

薄膜 Si クラスレートの合成とその物性評価

Synthesis and characterization of Si clathrate thin films



岐阜大工 ○^(PC)大橋史隆, 岩井 義樹, 杉山 智哉, 野口 明宏, 永井 一輝, 服部 真嗣,
小倉 拓也, 姫野 呂人, 伴 隆幸, 久米 徹二, 佐々木重雄, 野々村 修一

Gifu Univ., ○^(PC)Fumitaka Ohashi, Y. Iwai, T. Sugiyama, H. Noguchi, K. Nagai, M. Hattori, T. Ogura,
R. Himeno, T. Ban, T. Kume, S. Sasaki, S. Nonomura

E-mail: f_ohashi@gifu-u.ac.jp

太陽電池の発電効率のさらなる向上には禁制帯幅の制御が可能な新規光吸収材料の開発が必要不可欠である。II 型 IV 族クラスレート (E_{136} , E: Si または Ge) は直接型半導体であり、その禁制帯幅は $E_g = 1.3 \sim 1.8$ eV で変化することから¹、太陽電池用新材料として期待出来る。Na 内包 Si クラスレートは Na を内包する Si ケージ ($Na@Si_{20}$, $Na@Si_{24}$, $Na@Si_{28}$) により構成され、I 型 (Na_8Si_{46} : $Na@Si_{20} \times 2 + Na@Si_{24} \times 6$) および II 型 (Na_xSi_{136} : $Na@Si_{20} \times 16 + Na@Si_{28} \times 8$, x: Na 内包量, $x=0 \sim 24$) が合成されている。Si クラスレートに内包される Na 原子はイオン化し、 Na_8Si_{46} は Na 内包量が一定 (8 個) で金属であるのに対し、 Na_xSi_{136} は合成後の熱処理等により Na 内包量が減少し、 $x=10$ 以下において半導体の性質を持つ。半導体 Na_xSi_{136} の太陽電池への応用が期待されるが、通常は Na_8Si_{46} および Na_xSi_{136} の粉末状混合物として合成されることから、デバイス化が困難である。本研究では、デバイスへの応用が可能な薄膜状 Si クラスレート膜の合成を目指し、各種基板上への膜状合成およびその構造評価を行った。

Na 内包 Si クラスレートは前駆体 NaSi (Zintl phase) の熱分解により合成される。Si 原料として Si(100)、Si(111) 基板およびガラス基板上に成膜した Si 膜を用いた。これらを Ar 雰囲気下、 $500 \sim 650^\circ\text{C}$ 、 $24 \sim 96$ h において熱処理を行い、NaSi 膜を合成した。NaSi 膜を真空下、 400°C 、3 h において熱処理を行い、Si クラスレート膜を合成した。Si クラスレートの構造と組成は、X 線回折法、エネルギー分散型 X 線分析法、ラマン散乱法により解析された。

Si(100) および (111) 基板を Na 蒸気と反応させることにより配向性のある NaSi の生成を確認した。図 1 は Si(100) および Si(111) 基板に合成した NaSi 膜の熱分解により生成した Si クラスレート膜の XRD パターンである。無配向の Si クラスレートがそれぞれ合成し、Si(100) 表面では Na_8Si_{46} 、Si(111) 表面では Na_xSi_{136} がそれぞれ単相合成していることが分かった。薄膜試料の物性についての詳細は、当日述べる予定である。

参考: 1) K. Moriguchi et al., Phys. Rev. B 62, 7138 (2000)

謝辞: 本研究は JST-ALCA の一環として行われました。

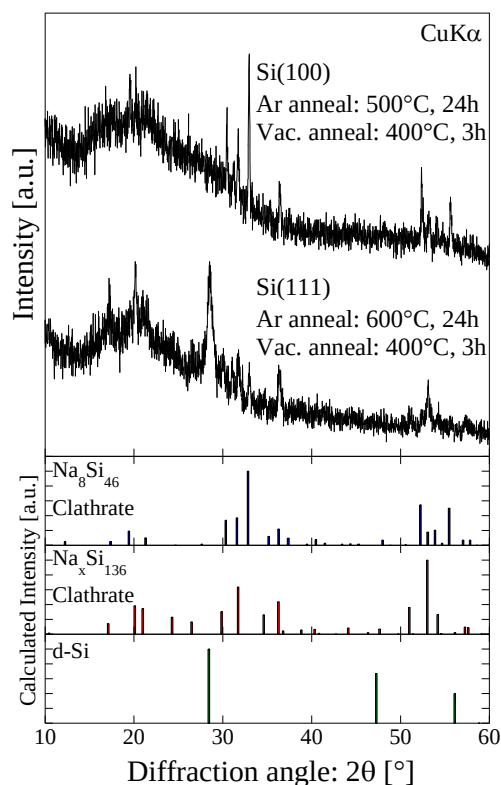


Figure 1: XRD patterns of Si clathrates grown on Si(100) and Si(111) substrates