

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01825

研究課題名（和文）高効率太陽電池の創製に向けたシリコン系クラスレートの新規結晶育成法の確立

研究課題名（英文）Development of a novel crystal growth method for silicon-based clathrate aimed at high-efficiency solar cells

研究代表者

森戸 春彦（Morito, Haruhiko）

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：80463800

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：次世代の高効率太陽電池の創製を目指し、Siのカゴ状物質であるSiクラスレートのバルク結晶の開発を行った。本研究では、NaとSnの複合金属フラックスを用いて、Naを内包する高品質Siクラスレート単結晶の作製に成功した。さらに、異方的拡散制御法を駆使して、この単結晶からNaを抜去し、高品質な半導体Siクラスレート結晶を得ることができた。また、本研究で開発した複合金属フラックス法を駆使することで、多元素化したSiクラスレートの結晶成長にも成功し、半導体クラスレートの結晶創製システムを構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Siクラスレートは炭素フラーレンの類似物質であり、次世代の機能性材料として大きな期待が寄せられている。本研究課題では、Siクラスレートのバルク結晶を作製するための基本原理を確立した。本研究によりバルク結晶が得られたことで、Siクラスレートの学術研究が大きく進展するとともに、本物質のエレクトロニクス分野における産業応用への道が開かれた。ユビキタス元素であるSiにおいて新たな学術成果が得られたことで、資源制約や環境制約から脱却した持続可能な材料開発が期待される。

研究成果の概要（英文）：To create next-generation high-efficiency solar cells, we developed bulk crystals of Si clathrate, a cage-like structure material. In this study, we successfully produced high-quality single crystals of Na-encapsulated Si clathrate using a Na-Sn composite metal flux. Furthermore, by employing anisotropic diffusion control methods, we successfully removed Na from these single crystals, resulting in high-quality semiconductor Si clathrate crystals. Furthermore, by using the composite metal flux method developed in this study, we successfully grew the multi-elemental Si clathrate crystals and established a system for the creation of semiconductor clathrate crystals.

研究分野：結晶工学

キーワード：シリコン クラスレート 結晶育成 太陽電池

1. 研究開始当初の背景

本研究課題で研究対象としている「Si 単元素クラスレート」とは、図 1 の右端に示すように Si 原子のみで構成されたカゴ状物質で、炭素フラーレンの Si バージョンとして捉えられている。本物質は、その特異な空間構造を活かして、物質貯蔵材料や原子内包型の高機能デバイスとしての応用が期待されている。また、本物質は直接遷移型のバンドギャップを有することが第一原理計算により示され、次世代の太陽電池材料としても注目されている (G. B. Adams *et al.*, *Phys. Rev. B*, 49 (1994) 8048.)。本物質の構成元素である Si は資源制約もなく環境調和性にも優れていることから、Si 単元素クラスレートの開発には学术界からも産業界からも大きな期待が寄せられている。しかし、現状では本物質を材料に用いた太陽電池や機能性デバイスは実用化されていない。その最大の要因は、デバイス応用には欠かせないバルク結晶の作製手法が、本物質に関しては未だに確立されていない点にある。

従来、Si 単元素クラスレートは、Na を内包した Si クラスレート (Na-Si クラスレート) から Na を引き抜くことで作製されている。しかし、前駆体である Na-Si クラスレートは Zintl 相として知られる  $\text{Na}_4\text{Si}_4$  化合物を固相の状態熱分解することで合成されるため、微細な粉末状の試料しか得られない。微粉末試料の前駆体を用いて作製された Si 単元素クラスレートは自ずと微細な粉末状試料になってしまう。従来の熱分解原理に基づいた合成手法では、デバイス応用に適した Si 単元素クラスレートの高品質バルク結晶を作製することは極めて困難であった。

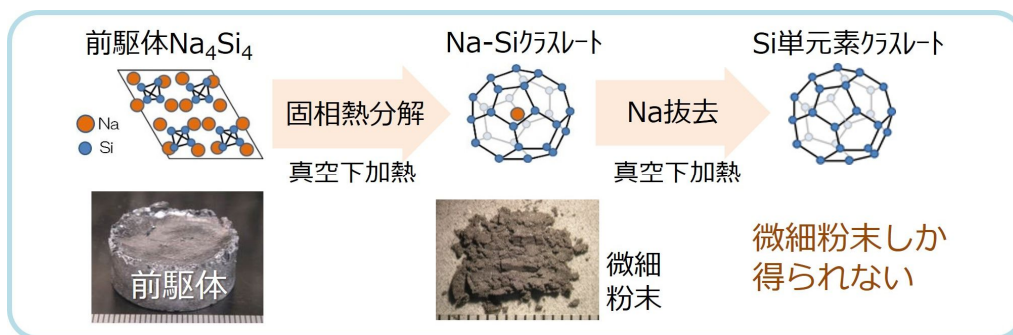


図 1 Si 単元素クラスレートの従来の合成方法

Si 単元素クラスレートの新しい結晶育成法が切望される中、我々のグループでは、Na と Sn をフラックスとして用いることで前駆体の Na-Si クラスレートの単結晶を育成することに成功した (H. Morito *et al.*, *J. Crystal Growth*, 450 (2016) 164)。この手法では、Na-Sn フラックス中に  $\text{Na}_4\text{Si}_4$  化合物を溶解させ、出発原料となる Na-Si-Sn 溶液を作製する。この混合溶液から Na を蒸発させて溶液組成を変調させることで、Na-Si クラスレートを晶出させる。これまでに、Na の蒸発速度や加熱温度などの合成条件を厳密に制御することで、図 2 に示すようにクラスター構造の異なる I 型と II 型の高品質単結晶を選択的に成長させることに成功した (H. Morito *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, 18 (2018) 351)。Na-Si クラスレートのバルク単結晶が得られたことから、従来の真空下加熱によって Na 抜去を試みたが、結晶が大きいがゆえに結晶内部から均一に Na が抜けず、多結晶化や欠陥の生成、さらには Na の大幅な残留が起こり、Si 単元素クラスレートのバルク単結晶を得ることはできなかった。Si 単元素クラスレートのバルク結晶を作製するためには、従来の熱的な Na 抜去に代わる新しい技術が求められていた。そこで本研究では、産総研の藤岡正弥氏が開発した「異方的拡散制御法」に着目した。本手法では、ナノフレームワーク化合物における原子の結合力の差を利用して特定のイオンのみを拡散することができる。本手法を活用することで、共有結合で強固に連なった Si ナノフレームワークの中から Na のみを拡散抜去できるのではないかと着想した。本研究課題では、異方的拡散制御法を用いて Na-Si クラスレートから Na を拡散抜去し、半導体 Si 単元素クラスレートの創製に取り組んだ。

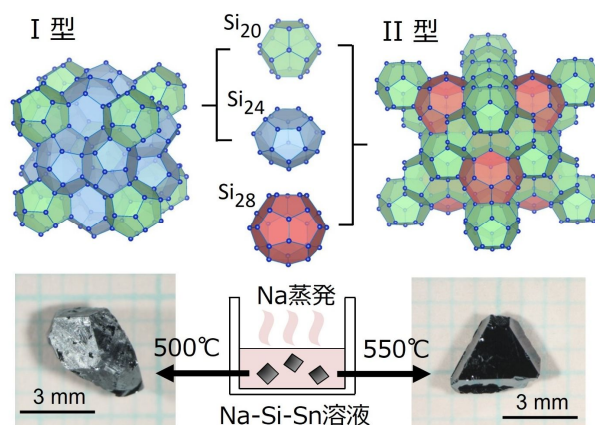


図 2 I 型および II 型の Na-Si クラスレートの結晶構造と Na-Si-Sn 溶液を用いた結晶育成法の概要図、本手法によって得られた Na-Si クラスレート単結晶の写真

また、本研究では高効率太陽電池の創製に向けて、半導体 Si クラスレートの結晶育成にも注力した。Si クラスレートでは Si クラスタ中の Si を周期表 13 族の Al や Ga で置換することで、内包原子との電荷補償が起こり半導体化することが知られている (F. Sui *et al.*, *Chem. Mater.* 27 (2015) 2812.)。しかし従来の合成法では、450 前後の狭い温度範囲で  $10^{-2}$  Pa 以下の高真空下でしか合成することができないため、合成条件が限定的で元素置換やクラスター構造の制御が困難であった。本研究で提案する Na と Sn の複合金属フラックス法では、フラックス中に元素を溶解することで任意のクラスレートを合成することができる。さらに、合成温度範囲も 400 ~ 700 と従来法に比べ格段に広がったことや容器内雰囲気も常圧で結晶育成できることから、元素置換やクラスター構造を合成条件によって制御できるようになった。本研究課題では、Na と Sn の複合金属フラックス法を用いて、Si クラスレートの元素置換を行うとともに、結晶が成長する最適な条件を明らかにして、半導体 Si クラスレート単結晶の創製に挑む。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、高効率太陽電池の創製に向けて、半導体 Si 単元素クラスレートのバルク単結晶を実現することを目的とする。さらに、複合金属フラックス法を用いて新規半導体クラスレート結晶の創製を目指す。

## 3. 研究の方法

Si 単元素クラスレートのバルク結晶を実現するために、Na-Si クラスレートから Na を抜去する技術として、産総研の藤岡正弥氏が開発した「異方的拡散制御法 (S. Iwasaki, M. Fujioka *et al.*, *Adv. Mater.* 34 (2022) 2106754.)」を適用する (図 3)。また、本研究ではバルク結晶の創製を目指すため、前駆体となる Na-Si クラスレート単結晶の大型化を試みる。本手法では Na-Si-Sn 溶液から Na が蒸発することにより Na-Si クラスレートの結晶が成長するが、そのクラスター形成メカニズムは未だにわかっていない。特に溶液中の Sn の役割を明らかにする必要があるため、本研究では In や Sb などの低融点金属を加えた溶液を用いて、これら元素が Na-Si クラスレートの結晶成長に及ぼす影響を調査した。さらに、Na 系複合金属フラックスを用いて、ゲスト原子や Si ケージの一部を置換した新規クラスレートの合成を試みた。

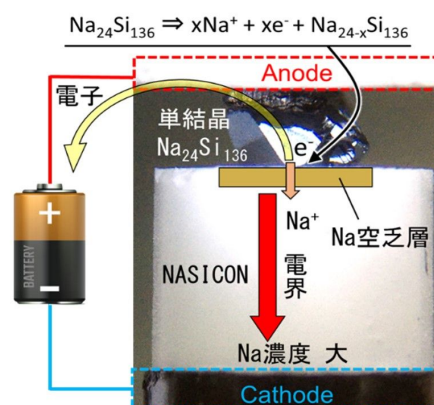


図 3 異方的拡散制御法を用いた Na-Si クラスレートからの Na 抜去システム

## 4. 研究成果

従来、Na-Si クラスレートから Na を抜去する方法として、真空下加熱による Na 蒸発が適用されてきた。そこで、Na-Sn 複合金属フラックスを用いて作製された Na-Si クラスレート単結晶に対しても、真空加熱を試みたところ、図 4(a)に示されるように、結晶表面にクラックが形成されたり、炭酸ナトリウムと思われる白い不純物が析出したり、結晶内部の Na を完全に取り除くことはできなかった。そこで、異方的拡散制御法により Na の拡散を試みたところ、図 4(b)に示すように、不純物やクラック等を形成せずに Na を除去することに成功した。組成分析を行ったところ結晶内部からも均一に Na が除去されていることが明らかになり、Na 除去前の組成が  $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$  であったのに対し、Na 除去後は  $\text{Na}_{2.4}\text{Si}_{136}$  まで Na が減少していた。また、Na 除去前後で電気抵抗測定を行った結果、Na 除去前は金属的な電気伝導を示していたのに対し、Na 除去後 ( $x = 3.2$  の試料) は半導体的な挙動を示すことが確認された。さらに、Na 拡散層を NASICON から高圧アニール処理したゼオライトに変更したところ、93% の Na を除去することに成功した。

Na-Si クラスレートの Na 拡散機構をさらに詳細に明らかにするために、茨城大の小峰啓史氏とともに DFT 計算により Si クラスタにおける Si 欠損の影響を調べた。Si クラスタに欠損がない場合は活性化エネルギーが 1 eV を越えるため Na の拡散は難しいが、欠損を考慮すると活性化エネルギーが 0.3 eV 以下に減少し、450°C でも十分に拡散可能な状態が得られる。この結果より、Na-Si クラスレートからの Na 拡散除去には Si クラスタの欠損が必要であることが示唆された。

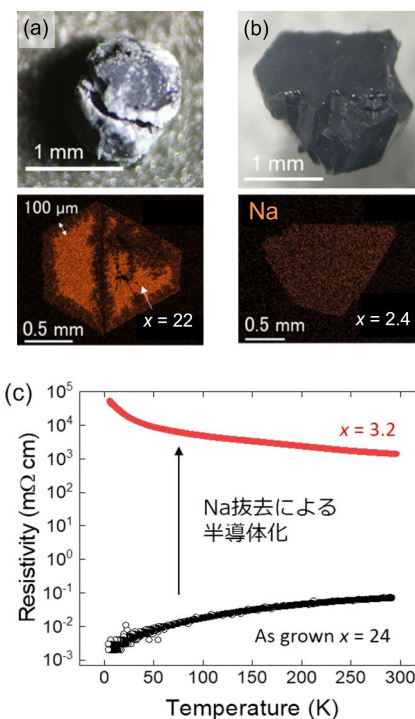


図 4 (a)真空加熱後および(b)拡散法による Na 抜去後の  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  クラスレート結晶、(c)Na 抜去前後における  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  の電気抵抗の温度依存性



上記の異方的拡散制御法では、原理的には結晶サイズに制限はなく、大きな結晶に対しても Na の除去が可能である。そこで太陽電池用 Si 単元素クラスレートの大型単結晶創製に向けて、その前駆体となる Na-Si クラスレートの大型単結晶の育成に取り組んだ。本研究課題の当初、Na-Si-Sn 複合金属溶液からの Na-Si クラスレート結晶の引き上げを考案していた。実際に単結晶引き上げ装置を立ち上げて結晶の作製に取り組んだが、Na-Sn 二元系化合物の析出や種結晶の溶解、酸化膜の生成などが課題となり、効率的に結晶を育成することはできなかった。これまでに種結晶成長 (H. Morito *et al.*, *Crystals*, 11 (2021) 808.) には成功していることから Na-Si クラスレートの結晶成長には種結晶が有効であることは実証されているが、種結晶を有効に活用するためには、本手法におけるフラックスの効果をさらに詳細に調べる必要がある。これまでは Na と Sn の複合化により Na-Si クラスレートの単結晶を育成しているが、フラックス中における Sn の効果が詳細にはわかっていない。そこで、Sn の効果をより詳細に調べるために、In や Sb などの他の低融点金属と比較することで Sn の効果を明らかにする。本研究では、Na に加えて、Sn、In、Sb、Bi が Na-Si クラスレートの生成や結晶成長に及ぼす影響を調べた。その結果、Sn と In では Na-Si クラスレートの単結晶が得られたのに対し、Sb と Bi を用いた場合には Na-Si クラスレートの単結晶は得られなかった。Sb と Bi を Na フラックスに加えた場合には、加熱による Na の蒸発が極端に抑えられていた。加熱後の試料についてフラックス成分を除去しない状態で Ar 雰囲気中で XRD 測定を行ったところ、試料中には  $\text{Na}_3\text{Sb}$  や  $\text{Na}_3\text{Bi}$  などの Na 組成が多い化合物が生成していることが明らかになった。Sn を用いて結晶を作製した際には、 $\text{Na}_9\text{Sn}_4$  の Na が多い組成の溶液から Na を蒸発させて結晶を作製すると、加熱後の試料中には  $\text{Na}_4\text{Sn}_4$  などの加熱前の試料よりも Na が少ない化合物が生成する。それに対し、Sb と Bi では加熱前よりも Na が多い化合物が生成していたことから溶液中の Na が Sb や Bi と反応することで化合物が安定になり、それ以上 Na の蒸発が起こらなかったと考えられる。その結果、溶液中の Na 濃度が減少せずに Na-Si クラスレートが生成しなかったと推察した。以上の結果から、Na フラックスと複合化する元素は Na との安定な化合物を生成しない元素である必要があることが明らかになった。それに対し、Sn と In を Na フラックスに加えて結晶育成した際には、Na-Si クラスレートの単結晶が成長した。しかし、In を用いて結晶育成した際には、図 5 に示すように結晶表面に凹凸ができていた。この原因として、フラックス中への  $\text{Na}_4\text{Si}_4$  の溶解度が関係していることが示唆された。Sn を用いて結晶育成した際には、加熱後の試料はフラックスも原料である  $\text{Na}_4\text{Si}_4$  も完全に溶けている状態であるのに対し、In を用いて結晶育成した際には、試料が完全に溶解せずにいびつな形状になっていた。Na-In フラックス中に  $\text{Na}_4\text{Si}_4$  が溶解しきれずに、これら化合物が結晶成長を阻害していた可能性が高い。以上の結果から、Na-Si クラスレートの結晶を育成する際の適切なフラックス設計指針として、Na と安定な化合物を作らないことと、 $\text{Na}_4\text{Si}_4$  化合物を十分に溶解することが重要であることが示された。

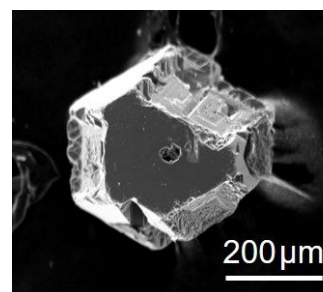


図 5 Na-In フラックスを用いて作製された Na-Si クラスレート結晶の SEM 写真

本研究課題では、Na-Sn フラックス法を用いて半導体クラスレートの結晶育成も行った。Si クラスレートでは内包元素とケージ元素の電荷補償によって半導体になることが知られており、 $\text{A}_8\text{Ga}_8\text{Si}_{38}$  ( $A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$ ) などの多元系 Si クラスレートが半導体になることが計算により予測されている (Y. Imai, M. Imai, *J. Alloy Compd.*, 509 (2011) 3924.)。我々のグループにおいても Si の一部を Ga に置換した  $\text{Na}_8\text{Ga}_6\text{Si}_{40}$  を作製することに成功しており、Ga 量によって電子状態が変化することを明らかにした (H. Urushiyama, H. Morito *et al.*, *RSC Adv.*, 8 (2018) 40505.)。本研究課題では、半導体クラスレートになることが予測されている  $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{38}$  クラスレートの結晶育成を試みた。フラックスとして  $\text{Na}_9\text{Sn}_4$  化合物を、原料として  $\text{NaAlSi}$  化合物を予め合成し、これら混合体を加熱することで Na を蒸発させた。 $\text{Na}_4\text{Si}_4$  化合物は 450 ~ 600 の範囲で Na-Sn フラックスに溶解していたが、 $\text{NaAlSi}$  化合物は 600 以上でないと溶解しないことが明らかになった。その結果、600 以上で約 0.5 mm サイズの Na-Al-Si クラスレートの単結晶が得られた。組成分析と結晶構造解析の結果、Al の組成が半導体となる組成である  $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{38}$  よりも少ないことが明らかになった。Na と Al の組成が一致することで電荷補償により半導体化するため、今回得られた結晶では Al が少ないことで Na からの電子の供給が余り、金属的な伝導を示したと考えられる。今後は、フラックス組成や結晶育成温度、Na の蒸発条件などを制御することで、半導体  $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{38}$  クラスレートの合成を試みる。また、本研究を通して内包元素の置換を試みていたところ、Na-Ba-Si 三元系において新規のクラスレートを合成することに成功した。これまでに Na-Ba-Si 三元系において、超伝導を示す  $(\text{Na}, \text{Ba})_8\text{Si}_{46}$  が報告されている (H. Kawaji *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 74 (1995) 1427)。本物質の結晶構造は I 型であるが、II 型に関しては 1 件の合成の報告例 (T. Rachi *et al.* *Chem. Phys. Lett.* 409 (2005) 48) しかなく、また、報告されている相も Na の占有率が低く半導体的な特性を示していた。我々のグループでは、Na-Sn フラックス法によって II 型の  $(\text{Na}, \text{Ba})_{24}\text{Si}_{136}$  クラスレートの単結晶を作製することに成功した。本研究課題では、この Na-Ba-Si クラスレートの結晶育成条件を最適化することで物性評価が可能なサイズの単結晶を作製し、本物質の電気的特性を明らかにすることを目的とした。本研究では、フラックス原料として、

$\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$  と  $\text{Na}_9\text{Sn}_4$  の 2 種類を用いて、Ba と Si の原料として  $\text{Na}_2\text{BaSi}_4$  化合物を用意した。これら原料を加熱して Na 蒸発により結晶を育成した結果、550 ~ 650 で II 型が、700 で I 型の Na-Ba-Si クラスレートの単結晶が得られた。また、Na 量が多い Na-Sn フラックスを用いることで結晶が大きくなる傾向が見られた。本研究では、 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$  と  $\text{Na}_9\text{Sn}_4$  のそれぞれのフラックスを用いて作製された II 型の単結晶について X 線回折を用いて構造を解析した結果、 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$  を用いて得られた単結晶では、 $\text{Si}_{20}$  ケージは Na で占有されていたのに対し、 $\text{Si}_{28}$  ケージは Ba が 93%、Na が 7% 含まれていることが明らかになった。それに対し、 $\text{Na}_9\text{Sn}_4$  をフラックスに用いた結晶では、 $\text{Si}_{20}$  が Na で占有されているのは同じであったが、 $\text{Si}_{28}$  ケージには Ba のみが 96% 含まれており、残りは空孔になっていることが示唆された。フラックス組成を制御することにより Na と Ba の占有率を変調できることが示唆された。また、本研究により得られた I 型と II 型の単結晶に対して電気抵抗測定を行った結果、I 型では 2.3 K で超伝導転移が観測されたのに対し、II 型では超伝導転移は観測されず金属的な電気伝導を示した。I 型においては Na 含有量が多いほど超伝導転移が減少することが明らかになった。II 型に関しては半導体的な特性も報告されていたことから、本質的な物性を解明するために、軟 X 線分光や第一原理計算による DOS 解析を行った。その結果、いずれも金属的な電子状態であることが明らかになり、本研究における物性測定の結果と合致した。さらに、II 型の Na-Ba-Si クラスレートに関しては、 $\text{Si}_{20}$  ケージ内の Na の占有率が低くなるにつれて半導体に近づくことが第一原理計算により示された。今後は、ゲスト元素置換や Si ケージ制御により太陽電池に適した半導体クラスレートの創製を目指す。

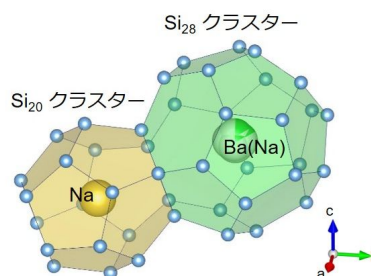


図 6 Na-Sn フラックスを用いて作製された  $(\text{Na,Ba})_{24}\text{Si}_{136}$  クラスレートの結晶構造の一部 (結晶構造描写：VESTA, K.Momma,F. Izumi, 2011)

本研究課題では、異方的拡散制御法により Na-Si クラスレートの単結晶から Na を引き抜くことに成功した。現時点において、Na を完全に引き抜くまでには至っていないが、条件を最適化することで原理的には完全に Na が引き抜けると想定している。また、本手法では結晶の大きさに制限はないことから、今後はデバイス応用に向けた大型バルク単結晶の創製に挑戦する。本研究において、多元系系の半導体 Si クラスレートの結晶成長にも成功しており、太陽電池などのデバイス応用への展開が期待される。本研究課題では、その礎となるフラックス結晶成長の基本原理を確立した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Haruhiko Morito, Kohei Futami, Kozo Fujiwara	4. 巻 12
2. 論文標題 Effect of Na-Sn Flux on the Growth of Type I Na <sub>8</sub> Si <sub>46</sub> Clathrate Crystals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 837(1-8)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/cryst12060837	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 森戸春彦	4. 巻 49
2. 論文標題 金属フラックスを用いたSi系クラスレートの単結晶育成手法の開発	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本結晶成長学会誌	6. 最初と最後の頁 49-2-01
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.19009/jjacg.49-2-01	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Iwasaki Suguru, Morito Haruhiko, Komine Takashi, Morita Kazuki, Shibuya Taizo, Nishii Junji, Fujioka Masaya	4. 巻 34
2. 論文標題 A Novel Technique for Controlling Anisotropic Ion Diffusion: Bulk Single Crystalline Metallic Silicon Clathrate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2106754 ~ 2106754
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adma.202106754	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Iwasaki Suguru, Morito Haruhiko, Hoshino Mihiro, Nishii Junji, Fujioka Masaya	4. 巻 324
2. 論文標題 93at.% of Na extraction from a Na <sub>24</sub> Si <sub>136</sub> single crystal via anisotropic ion diffusion control method	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 124082 ~ 124082
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jssc.2023.124082	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 森戸春彦、岩崎秀、藤岡正弥、藤原航三
2. 発表標題 熱分解法によるNa-Siクラスレートの生成条件の検討
3. 学会等名 日本金属学会第171回秋期講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩崎秀、小峰啓史、森田一軌、澁谷泰蔵、森戸春彦、藤岡正弥
2. 発表標題 Type-II Na-SiクラスレートにおけるNaイオンの拡散機構解明
3. 学会等名 日本金属学会第171回秋期講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森戸春彦、飯島謙、山根久典、藤岡正弥、藤原航三
2. 発表標題 Na-Snフラックス法を用いたNa, Ba内包型Siクラスレートの単結晶育成
3. 学会等名 第51回結晶成長国内会議
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森戸春彦、飯島謙、山根久典、藤岡正弥、藤原航三
2. 発表標題 金属フラックス法を用いたNa, Ba内包型Siクラスレートの単結晶育成
3. 学会等名 第16回日本フラックス成長研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森戸春彦
2. 発表標題 Naフラックスを用いた新規Si結晶育成法の開発
3. 学会等名 日本金属学会第172回春期講演大会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岩崎秀、森戸春彦、藤岡正弥
2. 発表標題 異方的イオン拡散に着目したSiクラスレートからのNa抜去
3. 学会等名 日本金属学会第169回秋期講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小笠原伊吹、森戸春彦、藤原航三
2. 発表標題 Na-Inフラックスを用いたNa-Siクラスレートの単結晶育成
3. 学会等名 日本金属学会第169回秋期講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森戸春彦
2. 発表標題 金属フラックスを用いた新規結晶育成法の開発
3. 学会等名 2022年日本結晶成長学会特別講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 藤岡正弥、岩崎秀、西井準治、森戸春彦、小峰啓史
2. 発表標題 Naイオンの異方的拡散制御によるSi同素体のバルク単結晶開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩崎秀、森戸春彦、藤岡正弥
2. 発表標題 異方的イオン拡散制御に基づくバルクNa-SiクラスレートからのNa抜去の効率化
3. 学会等名 日本金属学会第170回春期講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Haruhiko Morito, Hisanori Yamane, Kozo Fujiwara
2. 発表標題 Single-crystal growth of multicomponent silicon clathrate compounds by using sodium-tin fluxes
3. 学会等名 The International Conference on Crystal Growth and Epitaxy-20 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Haruhiko Morito, Suguru Iwasaki, Masaya Fujioka, Kozo Fujiwara
2. 発表標題 Development of novel crystal growth method for silicon clathrate
3. 学会等名 The 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-33) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	伊藤 暁彦 (Ito Akihiko) (20451635)	横浜国立大学・大学院環境情報研究院・准教授  (12701)	
研究分担者	今村 健太郎 (Imamura Kentaro) (60591302)	大阪大学・産業科学研究所・准教授  (14401)	期間途中で企業に転職

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	山根 久典 (Yamane Hisanori)		
研究協力者	藤岡 正弥 (Fujioka Masaya)		
研究協力者	岩崎 秀 (Iwasaki Suguru)		
研究協力者	小笠原 伊吹 (Ogasawara Ibuki)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	飯島 穣  (Iijima Yutaka)		
研究協力者	小峰 啓史  (Komine Takashi)		
研究協力者	藤原 航三  (Fujiwara Kozo)		
研究協力者	ベロスルドフ ロディオ  (Belosludov Rodion)		
研究協力者	寺内 正己  (Terauchi Masami)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関