

令和元年6月3日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06123

研究課題名(和文)革新的シリコン基板の創製を目指したシリコンクラスレートの結晶成長技術の確立

研究課題名(英文) Establishment of crystal growth method of silicon clathrate aiming at creation of innovative silicon substrate

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) 16,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、次世代の機能性材料として期待されるNa-Siクラスレートの新しい結晶育成技術として「金属フラックス法」の開発を行った。金属フラックスとして錫(Sn)を用いることで、Na、SiおよびSnの混合溶液を作製することに成功し、この溶液からNaを蒸発させることで、Na-Siクラスレートの単結晶を得ることができた。また、合成温度によってクラスレートのケージ構造を制御できることを明らかにし、結晶構造の異なる型と型を作り分ける技術を確立した。さらに、Siの一部をGaで置換した新規クラスレートの合成にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Na-Siクラスレートは、太陽電池や熱電変換材料などの機能性材料として応用が期待されているが、デバイス応用には欠かせない「結晶を作製する技術」が確立されていなかった。本研究成果により、Na-Siクラスレートの結晶が得られる条件が明らかになり、本物質のデバイス応用への道が開かれた。また、本研究によって新しい結晶育成技術が確立されたことで、これまで作製が困難だった結晶や新規結晶の作製も可能となり、本研究成果は結晶工学分野における学術的な発展に大きく貢献した。

研究成果の概要(英文)：In this research, we developed the "metal flux method" as a new crystal growth method for Na-Si clathrates expected as a next-generation functional material. By using tin (Sn) as metal flux, a mixed solution of Na, Si and Sn was prepared, the single crystals of Na-Si clathrates could be obtained via evaporation of Na from this solution. In addition, we clarified that the cage structures of clathrates changed depending on the synthesis temperatures, and crystal growth conditions of type- and - with different crystal structures. Furthermore, we succeeded in synthesizing new clathrates in which a part of Si was replaced with Ga.

研究分野：材料工学

キーワード：クラスレート 結晶成長 フラックス法 単結晶育成 結晶構造制御 新規物質合成 シリコン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

シリコン(Si)は、太陽電池やLSI回路などの半導体材料として幅広く使用され、将来のエレクトロニクス分野を支える基幹素材としてますますその重要性を増しつつある。現在、使用されている半導体基板の主流は、ダイヤモンド構造のSi結晶基板であるが、今後のSi結晶を利用した新たな材料開発や材料の高機能化のためには、従来のSi結晶基板に代わる新しい結晶構造を有するSi結晶基板が求められている。

本研究では、新しい基板材料の候補物質として、「Siクラスレート」に着目した。Siクラスレートは、図1のようにSi原子がカゴ状に結合した物質で、その特異な構造に起因した新しい特性の発現に期待が集まっている。特に、ナトリウム(Na)を内包したSiクラスレート(Na-Siクラスレート)はNaの濃度によって電気的特性が金属から半導体まで変化することが知られており、太陽電池材料や熱電変換材料など幅広い分野での応用が期待されている。フラーレンのSiバージョンと言われる本物質は、1965年にKasperらによって発見されて以来、多くの研究者がその特異な結晶構造に魅了され研究が盛んに行われてきた(J. S. Kasper *et al.*, *Science*, **150** (1965) 1713)。しかし、本物質は Na_4Si_4 化合物の熱分解によって生成するため微細粉末状の試料しか作製することができず、実用はおろか詳細な特性評価にも至っていない。Siクラスレートの学術的研究および工業的応用のためには、本物質の結晶育成技術が求められている。

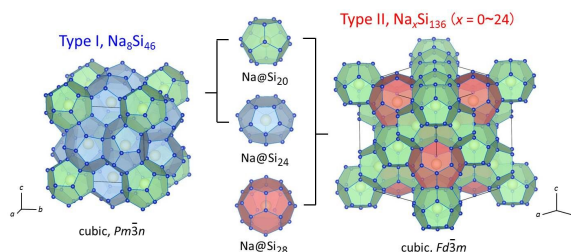


図1 Na-Siクラスレート Type IおよびIIの結晶構造

本研究では、Na-Siクラスレートの新しい結晶育成技術として「金属フラックス法」を提案することにした。

2. 研究の目的

「革新的シリコン(Si)クラスレート基板の創製」を全体構想として掲げ、本研究では、応募者がこれまで培ってきたNaフラックスを用いたSi結晶育成技術(H. Morito *et al.*, *J. Alloys Compd.* **480** (2009) 723)を発展させ、「金属フラックスを用いたSiクラスレートの結晶育成技術の確立」を目指す。具体的には、金属フラックス元素として低融点金属である錫(Sn)を選択し、NaとSnのダブルフラックスを用いたNa-Siクラスレートの結晶育成技術を確立する。得られた情報をもとに、元素置換によるクラスター構造の制御や単結晶の大型化を行い、これまでに類のない機能性Siクラスレート単結晶を創製する。

3. 研究の方法

Na、Si、およびSnの混合試料を出発原料として様々な合成条件のもとで試料を作製し、Na-Siクラスレートの生成条件を最適化するとともに、合成条件が結晶の形態やクラスター構造などに及ぼす影響を明らかにする。また、得られた情報をもとに、各元素同士の二元系状態図からNa-Siクラスレートの結晶成長メカニズムを明らかにする。さらに、ケージ元素のSiとゲスト元素のNaを別の元素で置換することで、新規Si系クラスレートの合成を目指す。

4. 研究成果

Na-Siクラスレートの生成条件を最適化するために、Na、Si、Snの混合物(モル比Na:Si:Sn = 6:2:1)を出発原料とし、これを所定の条件(温度723~923 K, 時間3~216 h, 10^5 PaのAr雰囲気下)で加熱することで結晶を育成した。本手法では、加熱によって出発原料の融液から溶媒であるNaが蒸発することで、Na-Siクラスレートが晶出する。フラックスとして用いたNa-Sn化合物を2-プロパノール、エタノールの順で反応させた後、水洗でNa成分を取り除き、さらに硝酸との反応でSn成分を溶解除去した。

図2に723~873 Kの温度で試料を作製した際の、加熱時間とNa蒸発率の関係を、得られた結晶相とともに示す。Naの蒸発率は、加熱前後の試料重量変化がすべてNaの蒸発量であると仮定して、加熱により蒸発したNa量を加熱前のNa量で割って算出した。

出発試料を723 Kで48 h加熱したところ、約18.5%のNaが蒸発した。アルコール処理および酸処理後は、試料はすべて溶解し、Na-SiクラスレートやSiなどの結晶は得られなかった。この条件では、融液中に溶解していたSiは Na_4Si_4 として晶出し、アルコール処理の過程で分解溶出したと考えられる。723 Kで加熱時間を延ばしたところ、図2に示すようにNaの蒸発率は、96 hで31.6%、

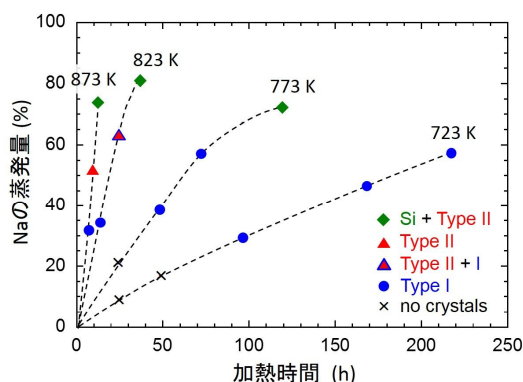


図2 各合成温度における加熱時間とNaの蒸発率の関係と生成相

216 h では 57.7% まで直線的に増加した。723 K、216 h の加熱後に得られた結晶は、Type I クラスレートの $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ で、試料中には最大で 1.5 mm 角の粒状単結晶が含まれていた。

773 K では、Na の蒸発速度は 723 K の場合より増加し、72 h 加熱では Na 蒸発率が 53.3% まで増加し、図 3(a) に示すように $5 \times 3 \times 3$ mm の単結晶と数 mm 角の単結晶の凝集物が得られた。大きい方は Type I の単結晶で $\{110\}$ が発達していた。120 h 加熱試料の酸処理後の残差物は Type II の微細結晶 (数 μm ~ 数十 μm) が凝集した結晶と Si 粉末の混合物であった。

823 K では、さらに Na の蒸発速度が増加し、12 h で 34.8%、24 h で 63.3% の Na が蒸発した。24 h の加熱で得られた試料は、Type I と Type II の混相で、 $\{111\}$ 面で囲まれた約 1 mm 角の Type II ($\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$) 単結晶が多く含まれていた。

873 K で 9 h 加熱した後の試料 (Na 蒸発率 51.2%) は Type II の単相で、図 3(b) に示すように約 2 mm 角の Type II の単結晶が得られた。

923 K で 3 h 加熱した結果、デンドライト状の凹凸を有する約 20 ~ 50 μm の球状 Si 結晶が凝集した組織が観察された。

スパークプラズマ焼結 (SPS) を用いた thermal decomposition 法では、723 K で Type I の単相試料が、823 K で Type I と Type II の混相試料、873 K で Type II の単相試料が得られている (S. Stefanoski *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **13** (2013) 195)。この方法で作製された Type I と Type II 単結晶のサイズは、それぞれ 150 μm と 250 μm である。Na-Sn-Si 溶液から Type I と Type II 単結晶を晶出させる本研究の結果においても、先の報告と同様、723 K の温度で Type I の単相が得られ、773 K 以上の温度で Type II が生成した。

本研究の Sn フラックス法では、まず Na : Si : Sn = 6 : 2 : 1 の原料を 1173 K で加熱して、Na、 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ および Na_4Si_4 の混合物を合成し、この混合物を 723 ~ 873 K で加熱して Na を蒸発させることで Na-Si クラスレートの単結晶が得られた。得られた単結晶ではファセット面が観察されたことや、大きさがミリメートルサイズであることから、液相から Na が蒸発することにより Na-Si クラスレート結晶が成長したとみられる。Na と $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ および Na_4Si_4 の融点はそれぞれ 371 K と 681 K および 1071 K (H. Morito *et al.*, *J. Alloys Compd.* **480** (2009) 723) で、723 ~ 873 K では、Na と $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ は Na-Sn の液相となり Na_4Si_4 は固相のままである可能性がある。従来、Na-Si クラスレートは、 Na_4Si_4 を 10^{-4} ~ 10^{-2} Pa の高真空中で熱分解することで合成される。本研究の合成条件である 10^5 Pa、723 ~ 873 K では Na_4Si_4 は安定で分解は起こらない。このことから Na-Sn 融液中に Na_4Si_4 が溶解して Na-Si-Sn 溶液となり、この溶液から Na が蒸発し、過飽和状態になった Na-Si クラスレートが晶出したと考えられる。また、従来のクラスレートの合成では、高真空中で加熱されるため、0.5 h から数時間の短時間で Na が蒸発する。本研究では、 10^5 Pa の大気圧下での加熱のため、Na-Si-Sn 融液からの Na の蒸発速度が小さく、723 ~ 873 K では 9 ~ 216 h かけてゆっくり Na が蒸発することで徐々に Na-Si クラスレートが結晶成長したと考えられる。SPS などの負荷荷重を用いて作製する手法では、得られる結晶のサイズはダイスの大きさに制限されるが、本手法では、反応容器のスケールを大きくし、出発原料の組成比や、原料の投入量、加熱時間を制御することで、さらに大きな単結晶を作製できる可能性がある。

また、新規クラスレートの合成を目的に、Si ケージの一部をガリウム (Ga) で置換した。Na-Ga-Si 混合試料 (モル比 Na : Ga : Si = 4 : 1 : 2, 総モル量 6.02 mmol) を 773 K で 6 ~ 12 h 加熱して得られた試料をアルコール・酸処理した結果、Si ケージの一部が Ga で置換された Type I クラスレートの単結晶が得られた。12 h 加熱で作製された試料には大きさ約 2 mm の単結晶が含まれていた。XRD 法による結晶構造解析の結果、単結晶は立方晶系、空間群 $Pm\bar{3}n$ 、格子定数 $a = 1.03308(3)$ nm の Type I クラスレートであることが示された。結晶構造解析の結果、Ga 原子は、 Si_{24} ケージの六員環を構成する $\text{Si}/\text{Ga}3(6c)$ サイトを最も多く占有していることが明らかになった。15 h の加熱では、Type I クラスレートの一部が Si に分解した。

総モル量 12.04 mmol の Na-Ga-Si 混合試料を 773 K で 21 h 加熱したところ、図 4 に示すように 2 ~ 3 mm 角の Type I クラスレート単結晶が得られた。この単結晶について EPMA 分析を行ったところ、原子比 Na : Ga : Si は 8.0 : 5.7 : 40.3 で、Type I クラスレートの組成式は $\text{Na}_8\text{Ga}_{5.7}\text{Si}_{40.3}$ で表された。

Na-Ga-Si 混合試料に Sn を加えて、合成を行ったところ、Ga 濃度の異なる Na-Ga-Si クラスレートが作製された。本研究で合成した Na-Ga-Si 三元系 Type I クラスレートの単結晶について電気抵抗率 ρ を測定した。図 5 に $\text{Na}_8\text{Ga}_{5.7}\text{Si}_{40.3}$ と $\text{Na}_8\text{Ga}_{4.9}\text{Si}_{41.1}$ の電気抵抗率の温度依存性を、 $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ のデータとともに示す。本研究で合成された Na-Ga-Si 三元系 Type I クラスレートの電気抵抗率は、いずれも温度低下とともに減少するという金属的な挙動を示した。 $\text{Na}_8\text{Ga}_{5.7}\text{Si}_{40.3}$ と $\text{Na}_8\text{Ga}_{4.9}\text{Si}_{41.1}$ の 300 K における電気抵抗率は、それぞれ 1.40 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ と

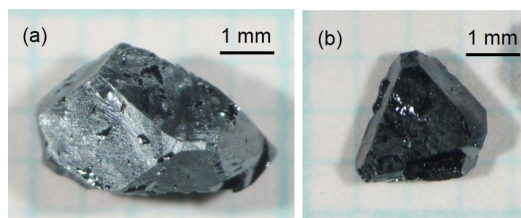


図 3 (a) 773 K、72 h および (b) 873 K、9 h で作製された Na-Si クラスレート単結晶



図 4 Na-Ga-Si 混合試料 (Na : Ga : Si = 4 : 1 : 2) を 773 K、21 h 加熱して得られた Na-Ga-Si クラスレート単結晶

0.72 mΩ·cm で、Ga 含有量の減少とともに電気抵抗率は減少したが、Na₈Si₄₆ の単結晶の電気抵抗率 (0.24 mΩ·cm at 300 K) よりも大きい。Na₈Si₄₆ では、Na から Si ケージに供給される電子は全て伝導帯に供給されるが、4 個原子の Si の一部を 3 個原子の Ga で置換すると、Na 原子から供給される電子が価電子帯を構成する Ga へ供給され、伝導帯の電子数が減少するためであると考えられる。

また、本研究では、ゲスト元素である Na の一部を Sr や Ca で置換できることが示された。本手法では、元素置換も可能であることから、今後、ゲスト元素とケージ元素をそれぞれ置換制御することで、新規クラスレートの創製と特性制御に取り組んでいく。

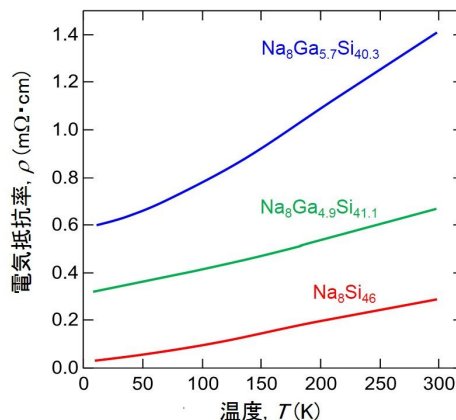


図5 Na-Si および Na-Ga-Si クラスレート単結晶の電気抵抗率の温度依存性

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

Hironao Urushiyama, [Haruhiko Morito](#), and Hisanori Yamane, Single crystal growth and structure analysis of type-I (Na/Sr)-(Ga/Si) quaternary clathrates, RSC Advances, 査読有, Vol. 9, 2019, pp.14586–14591. DOI: 10.1039/c9ra01489f

Hironao Urushiyama, [Haruhiko Morito](#), Hisanori Yamane, and Masami Terauchi, Na-Ga-Si type-I clathrate single crystals grown via Na evaporation using Na-Ga and Na-Ga-Sn fluxes, RSC Advances, 査読有, Vol. 8, 2018, pp.40505–40510. DOI: 10.1039/c8ra07971d

[Haruhiko Morito](#), Masashi Shimoda, Hisanori Yamane, and Kozo Fujiwara, Crystal Growth Conditions of Types I and II Na-Si Clathrates by Evaporation of Na from a Na-Si-Sn Solution, Cryst. Growth Des., 査読有, Vol. 18, 2018, pp.351–355. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01342

[Haruhiko Morito](#), Masashi Shimoda, and Hisanori Yamane, Single crystal growth of type I Na-Si clathrate by using Na-Sn flux, J. Cryst. Growth, 査読有, Vol. 450, 2016, pp.164–167. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.06.031

[学会発表] (計 12 件, 5 件抜粋)

森戸春彦, 山根久典, 藤原航三, 金属フラックスを用いた Na 内包型 Si クラスレートの単結晶育成, 第 46 回 結晶成長国内会議 (JCCG-46), 浜松, 日本, 2017.11.27–2017.11.29

[Haruhiko Morito](#), Crystal growth of Si based on the Na-Si binary phase diagram, 14th International Conference and Exhibition on Materials Science and Engineering, Las Vegas, USA, 2017.11.13–2017.11.15

[Haruhiko Morito](#), Single crystal growth of Na-Si clathrates, The Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG), Berlin, Germany, 2017.8.7–2017.8.11

[Haruhiko Morito](#), Crystal growth of Na-Si clathrates by the flux method, the 10th International Conference on Emerging Materials and Nanotechnology, Vancouver, Canada, 2017.7.27–2017.7.29

[Haruhiko Morito](#), Masashi Shimoda, Hisanori Yamane, Crystal growth of Na-Si clathrates from a Na-Si-Sn melt, The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Kyoto, Japan, 2016.8.1–2016.8.5

6 . 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名 : 山根 久典

ローマ字氏名 : (YAMANE, hisanori)

研究協力者氏名 : 下田 将司

ローマ字氏名 : (SHIMODA, masashi)

研究協力者氏名 : 漆山 宏直

ローマ字氏名 : (Urushiyama, hironao)

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。