送付先： 北海道教育庁記者クラブ，文部科学記者会，科学記者会，
宮城県政記者会，茨城県政記者クラブ，筑波研究学園都市記者会

PRESS RELEASE 2022/1/5 北海道大学 HOKKAIDO UNIVERSITY 東北大学 TOHOKU UNIVERSITY 茨城大学 Ibaraki University

シリコン（Si）の同素体開発に新たな進展

～太陽光発電やイオン電池等，籠状のシリコン同素体の特性を利用した応用開発に期待～

ポイント

・Si の籠状構造を持つ $Na_{24}Si_{136}$ から Na のみを抜き出した巨大単結晶の合成に成功。
・今後さらに巨大化させた単結晶 $Na_{24}Si_{136}$ に対して，汎用的に利用可能な手法を開発。
・イオンの拡散を制御した新規準安定物質探索の加速に期待。

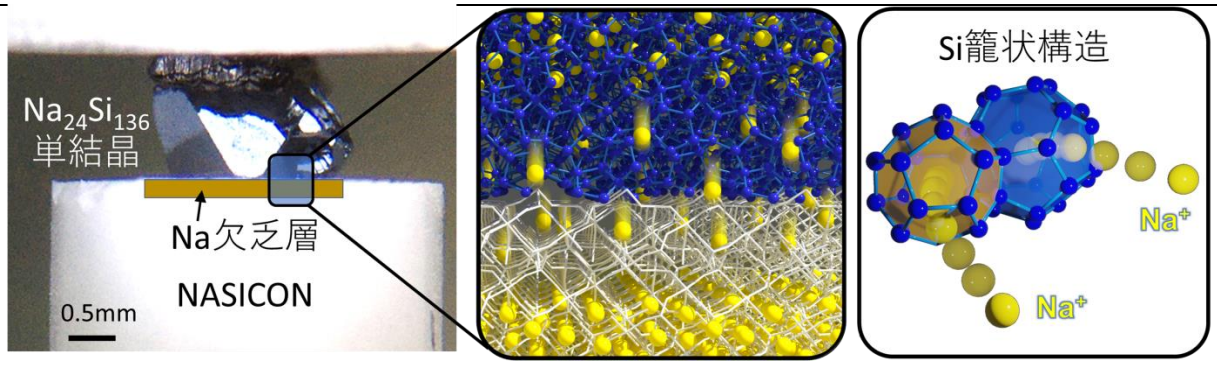
概要

北海道大学電子科学研究所の藤岡正弥助教，岩崎　秀博士らの研究グループは，東北大学金属材料研究所の森戸春彦准教授，茨城大学理工学研究科の小峰啓史准教授らと共同で，$Na_{24}Si_{136}$ の化学式で表される巨大単結晶から，Na のみを均質に抜き出す新たな合成プロセスを開発しました。

$Na_{24}Si_{136}$ から完全に Na を抜き出すことができれば，Si で形成される籠状の構造のみが残り，現在半導体産業に広く普及しているダイヤモンド構造の Si（d-Si）の同素体[*1]と見なすことができます。d-Si は太陽光発電の基板材料としても用いられていますが，この籠状構造の Si 同素体は，より多くの太陽光を吸収するため，さらに高い特性の実現が期待されます。また，Si のユニークな籠状構造は，結晶内にイオンを受け入れる安定サイトとして機能する可能性を秘めており，イオン電池の電極材料等，様々な応用開発が期待されます。

これまで $Na_{24}Si_{136}$ から Na を抜くために，真空下で熱処理する方法が取られてきました。しかし，近年実現した mm オーダーの巨大単結晶に対して真空熱処理を施しても，単結晶の中心部分にある Na は取り出せないことがわかりました。そこで本研究では，Na のイオン伝導特性が高い NASICON 材料[*2]に，高電圧を印加することで Na の欠乏層を形成し，この領域を $Na_{24}Si_{136}$ と接触させることで，$Na_{24}Si_{136}$ から自発的に Na が拡散・排出される環境を作り出しました。電圧の印加により，この欠乏層の Na 濃度を常に低い状態に維持することで，結晶サイズに関わらず，$Na_{24}Si_{136}$ から Na が排出し続ける状態を原理的に実現することが可能です。今後さらに巨大な単結晶の開発が進むことで，このシリコン同素体の特性を利用した応用開発が進展すると期待されます。

なお，本研究成果は，2021 年 12 月 27 日（月）公開の Advanced Materials 誌に掲載されました。



単結晶 $Na_{24}Si_{136}$ が形成する籠状構造から Na が拡散する様子

【背景】

$Na_{24}Si_{136}$ は籠状に結合した Si の内部に Na イオンが内包された化合物です（図 1a)。これまでに，Si の籠状構造を直接合成する反応経路は実現していないことから，図 1b に示されるような Si 同素体を合成するためには，$Na_{24}Si_{136}$ を一旦合成し，そこから Na を抜き出す必要があります。このようにして得られる Si 同素体は，現在広く普及しているダイヤモンド構造の Si（d-Si）（図 1c）よりも大きな光吸収係数を示し，高い太陽光発電能力が期待されています。さらに，形成される Si の籠（ケージ）はイオン電池の電極材料としても注目を集めています。このような応用開発を進めるためには，単結晶 $Na_{24}Si_{136}$ の巨大化する技術と，巨大単結晶から Na を抜き出す技術の両者の確立が必要不可欠となります。Na を抜き出す技術については，従来真空下での熱処理が用いられてきましたが，この手法では，単結晶が大きくなると，内部に Na が残ってしまうことが明らかになりました。そこで，本研究では，異方的に Na イオンの拡散を誘発する環境を作り出し，巨大な単結晶から均質に Na イオンを抜き出すための新規プロセスを確立することを目指しました。

【研究手法】

$Na_{24}Si_{136}$ を Na イオン伝導体（NASICON）に接触させて，高電圧を印加しました（図 2a)。$Na_{24}Si_{136}$ は金属的な特性を有するため，その内部には電界が生じませんが，電子を流さない NASICON 材料内部には電界が生じます。これに伴い NASICON 内部では Na に偏りが生じ，$Na_{24}Si_{136}$ との接触界面で Na 欠乏層が形成されます。さらに，450°C程度でこのデバイスを加熱すると，Si のケージを壊さずに，Na のみがケージ間を移動することができます。この状態を保持することで自発的に Na が Si のケージから排出され，欠乏層へと拡散します。この Na の移動は時間の経過とともに次々と進行するため，$Na_{24}Si_{136}$ の単結晶サイズに関わらず，Na を均質に抜き出すことができます。

【研究成果】

本手法を用いた場合は，極めて清浄な表面を保持しつつ，均質に Na が抜けていることが確認されました（図 2b，c)。一方，真空熱処理を用いた場合は，クラックが形成され，表面に Na_2CO_3 が主成分となる白色の不純物が付着してしまいます。また，単結晶内部に Na が残っていることが確認されます。この残留した Na は，真空熱処理の時間をさらに延ばしてもほとんど変化しないことが分かりました。これは，表面に形成された不純物が内部からの Na 拡散を阻害するためであると考えられます。本手法は欠乏層を介して放出された Na が次々に NASICON の下層に移動するため，表面でこのような不純物を形成しません。また，図 2d で示されるように，厚さ方向に単結晶を削り出し，Na の濃度分布を調べたところ，全領域にわたって Na が均質に抜けていることが確認されました。

【今後への期待】

本研究では，$Na_{24}Si_{136}$ の大きさに関わらず，均質に Na を抜き出すための合成プロセスを確立しました。また近年 mm オーダーの単結晶 $Na_{24}Si_{136}$ が合成されており，これを種結晶とすることで，さらに巨大な単結晶が実現できると期待されます。これらの技術開発を推進することで，図 1b に示される Si 同素体のユニークな特性を利用したデバイスが実現するものと期待されます。

また，この Si 同素体は熱力学的に準安定な物質であり，単純な熱処理ではなかなか合成することが難しい物質です。特に $Na_{24}Si_{136}$ のような化合物は金属的な特性を持つため，Na の拡散を電圧の印加で直接制御することはできません。しかし，本研究は電圧の印加により NASICON に形成される Na の濃度差を巧みに利用することで，金属的な $Na_{24}Si_{136}$ 中の Na 濃度を制御しており，このようなプロ

セスは $Na_{24}Si_{136}$ に限らず，しかるべき条件を満たす種々の化合物で実現すると期待されます。さらに本研究では，計算科学を活用し，Na がケージ間を移動する新たな機構を提案しました。現在これを広範囲な物質へと適用するための研究を進めています。このような知見は，イオンの拡散が制御可能な母物質を予測し，新規準安定物質の発見を加速するものと期待されます。

【謝辞】

本研究は日本学術振興会科学研究費助成事業（課題番号 18H01887，19H02420，20K22544），科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業（課題番号 JPMJCR19J1），イノベーション創出ダイナミック・アライアンス，物質・デバイス領域共同研究拠点，GIMRT 国際共同利用・共同拠点（課題番号 RDKGE 0049）の助成を受けた成果です。

論文情報

論文名	Novel technique for controlling anisotropic ion diffusion: bulk single-crystalline metallic silicon clathrate（単結晶金属シリコンクラスレートに対する新規異方的イオン拡散制御法）
著者名	岩﨑　秀 [1]，森戸春彦 [2]，小峰啓史 [3]，森田一軌 [4]，澁谷泰蔵 [5]，西井準治 [1]，藤岡正弥 [1]（[1]北海道大学電子科学研究所，[2]東北大学金属材料研究所，[3]茨城大学理工学研究科，[4]インペリアル・カレッジ・ロンドン大学，[5]NEC システムプラットフォーム研究所）
雑誌名	Advanced Materials
ＤＯＩ	10.1002/adma.202106754
公表日	2021 年 12 月 27 日（月）（オンライン公開）

お問い合わせ先

北海道大学電子科学研究所　助教　藤岡正弥（ふじおかまさや）

ＴＥＬ　011-706-9346　ＦＡＸ　011-706-9346　メール　fujioka@es.hokudai.ac.jp

ＵＲＬ　http://nanostructure.es.hokudai.ac.jp/

東北大学金属材料研究所　准教授　森戸春彦（もりとはるひこ）

ＴＥＬ　022-215-2014　ＦＡＸ　022-215-2011　メール　haruhiko.morito.b5@tohoku.ac.jp

茨城大学大学院理工学研究科　准教授　小峰啓史（こみねたかし）

ＴＥＬ　0294-38-5103　ＦＡＸ　0294-38-5103　メール　takashi.komine.nfm@vc.ibaraki.ac.jp

配信元

北海道大学総務企画部広報課（〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目）

ＴＥＬ　011-706-2610　ＦＡＸ　011-706-2092　メール　jp-press@general.hokudai.ac.jp

東北大学金属材料研究所 情報企画室広報班（〒980-8577 仙台市青葉区片平二丁目 1-1）

ＴＥＬ　022-215-2144　ＦＡＸ　022-215-2482　メール　press.imr@grp.tohoku.ac.jp

茨城大学広報室（〒310-8512 茨城県水戸市文京 2-1-1）

ＴＥＬ　029-228-8008　ＦＡＸ　029-228-8019　メール　koho-prg@ml.ibaraki.ac.jp

【参考図】

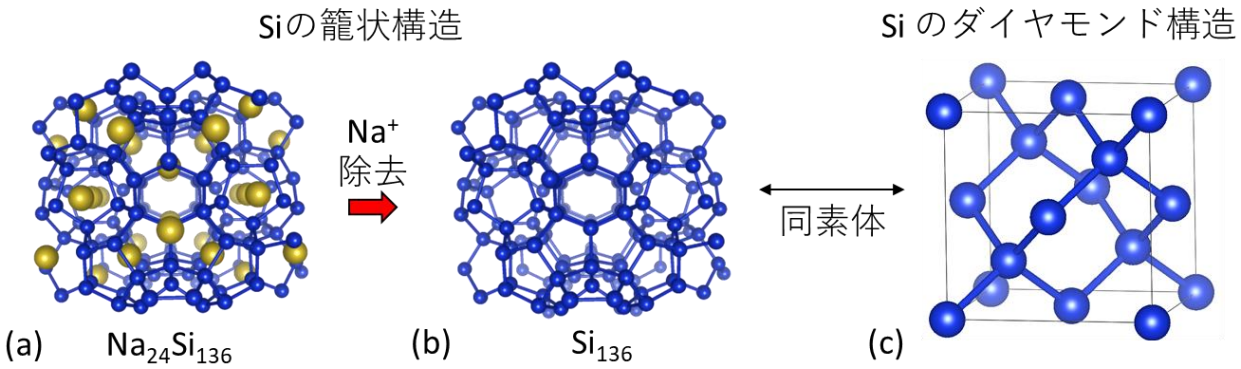


図 1.（a）. Si の籠状構造に Na が内包された $Na_{24}Si_{136}$ の結晶構造。（b）. Si の籠状構造から Na が取り除かれた Si_{136} の結晶構造。（c）. 一般的に知られている Si の結晶構造（ダイヤモンド構造）。

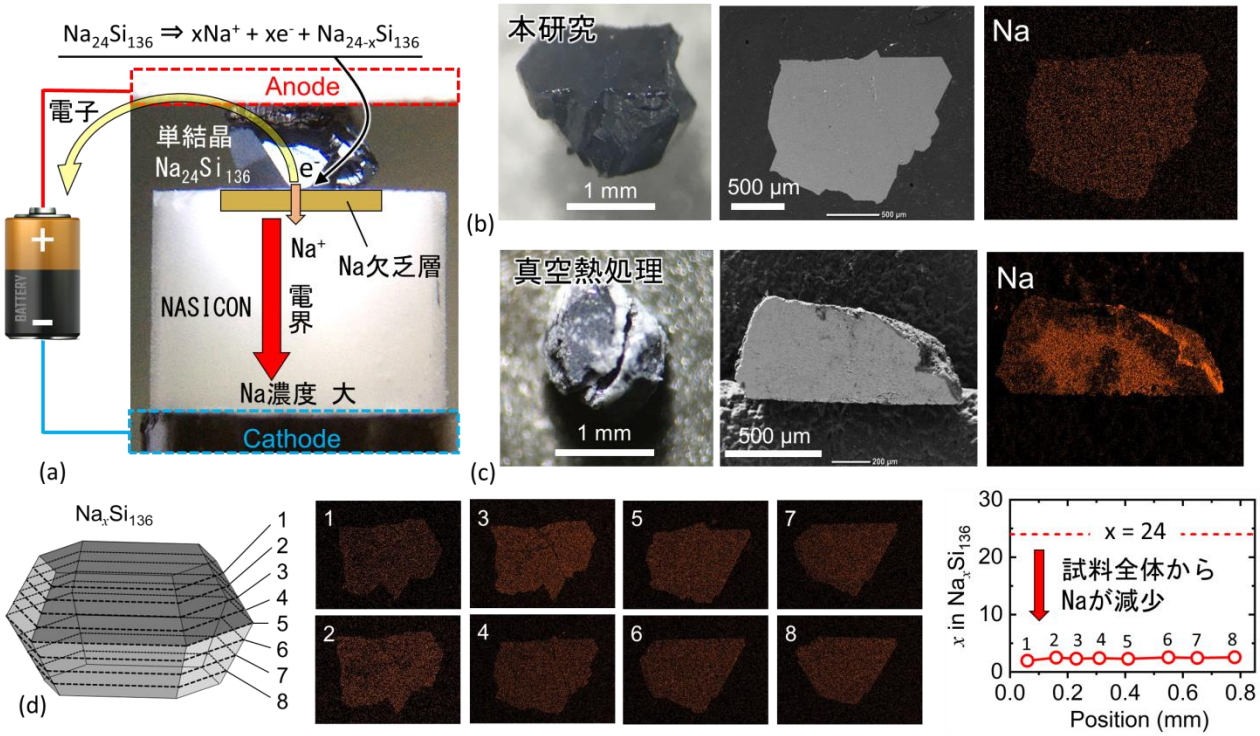


図 2.（a）. $Na_{24}Si_{136}$ から Na を除去するためのメカニズム。印加された電圧により，NASICON 内で Na 濃度に偏りが生じ，$Na_{24}Si_{136}$ との接触面では，Na の欠乏層が形成されます。450°C程度に熱処理すると，Si のケージを壊さずに Na のみが移動可能な状態となり，Na が不足している欠乏層へと自発的に拡散します。Na 欠乏層に到達した Na は，電界によって NASICON の下層へと移動します。（b）. （a）の処理によって得られた試料の外観と断面像，及び Na の濃度分布。（c）. 真空熱処理によって得られた試料の外観と断面像，及び Na の濃度分布。（d）. 単結晶を厚み方向に削り出した際に見られる Na 濃度分布の変化。試料全体に渡って均質に Na が抜けていることが確認された。

【用語解説】

＊1 同素体 … 同一元素から成るが，その原子の配列や結合が異なり，性質が違う単体のこと。

＊2 NASICON 材料 … Na Super Ionic Conductor の略称。高い Na イオン伝導特性を有する固体。