

# サファイア基板上への Na 内包 Ge クラスレート膜の合成

大橋 史隆\*

## Synthesis of Na Doped Ge Clathrate Films on Sapphire Substrates

Fumitaka Ohashi\*

Type II Ge clathrates are the materials structured by Ge<sub>20</sub> and Ge<sub>28</sub> atomic cages. In the cages, metallic atoms are generally included during the synthesis as guest atoms. However, in the case of Na included type II Ge clathrate, atomic concentrations of Na are decreased from the cage structure by an annealing process after the synthesis. Na removed type II Ge clathrates is known to have a semiconductive properties with 1.2 eV of direct band gap. Such characteristics arouse interests as a novel photo-absorption material for solar cells. However, the general preparation process results in the powder shapes of type II Ge clathrates. The powder shapes cause difficulties on characterizations of semiconducting properties and fabrication of electronic devices. In this work, formations of type II Ge clathrate film on sapphire substrate were conducted using a-Ge films deposited by sputtering. In addition, optimization works were conducted by changing the annealing conditions for the precursor preparation in order to reduce the amorphous phase in the films.

### 1. はじめに

IV 族クラスレートは、Si や Ge などの IV 族元素の籠構造により構成される結晶構造を持つ。籠構造には通常 Na 等の金属原子をゲストとして内包している。図 1 は Na を内包する IV 族クラスレートの結晶構造である。籠構造の種類には IV<sub>20</sub>, IV<sub>24</sub>, IV<sub>28</sub> があり、それぞれの組み合わせの違いにより、I 型 (IV<sub>46</sub>: IV<sub>20</sub> × 2, IV<sub>24</sub> × 6) および II 型 (IV<sub>136</sub>: IV<sub>20</sub> × 16, IV<sub>24</sub> × 8) に分類される。IV<sub>136</sub> に内包される Na は合成後に除去する事が可能であり、Na 等の金属原子を内用しないゲストフリー IV 族クラスレートは半導体とされ、IV 族元素の同素体であると考えられる。また、通常の Si や Ge のダイヤモンド構造と比較してワイドバンドギャップになるとされ<sup>1,2,3</sup>、直接遷移型半導体であると計算されていることから<sup>3</sup>、太陽電池等の光吸収材料として期待されている。しかしながら、通常 IV 族クラスレートは粉末として合成されることから、その詳細な電子物性は明らかにされていない。

これまでに出発材料として Si および Ge 基板を出発材料として用いる事により、基板表面において膜状 IV 族クラスレートの合成技術の開発を行ってきた<sup>4</sup>。しかし、Si および Ge 基板の影響により詳細な電子物性評価は依然として困難な状況である。

本研究では、IV 族クラスレートの多様な基板上への膜状合成として、まず Si 比較して低温で合成可能な Ge に注目した。透明基板としてサファイア基板上にスパッタ法により成膜したアモルファス Ge (a-Ge) 膜を出発材料とし、Na<sub>x</sub>Ge<sub>136</sub> (x = 0 - 24) の膜状合成を目指すとともに、その合成条件の最適化を行った。

### 2. 実験方法

Ge クラスレート膜の出発材料として高周波マグネトロンスパッタ法により成膜した、a-Ge を用いて Ge クラスレートの合成を行った。基板は Na と反応しにくいとされるサファイア基板を用いた。a-Ge を成膜したサファイア基板は、Ar 雰囲気中の Ta ルツボ内において、Na 小片上部に橋渡しし、ステンレス容器内に密閉した。密閉した容器は電気炉を用いて

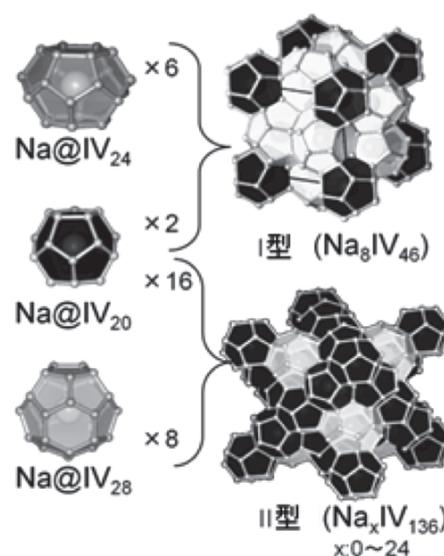


図 1, IV 族クラスレートの結晶構造

2016年3月10日 受理

\*豊田理研スカラー

岐阜大学工学部電気電子・情報工学科

400°C, 3-6 h 加熱した (Ar 熱処理)。この処理により、サファイア基板上に  $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$  の前駆体である NaGe (Zintl 相) を膜状合成した。また合成した NaGe 膜を Ar 雰囲気下において取り出し、石英管内に封入し、300°C, 12 h,  $>10^{-2}$  Pa において再び加熱処理を行った (真空熱処理)。この熱処理により前駆体膜中から Na が蒸気として減少し、その過程において前駆体膜が  $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$  膜に変化する。評価方法として、Raman 分光法等を用いた。

### 3. 結果と考察

異なる Ar 熱処理時間を用いてサファイア基板上に  $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$  膜の合成を行った。図 2 は、3 h の Ar 熱処理時間によりサファイア基板上に合成した  $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$  膜および出発材料として用いた a-Ge 膜のラマンスペクトルである。300  $\text{cm}^{-1}$  以下において  $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$  に起因するピークを確認したことから、膜状の  $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$  が合成されたと考えられる。しかしながら、a-Ge 膜のラマンスペクトルと比較して、80、260  $\text{cm}^{-1}$  付近においてブロードなピークを確認した。同様なブロードなピークは膜裏面からのラマンスペクトル測定においても確認したことから、作製した  $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$  膜の膜中には、一様に a-Ge 相が存在していると考えられる。

a-Ge 相の低減を目指し、前駆体膜合成時の Ar 熱処理時間を 3 h から 6 h に変更した。図 3 は 6 h の Ar 熱処理時間によりサファイア基板上に合成した  $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$  膜のラマンスペクトルである。測定は膜の表面およびサファイア基板を通した裏面から行った。表面および裏面において、a-Ge に起因すると考えられるブロードなピークが確認出来ないことから、3 h の Ar 熱処理時間により作製した  $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$  膜と比較して結晶性が向上したと考えられる。これは、3 h の Ar 熱処理では、出発材料である a-Ge が十分に Na と反応せずクラスレートに変化可能な前駆体の形成が不十分であるのに対し、Ar 熱処理時間を延長することにより、より高品質な前駆体膜が合成されたと考えられる。

これらの結果から、サファイア基板上に合成した a-Ge 膜を用いた  $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$  膜の合成では、Ar 熱処理時間の最適化が必要不可欠であると考えられる。今後、異なる膜厚を持つ a-Ge 膜を用いた  $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$  膜の合成において、最適な Ar 熱処理時間を見出す必要がある。

### 4. まとめ

出発材料としてスパッタ法により成膜した a-Ge 膜を用いて、透明基板であるサファイア基板上に  $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$  膜の合成を行った。前駆体合成時の Ar 熱処理時間が不十分な場合は、 $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$  膜中に a-Ge 相が残存し、Ar 熱処理時間を 3 h から 6 h に延長することにより、a-Ge 相の低減を行った。これらの技術は、 $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$  膜の電子物性評価およびデバイス化を行うにあたり、重要な知見であると考えられる。

### REFERENCES

- (1) J. Gryko, et al., Phys. Rev. B62, R7707 (2000).
- (2) A. M. Guloy, et al., Nature 443, 320 (2006)
- (3) K. Moriguchi, et al., Rev. B 62, 7138 (2000)
- (4) F. Ohashi, et al., J. Phys. Chem. Solids, 75, 518 (2014)

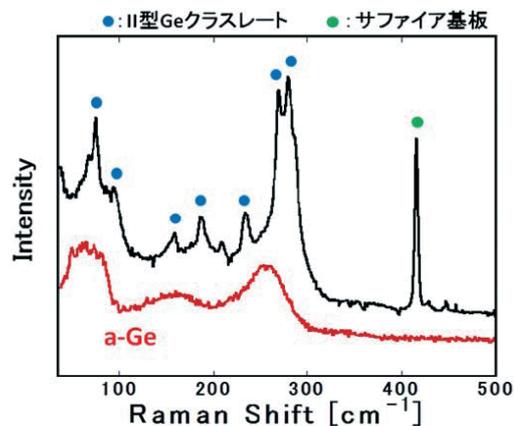


図 2, 3 時間の Ar 熱処理によりサファイア基板上に合成した  $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$  膜および a-Ge のラマンスペクトル

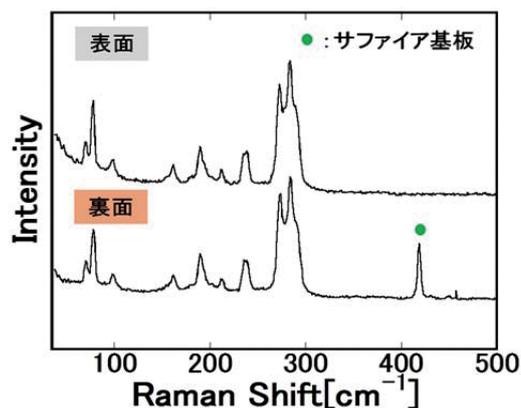


図 3, 6 時間の Ar 熱処理によりサファイア基板上に合成した  $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$  膜表面および裏面におけるラマンスペクトル