

## II型 Si クラスレート膜の表面自然酸化過程

## Surface Oxidation of Na doped Type II Si Clathrate Film

岐阜大工<sup>1</sup>, 浅野友紀<sup>1</sup>, 浦野和俊<sup>1</sup>, 大橋 史隆<sup>1</sup>, 久米 徹二<sup>1</sup>, 伴 隆幸<sup>1</sup>, 野々村 修一<sup>1</sup>Gifu Univ.<sup>1</sup>, Tomoki Asano<sup>1</sup>, Kazutoshi Urano<sup>1</sup>,Fumitaka Ohashi<sup>1</sup>, Tetsuji Kume<sup>1</sup>, Takayuki Ban<sup>1</sup>, Shuichi Nonomura<sup>1</sup>

E-mail: v3130001@edu.gifu-u.ac.jp

Na 内包II型 Si クラスレート( $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ :  $x = 0 - 24$ )は、Si 原子の籠状構造が連なる結晶である。籠内にゲスト原子(Na)を含まないゲストフリー( $\text{Si}_{136}$ )状態では、禁制帯幅が約 1.9 eV の直接遷移型半導体であるとされ、光デバイス用新材料として期待されている。我々はこれまでに  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  の薄膜状合成技術を開発し、ヨウ素を用いた熱処理(ヨウ素処理)により内包 Na の低減を行ってきた。 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  膜表面には酸化膜の存在が認められたが、その詳しい形成過程は明らかになっていない[1]。本研究では、将来のデバイス作製において必要な知見となる  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  膜表面の自然酸化過程を赤外吸収分光により評価した。

$\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  膜は、Na と Si 基板を Ar 雰囲気下での熱処理(700°C, 1 h 維持, -100°C/h 降温)により合成した NaSi 膜を真空熱処理( $<10^{-2}$  Pa, 400°C, 3 h)することにより作製した。内包 Na の低減処理として、ヨウ素処理( $<10^{-1}$  Pa, 460°C, 5 h)を行った。その後 HF 処理(1 wt.%, 3min)を行い、表面酸化膜を除去した。表面酸化膜の形成は、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)を用いて評価した。また、比較のため、出発材料として用いている Si(111)基板を同様に測定した。

図 1 は HF 処理後の  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  膜および Si(111)基板の吸光度スペクトルから得られた、Si-O 結合( $1080\text{ cm}^{-1}$ )に起因するピーク強度の時間変化である。 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  膜および Si(111)基板ともに HF 処理から約 240 h 後まではピーク強度はほぼ一定であるのに対して、約 240 h 以降では増加し始め、約 20000 min 後においても増加し続けた。またそのときの増加スピードも  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  膜および Si(111)基板に大きな違いは見られなかった。 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  膜は Si(111)基板と同様に、HF 処理後約 240 h までは水素終端により酸化が抑制され、その後の自然酸化の速度についても Si(111)基板と同程度であることが分かった。

## 【参考文献】

[1] 浦野他, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東工大, (2016), 22a-P5-11.

【謝辞】 本研究は JSPS 科研費 JP16K21072 の助成を受けて行われました。

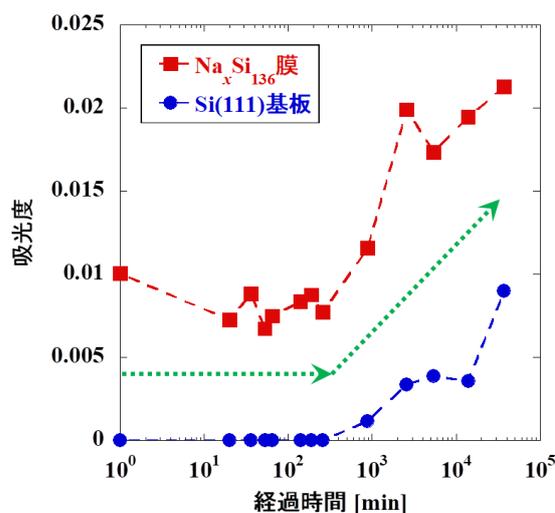


図 1: HF 処理後の  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  膜および Si(111)基板の吸光度スペクトルから得た Si-O 結合のピーク強度変化