

シリコンクラスレートおよび関連するシリコン ナノネットワーク薄膜の合成

(広島大工) 山中昭司、小久保 真、時永雄介、犬丸 啓
(住友金属工業) 花房謙二、亀井一人、新谷 昭

Synthesis and Properties of Silicon Clathrate Films

Shin Kokubo¹⁾, Kei Inumaru¹⁾, Shoji Yamanaka¹⁾, Kenji Hanabusa²⁾, Kazuto Kamei²⁾, Akira Shintani²⁾
Fac. Engineering, Hiroshima Univ.¹⁾, Sumitomo Metal Ind.²⁾

【緒言】先に、当研究者らは、バリウムを内包するシリコンクラスレート化合物、 $(\text{Ba}, \text{Na})_x\text{Si}_{46}$ や $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ の合成に成功し、Si-sp³ ネットワーク有する物質が超伝導体となることを見出した [1, 2]。Saito ら [3] は、超伝導体のバンド計算に関連して、金属を内包しないシリコンクラスレート Si_{46} のバンド計算を行い、 Si_{46} の結合エネルギーはダイヤモンド構造の Si と比較して、わずか 0.07eV 高いだけであるが、バンドギャップは 0.7eV 広いワイドバンドギャップ半導体となることを指摘している。図 1 に示す様な金属原子を内包しない Si_{46} が合成できれば、物性的に興味ある新しい Si 同素体となることが期待できるだけでなく、半導体産業にも大きいインパクトを与えるものと思われる。本研究では、金属内包シリコンクラスレートを基板として用い、エピタキシャル成長により Si_{46} の合成を試みた。

【実験】二元系のシリコンクラスレート化合物はそれぞれに対応する Zintl 相シリサイドの熱分解で合成されており、粉体でしか得られていない。 $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ はバルク相で得られるが、合成には高圧が必要である。しかし、三元系クラスレート、 $\text{Ba}_8\text{T}_x\text{Si}_{46-x}$ (T = Au, Ag, Cu, Ni; x ≈ 6) は常圧で、高温熔融することで得られる。Si 基板上に、Ba-Au-Si 三元系のシリコンクラスレートを合成し、これを下地として、 Si_{46} をエピタキシャル合成することを試みた。基板加熱ができる超高真空薄膜作成装置を用いた。基板には Si (100) を用い、Si と Au は電子ビーム加熱により、Ba は抵抗加熱により蒸着した。

【結果と考察】Si 基板に室温で、Ba と Au を原子比で 8:6 となるように蒸着し、基板を 850°C に加熱して、反応を行った。得られた膜の X 線回折測定から、格子定数 10.4 Å で、化学組成 $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ に相当するクラスレートの生成が確認された。電子顕微鏡観察によると、Si 基板表面の酸化膜の除去が不十分であり、Ba と Au は、酸化膜を破って、Si 基板に侵入して反応し、そこで三元系クラスレートを生成している。酸化膜を除くため、基板のエッチングを行うだけでなく、チャンバー内で 850°C で真空加熱し、さらに Si を表面に薄く蒸着した。この表面に Ba と Au を同様に蒸着し、蒸着した Si と反応させ、同じように三元系シリコンクラスレート薄膜を得た。このフラットなシリコンクラスレートを下地として、種々の条件で、Si を電子ビーム蒸着し、 Si_{46} 薄膜の合成を試みた。

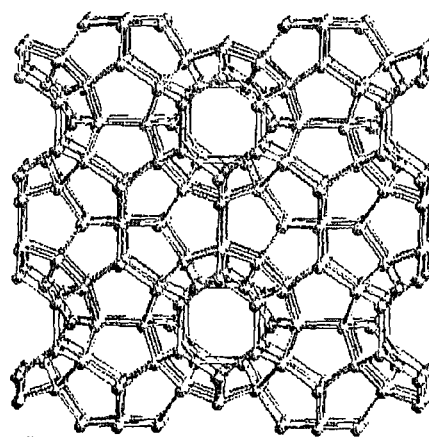


図 1. 金属原子を内包しないシリコンクラスレート Si_{46} の構造

1. H. Kawaji, H. Horie, S. Yamanaka, M. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1427 (1995).
2. S. Yamanaka, E. Enishi, T. Yasukawa, H. Fukuoka, *Ba₈Si₄₆*, *Inorg. Chem.*, **39**, 56 (2000).
3. S. Saito, A. Oshiyama, *Phys. Rev.* **B51**, 2628 (1995).