

2-5 ナノ物質空間の創製と物理・化学修飾 による物性制御

山中 昭司 (広島大学大学院工学研究科)

ナノスケールのすき間をもつ新物質の探索と設計、合成を行い、そのすき間の化学修飾と、光励起により、興味ある物性を誘導すると共に、機能性材料の開発をめざした。主な研究成果として、バリウム原子を内包するシリコンクラスレート化合物超伝導体の発見、電子ドーピングによる層状窒化物 β -HfNClのエキゾチック超伝導の発現とその物性研究、低次元半導体の超高速非線形光学応答の研究、物質の周期配列化による第二高調波生成と機構に関する研究、励起子寿命と応答に関する理論的研究がある。

Design and synthesis of new nano-porous materials with physical properties modifiable by chemical and physical dopings to the interstices Shoji Yamanaka (Hiroshima University)

New types of materials with nano-interstices have been developed. The properties have been modified by chemical and physical dopings into the interstices. Important achievements are the followings; development of new superconductivity in barium containing silicon clathrate compounds, development of exotic superconductors in the electron-doped layer structured nitride β -HfNCl systems, study on ultra-fast non-linear optical response in low dimensional semiconductors, development of new photonic crystals with the second-order nonlinear optical response, theoretical study on excitons in various electron systems.

1. 研究テーマ

「ナノ物質空間の創製と物理・化学修飾による物性制御」

研究代表者： 山中昭司（広島大学大学院、工学研究科）

2. 研究の概要

2.1. 研究構想

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。この様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、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。

2.2. 研究体制

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（広島大学大学院工学研究科 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（理化学研究所フロンティア研究システム 石原照也、平成11年、広島大学工学部から転出）から構成される。各グループでそれぞれ、多くの研究メンバー、大学院生の参加を得て、研究が展開された。物質創製グループでは、新物質に関連して、外部からも多くの物性物理研究者との共同研究が活発に進められた。

2.3. 研究成果の概要

【物質創製グループ（山中、広島大学）】

1) シリコンクラスレート化合物の高圧合成と超伝導開発：バリウムを内包するシリコンクラスレート化合物、 $(\text{Ba}, \text{Na})_x\text{Si}_{146}$ 、が約4 Kの転移温度(T_c)を有する超伝導体であることを発見したことが、研究の出発点になっている。引き続き、高圧合成により、バリウムだけを内包するシリコンクラスレート $\text{Ba}_8\text{Si}_{146}$ ($T_c = 8.0$ K)の合成に成功した。バリウム内包シリコンクラスレート化合物は Si-sp^3 ネットワークを有する最初の超伝導体として注目され、物性物理研究者と多くの共同研究が進められた；バンド計算による超伝導機構の究明、 ^{29}Si および ^{137}Ba NMR 研究、磁性測定、超高分解能光電子分光による超伝導ギャップの測定、光全反射スペクトルの測定、ミュオンスピン緩和測定、軟X線発光スペクトルによるバンド測定、中性子非弾性散乱測定、超高压下での弾性率測定と構造転移の研究、ラマン散乱測定、電子顕微鏡観察など。シリコンクラスレート化合物の合成には、高圧処理がきわめて有効であり、固溶体 $\text{Ba}_8\text{T}_x\text{Si}_{146-x}$ ($\text{T} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Ni}; 0 \leq x \leq 6$)の合成の他、新規クラスレ

ート化合物 $Ba_{24}Si_{100}$, $Ba_{24}Ge_{100}$ の合成に成功し、構造解析を行った。さらに、ヨウ素を内包するシリコンクラスレート化合物の高圧合成にも、初めて成功した。

シリコンクラスレートに関連して、カーボンクラスレート化合物の合成に取り組んだ。カーボンクラスレートは得られていないが、フラーレン C_{60} を高圧で重合させ、アルカリ金属をドープした C_{60} ポリマーを初めて合成し、物性を測定した。また、新たに、 C_{60} 単結晶を高圧重合させることにより、 C_{60} ポリマー単結晶を初めて合成し、X線による単結晶構造解析に成功した。高分子結晶における結合長、結合角、二次元ポリマー積層の様式を明らかにした。

2) Zintl 相シリサイドのエピタキシャル薄膜の合成と物性： 新しいシリコンナノネットワークの構築を目的に、シリコン基板上に Zintl 相シリサイドのエピタキシャル成長を試みた。超高真空成膜装置を用いて、 $CaSi_2$, $SrSi_2$, $BaSi_2$, $LaSi_2$, $CeSi_2$ のエピタキシャル薄膜を合成することに成功し、基板との方位関係を明らかにした。興味深い発見として、基板表面でだけ特異な高圧安定相がエピタキシャル成長することを見出している。

別紙図 1 に、シリコンクラスレートに関連して、半導体・電子材料として、興味ある物質群が展開されることを提示した。超伝導の発見とシリコン高圧科学の展開、 C_{60} ポリマー、Zintl 相薄膜の合成において、この分野の確立に貢献できたと思っている。シリコン同素体としての、金属原子を内包しないシリコンクラスレートの合成は、引き続き取り組むべき需要課題である。

2) 電子ドープ窒化物高温超伝導体の開発： 層状窒化物 β - $MNCl$ ($M = Zr, Hf$) の層間にリチウムをインターカレーションすることにより、窒化物層に電子をドープできる。母結晶はバンドギャップ 3-4 eV の半導体であるが、インターカレーションにより、 $ZrNCl$ では $T_c = 14$ K、 $HfNCl$ では $T_c = 25.5$ K の超伝導体となることを発見した。層間のリチウムには種々の極性溶媒がインターカレーションされるため、層間を開いて、超伝導の異方性をさらに増大することができる。NMR およびミュオンのスピン緩和測定から、この超伝導体の特徴として、(i) 二次元異方性が強いエキゾチック超伝導体、(ii) フェルミ面付近でのキャリア密度は $\sim 10^{21}/\text{cm}^3$ できわめて低い、(iii) ^{15}N 置換による同位体効果が殆ど観察されない、(iv) フォノンによる励起が低いことが明らかになっており、従来の BCS 機構では理解できない特異な超伝導体であることを示した。

β - $MNCl$ は物性的に興味ある物質であるが、軟らかい層状物質であることから、単結晶の合成は困難と考えられていた。しかし、物質創製グループでは、塩化アンモニウムをフラックスとして、高圧合成することにより、 ~ 1 mm の単結晶の合成に成功した。 β - MNX ($M = Zr, Hf$; $X = Cl, Br, I$) 全ての組み合わせについて、単結晶を合成し、精密な単結晶 X 線構造解析を行った。物性研究者への単結晶の提供も可能となった。

3) 窒化物エピタキシャル膜の合成と物性に関する研究： 層状窒化物における高温超伝導体の発見に関連し、窒化物人工格子薄膜の合成を試みた。窒素ラジカル源を装備した電子ビーム蒸着装置およびレーザーアブレーション蒸着装置を用いている。レーザーアブレーションにより、 MgO 基板上に TiN 薄膜を layer-by-layer でエピタキシャル成長させることに成功した。 $Si(100)$ 基板上に、 Si とのミスフィットが大きい CrN がエピタキシャル成長することを明らかにした。 CrN と NbN の積層膜合成の可能性についても実験を行った。

4) 新規マイクロポア多孔体の開発： 半導体特性を有するマンガンチタン酸塩系マイクロポア多孔体の合成に成功し、触媒特性について調べた。リン酸アルミニウム $AlPO_4$ ミクロポア多孔体のテン

プレートフリー合成、分相ガラスを利用するリン酸アルミニウム系メソポア多孔体の合成にも成功した。

【光物性グループ（石原、理化学研究所）】

光物性グループではナノ構造をもつ半導体の光の存在下における物性変化、ナノ構造の設計による光応答変化に注目して研究をおこなった。主な成果は以下のとおり。

1) フォトニック結晶スラブの超高速光スイッチ：無機有機ペロブスカイト半導体 ($C_6H_5C_2H_4NH_2$)₂PbI₄ 薄膜の励起子が特殊なナノ構造を反映した大きな束縛エネルギーを持つことを利用し、室温および低温における光シュタルク効果を調べた。さらにこの半導体をフォトニック結晶スラブに埋め込んだ系において、導波路モードのするどい吸収線が室温で応答速度 200fs 以下の超高速光スイッチとして動作することを示した。

2) フォトニック結晶のSHG発生：反転対称性をもつ物質のみからなる1次元グレーティングポラリトン結晶スラブにおいて、厳密に垂直入射である場合を除いて、透過方向に第二高調波が発生することを実験的に確かめた。1次元グレーティングの代わりに二等辺三角形の2次元配列を用いると、三角形の軸に偏光が直交する場合には垂直入射であっても第二高調波は発生する。これは導波路内を進行する逆向きの電磁波が等価でなくなり対称性が破れるためであると考えられる。

3) 相関励起子系のボゾン表現と非線形光学応答：低次元半導体中の「少数励起子系」を、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」を用いて考察した。励起子3次非線形性の起源を説明するためにしばしば用いられる現象論的「少数準位モデル」を、我々の励起子ボゾン化法から導き、少数準位モデルの妥当性と適用可能範囲を微視的立場から明らかにした。

4) 金属でのフェルミ端特異性とその線形・非線形光学応答：キャリア密度を増加していった場合の光学吸収スペクトルの変化を理論的に扱い、励起子構造からフェルミ端異常のスペクトルのクロスオーバーを調べた。高密度におけるフェルミ端異常が低密度極限におけるトリオン（電子と励起子の束縛状態）の吸収につながることを明らかにした。

5) 有限寿命を持つ多粒子系の相分離ダイナミクス：非平衡状態での相転移を議論するプロトタイプモデルとして、励起子のような寿命を伴う粒子の相分離（スピノーダル分解）ダイナミクスを追跡する理論を構築した。有限の寿命により長波長の揺らぎの増大が抑制され相分離が抑えられることがわかった。

6) 励起子超放射の励起子散乱による抑制：量子井戸に閉じ込められた励起子は低温においては波動関数のコヒーレンスを反映して励起子超放射を生じる。バリア層を隔てた近傍に高密度2次元励起子を配置するとその散乱により寿命が長くなることを実験的に確かめた。これは高密度励起子により波数の大きな非発光準位に散乱されるためであるとして理解できる。

7) 2次元フォトニック結晶スラブの奇妙なモード：2次元正方格子の透過スペクトルを測定し、擬導波路モードの分散関係を決定した。散乱行列法を用いて固有電磁場モードを計算し、渦巻き状、鞍状の電磁場分布が存在することを明らかにした。

8) GaAs 量子井戸のスペクトル分解 4 光波混合：信号の偏光依存性を解析することにより、励起子分子のみならずほぼ自由な2励起子状態も存在することを明らかにした。

3. 主要成果の図表による説明

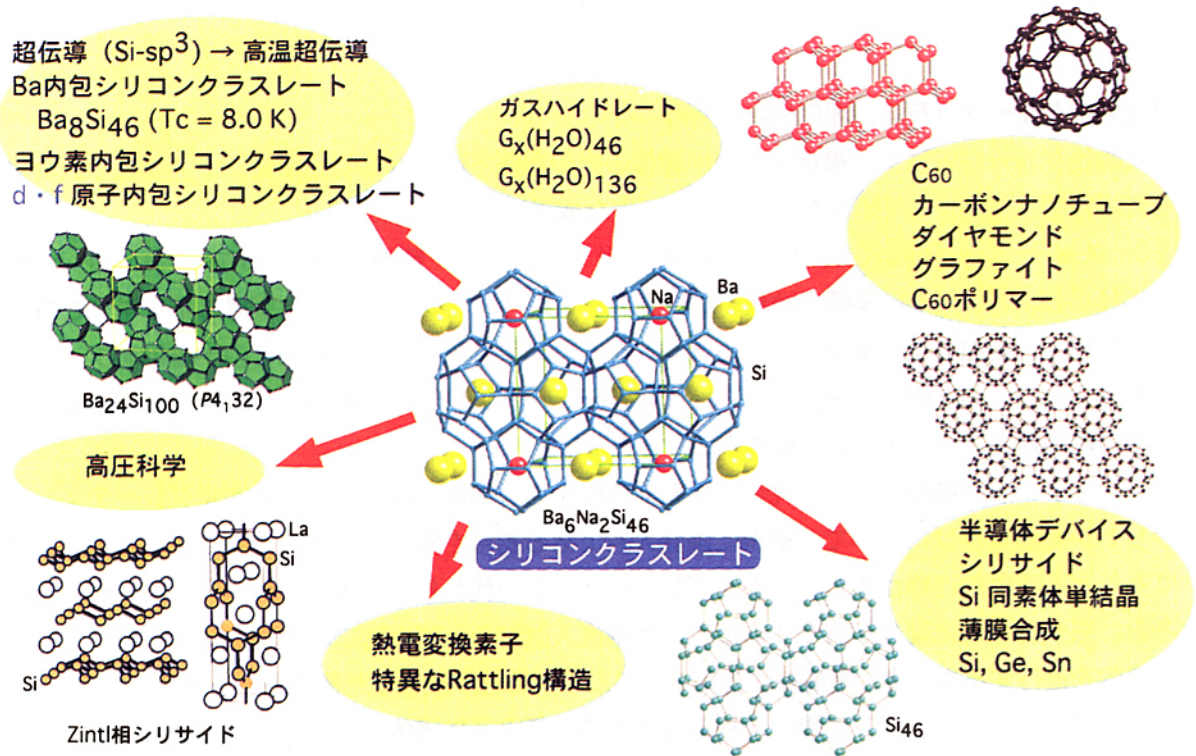


図1. 新規シリコンクラスレートおよび関連化合物の探索と物性研究

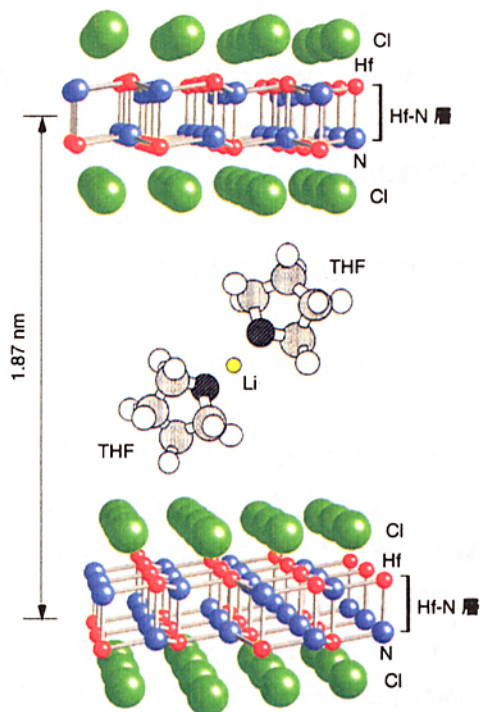


図2. $T_c = 25.5$ K の電子ドーブ β -HfNCl 高温超伝導体の構造

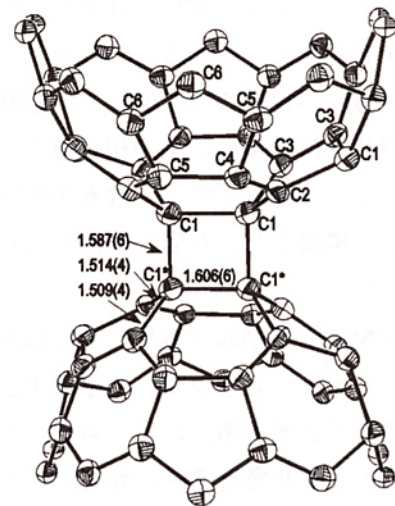


図3. C_{60} ポリマー単結晶構造解析より求められた[2+2]付加結合付近の結合長

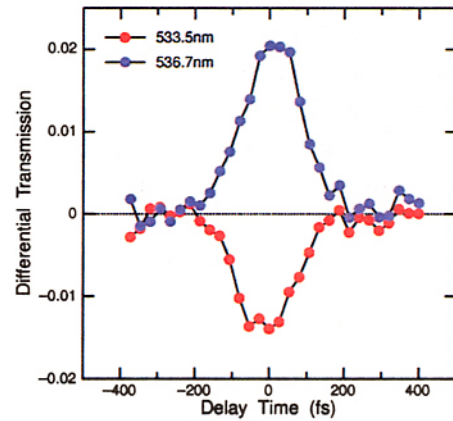
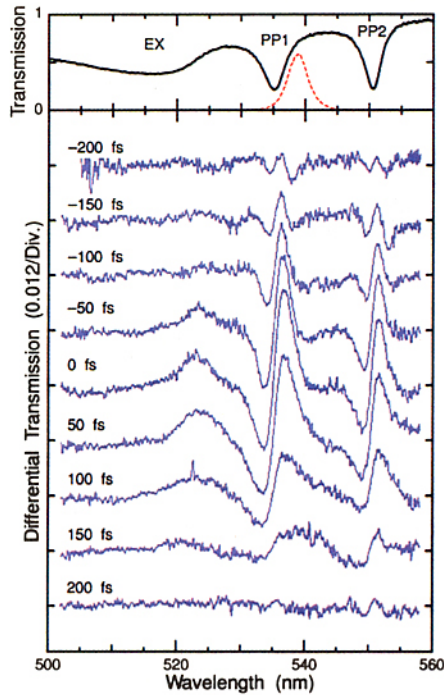


図 4: フォトニック結晶スラブの室温における超高速光スイッチ動作
 左)スペクトル変化
 上)遅延時間依存性: 応答時間 200fs

(2,0) + (-2,0) TE-like mode

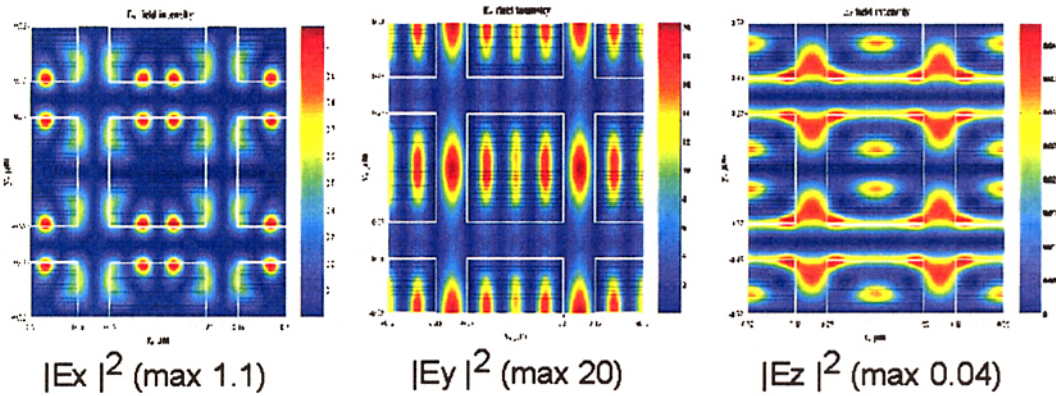


図 5: 2次元フォトニック結晶の電場分布
 入射光 y 偏光で4次の共鳴の場合

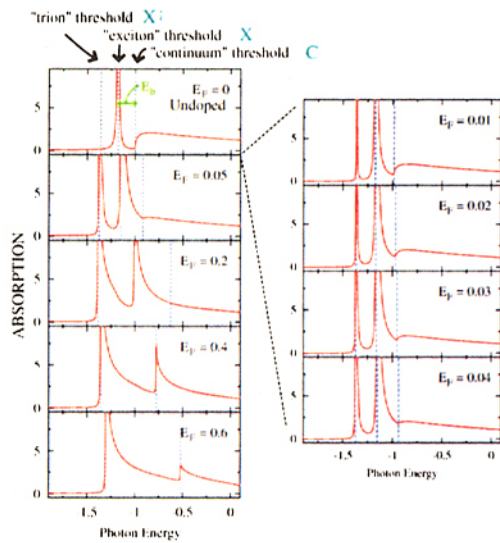


図 6: フェルミエネルギーの変化に対する光学吸収スペクトル。3つの破線は低エネルギー側から順にトリオンの電子配置、励起子の電子配置および連続バンドの閾値エネルギーを示す。フェルミエネルギーの減少とともにフェルミ吸収端異常がトリオン吸収に漸近する。

4. 主要論文リスト

- [1] S. Yamanaka, K. Hotehama, H. Kawaji, Superconductivity at 25.5 K in Electron-doped Layered Hafnium Nitride, *Nature*, **392**, 580-582 (1998).
- [2] S. Yamanaka, K. Kunii, Z.-L. Xu, Preparation and Adsorption Properties of Microporous Manganese Titanate Pillared with Silica, *Chem. Mater.*, **10**, 1931-1936 (1998).
- [3] M. Yasukawa and S. Yamanaka, High Pressure Synthesis of Alkali Metal Doped C₆₀ Polymers, *Fullerene Sci. Tech.*, **7**, 795-806 (1999).
- [4] Y. Maniwa, H. Sakamoto, H. Tou, Y. Aoki, H. Sato, F. Shimizu, H. Kawaji, and S. Yamanaka, NMR Studies of Silicon Clathrate Compounds, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **341**, 497-502 (2000)
- [5] S. Yamanaka, E. Enishi, T. Yasukawa, and H. Fukuoka, High-Pressure Synthesis of a New Silicon Clathrate Superconductor, Ba₈Si₄₆, *Inorg. Chem.*, **39**, 56-58 (2000).
- [6] 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).
- [7] H. Fukuoka, S. Yamanaka, H. Abe, K. Yoza, and L. Haming, Preparation and Structure of a New Germanium Clathrate Ba₂₄Ge₁₀₀, *J. Solid State Chem.*, **151**, 117-121 (2000).
- [8] S. Yamanaka, High-T_c superconductivity in Electron-Doped Layer Structured Nitrides, *Annual Rev. Mater. Sci.*, **30**, 53-82 (2000).
- [9] S. Yamanaka, K. Hotehama, et al., Substitution and cointercalation effects on superconducting electron-doped layer structured metal nitride halides, *Physica C*, **341-348**, 699-702 (2000).
- [10] E. Reny, S. Yamanaka, C. Cros, and M. Pouchard, High pressure synthesis of an iodine doped silicon clathrate compound, *Chem. Commun.* 2505-2506 (2000).
- [11] K. Inumaru, T. Ohara, and S. Yamanaka, Pulsed Laser Deposition of Epitaxial Titanium Nitride on MgO(001) Monitored by RHEED Oscillation, *Appl. Surface Sci.*, **158**, 375-377 (2000).
- [12] H. Tou, Y. Maniwa, T. Koiwasaki, and S. Yamanaka, Unconventional Superconductivity in Electron-doped Layered Hafnium Nitride Li_{0.48}(THF)_yHfNCl, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5775-5778 (2001).
- [13] X. Chen, T. Koiwasaki, and S. Yamanaka, High-pressure synthesis and Crystal structures of β-MNCl (M = Zr and Hf), *J. Solid State Chem.* **159**, 80-86 (2001).
- [14] X. Chen, S. Yamanaka, K. Sako, Y. Inoue, and M. Yasukawa, First Single Crystal X-ray Structural Refinement of the Rhombohedral C₆₀ polymer, *Chem. Phys. Lett.*, in press (2001).
- [15] K. Inumaru, H. Okamoto, and S. Yamanaka, Preparation of Superconducting Epitaxial Thin Films of Transition Metal Nitrides on Silicon Wafers by Molecular Beam Epitaxy, *J. Crystal Growth*, in press (2001).
- [16] M. Hirasawa and T. Ishihara, Exciton-Exciton Interaction through Barrier Layer, *J. Luminescence* **87-89** (2000) 195-197.
- [17] Suryadi, H. Ohyama, T. Ishihara, Y. Kadoya and M. Yamanishi, Beat Structure in Spectrally Resolved Four-Wave Mixing Under Crosslinear Polarization in GaAs Quantum Wells, *Physica E7* (2000) 572-575.
- [18] R. Shimada, A.L. Yablonskii, S.G. Tikhodeev and T. Ishihara, Transmission Properties of Two-dimensional Photonic Crystal Slab with an Excitonic Resonance, *IEEE J. Quantum Electronics* (in print).
- [19] T. Fujita, H. Nakashima and T. Ishihara, Radiative Lifetime of Exciton Polaritons in Distributed Feedback Cavity, *Phys. Stat. Sol.* **b221** (2000) 147.
- [20] S. Okumura and T. Ogawa, Bosonized Hamiltonian for excitonic $\chi^{\{3\}}$ responses in semiconductors, *J. Lumin.* **87-89**, 238-240 (2000).
- [21] T. Ogawa and S. Okumura, Bosonization of two-fermion composites with an arbitrary internal motion, Application to correlated 1s exciton systems, *Int. J. Mod. Phys. B* (in print).
- [22] A. Ishikawa, T. Ogawa, and V. I. Sugakov, Dynamics of spinodal decomposition in finite-lifetime systems, *Phys. Rev. B* (in print).

5. 外部発表件数

論文	126 件
口頭発表	
国内発表	199 件
国際会議発表	72 件
特許出願	7 件