

# 研究課題名

## フラワー状構造窒化インジウムの結晶成長に関する研究

研究代表者名

静岡大学・工学部・坂元尚紀

研究分担者名

静岡大学・工学部・脇谷尚樹

### 1. はじめに

窒化インジウムはバンドギャップエネルギー約 0.7eV の化合物半導体である。赤外光に相当するバンドギャップを利用し、赤外発光・受光素子などへの応用が期待されている物質である。我々はこれまでに、大気圧ハライド CVD 法により Si 基板へフラワー状構造を有する窒化インジウムを作製することに成功している。フラワー状構造は窒化インジウムの単結晶から成り立っているため、結晶格子面を反映した六回対称性を持った構造をしている。フラワー状構造 InN の応用分野は、近赤外光を利用した光通信技術が最適と考えている。応用形態としては発光のみならず、透明基板からの透過光を利用した分光素子としても利用可能と考えている。近赤外光は空気散乱による信号ロスが少なく、かつ人体に無害な光として、室内や屋外での光通信への応用が期待されている。フラワー状構造 InN は InN の結晶構造を反映した六回対称性を有する形状であり、花柱・花弁のなす角度が厳密に一定であるため、指向性の高い発光・分光素子として応用可能であると考えられる。通常、CVD 法による InN 成長では薄膜成長が起こることが一般的であるが、本実験条件においてはフラワー状構造を有する形状に成長が起こる。このことは薄膜とは全く異なる成長様式による結晶核発生・結晶成長が起きていることを意味している。現在は結晶核発生の本質的な原因が明らかになっていないが、これを理解することによりフラワー状構造 InN や柱状構造成長した InN のパターンニングが可能となれば、さらに応用可能性が広がる。将来的なパターンニングの可能性を検討するためにも、本研究提案である結晶成長様式に対する理解は必要不可欠であると考えている。

本研究計画では、TEM を利用した結晶断面の微構造および結晶構造解析等により、フラワー状構造窒化インジウムの結晶成長過程を詳細に検討することを最終的な目的とする。

### 2. 研究経過

初めに TEM を利用した結晶断面を得るために、FIB(Focused Ion Beam)による加工を試みたが、フラワー状構造 InN はイオンビームによるダメージを極めて受けやすく、たちまち形状が変化してしまうために、通常的手法では加工が非常に困難であることが分かった。対応策としてはミリング条件の見直し、FIB 以外の手法による加工や試料表面への保護層のコーティング等の方法を検討中である。

TEM 用断面加工が困難であるため、Si 基板およびサファイア a 面基板を用い、異なる基板上へ成長させ XRD により解析することでフラワー状構造 InN の結晶成長メカニズムの調査を行った。その結果、Si(100) 基板上およびサファイア a 面基板上のいずれにおいてもフラワー状構造を有する InN 微粒子が得られることが分かった。また XRD 極点測定により、フラワー状構造 InN の結晶構造はいずれの基板上でも六方晶 InN であったが、面内配向性が異なり、Si 基板上では無配向であるのに対し、サファイア基板上では六回対称性を有する面内配向性が確認された。この原因は InN との格子整合の違いにあると考えられ、基板上における結晶核からの成長様式にも影響を与えていることが示唆された。このことから、InN の結晶成長には基板との相互作用が大きく影響を与えている可能性が考えられる。特にサファイア a 面基板上における面内配向性の原因は格子マッチングによることが示唆される。現在はこれらの試料について時系列を追った成長過程を XRD により解析中である。

### 3. 研究成果

1. "APHCVD 法により作製されたフラワー状構造 InN の結晶成長に及ぼす基板の影響"坂元尚紀 他、日本セラミックス協会 第 29 回エレクトロセラミックス研究討論会(東京)(2009)
2. "APHCVD 法により作製された柱状/フラワー状 InN 結晶の結晶成長"坂元尚紀 他、2009 年秋季 第 70 回応用物理学会学術講演会(富山)(2009)
3. "Oriented Crystal growth of Flower-like Structured InN on Sapphire Substrate by Halide Chemical Vapor Deposition" N. Sakamoto et al., ICMAT2009&IUMRS-ICA2009(Singapore)(2009)

### 4. まとめ

フラワー状構造 InN の結晶成長機構解明のため、薄片化により TEM を用いた解析を目指していたが、現段階では加工の困難さのために TEM 観察には至っていない。異なる基板上への成長を通じて、サファイア基板上では格子マッチングを強く反映した結晶成長が起きていることが明らかとなった。来年度はミリング条件等の見直しによる試料薄片化と TEM 観察、および時系列を追った詳細な結晶成長機構解明を行いたい。

## 新規機能性複合層状化合物の作製及び構造・物性評価

荻野拓

## 1. はじめに

層状酸化物は銅酸化物高温超伝導体の高い超伝導転移温度や  $\text{LaMnO}_3$  系における巨大磁気抵抗効果など、その構造に由来した特異な物性を示すことが知られる。特に 2008 年に、フルオライト型の酸化物層とニクタイト層が積層した構造を持つ  $\text{REFeAsO}$  ( $\text{RE}$ : 希土類元素)において 50K を超える高い超伝導転移温度 ( $T_c$ ) が報告されており、酸化物層と 15 族・16 族元素層との積層構造を有する層状複合アニオン化合物が注目を集めている。これらの材料系は、複数のアニオンを有することにより特異な構造及び物性を示すと考えられるが、系統的な材料探索が行われておらず、まだ多くの物質開発の余地が残されている。我々は、超伝導や透明導電体としての興味から以前より複合層状化合物の材料探索を行っており、特にペロブスカイト酸化物層とフルオライト型硫化物層を有する層状酸硫化物について多くの新物質を発見している。そこで、これまでの知見を生かし、酸化物層とリン・砒素・硫黄やセレンなどのアニオン層が積層した複合層状化合物について、独自の観点から新規物質を設計し、合成を行うことで従来にない優れた機能性を有する新物質を開発する。これらの系は、酸化物層の構造・導入可能な元素に関してはフルオライト型酸化物層より遥かに多様性に富んでいる。申請者はペロブスカイト型酸化物層を有する酸硫化物研究の過程から、これらの系ではまだ多くの材料探索の余地があることを明らかにしている。そこで本研究では、ペロブスカイト酸化物層を有する層状複合アニオン化合物について新物質を探索し、その固体物性を明らかにした上で、超伝導性や透明導電性など優れた機能性を発現させることを目的として実験を行った。

## 2. 研究経過

我々はこれまでの層状酸硫化物の新物質探索の過程で、複合層状化合物相の生成には合成温度領域における価数安定性及び構造安定性が非常に重要であることを見出している。過去に申請者が発見した  $(\text{Cu}_2\text{S}_2)(\text{Sr}_2\text{CuO}_2)$  は、高温超伝導体の特徴である 2 次元的な  $\text{CuO}_2$  面を持つ物質である。しかし通常の固相反応温度である  $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$  での反応では酸化還元反応が進行して原料が  $\text{SrSO}_4$  と  $\text{Cu}$  に分解し、酸硫化物相は得られない。これは硫黄存在下の高温では  $\text{Cu}$  の +0 価 (金属  $\text{Cu}$ ) が安定なためである。しかし価数安定性を考慮し、微細粉原料を用いて  $400^\circ\text{C}$  程度で固相反応を行うことではじめて、層状酸硫化物を見出している。また層状酸硫化物の既報の物質の軸長・イオン半径等から構造安定性を検討し、酸化物層の厚み  $y$  が薄い場合は硫化物層の母相である  $\text{Cu}_2\text{S}$  の格子定数 ( $\cong \text{Cu}_2\text{S}_2$  層の理論的な  $a$  軸長) により構造が制約されるが、相対的に酸化物層が厚い場合には構造的な自由度が高く様々なカチオンが導入可能であることを見出し、酸化物層に  $\text{Sc}$  や  $\text{Ba}$  などを導入することで新たな物質を発見している。これらの知見から、酸セレン化物・酸リン化物・酸砒化物などについてもスクリーニングしたところ、多くの材料探索の余地が残されていることが分かった。特に酸化物層としてペロブスカイト構造を持つ物質は、酸硫化物・酸砒化物などで一部の物質が知られているもののほとんど材料探索が行われておらず、新物質探索の余地は非常に大きい。そこでこれらの知見を元に、本研究ではペロブスカイト酸化物層を有する層状複合アニオン化合物について精力的に新物質の探索を行った。

## 3. 研究成果

$\text{FeAs}$ ,  $\text{NiAs}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 等の原料粉末をアルゴン雰囲気下のグローブボックス中で仕込み組成の比に混合し、ペレット成形を行った。試料を真空下の石英管に封入し、 $1000^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$  の温度で焼成した。作製した試料の相の同定と格子定数の精密化は粉末 X 線回折 (XRD) により行った。また、合成に成功した新物質に対しては Rietan-2000 を用いて Rietveld 法により構造を精密化した。試料の物性は、SQUID 磁束計による磁化測定、交流四端子法による抵抗率測定などを行い評価した。

まず本系の過去の研究と材料探索の過程から、層状複合アニオン化合物の設計指針を確立した。第 1 に、ペロブスカイト層とアンチフルオライト層のカチオンは、アニオン  $X$  や結晶構造に応じた価数を有する必要がある、特に合成温度領域で目的価数を有している必要がある。またそれぞれのカチオンのイオン半径はペロブスカイト型層の Tolerance factor が  $0.9 \sim 1.0$  の範囲にある組み合わせでなければならず、さらにアンチフルオライト型層との格子整合性も考慮しなければならない。また、酸化物層・アンチフルオライト型層それぞれの元素選択においては、酸塩基反応における HSAB 則と同様の考え方が必要であることが分かった。各々のカチオン・アニオンを酸・塩基に見立てた場合、 $\text{O}$  が硬い塩基、 $X$  が軟らかい塩基に相当するため、硬い酸 (カチオン) ほど酸素との結合を、軟らかい酸ほど  $X$  との結合を形成する傾向があることを見出した。そのため、 $M$  は  $M'$  より "硬い" カチオンでなければならない。本年度は、アンチフルオライト型層として、超伝導体となることが期待できる  $\text{FePn}$  層及び  $\text{NiPn}$  層 ( $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$ ) を持つ物質を中心に新物質探索を行った。上記の指針に基づき系統的な材料探索を行ったことにより、 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$ 、

(Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>)(Sr<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)、(Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>)(Sr<sub>4</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)、(Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>)(Sr<sub>4</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)、(Ni<sub>2</sub>As<sub>2</sub>)(Sr<sub>4</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)の5種類の新物質を発見した[1-3]。発見した新物質はいずれも図1のような結晶構造を持ち、非常に二次元性の高い構造を有していることが特徴である。これら新物質の帯磁率及び抵抗率を測定した結果、(Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>)(Sr<sub>4</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)、(Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>)(Sr<sub>4</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)、(Ni<sub>2</sub>As<sub>2</sub>)(Sr<sub>4</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)の三種の新物質において完全反磁性とゼロ抵抗を確認し、新超伝導体であることを明らかにした。特に(Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>)(Sr<sub>4</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)は超伝導転移温度が17 Kと、常圧でAsを含まない鉄系超伝導体として最も高い転移温度を有していた(図2)。また一連の新物質の構造的特徴を明らかにし、これらの物質が1111系より長いFe-Pn距離を有し、鉄ニクタイト層の構造的完全性が1111系よりも相対的に高いことを明らかにした。鉄系超伝導体では、鉄ニクタイト層の局所構造が超伝導転移温度を決定する重要因子とされており、(Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>)(Sr<sub>4</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)の高い転移温度もこのためと考えられる。またこれら一連の発見を契機として、現在ペロブスカイト酸化物層を有する鉄砒化合物は、非常に多くの研究者が参入する鉄系超伝導体の中でも最も研究の活発な一分野となっている。本系が発見されて10日前後で他グループによる研究も開始され、現在までに37Kの超伝導転移温度を持つ(Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>)(Sr<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)などいくつかの物質が他のグループにより報告されている。申請者らはこの(Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>)(Sr<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)についても超伝導転移温度が高圧下で46 Kまで上昇することを明らかにしており[4]この系は鉄系超伝導体の中でも二番目に高い超伝導転移を有する化合物群となっている。

#### 4. まとめ

新しい機能性材料としてペロブスカイト酸化物層を有する層状複合アニオン化合物に着目し、その中で特にFePn層及びNiPn層を持つ化合物を探索した。系統的な材料探索の結果、常圧でAsを含まない鉄系超伝導体として最も高い転移温度を有する(Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>)(Sr<sub>4</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)を初め、5種類の化合物を発見した。またこれらの化合物の構造的特徴を明らかにした。現在はFeAs層を有する新物質へのキャリアドーピングによる超伝導の発現、発見した超伝導体群のT<sub>c</sub>の向上、さらなる新物質の探索などを進めている。

- [1] H. Ogino, Y. Matsumura, Y. Katsura, K. Ushiyama, S. Horii, K. Kishio and J. Shimoyama, *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 075008. (SUST Highlights of 2009)
- [2] H. Ogino, Y. Matsumura, Y. Katsura, K. Ushiyama, S. Horii, K. Kishio and J. Shimoyama, *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 085001. (SUST Highlights of 2009)
- [3] Y. Matsumura, H. Ogino, Y. Katsura, S. Horii, K. Kishio and J. Shimoyama, *Appl. Phys. Express* **2** (2009) 063007
- [4] H. Kotegawa, T. Kawazoe, H. Tou, K. Murata, H. Ogino, K. Kishio and J. Shimoyama, *J. Phys. Soc. Jpn* **78** (2009) 123707.

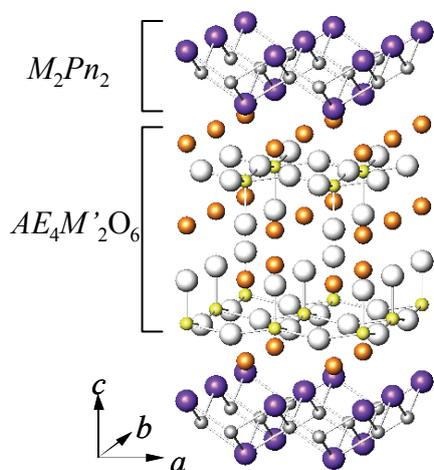


図1 (M<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>)(Sr<sub>4</sub>M<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)の結晶構造

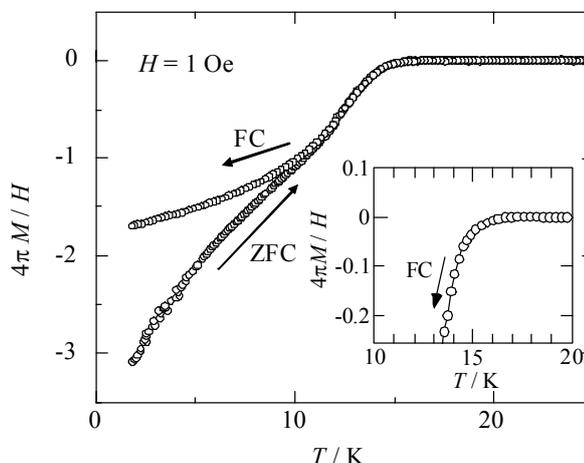


図2 (Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>)(Sr<sub>4</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)の磁化率の温度依存性