

学位論文

表面移動電界評価法の低次元固体への
応用に関する研究

高瀬 剛

2015年12月16日

目次

論文要旨	I
第1章 緒言	1
1.1 研究の背景	1
参考文献	3
第2章 低次元固体の物性	6
2.1 低次元固体に生じる現象	6
2.1.1 はじめに	6
2.1.2 0次元固体の理論モデル	7
2.1.3 1次元固体の Peierls 転移	14
2.1.4 2次元固体の量子伝導	17
2.2 低次元固体材料の実例	22
2.2.1 0次元	23
2.2.2 1次元	26
2.2.3 2次元	27
参考文献	30
第3章 表面移動電界評価法	38
3.1 はじめに	38
3.2 弾性表面波の原理	38
3.3 表面移動電界と物質との相互作用の理論	40
3.3.1 試料中に誘起される電流	41

3.3.2	試料中のポテンシャルの計算	42
3.3.3	表面移動電界と試料	46
3.4	表面移動電界評価法測定系	48
3.4.1	測定装置と測定系ブロック図	48
3.4.2	弾性表面波デバイス	48
3.4.3	信号処理	49
3.4.4	弾性表面波デバイスのバックグラウンド	50
3.4.5	試料設置方式	51
3.5	他の手法による物性測定法	53
3.5.1	他の手法	53
3.5.2	表面移動電界評価法との比較	56
	参考文献	57
第 4 章	表面移動電界と 0 次元固体との相互作用	60
4.1	0 次元試料	60
4.2	Si ベース試料の実験結果と考察	60
4.3	SiC ベース試料の実験結果と考察	68
	参考文献	80
第 5 章	表面移動電界と 1 次元固体との相互作用	83
5.1	1 次元試料	83
5.2	多層カーボンナノチューブ試料の実験結果と考察	83
	参考文献	87
第 6 章	表面移動電界と 2 次元固体との相互作用	89
6.1	2 次元試料	89
6.2	グラフェン試料の実験結果と考察	89
6.3	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 試料の実験結果と考察	92
	参考文献	97

第7章 結論	99
謝辞	101
本論文に関する研究成果	102

表 目 次

2.1	Siの主な性質	24
2.2	Siにおける不純物のイオン化エネルギー	24
2.3	SiC 結晶の非等価サイトとその数	25
2.4	SiC(N) の活性化エネルギー	25
2.5	SiC(Al) の活性化エネルギー	25
3.1	SAW デバイスの諸元	49
3.2	測定方法の比較	56
4.1	Si(Sb), 4H-SiC(N), 6H-SiC(N) 試料	60
4.2	Si(Sb) 測定装置	61
4.3	Si(Sb) における測定の諸条件	61
4.4	Si(Sb) 活性化エネルギー (50MHz)	62
4.5	Si(Sb) の活性化エネルギー (200MHz)	63
4.6	4H-SiC(N) および 6H-SiC(N) 測定装置	70
4.7	4H-SiC(N) および 6H-SiC(N) における測定の諸条件	70
4.8	4H-SiC(N) 活性化エネルギー	76
4.9	6H-SiC(N) 活性化エネルギー	76
5.1	MWCNT 試料	83
5.2	MWCNT 測定装置	84
5.3	MWCNT における測定の諸条件	84
5.4	MWCNT 薄膜印加電界の垂直成分と平行成分	85

6.1	グラフェン試料	89
6.2	グラフェン測定装置	90
6.3	グラフェンにおける測定の諸条件	91
6.4	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 試料	92
6.5	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 測定装置	94
6.6	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ における測定の諸条件	94

目 次

2.1	1次元井戸型ポテンシャル模式図	10
3.1	SAW デバイスと IDT	40
3.2	表面移動電界評価法の理論計算モデル	41
3.3	表面移動電界評価法測定系の等価回路	46
3.4	表面移動電界評価法の測定系ブロック図	48
3.5	測定系の FFT 信号処理 (50MHz)	49
3.6	バックグラウンドの温度依存性 (降温, 入力電圧 10V–40V)	50
3.7	バックグラウンドの温度依存性 (昇温, 入力電圧 10V–40V)	50
3.8	バックグラウンドの温度依存性 (降温と昇温, 入力電圧 40V)	51
3.9	直接法と air gap 法	52
4.1	Si(Sb) 表面移動電界減衰の温度依存性 (降温, 50MHz, $\Phi_0 = 0.20\text{V}$)	61
4.2	Si(Sb) 表面移動電界減衰の温度依存性 (降温と昇温, 50MHz, $\Phi_0 = 0.20\text{V}$)	62
4.3	Si(Sb) 表面移動電界減衰の温度依存性 (200MHz, $\Phi_0 = 0.77\text{V}, 0.31\text{V}, 0.12\text{V}$)	62
4.4	Si(Sb) 活性化エネルギーの入力電圧依存性 (200MHz)	63
4.5	Si(Sb) 表面移動電界減衰の温度依存性 (200MHz)	63
4.6	Si(Sb) 活性化エネルギーの入力電圧依存性 (昇温, 200MHz)	64
4.7	Si(Sb) 表面移動電界減衰曲線 α ピークの温度差の入力電圧依存性 (200MHz)	64
4.8	4H-SiC(N) の SEM 像 (3000 倍)	68
4.9	4H-SiC(N) の X 線回折パターン	68
4.10	4H-SiC(N) の可視光吸収スペクトル	69
4.11	4H-SiC(N) 電気伝導率の温度依存性 (降温)	70

4.12	4H-SiC(N) 電気伝導率の温度依存性 (昇温)	70
4.13	4H-SiC(N) 電気伝導率の温度依存性 (昇温と降温, 30V)	71
4.14	6H-SiC(N) 電気伝導率の温度依存性 (降温)	72
4.15	6H-SiC(N) 電気伝導率の温度依存性 (昇温)	72
4.16	6H-SiC(N) 電気伝導率の温度依存性 (降温, 拡大)	72
4.17	6H-SiC(N) 電気伝導率の温度依存性 (昇温, 拡大)	72
4.18	4H-SiC(N) 活性化エネルギーの不純物濃度依存性	74
4.19	6H-SiC(N) 活性化エネルギーの不純物濃度依存性	74
4.20	4H-SiC(N) 活性化エネルギーの入力電圧依存性 (降温)	75
4.21	4H-SiC(N) 活性化エネルギーの入力電圧依存性 (昇温)	75
4.22	6H-SiC(N) 活性化エネルギーの入力電圧依存性 (降温)	75
4.23	6H-SiC(N) 活性化エネルギーの入力電圧依存性 (昇温)	75
4.24	4H-SiC(N) の不純物準位	76
5.1	MWCNT の TEM 像	83
5.2	MWCNT の電気伝導率の温度依存性	85
5.3	MWCNT 表面での双極子モデル	85
5.4	HOPG, MWCNT, C ₆₀ , C ₇₀ の温度係数の周波数依存性	87
6.1	グラフェンの光学顕微鏡写真	90
6.2	グラフェンの Raman 分光スペクトル	90
6.3	グラフェン表面移動電界減衰の温度依存性	91
6.4	グラフェン電気伝導率の温度依性	91
6.5	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} の X 線回折パターン	93
6.6	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 表面の SEM 像	93
6.7	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 断面の SEM 像	93
6.8	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 抵抗率の温度依存性 (バックグラウンド, YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ})	95
6.9	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 抵抗率の温度依存性 (昇温と降温)	95
6.10	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 抵抗率の温度依存性 (真空引き時間 96 時間, 120 時間, 172 時間)	96

6.11 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 抵抗率の温度依存性 (O_2 ガス吸着)	96
6.12 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 抵抗率の温度依存性 (O_2 ガス吸着後と H_2+O_2 ガス吸着)	97

論文要旨

近年、半導体デバイスの高集積化は動作原理上の限界や製造コストなどの問題を抱えており、ブレークスルーとして従来コンピュータとは異なる動作原理に基づいた新規開発が期待されており、中でも特に注目されているのは量子コンピュータである。キャリアの運動が制限された固体を0次元(点)、1次元(線)、2次元(平面)に分類し、総称として低次元固体と呼ぶ。現時点では、低次元物性を利用した量子コンピュータは512量子ビットの商用機があり、1K量子ビットへのアップグレードも取り沙汰されている。しかし、現在の量子コンピュータは極低温環境でしか作動せず、室温での量子特性の計測や制御などは大きな課題となっている。

低次元固体材料には空間的に不連続性があるため、従来の電流回路方式は量子物性の評価には適さない。また、電極と試料間の接触バリア及び合金化などによって、量子物性の評価と制御は極めて困難である。従って、電界や光などの非接触的に量子情報を操る新しい方式の開発が必要不可欠である。

本研究では表面移動電界評価法を開発し、低次元材料中キャリアの量子情報の評価を通じて、理論と実験の両面から表面移動電界による評価法を確立することを目的とする。

本論文は全7章で構成されている。第1章では研究背景について述べている。半導体エレクトロニクス技術が限界を迎えていることを原理的及び製造技術の側面から確認し、将来技術としての量子デバイスの現状についてまとめている。これらの現状理解を踏まえ低次元固体物性の計測と制御技術の開発は重要であることについて述べている。

第2章では、低次元固体材料の物性について述べている。まず、理論的に概観したうえで、本研究に用いた0次元材料のSi(Sb)、4H-SiC(N)、6H-SiC(N)、1次元材料の多層カーボンナノチューブ(MWCNT)及び2次元材料のグラフェンと $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 表面超伝導体について、それらの物性を整理して述べている。

第3章では、表面移動電界評価法について理論と実験の立場から述べている。量子情報の検

出原理として、まず、弾性表面波 (SAW) デバイスで表面移動電界を誘起し試料に電界を導入する。導入電界が SAW と電子をエネルギー的に結合させ、試料中の電子状態を変調する。電子のエネルギー状態は SAW デバイスでの入出力信号情報から検出し、電子の量子情報を取り出す。この原理に基づいた測定系について詳述すると共に量子情報取得に関する理論予測を紹介する。最後に、他の手法による物性評価との比較を行い表面移動電界評価法の特徴についてまとめている。

第 4 章では、表面移動電界評価法による 0 次元固体材料の測定結果を示し、その解析から得られた電気伝導率温度依存性をもとにキャリアの量子物性を評価した。半導体母材 Si と SiC 結晶中にドーパされた Sb 及び N 不純物原子に拘束されるキャリアは、量子ドット特性を示していることを確認した。Si 結晶中の Sb ドナーに対して、基底状態の分裂に由来した三つの準位及び最低励起準位の四つの量子エネルギー準位が測定でき、理論値とよく一致している。また、4H-と 6H-SiC 結晶中 N ドナー準位の分裂も確認でき理論予測と一致している。

第 5 章では、1 次元固体材料の多層カーボンナノチューブに対し、軸方向の電界強度を変化しながら得られた電気伝導率温度依存性を示した。その温度依存性から 280K 付近に Peierls 転移の存在が初めて確認できた。

第 6 章では、2 次元固体材料のグラフェンと $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 表面超伝導体について測定し、電気伝導率温度依存性を示した。グラフェン試料において電気伝導率は温度の増加に従い指数的に増加し、複数個の 2.0 meV 以下のエネルギーバンドギャップの存在が確認できた。ギャップの形成はグラフェンのサイズ効果によるものであり、エッジ部原子の物性と関係している。ギャップ値からグラフェンのサイズは μm オーダーであると推察した。また、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 表面超伝導の測定においてはバルク超伝導と異なった温度依存性が確認できた。バルク超伝導転移温度より遥か高温側の 200~300K の範囲で電気伝導率の急激な変化を観測した。また、200K 付近に抵抗率最小値の存在が確認できた。更に、昇温と降温過程における電気伝導率の違いも認められた。今後、これらの現象と表面超伝導との相関について更に明らかにする必要がある。

第 7 章では研究の総括を行っている。表面移動電界評価法を開発し低次元材料の量子物性評価に応用した。半導体結晶中の不純物は 0 次元量子ドットと見なすことができ、それに拘束されるキャリアの状態が Schrödinger 方程式に従うことを確認できた。また、1 次元多層カーボン

ナノチューブにおいて Peierls 転移の存在を初めて観測した。更に、2次元表面超伝導転移温度上昇の可能性やグラフェンのサイズ効果なども確認できた。以上の結果から、本測定法は低次元材料の量子物性を精密に評価できることが証明され、また、電界をプローブとした量子物性制御の実現にも新しい道を拓いている。

第1章 緒言

1.1 研究の背景

半導体による電子デバイス技術が発明されて50年以上になる [1]。この間、半導体デバイスを集積した集積回路の技術が進み、数 mm^2 に多くのトランジスタを集積したプロセッサを多数並列接続することで10 PFlops以上の高い計算能力を有するスーパーコンピュータが作製可能となった [2]。集積回路の高集積化は、良質な半導体薄膜の作製技術の向上とプロセスルールの微小化によるものである。現在ではプロセスルールが7nm程度の一般向けのプロセッサ製品が存在しており、このプロセスルールはSi結晶の原子間距離の約50個分に相当する長さとなっている [3]。

現在の半導体電子デバイスは結晶中に存在する多数の荷電キャリア (キャリア濃度 10^{14}cm^{-3} – 10^{20}cm^{-3} の程度) の振る舞いを応用したものである。これまで半導体電子デバイス動作の理解やデバイス特性の制御については、結晶の巨視的な周期構造における電子あるいは正孔の波動関数を計算するバンド理論が役立ってきた。バンド理論ではデバイス素子が十分大きいものとして近似し半導体電子デバイスの特性を計算する。しかし、デバイスサイズが今以上に微小化すると量子効果が顕著になるため、半導体電子デバイス素子の動作原理の前提が壊れることになり、これまでの素子動作の理解とは異なった挙動をするようになる。

また、加工の微細化自体もリソグラフィー光の波長を短くすれば原理的に実現可能ではあるが、対応するフォトレジストの素材の開発なども必要であり、低コストで実現するには難しくなっている。

このような状況から、従来のコンピュータとは異なる動作原理に基づくコンピュータの開発が期待されている。中でも特に期待が寄せられているのは量子コンピュータである [4]。量子コンピュータは幾つかの作動方式が提案されており、例えば核磁気共鳴、光量子、量子ドット、超伝

導素子, イオントラップ型などが研究されている [5–11]。いずれの方式にしても量子コンピュータを実現するためには極低温やそのための大きな装置などの特殊な環境が必要であること, また, これまでの電子デバイス技術と融合して集積することが困難な作動方式のものあり, 量子コンピュータを実用的にかつ容易に取り扱うことができる状況ではない。多く一般の人々が量子コンピュータを手軽に利用できるようになるためには未だ高い障壁があり, その実現に向けて長く険しい道程が必要である。

しかしながら, B.E.Kane により理論的に提案された量子ドットを用いた量子コンピュータはこれまでの電子デバイスの技術的資産を活用しながら, 極限状態や大きな装置を必要としないデバイスを開発できる可能性がある [9, 12]。B.E.Kane の提案では, Si にドーピングした P 放射性同位体を量子ドットとして考え P 核スピンの量子状態を使用するが, この様なデバイスの作製にはより進んだ作製技術が必要であり, 実現できるかどうかはデバイス作製技術の改善に依存している。すなわち, 量子ドットなどの低次元構造が容易に制御できれば量子コンピュータの開発に大きな飛躍をもたらすことになる。

低次元構造としては, 半導体中の不純物で実現される量子ドット以外にも, 分子線エピタキシー法などの微細加工技術を用いて量子細線と呼ばれる低次元構造を作製することもできる。微細加工によって低次元構造を実現する代わりに分子材料自体の低次元構造をデバイスとして用いることもできる。このような分子材料としてはフラーレン, カーボンナノチューブ (CNT), グラフェンなどが挙げられる [13–15]。これらの低次元分子構造材料を用いた結晶は特異な性質を示すことが期待される [16–22]。また, 2008 年には 3 次元トポロジカル絶縁体が発見されている [23–25]。トポロジカル絶縁体は, バルク結晶全体としては絶縁体であるが, その表面では導電性を示す物質である。2010 年にはトポロジカル超伝導体が発見されている [26–29]。トポロジカル絶縁体・トポロジカル超伝導体は盛んに研究されているところである。

従って, 量子ドットをはじめとして, 低次元固体の物性を探究することは, 量子コンピュータデバイス作製技術の改善・進展に寄与することになり, 量子コンピュータのデバイス作製や制御など, 次世代のコンピュータ開発にとって有益であると考えられる。

一方で, 低次元固体中では荷電キャリアの波動関数が空間的に不連続である。従来からよく用いられている電流方式の測定では, 測定材料に電極を取り付ける必要があり, その電極と材料

固体の間に接触バリアが発生したり、あるいは電極と材料固体との合金化により荷電キャリアの状態を乱すことになる。つまり、固体試料に電極を付けることは、この研究での大きな狙いである量子物性の評価を極めて困難にする。従って、測定用電極の影響を受けないようにして低次元固体の物性を評価するためには、その固体を非接触で評価することが求められる。さらに低次元固体中の量子情報を操作するためには、電極の接触が必要な電流方式ではなく、非接触の電界方式によって荷電キャリアの量子状態を制御する革新的な手法を確立する必要がある。他の非接触の方法として、光測定などのスペクトロスコピーが考えられる。非接触電界方式では、光などのスペクトロスコピーに比べて微量かつ小さな試料で測定できることが利点として挙げられる。また、光などの電磁波の場合に比べて非接触電界方式の電界エネルギー密度は 10^5 – 10^6 倍大きいため、非接触電界方式では光学的な測定よりも測定感度を高くできる利点もある。

本研究では、今後の量子デバイス開発にとって有益な情報を提供することを目指して、非接触の電界方式により低次元固体中の荷電キャリアの量子的な情報を捕獲できる表面移動電界評価法を用いて、荷電キャリアの振る舞いを評価し、その評価方法を理論および実験を通して確立することを目的とする。

参考文献

- [1] W. Shockley, *Electrons and holes in semiconductors, with applications to transistor electronics*, D. VAN NOSTRAND COMPANY, INC., 1950
- [2] E. Strohmaier, J. Dongarra, H. Simon, M. Meuer, and H. Meuer, *TOP500 The List*, <http://www.top500.org/>, Jun 2014
- [3] A. Danowitz, K. Kelley, J. Mao, J.P. Stevenson, M. Horowitz, O. Azizi, J.S. Brunhaver II, R. Ho, S. Richardson, O. Shacham, and A.a. Solomatnikov, *Technology Scaling By Manufacturer, Visualizations, CPU DB*, http://cpudb.stanford.edu/visualize/technology_scaling_by_manufacturer, Jun 2014
- [4] P. Benioff, *Journal of Statistical Physics*, Vol. 22, No. 5, pp. 563–591, 1980
- [5] M. Nakahara, Y. Kondo, K. Hata, and S. Tanimura, *Physical Review A*, Vol. 70, p. 052319, Nov 2004

- [6] L.M.K. Vandersypen, M. Steffen, G. Breyta, C.S. Yannoni, M.H. Sherwood, and I.L. Chuang, *Nature*, Vol. 414, No. 6866, pp. 883–887, Dec 2001
- [7] E. Knill, R. Laflamme, and G.J. Milburn, *Nature*, Vol. 409, No. 6816, pp. 46–52, Jan 2001
- [8] A. Politi, J.C.F. Matthews, and J.L. O’Brien, *Science*, Vol. 325, No. 5945, p. 1221, 2009
- [9] B.E. Kane, *Nature*, Vol. 393, No. 6681, pp. 133–137, May 1998
- [10] V. Bouchiat, D. Vion, P. Joyez, D. Esteve, and M.H. Devoret, *Physica Scripta*, Vol. 1998, No. T76, pp. 165–170, 1998
- [11] D. Leibfried, R. Blatt, C. Monroe, and D. Wineland, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 75, pp. 281–324, Mar 2003
- [12] A.J. Skinner, M.E. Davenport, and B.E. Kane, *Physical Review Letters*, Vol. 90, p. 087901, Feb 2003
- [13] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O’Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley, *Nature*, Vol. 318, No. 6042, pp. 162–163, 1985
- [14] S. Iijima, *Nature*, Vol. 354, No. 6348, pp. 56–58, Nov 1991
- [15] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov, *Science*, Vol. 306, No. 5696, pp. 666–669, 2004
- [16] Y. Yasutake, Z. Shi, T. Okazaki, H. Shinohara, and Y. Majima, *Nano Letters*, Vol. 5, No. 6, pp. 1057–1060, 2005
- [17] M. Funahashi and J.i. Hanna, *Applied Physics Letters*, Vol. 74, No. 18, pp. 2584–2586, 1999
- [18] M. Tange, J.K. Kwon, T. Okazaki, and S. Iijima, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 53, No. 4, p. 045101, 2014
- [19] R. Cheng, J. Bai, L. Liao, H. Zhou, Y. Chen, L. Liu, Y.C. Lin, S. Jiang, Y. Huang, and X. Duan, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 109, No. 29, pp. 11588–11592, 2012
- [20] V. Barone, O. Hod, and G.E. Scuseria, *Nano Letters*, Vol. 6, No. 12, pp. 2748–2754, 2006
- [21] M.Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, *Physical Review Letters*, Vol. 98, p. 206805, May 2007

- [22] Z.F. Wang, Q.W. Shi, Q. Li, X. Wang, J.G. Hou, H. Zheng, Y. Yao, and J. Chen, *Applied Physics Letters*, Vol. 91, No. 5, p. 053109, 2007
- [23] L. Fu and C.L. Kane, *Physical Review B*, Vol. 76, p. 045302, Jul 2007
- [24] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y.S. Hor, R.J. Cava, and M.Z. Hasan, *Nature*, Vol. 452, No. 7190, pp. 970–974, Apr 2008
- [25] M.Z. Hasan and C.L. Kane, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 82, pp. 3045–3067, Nov 2010
- [26] X.L. Qi, T.L. Hughes, S. Raghu, and S.C. Zhang, *Physical Review Letters*, Vol. 102, p. 187001, May 2009
- [27] A.P. Schnyder, S. Ryu, A. Furusaki, and A.W.W. Ludwig, *Physical Review B*, Vol. 78, p. 195125, Nov 2008
- [28] Y. Tanaka, T. Yokoyama, A.V. Balatsky, and N. Nagaosa, *Physical Review B*, Vol. 79, p. 060505, Feb 2009
- [29] M. Sato and S. Fujimoto, *Physical Review B*, Vol. 79, p. 094504, Mar 2009

第2章 低次元固体の物性

2.1 低次元固体に生じる現象

2.1.1 はじめに

今日の半導体電子工学の基礎となっているのは、量子力学を基礎に置くバンド理論である。これまでの実用的な電子デバイスに対するバンド理論では、材料の固体を3次元として取り扱ってきており、荷電キャリアの運動自由度が3次元の固体はこれまでよく研究されてきた。しかし、江崎玲於奈などの提唱した超格子などの構造では、同じ材料でもこれまでには無い特性が期待できることが理論的に示された [1]。また久保亮五は金属を微粒子化することにより、電子の量子効果が顕著になりバルクの金属にはない性質が現れる久保効果を理論的に示した [2]。

本研究では荷電キャリアの運動自由度が0次元(点)、1次元(線)、2次元(平面)であるものをまとめて低次元と呼び、荷電キャリアの運動自由度が低次元となっている固体を低次元固体と呼ぶ。低次元固体はそれぞれ、0次元は量子ドット、1次元は量子細線とも呼ばれ、現在精力的に研究されている。

低次元固体では結晶構造の周期性が低次元であるために、荷電キャリアの運動自由度が低次元となる。したがって、結晶構造の周期性に強く影響を受けるバンド理論に従えば、同じ材料でも3次元の周期性をもつ結晶構造の場合と低次元の周期性をもつ結晶構造の場合では異なる特性をもつ可能性がある。

また、1985年のC₆₀の発見を皮切りにフラーレンと呼ばれる球状の炭素の同素体が多数発見され、またその後、カーボンナノチューブ、グラフェンなどの炭素同素体が次々と発見された [3-5]。これらの炭素同素体は、分子対称性を反映した結晶ないしは薄膜を形成するため、荷電キャリア自由度の観点から、フラーレン固体は0次元、カーボンナノチューブは1次元、グラフェンは2次元、グラファイトとダイヤモンドは3次元と捉えることができる。これらの炭素の同素体の

結晶は、それぞれ異なる物性を持っており、この違いを次元構造から理解することも可能であろう。さらにフラーレンやカーボンナノチューブは金属を内包することにより、物性が大きく変化することが報告されており、大変興味深い材料となっている。

超格子を含む低次元の固体物性についても新しい特性が期待され様々な研究がなされてきた。特に近年ではデバイス作製技術の進展により、比較的容易に低次元構造を試作することも可能となった。

ここでは、低次元固体を理解するために、0次元固体のモデルや低次元固体に特有の現象についての理論の概要を紹介し、低次元固体の物性が多様であることを示す。

2.1.2 0次元固体の理論モデル

この節では、0次元固体の例として不純物半導体を考える。一般に量子ドットは微粒子状結晶を指すが、バルク半導体結晶中の不純物においても電子エネルギーは量子化しており、0次元固体として取り扱うことができる。この場合には不純物半導体中の不純物エネルギー準位が Bohr 水素原子モデルで記述できることを説明し、また伝導電子については不純物による散乱において Ramusauer 効果が生じる可能性について説明する。

2.1.2.1 半導体不純物の Bohr モデル

不純物をドーピングした半導体のように、半導体結晶の格子点の一部が半導体母材から不純物に置換されているような場合を考える。結晶中の不純物に荷電キャリアが1つ捕獲された状態は、水素原子と同様に取り扱うことが可能になる。Bohr モデルは水素原子の電子のエネルギー状態を正確に記述できるモデルであり、結晶中の不純物に捕獲された電子は Bohr モデルを拡張して記述できる [6]。結晶中の不純物が Bohr モデルのように振る舞うことで、その不純物を 0次元固体 (量子ドット) とみなすことができる。

半古典的な水素原子の Bohr モデルでは、水素原子核の周りの電子軌道は特定のものだけが許されるとし、次の制約

$$2\pi r = n \frac{h}{m_e v} \quad (2.1)$$

を導入した [6]。ここで、 r は電子の Bohr 半径、 m_e は電子の質量、 v は電子の速さ、 h は Planck 定数であり、 π は円周率、 n は自然数である。式 (2.1) は量子条件といい、自然数 n は量子数と呼ばれる。式 (2.1) を満足する状態を定常状態といい、定常状態にある電子のエネルギーはエネルギー準位と呼ばれる。

粒子の波動性を示す de Broglie の物質波の波長 λ はその粒子の運動量を p とすると

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.2)$$

と表される。電子の de Broglie 波長を λ_e 、電子の運動量を p_e として式 (2.2) を式 (2.1) に導入すると

$$m_e v r = p_e r = n \frac{h}{2\pi} \quad (2.3)$$

$$2\pi r = n \frac{h}{p_e} = n \lambda_e \quad (2.4)$$

となる。

次に、水素原子の電子のエネルギー準位を求める。水素原子の電子の速さ v 、電子軌道半径 r 、電子質量 m_e としており、素電荷 e 、真空の誘電率 ϵ_0 とすると、水素原子核と電子に働く Coulomb 力が電子の円運動の向心力となるので

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m_e \frac{v^2}{r} \quad (2.5)$$

式 (2.5) と式 (2.3) から v と r について解くと

$$v = \frac{e^2}{2\epsilon_0 n h} \quad (2.6)$$

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m_e e^2} \quad (2.7)$$

となる。 v および r は量子数 n に依存するので、改めて v を v_n 、 r を r_n と書き直して

$$v_n = \frac{e^2}{2\epsilon_0 n h} \quad (2.8)$$

$$r_n = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m_e e^2} \quad (2.9)$$

となる。量子数 n における電子の全エネルギー E_n は運動エネルギー K_n と Coulomb ポテンシャル U_n の和となるので

$$E_n = K_n + U_n = \frac{1}{2}mv_n^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} \quad (2.10)$$

式 (2.10) に式 (2.8) と式 (2.9) を代入すると

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 n^2 h^2} \quad (2.11)$$

となる。結晶中では、水素原子モデルで計算された式 (2.11) の誘電率 ϵ_0 が結晶の誘電率 $\epsilon_r \epsilon_0$ に置き換わることと電子の質量 m_e は有効質量 m_e^* に置き換わること注意到して、

$$E_n = -\frac{m_e^* e^4}{8\epsilon_r^2 \epsilon_0^2 n^2 h^2} \quad (2.12)$$

を得る。つまり、結晶中の不純物は Bohr モデルで記述され、不純物に捕獲される電子のエネルギーは式 (2.12) で示されるように量子化される。

2.1.2.2 Ramsauer 効果

Ar や Xe のような希ガス原子に電子を照射すると、電子が希ガス原子により散乱される。散乱を受ける電子がある特定の条件を満たすとき、電子・原子 (分子) 間の衝突断面積が極度に減少する場合がある。すなわち、見かけ上、電子が原子などの障害物を透過するような現象が生じる [7]。これを Ramsauer 効果という。

半導体中の伝導電子は結晶中の不純物によって散乱されるが、希ガスにおける Ramsauer 効果のように伝導電子が特定の条件を満たすと衝突断面積が大きく変化する可能性がある。従って、半導体中の不純物は伝導電子に対して引力をもつ井戸型ポテンシャルとみなし、不純物による伝導電子の散乱断面積を見積もる。より精緻な計算をするためには 3 次元の Schrödinger 方程式で記述すべきであるが、大まかな理解のためには動径方向のみを考慮すれば十分であるので、簡単のため 1 次元の Schrödinger 方程式で取り扱う。

この井戸型ポテンシャルは、図 2.1 で示したように $x = -a$ から $x = a$ までの領域では $-V_0$,

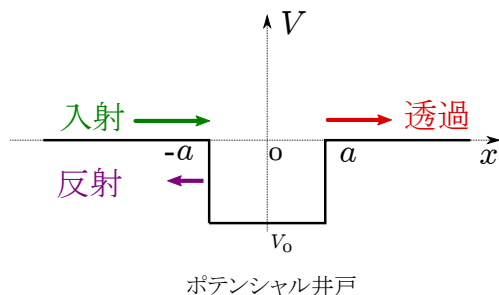


図 2.1: 1次元井戸型ポテンシャル模式図

その他では0であるとする。今、電子の流れは x が負の側から井戸型ポテンシャルに向かって進んでくるものとする。量子論では電子は粒子・波動の二重性を持つので、井戸型ポテンシャル端 $x = -a$ および $x = a$ での鋭いポテンシャル壁によって反射される。その結果、入射波だけでなく反射波や透過波が存在することになる。井戸の外側 ($x < -a, a < x$) での電子のエネルギーを E_c 、運動量を p_o 、波数を k_o 、井戸の内側 ($-a \leq x \leq a$) での運動量を p_i 、波数を k_i とすると井戸の内側ではポテンシャル V_0 の影響を受けるので

$$p_o = \hbar k_o = \sqrt{2mE_c} \quad (2.13)$$

$$p_i = \hbar k_i = \sqrt{2m(E_c + V_0)} \quad (2.14)$$

である。ここで、 \hbar は Dirac 定数である。これより、波動関数は井戸の外側では $\exp(\pm ik_o x)$ 、井戸の内側では $\exp(\pm ik_i x)$ の線形結合で表現できる。反射波が $a < x$ では存在しないことに注意すると、 x 軸上の波動関数 Ψ はそれぞれ

$$\Psi = \begin{cases} A \exp(ik_o x) & (a < x) \\ B \exp(ik_i x) + C \exp(-ik_i x) & (-a \leq x \leq a) \\ D \exp(ik_o x) + E \exp(-ik_o x) & (x < -a) \end{cases} \quad (2.15)$$

$$\Psi = \begin{cases} B \exp(ik_i x) + C \exp(-ik_i x) & (-a \leq x \leq a) \end{cases} \quad (2.16)$$

$$\Psi = \begin{cases} D \exp(ik_o x) + E \exp(-ik_o x) & (x < -a) \end{cases} \quad (2.17)$$

となる。ただし、 A, B, C, D, E は線形結合のための定数である。 Ψ および $d\Psi/dx$ は $x = \pm a$ で

連続であるので,

$$A \exp(ik_o a) = B \exp(ik_i a) + C \exp(-ik_i a) \quad (2.18)$$

$$\frac{k_o}{k_i} A \exp(ik_o a) = B \exp(ik_i a) - C \exp(-ik_i a) \quad (2.19)$$

および

$$D \exp(-ik_o a) + E \exp(ik_o a) = B \exp(-ik_i a) + C \exp(ik_i a) \quad (2.20)$$

$$D \exp(-ik_o a) - E \exp(ik_o a) = \frac{k_i}{k_o} [B \exp(-ik_i a) - C \exp(ik_i a)] \quad (2.21)$$

となる。式 (2.18) および式 (2.19) を B, C についてを解き, 同様に式 (2.20) および式 (2.21) を D, E についてを解くと,

$$B = \frac{A}{2} \left(1 + \frac{k_o}{k_i}\right) \exp[i(k_o - k_i)a] \quad (2.22)$$

$$C = \frac{A}{2} \left(1 - \frac{k_o}{k_i}\right) \exp[i(k_o + k_i)a] \quad (2.23)$$

$$D = \frac{A}{4} \exp(2ik_o a) \left[\left(1 + \frac{k_i}{k_o}\right) \left(1 + \frac{k_o}{k_i}\right) \exp(-2ik_i a) + \left(1 - \frac{k_i}{k_o}\right) \left(1 - \frac{k_o}{k_i}\right) \exp(2ik_i a) \right] \quad (2.24)$$

$$E = \frac{A}{4} \left[\left(1 - \frac{k_i}{k_o}\right) \left(1 + \frac{k_o}{k_i}\right) \exp(-2ik_i a) + \left(1 + \frac{k_i}{k_o}\right) \left(1 - \frac{k_o}{k_i}\right) \exp(2ik_i a) \right] \quad (2.25)$$

ここで, 透過率 T は, 井戸の両側, $x < -a$ での波動関数の進行波成分と $a < x$ での波動関数の進行波成分との比の二乗で表現できるので

$$T = \frac{|A|^2}{|D|^2} \quad (2.26)$$

$$= \left[\cos^2(2k_i a) + \frac{1}{4} \left(\frac{k_o}{k_i} + \frac{k_i}{k_o}\right)^2 \sin^2(2k_i a) \right]^{-1} \quad (2.27)$$

ここで, $\cos^2 x = 1 - \sin^2 x$ および $(k_o/k_i + k_i/k_o)^2 - 4 = (k_o/k_i - k_i/k_o)^2$ に留意すると, 次の

結果

$$T = \left[1 + \frac{1}{4} \left(\frac{k_o}{k_i} - \frac{k_i}{k_o} \right)^2 \sin^2(2k_i a) \right]^{-1} \quad (2.28)$$

を得る。式 (2.28) の結果から $k_o = k_i$ であれば $T = 1$ になる。 $k_o = k_i$ の場合は $V_0 = 0$ でなければならないので、ポテンシャル井戸が全く存在していない場合の自明な結果となり、ここでは無意味である。 $k_o \neq k_i$ であれば、透過率 T は 1 より小さくなり、反射が起こることを示している。しかし、 $k_o \neq k_i$ であつても $\sin^2(2k_i a) = 0$ を満たす場合、すなわち $k_i = N\pi/2a$ (N :整数) の場合は $T = 1$ となる。式 (2.14) から、 k_i の条件は

$$\hbar \frac{N\pi}{2a} = \sqrt{2m(E_c + V_0)} \quad (2.29)$$

と書き換えることができる。この結果は、大きさが $2a$ で深さ V_0 のポテンシャル井戸に対して、式 (2.29) を満たす E_c であれば全透過することを意味している。

次に、3次元の球対称井戸型ポテンシャルに対して衝突断面積を考える。この計算は「部分波の方法」を用いて実行されるが、導出過程は非常に煩雑であるので、導出の概要とその結果のみを簡単に説明する [8, 9]。

文献 [9] によれば、s 波 (角運動量が 0) だけに限った衝突の全断面積 S は

$$S = \frac{4\pi \sin^2 \delta_0}{k_o^2} \quad (2.30)$$

と表される。ここで δ_0 は散乱の前後の電子波の位相差、 k_o は井戸型ポテンシャルの外側での電子の波数である。電子のエネルギーを E_c とすれば、 $k_o^2 = 2mE_c/\hbar^2$ である。

この式 (2.30) の意味は球対称井戸のまわりにおいて、Schrödinger 方程式の解を考えることで理解できる。井戸型ポテンシャルが球対称であるので動径部分 r のみを取り扱えば良いため、深さ V_0 の井戸型ポテンシャル中での動径部分の Schrödinger 方程式は電子波動関数 Ψ とすると、

$$-\frac{d^2\Psi}{dr^2} = k_i^2\Psi \quad (2.31)$$

となる。ただし、 $k_i^2 = 2m(E_c + V_0)/\hbar^2$ である。

Ψ は原点で零になるはずだから、最も一般的に許容される解は、

$$\Psi = \Psi_i \sin(k_i r) \quad (2.32)$$

である。ここで Ψ_i は任意定数である。また、井戸の外側で、最も一般的な解は、

$$\Psi = \Psi_o \sin(k_o r + \delta_0) \quad (2.33)$$

となる。ただし、 $k_o^2 = 2mE_c/\hbar^2$ である。また、 Ψ_o は定数である。 δ_0 は散乱を受けたことによつて生じる位相差であり、式 (2.30) 中と同じものである。

Ψ_o と δ_0 は、 Ψ と $d\Psi/dr$ が $r = a$ で連続であることから求められる。したがって、

$$\Psi_i \sin(k_i a) = \Psi_o \sin(k_o a + \delta_0) \quad (2.34)$$

$$k_i \Psi_i \cos(k_i a) = k_o \Psi_o \cos(k_o a + \delta_0) \quad (2.35)$$

ここでは、式 (2.30) を理解するために δ_0 のみを解ければ良いので、式 (2.35) を式 (2.34) で割って

$$k_o \cot(k_o a + \delta_0) = k_i \cot(k_i a) \quad (2.36)$$

を得る。式 (2.36) から δ_0 について解くと

$$\tan \delta_0 = \frac{k_o \tan(k_i a) - k_i \tan(k_o a)}{k_i + k_o \tan(k_i a) \tan(k_o a)} \quad (2.37)$$

が得られる。

式 (2.30) から δ_0 が π の整数倍に等しいならば $S = 0$ となることが分かる。 δ_0 が π の整数倍に等しい場合、 $\tan \delta_0 = 0$ となるの式 (2.37) も 0 となる。つまり、 k_i および k_o が

$$k_o \tan(k_i a) - k_i \tan(k_o a) = 0 \quad (2.38)$$

すなわち

$$\frac{\tan(k_i a)}{\tan(k_o a)} = \frac{k_i}{k_o} \quad (2.39)$$

を満たす場合には、衝突断面積 S は 0 となる。 $k_i a, k_o a \ll 1$ であれば、 $\tan k_i a \cong k_i a, \tan k_o a \cong k_o a$ とでき、式 (2.39) を満たす。また、 k_i は近似的に $\sqrt{2mV_0}/\hbar$ で与えられる。つまり、 V_0 と a とが、式 (2.39) を満足するようなものであれば、衝突断面積は 0 になる。このようにポテンシャルが 0 でないのに衝突断面積が消失するという現象は、物質の波動的性質に特有のものである。これを半古典的に見ると、ポテンシャルのいろいろな部分が散乱波に及ぼす寄与が打ち消し合うように干渉して散乱されない波だけが残るようになっていると考えられる。ここでは議論を簡単にするため、箱型井戸ポテンシャルについての議論を行ったが、井戸ポテンシャルの深さと空間的な広がりを選択することにより、電子波動関数の δ_0 について、常に $n\pi$ という位相のずれを得ることは可能である。従って、例えば Bohr モデルのようにポテンシャルが曲線になるような井戸に対しても拡張できる。

2.1.3 1次元固体の Peierls 転移

この節では、1次元導体で生じる可能性のある金属-非金属転移、すなわち Peierls 転移について概要を説明する。

2.1.3.1 Peierls 転移

金属電子に波数 Q 角周波数 ω の弱い摂動を加えたときの電子系の応答を考える。物質中の金属電子の密度は一様ではなく、金属結晶の格子周期と同じ周期で空間的に変化する。

電子密度の空間変化、すなわち密度変調の振幅は格子の周期ポテンシャルが弱い場合には小さい。これは、例えばアルカリ金属などの「ほとんど自由な電子のモデル」が妥当と考えられる場合に該当する。強束縛電子のモデルで近似できる分子性物質、酸化物導体などでは電子密度の変調はアルカリ金属などに比べて相対的に大きいと考えられる。

ここからは、1次元金属の電子状態を理解するため1次元自由電子のみを考える。温度 T の1次元自由電子系に波数 Q の摂動ポテンシャルを加えると、その摂動ポテンシャルに対する電子密度の応答は $Q \rightarrow 2k_F$, $T \rightarrow 0$ とともに対数的に発散し、波数 $Q = 2k_F$ の電子密度の波が発生する。ここで、 k_F は1次元電子系の Fermi 波数である。このような1次元電子系の性質は Peierls 不安定性と呼ばれる [10]。自由電子ガスのモデルに格子系を導入することで、格子イオンの歪みが電子系に対する摂動ポテンシャル源となり、この場合も Peierls 不安定性が生じる [11, 12]。

周期的格子歪みによる Peierls 転移の様子を見るため、格子の中にある1次元電子系の性質を考える。簡単のために、格子イオン1個につき1個の伝導電子があると仮定し、1次元格子のイオン間距離を a とする。電子密度 n は $n = 1/a$ であるから、Fermi 波数 k_F は $k_F = 1/4 \cdot 2\pi/a = 1/4 \cdot a^*$ となる。ここで a^* は逆格子ベクトルであり、これは1次元電子系の Brillouin ゾーンの大きさとなる。次からの議論は、 $n < 2/a$ であるような電子密度に対して成り立つ。すなわちバンドが充填しておらず金属性が期待される任意の電子密度の場合である。

まず、静的でかつ周期的な格子歪みがある場合について考える。波数 Q , 振幅が u_Q である周期的格子歪み u は

$$u = u_Q \cos(Qx) \quad (2.40)$$

と書ける。この格子歪みは電子に対するポテンシャル V を生み出す。

$$\begin{aligned} V &= V_Q \cos(Qx) \\ &= gu_Q \cos(Qx) \end{aligned} \quad (2.41)$$

ここで g は電子-格子相互作用の強さを表している。電子系はこのポテンシャルに対して応答するため、電子の密度応答関数を χ_Q , 電子密度を ρ_Q とおくと $\rho_Q = -\chi_Q V_Q$ の密度波を生じることになる。この応答によって電子系はエネルギーを下げるはずであり、一方格子系は歪みエネルギーの増加 ∂U が起こる。 ∂U は

$$\partial U = \frac{1}{2} c \langle u \rangle^2 \quad (2.42)$$

となる。ただし, c は格子の剛性を表す。もし, 電子系のエネルギーの低下分の方が格子エネルギーの増加分よりも大きければ, 電子-格子系の全体のエネルギーが下がることになる。このことは, 格子歪み u_Q と電子密度の波 ρ_Q が自発的に発現し, 系が安定になることを意味している。この時のエネルギー状態は次の様に見積もられる。

波数 Q の周期ポテンシャルのもとで, 電子の波数 $k = Q/2$ の所に禁制帯が現れる。摂動計算の結果からエネルギーギャップの大きさ E_g は $E_g = 2|V_Q| = 2g|u_Q| = 2\Delta$ と見積もられる。電子状態 $k = \pm Q/2$ の縮退が解けて, 高エネルギー側のバンドは高エネルギー側にずれ, 低エネルギー側のものは低エネルギー側にずれる。 $Q = 2k_F$ でかつ $T = 0$ のときは, 禁制帯より下のエネルギー状態は充満し, 上のエネルギー状態は完全に空になる。エネルギーの下がったバンドが充満することになるので, 禁制帯が出現することによって電子系のエネルギーは下がる。このエネルギーの低下は次のように見積もられる。周期ポテンシャルによって摂動を受けた電子エネルギーは

$$E_k^\pm = \frac{1}{2} \left\{ (E_k^0 + E_{k+Q}^0) \pm \sqrt{(E_k^0 - E_{k+Q}^0)^2 + 4|V_Q|^2} \right\} \quad (2.43)$$

と計算できる。ここで, E_k^0 と E_{k+Q}^0 は摂動を受ける前のエネルギーであり, \pm の符号はそれぞれ禁制帯の上の状態と下の状態を表す。この周期ポテンシャルの摂動による電子エネルギーの変化は

$$\partial K = \sum_k E_k^\pm f(E_k^\pm) - \sum_k E_k^0 f(E_k^0) \quad (2.44)$$

である。極低温においては, 禁制帯の上の状態に熱励起された電子を無視してよいので, エネルギーが Fermi 準位以下の電子だけを考えればよい。つまり, E_k^+ の項は無視してよい。ここで計算を簡単にするために, 電子のエネルギーは Fermi 準位を基準としてそこから下に向かうエネルギー ϵ で表すことにする。また, Fermi 準位の近傍において式 (2.44) の右辺第1項と第2項が有意差を持つので, エネルギー E における状態密度関数を $D(E)$ とおき, 分散関係を $E_k^0 \cong \hbar v_F(k - k_F)$

と線形近似すると

$$\partial K = D(E_F) \int_0^{E_F} (\epsilon - \sqrt{\epsilon + \Delta^2}) \partial \epsilon \quad (2.45)$$

の結果が得られる。この積分を計算すると、

$$\partial K = \frac{D(E_F)}{2} \left[E_F^2 - \left\{ E_F \sqrt{E_F^2 + \Delta^2} + \Delta^2 \log \frac{E_F + \sqrt{E_F^2 + \Delta^2}}{\Delta} \right\} \right] \quad (2.46)$$

となる。禁制帯の幅 $E_g = 2\Delta$ が十分小さいと仮定し、 $\Delta \ll E_F$ の近似で展開すると

$$\partial K = \frac{D(E_F)}{2} \left\{ -\frac{\Delta^2}{2} - \Delta^2 \log \frac{2E_F}{\Delta} + O\left(\frac{\Delta}{E_F}\right) \right\} \quad (2.47)$$

が得られる。ここで O は Landau の O -記法である。従って、

$$\partial K + \partial U = D(E_F) \left\{ -\frac{\Delta^2}{2} - \Delta^2 \log \frac{2E_F}{\Delta} + \frac{c}{2g^2 D(E_F)} \Delta^2 \right\} \quad (2.48)$$

と書ける。この全体系のエネルギーの変化はゼロでない有限の Δ で極小値をもつ。つまり、電子の Fermi 準位のところに有限の禁制帯が現れることにより、電子-格子系は金属から絶縁体もしくは真性半導体へと転移することとなる。この機構による金属-絶縁体相転移は Peierls 転移と呼ばれ、このとき格子に現れる波数 $2k_F$ の周期歪みは Peierls 歪みと呼ばれる。

古典的な描像では、Peierls 転移が起こった状態は、新たに生じた格子歪みの 1 周期のなかにちょうど 2 つの電子が含まれるので、新たな単位格子が 2 つの電子を含むことになる。2 つの電子は、この単位胞中の最低エネルギーの状態を占有する。Pauli の排他律のため、電子が隣の単位胞への移動を禁じられる。このため系に電気伝導は生じずに絶縁体となる。有限の活性化エネルギーが与えられた場合、電子は隣の単位胞のエネルギーの高い状態に入ることができる。

2.1.4 2次元固体の量子伝導

この節では、2次元構造のグラフェンにおける低温での量子伝導および2次元超伝導体の臨界温度上昇の可能性について概要を説明する。

2.1.4.1 グラフェンの量子伝導

ここでは低温におけるグラフェンの量子伝導の理解のために, K.Ziegler による久保公式を用いた直線応答に基づく理論計算の概要を説明する [13]。

六角格子の純粋なグラフェン系において, 温度 T の逆数 $\beta_T = 1/k_B T$ でのハミルトニアンを H , 周波数を ω , 時刻 t , Dirac 定数 \hbar , 電気素量 q , 虚数単位 i とすると, 久保の公式から電気伝導率テンソル $\sigma_{\mu\nu}$ は次のように記述できる [14]。

$$\frac{q}{i\hbar} \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{-\infty}^0 \exp[(i\omega + \alpha)t] \text{Tr}([\exp(-\beta_T H), r_\mu] \exp(-iHt) j_\nu \exp(iHt)) dt \quad (2.49)$$

ここで, r_μ はキャリアの μ 方方向の位置ベクトルである。電流の演算子はハミルトニアンの交換子 $j_\nu = -iq[H, r_\nu]$ によって与えられる。

波数 k の単一粒子エネルギーの固有状態 $|k\rangle$ での相互作用していないフェルミオン, すなわち, $H|k\rangle = \epsilon_k|k\rangle$ においては, 表現は簡単ではあるが冗長な計算式

$$\sigma_{\mu\nu} = -i \frac{q^2}{\hbar} \sum_{k_1, k_2} \langle k_1 | [H, r_\mu] | k_2 \rangle \langle k_2 | r_\nu | k_1 \rangle \times \frac{f_\beta(\epsilon_{k_2}) - f_\beta(\epsilon_{k_1})}{\epsilon_{k_2} - \epsilon_{k_1} + \omega - i\alpha} \quad (2.50)$$

を導く。ここで, $f_\beta(\epsilon) = 1/(1 + e^{-\beta_T \epsilon})$ は Fermi 関数, k_1 および k_2 は状態 1 および状態 2 の波数である。式 (2.50) について恒等式 $\langle k_2 | [H, r_\nu] | k_1 \rangle = (\epsilon_{k_2} - \epsilon_{k_1}) \langle k_2 | r_\nu | k_1 \rangle$ と Dirac のデルタ関数 $\pi\delta(\epsilon_k - \epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \eta / [(\epsilon_k - \epsilon)^2 + \eta^2]$ を用いると, 電気伝導率を二つのエネルギー ϵ, ϵ' に関する二重積分として表現できるようになる。すなわち,

$$\begin{aligned} \sigma_{\mu\nu} &= i \frac{q^2}{\hbar} \iint \text{Tr} \{ [H, r_\mu] \delta(H - \epsilon') [H, r_\nu] \delta(H - \epsilon) \} \\ &\quad \times \frac{1}{\epsilon - \epsilon' + \omega - i\alpha} \frac{f_\beta(\epsilon') - f_\beta(\epsilon)}{\epsilon - \epsilon'} d\epsilon d\epsilon' \end{aligned} \quad (2.51)$$

Green 関数 $G(z) = (H - z)^{-1}$ に関して Dirac のデルタ関数で記述することによって別の表現が得られる。Green 関数の恒等式を使うと

$$G(z) [H, r_\mu] G(z') = r_\mu G(z') - G(z) r_\mu + G(z) r_\mu (z - z') G(z')$$

であるので、電気伝導率テンソルの対角要素は

$$\begin{aligned} \sigma_{\mu\mu} = & i \frac{q^2}{\hbar} \frac{1}{8\pi^2} \lim_{\eta_1, \eta_2 \rightarrow 0} \iint \sum_{r, r'} (r_\mu - r'_\mu)^2 \times \sum_{s_1, s_2 = \pm 1} s_1 s_2 [\epsilon' - \epsilon + i(s_1 \eta_1 - s_2 \eta_2)] \\ & \times \text{Tr}_n [G_{r r'}(\epsilon' + i s_1 \eta_1) G_{r' r}(\epsilon + i s_2 \eta_2)] \times \frac{f_\beta(\epsilon') - f_\beta(\epsilon)}{\epsilon - \epsilon' + \omega - i\alpha} d\epsilon d\epsilon' \end{aligned} \quad (2.52)$$

と書ける。ここで、 Tr_n は自由度 n についてのトレースである。例えば、2次元 Dirac フェルミオンのスピノル表示に対しては $n = 2$ となる。

特殊な場合においてはハミルトニアンに副格子の表現を含める [15, 16]。グラフェンにおいては

$$H = \sigma_1 h_1 + \sigma_2 h_2 \quad (2.53)$$

である。ここで $\sigma_j (j = 1, 2, 3)$ は Pauli 行列である。波数ベクトル $\mathbf{k} = (k_1, k_2)$ での Fourier 表現において純粋な系における Pauli 行列の係数は

$$h_1 = -t \sum_{j=1}^3 \cos(\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{k}), \quad h_2 = -t \sum_{j=1}^3 \sin(\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{k})$$

となる。ここで、 $\mathbf{a}_1 = (-\sqrt{3}/2, 1/2)$, $\mathbf{a}_2 = (0, -1)$, $\mathbf{a}_3 = (\sqrt{3}/2, 1/2)$ は蜂の巣 (六角) 格子の格子ベクトルである。 H は $e_k = \sqrt{h_1^2 + h_2^2}$ とおけば $H = \text{diag}(e_k, -e_k)$ として対角化される。電流の演算子は Fourier 変換の下で $-iq[H, r_\mu] \rightarrow q\partial H/\partial k_\mu$ として変換される。二つのノードに一致する $\mathbf{k} = (\pm 4\pi/3\sqrt{3}, 0)$, $(2\pi/3\sqrt{3}, \pm 2\pi/3)$, $(-2\pi/3\sqrt{3}, \pm 2\pi/3)$ の6点があり、そこでは e_k は消失する。交換子は H の対角表示の中であって

$$[H, r_\mu]_{12} [H, r_\mu]_{21} = \frac{1}{e_k^2} \left(h_2 \frac{\partial h_1}{\partial k_\mu} - h_1 \frac{\partial h_2}{\partial k_\mu} \right)^2 \quad (2.54)$$

である。全てのノードにおいてこの値は $9/4$ である。全てのノードにおける2次元 k の積分は、 $d^2k = J dh_1 dh_2$ とした時の h_1 と h_2 に関する積分によって表現され、ヤコビアンは全てのノード

ドで $J = 4/9$ である。それゆえ、ノードの周りでの角度積分の後、積分は

$$J(2\pi/3)e_k de_k = (8\pi/27)e_k de_k \quad (0 \leq e_k \leq \lambda)$$

で与えられる。これは、式 (2.51) の電気伝導率を代入することが可能である。全てのノードでの和をとった後、低温 ($\beta_T \sim \infty$) での電気伝導率 $\sigma_{\mu\mu}$ は

$$-i \frac{q^2}{h} \frac{12}{27} \int_0^\lambda \left\{ \frac{[H, r_\mu]_{12} [H, r_\nu]_{21}}{2e_k + \omega - i\alpha} + \frac{[H, r_\mu]_{21} [H, r_\nu]_{12}}{-2e_k + \omega - i\alpha} \right\} de_k$$

となる。式 (2.54) から交換子を代入して、

$$\text{Re}(\sigma_{22}) = \frac{q^2}{h} \int_0^\lambda \pi \delta(2e_k - \omega) de_k = \frac{\pi q^2}{2h} \quad (2.55)$$

を得る。式 (2.55) の因子 2 は準粒子のスピン 1/2 の縮退から来ている。この K.Ziegler の計算では低温においても有限の電気伝導率 $\sigma_{xx}^{min} = \pi q^2/h$ を与える。他の実験からもこのオーダーの最小電気伝導率が示されており、また他の理論計算でもこのオーダーの計算結果が示されている [17, 18]。

2.1.4.2 2次元での超伝導

ここでは、Ginzburg–Landau 理論 (GL 理論) による超伝導現象の理解について概略を述べ、低次元の場合の特徴について簡単に記述する [19]。GL 理論によれば、超伝導の秩序状態は、ある秩序パラメータ Ψ で表現できるとする。超伝導状態の単位体積当たりの自由エネルギー E_{fs} はこの秩序パラメータで記述できるとし、また、転移の近傍では $|\Psi|$ が小さいと見なせるとする。また、外部磁場もゼロとして Ψ の空間変化も小さいとすると

$$E_{fs} = E_{fn0} + \alpha |\Psi|^2 + \frac{1}{2} \beta |\Psi|^4 \quad (2.56)$$

書き直して

$$E_{fs} - E_{fn0} = \alpha |\Psi|^2 + \frac{1}{2} \beta |\Psi|^4 \quad (2.57)$$

となる。ただし、 α, β は展開係数であり、 E_{fn0} は常伝導状態の自由エネルギー密度である。 Ψ について変分し、 $E_{fs} - E_{fn0}$ が最小となる条件を求めると、

$$\frac{\partial}{\partial |\Psi|} (E_{fs} - E_{fn0}) = 2\alpha |\Psi| + 2\beta |\Psi|^3 \quad (2.58)$$

これより、

$$|\Psi| = 0 \quad (2.59)$$

$$|\Psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \quad (2.60)$$

を得る。転移温度 T_c 以上で $|\Psi| = 0$ (秩序なし)、 T_c 以下でゼロでない $|\Psi|$ が存在する (秩序あり) には、係数 α, β が

$$\alpha(T) = \alpha' \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right), \quad \alpha' > 0 \quad (2.61)$$

$$\beta > 0 \quad (2.62)$$

の条件を満たさなければならない。ここで α' は $\alpha' > 0$ を満たす係数である。

平均場の近似において、Ginzburg–Landau の自由エネルギー F が極小となる秩序パラメータ Ψ の状態が実現していると考えられる。しかしながら、有限温度 T では、極小値 E から ΔE だけ高い状態も $\exp(-\Delta E/k_B T)$ の確率で実現している。このことは熱的なゆらぎを示している。

簡単のため、体積 V の超伝導微粒子を考えて、微粒子の内部では $\Psi = \text{一定}$ とする。 $T > T_c$ では超伝導状態と常伝導状態の自由エネルギー密度の差式 (2.57) が極小となるのは $|\Psi| = 0$ の時であるが、熱的ゆらぎ $\Delta E = (E_{fs} - E_{fn0})V \propto k_B T$ の状態を許せば、有限の $|\Psi|^2$ が得られる。すなわち、

$$\alpha |\Psi|^2 + \frac{1}{2} \beta |\Psi|^4 \propto \frac{k_B T}{V} \quad (2.63)$$

である。 T_c のごく近傍を除いて $|\Psi|^4$ の項を無視できるから、

$$|\Psi|^2 \propto \frac{k_B T}{V\alpha} = \frac{k_B T T_c}{\alpha' (T - T_c) V} \quad (2.64)$$

となる。 T が T_c 以上でも、 $|\Psi| \neq 0$ の状態が存在し、超伝導状態が T_c 以上でも熱的ゆらぎの結果として生じていることになる。超伝導の発現機構によっても異なるが、次元の観点だけでいえば超伝導材料を低次元化すると T_c が上昇する可能性がある。

2.2 低次元固体材料の実例

低次元固体とみなせる材料の具体例を次元ごとにまとめ、それら材料の諸特性についても触れていく。

ここでは、本研究で入手できた固体材料 Si(Sb), 4H-SiC(N), 6H-Si(N), 多層カーボンナノチューブ (MWCNT), グラフェン, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超伝導体を低次元固体として分類し、それらの物性について整理して述べる。

まず、固体結晶に不純物を含む Si(Sb), 4H-SiC(N), 6H-Si(N) は、不純物の周囲に荷電キャリアが偏在し、Bohr 半径がそれぞれ 1.9nm, 1.8nm, 2.6nm と見積られるため、これらの材料中の不純物は 0 次元の量子ドットとみなせる。

また MWCNT はチューブの方向には電子が移動しやすいが、CNT 間あるいは MWCNT 中の層間では電子が移動しにくい。MWCNT のチューブ内径は 5nm 程度であり、チューブ長は $1\mu\text{m}$ 程度であるので、CNT は 1 次元の量子細線とみなせる。

グラフェンはシート内で電子移動が可能であり、5 層グラフェンでも膜厚が 1.7nm 程度となるので 2 次元系とみなせる。また、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の高温超伝導機構はペロブスカイト構造の CuO_2 面で生じるとされているが、電界の侵入長が 1nm 程度であるため、キャリア伝導の立場からはこれも 2 次元系とみなせる。

次から、ここで挙げた各材料についての既知の物性をまとめる。

2.2.1 0次元

本研究では特に低温においてキャリアが局在しているものを0次元的(点)な試料(量子ドット)として扱う。このような材料として、不純物をドーピングした半導体が挙げられる。本研究では、これまでよく研究されてきたSiおよび今後の実用的研究の進展が期待されるSiCを測定試料として選んだ。ここでは、これらの材料の諸特性について概観する。

2.2.1.1 Si

ここでは、元素半導体であるSiについて簡単にまとめる。Siは最初期からの半導体材料として研究され、またそれを材料とする半導体デバイスが開発されてきた。すでに半世紀以上に渡りGeと共にSi結晶の精製やそれを材料とするデバイス作製の技術が十分に成熟しており、現在でも半導体デバイスの最も重要な材料として使用されている。このような元素半導体Siの物性について、表2.1に示す[20–26]。

また半導体デバイスを作製する上では、不純物のドーピングが必須である。SiやGeへの不純物ドーピングについてはこれまでもよく研究されてきている[27, 28]。表2.2にSiにドーピングされる代表的な不純物とその不純物準位を示す[29–40]。

近年でも中性ドナー間の光学遷移に基づく遠赤外LASER発振の半導体材料としてSi(P)の研究がなされている[41, 42]。

不純物半導体は量子ドットを用いた量子コンピュータなどへの応用が期待されており、Siでの不純物の制御とそのため不純物状態の測定について技術を確立することは重要である[43, 44]。特に量子コンピュータデバイスの開発の為に、結晶中の不純物の状態を擾乱すること無く評価できる非接触・非破壊的の測定技術が求められる。

2.2.1.2 SiC

省エネや新エネルギー開発の機運が高まっているなか、パワー半導体が効率的に電気エネルギーを制御できることから、SiCやGaNなどのワイドギャップ半導体が注目されている。これらのパワー半導体材料を用いたデバイスはSiデバイスよりも高温・ハイパワー・高周波数・耐

表 2.1: Si の主な性質

元素半導体	Si
原子量	28.1
融点	1414°C
禁制帯幅 (室温)	1.12eV
比誘電率	11.7
移動度 (電子)(室温)	0.140m ² /Vs
移動度 (正孔)(室温)	0.045m ² /Vs
結晶構造	ダイヤモンド構造

表 2.2: Si における不純物のイオン化エネルギー

Si の不純物		イオン化エネルギー
ドナー	P	45meV
	As	54meV
	Sb	43meV
アクセプタ	B	45meV
	Al	72meV
	Ga	74meV
	In	157meV

放射線などの条件下で動作することが期待されている。SiC は半導体材料として使用される以前から研磨剤などで用いられてきた。1980 年代以降の結晶成長技術の向上を受けて半導体材料として使われるようになった。しかし、SiC 結晶の不完全性、不純物の大きな活性化エネルギー、表面および界面欠陥の特性などによって、デバイスとしての実用化にはまだ多くの課題が残されている。

SiC は Si と C 原子層の重なりによって構成され、その重なり方の違いから 200 種類以上の結晶多形が存在する。そのうち、実用化されたのは六方晶 4H, 6H 及び立方晶 3C である。4H および 6H の結晶では Si 原子と C 原子がそれぞれの副格子を形成し、六方晶と立方晶の二種類のサイトを占めている。従って、4H および 6H の結晶では、ドナーやアクセプター原子は、Si 原子の六方晶サイト (Si-h) と立方晶サイト (Si-k) 或は C 原子の六方晶サイト (C-h) と立方晶サイト (C-k) のいずれかに入ることになる。結晶多形によっては複数の不純物サイトが存在する。従って、これらのサイトにある不純物の活性化エネルギーも複数存在することが想像できる。表 2.3 に不純物原子の非等価サイトの種類及びその数を示している [45]。非等価サイトの数は結晶構造によって異なる。

表 2.3: SiC 結晶の非等価サイトとその数

結晶タイプ	サイトの種類	サイト数 (Si もしくは C)	重なり方	重なるの周期
2H	h	1	AB	2
3C	k	1	ABC	3
4H	h,k	2	ABAC	4
6H	h,k1,k2	3	ABCACB	6
15R	h1,k1,k2,h2,k3	5	ABCACBCABACBCB	15

表 2.4: SiC(N) の活性化エネルギー

結晶タイプ	サイト	活性化エネルギー
3C	k	54.2meV
4H	h	61.4meV
	k	125.5meV
6H	h	100meV
	k1	155meV
	k2	155meV

表 2.5: SiC(Al) の活性化エネルギー

結晶タイプ	サイト	活性化エネルギー
3C	k	10meV
4H	h	74meV
	k	114meV
6H	h	200meV
	k1	250meV
	k2	250meV

各サイトに V 族と III 族の原子が入ると、ドナーとアクセプターを形成することができる。代表的なドナー及びアクセプターは窒素とアルミニウムであり、それらの活性化エネルギーをそれぞれ表 2.4 と表 2.5 に示す [46–49]。室温でのフォノンの持つエネルギーは 25meV に相当することから、SiC 結晶中不純物の完全活性化は難しいことが窺える。SiC 結晶中の不純物の活性化は完全には起こらず、特にハイドープの場合には特にこのことに十分に注意しなければならない。SiC 結晶では不純物拡散定数が小さいため、デバイス作製においては不純物の導入方法としてイオン注入法が利用されており、イオン注入は SiC デバイス作製上の重要なプロセスとなっている。

不純物の活性化及び荷電キャリア移動度の向上などを考慮し、高温注入や注入後のアニール処理などによって高品質ドーピングが実現されている。しかし、不純物濃度が 10^{18}cm^{-3} を超える段階で活性化率が急激に減少するとの報告がなされている [50]。従って、電極材料からのキャリア注入の影響を取り除き、SiC 結晶の電気特性を非接触・非破壊的に評価することは、デバイス作製のプロセスにおいて重要な意味をもつことが分かる。

2.2.2 1次元

キャリアの運動可能な方向が1次元的(線), すなわち量子細線の試料としてカーボンナノチューブを取り上げる。

2.2.2.1 カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブ(Carbon Nano-Tube; CNT)は, 炭素原子の六員環シートが円筒状になった物質である。単層のものを単層カーボンナノチューブ(SWCNT), 多層のものを多層カーボンナノチューブ(MWCNT)と呼んでいる。

CNTは, 1991年に飯島澄男によりフラーレン作製中にアーク放電した炭素電極の陰極の堆積物の中から発見された。飯島はTEM(透過電子顕微鏡)による観察と電子線回折像からナノチューブ構造を正確に解明した[4]。その後, 遠藤守信により化学的気相成長(CVD)によるCNTの大量生産技術が開発された[51]。

CNTは, アーク放電やCVD以外にもレーザーアブレーションにより作製可能である。

CNTの物理的特性については応用範囲が多岐にわたる。その中でも電気的特性については次世代エレクトロニクスへの応用可能性があり大変興味深い[52–56]。

理論的には, SWCNTが金属的になるか, 非金属的になるかは, その直径とカイラル性に依存している[57, 58]。

また, SWCNTを束にしたロープおよびロープがもつれてできた3次元的試料であるSWCNTのマットの電気抵抗に対して報告された実験データは, 温度 $T = T^*$ ($\sim 200\text{K}$)で金属-非金属転移を示した[59]。 $T > T^*$ に対してSWCNTの抵抗率は金属的振る舞いに特有のポジティブな温度依存を示すが, $T < T^*$ については負温度依存, つまり非金属的な振る舞いを示す。非金属振る舞いの理由は, 構造的欠陥, 取り込まれた不純物, 二次元的な弱い局在, Kondo effectとされた[60–63]。

いくつかのグループはMWCNTの電気特性も報告している。MWCNTの伝導率は0.02Kから300Kの温度範囲で, 測定方法やMWCNT試料の作製状況に依存して正または負の温度依存を示す[62, 64]。MWCNTの金属-非金属転移についてはこれまでに報告が無い[64]。

CNTの産業への応用としてはリチウム電池の負極材料への応用などが挙げられる[65, 66]。

2.2.3 2次元

キャリア運動可能な方向が2次元的(平面)な試料を考える。ここでは、2次元のシート状構造を持つグラフェン(graphene)と表面超伝導が期待される $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ を取り上げる。

2.2.3.1 グラフェン

グラフェン(graphene)は2004年に発見され、その6年後の2010年には発見者のManchester大学のAndre GeimとKonstantin NovoselovにNobel物理学賞が与えられた。H.P.Boehmらは1962年にすでに単層炭素箔についての記述をしており、またグラフェンの名称はH.P.Boehmが名づけたとされる[67, 68]。

グラフェンの物理特性については多くの研究がなされており、グラフェンの電気特性、電子移動度、光学特性、熱特性、力学特性などについての優れた興味深い性質が発見されており世界的にも注目されている。

グラフェンは炭素の同素体であって、炭素原子の sp^2 結合によって形成された蜂の巣状の六角形の2次元格子で構成されており、炭素原子1個分の厚さの層状の物質である[69]。グラフェンにおける炭素原子間の結合距離はおよそ0.142nmである[70]。グラフェンシートを層間距離0.335nmで多数積層したものがグラファイトとなる[71]。グラフェンを構成要素とする炭素同素体にはグラファイトの他にもカーボンナノチューブやフラーレンなどがある。

グラフェンは半金属もしくはバンドギャップがゼロの半導体として振る舞う。グラフェンの電子的性質は、構造が2次元的事であることに由来する。2次元的事六角形のBrillouinゾーンにおける6個の頂点付近で、低エネルギーでの $E-k$ 分散関係が直線的になることがP.R.Wallaceにより示された[72]。これよりグラフェン中の電子または正孔の有効質量がゼロになることが導かれた[73]。また、低エネルギーでの分散関係が直線的になることから、6つの頂点付近での荷電キャリアは、スピン1/2の粒子についてのDirac方程式で記述される相対論的事粒子のように振舞う[15, 74]。グラフェン中の荷電キャリアはDiracフェルミオン、あるいはグラフィノス(graphinos)と呼ばれることがある[75]。また、Brillouinゾーンにおける6個の頂点は、Diracポイントと呼ばれる[15]。なお、フェルミ速度 v_F は、 10^6m/s 程度である。

グラフェンの電子移動度は、輸送測定の結果から室温で $1.5\text{m}^2/\text{Vs}$ を超えることが分っており、これは Si の移動度の約 10 倍の大きさである。さらにコンダクタンスの測定結果が対称であることから、電子と正孔の移動度はほとんど差がないことが示された [73]。10K–100K の範囲で荷電キャリアの移動度は温度依存性がなく、散乱のメカニズムは欠陥によるものが支配的であることを示唆している [17, 76, 77]。

室温条件下での音響フォノンによる散乱によって、キャリア密度 10^{12}cm^{-2} の場合のグラフェンの電子移動度の最高値は、 $20\text{m}^2/\text{Vs}$ に制限される [77, 78]。この場合の対応するグラフェンシートの抵抗率は $10^{-6}\Omega\text{cm}$ であり、これまで室温では抵抗が最も低い材料とされた銀の抵抗率 $1.59 \times 10^{-6}\Omega\text{cm}$ よりも低い [77]。

SiO_2 基板上のグラフェンでは、室温ではグラフェン自体のフォノンよりも SiO_2 基板の光学フォノンによる電子散乱がより大きく影響することにより、電子移動度は $4\text{m}^2/\text{Vs}$ に制限される [77]。

不純物がグラフェンのキャリア移動度に及ぼす影響も検証されている [79, 80]。様々なドナーおよびアクセプターをグラフェンにドーピングした後に真空中で緩やかに加熱することにより、グラフェンをドーピング前の状態に戻せることが明らかとなった [80]。また、不純物濃度が 10^{12}cm^{-2} を超えても荷電キャリアに大きな変化はなかったとの報告がある [80]。超高真空・低温でカリウムをドーピングしたグラフェンでは、カリウムイオンが荷電不純物として予想されたとおりの挙動を示し、電子移動度が $1/20$ まで低下することが分った [79, 81]。グラフェンを加熱してカリウムを除去することにより電子移動度は元に戻ることも示された。

グラフェンの 2 次元的な特性によってグラフェン中で分数電荷（低次元系において準粒子の見かけの電荷が単量子よりも小さくなる状態）が生じると考えられることから、グラフェンを材料としてエニオン (anyon) を用いたトポロジカル量子コンピュータを作製できると考えられている [82–84]。

グラフェンは電子的特性以外にも光学的特性、熱特性、力学特性、分数量子ホール効果など多方面において興味深い特性を持っており、精力的に研究されている [17, 69, 85–96]。

2.2.3.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

C.W.Chu らにより 1987 年にイットリウム系銅酸化物系超伝導体 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) が 90 K 以上の転移温度を示すことが報告された [97]。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ は転移温度が液体窒素温度 77K を越えた初めての物質である。この報告を契機に高温超伝導の研究が盛んに行われ、1993 年には水銀系銅酸化物において転移温度 135 K が報告された [98]。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の結晶構造はペロブスカイト構造と呼ばれる層状の構造であり、 CuO_2 電導層とカチオンブロック層が交互に重なった構造をしている。

高温超伝導機構は BCS 理論によるフォノン媒介による Cooper 対形成機構とは異なり、高温超伝導体中の CuO_2 の 2 次元電子系のスピン揺らぎを媒介とする Cooper 対形成機構で理解できるとされている [99–102]。従って、この場合の荷電キャリア伝導は CuO_2 面内の 2 次元的な荷電キャリア運動によるものと考えられる。

一方、高温超伝導機構とは無関係に、Saint James と de Gennes は、50 年以上前に表面での超伝導 (Surface Super Conductivity; SSC) の存在を最初に予測した [103]。 $\xi(T)$ を温度 T でのコヒーレンス長とすると、SSC は $\xi(T)$ よりわずかに大きい厚みの薄い表面境界層で生じることが知られている [104–106]。

たとえば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶の $\xi(0)$ はおよそ 1.5nm であるので、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ での SSC はその表面から数原子層だけで起こることになる。

その表面と直角をなす磁場中に置かれた第 II 種超伝導体では、超伝導について 3 つの領域の存在を考えることができる。 H_{c1} 以下では純粋な超伝導状態、 H_{c1} から H_{c2} の間では混成の状態、そして、 H_{c2} から H_{c3} の間での SSC 状態である。 H_{c1} 、 H_{c2} 、 H_{c3} はそれぞれ T_{c1} 、 T_{c2} 、 T_{c3} の 3 つの温度で表す。

無限に大きな境界のサンプルにおいて、SSC は第 3 の臨界場 $H_{c3} = 1.69H_{c2} = 2.392\kappa H_{c1}$ までのこる。ここで、 κ は Ginzburg–Landau パラメータである。Meissner 効果に基づくと、磁場のない場合の T_{c3} は磁場中での T_{c3} よりも大きくなる。現在のところ、磁場に対して垂直方向での温度依存の測定によって SSC は観測されている [107–114]。

表面近傍で生じる SSC 現象においても、Cooper 対を成している荷電キャリアの伝導は表面近傍に限られるため、荷電キャリアは 2 次元的な運動をするものと考えられる。

参考文献

- [1] R. Tsu and L. Esaki, *Applied Physics Letters*, Vol. 22, No. 11, pp. 562–564, 1973
- [2] R. Kubo, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 17, No. 6, pp. 975–986, 1962
- [3] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O’Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley, *Nature*, Vol. 318, No. 6042, pp. 162–163, 1985
- [4] S. Iijima, *Nature*, Vol. 354, No. 6348, pp. 56–58, Nov 1991
- [5] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov, *Science*, Vol. 306, No. 5696, pp. 666–669, 2004
- [6] N.B.D. phil., *Philosophical Magazine Series 6*, Vol. 26, No. 151, pp. 1–25, 1913
- [7] C. Ramsauer, *Annalen der Physik*, Vol. 350, No. 24, pp. 1121–1159, 1914
- [8] H. Faxén and J. Holtsmark, Vol. 45, pp. 307–324, 1927
- [9] T.Y. Wu and T. Ohmura, *Quantum Theory of Scattering*, Dover Publications; Dover, 2011
- [10] R.E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford: Clarendon Press, 1955
- [11] T.E. Phillips, T.J. Kistenmacher, J.P. Ferraris, and D.O. Cowan, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pp. 471–472, 1973
- [12] T.J. Kistenmacher, T.E. Phillips, and D.O. Cowan, *Acta Crystallographica Section B*, Vol. 30, No. 3, pp. 763–768, Mar 1974
- [13] K. Ziegler, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 97, p. 266802, Dec 2006
- [14] O. Madelung, *Introduction to Solid-State Theory*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1978
- [15] G.W. Semenoff, *Physical Review Letters*, Vol. 53, pp. 2449–2452, Dec 1984
- [16] F.D.M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 61, pp. 2015–2018, Oct 1988
- [17] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, and A.A. Firsov, *Nature*, Vol. 438, No. 7065, pp. 197–200, Nov 2005
- [18] Katsnelson, M. I., *Eur. Phys. J. B*, Vol. 52, No. 2, pp. 151–153, 2006

- [19] V.L. Ginzburg and L.D. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, Vol. 20, pp. 1064–1082, 1950
- [20] C. Canali, C. Jacoboni, F. Nava, G. Ottaviani, and A. Alberigi-Quaranta, *Physical Review B*, Vol. 12, pp. 2265–2284, Sep 1975
- [21] P. Norton, T. Braggins, and H. Levinstein, *Physical Review B*, Vol. 8, pp. 5632–5653, Dec 1973
- [22] F.J. Morin and J.P. Maita, *Physical Review*, Vol. 96, pp. 28–35, Oct 1954
- [23] G. Ottaviani, L. Reggiani, C. Canali, F. Nava, and A. Alberigi-Quaranta, *Physical Review B*, Vol. 12, pp. 3318–3329, Oct 1975
- [24] R.A. Logan and A.J. Peters, *Journal of Applied Physics*, Vol. 31, No. 1, pp. 122–124, 1960
- [25] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*, CRC Press, Jun 2005
- [26] M.E. Wieser and T.B. Coplen, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 83, No. 2, pp. 359–396, 12 2010
- [27] J.H. Reuszer and P. Fisher, *Physical Review*, Vol. 135, pp. A1125–A1132, Aug 1964
- [28] R.L. Aggarwal and A.K. Ramdas, *Physical Review*, Vol. 140, pp. A1246–A1253, Nov 1965
- [29] C. Jacoboni, C. Canali, G. Ottaviani, and A.A. Quaranta, *Solid-State Electronics*, Vol. 20, No. 2, pp. 77 – 89, 1977
- [30] H. Hara and Y. Nishi, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 21, No. 6, pp. 1222–1222, 1966
- [31] G.E. Jellison and F.A. Modine, *Applied Physics Letters*, Vol. 41, No. 2, pp. 180–182, 1982
- [32] I.G. Kirnas, P.M. Kurilo, P.G. Litovchenko, V.S. Lutsyak, and V.M. Nitsovich, *Physica Status Solidi (a)*, Vol. 23, No. 2, pp. K123–K127, 1974
- [33] J. Lin, S. Li, L. Linares, and K. Teng, *Solid-State Electronics*, Vol. 24, No. 9, pp. 827 – 833, 1981
- [34] G. Macfarlane, T. McLean, J. Quarrington, and V. Roberts, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 8, pp. 388 – 392, 1959
- [35] W. Maes, K.D. Meyer, and R.V. Overstraeten, *Solid-State Electronics*, Vol. 33, No. 6, pp. 705 – 718, 1990

- [36] H.R. Philipp and E.A. Taft, *Physical Review*, Vol. 120, pp. 37–38, Oct 1960
- [37] D. Schroder, R. Thomas, and J. Swartz, *Electron Devices, IEEE Transactions on*, Vol. 25, No. 2, pp. 254–261, Feb 1978
- [38] W. Spitzer and H.Y. Fan, *Physical Review*, Vol. 108, pp. 268–271, Oct 1957
- [39] R. Tubino, L. Piseri, and G. Zerbi, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 56, No. 3, pp. 1022–1039, 1972
- [40] R.J.V. Overstraeten and R.P. Mertens, *Solid-State Electronics*, Vol. 30, No. 11, pp. 1077 – 1087, 1987
- [41] S.G. Pavlov, R.K. Zhukavin, E.E. Orlova, V.N. Shastin, A.V. Kirsanov, H.W. Hübers, K. Auen, and H. Riemann, *Physical Review Letters*, Vol. 84, pp. 5220–5223, May 2000
- [42] S.G. Pavlov, R. Eichholz, N.V. Abrosimov, B. Redlich, and H.W. Hübers, *Applied Physics Letters*, Vol. 98, No. 6, p. 061102, 2011
- [43] B.E. Kane, *Nature*, Vol. 393, No. 6681, pp. 133–137, May 1998
- [44] J.L. O’Brien, S.R. Schofield, M.Y. Simmons, R.G. Clark, A.S. Dzurak, N.J. Curson, B.E. Kane, N.S. McAlpine, M.E. Hawley, and G.W. Brown, *Physical Review B*, Vol. 64, p. 161401, Sep 2001
- [45] W.J. Choyke and L. Patrick, *Physical Review*, Vol. 127, pp. 1868–1877, Sep 1962
- [46] N. Son, J. Isoya, T. Umeda, I. Ivanov, A. Henry, T. Ohshima, and E. Janzén, *Applied Magnetic Resonance*, Vol. 39, No. 1-2, pp. 49–85, 2010
- [47] A. Fukumoto, *Physica Status Solidi (b)*, Vol. 202, No. 1, pp. 125–135, 1997
- [48] M. Miyata, S. Hattori, and Y. Hayafuji, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 48, No. 4R, p. 041301, 2009
- [49] C. Raynaud, C. Richier, P. Brounkov, F. Ducroquet, G. Guillot, L. Porter, R. Davis, C. Jaussaud, and T. Billon, *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 29, No. 1 – 3, pp. 122 – 125, 1995
- [50] J. Gimbert, T. Billon, T. Ouisse, J. Grisolia, G. Ben-Assayag, and C. Jaussaud, *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 61 – 62, pp. 368 – 372, 1999
- [51] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, and H.W. Kroto, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 54, No. 12, pp. 1841 – 1848, 1993

- [52] S. Salahuddin, M. Lundstrom, and S. Datta, *Electron Devices, IEEE Transactions on*, Vol. 52, No. 8, pp. 1734–1742, Aug 2005
- [53] W. Steinhögl, G. Schindler, G. Steinlesberger, M. Traving, and M. Engelhardt, *Journal of Applied Physics*, Vol. 97, No. 2, p. 023706, 2005
- [54] S. Rosenblatt, Y. Yaish, J. Park, J. Gore, V. Sazonova, and P.L. McEuen, *Nano Letters*, Vol. 2, No. 8, pp. 869–872, 2002
- [55] P.J. Burke, C. Rutherglen, and Z. Yu, *International Journal of High Speed Electronics and Systems*, Vol. 16, No. 04, pp. 977–999, 2006
- [56] S. Rosenblatt, H. Lin, V. Sazonova, S. Tiwari, and P.L. McEuen, *Applied Physics Letters*, Vol. 87, No. 15, p. 153111, 2005
- [57] N. Hamada, S.i. Sawada, and A. Oshiyama, *Physical Review Letters*, Vol. 68, pp. 1579–1581, Mar 1992
- [58] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, and C.T. White, *Physical Review Letters*, Vol. 68, pp. 631–634, Feb 1992
- [59] A.B. Kaiser, G. Düsberg, and S. Roth, *Physical Review B*, Vol. 57, pp. 1418–1421, Jan 1998
- [60] H. Dai, E.W. Wong, and C.M. Lieber, *Science*, Vol. 272, No. 5261, pp. 523–526, 1996
- [61] A.N. Andriotis, M. Menon, and G.E. Froudakis, *Physical Review B*, Vol. 61, pp. R13393–R13396, May 2000
- [62] L. Langer, V. Bayot, E. Grivei, J.P. Issi, J.P. Heremans, C.H. Olk, L. Stockman, C. Van Haesendonck, and Y. Bruynseraede, *Physical Review Letters*, Vol. 76, pp. 479–482, Jan 1996
- [63] L. Grigorian, G.U. Sumanasekera, A.L. Loper, S.L. Fang, J.L. Allen, and P.C. Eklund, *Physical Review B*, Vol. 60, pp. R11309–R11312, Oct 1999
- [64] W.A. deHeer, W.S. Bacsa, A. Châtelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forro, and D. Ugarte, *Science*, Vol. 268, No. 5212, pp. 845–847, 1995
- [65] E. Frackowiak, S. Gautier, H. Gaucher, S. Bonnamy, and F. Beguin, *Carbon*, Vol. 37, No. 1, pp. 61 – 69, 1999

- [66] B. Gao, A. Kleinhammes, X. Tang, C. Bower, L. Fleming, Y. Wu, and O. Zhou, *Chemical Physics Letters*, Vol. 307, No. 3 – 4, pp. 153 – 157, 1999
- [67] H.P. Boehm, A. Clauss, G.O. Fischer, and U. Hofmann, *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, Vol. 316, No. 3-4, pp. 119–127, 1962
- [68] H. Boehm, R. Setton, and E. Stumpp, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 66, No. 9, pp. 1893–1901, 1994
- [69] A.K. Geim and K.S. Novoselov, *Nature Materials*, Vol. 6, No. 3, pp. 183–191, Mar 2007
- [70] R. Heyrovská, *Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond Lengths as Sums of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon*, <http://arxiv.org/abs/0804.4086>, Apr 2008
- [71] Z.H. Ni, H.M. Wang, J. Kasim, H.M. Fan, T. Yu, Y.H. Wu, Y.P. Feng, and Z.X. Shen, *Nano Letters*, Vol. 7, No. 9, pp. 2758–2763, 2007
- [72] P.R. Wallace, *Physical Review*, Vol. 71, pp. 622–634, May 1947
- [73] J.C. Charlier, P. Eklund, J. Zhu, and A. Ferrari, *Electron and Phonon Properties of Graphene: Their Relationship with Carbon Nanotubes*, In A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, editors, *Carbon Nanotubes*, Vol. 111 of *Topics in Applied Physics*, pp. 673–709. Springer Berlin Heidelberg, 2008
- [74] Z. Avouris, Phaedon and Chen and V. Perebeinos, *Nature Nanotechnology*, Vol. 2, pp. 605–615, Oct 2007
- [75] S. Hernández-Ortíz, G. Murguía, and A. Raya, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 24, No. 1, p. 015304, 2012
- [76] S.V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jaszczak, and A.K. Geim, *Physical Review Letters*, Vol. 100, p. 016602, Jan 2008
- [77] J.H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M.S. Fuhrer, *Nature Nanotechnology*, Vol. 3, No. 4, pp. 206–209, Apr 2008
- [78] A. Akturk and N. Goldsman, *Journal of Applied Physics*, Vol. 103, No. 5, p. 053702, 2008

- [79] J.H. Chen, C. Jang, S. Adam, M.S. Fuhrer, E.D. Williams, and M. Ishigami, *Nature Physics*, Vol. 4, No. 5, pp. 377–381, May 2008
- [80] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, and K.S. Novoselov, *Nature Materials*, Vol. 6, No. 9, pp. 652–655, Sep 2007
- [81] S. Adam, E.H. Hwang, V.M. Galitski, and S. Das Sarma, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 104, No. 47, pp. 18392–18397, 2007
- [82] H. Steinberg, G. Barak, A. Yacoby, L.N. Pfeiffer, K.W. West, B.I. Halperin, and K. Le Hur, *Nature Physics*, Vol. 4, No. 2, pp. 116–119, Feb 2008
- [83] J.K. Pachos, *Contemporary Physics*, Vol. 50, No. 2, pp. 375–389, 2009
- [84] M. Franz, *Fractionalization of Charge and Statistics in Graphene and Related Structures*, http://www.int.washington.edu/talks/WorkShops/int_08_37W/People/Franz_M/Franz.pdf, Jan 2008
- [85] A.B. Kuzmenko, E. v Heumen, F. Carbone, and D. vd Marel, *Physical Review Letters*, Vol. 100, p. 117401, Mar 2008
- [86] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, and A.K. Geim, *Science*, Vol. 320, No. 5881, p. 1308, 2008
- [87] Y. Zhang, T.T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M.C. Martin, A. Zettl, M.F. Crommie, Y.R. Shen, and F. Wang, *Nature*, Vol. 459, No. 7248, pp. 820–823, Jun 2009
- [88] J. Liu, A.R. Wright, C. Zhang, and Z. Ma, *Applied Physics Letters*, Vol. 93, No. 4, p. 041106, 2008
- [89] Y. Miao, B. Liu, K. Zhang, Y. Liu, and H. Zhang, *Applied Physics Letters*, Vol. 98, No. 2, p. 021103, 2011
- [90] H. Zhang, D.Y. Tang, L.M. Zhao, Q.L. Bao, and K.P. Loh, *Optics Express*, Vol. 17, No. 20, pp. 17630–17635, Sep 2009
- [91] H. Zhang, Q. Bao, D. Tang, L. Zhao, and K. Loh, *Applied Physics Letters*, Vol. 95, No. 14, p. 141103, 2009

- [92] H. Zhang, S. Virally, Q. Bao, L.K. Ping, S. Massar, N. Godbout, and P. Kockaert, *Optics Letters*, Vol. 37, No. 11, pp. 1856–1858, Jun 2012
- [93] S. Chen, Q. Wu, C. Mishra, J. Kang, H. Zhang, K. Cho, W. Cai, A.A. Balandin, and R.S. Ruoff, *Nature Materials*, Vol. 11, No. 3, pp. 203–207, Mar 2012
- [94] Q. Liang, X. Yao, W. Wang, Y. Liu, and C.P. Wong, *ACS Nano*, Vol. 5, No. 3, pp. 2392–2401, 2011
- [95] K. Saito, J. Nakamura, and A. Natori, *Physical Review B*, Vol. 76, p. 115409, Sep 2007
- [96] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, and J. Hone, *Science*, Vol. 321, No. 5887, pp. 385–388, 2008
- [97] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, and C.W. Chu, *Physical Review Letters*, Vol. 58, pp. 908–910, Mar 1987
- [98] A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo, and H.R. Ott, *Nature*, Vol. 363, No. 6424, pp. 56–58, May 1993
- [99] F.C. Zhang and T.M. Rice, *Physical Review B*, Vol. 37, pp. 3759–3761, Mar 1988
- [100] 小形正男, 日本物理學會誌, Vol. 59, No. 11, pp. 796–801, 2004
- [101] T. Tohyama and S. Maekawa, *Physical Review B*, Vol. 49, pp. 3596–3599, Feb 1994
- [102] D. Scalapino, *Physics Reports*, Vol. 250, No. 6, pp. 329 – 365, 1995
- [103] D. Saint-James and P. Gennes, *Physics Letters*, Vol. 7, No. 5, pp. 306 – 308, 1963
- [104] D. Saint-James, *Physics Letters*, Vol. 16, No. 3, pp. 218 – 220, 1965
- [105] H.J. Fink, *Physical Review*, Vol. 177, pp. 1017–1018, Jan 1969
- [106] H. Schultens, *Zeitschrift für Physik*, Vol. 232, No. 5, pp. 430–438, 1970
- [107] M. Strongin, A. Paskin, D.G. Schweitzer, O.F. Kammerer, and P.P. Craig, *Physical Review Letters*, Vol. 12, pp. 442–444, Apr 1964
- [108] W. Silvert, *Physical Review Letters*, Vol. 14, pp. 951–952, Jun 1965
- [109] C.R. Hu and V. Korenman, *Physical Review*, Vol. 178, pp. 684–695, Feb 1969

- [110] T. Giamarchi, M.T. Béal-Monod, and O.T. Valls, *Physical Review B*, Vol. 41, pp. 11033–11046, Jun 1990
- [111] V.A. Schweigert and F.M. Peeters, *Physical Review B*, Vol. 60, pp. 3084–3087, Aug 1999
- [112] V. Barzykin and L.P. Gor'kov, *Physical Review Letters*, Vol. 89, p. 227002, Nov 2002
- [113] A. Rydh, U. Welp, J.M. Hiller, A.E. Koshelev, W.K. Kwok, G.W. Crabtree, K.H.P. Kim, K.H. Kim, C.U. Jung, H.S. Lee, B. Kang, and S.I. Lee, *Physical Review B*, Vol. 68, p. 172502, Nov 2003
- [114] M.I. Tsindlekht, G.I. Leviev, V.M. Genkin, I. Felner, Y.B. Paderno, and V.B. Filippov, *Physical Review B*, Vol. 73, p. 104507, Mar 2006

第3章 表面移動電界評価法

3.1 はじめに

この章では、本研究で用いた表面移動電界評価法の原理について、理論と実験の立場から述べる。弾性表面波 (Surface Acoustic Wave, SAW) デバイスを用いて発生させた表面移動電界を、SAW デバイスと一定の隙間を置いて平行に設置した測定試料にあてることで、電界を試料に導入する。表面移動電界は試料のキャリア状態を変調させることにより、SAW とキャリアをエネルギー的に結合させる。この SAW を応用した表面移動電界による測定について、まず SAW の原理および基礎理論を述べ、次に実際の測定系について述べる。さらに、他の手法による物性測定法との簡単な比較を行い、表面移動電界評価法の特徴をまとめる。

3.2 弾性表面波の原理

本研究で用いる表面移動電界は弾性表面波 (SAW) によって誘起される。従って、まず SAW の発生と検出および伝播のメカニズムについて述べる。

物質中での音波の伝播の仕方は、大別すると次の2種類を挙げることができる。まず一つ目は物質の内部を伝播する音波である。この様な音波を一般にバルク波と呼ぶ。バルク波は縦波もしくは横波である。二つ目としては物質の表面を伝播する音波がある。表面を伝播する波についての最初の研究は1885年に発表された Rayleigh 卿による地震波の研究としてなされた [1]。この研究により、SAW の中でも Rayleigh 波と呼ばれる波が理論的に解析された。Rayleigh 波は縦波と横波が合わさって伝播する波であるため、波の伝わり方はバルク波よりも複雑になる。さらに、その後の地震波の研究により、Love 波と呼ばれる SAW のモードも理論的に解析されている [2]。

音波の伝播の仕方については、伝播する物質の状態、すなわち固体、液体、気体であるかによっても伝播特性が異なるが、ここでは固体での Rayleigh 波について、その特性を簡単に述べる。等方体での音速 v_s は $v_s \propto \sqrt{E_M/\rho_{md}}$ と表される。 E_M は弾性率、 ρ_{md} は物質の密度である。固体を構成する原子間の結合の強さにより E_M が決定されるが、実際の固体では原子の種類や結晶構造の対称性により E_M は異方性を持つ。

固体内部と異なり、表面では原子の結合が途切れており、表面に垂直な方向で外側に引く力が存在しない。このため固体の内部よりも表面のほうが E_M は小さくなり、固体表面を伝播する SAW の音速はバルク波の音速に比べて遅くなる。また表面付近での E_M が小さいということは弾性ポテンシャルが小さいことを示している。つまり音波としては固体内部に比べて固体表面の方が伝わり易いことが分かる。粗い近似として、等方体を伝播する場合の Rayleigh 波の方程式を用いニオブ酸リチウム (リチウムナイオベイト, LiNbO_3) について計算すると、圧電体表面からその波長 λ_s までの深さに弾性表面波のエネルギーの 92.9% が集中する。このことから音波は表面を伝わりやすいことが説明できる。

固体に音波を導入する場合には、圧電体トランスデューサをよく用いる。圧電体とは電界を加えるとその電界に応じて結晶が歪んだり、逆に結晶を歪めるとその応力を受けている間は分極して電界を誘起する物質のことである。この物質に交流の電界を加えると、その交番電界の周波数と同じ周波数で結晶が周期的に歪む。このようなトランスデューサを試料に取り付けると、この歪を試料に伝播させることができる。この原理を応用して R.M.White らは SAW デバイスによる SAW の発生と検出の方法を報告し、その後様々な分野で SAW デバイスの応用がなされてきた [3]。SAW を発生させる方法は他にも存在するが、本研究では入手や取扱いが容易な SAW デバイスを用いている。

SAW デバイスでは圧電基板上にすだれ状の電極 (InterDigital Transducer, IDT) を取り付けている。この外観は図 3.1 に示している。この図の左右の対になっているものが IDT である。この IDT に交流電界を印加すると、SAW が発生し、圧電体基板表面を SAW が伝播する。一方の IDT から発生した SAW はもう一方の IDT に到達し、そこでの圧電効果によって電気信号として観測される。

この IDT を用いた場合の弾性表面波の波長 λ_s は電極のピッチを d_p として

$$\lambda_s = 2d_p \quad (3.1)$$

で決められる。また、音波の音速 v_s は、波長と周波数 f_s を用いて

$$v_s = f_s \lambda_s \quad (3.2)$$

で表されるので、測定する試料に応じて λ_s や f_s を調整したい場合には、この d_p を変更したデバイスを使用する。

本研究で使用する SAW デバイスは、水晶や LiNbO_3 などの固体圧電体を基板としており、この SAW デバイスで励起されるモードは Rayleigh 波である。

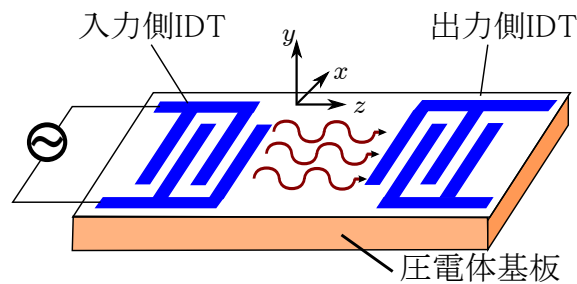


図 3.1: SAW デバイスと IDT

3.3 表面移動電界と物質との相互作用の理論

この節では、表面移動電界と物質の相互作用の基礎理論について概要を述べる [4, 5]。

H.Fritzsche らは air gap 法における試料表面での電圧 V_{ae} と電流 I_{ae} についての表現を求め、これらの量が多数キャリアの符号を決めてドリフト移動を引き起こすという状況下での条件を説明した [4]。ここでは、その理論を応用して、表面移動電界と試料の結合を記述し、データ解析を行う上での基本的な関係式を導く。

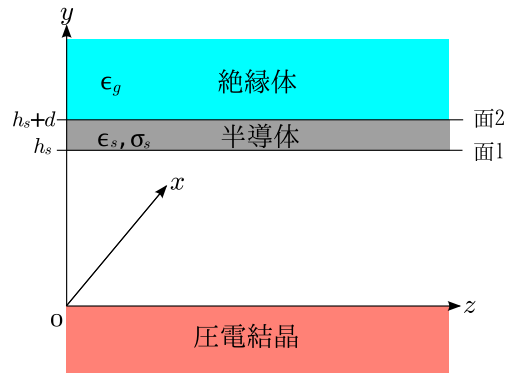


図 3.2: 表面移動電界評価法の理論計算モデル

3.3.1 試料中に誘起される電流

まず, 表面移動電界評価法の測定系の配置を図 3.2 に示す。ここでは, 試料として厚さ d , 電気伝導率 σ_s , 誘電定数 ϵ_s の等方的な試料を考える。この半導体は Rayleigh 波が伝播する圧電性結晶の上に距離 h_s で置かれている。Rayleigh 波は表面を伝播する音波であり, その音速は LiNbO_3 の場合で 4000m/s である。この速度 v_s は光速よりも十分に小さいので, Rayleigh 波による圧電場の記述には静電的な近似が利用できる。この時の電場 \mathbf{E} は次のようにスカラーポテンシャル

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi \quad (3.3)$$

から導かれる。半導体中の電流密度 \mathbf{J} は

$$\mathbf{J} = \sigma_s \mathbf{E} - D \nabla n \quad (3.4)$$

で与えられる。ここで, D は拡散係数, n は自由キャリア密度である。ここでは, 半導体中キャリアの再結合や生成を無視する。すなわち,

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (3.5)$$

という重要な仮定を置く。さらに, 式 (3.4) の拡散項は $\sigma_s E$ に比べて小さく無視してよいと仮定する。半導体中の縦波の平面波 $E_z = E_0 \exp[i(\omega t - kz)]$ を考えることにより, この仮定による

σ_s に置いた妥当性を評価することができる。Poisson 方程式

$$\frac{dE_z}{dz} = -\frac{n}{\epsilon_s \epsilon_0} \quad (3.6)$$

は $n = -ik\epsilon_s E$ を与えるので、この次元の場合に対して式 (3.4) は

$$J_z = (\sigma_s + k^2 \epsilon_s \epsilon_0 D) E_z \quad (3.7)$$

となる。拡散項は

$$\sigma_s \gg k^2 \epsilon_s \epsilon_0 D \quad (3.8)$$

という条件であれば無視してよい。例えば、周波数 50MHz の場合には Si での波数は $k = 330\text{cm}^{-1}$ であるので、この場合には式 (3.8) の右辺は $3.9 \times 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ となる。このような状況下で、 ϕ は Laplace 方程式

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (3.9)$$

に従い、半導体バルク中に空間電荷波がないことを見出す。一方で、空間電荷と関係づけられる波のモードは、式 (3.4) 中の拡散項が有限のときに存在する。この場合はより進んだ解析が必要になり、ここでは考えないこととする。

3.3.2 試料中のポテンシャルの計算

図 3.2 と同じ座標系を使い、半導体中の波が z 軸に沿って走行 (traveling) し、 x 軸には依存しないとする。この時、半導体中での式 (3.9) の解は、

$$\phi_s = \phi_0 \{A \cosh [k(y - h_s)] - B \sinh [k(y - h_s)]\} \exp [i(\omega t - kz)] \quad (3.10)$$

となる。ここで ϕ_0 は圧電結晶の表面におけるポテンシャル,

$$\phi = \phi_0 \exp [i(\omega t - kz)] \quad (3.11)$$

によって与えられる。 ϕ_0 は Rayleigh 波のパワー P_R により決定される。

式 (3.10) の係数 A と B は次のように計算される。

半導体が波長よりもずっと厚い場合 ($kd \gg 1$), 面 2 は事実上電界のない領域の中にあり, 電流を伝えない。半導体中の波は, $A = B$ となるように, y とともに指数関数的に減少する。この時の A を A_∞ と記す。

圧電結晶の表面での Rayleigh 波によって作られるポテンシャルによって誘起される半導体膜でのポテンシャルを計算するために, ここでは静電的な近似と Laplace 方程式がすべての媒質の中で成り立っているとの仮定を使う。境界条件としては, ポテンシャルは接合面 $y = h_s$ (面 1) および $y = h_s + d$ (面 2) で連続であることが要求される。

まず, ポテンシャルを, 真空, 半導体, ガラス基板のそれぞれについて表現すると

$$\phi_v = \phi [C \cosh (ky) - D \sinh (ky)] \quad 0 \leq y \leq h_s \quad (3.12)$$

$$\phi_s = \phi [A \cosh k(y - h_s) - B \sinh k(y - h_s)] \quad h_s \leq y \leq h_s + d \quad (3.13)$$

$$\phi_g = \phi G \exp [-k(y - h_s - d)] \quad h_s + d \leq y \quad (3.14)$$

となる。ここで,

$$\phi = \phi_0 \exp [i(\omega t - kz)] \quad (3.15)$$

は $y = 0$, すなわち圧電結晶の表面上でのポテンシャルである。境界条件は, $y = 0$ では

$$\phi_v = \phi \quad (3.16)$$

$y = h_s$ では

$$\phi_v = \phi_s \quad (3.17)$$

$$\epsilon_s \epsilon_0 \frac{\partial \phi_s}{\partial y} = \epsilon_0 \frac{\partial \phi_v}{\partial y} - \delta_1 \quad (3.18)$$

および, $y = h_s + d$ では

$$\phi_s = \phi_g \quad (3.19)$$

$$\epsilon_0 \epsilon_g \frac{\partial \phi_g}{\partial y} = \epsilon_0 \epsilon_s \frac{\partial \phi_s}{\partial y} - \delta_2 \quad (3.20)$$

となる。ここで, δ_1 は面 1 における電荷, δ_2 は面 2 における電荷である。表面電荷は連続の式によって決定されるので

$$\delta_1 = -i \frac{\sigma_s}{\omega} \frac{\partial \phi_s}{\partial y} \quad y = h_s \text{ のとき} \quad (3.21)$$

$$\delta_2 = i \frac{\sigma_s}{\omega} \frac{\partial \phi_s}{\partial y} \quad y = h_s + d \text{ のとき} \quad (3.22)$$

式 (3.12)-式 (3.15) の式を式 (3.16)-式 (3.22) に代入し,

$$\epsilon^* = \epsilon_s \left(1 - i \frac{\sigma_s}{\epsilon_s \epsilon_0 \omega} \right) \quad (3.23)$$

のように ϵ^* をおく。 $kd \gg 1$ の厚い半導体については, $A = B = A_\infty$ として

$$C = 1 \quad (3.24)$$

$$A_\infty = \cosh(kh_s) - D \sinh(kh_s) \quad (3.25)$$

$$\epsilon^* A_\infty = D \cosh(kh_s) - \sinh(kh_s) \quad (3.26)$$

を得る。この式 (3.25) と式 (3.26) から, 次の方程式

$$A_\infty = [\cosh(kh_s) + \epsilon^* \sinh(kh_s)]^{-1} \quad (3.27)$$

を得る。半導体中の短絡回路直流電流 I_{ae} に対して面 1 の電流だけが寄与する場合は、半導体膜の z 軸方向の長さを L , x 軸方向の長さを W , 半導体中のキャリア移動度 μ_s とすると

$$I_{ae} = \sigma_s \frac{\mu_s}{v_s} W k |A_\infty|^2 \frac{\phi_0^2}{2} \quad (3.28)$$

および、半導体が等方的であることを与えると開放回路電圧 V_{ae} は

$$V_{ae} = \frac{\mu_s}{v_s} L k^2 \left(\frac{1}{kd} \right) |A_\infty|^2 \frac{\phi_0^2}{2} \quad (3.29)$$

である。

以上の議論から、表面移動電界によって半導体中に励起される Joule 熱 P は

$$P = V_{ae} I_{ae} \quad (3.30)$$

よって、半導体中の Joule 熱の密度 p は

$$\begin{aligned} p &= \frac{P}{LWd} \\ &= \sigma_s \mu_s^2 \omega^2 \frac{1}{d^2} \left(\frac{|A_\infty|}{v_s} \right)^4 \frac{\phi_0^4}{4} \\ &= \gamma \sigma_s \mu_s^2 \omega^2 \end{aligned} \quad (3.31)$$

ここで γ は温度に依存しない定数である。表面移動電界の損失が Joule 熱を通じて生じるとすれば、式 (3.31) から表面移動電界の損失は σ_s , μ_s , ω と結びついていることが分かる。

従って、表面移動電界の損失 w は p に比例するものとし、 $\sigma_s = qn\mu_s$, $n = N_c \exp(-E_a/k_B T)$ として

$$w = \frac{V_{out}}{V_{in}} \quad (3.32)$$

$$= \gamma q n \mu_s^3 \omega^2 \quad (3.33)$$

$$= \gamma q \mu_s^3 \omega^2 N_c \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.34)$$

ここで、 T は絶対温度、 q は素電荷、 n は自由キャリア密度、 N_c は伝導帯の底の状態の実効的な密度、 E_a は電子の活性化エネルギー、 V_{in} と V_{out} は表面移動電界によって生じた入力および出力信号である。 μ_s は温度に依存したイオン散乱や格子散乱の影響を受けて変化し、また表面移動電界の周波数によっても変化する。このことを考慮すると、表面移動電界の損失は式 (3.31) と式 (3.34) から、

$$w = p \sim T^{-x(\omega)} \omega^2 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.35)$$

と記述できる。

3.3.3 表面移動電界と試料

前節の議論から本研究で使用する測定系は基本的に次のように理解できる。図 3.3 に示すように、表面移動電界が試料に印加された場合、この電界は試料の特性によって大きく二つの異なる挙動、すなわち電流源あるいは電圧源として振る舞う。 Z は試料のインピーダンス、 Z_0 は SAW デバイスの内部インピーダンス、 v_{ae} 、 i_{ae} は電圧源および電流源として振る舞う時の電流および電圧である。

測定試料が絶縁的 ($Z \gg Z_0$) であれば電圧源、導電的 ($Z \ll Z_0$) であれば電流源とみなすことができる。

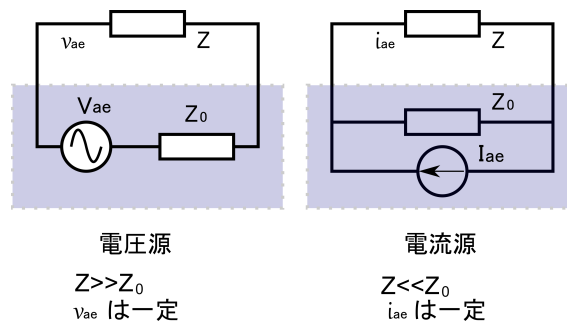


図 3.3: 表面移動電界評価法測定系の等価回路

表面移動電界を通じて試料中の荷電キャリアが SAW とエネルギー的に結合する場合に、試料が導電的 ($Z \ll Z_0$) か絶縁的 ($Z \gg Z_0$) かにより、SAW のエネルギーの減衰のメカニズムが異なってくる。

減衰のメカニズムが異なる場合、測定によって得られる情報がどのように変わってくるかを考える。試料インピーダンスの実成分、すなわち抵抗を $R[\Omega]$ 、試料に印加される電界を $E[V/m]$ とすると、

$$R = \rho_r \frac{l}{S} = \frac{l}{\sigma S} \quad (3.36)$$

$$E = \frac{V}{l} \quad (3.37)$$

ここで、 ρ_r は抵抗率、 l は試料長さ、 S は断面積、 σ は電気伝導率、 V は印可される電圧である。試料中で発生する Joule 熱 J は、試料中を流れる電流 I と試料に印加された電圧 V の積に比例する。従って、

$$J \propto IV \quad (3.38)$$

この時、試料を単位長さ当たりの立方体として考えて断面積 $S = 1\text{m}^2$ としている。

本研究で用いた Si(Sb) では抵抗率が $10\Omega\text{cm}$ 程度で金属的ではないので、電圧源とみなせる。従って、式 (3.36)、式 (3.37) を用いると J は次の式

$$J \propto \frac{V^2}{R} = E^2 \sigma \quad (3.39)$$

のように計算できる。

しかし、不純物濃度 10^{19}cm^{-3} の 4H-SiC(N) の場合、抵抗率が $0.03\Omega\text{cm}$ であり、真性半導体の Si の $10^3\Omega\text{cm}$ に比べてかなり小さく、金属に近い ($\sim 10^{-3}\Omega\text{cm}$) と考えられる。この場合は電流源として振る舞うとみなせるので、次の式

$$J \propto I^2 R = i^2 \rho_r \quad (3.40)$$

のように計算できる。ここで i は電流密度である。

表面移動電界のエネルギーが試料中で Joule 熱に変換される際に、SAW デバイスが電圧源とみなせる場合には Joule 熱は伝導率に比例し、電流源とみなせる場合には Joule 熱は抵抗率に比例することになる。

本研究では, SAW の減衰は表面移動電界のエネルギーの損失によるものと考えている。試料が金属的でなければ SAW デバイスが電圧源とみなせるため, 測定された SAW の減衰は式 (3.39) の様に伝導率に比例する。また, 試料が金属的であれば SAW デバイスが電流源とみなせるため, 測定された SAW の減衰は式 (3.40) の様に抵抗率に比例する。

3.4 表面移動電界評価法測定系

3.4.1 測定装置と測定系ブロック図

本研究で用いた測定系のブロック図を図 3.4 に示す。各試料を測定した時期によって具体的な装置は異なる。これについては, 次章以降で測定試料毎に実験結果とともに示す。

測定試料は図中のクライオスタット中のホルダに固定し, クライオスタットは真空引きする。真空度は 10^{-5}Pa ($\sim 10^{-7}\text{Torr}$) 以下である。温度コントローラにより試料温度を 15K から 500K まで変化させて測定できる。

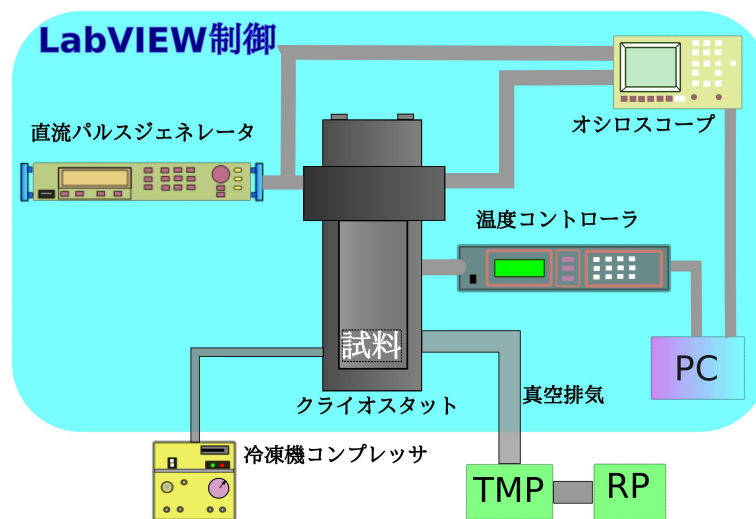


図 3.4: 表面移動電界評価法の測定系ブロック図

3.4.2 弾性表面波デバイス

表面移動電界は弾性表面波 (SAW) デバイスによって誘起される。SAW デバイスの外観は図 3.1 に概要を示している。実際に実験で用いた SAW デバイスの諸元を表 3.1 に示す。この SAW

デバイスでは, $4.5\mu\text{s}$ で対向の IDT に SAW 信号が到達する。

表 3.1: SAW デバイスの諸元

圧電体基板	LiNbO ₃	
基板サイズ (長さ)×(幅)×(厚さ)	30mm×1mm×0.5mm	
すだれ状電極	ダブル電極型 IDT	
両電極の間隔 (SAW の伝播間隔)	20mm	
すだれ本数	62 本 (31 対)	
電極幅, 電極空隙	10 μm	2.5 μm
基本周波数	50MHz	200MHz

3.4.3 信号処理

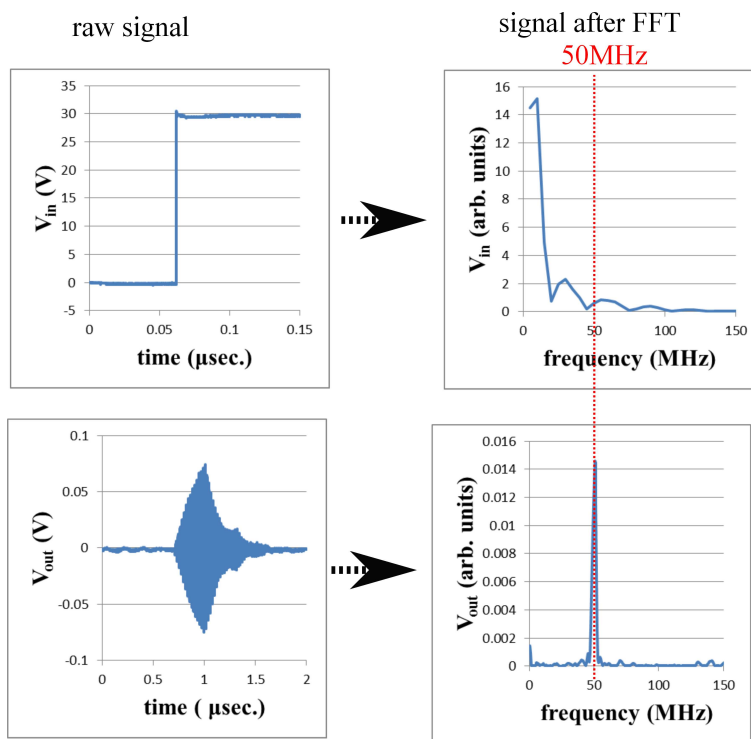


図 3.5: 測定系の FFT 信号処理 (50MHz)

本研究における信号処理について図 3.5 により説明する。SAW デバイスへ直流の電圧パルスを入力すると, 図 3.5 の下段左の様に SAW デバイスの出力側で信号波形が検出される。この入力信号および出力信号について高速 Fourier 変換を行い, SAW デバイスの基本周波数が 50MHz の場合は 50MHz についての信号強度 V_{in} , V_{out} をそれぞれ求め, 入力信号と出力信号の比 V_{out}/V_{in}

を算出する。求められた 50MHz の入出力信号強度の比 V_{out}/V_{in} は相対的な信号の減衰を示している。

本研究ではこのように処理された信号の入出力比 V_{out}/V_{in} の温度依存性を測定した。

3.4.4 弾性表面波デバイスのバックグラウンド

まず、測定系の弾性表面波 (SAW) デバイス自体の温度依存性を確認するために、試料が無い場合のバックグラウンド測定を行った。この結果を図 3.6–図 3.8 に示す。

10V–40V の入力電圧に対し、温度を下げる降温過程 (図 3.6)、温度を上げる昇温過程 (図 3.7) ともにピークなどの顕著な変化はない。また図 3.8 に示された入力電圧 40V の場合の降温過程、昇温過程ともにヒステリシスは観測されなかった。他の 10V–30V の入力電圧の場合も同様であった。

バックグラウンドの V_{out}/V_{in} は試料を置いた時の典型的な V_{out}/V_{in} と比較すると 10^{-1} 程度の大きさとなる。従って、この測定系を用いた実験では温度ヒステリシスやピークなどを検出した場合、それは測定試料によるものと判断できる。

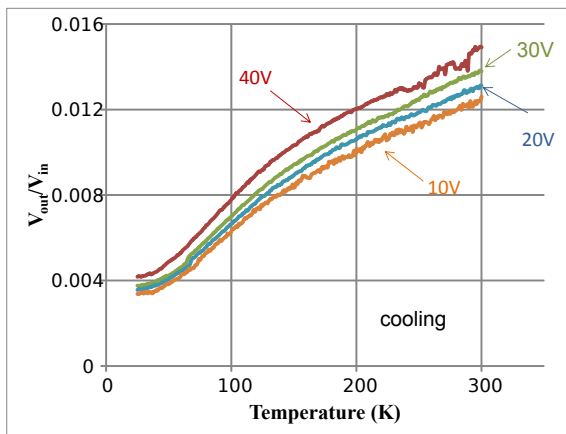


図 3.6: バックグラウンドの温度依存性 (降温, 入力電圧 10V–40V)

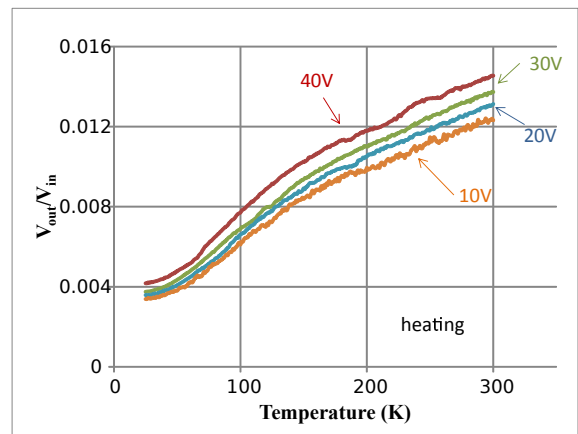


図 3.7: バックグラウンドの温度依存性 (昇温, 入力電圧 10V–40V)

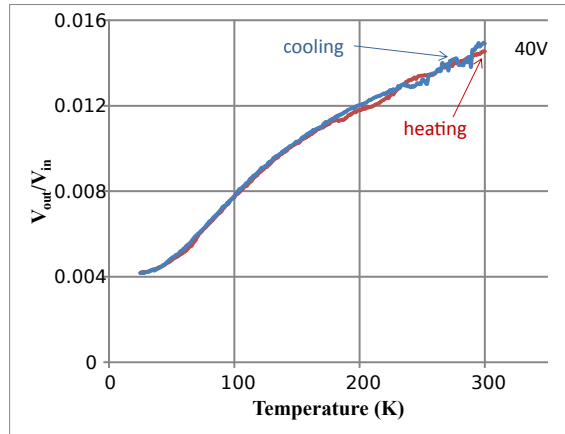


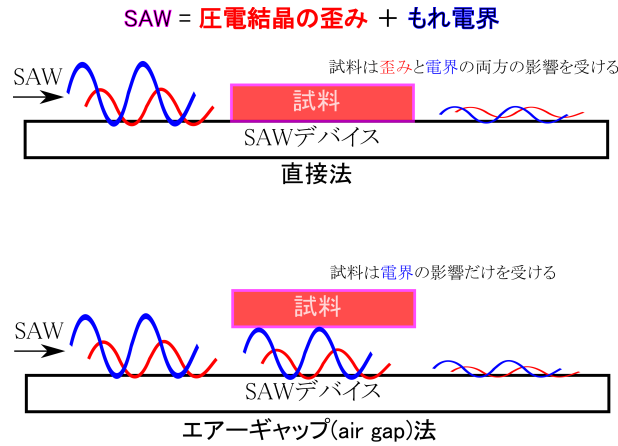
図 3.8: バックグラウンドの温度依存性 (降温と昇温, 入力電圧 40V)

3.4.5 試料設置方式

SAW デバイスを用いた物性研究手法として、従来よく用いられたのは本研究で直接法と呼ぶ手法である。これは、図 3.9 の上図のように SAW デバイス上の SAW の伝播経路上に蒸着などで試料を載せ、SAW の減衰を測定する手法である。この測定手法での主な狙いは、SAW デバイス上に誘起される SAW の応力を測定試料に伝播させ、その応答を観察することである。応力の導入により直接試料の結晶格子点の原子位置を微小に変化させるため、それに伴ってバンド構造が変調を受ける。この時の応答の変化が SAW の減衰の変化として捉えられる。

この手法は 1970 年代頃には既に使われていた [6]。音波的手法は光学的な測定に比べエネルギー密度が 10^5 – 10^6 倍であり、測定感度を高くできる利点がある。その一方で、SAW の安定的な発振、測定信号の処理技術、試料温度の調整などの当時の測定技術自体の未熟さに加えて、SAW デバイス上に試料薄膜を形成する必要があるため良質な薄膜を形成するのが困難であり、また試料を薄膜化することでバルク結晶とは特性が異なるなど多くの問題があった。そのような問題から、この手法で得られた実験結果に対する信頼性は低いものとなりこの手法は下火になった。しかし、IT 技術の進歩などによりこれまでの測定に関する信号処理や温度制御などの問題は克服できるようになった。本研究で直接法と呼ぶ手法は、このように改良された直接法のことである。

しかし、改良直接法であったとしても、試料がデバイスへの接触を伴う手法では、SAW デバイ



スが測定試料の凝集状態に直接与える影響を排除することができないため、測定結果は限定的な条件下でのものとなる。例えば、この方法では試料の結晶成長が SAW デバイス基板の影響を受けて変調されることで、SAW デバイスがない場合に期待される試料特性とは異なる可能性がある。この際に測定される実験結果は、SAW デバイスの影響下にある試料という条件が付加される。

これに対して、本研究で利用する air gap 法であれば、試料と SAW デバイスの接触がない。したがって、直接法の狙いであった SAW 応力の試料への直接の導入はなくなり、SAW デバイスと試料は SAW に付随して走る電界、すなわち表面移動電界でのみ結合するため、試料はこの電界以外の影響を受けないと考えることができる。

また、直接法では測定可能な試料が SAW デバイス基板上で形成できる試料に限られているが、air gap 法では非接触測定となることで、測定試料が SAW デバイス基板の制約を受けない。

本研究の表面移動電界評価法は、改良直接法による測定の場合と全く同一の装置を使用でき、また信号の処理の方法などもそのまま利用できる。これは、改良直接法にしても air gap 法にしても SAW デバイスを用いて SAW を誘起し、減衰を測定するという点では全く同一であるからである。

このことから改良直接法の測定技術は、本研究での手法のバックグラウンドとして理解することができる。これまで改良直接法による C_{60} 、 C_{70} などについての実験を多く行っているが、これらの研究は測定技術の観点からは本研究の前段階の研究と位置づけることができる [7-10]。

本研究の表面移動電界評価方法であれば、図 3.9 の下図に示すように、air gap が存在するこ

とにより SAW デバイスと測定試料は非接触であるため、試料は SAW デバイスの制約を受けない。また、これまでの直接法と同じ実験装置、実験技術、データ解析技術をそのまま利活用可能である [10–12]。

3.5 他の手法による物性測定法

3.5.1 他の手法

他の手法による半導体などの物性測定法をまとめ、表面移動電界評価法と比較する。ここで述べる評価法は、従来の半導体材料にも応用されてきた方法であり、特に新しいものではない。結晶中のドナー電子は、不純物の作る量子井戸に閉じ込められるが、その量子状態の制御・観測は応用開発における一つの焦点となっている。測定技術の向上や材料特性の理解の進歩により、これまで技術的に実現できなかった原理を用いた量子計算も可能となるであろうし、さらには新しい量子計算原理の発見に繋がると期待される。

本節では、まず代表的な半導体物性の測定手法についてそれぞれの概要を述べ、次節で本測定法と比較する。

- 電子常磁性共鳴 (Electron Paramagnetic Resonance)

磁場中に置かれた試料中の不対電子は、電子スピンのためにエネルギー準位が Zeeman 分裂する。この時、不対電子は Zeeman エネルギーと同じエネルギーのマイクロ波を吸収し、より高いエネルギー準位へと遷移する。この現象を利用して不対電子の検出を行うことができる。このような測定方法を電子常磁性共鳴もしくは電子スピン共鳴という。この方法の基本原理は核磁気共鳴 (NMR) と同様であり、NMR での原子の核スピンの置き換わるだけである。原子核と電子とでは質量が異なるため、NMR に比べて低磁場かつ高周波数で測定が可能である。ただし、試料には不対電子を持つものに限られる。電子スピンの超微細相互作用 (hyperfine interactions) において、結晶内部の不純物などにより電子波動関数の差が存在すれば、不純物の活性化エネルギーやスピンなどに関する情報が得られる [13, 14]。SiC では、炭素空孔や結晶欠陥などが測定されている [15, 16]。

- 電子核二重共鳴 (Electron Nuclear DOuble Resonance)

電子核二重共鳴法は EPR の応用であり、不対電子のスピンと超微細結合した核スピンの共鳴を EPR 信号の微小変化として観測する方法である [17, 18]。外部磁場中でマイクロ波による EPR 遷移とラジオ波による NMR 遷移を同時に起こすことによって超微細相互作用を検出することができる。信号強度は EPR と同等で、NMR の分解能を実現することができる。不対電子密度や不対電子近傍の原子核の位置などについての情報が得られる [19]。ENDOR, EPR を用いて、SiC 結晶中の窒素やリンなどの不純物原子の電子構造及び不純物原子と ^{29}Si や ^{13}C 相互作用の超微細構造について、多くの実験や研究が行われている。

- 赤外線吸収 (Infrared Absorption)

赤外線を固体物質に照射すると、特定の波長の赤外線では固体物質にエネルギーが吸収され、固体物質中の原子の双極子モーメントを変調する。固体物質を透過または反射させた赤外線のスペクトルはその固体物質中の原子のエネルギー状態についての知見を与えてくれる。

例えば、半導体中の不純物の結合状態は、一般に遠赤外線吸収測定 (far-infrared absorption measurement) を用いて得られる [20, 21]。赤外線吸収測定を用いた結合状態以外の測定として、例えば SiC 結晶の異方性による不純物や欠陥などの分極と Zeeman 効果の報告がある [22]。赤外線吸収測定は半導体の不純物の特性分析にも有効であることが判る [23]。

- Raman 散乱 (Raman Scattering)

固体物質に光を照射すると、光が透過したり反射されるだけでなく散乱される。散乱光の波長が入射光の波長と同じであるものを Rayleigh 散乱、散乱光の波長が入射光の波長と異なるものを Raman 散乱とそれぞれ呼ぶ。入射光が散乱を受ける際に固体中の原子の振動によって変調されることにより Raman 散乱が生じる。Raman 散乱のスペクトルを分析することで、固体中の不純物原子や欠陥についての情報を得ることができる [24, 25]。また、Raman 散乱測定は不純物原子の情報だけでなく、結晶多形、積層欠陥、イオン注入のダメージ、ストレスなどに関しても多くの情報が得られる。

- フォトルミネセンス (Photo Luminescence)

フォトルミネセンスとは、物質が光を吸収した後に光を再放出する過程のことである。半導体の場合のフォトルミネセンスでは、禁制帯幅より高いエネルギーを持った光の照射によって電子・正孔対が励起され、この過剰となった電子・正孔対が平衡状態に戻る過程で光が放出される。光吸収によって励起された電子・正孔対は不安定で、各種の再結合中心を介して再結合して元の状態に戻り、その際に光または熱を放出する。従って、放出されたフォトルミネセンスのエネルギーを測定することにより、再結合中心の位置が求められる。半導体中のドナーやアクセプターまたは各種の欠陥などがこの再結合中心となる [26]。

- Hall 効果 (Hall Effect)

熱平衡のもとでの直流バイアスと印加した磁場下での Hall 電圧から自由キャリアを測定する。Hall 効果測定から得られたイオン化キャリア濃度に対して、絶対温度の逆数の依存性をとり、この曲線のフィッティングを通してドーパされた半導体のイオン化エネルギーを決定する事が可能である [27]。Hall 効果測定は原理的にキャリア移動度を測定するものである。試料内部に存在する散乱機構の種類により、キャリア移動の温度依存性が変化する。Hall 測定では、試料に電流を流しておき、そこに外部磁場を印加して Hall 電圧を測定する必要がある。この測定のためには試料に電極を取り付ける必要がある。

- TAS (Thermal Admittance Spectroscopy)

TAS はイオン化エネルギーと不純物原子についての捕獲断面積 (capture cross section) の研究 [28] のため、さらに様々な半導体材料系でのバンドオフセットを決定する [29] ための強力なツールである。この測定は、半導体接合の差分アドミタンスが試料温度と測定する交流信号の周波数の両方に強く依存する性質に基づいている。

接合アドミタンスの実部であるコンダクタンスは、試料中の不純物のイオン化時定数が交流測定信号の周期と同程度の時に温度依存性の曲線でピークを示す [30]。この方法は、不純物の間でのキャリアの動的な放出と捕獲過程を測定している。

- 接合容量法

深いエネルギー準位の荷電状態の違いを空乏層容量の変化として捉える方法を接合容量法または過渡容量分光法と呼ぶ。実際の測定方法として、温度掃引による電気的な C-V 変化を捉える DLTS(Deep Level Transient Spectroscopy) と、温度を一定に保って C-V 変化の過渡応答から深いエネルギー準位を弁別する ICTS(Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy) がある [31, 32]。また、低温で単色光のエネルギーを掃引させて容量変化を測定する方法を接合容量法のなかでも光容量法と呼び、DLOS(Deep Level Optical Spectroscopy) 法などが使用されている [33]。これらの方法の基礎となっているのが SRH 統計 (Shockley-Read-Hall process) であり、これは深いエネルギー準位でのキャリアの放出と捕獲に関する時定数を与える [34]。接合容量法では、試料が pn 接合を持った半導体や Schottky ダイオードなどの空乏層を持つものに限られる。また測定のためには試料に電極を形成する必要がある、試料と電極を接触させる必要がある。元々はマクロな電気的性質を見る方法であり微視的な構造を直接得られる方法ではなかったが、解析に用いる式の改良と他の実験パラメータの導入により微視的な情報が得られるようになってきた [35, 36]。

3.5.2 表面移動電界評価法との比較

この節では、前節 3.5.1 で述べた種々の測定法と本測定法と比較する。簡単のため、それぞれの差異を一覧にしたものを表 3.2 に示す。

表 3.2: 測定方法の比較

測定法	物理結合	試料接触	備考
電子常磁性共鳴	磁気共鳴	不要	磁場の導入 材料中に不対電子が必要
電子核二重共鳴	磁気共鳴	不要	磁場の導入 材料中に不対電子が必要
赤外線吸収	光学	不要	
Raman 分光法	光学	不要	
フォトルミネッセンス	光学的	不要	
Hall 効果	電気	必要	材料の大きさや形状に制限
DLTS/ICTS(接合容量法)	電気	必要	測定できる材料が接合材料に限定
DLOS(接合容量法)	電気光学	必要	測定できる材料が接合材料に限定
TAS(接合容量法)	電気	必要	測定できる材料が接合材料に限定
表面移動電界評価法	電気	不要	装置は比較的安価 材料表面近傍の状態 (SAW 波長程度の深さ)

一般に, Hall 効果, van der Pauw, 四探針法, 電流電圧法などの試料に電氣的な接触を伴う測定法は, 半導体材料の電気伝導率, キャリア移動度, ドーパントのイオン化率などの電氣的な特性を測定するのに使われてきた。加えて, TAS と DLTS などの接合容量法は半導体結晶中の自由キャリアの freeze-out 特性と不純物原子の活性化エネルギーを研究するのに使われてきた。

赤外線やフォトルミネセンスなどの光学的な測定は半導体中の不純物のイオン化特性を研究するのに適している。

SiC などをはじめとする新しい半導体材料の電子デバイスの応用のためには, ウェハ成長における半導体物性の高速フィードバックの提供が重要であり, そのウェハのパラメータを明確にする高速で非破壊・非接触の測定方法が求められる。

表面移動電界評価法は, 非破壊・非接触によるイオン化特性の新しい測定技術であり, 測定に際して試料の形状や大きさへの原理的な制限はなく, また接合半導体などのような特殊な材料を必要としない。光学的な測定よりもエネルギー密度を高くできるこの方法においても, 電気伝導率, イオン化エネルギー, 不純物バンド構造, キャリア移動度などの測定が高感度で可能である。次章から, 表面移動電界評価法による各低次元固体の実験結果を示し, その解析から得られた電気伝導率もしくは抵抗率の温度依存性やイオン化エネルギーなどの情報を元に, 低次元固体中のキャリアと表面移動電界との相互作用について述べる。

参考文献

- [1] L. Rayleigh, *Proceedings of the London Mathematical Society*, Vol. s1-17, No. 1, pp. 4–11, 1885
- [2] A.E.H. Love, *Some problems of geodynamics*, Cambridge, University Press, 1911
- [3] R.M. White and F.W. Voltmer, *Applied Physics Letters*, Vol. 7, No. 12, pp. 314–316, 1965
- [4] H. Fritzsche, *Physical Review B*, Vol. 29, pp. 6672–6678, Jun 1984
- [5] H. Fritzsche and K.J. Chen, *Physical Review B*, Vol. 28, pp. 4900–4902, Oct 1983
- [6] K.A. Ingebrigtsen, *Journal of Applied Physics*, Vol. 41, No. 2, pp. 454–459, 1970
- [7] T. Takase, Y. Sun, and T. Miyasato, *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 263/264, pp. 766 – 768, 1999

- [8] T. Takase, F. Moriyama, Y. Sun, and T. Miyasato, *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 316/317, pp. 283 – 285, 2002
- [9] T. Takase, Y. Sun, K. Kirimoto, and T. Miyasato, *Thin Solid Films*, Vol. 438/439, pp. 212 – 214, 2003
- [10] Y. Sun, Y. Yamasaki, K. Kirimoto, T. Miyasato, J.K. Wigmore, F. Moriyama, and T. Takase, *Applied Physics Letters*, Vol. 82, No. 1, pp. 34–36, 2003
- [11] Y. Sun, T. Takase, M. Sakaino, and T. Miyasato, *Journal of Applied Physics*, Vol. 112, No. 1, p. 013709, 2012
- [12] T. Takase, M. Sakaino, Y. Sun, and T. Miyasato, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 52, No. 9R, p. 091301, 2013
- [13] K. Marumoto, S.i. Kuroda, T. Takenobu, and Y. Iwasa, *Physical Review Letters*, Vol. 97, p. 256603, Dec 2006
- [14] H. Matsui, T. Hasegawa, Y. Tokura, M. Hiraoka, and T. Yamada, *Physical Review Letters*, Vol. 100, p. 126601, Mar 2008
- [15] T. Umeda, J. Isoya, N. Morishita, T. Ohshima, and T. Kamiya, *Physical Review B*, Vol. 69, p. 121201, Mar 2004
- [16] T. Umeda, J. Isoya, N. Morishita, T. Ohshima, E. Janzén, and A. Gali, *Physical Review B*, Vol. 79, p. 115211, Mar 2009
- [17] G. Feher, *Physical Review*, Vol. 103, pp. 834–835, Aug 1956
- [18] S. KURODA, *Journal of the Society of Instrument and Control Engineers*, Vol. 33, No. 2, pp. 135–142, 1994
- [19] 三野広幸, 低温科学 (Low Temperature Science), Vol. 67, pp. 473–481, Mar 2009
- [20] J.H. Reuszer and P. Fisher, *Physical Review*, Vol. 135, pp. A1125–A1132, Aug 1964
- [21] R.L. Aggarwal and A.K. Ramdas, *Physical Review*, Vol. 140, pp. A1246–A1253, Nov 1965
- [22] C. Chen, R. Helbig, F. Engelbrecht, and J. Zeman, *Applied Physics A*, Vol. 72, No. 6, pp. 717–720, 2001

- [23] W. Götz, A. Schöner, G. Pensl, W. Suttrop, W.J. Choyke, R. Stein, and S. Leibenzeder, *Journal of Applied Physics*, Vol. 73, No. 7, pp. 3332–3338, 1993
- [24] P.J. Colwell and M.V. Klein, *Physical Review B*, Vol. 6, pp. 498–515, Jul 1972
- [25] S. Nakashima and H. Harima, *Physica Status Solidi (a)*, Vol. 162, No. 1, pp. 39–64, 1997
- [26] I.G. Ivanov, U. Lindefelt, A. Henry, O. Kordina, C. Hallin, M. Aroyo, T. Egilsson, and E. Janzén, *Physical Review B*, Vol. 58, pp. 13634–13647, Nov 1998
- [27] P.P. Debye and E.M. Conwell, *Physical Review*, Vol. 93, pp. 693–706, Feb 1954
- [28] S. Aymeloglu, J. Zemel, and J.N. Zemel, *Electron Devices, IEEE Transactions on*, Vol. 23, No. 4, pp. 466–470, Apr 1976
- [29] D.V. Singh, K. Rim, T.O. Mitchell, J.L. Hoyt, and J.F. Gibbons, *Journal of Applied Physics*, Vol. 85, No. 2, pp. 985–993, 1999
- [30] H. Yuan, H. Zhang, and F. Lu, *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 24, No. 8, p. 085004, 2009
- [31] D.V. Lang, *Journal of Applied Physics*, Vol. 45, No. 7, pp. 3023–3032, 1974
- [32] H. Okushi and Y. Tokumaru, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 19, No. 6, p. L335, 1980
- [33] A. Chantre, G. Vincent, and D. Bois, *Physical Review B*, Vol. 23, pp. 5335–5359, May 1981
- [34] W. Shockley and W.T. Read, *Physical Review*, Vol. 87, pp. 835–842, Sep 1952
- [35] 奥村次徳, *HYBRIDS*, Vol. 7, No. 5, pp. 29–36, 1991
- [36] L. Dózsa, G. Molnár, V. Raineri, F. Giannazzo, J. Ferencz, and Š. Lányi, *Nanoscale Research Letters*, Vol. 6, No. 1, 2011

第4章 表面移動電界と0次元固体との相互作用

4.1 0次元試料

特に低温において電子または正孔が局在しているものをここでは0次元的な試料として扱う。この様な試料として、不純物半導体が挙げられる。本研究では不純物半導体として表4.1に示したSiベースのSi(Sb)、SiCベースの4H-SiC(N)および6H-SiC(N)試料を用いた。電場や磁場がない環境下では、300K以下においてこれらの試料のドナー電子は不純物周辺に局在しているものとみなせる。

表 4.1: Si(Sb), 4H-SiC(N), 6H-SiC(N) 試料

試料	ベース材料	不純物	抵抗率 Ωcm	不純物濃度 cm^{-3}	サイズ mm^2	試料厚 μm	面指数
Si(Sb)	Si	Sb	12 – 18	$\sim 2 \times 10^{15}$	10×10	500	(100)
4H-SiC(N)	SiC	N	0.01 – 0.03	$\sim 1 \times 10^{19}$	10×10	500	< 0001 > Si 面
6H-SiC(N)	SiC	N	0.05 – 0.10	$\sim 5 \times 10^{18}$	10×10	500	< 0001 > Si 面

表4.1に示す通り、本研究で使用したSiベース試料Si(Sb)とSiCベースの試料4H-SiC(N)および6H-SiC(N)では抵抗率・不純物濃度がそれぞれ $\sim 10^3$ 倍および $\sim 10^4$ 倍異なる。従って、Siベース試料とSiCベース試料のそれぞれについて別個に分けて述べる。

4.2 Siベース試料の実験結果と考察

表4.1に示した不純物半導体Si(Sb)について表面移動電界評価法で測定した。Si(Sb)はCzochralski法で作製されたものを用いた。また、測定に使用した装置を表4.2に、測定の諸条件について表4.3に示す。試料を測定装置に取り付けた後、試料表面の吸着ガスの影響を低減するために、クライオスタットを真空掃引しながら試料温度を450Kに保って1週間置いた。測定はその過程の後に行った。

表 4.2: Si(Sb) 測定装置

装置名称	型式 (製造会社)
パルスジェネレータ	SIGNAL GENERATOR SML01 (ROHDE&SCHWARZ)
温度コントローラ	Model 331S (LakeShore)
デジタルオシロスコープ	WaveSurfer 452 (LeCroy)
安定化電源	RH500 (TAKASAGO)
冷凍機コンプレッサ	Cryo Mini Compressor CA201 (岩谷瓦斯)
コールドヘッド	Cryo Mini D105 (岩谷瓦斯)
ターボ分子ポンプ	G50D (SINKU KIKO)
ロータリーポンプ	RV12 (EDWORDS)

表 4.3: Si(Sb) における測定の諸条件

試料	Si(Sb)
真空度	2.0×10^{-5} Pa
測定温度範囲	10K–300K
温度ステップ	1K
測定周波数	50MHz, 200MHz
入力パルス電圧	30V
スペーサ材料	テフロン箔
スペーサギャップ	5 μ m

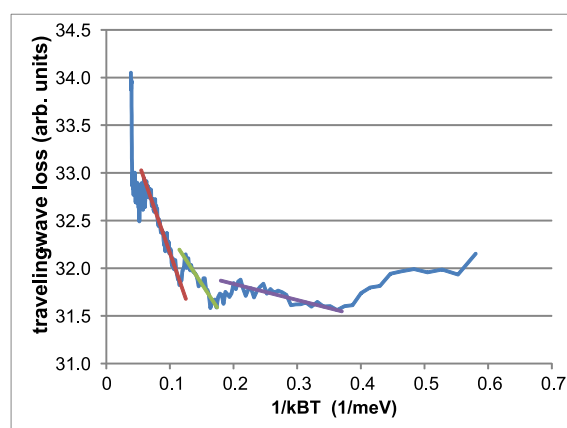


図 4.1: Si(Sb) 表面移動電界減衰の温度依存性 (降温, 50MHz, $\Phi_0 = 0.20$ V)

Si(Sb) に対して、表 4.3 に示す条件で表面移動電界による温度依存性測定を行った。

SAW 周波数 50MHz 表面ポテンシャル $\Phi_0 = 0.20$ V の場合の表面移動電界減衰の温度依存性 (降温) の測定結果を図 4.1 に示す。図の縦軸は任意スケールの電気伝導率 [A.U.]、横軸は試料温度 T [K] の逆数 $1/k_B T$ [(1/meV)] で表示している。

減衰曲線は T^x の効果を補正している。この図の Arrhenius プロットの傾斜から、42.7meV, 32.7meV, 29.9meV の活性化エネルギーを得た。これらの活性化エネルギーの値は、Si 結晶中の Sb 原子の結合状態 $1s A_1 = 42.7$ meV, $1s T_2 = 32.9$ meV, $1s E = 30.6$ meV とよい一致である [1]。これらのエネルギー値を一覧にしたものを表 4.4 に示す。

温度ヒステリシスの有無を確認するため、SAW 周波数 50MHz および表面ポテンシャル $\Phi_0 = 0.20$ V における表面移動電界減衰の温度依存性の昇温と降温の場合の結果を図 4.2 示す。この結果が

表 4.4: Si(Sb) 活性化エネルギー (50MHz)

エネルギー準位	本研究	ドナー準位	結合状態
E_1	42.7meV	42.7meV	1s (A_1)
E_2	32.7meV	32.9meV	1s (T_2)
E_3	29.9meV	30.6meV	1s (E)

らは昇温と降温で顕著な差は見られなかった。

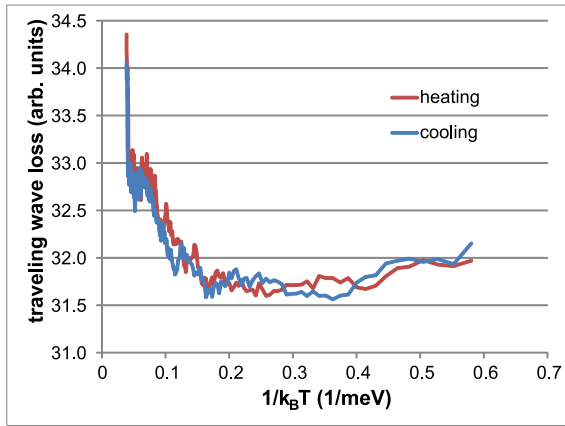


図 4.2: Si(Sb) 表面移動電界減衰の温度依存性 (降温と昇温, 50MHz, $\Phi_0 = 0.20V$)

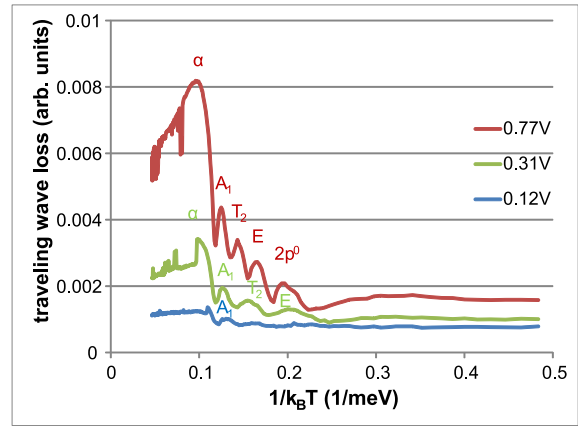


図 4.3: Si(Sb) 表面移動電界減衰の温度依存性 (200MHz, $\Phi_0 = 0.77V, 0.31V, 0.12V$)

式 (3.35) によると、測定周波数が高い方が表面移動電界減衰が大きくなる。ここでは、比較のため 200MHz ($\gg 50\text{MHz}$) において表面ポテンシャル $\Phi_0 = 0.77V, 0.31V, 0.12V$ の場合についての結果を図 4.3 に示す。この結果は 50MHz の場合とは異なっている。

温度領域 0.1(1/meV) から 0.25(1/meV) の範囲に目立つピークが確認でき、どのピークも対称でシャープである。0.1(1/meV) を中心とするピーク α は他のピークと比べ、温度が上昇するのに従い急速に増加することが観測された。観測されたピークの数、表面ポテンシャル Φ_0 の低下とともに減少する事も観測された。

表面移動電界減衰に $T^{\frac{3}{2}}$ の補正をした後の 4 つのピークの活性化エネルギーは左側からそれぞれ 42.5meV, 32.5meV, 29.5meV, 12.3meV であった。これらは Si 結晶中の Sb 原子の結合状態 1s $A_1 = 42.7\text{meV}$, 1s $T_2 = 32.9\text{meV}$, 1s $E = 30.6\text{meV}$, $2p^0 = 11.5\text{meV}$ とよい一致である [1]。これらのエネルギー値を一覧にしたものを表 4.5 に示す。

図 4.4 に表面移動電界の表面ポテンシャル Φ_0 の関数として活性化エネルギーを示す。 Φ_0 と

表 4.5: Si(Sb) の活性化エネルギー (200MHz)

エネルギー準位	本研究	ドナー準位	結合状態
E_1	42.5meV	42.7meV	1s (A_1)
E_2	32.5meV	32.9meV	1s (T_2)
E_3	29.5meV	30.6meV	1s (E)
E_4	12.3meV	11.5meV	2p ⁰

ともに活性化エネルギーは大きくなり、 Φ_0 が十分大きくなると飽和する。表面ポテンシャル Φ_0 の増大によって飽和活性化エネルギーは変化しない。 Φ_0 の増減により表面移動電界減衰の温度依存性における観測ピークの数に変化する。

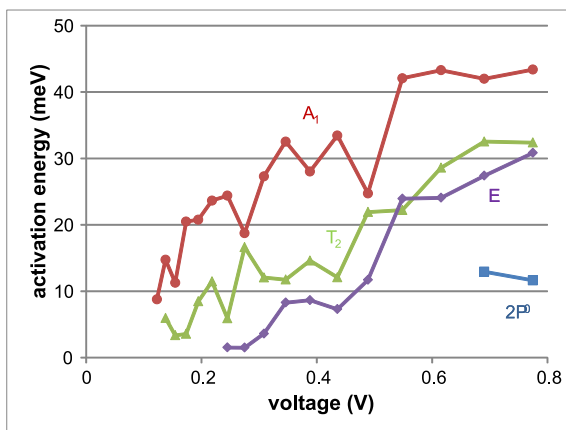


図 4.4: Si(Sb) 活性化エネルギーの入力電圧依存性 (200MHz)

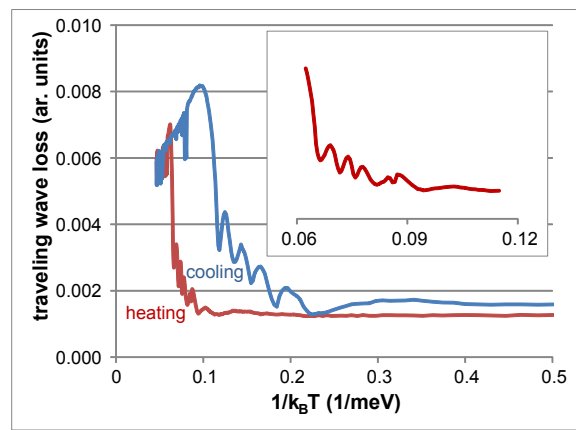


図 4.5: Si(Sb) 表面移動電界減衰の温度依存性 (200MHz)

200MHz の表面移動電界減衰の昇温および降温の様子を図 4.5 に示す。挿入した図は昇温の 0.06(1/meV) から 0.12(1/meV) の拡大図である。降温時ではピークの数も昇温時の場合と同じであるが、対応するピークは高温側にシフトしている。

これは、Sb の周りに結合されている電子が、昇温の過程では伝導バンドに励起されること示している。つまり、Sb 原子の結合状態は降温過程よりも昇温過程の方が増える。これは、Si 結晶の誘電定数の減少と関係づけられる。

昇温過程での減衰ピークに一致する活性化エネルギーを SAW の表面ポテンシャル Φ_0 の関数で描いたものを図 4.6 に示す。活性化エネルギーは表面ポテンシャル Φ_0 とともに増加するが、高い表面ポテンシャルにおいても活性化エネルギーは飽和していない。また、活性化エネルギー

は表面ポテンシャルの増加に伴って、それぞれのピークごとに様々な割合で増加する。

昇温と降温の過程において、減衰曲線のシフトの特徴を表すパラメータである α ピークとの間の温度差 ΔT を表面ポテンシャル Φ_0 の関数として描いたものを図 4.7 に示す。

温度差 ΔT は約 60K ではポテンシャルが 0.6V に届くまで一定である。これは 0.6V より大きな Φ_0 の場合に活性化エネルギーが飽和する図 4.4 の結果に類似している。差 ΔT のポテンシャル依存性は電界強度の強さが Si 結晶中での結合電子と自由電子の遮蔽効果に影響する。実際に、 $\Phi_0=0.77V$ での Si 結晶中への最大電界強度は 50MHz で 96V/cm, 200MHz で 380V/cm になる。これらの値は電子速度が飽和する電界よりも十分に低い。

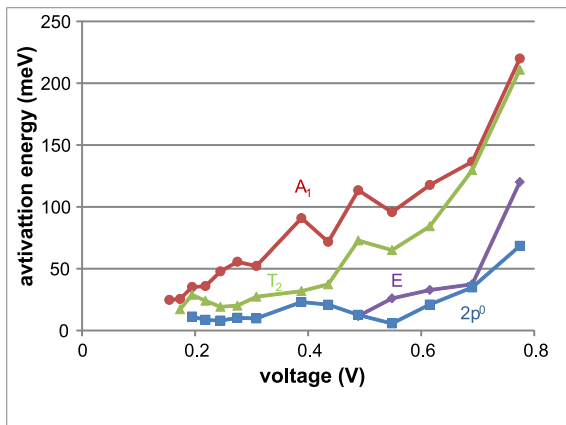


図 4.6: Si(Sb) 活性化エネルギーの入力電圧依存性 (昇温, 200MHz)

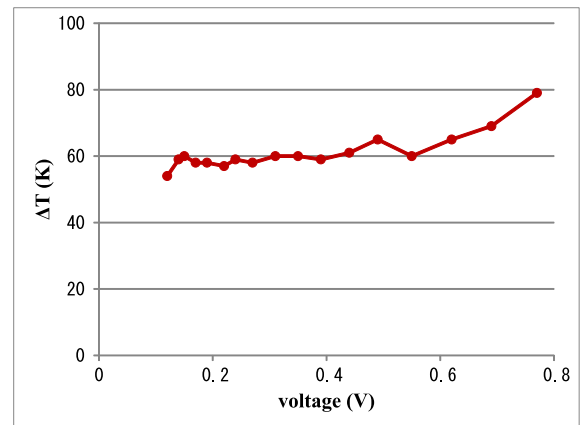


図 4.7: Si(Sb) 表面移動電界減衰曲線 α ピークの温度差の入力電圧依存性 (200MHz)

上記の結果を元に、次から表面移動電界による結合状態測定機構を議論する。

Si 結晶での表面移動電界の減衰

n 型の Si 結晶については、伝導率は温度に依存して変化する。温度を下げると、真性領域では伝導率は指数関数的に減少することが観測されている。伝導率が不純物領域に入ったとき電子濃度は一定となり、電子移動度が増加するために伝導率は上がる。最も簡単な場合で $\mu \propto T^{\frac{3}{2}}$ である。

より低い温度であれば、不純物領域において、キャリアの凍結が電気伝導率を減少させる。それゆえ、外因性領域と不純物領域の間の境界付近で伝導率のピークがある [2]。このピークは、禁制帯中にある不純物準位に一致する。Si での不純物準位は凍結過程での自由キャ

リア濃度の温度依存性を解析することによって得られる。

式 (3.31)–式 (3.35) から分かるように、この研究における表面移動電界の減衰は温度に強く依存する。不純物準位から励起されたキャリアの Joule 損失は温度の上昇とともに $\exp(-E_a/k_B T)$ の項によって損失が増加し、 $T^{-x(\omega)}$ の項によって損失が減少するために、Joule 損失全体としてはピークを形成する。

もし、ピークの強度が十分強く、ピーク幅が十分小さい場合、より多くの不純物原子準位からのキャリア励起に起因する損失を観測するであろう。それゆえ、この測定法は温度依存性における表面移動電界減衰の小さな変化を観測することを可能にし、さらには高い精度で Si 中の Sb 原子の結合状態を決定することを可能にする。

SAW 周波数の効果

SAW の高周波では、Si 結晶においてより大きな波の損失を示した。式 (3.31)–式 (3.35) に示したように、Joule 損失の大きさは SAW の周波数の 2 乗で増加する。この効果は図 4.1 から図 4.3 で示したように、その温度依存性の Joule 損失のピークをよりシャープにする。

また、式 (3.31)–式 (3.35) から分かるように周波数を増加させると Joule 熱も増加する。DC 信号に対して、Joule 損失 p は σ もしくは $nT^{-\frac{3}{2}}$ に比例する。しかし、高周波数の信号に対しては、Joule 損失は $\sigma\mu^2\omega^2$ もしくは $nT^{-\frac{9}{2}}$ に比例する。その結果、高周波数では表面移動電界損失の温度依存性についてより多くのピークを観測できる。なぜならば、 $1/k_B T$ 軸は $T^{-\frac{9}{2}}$ 因子によって圧縮されている、つまり、 $1/k_B T$ 軸は $(1/k_B T)^3$ になるからである。

周波数もまた、Si 中の Sb 原子と電子の分極特性に影響する。特に、この研究で用いた 50MHz と 200MHz の周波数はドーパントに起因する分極と電子に起因する分極の間の境界付近の周波数である。

格子振動の効果

n 型、p 型および補償された Si 結晶の誘電定数は広い温度領域と周波数領域で研究されてきた。10MHz 以上の周波数では、Si の電子分極だけが観測される。10MHz より下の周波数では、ドーパントの原子分極が優勢である [3]。電子分極と原子分極の両方の効果があるために、この研究で使用した周波数 50MHz と 200MHz では Si 結晶の誘電定数の温度

依存性が異なる。50MHzでの誘電定数は、200K以下の温度でほとんど一定である。一方200MHzでは4.2Kから200Kまで昇温させると誘電定数は減少する。電子分極は200MHzの場合においてはより重要になる。Bohr理論に基づけば、Si中のSb原子の結合状態は式(2.12)で表される。式(2.12)の E_n の値は誘電定数 $\epsilon_r\epsilon_0$ に敏感である。それゆえ、異なる周波数に対して、表面移動電界損失の温度依存性が多様になる。50MHzの場合では、誘電定数は200K以下の温度では変化しない。そのため、図4.2に示したように昇温と降温の過程で同じ温度依存性がある。一方、200MHzの場合には、図4.3-図4.6に示しているように、昇温過程でのより高い温度領域で得られた活性化エネルギーの値は、降温過程でのより低い温度で得られる活性化エネルギーの値より大きい。これは、誘電定数の違いによるものである。それゆえ、本研究では200MHzにおいて格子振動はSi結晶の電子分極を減少させると結論づける事ができる。

電子分極の効果

図4.5に示すように、禁制帯中の結合状態にある電子は昇温過程の193K(0.06(1/meV))以上では完全に励起されており、そして降温過程では25K(0.45(1/meV))以下の温度で伝導帯から追い出されている。誘電定数 $\epsilon_r\epsilon_0$ が温度に依存しない50MHzの場合とは違って、200MHzの場合においては、電子の誘電分極のために25Kから200Kまで昇温することにより誘電定数は減少する。Si結晶の誘電定数に対しては次の二つが主に影響を与えている。一つは格子振動からの効果である。強い格子振動はSi結晶の電子分極を減少させるであろう。他方は自由電子の効果である。Si結晶中の自由電子の密度は温度に対して指数関数的に増加する。高温側と低温側では自由電子密度に差があるため、その結果として昇温と降温の過程での表面移動電界損失のヒステリシス(履歴的特性)を生じる。図4.5で見たように、低温側から始めた昇温過程では、伝導帯端からの大きな19.1meVのエネルギーギャップのため、基底状態の電子は温度が116K(0.10(1/meV))に到達するまで励起されない[1]。

この様に、電子密度が低い場合は誘電定数がより小さくなる。一方、降温過程を開始する300Kにおいては電子は完全に伝導帯へ励起されており、電子密度が高い高温側では誘電定数が大きくなるためより強い結合状態が実現する。

温度に対するこのような自由電子密度の非線形な変動が表面移動電界損失のヒステリシスの原因となっている。

電界強度の効果

強度の高い電界はSi結晶中の自由電子を効果的にドリフトさせることができ、それにより不純物原子のポテンシャル上で電氣的遮蔽効果を高める。表面移動電界損失の温度依存性と同じように、この効果は特にSb原子の結合状態に対して反映される。図4.7に示すように、電界強度の効果は0.6Vより大きな表面ポテンシャルに対して観測される。実際に、表面ポテンシャルの強度はIDT電極の構造と入力高周波信号の強度の両方に依存する。電界強度の効果は、表面ポテンシャル Φ_0 が最高でも96V/cmである50MHz測定では無視できる。しかし表面ポテンシャル Φ_0 が最高で380V/cmの200MHz測定ではこの効果を観測する事ができる。高い電界は結果として、大きな ΔT 、つまり、高温側と低温側における自由電子密度の大きな差を生じる。

直流電気伝導率の効果

表面移動電界損失の温度依存性における α ピーク(図4.1)は50MHzでは290K(0.04(1/meV))より上で観測される。200MHzに対する α ピーク(図4.3)は降温過程で116K(0.10(1/meV))、昇温過程では193K(0.06(1/meV))でそれぞれ観測された。

α ピークと損失のピークの下バックグラウンドはSi結晶の直流キャリア移動度の温度依存性に一致している。以前の実験では、n型のSi結晶に対して、その温度依存性上のキャリア移動度のピークが観測された。ピーク的位置はドナー濃度と印加した電界に依存する。ピークのまわりの減少は、高温側では格子散乱、低温側では不純物イオン散乱のためである。ピークはドナー濃度とともにシフトし、濃度 10^{19}cm^{-3} に対して320K、濃度 10^{18}cm^{-3} に対しては270K、濃度 10^{16}cm^{-3} では100Kより下に現れる。この研究の高周波測定において、表面移動電界はそれぞれの温度依存性と同じように格子散乱とイオン散乱の間のバランスを効果的に変化させる。

図4.5に示すように、昇温過程での α ピークはキャリア濃度が低いために193Kに現れる。しかし、193K以上の温度では昇温と降温の過程において同じ温度依存性がある。

4.3 SiC ベース試料の実験結果と考察

本研究で用いた 4H-SiC(N) および 6H-SiC(N) 試料は Si(Sb) に比べて不純物濃度が比較的高い ($> 10^{17} \text{cm}^{-3}$) ため, Si(Sb) 試料に比べて不純物間の距離が短い。従って, Si(Sb) とは異なる挙動が期待できる。

図 4.8 に 4H-SiC(N) の SEM 像を示す。SEM の観察からはきれいな表面が見えており, 表面の状態に特筆すべき異常はない。

図 4.9 に 5° から 85° まで走査した 4H-SiC(N) の X 線回折パターンを示す。この X 線回折パターンは典型的な 4H-SiC 試料で得られるものであり, standard map に一致する 35.608° でシャープで対称的な (0004) 面からの回折ピークが得られた。図 4.9 の挿入図に示しているのは, 74.8000° で見られた (0008) 面からの弱い非対称ピークである。非対称ピークはこの研究で使用した 4H-SiC 結晶中のいくつかの欠陥が存在することを示している。欠陥は, (原子) 空孔, 格子間原子, SiC 格子の間隔を変化させるその他の欠陥である。

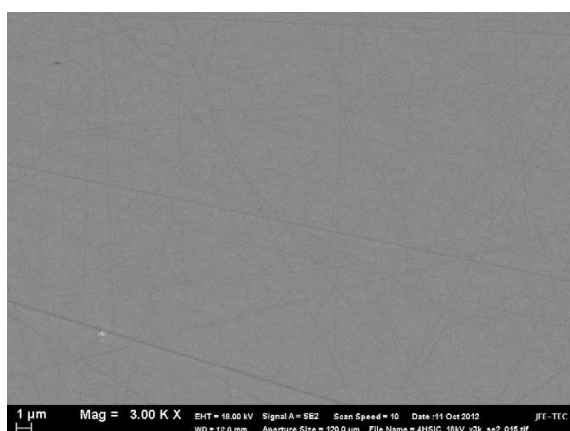


図 4.8: 4H-SiC(N) の SEM 像 (3000 倍)

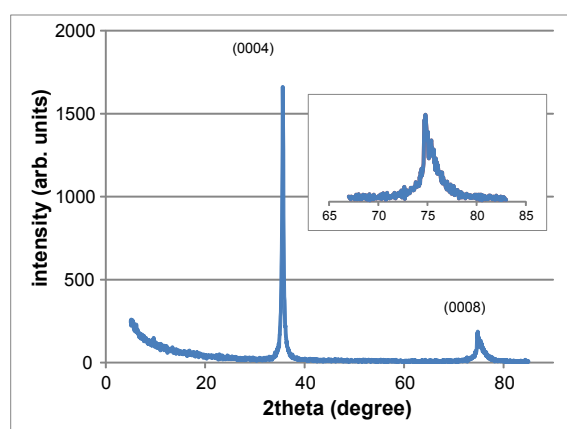


図 4.9: 4H-SiC(N) の X 線回折パターン

また, 図 4.10 に可視光吸収スペクトルを示す。価電子帯から伝導帯へのキャリア励起による吸収は波長 400nm 以上では, 464nm が中心のシャープな吸収と約 550nm のショルダーがスペクトルで観測された。450nm–700nm の領域の拡大図を図中に挿入している。フィッティングプログラム (JASCO Manager version.2) を使用して伝導帯と価電子帯のエネルギーギャップを求め, 3.27eV が得られた。これは試料作成元の CREE により提供された数値 3.26eV に近い。二つのピーク 464nm と 550nm はそれぞれ吸収エネルギー 2.67eV と 2.25eV である。同様の N ドープ

4H-SiC 結晶についての可視光吸収スペクトルは他の研究でも観測されている [4, 5]。2.67eV のピークは 4H-SiC 試料に p 型のドーパントかもしくは複雑な欠陥が存在することを示唆している。N ドープの 4H-SiC 結晶に B 不純物が存在しているとの報告がある [6]。吸収ピーク 2.67eV はドナー-アクセプター対遷移 (donor-acceptor pair transition) と一致するかもしれない。B 不純物原子を仮定するならば、ドナーとアクセプターの間エネルギーを見積もることができる。N 不純物準位は伝導帯の底から 0.125eV であり、B 不純物準位は価電子帯の底からみて正方サイト (B_c) で 0.200eV、六方サイト (B_h) で 0.647eV である [7, 8]。それ故、エネルギーは N- B_h 遷移については 2.95eV、N- B_c 遷移については 2.50eV である。これらの値はこの研究の可視光吸収で得られた 2.67eV や 2.25eV よりも大きい。

しかしながら、SiC 結晶へのヘビードープは不純物バンドを形成することがよく知られている [9]。不純物バンドは不純物原子のイオン化エネルギーに影響を与え、それにより可視光吸収エネルギーに影響を与える。後に、N 原子のイオン化エネルギーについての不純物バンドの影響を議論する。一方、可視光吸収 464nm(2.67eV) と 550nm(2.25eV) は吸収強度が窒素ドーピング量に依存する。これらのピークは構造的な欠陥、例えば原子空孔、反転サイト、もしくは分裂した格子間原子 (split interstitial) 等と結びついた窒素原子により、複雑に構成されたものであろう [4, 10]。

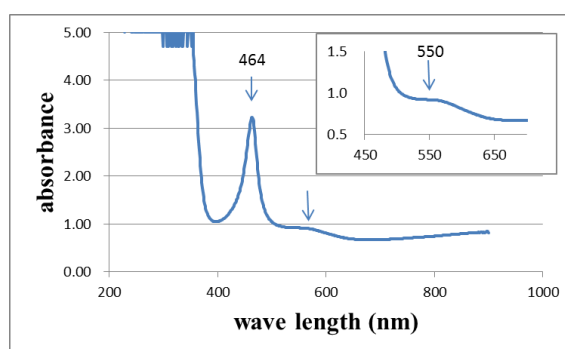


図 4.10: 4H-SiC(N) の可視光吸収スペクトル

4H-SiC(N) および 6H-SiC(N) 試料に対して、表 4.6 の装置を使用し、表 4.7 に示す条件で表面移動電界の減衰における温度依存性の測定を行った。

それぞれの典型的な結果を図 4.11-図 4.17 に示す。それぞれの図において、縦軸は任意スケールの電気伝導率 [A.U.]、横軸は試料温度 T [K] の逆数 $1/k_B T$ [(1/meV)] で表示している。

表 4.6: 4H-SiC(N) および 6H-SiC(N) 測定装置

装置名称	型式 (製造会社)
パルスジェネレータ	8144A (HEWLETT PACKARD)
温度コントローラ	LTC20C (CONDUCTUS)
デジタルオシロスコープ	54610B (HEWLETT PACKARD)
安定化電源	ARH500 (TAKASAGO)
冷凍機コンプレッサ	SW301-KSN (岩谷瓦斯)
コールドヘッド	Cryo Mini D105 (岩谷瓦斯)
ターボ分子ポンプ	PT-150 (三菱重工業)
ロータリーポンプ	RV12 (EDWARDS)

表 4.7: 4H-SiC(N) および 6H-SiC(N) における測定の諸条件

試料	4H-SiC(N)	6H-SiC(N)
測定温度範囲	20K- 420K	
温度ステップ	1K	
測定周波数	50MHz	
入力パルス電圧	10V, 20V, 30V, 40V	
スペーサ材料	テフロン箔	
スペーサギャップ	5 μ m	

入力信号強度を 10V,20V,30V,40V と変化させた場合の 4H-SiC(N) 試料の降温過程測定について、絶対温度の逆数に対する表面移動電界の減衰 V_{out}/V_{in} を図 4.11 に示す。

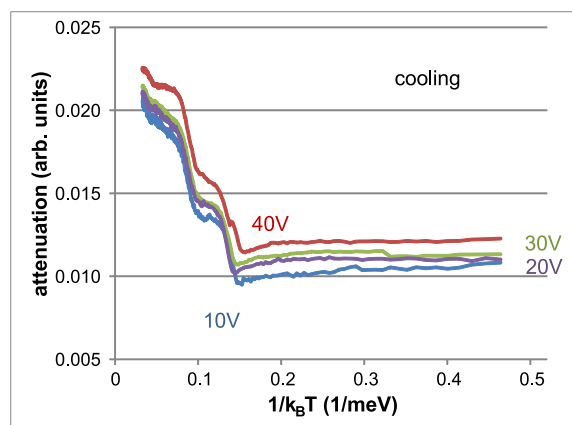


図 4.11: 4H-SiC(N) 電気伝導率の温度依存性 (降温)

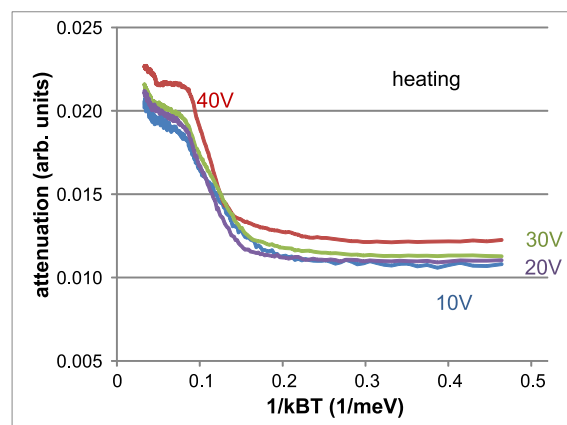


図 4.12: 4H-SiC(N) 電気伝導率の温度依存性 (昇温)

減衰は温度が減少するとともに二つの段階、およそ $1/k_B T = 0.09(1/\text{meV})$ および $1.30(1/\text{meV})$ で減少し、また低温ではほとんど一定である。減衰の温度依存性は入力信号の強度にはほとんど依存しない。加えて、絶対温度の逆数の指数関数としての二つの段差の周りでの減衰は温度

を下げることに伴う自由キャリアの freeze-out 過程が2つあることを示している。

一方, 入力信号強度を 10V, 20V, 30V, 40V と変化させた場合の昇温測定において, 絶対温度の逆数に対する 4H-SiC(N) 試料における表面移動電界の減衰を図 4.12 に示す。およそ $1/k_B T = 1.30\text{meV}$ での段差が明確に観測できないにも関わらず, 減衰は低温では一定で, 温度の上昇とともに増加する。

降温と昇温の測定過程の間の差を比較するため, 30V における表面移動電界の減衰を絶対温度の逆数の関数として図 4.13 に示す。表面移動電界の降温と昇温測定過程の間の減衰の差, つまり, 4H-SiC(N) 試料の電気伝導率は不純物原子のイオン化エネルギーが温度によって変化することを示している。この特性は Bohr 半径の微小変動を通じた試料の誘電定数の変化と関係づけられるかもしれない。式 (3.35) を使って表面移動電界の温度依存減衰の減衰から 4H-SiC(N) 結晶中の N 原子のイオン化エネルギーを見積もる必要がある。しかし, 式 (3.35) 中の x は未知パラメータであり, 4H-SiC(N) 結晶の熱的特性, 例えばキャリア移動度, 不純物濃度, 誘電定数などや表面移動電界の周波数と同様に, 4H-SiC(N) 材料の特性と入力信号によって導入される電界の両方に依存する。

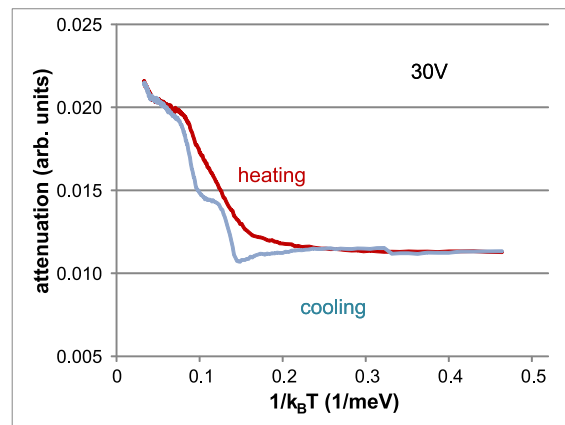


図 4.13: 4H-SiC(N) 電気伝導率の温度依存性 (昇温と降温, 30V)

入力信号強度を 10V, 20V, 30V, 40V と変化させた 6H-SiC(N) 試料の降温過程測定について, 絶対温度の逆数に対する表面移動電界の減衰 V_{out}/V_{in} を図 4.14 に示す。一方, 入力信号強度を 10V, 20V, 30V, 40V と変化させた場合の昇温測定において, 絶対温度の逆数に対する 6H-SiC(N) 試料における表面移動電界の減衰を図 4.15 に示す。

図 4.14 および図 4.15 はともに $1/k_B T < 0.05(1/\text{meV})$ で急峻な変化をしている。 $1/k_B T \sim$

0.07(1/meV) 近傍の降温と昇温の特徴的な変化を分かりやすくするため、これらの図を拡大したものをそれぞれ図 4.16 および図 4.17 に示す。

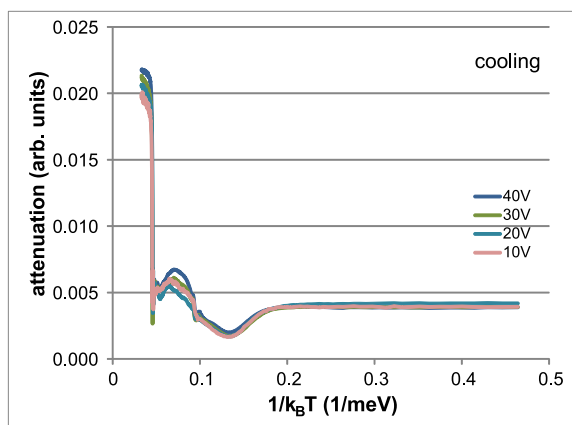


図 4.14: 6H-SiC(N) 電気伝導率の温度依存性 (降温)

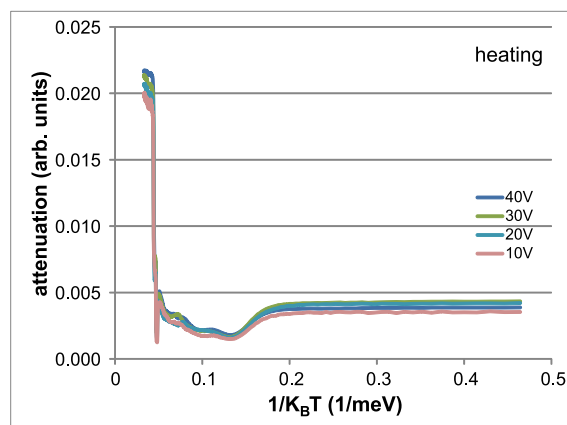


図 4.15: 6H-SiC(N) 電気伝導率の温度依存性 (昇温)

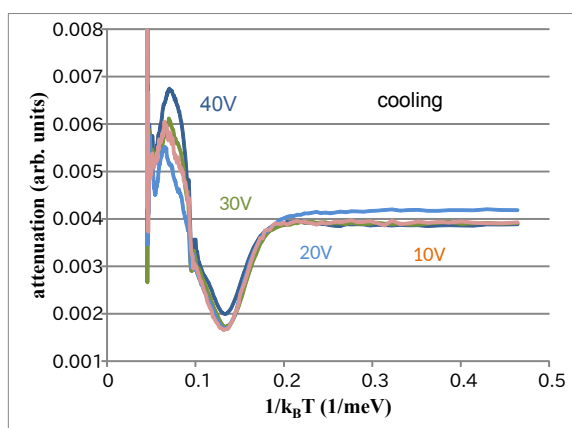


図 4.16: 6H-SiC(N) 電気伝導率の温度依存性 (降温, 拡大)

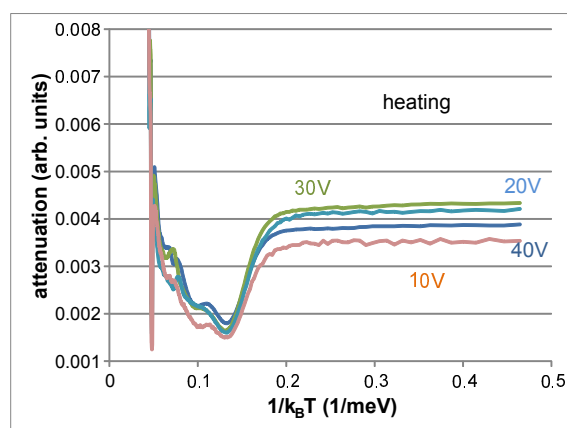


図 4.17: 6H-SiC(N) 電気伝導率の温度依存性 (昇温, 拡大)

図 4.14–図 4.17 は 4H-SiC(N) の結果と大きく異なっている。特に、4H-SiC(N) ではみられなかった $1/k_B T < 0.05(1/\text{meV})$ で急峻な変化があり、また $0.05(1/\text{meV}) < 1/k_B T < 0.15(1/\text{meV})$ では、4H-SiC(N) に比べてより複雑なカーブとなっている。6H-SiC(N) でも 4H-SiC(N) と同様に降温過程と昇温過程では結果が異なっている。6H-SiC(N) においては降温過程では $1/k_B T \sim 0.07(1/\text{meV})$ 付近にピークがみられるのに対し、昇温過程ではこのピーク強度が著しく減少している。6H-SiC(N) は 4H-SiC(N) に比べて不純物準位が多く、荷電キャリアの取り得る状態がよ

り複雑であるため、現時点では得られたデータと不純物準位との対応づけが不十分である。他の測定方法による結果と合わせて分析することでこの結果のよりよい説明が可能となるかもしれない。4H-SiC(N)の結果との相違性と類似性が説明できることで、4H-SiC(N)および6H-SiC(N)での荷電キャリア輸送のメカニズムをより詳細に知る手掛かりとなる。

図 4.11–図 4.17 から、カーブの特徴的な傾きを捉えてフィッティングした。

本研究での SiC 試料の不純物濃度は 4H-SiC で $\sim 1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、6H-SiC で $\sim 5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ といずれも 10^{17}cm^{-3} を越えておりハイドープである。

不純物のイオン化エネルギーは不純物濃度に依存することが知られている。多くの研究者がこれまでに 4H-SiC および 6H-SiC 結晶中の N 原子のイオン化エネルギーを報告してきた。それらの結果を N 原子濃度の関数として 4H-SiC 結晶の場合を図 4.18 に示す [7, 8, 11–19]。また、6H-SiC 結晶の場合も同様に図 4.19 に示す [8, 12, 15, 20–27]。

濃度が 10^{17}cm^{-3} より低い場合、イオン化エネルギーは cubic サイト (正方サイト) で 125.5meV、hexagonal サイト (六方サイト) で 61.4meV である。しかし、濃度が 10^{17}cm^{-3} より高くなると、不純物としての N 原子濃度の増加とともにイオン化エネルギーは減少する。実際、不純物濃度の増加に伴って、イオン化エネルギーは減少し、最終的には消滅する。イオン化エネルギー E_a と不純物濃度 N_a の間の関係は

$$E_a = a - bN_a^{\frac{1}{3}} \quad (4.1)$$

で与えられる。ここで、 a と b はフィッティング定数である。式 (4.1) を使って図 4.18 に示した結果をフィッティングした。本研究では正方サイトに対して $E_a = 125.6 - 2.5 \times 10^{-5} N_a^{1/3} \text{meV}$ 、六方サイトに対して $E_a = 64 - 1.2 \times 10^{-5} N_a^{1/3} \text{meV}$ を得た。このようにして、濃度 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ における 4H-SiC の N 原子のイオン化エネルギーは正方サイトで 72.57meV、六方サイトで 37.42meV となる。 $E_a = 72.57 \text{meV}$ を式 (3.35) に入れることにより、 $1/k_B T = 0.09 (1/\text{meV})$ での段差の周りでの減衰のフィッティングから降温測定では $x = -2.1$ 、昇温測定では $x = -2.7$ を得た。このようにして、六方サイトでの N 原子のイオン化エネルギーは $1/k_B T = 1.30 (1/\text{meV})$ での段差の周りでの表面移動電界減衰カーブをフィッティングすることで使用する x が与えられる。同様にして 6H-SiC では降温・昇温測定で $x = -2.0$ を得た。

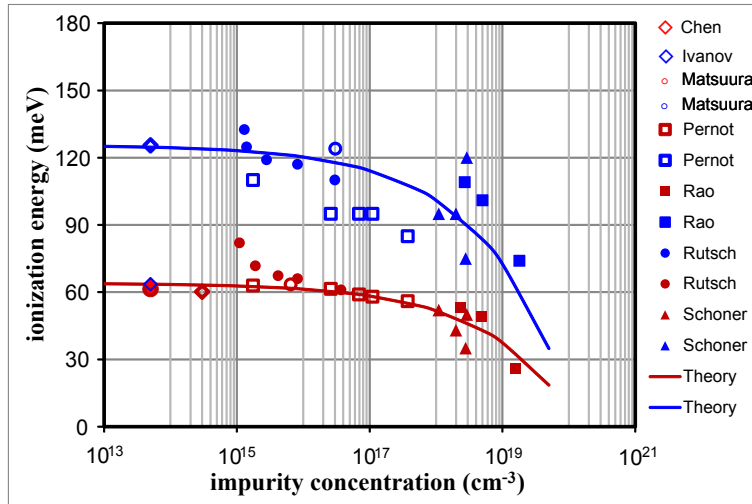


図 4.18: 4H-SiC(N) 活性化エネルギーの不純物濃度依存性

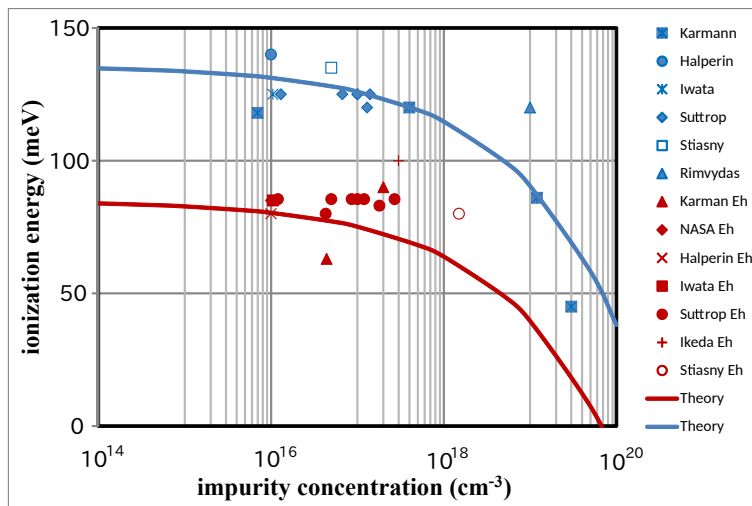


図 4.19: 6H-SiC(N) 活性化エネルギーの不純物濃度依存性

降温過程における 4H-SiC(N) 試料中の N 原子のイオン化エネルギーを入力信号強度の関数として描いたものを図 4.20 に示す。4H-SiC(N) においては、N 濃度 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の正方サイトでのイオン化エネルギーを 72.57meV と仮定した場合の式 (3.35) の指数 x のフィッティングで求め、それをもとに補正した正方サイトと六方サイトでのイオン化エネルギーは平均でそれぞれ 74.3meV および 50.9meV であった。この値は、図 4.18 に示された報告結果を使って得られた 37.42meV に近い。

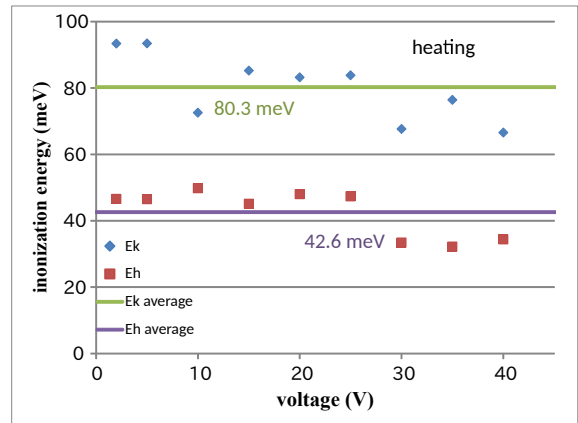
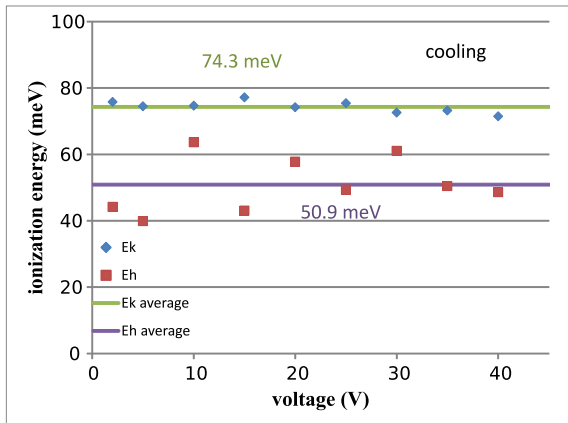


図 4.20: 4H-SiC(N) 活性化エネルギーの入力電圧依存性 (降温)

図 4.21: 4H-SiC(N) 活性化エネルギーの入力電圧依存性 (昇温)

昇温過程における 4H-SiC(N) 試料中の N 原子のイオン化エネルギーを入力信号強度の関数として図 4.21 に示す。降温過程と同様の補正を行った結果, 正方サイトと六方サイトでのイオン化エネルギーは入力信号強度に依存せず, 平均でそれぞれ 80.3meV と 42.6meV となった。

6H-SiC(N) についても降温と昇温で同様の処理を行った。降温過程および昇温過程での 6H-SiC(N) 試料中の N 原子のイオン化エネルギーを入力信号強度の関数として描いたものをそれぞれ図 4.22 および図 4.23 に示す。6H-SiC(N) においては, N 濃度 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の正方サイトでのイオン化エネルギーを 122.96meV と仮定した場合に正方サイトと六方サイトでのイオン化エネルギーは降温過程の平均でそれぞれ 127.9meV および 78.4meV, 昇温過程の平均でそれぞれ 121.7meV および 72.9meV となった。

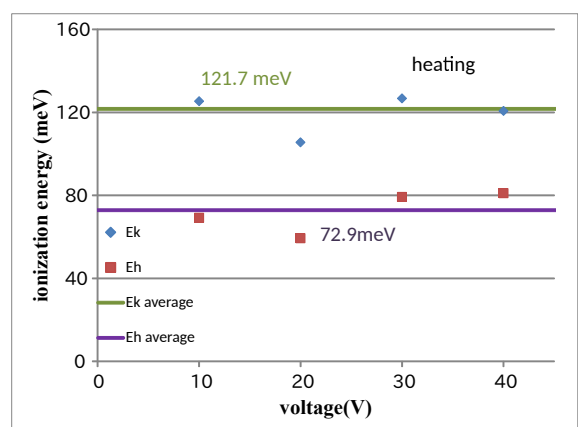
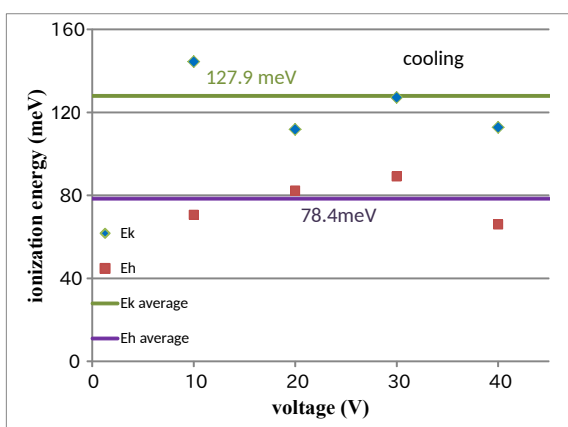


図 4.22: 6H-SiC(N) 活性化エネルギーの入力電圧依存性 (降温)

図 4.23: 6H-SiC(N) 活性化エネルギーの入力電圧依存性 (昇温)

この計算結果をまとめて降温・昇温過程での活性化エネルギーの平均値を表 4.8, 表 4.9 に示す。表 4.8, 表 4.9 の中の推定値は, 図 4.18, 図 4.19 から求めた値である。

表 4.8: 4H-SiC(N) 活性化エネルギー

エネルギー準位	実験値	推定値
E_1	77.4meV	72.57meV
E_2	46.8meV	37.42meV

表 4.9: 6H-SiC(N) 活性化エネルギー

エネルギー準位	実験値	推定値
E_1	124.8meV	122.96meV
E_2	75.7meV	72.09meV

表 4.8 に示した 4H-SiC(N) の結果は, 報告されているイオン化エネルギー $E_1 = 125.5\text{meV}$ (c サイト), $E_2 = 61.4\text{meV}$ (h サイト) とは食い違っている。このことを説明するため, 図 4.24 に 4H-SiC(N) の不純物準位の模式図を示す。不純物ドーパ量が増えることによりとびとびであった不純物準位がブロード化する様子を示している。本研究での 4H-SiC(N) は不純物濃度が $\sim 10^{19}\text{cm}^{-3}$ であるので, この図の右の様に不純物準位のブロード化が生じ, 不純物バンドが形成されると考えられる。本研究で得られた表 4.8 の 4H-SiC(N) の活性化エネルギーとの食い違いは, 図中の左側の低ドーパの不純物準位に比べて右側の不純物バンドの底が下がるために生じると考える。

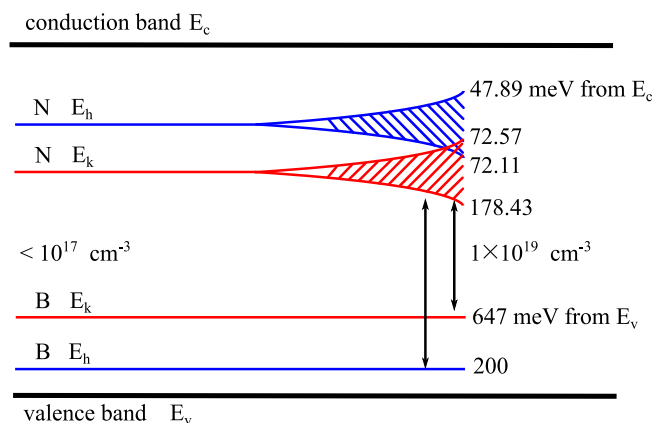


図 4.24: 4H-SiC(N) の不純物準位

6H-SiC(N) についても同様と考えられるが, 6H-SiC(N) の表面移動電界の測定結果は 4H-SiC(N) の結果と大きく様子が異なること, 図 4.19 に示したイオン化エネルギーの不純物濃度依

存性を求めるための報告件数が充分でないことなどから現時点で 4H-SiC(N) のような不純物準位の模式図を提案するところまではできていない。

ここまでの実験事実を踏まえて、表面移動電界による 4H-SiC 結晶のイオン化特性および 4H-SiC 結晶に対する表面移動電界の効果について議論する。

4H-SiC 試料中のドーパントと欠陥

この研究で用いた 4H-SiC 結晶はいくつかの構造欠陥を含んでいる。これらは、図 4.9 の X 線回折パターンや図 4.10 の可視光吸収スペクトルに示されている。これらの構造欠陥は原子空孔、格子間原子、マイクロパイプ欠陥 (中空貫通欠陥), super-dislocation (大きな転位欠陥) などである。N ドープ結晶であるにもかかわらず 4H-SiC 試料中にも B のような p 型のドーパントが存在することが提唱されている。これらの構造的な欠陥とドーパントは、深い準位にトラップされたキャリアの形成により、またドーパントのイオン化エネルギーを変化させることにより、さらにまた自由キャリアの寿命を減少させることにより試料の電気特性に影響を与える [28, 29]。構造欠陥とドーパントは N 原子のイオン化エネルギーに影響を与える様々な誘電特性を持っている。半導体の誘電定数は、強い温度依存性、周波数依存性、不純物濃度依存性を示すことがよく知られている [3, 30, 31]。また、今回用いた 6H-SiC 結晶も 4H-SiC 結晶と同様の構造欠陥を含んでいると推察される。

不純物バンドとイオン化エネルギー

SiC 中の N 原子の Bohr 半径 a_N は N 濃度 $N_N = 3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ である場合の計算によると、六方サイトで $a_N = 0.8 \text{nm} - 1.5 \text{nm}$, 正方サイトで $a_N = 0.6 \text{nm} - 1.0 \text{nm}$ である [8]。図 4.18 および図 4.19 に示した多くの著者による報告結果において、 $N_N = 3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ は変曲点付近となっており、不純物バンドが形成されるための臨界値の不純物濃度とみなしてよいと考える。不純物濃度が 10^{17}cm^{-3} 以上のとき、N 原子のイオン化エネルギーは急速に減少する。つまり、この研究で使用した高い N 濃度 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の 4H-SiC 試料および $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の 6H-SiC 試料においては、不純物バンドは観測可能である。降温過程での N 原子濃度の増加に伴う不連続の不純物状態のブロード化の様子を図 4.24 に示した。図 4.18 に示した結果から、4H-SiC 試料中の N 原子のイオン化エネルギーが六方サイトで 47.89meV, 正方サイトで 72.57meV であることを示せる。

図 4.10 の可視光吸収スペクトルを説明するために, B を伴った N の不純物準位間もしくは複雑な原子空孔欠陥とのエネルギー差を考える。正方サイトの N 原子のバンドと正方および六方の B 原子のエネルギー準位を考える。N 準位のブロード化が高いエネルギーサイトと低いエネルギーサイトで対称のときと同様に B 原子のエネルギー準位が N 濃度に依存しない時, 不純物準位とアクセプタ欠陥準位との間の遷移エネルギーは 2.89eV および 2.44eV であり, 図 4.10 に示した測定値 2.67eV(464nm) および 2.2eV(550nm) よりも近い。

イオン化エネルギーにおける誘電定数の効果

ラジオ波とマイクロ波での 4H-SiC の誘電定数はよく知られていない。6H-SiC は異方性材料として誘電定数が測定されてきている [32]。室温では, 4H-SiC の誘電定数は 9.7 と 9.78 の間であると報告されている [33, 34]。これらは Si の値 11.7 よりも小さい。Bohr 理論を基礎に置くと, SiC 中の N 原子の結合状態は式 (2.12) の様に見える。式 (2.12) の E_n は誘電定数 ϵ_r, ϵ_0 に非常に敏感である。Si の場合, n 型, p 型および補償型の Si 結晶の誘電定数は広い温度領域と周波数領域で研究されてきた。10MHz 以上の周波数では, Si の電子分極だけが観測される。10MHz 以下の周波数では, ドーパントの原子分極が優勢になる [32]。それゆえ, 4H-SiC の誘電定数もまた複雑であり, 温度, 周波数, ドーパント濃度および欠陥のような様々なパラメータに依存するであろう。本研究では N ドープの 4H-SiC 結晶のイオン化特性を議論するために, 様々な温度や周波数での格子, ドーパント, 欠陥および自由キャリアの分極についてのより詳細な結果を求めている。

図 4.11 と図 4.12 に示すように, 降温過程で測定された正方サイトのイオン化エネルギーは昇温過程でのものより小さく, 降温過程で測定された六方サイトのイオン化エネルギーは昇温過程でのものより大きい。入力電圧を変えて測定した平均値として, 降温過程では 74.3meV と 50.9meV, 昇温過程では 80.3meV と 42.6meV である。これらの差異はドーパントと欠陥を含む 4H-SiC 結晶の分極特性に関係しているかもしれない。加えて, 図 4.13 に示すように, freeze-out 領域において, 昇温過程での減衰 V_{out}/V_{in} に一致する電気伝導率はいつも降温過程のものより大きい。これは結合状態シフトモデル (bound state shift model) を使って説明できる。

図 4.13 に示すように、50.9meV と 42.6meV の大きなイオン化エネルギーのため、N 原子に結合しているドナー電子は例えば $1/k_B T \ll 0.25(1/\text{meV})$ の低温で昇温過程にある間は伝導帯へ励起されない。しかし、もし誘電定数が昇温とともに増加してイオン化エネルギーを急速に減少させるのであれば、この測定方法では降温過程よりも大きな電気伝導率を測定できる。つまり、試料中のドーパントと欠陥の複雑な誘電定数のために降温過程と昇温過程の間で誘電定数に異なる温度依存性がある [35]。

電子移動度における表面移動電界の効果

SAW のピエゾポテンシャル、つまり、表面移動電界は試料の表面付近を伝播し、波はキャリアと結合し、その結果、試料中で Joule 損失と分極を起こす。第一に、ピエゾポテンシャルが、 $\delta_s = (2/\omega_p \mu_0 \sigma)^{1/2}$ で見積もられる表皮深さで試料へ染み込む。ここで ω_p はピエゾポテンシャルの周波数、 μ_0 は透磁率、 σ は試料の電気伝導率である。この研究での表皮深さ δ_s は 0.71mm で試料厚さ 0.5mm よりも大きい。しかしながら、4H-SiC 試料の表面付近の深い表面トラッピング準位のために、バンドの湾曲領域が存在する。表面移動電界ポテンシャルは空間電荷で遮蔽された領域を貫いて横切ることができない。深い表面準位でトラップされた電荷でもこのような遮蔽効果がある。第二に、表面移動電界ポテンシャルの周波数が 100MHz であり、SAW の周波数 50MHz の 2 倍となる。自由キャリア、中性ドーパント原子、欠陥および SiC 格子はより高い周波数で様々な分極特性を示すであろう。最後に、キャリア移動度とその温度依存性が、例えば 100MHz のときや直流電流のときのように、より高い周波数では異なるであろうことを指摘しなければならない。

キャリア移動度における表面状態の効果

表面状態と表面欠陥は電子と正孔トラップの両方の表面準位によって表現される。電子トラップによる表面準位でのキャリアトラップは表面でのバンド湾曲による電子出払い (electron depletion) の空間電荷領域および正孔を引き付け電子を追い払う (または正孔トラップに対しては逆) 表面電界を作る。n 型 4H-SiC のバンド湾曲は室温で 260meV の障壁を持っていると報告されている [36]。この研究で使用した n 型 4H-SiC に対する電子の出払い層 (空乏層) の厚さは、典型的な表面状態密度を $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ を仮定した場合に約 100nm である。この研究では、表面移動電界の強度は約 100mV である。それ故、表

面移動電界の表皮深さは約 1mm であるにもかかわらず、表面移動電界は空乏層を貫いて横切ることができないか、もしくは中性領域と空乏層の間の移動の為に電子を駆動することができない。その上、空乏層中のキャリアは、空乏層中での高い電荷密度の為にイオン散乱の確率が大きくなるであろう。イオン散乱もまた空乏層中でのキャリア移動度は特徴的な温度依存性の結果かもしれない。実際、本研究では 70K–300K の温度範囲で $T^{4.0}$ の温度依存性を観測しており、100K–700K の温度領域において、N ドープの 4H-SiC 試料で観測された $T^{3.0}$ の温度依存性とはずいぶん異なっている。これはイオン散乱の効果と格子散乱の効果がそれぞれ温度 T のべき乗の項で説明されてきたことと関係していると考えられる。従って、この研究における移動度の温度依存性はイオン散乱が空乏層においてキャリア輸送の主要なメカニズムであるということを示唆している。

参考文献

- [1] F. Bassani, G. Iadonisi, and B. Preziosi, *Reports on Progress in Physics*, Vol. 37, No. 9, p. 1099, 1974
- [2] B. Shklovskii and A. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, In *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Vol. 45 of *Springer Series in Solid-State Sciences*, p. 75. Springer Berlin Heidelberg, 1984
- [3] A. Smakula, N. Skribanowitz, and A. Szorc, *Journal of Applied Physics*, Vol. 43, No. 2, pp. 508–515, 1972
- [4] S. Zollner, J.G. Chen, E. Duda, T. Wetteroth, S.R. Wilson, and J.N. Hilfiker, *Journal of Applied Physics*, Vol. 85, No. 12, pp. 8353–8361, 1999
- [5] E. Biedermann, *Solid State Communications*, Vol. 3, No. 10, pp. 343–346, October 1965
- [6] S.G. Sridhara, L.L. Clemen, R.P. Devaty, W.J. Choyke, D.J. Larkin, H.S. Kong, T. Troffer, and G. Pensl, *Journal of Applied Physics*, Vol. 83, No. 12, pp. 7909–7919, 1998
- [7] I.G. Ivanov, A. Henry, and E. Janzén, *Physical Review B*, Vol. 71, p. 241201, Jun 2005
- [8] M. Ikeda, H. Matsunami, and T. Tanaka, *Physical Review B*, Vol. 22, pp. 2842–2854, Sep 1980

- [9] U. Lindefelt, *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 61 – 62, pp. 225 – 228, 1999
- [10] K. Sakai, S. Tada, A. Fukuyama, and T. Ikari, *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 340 – 342, pp. 137 – 140, 2003
- [11] I.G. Ivanov, B. Magnusson, and E. Janzén, *Physical Review B*, Vol. 67, p. 165211, Apr 2003
- [12] W. Götz, A. Schöner, G. Pensl, W. Suttrop, W.J. Choyke, R. Stein, and S. Leibenzeder, *Journal of Applied Physics*, Vol. 73, No. 7, pp. 3332–3338, 1993
- [13] H. Matsuura, T. Kimoto, and H. Matsunami, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 38, No. 7R, p. 4013, 1999
- [14] J. Pernot, S. Contreras, J. Camassel, J.L. Robert, W. Zawadzki, E. Neyret, and L. Di Cioccio, *Applied Physics Letters*, Vol. 77, No. 26, pp. 4359–4361, 2000
- [15] C.Q. Chen, J. Zeman, F. Engelbrecht, C. Peppermüller, R. Helbig, Z.H. Chen, and G. Martinez, *Journal of Applied Physics*, Vol. 87, No. 8, pp. 3800–3805, 2000
- [16] G. Rutsch, R.P. Devaty, W.J. Choyke, D.W. Langer, and L.B. Rowland, *Journal of Applied Physics*, Vol. 84, No. 4, pp. 2062–2064, 1998
- [17] A. Schöner, S. Karlsson, T. Schmitt, N. Nordell, M. Linnarsson, and K. Rottner, *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 61 – 62, pp. 389 – 394, 1999
- [18] J.S. Blakenmore, *Semiconductor Statistics*, Dover publications, 1987
- [19] S. Rao, T.P. Chow, and I. Bhat, *Materials Science Forum*, Vol. 527-529, pp. 597 – 600, 2006
- [20] S. Karmann, W. Suttrop, A. Schöner, M. Schadt, C. Haberstroh, F. Engelbrecht, R. Helbig, G. Pensl, R.A. Stein, and S. Leibenzeder, *Journal of Applied Physics*, Vol. 72, No. 11, pp. 5437–5442, 1992
- [21] A. Halperin, E. Zacks, and E. Silberg, *Journal of Luminescence*, Vol. 6, No. 4, pp. 304 – 319, 1973
- [22] H. Iwata and K.M. Itoh, *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, No. 11, pp. 6228–6234, 2001
- [23] R. Mickevičius and J.H. Zhao, *Journal of Applied Physics*, Vol. 83, No. 6, pp. 3161–3167, 1998
- [24] T. Dalibor, G. Pensl, H. Matsunami, T. Kimoto, W.J. Choyke, A. Schöner, and N. Nordell, *Physica Status Solidi (a)*, Vol. 162, No. 1, pp. 199–225, 1997

- [25] T. Stiasny and R. Helbig, *Physica Status Solidi (a)*, Vol. 162, No. 1, pp. 239–249, 1997
- [26] W.J. Choyke and L. Patrick, *Physical Review*, Vol. 127, pp. 1868–1877, Sep 1962
- [27] W. Suttrop, G. Pensl, W.J. Choyke, R. Stein, and S. Leibenzeder, *Journal of Applied Physics*, Vol. 72, No. 8, pp. 3708–3713, 1992
- [28] S. Greulich-Weber, *Physica Status Solidi (b)*, Vol. 210, No. 2, pp. 415–427, 1998
- [29] A. Lebedev, *Semiconductors*, Vol. 33, No. 2, pp. 107–130, 1999
- [30] A. Shturbin, I. Titkov, V. Panevin, and R. Witman, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 4, No. 1 – 3, pp. 205 – 207, 2001
- [31] J.G. Hartnett, D. Mouneyrac, J. Krupka, J.M. l Floch, M.E. Tobar, and D. Cros, *Journal of Applied Physics*, Vol. 109, No. 6, pp. 064107–, 2011
- [32] L. Patrick and W.J. Choyke, *Physical Review B*, Vol. 2, pp. 2255–2256, Sep 1970
- [33] V. F. Tsvetkov, R. Glass, D. Henshall, D. Asbury, and C. H. Carter, Jr., *Materials Science Forum*, pp. 3–8, 1998
- [34] J. Krupka and J. Mazierska, *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on*, Vol. 56, No. 5, pp. 1839–1844, Oct 2007
- [35] Y. Sun, T. Takase, M. Sakaino, and T. Miyasato, *Journal of Applied Physics*, Vol. 112, No. 1, p. 013709, 2012
- [36] P.B. Klein, R. Myers-Ward, K.K. Lew, B.L. VanMil, C.R. Eddy, D.K. Gaskill, A. Shrivastava, and T.S. Sudarshan, *Journal of Applied Physics*, Vol. 108, No. 3, p. 033713, 2010

第5章 表面移動電界と1次元固体との相互作用

5.1 1次元試料

5.2 多層カーボンナノチューブ試料の実験結果と考察

電子の運動可能な方向が1次元的な分子構造を持つ試料として、本研究ではCNT薄膜を用いた。本研究では表5.1に示したように多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を使用した。MWCNT薄膜は真空槽で1973Kに熱したSiC基板の表面分解による自己組織化過程により作成されたものである。このMWCNT薄膜のTEM像と電子線回折パターンを図5.1に示す。図5.1の折り込みの電子線回折パターンは、チューブの多層構造を示している[1]。この図5.1は他の研究で報告された結果と同様であり、このSiC基板の上に形成されたCNTが多層構造を持つMWCNTであること、およびチューブが3nm–5nmの直径を持っていることが分かる[2]。

表 5.1: MWCNT 試料

試料	MWCNT
基板材料	SiC
試料サイズ	10×10mm ²
試料厚	0.5mm
MWCNT 直径	40nm–50nm
チューブ長	0.8μm
チューブ層数	30–40
純度	90%–95%

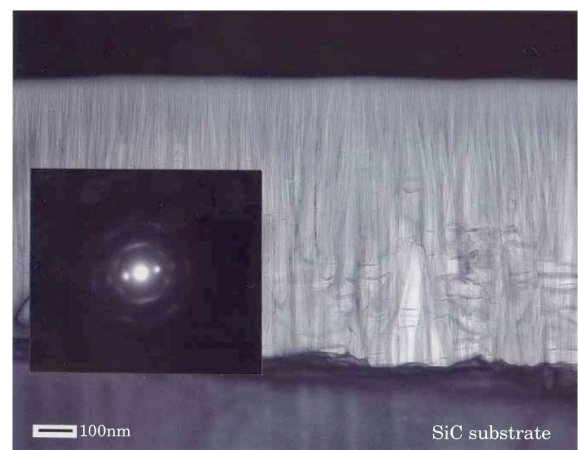


図 5.1: MWCNT の TEM 像

表 5.1 に示した試料に対して、表 5.2 に示した装置を使用して、表 5.3 に示す条件で表面移動電界評価法による測定を行った。

表 5.2: MWCNT 測定装置

装置名称	型式 (製造会社)
パルスジェネレータ	MATEC model 6600
温度コントローラ	LTC20C (CONDUCTUS)
デジタルオシロスコープ	54610B (HEWLETT PACKARD)
安定化電源	ARH500 (TAKASAGO)
冷凍機コンプレッサ	SW301-KSN (岩谷瓦斯)
コールドヘッド	Cryo Mini D105 (岩谷瓦斯)
ターボ分子ポンプ	PT-150 (三菱重工業)
ロータリーポンプ	RV12 (EDWARDS)

表 5.3: MWCNT における測定の諸条件

試料	MWCNT
温度範囲	20K–350K
測定周波数	50MHz, 150MHz, 200MHz, 250MHz, 600MHz
スペーサ	テフロン箔
スペーサギャップ	5 μ m

周波数 50MHz, 150MHz, 200MHz, 250MHz, 600MHz について得られた MWCNT 薄膜試料の伝導率の温度依存性を図 5.2 に示す。図の縦軸は任意スケールの電気伝導率 [A.U.], 横軸は試料温度 T [K] で表示している。実験結果は, この測定で使用した試料の基板材料である SiC のものとは全く異なる温度依存性であった。本研究においては, 薄膜試料に浸透する圧電場の有効な深さは MWCNT の長さ 0.8 μ m より短いため, MWCNT の基板材料である SiC の表面移動電界測定への影響はほとんどなく, 実験結果は MWCNT によるものと考えてよい。

周波数 50MHz, 150MHz, 200MHz についての電気伝導率は 20K から 350K の温度範囲で負の温度依存性を示している。この結果は, グラファイト結晶, 高配向熱分解グラファイト (HOPG) についての測定と一致している [3]。

他方で, 250MHz と 600MHz の測定周波数での伝導率の温度依存性から 280K の温度において金属–非金属転移が観測された。この 2 つの測定周波数の場合では, 転移温度は測定周波数に依存せず, また昇温測定と降温測定について顕著なヒステリシスは観測されなかった。

本研究で MWCNT 薄膜試料で観測された金属–非金属転移は SWCNT に固有の振る舞いであると考えられており, ここで得られた結果はチューブの電子輸送特性においてチューブ層間の

影響が強くないことを示している。

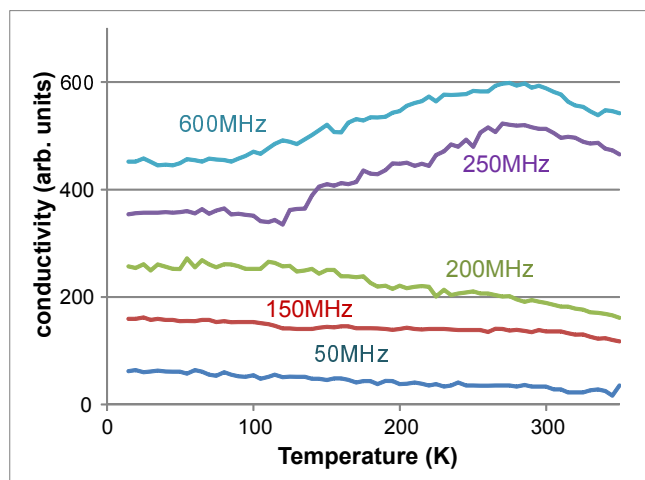


図 5.2: MWCNT の電気伝導率の温度依存性

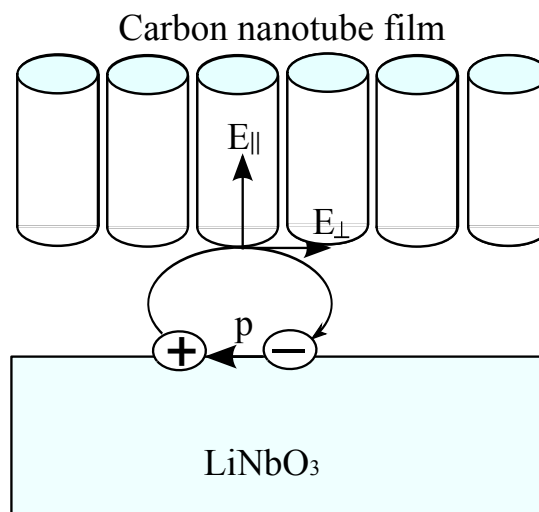


図 5.3: MWCNT 表面での双極子モデル

この結果を理解するため、MWCNT 薄膜試料表面の圧電ポテンシャルについて平行及び垂直成分を計算するために簡単な双極子モデルを使った。双極子モデルの概略図を図 5.3 に示す。

このモデルで、圧電体 LiNbO_3 の表面で整列する双極子 p によって、薄膜試料の表面の電界が作られると考えている。双極子の正と負の電荷の間の距離は、SAW の波長の半分の長さである。薄膜試料の表面の電界の平行成分 E_{\parallel} に対する垂直成分 E_{\perp} の最大値 E_{\perp}/E_{\parallel} を、測定周波数に対して表 5.4 に示した。周波数 50MHz では、 $E_{\perp}/E_{\parallel} = 99$ であるが、周波数 600MHz では $E_{\perp}/E_{\parallel} \cong 1$ である。

表 5.4: MWCNT 薄膜印加電界の垂直成分と平行成分

ω	50MHz	150MHz	200MHz	250MHz	600MHz
λ	$80\mu\text{m}$	$27\mu\text{m}$	$20\mu\text{m}$	$16\mu\text{m}$	$6.7\mu\text{m}$
E_{\perp}/E_{\parallel}	99	3.3	1.9	1.4	1.3

したがって、測定周波数を変えることによって、MWCNT 薄膜試料の表面で、いろいろな強さの垂直成分と平行成分の比を得ることができる。MWCNT 薄膜の中の SAW 減衰は、単純な Joule 損失として振る舞うとして SAW のエネルギーが電界を通じてどれくらい薄膜試料に入るかについて記述する。MWCNT 薄膜試料での Joule 損失によって生成される、SAW の減衰 w は、この研究においては

$$w = 20 \times \log_{10} \left(\frac{S_0}{S_T} \right) \quad (5.1)$$

によって得られる。ここで S_0 は基準温度での SAW デバイスの入力電圧 V_0^{in} と出力電圧 V_0^{out} の電圧比 V_0^{out}/V_0^{in} , S_T は温度 T における入力電圧 V_T^{in} と出力電圧 V_T^{out} の電圧比 V_T^{out}/V_T^{in} である。

減衰は試料と SAW デバイスの組み合わせにより

$$w = A\omega \frac{\frac{\sigma_0}{\sigma}}{1 + \left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right)^2} \quad (5.2)$$

で与えられる。ここで, σ_0 は MWCNT 薄膜試料の伝導率, $\sigma = \omega\epsilon$ の ω は測定周波数, ϵ が MWCNT 薄膜試料の誘電率である。 A は, MWCNT 薄膜試料と圧電場の間の結合定数と, SAW の波数ベクトルの両方に依存する定数である。

式 (5.2) において MWCNT 薄膜試料の半金属の場合, すなわち $\sigma_0 \gg \sigma$ の時, 減衰 w は

$$w = A\omega \frac{\sigma}{\sigma_0} \propto \omega^2 \rho_0 \quad (5.3)$$

となる。ここで, ρ_0 は MWCNT 薄膜試料の抵抗率である。

したがって, $\rho_0 = 1/\omega\epsilon_r\epsilon_0$ と考えるならば, 測定される減衰は薄膜の抵抗率または測定周波数と比例する。

測定周波数 250MHz および 600MHz において電気伝導率の温度依存性は 2 つの独立した成分に分けられる。測定周波数 50MHz, 150MHz と 200MHz で観察された負温度依存的な特徴は測定周波数 250MHz および 600MHz においても見られる。これはグラフェンシートのコンダクタンスのためであり, HOPG, MWCNT およびフラーレンの大きさには無関係である。測定周波数 250MHz および 600MHz においては金属-非金属転移が観察され, 電界がチューブ軸と平行して印加されるときだけ生じると考えられる。

チューブ軸と直角をなす電界で, 平行に置かれた単位長さの 2 本のチューブの間で Joule 損失 w_t を計算した。

$$w_t = 2I_m^2 \frac{\omega RC}{\sqrt{1 + (\omega RC)^2}} \quad (5.4)$$

ここで, I_m は電流の強さ, R は単位長さのチューブ軸と直角をなすグラフェンシートの抵抗, C は単位長さの 2 本のチューブの間の静電容量であり, ω は測定周波数である。2 本の平行なチューブの系に対して, 周波数領域が 50MHz–600MHz において $\omega RC \ll 1$ であり, Joule 損失は $w_t \approx 2I_m^2 \omega RC$ である。

w_t と比例している全 Joule 損失は, 式 (5.3) の結果と一致する。

Joule 損失の温度係数 dw/dT は $\propto 2I_m^2 \omega C dR/dT$ であり, ここで, dR/dT は一定で, グラフェンシートの抵抗の温度係数である。比較のため, HOPG の結晶, MWCNT, C_{60} 薄膜と C_{70} 薄膜について, 220K から 350K までの温度範囲で伝導率の温度係数の測定をした。係数の周波数依存性は, 図 5.4 に示す。

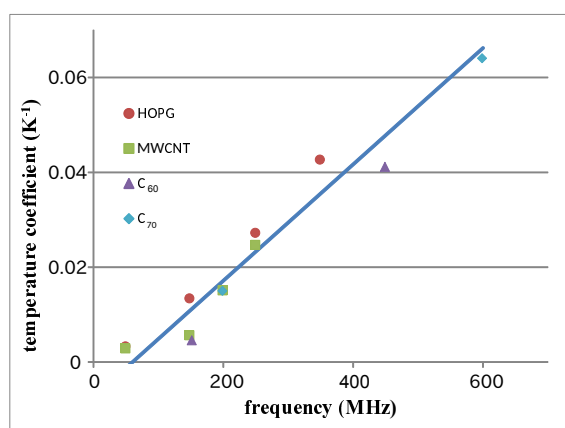


図 5.4: HOPG, MWCNT, C_{60} , C_{70} の温度係数の周波数依存性

図 5.4 から HOPG, MWCNT とフラーレンの温度係数が周波数に比例し, 式 (5.3) と式 (5.4) での予想と一致しているのが分かる。図 5.4 の中の負温度依存的な特徴がグラフェンシートの伝導率と一致することを示している。

参考文献

- [1] 飯島澄男, 固体物理, Vol. 27, pp. 441–447, 6 1992
- [2] M. Kusunoki, T. Suzuki, T. Hirayama, N. Shibata, and K. Kaneko, *Applied Physics Letters*, Vol. 77, No. 4, pp. 531–533, 2000

- [3] Y. Sun, Y. Yamasaki, K. Kirimoto, T. Miyasato, J.K. Wigmore, F. Moriyama, and T. Takase, *Applied Physics Letters*, Vol. 82, No. 1, pp. 34–36, 2003

第6章 表面移動電界と2次元固体との相互作用

6.1 2次元試料

電子の運動可能な方向が2次元的な試料を考える。この様な試料として、本研究ではグラフェンと $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ を測定した。

グラフェンは半金属的性質を持ち、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ は超伝導体であり基本的な性質が大きく異なる。ここでは、それぞれ個別に述べる。

6.2 グラフェン試料の実験結果と考察

本研究で用いたグラフェン試料の諸条件について表 6.1 に示す。また、グラフェン試料の光学顕微鏡写真を Raman 分光スペクトルの結果をそれぞれ図 6.1、図 6.2 に示す。

表 6.1: グラフェン試料

試料	グラフェン
積層基板	$\text{SiO}_2/\text{Si(B)}$
酸化膜厚 (SiO_2 層)	1000 Å
基板厚 (Si(B) 層)	500 μm -550 μm
基板抵抗率 (Si(B) 層)	< 20 Ωcm
試料形状	正方形板
試料サイズ	10 × 10 mm^2
グラフェン層数	5

図 6.1 の光学顕微鏡によるグラフェン表面の観察では、数 μm オーダーの大きさの欠損部分が散見されるものの、全体としてはむらのない表面状態であることが見て取れる。

図 6.2 の Raman スペクトルでは、グラフェンに特有の 1590cm^{-1} 付近の G バンドと 2680cm^{-1} 付近の 2D バンドが観測された。G バンドは結晶の欠陥が存在しなくても現れるバンドであり、

2Dバンドは結晶の欠陥がある場合のみ現れるバンドである。グラフェンの原子層の数が増えると、Gバンドのピーク強度は層数に比例して大きくなるが、2Dバンドはピーク強度はほとんど変化せずにピーク幅が広がるだけとなる。概ねグラフェンの層数が3よりも大きくなると、2Dバンドのピーク強度はGバンドより相対的に小さくなる。本研究でのグラフェン試料が5層であることから、図6.2の2DバンドとGバンドの強度の大小関係は妥当である。



図 6.1: グラフェンの光学顕微鏡写真

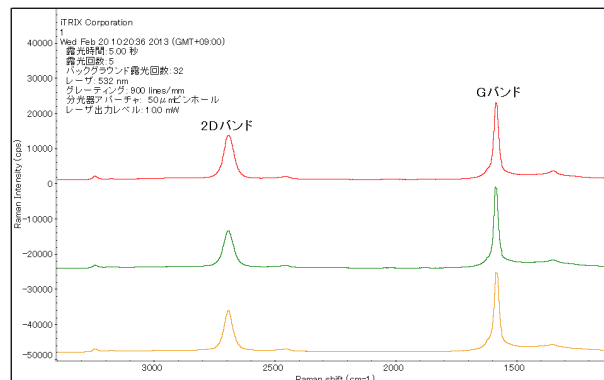


図 6.2: グラフェンの Raman 分光スペクトル

表 6.1 で示したグラフェン試料に対して、表 6.2 に示す実験装置を用いて、表 6.3 に示す条件で表面移動電界評価法による測定を行った。この測定結果を図 6.3 に示す。図の縦軸は任意スケールの電気伝導率 [A.U.]、横軸は試料温度 T [K] で表示している。

表 6.2: グラフェン測定装置

装置名称	型式 (製造会社)
直流電源	PMC35-3A (KIKUSUI)
ファンクションジェネレータ	33220A (Agilent)
温度コントローラ	Temperature Controller 331S (Lake Shore)
デジタルオシロスコープ	Infini Vision DSO-X 3052A (Agilent Technologies)
冷凍機コンプレッサ	CryoMiniCompressor UW404 (岩谷瓦斯)
コールドヘッド	ミニスタット CRT-006-0000 (岩谷瓦斯)
ターボ分子ポンプ	HiPace 300 (PFEIFER VACUUM)
ロータリーポンプ	RV12 (EDWORDS)

今回の測定に使用したグラフェン試料に対しては SAW デバイスは電圧源として働いていると考えられるため、表面移動電界の損失は電気伝導率の相対値になると考えられる。

図 6.3 から、100K 付近において温度依存性の勾配が大きく変化している。この結果から、100K

表 6.3: グラフェンにおける測定の諸条件

試料	5層グラフェン
真空度	1.0×10^{-7} Pa
測定温度範囲	15K–325K
温度ステップ	0.5K(15K–100K) / 1K(101K–325K)
測定周波数	50MHz
入力パルス電圧	1V–10V

以上では、温度上昇に伴い電気伝導率が増え、100K 以下では温度の低下とともに電気伝導率が増えている。このことから、100K 以上では半導体的、100K 以下では金属的な振る舞いをしていいると考えられる。このような振る舞いは、H.J.Park らよる、数層グラフェンに対する4探針法でのシートコンダクタンスの温度依存性の実験でも得られた。その実験では100K 付近でコンダクタンスの温度勾配が変化しており、本研究の結果と類似している [1]。しかしながら、4探針法は試料に電極を接触させて測定する方法であり、グラフェンのように数層の原子層から成る物質について測定する場合に電極の影響がバルク試料に比べて格段に大きくなると予想される。本研究での非接触測定手法でも同様の結果を得たことから、電極を取り付けるような工夫を必要とせずにグラフェンのような非常に薄い薄膜についてシート抵抗やコンダクタンスを測定する方法として十分利用できる。

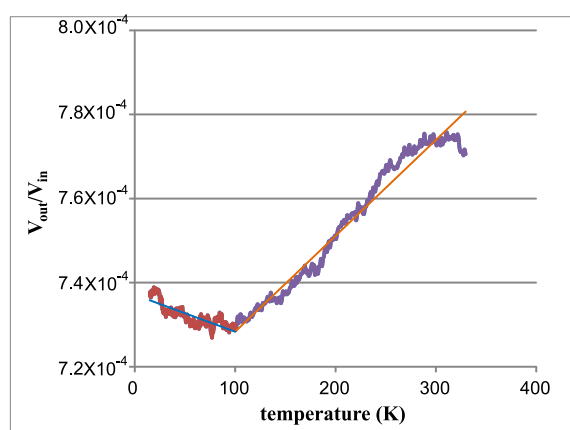


図 6.3: グラフェン表面移動電界減衰の温度依存性

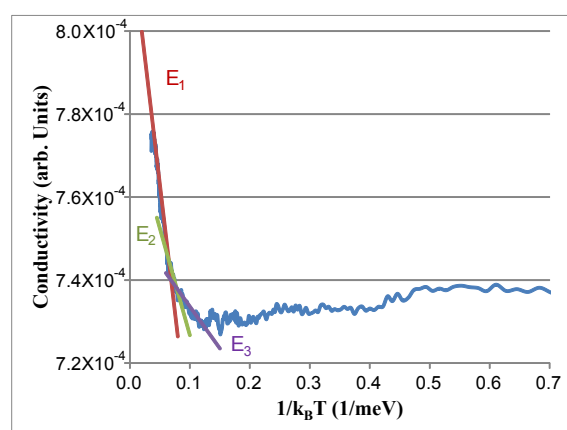


図 6.4: グラフェン電気伝導率の温度依存性

図 6.3 を $1/k_B T$ で描いたものを図 6.4 に示す。この図の Arrhenius プロットの傾斜から、活性化エネルギー $E_1 = 1.66$ meV, $E_2 = 0.68$ meV, $E_3 = 0.26$ meV を得た。M.Y.Han らはグラフェンナ

ノリボン (Graphene NanoRibbon; GNR) の島のサイズに依存したエネルギーギャップ E_{gap} を観測した [2]。M.Y.Han らの実験データのフィッティングから E_{gap} は

$$E_{gap} = \frac{\alpha_c}{W + W^*} \quad (6.1)$$

のように求められている。ここで、 α_c は比例係数、 W は GNR の幅、 $W + W^*$ はキャリア伝導からみた実効的な長さであり、 W^* は W に対して実効的な長さを補正するパラメータである。M.Y.Han らの実験から α_c は $0.2\text{eVnm}-1.5\text{eVnm}$ と求められている。式 (6.1) の E_{gap} に本研究での E_1 , E_2 , E_3 を、 α_c として M.Y.Han らの実験値の平均 $(0.2 + 1.5)/2 = 0.65$ を当てはめて $W + W^*$ を見積もるとそれぞれ、 392nm , 956nm , $2.50\mu\text{m}$ を得る。本研究で使用した 5 層グラフェンは、内部に欠陥や不純物が存在していると考えられ、それらの影響によってグラフェンは均質ではなく幾つかのサイズの島に分断されていると考えることができる。本研究で使用したグラフェンは 5 層であり、X 線回折パターンを得るのが極めて困難であるためグラフェンの結晶粒のサイズを同定することはできない。表面移動電界評価法で見積もった長さ $392\text{nm}-2.50\mu\text{m}$ はグラフェンの結晶粒サイズであると考えられる。

6.3 YBa₂Cu₃O_{7- δ} 試料の実験結果と考察

本研究で用いた YBa₂Cu₃O_{7- δ} 試料について表 6.4 に示す。

表 6.4: YBa₂Cu₃O_{7- δ} 試料

試料	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}
積層基板	MgO
膜厚	370nm
試料サイズ	10 × 10mm ²

また、この YBa₂Cu₃O_{7- δ} 試料の X 線回折パターンを図 6.5 に、SEM 像を図 6.6, 図 6.7 に示す。

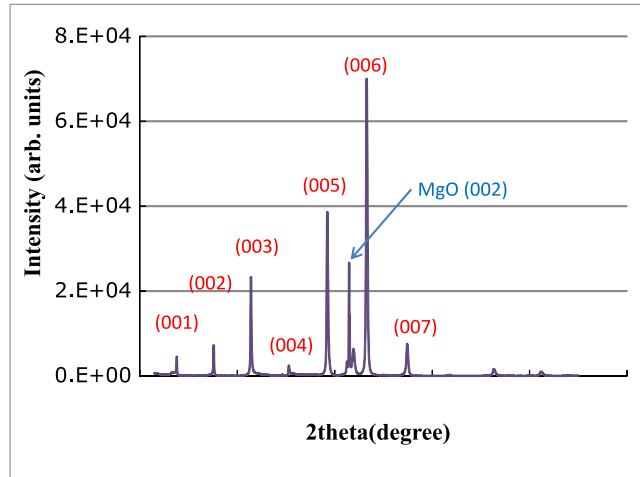


図 6.5: YBa₂Cu₃O_{7-δ} の X 線回折パターン

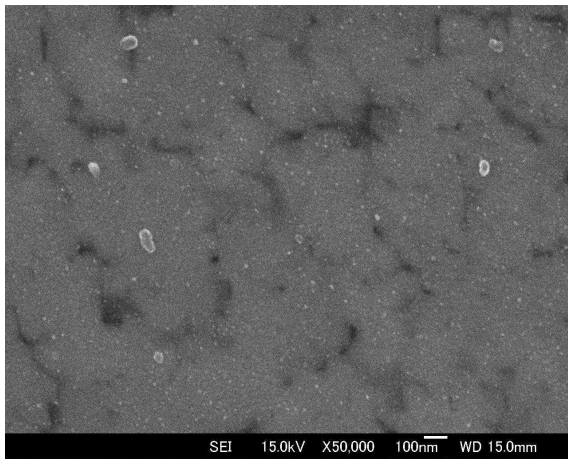


図 6.6: YBa₂Cu₃O_{7-δ} 表面の SEM 像

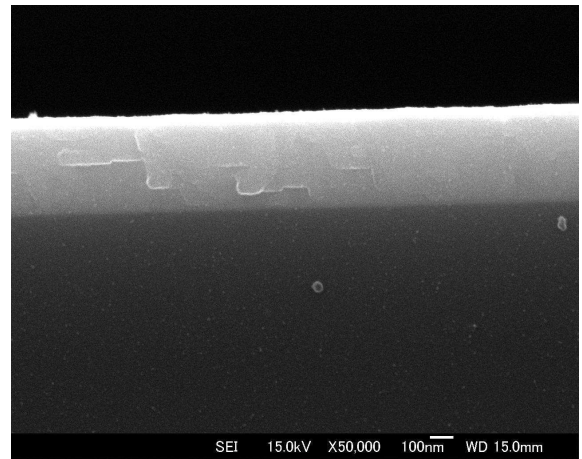


図 6.7: YBa₂Cu₃O_{7-δ} 断面の SEM 像

表 3.1 に示したように SAW デバイスの入出力電極の間の距離は 20mm である。また、SAW デバイスの入出力電極の静電容量を測定した結果は 60nF であった。この静電容量を用いて SAW デバイス表面の圧電電荷密度を計算すると $4 \times 10^{-5} \text{C/cm}^2$ と見積もられた。SAW デバイス表面の圧電に起因する静電誘導効果により、YBa₂Cu₃O_{7-δ} 試料の表面の近くの電荷はこの電荷密度と同程度に誘起される。YBa₂Cu₃O_{7-δ} 試料への静電場の侵入深さは室温でおよそ 0.83nm である。ここで、YBa₂Cu₃O_{7-δ} の結晶のキャリア密度は $3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ であると仮定している。

YBa₂Cu₃O_{7-δ} 試料において Joule 損失によって生じる静電界パルスの減衰 w は

$$w = -\frac{\log\left(\frac{V_{out}}{V_{in}}\right)}{\Delta Z} \quad (6.2)$$

であり, FFT の信号処理後の V_{out}/V_{in} 比を用いて得られる。ここで ΔZ は入力電極と出力電極の距離である。

試料の表面の伝導率 σ は減衰 w から次の様に計算される [3, 4]。

$$w = k(Z_0) \frac{\frac{\sigma}{\sigma_0}}{1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2} \quad (6.3)$$

ここで k は定数, Z_0 はサンプルと SAW デバイスの間の距離である。 σ_0 は SAW の速度と周波数に関係し, $\sigma_0 = v_0(\epsilon_s + \epsilon_0)$ である。ここで, ϵ_s が圧電結晶の誘電率であり, ϵ_0 が真空の誘電率である。

YBa₂Cu₃O_{7-δ} 試料について, 表 6.5 に示す装置を用いて, 表 6.6 に示す条件で表面移動電界評価法による測定を行った。その測定結果を図 6.8–図 6.12 に示す。図の縦軸は式 (6.3) から計算した任意スケールの抵抗率 [A.U.], 横軸は試料温度 T [K] で表示している。

表 6.5: YBa₂Cu₃O_{7-δ} 測定装置

装置名称	型式 (製造会社)
安定化電源	ARH500 (TAKASAGO)
パルスジェネレータ	8144A (HEWLETT PACKARD)
温度コントローラ	LTC20C (CONDUCTUS)
デジタルオシロスコープ	54610B (HEWLETT PACKARD)
冷凍機コンプレッサ	CW301 (岩谷瓦斯)
ターボ分子ポンプ	PT-150 (三菱重工業)

表 6.6: YBa₂Cu₃O_{7-δ} における測定の諸条件

試料	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}
測定温度範囲	20K–400K
温度ステップ	1K
測定周波数	50MHz

YBa₂Cu₃O_{7-δ} 試料を真空チャンバに置いてから 172 時間経過した後の YBa₂Cu₃O_{7-δ} 表面の抵抗率 $\rho = 1/\sigma$ の温度依存性と, YBa₂Cu₃O_{7-δ} 試料を置かない SAW デバイスのみで測定したバックグラウンドの温度依存性を図 6.8 に示す。

図 6.8 では 206K において, 抵抗率の温度依存性についての極小がある。極小点の温度は表面の超伝導転移温度 T_{c3} と対応していると考えている。図 6.8 では, 206K での YBa₂Cu₃O_{7-δ} 表面の抵抗率はバルクの超伝導転移温度 90.5K での YBa₂Cu₃O_{7-δ} バルクの抵抗率よりも低い。 T_{c3} 以下での抵抗率 ρ の増大は YBa₂Cu₃O_{7-δ} 結晶の残留した固有の表面抵抗のためかもしれない [5]。昇温と降温の測定では表面抵抗率の温度依存性が異なっている。

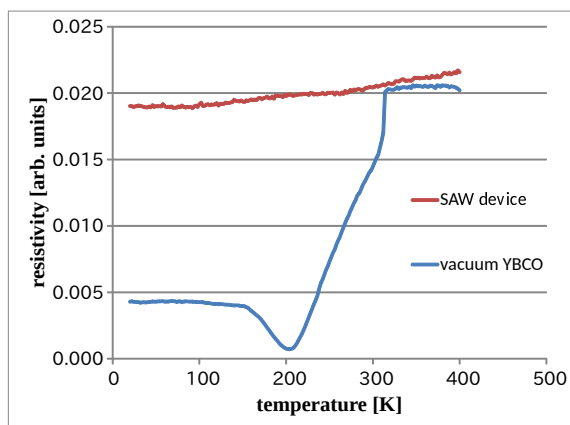


図 6.8: YBa₂Cu₃O_{7-δ} 抵抗率の温度依存性 (バックグラウンド, YBa₂Cu₃O_{7-δ})

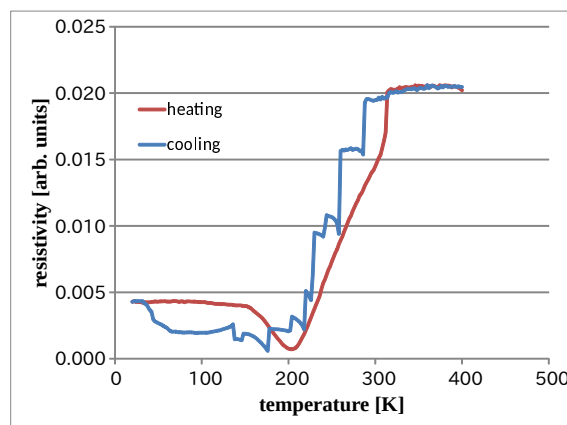


図 6.9: YBa₂Cu₃O_{7-δ} 抵抗率の温度依存性 (昇温と降温)

昇温と降温での表面抵抗率の温度依存性を図 6.9 に示す。

表面の抵抗率は, T_{c3} の高温側で温度の低下に従って不連続に減少した。磁場中で温度を低下させることで表面超伝導 (SSC) の核生成 (核形成) と連続的な核成長や核の結合が現れると報告されている [6]。図 6.9 の結果は, SSC の核の間の成長と結合が降温測定における表面の抵抗率の不連続変化につながることを示唆する。一方で, 表面の抵抗率の不連続変化は, 昇温測定では観察されていない。

YBa₂Cu₃O_{7-δ} の結晶の超伝導特性が各種ガスによる処理状態に依存するということが知られている。200K–470K の温度範囲では, 気体分子は分子の種類毎に YBa₂Cu₃O_{7-δ} 表面に対して異なった相互作用をする。H₂, CO_x, NO_x と H₂O は最もよく研究された吸着物質である [7]。

この温度領域では、吸着物質は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶の表面だけに影響を及ぼす。従って、この残留している吸着物質は、各測定サイクルにおいて結晶表面で反応する。昇温での $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 試料の表面抵抗率の温度依存性を図 6.10 に示す。ここでは、3つのタイミングのものを示している。真空掃引時間が172時間以上であるとき、 T_{c3} は増加して、一定になる。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶の超伝導特性における酸素の化学量論的効果は広く研究されており、超伝導転移温度 (T_c) の酸素化学量論依存性についてその描像が明らかになってきている。

δ が0から0.6までの酸素欠損に対しては T_c が92Kから0Kに減少する。しかし、 $0 < \delta < 0.2$ と $0.3 < \delta < 0.5$ では T_c が少しだけ変化するかほとんど一定である [8]。

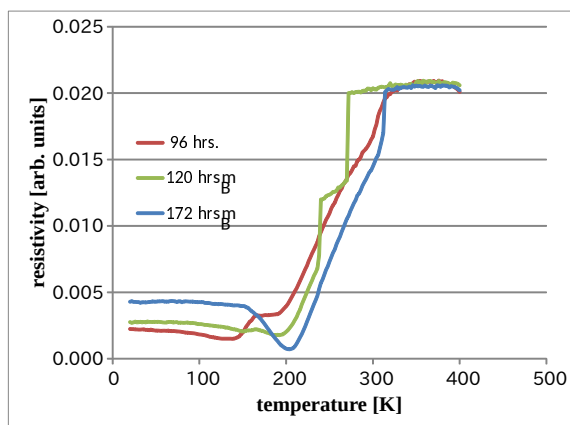


図 6.10: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 抵抗率の温度依存性 (真空引き時間 96 時間, 120 時間, 172 時間)

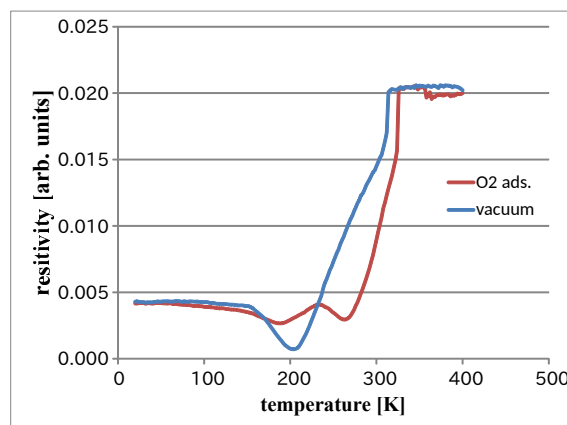


図 6.11: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 抵抗率の温度依存性 (O_2 ガス吸着)

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 試料に対する酸素吸着の影響についても表面移動電界の手法で調べた。5N 純度の酸素ガスを測定装置の真空槽に導入した後、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 試料を室温でガス圧 500Pa の酸素雰囲気中に3時間置いた。その後、表面の抵抗率を数回の昇温-降温サイクルで測定した。この時の試料の表面抵抗率の温度依存性を図 6.11 に示す。その温度依存性の再現性は複数回の測定により確認している。表面抵抗率の温度依存性は酸素吸着前と比較して高温側に変化し、表面の抵抗率の新しい極小は272Kで生じ、高い酸素密度の場合の T_{c3} と一致した。

T_{c3} に対応する酸素吸着の効果を確認するために、酸素を吸着させた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 試料にさらに水素ガスを吸着させて表面抵抗率への影響を調べた。水素ガスを吸着させた後に、試料表面を400Kの温度まで上げることで、試料表面に吸着された酸素と水素が反応し H_2O ガスとし

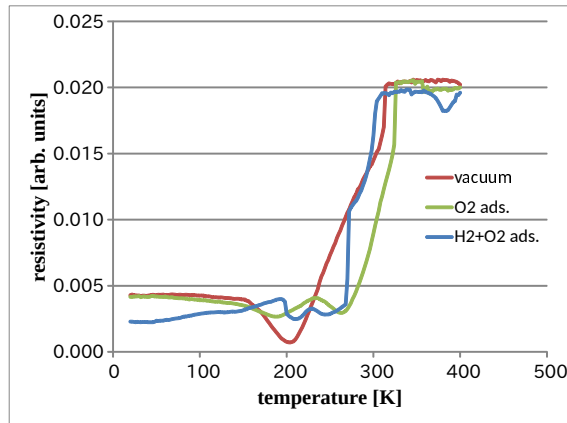


図 6.12: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 抵抗率の温度依存性 (O_2 ガス吸着後と H_2+O_2 ガス吸着)

て試料表面から脱離させることを期待して処理を行った。酸素を吸着させた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 試料に対して、7N の純度の水素ガスを導入し、室温でガス圧 500Pa の水素雰囲気中に 3 時間置いた。この処理を施した後の表面抵抗率の温度依存性を図 6.12 に示す。 T_{c3} の高温側では、表面の抵抗率は増加し、酸素吸着の前の場合抵抗率の温度依存性と同様の結果となった。

参考文献

- [1] H.J. Park, J. Meyer, S. Roth, and V. Skákalová, *Carbon*, Vol. 48, No. 4, pp. 1088 – 1094, 2010
- [2] M.Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, *Physical Review Letters*, Vol. 98, p. 206805, May 2007
- [3] A. Wixforth, J. Scriba, M. Wassermeier, J.P. Kotthaus, G. Weimann, and W. Schlapp, *Physical Review B*, Vol. 40, pp. 7874–7887, Oct 1989
- [4] A. Wixforth, J.P. Kotthaus, and G. Weimann, *Physical Review Letters*, Vol. 56, pp. 2104–2106, May 1986
- [5] H.J. Fink, *Physical Review B*, Vol. 58, pp. 9415–9420, Oct 1998
- [6] U. Welp, W.K. Kwok, G.W. Crabtree, K.G. Vandervoort, and J.Z. Liu, *Physical Review Letters*, Vol. 62, pp. 1908–1911, Apr 1989
- [7] R.L. Kurtz, R. Stockbauer, T.E. Madey, D. Mueller, A. Shih, and L. Toth, *Physical Review B*, Vol. 37, pp. 7936–7939, May 1988

- [8] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus, and W.K. Kwok, *Physical Review B*, Vol. 41, pp. 1863–1877, Feb 1990

第7章 結論

低次元固体材料には空間的に不連続性があるため、従来の電流回路方式は適用できない。また、電極と試料間の接触バリア及び合金化などによって、量子物性の評価と制御には極めて困難である。従って、電界や光などの非接触的に量子情報を操る新しい方式の開発が必要不可欠である。本研究では、表面移動電界評価法を開発し、低次元材料量子物性の評価を通じて、理論と実験の両面から評価法を確立した。

表面移動電界評価法の開発

- 50MHz と 200MHz 中心周波数をもつ LiNbO₃ 弾性表面波デバイスを用い、直流パルス入力信号により、デバイス表面に沿って移動する電界を形成した。
- 移動電界は表面付近 1 波長範囲の空間領域に局在し、室温での移動速度は 4Km/s である。
- 移動電界付近に測定試料を設置し、試料への電界導入を実現した。また、電界周波数及び試料の電気伝導率などの選択によって電界侵入深さの制御を実現した。
- 入出力信号に対し Fourier 変換を行い、信号の割合から移動電界の伝播ロスを割り出し試料の電気伝導率を求めた。電気伝導率の求め方は理論計算によって確認された。
- 移動電界から試料へのエネルギー放出は、試料と表面波デバイスとの電氣的結合によって決まることが判明した。試料抵抗がデバイス内部抵抗より大きい場合、表面波デバイスは電圧源として働き、逆の場合には電流源として作動する。
- 測定試料の温度を 10K–500K の範囲で変化させ、キャリア濃度の温度依存性から量子準位などを割り出した。
- 測定時の真空度は結果に影響を与えるため、バルク且つ高抵抗試料では高真空、極表面測定試料では超高真空を用いた。

0次元材料の評価

- 0次元固体材料として、高抵抗SbドープシリコンSi(Sb)及びNドープ炭化珪素4H-SiC(N)と6H-SiC(N)を用いた。
- Si(Sb)のSbドナーに対して、基底状態の分裂に由来した三つの準位及び最低励起準位の量子エネルギー準位が観測され報告値とよく一致している。
- 4H-SiC(N)と6H-SiC(N)のNドナーの基底準位における分裂も確認でき、その値は報告値とよく一致している。

1次元材料の評価

- SiC結晶表面の炭化反応で形成した多層カーボンナノチューブ薄膜を利用した。
- チューブの長さは800nm、直径は40nm–50nm、層数は30–40である。
- 印加電界強度を変化させ、チューブ径方向には金属的で、チューブ軸方向にはPeierls転移の存在が初めて確認できた。
- Peierls転移温度は約280Kである。

2次元材料の評価

- グラフェン試料において温度の増加に従い電気伝導率は指数的に増加し、複数個の2.0meV以下の活性化エネルギーの存在が確認できた。この活性化エネルギーはグラフェンのサイズ効果によるものであり、エッジ部原子の特性に関係している。活性化エネルギーの値からグラフェンのサイズは μm オーダーであると推測した。また、グラフェンの量子伝導は極低温しか観測できないため、装置の到達温度を1K以下に下げて実験する必要がある。
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 表面超伝導の測定において、バルク超伝導と異なった温度依存性が確認できた。バルク超伝導転移温度より遥か高温側の200K–300Kの範囲で電気伝導率の急激な変化を観測した。また、200K付近に抵抗率最小値の存在が確認できた。現段階では、表面超伝導に関する研究は少なく、発生メカニズムの解明には時間を要する。

以上の結果から、表面移動電界評価法は低次元材料の物性評価に有効であることが証明された。また、今後の展望として、量子デバイスの開発などにおいて、電界をプローブとした物性制御の実現も期待されている。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、お礼を申し述べたいと思います。

九州工業大学工学研究院 先端機能システム工学研究系 孫 勇准教授には、指導教官として終始細部に渡り綿密かつ的確なご指導を賜り、多くの示唆に富むご教示と多大なご支援を頂戴致しました。さらに、社会人学生であったということもあり、研究環境への多くのご配慮を頂きました。これは身に余る厚遇でありました。ここに感謝の意を表し、心より深くお礼申し上げます。

九州工業大学工学研究院 基礎科学研究系 西谷 龍介教授、中尾 基教授、九州工業大学工学研究院 先端機能システム工学研究系 鈴木 芳文教授、九州工業大学工学研究院 電気電子工学研究系 和泉 亮教授には多くの示唆に富むご助言とご指導を頂きました。ここに感謝の意を表し、心より厚くお礼申し上げます。

北九州工業高等専門学校 電気電子工学科 桐本 賢太准教授、九州共立大学 総合研究所 森元 史朗 特別研究員 には多くのご協力とご助言を頂戴致しました。ここに感謝の意を表し、心から厚くお礼申し上げます。

日産自動車株式会社 車両生産技術本部 車両技術部 EV インフラ技術課 主管 境野 真道 氏には多くの貴重なご助言を頂きました。ここに感謝の意を表し、心からお礼申し上げます。

また、孫研究室所属の学生諸氏には長きに渡り有益なご討論と多大なご協力を頂きました。ここに感謝申し上げます。

長崎大学 大学教育機能開発センター 宮里 達郎元教授には、長きに渡り激励と多大なご支援を賜りました。多くのご高配を賜りましたことを大変強く感じ入っております。ここに感謝の意を表し、心より深くお礼申し上げます。

また、最後に、多くのご支援、ご協力を頂戴しながらここにお名前を記すことが出来なかった多くの方々に心より感謝申し上げます。

本論文に関する研究成果

1. SAW Attenuation in C_{60} Thin Films at Transition Temperature,
Physica B : Condensed Matter Volumes 263-264 pp.766-768 (1999年3月)
Tsuyoshi Takase, Yong Sun and Tatsuro Miyasato
2. SAW Attenuation in C_{60} Thin Films by Airgap Method,
Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics Volume 22 pp.7-8 (2001年11月)
Yuichi Yamasaki, Takamitsu Abe, Fuminori Moriyama, Yong Sun, Kenta Kirimoto, Tsuyoshi Takase and Tatsuro Miyasato
3. SAW Attenuation in C_{60} Thin Films below Glass Transition Temperature,
Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics Volume 22 pp.81-82 (2001年11月)
Tsuyoshi Takase, Fuminori Moriyama, Yong Sun and Tatsuro Miyasato
4. Debye Type SAW Attenuation in C_{60} Thin Films below Glass Transition Temperature,
Physica B : Condensed Matter Volumes 316-317 pp.283-285 (2002年3月)
Tsuyoshi Takase, Fuminori Moriyama, Yong Sun and Tatsuro Miyasato
5. Dielectric Loss in a C_{60} Film Observed by Coupling with the External Electro-Magnetic Field of a Surface Acoustic Wave,
Applied Physics Letters Volume 82 Number 1 pp.34-36 (2003年1月)
Yong Sun, Yuichi Yamasaki, Kenta Kirimoto, Tatsuro Miyasato, John Keith Wigmore, Fuminori Moriyama and Tsuyoshi Takase
6. Ultrasonic Attenuation Mechanism of C_{70} Thin Films,
Thin Solid Films Volumes 438-439 pp.212-214 (2003年8月)
Tsuyoshi Takase, Yong Sun, Kenta Kirimoto and Tatsuro Miyasato
7. Measurement of Excited States of Sb Impurity in Si by Traveling-Wave Method,
Journal of Applied Physics Volume 112 Issue 1 Number 013709 pp.1-8 (2012年7月)
Yong Sun, Tsuyoshi Takase, Masamichi Sakaino and Tatsuro Miyasato

8. Measurement of Internal Friction of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x/\text{Ag}$ Composite Tapes by Vibrating Reed Technique,
Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics Volume 33 pp.309-310 (2012 年 11 月)
Kenta Kirimoto, Masamichi Sakaino, Fumio Morimoto, Tsuyoshi Takase and Yong Sun
9. Measurement of Ionization Energies of Nitrogen in 4H-SiC by Traveling-Wave Method,
Japanese Journal of Applied Physics Volume 52 Number 091301 pp.1-7 (2013 年 8 月)
Tsuyoshi Takase, Masamichi Sakaino, Yong Sun and Tatsuro Miyasato
10. Electrical Properties of Microcrystalline $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ Fullerene,
Applied Physics A Volume 112 Issue 4 pp.927-931 (2013 年 9 月)
Tsuyoshi Takase, Masamichi Sakaino, Kenta Kirimoto and Yong Sun