

超伝導母体の結晶表面における量子ドットの創製

Preparation of self assembled quantum dots in single crystal CuO

研究代表者 佐賀大学理工学部物理科学科 助教授

鄭 旭光

Instructor, Dept. Phys., Saga Univ.

X.G. ZHENG

Self-assembled quantum dots were formed in the crystal lattice of CuO. The nanometer-sized quantum dots were found to be charge-ordered with local lattice distortion. The present research has great importance both in electronics and in condensed matter physics. It shows that CuO is a reference system for studying the electron correlation and the mechanism of high-temperature superconductivity. It is also of potential interest to electronic device application.

1 研究目的

本研究は超伝導体の表面における量子ドットの発見がきっかけで発見したものであり、これを更に高温超伝導体の基本物質においても発見し、高温超伝導の本質に関わる重要性から助成期間中全力で CuO における局所構造をもった量子ドットの物性究明を行った。よってこの一年間の成果を中心にまとめて報告する。

銅酸化物の物性は現在最も注目を集める分野の一つである。銅酸化物は強い電子相関を持ち、高温超伝導をはじめ多くの興味ある性質を示す。特に低温 (<30K) の現象とされた超伝導はなぜ 130K 以上もの高温で発生するか、そのメカニズムをめぐって 10 年以上の実験・理論両面の精力的な探求によって多くのモデルが提案されてきた。従来の BCS 理論での電子・格子の作用によらず Cu^{2+} ($3d^9$) の持つスピンの起因する反強磁性的な作用が高温超伝導に深く関わっているという共通認識ができており、最近スピンと電荷の相分離及び局所構造の存在が高温超伝導の本質として注目されている。筆者は高温超伝導が銅 (Cu^{2+}) と酸素を含む銅酸化物にしか出現していないという物質的な側面を重視し、最も単純な銅 (Cu^{2+}) 酸化物の CuO が高温超伝導の本質を秘めていると考え、CuO における電子相関の解明に取り

組んできた。

強い電子相関を示す $3d$ 遷移金属の酸化物の物性は、これまで多くの実験的・理論的研究によって解明されてきているが、CuO の磁気特性は同じ $3d$ 遷移金属の酸化物である MnO, FeO, CoO, NiO 等とは異なる性質を示す。これは、他の酸化物が単純な立方晶系に属しているのに対し、CuO が Jahn-Teller 効果によって単斜構造をとっていることに起因すると考えられている。CuO は $T_N=230\text{K}$ に磁気転移を示す反強磁性体であるとされているが、213K にスピンの再配向と T_N 以上の磁化率の緩やかな増加の原因が説明されていない。電気的性質に関してはほとんど不明である。CuO が 1030°C で Cu_2O と O_2 に分解するために通常の溶融法が適用できず、助融剤を使用したフラックス法では良質な単結晶は得られていないためである。

一方、セラミックス形態の CuO は応用分野ではすでに実用化された材料であり、半導体ガスセンサー等に用いられている。しかし、それが使用温度でどのような基本物性を有しているかは調べられていない。また、次世代集積回路の銅配線化に伴う絶縁膜形成などの技術を開発する上でも基板配線と同質の絶縁膜になり得る CuO についてその基礎物性を明らかにする本研究の持つ意義は大きい。

そこで、本研究は 900°C で CuO が結晶成長で

きる気相法を開発し、世界最良の CuO 単結晶を作製した。純良単結晶を用いて CuO の本来の物性を明らかにすることができた。CuO の本質的

な性質として電荷秩序と局所格子歪をもった量子ドットの周期分布も実現されていることも明らかにした。

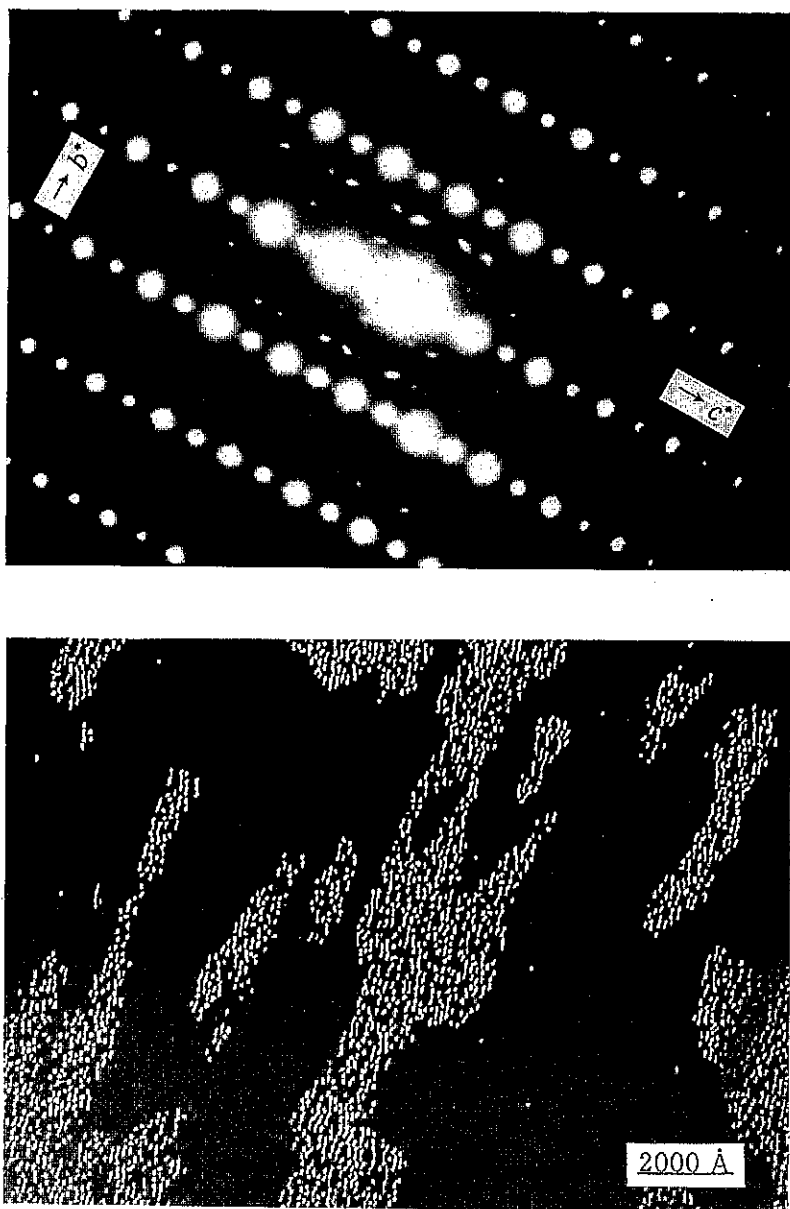


図 1 CuO に自己組織化した量子ドットの電子線回折像（上は逆格子空間像、下は実像）、ドットは電荷秩序と格子歪をもったドメインである。

2 研究経過

2.1 結晶成長

独自の化学気相輸送法を用いて CuO 単結晶を成長した。CuO の原料として CuI と CuO, 酸化剤として BaO₂, 輸送気体として用いてヨウ素を用いて, これらの粉末を石英管に真空封入した後, 2 段の温度域 (高温域=950°C, 低温域=900°C) を設けた電気炉に設置し, 1 週間-1 ヶ月の加熱により低温域に最大サイズ 30mm 四方の良質単結晶を得た。

広い温度範囲にわたって電子顕微鏡回折及び放射光 X 線回折を用いて構造解析を行い, 電気抵抗率測定及び誘電率測定を用いて電子の振る舞いを調べ, 更に磁化率測定を用いてスピンの振る舞いを調べた。これらの特性を総合的に解析し, 電子・スピン・格子との相関を究明した。

2.2 主要結果及び考察

図 1 に CuO の透過電子顕微鏡による電子線回折スポット及び暗視野像を示す。格子によるブラッグ基本反射の他に, b 軸と c 軸方向に 3 × 3 周期の超格子スポットが見られた。実空間の暗視野像では約 50 オングストロームの規則周期の量子ドットが形成されていることが分かった。誘電率測定によって量子ドットの正体が明らかにされた。

図 2 に誘電率の実数と虚数部の温度依存性を示す。大きな誘電分散と誘電損失が見られ, 解析した結果, 空間電荷によるデバイ型誘電緩和が確認された。さらに熱電能と熱刺激電流の測定データを総合した結果, 誘電分散は絶縁性の Cu²⁺O²⁻格子における Cu³⁺イオン間の正孔 (電子の空孔) のホッピングがもたらされたことが分かった。つまり, 図 1 の量子ドットは電荷秩序をもったドメインにほかない。X 線による解析の結果, これらのドメインにおいては局所的に格子が歪んでいることが判明した。

この格子歪みが 880K で消失し, これに伴っ

て電荷の局在状態から電子が自由に動く状態へ相転移することが分かった (図 3)。この相転移には Cu²⁺間の軌道結合による磁気転移が同時に起こっていることも磁化率等の測定で明らかにされた。

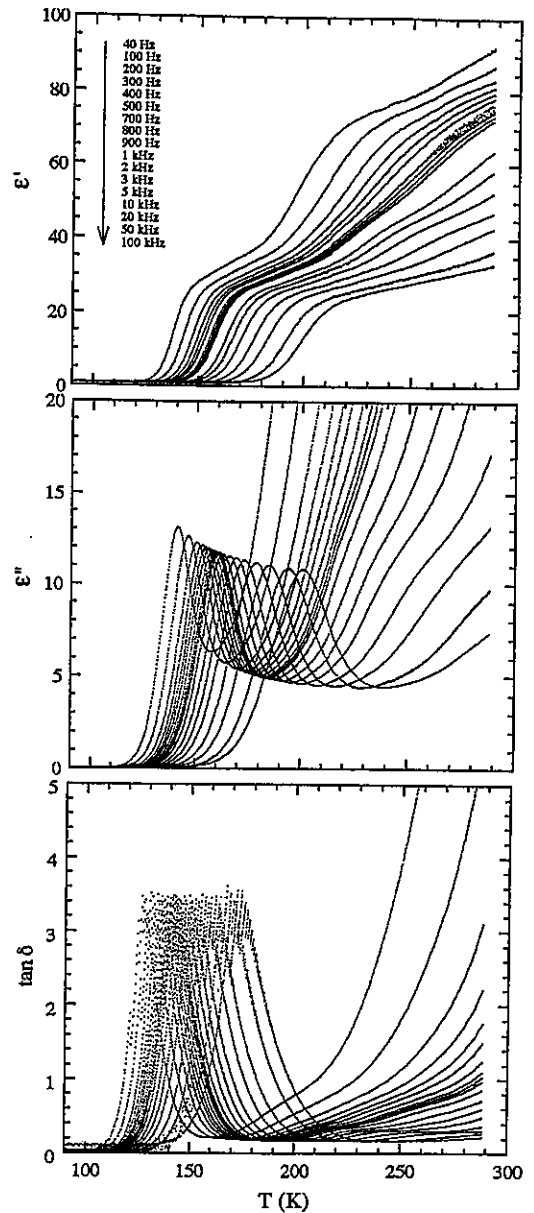


図 2 誘電率実数 ϵ' と虚数部 ϵ'' の温度依存性、電荷秩序による誘電緩和を示す。

3 研究成果

CuO の単結晶においてナノメートルサイズの周期構造をもつ量子ドットを発見した。本発見は新規機能をもつ電子デバイスに応用される可能性が高い。工学的応用と同時にベーシックな CuO の基本性質の電荷・磁気・格子の強い相関を明らかにしたことはより複雑な構造と組成を持つ銅酸化物高温超伝導体の電子相関及び超伝導機構の研究に大きく寄与すると考えている。

4 今後の課題と発展

本研究は CuO という単純明快な舞台を設定し、強相関電子系の振る舞いを明らかにした。この成果は強相関電子系の物性研究に大きく寄与するが、現時点ではこの現象の工学的な応用をまだ見出していない。この特殊な量子ドット構造を活用し、超伝導体薄膜等との複合構造を利用した電子デバイス及び超伝導エレクトロニクスデバイスの開発を考えていきたい。

5 日産助成を明記した発表論文リスト

1. X.G. Zheng et al., *J. Thermal Analysis and Calorimetry* 57, 853-858 (1999).
2. X.G. Zheng et al., *Philosophical Magazine Letter* 79, 819-825 (1999).
3. X.G. Zheng et al., *Physica C* 321, 67-73 (1999).
4. X.G. Zheng et al., *Phys. Rev. Lett.* (投稿中).
5. X.G. Zheng et al., (投稿中).

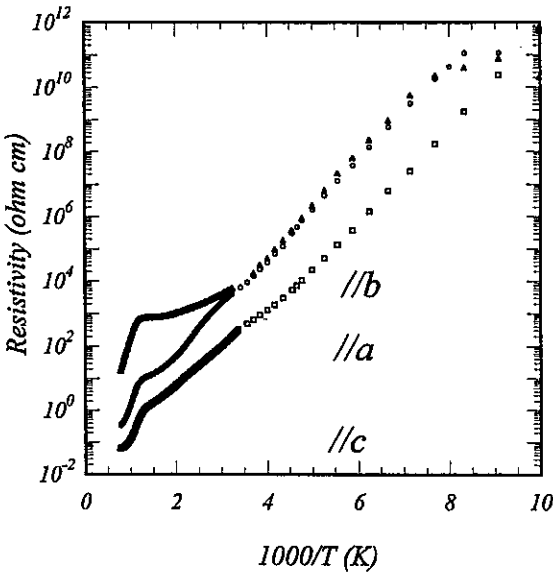
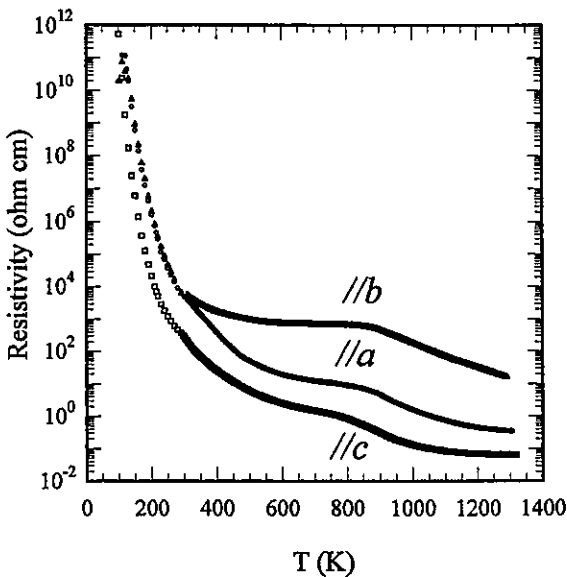


図3 電気抵抗率の温度依存性、約900Kから電荷非局在への相転移が起こる。