

ダイマー系有機導体のモット絶縁体相と電荷秩序相の競合

研究代表者名

名古屋大学・理学研究科・寺崎一郎

研究分担者名

名古屋大学・理学研究科・岡崎竜二

名古屋大学・理学研究科・岡村卓真

名古屋大学・理学部・郡 俊輔

明治大学・理工学部・安井幸夫

1. はじめに

BEDT-TTF に代表される有機分子は、適当な陰イオンと 2:1 で塩を作り、電気伝導性を示す分子性固体(有機導体)を形成する。特に、擬 2 次元的に分子が配列する BEDT-TTF 塩は、モット絶縁体と超伝導が競合する系として永く研究されてきた。その実空間での競合は赤外イメージングで観測されている(Sasaki et al., J. Phys. Soc. Jpn. 74 (2005) 2351)。

本研究で取り上げる物質はBEDT-TTF分子の端をジメチルに置き換えた分子DMBEDT-TTFを要素とする有機導体 β -(meso-DMBEDT-TTF)₂PF₆である。この系は、常圧下 70 Kで電荷秩序を生じる。

昨年度は、この物質の予備的な光学反射スペクトルを測定し、この物質の中でダイマーモット絶縁体状態と電荷秩序絶縁体状態が競合していることを提案した。今年度はその競合をより定量的に明らかにすることを旨とした。さらに今年度は対象を広げ、同様の相競合状態にあると考えられる量子スピン系Rb₂Cu₂Mo₄O₁₂の磁場中誘電率の計測を行った。

2. 研究経過

β -(meso-DMBEDT-TTF)₂PF₆については、Spring-8 のBL43 を併用しつつ、光学伝導度の定量的な解析を行った。同時に、関連物質である β -(BEDT-TTF)₂ICl₂の誘電応答の議論を行いながら、ダイマーモット系の電子状態を包括的に論じた。Rb₂Cu₂Mo₄O₁₂については 20 K以下の様々な磁場下で焦電電流と誘電率の計測を行った。

3. 研究成果

図 1 に 10 μ m ステップで計測した赤外顕微マッピングの例を示す。電荷秩序に特徴的な光学フォノンスペクトルが、赤と青で示されるように、同一試料内ではっきりと二相に分離していることを示している。この結果は、ダイマーあたり 1 個存在する電荷の自由度から生じる 2 つの電子相が競合していることを意味している。これはダイマーの内部自由度によって駆動された、我々が認識していなかった競合現象である。さらに我々は、赤外顕微マッピングを電場下で試みた。残念ながら実験上の制約と自己発熱の効果のために、現時点では本質的な電場効果を捉えたとはいえない。今後の課題である。

量子スピン系Rb₂Cu₂Mo₄O₁₂では、スピンの量子ゆらぎと競合する交換相互作用のために非磁性基底状態(ハルデンダイマーなどと呼ばれる)と螺旋磁気秩序が競合している。この競合は系の誘電性を通じて直接調べることができ、12 Tまでの磁場下で誘電率と分極を計測した。実験結果は磁場に対して系統的に変化しているがその物理的意味はまだ検討が必要である。

4. まとめ

分子性導体を舞台とする強相関電子系では、分子内自由度あるいは 2 量体のような「超分子」内自由度とクーロン斥力が結合できる。そのため無機化合物では見られない新規な電子相や、その競合・共存現象を観測できる。 β -(meso-DMBEDT-TTF)₂PF₆の電荷秩序相転移に対する新しい視点は、そうした可能性のひとつを示しており、底流をなす物理学としてはRb₂Cu₂Mo₄O₁₂の磁場誘起強誘電性とも深いところでつながっているかも知れない。

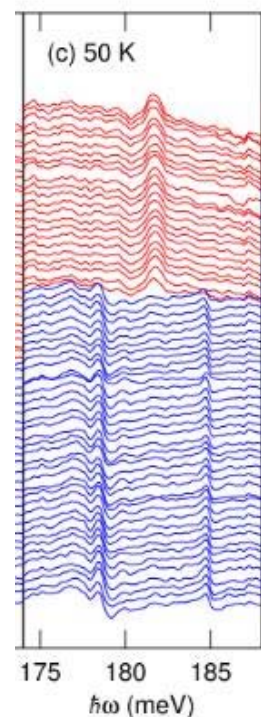


図 1

研究課題名
半導体ナノ構造の物性と構造変換の透過型電子顕微鏡その場評価

研究代表者名
大阪大学・大学院理学研究科・河野日出夫

研究分担者名
大阪大学・大学院理学研究科・小峯拓也
大阪大学・理学部・長谷川駿行

1. はじめに

様々な個々のナノ物質の構造と性質を一対一に対応させながら解明していくことは、近年益々重要視されている。さらにこれらナノ物質に電流、光、熱、化学吸着、力学的変形などの作用が加わった際に生じる構造変化と、それに伴う性質の変調をその場で観察・測定することが、強く求められている。しかし、対象が極微であるために従来のバルクを対象とした装置では、こうした課題に取り組むことは困難を極める。東北大学金属材料研究所には、透過型電子顕微鏡内において観察対象の電氣的及び光学的特性を評価する為の設備があり、こうした要請に答えることができる。また我々は、様々なナノ構造を作製する技術と経験を有している。これら両者の共同研究により、我々の作製する各種ナノ物質の構造と性質の関係をその個々において明かにし、また様々な条件下での構造変化及びそれに伴う物性変調を解明することを目指している。特に、カーボンナノチューブの自発的潰れによるカーボンナリボン及びナノテトラヘドロン形成に注目し、その潰れの機構を明かにすること、さらに潰れに伴う電気伝導特性の変化を明かにすることを研究の目標としている。

2. 研究経過

鉄ナノ粒子を触媒とした多層カーボンナノチューブのCVD成長において、ナノチューブが自発的に潰れ、ナリボン及びナノテトラヘドロンが形成することを見出し、その潰れの機構を調べてきた。当初は、基板上に作製したこれらナノ物質を透過型電子顕微鏡用のマイクログリッド上に擦り取っていたため、折れた状態での観察となり、特に基板と接合している根本の構造が不明であった。平成24年度は、まずこの問題を解決することを目指し、観察に適した試料の作製を行った。東北大学金属材料研究所の基板加工装置を用い、直接電子顕微鏡観察が可能な生成基板を準備し、大阪大学にてその上にナノチューブ、ナリボン、ナノテトラヘドロンを生成した。

3. 研究成果

基板上に成長したナノチューブ、ナリボン、ナノテトラヘドロンを壊すことなく直接透過型電子顕微鏡で観察することが可能となり、鉄触媒ナノ粒子からの先端成長、根本成長の両方の成長モードがあることが明らかとなった。また、壊れていないこれらナノ構造の全体像を把握することができた。

4. まとめ

平成24年度の研究成果を踏まえ、今後は生成したナリボン及びナノテトラヘドロンをその途中に挟むナリボンの電気伝導特性を東北大学金属材料研究所の透過型電子顕微鏡を用いて測定する予定である。また、ジュール加熱による構造変化と電気伝導特性の変化のその場観察・測定も実施していきたい。

研究課題名
マイクロPDフッ化物の研究

研究代表者名

大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・猿倉信彦

研究分担者名

大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・清水俊彦
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・山ノ井航平
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・有田廉
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・堀達弘
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・長友英夫
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・瀬戸慧大

1. はじめに

微細構造加工など、真空紫外領域におけるレーザーやアプリケーションに対する需要が高まっている。一方、真空紫外領域の材料には現在、確立した物がない。フッ化物結晶は真空中や大気中で安定であり、取り扱いが容易な上に、真空紫外領域の光を発する物が多い。マイクロPD法によりこれらのフッ化物結晶を製作し、その光学特性調査を行い、真空紫外デバイスへの応用を目指す。希土類イオンをドープしたフッ化物結晶はすでに数多く報告されており、放射線計測のためのシンチレータなどに応用されている。また、Nd をドープした物では真空紫外域でのレーザー発振の報告もあり、新たな光源として期待されている。さらに近年ではバンドギャップ計算により、直接遷移発光を持つフッ化物結晶の可能性が示唆されている。真空紫外域で直接遷移発光が観測されれば、これまでの GaN 系発光ダイオードよりも短波長域での発光ダイオード開発の可能性が拓ける。

2. 研究経過

マイクロPD法によって作成された Nd:LuLiF 結晶、Nd:LaF 結晶を Ti:S レーザーの 3 次高調波、フッ素レーザーを用いて励起し、2 光子吸収による発光の時間と波長に分解して計測することに成功した。また同じ結晶の EUV 自由電子レーザー励起による発光も観測することに成功した。EUV 自由電子レーザーを用いた真空紫外発光の計測は世界で初めてのことである。

3. 研究成果

本年度は引き続き、EUV 自由電子レーザー励起による Nd:LuLiF 結晶、Nd:LaF 結晶等の希土類ドープフッ化物結晶からの発光の観測を行った。他の励起光源との比較から繰り返し議論を行い、結果を精査した。そこでの結果は論文及び国際学会にて研究報告を行った。

また、真空紫外域での直接遷移発光の可能性を視野に入れ、バンドギャップ計算によってそれぞれ直接遷移型、間接遷移型であることが示唆されている BaLiF₃ 結晶と KMgF₃ 結晶の発光分光を行い、それぞれ、真空紫外域での発光の観測に成功した。KMgF₃ 結晶では従来より X 線励起でも報告されている core-valence 間の発光を観測した。これは間接遷移型であると考えられているため、妥当な結果であると言える。一方で、BaLiF₃ 結晶からはこれまでに報告がない波長での発光の計測に成功した。現時点では、この発光を直接遷移によるものと結論付けることは時期尚早であるが、その可能性は十分にある。

4. まとめ

本年度は、レーザー発振材料の候補である、種々の希土類ドープ結晶の発光計測の結果をまとめ上げ、論文発表を行った。

さらに直接遷移発光の観測を目指した実験を行った。観測された発光の起源を特定するため、低温での同様の実験及び、透過スペクトルの計測を行う予定である。今後の追実験次第では、真空紫外デバイス開発、フッ化物結晶育成の分野における大きなインパクトを与える結果となる。

研究課題名

シリコン結晶中結晶粒界におけるキャリア物性の総合的理解

研究代表者名

宮崎大学・工学教育研究部・福山敦彦

研究分担者名

宮崎大学・工学教育研究部・碓哲雄、東北大学・金属材料研究所・沓掛健太郎

1. はじめに

シリコン結晶の長い研究の歴史の中でも、結晶粒界のキャリア物性は、いまだに未解明のまま残されているテーマの一つである。その理由は、結晶粒界という面状の欠陥を、構造を制御しつつ高密度で含む結晶が得られなかったためであり、さらには欠陥が形成する電子状態を介した電子遷移過程を高感度で検出する方法がなかったためである。さらにシリコン結晶中の結晶粒界は、巨視デバイスでは、多結晶 Si 太陽電池におけるキャリア再結合サイトとして、微視デバイスでは、ポリシリコン薄膜トランジスタ (TFT) の動作不良サイトとして、いずれも問題視されている。本共同研究によって結晶粒界におけるキャリア物性が明らかとなれば、これらの問題解決に向けての道が示され、産業界へ大きなインパクトを与える。

本研究では、東北大学金属材料研究所が所有する粒界制御成長法による任意の構造をもつ結晶粒界の作製技術と、宮崎大学が所有する圧電素子光熱変換分光 (PPT) 法によるキャリア非発光再結合過程の高検出感度評価技術をはじめとしたさまざまなキャリア物性評価手法とを融合することで、シリコン結晶中の結晶粒界のキャリア物性を総合的に明らかにすることを目的として共同研究を実施した。

2. 研究経過

シリコン結晶の成長は東北大学金属材料研究所にて行った。粒界制御成長法は任意の結晶粒界を形成可能な方法であり、これまでに同方法を用いて様々な方位の結晶粒界を作製することで、結晶成長過程における結晶粒界からの転位発生メカニズムを報告している[1]。今回作製した結晶粒界は、シリコン結晶で最安定の{111}Σ3 および{100}配向の{310}Σ5 粒界を優先した。ここで、本粒界制御成長法の特徴を生かし、PPT 法にて効率的に評価するため、粒界面は平坦かつ切り出しやすい配置とした。

結晶粒界を介したキャリア物性評価は宮崎大学にて行った。多結晶 Si 太陽電池に含まれる結晶粒界は形成された光励起キャリアのトラップ中心として働き、太陽電池特性を劣化させることが知られているが、その粒界起因の欠陥準位については十分な知見がえられていない。本研究では、キャリアの発光再結合過程をフォトルミネッセンス (PL) 法で、非発光再結合過程を PPT 法で検出し、それぞれのスペクトル測定から粒界起因の欠陥準位検出を試みた。また、再結合しなかった光励起キャリアの表面蓄積によるポテンシャル変化を表面光起電力 (SPV) 法[2]も適用した。これらの測定は全て非破壊的手法であるため、同一サンプルに対して3つの評価測定を実施した。

3. 研究成果

サンプル内の一定位置のみにΣ3 あるいはΣ5 粒界を形成させたサンプルの PPT スペクトルを測定したところ、信号がほとんど得られなかった。これは発生した光励起キャリアの非発光再結合による熱伝搬をこれら結晶粒界が大きく遮蔽するため、サンプル裏面に PZT を配置した測定では信号強度が急激に低下してしまうことが原因であることが分かった。PPT 法では光励起キャリアがサンプル内を拡散することにより熱伝搬距離が短い場合でも十分に信号検出が可能である。このことから、今回の結果は結晶粒界がキャリア拡散過程にも大きく影響を及ぼしていることが示唆される。

本共同研究では透明 PZT をサンプル表面に配置することにより熱源により近い検出器配置での PPT 信号測定も実施した。その結果、Σ5 粒界の有無によって室温測定での PPT スペクトルの形状に優位な差が見られた。温度によって該当欠陥準位の電子占有率を変化させることができるため、同サンプルの低温 PPT スペクトル測定も実施したが、得られる信号強度が弱く、現段階ではΣ5 粒界起因の欠陥準位等の同定には至っていない。

低温 4K における PL 測定からは母体結晶であるシリコンのものとはほぼ一致する発光スペクトルに加えて、シリコンのバンドギャップ以下に新しい発光ピークが観測された。Σ5 粒界はバンドギャップ内に欠陥準位を形成することが理論計算結果によって示唆されているが、いまだこの準位を検出した報告はない。

本研究で得られた発光ピークが $\Sigma 5$ 粒界起因の欠陥準位に対応する可能性があるが、信号強度が小さく高温では検出されないことから、現段階では詳しい解析が行えていない。

4. ま と め

今年度の共同研究の結果から、粒界制御成長法によって特定の結晶粒界をサンプル内の特定の位置に形成することができること、キャリア再結合過程を測定する PPT 法と PL 法が、結晶粒界起因の欠陥準位検出に有効であること、を示すことができた。今年度の問題点の一つは、 $\Sigma 3$ あるいは $\Sigma 5$ 粒界での再結合信号検出には用意したサンプル厚が厚すぎたことである。そのため、より薄いサンプルあるいは高い粒界密度のサンプルを切り出して PPT/PL/SPV 法を適用することで、結晶粒界におけるキャリア物性を高感度に評価できる可能性が高い。今後は上記の新しいサンプル準備と並行して、過渡容量 (DLTS) 法などの破壊的手法による欠陥準位検出や理論計算による検証も組み合わせることで、粒界性格 (Σ 値) および粒界転位密度と、バンドギャップ中に形成される欠陥準位のエネルギーと状態密度の関係性を統計的に明らかにする予定である。

参考文献

- [1] I. Takahashi, N. Usami, K. Kutsukake, *et al.*, J. Cryst. Growth 312 (2010) 897-901.
- [2] A. Fukuyama, T. Ikari *et al.*, J. Non-Cryst. Solids 358 (2012) 2206-2208.