

波長 1.5 μm 帯で発光する Si 系発光ダイオードに関する研究

鵜殿治彦

茨城大学工学部電気電子工学科

〒316-8511 茨城県日立市中成沢町4-12-1

要旨 シリコンフォトニクスの中核デバイスとなる波長 1.5 μm 帯での Si 系の発光素子の開発を目指して $\beta\text{-FeSi}_2$ バルク単結晶の発光特性の改善と Si 基板上への Si/ $\beta\text{-FeSi}_2$ /Si ダブルヘテロ構造の作製に関する研究をおこなった。 $\beta\text{-FeSi}_2$ 単結晶の PL 測定から波長 1.56 μm 付近の発光が $\beta\text{-FeSi}_2$ に由来することを示し、結晶中の不純物が発光強度に大きく影響することを明らかにした。更に MBE 法を用いて Si(111) 基板上に Si/ $\beta\text{-FeSi}_2$ /Si ダブルヘテロ構造を作製することに成功した。

1. はじめに

半導体鉄シリサイド ($\beta\text{-FeSi}_2$) は、資源量が豊富な鉄とシリコンで構成され、光通信で使われる波長 1.5 μm 帯で発光し、且つ、LSI で使われる Si 基板上にエピタキシャル成長可能なことから近年急速に注目を集めている材料である¹⁾。

この材料がオプトエレクトロニクス用の半導体として注目されたのは、Bost らが Si 基板上の $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜の吸収特性から $\beta\text{-FeSi}_2$ が直接遷移型半導体であることを報告し²⁾、Leong らが実際に波長 1.55 μm のエレクトロルミネッセンス発光に成功³⁾した頃からである。その後、波長 1.5-1.6 μm で室温発光する発光ダイオードや、 $\beta\text{-FeSi}_2$ の高い屈折率を利用した光導波路が Si 基板上に作製されるなど、応用に向けての研究が急速に進展している^{4,4)}。

一方、バルク単結晶を用いた $\beta\text{-FeSi}_2$ の基礎物性を解明が進められており^{5,7)}、光吸収

測定からバルクの $\beta\text{-FeSi}_2$ が間接遷移型のバンド構造を持つことが明らかになり、 $\beta\text{-FeSi}_2$ の発光起源の解明と共に $\beta\text{-FeSi}_2$ を用いた発光素子の発光効率がどの程度まで改善できるのかが発光素子への応用に向けた重要課題になっている。

本報告では、 $\beta\text{-FeSi}_2$ バルク単結晶の発光特性についてその不純物の影響を調べると共に、高効率の発光素子として必要な構造と考えられる Si/ $\beta\text{-FeSi}_2$ /Si ダブルヘテロ構造の作製について報告する。

2. $\beta\text{-FeSi}_2$ 単結晶の成長と PL 特性評価

2.1. $\beta\text{-FeSi}_2$ 単結晶の溶液成長

$\beta\text{-FeSi}_2$ は固相と融液が共存しないため、融液から直接成長することが難しい。このため、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 単結晶の成長は、化学蒸気輸送 (Chemical Vapor Transport: CVT) 法によって長年行われてきた。しかし、この方法で得られる結晶は細い針状結晶に限られると

いう問題があった。そこで我々は、低融点の金属溶媒を用いた溶液法によって単結晶を成長することを考えた。

図1に我々が用いている成長系の模式図を示す。原料の FeSi_2 合金と溶媒金属と一緒に石英管に真空封入し、この成長アンブル（石英封止管）を $30-50^\circ\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配のついた電気炉に配置する。原料を高温部（ $910-950^\circ\text{C}$ ）、成長面を低温部（ 900°C 以下）にして、1-2週間の成長で数ミリ角サイズの $\beta\text{-FeSi}_2$ 単結晶が低温部に成長する。

これまでにZn, Ga, In, Sn及びSb溶媒から単結晶が成長できることが報告されている。本研究では、結晶のサイズと不純物濃度を考慮してGaおよびZn溶媒を用いて結晶成長を行った。図2(a), (b)に純度6NのGaおよびZn溶媒で成長した単結晶の写真をそれぞれ示す。また、Ga溶媒では成長面にグラフィットを利用することで図3に示す板状結晶を成長した。Si基板上に成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜では、基板のSiの欠陥由来の発光ピークを切り分けることが難しいため、これらバルク結晶を用いて、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 結晶本来の発光について評価した。

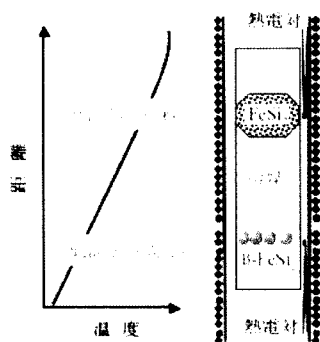


図1. $\beta\text{-FeSi}_2$ 単結晶成長アンブルの模式図と温度分布

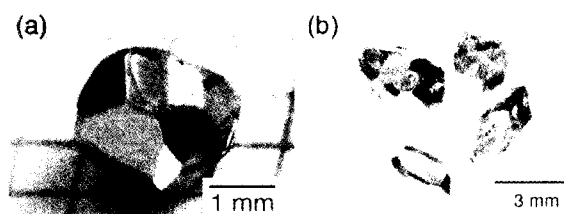


図2. (a)Ga溶媒および(b)Zn溶媒で成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 単結晶

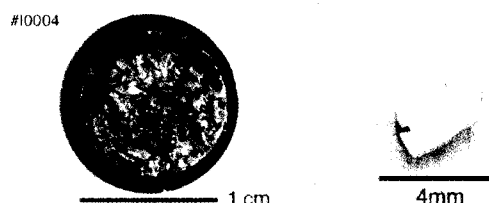


図3. Ga溶媒で成長した板状 $\beta\text{-FeSi}_2$ 結晶と切り出した単結晶基板

2. 2. $\beta\text{-FeSi}_2$ 単結晶のPL特性と不純物の影響

GaおよびZn溶媒で成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 単結晶のPL測定を行った。測定結果を図4に示す。Ga溶媒で成長した結晶では発光がほとんど見られないがZn溶媒から成長した結晶では、微弱ではあるが $1.56\mu\text{m}$ 付近にピークを持つPL発光を確認できる。このピーク値はSi基板上的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 粒、膜で報告されている値（ $\sim 1.54\mu\text{m}$ ）に近いがPL強度は薄膜の試料と比べると2桁程弱い。Ga溶媒から成長した試料の発光が見られないことから $\beta\text{-FeSi}_2$ のPL発光には、結晶中の不純物濃度が影響していることが考えられる。Zn溶媒で成長した一般的な結晶は室温で $\sim 5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ の正孔濃度を示すのに対して、Ga溶媒から成長した結晶では $\sim 1 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ の正孔濃度を示す。このため、Ga溶媒で成長した結晶では不純物準位を介した非発光再結合、またはより長波長の発光再結合が

支配的となり、PL ピークとして観測されなかったと考えられる。

結晶中の不純物濃度を低減するため、結晶成長に用いる Fe, Si 原料の純度について見直しを行った。溶液成長法では、成長時の原料を Fe : Si = 1 : 2 の FeSi_2 合金として供給するのが最も効率よく結晶を成長できるが、高純度の Fe の入手が困難であったため公称純度 4N の Fe と 5N の Si をアーク熔解で融かして合金化したものを従来利用していた。この合金ではアーク熔解の電極材となる Cu と W がそれぞれ数十 ppm-数百 ppm 混入し、さらに Fe に含まれる Co, Cr, Mn など高い濃度で混入しており、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 結晶中のキャリア生成の原因になっていた。そこで本研究では、純度 99.998% 以上の高純度 Fe が入手できるようになったため、この高純度 Fe と純度 10N の Si を石英中で真空溶解し、より純度の良い FeSi_2 合金を作製した。図 5 にその合金を示す。金属光沢のある綺麗な表面の合金が得られている。この合金の純度を GDMS によって評価したところ 99.995% 以上の純度を持ち、Cu, W の混入はほとんど無いことが判った。この高純度 FeSi_2 合金を利用して Zn 溶媒で結晶成長を行ったところ、室温での正孔濃度が $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以下の結晶を初めて成長することに成功した。図 6 にこの結晶の PL 測定結果を示す。図 4 の PL 測定試料に比べて 1 桁程度強い PL ピークが得られており、結晶中の不純物濃度を下げることで PL 強度が増すことが判った。しかし、Si 基板上の $\beta\text{-FeSi}_2$ 粒、膜と比べるとまだまだ発光強度が弱い。そのため、更なる結晶の高純度化を進めて、

$\beta\text{-FeSi}_2$ 結晶本来の発光強度がどこまで上げられるか検討する必要がある。更には、Si 基板上の $\beta\text{-FeSi}_2$ についても、Si 基板中に埋め込まれた $\beta\text{-FeSi}_2$ 粒の方が膜よりも発光効率が高く、また粒の埋め込まれ方によっても強度が異なるとの報告があるため、結晶表面状態の制御や Si とのヘテロ構造によるキャリア閉じ込めの効果などについて研究を進める必要がある。こうした観点から、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 単結晶基板上的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜の成膜を進めており、現在までに基板表面の清浄化、MBE 法によるホモエピタキシャル膜の成長に成功している。

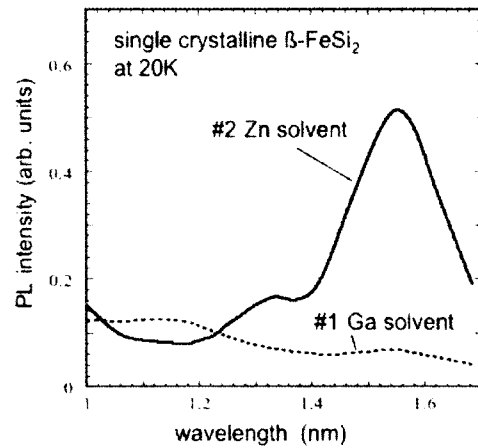


図 4. Ga および Zn 溶媒で成長した $\beta\text{-FeSi}_2$ 単結晶の 20K での PL スペクトル

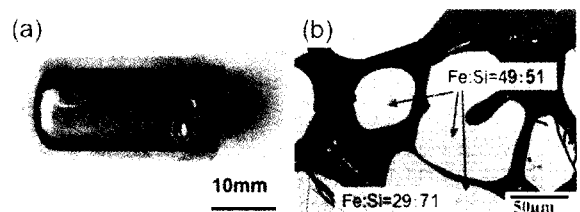


図 5. (a) 高純度 FeSi_2 合金および (b) 断面の拡大組成像、 α 相と ϵ 相の共晶合金が生成

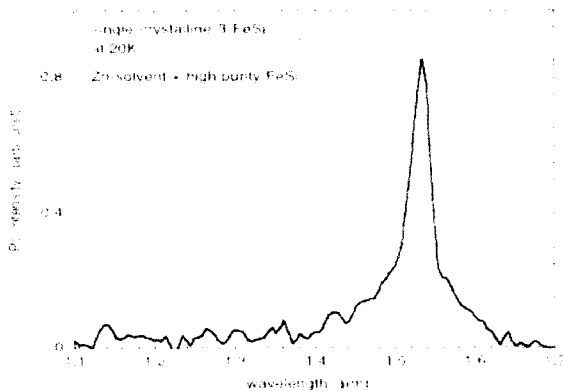


図6. 高純度 β -FeSi₂ 合金を用いて Zn 溶媒で成長した β -FeSi₂ 単結晶の 20K での PL スペクトル

3. Si/ β -FeSi₂/Si ダブルヘテロ構造の作製

3. 1. Si 低温バッファ層の検討

シリコン基板上への β -FeSi₂ 膜の成長を成長する場合、成膜初期にテンプレートとなる薄い β -FeSi₂ を RDE 法によって成膜することが、配向性の高い β -FeSi₂ 膜を作る上での主要技術になっている。このテンプレートは、その後の成長の配向性を支配すると共に、Fe 原子の Si 基板中への拡散を阻害し、安定的に β -FeSi₂ 相が成長できるようにする役割も担っている。RDE 法によるテンプレートは、Si 基板温度 470°C-650°C 程度が配向性の高い β -FeSi₂ を成長する基板温度とされている。しかし、テンプレート成長初期に Fe が Si 基板中に拡散し、LED を作製した場合に非発光中心として働くことが問題になる。このため、テンプレート作製時の基板温度を下げることをねらい、低温の Si バッファ層の効果を検討した。

基板の Si (100) を RCA 洗浄した後、超高真空装置内に導入し 850°C で 15 分間の熱

処理を行い、RHEED で Si (2x1) パターンを確認した後に Si 低温バッファ層の成長を行った。バッファ層成長時の条件は Si の蒸着レート 3.0nm/min、膜厚 5.3nm で固定し、基板温度を 300°C-500°C の間で変化した。その後、RDE 法によって β -FeSi₂ テンプレート層を 50nm 成長し、表面の平坦性と配向性について評価した。

図 7, 8 にその結果を示す。バッファ層の成膜温度 350-400°C では、バッファ層を成長しない場合と比べて、平坦性の良い β -FeSi₂ 膜表面が得られていることが判る。更に、RDE 膜の配向性についても低温バッファ層を導入した場合と導入していない場合で違いのないことが判る。このことから低温バッファ層が RDE 膜の平坦性の改善に役立つことが判った。しかし、 β -FeSi₂ テンプレート層の成膜温度に関しては特に改善が見られなかった。これは、RDE 法では Si が基板側から供給される必要があるため、 β -FeSi₂ の合成にはある程度高い基板温度が必要であることを示していると考えている。

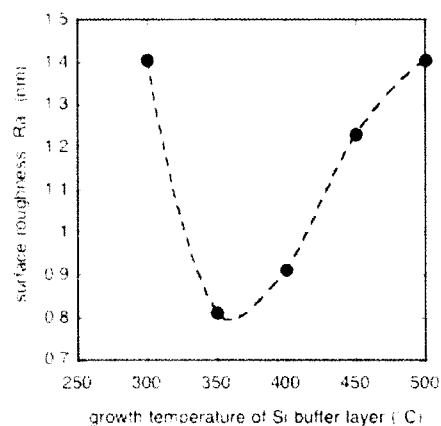


図7. Si 低温バッファ層の成長温度と Si バッファ層上 β -FeSi₂ 膜の表面の粗さの関係

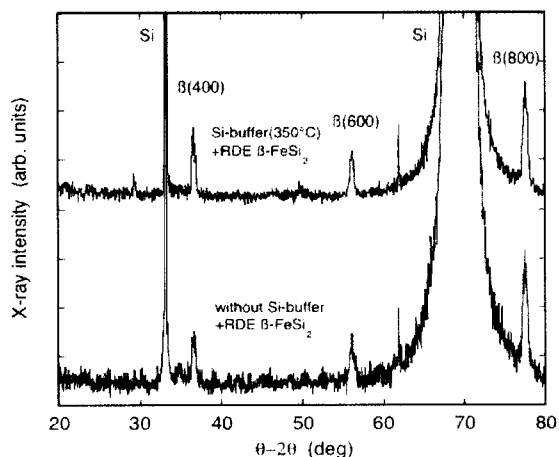


図7. Si 低温バッファ層を導入有り及び無し
の β -FeSi₂膜のXRDパターン

3. 2. β -FeSi₂膜状へのSi キャップ層の成長

シリコン低温バッファ層がRDE法でのテンプレート層作製時の基板温度の低減には至らなかったが表面の平坦性を改善することに有用なことが確認できたため、低温バッファ層を用いて β -FeSi₂テンプレート層を成長後、 β -FeSi₂膜をMBE法で成長し、その後Siキャップ層を成長することでSi/ β -FeSi₂/Siダブルヘテロ構造を作製した。Si(100)基板上に厚さ20nmの β -FeSi₂膜を成膜後のRHEED像およびその後のSiキャップ層(100nm)成長後のRHEED像を図9に示す。 β -FeSi₂膜成長後では綺麗なストリークパターンが見られていることがわかる。更にSiキャップ層では、基板温度を上げるとRHEEDパターンがリング状からスポット状に変化しており、基板温度590℃では配向性の良いSiキャップ層が β -FeSi₂上に成膜出来ていることが判った。しかし、 β -FeSi₂膜の厚さを更に厚くした場合、Siキャップ

層の結晶性は急速に悪化し、良好なダブルヘテロ構造を作製することは困難であった。これは、Si(100)上の β -FeSi₂膜では厚く成長していくと膜の平坦性が悪くなり、このためSiキャップ層の成長が良好に成長できなかったと考えている。一方、Si(111)基板では(100)基板上に比べて平坦な β -FeSi₂膜が成長できる。図10にSi(111)基板上に成長したSi/ β -FeSi₂/Siダブルヘテロ構造の断面SEM像を示す。平坦性の良い厚さ100nmの β -FeSi₂膜がSi中に埋め込まれていることが判る。このことから、Si(111)基板上にSi/ β -FeSi₂/Siダブルヘテロ構造を作製することに成功した。

この膜の発光特性評価については、構造全体での発光が見られているが、Siキャップ層からの欠陥に起因する発光も重なってしまうため、 β -FeSi₂膜そのものの発光の評価は困難なところである。現在、電流注入による発光特性の評価を進めている段階である。

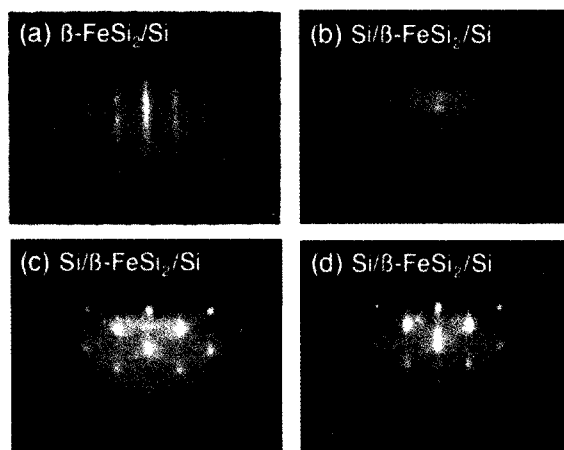


図8. Siキャップ層の成膜温度によるRHEEDパターンの違い(a)キャップ層成長前、(b)キャップ層成長温度 $T_{Si}=490^\circ\text{C}$ 、(c) $T_{Si}=540^\circ\text{C}$ 、(d) $T_{Si}=590^\circ\text{C}$

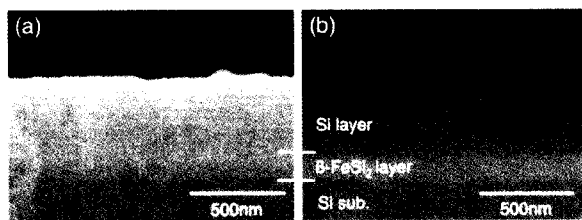


図8. Si/β-FeSi₂/Si(111)ダブルヘテロ構造の断面SEM像 (a)2次電子像(b)組成像

4. まとめ

波長1.5μm帯でのSi系の発光素子の開発を口指して、β-FeSi₂バルク単結晶を用いた発光特性改善とSi基板上へのSi/β-FeSi₂/Siダブルヘテロ構造の作製の研究をおこなった。

その結果、バルク単結晶の実験から結晶中の不純物(特に遷移金属)が発光強度に大きく影響することを示し、これを改善することでより強い発光を得ることに成功した。また、Si基板上のデバイス構造の作製として、Si低温バッファ層を用いることでテンプレート層の平坦性が改善できることを示した。更にSi(111)基板上にSi/β-FeSi₂/Siダブルヘテロ構造を作製することに成功した。

本研究の成果によって、β-FeSi₂を用いた波長1.5μm帯の発光ダイオードの開発が進展していくと考えている。

参考文献

- 1) 特集-シリサイド半導体の最新動向:機能材料25巻10号(シーエムシー出版,2005)
- 2) M.C. Bost and J.E. Mahan: J. Appl. Phys. 58, 2696(1985).
- 3) D. Leong, M. Harry, K. J. Resson, K.P. Homewood: Nature 387, 686(1997).

- 4) T. Suemasu, Y. Negishi, K. Takakura, F. Hasegawa: Jpn. J. Appl. Phys. 39, L1013(2000).
- 5) H. Udono and I. Kikuma: Jpn. J. Appl. Phys. 39, L225 (2000).
- 6) H. Udono, S. Takaku and I. Kikuma: J. Cryst. Growth, 237-239, 1971(2002).
- 7) 鶴殿治彦:材料科学37,34(2000).

本研究に関する論文発表

- 1) Y.Sumida, Y. Mori, K. Takarabe, **H. UDONO**, I. Kikuma, "High interband transitions in β-FeSi₂ under pressure"Jpn. J. Appl. Phys. **44**(2005)7421-7423.
- 2) K. Yamaguchi, K. Shimura, **H. UDONO**, M. Sasase, H. Yamamoto, S. Shamoto, K. Hojou, "Effect of thermal annealing on the photoluminescence of β-FeSi₂ films on Si substrate"Thin Solid Films 508(2005)367-370.
- 3)M. Muroga, H. Suzuki, **H. UDONO**, I. Kikuma, A. Zhuravlev, K. Yamaguchi, H. Yamamoto and T. Terai" Growth of β-FeSi₂ thin films on β-FeSi₂ (110) substrates by molecular beam epitaxy" Thin Solid Films, **515**(2007)8197-8200.
- 4) K. Gotoh, H. Suzuki, **H. UDONO**, I. Kikuma, F. Esaka, M. Uchikoshi and M. Isshiki, "Single crystalline β-FeSi₂ grown using high-purity FeSi₂ source" Thin Solid Films, **515**(2007)8263-8267.
- 5) **H. UDONO**, I. Kikuma, H. Tajima, K. Takarabe, "Polarized optical reflection study on single crystalline β-FeSi₂" J. Mat. Sci.: Mat. in Electron.**18**(2007)s65-s69