

In または Cu を添加した三元系 Ge クラスレート薄膜の作製及び評価

Synthesis and characterization of In/Cu doped ternary Ge clathrate films

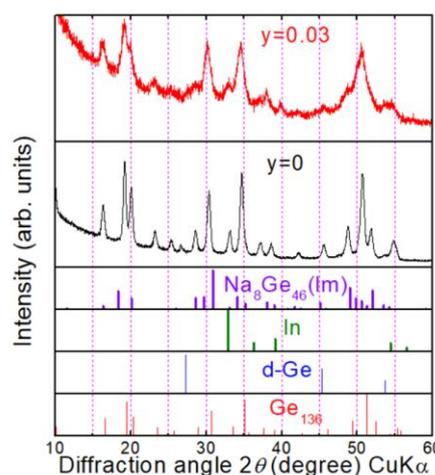
岐阜大院自¹, 岐阜大工², 岐阜高専³ ○(M1)安岡 光司¹, Tun Naing Aye²,Rahul Kumar³, Himanshu S. Jha^{1,2}, 大橋 史隆^{1,2}, 久米 徹二^{1,2}GNST, Gifu Univ¹, Faculty of Engineering, Gifu Univ², NIT, Gifu College³(M1) K. Yasuoka¹, Tun Naing Aye², R. Kumar³, H. S. Jha^{1,2}, F. Ohashi^{1,2}, T. Kume^{1,2}

Email: yasuoka.koji.n3@s.gifu-u.ac.jp

我々の研究室では、サファイア基板に Na を内包した II 型クラスレート $\text{Na}_x\text{IV}_{136}$ (IV = Si or Ge, $0 \leq x \leq 24$) の薄膜を作製する方法を開発してきた[1]。クラスレートのケージ骨格を形成する IV 族元素を他の元素に一部置換することは、物性に大きな変化を引き起こすとされている。このような元素置換は I 型構造において多く研究されているが II 型構造では少なく、特に $\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ のようなゲスト量を制御できる II 型クラスレートの元素置換の研究例は、本グループから報告した $\text{Na}_x(\text{Al}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ のみである[2]。本研究では、さらなる II 型 Ge クラスレートの元素置換ひいては新しい物性やその制御の可能性を探るため、In 及び Cu を置換した構造 II 型クラスレート $\text{Na}_x(\text{In}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ 及び $\text{Na}_x(\text{Cu}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ [3] の膜状合成を試みた。

試料の作製方法としてまず、サファイア基板に In-Ge 及び Cu-Ge 混合膜を RF マグネトロンスパッタリング法により成膜した。その後、小型真空蒸着熱処理装置(pVEAS)を用いて Na の真空蒸着と熱処理を行い、 $\text{Na}_x(\text{In}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ 膜及び $\text{Na}_x(\text{Cu}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ 膜を合成した。熱処理時間は 15~40 時間、アニール温度は 330~420°C でを行い、作製した試料は、XRD によって評価した。Fig. 1 は $\text{Na}_x(\text{In}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ 膜の XRD パターンである。Ge と In の組成比はスパッタリングした後の膜で SEM-EDX を用いて算出した。

$\text{Na}_x(\text{In}_{0.03}\text{Ge}_{0.97})_{136}$ 膜で II 型クラスレートに起因する XRD パターンを確認した。In 置換をしていない場合 ($y=0$) の格子定数(15.2Å)と比べ、大きい格子定数 (15.34Å) と幅の広い XRD を示している。Cu の場合も含め、置換による構造や物性の変化について当日に詳細を述べる予定である。

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Na}_x(\text{In}_y\text{Ge}_{1-y})_{136}$ films

謝辞 本研究は科研費(16K21072, 17H03234, 20K03820, 21H01365)の一環として行われた。

参考文献

- [1] R. Kumar *et al.*, *Thin Solid Film* **734**, 138859 (2021).
 [2] Tun Naing Aye *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **62** SD1018 (2023).
 [3] Tun Naing Aye *et al.*, *J. Solid State Chem.* **343** 125155 (2025).