

Eutectic (α -Fe₂Si₅, ϵ -FeSi) に現れる 3 層構造

瀧川靖雄*, 戸出真由美**, 大向雅人***, 野口 悟****, 黒澤 宏*****

A Three-Layer Structure Formed in Eutectic (α -Fe₂Si₅ and ϵ -FeSi)

Yasuo Takigawa*, Mayumi Tode**, Masato Ohmukai***, Satoru Noguchi****, Kou Kurosawa*****

Abstract

We melted stoichiometrically mixed (FeSi₂) Fe and Si powders in a tri-arc furnace in an argon atmosphere and allowed them to cool naturally to room temperature and obtained a eutectic crystal of ϵ -phase embedded in α -phase of iron silicide. We determined three kinds of layers: the grain size of ϵ -phase was more than 100 μm , about 50 μm and less than 1 μm . Only the first layer did not contain α -phase. The interfaces between the layers were so definite that the grain size was changed abruptly between the layers. When the crystal was annealed in vacuum at 1150 K for 70 h, the last two layers were transformed to β -FeSi₂ but the bottom layer containing only ϵ -phase was not changed by the thermal treatment.

KEYWORDS: iron silicide, arc furnace, eutectic crystal, layered structure

1.はじめに

β -FeSi₂ は熱電半導体として注目され発達してきた物質である[1-3]. ところが最近になって直接遷移型の半導体としての新しい物性が発見され[4], 半導体レーザー発振の可能性が期待されるようになってきた. Leong 等はシリコン pn 接合界面に鉄原子を高速打ち込み, これを熱処理することによって β -FeSi₂ 微粒子層活性層を作った. その結果 80K で β -FeSi₂ 微粒子層活性層から EL を初めて見いだした[5]. しかしながら打ち込み法では鉄が拡散する範囲は広く高品質の β -FeSi₂ 微粒子薄膜層を育成することは困難で, これ以上の温度での EL 発光は困難になっている. これに対して末益等は高温にした n 型シリコン基板上に鉄薄膜を MBE 法により堆積して, この上に n 型シリコンを堆積させ熱処理して島状の β -FeSi₂ 薄膜層にした. さらにこの上に p 型シリコン膜を堆積させた後に再度熱処理して島状から β -FeSi₂ 微粒子層を作製した. こうすることによって室温で EL 発光を実現している[6]. しかしながら, どちらもレーザー発振には至らない. この他にも chemical vapor deposition (CVD) [7], pulsed laser deposition (PLD) [8], solid-phase epitaxy (SPE) [9], RF sputtering [10] など, さまざまな方法が試みられているが, これらからは PL 発光のみであり, EL も観測されていない. もっと高品質の β -FeSi₂ 微粒子層の作成技術の開発が要求される.

β -FeSi₂ 微粒子層を様々な方法で作成する技術の開発は重要である. 新しい技術の開発によって行き詰まりを打開する可能性があるからである. われわれは鉄シリサイド微粒子膜作製をレーザーアブレーション法で開発する事を目指している. そのためにはレーザーアブレーション法に適したターゲッ

2002 年 4 月 2 日受理

* 大阪電気通信大学 大学院工学研究科 (連絡先 e-mail: takigawa@isc.osakac.ac.jp)

** 大阪電気通信大学 大学院工学研究科 総合電子工学専攻 博士課程 (前期)

*** 明石工業高等専門学校 電子工学科

**** 大阪府立大学 大学院工学研究科

***** 宮崎大学 大学院工学研究科

ト材料の開発が必要である。鉄単体をターゲットにして研究している例もあるが[8]、われわれは鉄シリサイドバルク結晶をターゲットにする方法を選んでいる。その理由は鉄シリサイドを分解して鉄とシリコンの原子に分解して基板上に同時に供給して基板上で $\beta\text{-FeSi}_2$ を再構築することの方が鉄をシリコン基板に蒸着して反応させるよりも低いエネルギーで $\beta\text{-FeSi}_2$ を成長させることが出来るからである。シリサイドバルク結晶の作製には鉄とシリコンを溶融して造るが、鉄の融点は 1535°C と非常に高温であるために、この温度で鉄と反応しない坩堝材料の選定は困難である。坩堝を必要としない溶融・反応法が望まれる。アーク溶融法はこの条件を備えているので好都合である。しかも運転・製作コストは極めて低い。今回、tri-arc 炉[11]で正規組成の $\beta\text{-FeSi}_2$ を作製すべく鉄粉末とシリコン粉末を溶融させて、eutectic 溶融体 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ 相のマトリクスの中にと $\varepsilon\text{-FeSi}$ 相が析出している composite) を作製した。走査電子顕微鏡(SEM)で評価した結果、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ 相と $\varepsilon\text{-FeSi}$ 相が 3 層構造を造っている部分が見つかった。本論文はその 3 層構造について述べたものである。

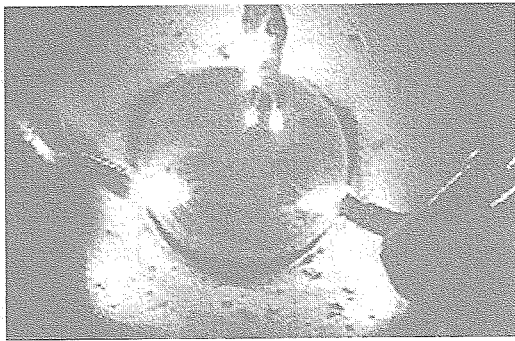


図 1. tri-arc で溶融している様子。tri-arc 炉の水冷の銅製ハース上で 3 本のアーク放電によって鉄とシリコンの混合粉末を溶融する。溶融時の目視観察では底面まで透明感があることから溶融・対流の深さは底面まで達していると思われる。

2. 試料の準備

$\beta\text{-FeSi}_2$ の正規組成比で鉄粉末（純度 5N, 高純度化学株式会社）とシリコン粉末（5N）を混合してペレットに整形したもの 10g を高純度アルゴン（1.5 気圧）で満たした、3 本の放電電極をもつ、tri-arc 炉に入れ、水冷の銅製ハース上でアーク溶融した。3 本のアーク放電によって試料を溶融する。このときハースを毎分 12 回転の速さで回転させて溶融を均一にする努力をした。この様子を図 1 に示した。溶融面は高温であるがハースに接触している低面は水温程度の室温である。そのために溶融しない層が底面に生じる。しかしながら、目視観察によると溶融時はほぼ底面まで透明感があることから溶融して対流している深さはほとんど底面まで達していると思われる。溶融時の溶融体の形は表面張力によって平球状で厚さが 6 mm 程度になった。溶融体面と底面とで急峻な温度勾配が発生している。一回の溶融ではハース面近傍が溶融しないので均一相を得るために 5 分間溶融したら、アーク溶融を止めて、試料の上下をひっくり返して未溶融部を上にして再度アーク溶融を行う。これを 5 回以上繰り返した。こうすることで溶融ペレット全体が均一相になることを XRD で確認した。こうしていったん均一相にした試料を、今回の実験では、一度もひっくり返すことなくさらに 2 時間アーク溶融を続けた。

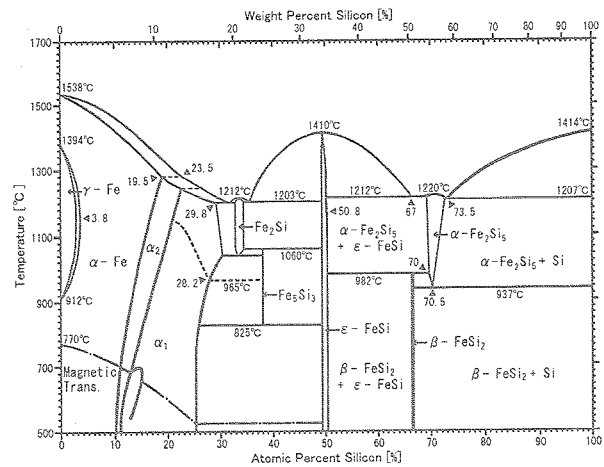


図 2. 鉄—シリコン系の相図 [7]。鉄とシリコンを 1:2 のモル比率で溶融して冷却固化すると、最初に得られる固相は eutectic 相 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ 相のマトリクス中に $\varepsilon\text{-FeSi}$ 相が析出している composite) である。 $\beta\text{-FeSi}_2$ 相は eutectic を熱処理することによって得られる。

長時間の熔融でも試料が蒸発することはなかったことから本鉄シリサイド熔融体は極めて蒸気圧の低い物質であることがわかる。得られたバルク試料を温度勾配方向に平行にダイヤモンドカッタで切り出してその面を粒径 1 μm のダイヤモンドスラリで湿式研磨して鏡面に仕上げ、本研究の観察試料とした。

3.実験

試料の一部を切り出して乳鉢で粉末にして XRD (RING Ultima, Rigaku)パターンを測定し組成観察をおこなった。さらに EPMA(EPMA-810s, Shimadzu)で表面の SEM 像と X 線像を撮って場所による組成の偏りを観察した。

4.結果と議論

図2に鉄-シリコン系の相図を示す [8]。これを見ると鉄とシリコンを 1 : 2 のモル比率で熔融して冷却固化すると、最初に得られる固相は eutectic 相である。これを eutectic 相以下の低温で熱処理すると $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ 相と $\varepsilon\text{-FeSi}$ 相が peritectoid 相反応を起こして $\beta\text{-FeSi}_2$ 相に相変化する。われわれの経験では 880 $^\circ\text{C}$ で 70 時間、真空中で熱処理すると $\beta\text{-FeSi}_2$ 単相に相変換することがわかっている。アーク熔融して取り出した試料の XRD 結果を図 3 に示す。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ 相と $\varepsilon\text{-FeSi}$ 相のスペクトルが現れている。

鏡面に磨いた面を SEM で観察したところ図 4 に見るように興味ある 3 層構造の部分が見つかった。図 4 の最下部 (第 1 層目) はハース面に接している面であり最上部 (第 3 層目) はアーク熔融面側である。写真の縦方向の長さは約 1 mm である。第 1 層目は長辺が 100 μm 程度の細長い構造が縦方向に

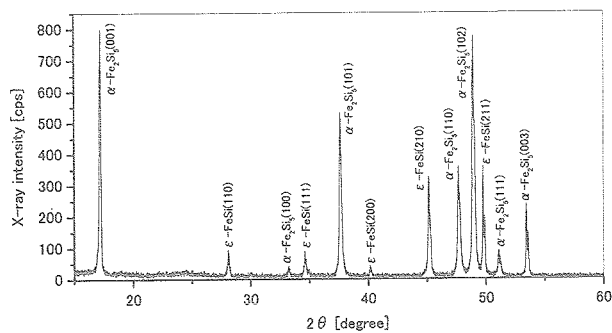


図 3. アーク熔融して得られた試料の粉末 X 線パターン。相図が示す通り eutectic 相 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ 相のマトリクス中に $\varepsilon\text{-FeSi}$ 相が析出する composite) が得られている。

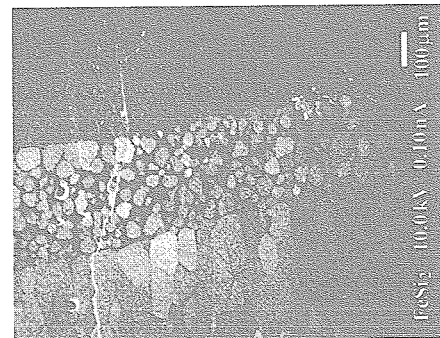
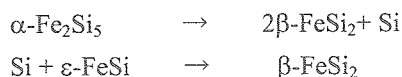


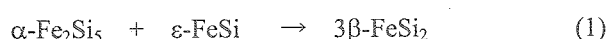
図 4. 3 層構造を示す SEM 像。画面の下側がハース側である。白い部分は $\varepsilon\text{-FeSi}$ 相で、黒い部分が $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ 相である。上部 2 層は eutectic を形成している。下部層は $\varepsilon\text{-FeSi}$ 単相である。

隙間無く整列して積み重なっている。その上に 50 μm 程度の大きさの白い粒子状構造が散らばって第 2 層目を形成している。第 2 層目の層の厚さは 300 μm 程度である。第 3 層目は 1 μm 以下の小さな白い斑点が散らばっている。ペレットのほとんどの体積は第 3 層の状態に占められている。この 3 層構造が存在するのはハース側のみである。3 層構造の境界は極めて明瞭であることに驚く。XRD の結果では $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ 相と $\varepsilon\text{-FeSi}$ 相との eutectic であるので、EPMA の電子線反射率の違いから写真上で両者を区別できる。電子線照射における電子線の反射率は軽い元素のシリコンよりも重い元素の鉄が高くなるので鉄の含有率の高い方が写真に明るく (白く) 写る。第 1 層目と第 2 層目の白い大きな粒子、および第 3 層目の白い小さな点状はそれぞれ $\varepsilon\text{-FeSi}$ 相であり、黒い部分は $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ 相である。図 5 は

試料を石英管に真空封管 (1×10^{-6} Torr) して 880°C で 70 時間熱処理した面の SEM 像である。第 1 層を除いてその他の層から白い部分が消えている。上部の黒い部分の XRD 組成の観察では、図 6 に示すように $\beta\text{-FeSi}_2$ 相だけになっていた。マトリクスの $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ 相と析出相の $\varepsilon\text{-FeSi}$ が peritectoid 反応によって $\beta\text{-FeSi}_2$ 相に相変化した。図 5 の黒い部分は $\beta\text{-FeSi}_2$ 相で、下部の白い部分は $\varepsilon\text{-FeSi}$ 相のまま残された部分である。この反応は次式によって起こる[13].



したがって



つまり、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ はシリコンを分離して自らは $\beta\text{-FeSi}_2$ 相になり、分離されたシリコン原子は固体内を移動して $\varepsilon\text{-FeSi}$ と結合して $\beta\text{-FeSi}_2$ 相を作る。熱処理温度の 880°C は $\beta\text{-FeSi}_2$ が安定に存在し、シリコン原子の移動度が極めて大きい温度領域である。アーク熔融液はほとんど底面まで透明に見えるのでハース接触面近傍まで熔融および対流が行われていると考えられる。しかしハース面が低温であることからハース面直上層は対流効果はないと考えて良い。

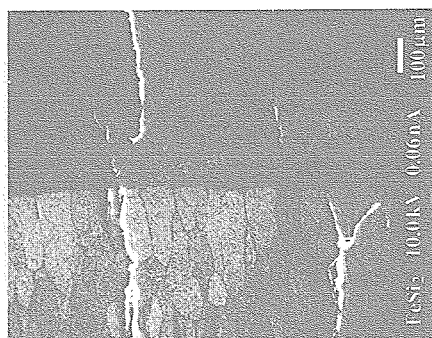


図 5. 試料を真空封管 (1×10^{-6} Torr) して 880°C で 70 時間熱処理した後の SEM 像。 $\varepsilon\text{-FeSi}$ 単相 (下部) と $\beta\text{-FeSi}_2$ 単相 (上部) の 2 層に相変化した。

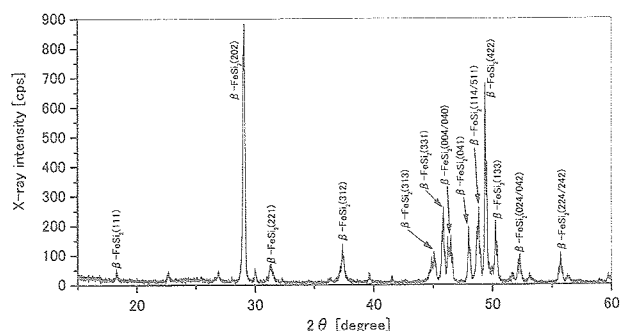


図 6. 第 2 層目と第 3 層目を含んだ部分を切り出して真空封管して 880°C で 70 時間熱処理した後の XRD パターン。 $\beta\text{-FeSi}_2$ 単相になった。

鉄の質量数はシリコンの質量数の 2 倍あるので 2 時間ものアーク熔融では重力によって重い鉄が沈み底面が高鉄濃度溶液層となる。その厚みは熔融対流と鉄の沈降との平衡状態で決まる。 $\varepsilon\text{-FeSi}$ 相の融点は 1410°C であり、eutectic 相の融点は 1212°C である。両者の融点には大きな差があることからアーク熔融を止めて冷却に向かうと $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ 液相のなかに $\varepsilon\text{-FeSi}$ 固相が先に析出する。ハース面直上では高鉄濃度溶液であるから $\varepsilon\text{-FeSi}$ 相の成長に好都合になっている。成長方向は温度勾配方向になることを写真が示している。第 2 層も $\varepsilon\text{-FeSi}$ 固相析出量が多く大粒径成長となっている。第 2 層の厚さは $300\ \mu\text{m}$ 程度である。第 1 層は $1\ \text{mm}$ 、第 3 層は $5\ \text{mm}$ 程度である。第 3 層は下層に比べて $\varepsilon\text{-FeSi}$ 成長粒径は小さくなっている。ここで興味深いことは 3 層構造の境界が極めてはっきりしていることである。なぜこのようにはっきりした境界がうまれるのかはここでは分からない。

eutectic 相を 880°C で 70 時間、真空封管熱処理すると、図 5 の SEM 写真に見るように、第 3 層と第

3層が同じ β -FeSi₂ 相になって2層構造に変化する。 β -FeSi₂ 相を造るには α -Fe₂Si₅ マトリクス相と ϵ -FeSi 析出相とが peritectoid 反応する必要があることを写真も示している。この反応結果は図6に示すように XRD によっても確かめた。しかしながら、鉄粉末とシリコン粉末の最初の秤量は1:2モル比であったことと、第1層が出来たことから、この β -FeSi₂ 相は XRD では検出できないアモルファスシリコンも析出している可能性がある。底面の ϵ -FeSi 面は熱処理後でも変化していないので ϵ -FeSi 単相になっていると考えて良い。

均一な β -FeSi₂ 相バルク結晶体を造るには ϵ -FeSi 単相層が出来ないように溶解時間や冷却速度に注意しなければならないし、あるいは無重力環境での溶解が必要になる。

5. 結論

tri-arc 炉で α -Fe₂Si₅ 相と ϵ -FeSi 相から成る eutectic 相の鉄シリサイドバルク結晶を作製した。これを熱処理すると α -Fe₂Si₅ 相と ϵ -FeSi 相が peritectoid 反応して β -FeSi₂ 相バルク結晶体に相変化することを明瞭に観察した。

重力の影響によって溶融体の底の部分で ϵ -FeSi 単相が成長することを見つけた。さらに明確な境界層によって分けられる3層構造を観測した。底の層は100 μ m 程度に粒子成長した ϵ -FeSi 相単相で構成されている。最上部層は α -Fe₂Si₅ 相と ϵ -FeSi 相から成る eutectic 相鉄シリサイド結晶である。この層の ϵ -FeSi 相析出粒子の大きさは1 μ m 程度であった。中央の層の厚みは300 μ m 程度の eutectic 相の鉄シリサイド結晶である。 ϵ -FeSi 相の粒径は50 μ m 程度であった。3層構造の境界面の明確さが現れるメカニズムは今後の問題として残された。

レーザーアブレーションのための β -FeSi₂ 相ターゲットを作製する場合には可能な限り ϵ -FeSi 相の粒径を小さくした eutectic 相から相変化させることが必要であり、3層構造の発生を防止することが重要である。

参考文献

- [1] T.Sakata, I.Nishida, Bull. Jpn. Inst. Met. ,15(1976)1.
- [2] I.Nishida, Phys. Rev. ,B7(1973)2710.
- [3] 西田勲夫, 上村欣一, "熱電半導体とその応用", 日刊工業新聞社, 昭和63年12月初版.
- [4] M.C.Bost, J.E.Mahan, J.Appl. Phys.,58(1985)2696.
- [5] D.Leong, M.Harry, K.J.Reeson, K.P.Hoomwood, Nature 387(1997)686.
- [6] T.Suemasu, Y.Negishi, K.Takakura, F.Hasegawa, Jpn. J.Appl. Phys. part2 39(2000)L1013.
- [7] M.Mukaida, I.Hiyama, T.Tsumoda, Y.Imai, Thin Solid Films 381(2001)262.
- [8] Z.Liu, M.Watanabe, M.Hanabusa, Thin Solid Films 381(2001)267.
- [9] T.Yoshitake, T.Nagamoto, K.Nagayama, Thin Solid Films 381(2001)236.
- [10] K.Okajima, H.Yamatsugu, C.Wen, M.Sudoh, K.Yamada, Thin Solid Films 381(2001)267.
- [11] S.Noguchi, K.Okuda, T.Fukushima, T.Takeuchi, A.Yamagishi, Physica B201(1994)99.
- [12] Thaddeus B. Massalski(Ed). "Binary Alloy Phase Diagrams, second edition", ASM(1992)1772.
- [13] I.Yamauchi, S.Ueyama, I.Ohnaka, Mater. Sci. Eng. ,A208(1996)101.