

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K03820

研究課題名(和文) IV族クラスレートの内包Naの制御および電子、光物性評価

研究課題名(英文) Control of Na contents in group IV clathrate and their electrical and optical characterizations

研究代表者

大橋 史隆 (Ohashi, Fumitaka)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号：20613087

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、IV族系クラスレート膜のNa内包量および分布の制御として膜への電解印加を試みた。膜全体においては、Na内包量の減少を確認したが、局所的なNa内包量の低減についての確認には至らなかった。電極形成については、電極材料としてAgを用いた場合に、比較的安定したオーミック特性を得た。また、Alを電極材料とした場合においては、数桁以上の抵抗値の増加を確認しており、膜表面においてNaとAlの絶縁性化合物の形成を示唆している。電気伝導特性については、長時間の真空熱処理によりNa内包量を低減した試料において、光照射による電流増加を確認した。また、光吸収スペクトルによる基礎吸収端の評価を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

SiまたはGeがフレームワークを構成するII型クラスレートは、計算結果から直接遷移型半導体であり、その合金化によりバンドギャップを1.2 eVから1.8 eVの間で制御できるとされている。これらの特性により毒性の低いIV元素による、高効率太陽電池や発光素子への応用を期待できる。しかしながら、薄膜化が困難であり、半導体の詳細な物性評価およびデバイス化には至っていない。また、合成時に結晶構造中に内包されるアルカリ金属の除去技術の確立が必要不可欠である。本研究では、クラスレートの物性評価およびデバイス化を目的として、内包Naの除去技術、電極材料の選定、適切な電極材料による半導体物性評価を行った。

研究成果の概要(英文)：Firstly, controls of Na contents and distributions in group IV clathrate films were conducted by applying electric field. Reductions of Na contents in the entire clathrate films were confirmed, however, local reductions of Na contents at the films were not observed. Secondly, the formations of electrodes on the films were conducted. When Ag were used as the electrode material, ohmic I-V characteristics were appeared while Al showed higher resistance in several order. This is suggesting that Al and Na formed insulating compound between the clathrate and electrode films. The I-V characteristics of clathrate films with reductions of Na contents using a long vacuum annealing showed an increase of current by photo-irradiation. The photo-absorption spectra were analyzed to understand the fundamental absorption edge.

研究分野：半導体

キーワード：半導体 クラスレート 薄膜

### 1. 研究開始当初の背景

Si などの IV 族結晶は、ダイヤモンド構造をとり、半導体として、その応用範囲は多岐にわたる。本研究では IV 族結晶の多形である IV 族クラスレートに注目している。

IV 族クラスレートは Si や Ge の  $sp^3$  結合結晶であり、かご状多面体(IV<sub>20</sub>, IV<sub>24</sub>, IV<sub>28</sub> 等)の空隙が存在する (図 1)<sup>1-3</sup>。典型的には、I 型(IV<sub>46</sub>: IV<sub>20</sub> \* 2 + IV<sub>24</sub> \* 6)と II 型(IV<sub>136</sub>: IV<sub>20</sub> \* 16 + IV<sub>28</sub> \* 8)が知られ、ダイヤモンド構造よりも「疎」な IV 族物質として興味深い。通常かご状空隙には合成時に必要なアルカリ金属 (Na) 原子が内包している。この Na は II 型クラスレート (Na<sub>x</sub>IV<sub>136</sub>) の場合のみ抜き取られ、半導体として利用可能である。以下はその II 型クラスレートの特徴である。

- ・ ドナーとして働く Na の内包量  $x$  に応じた電子物性の大きな変化 (金属から半導体)。
- ・ 直接遷移のバンドギャップ<sup>3</sup>: ギャップエネルギー( $E_g$ )は、1.8 eV (Si クラスレート)、0.7 eV (Ge クラスレート) であり、SiGe 合金化により 0.7-1.8 eV (赤外・可視光領域) において  $E_g$  を制御可能<sup>1-3</sup>。
- ・ IV 族元素に共通して言える低毒性と低環境負荷も有している。
- ・ 空隙を利用した応用 (イオン伝導体、イオン貯蔵) の可能性を秘める。

近年我々は、Si もしくは Ge 基板を出発材料とすることにより、Na<sub>x</sub>IV<sub>136</sub> 薄膜の作製に世界で初めて成功した<sup>5</sup>。Ge(111)基板を用いた場合においては、エピタキシャル成長し(111)配向を有する Na 内包 II 型 Ge クラスレート(Na<sub>x</sub>Ge<sub>136</sub>)の膜状合成を確認した。また、a-Ge 薄膜を用いることにより、透明基板上への合成にも成功した<sup>6</sup>。さらに、半導体応用に向けて非常に重要な Na 量低減技術として、薄膜に高い負電圧を印加することを提案し、電界による Na イオンの移動を明らかにした<sup>6,7</sup>。これらの我々が独自に開発した、多様な基板上における薄膜作製技術および Na 量低減技術は、Na<sub>x</sub>IV<sub>136</sub> の詳細な Na イオン移動過程および電子物性の解明に大きく寄与する。

### 2. 研究の目的

本研究では、電圧印加による Na<sub>x</sub>IV<sub>136</sub> のかご構造中の Na イオンの移動メカニズムを明らかにするとともに、Na 量をパラメータとした Na<sub>x</sub>IV<sub>136</sub> の電子物性および光物性の解明を目指す。これらの知見は、Na<sub>x</sub>IV<sub>136</sub> のイオン電池への応用や、Na<sub>x</sub>IV<sub>136</sub> の電子および光デバイスへの応用に大きく寄与すると考えられる。II 型クラスレートを半導体として利用することを考えた時、微量に残留する Na について、以下の未知の問題に注目して。研究を行う必要がある。

- ・ Na はかご状空隙中をどのように移動するのか? その時の移動度は?
- ・ どうすれば Na の量を低減し、制御できるのか?
- ・ Na は、IV 族クラスレートの電子物性・光物性にどのような影響を与えているのか?

### 3. 研究の方法

#### 1) 薄膜試料への負電圧印加による Na の移動の観測、Na 量の制御

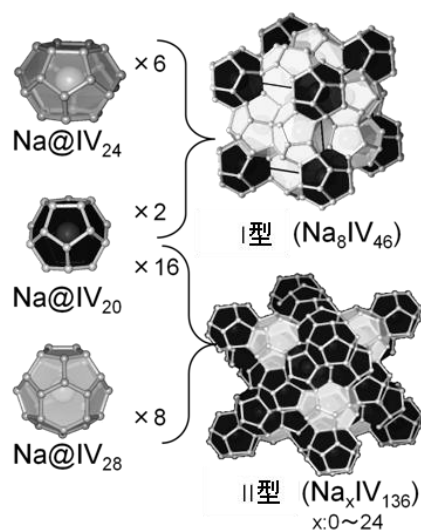


図 1: IV 族クラスレートの結晶構造

これまで、 $\text{Na}_x\text{IV}_{136}$  の Na 量制御 (Na 低減) は、 $\text{Na}_x\text{IV}_{136}$  を真空下における数日間の熱処理により行ってきた。ドナーとして働く Na 密度が、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  程度まで低減されるが、半導体への応用の観点からは、さらに Na を減らす必要がある。本研究では、新たな Na 量制御技術として提案した薄膜への負電圧印加の手法を進化させ、印加する電圧の値、波形、時間、温度等の最適条件を見出し、Na 量を効率よく減少させることを目指した。また、薄膜面内および膜厚方向に電圧を加えることで、Na の組成分布の制御も試みた。評価試料としては、比較的連続膜が容易に合成可能な、 $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$  を用いた。評価方法としては、X 線回折法で結晶構造を確認しながら、X 線光電子分光法等を用い、電圧印加処理による Na の分布の変化を調べた。

## 2) 電子物性測定のための $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 薄膜への電極形成技術の開発

$\text{Na}_x\text{IV}_{136}$  中の Na イオン移動メカニズムや電子物性の解明には、薄膜表面への電極形成技術が必要不可欠である。本研究では、比較的連続膜が容易に合成可能な  $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$  薄膜と金属膜とのオーミック接触の形成を目指し、Al および Ag との接触特性を評価した。また、電極金属の製膜後に熱処理等を行い、接触抵抗の低減を試みた。評価方法としては、電気伝導測定を用いた。

## 3) Na量をパラメータとした $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 薄膜および $\text{Na}_x(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{136}$ 薄膜の電子物性、光物性の解明

$\text{Na}_x\text{IV}_{136}$  は、Na 原子がイオン化し、電子が伝導帯に供給されることから、n 型半導体の性質を持つとされている。しかしながら、Na 量と電気伝導メカニズムとの相関関係は明らかになっていない。本研究では、異なる Na 量を持つ  $\text{Na}_x\text{IV}_{136}$  薄膜を合成し、電気伝導測定、光吸収測定を行うことにより、Na 量を関数として、キャリア密度、キャリア移動度、バンドギャップ、光吸収係数の変化を明らかにすることを試みた。さらには、Na 量を極限まで低減させることにより、極めて重要である、 $\text{IV}_{136}$  真正半導体の電子物性および光物性を明らかにすることを試みた。評価としては、二端子、四端子法の電気伝導測定、ホール効果測定および光吸収測定を用いた。また、薄膜面内分布など、局所的な電気伝導評価には、導電性原子間力顕微鏡を用いた。

## 4. 研究成果

### 1) 薄膜試料への負電圧印加によるNaの移動の観測、Na量の制御

本研究では電圧印加方法として、膜全体に基板を通して高電圧を印加する方法と、膜面内方向への電解印加として、電極間に電圧を印加した。膜全体への電界印加においては、比較的短期間の電界印加により、一部試料において、従来の手法である真空熱処理では得られないような、リートベルト解析を用いた内包Na量の定量限界以下のNa内包量を示すことを確認した。また、その試料の光透過率スペクトルにおいては、赤外領域に見られていたフリーキャリア吸収の強度がこれまでになく低下していることを確認した。しかしながら、その再現性は乏しく、膜への電極の接触方法などさらなる検討が必要だと思われる。また、膜面内方向への電界印加においては、優位なNa内包量の面内分布の発生は見られなかった。これは、膜表面に多くのNaが化合物として存在しているため、EDXなどの膜内部までを検出する評価手法では、評価が困難であることが考えられる。また、EDXでは、Naの特性X線のエネルギーがGeと近いため、Na内包量が少なうに従い、検出が困難になる。今後化合物の除去とともに、電化印加手法の検討を行う。

### 2) 電子物性測定のための $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 薄膜への電極形成技術の開発

本研究では、 $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$  薄膜への電極形成として、Al および Ag を製膜した。Ag を製膜した場合においては、良好な ohmic 特性を得た。それに対し Al を製膜した場合においては、Ag に製膜した

場合と比較して、抵抗値が3桁以上大きくなった。これは、合成後および真空熱処理後に $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 薄膜表面に残存したNaとAlが反応し、 $\text{NaAlO}_2$ や $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ などの絶縁性の化合物を形成したためと考えられる。

本研究では、Na内包量を低減した時の金属との接触の評価として、真空熱処理前後におけるI-V特製を比較した。またそれと同時に、それぞれにおける温度特性についても評価した。図2は、真空熱処理前および後のAg電極を形成した $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 薄膜のI-V特製である。真空熱処理として、 $300^\circ\text{C}$ において、345時間行った。真空熱処理前の試料において、温度を低下させるに従い、電流値の減少を確認した。これは半導体的性質が表れていると考えられる。また、真空熱処理後においては、抵抗値が一桁程度増加した。この時も温度を低下させるに従い、電流値の減少を確認した。また、I-V特製は、やや湾曲し始めていることを確認した。これは、内包Naの低下に従い、フェルミ順位がバンドギャップの中心側にシフトし、半導体と金属の接合の特性がより顕著に表れたためと考えられる。

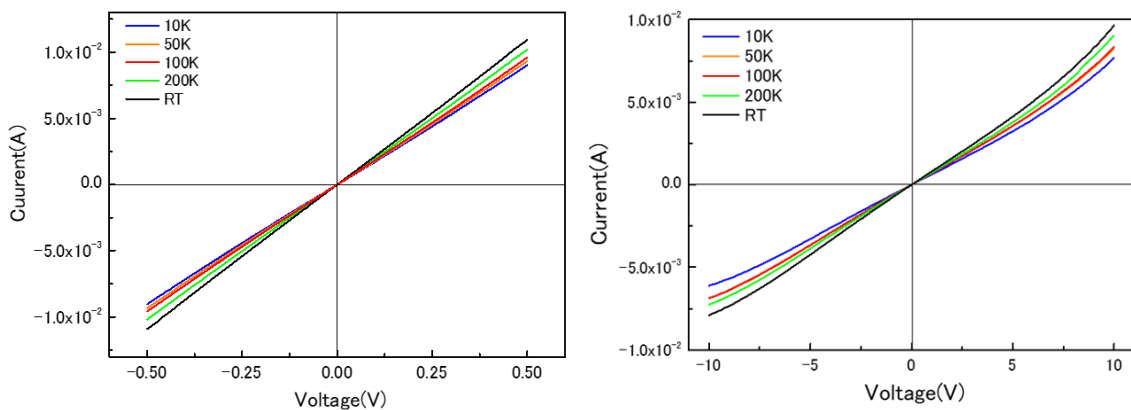


図2 真空熱処理前(左)および後(右、345h)のAg電極を形成した $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 薄膜のI-V特製

### 3) Na量をパラメータとした $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 薄膜および $\text{Na}_x(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{136}$ 薄膜の電子物性、光物性の解明

本研究では、Photon Energy  $E_{\text{ph}}$ が $0.5 \text{ eV}$ 以下において現れるフリーキャリア吸収に注目した。起因すると考えられる。 $\text{Na}_x\text{IV}_{136}$ は、内包するNaがイオン化し、電子をIV族元素のフレームワークに供給すると考えられている。図3は、 $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 薄膜の真空熱処理時間を変化させたときの、光透過スペクトルから得られた、 $E_{\text{ph}}$ が $0.15 \text{ eV}$ における吸光度である。真空熱処理時間が長くなるに従い、吸光度が減少した。これは、内包Naが減少するに従い、キャリア濃度が減少したこと示唆していると考えられる。

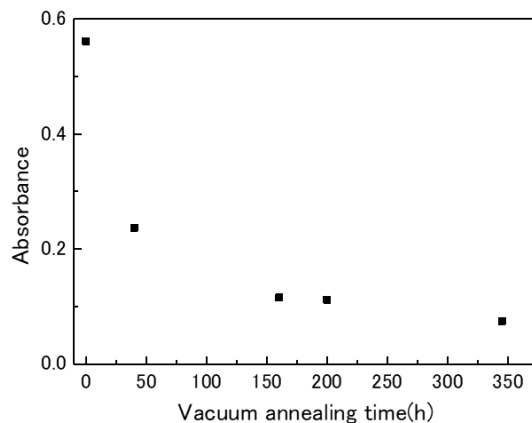


図3  $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 薄膜の真空熱処理時間における  $E_{\text{ph}} = 0.15 \text{ eV}$  における吸光度

本研究では、 $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 薄膜および $\text{Na}_x(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{136}$ 薄膜のより正確なバンドギャップエネルギー  $E_g$ の評価を行うことを目的として、試料表面をArイオンによりエッチングを行い、異なる膜厚における光透過スペクトルを測定し、それらの差分を用いることにより  $E_g$ の導出を試みた。

図4は、異なる膜厚の $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 薄膜および $\text{Na}_x(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{136}$ 薄膜から得られた光吸収スペクトルを、直接遷移型半導体として仮定したときの $E_g$ である。参考として粉末試料等から得られた過去の報告例も同時にプロットした。これらの結果から、 $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 薄膜においては、 $E_g = 0.65 \text{ eV}$ 程度であった。また、Si組成比が増加するに従い $E_g$ が増加し、Ge/(Si+Ge)が0.85において、 $E_g = 1.1 \text{ eV}$ であった。単接合の太陽電池の最適な $E_g$ は、およそ $1.4 \text{ eV}$ とされていることから、今後さらなるSi組成比の増加が期待される。

$\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 薄膜において、室温および低温化のI-V測定を行い、試料への光照射を行った。光源としては、ハロゲンランプを用いた。図5は、345時間真空熱処理を行った $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ 薄膜の暗および明状態、室温および10 KにおけるI-V特製である。光照射により電流値の増加を確認した。光照射による電流値の増加はおよそ暗状態の1.3倍程度と小さいが、クラスレート薄膜を用いた光応答性の確認は本研究が世界初だと考えられる。今後、さらなるNa内包量の低下技術の開発が必要であると考えられると同時に、膜内部に存在する欠陥等の影響を評価し、膜本来の物性評価およびデバイス応用に必要な技術開発が必要であると考えられる。

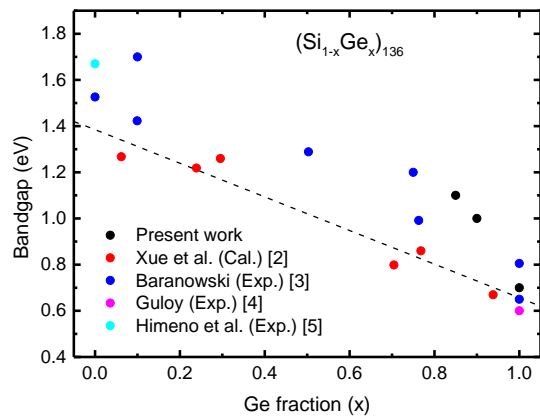


図 4 吸収スペクトルから得られた  $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$  薄膜および  $\text{Na}_x(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{136}$  薄膜の推定バンドギャップ

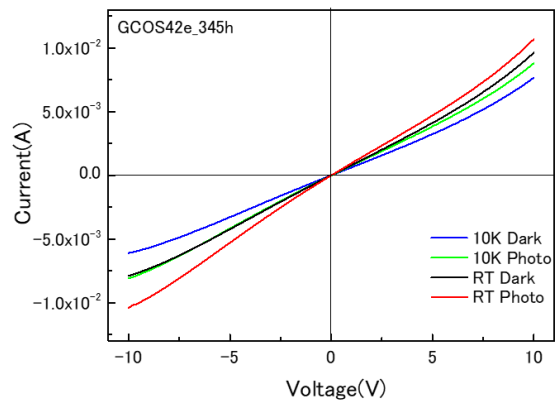


図 5 345 時間真空熱処理を行った  $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$  薄膜の暗および明状態、室温および 10 K における I-V 特製

## 参考文献

- 1) J. Gryko, *et al.*, Phys. Rev. B **62**, R7707 (2000).
- 2) A. M. Guloy, *et al.*, Nature **443**, 320 (2006).
- 3) K. Moriguchi, *et al.*, Rev. B **62**, 7138 (2000).
- 4) L. Krishna, *et al.*, Proc. of SPIE Vol. 8981 898108-8 (2014).
- 5) F. Ohashi, *et al.*, J. Phys. Chem. Solids, **75**, 518 (2014).
- 6) R. Kumar *et al.*, APAC Silicide 2019, Sat-p-O1 (2019).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7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 0件）

1. 著者名 Kumar Rahul, Hazama Yuta, Ohashi Fumitaka, Jha Himanshu S., Kume Tetsuji	4. 巻 734
2. 論文標題 A fabrication method for type-II Ge clathrate film by annealing of Ge film covered with Na layer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 138859 ~ 138859
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tsf.2021.138859	査読の有無 無
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 Tanaka K., Kumar R., Maeda T., Ohashi F., Jha H. S., Kume T.	4. 巻 8
2. 論文標題 Growth of Si Clathrate Films with Various Annealing Conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 11101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAPCP.8.011101	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 Hisamatsu H., Yamada K., Ohashi F., Jha H. S., Kume T.	4. 巻 8
2. 論文標題 Preparation of Guest Free Type-II Si <sub>2</sub> Ge Clathrate Using Ionic Liquid Method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 11302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAPCP.8.011102	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 Yamaga Mitsuo, Kishita Takumi, Goto Kouhei, Sunaba Shogo, Kume Tetsuji, Ban Takayuki, Himeno Roto, Ohashi Fumitaka, Nonomura Shuichi	4. 巻 140
2. 論文標題 Electron spin resonance, dynamic Jahn-Teller effect, and electric transport mechanism in Na-doped type II silicon clathrates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics and Chemistry of Solids	6. 最初と最後の頁 109358 ~ 109358
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpccs.2020.109358	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 Kumar R., Maeda T., Hazama Y., Ohashi F., Jha H. S., Kume T.	4. 巻 59
2. 論文標題 Growth of Ge clathrate on sapphire and optical properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SFFC05 ~ SFFC05
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ab6e0a	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 Aye Tun Naing, Kawaura Yuto, Kumar Rahul, Ohashi Fumitaka, Jha Himanshu S., Kume Tetsuji	4. 巻 62
2. 論文標題 Synthesis and optical properties of Ge clathrate films with and without Al doping	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SD1018 ~ SD1018
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/acade8	査読の有無 無
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 Kumar Rahul, Yamada Kohei, Ohashi Fumitaka, Jha Himanshu Shekhar, Kume Tetsuji	4. 巻 62
2. 論文標題 Optimization of synthesis condition of type II Ge clathrate film	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SD1020 ~ SD1020
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/acae2c	査読の有無 無
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9件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 Tun Naing Aye, Yuto Kawaura, Himanshu S. Jha, Fumitaka Ohashi, Tetsuji Kume
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Type II Ge clathrate film on Sapphire Substrate
3. 学会等名 2022年第69回応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Rahul Kumar, Tun Naing Aye, Fumitaka Ohashi, Himanshu Shekhar Jha, Tetsuji Kume
2. 発表標題 Synthesis of Type-II Ge Clathrate Films with Various Film Thickness
3. 学会等名 2021年第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 1.Rahul Kumar, Yuta Hazama, Fumitaka Ohashi, Himanshu Shekhar Jha, Tetsuji Kume
2. 発表標題 A New Synthesis Technique for type-II Ge Clathrate Film
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 2.Tun Naing Aye, Rahul Kumar, Himanshu Shekhar Jha, Fumitaka Ohashi, Tetsuji Kume
2. 発表標題 Synthesis of ternary type II clathrate films using AlGe alloy
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Rahul Kumar, 大橋 史隆, 山田 航平, Himanshu S. Jha, 久米 徹二
2. 発表標題 Na内包II型Geクラスレート膜の新規合成方法
3. 学会等名 第 17 回 「次世代の太陽光発電システム」 - 天下統一スタートの地から新たな一歩 -
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 4. Tun Naing Aye, Rahul Kumar, Himanshu, S. Jha, Fumitaka Ohashi, Tetsuji Kume
2. 発表標題 Synthesis of type II clathrate film using AlGe alloy
3. 学会等名 第 17 回「次世代の太陽光発電システム」 - 天下統一スタートの地から新たな一歩 -
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 新谷 明宏、栗田 詩織、大橋 史隆、Jha Himanshu、Kumar Rahul、久米 徹二
2. 発表標題 様々なSiGe原子組成比をもつII型SiGe合金クラスレート薄膜の結晶構造および光学特性評価
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Rahul Kumar, Shiori Kurita, Tun Naing Aye, Tamio Iida, Hitoe Habuchi, Fumitaka Ohashi, Himanshu S. Jha, Tetsuji Kume
2. 発表標題 Optical and Electronic Properties of the Type II Ge Clathrate Film and Effects of Si/Al Doping
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shiori Kurita, Ryo Noguchi, Rahul Kumar, Tun Naing Aye, Fumitaka Ohashi, Himanshu S. Jha, Tetsuji Kume
2. 発表標題 Thin Film Synthesis and Characterizations of Type II SiGe Alloyed Clathrates
3. 学会等名 International Photovoltaic Science and Engineering Conference, PVSEC-33
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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------