

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

📅 Mon. Sep 16, 2024 1:30 PM - 3:30 PM JST | Mon. Sep 16, 2024 4:30 AM - 6:30 AM UTC 🏢 P06
(Exhibition Hall A)

[16p-P06-1~6] 13.2 Exploratory Materials, Physical Properties, Devices

[16p-P06-1]

Investigation of single crystallization mechanism of $\phi 50\text{mm}$ size Mg_2Si crystals

○Zenji Fujihisa¹, Yusei Kimura¹, Kosuke Shimano¹, Shunya Sakane¹, Xin Liu², Noritaka Usami², Haruhiko Uono¹ (1.Ibaraki Univ., 2.Nagoya Univ.)

[16p-P06-2]

Effects of Sputtering and Annealing Conditions on Oxygen Content in Mg_2Si Thin Films

○Keisuke Asano¹, Katsumata Hiroshi¹ (1.Meiji Univ.)

[16p-P06-3]

Effect of carrier density in n- Mg_2Si substrate on the output characteristics of Mg_2Si TPV cells fabricated by thermal diffusion

○Takumi Shimizu¹, Kosuke Shimano¹, Sakane Shunya¹, Uono Haruhiko¹ (1.Ibaraki Univ.)

[16p-P06-4]

Reduction of cracks in BaSi_2 films on p-type Si(100) substrates

○Takumi Ishikawa¹, Katsushi Nishino¹ (1.Tokushima Univ.)

[16p-P06-5]

Growth of thicker BaSi_2 films on n-type Si substrates by vacuum evaporation

○Keiko Tsutsui¹, Katsushi Nishino¹ (1.Tokushima Univ.)

[16p-P06-6]

Comparison of I-V characteristics of Low Threshold SBDs Using Japanese and Spanish FeS_2 Natural Crystals

○Riku Ando¹, Gaku Kamio¹, Ren Morita¹, Hiroshi Fujioka², Narihiko Maeda¹ (1.Tokyo Univ. of Technology, 2.Inst. of Industrial Science, Univ. of Tokyo)

φ50mm サイズ Mg_2Si 結晶の単結晶化機構の調査

Investigation of single crystallization mechanism of φ50mm size Mg_2Si crystals

茨大¹, 名大² ○藤久善司¹, 木村侑生¹, 島野航輔¹, 坂根駿也¹, 劉鑫², 宇佐美德隆², 鵜殿治彦¹

Ibaraki Univ.¹, Nagoya Univ.² ○Z. Fujihisa¹, Y. Kimura¹, K. Shimano¹, S. Sakane¹

Xin Liu², N. Usami² and H. Udono¹

E-mail: udono@vc.ibaraki.ac.jp

1. はじめに

室温でのバンドギャップエネルギーが約 0.6 eV の Mg_2Si は、基板上に直接 pn 接合フォトダイオードが作製可能なことから、低コストで大量生産に適した短波長赤外域の受光素子材料として期待される[1-3]. これまでに、BN コートした pBN るつぼを用いることで Mg_2Si 結晶とるつぼの固着を防ぎ、小傾角粒界を含まない単結晶が成長できること[4], 常圧・開管系の成長炉でも Mg の蒸発を抑制して Mg_2Si 結晶が成長できること[5,6]を報告した. また, Mg_2Si 結晶の大型化に伴ってクラックが発生する問題[6]に対して, 成長シミュレーションを活用した成長条件の適正化によってクラックを抑制した直径 50 mm の Mg_2Si 単結晶が得られることも報告している[7]. 一方, 種結晶を用いなくても直径 50 mm の Mg_2Si 単結晶が成長する機構については分かっていない. 本研究では, 単結晶化の機構を調査するため直径 50 mm の Mg_2Si 単結晶を薄くスライスして結晶成長に伴う結晶性の変化について観察したので報告する.

2. 実験方法

Mg_2Si 結晶の成長は直径 50mm の円筒状の BN コート pBN るつぼを用いた垂直ブリッジマン(Vertical Bridgman, VB)法により行なった[7]. Mg および Si 原料をそれぞれ希釈硝酸とフッ化水素酸でエッチングし, 化学量論比で秤量してるつぼに仕込んだ. 成長時の熔融時間は 3 時間, 成長速度は 3mm/h, 成長時間は 33.3 時間とした. なお, 種子結晶は用いておらず, 成長中は Ar ガスを流した. 成長結晶はワイヤーソーによって切断し, 研磨後に光学顕微鏡および SEM による観察, 各種 X 線測定により評価した.

3. 結果と考察

成長実験では, クラックの無い直径 50mm の Mg_2Si 結晶が再現性良く得られた. 結晶からウエハを切り出し, 透過 X 線トポグラフ観察を行ったところ, 直径 50mm のウエハ全体で粒界は観察されず, 単結晶ウエハが得られていることがわかった. 続いて, 成長結晶の先端部から約 1.5mm で切断し, 荒研磨加工によって結晶粒界を観察したところ明確な粒界は見られなかった. このことから種子結晶無しの成長の場合でも成長初期の段階から単結晶化していることがわかった. 一方で過去の実験では, より小さな直径 18mm の結晶でも成長速度によっては成長初期からの多結晶化が観察されていることから, 成長面積よりも成長速度が単結晶化により強く影響する可能性が示唆される.

謝辞 本研究の一部は JSPS 科研費 (JP23H01440) の助成により行った.

参考文献 [1] H. Udono *et al.*, J. Phys. Chem. Sol., **74**(2013)311. [2] H. Udono *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **54**(2015) 07JB06. [3] 鵜殿治彦, 応用物理 **88**(2019) 797. [4] R. Masubuchi *et al.*, J. Cryst. Growth **571**(2021)126258. [5] T. Tokairin *et al.*, J. Cryst. Growth **468**(2021)761. [6] T. Umehara *et al.*, JJAP Conf. Proc.**10**(2023) 011002. [7] Y. Kimura *et al.*, IUMRS-ICA 2023, A1-P304-37.

Mg₂Si 薄膜の膜中酸素量に及ぼすスパッタリングおよびアニール条件の影響

Effects of Sputtering and Annealing Conditions on Oxygen Content in Mg₂Si Thin Films

明大理工, °浅野圭祐, 勝俣裕

Meiji Univ., °Asano Keisuke, Hiroshi Katsumata

E-mail: ce231003@meiji.ac.jp

【はじめに】

Mg₂Si は 0.6-0.8 eV のバンドギャップをもつ間接遷移半導体であり、短波長赤外 (SWIR) 領域の赤外受光素子として期待されている[1,2]。近年の我々の研究では、RF スパッタリング法によって作製した Mg₂Si 薄膜では、EDS から約 30 at%の高い酸素量を含有することが確認されており、それらの試料の X 線回折スペクトルから多結晶 Mg₂Si および MgO の形成が確認された[3]。さらに、これらの Mg₂Si 薄膜は p 型 (正孔密度 $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) を示した。これは、Mg₂Si 格子間に酸素が取り込まれたことに起因すると考える[4]。本研究では、酸素含有量を低減するため、スパッタリング条件およびアニール条件を変えて、Mg₂Si 薄膜の作製および物性評価を行った。

【実験方法】

Mg ターゲット (4N, $\phi 101.6 \times t 5 \text{ mm}$) 上に、Si チップ[p-Si (100), 0.01-0.05 $\Omega \cdot \text{cm}$, $10 \times 10 \times t 0.525 \text{ mm}$]を同心円状に配置し、RF マグネトロンスパッタリング法により、Ar ガス雰囲気中で c 面サファイアおよび Cu 基板上に、1-4 Pa の Ar ガス圧力で Mg₂Si 薄膜を成膜した。ここで、成膜時の基板温度は基板ヒーターにより 250°C に制御した。その後、Ar、Ar/H₂ ガスあるいは真空中で 200°C, 30min + 400°C, 1h の 2 ステップアニールを行った。薄膜の分析方法として、X-ray Diffraction (XRD)、EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)、ホール効果測定等を用いた。

【結果と考察】

Fig. 1 に 1-4 Pa の Ar ガス圧力で成膜し、Ar ガス雰囲気中で 200°C, 30min + 400°C, 1h の 2 ステップアニールを行った試料の XRD スペクトルを示す。すべての試料において、主に Mg₂Si 回折ピークが見られたが、ブロードな MgO の回折ピークも観測された。As-depo.試料の XRD スペクトルに Mg の回折ピークが見られたことから、孤立 Mg が薄膜中の酸素によって酸化されたと考えられる。Fig. 2 に Ar ガス圧力 4Pa 時のピーク強度および半値幅で規格化した、MgO(200)/Mg₂Si(111) ピーク強度比と Mg₂Si(111)ピーク半値幅の Ar ガス圧力依存性を示す。Ar ガス圧力が下がるにつれて、MgO(200)/Mg₂Si(111)ピーク強度比および Mg₂Si(111)ピーク半値幅はともに減少し、1 Pa 時の規格化したピーク強度比および半値幅は各々 0.867 および 0.723 となった。より低い Ar ガス圧力での成膜により、MgO の形成を抑制でき、Mg₂Si (111)半値幅も低減できることがわかった。

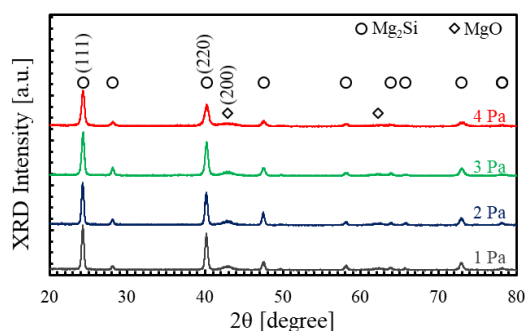


Fig. 1 XRD patterns of Mg₂Si thin films deposited at different pressures of 1-4 Pa and annealed at 200°C, 30min + 400°C, 1h.

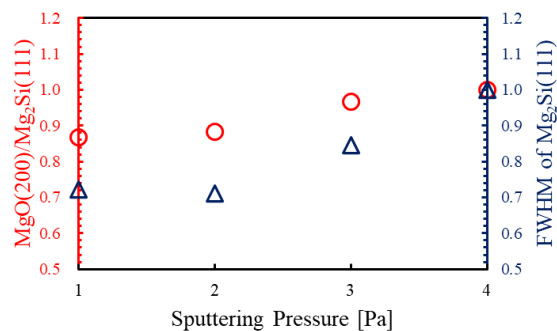


Fig. 2 Sputtering pressure dependence of the MgO (200)/Mg₂Si (111) peak intensity ratio and the full width at half maximum (FWHM) of Mg₂Si (111) peak.

[1] H. Udonon et al., J. Phys. Chem. Solids, **74**, 311 (2013).

[2] 浅野圭祐他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22a-B202-6 (2023).

[3] K. Asano et al., Submitted to SSDM 2024.

[4] Y. Imai et al., J. Alloys Compd., **676**, 91 (2016).

n 型基板上に熱拡散で作製した Mg_2Si -TPV セルの出力特性への 基板キャリア濃度の影響

Effect of carrier density in n- Mg_2Si substrate on the output characteristics of
 Mg_2Si TPV cells fabricated by thermal diffusion

茨城大 ○清水 匠, 島野 航輔, 坂根 駿也, 鵜殿 治彦*

Ibaraki Univ. ○T. Shimizu, K. Shimano, S. Sakane and H. Uono*

*E-mail: uono@vc.ibaraki.ac.jp

【はじめに】熱光起電力発電 (TPV) とは、熱源からの輻射光を発電セルに照射し、光電効果により電気を取り出す発電方式である。熱源温度にあわせた特定波長の光をエミッタなどで取出し、その波長に適合する発電セルを組み込むことで高効率での発電が期待できるため、蓄熱システムとの併用によるエネルギーの有効利用技術の一つとして注目される^[1]。特に、近年では発電効率が 40%を超える InGaAs/GaAs を利用したタンデム型の TPV セルが報告され^[2]、理論的には 50%を超える発電効率を得られることが示唆される^[3]など、注目が高まっている。これまでに、我々は 2 インチサイズの n 型 Mg_2Si 単結晶ウェハから切り出した 3mm 角の基板に Ag を熱拡散して TPV セルを試作し、光起電力が得られることを報告した^[4,5]。一方で、得られた開放電圧 V_{oc} は予測される理論値の 1/5 程度と小さく、出力特性の改善が必要である。本報告では Mg_2Si 基板のキャリア濃度に着目し、基板キャリア濃度が TPV セルの出力特性へ与える影響について調査した。

【実験方法】TPV セルの作製基板は BN コート pBN るつぼ、もしくは熱分解黒鉛(PG)コートグラファイトるつぼを用いて成長した n 型 Mg_2Si 結晶から切り出して準備した。使用した基板の電子濃度は $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{18} [\text{cm}^{-3}]$ である。基板表面を鏡面研磨した後、Ag 蒸着膜を 450°C で 10 分間熱拡散することで pn 接合を形成し、Ag 層の除去後に Au/Ni 楯型電極を蒸着することで TPV セルを作製した。光応答出力は、波長 1310[nm]と 1550[nm]のレーザーダイオード(LD)を照射し、ソースメジャーユニット(Keithley 2400)を用いて評価した。

【結果と考察】基板の電子濃度 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{18} [\text{cm}^{-3}]$ の範囲において、評価試料の I-V 特性はいずれも明瞭な整流性が得られた。また、光応答出力についても、いずれの電子濃度の基板上に作製した TPV セルからも光応答出力が得られた。

得られた光応答出力と基板の電子濃度の関係および照射波長に対する出力変化に関する詳細な結果と考察については当日議論する。

【謝辞】本研究の一部は JSPS 科研費 (JP23H01440) の助成により行った。

【参考文献】[1] K. Attonaty, et al., Renewable Energy **150** (2020) 1030. [2] La Potin et al., Nature **604** (2022) 287. [3] Omair, Z. et al. Proc. Natl Acad. Sci. USA **116** (2019) 15356. [4] 宮後他 2023 年秋季応用物理学会 22a-B202-8. [5] 宮後他 2024 年春季応用物理学会 24a-12K-1.

p 型 Si (100) 基板上 BaSi₂ 膜のクラックの低減

Reduction of cracks in BaSi₂ films on p-type Si(100) substrates

徳島大学大学院, 石川 拓実, 西野 克志

Tokushima Univ, Takumi Ishikawa, Katsushi Nishino,

E-mail:c612434009@tokushima-u.ac.jp

[研究背景・目的]

直方晶 BaSi₂ は、バンドギャップが間接遷移では 1.3eV、直接遷移では 1.4eV と最大理論変換効率が得られるバンドギャップに近く、光吸収係数は 1.5eV で $3.0 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ であるため薄膜太陽電池材料として期待されている。本研究室では、低コストで高速成長が可能な真空蒸着法を用いて BaSi₂ 膜の成長を行っている。これまでに得られている BaSi₂ 膜は厚さが 1~2 μm 程度でラマン散乱の半値幅が 9 cm^{-1} 程度、光応答性が 850nm の光に対して 16mA/W 程度である[1]。しかし、膜厚を増やすことによってクラックが大きくなる傾向がある。そこで、クラックを低減するために蒸着時とアニール時の基板温度を変化させて成長を行った。さらに、電極を作製し電氣的・光学的特性の評価を行った。

[実験方法]

基板は抵抗率が 0.3 Ωcm 程度の p 型 Si(100)基板を使用し、蒸着源として BaSi₂ 顆粒を用いた。本実験では基板温度を蒸着時 600 $^{\circ}\text{C}$ 、アニール時 630 $^{\circ}\text{C}$ と蒸着時 620 $^{\circ}\text{C}$ 、アニール時 650 $^{\circ}\text{C}$ で成長を行った。その後、Si を表面酸化防止膜として蒸着した。BaSi₂ 膜の評価にはラマン分光法、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。さらに、BaSi₂ 膜および BaSi₂/Si 間の電氣的・光学的特性の評価を行うため BaSi₂ 膜の表面と Si 基板裏にストライプ状 Al 電極を作製した。

[実験結果]

Fig.1 に示す表面 SEM 像から基板温度を蒸着時 600 $^{\circ}\text{C}$ 、アニール時 630 $^{\circ}\text{C}$ で成長を行うことでクラックが低減された。膜厚は約 1.1 μm であった。また、ラマン散乱の A_g モードの半値幅は 8 cm^{-1} 以下であった。この結果より、BaSi₂ 膜の結晶品質が良い状態を保ちつつ、クラックを低減することが出来た。得られた BaSi₂ 膜に光照射を行うと、光導電効果が見られ、光応答性は 850nm の光に対して 60mA/W 程度であった。BaSi₂/Si 間の光照射下での電流電圧特性を Fig.2 に示す。得られた特性より、BaSi₂ 膜が n 型で p 型 Si 基板と pn 接合を形成していることが考えられる。また、光吸収による電流の増加も確認できた。今後は膜厚がより厚く、クラックが小さい BaSi₂ 膜の作製を考えている。

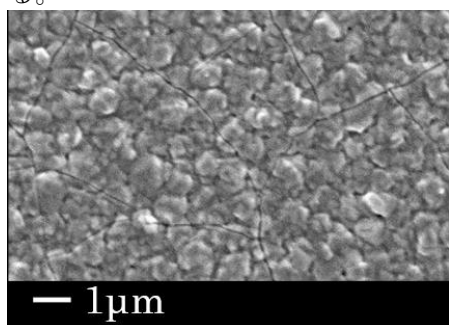


Fig.1 Surface SEM image of grown BaSi₂ film

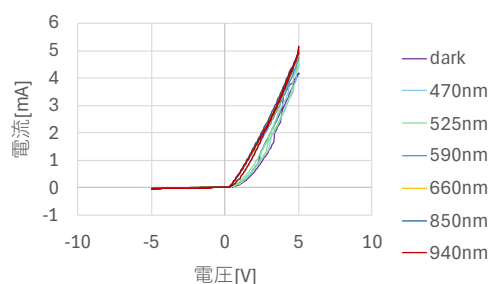


Fig.2 I-V characteristics between BaSi₂/Si under illumination

参考文献

[1]西野 他：第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 23a-C101-4

真空蒸着法による n 型 Si 基板上 BaSi₂ 膜の厚膜化

Growth of thicker BaSi₂ films on n-type Si substrates by vacuum evaporation

徳島大 °筒井 敬子, 西野 克志

Tokushima Univ. °Keiko Tsutsui, Katsushi Nishino

E-mail: c612434060@tokushima-u.ac.jp

【背景・目的】

BaSi₂ は太陽電池に適したバンドギャップ(1.3eV)と高い光吸収係数($3 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ @ 1.5eV)を有しており、高効率な薄膜太陽電池としての応用が期待される材料である[1]。本研究では真空蒸着法を用いて BaSi₂ 膜の成長を行っており、現在 n 型 Si 基板上への BaSi₂ 膜成長において、蒸着時間を短くすることで膜厚が 350nm でクラックのない BaSi₂ 膜を得ている[2]。実際の太陽電池応用を考えると n 型 Si 基板上により厚膜でクラックのない BaSi₂ 膜を成長することが望ましい。そこで本研究では、蒸着開始時に低温 BaSi₂ 層を導入した成長を行い、クラックの低減を図った。

【実験方法】

基板には低抵抗 n 型 Si(100)を、蒸着源には BaSi₂ 顆粒と酸化防止膜作製用の Si を使用し、真空蒸着法により成長を行った。BaSi₂ 蒸着を 10min、アニールを 1.5min 行い、その後基板温度 400°C で a-Si を 10s 蒸着した。BaSi₂ 膜の評価には、走査型電子顕微鏡(SEM)、ラマン分光法を用いた。

【結果・考察】

基板温度 575°C、600°C で成長した BaSi₂ 膜の膜厚は 580nm、740nm、ラマン分光法における BaSi₂ 由来の Ag ピークの半値幅は 9cm^{-1} 以下であった。しかし、成長した BaSi₂ 膜にはクラックや剥離が見られた。これは、BaSi₂/Si 基板界面で生じる応力により発生したと考えられる。そこで、低温 BaSi₂ 層を導入した成長を行った。まず 400°C、450°C の低い基板温度で 2min または 8min 成長し、その後基板温度を 575°C または 600°C に上げて合計 10min 蒸着した。膜厚はすべて 1 μm 以上であった。Fig.1 の SEM 像に示すように、基板温度 450°C(8min)+575°C(2min)で成長した BaSi₂ 膜には小さなクラックのみが見られる。また、ラマン分光法における BaSi₂ 由来の Ag ピークの半値幅は 8cm^{-1} 以下であり、高品質な膜成長ができたと分かる。当日は低温 BaSi₂ 層を導入した試料の電気的特性についても報告する予定である。

【参考文献】

- [1] K. Toh, T. Saito, and T. Suemasu, Jpn. J. Appl. Phys. 50, 068001 (2011).
- [2] 松岡 他: 令和 4 年度 電気・電子・情報関係学会 四国支部連合大会 11-10.

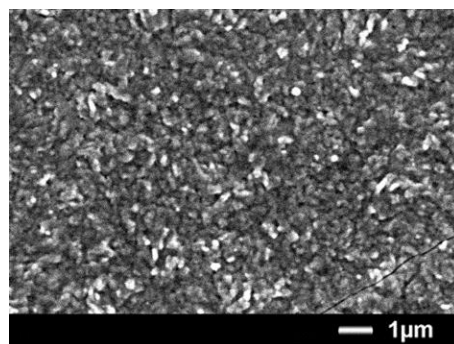


Fig.1 Surface SEM image of BaSi₂ film grown at substrate temperature of 450°C(8min)+575°C(2min).

日本産およびスペイン産 FeS_2 天然結晶を用いた 低しきい値 SBD の I-V 特性の比較

Comparison of I-V characteristics of Low Threshold SBDs

Using Japanese and Spanish FeS_2 Natural Crystals

東京工科大学¹, 東京大学生産技術研究所²

○(M2) 安藤 陸¹, 神尾 岳¹, (M1) 森田 廉¹, 藤岡 洋², 前田 就彦¹

Tokyo University of Technology¹, Institute of Industrial Science, The University of Tokyo²

○Riku Ando¹, Gaku Kamio¹, Ren Morita¹, Hiroshi Fujioka², Narihiko Maeda¹

E-mail: g5123003ad@edu.teu.ac.jp

エネルギーの有効利用が重要な課題となっている現代において、持続可能な電力源であるレクテナ等のエネルギーハーベスティング技術が注目されている。そこで我々は、前記のような小電力応用に適する半導体デバイス開発のひとつとして、無電源で動作する鉱石ラジオの検波素子として FeS_2 天然結晶が用いられていた点に着目し、採取した日本産の FeS_2 天然結晶を用いたショットキーバリアダイオード(SBD)の作製をおこなってきた[1]。本研究では入手したスペイン産の FeS_2 天然結晶を用いた針接触型 SBD の作製と I-V 特性評価、日本産 FeS_2 天然結晶を用いた SBD の I-V 特性との比較をおこなったので報告する。

作製した FeS_2 SBD の針接触型ショットキー電極としては Sn メッキ線を文献[1]にて報告した手法を用いて接触させた。オーミック電極については日本産 FeS_2 結晶を用いた SBD は合金ハンダを、スペイン産 FeS_2 結晶を用いた SBD は Al を用いた。日本産の FeS_2 結晶を用いた SBD の I-V 特性を Fig.1(a)、結晶の抵抗率温度依存性を Fig.1(b)に示す。またスペイン産の FeS_2 結晶を用いた SBD の I-V 特性を Fig.2 に示す。両者とも低しきい値なショットキー特性が得られており、スペイン産 FeS_2 結晶を用いた SBDの方が約 30 倍の大きな素子電流を有していることがわかる。また解析の結果、 FeS_2 SBD のショットキーバリア高さは、日本産を用いた SBD では 0.60 eV、スペイン産を用いた SBD では 0.56 eV と評価された。このように、今回作製したスペイン産 FeS_2 結晶を用いた SBD は日本産 FeS_2 結晶を用いた SBD よりも低バリアかつ高素子電流な特性を有しており、小電力応用に適した特性を有している。当日には両者の抵抗率の違いについても比較をおこなう。

[1] Riku Ando and Narihiko Maeda, Trans JIEP, Vol. 16, E22-004 (2023).

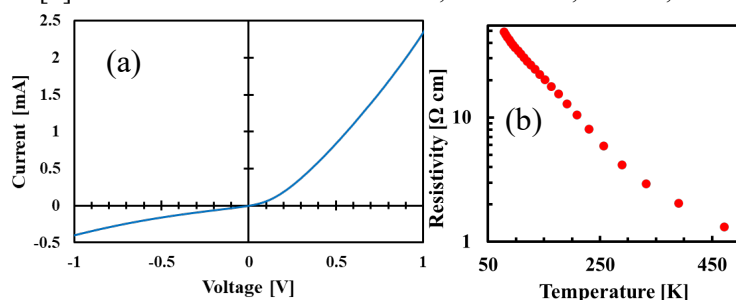


Fig.1 (a) 日本産 FeS_2 天然結晶 SBD の I-V 特性
(b) 日本産 FeS_2 結晶の抵抗率温度依存性

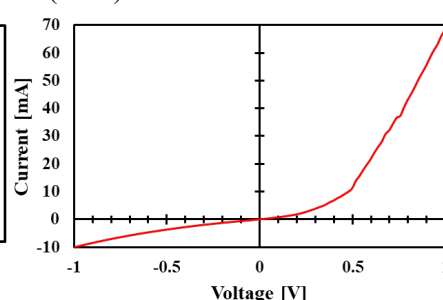


Fig.2 スペイン産 FeS_2 天然結晶 SBD の I-V 特性