

令和 3 年 6 月 3 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01887

研究課題名(和文) Si単元素クラスレート単結晶の実現に向けた新規結晶育成手法の創出

研究課題名(英文) Development of novel crystal growth method for realization of mono-silicon clathrate single crystal

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) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：次世代の機能性材料として期待されるSi単元素クラスレートの実現に向けて、その基幹材料となるNa-Siクラスレートの新しい結晶育成技術の開発が求められている。本研究では、Na-Siクラスレートの高品質単結晶を育成する手法として、NaとSnの複合金属をフラックスとして用いる結晶育成法の確立を目指した。結晶育成温度やフラックス濃度など様々な条件のもとで結晶育成を行い、効率的に高品質な単結晶が成長する条件を明らかにした。また、Na-Siクラスレートの単結晶を種結晶として用いることで、単結晶の大型化にも成功した。

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、次世代の機能性材料として注目されているSi単元素クラスレートの基幹材料であるが、デバイス応用には欠かせない「結晶育成技術」が確立されていなかった。本研究により、Na-Siクラスレートの単結晶が効率的に得られる条件が明らかになり、Si単元素クラスレートの実現に近づいた。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 order to realize the Si single element clathrate, which is expected as a next-generation functional material, the development of a new crystal growth method for the Na-Si clathrate is required. In this study, we aimed to establish a crystal growth method using a composite metal flux of Na and Sn for growing high-quality Na-Si clathrate single crystals. Crystals were grown under various conditions such as crystal growth temperature and flux concentration, and the conditions for efficient growth of high-quality single crystals were clarified. In addition, by using a Na-Si clathrate single crystal as a seed crystal, we succeeded in increasing the size of the single crystal.

研究分野：結晶工学

キーワード：シリコンクラスレート 単結晶 フラックス成長

1. 研究開始当初の背景

「Si 単元素クラスレート」とは、図 1 のように Si 元素のみで構成されたカゴ状物質で、フラーレンにも似た特異な空間構造を有することが特徴である。また、構成元素である Si は、元素戦略的材料開発を引率する代表的な元素であることから、本物質に対する産業界からの期待も大きい。応用が期待される分野は多岐に渡り、空間構造を活かした物質輸送・貯蔵材料や、元素・分子を内包した新機能・高機能デバイス、従来の半導体用 Si 基板とは異なる結晶構造の Si 基板など、次世代を担う多機能材料として期待を集めている。応用が期待される Si 単元素クラスレートではあるが、現状では実装はおろか十分な特性評価にも至っていない。その最大の要因は、特性評価や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。

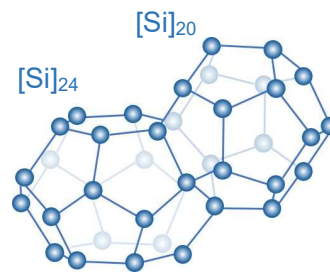


図 1 Si 単元素クラスレートの結晶構造の一部

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) を高真空中で加熱し、Si ケージから Na を引き抜くことで作製される。しかし、前駆体である Na-Si クラスレートは Na_4Si_4 化合物の固相熱分解で合成されるため、微細な粉末状の試料しか得られない。さらに、その後の高真空加熱で Na を強制的に引き抜くため、Si 単元素クラスレートは自ずと微細な粉末状多結晶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バルク結晶を作製することは極めて困難である。

Si 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 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 Na_4Si_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 を蒸発させて溶液中の Na 濃度を減少させることで、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、I 型と II 型の単結晶を選択的に成長させることに成功し、図 2 に示すように大きさが 3 mm を超える Na-Si クラスレートの単結晶が得られた (H. Morito *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, 18 (2018) 351)。従来、Na-Si クラスレートは「固体化合物の熱分解によって生成する準安定相」という概念が通説であったが、本研究によって、「溶液から晶出する低温安定相」という新しい概念を導き出した。

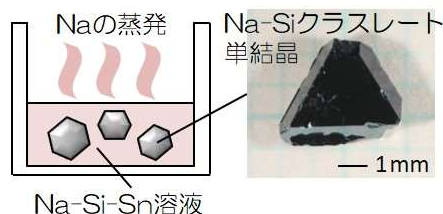


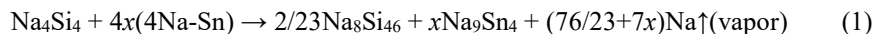
図 2 Na-Sn フラックスを用いた Na-Si クラスレート単結晶育成

2. 研究の目的

本研究課題では、Si 単元素クラスレートの実現に向けて、その種結晶または基板となりえる Na-Si クラスレートの単結晶育成法の確立を目指す。また、結晶育成メカニズムを解明することで、本手法における結晶育成条件の最適化を図る。

3. 研究の方法

本手法では Na-Si-Sn 溶液を出発原料として用いるが、その組成比が結晶育成の重要なパラメーターとなる。得られる結晶がすべて I 型の Na-Si クラスレート $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ と仮定すると、溶質である Na_4Si_4 と溶媒である 4Na-Sn が 1 : $4x$ mol のとき、Na 蒸発時に起こる化学反応は以下のように記述される。



本研究では、フラックス濃度を最適化するとともに、フラックス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した。

また、Na-Si クラスレートの単結晶を効率的に作製するために、得られた単結晶を種結晶として用いることで、Na-Si クラスレートの種結晶成長を試みた。

Na-Sn フラックスを用いて新規クラスレートの探索にも取り組んだ。

4. 研究成果

本手法のフラックス条件を最適化するために、上記の反応式 (1) において $x = 0 \sim 1.0$ の条件のもと、試料作製を行い、これらフラックス条件が結晶の形態に及ぼす影響を調べた。フラックスの効果をより明らかにするため、フラックスを用いずに試料を作製した条件では、図 3(a) に示すように、粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下の細かい粒子の凝集体が得られた。粉末 X 線回折測定の結果、I 型の Na-Si クラスレートとダイヤモンド構造の Si (d-Si) の混相試料であった。

続いて、フラックス組成 $x=0.1$ の条件で結晶を作製した結果、数十 μm 程度の粒子が凝集した結晶が得られた (図 3(b))。フラックス組成の増加とともに結晶の大きさは大きくなり、 $x=0.25$ の条件では、図 3(c)に示すように、ファセット面で囲まれた単結晶が観察された。以前の研究 (H. Morito *et al.*, *J. Crystal Growth*, 450 (2016) 164) のように、ひし形のファセット面が観察され、 $\{110\}$ で囲まれた単結晶であることが確認された。また、 $x < 0.1$ では I 型と d-Si の混相であったのに対し、 $x > 0.25$ では得られた結晶はすべて I 型の Na-Si クラスレートであった。 $x = 1.0$ の条件では、図 3(d)に示すように結晶の表面が凹んでいる様子が観察された。

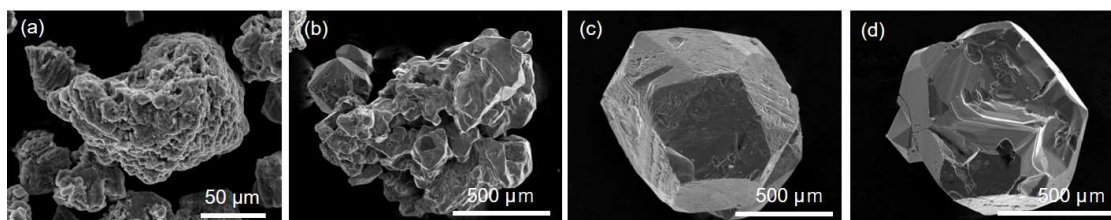


図 3 Na-Sn フラックス組成 $x =$ (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.25, (d) 1.0 の条件で作製された試料

Na-Sn フラックスがない場合での結晶作製 ($x=0$) では、従来法の高真空下加熱で得られる試料と同じように細かい粒子が生成した。今回の実験の 723 K では、融点が 798 K の Na_4Si_4 は固相状態であり、この前駆体から Na が抜けて蒸発することで Na-Si クラスレートが生成する。その結果、Na の蒸発とともに固相状態の前駆体 Na_4Si_4 が粉砕化し、結果的に粉末状態の試料が得られる。フラックスを用いずに作製した試料では、I 型と Si の混相状態であった。従来の高真空下 ($\sim 10^{-2}$ Pa) で加熱して合成した試料では、723 K の加熱では Na-Si クラスレートは得られていない。今回の合成では、 10^4 Pa の減圧下で合成を行ったため、Na の蒸発が抑えられ、Si の生成が抑えられた可能性がある。そこで、本反応容器において、従来と同じ高い真空下で加熱を行った結果、Si のみが得られた。Na の蒸発を抑えることで、723 K においても Na-Si クラスレートが生成することが示された。また、従来の合成では、クラスレートが得られる場合、I 型と II 型が混在した状態での生成が多かった。本反応容器においても、フラックスを用いずに 673 K、10 Pa の条件で作製した場合には、I 型と II 型の混相状態であった。Na の蒸発が抑えられた状態で作製した場合は I 型が安定に存在することが示唆された。また、この条件では Si が検出されたが、加熱後の試料の上部で多く検出された。これは、長時間加熱されたことで、Na-Si クラスレートが分解して Si が生成したと思われる。そこで、前駆体 Na_4Si_4 を粉砕して、粉末の状態から Na を蒸発させたところ、I 型の単相試料が得られた。この結果より、723 K においても Na の蒸発速度を抑えることで I 型が安定に存在することが明らかになった。

フラックスが少ない条件 ($x = 0.1$) では、ファセット面を有する結晶も存在し、結晶成長した形跡が見られた。フラックスがわずかに存在することで、Na-Si クラスレートがフラックスにわずかに溶けて、Na の蒸発とともに結晶化したものと思われる。また、その溶液がバインダーのような役割をして、結晶が凝集したと考えられる。また、この条件でも Si が検出されたが、フラックスがない場合と同様に、Na の蒸発が不均一で、試料上部が長時間加熱されたことで、Na-Si クラスレートが分解して Si が生成したと思われる。

フラックス中に Na_4Si_4 が十分に溶解する条件 ($x = 0.25, 0.5$) では、Na の蒸発とともに単結晶が成長することが確認された。フラックス量の増加とともに、結晶の大きさも若干大きくなった。

$x = 1.0$ の条件で作製した結晶では、結晶表面に窪みが多く見られた。また、得られた結晶もファセット面は見られるものの、結晶表面に凹凸が多く存在し、結晶の大きさも $x = 0.25, 0.5$ の場合と比べると小さかった。本プロセスでは、723 K で Na を蒸発させているため、Na 量の割合が少なくなると、融点が 798 K の Na-Sn 二元系化合物 Na_9Sn_4 が晶出する。この Na_9Sn_4 の析出と同時に Na-Si クラスレートの結晶が成長するため、フラックス量が多いと、 Na_9Sn_4 の析出が Na-Si クラスレートの結晶成長を阻害している可能性が示唆された。773 K では、 Na_9Sn_4 も溶けるため、結晶成長の阻害はないと思われるが、773 K の長時間の加熱では II 型が析出するため、I 型の単相試料を得るには、適切なフラックス組成を設定する必要がある。また、フラックス量が多いと、Na の蒸発に要する時間も長くなるため、適切な Na 量が Na-Si クラスレートの結晶成長には重要であることが本研究によって示された。

Na-Si クラスレートの単結晶を効率的に作製するために、本研究では種結晶成長を試みた。前述の(1)式で示される反応式中の原料に Na-Si クラスレートの単結晶を種結晶として追加して合成を行った結果、種結晶がフラックス中に溶解する現象が観測された。この結果より、Na 濃度が高いフラックスを用いると種結晶が溶解してしまい、種結晶として機能しないことが明らかになった。(1)の反応式からわかるように、加熱後の試料では、Na-Si クラスレートと Na_9Sn_4 が共存していることから、 Na_9Sn_4 の融液には Na-Si クラスレートは溶解しないことが示唆された。そこで本研究では、 Na_9Sn_4 化合物の融液をフラックスとして用いることで Na-Si クラスレートの種結晶成長を試みた。

Si 原料となる Na_4Si_4 化合物とフラックスとなる Na_9Sn_4 化合物を予め作製し、 $\text{Na}_4\text{Si}_4 : \text{Na}_9\text{Sn}_4 = 2 : 1$ となるように混合した。この混合原料に予め用意しておいた図 4(a)に示す Na-Si クラスレートの単結晶を種結晶として追加して 823 K で 12 h 加熱した。得られた試料を洗浄してフラックス成分を除去した結果、種結晶の八面体の形態を維持したまま等方的に成長した Na-Si クラスレートの単結晶が得られた。同様に得られた結晶を用いて再度種結晶成長させたところ、結晶が大きくなり、3 回種結晶を繰り返した結果、図 4(b)に示す数 mm 角の大きさまで単結晶が成長した。図 4 に示すように、種結晶の形態と結晶配向が維持されていたことから、本プロセスでは、種結晶上に Na-Si クラスレートがホモエピタキシャル成長していることが明らかになった。

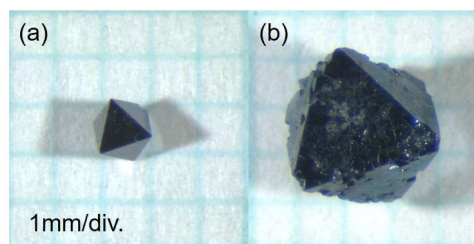


図 4 (a) 種結晶として用いた Na-Si クラスレート単結晶と (b) その種結晶を用いて結晶成長させた Na-Si クラスレート単結晶

本研究により Na-Si クラスレートの単結晶が種結晶成長することが明らかになった。この結果は、Na-Si クラスレートの種結晶を用いた単結晶引き上げ法に発展する重要な手掛かりとなる。

本研究課題では、Na-Sn フラックス法を用いて新規クラスレートの探索も行った。これまで Na-Ba-Si 三元系において、超伝導を示す $(\text{Na,Ba})_8\text{Si}_{16}$ 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。そこで、本研究では、Na-Sn フラックスを用いて Na-Ba-Si 三元系において II 型の $(\text{Na,Ba})_{24}\text{Si}_{136}$ クラスレートの作製を試みた。種々の温度条件のもとで合成を行った結果、図 5 に示すような単結晶を作製することに成功した。得られた単結晶を用いて X 線回折測定から結晶構造を解析したところ、Si ケージ内を Na と Ba が完全に占有していることが確認された。本物質の電気抵抗を測定した結果、温度の上昇とともに電気抵抗率が上昇する金属的な挙動が観測された。

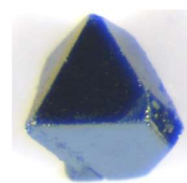


図 5 Na-Sn フラックス法により作製された $(\text{Na,Ba})_{24}\text{Si}_{136}$ 単結晶

本研究課題において、Si クラスレートへの B や P のドーブを検討していたところ、Na-B 二元系化合物が生成することが明らかになった。また、これら化合物の析出が Si クラスレートの電気的な特性に大きく影響することから Na-B 二元系化合物の生成条件の解明を行った。さらに、これら化合物の電気的特性も明らかにした。

Na-B 二元系化合物では、 Na_2B_{29} (B. Albert *et al.*, Chem. Eur. J., 6 (2000) 2531) と Na_3B_{20} (B. Albert, K. Hofmann, Z. Anorg. Allg. Chem., 625 (1999) 709) の二つの化合物が報告されている。本研究では、所定の温度にてこれら化合物の合成を行ったところ、 1000°C 以上では Na_2B_{29} が、 900°C 以下では Na_3B_{20} が生成することが明らかになった。また、 Na_3B_{20} は大気中に曝露していると分解が起こり、ホウ酸へと変化することが明らかになった。 Na_2B_{29} および Na_3B_{20} について電気抵抗を測定した結果、 Na_2B_{29} は半導体的な挙動を示したのに対し、 Na_3B_{20} は金属的な挙動を示すことが明らかになった。

本研究課題では、Si 単元素クラスレートの実現を目指して研究を遂行していたが、研究期間中に本物質の合成には至らなかった。現在、Na-Si クラスレートの単結晶から Na を引き抜く技術の開発に取り組んでおり、電気化学的な手法を用いることで Na の引き抜きに成功している。今後、合成条件の最適化やプロセスの改良を行うことで、Na が完全に引き抜かれた Si 単元素クラスレートが得られる可能性は高い。本研究課題では、その礎となる Na-Si クラスレートの単結晶育成技術を構築することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Haruhiko Morito, Syouta Shibano, Takahiro Yamada, Takuji Ikeda, Masami Terauchi, Rodion V. Belosludov, Hisanori Yamane	4. 巻 102
2. 論文標題 Synthesis and electrical conductivity of Na ₃ B ₂ O	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Solid State Sciences	6. 最初と最後の頁 106166-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106166	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hironao Urushiyama, Haruhiko Morito, Hisanori Yamane	4. 巻 9
2. 論文標題 Single crystal growth and structure analysis of type-I (Na/Sr)-(Ga/Si) quaternary clathrates	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 14586-14591
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c9ra01489f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 森戸春彦, 藤原航三
2. 発表標題 Na-Snフラックスを用いたNa-Siクラスレートの種結晶成長
3. 学会等名 日本金属学会第168回春期講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 飯島穰, 森戸春彦, 藤岡正弥, 山根久典, 藤原航三
2. 発表標題 Na-Snフラックスを用いたNa, Ba内包型Siクラスレートの単結晶育成
3. 学会等名 日本金属学会第168回春期講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森戸春彦
2. 発表標題 デバイス応用に向けたシリコンクラスレート単結晶のフラックス成長
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤岡正弥, 岩崎秀, Khurelbaatar Zagarzuem, 小峰啓史, 森戸春彦, Jeem Melbert, 小野円佳, 西井準治
2. 発表標題 イオンの拡散制御による新規物質開発
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤岡正弥, 岩崎秀, Khurelbaatar Zagarzuem, 小峰啓史, 森戸春彦, Jeem Melbert, 小野円佳, 西井準治
2. 発表標題 高压固体電気化学法の開発
3. 学会等名 日本金属学会第167回秋期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森戸春彦, 芝野将太, 山田高広, 池田卓史, 山根久典
2. 発表標題 Na ₃ B ₂ O ₇ バルク体の電気的特性
3. 学会等名 日本金属学会第167回秋期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森戸春彦
2. 発表標題 ナトリウムフラックスを用いたシリコン結晶のナノ・マイクロ造形
3. 学会等名 日本金属学会第165回秋期講演大会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯島謙, 森戸春彦, 山根久典, Belosludov Rodio, 寺内正己, 藤原航三
2. 発表標題 Na-Snフラックスを用いたtype- クラスレート化合物Na ₁₆ Ba ₈ Si ₁₃₆ の単結晶育成
3. 学会等名 日本金属学会第165回秋期講演大会
4. 発表年 2019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シリコンクラスレートの結晶成長
3. 学会等名 第48回 結晶成長国内会議(JCCG-48)（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Morito, S. Shibano, T. Yamada, H. Yamane
2. 発表標題 Electrical properties of Na-B binary compounds
3. 学会等名 The International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Rodion V. Belosludov, 森戸春彦
2. 発表標題 シリコン・クラスレートの電子物性と熱力学的安定性
3. 学会等名 日本金属学会第166回春期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森戸春彦, 漆山宏直, 山根久典, 藤原航三
2. 発表標題 Na ₈ (Ga/Si) ₄₆ クラスレートのゲスト原子置換
3. 学会等名 日本金属学会第166回春期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 二見航平, 森戸春彦, 山根久典, 藤原航三
2. 発表標題 SnフラックスによるNa-Siクラスレートの結晶成長制御
3. 学会等名 日本金属学会第164回春期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森戸春彦, 漆山宏直, 山根久典, 寺内正己, Rodion V. Belosludov, 藤原航三
2. 発表標題 Na-Ga-Si三元系クラスレートの結晶構造および電子状態解析
3. 学会等名 日本金属学会第164回春期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 BELOSLUDOV Rodion, 森戸春彦
2. 発表標題 Theoretical study of Si clathrate/c-Si interface
3. 学会等名 日本金属学会第164回春期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤庸平, 岩下哲士, 町田佳輔, 寺内正己, 森戸春彦, 山根久典, 足立健治
2. 発表標題 運動量移送分解EELSによる機能性材料中のキャリア電子特性の研究
3. 学会等名 日本金属学会第164回春期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森戸春彦, 漆山宏直, 山根久典, 藤原航三
2. 発表標題 Snフラックスを用いたNa ₈ (Ga/Si) ₄₆ クラスレートの結晶育成
3. 学会等名 第57回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 二見航平, 森戸春彦, 山根久典, 藤原航三
2. 発表標題 Na-Siクラスレートの結晶成長におけるSnフラックスの効果
3. 学会等名 第47回結晶成長国内会議 (JCCG-47)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森戸春彦, 漆山宏直, 山根久典, 藤原航三
2. 発表標題 Na-Si-Ga三元系クラスレートの単結晶育成
3. 学会等名 第47回結晶成長国内会議 (JCCG-47)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Haruhiko Morito
2. 発表標題 Crystal growth of Na-Si clathrates by evaporation of Na from the Na-Si-Sn solution
3. 学会等名 THERMEC ' 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018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)	

	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	藤原 航三 (Fujiwara Kozo)		

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	漆山 宏直 (Urushiyama Hironao)		
研究協力者	芝野 将太 (Shibano Syota)		
研究協力者	藤岡 正弥 (Fujioka Masaya)		
研究協力者	ベロスルドフ ロディオ (Belosludov Rodion)		

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