

「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」
平成 23 年度採択研究代表者

H27 年度
実績報告書

長谷川 哲也

東京大学大学院理学系研究科
教授

軽元素を活用した機能性電子材料の創出

§ 1. 研究実施体制

(1)「薄膜合成」グループ(東京大学)

①研究代表者:長谷川 哲也 (東京大学大学院理学系研究科、教授)

② 研究項目

・軽元素を含んだ機能性薄膜の理論計算とエピタキシャル薄膜合成

(2)「デバイス作製」グループ(北海道大学)

① 主たる共同研究者:島田 敏宏 (北海道大学大学院工学研究院、教授)

② 研究項目

・軽元素を含んだ機能性薄膜の有機デバイスへの展開

(3)「プロセス開発」グループ(神奈川科学技術アカデミー)

①主たる共同研究者:中尾 祥一郎 (神奈川科学技術アカデミー・イノベーションセンター、常勤研究員)

② 研究項目

・軽元素を含んだ機能性薄膜の実用合成プロセスの開発

(4)「新物質合成グループ」グループ(東北大学)

① 主たる共同研究者:福村 知昭 (東北大学大学院理学研究科、教授)

② 研究項目

・異常原子価酸化物機能性材料の合成と物性開拓

§ 2. 研究実施の概要

Nb:SrTiO₃ 基板と完全に格子整合した Ca_{0.5}Sr_{0.5}TaO₂N 薄膜を合成し、明瞭な強誘電シグナルを観測した。この強誘電性と局所的な酸素/窒素配列との関係を明らかにするため、X線線二色性スペクトルを測定し、理論計算と詳細に比較した。その結果として、Ta *t*_{2g} 軌道の分裂から trans 配置が確かに生成していることを確認した。また、Ta *t*_{2g} 軌道の分裂は金属錯体と同様に分子軌道の考え方で解釈でき、同様の手法が他の酸窒化物や酸フッ化物のアニオン配列評価にも適用可能なことが示唆された。これまで、複数のアニオンを含む薄膜の構造評価には有効な手法が存在しなかったが、本成果は、複合アニオン物質の研究に大きなブレイクスルーを与えるものである。

光学特性を制御した透明導電体として TaON-TiO₂ 系が有望であることを示してきたが、キャリア量が十分ではないという問題があった。そこで、ソフト化学的な手法による Li 挿入と、それに伴うキャリアドープを試みた。TaON 薄膜を *n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液へ浸漬したところ、従来法よりも一桁高い 10²⁰ cm⁻³ 台のキャリア濃度を達成した。この結果は、TaON-TiO₂ 系においてキャリア濃度を広範囲で制御できることを示している。

薄膜試料中に軽元素をより簡便に導入する方法としてトポタクティック法についても検討した。CaH₂ を水素源とし、種々のペロブスカイト型遷移金属酸化物への水素導入を試みたところ、水素の 1 元配列や、2 次元配列、異なる結晶構造への変化など、遷移金属に応じて反応生成物は大きく変化した。一方、PVDF によるフッ素導入反応では、フッ素の局所配列構造が不明という問題があったが、Fe 系ペロブスカイトをモデル物質とし、第一原理計算を併用することで、フッ素の cis 配列や-O-Fe-O-結合の曲りなど、局所構造を詳細に解析できた[論文 1]。また、ペロブスカイトに PVDF によるフッ化反応を施すことで、金属が配列したフッ化物の合成にも成功した。

異常原子価物質の開発にも注力した。一般に、希土類酸化物は R₂O₃ (R: 希土類元素) という化学式で表され、3 価の希土類イオンは不対電子をもたないため、透明な絶縁体である。ところが、イットリウム酸化物の薄膜をパルスレーザー堆積法で作製する際に、試料の酸化をできるだけ避けるよう強い還元条件を用いた結果、2 価のイットリウムイオンをもつ YO 薄膜を合成することに成功した。これまで気相の YO のみ報告されていたが、本研究では岩塩構造の YO を合成することができた。イットリウムイオンは 1 個の 4d 電子をもつため、Y₂O₃ と異なり、不透明で電気伝導性を示す。その電気伝導性は、通常の酸化物半導体と同様に、酸素欠損量により制御可能である[論文 2]。

磁性体ナノワイヤは大きいアスペクト比を持つため、異方性磁気抵抗効果等の新しい物性の発現が期待されている。北大グループでは、溶液合成した酸化鉄ナノ粒子を触媒とし、FeCl₂ を原料とする熱CVDを行うことにより、純鉄の単結晶ナノワイヤを合成した[論文3]。また、ナノワイヤ1本を操作する技術を開発し、電極上に固定して4端子電気特性を測定することができるようになった。同ナノワイヤは、バルク純Fe、Fe-Ni合金に比べて電気伝導性は低い、温度係数が大きい。これは表面散乱の影響であると考えられる。今後は、表面からの酸化や窒化を試み、中心部に残るFe細線の磁気伝導度の測定を行う。

平成 27 年度の代表的な原著論文

- 1) T. Katayama, A. Chikamatsu, H. Kamisaka, H. Kumigashira and T. Hasegawa, “Experimental and theoretical investigation of electronic structure of $\text{SrFeO}_{3-x}\text{F}_x$ epitaxial thin films prepared via topotactic reaction”, *App. Phys. Express*, 9, 025801 (2016).
- 2) Kenichi. Kaminaga, Ryosuke Sei, Kouichi Hayashi, Naohisa Happo, Hiroo Tajiri, Daichi Oka, Tomoteru Fukumura, Tetsuya Hasegawa, “Synthesis of solid phase yttrium monoxide: an oxide semiconductor with tunable electrical conduction”, *Appl. Phys. Lett.*, 122102 (2016).
- 3) A. Kawahito, T. Endo, T. Yanase, T. Nagahama, T. Shimada, "Fabrication of Fe nanowires on yttrium stabilized zirconia single crystal substrates by thermal CVD methods", *J. Appl. Phys.* 117, 17D506 (2015).