

ゲストフリー II 型 Ge クラスレート膜の合成 II

Synthesis of thin film of guest free type II Ge clathrate (Ge₁₃₆) part II

岐大院工¹, 宮崎大工² ○(M2) 鈴木 渉太¹, 久米 徹二¹, 境 健太郎², Himanshu S. Jha¹,
大橋 史隆¹, 野々村 修一¹, 福山敦彦²

Gifu Univ.¹, Miyazaki Univ.², °Shota Suzuki¹, Tetsuji Kume¹, Kentaro Sakai², Himanshu S. Jha¹,
Fumitaka Ohashi¹, Shuichi Nonomura¹, Atsuhiko Fukuyama²

E-mail: v3127016@edu.gifu-u.ac.jp

Ge 原子のかご状フレームワーク構造を示す II 型 Ge クラスレートは、通常 Na 原子などをゲストとして内包し、その組成式は Na_xGe₁₃₆ ($x = 0 - 24$)で表される。ゲスト原子を取り除いたゲストフリーII 型 Ge クラスレート(Ge₁₃₆)は、バンドギャップが 1.3 eV の直接遷移型半導体であると理論予測され[1], 太陽電池用の新しい光吸収材料として期待されている。最近、応用上重要な薄膜状の Na_xGe₁₃₆ の合成に成功[2]したが、Na の除去 (ゲストフリー化) が課題として残されている。一方、粉末状のゲストフリーGe₁₃₆ の合成が、イオン液体(IL)を用いた手法により報告されている[3]。これまでに我々は、IL を用いて Ge 基板上に無配向の Ge₁₃₆ の合成に成功した[4]。本研究では、配向したゲストフリーGe₁₃₆ 薄膜を作製することを目的として、最適条件の検討を行った。

薄膜 Ge₁₃₆ の合成は、二段階の熱処理により行った。Ge(111)基板を Na 小片と触れないように密封容器内に配置し、Ar 雰囲気下で熱処理(400℃, 3 h)を行う。これにより前駆体である薄膜 NaGe が合成される。次に薄膜 NaGe を IL と共にガラス管に真空下で封じ込め、熱処理(320℃, 24 h)を行い、薄膜 Ge₁₃₆ 膜の作製を試みた。IL は DTAC (Dodecyl Trimethyl Ammonium Chloride)と AlCl₃ を混合加熱することにより作製され、加熱によって分解生成する HCl と NaGe の反応により、Ge₁₃₆ 膜が生成する。作製した試料は、X 線回折(XRD), ラマン分光法, 透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて評価した。

Fig.1 に Ge 基板上に得られた Ge₁₃₆ の XRD パターンを示す。特定の反射が強く観測され、配向性((111)配向)を示す Ge₁₃₆ が合成していることが確認できる。さらに強い配向性を示す Ge₁₃₆ の合成条件を探っている。断面 TEM 観察の結果と共に詳細を当日発表する。

参考文献

- [1] K. Moriguchi *et al.*, Phys. Rev. B **62**, 7138 (2000).
- [2] T. Kume *et al.*, CrystEngComm (2016) **18**, 5630 (2016).
- [3] A. M. Guloy *et al.*, Nature **443**, 320 (2006).
- [4] 鈴木他, 第 77 回応用物理学会 (2016) 15a-B3-5.

謝辞 本研究は先端的低炭素化技術開発(JCT-ALCA)プロジェクト, 科研費基盤(B)(17H03234)の一環として行われました。

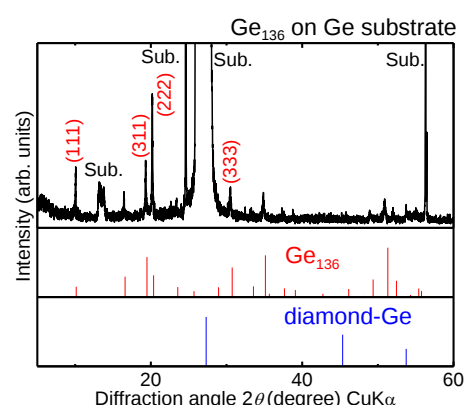


Fig. 1 XRD result of Ge₁₃₆ prepared on Ge(111) substrate.