

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 24 日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560304

研究課題名（和文）InN に内在する s-d 混成の解明とその応用

研究課題名（英文）Study and application of s-d hybridization in the superconducting InN

研究代表者

犬島 喬 (INUSHIMA TAKASHI) 東海大学・工学部・教授 (Professor, Faculty of Engineering, Tokai University) 研究者番号：20266381

研究成果の概要（和文）：

現在まで作成された InN 結晶は電子過剰の n 型半導体であり、その最低電子濃度は金属・絶縁体（モット）転移濃度の $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 程度である。InN は電子濃度の減少と共に結晶性と移動度が向上し、モット転移近傍の電子濃度で移動度が最高になり、且つ超伝導相転移は High-Tc 超伝導体の特徴的な形態に変わる。このような InN の超伝導の原因として、InN を構成する元素の価電子である In の 4 d と N の 2 s 軌道が価電子帯において混成するため、伝導帯に s 電子と d 電子が作り出されるというメカニズムを提案し、磁気抵抗効果と磁気プラズマ反射の実験により確認した。

研究成果の概要（英文）：

The superconductivity of InN with low carrier density near the Mott transition shows two types of superconducting transitions. One type occurs in the electrical conduction and in Meissner effect simultaneously, which is similar to that observed in high Tc superconductors. The other is BCS-type superconductivity with the superconducting gap similar to that of metal In. The structure of the Fermi surface is investigated measuring magneto-plasma reflection and magneto-resistance at low temperatures. The results show that there are two types of electrons in the conduction band. In order to explain the two types of superconductivity, a model of residual carriers consisting s- and d-electrons caused by a strong s-d coupling in the valence band is presented.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
2012 年度	600,000	180,000	780,000
2013 年度	0	0	0
2014 年度	0	0	0
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：電気・電子材料、InN、半導体超伝導、高温超伝導型相転移、磁気プラズマ反射、磁気抵抗効果、マイスナー効果

1. 研究開始当初の背景

ナイトライド半導体 InN は青色発光素子の重

要な構成要素であるが、その電子構造については不明な点が多く、議論が続いている。InN

の禁止帯幅は1972年に1.9 eVと報告され、30年間信じられてきた。1995年に当研究室で原子層エピタキシー法により作成したInNの発光スペクトルのピークは1.86 eVであった(Inst. Phys. Conf. 142, (1995) 971)。その後ロシア・ヨッフエ研究所との共同研究でInNのフォノン構造を初めて明らかにすることが出来た(Solid State Commun. 110 (1999), 491, Appl. Phys. Lett. 75 (1999), 3297)。しかしその過程で、InNをMBE成長法を用いて作製するとフォノン構造は不変のまま、金属光沢を持つようになり、禁止帯幅は1.1 eV以下になることが分かってきた。このようなInNは3.5 Kで抵抗の異常を示し、1.5 Kで異方性の強い第2種の超伝導体となることを2000年に報告した(J. Crystal Growth 227-228 (2001), 481)。現在その禁止帯幅としてMBE成長フリースタンディングInNを用いて報告した0.64 eVが定着している(Phys. Rev. B68 (2003), 235204)。

InNのモット転移電子濃度はシリコンドープInNの研究から $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ と報告した(Phys. Rev. B 72 (2005), 085210)。一般にモット転移近傍の電子濃度を持つ半導体は伝導度がゼロに漸進し、超伝導を示す金属であれば、乱れのため転移温度が消失するが、InNの場合電子濃度が転移濃度に近づけば近づくほど結晶性が向上し、電子移動度も向上する。このモット転移近傍の電子濃度を持つInNの結晶性が他の高品質III-V族半導体と遜色が無いことは、フォノンポラリトンや共鳴ラマン散乱の実験により検証した(Appl. Phys. Lett. 92 (2008), 171905)。

2. 研究の目的

InNの超伝導特性に関しては我々のみが興味を持ち、研究を行ってきた。幸いこれまで内外の研究者の協力を得て、数多くの極低温での超伝導特性の測定を行うことが出来た。特に2008年に日本やヨーロッパ・アメリカのInNを研究しているグループから最低電子濃度の試料の提供を受けて、グルノーブル強磁場研究センター(GHMFL)でマイスナー効果による超伝導特性の確認を行った。

これまでの結果をまとめると、超伝導転移をするInNは半導体として等方的フェルミ球を持ち、3.4 K以下の低温で第2種の超伝導体になる。この超伝導にはBCS型が支配的な場合と高温超伝導型が支配的な場合の2形態が存在する。

今回この2種類の超伝導には2種類の電子が関与していることを、磁気抵抗効果測定と、磁気プラズマ反射測定により確認し、その原因を第一原理計算の結果をもとに提案する。

3. 研究の方法

マイスナー効果を示すInNを用いて、低温で

の磁気抵抗効果と、磁気プラズマ反射の実験により、フェルミ面を構成している電子が2種類存在することの実験的確認と、その原因を第一原理計算により確認を行う。

4. 研究成果

(1) 横磁気抵抗効果

InNは直接遷移型半導体であり、その伝導電子は丸いフェルミ球を作る。このことは、シュブニコフ振動の測定により確認されるが、しかし磁気抵抗から見たフェルミ面の形状は特殊である。本来丸いフェルミ面を持つ半導体の横磁気抵抗は極低温では磁場依存性を示さず、一定の値である。しかしInNは温度に敏感な大きな横磁気抵抗を示す。この様子を、GS1949を例に図1に示す。GS1949の横磁気抵抗は23 Tまでの測定範囲で飽和することなく、 B^2 で増加する。このような特殊な横磁気抵抗の異常をどのように説明するかが、長年の課題であった。今までの超伝導の研究から、モット転移近傍の電子濃度を持つInNがBCS型と高温超伝導型の2種類の超伝導を示すことから、この異常な磁気抵抗もフェルミ面上の電子が2種類あるとすると、容易に理解できる。すなわち、フェルミ面を構成する伝導電子の散乱過程がs電子とd電子で異なることにより、移動度に差が出来、フェルミ面上に2種類の電子が存在するとして横磁気抵抗を解析した結果、図1の実線のように良く実験値を再現することが出来た。図1の破線は等方的且つ大きな電子移動度を持つ少数s電子と、方向依存性の強い且つ小さい移動度の多数d電子の2種類を仮定して、理論曲線を描いている。

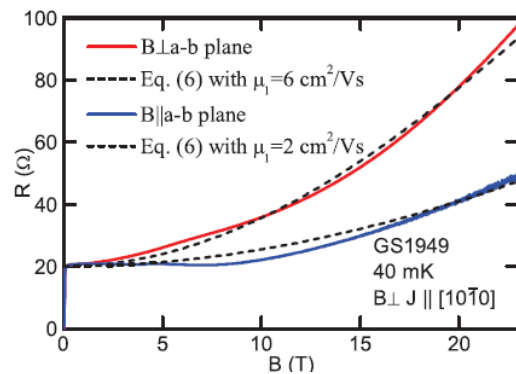


図1 InNの磁気抵抗効果の方位依存性

(2) 磁気プラズマ反射

半導体の電子の有効質量の決定には低温における磁気プラズマ反射が用いられる。この場合、磁場の印加方向と光の進行方向を同じに取り、その反射率を測定するファラデー配置が一般的である。超伝導を示すGS1949のファラデー配置磁気プラズマ反射の結果を図2に示す。図2では磁場に依存する部分の

みを取り出して磁場の依存性として描かれている。磁場の増加に伴い、 230cm^{-1} のピークの外に 100cm^{-1} 付近にもピークが存在することが明確である。今まで1種類の電子と考えていた電子プラズマは2種類の電子から成り立っている可能性を示唆する実験結果である。2種類の電子の存在を仮定すると、この磁場依存性を図2に記載のパラメータを用いて図の破線として総ての磁場強度において良く再現できることが分かった。

GS1949の磁気プラズマ反射(6 K)と磁気抵抗効果(40 mK)の実験結果を総合すると、超伝導相転移に伴って、主たる電子の状態が大きく変化していることが分かった。すなわち、GS1949は電子濃度がモット転移濃度に極めて近く、超伝導はd電子が支配する高温超伝導体と類似しているが、常伝導相(6 K)の電子状態は大部分が高移動度のs電子である。しかし、超伝導相ではほとんどの電子がd電子状態になり、高温超伝導体と同様の超伝導を示し、s電子が支配するBCS型の超伝導は観測されない。これは超伝導に伴う電子-格子相互作用により、電子の形態が元の波動関数の状態を反映するようになる結果

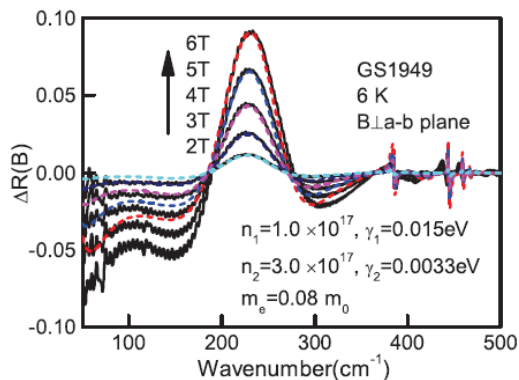


図2 InNの磁気プラズマ反射の磁場依存性

であると理解される。

(3) 第一原理計算からの考察

InNの超伝導は電子濃度が 10^{17}cm^{-3} 台でも相転移を生ずることに特徴がある。この超伝導は電子濃度が大きい場合には金属InのBCS超伝導のように見え、電子濃度がモット転移に近づくとき高温超伝導で見られるようなd電子が支配的な超伝導が支配的になる。3.4 K付近から始まるBCS的な超伝導は電子密度に依存した超伝導転移温度を持つが、コヒーレンス長が長いので、電子局在の影響を受けやすい状態にある。d電子的な超伝導は2 K付近から始まるが、この超伝導はコヒーレンス長が短いので、電子局在の影響を受けず、逆に超伝導グレイン間をジョセフソンの結合することに寄与することにより、全体とし

てのマイスナー電流を発生させ、超伝導状態に転移する。このような超伝導グレインは低移動度のため電子濃度としてのみ存在し、光学的には結晶欠陥とは見えていない。このようなモット転移近傍の電子の発生原因を、第一原理計算の結果を基に考察する。

図3は第一原理計算によるInNのバンド図である。この計算にはInの4d電子が価電子として計算されている。このd電子を考慮しないと、格子振動の計算や禁止帯の計算が出来なくなる。つまり4d電子はN電子と結合していることを意味する。この結合は価電子帯の頂点から10~15 eV下にあるNの2sのバンドにInの4dバンドが入り込み、2s電子をフェルミ準位よりも上のsバンドに励起する。この励起された電子はこのInとNのs-d軌道のオーバーラップを介して第二近接のInまでs電子波動関数を広げることになる。従っての電子構造には基本的に伝導帯に2種類の電子を持つことになる。より精密な第一原理計算からは、InNの伝導帯の幅が第2近接にある12個のIn原子のs波動関数のオーバーラップにより決まっていると報告されている。この場合s-d軌道相互作用でd電子も伝導帯に発生し、InNそのものが金属的な状態になると考えられる。

このs-d軌道混成によってこれまで観測してきたInNの超伝導は以下のように理解される。InNに欠陥や不純物が導入されると、電荷中性条件により伝導帯に 10^{18}cm^{-3} 台の電子濃度を持つInNとなり、s電子によるBCS超伝導相転移を生ずるが、この超伝導は長距離のコヒーレンス長を必要とするので、欠陥の多い結晶ではマイスナー効果の測定は難しい。一方、結晶性が向上し、電子濃度がモット転移に漸近すると、s-d軌道混成の効果が顕著になり、d電子による超伝導が支配

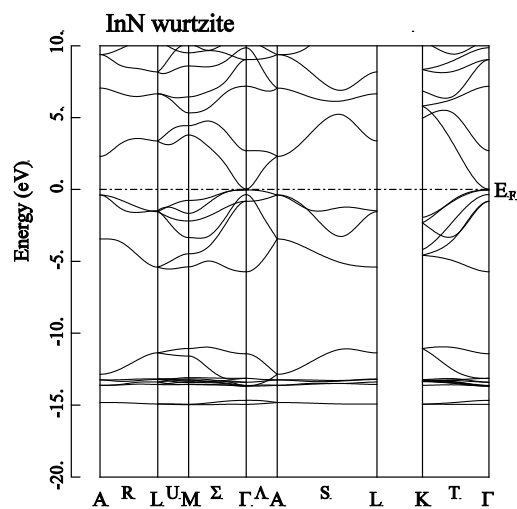


図3 第一原理計算によるInNのバンド構造

的になり、且つ、短距離コヒーレンス長をもつd電子超伝導が局所的なBCS超伝導グレインを橋渡しすることで、結晶全体のマイスナー効果が観測されるようになる。

今回の研究成果をまとめると、InNは半導体としての明確な禁止帯を持っているが、残留電子が存在する。このような残留電子はモット転移に近づくほど結晶性が向上するため、移動度が向上するという特徴を持つ。この特徴は従来の欠陥や不純物に由来する電子では理解が出来ない。逆に、結晶性が向上すればするほど、Inの4d価電子とNの2s価電子との軌道混成が顕著になり、マイスナー効果、磁気抵抗効果、磁気プラズマ反射の実験においてd電子とs電子の2種類の電子が伝導帯に存在する効果が顕著になる。In原子は単体で正方晶系を取ることを考えると、In化合物の理解にはsp電子の他にd電子の効果も考慮することが重要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

(1) Yuichi Ota and Takashi Inushima, Inverted Hexagonal-Pyramid Growth of InN by Electric-Field Enhanced Metal Organic Chemical Vapor Deposition, Jpn J. Appl. Phys. 52 (2012), 011001, DOI10.7567/JJAP.52.011001 (査読あり)

(2) 犬島 喬、窒化インジウム超伝導体 In の機能発現機構、素材プロセッシング第69委員会研究会資料、第66会(2012), pp. 31-36. (査読なし: 日本学術振興会)

(3) T. Inushima, D. K. Maude, H. Lu, W. J. Schaff, T. Iizuka, S. Kimura, A. Yamamoto and K. Fukui, Superconducting properties of InN with low carrier density near the Mott transition, J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012), 044704, 1~9. DOI10.1143/JPSJ.81.044704. (査読あり)

(4) T. Inushima, D. K. Maude, D. Muto and Y. Nanishi, Meissner effect of Superconducting InN, Phys. Status Solidi C7 (2010), 1287. DOI 10.1002/pssc.200983112 (査読あり)

[学会発表] (計5件)

(1) T. Inushima, Critical current of superconducting InN, Int. Workshop on Nitride semiconductor 2012, 2012年10月 Sapporo.

(2) 犬島 喬、Mott 転移近傍の電子濃度を持つ InN の電子状態、応用物理学会、2012年9月、愛媛大学

(3) T. Inushima, Superconducting properties of InN with the carrier density near the Mott transition, European MRS Spring Meeting, 2012年5月 (Strasbourg, France)

(4) T. Inushima, Superconductivity of InN with two types of electrons, European MRS Spring Meeting, 2011年5月 (Nice, France)

(5) 犬島 喬、2種類の電子による InN の超伝導、第58回応用物理学会、2011年3月、神奈川工科大学

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

犬島 喬 (INUSHIMA TAKASHI)
東海大学工学部教授
研究者番号: 20266381

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし