

「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うて過言でない。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。この様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、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、物理修飾を、構造を保持したまま行い、物性制御の可能性を探索する。二次元層状結晶だけでなく、三次元ネットワークを有する新しい物質の創製を試み、キャリアの導入を行う。インターカレーションによる構造化学修飾の他、ゲスト種からの光ポンピングによるキャリアの導入も試みる。ナノ空間には光感应性有機・無機分子のドーピングが可能であり、光ポンピング法による動的な構造修飾を検討する。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これまで、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-sp³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を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、引き続き、新物質の高圧合成、超高真空装置を用いた窒化物薄膜および新規シリコンナノネットワークのエピタキシャル薄膜の合成を行った。

光物性グループでは4月に石原が広島大学から理化学研究所へ、5月に小川が東

北大学から大阪大学へそれぞれ異動したため、研究実施場所と研究に携わるメンバーが変更になった。理研では電子状態を制御する数ナノメートルの構造と光を制御する数百ナノメートルの2種類のナノ構造が光物性の発現にどのように反映されるかを調べた。とくに超高速発光をもたらす励起子超放射、フォトニック結晶に励起子共鳴を導入したポラリトニック結晶、2次の非線形感受率のメソスコピックな構造依存性、光スイッチに応用が期待される3次の超高速励起子光学非線形性に注目して研究を行った。大阪大学のグループでは絶縁体や金属における励起子非線形光学応答と高密度励起子系における相分離過程のダイナミクスの理論的な研究を行った。

2. 研究実施内容

(1) 物質創製グループ

(i) 新規シリコンクラスレート化合物の合成

新規シリコンクラスレート化合物 Ba_8Si_{46} , $Ba_{24}Si_{100}$, $Ba_{24}Ge_{100}$ の他、ヨウ素を内包するシリコンクラスレート $I_8Si_{46-x}I_x$ の高圧合成と物性測定を行った。ヨウ素はシリコンクラスレートに内包された最初の電気陰性元素であり、物性が注目される。シリコンクラスレートの合成には、高温高圧処理が極めて有効であることが、改めて示された。

(ii) 層状結晶 β -MNCK (M=Zr, Hf)単結晶の高圧合成

β -MNCK (M=Zr, H)において、層間にアルカリ金属をインターカレーションすると、電子ドーピングにより、高温超伝導体が見出されているが、この物質の構造とさらなる物性研究には、単結晶の合成が不可欠である。柔らかい β -MNCK層状結晶の単結晶育成は不可能と考えられたが、最近、高圧で NH_4Cl をフラックスとして用いることにより、 β -MNCK (M=Zr, Hf)の単結晶合成に成功し、4軸X線回折装置を用いて、構造解析にも成功した。これまで、粉末試料を用いて解析された構造パラメーターと比較して、信頼性の高い値が得られた。

(iii) Zintl相シリサイドのエピタキシャル薄膜合成

昨年に引き続き、Si(100)およびSi(111)基板上にZintl相 $CaSi_2$, $SrSi_2$, $BaSi_2$, $LaSi_2$ の薄膜合成について調べた。それぞれの金属を蒸着し、Si基板と反応させると、特異な現象として、基板表面近傍では、それぞれの高圧相化合物がエピタキシャル成長することを明らかにした。Si(100)およびSi(111)基板を700℃付近の高温に保持しながらSrを蒸着すると、それぞれ、 α - $ThSi_2$ 型および $EuGe_2$ (層状構造)型構造のZintl相を生成した。 $EuGe_2$ 型構造の $SrSi_2$ は本研究で初めて得られた多形である。

(iv) 金属原子を内包しないシリコンクラスレート Si_{46} 合成の試み

金属を内包しないシリコンクラスレート Si_{46} および Si_{136} はダイヤモンド型構造のSi結晶に比較して、約0.7-0.8eV広いバンドギャップを有するワイドバンドギャップ半導体となることが理論的に予測されている。新しいSi同素体として興味ある物性が期待できる Si_{46} の合成を目的として、Si基板上に三元系シリコンクラスレート $\text{Ba}_8\text{Au}_x\text{Si}_{46-x}$ 薄膜をまず合成し、この上に Si_{46} 薄膜をエピタキシャル成長させることを試みた。

(v) 窒化物薄膜の合成と物性

遷移金属窒化物は取り得る構造は限られるが、その物性は極めて多様である。昨年、レーザーアブレーション法により、MgO基板上にTiN超伝導薄膜をエピタキシャル成長させることに成功している。本年度は、同じNaCl型遷移金属窒化物の中から、超伝導体NbNと反強磁性体CrNの薄膜合成を試みた。その結果、Si(100)基板上に、CrN(100)をエピタキシャル成長させることに成功した。CrNとSi(100)基板とは24%の格子のミスマッチがあるが、Si(100)面の3倍格子と、CrN(100)面の4倍格子のミスマッチは1.7%である。NbN(100)面の4倍格子とSi(100)面の3倍格子では7.2%のミスマッチがあるため、NbNはSi(100)面にはエピタキシャル成長できなかったが、CrN上ではエピタキシャル成長の可能性がある。引き続き、CrN(100)/NbN(100)交互膜作成の可能性について検討を行う。

(vi) 各種マイクロポア多孔体の合成と吸着特性

有機テンプレートを用いない AlPO_4 マイクロポア多孔体の迅速合成、シリカ架橋層状チタン酸塩の吸着特性と触媒作用について研究を行った。

(vii) 共同研究

本研究で得られた新物質について、物性物理研究者と共同研究を進めている。

- ・シリコンクラスレート超伝導体の μ -SR測定
- ・電子ドープ β -HfNCI高温超伝導体の μ -SR測定
- ・Naドープ β -HfNCIの中性子非弾性散乱測定
- ・電子ドープ β -HfNCIのNMRおよび磁性研究
- ・シリコンクラスレート超伝導体の高分解能光電子スペクトル測定
- ・シリコンクラスレートの軟X線発光スペクトル測定
- ・シリコンクラスレート超伝導体のNMR測定
- ・ $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ の電子状態解析
- ・電子ドープ β -HfNCIのトンネル分光測定
- ・シリコンクラスレートへの遷移金属元素の導入
- ・シリコンクラスレート超伝導体の光全反射スペクトル
- ・シリコンクラスレート薄膜の電子顕微鏡観察

日本学術振興会日仏科学協力事業共同研究“シリコンクラスレートおよび関連するシリコンナノネットワークを有する化合物”、(フランス側代表：ボルドー固体材料化学研究所Dr. C. Cros)

(2) 光物性グループ

(i) 励起子超放射

励起子発光寿命を特徴づけるコヒーレンスと励起子重心運動の統計分布がどのように関係しているかを議論するために、励起子を閉じ込めた井戸の近傍に散乱体を用意し、その濃度と励起子寿命の関係を理論的に調べた。無機有機ペロブスカイト半導体($C_6H_5C_2H_4NH_3$)₂PbI₄薄膜の励起子超放射の研究準備として、スピンコート膜において単結晶ドメインサイズが大きくなる条件を探索した

(ii) ポラリトン結晶スラブの光学応答

励起子共鳴をもつ半導体の周期的導波路構造の透過スペクトルと電場分布を計算する理論を構成し、数値計算するプログラムが完成した。これによりこれまでわれわれの実験で観測されていた透過スペクトルにおけるディップの深さの偏光依存性などが理解できるようになり、適切な構造が設計できるようになった。「励起子ポラリトン光スイッチ」について特許を出願した。

(iii) 低次元励起子の光学非線形応答

無機有機ペロブスカイト半導体($C_6H_5C_2H_4NH_3$)₂PbI₄薄膜の超高速光学非線形性を調べる目的でサブピコ秒時間分解ポンププローブ法で調べた。励起子領域を共鳴励起した場合には励起子吸収のブルーシフトとブリーチングが観測された。この変化は励起子輻射寿命を反映して数psで回復する。励起子低エネルギー側の透明領域を励起すると、レーザパルス幅で回復する、偏光に依存した超高速の変化がみられた。この現象は励起子分子を考慮した光シュタルク効果として理解できる。同じ物質に関し、励起子発光の二光子励起スペクトルを測定し、相対運動の波動関数が2p状態である励起子状態を見出した。また、フォノンによってパリティを保存した2光子遷移過程も発見した。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」を研究対象とした。まず、励起子の純ボーズ統計からのずれを「擬ボーズ粒子」として取り込んだ「厳密なボゾン化理論」を構築した。これを用いて、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した。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が、この段階で明らかになり、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が明らかになった。4光波混合実験の解析でしばしば用いられている現象論「少数準位モデル」の微視的意味づけを、

このボソン理論を用いて行い、少数準位モデルの適用範囲や限界を明らかにした。現在は高密度領域にも適用可能なボソン化法の構築を試みている。少数励起子系から多数励起子系まで、それら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研究を進めている。

(iv) メソスコピックな2次光学非線形性

第二次高調波生成の原因となる2次光学非線形性は結晶構造の反転対称性が破れているときに初めて発生すると考えられてきた。この観点からするとガラスやポリマーなどからの発生は考えられない。しかし、光波長程度のスケールで非対称構造がある場合には発生する可能性があるというアイデアから実験と理論を研究した。グレーティング構造をもつ基板の上に反転対称性をもった半導体とポリマーをスピコートした導波路試料にナノ秒パルスレーザを照射すると、導波路モードを励起した場合に透過方向に第二高調波が発生した。強度は反転対称性を欠くGaAs結晶と同程度であった。理論的には単純なモデルとして二等辺三角形断面をもつ井戸型ポテンシャルに閉じ込められた自由電子の非線形応答を調べ、サイズ依存性を議論した。これらの研究に先立ち、「非対称分極率分布周期配列方光第二高調波発生装置」の特許を出願した。

(v) 高密度励起子系の相分離理論

励起子という準粒子には、自然放出寿命と呼ばれる寿命が存在する。このような有限寿命を持った粒子が多数集合した系での相転移や相分離ダイナミクスを明らかにし、ポンプ-プローブ実験との比較を行いたい。そのために、通常の相分離(スピノーダル分解)理論に有限寿命効果を取り入れた理論を構築した。ギンツブルグ-ランダウ型理論と格子気体理論の2つを出発点とするアプローチにより、有限寿命効果や時間依存ポンピング(粒子生成)を取り入れた計算を進めた。空間パターンを特徴づける波数と寿命との間のべき関係を発見した。

3. 主な研究成果の発表(論文発表)

物質創製グループ

M. Onikata, K. Fujita, M. Kondo, and S. Yamanaka

Complex Formation of Homoionic Montmorillonites with Propylene Carbonate and Osmotic Swelling in Aqueous Electrolyte Solutions

Molecular Crystals and Liquid Crystals, 341, 345-350(2000)

M. Yasukawa and S. Yamanaka

High Pressure Synthesis of Alkali Metal Intercalated C₆₀ Polymers

Molecular Crystals and Liquid Crystals, 340, 683-688(2000)

Y. Nozue, G. Hosaka, E. Enishi, and S. Yamanaka

Optical Reflection Spectra of Silicon Clathrate Compounds $Ba_8Ag_xSi_{46-x}$
Molecular Crystals and Liquid Crystals, 341, 509-514(2000)
 Y. Maniwa, H. Sakamoto, H. Tou, Y. Aoki, H. Sato, F. Shimizu, H. Kawaji, and S. Yamanaka

NMR Studies of Silicon Clathrate Compounds
Molecular Crystals and Liquid Crystals, 341, 497-502(2000)
 S. Yamanaka, E. Enishi, T. Yasukawa, and H. Fukuoka

High-Pressure Synthesis of a New Silicon Clathrate Superconductor, Ba_8Si_{46}
Inorg. Chem., 39, 56-58(2000)
 H. Fukuoka, T. Isami, and S. Yamanaka

Crystal Structure of a Layered Perovskite Niobate $KCa_2Nb_3O_{10}$
J. Solid State Chem., 151, 40-45(2000)
 I. M. Gat, Y. Fudamoto, A. Kinkhabwala, M. I. Larkin, G. M. Luke, J. Merrin, B. Nachumi,
 Y. J. Uemura, K. M. Kojima, E. Enishi, and S. Yamanaka

Muon spin relaxation measurements of magnetic-field penetration depth in Ba_8Si_{46}
Physica B, 289-290, 385-388(2000)
 Y. J. Uemura, Y. Fudamot, I. M. Gat, M. I. Larkin, G. M. Luke, J. Merrin, K. M. Kojima,
 K. Itoh, S. Yamanaka, R. H. Heffner, and D. E. MacLaughlin

μ SR Studies of Intercalated HfNCl Superconductors
Physica B, 289-290, 389-392(2000)
 S. Yamanaka, K. Itoh, H. Fukuoka, and M. Yasukawa

High Pressure Synthesis of the Polymorph of Layer Structured Compounds MNX ($M=Zr, Hf$; $X=Cl, Br, I$)
Inorg. Chem., 39, 806-809(2000)
 H. Fukuoka, S. Yamanaka, H. Abe, K. Yoza, and L. Haming

Preparation and Structure of a New Germanium Clathrate $Ba_{24}Ge_{100}$
J. Solid State Chem., 151, 117-121(2000)
 S. Yamanaka

High- T_c superconductivity in Electron-Doped Layer Structured Nitrides
Annual Rev. Mater. Sci., 30, 53-82(2000)
 K. Moriguchi, M. Yonemura, S. Munetoh, S. Shibagaki, A. Shintani, and S. Yamanaka

Electronic Structures of $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ and $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$
Phys. Rev. B 61, 9859-9862 (2000)

K. Inumaru, T. Ohara, and S. Yamanaka
Pulsed Laser Deposition of Epitaxial Titanium Nitride on $\text{M}_9\text{O}(001)$ Monitored
by RHEED Oscillation
Appl. Surface Sci., 158, 375-377 (2000)

H. Fukuoka, K. Ueno, and S. Yamanaka
High Pressure Synthesis of a New Silicon Clathrate Compound $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ under
High Pressure
J. Organometal., 611, 543-546 (2000)

S. Shamoto, K. Iizawa, T. Koiwasaki, M. Yasukawa, S. Yamanaka, O. Petrenko,
S. M. Bennington, H. Yoshida, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, Y. Ono, Y. Miyazaki,
and T. Kajitani
Pressure Effect and Neutron Scattering Study on $\text{AxHfNC}(A; \text{Alkali Metals}$
and Organic Molecules)
Physica C, 341-348, 747-748 (2000)

S. Yamanaka, K. Hotehama, T. Koiwasaki, H. Kawaji, H. Fukuoka, S. Shamoto,
and T. Kajitani Substitution and cointercalation effects on superconducting
electron-doped layer structured metal nitride halides
Physica C, 341-348, 692-702 (2000)

H. Tou, D. Omata, Y. Maniwa, K. Itoh, and S. Yamanaka
NMR studies of layered superconductor $\text{Li}_{0.46}(\text{THF})_y\text{HfNCI}$
Physica C, 341-348, 2139-2140 (2000)

H. Sakamoto, H. Tou, H. Ishii, Y. Maniwa, E. A. Reny, and S. Yamanaka
NMR studies of superconducting $\text{Ba}_8\text{Ag}_x\text{Si}_{46-x}$ ($x=0 \sim 6$)
Physica C, 341-348, 2135-2136 (2000)

K. Inumaru, J. Kiyoto, and S. Yamanaka
Molecular selective adsorption of nonylphenol in aqueous solution by organo-
functionalized mesoporous silica
Chem. Commun. 903-904 (2000)

K. Inumaru, Y. Ohubo, T. Fujii, and S. Yamanaka
Effects of Organic Vapour Adsorption on the Photoelectron Emission from Au
thin films in Atmospheric Air
Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 3681-3685 (2000)

T. Kawaguchi, K. Tanigaki, and M. Yasukawa

Silicon clathrate with f-electron system

Phys. Rev. Lett. 85, 3189-3192(2000)

T. Kawaguchi, K. Tanigaki, and M. Yasukawa

Ferromagnetism in Germanium Clathrate-Ba₈Mn₂Ge₄₄

Appl. Phys. Lett. 77, 3438-3440(2000)

E. Reny, S. Yamanaka, C. Cros, and M. Pouchard

High pressure synthesis of an iodine doped silicon clathrate compound

Chem. Commun. 2505-2506(2000)

H. Tou, Y. Maniwa, T. Koiwasaki, and S. Yamanaka

Evidence for Quasi-Two-Dimensional Superconductivity in Electron-Doped Layered Hafnium Nitride Li_{0.48}(THF)_yHfNCl

Phys. Rev. B, 63, 20508/1-4(2000)

山中昭司

かご状構造をもつ新しいシリコン化合物

化学と教育、572-574(2000)

Z.-L. Xu and S. Yamanaka

Mechanism of Silica-pillar formation mechanism in layer structured manganese titanate

J. Porous Mater. 8, 91-97(2001)

Z.-L. Xu, K. Inumaru, and S. Yamanaka

Catalytic Properties of Metal Loaded Silica-Pillared Manganese Titanate for CO Oxidation

Appl. Catalysis A, 210, 217-224(2001)

光物性グループ

M. Hirasawa and T. Ishihara

Exciton-Exciton Interaction through Barrier Layer

J. Luminescence, 87-89, 195-197(2000)

T. Fukumoto, M. Kajita, H. Fujimoto, M. Hirasawa, and T. Ishihara

Two-photon Absorption and Hydrostatic Pressure Effect on Exciton States in One-Dimensional Crystal C₅H₁₀NH₂PbI₃.

J. Luminescence, 87-89, 497-499(2000)

T. Fujita, H. Nakashima, M. Hirasawa, and T. Ishihara

Ultrafast Photoluminescence from (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄

J. Luminescence, 87-89, 847-849(2000)

Suryadi, H. Ohyama, T. Ishihara, Y. Kadoya, and M. Yamanishi

Beat Structure in Spectrally Resolved Four-Wave Mixing Under Crosslinear Polarization in GaAs Quantum Wells

Physica, E 7, 572-575(2000)

M. Hirasawa and T. Ishihara

Exciton Lifetime in Quantum Well with Vicinal High-Density Excitons

Physica, E 7, 600-603(2000)

T. Fujita, T. Kitabayashi, A. Seki, M. Hirasawa, and T. Ishihara

Optical Properties of Asymmetric Photonic Crystals

Physica, E 7, 600-603(2000)

Suryadi, T. Ishihara, Y. Kadoya, and M. Yamanishi

Beating structures on the spectrally resolved four-wave mixing : Polarization dependence

J. Phys. Soc. Japan, 69, 2349-2353(2000)

T. Fujita, H. Nakashima, and T. Ishihara

Radiative Lifetime of Exciton Polaritons in Distributed Feedback Cavity

Phys. Stat. Sol(b) 221, 147-149(2000)

Masakazu Kajita, Makoto Shimizu, Arup Neogi, and Teruya Ishihara

Ultrafast Photo-Induced Absorption Change in Inorganic-Organic Multiple Quantum Well Compound

International Conference of Excitonic Processes in Condensed Matter, EXCON2000, Osaka, Japan, Special issue for Yamada Book(2000)

Y. Ogawa, S. Koshihara, K. Koshino, T. Ogawa, C. Urano, and H. Takagi

Dynamical aspects of the photoinduced phase transition in spin-crossover complexes

Phys. Rev. Lett., 84, 3181-3184(2000)

K. Koshino and T. Ogawa

Electronic phase conversion by photoinduction of excitations

Phys. Rev., B 61, 12101-12111(2000)

S. Okumura and T. Ogawa

Bosonized Hamiltonian for excitonic ⁽³⁾ responses in semiconductors

J. Lumin. 87-89, 238-240(2000)

K. Koshino and T. Ogawa

Theory of the photoinduced spin-state transitions in spin-crossover complexes

J. Lumin. 87-89, 642-645(2000)

越野 和樹, 小川 哲生

光による電子相転移の制御

日本物理学会誌, 55, 861-863(2000)

T. Ogawa

Electron-hole and exciton systems in low dimensions

Physics and Applications of Semiconductor Quantum Structures, ed. by T. Yao
and J.-C. Woα (IOP Publishing, Bristol) 219-252(2001)