

半導体Ⅱ型シリコンクラスレート粉末の
光学特性および内包ナトリウム評価

Optical properties and sodium content analysis of
Type II silicon clathrate

平成 25 年 12 月

December, 2013

姫野 呂人

Roto Himeno

岐阜大学大学院工学研究科

博士後期課程

環境エネルギーシステム専攻

第 1 章 序論	1
第 2 章 シリコン(Si)クラスレートの構造と作製方法	
2-1 配列ナノ空間物質	4
2-2 Si クラスレートの結晶構造	5
2-3 前駆体ナトリウムシリサイド(NaSi)の作製方法	6
2-4 Si クラスレートの作製方法	7
2-5 ヨウ素処理によるゲストフリー化	8
2-6 密度差による分離	9
第 3 章 Si クラスレートの評価方法の測定原理	
3-1 Si クラスレートの結晶構造評価	
3-1-1 X 線回析法(X-Ray Diffraction :XRD)を用いた結晶構造評価	11
3-1-2 粉末結晶構造評価	12
3-1-3 リートベルト法による結晶構造解析	14
3-2 光音響分光法(Photoacoustic Spectroscopy :PAS)	
3-2-1 光音響効果とその解析方法	16
3-2-2 熱拡散方程式	17
3-2-3 音響波の発生と光音響信号強度 Q の特殊解	18
3-2-4 測定系と解析法	20
3-3 拡散反射分光法(Diffuse Reflectance Spectroscopy :DRS)	
3-3-1 吸収係数	25
3-3-2 拡散反射による光吸収測定	26
3-3-3 Kubelka-Munk 関数	27
3-3-4 拡散反射測定系	30
3-4 電子スピン共鳴法(Electron Spin Resonance :ESR)	
3-4-1 不対電子の特性	31
3-4-2 磁気モーメント	32
3-4-3 スピン数の決定	35
3-4-4 g 値	36
3-4-5 吸収線の形と幅および緩和時間	36
3-4-6 超微細構造(hfs)と超微細結合定数	38
3-4-7 ESR の測定装置	38

第 4 章	II 型シリコンクラスレート($\text{Na}_x\text{Si}_{136}$)の作製と結晶評価	
4-1	密度差による $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の分離抽出	41
4-2	$\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の PAS スペクトルの分離回数依存性に使用した試料	43
4-3	$\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の PAS スペクトルの Na 内包量比較に使用した試料	46
4-4	拡散反射分光法を用いたバンドギャップ評価に使用した試料	48
4-5	77K における $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の ESR スペクトルの Na 内包量依存性評価に使用した試料	50
4-6	ESR におけるヨウ素処理をした $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の Na 内包量依存性評価に使用した試料	50
第 5 章	II 型 Si クラスレートの光学的評価	
5-1	光音響分光法(PAS)を用いた光吸収端の評価	
5-1-1	PAS による光吸収評価の目的と背景	53
5-1-2	II 型 Si クラスレート中の不純物と PAS スペクトル	54
5-1-3	$\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 粉末における光音響スペクトルの Na 内包量比較	57
5-1-4	$\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の光音響スペクトルにおける 吸収の立ち上がりエネルギーの評価	58
5-2	拡散反射分光法(DRS)を用いたバンドギャップ評価とキャリア濃度	
5-2-1	DRS による光学的特性評価の目的と背景	60
5-2-2	DRS による II 型 Si クラスレートの Na 内包量依存性	62
5-2-3	高エネルギー領域の II 型 Si クラスレートの光学的特性	67
5-3	II 型 Si クラスレートのバンドギャップ評価	71
第 6 章	電子スピン共鳴法を用いた II 型 Si クラスレートの内包 Na 評価	
6-1	Si クラスレートの電子スピン共鳴法(ESR)による評価目的と背景	74
6-2	II 型 Si クラスレートの ESR スペクトル	75
6-3	ESR における $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の Na 内包量依存性	
6-3-1	室温における $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の ESR スペクトル	76
6-3-2	液体窒素温度(77K)における $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の ESR スペクトル	77
6-3-3	77K における $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の比率による hfs および Broad line の ESR スペクトル	79
6-3-4	77K におけるダイヤモンド構造 Si の ESR との比較	82
6-3-5	77K における $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の ESR スペクトル Na 内包量依存性	83

6-3-6	$\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の ESR スペクトルの温度依存性	88
6-4	$\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の ESR スペクトルのヨウ素処理による Na 内包量依存性	
6-4-1	ヨウ素処理により Na 内包量を変化させた $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の ESR スペクトル(77K)	92
6-4-2	ヨウ素処理を行った $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ における 不対電子密度の Na 内包量依存性	93
6-5	$\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の ESR スペクトルに対する考察	94
第 7 章 総括		101
謝辞		103
業績リスト		104

第 1 章 序論

日本のエネルギー需要バランスは現在極めて不安定な状況に直面している。その中で最も重要な位置を占めている石油は、ほぼ 100%が輸入に頼っており、そのうちの 85%以上が政情の不安定な中東に依存している[1]。また、石油は化石燃料であり埋蔵量にも限りがある。さらに二酸化炭素を排出せず、石油に比べ埋蔵量が豊富なエネルギー源と見られていた原子力も 2011 年に起きた東日本大震災により、その安全性から先進諸国において導入および使用を抑制する傾向が現れ始めている。従来の環境負荷が大きく、限りある化石燃料に頼ったエネルギーに依存してきたことからの反省から、持続可能な新エネルギーに注目が集まっている。

その新エネルギーの一つである太陽光発電は発電時に二酸化炭素を排出せず、放射線の問題もない。さらに、太陽光が降り注ぐ限り無尽蔵であることから、地球環境に対する負荷が少ない。この太陽エネルギーを電気エネルギーに変換するのが太陽電池である。太陽光発電システムは、太陽エネルギーが地球上に照射し続ける限り電気エネルギーを生み続け、将来のエネルギー問題の解決に大きく寄与すると考えられる。

現在太陽電池を構築する物質として広く知られているものは単結晶・多結晶のシリコン系半導体である。従来これらの太陽電池は材料コストが高いことから、長年普及が進まない状況が続いたが、近年リーマンショック以降急激に材料費が下がり、中国等の新興国の太陽電池産業への参入と相まって、急激に値段が下がっている。一方、材料のコスト削減を目的としてアモルファスシリコン薄膜や微結晶シリコン薄膜が長年研究されてきた。薄膜の場合吸収係数の高さから数 μm 程度膜を積層させればよいから、バルクシリコンに比べて材料費が少なくすむと考えられていた[2]。しかしその発電効率は、バルクシリコンと比較して大きく劣ることから、普及はバルクシリコン型太陽電池から一歩遅れていた。これらを打開する方法として、太陽光エネルギーを広範囲の波長域で光を効率よく吸収することを目的として、バンドギャップ帯の異なる薄膜太陽電池を複数積み重ねた多接合型太陽電池が注目されている[3]。多接合薄膜太陽電池の更なる高効率化には、様々なバンドギャップエネルギーを有する新たな光吸収材料の開発が必要不可欠である。

新材料の一つの考え方として、バンドギャップ制御が可能な物質があげられる。またより薄い膜厚においても光の吸収が可能である直接遷移型のバンド構造が必要である。さらに、材料に希少金属や有害物質を含まないことも将来の普及と消費者心理から重要である。

そこで薄膜太陽電池用新材料の一つとしてシリコン(Si)およびゲルマニウム(Ge)による II 型ゲストフリークラスレート(Si_{136} 、 Ge_{136})を本研究室では研究してきた。Si および Ge

によるゲストフリークラスレートは半導体的性質を示し[4-10]、直接遷移型で、バンドギャップエネルギーは計算結果からそれぞれ 1.9 eV、1.2 eV であると報告されている[11,12]。さらに Si と Ge のゲストフリー合金クラスレート $\text{Si}_x\text{Ge}_{136-x}$ は、Ge の混晶率 x を変えることでバンドギャップエネルギーを 1.2 ~ 1.9 eV まで変化させることができるといわれている[11]。つまり II 型 Si および Ge クラスレートは、安全で潤沢な材料 Si と Ge のみを使用してバンドギャップエネルギーを制御できる。

理論的にバンドギャップエネルギーと変換効率の関係をプロットしたとき、シングル接合形単結晶太陽電池でバンドギャップエネルギーが 1.4 eV 付近の半導体材料が最高の変換効率 28%程度を得る事が分かっている[3,4]。既存の半導体材料では GaAs や CdTe が 1.4 eV のバンドギャップエネルギーを持つが[3,4]、いずれも希少金属や人体に悪影響を及ぼす危険性のある物質が含まれる。また、多接合太陽電池構造においても 2 端子接続型、4 端子接続型いずれも薄膜系太陽電池を考慮した理論効率は、トップセルとボトムセルのバンドギャップエネルギーから最高効率が導き出される。2 端子接合型ではトップセル 1.8 ~ 2.0 eV とボトムセル 1.1 ~ 1.3 eV の組み合わせ、4 端子接合型ではトップセル 1.8 ~ 2.0 eV とボトムセルおよそ 1.2 eV の組み合わせで、薄膜系太陽電池を考慮した理論最高効率 24%となる[3]。

Si と Ge のゲストフリー合金クラスレート $\text{Si}_x\text{Ge}_{136-x}$ の混晶率で制御できるバンドギャップエネルギーは 1.2 ~ 1.9 eV である。シングル接合型での最適なバンドギャップエネルギー 1.4 eV を安全で潤沢な Si と Ge のみで作製できる。さらに多接合型太陽電池のバンドギャップエネルギーの最適なトップセルとボトムセルの組み合わせも、 $\text{Si}_x\text{Ge}_{136-x}$ の混晶率で制御できる範囲で作製できる可能性がある。すなわち Si_{136} 、 Ge_{136} は直接遷移型の新規薄膜太陽電池材料として可能性を多く秘めた材料であると言える。

しかしながらゲストフリークラスレートの大量合成は難しく、詳細な物性測定に不可欠な薄膜は得られていない。また、通常合成されるクラスレートはかご構造に Na 原子を内包しており($\text{Na}_x\text{Si}_{136}$; $x = 0 \sim 24$)、内包 Na の光物性に与える影響に関する研究も進んでいないのが現状である。また、バンドギャップエネルギーの実験的評価も少なく、特に Na を内包した II 型 Si クラスレートの光学的特性の実験的評価は例がない。

そこで本研究ではまず II 型 Si クラスレートの基礎的物性の評価のため、粉末状試料の物性評価が可能な光音響分光法(Photoacoustic Spectroscopy: PAS)および拡散反射分光法(Diffuse Reflectance Spectroscopy :DRS)・電子スピン共鳴法(Electron Spin Resonance :ESR)に注目し評価を行った。光音響分光法・拡散反射分光法を用いることで実験的に II 型 Si クラスレートのバンドギャップエネルギー等の光吸収特性を明らかにすることを目的とした[13]。また II 型 Si クラスレートの Na 内包量が 1 以下において、電子スピン共鳴法を用いた正確な Na 内包量同定ができる評価技術の確立を目的とした。

参考文献

- [1] 資源エネルギー庁エネルギー白書(2010).
- [2] 濱川圭弘 フォトニクスシリーズ 3 太陽電池 コロナ社 (2004).
- [3] 小長井誠 太陽電池の基礎と応用 オーム社(2001).
- [4] Gary B. Adams and Michael O’Keeffe: Phys. Rev. B **49** 12 (1994) 8048.
- [5] S.Yamanaka: Dalton Trans. **39** (2010) 1901.
- [6] S.B.Roy, K.E.Sim and A.D.Caplin: Philophical Magazine B **65** 6 (1992) 1445.
- [7] Valeri I. Smelyansky, John S. Tse: Chem. Phys. Let. 264 (1997) 459.
- [8] M.Pouchard, et al.: Solid State Sci. **4** (2002) 723.
- [9] C.Cros, M. Pouchard and Paul Hangenmuller: J. Solid state Chem. **2** (1970) 570.
- [10] J.S.Kasper, P.Hagenmuller, M. Pouchard and C.Cros:Science **150** (1965) 1713.
- [11] K. Moriguchi, et al., Phys. Rev. B **62**, 7138 (2000).
- [12] A.Ammar, et al.: Solid State Sci. **6** (2004) 393.
- [13] A.M.Guloy, et al: Nature **443** 21 (2006) 320.

第2章 シリコン(Si)クラスレートの構造と作製方法

2-1 配列ナノ空間物質

配列ナノ空間物質とは、原子が多面体による 3 次元結合ネットワークを形成し、ナノメートルサイズの内部空間を有する一連の物質群を指す。この配列ナノ空間を有する物質群は、結合幾何・配列空間・内部空間閉じ込め効果など、構造の多様性および物性の特異性の観点から、新しい物質科学を創出できると期待されている。これらの物質群を形成する主要元素が III、IV、V 族の軽元素であることが多く、ユビキタス元素、すなわち地球上に豊富に存在する元素により構成されることも特徴のひとつである。従来から知られている例としては、カーボン系、シリコン系、アルミケイ酸塩系、アルミナ系、ホウ素系などの多種多様なナノ空間構造物質がある。配列ナノ空間を有する物質群をユビキタス元素と融合させた物質群を創世することは、その物質の新たな物性の発見と応用につながる。配列ナノ空間物質は概念的なものであり、様々な種類の物質が配列ナノ空間物質に分類され、研究されている。中でもクラスレートは特に研究が盛んに行われている物質群である。

クラスレートとは、2 種類の分子からなる分子性結晶でよく見られる包接化合物である。ガスハイドレードは、クラスレート化合物の代表例で、水分子が「ホスト」として水素結合による三次元ネットワークを形成し、メタンや窒素などを「ゲスト」として内部空間に包接する。一方、ホストが IV 族元素の半導体クラスレートはガスハイドレードと異なり、天然には存在しておらず人工的に作製される。半導体クラスレートの合成は、Zintl 相シリサイドの熱分解によるものが代表的な例である。Zintl 相とは金属間化合物の一種で、アルカリやアルカリ土類、希土類金属のように電気陰性度の高い金属と、シリコンやゲルマニウム、スズ、鉛、ビスマス等のような電気陰性度の低い金属とのイオン性金属間結合の総称である。Zintl 相シリサイドであるナトリウムシリサイド(NaSi)を出発材料として、真空中あるいはアルゴン(Ar)などの不活性ガス中で熱処理することで、Na をゲスト原子とした構造 I 型 Si クラスレートおよび構造 II 型 Si クラスレートは合成される[1,2]。

このようにして作製されるクラスレートは、そのゲストとホスト原子の選択により、様々な物性が期待できる。ゲスト・ホスト間の相互作用の電子的な相互作用が強い場合、超電導の発現が期待できる。一方ゲスト・ホスト相互作用が弱い場合には、ゲスト原子のラットリングによるフォノン散乱により、低い熱伝導度が期待できるため、この性質を熱電変換材料として生かす試みもされている。

2-2 Si クラスレートの結晶構造

前述したとおり、クラスレート化合物は、ナノメートルサイズのケージ構造を持ち、その内部空間に原子または小さな分子を取り込んでいる。本研究で注目するクラスレートはホスト、ゲストがそれぞれ、Si および Na である。このタイプのクラスレート (Na ドープ Si クラスレート) は VI 族系で最初に発見されたクラスレートである。図 2-1 は Na を内包する Si クラスレートの結晶構造およびそれを構成する基本構造としての多面体ケージを示した。このクラスレートは構成するケージの組み合わせにより、I 型と、II 型に大別される。I 型は、6 つの Na@Si_{24} と 2 つの Na@Si_{20} 、II 型は、8 つの Na@Si_{24} と 16 個の Na@Si_{20} によって形成される。すべてのケージに Na が内包されている場合、I 型、II 型の組成式はそれぞれ $\text{Na}_8\text{Si}_{48}$ 、 $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$ となる。II 型については、Na は必ずしもすべてのケージを占有するわけではなく、組成としては $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ として表記され、 x は 0 から 24 の値をとる。表 2-1 に I 型($\text{Na}_8\text{Si}_{48}$) および II 型($\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ $x = 1.0, 20.5$)の空間群と実験的に決定されている格子定数と原子座標を示した。

電氣的陽性のゲストが内包される場合、クラスレートは金属的な性質を示すが、もしゲストを除去する事ができれば、半導体的性質になることは容易に想像できる。実際に、II 型 Si クラスレートは、真空中で熱処理を行うことにより、ゲスト原子を除去することが可能であり、このとき半導体的性質へと変化することが報告されている[1-3]。完全にゲストを除去した、いわゆるゲストフリーSi クラスレート (Si_{136}) は 1.9 eV のバンドギャップエネルギーを示すと報告されている[4, 5]。また Si と Ge のゲストフリー合金クラスレート($\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$)₁₃₆は混晶比 x を変えることでバンドギャップエネルギーを 1.2 ~ 2.0 eV 程度まで変化できる理論予測されており、バンドギャップ制御が期待できる[5]。このことは IV 族元素のみによるバンドギャップ制御を示唆し、多接合型薄膜太陽電池材料として注目に値するものである。

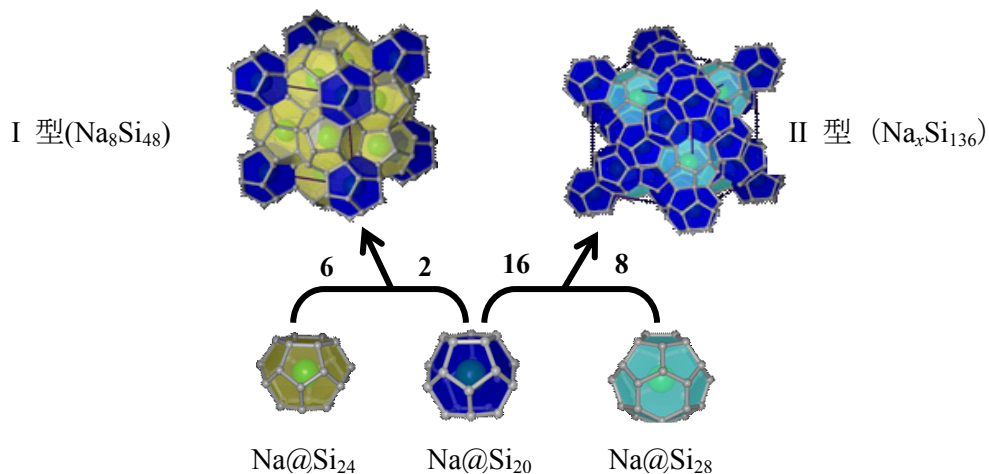


図 2-1 Si クラスレートの結晶構造[6]

表 2-1 I 型($\text{Na}_8\text{Si}_{46}$) II 型($\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ $x = 1.0, 20.5$)の空間群・格子定数・原子座標[7-11]

I 型($\text{Na}_8\text{Si}_{46}$)		II 型($\text{Na}_x\text{Si}_{136}$)	$\text{Na}_1\text{Si}_{136}$	$\text{Na}_{20.5}\text{Si}_{136}$
Space Group	$Pm\bar{3}n$	Space Group	$Fd\bar{3}m$	
Lattice constant	10.1983(2)	Lattice constant	14.6428(8)	14.7030(5)
Si(1):6c	$x = 1/4; y = 0; z = 1/2$	Si(1):2a	$x, y, z = 1/8$	$x, y, z = 1/8$
Si(2):16i	$x, y, z = 0.1847(2)$	Si(2):32c	$x, y, z = 0.2173(2)$	$x, y, z = 0.2186(2)$
Si(3):24k	$x = 0; y = 0.3088(2);$ $z = 0.1173(2)$	Si(3):96g	$x, y = 0.1831(1);$ $z = 0.9712(2)$	$x, y = 0.1832(1);$ $z = 0.1722(2)$
Na(1):2a	$x, y, z = 0$	Na(1):8b	$x, y, z = 3/8$	$x, y, z = 3/8$
Na(2):6d	$x = 1/4; y = 1/2; z = 0$	Na(2):16c	-	$x, y, z = 0$

シリコン(Si)クラスレートを作製する手順には、まず Si とナトリウム(Na)の化合物であるナトリウムシリサイド(NaSi)を作製し、 NaSi を熱アニール処理によって Si クラスレートを作製する必要がある。今節では Si 粉末から Si クラスレートを作製するまでのプロセスを、順を追って説明する。

2-3 前駆体ナトリウムシリサイド(NaSi)の作製方法

NaSi は Zintl(ジントル)相に属する金属間化合物であり、図 2-2 右にその構造を示す。四面体の Si_4^{4-} と Na^+ がイオン性により結合しており、 Si_4^{4-} 1 つにつき 4 つの Na^+ が周りを囲むような構造をしている。 NaSi の作製方法は以下のとおりである。まず原料であるナトリウム(Na)小片(99.9%)と Si 粉末(Niraco, 99.999%)をモル比で 1 : 1 となるように混合する。このとき Na は大気中の酸素および水分と激しく反応するため、アルゴンおよび乾燥材を用いて湿度を 1%以下に保ったステンレス製のグローブボックス内で取り扱う。次に混合物をタンタル(Ta)るつぽに入れステンレス容器内(フランジ)に密閉した状態で 48 時間 650°C にて熱アニール処理する事により、 NaSi が合成される。 NaSi も酸素および水分と反応するため、乾燥アルゴン雰囲気下で取り扱う[1,2,12]。

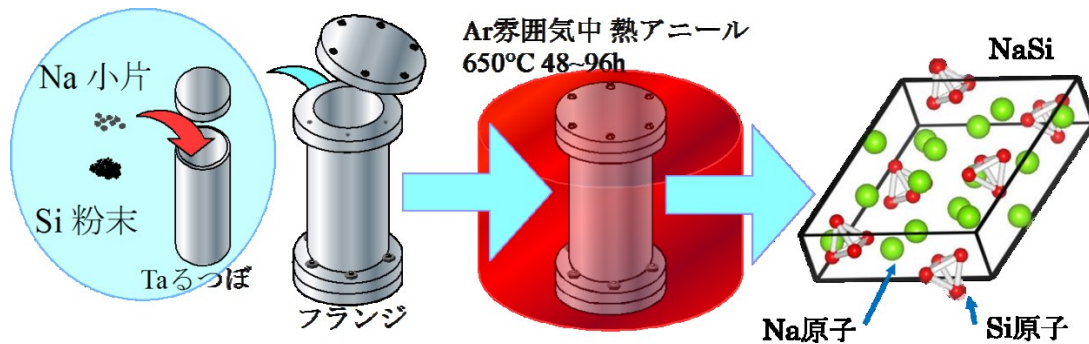


図 2-2 NaSi(Zintl 相)の模式図と作製法[6]

2-4 Si クラスレートの作製方法

図 2-3 は Si クラスレート粉末の作製の流れを表わす。前節で作製した NaSi を真空中で 350 ~ 500°C の温度で熱アニール処理することにより Si クラスレートが生成される。500°C 付近の比較的高い温度帯でアニールすると I 型 Si クラスレート($\text{Na}_x\text{Si}_{46}$)が生成されやすく、350 ~ 450 °C では II 型 Si クラスレート($\text{Na}_x\text{Si}_{136}$)が生成されやすいことがわかっている。また真空度が $\sim 10^{-3}$ Pa 程度では $\text{Na}_x\text{Si}_{46}$ が、 $10^{-3}\sim 10^{-4}$ Pa の真空度では $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ が合成されやすい。

上述の条件で作製した $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の Na 内包量 x は 2~10 程度である事が多い。この作製した Si クラスレートをさらに 350 ~ 400 °C 程度で長時間アニールすることで Na 内包量 x のより少ない($x \sim 0.6$)試料の作製が可能である[12]。

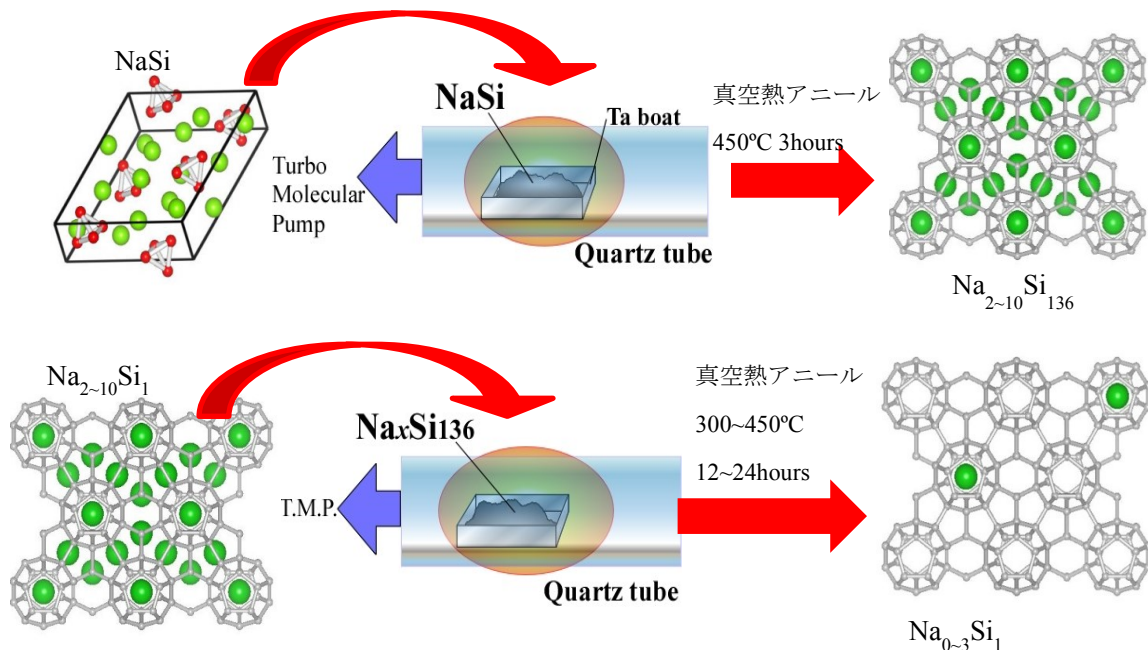
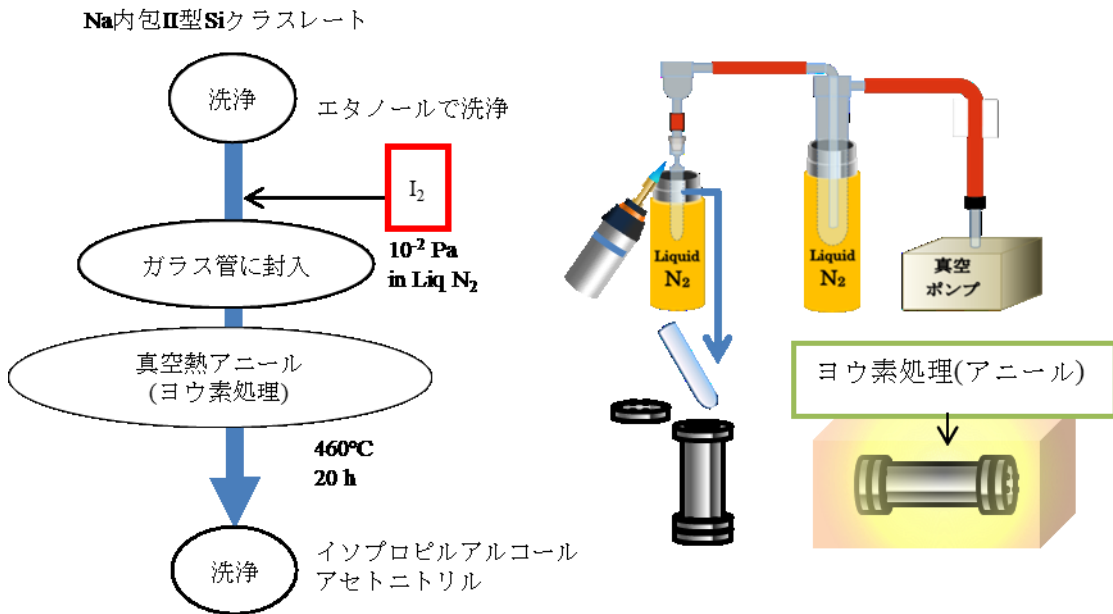


図 2-3 (上段)粉末 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 作製法 (下段) 粉末 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ゲストフリー化[6]

2-5 ヨウ素処理によるゲストフリー化

前節に記したように、350~450°C で長時間真空中熱アニール処理することで $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ に内包されているゲスト原子の Na を減少させることができる。60 ~ 80 時間の熱アニールにより $x=1.0$ 程度まで Na 量を減少させることができる。しかし Na 内包量がもともと低い試料では熱アニール処理による Na の減少の割合が低下する傾向があるため[12]、熱アニール処理のみでのゲストフリーSi クラスレート作製には、極めて長い時間を要する。そこで本研究では、ゲストフリー化について効果が報告されているヨウ素(I)を用いてゲストフリー化を行っている[14, 15]。

ヨウ素によるゲストフリー化の方法は以下のとおりである（図 2-4 参照）。作製した $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ をエタノール溶媒中で一日分散させ、試料に付着している可能性がある Na 酸化物などを洗浄する。洗浄した $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ とヨウ素を真空条件下でガラス管に封入する。ガラス管はステンレス製のフランジに入れられ、460°C、20 時間の熱アニール処理を行う。熱アニール処理後、試料をイソプロピルアルコールおよびアセトニトリルで洗浄する。



2-6 密度差による分離

第2-4節で記したSiクラスレートの作製方法において、研究対象としているII型構造を主相として作製することは可能である。しかしI型、ダイヤモンド構造Si(d-Si)は少ないながら不純物として混入している。信頼性の高い物性データを測定するためには、十分純度の高いII型クラスレートを得る必要がある。その方法としてII型SiクラスレートがI型およびd-Siの密度と異なることを利用し、遠心分離を行った。図2-5は、II型SiクラスレートのNa量による密度の変化およびI型、d-Si、使用した溶媒の密度を示す。II型SiクラスレートはNa内包量 x に応じて密度が変化する。本研究ではゲストフリーに近いII型Siクラスレート $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ が研究対象であるので、分離するII型SiクラスレートのNa内包量 x は約4以下とした。このとき $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ($x=0\sim4$)の密度は2.029～2.077 g/mlである。これに対し $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ 、d-Siの密度はそれぞれ2.29 g/ml、2.33 g/mlである。 $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ の密度(2.29 g/ml)およびd-Siの密度(2.33 g/ml)の中間密度となるように CH_2Br_2 (2.50 g/ml)と C_2Cl_4 (1.62 g/ml)の混合溶液を調節し使用した。混合溶液とSiクラスレート粉末試料を混合し、遠心分離(1回あたり2 h・5500 rpm)を繰り返し行った[16]。

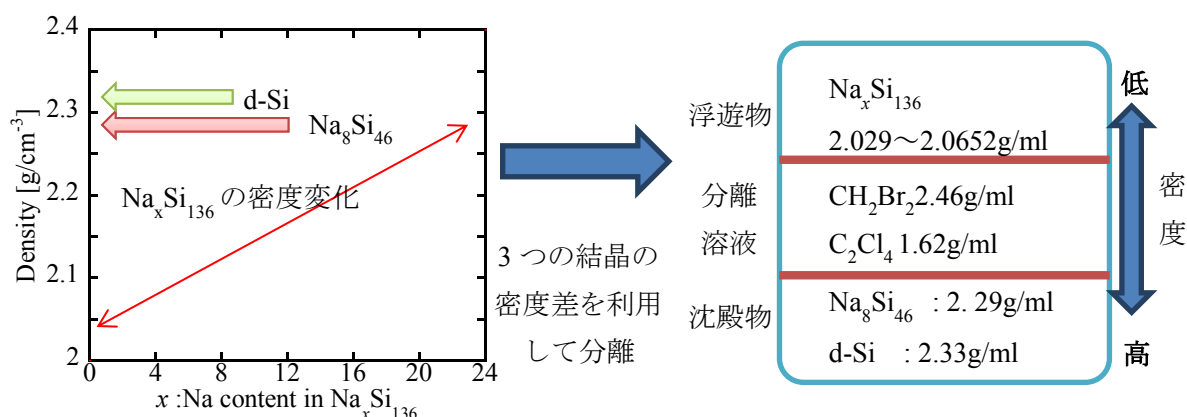


図 2-5 Si クラスレートの分離方法

参考文献

- [1] J. S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard, and C. Cros: Science **150** (1965) 1713.
- [2] H. Horie, T. Kikudome, K. Teramura, and S. Yamanaka: J. Solid State Chem. **182** (2009) 129.
- [3] M. Pouchard, C. Cros, P. Hagenmuller, E. Reny, A. Ammar, M. Ménétrier, and J.-M. Bassat: Solid State Sci. **4** (2002) 723.
- [4] J. Gryko, P. F. McMillan, R. F. Marzke, G. K. Ramachandran, D. Patton, S. K. Deb, and O. F. Sankey: Phys. Rev. B, **62** (2000) R7707.

- [5] K. Moriguchi, M. Yonemura, A. Shintani and S. Yamanaka: Phys. Rev. B **62(11)** (2000) 7138.
- [6] K. Momma and F. Izumi: J. Appl. Crystallogr., **44**, (2011)1272.
- [7] K. Moriguchi, M. Yonemura and A. Shintani and S. Yamanaka: Phys. Rev. B **61(15)** (2000) 9859.
- [8] G. K. Ramachandran, et al.: J. Solid State Chem. **145** (1999) 716.
- [9] E. Reny, P. Gravereau, C. Cros and M. Pouchard: J. Mater. Chem. **8** (1998) 2839.
- [10] S. Stefanoski, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis and G. S. Nolas: Inorg. Chem. **51** (2012) 8686.
- [11] T. Ban, T. Ogura, Y. Ohashi, R. Himeno, F. Ohashi, T. Kume, Y. Ohya, H. Natsuhara, T. Iida, H. Habuchi and S. Nonomura: J. Mater. Sci. **48** (2013) 989.
- [12] F. Ohashi, M. Hattori, T. Ogura, Y. Koketsu, R. Himeno, T. Kume, T. Ban, T. Iida, H. Habuchi, H. Natsuhara, and S. Nonomura: J. Non-Cryst. Solids **358** (2012) 2134.
- [13] 鈴木隆俊 岐阜大学大学院工学研究科修士論文 (2012).
- [14] A. Ammar et al.: Solid State Sci. **6** (2014) 393.
- [15] 木村優香 岐阜大学大学院工学部卒業論文 (2013).
- [16] 浅井英里香 岐阜大学大学院工学部卒業論文 (2011).

第3章 Si クラスレートの評価方法の測定原理

3-1 Si クラスレートの結晶構造評価

3-1-1 X 線回折法(X-Ray Diffraction :XRD)を用いた結晶構造評価

Si クラスレートは主に II 型($\text{Na}_x\text{Si}_{136}$)、I 型($\text{Na}_8\text{Si}_{136}$)、d-Si の混合物として生成される。そのため作製した Si クラスレートの構造解析を行うために X 線回折法(X-Ray Diffraction: XRD)を用いた。測定機器は X 線回折装置 RINT-UltimaIV(株式会社リガク社)を用い、X 線源には $\text{CuK}\alpha$ 線($\lambda = 1.54060[\text{\AA}]$)を使用した。以下に粉末の評価方法及び定量解析法について解説する。

XRD は、X 線を結晶性物質に照射したときに生ずる回折 X 線を測定することにより、物質を同定し、結晶の構造を決定する装置である。非破壊かつ大気中で分析でき、固体・液体、無機・有機を問わず測定対象となるため応用範囲が広い。X 線が結晶によって回折されるときは回折方向と回折 X 線の強さはその結晶に特有のものである。そのため回折が起こった角度と回折 X 線の強度を測定し、過去のデータベースと比較することで、物質中の結晶構造を同定することができる[1]。

図 3-1 に X 線を照射したときの回折条件(ブラッグの回折条件)を示す。X 線回折では、結晶内のある方向の格子面に、入射方向とこの面のなす角 θ と面に垂直な方向の面間隔 d 、および入射 X 線の波長 λ との間に次の条件が満たされたとき強い反射(回折)が起こる。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3-1)$$

n は回折の次数であり通常は 1 であり、上式の間係をブラッグ(Bragg)条件とよぶ。すなわち、XRD は、式(3-1)の条件を満たす格子面があると、入射方向から 2θ の角度位置に回折線が出ることになる。また、用いた X 線回折装置の構成を図 3-2 に示す。

X 線回折のスペクトルを得るためには、 θ を固定して連続 X 線を単結晶に照射するラウエ法や X 線の波長 λ を固定して θ を変化させる 2θ 法がある。ラウエ法では X 線の波長が未知であるために面間隔を求めることはできない。本研究では 2θ - θ 法で X 線回折測定を行った。 2θ - θ 法とは試料を固定して、X 線源を 2θ 回転させ、検知器を θ 回転させる方法である[2]。

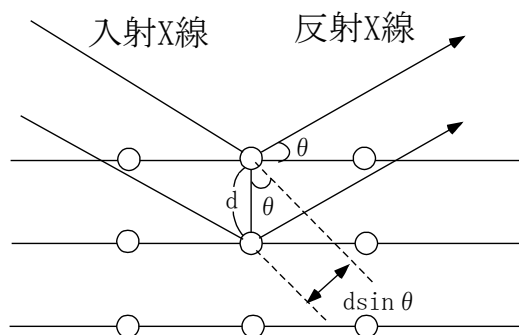


図 3-1 ブラッグの回折条件

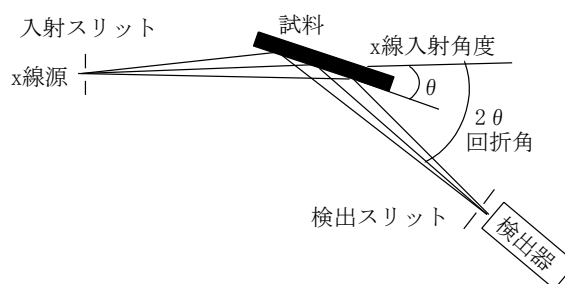


図 3-2 X 線回折装置の構成

3-1-2 粉末結晶構造評価

微粉末状の結晶あるいは単結晶を微粉末にして、その回折図形に基づき結晶を研究する方法を粉末回折法と呼ぶ。微粉末状の結晶集合体を与える X 線回折図形の示す特徴は 1917 年にデバイ (P. Debye) とシェラー (P. Scherrer) により発見されたため、その名にちなんでこの方法はデバイ-シェラー法と呼ばれる。結晶の微粉末集合体において、各結晶粒子が理想的に一樣な空間的方位分布をとると、その結晶の 1 つの逆格子点 hkl は、逆格子ベクトルを半径とする球表面 σ_{hkl} を形成する。実際の結晶では逆格子点は広がりを持つので、それがつくる表面は実際には球殻となる。したがって、粉末集合体の逆空間での表現は、その原点を中心とする球殻の集合ということになる。

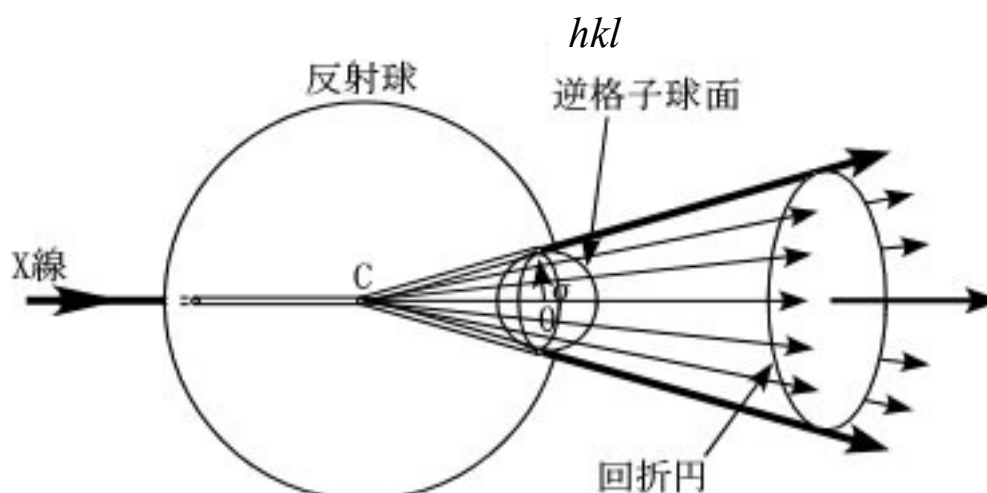


図 3-3 粉末回折の場合のエバルト図

波長 λ の X 線がそれに入射するとき、反射球と各球殻との交わりは円となるから、 hkl の反射は、粉末集合体を頂点とした円錐面をなす方向に生じる。このため、入射 X 線に直交する方位で平板フィルムを置くと、粉末体からの回折線は同心円の集まりとして記録される。この 1 つ 1 つの円をデバイ-シェラー環という。1 つの粉末回折図形における各回折線は、その面間隔 d と、その強度 I のペアで位置づけられるので、図形全体をそれらのペアの和の形となり、

$$\sum_{i=1}^N (d, I)_i \quad (3-2)$$

として認識することができる。ここで N は観測された回折線の数である。 N は同じ結晶について単結晶法で記録され得る逆格子点の数に比べればはるかに少ない。しかしながら、各回折線に指数付けが出来得る限り、原子パラメーターの少ない構造であれば、粉末回折データにより結晶構造を決めることができる。

試料の粒度は回折線のプロファイルに影響を与え、また結晶の方位分布に基づく積分強度の偏差にも影響する。偏差(σ)は X 線に照射される粒子の数(N)と受光スリットで限定される立体角($\Delta\omega$)内に反射を起こす面の確率 R とで表され、

$$\sigma = \sqrt{NR(1-R)} \quad (3-3)$$

となる。回折強度は NR に比例するから、回折強度に対する偏差は、

$$\frac{\sigma}{NR} \left(= \sqrt{\frac{1-R}{NR}} \right) \quad (3-4)$$

に比例し、したがって N 及び R を大きくすれば測定精度が良くなる。そのため精度を上げるには N を大きくするため粒子を細かくすることが望ましい[3]。

個々の原子はその電子数に応じた X 線の散乱能、すなわち原子散乱因子 f を持つ。単位格子中に散乱能 f_j を持つ N 個の原子が含まれており、それぞれの原子(分率)座標(x_j, y_j, z_j)であるとすると、ある格子面(hkl)からの散乱に寄与する N 個の原子からの散乱波の合成波は、原子の熱振動を無視すれば、

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \quad (3-5)$$

で与えられる。結晶構造因子 $F(hkl)$ は $F(hkl) = |F(hkl)| \exp\{i\phi(hkl)\}$ という形の複素数であり、 $|F(hkl)|$ は構造振幅、 $\phi(hkl)$ は位相である。

X 線回折装置で測定され、吸収因子やローレンツ・偏光因子などで補正した積分強度 $I(hkl)$ とは

$$|F(hkl)|^2 = sI(hkl) \quad (3-6)$$

という式で関係づけられる。ここで s は装置や実験条件に依存するパラメータをすべて盛り込んだ比例定数であり、尺度因子と呼ばれる。

単位格子中のどこに原子が位置するか、言い換えればそれぞれの原子の座標(x_j, y_j, z_j)が求まれば、式(3-5)(3-6)から(hkl)反射の回折強度 $I(hkl)$ を計算できる。すなわち、回折強度は原子の種類と配列(原子座標)によって決まる。

3-1-3 リートベルト法による結晶構造解析

リートベルト法は粉末試料について測定した回折パターンを計算したパターンと比較して結晶構造を解析する方法である。粉末試料だけしか準備できなくても、概略の構造が分かっている場合にはこの方法で構造を精密化することが可能である。各回折線の積分強度から結晶構造因子の観測値を計算するという中間過程を経ない点が、単結晶を用いる結晶構造解析と大きく異なる。リートベルト法による解析結果は単結晶法に比べると精度はやや悪いが、単結晶を育成できない物質や単一相が得られない物質に適用して優れた成果があがっている。

リートベルト法では粉末 X 線回折図形の各回折角 2θ における観測強度 $y_{\text{obs}}(2\theta)$ と、予想される結晶構造から計算した強度 $y_{\text{cal}}(2\theta)$ とがよく一致するように、格子定数、原子座標および温度因子などの結晶構造パラメーターと、ピークやバックグラウンドの形状関係などに含まれるプロファイルメーターの両方を最小自乗法で同時に決める。

回折角 2θ における計算した強度 $y_{\text{cal}}(2\theta)$ はブラッグの反射強度 $\sum_j y_j(2\theta)$ バックグラウンド強度計算した強度 $y_{\text{back}}(2\theta)$ の和で表される

$$y_{\text{cal}}(2\theta) = \sum_j y_j(2\theta) + y_{\text{back}}(2\theta) \quad (3-7)$$

ここで j はブラッグ反射に付けた番号である。 j 番目の回折線のプロファイルは、積分強度 I_j とピーク形状関数 $f(2\theta)$ の積で表される。

$$y_j(2\theta) = I_j \times f(2\theta) \quad (3-8)$$

リートベルト法の解析結果の信頼性は $f(2\theta)$ をどれだけ真に近いモデルで計算できるかに依存することになる。

リートベルト法による混合物の定量分析について、リートベルト解析プログラムはふつう 2 つ以上の相の混合物も扱える。この機能を活用すれば、相 i の質量分率 ω_i はリートベルト解析で精密化した尺度因子 $s_i(j=1,2,3,\dots)$ から

$$\omega_i = \frac{s_i Z_i M_i V_i}{\sum_j s_j Z_j M_j V_j} \quad (3-9)$$

という単純な線形の式により簡単に算出できる。ただし Z は単位胞中に含まれる化学式単位の数、 M は化学式単位の質量、 V は単位胞の体積、 $\sum j$ は全相についての和を表す[3, 4]。

リートベルト法では重なり合ったピークを分離して積分強度を求めるのではなく、各回折角度に対して寄与する反射について、構造モデルから求めた積分強度にピークの形を近似する関数を掛け、たしあわせる。こうして計算した一点一点の回折角度での回折強度ができるだけ実測回折強度によくフィットするように、種々のパラメーターを最小二乗法により精密化する。

リートベルト解析は、次のような複雑な粉末回折データの処理を一挙に行うことができる：①ピークの分離、② $K\alpha 1$ と $K\alpha 2$ ピークの分離、③バックグラウンドの除去、④格子定数の精密化、⑤構造パラメーターの精密化、⑥選択配向の補正、⑦混合比の定量、⑧不純物ピークの識別、⑨ピークの指数づけ、⑩積分反射強度、半値幅、ピーク位置の決定、⑪粉末回折パターンのシミュレーション、このように複雑なデータ処理を一挙に行うことができる。しかし、試料が選択配向を示す場合は積分強度が経験式で補正されるため適用できない。選択配向が著しい試料を扱う場合は、サンプルの粉砕と充填に十分注意しなければならない。また、リートベルト解析の精度を判断する因子の一つに、解析における信頼度因子 $R_{wp}(\%)$ があり、この値が小さいほど解析の精度が高いとされている。

図 3-4 はダイヤモンド構造シリコン、I 型 Si クラスレートおよび II 型 Si クラスレートの結晶構造から算出した粉末回折 XRD パターンである[5-7]。実際のリートベルト解析による試料の同定は図 3-4 の XRD パターンを使用する。II 型 Si クラスレートの Na 内包量同定には内包 Na 原子の回析面である図 3-4 における低角側(17°)のピーク強度の増減から算出する。

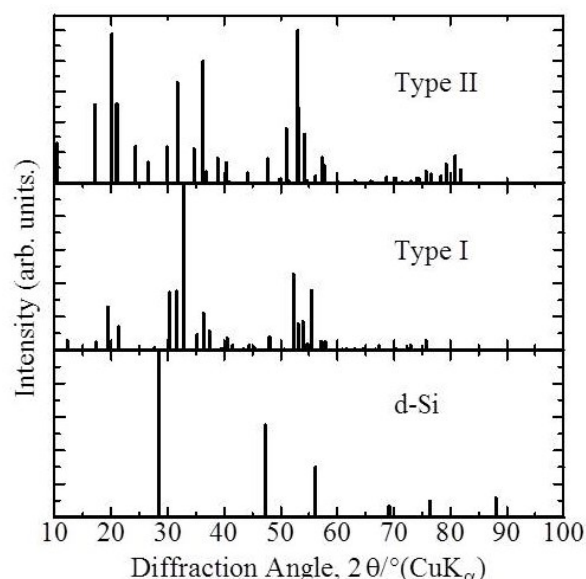


図 3-4 ダイヤモンド構造シリコン、I 型 Si クラスレートおよび II 型 Si クラスレートの結晶構造から算出した粉末回折 XRD パターン[5-7,8]

3-2 光音響分光法(Photoacoustic Spectroscopy :PAS)

3-2-1 光音響効果とその解析方法

光音響効果は 1880 年、ベル(Alexander Graham Bell) [9]によって見出された。密閉された容器の中に試料を封入して太陽光線を断続的に照射すると、容器内部に音波が発生するという現象である。1938 年、Viengerov がガス混合物中のガス濃度の測定に応用し、次第にガス分析計として広く用いられるようになる。それ以後、光音響効果は気体の測定に主に応用されてきたが、1973 年 Robin や Rosencwaig らによって固体試料の分光測定に極めて有効であることが示された。特に Rosencwing は、従来の分光法では非常に困難であった散乱光の強い固体、粉末、ゲル・ゾル状試料などに対して、そのままの形状で吸収スペクトルと等しい分光測定が可能となることを明らかにした。分光した単色光を試料に照射し、光音響効果を測定する方法を光音響分光法(Photoacoustic spectroscopy. PAS)と呼ぶ[9]。また、光音響分光法では音波を検出しているが、試料からの熱輻射、レーザー光の偏向効果、試料のたわみ等を計測する手法全体を総称して、光熱変換分光法[9]と呼んでいる。

光音響分光法は、分子または固体のある電子状態が光を吸収して高いエネルギー状態に遷移し、そのエネルギーが熱エネルギーとして放出される現象を観測する。あるエネルギー準位にある電子にフォトンが衝突し、物質内で光吸収が生ずる。高いエネルギー準位に遷移した電子は光放射または熱エネルギーを放出して最初のエネルギー状態に戻る。分子の場合には放出した熱エネルギーは分子の並進・振動・回転運動に変換される。半導体等の固体の場合には格子振動を活性化させて固体の温度上昇を引き起こす。

上で説明した半導体の場合は非輻射再結合であり、光音響分光法は物質によって取り込まれた光エネルギーが熱を放出して元の状態に戻る過程を測定する分光法である。[9, 10]

光音響分光法は試料の形態(気体、液体、固体)や光音響セルの構造などにより理論的考察がされている[9, 10]。本研究では粉末状の半導体シリコンクラスレートの光学特性を得るために光音響分光法を使用した。

固体試料の場合には、光吸収により電子が励起され、その電子が非輻射再結合により励起に使われた光のエネルギーが熱エネルギーに変換され、固体の温度上昇を引き起こす。試料中で発生した熱は固体中を拡散する。その熱エネルギーの一部または全部が固体表面に到達し、気体に熱エネルギーを伝達し、気体は膨張する。断続的な光照射を行うので、気体は膨張と収縮を周期的に繰り返す疎密波となる。それをマイクロフォンで音波として検出することにより子合いの光吸収の情報を得る。したがって、固体試料の場合には熱拡散方程式を扱うことになる[9]。

3-2-2 熱拡散方程式

試料を収める光音響セルを単純化して図 3-5 に表わした。支持台では、光の吸収はないとする。板状試料が支持台の上に固定され、密閉された円筒状の容器の中に収められている。光を光吸収のない窓を通して入射する。密閉容器内に封入されている気体では光吸収が生じないとする。試料による光エネルギーの吸収の結果として生じる熱の流れは、密閉容器や窓からの熱の散逸は無視できると考える。解析を容易にするために、1 次元方向だけを取り扱う。

図 3-5 に示したように、試料の厚みを L 、容器の直径を D 、その長さを l 、支持台の厚みを L_b とした。支持台は熱伝導が小さく、試料中で発生した熱の散逸が無視できる。光が照射される試料表面からのガス層の厚みを L_g とすると

$$L_g = l - L - L_b \quad (3-10)$$

となる。

ここで、物質 i の熱伝導度 $k_i (\text{cal cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{°C}^{-1})$ 、密度 $\rho_i (\text{g cm}^{-3})$ 、比熱 $C_i (\text{cal g}^{-1} \text{°C}^{-1})$ 、熱拡散率 $\alpha_i = k_i \rho_i^{-1} C_i^{-1} (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$ 、熱拡散係数 $A_i = \{\omega(2\alpha_i)^{-1}\}^{1/2} (\text{cm}^{-1})$ 、熱拡散長 $\mu_i = 1/A_i (\text{cm})$ とした。ここで下付文字の i は、試料に対して s 、封入気体に対して g 、支持台に対して b と表記する。 $\omega (\text{rads}^{-1})$ は光源の変調角周波数である。

試料への照射光は波長 λ の単色光とした。光強度 $I_0 (\text{W cm}^{-2})$ 、 ω の角周波数で正弦波長に変調されている(変調振動数)とすると、試料と入射する光源強度時間の関数は、

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos \omega t) \quad (3-11)$$

で表わされる。

また、波長 λ に対する試料の光吸収係数を $\beta (\text{cm}^{-1})$ とした。均一な組成の試料と仮定すると、図 3-5 のように光は指数関数的に試料内部で減衰する。図 3-5 のように吸光係数は $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3$ とし、 β_3 の場合には、試料内部で完全に光が吸収されていることが表されている。この場合を、入射光が外部に透過することなく波長 λ の光が試料中で全て吸収されるので“光学的に不透明”であるという。試料の光が入射する側 ($x = 0$) から試料内部のある x 点で発生する熱は、

$$\frac{1}{2} \beta I_0 \exp(\beta x) (1 + \cos \omega t) \quad (3-12)$$

で表わされる。 x は試料の厚みであり、 $x=0$ から $x = -l$ の間を取る負の値とした。ただし試料に吸収された光はすべて熱に変換され、変調角周波数と比較して十分速い熱変換速度を有しているとしている。

熱拡散として x 方向のみを考え、試料における熱源の分布を考慮した試料内の熱拡散方程式は

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \theta}{\partial t} - A \exp(\beta x) [1 + \exp(j \omega t)], \quad -1 \leq x \leq 0 \quad (3-13)$$

となる。ただし $A = \beta I_0 (2k_s)^{-1}$ 、熱拡散率 $\alpha_s = k_i \rho_s^{-1} C_s^{-1}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)、 $[k_s$: 熱伝導度、 ρ_s : 密度、 C_s : 比熱]、 θ は温度とした[9]。

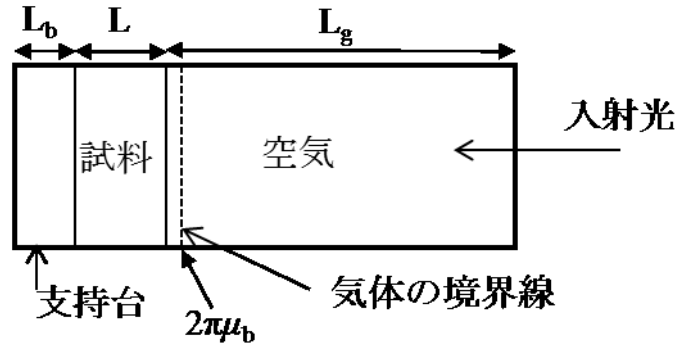


図 3-5 1次元モデルの光音響セル

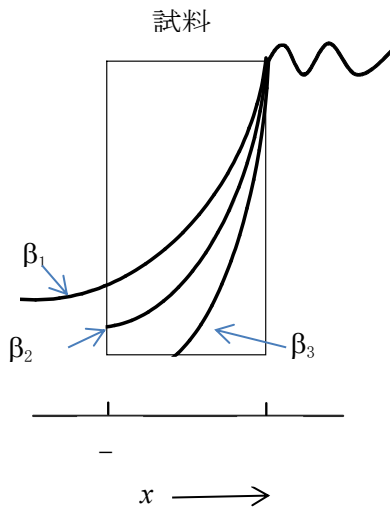


図 3-6 均一試料による光吸収

3-2-3 音響波の発生および光音響信号強度 Q の特殊解

光音響信号はガスの温度分布の交流(ac)成分により生じる。すなわち、試料からガスへの周期的な熱の流れが光音響信号を産み出す。また図 3-5 の $2\pi\mu_g^{-1} = 2\pi\mu_g (a_g : \text{熱拡散係数、}\mu_g : \text{熱拡散長})$ の距離では、 $\exp(-a_g 2\pi/a_g) \approx 0$ であり、ガス内の実際の温度変化 T_{ac} は、この程度の距離で完全に減衰する。したがって、 $2\pi\mu_g$ を境界層として定義し、この中で周期的に温度変化するガス層が、光音響信号を発生させる役目をすると考えられる。

$$Q = \frac{\gamma P_0 \beta}{\sqrt{2} l_g a_g T_0} = q \exp(-j\phi) \quad [P_0: \text{周囲の圧力}, V_0: \text{体積}, \gamma = C_p/C_v, T_0 = \phi + \theta] \quad (3-14)$$

ここで、 q および $-\phi$ は大きさと位相を表わしており、光音響信号の大きさ q と位相の遅れ $-\phi$ である。また Q は光音響信号強度である。

光音響信号 Q は 6 通りのケースに分けて考える。これは、試料物質の厚み L と熱拡散長 μ_s の大小に関して試料を $\mu_s > L$ 、 $\mu_s \sim L$ 、 $\mu_s < L$ の 3 通りに分類し、さらに試料の吸収係数 β の逆数（光進入長）と試料の厚み L との大小関係により 2 通りに分けられる。したがって合計 6 通りの場合分けが行える。次にそれらの式を示す[9]。

(i) 光学的に透明な場合 ($1/\beta > L$)

$$(a) \text{熱的に薄い} (\mu_s \gg L, \mu_s > 1/\beta) \quad Q \cong \frac{1}{2} \frac{\mu_b}{a_g} (1-j) \beta L \frac{1}{k_b} Y \quad Y: \text{定数}$$

$$(b) \text{熱的に薄い} (\mu_s > L, \mu_s < 1/\beta) \quad Q \cong \frac{1}{2} \frac{\mu_b}{a_g} (1-j) \beta L \frac{1}{k_b} Y$$

$$(c) \text{熱的に厚い} (\mu_s < L, \mu_s < 1/\beta) \quad Q \cong -j \frac{\beta \mu_s}{2 a_g} \left(\frac{\mu_s}{k_s} \right) Y$$

(ii) 光学的に不透明な場合 ($1/\beta < L$)

$$(a) \text{熱的に薄い} (\mu_s \gg L, \mu_s \gg 1/\beta) \quad Q \cong \frac{(1-j)}{2 a_g} \left(\frac{\mu_b}{k_b} \right) Y$$

$$(b) \text{熱的に厚い} (\mu_s < L, \mu_s > 1/\beta) \quad Q \cong \frac{(1-j)}{2 a_g} \left(\frac{\mu_s}{k_s} \right) Y$$

$$(c) \text{熱的に厚い} (\mu_s < L, \mu_s < 1/\beta) \quad Q \cong \frac{-j \beta \mu_s}{2 a_g} \left(\frac{\mu_s}{k_s} \right) Y \quad (3-15)$$

(L : 試料物質の厚み、 a : 熱拡散係数、 μ : 熱拡散長、 k : 熱伝導度、 β : 試料の光吸収係数、下付け添え字 g(gas)PAS セル内の空気・s(sample)試料・b(backing material)試料背面の金属)

半導体の光吸収には、直接遷移吸収と間接遷移吸収がある。直接遷移型光吸収は波数空間において伝導帯の底と価電子帯の頂上が同一の波数ベクトルに存在する。伝導帯の下端にいる電子は価電子帯の上端にいる正孔と運動量の変化を伴わずに遷移する。間接遷移型光吸収は、波数空間において伝導帯の底と価電子帯の頂上が同一の波数上に存在しない。したがって、価電子帯の電子が遷移するとともに、フォノンとの衝突が生じて運動量変化を伴い、空の電子状態がある伝導帯に遷移する場合を意味する。

次に直接遷移型と間接遷移型に関する、吸収端近傍における光吸収係数 α と光のエネルギーとの関係式を示す。ここで入射光のエネルギーを $\hbar\omega$ 、 E_g は半導体のバンドギャップエネルギー、 E_p は介在するフォノンのエネルギーとする[10, 11]。

直接遷移型

$$\alpha = \frac{A}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\hbar\omega = \frac{h\nu}{4\pi})$$

(A は比例係数) (3-16)

間接遷移型

$$\alpha \propto \frac{A(\hbar\omega \pm E_p - E_g)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1}$$

(3-17)

直接遷移では(3-16)式は $(\alpha\hbar\omega)^2 = A^2(\hbar\omega - E_g)$ の形に書き換えられるから、 $(\alpha\hbar\omega)^2$ 対 $\hbar\omega$ のグラフは吸収端近傍で直線となり、その直線と $\hbar\omega$ 軸の交点における $\hbar\omega$ の値が直接遷移に関与しているバンドギャップ E_g を決める。間接遷移の場合、厳密にはフォノンのエネルギーの分 $\pm E_p$ を考慮（低温では $-E_p$ を高温では、 $+E_p$ と $-E_p$ の2つの項の和で表わされる）する必要があるが、本研究では近似的に E_p を0として用いる。したがって、間接遷移に関しても同様にして、 $(\alpha\hbar\omega)^{\frac{1}{2}}$ 対 $\hbar\omega$ から決定できることがわかる。

第一原理バンド構造計算により、I 型 Si クラスレートは間接遷移型、II 型 Si クラスレートは直接遷移型の光吸収が起こり、その E_g はそれぞれ ~ 1.8 eV、 ~ 1.9 eVであることが予測されている[12]。しかしながら実験証拠は少ないのが現状である。光音響分光法では、粉末状の試料が測定可能である。この長所を活かし、Si クラスレートの光吸収が“直接遷移型の吸収で説明できるのか”、“そのバンドギャップエネルギーはどの程度か”の情報を得ることを目的に光音響分光法を用いた。

3-2-4 測定系と解析法

光音響分光法(PAS)の本研究で使用した測定系について説明する。図 3-7 は PAS の測定系概略図である。測定系は光源、光チョッパー、分光器、光音響セル、マイクロフォン、ロックインアンプ、記録計パソコンおよび波長駆動装置から成る。

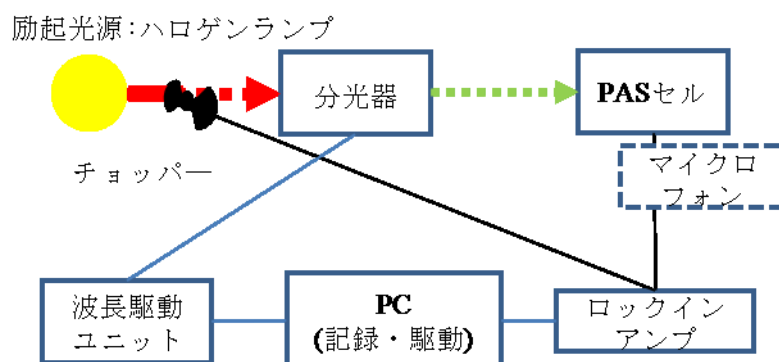


図 3-7 光音響分光法の実際の測定系

・光源

バルブ壁に石英を使用し、管内にハロゲンガスを封入した小型のハロゲン-タングステンランプを光源に利用した。放射強度の経時変化が 0.5%以下と安定に動作が可能であり、分光分布特性が波長に関してなだらかに変化しているので分光測定が容易であるという長所がある。短所としてはキセノンランプ等の光源よりも強度が低いことがあげられる。しかしキセノンランプは 1.4eV 前後に輝線を有し、~1.9eV のバンドギャップエネルギーを持つ $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の測定には適さないので、ハロゲンタングステンランプを使用した。本研究で使用了ハロゲン-タングステンランプの定格は 250W（ウシオ電機株式会社）である。

・光学チョッパー

断続的な励起光を得るために光学チョッパーを使用した。試料内に発生した熱が試料表面に到達して気体に熱を伝える十分な時間を確保するために、~1Hz で光チョッピング周波数を選んだ。周波数を安定化し、ロックインアンプでの検出精度を高めるために安定性が高いモーターを使用した SCITEC instruments 社製の光学チョッパーを使用した。また光音響分光法の理論によると、光の変調周波数を変化することで試料の深さ方向における吸収係数の分布や、物質の熱拡散長等のパラメーターを測定することができる。

・分光器

分光器を用いて、ハロゲンタングステンランプの白色光を分光して単波長化を行った。単波長照射での光音響信号の測定を行う。本測定系ではリソー応用光学社製の MC-10N 分光器を使用した。また II 型 Si クラスレートのバンドギャップエネルギー近辺である、ブレイズ波長 850nm 回折格子 830 本の回折格子(Grating)を使用した。

・光音響セル

本研究では、自作の光音響セルを使用した。図 3-8 は光音響セルの構造図および光吸収時の音波発生過程を示している。セルの材質に真鍮を使用した。測定試料を石英ガラスの上にのせ、セルの中央部に配置する。ねじを用いて真鍮製のふたを均等に締めることに

より密閉空間を作る。ふたと本体との間には O リングを使用し、疎密波の圧力低下を防いだ。ふたの中央部分には窓があり測定波長領域において吸収が無視できる透明材質である無水合成石英(シグマ光機)を使用した。上窓を通して試料に励起光を照射し、セルの中に埋め込まれたマイクロフォンにより音波を電圧に変換する。その信号電圧をロックインアンプを用いて光照射の周波数に同期した信号を検出・増幅する。外部からの音波や振動雑音を減衰するために、セル壁の厚みを十分大きくし、密閉性を高くしている。床振動等の除去にはセルを防振台上に置いて測定を行う。石英ガラスの下窓上に粉末試料を置いた。試料に吸収されず試料を透過した光がセル材質に吸収されて雑音となることを防いだ。上記の機構を有する PAS セルを用いる事により、測定精度の向上を図った。

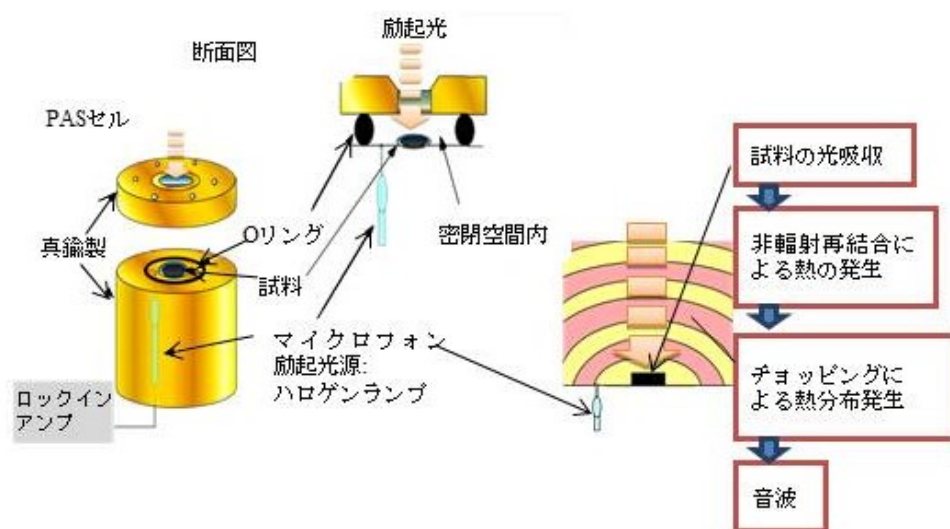


図 3-8 光音響セルと音波発生メカニズムの概略

・マイクロフォン

センサーとしてはエレクトレットコンデンサーマイクロフォン(Sony : ECM-C115)を使用している。エレクトレットコンデンサーマイクロフォンは 10mV/Pa 程度の感度がありその周波数特性は 10～10kHz の範囲で平坦である。そのため、気体中を伝わるセンサーとして極めて高感度である。

・信号処理系

ロックインアンプは微弱な信号を検出する際に有効な手法である。励起光源の周波数に同期した信号を検出できる点に特徴がある。励起光源の周波数を有する信号を、バンドパスフィルターを用いて検出する。その際にその周波数以外の雑音等の信号強度は減衰される。また、検出同期信号をコンデンサーに蓄積することにより平均化処理を回路上で行うことができる。これらにより S/N の向上を図ることができる。ロックインアンプは

コーンズテクノロジー株式会社製の Model SR830 DSP を使用している。

さらに測定回数 n を大きくして平均化処理を行うことにより雑音の低減が図れる。その減衰の大きさは \sqrt{n} に比例する。自動測定用プログラム LabVIEW を用いて自動計測と平均化処理を行った。

波長駆動装置は LabVIEW のプログラムで設定することで、分光器の波長を自動で制御することができる装置である。波長駆動装置はリソー応用光学社製の DU-2 型ドライブユニットを使用している。

次に解析方法の例を上げる。図 3-9(a)(b) はカーボンブラックの光音響スペクトルである。本研究では、全波長域の照射光を全て吸収する基準試料としてカーボンブラックを用いた。図 3-9(a) および (b) はそれぞれ回折格子 830 本を用いて 0.7 ~ 3.1 eV の光エネルギー範囲を、回折格子 300 本を用いて 0.4 ~ 1.1 eV の範囲を測定した。信号対雑音比、S/N 比を上げるために光源の光強度波長依存性をカーボンブラックを用いて測定した。3~5 回測定を行い、平均化を行った。シリコンクラスレート粉末の信号強度を、全波長の光を全て吸収すると考えられるカーボンブラックの信号により規格化することにより、各波長での PAS 信号とした。

図 3-10 はダイヤモンド構造の結晶 Si (d-Si) 粉末の光音響スペクトルである。一般に結晶 Si のバンドギャップエネルギーは 1.1 eV 近傍の値を有する。図 3-10 から光エネルギーが 1~1.1 eV 近傍において吸収スペクトルが立ち上がっていることがわかる。この立ち上がりは試料のバンドギャップエネルギーに相当すると考えられることから、この測定方法をシリコンクラスレートのバンドギャップエネルギーの評価に応用した。

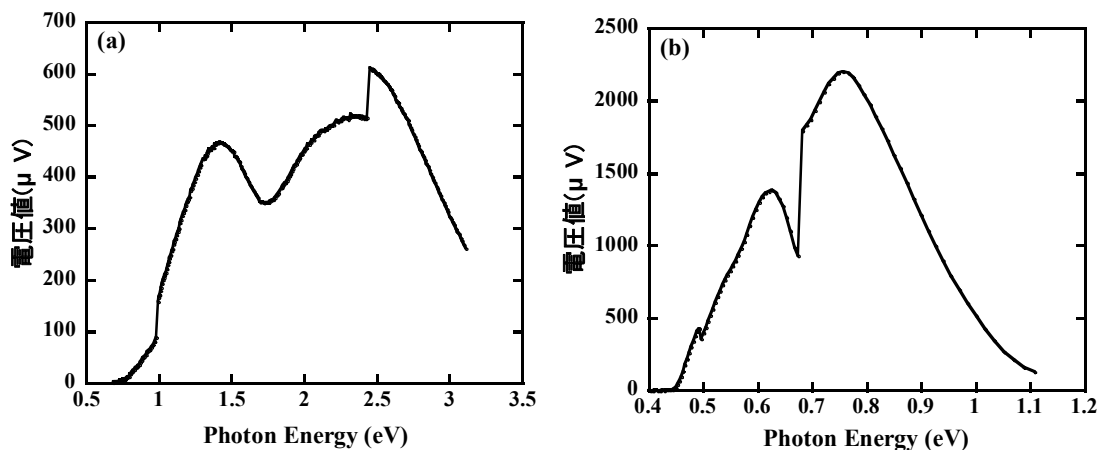


図 3-9(a),(b) カーボンブラック参照信号

(a) 回折格子 830 本 0.7 ~ 3.1 eV 測定 (b) 回折格子 300 本 0.4 ~ 1.1 eV 測定

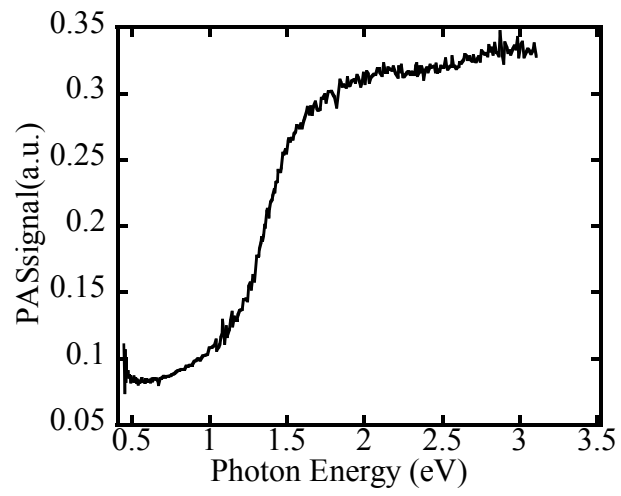


図 3-10 d-Si の光音響スペクトル

3-3 拡散反射分光法(diffuse reflectance spectroscopy :DRS)

3-3-1 吸収係数

図 3-11 は物質に光を垂直入射したときの様子を表している。

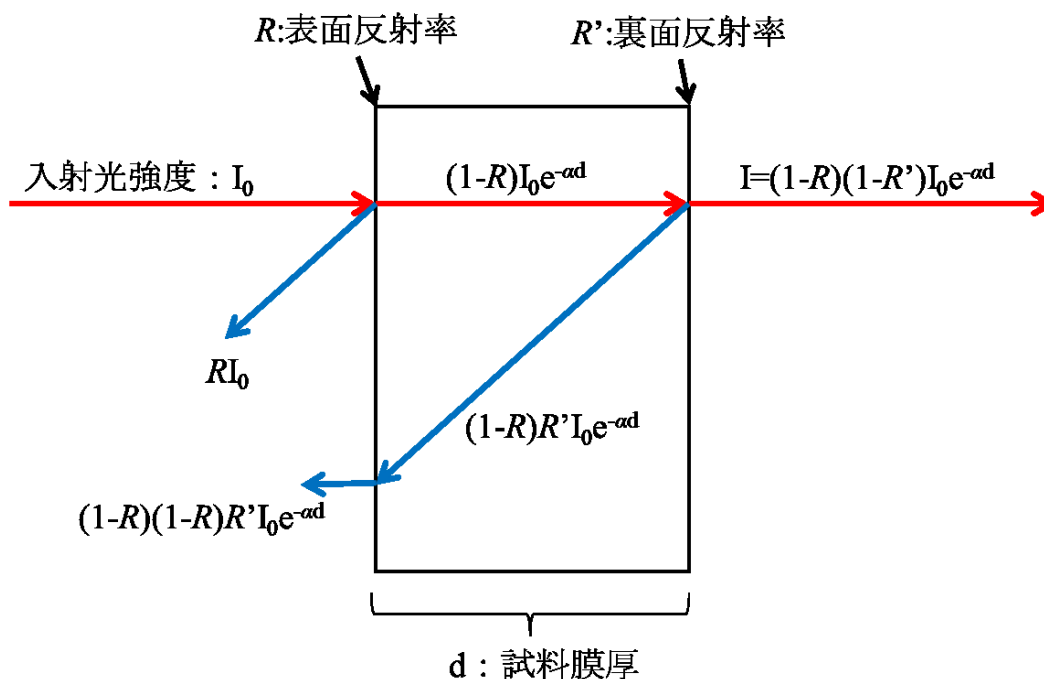


図 3-11 試料に光を入射した場合の透過率と反射率の様子 (α :試料の吸収係数)

図 3-11 より、ある波長 λ に対する光の透過率 T は

$$T = \frac{I}{I_0} = (1-R)(1-R')e^{-\alpha d}$$

(R :反射率、 α :試料の吸収係数、 d :試料の膜厚)

となり、 $R = R'$ と近似すると

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (3-18)$$

で得られる。よって、 T が測定できれば、半導体の光物性において重要な情報の一つである吸収係数 α が算出できる。もし吸収が強すぎて試料を可能な限り薄くしても透過測定が出来ない場合は、反射率を測定して分散解析法や Kramers-Kronig(K-K)法などを用いて光学定数を求め、吸収係数 α を得る。自由電子を含む金属や半導体に対しては、自由電子による吸収係数を差し引く必要がある。得られた α の光エネルギー $h\nu$ 依存を調べ、もしその $h\nu$ 依存が直接遷移または間接遷移の式で説明できれば、その吸収は一応バンド間遷移であろうと考えられる[11]。

3-3-2 拡散反射による光吸収測定

拡散反射測定法には粉体試料の赤外～可視光領域のスペクトルを容易にかつ感度よく測定できるという特徴がある。この測定法によって物質の拡散反射光から、粉体や粗面をもつ試料(紙、テクスチャ付きガラス、繊維など)のバルク分析だけでなく、粉体に吸着した物質の確認、構造推定に有力な情報を得ることができる。

拡散反射法を用いるにあたり、まず粉末試料をペレット状に成形した。本研究で用いた測定系がペレットを前提とした測定装置構成であった事に由来するが、ペレット状に成形することで入射光に対しての、物質の光物性の再現性が高められるメリットがある。ペレット状試料に光を照射すると、試料面から広い立体角にわたって放射する拡散反射光が観測される。そのイメージ図を図 3-12 に示す。試料に照射された光の一部は粉末試料粒子表面で正反射される。正反射されなかった残りの光は粒子内部に屈折・進入し、試料内部で屈折透過、散乱、反射を繰り返し、拡散されていく。この拡散光の一部は再び試料面から空气中に放射される。このとき試料に光吸収があると、拡散反射光は粉体試料内での光拡散過程で、試料の吸収波数位置で吸収される。従って拡散反射スペクトルは透過スペクトルに類似したものとなる。ただし、粉体試料内の光拡散過程において、粉体内部を何回も繰り返し通過するため、透過スペクトルと比較して試料の吸収が大きく強調される。また、測定する試料の吸収強度が強い場合には、反射光中の正反射の割合が増加して無視できなくなり、スペクトルが異常に変形する。このような場合は試料の吸収領域に吸収のない物質(KBr, KCl, α - Al_2O_3 など)で希釈する。本研究では希釈用に α - Al_2O_3 (和光純薬工業株式会社粒子径 0.5 μm) で統一している。希釈剤を溶媒ととらえれば、吸収は透過法と同様に溶媒と濃度の関数であり、吸光度は Lambert-Beer の法則(L-B 式)に従うはずである。しかし拡散反射スペクトルでは L-B 式に従わず、Kubelka-Munk 関数に關与する[13]。このため Kubelka-Munk 関数を用いることによって、拡散反射スペクトルを吸収スペクトルに変換し、試料の光学特性評価をおこなった。

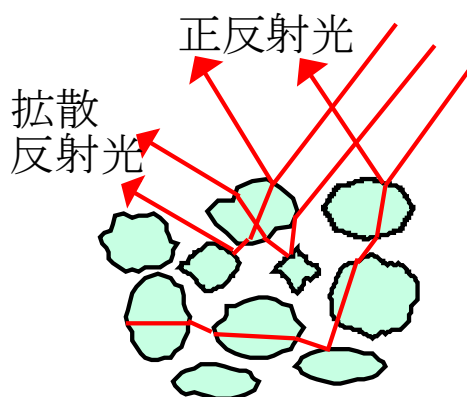


図 3-12 粉体内での光拡散の様子模式図

3-3-3 Kubelka-Munk 関数[13-15]

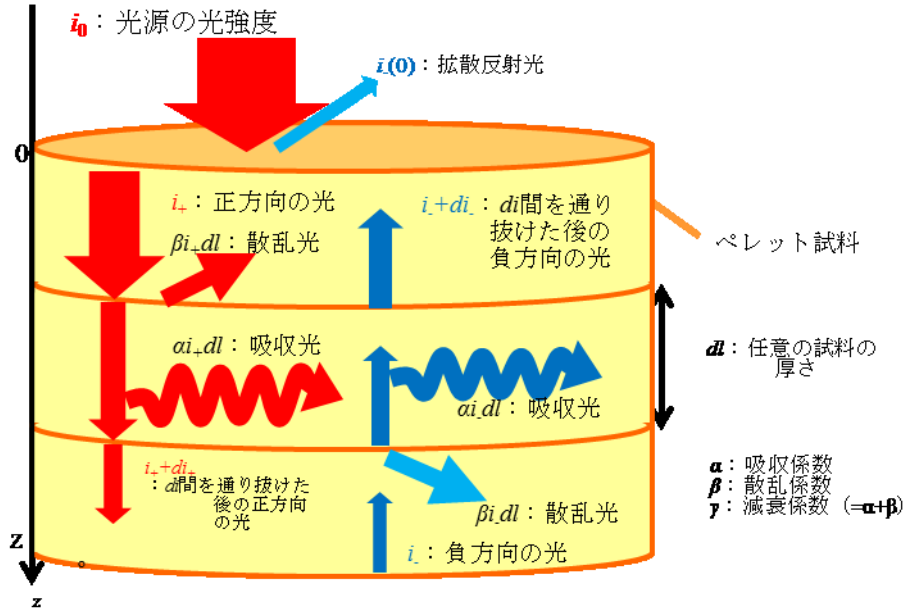


図 3-13 層状散乱媒体の模式図

Kubelka-Munk 関数は、散乱率・吸収率から上下 2 方向の反射率と透過率を算出する 2 光束理論から導出する事ができる。図 3-13 に示したように、 z 軸に垂直に均質散乱媒体を置く。吸収係数を α 、散乱係数を β 、減衰係数を $\gamma = \alpha + \beta$ とし、 z 軸の正負の 2 方向の光強度を $I = (i_+, i_-)^t$ と置く。ただし $(\quad)^t$ は転置を示している。このとき進行方向に dl 進んだときの I の増減は、減衰による減少と逆方向からの散乱による増加で、

$$\left. \begin{aligned} dl_+ &= -\gamma i_+ dl + \beta i_- dl \\ dl_- &= \beta i_+ dl - \gamma i_- dl \end{aligned} \right\} \quad (3-19)$$

と表される。 i_+ は正の方向に進行するので $dz = dl$ であり、 i_- は逆方向なので $dz = -dl$ となるため、 z に関する常微分方程式は、

$$\left. \begin{aligned} \frac{dl_+}{dz} &= -\gamma i_+ + \beta i_- \\ \frac{dl_-}{dz} &= -\beta i_+ - \gamma i_- \end{aligned} \right\} \quad (3-20)$$

となる。

式(3-20)を行列表現すれば

$$\frac{dl}{dz} = QI$$

$$Q = \begin{pmatrix} -\gamma & \beta \\ -\beta & \gamma \end{pmatrix} \quad (3-21)$$

となる。この方程式は、以下のように Q を固有値分解することで解くことができる。

$$V^{-1}QV = \Lambda$$

$$V = \begin{pmatrix} v_{11} & v_{21} \\ v_{12} & v_{22} \end{pmatrix}$$

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}$$

ここで、 $v_i = (v_{i1}, v_{i2})^t$, λ_i はそれぞれ Q の固有ベクトルと固有値であり、

$$\lambda_{1,2} = \pm(\gamma^2 - \beta^2)^{\frac{1}{2}} \quad (3-22)$$

$$v_{1,2} = \left[\frac{1}{(2a^2 \pm 2ab)^{\frac{1}{2}}} \right] \begin{pmatrix} 1 \\ a \pm b \end{pmatrix}$$

$$a = \frac{\gamma}{\beta}$$

$$b = \left(\left(\frac{\gamma}{\beta} \right)^2 - 1 \right)^{\frac{1}{2}}$$

である。ただし Q は非対称なので、 V は正規行列でないことに注意が必要である。
そこで

$$\tilde{I} = \begin{pmatrix} \tilde{i}_1 \\ \tilde{i}_2 \end{pmatrix} = V^{-1} \begin{pmatrix} i_+ \\ i_- \end{pmatrix}$$

と置けば、

$$\frac{d\tilde{i}_j}{dz} = \lambda_i \tilde{i}_j$$

となり

$$\tilde{i}_j(z) = c_j \exp(\lambda_i z) \quad (3-23)$$

式(3-23)のような解析解を得る。

\tilde{I} に逆変換を施し、

$$I = V\tilde{I}$$

により解が得られる。

また、式(3-23)の定数 c_j は境界条件で決定できる。図 3-13 に示すように、入射面 $z = z_0$ では、 i_+ は入射光に一致する。一方、出射面 $z = z_0$ では反射光が 0 となる。従って入射光の強度を i_0 とすれば、

$$\begin{aligned} i_+(0) &= i_0 \\ i_-(z_0) &= 0 \end{aligned}$$

が境界条件となる。この境界条件から、係数ベクトル $c = (c_1, c_2)^t$ は以下のように計算される。

まず、行列 F を

$$F = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} \\ u_{21} \exp(\lambda_1 z_0) & u_{22} \exp(\lambda_2 z_0) \end{pmatrix}$$

と定義する。すると、境界条件は

$$Fc = \begin{pmatrix} i_0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3-24)$$

と表せるので

$$c = F^{-1} \begin{pmatrix} i_0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3-25)$$

と計算できる。すなわち、

$$I = V \begin{pmatrix} \exp(\lambda_1 z) & 0 \\ 0 & \exp(\lambda_2 z) \end{pmatrix} F^{-1} \begin{pmatrix} i_0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3-26)$$

となる。式(3-26)に式(3-22)を代入して整理すると、

$$\begin{aligned} i_+(z) &= \frac{i_0 \times \{a \sinh[b\beta(z_0 - z)] + b \cosh[b\beta(z_0 - z)]\}}{a \sinh(b\beta z_0) + b \cosh(a\beta z_0)} \\ i_-(z) &= \frac{i_0 \times \sinh[b\beta(z_0 - z)]}{a \sinh(b\beta z_0) + b \cosh(a\beta z_0)} \end{aligned} \quad (3-27)$$

となる。 $z = 0$ および $z = z_0$ を代入すれば反射率 R 、透過率 T の公式

$$\begin{aligned} T &= \frac{b}{a \sinh(b\beta z_0) + b \cosh(b\beta z_0)} \\ R &= \frac{\sinh(b\beta z_0)}{a \sinh(b\beta z_0) + b \cosh(b\beta z_0)} \end{aligned} \quad (3-28)$$

を得る。ここで、試料となる均質散乱媒体の厚さ $z_0 \rightarrow \infty$ と近似した時、式(3-28)に示した反射率 R は、

$$R_{\infty} = \frac{1}{\frac{\gamma}{\beta} + \left[\left(\frac{\gamma}{\beta} \right)^2 - 1 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (3-29)$$

ここで、式(3-3.11)に $\gamma = \alpha + \beta$ を代入し、逆に解くと、

$$\frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{\beta} \quad (3-30)$$

と表すことができる。式(3-3.12)の左辺が Kubelka-Munk 関数 $f(R_{\infty})$ である。式(3-3.12)において、近似的に散乱係数 β が波長に依存せず一定であるとしたとき、Kubelka-Munk 関数と吸収係数 α の関係は

$$f(R_{\infty}) \propto \alpha \quad (3-31)$$

と表すことができ、Kubelka-Munk 関数は吸収係数 α に対応していることがわかる。

3-3-4 拡散反射測定系

本研究では、拡散反射測定装置として日立分光光度計 U-4000 を用いた。また、試料のペレットの径が直径 5mm である。詳細は表 3-1 に記載する。

表 3-1 日立分光光度計 U-4000 の仕様

分光器	プリズム・グレーティングまたはグレーティング・グレーティング型ダブルモノクロメータ プリモノクロ：回折格子またはプリズム使用のリトロ分光器 メインモノクロ：ツェルニターナ式解析格子分光器(回折格子 2 枚切替)
検出器	光電子倍增管(UV-Vis)、冷却式 PbS(NIR) φ60mm 積分球：内面塗布 BaSO ₄ またはスペクトラロン 検出器切り替え波長 835nm (700~900nm)
スリット幅	UV(紫外)-Vis(可視)：8.0nm NIR(近赤外)：自動制御 (0.1~20.0nm)
光源	UV：重水素ランプ Vis-NIR：50W ハロゲンタングステンランプ 光源切り替え波長 340nm (325~370nm)
測定方式	ダブルビーム直接比率側光方式

3-4 電子スピン共鳴法(Electron Spin Resonance : ESR)

磁場の影響下におかれた試料中の不対電子はある特定のエネルギーを持つ(周波数の)マイクロ波を吸収し、高いエネルギー準位へと遷移する。電子スピン共鳴法 (ESR : Electron Spin Resonance) とは、この現象を利用することで試料中の不対電子の検出を行う測定法である。以下に不対電子および電子スピン共鳴法について説明する。

3-4-1 不対電子の特性

原子の分子軌道には通常、対をなして2個の電子が入るが、遷移金属イオンやラジカルではそれらの軌道に1個の電子が入っている場合がある。このような電子を不対電子という。例えば原子番号8の酸素は8個の電子をもつ。図3-4.1は酸素原子と酸素分子の電子状態を表わした図である。1s、2s 軌道に各2個、2p 軌道に4個の電子が配置される。2p 軌道には1個あるいはスピンの向きが反対の2個の電子を入れることのできる軌道が3組あるので、酸素原子の最外殻には1組(2s 軌道の2個を除いて)の対になった電子と、対になっていない2個の電子が存在することになる。酸素分子は酸素原子2個からなるが、酸素分子の分子軌道では、2p 軌道の8個の電子はもともと対になっている4個(2組)と、共有され対になった2個と、対になっていない2個という配置になる。対になっていない電子があることが磁性の特性を決める。

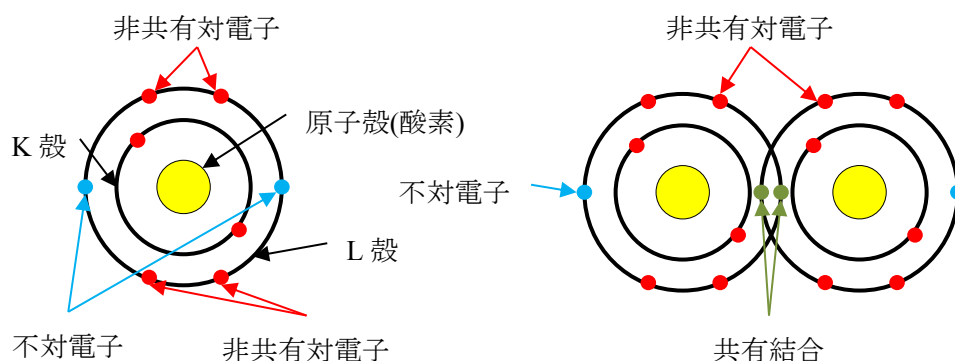


図 3-14 酸素原子と酸素分子の電子状態

図 3-14 は不対電子の特性を表わした図であり、図 3-15 は微小磁石の挙動について表わした図である。図 3-15 のように電子が自転(スピン)(図 3-15 左図)すると、電荷の動きが電流となり磁力線が生じる(図 3-15 中図)。つまり微小磁石が存在することになり、電子一つ一つが小さな磁石となる(図 3-15 左図)。このとき対電子の場合はスピンの向きが逆向きであることから、スピンの影響は相殺される。電子のスピンの向きには上向きとした向きがあり、例えば磁石は物質内で電子のスピンの向きが同じ向きにそろえることによって磁力が

得られる。外部磁場が不対電子に与える影響として、図 3-16 右図のように電子に磁場を加えると上向きスピンと下向きスピンのエネルギーは同じではなくなり、外部磁場の向きと逆に向くものがある[16-18]。

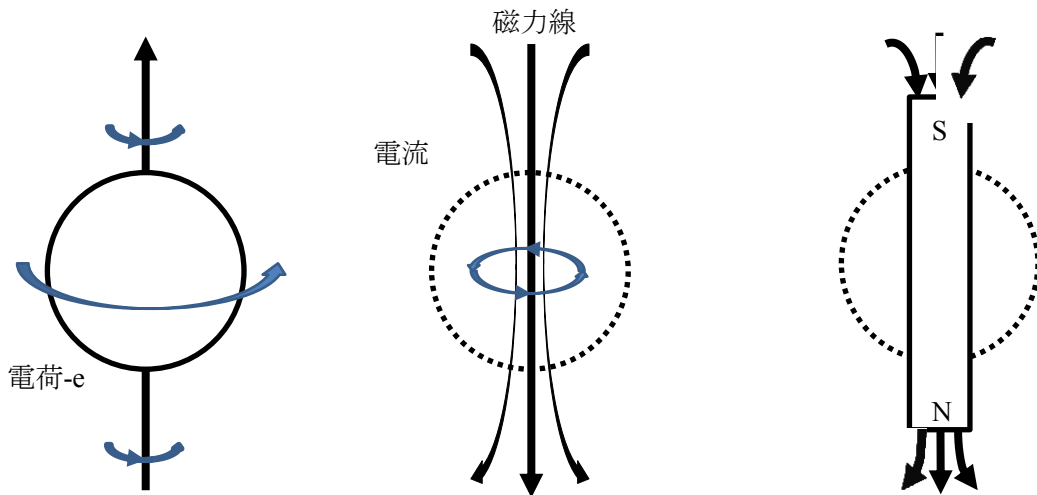


図 3-15 不対電子の特性

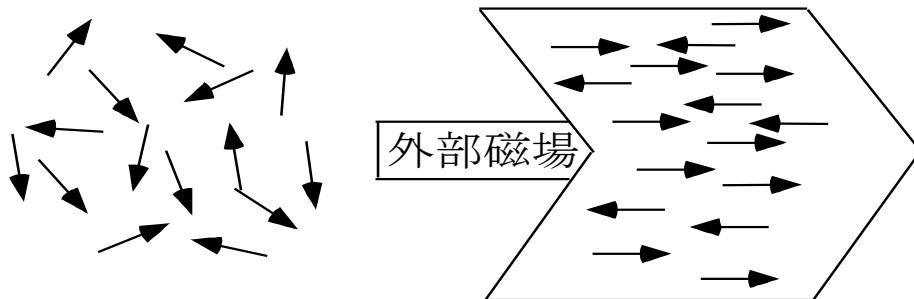


図 3-16 微小磁石の外部地場に対する挙動

3-4-2 磁気モーメント

第3-4-1節に示した不対電子の特性を磁気モーメントから表わすと次の式で表わすことができる。また図 3-17 は電子のスピンと磁気モーメントを表す。

$$|\mu_e| = \frac{eh}{4\pi m} = \mu_B \quad (3-32)$$

(μ_e :磁気モーメント[微小磁石]、 e :電荷、 h :プランク定数、 μ_B :ボーア磁子)

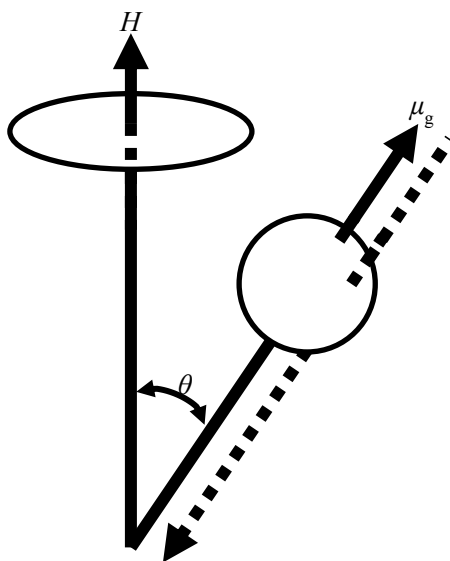


図 3-17 電子のスピンと磁気モーメント

微小な磁気モーメントを持つ電子に H (定磁場) が加えられると磁気モーメントは磁場の方向に対して平行になろうとする。このような磁化 M を有する磁石のエネルギーは一般的に

$$E = -M \cdot H = -MH \cos \theta \quad (3-33)$$

($0 < \theta < \pi$, $\theta = 0^\circ$ で安定、 $\theta = 180^\circ$ で不安定)

で表される。また電子の磁石の場合、磁場の方向に対して磁気モーメントの方向が平行か反平行か 2 つのエネルギー状態しかとれなくなる。式(3-32)より、

$$E = \mu_B H (g m_s) \quad (3-34)$$

[m_s (磁気量子数)、 $m_s = \pm \frac{1}{2}$]

で表される。

原子内に 2 個以上の電子が存在するとそれぞれのスピンの合成によって合成スピンのできる。 $E = \mu_B H (2m_s)$ にそれぞれの m_s を代入し E を H の関数で表わすと、

$$h\nu = g\mu_B H_0 \quad (3-35)$$

[ν : 共鳴周波数、 H_0 : 共鳴磁場、 g : スペクトル分起因子(g 値)]

となる。2 つの m_s に対して 2 つのエネルギー状態が H の大きさとともに一方は低く、他方は高くなっている。このような電子スピンによるエネルギー準位の分裂をゼーマン分裂とよぶ。

図 3-18 は磁場中でエネルギー準位が分裂するゼーマン分裂の様子を表わした図である。室温の場合エネルギー差は一個分だが、低温になるほど個数の差が開くので高感度になる。電子は通常安定なエネルギーをとるため、 $m_s = -\frac{1}{2}$ に入っている。外部から周波数 ν の電磁波を電子に与えると、電磁波のエネルギー $h\nu$ が 2 つのエネルギー間隔

$$\mu_B H - (-\mu_B H) = g\mu_B H$$

に等しくなったとき、電子は $h\nu$ を吸収し $m_s = \frac{1}{2}$ にいく。このエネルギー差に相当する電磁波(マイクロ波)を吸収する。これを電子スピン共鳴という。

$$h\nu = g\mu_B H_0 \text{ (共鳴条件)} \quad (3-36)$$

図 3-19 はある ν に対する共鳴吸収を表わした図である[16-18]。

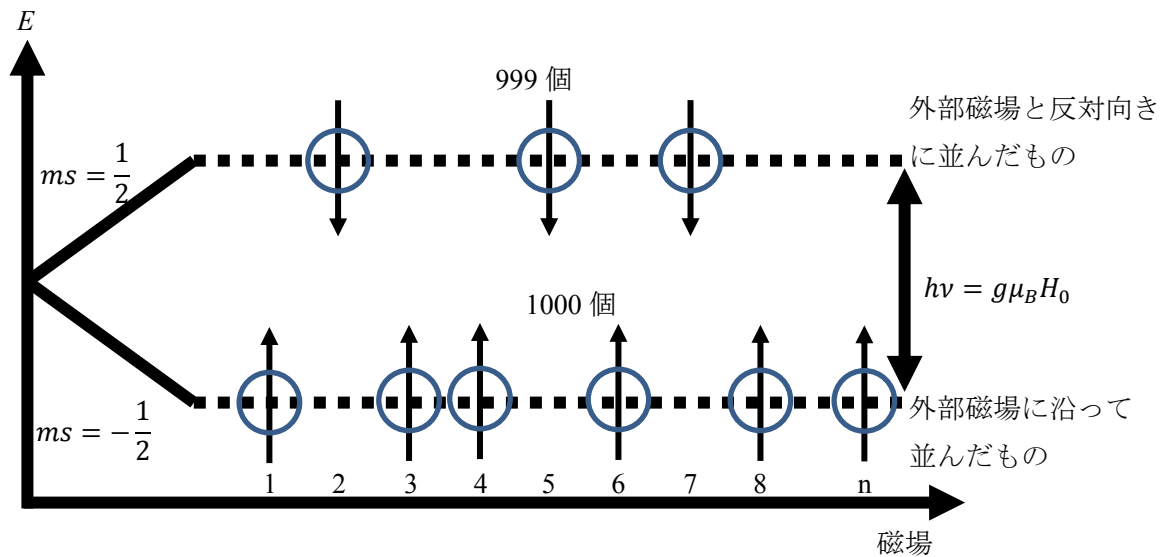


図 3-18 ゼーマン分裂

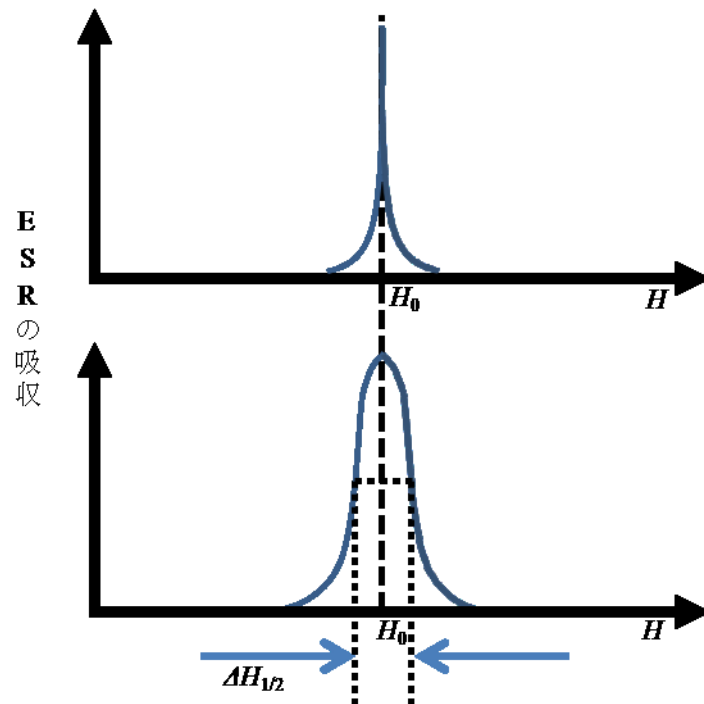


図 3-19 ある ν に対する共鳴吸収の様子

次に互いに相互作用のない n 個の常磁性種の場合、磁場中ではそれぞれがゼーマン分裂を起こす。その間隔が小さいため、熱励起を受けて上向きだけでなく、下向きのスピンも存在する。それぞれの個数を n_+ 、 n_- で表すとボルツマン分布則に従い次の関係式が得られる。

$$n_+ + n_- = n \quad (3-37)$$

$$\frac{n_-}{n_+} = \exp\left(-\frac{g\mu_B H}{kT}\right) \quad (3-38)$$

(ボルツマン分布) (k : ボルツマン定数、 T : 絶対温度)

式(3-37)(3-38)からそれぞれの分布数 n_+ 、 n_- は次のように求められる。

$$n_+ = \frac{n}{1 + \exp\left(-\frac{g\mu_B H}{kT}\right)} \doteq \frac{1}{2} \left(1 + \frac{g\mu_B H}{kT}\right) n \quad (3-39)$$

$$n_- = \frac{n \exp\left(-\frac{g\mu_B H}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{g\mu_B H}{kT}\right)} \doteq \frac{1}{2} \left(1 - \frac{g\mu_B H}{kT}\right) n \quad (3-40)$$

このような系に周波数 ν の電磁波が照射され、磁場 H が共鳴条件を満たせば、下の準位にある電子が電磁波を吸収して上に、また上の準位の電子は電磁波を放射して下に遷移する。両遷移の確率は等しいので、電磁波の正味の吸収は n_+ と n_- の差によって決まる。式(3-39)(3-40)の差をとると

$$n_+ - n_- \doteq n \frac{g\mu_B H}{kT}$$

となるが、この式から室温($T = 300 \text{ K}$)でどの程度の分布差があるか見積もってみた。 $H = 0.3 \text{ [T]}$ として、 $n_+ - n_- = 0.0013$ 程度である。すなわち、1000 個の不對電子密度に対し 1 個の割合で吸収に関与することになる[16]。

3-4-3 スピン数の決定

ESR の吸収強度は試料の不對電子の数に比例する。ESR 信号はそれぞれの磁場位置での吸収の傾きに比例した信号が得られるため微分型信号である。スピン量の定量にはスピン量が既知の標準試料と比較して行う。両者の試料を同じ条件下で測定し、得られた吸収曲線(微分曲線)を積分曲線に直しその面積を比較する。両者の吸収線が分離していることが

重要であり、適当な g 値の標準試料が必要である。マイクロ波出力と変調磁場の大きさを一定にしておけばスピン数はスペクトロメーターの増幅率と吸収線の面積比だけで決定できる[16]。

3-4-4 g 値

不対電子が軌道運動あるいは自転によって角運動量をもつ場合、それに伴う磁気モーメントが生まれ外部磁場の影響を受ける。このときゼーマン効果によって生じる、電子のエネルギー準位間のエネルギー差 ΔE を $g\mu_B H_0$ とおくと、比例定数 g を g 値もしくはスペクトロ分岐因子と呼ぶ。その電子が入っている電子軌道の状態を反映しており、 g 値を調べることで試料中にどんな磁性イオンや欠陥があるか同定できる。

角運動量が純粋に電子の軌道運動だけであれば $g = 1.0000$ 、また、純粋に自転(スピン)によるものだけであれば $g = 2.0000$ となる。物質の不対電子は他の電子や核との相互作用によりこの値からずれており、その g 値のずれが物質特有であり物質の電子状態がわかる。

次に g 値と軌道の関係を説明する。S 軌道に入っている電子の分布は球形であるためどの方向から磁場をかけても同じ位置で共鳴し、これを等方的と呼ぶ。しかし p, d, f 軌道の場合、電子密度分布は空間的偏りを生じる。そのため軌道に対する磁場の方向によって共鳴する磁場が異なる。このように g 値が磁場の方向によって異なることを異方性と呼ぶ[16]。

3-4-5 吸収線の形と幅および緩和時間

吸収線の形はスピン系とその周囲との相互作用のタイプによって決まる。一方吸収線の幅は相互作用の強さと緩和時間に依存する。図 3-20 は ESR で測定した微分型スペクトルと、微分型スペクトルを磁場で積分し、算出した積分型スペクトルである。赤線で示す積分型スペクトルの半分の強度を示す 2 つの位置の間隔($\Delta H_{1/2}$)を半値幅と呼ぶ。青線で示す微分型スペクトルにおける強度の最大と最小値を示す位置の間隔(ΔH_{pp}) を最大傾斜幅と呼ぶ。これら相互間の関係は線形が解析的に表現できるときは次のような関係式によって表される。

$$I(H) = \frac{I_m}{1 + \left[\frac{H_0 - H}{\Delta H_{1/2}} \right]^2} \quad (3-41)$$

ここで H_0 は共鳴中心を、 I_m は共鳴中心 H_0 における強度をあらわす。①から ΔH_{pp} と $\Delta H_{1/2}$ の間には次のような関係式が成り立つ。

$$\Delta H_{1/2} = \sqrt{3} \Delta H_{pp}$$

さらに

$$\Delta H_{1/2} = \frac{2}{\gamma T_2}$$

より、

$$T_2 = \frac{2}{\sqrt{3}\gamma\Delta H_{pp}}$$

となる。このようにして ESR 線幅よりスピンスピン緩和時間 T_2 を見積もることができる [16]。

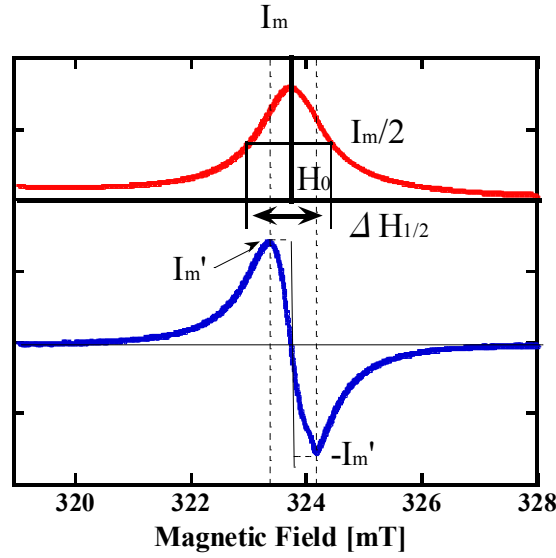


図 3-20 ESR において測定した微分型および積分型スペクトル

また $h\nu$ のエネルギー吸収によって次々と遷移をしつづけると、いずれは電子の上向きスピンと下向きスピンは等しくなりエネルギー吸収をしなくなる。しかし現実には励起された電子は T_1 という平均寿命で外部にエネルギーを放出して元の準位に戻る。このため定常的なエネルギー吸収が維持されることになる。ここで H_1 はマイクロ波磁場の振幅であり、 T_1 とは励起状態の緩和を特性づける物理量で、スピン格子緩和時間と呼ぶ。

さらに T_1 と T_2 の関係は

$$T_1 = \frac{1}{\gamma^2 H_1^2 T_2}$$

で表され、 T_1 を見積もることができる。つまり半値幅 $\Delta H_{1/2}$ を求めることができれば、スピン格子緩和時間 T_1 およびスピンスピン緩和時間 T_2 を求めることができる。 $\Delta H_{1/2}$ が大きいと T_2 は小さくなり、逆に $\Delta H_{1/2}$ 小さいと T_2 は大きくなり、 $\Delta H_{1/2}$ が大きいと T_1 は大きくなり、逆に $\Delta H_{1/2}$ 小さいと T_1 は小さくなる [16]。

3-4-6 超微細構造(hfs)および超微細結合定数

不対電子が原子および分子の軌道にある場合に考慮しておくべき重要な因子に、原子核がもつ磁気モーメント(核磁気モーメント)の影響がある。それぞれの原子核は固有の核磁気モーメントを示し次のように現される。

$$\mu_n = g_n \mu_N I$$

この大きさは電子のそれの約 1/1000 であるが、不対電子のすぐ近くにあるため電子と相互作用する。ESR を観測する場合磁場をかけるが、この磁場のために核スピンも量子化され、核スピン量子数 $m_I = I, I-1, \dots, -I$ に分裂する。このそれぞれの核スピンの向きに応じて不対電子のエネルギー状態が変化する。このように核スピンの向きによって電子スピンの分裂する様子を超微細構造(hyperfine structure : hfs)という。

電子の近くに核スピンをもつ原子核があると、核スピンの向きに応じて実効的に磁場が電子に働き、外部磁場と異なる位置に共鳴磁場が移動する。核スピンを I で表すと核スピンの向きは $2I+1$ 個ある。そのため $2I+1$ 個の共鳴条件が満たされ、次の式が得られる。

$$h\nu = g\mu_B(H_0 + Am_I) \quad (m_I = I, I-1, \dots, -I)$$

このとき定数 A は超微細結合定数(hyperfine coupling constant ; hfc)という。

スピンはどの向きにも等確率で向きえるため、それぞれの吸収線の強度は $I=0$ と比較して $1/(2I+1)$ になる[16]。

3-4-7 ESR の測定装置

今回使用した電子スピン共鳴分析装置は日本電子の JES-FA100 を使用した。図 3-21 は ESR 装置の簡略図である。図 3-21 の ESR の簡略図について説明する。使用されているマイクロ波周波数 ν は 8.8 ～ 9.6 GHz 帯で空洞共振器の共振周波数に設定される。通常 600 mW 程度の最大出力を有するマイクロ波発生器が使用されている。発振周波数の安定性を保つために、磁場変調周波数 ν_M とは異なる周波数(ν_{AFC})で搬送波 ν_μ は周波数変調されている。発信機から発生したマイクロ波出力は二つに分岐される。主出力は試料挿入部分である空洞共振器に導かれる。このとき Coupling Iris により反射が最小になるように調整される。共振器内では共鳴条件を満足したときエネルギーの授受が行われ、それとともに ν_M 成分と、 ν_{AFC} 成分が現れる。これらは搬送波 ν_μ とともに検波器に導かれる。

また一方、分岐したマイクロ波は移相器によって共振器からきた信号マイクロ波と位相が合うように調整される。検波器内のダイオードによってマイクロ波は検波され、 ν_M 成分と ν_{AFC} 成分のような低周波成分のみが出力される。取り出された出力は増幅器によって増幅

される。増幅された出力は ν_M 、 ν_{AFC} 各周波数に分割され、 ν_{AFC} 成分は AFC(Automatoc Frequency Control)回路に、 ν_M 成分は分光計の ν_M 成分狭帯域増幅器で増幅される。これは位相敏感検波器(PSD)によって直流に変換され、記録計の Y 軸に変換される。X 軸は磁場の強さに対する電圧によって駆動される。このようにして ESR 信号を得ることができる [16, 18]。

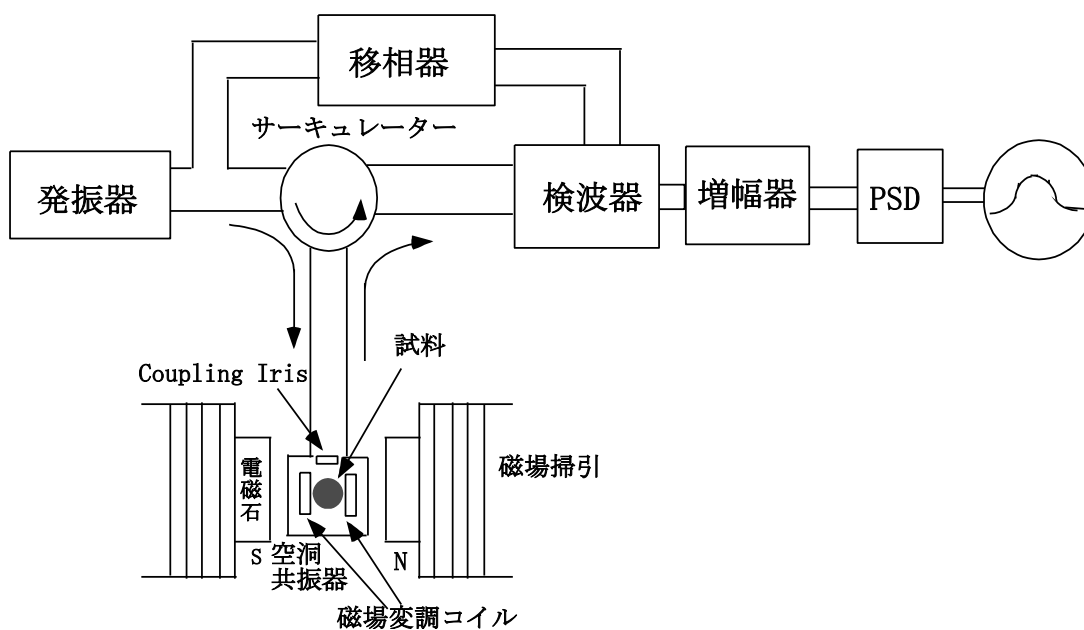


図 3-21 ESR 装置の概略図

参考文献

- [1] 大野勝美、川瀬晃、中村利廣、機器分析実技シリーズ、X 線分析法 共立出版(1987).
- [2] 市川幸美、佐々木敏明、堤井信力、プラズマ半導体プロセス工学-製膜とエッチング入門- 内田老鶴圃(2003).
- [3] 高良和武編、X 線回折 共立出版株式会社(1988).
- [4] 加藤 誠軌、X 線回折分析 内田老鶴圃(1990).
- [5] G. K. Ramachandran, J. Dong, J. Diefenbacher, J. Gryko, R. F. Marzke, O. F. Sankey and P. F. McMillan: J.Solid state Chem. **145** (1999) 716.
- [6] E. Reny, P. Gravereau, C. Cros and M. Pouchard: J.Mater. Chem. **8** (1998) 2839.
- [7] M.E. Sraumanis, E.Z.Aka, J. Appl. Phys. **23** (1852)330.
- [8] K. Momma and F. Izumi: J. Appl. Crystallogr., **44**, (2011)1272.
- [9] 沢田嗣郎、光音響分光法とその応用-PAS 日本分光学会 測定法シリーズ 1 学会出版センター (1982).
- [10] 犬石嘉雄、浜川圭弘、白藤純嗣、半導体物性 I 基礎物理科学シリーズ 8 朝倉書店(1977).

- [11] 工藤恵栄、光物性基礎、オーム社(1996).
- [12] K.Moriguchi, S.Munetoh and A.Shintani: Phys.Rev., B 62 (2000) 7138.
- [13] P. Kubelka: J. Opt. Soc. Am. **38** (1948) 448.
- [14] J. H. Nobbs: Rev. Prog. Coloration **15** (1985) 66.
- [15] M. Shinya *et al*, IPSJ SIG Technical Report (2007).
- [16] 大矢博昭、山内淳、電子スピン共鳴 素材のマイクロキャラクタリゼーション、講談社サイエンス (1989).
- [17] Electron Paramagnetic Resonance Techniques and Applications, RAYMOND S.ALGER U.S.Naval Radiological Defense Laboratory ,San Francisco, California (1968).
- [18] 平成 22 年度第 16 回大型精密機器高度利用公開セミナー、機能性材料・生体高分子分析の基礎と応用 岐阜大学.

第4章 II型シリコンクラスレート($\text{Na}_x\text{Si}_{136}$)の作製と結晶評価

本章では物性測定を行った II 型シリコンクラスレート試料の評価を行った結果を示す。基本的な作製方法およびゲストフリー化の方法は第 2 章に記載した。ここでは、密度差を利用した遠心分離による高純度化、ヨウ素を用いたゲストフリー化、およびそれらの処理によって得られた試料のリートベルト解析による評価の結果を記す。

4-1 密度差による $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の分離抽出

第 2 章で述べたように、ナトリウムシリサイド(NaSi)を真空中で熱アニールし、II 型 Si クラスレートを作製する際、試料中に I 型 Si クラスレートやダイヤモンド構造 Si(d-Si)が不純物として混入することがある。また、作製される II 型 Si クラスレートの Na 内包量は 4~20 でありゲストフリー化を行うための熱処理により、d-Si の割合が増加してしまう。このように、不純物が混入する場合、II 型 Si クラスレートのバンドギャップや電子スピン共鳴(ESR)スペクトルの評価に影響を及ぼす。本研究では 2-6 節で紹介した II 型 Si クラスレートと不純物との密度差を利用した遠心分離による抽出[1, 2]を行った。

図 4-1 と図 4-2 はそれぞれ Na 内包量が 1.3 と 2.0 の試料に対し、遠心分離による高純度化を図った試料の XRD パターンである。分離を繰り返すに伴い、不純物の d-Si (最強線: $2\theta = 28.4^\circ$) や $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (最強線: $2\theta = 32.8^\circ$) に起因するピーク強度が弱くなることがわかる。

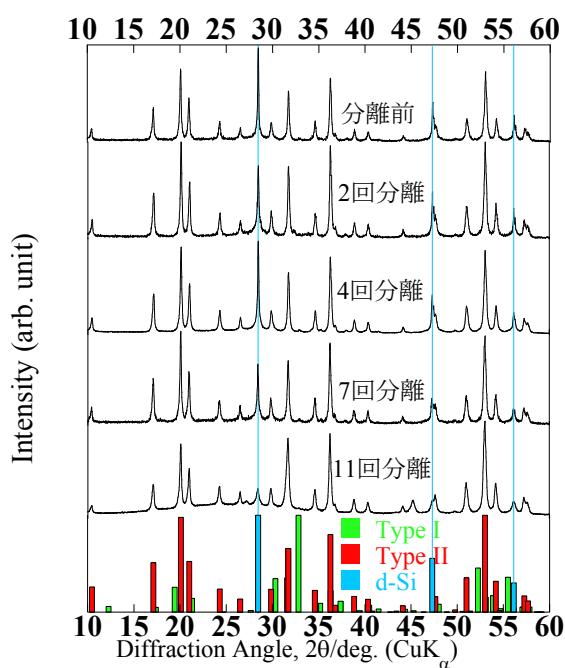


図 4-1 $\text{Na}_{1.3}\text{Si}_{136}$ の分離回数別の XRD パターン

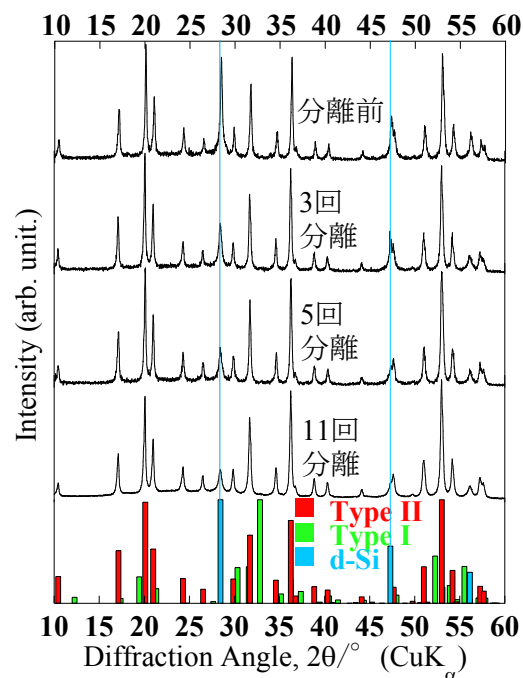


図 4-2 $\text{Na}_{2.0}\text{Si}_{136}$ の分離回数別の XRD パターン

表 4-1 $\text{Na}_{1.3}\text{Si}_{136}$ の分離回数別の重量比率

分離回数	$\text{Na}_{1.3}\text{Si}_{136}$ (wt%)	$\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (wt%)	d-Si (wt%)	格子定数 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}(\text{\AA})$	R_{wp}
0(分離前)	69.5±0.3	12.0±1.5	18.51±1.7	14.6414	7.82
2	74.5±0.5	12.0±0.2	14.0±0.3	14.6406	13.49
4	87.7±0.8	≒0	12.3±0.4	14.6444	15.09
7	91.9±1.2	≒0	8.1±0.5	14.6410	15.47
11	93.2±2.1	≒0	6.8±1.2	14.6447	9.59

表 4-2 $\text{Na}_{2.0}\text{Si}_{136}$ の分離回数別の重量比率

分離回数	$\text{Na}_{1.3}\text{Si}_{136}$ (wt%)	$\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (wt%)	d-Si (wt%)	格子定数 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}(\text{\AA})$	R_{wp}
0(分離前)	72.8±0.8	0.7±0.3	26.4±0.5	14.6436	14.3
3	80.1±0.8	2.1±0.3	17.8±0.4	14.6406	13.73
5	85.5±0.7	1.1±1.1	13.4±0.5	14.6418	14.2
11	89.7±0.3	≒0	10.31±1.8	14.6438	13.78

これらの XRD パターンのリートベルト解析により、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 、 $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ および d-Si の各結晶の重量比率と $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ に含まれる内包量 x を算出した。表 4-1 および表 4-2 に記した重量比率、格子定数は、図 4-1 と図 4-2 の XRD パターンのリートベルト解析の結果である。

図 4-3 に試料中の $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 重量比率を分離回数の関数で表わした。分離を繰り返すに従い、試料の $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の比率は約 70 wt% から 90 wt% まで増加した。したがって、遠心分離が試料の高純度化に有効であることが確認できる。しかしながら、分離回数が多くなるに従い $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の純度は飽和傾向を示した。これは単一の粉末が複数の結晶構造の混晶により構成されていることを示唆しており、遠心分離のみでは、不純物を完全に無くすのは困難であった。遠心分離の回数を増やせば、わずかながら純度が向上するが、回収される試料の量は回数と共に減少してしまい、物性測定を行うことが難しくなる。このような事を考え、混入物の影響は無いとは言えないが、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ が約 90wt% 以上の試料について各種物性評価を行っている。

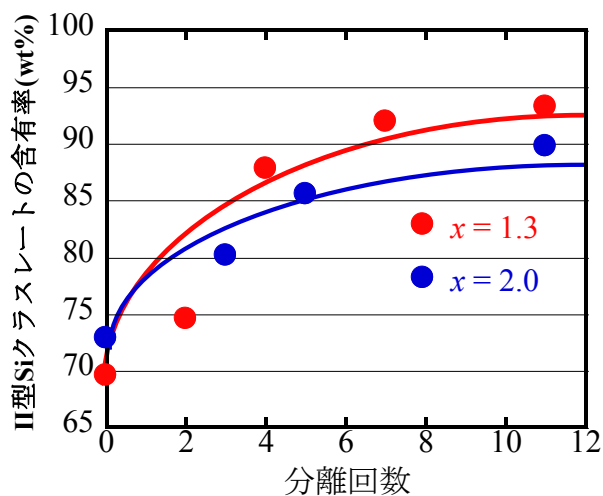


図 4-3 $\text{Na}_{1.3}\text{Si}_{136}$ および $\text{Na}_{2.0}\text{Si}_{136}$ の試料中の II 型 Si クラスレートの含有率の分離回数依存性

4-2 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の PAS スペクトルの分離回数依存性に使用した試料

本節では、光音響スペクトル測定に使用した試料の評価について述べる。試料の作製条件を表 4-3 に示す。ナトリウムシリサイド(NaSi)作製時の Ar 中でのアニール処理温度および時間、クラスレート化のための条件（真空アニール温度、時間、昇温時間：試料を温めるヒーターが室温から設定アニール温度に到達するまでの時間）を示した。真空アニール温度、真空アニール時間のほかに昇温時間も作製した II 型 Si クラスレートの重量比率や Na 内包量に影響がある可能性が示されているので、ここでは表中に昇温時間も示した[3]。また分離前後における $\text{Na}_x\text{Si}_{136} : \text{Na}_8\text{Si}_{46} : \text{d-Si}$ の重量比率を XRD およびリートベルト解析により見積もり、その結果が表 4-4 に示される。Rwp は、リートベルト解析の信頼性因子と呼ばれ、数値の小さい方が高い精度であると判断できる。

表 4-3 測定した Si クラスレートの作製条件

試料名	Ar アニール 温度(°C)	Ar アニール 時間(h)	真空 アニール 温度(°C)	真空 アニール 時間(min.)	昇温時間(min.)
$\text{Na}_{2.7}\text{Si}_{136}$	650	48	450	180	60
$\text{Na}_{1.4}\text{Si}_{136}$	650	48	450	180	720

表 4-4 Si クラスレートの分離前後におけるリートベルト解析

試料名	Na 内包量	$\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ (wt%)	$\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (wt%)	d-Si (wt%)	格子定数 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}(\text{\AA})$	R_{wp}
$\text{Na}_{2.7}\text{Si}_{136}$ 分離前	2.73±1.34	85.4±2.1	8.8±1.2	5.8±1.2	14.6400	15.86
$\text{Na}_{2.7}\text{Si}_{136}$ 分離後	-	91.0±0.4	8.7±0.3	0.3±0.3	14.6405	4.4
$\text{Na}_{1.4}\text{Si}_{136}$ 分離前	1.43±1.07	71.6±1.5	7.2±3.0	21.2±1.2	14.6446	11.06
$\text{Na}_{1.4}\text{Si}_{136}$ 分離後	-	89.3±2.1	8.5±2.1	2.2±0.5	14.6472	5.75

図 4-4 に $\text{Na}_{2.7}\text{Si}_{136}$ の分離回数ごとの XRD パターンを示す。図下部には $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 、 $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ 、d-Si それぞれの構造を仮定して算出される粉末 XRD パターンである。分離処理を重ねるごとに d-Si、 $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ に起因するピーク強度が減少している。表 4-4 から $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の重量比率が約 85% から 11 回分離後に約 91% に増加していることが分かる。図 4-5 には $\text{Na}_{1.4}\text{Si}_{136}$ の分離前と 14 回分離後の XRD パターンを示した。この場合も d-Si の信号強度が大きく減少している。表 4-4 から $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ は約 72% から約 89% まで分離により重量比率を向上する事が確認できる。

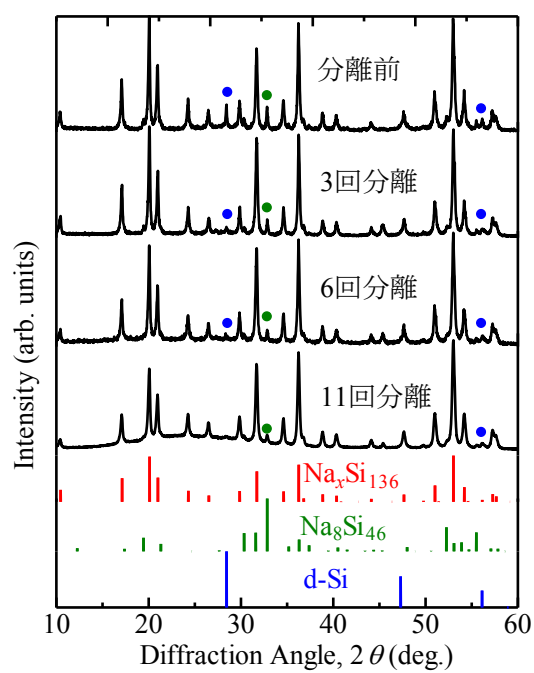


図 4-4 $\text{Na}_{2.7}\text{Si}_{136}$ の分離回数別 XRD パターン

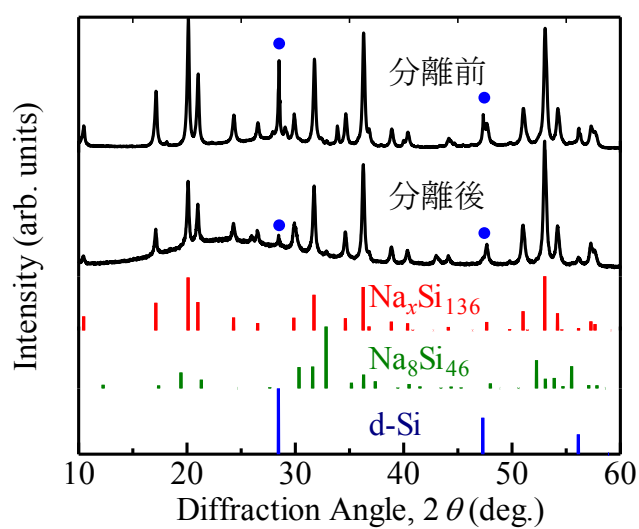


図 4-5 $\text{Na}_{1.4}\text{Si}_{136}$ の分離回数別 XRD パターン

4-3 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の PAS スペクトルの Na 内包量比較に使用した試料

測定に用いた試料の作製条件(NaSi 作製時の Ar 中でのアニール処理温度および時間、クラスレート化のための真空アニール温度、時間、昇温時間)を表 4-5 に示す。 $\text{Na}_{2.0}\text{Si}_{136}$ については、14 回の遠心分離処理を行って $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の純度を高めた試料である。表 4-6 に各試料に対して行った XRD 測定からリートベルト解析を行った結果を示す。図 4-6 には各試料の XRD パターンを示す。図中、不純物である d-Si と $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ はそれぞれ青丸と緑丸で表した。表 4-6 に示すように、評価に用いた試料は X 線回折法およびリートベルト解析により、試料に含まれる $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の重量比率は全て 89 wt%以上であることが確認できる。Na 内包量も、リートベルト解析により見積もられ、 $x = 1.5 \sim 14.7$ の各種試料を準備した。

表 4-5 測定した Si クラスレートの作製条件

試料名	Ar アニール 温度(°C)	Ar アニール 時間(h)	真空 アニール 温度(°C)	真空 アニール 時間(分)	昇温時間(分)
$\text{Na}_{14.7}\text{Si}_{136}$	650	48	300	4320	120
$\text{Na}_{11.0}\text{Si}_{136}$	650	48	400	180	160
$\text{Na}_{6.3}\text{Si}_{136}$	650	48	425	180	170
$\text{Na}_{4.0}\text{Si}_{136}$	650	48	450	180	60
$\text{Na}_{2.0}\text{Si}_{136}$	650	48	450	720	720
$\text{Na}_{1.5}\text{Si}_{136}$	650	48	400	2880	60

表 4-6 Si クラスレートの Na 内包量の変化における($x=1.5 \sim 14.7$)リートベルト解析

試料名	Na 内包量	$\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ (wt%)	$\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (wt%)	d-Si (wt%)	格子定数 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}(\text{\AA})$	R_{wp}
$\text{Na}_{14.7}\text{Si}_{136}$	14.7 ± 0.6	99.9 ± 2.1	≈ 0	0.05 ± 0.3	14.6721	6.79
$\text{Na}_{11.0}\text{Si}_{136}$	11.0 ± 1.0	98.0 ± 2.7	2.0 ± 0.6	≈ 0	14.6467	12.92
$\text{Na}_{6.3}\text{Si}_{136}$	6.3 ± 0.9	98.2 ± 0.6	1.8 ± 0.6	≈ 0	14.6395	13.55
$\text{Na}_{4.0}\text{Si}_{136}$	4.0 ± 1.0	90.5 ± 2.1	4.4 ± 0.9	5.1 ± 0.6	14.6388	14.18
$\text{Na}_{2.0}\text{Si}_{136}$	2.0 ± 0.3	93.2 ± 0.9	≈ 0	6.8 ± 0.5	14.6438	5.41
$\text{Na}_{1.5}\text{Si}_{136}$	1.5 ± 1.0	94.6 ± 2.4	3.6 ± 0.9	1.8 ± 0.39	14.6421	13.78

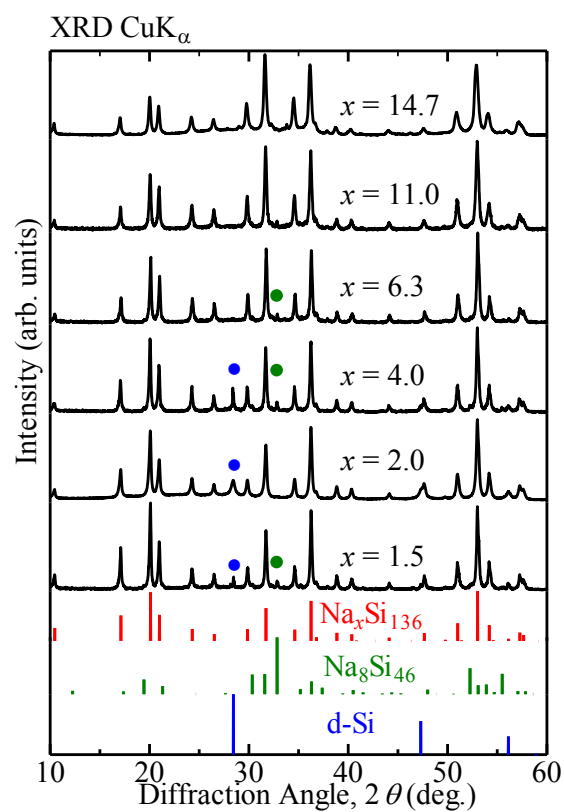


図 4-6 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ($x = 1.5 \sim 14.7$) の各 XRD パターン

4-4 拡散反射分光法を用いたバンドギャップ評価に使用した試料

拡散反射分光法により、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ のバンドギャップ評価を行った試料の情報を以下に記す。試料の作製条件(NaSi 作製時の Ar アニール、クラスレート化のための真空アニールの条件)を表 4-7 に示した。 $\text{Na}_{2.0}\text{Si}_{136}$ および $\text{Na}_{1.3}\text{Si}_{136}$ は 14 回分離した試料である。また図 4-7 に各試料の XRD パターン、表 4-8 にリートベルト解析の結果をまとめた。

表 4-7 測定した Si クラスレートの作製条件

試料名	Ar アニール 温度(°C)	Ar アニール 時間(h)	真空 アニール 温度(°C)	真空 アニール 時間(分)	昇温時間(分)
$\text{Na}_{14.7}\text{Si}_{136}$	650	48	300	4320	120
$\text{Na}_{11.0}\text{Si}_{136}$	650	48	400	180	160
$\text{Na}_{6.3}\text{Si}_{136}$	650	48	425	180	170
$\text{Na}_{4.0}\text{Si}_{136}$	650	48	450	180	60
$\text{Na}_{2.0}\text{Si}_{136}$	650	48	450	720	720
$\text{Na}_{1.5}\text{Si}_{136}$	650	48	400	2880	60
$\text{Na}_{1.3}\text{Si}_{136}$	650	48	430	360	720
$\text{Na}_{0.6}\text{Si}_{136}$	650	48	400	720	160

表 4-8 Si クラスレートの Na 内包量の変化における($x=0.6\sim 14.7$)リートベルト解析

試料名	Na 内包量	$\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ (wt.%)	$\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (wt.%)	d-Si (wt.%)	格子定数 (Å)	R_{wp}
$\text{Na}_{14.7}\text{Si}_{136}$	14.7 ± 0.6	100.0 ± 1.8	$\cong 0.0$	$\cong 0.0$	14.6721	6.79
$\text{Na}_{11.0}\text{Si}_{136}$	11.0 ± 1.0	98.0 ± 2.7	2.0 ± 0.6	$\cong 0.0$	14.6467	12.92
$\text{Na}_{6.3}\text{Si}_{136}$	6.3 ± 0.9	98.2 ± 0.6	1.8 ± 0.6	$\cong 0.0$	14.6395	13.55
$\text{Na}_{4.0}\text{Si}_{136}$	4.0 ± 1.0	90.4 ± 2.1	4.4 ± 0.9	5.1 ± 0.6	14.6388	14.18
$\text{Na}_{2.0}\text{Si}_{136}$	2.0 ± 0.3	89.7 ± 0.3	$\cong 0.0$	10.3 ± 1.8	14.6438	5.41
$\text{Na}_{1.5}\text{Si}_{136}$	1.5 ± 1.0	94.6 ± 2.4	3.6 ± 0.9	1.8 ± 0.4	14.6421	13.78
$\text{Na}_{1.3}\text{Si}_{136}$	1.3 ± 0.7	93.2 ± 2.1	$\cong 0.0$	6.8 ± 1.2	14.6447	9.59
$\text{Na}_{0.6}\text{Si}_{136}$	0.6 ± 0.1	97.5 ± 0.5	0.0 ± 2.0	2.5 ± 1.1	14.6426	8.16

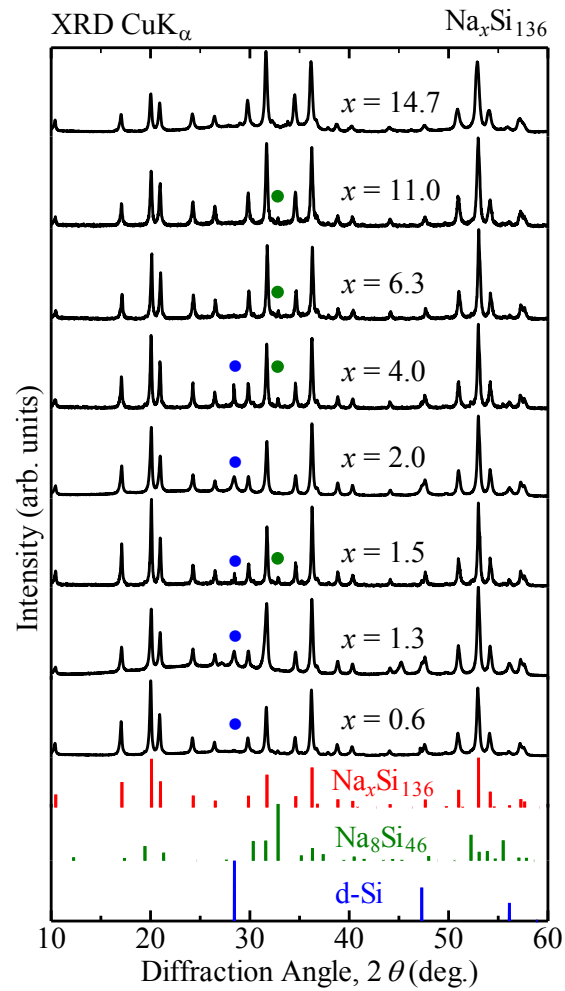


図 4-7 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ($x=0.6\sim14.7$)の各 XRD パターン

図 4-7 の図中に示した青点は d-Si、緑点は $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ である。すべての試料は $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ が約 90% よりも多い試料である。

4-5 77Kにおける $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ のESRスペクトルのNa内包量依存性評価に使用した試料

電子スピン共鳴法(ESR)を $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ のNa量の同定に用いるため、Naに起因するESRスペクトルが、XRDから求めたNa量に対してとどのように変化するかを調べる必要がある。そこで、Na量の大きく異なる各種II型Siクラスレートを、真空熱アニール処理を制御することにより作製した[3]。表4-9に作製した試料の前駆体ナトリウムシリサイドの作製時間とアニール温度(Ar雰囲気)、クラスレート作製時のアニール温度と時間および、室温から設定アニール温度に到達するまでの時間(真空中 $\sim 10^{-4}\text{Pa}$)を示した。図4-8(a)、(b)に真空熱アニール処理時間による $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 、 $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ 、d-Siの重量比率およびNa内包量変化をそれぞれ示す。

表4-9 作製したSiクラスレートの作製条件

試料名	Ar アニール 温度($^{\circ}\text{C}$)	Ar アニール 時間(h)	真空 アニール 温度($^{\circ}\text{C}$)	真空 アニール 時間(分)	昇温時間(分)
$\text{Na}_{11.2}\text{Si}_{136}$	650	48	300	180	120
$\text{Na}_{4.6}\text{Si}_{136}$	650	48	425	360	170
$\text{Na}_{3.7}\text{Si}_{136}$	650	48	450	1140	60
$\text{Na}_{3.1}\text{Si}_{136}$	650	48	425	2520	720
$\text{Na}_{0.9}\text{Si}_{136}$	650	48	400	4020	160

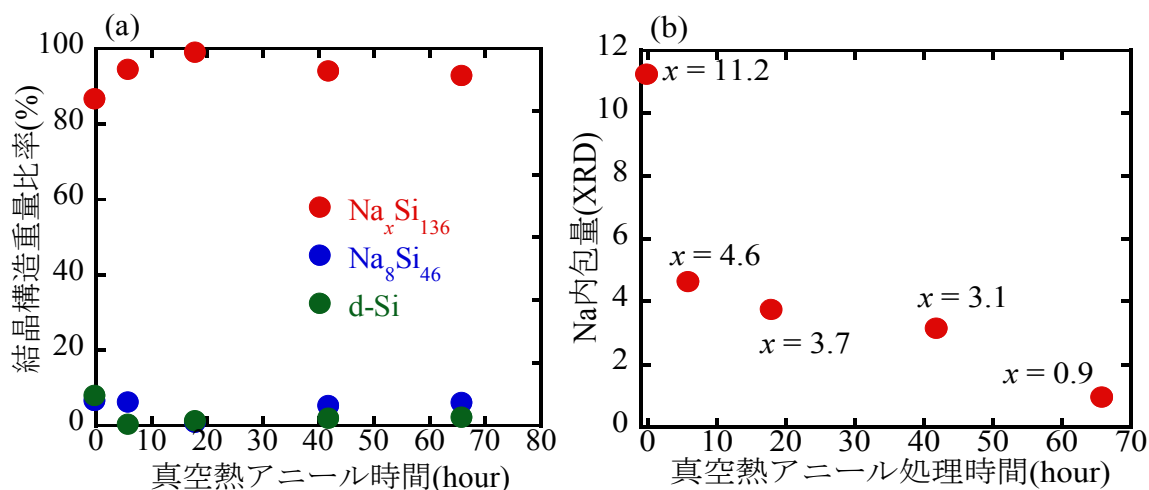


図4-8(a)(b) 真空熱アニール処理時間の変化における $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 、 $\text{Na}_8\text{Si}_{136}$ 、d-Siの結晶構造重量比および真空熱アニール処理時間の変化におけるNa内包量変化

図 4-8(a)より真空熱アニール処理時間を増加させても、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 粉末が 85wt%以上保たれることを確認した。また図 4-8(b)より、真空熱アニール処理時間を長くすることにより Na 内包量が減少することがわかる。これらの試料に対し、ESR 測定を行った際の試料の質量と体積を表 4-10 にまとめた。これらの値から、第 3-4-3 節の「スピン数の決定」に従って試料中の欠陥密度を算出している。

表 4-10 測定試料の重さおよび体積

試料の Na 内包量 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$	試料の重さ(g)	試料の体積(cm^3)
$x = 11.2$	0.00355	1.63×10^{-3}
$x = 4.6$	0.00535	2.56×10^{-3}
$x = 3.7$	0.00118	0.57×10^{-3}
$x = 3.1$	0.0037	1.79×10^{-3}
$x = 0.9$	0.00176	0.86×10^{-3}

4-6 ESRにおけるヨウ素処理をした $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ のNa内包量依存性評価に使用した試料

$\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の Na 内包量を減少させる方法として、長時間の真空熱アニール処理を行ってきた。しかしNa内包量が低い試料ほど熱アニール処理によるNaの減少率が低くなるため、完全なゲストフリーSi クラスレートを作製することは長い時間を要する。そこで、より早くゲストを取り除く方法として、ヨウ素(I_2)を使用したNaの除去を試行した[4]。

NaSiの真空熱処理により作製した $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ をエタノール中で一日間分散し洗浄する。その後、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ と I_2 をガラス管に挿入し、減圧状態のまま、ガラス管を封じ切る。このガラス管をステンレス製のフランジに密封した後、 460°C 、20時間で熱アニール処理を行う。処理を終えた後、イソプロピルアルコールおよびアセトニトリルで試料に付着したヨウ素を洗浄する。この作業を複数回繰り返すことで、Na量の減少を試みた[5]。

表 4-11 に作製した試料の前駆体 NaSi の作製時間とアニール温度(Ar 雰囲気)、クラスレート作製時のアニール温度と時間および、室温から設定アニール温度に到達するまでの時間(真空中 $\sim 10^{-4}\text{Pa}$)を示した。表 4-12 にヨウ素処理を行った試料に関数リートベルト解析の結果を示す。3 種類に試料についてそれぞれ a,b,c と表記した。いずれの試料も試料中の $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の含有率はおおよそ 90wt%前後の試料であり、ヨウ素処理前後で大きく変化していない。またすべての試料においてヨウ素処理を繰り返すごとに、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 中の内包 Na が減少しているのが分かる。これらの試料について、ESR 測定を行った。結果については、後に述べる。

表 4-11 ヨウ素処理に使用した試料の作製条件

試料名		Ar アニール 温度(°C)	Ar アニール 時間(h)	真空 アニール 温度(°C)	真空 アニール 時間(分)	昇温時間(分)
a	$\text{Na}_{2.9}\text{Si}_{136}$	650	48	450	1140	60
b	$\text{Na}_{3.6}\text{Si}_{136}$	650	48	425	4320	240
c	$\text{Na}_{9.5}\text{Si}_{136}$	650	48	300	180	120

表 4-12 試料 a,b,c それぞれのリートベルト解析結果

試料名	$\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ wt(%)	$\text{Na}_8\text{Si}_{136}$ wt(%)	d-Si wt(%)	Na 内包量
a	97.1±1.8	2.9±3.3	≒0	2.9±0.6
a ヨウ素処理 1 回	96±5.4	2±0.6	2±0.4	2.3±0.4
a ヨウ素処理 2 回	95.4±4.2	1±1.2	3.6±1.2	1.6±0.6
b	95.8±3.3	0.7±0.9	3.5±5.7	3.6±1.7
b ヨウ素処理後	92.4±1.2	5±0.6	2.49±0.3	3.0±0.5
c	90±1.2	9.9±0.5	0.1±1.5	9.5±0.5
c ヨウ素処理 1 回	88±0.9	9.78±0.5	2.27±0.5	2.8±0.4
c ヨウ素処理 2 回	89.4±0.9	5.5±0.4	5.1±0.3	1.6±0.5

参考文献

- [1] E. Reny, P. Gravereau, C. Cros and M. Pouchard: J. Mater. Chem. **8** (1998) 2839.
- [2] 浅井英里香、岐阜大学工学部卒業論文 (2011).
- [3] F. Ohashi, M. Hattori, T. Ogura, Y. Koketsu, R. Himeno, T. Kume, T. Ban, T. Iida, H. Habuchi, H. Natsuhara, and S. Nonomura: J. Non-Cryst. Solids **358** (2012) 2134.
- [4] A. Ammar et al.: Solid State Sci. **6** (2004) 393.
- [5] 木村優香、岐阜大学工学部卒業論文 (2013).

第5章 II型 Si クラスレートの光学的評価

5-1 光音響分光法(PAS)を用いた光吸収端の評価

5-1-1 PAS による光吸収評価の目的と背景

ゲストフリーII型 Si クラスレートは半導体的性質を示し、バンドギャップエネルギーは tight binding 法を用いたバンド計算[1,2]により 1.9eV 程度であると予測されている。また、マイクロスコブを使用した粉末の透過率測定[3]から約 1.9 eV の値が報告されているが、その他の報告はほとんど無いのが現状である。

II 型ゲストフリークラスレートは粉末状で作製されることからゲストフリーSi クラスレートの詳細な光物性はまだ明らかになっていない。バンドギャップエネルギーに関してはまだ上述の一例しか報告がない。合成や薄膜化は難しく、通常合成されるクラスレートはかご構造にナトリウム(Na)原子を内包している。この内包 Na が Si クラスレートの光物性に、どのような影響を与えるかを実験的に示した研究は現在までに報告されていない。

本研究では構造 II 型 Na 内包 Si クラスレート($\text{Na}_x\text{Si}_{136}$)粉末のバンドギャップエネルギーに関する情報を得るために、粉末試料の吸収測定が可能な光音響分光法 (PAS) に着目した。また、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ における光吸収特性の Na 内包量依存性の評価を行った。

図 5-1 は 3 章で説明した測定系を用いて得られた結晶 Si 粉末(d-Si)の PAS スペクトルである。カーボンブラックで規格化した後、y 軸の雑音値を差し引いたスペクトルである。

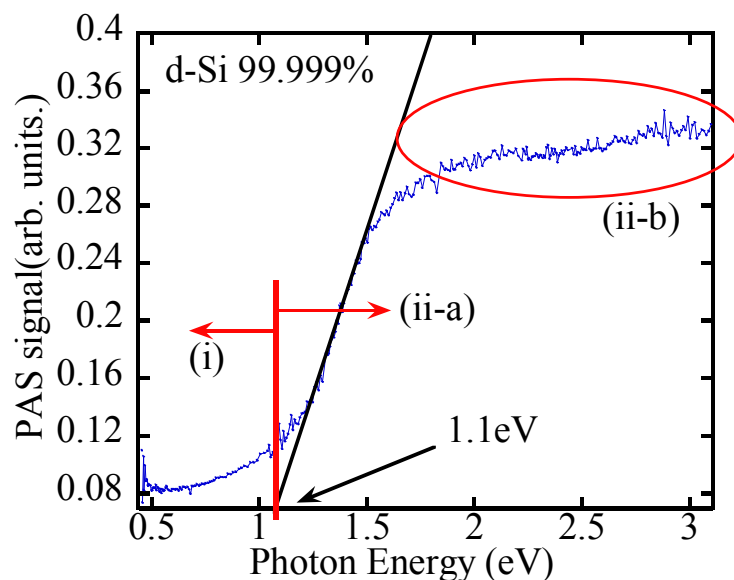


図 5-1 結晶 Si(99.999%)粉末の PAS スペクトル

第3章2節で述べたように図5-1のPASスペクトルの縦軸は光音響信号 Q の変化を示している。式(3-15)から試料に関する物質パラメータは試料の光吸収係数 β 、試料の厚み L 、熱拡散長 μ_s であることがわかる。セル内の空気熱拡散係数 a_g 、試料の熱拡散長 μ_s 、支持台の試料の熱拡散長 μ_b 、試料の熱伝導度 k_s 、支持台の熱伝導度 k_b はチョッピング周波数を一定に保つ本測定では、測定範囲の周波数において一定であることがわかる[4]。したがって第3-2.3節中の(ii)光学的に不透明で(a)熱的に薄いおよび(b)熱的に厚い場合のそれぞれの条件では入射光波長に対してPASスペクトルは一定である。図5-1のd-SiのPASスペクトルに示したように、1.1eV以下の領域ではバンドギャップエネルギー(1.14 eV[5])よりも入射光エネルギーが大きいため、(i)光学的に透明な場合($1/\beta > L$)に相当する。粉末試料であるため L の同定は難しいが条件(a)(b)(c)いずれにおいても光吸収係数 β に比例する。図中に示した(i)と(ii-a)の間でスペクトルが大きく変化しているのはバンドギャップエネルギーを境に、(i)光学的に透明な場合($L < 1/\beta$)から(ii)光学的に不透明な場合($1/\beta < L$)へと試料の吸収係数(減衰係数)と入射光の関係が変化したことを表している。すなわちPASスペクトルの立ち上がりはバンドギャップエネルギーであると同定できる。図5-1中1.0~1.2eV付近での立ち上がりははっきりしないのは使用したd-Siの純度が99.999%と低く、また粉末であるために緩やかな曲線を描いているとして、図中1.3 ~ 1.5 eVでの概直線と x 軸の交点からバンドギャップエネルギーを算出した。また図中赤丸で示した領域(ii-b)(1.5 eV ~ 3.1 eV)ではスペクトルが飽和した。これは1.1 ~ 1.6 eVでは式(3-15)における(ii)(c)の条件下であった試料の吸収係数が、(ii)(b)の条件に変わったことを示している。また実際に計算してみるとd-Siの μ_s は500 μm 程度[6]で、d-Siの光進入長 $1/\beta$ が500 μm になるのは1.4 eV前後[7]となり、上記の考察が妥当性を示している。

5-1-2 II型Si クラスレート中の不純物とPASスペクトル

試料の光音響スペクトルは、試料から得たスペクトルをカーボンブラックの分光特性である参照信号で割ることにより、励起光強度等の波長特性を規格化した。また、励起光のチョッピング周波数は、マイクロフォンの周波数特性や試料の周波数特性からもっとも強い信号強度が得られた約20~30Hzを用いた。実際の測定では電源周波数である50・60Hzの公約数を避け、測定中のチョッピング周波数の変動は約1Hz以内に収まるように調整した。分光特性を得るために、0.9 ~ 3.2 eVの光エネルギー領域では回折格子の刻線数が830本を、0.4 ~ 1.0 eVでは300本を使用した。光音響スペクトルの規格化に用いるカーボンブラックのスペクトルは、3回測定した結果を平均化した値を用いた。

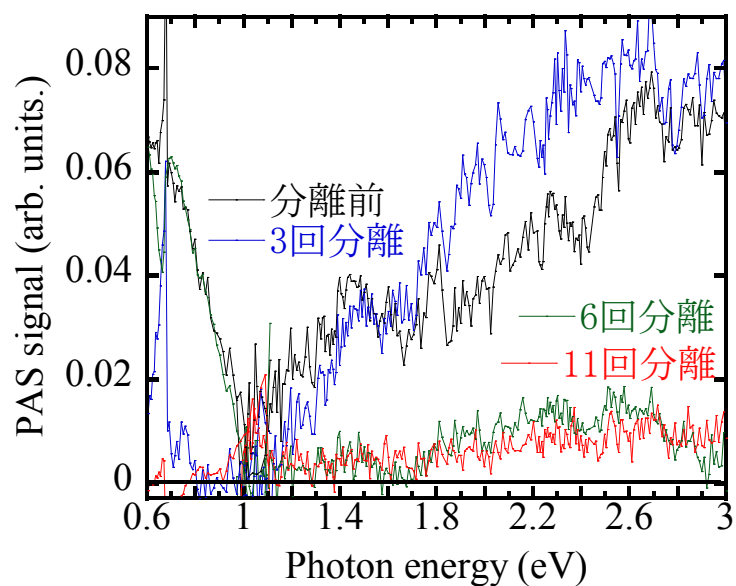


図 5-2 不純物分離前および後の $\text{Na}_{2.7}\text{Si}_{136}$ の PAS スペクトル比較

図 5-2 に $\text{Na}_{2.7}\text{Si}_{136}$ の分離前および 3 回、6 回、11 回分離した後の PAS スペクトルを示す。図中のスペクトルはカーボンブラックで規格化した後に雑音を差し引いている。分離を重ねるごとにスペクトルが変化し、1.6 eV 以下の信号強度が大幅に低下したことが分かる。分離前・3 回分離では 1.1 eV から高エネルギー側にスペクトルで得られていることと比較して、6 回分離・11 回分離では 1.1 eV からでなく、1.6 ~ 1.7 eV からのスペクトルのみが観察されている。1 eV 以下のスペクトルは 4-2 拡散反射分光法で詳しく後述する。

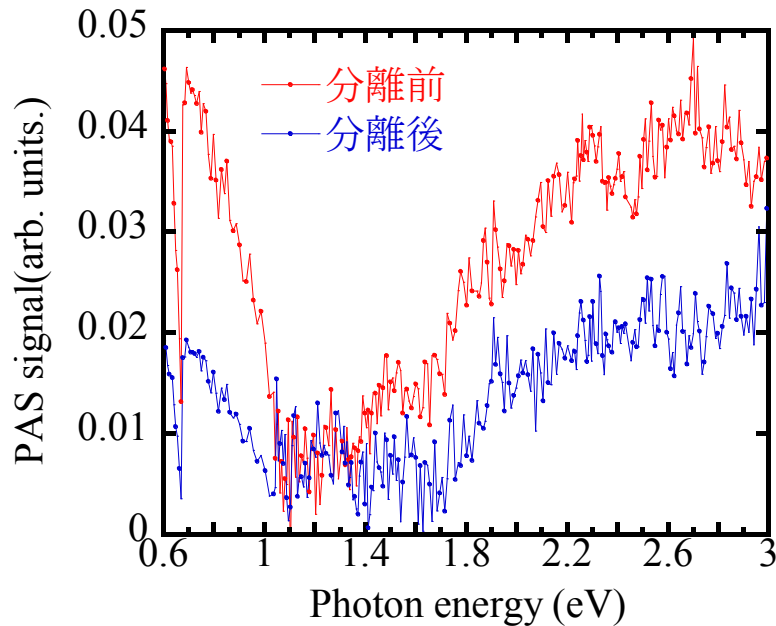


図 5-3 含有 Na 量が少ない $\text{Na}_{1.4}\text{Si}_{136}$ の不純物分離前と後の PAS スペクトルの比較

図 5-3 は Na 含有量を 2.7 から 1.4 に減らした $\text{Na}_{1.4}\text{Si}_{136}$ の不純物分離の前と後における PAS スペクトルである。図 5-2 と同様に分離前の $\text{Na}_{1.4}\text{Si}_{136}$ の光音響スペクトルが約 1.2eV に立ち上がりを示しているのに対し、分離後のスペクトルの立ち上がりは 1.7~1.8eV にある。 $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ は金属的特性であるために測定範囲内でスペクトルの変化はないと考えられる。自由電子があるとその密度に応じて吸収スペクトルに構造を示すことがあるが、 $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ のキャリア数は非常に多いため、近赤外域にはスペクトルの変化は観測されないと考えられる。 d-Si のバンドギャップエネルギーが 1.14eV であるため、分離前の約 1.2 eV 付近からの立ち上がりは d-Si に起因すると推測できる。この結果から、1.7 eV 付近における光音響スペクトルの立ち上がりは $\text{Na}_{1.4}\text{Si}_{136}$ に起因する光吸収を観測していると考えられる。この吸収の立ち上がりのエネルギー値は Moriguchi らの計算結果(~ 1.9 eV)、Gryko の実験結果(~ 1.9 eV)に近い。Na を内包した II 型 Si クラスレートの PAS スペクトルに観測された約 1.7 eV の吸収の立ち上がりは、バンドギャップエネルギーが 1.7eV 以上のエネルギー値を取ることを示唆している。また $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ に起因すると考えられる 1.7eV 以上で立ち上がる光音響スペクトルは 2.4 eV 程度から飽和した。第 3-2-3 節に述べたように、粉末試料であるために試料粒径 L が分布するが $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の光進入長($1/\beta$)が粒径 L と同程度とすると式(3-15)における(c)から(b)に移行する熱拡散長が、 d-Si に比べて $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の熱拡散長が小さいことを示唆している。熱拡散長と熱伝導度は比例関係にあるので、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ はケージ内の Na 原子によるラットリング振動によって熱伝導度が小さいとする計算結果[1, 8]と矛盾しない。

5-1-3 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 粉末における光音響スペクトルの Na 内包量比較

本節では、II 型 Si クラスレート ($\text{Na}_x\text{Si}_{136}$) 粉末試料における光音響スペクトルの Na 内包量依存性を示す。使用した試料に関する作製条件については 4-3 節にまとめた。

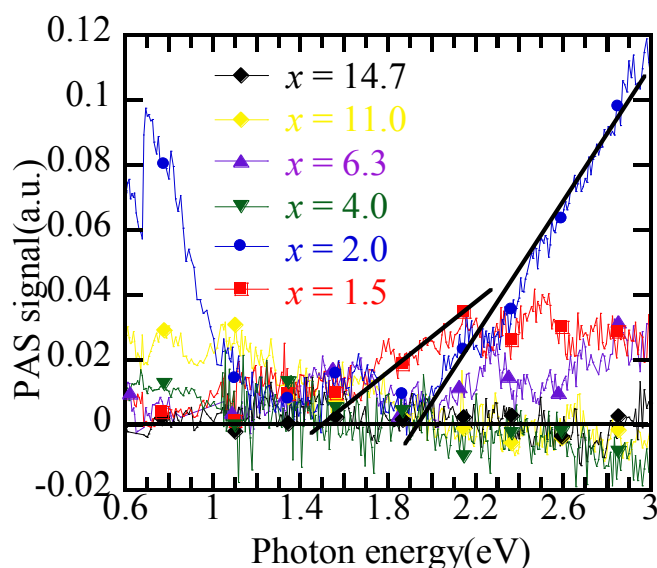


図 5-4 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 粉末における光音響スペクトルの Na 内包量依存性($x = 1.5 \sim 14.7$)

図 5-4 は Na 内包量 x を 1.5 から 14.7 まで変えた $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 粉末試料の PAS スペクトルの変化を示した。図 5-4 において Na 内包量 $x = 4.0 \sim 14.7$ の光音響スペクトルは光エネルギーが 1.0 から 3.0 eV の範囲において、その強度がほぼ一定値を示した。これに対して Na 量を小さくした $x = 2.0$ の光音響スペクトルは 1.9 ~ 2.0 eV で光吸収の立ち上がりを示した。また、Na 内包量が $x = 1.5$ の試料では 1.6 ~ 1.7 eV での光吸収の立ち上がりを観測した。 $x > 4.0$ の Na 含有量の大きい試料においては、Na のイオン化によりクラスレート中に自由電子が生ずることにより金属的性質を持つ。その自由電子の光吸収により光吸収スペクトルが測定領域において一定になると考えられる。一方 Na 内包量が $x = 2.0$ 、 $x = 1.5$ の試料においては半導体的な性質が現れ、禁制帯に相当するバンドギャップエネルギーが出現する。このエネルギーに関連して光音響スペクトルにより観測された光吸収の立ち上がりが観測できたと解釈できる。

5-1-4 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の光音響スペクトルにおける吸収の立ち上がりエネルギーの評価

Gryko 等は Na を内包しない $\text{Na}_0\text{Si}_{136}$ のバンドギャップエネルギーを、マイクロスコープを用いた光透過法測定により評価し、約 1.9eV の値を報告している[3]。Na 内包量 $x = 4.0$ よりも小さい $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ はバンドギャップエネルギーに関連する光音響スペクトルの立ち上がりが現れる。 $x = 4.0$ よりも大きい $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ は上述の立ち上がりは確認できない。

図 5-2 に示した 6 回不純物を分離、11 回分離した後の $\text{Na}_{2.7}\text{Si}_{136}$ の光音響スペクトルの立ち上がりエネルギー値、図 5-3 における分離後の $\text{Na}_{1.4}\text{Si}_{136}$ の光音響スペクトルの立ち上がりエネルギー値、図 5-4 における Na 内包量が $x < 4$ の試料における光音響スペクトルの立ち上がりエネルギー値は文献の 1.9eV に近い値が得られている。

本研究で得られた $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ($x < 4$) 粉末試料における光音響スペクトルの立ち上がりエネルギー値の Na 内包量依存性を図 5-5 にまとめた。

本研究での半導体的な $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 粉末スペクトルの光吸収の立ち上がりのエネルギーは約 1.6 eV~2.0 eV の間に分布している。Gryko 等が報告した Na を内包しない $\text{Na}_0\text{Si}_{136}$ のバンドギャップエネルギーは約 1.9 eV であるため[3]、Na 内包量が減少することにより光吸収の立ち上がりエネルギー値が短波長側にシフトすると考えられる。

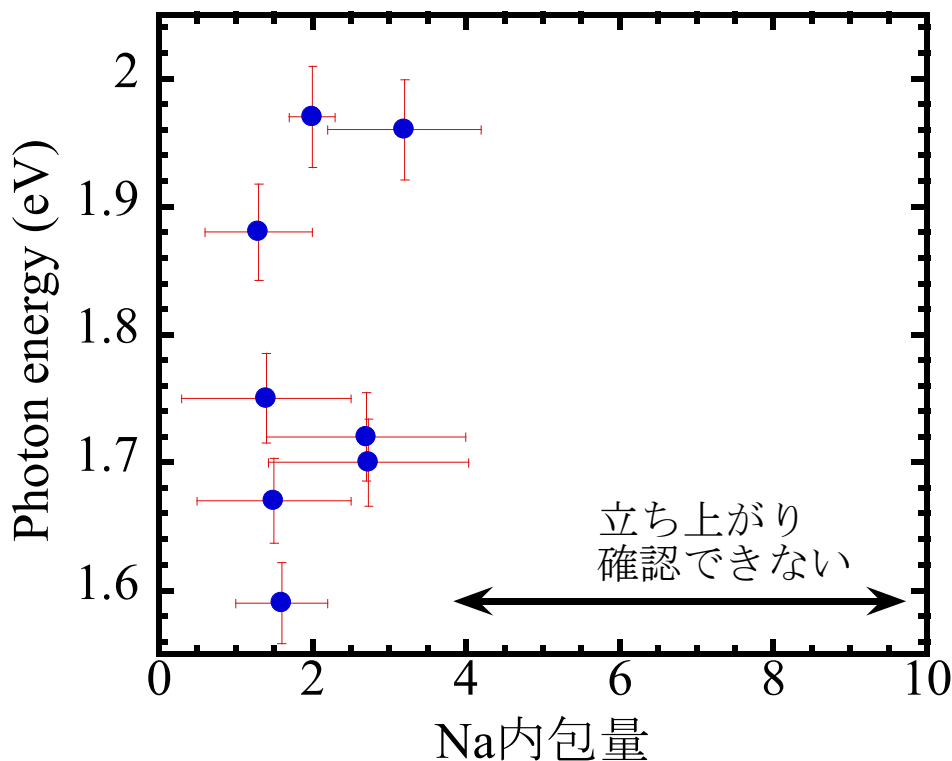


図 5-5 光音響スペクトルから得られた
光吸収の立ち上がりエネルギー値の Na 内包量依存性

$x = 4.0$ よりも大きい $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の PAS スペクトルの立ち上がりは確認できず、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ は Na 内包量 $x=4$ 近傍が金属的な Si クラスレートと半導体的な Si クラスレートの境界となることが分かった。 $x = 4.0$ よりも小さい半導体的な $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の光音響スペクトルの光吸収の立ち上がりエネルギーは約 $1.6\text{ eV} \sim 2.0\text{ eV}$ の範囲にあることが分かった。

本研究では半導体 Si クラスレート粉末のより詳しい光学評価、特にバンドギャップエネルギー値の情報を得るために、拡散反射分光法を適用した。その結果を次節にまとめた。

5-2 拡散反射分光法(DRS)を用いたバンドギャップ評価とキャリア濃度

5-2-1 DRS による光学的特性評価の目的と背景

第 5-1 節での PAS を用いた $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ のバンドギャップエネルギー評価では、Na 内包量 4 よりも小さい試料で $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ のバンドギャップエネルギーに起因する立ち上がりを確認できたが、見積もられた吸収の立ち上がりが 1.6 ~ 2.0eV の範囲でばらついており、より詳細な議論が困難であった。そこで拡散反射分光法を用いた評価も行い、より詳細な光学的特性の評価を試みた。

第 3 章にて述べたように、拡散反射法は粉末の拡散反射率を検出し、Kubelka-Munk (K-M) 関数を用いて吸収スペクトル $F(R)$ (K-M スペクトル)に変換できる。また $F(R)$ は吸収係数 α に比例するため、試料の吸収スペクトルが得られる。まず、拡散反射法を用いてバンドギャップエネルギーの評価が可能かを確認するため、d-Si (99.999%, Niraco)粉末の測定を行った。3 章で述べたようにスペクトルの飽和を防ぐため、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末(和光純薬、粒子径 0.5 μm)で希釈した。d-Si の重量比を 100 wt%、95 wt%、75 wt%、50 wt%、25wt%、10wt%、5wt%、1wt%と試したのち、1wt%(体積比約 2.1%)の希釈率が妥当であると判断した。

実際の d-Si 粉末のスペクトルおよび K-M 関数で変換した吸収スペクトルを図 5-6 に示す。図 5-6(a, b)から分かるように、d-Si のバンドギャップエネルギーに対応する 1.14 eV 付近で吸収の立ち上がりが観測されている。図 5-6(b)の K-M 関数で変換した吸収スペクトルが吸収係数 α に比例すると仮定し、間接遷移型のバンドギャップエネルギー評価に使われる $(\alpha h\nu)^{1/2}$ を光子エネルギーの関数でプロットしたものを図 5-6(c)に示す。間接遷移における吸収端近傍の式(3-17)から、スペクトルの直線部分と x 軸の交点がバンドギャップエネルギーを表す[9]。図 5-6(c)から評価されるバンドギャップエネルギーの値は 1.12 (± 0.01) eV であり、一般的に知られる d-Si のバンドギャップエネルギーと矛盾の無い結果が得られている。よって拡散反射法を用いた光学特性測定からバンドギャップエネルギーを正確に評価できることを確認した。

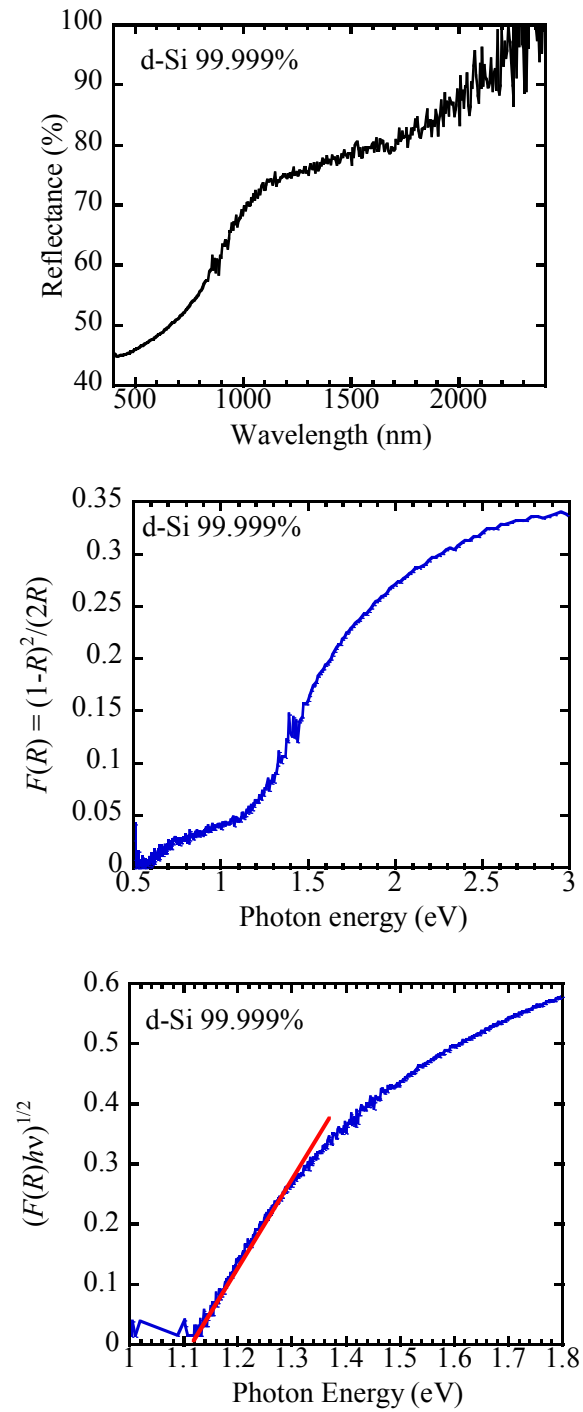
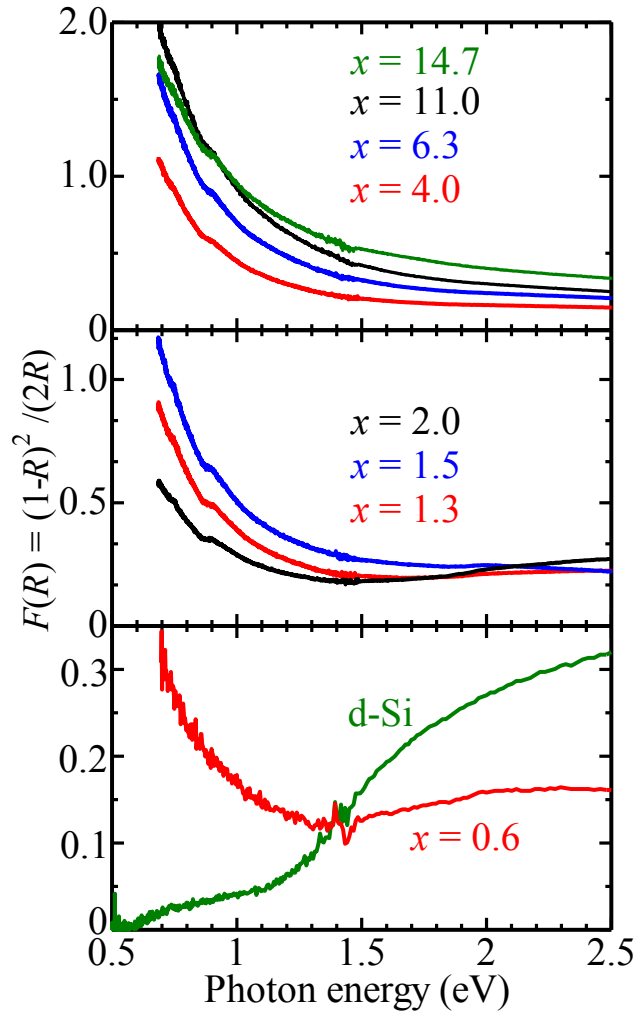


図 5-6 (a) d-Si 粉末の拡散反射率スペクトル、(b)Kubelka-Munk 変換したスペクトル (吸収スペクトル)、および(c) $(F(R)hv)^{1/2}$ を縦軸にプロットしたもの

5-2-2 DRS による II 型 Si クラスレートの Na 内包量依存性

図 5-7 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ($x=1.5\sim14.7$) の K-M スペクトルの Na 内包量依存性 ($x=0.6\sim14.7$)

次に拡散反射法により $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 光吸収スペクトルの観測を試みた。使用した試料の作製条件や構造評価の結果は第 4-4 節に記載した。図 5-7 は $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の拡散反射法を用いて測定した吸収スペクトルの Na 内包量依存性である。比較として d-Si の結果も示している。第 5-1 節の PAS の結果と同様に、Na の内包量 4 を境に 1.5 eV 以上の高エネルギー側のスペクトルが若干ながら変化している。また約 1.4 eV 以下の低エネルギー領域では、左上がりの傾向を示す。d-Si には全く見られないことから、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の光学的特性であることは明らかである。

第 5-1 節でもわずかに触れたが、この左上がりの原因は、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の Si ケージ内の Na 原子のイオン化によって生じたフリーキャリア（自由電子）の光吸収として以下のように

解析した。フリーキャリア吸収は半導体薄膜において、キャリアドーピングを行った試料の光学特性の低エネルギー側での吸収が増大によって観測される。H. Yahiro らの研究によると Si ケージ内の Na の活性化エネルギーは ~ 0.01 eV(~ 116 K)[10]で、常温での測定では Si ケージ内の Na はほとんどイオン化していると考えられる。一般にフリーキャリア吸収は

$$\alpha_f = A\lambda^{1.5} + B\lambda^{2.5} + C\lambda^{3.5} \quad (5-1)$$

$$\alpha_f = A(h\nu)^b \quad (5-2)$$

で表される。 λ は入射光波長、 A, B, C はそれぞれ音響フォノン、光学フォノン、不純物散乱を示す[11]。原理的には、式(5-1)からそれぞれの寄与の割合が得られるわけであるが、今回は、べき乗の項を変数にした、単純な式(5-2)を用いて解析を行った。この式を用いるとパラメータ b は、-1.5 から-3.5 の間をとることが予想される。図 5-8 に式(5-2)を使ったフィッティングの様子を示した。

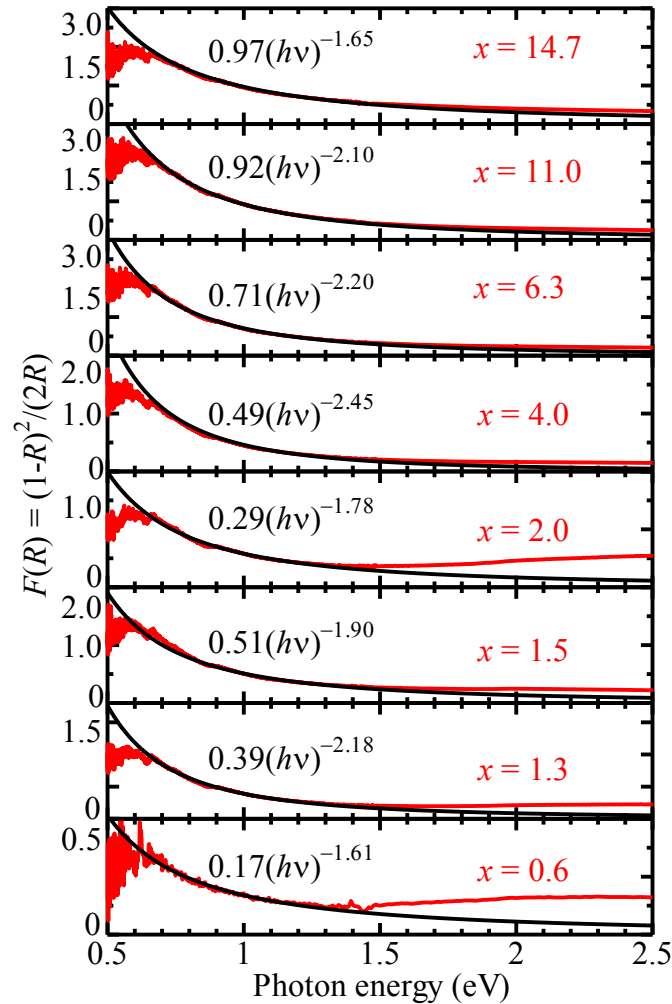


図 5-8 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ($x = 0.6 \sim 14.7$) の各 K-M スペクトルとフリーキャリア吸収を仮定したフィッティングの様子

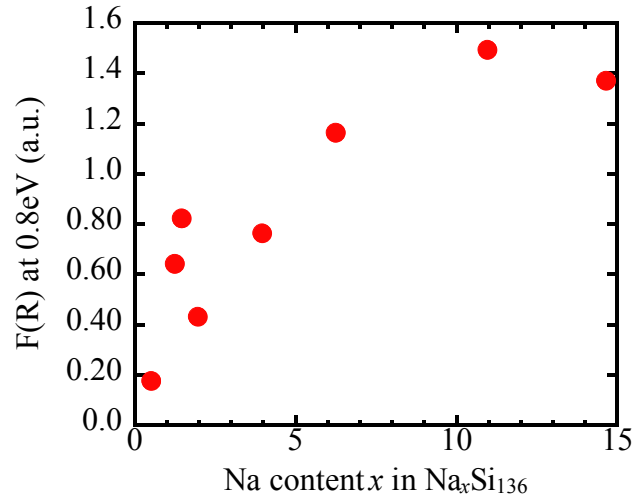
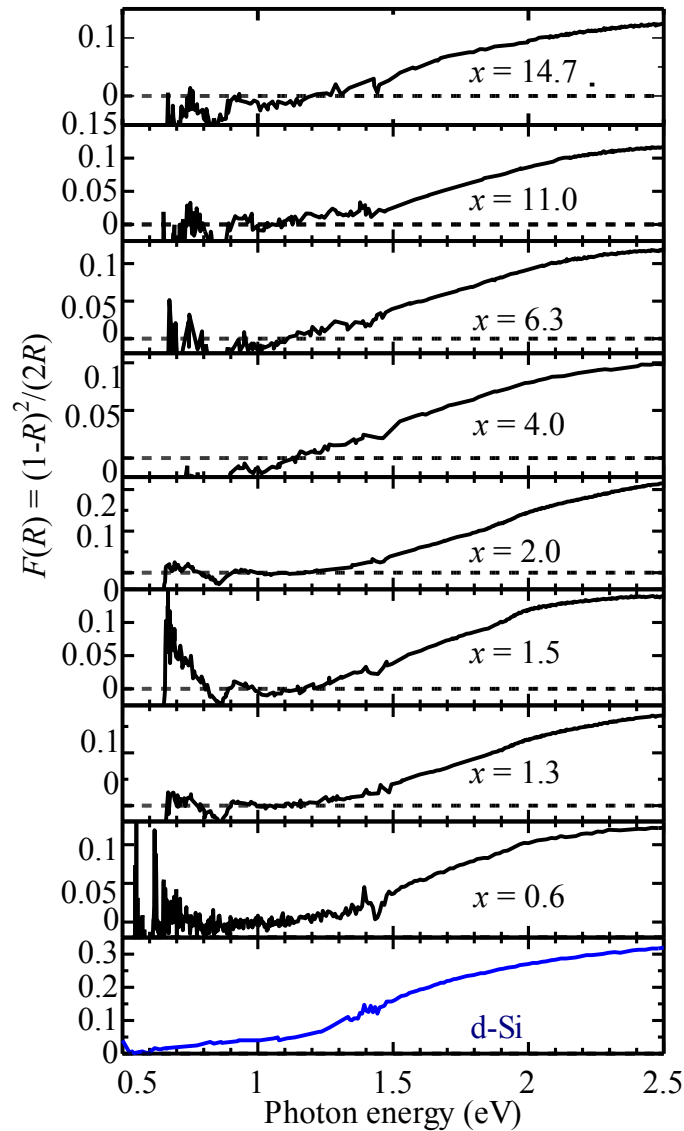


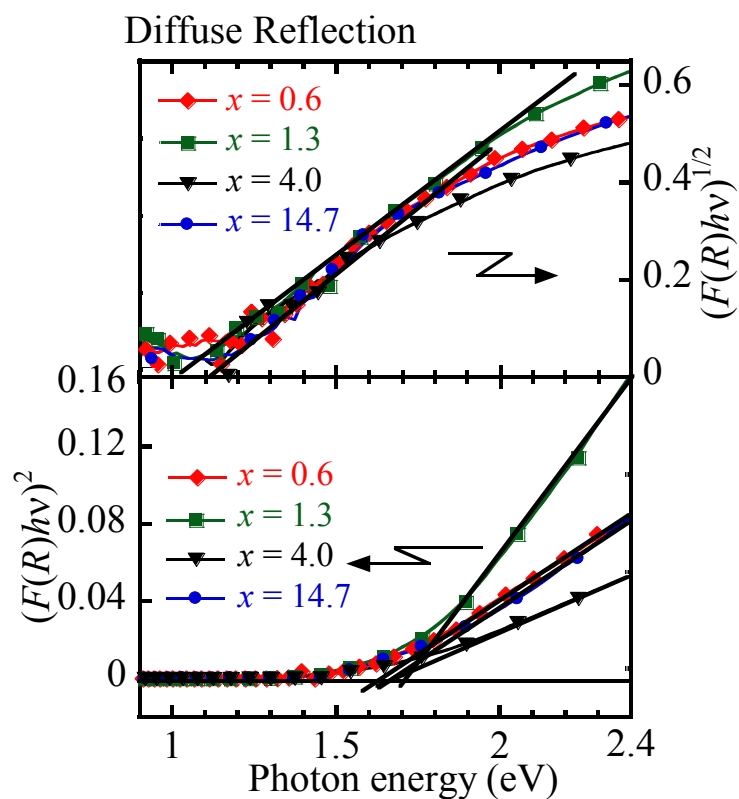
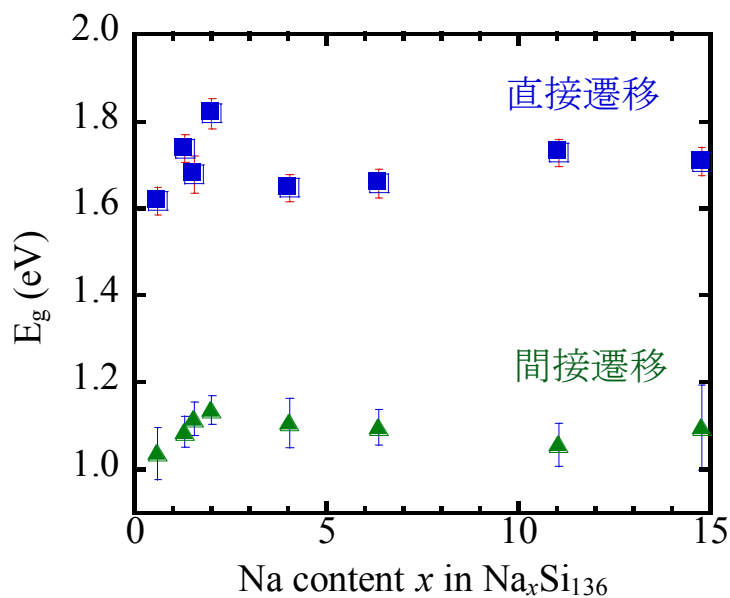
図 5-9 図 5-2.2 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ($x = 1.5 \sim 14.7$) の各 K-M スペクトルの 0.8 eV での $F(R)$ 強度の Na 内包量依存性

図 5-8 から $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ($x = 0.6 \sim 14.7$) の各スペクトルにおける低エネルギー (0.8 ~ 1.4 eV) の範囲での裾が式(5-2)によってよく再現されていることが分かる。また、パラメータ b の値も矛盾の無い範囲で収まっていることが確認できる。フリーキャリア吸収の強度の Na 量依存性を見るために、0.8 eV での $F(R)$ 強度の Na 内包量依存性を図 5-9 に示した。Na 内包量 x の増加とともに、単調に吸収が大きくなることが分かる。

次に $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ のバンドギャップエネルギーを見積もるために、吸収スペクトルから、フリーキャリア吸収の項を差し引くことを行った。実際には、フィッティングで得られた式(5-2)の値を $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ($x = 0.6 \sim 14.7$) の K-M スペクトルから差し引いている。図 5-10 にその結果を示す。比較として d-Si の K-M スペクトルを同時に示す。d-Si のバンド端に起因する立ち上がりと比較すると、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ のそれらは高エネルギー側にシフトしていることが確認できる。


 図 5-10 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ($x=0.6\sim14.7$) の吸収スペクトル

得られたバンド端吸収のスペクトル形状から、バンドギャップエネルギーを試みる。これまでの理論計算により[1]、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ のバンド構造は直接遷移型であると報告されている。しかしながら、実験的には明らかになっていないのが現状である。したがって間接遷移、直接遷移の両方を仮定し、バンドギャップの見積もりを行った。間接遷移、直接遷移のバンドギャップは、それぞれ $(ah\nu)^{1/2}$ と $(ah\nu)^2$ を格子エネルギーの関数でプロットし、その直線部分を利用して見積もることができる。本研究においては、図 5-11 に示す通り $(F(R)h\nu)^{1/2}$ 、 $(F(R)h\nu)^2$ をプロットして評価を行った。


 図 5-11 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の(上段)間接遷移 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ・(下段)直接遷移 $(\alpha h\nu)^2$ プロット

 図 5-12 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の直接・間接遷移を仮定した時のバンドギャップエネルギー

直接遷移、間接遷移両方の場合で、直線部分が見られバンドギャップを見積もることができた。間接遷移を仮定した場合の方が、よく合っているように見える。しかしながら、

この解析結果のみから直接遷移か間接遷移なのかを議論するには早計である。例えば、直接遷移であったとしても、欠陥等が存在すれば、バンドギャップ内に状態が存在することになり、吸収端に裾を引くことになる。例えば低温での立ち上がりの位置の変化を調べることや、他の分光法（PAS）等との比較必要があろう。したがって、ここでは各遷移のスキームを仮定した場合に見積もられる、バンドギャップの値をそれぞれ示す。図 5-12 に Na 内包量の関数として示している。 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ のバンドギャップエネルギーは間接遷移と直接遷移を仮定した場合、それぞれ 1.1 ~ 1.2 eV、1.6 ~ 1.8 eV であることがわかる。いずれにしても、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ のバンドギャップエネルギーは Na 内包量にあまり依存しないことが分かる。

$\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ のバンドギャップエネルギーが Na 内包量に依らないことは、Na のケージへの混入は、Si 骨格が作るバンド構造には影響を与えないことを示唆している。これはこれまでも理論的に示唆されているように[1,12]、ゲスト原子 Na とホスト原子 Si の間には弱い相互干渉しか存在しない事に起因すると解釈できる。言い換えれば、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の Na は、いわゆる Si 半導体にインターカレートしたドナーとして理解できる。

5-2-3 高エネルギー領域の II 型 Si クラスレートの光学的特性

第 5-2-2 節では、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の K-M スペクトルには、低エネルギー領域(~1.4 eV)でのフリーキャリア吸収が現れること、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ のバンドギャップエネルギーは Na 内包量には大きく依存しないことがわかった。DRS 測定によって得られた吸収スペクトルには、フリーキャリアの影響が大きく反映しており、基礎吸収端の立ち上がりが若干不明瞭であった。とくに $x > 4$ の Na 量の多い試料に関しては、非常に強いフリーキャリア吸収に吸収端が隠れてしまい（図 5-7）、フィッティングによる差引により、ようやく明らかにされる。これは、おそらく高エネルギー側での吸収スペクトルが飽和し、相対的に低エネルギー域での吸収が強調されたためと考えられる。Na 量の多い ($x > 4$) 場合の吸収端を確認するため、吸収の飽和を抑え、より高エネルギーまで測定する事を試みた。

DRS 測定に使用した試料は粉末である。粉体は少なくとも数 μm 以上であると考えられる。一般に 1 μm 以下の粒径を持つ試薬などの粉末は、専ら製造方法を工夫して作製される。拡散反射の過程を考えると、粉体に入射した光が吸収された後、再び出射され観測されると吸収を反映したスペクトルが得られる。しかしながら、吸収が強すぎるか、粒径 d が侵入長($1/\alpha$)よりも大きい場合、吸収スペクトルは飽和することになる。これは、薄膜の光学吸収を測定することを考えた場合、膜厚と吸収係数の関係が $(1/\alpha) < d$ を満たす必要があることと同様である[13]。

したがって、粉末を小さくすることによりスペクトルの改善を図った。試料の細粉化の手順は以下のとおりである。まず試料を乳鉢で 1 ~ 2 時間ほどかけてすり潰し、乳鉢にエタノールを入れる。 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の粉末は沈むが、小さい粒子ほど長い時間浮遊する。

したがって、浮遊した細かい粒のみを溶液ごと回収し、沈殿した粒子をさらにすり潰す。これらの作業を数回繰り返して細粉化した試料を、真空中(10^{-3} Pa)で乾燥させた。希釈用の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$)も同様の処理を施し、希釈率 1%のペレットとして、DRS 測定を行った。

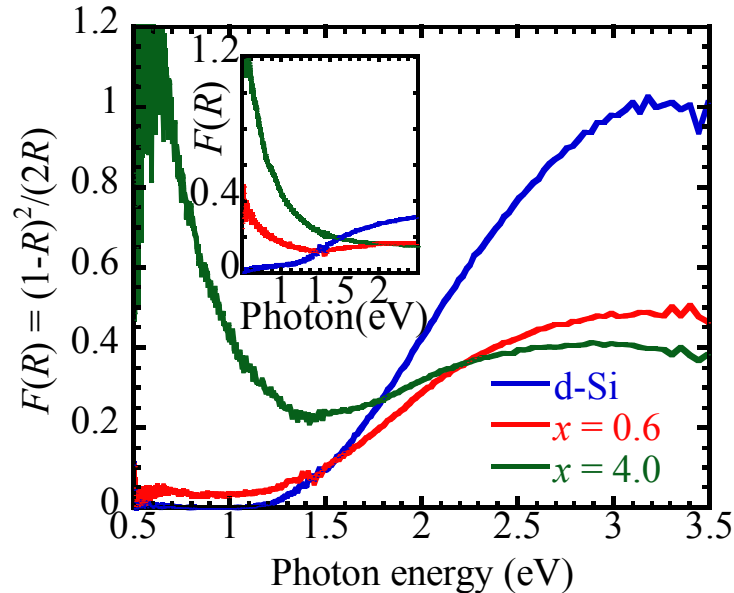


図 5-13 細粉化した d-Si、 $\text{Na}_{0.6}\text{Si}_{136}$ および $\text{Na}_{4.0}\text{Si}_{136}$ の吸収 (K-M) スペクトル
挿入図は、細粉化する前の (K-M) 吸収スペクトル

図 5-13 に細粉化した d-Si、 $\text{Na}_{0.6}\text{Si}_{136}$ および $\text{Na}_{4.0}\text{Si}_{136}$ の吸収 (K-M) スペクトルを示す。d-Si は 1.8 eV 前後で飽和傾向を示していたが、細粉化することにより 3 eV 付近まで飽和することなく吸収スペクトルが得られている。d-Si の 3 eV 付近の光進入長はおよそ $1\ \mu\text{m}$ [7]であることを考えると、 $1\ \mu\text{m}$ 程度まで細粉化できたと推定される。 $x = 0.6$ の吸収スペクトルは 2.8 eV 付近まで測定できているおり、細粉化する前と比較して、高エネルギー側での吸収が明らかになった。さらに、 $x = 4.0$ では、細粉化前に認識できなかった吸収端がはっきり観測され、Na を内包した場合においても、1.5-2.0 eV 付近に吸収端が存在することが明確になった。

ここで得られた測定データについて、5-2-2 節と同様にバンドギャップエネルギーの評価を行った。図 5-14 は $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の拡散反射法を用いて測定した d-Si、 $\text{Na}_{0.6}\text{Si}_{136}$ および $\text{Na}_{4.0}\text{Si}_{136}$ の吸収スペクトルと、それぞれのスペクトルにフリーキャリア吸収に関する式(5-2)を使ってフィッティングしたものである。このフィッティング結果を基に $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ($x = 0.6, 4.0$) の吸収スペクトルからフリーキャリア吸収を差し引いたスペクトルを図 5-15 に示した。比較として d-Si の吸収スペクトルも示している。また、バンドギャップエネルギーの評価を行うため、図 5-16 と図 5-17 にそれぞれ $(F(R)hv)^{1/2}$ と $(F(R)hv)^2$ を光子エネルギーの関数としてプロットした。

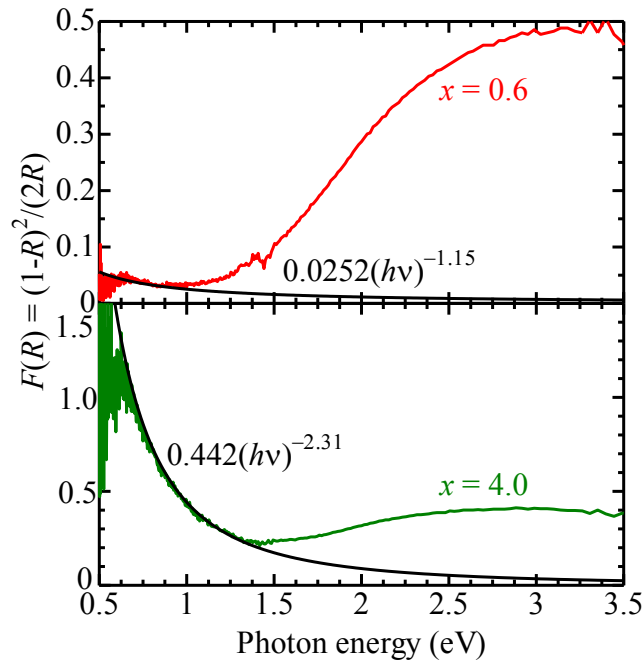


図 5-14 粒子を細かくした d-Si、 $\text{Na}_{0.6}\text{Si}_{136}$ および $\text{Na}_{4.0}\text{Si}_{136}$ の吸収スペクトルとフリーキャリア吸収に対してフィッティングした関数

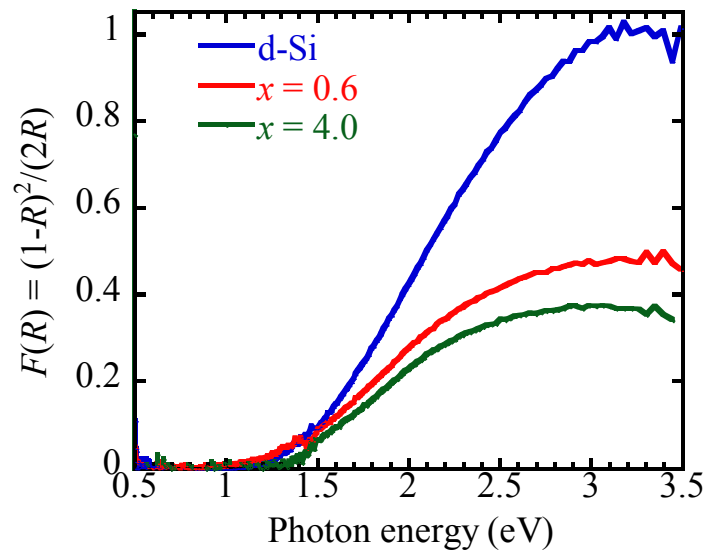


図 5-15 粒子を細かくした d-Si、 $\text{Na}_{0.6}\text{Si}_{136}$ および $\text{Na}_{4.0}\text{Si}_{136}$ のフリーキャリア吸収を差し引いた吸収スペクトル

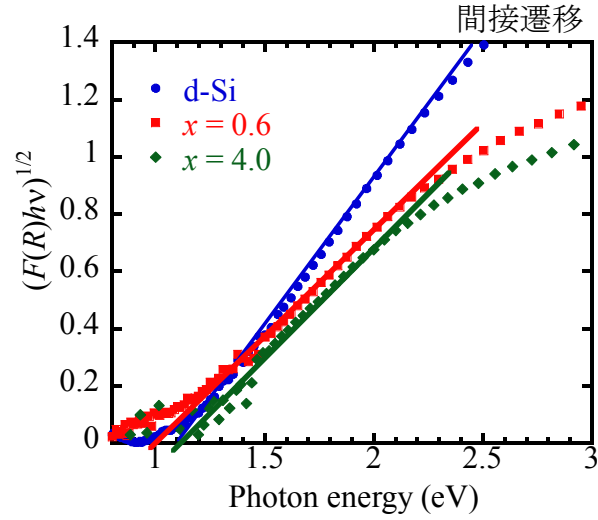
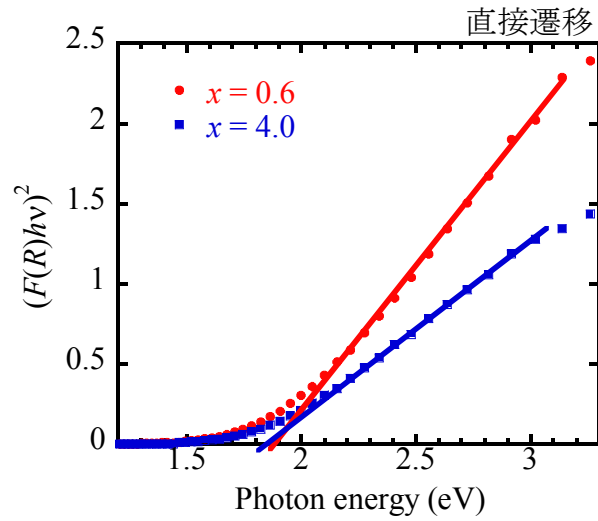

 図 5-16 粒子を細かくした d-Si、 $\text{Na}_{0.6}\text{Si}_{136}$ および $\text{Na}_{4.0}\text{Si}_{136}$ の間接遷移プロット

 図 5-17 粒子を細かくした d-Si、 $\text{Na}_{0.6}\text{Si}_{136}$ および $\text{Na}_{4.0}\text{Si}_{136}$ の直接遷移プロット

図 5-16 から d-Si は $E_g = 1.14 \pm 0.031$ eV と一般的に知られるバンドギャップエネルギーと良く一致した。 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ を間接遷移と仮定して $x = 0.6$ では $E_g = 1.00 \pm 0.035$ eV となり、 $x = 4.0$ では $E_g = 1.08 \pm 0.08$ eV となった。図 5-17 から $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ を直接遷移と仮定して $x = 0.6$ では $E_g = 1.89$ eV ± 0.022 eV となり、 $x = 4.0$ では $E_g = 1.85 \pm 0.037$ eV となった。これらの値は、細粉化する前の値と大きく変わっていないことが分かる。また、直接遷移、間接遷移いずれの場合でも、立ち上がり付近での直線からのずれが見られる。これは、格子欠陥や不純物によるギャップ内準位の存在を示唆している。

5-3 II型Siクラスレートのバンドギャップ評価

図 5-18(a)(b)は(a)PAS を用いた $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の吸収の立ち上がり(b)DRS を用いた $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ のバンドギャップエネルギーとフリーキャリア吸収の強度をまとめたものである。左軸がバンドギャップエネルギーであり、右軸は吸収スペクトル (図 5-9、図 5-13) において光子エネルギーが 0.8 eV での吸収強度であり、フリーキャリアによる吸収量に対応している。

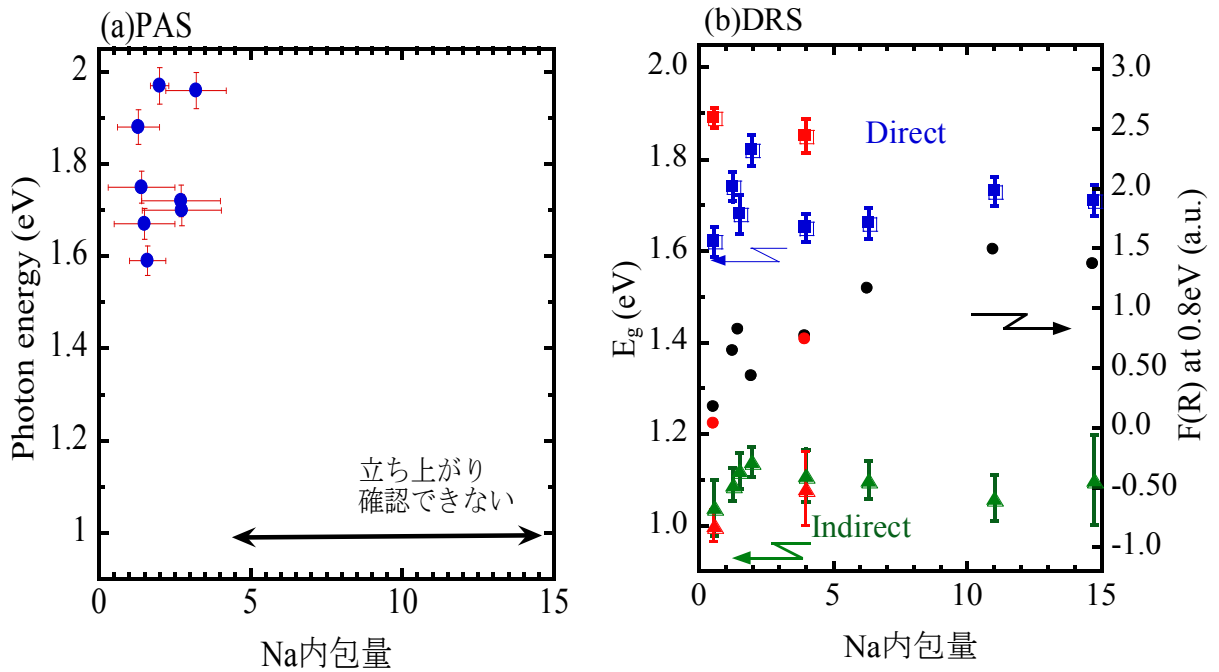


図 5-18 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ のバンドギャップエネルギーの Na 量依存性

(a) PAS スペクトルと(b) DRS スペクトルにより見積もられた結果

(b)の右軸は $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の吸収 (K-M) スペクトルでの光子エネルギー 0.8 eV でのフリーキャリア吸収の強度。赤色で示したデータは、細粉化した試料に対応する。

<フリーキャリア吸収>

図 5-7 および図 5-13 より $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の吸収スペクトルには約 1.4 eV 以下の低エネルギー領域で左上がりの吸収が現れた。図 5-18(b)に示したように、フリーキャリア吸収が Na 内包量の増加と共に強くなっている。このことにより、この左上がりの吸収は Si ケージ内の Na 原子のイオン化によって生じた自由電子による吸収と解釈できる。フリーキャリアの吸収、すなわちプラズマ吸収の立ち上がりのエネルギーは、キャリア密度によって変化する事が知られている[14]。測定されたスペクトルから立ち上がりのエネルギーを厳密に決定する事は困難であるが、近赤外域 1.0 eV から赤色 1.5 eV 程度であると予想される。

$\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の Na 全てが 1 つずつ自由電子を放出すると仮定し、キャリア密度を算出すると $x=1$ 程度で 10^{21} cm^{-3} になる。 10^{21} cm^{-3} のキャリア密度からプラズマ振動数は約 1 eV であり、得られたスペクトルにみられる立ち上がりのエネルギーにおよそ一致している。

< $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ のバンドギャップ>

$\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ のバンドギャップエネルギーは Na 内包量に大きく依存しない結果が得られた。これはゲスト原子 Na とホスト原子 Si には弱い相互作用しかなく、Na は Si_{136} のバンド構造自体にはほとんど影響しないと考えられる。バンド構造を変えないことは、移動度が変わらないことを意味し、見方を変えれば、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ は、Na 量の制御により広い範囲でキャリア密度をすなわち電気伝導度を制御できる材料と言うことができよう。

細粒化した測定では、より高エネルギー側の吸収が観測できたため、バンドギャップ評価の際、より広い範囲スペクトルを使用する事が可能になった。このことにより、よりバンドギャップの値はより信頼できるものと思われる。得られた $\text{Na}_{0.6}\text{Si}_{136}$ のバンドギャップエネルギーは 1.89 eV であった。この値は、Moriguchi らによって理論的に予測される値(約 1.9 eV[1])や、Gyrko らの Si_{136} の透過率スペクトルの吸収端の波長 650 nm (約 1.9 eV)[3]に整合する結果である。

図 5-18(b)に示したように $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ のバンドギャップエネルギーは間接遷移を仮定した場合 0.9 ~ 1.2 eV、直接遷移では 1.6 ~ 1.9 eV であった。一方、PAS 測定によって観測される吸収の立ち上がりは、1.5 ~ 2.0 eV の範囲に見られている。DRS と PAS 測定の結果の整合性を考えると、直接遷移であると結論づけることが妥当であろう。これは、これまで報告されてきたバンド構造計算の結果とも矛盾しない。これらのことから、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ のバンドギャップは直接遷移型であり、1.6 ~ 1.9 eV の値で Na 量に大きく依存しないと結論づけられる。

参考文献

- [1] K. Moriguchi, S. Munetoh, and A. Shintani: Phys. Rev. B **62**(11) (2000)7138.
- [2] S.Yamanaka, Dalton Trans.: **39** (2010) 1901.
- [3] J. Gryko, et al., Phys. Rev. B **62** (2000) R7707.
- [4] 沢田嗣郎、光音響分光法とその応用—PAS 日本分光学会 測定法シリーズ 1 学会出版センター (1982).
- [5] 小長井誠 太陽電池の基礎と応用 オーム社(2001).
- [6] 熱物性ハンドブック: 日本熱物性学会編 (1990).
- [7] Green, M.A. and Keevers, M. "Optical properties of intrinsic silicon at 300 K", Progress in Photovoltaics vol.3, no.3 (1995).
- [8] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack and S. B. Schujman: Appl. Phys. Lett., **73**(1998) 178.

- [9] P. Y. Yu, M. Cardona: *Fundamentals of Semiconductors* (1996) 566.
- [10] H. Yahiro et al. : Chem. Phys. Lett. **246** (1995) 167.
- [11] J. I. Pankove: *Optical Processes in Semiconductors* Dover Publications, New York, (1975) p.74.
- [12] V. I. Smelyansky, J. S. Tse: Chem. Phys. Lett. **264** (1997) 459.
- [13] 国井稔枝 岐阜大学工学研究科博士論文(2006).
- [14] 工藤恵栄、光物性基礎、オーム社(1996).

第 6 章 電子スピン共鳴法を用いた II 型 Si クラスレートの内包 Na 評価

6-1 Si クラスレートの電子スピン共鳴法(ESR)による評価目的と背景

Na 内包 II 型シリコン(Si)クラスレート($\text{Na}_x\text{Si}_{136}$)は熱アニール処理により Na 原子数を減少させることができる。それにより金属的性質から半導体的性質へ変化すると報告されている[1,2]。さらにゲスト原子を含まないゲストフリー II 型 Si クラスレート(Si_{136})のバンドギャップエネルギーは直接遷移型の ~ 1.9 eV であると報告されている[3-4]。しかし、第 4 章で述べたように、Si クラスレートには内包される Na のイオン化によるフリーキャリア吸収がある。Na 内包量が $x = 0.6$ と少量の試料においてもフリーキャリア吸収が現れていることから、太陽電池用吸収材料として応用するには更に Na 内包量を減らす必要がある。

$\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の単位格子に含まれる 24 個のケージに内包される Na 量の同定方法として XRD およびリートベルト解析が広く利用されている。しかし、この方法では $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ に含まれる Na 内包量が 24 個中 1 個以下の場合、正確な評価が難しい。また太陽電池への応用を考えた場合、II 型 Si クラスレート薄膜の Na 内包量を評価する必要があるが、薄膜での Na 内包量評価の方法は現在のところ無い。したがって Na 内包量が 1 以下でも正確な Na 内包量が同定できる評価技術の開発が必須であると考えられる。

本研究では Na 量の評価方法として ESR に注目した。ESR は試料中の不対電子を検出することができる測定装置であり、試料中に含まれる不対電子の密度を得ることができる。アモルファスシリコン薄膜の評価においては不対電子密度が欠陥密度と相関があることから、 10^{16} cm^{-3} 程度の欠陥密度の膜においても ESR の技術が利用されている。 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の Si ケージに内包されるイオン化していない Na は、最外殻電子が不対電子として存在することから、不対電子を ESR により検知すれば、Na 内包量が 1 以下の Si クラスレートにおいても Na 内包量の同定が可能であると考えられる。

本研究では Na 内包量を変化させた II 型 Si クラスレートを、ESR を用いて測定・評価をすることにより、複数現れた $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の ESR スペクトルがそれぞれどのような不対電子対応しているかを考察し、ESR を用いた Si クラスレートの Na 内包量評価の可能性を探索した。

6-2 II 型 Si クラスレートの ESR スペクトル

Na を内包する $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の ESR スペクトルとして H.Yahiro らの報告例をもとに説明する。図 6-1 に Yahiro らによる参考文献から引用した、Si クラスレートの ESR スペクトルを示す。

図 6-1 の ESR スペクトルは Na 内包量が 3 程度である $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ を測定温度 4K において測定されたものである。図 6-1 のスペクトルは、4 つの異なるスペクトルから構成されている[5-6]。

一つ目は、同等の強度を持ち、ほぼ等間隔の 4 本に分裂した超微細構造 Hyperfine Structure : hfs (以下 hfs と略す)を持つスペクトルである。この 4 本のラインに関しては、電子の近くに核スピンを持つ原子核があると、核スピンの向きに応じて実効的に磁場が電子に働く分だけ共鳴磁場が移動する。 ^{23}Na がもつ核スピン量子数 I が $3/2$ であるため核スピンの向きは $2I+1$ 個より 4 個である。そのため 4 本に分裂した超微細構造は Si ケージに内包されている孤立した Na 原子によるものだと考えられる。

二つ目は hfs の右から二本目と重なっている 1 本の Sharp line が確認できる。この Sharp line に関しては文献にも現れているが、Si もしくは Na のどちらに起因するものなのかは詳しい解析は行われていない。

三つ目はスペクトルの中心に現れている 1 本の Broad line である。この Broad line に関しては、文献では hfs の g 値と同程度であることから、孤立した Na の原子核が 3s 電子を介して、Na 原子同士の相互作用によって Na のクラスタを形成することで Broad line が生じると考えられている。

四つ目は 4 本に分裂した超微細構造の間に非常に小さなピークが二つ確認できる。文献によるとこのピークは 7 つあると考えられ、他の 5 本のピークは 4 本に分裂した超微細構造によるピークおよび中央にあるブロードなピークと重なって見えていないと考えられている。この非常に弱いピークは二つの隣り合う Na 原子から 1 個の電子が抜けて Na_2^+ となり、ダイマーを形成し、その中心からのラインであると考えられている[5-6]。

これらの 4 種類のピークのうち Na に起因すると考えられるピークに特に注目した。Na 内包量を変化させた II 型 Si クラスレートを作製し、これらの 4 つのグループからなる ESR スペクトルの解析によって不対電子の電子密度、 g 値、半値幅の温度依存性および Na 内包量依存性を評価する。

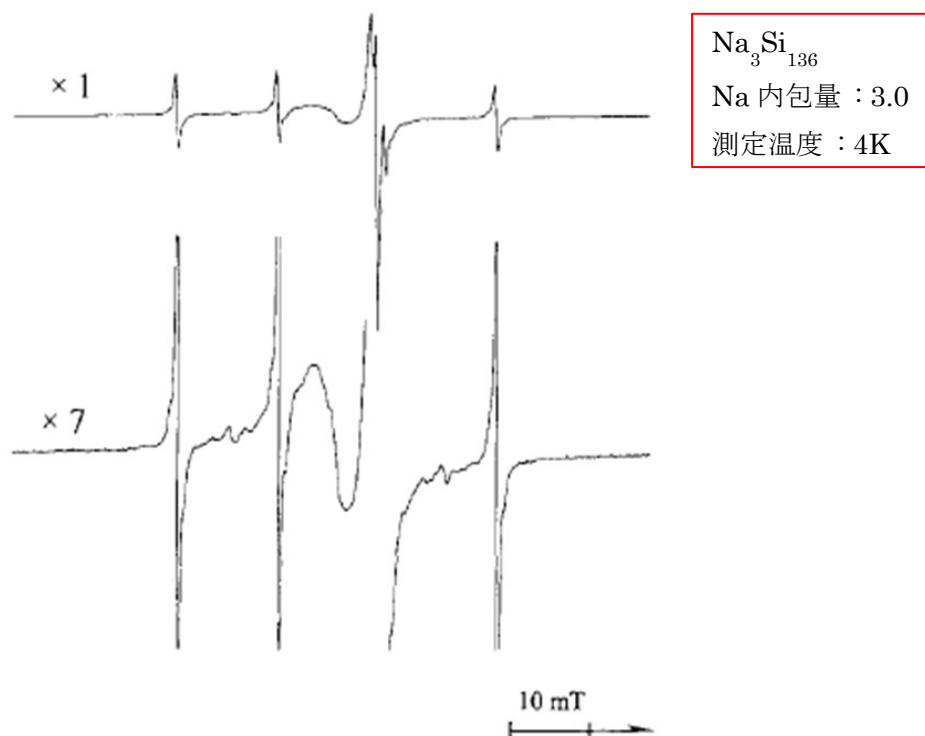


図 6-1 参考文献[5]から引用した Si クラスレートの ESR スペクトル

6-3 ESR における $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の Na 内包量依存性

6-3-1 室温における $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の ESR スペクトル

$\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の ESR スペクトルの測定を室温にて行った。測定に用いた試料の II 型 Si クラスレート($\text{Na}_x\text{Si}_{136}$)I 型 Si クラスレート($\text{Na}_8\text{Si}_{136}$)およびダイヤモンド構造 Si(d-Si)の重量比率と表 6-1 に示す。図 6-2(a)は表 5-1 に示す Na 内包量 1.5 の $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の微分型 ESR スペクトルであり、図 6-2(b)は図 6-2(a)の ESR スペクトルを微分型から積分型に直したものである。測定試料の重さおよび体積はそれぞれ 0.0053 g、 $2.53 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ である。図 6-2 から 3 つの異なるピークが確認される。317mT 付近に現れる Broad line、327mT 付近に現れる Sharp line、さらに Sharp line の隣にさらに鋭い line が確認できる。図 6-1 との違いはそれらの Sharp lines の相対強度の違いである。つまり図 6-2 中のより鋭い Sharp line の強度が増している。今後二つの Sharp line を区別するため最も鋭い Sharp line を Sharp line 1、文献にも記されていた Sharp line を Sharp line 2 とする。

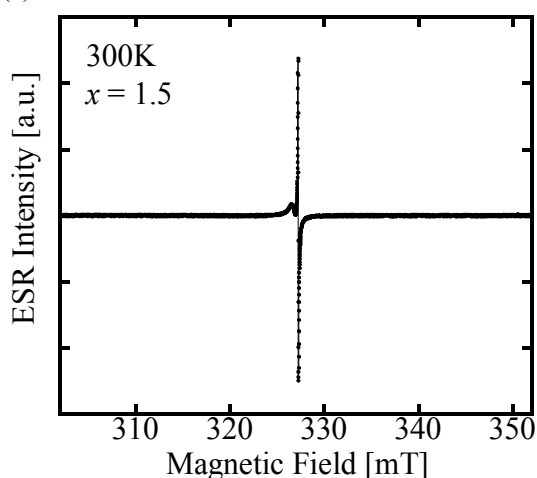
また図 6-2 と図 6-1 を比較すると、4 本に分裂した hfs が図 6-2 には現れていないことが

確認できる。4 本に分裂した hfs に関しては、Na 原子に起因すると考えられることから、室温では Na 原子核に束縛されていた不対電子が、スピン - 格子相互作用の結果、ESR スペクトルの線幅が広がり観測されなくなった、および Na から伝導帯に電子が励起されたと考えられる。図 6-1 で示した ESR スペクトルの測定条件は 4 K と極低温であるため不対電子は Na 原子核に強く束縛され、検出されると考えている。内包する Na の評価を行うために、液体窒素を用いて試料の測定温度を 77K まで下げ、II 型 Si クラスレートの ESR 測定を試みた。

表 6-1 Na 量 1.5 程度の II 型 Si クラスレートのリートベルト解析

試料名	$\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ wt(%)	$\text{Na}_8\text{Si}_{136}$ wt(%)	d-Si wt(%)	Na 内包量
$\text{Na}_{1.51}\text{Si}_{136}$	95.3 ± 1.2	4.7 ± 0.9	≈ 0	1.51 ± 0.6

(a)微分型



(b)積分型

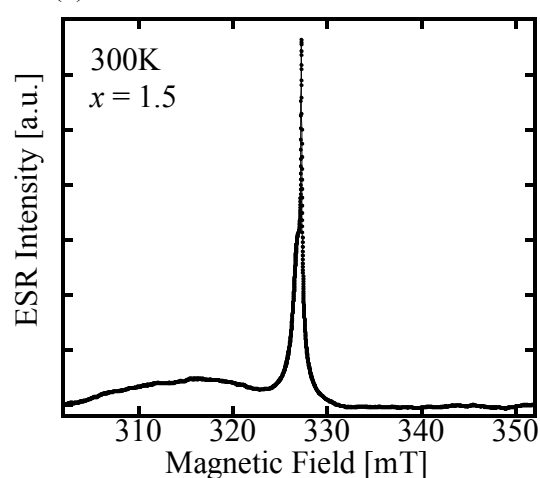


図 6-2(a),(b) 300 K における $\text{Na}_{1.5}\text{Si}_{136}$ 微分型と積分型 ESR スペクトル

6-3-2 液体窒素温度 (77K) における $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の ESR スペクトル

次に液体窒素を用いて Si クラスレートの ESR スペクトルを測定した。液体窒素用専用デュワーに液体窒素を投入し、その中に試料を入れた試料管(石英)を直接入れることで、液体窒素温度である 77K での ESR 測定を試みた。測定試料は室温で測定したのと同じである。図 6-3(a)(b)は 77K で測定した Si クラスレートの微分型および積分型 ESR スペクトルを示す。

77K における ESR 測定を行うに当たり注意点として、試料管(石英)に起因するブロードなバックグラウンドが観測される。図 6-3(b)挿入図に試料管からの積分型 ESR スペクトルを示す。石英管を用いて Si クラスレートの低温 ESR 評価を行う場合は、77K で現れた石英管に起因するブロードピークの影響を差し引く必要がある。図 6-3(b)の Si クラスレートから得た ESR スペクトルはもとのスペクトルから試料管における ESR スペクトルをバックグラウンドと見なし、スペクトルの強度を規格化した後、差し引いたものである。

差し引いた後の ESR スペクトルは幅の広いバンドが存在していることを示している。図 6-3(a)中の矢印で示した等強度の 4 本に分裂した hfs が 77K で現れることが確認できる。また、Na のクラスタに起因すると考えられる Broad line は、77K と低温にすることで室温と比較して大きく現れてくることが確認できる。

また Fityk というフリーのフィッティングソフトを使用し、それぞれの line ごとに不對電子密度、 g 値、半値幅を求めた。フィッティングにおいて使用した関数は Voigt 関数を用いた。室温および 77K におけるそれぞれのピークの不對電子密度、 g 値、半値幅を表 6-2 に示す。

以上の結果から 77K に温度を下げることで室温では観測できなかった Na に起因すると考えられる ESR スペクトルを観測することができた。

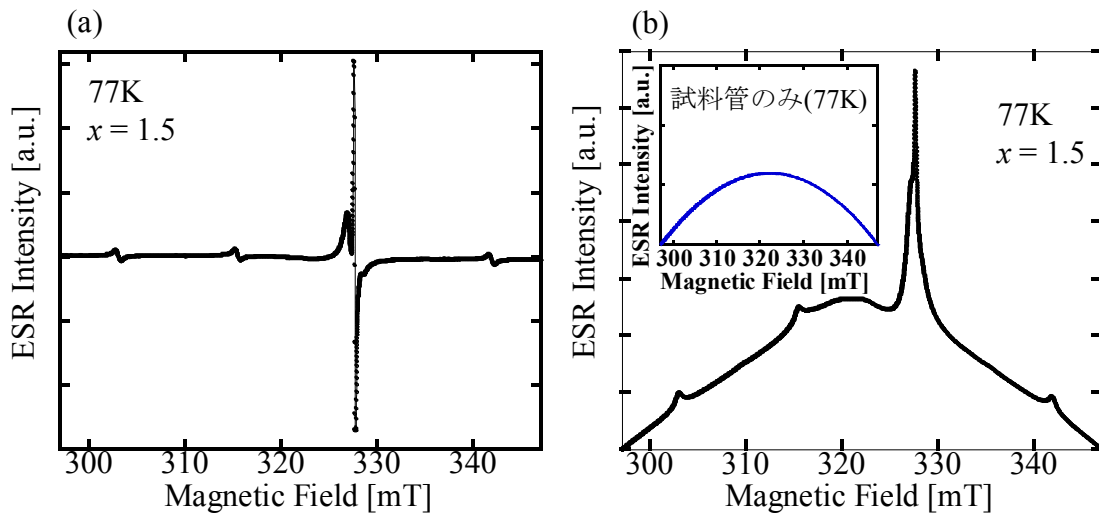


図 6-3(a),(b) 77K における $\text{Na}_{1.5}\text{Si}_{136}$ の(a)微分型と(b)積分型 ESR スペクトル
(b)挿入図 77K における試料管のみの ESR スペクトル(バックグラウンド)

表 6-2 室温および 77K におけるそれぞれのピークの不对電子密度、 g 値、半値幅

温度	不对電子密度(cm^{-3})	g 値	半値幅(mT)
室温 hfc	不検出	—	—
室温 Broad line	7.5×10^{17}	2.074	8.5
室温 Sharp line 1	8.8×10^{16}	2.002	0.065
室温 Sharp line 2	5.9×10^{17}	2.0043	0.68
77K hfc	1.7×10^{17}	2.0399	0.52
77K Broad line	1.1×10^{18}	2.0365	7.9
77K Sharp line 1	4.9×10^{16}	2.0005	0.1
77K Sharp line 2	4.1×10^{17}	2.002	0.59

6-3-3 77K における $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の比率による hfs および Broad line の ESR スペクトル

Si クラスレートは $\text{Na}_8\text{Si}_{136}$ 、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ および d-Si の混合物質として作製される。また $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ および $\text{Na}_8\text{Si}_{136}$ は、真空熱アニール処理の条件を変化させることでかご構造を持っていたクラスレートが壊れ d-Si に変化する。それぞれの混合物が ESR スペクトルにどのような影響を与えるのかを評価するにあたり、90 wt%以上の II 型 Si クラスレートを真空熱アニール処理によって壊し d-Si に変化させ、Si ケージに内包された Na 原子が ESR スペクトルの変化を評価した。

まず XRD およびリートベルト解析から求めた Na 内包量 $x = 0.9$ 、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の重量比率が 92.5%の試料を用意した。次に $x = 0.9$ の試料を 500°C 、12 時間で真空熱アニール処理を行ったところ Na 内包量 $x = 1.5$ 、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の重量比率が 29.8%であった。表 5-3 に二つの試料のリートベルトと解析の結果を示す。

二つの試料を ESR で測定し比較した ESR スペクトルが図 6-4(a)微分型、(b)積分型である。表 6-4 に $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の比率を変化させた試料におけるそれぞれのピークの不对電子密度、 g 値、半値幅を示す。測定温度は 77K である。また 4 本に分裂した hfs line および Broad line の

不対電子密度の変化を図 6-5(a)(b)に示す。図 6-4(a)の微分型スペクトルおよび図 6-5(a)から、Si ケージに内包される Na 原子に起因すると考えられる 4 本に分裂した hfs は不対電子密度が 2/3 程度に減少した。また図 6-4(b)の積分型スペクトルおよび図 6-5(b)から、Na のクラスタに起因するピークは 1/3 程度に減少していることがわかる。リートベルト解析から $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の重量比率が 92.5%から 29.4%に減少していることから、Na のクラスタに起因する Broad line に関しては $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の減少率と同程度の不対電子密度も減少していることがわかる。 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ を壊し比率を減少させたことで Si ケージに内包される Na も同じように減少していることが確認できた。

表 6-3 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の比率を変化させた試料のリートベルト解析結果

試料名	$\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ wt(%)	$\text{Na}_8\text{Si}_{136}$ wt(%)	d-Si wt(%)	Na 内包量
$\text{Na}_{0.9}\text{Si}_{136}$	92.5±1.8	5.7±1.2	1.8±0.4	0.9±1.4
$\text{Na}_{1.5}\text{Si}_{136}$	29.4±1.5	0.7±0.6	69.9±1.8	1.5±3.8

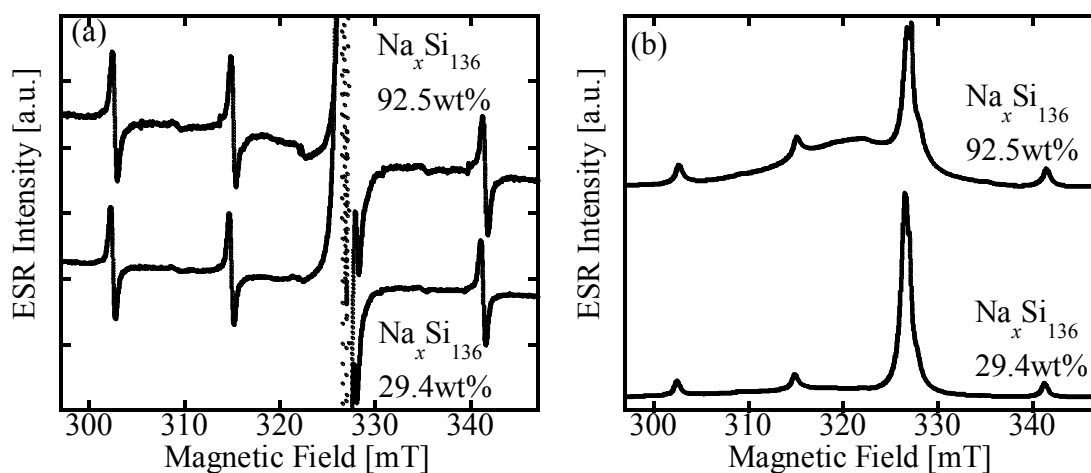


図 6-4(a)(b) $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の比率を変化させた ESR スペクトル比較

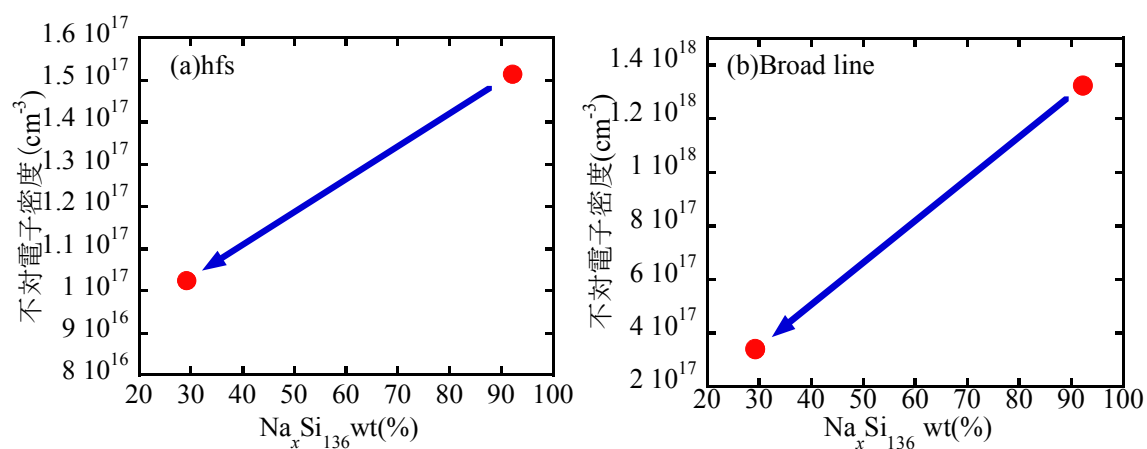


図 6-5(a)(b) Na_xSi₁₃₆ の比率を変化させた ESR 測定スペクトルから算出した hfs、Broad line の不對電子密度比較

表 6-4 Na_xSi₁₃₆ の比率を変化させた試料における
それぞれのピークの不對電子密度、*g* 値、半値幅

試料のピーク	不對電子密度(cm ⁻³)	<i>g</i> 値	半値幅(mT)
Na _{0.9} Si ₁₃₆ hfc	1.51 × 10 ¹⁷	2.0414	0.401
Na _{0.9} Si ₁₃₆ Broad line	1.32 × 10 ¹⁸	2.0399	6.32
Na _{0.9} Si ₁₃₆ Sharp line 1	6.02 × 10 ¹⁵	2.002	0.059
Na _{0.9} Si ₁₃₆ Sharp line 2	3.6 × 10 ¹⁷	2.004	0.656
Na _{1.5} Si ₁₃₆ hfs	1.02 × 10 ¹⁷	2.0414	0.315
Na _{1.5} Si ₁₃₆ Broad line	3.35 × 10 ¹⁷	2.0539	9.37
Na _{1.5} Si ₁₃₆ Sharp line 1	1.21 × 10 ¹⁶	2.0018	0.1
Na _{1.5} Si ₁₃₆ Sharp line 2	4.99 × 10 ¹⁷	2.0049	0.173

6-3-4 77K におけるダイヤモンド構造 Si の ESR との比較

Sharp line1,2 の起源を調べるため Si クラスレートの作製に使用しているダイヤモンド構造 Si (d-Si) を ESR で測定した。図 6-7 に d-Si の ESR スペクトルを現す。その結果 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の ESR スペクトルに現れる Sharp line2 とほぼ同じ g 値と幅を示す信号が現れた。また報告されているアモルファスシリコンの g 値の値は 2.0055 であり Sharp line 2 はその値に近い。結晶 Si、アモルファス Si の両方から出る信号であることを考えると、Sharp line2 は、Si ネットワークの欠陥(ダングリングボンド)に起因するピークと考えられる。一方、Sharp line 1 は、d-Si では観測されない。 g 値(2.002)であることと半値幅が小さい事を考えると、クラスレートの Na から放出された自由電子によるものと考えられる。

表 6-3 に示したように、アニールによってクラスレートが壊れた場合($\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の重量比率が 90%から 29%に減少)について得られた ESR スペクトルを考察する。これらのサンプルの Sharp line1,2 の不対電子密度の $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の重量比率依存性を図 6-6(a)(b)に示す。 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の重量比率を減少させることで Sharp line1,2 に対応する不対電子密度は増加している。Sharp line1 の増加については、アニールにより $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ が壊れることにより、試料全体の欠陥が増えたことを意味していると考えられる。一方、Sharp line2 に対応する不対電子密度は増加している。原因は不明であるが、増加は 1.5 倍程度であり、有意な変化ではない可能性がある。

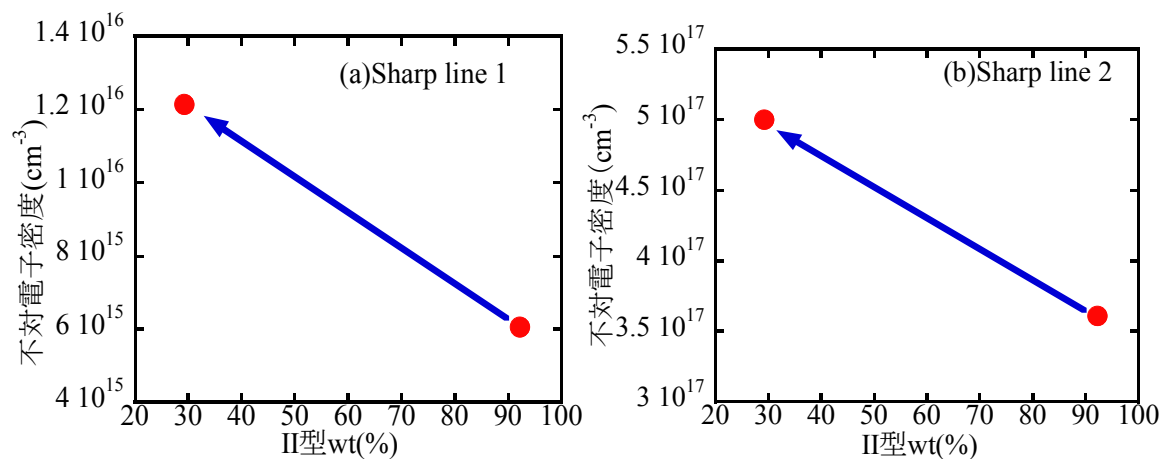


図 6-6 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ 比率を変化させた ESR スペクトルの各ピーク Sharp line 1,2 の不対電子密度比較

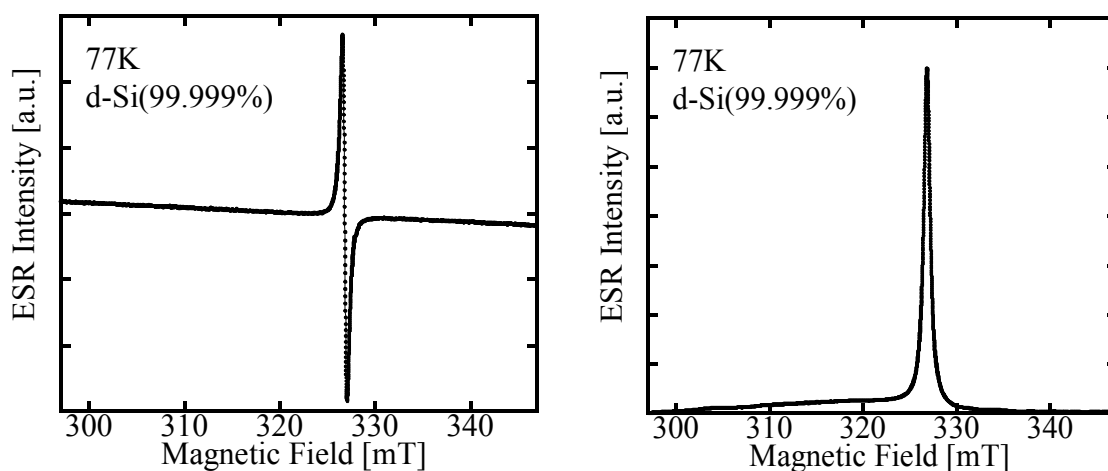


図 6-7 (a)(b) d-Si(99.999%粉末)の 77K における ESR スペクトル

表 6-5 d-Si の Sharp line における不対電子密度、 g 値、半値幅

試料のピーク	不対電子密度 (cm^{-3})	g 値	半値幅(mT)
d-Si Sharp line	1.51×10^{17}	2.00414	0.401

6-3-5 77K における $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の ESR スペクトル Na 内包量依存性

本研究の目的の一つは、ESR を用いて $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ に内包される Na 内包量を同定するための基礎研究である。Na 内包量の同定を目的として、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の ESR スペクトルに現れる Na に起因する 4 本の line の強度が、XRD およびリートベルト解析から求めた Na 内包量に対してどのように変化するかを把握する必要がある。II 型 Si クラスレートは真空熱アニール処理をすることで Na 内包量を減少させることができる。本節では $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の真空熱アニール処理時間を変化させることにより Na 内包量の異なる試料を作製し、それぞれ ESR で測定・評価を行った。使用した試料の詳しい作製条件などは第 4-5 節に記載してある。

測定した ESR スペクトルを図 6-8(微分型)、図 6-9(積分型)に示す。XRD およびリートベルト解析により求めた Na 内包量はそれぞれ上から $x = 11.2$ 、4.6、3.7、3.1、0.9 である。測定温度は 77K である。図 6-8(微分型)の ESR スペクトルから、Si ケージに内包された Na 原子に起因する 4 本に分裂した hfs が、Na 内包量減少とともにピーク強度が増大していくことがわかる。また、図 6-9(積分型) の ESR スペクトルから、Na のクラスタに起因すると考えられる Broad line が Na 内包量減少とともにピーク強度が増大していくことがわかる。

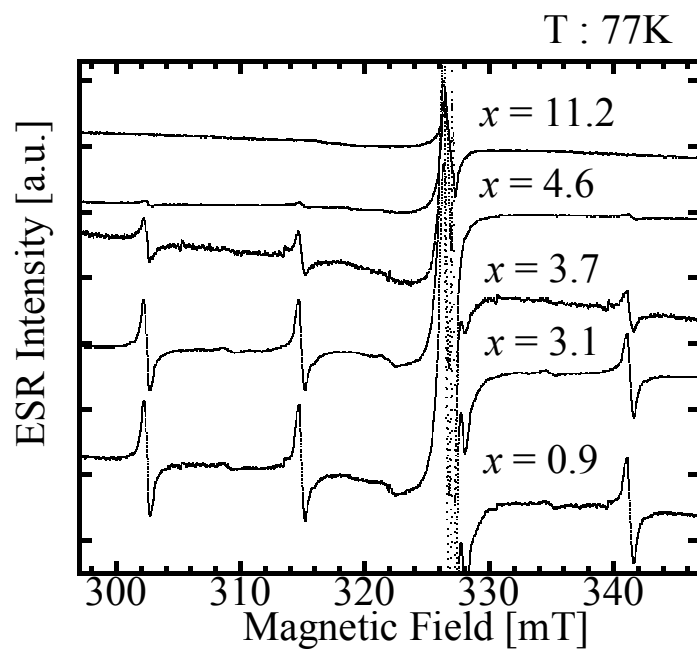


図 6-8 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の微分型 ESR スペクトル Na 内包量依存性

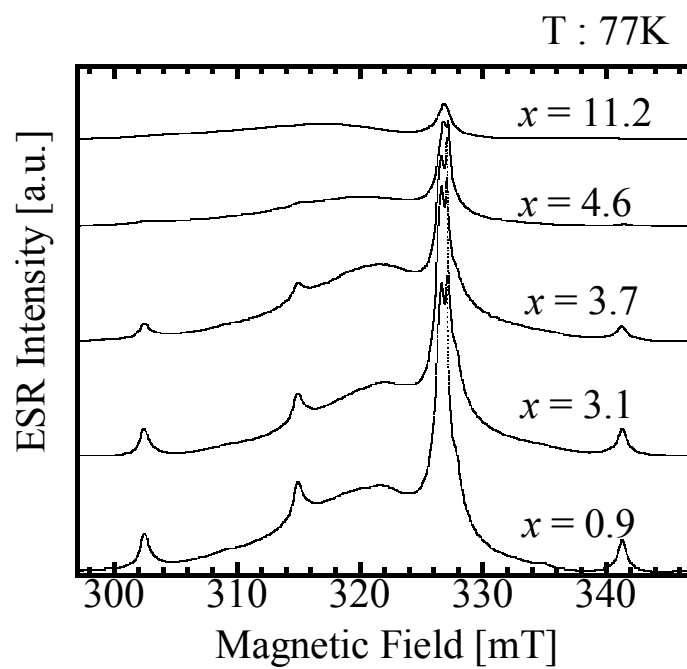


図 6-9 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の微分型 ESR スペクトル Na 内包量依存性

次にそれぞれのラインに対して不対電子密度、 g 値および半値幅から Na 内包量依存性を評価する。図 6-10(a)(b)(c)(d)に Broad line、hfs lines、Sharp line1 と Sharp line2 それぞれの不対電子密度の Na 内包量依存性を示す。図 6-10(a)(b)に示す通り Broad line、hfs においては Na 内包量が減少することで不対電子密度は増加した。また、Sharp line 1,2 に関しても同様に Na 内包量が減少することで不対電子密度は増加している傾向が見られた。全体的に、Na 内包量が 4 以上になると不対電子密度が著しく減少する事に気づく。これは、不対電子密度が実際に小さくなることよりも、試料が金属的になることによる ESR 信号の弱体化が影響しているものと考えられる。

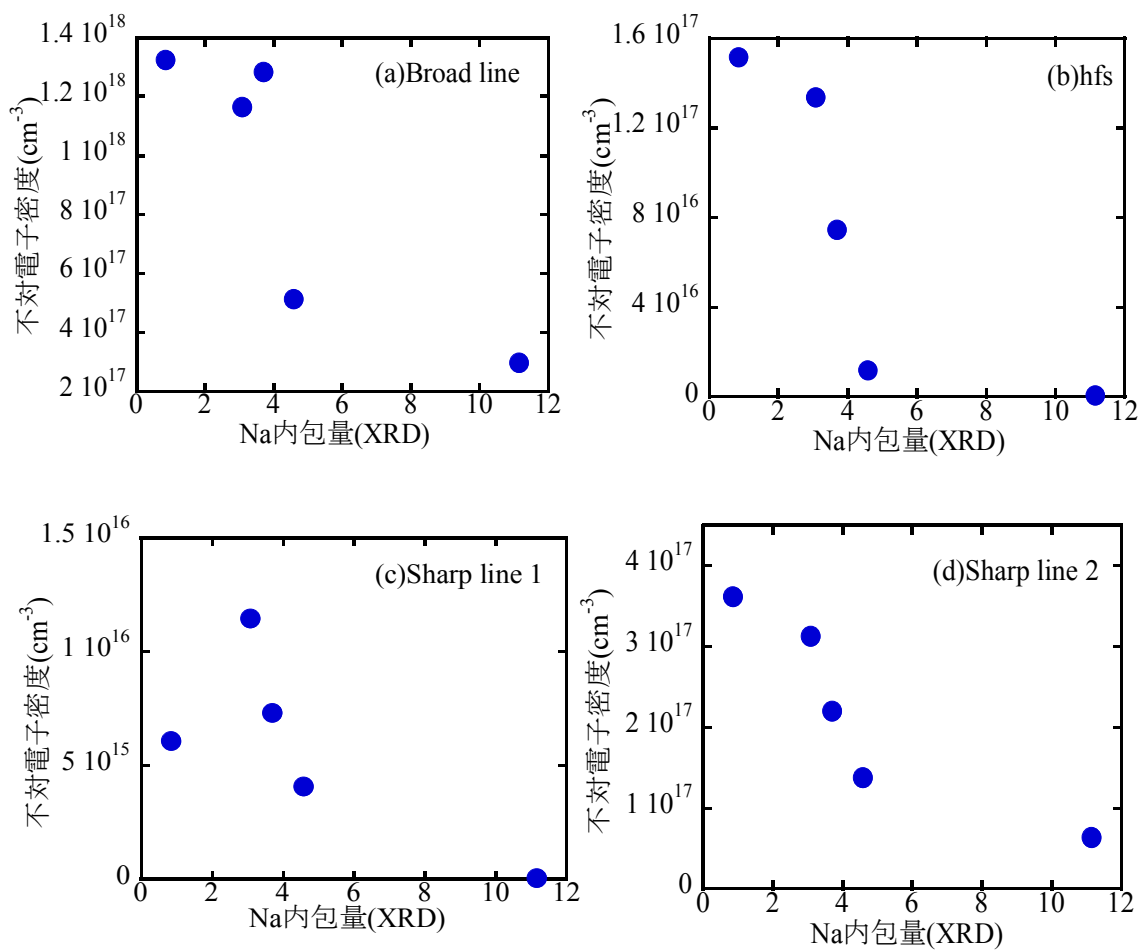


図 6-10 (a)(b)(c)(d) Na_xSi₁₃₆ の各ライン(a)Broad line (b)hfs (c)Sharp line 1 (d) Sharp line 2 それぞれの不対電子密度の Na 内包量依存性

次に図 6-11(a)(b)(c)(d)にそれぞれのラインにおける g 値の Na 内包量依存性を示す。図 6-11(a)から、Broad line の g 値は Na 内包量が増加するに従わずかに変化した。他の信号については、おおよそ g 値は変化していない。Broad line の変化に関しては、図 6-9 からもわかるように Broad line の半値幅が広く、他のラインと重なり合っているため、測定誤差が他の信号と比較して大きくなった可能性がある。したがって Broad line に関してはさらに試料数を増やして議論する必要がある。傾向として $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の ERS スペクトルの各信号の g 値は、Na 内包量の増減で変化しないと考えられる。

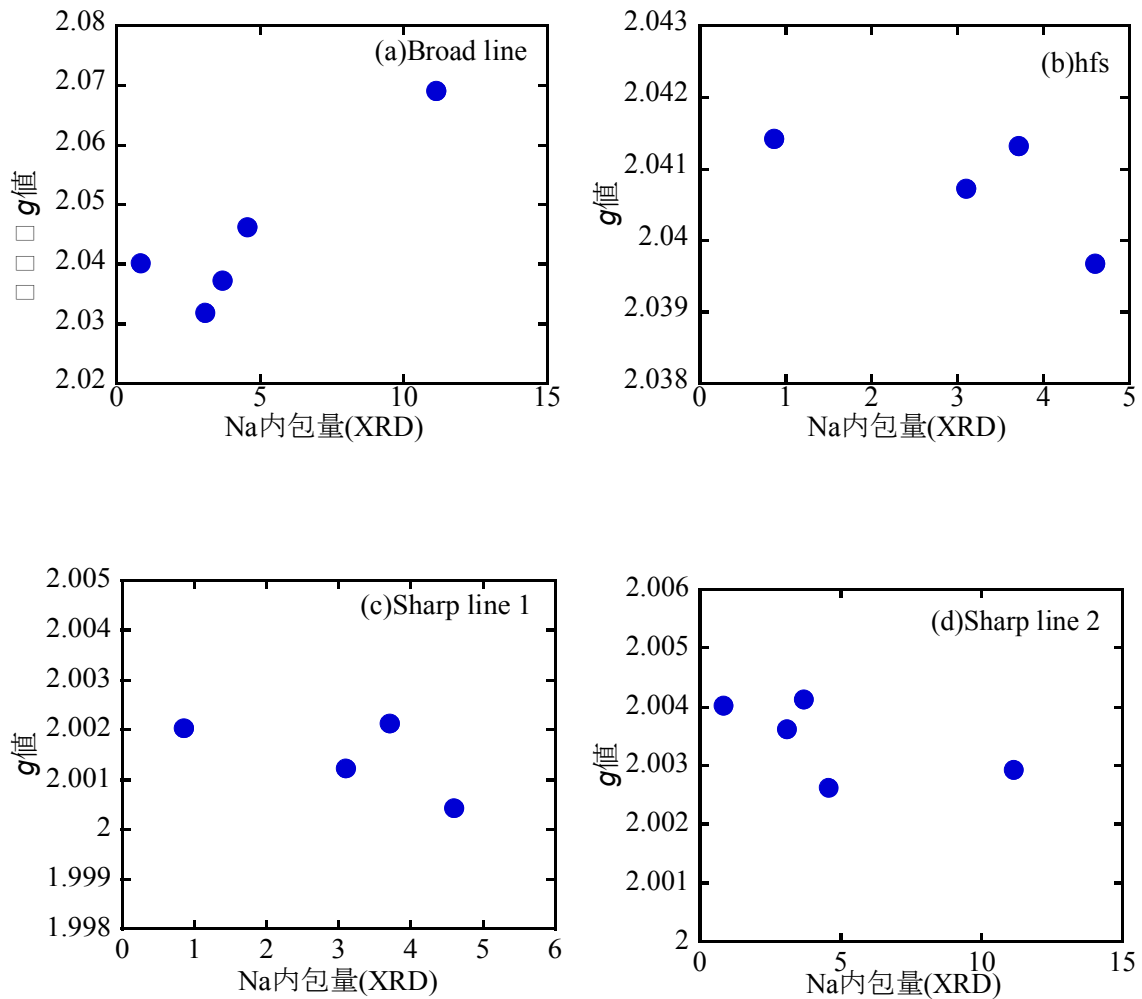


図 6-11 (a)(b)(c)(d) $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の各ピーク (a)Broad line (b)hfs (c)Sharp line 1 (d) Sharp line 2 それぞれの g 値の Na 内包量依存性

次に図 6-12(a)(b)(c)(d)にそれぞれのピークにおける半値幅の Na 内包量依存性を示す。
(b)に示した hfs を除いて、各信号の幅の変化は 10%程度かそれ以下であるので、実験誤差の範囲で一定と見なして良いと考えられる。

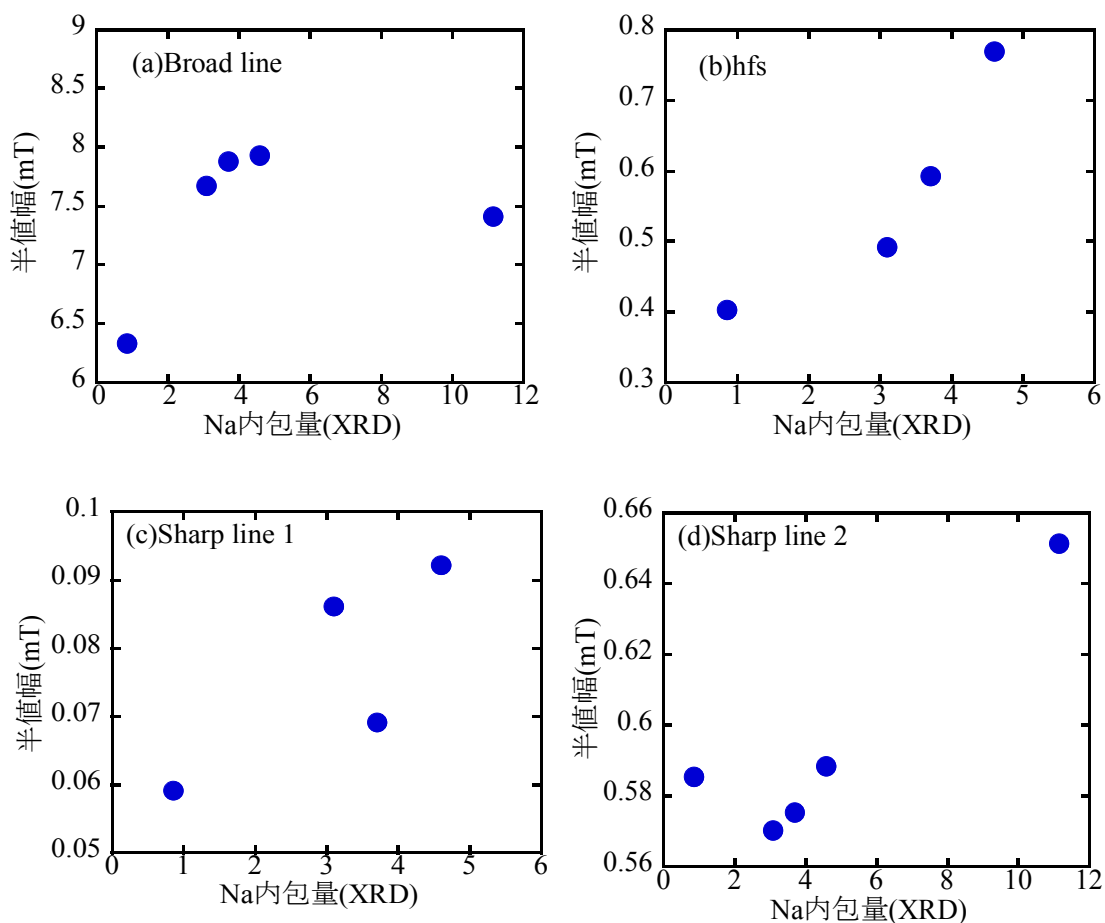


図 6-12 (a)(b)(c)(d) $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の各ピーク (a)Broad line (b)hfs (c)Sharp line 1 (d) Sharp line 2
それぞれの半値幅の Na 内包量依存性

6-3-6 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の ESR スペクトルの温度依存性

第 6-3-5 節で測定した Na 内包量の異なる試料を用いて ESR スペクトルの温度依存性を測定した。Na 量が ESR スペクトルの温度依存性に対してどのように影響を及ぼすかを議論する。測定温度は 133 K ~ 323 K までで、10 K ごとに測定した。図 6-13(a)(b)(c)(d)にそれぞれのピークに対応する不対電子密度の $1/T$ 依存性を示す。図 6-13(a)(b)(c)(d)から、Sharp line 1,2 の不対電子密度はほぼ一定であるのに対して、Broad line および hfs lines の不対電子密度は低温になるに伴い増加した。一部の例外として Broad line に関しては Na 内包量が多い $x = 11.2$ の試料は若干右下がりの傾向があるものの、Broad line、hfs どちらも Na 内包量が減少するにつれて温度依存性の傾きが大きくなることがわかる。

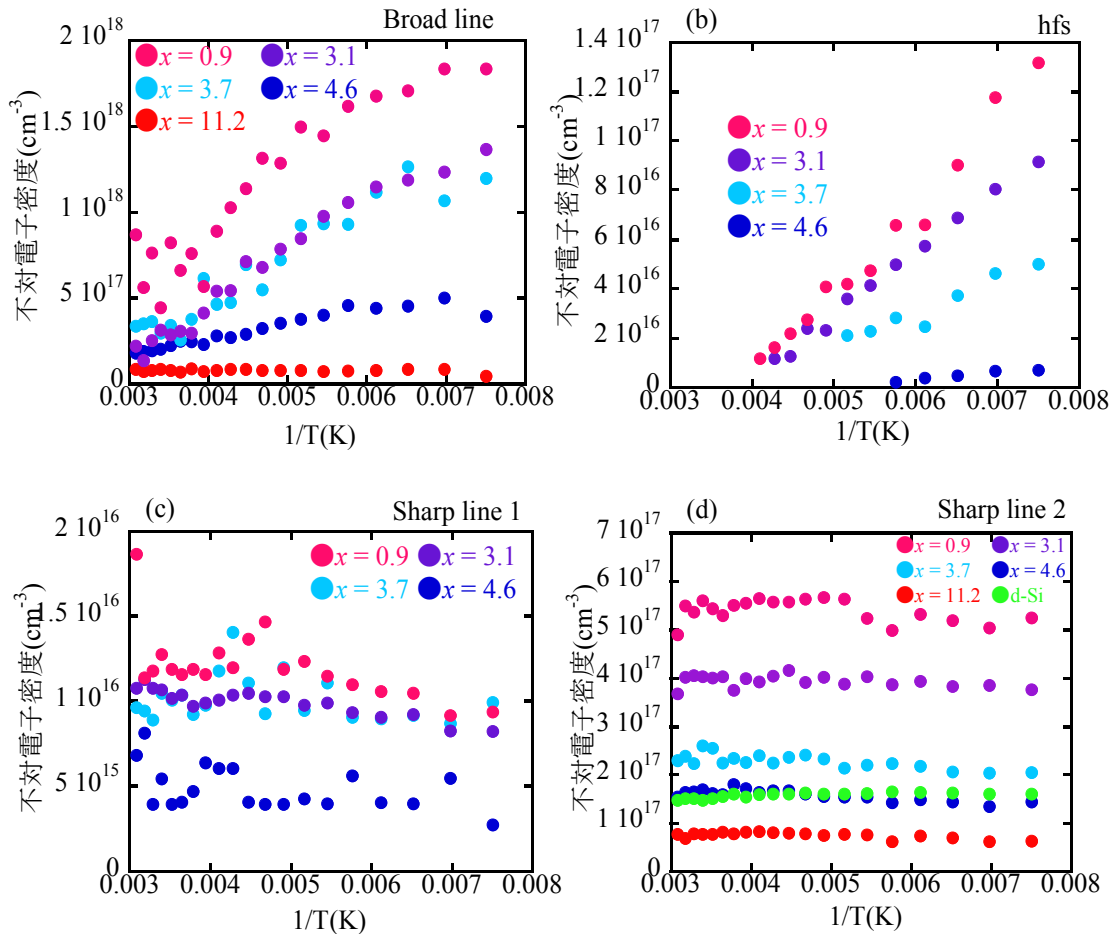


図 6-13(a)(b)(c)(d) $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の各ピーク (a)Broad line (b)hfs (c)Sharp line 1 (d) Sharp line 2 の不対電子密度の温度依存性

そこで図 6-14(a)(c)の Broad line、hfs の不對電子密度が $1/T$ に対して線形関係であると仮定し直線の傾きを図 6-14(b)(d)にプロットした。Broad line、hfs どちらも Na 内包量が減少するに従い直線の傾きが大きくなることわかる。しかし、Na 量がさらに減少すると、信号強度そのものが小さくなるため、傾きも小さくなることが想像される。したがって、本実験結果は、最大の傾きを示す Na 量は $x = 0 \sim 0.9$ の間にあることを示している。

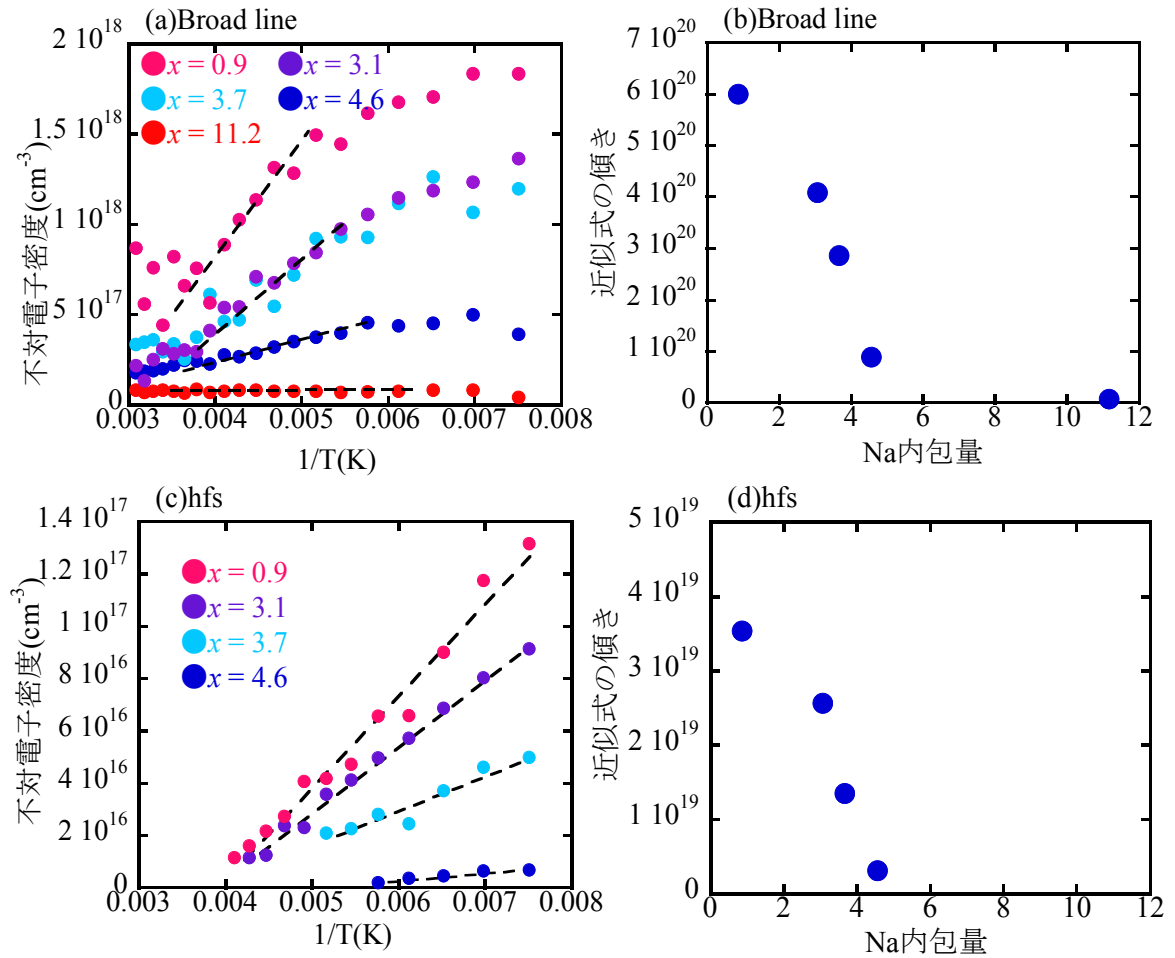


図 6-14(a)(b)(c)(d) $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の各ピーク (a)Broad line (c)hfs の不對電子密度の温度依存性
および近似式から求めた傾き (b)Broad line (d)hfs の Na 内包量依存性

図6-15(a)(b)(c)(d)にそれぞれの信号に対応する g 値の温度依存性を示す。すべての信号は温度が低下するに従い g 値は僅かに増加する傾向が見られる。この僅かな変化が有意なのかを議論するためには、装置の精度の検討や標準試料との比較を慎重に行う必要がある。

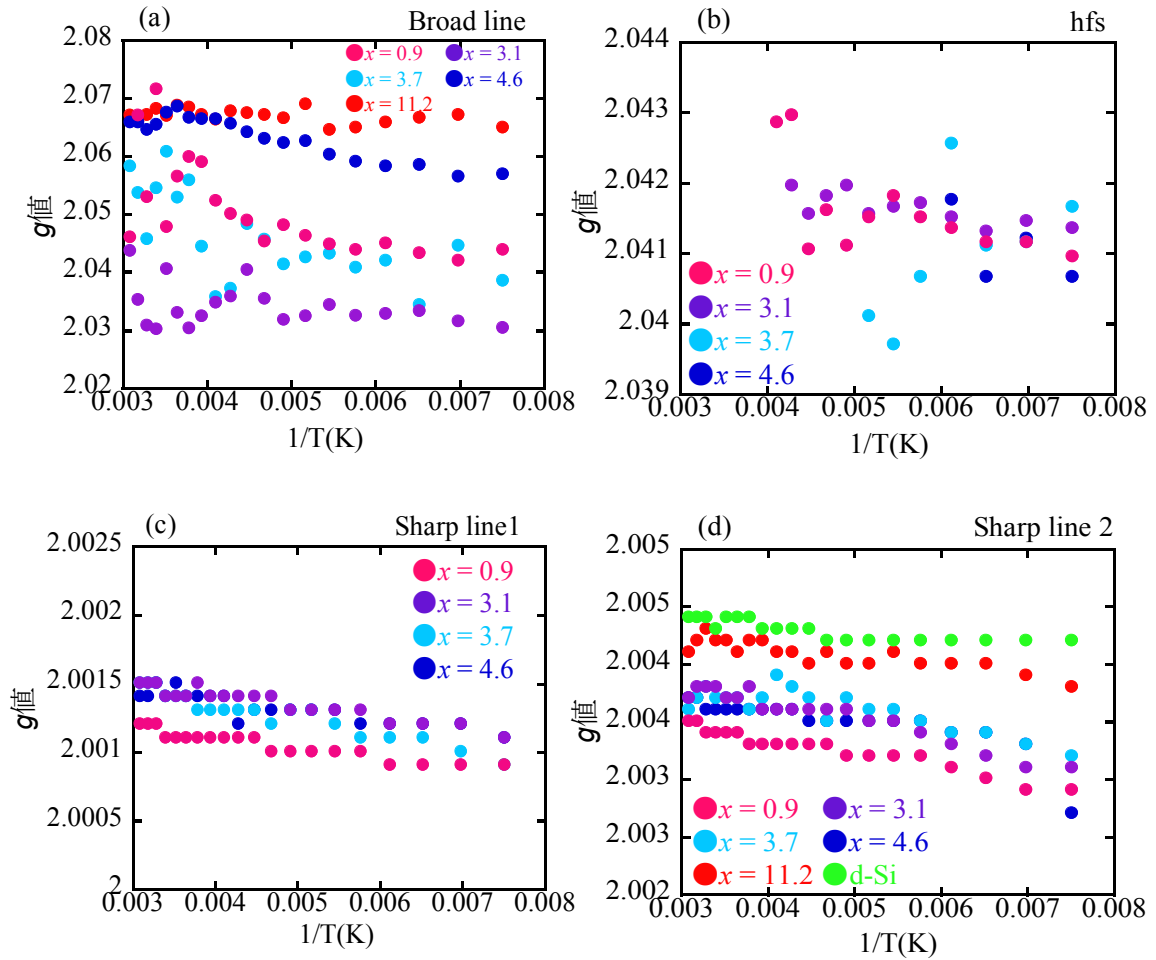


図 6-15(a)(b)(c)(d) $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の各ピーク (a)Broad line (b)hfs (c)Sharp line 1 (d) Sharp line 2 の g 値の温度依存性

次に図6-16(a)(b)(c)(d)にそれぞれのピークにおける半値幅の温度依存性を示す。半値幅は温度にあまり変化しないことが分かる。Broad lineの半値幅はNa内包量に強く依存するが、Na量が少ない場合、10~12 mTの値をとる。またSiの欠陥に由来すると考えられるSharp line 2の半値幅はd-Siに比べ1.5倍大きく、Na内包量には依存しないようである。

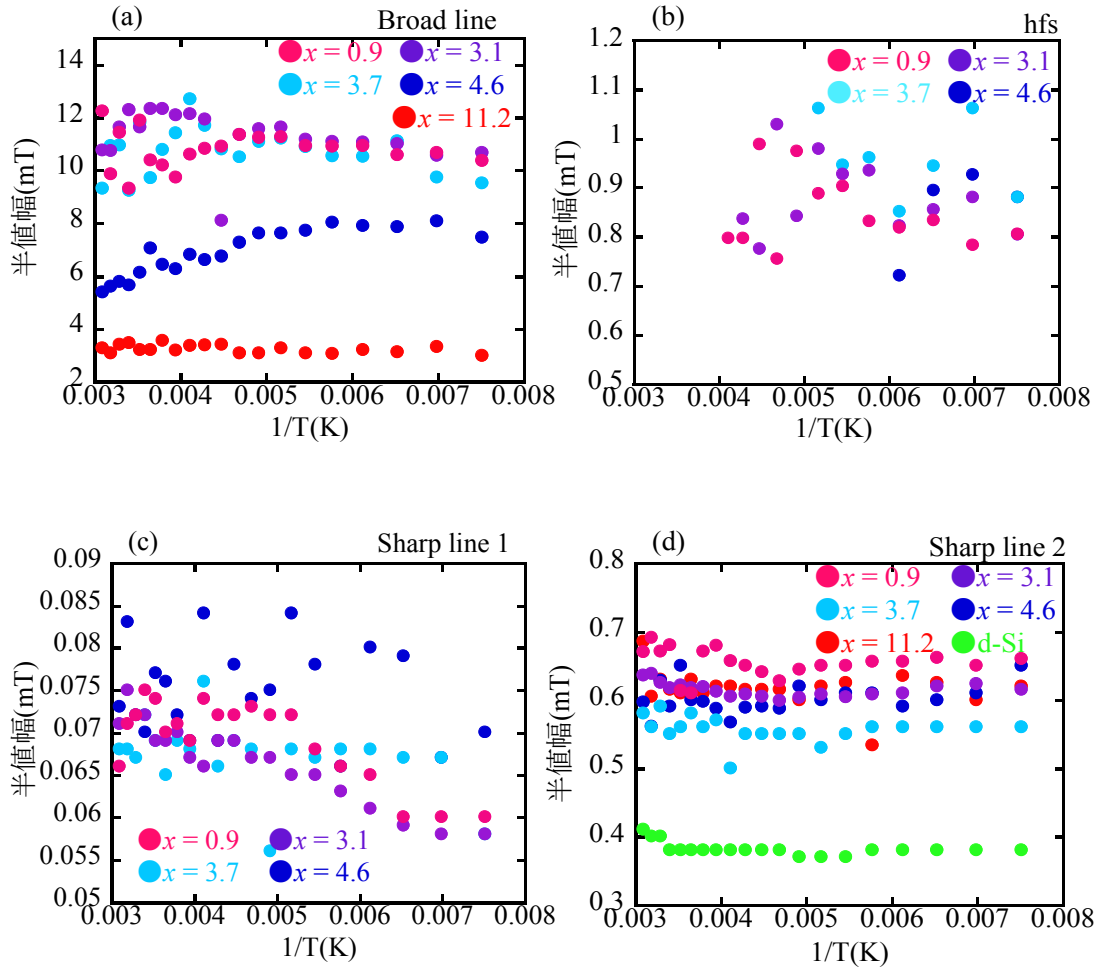


図 6-16(a)(b)(c)(d) $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の各ピーク (a)Broad line (b)hfs (c)Sharp line 1 (d) Sharp line 2 の半値幅の温度依存性

6-4 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の ESR スペクトルのヨウ素処理による Na 内包量依存性

6-4-1 ヨウ素処理により Na 内包量を変化させた $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の ESR スペクトル (77K)

本研究では Na の除去のためヨウ素処理を行っている。ここではヨウ素処理前後の Si クラスレートに内包する Na に起因するピークの変化を議論する。ヨウ素処理を Si クラスレートに行うにあたり、Si クラスレートの試料を3つ用意した。それぞれ試料は便宜上 a, b, c と表記する。各試料の詳しい作製条件・ヨウ素処理温度などは4-6節に記載した。

図 6-17(a)(b)は試料 a のヨウ素処理前後の(a)微分型および(b)積分型 ESR スペクトルである。XRD およびリートベルト解析によると、ヨウ素処理を行うことで Na 内包量は 2.9、2.3、1.6 と減少することが分かった。図 6-17 の ESR スペクトルから hfs および Broad line はヨウ素処理前には Sharp line 2 に比べて強度が弱かったが、ヨウ素処理後にははっきりと観測された。また Sharp line 2 の強度はヨウ素処理を繰り返すことによって、相対的に減少した。

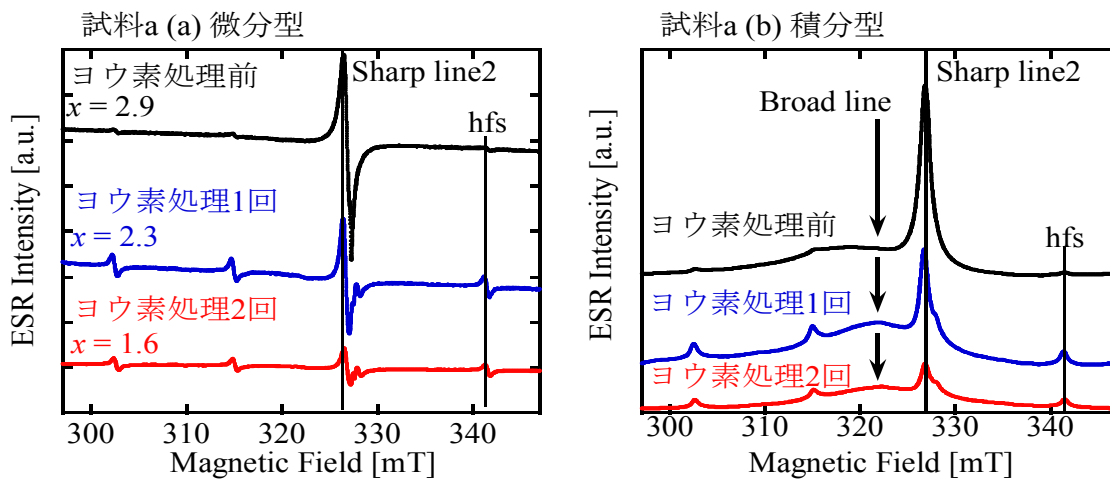


図 6-17(a)(b) 試料 a のヨウ素処理前後における微分型および積分型 ESR スペクトル

6-4-2 ヨウ素処理を行った $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ における不対電子密度のNa内包量依存性

次に試料 a,b,c におけるそれぞれのピークに対して不対電子密度の Na 内包量依存性を図 6-18 にまとめた。Broad line および hfs はどちらもヨウ素処理の有無や回数に依らず、Na 内包量が増加するに従い不対電子密度は減少した。Sharp line 2 については Na 内包量で整理できないが、ヨウ素処理の回数を追うごとに、不対電子密度が小さくなっているようである。Sharp line 2 は、欠陥に由来する事を考えると、ヨウ素の処理とダングリングボンドの低減が関係する事を暗示しているようである。

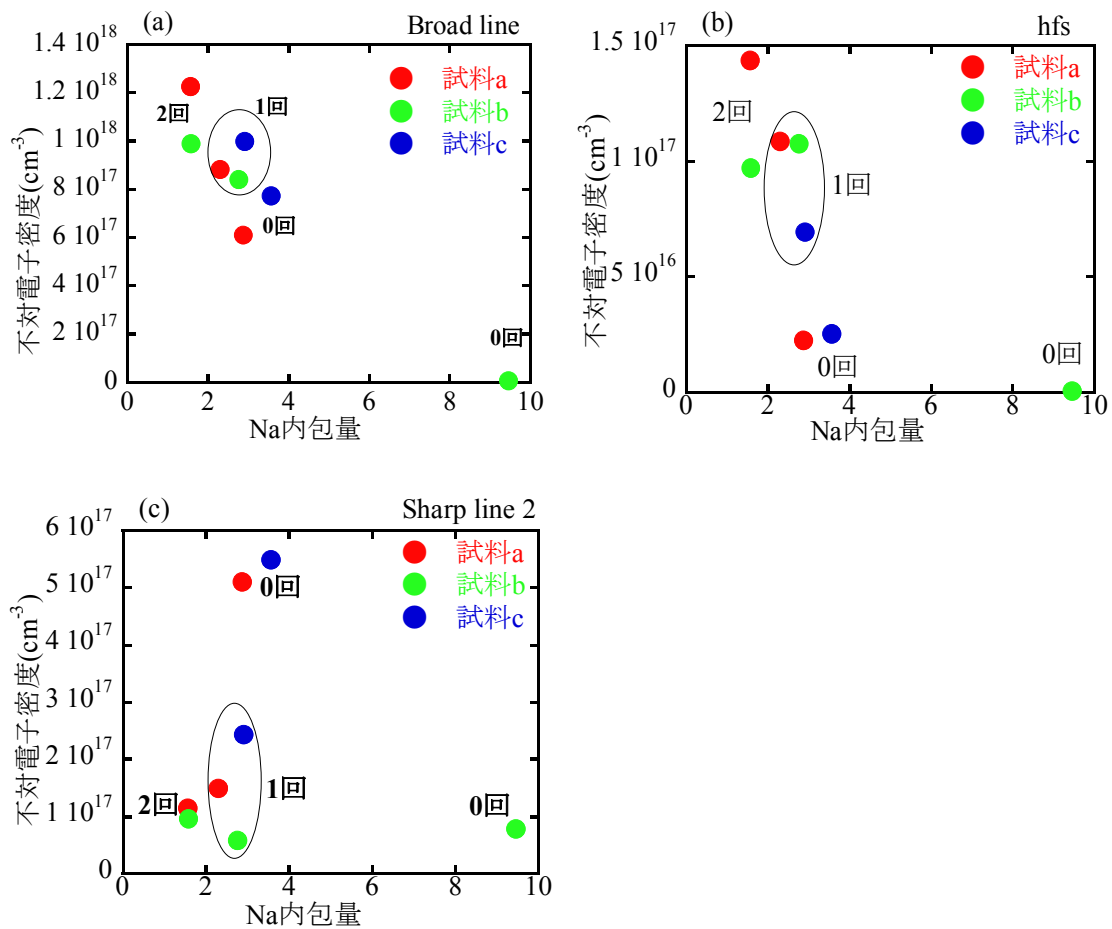


図 6-18(a)(b)(c) 試料 a,b,c における(a)Broad line (b)hfs(c)Sharp line 2
それぞれのピークに対して不対電子密度の Na 内包量依存性、
図中の回数はヨウ素処理の回数を示す

6-5 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の ESR スペクトルに対する考察

第6-3節および第6-4節において、真空熱アニール処理およびヨウ素処理を行った $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ に対して、それぞれ Na 内包量が ESR スペクトルに対して、どのように影響するのかを評価した。本節では、ESR を用いて $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の Na 内包量をどの程度まで評価できるかについてすべての試料を用いて考察する。

II 型 Si クラスレートの ESR スペクトル(77 K)から、それぞれのピークに対応する不対電子密度の Na 内包量依存性を図 6-19 に示す。(a)は Broad line に対応する不対電子密度の Na 内包量依存性である。Na 量に応じて、不対電子密度が変化しているようであり、従来の解釈通り Broad line は Na に由来するピークであると確認できる。実際に hfs の g 値と同程度であり、H. Yahiro らによると[5]、Na の原子核が 3s 電子と影響した Na のクラスタ状のものに由来する。

図 6-19(b)は hfs の不対電子密度における Na 内包量依存性である。こちらも Broad line と同様に Na 量に応じて、不対電子密度が変化している。H. Yahiro らによって示されている通り、Si ケージに内包されている孤立した Na 原子によるものと確認できる。

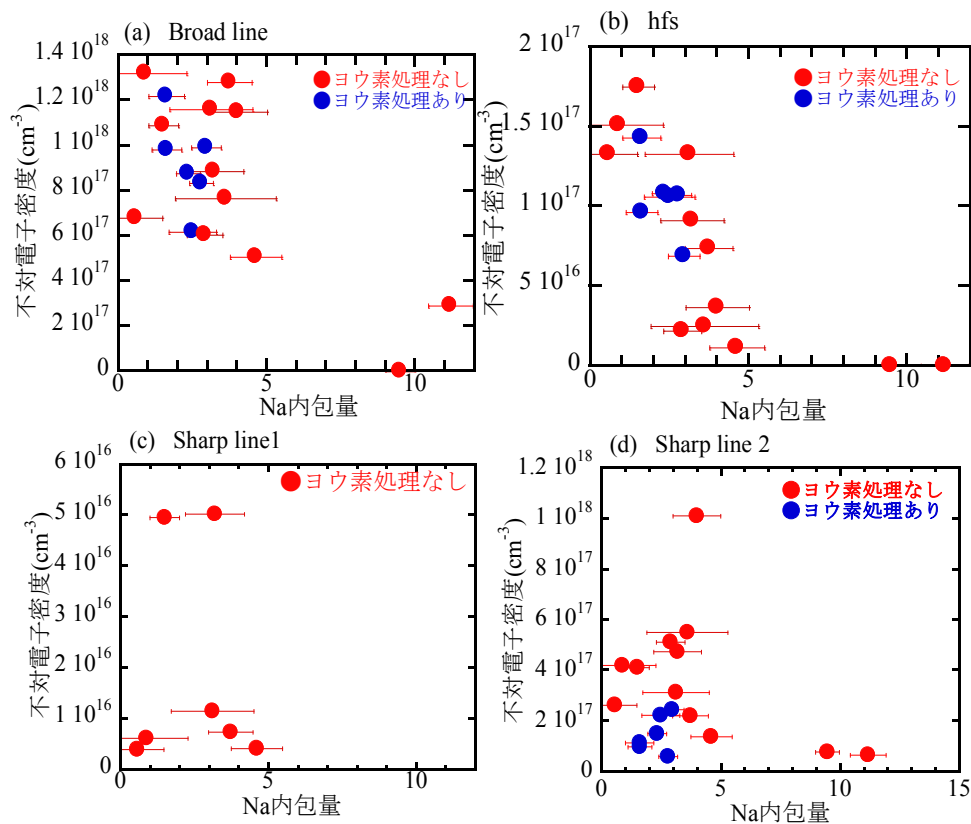


図 6-19(a)(b)(c)(d) $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の各ピーク(a)Broad line (b)hfs (c)Sharp line 1 (d) Sharp line 2 のピーク(77K)に対する不対電子密度の Na 内包量依存性

<Sharp line 1 および 2>

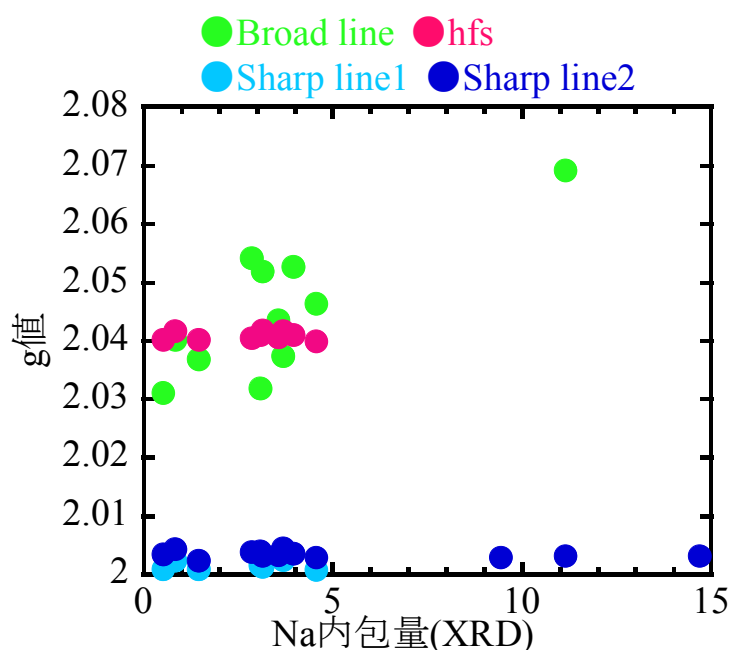
図 6-19(c)は Sharp line 1 の不対電子密度における Na 内包量依存性である。Sharp line 1 に関しては Na 内包量に依存する変化は見られなかった。またヨウ素処理を行った試料では Sharp line 1 が現れない。先鋭さと g 値を考えると、自由電子であることが予想され、ヨウ素処理による Na 量の減少が自由電子の減少につながり、信号の消失につながったと解釈する事ができる。

図 6-19(d)は Sharp line 2 の不対電子密度における Na 内包量依存性である。Sharp line 2 の強度、幅、 g 値は Na 内包量に依存しないようである。ただし、ヨウ素処理の有無には関係しているようであり、ヨウ素処理により Sharp line 2 の強度が減少した。

第 6-3-4 節で示した結果も踏まえ、Sharp line 1 および 2 は Na とは無関係の信号であり、やはり Si が考えられる。図 6-11 の g 値(Sharp line 1:約 2.0005 ~ 2.0025、Sharp line 2:約 2.0025 ~ 2.0050)を考慮すると、表 6-5 で示したように d-Si 粉末の g 値(2.00414)よりもアモルファスシリコンの g 値(2.0055)に近い。さらに図 6-4(b)では、あえて $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ が壊れるような温度で熱アニール処理を施すことで Sharp line 1 および 2 は増加し、ヨウ素処理を行うと減少する。したがって Sharp line 1 および 2 は $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の Si ケージを構成している、Si 原子に関連していることは明らかである。ヨウ素が Si クラスレートを構成する Si ケージと反応するのかがどうか不明であるが、ヨウ素が Si クラスレートを構成する Si ケージの不対電子を減少させる効果がある可能性がある。

<Broad line と hfs>

次に ESR スペクトルのそれぞれの信号における g 値の Na 内包量依存性を図 6-20 に示す。図 6-20 を見ると、Broad line のみ Na 内包量に依存して g 値が変化している。これは第 6-3-5 節にも示したように、Na 内包量が減少することで不対電子が周囲の影響により状態が変化したためだと考えられる。そのほかの信号に関してはすべて Na 内包量には依存しない。

図 6-20 77K における $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の g 値の Na 内包量依存性

上記のとおり、Broad line および hfs の二つのピークは Si クラスレートに内包される Na に起因していると考えられる。そのため二つのピークの不對電子密度は Na 内包量に依存する。したがって Na 内包量が減少すれば不對電子密度も減少していくであろうと予測できる。

しかしながら、図 6-19(a)(b)から明らかなように Na 内包量が減少すると不對電子密度は増加するという逆の傾向を示した。この理由に関して、Na 内包量の変化における格子定数の変化および大ケージ(Si_{28})、小ケージ(Si_{20})の Na 占有率から考察を行った。図 6-21 は II 型 Si クラスレートを構成している大ケージと小ケージの Na 占有率の変化を表している。Na 内包量 8 以下の場合にはまず大ケージに Na は内包されていき、大ケージがすべて Na を内包すると、小ケージに Na が内包されていくことがわかっている[7]。つまり ESR で主に測定した試料はほとんどの Na が大ケージに内包されていると考えられる。

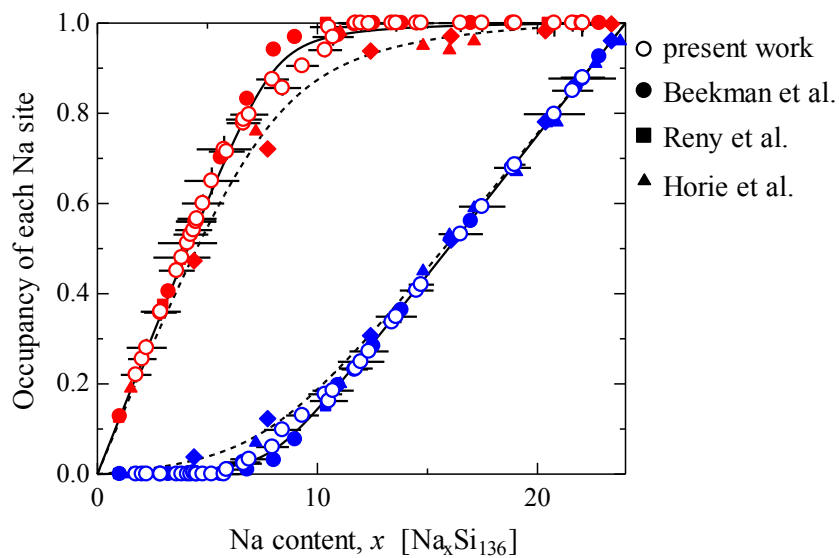


図 6-21 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の Na 内包量変化におけるそれぞれのケージ(Si_{28} と Si_{20})占有率変化[7]

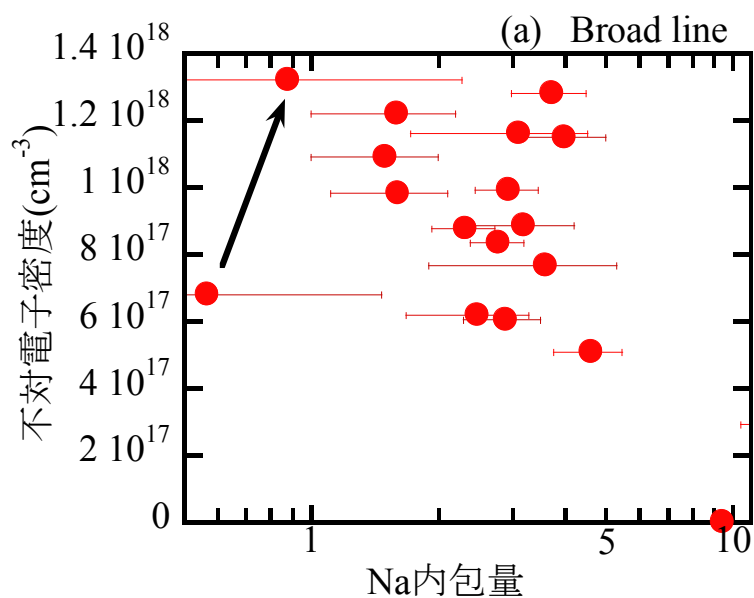
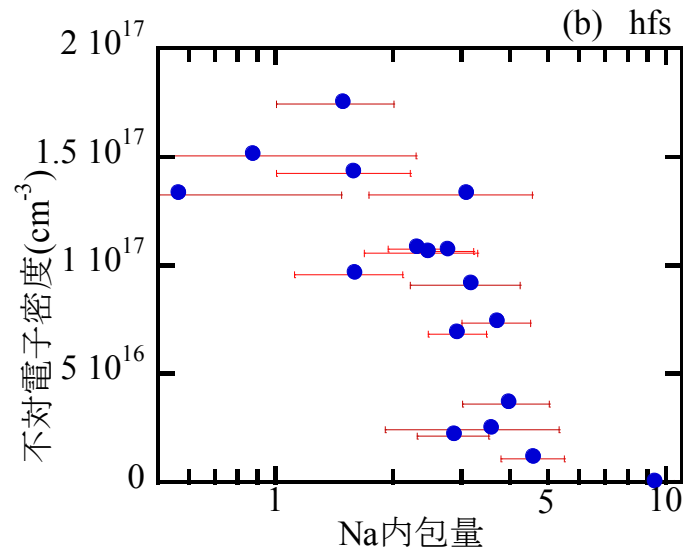


図 6-22 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の Broad line の不對電子密度の Na 内包量依存性

図 6-23 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の hfs の不対電子密度に対する Na 内包量依存性

● $x = 0 \sim 1$

まず Na 内包量が $x = 1$ 以下の場合を考える。図 6-22 は Broad line の不対電子密度に対する Na 内包量依存性、図 6-23 は hfs の不対電子密度に対する Na 内包量依存性である。Na 内包量が $x = 0.6$ の試料における不対電子密度は $x = 1$ 付近の不対電子密度よりも Broad line、hfs とともに減少していることが確認できる。そのため、Na 内包量が $x = 1$ 付近で孤立している Na の数は最大となり、 x が小さくなれば単純に Na 数が減少し、逆に大きくなっても、Na が隣り合うケースが増えていくため孤立 Na の数が減少すると考えることができる。

今現在 Na 内包量が $x = 1$ 以下の試料は 2 つしか作製されていない。そのためヨウ素処理などの Na 内包量除去技術を確立することにより $x = 1$ 以下の II 型 Si クラスレートを多く作製し、ESR を用いて評価することにより、不対電子密度の Na 内包量依存性を評価する必要がある。

● $x = 1 \sim 4$

次に Na 内包量が $x = 1 \sim 4$ の場合を考える。孤立した Na 原子に起因する 4 本に分裂した hfs の ESR 強度と不対電子密度が増加していく。また、Na 内包量が増加することで徐々に hfs のピーク強度は減少していく。孤立した Na 原子が増加し、Na のダイマーやクラスタを形成していくと考えられる。図 6-21(b)より大ケージのみに Na は占有されていることがわかる。大ケージはすべて 6 員環を有しており、その 6 員環同士で結合している。大ケージに内包される Na 原子は図 6-24 のように隣り合う大ケージ同士で Na のクラスタを形成していると考えられる。そのため ESR スペクトルにおいて Na のクラスタに起因すると考えられる Broad line が、Na 内包量 $x = 1$ 前後から現れ増加し始めると考えられる。

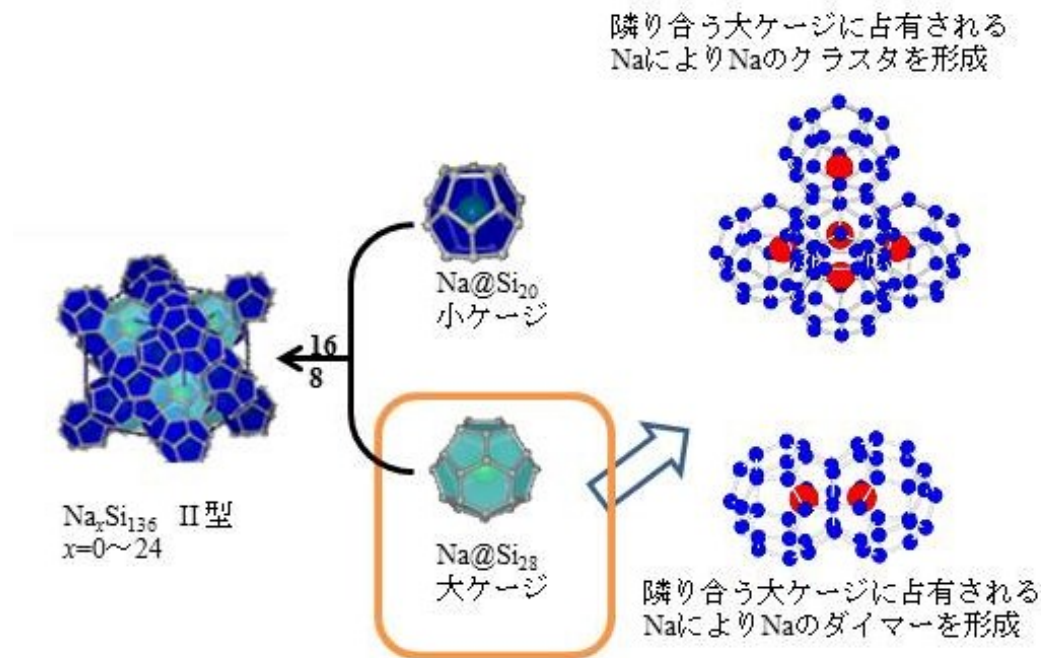


図 6-24 II 型 Si クラスレートの結晶構造[8]

● $x = 10$ 前後

Na 内包量が多い場合($x = 10$ 前後)では、ESR スペクトルには Na に起因する hfs および Broad line はほとんど現れない。これは、Na 原子はダイマーやクラスタを形成し、孤立した Na 原子はほとんどなく、Na 内包量が多いため金属的性質を示すことが原因であると考えられる。Na 内包量が多い場合($x = 10$ 前後)で金属的性質を示すことは I 型 Si クラスレートが ESR で測定しても弱いピークしか得られないことと同様であると考えられる[6]。

<ESR を用いた Na 内包量評価に向けて>

II 型 Si クラスレートの ESR スペクトルにおいて、最も大きな不対電子密度を持つピークは Na のクラスタに起因すると考えられる Broad line である。現在測定した II 型 Si クラスレートのなかで最も大きい不対電子密度は 1.32×10^{18} である。この不対電子密度を Na 内包量へと計算して、リートベルト解析(XRD)により得られた Na 内包量($x = 0.9$)と比較した。不対電子密度が 1.32×10^{18} 程度のとき Na 内包量は 0.004 程度と 3 桁程度の違いがあった。

この原因は測定温度があげられる。現状の測定装置での最低測定温度は 77K(液体窒素)であり、Yahiro[5]らの研究から、77 K でもほとんどの Na 原子はイオン化して ESR で検出出来ないためだと考えられる。この問題を解決する方法として液体ヘリウムやヘリウム冷凍機を用いることで、液体ヘリウム温度であるより低い 4K の極低温で測定することが必要であると考えられる。液体ヘリウムを用いることで、II 型 Si クラスレートに内包される Na 原子のイオン化する確率が減少し、不対電子密度から求めた Na 内包量と XRD

から求めた Na 内包量と一致するのではないかと考えている。

逆に言えば、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の Broad line の不対電子密度を評価する事で、ESR の検出感度内で $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の Na 内包量 $x \sim 0.004$ まで評価できる可能性がある事を本研究において示したと言える。図 6-23 図 6-24 に示したように、Na 内包量を $x = 1$ 以下において不対電子密度の Na 依存性を評価すれば、Na 内包量が減少することで不対電子密度も減少する依存性が得られると考えている。また上述のように液体ヘリウム温度において評価を行うことで、ESR スペクトルから得られた不対電子密度から Na 内包量を同定することが可能であると考えている。

参考文献

- [1] S.Yamanaka, Dalton Trans.: **39** (2010) 1901.
- [2] S. Stefanoski et al.: Inorg. Chem. **51** (2012) 8686.
- [3] J. Gryko, et al.: Phys. Rev. B **62** (2000) R7707.
- [4] K.Moriguchi et al.: Phys.Rev., B**62** (2000) 7138.
- [5] H. Yahiro et al.: Chem. Phys. Lett. **246** (1995) 167.
- [6] A.Ammar et al.: Solid State Sci. **6** (2004) 393.
- [7] T. Ban et al.: J. Mater. Sci. **48** (2013) 989.
- [8] K. Momma and F. Izumi: J. Appl. Crystallogr. **44** (2011)1272.

第7章 総括

本研究では Si クラスレートの光吸収特性を明らかにするため、光音響分光法(PAS)と拡散反射法(DRS)を用いて II 型 Si クラスレート($\text{Na}_x\text{Si}_{136}$; $x = 0 \sim 24$)の光学的特性、特にバンドギャップエネルギー評価を行った。また、II 型 Si クラスレートの Na 内包量が 1 以下の正確な Na 内包量が同定できる評価技術として電子スピン共鳴法(ESR)に注目し、ESR を用いた II 型 Si クラスレートの内包 Na に起因するピークを解析し、Na 内包量評価の基礎を築いた。

- 光音響分光法と拡散反射法を用いた光吸収特性評価
 - 光音響分光法(PAS)を用いて II 型 Si クラスレートの PAS スペクトルを測定した。II 型 Si クラスレートの試料中重量比率の増加に伴い 1.7~1.8eV 付近に現れた立ち上がりは、II 型 Si クラスレートに起因するバンドギャップエネルギーであると考えた。
 - Na 内包量の異なる II 型 Si クラスレート($x = 1.5 \sim 14.7$)の PAS スペクトルから、 $x < 4.0$ の試料でスペクトルの吸収の立ち上がりを確認した。
 - II 型 Si クラスレート(Na 内包量 $1.3 \leq x < 4.0$)の PAS スペクトルの吸収の立ち上がりは 1.6 eV~2.0 eV であった。
 - 拡散反射法(DRS)を用いて II 型 Si クラスレートの吸収スペクトルを測定した。II 型 Si クラスレートの吸収スペクトルの低エネルギー領域(~ 1.4eV)にフリーキャリア吸収が現れた。またフリーキャリア吸収の強度には II 型 Si クラスレートの Na 内包量に依存性がある。
 - フリーキャリア吸収をフィッティングで差し引いた吸収スペクトル $F(R)$ から、間接遷移 $(F(R)h\nu)^{1/2}$ ・直接遷移 $(F(R)h\nu)^2$ プロットから、II 型 Si クラスレート($0.6 \leq x < 14.7$)のバンドギャップエネルギーは間接遷移および直接遷移を仮定して解析した結果それぞれ、1.1 ~ 1.2eV、1.6 ~ 1.8eV であることがわかった。バンドギャップエネルギーは Na 量にあまり依存しないことを実験的に見出した。
 - 粉末試料の粒子を細かくすることで高エネルギー側(1.8eV 以上)の光学特性が測定することができた。II 型 Si クラスレートのバンドギャップエネルギーは直接遷移と仮定して $x = 0.6$ では 1.89eV となり、 $x = 4.0$ では 1.85 eV となった。この直接遷移のバンドギャップエネルギーは、他の報告とも非常に近い。
 - PAS スペクトルの吸収の立ち上がりは 1.6 eV~2.0 eV であることと、DRS スペクトルから算出したバンドギャップエネルギーを考慮すると、II 型 Si クラスレートは直接遷移型であることをはじめて実験的に示唆した。

- 電子スピン共鳴法を用いた Si クラスレートの Na 内包量評価
 - 電子スピン共鳴法(ESR)を用いて液体窒素温度(77K)において、II 型 Si クラスレートの 5 種類の ESR 信号が観測された。
 1. Na 原子に起因する 4 本に分裂した超微細構造 Hyperfine Structure : hfs。
 2. 330mT 付近に観測される Sharp line2。
 3. Sharp Peak2 の隣に観測される最も鋭い Sharp line 1。
 4. Na のクラスタに起因する 320mT 付近に観測される Broad line。
 5. Na のダイマーによる非常に弱いピーク(7 つ)。
 - II 型 Si クラスレートの重量比率の減少により Na に起因する hfs および Broad line は減少し、Sharp line 1,2 は増加し、d-Si(99.999%)粉末の ESR スペクトルの g 値が近いことから Si に起因するピークではないかと考えられる。
 - ESR における Na 内包量の異なる II 型 Si クラスレート($0.9 \leq x \leq 4.6$)の温度依存性を測定した。Na 内包量が減少するにつれて Na に起因する Broad line および hfs の温度依存性の傾きは大きくなった。
 - Broad line および hfs の不対電子密度における Na 内包量依存性は、Na 内包量 x が 1 以下の場合、Na 内包量が増加することで孤立した Na 原子に起因する hfs の不対電子密度は増加した。Na 内包量 x が約 4 以下では Na 原子に起因する Broad line もまた増加し始める。Na 内包量 x が約 5.0 から Na 内包量が増加するに従い Broad line と hfs の不対電子密度は減少した。したがって Broad line および hfs の不対電子密度から II 型 Si クラスレートの Na 内包量評価($x \leq 1$)が可能であると示唆した。

以上から光音響分光法・拡散反射法を用いて II 型 Si クラスレート($0.6 \leq x \leq 14.7$)の光吸収特性を明らかにすることができた。また、電子スピン共鳴法を用いた II 型 Si クラスレートの Na 内包量評価の基礎を築いた。

謝辞

本論文は岐阜大学院研究科 環境エネルギーシステム専攻 野々村修一教授の御指導のもとに遂行されたものであり、熱心な御指導と御鞭撻を賜りましたことを心から深く感謝致します。

本研究を行うにあたり、多くの御指導を賜り、本論文を作製するにあたり様々な有益なアドバイスを頂きました岐阜大学院研究科 電子情報システム工学専攻 山家光男教授に深く感謝致します。

本論文を作製するにあたり多くの御助言を頂きました岐阜大学大学院研究科 環境エネルギーシステム専攻 杉浦隆教授に深く感謝致します。

研究における様々な知識を御助言頂きました岐阜大学大学院研究科 電子情報システム工学専攻 伊藤貴司准教授に深く感謝致します。

論文作成や実験の進行にあたり多くの御助言、御指導を頂きました岐阜大学大学院研究科 環境エネルギーシステム専攻 吉田憲充准教授に深く感謝致します。

本研究において多くの御助言、御指導を頂き、論文作成の御指導を頂きました岐阜大学大学院研究科 電子情報システム工学専攻 久米徹二准教授深く感謝します。

本研究において多くの御助言、御指導を頂きました岐阜大学大学院研究科 物質工学専攻 伴隆幸准教授に心から深く感謝致します。

本研究において様々な有益なアドバイスを頂きました岐阜工業高等専門学校 電気情報工学科 羽渕仁恵准教授に深く感謝致します。

本研究における御助言、御指導を頂き、さらに多くの討論をしていただいた岐阜大学大学院研究科 環境エネルギーシステム専攻 大橋史隆特任助教に深く感謝致します。

研究や実験を進めるにあたり、様々な知識を御助言頂きました岐阜工業高等専門学校 電気情報工学科 飯田民夫講師に心から深く感謝致します。

光音響分光法を用いた半導体の吸収特性について基礎から丁寧な御指導を賜りました明石工業高等専門学校 電気情報工学科 堤保雄教授に心から深く感謝いたします。

研究室生活を共にし、様々な討論を行った本研究室博士後期課程三浦修平氏、堀茂雄氏ならびに野々村・吉田・大橋研究室の先輩、同期、そして後輩に深く感謝致します。

最後に、私の学位所得に理解を示して常に見守り、支え続けくださいました両親と姉兄ならびに義兄、義姉に心からの感謝致します。

学術論文

- 1) Roto Himeno, Tetsuji Kume, Fumitaka Ohashi, Takayuki Ban, Shuichi Nonomura
Optical absorption properties of $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ clathrate studied by diffuse reflection spectroscopy
J. Alloys and Compounds 574 (2013) 398-401 in print
- 2) Takayuki Ban, Takuya Ogura, Yoshitaka Ohashi, Roto Himeno, Fumitaka Ohashi, Tetsuji Kume, Yutaka Ohya, Hironori Natsuhara, Tamio Iida, Hitoe Habuchi, and Shuichi Nonomura
Complex changes in the framework of endohedrally Na-doped type II Si clathrates with respect to Na content
J. Mater. Sci., **48** [3], (2013) 989-996.
- 3) Roto Himeno, Fumitaka Ohashi, Tetsuji Kume, Erika Asai, Takayuki Ban, Takatoshi Suzuki, Tamio Iida, Hitoe Habuchi, Yasuo Tsutsumi, Hironori Natsuhara, Shuichi Nonomura
Optical band gap of semiconductive type II Si clathrate purified by centrifugation
J. Non-Cryst. Solids **358** (2012) 2138-2140.
- 4) Fumitaka Ohashi, Masashi Hattori, Takuya Ogura, Yuzo Koketsu, Roto Himeno, Tetsuji Kume, Takayuki Ban, Tamio Iida, Hitoe Habuchi, Hironori Natsuhara, and Shuichi Nonomura
High-yield synthesis of semiconductive type-II Si clathrates with low Na content:
J. Non-Cryst. Solids **358** (2012) 2134-2137.

国際会議

- 1) Fumitaka Ohashi, Roto Himeno, Tetsuji Kume, Takayuki Ban, Tamio Iida*, Hitoe Habuchi*, Shuichi Nonomura. *Gifu Natl. Coll. Tech
Synthesis and characterization of type II Si clathrate as a novel semiconductive and photosensitive material,
3rd International Symposium on Innovative Solar Cells (Tokyo Tech Front Tokyo, Japan Oct 7-8, 2010)
- 2) Fumitaka Ohashi, Tomohiko Nagase, Roto Himeno, Masashi Hattori, Takatoshi Suzuki, Takuya Ogura, Takayuki Ban, Tetsuji Kume, Hironori Natsuhara, Shuichi Nonomura
Electric Characterization of Type II Si Clathrate with a Variation of Sodium Contents
21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (Fukuoka, Japan, Nov. 28 – Dec. 2, 2011) Proceedings 5C-5O-03.
- 3) Fumitaka Ohashi, Tomoya Sugiyama, Takuya Ogura, Masamitsu Furuhashi, Roto Himeno, Tetsuji Kume, Takayuki Ban, Hironori Natsuhara, and Shuichi Nonomura
Influence of Degas Pressure on Crystallization of Na Doped Si Clathrate
ICOOPMA 2012 Fifth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (Nara, Japan, June 3-7 2012) p242
- 4) Roto Himeno, Fumitaka Ohashi, Ryuzou Koketsu, Tatsuya Baba, Takatoshi Suzuki, Takayuki Ban, Tetsuji Kume, Hitoe Habuchi, Tamio Iida, Yasuo Tutsumi*, Shuichi Nonomura,*Akashi Natl. Coll. Tech
Bandgap observation of Silicon Clathrate with Variations of Impurity Ratio by Photoacoustic Spectroscopy,
Materials Research Society Fall Meeting 2010, (Boston, MA, US, Nov. 29 – Dec 3, 2010) Proceedings AA17.31

国内学会

- 1) 大橋史隆, 姫野呂人, 瀬瀬龍造, 馬場達也, 鈴木敬俊, 伴隆幸, 久米徹二, 羽淵仁恵*, 飯田民夫*, 夏原大宗, 野々村修一, (*岐阜高専)
シリコンクラスレートにおける結晶構造の制御
2010 年・秋季 第 71 回応用物理学会学術講演会 (長崎大学文教キャンパス, 長崎, 2010 年 9 月 14 日～17 日) 予稿集 17a-ZB-5,
- 2) 姫野呂人, 大橋史隆, 瀬瀬龍造, 馬場達也, 鈴木敬俊, 伴隆幸, 久米徹二, 羽淵仁恵, 飯田民夫, 堤 保雄*, 野々村修一, (*明石高専)
光音響分光法によるナトリウム内包シリコンクラスレートのバンドギャップの評価,
2010 年・秋季 第 71 回応用物理学会学術講演会 (長崎大学文教キャンパス, 長崎, 2010 年 9 月 14 日～17 日) 予稿集 17a-ZB-6,
- 3) 姫野呂人, 大橋史隆, 長瀬友彦, 伴隆幸, 久米徹二, 羽淵仁恵, 飯田民夫, 堤保雄, 野々村修一,
ナトリウム内包量を変化させたシリコンクラスレートの半導体的物性,
2011 年・春季 第 58 回 応用物理学関係連合講演会 (神奈川工科大学, 厚木市, 神奈川, 2011 年 3 月 24 日～3 月 27 日) 予稿集 24a-KM-1
- 4) 小倉拓也・鈴木敬俊・大橋良嵩・後藤康兵・服部真嗣・姫野呂人・大橋史隆・伴隆幸・大矢豊・久米徹二・夏原大宗・野々村修一・飯田民夫・羽淵仁恵
ナトリウム包接シリコンクラスレートの結晶構造のリートベルト解析
第 4 2 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (信州大学, 長野 2011 年 11 月 5 日～6 日) 予稿集 2G08
- 5) 岩井義樹, 大橋史隆, 新井紀貴, 服部真嗣, 姫野呂人, 小倉拓也, 伴 隆幸, 久米徹二, 夏原大宗, 野々村修一
Si ウェーハを用いた Na 内包 II 型 Si クラスレートの合成
第 59 回応用物理学関係連合講演会 (2012 年 3 月 15 日～18 日, 早稲田大学 早稲田キャンパス) 予稿集 17p-B6-8
- 6) 姫野呂人, 後藤康兵, 砂場昭吾, 大橋史隆, 伴隆幸, 久米徹二, 野々村修一
拡散反射法による IV 族クラスレートの光学特性評価
第 2 回次世代太陽電池用新材料研究会 下呂, 岐阜 2012 年 11 月 23～24 日 予稿集 O-9

(ポスター発表)

- 1) 小倉拓也, 鈴木敬俊, 馬場達也, 瀬瀬龍造, 姫野呂人, 大橋史隆, 伴隆幸・大矢豊, 久米徹二, 夏原大宗, 野々村修一, 飯田民夫, 羽淵仁恵
高純度 II 型シリコンクラスレートの合成,
日本化学会第 91 春季年会 (神奈川大学横浜キャンパス, 横浜, 神奈川 2011 年 3 月 26 日～29 日) 予稿集 2PA-038

- 2) 姫野呂人、後藤康兵、大橋史隆、伴隆幸、久米徹二、羽淵仁恵、飯田民夫、夏原大宗、野々村修一
構造Ⅱ型 Si クラスレートの分離精製と評価
第 8 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム(じゅうろくプラザ,岐阜 2011 年 6 月 30 日～7 月 1 日) テキスト p256~257
- 3) 小倉拓也、鈴木敬俊、大橋良崇、服部真嗣、後藤康兵、姫野呂人、大橋史隆、伴隆幸、大矢豊、久米徹二、野々村修一、飯田民夫、羽淵仁恵
Ⅱ型シリコンクラスレートの結晶構造に対するNaゲストの影響
第 1 回次世代太陽電池用新材料研究会 (ホテルメリージュ,宮崎 2012 年 5 月 26～27 日) 予稿集 P-5
- 4) 後藤康兵、姫野呂人、砂場昭吾、大橋史隆、伴隆幸、久米徹二、野々村修一
光音響分光法によるNa 内包Ⅱ 型Si/Ge クラスレートの光吸収特性
第 1 回次世代太陽電池用新材料研究会 (ホテルメリージュ,宮崎 2012 年 5 月 26～27 日) 予稿集 P-12
- 5) 姫野 呂人、 後藤 康兵、 砂場 昭吾、 小倉 拓也、 大橋 史隆、 伴 隆幸、 久米徹二、 野々村 修一
拡散反射法を用いた構造Ⅱ型 Si クラスレートの光吸収特性
第 1 回次世代太陽電池用新材料研究会 (ホテルメリージュ,宮崎 2012 年 5 月 26～27 日) 予稿集 P-17
- 6) 大橋史隆、姫野呂人、後藤康兵、久米徹二、伴隆幸、山家光男、野々村修一
Ⅱ型Siクラスレートにおける電気伝導特性のNa内包量依存性
第 1 回次世代太陽電池用新材料研究会 (ホテルメリージュ,宮崎 2012 年 5 月 26～27 日) 予稿集 P-22
- 7) 砂場昭吾、後藤康兵、姫野呂人、大橋史隆、伴隆幸、久米徹二、野々村修一
光音響分光法を用いた Na 内包Ⅱ 型 Si/Ge クラスレートの光吸収測定
第 19 回応用物理学会基礎セミナー (岐阜大学、岐阜 2012 年 9 月 24 日) 予稿集 P-17
- 8) 姫野呂人、後藤康兵、砂場昭吾、小倉拓也、大橋史隆、伴隆幸、久米徹二、野々村修一
拡散反射法による構造Ⅱ型 Si クラスレートの光吸収特性評価
第 19 回応用物理学会基礎セミナー (岐阜大学、岐阜 2012 年 9 月 24 日) 予稿集 P-18
- 9) 今井承一、大橋良崇、林和秀、杉山智哉、姫野呂人、小倉拓也、大橋史隆、伴隆幸、久米徹二、野々村修一
Ⅱ 型 Ge クラスレートの合成過程の探索
第 4 回薄膜太陽電池セミナー2012 (龍谷大学アバンティ響都ホール、京都 2012 年 10 月 18～19 日) 予稿集 P1-13
- 10)後藤康兵、砂場昭吾、姫野呂人、小倉拓也、大橋史隆、久米徹二、伴隆幸、山家光男、野々村修一
電子スピン共鳴法による Si クラスレート内包 Na 評価
第 2 回次世代太陽電池用新材料研究会 (下呂、岐阜 2012 年 11 月 23～24 日) 予稿集 O-11

参考学会発表(ポスター)

- 11) 深谷祐介、姫野呂人、石井克典、松田輝右、吉田憲充、野々村修一
半導体レーザーを用いた光熱輻射分光装置の構築とシリコン系薄膜の欠陥密度評価
第 19 回応用物理学会基礎セミナー (岐阜大学、岐阜 2012 年 9 月 24 日) 予稿集 P-08
- 12) 石井克典、姫野呂人、深谷祐介、松田輝右、吉田憲充、野々村修一
半導体レーザーを用いた光熱輻射分光法による大面積シリコン薄膜用の欠陥密度評価装置の構築
第 4 回薄膜太陽電池セミナー2012 (龍谷大学アバンティ響都ホール、京都 2012 年 10 月 18～19 日) 予稿集 P1-2

略歴

氏名 姫野 呂人 (ひめの ろと)

生年月日 昭和 57 年 4 月 12 日生

[学歴]

平成 13 年 3 月	愛知県立一宮興道高校卒業
平成 13 年 4 月	岐阜大学工学部電気電子工学科入学
平成 18 年 3 月	岐阜大学工学部電気電子工学科卒業
平成 18 年 4 月	岐阜大学工学研究科博士前期課程環境エネルギーシステム専攻入学
平成 20 年 3 月	岐阜大学工学研究科博士前期課程環境エネルギーシステム専攻修了
平成 20 年 4 月	岐阜大学工学研究科博士後期課程環境エネルギーシステム専攻入学
平成 25 年 12 月	岐阜大学工学研究科博士後期課程環境エネルギーシステム専攻卒業 見込み

[学会]

平成 22 年 12 月 応用物理学会 学生会員

[研究歴]

平成 18 年 4 月～19 年 3 月	テクスチャ上に堆積した水素化アモルファスシリコン薄膜 の光誘起体積変化
平成 19 年 4 月～20 年 4 月	ポリモルフ-アモルファスシリコンの光誘起体積変化
平成 21 年 10 月～	半導体 II 型シリコンクラスレート粉末の光学特性 および内包ナトリウム評価

[その他]

平成 20 年 4 月～20 年 9 月	岐阜大学工学部	ティーチングアシスタント
平成 20 年 4 月～20 年 9 月	岐阜大学工学部	リサーチアシスタント
平成 22 年 4 月～23 年 3 月	岐阜大学工学部	リサーチアシスタント
平成 24 年 4 月～25 年 3 月	岐阜大学工学部	リサーチアシスタント