九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

# [非晶質Si/非晶質FeSiGe] n積層構造の固相成長によ る歪変調β-FeSi\_2(Ge)の形成

村上, 裕二 九州大学大学院システム情報科学府電子デバイス工学専攻:博士後期課程

**尾渡, 正和** 九州大学大学院システム情報科学府電子デバイス工学専攻:修士課程

吉武, 剛 九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学部門

板倉, 賢 九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学部門

他

https://doi.org/10.15017/1515917

出版情報:九州大学大学院システム情報科学紀要.8(2), pp.189-191, 2003-09-26.九州大学大学院シ ステム情報科学研究院 バージョン: 権利関係:

# [非晶質 Si/非晶質 FeSiGe]<sub>n</sub> 積層構造の固相成長による 歪変調 β-FeSi<sub>2</sub>(Ge)の形成

村上裕二\*・尾渡正和\*\*・吉武 剛\*\*\*・板倉 賢\*\*\*・佐道泰造†

Strain Modulation of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>(Ge) Formed by SPC of [a-Si/a-FeSiGe]<sub>n</sub> Stacked-Structure Yuji MURAKAMI, Masakazu OWATARI, Tsuyoshi YOSHITAKE, Masaru ITAKURA and Taizoh SADOH

(Received June 13, 2003)

Abstract: Solid-phase growth of  $[a-Si/a-Fe_{0.4}Si_{0.5}Ge_{0.1}]_n$  stacked-structures has been investigated.  $[a-Si/a-Fe_{0.4}Si_{0.5}Ge_{0.1}]_n/c-Si$  (n=1, 2, 4) samples were annealed at 700-900°C for 30 min in a vacuum. The grown layers were analyzed by using Auger electron spectroscopy, the X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and the transmission electron microscopy. After annealing at 700°C,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>(Ge) strained by 0.4-0.5% was successfully formed for the sample with n=1. The strains became small with increasing n, i.e., with thinning layer. In addition, superstructures consisting of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> and c-Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> nanocrystals were obtained by Ge segregation after annealing at 800°C. These new structures are useful for fabrication of opto-electrical devices.

Keywords: Semiconducting silicide,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, Ge doping, Strain modulation

1. はじめに

β-FeSi<sub>2</sub>は,直接遷移型シリサイド半導体であり, 0.8-0.9eVにエネルギーギャップを有することから,光 ファイバ通信用の発受光材料として期待されている.近 年,このβ-FeSi<sub>2</sub>を用いた発光ダイオードの室温発光が報 告されている<sup>1)</sup>.しかし,今後重要となる波長多重光通信 デバイスへの応用には,エネルギーギャップを変調しなけ ればならない.理論計算により,Ge導入によりβ-FeSi<sub>2</sub> 結晶中に格子歪が誘起され,エネルギーギャップの変調が 可能であることが示唆されている<sup>2)</sup>.

精密なエネルギーギャップ変調の実現には、Ge導入量 の制御が重要となる.そこで、我々は[非晶質Si/非晶質 FeSiGe]<sub>n</sub>積層構造を用い、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>固相成長時におけるSi 及びGe原子の拡散・析出を制御することで、エネルギー ギャップ変調を実現する手法を提案している.本研究で は、[非晶質Si/非晶質FeSiGe]<sub>n</sub>積層構造の固相成長による 歪変調  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>(Ge)の形成について検討した.

2. 実験手順

RFマグネトロンスパッタリング装置を用いて,[非晶質 Si/非晶質Fe<sub>0.4</sub>Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.1</sub>]<sub>n</sub>積層構造(n=1, 2, 4; 合計膜厚: 500nm)をFZ n-Si(100)基板上に室温で形成した.Fig.

平成 15 年 6 月 13 日受付

- \* 電子デバイス工学専攻博士後期課程
- \*\* 電子デバイス工学専攻修士課程
- \*\*\* 大学院総合理工学研究院融合創造理工学部門
- † 電子デバイス工学部門

a-Si 500nm a-Fe0.4Si0.5Ge0.1 (b) n=1 n=2 n=4 a-S 160 80 40 a-Si thickness (nm) a-Fe0.4Si0.5Ge0. a-Fe0.4Si0.5Ge0.1 340 170 85 c-Si thickness (nm) (a)

Fig.1 Schematic structure (a) and thickness parameters of samples (b).

1(a), 1(b)に, 積層試料の構造, 膜厚それぞれについて詳 細を示す.次に,この積層試料を,700-900°C,30分,真 空中で熱処理した.試料の評価はオージェ電子分光(AES, Auger electron spectroscopy)法,X線回折(XRD, X-ray diffraction)法,ラマン分光法,透過型電子顕微鏡(TEM, transmission electron microscopy)法により行った.

## 3. 実験結果及び考察

熱処理前,及び熱処理後(700,800°C)の試料(n=4)の Fe, Si, Ge濃度分布をAES法により調べた.その結果を Fig. 2(a), 2(b), 2(c)に示す.図より,熱処理前は,[非 晶質Si/非晶質Fe<sub>0.4</sub>Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.1</sub>]<sub>4</sub>/結晶Si積層構造となっ ていることがわかる.また,700,及び800°Cで熱処 理後は、それぞれ、[Sio.7Geo.2Feo.1/Feo.25Sio.7Geo.05]4、 [Sio.7Geo.15Feo.15/Feo.25Sio.7Geo.05]4 となっており、Fe, Si, Geの相互拡散が生じていることがわかる. さらに、 熱処理前の非晶質Si層に相当する領域のGe濃度が非晶質 FeSiGe層に相当する領域より高くなっており、非晶質 FeSiGe層から非晶質Si層へ、Geが異常拡散し、析出する ことが示唆される.

熱処理(700-900°C)後の積層試料(n=4)のラマンスペク



Fig.2 Concentration profiles of Fe, Si, and Ge for samples (n=4) before (a) and after annealing at 700 (b) and 800°C (c) for 30min.



Fig.3 Raman spectra for samples (n=4) annealed at 700, 800, and 900°C for 30min.

トルをFig. 3に示す. 700°C 熱処理試料では, ラマン ピークは観測されなかった.一方, 800°Cで熱処理を施し た試料では, Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>結晶のGe-Ge, Si-Ge, Si-Si結合 に起因する散乱ピークが観測された.この結果より, 700°Cの熱処理では結晶化せず非晶質Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>のまま存 在するが, 800°Cでの熱処理を施すと結晶Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>とな ることがわかる.800°Cで熱処理した試料のラマンピー クを解析した結果, SiGe結晶のGe濃度は約30%であるこ とがわかった.

Fig. 4(a)に、熱処理(700-900°C)を施した試料(n=4)の X線回折測定結果を示す. 700°Cで熱処理した試料では、  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>に起因する回折ピークが観測された. 700°Cで熱 処理した試料(n=1-4)のXRDピーク位置より見積もった  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の格子歪をFig. 4(b) に示す. 結果、n=1の試料 では、a軸、及びb、c軸方向にそれぞれ、約0.4-0.5%の圧 縮歪、引張り歪が導入されることがわかった. これら の結果は、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>結晶格子中にGeが導入され、歪  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>(Ge)が形成されたことを示唆している.

β-FeSi<sub>2</sub>結晶中のGe導入位置については、今後詳細な 検討が必要であるが、 Φ β-FeSi<sub>2</sub>(Ge)の形成は本論文が 初めての報告である. また、nの増加(各堆積層の薄膜化) に伴い、格子歪は減少した. これは、β-FeSi<sub>2</sub>格子から Geが吐き出されたためと考えられる. 以上の結果より、 Fig. 2(b)から示唆されるように、β-FeSi<sub>2</sub>結晶に歪を導 入するためには、約5%以上のGe濃度が必要であると考え られる.

800°Cで熱処理した試料においては、Fig. 4(a)に示す ように、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>に起因する回折ピーク強度が増し、それ に加えてSi<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub>結晶に起因するピークが観測された. また、900°Cの熱処理後は、 $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>に相変化した. 800°Cで熱処理後のSi<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub>結晶の形成は、ラマン分光 測定結果と一致している.また、Fig. 4(b)に示すように、 800°Cで熱処理した試料では $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>格子は完全に歪緩和



Fig.4 XRD spectra for samples (n=4) annealed at 700, 800, 900°C for 30min (a), and lattice strain of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>(Ge) as a function of n (b). In analysis of strains, b=c was assumed.

していた.この歪緩和の原因を調べるために,TEM法に より,試料の結晶組織を検討した.Fig.5(a)に,800°C で熱処理した試料の断面TEM像を示す.ここで,明るい 領域と暗い領域はそれぞれSio.7Geo.3, $\beta$ -FeSi2結晶に対 応している.電子回折パターンにより,Ge原子は,完全 に $\beta$ -FeSi2結晶から吐き出されていることがわかった.こ のことから,形成層は,Sio.7Geo.3, $\beta$ -FeSi2微結晶(粒 径:20-100nm)により構成されていることがわかっる.ま た,Sio.7Geo.3, $\beta$ -FeSi2結晶の割合は,それぞれ熱処理 後のSio.7Geo.15Feo.15層とFeo.25Sio.7Geo.05層で大きい. Fig.5(b)に,形成されたSio.7Geo.3/ $\beta$ -FeSi2超構造の模 式図を示す.以上の結果から,熱処理(800°C)により,  $\beta$ -FeSi2(Ge)格子からGeが吐き出され,Sio.7Geo.3結晶が 形成されるとともに, β-FeSi<sub>2</sub>(Ge)の格子歪が緩和する ことが明らかになった.このようなGe吐き出し効果によ り形成したヘテロ微結晶の混在系は,キャリア閉じ込め 効果による発光効率の向上等,光・電気新機能を発現す る可能性がある.



Fig.5 TEM image (a) and its schematics (b) for sample (n=4) annealed at 800°C for 30 min.

# 4. まとめ

[非晶質Si/非晶質Fe0.4Si0.5Ge0.1]n積層構造の固相成長 について検討した、700°C熱処理後、0.4-0.5%の格子歪を もつ歪  $\beta$ -FeSi2(Ge)が形成された.さらに、800°C熱処理 後、Si0.7Ge0.3と $\beta$ -FeSi2微結晶から成る超構造がGe吐き 出し効果により形成された、これらの新材料は、光電気 デバイスの作製に有効と期待される.

#### 辞

謝

日頃より有益なご討論を頂いている宮尾正信教授,権 丈淳助手に感謝致します.また,ご多忙の中,TEM測定 にお力添えを頂きました桑野範之教授(先端科学技術共同 研究センター),及び友清芳二教授(総合理工学研究院)に 感謝致します.また,AES測定にお力添えを頂きました 榎田豊次主事,及び萩野浩靖分析評価センター長(福菱セ ミコンエンジニアリング(株))に感謝致します.本研究の 一部は,21世紀COE若手研究者研究助成,及び科学技術 振興事業団の支援により実施された.

### 参考文献

- D. Leong, M. Harry, K. J. Reeson and K. P. Homewood, Nature 387, 686 (1997).
- L. Miglio and V. Meregalli, J. Vac. Sci. Technol. B 16, 1604 (1998).