

半導体材料中不純物原子の蛍光 XAFS 測定 Study on impurity atoms in semiconductor by XAFS

田渕雅夫¹, 竹田美和²
Masao Tabuchi^{1*}, and Yoshikazu Takeda²

¹VBL, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

²Crystalline Materials Science, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

*e-mail: tabuchi@vbl.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

半導体材料は、微量の不純物原子によってその特性が大きく変化する。このことを利用すると、不純物の種類と添加量によって材料の物性を制御し、有用な機能を発現させることができる。その一方で、意図せず材料中に混入した不純物原子が材料の性質に大きく影響し、制御を難しくすることもある。また、不純物原子が材料の物性にどのように影響するかは、不純物原子が半導体材料中で取る位置(サイト)や局所構造によっても変化する。例えば、多くの場合、キャリアの供給源となる不純物原子(ドナーやアクセプタ)は、格子置換位置に入ったとき活性になってキャリアを供給し、格子間位置にあるときには不活性になると考えられている。

従って、新たな半導体材料を開発しようとするとき、あるいは、半導体材料の高性能化や新たな物性の発現を目指して新規の不純物原子を導入する場合には、不純物原子が

とる位置や局所構造と物性の関係を把握することが重要となる。このようなことから、我々は、半導体材料中に添加された、あるいは意図せず存在する不純物原子をターゲットに XAFS 法によって不純物原子周辺局所構造を調べ、半導体材料の特性との関係を明らかにする研究を行ってきた。対象となる原子の濃度が低いことから、測定は基本的に蛍光法で行った。本稿では、その様な研究の中の一つの例として、FeSi₂ 結晶中の Ga 原子周辺局所構造に関する研究結果を紹介する。発表当日には、その他の例も含めて紹介し、低濃度の不純物原子を対象に蛍光 XAFS 測定を行うことの難しさについても考えたい。

2. FeSi₂ 結晶中の Ga 原子周辺局所構造

FeSi₂ の β 相の結晶は、熱電素子に適した材料として期待されている。これは β -FeSi₂ が、熱電材料に求められる比較的高い導電率と低い熱伝導率を持つことに加えて、 β -FeSi₂ の耐熱性が高いため、熱電変換効率の良くなる大きな温度差のある環境で利用できる可能性がある。

FeSi₂ には、高温で安定な α 相があるため、今回測定した β -FeSi₂ の結晶は、Ga を溶媒に用いた溶液成長法により低温で作製された[1]。この Ga 原子が β -FeSi₂ 中に残留すると、不純物原子として特性に影響を与えることが予想される。

2-1. FeSi₂ 中の Ga 原子の XAFS 測定

β -FeSi₂ 中に残留した Ga 原子が結晶中でどのような位置をとり、材料の特性とどのような関係があるかを議論するため XAFS 測定を行った。測定は BL12C において、Ga-K

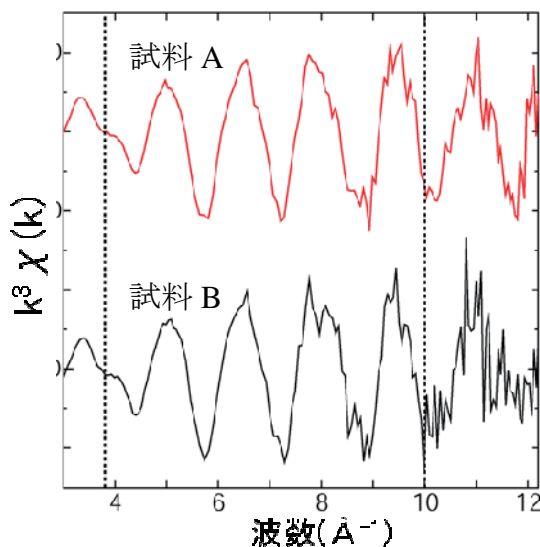


図 1: β -FeSi₂ 試料の規格化 XAFS。試料 A, B は作製時のアニール条件が異なる。A は 900°C、24 時間、B は 950°C、10 時間。

吸収端に対して、蛍光法により行った。図 1 に測定の結果得られた規格化 XAFS スペクトルを示す。

このスペクトルから、フーリエフィルタリングによって切り出した第一近接の規格化 XAFS に対して、パラメータフィッティングを行った。この時、Ga 原子の状態として、FeSi₂ の Si 原子を置換している場合、Fe 原子を置換している場合、格子間位置をとる場合等、いくつかの場合を考え、さらにこれらが混ざり合った状態も考慮に入れて、ベストフィットとなる配置とパラメータを探した。その結果、Si を置換した Ga と Fe を置換した Ga が混在していると仮定し、その比が約 6:4 の時、ベストフィットカーブが得られた。

2-2. Ga 原子位置と物性の関係

Ga 溶媒で作製された β -FeSi₂ は p 型となることが報告されている[1]。このことと、今回 XAFS 測定の結果明らかとなった Ga 原子位置との関係を調べるため、Ga 原子を含んだ β -FeSi₂ の電子状態密度を計算により調べた。結果を図 2 に示す。

計算結果をみると、Si を置換した Ga は、アクセプタ準位を形成し、Fe を置換した Ga は比較的浅い位置と深い位置にドナー準位を形成することがわかる。現実の試料中では

両者が共存するため、Fe 置換 Ga の浅いドナー準位から供給される電子と、Si 置換 Ga のアクセプタが作るホールが打ち消しあう。XAFS 測定の結果では Si を置換した Ga の方が Fe を置換した Ga よりも多いため、一部のホールが生き残り、全体としては p 型を示しているものと考えられる。

従って、Ga 溶媒で作製された β -FeSi₂ が p 型となる直接の原因は、 β -FeSi₂ 中に残留した Ga 原子であり、 β -FeSi₂ の p/n 伝導型やキャリア濃度を制御するためには、まずこの残留 Ga を減らすことが重要であると考えられる。

3. まとめ

Ga を溶媒として作製された β -FeSi₂ について XAFS 測定を行い、Ga 原子の位置を調べた結果、Ga を溶媒として作製された β -FeSi₂ が p 型を示す起源が理解できた。今後、他の溶媒を用いて作製された β -FeSi₂ についても議論を進めたいが、その際には不純物原子密度が小さいことが問題となる。当日はこの点についても議論したい。

参考文献

- [1] Thin Solid Films, **461** (2004) pp. 188-192.

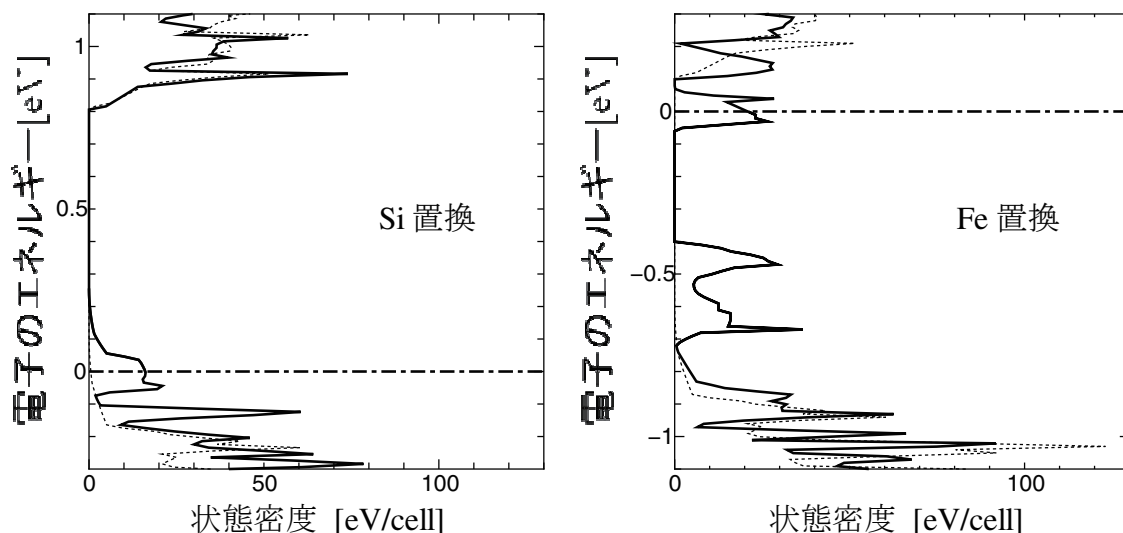


図 2: β -FeSi₂ の単位胞に含まれる 32 個の Si の 1 つ、または 16 個の Fe の 1 つを Ga が置換した時の電子状態密度の計算結果。点線は Ga の無い FeSi_n についての計算。