

「量子効果等の物理現象」
平成8年度採択研究代表者

山中 昭司

(広島大学工学部 教授)

「ナノ物質空間の創製と物理・化学修飾による物性制御」

1. 研究実施の概要

物性物理学の飛躍的な進展は新物質の発見によりもたらされると言っても過言でない。しかし、その新物性の理解には、単に特異的な新物質が合成されるだけでは不十分で、想定し得るパラメーターが連続的に変えられる物質群が用意されることが重要であり、基本的な結晶構造や化学的な環境を変化させることなく、物理量を独立して変化できることが望ましい。例えば、物性制御に必要なキャリアー（電子と正孔）を大量に導入しても結晶構造の骨組みが保持され、イオン化ドナーやアクセプターが不純物散乱体として働かないことが理想である。このような系の実現にはナノスケールの空間（空隙）を有する物質を探索し、設計・合成することが有効な戦略目標であると考えられる。本研究は、新規な物性を有する新物質の開拓を、このようなナノ空間を有する物質の創製から出発し、結晶構造内部からの化学修飾および物理修飾を通じて、物性制御の可能性を探索する。新しい高温超伝導体および興味ある量子効果、超高速スイッチング現象の出現が期待できる。

物質創製グループは、かご状のシリコンナノネットワークを有するシリコンクラスレート化合物を合成し、バリウムをドーピングすることにより、 Si-sp^3 ネットワークが超伝導体となることを初めて見出した。また、層状窒化物の層間にアルカリ金属をインターカレーションして、電子をドーピングすることにより、新規な高温超伝導体が得られることを示した。これらの成果を踏まえて、物性物理研究者と共同研究を積極的に進めると共に、超高真空装置を用いた層状人工格子の設計と合成に着手した。

光物性グループでは半導体を光励起した時に半導体内部に生じる粒子（励起子）の間の相互作用が、発光寿命や光学非線形性を決定することに注目し、実験的・理論的研究を行った。励起子の発光寿命に他の励起子が及ぼす影響には様々なものがあり、通常それらがごっちゃになって観測されているが、プローブ用の励起子とそれに影響を与える励起子を空間的に分離することによって、いくつかの効果を排除して相互作用を調べることができるようになった。また非線形分光法を用いることにより光学非線形性を生み出すための中間状態（2励起子状態）について知見がえ

られた。理論的には励起子の間の相互作用をうまく記述するための理論的な枠組みを原子核理論を応用して調べた。今後は個々の相互作用を分離して調べ、多体効果について知見を得るとともに、高速発光素子や高速光スイッチ素子の実現のための条件を見い出してゆく。

2. 研究実施内容

物質創製グループ

(i) シリコンクラスレートの高圧合成

アルカリ金属を内包するシリコンクラスレート化合物、 M_xSi_{46} ($M = Na, K, Rb, Cs$)は Zintl 相 MSi からアルカリ金属 M を除くことにより合成されてきた。先の研究で、当研究者らはバリウムを内包したシリコンクラスレート化合物 $(Na, Ba)_xSi_{46}$ の合成に成功し、約 4 K で超伝導体となることを見出しているが、この物質も 3 元系 Zintl 相 Na_2BaSi_4 を出発物質として、同様に熱分解により合成されている。バリウムを内包するシリコンクラスレートは sp^3 -Si ネットワークで最初に見出された超伝導体として物性研究に関心をもたれているが、これまで得られているシリコンクラスレートはすべて粉体試料で、表面が酸化されているため、物性測定には適した試料ではなかった。本研究では、昨年度設備した六面体加圧プレスを用いて、シリコンクラスレートの高圧合成を行った。

常圧下で Ba と Si を定比 (8:46) に混合し、高温で熔融すると、 $BaSi_2$ と Si の混合物が得られるだけであるが、高圧下で加熱すると、 Ba_8Si_{46} が単相で直接合成できることを見出した。X線 Rietveld 構造解析から、すべてのシリコン多面体ケージにバリウムが内包されるクラスレートであることを明らかにした。磁化率および伝導度測定から、 $T_c = 8.0$ K で超伝導を示すことが分かった。これは、今まで得られたシリコンクラスレートでは、最も高い T_c を有するだけでなく、初めてバルク体として得られたクラスレートでもある点で注目できる。三元系シリコンクラスレート $Ba_8T_xSi_{46-x}$ ($T = Ag, Au, Ni, Cu; 0 \leq x \leq 6$)についても、高圧を用いることにより、全域で均一な固溶体が合成できることを示した。遷移金属はシリコンクラスレートネットワークを構成する Si を置換し、 $x > 3$ ではクラスレートは超伝導性を失う。シリコンクラスレートの特性評価と超伝導機構を解明するため、光反射スペクトルや NMR、光電子スペクトル、ミュオンスピン回転緩和(μ SR)を用いる物性研究を共同研究で推進している。

(ii) 層状窒化物への電子ドーピングと超伝導

β -ZrNCl 型構造を有する層状結晶層間にアルカリ金属をインターカレートして電子をドーピングすることにより、窒化物超伝導体を得られる。 β -ZrNCl 及び β -HfNCl にリチウムをインターカレートした層間化合物の T_c は、14K および 25.5K である。

β -HfNCl におけるこの T_c はこれまで報告された金属および合金のどの T_c よりも高く、窒化物層が銅酸化物系の CuO_2 面のように高温超伝導の優れたマトリックスとなることが期待できる。本年は、新たに高圧合成して得た β -HfNBr も加えて、 β 型 MNX ($M = \text{Zr}, \text{Hf}; X = \text{Cl}, \text{Br}$)について、リチウムのインターカレーションを行い、超伝導特性を調べた。リチウムドーピングにより電子ドーピングした β 型層状結晶はすべて超伝導を示し、 T_c は主にハロゲン層に挟まれた窒化物層の種類により決まることを明らかにした。

α 型 TiNCl 層間には電子ドナーとして有機塩基のピリジン(Py)がインターカレートし、 $(\text{Py})_{1/3}\text{TiNCl}$ は約 6K で超伝導を示すことを見出した。 T_c は低い α -TiNCl は有機塩基を導入することによって超伝導を示した最初の層状半導体結晶として、注目できる。MNX 層状結晶の α および β 相における超伝導挙動の違いについて、さらに詳しく調べる予定である。

(iii) ZrNCl 層状結晶の多形と高圧合成

組成式 MNX ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)で表される窒化ハロゲン化物には2種類の層状多形が知られている。ZrNX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)と HfNCl の合成では、 β 相は、 α 相を高温で処理することにより得られており、 β 相は高温相と考えてきたが、構造の比較により、 β 相がより高密度相であることが示唆された。そこで、本研究では、高圧合成を試み、これまで欠けていた β 相を含めて、すべての組み合わせ、MNX ($M = \text{Zr}, \text{Hf}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)で β 相の合成に成功した。得られた β 型多形の面間距離はハロゲンイオンのイオン半径に応じて増大するが、面内の格子定数はハロゲンイオンの種類が変わっても、殆ど変化しない。面内の格子定数は M-N ネットワークによって規定され、高圧力は大きいハロゲンイオンをこの面内に押し込むために必要と思われる。新しく得られた β 型層状結晶について、リチウムインターカレーションを行い、超伝導特性を比較検討した。

(iv) アルカリ金属をドーピングしたフラーレン C_{60} ポリマーの高圧合成

C_{60} とアルカリ金属を高温高圧処理することによって、アルカリ金属がドーピングされた新しい機能性 C_{60} ポリマーの合成を行った。 C_{60} とアルカリ金属アジ化物 AN_3 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) を原料とし、5GPa、300°Cの条件で高圧処理を行った。処理後の $(\text{LiC}_{60})_{\text{HP}}$ 、 $(\text{NaC}_{60})_{\text{HP}}$ 、及び $(\text{KC}_{60})_{\text{HP}}$ はトルエンに不溶となり、前二者は層間に Li や Na がインターカレートされた三方晶(3R)構造の C_{60} 二次元ポリマーであり、後者は斜方晶(Orth)の構造をとる C_{60} 一次元ポリマーであることがわかった。単体の $3\text{R}(\text{C}_{60})_{\text{HP}}$ が絶縁体であるのに対し、 $3\text{R}(\text{LiC}_{60})_{\text{HP}}$ 、 $3\text{R}(\text{NaC}_{60})_{\text{HP}}$ 、 $\text{Orth}(\text{KC}_{60})_{\text{HP}}$ はこの順に高い電気伝導度を示した。

(v) シリコンクラスレート薄膜の合成

シリコンクラスレート超伝導薄膜の合成を目的として、KrF エキシマレーザー

を用いてレーザーアブレーション法により、超高真空下で薄膜合成を試みた。Si(111)および Si(100)基板を用い、ターゲットには仕込み組成 $Ba_8Ag_xSi_{46-x}$ の熔融試料を使用した。基板加熱温度 600-800°C で、クラスレート相の生成が認められた。BaSi₂ および Ag をターゲットとして、基板上で反応させることによっても、クラスレートを合成することができた。シリコンクラスレートの生成には、鑄型となる Ag や Au のような遷移金属が必要であり、Ba₈Si₄₆ 組成のクラスレート薄膜は得られていない。シリコン基板上へのエピタキシャル成長の可能性を検討している。

シリコンクラスレートは超伝導体としてだけでなく、金属原子を内包しない Si₄₆ シリコンクラスレートはシリコンの新しい同素体として、半導体としての特性に興味を持たれる。引き続き、Si₄₆ 薄膜の合成を試みる。

(vi) MBE による窒化物人工格子の合成

本研究チームにより見いだされた層状超伝導体 $\beta\text{-Li}_x\text{HfNCl}$ ($T_c = 25.5\text{K}$) は、岩塩型窒化物 HfN を (111) 面に平行にスライスした Hf-N 2 原子層を積み重ね、その間に Cl イオンを挿入した構造と見ることができ、 $\beta\text{-Li}_x\text{HfNCl}$ の T_c は岩塩型 HfN (8.8K) に比べてはるかに高い。Hf を Zr に変えた場合も類似しており、層状構造と高い T_c の関連が強く示唆される。そこで、本研究では、MBE により超伝導窒化物層(S)-絶縁体層(I)からなる窒化物人工格子を作成し、その構造、物理・化学修飾が超伝導特性に与える効果を解明することを目指している。現在までに、数原子層の ZrN を S 層とした人工格子を作成しており、今後、超伝導特性と構造、ドーパ量との関係を明らかにしていきたい。

光物性グループ

(i) 励起子間相互作用の実験的解明

半導体のバンド端近傍の光学的性質を支配している素励起は、伝導帯の電子と価電子帯の正孔とがクーロン引力により結合した「励起子」と呼ばれる複合準粒子である。1 励起子問題は古くから研究され、近年では低次元系での励起子の性質も詳しく解明されている。

他方、同じ周波数領域での非線形光学応答（特に 3 次光学的非線形性）を理解するためには、複数（最小限 2 つ）の励起子が同時に存在する状態の詳細と励起子間相互作用とを明らかにする必要がある。最近、円偏光 4 光波混合による 3 次非線形性の実験的研究が進み、全角運動量でラベルされた励起子間の相互作用の性質が実験的に明らかになりつつある。励起子間相互作用の解明と励起子の非線形性の起源の解明は 30 年来の理論的問題であるが、まだ完全理解の域には達していない。

バリア層を介して隔離された空間に高密度電子正孔プラズマを生成し、これが量子井戸に閉じ込められた励起子にあたえる影響を調べた。この方法により、スクリーニング、散乱等の多体効果を電子正孔のフェルミオン性に由来する排他律の効果

を排除して研究することが可能となる。20nm のバリア層を隔てたバルク半導体部分をパルスレーザー光を用いて励起し、高密度電子正孔対を生成することにより、井戸層に閉じ込められた2次元励起子の受ける影響を発光をプローブとして調べた。量子井戸励起子の励起光は 410nm、バルク部分のプラズマ励起光は 820nm でパルス幅 120fs、繰り返し 76MHz の光を用いた。プラズマを励起する光パルスの遅延時間を遅らせてゆくと量子井戸励起子の発光寿命が 1.2ns から 1.8ns に増大することがストリークカメラによる測定より明らかになった。励起子発光寿命の増大の要因としてはコヒーレント体積の減少と励起子振動子強度の減少の2つの可能性が考えられる。前者の原因としてはバルク層の電子正孔プラズマによる井戸層励起子の横緩和時間の減少、後者の原因としてはバルク層の電子正孔プラズマにおけるクーロン力の遮蔽による励起子半径の増加が考えられる。高密度励起極限において発光寿命が飽和することから、前者の効果が支配的であると考えられる。また、GaAs 量子井戸の4光波混合における励起子分子ビートのスペクトル分解測定および時間分解測定の偏光依存性から3次の非線形光学過程の中間状態として少なくとも2種類の状態が関与していることを明らかにした。その他、物質創製グループで作製された試料の光学的評価を行った。

(ii) 励起子間相互作用の理論的解明

理論的には低次元半導体中に電子と正孔とが複数個ずつ存在する場合の「少数励起子系」を研究対象とする。この系の光学応答の非線形性の起源を、ボゾン化法に基づいて明らかにすることが目的である。多粒子（相互作用するフェルミ粒子）系をボーズ粒子で記述する方法は、その低エネルギー励起を調べるためには非常に有効であり、しかも物理的意味がつかみやすい。そこで、従来のボゾン化法を批判的に再検討し、新しいボゾン化法を提案すること、その方法によって励起子非線形性の起源を明らかにすること、少数フェルミ粒子集合体として取り扱う理論に対してのボゾン化法の長所短所を明らかにすることが、研究の具体的な目的である。少数励起子系に用いられてきた従来のボゾン化法（Usui 変換法など）や擬ボーズ粒子を純ボーズ粒子で近似する方法を批判的に再検討することと、原子核理論で発展してきた種々のボゾン化法の情報収集とから研究は開始した。そして、物理的意味と近似の意味の明瞭な新しいボゾン化法を提案することが今年度以降の計画の柱である。具体的には、

- ① まず、1電子と1正孔の対を純ボーズ粒子として仮定して取り扱うボゾン化法を、全角運動量でラベルされた少数励起子系に適用し、ボーズ粒子間の相互作用と光子場との相互作用の詳細を明らかにする。この単純なボゾン化法で実験がどこまで理解できるかを試みる。
- ② 次に、励起子の純ボーズ統計からのずれを「擬ボーズ粒子」として取り込み、

構成粒子（電子と正孔）のフェルミ統計性やパウリ排他律が、擬ボーズ粒子間相互作用に与える影響を議論する。パウリ排他律によって生じるとされる位相空間充填効果と擬ボーズ統計性との関連をこの段階で明らかにし、複合ボーズ粒子性と構成粒子のフェルミ統計性との絡み合いを解明する。

- ③ ボゾン化において重要なのは、「何をボーズ粒子と考えるか」である。励起子のみをボゾン化の対象とするのではなく、原子核理論で用いられる様々なボゾン化法を半導体中の準粒子に適用することで、少数励起子系の新たなボゾン化法を模索し提案する。なるべく近似が少なく、近似の物理的意味がはっきりしているボゾン化法を構築し、少数励起子系の低エネルギー状態と相互作用の詳細を理解することで、励起子非線形性の起源を明らかにする。

3. 主な研究成果の発表（論文発表）

○Y.-S. Han, and S. Yamanaka

Preparation and Adsorption Properties of Mesoporous Pillared Clays with Silica Sol

J. Porous Mat., 5, 111-119 (1998).

○S. Yamanaka, K. Hotehama, H. Kawaji

Superconductivity at 25.5 K in Electron-doped Layered Hafnium Nitride

Nature, 392, 580-582 (1998).

○S. Yamanaka, K. Kunii, Z.-L. Xu

Preparation and Adsorption Properties of Microporous Manganese Titanate Pillared with Silica

Chem. Mater. 10, 1931-1936 (1998).

○山中昭司

インターカレーション、すき間の材料化学
ニューセラミックス, 11 (4), 1-6 (1998).

○山中昭司

25.5 K で超伝導を示す層状塩化窒化ハフニウム
固体物理, 33, 711-716 (1998).

○山中昭司

層間架橋ナノ構造体の合成
触媒, 40, 522-527 (1998).

○山中昭司、川路 均、石川満夫、塩谷 優

シリコンナノネットワークの構築と物性
季刊フラーレン, 6 (3), 130-144 (1998).

- Y.-S. Han, S. Yamanaka, J.-H. Choy
A New Thermally Stable $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Sol Pillared Montmorillonite with High Surface Area
Appl. Catalysis, 174, 83-90 (1998).
- K. Numata, C. Sakaki, S. Yamanaka
Synthesis and Characterization of Layer Structured Solid Solutions in the System of $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$,
Solid State Ionics., 117, 257-263 (1999).
- K. Numata, S. Yamanaka
Preparation and Electrochemical Properties of Layered Lithium-Cobalt-Manganese Oxides
Solid State Ionics, 118, 117-120 (1999).
- S. Yamanaka, K. Hotehama, H. Kawaji
Superconductivity in Electron-doped Layered Metal Nitrides,
"Advances in Superconductivity XI (ISS '98)", Springer-Verlag. 353-358 (1999) .
- 山中昭司
インターカレーションによる新物質創製 -層状窒化物高温超伝導体の発見-
応用物理, 68 (4), 384-390 (1999).
- 山中昭司
層状結晶とインターカレーション
むきざい NOW, (175), 4 (1999).
- 他 8 件