

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

β -FeSi₂の局所構造と電子状態の関係

- ◎ XAFS法を用いて β -FeSi₂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

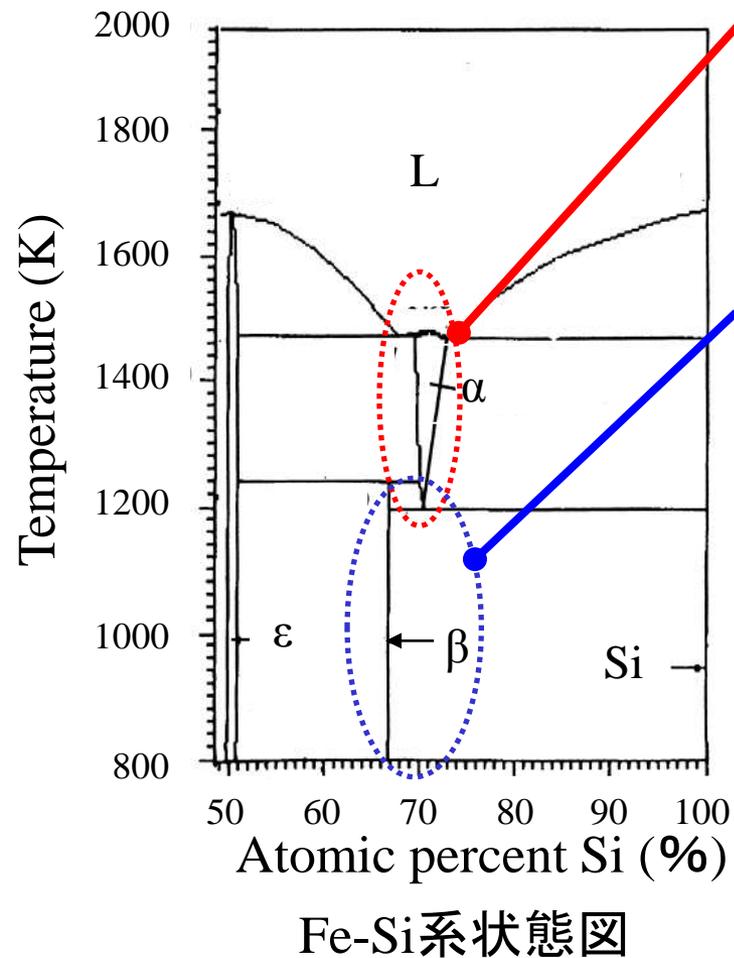
熱電変換素子に適した材料

- 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
 $\beta\text{-FeSi}_2$

β -FeSi₂のバルク成長



高温相があるため
 β -FeSi₂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
 β -FeSi₂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？

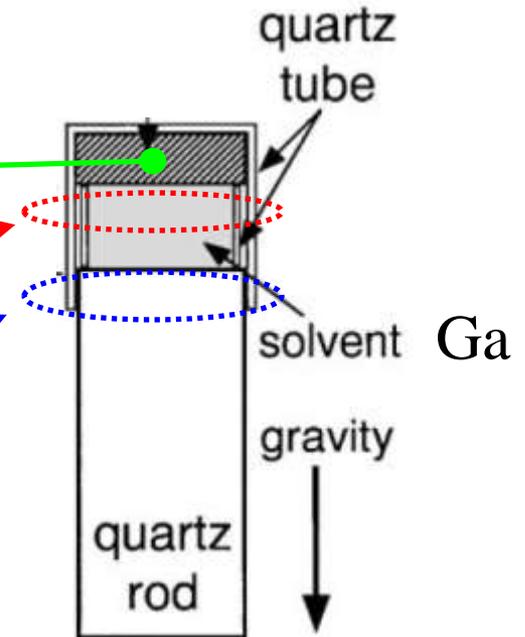
結晶の物性に影響

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



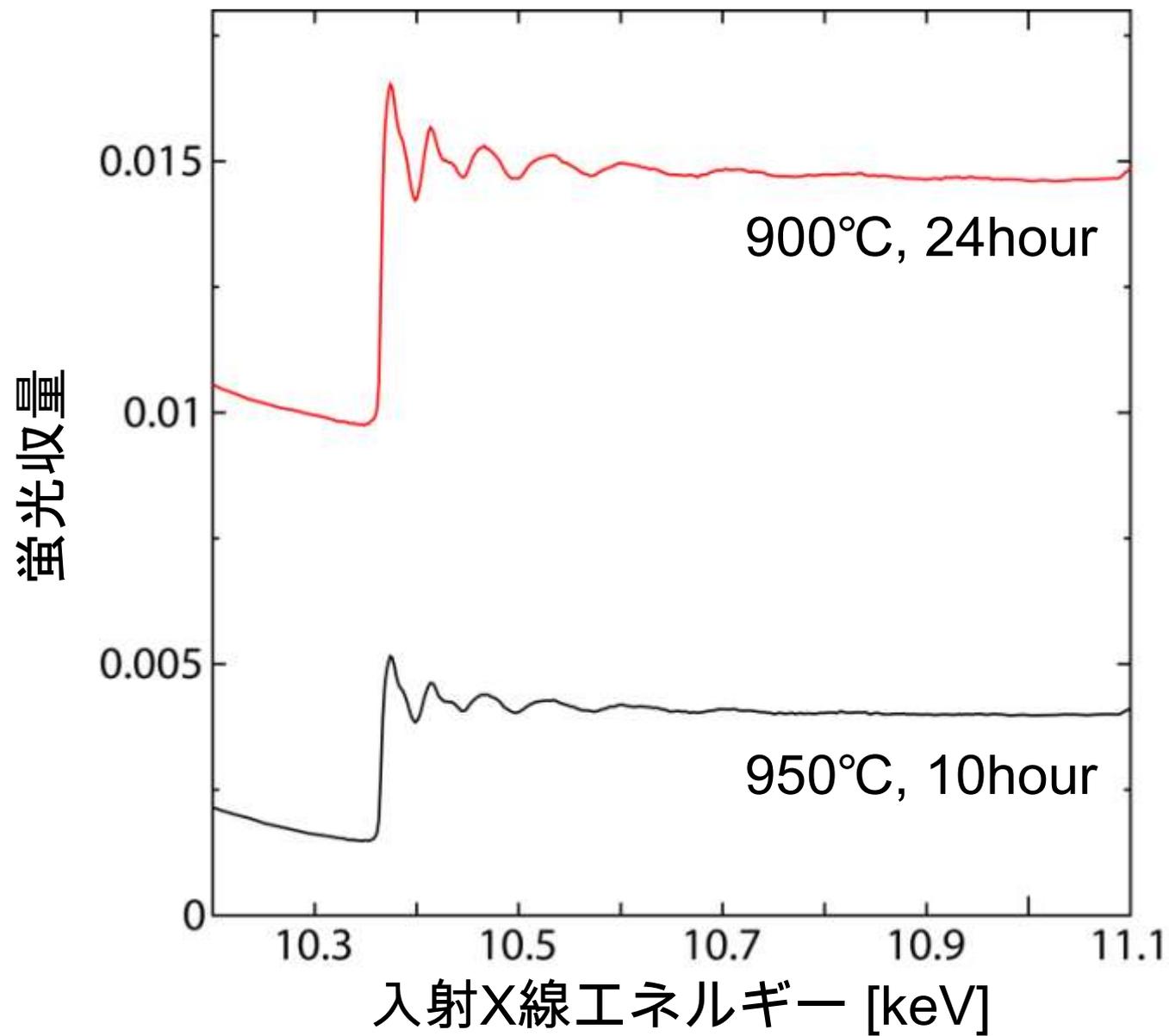
Journal of Crystal Growth, 237-239 (2002) 1971-1975

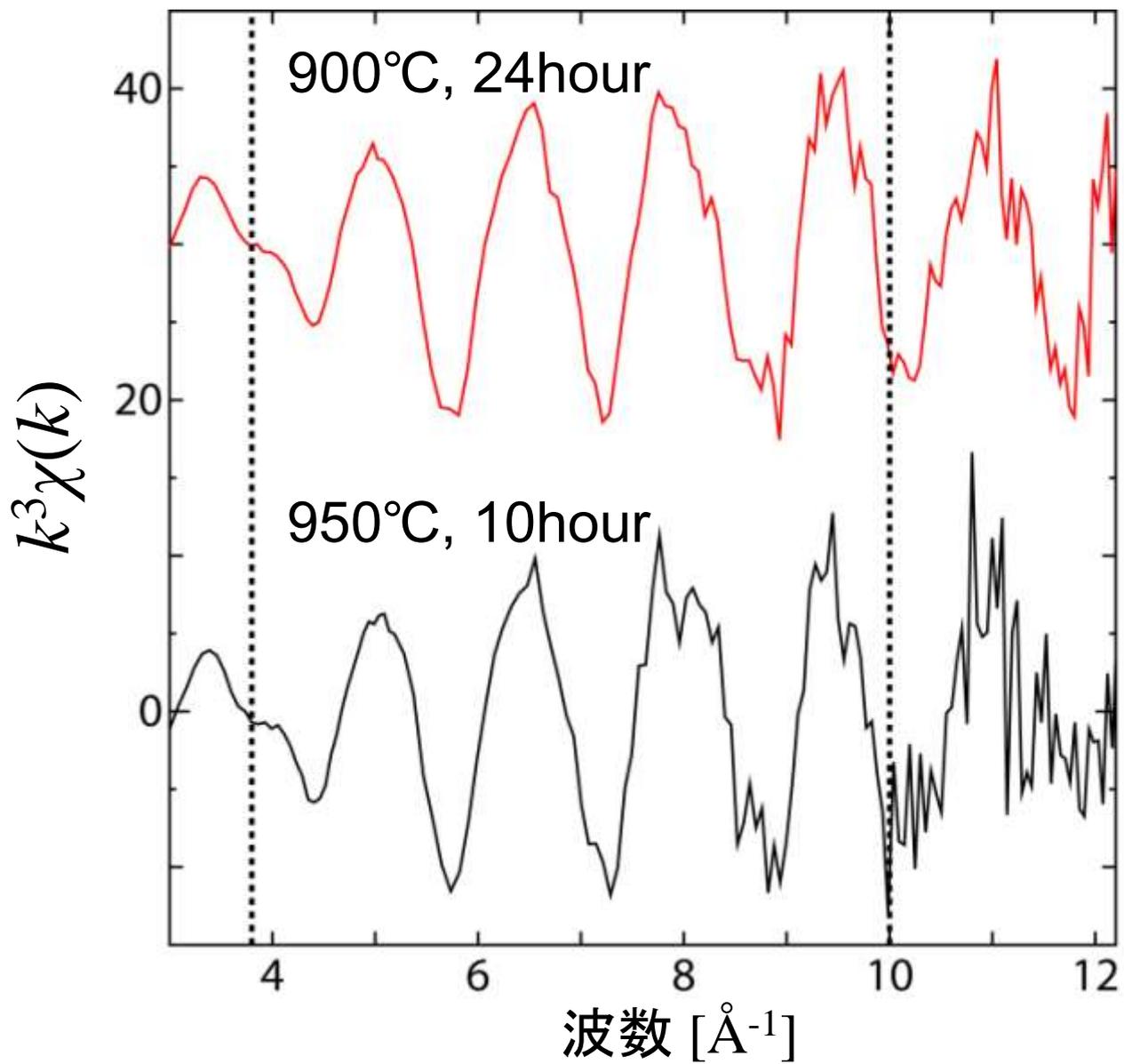
茨城大学 鵜殿研究室

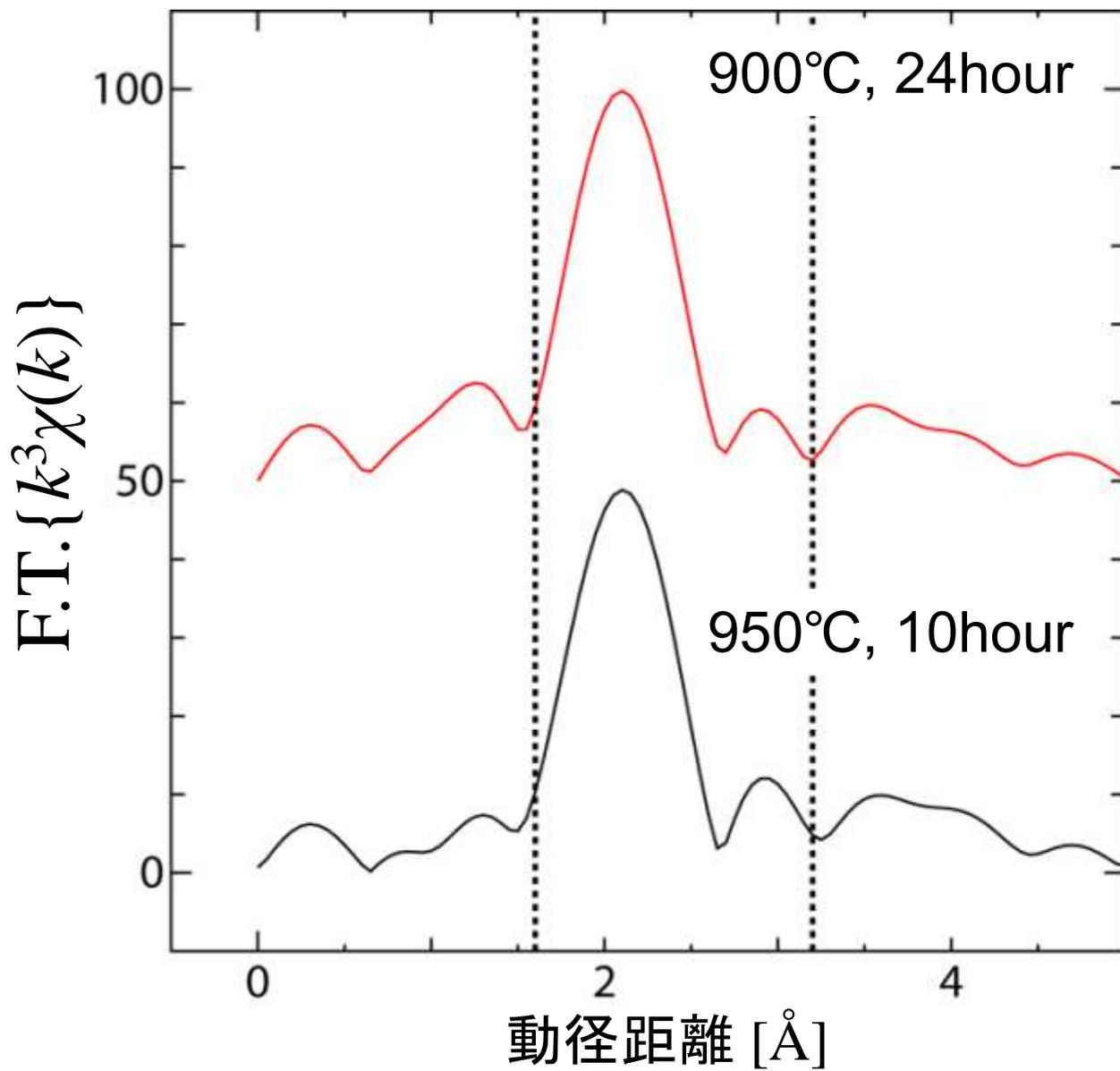
インクルージョンを取り除くため

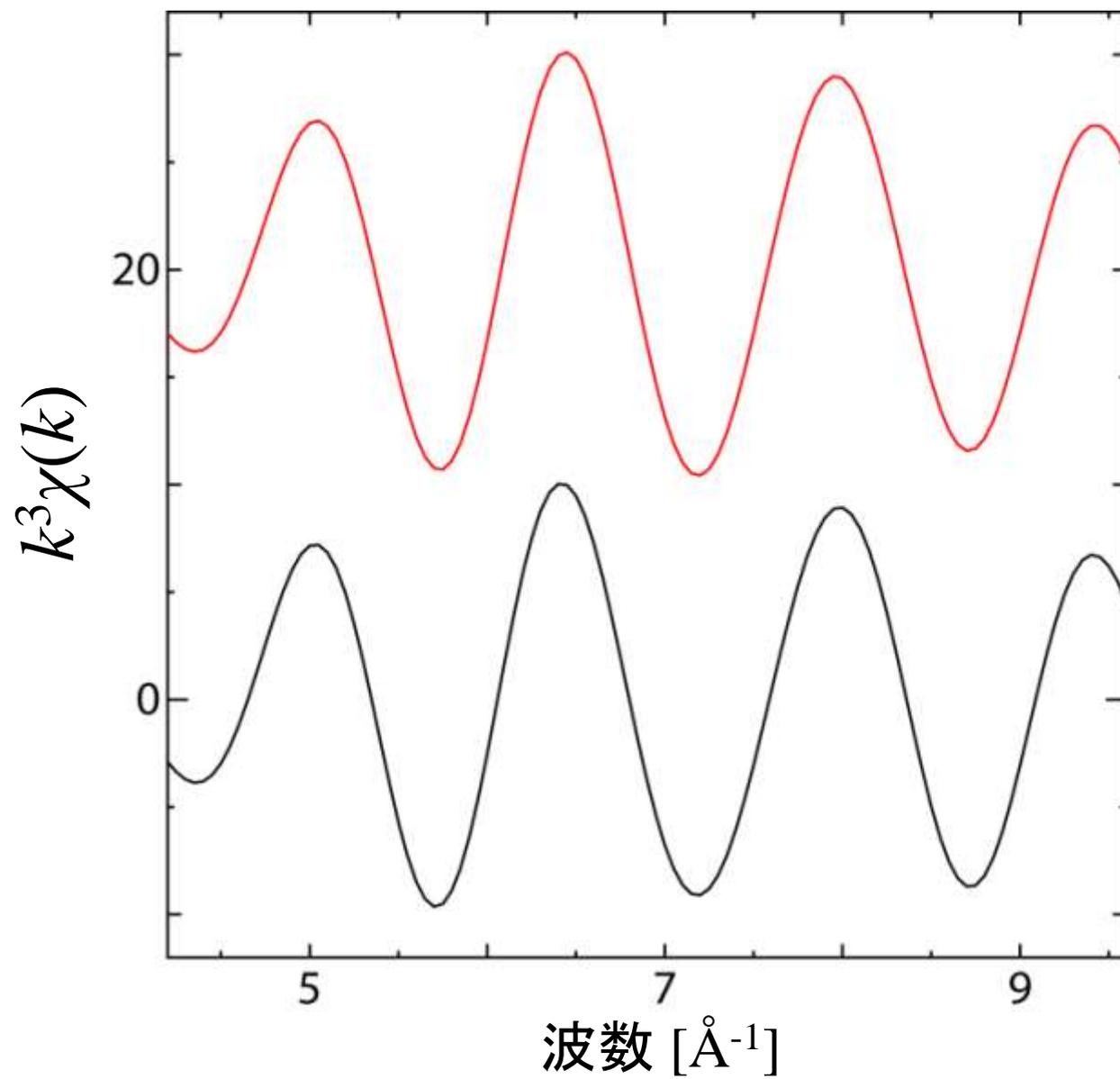
真空中熱処理

2×10^{-6} Torrの真空下で950°C、10時間



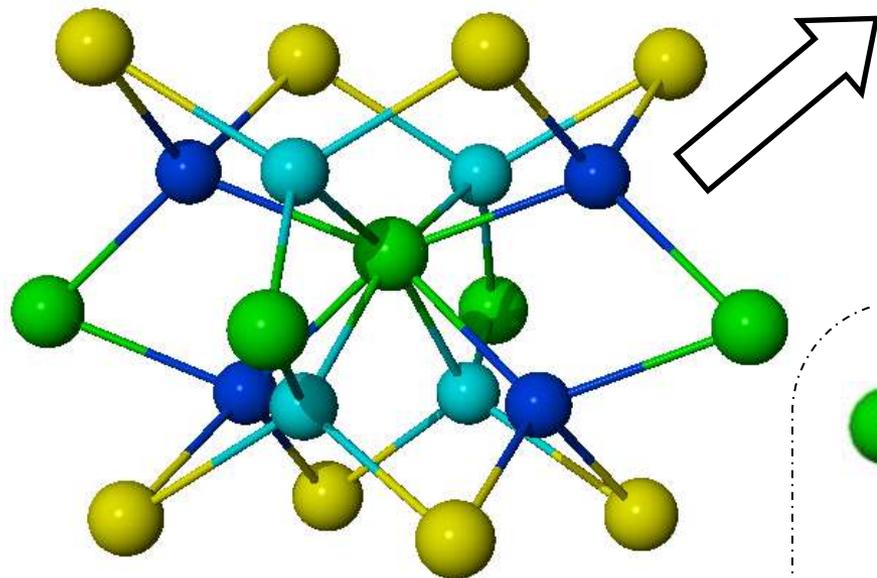
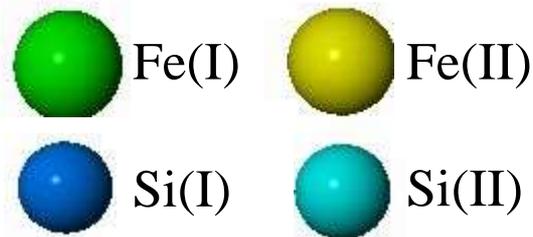






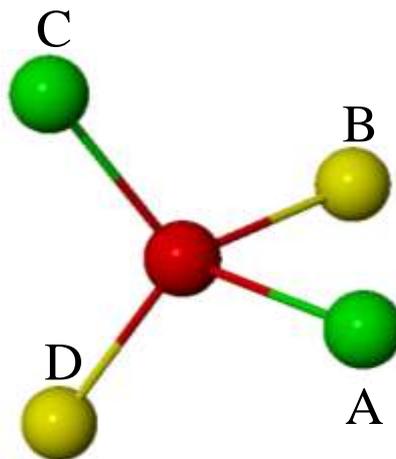
β -FeSi₂の結晶構造

β -FeSi₂の結晶構造には
四つのサイトがある

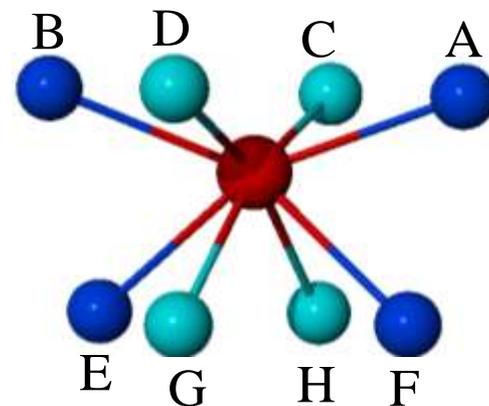


β -FeSi₂の結晶構造の一部

例)

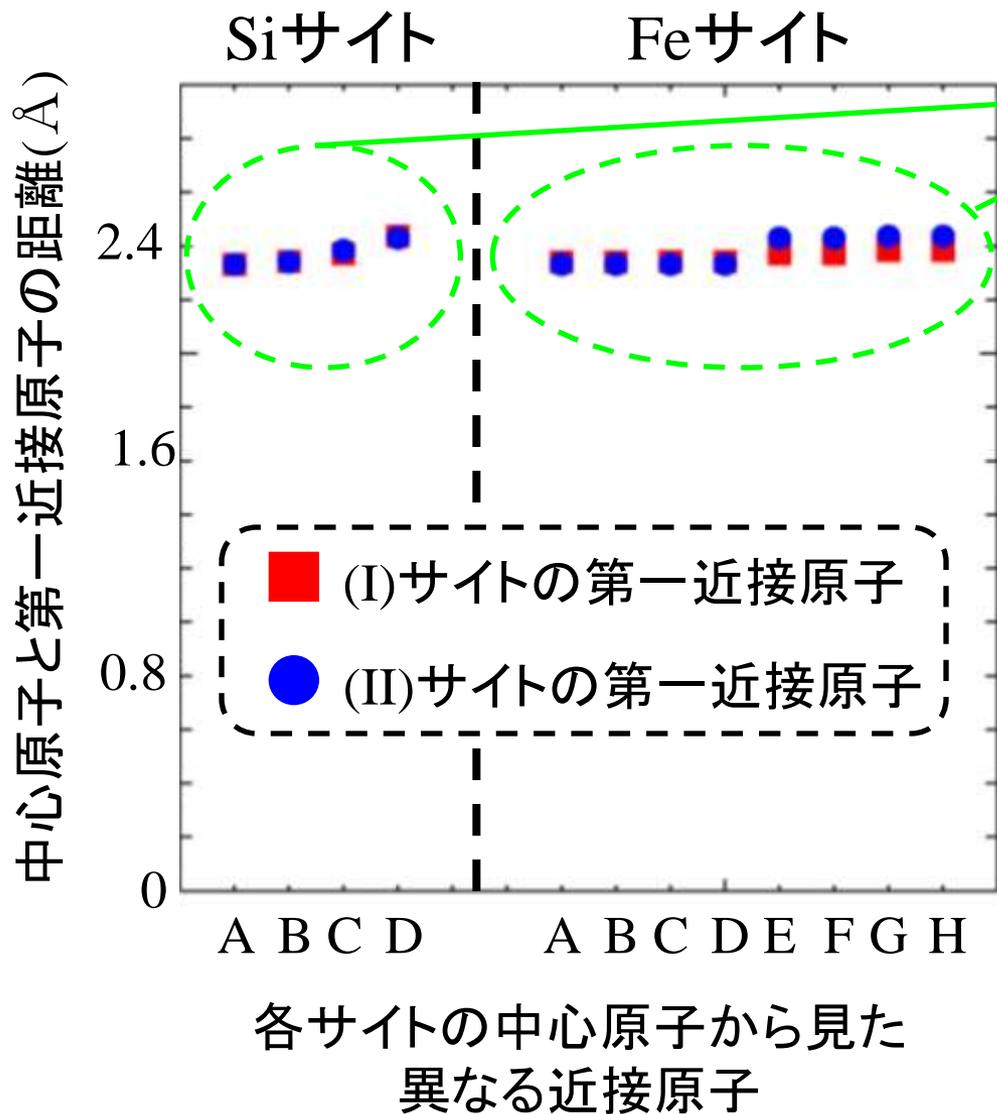


Si(I)サイト置換

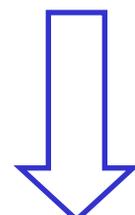


Fe(I)サイト置換

(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

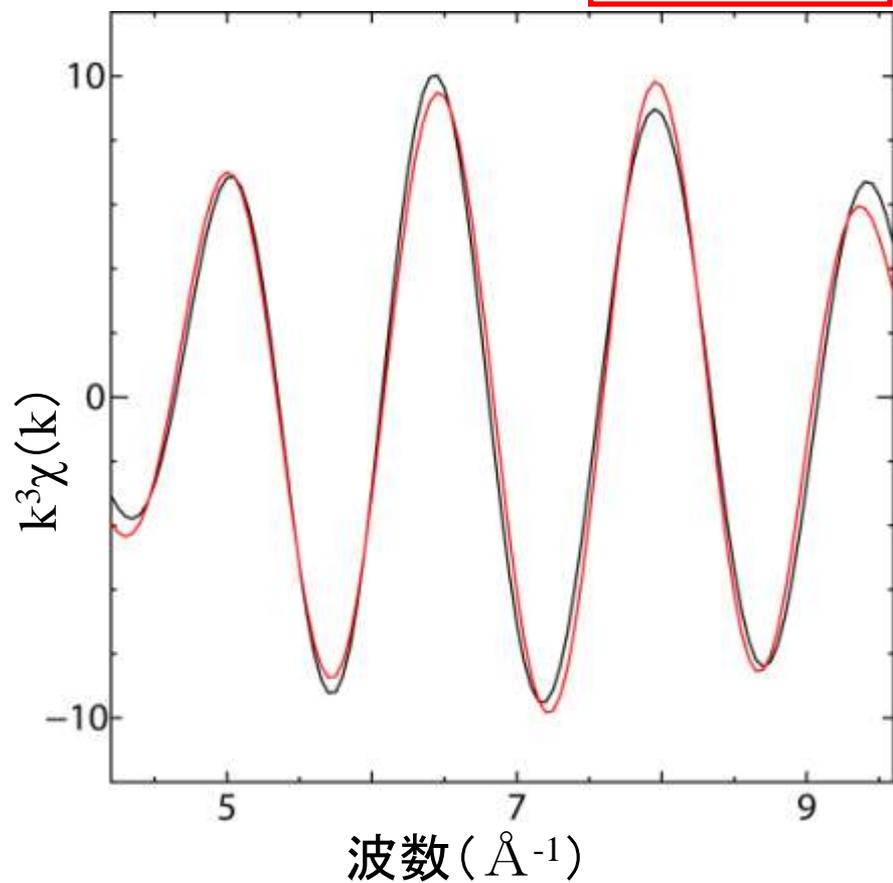
Siサイト

Feサイト

フィッティング①

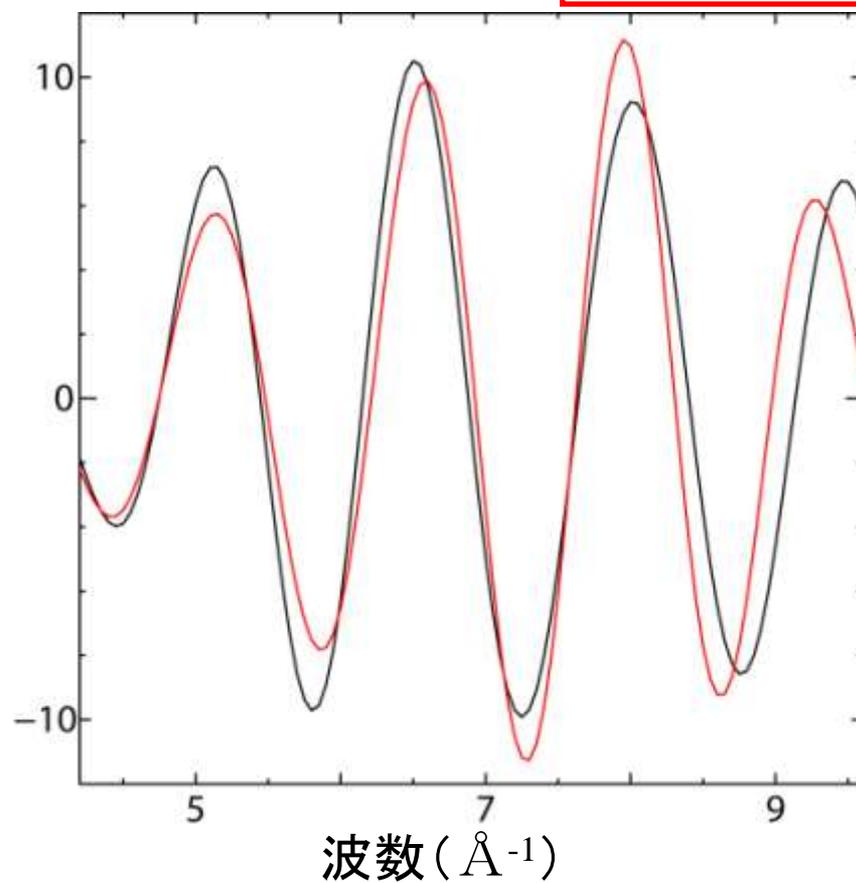
■ Siサイト置換

RF=0.115



■ Feサイト置換

RF=0.329

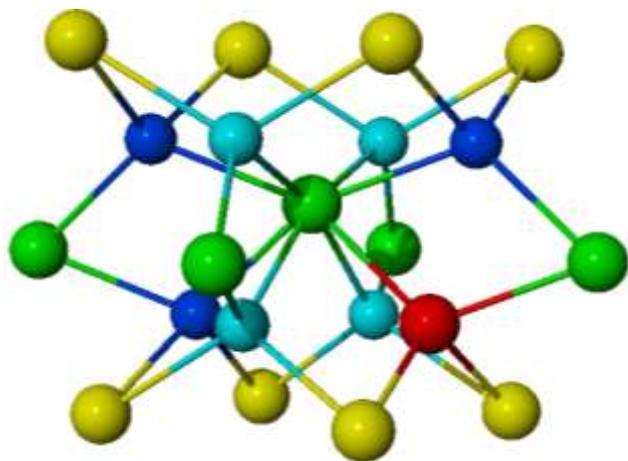


— 測定より得られたスペクトル
— 計算値

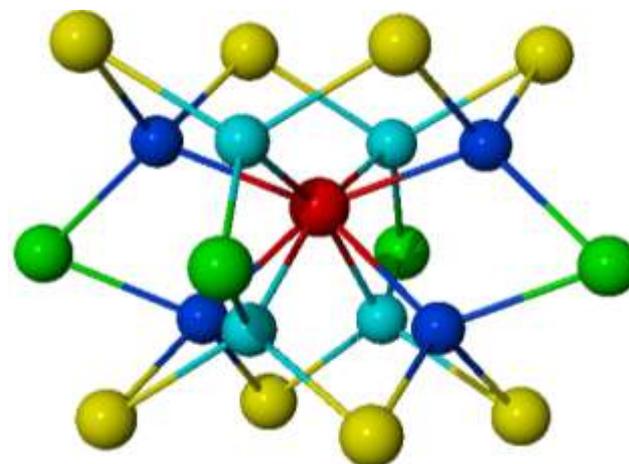
Siサイト置換以外の可能性①

GaがSiサイトとFeサイトを置換している場合

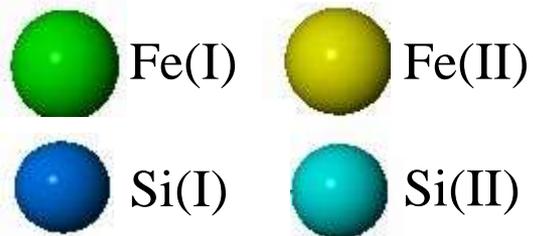
■Siサイト置換



■Feサイト置換

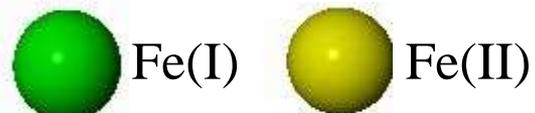
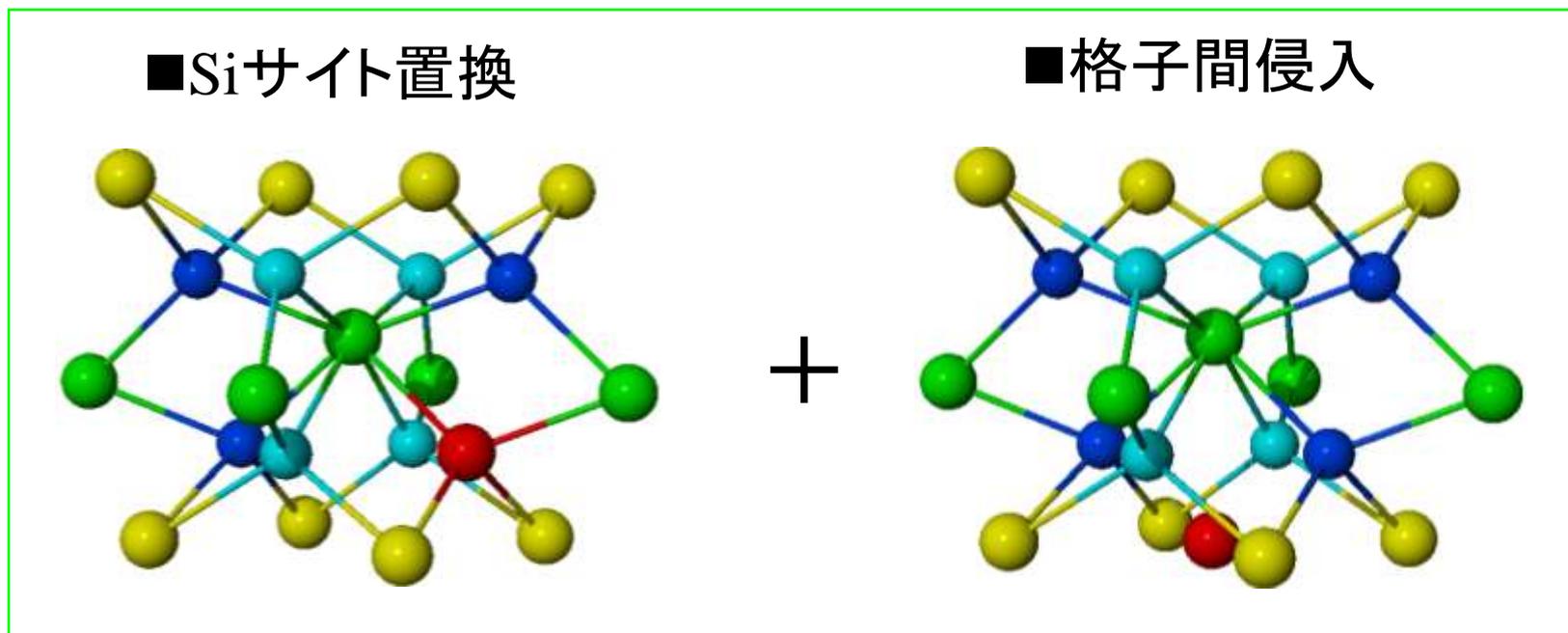


+



Siサイト置換以外の可能性②

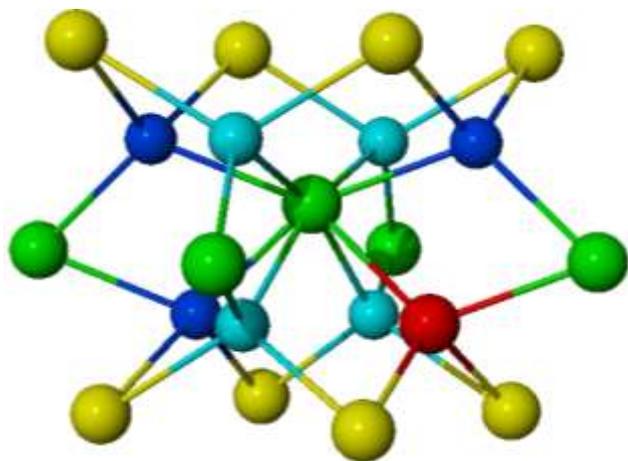
GaがSiサイトを置換し、同時に格子間侵入している場合



Siサイト置換以外の可能性③

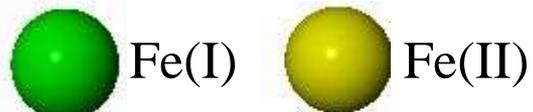
GaがSiサイトを置換し、またGa単体がある場合

■Siサイト置換



+

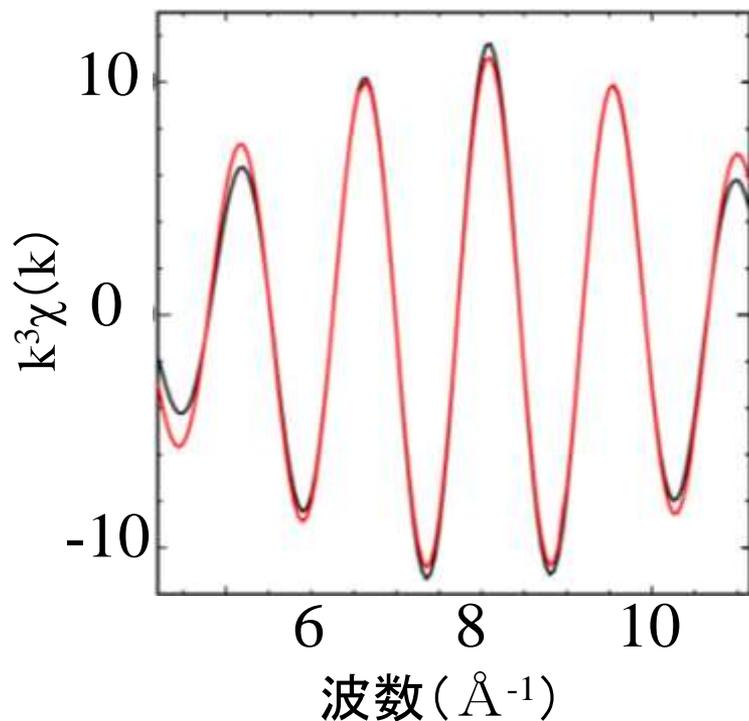
■Ga単体



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

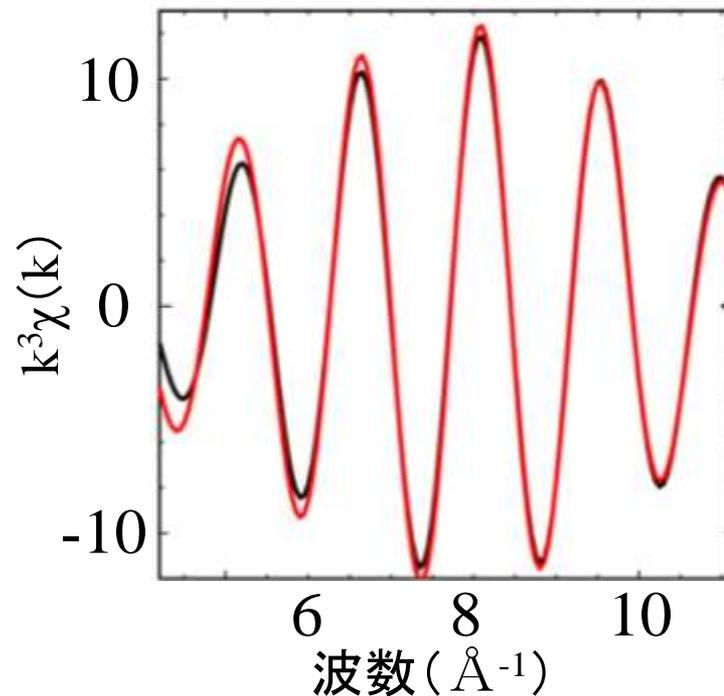
RF=0.075



— 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



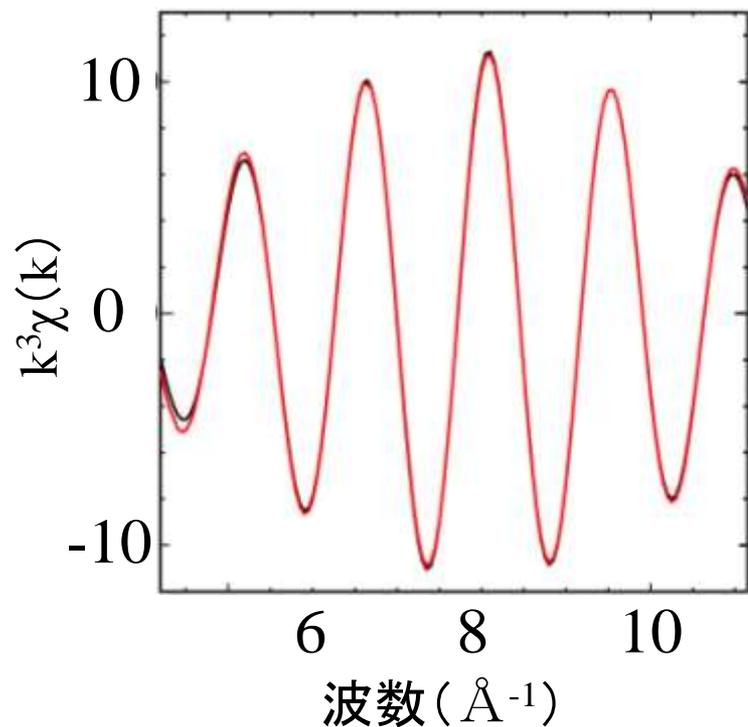
— 測定より得られたスペクトル
— Siサイト置換 + Ga単体

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



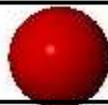
— 測定より得られたスペクトル
— Siサイト置換 + Feサイト置換

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

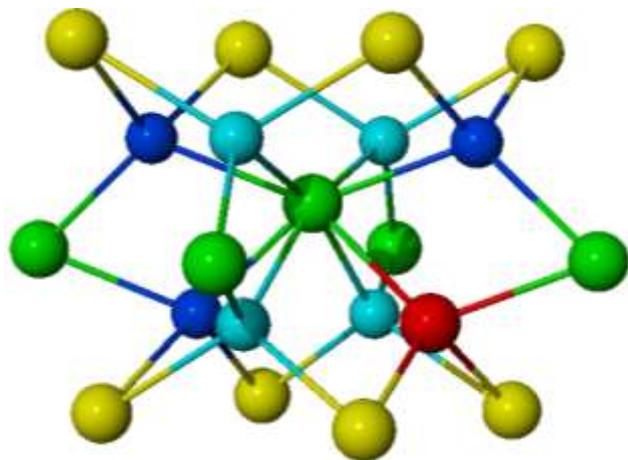
約60%

結晶中のGa

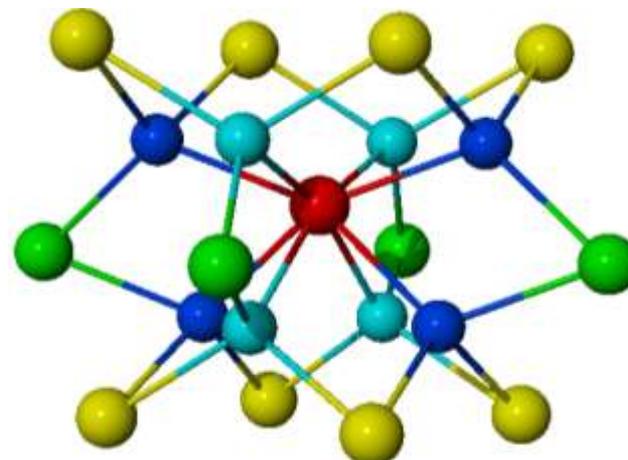


約40%

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

β -FeSi₂の局所構造と電子状態の関係

- ◎ XAFS法を用いて β -FeSi₂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

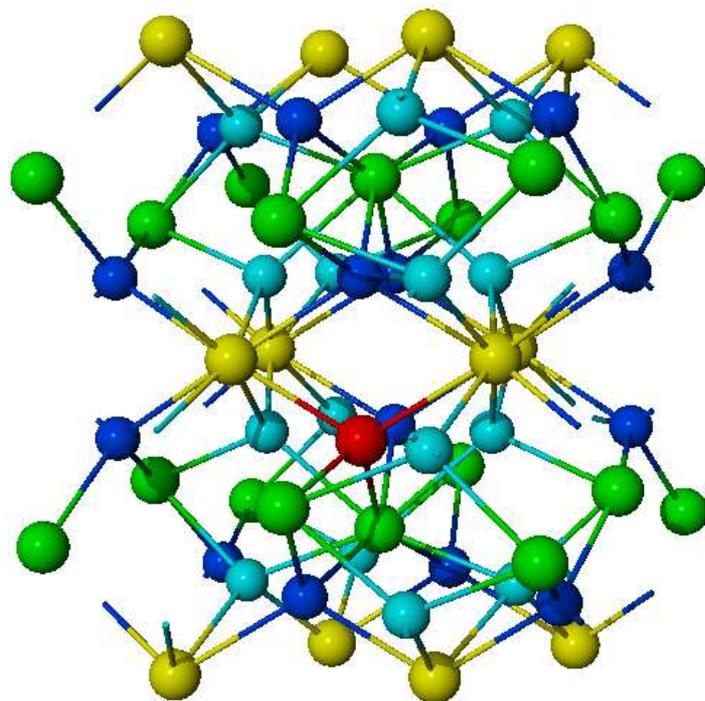
約60%

結晶中のGa

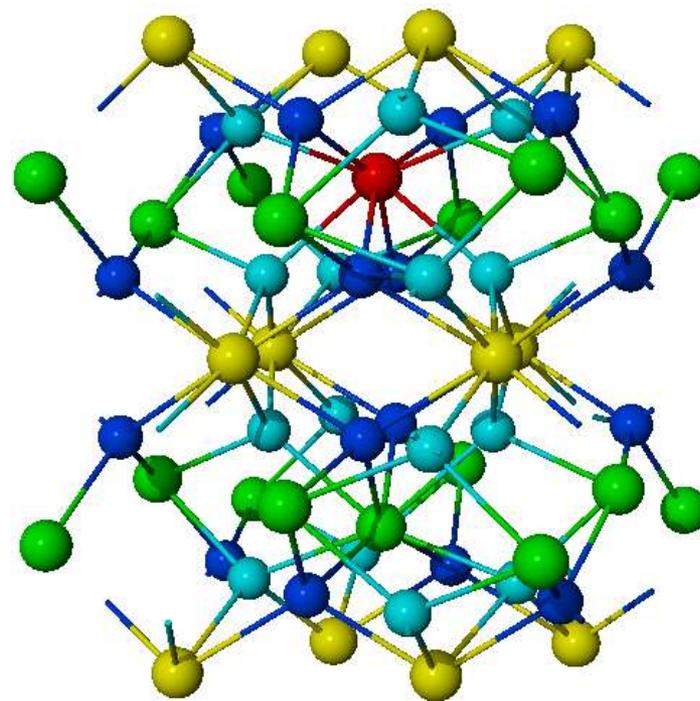


約40%

Siサイト置換スーパーセル



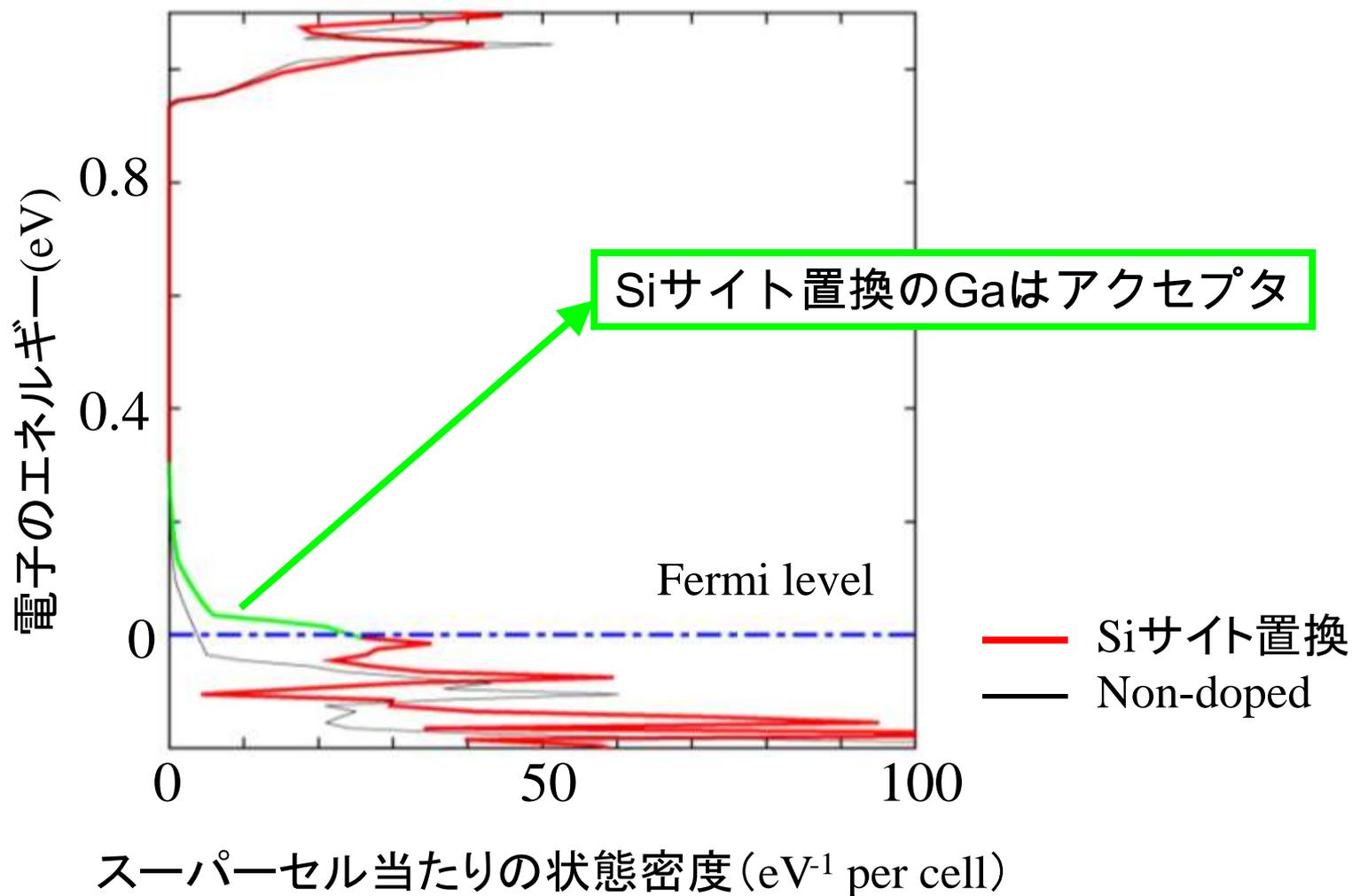
Feサイト置換スーパーセル



得られた局所構造を基に電子状態を計算

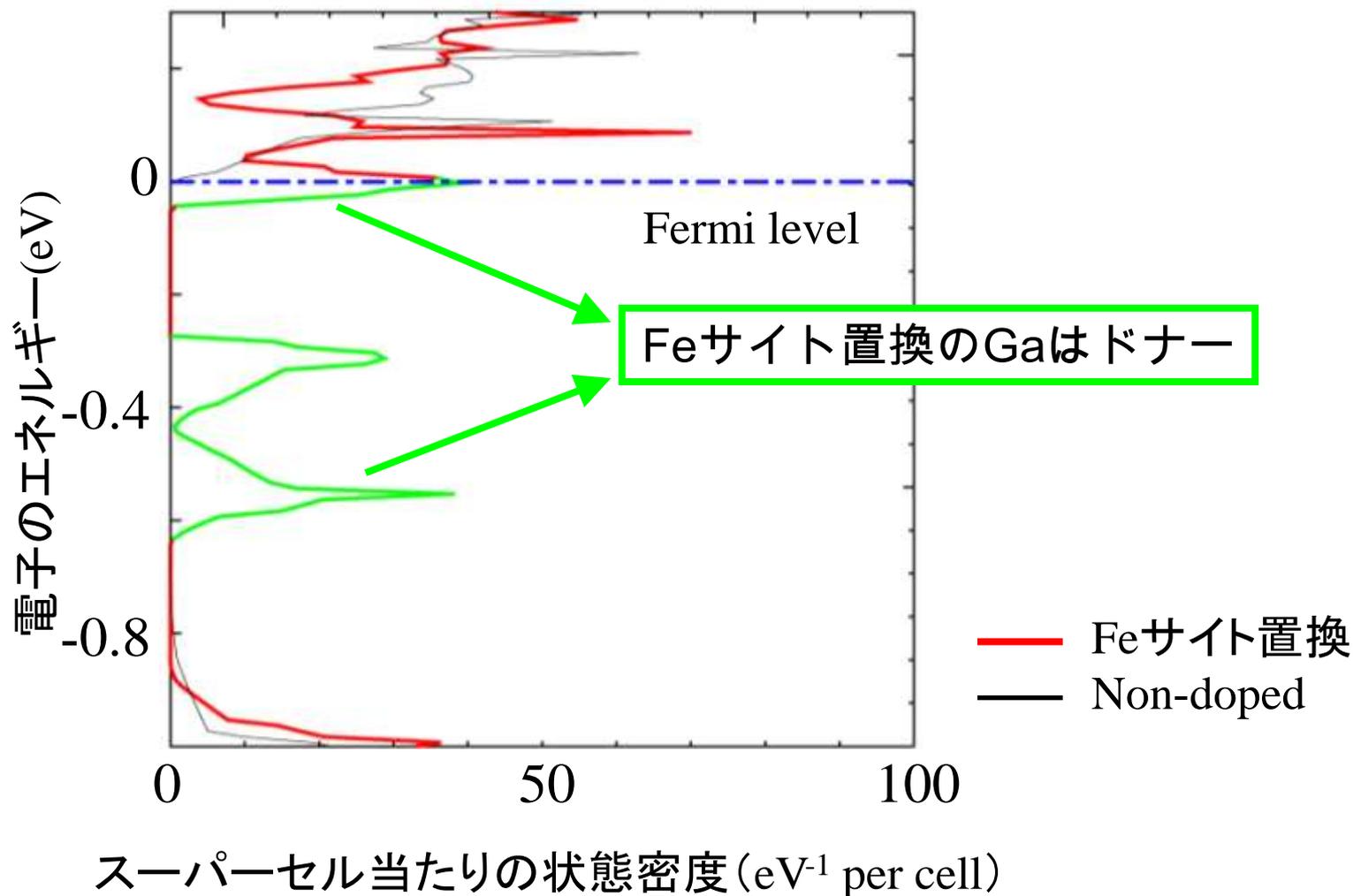
エネルギー状態密度の計算①

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

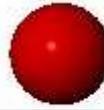
GaがFeサイトを置換している場合のエネルギー状態密度



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 β -FeSi₂はp型

EXAFS解析より

β -FeSi₂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

β -FeSi₂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 β -FeSi₂はp型を示す

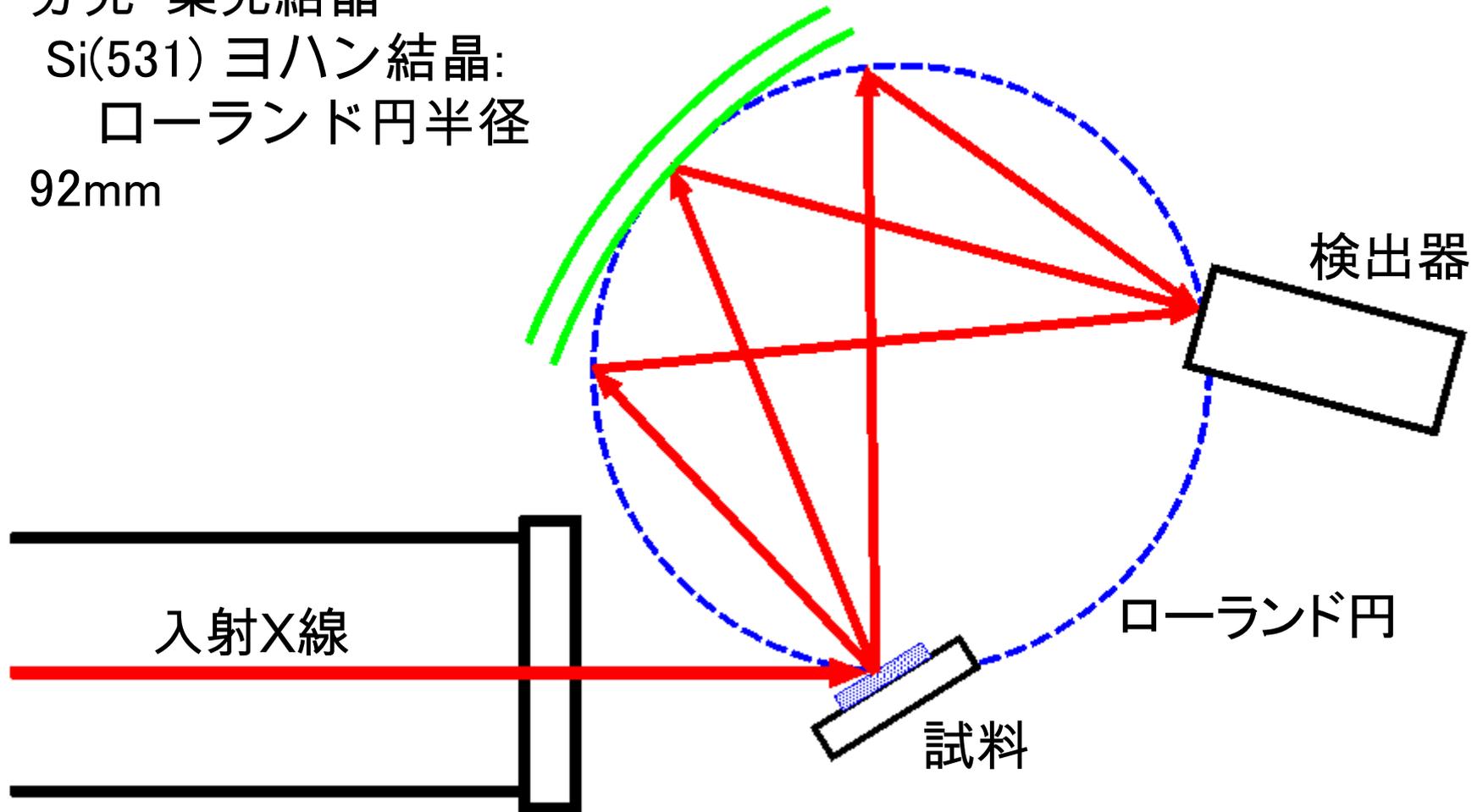
β -FeSi₂の局所構造と電子状態の関係

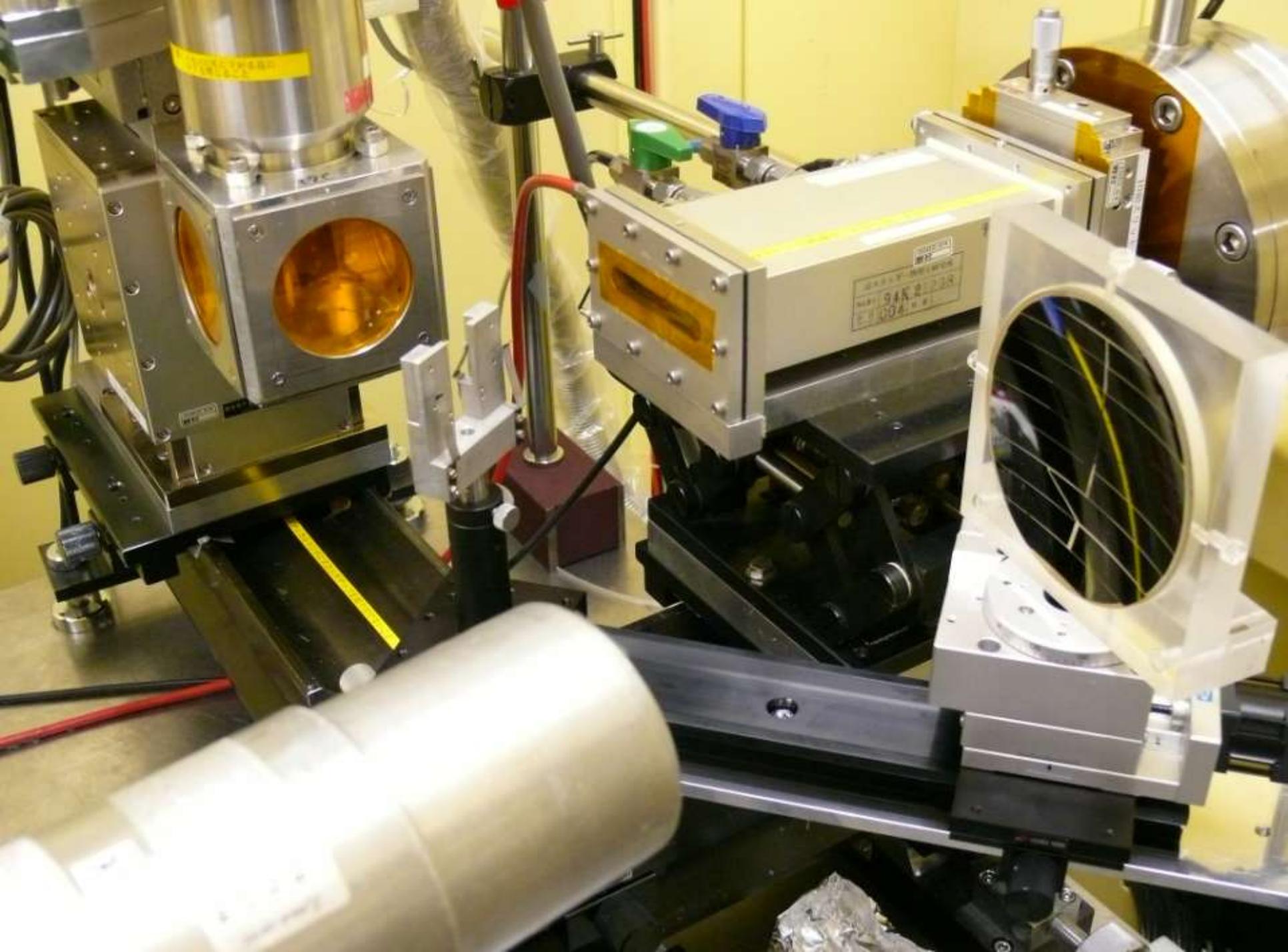
- ◎ XAFS法を用いて β -FeSi₂中の溶媒Ga原子周辺局所構造を調べる
- ◎ 得られた局所構造から電子状態を計算しGa原子が結晶の物性に与える影響について考察する

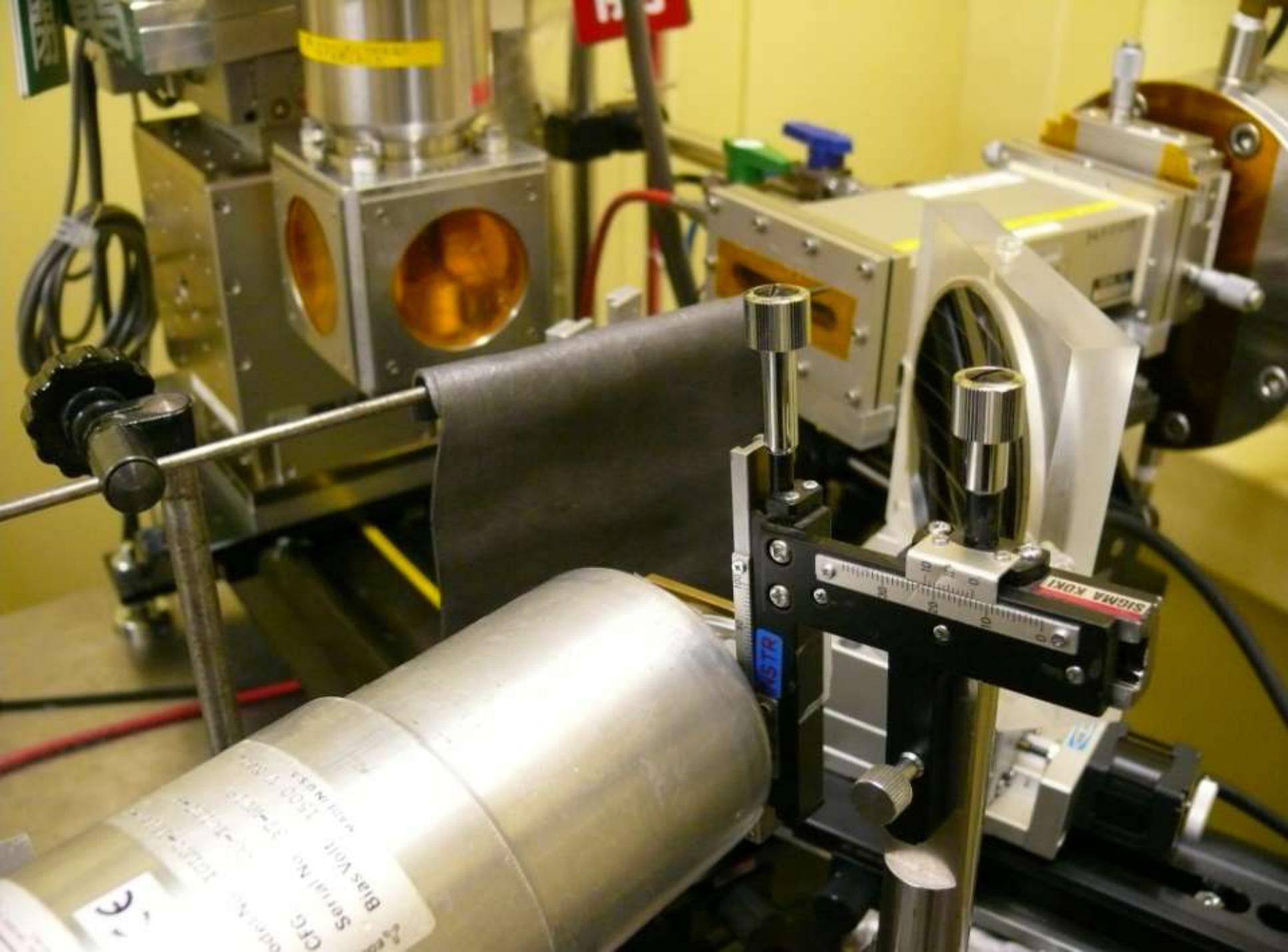
分光結晶を用いた測定の試み

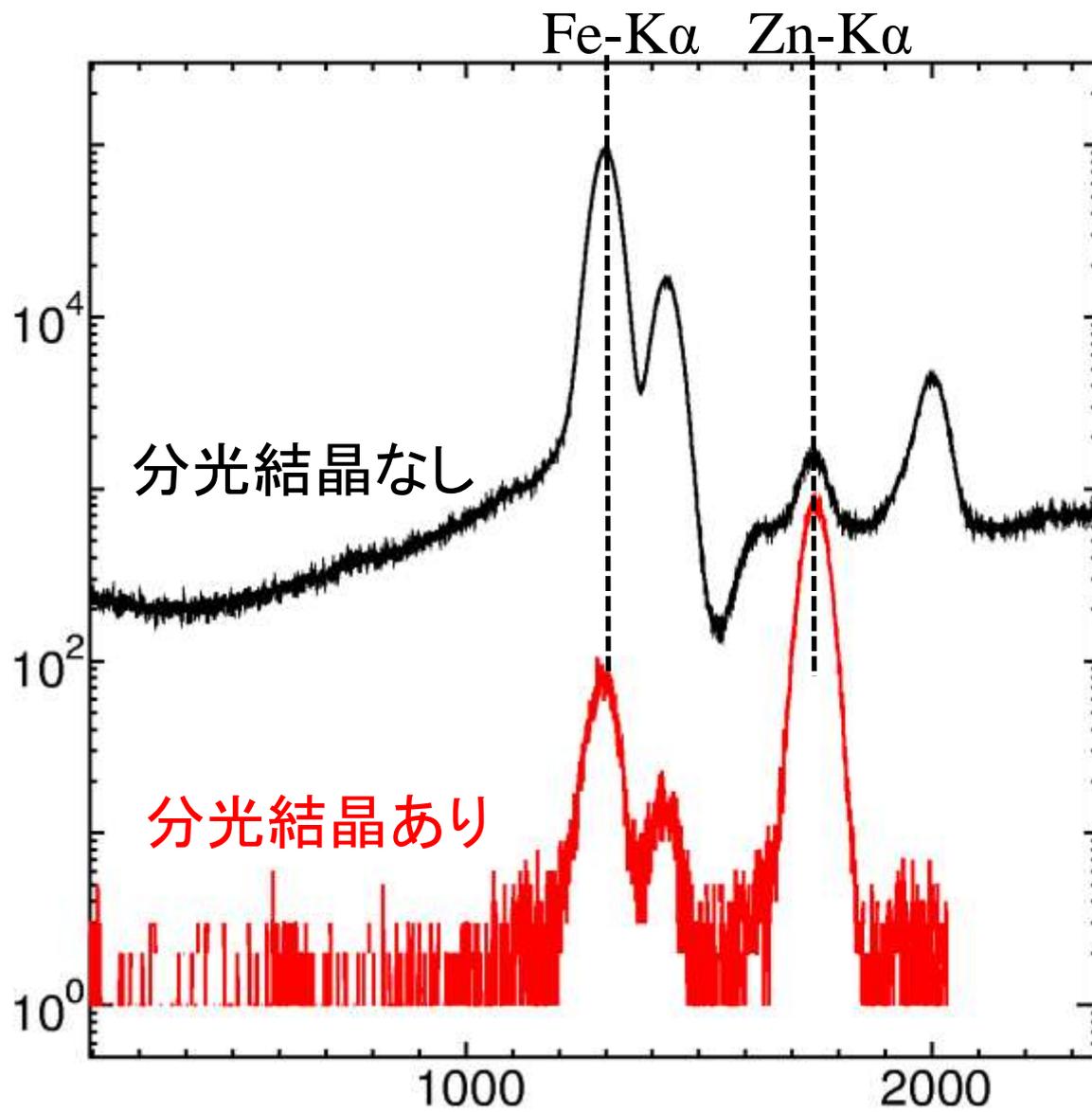
分光・集光結晶

Si(531) ヨハン結晶:
ローランド円半径
92mm

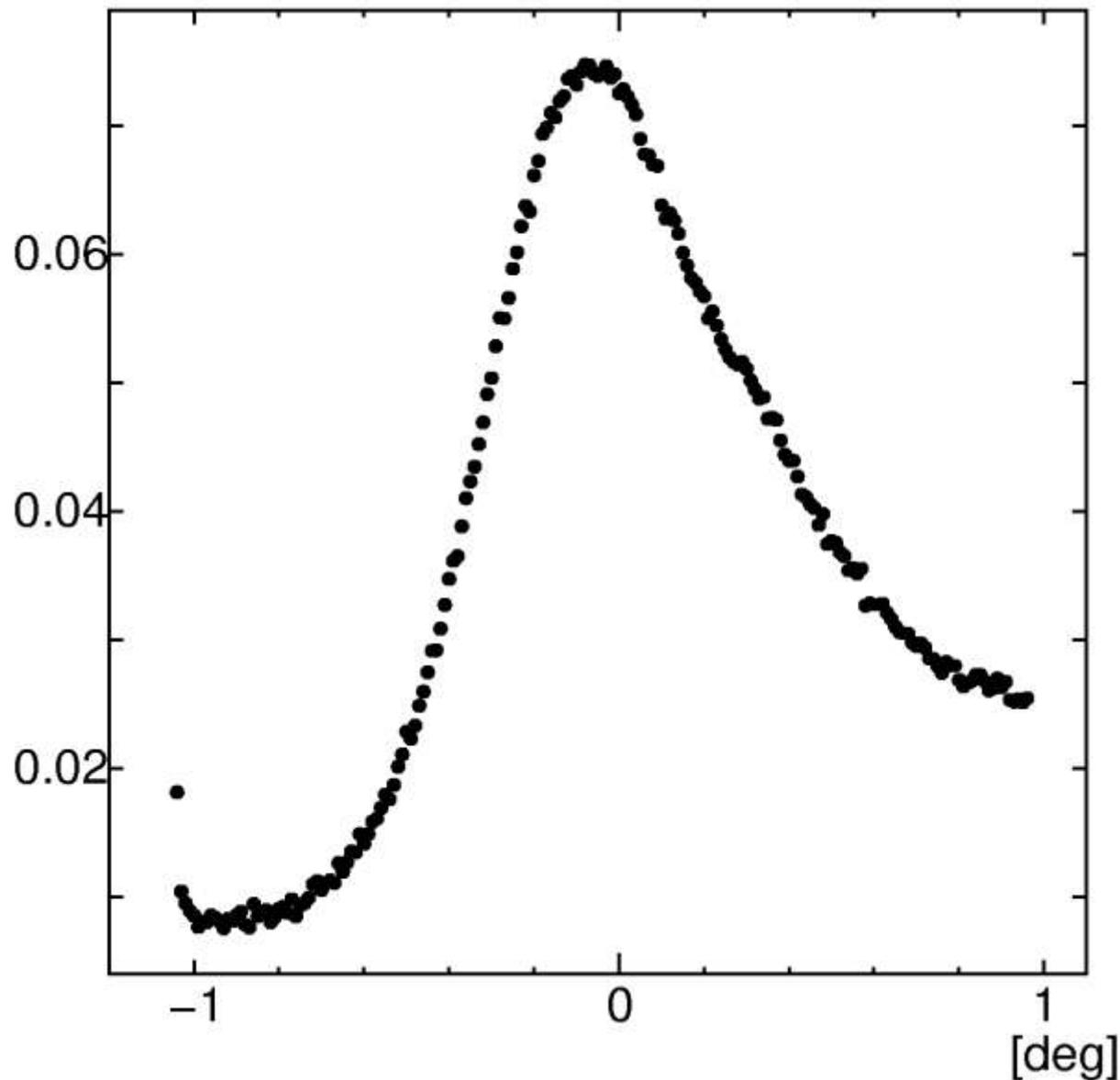






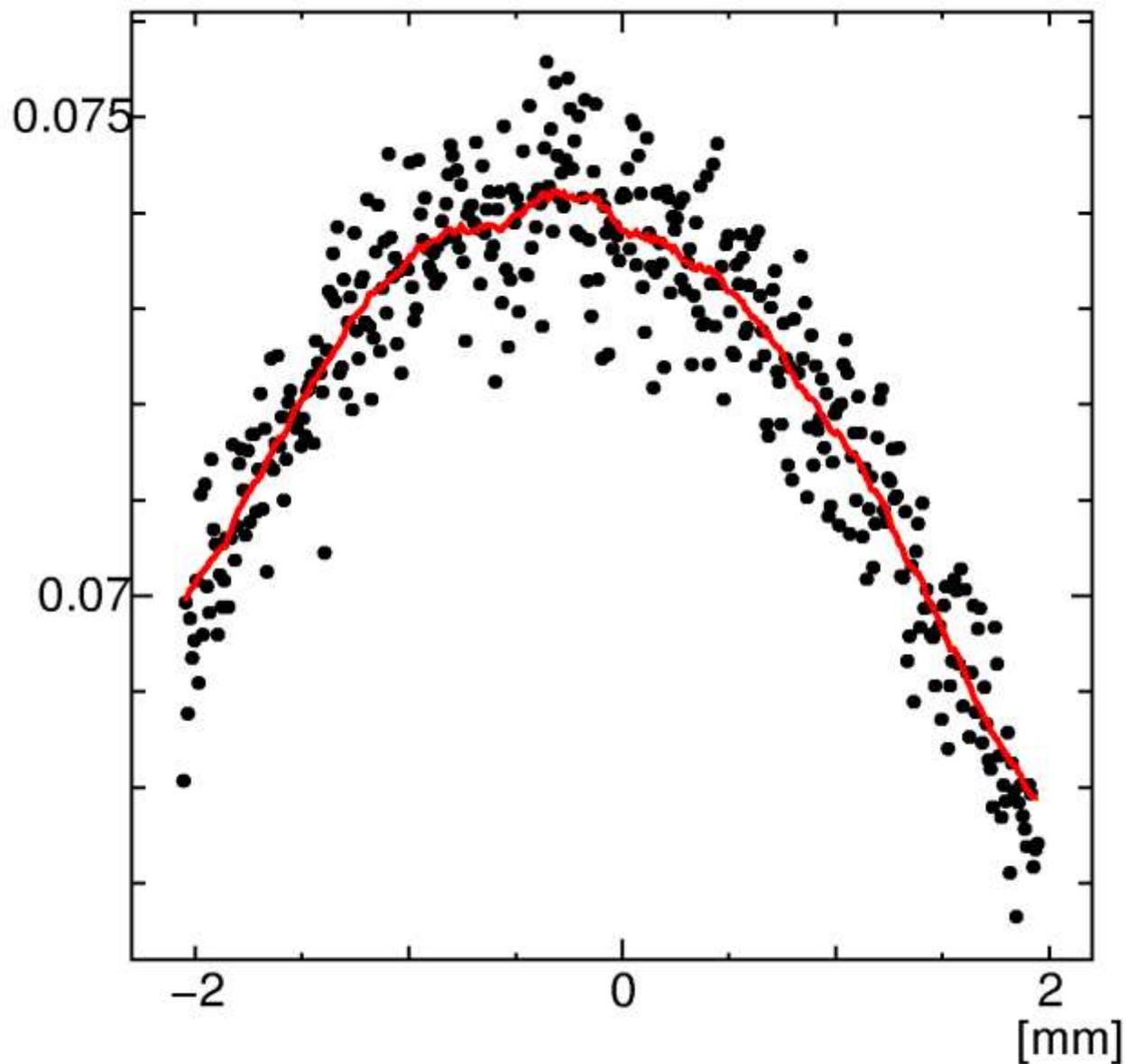


分光結晶を振った時の強度変化(by SSD, Zn-K α にウィンドウ)

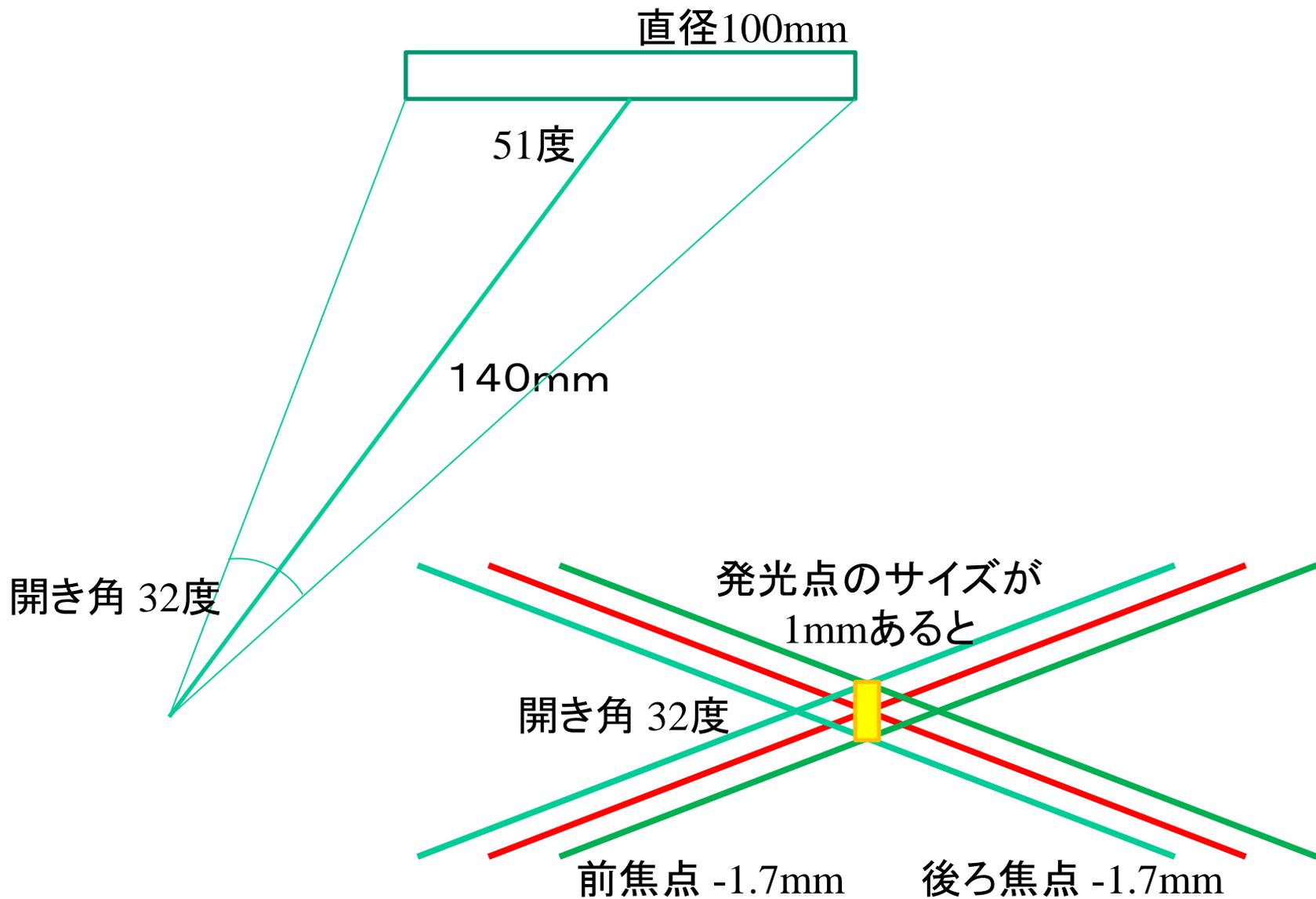


入射スリット全開で45度以上傾けた Zn のフィルタに当てているので、発光点の横サイズは 1mm 以上。発光点から分光結晶中心までの距離が140mm なので、 $\text{atan}(1/140)=0.4$ 度、上の図の半値幅(?)は0.8度ぐらい。

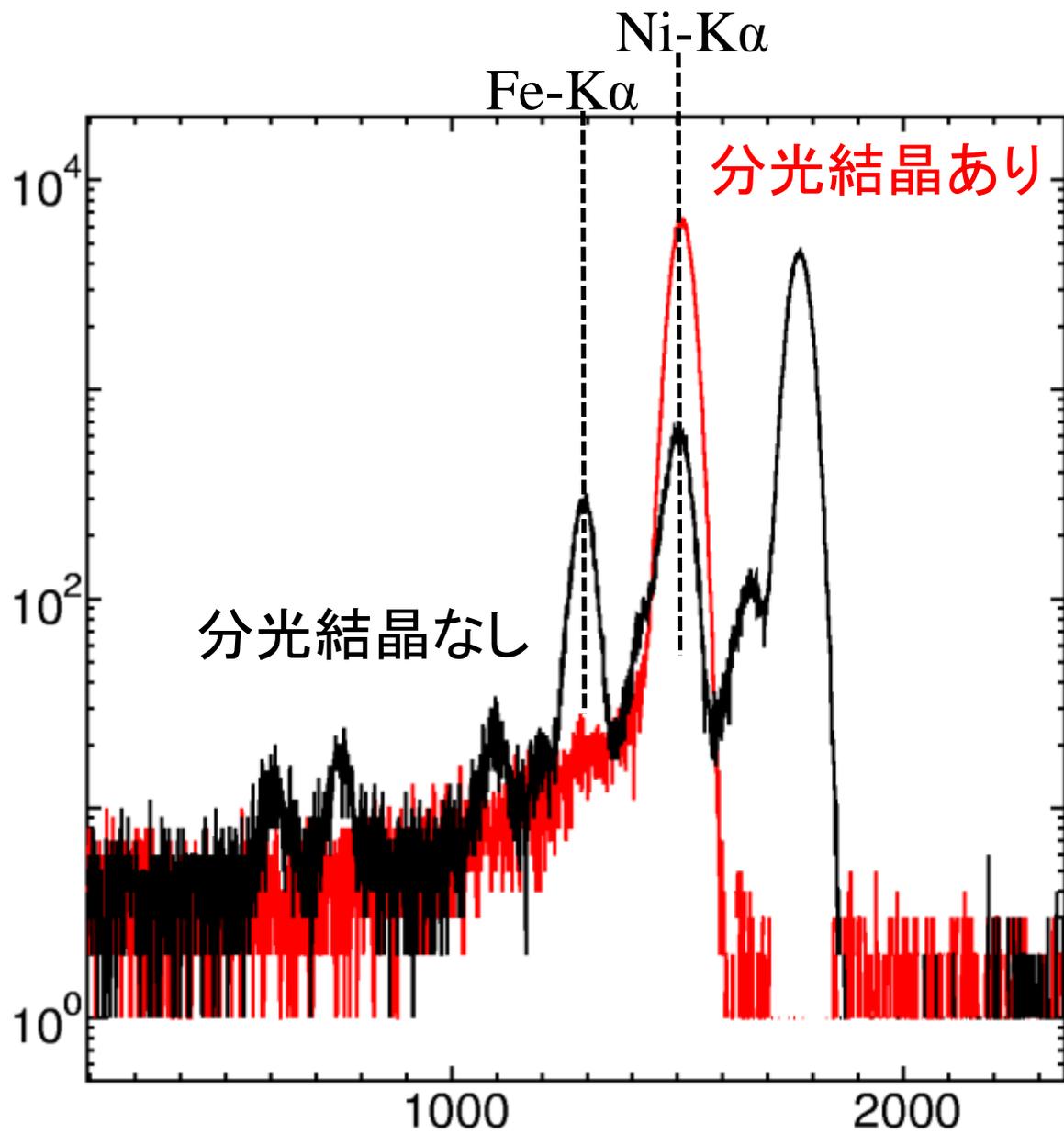
分光結晶と試料間の距離を変えた時の強度変化(by SSD, Zn-K α にウィンドウ)



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。



β -FeSi₂の局所構造と電子状態の関係

- ◎ XAFS法を用いて β -FeSi₂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