

2009/3/10

---

# 半導体材料中不純物原子の蛍光XAFS測定

---

名古屋大学 VBL 田渕雅夫

# $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の局所構造と電子状態の関係

- ◎ XAFS法を用いて $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>中の溶媒Ga原子周辺局所構造を調べる
- ◎ 得られた局所構造から電子状態を計算しGa原子が結晶の物性に与える影響について考察する

分光結晶を用いた測定の試み

# 研究背景

廃熱を直接利用することが出来るエネルギー源として  
熱電変換素子が期待されている

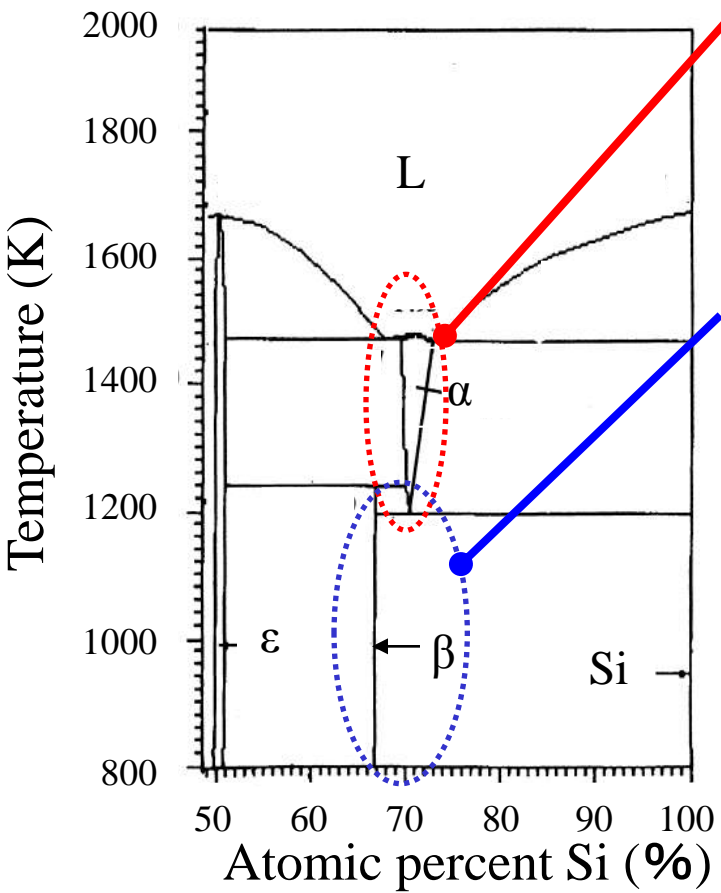
熱電変換素子に適した材料

- 高いゼーベック係数
- 低い熱伝導率
- 高温でも安定

環境への負荷が小さい

環境半導体  
 $\beta\text{-FeSi}_2$

# $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>のバルク成長



Fe-Si系状態図

高温相があるため  
 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>は融液から成長させにくい

溶媒を用いた溶液成長法から  
 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>バルク結晶が得られる

溶媒原子が結晶中に固溶する

ドナー？

置換サイト

アクセプタ？

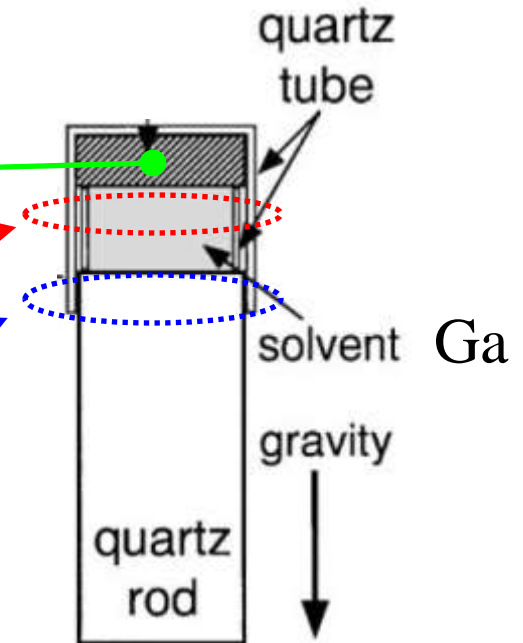
結晶の物性に影響

## 溶液成長法

高純度のFeとSiを1:2で  
混合したインゴット

原料温度:  
920°C

成長部温度:  
880°C



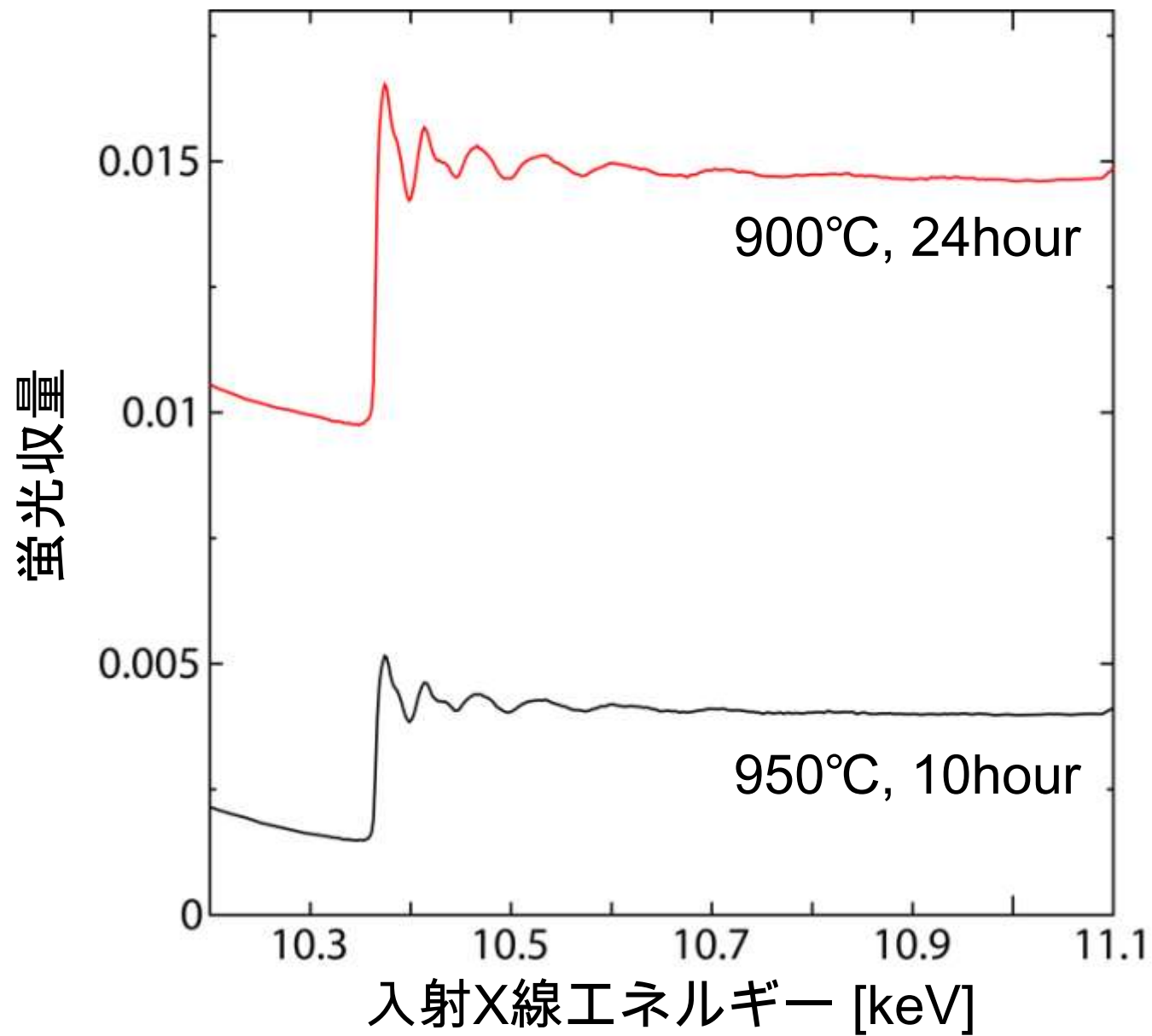
Journal of Crystal Growth, 237-239 (2002) 1971-1975

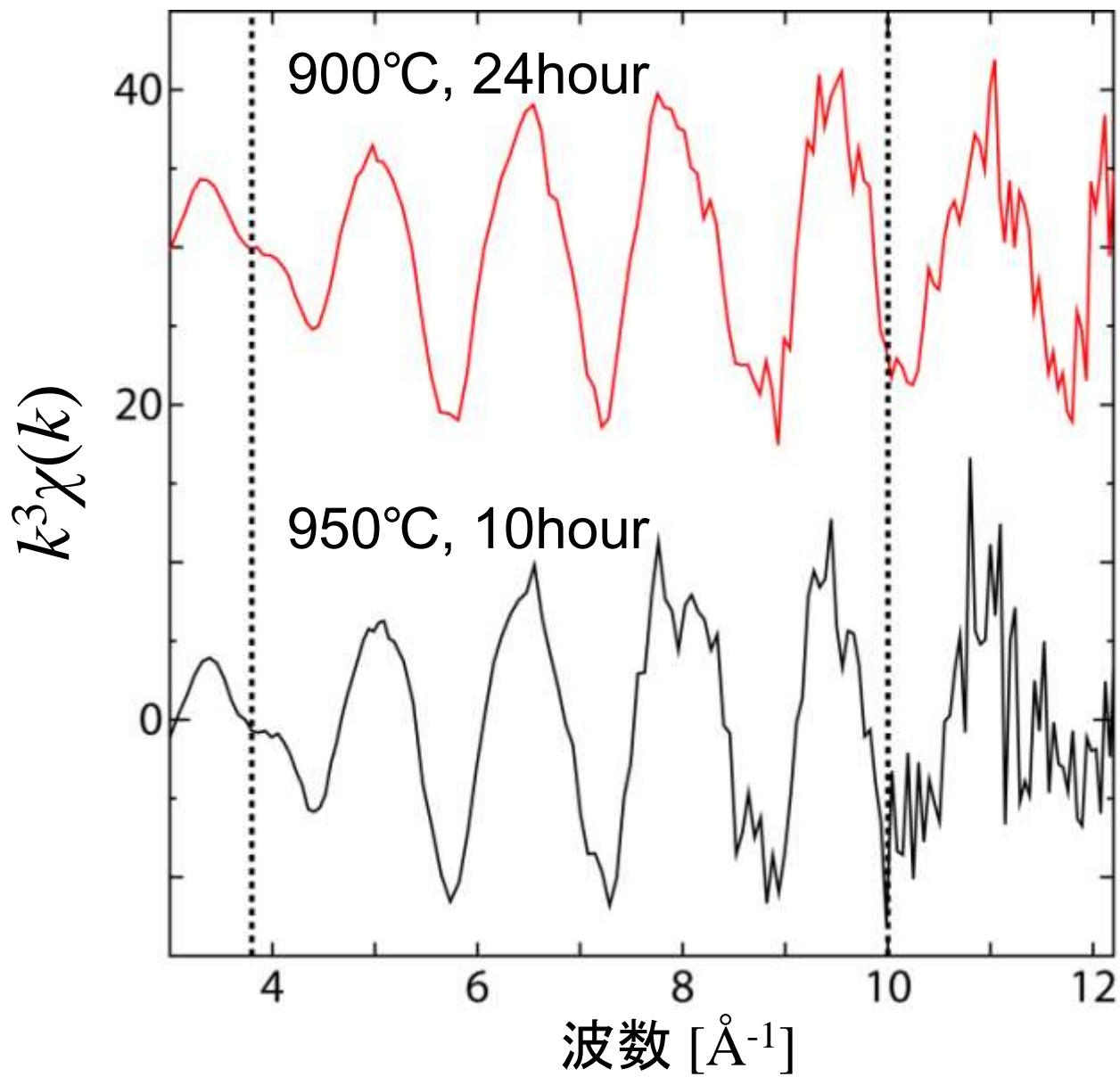
茨城大学 鵜殿研究室

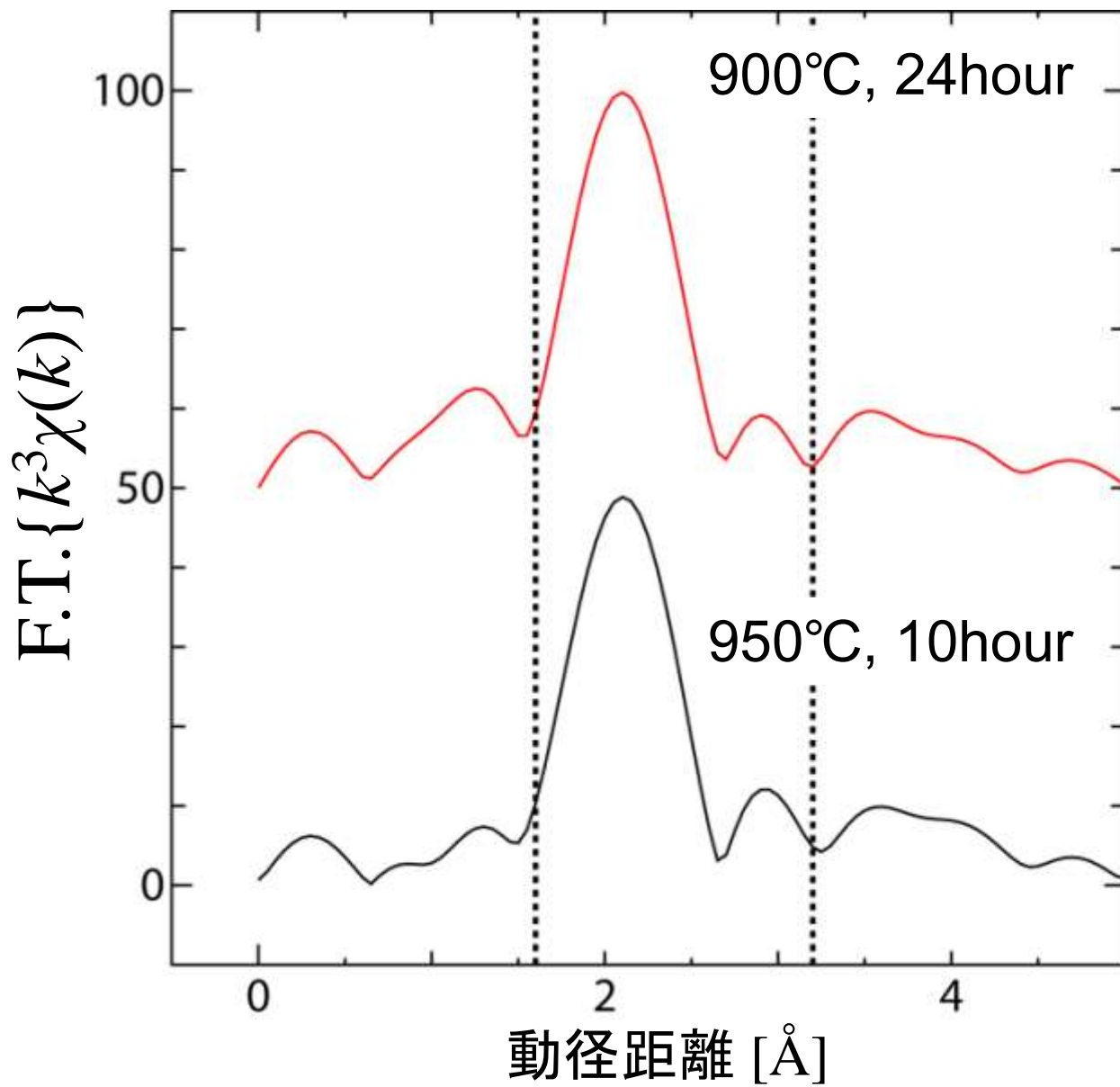
インクルージョンを取り除くため

真空中熱処理

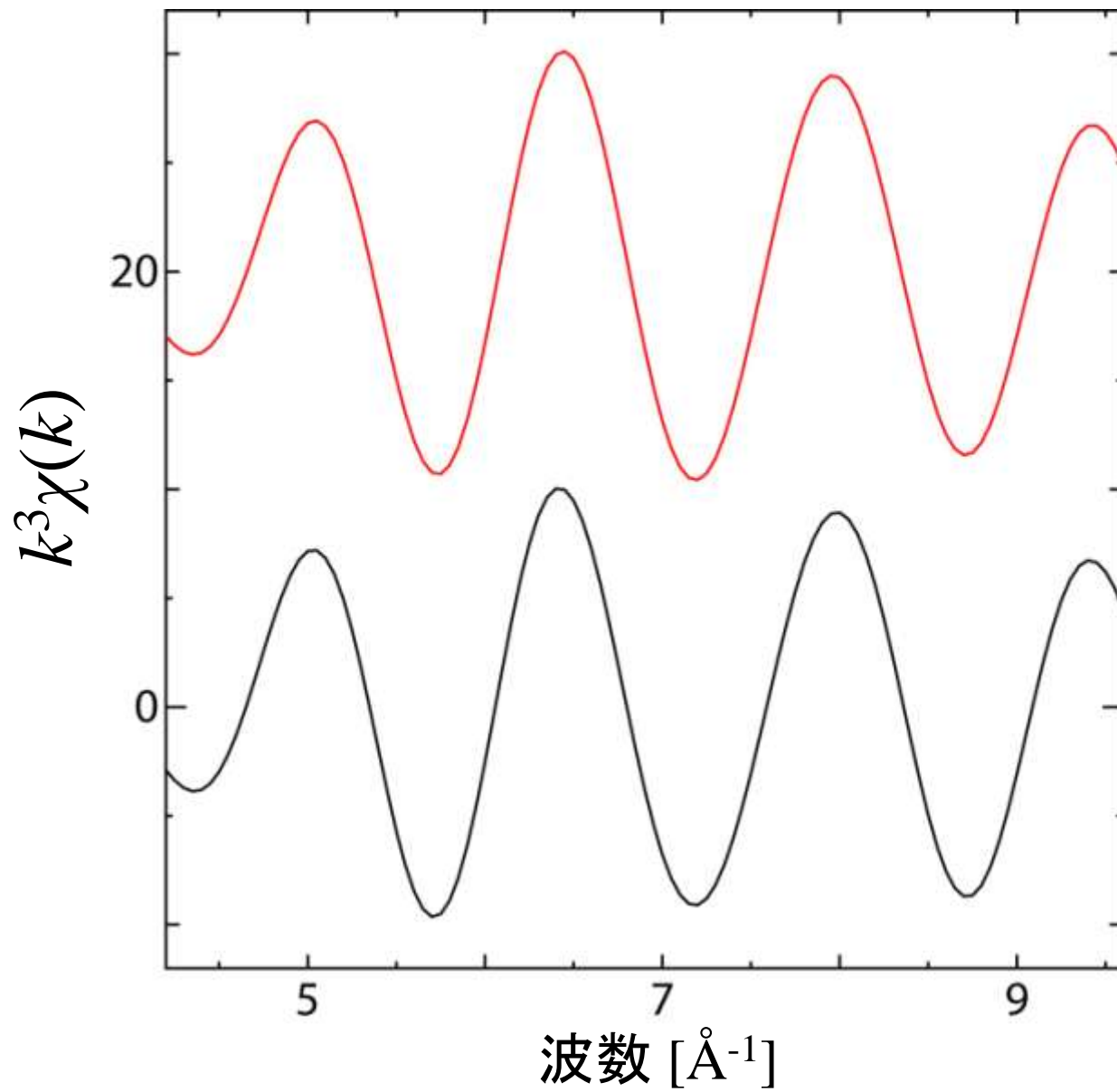
$2 \times 10^{-6}$  Torrの真空下で950°C、10時間





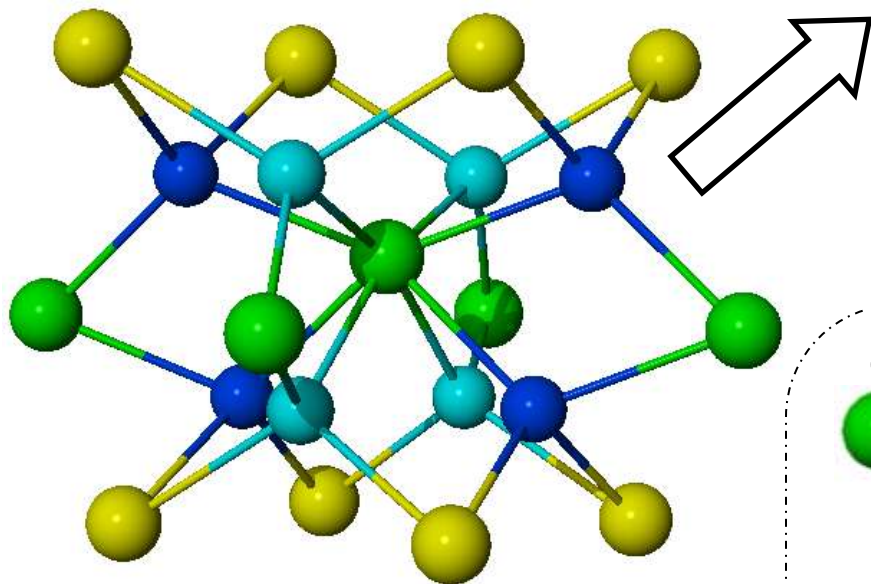
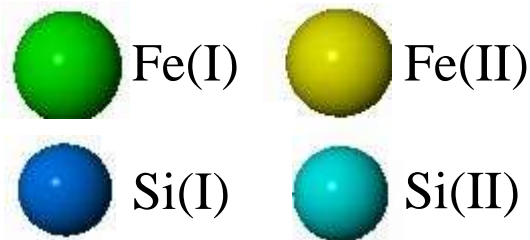






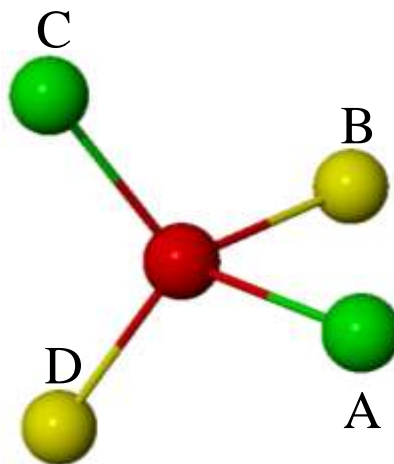
# $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の結晶構造

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の結晶構造には  
四つのサイトがある

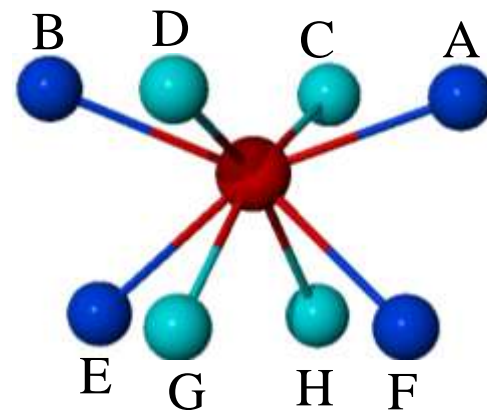


$\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の結晶構造の一部

例)

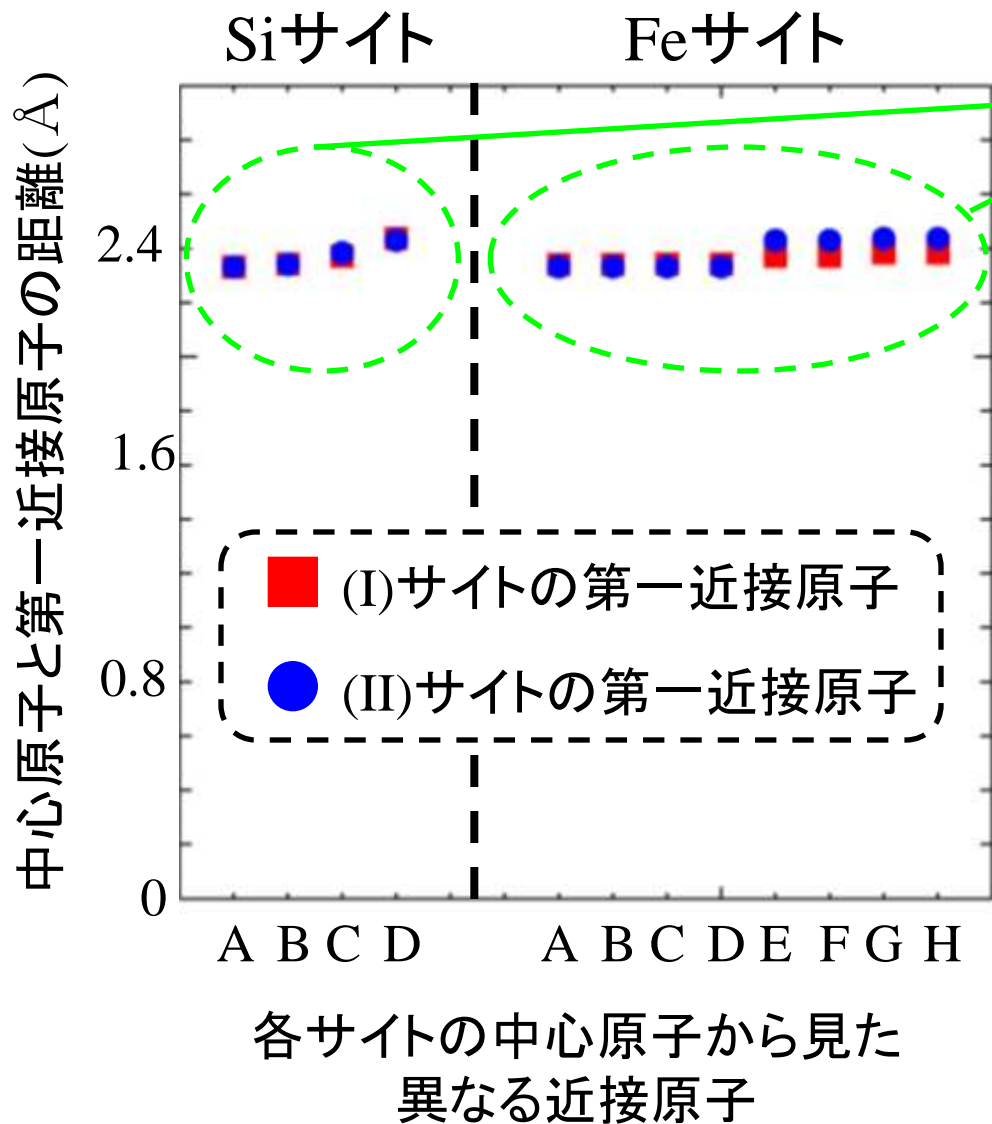


Si(I)サイト置換

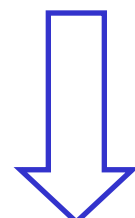


Fe(I)サイト置換

# (I)サイトと(II)サイトの第一近接原子の原子間距離の違い



(I)サイトと(II)サイトでは  
局所構造が似ている



(I)、(II)の区別をしない

Si(I)サイト  
Si(II)サイト

Fe(I)サイト  
Fe(II)サイト

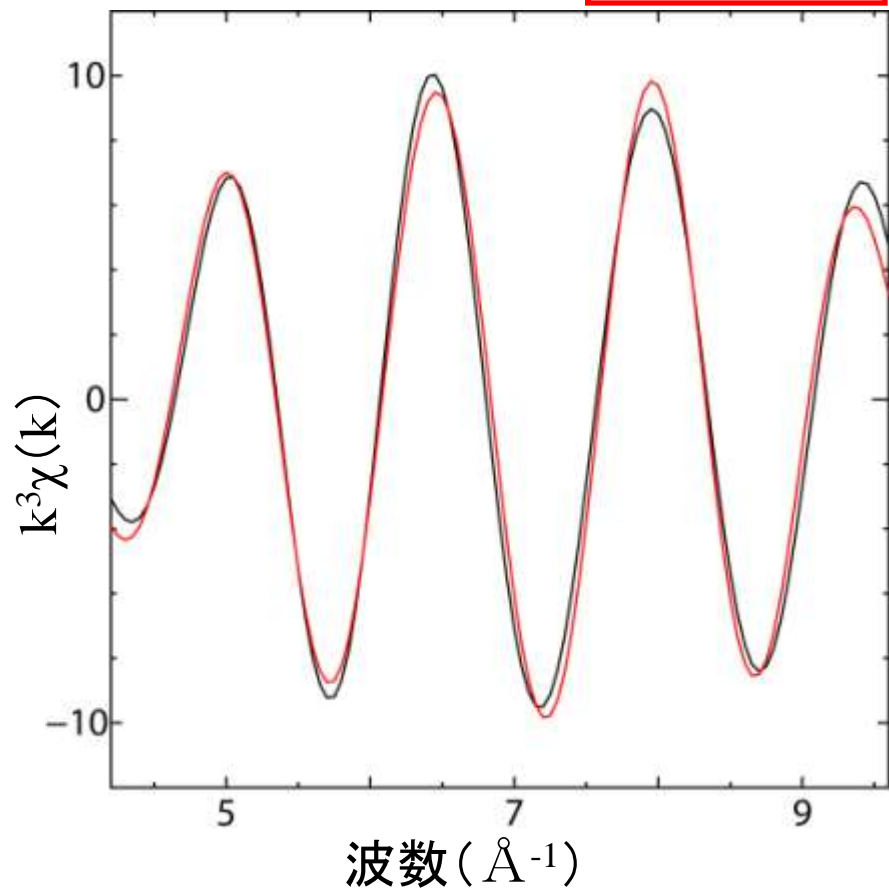
Siサイト

Feサイト

# フィッティング①

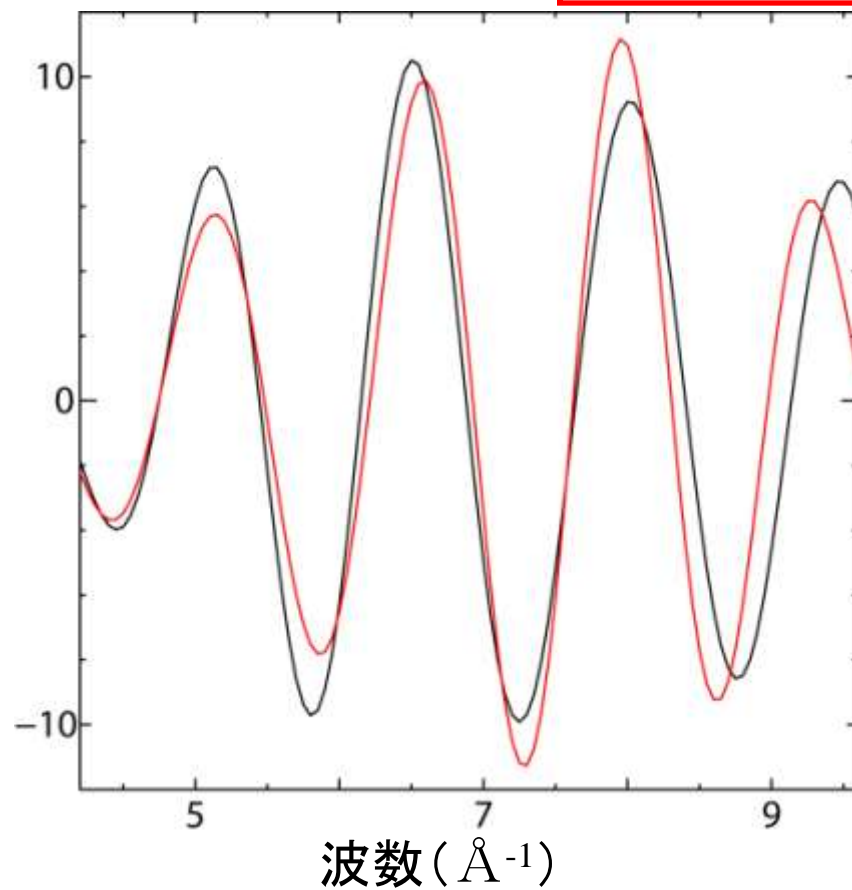
■ Siサイト置換

RF=0.115



■ Feサイト置換

RF=0.329

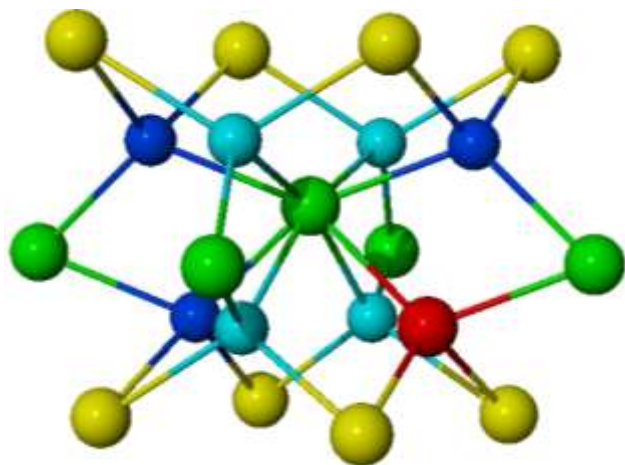


— 測定より得られたスペクトル  
— 計算値

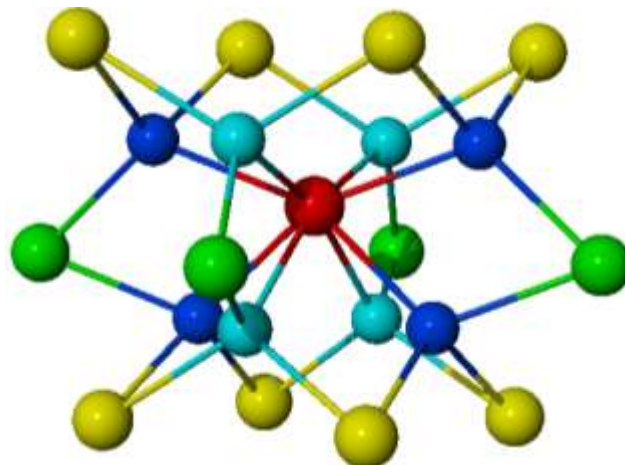
# Siサイト置換以外の可能性①

GaがSiサイトとFeサイトを置換している場合

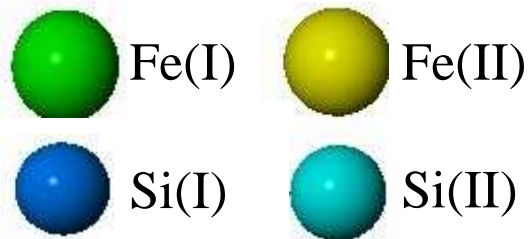
■Siサイト置換



■Feサイト置換

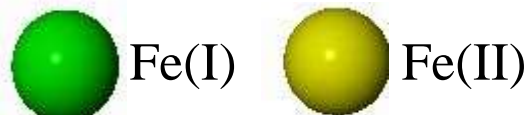
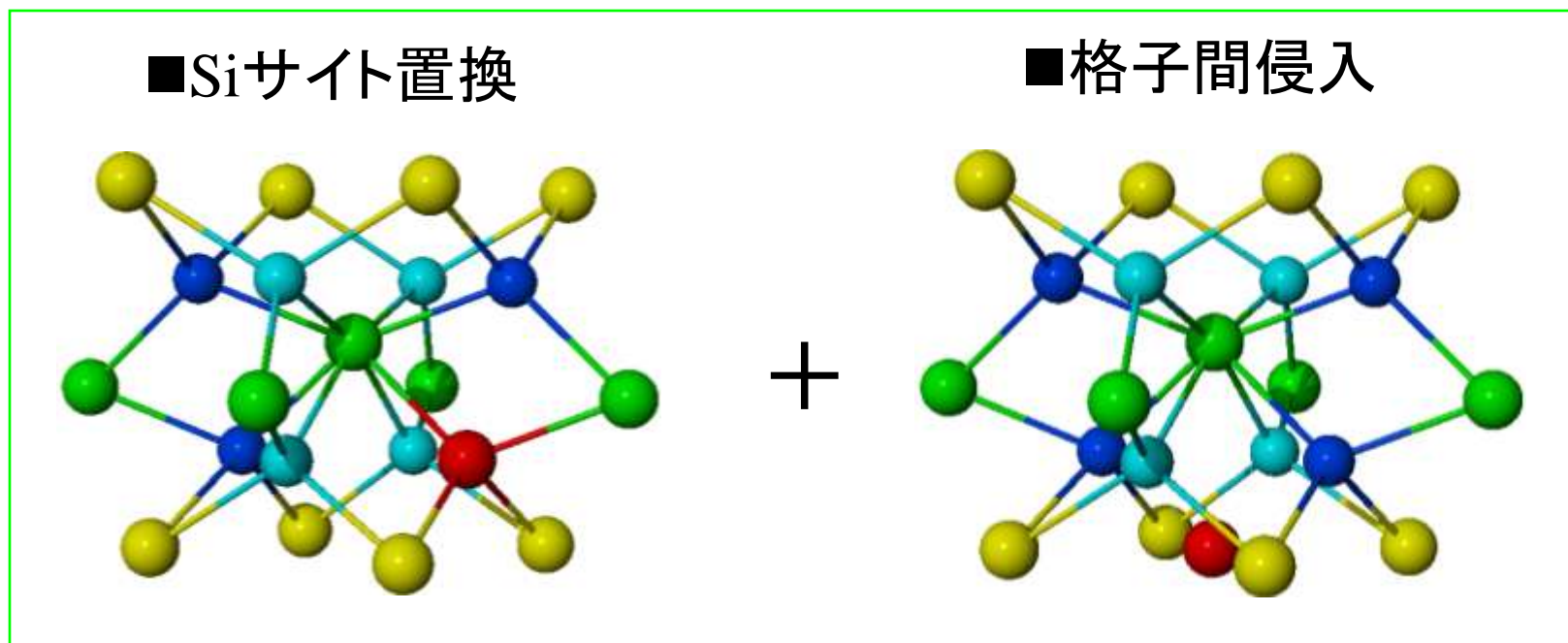


+



## Siサイト置換以外の可能性②

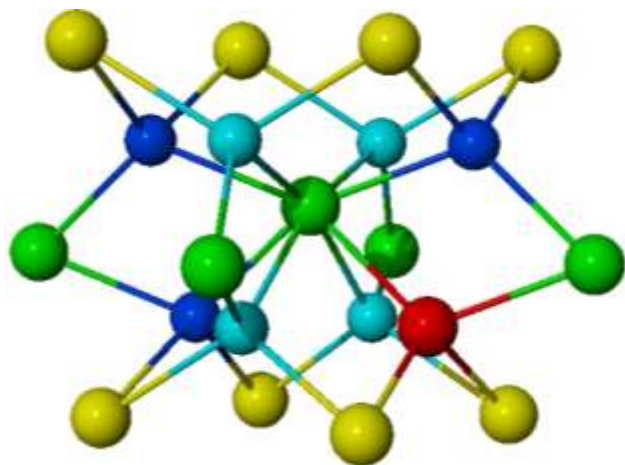
GaがSiサイトを置換し、同時に格子間侵入している場合



## Siサイト置換以外の可能性③

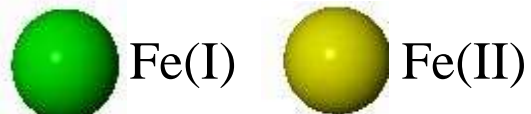
GaがSiサイトを置換し、またGa単体がある場合

■Siサイト置換



+

■Ga単体

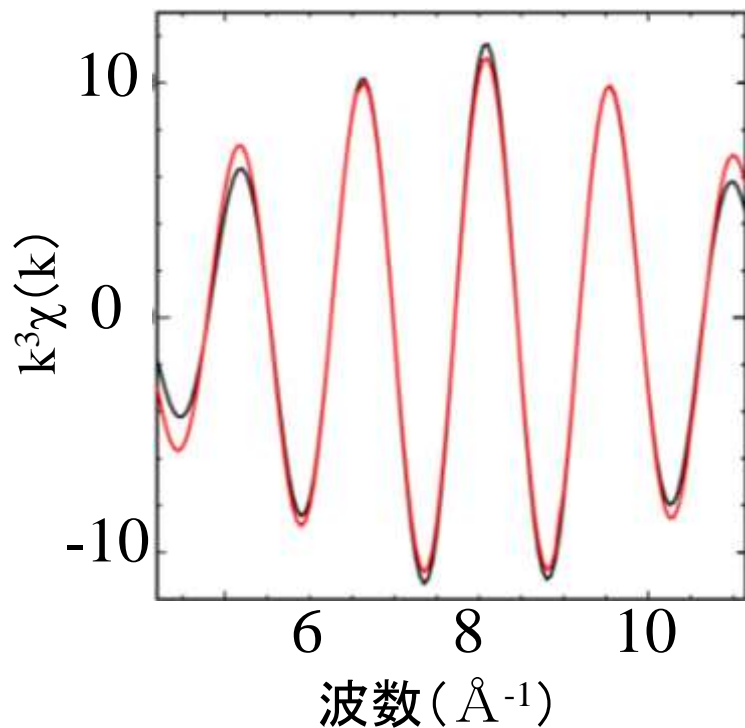




## スペクトルのフィッティング②

■ Siサイト置換 + ■ 格子間侵入

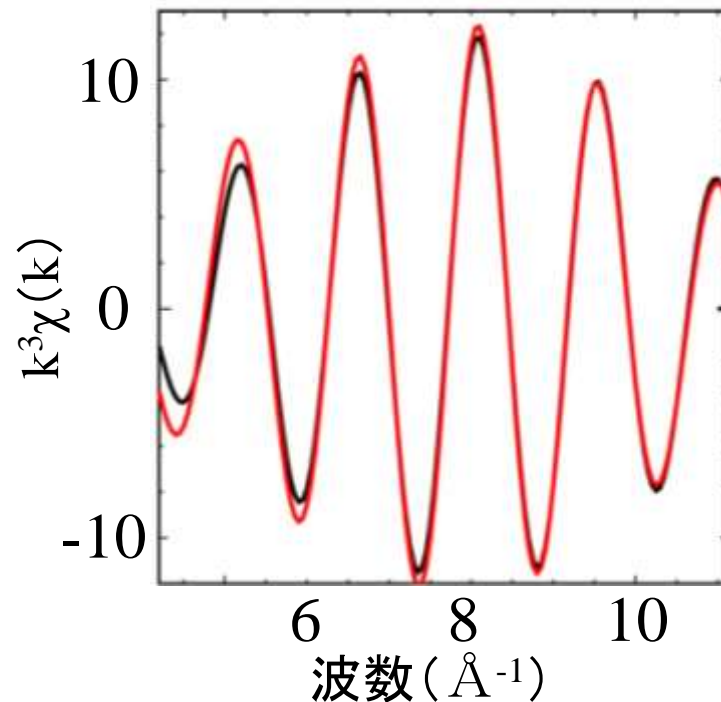
RF=0.075



— 測定より得られたスペクトル  
— Siサイト置換 + 格子間侵入

■ Siサイト置換 + Ga単体

RF=0.081



— 測定より得られたスペクトル  
— Siサイト置換 + Ga単体

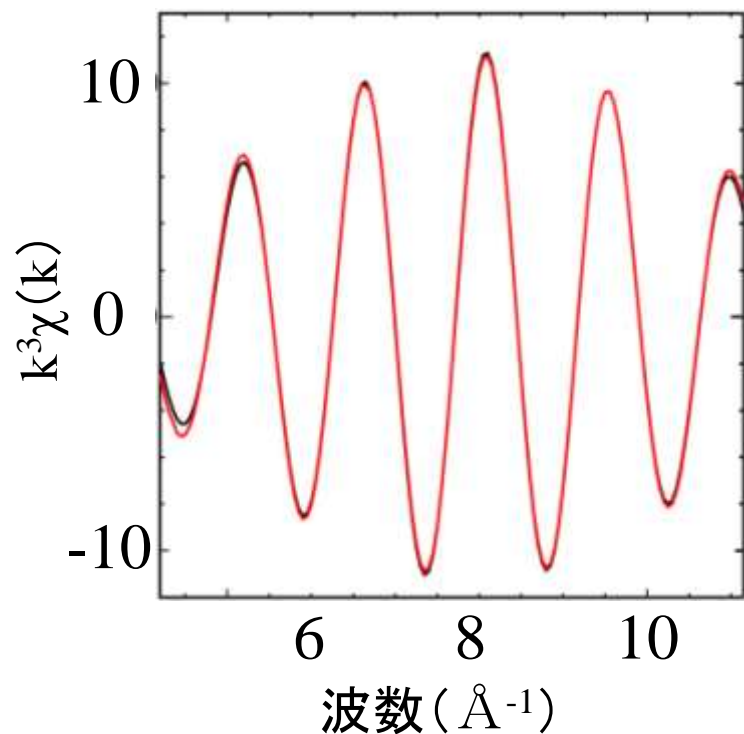
これらのフィッティングでは低いRファクターの結果は得られなかった



# スペクトルのフィッティング③

■Siサイト置換 + ■Feサイト置換

RF=0.010



— 測定より得られたスペクトル

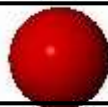
— Siサイト置換 + Feサイト置換

**GaがSiサイトとFeサイトを置換している場合で  
最も低いRファクターの結果が得られた**

# フィッティング結果

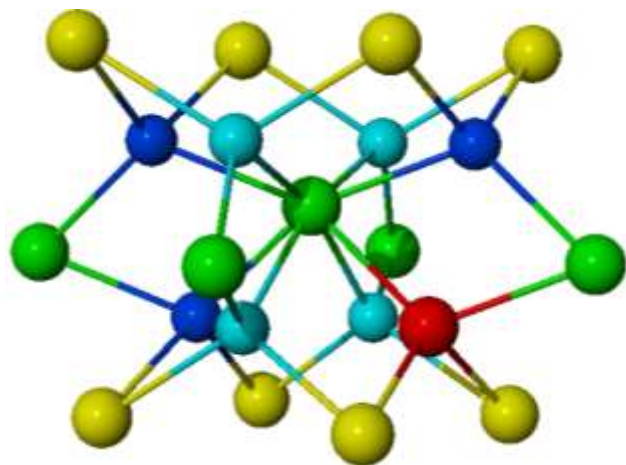
約60%

結晶中のGa

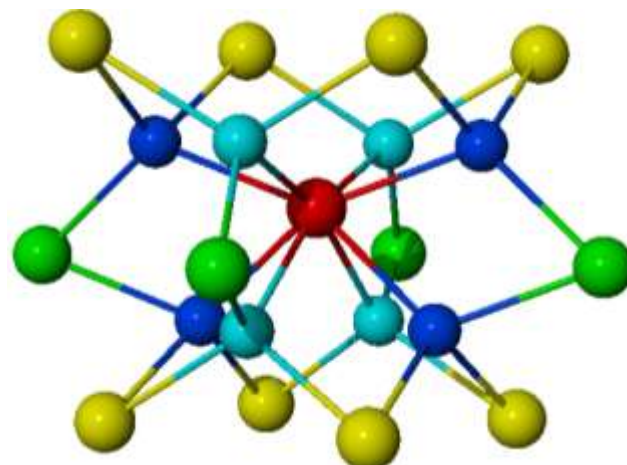


約40%

Siサイト置換



Feサイト置換



結晶中のGaのうち  
約60%はSiサイトを、約40%はFeサイトを置換している

# $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の局所構造と電子状態の関係

- ◎ XAFS法を用いて $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>中の溶媒Ga原子周辺局所構造を調べる
- ◎ 得られた局所構造から電子状態を計算しGa原子が結晶の物性に与える影響について考察する

分光結晶を用いた測定の試み

# EXAFS解析の結果と電子状態計算

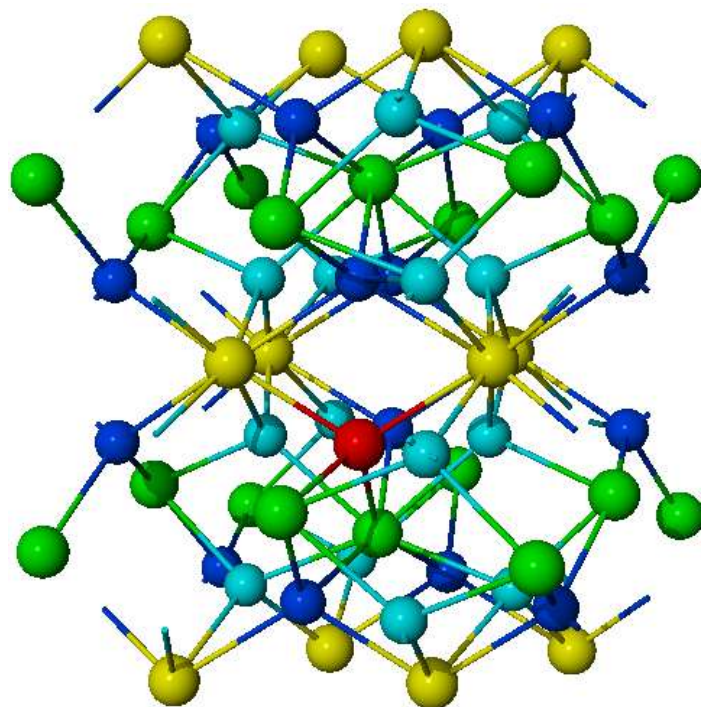
約60%

結晶中のGa

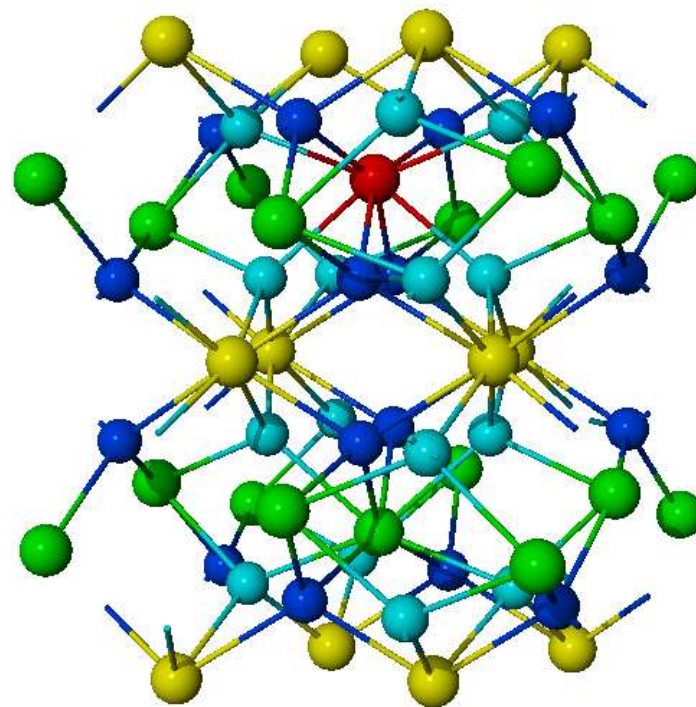


約40%

Siサイト置換スーパーセル



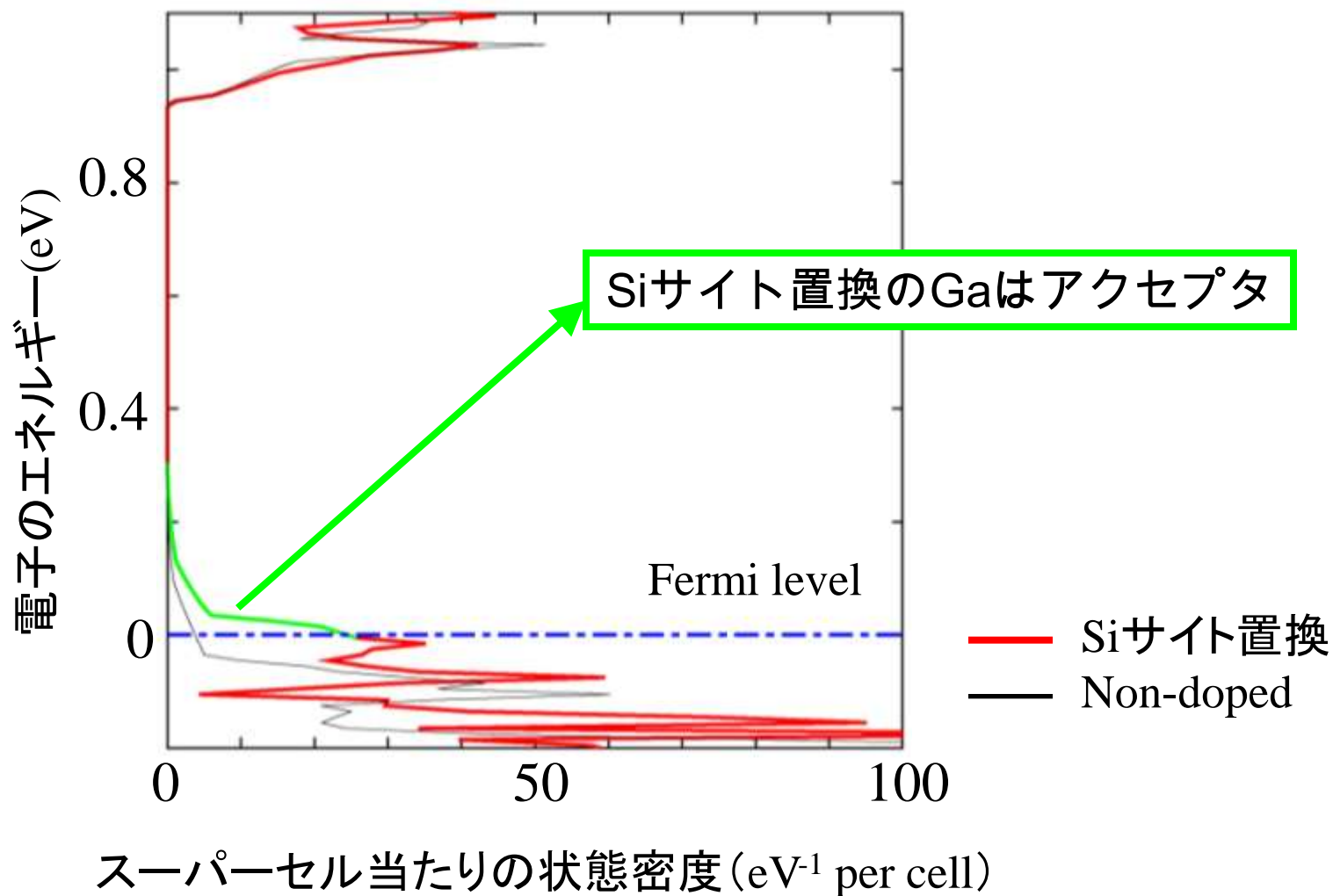
Feサイト置換スーパーセル



得られた局所構造を基に電子状態を計算

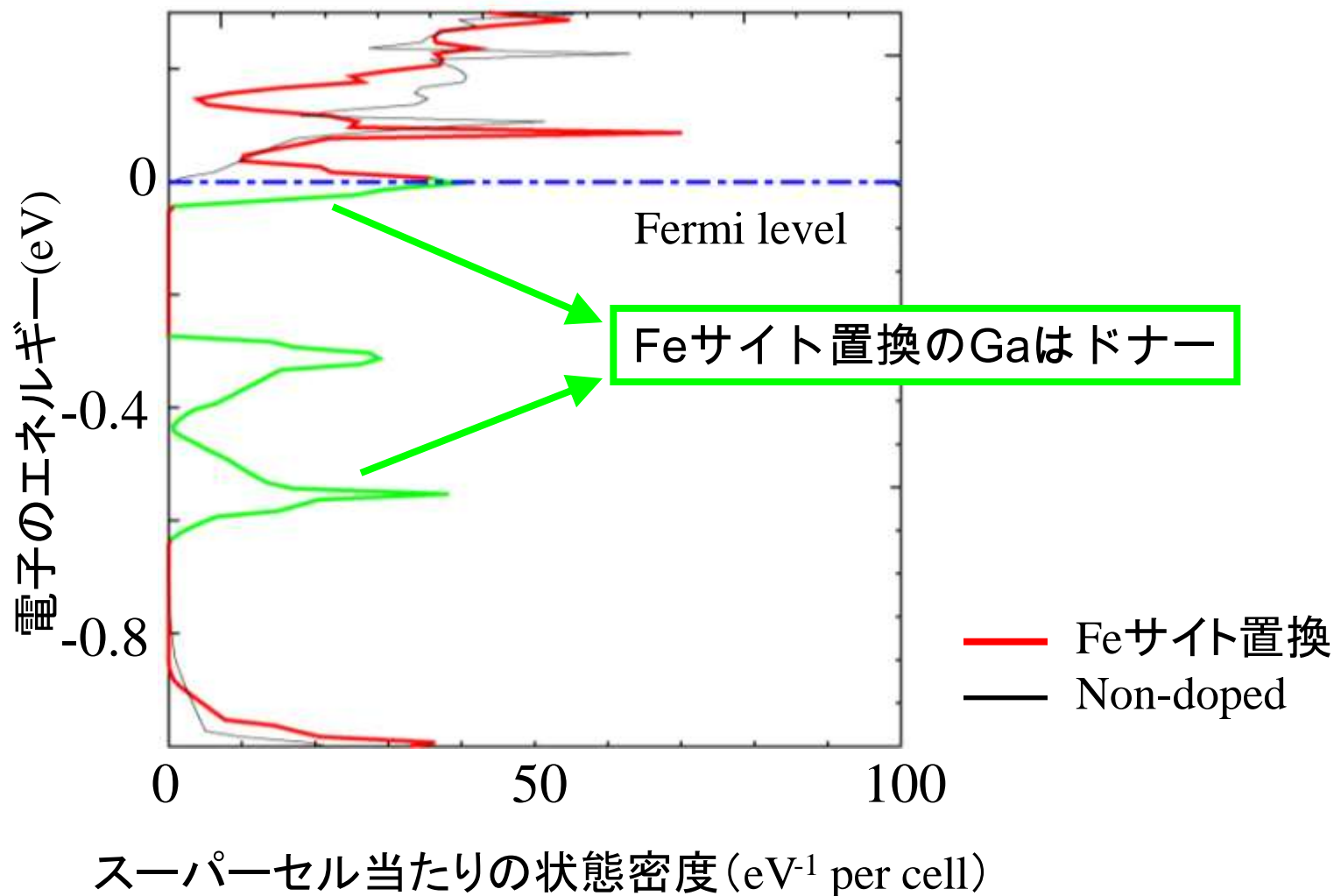
# エネルギー状態密度の計算①

GaがSiサイトを置換している場合のエネルギー状態密度



## エネルギー状態密度の計算②

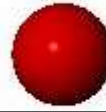
GaがFeサイトを置換している場合のエネルギー状態密度



# エネルギー状態密度の計算結果の考察

約60%

結晶中のGa



約40%

Siサイト置換のGaアクセプタ

Feサイト置換のGaドナー

量のバランスによって伝導型が決まる

Ga溶媒を用いた溶液成長法による $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>はp型

## EXAFS解析より

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub>中の溶媒Ga原子のうち  
約60%はSiサイトを、約40%はFeサイトを置換している

## エネルギー状態密度の計算より

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub>中の溶媒Ga原子のうち  
約60%はアクセプタであり、約40%はドナー  
固溶した溶媒Ga原子により $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>はp型を示す



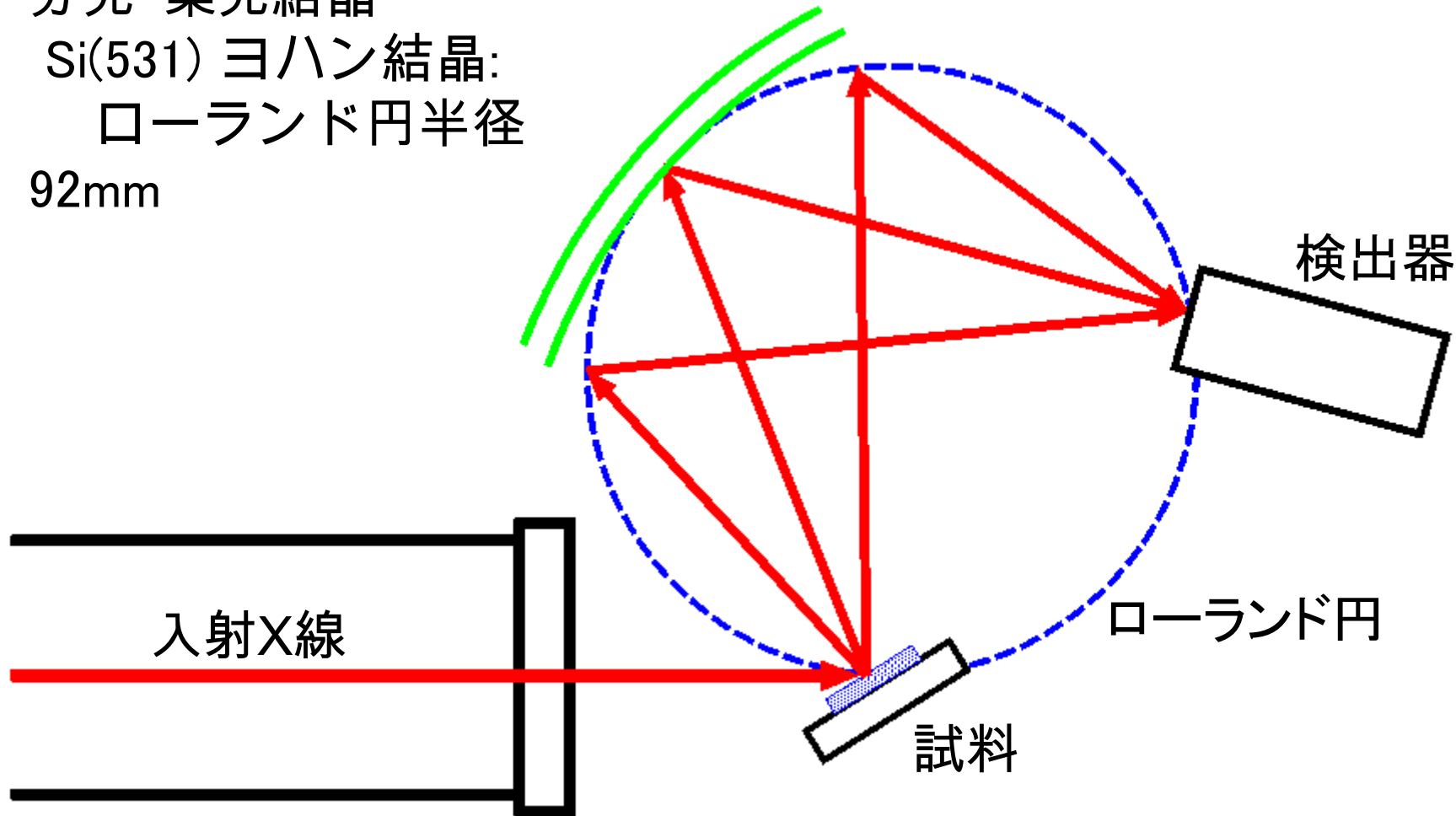
# $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の局所構造と電子状態の関係

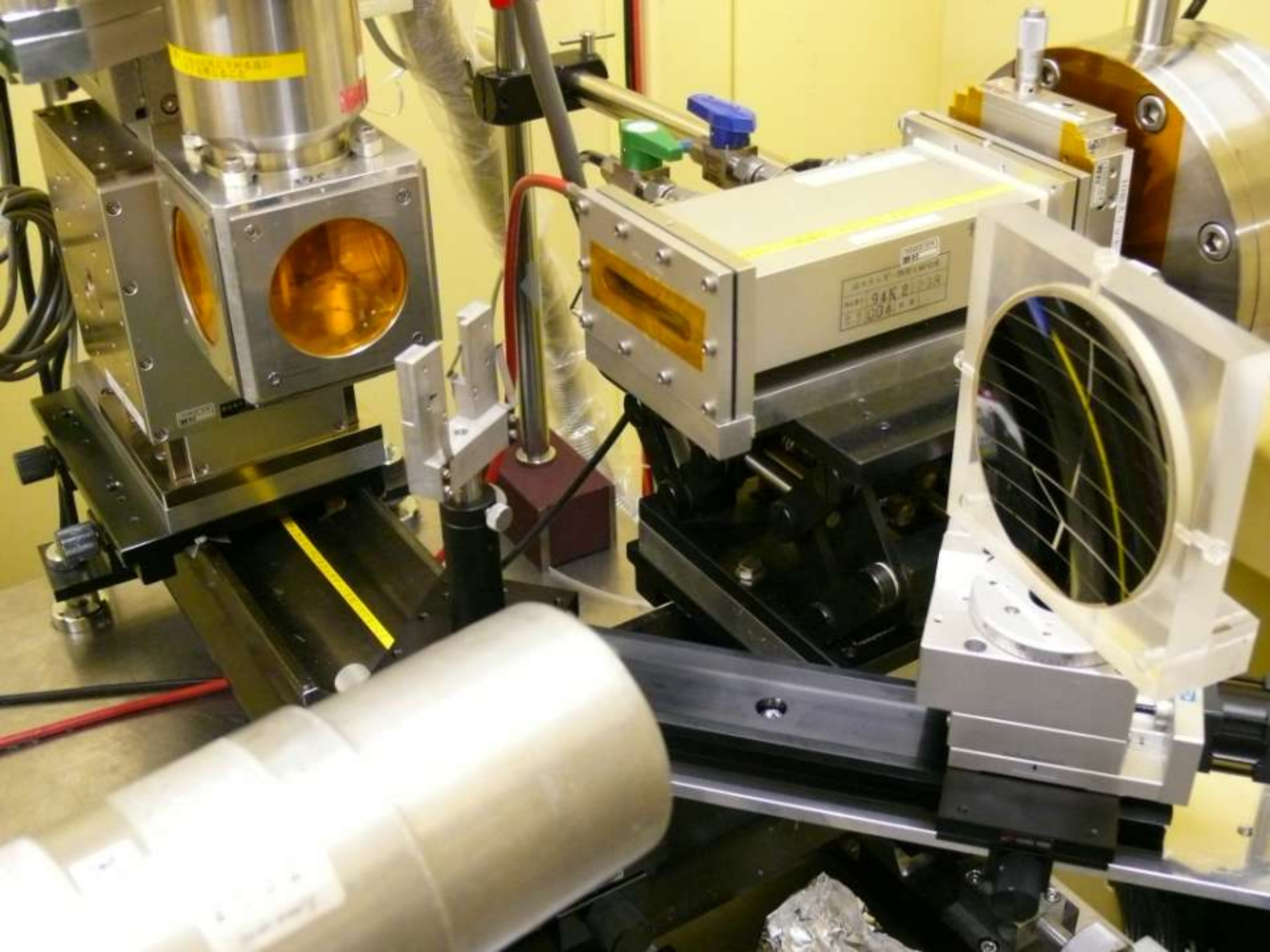
- ◎ XAFS法を用いて $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>中の溶媒Ga原子周辺局所構造を調べる
- ◎ 得られた局所構造から電子状態を計算しGa原子が結晶の物性に与える影響について考察する

分光結晶を用いた測定の試み

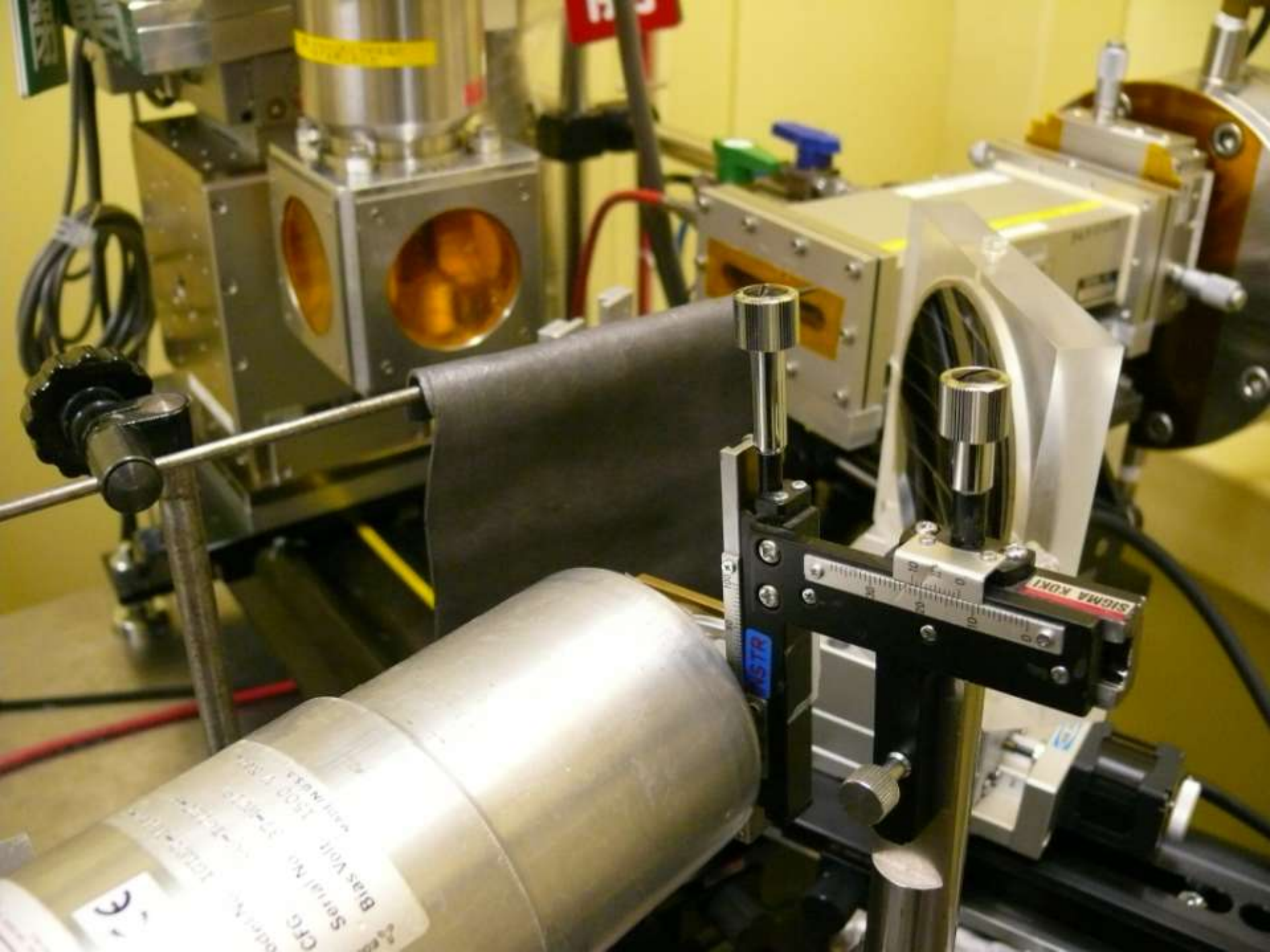
分光・集光結晶

Si(531) ヨハン結晶:  
ローランド円半径  
92mm



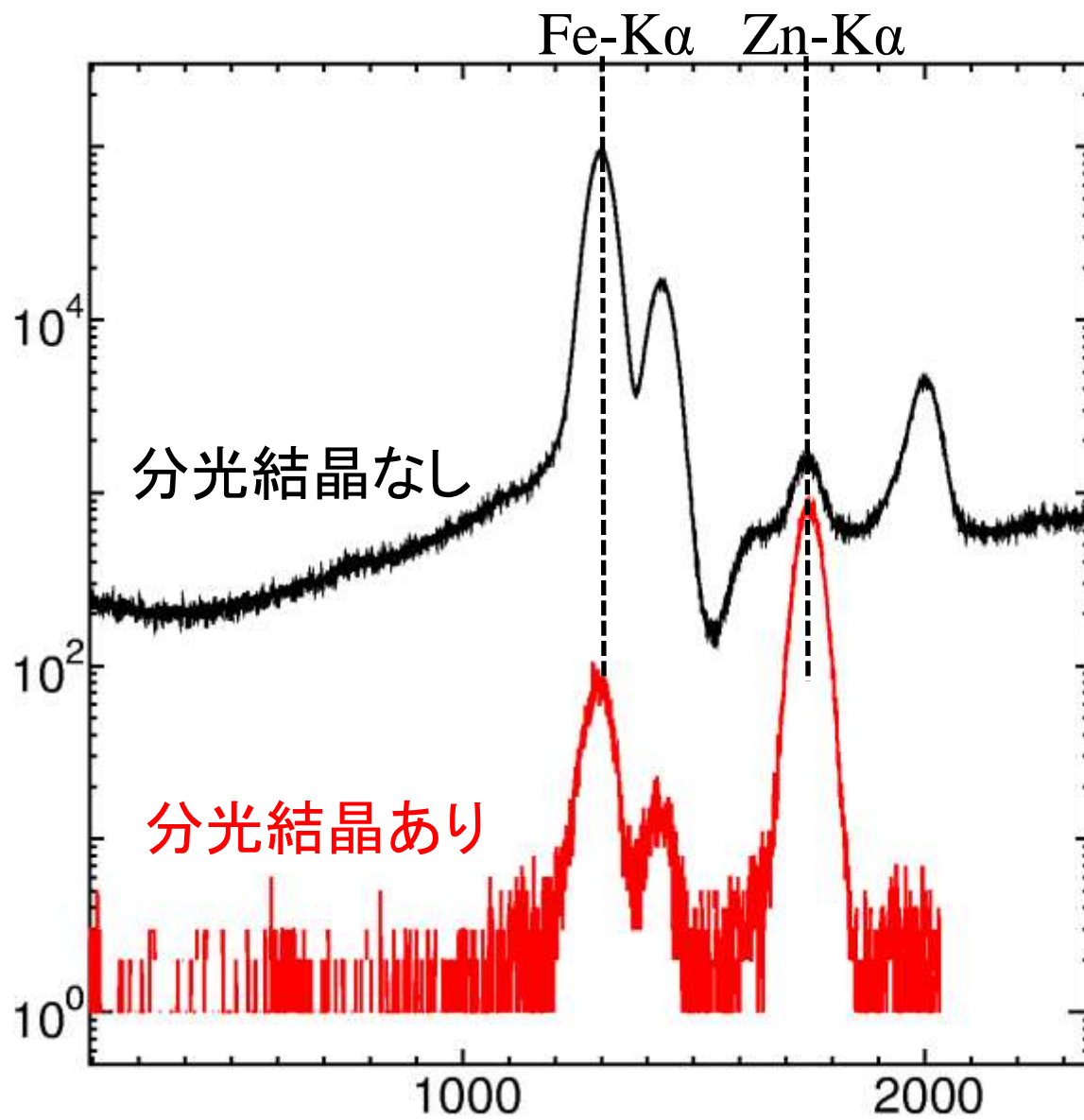




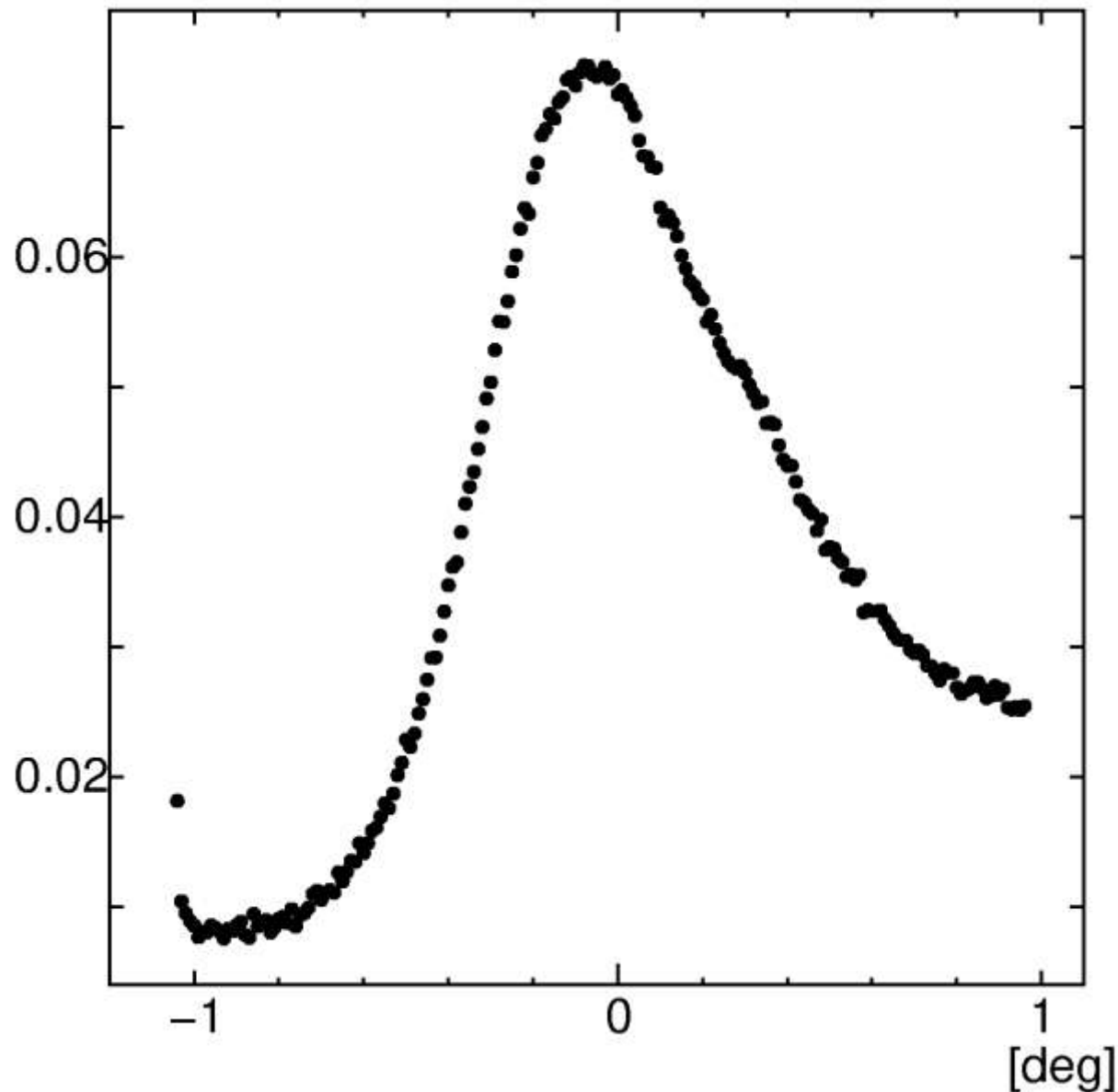


Order No. 1222-0111  
C/G  
Serial No. 1400-1111  
Bias Volt. 1400 V  
Serial No. 1400-1111  
Bias Volt. 1400 V  
Serial No. 1400-1111  
Bias Volt. 1400 V

SIGMA KOKI  
ASTR

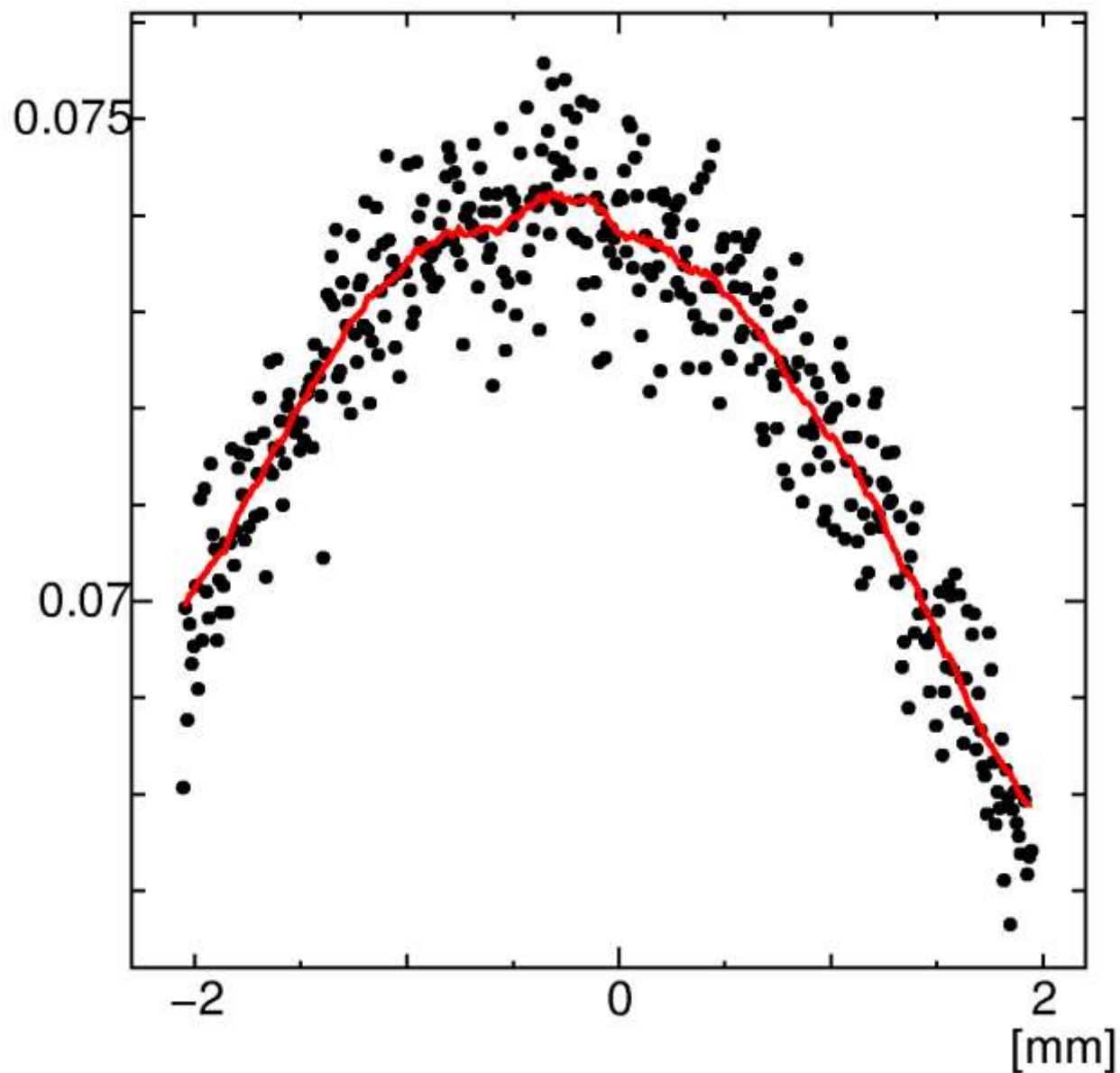


# 分光結晶を振った時の強度変化(by SSD, Zn-K $\alpha$ にウィンドウ)

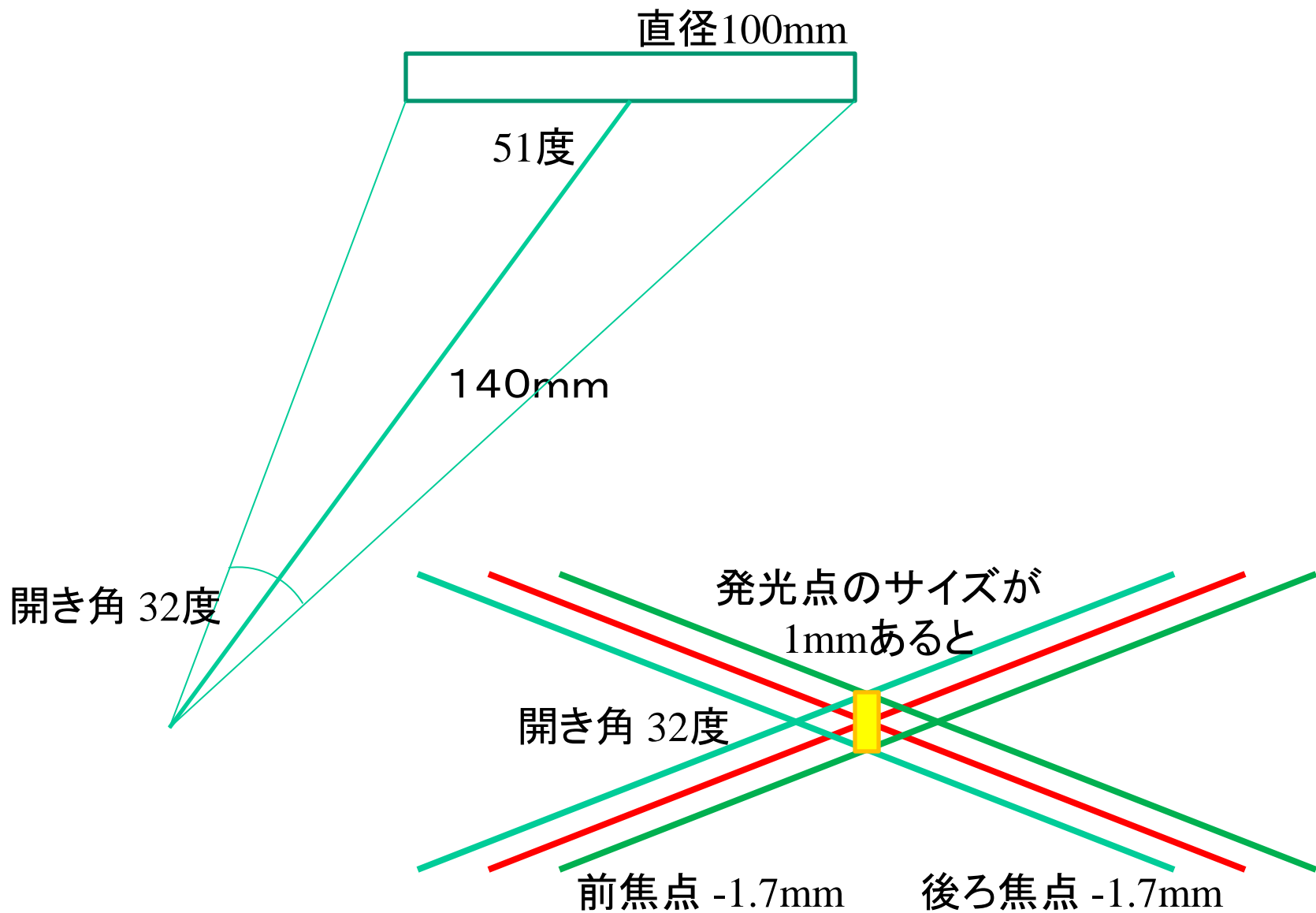


入射スリット全開で45度以上傾けた Zn のフィルタに当てているので、発光点の横サイズは 1mm 以上。発光点から分光結晶中心までの距離が140mm なので、 $\text{atan}(1/140)=0.4$ 度、上の図の半値幅(?)は0.8度ぐらい。

分光結晶と試料間の距離を変えた時の強度変化(by SSD, Zn-K $\alpha$  にウィンドウ)

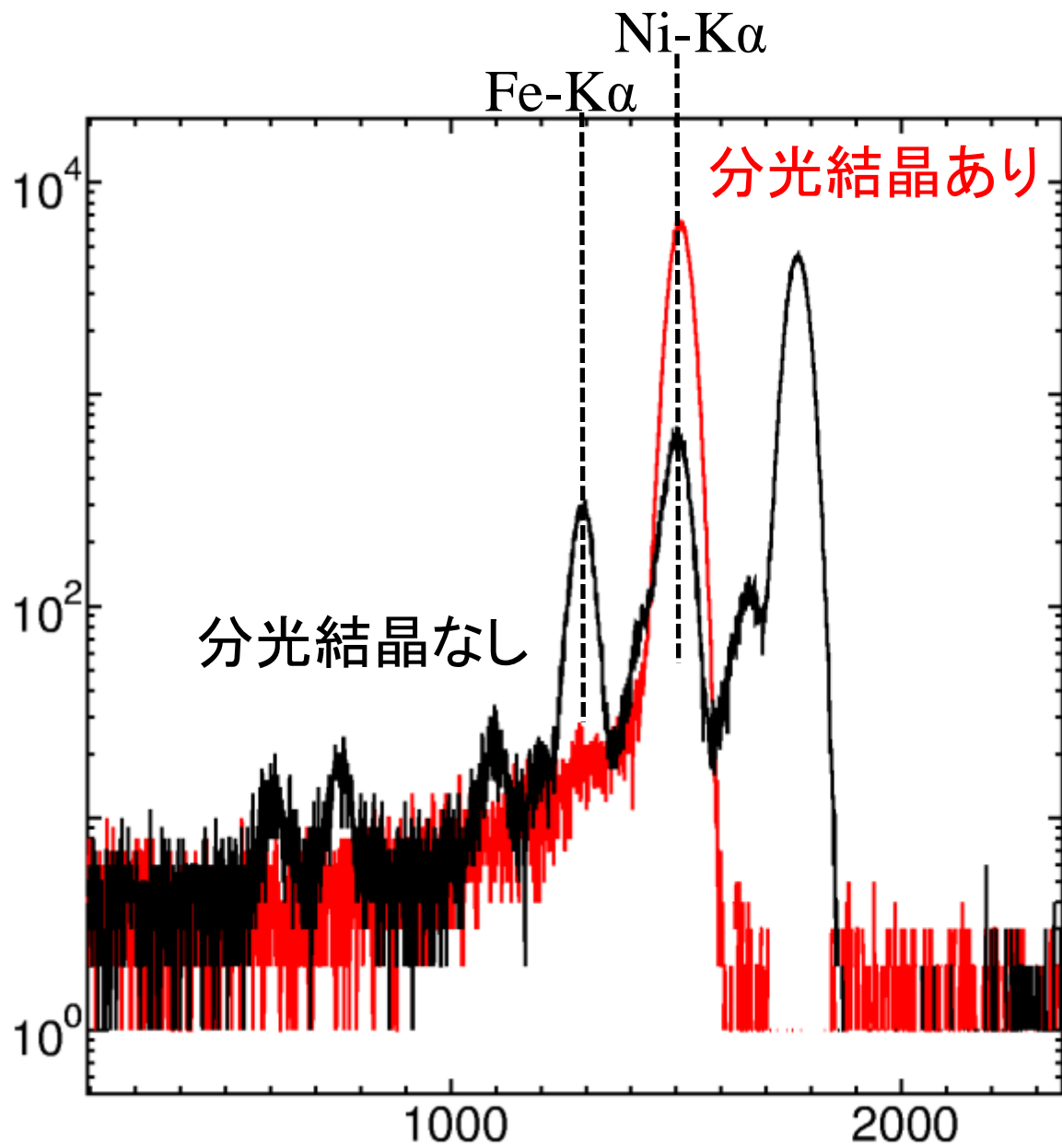


本当の半値幅だと $\pm 3\text{mm}$ 以上ある。



の範囲はほぼ同じ光量になるので、結晶が理想的でないことを考えれば、距離を変えた時の半値幅±3mm(以上)も妥当。





# $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の局所構造と電子状態の関係

- ◎ XAFS法を用いて $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>中の溶媒Ga原子周辺局所構造を調べる
- ◎ 得られた局所構造から電子状態を計算しGa原子が結晶の物性に与える影響について考察する

分光結晶を用いた測定の試み