

Na 内包 II 型 Si クラスレート前駆体膜作製条件の最適化

Optimization of Preparation Conditions for Precursor Film of

Na doped Type II Si Clathrate

○野村 政貴、野口 明宏、阪上 真史、大橋 史隆、久米 徹二、伴 隆幸、野々村 修一 (岐大院工)

○ M. Nomura, A. Noguchi, M. Sakagami, F. Ohashi, T. Kume, T. Ban, S. Nonomura (Gifu Univ.)

E-mail: t3130027@edu.gifu-u.ac.jp

【背景・目的】 Na 内包 Si クラスレート (I 型: $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, II 型: $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ $x = 0 - 24$) は Si 原子によるかご状の枠組構造を持っている。 $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ は全てのかごの中に Na 原子をゲストとして内包しており、Na が電子を供給し金属的性質を示す。一方 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ は合成条件および後処理などにより、かごに内包される Na 量が増減し、Na 内包量が減少するに従い金属から半導体へと変化する。ゲストを内包しない Si_{136} は実験結果からエネルギーギャップが 1.9eV であり、理論計算から直接遷移型半導体であると報告されている[1]ことから、太陽電池の光吸収材料として期待できる。我々は太陽電池への応用を目的として $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の膜状合成に取り組んできた[2]。しかしながら、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の安定的な膜状合成条件は明らかになっていない。本研究は、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の膜状合成には、前駆体である NaSi 膜の作製が必要不可欠であると考え、NaSi 膜作製条件の最適化に取り組んだ。

【作製方法・評価】 Ar 雰囲気中において Ta りんぼ内に Na 小片を入れた Ta 製の小箱と Si 基板を配置する。このとき、Si 基板は Na 小片を入れた Ta 製小箱の上部から 5mm 上部および下部に離れた状態で水平に配置した。Ta りんぼをステンレス容器内に密閉し、熱処理として 580~620°C において 1 時間維持した後に徐冷することにより NaSi 膜を合成した。次に、NaSi 膜を取り出し真空中熱処理を 400°C、3 h 行うことにより、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 膜を作製した。作製した試料の評価は X 線回折 (XRD) 法、ラマン分光法、光学顕微鏡を用いて評価を行った。

【結果・考察】 Na に対し基板を上下に配置し NaSi 膜を合成した。図 1 は合成した NaSi 膜に対し真空熱処理を行い $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ へ変化した後の XRD パターンである。両試料ともに $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の XRD パターンが確認された。Na に対し基板を下側に配置し NaSi 膜を合成した場合は、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ に起因するピークが強く現れた。これは NaSi 膜作製時において、下部に配置した Si 基板は上部に配置した基板と比較して Na と強く反応性したと考えられる。この基板配置において、熱処理条件をさらに変化させ、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 膜の合成条件の最適化を行った。

【参考】 [1] K. Moriguchi et al., PRB 62, 7138 (2000)

[2] 大橋他, 第 74 回応用物理学会秋季

【謝辞】 本研究は JST-ALCA プロジェクトの一環として行われました。

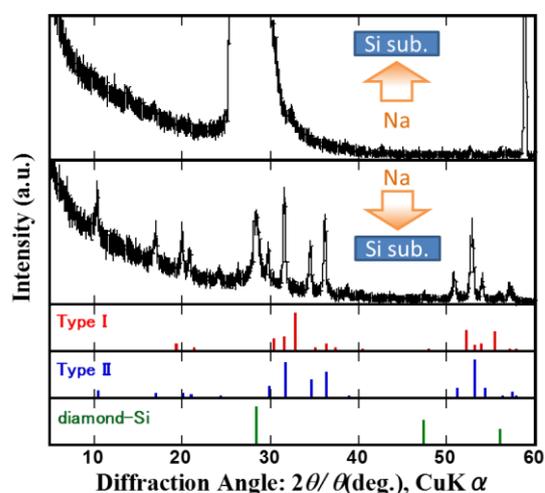


Figure 1: XRD patterns of $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ prepared from NaSi films grown with different Si substrate and Na lump layout