

Na 内包 II 型 Si クラスレート膜前駆体作製方法の模索

Optimization for synthesis of precursor of Na-doped type II Si clathrate films

岐阜大学, ° 阪上 真史, 伊藤 榛悟, 富士岡 友也, 大橋 史隆,

伴 隆幸, 久米 徹二, 野々村 修一

Gifu Univ., ° M. Sakagami, S. Ito, T. Fujioka, F. Ohashi,

T. Ban, T. Kume, S. Nonomura

E-mail: u3130018@edu.gifu-u.ac.jp

Na 内包 II 型 Si クラスレート ($\text{Na}_x\text{Si}_{136}$: $x=0\sim 24$) は Na 内包量が減少するに従い金属から半導体に変化する。Na 内包量が $x=0$ の場合には直接遷移半導体で、バンドギャップは $1.8\sim 2.0$ eV であると実験によって示されていることから、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ は太陽電池の新規光吸収材料としての応用が期待できる[1]。これまでに我々は出発原料として Si 基板を用いることにより、局所的ではあるが $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の膜状合成に成功した。また、前駆体である NaSi 膜の合成時の温度プロファイルにおいて 600°C からの降温速度を変化させることにより、合成物質がアモルファス相から $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ に変化する事を見出した[2]。しかしながら Na と Si 基板の十分な反応制御には至っていない。本研究では NaSi 膜の降温時の初期温度を 600°C から 700°C に変更し、より Na と Si が反応する環境において降温速度を制御し、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の膜状合成を試みた。

Ar 雰囲気中において Ta るつぼ内に Na 小片を入れた Ta 製の小箱と Si 基板を配置し、Ta るつぼをステンレス容器内に密閉する。その後熱処理として合成温度 700°C において 1 h 維持した後 $-20\sim -100^\circ\text{C/h}$ の速さで降温し、前駆体である NaSi 膜を合成した。次に NaSi 膜を真空雰囲気中において 400°C 、3 h で熱処理を行うことにより $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 膜を合成した。合成後の試料において超純水を用いて 10 分間超音波洗浄を行った。試料の評価として X 線回折(XRD) 法、ラマン分光法、光学顕微鏡を用いた。

図 1 は NaSi 膜作製の降温速度 -20°C/h および -100°C/h で作製した試料の薄膜法による XRD 測定結果である。 -20°C/h と比較して -100°C/h で作製した試料は $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ に起因するピーク強度が増加した。また、それぞれの試料において光学顕微鏡およびラマン分光法による評価から、帯状に合成された $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 膜が確認された。降温速度が速くなるに従い、より短時間で NaSi 膜が合成され、洗浄後に基板表面に残留する $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 膜が増加したと考えられる。詳細については当日発表する。

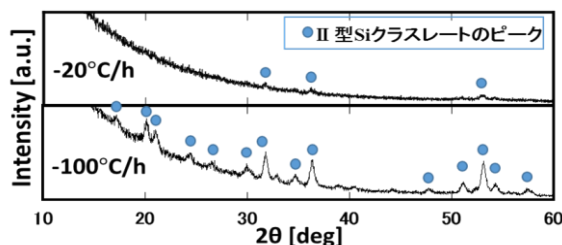


図 1:異なる降温速度により作製した $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 膜の薄膜法による XRD 測定結果 (上: -20°C/h , 下: -100°C/h)

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

[2] 野村他, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学 (2015), 13p-A25-3

【謝辞】 本研究は ALCA および科研費の助成を受けて行った。