

## 研究課題名

カーボンナノ構造の電顕内通電加熱による構造変化その場観察

研究代表者名

高知工科大学・環境理工学群・河野日出夫

研究分担者名

大阪大学・大学院理学研究科・増田悠介

### 1. はじめに

平均的な物理量ではなく、個々のナノ構造においてどのような物性が出現するのか、またどのような現象が起こりえるのか、そしてそれらはその構造とどう関連するのかという問題は、近年ますます重要視されている。しかし、対象物が極微である為に、こうした問題に取り組みそして解明していくことは、非常に困難である。東北大学金属材料研究所には、透過型電子顕微鏡内において、観察対象の電氣的及び光学的特性を評価する為の設備がある。この装置を有効に活用すれば、私達が作製する各種ナノ構造の構造と性質の関係を、その個々において明かにしていくことが可能である。本研究課題では、各種カーボンナノ構造(カーボンナノチューブが潰れてできたカーボンナノリボン、カーボンナノ四面体、カーボンナノチューブ)の通電加熱の透過型電子顕微鏡その場観察を目指した。

### 2. 研究経過

研究分担者の所属機関である大阪大学理学研究科において、シリコン基板を用いた鉄ナノ粒子触媒化学気相堆積法によりナノチューブ、ナノリボン、ナノ四面体を生成した。これらを透過型電子顕微鏡内で動作するマイクロマニピュレーター付きの試料ホルダーにマウントし、個々のカーボンナノ構造にプローブを接触させ電圧を印加することによって電流を流し、ジュール加熱を行った。特に各種カーボンナノ構造を曲げた状態でのジュール加熱を行ない、どこでどのように破断するのかを調べた。

### 3. 研究成果

カーボンナノリボン/ナノ四面体/ナノリボンの複合構造をマイクロマニピュレーターで曲げた場合、その構造から容易に予想されるように、主にナノリボン/ナノ四面体の接続部分で急峻な折れ曲りが生じた。さらに電圧を印加しジュール加熱したところ、この接続部で破断が生じた。一方、単純な多層カーボンナノチューブで同様の実験を行なった場合、ジュール加熱による破断は、曲がりとは無関係な箇所が生じた。

### 4. まとめ

現在、上記研究成果に関する論文を準備中である。今後はこれまでの研究成果を踏まえ、破断時の挙動の違いの原因を明かにしていきたい。また、熱的安定性の層数依存性、サイズ依存性にも着目していく予定である。

## 研究課題名 磁気強誘電体 $\text{NdCrTiO}_5$ の元素置換効果

研究代表者名  
名古屋大学・理学研究科・寺崎一郎

研究分担者名  
名古屋大学・理学研究科・岡崎竜二、郡 俊輔、山本貴史  
明治大学・理工学部・安井幸夫

### 1. はじめに

磁気秩序と誘電秩序が共存する物質、いわゆるマルチフェロイック物質は、国内国外で精力的に研究されている。その多くは、Mn や Fe の古典スピンのらせん型磁気秩序に由来する誘電分極を伴う物質である。

本研究対象の酸化物  $\text{NdCrTiO}_5$  は、Nd, Ti, Cr が結晶学的に別のサイトを占有した層状構造をもつ。この物質の磁気誘電性は 70 年代に発見されて以来、ごく最近の 2、3 報しかない。その起源については、単純な電気磁気効果によるという考え方とマルチフェロイック物質としての誘電秩序から来るという考え方があり、現在コンセンサスは得られていない。本研究では、Nd サイトおよび Cr サイトを部分置換した多結晶試料を用いて低温電子物性学研究部門にて低温強磁場下での誘電率、分極の精密測定と解析を行った。

### 2. 研究経過

名古屋大学の PPMS 上に構築した誘電特性測定システムで 7 T までの分極と誘電率を測定した後に、低温電子物性学研究部門にて 15 T までの分極および誘電率を測定した。

### 3. 研究成果

図 1 に  $\text{NdCrTiO}_5$ 、および Nd サイト部分置換試料  $\text{Nd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{CrTiO}_5$ 、Cr サイト部分置換試料  $\text{NdCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{TiO}_5$  の 7 T 以上の誘電率の温度依存性を示す。ここでは示していないが、誘電率のピークは 7 T までは磁場の増大にしたがって系統的に増大した。ところがすべての試料で 9 T 以上ではピーク温度が顕著に低下し、その幅も広がっていることがわかる。特に  $\text{NdCrTiO}_5$  の 11 T のデータで 8 K 付近にステップ状の異常が見られ、新しい磁気誘起相が生じていると考えられる。その異常を示す温度は磁場とともに高温側にシフトし、15 T では低温部分のステップと高温にあったピークが重なっているように見える。

Nd サイト置換試料の振る舞いは概ね母物質と似ている(ただしピークの高さは顕著に低い)のに対して、Cr サイト置換試料では、誘電率のピークは 7 T で幅が顕著に広く、磁場が増大するにつれて特徴のない誘電率が得られている。例えば  $\text{NdCrTiO}_5$  の 13 T のデータと、 $\text{NdCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{TiO}_5$  の 11 T のデータはよく似た温度依存性を示している。誘電ピークの消失を反強磁性秩序の消失と考えると、これは Cr サイト置換で臨界磁場が低下したように見える。

### 4. まとめ

元素置換試料の強磁場誘電率の測定から、この系が 11 T 以上の磁場で別の誘電異常が生じることを見出した。これはこの系の磁場誘起相転移を示唆しており、この系が単純な電気磁気物質でないことを示している。また Cr 置換試料の方が Nd 置換試料よりも著しく磁気転移を抑制していることが示唆される。

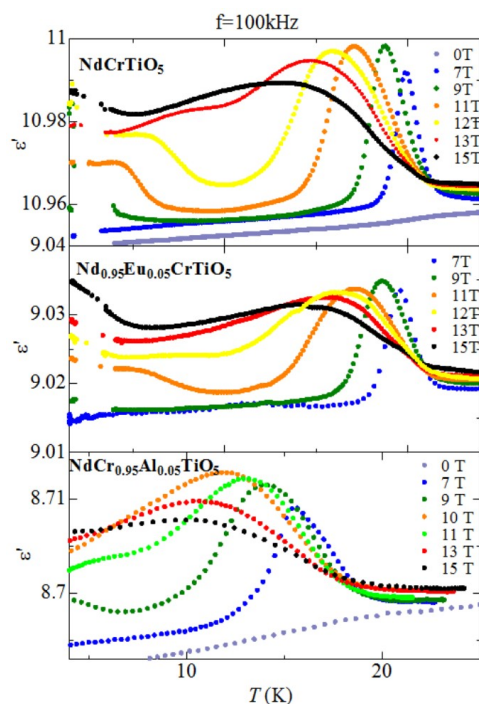


図 1  $\text{NdCrTiO}_5$ 、および Nd サイト、Cr サイトの部分置換試料の強磁場誘電率。

## 研究課題名 窒化物半導体の光学的並びに電気的特性評価

研究代表者名

弘前大学・大学院理工学研究科・岡本 浩

研究分担者名

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・播磨 弘、蓮池紀幸、岡田行彦  
千葉大学・大学院理工学研究科・石谷 善博、馬 蓓

### 1. はじめに

窒化物半導体(GaN, AlN, InN)とその混晶は光・電子デバイスへの応用が進んでいるが、低欠陥の結晶成長が未だ難しく、基礎的性質にも未解明な点が多い。この傾向が特に顕著な InN や高 In 組成の混晶は通信用半導体レーザや太陽電池などの応用が期待されているにも関わらず成長技術の確立と物性の解明が後れている。また、最も実用化が進んでいる GaN に関しても N 極性の良好な表面や低抵抗の p 型結晶を得ることが難しいという問題がある。

また、窒化物半導体の成長においては新たな基板材料の探索もまたホットな研究テーマとなっている。ScAlMgO<sub>4</sub>単結晶 (SCAM 結晶) は GaN 系材料と極めて良好な格子整合性を持つ結晶で、GaN との格子不整合は 1.8% と非常に小さく、今後の GaN 系結晶の結晶成長用基板として大いに期待されている。また一方、SCAM 結晶には強い劈開性があり、その劈開面はすでにエピレディの状態であるため、特別な研磨加工等が不要になるという特徴がある。

本研究では東北大金研の松岡研究室と密接な連携のもとに、試料の結晶性等について光学的特性と電気的特性の両面から詳細な評価を行い、結晶成長法の確立に資することを目的としている。具体的には、弘前大学グループにおいては主に松岡研究室で作製された N 極性と Ga 極性の GaN の電気的特性評価、京都工芸繊維大学グループにおいてはラマン散乱分光を中心とする同 GaN、InGaN 混晶、および SCAM 結晶の評価、千葉大学グループでは赤外分光およびフォトルミネッセンスを中心とした光学的評価を行っている。

### 2. 研究経過

弘前大学グループにおいては松岡研究室で作製された p 型 GaN の DLTS (deep level transient spectroscopy) 評価を進めた。今年度は新たに紫外光励起による光電流 DLTS (別名 MCTS; Minority Carrier Transient Spectroscopy) 装置を構築した。さらにこの装置を用い、ショットキー電極を形成した p 型 Ga 試料において少数キャリアトラップの評価を試みた。

京都工芸繊維大学グループでは、GaN と極めて良好な格子整合性を示す ScAlMgO<sub>4</sub>単結晶基板 (SCAM 基板) のラマン散乱評価を行った。SCAM 結晶は空間群 D<sup>5</sup><sub>3d</sub> で表される菱面体構造を持つ結晶であり、群論解析から A<sub>1g</sub>, E<sub>g</sub>, A<sub>2u</sub>, E<sub>u</sub> モードが存在する。この中で、A<sub>2u</sub> と E<sub>u</sub> モードは赤外活性モードであるため、A<sub>1g</sub> と E<sub>g</sub> モードがラマン活性である。また、A<sub>1g</sub> と E<sub>g</sub> モードは偏光特性を示すことから、ラマンスペクトルを偏光解析することで、得られたフォノン信号のそれぞれのモード帰属を同定することが可能である。ただし、SCAM 結晶では Al と Mg がランダムに置換するため、それぞれのモードの本数を推測することは極めて困難であるため、実際にラマン散乱分光測定を行い、それぞれのフォノン信号の同定を行った。

千葉大学グループでは、InN の発光デバイスへの応用を目的として、非輻射再結合過程の解明を目指した。フォノン相互作用が結晶欠陥などをとおして最終的に発光効率にどのように影響を及ぼすかを明らかにするため、GaN の励起子評価を行った。

### 3. 研究成果

弘前大学グループの検討においては、前年度構築した電流 DLTS 評価装置によって p 型 GaN 中の多数キャリアトラップの評価が可能となり、今年度新たに構築した光電流 DLTS (MCTS) 評価装置により、同じ試料を用いて少数キャリアトラップの評価を行うことが可能となった。測定の結果、同試料において複数の少数キャリアトラップが観察され、本評価装置の有効性が確認できた。

京都工芸繊維大学グループの主要な成果は以下の通りである。実際のラマンスペクトルには、現在のところ 12 本のフォノン信号が観測されている。それらの偏光特性から、E<sub>g</sub> モード(221, 311, 362, 418, 535, 755 cm<sup>-1</sup>)と A<sub>1g</sub> モード(199, 327, 535, 600, 755, 835 cm<sup>-1</sup>)に分類された。また 221 cm<sup>-1</sup>(E<sub>g</sub>), 418 cm<sup>-1</sup>(E<sub>g</sub>)はその振動数から Sc-O ボンドの振動に起因するものと解釈された。残りのフォノン信号については未解明であり、今後追求していく。

千葉大グループでは、InN で発光強度の減少および残留電子密度の増加に伴うフォノン拡散の減少と LA

フォノン散乱速度の増加が観測された。この結果を基に、更に GaN において、励起強度に依存するフォノン発生量の違いに対する励起子ダイナミクスの変化を理論、計算の両面から検討した。その結果、フォノン量の増加に対して、これは結晶温度の変化は無視できる程度でも励起子の解離方向への流れが強くなり、パルス励起では励起条件により全く異なった空間的エネルギー散逸の過程となることが分かった。計算では不純物が空間的フォノン密度の時間変化に大きな影響を及ぼすことが分かった。

#### 4. ま と め

N 極性と Ga 極性の p 型 GaN の電気的特性評価に関しては電流 DLTS による多数キャリアトラップ評価に加え、光電流 DLTS (MCTS) 評価装置を構築することにより少数キャリアトラップの評価が可能になった。

ラマン散乱評価については、SCAM 結晶のフォノン信号の解析を行い、得られたフォノン信号のモード帰属を明らかにした。また一部のフォノン信号については振動に寄与する原子の同定が可能であった。現段階では未分類のフォノン信号が多く、引き続き SCAM 結晶についてもラマンスペクトルの収集し、SCAM 結晶のフォノン構造の確立を目指す。

InN の光学的特性評価に関しては LA フォノンを含めたキャリア-フォノン相互作用を解析することが重要であることが分かった。また GaN、InN 両結晶で、空間的フォノン密度により発光ダイナミクスが大きく影響を受けることが分かった。

以上の通り、窒化物半導体とその混晶 (GaN、InGaN、InN)、並びにその基板材料に関する電気的特性並びに光学的特性の評価を行い、各種の知見が得られた。今後、結晶成長条件と各種の特性の関連の解明、並びに基板材料の検討を進めることにより、さらなる高品質結晶を得るための知見が得られるとともに、これまでに未知の物性の解明が進むことが期待される。

## 研究課題名

配位子場制御による新規オージェーフリー発光物質の開発

## 研究代表者名

山形大学・理学部・北浦 守

## 研究分担者名

山形大学・理学部・石井 忍, 大西彰正

近畿大学・理工学部・田中仙君

名古屋大学・大学院工学研究科・渡邊真太

東北大学・金属材料研究所・山路晃広, 黒澤俊介, 吉川 彰

## 1. はじめに

多くの化合物では、価電子帯励起によって価電子正孔と伝導電子の再結合が起こって発光が生ずる。内殻励起の場合には、内殻正孔と価電子の再結合確率が価電子励起に転換され、いわゆるオージェー電子放出が起こる。この過程は固体の光励起状態で起こる無輻射失活の主要なプロセスであり、最近では高密度励起された半導体の光励起キャリアのダイナミクスに影響を及ぼすことが明らかにされている。一方、電子構造がある条件を満たす化合物では、オージェー電子放出が抑制され、光励起エネルギーが発光として放出される。この特徴的な発光はオージェーフリー発光と呼ばれ、内殻正孔と価電子との再結合により生ずる。その発光寿命は数ナノ秒と極めて短いためシンチレーターへの応用が期待されてきたが、その発光バンドが深紫外域に現れることから検出器の感度特性とのマッチングが悪く実用的ではなかった。この問題を克服するために、本研究では、電子軌道エネルギーおよび配位子場を最適化制御したオージェーフリー発光物質を新たに開発し、その実用化を様々な観点から検討する。

## 2. 研究経過

この数年来、山形大学では新型オージェーフリー発光物質を探索してきた。その過程では、 $A_2ZnCl_4$  ( $A=K, Rb$ )においてCl 3p 軌道からZn 3d 軌道への電子遷移による全く新しいタイプのオージェーフリー発光を見出してきた。この研究において、我々はさらにオージェーフリー発光のスペクトル域、形状、発光寿命を制御する可能性を調べるために、配位子場理論に基づいて $AZnF_3$  ( $A=Na, K, Rb$ )を選定し、これらの電子構造がオージェーフリー発光を示す条件を満たすかどうかを、反射スペクトル・X線光電子分光(XPS)スペクトルの分光実験とDV-X $\alpha$ 法による理論計算から検討した。

実験では、真空紫外域での光学スペクトル(吸収スペクトルと反射率スペクトル)、XPSスペクトルを測定した。これらの測定から、電子構造を決定し、オージェーフリー発光を生ずる条件を満たすかどうかを調べた。条件を満たす試料について、真空紫外線で励起の下で可視から真空紫外域において発光スペクトル測定を行い、オージェーフリー発光の観測を行った。

## 3. 研究成果

$AZnF_3$  ( $A=Na, K, Rn$ )結晶の反射スペクトルには、 $n=1$  および  $n=2$  の励起子による反射ピークが観測された。これらのピークエネルギーを使ってバンドギャップエネルギーを見積もると、10.8 eV ( $NaZnF_3$  と  $KZnF_3$ )、10.5 eV ( $RbZnF_3$ )であった。アルカリが変わってもバンドギャップエネルギーにはあまり変化がないことから、励起子遷移はF 2p 軌道からZn 4s 軌道への電子遷移に帰属できると考えられる。一方、XPSスペクトルには、最外内殻軌道に由来する光電子放出ピークが25 eV ( $NaZnF_3$ )、12 eV ( $KZnF_3$ )、9eV ( $RbZnF_3$ )に現れた。これらピークの立ち上がり位置が最外内殻帯頂上と価電子帯頂上のエネルギー差に対応し、その値は22 eV ( $NaZnF_3$ )、10.5eV ( $KZnF_3$ )、7.7eV ( $RbZnF_3$ )と見積もられた。一般に、最外内殻帯頂上と価電子帯頂上のエネルギー差がバンドギャップエネルギーよりも小さい場合に、オージェーフリー発光が観測される。この条件を満たすは $KZnF_3$ であり、この物質においてオージェーフリー発光が観測される可能性がある。 $KZnF_3$ の場合、最外内殻帯頂上から伝導帯底部への電子遷移は21.3eVの光励起で生じると期待される。しかし、 $KZnF_3$ を8 Kに冷やして22.1 eVの真空紫外光で励起したところ、オージェーフリー発光は観測されなかった。条件を満たしながら何故オージェーフリー発光が観測されないのか、その原因として結晶育成時に避けられない不純物混入から生じた吸収が考えられるが、現時点において詳しくは分からない。

## 4. まとめ

$AZnF_3$  ( $A=Na, K, Rn$ )結晶の電子構造を実験と計算の両面から調べた。 $KZnF_3$ においてオージェーフリー発光が観測される可能性を指摘した。しかし、その発光スペクトルには、オージェーフリー発光が観測されることはなかった。今後、結晶の品質を向上させれば、オージェーフリー発光が観測されると期待される。