

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 29 日現在

機関番号：53701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2011～2014

課題番号：23560377

研究課題名(和文) 金属フリーシリコンクラスレート化合物の合成と熱電変換材料への応用

研究課題名(英文) Preparation of metal free silicon clathrates and the application to thermoelectric conversion materials

研究代表者

羽瀨 仁恵 (HABUCHI, Hitoe)

岐阜工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：90270264

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：金属フリーシリコンクラスレートを合成する方法として、希ガスSi化合物を合成し、それを加熱することによりクラスレート化させる実験を行なった。最初に用いた合成法は、希ガスSi化合物の合成にはSiを希ガスプラズマで叩いて成膜するスパッタ法である。しかし、希ガスの含有率が少ないこと酸素が不純物として含まれたため、次にイオン注入法を用いて結晶SiウエハにXeイオンを打込むことでXeとSiの化合物を合成した。真空中の加熱ではXeが抜けたので、Ar雰囲気100気圧で加熱することにより、530℃でXeの抜けを防止することに成功した。今後の希ガスをゲストとしたシリコンクラスレートの合成の基礎データが得られた。

研究成果の概要(英文)：Rare gas and silicon compounds were synthesized as a starting material to prepare metal free silicon clathrates. It is theoretically possible to obtain the clathrate by annealing the rare gas and silicon compounds. At first, the compound was synthesized by sputtering using Krypton gas. As a result, Kr/Si ratio was small and oxygen was included as an impurity. Next, the xenon and silicon mixed layer were obtained by ion implantation method. Xenon was effused out after annealing in vacuum. To avoid the effusion of xenon, annealing was done with applying pressure of 100 atm. Xenon could be kept in silicon after the high pressure anneal at 530 °C. Finally, metal free silicon clathrates could not be obtained, but basic data to prepare silicon clathrates with the rare gas guest were founded out.

研究分野：半導体材料

キーワード：シリコンクラスレート イオン注入

1. 研究開始当初の背景

(1) Si クラスレートは、金属原子(M)がシリコンの三次元的に網目構造をとる包接格子に閉じ込められた構造で、 M_xSi_{46} (タイプ I 型) と M_xSi_{136} (タイプ II 型) が主に知られている (図 1)。代表的なものとして、Zintl 相 NaSi をアニールすることにより、Na がゲスト原子としてかご内に閉じ込められた Si クラスレート化合物が生成されている[1]。

(2) ゲストを内包しないゲストフリーSi クラスレートや希ガスを内包する Si クラスレートは、エネルギーバンドギャップが 1.65~1.9 eV と理論的に計算され通常のダイヤモンド結晶構造を持つ Si と比べてバンドギャップが大きい半導体であることが示されている[2]。実験的には Na_xSi_{136} をアニールにより 600 ppm まで Na を除去した Si クラスレート粉末の光吸収端は、650nm 付近にあり理論を裏付けている (図 2)。しかし、いずれの実験試料においても純度が高くないため、完全な金属フリーである Si クラスレートの合成が必要である。

2. 研究の目的

本研究は、半導体である金属フリーシリコン(Si)クラスレート化合物の合成プロセスを確立させ、その化合物の物性を測定し、熱電変換材料としての応用の可能性を見出

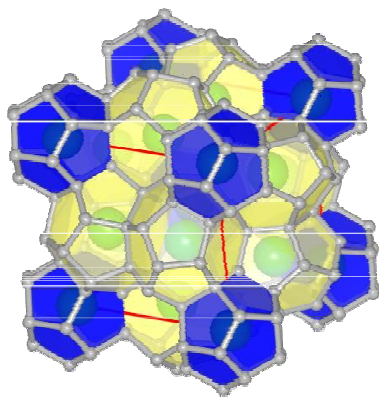


図 1 Si クラスレート化合物の模式図

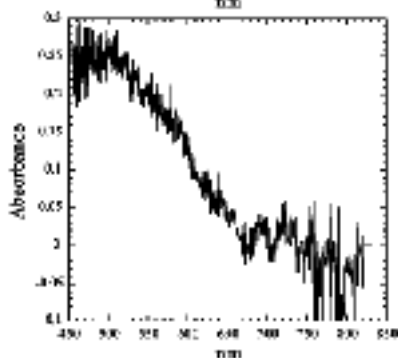


図 2 金属を取り除いた Si クラスレートの吸光度スペクトル[3]。不純物と粉末のためノイズが大きい。

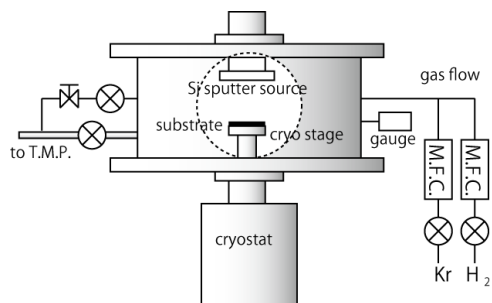


図 3 希ガス混合 Si 化合物成膜用スパッタ装置

すことを目的とする。合成は、希ガスをスパッタガスとして Si をターゲットとしたスパッタリングにより、まず希ガス Si 化合物を合成し、それをアニール処理することでクラスレート化させる方法と、イオン注入により希ガスを Si ウエハに埋め込み希ガス Si 化合物層をつくり、それをアニール処理することでクラスレート化させる方法を用いる。

3. 研究の方法

(1) 希ガス混合 Si 化合物薄膜の合成には、図 3 のようなスパッタ装置を構築して行なった。低温で希ガスを多く Si 膜に取り込めるよう、基板の温度を冷却するクライオスタットを取り付けた。希ガスは純度 99.999% の Ar または Kr ガスを用い、13.56 MHz の RF 電源により放電させた。

(2) イオン注入する希ガス原子は Xe を用いた。イオン注入は、エネルギー 180 keV、ドーズ量 $5.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、(100)面の Si ウエハの $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ のエリアに注入角 7° で行なった。この条件では、Xe/Si 比が表面から 80 nm の深さのところまで最大で 18 at.%となる。この条件は、Si クラスレート化合物 M_8Si_{46} や $M_{24}Si_{136}$ といった、ゲスト原子 M がゲージにすべて内包されている場合の $M/Si=17.4 \sim 17.6 \text{ at.}\%$ に対応させて決定した。

4. 研究成果

(1) スパッタで最適な成膜条件を探索した。図 4 は、Ar ガスを用いた成膜圧力による O/Si 比および Ar/Si 比の変化である。Ar/Si 比は高いほど良い。一方 O/Si は酸素が不純物であり低いほど良い。その結果 2 Pa 以下であれば酸素は比較的少ないことが分かった。

(2) スパッタリングは RF 電源 100W、Kr 圧力 1 Pa で Si 基板の上に 1 時間、成膜を行なった Kr 混合 Si 薄膜について、図 5 にアニールしたときの元素組成の変化を示す。組成の分析には EDX を用いている。EDX を用いる理由は、XPS 等のごく表面の状態を観測する方法は、希ガスは Si との相互作用が弱く試料表面から抜けているので正しく組成を見積も

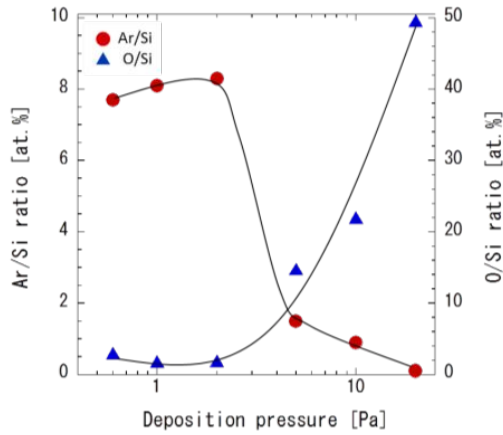


図 4 スパッタ法を用いた成膜圧力による O/Si 比および Ar/Si 比の変化

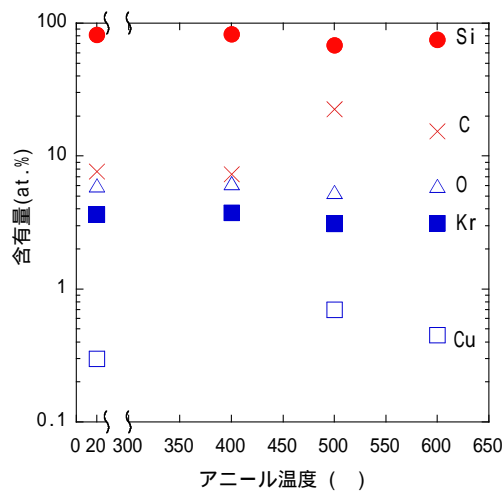


図 5 スパッタで成膜した Kr 混合 Si 薄膜のアニールによる組成変化

れないからである。合成した薄膜の Kr の含有量は Kr/Si 比で 4.4 at.% である。アニールによって 600 まで Kr が抜けないことが分かった。しかし、XRD ではいずれの試料もアモルファス性を示しており、クラスレート化は確認できなかった。

(3) スパッタ法を用いた希ガス Si 化合物の合成は希ガスの混合率を容易に上げられないこと、不純物の酸素の混入を防げないことから、イオン注入法を用いて結晶 Si ウエハに Xe イオンを打込むことで Xe と Si の化合物層を作りこれをアニールする実験を行なった。真空中でアニールを 500 で 100 時間、550 で 200 時間行なった後、XRD で回折パターンを測定した。この結果を図 6 に示す。500 で Si(111)、550 では Si(111), (220), (311), (400), (331) 面の fcc 構造の Si の回折ピークが見られる。550 でアニールした薄膜は Xe/Si が 0.1 以下になっていた。したがって Si の fcc 構造に回折ピークが現れるのは、Xe が抜けてその空間に Si 原子が再配列し fcc の多結晶が生成されるためと考えられる。

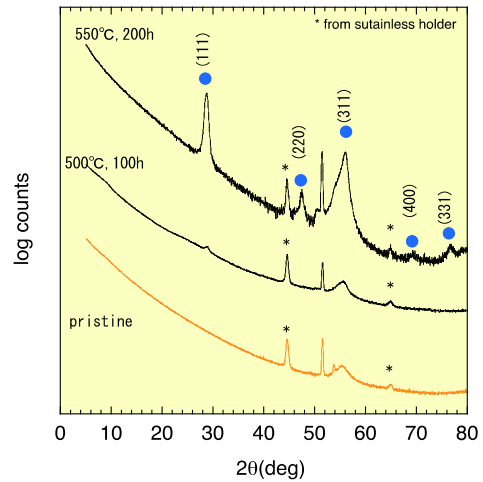


図 6 Xe イオン注入 Si を真空アニールしたときの XRD パターン。X 線は低角入射させて測定した。

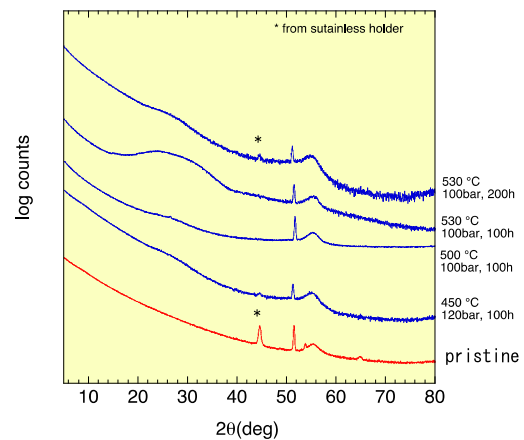
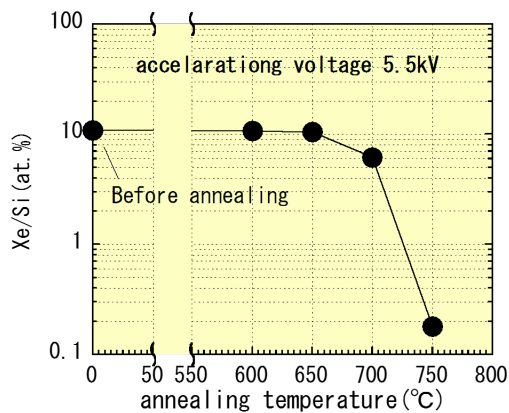


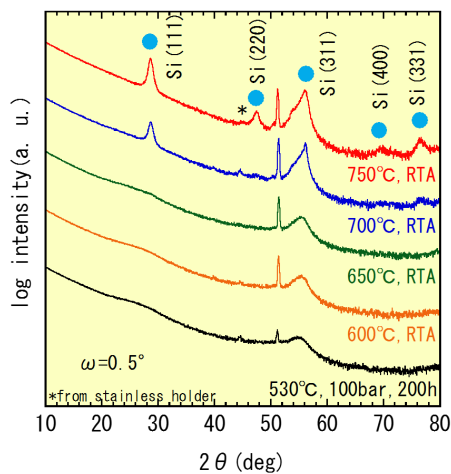
図 7 Xe イオン注入 Si を高圧アニールしたときの XRD パターン

(4) Xe が抜けなければ Si は fcc 構造ではなく Xe を取り囲んだクラスレート化すると考え、Xe が抜けないよう圧力を加えてアニールを行なった。圧力は Ar 雰囲気では 100 または 120 気圧とした。XRD の結果を図 7 に示す。装置の性能のため 530 までしか加熱できなかったが、530 までは Si(111) 面の回折は観測されなかった。また、EDX のよる分析では Xe の含有量の減少は見られない。圧力を加えることによりは Xe の抜けを阻止できることが確認できた。しかしながらこれ以上での温度でのアニールはできず、クラスレート化は確認できなかった。

(5) Xe の抜けを防ぎながら、さらに高温でのアニールを行なうため RTA(ラピッドサーマルアニール)法によるアニールを行なった。RTA は、加熱時間を 60 秒として Ar をフローしながら行なった。図 8 に温度を変化させたとき Xe/Si の変化と XRD の回折パターンを示す。図(a)において 650 まで Xe の抜けは観測されていない。700 以上



(a) Xe/Si の変化



(b) XRD の変化

図 8 RTA の温度による Xe 注入 Si の変化

では Xe が抜けることが分かった。図(b)において Xe の抜けが確認できた 700 以上で Si(111)面の回折ピークが観測できる。つまり、Xe 抜けが起きたため fcc への結晶化が始まったと考えられる。以上、希ガスをゲストとしたシリコンクラスレートの合成は出来なかったが、そのための基礎的データは得られた。さらに希ガスを変えて実験を行ない、クラスレート化の可能性を見いだす予定である。

<引用文献>

- [1] S. Nakayama, Dalton Trans. 39, 1901(2010).
- [2] D. Connétable et al., Phys. Rev. Lett. 87, 206405 (2001).
- [3] J. Gryko et al., Phys. Rev. B62, 7707 (2000).

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 8 件)

北川 淳嗣、藤田 詩織、羽瀨 仁恵、飯田 民夫、大橋 史隆、伴 隆幸、久米 徹二、野々村 修一、キセノンイオンを注入したシリコンのアニールによる構造変化 II、第 62 回応用物理学会春季学術講演会予稿集 (東海大学湘南キャンパス、2015 年 3 月 11-14) 13a-A25-13.

北川 淳嗣、藤田 詩織、羽瀨 仁恵、飯田 民夫、大橋 隆史、伴 隆幸、久米 徹二、野々村 修一、キセノンイオンを注入したシリコンのアニールとラマン散乱の観測、第四回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム予稿集 (神戸市立工業高等専門学校、2014 年 12 月 23 日)、P-25 .

羽瀨 仁恵、藤田 詩織、飯田 民夫、大橋 史隆、伴 隆幸、久米 徹二、野々村 修一、キセノンイオンを注入したシリコンのアニールによる構造変化、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会予稿集 (北海道大学札幌キャンパス、2014 年 9 月 17-20) 19a-PB4-9.

奥村 竜二、羽瀨 仁恵、藤田 詩織、飯田 民夫、大橋 史隆、久米 徹二、伴 隆幸、野々村 修一、ガス混合 Si 薄膜における酸素の低減化□、第 60 回応用物理学会春期学術講演会予稿集 (神奈川工科大学、2013 年 3 月 27-30) 29p-G7-16.

奥村 竜二、羽瀨 仁恵、飯田 民夫、大橋 史隆、久米 徹二、伴 隆幸、野々村 修一、希ガス混合 Si 薄膜の合成条件の検討□第 2 回次世代太陽電池用新材料研究会、(下呂市コンベンションビューロー、2012 年 11 月 23 日)、P-03.

奥村 竜二、羽瀨 仁恵、飯田 民夫、大橋 史隆、伴 隆幸、久米 徹二、野々村 修一、希ガス混合 Si 薄膜における酸素の低減化、第 73 回応用物理学会学術講演会予稿集 (松山大学、愛媛大学、2012 年 9 月 11-14) 13p-PA10-5.

奥村 竜二、羽瀨 仁恵、飯田 民夫、大橋 史隆、久米 徹二、伴 隆幸、野々村 修一、希ガス内包シリコンクラスレートの合成条件の探索、次世代太陽電池用新材料研究会、(宮崎市ホテルメリージュ、2012 年 5 月 27 日)、P-1.

羽瀨 仁恵、光学的手法による半導体のエネルギーギャップ内状態の観測、次世代太陽電池用新材料研究会、(宮崎市ホテルメリージュ、2012 年 5 月 27 日)、O-6.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

<http://www.gifu-nct.ac.jp/elec/habuchi/habuchi.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

羽淵 仁恵 (Hitoe Habuchi)

岐阜工業高等専門学校・電気情報工学科・准教授

研究者番号：90270264