— 論 文 —

(日本化学会誌, 1985, (7), p.1477~1482)

© 1985 The Chemical Society of Japan

気相法による窒化ニオブホイスカーの成長と超電導特性

(1985 年 1 月 21 日 受理)

鷹巣卓磨・渡 孝 則・加藤 昭 夫*

NbCl₄-N₂-H₂ 系からの窒化ニオブ (NbN) ホイスカーの成長について, 成長条件が生成相および成長速度におよぼす影響を 900~1400°C で調べた。また, ホイスカーの超電導転移温度 (T_c) を測定した。

(A) ホイスカーの成長に有効な析出基体は, Ni/黒鉛, (Pd+Si)/ムライト質磁器, および Pd/石英ガラスであった。(B) Ni/黒鉛基体の場合, 角柱状または針状のホイスカーが成長した。角柱状ホイスカーの先端は facet で囲まれていたが, 針状ホイスカーはニッケルを含む半球状の先端をもち VLS 機構により成長したと考えられる。この基体では NbN ホイスカーのほか炭素が固溶した NbN_xC_{1-x} ホイスカーが成長した。この基体でのホイスカーの軸方向の最大成長速度は約 1 mm/h であった。(C) Pd/石英ガラス基体上では角柱状の窒化ニオブホイスカーが成長した。生成相は気相の濃度比 [NbCl₄]/[N₂] により変化し, [NbCl₄]=1.0~1.5 vol%, [N₂]=30~70 vol%, [H₂]=10 vol% で純粋な δ-NbN が得られた。ホイスカーの軸方向成長速度は [NbCl₄] および [H₂] 濃度に対して極大を示した。(D) Pd/石英ガラス上のホイスカーの T_c は 15.3 K であった。一方, Ni/黒鉛上のホイスカーは約 15 K と 17.3 K で 2 段階の超電導転移を示した。

1 緒 言

窒化ニオブ (NbN) のうちで NaCl 型構造の δ-NbN は, 高い超電導転移温度 (T_c) をもち耐酸化性にすぐれているため Josephson 素子などの超電導材料として注目されている。δ-NbN は, 理論的には 29 K という高い T_c をもつと予測されているが¹⁾, 実際の結晶では構造欠陥のために 18 K 以上の T_c は観測されていない。したがって, 構造欠陥が少ないと考えられる NbN ホイスカーの超電導特性には興味がある。

NbN の気相合成について Oya ら²⁾は NbCl₅-NH₃-H₂ 系から NbN 膜 (T_c =15.75 K) を, また, Watari ら³⁾は NbCl₄-NH₃-H₂ 系から NbN 粉末 (T_c =14.1 K) を得ている。また, Takahashi ら⁴⁾は NbCl₅-N₂-H₂ 系から 1350°C で黒鉛基体上に β-Nb₂N, γ-Nb₄N₃ ホイスカーを得ている。一方, Darnell ら⁵⁾は NbN ホイスカーの T_c を測定し, 14.5 K の値を得ているが, ホイスカーの成長に関しては詳しく報告していない。

本研究では, NbCl₄-N₂-H₂ 系気相反応による NbN ホイスカーの成長を行ない, 析出基体および反応条件がホイスカーの生成相, 成長速度におよぼす効果を調べた。そして得られたホイスカー

の T_c を測定した。本反応系における NbN 生成は次式で表わされる。

2 実験方法

2.1 NbN ホイスカーの成長

本研究で用いた NbN ホイスカーの合成装置を図 1 に示す。反応は流通法で行なった。反応管には再結晶アルミナ管 (日本化学陶業製, SSA-S, 純度 99.5%, 内径 22 mm, 長さ 1000 mm) を用い, アルミナ管からの不純物の混入を防ぎ, また析出物から反応管を保護する目的でその内側にモリブデンパイプを挿入した。合成装置は NbCl₄ ガス生成部と結晶析出部とからなり, NbCl₄ ガス生成部はカンタル線で, 結晶析出部は SiC 発熱体 (シリコン高熱工業製, SP-19 型, 有効長 200 mm) で加熱した。結晶析出部中央の温度は 1400°C とした。原料の NbCl₄ 生成部の温度は CA 熱電対, 結晶析出部の温度は光高温計で測定した。なお, 希釈ガスにはアルゴンを使用した。使用した窒素-水素混合ガス, アルゴンガスは活性化銅で脱酸素し, それぞれ液体窒素トラップ, ドライアイス-エタノールトラップで乾燥した。NbCl₄ の濃度は反応前後の金属ニオブ線の重量減少量から計算した。

析出基体には表 1 に示す気相法によるニオブ化合物や窒化物のホイスカーの成長例に基づき, 黒鉛板 (C: 99.9%, Ash: 0.1%, 15 mm × 10 mm × 140 mm), ムライト質磁製管 (Al₂O₃: 48~55% SiO₂: 41~47%, 外径 6 mm, 長さ 100 mm), 石英ガラス管 (SiO₂: 99.99%, 外径 5 mm, 長さ 120 mm) およびこれらの上に

6) I. Barin, O. Knacke, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer, Berlin (1973).

九州大学工学部応用化学教室, 812 福岡市東区箱崎

- 1) 伊原英雄, 山崎正人, 権田俊一, 材料科学, 16, 192(1979).
- 2) G. Oya, Y. Onodera, *J. Vac. Sci. Tech.*, 7, S 44 (1970).
- 3) T. Watari, Y. Takakura, M. Murakami, A. Kato, *J. Mater. Sci.*, 19, 2915(1984).
- 4) T. Takahashi, H. Itoh, T. Yamaguchi, *J. Cryst. Growth*, 46, 69(1979).
- 5) F. J. Darnell, P. E. Bierstedt, W. O. Foshey, R. K. Warino, Jr., *Phys. Rev.*, 140, A 1581(1965).

Fig. 1 Apparatus for the growth of niobium nitride whisker

1: Chromel-alumel thermocouple, 2: Kanthal furnace (length 230 mm), 3: SiC resistance furnace (effective length 200 mm), 4: Alumina tube (internal diameter 22 mm, length 1000 mm), 5: Glass window, 6: Nb wire, 7: Quartz tube (internal diameter 16 mm), 8: Substrate, 9: Molybdenum tube

Table 1 Effective substrates for the growth of niobium compound whiskers or nitride whiskers

Whisker	Substrate	Ref.
β -Nb ₂ N, γ -Nb ₄ N ₃	Graphite	4)
ZrN, TiN	Graphite, mullite, Ni, Pd, Pt, Ag, Si	7)
NbP	Ni ^{a)} /quartz, Au ^{a)} /quartz, Pt ^{a)} /quartz, Pd ^{a)} /quartz	8)
NbO	Pd ^{a)} /quartz	9)

a) Painted on the substrate in the form of aqueous solutions of sulphates or chlorides.

ニッケル, ケイ素, パラジウムの金属を載せたもの, あるいは金属の塩を塗布したものを用いた。

以下に本研究で用いた実験条件を示す。

析出温度 (°C)	900~1400	希釈ガス: アルゴン
NbCl ₅ 濃度 (vol%)	0.3~5.0	
N ₂ 濃度 (vol%)	12~60	
H ₂ 濃度 (vol%)	5~36	
全ガス流量 (ml/min)	350~1000	
全圧 (atm)	1	

2.2 生成物の分析方法

生成相の同定および格子定数の測定はX線回折 (CoK α 線) により行なった。生成物の形態観察には光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い, ホイスカーの成長方向はX線回折写真から決定した。結晶中の不純物はX線マイクロアナライザー (EPMA) で分析した。

2.3 T₀ 測定

T₀ 測定は一本のホイスカー (NbN: 直径約 20 μ m, 長さ約 1 mm; NbN_xC_{1-x}: 直径約 5 μ m, 長さ約 1.5 mm) の両端にリード線 (銅, 200 μ m ϕ) を接続し, その電気抵抗を測定する直流二端子法で行なった。ホイスカーとリード線は導電性樹脂 (藤倉化成製, ドータイト D-753) を塗布後, 空气中, 100°C で1時間加熱して接続した。試料電流密度は NbN の場合 1.6 A/cm², NbN_xC_{1-x} の場合 15 A/cm² とした。試料温度は, 試料を 4.2 K に冷却

Table 2 Substrates and their catalytic effects on the growth of niobium nitride whisker

Substrate	Maximum axial growth rate of whisker (μ m/h) ^{d)}	Temperature range for whisker growth (°C)
Graphite	N. W.	
Ni ^{a)} /graphite	1000	1170~1380
Ni ^{b)} /graphite	300	1300~1370
Mullite	N. W.	
Ni ^{b)} /mullite	N. W.	
Pd ^{b)} /mullite	N. W.	
(Pd ^{b)} +Si ^{c)} /mullite	80	1300~1350
Quartz	N. W.	
Ni ^{b)} /quartz	N. W.	
Pd ^{b)} /quartz	800	1250~1400

a) Plate.

b) Painted on the substrate in the form of aqueous solution of NiSO₄ or PdCl₂.

c) Powder.

d) N. W.: No whiskers grew.

した後, ヘリウム液面からの高さを増しながら昇温した。温度測定ではゲルマニウム温度計を用いた。

3 結果および考察

3.1 各種基体の触媒効果

各種基体上での NbN ホイスカーの成長状況を表 2 にまとめた。

黒鉛基体の場合, 黒鉛だけではホイスカーは成長しなかったが, 黒鉛にニッケル板を載せた基体で 1170~1380°C の温度域に, また, 黒鉛に NiSO₄ を塗布した基体で 1300~1370°C の温度域にホイスカーが成長した。ムライト基体の場合, ムライトのみおよびムライトに NiSO₄ あるいは PdCl₂ を塗布した基体ではホイスカーは成長しなかった。石英ガラス基体の場合, 石英ガラスのみおよび石英ガラスに NiSO₄ を塗布した基体ではホイスカーは成長しなかったが, PdCl₂ を塗布した場合には 1250~1400°C の温度域にホイスカーが成長した。ホイスカーが Pd/ムライトで成長せず, Pd/石英ガラスで成長したことから, ムライトに PdCl₂ とケイ素を同時に塗布したところ 1300~1350°C でホイスカーが成長した。

7) A. Kato, N. Tamari, *J. Cryst. Growth*, **49**, 199 (1980).

8) S. Motojima, T. Izushi, K. Sugiyama, Y. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2122(1976).

9) 元島 栖二, 高橋 康隆, 杉山 幸三, 窯協, **83**, 510(1975).

Fig. 2 SEM photographs of whiskers grown on Ni/graphite substrate at 1300~1350°C

Scale in photographs (μm);

A, G; 500, B; 50, C, F, H; 5, D, E; 10

Reaction conditions;

A~D: $[\text{NbCl}_4]=1.8 \text{ vol}\%$, $[\text{N}_2]=50 \text{ vol}\%$, $[\text{H}_2]=9 \text{ vol}\%$, Total flow rate: 500 ml/min, Reaction time: 120 min

E~H: $[\text{NbCl}_4]=2.2 \text{ vol}\%$, $[\text{N}_2]=25 \text{ vol}\%$, $[\text{H}_2]=25 \text{ vol}\%$, Total flow rate: 400 ml/min, Reaction time: 120 min

このようにホイスカーの成長は析出基体の成分に大きく影響された。ホイスカーの成長ではホイスカーの核生成が重要である。Ni/黒鉛基体でホイスカーが成長し、Ni/ムライト、Ni/石英ガラスでホイスカーが成長しなかったことより Ni-C 合金が、また、(Pd+Si)/ムライト、Pd/石英ガラスでホイスカーが成長したことより Pd-Si 合金がホイスカーの核生成を促進していると推定される。

3.2 生成窒化物相のX線回折

本研究で得られた NbN ホイスカーは、 δ -NbN (立方晶)、 ϵ -NbN (六方晶)、 γ -Nb₄N₃ (正方晶) および β -Nb₂N (六方晶) の 4 種類であった。これらのうちで δ -NbN が最高の T_c を示す。 δ -NbN は不定比化合物で格子定数は化学量論組成近くで最大値をとり、また、 T_c も高くなる¹⁰⁾。本研究の場合、(Pd+Si)/ムライト基体および Pd/石英ガラス基体で成長した δ -NbN の格子定数はそれぞれ $a_0=4.388\sim 4.389 \text{ \AA}$, $a_0=4.380\sim 4.390 \text{ \AA}$ であり文献値の範囲であった。一方、Ni/黒鉛基体では、 δ -NbN のほかに炭素が固溶した δ -NbN_xC_{1-x} (立方晶) の生成が認められ、格子定数はそれぞれ $a_0=4.393\sim 4.396 \text{ \AA}$ および $a_0=4.438\sim 4.461 \text{ \AA}$ であった。 x 値と a_0 値には相関性があり、 x の低下にともない a_0 が増大する¹¹⁾。本研究で得られた δ -NbN_xC_{1-x} の x 値は、格子定数から $x=0.20\sim 0.50$ となる。Ni/黒鉛基体で δ -NbN_xC_{1-x} が生成するのは、黒鉛と水素の反応で生成したメタンがホイスカーの成長点で炭素へ分解したためと考えられる。

3.3 ホイスカーの成長状態

図 2 に Ni/黒鉛基体上に成長したホイスカーの SEM 写真を示す。枝分れや折れ曲がりをもつが、側面が平滑な四角柱状ホイスカーが多く観察された。また、一部には一点から放射状に成長した針状ホイスカーも観察された。四角柱状ホイスカーの先端は facet で囲まれており、一方、針状ホイスカーの先端は半球状であった。針状ホイスカーの先端の EPMA 分析結果を図 3 に示す。図 3 からわかるように先端の半球部にニッケルが検出された。このことから針状ホイスカーは、ニッケルを含有する液相 (Ni-Nb 系, Ni-C 系の最低共融温度はそれぞれ 1175, 1318°C)¹²⁾ を経由する VLS 機構により成長したと考えられる。一方、四角柱状ホイスカーでは先端にニッケルが検出されず、こ

Fig. 3 EPMA of needle whisker on Ni/graphite substrate

Scale in photographs: 5 μm

A: Secondary electron image

B: NbL α image

C: NiL α image

10) L. E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press (1971) p. 91.

11) N. Pessall, C. K. Jones, H. A. Johansen, J. K. Hulm, *Appl. Phys. Lett.*, 7, 38(1965).

12) M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", McGraw Hill (1958) p. 374.

Fig. 4 SEM photographs of whiskers grown on Pd/quartz substrate at 1270~1290°C

Scale in photographs (μm):

A; 100, B~E; 10, F; 5

Reaction conditions:

$[\text{NbCl}_4]=1.2 \text{ vol}\%$, $[\text{N}_2]=40 \text{ vol}\%$, $[\text{H}_2]=10 \text{ vol}\%$,
Total flow rate: 1000 ml/min

Reaction time (min):

A~C; 30, D~F; 10

の状態では VS 機構により結晶成長していると考えられる。しかし、析出基体の触媒効果から判断して、ニッケル上での TiC ホイスカーの成長¹³⁾と同様に、初期にはニッケルを含有する合金融液が核生成を促進した可能性が高い。

図 4 に Pd/石英ガラス基体で成長したホイスカーの SEM 写真を示す。枝分れは少ないが、交差しているホイスカーがいくつか見られた。ホイスカーには先端を facet で囲まれた四角柱状と六角板結晶を積み重ねたような六角柱状のものが観察された。側面は平滑なものと成長方向に縞模様をもつものが見られた。これらの角柱状ホイスカーは Ni/黒鉛基体での四角柱状ホイスカーと同様の機構により成長したと考えられ、成長初期においては Pd-Si を含有する合金融液 (Pd-Si 系の最低共融温度は 720°C)¹²⁾ が核生成を促進したと考えられる。

X線回転写真から四角柱状ホイスカーの成長方向は $\langle 100 \rangle$ 方向であった。一方、六角柱状ホイスカーの成長方向はその形態から $\langle 111 \rangle$ 方向と推定される¹³⁾。

3.4 ホイスカーの成長速度

Pd/石英ガラス基体で成長した NbN ホイスカーについて軸方向、径方向の成長速度と反応条件との関係を調べた。軸方向成長速度是一群のホイスカーの中でもっとも長いものから求めた。また、径方向成長速度は十数本の長いホイスカーについて調べその範囲を示した。

Fig. 5 Change of whisker size with reaction time on Pd/quartz substrate at 1270~1290°C

$[\text{NbCl}_4]=1.2 \text{ vol}\%$, $[\text{N}_2]=40 \text{ vol}\%$, $[\text{H}_2]=10 \text{ vol}\%$,
Total flow rate: 1000 ml/min

Fig. 6 Effect of NbCl_4 concentration on growth rate of whisker on Pd/quartz substrate at 1270~1290°C

●: $\delta\text{-NbN}$, ▲: $\delta\text{-NbN}$, $\epsilon\text{-NbN}$, ■: $\delta\text{-NbN}$, $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_3$,
 $[\text{N}_2]=40 \text{ vol}\%$, $[\text{H}_2]=10 \text{ vol}\%$, Total flow rate: 1000 ml/min

図 5 に $\delta\text{-NbN}$ ホイスカーの大きさの経時変化を示す。長さ、径ともほぼ時間に比例して増大したが、反応時間が長くなるにしたがい樹枝状結晶が増し、2 時間ではほとんどが樹枝状結晶であった。

図 6 にホイスカーの成長に対する NbCl_4 濃度の効果を示す。軸方向成長速度は NbCl_4 濃度に対して極大値をとった。MCl₄-CH₄-H₂ 系や MCl₄-N₂-H₂ 系からの TiC, ZrC, TiN, ZrN ホイスカーの成長においても、成長速度が MCl₄ 濃度に対して極大値を示した⁷⁾。これは、つぎのように理解される¹³⁾。結晶の成長速度はステップへのニオブ原子の流速 J_{Nb} と窒素原子の流速 J_{N} が等しい場合に極大となる。ある NbCl_4 初濃度で成長速度が極大をもつのは、このときに成長点への J_{Nb} と J_{N} が等しくなるためである。この組成より NbCl_4 濃度が低いときは成長点へのニオブ原子の供給が律速となり、 NbCl_4 濃度の減少にともない J_{Nb} が減少し、成長速度が減少する。一方、成長速度が極大となる濃度よ

13) N. Tamari, A. Kato, *J. Cryst. Growth*, **46**, 221 (1979).

Fig. 7 Effect of N_2 concentration on growth rate of whisker on Pd/quartz substrate at 1270~1290°C

●: δ -NbN, ▲: δ -NbN, γ -Nb₄N₃, β -Nb₂N,
 ■: γ -Nb₄N₃, β -Nb₂N
 [NbCl₄]=1.2 vol%, [H₂]=10 vol%, Total flow rate :
 1000 ml/min

Fig. 8 Effect of H_2 concentration on growth rate of whisker on Pd/quartz substrate at 1260~1360°C

[NbCl₄]=1.2 vol%, [N₂]=40 vol%, Total flow rate :
 1000 ml/min

り NbCl₄ 初濃度が高いときは、成長点への窒素原子の供給が律速となる。この場合、NbCl₄ 濃度の増加にともない成長速度が減少するのは、結晶表面に吸着するニオブ塩化物および HCl の濃度が増加し、吸着窒素原子濃度および窒素原子の拡散速度が減少して成長点への J_N が小さくなるためである。一方、生成相にも NbCl₄ 濃度の効果が認められ、NbCl₄ 濃度が低いときには ϵ -NbN が、高いときにはニオブ含量の多い γ -Nb₄N₃ が δ -NbN と共生した。

図 7 に窒素濃度の効果を示す。窒素濃度が約 30 vol% 以上では生成物は δ -NbN のみであったが、約 20 vol% 以下ではニオブ含量の多い γ -Nb₄N₃ や β -Nb₂N が生成した。 δ -NbN のみが生成

Fig. 9 Variation of resistance of niobium nitride whisker with temperature

Substrate :

○; Ni/graphite, ●; Pd/quartz

Superconducting transition temperature (K):

A; 17.3, B; 15.3

する濃度範囲での成長速度は窒素濃度には無関係にはば一定となった。

図 8 に水素濃度の効果を示す。図 8 の水素濃度範囲では生成物は δ -NbN のみであった。成長速度は水素濃度に対して極大値を示した。これは、低濃度側では水素による NbCl₄ の還元速度が遅いため、一方、高濃度側では NbCl₄ の還元速度が速く気相での粉体生成が優勢になるためである。

3.5 超電導特性

図 9 に Ni/黒鉛基体, Pd/石英ガラス基体上に成長したホイスキアーの超電導転移曲線を示す。

超電導転移温度 T_c は Ni/黒鉛基体上で成長したホイスキアーで 17.3 K, Pd/石英ガラス基体上で成長したホイスキアーで 15.3 K であった。しかし、前者は 2 段階の転移を示した。これは X 線回折結果から推定されるように、ホイスキアーが δ -NbN と炭素が固溶した δ -NbN_xC_{1-x} の 2 相が直列につながった構造をもつためと考えられる。すなわち、この基体上のホイスキアーの成長で黒鉛基体表面からメタンが供給されることにより初期に δ -NbN_xC_{1-x} ホイスキアーが成長するが、基体表面が NbN_xC_{1-x} 膜でおおわれメタン生成量が小さくなった後半では δ -NbN ホイスキアーとして成長したと考えられる。 δ -NbN に炭素が固溶すると δ -NbN の構造が安定化され T_c が高くなることが知られており、図 9 の Ni/黒鉛基体上で成長したホイスキアーの抵抗変化曲線では低温側の転移が δ -NbN によるもの、高温側の転移が δ -NbN_xC_{1-x} によるものと考えられる。

なお、いずれの場合も転移後かなりの抵抗が残っているが、これはリード線の抵抗およびリード線と試料との接触抵抗によるものと考えられる。

Growth of Niobium Nitride Whiskers by Chemical Vapor Deposition and Superconducting Properties

Takuma TAKASU, Takanori WATARI and Akio KATO*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University; Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi 812 Japan

The growth of niobium nitride(NbN) whiskers on various substrates from the $\text{NbCl}_4\text{-N}_2\text{-H}_2$ system was investigated in the temperature range of 900~1400°C, and the superconducting transition temperature (T_c) of the whiskers was measured. Ni/graphite, (Pd+Si)/mullite, and Pd/quartz were effective for the growth of NbN whiskers. In the growth on Ni/graphite substrate, pillar or needle whiskers grew with the maximum axial growth rate of *ca.* 1 mm/h. The tip of pillar whiskers were surrounded with facets, while the tip of a needle whisker was hemisphere which contained Ni. Needle whiskers are considered to grow by the VLS mechanism. Besides NbN whiskers, $\text{NbN}_x\text{C}_{1-x}$ whiskers grew on Ni/graphite. In the case of a Pd/quartz substrate, pillar niobium nitride whiskers grew, the phases and growth rates of which changed with the gas vapor compositions. With a composition $[\text{NbCl}_4]=1.0\sim 1.5\text{ vol\%}$, $[\text{N}_2]=30\sim 70\text{ vol\%}$, and $[\text{H}_2]=10\text{ vol\%}$, the deposit was a pure $\delta\text{-NbN}$ phase. The axial growth rates showed a maximum for $[\text{NbCl}_4]$ or $[\text{H}_2]$. The T_c of the whisker grown on Pd/quartz was 15.3 K, while the whisker grown on Ni/graphite showed two-step transitions at *ca.* 15 K and 17.3 K.

~~~~~