



無機物質における積層構造

吉川 信一*

Layered structures in inorganic materials

Key Words : High Tc superconductor, misfit layered compound, multilayer, interface

1. はじめに

セラミックス系の無機材料においては(1)素材の複合化と(2)非酸化物による高機能化が重要性を増してきている。前者ではFRPやFRMにみられるミリからマイクロオーダーでの複合強化から、次第にナノオーダーでの複合化や界面効果の重要性が注目されるようになってきている。筆者に身近なところでは、産研の新原皓一教授らの結晶粒内に第二相としてナノオーダーの $S_{13}N_4$ や S_1C を分散させた S_1C/Al_2O_3 等複合セラミックスにおける機械的性質の著しい改善の例や、結晶格子欠陥との複合および界面効果の例として誘電体のバリスタ特性やPTCR効果、イオン伝導体における分散相による導電性の向上などが思い浮かぶ。また後者については、十数年前のセラミックブームの際に $S_{13}N_4$ や AlN などの窒化物が注目された。金属-窒素間の化学結合の共有性が強いために、機械的性質や熱伝導性が高く、これを材料化しようというものであった。しかし高イオン伝導体である $L_{13}N$ ではイオン性が強く、高透磁率材料である $Fe_{16}N_2$ では金属間の結合が強い。このように金属窒化物の結合性は、酸化物に比べて相手金属の種類によって結合性の変化する範囲が広い。酸化物では $BaTiO_3$ などの誘電体や、 $YBa_2Cu_3O_7$ など高温超伝導体にみられるよう

に、複数種類の金属元素からなるいわゆる複酸化物が多数知られている。しかし上記のような金属窒化物や、硫化物、ケイ化物など非酸化物では複金属化合物の例が少なく、その開発と物性に関する研究が重要である。これらの点をふまえて、我々の産業科学研究所不定比結晶材料部門では、無機物質における積層構造の構築と層間相互作用の検討を主テーマの一つとして研究を進めている¹⁾。焼結体などのバルクに比べて界面の割合の多い積層構造について調べようというものである。結晶構造として積層構造をもつ物質においては、上記の複金属化合物化と同型元素置換の手法により、層間相互作用と超伝導性などの電磁氣的性質の関係を調べている。また薄膜間の積層構造については、高周波スパッタ法によって作製した金属窒化物間の積層を検討し始めている。

2. 積層構造をもつ無機物質

現在までに知られている高温超伝導体はいずれも層状構造をもつ銅酸化物である、Y系や B_1 系の超伝導体では CuO_2 導電面間に、複雑な結晶構造をもつ修飾層が導電面にホールをキャリアとして供給すべく挟まれている。 Ce^{4+} をドーブした Nd_2CuO_4 は図1に示すように修飾層はホタル石型の簡単な構造をもち、唯一の電子ドーブ型超伝導体である。超伝導性を発現させるには、 Nd^{3+} を Ce^{4+} で部分置換し、さらにアルゴンなどの還元雰囲気中で焼成処理して Cu^{2+} の平均価数を2以下にする事が必要と考えられていた。Pr, Sm, Euの各希土類元素で $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_y$ のNdを元素置換して超伝導転移温度 $T_c(\text{onset})$ を調べると、Ndで最高の



*Shinichi KIKKAWA
1951年12月8日生
昭和54年大阪大学大学院理学研究科(無機および物理化学専攻)修了
現在、大阪大学産業科学研究所、助教授、理学博士、無機材料科学
TEL 06-877-5111(内線 3547)

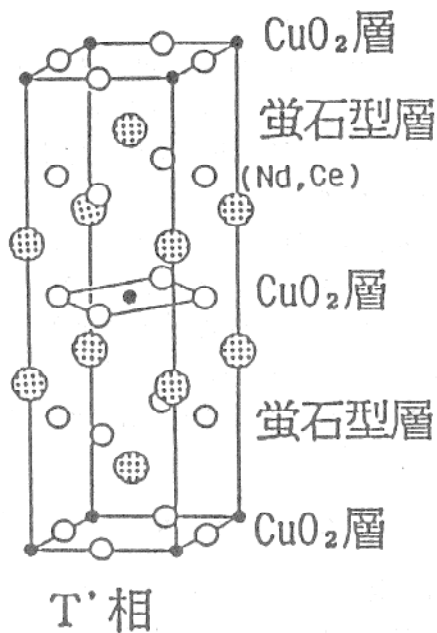


図1 (Nd, Ce)₂CuO₄
T'型超伝導体の結晶構造

24Kで、より原子番号の大きい側のPrおよび小さい側のSm, Euではその値は低下した²⁾。分析してみると酸素含有量もTc(onset)値と同様にNdで最大値を示し、還元度が高い程高いTc(onset)値を示すという予測とは異なる実験結果が得られた。しかし希土類元素を置換した時の格子定数の変化や、還元処理によるCuの周りの電子状態のXPSおよびXANESによる検討から、Ndの場合に最も有効に導電面上のCu²⁺が還元されていることがわかった。希土類元素が入るべき結晶格子中のサイトの大きさと、希土類元素のイオン半径を比較すると、Ndの場合に最もきっちりフィットする事がわかった。原子番号が大きくよりイオン半径の小さなSm, Euでは、修飾層であるホタル石型層のサイズが小さくCuO₂導電面に対して圧縮応力を及ぼすために、導電面への電子ドーピングが困難になり、むしろ希土類が還元される。逆にイオン半径の大きなPrでは修飾層が大きすぎて導電面に酸素欠陥が生じているために、Tc値が低いのではなかろうか。また筆者らが高圧合成法によって得た無限層構造をもつ新超伝導体Sr_{1-x}La_xCuO₂では臨界電流値が10¹⁰ A/m²と大きい³⁾。この結晶構造ではCuO₂導電面間にはSrなどのイオンしかなく導電面の間隔が他

の高温超伝導体に比べて近く、このため導電面上のボルテックスが面間で互に相互作用するために、Tc値が高いと考えている。

“LnMS₃”は岩塩型のLnS層とCdI₂型のMS₂層が積層した結晶構造をもつ。LnはLaからGdまで希土類元素、MはTi, V, Crで元素置換して合成すると、両層のサイズによる幾何学的な制約の大きい事が分かった⁴⁾。例えば“LaCrS₃”はa軸方向には両層が整合しているが、b軸方向には3b(LaS)≈5b(CrS₂)の非整合な結晶格子を組んでいる。温度を下げると奇妙なことに両格子は膨張・収縮し、150K付近で3b(LaS)=5b(CrS₂)と整合するようになった。同形の結晶構造をもつ“LnVS₃”は、図2のような電気抵抗の温度変化を示した。高温側で半導体的な温度変化をし、低温では結晶格子の周期ポテンシャルが回復するためか150K付近から金属的な挙動に変わっている。Sm, Gdでは3b(LnS)=5b(VS₂)とは異なる格子間関係をもつ可能性がある。

3. 無機物質の積層化

高周波スパッタ法を用いた反応性スパッタに

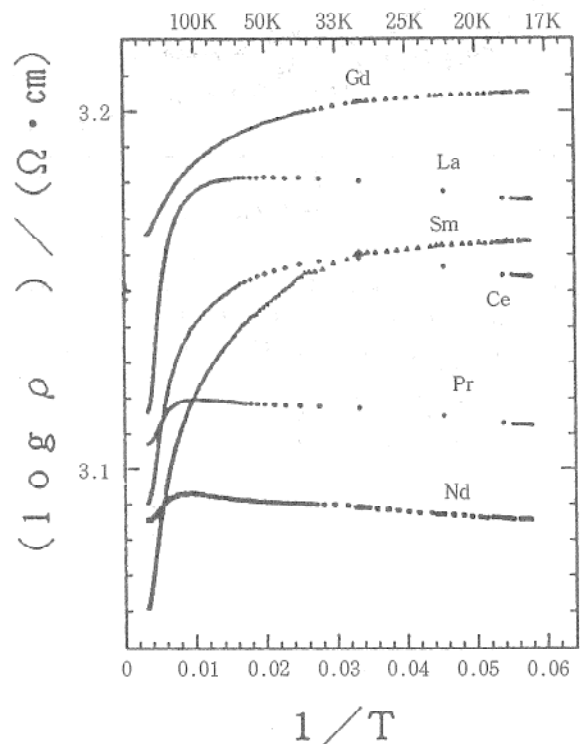


図2 “LnVS₃”の電気抵抗の温度変化

よって金属窒化物薄膜を作ると、通常の金属の窒化温度より低温で合成できる。このため閃亜鉛型 FeN など窒素含有量の多い金属窒化物や、結晶構造が異なるため通常的手法では生成しない TiN-AlN 固溶系など、準安定な興味深い物質が得られ易い。また高周波スパッタ法では薄膜の析出とともに、再スパッタによるエッチングの効果がある。後者の効果を顕著にするように、スパッタ時のガス圧やパワーを通常より高めにする事によって、AlN の (110) 優先配向膜や⁹⁾、高圧安定相である立方晶 BN(c-BN) を含む BN 薄膜が得られた⁶⁾。しかし立方晶 BN の生成率は極わずかであった。c-BN は閃亜鉛型、AlN はウルツ型とともに金属の周りに窒素が四配位した類似構造をもつ。また高圧下で c-BN を合成する際に AlN が触媒と

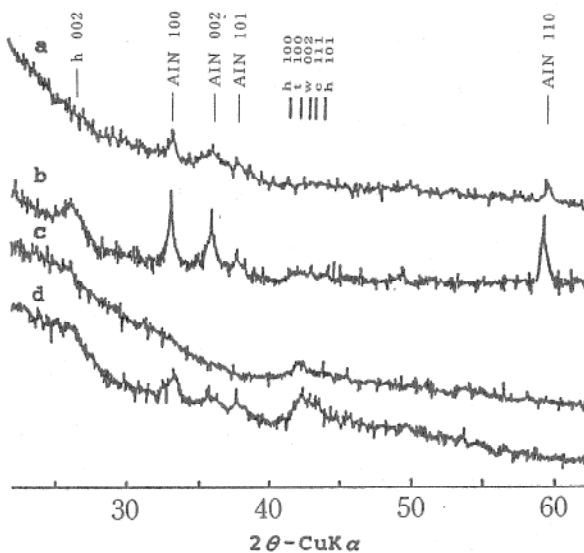


図3 AlN膜上に析出させたBN膜のX線回折図
 (a) AlN膜上に300°Cで析出させたBN膜
 (b) 窒素気流中700°Cで(a)をアニールした膜
 (c) 700°Cで析出させたBN膜
 (d) AlN膜上に700°Cで析出させたBN膜

して作用する事が知られていた。図3dのようにAlNの下地膜上にBNを析出させ、まだわずかではあるがc-BNの生成率の向上する事がわかった⁹⁾。各々の製膜条件を最適化するとともに、多層膜化についても検討を始めている。TiN/VN多層膜の硬度は、端成分膜より高い。特に積層周期が数nmでは著しい。NbN膜の超伝導性はNbN/AlN多層膜とする事によって、臨界電流値が高くなる。磁性体薄膜でも多層化によって大きな磁気光学効果や磁気抵抗などが期待されている¹⁾。

参考文献

- 1) 吉川, 金丸, “ハイブリッドマテリアルを頭に描いたゲストホストの問題”, セラミックデータブック'90, 工業製品技術協会, (1990), p37.
- 2) 山口, 吉川, 高橋, 金丸, 吉岡, 元山, 粉体および粉末冶金, 39 (1992)727 など
- 3) G. Er, S. Kikkawa, F. Kanamaru, Y. Miyamoto, S. Tanaka, M. Sera, M. Sato, Z. Hiroi, M. Tanaka and Y. Bando, Physica C, 196 (1992) 271. など
- 4) N. Cho, S. Kikkawa, F. Kanamaru, Y. Takeda, O. Yamamoto, H. Kido and T. Hoshikawa, Solid St. Ionics, 印刷中
- 5) S. Kikkawa, M. Takahashi and F. Kanamaru, Ceramic Trans., 22 (1991) 747.
- 6) S. Kikkawa, M. Takahashi, X. Gu, F. Kanamaru, S. Katayama, M. Koizumi, Nuclear Inst. Methods Phys. Res., B59/60 (1990) 341.