

Ca-Mg 系シリサイドを用いた Si 系ナノ構造物の作製

[1] 組織

代表者：立岡 浩一

(静岡大学大学院総合科学技術研究科工学専攻電子物質科学コース)

対応者：早川 泰弘

(静岡大学電子工学研究所)

分担者：岡田 至崇

(東京大学先端科学技術研究センター)

アーサン ナズムル

(東京大学先端科学技術研究センター)

玉置 亮

(東京大学先端科学技術研究センター)

((注) 以下、分担者全員を記載する。)

[2] 研究経過 (以下10.5ポイント)

新しい生体インプラント材料としてMg-Ca-Siを基調とした材料が期待され、 Ca_2Si 、 Mg_2Si 、 CaMgSi が作製され生分解性が調べられている。また CaSiO_3 上へのアパタイト皮膜の形成過程が研究されている。これまで、Mgシリサイド、Caシリサイド、Ca-Mgシリサイドを作製し、構造特性をはじめとする諸物性を評価してきた。またそれらシリサイドを真空あるいは気体雰囲気中にて熱処理、メカニカルアロイングまたは熔融塩処理する事により、それらシリサイドの安定性を調べ、さらに生成した化合物の構造解析を行ってきた。その結果Siを基とするナノシートが束状に分布したSi系ナノシート束が生成する事が分かった。

本研究では、 CaSi_2 をソースとし水溶液処理或いは塩化物とともに熱処理を施す事により生成したSi系ナノシート束のより詳細な構造解析をおこなうとともにナノシート束の光物性を評価した。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

本年度は、以下に示す研究成果を得た。まず第1に、IP6溶液を用いた化学処理または FeCl_2 蒸気中での熱処理によりSi基板上に成長した CaSi_2 結晶よりCa原子を脱離する事によりSi系ナノシート束を作製した。SiナノシートはSi基板に根を張って成長している。その束は主として厚さ5~50 nm、100 nmの厚

さのナノシートからなり、さらに観察されるSi(111)ナノシートは厚さ約1 nmのSi層からなる。そのSi系ナノシートの構造特性とフォトルミネッセンス特性を評価した。可視域におけるフォトルミネッセンス(PL)発光が明確に観察され、発光の温度依存性、励起強度依存性を調べた。ナノシートのPL特性はナノシートの成長プロセスに大きく依存する。ひとつのPLピークがIP6処理したナノシートより観察された。一方、ふたつのピークから成る幅広いピークが FeCl_2 処理したナノシートより観察された。両者において共通に観察される約2.0eVにピークをもつPL発光は二次元構造による量子状態からの発光再結合による可能性がある。また転位フリーなナノ構造であることがPL測定の観点から分かった。二次元ナノシート層の量子閉じ込め効果によるSiナノシートのバンドギャップの広がりの説明するため、このSi系ナノシートに対して超格子に類似の層構造モデルが提案された。加えてSiナノ構造のエキシトンフォノン相互作用の寄与が減少することが示唆された。Siナノシート束は将来のエレクトロニクスに色々な新しい可能性を提供するであろうことが期待できる。

第2に、Si系ナノシート束を FeCl_2 、 FeCl_3 、 NH_4Cl 及び MgCl_2 を用いた熱処理により CaSi_2 結晶よりCa原子を脱離する事により作製した。ただしこれらの塩化物は、室温にて湿度30-50%の空気空中にて保存されていた試料を用いている。また生成したナノシートの微細構造を評価した。 FeCl_3 を用いて熱処理をした場合には試された全ての温度範囲にてSi系ナノシートが生成された。一方 FeSi_2 を用いて熱処理を施した場合には高温及び長い処理時間の場合には酸化鉄の生成が促進された。 NH_4Cl 及び MgCl_2 にて熱処理を施された場合には、それぞれより薄い膜及び熱い膜が生成した。それぞれのナノシートバンドル構造の構造を比較し、それらの生成メカニズムを、塩化物の熱的安定性、熱処理中の蒸気圧及び処理温度のプロファイルの見地から考察し、Si系ナノシート構造の反応種による違いを説明した。モデルのなかでHClと Cl_2 がSi系ナノシートの生成に大きな役割を示す。ナノシート束の構造的改変を適切な熱処理と初期材料の選択により実現した。Si系ナノシートのさらに向上した電氣的、熱的、及び熱電的特性の評価が期待される。

第3に、上記結果を参考に $\text{MgCl}_2/\text{CaSi}_2$ 混合粉末

に熱処理を施す事により、生成されるSiナノシート/Mg₂Siナノコンポジットについて微細構造を評価した。ただしここでは無水MgCl₂を用い吸湿を抑制したMg₂Siを用いた。生成したナノコンポジットの粒子径は概ね数μm~30 μmであった。熱処理に続くエタノールにて洗浄した後に得られた試料ではSi及びMg₂Siが生成した事が分かった。またSiナノシートは束を形成しておりMg₂Siはその束の周囲に生成した。TEM観察よりSiとMg₂Siのエピタキシャル関係は(111), [01 $\bar{1}$]Si //(211), [1 $\bar{1}$ 1]Mg₂Siであることがわかった。なおこの Siナノシート/Mg₂Siナノコンポジットを用いてリチウムイオン二次電池の負極特性を評価したところ10サイクルから20サイクルまでは充放電容量の大幅な減少は見られず、クーロン効率は85%前後の安定な値を示した。

第4に、CaSi₂粉末にNH₄Clとともに熱処理を施す事により得られたナノシート束では、Siに起因する強いXRDピークのみが観察されたことから、CaSi₂粉末から殆どのCaが脱離され、Si結晶による構造物が作製されていることが確認された。ナノシート束の主成分はSiであり、さらにOが構造物全面に分布していることが観察された。Caはわずかに残留しているものの、シリサイドより脱離されていることが確認された。この試料のFFTスペクトルより、668, 870, 1060, 3400 cm⁻¹に見られる吸収がみられ、それらはそれぞれSi-H変角振動、Si-OH伸縮振動、Si-O-Si非対称伸縮振動及びOH伸縮振動に起因するものである事から Si表面は、O、HおよびOHにより安定化されていることが確認された。また得られたXRDピクの熱処理時間依存性、熱処理温度依存性よりCaSi₂結晶からCaの脱離、Siナノシート生成への反応速度、およびその活性化エネルギーについて考察した。

以上のようにCaSi₂に水溶液処理或いは塩化物とともに熱処理を施す事により様々なSi系ナノシート束を作製しその微細構造および光学特性を評価した。Siナノシート束のモルフォロジー、微細構造は処理方法、使用する塩化物の種類、処理条件に大きく依存する。異なる処理条件で作製したSi系ナノシートに対してそれぞれ特徴のある特性の発現が期待できる。

(3-2) 波及効果と発展性など

本プロジェクトは学外研究者との交流を活性化し、シリサイド系半導体に関連するナノシート研究の発展に貢献した。また、本プロジェクトにて展開された様々なナノシート束作製技術の成果より、より容易に実用の半導体デバイスへの応用が期待される他、触媒技術、スーパーキャパシターなどへの応用も期

待され、新しい研究領域の開拓(萌芽的研究の発見)に結びつき、今後の発展が期待されている。

シリサイド半導体研究は日本発信の新しい研究パラダイムであり欧米、アジア研究者の参入とともに研究ネットワークが構築されている。以上の交流を通し多義にとんだ特性を有するシリコン、シリサイドナノ構造を主役としたエレクトロニクス、フォトニクスの創出、発展が期待される。

シリサイド半導体は資源豊富で安全な材料からなる半導体群のひとつとして期待されており、GaAsやHgCdTeに代表される赤色、赤外領域における光電変換材料への代替材料としても研究が進んでいる。本研究で得られたナノ構造を有するシリサイド半導体の環境問題への貢献も大きいと期待できる。Mg-Ca-Si系材料は熱電変換材料としても期待されており、本研究により得られた二次元物質の熱電材料への応用も期待できる。ナノワイヤ束、ナノシート束は Syntheses of a Variety of Silicide Nanowire and Nanosheet Bundles, H. Tatsuoka, W. Li, E. Meng, and D. Ishikawa, ECS Transactions, Volume 50, "Low-Dimensional Nanoscale Electronic and Photonic Devices 5", 50(6), 3-10 (2013) にて提案されたナノ構造の形態のひとつであり、応用上有用な点が多くナノ技術への波及効果は大きい。

本研究過程において開発されたナノ構造作製技術はシリサイド材料だけでなく、酸化物、金属ナノ構造の作製にも応用できる。例えば酸化物であるCu₂O, TiO₂ ナノワイヤは太陽電池に、ZnO/ZnGa₂O₄ナノ構造は発光材料に、さらに金属PtやAgナノ構造は触媒医療分野への応用が期待されている。今後はこれらの研究成果をさらに発展させ上記以外のシリサイド系材料、シリケート系材料や酸化物にも展開していく。現在、CaCuSi₄O₁₀及びCaTiO₃を酸性溶液中にて処理することによりナノシート束の作製を試みている。さらに金属塩化物水溶液処理やメカニカルアロイング法により作製したナノシート束の表面修飾やシート構造の改変を進めており今後の進展が大いに期待できる。

[4] 成果資料

(1) Formation of Si-based Nanosheet Bundles and Morphological Modification of CaSi₂ Crystals by Thermal Treatment using Chloride Compounds, X. Meng, P. Yuan, Y. Hayakawa, K. Sasaki, K. Tsukamoto, S. Kusazaki, Y. Saito, Y. Kumazawa and H. Tatsuoka, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 投稿中。

(2) Structural and Photoluminescence Properties of Si-based Nanosheet Bundles

Synthesized from CaSi_2 Crystals using MgCl_2 , Y. Huang, R. Tamaki, Y. Kumazawa, N. Ahsan, Y. Okada, Y. Hayakawa and H. Tatsuoka, 投稿予定.