

Title	Fabrication and structural analysis of environmental-friendly semiconducting $\beta$ -FeSi <sub>2</sub>
Author(s)	元, 鍾漢
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/48503">http://hdl.handle.net/11094/48503</a>
DOI	
rights	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

氏 名	ウオン 元 ジョン 鍾 ハン 漢
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 2 1 1 8 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科マテリアル科学専攻
学 位 論 文 名	Fabrication and structural analysis of environmental-friendly semiconducting $\beta$ -FeSi <sub>2</sub> (環境調和型半導体 $\beta$ -FeSi <sub>2</sub> の作製及び構造解析に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 弘 津 禎 彦 (副査) 教 授 森 博 太 郎 教 授 藤 原 康 文 助 教 授 石 丸 学

#### 論 文 内 容 の 要 旨

The Fe-Si system is one of the environmental-friendly materials because of their abundant existence on the earth's crust and no chemical pollution. Especially  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> has a great potential for the application of optoelectronic and thermoelectronic devices due to its very useful physical properties such as a direct band-gap of 0.8-0.85 eV, a high absorption/Seebeck coefficient, resistance to chemical attack. In addition, it can be epitaxially grown on Si substrates. Among these properties, it has been pointed out that the origin of the light emitting property is due to a difference of lattice strains in  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. The fabrication of well-isolated  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanoparticles on a Si substrate has attracted much attention because it is one of the possible ways to control the strain state by adjusting the particle size. On the other hand, a fabrication of homogenous  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> thin film is needed to apply for a thermoelectric device. Until now, semiconducting  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized by a variety of techniques. An electron-beam evaporation technique is one of the possible ways to fabricate  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, but the formation of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> is difficult because of the formation of a variety of iron disilicides polymorphism and/or metastable phases. In addition, there seems to exist lots of misunderstandings and controversies on the microstructure analysis. Therefore, we fabricated a variety of iron silicides in nano-scale using an electron-beam evaporation technique, and investigated their nanostructures and formation processes by means of transmission electron microscopy.

In Chapter 1 were explained the various physical properties and the history of researches as a background of this work. Chapter 2 gave the general procedure of electron-beam evaporation technique. In Chapter 3, investigation of various kinds of FeSi<sub>2</sub> nanoparticles formed by electron-beam evaporation in combination with thermal annealing is described. Well-isolated nanoparticles of  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -phases with an average size of  $\sim 10$  nm were successfully formed by Fe deposition onto a single crystal Si(100) substrate. The FeSi<sub>2</sub> nanoparticles had a specific morphology and epitaxial relationships with Si substrate depend on their types of phases. The more careful investigation of microstructures on each FeSi<sub>2</sub> nanoparticle revealed that the

morphology is closely related to the strain between nanoparticles and Si substrate. Newly in this work, we found that the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanoparticle in Si matrix is inclined to form the interface plane with epitaxial relationship of  $(\bar{2} 10)_{\beta} // (21 \bar{1})_{\text{Si}}$ . In addition, we revealed that the columnar nanoparticle, which was previously proposed as a strained  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, is the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>.

In Chapter 4, we applied solid phase epitaxy process on electron-beam evaporation technique to improve the productivity of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase and investigated the effect of growth conditions on morphology change during thermal annealing. It was found that the microstructures of as-deposited film with a thickness of 2 nm depend on the pre-baking temperature. (i) At the pre-baking temperature of 823 K, an oxide layer remains on the Si substrate and the deposited layer consists of Fe nanocrystallites. (ii) An amorphous layer was formed due to solid state amorphization of Fe and Si in the case of the 923 K pre-baked substrate. The annealing-induced microstructures as a function of deposition thickness were as follows : nanoparticles (the deposition thickness of 2-4 nm), a discontinuous layer (6-8 nm), and a continuous layer (>10 nm). The samples with the deposition thickness of 2 nm consisted of  $\epsilon$ -FeSi and  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phases, while  $\beta$ -phase became dominant with increasing the amount of Fe deposition. From these result, we found that Fe deposition thickness for the well-isolated  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanoparticles is around 4 nm, and at least 10 nm of deposited Fe thickness is necessary to form a complete continuous  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> layer.

In Chapter 5, the formation process of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanoparticles is described which was investigated by means of *ex-situ* and *in-situ* TEM observations. With increasing annealing temperature, the following five stages of structural change occurred successively : (i) a formation of amorphous iron silicide (as-deposited state), (ii) a crystallization into  $\epsilon$ -FeSi layer, (iii) a formation of a discontinuous  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> layer with particle-like  $\epsilon$ -FeSi phase, (iv) a formation of isolated  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> nanoparticle, and finally (v) a transformation of  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase to triangle-shaped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Furthermore, a dark field TEM analysis suggested that the phase transformation from  $\epsilon$ -FeSi to  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> is caused by the reduction of Fe atoms from  $\epsilon$ -FeSi phase. The entire phase evolution process for the formation of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> starting from the reaction between the deposited Fe and the substrate Si as a function of annealing temperature is as follows :



In chapter 6, all the results in this dissertation were summarized.

## 論文審査の結果の要旨

鉄 (Fe) とシリコン (Si) の化合物である鉄シリサイドは、クラーク数上位元素から成るとともに、その低い毒性から環境に優しい材料として注目されている。Fe-Si 2 元系合金は温度、組成に依存して様々な物理的性質を有する化合物を形成するが、特に半導体  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> は波長 1.55  $\mu\text{m}$  の発光特性を示し、Si 単結晶基板上へのエピタキシャル成長が可能なることから、次世代オプトエレクトロニクス材料として注目され、近年精力的な研究がなされている。

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub> は間接遷移型半導体であるが、結晶格子を歪ませることにより直接遷移型半導体になることが予測されている。 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> に有効に歪みを与えるには、Si 単結晶基板上にナノ結晶を成長させ拘束歪みを利用する方法が考えられる。実際、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ナノ結晶の創製はこれまで幾つかの報告例が存在する。しかしながら、鉄シリサイドナノ粒子においては高温相や状態図に存在しない準安定相が生成し、目的とする  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ナノ結晶の作製は容易でない。加えて、ナノ結晶の構造解析結果に関しても異なるモデルや誤ったデータが提案されているのが現状である。本研究では、電子ビーム蒸着法を用いて Si 単結晶基板上に鉄を蒸着し、熱処理に伴う  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ナノ結晶の形成過程を電子顕微鏡法により解析したものである。主な成果を要約すると以下の通りである。

(1) 高分解能電子顕微鏡法、ナノビーム電子回折法により鉄シリサイドナノ粒子の構造解析を行い、生成相と形態の関係、基板とナノ粒子の方位関係を明らかにしている。また、これまで歪んだ  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> と解釈されていたナノ粒子のコ

ントラストは、準安定  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> 相と Si の重なりによるモアレ縞に起因することをイメージシミュレーションにより立証している。

(2)基板予備加熱温度、成長温度、Fe 堆積量等を変化させ、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 生成の最適条件を確立している。その結果、基板予備加熱温度 923 K、成長温度 300 K、Fe 平均膜厚 4 nm 以下で孤立したナノ粒子が Si (100) 基板上に形成できることを明らかにしている。

(3)基板を 923 K で予備加熱後、室温で Fe を 2 nm 堆積させると Si 基板上にアモルファス連続膜が形成されることを見いだしている。電子線動径分布解析および熱力学的計算により、この層は固相アモルファス化により形成されたアモルファス Fe-Si であることを明らかにしている。

(4)アモルファス Fe-Si から  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ナノ粒子が形成する過程を、加熱ホルダーを用いた「その場」電子顕微鏡観察により追跡している。その結果、アモルファス Fe-Si 層は  $\epsilon$ -FeSi 連続膜に結晶化後、半球状  $\epsilon$ -FeSi に変化すること、 $\epsilon$  相と Si 基板の間に準安定相の  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> が形成し、熱処理に伴い基板表面付近に半球状の  $\gamma$  相が形成されること等を見いだしている。この  $\gamma$  相が合体・成長し、臨界サイズを超えると  $\beta$  相に変態する可能性を示唆している。

以上のように、本論文は鉄シリサイドナノ粒子の構造解析および  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の生成過程について新しい知見を与えており、材料工学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。