

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24550029

研究課題名(和文) グリーン・エレメントからなる環境半導体ベータ相二ケイ化鉄の電子構造精査

研究課題名(英文) Investigation of electronic structure of

研究代表者

藤本 斉 (Fujimoto, Hitoshi)

熊本大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：30183932

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：微結晶粉末試料を用いて均一な 相二ケイ化鉄の焼結体を得る条件と非破壊で評価する方法の確立を目指した。溶融温度1200℃及びその後の相転移温度900℃での保持時間が試料中の 相の割合と残存空孔の量に大きく影響を与えた。実際に30 mg程度の場合で、溶融に24時間、相転移に200時間以上が必要であった。粉末X線回折とラマン分光法により試料の状態を調べ、特にラマン分光法によって結晶軸を含めた 相試料の評価が可能であることがわかった。紫外光電子分光法によると薄膜試料の仕事関数とイオン化の閾値が4.7 eVとほぼ同じ値を示し、ギャップの狭いp型半導体であることと一致する。今後も電子構造の研究を継続する。

研究成果の概要(英文)：In order to investigate the electronic structure of semiconducting iron-disilicide (beta-FeSi₂), the sampling conditions and the characterization method should be established. This work revealed that there are two key parameters to obtain the homogeneous semiconducting-phase samples: maintaining intervals at melting temperature of 1200 degree Celsius and at phase-transition temperature of 900 degree Celsius. Actually, the case of 30 mg samples inquired over 24 hours for melting and 200 hours for phase-transition. It was also shown that Raman spectroscopy is quite effective for characterizing the samples without destroying them. It would be also suggested that the intensity of the Raman spectral features depends strongly on the direction of the crystal lattice. The values of the work function and the ionization threshold were estimated by ultraviolet photoelectron spectroscopy to be both about 4.7 eV. This is consistent with the fact that beta-FeSi₂ is a small gap p-type semiconductor.

研究分野：物理化学

キーワード：環境半導体 二ケイ化鉄 試料評価方法

1. 研究開始当初の背景

(1) 存在量が豊富でリサイクルが可能な上、安全で環境負荷の少ない元素「グリーン・エレメント」からなる半導体は、「環境半導体：(ecologically friendly semiconductor)」と呼び、英語でも Kankyo-Semiconductor とそのまま表記され、開発と素子への応用に注目が集まっている。中でも二ケイ化鉄 (FeSi_2) は、資源寿命が一万年以上とされる元素からなる物質であり、三つの結晶相が知られている。その中で 相 ($\beta\text{-FeSi}_2$) は 3d 遷移金属のケイ化物としては数少ない半導体の一つである。 $\beta\text{-FeSi}_2$ は、そのギャップの起源という科学的興味だけでなく、狭いバンド・ギャップ 0.8 eV [1] を有し、1.5 μm のエレクトロ・ルミネッセンス [2] を示すなど発光素子や太陽電池への応用が期待されており、結晶や薄膜など試料の状態に依存した電子構造についての知見を得ることが急がれている。

(2) 申請までに $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜について、アルゴン・イオン・スパッタによる清浄表面に関して通常光源 (H_2 放電管) 及び佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター軌道放射光による光電子分光により価電子帯の構造について調べてきた。その結果より、薄膜状態の $\beta\text{-FeSi}_2$ は仕事関数 4.7 eV の p 型半導体であること、価電子帯上部には大きな Fe 3d 軌道の寄与と少ないながら Si の寄与があることを示した。また、シャープな FeM1VV オージェ・ピークの測定にも成功していた [3]。

(3) このような $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜の物性解明や素子への応用に向けて価電子帯の構造に関する重要な知見を得つつある一方、新たに解明しなければならない課題が明らかになってきたので環境半導体二ケイ化鉄の価電子帯・伝導電子帯構造の完全解明を目指した研究を申請した。

2. 研究の目的

(1) p 型半導体であることとも関係があるが、価電子帯の上端はほぼフェルミ・エネルギー付近から始まっている。バンド・ギャップが小さいことだけでは説明できず、格子欠陥や不純物によるギャップ内準位が存在する可能性もある。特に以前使用した試料は薄膜化していることとその後スパッタ処理も影響している可能性が大きい。このイオン化の閾値に相当する値が小さい理由が薄膜に特有のものなのか、 $\beta\text{-FeSi}_2$ に固有のものなのかは科学的にも応用する場合にも重要な課題である。

(2) $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜は、微結晶及びアモルファス部分からなり、表面は SiO_2 酸化膜に覆われていると考えられている。 $\beta\text{-FeSi}_2$ を素子として利用する際には薄膜にする必要があり、これら薄膜の微細構造が電子状態に与え

る影響について明らかにしておく必要がある。

(4) 図 1 に示すように、紫外光電子 (UPS) スペクトルにおいて価電子帯上端部及び結合エネルギー 6 eV 付近に Fe の 3d 軌道及び内殻励起に伴う価電子帯に二個の正孔を持つ状態の寄与が大きく、11 eV 付近には Si 3s 軌道の寄与があるとされた。しかし、バンド計算の結果 [3] とは特に結合エネルギーが大きい部分での帰属で一致が悪い。薄膜を表面処理した影響の可能性があり、アルゴン・イオン・スパッタ以外の表面処理ができる試料での測定による価電子構造の精査が必要である。

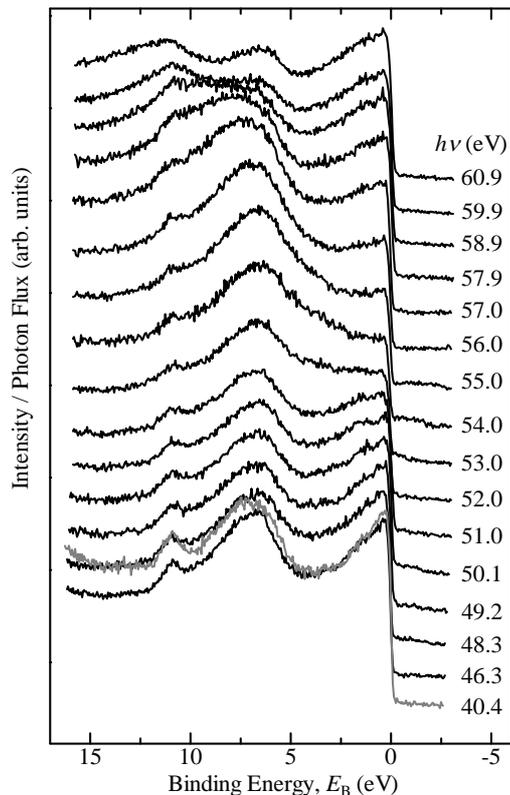


図 1 Fe3p 励起端近傍の UPS スペクトル [3]

3. 研究の方法

(1) 非破壊による試料の評価方法を確立するため、岡山理科大学 財部教授より提供いただいた共蒸着による薄膜試料及び茨城大学 鶴殿教授より提供いただいた単結晶試料を使ってラマン分光法により、振動スペクトルの測定を行った。単結晶試料では、格子定数は $a = 0.9586 \text{ nm}$, $b = 0.779 \text{ nm}$, $c = 0.783 \text{ nm}$ であり、正方晶系に近い斜方晶系 ($Cmca$) [4] のため、測定は (010) 面または (001) 面を特定していない結晶面で測定した。市販の微結晶粉末試料では、そのままの状態で測定し、比較した。

(2) 焼結体の結晶状態を考察するため、市販微結晶粉末試料、薄膜、単結晶のそれぞれ

の試料について、粉末 X 線回折パターンを測定した。

(3) 次に市販微結晶粉末試料から焼結体を得るための最適条件を探った。先に測定した薄膜試料及び単結晶試料のラマンスペクトルの結果を基に焼結した試料と比較検証しながら溶融温度での保持時間、昇温・降温速度、相転移温度での保持時間など試料調整の最適条件を決めた。

(4) 得られた試料に軌道放射光を用いた光電子分光法を適用し、電子の結合エネルギーを固定して励起光のエネルギーを変化させる一定始状態スペクトル、電子の運動エネルギーを固定して励起光のエネルギーを変化させる一定終状態スペクトルにより、価電子帯の詳細を精査する予定であった。

4. 研究成果

(1) 非破壊で簡便に資料を評価する手法を確立するべく、市販微結晶粉末状試料(赤)、薄膜状態(青)及び単結晶状態(緑)の各種試料について励起波長 $\lambda_{ex} = 514.5 \text{ nm}$ により測定したラマンスペクトルを図2に示す。無処理の市販微結晶粉末試料では試料の位置による依存が大きく、全くピークを観測できない部分が存在し、異なる結晶相や構成成分の酸化物の存在が示唆された。図では、最も多くのピークが観測された位置でのスペクトルを示している。薄膜と単結晶では、ピーク位置がずれており、薄膜化により結晶格子にストレスがかかっている可能性がある。

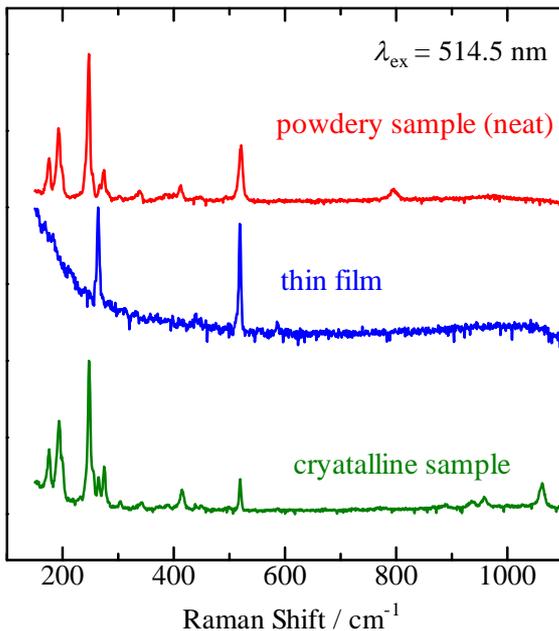


図2 各種試料のラマンスペクトル

(2) 単結晶試料を測定する際、結晶の方向でラマンスペクトルに現れるピークの相対

強度に変化が見られたため、偏光方向によるスペクトルの変化を見た。晶系が正方晶に近く b 軸と c 軸を特定できていないため、(010)面または(001)面で測定した。偏光方向を結晶面内で適当に選んだ方向から 45° おきに回転させて測定した結果を図3に示す。図からわかる通り、正方晶系に近い結晶格子を反映して 45° 毎に振動スペクトルのピーク強度が変化している。この結果は、結晶において X 線結晶構造解析以外にラマ分光法によっても結晶軸の方向を特定できることを示している。

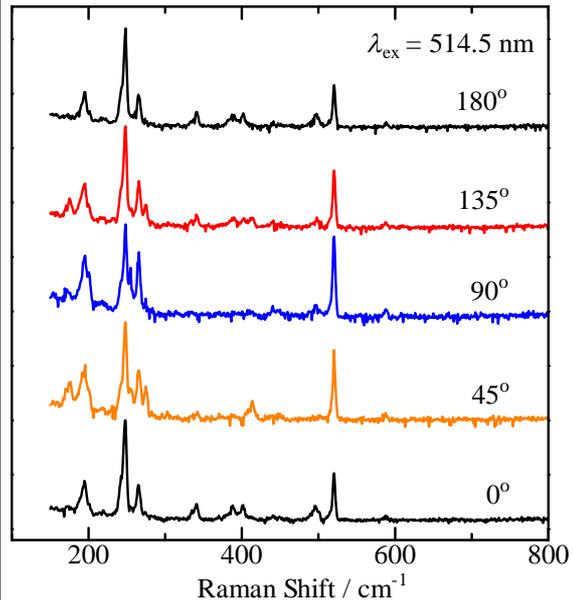


図3 単結晶試料の偏光方向依存

(3) 単結晶試料の(010)面または(001)面での粉末 X 線回折の測定では、 $2\theta = 20^\circ$ 付近の低角に強いピークを示すのみであった。特定の面内における回折による結果と考えられる。薄膜試料に於いても同様の回折パターンを示し、薄膜中の結晶子はある程度格

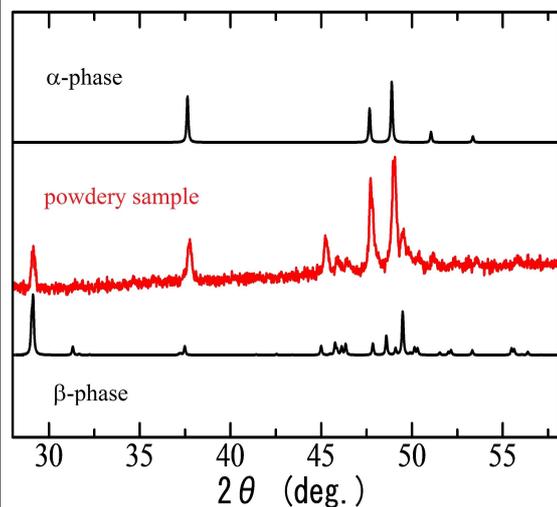


図4 粉末 X 線回折

子面を揃えて配列している可能性がある。一方、市販微結晶粉末試料の回折パターンからは、図4に示す通り金属相である 相もかなり含まれていることを示しており、先のラマンスペクトル測定の結果を支持している。図中の 相の回折パターンは、報告されている結晶構造[4, 5]を基に計算したものである。

(4) 市販微結晶粉末試料から β - FeSi_2 焼結試料を得るため、条件を様々に変えて全 26 試料を作成した。出発原料の量を変えても、また、微結晶をさらに細かく超合金乳鉢・乳棒により粉碎しても焼結後の試料の質量減少割合はほとんど変化せず、質量減少は約 10% であった。約 900 °C で表面の酸化ケイ素は取り除けるとされており、市販微結晶粉末試料には 1 割程度の酸化ケイ素が含まれている可能性が高い。薄膜では、表面のごく限られた領域のみ (2 nm 程度、膜厚 2 μm) が酸化されていることが報告されている[6]。これと比較して、微結晶粉末試料中の酸化ケイ素が多いことが示唆され、先のラマンスペクトル測定の結果と一致する。

(5) 単結晶試料のラマンスペクトルを基準に β - FeSi_2 焼結体を得る最適条件を決定した。超合金乳鉢・乳棒で細かく粉碎した市販微結晶粉末 30 mg 程度を試験管状の石英管に移し、0.5 mPa の真空下で焼結する際の最適条件として以下を得た。

- 出発試料量：30 mg
- ・ 100 °C で 1 時間保持 (吸着水及びガス除去)
 - ・ 1200 °C で 6 時間保持 (熔融)
 - ・ 900 °C で 200 時間保持 (相転移)

熔融時間を 30 分と短くすると融着せず、3 時間では融着するものの内部に空洞を多く含む焼結体となった (図 5 A)。1200 °C で 6 時間熔融すると内部も空洞の無い均一な焼結体として得られた (図 5 B)。一方、熔融時間を 20 時間に延ばしても 6 時間の試料とラマンスペクトルに大きな変化はなかった。

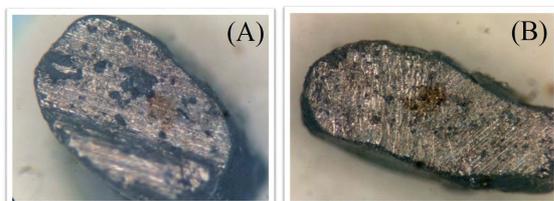


図 5 焼結体切断面：(A) 熔融時間 3 時間、(B) 熔融時間 6 時間。

β - FeSi_2 を得るための 900 °C での保持時間に関しては、20 時間では部分的に 相が得られるものの試料内部全体は完全に転移しておらず、200 時間保持することでほぼ全体が 相の均一な試料として得ることができた。

また、時間を 400 時間に延ばしても違いは見られなかった。900 °C で 200 時間保持した試料の切断面について測定した X 線回折パターンを図 6 に示す。微結晶粉末試料で見られた 相の 38 ° 付近の回折が見られなくなり、相の回折が 29 ° と 47 ° から 50 ° に観測されるようになった。これらの 相の回折は単結晶資料の (010) 面または (001) 面では観測されず、焼結体での結晶子は様々な方向に向いている可能性を示唆する。

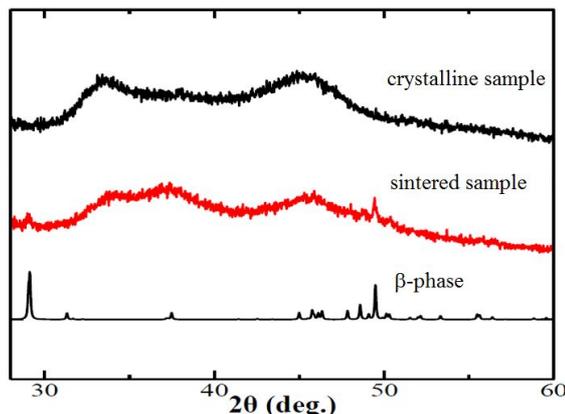


図 6 焼結試料の粉末 X 線回折

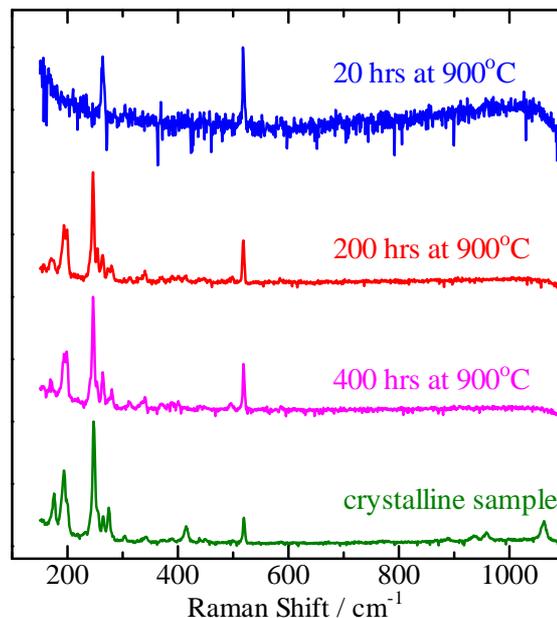


図 7 900 °C での保持時間によるラマンスペクトル変化

1200 °C で 6 時間かけて熔融後、相へ転移させるために 900 °C で保持する時間を変化させて焼結した試料の切断面で測定したラマンスペクトルを図 7 に示す。保持時間が 20 時間と短い場合、260 および 520 cm^{-1} に弱いピークが現れる。相では、ピークが観測されないことから、相に完全に転移していないものと思われる。一方、200 時間では単結

晶と同様のスペクトルを与え、400 時間に延ばしてもラマンスペクトルに変化は見られなかった。200 時間保持した試料の切断面で位置を変えて測定してもほぼ同じスペクトルを与え、各ピークの強度比に大きな変化は見られなかった。これは、X 線回折測定の結果から予測した焼結体の結晶子が様々な方向を向いているとの結論を裏付ける結果である。

(6) 出発原料の質量を約 5 倍の 150mg に増やした場合、1200 °C での熔融時間を 24 時間まで増やさないと微結晶試料が完全に熔融しなかった。また、900 °C での相転移時間も長くする必要があった。900 °C で 200 時間保持した試料の切断面での X 線回折パターンを図 8 に示す。この試料の切断面は、図 9 に示す通り、内部に小さな空孔をもっており、24 時間ではまだ熔融時間が短いことがわかる。また、ラマンスペクトルも 相のピークを示すものの強度が弱く、均一な 相を得るためには 900 °C での保持時間もさらに長くする必要がある。

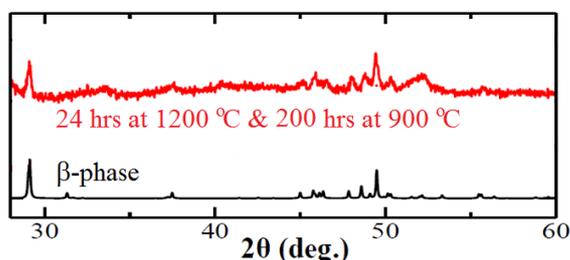


図 8 150 mg の焼結体の粉末 X 線回折

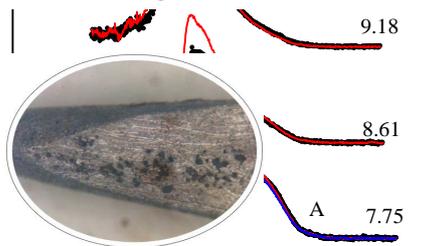


図 9 焼結体断面

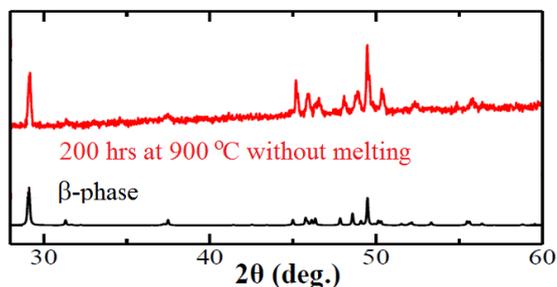


図 10 900 °C で保持したのみの試料の粉末 X 線回折

(7) 微結晶粉末試料 150 mg を熔融せずに

900 °C で 200 時間保持した試料について、粉末 X 線回折 (図 10) とラマンスペクトルの測定を行った。ともに 相の存在を示し、特に加熱前の試料の X 線回折に見られる 相による回折ピークはほとんどが消失した。単に 900 °C で保持するのみで 相が得られることがわかる。

(8) 薄膜試料について、水素放電管による UPS スペクトルの二次電子の立ち上がり位置 (飽和電圧 V_s) から求めた仕事関数は 4.7₃ eV、停止電圧 (V_0) を含めて見積もったイオン化の閾値は 4.6₇ eV であった (図 11)。仕事関数とイオン化の閾値がほぼ等しくなり、薄膜試料はギャップの狭い p 型半導体であることと軌道放射光での光電子分光実験の結果と一致する。

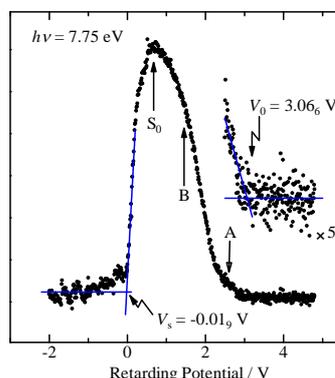


図 11 薄膜試料の仕事関数等の決定

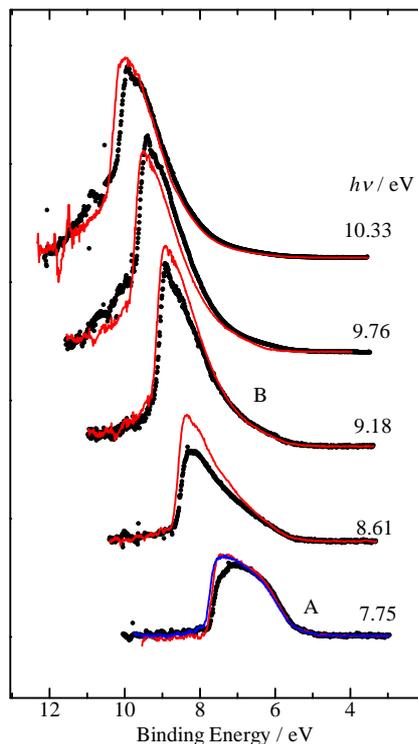


図 12 薄膜試料の UPS スペクトル

(9) 励起光エネルギー ($h\nu$) を変えて測定した UPS スペクトルを図 12 に示す。図の横軸は真空準位を基準にした結合エネルギーとして示した。価電子帯に二つの構造 A, B がそれぞれ 5.4 eV, 6.5 eV に観測され、軌道放射光を使って測定されたフェルミ・エネルギーを基準に測定された 0.5 eV, 1.5 eV の構造 (図 1) に相当する。また、測定中に試料の帯電が容易に起こり、特に励起光エネルギーの高いときに帯電は顕著となった。四端子法によって測定した薄膜試料の低効率は、 10^{-4} cm とかなり電気伝導度が高いにもかかわらず帯電が起きる理由として、表面酸化膜の影響が考えられる。実際に表面を 1 mPa 程度の真空下やすりでこするだけで、UPS スペクトルに現れる構造がはっきりとなることを確認している (図 13 の赤線)。

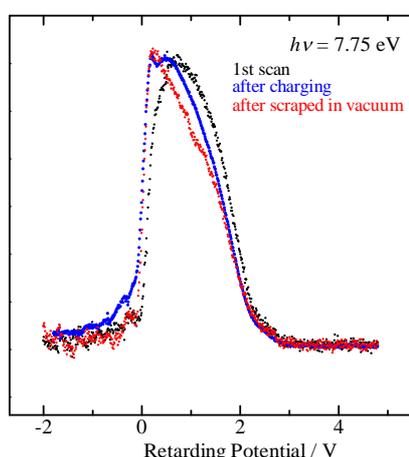


図 13 UPS スペクトルの試料表面依存

(10) 本研究補助期間中に電子構造の考察まで進める予定であったが、試料の作成に長時間を要し、電子状態の考察に必要な測定までできていない。鉄以外の金属のケイ化物についても対象を広げ、当該研究を継続中である。

<引用文献>

[1] H. Lange, *Phys. Stat. Solid. (b)*, **201**, 3 (1997) 他.
 [2] D. Loong, M. Harry, K.J. Reeson, and K.P. Homewood, *Nature*, **387**, 688 (1997).
 [3] H. Fujimoto, K. Ogawa, K. Takarabe, H. Uono, H. Sugiyama, J. Azuma, K. Takahashi, and M. Kamada, *Dalton Trans.*, **40**, 6023 (2011).
 [4] K. Mason and G. M.-Vogt, *J. Cryst. Growth*, **63**, 34 (1983).
 [5] T. Sato, H. Takizawa, and M. Shimada, *Phys. Stat. Solid. (a)*, **90**, K81 (1985).
 [6] K. Takarabe, private communication.

5. 主な発表論文等

本報告書のデータは全て未発表のものであり、今後、電子構造についての知見を含めて順次報文として纏める予定である。過去に発表した関連論文は以下である。

薄膜

H. Fujimoto, K. Ogawa, K. Takarabe, H. Uono, H. Sugiyama, J. Azuma, K. Takahashi, and M. Kamada, Photoemission study on the valence band of a α -FeSi₂ thin film using synchrotron radiation, *Dalton Trans.*, **40**, 6023 (2011), 査読有, DOI: 10.1039/c0dt01832e.

単結晶

Koji Ogawa, Minoru Sasaki, Akimasa Ohnishi, Mamoru Kitaura, Hitoshi Fujimoto, Junpei Azuma, Kazutoshi Takahashi, and Masao Kamada, Valence electronic states of p-type α -FeSi₂ single crystal studied by high-resolution and resonant photoelectron spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 022107 (2011), 査読有, doi: 10.1063/1.3609777.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤本 斉 (FUJIMOTO, Hitoshi)
 熊本大学・大学院自然科学研究科・教授
 研究者番号: 30183932

(2) 研究協力者

片岡 友紀子 (KATAOKA, Yukiko)