

**平成28年度科学研究費助成事業（特別推進研究）自己評価書**  
**〔追跡評価用〕**

平成28年4月22日 現在

|                           |  |                                       |               |
|---------------------------|--|---------------------------------------|---------------|
| <b>研究代表者<br/>氏名</b>       | 後藤 輝孝  | <b>所属研究機関・<br/>部局・職<br/>(研究期間終了時)</b> | 新潟大学・自然科学系・教授 |
| <b>研究課題名</b>              | 電荷揺らぎに由来する強相関量子相の研究  |                                       |               |
| <b>課題番号</b>               | 18002008   |                                       |               |
| <b>研究組織<br/>(研究期間終了時)</b> | 研究代表者 後藤 輝孝（新潟大学・自然科学系・教授）<br>研究分担者 根本 祐一（新潟大学・自然科学系・准教授）<br>北澤 英明（独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビーム<br>センター・グループリーダー）<br>鈴木 博之（独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビーム<br>センター・主幹研究員）<br>金田 寛（新潟大学・研究推進機構・超域学術院・教授） |                                       |               |

**【補助金交付額】**

| 年度     | 直接経費       |
|--------|------------|
| 平成18年度 | 51,200 千円  |
| 平成19年度 | 51,200 千円  |
| 平成20年度 | 38,800 千円  |
| 平成21年度 | 38,800 千円  |
| 平成22年度 | 38,800 千円  |
| 総計     | 218,800 千円 |

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか

特別推進研究によってなされた研究が、どのように発展しているか、次の(1)~(4)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

### (1) 研究の概要

(研究期間終了後における研究の実施状況及び研究の発展過程がわかるような具体的内容を記述してください。)

物質中を伝搬する超音波が誘起する歪みは、電子やイオンの量子系がもつ電気四極子と結合するので、超音波計測による弾性定数や吸収係数の測定により、四極子感受率を観測できる。本研究では、低温での高分解超音波位相差計測を駆使し、希土類化合物の局在 4f 電子の非クラマース 2 重項、カゴ状化合物の局所振動のラットリング、ボロン添加シリコン結晶中の原子空孔軌道などに現れる「電荷揺らぎに由来する強相関量子相」を研究した。

#### (1) 非クラマース 2 重項

希土類 Pr 化合物の非クラマース 2 重項( $\Gamma_3$ 基底)は、電気四極子と磁気八極子をもつが、磁気双極子はないため、電気四極子を選択的に観測できる超音波が威力を発揮する。PrPb<sub>3</sub>など $\Gamma_3$ 基底系は低温で四極子秩序を示すが、PrMg<sub>3</sub>やPrAg<sub>2</sub>Inは極低温でも秩序を示さず、四極子近藤効果などの量子相が出現すると期待されていた。本研究では秩序を示さないPrMg<sub>3</sub>に焦点をあて、 $\Gamma_3$ 基底の量子相の解明を目的とした。四極子感受率を観測できる超音波を実験手法の中心に据え、弾性定数の低温ソフト化と吸収係数を研究した。PrMg<sub>3</sub>の $\Gamma_3$ - $\Gamma_4$ 擬 5 重項の電気 16 極子を含めた多極子効果、および低温での超音波分散の発見を踏まえ、パイロニック状態の散逸量子状態や $\Gamma_3$ 基底-格子振動結合の擬近藤状態の研究を進めた。

#### (2) ラットリング

カゴ状物質における熱励起によるラットリングは、局所振動が関与する新しい量子相として注目されている。本研究では、これまでラットリングの観測に成功していた重い電子超伝導体の充填スクッテルダイト化合物 PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>に加えて、希土類カゴ状化合物 R<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Ge<sub>6</sub> (R=La, Ce, Pr, Nd) にも着目し、Pd<sub>12</sub>Ge<sub>6</sub> からなるカゴ中の希土類イオンの局所振動が示すラットリングを解明するために、超音波分散の系統的な実験を推進した。10~30 K の温度領域での超音波分散の観測により、緩和時間の温度依存性を求め、ラットリングの特性時間と活性化エネルギーの決定し、複数個の超音波分散の解明を進めた。

#### (3) 原子空孔軌道

シリコンウェーハは、半導体デバイス製造における重要な基盤材料であり、結晶育成は精緻を極め、人類が手にする最も理想的な結晶と考えられる。しかし、シリコンは 1412°C の高温で結晶化するので、わずかな結晶の乱れによる点欠陥が存在する。中でも、図 1 に示す格子からシリコン原子 1 個が抜けた原子空孔は、その存在が推定されていたが、実験的な確証は半導体物理半世紀にわたる難問であった。

半導体産業で用いられるボロン添加シリコンにおける原子空孔軌道は、3 個の電子を収納した電荷状態 V<sup>+</sup>が安定であり、巨大な電気四極子を持ち、スピン軌道相互作用により磁性を帯びる。このため、ボロン添加シリコンの弾性定数は低温ソフト化と磁場依存性を示す。本研究ではシリコンウェーハ企業の協力を得て、点欠陥制御を行った FZ および CZ シリコンの超音波計測により、原子空孔軌道の量子状態の解明を進めた。この結果、図 2 に示すように非常に大きな原子空孔軌道は四極子-歪み結合定数が  $g \sim 2.8 \times 10^5 K$  と極めて大きく、CeB<sub>6</sub> の  $g \sim 100 K$  と比較すると 3,000 倍にも増強しており、100 億個の Si 原子に 1 個の極めて希薄な濃度で存在する原子空孔を、超音波の低温ソフト化の測定により十分な感度で検出できることが分かった。

最近になり、表面弾性波を用いた低温ソフト化とその磁場依存を観測し、シリコンウェーハ表層の原子空孔を観測した。これまで Si 原子 1 個が抜けた原子空孔の観測法が存在せず、原子空孔を評価し制御する技術が遅れていた。本研究においては、強相関物理学で発展した超音波による四極子観測の実験手法を活用し、シリコンウェーハの原子空孔を評価する革新的技術として発展させることが可能となっている。

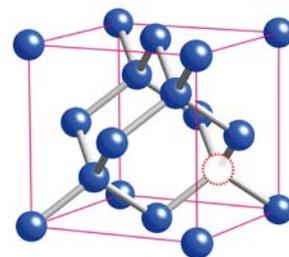


図 1. シリコンの原子空孔

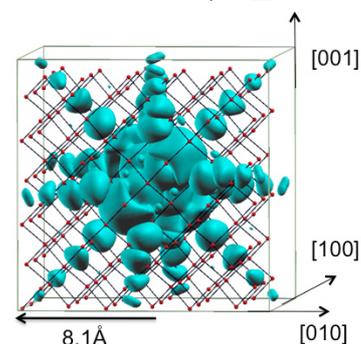


図 2. 215 シリコン原子の超格子セルの第一原理計算によって得られた巨大に広がった原子空孔軌道の様子。巨大な電気四極子により希薄な原子空孔を観測できる。

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

(2) 論文発表、国際会議等への招待講演における発表など（研究の発展過程でなされた研究成果の発表状況を記述してください。）

・論文発表

1. "Quadrupole Effects of Layered Iron Pnictide Superconductor  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ ", T. Goto, R. Kurihara, K. Araki, K. Mitsumoto, M. Akatsu, Y. Nemoto, S. Tatematsu, and M. Sato, Journal of Physical Society of Japan 80 (2011) 073702/1-4, Published June 27, 2011
2. "Quadrupole Effects of Vacancy Orbital in Boron-Doped Silicon", S. Baba, T. Goto, Y. Nagai, M. Akatsu, H. Watanabe, K. Mitsumoto, T. Ogawa, Y. Nemoto, and H. Y. Kaneta, Journal of Physical Society of Japan 80 (2011) 094601/1-8, Published August 17, 2011
3. "Strong Quadrupole-Strain Interaction of Vacancy Orbital in Boron-Doped Czochralski Silicon", K. Okabe, M. Akatsu, S. Baba, K. Mitsumoto, Y. Nemoto, H. Y. Kaneta, T. Goto, H. Saito, K. Kashima, and Y. Saito, Journal of Physical Society of Japan 82 (2013) 124604/1-8, Published November 13, 2013
4. "Elastic Softening of Surface Acoustic Wave Caused by Vacancy Orbital in Silicon Wafer", K. Mitsumoto, M. Akatsu, S. Baba, R. Takasu, Y. Nemoto, T. Goto, H. Y. Kaneta, Y. Furumura, H. Saito, K. Kashima, and Y. Saito, Journal of Physical Society of Japan 83 (2014) 034702/1-12, Published February 7, 2014
5. "Magnetic Ordering of Hyperfine-Coupled Nuclear and 4f-Electron Moments in Clathrate Compound  $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ ", O. Iwakami, Y. Namisashi, S. Abe, K. Matsumoto, G. Ano, M. Akatsu, K. Mitsumoto, Y. Nemoto, N. Takeda, T. Goto, and H. Kitazawa, Physical Review B 90 (2014) 100402(R)/1-5, Published September 4, 2014
6. "Role of Hyperfine Coupling in Magnetic and Quadrupolar Ordering of  $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ ", L. Steinke, K. Mitsumoto, C. F. Miclea, F. Weickert, A. Dönni, M. Akatsu, Y. Nemoto, T. Goto, H. Kitazawa, P. Thalmeier, and M. Brando, Physical Review Letters 111 (2013) pp. 077202/1-5, Published August 14, 2013
7. "Low-Temperature Softening Due to Vacancy Orbital with  $\Gamma_8$  Quartet Ground State in Boron-doped Floating Zone Silicon", S. Baba, M. Akatsu, K. Mitsumoto, S. Komatsu, K. Horie, Y. Nemoto, H. Y. Kaneta, and T. Goto, Journal of Physical Society of Japan 82 (2013) pp. 084604/1-12, Published July 25, 2013
8. "Quadrupole Effects in Tetragonal Crystals  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$  and  $\text{DyCu}_2\text{Si}_2$ ", K. Mitsumoto, S. Goto, Y. Nemoto, M. Akatsu, T. Goto, N. D. Dung, T. D. Matsuda, Y. Haga, T. Takeuchi, K. Sugiyama, R. Settai, and Y. Ōnuki, Journal of Physics: Condensed Matter 25 (2013) pp. 296002/1-8, Published June 26, 2013
9. "Quadrupole Orderings and Rattling Motions in Clathrate Compound  $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ ", G. Ano, M. Akatsu, K. Araki, K. Matsuo, Y. Tachikawa, K. Mitsumoto, T. Yamaguchi, Y. Nemoto, T. Goto, N. Takeda, A. Dönni, and H. Kitazawa, Journal of Physical Society of Japan 81 (2012) pp. 034710/1-11, Published February 22, 2012
10. "Dissipation in Non-Kramers Doublet in  $\text{PrMg}_3$ ", K. Araki, T. Goto, K. Mitsumoto, Y. Nemoto, M. Akatsu, H. S. Suzuki, H. Tanida, S. Takagi, S. Yasin, S. Zherlitsyn, and J. Wosnitza, Journal of Physical Society of Japan 81 (2012) pp. 023710/1-4, Published January 30, 2012

・国際会議における招待講演

1. "Surface acoustic wave diagnosis of vacancy orbital in surface layer of silicon wafer", T. Goto, K. Mitsumoto, M. Akatsu, S. Baba, K. Okabe, R. Takasu, Y. Nemoto, H. Yamada-Kaneta, Y. Furumura, H. Saito, K. Kashima, Y. Saito, The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2014 (Hamamatsu), October 19-20, 2014, Hamamatsu, Japan, Oral presentation (Invited)
2. "Ultrasonic diagnosis of vacancy orbital in silicon wafer", T. Goto, K. Mitsumoto, M. Akatsu, S. Baba, K. Okabe, R. Takasu, Y. Nemoto, H. Yamada-Kaneta, Y. Furumura, H. Saito, K. Kashima, Y. Saito, 13th Bilateral German-Japanese Symposium "Interplay of Spin- and Orbital Degrees of Freedom in Strongly Correlated Electron Systems", July 13-16, 2014 Rottach-Egern, Germany, Oral presentation (Invited)
3. "Surface acoustic wave diagnosis of vacancy in boron doped silicon wafer", T. Goto, K. Mitsumoto, M. Akatsu, S. Baba, K. Okabe, R. Takasu, Y. Nemoto, Y. Furumura, H. Saito, K. Kashima, and Y. Saito, EMRS 2014 Spring Meeting (European Materials Research Society), May 26-30, 2014 Strasbourg, France, Oral presentation (Invited)

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

### (3) 研究費の取得状況（研究代表者として取得したもののみ）

○ 文部科学省：科学研究費補助金，基盤研究 A：

平成 27-29 年度，研究課題名：表面超音波によるシリコンウェーハ表層の原子空孔の研究，研究代表者：後藤輝孝，直接経費：31,200 千円，研究内容：ボロン添加シリコンウェーハに存在する原子空孔軌道の量子状態の解明は，基礎物理を産業技術に発展させる重要課題である。本研究では，楯状弾性波素子により表面弾性波を励起し，ウェーハ表層を伝搬するレイリー波の弾性定数  $C_{66}$  の低温ソフト化とその印加磁場依存性，さらに応力印加による歪み依存性を観測し，原子空孔軌道の量子状態および四極子感受率の研究を進めている。さらに，半導体デバイスの基盤材料であるシリコンウェーハ表層の原子空孔濃度を評価する全く新しい半導体技術の創成に寄与する。

○ 文部科学省：頭脳循環を加速する若手研究者海外派遣プログラム：

平成 22-24 年度，研究課題名：超音波計測による強相関量子相系物理の国際共同研究，代表者：後藤輝孝，研究経費：55,330 千円，研究成果：新潟大学の後藤研究室とドイツ・ドレスデン強磁場センターの S. Zherlitsyn 研究室との国際共同研究を推進し，鉄ヒ素系超伝導体の弾性定数  $C_{66}$  が示すソフト化，1 次元スピン系  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  のメタ磁性転移などのパルス強磁場での超音波物性の研究で成果が上がっている。新潟大学から根本祐一，赤津光洋がドレスデン強磁場センターに，三本啓輔がドレスデンマックプランク固体化学物理学研究所に滞在し，超音波物理の日独連携研究の実績を築いてきた。

### (4) 特別推進研究の研究成果を背景に生み出された新たな発見・知見

#### ・表面弾性波による表層計測の開拓

19 世紀末の 1885 年にレイリー卿は，物質の表面を伝搬する弾性波の存在を指摘した。この表面弾性波はレイリー波と呼ばれ，地震の地表振動として研究されてきた。一世紀を経た現在では，レイリー波の励起・検出に楯状超音波素子 inter-digital transducer (IDT)が開発され，スマートフォンなどの携帯情報端末に表面弾性波デバイス周波数フィルターとして広く産業応用されている。レイリー波は縦波と横波が楕円軌道を描きながら伝搬し，表層領域への侵入長は波長程度に限られている。このため，レイリー波は表層の物性計測に利用できると期待できるが，これまで未開拓であった。IDT を用いたレイリー波計測と，レイリー波と原子空孔軌道との四極子歪み相互作用と四極子感受率の解析を進め，シリコンウェーハ表層の原子空孔の観測に世界に先駆けて成功した。これは，表面弾性波での表層計測を開拓したことを意味し，新しい発展が期待できる。

この研究の発展には，経済産業省・NEDO：ナノエレクトロニクス半導体新材料・新構造技術開発-うち新材料・新構造ナノ電子デバイス：平成 19-23 年度，研究課題名：超音波による原子空孔濃度評価事業（代表者：後藤輝孝，研究経費：195,000 千円）が大きな役割を果たした。半導体産業の最も重要な基盤材料であるシリコンウェーハ中に存在する原子空孔軌道の研究は基礎物理としての成果であるが，原子空孔の定量評価技術として実用化を目指す戦略的研究への発展が重要である。このプロジェクトでは，新潟県に生産開発拠点を展開しているウェーハメーカーのコバレントシリコン社および我が国における半導体デバイス製造のトップメーカーである東芝との産学連携が重要であった。

#### ・鉄ヒ素超伝導体でのソフト化と超音波吸収の観測

電気四極子は従来から軌道自由度をもつ局在電子系の物性として理解されてきた。最近，鉄ヒ素超伝導体  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  の超音波実験を進め，弾性定数  $C_{66}$  の巨大ソフト化と超音波吸収を観測し，縮退した軌道  $d_{yz}$ ， $d_{zx}$  に占有された伝導電子が電気四極子をもつため，その電気四極子が構造転移をもたらし，超伝導の発現にも寄与することを示した。これは，縮退軌道をもつ遍歴電子系においても電気四極子に加えて多極子が重要な役割を果たすことを示唆しており，その物性解明は強相関分野における超音波物理の新しい課題として発展すると期待できる。

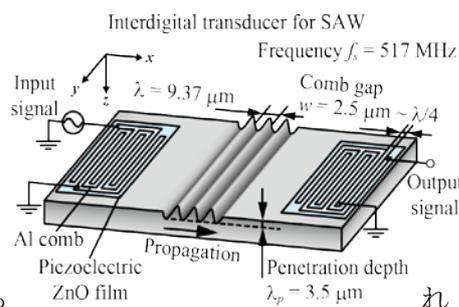


図3 楯状超音波素子の概要

## 2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況

特別推進研究の研究成果が他の研究者に活用された状況について、次の(1)、(2)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

### (1) 学界への貢献の状況（学術研究へのインパクト及び関連領域のその後の動向、関連領域への関わり等）

結晶の固さを表す弾性定数は、温度の降下に伴って増大するのが通常である。ところが、結晶中に電気四極子をもつ電子やイオンの量子状態が存在すると、弾性定数の低温での減少（ソフト化）が観測される。我々は、超音波により弾性定数の低温ソフト化を計測することで、電気四極子を観測できることに着目し、希土類化合物での四極子秩序と揺らぎ、カゴ状化合物の超音波分散とラットリング、鉄ヒ素系高温超伝導体における弾性定数  $C_{66}$  の巨大ソフト化の観測と電気四極子の超伝導への寄与を示すなど、超音波物理を推進してきた。特に、2006年には半導体物理の半世紀の難問であったシリコン結晶の原子空孔の観測に世界で初めて成功し、これまで、まったく未知の領域であった原子空孔軌道の物性研究の扉を切り開いた。

#### 1. 希土類 Pr 化合物における非クラマース 2 重項

希土類 Pr 化合物では非クラマース縮退した  $\Gamma_3$  2 重項が基底状態となる系が存在する。 $\Gamma_3$  2 重項は磁気双極子をもたず、電気四極子と磁気八極子をもつため、低温では四極子秩序が期待され、四極子を直接観測する弾性定数測定が有効である。他方、電気四極子をもつ  $\Gamma_3$  2 重項は伝導電子と混成し、四極子近藤効果による重い電子の形成など、強相関分野での重要課題として発展している。PrAg<sub>2</sub>In や PrMg<sub>3</sub> など低温でも相転移を示さない系において、電子系のみでは理解できない弾性定数の磁場依存性や顕著な超音波吸収が発見され、電子系と原子核系の多極子が超微細相互作用により新しい複合量子系を形成する機構など、他のグループによる超音波実験、低温比熱、磁気計測、NMR などの検討が進められている。さらに、1-2-20 系カゴ状化合物 PrT<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> や PrT<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> では、超伝導と  $\Gamma_3$  2 重項による四極子秩序が低温で共存し、その特異な超伝導発現機構をめぐる、四極子近藤効果や多極子秩序とともに、局在電子系から伝導電子系の多極子物理として複数の新学術領域研究においても発展を示している。

#### 2. カゴ状化合物における非調和振動のラットリング

カゴ状化合物 R<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Ge<sub>6</sub> では、弾性定数や吸収係数が超音波の周波数に依存する分散を示し、巨大な非調和振動の熱活性型ラットリングに起因することが明らかとなった。これは、その後の充填スクッテルダイト化合物や 1-2-20 系カゴ状化合物で我が国の超音波グループのみならず、中性子散乱や NMR など他の実験グループでも数多く報告され、新学術領域研究「重い電子」での主要テーマとして位置づけられるなど大きな学術的波及効果をもたらした。特に、重い電子超伝導を示す PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> でのラットリングの観測は、超伝導を考える上で横波フォノンの重要性を認知させ、電子格子相互作用がもたらすラットリングの理解とともに、超伝導の発現機構においても実験と理論の研究が相補的に発展した。さらに、熱活性ラットリングが消失した低温で観測される弾性ソフト化は、カゴ内部のナノ空間に閉じ込められたイオンのトンネルモードに対応する低エネルギー励起の存在を示し、伝導バンドを形成するカゴを介して、ほどよく結合した量子揺らぎが本質的な基底状態として、量子メモリー、量子コヒーレンスの観点からも解明が望まれている。

#### 3. シリコン結晶の原子空孔軌道

シリコンの原子空孔軌道は、極めて大きな電子格子相互作用をもつ強相関電子系であり、物性理論からも注目されている。大野義章教授（新潟大学）はグリーン関数法を用い原子空孔軌道の電気四極子の増大を明らかにした。家富洋教授（新潟大）鶴田健二教授（岡山大学）は第一原理計算に基づき大きく広がっている原子空孔軌道をシミュレーションした。三宅和正名誉教授（大阪大学）は強相関物理の立場から、原子空孔軌道の磁性の起源を示した。樋口雅彦教授（信州大学）は相対論的第一原理計算の適用を進めている。これらの理論は、原子空孔軌道が示す大きな四極子歪み相互作用と磁性など超音波実験の結果をよく再現している。今後も、従来の格子欠陥や半導体分野のみならず強相関分野を横断した理論家との共同研究が極めて重要になってきた。

原子空孔は基礎研究としての重要性に加え、半導体産業を支えるシリコン結晶育成技術と深く関連しており、SUMCO やグローバルウェーハズ・ジャパンなど、我が国の強みであるウェーハ材料企業との共同研究へと発展した。特に、IT 分野で用いられるボロン添加シリコンでは、NAND フラッシュで世界的シェアを誇る東芝との経産省・NEDO ナノエレプロジェクトを推進した。また、藤井賢一主席研究員（産業技術総合研究所）のキログラム原器の再定義プロジェクトにおいても、同位体シリコンを精製した高品質アボガドロシリコン球で 1kg 標準を策定するため、超音波による原子空孔の観測手法の活用が検討されている。

## 2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況（続き）

(2) 論文引用状況（上位10報程度を記述してください。）

## 【研究期間中に発表した論文】

| No | 論文名・著者名・発行年・ページ数等   | 日本語による簡潔な内容紹介   | 引用数 |
|----|---|---|-----|
| 1  | "Two types of s-wave pairing due to magnetic and orbital fluctuations in the two-dimensional 16-band d-p model for iron-based superconductors", Y. Yanagi, Y. Yamakawa, and Y. Ōno, Physical Review B 81 (2010) 054518/1-10<br>Published February 23, 2010  | 鉄系超伝導体 LaFeAsO の 2 次元 16 バンド有効 dp 模型を構築し, Fe の d 電子間に働く軌道内クーロン相互作用 $U$ と軌道間クーロン相互作用 $U'$ に対する相関を求め, $U < U'$ では s++ 波超伝導, $U > U'$ では s+ 波超伝導が現れることを明らかにした。 | 84  |
| 2  | "Magnetism and Superconductivity in the Two-Dimensional 16-Band d-p Model for Iron-Based Superconductors", Y. Yanagi, Y. Yamakawa, and Y. Ōno, Journal of Physical Society of Japan 77 (2008) 123701/1-4, Published November 25, 2008   | 鉄系超伝導体の 2 次元 16 バンド有効 dp 模型について, Fe の d 電子間に働く軌道間クーロン相互作用 $U'$ とフント結合 $J$ に対する相関を求め, $J$ が大きいと拡張 s 波超伝導, $U'$ が大きいと $d_{xy}$ 波超伝導が現れやすいことを明らかにした。           | 51  |
| 3  | "Orbital Order, Structural Transition, and Superconductivity in Iron Pnictides", Y. Yanagi, Y. Yamakawa, N. Adachi, and Y. Ōno, Journal of Physical Society of Japan 79 (2010) 123707/1-4, Published December 10, 2010  | 電子格子相互作用を考慮した 2 次元 16 バンド dp 模型を RPA を用いて計算し, 鉄系超伝導体の構造相転移温度が磁気秩序温度よりも高く, 大きな電子格子相互作用による軌道揺らぎを媒介とした s++ 波超伝導が現れることを明らかにした。                                  | 42  |
| 4  | "Observation of Low-Temperature Elastic Softening due to Vacancy in Crystalline Silicon", T. Goto, H. Y. Kaneta, Y. Saito, Y. Nemoto, K. Sato, K. Kakimoto, and S. Nakamura, Journal of Physical Society of Japan 75 (2006) 044602/1-6, Published April 10, 2006  | シリコン結晶中に極僅かに存在する原子空孔を超音波計測により世界で初めて観測に成功した。これにより半導体産業での原子空孔を評価し制御する技術の応用研究への端緒を開いた。   | 33  |
| 5  | "Quadrupole Ordering in Clathrate Compound $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ ", T. Goto, T. Watanabe, S. Tsuduku, H. Kobayashi, Y. Nemoto, T. Yanagisawa, M. Akatsu, G. Ano, O. Suzuki, N. Takeda, A. Dönni, and H. Kitazawa, Journal of Physical Society of Japan 78 (2009) 024716/1-9, Published February 10, 2009 | カゴ状化合物 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ の超音波実験を行い, 弾性定数のソフト化および磁場中での振舞いを解析し, 低温で 8c サイトの結晶場基底 $\Gamma_8$ に起因した反強四極子秩序を示すことを明らかにした。                    | 29  |
| 6  | "Ultrasonic Investigation of Off-Center Rattling in Filled Skutterudite Compound $\text{NdOs}_4\text{Sb}_{12}$ ", T. Yanagisawa, P.-C. Ho, W. M. Yuhasz, M. Brian Maple, Y. Yasumoto, H. Watanabe, Y. Nemoto, and T. Goto, Journal of Physical Society of Japan 77 (2008) 074607/1-5, Published July 10, 2008             | スクテルダイト化合物 $\text{NdOs}_4\text{Sb}_{12}$ の超音波実験により, 超音波分散を縦波モード $Q_{11}$ において複数の温度領域で観測し, その複合的なラットリングモードを明らかにした。   | 20  |
| 7  | "Cooperative effects of Coulomb and electron-phonon interactions in the two-dimensional 16-band d-p model for iron-based superconductors", Y. Yanagi, Y. Yamakawa, N. Adachi, and Y. Ōno, Physical Review B 82 (2010) 064518/1-10, Published August 24, 2010  | 2 次元 16 バンド有効モデルが示す相関を求め, 電子間クーロン相互作用と電子格子相互作用が協力して現れる s++ 波やノードをもつ s+ 波が現れることを明らかにした。  | 17  |
| 8  | "Low Temperature Magnetic Properties of $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ ", H. Mitamura, T. Tayama, T. Sakakibara, S. Tsuduku, G. Ano, I. Ishii, M. Akatsu, Y. Nemoto, T. Goto, A. Kikkawa, and H. Kitazawa, Journal of Physical Society of Japan 79 (2010) 074712/1-6, Published June 25, 2010                     | 90mK までの極低温高感度磁化測定により, カゴ状化合物 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ の磁気相関を決定し, II 相が強い磁気異方性を示し, 磁化測定からも II 相が反強四極子秩序であることを示した。                             | 15  |
| 9  | "Quadrupolar susceptibility of $\text{NdOs}_4\text{Sb}_{12}$ ", T. Yanagisawa, W. M. Yuhasz, P.-C. Ho, M. B. Maple, H. Watanabe, T. Ueno, Y. Nemoto and T. Goto, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310 (2007) 223-225, Published March, 2007  | スクテルダイト化合物 $\text{NdOs}_4\text{Sb}_{12}$ の弾性定数 $Q_{11}$ と $Q_{44}$ の超音波測定と四極子感受率の解析から, 結晶場基底状態が $\Gamma_8$ 四重項であることを示し, $Q_{11}$ にラットリングによる異常があることを示した。     | 12  |
| 10 | "First Order Bipolaronic Transition at Finite Temperature in the Holstein Model", T. Fuse and Y. Ōno, Journal of Physical Society of Japan 79 (2010) 093702/1-4, Published August 25, 2010  | 動的平均場理論を用いてホルスタイン模型を解くことで相関を求め, カゴ状化合物 $\text{Kos}_2\text{O}_6$ で観測されているラットリング転移が一次転移のバイポーロニック転移を示唆することを明らかにした。   | 12  |

## 【研究期間終了後に発表した論文】

| No | 論文名  | 日本語による簡潔な内容紹介   | 引用数 |
|----|--|---|-----|
| 1  | "Quadrupole Effects of Layered Iron Pnictide Superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ ", T. Goto, R. Kurihara, K. Araki, K. Mitsumoto, M. Akatsu, Y. Nemoto, S. Tatematsu, and M. Sato, Journal of Physical Society of Japan 80 (2011) 073702/1-4, Published June 27, 2011  | 鉄系超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ の超音波実験により、弾性定数 $C_{66}$ が超伝導転移温度まで 21% の巨大なソフト化を示し、 $\text{Fe}^{2+}$ の $d_{yz}$ , $d_{zx}$ 軌道由来の四極子 $Q_V$ が重要な役割を果たしていることを明らかにした。 | 46  |
| 2  | "Antiferro-Quadrupolar Ordering at the Lowest Temperature and Anisotropic Magnetic Field-Temperature Phase Diagram in the Cage Compound $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ ", I. Ishii, H. Muneshige, Y. Suetomi, T. Fujita, T. Onimaru, K. T. Matsumoto, T. Takabatake, K. Araki, M. Akatsu, Y. Nemoto, T. Goto, and T. Suzuki, Journal of Physical Society of Japan 80 (2011) 073702/1-4, Published August 17, 2011 | 1-2-20 系カゴ状化合物 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の超音波実験により、低温で非クラマース二重項による反強四極子転移を明らかにした。また、超音波分散を観測し、緩和時間の解析から Zn のラットリングモードを見出した。   | 21  |
| 3  | " $\Gamma_3$ -Type Lattice Instability and the Hidden Order of $\text{URu}_2\text{Si}_2$ ", T. Yanagisawa, S. Mombetsu, H. Hidaka, H. Amitsuka, M. Akatsu, S. Yasin, S. Zherlitsyn, J. Wosnitza, K. Huang, and M. B. Maple, Journal of Physical Society of Japan 82 (2012) 013601/1-7, Published December 18, 2012   | 68T までのパルス磁場超音波実験により、 $\text{URu}_2\text{Si}_2$ では $\Gamma_3$ 型歪みの結晶格子不安定性が未解明の隠れた秩序へ重要な役割を果たしていることを指摘した。また、四極子感受率の解析から結晶場モデルの提案を行った。   | 12  |
| 4  | "Successive Phase Transitions and Anisotropic Magnetic Field-Temperature Phase Diagram in $\text{NdRu}_2\text{Al}_{10}$ ", I. Ishii, Y. Suetomi, H. Muneshige, S. Kamikawa, T. K. Fujita, S. Tanimoto, T. Nishioka, and T. Suzuki, Journal of Physical Society of Japan 81 (2012) 064602/1-5, Published May 17, 2012   | 超音波実験により $\text{NdRu}_2\text{Al}_{10}$ の弾性定数の測定を行い、2.4 K でヒステリシスを伴う相転移、1.3 K と 1.0 K でヒステリシスを伴う相転移を観測した。磁場中実験も行い、詳細な磁気相図を決定し、新しい相を発見した。   | 9   |
| 5  | "Magnetic Phase Diagram of Clathrate Compound $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ with Quadrupolar Ordering", H. Ono, T. Nakano, N. Takeda, G. Ano, M. Akatsu, Y. Nemoto, T. Goto, A. Dönni, and H. Kitazawa, Journal of Physics: Condensed Matter 25 (2013) 126003/1-4, Published March 1, 2013  | カゴ状化合物 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ の極低温磁場中比熱測定を行い、詳細な磁気相図を決定した。II 相の強い磁気異方性を示し、8c サイトの結晶場基底状態が $\Gamma_8$ 四重項であることを明らかにした。   | 8   |
| 6  | "Quadrupole Effects of Vacancy Orbital in Boron-Doped Silicon", S. Baba, T. Goto, Y. Nagai, M. Akatsu, H. Watanabe, K. Mitsumoto, T. Ogawa, Y. Nemoto, and H. Y.-Kaneta, Journal of Physical Society of Japan 80 (2011) 094601/1-8, Published August 17, 2011  | ボロン添加 FZ シリコン結晶の超音波実験を行い、ボロンを添加したシリコン結晶中の原子空孔の電荷状態は磁性をもつ $V^+$ が安定であり、その基底状態はスピン軌道相互作用により $\Gamma_8$ 四重項であることを世界で初めて示した。  | 6   |
| 7  | "Strong Quadrupole-Strain Interaction of Vacancy Orbital in Boron-Doped Czochralski Silicon", K. Okabe, M. Akatsu, S. Baba, K. Mitsumoto, Y. Nemoto, H. Y.-Kaneta, T. Goto, H. Saito, K. Kashima, and Y. Saito, Journal of Physical Society of Japan 82 (2013) 124604/1-8, Published November 13, 2013   | ボロン添加 CZ シリコン結晶インゴット中の弾性定数のソフト化量とポイドの詳細な分布を明らかにし、その相関から原子空孔軌道と歪みの結合定数を決定した。これは、産業用シリコンウェーハ中の原子空孔評価のための重要な成果である。   | 6   |
| 8  | "An ab initio analysis of electronic states associated with a silicon vacancy in cubic symmetry", T. Ogawa, K. Tsuruta, H. Iyetomi, Solid State Communications 151 (2011) 1605-1608, Published July 21, 2011   | 第一原理計算により、シリコン結晶の原子空孔軌道が半径 2nm 以上にも巨大に広がっていることを示した。これにより、超希薄な原子空孔を超音波により観測できる理由を明らかにした。   | 5   |
| 9  | "Elastic Softening of Surface Acoustic Wave Caused by Vacancy Orbital in Silicon Wafer", K. Mitsumoto, M. Akatsu, S. Baba, R. Takasu, Y. Nemoto, T. Goto, H. Y.-Kaneta, Y. Furumura, H. Saito, K. Kashima, and Y. Saito, Journal of Physical Society of Japan 83 (2014) 034702/1-12, Published February 7, 2014  | 表面弾性波によりシリコンウェーハ表面層のソフト化を測定し、表面弾性波が誘起する対称歪みと原子空孔軌道をもつ四極子の相互作用を群論に基づいて明らかにすることで、ウェーハ表面層の原子空孔濃度の評価法を構築した。   | 4   |
| 10 | "Quadrupole Orderings and Rattling Motions in Clathrate Compound $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ ", G. Ano, M. Akatsu, K. Araki, K. Matsuo, Y. Tachikawa, K. Mitsumoto, T. Yamaguchi, Y. Nemoto, T. Goto, N. Takeda, A. Dönni, and H. Kitazawa, Journal of Physical Society of Japan 81 (2012) 034710/1-11, Published February 22, 2012   | カゴ状化合物 $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の超音波実験により、8c サイトの $\Gamma_3$ 基底による反強四極子秩序と、4a サイトの $\Gamma_5$ 基底による強四極子秩序を明らかにした。また、4a サイトの Pr のラットリングを発見した。  | 4   |

### 3. その他、効果・効用等の評価に関する情報

次の(1)、(2)の項目ごとに、該当する内容について具体的かつ明確に記述してください。

#### (1) 研究成果の社会への還元状況（社会への還元の程度、内容、実用化の有無は問いません。）

現代の社会活動を根幹から支えている CPU やメモリーなどの LSI デバイスでは、微細化が極限的に進行し、現在ではシングルナノが展望されており、基盤材料であるボロン添加シリコンウェーハでは、より高度な欠陥制御による高品質化が喫緊の課題であり、原子レベルの欠陥である原子空孔の評価技術の開発が必要となっている。他方、IGBT やパワー MOSFET などの省エネを支えるパワーデバイスでは、近い将来には口径 300 mm のリン添加シリコンウェーハの利用が主流になると予測されており、そのウェーハには原子レベルでの欠陥制御を最適化した、より一層の高品質・高信頼性が求められている。

シリコンの結晶育成時には、原子レベルの欠陥である原子空孔や格子間シリコンが結晶中を拡散し、結晶の冷却過程で Grown-in 欠陥と呼ばれる様々な巨視的な 2 次欠陥ができる。その中でも、原子空孔の凝集体である COP (Crystal Originated Particle, ボイドともよばれる) はゲート膜耐圧特性の劣化因子であり、酸素析出物である BMD (Bulk Micro Defect) は金属不純物を捕獲するゲッターリングサイトとなる。そのため、次世代デバイスの性能を確保するには、シリコンウェーハにおける COP や BMD などの欠陥制御が必須である。原子空孔が 2 次欠陥の生成を支配する重要因子であることはシリコンウェーハメーカーやデバイスメーカーの常識であるのだが、これまで原子空孔を定量評価する技術の確立はできていなかった。

新潟大学では本特別推進研究を実施し、シリコン原子空孔に捉えられた電子軌道の量子状態と表面弾性波による原子空孔計測の物理を確立した。また、SUMCO などのウェーハ企業では、高度に制御された CZ シリコン結晶育成技術の開発が進行し、我が国が誇る材料として競争力を高めている。このような基礎研究や技術開発の進展により、これまで未踏であったシリコンウェーハの原子空孔の評価が、半導体技術としての実用化が可能となってきた。そこで今後は、低温技術、超音波計測技術、圧電薄膜スパッタ、SAW デバイス製造など、従来の半導体産業の枠に留まらない分野横断型の技術を融合しつつ、ウェーハ企業、装置メーカーやデバイス企業との協力関係を重視しながら、研究成果の社会への還元を目指す。

特別推進の中間評価では、基礎研究から生まれた半導体技術を知的財産として保持することは、科学技術創造立国を進める我が国の科学技術政策として重要であるとの指摘を受けている。このため、海外も含めて特許の取得を目指している。

#### 特許の取得状況

- ・「シリコンウェーハ中に存在する原子空孔の定量評価装置および方法」、特許番号：日本 第 5008423 号、米国 8,037,761、韓国 10-1048637、中国 ZL200780015284.X、発明者：後藤輝孝、根本祐一、金田寛、宝来正隆
- ・「CZ 法による Si 単結晶インゴットの製造方法」、特許番号：日本 第 5204415 号、韓国 10-1032593、欧州 EP1997940、発明者：後藤輝孝、根本祐一、金田寛、宝来正隆
- ・「シリコンウェーハ中に存在する原子空孔の定量評価装置、その方法、シリコンウェーハの製造方法、及び薄膜振動子」、特許番号：日本 第 5276347 号、米国 8,215,175、発明者：後藤輝孝、根本祐一、金田寛
- ・「シリコンウェーハ中に存在する原子空孔濃度の定量評価方法及びシリコンウェーハの製造方法」、特許番号：日本 第 5425914 号、米国 8,578,777、発明者：後藤輝孝、根本祐一、金田寛、赤津光洋

#### 特許の出願状況

- ・「シリコンウェーハ表層中の原子空孔評価方法及び装置」、出願番号：国内 2013-017810、国際 PCT/JP2014/005580、発明者：後藤輝孝、根本祐一、金田寛、赤津光洋、三本啓輔
- ・「シリコンウェーハ中の原子空孔濃度の絶対値の決定方法」、出願番号：2013-017811、発明者：後藤輝孝、根本祐一、金田寛、赤津光洋、三本啓輔、鹿島一日児

半導体は「産業の米」とよばれ、その基盤材料として用いられるシリコンは、デバイス製造に大量に用いられている。超音波計測によるシリコンウェーハ中に存在する原子空孔の観測は、基礎研究の貴重な成果であるとともに、半導体技術としての実用化が重要な課題であるため、報道発表によってアピールを行った。

「ウェーハの微小欠陥検知 新潟大・東芝など」日刊工業新聞 2014 年 5 月 5 日

「シリコンウェーハ 原子レベルで品質評価」日経産業新聞 2012 年 11 月 6 日

「シリコンウェーハ 極限微細領域で覇権 原子空孔濃度測定 (上・下)」化学工業日報 2009 年 3 月 16, 17 日等

### 3. その他、効果・効用等の評価に関する情報（続き）

#### (2) 研究計画に関与した若手研究者の成長の状況（助教やポスドク等の研究終了後の動向を記述してください。）

若手研究者の状況

- ・ 根本祐一（准教授/研究分担者）

2011年度に1年間「頭脳循環を活性化する若手研究者海外派遣プログラム（頭脳循環）」により、ドイツ・ドレスデン強磁場研究所（HLD）の客員研究員となり、この後続く強磁場超音波実験の国際共同研究の礎を築いた。2013年4月から、後藤輝孝教授の退官後、新潟大学の物理教室で研究室を主宰し、強相関電子系分野の超音波物性研究の中核的役割を担っている。

- ・ 柳澤達也（研究員）

2008年2月から北海道大学へ特任助教として着任し、2012年4月から同大学大学院理学研究院の准教授へ昇格した。同大学の頭脳循環により2014年からドイツ・HLDやアメリカ・カリフォルニア大学へ派遣され国際共同研究を推進し、パルス磁場下・静水圧下超音波実験によるアクチノイドを含むカゴ状化合物の研究を発展・深化させている。

- ・ 赤津光洋（研究員・特任助教）

2012年3月まで特任助教として研究を推進し、同年4月から2013年3月まで頭脳循環によりドイツ・HLDの客員研究員となり、2013年7月から新潟大学理学部の助教として着任した。ヨーロッパや日本の強磁場拠点、J-PARKなどで共同研究を広く展開、マルチフェロイックスなど新分野の研究や極低温高圧下実験など新しい超音波計測システムの開発を推進し、この分野の発展に大きく貢献している。

- ・ 石井勲（研究員）

2009年4月から広島大学先端物質科学研究科に特任講師として着任し、2014年4月から助教として着任した。本プロジェクトで推進していた超音波によるカゴ状化合物のラットリングや四極子秩序の研究を進展させ、最近では、新カゴ状化合物  $\text{PrTl}_2\text{Zn}_{20}$  ( $Tl = \text{Ir, Rh}$ )の反強四極子秩序を解明し、四極子秩序と超伝導が共存する新奇な化合物であることを明らかにした。

- ・ 三本啓輔（研究員）

2012年3月までポスドクとして研究を推進し、同年4月から1年間頭脳循環によりドイツ・マックスプランク固体化学物理学研究所へ派遣され、2013年4月からポスドク、2015年5月から特任助教として新潟大学へ着任した。結晶場効果・超微細相互作用やシリコンの原子空孔軌道など超音波実験の理論・解析で大きな成果をあげ、国際共同研究でも実験に密接に関わる事ができる理論家として活躍している。

- ・ 小川貴史（研究員）

2011年4月より一般財団法人ファインセラミックスセンターへポスドクとして着任し、2016年4月より上級研究員補として着任した。本プロジェクトで得たシリコン結晶中の原子空孔の第一原理計算の経験を活かし、シリコン以外の材料の点欠陥や表面や粒界における電子状態解析へと研究の発展させている。

- ・ 荒木幸治（学生：博士後期課程）

2012年3月で博士（理学）を取得し、2012年4月から東京大学物性研究所のポスドクとして着任し、2014年4月から防衛大学校応用物理学科助教として着任した。本プロジェクトで推進していたPr化合物の超音波による研究を活かし、極低温・強磁場下での精密磁化実験や試料育成を行うなど研究の幅を広げ、新物質  $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$  では磁気八極子相互作用が重要な役割を果たしていることを明らかにするなど研究成果をあげている。

- ・ 阿野元貴（学生：博士後期課程）

本プロジェクトを進展させ、「超音波による希土類カゴ状化合物  $R_3\text{Pd}_{20}\text{X}_6$  の多極子とラットリングの研究」により、2013年3月で博士（理学）を取得。2013年4月より株式会社フルヤ金属へ就職し、第一研究開発部の主任として、本プロジェクトで培った物理学の素養をもとに、材料設計と開発を進めている。

- ・ 馬場正太郎（学生：博士後期課程）

本プロジェクトを進展させ、「超音波によるシリコン原子空孔軌道の研究」により、2013年3月で博士（理学）を取得。2013年4月より富士電機株式会社へ就職し、本プロジェクトでの経験を活かし、電子デバイス事業本部で品質保証の業務で活躍している。

- ・ 栗原綾佑（学生：大学4年生）

2011年4月から博士前期課程へ、2013年4月から博士後期課程へ進学。本プロジェクトの成果をもとに、「超音波による鉄ヒ素超伝導体  $\text{Ba}(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_2\text{As}_2$  の電気多極子効果の研究」を行い、2016年3月に博士（理学）を取得し、軌道縮重系の超伝導の基礎研究を進めている。