液相析出法と電気化学的手法を用いるアルミニウム上への高誘電体皮膜の形成

北海道大学・大学院工学研究科・坂入正敏

北海道大学・大学院工学研究科・藤田諒太

1. はじめに

今日,アルミニウム電解コンデンサは,自動車等の運搬機器から電子機器に欠かせない素子である.機器の小型化と軽量化に伴い,小型で大容量なアルミニウム電解コンデンサが求められている.コンデンサの電気容量は,表面積と誘電体の誘電率に依存するため,様々な方法により電気容量を高くする研究が行われている。表面積を増大させる方法としては電解エッチング条件の最適化,誘電体の誘電率を高くする方法としては、結晶性の酸化物皮膜を形成する等があげられる.しかし,これらの方法による電気容量増加は限界にきているため,新たな技術開発が求められている.1 つの方法として,より誘電率の高い酸化物被膜を形成することが考えられる.

高い誘電率の酸化物皮膜を形成する方法の一つに、本研究で提案している液相析出法とアノード酸化の 複合プロセスがある.しかし、この方法によって高誘電率を持つ皮膜を形成した報告は殆どない.液相析 出法は、水溶液に基板を浸漬するだけで酸化物被膜を形成できる手法であるため、ゾル・ゲル法や有機金 属蒸着法に比較して、環境の制御がしやすい利点を有している.しかし、析出反応により微量に F-イオン が生成するため、F-イオンで溶解しやすいアルミニウム基板上への液相析出法による被膜形成機構には、 不明な点が多い.

本研究の目的は,液相析出法によりアルミニウム基板上へのチタン酸化物被膜形成の最適条件を調査すること,被膜形成試料をアノード酸化することで複合酸化物皮膜とし,その酸化物皮膜の微細構造,化学 組成及び誘電的性質を調査することである.

2. 研究経過

試料: 99.99 mass %のアルミニウム箔(15×15 mm, 厚さ 100 μm)を超音波洗浄,電解研磨し, 823 K の大 気雰囲気下で熱酸化処理を行った. その後 353 K の 0.5 kmol m<sup>-3</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> / 0.05 kmol m<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 溶液中 で 50 A m<sup>-2</sup>の定電流を印加し, 100 V までアノード酸化を行った. この処理を行うことで,液相析出中の 素地アルミニウムの溶解を抑えることが可能である.

液相析出法 (LPD)によるチタン酸化物被覆: 種々の温度の 0.01 kmol m<sup>-3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> / 0.2 kmol m<sup>-3</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>溶液に試料を浸漬し, チタン酸化物被膜を形成した.

再アノード酸化: **293** K の **0.5** kmol m<sup>-3</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> / **0.05** kmol m<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 溶液中で **10** A m<sup>-2</sup> の定電流を印 加し, **100** V まで再アノード酸化を行った.

電気化学インピーダンス測定: 293 K の 0.5 kmol m<sup>-3</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> / 0.05 kmol m<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 溶液中で, 振幅 100 mV, 周波数範囲 10<sup>-1</sup> – 10<sup>5</sup> Hz の正弦波を印加し, 再アノード酸化試料のインピーダンスを測定した. 得 られた結果から皮膜の並列等価容量を求めた.

断面観察と組成分析:形成した酸化物皮膜の断面を超薄切片法を用いて観察試料を作製し,TEM により観察した.形成した酸化物皮膜の組成と深さ方向の分析は,高エネルギーイオンビーム修飾皮膜調整装置の深さ方向の元素分布と組成分析機能により調査した.また、ラマン分光分析により液相析出法により形成したチタン酸化物の構造を調査した.

3. 研究成果

ラマン分光分析の結果,液相析出法により形成される酸化物被膜は,アナターゼ型のチタン酸化物であることが分かった.

液相析出法により酸化物被膜を形成した試料(液相析出時間,  $t_c = 900$ , 1800 及び 7200s, 析出温度 293 K) を再アノード酸化した際の電圧の時間変化を示す.比較のために電解研磨した試料の結果も示す. $t_c$  が長くなると共に,傾きが減少して電解研磨試料の挙動に近づく. $t_c = 7200$  sの試料は,電解研磨試料より傾きが小さくなっていることから,液相析出中にアルミニウム素地及びアルミナ層の溶解が進んで,前処理皮膜の大部分が無くなったと予想される.更に, $t_c = 7200$  sの試料は 70V 付近に電圧の停滞がみられ,他の試料とは挙動が大きく異なる.

Fig. 2 は 300 V のアノード酸化皮膜を形成した後に, 293 K, t<sub>e</sub> = 300 s で液相析出により被膜を形成 し,再アノード酸化した試料の断面 TEM 写真である.弧状の内層(再アノード酸化により形成した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層)と外層との二層構造になっている事が分かる.液相析出時間を長くすると,内層が凸レンズのような 形状になり,更に長時間液相析出を行うと内層の凸レンズ状皮膜のサイズは大きくなった.





Fig. 2 Cross-sectional TEM photograph of formed oxide film (100 V anodizing + 300 s LPD + 100 V re-anodizing)

Fig. 1 Change in cell voltage of oxide film formed specimens during re-anodizing.

Fig. 3に 313 K において 180 s 液相析出と再アノード酸化を行った試料の RBS スペクトルを示す. シミ ュレーションの結果,表面に TiO<sub>2</sub>が存在していることがわかった. TiO<sub>2</sub>の厚さは析出時間を長くすると厚 くなった.

Fig. 4 に 293K で析出時間を変えて酸化物被膜を形成した後,再アノード酸化した試料の電気化学イン ピーダンス測定から求めた電気容量を示す.比較として電解研磨試料を 100 V でアノード酸化した際の容 量も示す.電気容量は,短時間の析出試料において急激に上昇し,更に長時間析出を行うと減少してする ことが分かる.全ての被覆時間において,電気容量は電解研磨試料のそれに比較して大きく,最大で約 60% 増加している.

### 4. まとめ

アルミニウムの溶解を防ぐ前処理を行い、被覆時間を長くする事で厚いチタニアを形成できる.酸化複 合プロセスを用いることで、高誘電率の酸化物皮膜をアルミニウム上に形成できる.







Fig. 4 Capacitance of re-anodized specimens as a function of LPD time.

【研究部】

有機半導体における大気中安定な電子伝導層形成

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・藤原明比古

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・仕幸英治、川縁準、末清雅人

#### 1. はじめに

耐ショック性や弾力性を有し、ユビキタス情報化社会で重要な役割を担う有機電子デバイスで集積回路 を作製するには、p型およびn型双方の高性能な電界効果トランジスタ(FET)が必要となる。しかし、 実用段階まで開発が進んだp型有機 FET に対して、n型有機 FET は、空気中で不安定という欠点がある。 これは、有機分子に吸着した水が電子伝導を妨げているためである。これまで、この問題を解決するため にデバイスの封止が行われて来たが、本質的な解決にはなっていない。しかし、有機 FET におけるキャリ ア伝導領域(チャンネル)は基板との界面から数 nm 程度である。このため、デバイス全体が乾燥環境下 になくても、チャンネル部分の水を排除するだけでn型有機 FET は安定動作することが期待される。

本研究では、局所的な疎水環境に保護され、大気中安定な電子伝導チャンネルを有機分子内に形成する ことを目的とする。また、大気動作する伝導チャンネルの他の外因的効果も明らかにすることを目的とす る。

## 2. 研究経過

n型有機 FET として、トップコンタクト、バックゲート 型の C<sub>60</sub>薄膜 FET を用いた。Si/SiO<sub>2</sub>基板の表面を Cytop<sup>™</sup>処 理し、メタルマスク法で C<sub>60</sub>、金電極を蒸着した。測定は、 真空プローバーと半導体特性評価装置を用いて、真空下およ び酸素、窒素、空気、乾燥空気の雰囲気下で、キャリア散乱 と関係するデバイスの易動度の変化とキャリアトラップと 関係するデバイスのオン電圧の変化を調べた。

### 3. 研究成果

オン電圧から一定のゲート電圧を印加した領域で評価した 易動度の雰囲気暴露時間依存性を図1に示す。易動度は、酸 素が含まれる雰囲気において時間とともに低下し、酸素がキ ャリアに対する散乱中心となっていることが明らかになっ た。図2にオン電圧の雰囲気暴露時間依存性と測定回数依存 性を示す。オン電圧は雰囲気に対して大きな依存性を示さな かった。また、オン電流の上昇は大気暴露時間ではなく、測 定回数でスケールされる事が明らかになった。このことは、 デバイス動作のたびにトラップが形成されることを示唆して いる。

## 4. まとめ

基板表面を疎水性処理することにより、局所的な疎水環境 に保護され、大気中安定な電子伝導チャンネルを有機分子内 に形成した。また、大気動作する伝導チャンネルは、水分の 影響を排除したデバイスにおいても2つの劣化機構があるこ とを明らかにし、OFETの実用レベルの特性実現に向けた問 題点を具体的な課題として顕在化することができた。



## 研究課題名

## 分子 TMTSF を含む有機半導体を用いたトランジスタ作製

## 研究代表者名 青山学院大学・理工学部物理・数理学科 小林 夏野

1. はじめに

低次元電子系研究において良質試料が得やすい有機分子を含む電荷移動錯体は盛んに研究されてきた。 化学ドーピングを用いずに外部圧力によって電子状態を制御するため、不純物による乱れの影響が小さく なるためである。しかし、圧力による電子状態の制御は、結晶構造などを変化させる可能性もあり、電子 状態だけをチューニングする手法の開発がより完全な電子状態研究において必要とされている。

電界型トランジスタ(FET)は1つの試料において様々な状態をとることができることから物性研究における新たな手法として広くもちいられている。特に、イオン液体をゲート絶縁体として用いる溶液 FET は高い絶縁性と薄い絶縁膜(~nm)をもつことから、これまでよりも低いゲート電圧でキャリア制御を行うことが出来る手法として様々な物質に応用されている。

本研究はそのような溶液 FET を用いて低温において電子間相互作用から絶縁体化している電荷移動錯 体に電場を印加することによってキャリアを誘起することを目的として研究を行った。このような絶縁体 では実質的なキャリアが電子間相互作用によって局在化している為、そのバランスがずれることによって 大きく金属化することが期待できるからである。

### 2. 研究経過

低温において絶縁体化が起こる有機導体として擬1次元電子系では(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>や、擬2次元電子系で は $\theta$ ·(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub>等が知られている。これらの物質は圧力による電子系への効果が大きいた め、これらの物質に圧力に対して変化に乏しい、比較的「堅い」類似化合物である $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(SCN)<sub>3</sub> を用いて溶液 FET の手法を開発することを目指して実験を行った。

先に述べたように絶縁体化が低温において起こることから、低温においてゲート電圧を印加してその電 圧による変化を測定した。また、ゲート電圧を印加して低温までの抵抗温度依存性を測定した。

3. 研究成果

イオン溶液が固化する温度以上の一定温度において、ゲート電圧を掃引しその依存性を測定した が、電子系が金属的であったため、伝導における変化を測定出来なかった。しかし、これまで考えら れていたよりも高電圧まで電極は変化せずに測定を行うことが出来た。また、低温までゲート電圧を 印加したまま伝導測定を行った結果、ゲート電圧を印加することによって、絶縁化の温度依存性が異 なることを発見した。同時に、繰り返し同じゲート電圧を印加しての測定を行い、再現性を確認した。 しかし、ゲート電圧をかけたことによる金属化の兆候は見られなかった。これは、ゲート電圧による 界面における電子系の変化がバルク結晶によってスクリーニングされていると考えられる。

4. まとめ

代表的な低温における電子相互作用によって絶縁体化している有機導体、 κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(SCN)<sub>3</sub>を用いて、溶液FET構造を作製して低温までの伝導測定を行った。有機導体を 用いたこれまでの実験と異なり、化学変化や電極劣化などは見られなかった。また、低温までのゲート印 加下による伝導測定を行い、再現性のある結果を得た。しかし、期待された金属的な傾向は見られなかっ た。これは試料が金属的であるため、ゲート電極によって誘起されたキャリアの寄与を伝導によって測定 することが出来なかったと考えられる。

溶液 FET において重要となるのが、溶液・結晶表面の平坦さである。加えて今回の実験結果のように バルク物性の寄与によって表面物性が測定できないことを避けるためにも、今後は試料の薄膜化とよりよ い表面の作製を目指す。また、電極付近の圧力による試料の劣化を避けるために、試料の保持法方法を工 夫する必要がある。 グラファイト超薄膜の電気伝導特性に関する実験的研究

研究代表者名 筑波大学·大学院数理物質科学研究科·神田晶申

## 研究分担者名 筑波大学・大学院数理物質科学研究科・後藤秀徳、田中翔、友利ひかり

#### 1. はじめに

炭素原子の2次元結晶であるグラフェンが実現されて5年が経った。単層グラフェンでは、フェルミエ ネルギー近傍の線形バンド構造に由来する高移動度が期待され、またリボン形状にすることでバンドギャ ップも得られることから、新規ナノ電子材料として世間の注目を集めている。これに対し現実の試料では、 リップルや荷電不純物によって移動度は期待ほど高くなく、また、原子スケールの微細加工が困難なこと からバンドギャップを形成するのも容易でないことが明らかになり、グラフェンを基盤材料としたカーボ ンエレクトロニクス実現への道筋はそれほど平坦ではないことが分かってきている。

本研究ではこのようなグラフェン研究の本流からはやや距離を置き、グラフェン構造の持つ新規物性、 機能性を引き出すことを目的にしている。単層グラフェンがバンド構造に起因する新規物性の宝庫である ことは明らかであるが、グラフェンの多層構造(グラファイト超薄膜)においても、その層状構造と、そ こでみられる大きなゲート電界効果から新しい物性、機能性が発現することを期待している。研究は、理 論家の助言のもと、電気伝導の実験を中心に行った。とくに、これまで調べつくされている電子の伝導の みでなく、クーパー対やスピンの伝導にも着目した。金属材料研究所の岩佐教授、竹延准教授には、実験 テクニックや結果に関して様々な助言をいただいた。

#### 2. 研究経過

単層グラフェンや多層グラフェン(グラファイト超薄膜)に通常金属、強磁性電極、超伝導電極を取り 付けた接合構造を作製し、室温から極低温に至る広い温度範囲で電気伝導特性を評価した。

3. 研究成果

グラフェンの電気伝導に関して、以下の新しい知見が得られた。

・グラフェンは、スピン緩和時間が長いことが期待されるので、スピントロニクス材料として有望視 されているが、このことが実験的に示された例はほとんどない。われわれは、多層グラフェンのスピ ン抵抗のゲート電圧依存性を理論と詳細に比較し、スピン緩和長が Al などの金属と比べて約 10 倍以 上長いことを実験的に初めて示した。また、多層グラフェン構造では、実効的なコンタクト抵抗をゲ ート電圧によって変調できることを示し、これを利用したスピン伝導のゲート変調機構を提案した。

・単層グラフェンの持つ特殊なバンド構造を反映して、バリスティック伝導の起こる単層グラフェン では相対論的ジョセフソン効果が起こると期待される。アルミニウムを超伝導電極とした単層グラフ ェンのジョセフソン接合の伝導を調べた結果、通常の電子線リソグラフィーで作製可能な長さ 200nm 以上の接合では拡散伝導的な超伝導電流が流れるのに対し、新たに開発した極短接合作製法による 50nm 以下の接合では、バリスティックな超伝導電流が流れていることを観測した。現在、相対論的 効果についての解析を進めている。

一方、多層グラフェンでは、その層状構造とゲート電界による大きなキャリア密度変調によって、 これまで調べられたことのない新奇超伝導近接効果系が実現する。多数の多層グラフェンジョセフソ ン接合の伝導を調べた結果、ゲート電界によって、超伝導電流を運ぶグラフェン層数が変化し、IcRn 積が大きく変化することを明らかにした。これは、多層グラフェンジョセフソン接合が、さまざまな 臨界温度を持つ超伝導電極からできた通常のジョセフソン接合を多数並列接続したものと同じ振る 舞いをしており、かつその並列接続接合数はゲート電界に依存することを示している。

・多層グラフェンに強電界を印加するとバンド構造が変化し、電気伝導特性ががらりと変わることが 理論的に予言されている。我々は有機トランジスタの分野で近年盛んに研究されている電解液やイオ ン液体を利用した高電界印加の手法をグラフェンに対して用いることで、このバンド構造変化を観測 しようと試みている。現時点ではバンド構造変化は観測されていないが、バックゲートの100倍以 上の効率で電界を印加できること、電解液による誘電遮蔽によって荷電不純物の影響が緩和され移動 度が上昇することを明らかにした。

### 4.まとめ

本研究では、特に多層グラフェンのクーパー対伝導、スピン伝導について、層状構造と大きなゲート電 界効果を反映した新規機能性が発現しうることを明らかにした。今後は、本年度の研究で未達成である単 層グラフェンにおける相対論的ジョセフソン効果、多層グラフェンにおける高電界効果について精力的に 研究を進めていきたい。

## 研究課題名

# 電場変調法による有機・無機複合型遷移金属酸化物のショットキー構造の電子的物性 の研究

研究代表者名 仙台高等専門学校・総合科学系・穂 坂 紀 子

研究分担者名

### 1. はじめに

本研究では化合物半導体でよく使われているショットキー接合を透明な導電性ポリマーと遷移金属 酸化物に適用したデバイス構造を作製し、そのショットキー構造の電子的物性を電場変調法を用いた 分光測定によって探索することを目的とする。近年、ZnO や SrTiO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>といった遷移金属酸化物が 発光デバイスや電子デバイスなどの酸化物エレクトロニクス材料として注目されている。 また、通 常、金属・絶縁体・半導体(MIS)構造の電界効果トランジスタ(FET)へのキャリア注入のために電 界効果ドーピングが行われているが、強相関遷移金属酸化物へのキャリアドープによる金属絶縁体転 移点近傍での新規物性発現の可能性を考えると、系に乱れを導入することなくキャリア濃度を連続的 に制御することが可能な静電場を用いた電界効果によるキャリアドーピングを遷移金属酸化物からな るデバイスへ適用することは非常に興味深い。

電場変調分光測定では可視・紫外波長領域の顕微分光装置(日本分光製)を使用し、周期的な矩形 波状電場をデバイスに印加しながら吸収スペクトルを測定する。この方法では電場誘起の差分成分の みを検出するため、高い感度で、且つ広いエネルギー領域で電子状態を見積もることが可能である。 また、必要に応じて可視・紫外顕微分光装置に加え、赤外顕微分光装置(日本分光製)を用いて、遷 移金属酸化物の反射スペクトル、或いは吸収スペクトルの測定を行うこととした。

#### 2. 研究経過

本研究では、有機・無機複合型遷移金属酸化物 のショットキー構造で電界効果によるキャリアド ーピングの観察と電子的物性の探索を電場変調分 光測定を通して行うことを目的としてきた。平成 20年度から川崎研究室で電場変調測定装置の立ち 上げに関わってきており、本年度は共同利用研究 の研究部課題として、引き続き川崎研究室で電場 変調法による有機・無機複合型遷移金属酸化物の



ショットキー構造の電子的物性の研究を進めてきている。有機物として、透明な導電性高分子 PEDOT:PSS(図1)を用いている。具体的には PEDOT:PSS/SrTiO<sub>3</sub>、PEDOT:PSS/TiO<sub>2</sub>のショットキー接 合、あるいは近年注目の集まる ZnO を用いた、PEDOT:PSS/ZnO のショットキー接合を考えている。

本年度は川崎研究室の実験室移転に伴い、電場変調測定用の可視・紫外顕微分光装置(日本分光製) と、赤外顕微分光装置(日本分光製)の移設と再立ち上げが必要となった。実験室移転後、まずはじ めに立ち上げた装置で電場変調吸収スペクトルの知られたショットキー接合(La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>/Nb:STO)につ いて電場変調測定を行い、各電場強度での電場変調吸収スペクトルが再現することを確かめた。測定 系を図2に示した。測定は室温で行い、印加電場を0Vから-8Vまで-2Vずつ変えながら370nmから 2500nmの波長領域で吸収スペクトルの測定を行った。

有機・無機複合型遷移金属酸化物のショットキー構造の電場変調測定では、はじめに PEDOT:PSS/ZnOのショットキー接合について測定を行うこととした。PEDOT:PSS と金属酸化物のシ ョットキー接合デバイスの作製方法については、川崎研究室の先生や研究員の方々、学生諸氏にご指 導、ご協力いただいており、本報告にある電流・電圧特性の測定に使用したデバイスについてはその



作製も行っていただいた。 デバイスは ZnO (0001) 基 板上に PEDOT:PSS (膜厚 50nm)をスピンコーターで 塗布し作製した(図3)。作 製された PEDOT:PSS/ZnO のショットキー接合に0V  $\rightarrow +1 V \rightarrow 0 V$ 、ついで、  $0V \rightarrow -1V \rightarrow 0V$ の順に 電圧を連続的に印加し電 流・電圧特性を測定した。 測定は室温で行った。この

定を試みた。このことによって、電界効果によってどのように電子 的物性が変化するのか、また、ドープされたキャリア密度がどの ように変化するのかの知見が得られる。ついで、クライオスタッ トの改良を行った。強相関遷移金属酸化物への電界効果キャリア ドーピングによる新規物性探索へ展開することを考えれば、金 属・絶縁体転移近傍の温度領域における有機・無機複合型金属酸 化物のショットキー構造への電界効果ドーピングに関する知見は 重要である。このことからも、低温での電場変調測定は必須であ

る。そのため、新たに外部からクライオスタット内部への配線を追加し、低温から室温まで温度を変 化させながら電場変調吸収測定、あるいは電場変調反射測定が出来るようにクライオスタットの改良 を行った。

### 3. 研究成果

ZnO (0001)

Ti Au

図3

移設後立ち上げた電場変調測定装置は、電場変調吸収スペクトルの知られたショットキー接合 (La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>/Nb:STO) について室温で印加電場を変えながら電場変調吸収測定を行い、その結果得られ た各電場強度の電場変調吸収スペクトルがこれまでに得られているスペクトルを再現することを確か められた。PEDOT:PSS と金属酸化物のショットキー接合デバイスの作製方法について川崎研究室の 方々にご指導いただいた。作製した PEDOT:PSS/ZnO のショットキー接合の電流・電圧特性を測定し た。その結果、今回作製したデバイスはどれも同様な電流・電圧特性を示すこと、リーク電流が大き いことがわかった。また、このデバイスについて予備実験的に室温での電場変調反射測定を行ってい る。しかしながら今回の測定では信号強度が弱く、明らかな傾向を見出すことが出来なかった。さら に、クライオスタットの改良を行ったことにより、10Kから室温までの温度領域で印加電圧を変えなが ら電場変調吸収スペクトル、電場変調反射スペクトルの測定が出来るようになった。

4. まとめ

今年度は上に述べたように川崎研究室の実験室移転に伴う電場変調法の装置の再立ち上げに多くの 時間を費やした。立ち上げ後には室温で電場変調吸収スペクトルの知られたショットキー接合

(La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>/Nb:STO)の再現性を確かめた。ついで、電場変調測定の予備実験として、作製された PEDOT: PSS/ZnO のショットキー接合の電流・電圧特性を測定した。今後、デバイスを新たに作製する こと、また、低温での測定を試みる予定である。また、低温領域での電場変調測定の必要性から、ク ライオスタットの改良を行った。

今後は PEDOT: PSS/ZnO だけではなく PEDOT: PSS/SrTiO<sub>3</sub>、PEDOT: PSS/TiO<sub>2</sub> など他の有機・無機複合 型遷移金属酸化物のショットキー構造の作製も行う。また、これらのデバイスを用いて低温から室温 までの温度領域で電場変調分光測定を行い、電界効果によってどのように電子的物性が変化するの か、また、ドープされたキャリア密度がどのように変化するのかについて調べる。さらにこれらの知 見を、強相関遷移金属酸化物への電界効果キャリアドーピングによる新規物性探索へ展開していきた い。

【研究部】

## 擬一次元 CDW 物質 K<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub>の低温 STM/STS 観察

佐賀大学・理工学部・真木 一

東北大学・金属材料研究所・西嵜照和、小林典男

1. はじめに

低次元電子系では、フェルミ面のネスティングによりパイエルス不安定性が助長されて低温で電荷密度 波(CDW)状態が安定化する。CDW は並進対称性を破った凝縮状態であり、その1粒子励起や集団モード 励起、並進運動に伴う非線形伝導現象には既に多くの研究が為されている。また CDW 状態では、不純物 やその他の不規則性との相互作用による短距離秩序形成やガラス的な挙動も報告されている。強相関電子 系の研究が進み、複数の秩序の競合的共存関係に由来した微視的な空間不均一性が認識される現在、こう した従来型 CDW 系における電子状態の空間不均一性を改めて微視的なプローブで検証することは、温故 知新の意味で重要であると思われる。

そこで本研究では、代表的な CDW 物質 K<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub>について単結晶試料を作製し、低温で稼動する走査型 トンネル顕微/分光(STM/STS)装置を用いて、その微視的な電子状態を実空間観察することとした。具体的 には CDW の内部変形と短距離秩序形成の実態、ガラス的秩序の本質を認識することが目的である。

### 2. 研究経過

 $K_{0.3}MoO_3$ 単結晶試料は、佐賀大学において電解還元法で作製した。この物質は、b軸方向に良導的な擬 一次元系であり、b軸を含む( $2a^*-c^*$ )面には劈開性を有している。回折実験によると、約 180 K 以下の温度 で生じる CDW の波数ベクトル qは ( $n(2a^*+c^*)$ , 0.75 $b^*$ , 0.5( $2a^*-c^*$ ))であり、第1成分からは電子遷移に よる鎖間相関が、第3成分からはクーロン相互作用による鎖間相関の存在が示唆される。

#### 3. 研究成果

単結晶試料を超高真空中で劈開し (2*a\*-c\**)面を STM 観察したところ、原 子分解能の実空間像を得ることに成功 した。

図 1(左)は、さらに 77 Kまで試料を 冷却して取得した STM 像である。明瞭 な周期構造が認められ、その対称性か ら結晶方位も同定できた。図 1(右)は、 左の像に高速フーリエ変換(FFT)操作 を施したものである。原子周期による スポットに加え、CDW の長周期構造を 反映したスポット(赤い矢印)が出現し ていることが判る。FFT 像から見積っ



図 1 77 K における K<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub>の Constant current 像(左) および FFT 像(右)。 KH20V95L

た波数ベクトルは、回折実験の結果ともよく整合している。同時に得られた STS スペクトルには、CDW ギャップの存在も認められた。

4. まとめ

K<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub>単結晶の CDW を STM/STS 観察することに成功した。今後さらに詳細に実験結果を解析する と共に引続き測定を行い、CDW の内部自由度やギャップの空間分布に知見を獲得したい。特に CDW 鎖 方向と鎖間方向との間の実態的な差異を見出し、弾性や誘電性に見られる異方性の起源を検証したい。本 研究では、不純物混入や電子線照射などを施した試料においても測定を予定している。それらの結果の比 較から、結晶の不規則性が秩序形成に及ぼす影響についても議論する予定である。