

## Ga 溶媒を用いた溶液成長法による $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 結晶中の Ga 原子周りの局所構造と結合電子状態に関する研究

○山田浩臣<sup>1</sup>、田淵雅夫<sup>2</sup>、竹田美和<sup>1</sup>

<sup>1</sup>名大院工、<sup>2</sup>名大 VBL

### 【はじめに】

近年、有害物質が発生することのないエネルギー源である熱電変換素子の材料として、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> が期待されている。 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> をバルク成長させる方法として溶液成長法が挙げられるが、この方法では結晶中に取り込まれた溶媒元素が結晶の物性に影響を及ぼす可能性が考えられる。

本研究では溶液成長法によって作製された $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> バルク結晶中の溶媒原子について XAFS 法による局所構造の解析と、それに基づく第一原理計算による結合電子状態の評価を行った。

### 【XAFS 測定とフィッティング】

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 粉末結晶試料は Ga 溶媒を用いた溶液成長法により作製された[1]。結晶の原料となる Si と Fe はそれぞれ純度 5Nup と 5N のものが用いられた。溶媒には純度 6N の Ga が用いられた。温度勾配法によって成長部温度 880°C、原料温度 920°C、温度勾配 40°C/cm で結晶成長させた。なお、同様に作られた試料は p 型になると報告されている[1]。

また、試料はインクルージョンや酸化物を取り除くため、 $2 \times 10^{-6}$ Torr の真空中で 950°C、10 時間の熱処理を行った。 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 粉末結晶試料の Ga-K 端について EXAFS 測定を行った。測定より得られたスペクトルに規格化とフーリエフィルタリングを行い、理論計算とフィッティングした。考慮したモデルは Si サイト置換モデル、Fe サイト置換モデル、格子間侵入モデルの三種である。

### 【結果】

XAFS 解析の結果から、試料中の Ga のうち約 60% が Si サイト、約 40% が Fe サイトを置換していることがわかった。次に、この局所構造の情報を基に原子数 48 個の $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 単位胞のモデルを構築し、電子状態の計算を行った。得られたエネルギー状態密度を図 1、図 2 に示す。図 1 は Si サイトを置換した Ga はアクセプタ準位を作り、Fe サイトを置換した Ga はアクセプタを補償する深い準位を形成することを示唆している。このことと XAFS 測定の結果から示されたように Si サイトを置換する Ga の方が多いことを考え合わせると今回の試料は p 型を示すと考えられる。また、この結果から Ga 溶媒を用いて作製された $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 試料が p 型となる起源を説明できると考えられる。

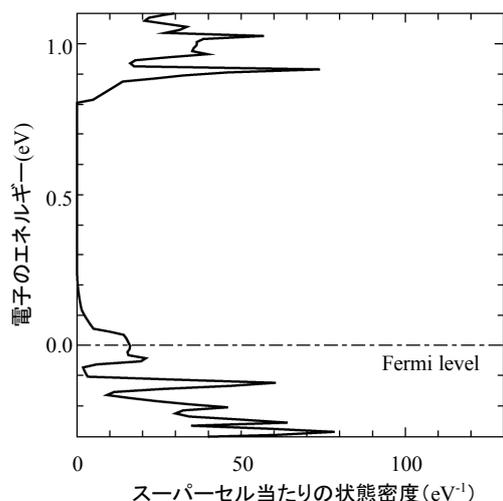


図1. Siサイト置換の場合の  
エネルギー状態密度図

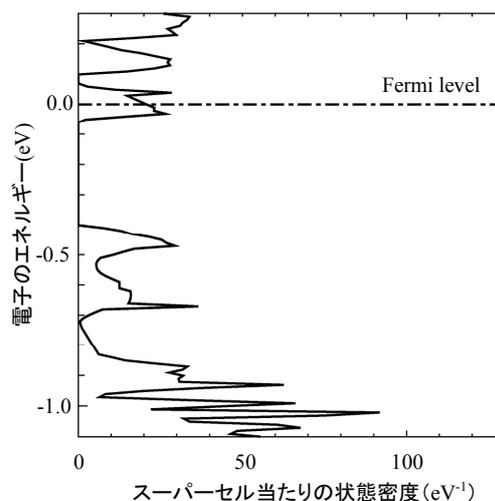


図2. Feサイト置換の場合の  
エネルギー状態密度図