

「量子効果等の物理現象」  
平成 8 年度採択研究代表者

山中 昭司

(広島大学工学部 教授)

## 「ナノ物質空間の創製と物理・化学修飾による物性制御」

### 1. 研究実施の概要

物性物理学の飛躍的な進展は新物質の発見によりもたらされると言うて過言でない。しかし、その新物質の理解には、単に特異的な新物質が合成されるだけでは不十分で、想定し得るパラメーターが連続的に変えられる物質群が用意されることが重要であり、基本的な結晶構造や化学的な環境を変化させることなく、物理量を独立して変化できることが望ましい。例えば、物性制御に必要なキャリアー（電子と正孔）を大量に導入しても結晶構造の骨組みが保持され、イオン化ドナーやアクセプターが不純物散乱体として働かないことが理想である。このような系の実現にはナノスケールの空間（空隙）を有する物質を探索し、設計・合成することが有効な戦略目標であると考え。本研究は、新規な物性を有する新物質の開拓を、このようなナノ空間を有する物質の創製から出発し、結晶構造内部からの化学修飾および物理修飾を通じて、物性制御の可能性を探索する。新しい高温超伝導体および興味ある量子効果、超高速スイッチング現象の出現が期待できる。

物質創製グループは、かご状のシリコンナノネットワークを有する新規シリコンクラスレート化合物を種々合成し、構造を決定すると共に、物性測定を行った。本プロジェクトで新たに開発した電子ドープ層状窒化物高温超伝導体について、アルカリ金属と溶媒分子のコインターカレーションによる層間距離の拡大と超伝導物性について、詳しく調べた。層状結晶の構造設計と物性制御を目的に、超高真空蒸着装置を用いて、層状窒化物人工格子の設計と合成を行った。

光物性グループのうち、実験サブグループでは、低次元物質に外部から光を照射することで、その物性を制御する実験を行った。まず、量子井戸の励起子コヒーレンスが、近接した領域の高密度励起子によって小さくなることを、励起子発光寿命をプローブとして示した。また、巨大な励起子効果を有する半導体薄膜の超高速ポンププローブ分光を行い、励起子吸収が瞬時に(レーザパルス幅以内で)飽和とブルーシフトを示し、数psで回復することを見いだした。さらに、石英基板上の数百ナノメートルの周期構造に光と強く相互作用する半導体薄膜をつけることによって、光定在波と励起子の強結合状態（ポラリトニック結晶）を実現し、その光学的性質を調

べた。共鳴条件下では励起子発光が超高速になることを予想して測定を行ったが、期待に反して若干寿命が長くなることがわかった。理論サブグループは縮退半導体、金属をも含めた多体系をボーズ粒子の描像で記述する理論を組み立てている。

## 2. 研究実施内容

### 物質創製グループ

#### ( i ) 新規シリコンおよびゲルマニウムクラスレート化合物の合成

先に、バリウムを内包するタイプ型シリコンクラスレート化合物を合成し、その $sp^3$ ネットワークが超伝導を示すことを報告した。また、高圧合成により、バリウム原子だけを内包するシリコンクラスレート化合物バルク体の合成に成功し、 $T_c = 8.0$  Kの高い超伝導転移温度を有することを示した。さらに、三元系クラスレート化合物 $Ba_8T_xSi_{146-x}$  ( $T = Ag, Au, Ni, Cu; 0 < x < 6$ ) を高圧合成し、遷移金属 $T$ がシリコン $sp^3$ ネットワークに置換固溶することにより、超伝導が消失することを示した。本年度はゲルマニウムについてZintl相-クラスレート化合物中間体の研究を行い、組成 $Ba_{24}Ge_{100}$ の新規クラスレート構造が存在することを、単結晶構造解析から明らかにした。これと同形のシリコンクラスレート化合物 $Ba_{24}Si_{100}$ は高圧合成によって得られることを見出し、生成条件を明らかにした。さらに、高圧を利用して、ヨウ素を内包するシリコンクラスレート化合物 $I_{8-x}Si_{146-y}$ の合成に成功した。これまで知られているシリコンクラスレート化合物はすべて、電子のドナーが内包された $n$ 型構造であるが、電子受容体のハロゲン原子を導入することにより、 $p$ 型クラスレートが得られることは注目される。2種類のドーピングにより、クラスレート化合物の多様な物性制御が可能になると期待される。

#### ( ii ) 層状窒化物への電子ドーブと超伝導

リチウムのインターカレーションにより電子ドーブした層状結晶 $b$ -HfNClの高温超伝導 ( $T_c = 25.5$  K) の発見に関連して研究を進めた。 $b$ -MNX ( $M = Hf, Zr; X = Cl, Br, I$ ) の高圧合成を行い、すべての $b$ 型層状結晶は電子ドーブにより超伝導を示すことを明らかにした。 $T_c$ は主として、窒化物層の種類により決まり、ハロゲン置換の効果は少ないことを示した。ドーブ量による影響も少ない。ミュオンスピン緩和法により、磁場侵入長を測定し、二次元フェルミ温度 $TF_{2d}$ と $T_c$ の関係を検討した。その結果、 $YBa_2Cu_3O_7$ および(BEDT-TTF)系有機超伝導体とよく似た挙動を示すエキゾチック系超伝導体であることが明らかになった。この点でも、HfNCl超伝導体は新規層状高温超伝導体として分類することが適切であると考えられる。構造と合成法、超伝導、バンド構造、関連化合物について、研究を総説としてまとめた。引き続き、超伝導の異方性について、研究を進めている。層間に溶媒分子 (THF) がコインターカレーションしない

$\text{Na}_x\text{HfNCl}$ を合成し、炭酸プロピレン (PC) をあとからインターカレーションさせ、層間を22Åに大きく拡大させた。溶媒を含まない化合物の $T_c$ は約22Kであるが、PCをコインターカレーションすることにより、 $T_c$ は $\text{Li}_{0.48}(\text{THF})_y\text{HfNCl}$ で得られた25.5Kに増加することを見出した。層間の拡がり (二次元性) が $T_c$ におよぼす影響について、検討した。

(iii) アルカリ金属をドーブした $\text{C}_{60}$ ポリマーの高圧合成

常温常圧でfcc構造をとる固体 $\text{C}_{60}$ は高温高圧処理により、 $\text{C}_{60}$ 分子間に[2+2]付加環化反応が誘起され、 $\text{C}_{60}$ ポリマーを生成する。処理条件に応じて、fccの[110]方向に重合した斜方晶 (Orth) 1Dポリマーや、(001) 面内で重合した正方晶 (T) 2Dポリマー、あるいは(111) 面内で重合した三方晶 (3R) 2Dポリマーを生成する。これらのポリマーにアルカリ金属をインターカレートすることによって機能化を計ることが考えられるが、高温でのインターカレーション反応の場合には、モノマーに分解してしまう。この研究では、アルカリ金属と $\text{C}_{60}$ の高温高圧処理を様々な組成に対して行うことにより、アルカリ金属をドーブした種々の新しい $\text{C}_{60}$ ポリマーの合成を行った。 $\text{C}_{60}$ とアルカリ金属アジ化物 $\text{AN}_3$  (A = Li, Na, K, Rb) の粉末を原料に用い、真空中での加熱によりアジ化物を分解した後、5 GPa, 300 で1時間高温高圧処理を行った。アルカリ金属の種類や量を変えながら高温高圧処理を行うことによって、アルカリ金属のドーピングのみならず、1次元から3次元のネットワークをもつ $\text{C}_{60}$ ポリマーができることがわかった。

(iv) シリコンナノネットワーク薄膜の合成

Si (111) およびSi (100) 基板に、Ca, Srを真空蒸着し、種々の条件で反応させ、Zintl相ジシリサイド薄膜のエピタキシャル生成を試みた。Zintl相ジシリサイド $\text{MSi}_2$ ではシリコンと組み合わせる電気陽性元素Mの原子サイズによって、シリコンは興味あるネットワークを作ることが知られている。Si (100) 基板にSrを蒸着して反応させると、高圧相 (4GPa, 1000 で得られる) の正方晶 $\text{SrSi}_2$ がc軸配向してエピタキシャル成長することが分かった。また、Si (111) 基板には、高圧相 $\text{BaSi}_2$ と同形の層状シリコンネットワークを有する新規Zintl相が得られた。Si (111) 基板とCaとの反応では、層状結晶 $\text{CaSi}_2$ が同様にエピタキシャル成長することが分かった。 $\text{CaSi}_2$ では、Si (111) 面の層間にCa原子層がインターカレーションした構造をとっており、面内でのミスフィットは1.8%であり、このため、エピタキシャルは無理なく行われると考えられる。引き続き、これらのエピタキシャル薄膜の物性研究と、化学修飾により、新規シリコンネットワークを誘導する。

#### (v) 遷移金属窒化物薄膜・人工格子の合成と化学修飾

本研究チームが見いだした、層状窒化物 $b\text{-Li}_x\text{HfNCl}$ 超伝導体 ( $T_c = 25.5 \text{ K}$ ) は、HfとNが二重の原子層を形成し、その間にClイオンが挿入された構造をしている。岩塩型化合物HfNも超伝導を示すが、その $T_c$ は $8.8 \text{ K}$ であり、 $b\text{-Li}_x\text{HfNCl}$ のほうがはるかに高い。我々は、 $b\text{-Li}_x\text{HfNCl}$ の層状構造すなわち原子レベルでの2次元構造が、高い $T_c$ と関連している可能性に注目している。銅酸化物超伝導体も $\text{CuO}_2$ 面を基本とする層状構造となっており、層状窒化物と銅酸化物超伝導体は、どちらも2次元伝導面への"filling control"化合物とみなせる。

本研究は、 $b\text{-Li}_x\text{HfNCl}$ のような層状物質を人工的に自由に作れないか、という着想から出発して、化学修飾可能な人工格子の作成を目指すものである。もしこれが実現できれば、伝導層の厚さを自由に制御した上で、インターカレーションにより伝導層の構造を変えずにドーピングが可能となり、極めて幅広い新物質の開発手法を提供することになる。具体的には、Hf、Zrなどの4族遷移金属窒化物の層状構造と超伝導特性の関連の解明を念頭に置き、MBEやレーザーアブレーションにより超伝導窒化物層の薄膜および人工格子を作成し、化学修飾などによる電子ドーピングが超伝導特性に与える効果を解明することを目的とした。

レーザーアブレーションによるTiN薄膜のlayer-by-layer成長: 4族遷移金属窒化物として初めて、RHEED振動により制御可能なTiNのlayer-by-layer成長に成功した。薄膜は、RF窒素ラジカルソースを備えたレーザーアブレーション装置で作成した。基板前処理温度、蒸着温度、窒素ラジカル供給速度を最適化することにより、RHEED振動が観測された。振動1周期は、 $2.1 \text{ \AA}$ の成長に対応している。これをもとに今後、人工格子化、電子ドーピングを行う。

ZrN<sub>x</sub>-SiN<sub>x</sub>人工格子の作成と化学修飾:  $b\text{-Si}_3\text{N}_4$ はLiなどのイオンが進入可能な大きさのチャンネルをもっている。そこで、ZrN<sub>x</sub>-SiN<sub>x</sub>人工格子を作成し、化学修飾することを試みている。現在までに、ZrN<sub>x</sub>約 $5 \text{ \AA}$ 、SiN<sub>x</sub>約 $16 \text{ \AA}$ 交互の周期構造作りに成功している。現在これらの化学修飾について検討している。

#### 光物性グループ

##### (i) 低次元半導体のコヒーレント非線形光学応答

GaAs量子井戸の四光波混合にあらわれる遅延時間に対する振動構造を解明するために、偏光を特定して非線形信号のスペクトル分解、時間分解を行った。異なった角運動量をもった2励起子状態が重要であることがわかった。

##### (ii) 低次元半導体のインコヒーレント非線形光学応答

GaAs量子井戸の励起子コヒーレンスが、近接した領域の高密度励起子によって小さくなることを、励起子発光寿命をプローブとして示した。また、

誘電率閉じこめ効果によって大きな励起子効果を有する( $C_6H_5C_2H_4NH_3$ )<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>の超高速ポンププローブ分光を行い、励起子吸収が瞬時に(レーザーパルス幅以内)で飽和とブルーシフトを示し、数psでの回復することを見いだした。

理論グループは低次元半導体中に電子と正孔とが複数個ずつ存在する場合の「少数励起子系」を研究対象とした。まず、1電子と1正孔の対を純ボーズ粒子として仮定して取り扱う「近似的ボゾン化法」を、全角運動量でラベルされた少数励起子系に適用し、ボーズ粒子間の相互作用と光子場との相互作用を明らかにした。次に、励起子の純ボーズ統計からのずれを「擬ボーズ粒子」として取り込んだ「厳密なボゾン化理論」を構築した。これを用いて、構成粒子(電子と正孔)のフェルミ統計性やパウリ排他律が、擬ボーズ粒子間相互作用に与える影響を議論した。パウリ排他律によって生じるとされる位相空間充填効果と擬ボーズ統計性との関連が、この段階で明らかになり、複合ボーズ粒子性と構成粒子のフェルミ統計性との絡み合いが明らかになった。現在は、高密度領域にも適用可能なボゾン化法の構築を試みている。少数励起子系から多数励起子系まで、それらの低エネルギー状態と相互作用の詳細を理解することで、励起子非線形性の起源を明らかにする研究を進めている。

### (iii) 超高速発光現象の研究

絶対零度で完全結晶の場合にはコヒーレンスは試料全体に広がるが、有限温度ではフォノン散乱によってコヒーレンスは乱されコヒーレント面積は小さくなる。そのため、励起子超放射は十分に低温でないと観測できず、室温においてこのような効果を利用した超高速発光デバイスを作製することはできないと考えられてきた。われわれは室温で利用可能なコヒーレント領域を定在波で結合することによりコヒーレント面積を拡張することを提案し、光再生増幅器と光パラメトリック発振器を用いた光カーゲート測定系を作製して測定を行った。その結果、4次の共鳴を用いた1次元導波路構造では、発光の指向性がみられる場合でも、寿命はむしろ長くなることが確認された。現在、その原因を理論的に検討中である。

寿命はむしろ長くなることが確認された。現在、その原因を理論的に検討中である。

### 3. 主な研究成果の発表(論文発表)

M. Yasukawa and S. Yamanaka High Pressure Synthesis of Alkali Metal Doped C<sub>60</sub> Polymers, Fullerene Sci. Tech. 7, 795-806 (2000).

S. Yamanaka, K. Hotehama, H. Kawaji Superconductivity in Electron-doped Layered Metal Nitrides. "Advances in Superconductivity XI (ISS '98)", N. Koshizuka, S. Tajima

- eds., Springer-Verlag, p. 353-358 (1999).
- 山中昭司 インターカレーションによる新物質創製-層状窒化物高温超伝導体の発見- 応用物理, 68(4), 384-390 (1999).
- S. Shamoto, K. Iizawa, T. Kato, M. Yamada, S. Yamanaka, K. Ohoyama, M. Ohashi, Y. Yamaguchi, and T. Kajitani Hydrogen in b-ZrNCl, J. Phys. Chem. Solid, 60, 1511-1513 (1999).
- K. Inumaru, Okubo, T. Fujii, and S. Yamanaka Effect of Vapor Adsorption on the Photoelectron Emission from Gold in Ambient Atmosphere, Chem. Lett. 741-742 (1999).
- Z.-L. Xu, K. Kunii, H. Fukuoka, and S. Yamanaka Protective Oxidation of a Layer Structured Manganese Titanate,  $Rb_xMn_xTi_{2-x}O_4$  ( $x = 0.75$ ), in Acidic Solutions, Chem. Lett. 927-928 (1999).
- 山中昭司 層状結晶とインターカレーション むきざいNOW, (175), 4. (1999)
- 山中昭司 すき間を利用する機能性物質の創製 セラミックス, 34, 731-734. (1999)
- S. Yamanaka, E. Enishi, T. Yasukawa, H. Fukuoka High-Pressure Synthesis of a New Silicon Clathrate Superconductor,  $Ba_8Si_{46}$  Inorg. Chem., 39, 56-58. (2000)
- H. Fukuoka, T. Isami, S. Yamanaka Crystal Structure of a Layered Perovskite Niobate  $KCa_2Nb_3O_{10}$  J. Solid State Chem.. 151, 40-45 (2000).
- S. Yamanaka, K. Itoh, H. Fukuoka, and M. Yasukawa High Pressure Synthesis of the Polymorph of Layer Structured Compounds MNX ( $M = Zr, Hf; X = Cl, Br, I$ ) Inorg. Chem.. 39, 806-809 (2000).
- H. Fukuoka, S. Yamanaka, H. Abe, K. Yoza, L. Haming Preparation and Structure of a New Germanium Clathrate  $Ba_{24}Ge_{100}$  J. Solid State Chem.. 151, 117-121 (2000)
- K. Moriguchi, M. Yonemura, S. Munetoh, S. Shibagaki, A. Shintani, S. Yamanaka Electronic Structures of  $Na_8Si_{46}$  and  $Ba_8Si_{46}$  Phys. Rev. B61, 9859-9862. (2000)
- T. Fujita and T. Ishihara Directionally Enhanced Photoluminescence from Distributed Feedback Cavity Polaritons J. Phys. Soc. Jpn. 68, 2918-2921 (1999)