

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360134

研究課題名(和文) シリサイド半導体を用いた資源・環境リスク対応フォトダイオードの開発

研究課題名(英文) Development of IR-photo-detectors using silicide semiconductors

研究代表者

鶴殿 治彦 (UDONO HARUHIKO)

茨城大学・工学部・准教授

研究者番号：10282279

研究成果の概要(和文)：

半導体鉄シリサイドのように資源量が豊富な元素で構成されるシリサイド半導体は資源・環境リスクに強い特徴がある。その多くは、禁制帯幅が 1eV 以下であり、従来利用されている PbS, PbSe, InGaAs, InAs, InSb フォトセンサ類に代わる近赤外から赤外域での受光素子材料としての利用が期待できる。本研究では特に β -FeSi₂ とマグネシウムシリサイド系(Mg₂M: M=Si, Ge, Sn)半導体に注目し、pn 接合ダイオードの開発を行った。

研究成果の概要(英文)：

Semiconducting silicides, such as β -FeSi₂ and Mg₂Si, are attractive materials for applications in near infrared (NIR) and infrared (IR) detectors because they have narrow band gap energy (<1eV) and high absorption coefficient. In addition, abundance of constituent elements and low-toxicity of those semiconducting silicides are considered as “green semiconducting materials” based on the strategy of substituting rare earths. In this paper, we report the development of NIR and IR detectors covered in the wavelength between 1.5-4um by using β -FeSi₂ and Mg₂M (M=Si, Ge, Sn) silicide semiconductors.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2009年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子電気材料

キーワード：シリサイド半導体、不純物添加、バルク結晶、受光素子

1. 研究開始当初の背景

欧州での RoHs 指令や EACEM 規制に追従して、家電製品などに Pb, As, Sb, Hg, Cd 等の有害重金属を含む部品を使わない動きが世界的に広がっている。また、資源の枯渇が心配される In は、近いうちに需給問題が顕在化すると予想されている。このような資源・環境リスクに対応するには、豊富な資源量かつ無害で安全に使える材料をベースにしたエレクトロニクス(エコ・エレクトロニクス)の開発が必要になる。

一方、通信、医療、食品評価、宇宙、安全システム分野などでは、赤外光の利用が拡大しており、これらには、GaAs, InGaAs, InSb, PbS, PbSe, HgCdTe (MCT)など稀少金属や有害重金属を構成元素にした受光素子が使われている。今後は自動車における夜間走行時の前方認識、屋内外での夜間監視システム、家庭内の省エネ化を目的に、室内温度や人体位置をモニタする空調や食品温度をモニタする電子調理器などへの利用が進むことが予想され、安全で大量普及が可能な赤外域固体受光素子の開発が重要になってきて

いる。

2. 研究の目的

ベータ鉄シリサイド (β -FeSi₂) を代表とするシリサイド半導体は、資源量が豊富で無害な元素で構成されるものが多いため環境に優しい次世代のエコ・エレクトロニクス材料として期待される。この中で、 β -FeSi₂ は光通信で利用される波長 1.5 μ m 帯付近に対応する禁制帯幅を持つことから、近赤外域の受光材料として期待できる。特に、Fe の d 電子の寄与によって伝導帯の状態密度が急峻に立ち上がるため、バンド端近傍でも非常に高い吸収係数 (10⁵cm⁻¹) を持ち、薄膜でも効率よく光を吸収して起電力を生じる特徴がある。

また、Mg₂Si は禁制帯幅が 0.6eV にあり、波長 2 μ m までの赤外受光素子として利用できる。更に、Ge, Sn との混晶化でバンドエンジニアリングが可能であり、波長 4 μ m まで検出領域を広げることができる。

こうした赤外波長域に禁制帯幅を持ち、資源・環境リスクに対応できる半導体は、ほとんど無く、シリサイド半導体はその最有力候補と考えられる。しかし、シリサイド半導体を用いた受光素子の研究は精力的には行われておらず、単結晶育成、成膜、ドーピング、pn 接合作製技術など今後解決する課題が多数ある。

そこで本研究では、 β -FeSi₂ および Mg₂Si シリサイド系半導体を中心に基板となる半導体結晶を育成し、この基板加工技術、成膜技術、pn 制御技術などを開発し、最終的にはシリサイド系材料の pn 接合ダイオードを試作することを目的に研究を行った。

3. 研究の方法

- (1) 基板用単結晶の育成：溶液法およびブリッジマン法を用いて β -FeSi₂ 単結晶及び Mg₂Si 単結晶をそれぞれ育成する。 β -FeSi₂ では、より大型で高品質な結晶を得るための育成条件を調べる。Mg₂Si では、ルツボとの反応を抑制することで高純度の結晶を育成し、受光素子作製用基板として適した低キャリア濃度の結晶を育成する。

- (2) 基板表面処理：平坦で清浄な表面を持つ単結晶基板の加工技術を開発する。 β -FeSi₂ については超高真空中での加熱によって清浄表面を得る。Mg₂Si については、基板加工の技術が、ほとんど研究されていないため、平坦な表面を得る研磨方法、エッチング処理法から開発する。

- (3) 成膜およびドーピング技術の開発： β -FeSi₂ 基板上にホモエピタキシーを行うための成膜技術を開発する。成膜には分子線エピタキシー (MBE) 法を用いる。Mg₂Si については、適切な不純物をバルク結晶で探索する。また、熱拡散を使ってドーピングを行う。

- (4) pn 接合の試作と評価：成膜プロセスまたは熱拡散によって pn 接合を作製する。pn 接合ダイオードの電気特性、光学特性について評価を行う。

4. 研究成果

(1) 基板用単結晶の育成

① β -FeSi₂ 結晶成長と不純物

β -FeSi₂ の不純物の影響を調べるために溶液成長に用いる原料を高純度に合成する方法について検討した。その結果、図 1 に示すように純度 5N-grade の Fe と 10N の Si を高純度石英中で溶融合成すると遷移金属不純物の混入が少ない FeSi₂ 合金が合成できることが判った。GDMS を使った不純物分析では、合金原料が 4Nup の純度が得られていることが確認できた。

また、この高純度原料を使うことで Zn が p 形不純物として働くこと、B が n 形不純物として働くこと、およびその濃度で結晶中のキャリア濃度が制御出来ることを明らかにした (図 2, 図 3)。また更に、Sn 溶媒の使用もしくは不純物の補償効果の利用によって室温でのキャリア濃度が 10¹⁶cm⁻³ の β -FeSi₂ 単結晶を育成することに成功した。

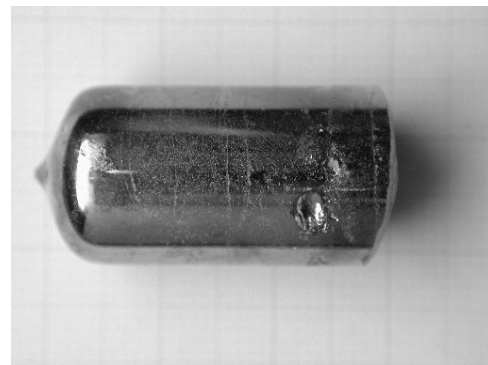


図 1. 高純度 FeSi₂ 合金原料

② Mg₂Si 結晶成長と高純度化

Mg₂Si 結晶の成長は Ar ガス封止形のブリッジマン法により行った。ルツボにはパイロカーブコートをした高純度グラファイトを使用し、原料には純度 5N または 6N の Mg と公称純度 10N の多結晶 Si を用いた。原料の融解は融点より 50°C 高い温度で行った。図 4 に高純度原料から作製した Mg₂Si の写真を示

す。結晶中にいくつかの粒界が見られるが $\sim 5\text{ mm}$ サイズの単結晶領域が得られ、受光素子を作製するのに必要な単結晶領域を得ることができた。この結晶を研磨によって基板に加工し、Hall 効果測定によって電気的特性を評価した。様々な原料純度およびルツボ材で作製した結晶の Hall 効果測定結果を図 5 に示す。キャリア濃度は原料純度およびルツボ材に強く依存し、室温での飽和電子濃度は $n=10^{15}\sim 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ の範囲で変化している。また、パイロカーブコートした高純度グラファイトルツボと高純度原料を用いた結晶で最も低キャリア濃度の結晶が得られ、 10^{15} cm^{-3} 台の結晶を育成することに成功した。

(2) 基板表面処理

① $\beta\text{-FeSi}_2$ 基板加工と表面酸化膜除去

Ga もしくは Zn 溶媒を用いた溶液温度差法によって成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 単結晶をカーボランダムによる荒研磨、アルミナ粉による中研磨、コロイダルシリカによる仕上げ研磨を行い、厚さ 1 mm の基板に加工した。図 6 に $\beta\text{-FeSi}_2(110)$ 基板の研磨前後の結晶を示す。研磨前のファセット面には溶液成長結晶によく見られるバンチングしたステップとテラスによる凹凸が見られるが、研磨後は平坦な表面が得られた。

図 7 は研磨後の結晶を $\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 溶液によりエッチング処理を行った場合のエッチング条件を最適化したときの表面モフォロジーと表面荒さを示している。これまでのところ、 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1:20$ の溶液でエッチング時間 1 分の場合で最も平坦な基板表面が得られていることがわかった。

エッチング後の $\beta\text{-FeSi}_2$ 基板表面は自然酸化膜が形成される。良好なホモエピタキシャル成長には酸化膜の除去が必要となるためこの酸化膜の除去方法について検討を行った。図 8 は超高真空中での基板加熱を 30 分間行った試料の反射高速電子線回折 (RHEED) パターンの回折スポット強度をプロットしたものである。加熱処理無しの場合には明瞭でなかったストリークパターンが 750°C 以上の温度で加熱することによって酸化膜が除去され、ストリーク状の回折パターンが明瞭に現れた。このことから、超高真空中での加熱処理によって表面酸化膜が除去され、清浄表面が容易に得られることが明らかになった。

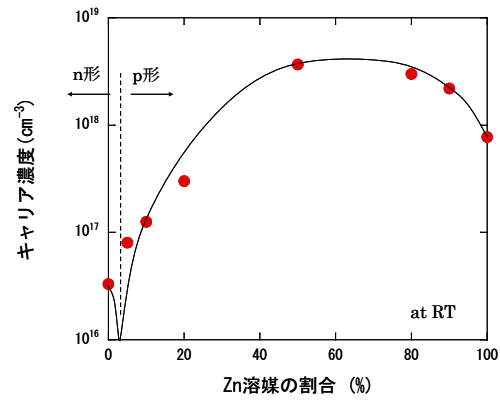


図 2 Sn 溶媒に Zn を添加した場合の $\beta\text{-FeSi}_2$ 単結晶の室温キャリア濃度

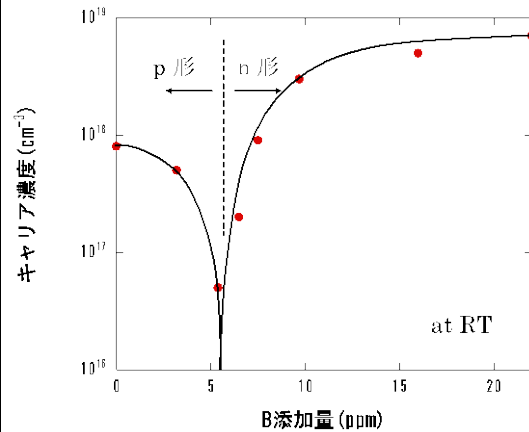


図 3 B 添加による $\beta\text{-FeSi}_2$ 単結晶の室温キャリア濃度変化. Zn 溶媒で成長.

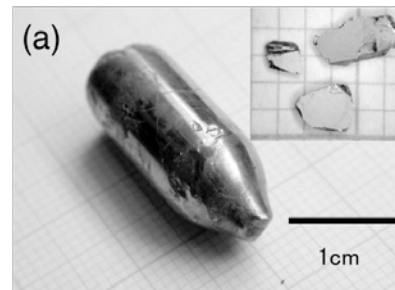


図 4 垂直ブリッジマン法で成長した高純度 Mg_2Si 結晶.

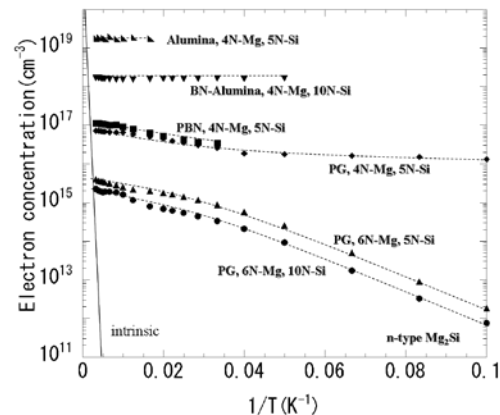


図 5 各種原料純度及びルツボ材で成長した Mg_2Si 結晶のキャリア濃度御衣依存性.

② Mg₂Si 基板加工と表面酸化膜

単結晶の Mg₂Si は化学的に安定であり、一般的な冷却水とダイヤモンドカッターを使った切り出し加工が容易に可能であることがわかった。図 9 はダイヤモンドカッターによって切断後、表面研磨を行った Mg₂Si 単結晶基板である。途中の研磨工程では純水を使用し、最終研磨工程のみ無水のヒュームシリカを用いた。表面荒さ Ra=24nm の鏡面基板を得ることに成功した。

Mg₂Si の表面酸化膜を調べるために劈開後に室温大気中で 2 週間の暴露した表面について XPS によって表面状態を調べた。図 10 に表面から 4nm ずつイオンスパッタエッチングを行った場合の Si 2p と Mg 2p 付近の結合エネルギーの変化を示す。表面付近では表面酸化膜に起因するとみられる 2 つのピーク (103eV:SiO₂ および 53eV:帰属できず) が見られたが 24nm のエッチング後は Mg₂Si に起因する 99eV と 51eV のピークがみられるようになった。このことから、Mg₂Si 表面には SiO₂ 結合を含む自然酸化膜が比較的厚く生じることがわかった。

(3) 成膜およびドーピング技術の開発

① β-FeSi₂ ホモエピタキシャル成長

超高真空中での加熱処理によって β-FeSi₂ 基板の表面酸化膜が除去できることが明らかにできたことから、MBE 装置によるホモエピタキシャル成長を検討した。蒸発源には Si 高温セルと Fe 高温セルを用い、Fe:Si=1:2 のレートで同時供給を行った。図 11 は β-FeSi₂ の (111) 基板上に成膜した β-FeSi₂ 膜の成長前後の RHEED 像および表面の AFM 像である。成膜前後共に明瞭なストリークパターンが現れており、β-FeSi₂ が成長できていることがわかる。また、成膜後の表面には成長ステップがみられ、2 次元成長ができていることがわかる。これにより、β-FeSi₂ (100) 基板上にホモエピタキシャル成長ができるようになった。

② Mg₂Si への不純物ドーピング

Mg₂Si では低キャリア濃度の n 形基板が作製可能となったため、熱拡散による p 形不純物ドーピングをおこなうこととした。これに伴い、p 形不純物として知られている Ag の添加量に対する正孔濃度変化について調べた。図 12 にその結果を示す。Ag の添加量 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ まで Ag の添加量に対して比例して正孔濃度の増加がみられ、その活性化率は約 0.15 であることが明らかになった。

(4) pn 接合の試作と評価

① β-FeSi₂ 膜への不純物ドーピング

Ga 溶媒及び Zn 溶媒から成長した β-FeSi₂ 結晶は p 形であるため、今回利用できる基板

は p 形である。このため、n 形の β-FeSi₂ を成膜する必要があり、Sb 添加による n 形ドーピングを試みた。しかし、これまでの所 Sb を添加すると 2 次元成長が生じやすくなり、ノンドープでの成長と同様な良好な成膜が実現できていない。今後、成膜温度やレート、添加量など成膜条件を詳細に検討する必要がある。

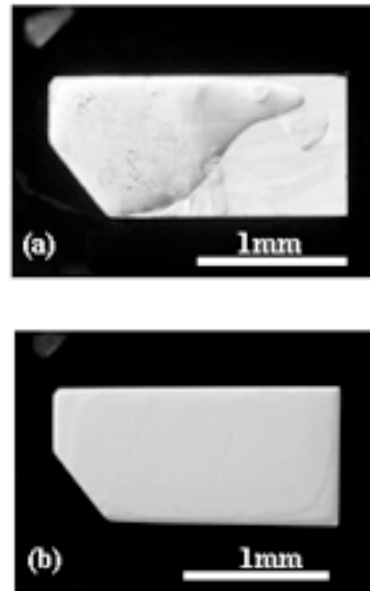


図 6 溶液から成長した (a) β-FeSi₂ 基板研磨前と (b) 研磨後。

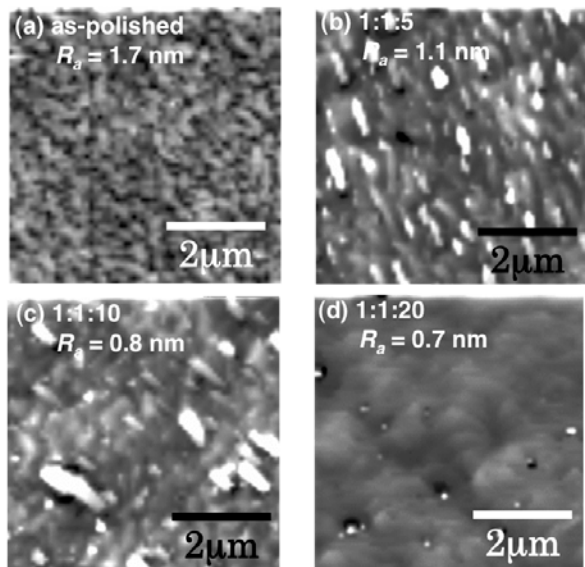


図 7 研磨後に HF-HNO₃-H₂O 溶液によりエッチング処理を行った β-FeSi₂ 結晶表面。

② Mg₂Si pn 接合ダイオードの試作評価

n 形の Mg₂Si 基板 ($n=1.3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$) に Ag を熱拡散することで pn 接合ダイオードを試作した。550°C で 30 分の熱処理を行い Ag を拡散させて試料と参照として熱処理を行っていない試料 (熱処理前) の $J-V$ 特性を図 13 に

示す。熱処理後の試料で pn 接合による明確な整流性が見られ、熱拡散によって pn 接合ダイオードを試作することに成功した。順方向と逆方向の電流密度 J の比は室温では 1 桁程度であったが、100K に下げることで逆方向飽和電流が減少し、4 桁以上の差が見られた。これは温度を下げることで少数キャリアが減少したためであり、良好な pn 接合ができていることが確認できた。更に、分光特性を評価したところ波長 $2\mu\text{m}$ 付近からの光起電力が得られた。これによって Mg_2Si の pn 接合フォトダイオード作製に初めて成功した。

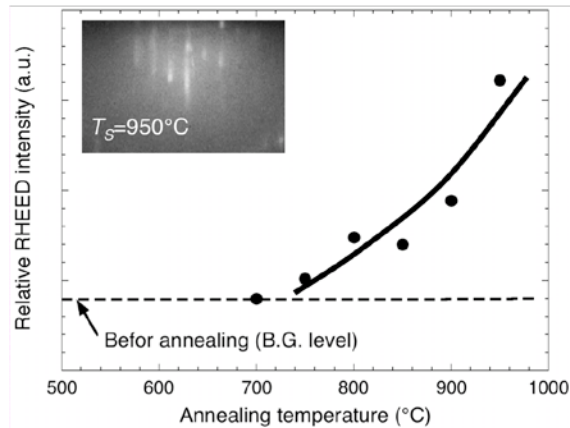


図 8 $\beta\text{-FeSi}_2(110)$ 基板を超高真空中で 30 分の加熱処理した場合の加熱温度と RHEED 回折パターンの強度の関係。



図 9 バルク結晶から切り出し、研磨によって作製した Mg_2Si 単結晶基板。

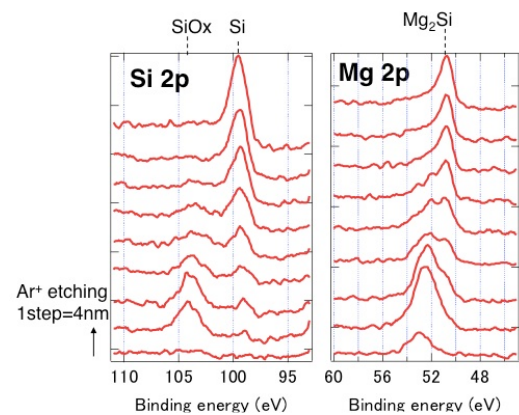


図 10 2 週間大気暴露した Mg_2Si 基板の Si 2p and Mg 2p XPS スペクトル。

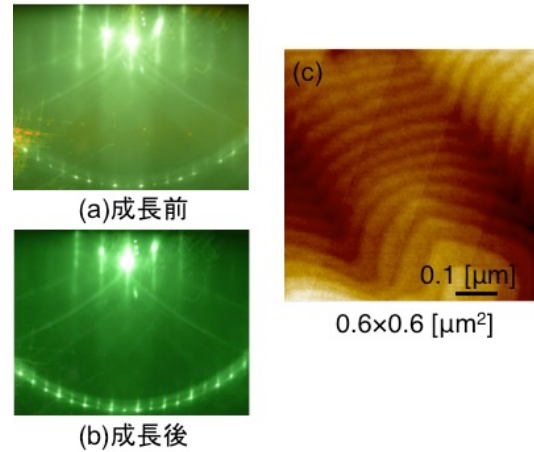


図 11 $\beta\text{-FeSi}_2(100)$ 基板上へ $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜を成膜した RHEED 像 ((a) 成膜前と (b) 成膜後) と膜表面の (c) AFM 像。

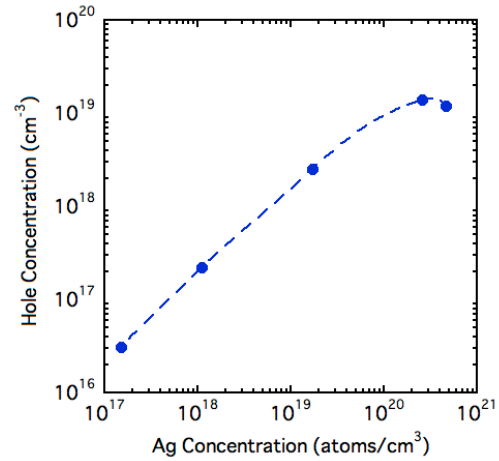


図 12 Mg_2Si 単結晶中への Ag の添加量と正孔濃度の関係。

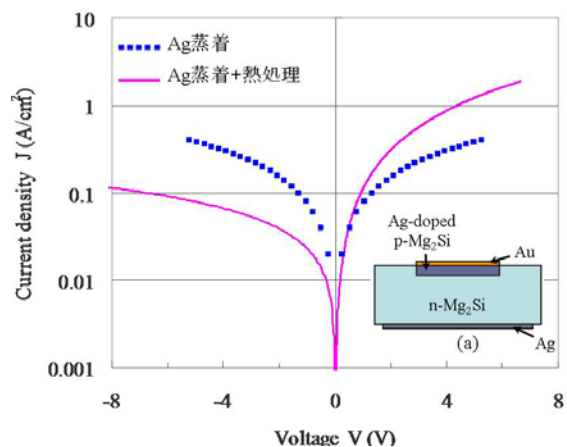


図 13 Mg_2Si 基板上に Ag の熱拡散によって作製した pn 接合ダイオードの室温 J - V 特性。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 18 件)

- ① K. Hammura, H. Udono, I. J. Ohsugi, T. Aono, E. De Ranieri, "Magnetisation of bulk $Mn_{11}Si_{19}$ and Mn_4Si_7 ", Thin Solid Films, 519(2011) 8516-8519(査読有)
- ② H. Udono, K. Nakamori, Y. Takahashi, Y. Ujiie, I. J. Ohsugi and T. Iida, "Solution Growth and Thermoelectric Properties of Single-Phase $MnSi_{1.75-x}$ ", J. Electron. Mat., 40(2011)1165-1170(査読有)
- ③ M. Imai, A. Sato, H. Udono, Y. Imai, H. Tajima, "Semiconducting behavior of type-I Si clathrate $K_8Ga_8Si_{38}$ ", Dalton Trans., 40(2011)4045-4047(査読有)
- ④ K. Sekino, M. Midonoya, H. Udono, Y. Yamada, "Preparation of schottky contacts on n-type Mg_2Si single crystalline substrate", Phys. Proc., 11(2011)171-173(査読有)
- ⑤ S. Matsumura, K. Ochiai, H. Udono, F. Esaka, K. Yamaguchi, H. Yamamoto, K. Houjo, "Surface structures of β - $FeSi_2$ formed by heat-treatment in ultra-high vacuum and their influence on homoepitaxial growth", Phys. Proc., 11(2011)174-176(査読有)
- ⑥ H. Yamada, M. Tabuchi, Y. Takeda, and H. Udono, "Fluorescence EXAFS study of residual Ga in β - $FeSi_2$ grown from Ga solvent", Journal of Physics: Conference Series, 190(2009)012069(査読有)
- ⑦ Y. Yamada, I. Wakaya, S. Ohuchi, H. Yamamoto, H. Asaoka, S. Shamoto, H. Udono, "Surface preparation and characterization of single crystalline β - $FeSi_2$ ", Surface Science, 602(2008)3006-3009(査読有)
- ⑧ H. Udono, H. Suzuki, K. Goto, S. Mashiko, M. Uchikoshi and M. Issiki, "Solution Growth and Low-Temperature Thermoelectric Properties of Single Crystalline β - $FeSi_2$ ", Proceedings of Int. Conf. Thermoelectrics, 241-244, 2008 (査読有)

[学会発表] (計 90 件)

- ① 鵜殿治彦, 八島研一, 高橋良幸, 『高純度マグネシウムシリサイド結晶の電気特性評価』、第 58 回応用物理学関係連合講演会、

2011 年 3 月 26 日, 神奈川工科大学

- ② H. Udono, Y. Takahashi, Y. Ujiie, I. J. Ohsugi and T. Iida, "Thermoelectric Characterization of Single Phase $MnSi_{1.75-x}$ Grown from Solution", Materials Research Society Fall meeting, December.2, 2010, Boston
- ③ Y. Takahashi, H. Koguchi, M. Midonoya, and H. Udono, "Impurity doping and thermoelectrical properties of metl grown Mg_2Si and Mg_2Sn bulk single crystals", APAC-Silicide2010 Tsukuba, July.25, 2010, Tsukuba

[図書] (計 1 件)

- ① Y. Isoda and H. Udono, "Preparation and thermoelectric properties of Iron Disilicide ", Thermoelectrics and its Energy Harvesting, CRC Press, 2011, Chap.18

[その他]

ホームページ等

<http://www.ee.ibaraki.ac.jp/hanken/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鵜殿 治彦 (UDONO HARUHIKO)

茨城大学・工学部・准教授

研究者番号 : 10282279

(2) 研究分担者

木村 孝之 (KIMURA TAKAYUKI)

茨城大学・工学部・准教授

研究者番号 : 50302328

山田 洋一 (YAMADA YOICHI)

筑波大学・数理物質科学研究科・助教

研究者番号 : 20435598

山口 憲司 (YAMAGUCHI KENJI)

(独)日本原子力研究開発機構・量子ビーム

応用研究部門・研究主幹

研究者番号 : 50210357

山本 博之

(独)日本原子力研究開発機構・量子ビーム

応用研究部門・研究主幹

研究者番号 : 30354822

江坂 文孝

(独)日本原子力研究開発機構・原子力基礎

工学研究部門・研究副主幹

研究者番号 : 40354865