

令和元年6月14日現在

機関番号：13701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K21072

研究課題名(和文) IV族クラスレート膜の新規合成方法の開発

研究課題名(英文) Development of film growth techniques of group IV clathrates

研究代表者

大橋 史隆(Ohashi, Fumitaka)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号：20613087

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：II型IV族クラスレートは、金属原子を内包可能なIV族原子のかご状構造を持ち、新規IV族系半導体として期待できる。これまで困難であった薄膜化を目指し、前駆体膜の合成に必要な、Na蒸気とIV族基板の反応過程の制御および、前駆体からクラスレート膜作製時の熱処理条件を変更し、合成膜の結晶構造の制御を試みた。また、それらの膜の詳細な物性評価に必要な技術として、透明基板であるサファイア基板上への合成も試みた。得られた膜をもとに光学および電気的物性評価を行い、半導体膜としての評価および応用の基礎的技術を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

IV族系半導体は毒性が低く、とりわけSiは比較的安価であることから、親環境材料として知られている。その新たな結晶構造として、II型クラスレートがある。これまでのダイヤモンド構造とは異なり、直接遷移型であり、バンドギャップが大きくなることが知られていることから、その応用が期待できる。本研究ではこれまで困難であったII型クラスレートの膜状合成技術と、評価技術を確立したことから、新規半導体材料としての応用に対し、重要な知見が得られたと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Type II clathrates based on group IV elements have atomic cage structures with the inclusion of metal atoms and have been arousing a great interest as new semiconductive materials. The materials have been synthesized as powdery structures, and therefore, it was difficult to conduct precise characterizations and fabrication of the devices. We carried out a controlled reaction between Na vapor and Si/Ge substrates to obtain the precursor film of the clathrates. In addition, subsequent annealing conditions for the formation of clathrate structures were also modified to control the growth of type I and type II structures. Si/Ge films were also used as starting materials to grow the clathrate films on sapphire substrates. The film growth techniques on transparent substrates enables precise characterizations as semiconductor films.

研究分野：半導体物性

キーワード：クラスレート 膜状合成 シリコン ゲルマニウム 光透過スペクトル

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) II型IV族クラスレートは、金属原子を内包可能なIV族原子のかご状構造を持ち、新規IV族系半導体として期待できるが、半導体としての評価やデバイス作製に必要な膜状合成が困難であった。近年我々のグループはNa蒸気とIV族基板を反応させ、II型IV族クラスレートの前駆体膜を作製し、それらを真空熱処理することによりIV族クラスレートの膜状合成に世界で初めて成功した。しかしながら、依然として前駆体膜合成時のIV族基板とNa蒸気の反応制御が困難であることが問題点としてあった。

(2) II型IV族クラスレートの膜状合成には出発材料兼基板としてSiもしくはGeウェハを用いていたことから、光透過スペクトルや電気伝導による評価が困難であった。

2. 研究の目的

- (1) 出発材料であるIV族基板と、Na蒸気を反応における前駆体膜合成の条件探索。
- (2) II型IV族クラスレート膜合成に必要な、前駆体膜の真空熱処理条件の探索。
- (3) サファイア基板に製膜したIV族膜を用いた合成条件の探索。
- (4) 出発材料をサファイア基板に合成したIV族クラスレート膜の光物性、電気物性評価。

3. 研究の方法

IV(111)族基板 Na 蒸気との反応においては、反応温度および時間を変化させるとともに、Na 蒸気源として、Na 小片とともに、NaH 粉末を用いた。また、サファイア基板にスパッタ法により Si もしくは Ge 薄膜を作製し、出発材料として用いた。試料の評価には、X 線回折法、ラマンスペクトル、走査型電子顕微鏡、エネルギー分散型 X 線分析、X 線光電子分光法、紫外・可視光透過分光法、フーリエ変換赤外分光法、Hall 効果測定を用いた。

4. 研究成果

(1) これまでの研究では、前駆体膜合成に用いられる Na 蒸気と Si(111)基板との反応には、通常 600°C 程度の高温が必要であった。600°C より高温を用いた熱処理では、反応が促進されるものの、主に粉末状クラスレートが合成されるのに対し、低温を用いた熱処理では、Na と Si との反応が不安定になり、アモルファス状の膜が形成された。また、熱処理後に残存する Na 小片の表面は、黒色の殻状物質に覆われていた。これは、Na に含まれる炭素系不純物や、熱処理雰囲気に含まれる酸素などが、影響していると考えられる。本研究では、これまでの Na 小片に加えて、NaH 粉末を用いた。これにより、熱処理中に NaH が分解され、還元雰囲気を形成することにより、安定な Na と Si との反応を目指した。図 1 は 550°C もしくは 560°C において NaH を用いて Si(111)基板と、Na 蒸気を反応させた試料の X 線回折パターンである。どちらの XRD パターンにおいても、前駆体である NaSi に起因するピークが確認できたことから、還元雰囲気により Na 蒸気と Si 基板の反応が安定し、前駆体合成温度が 600°C よりも低い温度においても NaSi 膜の形成が可能になったと考えられる。

(2) (1)において 550°C の熱処理により作製した前駆体膜を用いて、クラスレート膜の合成を目指し真空熱処理を行った。このときの真空熱処理条件として、400°C、3 h を用いた。NaSi 膜は真空熱処理時に熱分解し、Na が蒸気として排出されるとともに、クラスレート構造に変化する。このときの Na 蒸気圧が高い場合には、I 型、低い場合には II 型 Si クラスレートが形成されやすいとされている。本研究では、真空熱処理時に BN りつぼ中に NaSi 膜を配置し真空熱処理を行うことにより、Na 蒸気が排気されにくい環境にした。また、BN りつぼを用いない通常の真空熱処理条件と比較した。

図 2 は前駆体膜の BN りつぼ有無の違いによる真空熱処理後の XRD パターンである。BN りつぼがない場合には、II 型 Si クラスレートに起因する XRD パターンが得られたのに対し、BN りつぼを用いた場合には、I 型と II 型の混合膜の XRD パターンが得られた。これは、真空熱処理条件を変更することにより、合成する Si クラスレート膜の I 型、II 型の構

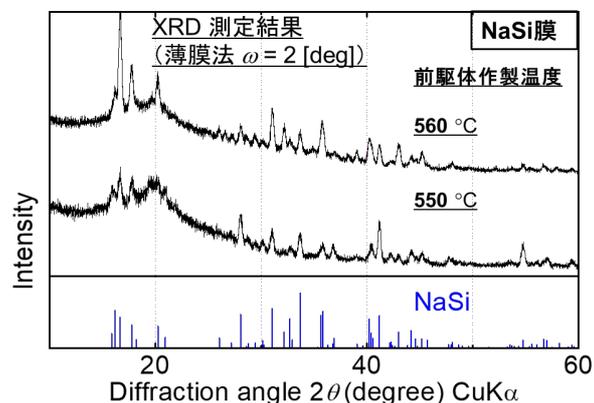


図 1 : NaH および Na 小片により合成した NaSi 膜の XRD パターン

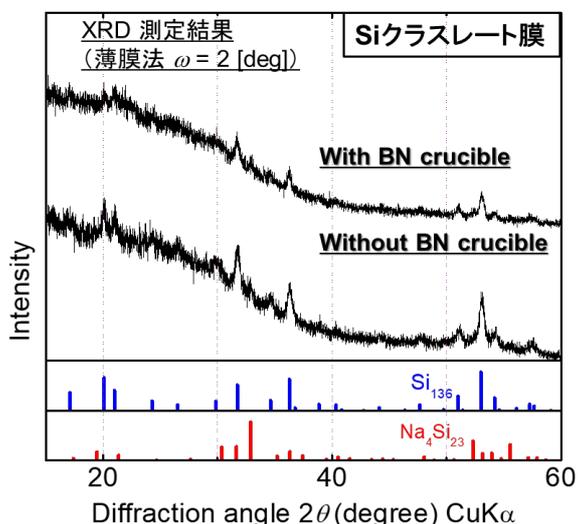


図 2 : BN りつぼ有り、無しで真空熱処理を行い合成した Si クラスレート膜の XRD パターン

造制御が可能であることを示唆している。

(3) サファイア基板上に Si および Ge 膜をスパッタ法により形成し、透明基板上へのクラスレート膜の合成を試みた。ラマンスペクトルによる評価から、Si 膜を用いた場合には、局所的に Si クラスレートに起因するピークが確認できたが、膜状合成は困難であった。これは、前駆体合成時の Na 蒸気とサファイア基板の反応が原因の一つと考えられる。今後基板の変更や、温度条件の変更が必要である。

Ge 膜を用いた場合においては、前駆体である NaGe の明確な XRD パターンは得られなかったものの、その後の真空熱処理により II 型 Ge クラスレートの膜状合成を確認した。また、膜の表面と、基板を通した膜の裏面からのラマンスペクトル評価から、Ge 膜内部においても II 型 Ge クラスレート膜の合成を確認した。

(4) (3)で得られたサファイア基板上に合成した II 型 Ge クラスレート膜を用いて、光透過スペクトル測定を行った。このとき、出発材料の Ge 膜の膜厚は、0.6, 0.7, 1.0 μm と変化させた。出発材料の膜厚の違いにともない、合成後の II 型 Ge クラスレート膜の膜厚も変化したと考えられる。図 3 は、異なる膜厚における II 型 Ge クラスレートの吸光度スペクトルである。光子エネルギーが 0.5 eV 以上において基礎吸収端に起因すると考えられるスペクトル形状が現れた。また、膜厚が薄くなるに従い、吸光度が減少した。光子エネルギーが 0.5 eV 以下においては、吸光度が増加したが、その吸光度も膜が薄くなるに従い低下した。0.5 eV 以下の吸収は、II 型 Ge クラスレートのかご構造中に内包される Na のイオン化によるフリーキャリア吸収だと考えられる。この吸光度と GaAs のフリーキャリア吸収の吸光度を比較したところ、キャリア濃度は、 $10^{18}\sim 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 程度と見積もられた。この値は、EDX や XPS により求められる組成比の検出限界以下であり、実際の EDX および XPS の測定結果と矛盾しない。また、真空熱処理時に内包される Na 原子が蒸気として Ge クラスレート膜から排出されており、出発材料である Ge 膜が薄い場合には、より Na 内包量が少ない II 型 Ge クラスレート膜が得られたことを示唆している。

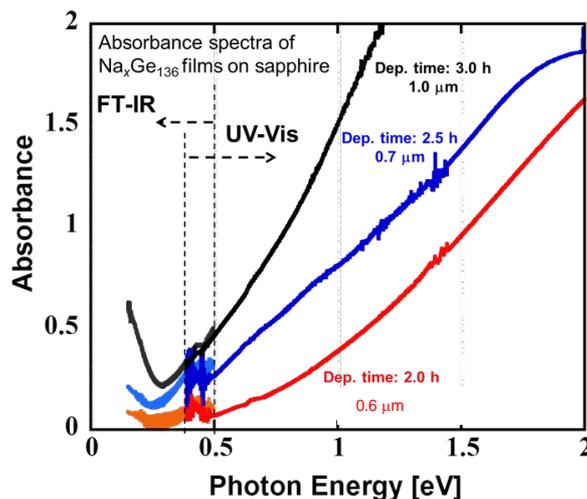


図 3 : サファイア基板に合成した II 型 Ge クラスレート膜の光透過スペクトル

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

1. Kentaro Sakai, Hiroataka Takeshita, Tomohiro Haraguchi, Hidetoshi Suzuki, [Fumitaka Ohashi](#), Tetsuji Kume, Atsuhiko Fukuyama, Shuichi Nonomura, Tetsuo Ikari, “Cross-sectional transmission electron microscope observation of Si clathrate thin films grown on Si(111) substrates”, *Thin Solid films*, Vol. 621, 32-35, (2017), doi: 10.1016/j.tsf.2016.11.019.
2. Tetsuji Kume, [Fumitaka Ohashi](#), Shuichi Nonomura, “Group IV clathrates for photovoltaic application”, *Japanese Journal of Applied Physics Progress Review*, Vol. 56 (2017) 05DA05, doi:10.7567/JJAP.56.05DA05.
3. Mitsuo Yamaga, Takumi Kishita, Tetsuji Kume, Koki Uehara, Masaki Nomura, [Fumitaka Ohashi](#), Takayuki Ban, Shuichi Nonomura, “Electron-Spin Resonance of Type II Si-Clathrate Thin Film for New Solar Cell Material”, 3rd International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials (ENEFM2015), Oct. 2016, pp 213-219, doi: 10.1007/978-3-319-45677-5_26.
4. Tetsuji Kume, [Fumitaka Ohashi](#), Kentaro Sakai, Atsuhiko Fukuyama, Motoharu Imai, Haruhiko Udono, Takayuki Bana, Hitoe Habuchi, Hidetoshi Suzuki, Tetsuo Ikari, Shigeo Sasaki, Shuichi Nonomura, “Thin film of guest-free type-II silicon clathrate on Si(111) wafer”, *Thin Solid Films*, Vol. 609, 30 June 2016, pp 30-34, doi: 10.1016/j.tsf.2016.03.056.
5. Tetsuji Kume, Takayuki Ban, [Fumitaka Ohashi](#), Himanshu S. Jha, Tomoya Sugiyama, Takuya Ogura, Shigeo Sasaki, Shuichi Nonomura, “A thin film of a type II Ge clathrate epitaxially grown on a Ge substrate”, *CrystEngComm*, Vol. 18, 12 June 2016, pp 5630-5638, doi: 10.1039/C6CE01148A.

[学会発表](計 10 件)

1. Himanshu Shekhar Jha, N. Sugii, [F. Ohashi](#), T. Kume, T. Mukai, T. Ban, S. Nonomura, “Growth of Type II Germanium Clathrate $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ Thin Films on Sapphire Substrates”, The 65th JSAP spring meeting 2018 March 17 - 20, 19p-F202-15.
2. Nanto Sugii, [Fumitaka Ohashi](#), Tetsuji Kume, Himanshu Shekhar Jha, Tetsuya Mukai, Hideya

- Makino, Kansei Suzuki, Shuichi Nonomura, “Growth of type II Ge clathrate on sapphire substrates”, 13-17 November 2017, 6TuPo.193.
3. 浅野 友紀, 浦野 和俊, 大橋 史隆, 久米 徹二, 伴 隆幸, 野々村 修一, “II型 Si クラスレート膜の表面自然酸化過程” 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 2017 年 09 月 5-8 日, 福岡, 福岡国際センター, 予稿集 8a-c11-8.
 4. 鈴木 渉太, 久米 徹二, 境 健太郎, Himanshu S Jha, 大橋 史隆, 野々村 修一, 福山 敦彦, “ゲストフリー 型 Ge クラスレート膜の合成”, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年 09 月 5-8 日, 福岡, 福岡国際センター, 予稿集 7p-PB4-5.
 5. 伊藤 榛悟, 浅野 友紀, 阪上 真史, 浦野 和俊, 富士岡 友也, 大橋 史隆, 久米 徹二, 伴 隆幸, 野々村 修一, “ $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 膜のデバイス化に向けた表面酸化膜形成過程と金属電極との接合特性の評価”, 第 14 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 2017 年 7 月 20-21 日, 愛知, 名古屋大学, N-16.
 6. 杉井 南斗, 大橋 史隆, 久米 徹二, ヒマンシュ シャカール ジャ, 向井 哲也, 鈴木 渉太, 牧野 秀哉, 野々村 修一, “透明基板上に合成した Na 内包 II 型 Ge クラスレート膜の光吸収”, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 14-17 日, 神奈川, パシフィコ横浜, 15p-P13-11.
 7. 鈴木 渉太, 久米 徹二, 大橋 史隆, 野々村 修一, “ゲストフリー 型 Ge クラスレート膜の合成”, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 09 月 13-16 日, 新潟, 朱鷺メッセ, 予稿集 15a-B3-5.
 8. 向井 哲也, 杉井 南斗, 大橋 史隆, 久米 徹二, シャカール ジャ ヒマンシュ, 野々村 修一, “Na 内包 II 型 Ge クラスレート膜の膜質向上における作製条件の探索”, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 09 月 13-16 日, 新潟, 朱鷺メッセ, 予稿集 15a-B3-4.
 9. 上阪 拓, 大橋 史隆, 久米 徹二, 野々村 修一, “Si クラスレート薄膜の新しい合成法: NaSi の熔融による前駆体膜作製”, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 09 月 13-16 日, 新潟, 朱鷺メッセ, 予稿集 15a-B3-2.
 10. 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, “Si クラスレート薄膜の新しい合成法: NaSi の熔融による前駆体膜作製”, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 09 月 13-16 日, 新潟, 朱鷺メッセ, 予稿集 15a-B3-1.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 久米 徹二

ローマ字氏名: Tetsuji Kume

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。