

ゲストフリーSiGe クラスレートの合成

Synthesis of guest free SiGe clathrate

岐大院工, °(M1)山田 邦彦, 木野 拓也, Himanshu S. Jha, 久米 徹二,

Gifu Univ., °Kunihiko Yamada, Takuya Kino, Himanshu S. Jha, Tetsuji Kume

E-mail: w4526086@edu.gifu-u.ac.jp

II 型 SiGe 合金クラスレートは Si, Ge 原子がケージ状のフレームワークを形成し, Na などのアルカリ金属が各ケージ内部をゲスト原子として占有する構造をとり, $\text{Na}_x\text{Si}_{136-y}\text{Ge}_y$ ($0 \leq x \leq 24$) と表される, これまでに II 型 SiGe 合金クラスレートは合成されている[1]が, $x=0$ のゲストフリークラスレート ($\text{Si}_{136-y}\text{Ge}_y$) の合成は報告されていない。Si_{136-y}Ge_y は 1.3 eV から 1.9 eV の直接遷移型のバンドギャップを持つ半導体である。バンドギャップエネルギーが SiGe 組成比により制御可能であると第一原理計算より予想されている[2]ことから, IV 族元素による新しい光デバイス用材料として期待されている。本研究の目的は, ゲスト原子を含まない Si_{136-y}Ge_y の作製に挑戦し, 将来の薄膜化やデバイス応用のためのヒントを得ることである。

本研究ではまず, Si:Ge=1:9 の組成を持つクラスレートの実現を目指し, 以下の手順により試料作製を行った。まず Si, Ge, Na の組成比が 1:9:10 になるように混合し, Ar 雰囲気下 750 °C, 24 h の条件において熱処理を行い, 前駆体である Zintl 相化合物 NaSi_xGe_{1-x} を得た。NaSi_xGe_{1-x} に対し, イオン液体 (DTAC, AlCl₃) から発生する HCl との反応 (イオン液体中での 300~400 °C の加熱) [3]により, Si_{136-y}Ge_y の合成を試みた。得られた試料の粉末 XRD 測定結果を Fig. 1 に示す。ダイヤモンド構造 Ge (d-Ge), GeO₂ と共に, 格子定数 15.19Å の II 型クラスレートの生成を確認した。Ge₁₃₆, Si₁₃₆ の格子定数 (それぞれ 15.21Å[3], 14.64 Å[4]) と比較すると, 得られた格子定数がそれらの間にあり, II 型合金クラスレートの生成が確認できる。現在, 低い収率を向上するため, 最適な合成条件, 前駆体の H₂O との反応による合成についても検討を行っている。

[1] L. L. Baranowski *et al.*, J. Mater. Chem. **2**, 3231 (2014).

[2] K. Moriguchi, *et al.*, Phys. Rev. B **62**, 7138 (2000).

[3] A. M. Guloy *et al.*: Nature, **443**, 320 (2006).

[4] T. Ban *et al.*: J. Mater. Sci., **48**, 989 (2013).

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・基盤研究(B)(17H03234)の一環として行われました。

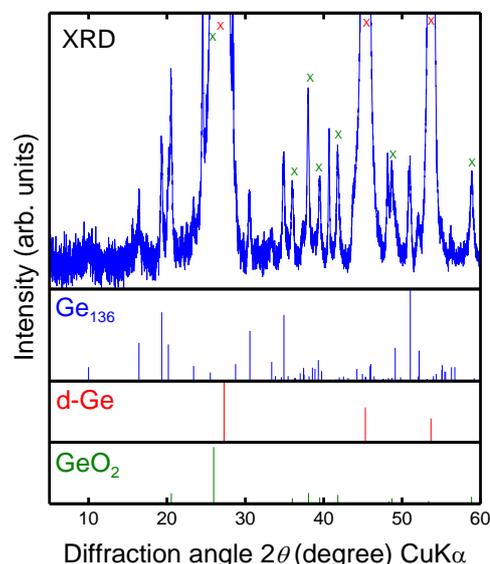


Fig. 1 Powder XRD result of Si_{136-y}Ge_y