

平成30年6月26日現在

機関番号：52101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06002

研究課題名(和文) 鉄シリサイドバルク単結晶の構造変調による近赤外発光発現

研究課題名(英文) Near infrared luminescence by structural modulation of iron silicide bulk single crystal

研究代表者

原 嘉昭 (HARA, Yoshiaki)

茨城工業高等専門学校・国際創造工学科・准教授

研究者番号：30331979

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：鉄シリサイド半導体の近赤外発光特性を向上させる研究を行った。鉄シリサイド半導体単結晶を大気中でアニールした結果、近赤外波長領域にいくつかの鋭い発光とブロードな発光を観測することに成功した。これらの発光のメカニズムは現在検討中である。一方、オスミウムシリサイドとの混晶化を狙ったが上手く行かず、FeSi₂とOsSi₂の混合物となった。この試料のPL測定を行ったところ、100K以下の低温において1.5μm付近にピークをもつ極めてブロードなPL発光を観測した。この発光の強度は比較的強く、OsとFeの組成比によって多少ピーク値が変動する傾向を示しており、Osを添加したことに起因していると考えている。

研究成果の概要(英文)：Research was conducted to improve near infrared luminescence characteristics of iron silicide semiconductors. As a result of annealing the iron silicide semiconductor single crystal in the atmosphere, we succeeded to observe some sharp and broad luminescence in the near infrared wavelength region. The mechanism of these luminescence is currently under consideration. On the other hand, although it aimed to produce mixed crystal with FeSi₂ and OsSi₂, it did not go well and it became just a mixture of FeSi₂ and OsSi₂. When PL measurement of this sample was carried out, extremely broad PL emission having a peak in the vicinity of 1.5 μm was observed at a low temperature of 100 K or less. The intensity of this luminescence is relatively strong, and the peak value tends to fluctuate somewhat depending on the composition ratio of Os and Fe, and it is thought that this is due to the addition of Os.

研究分野：物性物理

キーワード：鉄シリサイド 近赤外発光 オスミウムシリサイド

1. 研究開始当初の背景

遷移金属シリサイドは Si を機能化させる物質群として着目されている。中でも α -FeSi₂ は 0.8eV にバンドギャップを持つことから、近赤外発光、受光材料への応用の可能性を秘めている。しかしその発光特性は、バルク単結晶では PL 発光が全く観測されないのに対し、Si 基板中に形成された α -FeSi₂ 微粒子や、Si 基板表面に作製した α -FeSi₂ 薄膜からのみ PL 発光が得られている。その理由として、「 α -FeSi₂ は本来間接遷移型の半導体であり、Si からの歪を受けたとき直接遷移型へ変化する」という考えと、「 α -FeSi₂ は Si 欠陥を形成しやすく、高温熱処理により Si 基板から Si が α -FeSi₂ 内へ供給され、非発光中心を低減することにより発光強度が増す」との 2 通りの考え方があり、未だ結論が得られていない。この問題に対し明確な解を得ること、すなわち α -FeSi₂ の発光メカニズムを正確に理解することは、この物質の応用研究において極めて重要なことである。 α -FeSi₂ 本来の発光特性の評価を妨げているもう一つの要因は、Si 欠陥由来の発光が α -FeSi₂ の発光に重畳することである。得られる発光スペクトルは非常にブロードで、複雑なスペクトル分離を行う必要がある。 α -FeSi₂ 本来の発光と Si 欠陥由来の発光がほぼ同じ強度で観測される。

申請者はこれまでに、 α -FeSi₂ 微粒子や薄膜の形成過程において、その周囲に過剰な Si が存在することが発光特性を向上させると考え、 α -FeSi₂ より Si を多く含む α -FeSi₂ (不定比化合物) に着目した。 α -FeSi₂ に共析反応を起こさせることにより得た α -FeSi₂ と Si の共析混合物は、 α -FeSi₂ 多結晶中にわずかに Si 粒が存在する状態であり、Si 欠陥由来の発光を抑制できるのではないかと考えた。その結果、低温において極めてシャープな PL 発光を得ることに成功した。このような Si ウエハフリーの α -FeSi₂ 結晶からの明瞭な PL 発光はこれまでに報告がなく、注目を浴びている。しかし、この手法で得られた α -FeSi₂ 結晶が微結晶を形成している可能性があり、バルク結晶からの発光と結論付けるには至っていない。

2. 研究の目的

これまでの α -FeSi₂ の発光特性についての研究は、発光デバイスへの応用の観点から、Si 中に形成した微粒子や Si 表面に形成した薄膜を中心に進展してきた。本研究では、それらの研究を通して見出された発光特性を強化させる手法を、 α -FeSi₂ 単結晶に施し、バルク結晶からの PL 発光が得られるかどうかを明らかにする。また、第一原理計算からも興味深い結果が得られているため、その実証を行う。具体的には、 α -FeSi₂ バルク結晶に構造的な変調を与えることで、近赤外発光が観測される条件を明らかにする。

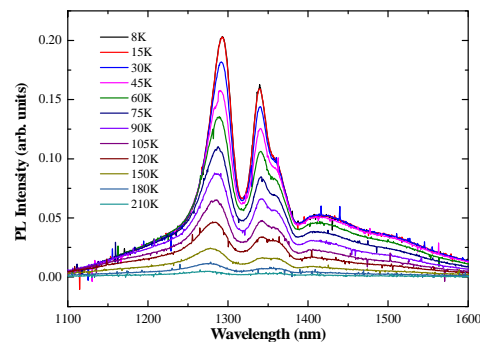
3. 研究の方法

1) 化学気相輸送法で得られた α -FeSi₂ 単結晶を大気中でアニールし、PL 発光特性を評価する。 α -FeSi₂ と SiO₂ 界面形成を促進させる目的で、 α -FeSi₂ 単結晶を粉砕した α -FeSi₂ 粒に対しても大気中アニールを試みる。PL 発光特性を評価するとともに、酸化の様子を明らかにするために、FE-SEM 観察 (茨城高専学内既存)、および TEM 観察を行い、発光特性と構造との関係を明らかにする。

2) 最近の研究では、 α -FeSi₂ のバンド構造は間接遷移型であるとの考えが主流である。0sSi₂ との混晶化により直接遷移型化できれば、近赤外発光特性を根本的な部分から向上させることができる。これまで 0sSi₂ は化学気相輸送法による作製例が報告されており、塩素系の輸送材を用いることで単結晶が得られていることから、原材料に 0s, Fe および Si を用いることで、これまでの技術により比較的容易に 0sFeSi₂ が得られるものと考えている。原材料の 0s と Fe の仕込み量や輸送材の種類などを検討し、より良質で大型の 0sFeSi₂ 単結晶が得られる条件を明らかにする。良質な単結晶が得られれば、新しい材料であることから、PL 発光特性の評価のみならず、電気輸送特性などの物性評価を詳細に行う。

4. 研究成果

1) α -FeSi₂ 単結晶の PL 発光特性における大気中アニリング効果の調査を先行して行った。アニールの温度は 400 から 1000、時間は 12 時間で行った。その結果、700 から 900 でアニールした試料から、8K において、1200 から 1500nm の広い波長範囲に幾つかの発光が重なった発光スペクトルを観測することに成功した。



スペクトル分離を行うと、1291, 1339, 1361nm に鋭い発光、さらに 1275, 1415, 1492 nm 付近にピークをもつブロードな発光の重ねあわせであることが分かった。特に鋭い発光は α -FeSi₂ 単結晶を大気中アニールして得られた結晶の本質的な性質を反映していると考えられる。試料の温度を上昇させると、これらの発光はおおよそ 200K で完全に消光した。一方、顕微ラマン散乱の測定を行ったところ、結晶表面の部分的に Fe₂O₃ が形成されていることが明らかになった。このことから FeSi₂

と Fe_2O_3 , または SiO_2 との混在状態が, 新しい発光を生み出していると考えられ, 現在, その起源を探る研究を進めている。具体的には, FeSi_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 の粉末を様々な存在比で混合し, ペレット状に焼成した多結晶試料からの近赤外発光を調査し, FeSi_2 単結晶を大気中でアニールした試料から得られた発光スペクトルを再現するかどうかの調査を行っている。

2)

バンド計算により直接遷移型半導体になることが予想されている 0sFeSi_2 について様々な合成手法を試したが, いずれの場合も 0sSi_2 と FeSi_2 の混合物が形成されてしまった。これはそれぞれの物質の合成・分解温度が 1640 と 985 と大きく異なることに起因しており, 物質固有の本質的な問題で合成が困難であると結論付けるしかなかった。そこで, 0sFeSi_2 単結晶の合成を諦め, まずは 0sSi_2 単結晶を作製し, その表面へ Fe を蒸着や, Fe をイオン打ち込みを行うなどした後, ポストアニールにより試料表面付近に 0sFeSi_2 薄膜を形成することを目指すこととした。 0sSi_2 の合成には, まずフラックス法を試みた。フラックスには, Al, Sn, Ga, Ag, Sn, Sb, Bi など多種の金属フラックスを検討した。原材料とフラックス金属をタンマン管に入れ石英管内に真空封入して合成を試みた。結果として 0sSi_2 単結晶は得られなかった。石英管を用いたため合成温度が 1000 以下に限定されてしまい, 0s のシリサイド化が進まなかった。そこで, トリアーク炉を用いた単結晶引き上げを試みた。引き上げた結晶棒は Si と 0sSi_2 の混合状態であり単結晶ではなかった。しかし融解後に冷えて固まった原材料表面に小さいが結晶性のファセットが成長しており, その部分を XRD 測定した結果, 0sSi_2 結晶であることが判明した。以上のように, ようやく 0sSi_2 の単結晶合成に成功するところまで漕ぎ着けることができた。 0sSi_2 の合成温度が非常に高いことからアーク放電による融解が結晶化に必要なことが明らかになった。本助成の実施期間内には間にあわなかったが, 今後継続してアーク炉を用いた単結晶の引き上げ条件を最適化することで数ミリサイズの 0sSi_2 単結晶が得られると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

Haruya Kobayashi, Keisuke Sato, and Yoshiaki Hara, Effects of source materials on fabrication of $\beta\text{-FeSi}_2$ thin films by RDE method, JJAP Conference Proceedings 5 011107-1-011107-5.

〔学会発表〕(計5件)

磯前貴央, 岡崎尚太, 菅谷哲, 川中浩史, 原嘉昭, チョクラルスキー法による $(0\text{sFe})\text{Si}_2$ 単結晶合成の試み, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018

菅谷哲, 藤枝崇周, 岡崎尚太, 磯前貴央, 佐藤桂輔, 原嘉昭, アーク溶解による $(0\text{sFe})\text{Si}_2$ の合成の試み, 第 17 回シリサイド系半導体・夏の学校, 2017

Haruya Kobayashi, Keisuke Sato, and Yoshiaki Hara, Effects of source materials on fabrication of $\beta\text{-FeSi}_2$ thin films by RDE method, Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials, 2016

小林 治哉, 佐藤 桂輔, 中岡 鑑一郎, 原嘉昭, 大気中アニールを施した $\beta\text{-FeSi}_2$ バルク単結晶の PL 特性 (2), 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016

小林 治哉, 佐藤 桂輔, 中岡 鑑一郎, 原嘉昭, 大気中アニールを施した $\beta\text{-FeSi}_2$ バルク単結晶の PL 特性, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年:
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等
<http://www.ibaraki-ct.ac.jp/ge/physics/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原 嘉昭 (HARA, Yoshiaki)

茨城工業高等専門学校・国際創造工学科・

准教授

研究者番号：30331979

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)研究協力者

()