## Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>薄膜におけるバンドギャップナローウィングの初観測

First observation of band-gap narrowing for Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> thin-films with Sn incorporation

<sup>1</sup>名大院工,<sup>2</sup>学振特別研究員(PD),<sup>3</sup>学振特別研究員(DC)

○黒澤昌志<sup>1,2</sup>,柴山茂久<sup>1,3</sup>,加藤元太<sup>1</sup>,山羽隆<sup>1</sup>,坂下満男<sup>1</sup>,竹内和歌奈<sup>1</sup>,中塚理<sup>1</sup>,財満鎭明<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nagoya University, <sup>2</sup>JSPS Research Fellow (PD), <sup>3</sup>JSPS Research Fellow (DC)

<sup>O</sup>M. Kurosawa<sup>1,2</sup>, S. Shibayama<sup>1,3</sup>, M. Kato<sup>1</sup>, T. Yamaha<sup>1</sup>,

M. Sakashita<sup>1</sup>, W. Takeuchi<sup>1</sup>, O. Nakatsuka<sup>1</sup>, and S. Zaima<sup>1</sup>

Email: kurosawa@alice.xtal.nagoya-u.ac.jp

[はじめに] 近赤外領域の光/電子変換材料として SiSn 直接半導体の開発が期待されている. バンド構造に関する理論計算がいくつか存在するが,それぞれの主張は大きく異なる.例えば, 直接遷移化には Sn≈32%[1]あるいは 65%[2]が必要,はたまた直接遷移化は不可能に近い[3]との 主張もある.しかし,結晶成長の難しさ故,SiSn の高 Sn 組成化はおろか,Sn 導入によるバンド ギャップナローウィング実証には至っていない.今まさに,実験的解明を目指した研究が重要な 時期にきている.最近我々は,20%以上の Sn を非晶質 Si 膜中に添加すれば,絶縁膜上[4]および Ge(001)基板上[5]にて SiSn 薄膜の固相成長(即ち,Sn 融点(231.9℃)以下での結晶成長)が可能に なることを世界に先駆け見いだした.本稿では,高いエネルギー分解能を持つ SPring-8 の硬 X 線 光電子分光(HAXPES)も活用し,Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>多結晶薄膜(x=0-0.3)のバンドギャップナローウィン グ観測に初めて成功したので報告する.

[実験方法及び結果] 本実験では,非晶質 Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>薄膜(膜厚:50 nm, Sn 添加量: 0-30%)を熱酸化 した Si(001) 基板上に分子線堆積した試料を用いた. その後, 窒素雰囲気中において 150~700℃の 温度にて 5 時間の熱処理を施し、多結晶成長を誘起した. 初期 Sn 組成が高いほど低温結晶化が 可能となる.熱処理時間を5時間に固定した場合,各Sn組成の結晶化温度は,Sn=0,2,10,30%で はそれぞれ 700, 500, 300, 150℃である. 結晶成長後の顕微ラマンスペクトルを Fig. 1(a)に示す. Bulk-Si ピーク位置(520 cm<sup>-1</sup>)から低波数側にシフトした位置(図中赤矢印の位置)に Si-Si ピー クが出現している.また,Sn 組成が多いほどそのシフト量が増加する.これは,格子置換位置に 取り込まれた Sn 原子量が増加したことを意味する. ラマンシフト量から見積もられる格子置換位 置 Sn 組成は、初期 Sn 組成=30%試料(熱処理:150℃,5h)では、ほぼ 30%である.このように、 非晶質 Si 中への Sn 添加量を増加すれば Sn 融点以下(熱非平衡状態)での結晶成長が可能になる こと、その恩恵として固溶限を遥かに超える高 Sn 組成 SiSn 膜が得られることを明らかにした. HAXPES 測定(放射光エネルギー: 7938.6 eV)により、これら Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>膜の価電子帯スペクトルを 評価した(Fig. 1(b)). ここでは、Cピーク位置を基準にしている. Sn 濃度の増加により価電子帯 の立ち上がりが図中右側(束縛エネルギーが減少する方向)にシフトすることがよく判る. これは、Sn 濃度増加で価電子帯上端が上昇(即ち、バンドギャップの狭小化に寄与する方向に変 化)していることを意味する.フーリエ変換赤外分光法からは、Sn 導入でバンドギャップがナロ ーウィングするとのデータも取得している. 今後, 結晶構造解析によるナノ構造の解明や 状態密度計算による理論的サポートが強く望まれる.

[謝辞] HAXPES 測定は,一般研究課題(No. 2014A1721)の支援の下, SPring-8/BL47XU で行われた.

[1] J. Tolle *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 231924 (2006). [2] B. Bouhafs *et al.*, Infrared Phys. Technol **36**, 967 (1995). [3] P. Moontragoon *et al.*, Semicond. Sci. Technol. **22**, 742 (2007). [4]黒澤ら, 2013秋応物(18p-B4-5); ISTDM2014 (P14). [5]加藤ら, 2014秋応物で発表予定.



Fig. 1 (a) Raman spectra obtained from the Si<sub>1-r</sub>Sn<sub>r</sub> samples with various initial Sn contents (2-30%) after 5 h annealing. The respective annealing temperatures  $(T_a)$ were shown in (a). (b) Change in valence band spectra for various Sn contents. Inset in (b) shows the valence band offset from the Si sample (without Sn incorporation).