

Na 内包 II 型 SiGe 合金クラスレートの合成と拡散反射法による評価

Synthesis of Na doped type II SiGe alloy clathrates and their characterizations
using diffuse reflection spectroscopy岐大工¹, ○大橋 史隆¹, 今井 承一¹, 姫野 呂人¹, 久米 徹二¹,伴 隆幸¹, 青木 正人¹, 野々村 修一¹Gifu Univ.¹, ○Fumitaka Ohashi¹, Shoichi Imai¹, Roto Himeno¹, Tetsuji Kume¹,Takayuki Ban¹, Masato Aoki¹, Shuichi Nonomura¹

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

太陽電池の高効率化が期待出来る新規光吸収材料として、我々は IV 族系クラスレートに注目している。IV 族系クラスレートは、Si もしくは Ge が形成する籠状の骨格を有する結晶であり、構成する籠構造の違いにより I 型(IV₄₆)、II 型(IV₁₃₆)などに分類される。通常、籠の内部にはアルカリ金属等の電氣的陽性な原子がゲストとして占有している。したがって室温において、ゲストのイオン化により電子が伝導帯に供給されることから、金属内包 IV 族クラスレートは金属的性質を示す。本研究で注目する Na 内包 II 型 IV 族クラスレート(Na_xIV₁₃₆; x = 0 - 24)は、合成後の処理により内包 Na 量を減少させ、半導体にすることが可能である。第一原理計算¹によると、II 型 SiGe 合金クラスレート(Si_{136-y}Ge_y)は、直接遷移型半導体であり Si と Ge 組成比により禁制帯幅が 1.3~1.8 eV の間で変化するとされている。このように Si_{136-y}Ge_y は新規光吸収材料として期待出来るが、Si_{136-y}Ge_y の合成はほとんど報告されておらず、その光物性は明らかになっていない。² 本発表では、粉末状の Na_xSi_{136-y}Ge_y の合成およびその Si/Ge 組成の決定を試みるとともに、光吸収スペクトルによるバンドギャップの評価を行った。

粉末状の Na_xSi_{136-y}Ge_y は出発材料の Si と Ge の仕込みモル比(Ge/(Si + Ge) = 0 - 20 %)を変化させて合成した前駆体 Na₄Si_{4-x}Ge_x (Zintl 相)の熱分解により合成される。熱処理条件は真空中(< 10⁻² Pa), 300 - 400 °C、3 - 12 h である。試料の結晶構造および光学的特性の評価は、X 線回折法(XRD)および拡散反射スペクトル (DRS) 測定により行った。

仕込みモル比(Ge/(Si + Ge) = 0 - 20 %)の異なる Na_xSi_{136-y}Ge_y について行った DRS 測定の結果を図 1 に示す。縦軸は、光吸収係数に対応しており、拡散反射率 R を Kubelka-Munk (K-M)変換して得られる。全てのスペクトルから共通して、1.0 eV 以下 (赤外線領域) の光子エネルギーにおいてフリーキャリア吸収が現れた。また、バンド端に起因する吸収の立ち上がりが見られ、1.0 - 2.0 eV において観測されている。今後、理論計算の結果との比較も行い、詳細な考察は当日報告する。

【参考文献】 1. Moriguchi et al., PRB **62** (2000) 7138.

2. 大橋他, 2012 年秋季応物, 14a-F6-4.

【謝 辞】 本研究は JST-ALCA プロジェクトの一貫として行われました。

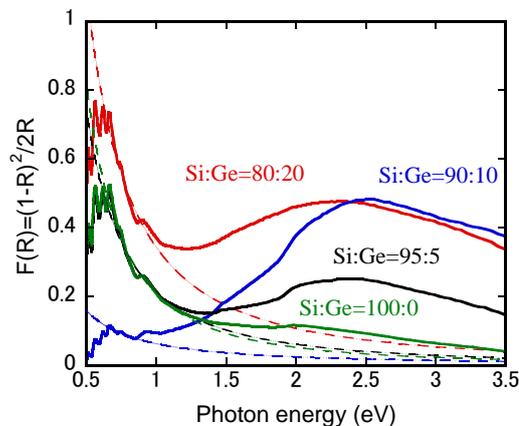


図 1, Si と Ge の仕込みモル比を変化させて合成した Na 内包 SiGe 合金クラスレートから得た K-M 変換後の拡散反射スペクトル