

平成 22 年 5 月 10 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20760199

研究課題名 (和文) 希土類添加シリサイド半導体の創製と光学機能の検証

研究課題名 (英文) Optical properties of rare-earth doped semiconducting silicides

研究代表者

寺井 慶和 (TERAI YOSHIKAZU)

大阪大学・工学研究科・講師

研究者番号：90360049

研究成果の概要 (和文)：

シリコンベースのオプトエレクトロニクス材料の開発を目的に、希土類添加シリサイド半導体を作製し、その光学特性を評価した。Si 基板上にエピタキシャル成長させたシリサイド半導体 β -FeSi₂ 中に、イオン注入法を用いて希土類元素である Er³⁺ を添加した。その結果、光通信波長である 1.5 μ m において、Er³⁺ の 4f 準位間遷移に起因した発光を得ることに成功し、シリコンベースの発光材料として機能することを明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

We have investigated optical properties of rare-earth doped semiconducting silicides grown by ion implantation to develop silicon-based optoelectronics devices. Rare-earth ion of Er³⁺ was doped into β -FeSi₂ epitaxial films on Si substrate. The Er-doped β -FeSi₂ showed 1.5 μ m emission which is a wavelength for fiber optics communications.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 ・ 電子・電気材料工学

キーワード：シリサイド半導体、希土類添加半導体、半導体光物性

1. 研究開始当初の背景

(1) シリサイド半導体 β -FeSi₂ を用いた発光デバイスは、1997年に英国サリー大学のグループによって β -FeSi₂/Si LED がはじめて作製されたそれ以来、 β -FeSi₂の基礎および応用研究が国内外で精力的に行われ、

2000年には筑波大のグループにより室温動作するLEDが報告された。

(2) 現在製品化されている 1.5 μ m 帯半導体光デバイスは InGaAs で構成されている。それに対し、資源豊富な Fe と Si から構成される β -FeSi₂ を用いて 1.5 μ m 帯半導体

光デバイスを開発することは、希少金属および有害元素を使わない元素戦略に基づいた研究課題であると位置づけられる。

- (3) しかしながら、実用化には更なる高輝度化のための技術開発が必要であった。これまでに、申請者はイオン注入法を用いて β -FeSi₂の多結晶を作製し、1.5 μ m発光の高輝度化の技術開発を行ってきた。その一例として、Al添加による発光強度増大効果をはじめて発見した。 β -FeSi₂成長時にAlを適切に添加することで β -FeSi₂中の非発光中心が減少し、更に低欠陥密度のヘテロ界面が形成可能であることを見出した。
- (4) 新たな研究展開として、1.5 μ m発光の新規高輝度化技術の構築を目指し、本研究では希土類元素の一つであるEr³⁺を添加したEr添加 β -FeSi₂の作製と、その光学特性評価に取り組むことにした。Er³⁺を添加したGaAsやSiでは、Er³⁺の4f準位間の遷移により1.5 μ m発光が得られることが知られていた。しかしながら、 β -FeSi₂に希土類元素を添加した例はなく、その光学特性も不明であった。

2. 研究の目的

- (1) シリサイド半導体の一つである β -FeSi₂はシリコンを凌駕する光学特性を有しており、重要なシリコンベース光半導体として位置づけられる。 β -FeSi₂の最大の特徴は、Si基板上のエピタキシャル成長が可能である点にあり、この特徴を活かすことでSi集積回路上への新規発光デバイスの構築が期待できる。しかしながら、 β -FeSi₂からの1.5 μ m発光の強度は弱く、これまでに作製されている電流注入型発光デバイスの特性は十分ではない。
- (2) そこで本研究では、希土類元素の一つであるエルビウム(Er)を β -FeSi₂に添加し、Er³⁺イオンを高効率発光中心として機能させることで β -FeSi₂の高輝度化が達成できないか検証する。
- (3) Er添加 β -FeSi₂では、母体のバンド間遷移によりEr³⁺イオンの第一励起準位(⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}: 1.53 μ m)の選択励起が可能であり、 β -FeSi₂からEr³⁺イオンへの高効率エネルギー輸送が期待される。Erを添加したSiやGaAsではこの選択励起は不可能であり、Er添加 β -FeSi₂に特有のエネルギー伝達機構により1.5 μ m発光の高輝度化が達成されると期待される。しかしながら、Er添加 β -FeSi₂の作製報告例はほとんどなく、Er³⁺が発光中心として機能するかどうかさえ不明であった。
- (4) よって、本研究では次の2項目を研究目的とした。
- ① β -FeSi₂へのEr添加技術の構築

② Er³⁺の励起・緩和に関わるエネルギー伝達機構の解明。

3. 研究の方法

(1) Er添加 β -FeSi₂の作製

β -FeSi₂の結晶構造は斜方晶であり、48原子(Fe:16, Si:32)から構成される大きな単位格子を持つ。 β -FeSi₂とSi基板との格子不整合率は1.4~5.6%と比較的大きいため、まずは β -FeSi₂エピタキシャル成長条件の最適化を行った。試料の作製方法には分子線エピタキシー(MBE)法を用い、FZ法により作製されたn型Si(111)基板(抵抗率:2.5-3k Ω cm)上に成長を行った。成長初期段階においては、基板温度670°CにおいてFeのみ堆積させるReactive Deposition Epitaxy(RDE)法により、約30nmの β -FeSi₂テンプレートを作成し、その上に170nmの β -FeSi₂エピタキシャル膜をFeとSiの同時供給により作製した。

Er添加 β -FeSi₂は、その β -FeSi₂エピタキシャル膜中にErをイオン注入することで作製した。加速エネルギー330keVにおいて、質量分離した¹⁶⁶Er⁺イオンを室温で注入した。ドーズ量は2 \times 10¹⁴ions/cm²とし、濃度にして約1at.%のErを注入した。また、Erのイオン注入の際、参照試料のEr添加Siも同時に作製した。イオン注入後、注入損傷を回復させるために、900°C、8時間の真空中熱処理を行った。試料の結晶性評価はX線回折により行った。

(2) Er添加 β -FeSi₂におけるエネルギー輸送機構の評価

添加したEr³⁺を高効率発光中心として機能させるためには、母体である β -FeSi₂からEr³⁺イオンへのエネルギー伝達機構を詳細に調べる必要がある。希土類を添加した半導体では、半導体母体中で励起されたキャリアのエネルギーが、捕獲準位を介して希土類イオンへ伝達されることで希土類イオンからの発光が生じると考えられている。このエネルギー伝達機構を「間接励起機構」と呼ぶ。

Er添加 β -FeSi₂の作製報告例はなかったため、まずはEr³⁺からの1.5 μ m発光が得られるかどうかを検証する。また、発光が得られた際、間接励起機構の有無、そしてエネルギー輸送効率を調べる必要がある。本研究では上記のことを調べるために、作製したEr添加 β -FeSi₂において、間接励起下での発光測定、および時間分解発光測定を行った。励起光源にはNd:YAGレーザーの2倍高調波(532nm)を用いた。時間分解発光測定では、音響光学変調器を用いてレーザーをパルス化した。レーザーの励

起エネルギーは 2.33 eV と、 β -FeSi₂ のバンドギャップ約 0.9 eV より高エネルギーであるため、間接励起下での測定となっている。得られた発光は、焦点距離 27.5 cm の分光器で分光し、InGaAs 光電面の光電子増倍管を用いて検出した。

4. 研究成果

(1) Er 添加 β -FeSi₂ の結晶構造評価

X線回折の結果、Si (111) 基板上に作製した β -FeSi₂ は (110)/(101) 方向にエピタキシャル成長しており、(220)/(202) 回折ピークのロッキングカーブ半値幅は 0.24° であった。この半値幅はこれまでに報告されている高品質エピタキシャル膜の半値幅と同等であった。Er をイオン注入した試料では、注入ダメージにより回折ピーク強度が減少したが、900°C、8 時間の熱処理後の試料ではおおよそ回折ピーク強度が回復した。添加した Er は原子半径の類似より、Fe サイトを置換していると推測される。

(2) エネルギー輸送機構の評価

作製した Er 添加 β -FeSi₂ において、光励起キャリアのエネルギー輸送機構を調べるため光学特性を評価した。図 1 に 4.2 K で測定した発光スペクトルを示す。比較のため図には Er 添加 Si の結果もあわせて示した。Er 添加 β -FeSi₂ は、Er³⁺ の 4f 遷移 (⁴I_{13/2}-⁴I_{15/2}) に起因するシャープな発光を 1540 nm 付近に示した。この結果より、 β -FeSi₂ 中の Er は 3 価で存在し、1.5 μ m の発光中心として機能することが明らかになった。Er 添加 Si では、Er³⁺ からの発光の他に、1450 - 1650 nm の広い波長範囲においてブロードな欠陥由来の発光が観測されている。この欠陥由来の発光は、イオン注入時に導入される結晶損傷に由来すると考えられる。一方、Er 添加 β -FeSi₂ ではこのような欠陥由来の発光は観測されないことから、 β -FeSi₂ は Si と比較してイオン注入による結晶損傷が低減されることが明らかとなった。

次に、1.5 μ m 発光強度の光子フラックス依存性を図 2 に示す。図より Er 添加 β -FeSi₂ と Er 添加 Si は異なる依存性を示すことが分かる。この光子フラックス依存性より、エネルギー輸送効率の指標となる励起断面積 (σ) を理論式より求めた。その結果、Er 添加 β -FeSi₂ では $\sigma = 7 \times 10^{-17}$ cm²、Er 添加 Si では $\sigma = 1 \times 10^{-15}$ cm² という値が求まり、励起断面積は Er 添加 β -FeSi₂ が小さくなった。この結果は、半導体母体から Er³⁺ へ輸送されたエネルギーが再び母体へ輸送されてしまうエネルギーバックトランスファーの割合が、Er 添加 β -FeSi₂ で増加したことを示す。 β -FeSi₂ のバンドギャップ (約 0.9 eV) が Si (1.12 eV) より小さいため、エネルギー

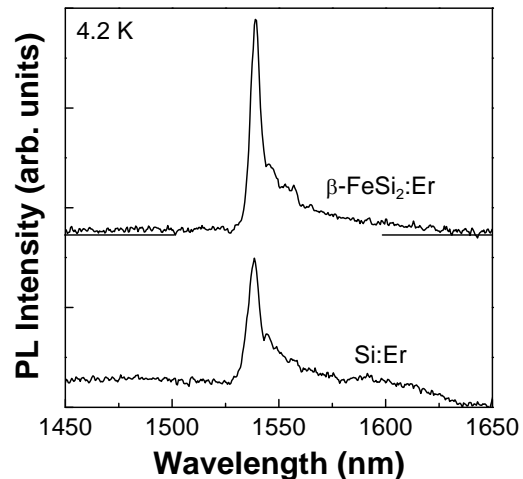


図 1 Er 添加 β -FeSi₂ および Er 添加 Si における発光スペクトル

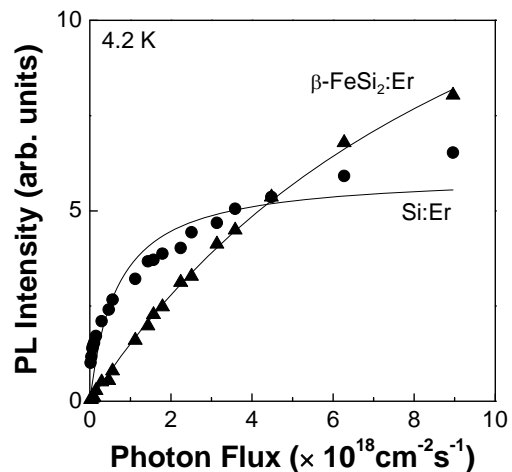


図 2 1.5 μ m 発光強度の光子フラックス依存性

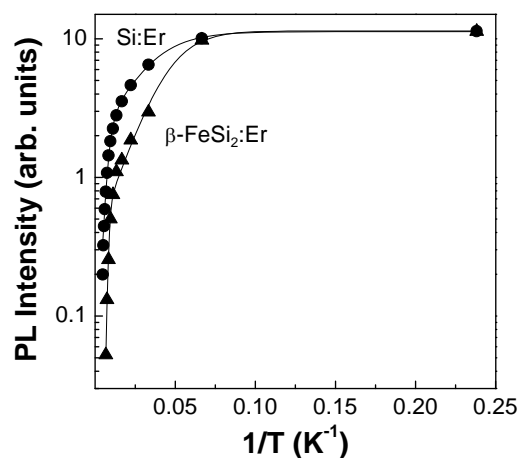


図 3 1.5 μ m 発光強度の温度依存性

バックトランスファーが生じやすくなる
と考えられる。

最後に、1.5 μm 発光強度の温度依存性を図
3に示す。この発光強度の温度依存性より、
非輻射遷移過程への活性化エネルギー (E_a)
を求めたところ、Er 添加 $\beta\text{-FeSi}_2$ では $E_a = 108$
meV、Er 添加 Si では $E_a = 46$ meV という値が
求まった。これより、Er 添加 $\beta\text{-FeSi}_2$ では非
輻射遷移の確率が低減されることが明らか
となった。

以上、本研究で得られた成果を下記にまと
める。

- (1) $\beta\text{-FeSi}_2$ 中の Er は 3 個の状態が存在し、
1.5 μm 発光の発光中心として機能するこ
とが明らかとなった。
- (2) Er 添加 $\beta\text{-FeSi}_2$ では、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 母体から
Er³⁺イオンへエネルギーが輸送される間接
励起機構が存在することを明らかにした。
- (3) 励起断面積の評価より、Er³⁺イオンから β
 -FeSi_2 母体へのエネルギーバックトランス
ファーの確率が Er 添加 Si より増大する。
- (4) Er 添加 $\beta\text{-FeSi}_2$ では欠陥由来の発光が観
測されず、また非輻射遷移過程への活性化
エネルギーが大きいことから、イオン注入
によって導入される欠陥・損傷が Si より
も低減されることが明らかとなった。

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 5 件)

- ① Y. Terai, T. Tsuji, K. Noda, and Y.
Fujiwara, "Photoluminescence
properties of Er-doped $\beta\text{-FeSi}_2$ grown
by ion implantation", Physica E, (in
press), 査読有.
- ② K. Noda, Y. Terai, S. Hashimoto, K.
Yoneda, Y. Fujiwara, "Modifications
of direct transition energies in
 $\beta\text{-FeSi}_2$ epitaxial films grown by
molecular beam epitaxy", Applied
Physics Letters 94(24) (2009) pp.
241907/1-3, 査読有.
- ③ Y. Terai, K. Noda, S. Hashimoto, and Y.
Fujiwara, "Photoreflectance study of
 $\beta\text{-FeSi}_2$ epitaxial films grown by
molecular beam epitaxy", Journal of
Physics: Conference Series 165 (2009)
pp. 012023/1-4, 査読有.
- ④ Y. Terai, S. Hashimoto, K. Noda, and Y.
Fujiwara, "Epitaxial growth of
Al-doped $\beta\text{-FeSi}_2$ on Si(111) substrate
by reactive deposition epitaxy",
Physica Status Solidi (c) 6(6) (2009)
pp. 1488-1491, 査読有.
- ⑤ S. Hashimoto, Y. Terai and Y. Fujiwara,

"Improved initial epitaxial growth of
 $\beta\text{-FeSi}_2$ on Si(111) substrate by
Al-doping", Physica Status Solidi (c)
5(9) (2008) pp. 3159-3161, 査読有.

[学会発表] (計 17 件)

- ① 野田慶一、寺井慶和、米田圭佑、三浦直
行、鶴殿治彦、藤原康文、" $\beta\text{-FeSi}_2$ エ
ピタキシャル膜における PR スペクトル
の成長方位依存性"、第 57 回応用物理学
関係連合講演会、19a-TN-4、東海大学、
平塚市、3 月 19 日 (2010) .
- ② 寺井慶和、藤原康文、【招待講演】、"変
調分光法による鉄シリサイド半導体の
バンド構造評価"、応用物理学会関西支
部セミナー、大阪大学、吹田市、3 月 12
日 (2010).
- ③ K. Noda, K. Yoneda, Y. Terai and Y.
Fujiwara, "Direct Bandgap
Modifications in $\beta\text{-FeSi}_2$ Epitaxial
Films Revealed by Photoreflectance
Measurement, 5th Handai Nanoscience
and Nanotechnology International
Symposium, P1-51, Ichō-Kaikan, Osaka
University, Japan, September 1 2009.
- ④ 米田圭佑、野田慶一、寺井慶和、藤原康
文、" $\text{Si}/\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ ダブルヘテロ構造
におけるフォトリフレクタンス測定"、
日本材料学会半導体エレクトロニクス
部門研究会 大阪工業大学、大宮キャン
パス、12 月 19 日 (2009).
- ⑤ 野田慶一、米田圭佑、寺井慶和、藤
原康文、" $\beta\text{-FeSi}_2$ エピタキシャル膜に
おける直接遷移端の温度依存性"、第 70
回応用物理学会学術講演会、10a-TH-9、
富山大学、富山市、9 月 10 日 (2009).
- ⑥ 米田圭佑、野田慶一、寺井慶和、藤
原康文、" $\text{Si}/\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ ダブルヘテロ
構造における変調反射スペクトル"、第
70 回応用物理学会学術講演会、
10a-TH-10、富山大学、富山市、9 月 10
日 (2009).
- ⑦ 米田圭佑、野田慶一、寺井慶和、藤原康
文、"フォトリフレクタンス法による β
 -FeSi_2 および Al 添加 $\beta\text{-FeSi}_2$ の表面電
界強度の評価"、第 12 回シリサイド系
半導体 夏の学校、P-4、福岡県筑紫野
市湯町 二日市温泉大観荘、2009 年 8
月 2 日.
- ⑧ 野田慶一、米田圭佑、寺井慶和、藤原康
文、" $\beta\text{-FeSi}_2$ エピタキシャル膜にお
ける直接遷移エネルギーの熱処理温度依
存性"、第 12 回シリサイド系半導体
夏の学校、P-5、福岡県筑紫野市湯町
二日市温泉大観荘、2009 年 8 月 2 日.
- ⑨ Y. Terai, T. Tsuji, K. Noda, and Y.
Fujiwara, "Photoluminescence

properties of Er-doped β -FeSi₂ grown by ion beam synthesis methods", 14th International Conference on Modulated Semiconductor structures (MSS-14), Mo-mP18, Kobe, Japan, July 19-24 (2009).

- ⑩ K. Noda, K. Yoneda, Y. Terai, and Y. Fujiwara, "Band-gap modifications of β -FeSi₂ epitaxial films grown by molecular beam epitaxy", 28th Electronic Materials Symposium, D-4, pp. 103-104, ラフォーレ琵琶湖、草津市、7月8日 (2009).
- ⑪ 野田慶一, 米田圭佑, 寺井慶和, 藤原康文, "Si(111)基板上の β -FeSi₂エピタキシャル膜におけるバンドギャップ変調", 第56回応用物理学関係連合講演会、1p-ZA-9、筑波大学、つくば市、4月1日 (2009).
- ⑫ 野田慶一, 米田圭佑, 寺井慶和, 藤原康文, "Si(111)基板上の β -FeSi₂エピタキシャル膜におけるフォトリフレクタンス評価", 日本材料学会半導体エレクトロニクス部門研究会、大阪大学、吹田市、3月17日 (2009).
- ⑬ Y. Terai, K. Noda, S. Hashimoto, and Y. Fujiwara, "Photoreflectance study of β -FeSi₂ epitaxial films grown by molecular beam epitaxy", International Conference on Advanced Structural and Functional Materials Design 2008 (ICASFMD2008), P051, Hotel Hankyu Expo Park, Osaka, November 10-12, 2008.
- ⑭ Y. Terai, S. Hashimoto, K. Noda, and Y. Fujiwara, "Epitaxial growth of Al-doped β -FeSi₂ on Si(111) substrate by reaction deposition epitaxy", 35th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS), We2.5, Europa-Park, Rust, Germany, September 21-24 (2008).
- ⑮ 野田慶一, 橋本正太郎, 寺井慶和, 藤原康文, "Al添加 β -FeSi₂におけるフォトリフレクタンス測定", 第69回応用物理学学会学術講演会、3p-ZR-10、中部大学、春日井市、9月3日 (2008).
- ⑯ 野田慶一, 寺井慶和, 橋本正太郎, 藤原康文, "RDE法により作製したAl添加 β -FeSi₂エピタキシャル膜の結晶構造解析", 第11回シリサイド系半導体夏の学校、鷺羽山下電ホテル、倉敷市、8月2日 (2008).
- ⑰ K. Noda, Y. Terai, S. Hashimoto and Y. Fujiwara, "Epitaxial growth of Al-doped β -FeSi₂ on Si(111) substrate by reactive deposition

epitaxy", 27th Electronic Materials Symposium, C-8, pp. 63-64, ラフォーレ修善寺、伊豆市、7月9日 (2008).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺井 慶和 (TERAI YOSHIKAZU)
大阪大学・工学研究科・講師
研究者番号：90360049