

Oral presentation | 13 Semiconductors : 13.2 Exploratory Materials, Physical Properties, Devices

📅 Sat. Sep 23, 2023 1:30 PM - 2:45 PM JST | Sat. Sep 23, 2023 4:30 AM - 5:45 AM UTC | 🏢 B205 (Civic Auditorium)

[23p-B205-1~5] 13.2 Exploratory Materials, Physical Properties, Devices

Kenji Yamaguchi(QST)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award ◆ Highlighted Presentation
1:30 PM - 1:45 PM JST | 4:30 AM - 4:45 AM UTC

[23p-B205-1] Formation of SiH from CaSi_2 films fabricated by close-spaced evaporation

○Ryota Takagaki¹, Keisuke Arimoto¹, Junji Yamanaka¹, Masashi Kurosawa², Kosuke Hara¹ (1.Univ. of Yamanashi, 2.Nagoya Univ.)

1:45 PM - 2:00 PM JST | 4:45 AM - 5:00 AM UTC

[23p-B205-2] Structural and Optical Characterizations of $\text{Na}_x(\text{Al}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ film

○Yuma Fukuda², Tun Naing Aye¹, Rahul Kumar¹, Himanshu Jha¹, Fumitaka Ohashi¹, Tetsuji Kume^{1,2} (1.Gifu Univ., 2.Grad. Sch. of Gifu Univ.)

2:00 PM - 2:15 PM JST | 5:00 AM - 5:15 AM UTC

[23p-B205-3] Growth of Ge on $\beta\text{-FeSi}_2$ by Molecular Beam Epitaxy and investigation of their strain

○Shintaro Ishitobi¹, Sohichiro Nagatomo¹, Yoshikazu Terai¹ (1.Kyushu Inst. of Tech.)

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[23p-B205-4] Dependence of Si/Fe supply ratio on photo-response in $\beta\text{-FeSi}_2$ *pn* homojunctions

○Kota Tanaka¹, Hidekazu Kanda¹, Yoshikazu Terai¹ (1.Kyushu Inst. of Tech)

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[23p-B205-5] Improvement of Photovoltaic Characteristics of n-nanocrystalline- $\beta\text{-FeSi}_2$ Embedded in Si Films/p-Si Heterojunction Devices

○(M1)Kenta Yoshimura¹, Takumi Kidokoro¹, Hiroshi Katsumata¹ (1.Meiji Univ.)

近接蒸着法により成膜した CaSi_2 の SiH への変換

Formation of SiH from CaSi_2 films fabricated by close-spaced evaporation

山梨大クリスタル研¹, 名大院工² ○高垣 僚太¹, 有元 圭介¹, 山中 淳二¹, 黒澤 昌志², 原 康祐¹

Univ. of Yamanashi.¹, Nagoya Univ.² °R. Takagaki¹, K. Arimoto¹, J. Yamanaka¹, M. Kurosawa², K. O. Hara¹

E-mail: g23tz010@yamanashi.ac.jp

[はじめに] SiH (シリカン)は Si 原子から成る二次元物質であるシリセンに水素が結合した層状物質である。将来的に、MOSFET に利用されている Si チャンネルはさらなる集積度の向上のために薄層化され、移動度の減少が推測されている。そこで原子層厚でも移動度が高い層状物質が期待されている。中でも、 SiH は Si 系プロセスとの親和性が高い利点がある。しかし、 SiH の移動度を実験的に測った報告はまだ無い。 SiH の移動度を測定するために SiH を成膜する必要がある。 SiH は CaSi_2 を -30°C の下で塩酸処理を行うことにより生成する[1-2]。我々はこれまでに近接蒸着法による CaSi_2 の成膜が可能であることを報告した[3]。本研究では近接蒸着法により成膜した CaSi_2 を低温塩酸処理し、 SiH 薄膜を作製することを目的として研究を行った。

[実験方法] Si ウェハ上に CaAl_4+Ni 混合粉末原料を敷き、 Ta スペーサーを介して原料の 2 mm 上に Si 基板を設置した。さらにその上に石英で作られた重りを置いた。そして真空排気 (10^{-2} Pa 以下) し加熱温度 850°C で $2\sim 30$ 分ランプ加熱することで、 CaSi_2 を成膜した。その後 -38°C の冷凍庫内で 24 h の塩酸処理を行った。得られた薄膜をラマン分光法で評価した。

[結果と考察] Fig.1 に近接蒸着法により 850°C , $2\sim 30$ 分で成膜した CaSi_2 を塩酸処理した試料のラマンスペクトルを示す。 520.8 cm^{-1} と 950 cm^{-1} のピークは Si 基板に由来する。 $3, 10$ 分で成膜した試料で SiH に由来する 385.7 cm^{-1} (2D Si-Si), 494.8 cm^{-1} (2D Si-Si), 638.0 cm^{-1} (SiH_n), 733.9 cm^{-1} (SiH), 2137.5 cm^{-1} (SiH_n) のピークを確認した[1-2]。以上のことから近接蒸着法で成膜した CaSi_2 を塩酸処理することにより、シリカンを生成したと考えられる。またシリカンの末端シリコン原子に結合している水素の数は、1 つではない可能性がある。

[参考文献][1] Bradley J. Ryan, *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.*, doi:10.1021/acsanm.3c00001.

[2] Bradley J. Ryan, *et al.*, *Chem. Mater.* **32**, 795-804, (2020).

[3] 高垣ら、第 70 回応用物理学会春季学術講演会、東京、2023 年 3 月

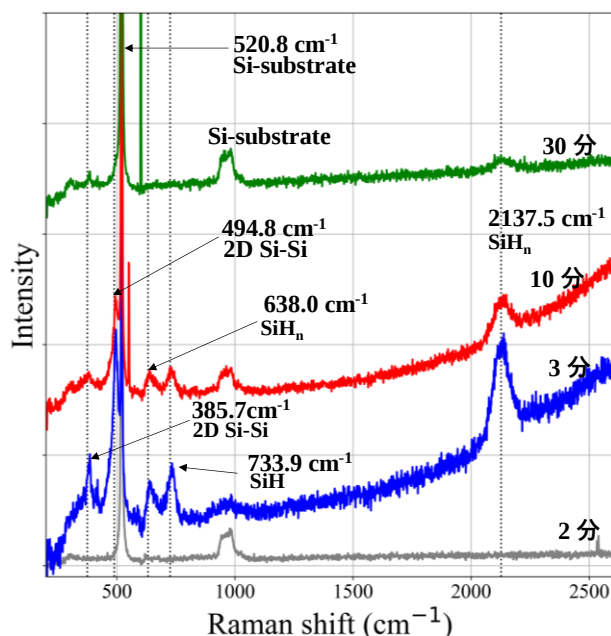


Fig.1 Raman spectra of the films fabricated by close-spaced evaporation followed by HCl treatment.

$\text{Na}_x(\text{Al}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ 膜の構造および光学的評価

Structural and Optical Characterizations of $\text{Na}_x(\text{Al}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ film

岐阜大工¹, 岐阜大院自² O(M2)福田 悠馬², Tun Naing Aye¹,

Rahul Kumar¹, Himanshu S. Jha¹, 大橋 史隆¹, 久米 徹二^{1,2}

Faculty of Engineering, Gifu Univ.¹, Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu Univ.².

(M2)Yuma Fukuda¹, Tun Naing Aye¹,

Rahul Kumar¹, Himanshu S. Jha¹, F. Ohashi¹, T. Kume^{1,2}

Email: fukuda.yuma.p1@s.gifu-u.ac.jp

II型IV族クラスレート($\text{M}_x\text{IV}_{136}$, $0 \leq x \leq 24$)は、Si や Ge などの IV 族元素をベースにした原子ケージ構造で形成されている。ケージには、通常ドナーとして働くアルカリ元素やアルカリ土類元素などのゲスト金属原子(M)が含まれるため、 $\text{M}_x\text{IV}_{136}$ は金属あるいはn型の特性を示す。しかしIV族元素の一部をIII族元素に置換することにより、アクセプタとして働くと考えられ、n型からp型に変化することが期待されている。我々の研究室では、サファイア基板の上に Na を内包した $\text{Na}_x\text{IV}_{136}$ (IV = Si or Ge)の薄膜を作製する方法を開発してきた[1]。最近では、真空プロセスを用いた $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 薄膜の新しい合成法[2]や、p型半導体を実現するための Al 添加の試み[3]を報告している。本論文では、 $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ および $\text{Na}_x(\text{Al}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ 膜の構造・組成の分析、またその光吸収特性に関する研究の最新の進捗状況を報告する。

試料の作製方法としてまず、サファイア基板の上に Al-Ge 複合膜をスパッタリング法により成膜した。この膜を小型真空蒸着熱処理装置(pVEAS)を用いて Na 蒸着と熱処理を行い、 $\text{Na}_x(\text{Al}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ 膜を合成した。この時の熱処理時間は8~40時間、アニール温度は300~320℃の間であった。作製した試料は、XRD、XPS、UV-vis-IR 分光法によって評価した。Fig.1 は、XPS により得られた $\text{Na}_x(\text{Al}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ 膜の光電子スペクトルである。試

料は Ar イオンエッチングを用いて、深さ方向の組成分析を行った。Fig.1 から $\text{Na}_x(\text{Al}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ 膜表面に Al が膜表面に偏在化し、膜内部では検出限界以下であった。これは $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 中に Al が固溶しにくい可能性を示唆している。

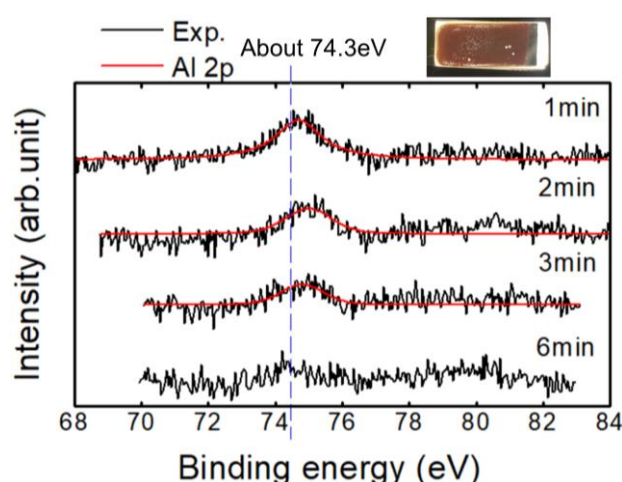


Fig. 1 XPS spectra of $\text{Na}_x(\text{Al}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ film

謝辞

本研究は、科研費(No. 16K21072, 17H03234, 20K03820, 21H01365)の一環として行われました。

参考文献

- [1] R. Kumar *et al.*, TSF 734, 138859 (2021).
- [2] R. Kumar *et al.*, The 68th JSAP Spring meeting, 16p-Z23-2 (2021).
- [3] Tun Naing Aye *et al.*, The 68th JSAP Spring meeting, 16p-Z23-3 (2021).

MBE 法による β -FeSi₂ 上への Ge 成長とひずみ評価Growth of Ge on β -FeSi₂ by Molecular Beam Epitaxy and investigation of in-plane strain九工大情報工, [○]石飛新太郎, 長友颯一朗, 寺井慶和Kyushu Inst. of Tech., [○]S. Ishitobi, S. Nagatomo, Y. Terai

E-mail: ishitobi.shintarou886@mail.kyutech.jp

【はじめに】 IV族半導体 Ge は間接遷移型半導体であるが, 2%の面内引張ひずみを導入した Ge 薄膜は直接遷移型半導体となることが理論的に予測されている[1]. これまで, Si 上の Ge エピタキシャル膜において, Si と Ge の熱膨張係数(Thermal Expansion Coefficient: TEC)差を利用して, Ge への面内引張ひずみの導入が試みられてきた. しかし, Ge/Si 間の TEC 差が小さいため, 得られている面内引張ひずみは 0.3%[2]と小さく, 発光効率の顕著な向上にはいたっていない. そこで本研究では, Ge への面内引張ひずみの増大を目的とし, β -FeSi₂ 上に Ge 薄膜を成膜した. Ge(001)/ β -FeSi₂(100)間での TEC 差 ($8.93 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ at 300 K)は Ge(001)/Si(001)間の TEC 差 ($3.47 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ at 300 K)より 3 倍程度大きいので, Ge/Si 構造の報告値 0.3%を超える面内引張ひずみの導入が期待される. 今回は Si 基板上に Ge/ β -FeSi₂ 構造を作製し, 結晶構造および Ge 薄膜中の面内ひずみを評価したので報告する.

【実験方法】 MBE 法により, Ge (150 nm)/ β -FeSi₂ (70 nm)/Si buffer (24 nm)/CZ-*n*-Si(001) sub.構造を作製した. Ge ヘテロエピタキシャル成長では, 低温成長バッファ層がヘテロ界面での欠陥抑制に有効であることが知られている. そのため, β -FeSi₂ 上への Ge 初期成長では基板温度(T_s)を低温の $T_s = 300^\circ\text{C}$ とし, 約 20 nm の Ge 低温バッファ層を成長した. その後, $T_s = 300, 400, 500^\circ\text{C}$ で 130 nm の Ge 薄膜を作製した. 成長後, 急速冷却による面内引張ひずみの導入を目的に, RTA 装置を用いて 800°C , 10 min のポストアニールを真空中で行った. as-grown 試料を加えた計 6 試料に対して XRD 測定を行い, 結晶構造および Ge 薄膜に導入される面内ひずみを評価した.

【結果】 Fig. 1 に $T_s = 300^\circ\text{C}$ 試料の XRD パターンを示す. as-grown 試料では Ge(004)ピークを観測したことから, β -FeSi₂(100)上への Ge(001)の成長が確認された. しかし, Ge(111), (311)ピークも観測されることから, 部分的に多結晶化していると考えられる. ポストアニール試料では Ge(004)ピークが高角度側にシフトし, Ge(004)/Ge(111)ピーク強度比が 0.602 から 21.8 へ増大した. また, $2\theta = 67.2^\circ$ に SiGe(004)に由来する新たなピークが観測された. この結果より, ポストアニールにより Ge の配向性が向上するとともに, Ge/ β -FeSi₂ 間に SiGe が形成されたと考えられる. 次に, Ge(004)ピーク位置より求めた面内ひずみ量の T_s 依存性を Fig. 2 に示す. ここで, XRD より求まる面外格子定数 $a_\perp$ から面外ひずみ $\varepsilon_\perp$ を導出し, $\varepsilon_\perp = (-2C_{12}/C_{11})\varepsilon_\parallel$ から面内ひずみ $\varepsilon_\parallel$ を算出した (C_{11}, C_{12} は Ge の弾性定数, $\varepsilon_\parallel$ の正, 負はそれぞれ引張, 圧縮ひずみをあらわす). Fig. 2 より, $T_s = 300, 400^\circ\text{C}$ で成長したポストアニール試料では, 0.75% 程度の面内引張ひずみが導入されていることが明らかとなった. この面内ひずみ量は Ge/Si 構造の報告値 0.3%を上回る値であり, β -FeSi₂ は Ge へのひずみ導入層として有効であるといえる. ポストアニールで形成した SiGe は, ラマンスペクトルより高 Ge 濃度 Si_{0.1}Ge_{0.9} と見積もられた. この SiGe 層がひずみ導入中間層として機能し, その結果, Ge/Si_{0.1}Ge_{0.9}/ β -FeSi₂/Si 構造で大きな Ge 面内ひずみが達成された可能性がある. 今後は Ge のエピタキシャル成長を達成し, さらなる Ge 面内引張ひずみの増大について検証する.

[1] Y. Hoshina, *et al.*, Japanese Journal of Applied Physics. **48**, 04C125 (2009).

[2] T. K. P. Luong, *et al.*, Journal of Applied Physics. **114**, 83504 (2013).

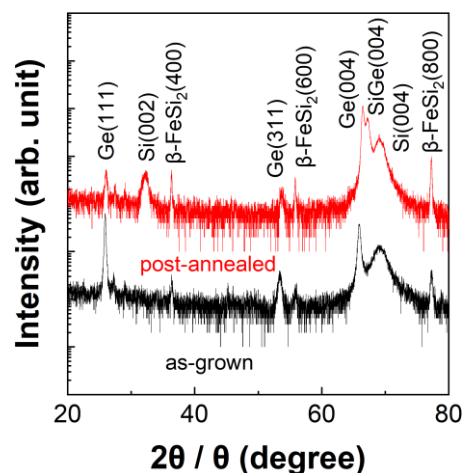


Fig. 1 XRD patterns of Ge/ β -FeSi₂ grown at $T_s = 300^\circ\text{C}$.

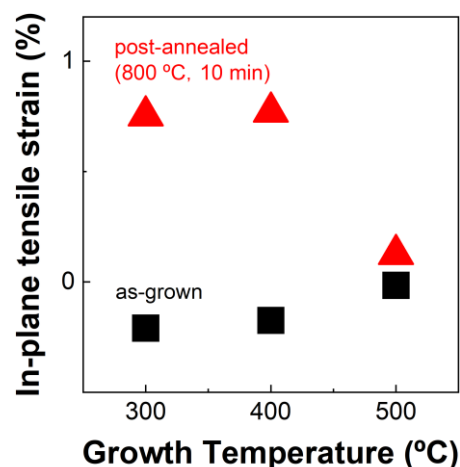


Fig. 2 In-plane tensile strain as a function of growth temperature.

β -FeSi₂ *pn* ホモ接合における分光感度の Si/Fe 供給比依存性

Dependence of Si/Fe supply ratio on photo-response in β -FeSi₂ *pn* homojunctions

九工大情報工, [○]田中光太, 神田秀和, 寺井慶和

Kyushu Inst. of Tech., [○]K. Tanaka, H. Kanda and Y. Terai

E-mail:tanaka.kota776@mail.kyutech.jp

【はじめに】シリサイド半導体 β -FeSi₂は、近赤外領域の光電変換材料として期待されている。我々は β -FeSi₂ *pn*ホモ接合素子を作製し、近赤外領域での光検出に成功してきた[1]。しかし、得られた分光感度は小さく、その向上には素子の暗電流低減が必要不可欠である。これまで、成長中の化学両論組成が達成されるSi/Fe供給比(R_{Si}/R_{Fe}) $R_{Si}/R_{Fe} = 1.17$ で素子を作製し、電流-電圧(*I-V*)特性と分光感度特性を調査してきた。この素子では、*pn*接合界面でのSi析出やSi空孔(V_{Si})などの欠陥が存在し、暗電流が増加していると考えられる。よって、成長中のSi/Fe供給比を制御することで、*pn*接合界面での欠陥減少が期待される。そこで本研究では、Si/Fe比を変化させて素子を作製し、暗電流値と分光感度のSi/Fe供給比依存性を検証した。

【実験方法】テンプレート法を用いたMBE法により、CZ-*p*-Si(111)基板 ($\rho = 3-6 \ \Omega \cdot \text{cm}$)上に、Sb添加 n^+ - β -FeSi₂(50 nm) / 無添加 n - β -FeSi₂(150 nm) / Al添加 p^+ - β -FeSi₂(50 nm)構造をエピタキシャル成長した。その際、Si/Fe供給比を $R_{Si}/R_{Fe} = 0-1.46$ で変化させた。試料作製後、500 °Cのポストアニールを1時間行い、Si基板側にAl、 β -FeSi₂側にAuSbオーミック電極を形成した。*I-V*測定は暗闇下で測定し、分光感度測定はハロゲンランプを単色化した光をSi基板側より照射し、逆バイアス下でスペクトルを測定した。

【結果】78 Kで測定した*I-V*曲線をFig. 1に示す。-1.0 Vでの暗電流値の比較では、 $R_{Si}/R_{Fe} = 1.46$ で暗電流が著しく増加した。一方、 $R_{Si}/R_{Fe} = 1.17$ の従来試料との比較で、 $R_{Si}/R_{Fe} = 0.58$ で暗電流は一桁ほど低減することが明らかとなった。次に、逆バイアス-0.1 Vで測定した分光感度スペクトルをFig. 2に示す。いずれの試料においても、0.83 eVと1.25 eV付近に感度のピークが観測された。 β -FeSi₂に起因する光応答は0.7-0.9 eV付近に生じるとされている[2]。0.7-0.9 eV領域の分光感度比較では、Si/Fe供給比の減少に伴い分光感度が低下した。 $R_{Si}/R_{Fe} = 0.58$ で暗電流が減少した結果は、Si供給比の減少により*pn*接合界面でのSi析出が抑制されたためと解釈される。しかし、暗電流が改善されたにも関わらず、 $R_{Si}/R_{Fe} = 0.58$ 試料では分光感度が低下した。 $R_{Si}/R_{Fe} = 0.58$ ではSi供給量不足での成長となるため、光吸収層である無添加 n - β -FeSi₂層に多量の V_{Si} が存在する。そのため、光生成キャリアが V_{Si} で消失し、分光感度の向上にいたらなかったと考えられる。よって、*pn*接合界面でSi析出が生じない条件下で $R_{Si}/R_{Fe} = 0.58$ 試料をポストアニールし、無添加 n - β -FeSi₂層の V_{Si} を低減することで分光感度の向上が達成できると考えられる。

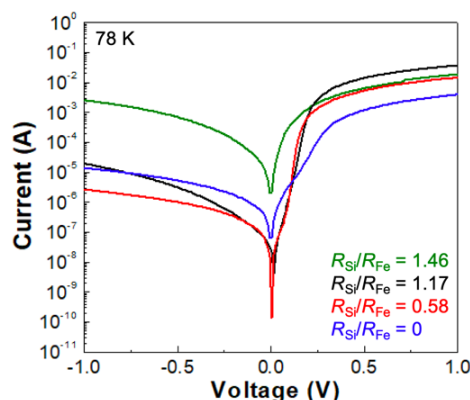


Fig. 1 Dependence of Si/Fe supply ratio on *I-V* curves.

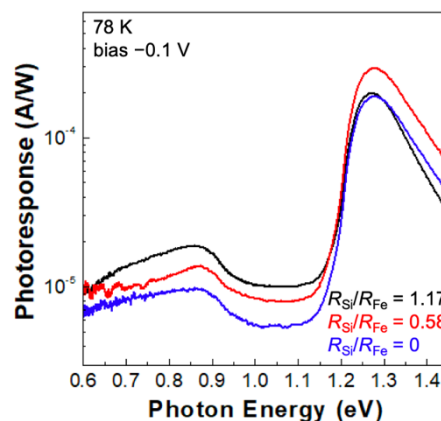


Fig. 2 Dependence of Si/Fe supply ratio on photo-response spectra.

[1] 神田他, 2021年度応用物理学会九州支部学術講演会, 4Bp-14.

[2] Y. Terai, *et al.*, Thin Solid Films **519**, 8468(2011).

n-ナノ結晶 β -FeSi₂含有 Si 薄膜/p-Si ヘテロ接合素子の光起電力特性改善

Improvement of Photovoltaic Characteristics of n-nanocrystalline- β -FeSi₂ Embedded in Si Films/p-Si Heterojunction Devices

明大理工,[○](M1) 吉村賢太, 城所拓海, 勝俣裕

Meiji Univ., [○]Kenta Yoshimura, Takumi Kidokoro, Hiroshi Katsumata

E-mail: ce231079@meiji.ac.jp

【はじめに】

2050 年カーボンニュートラルの実現に向けて、環境に優しく高効率な太陽電池の普及が必要とされている。光起電力素子の開発が望まれている。 β -FeSi₂は環境負荷の比較的小さな素材であり、0.85-0.90 eV のバンドギャップを持ち、1.0 eV 以上の光に対して $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 以上の高い光吸収係数を持つことから、Si に比べて赤外領域の光生成キャリアの増大が期待できる[1]。p-Si 基板上に n-ナノ結晶(nanocrystalline: nc)-FeSi₂ 含有 Si 薄膜 (複合薄膜) を成膜した場合、薄膜表面上に斑点が確認された。これは熱処理中に Fe 原子が Si 基板中に拡散することにより生じる α -Fe₂Si₅ 相が原因と考えられる[2]。本研究では、SiO₂ 層を複合薄膜と基板間に挿入することならびに成膜条件や素子の電極パターンを適正化することにより、ヘテロ接合素子の光起電力特性の改善を図った。

【実験方法】

Si ターゲット(5N, $\phi 101.6 \times t 5 \text{ mm}$)上のエロージョン領域に、Fe チップ(4N, $5 \times 5 \times t 1 \text{ mm}$)を、Si ターゲット/Fe チップ面積比 (Fe/Si) が Fe/Si=0.00964 または 0.0194 となるように、3 個または 6 個同心円状に配置し、RF マグネトロン共スパッタリング法により複合薄膜を 300 - 350 nm 成膜した。基板には、p-(100) Si 基板 (3-5 $\Omega \cdot \text{cm}$) または p-(100) Si 基板 (2-4 $\Omega \cdot \text{cm}$) 上に厚さ 5 nm の SiO₂ 熱酸化膜を形成した試料を用いた。その後、Ar 雰囲気中で 550-750°C、5 h でアニールを行った。抵抗加熱蒸着法により、複合薄膜の表面に Al 点電極または Al 楕円電極を形成し、その後、Ar 雰囲気中で 400°C、5 min のアロイングを行った。同様に Si 基板の裏面には Al 矩形電極を形成し、その後、Ar 雰囲気中で 450°C、5 min のアロイングを行った。作製した試料について X 線回折、光透過反射スペクトル、IV (暗時およびハロゲンランプ光照射時) 測定等を行った。

【結果と考察】

Fig.1 および Fig.2 に Si 基板上に SiO₂ 層を挿入して作製した複合薄膜 (SiO₂ あり) と挿入せずに作製した複合薄膜 (SiO₂ なし) の XRD および I-V (暗時) 測定結果を示す。Fig.1 より、SiO₂ ありの試料では α 相のピークが確認されず、Fe の拡散が抑制されたと考える。また Fig.2 より、SiO₂ なしの場合は逆方向電流値が -5.0 V で約 2.0 mA/cm² となるのに対して、SiO₂ ありの試料では逆方向電流が 0.5 mA/cm² に低減した。

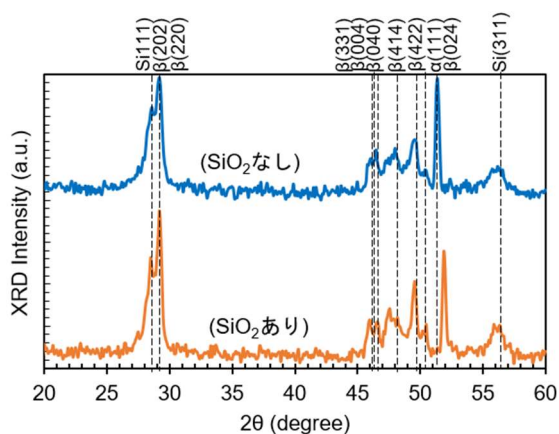


Fig. 1 XRD Spectra for samples with and without SiO₂ layer.

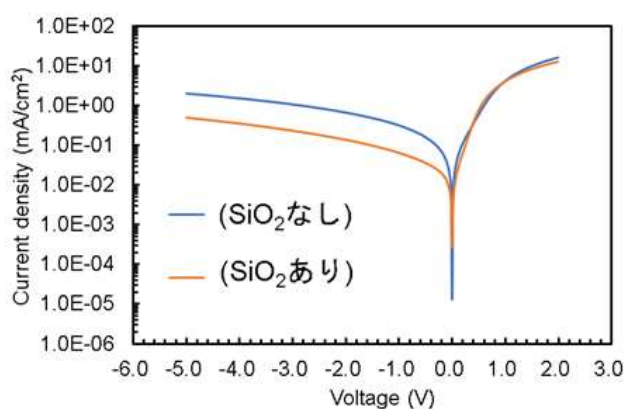


Fig. 2 I-V Characteristics without light exposure.

[1] K. Okajima et al., Electrochemistry, **67**, 248-252 (1999).

[2] Y. Terai et al., Jpn. J. Appl. Phys., **56**, 05DD03 (2017).