

研究種目：特別推進研究

研究期間：2006～2010

課題番号：18002008

研究課題名（和文） 電荷揺らぎに由来する強相関量子相の研究

研究課題名（英文） Strongly correlated quantum phase associated with charge fluctuation

研究代表者

後藤 輝孝 (GOTO Terutaka)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：60134053

研究分野：数物系

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：電気四極子，超音波，強相関量子相，希土類化合物，カゴ状化合物，ラットリング，シリコン，原子空孔

1. 研究計画の概要

これまでの強相関物理学では、帯磁率や中性子散乱などの磁気計測を用いた、電子スピン間の相互作用に由来する磁気秩序の研究や、スピン揺らぎと伝導電子の結合による近藤効果などの研究が、主要なテーマであった。本研究では、電荷揺らぎに由来する新しい強相関量子相の研究を目的としている。局在電子、オフセンター振動、原子空孔の電荷揺らぎは明確な対称性を備え周囲の格子歪みと結合するので、後藤らが開発してきた超音波計測を用いることで電荷揺らぎを直接観測することが可能である。本研究では、極低温での超音波計測を駆使し、局在 4f 電子、カゴ状化合物でのオフセンター振動、シリコン結晶中での原子空孔などの電荷揺らぎに由来する強相関量子相の研究を推進する。

2. 研究の進捗状況

(1) Pr 化合物における非クラマース 2 重項

非クラマース 2 重項を基底にもつ典型的 Pr 化合物の PrInAg_2 および PrMg_3 は長距離秩序を示さない。高周波誘導炉によって育成した PrMg_3 純良単結晶を用いた超音波実験を進め、極低温で弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ のソフト化が止まり、四極子近藤状態が現れると考えられる結果を得た。また、 Γ_3 基底- Γ_4 第一励起状態の結晶場準位をもつ PrMg_3 , PrInAg_2 , PrPb_3 に、共通に弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ に顕著な極小を見だし、 Γ_3 型の歪みと結合する電気 16 極子を考慮することで実験結果を再現できることを明らかにし、多極子物理の新しい発展が期待できる。

(2) カゴ状化合物のラットリング

カゴ状化合物 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$, $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ および充填スクッテルダイト $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の超音波分散と低温ソフト化を発見し、カゴ中の希土類イオンの局所振動がラットリングをしていることを世界に先駆けて明らかにした。これは、伝導電子との相互作用によって局所振動の非調和性が増大していることを実験的に示したものであり強相関物理の新しい課題となっている。特に $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ ではオフセンター振動の電荷揺らぎが重い電子とその超伝導の出現に本質的役割を果たしていると考えられており大きな注目を集めている。

(3) シリコン結晶の原子空孔

シリコンは、人類が手にすることができる最も理想的な結晶である。しかし、 1412°C の高温で結晶化するので、わずかな結晶の乱れにより、真性点欠陥が必ず存在する。中でも原子空孔の直接観測は、半導体物理において半世紀にわたる未解決の難問であった。原子空孔の電子軌道は電気四極子を持っている。この事実に着目し、私たちはシリコン結晶の弾性定数の低温ソフト化を見だし、原子空孔の直接観測に世界で初めて成功した。低温ソフト化の磁場依存性の実験が進み、無添加シリコン結晶では4個の電子を捕獲した非磁性の電荷状態 V^0 が、ボロン添加結晶では3個の電子を捕獲した磁性を帯びた V^+ が実現していることが解り、スピン-軌道相互作用を取り入れた解析が進んでいる。特に、ボロン添加 CZ シリコンの超音波計測による原子空孔濃度評価は半導体技術として重要であり、コバレントマテリアル社、東芝セミコンダクターとの産学協同開発が進んでいる。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。(以下理由)

(1) PrInAg_2 は低温まで相転移を示さず、非クラマース 2 重項基底状態が伝導電子によって遮蔽された四極子近藤状態が出現していると考えられる。本研究で PrMg_3 純良単結晶の超音波計測を行い、極低温領域まで相転移を示さず“四極子近藤一重項”が実現していることを示唆する結果を得ており、重要な成果である。 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ の磁場中超音波計測により、反強四極子相を見だし、典型物質として研究が進むと期待できる。

(2) ラットリングを示すカゴ状化合物 $\text{R}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ ($\text{R}=\text{La,Ce,Pr,Nd}$) の類似物質 $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$, $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ などの単結晶を育成し、超音波測定を行ったがラットリングを示唆する超音波分散は観測できなかった。カゴ状構造を持つ充填スクッテルダイトで重い電子超伝導体 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ と BCS 超伝導を示す $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$ との混晶系の超音波計測を系統的に進め、重い電子超伝導への転移では低温ソフト化が停止することを見だし、局所振動が重い電子超伝導へ寄与していることが明らかとなった。

(3) 基礎研究に加えて、産業技術応用の立場からは、超音波計測を用い、半導体デバイス製造で用いられるボロン添加の FZ および CZ シリコン結晶インゴット中の原子空孔濃度の分布を決定することが重要である。シリコンウエーハメーカ SUMCO から提供を受けたボロン添加 FZ シリコン結晶中の原子空孔濃度分布を観測し、産業技術への応用が可能となってきた。

4. 今後の研究の推進方策

(1) 物質材料研究機構におけるブリッジマン法の改良が進んでおり、 PrMg_3 , PrInAg_2 のホイスラー構造に特有な格子位置の入れ替えをより少なくした単結晶を育成し、極低温の超音波計測を行い、“四極子近藤一重項”の解明を進める。さらに、非クラマース 2 重項をもつ物質の探索を行う。

(2) カゴ状化合物 $\text{R}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ ($\text{R}=\text{La,Ce,Pr,Nd}$) を取り上げ、薄片に研磨した LiNbO_3 および ZnO 圧電薄膜を用いた高周波領域での超音波分散の測定を行い、熱活性型のラットリング運動の起源を研究する。カゴ状構造をもつ充填スクッテルダイト $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ と $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$ の混晶を育成し、低温での弾性定数のソフト化と重い電子超伝導との相関を解明し、電荷揺らぎを伴う局所振動が重い電子超伝導を発現させる機構を解明する。

(3) 産業技術への応用からは、ボロン添加 CZ 結晶中の原子空孔濃度の分布を決定することが重要である。シリコンウエーハメーカであるコバレントマテリアルからボロン添加 CZ 結晶の提供を受けており、超音波計測により原子空孔濃度分布を観測する。

産業技術への展開に関連して、経済産業省「ナノエレクトロニクス半導体新材料・新構造技術開発—うち新材料・新構造ナノ電子デバイス」委託事業「超音波による原子空孔濃度評価事業」(平成 19-23 年度)および科学技術振興機構独創的シーズ展開事業大学発ベンチャー創出推進「原子空孔受託評価及び評価装置製作ベンチャー企業の創出」(平成 20-22 年度)を推進している。

5. 代表的な研究成果

(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 34 件)

① T. Goto, H. Y. Kaneta, Y. Saito, Y. Nemoto, K. Sato, K. Kakimoto, S. Nakamura “Observation of Low-Temperature Elastic Softening due to Vacancy in Crystalline Silicon” *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 044602 1-6. (査読有)

② T. Goto, T. Watanabe, S. Tsuduku, H. Kobayashi, Y. Nemoto, T. Yanagisawa, M. Akatsu, G. Ano, O. Suzuki, N. Takeda, A. Dönni, H. Kitazawa, “Quadrupole Ordering in Clathrate Compound $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ ” *J. Phys. Soc. Jpn.* (2009) **78** 024716 1-9. (査読有)

[学会発表] (計 48 件)

① “Direct observation of vacancy in silicon using sub-Kelvin ultrasonic measurements” INVITED T. Goto, H. Y-Kaneta, Y. Saito, Y. Nemoto, K. Sato, K. Kakimoto, S. Nakamura, *Advanced Silicon for the 21st Century* (European Materials Research Society 2006) Nice, France, May-June, 2006.

② “Vacancies in as-grown CZ silicon crystals observed by low-temperature ultrasonic measurements” INVITED (Defects in Group IV-Materials I) H. Y-Kaneta, T. Goto, Y. Nemoto, K. Sato, M. Hikin, Y. Saito, S. Nakamura, *DRIP XII* (12th International Conference on Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors), Berlin, Germany, Sep. 2007.

[産業財産権] ○出願状況 (計 12 件)

名称: シリコンウエーハ中に存在する原子空孔の定量評価装置, その方法, シリコンウエーハの製造方法, 及び薄膜振動子、発明者: 後藤輝孝, 根本祐一, 金田寛、権利者: 国立大学法人 新潟大学、種類: 特願 2008-93276 (日本), PCT/JP2008/061987 (PCT)

出願年月日: 平成 20 年 3 月 31 日 (2008.3.31), 国内外の別: 国内外

[その他] 新聞発表 (計 10 件)

「シリコン原子レベルで評価」, 日本経済新聞 2006 年 4 月 21 日, 15 面。

シリコンウエーハ極限微細領域で覇権原子空孔濃度測定 上「新潟大が技術・装置開発経産・文科省、実用化後押し」下「完全結晶ウエーハとデバイス歩留まり、画期的に向上」化学工業日報 2009 年 3 月 16, 17 日. 1 面