

## ナノ物質空間の創製と物理・化学修飾による物性制御

研究代表 広島大学工学部 山中昭司

Design and synthesis of new nano-porous materials with physical properties modifiable by chemical and physical dopings to the interstices

Shoji Yamanaka, *Research Director of CREST*

Dept. of Appl. Chem., Fac. of Eng., Hiroshima Univ.

### 1. 研究目標

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っても過言でない。しかし、その新物性の理解には、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（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られる。

本研究は、新規な物性を有する新物質の開拓を、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、物理修飾を、構造を保持したまま行い、物性制御の可能性を探索する。二次元層状結晶だけでなく、三次元ネットワークを有する新しい物質の創製を試み、キャリアの導入を行う。インターカレーションによる構造化学修飾の他、ゲスト種からの光ポンピングによるキャリアの導入も試みる。ナノ空間には光感応性有機・無機分子のドーピングが可能であり、光ポンピング法による動的な構造修飾を検討する。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。

### 2. 研究成果の概要

研究組織は、ナノ物質空間を有する新物質の開発と化学修飾を担当する物質創製グループ（広島大学工学部 山中昭司）と光励起による物理修飾を担当する光物性グループ（理化学研究所 石原照也）から構成される。

物質創製グループはこれまで、かご状のシリコンナノネットワークを有するシリコンクラスレート化合物を合成し、バリウムをドーピングすることにより、Si-sp<sup>3</sup> ネットワークが超伝導体となることを初めて見出した。また、層状窒化物の層間にアルカリ金属をインターカレーションして、電子をドーピングすることにより、新規な高温超伝導体を得られることを示した。これらの成果を踏まえて、物性物理研究者と共同研究を積極的に進めると共に、引き続き、新物質の高圧合成、超高真空装置を用いた窒化物薄膜および新規シリコンナノネットワークのエピタキシャル薄膜の合成を行った。

#### (i) 新規シリコンクラスレート化合物の合成

新規シリコンクラスレート化合物 Ba<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> [1], Ba<sub>24</sub>Si<sub>100</sub> [2], Ba<sub>24</sub>Ge<sub>100</sub> [3]の他、ヨウ素を内包するシリコンクラスレート I<sub>8</sub>Si<sub>46-x</sub>I<sub>x</sub> の高圧合成と物性測定を行った。ヨウ素はシリコンクラスレートに内包された最初の電気陰性元素であり、物性が注目される。シリコンクラスレートの合成には、高温高圧処理が極めて有効であることが、改めて示された[4]。

#### (ii) 層状結晶β-MnCl (M = Zr, Hf)単結晶の高圧合成

β-MnCl (M = Zr, H)において、層間にアルカリ金属をインターカレーションすると、電子ドーピングにより、高温超伝導体が見出されているが[5]、この物質の構造とさらなる物性研究には、単結晶の合成が不可欠である。柔らかいβ-MnCl 層状結晶の単結晶育成は不可能と考えられたが、最近、高圧でNH<sub>4</sub>Clをフラックスとして用いることにより、

$\beta$ -MnCl (M = Zr, Hf)の単結晶合成に成功し、4軸X線回折装置を用いて、構造解析にも成功した[6]。これまで、粉末試料を用いて解析された構造パラメーターと比較して、信頼性の高い値が得られた。

(iii) Zintl 相シリサイドのエピタキシャル薄膜合成

昨年に引き続き、Si(100)およびSi(111)基板上にZintl相CaSi<sub>2</sub>, SrSi<sub>2</sub>, BaSi<sub>2</sub>, LaSi<sub>2</sub>の薄膜合成について調べた。それぞれの金属を蒸着し、Si基板と反応させると、特異な現象として、基板表面近傍では、それぞれの高圧相化合物がエピタキシャル成長することを明らかにした。Si(100)およびSi(111)基板を700℃付近の高温に保持しながらSrを蒸着すると、それぞれ、 $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub>型およびEuGe<sub>2</sub>(層状構造)型構造のZintl相を生成した。EuGe<sub>2</sub>型構造のSrSi<sub>2</sub>は本研究で初めて得られた多形である。

(iv) 金属原子を内包しないシリコンクラスレートSi<sub>46</sub>合成の試み

金属を内包しないシリコンクラスレートSi<sub>46</sub>およびSi<sub>136</sub>はダイヤモンド型構造のSi結晶に比較して、約0.7-0.8eV広いバンドギャップを有するワイドバンドギャップ半導体となることが理論的に予測されている。新しいSi同素体として興味ある物性が期待できるSi<sub>46</sub>の合成を目的として、Si基板上に三元系シリコンクラスレートBa<sub>8</sub>Au<sub>x</sub>Si<sub>46-x</sub>薄膜をまず合成し、この上にSi<sub>46</sub>薄膜をエピタキシャル成長させることを試みた。

(v) 窒化物薄膜の合成と物性

遷移金属窒化物は取り得る構造は限られるが、その物性は極めて多様である。昨年、レーザーアブレーション法により、MgO基板上にTiN超伝導薄膜をエピタキシャル成長させることに成功している[7]。本年度は、同じNaCl型遷移金属窒化物の中から、超伝導体NbNと反強磁性体CrNの薄膜合成を試みた。その結果、Si(100)基板上に、CrN(100)をエピタキシャル成長させることに成功した。CrNとSi(100)基板とは24%の格子のミスマッチがあるが、Si(100)面の3倍格子と、CrN(100)面の4倍格子のミスマッチは1.7%である。NbN(100)面の4倍格子とSi(100)面の3倍格子では7.2%のミスマッチがあるため、NbNはSi(100)面にはエピタキシャル成長できなかったが、CrN上ではエピタキシャル成長の可能性がある。引き続き、CrN(100)/NbN(100)交互膜作成の可能性について検討を行う。

(vi) 各種マイクロポア多孔体の合成と吸着特性

有機テンプレートを用いないAlPO<sub>4</sub>マイクロポア多孔体の迅速合成、シリカ架橋層状チタン酸塩の吸着特性と触媒作用について研究を行った[8,9]。

(vii) 共同研究

本研究で得られた新物質について、物性物理研究者と共同研究を進めている。

- ・シリコンクラスレート超伝導体の $\mu$ -SR測定[10]
- ・電子ドーピング $\beta$ -HfNCl高温超伝導体の $\mu$ -SR測定[11]
- ・Naドーピング $\beta$ -HfNClの中性子非弾性散乱測定[12]
- ・電子ドーピング $\beta$ -HfNClのNMRおよび磁性研究[13,14]
- ・シリコンクラスレート超伝導体の高分解能光電子スペクトル測定
- ・シリコンクラスレートの軟X線発光スペクトル測定
- ・シリコンクラスレート超伝導体のNMR測定[15,16]
- ・Ba<sub>8</sub>Si<sub>46</sub>の電子状態解析[17]
- ・電子ドーピング $\beta$ -HfNClのトンネル分光測定
- ・シリコンクラスレートへの遷移金属元素の導入[18]
- ・シリコンクラスレート超伝導体の光全反射スペクトル[19]
- ・シリコンクラスレート薄膜の電子顕微鏡観察[17]
- ・日本学術振興会日仏科学協力事業共同研究“シリコンクラスレートおよび関連するシリコンナノネットワークを有する化合物”、(フランス側代表: ボルドー固体材料化学研究所 Dr. C. Cros)