

## 佐賀 LS 軌道放射光を利用した環境半導体薄膜の電子状態研究

(熊本大・院自然<sup>1</sup>, 佐賀大・シンクロトン<sup>2</sup>, 岡山理科大・理<sup>3</sup>, 茨城大・工<sup>4</sup>)藤本 斉<sup>1,2</sup>, 小川 浩二<sup>2</sup>, 財部 健一<sup>3</sup>, 鷓殿 治彦<sup>4</sup>, 杉山 陽栄<sup>2</sup>,  
東 純平<sup>2</sup>, 高橋 和敏<sup>2</sup>, 鎌田 雅夫<sup>2</sup>

## 【序】

鉄ジシライド ( $\text{FeSi}_2$ ) には, 正方晶系の高温安定相 $\alpha$ と斜方晶系の低温安定相 $\beta$ 及び立方晶系の準安定相 $\gamma$ の三種類が知られている。 $\alpha$ - $\text{FeSi}_2$ は金属 [1],  $\beta$ - $\text{FeSi}_2$ は0.83-0.89 eVのバンドギャップをもつ半導体である [2]。存在量が豊富,かつ,リサイクルが可能で地球環境および人体に無害な元素からなる半導体を「環境半導体 (Kankyo-Semiconductor (ecologically friendly semiconductor))」と呼んでいる [3]が, $\beta$ - $\text{FeSi}_2$ はその代表的なものである。この $\beta$ - $\text{FeSi}_2$ 薄膜で1.5  $\mu\text{m}$ の発光が報告され [4],また,吸収係数が大きいことから発光素子や太陽電池等への応用が期待でき,多くの研究がなされている。バンドギャップについての直接か間接かの議論もあり,多くの理論計算がなされている [5]。計算によると価電子帯,伝導帯ともにバンド端付近でFe 3d軌道に由来する大きな状態密度をもつとされている。価電子帯へのFe及びSiの寄与を明らかにするために,Fe 3p及びSi 2p励起近傍の光エネルギーによる価電子帯光電子スペクトルに注目した。

## 【実験】

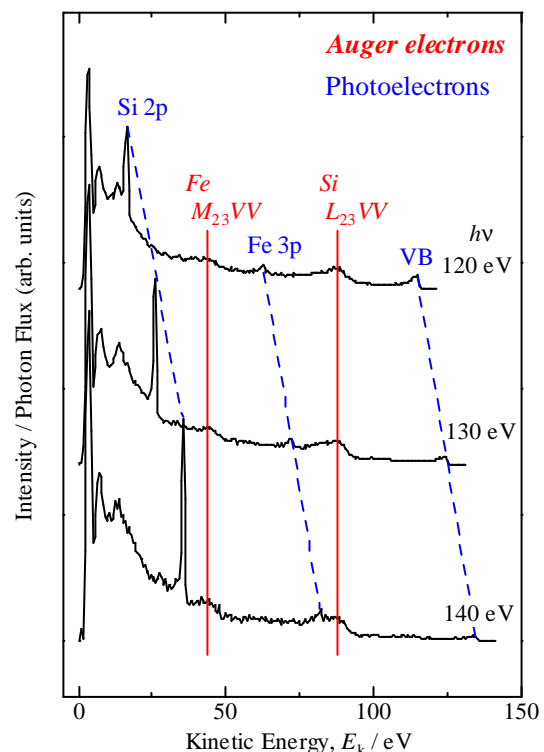
光電子分光測定は,九州シンクロトン光研究センター (佐賀 LS) に設置した佐賀大学専用ビームラインBL13の平面回折格子分光器 (PGM) エンドステーションで行った。BL13-PGM エンドステーションでは,光エネルギー範囲2-150 eVの軌道放射光を利用できる。また,電子励起のオージェ電子分光 (AES) もin situ で併せて行うことができる。

今回測定した $\beta$ - $\text{FeSi}_2$ 薄膜試料は,ガラス基板上のFeとSiを対向スパッタ法により共蒸着したものである。大気暴露後搬送し,BL13において真空中 (base 圧  $10^{-7}$  Pa) で表面清浄化のため  $\text{Ar}^+$  イオンスパッタをガス圧  $10^{-4}$  Pa, 加速電圧 0.5 kV で4時間行った。このスパッタ条件で,AES スペクトルに初期状態で見られた表面汚染及び酸化膜由来のC,N,Oのピークはほぼ消失したが,スパッタに用いたArが試料薄膜中に若干残留した。この残留Arは250の加熱でも除去できなかつたため,Arが残留した状態で光電子分光測定を行った。

## 【結果と考察】

励起光エネルギー $h\nu = 120, 130$  及び  $140$  eV における光電子スペクトルを図1に示す。光電子の運動エネルギーが44及び88 eVにそれぞれFeの $M_{23}VV$ 及びSiの $L_{23}VV$ オージェ電子によるピークが観測された。また,Fe 3p及びSi 2pの結合エネルギーをそれぞれ53 eV及び99 eVと決定した。

図2にFe 3p励起端付近の励起光エネルギーによる価電子帯の光電子スペクトルを示す。挿入図は, $h\nu = 54$  eVのスペクトルから48 eVのスペクトルを差し引いた差スペクトルである。この光エネルギー領域においてSiのイオン化断面積はほとんど変化しないので,差スペクトルはFeの主に3d軌道の価電子帯への寄与を表していると考えられる。差スペクトルは,

図1.  $\beta$ - $\text{FeSi}_2$  薄膜の光電子スペクトル

最近の密度汎関数法による第一原理バンド計算から得られたFe 3d 部分状態密度 [6] とバンド幅 (約 2 eV) 及び結合エネルギー 2 eV の構造などよく一致する。この励起光領域では、負の共鳴が見られるが、これは価電子帯では Fe と Si との間に金属 - 配位子間電荷移動 [7] が起きていることを示唆している。従って、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の価電子帯は、Fe 3d の寄与が大きいものの、Si 3s 及び 3p の寄与もあるものと考えられる。

一方、価電子帯の光電子スペクトルを Si 2p 励起が起ころ前の励起光エネルギーにより測定すると図 3 に示すように  $h\nu = 95$  eV 付近でスペクトルに変化が見られた。 $h\nu > 94$  eV の領域では光電子の運動エネルギーが約 90 eV と一定で励起光エネルギーに依存しないオージェピークが観測された。Si 2p の結合エネルギーは 99 eV であるから、この励起光エネルギーでは Si 2p 励起は起こらない。従って、結合エネルギーが 91 eV 付近 [8] にある Fe 3d 励起に伴う Fe  $M_1VV$  オージェ光電子によるピークと帰属できる。この Fe  $M_1VV$  オージェピークの半値幅は約 2 eV とバンド計算の Fe 3d 部分状態密度のバンド幅 [6] と一致して細く、形状も Si  $L_{23}VV$  オージェピークと異なる (図 3 挿入図)。このことは理論計算が予測しているように価電子帯上端に Fe 3d 軌道の寄与が大きい狭いバンドが存在していることを示している。

### 【謝辞】

本研究は、九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワークシンクロトロン放射光を用いた材料分野におけるナノ計測・分析支援の協力研究として行われました。関係各位に感謝申し上げます。

### 【参考文献】

- [1] D. Shinoda and S. Asanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**, 555 (1966).
- [2] Lange, *Phys. Stat. Solid. (b)*, **201**, 3 (1997) and references therein.
- [3] Y. Makita, in *Proceedings of the Japan-UK Joint Workshop on Kankyo-Semiconductors (Ecologically Friendly Semiconductors)*, edited by Y. Makita (Society of Kankyo Semiconductors in Japan, Japan, 1999), p. 1.
- [4] D. Loong, M. Harry, K.J. Reeson, and K.P. Homewood, *Nature*, **387**, 688 (1997).
- [5] S.J. Clark, H.M. Al-Allak, S. Brand, and R.A. Abran, *Phys. Rev. B*, **58**, 10389 (1998) and references therein.
- [6] Z.J. Pan, L.T. Zhang, and J.S. Wu, *Mater. Sci. Eng. B*, **131**, 121 (2006).
- [7] R.J. Lad and V.E. Henrich, *Phys. Rev. B*, **39**, 13478 (1989) and references therein.
- [8] F.U. Hillebrecht, T. Kinoshita, Ch. Roth, H.B. Rose, and E. Kisker, *J. Mag. Mag. Mater.*, **212**, 201 (2000).

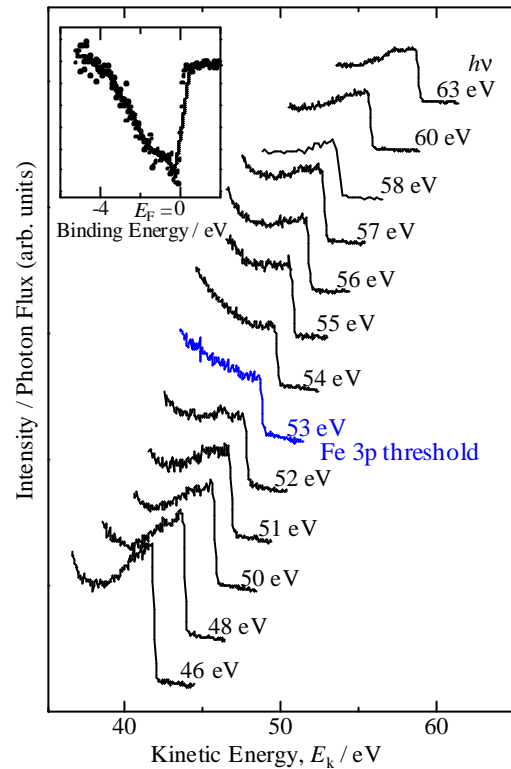


図 2.  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の Fe 3p 励起端近傍の励起光による光電子スペクトル (挿入図は  $h\nu = 54$  eV と 48 eV の差スペクトル)

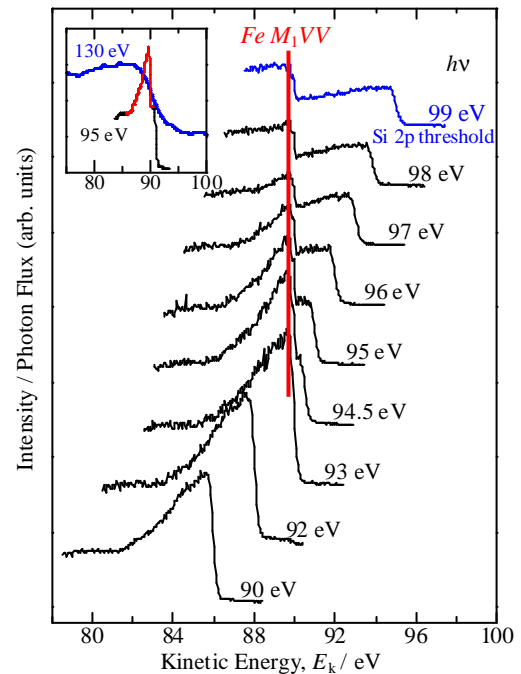


図 3.  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の Si 2p 励起端以前の励起光による光電子スペクトル (挿入図は Fe  $M_1VV$  と Si  $L_{23}VV$  ピークの比較)