

新機能物質・材料創

新物質創製

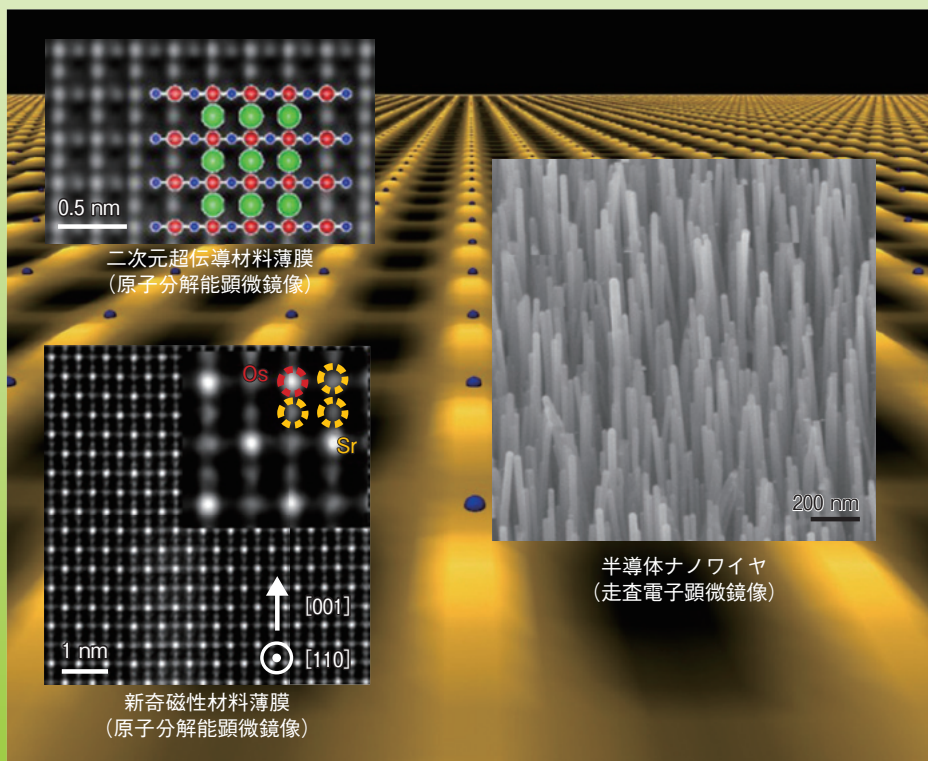
薄膜材料

原子層物質

ナノワイヤ

物性制御

NTT物性科学基礎研究所では、高品質薄膜結晶の作製技術や、高度な加工・測定・分析技術を蓄積・発展させ、これらの技術をベースとした新規材料の探索や新機能素子の実現、さらには物理的考察による学理の構築へ向けた研究に取り組んでいる。本特集では、近年創出された顕著な成果について紹介する。



NTTの新機能物質・材料創製研究

製研究の最前線

■ NTTにおける新機能物質・材料創製研究の概要

酸化物や窒化物をはじめとする無機材料に焦点を当て、二次元構造薄膜、原子層物質、さらには一次元的なナノワイヤに関する最新の研究の概要を紹介する。

6

■ 最高の強磁性転移温度を持つ新絶縁物質 Sr_3OsO_6 の創製

世界で初めて合成・発見された、電気を通さない物質（絶縁体）の中で、最高の温度（780℃以上）で磁石としての性質（強磁性）を示す新物質 Sr_3OsO_6 について紹介する。

12

■ 磁氣的純化されたエルビウム希薄添加酸化物結晶の作製と光物性 ——量子情報操作プラットフォームをめざして

Er（エルビウム）の母体結晶として優れた性質を持つ希土類酸化物のSi基板上への高品質エピタキシャル成長とドーピング、およびその光学的性質について紹介する。

16

■ 2次元伝導面を持つ高温超伝導体の基本物質のMBE成長と原子分解能観察

高温超伝導体をはじめとする複合酸化物の最高品質薄膜を実現する酸化物分子線エピタキシー技術と原子分解能を持つ顕微鏡観察、格子定数エンジニアリングについて紹介する。

20

■ 原子層物質のCVD成長技術

高品質グラフェン単結晶の大面积化、および結晶方位制御によるh-BN（六方晶窒化ホウ素）の高品質化技術について紹介する。

25

■ 新機能ワイドギャップ半導体材料の開拓

独自の手法によるc-BN薄膜の成長技術と、実際のパワーデバイス应用到に不可欠なドーピングによるc-BN薄膜の電気伝導性制御について紹介する。

29

■ ウルツ鉱型GaPナノワイヤの結晶成長 ——太陽光による水素生成デバイスへ向けて

塩素によるエッチングとガリウム原料の繰り返し供給による手法で作製した積層欠陥のないウルツ鉱型GaPナノワイヤについて紹介する。

35

主役登場

平間 一行（NTT物性科学基礎研究所）

新機能材料研究が切り拓く新しい世界

40

NTTにおける新機能物質・材料創製研究の概要

NTT物性科学基礎研究所では、原子・分子レベルで物質の構造や配列を制御することにより新しい物質や機能を創造し、物質科学分野での学術貢献を行うとともに、情報通信技術変革の種を創出することをめざして、広範な物質を対象に研究を進めています。本特集では、その中から酸化物や窒化物をはじめとする無機材料に焦点を当て、厚さがマイクロメートル程度以下の薄膜、続いてナノメートル以下の原子層の厚みで機能を発現する二次元構造物質、さらには一次元的なナノワイヤに関する最新の研究成果を紹介します。

やまもと ひでき^{†1} ごとう ひでき^{†2}

山本 秀樹 / 後藤 秀樹

NTT物性科学基礎研究所^{†1}
NTT物性科学基礎研究所 所長^{†2}

新機能物質・材料創製研究の重要性

新しい物質・材料の創製は、学理の構築を通じて自然科学の発展に貢献するとともに、応用面では、素子の高性能化や新機能素子の実現、ひいては素子の設計思想にブレークスルーをもたらす、社会に大きなインパクトを与えてきました。これは、酸化物超伝導物質の創製（1987年物理学賞）、フラーレン（炭素原子が60個集まったサッカーボール様の分子）の発見（1996年化学賞）、グラフェン（原子1層分の厚さの究極に薄い黒鉛）の作製（2010年物理学賞）、窒化物半導体を用いた青色発光ダイオードの実現（2014年物理学賞）へのノーベル賞授与に端的に示されています。実際、現代のエレクトロニクスを根底から支えるSi（シリコン）の集積回路に対し、微細化の限界（ムーアの法則の限界）の問題を克服するため、これまで使われてこなかった元素や新材料を用いるさまざまな提案や取り組みがありますし^①、SiやGaAs（ヒ化ガリウム）に比べ新しく開発された材料が、大容量高速通信に貢献している例として、超高速で動作するInP（リン化インジウム）を用いた光変調器^②を挙げるこ

もできます。

さて、新しい機能を持つ物質の創製や、素子の作製をめざすことを考えましょう。欲しいものはこれまでに実現していない機能ですから、いずれにしても「挑戦」＝「基礎研究」からのスタートになりますが、大きく分けて2つのアプローチが考えられます。1番目は、全く新しい物質（化合物）を創製するアプローチ、2番目は、すでに知られている物質・材料の品質を磨くと同時に、それらをnm（1mmの100万分の1）のレベルで加工したり組み合わせたりするアプローチです。NTT物性科学基礎研究所では、自ら開発・蓄積してきた最先端の材料創製装置・技術を活用し、その両方のアプローチで物質・材料研究に取り組んできています。本特集では、そのような取り組みから生まれた最先端の研究成果を紹介いたします。なお、紙面の都合上、今回の特集では対象を無機材料に限定し、導電性高分子や生体材料などのソフトマテリアル（有機材料）に関する、2016年の特集記事^③以降の進展に関しては、割愛させていただきます。

薄膜試料による物質・材料の創製

■薄膜試料

新しい物質の合成に挑戦と聞くと、ビーカーやフラスコの中で原料を反応させたり、さまざまな元素や化合物からなる原料粉を混ぜて炉の中で焼いたりといった光景を想像されるかもしれませんが、私たちが取り組んでいるのは、薄膜（はくまく）成長によるアプローチです。厳密な定義はありませんが、薄膜とは、厚さが0.1 nm（原子1層分の厚さ）から10 μm（1 μmは1 mmの1000分の1）くらいの薄い膜の形状をした試料のことです。また、専門外の方には必ずしも耳慣れない言葉かもしれませんが、薄膜試料を「成長」という言い方をします。これは、私たちがターゲットにしている薄膜試料が、基板と呼ばれる単結晶（原子が規則正しく並んで結晶化しているもの）の土台の上に、原子や分子を1層ずつ結晶成長させてつくる単結晶薄膜であるためです。

■薄膜成長手法

私たちは主に2つの手法を用いています。

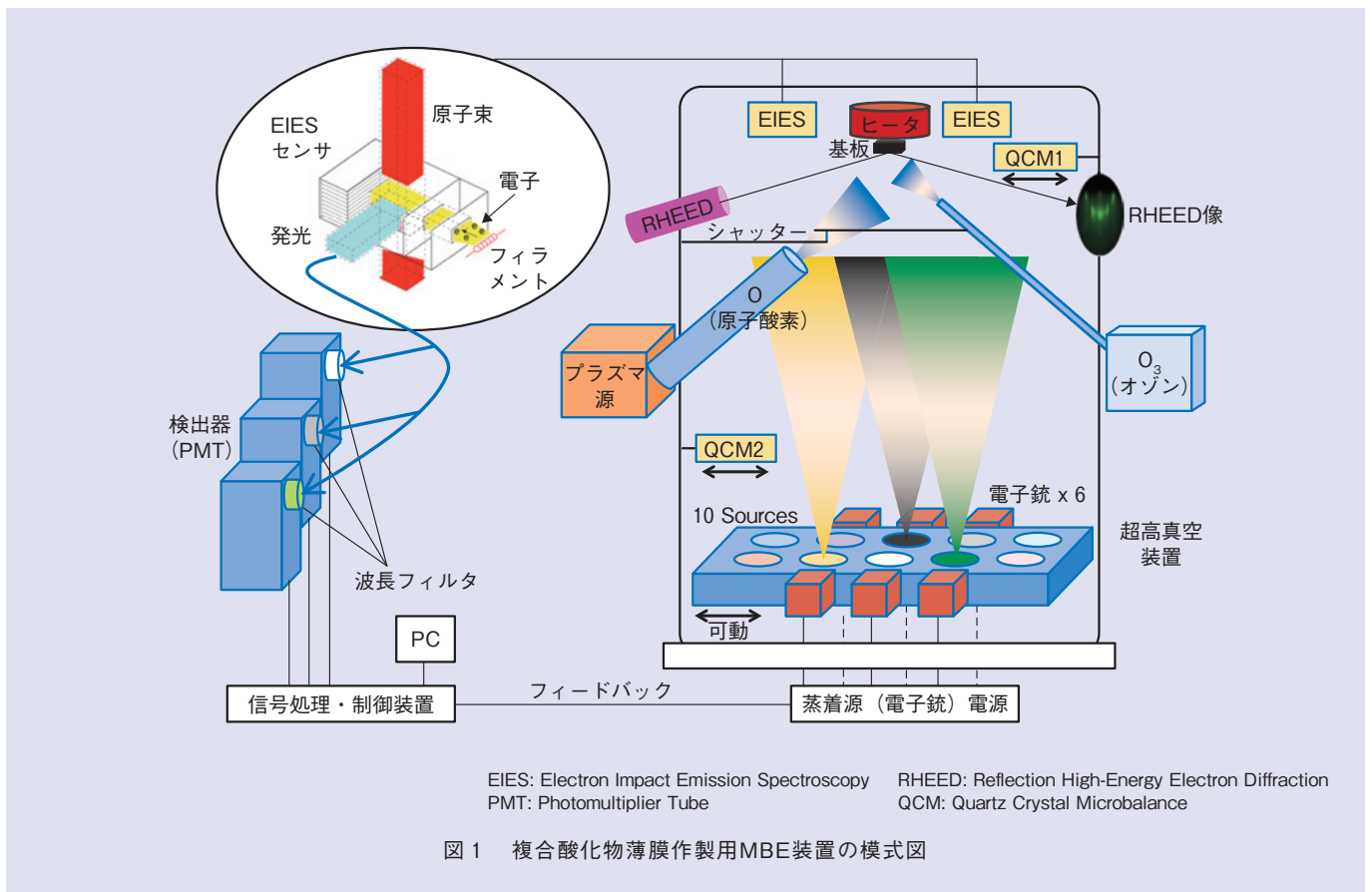
- ① MBE法：MBE（Molecular Beam Epitaxy：分子線エピタキ

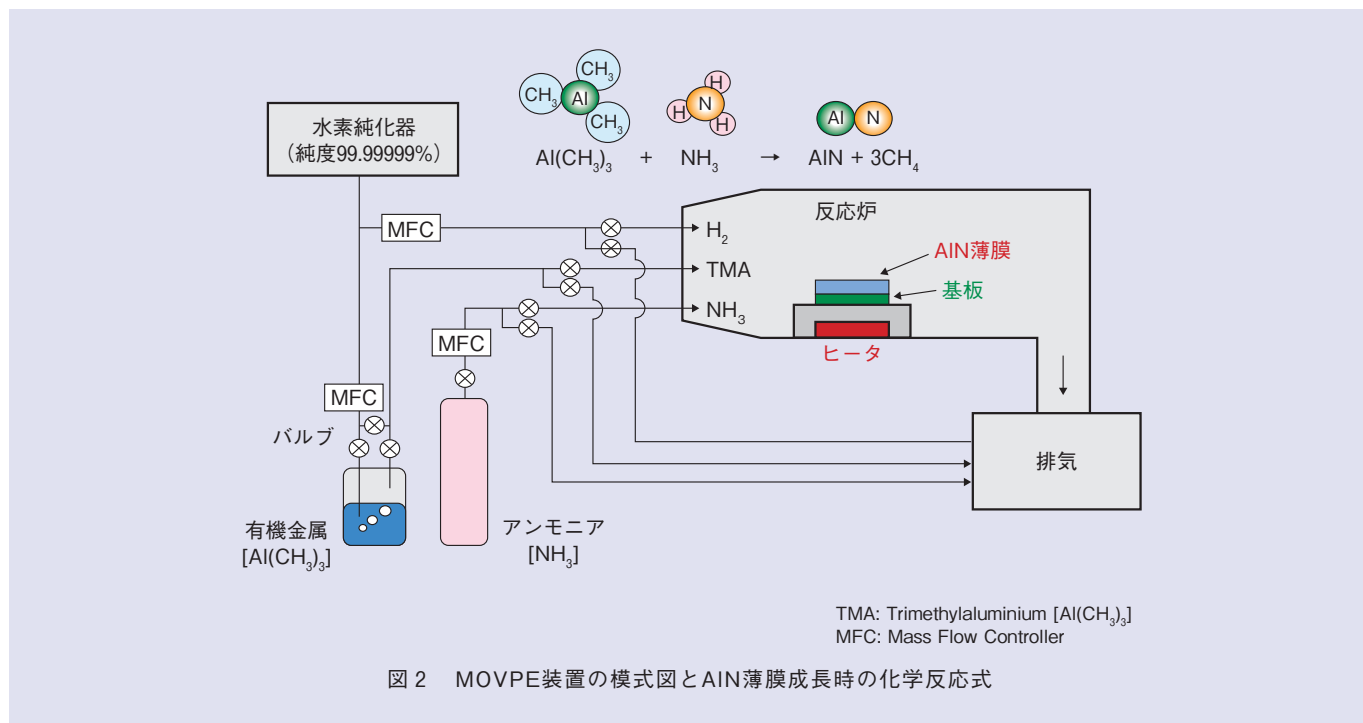
シー) 法⁽⁴⁾(図1)では、極めて真空度が高い(常圧の10兆分の1程度)真空装置の中で、ねらった化合物の薄膜を構成する元素を、原子または分子の形で供給し、加熱した基板の上で反応させて薄膜を形成します。ここでエピタキシーとは、「何かの上に秩序を持って並ぶ・並べる」という意味

で、単結晶基板の上に、結晶の方向をそろえて薄膜を成長することから、この用語が使われています。

② MOVPE法: MOVPE (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy: 有機金属気相エピタキシー) 法(図2)では、薄膜を構成する元素を含む有機金属原料とアンモニアなどのガス原料を、窒素や水素

などのキャリアーガスとともに反応管中に流し、やはり加熱した単結晶基板上に薄膜を形成する手法です。この手法は、目的によっては原料に有機金属を用いない場合もあり、より広くはCVD (Chemical Vapor Deposition: 化学気相成長) 法というカテゴリーに分類されます。





MBE法も、CVD法も、すでに知られている物質の高品質薄膜や、異なる既知の物質の薄膜どうしを積み重ねた接合・超格子を作製する目的で開発された手法ですが、前者のほうがより熱力学的な平衡条件から離れた条件下での薄膜成長手法であるため、自然界に存在しない全く新しい物質を探索するには向いています。実際、本特集記事に登場する新物質 Sr_3OsO_6 （酸化オスミウムストロンチウム）や、通常は高圧下のみで合成可能な IL-CaCuO_2 （無限層構造酸化銅カルシウム）関連

物質と $c\text{-BN}$ （立方晶窒化ホウ素）、それから Er （エルビウム）を希薄ドープした酸化物の薄膜はMBE法でつくられています。

一方、CVD法、MOVPE法は、より熱力学的な平衡条件に近い条件で成膜することができるため、結晶中の転位密度を低くできる（高品質化しやすい）メリットがあり、 GaN （窒化ガリウム）などの窒化物半導体ベースの発光素子やトランジスタの作製等に広く用いられています。本特集記事中の、原子層厚で新しい物性を発現するグラ

フェンや $h\text{-BN}$ （六方晶窒化ホウ素）などの層状物質と、 GaP （リン化ガリウム）のナノワイヤは、こちらの手法で作製されたものです。

MBE法を用いた新物質創製

NTT物性科学基礎研究所は、MBE法を用いて全く新しい化合物の創製に取り組んでいる世界でも極めて先進的な研究機関です。MBE法自体は、1960年代後半に考案された薄膜成長手法で、 GaAs などの代表的な半導体の薄膜成長や素子構造の作製に用いら

れてきました。

では、私たちのMBE装置のどのような特長が新物質創製を可能にしているのか、この点について説明します。図1は、典型的なMBE装置ではなく、金属元素を2種類以上含む複合酸化物の薄膜を成長するための独自のMBE装置の模式図です。この装置の最大の特長は、金属元素の供給量をリアルタイムでモニタし、供給源にフィードバックをかけることで、それぞれの金属元素を長時間安定に供給できる点にあります。供給量のモニタにはEIES (Electron Impact Emission Spectroscopy: 電子衝撃発光分光法) という手法を用います。具体的には、加熱されて蒸着源から飛び出した原子の束に電子を衝突させ、その際に原子束から出てくる光(発光)の波長と明るさを検出します。微量の原子からの発光ですので、人間の目では見ることのできない弱い光信号となりますが、元素によって発光波長が異なる光をうまく分離・増幅して電気信号に変換することで、元素ごとにどれくらいの原子が供給されているかの情報を得ることができます。ここで、発光波長が元素によって異なることは、理科で習った炎色反応を思い出すと良いでしょう。炎色反応の場合は、電子を衝突させる代わりに物質を炎の中で熱します

が、その際、例えばBa(バリウム)は黄緑色、Sr(ストロンチウム)は紅色といった具合に、元素ごとに異なる色が観察されます。打ち上げ花火で鮮やかな色合いが見られるのは、玉に仕込む元素の配合をさまざまに変えて、この炎色反応を利用しているためです。

私たちの酸化物用MBE装置のもう1つの特徴は、真空中で酸化が行えるよう、通常は O_2 分子の形で存在する酸素ガスを、反応性の高いO原子や O_3 (オゾン)ガスの形で供給できる点です。この酸素ガスの部分を、N(窒素)原子に変えることで、c-BNのような窒化物の薄膜成長を行うこともできます⁽⁵⁾。さらに、現在では標準的に装備されている装置ですが、RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction: 反射高速電子回折) という、電子線を基板や薄膜の表面すれすれに入射して構造を調べる装置を使って、薄膜をつくりながらリアルタイムに、どんな結晶構造や結晶性を持つ物質ができているかを調べることができることもMBE法の特長です(RHEEDと原理は異なりますが、NTTではMOVPE法のほうでもリアルタイムに観察できる仕組みにしています)。このような特長を活かし、供給する元素の比、基板の種類、基板上での反応温度、酸化

力の強さといったパラメータを系統的に変化させて成膜することで、MBE法を用いた新物質探索が可能となり、実際、新しい超伝導体^{(6),(7)}や磁性体⁽⁸⁾を創製してきています。

薄膜試料を用いた新物質の探索やその物理・物性の研究が可能になった背景には、分析・評価技術の著しい進歩もあります。MBE法で作製する薄膜試料は、原子や分子の層にして、せいぜい数100層積み重なった程度の厚みしかありませんから、一昔前までは、新しい物質を作製しても、その物性や特性を調べることは困難でした。しかし現在では、原子1つひとつを観測できる走査型の透過電子顕微鏡や、1mmの3000分の1程度の厚さの試料の磁石としての性質を調べることができる超高感度な磁気特性測定装置などが開発され、本特集記事に代表される研究に、日々活用されています。薄膜を用いた物質探索を、従来のバルク試料の場合と比較すると、使用する原料の量が少なく(省資源)、高いスループット(高速)でスクリーニングでき、さらに次に述べる素子化と相性が良いというメリットがあります。

物質の機能材料化・素子化

さまざまな物質が示す多様な物性を活用して、何らかの機能を持つ素子を

つくるためには、単にある物質が存在したり、その薄膜が作製できたりするだけでは不十分です。ここでは、典型的な半導体素子として、以前に本誌に紹介させていただいた、世界最短波長で発光するAlN（窒化アルミニウム）を用いたLED⁹⁾を例にとり、物質を機能材料化・素子化するプロセスについて説明します（図3）。用いた成膜手法は、MOVPE法です。AlNという電気を（ほとんど）流さない化合物（絶縁体）の存在は古くから知られており、物質自体は新物質ではありませんが、この物質を、機能を発現する半導体材料として使えるようにするには、新物質探索に匹敵する研究の積み重ねが必要です。

まず、フェーズIとしてAlN自体の結晶品質を向上させる必要があります。これは、一般に、結晶の領域が小さくその方向がそろっていない多結晶状態や、結晶の周期的構造の一部に乱れが生じる結晶欠陥などがあると、その物質が結晶として持つ本来の機能を発揮できないためです。

次にフェーズIIとしてドーピング制御が必要です。LEDを作製するには、あるいはもっと一般に半導体の特性を活かすには、母体の半導体（ここではAlN）に意図的に不純物元素を導入して、プラスの電荷を持つ正孔とマイナ

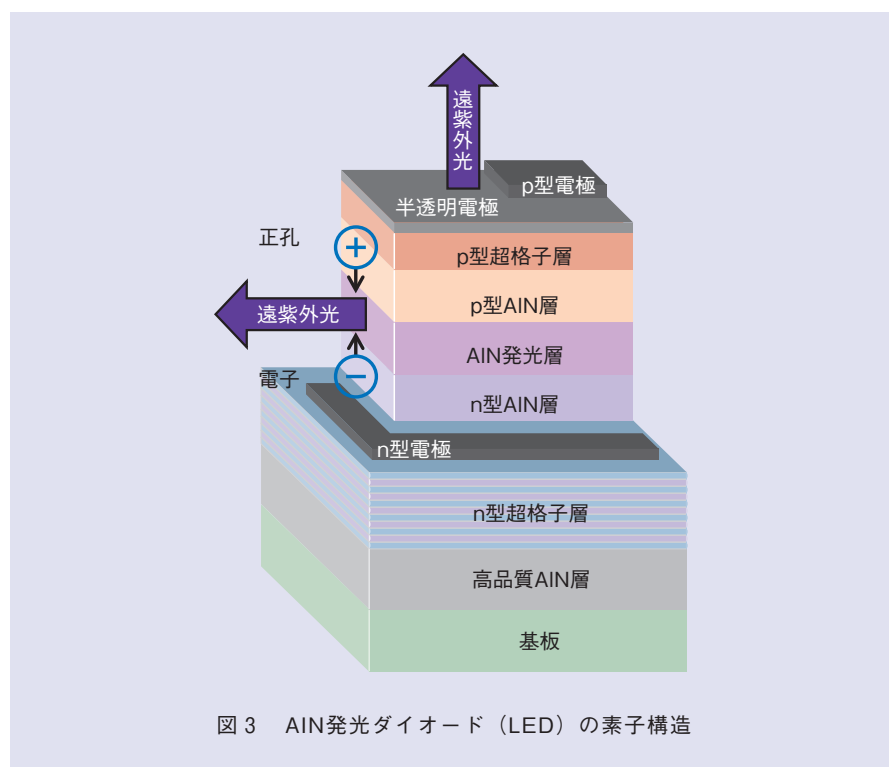
スの電荷を持つ電子が別々の領域（p型領域とn型領域）に存在する状況をつくる必要があります。したがって、フェーズIIでは、結晶品質を大きく劣化させることなくp型もしくはn型として機能する半導体層をつくるために、どの元素をどのように導入するかを集中的に研究することになります。

最後にフェーズIIIとして、図3に示すような積層構造をいかに上手くつくるかという研究が必要になります。例えば、積層された各層の厚みをどれ

くらいにすれば良いか、超格子層と書かれた部分の積層の繰り返しを何周期にすれば良いかといった点を最適化していく必要があります。そのうえで、リソグラフィーやエッチングなどを用いて素子構造に加工し、ようやく機能を発現する素子となります。

さらに新しい物性を発現する 材料の創製に向けて

以上のことから、材料研究が多大な労力と時間を要し、さまざまな課題に



長期的に取り組む必要がある、「継続は力なり」タイプの研究⁽¹⁰⁾であることが理解いただけたかと思います。特にフェーズゼロに相当する、世の中に存在しない物質で魅力的な性質を持つ化合物を創製する研究は、スタンフォード大学のビーズレー名誉教授の言葉を借りれば、「聖杯 (Holy Grail)」を探し求める営みといえ、現場も、研究リソースを準備する側も大変です。しかしながら、材料研究は、正しい方法論でアプローチしていれば、常に「あっと驚く」何かを創出するポテンシャルを持つ夢の大きな研究でもあります。例えば、仮に室温で超伝導性(電気抵抗がゼロになる)を示す実用的な材料を見つけることができれば、全くロスのない直流給電の実現や、チップ内・チップ間配線のロスレス化などの破壊的イノベーション⁽¹¹⁾につながることでしよう。

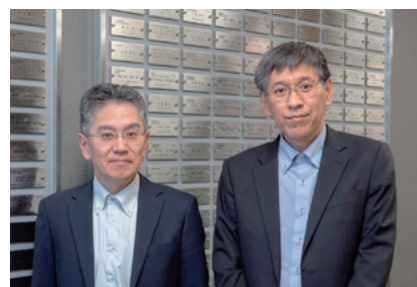
材料研究は、①実験を行って個々の物質を合成・測定したうえで、②理論や③数値計算に立脚した研究と協働して、その物質の分子構造、結晶構造、電子構造などを決定し、それから機能を発現する材料や素子をつくるという手順が進められてきました。これに対し、近年は第4の材料科学とも呼ばれるマテリアルズ・インフォマティクス(MI)の手法を用い、欲しい機能から

逆に物質を予測するというアプローチもさかんになってきました。MIでは、膨大なデータベースと機械学習の手法を用い、ある機能を持つ物質の化学式や構造を予測します。MIの真の実力と可能性を見極めるには、今後の研究の進展を待たなければなりません⁽¹²⁾、物質・材料の薄膜合成技術という私たちの強みに、MIという新しいアプローチも加えて、物質・材料研究をさらに推進していきたいと考えています。

■参考文献

- (1) 長谷川：“ナノエレクトロニクスと表面科学,” 表面科学, Vol.29, No.2, p.63, 2008.
- (2) 長谷・脇田・小木曾・山崎・井田・野坂：“超100 Gbaud光伝送を可能とする超高速光フロントエンドデバイス技術,” NTT技術ジャーナル, Vol.31, No.3, pp.27-31, 2019.
- (3) 特集：“バイオ・ソフトマテリアル研究の最前線,” NTT技術ジャーナル, Vol.28, No.6, pp.10-39, 2016.
- (4) H. Yamamoto, Y. Krockenberger, and M. Naito: “Augmented methods for growth and development of novel multi-cation oxides,” Proc. of SPIE, Vol.8987, 89870V, pp.1-11, 2014.
- (5) 平間・谷保・山本・熊倉：“イオンビームアシストMBE法による立方晶BN (c-BN) 薄膜のヘテロエピタキシャル成長,” 応用物理, Vol.85, No.4, pp.306-310, 2016.
- (6) H. Yamamoto, Y. Krockenberger, and M. Naito: “Epitaxial Growth of Superconducting Oxides,” Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides, pp.95-127, Woodhead Publishing, Cambridge, 2015.
- (7) 内藤・山本：“高温超伝導ルネサンスノンドープ超伝導体の発見と新しい電子相図,” 日本物理学会誌, Vol.73, No.4, pp.204-213, 2018.
- (8) Y. K. Wakabayashi, Y. Krockenberger, N. Tsujimoto, T. Boykin, S. Tsuneyuki, Y. Taniyasu, and H. Yamamoto: “Ferromagnetism above 1000 K in a highly cation-ordered double-perovskite insulator Sr_2OsO_6 ,” Nat. Commun., Vol.10, No.535, pp.1-8, 2019.

- (9) 谷保・嘉数：“波長210 nm遠紫外発光ダイオードの効率化,” NTT技術ジャーナル, Vol.22, No.6, pp.10-13, 2010.
- (10) 横浜：“材料基礎研究への取り組み,” NTT技術ジャーナル, Vol.22, No.6, pp.8-9, 2010.
- (11) クリステンセン：“イノベーションのジレンマ,” 翔泳社, 2000.
- (12) 田中・世古：“マテリアルズ・インフォマティクスの現状と将来展望,” セラミックス, Vol.50, No.7, pp.517-522, 2015.



(左から) 後藤 秀樹/ 山本 秀樹

物質・材料研究には、技術の開拓やノウハウ・知見の蓄積に、地道で継続的な努力を必要としますが、その分、創出された成果には迫力があります。最終的な目標は、NTT研究所の理念の後半の「実用化により世に恵を具体的に提供する」ことですが、まずは前半の「知の泉を汲んで研究」のレベルで1つでも多くの「世界初」「世界一」をお届けできるよう、しっかり取り組みたいと思います。

◆問い合わせ先

NTT物性科学基礎研究所
機能物質科学研究部
TEL 046-240-3360
FAX 046-270-2362
E-mail hideki.yamamoto.np@hco.ntt.co.jp

最高の強磁性転移温度を持つ 新絶縁物質 Sr_3OsO_6 の創製

NTT物性科学基礎研究所では長年にわたり開発・蓄積してきた独自の酸化物合成技術によって、電気を通さない物質（絶縁体）の中で、最高の温度（780℃以上）で磁石としての性質（強磁性）を示す新物質 Sr_3OsO_6 〔Sr（ストロンチウム）、Os（オスミウム）、O（酸素）からなる物質〕を世界で初めて合成・発見しました。これは、絶縁体の強磁性転移温度（キュリー温度）を88年ぶりに更新する成果であり、室温以上の高温で安定に動作する磁気素子への応用が期待されます。

強磁性絶縁体

物質の原子が持つ磁化が整列し、物質全体として大きな磁化を持ち磁石として振る舞う性質を強磁性と呼びます（図1）。ここで、図中の各矢印が原子の磁化を表しています。また、磁石には電気を通すものと通さないものがあり、後者は強磁性絶縁体と呼ばれます。強磁性絶縁体には、人類が最初に発見した磁石で、方位磁針として使われた磁鉄鉱などがあります。それらは現在でも、永久磁石や高周波用素子として、スマートフォン、自動車、PCといったありとあらゆるものに使用され、テクノロジーの発展を根底から支えています。近年では、電子の持つ磁気的な性質と電気的な性質を同時に活用して素子の高速動作や低消費電力動作を実現するスピントロニクス素子の研究がさ

かんになり、この素子の材料としても強磁性絶縁体が有望視されています。

近年の素子の電子化の潮流とあいまって、実用素子への要求性能は高まる一方であり、動作温度もその例外ではありません。車載用素子や、火災現場での災害用ロボット等を思い浮かべていただくと、室温にとどまらずより高温での安定動作が求められることが、理解いただけるでしょう。しかしながら、磁気素子の高温での安定動作の可否を決める主要な因子であるキュリー温度（その温度以上では強磁性が失われる温度）は、1930年代のフェライト磁石*1開発以降、90年近く更新されておらず、高いキュリー温度を持つ次世代の強磁性絶縁体の実現と、その探索指針の構築が待たれています。

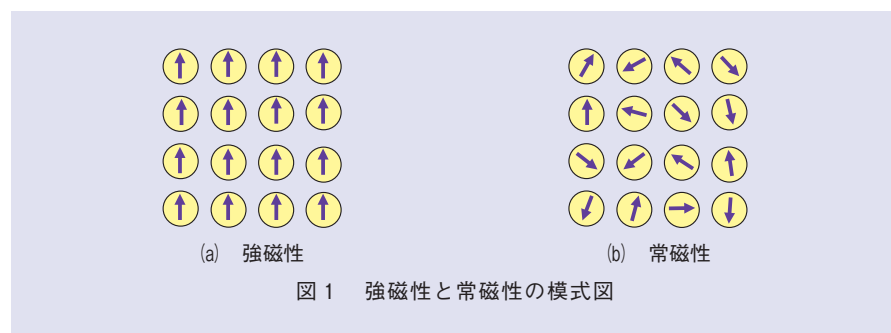


図1 強磁性と常磁性の模式図

わかばやし ゆうき

若林 勇希

Yoshiharu Krockenberger

たにやす よしたか やまもと ひでき

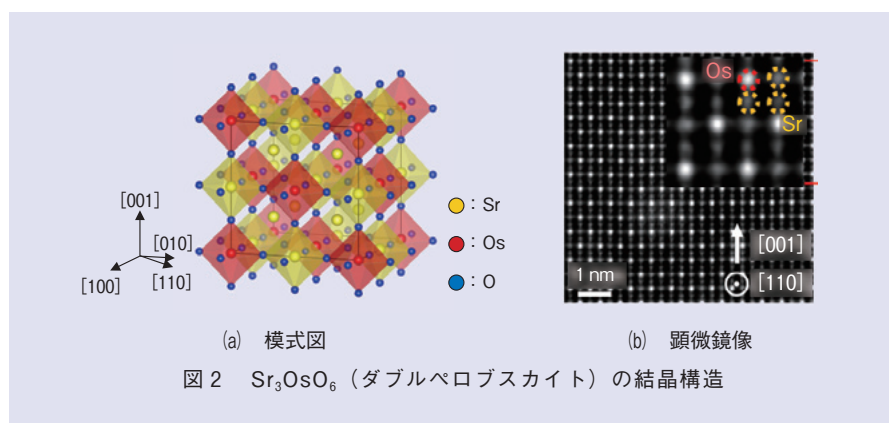
谷保 芳孝 / 山本 秀樹

NTT物性科学基礎研究所

新物質 Sr_3OsO_6 の単結晶薄膜合成

原子が格子を組んで規則正しく配列している固体を結晶と呼びます。このような結晶化した試料のうち、どの部分においても原子配列が同じで、構造の乱れの少ないものは単結晶と呼ばれます。次に試料の厚みが原子層厚からおおむね数十 μm （1 μm は1mmの1000分の1）と薄いものは薄膜（はくまく）と呼ばれます。単結晶薄膜は、それを支える土台となる単結晶（基板と呼ばれます）の上に作製されます。素子化へ向けた微細加工を行うためには、物質をナノメートル単位の厚さを持った単結晶薄膜の形で合成することが必要不可欠です。本研究では、ダブルペロブスカイトと呼ばれる結晶構造を持つ Sr_3OsO_6 の単結晶薄膜を、分子線エピタキシー法によって創製しました⁽¹⁾。 Sr_3OsO_6 の結晶構造の模式図を図2(a)に示します。黄丸、赤丸、青丸はそれぞれSr（ストロンチウム）、Os（オスミウム）、O（酸素）原子を示しています。この物質は、本研究以前に

*1 フェライト磁石：1930年代に日本で開発、工業化された現在世界でもっとも大量に使用されている強磁性絶縁体です。酸化鉄を主成分にコバルトやニッケル、マンガンなどが混合されているものが多くあります。



は知られていなかった全くの新物質です。結晶中での原子の代表的な配列の仕方には名前が付けられており、「結晶構造」と呼ばれます。「ダブルペロブスカイト構造」はその結晶構造を表す名称の1つで、ペロブスカイト構造の仲間です。ペロブスカイト構造は、陽イオンを2つ以上含む酸化物に広く見られる結晶構造で、この構造を持つヨウ化物や塩化物が、次世代太陽電池としてさかんに研究されています⁽²⁾。高品質な薄膜を合成するには、合成時にSr₃OsO₆を構成するそれぞれの元素の供給量を精密に制御することが重要になります。従来、3000℃以上の融点を持つOs原子の供給量の精密制御は困難とされていましたが、供給する原子の量を原子からの発光を利用してモニタし、高出力電子線蒸着源の出力

にリアルタイムでフィードバックすることにより、Sr原子とともにOs原子の供給量の精密制御に成功しました。この技術の確立により、原子レベルでSrとOsが規則的に配列した超高品質なSr₃OsO₆薄膜の合成が可能となりました。合成したSr₃OsO₆の、原子レベルに拡大された顕微鏡像(透過型走査電子顕微鏡像)を図2(b)に示します。[110]結晶方向から見た像で、原子レベルでSrとOsが図2(a)のとおり規則的に配列していることが分かります。

超高温(780℃以上)まで保持されるSr₃OsO₆の強磁性

前述のように、私たちは、長年にわたり開発・蓄積してきた独自の酸化物合成技術によって、最高のキュリー温度を持つ新物質Sr₃OsO₆を世界に先駆

けて合成・発見しました(図2)。試料を作製した後、まず電気的な特性を調べたところ、電気抵抗率は、室温で75Ωcmと、金属であるAu(金)やCu(銅)などに比べて約10⁹倍(10億倍)大きく、温度の低下とともに指数関数的に増加する、絶縁体として特徴的な振る舞いを示しました。また、分光学的な測定によって、この物質が、約2.65eVのバンドギャップを持つことも判明しました。これらのことから、Sr₃OsO₆が絶縁体であることが分かりました。

次に、磁気的性質を調べました。印加した磁場に対するSr₃OsO₆の磁化の変化を図3(a)に示します。727℃という非常に高い温度でも磁化を示し、図3(b)に示すような強磁性での磁化の振る舞いを有することが分かります。Sr₃OsO₆の磁化の温度変化を図3(c)に示します。印加磁場は2000Oeです。400℃ほどの高温まで磁化の変化が緩やかなことが分かります。このことから、温度変化に対して動作特性の変化が少なく、高温でも安定に動作する高機能磁気素子への応用が期待されます。さらに、強磁性が消失するキュリー温度は780℃を超え、これは、絶縁体のキュリー温度を88年ぶりに100℃以上更新するものであり、長年の磁性材

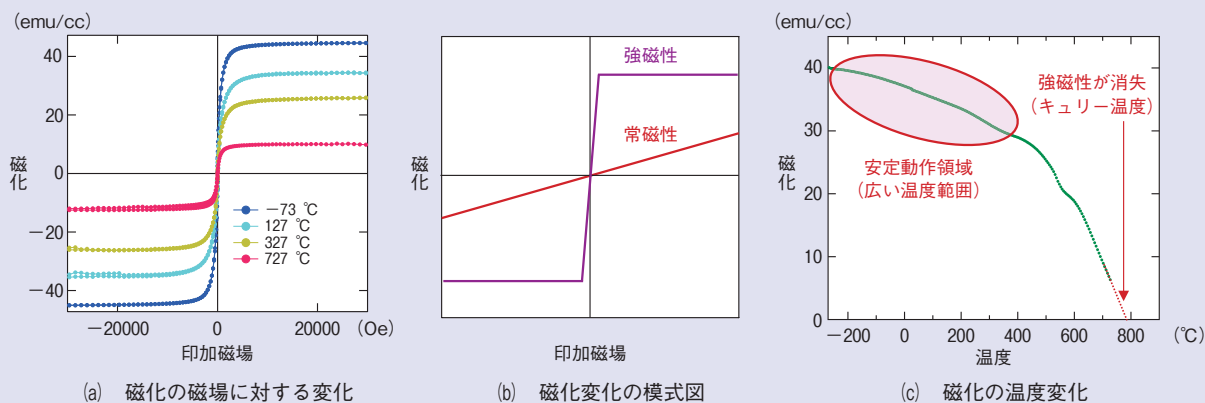


図3 Sr₃OsO₆の磁気的性質

料研究の歴史を塗り替える成果といえます。

実験に加え、東京大学の常行真司教授らの研究グループと共同で行った密度汎関数理論^{*2}に基づく計算により、Sr₃OsO₆の強磁性絶縁状態が、5d遷移元素であるOsの大きなスピン軌道相互作用に由来することが明らかになりました。スピン軌道相互作用とは、原子核の周りの電子の公転によって生じる軌道磁気モーメントと、電子の自転によって生じるスピン磁気モーメントの間の相互作用 (図4) のことで、周

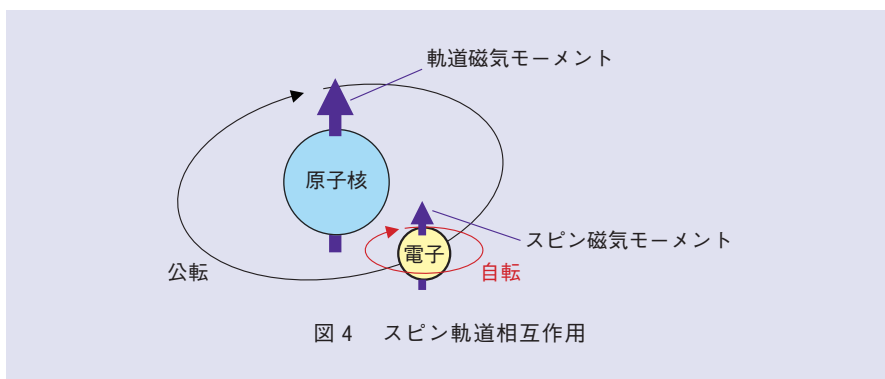


図4 スピン軌道相互作用

期表の下の方に位置する元素の方が大きなスピン軌道相互作用を持ちます。周期表の上の方に位置するFe (鉄) やCo (コバルト) を主成分とするフェライト磁石や、FeやCoそのものからつくられた磁石ではスピン軌道相互作用の影響は小さいですが、

Sr₃OsO₆では、周期表の下の方に位置するOsの大きなスピン軌道相互作用が重要な役割を果たしています。これは、高温での強磁性の発現機構に新たな知見を呈示するもので、学理の構築へ貢献するとともに、今後、スピン軌道相互作用が大きな元素を活用した

*2 密度汎関数理論：電子の電荷密度 $n(r)$ が空間座標 r の関数として正しく与えられれば、物質中の電子の持つエネルギーが $n(r)$ から計算できるという理論のことです。

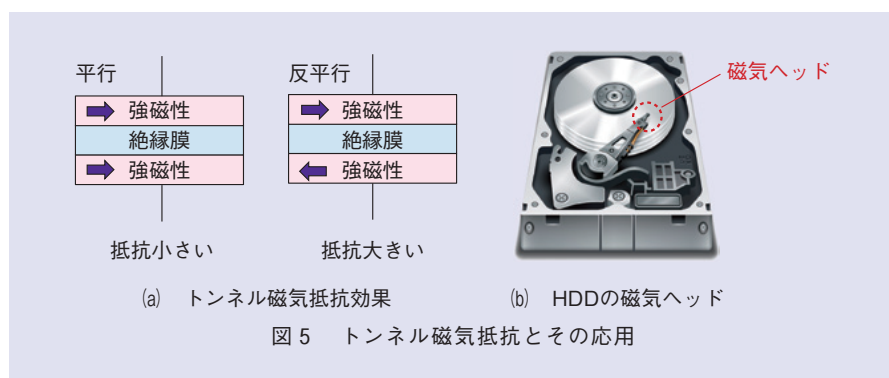


図5 トンネル磁気抵抗とその応用

新物質開発へとつながることが期待されます。

本物質は新物質であるだけでなく、素子化に向けた微細加工と相性の良い単結晶薄膜の形で合成されました。このため、室温以上の高温で安定に動作する磁気ランダムアクセスメモリや磁気センサといった、高機能磁気素子の開発につながるものと期待されます。

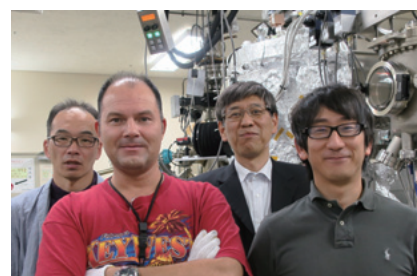
今後の展開

放射光施設^{*3}などの利用で可能となる先進的な分光手法を用いて、新物

質 Sr_3OsO_6 の電子状態に関するさらに詳細な知見を得ることで、強磁性体の学理の構築への貢献をめざします。また、高温で安定に動作する高機能磁気素子の実現へ向けて、 Sr_3OsO_6 を材料に用いた素子を作製し、トンネル磁気抵抗効果の実証などに取り組んでいきます。トンネル磁気抵抗は、2つの強磁性体に挟まれた絶縁膜のトンネル抵抗が、強磁性体層の磁化の向きの平行、反平行により変化する現象です(図5(a))。トンネル磁気抵抗効果はハードディスクドライブ(HDD)の磁気ヘッド(図5(b))、磁気ランダムアクセスメモリ、磁気センサといった磁気素子へ幅広く応用されています。そのため、 Sr_3OsO_6 を用いたトンネル磁気抵抗効果を実証できれば、高温で安定に動作する高機能磁気素子実現に向けた大きな一歩となります。

参考文献

- (1) Y. K. Wakabayashi, Y. Krockenberger, N. Tsujimoto, T. Boykin, S. Tsuneyuki, Y. Taniyasu, and H. Yamamoto: "Ferromagnetism above 1000 K in a highly cation-ordered double-perovskite insulator Sr_3OsO_6 ," Nat. commun., Vol.10, No.535, 2019.
- (2) M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith: "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition," Nature, Vol.501, pp.395-398, 2013.



(後列左から) 谷保 芳孝/ 山本 秀樹
(前列左から) Yoshiharu Krockenberger/
若林 勇希

高品質な酸化物合成技術を活かして、世の中を変えるような新しい物質を合成したいという夢を持って日々研究に取り組んでいます。技術を極めた先に大きな発見があると信じて、着実に前進していきたいと思っています。

◆問い合わせ先

NTT物性科学基礎研究所
機能物質科学研究部
TEL 046-240-3360
FAX 046-270-2362
E-mail yuuki.wakabayashi.we@hco.ntt.co.jp

*3 放射光施設：リング状の超高真空の通路に極めて高速に加速された電子を走らせ、外部磁場によりその軌道を曲げた際に放射される紫外線、X線などの光(シンクロトロン放射光)を利用できる実験施設です。さまざまな波長を持つ光が極めて高い強度で得られるため、目的に応じた波長の光を選択的に取り出し、高感度な分光測定による詳細な物性評価や分析が可能です。

磁氣的純化されたエルビウム希薄添加酸化物結晶の作製と光物性 ——量子情報操作プラットフォームをめざして

希土類元素であるEr（エルビウム）は通信波長帯光子による量子情報操作のプラットフォームとして期待されています。しかしEr添加母体結晶の高品質エピタキシャル成長が困難なことや量子操作の性能を決定する量子情報の保持時間が理論的に予測されるものよりはるかに短いことなどが問題でした。本稿ではErの母体結晶として相性の良い希土類酸化物、特に量子情報保持時間の短寿命化の主要因である核スピンを除去（磁氣的純化）した母体酸化物結晶（CeO₂：酸化セリウム）に着目し、その薄膜のSi基板上への高品質エピタキシャル成長と光学的性質について紹介します。

たわら たけひこ いなば ともひろ
俵 毅彦 / 稲葉 智宏

NTT物性科学基礎研究所

Er希薄添加酸化物とその量子状態操作プラットフォームとしての応用

均一な固体結晶中に添加された希土類原子は、母体材料の違いなどの外部環境や温度に左右されない確定的、離散的かつ揺らぎの少ない理想的なエネルギー量子準位を形成することが古くから知られています。これは希土類原子特有の電子配位、すなわち外界から電氣的に遮蔽された4f電子軌道を有するためです。近年このような優れた希土類原子の量子準位を、量子情報通信における量子情報操作デバイスのプラットフォーム、特に光量子メモリ等へ応用する研究がさかんに行われています。ここで量子情報操作とは、量子情報の伝達を担う光子をいったん物質中の電子に転写し、その電子状態に何らかの演算を加え、再びその情報を持つ光子として放出するものです。このとき情報が転写される物質の電子状態（量子準位）は、エネルギー的な揺らぎが小さい（量子情報を失うまでの時間が長い）必要があります。この要請を満たす物質として希土類原子は優れているのです。特に希土類元素の1つであるEr（エルビウム）は唯一通信波長帯光（波長1.55 μm）との相互作用

が可能で、そのため既存の光ファイバ網を用いた量子光通信を考えた場合、量子情報操作デバイスのプラットフォームとしてEr添加結晶は非常に有望であるといえます⁽¹⁾。

では具体的にどのようなEr添加結晶が求められるのでしょうか。まずErは“希薄”に添加される必要があります。その理由は添加されたEr原子どうしの距離が近いとEr原子間でエネルギー、つまり量子情報のやり取りをしてしまい、瞬時に情報を失ってしまうからです⁽²⁾。そのため十分にEr原子間の距離を離す（希薄化する）必要があります。またErを添加する母体結晶は、Erの量子準位の形成、特に量子準位の揺らぎの程度に強く影響を与えます。例えば母体結晶を構成する各原子が核スピンを持つ場合、大きな磁氣的揺らぎが発生し、量子準位の揺らぎは大きくなります。これも量子情報を短時間で失ってしまう要因です。さらに効率的な量子情報操作をするためには、母体結晶に光を強く閉じ込めErとの相互作用を高める必要があります。これにはSi（シリコン）フォトニクスで培われてきた光回路（光共振器、導波路、合波・分波デバイス等）作製技術が有用です。そのため母体結

晶はSi基板上に薄膜として形成されることが望まれます。

このような磁氣的揺らぎが少なく、かつSi基板上に薄膜として結晶成長可能な材料候補として希土類酸化物薄膜があります。希土類酸化物の結晶構造はSiと同じ立方晶構造をとり、しかもその格子定数がSiのちょうど2倍に一致します。これはSi基板上にエピタキシャルに成長できる可能性があることを示しています。さらに数多くある希土類原子の中でもCe（セリウム）は、唯一核スピンを持ちません（図1）。すなわちCeは磁氣的揺らぎがなくErの量子状態に影響を与えない優れた特徴を持ちます。ちなみに酸素も核スピンを持つ同位体の天然存在比は非常に小さいため、希土類酸化化合物であるCeO₂（酸化セリウム）がSi基板上でのEr添加母体結晶としてもっとも有望であるといえます。しかしCeO₂は研磨剤や還元触媒などとして研究されてきた物質であるものの⁽³⁾、これまで量子情報操作プラットフォームをめざしたErの添加母体結晶として、かつSi基板上のエピタキシャル結晶薄膜としての研究例はありませんでした。

Er希薄添加CeO₂薄膜の結晶成長

Er希薄添加CeO₂はMBE (Molecular Beam Epitaxy : 分子線エピタキシー) 法を用いて、表面が清浄化されたSi (111) 基板上に640 °Cで30 nmの膜厚で成長しました⁽⁴⁾。また希土類原料は高純度 (>99.99%) のErおよびCe金属を用い、O* (酸素原子ラジカル) で酸化することにより希土類酸化膜を成膜しました。添加母体となるCeO₂の高品質結晶を得るためには、形成された薄膜が化学量論的組成 (ストイキオメトリ, 今の場合Ce : O = 1 : 2) を持つように、CeとO*の供給比を調節する必要があります。そのため一定のO*供給量の下、Ceの供給量を変化させ結晶品質を調べました。結晶成長後のRHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction : 反射高速電子回折) を図2に示します。Ce供給量が少なく酸化力が過剰な場合 (図2 (a), (b)) ではアモルファス状態を示すハローパターンを、またCe供給量が多く酸化力不足となっている場合 (図2 (d), (e)) では多結晶状態を示すリングパターンが現れています。一方で図2 (c) では表面が平坦かつ単結晶成長していることを示すストリークパターンが観察され、このCe供給量でストイキオメトリに近い薄膜が形成されていることが分かります。またこのCe/O*供給比を一定に保ったまま、それぞれの供給量を増やした場合 (図2 (f)) においても、ストリークパターンが維持されることも分かりました。このため、Erを希薄添加する際に、母体CeO₂結晶の結晶成長速度を変えることによって、結晶品質は一定に保ったまま、Er濃度を変化させることができます。

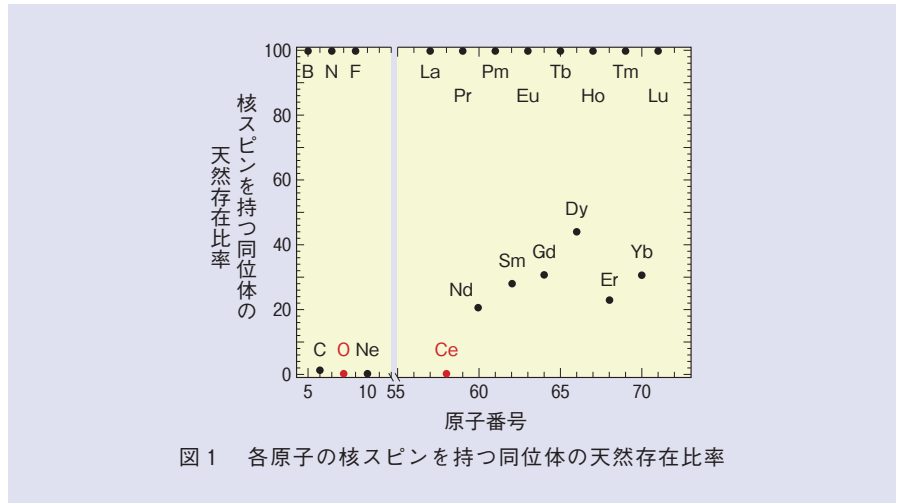


図1 各原子の核スピンを持つ同位体の天然存在比率

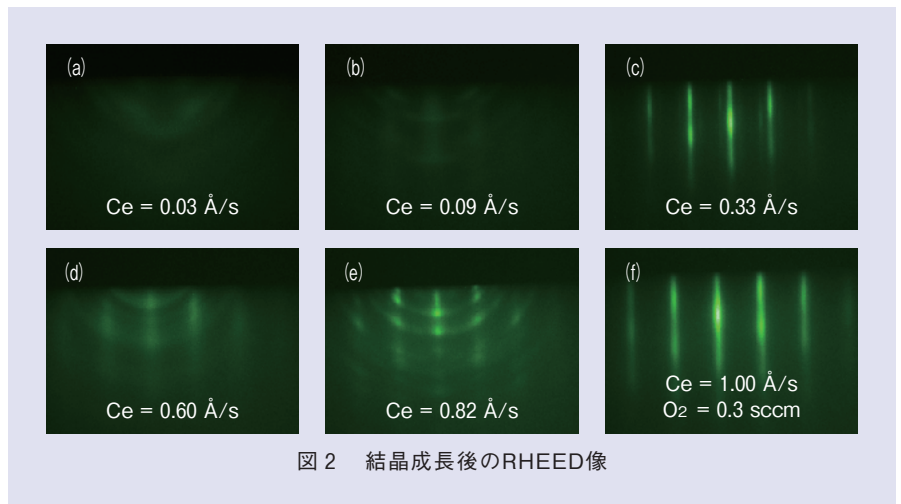
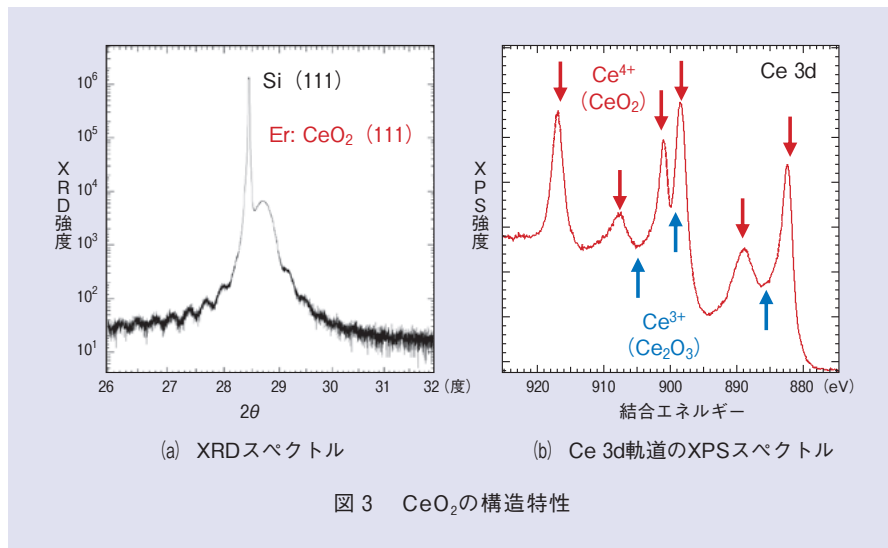


図2 結晶成長後のRHEED像

CeO₂には私たちがターゲットとしている立方晶fluorite構造CeO₂だけでなく、立方晶bixbyite構造Ce₂O₃や六方晶構造などの複数の結晶構造が存在します。上記のRHEEDではこの結晶構造の違いまでは判別できないため、X線回折法 (XRD) とX線光電子分光法 (XPS) を用いて、結晶構造をさらに詳細に調べました。図3 (a) のXRDスペクトルから見積もられる結晶格子間隔は3.11 Å (オンGSTローム)*となり、これは立方晶CeO₂に一致し、六方晶構造は存在しないことを示しています。さらに結晶が均一かつ原子レベルで平坦に成長できている際

に観測される周期的なサテライトピークの間隔から、成長した酸化セリウムの膜厚が26.4 nmであることが分かり、これは想定した成長膜厚とほぼ一致します。また図3 (b) のCe 3d軌道のXPSスペクトルから見積もられるCe原子の荷電状態はすべてfluorite構造CeO₂の場合のCe⁴⁺であり、bixbyite構造Ce₂O₃の場合のCe³⁺は存在しないことを示しています。以上のことから成長したCeO₂薄膜は所望の立方晶fluorite構造のCeO₂であることが実証されました。

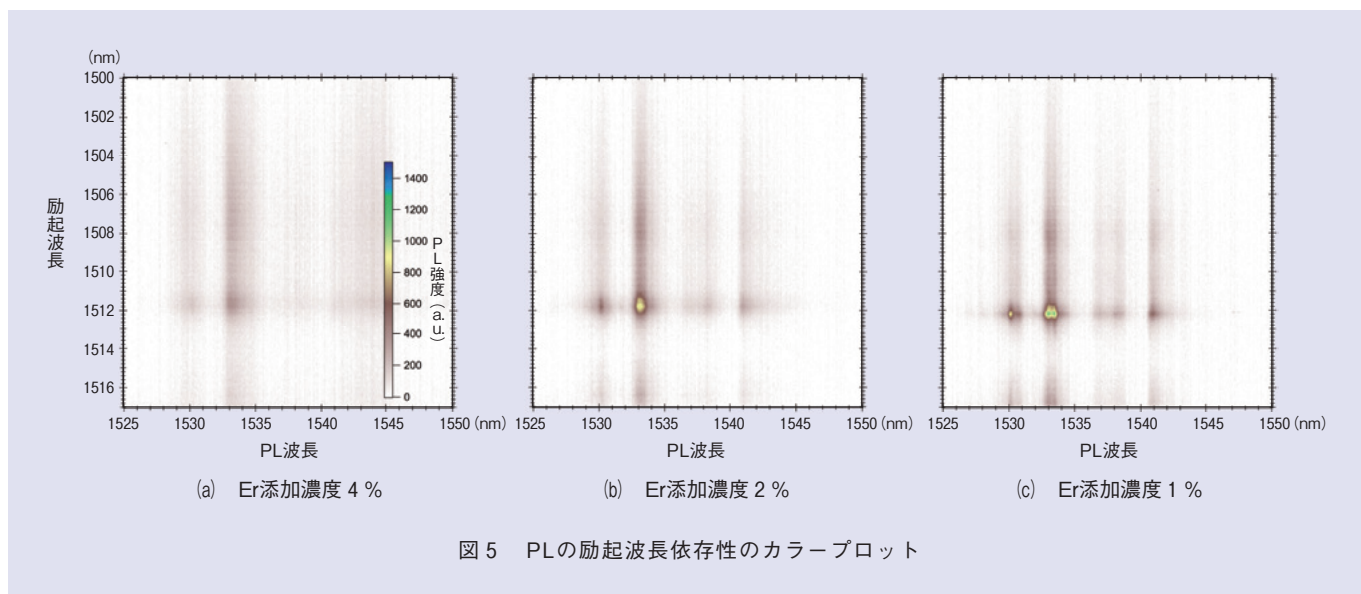
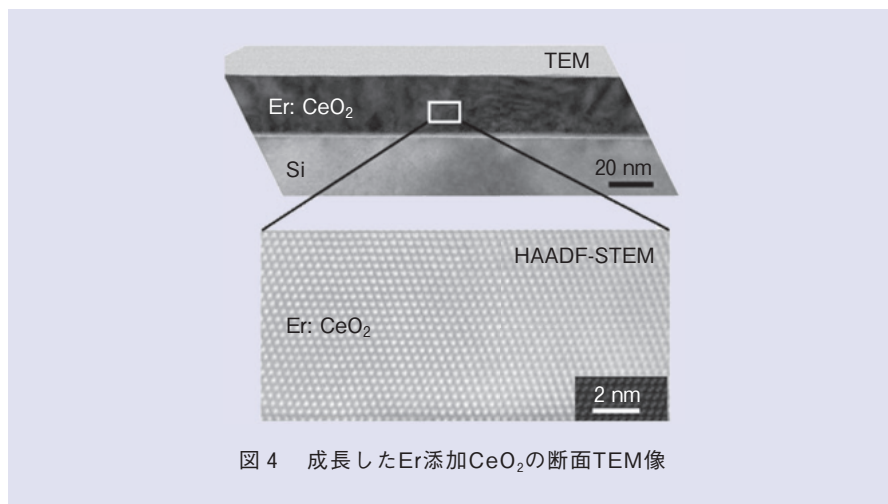
* オンGSTローム : 原子, 分子の大きさや, 可視光の波長などを表す長さの単位. 1 Å = 10⁻¹⁰ m



成長したEr添加CeO₂の断面TEM (Transmission Electron Microscopy: 透過型電子顕微鏡) 像を図4に示します。この結果から、表面が非常に平坦であることに加え、結晶欠陥や異なる結晶構造相のない非常に結晶品質の高いEr添加CeO₂薄膜結晶が得られていることが分かります。このように高品質Er添加CeO₂の薄膜結晶のSi基板上へのエピタキシャル成長が初めて実現されました。

Er添加CeO₂薄膜結晶の光学特性

高品質Er添加CeO₂薄膜結晶の光学特性について調べました。PL (Photoluminescence: フォトルミネッセンス) の励起波長依存性のカラープロットを図5に示します。PL測定は試料へレーザー照射することでエネルギーを与え試料中の電子を高いエネルギー (励起) 状態に移させ、この励起電子が低いエネルギー状態に戻るときに発する光を観測するものです。ここでは添加Er濃度は4% (図5(a)) から1% (図5(c)) まで変化させ、温度4Kで測定しています。いずれのEr添加濃度に



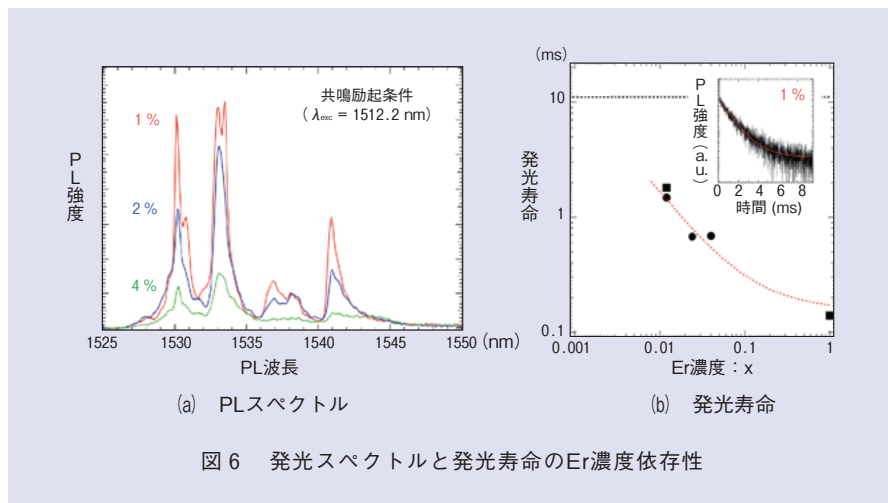


図6 発光スペクトルと発光寿命のEr濃度依存性

おいても、励起波長（縦軸）1512 nm に対してPL波長（横軸）1533 nmに鋭い発光が出現していることが分かります。これは希薄添加されたEr原子が母体CeO₂結晶中のCeサイトを確かに置換するとともに光学的に活性化していることを表しています。言い方を換えれば、このEr濃度範囲ではEr原子が結晶格子間に存在したりErクラスタを形成したりしていないことを意味しています。複数の発光ピークが現れているのは、CeO₂母体の持つ結晶場により添加Erのエネルギー準位が分裂しているからです。

この発光スペクトルを詳細に比較したものが図6(a)です。いずれのEr濃度においても同じ波長に発光ピークが現れていると同時に、Er濃度が低くなるほど発光強度は増大しています。これはEr濃度が低くなるにつれEr原子どうしの距離が離れ母体結晶中で孤立化することで、Er-Er原子間相互作用によるエネルギー移動を伴う非発光過程が抑制される（発光効率が增强される）ためです。この添加Erの希薄化による非発光過程の抑制は発光寿命にも変化をもたらします。発光寿命のEr濃度依存性を図6(b)に示します。

発光寿命は照射する励起レーザをパルス化し、レーザ照射後に現れる試料からの発光の強度変化を時間領域で測定するものです（図6(b)の挿入図）。図6(b)からEr濃度の減少に伴い発光寿命が長寿命化しているのが分かります。また図中の点線はこれまでに量子光学結晶として用いられてきたYSi₂O₅母体結晶に0.001%の極希薄Erを添加したときの発光寿命（約11 ms）を示していて、Er-Er原子間相互作用を無視できる固体中のErの真の発光寿命と考えられます。今回用いたEr添加CeO₂ではEr最低濃度が1%でしたが、あと一桁程度添加濃度を下げることでEr-Er間相互作用を完全に抑制し、Er原子を固体中で完全に孤立化させることができると考えられます。このように発光特性においても、確定的なエネルギー状態の形成やEr濃度低下による発光効率の増強と寿命の長寿命化などが観測され、結晶構造的だけでなく光学特性的にも高品質なEr希薄添加CeO₂薄膜を得ることに成功しました。

今後の展開

今回得られた高品質Er希薄添加

CeO₂薄膜では量子情報の保持時間が従来の添加母体結晶に比べ長寿命化していることが期待されます。今後結晶表面に光導波路構造等を作製することにより、この保持時間を評価するとともに通信波長帯光によるオンチップでの量子状態操作の実現をめざします。

参考文献

- (1) T. Tawara, H. Omi, T. Hozumi, R. Kaji, S. Adachi, H. Gotoh, and T. Sogawa: "Population dynamics in epitaxial Er₂O₃ thin films grown on Si(111)," Appl. Phys. Lett., Vol.102, No.24, 241918, 2013.
- (2) T. Tawara, Y. Kawakami, H. Omi, R. Kaji, S. Adachi, and H. Gotoh: "Mechanism of concentration quenching in epitaxial (Er_xSc_{1-x})₂O₃ thin layers," Opt. Mat. Express, Vol.7, No.3, pp.1097-1104, 2017.
- (3) E. J. Schelter: "Cerium under the lens," Nat. Chem., Vol.5, No.4, p.348, 2013.
- (4) T. Inaba, T. Tawara, H. Omi, H. Yamamoto, and H. Gotoh: "Epitaxial growth and optical properties of Er-doped CeO₂ on Si(111)," Opt. Mat. Express, Vol.8, No.9, pp.2843-2849, 2018.



(左から) 稲葉 智宏/ 俵 毅彦

希土類原子は私たちの周りですさまざななかたちで利用されていますが、その量子光学応用は比較的新しい研究分野です。希土類原子の持つユニークな特徴がどのように活かされ、この研究分野がどこまで発展していくのかとても楽しみです。

◆問い合わせ先

NTT物性科学基礎研究所
量子光物性研究部
量子光デバイス研究グループ
TEL 046-240-3683
FAX 046-270-2342
E-mail takehiko.tawara.tn@hco.ntt.co.jp

2次元伝導面を持つ高温超伝導体の基本物質のMBE成長と原子分解能観察

銅酸化物超伝導体は、常圧下で最高の超伝導転移温度を有する物質群です。無限層構造と呼ばれる構造は、その銅酸化物超伝導体を構成する基本構造で、超伝導発現機構解明の鍵を握りますが、この構造単独ではバルクの単結晶を作製することができません。NTTでは、独自に培ってきた酸化物分子線エビタキシー技術を用いてこの物質の単結晶薄膜を作製するとともに、原子分解能顕微鏡など最先端の測定技術と組み合わせて、いまだ定説のない高温超伝導発現機構の解明に挑んでいます。

いけだ あい
池田 愛

Yoshiharu Krockenberger

たにやす よしたか やまもと ひでき
谷保 芳孝 / 山本 秀樹

NTT物性科学基礎研究所

超伝導材料研究の進展

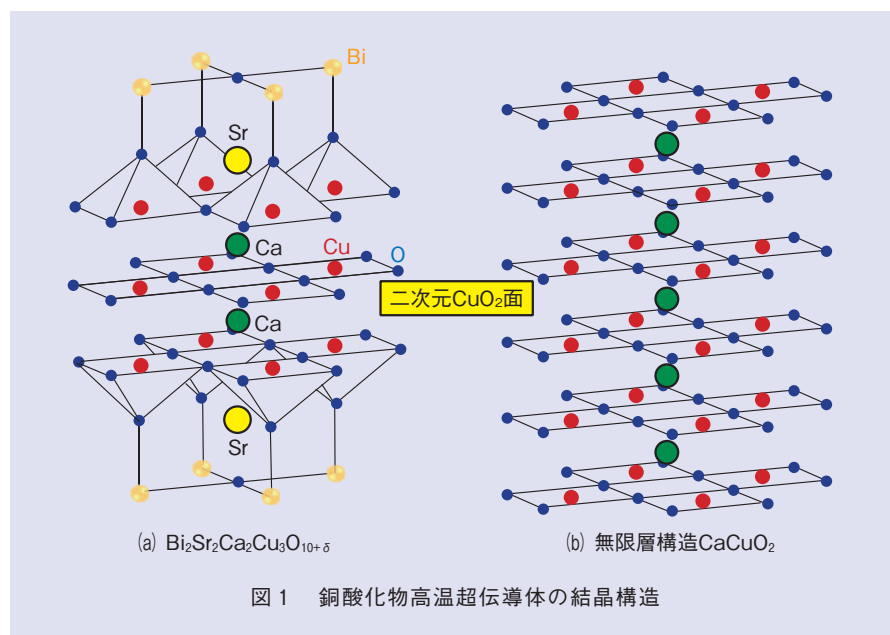
超伝導は、直流電流を電気抵抗による損失なし（ロスレス）に流すことができる夢の技術へつながる現象ですが、長らくマイナス140℃以下に冷やさなければ発現しない現象でした。現在では、ドライアイスの昇華点よりも高いマイナス70℃程度で超伝導転移するH₃S（硫化水素）という物質が発見され⁽¹⁾、続いて、LaH₁₀（水素化ランタン）が、室温近くで超伝導的な振る舞いを示したという報告も学術誌に

掲載されています⁽²⁾。しかしながら、どちらの場合も物質自体の合成に加え、合成した物質を超伝導を発現する特定の結晶構造に保つために、地球深部での圧力に匹敵する超高圧（約200万気圧）が必要とされるため、室温近傍での超伝導性をロスレス配線や機能素子のかたちで活用するには茨の道が待っているといわざるを得ません。

これまでに発見されている超伝導物質の中で、常圧下で最高の超伝導転移温度を示す物質群に銅酸化物超伝導体と呼ばれるものがあります。この物

質群には、液体窒素温度（マイナス196℃）以上で初めて超伝導性を示したYBa₂Cu₃O_{7-δ}や、さらに約20℃超伝導転移温度（T_c）が高いBi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ}等の物質が含まれ、主に海外で超伝導ケーブルや、携帯電話の基地局用のバンドパスフィルタとして実用化されています。しかしながら、この銅酸化物超伝導体でなぜ、高い超伝導転移温度が実現するのかについて万人が納得するような理解は得られておらず、このことが、常圧下で安定で、より高い超伝導転移温度を持つ物質の探索指針の構築を妨げています。

超伝導の機構解明は道半ばですが、高いT_cを持つ銅酸化物超伝導体に共通に含まれる結晶構造的な特徴は知られています。Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ}の結晶構造を図1(a)に示します。真ん中の平面型のCu（銅）とO（酸素）から構成される層（CuO₂面）を、上下からCa（カルシウム）、OがCuにピラミッド型に配位した層、Sr（ストロンチウム）、そしてBi（ビスマス）とOの層が、順々に挟み込むような構造をしています。このうち、BiとOからなる層を除く構造は、超伝導転移温度が100 K（マイナス173℃）以上の銅酸



化物が共通に持つ構造です。この構造の中で、 CuO_2 面という二次元的な伝導面を電気が流れることによって超伝導が発現するのですが、 Cu が $2+$ の陽イオンに、 O が $2-$ の陰イオンになりやすい性質を持つことから、 CuO_2 全体では、電荷中性条件が保てず、 CuO_2 面だけを単離した（すなわち、 CuO_2 面だけからなる）物質をつくることはできません。しかし、図1 (a)中の CuO_2 面の上下にある Ca とともに取り出した CaCuO_2 や、その Ca を Sr に変えた SrCuO_2 という構造は取り出すことができ、無限層構造という名前が付いています（図1 (b)）。この無限層構造の銅酸化物の合成には、バルクでは5万気圧程度の高圧が必要で、多結晶試料しか合成できませんが、薄膜では、単結晶の形で作製することができます。また、いったん作製してしまえば、常圧下でも安定に存在できます。銅酸化物超伝導体のエッセンスともいえる構造だけを抜き出した無限層構造物質は、超伝導機構にもっとも直截的に迫ることができる研究対象と考えられるため、私たちはその薄膜成長と物性測定に精力的に取り組んでいます。

最高品質薄膜を実現する 酸化物分子線エピタキシー技術

NTTでは、半導体の分野では馴染みの深いMBE (Molecular Beam Epitaxy: 分子線エピタキシー) 法を、数種類の金属元素と酸素から成る複合酸化物薄膜の成長に応用したオリジナルな技術を確認してきました⁽³⁾。本特集記事の『最高の強磁性転移温度を持

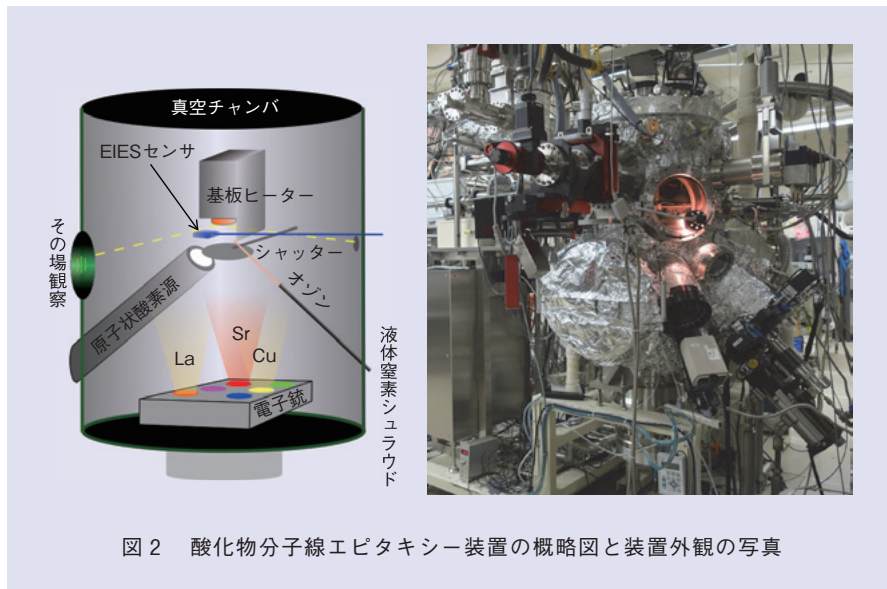


図2 酸化物分子線エピタキシー装置の概略図と装置外観の写真

つ新絶縁物質 Sr_3OsO_6 の創製』は、この技術を用いて新物質を創製した例ですが、元々は、存在が知られている複合酸化物の高品質な薄膜をつくるために開発された技術です。

酸化物MBE装置の概略図と写真を図2に示します。薄膜成長は直径が約70 cm、高さが約150 cmの大きな真空チャンバ内で行われます。チャンバの底に金属原料をそれぞれ格納するポケットがあり、約10 kVに加速した電子線をそれぞれの原料金属に衝突させて加熱することで蒸発させ、対向位置に設置した基板に供給します。供給量の精密制御にはEIES (Electron Impact Emission Spectroscopy: 電子衝撃発光分光) 法を用いています。この原理については本特集記事『NTTにおける新機能物質・材料創製研究の最前線』⁽⁴⁾に説明があります。酸化物MBEの特徴は、超高真空下でも金属を酸化できるように分子酸素 (O_2)

よりも活性な（酸化力が強い）酸化源を備えていることで、無限層構造銅酸化物の薄膜成長には原子酸素 (O) を使います。「酸化力が強い」とは、「より強く周りの電子を引き付ける」ことと言い換えられます。原子酸素は、不対電子を2個持っているため、近くにいる金属から電子を奪うことで電子対を形成し、安定化する傾向を強く持ちます。この性質を利用すると、 10^{-9} 気圧という非常に低い圧力（高真空）下でも酸化反応（化学反応）を起こすことができます。加えて、無限層構造銅酸化物と格子定数の近い基板を用いると、エピタキシーの効果でバルク合成では実現できない無限層構造銅酸化物の単結晶薄膜を作製することができます。

この技術を用いて、私たちはまず、無限層構造を持つ $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_2$ の薄膜作製に取り組みました⁽⁵⁾。2価の Sr (Sr^{2+}) の一部を3価の La (La^{3+}) に

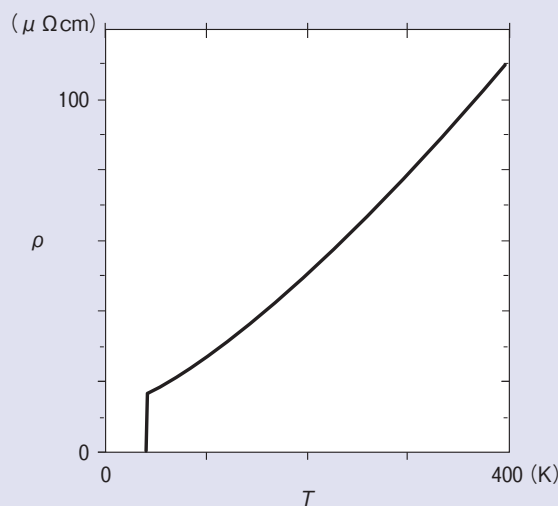


図3 酸化物分子線エピタキシー法によって作製した無限層構造 $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_2$ 超伝導薄膜の電気抵抗率の温度依存性

置換しているのは、このほうが超伝導試料が得やすいためです。 $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_2$ 薄膜の抵抗率の温度依存性を図3に示します。抵抗率は、400 K (127 °C) から温度の低下とともに低くなっていき、約40 K (マイナス 233 °C) で突然ゼロになる(超伝導転移が起こる)ことが分かります。無限層構造を持つ超伝導薄膜の作製に関する報告は他機関からもあります⁽⁶⁾が、私たちの薄膜は、以下の点で、世界中のどの研究機関で作製された試料より優れた特性を示しています。

- ・シャープな超伝導転移(抵抗率の突然の減少からゼロになるまでの温度幅 $\Delta T_c < 1\text{ K}$)
- ・常伝導状態での低い抵抗率(欠陥のない、理想的な CuO_2 面1枚あたりの抵抗率とほぼ一致)
- ・400 Kから超伝導転移温度に至るまで、終始金属的な振る舞い(温

度が下がるほど抵抗が小さくなる)本試料は、超伝導機構を議論するうえで礎となる、電気伝導特性などの物性データをもっとも信頼性の高いかたちで提供する、最高品質の試料といえます。

原子分解能を持つ顕微鏡観察と格子定数エンジニアリング

次に、無限層構造 CaCuO_2 の薄膜作製とその物性研究について説明します。図1で示したように、 CaCuO_2 という物質は高い超伝導転移温度を持つ銅酸化物超伝導体の結晶構造からそのまま抜き出した組成と構造を持ちます。しかしながら、 SrCuO_2 とは異なり、研究例は限定的でした。これは、主にバルク試料作製上の困難に起因しています。私たちは、前述の $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_2$ にならい、 CaCuO_2 に対しても、2価のCa (Ca^{2+}) の一部を

3価のNd (Nd^{3+}) に置換した $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ 薄膜を作製し、超伝導化を試みましたが、 Nd^{3+} を約6%置換 ($x = 0.06$ に相当) しても超伝導は発現しませんでした⁽⁷⁾。そこで、超伝導膜と非超伝導膜で、二次元伝導面である CuO_2 面の構造にどのような違いがあるのかを明らかにするために無限層構造銅酸化物薄膜の CuO_2 面の直接観察に挑みました。

原子1つひとつを可視化するために、最先端技術であるSTEM (Scanning Transmission Electron Microscopy: 走査透過電子顕微鏡) 法を用いました。STEMの模式図を図4(a)に示します⁽⁸⁾。この技術では、原子の大きさ [$\sim 1\text{ \AA}$ (オングストローム)*¹] まで絞った電子線を試料上で走査させ、原子から散乱された電子をプローブすることで、原子の位置を高精度に知ることができます。原子1つひとつが並んでいる様子を観察する(原子分解能観察)ためには、試料に照射する電子線のビーム径を原子の大きさより小さくすることが重要であり、それを可能にする球面収差補正装置が付いたSTEM装置がNTT厚木研究開発センタにあります。

この技術を用いて断面を観察した $\text{Ca}_{0.96}\text{Nd}_{0.04}\text{CuO}_2$ 薄膜のSTEM像を図4(b)に示します。図中、明るいところが、原子が存在する位置に相当し、Ca/Nd, Cu, そしてO原子1つひとつが球状に見えています。これらの原

*1 オングストローム: 原子、分子の大きさや、可視光の波長などを表す長さの単位。
1 $\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$

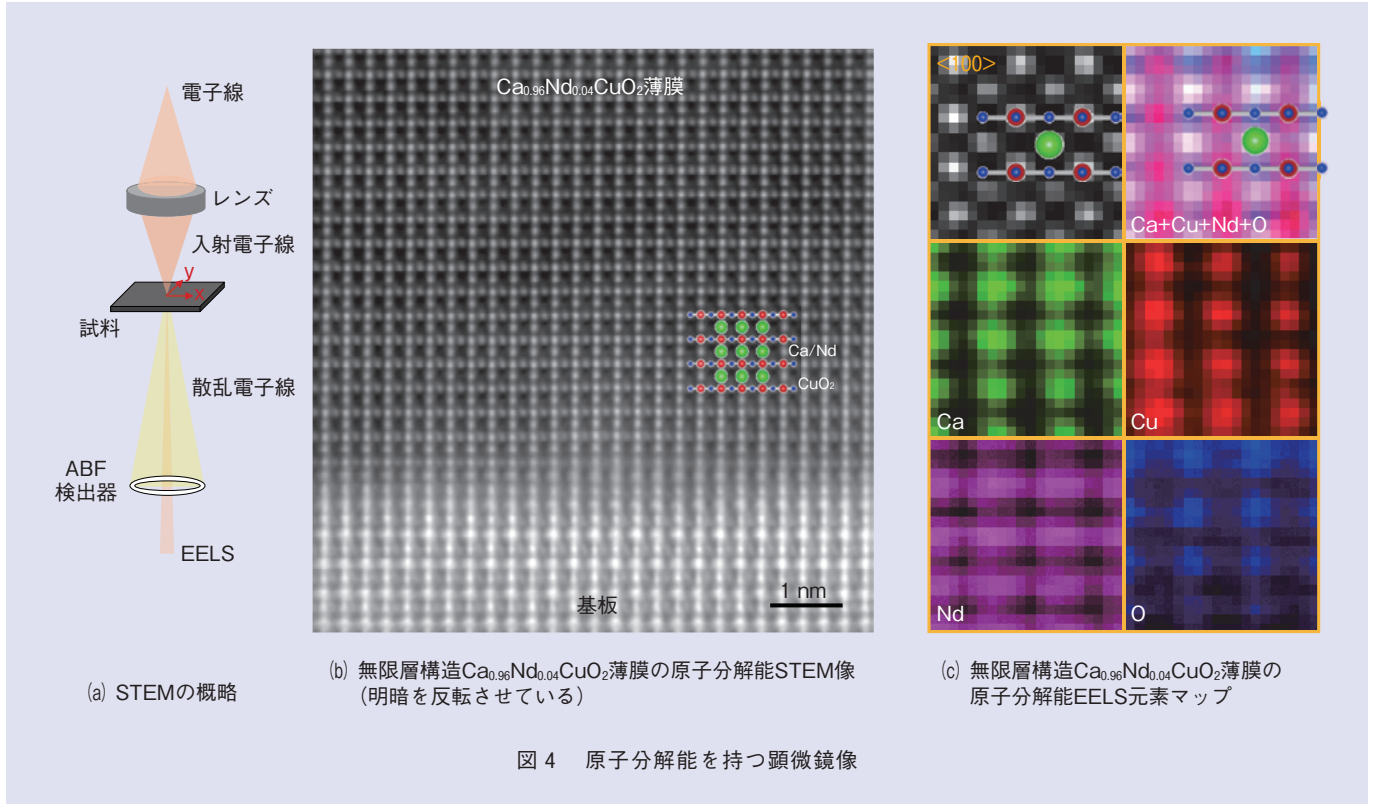


図4 原子分解能を持つ顕微鏡像

子は規則正しく配列しており、MBE法で作製した $\text{Ca}_{0.96}\text{Nd}_{0.04}\text{CuO}_2$ 薄膜は単結晶性を有していることが分かります。この原子分解能観察により、超伝導の舞台である CuO_2 面が二次元的につながっていることも分かりました。

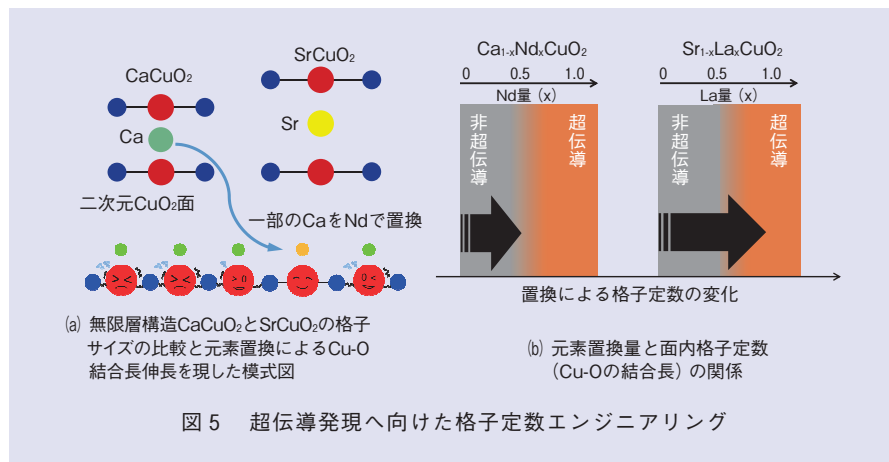
図4 (b)では原子の配列がグレースケールで表されていますが、さらにEELS (Electron Energy Loss Spectroscopy: 電子エネルギー損失分光)*2

*2 EELS: ビーム径を原子の大きさまで絞った電子線(電子ビーム)を物質に入射した際、電子の持つエネルギーの一部が、電子ビームが当たった原子内で起こるさまざまな励起過程に消費されるため、電子ビームはその分のエネルギーを失って物質から出てきます。このエネルギー損失量は各元素に固有であるため、電子ビームを走査させてエネルギー損失量を測定することで、どこに何の元素があるのか知ることができます。

という方法を用いると元素を識別することができます。元素ごとにEELS強度をマッピングしたものを図4 (c)に示します。元素ごとに、原子1つひとつが明瞭に観測されており、その並びは無層構造と完全に一致していることが分かりました。

図4で示されたCuとOの間隔を測定することで、 $\text{Ca}_{0.96}\text{Nd}_{0.04}\text{CuO}_2$ の格子定数を評価することができます。非超伝導 $\text{Ca}_{0.96}\text{Nd}_{0.04}\text{CuO}_2$ の面内格子定数(CuとOの結合長の2倍)は0.386 nmと見積もられ、Nd置換をすることで薄膜の格子定数が約0.001 nmだけ伸びていることが分かりました。La置換することで超伝導化する $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_2$ は、Laを置換すること

で格子定数が約0.002 nm伸長することが分かっている⁽⁹⁾、2価のCa、あるいはSrを、3価のNd、あるいはLaで置換することで面内格子定数が長くなる傾向は共通です。しかしながら、各構成元素のイオンの大きさが異なること、そして、置換量も異なることから、面内格子定数の変化量が異なります。このため、超伝導・非超伝導と物性を分ける面内格子定数のしきい値があるのではないかと推測されます。既述のとおり、面内格子定数は、CuとOの結合長の2倍に相当します。図5 (a)に模式的に示すように、 Ca^{2+} イオンは Sr^{2+} イオンより小さいので、 CaCuO_2 の方が SrCuO_2 よりも元々のCuとOの結合長が短いという違いが



あります⁽¹⁰⁾。さらに、Ca_{1-x}Nd_xCuO₂では、Nd置換量を6%よりも増やすと物質合成が難しくなってしまうSr_{0.9}La_{0.1}CuO₂と同程度(>10%)までは置換することができません。このことがCa_{1-x}Nd_xCuO₂の超伝導化を阻んでいると考えられます。銅酸化物高温超伝導体の基本構造である無限層構造銅酸化物の研究で得られたこの知見は、銅酸化物における超伝導発現に格子定数(CuO₂面内のCuとOの結合長)エンジニアリングが重要であることを示唆しています。

今後の展開

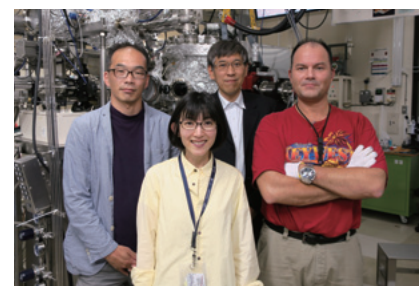
高温超伝導機構解明の鍵を握る無限層構造銅酸化物の研究は、高品質試料の作製に高い壁があります。私たちは、NTT独自の薄膜成長技術の強みを最大限活かしてこの壁を越え、発見から30年以上経過してなお、物性物理学の最大の謎であり続ける高温超伝導発現機構の神秘に迫りたいと考えています。さらに、二次元的であるというCaCuO₂の構造上の特徴を利用し、

CaCuO₂と異種酸化物との人工超格子を作製するアプローチ⁽¹¹⁾で、自然界には存在しない新規の層状超伝導材料の創製をめざします。

参考文献

- (1) A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin: "Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system," *Nature*, Vol. 525, No. 7567, pp. 73-76, 2015.
- (2) M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, and R. J. Hemley: "Evidence for Superconductivity above 260 K in Lanthanum Superhydride at Megabar Pressures," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 122, No. 2, 027001, 2019.
- (3) H. Yamamoto, Y. Krockenberger, and M. Naito: "Multi-source MBE with high-precision rate control system as a synthesis method *sui generis* for multi-cation metal oxides," *Journal of Crystal Growth*, Vol. 378, pp. 184-188, 2013.
- (4) 山本・後藤: "NTTにおける新機能物質・材料創製研究の概要," *NTT技術ジャーナル*, Vol. 31, No. 7, pp. 6-11, 2019.
- (5) Y. Krockenberger, K. Sakuma, and H. Yamamoto: "Molecular Beam Epitaxy and Transport Properties of Infinite-Layer Sr_{0.90}La_{0.10}CuO₂ Thin Films," *Appl. Phys. Express*, Vol. 5, No. 4, 043101, 2012.
- (6) L. Maritato, A. Galdi, P. Orgiani, J. W. Harter, J. Schubert, K. M. Shen, and D. G. Schlom: "Layer-by-layer shuttered molecular-beam epitaxial growth of superconducting Sr_{1-x}La_xCuO₂ thin films," *J. Appl. Phys.*, Vol. 113, No. 5, 053911, 2013.
- (7) A. Ikeda, Y. Krockenberger, and H. Yamamoto: "Molecular beam epitaxy of electron-doped infinite-layer Ca_{1-x}R_xCuO₂ thin films," *Phys. Rev. Mater.*, Vol. 3, 064803, 2019.

- (8) 幾原: "原子分解能STEMと結晶界面・表面・転位の直接観察," *固体物理*, Vol. 52, No. 12, pp. 761-770, 2017.
- (9) N. Ikeda, Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano, Y. Bando, and Y. Takeda: "Synthesis and superconducting properties of the infinite-layer compounds Sr_{1-Ln}CuO₂ (Ln = La, Nd, Sm, Gd)," *Physica C: Superconductivity*, Vol. 210, No. 3-4, pp. 367-372, 1993.
- (10) Y. Krockenberger, A. Ikeda, K. Kumakura, and H. Yamamoto: "Infinite-layer phase formation in the Ca_{1-x}Sr_xCuO₂ system by reactive molecular beam epitaxy," *Journal of Applied Physics*, Vol. 124, No. 7, 073905, 2018.
- (11) D. D. Castro, M. Salvato, A. Tebano, D. Innocenti, C. Aruta, W. Prellier, O. I. Lebedev, I. Ottaviani, N. B. Brookes, M. Minola, M. M. Sala, C. Mazzoli, P. G. Medaglia, G. Ghiringhelli, L. Braicovich, M. Cirillo, and G. Balestrino: "Occurrence of a high-temperature superconducting phase in (CaCuO₂)_n/(SrTiO₃)_m superlattices," *Phys. Rev. B*, Vol. 86, No. 13, 134524, 2012.



(左から) 谷保 芳孝/ 池田 愛/
山本 秀樹/
Yoshiharu Krockenberger

基礎研究と応用研究開発では、フェーズの違いはあれど、これまで存在しない新しいものを自らの手でつくり上げるときの興奮、情熱は変わらないと思っています。新しい機能を持った材料を創製することで未来の社会に新たな可能性を与えられるよう尽力します。

◆問い合わせ先

NTT物性科学基礎研究所
機能物質科学研究部
TEL 046-240-3290
FAX 046-240-4718
E-mail ai.ikeda.sg@hco.ntt.co.jp

原子層物質のCVD成長技術

グラフェンや六方晶窒化ホウ素 (h-BN) などの原子層物質は、従来のエレクトロニクス材料を凌駕する電気・光学特性さらには新奇物性を有するなど、既存デバイスの高性能化のみならず新機能デバイス創製の可能性を秘める次世代のエレクトロニクス材料です。産業応用に向けて、原子層物質を大面積で高品質に作製する手法の確立が望まれています。本稿では、高品質グラフェン単結晶の大面積化、結晶方位制御によるh-BNの高品質化技術を紹介します。

Shengnan Wang

たにやす よしたか

谷保 芳孝

NTT物性科学基礎研究所

原子層物質

原子層物質は原子1個もしくは数個分の厚みしかない層状の物質です(図1)。代表的な原子層物質であるグラフェンはC(炭素)原子が蜂の巣のような六角形格子状に連なった構造からなり、厚さが原子1個分しかない究極的に薄い単原子層の物質です⁽¹⁾。グラフェンは、線形分散の電子のエネルギーバンドを有し、非常に大きな電荷移動度(電気伝導性)や赤外から可視光の広い領域で波長無依存の大きな光吸収性などユニークな特性を示します。さらには、物質中最大級の熱伝導性、機械的強度を有しています。

グラフェン以外にも、MoS₂(硫化モリブデン)、MoSe₂(セレン化モリブデン)、MoTe₂(テルル化モリブデン)、WS₂(硫化タンゲステン)、WSe₂(セレン化タンゲステン)、WTe₂(テルル化タンゲステン)などの遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC: Transition Metal Dichalcogenides)や、半導体デバイスに用いられるSi(シリコン)やGe(ゲルマニウム)の原子が層状に配列したシリセンやゲルマネンなど数多くの原子層物質が存在します。例えば、TMDCは単層が原子3個分の厚

みの物質で、バンドギャップが層数によって変化する特異な物性を有する半導体です。また、TMDCは大きなスピ軌道相互作用に由来するスピに依存した電気伝導や偏光特性を有しています。

h-BNは、周期表で炭素の両隣りのB(ホウ素)とN(窒素)からなる化合物であり、グラフェンと同じく六角形格子状の結晶構造からなる単原子層物質です。h-BNは約6 eVの大きなバンドギャップを持つ絶縁体であり、絶

縁膜やトンネル障壁として機能します。さらに、h-BN上にグラフェンやTMDCを積層すると、グラフェンの電荷移動度が向上すること、TMDCの発光強度が増加することが報告され、h-BNは原子層物質の性能を最大限に引き出すために欠かせない物質です。

現代社会を支えるシリコン半導体デバイスの微細化が限界に近づきつつある中、原子層厚で機能を発現できる原子層物質への期待が高まっています。さらに、原子層物質には、金属、超伝

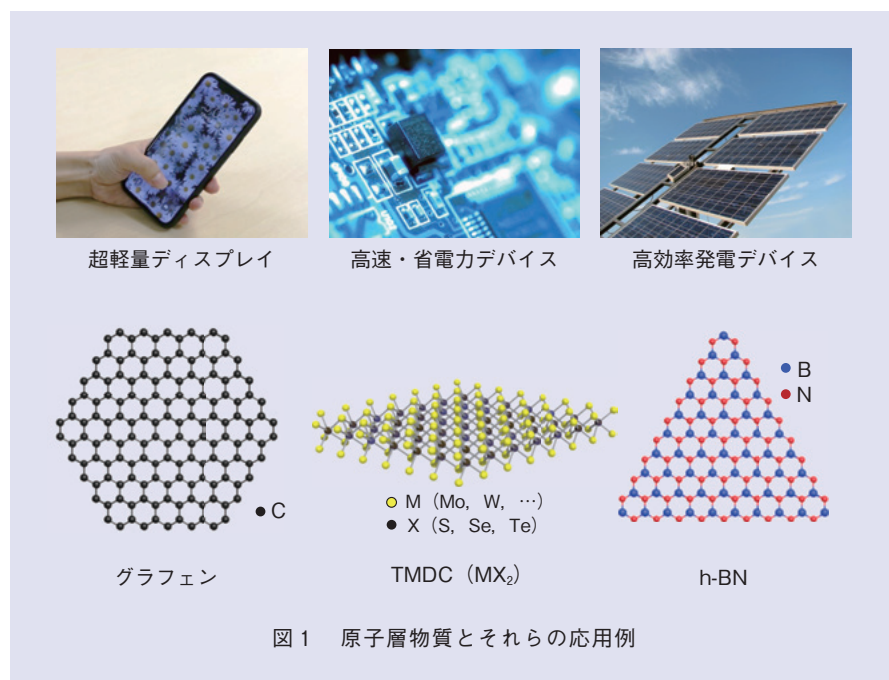


図1 原子層物質とそれらの応用例

導体，磁性体から半導体，絶縁体まで多種多様な電子材料が存在し，また，光学的機能はテラヘルツから赤外・可視・紫外の広い光領域をカバーしています。そこで，軽くて曲げられるフレキシブルデバイス，高速・省電力の超小型トランジスタ集積回路や大容量メモリ，高効率の発光デバイス・発電デバイス，小型軽量の超高感度センサなど，高度情報化社会の発展に資するデバイスへの原子層物質の応用が期待されています。

原子層物質の作製手法

原子層物質の作製方法として，剥離転写法や薄膜成長法など各種提案があります。図2に示しますように，剥離転写法は，天然に存在する，もしくは，人工的に合成された微結晶（粉末）から粘着テープを用いて原子層を劈開し，Si等の基板の上に転写する方法です。コンスタンチン・ノボセロフとアンドレ・ガイムの両博士は，この簡便な方法でグラファイト（黒鉛）からグラフェン1層分を引き剥がして，グラフェンの特異な物性を実証し，ノーベ

ル物理学賞を受賞しています。本手法により，原子層物質の基礎物性が次々と解明されるとともに，デバイス応用の可能性が示されてきました。しかし，本手法で得られる原子層物質の大きさは，微結晶のサイズにより制限されるため一般的に数10 μm と小さいうえ，手作業での剥離転写のため再現性とスループットに乏しく，集積デバイスの産業化には不向きです。そこで，剥離転写法に代わり，原子層物質を高品質かつ大面積に再現性良く形成する技術の開発が望まれています。

薄膜成長法の1つである化学気相堆積法（CVD: Chemical Vapor Deposition）は，ガス状の原料を加熱した基板の上に供給し，化学反応により物質を合成する手法です。原料はガス状で供給されるため大きな基板にも全面に均一に広がることから，CVDは大面積成長に適しており半導体デバイスの量産製造プロセスで広く利用されています。原子層物質でもCVD成長の技術開発は進められています。現状では，原子層物質を大面積基板の全面に形成できるものの，結晶方位のそろっていない結

晶粒が合体した多結晶のため品質は低く，また，各結晶粒の大きさは剥離転写法と同程度の数10 μm と小さいなど課題があります。本稿では，NTT物性科学基礎研究所が取り組んでいる原子層物質CVDに関して，グラフェン単結晶の大面積化技術，h-BNの結晶方位制御技術を紹介しします。

グラフェン単結晶の大面積化技術

グラフェンのCVD成長の概略を図3(a)に示します。銅基板を反応炉内に導入後，Ar（アルゴン）やH₂（水素），もしくはこれらの混合ガス中で成長温度（約1000 $^{\circ}\text{C}$ ）まで加熱します。その後，銅基板表面に自然に形成されているCu₂O（亜酸化銅）などの酸化膜をエッチング（除去）するためのアニールを行い，炭素原料であるCH₄（メタンガス）を導入して，グラフェンの成長を開始します。成長を開始すると，銅基板表面のいたる所でグラフェンの結晶核が形成します。成長を継続すると，グラフェンの結晶核サイズは拡大し（結晶核が大きくなると結晶粒と呼びます），近くの結晶粒と合体することで，グラフェンは銅基板表面全体を覆います。核形成密度が低いほど，近接する結晶核間の距離が離れることから，大きな結晶がつくられます。核密度は成長温度，原料供給量などのグラフェンの成長条件に依存することが知られています。

一方，グラフェンは酸化膜上では核形成せず，酸化膜が除去された銅表面上で核形成します。ガス種によって酸化膜のエッチング速度は異なり，Arガスよりも還元性の高いH₂ガスのほうが酸化膜のエッチング速度は大きく

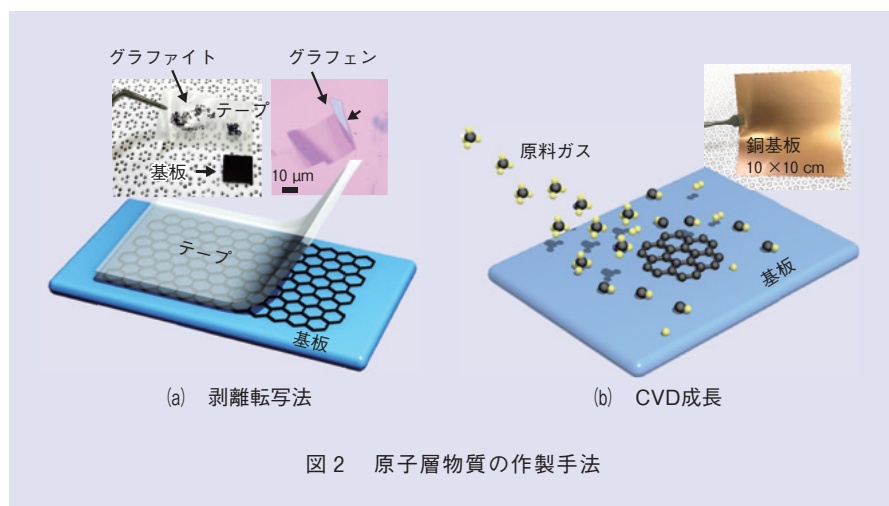
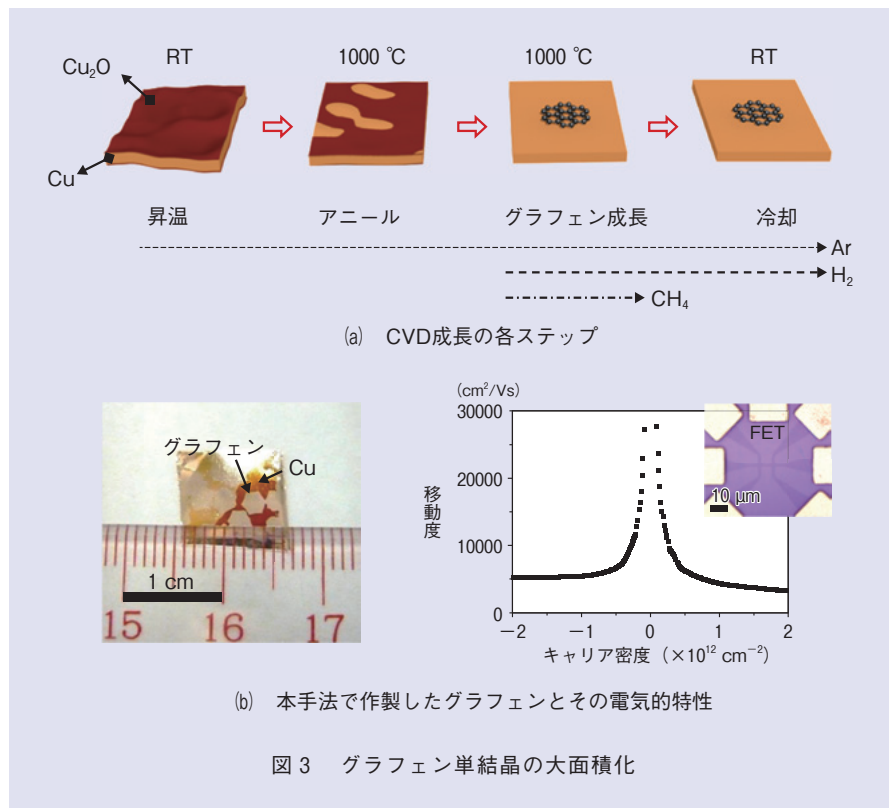


図2 原子層物質の作製手法



なります。グラフェン成長前の銅基板のアニールをArガスのみで行い、銅基板表面の酸化膜を完全に除去せず被覆状態をアニール時間により調整したところ、グラフェンの核形成密度を精密に制御できるようになり、図3(b)に示しますように従来よりも100倍大きい、ミリメートルサイズのグラフェン単結晶を作製することに成功しました⁽²⁾。本グラフェンを用いて電界効果トランジスタ (FET: Field Effect Transistor) 構造を試作したところ、従来のCVD手法で作製した数10 μmサイズのグラフェンよりも電荷移動度は10倍近く高く、また、剥離転写法のグラフェンを用いて作製したFETと同程度の特徴が得られました。これらの結果は、本手法が高品質のグラフェン単結晶の大面積化に有望であることを示してい

ます。

h-BNの結晶方位制御技術

h-BNは、グラフェンと同様に、銅基板上にCVD法を用いて成長しました。BNを合成する場合、原料にはH₆BN (アンモニアボラン) を用いました。一般的に、CVD成長する物質の結晶方位は基板の結晶構造、結晶面方位に強く依存します。銅は面心立方格子構造の結晶です。市販されている銅基板は多結晶ですが、CVD成長のアニール過程において、銅基板は加熱により再結晶化します。再結晶化では、多結晶の結晶粒どうしが合体して大きくなり、また、基板表面では結晶粒の特定の結晶面が現れています。例えば、銅の代表的な結晶面の(001)、(101)、(111)面上では、結晶面の回転対称性

を反映して、結晶方位が2方向または4方向にそろった多方位のh-BNが形成します。結晶方位の異なる結晶粒どうしが合体する場合、それぞれの結晶粒は原子レベルで結合できず、粒界に欠陥が発生します。

100種類以上の異なる結晶面上に成長したh-BNの結晶方位を系統的に調査したところ、(101)面から傾いた結晶面上にh-BNを成長した場合、図4(a)右側の顕微鏡像に示しますように、三角形のh-BN結晶粒がすべて同じ方向を向いた、結晶方位が一方向にのみ配向する単一方位のh-BNが成長することを発見しました⁽³⁾。理論計算から、傾いていない(101)面上では原子が安定に吸着できる格子位置が2パターンあるためh-BNの結晶方位が2方向を取り、(101)面から傾いた結晶面上では結晶表面の対称性が破れることから安定な吸着位置は1パターンとなり単一方位のh-BNが形成することを明らかにしました。この単一方位に配向するメカニズムは、h-BNだけでなく、すべての原子層物質に適用できる原理になります。

図4(b)はh-BNの電気抵抗をミクロスケールで評価した結果です。単一方位h-BNは多方位h-BNよりも電気抵抗が高く、良好な絶縁性を有することが分かりました。多方位h-BNでは、結晶方位の異なる結晶の粒界で欠陥に起因して電流が流れやすく、絶縁性が悪くなっています。単一方位のh-BNでは、結晶核どうしが原子レベルでシームレスに結合するため結晶性が高く、均一な絶縁性を示します。

図4(c)に示しますように、基板全面を単層h-BNが覆うまでCVD成長を

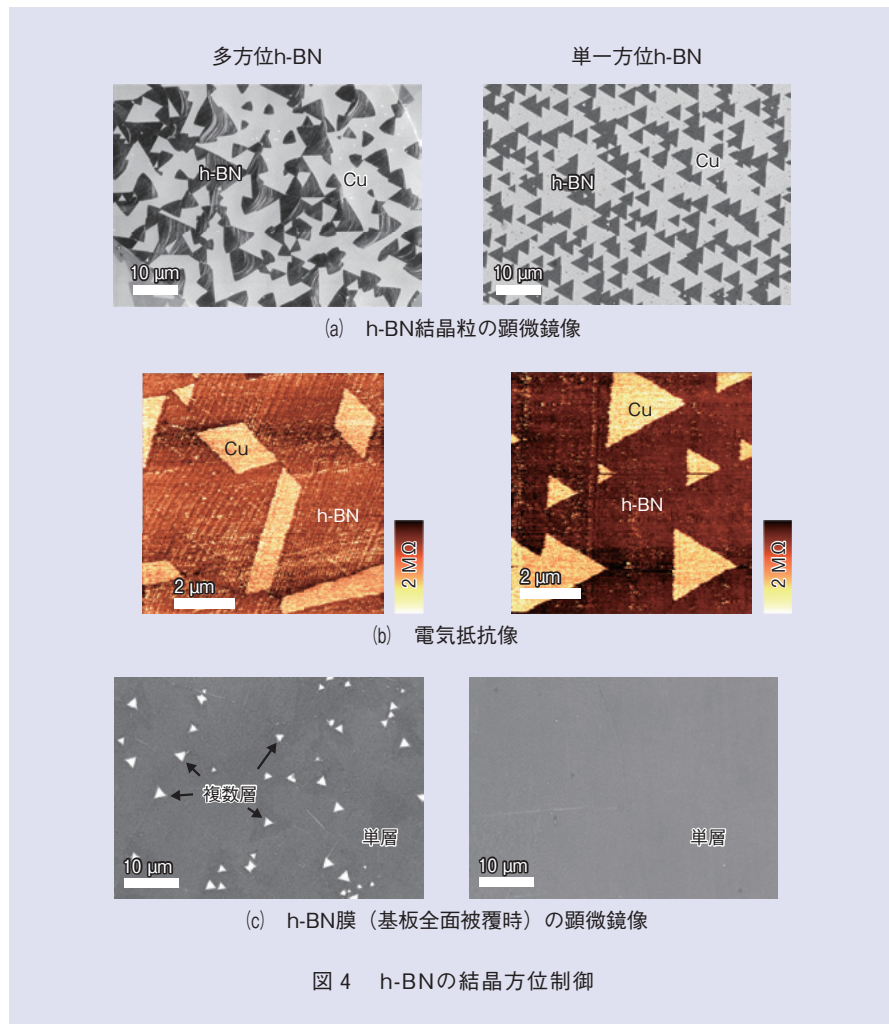


図4 h-BNの結晶方位制御

継続すると、多方位の場合には所々に複数層のh-BNが意図せず形成してしまい不均一な膜になりますが、単一方位に制御することで単層のみの均一性の高いh-BN膜を形成することができます。絶縁性に優れ、均一性の良いh-BNは、原子層物質デバイスの安定動作、性能向上に欠かせないことから、本手法はh-BNの基盤技術になることが期待されます。

今後の展開

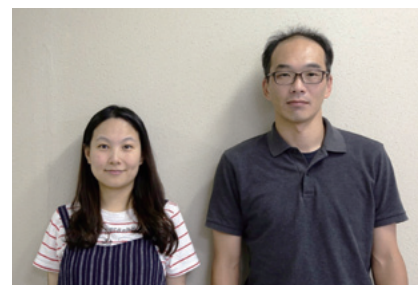
原子層物質のデバイス応用に向けては、多種多様な原子層物質それぞれの

CVD技術を高めていく必要があります。最近、原子層物質を積層した縦型ヘテロ構造において、それぞれの層の結晶方位の差（回転角）に依存して物性値が大きく変化したり、異なる電子状態に転移（相転移）したりすることが分かってきました。この原子層物質特有の現象を利用した新機能デバイスを創製するには、CVD成長した大面積h-BN上に所望の機能を発現できる原子層物質を回転角制御してCVD成長する技術が必要になってきます。さらに、単原子層面内で異なる物質を自由自在にCVD成長する横型ヘテロ成

長技術を確立できれば、1次元ヘテロ界面や面内超格子構造に由来する新たな物理現象の発見につながっていくことが期待できます。

参考文献

- (1) 日比野：“グラフェン研究への取り組み,” NTT技術ジャーナル, Vol.25, No.6, pp.6-8, 2013.
- (2) S. N. Wang, H. Hibino, S. Suzuki, and H. Yamamoto: “Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition Growth of Millimeter-Scale Single-Crystalline Graphene on the Copper Surface with a Native Oxide Layer,” Chem. Mat., Vol.28, No.14, pp.4893-4900, 2016.
- (3) S. N. Wang, A. E. Dearle, M. Maruyama, Y. Ogawa, S. Okada, H. Hibino, and Y. Taniyasu: “Catalyst - Selective Growth of Single - Orientation Hexagonal Boron Nitride toward High - Performance Atomically Thin Electric Barriers,” Adv. Mater., Vol.31, No.24, 1900880, 2019.



(左から) Shengnan Wang/
谷保 芳孝

NTT独自技術で創製した物質やナノ構造に秘められた新奇物性を解き明かし、新物質の学理の構築、新機能デバイスの提案により、物質科学・工学の最前線を開拓していきます。

◆問い合わせ先

NTT物性科学基礎研究所
機能物質科学研究部
TEL 046-240-3497
FAX 046-240-4718
E-mail yoshitaka.taniyasu.ry@hco.ntt.co.jp

新機能ワイドギャップ半導体材料の開拓

ワイドギャップ半導体であるc-BN（立方晶窒化ホウ素）は、半導体の中でもっとも高い絶縁破壊電界を有しており、高効率なパワーデバイスを実現できる材料として高い可能性を秘めています。NTT物性科学基礎研究所では、独自の成長技術を開発することによって、c-BN薄膜の高品質ヘテロエピタキシャル成長を初めて実現しました。本稿では、その成長技術と、実際のパワーデバイス応用に不可欠なドーピングによるc-BN薄膜の電気伝導性制御について紹介します。

ひらま かずゆき たにやす よしたか
 平間 一行 / 谷保 芳孝
 やまもと ひでき くまくら かずひで
 山本 秀樹 / 熊倉 一英

NTT物性科学基礎研究所

ワイドギャップ半導体の パワーデバイス応用

ワイドギャップ半導体は、現在主流の半導体材料であるSi（シリコン）やGaAs（ヒ化ガリウム）では実現できない、低電力損失のパワーデバイスへの応用が期待されている材料です。パワーデバイスは、システムの要求に合わせて電力を直流から交流、交流から直流へと変換したり、直流電圧の昇圧・降圧、交流の周波数変換を行ったりする、電力変換デバイスです。こうしたデバイスは身の回りのいたるところで使われており、例えば、100 Vの交流をPCや携帯端末の駆動・充電に適した20 V前後の直流に変換するACアダプタもパワーデバイスの一つです。パワーデバイスのある特定の電圧で動作させたときの、半導体材料ごとの電力損失の傾向を図1に示します。電力損失は、そのデバイスの動作時の抵抗値（オン抵抗）で決まり、使われている半導体材料のキャリア濃度に反

比例し、電流パスの長さに比例します。絶縁破壊電界*1が高い半導体材料ほど、キャリア濃度をより高濃度に、また電流パスもより短くすることができるため、SiやGaAsと比べて、約1桁もしくはそれ以上の高い絶縁破壊電界を有するワイドギャップ半導体を用いると、オン抵抗を3桁以上小さくすることができます。その結果、電力損失（エネルギー損失）が小さく、省エネ

ルギー・高効率なパワーデバイスが作製できることとなります。代表的なワイドギャップ半導体はSiC（炭化シリコン）とGaN（窒化ガリウム）です。これらの材料を用いたパワーデバイスは、すでに実用化が進んでおり、例えばSiCは、架線の直流電圧を交流に変換してモーターを駆動する鉄道車両用のインバータなどに使用され始めています。

(任意単位)

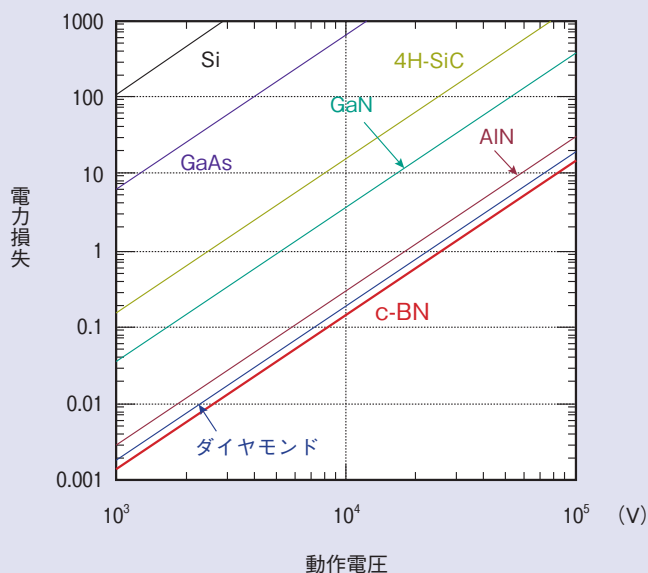


図1 各半導体材料でパワーデバイスを作製したときの動作電圧と電力損失の関係

*1 絶縁破壊電界：絶縁体や半導体材料に印加する電界強度を大きくしていくと、ある電界強度以上で急激に大電流が流れるようになります（絶縁破壊が起こります）。絶縁破壊が起こり始める電界強度を絶縁破壊電界といい、その大きさは材料によって異なります。

NTT物性科学基礎研究所では、次世代のワイドギャップ半導体として注目を集めているc-BN（立方晶窒化ホウ素）、AlN（窒化アルミニウム）、ダイヤモンドの研究を行っており、本稿では、半導体中でもっとも高い絶縁破壊電界を有しているc-BNについて紹介します。c-BNを利用したパワーデバイスは、ほかの半導体材料のパワーデバイスと比べて、同じ電圧で動作させたときの電力損失をもっとも小さくすることができます（図1）。SiやGaAsと比べると、動作時の電力損失を4桁以上（実用化が進んでいるSiCやGaNと比べても、さらに1桁以上）低減できるポテンシャルがあります。こうした電力損失の小さい（高効率の）

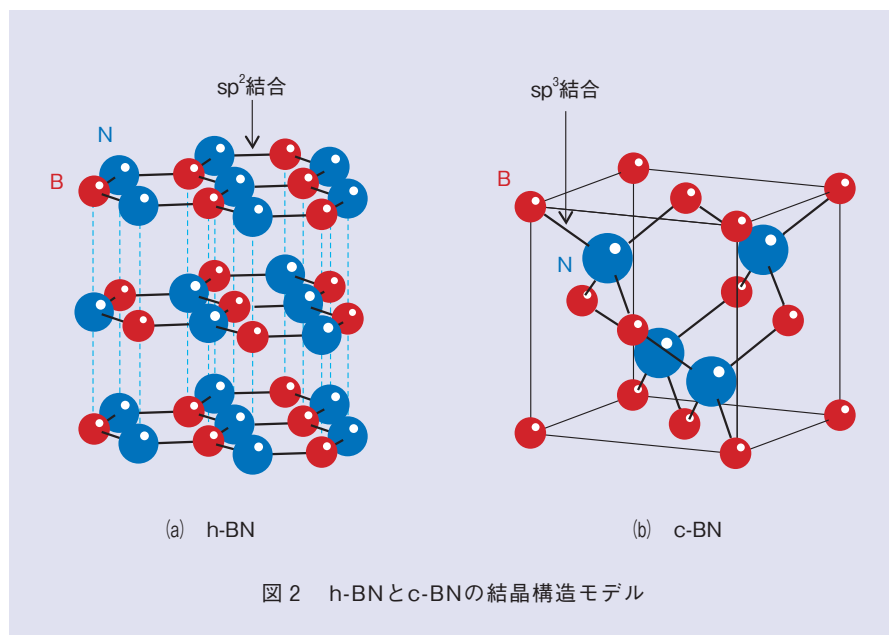
パワーデバイスを、電気自動車や鉄道、また太陽光・風力発電に応用できれば、地球規模でのエネルギー利用の高効率化や資源の有効利用につながり、持続可能な社会の実現に貢献できると考えています。

独自の手法によるc-BN薄膜の成長

BN（窒化ホウ素）は、ホウ素と窒素からなる化合物であり、ホウ素と窒素の結合の仕方や積層の周期の違いによって結晶構造が異なります。代表的な結晶構造は、グラファイトに似た層状構造のh-BN（六方晶窒化ホウ素）と、閃亜鉛鉱構造のc-BNです（図2）。h-BNは、層内は sp^2 と呼ばれる共有結合、層間はファンデルワールス結合に

より結合しており、常温常圧下ではもっとも安定な結晶相（常温常圧安定相）です。一方、c-BNは、 sp^3 と呼ばれる共有結合のみからなる高温高压安定相であり、常温常圧下では準安定な結晶相です。半導体のデバイス応用のための薄膜の作製では、主に、キャリア濃度や膜厚を精密に制御可能な気相成長法が利用されていますが、一般的な気相成長法の成長温度と成長圧力の範囲（1400℃以下、1気圧以下）では準安定相であるc-BNの成長は困難です。気相成長法においても、試料表面にイオンを照射（イオンアシスト）しながらBN薄膜を成長することで、高温高压安定相である sp^3 結合相の形成が可能になりますが、熱力学的安定相である sp^2 結合相が混入しやすいため、これまでに報告されているBN薄膜には sp^3 結合相と sp^2 結合相の両方が混在していました。

NTT物性科学基礎研究所では、 Ar^+ イオン照射（イオンアシスト）を利用した独自の気相成長手法（イオンビームアシストMBE法）を開発し（図3）、気相成長法でありながら sp^2 結合相を含まないc-BN薄膜のエピタキシャル成長に成功しました。c-BN薄膜の原料であるホウ素は電子線加熱蒸発源から供給しました。窒素は、 N_2 （窒素分子ガス）ではなく、高周波プラズマ下で生成する、反応性の高い原子状の N^* （窒素ラジカル）として供給して



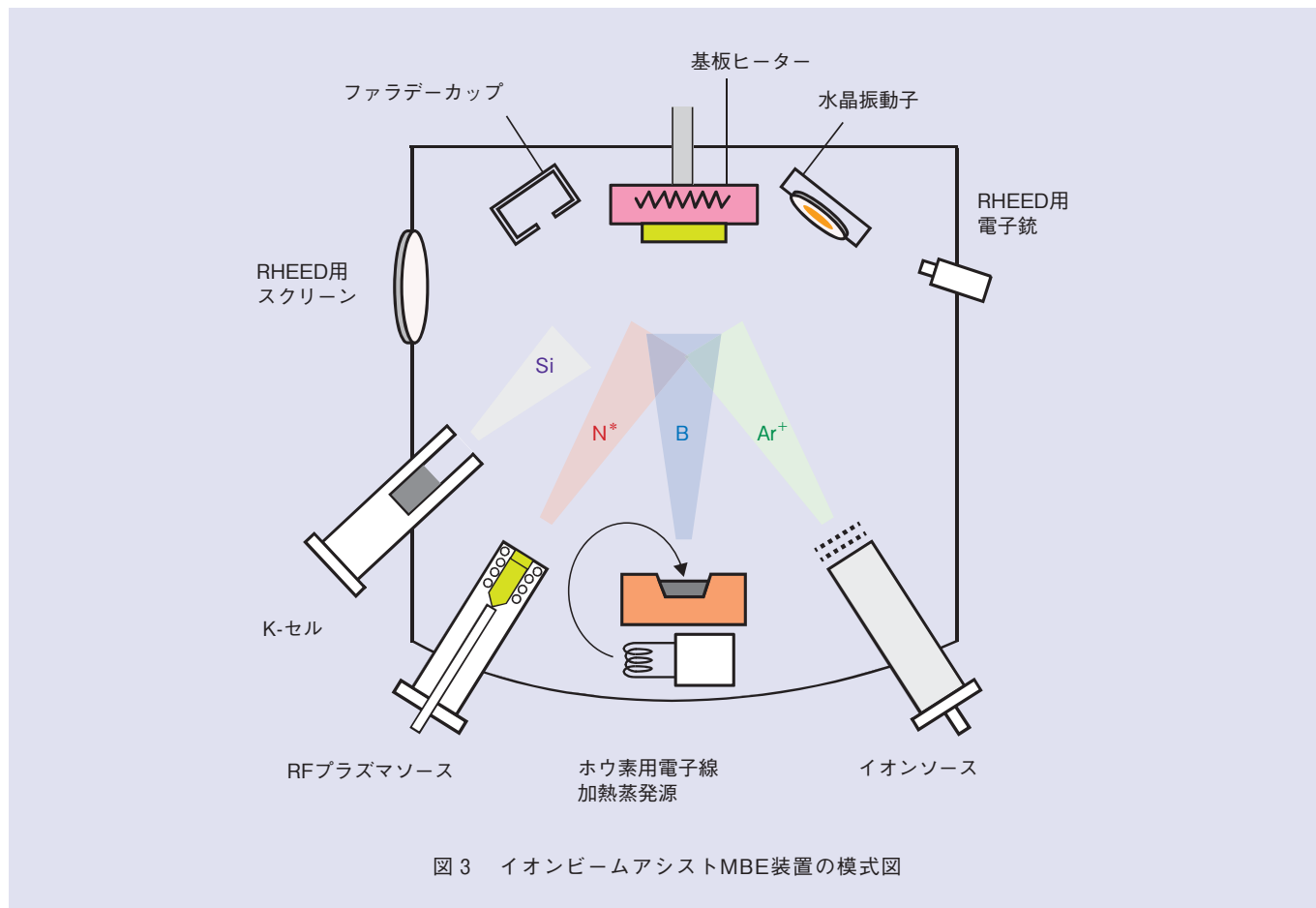


図3 イオンビームアシストMBE装置の模式図

います。同時に、イオンソースからは Ar^+ イオンを加速させて供給しています。各原料とイオンの供給量は独立に制御することが可能です。薄膜成長の土台となる基板には、c-BNと格子定数の近いダイヤモンド(001)基板上を用いています^{(1), (2)}。

まず、成長中の Ar^+ イオン照射の有無によるホウ素と窒素の結合様式の違いを説明します。成長後のBN薄膜の

FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 透過吸収測定^{*2}の結果を図4に示します。 Ar^+ イオン照射を行わずに成長したBN薄膜のFT-IRスペクトルでは、 sp^3 結合に由来する吸収ピークはみられず、 1380 cm^{-1} と 780 cm^{-1} 近傍に sp^2 結合に由来する吸収ピークのみがみられました。この結果は、すべてのホウ素と窒素の結合が sp^2 結合であることを意味しており、

熱力学的に安定な sp^2 結合のBN薄膜が成長していることが分かります。一方、 Ar^+ イオン照射を行いながら成長した場合では、 sp^2 結合の吸収ピークはみられず、 1070 cm^{-1} 近傍に sp^3 結合に

*2 FT-IR透過吸収測定：サンプルに赤外光(IR)を照射し、透過した光と入射した光量の差から、サンプルに由来する赤外光の吸収を評価する測定手法。検出器で検出した広い波長範囲のIRを一括してフーリエ変換(FT)することでスペクトルに変換しています。

由来する吸収ピークのみがみられます。このことから、すべてのホウ素と窒素の結合は sp^3 結合になっており、 sp^2 結合を含まないBN薄膜となっていることが分かります。このように、 N^* によるホウ素の窒化だけではホウ素と窒素の結合はすべて sp^2 結合となりますが、同時に Ar^+ イオンを照射することで sp^3 結合のみを選択的に形成することが可能です。成長中のイオン照射によって sp^3 結合が形成されるメカニズムはいまだ明らかではありませんが、イオン照射による運動エネルギーまたは運動量を受けて高いエネルギー状態になったホウ素と窒素どうしが結合して直接 sp^3 結合を形成しているか、 sp^2 結合が運動エネルギーまたは運動量を受けて sp^3 結合になっているかのどちらかだと考えています。

原子配列の規則性の有無が分かる断面透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) 観察の結果を図5に示します。 sp^3 結合のみのBN薄膜は、基板として用いたダイヤモンド(001)基板上に均質に成長しています。薄膜部分の制限視野電子線回折のパターンは、理論的に予測されたc-BN(001)の制限視野電子線回折パターンと、スポットの位置と間隔の点で一致することから、形成された薄膜が、単結晶のc-BN(001)薄膜であること、また、ダイヤモンド(001)基板の原子配列を引き継いでエピタキシャル成長し

(任意単位)

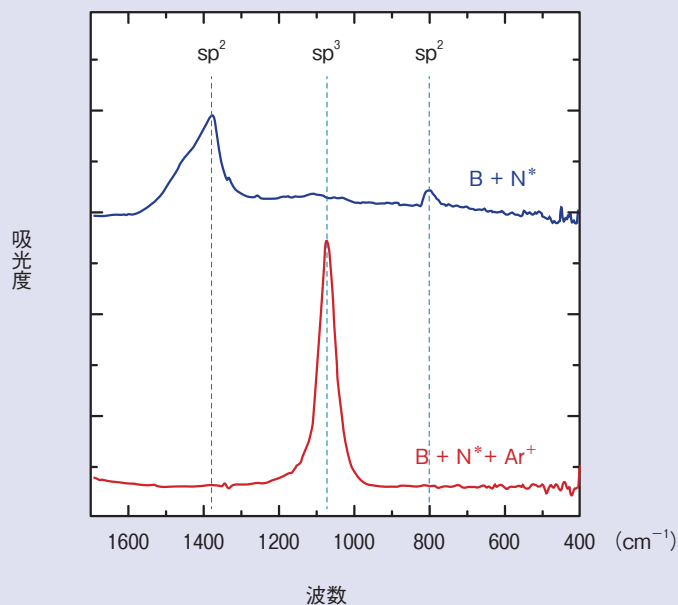


図4 イオン照射の有無によるFT-IR透過吸収スペクトルの違い

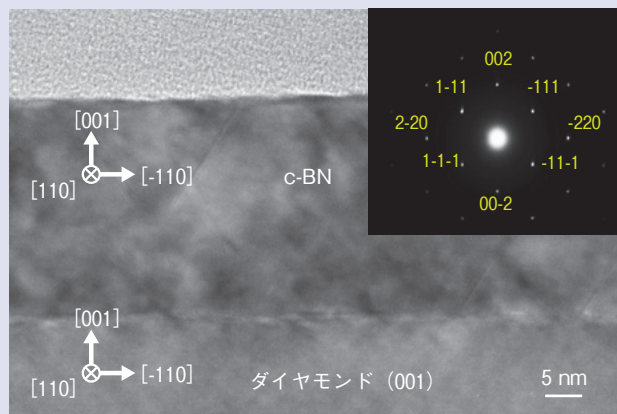


図5 断面TEM像とc-BN領域の制限視野電子線回折像

ていることが明らかになりました⁽³⁾。

c-BN薄膜の電気伝導性制御

デバイスを作製するためには、単にc-BNの高品質薄膜を成長するだけでなく、そこにアクセプタやドナーになる不純物をドーピングして、p型やn型半導体をつくる必要があります。そこでまず、n型c-BN薄膜の成長を目的として、c-BN中でドナーとなることが知られているSiをドーピングしました。Siは、c-BN薄膜成長中にクヌーセンセル (K-セル)^{*3}から供給し

ています。

シリコン濃度 ([Si]) が $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のc-BN薄膜のキャリア濃度の温度依存性を図6に示します。室温と500℃におけるキャリア濃度は $2.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ および $6.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、温度に対してキャリア濃度が単調に増加しています。電荷中性条件の式によるフィッティングから見積もった、ドナーのイオン化エネルギー (E_D)、ドナー濃度 (N_D)、アクセプタ濃度 (N_A) は、それぞれ、0.20 eV、 $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $4.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ です。 N_D が、[Si] とほ

ぼ一致していることから、ドーピングしたSi原子のほとんどがホウ素サイトを置換してドナーとして働いていると考えられます。また、フィッティングから得られた E_D の値 (0.20 eV) は、c-BNと同様に次世代のワイドギャップ半導体として期待されているダイヤモンドやAlNへドーピングした際の E_D よりも小さい値です。 E_D の値が小さいほど、室温でドナーがイオン化しやすく、高いキャリア濃度が得られることから、c-BNを用いると、ダイヤモンドやAlNよりも低損失なパワーデバイスが作製できると期待できます。

室温におけるSiドープc-BN薄膜の抵抗率のSiドーピング濃度依存性を図7に示します。比較のために、意図的なドーピングを行っていない (ノンドープ) c-BN薄膜のデータも記載しています。ノンドープc-BN薄膜は抵抗率が $\sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、非常に高い絶縁性を示しますが、Siドーピングした $[\text{Si}] : 1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のc-BN薄膜では、約 $260 \Omega \cdot \text{cm}$ の低い抵抗率が得られました。この値は、エピタキシャルc-BN薄膜では現在もっとも低い値です。Si濃度の増加によってc-BN薄膜の抵抗率が系統的に減少していることから、Siドーピングによって、n型c-BN薄膜の電気伝導性を制御できる

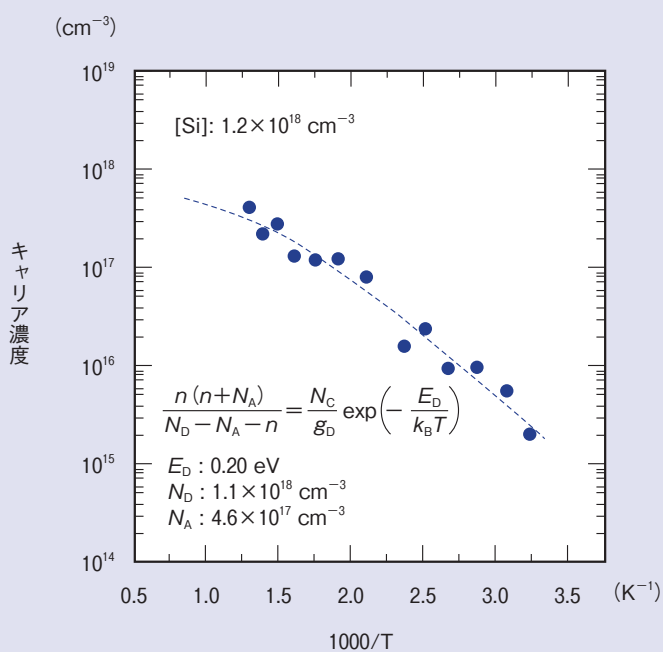


図6 Siドープc-BN薄膜のキャリア濃度の温度依存性

*3 クヌーセンセル：原料の分子線の供給量を高精度かつ安定に制御可能な抵抗加熱蒸発源。

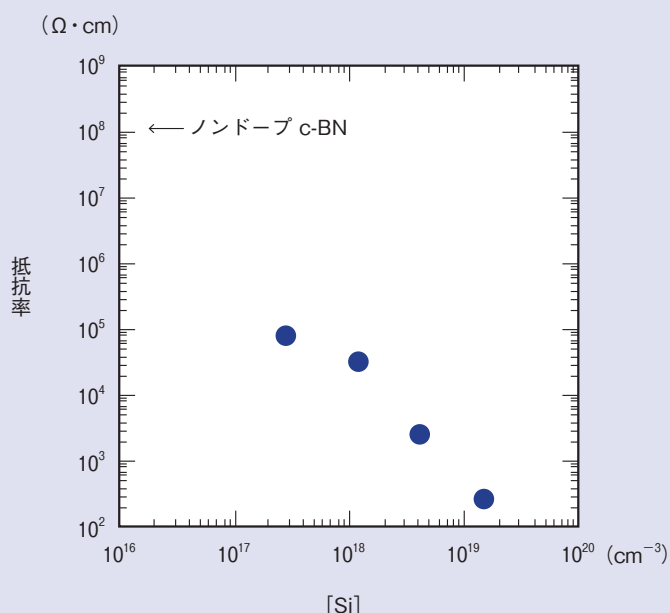


図7 Siドープc-BN薄膜の抵抗率のSiドーピング濃度依存性

epitaxy,” Appl. Phys. Lett., Vol.104, No.9, 092113, 2014.

といえます。電気伝導性制御は実際のデバイス応用にとって必要不可欠であり、c-BN薄膜のデバイス応用への道を大きく拓く成果です。

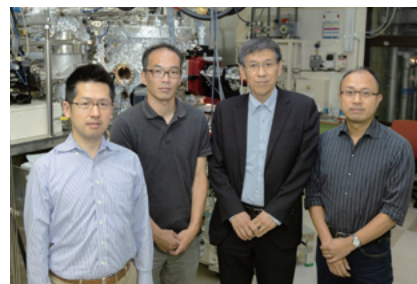
今後の展開

本稿では、NTT物性科学基礎研究所が精力的に取り組んでいる新材料研究のうち、c-BN研究の現状について紹介しました。高品質薄膜の成長とドーピング制御の研究の積み重ねにより、現在までに、デバイス応用の足掛かりとなるn型c-BN薄膜の電気伝導性の制御が可能になりました。今後、

c-BN薄膜のさらなる結晶性の向上とともに、p型ドーピングや、トランジスタ等のデバイスを作製する研究を通じ、実用化に向けた基盤技術の確立に取り組んでいきます。

参考文献

- (1) 平間・谷保・山本・熊倉：“イオンビームアシストMBE法による立方晶BN (c-BN) 薄膜のヘテロエピタキシャル成長,” 応用物理, Vol.85, No.4, pp.306-310, 2016.
- (2) K. Hirama, Y. Taniyasu, S. Karimoto, H. Yamamoto, and K. Kumakura: “Heteroepitaxial growth of single-domain cubic boron nitride films by ion-beam-assisted MBE,” Appl. Phys. Exp., Vol.10, No.3, 035501, 2017.
- (3) K. Hirama, Y. Taniyasu, S. Karimoto, Y. Krockenberger, and H. Yamamoto: “Single-crystal cubic boron nitride thin films grown by ion-beam-assisted molecular beam



(左から) 平間 一行/ 谷保 芳孝/
山本 秀樹/ 熊倉 一英

c-BNは、高効率のパワーデバイスへの応用が期待できる産業上重要な半導体材料ですが、一方で、その物性や結晶成長機構はまだまだ完全には解明されていません。今後は、独自のc-BN成長技術をさらに高めてパワーデバイス応用の研究を加速させながら、そうした学術的な課題の解決にも取り組んでいきます。

◆問い合わせ先

NTT物性科学基礎研究所
機能物質科学研究部
TEL 046-240-3356
FAX 046-240-4929
E-mail kazuyuki.hirama.gz@hco.ntt.co.jp

ウルツ鉱型GaPナノワイヤの結晶成長 ——太陽光による水素生成デバイスへ向けて

GaP（リン化ガリウム）は環境にやさしい間接遷移型半導体材料ですが、ナノワイヤ成長によりウルツ鉱型の直接遷移型を作製できます。NTT物性科学基礎研究所では塩素によるエッチングとガリウム原料の繰り返し供給による手法で積層欠陥のないウルツ鉱型GaPナノワイヤの成長に成功しました。これまで、ウルツ鉱型のGaPナノワイヤを用いて、p型ナノワイヤ光カソード電極での太陽光による水素生成の試みやpin型ナノワイヤ太陽電池の作製、評価等を行いました。

たての こう た^{†1,2} くまくら かずひで^{†1}
館野 功太 / 熊倉 一英

NTT物性科学基礎研究所^{†1}
NTTナノフォトニクスセンタ^{†2}

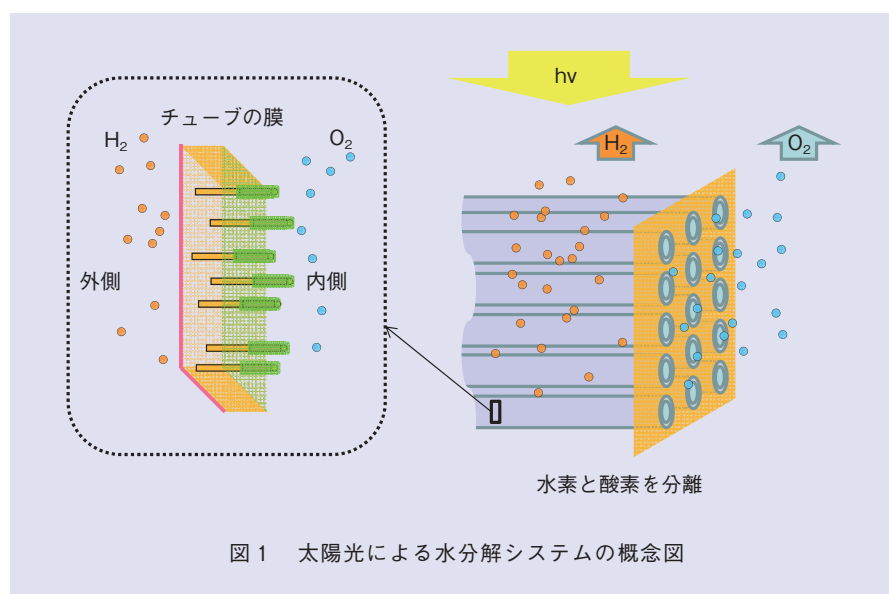
太陽光による水素生成ナノワイヤデバイス

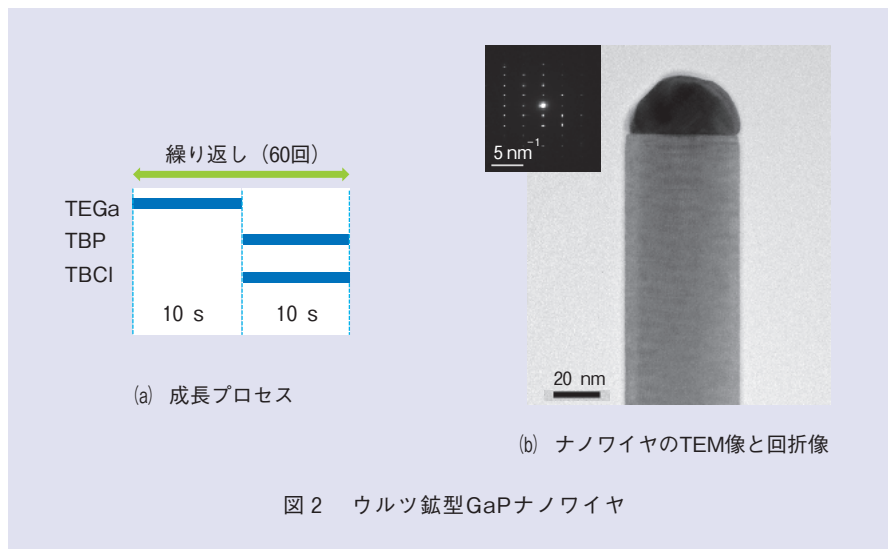
持続可能な社会の実現に向け、無尽蔵でクリーンな太陽光から直接私たちの生活に必要なエネルギーを得る手法の研究開発が進んでいますが、中でも1972年にFujishimaらが初めて報告した半導体光電気化学的手法による水や二酸化炭素の還元技術⁽¹⁾は、備蓄可能な燃料や有機物質を生成する技術として有望であり、現在も研究が活発に進められています。水を太陽光によって酸化還元する反応は生成物が水素と酸素であるもっともシンプルなものです。この反応では光を吸収して生じるキャリアが向かうカソードとアノードのエネルギー差は水分解に必要な1.23 eV以上（熱力学的に必要なエネルギー）でなければなりません。また、使用する材料は、毒性が低い、地球上に多く存在する、反応中に腐食せずに安定である等を考慮して選定する必要があります。光電気化学的な機能を持つものとして微小粉体の光触媒が研究されていますが、今のところ太陽エネルギー変換効率は1～2%程度で良くありません。また、カソードとアノードの反応を分離して、水素と酸素が分

離できるようなデバイスが実用上は理想的です。

この点を考慮した私たちのめざすデバイスを図1に示します⁽²⁾。ガスを分離するため、透明なチューブ状の構造を作製します。チューブにはミクロン長のpin型半導体ナノワイヤが密に存在します。チューブの内側にn型半導体アノード、外側にp型半導体カソードが露出するように構成され、半導体が太陽光を吸収すると、生成した電子は水素イオンとカソードで反応して水素を生成し、正孔は水とアノードで反応して酸素を生成します。水素と酸素

が分かれて発生し送り出されるため、回収が容易となります。個々の半導体ナノワイヤはそれぞれ独立に光吸収し水分解に寄与するため、いくつかが不能になっても全体の効率を高く維持することができます。また、ナノワイヤは径が非常に小さいため、格子の大きさが違う材料でも軸方向に結晶成長することができます。したがってバンドギャップの異なる材料をタンデムに接合し、太陽光の広い波長範囲で光吸収させることが可能となります。このようなチューブ状の構造は、基板表面上に垂直にナノワイヤを結晶成長した





後、ナノワイヤを均一に透明樹脂で埋め込み、ナノワイヤ先端をエッチングで露出し、基板からナノワイヤごと樹脂を剥離することで作製可能です。

上記の目標のデバイスを実現するためにはたくさんの課題があります。ナノワイヤの成長においては、良好な構造で長さや太さをそろえ、高密度に形成する必要があります。また、異種材料をタンデムに成長する技術やドーピング制御技術も必要です。チューブ作製においては、透明性の高い樹脂やナノワイヤの腐食を防止する保護膜、ナノワイヤ端で反応を促進する助触媒の開発等も必要です。目標デバイスまでの道程は長いのですが、本稿では、これまで私たちが研究してきた、ウルツ鋳型のGaP（リン化ガリウム）ナノワイヤの成長と、p型n型ドーピング、ナ

ノワイヤ電極の水分解、太陽電池作製について紹介します^{(3),(4)}。

ウルツ鋳型GaPナノワイヤ

GaPは間接遷移型のⅢ-V族半導体であり、電子伝導特性や光吸収特性が劣るため、高性能なデバイスに利用することはありません。しかしながら、地球上に豊富に存在する元素で構成されるため、安価で大面積が必要な太陽電池や光電気化学的に水分解や二酸化炭素還元等を行う光電極の材料としては向いています。また、バンドギャップも2.1 eVあることから、電極などでの電圧の損失が小さければ無バイアスで水分解が可能です。GaPは閃亜鉛鋳型が安定に存在しますが、最近、ウルツ鋳型にすると直接遷移型になるとの理論計算の報告があり、実際、ヨーロッ

パの研究グループは実験によりウルツ鋳型のナノワイヤの結晶成長に成功し、光励起発光強度の増大を報告しています⁽⁵⁾。私たちがVLS（Vapor-Liquid-Solid）法^{*1}という手法を用いてウルツ鋳型のGaPナノワイヤの成長に成功しました⁽⁴⁾。GaP基板上に金微粒子を分散し、結晶成長装置内400～500℃で原料ガスを供給することにより行いました。私たちはTBCI（ターシャリブチルクロライド）という塩素のエッチング原料を用い、Ⅲ族のGa原料であるTEGa（トリエチルガリウム）とV族の原料であるTBP（ターシャリブチルフォスフィン）を交互に供給する手法で積層欠陥のないウルツ鋳型のGaPナノワイヤの成長に成功しました（図2（a））。ウルツ鋳型のナノワイヤのTEM（Transmission Electron Microscope：透過型電子顕微鏡）像、電子線回折パターンを図2（b）に示します。このナノワイヤは長さ500nm程度で、使用した金微粒子の直径は40nm程度です。TEM像では金微粒子が半球状の黒い物質としてナノワイヤ先端にみられます。電子線回折パターンは典型的なウルツ鋳型の配列パターンです。TEM像から途中に欠陥

*1 VLS法：ナノワイヤの成長法の1つで、金属微粒子を触媒とした気相雰囲気中の結晶成長法です。Au-GaPのナノワイヤの場合、触媒のAu微粒子は気相（Vapor）原料からのGaやPを溶解し液状（Liquid）になっています。そこから固体（Solid）のGaP結晶が成長します。

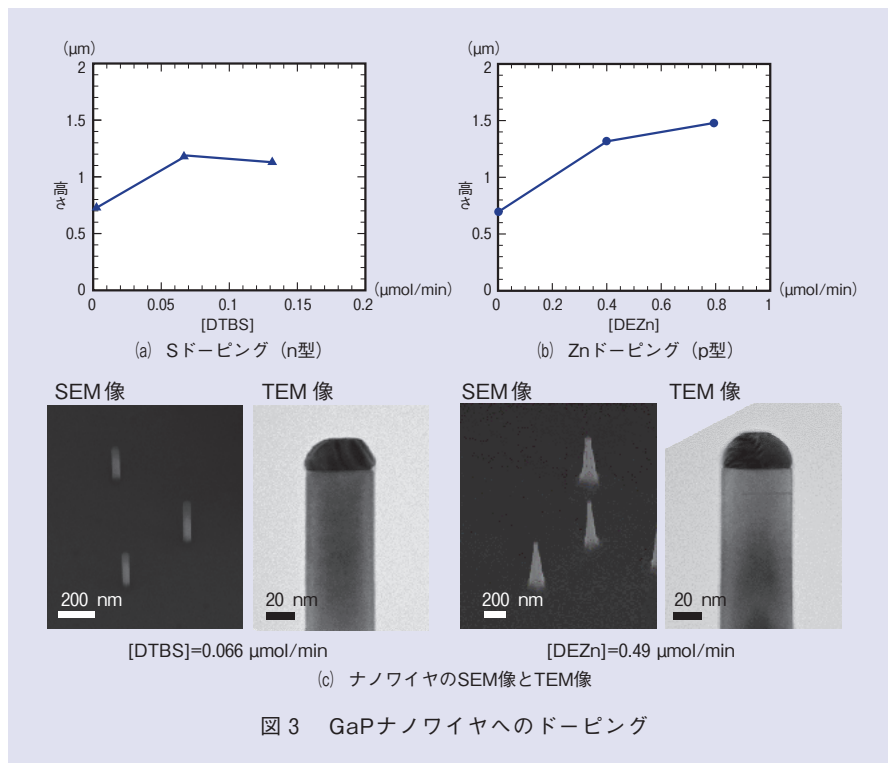


図3 GaPナノワイヤへのドーピング

などのないスムーズな側壁を持つナノワイヤであることが分かります。

ナノワイヤのドーピング

さらにp型のドーパントであるZn(亜鉛), n型のドーパントであるS(硫黄)を成長中に加えることを試みました。ここでp型のドーピング原料はDEZn(ジエチル亜鉛), n型はDTBS(ジターシャリブチルスルフィド)を用いました。流量に対するナノワイヤの長さの関係を表すグラフと、ナノワイヤのSEM(Scanning Electron Microscope: 走査型電子顕微鏡)像とTEM

像を図3に示します。ドーピングによってナノワイヤの長さが変化し、特にp型のは原料の流量を増やすと長くなる傾向があり、また、裾が広いテーパ状となりました。このことからデバイス作製するうえでは、ドーピング量と成長速度の変化を考慮する必要があります。TEM像からはドーピングによりいくつか積層欠陥がみられましたが、どちらもウルツ鉱型のナノワイヤを成長することができました。不純物濃度とキャリア濃度はSIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry: 2次イオン質量分析

法)^{*2}と電気化学的手法によるMott-Schottkyプロット^{*3}より求めました。ナノワイヤが成長したサンプルを樹脂もしくはSiO₂(二酸化ケイ素)膜をスパッタ蒸着することにより埋め込み、平均的な濃度として測定しました。いずれのサンプルもドーピング原料の流量により変化し、流量を大きくするとナノワイヤ中の不純物濃度、キャリア濃度は増加することを確認しました。また、不純物濃度、キャリア濃度ともに10¹⁸cm⁻³程度の濃度を得ることができました。用いた測定手法は分散した多数のナノワイヤの平均的な情報を得ているため、より正確な測定のために1本のナノワイヤの測定法を今後考えていきます。

ナノワイヤ光電極

太陽光による水素生成を確認するためp型n型のウルツ鉱型GaPナノワイヤ光電極の光電気化学的測定を行いました。カソード電極であるp型サンプルを用いた結果を図4に示します。ここではp型のGaP基板と、p型GaPナ

*2 SIMS: 基板にイオンビームを照射し、スパッタリングされてイオン化した原子や分子を質量分析により測定する分析法です。スパッタリングにより基板が削られるため、深さ方向の元素濃度分析が可能です。

*3 Mott-Schottkyプロット: 半導体電極の電気化学測定において、電位に対して微分容量の二乗の逆数をプロットすることで傾きからキャリア濃度を求めることができます。微分容量はインピーダンス測定により求めます。

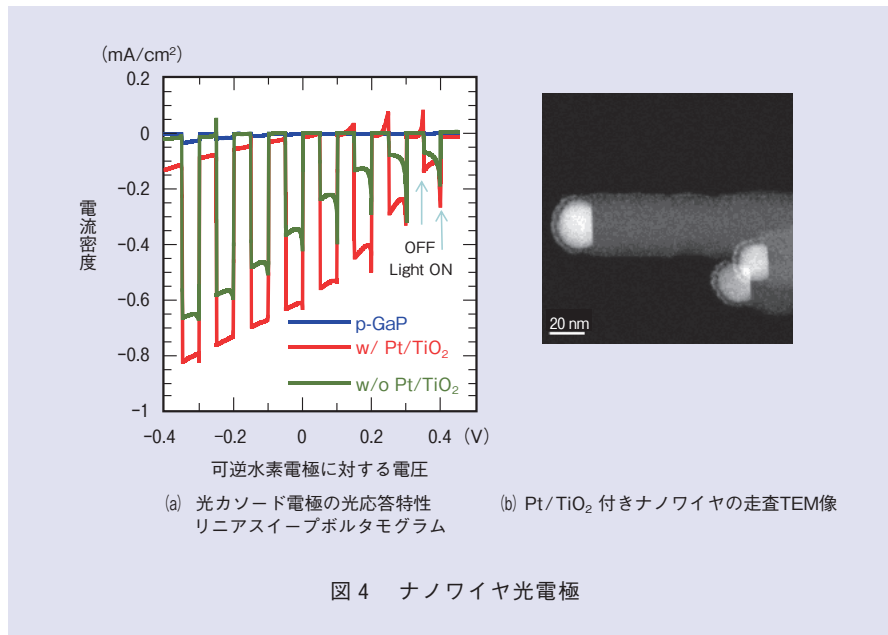


図4 ナノワイヤ光電極

ノワイヤで保護膜のTiO₂（二酸化チタン）と助触媒のPt（白金）微粒子を付けたものと付けていないものとで比較しています。Pt/TiO₂を付けたGaPナノワイヤの構造を図4(b)に示しますが、薄膜のTiO₂がナノワイヤを均一に被覆し、Ptの微粒子が分散して形成されている様子が分かります。測定は疑似太陽光（ソーラーシミュレータ、AM1.5G）を用いて、電圧を走査しながら光のON/OFFを繰り返して電流測定しています。電解液は0.5 M H₂SO₄ 水溶液を用い、対極はPt電極を用いました。GaP基板のサンプルに比べてGaPナノワイヤサンプルの光電流出力が大きいことが分かりました。また、Pt微粒子を分散したTiO₂

付きナノワイヤサンプルではナノワイヤの劣化がないことも確認しました。密度は70~110 μm⁻²と比較的高密度まで評価しましたが、長さが1 μm以下で長くできなかったこと、長さにはばらつきがあることに起因して光電流自体は予想よりも低い値でした。n型のナノワイヤにおいても同様の測定を行いました。保護膜を付けたサンプルであっても腐食による劣化が確認されました。今後最適な保護膜を調べ、また、光電流出力を上げるための最適なナノワイヤ構成を設計していこうと考えています。

ナノワイヤ太陽電池

最終的にめざす太陽光による水分解

素子はpin型フォトダイオードであるため、pin型ナノワイヤを成長して太陽電池特性を調べてみました。pin型ナノワイヤの成長後のSEM像と、太陽電池作製後に疑似太陽光を用いて測定した光電流-電圧特性を図5に示します。太陽電池はナノワイヤの成長した基板表面をALD（原子層堆積法）で5 nmアルミナを堆積させた後に樹脂で埋め込んで平坦化し、ナノワイヤ先端をエッチングで露出してから基板裏面とサンプル表面に電極を形成するといった工程で作製しました。サンプル表面の透明電極はITO（スズドープ酸化インジウム）を用いました。p, i, n層の長さはそれぞれ330 nm, 1300 nm, 330 nmに設計しました。p型層は前述のようにドーピングによりテーパー状となるため、模式図のような底の径の大きな構造となります。測定結果を次式のようなダイオードモデルでフィッティングしました。

$$J = J_{sc} - (V - R_s J) / R_p - J_0 \exp(q(V - R_s J) / (n k T) - 1)$$

ここでqは電荷、kはボルツマン定数、Tは絶対温度、J_{sc}は短絡電流密度、R_sは直列抵抗、R_pは並列抵抗、J₀は飽和電流密度、nは理想係数です。またJ=0の電圧は開放電圧V_{oc}です。結果はJ_{sc}=0.6 mA/cm²、V_{oc}=0.32 V、J₀=4.63×10⁻⁸ A/cm²、n=1.33、R_p=6.5 kΩ cm、R_s=40 Ω cmとなり、このサンプルの変換効率は0.11%となりまし

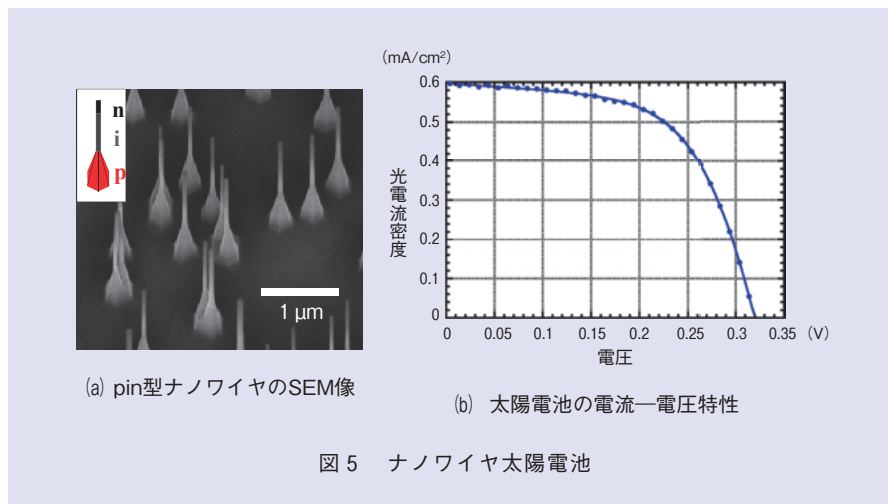


図5 ナノワイヤ太陽電池

た。この低い効率はナノワイヤの密度が低い ($9.8 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$) ことが影響しています。ナノワイヤ1本で換算すると $J_{sc} = 160 \text{ mA/cm}^2$ となります。このようにナノワイヤ1本で大きな光電流が見積もられるのは、ナノワイヤが周囲の光を集める効果によるためです。このことから、ナノワイヤ太陽電池を最適に設計することにより、GaPにおいても高効率な太陽電池の実現が期待されます。

今後の展開

ナノワイヤ光電極やナノワイヤ太陽電池の結果から、ウルツ鉱型のGaPナノワイヤを太陽光による水分解に利用する方向性がみえてきました。ナノワイヤは光を効率良く吸収し、大きな光電流が期待できますが、水分解に十分な2V程度の大きな開放電圧はpin型

ダイオード1つでは難しいと考えられるため、ダイオードを直列にしたタンデム型を検討しています。また、腐食を防止する保護膜の材料を調べる必要があります。特にアノード側では電解液を弱アルカリにするなどの手法も必要になってくると考えられます。さらに助触媒の検討も必要です。現在、効率の良いPt等の貴金属が助触媒として広く使用されています。貴金属は希少元素であるため、将来的に他の材料に替えていく必要があります。腐食防止と助触媒の課題は難題ですが、今後も挑戦していこうと考えています。

参考文献

- (1) A. Fujishima and K. Honda: "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," Nature, Vol.238, No.5358, pp.37-38, 1972.
- (2) 館野・小野・熊倉: "光反応装置," 特願, 2017-024024.
- (3) K. Tateno, Y. Ono, and K. Kumakura: "Photoelectrochemical Properties of Wurtzite Galli-

um Phosphide Nanowires Grown on GaP(111) B Substrates," SSDM 2016, PS-13-12, Tsukuba, Japan, Sept. 2016.

- (4) K. Tateno, G. Zhang, S. Sasaki, M. Takiguchi, and K. Kumakura: "Wurtzite GaP nanowire grown by using tertiarybutylchloride and used to fabricate solar cell," JJAP, Vol.58, No.1, 015004, 2019.
- (5) S. Assali, I. Zardo, S. Plissard, D. Krieger, M. A. Verheijen, G. Bauer, A. Meijerink, A. Belabbes, F. Bechstedt, J. E. M. Haverkort, and E. P. A. M. Bakkers: "Direct Band Gap Wurtzite Gallium Phosphide Nanowires," Nano Lett., Vol.13, No.4, pp.1559-1563, 2013.

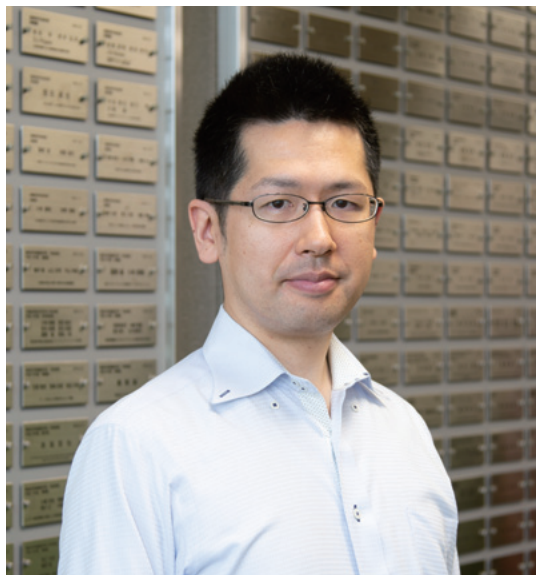


(左から) 館野 功太/ 熊倉 一英

半導体ナノワイヤはいろいろな分野への応用の可能性があります。水素生成デバイスで特徴のある性能を引き出し、将来の水素社会へ貢献できるデバイスを実現していきます。

◆問い合わせ先

NTT 物性科学基礎研究所
機能物質科学研究部
TEL 046-240-3107
FAX 046-240-4729
E-mail kouta.tateno.zf@hco.ntt.co.jp



主役登場

新機能材料研究が切り拓く 新しい世界

平間 一行

NTT物性科学基礎研究所
主任研究員

私が所属しているNTT物性科学基礎研究所の薄膜材料研究グループでは、強みである結晶成長技術を活かして、新機能材料の探索・創製や、そのデバイス応用の研究を行っています。その中で私は、c-BN（立方晶窒化ホウ素）という半導体材料の作製と高品質化、そして、その材料をパワーデバイスへ応用する研究に携わっています。

パワーデバイスとは、電力を直流から交流、交流から直流へと変換したり、直流電圧の昇圧・降圧等を行ったりすることができる、「電力変換」の機能を持つデバイスです。電力変換デバイスでは、デバイスを構成する半導体材料の絶縁破壊電界が高いほど、電力損失が小さく、変換効率が高くなります。したがって、半導体中でもっとも高い絶縁破壊電界を有していると考えられているc-BNを用いれば、極めて高効率なパワーデバイスの実現が期待できます。パワーデバイスは消費電力や発電効率を左右するキーデバイスであるため、今後、世界的に普及が進むと予想される電気自動車や、太陽光・風力発電に、c-BNを材料とするパワーデバイスを利用できるようになれば、省エネルギー化や、創エネルギーの高効率化を通じて、地球規模での持続可能な社会の実現に貢献できると考えています。

その一方で、c-BNは、結晶成長が非常に難しい半導体材料でもあります。一般的に半導体の産業応用では、下地基板の上に、下地と同じ結晶面・結晶方位を持つ半導体を薄膜として成長させるエピタキシャル成長法が利用されています。これまで、実に多くの研究機関が、このc-BN薄

膜のエピタキシャル成長に挑んできましたが、成功した例はほとんどありませんでした。

私が入社後に配属された研究グループは窒化物半導体に関して豊富な知見と優れた成膜技術を持っていました。c-BNは窒化物半導体の1つである一方、ダイヤモンドと同じ結晶学的な特徴や物性を持っている材料でもあります。そこで学生時代にダイヤモンド半導体の研究を行っていた私の経験と、グループの強みを活かせると考え、c-BN研究を立ち上げました。c-BNの原料の1つであるホウ素を非常に精度良く安定して供給できる成膜装置をグループメンバーが扱っており、そのメンバーのサポートが得られたことも幸運でした。成功までには、実験機器の追加導入やさまざまなパラメータを系統的に変化させて粘り強く実験を繰り返す必要がありましたが、その過程で得られた知見を基に、c-BN成長に必要な条件が視覚的に分かる成長相図も構築できました。この成長相図は、探検家にとっての地図のようなもので、高品質なc-BN薄膜にたどり着くための道筋が示されていると同時に、c-BNの成長機構の解明という結晶成長学的な（学問的な）価値を持つものであり、c-BN研究の発展に寄与するものと自負しています。

今後も、NTT物性科学基礎研究所がc-BNをはじめとするさまざまな材料の研究拠点となり、学術と産業の両面で貢献できるよう、日々尽力していきたいと思えます。