



九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1104035AS

(様式第4号)

実施課題名※ 人畜無害で資源枯渇の心配のない元素から成る新規 太陽電池薄膜の創成(Ⅱ)

English Development of ecologically friendly solar cells comprised of non-toxic and rich abundant elements (Ⅱ)

著者氏名 吉武 剛

English Tsuyoshi Yoshitake

著者所属 九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学部門

English Department of Applied Science for Electronics and Materials, Kyushu University

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)を追記すること。

1. 概要

β -FeSi₂ およびナノ微結晶(NC)FeSi₂ 薄膜の EXAFS による局所構造評価を行った。EXAFS スペクトルで、 β -FeSi₂ が明白な第一近接 Fe-Si, 第二近接 Fe-Fe に因る明白なピークを示すのに対して、NC-FeSi₂ は第一近接 Fe-Si ピークのみを示すことがわかった。これは、微結晶から構成される NC-FeSi₂ では、Fe-Fe 結合の規則的な配列が乱れていることを示す。また、C ドープを行うことで、NC-FeSi₂ では観測されない第二近接 Fe-Fe ピークが、観測されるようになることがわかった。C ドープは Fe-Fe 結合の規則性を改善する効果がある。

(English)

Semiconducting β -FeSi₂ and nanocrystalline (NC) FeSi₂ thin films were structurally evaluated by EXAFS. While peaks attributable to Fe-Si and Fe-Fe atoms evidently appear for the β -FeSi₂ films, the latter peak is hardly observed in the spectrum of the NC-FeSi₂ films. This implies that Fe-Fe bonding is disordered in the NC-FeSi₂ films and the large amount of dangling bonds might be generated from these defects. The reappearance of the 2nd peak by the carbon-doping implies that doped carbon atoms facilitate the ordering of Fe-Fe bonding and reduce defects that are caused by the disordering in the Fe-Fe bonding.

2. 背景と研究目的：

豊富な資源材料である鉄とシリコン 1:2 の組成から構成される半導体 FeSi₂ 薄膜は、近赤外域の光吸収に対応する間接遷移 0.85 eV バンドギャップ、赤外域における高い吸収係数 10⁵cm⁻¹ など、太陽電池の赤外吸収層、フォトディテクター応用に関して興味深い物性を有している[1]。また、Si 基板上にエピタキシャル成長可能であるため、既存の Si-LSI 技術が応用可能な次世代光エレクトロニクス材料としても注目されている。これまでに n 型 β -FeSi₂ と p 型 Si のヘテロ接合フォトダイオードが試作され、典型的な整流特性、高い検出能力が確認されるなど実際のアプリケーションへの展望が見えてきている段階にある[2]。

またナノ微結晶(NC-)FeSi₂ は上記同様に新規な近赤外域半導体としておもしろいが、キャリア濃度が高すぎるためにデバイス応用が困難とされてきた。最近我々は微量なカーボンを膜中にドープさせることでキャリア濃度を大幅に低減できることを見いだした。現時点では、C 原子のドーピング機構、結合サイトなど未だ分かっておらず、キャリア濃度低減のメカニズムの直接的な起源は明らかにされ

ていない。

そこで我々は EXAFS による FeSi₂ および C ドープ FeSi₂ の構造分析を行う。具体的には Fe 原子を中心とした振動スペクトル抽出による解析を行い、Fe 隣接原子の構造変化を探る。カーボン原子ドープ時には、Fe 近傍の配位数が変化する可能性がある。それを手掛かりとした間接的な手法でカーボン原子結合サイト解明につながる手掛かりを得たい。系統的にドープ量等の作製条件を変化させたサンプルに関して測定を行う。最終的な狙いは、C 原子ドープによるキャリア濃度低減のメカニズムを明らかにすることである。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

EXAFS : undoped FeSi₂, undoped NC FeSi₂, C-doped NC FeSi₂
スキャン範囲 : 7.2 keV~8.5 keV (CEY法)

アンドープ膜、CドープFeSi₂薄膜に関して上記スキャン範囲でFeの吸収端およびEXAFS振動スペクトルを得る。膜はすべて、厚さ260 μm、電気抵抗率10 Ω・cmのSi(111)基板の上に堆積させたものである。チャンバー内はHe置換の大気中とし、転換電子収量 (CEY) 法で試料測定を行う。アンドープ膜とCドープ膜サンプルの比較でFe隣接原子がどのような機構で変化するかを明らかにする。

4. 実験結果と考察

試料は He 置換チャンバー内に設置し、CEY 法によって測定を行った。両薄膜試料ともに 7.1 keV 付近に Fe の吸収端が観測され、また吸収端から高エネルギー側にかけて EXAFS 振動が観測されていた。図 1 にβ-FeSi₂ 薄膜及び NC-FeSi₂ 薄膜の EXAFS 信号スペクトルのフーリエ変換後動径構造関数を示す。EXAFS 領域においては、膜構造 (β- or NC-)のの違いでスペクトルが変化している。Fe 原子を取り囲む原子配列がβ-FeSi₂ と NC-FeSi₂ とで異なっていることが考えられる。

最近接原子間距離はβ-, NC-ともに約 2 Å となっており、これは Fe-Si の原子間距離に対応しているものと考えられる。また Fe-Fe 結合に起因した R = 2.63 Å 付近の第 2 振動ピーク以降でスペクトルの違いが大きく現れている。これは構造の違いによって Fe を中心とした原子配列が異なっていることを意味している。NC-FeSi₂ は結晶を取り囲むダングリングボンドの構造が大きく影響していると考えられる。

図 2 に NC-FeSi₂, C ドープ NC-FeSi₂ についての EXAFS 振動抽出スペクトルから動径構造関数の導出を行ったグラフを示す。両図ともにフーリエ変換後動径構造関数を導出したスペクトルである。Fe-Si 結合に起因した R = 2 Å 付近にみられる第 1 ピークは NC-FeSi₂, C ドープβ-FeSi₂ とで同様に観測されている。一方で、C ドーピングにより第 2 ピークが観測されている。この第 2 ピークは Fe-Fe 結合に起因したものであり、この出現は NC-FeSi₂ において不規則であった Fe-Fe 結合やダングリングボンドによる欠陥が少なくなっていることを示唆している。

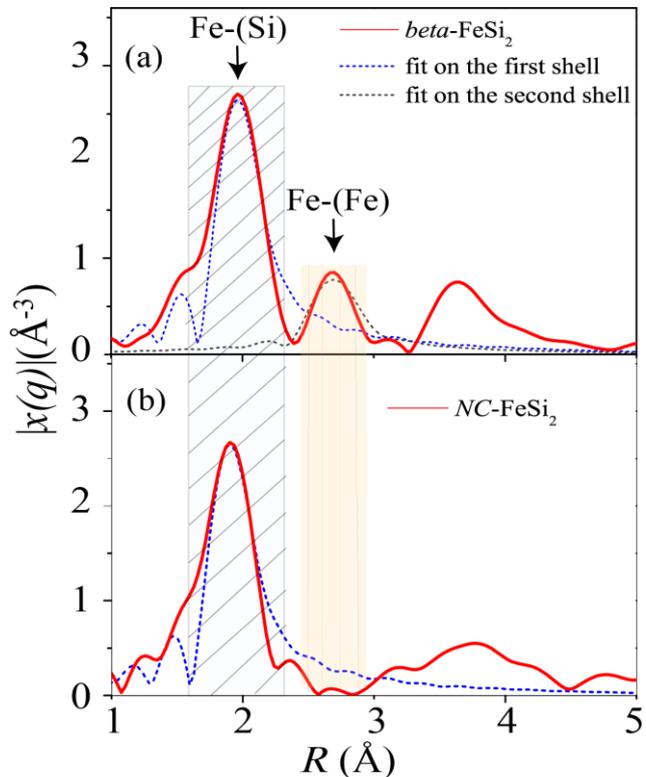


図 1. β-FeSi₂ 薄膜の EXAFS 抽出振動スペクトル(上図)およびカーボンドープ NC-FeSi₂ 薄膜のフーリエ変換抽出振動スペクトル(下図)。

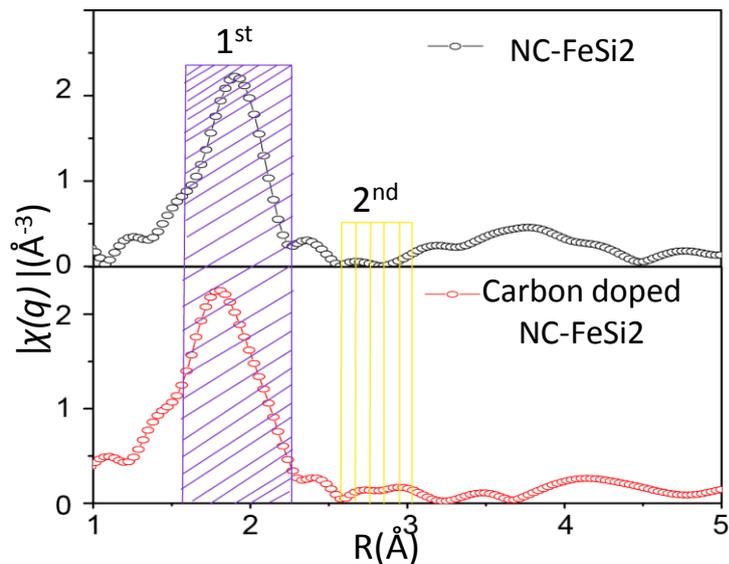


図 2. NC-FeSi₂, C ドープ NC-FeSi₂ 薄膜の EXAFS 抽出振動スペクトル(上図)および C ドープ NC-FeSi₂ 薄膜の抽出振動スペクトル(下図).

5. 今後の課題：

NC-FeSi₂ に対する C ドープによる構造変化について EXAFS 測定による評価を行った。今後は C ドープ量を系統的に変化させた試料についても評価を行っていききたい。

6. 論文発表状況・特許状況

(学会発表)

Extended X-ray absorption spectroscopic study on nanocrystalline FeSi₂

L. Chen, N. Promros, R. Ohtani, T. Okajima, K. Sumitani, A. Tominaga, and T. Yoshitake

第 25 回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 平成 24 年 1 月 6-9 日, 鳥栖市民文化会館・中央公民館

新規太陽電池材料 ナノカーボンと鉄シリサイド半導体の研究開発の現状 (招待講演)

吉武 剛

第 3 回 半導体材料・デバイスフォーラム, 平成 23 年 12 月 16 日 (金), 熊本テルサ

Current-induced magnetization switching in Fe₃Si/FeSi₂ multilayerd films

Takayuki Sonoda, Yūta Nod*, Shinichi Hirakawa, Kenichiro Sakai, Kaoru Takeda, Tsuyoshi Yoshitake

第 3 回 半導体材料・デバイスフォーラム, 平成 23 年 12 月 16 日 (金), 熊本テルサ

Influences of hydrogen passivation on photodetection of n-type β-FeSi₂/p-type Si heterojunction photodiodes fabricated by facing-targets direct-current sputtering

Kyohei Yamashita, Nathaporn Promros, Ryuhei Iwasaki, Shota Izumi, and Tsuyoshi Yoshitake

第 3 回 半導体材料・デバイスフォーラム, 平成 23 年 12 月 16 日 (金), 熊本テルサ

n 型 β-FeSi₂/真性 Si/p 型 Si フォトダイオードの低温における近赤外受光特性の評価

岩崎竜平, 山下恭, ポノロス ナタポン, 泉 翔太, マムト シャバーン, 吉武 剛

第 3 回 半導体材料・デバイスフォーラム, 平成 23 年 12 月 16 日 (金), 熊本テルサ

[Fe₃Si/FeSi₂]_n 人工格子 CPP 素子の創製に向けた基盤研究

野田裕太, 園田貴之, 平川信一, 堺研一郎, 武田薫, 吉武剛

第3回 半導体材料・デバイスフォーラム, 平成23年12月16日(金), 熊本テルサ

Photovoltaic Properties of n-Type Nanocrystalline FeSi₂/i-Si/p-Type Si Heterojunctions Prepared by Facing-Targets Direct-Current Sputtering

Nathaporn Promros, Kyohei Yamashita, Kenji Kawai, Ryūhei Iwasaki, Mahmoud Shaban, and Tsuyoshi Yoshitake

21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), November 28th to December 2nd, 2011, Fukuoka, Japan

Near-Infrared Light Detection at Low Temperatures of n-type β-FeSi₂/p-type Si Heterojunction Photodiodes Fabricated by Facing-Target Direct-Current Sputtering

Kyohei Yamashita, Nathaporn Promros, Shota Izumi, Ryūhei Iwasaki, Mahmoud Shaban, and Tsuyoshi Yoshitake

2011 MRS Fall Meeting, November 28 - December 2, 2011, Hynes Convention Center, Boston, MA

n型β-FeSi₂/真性Si/p型Si フォトダイオードの低温における近赤外受光特性の評価

岩崎竜平, 山下恭平, ポンロス ナポーン, 泉 翔太, マハムド シャハーン, 吉武 剛

平成23年応用物理学会九州支部学術講演会, 2011年11月26-27日, 鹿児島大学工学部

Fe₃Si/FeSi₂/Fe₃Si 三層膜における磁場印可及び電流注入磁化反転の温度依存性

野田裕太, 園田貴之, 平川信一, 堺 研一郎, 武田 薫, 吉武 剛

平成23年応用物理学会九州支部学術講演会, 2011年11月26-27日, 鹿児島大学工学部

Nathaporn Promros, Kyohei Yamashita, Ryūhei Iwasaki, Shota Izumi, Mahmoud Shaban, and Tsuyoshi Yoshitake

Current transport mechanism in n-type β-FeSi₂/p-type Si heterojunction photodiodes prepared by facing-targets direct-current sputtering

The 13th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environment Sciences, MSP-19, Nov. 23-24, 2011, Kyushu University, Fukuoka, Japan.

Kyohei Yamashita, Nathaporn Promros, Ryūhei Iwasaki, Shota Izumi, and Tsuyoshi Yoshitake

Influences of hydrogen passivation on photodetection of n-type β-FeSi₂/p-type Si heterojunction photodiodes fabricated by facing-targets

The 13th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environment Sciences, MSP-17, Nov. 23-24, 2011, Kyushu University, Fukuoka, Japan.

Takayuki Sonoda, Yūta Noda, Shinichi Hirakawa, Kenichiro Sakai, Kaoru Takeda, and Tsuyoshi Yoshitake

Current-induced magnetization switching in Fe₃Si/FeSi₂ multilayered films

The 13th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environment Sciences, MSP-9, Nov. 23-24, 2011, Kyushu University, Fukuoka, Japan.

Mahmoud Shaban, Nathaporn Promros, Shota Izumi, and Tsuyoshi Yoshitake

Structural and electrical properties of sputtered β-FeSi₂ films deposited on Si(111) substrates for photovoltaic applications

IQCMEA-ICF-Processing, Performance and Failure Analysis of Engineering Materials, Nov. 14-17, 2011, Luxor, Egypt.

Mahmoud Shaban, Chen Li, Nathaporn Promros, and Tsuyoshi Yoshitake

Electrical properties of nanocrystalline-FeSi₂ films prepared by pulsed laser deposition

IQCMEA-ICF-Processing, Performance and Failure Analysis of Engineering Materials, Nov. 14-17, 2011, Luxor, Egypt.

Effects of Carbon-Doping on Electrical Properties of n-Type Nanocrystalline FeSi₂/p-Type Si Heterojunction Photodiodes Prepared by Pulsed Laser Deposition
Nathaporn Promros, Chen Li, and Tsuyoshi Yoshitake
International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE 2011), November 7-10th, 2011, Jeju, Korea.

Structural and Electrical Characterizations of n-Type β -FeSi₂/p-Type Si Heterojunctions Fabricated by Facing-Targets Direct-Current Sputtering
Nathaporn Promros, Kyohei Yamashita, Shota Izumi, and Tsuyoshi Yoshitake
International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE 2011), Nov. 7-10th, 2011, Jeju, Korea.

Evaluation of n-Type Nanocrystalline FeSi₂/p-Type Si Heterojunctions Prepared by Pulsed Laser Deposition as Near-Infrared Photodetectors
Nathaporn Promros, Li Chen, and Tsuyoshi Yoshitake
International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE 2011), Nov. 7-10th, 2011, Jeju, Korea.

超ナノ微結晶ダイヤモンドと鉄シリサイドの物理気相成長法による薄膜創製とそれらの電子デバイスへの応用

吉武 剛

サスティナブル材料プロセッシング第5回講演会, 2011年2月10日, 愛媛大学

(論文)

Nathaporn Promros, Kyohei Yamashita, Chen Li, Kenji Kawai, Mahmoud Shaban, Toshihiro Okajima, and Tsuyoshi Yoshitake
n-Type Nanocrystalline FeSi₂/intrinsic Si/p-Type Si Heterojunction Photodiodes fabricated by Facing-Targets Direct-Current Sputtering
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **51**, No. 2 (2012) 021301.

Ken-ichiro Sakai, Takayuki Sonoda, Shin-ichi Hirakawa, Kaoru Takeda, and Tsuyoshi Yoshitake
Current-Induced Magnetization Switching in Fe₃Si/FeSi₂ Artificial Lattices
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **51**, No. 2 (2012) 028004.

吉武 剛

新規太陽電池材料 ナノカーボンと鉄シリサイド半導体の研究開発の現状
第3回半導体材料・デバイスフォーラム講演予稿集 (2011) pp. 6-9.

Nathaporn Promros, Kyohei Yamashita, Kenji Kawai, Ryūhei Iwasaki, Mahmoud Shaban, and Tsuyoshi Yoshitake
Photovoltaic Properties of n-type Nanocrystalline FeSi₂/i-Si/p-Type Si Heterojunctions Prepared by Facing-Targets Direct-Current Sputtering
Technical Digest of the 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (2011) 3D-1P-33.

Nathaporn Promros, Kyohei Yamashita, Ryūhei Iwasaki, Shota Izumi, Mahmoud Shaban, and Tsuyoshi Yoshitake
Current transport mechanism in n-type β -FeSi₂/p-type Si heterojunction photodiodes prepared by facing-targets direct-current sputtering
Proceedings of The 13th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environment Sciences (2011) pp. 179-180.

Kyohei Yamashita, Nathaporn Promros, Ryūhei Iwasaki, Shota Izumi, and Tsuyoshi Yoshitake
Influences of hydrogen passivation on photodetection of n-type β -FeSi₂/p-type Si heterojunction photodiodes fabricated by facing-targets
Proceedings of The 13th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environment Sciences (2011) pp. 175-176.

Takayuki Sonoda, Yūta Noda, Shinichi Hirakawa, Kenichiro Sakai, Kaoru Takeda, and Tsuyoshi Yoshitake
Current-induced magnetization switching in Fe₃Si/FeSi₂ multilayered films
Proceedings of The 13th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environment Sciences (2011)
pp. 159-160.

Mahmoud Shaban, Nathaporn Promros, Shota Izumi, and Tsuyoshi Yoshitake
Structural and electrical properties of sputtered β -FeSi₂ films deposited on Si(111) substrates for photovoltaic applications
Proc. of IQCMEA-ICF-Processing, Performance and Failure Analysis of Engineering Materials (2011), pp. 442-446.

Mahmoud Shaban, Chen Li, Nathaporn Promros, and Tsuyoshi Yoshitake
Electrical properties of nanocrystalline-FeSi₂ films prepared by pulsed laser deposition
Proc. of IQCMEA-ICF-Processing, Performance and Failure Analysis of Engineering Materials (2011), pp. 437-441.

中西剛司, 高崎理一, 武田薫, 堺研一郎, 平川信一, 園田貴之, 吉武剛
Fe₃Si/FeSi₂ 人工格子の高圧下における電気抵抗測定
福岡工業大学エレクトロニクス研究所所報, 第 28 巻 (2011) 1-4 頁.

Shin-ichi Hirakawa, Takayuki Sonoda, Ken-ichiro Sakai, Kaoru Takeda, and Tsuyoshi Yoshitake
Temperature-Dependent Current-Induced Magnetization Switching in Fe₃Si/FeSi₂/Fe₃Si trilayered films
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **50**, No. 8 (2011) 08JD06.

Shin-ichi Hirakawa, Ken-ichiro Sakai, Takayuki Sonoda, Kaoru Takeda, and Tsuyoshi Yoshitake
Current-Induced Magnetization Switching in Fe₃Si/FeSi₂ Superlattices
Physics Procedia, Vol. **11** (2011) pp. 154-157.

Mahmoud Shaban and Tsuyoshi Yoshitake
n-Type β -FeSi₂/p-type Si near-infrared photodiodes prepared by facing-targets direct-current sputtering
in [Advances in Photodiodes \(InTech Open Access Publisher, March 2011\) Chap. 1, pp. 315-330.](#)

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2 ~ 3)

・ β -FeSi₂

高い光吸収係数と、間接バンドギャップ 0.85 eV を有することから近赤外領域で使用するオプトエレクトロニクス材料として注目される材料である。通信用光半導体として用いられる既存のセンサーは、人体に有害であり、レアメタルを中心に構成されているが、鉄シリサイドは豊富な資源 (鉄とシリコン) で構成されており、安価でエコなデバイスが実現可能である。

・ ナノ微結晶 FeSi₂

粒径 5 nm 程度のナノ微結晶 FeSi₂ が膜中に無数に分布した構造を持つ半導体材料である。 β -FeSi₂ と同様の物性を有するが、現状ではキャリア濃度が高すぎるためにデバイス応用に歯止めがかかっている。この材料にカーボンを微量に添加することでキャリア濃度が大幅に減少することが実験的に分かっており、今後、新規オプトエレクトロニクスデバイスとして応用されるであろう興味深い材料である。