すると報告されている。我々の実験では、4.6% の Mn ドープですでに MnSi_{1.7} からの XRD 回折が明確に観察されており、焼結法の結果と異なっている。

この原因を調べるために、 β -FeSi₂(800)面の回折角から β -FeSi₂ の a 軸の格子定数 L_a を求めた。Mn ドープ量に対する L_a の変化を図 7-7 に示す。また、焼結法で成長した Mn ドープ β -FeSi₂ で報告されている格子定数の変化も同図中に示す。

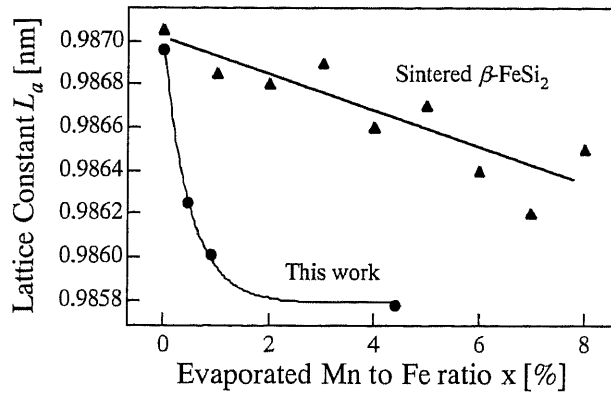


図 7-7 : RDE 法及び焼結法で成長した β -FeSi₂の Mn ドープ量に対する a 軸の格子定数の変化

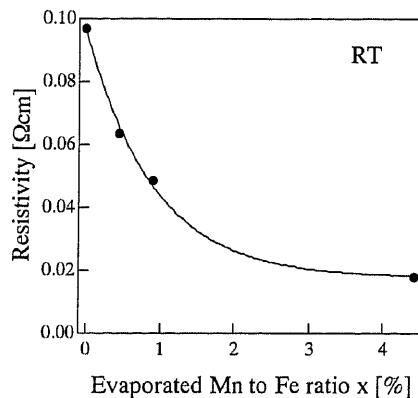


図 7-8 : Mn ドープ量に対する抵抗率の変化

Mn ドープ量を増やすと L_a は減少した。Mn 原子は Fe よりも小さく、これが Fe の位置に置換したためと考えられる。Mn による L_a の減少は TEM によって確認されている[9]。図 7-7 に於いて、我々の結果では L_a は Mn ドープ量が少ないところで減少し、その後飽和している。しかし焼結法の場合、 L_a は Mn を 8% ドープしても、今回の結果で得られた飽和値まで減少していない。おそらく、焼結法で成長した場合、Mn は結晶中に取り込まれずに結晶粒界やバルクの表面に析出し、実効的な Mn ドープ量は少なかったと考えられる。従って、 β -FeSi₂ 中への Mn の固溶限は報告されている値よりも少なく、我々の結果からは約 2% と予想される。

それぞれの試料の室温で測定した抵抗率を図 7-8 示す。抵抗率も L_a の変化と同じように減少しており、ドープされた Mn からキャリアが放出されたため抵抗率が減少したと考えられる。Mn ドープ量が 4.6%で L_a と抵抗率の減少の割合が小さくなっている。この原因として、この試料ではドープした Mn 原子の一部が β -FeSi₂中に MnSi_{1.7}として析出したためと考えられる。

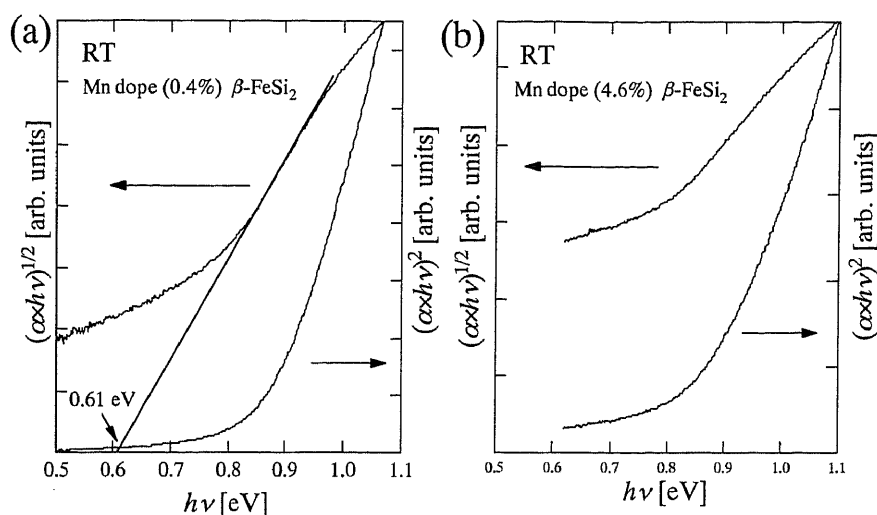


図 7-9 : Mn を(a) 0.4%及び(b) 4.6%ドーピングした β -FeSi₂膜の室温での光吸収特性

次に、Mn ドーピングによる β -FeSi₂膜の光吸収特性を調べた。 β -FeSi₂が凝集していると正確な測定が出来ないので、一段階の RDE 成長後の β -FeSi₂膜を用いた。Mn を(a) 0.4%及び(b) 4.6%ドーピングした β -FeSi₂膜の室温での光吸収特性を図 7-9 に示す。Mn ドーピング量が 0.4%の試料では、 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 対 $h\nu$ プロットが、直線的に変化することが分かる。 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 対 $h\nu$ プロットで直線的に変化している部分を外挿して横軸と交わる点から求めた間接遷移の吸収端 $E_g^{indirect}$ の大きさは約 0.61 eV だった。5-3 節で示したアンドープ β -FeSi₂膜(0.75 eV)と比べると、0.14 eV 小さい。焼結法にて Mn をドーピングした β -FeSi₂膜では、抵抗率の温度特性から見積もった禁制帯幅の大きさはアンドープのそれに比べて約 0.1 eV 程小さくなることが報告されている[2]。我々の結果は、この報告と一致している。一方、Mn ドーピング量が 4.6%の試料では直線的に変化する部分が見られない。この試料では β -FeSi₂膜中に MnSi_{1.7}が析出している。MnSi_{1.7}は、禁制帯幅が約 0.6 eV の間接遷移型半導体と言われている。このため、析出した MnSi_{1.7}による吸収が重なっていることなどが、吸収特性に直線領域が見られなかった原因と考えられる。

7-3 まとめ

RDE 法により Si(001)基板上へ Fe と Mn を同時蒸着することで、[100]配向 Mn ドーピング β -FeSi₂膜を成長することが出来た。しかし Mn ドーピング量が多くなると β -FeSi₂膜中に MnSi_{1.7}が析出した。また、Mn 原子が Fe と置換することで a 軸の格子定数と抵抗率が減少した。光吸収特性からは、Mn ドーピング β -FeSi₂は間接遷移型半導体で、禁制帯幅が減少することが分かった。

第7章参考文献

- [1] K. Takakura, T. Suemasu, and F. Hasegawa: *Thin Solid Films* **369** (2000) 253.
- [2] I. Nishida: *Phys. Rev.* **B7** (1973) 2710.
- [3] T. Kojima: *Phys. Status Solidi a***111** (1989) 233.
- [4] Y. Isoda, T. Ohkoshi, I. Nishida, H. Kaibe: *J. Mater. Sci. Soc. Jpn.* **25** (1989) 311.
- [5] T. Takada, Y. Makita, T. Shima, T. Banba, K. Shikama, H. Sanpei, M. Hasegawa, A. Sandhu, Y. Hoshino, H. Katsumata, and S. Uekusa: *Nucl. Instrum. Method. Phys. Res.* **B147** (1999) 337.
- [6] K. Radermacher, R. Carius, and S. Mantl: *Nucl. Instrum. Method. Phys. Res.* **B84** (1994) 163.
- [7] M. Tanaka, Y. Kumagai, T. Suemasu, and F. Hasegawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 3620.
- [8] T. Suemasu, K. Takakura, M. Tanaka, T. Fujii, and F. Hasegawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) L333.
- [9] T. Morimura, N. Frangis, G. van Tendeloo, J. van Landuyt, M. Hasaka, and K. Hisatsune: *J. Electron. Microscopy* **46** (1997) 221.

第 8 章 結論

本研究では、 β -FeSi₂を発光受光素子として利用するために Si(001)基板上に高品質 β -FeSi₂連続膜を成長させることを目的として、多層膜法及び同時蒸着法、MBE 法にて成長を行い、その β -FeSi₂膜の電気、光学特性を調べた。また、p 型の不純物である Mn のドーピングを試みた。本研究で得られた成果を以下に纏める。

1. 多層膜法による Si(001)基板上への[100]配向 β -FeSi₂連続膜の成長

多層膜法によって Si(001)基板上に β -FeSi₂膜の成長を試みた。多層膜作製後、800°C 以上でアニールすると β -FeSi₂が成長するが、Si 基板との格子不整合を緩和するため島状に凝集した。そこで、アニールによる β -FeSi₂の凝集を抑制するために、多層膜上に固い SiO₂保護膜を蒸着した。SiO₂保護膜を蒸着後、試料をアニールしたところ、 β -FeSi₂は凝集することなく一様な多結晶 β -FeSi₂連続膜を得ることが出来た。さらに、RDE 法で成長した[100]配向 β -FeSi₂膜をテンプレートとして導入することで、Si(001)基板上に[100]配向 β -FeSi₂連続膜が得られることが分かった。しかし、 β -FeSi₂の *b* 軸と *c* 軸の格子定数がほぼ等しいため、約 200 nm の β -FeSi₂結晶粒は、互いに 90°回転して成長していることが平面 TEM 観察から明らかになった。

2. Si/Fe 比による伝導型制御

多層膜形成時の Si と Fe それぞれの膜厚を変化させ、 β -FeSi₂の Si/Fe 比を制御した。ホール測定の結果、 β -FeSi₂の伝導型が Si 過剰側(Si/Fe=2.0, 1.9)では n 型に、Fe 過剰側(Si/Fe=1.8-1.5)では p 型になることが分かった。これらの β -FeSi₂膜の高温伝導特性から、n 型及び p 型 β -FeSi₂膜で、それぞれ二種類のドナー($E_D=0.21, 0.07$ eV) 及びアクセプタ($E_A=0.19, 0.10$ eV)準位が観察された。フィッティングの結果、これらの準位密度は 10^{20} cm⁻³ 以上と見積もられた。従って、準位の起源は原料の 4N-Fe 中に含まれる不純物よりも点欠陥であり、 β -FeSi₂中の Fe 及び Si 空孔がそれぞれドナー及びアクセプタとして振る舞うと考えられる。

3. 高温アニールによる β -FeSi₂電気特性の改善

SiO₂ 保護膜と[100]配向 β -FeSi₂ テンプレートを用いて多層膜法で成長した β -FeSi₂連続膜を、900°Cの高温で10時間以上アニールすることで、 β -FeSi₂の結晶性は向上した。また、電気特性が格段に向上することが分かった。アニール後の β -FeSi₂膜の移動度の最高値は、約50 Kでn型で6900 cm²/Vs、p型で13000 cm²/Vs だった。これらの値は、これまで報告されている移動度の最大値よりも2-3倍大きく、通常報告されている値と比べて2桁以上大きい。移動度の温度特性はフォノン散乱と結晶粒界散乱の和であると仮定することでフィッティングすることが出来た。

4. 同時蒸着法によるSi(001)基板上への[100]配向 β -FeSi₂連続膜の成長と電気特性

電子銃の投入パワー及びEIESセンサーで、Si及びFeの蒸着速度を制御することで、SiとFeの同時蒸着を行った。そして、RDE法で成長した[100]配向 β -FeSi₂テンプレート上に、同時蒸着法によって β -FeSi₂膜の成長を試みた。同時蒸着法で成長した β -FeSi₂膜のXRD強度は、900°Cアニールによって1時間で殆ど飽和値に達した。同時蒸着法で成長した方が、多層膜法よりも β -FeSi₂膜のXRD強度が早く回復することが分かった。これは、同時蒸着膜のSiとFeの原子距離が、多層膜の場合よりも短いためと考えられる。また、多層膜法に比べ、アニール後のp型 β -FeSi₂膜のホール密度は減少した。ホール密度の温度特性から、見積もられたアクセプタ準位は一つしか存在せず、多層膜法で観察された点欠陥が消滅していると考えられる。

5. MBE法によるSi(001)基板上への[100]配向 β -FeSi₂連続膜の成長と電気特性

Si(001)基板上に470°Cで直接MBE成長を試みたが、多結晶 β -FeSi₂しか成長できなかった。しかし、RDE法で成長した[100]配向 β -FeSi₂テンプレートを用いることで、多層膜法や同時蒸着法と同様に、470°Cで[100]配向の β -FeSi₂連続膜をMBE成長することが出来た。この β -FeSi₂膜は、as-grownでも多層膜法にて長時間アニールを行った場合と同程度のXRD強度を示した。また、XRD逆格子マッピングから、この β -FeSi₂膜は殆ど歪んでいないことが分かった。さらに、アニール後のキャリア密度は、Si/Fe多層膜法で成長した場合と比較して減少した。また、多層膜法の場合と同じく、成長時のSi/Fe比を変化させることで、 β -FeSi₂膜の伝導型を変化させることが出来た。しかし移

動度は小さく、MBE 成長後の表面の凹凸が大きくなことが原因と考えられる。今後、成長条件を最適化して表面を平坦にする必要がある。

6. β -FeSi₂ 膜の光吸収特性

多層膜法及び同時蒸着法、MBE法でそれぞれ成長した[100]配向 β -FeSi₂ 連続膜の光吸収特性を測定した。それぞれの成長法によって、吸収端のエネルギーには違いがなかった。吸収スペクトルは直接遷移と間接遷移の一つずつを考えることでフィッティングすることが出来た。77 K での間接遷移端の大きさは、フォノンに吸収されるエネルギーを 30 meV と考えると約 0.78 eV で、 β -FeSi₂ 膜のキャリア密度の温度特性から見積もられたバンドギャップの値 (0.80 eV) とほぼ一致した。また、 β -FeSi₂ 厚膜及び単結晶 β -FeSi₂ の光吸収特性の測定を試みた。しかし、 β -FeSi₂ 厚膜では膜の表面が荒れていたこと、単結晶 β -FeSi₂ では中に混入した不純物(Ga)による光吸収が原因で、スペクトルを得ることが出来なかった。

7. RDE 法による β -FeSi₂ 膜中への不純物ドーピングの試み

Fe と Mn を同時に蒸着する RDE 法で p 型不純物である Mn ドープを試みた。Mn ドープ β -FeSi₂ 膜は[100]配向して成長したが Mn を過剰にドーピングすると MnSi_{1.7} が析出した。Mn ドープによって a 軸の格子定数が減少することが分かった。また、Mn ドープ量に応じて膜の抵抗率が減少し、Mn は Fe 原子と置換してキャリアを放出していると考えられる。Mn ドープ β -FeSi₂ 膜の光吸収特性から、Mn ドープにより禁制帯幅の大きさが減少することが分かった。

以上から、[100]配向 β -FeSi₂ テンプレートと SiO₂ 保護膜を用いることで Si(001) 基板上に高品質 β -FeSi₂ 連続膜が成長出来ることが分かった。このことから、 β -FeSi₂ は発光素子としてだけでなく、太陽電池などへの応用も期待される。そのためにも、今後、 β -FeSi₂ 膜中の Si/Fe 比を制御したり、不純物ドーピングすることで β -FeSi₂ 膜の p-n 接合を実現する必要がある。

謝辞

本論文を纏めるに当たり、多くの方々の御指導、御助言、また御協力を賜りました事をここに深く感謝させていただきます。

指導教官である長谷川文夫教授には、本研究を行うに当たり、実験の進め方、纏め方をはじめ全ての面に於いて、終始熱心に御指導を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

末益崇講師には、日頃から実験の進め方、纏め方について、御議論していただきました。心から感謝致します。

筑波大学物理工学系、川辺光央教授には、原子間力顕微鏡及び四軸 XRD 装置の使用、その他の便宜を図って頂きましたことを深く感謝致します。

筑波大学物理工学系、秩父重英助教授には、 β -FeSi₂ 膜の光吸収特性について測定から解析の仕方まで御指導、御助言を頂きました。

静岡大学工学部、立岡浩一助教授には、多層膜法で成長した β -FeSi₂ 膜の平面 TEM 観察をして頂き誠に有り難うございました。

東京工業大学、丸山武男氏及び、宇部高等専門学校、和泉茂一助教授、並びに無機材質研究所、大吉啓司氏には SEM 観察に御協力頂き有り難うございました。

茨城大学工学部、鵜殿治彦助手には、溶液成長法にて成長した単結晶 β -FeSi₂ を提供していただきました。光吸収測定をすることは出来ませんでした。誠に有り難うございました。

また、本研究を行うに当たり、共に実験を行って頂いた川満昭範氏(富士電機)、広井典良氏(並木精密宝石)、伊倉巧裕氏(富士電機)、関直貴氏に感謝すると共に、実験への御助力また励ましを頂きました長谷川研究室の卒業生並びに在学生の諸氏に感謝致します。

最後に、お忙しいところ本論文の審査並びに貴重な議論をしていただきました筑波大学物理工学系の川辺光央教授、村上浩一教授、秩父重英助教授、産業技術総合研究所の牧田雄之助氏に深く感謝致します。

1. 発表論文

- 1) T.Suemasu, M.Yamamoto, K.Takakura, Y.Kumagai and F.Hasegawa,
“Si Molecular Beam Epitaxial Growth over an Atomic-Layer Boron Adsorbed Si(001) Substrate and its Electrical Properties,”
Jpn. J. Appl. Phys. Vol.36, No.12A (1997) 7146-7151.
- 2) T.Suemasu, K.Takakura, M.Tanaka, T.Fujii and F.Hasegawa,
“Magnetotransport Properties of a Single-Crystalline β -FeSi₂ Layer Grown on Si(001) Substrate by Reactive Deposition Epitaxy”
Jpn. J. Appl. Phys. Vol.37, No.3B (1998) L333-L335.
- 3) T.Suemasu, T.Fujii, Y.Iikura, K.Takakura and F.Hasegawa,
“Photoluminescence from RDE Grown β -FeSi₂ Balls Embedded in Si Crystals,”
Jpn. J. Appl. Phys. Vol.37, No.12B (1998) L1513-L1516.
- 4) T.Suemasu, T.Fujii, K.Takakura, Y.Iikura and F.Hasegawa,
“Fabrication of p-Si/ β -FeSi₂ balls/n-Si structures by MBE and their electrical and optical properties,”
J. Lumine. Vol.80 (1999) 473-477.
- 5) T.Suemasu, Y.Iikura, T.Fujii, K.Takakura, N.Hiroi and F.Hasegawa,
“Improvement of 1.5 μ m Photoluminescence from Reactive Deposition Epitaxy Grown β -FeSi₂ Balls in Si by High Temperature Annealing,”
Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38, No.6A/B (1999) L620-L622.
- 6) T.Suemasu, N.Hiroi, T.Fujii, K.Takakura, Y.Iikura and F.Hasegawa,
“Growth of Continuous and Highly (100)-oriented β -FeSi₂ Films on Si(001) from Si/Fe multilayers with SiO₂ Capping and Templates,”
Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38, No.8A (1999) L878-L880.
- 7) K.Takakura, T.Suemasu and F.Hasegawa,
“Growth of Mn doped- β -FeSi₂ films on Si(001) by reactive deposition epitaxy”
Thin Solid Films Vol.369, No.1-2 (2000) L253-L256.
- 8) K.Takakura, T.Suemasu, N.Hiroi and F.Hasegawa,
“Improvement of the Electrical Properties of β -FeSi₂ Films on Si(001) by High Temperature Annealing”
Jpn.J.Appl.Phys. Vol.39, No.3A/B (2000) L233-L236.
- 9) K.Takakura, T.Suemasu Y.Ikura and F.Hasegawa,
“Control of the Conduction Type of Nondoped High Mobility β -FeSi₂ Films Grown from Si/Fe Multilayers by Change of Si/Fe Ratios”
Jpn. J. Appl. Phys. Vol.39, No.8A (2000) L789-L791.
- 10) T.Suemasu, Y.Iikura, K.Takakura and F.Hasegawa,
“分子線エピタキシー法による β -FeSi₂ 球の Si 中埋込み構造作製と高温アニールによる赤外フォトルミネッセンスの増大,”
レーザー研究 Vol.28, No.2 (2000) 99-102.

- 11) T.Suemasu, Y.Iikura, K.Takakura, N.Hiroi and F.Hasegawa,
 "Optimum annealing condition for 1.5 μ m photoluminescence from reactive deposition epitaxy β -FeSi₂ balls embedded in Si crystals"
 J. Lumine. Vol.**87-89**, (2000) 528-531.
- 12) T. Suemasu, K. Takakura, Y. Iikura, N. Hiroi and F. Hasegawa
 "Fabrication of Infrared Light-emitting β -FeSi₂ Balls and High Mobility β -FeSi₂ Films by Reactive Deposition Epitaxy: Improvement by High Temperature Annealing"
 J. Mater. Sci. Soc. Jpn. Vol.**37**, No.1 (2000) 16-20.
- 13) T. Suemasu, Y. Negishi, K. Takakura and F. Hasegawa
 "Room Temperature 1.6 μ m Electroluminescence from a Si-Based light Emitting Diode with β -FeSi₂ Active Region"
 Jpn. J. Appl. Phys. Vol.**39**, No.10B (2000) L1013-L1015.
- 14) T.Suemasu, T.Fujii, K.Takakura, N.Hiroi, Y.Iikura and F.Hasegawa,
 "Dependence of photoluminescence from β -FeSi₂ and induced deep levels in Si on the size of embedded β -FeSi₂ balls in Si"
 Thin Solid Films Vol.**381**, No.2 (2001) L209-L213.
- 15) K. Takakura, T. Suemasu and F. Hasegawa
 "Donor and Acceptor Levels in Undoped β -FeSi₂ Films Grown on Si (001) Substrates"
 Jpn. J. Appl. Phys. Vol.**40**, No.3B (2001) L249-L251.
- 16) T.Suemasu, Y.Negishi, K.Takakura and F.Hasegawa
 "Influence of Si growth temperature for embedding β -FeSi₂ and resultant strain in β -FeSi₂ on light emission from p-Si/ β -FeSi₂ particles/n-Si light-emitting diodes,"
 Appl.Phys. Lett. Vol.**79**, No.12 (2001) 1804-1806.
- 17) N.Hiroi, T.Suemasu, K.Takakura, N.Seki and F.Hasegawa
 "Direct Growth of [100]-Oriented β -FeSi₂ Films on Si Substrates by Molecular Beam Epitaxy,"
 Jpn. J. Appl. Phys. Vol.**40**, No.10 (2001) L1008-L1011.
- 18) K. Takakura, N.Hiroi, T.Suemasu, S.F. Chichibu and F.Hasegawa
 "Investigation of direct and indirect band gaps of [100]-oriented nearly strain-free β -FeSi₂ films grown by molecular-beam epitaxy,"
 Appl.Phys. Lett. Vol.**80**, No.4 (2002) 556-558.

2. 国際会議等 **Proceedings**

- 1) K. Takakura, M. Yamamoto, T. Suemasu, Y. Kumagai and F. Hasegawa
“Fabrication of Boron Atomic-Layer-Doped Si/B/Si(001) Structure and its Electrical Properties,”
Record of the 16th Electronic Materials Symposium 1997, pp.133-136.
- 2) K. Takakura, T. Suemasu and F. Hasegawa
“Growth of Mn Doped Epitaxial β -FeSi₂ Films on Si(001) Substrates by Reactive Deposition Epitaxy,”
International Joint Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures 1999, PI-23.
- 3) K. Takakura, N. Hiroi, N. Seki, T. Suemasu, S.F. Chichibu and F. Hasegawa
“Optical absorption properties of [100]-oriented β -FeSi₂ continuous films grown by molecular beam epitaxy,”
Extended Abstracts of the 20th Electronic Materials Symposium 2001, 103-104.

3. 国際会議発表

- 1) T.Suemasu, Y.Iikura, K.Takakura, N.Hiroi and F.Hasegawa,
“Optimum annealing condition for 1.5 μ m photoluminescence from reactive deposition epitaxy β -FeSi₂ balls embedded in Si crystals,”
Int.Conf.on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, Osaka, Japan, Aug.23-27, 1999.
- 2) K.Takakura, T.Suemasu and F.Hasegawa,
“Growth of Mn Doped Epitaxial β -FeSi₂ Films on Si(001) Substrates by Reactive Deposition Epitaxy,”
Int.Joint Conf.on Silicon Epitaxy and Heterostructures, Zao, Japan, Sept.12-17, 1999.
- 3) T.Suemasu, Y.Iikura, Y.Negishi, K.Takakura and F.Hasegawa,
“Growth Temperature Dependence of 1.5 μ m Photoluminescence from β -FeSi₂ Balls in Si and Realization of Electroluminescence Nearly at Room Temperature,”
Electronic Materials Conference, N5, Denver, USA, June 21-23, 2000.
- 4) K.Takakura, T.Suemasu, Y.Ikura and F.Hasegawa,
“Growth of High Mobility β -FeSi₂ Films and Control of its Conduction Type by Si/Fe Ratios,”
Electronic Materials Conference, K5, Denver, USA, June 21-23, 2000.