別紙(作成書式)

埋れた半導体ナノドット・ナノドット配列の構造解析

京都大・国際融合創造センター、院*、 東北大・金研** 落合庄治郎 奥田浩司 小川高志* 村瀬功* 中嶋一雄** 宇佐美徳隆**

Nanostructure analysis of capped semiconductor nanodots by GI-SAXS

Hiroshi Okuda, Shojiro Ochiai, Takashi Ogawa*, Isao Murase*, Kazuo Nakajima** and Noritaka Usami**

International Innovation Center, Kyoto University, *Graduate School of Materials Science and Engineering, Kyoto University and ** Institute of Materials Research, Tohoku University

Key Words: Ge nanodots, GI-SAXS, interdiffusion, nondestructive analysis

<u>Abstract</u> : Nanostructure of Ge nanodots capped with Si layer and their evolution during short annealing have been examined by using grazing-incidence small-angle scattering (GI-SAXS). The nanodot samples were prepared at IMR. GI-SAXS result suggested that a short time annealing even at 600 C completely destroy nanodot structure, while a continuous shift of PL peak was observed up to 700 C.

1. はじめに

自己組織化により形成される半導体ナノドットの形成過程は、最表面におけるドットのサイズ分布や形態観察に ついては AFM などの走査プローブ顕微鏡法による評価が成長研究の一部としてルーチン的におこなわれている。 一方、半導体量子井戸あるいは超格子構造の研究において知られているように、その特性と構造の関係を理解するう えではヘテロ界面構造の評価が重要である. ところが1次元の DH 構造の場合と異なり,自己組織化したドットは3 次元的な形状を持つために、断面から界面構造を評価することは容易でない. 自己組織化構造の形成過程自体が成長 表面での拡散過程であるため,これに伴う相互拡散層の評価、さらにはキャップ層によって埋めこまれた後の短時間熱 処理に伴う相互拡散効果を評価する方法を確立することは重要である.

本研究では金研での共同研究により、ガスソース MBE により構造をよく制御された Si キャップ層をもつ Ge ナ ノドット構造を作成し、その真空中での短時間熱処理に伴う構造変化を斜入射配置の小角散乱測定(GI-SAXS)法に よって評価を試みた. GI-SAXS 測定は高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設(PF)の BL15A でおこなった。 2. 研究経過

成長温度(783K)より高い4水準の温度での900 s の isochronal 熱処理材を金研での共同研究で作成した.また、GI - SAXS 測定に先立ち,10K での PL 発光波長測定をおこなった。 これらの材料を PF の小角散乱ビームラインに GI - SAXS 用の試料方位制御機構を設置し,ほぼ臨界角の1.5倍の入射条件で測定した. 小角測定にはイメージングプレートを利用した.

3. 研究成果

金研でのナノドットの10KでのPL発光波長は823Kから973Kまでの50K刻みの4水準の試料に対して単調 にブルーシフトすることが確認されていたため、ドットの界面拡散によるドットサイズの変化によるものであると予 想していた. ところが小角散乱測定の結果は873K処理材ではすでにほとんど散乱強度を観測できず、923K以上では ナノドットとしての3次元的形状をとどめていないことが解った. 823Kでの処理では界面拡散層の厚さが格子定数 程度に広がったことが確認されたため、823Kでのブルーシフトは相互拡散層の形成により、それ以上の温度では主と して拡散による平均組成変化によるものであると結論された。

4. まとめ

SI キャップのある Ge ナノドットの熱処理による構造変化を GI-SAXS により調べ、高さ2nm、半径10nm 程度の埋めこまれたドットが 873K900 s で界面相互拡散によりナノドット形状をとどめなくなることがわかった。 今後 823K での等温焼鈍により、ナノドット界面の拡散係数見積もりと界面安定性の検討へ発展させる。 5. 発表

5. 発え

T.Ogawa,H.Niwa, H.Okuda, S.Ochiai, Mater.Sci.Forum 475-479 (2005) 1097-1100. 奥田・落合・小川・宇佐美・中嶋 春季 5 2 回応用物理学関係連合講演会 (2005) (シンポジウム招待講演)

新物質開発に向けた遷移金属クラスターの物性と反応性の解明

豊田工大・クラスター研 近藤 保、寺嵜 亨、市橋正彦、安松久登 東北大・金研 川添良幸

1. はじめに

数個から数十個程度の原子集合体であるクラスターでは、凝縮相では見られない様々な物性および反応 性が観測されている。こうした現象の解明は、ナノメートルスケールでの機能性物質生成の指針として 不可欠であるだけでなく、物性・反応性の発現機構の解明という基本的な問題をも内包している。この ようなとの関連を持っている。我々はサイズ選別した遷移金属クラスターの物性・反応性を実験的に研 究するとともに、理論グループとの緊密な連携のもとで解析を行なった。

(1)Cr₃⁺の光解離分光による幾何・電子構造解明

クロムクラスターでは、各構成クロム原子に高いスピンモーメントが局在し、これらが反強磁性的に結 合することが期待される。このようなクラスターに特異的な磁気構造を解明するために、Cr⁺₃の光解離 スペクトルの測定を行ない、(時間依存)密度汎関数法を用いて解析を行なった。

(2)Ti⁺_n および Ti_nO⁺ と N₂ 分子との反応

チタン表面は比較的活性が高く、窒素分子を解離吸着することが知られているが、表面に存在する酸素 原子によって反応性が大きく変化する。局所的な反応性変化の要因を明らかにするために、n=4-16の サイズ範囲で Ti_n^+ および Ti_nO^+ と N_2 分子との反応断面積を測定し、衝突反応機構を解明するために、 第一原理計算を用いて Ti_4^+ および Ti_4O^+ と N_2 分子との分子動力学計算を行なった。

2. 研究経過

(1) レーザー蒸発法により、真空中に Cr_n^+ を生成し、飛行時間法により Cr_3^+ のみを選別した。この Cr_3^+ に波長可変レーザー (光子エネルギー 1.32–2.81 eV) を照射し、光吸収による解離生成イオンおよび未解離の Cr_3^+ を飛行時間法により質量分析し、強度比を測定した。この強度比から光解離断面積を算出し、 Cr_3^+ の光 (吸収) 解離スペクトルを求めた。一方、計算では、(時間依存) 電子密度汎関数法 (Gaussian03) を用いて、 Cr_3^+ の安定構造および振動子強度を求めた。基底関数には 6-311+G* を用い、交換・相関汎 関数には BLYP を用いた。

(2) レーザー蒸発法を用いて、真空中に Ti⁺ および Ti_nO⁺ を生成し、ある特定のイオン種のみを四重極 質量選別器によって選別し、一回衝突の条件下で窒素分子と衝突エネルギーを制御して、衝突させた。反 応生成イオンおよび未反応の親イオンを高分解能の磁場・電場二重収束型質量分析器で質量分析し、この 質量スペクトルから各イオン種の反応断面積を求めた。また、計算では、全電子混合基底第一原理計算

(TOMBO) を用いて、 Ti_n^+ および Ti_nO^+ (n=2-13)の安定構造を求め、 $Ti_4^+ + N_2$ および $Ti_4O^+ + N_2$ の衝突過程のシミュレーションを行なった。

3. 研究成果

(1)様々なスピン多重度および初期配置に対して構造最適化を行なった結果、図1のような二等辺三角形構造を持つ2種類の異性体を得た。スピン多重度はどちらも6重項であり、全エネルギーは異性体2の方が0.31 eV低く、より安定である。異性体1では、反強磁性的な Cr₂ に Cr が弱く結合したような構造



図 1: Cr₃⁺ の安定構造。*E*_{atom} は原子化 エネルギーを表す。 をしており、これまで提唱されている2量体成長モデルに適合している。各々の異性体に対して求めた 振動子強度から光吸収断面積を計算した結果、実験で得られたスペクトルをよく再現しているのは異性 体2の方であることがわかった。

(2) 衝突エネルギー 0.4 eV において観測された反応生成物は $\text{Ti}_{n-1}^+ \text{N}_2$ お よび Ti⁺_{n-1}ON₂ のみであった。反応断面積はサイズとともに増加する傾 向にあるが、n=13付近で大きな変化が観測された。また、 $n \leq 11$ では ${
m Ti}_n{
m O}^+$ は ${
m Ti}_n^+$ よりも大きな反応断面積を持ち、 $n\geq 12$ では ${
m Ti}_n^+$ がより 大きな反応断面積を持つことがわかった。第一原理計算によって求めた Ti_nO^+ の構造は、 $n \leq 11$ では酸素原子がクラスター表面に露出した構 造が安定であるが、 $Ti_{12}O^+$ では、 Ti_{12} によって構成されるケージ内に 酸素原子が取り込まれた構造が安定となる。 $n \leq 11$ では、酸素原子に よってクラスター表面電荷分布の不均一性が助長されて、Ti 原子上での 反応性が高まっているものと考えられる。また、図2に示すように、衝 突過程のシミュレーションでは、Ti₄⁺ および Ti₄O⁺ の安定構造に対し て、 N_2 を入射した。 Ti_4^+ では、Ti-Ti結合に直交するように N_2 を入射 すると、 N_2 が Ti_4^+ 上に解離吸着し、 $Ti_4N_2^+$ が生成した。 Ti_4O^+ にお いても、酸素原子と反対側の Ti-Ti 結合に直交するように N₂ を入射し た場合、 N_2 が Ti_4O^+ 上に解離吸着した。一方、酸素原子側に入射した 場合には、N2の吸着は起こらなかった。今後、衝突径数や配向を変え て N_2 を入射し、 Ti_n^+ と Ti_nO^+ とにおける特徴的な反応断面積変化の 要因を探る。





4. **まとめ**

実験で得られた結果を、計算結果と比較することによって、幾何・電子 構造および反応性を明らかにすることができた。特に、 Cr_3^+ ではいまま で提唱された構造成長モデルではない様式で構造成長が起こる可能性を 示唆した。また Ti_n^+ と Ti_nO^+ との反応性の比較では反応に対する効果 が、サイズによって正負切り替わることを見出した。

5. 発表 (投稿) 論文

 "Gas-Phase Reactions of O- and OH-Containing Cr Cluster Ions with Ethylene Molecules: Isolation of Reaction Sites of Cr-Containing Catalysts for Ethylene Polymerization", T. Hanmura, M. Ichihashi, T. Monoi, K. Matsuura, T. Kondow, J. Phys. Chem. A, 108 (2004) 10434-10440.

[2] "Origin of Size-Dependent Reactivity of Nickel Cluster Ions with Methanol", R.T. Yadav, M. Ichihashi, T. Kondow, J. Phys. Chem. A, 108 (2004) 7188-7192.

[3] "Electronic Structure of Mn₂O⁻: Ferromagnetic Spin Coupling Stabilized by Oxidation. K. Tono,
 A. Terasaki, T. Ohta, T. Kondow, Chem. Phys. Lett. 388 (2004) 374-378.

遷移金属ナノクラスターの構造と反応性に関する研究

産業技術総合研究所 村上純一、多井 豊、山口 渡

1.はじめに

これまでの生体酵素、金属・金属化合物ナノクラスターに関する研究から、ナノクラスターに はバルクの物質には見られない特異な触媒活性を有するものがあることが分かってきた。このこ とはこれらのナノクラスターを基板に担持することにより従来の触媒にはない特性を有する高 機能不均一系触媒を創製できる可能性があることを示している。我々の研究グループでは現在担 持タングステンナノクラスターに着目し研究を実施している。最近の研究から、基板に担持した タングステンナノクラスターには、従来のバルク金属には見られない窒素分子(N₂)活性機能 があることを見出した。本研究では、その担持タングステンナノクラスター上におけるN₂の反 応について実験を行い、担持ナノクラスターの触媒活性を明らかにし、さらにその触媒活性の起 源をクラスターと分子の相互作用についての計算等から明らかにすることを目的とした。

2 . 研究経過

高エネルギーキセノンイオンビームでタングステン板をスパッタすることにより原子数数個 程度からなるタングステンナノクラスターイオンを発生させ、サイズ選別、並進速度冷却の後、 アルゴンイオン衝撃して欠陥を作った高配向グラファイト(HOPG)基板上にソフトランディ ングさせた。担持された2~6量体いずれかのクラスターに140KでN₂/H₂Oを吸着させた後、基板 温度140Kにおける生成物の様子をX線光電子分光法(XPS)で調べた。さらに昇温脱離法(TD S)を用いて、クラスター上の反応生成物を分析した。

3.研究成果

昨年度に、W₅を担持した基板に 140K で N₂を単独で吹き付けると N₂は解離の前駆体状態に 選択的に吸着されること、N2とH2Oを一緒に吹き付けた場合、XPS、TDS の測定により一酸 化二窒素 (N_2O)の生成が見出されたことを報告した。 N_2O の脱離は、(dry) N_2 だけを吹き付 けたときは観測されず、 $N_2 \ge H_2O$ が共存する時のみ観測されることから、 N_2O は $N_2 \ge H_2O$ からの ○ との反応により生成したものであると考えられる。得られた結果は、№ 分子は ₩₅に より分子のまま 140Kという低温においても活性化されることを示している。W5上での N2吸着 状態 (解離の前駆体) は NN 結合が緩んだ一種の活性化状態とも考えられ、この吸着状態の存 在が活性化・反応に大きく寄与しているのではないかと予想される。そこでそれに関する知見を 得るために、N2O生成・脱離のクラスターサイズ依存性を調べた。その結果 W6、W5、W4 では N2Oの脱離が観測されるものの、W3、W2からは観測されないことが分った。一方 N2O ガスを 吹き付けた場合はすべてのクラスターから N2O の脱離が観測されることから、観測されたサイ ズ依存性はクラスターサイズによる反応の起こりやすさ(№ 活性化の程度の違い)を反映して いるものと考えられる。この原因の可能性の一つとして、W2,W3 では活性化の程度が小さいた めに N2O 生成の反応が起こらないことが考えられる。活性化の度合いはタングステンクラスタ ーの 5d 電子が、N2の2 *軌道へどれだけ電荷移動するかによっている。そして、その電荷移 動による系の安定化は 吸着状態のポテンシャル井戸の深さに反映される。以前我々が測定した W3,W5,W7についての 吸着状態 XPS スペクトルの温度依存性は、W3のポテンシャル井戸 がW5,W7のそれよりも浅いことを示唆しており、上記の議論を支持している。

現在、この N₂の新奇な反応を理解するために、川添研究室で第一原理計算により計算された タングステンナノクラスターへのN₂吸着状態を基に反応機構を検討している。

4.まとめ

基板に担持したタングステンナノクラスター上でのN2の活性化には 吸着状態の存在が重要 な役割を果たしていると考えられる。その活性化の程度はクラスターサイズに依存しており、ナ ノクラスターによる触媒反応(nanocatalysis)には適当なサイズのクラスターが必要であること が分った。

金属酸化物半導体クラスター集合体の電子状態と光学特性

名古屋工業大学・物質工学専攻 日原 岳彦、松川 久恒、 隅山 兼治

1. はじめに)

本研究では機能発現の最小単位である構成原子数が数十から数千個のクラスターを集合化し、新奇な機能を有す るナノ尺度機能性材料、特に遷移金属合金クラスター、酸化物クラスター、カーボンナノ構造体等による高次機能 センサーの開発を目指している。ナノサイズのクラスターでは、量子サイズ効果、表面効果と共に、異種クラスター が隣接する界面領域に起因する新機能発現が重要となり、触媒作用の増強や選択性の改善、センサー機能性の向上 などが期待できる。本研究では、ナノクラスターの表面効果・量子サイズ効果に注目し、SnO_xクラスターによるセン サー開発やBi クラスターの量子細線デバイスの開発を視野に入れた研究を行っている。

2. 研究経過

プラズマ・ガス凝縮法により、5.5~10mの SnO_xクラスター堆積膜を作製した。透過電子顕微鏡により組織、結晶 構造、さらにホール測定、電気抵抗の温度依存性の測定により電気伝導特性についての評価を行った。その結果、 酸素流量の増加に従い、SnO_xクラスターは金属状態から半導体状態へと遷移した。電気抵抗の測定により 0.5scom 以上のときは半導体、0.2scom 以下では金属的な SnO_xが得られ、酸素ガスに対して電気抵抗が敏感に変化することが 明らかとなった。これは、ナノサイズクラスターの表面積が大きいことに起因し、酸化・還元性ガスに敏感な環境 調和型センサーとして利用可能であることを示唆している。ここでは、クラスター集合体を 250 でアニールした後、 電気抵抗の温度依存性と圧力依存性を測定した結果を報告する。

3. 研究成果

図1に得られたクラスターの TEM 写真を示す。クラスターの平均粒径は 10nm 程度であり、基板上で凝集して いるのが観察される。図2 は試料の電子回折像である。回折像はハローパターンを示しているが、高分解 TEM 像 より格子縞が観察できることから、本実験で得られた試料は SnO_x 微粒子の集合体であると考えられる。通常、半導 体式ガスセンサは加熱して使用され、SnO_x 表面の 0₂の状態が変化し、活性化エネルギーが変化する。市販のガスセ ンサーは粒径数 μ m の焼結体である。0₂ 0₂の離脱による活性化エネルギーの変化が 180 、410 で生じるため、ガ スセンサーとしての作動温度は約 200 に設定されている。本研究で得られた試料の電気抵抗の温度依存性では 0₂ 0₂の離脱による活性化エネルギーの変化が 60 、140 と、低温側へシフトしているのが明らかとなった(図3 参照)。 ナノサイズクラスターの表面効果に起因すると考えられる。ところで、ガスの圧力 Pと電気抵抗 Rの関係は P=AR "で与えられる。このとき、nは濃度係数であり、酸素に対する SnO_xの濃度係数は 0.5 である。図4 は基板温度 110 のおける電気抵抗 Rと圧力 Pを lnR対 lnPでプロットしたものである。濃度係数は 0.2 ~ 0.3 と一般的な SnO_x と異 なる値を示した。



図1 SnO_x クラスターの TEM 像



図2 電子回折像



4. まとめ

ナノサイズのクラスターは、表面効果や量子サイズ効果など、新奇物性発現の可能性が高い。特に金属酸化物半導体クラスターは、量子サイズ効果により磁場・電場などの外場に対してエネルギー帯構造が敏感に変化するため、複合場対応型センサーへの応用が考えられる。さらに表面効果により触媒活性やセンサー応答性が向上し、ナノデバイス・環境調和型センサーへの応用が期待できる。

- 5. 発表(投稿)論文
- 1) "Transition Metal Nanocluster Assemblies", K. Sumiyama, T. Hihara, D.L. Peng, S. Yamamuro,

Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology Edited by H. S. Nalwa

(American Scientific Publishers 2004), Vol. 10 pp. 471-507.

- 2) "Carbon Nanohelical Coils and Nanotubes Preparation Using Metal Clusters Synthesized by Plasma-Gas-Condensation", T. Hihara, S. Hirako, S. Motojima, Y. Yamamoto, T. Mizuno, M. Tanemura, K. Sumiyama, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn, 29 (2) (2004) 505-507.
- "Synthsis of Zinc Sulfide Nanocrystals and Fabrication of Nanocrystal Superlattice", T. Kuzuya, Y. Tai, S. Yamamuro, T. Hihara, D.L. Peng, K. Sumiyama, Mater. Trance. 45 (8) (2004) 2650-2652.

別紙 作成書式

ピーナッツ型フラーレンポリマーの価 子構造

東工大原子炉研・JST さきがけ 尾上 、理研 中尾愛子、東工大原子炉研 田 聡

はじめに から5まで ポイント

フラーレン薄膜に 子ビーム 加速 圧 3kV を照射すると、室温・大気下で金属的性質を示すピーナッツ型構造 のフラーレンポリマーが生成することを発見した。室温・大気下で金属的性質を示すものとして、金属、半金属、 常に狭いエネルギーギャップをもつ半導体、の つの可能性が考えれる。室温・大気下での 気抵抗の温度依存性を 調べるには温度 域が られてしまうため、in situ 光 子分光装置を用いて、金属的性質の起源を調べた

研究経過

超 真空チャンバーで作製したフラーレン薄膜を大気に曝すこと無く光 子分光装置に薄膜を搬送して、 子ビー ム照射前後における価 子構造を調べた。

研究成果

光 子分光によるその場測定を行った結果、フェルミ準位付近でグラファイトよりも大きな状態密度をもち、フェル ミ準位を滑らかに横切ることがわかった。通常のバルク金属ではフェルミ準位において状態密度が明瞭な不連続変化 を示めすが、このピーナッツ型ナノカーボンのそれには明瞭な不連続変化は観測されなかった。(TaSe4)とやKo3MOO3 といった金属・絶縁体転移 パイエルス転移 を示す擬 次元物質の金属相の価 子スペクトルでは、ピーナッツ型 ナノカーボン同様に、フェルミ準位で不連続な変化はなく滑らかな変化になることが知られていることから、ピーナ ッツ型ナノカーボンが擬1次元構造をもつことが示唆される。

また、このサンプルを一度大気開放 日間 した後、もう一度光 子分光による価 子構造を調べた結果、大気 開放されてフェルミ準位付近の状態密度は減少しているが、尚グラファイトと同程度の状態密度をもち、室温・大気 下で金属的性質を示す結果と矛盾しないことがわかった。価 子スペクトルおよびC1s内殻のシェイクアップにCOに 由来するピークが観測されていることから、大気開放により状態密度が減った原因は、酸素分子の化学吸着によるも のと考えられる。

まとめ

以上のように、ピーナッツ型フラーレンポリマーは金属であることを明らかにした。また、フェルミエッジのスペクトル形状が擬次元金属のそれと似ていることから、ピーナッツ型フラーレンポリマーが低次元構造を形成している可能性が示唆された。また、この負の曲率をもつピーナッツ型構造は、位相幾何学ではシュバルツ構造というトポロジー群に属していることから、トポロジーと物質科学の新しい学域を切り開く物質としても興味が持たれる。

発表 投稿 論文

"Valence photoelectron spectra of an electron-beam-irradiated C_{60} film", J. Onoe, A. Nakao, and A. Hida, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 2741-2743.

ナノクラスター機能活用新物質開発研究

-カーボンナノチューブの単一本化-

物材機構, 東北大金研["]根城均、Olga V. Pupysheva["], Amir A. Farajian["]、水関博志["]、

川添良幸

Developmental Study on New Functional Nanocluster Materials

-Debundling of carbon nanotubes-

Hitoshi Nejo, Olga V. Pupysheva^{*}, Amir A. Farajian^{*},

Hiroshi Mizuseki^{*} & Yoshiyuki Kawazoe^{*}

National Institute of Materials Science, Tsukuba 305-0047

Institute for Materials Research, Tohoku Univ., Sendai 980-8577

Key words: carbon nanotube, debundling, amine, adsorption

Abstract: We study the way of debundling of carbon nanotube by addition of various kinds of amines. The addition of amines to THF makes debundling in the solvent. But when the solvent was evaporated, again bundling seems to be accelerated and this is the future important issue for debundling of CNTs.

1. はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)は量子計算機への応用を視野に入れ、金属内包フラーレン内挿 CNTを用いて励起子の配列を制御するなど広く応用が期待されている。ここで情報の励起と 散逸を担う部分は外部リザバーと切り離されている必要があり、バンドル化されている CNT 試料を単一本に切り離すことを試みる。

2. 実験方法

各種のアミンを添加したテトラヒドロフラン(THF)溶媒中にCNTに超音波分散した試料をグリッド上に 滴下し、凍結乾燥させた。この試料をSEMおよびTEMを用いて観察した。

3. 結果および考察

Fig.1のSEM写真を示すようにTHFにTriethylamine(TEA)を添加してもほとんどのCNTはバンドル化している。



Fig.1. SEM image of bundled CNTs with addition of TEA. Most of CNTs are still bundled.

このようなCNTの詳細をさらにTEMを用いて観察した(Fig.2)。かなりの箇所にわたりバンドルのままであるが、ごくわずか、単一本になっている箇所が見出された。

Fig.2. TEM image of a single CNT embedded into the bundle of CNT with addition of TEA. Although single CNT was found at the bridge site between top and bottom, the most of remaining CNTs form bundle.



以上の実験結果を第一原理計算によって確認した。2種類のCNTを仮定し、CNTの表面に tert-butylaime(TBA)が吸着したとき(Fig.3)のエネルギーを求めた。



Fig.3.Energetically favorable orientations of TBA molecule regarding Z(10,0) (*left*) and A(6,6) (*right*) SWNT, obtained by the optimization of the starting configuration D. Atom colors: grey—carbon, white—hydrogen, black—nitrogen. Styles: TBA—ball and stick, SWNT—only stick.

さらにCNTを構成する6員環の炭素原子に対し、TBAを構成する窒素原子の配置を詳細に検討した (Fig.4)。



Fig.4. Same as Fig.3, top view. The nanotube axes are horizontal. Only amine group with adjacent carbon atom are shown for TBA. $N-C_{Z(10,0)}$ distances (clockwise, starting from the right most carbon atom): 3.13,3.35,3.38,3.19,3.31 and 3.28 A° . A $N-C_{A(6,6)}$ distances (clockwise, starting from the upper most carbon atom): 3.26,3.15,3.27,3.49,3.27 and 3.15 A°.

以上の配列に基づき空間電荷密度を求めた(Fig.5)。明らかにTBAとCNTの間に電荷移動が起こり、 十分な吸着が得られている。これにより、TBAを溶媒に添加することにより、空間的に隣接するCNTが ファンデルワールス力によりバンドル化することを阻止する機能があることが明らかとなった。



Fig.5. Contour plot of the total charge densities of TBA molecule adsorbed at Z(10,0) (*left*) and A(6,6) (*right*) SWNT. The TBA-SWNT system is cut perpendicular to the nanotube axis at the position of the nitrogen atom.

4. まとめ

現時点では溶媒へのアミンの添加により、単一本のCNTは得られるものの、すべての試料を単一本 化することはできなかった。さらに理論計算とあいまって、アミンの種類および分散法を探索し全試料 に渡って単一本が得られることを目指す。

5. 謝辞

本試料は、産業技術総合研究所の片浦弘道博士および筑波大学の赤阪健教授に提供いただきました。記して感謝の意を表します。

引用文献

1) Olga V. Pupysheva, Amir A. Farajian, Hitoshi Nejo, Hiroshi Mizuseki & Yoshiyuki Kawazoe: Thin Solid Films in print

短周期Au/Mn、Pt/Mn人工格子のRBS法による研究

(山口大工) 中山則昭・野瀬敦士 (東北大金研) 永田晋二

1. はじめに

金属人工格子中におけるMnの構造と磁性について興味深い研究が報告されている。たとえば、金属 人工格子中においてMnと対をなす金属との格子整合により、高温相であるfccおよびbcc相が安定化さ れるとの報告もあるが、理論的に予測されている強磁性相はまだ見いだされていない。その原因とし て、Mnを含む人工格子中の界面において、相互拡散が顕著であることが指摘されている。本研究で は、人工周期2nm以下の短周期Pt/MnおよびAu/Mn人工格子を作成し、X線回折法とRBS法による構 造評価を行い、Mn層の構造について検討した。

2. 研究経過

試料の作製、構造および磁性の評価は山口大学において行った。試料は超高真空電子ビーム蒸着法 により作製し、X線回折および電子顕微鏡法による構造評価と、磁化測定を行った。東北大学金属材 料研究所においては、Si基板上のAu/MnおよびPt/Mn多層膜について、2MeV He⁺⁺ ラザフォード後方 散乱スペクトル(RBS)を測定し、組成分析および界面構造の評価を行った。

3. 研究成果

Mn層を単原子層に相当する膜厚(2Å)とし、Au層の膜厚を1-10原子層(1ML=2.3Å)として、fcc[111] 一軸配向多層膜を室温基板上に作成した。Au層の膜厚が2ML以上の試料では、X線回折パターンに人 工的な周期構造による超格子反射が現れた。RBSによる組成分析の結果から、Mn層の蒸着量に大きな 違いはないことが分かった。ただし、同じ膜厚のPt/Mn人工格子に比べ、X線回折パターンの超格子 反射強度はかなり小さくなっており、界面における構造的な乱れが示唆された。200℃で約1時間熱処 理すると、超格子反射の強度はかなり減少するが、RBSスペクトルには大きな変化は見られなかった。 Au/Mn人工格子では、単原子層に相当する膜厚のMn層は相互拡散により合金化しているとみなせる。 基板温度室温で作成した試料は5Kでも磁性を示さなかったが、200℃で熱処理すると、Au層が5, 10MLの試料では、5Kで強磁性を示した。熱処理により強磁性Au₄Mnに近い構造が実現されている可 能性がある。



Au/Mn 多層膜の RBS スペクトル

12 Mnの設計膜厚を1原子層としたAu/Mn多層膜のXRDパターンと磁化曲線(5K)

単結晶基板中にイオン注入された原子のクラスター形成過程 - X線光電子分光による粒子サイズ評価-

東北大・金研 永田 晋二, 土屋 文, 大津 直史京都工繊大・工芸 高廣 克己, 寺井 睦, 大泉 信之助, 川面 澄

1. はじめに

透明酸化物中に分散された金属および半導体ナノ粒子は、大きな光学非線形性を示すことから、 光スイッチ等オプトエレクトロニクス材料として期待されている。これまで、溶融法、スパッタ 同時蒸着法、イオン注入法を用いて、主としてナノ粒子ドープガラスを作製しているが、粒子サ イズや濃度が制御されておらず錬金術的要素が多い。それらを完全に制御するためには、ナノ粒 子形成過程(核生成およびクラスター成長)を明らかにする必要がある。本研究では、濃度の制 御が比較的容易で、マトリックスが制限されないイオン注入法を用いて、単結晶基板に注入され た原子の拡散、濃度分布、粒子サイズ等を次の3項目に対して系統的に調べ、粒子サイズと濃度 を制御するための最適な条件を見出すことを目的とする。(1)注入イオン種、注入量および注入 温度、(2)マトリックスの種類、構造、結晶性および不純物濃度、(3)イオン注入後の熱処理 温度および雰囲気

本年度は、X線光電子分光法(XPS)を用いて粒子サイズを測定する方法を確立することを目標にす る。本手法が確立されれば、透過型電子顕微鏡観察のための特別な試料を作製することなく、迅速か つ正確に深さ方向に対して粒子サイズの評価が可能となる。したがって、効率よく本研究を遂行する ことができる。また、本研究の目的である「金属ナノ粒子形成過程の解明」により、粒子サイズとク ラスター濃度を制御するための最適条件を見出すことが可能となり、イオン注入法を用いるナノ粒子 分散材料作製法の確立へと発展することが期待される。さらに本研究で得られる知見は、新規ナノ粒 子作製法に対して有用な指針を与えるものと考えられる。

2. 研究経過

1.7 MVタンデム加速器を用いて、ガラス状炭素 GC および単結晶サファイア α -Al₂O₃基板中に 500 keV Au⁺イオンを注入した。注入温度は室温,注入量は 1×10¹⁷ ions/cm²である。GC および α -Al₂O₃に対し て Au は非固溶元素であり、イオン注入された Au はクラスターやナノ粒子を形成するものと考えられ る。実際、Au イオン注入 α -Al₂O₃の光吸収測定では、Au ナノ粒子の存在を示す Au 表面プラズモン共 鳴吸収が観測された。XPS は X 線光電子分光装置 JPS-9010 を用いて測定した。励起 X 線源には非単 色 Mg K α 線 (*hv*=1253.6 eV)を用いた。また、0.8 keV Ar イオンを用いたスパッタエッチングにより、 深さ方向の分析を行った。

3. 研究成果

Fig. 1 は、GC 中の種々の深さにおける Au の 4f 内殻準位光電子スペクトルである。イオン注入 Au の Au 4f_{7/2}、4f_{5/2}結合エネルギーは、ともにバルク Au の結合エネルギーに比べて 0.2~0.7 eV 高く、また線幅も広い。結合エネルギーのバルクからのシフト量と線幅を深さに対してプロットした図をそれ ぞれ Fig. 2 と Fig.3 に示す。ともに Au 濃度との相関が見られる。今回はシフト量と粒径との関係が記載された文献[1]をもとに、シフト量から平均粒径を計算した。Fig.4 は深さ方向の平均粒径を示した図

である。文献[1]では、シフト量 0.65 eV 以上のデータがないため、それ以上のシフト量に対しては、粒径 (0.6 nm 以下)を評価することができない。今後は高分解能電子顕微鏡観察の結果と XPS の結果 (ピーク位置と線幅)を比較し、さらに小さい Au クラスターの存在状態に関する知見を得ることを目標とする。

4. まとめ

イオン注入で形成されるクラスターのサイズ評価法としてX線光電子分光を適用し、その有用性を 検討した。Au-C系では、Au クラスターサイズとAu 内殻準位結合エネルギーおよびスペクトル線幅の 関係が既に報告されているため、光電子スペクトルからクラスターサイズおよびサイズ分布を見積も ることができた。また、サファイア中に埋め込まれたAuナノ粒子のXPS分析の結果を解析中である。 絶縁体マトリックスに対するXPS分析では、フェルミ準位と仕事関数の不明確さから、金属ナノ粒子 の結合エネルギーを正確に求めることが困難である。現在、絶縁体中の金属ナノ粒子のXPS 結合エネ ルギーを正確に求める方法を検討中である。

参考文献 [1] S. B. DiCenzo et al. Phys. Rev. B 38, 8465 (1988).



Fig. 1. Au 4*f* core level XPS spectrum for implanted Au at various depths. The XPS spectrum for an Au bulk sample is also shown for a comparison (dotted line).



Fig. 2. Shifts of Au $4f_{7/2}$ binding energy from a bulk value (filled circles) and Au concentrations (open circles) as a function of depth in GC.





5. 発表(投稿)論文

"Irradiation-induced Improvement in Crystal Quality of Ag/Si(111) Films" K. Takahiro, K. Kawatsura, S. Nagata, S. Yamamoto, H. Naramoto, J. Appl. Phys. 96 (2004) 4116-4170.

"Application of X-ray photoelectron spectroscopy to characterization of metallic nanoclusters implanted into carbon" K. Takahiro, A. Terai, T. Morikawa, K. Kawatsura, B. Tsuchiya, S. Nagata, S. Yamamoto, H. Naramoto, M. Sasase, Y. Ito, 現在作成中



Fig. 4. Mean diameters of Au nanocrystals estimated by XPS analysis (bars) and Au concentrations (open circles) as a function of depth in GC.

イオン注入法による高機能化シリコン・チタン不定比窒化物の創製に関する研究

東北大・留セ/エ 粕壁善隆、東北大・金研 永田晋二

1. はじめに

不定比化合物であるチタン(Ti)窒化物は、窒素(N)の量が増加するにつれて hcp 構造から NaCl 型構造に変化 し、共有結合性、金属結合性、イオン結合性を合わせ持つ興味ある物性を示す。共有結合性は Ti 窒化物の硬度 や高温特性を向上させ、工具等の被覆材の耐摩耗性の向上等に寄与する[1]。また、金属結合性による電気伝導 性と共有結合性による化学的安定性を合わせ持つ特性は、シリコンのアルミニウム系配線デバイスの電気伝導 性拡散障壁層への応用に際して重要となる [2]。筆者らは、Ti 窒化薄膜の結晶性を制御しデバイス特性を向上 させる目的で、イオン注入法を用いてエピタキシャル Ti 薄膜の窒化過程を調べてきた[3]。しかし、窒素(N)イ オン注入による Ti の窒化の詳細なメカニズムについてはまだ十分には明らかになっていない。

そこで本研究では、窒素イオン注入法による窒化 Ti 薄膜の成長過程を透過電子顕微鏡法(TEM)及び電子エネ ルギー損失分光法(EELS)でその場観察・評価し、分子軌道計算による電子状態の評価と合わせて、窒化 Ti 薄 膜の形成機構及び配向の制御性に関する知見を得、新しい高機能材料作製への指針を得ることを目的とした。

2. 研究経過

超高真空中(~4x10⁻⁹Torr)で加熱清浄化した室温のNaCl(001)面上に、電子線加熱蒸着法によりTi薄膜を作 製した。その膜厚は100nmとした。このTi薄膜を350℃まで加熱し、350℃に保持したTi薄膜に62keVのN₂*イオン を原子数比(N/Ti)で0.954 まで注入した。Ti薄膜の昇温過程および窒素の注入過程における薄膜の特性の変化 をTEMとEELSにより観察・評価した。また、分子軌道計算による結合強度の評価から窒化チタンの形成過程を調 べた。

3. 研究成果

(1) 蒸着Ti薄膜: 室温で作製した蒸着Ti薄膜には、 (110) 配向のCaF₂型TiH_x(格子定数: a=0.441 nm)と (03・5) および($\overline{2}1$ ・0) 配向のhcp-Ti(格子定数: a=0.296 nm, c=0.471 nm)が存在した。TiH_xの水素(H)の供給源が 下地内部であることはすでに筆者らにより確かめられて いる。(110) 配向TiH_xは、帯状に伸びた細長い特定の領域 に成長していた。この帯状領域の外側には主に(03・5) 配向hcp-Tiが成長し、($\overline{2}1$ ・0) 配向hcp-Tiもわずかに含 まれていた。

(2) 昇温過程のTi薄膜: TEMの試料室で(1)の蒸着Ti薄 膜を加熱した時のTEM観察より、100℃から300℃にかけて TiH_からhcp-Tiへの変態が起こり、350℃ではTiH_はほぼ すべてhcp-Tiに変化することを見出した。一方、hcp-Ti では350℃まで室温の時と比べ大きな変化が見られなか った。室温のときTiH_が成長していた領域からのエネル ギー損失スペクトル(プラズモン励起によるプラズモン ピークを▼で示す)の試料温度による変化を図1に示す。 hcp-Ti領域のプラズモンピークはほぼ17eVで一定である ことが見出されたのに対して、図1のTiH_領域のプラズ モンピークは100℃から150℃にかけて急激に減少し hcp-Ti領域のそれと徐々に同じになることが分かった。 これは試料温度の上昇に伴って水素が脱離しプラズモン にかかわる電子密度が減少するために起こると考えられ る。

(<u>3</u>) 窒化Ti薄膜: (2)のようにして得られた 350℃の hcp-Ti薄膜にN₂+イオンをN/Ti=0.954 まで注入した結





果、わずかに残ったhcp - Ti(格子定数: a = 0.299nm、c=0.487nm)の他に、(001)および (110) 配向のNaCl型TiN_v(格子定数: a = 0.424nm)が成長していることが分かった。窒素 注入量によるhcp-Ti領域のエネルギー損失スペ クトルの変化を図2に示す。窒素注入量の増大 にともなって、N 2s電子の励起による損失ピー ク(●で示す)が出現し、プラズモンピークは高 損失エネルギー側にシフトしてN/Ti=0.954 の とき約23.5eVになった。これらは窒素原子密度 の増大とTiNv格子の形成に伴ってプラズモン にかかわる電子の密度が増加するために起こる と考えられる。このTiNyの形成過程で起こるTi 副格子のhcp·fcc変態は、分子軌道計算の結果か ら、窒素注入によるTi-Ti結合の強さの減少と強 いTi-N結合の形成により誘起された<01・0>方 向への(00・1)面のずれにより起こることが明ら かとなった。

4. まとめ

350℃のhcp·Ti薄膜にN₂+イオンをN/Ti= 0.954 まで注入した結果、わずかに残ったhcp -Ti(格子定数: a =0.299nm、 c =0.487nm)の 他に、(001)および(110)配向のNaCl型TiNy(格子 定数: a =0.424nm)が成長していることが分か った。

また、窒素注入量の増大にともなって、N 2s 電子の励起による損失ピークが出現し、プラズ モンピークは高損失エネルギー側にシフトする ことを見出した。これらは窒素原子密度の増大 とTiNy格子の形成に伴ってプラズモンにかか わる電子の密度が増加するために起こると考え られる。



図2 350℃の hcp-Ti 領域でのエネルギー損失 スペクトルの窒素注入量による変化

さらに、TiNyの形成過程で起こるTi副格子の

hcp-fcc変態は、分子軌道計算の結果から、窒素注入によるTi-Ti結合の強さの減少と強いTi-N結合の形成により 誘起された<01・0>方向への(00・1)面のずれにより起こることが明らかとなった。 Reference

- L. Jiang, H. Hanninen, J. Paro, and V. Kauppiene, Metallurgical and Materials Transactions A 27 (1996) 2796.
- [2] C.-S. Shin, D. Gall, N. Hellgren, J. Patscheider, I. Petrov and J. E. Greene, J. Appl. Phys. 93 (2003) 6025.
- [3] Y. Kasukabe, N. Saito, M. Suzuki, Y. Yamada, Y. Fujino, S. Nagata, M. Kishimoto, and S. Yamaguchi, J. Vac. Sci. & Technol. A 16 (1998) 482.

5. 発表(投稿)論文

"Nitriding Transformation of Titanium Thin Films by Nitrogen-Implantation"

- Y. Kasukabe, J. J. Wang T. Yamamura, S. Yamamoto and Y. Fujino Thin Solid Films, 464-465 (2004) 180-184.
- "*In-situ* Transmission Electron Microscope Observation of Nitriding Processes of Titanium Thin Films by Nitrogen-Implantation"
 - J. J. Wang, Y. Kasukabe, T. Yamamura, S. Yamamoto and Y. Fujino Thin Solid Films, 464-465(2004) 175-179.

別紙(作成書式)

酸化物ヘテロ界面の格子不整合エンジニアリング

東北大・金研 川崎雅司 東大・物性研 Mikk Lippmaa

1. はじめに

This project was aimed at joint development of thin film growth and analysis equipment between the research groups at ISSP in Kashiwa and IMR in Sendai. Our research groups have long standing cooperation in this area and we have been able to continue joint development and research in this area during the past year thanks to the financial support from IMR. Specifically, we have continued our work on scanning RHEED characterization equipment for parallel thin film synthesis and the design of advanced thin film growth chambers. On the materials side, we have continued work on understanding the transport behavior of thin film interfaces. While work has continued at ISSP on understanding the surface structure of SrTiO₃ crystals, the IMR group has focused on LaAlO₃. this materials are complementary, since large charge transfer effects are expected in the titanate system but not in the aluminates.

2. 研究経過

During the past year we have concluded a number of mutual visits for discussions, and mini workshops at IMR. We have recently installed a new electron diffraction system at IMR and are in the process of developing necessary software. We have continued discussions and designs on applications of laser heating for thin film studies. Both laboratories use a number of different laser heating systems and we are actively consulting on understanding the performance and usability issues of this new materials processing technique.

3. 研究成果

As a result of this joint research project we developed a new compact scanning-beam electron diffraction system and installed it in a thin film growth chamber at IMR. This system allows the user to grow several samples in parallel during a single experiment, therefore greatly increasing the efficiency of thin film growth experiments. In addition to scanning the electron beam over a sample surface, it is also possible to scan over a range of incident angles in order to measure real-time rocking curves of oxide surfaces.

Our discussions on the electronic properties of oxide interfaces have resulted in the development of oxide field-effect devices using various types of film interfaces at the transistor channel layer. We have developed an understanding of how charge redistribution at the interfaces can cause the interface between to insulating oxides to become metallic. We have also analyzed the transport behavior of such metallic interfaces and, in particular, analyzed the charge trapping mechanism at oxide interfaces.

4. まとめ

We have developed a new version of a scanning-beam electron diffraction instrument for in situ film growth monitoring and studied the transport properties of metallic layers that appear at the interfaces of heterostructures consisting of otherwise insulating films.

	5.	発表(投稿)論文
	1.	"Nature of Well-Screened State in Hard X-ray Mn 2p Core-Level Photoemission of La ₁ -Sr _x MnO ₃ Films"
		K. Horiba, M. Taguchi, A. Chamani, Y. Takata, E. Ikenaga, H. Namatanne, M. Tanguchi, M. Awaji, A. Takeuchi, D. Miyo V. Niching, K. Tamesela, T. Ishikawa H. Kumigashira M. Oshima M. Linnmaa M. Kawasaki H. Koinuma K.
		Kingashi S. Shin
		Phys. Rev. Lett. 93, 236401 (2004)
	2.	"Domain structure of epitaxial CaHfO3 gate insulator films on SrTiO3"
		K. Shibuya, T. Ohnishi, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma
		Appl. Phys. Lett., 84, 2142-2144 (2004)
3.		"Inherent charge transfer layer formation at LaosSro4FeO3/LaosSro4MnO3 heterointerface"
		H. Kumigashira, D. Kobayashi, R. Hashimoto, A. Chikamatsu, M. Oshima, N. Nakagawa, T. Ohnishi, M. Lappmaa,
		H. Wadati, A., Fujimori, K. Ono, M. Kawasaki, H. Koinuma
	٨	Appl. Phys. Lett., 64, 5555-5555 (2004) "Single crystal SyTiCe field-affect transietor with an atomically flat amombous CaHfOs gate insulator"
	7.	K. Shibuya, T. Ohnishi, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma
		Appl. Phys. Lett., 85, 425 427 (2004)
	5.	"Hole doping induced changes in the electronic structure of La12SrxFeO3; soft x ray photoemission and absorption study of
		epitaxial films"
		H. Wadachi, D. Kobayashi, H. Kumigashira, K. Okazaki, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Horiba, M. Oshima, N. Hamada,
		M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma
	c	Phys. Rev. B, 71, 035108 (2005)
	0.	surfaces subjected to various surface treatments"
1		D. Kobayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki, H. Koinuma
		J. Appl. Phys. 96, 7183-7188 (2004)
	7.	"Fabrication of lattice tunable BairsSrxTiO3 buffers on a SrTiO3 substrate"
		K. Terai, M. Lippmaa, P. Ahmet, T. Chikyow, H. Koinuma, M. Ohtani, M. Kawasaki
	•	Appl. Surf. Sci., 223, 183-187 (2004)
	8.	"In situ photoemission spectroscopic study on La ₁ Sr ₂ MINO ₃ thin time grown by combinatorial laser NLDL"
		M. Kawasaki H. Koinuma
		J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 136, 31-36 (2004)
Ĺ	9.	"In situ photoelectron spectroscopy of LaMnO3 and LaosSro.4MnO3 thin films grown by laser molecular beam expitaxy"
		M. Oshima, D. Kobayashi, K. Horiba, H. Ohguchi, H. Kumigashira, K. Ono, N. Nakagawa, M. Lippmaa, M. Kawasaki,
		H. Koinuma
1	10	J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 137-140, 145-149 (2004)
	10.	K Toroj T Obnishi M Linnmas H Kojnuma M Kawasaki
		Jnn J. Annl. Phys. 43, L227-L229 (2004)
	11.	"Metalic LaTiO ₃ /STIO ₃ Superlattice Films on the SrTiO ₃ (100)Surface"
		Keisuke Shibuya, Tsuyoshi Ohnishi, Masashi Kawasaki, Hideomi Koinuma, Mikk Lippmaa
		Jpn. J. Appl. Phys., 43,(9), L1178·L1180 (2004)
	12.	"In situ synchrotron radiation angle resolved photoemission study on LaosSro4MnO3 thin films grown by laser molecular
		beam epitaxy" II Kumingahing K Hariba H Obrashi M Oshima N Nakarawa M Linamaa K Ono M Kawasaki H Kainuma
		I. Kumgashira, K. Horiba, H. Onguchi, W. Oshinia, N. Nakagawa, N. Imppinaa, K. Orb, N. Nawasaki, H. Kontuna J. Magn. Magn. Mater. 272:276, 434-435 (2004)
	13.	"In situ Mn 2 <i>p</i> 3 <i>d</i> resonant photoemission study on LaosSn ₄ MnO ₃ epitaxial thin films grown by laser MBE"
		K. Horiba, H. Ohguchi, D. Kobayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, N. Nakagawa, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki,
L		H. Koinuma
		J. Magn. Magn. Mater., 272-276, 436-437 (2004)
	14.	"Surface electronic structures of terminating-layer controlled LaosSn MnO3 thin films studied by in-situ
		synchrotron radiation photoemission spectroscopy" H. Kumirashim, K. Haviba, H. Ohrashi, M. Oshima, N. Nakarasura, M. Limmaa, K. Ono, M. Kamasaki, H. Kaimuma
		n. Kumgashira, K. Horiba, H. Orguchi, M. Oshima, N. Nakagawa, M. Lappinaa, K. Oho, M. Kawasaki, H. Komuma J. Magn. Magn. Mater. 272:276, 1120-1121 (2004)
	15.	"Strain driven domain structure control and ferroelectric properties of BaTiO ₃ thin films"
		M. Jimi, M. Lippmaa, T. Ohnishi, K. Terai, M. Kawasaki
		Thin Solid Films, (2005) in press
1		

別紙(作成書式)

ウルツ鉱型薄膜機能材料のコンビナトリアル合成と解析

静岡大工 角谷正友 東北大・金研 川崎雅司

1. はじめに

ウルツ鉱型の結晶構造をもつ GaN や ZnO などの機能性薄膜のコンビナトリアル合成や構造解析を行うことによって、新 機能探索にむけた基礎的な研究を行うことを目的とした。

窒化物系材料に関して、ウルツ鉱型の c 軸方向に存在する極性構造と1 つの基板内で空間的な位置を制御した GaN 薄膜を一括 X 線で評価を行った。酸化物系材料に関して、温度傾斜法、や反復温度変調法などで作製されたコンビナトリアル ZnO 薄膜ライブラリー中に含まれる不純物やドーパント元素を SIMS で高感度に分析した。

2. 研究経過

静岡大のグループでは、高温水素処理したサファイア基板を硝酸溶液で処理することによってその上に成長する GaN 薄膜の極性構造を制御できることを見出した。レジスト材料を部分的に施したサファイア基板を硝酸溶液処理す るという仕込み(マスクレス・コンビ基板)を行うことによって、異なる2つの極性構造が同一基板上に空間的に制 御された GaN 薄膜を作製した。その薄膜について川崎研究室のコンビナトリアル一括X線回折装置を用いて極性構 造に依存した GaN 薄膜の格子定数についての空間的なマッピング測定を行った。

pn 接合 ZnO 発光デバイスの開発のキーテクノロジーとなった反復温度変調法による ZnO:N 薄膜中の N 濃度を静岡大グループが SIMS によって定量分析を行った。反復温度変調法では、薄膜の質を上げるために表面原子の平坦化を促す高い基板温度が必要であるが、逆に十分な N が薄膜中に取り込まれなくなるというジレンマを解決できることを確認しながら、基板温度傾斜法によるコンビナトリアル法を取り入れた成長温度変調 ZnO:N 薄膜ライブラリー試料の SIMS 測定によって薄膜中に取り込まれる N 量の成長条件依存性について検討した。

3. 研究成果

(1) MOCVD 法による GaN 薄膜成長

それぞれ単独でサファイア基板上の GaN 薄膜の極性構造を制 御することは簡単であるが、極性を制御する基板処理条件が互 いに相容れないために、1つの基板上に2つの極性構造の GaN 薄膜を同時に成長させることは非常に困難であった。試行錯誤 の末に高温水素処理をしたサファイア基板を硝酸溶液でさらに 処理すると、その上に成長した GaN は N 面極性になることを偶 然発見した。その原理は全く分かっていないが、この硝酸溶液 処理という低温プロセスが、サファイア基板上の GaN 薄膜の極 性を制御する上で相反した条件を克服してくれた。

レジストを塗布して部分的に硝酸溶液処理した基板上に GaN 薄膜を作製することで、GaN 薄膜成長後には'あぶりだし'のよ うに図1(a)に示すように静大工では重要な文字である'いろは のイ'や同(b)の'サイコロの5目'が1つの基板上に作りこま れることを確認できた。(a)は一括X線回折装置で測定した GaN 薄膜の極性構造による格子定数の違いによって'イ'が浮かび 上がっている。 イの字の内部は Ga 面(+c)極性で c 軸格子定数 はその周りの N 面(-c)極性のそれよりも小さくなっている。(c) 左側に示すように+c 極性で成長するときその表面は平らであ り、-c 極性で成長する場合は同写真右側のように数 10 ミクロン の六角形のファセット構造の集合である。GaN 薄膜の極性構造に 起因する表面形状の違いによって写真(b)のように'サイコロ



図1 部分的に硝酸溶液処理したサファイア基板上に成長した +c,-c 極性GaN 薄膜の同時成長。(a)極性構造による c 軸格子定 数差によって浮かび上がったいろはのイ'。(b)極性構造による 表面形状の違いによるサイコロの5目。(c)+c,-c GaN 薄膜の境 界部分の光学顕微鏡像。(d)KOH 溶液に浸した後の断面 SEM 像。

の目 ' が浮かび上がって見える。そして、アルカリ溶液中での-c GaN 薄膜の選択エッチング効果を利用することによって、(d)に示すように-c GaN だけが溶けて期待通りに+c GaN だけが残り、その GaN の側面は機械的研磨やプラズマエッチングなどでは実現できない垂直できれいなファセットが形成された。

(2) PLD 法による ZnO 薄膜成長

反復温度変調法によってNドープしたZnO薄膜N濃度は、SIMS 測定からドーピング層と高温回復層との膜厚比によって制御され ることが確認された。例えば、400の低温でZnO:N層を15nm堆 積させた後に1000まで基板温度を急激に増加させて1nm程度堆 積させる。このような基板温度の変調を行うことによって、N濃 度が10¹⁸-10²⁰cm³程度の範囲で制御でき、かつZnO薄膜のp型伝 導が再現性よく確認された。Nの再蒸発を抑えられる低温でZnO 薄膜を成長させた後、製膜中断を挟んで高速熱アニールによって 低温で成長した薄膜の表面の荒れを改善するのみならず、非平衡 にドープされた不純物を活性化できるのではないかと考えられて いる。

ZnO 薄膜の p-n 接合による発光デバイスを実現するために ScAlMgO4 基板上にZnO:N (180nm) /i-ZnO (500nm) /ZnO:Ga (480nm) / MgZnO (100nm)の積層構造を作製した。その試料の SIMS による 深さ方向分析の結果を図 2 に示す。p型伝導に相当する表面層では ドーパントのNが明瞭に観察されてZnO のイントリンジック層以 下では検出されないことと、n型ドーパントに相当する Ga の信号 が n型ZnO 層で 1 桁ほど高い強度で検出されている。また、ほぼ 設計どおりの膜厚で積層されていることが確認できた。反復温度 変調法による N 量の定量的なデータを考慮しながら、川崎グルー プがデバイス構造等の最適化により世界で初めてZnOのpn 接合に よる発光を実現させた。



図 2 ScAlMgO4 基板上に作製した ZnO:N (180nm) /i-ZnO (500nm) /ZnO:Ga (480nm) / MgZnO (100nm)の積層構造の SIMS による深さ方向分析。

4. まとめ

コンビナトリアルに合成したウルツ鉱型の薄膜材料 GaN と ZnO の結晶構造と不純物分析を行った。サファイア基 板を部分的に硝酸溶液処理することにより、同一基板上で空間的に制御しながら極性の異なる GaN 薄膜を成長させる ことができた。この構造はコンビナトリアルー括X線装置による格子定数のマッピングからも確認することができた。 また、反復温度変調法によって ZnO 薄膜中へ導入にされた N ドーパントを SIMS による定量分析を行った。この手法 によってより高い質の ZnO 薄膜を維持しつつ、高い濃度の N を制御して ZnO 薄膜中に導入することができることが SIMS 分析からわかった。さらに再現性よく ZnO 薄膜の p 型伝導を確認することができた。SIMS による ZnO 薄膜の 定量分析が、世界初の ZnO の pn 接合による発光デバイスの実現に寄与することができた。

5. 発表(投稿)論文

'HNO₃ treatment of sapphire for management of GaN polarity in MOCVD method: Comparison of the properties of +c and -c GaN region' M. Takabe, M. Sumiya, and S. Fuke, Mat. Res. Soc. Symp. **798**, 305-309 (2004).

'Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO' A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma and M. Kawasaki, Nature Materials **4**, 42–46 (2005) 別紙(作成書式)

未来型磁気記録メディア PtFe 薄膜のフォノン

早大·理工角田頼彦 秀島真舟 東北大·金研 嶋 敏之 高梨弘毅

1. はじめに

PtFe 規則合金は高いキュリー温度と強い磁気異方性のため、次世代の高密度磁気記録媒体の最右翼として注目されている。申請者達の最近の研究で、高温でC軸方向の格子歪みが増大することが判明した。この格子歪みは磁気異方性に強く影響を与えるので、その原因を解明することは応用上重要である。格子歪みのミクロな原因を解明するためには、原子間力に敏感な格子振動を通して調べるのが良い。そのため応用材であるPtFe薄膜のフォノンの状態密度を、放射光を用いた核共鳴非弾性散乱法を用いて調べ、バルクの試料と比較した。

2. 研究経過

高梨研究室にて ⁵⁷Fe でエンリッチした PtFe 薄膜試料を作成し、SPring8 の BL11XU ビームラインにて核共 鳴非弾性散乱を、室温から 7 5 0 K の間の数点で測定した。得られたフォノンスペクトルからフォノンの状態 密度を得た。薄膜試料の特徴を調べるため、この結果をバルクの試料の結果と比較したところ次のような結果 を得た。1)薄膜試料では、バルクに比べてフォノンの光学モードがソフトになっている。2)薄膜試料で は、バルクの試料でのフォノンバンドギャップの中にも状態密度が存在し、特に高温で顕著である。

3.研究成果

以上の結果から、薄膜試料はバルクの試料に比べてフォノンのエネルギーが全体的に低く、これは下地層の影響や表面の自由原子の影響の可能性がある。 また、ギャップの中にあるフォノンの原因は、薄膜試料が MgOの表面に積層させるので試料を高温に出来ないため一般に原子長距離秩序度が低いと考えられる。秩序 度が低いと音響モードと光学モードの区別があいまいになり、ギャップの中にフォノンが存在することが説明 できる。しかしこれが高温でなぜ顕著になるのかはいまのところわからない。高温でfct bccへの構造 相転移の可能性があり、不規則系では早くからフォノンのソフト化が起こっているのかも知れない。

4. まとめ

これまでの実験から、応用材である薄膜試料ではバルクの試料に比べてフォノンがかなりソフトであることが わかった。また、フォノンの様子が原子秩序度と深い関係があるらしいことが判明した。高温での格子歪みと 原子秩序度には相関があるはずなので、格子歪みの原因の解明には原子秩序度の異なった試料でフォノンを測 定し、両者の関係を明らかにする必要がある。 次年度のテーマとしてこれを申請したい。

4. 発表(投稿)論文

秀島、角田、瀬戸、三井、嶋、高梨 :日本物理学会 2004 年度秋季大会 口答発表 (青森大学)(2004) "PtFe 薄膜における ⁵⁷Fe のフォノン状態密度"

CVD による水素透過金属薄膜の作製とその特性評価

産総研 向田雅一 東北大・金研 増本 博 後藤 孝

1. はじめに

水素は、燃料電池の燃料及び工業用の原料として重要であり、高純度の水素が効率よく得られかつ装置の小型化が 容易となる、水素透過膜を利用した分離・精製技術が注目を集めている。水素透過膜材料としては、パラジウム合金 が知られているが、高価なため薄膜で用いることが望ましい。一方、薄膜で用いるためには、十分な強度を持ちかつ ガスを透過できる多孔質の支持体が必要となる。また、支持体には、熱応力等による亀裂が生ずることを避けるため、 パラジウムと同程度の熱糖況係数を有することが求められる。本研究では、金属への悪影響物質を含まずかつ取り扱 いが容易な酢酸パラジウムを原料に用い、多孔質体上への被覆性(段差被覆性)に優れる CVD によって、パラジウ ムと熱糖況係数が同程度の金属多孔質支持体上にパラジウム薄膜を析出する手法の確立を目指す。

2.研究経過

真空容器内におかれた金属多孔質基板 (ステンレス焼結体、直径 22 mm × 厚さ 2 mm)上に、気化した酢酸パラジウムを送り、熱分解により金属パラジウムを析出させた。原料気化温度を 413 ~ 433 K の間で制御し、基板付近温度は 463 ~ 473 K とした。容器内の排気については、基板の前方側及び後方側の 2 方向から行い、基板前面と裏面の圧力差を制御できるようにし、原料ガスの多孔質体内部への導入を容易にした。今回の実験では、基板前面側圧力は 67 ~ 267 Pa、基板後方側圧力は 20 ~ 67 Pa とした。内部圧力を変化させるためには、Ar ガスを用いた。

3. 研究成果

図1に、CVD時間と析出物の重量増加の関係を示 す。この図より、CVD時間とともに、ほぼ直線的に 析出物の重量が増加していることが確認できる。な お、重量増加分より、パラジウムの密度から膜状であ ると想定して試算した膜厚は、20時間のCVDで 1µm 以上となる。

図2に、得られた試料の破断面SEM写真及びPd 元素のマッピング結果(WDX)を示す。この図より、 ステンレス多孔質体基板の孔に、Pd 金属が充填され ていることがわかる。表面分析からは、表面には均一 にPd が分布していることも確認できた。また、断面 の分析からは、基板表面から460µm程度の深さまで Pd が入り込んでいることが確認できた。基板前後の 圧力差を調整することによって、Pd の析出を基板表 面付近に集中し、緻密な薄膜とすることが期できる。





4. まとめ

本実験により、酢酸パラジウムを 用いて、金属多孔質体へパラジウム を比較的高速で析出できる CVD 条 件が明らかになった。今後、パラジ ウムと金属基板の接触部分の密着 性、並びに水素透過性能の評価を行 い、耐久性に優れた水素透過膜材料 の実用化を目指す。





4. 発表

図2. 析出物の破断面 SEM 写真(a)及び Pd 元素分布(b)

(1)日本金属学会, "CVD 法によるパラジウム薄膜の作製", 向田雅一, 須田洋幸, 原谷賢治, 2005.3.31, 横浜国立大学

異種磁性イオンを添加したβ-FeSi2単相を用いた薄膜合成と特性

産総研 永井秀明、中田善徳、奥谷 猛、

東北大·金研 後藤 孝

1. はじめに

β-FeSi₂は、製造から廃棄まで考えた場合の環境負荷が極めて低い次世代の半導体と言われており、 熱電材料、発光素子、太陽電池と幅広い用途への適応が期待されている。しかし、Fe-Si系の化合物は 多くの多形を持つため、 β -FeSi₂単相を得ることが難しく、デバイス化への大きな障害となっている。 私達は、これまでの研究で微小重力環境下で保持された均一融液からの急速冷却によってナノレベル で均質組成の Fe-Si系合金が得られ、これを 800℃まで昇温しただけで β -FeSi₂単相が得られることを 見いだした。本研究では、上記手法によって異種磁性イオンを均一に添加した β -FeSi₂単相を合成し、 これをターゲット母材としたレーザーアブレーション法によって異種磁性イオンの均一添加した β -FeSi₂単相薄膜の合成を行った。また、これらのバルク材及び薄膜について磁気的、光学的、電気的 特性を調べた。

2. 研究経過

Feサイトの一部を異種磁性体であるNiで置換したβ-FeSi₂を得る ために、Fe:Ni:Si=0.99:0.01:2(モル比)の混合粉末を水素雰囲気中、 1450℃,1h 加熱し、炉冷によって出発試料を作製した。この出発試 料をアルミナ製ノズルに入れて真空中、赤外線加熱炉で溶融し、 1.3mの落下管によって得られる微小重力環境を経た後、スズをコー トした銅板上にスプラット凝固した(図1)。凝固物の微細構造及び 組成分布を調べた。更に、得られた試料を真空中で 800℃、1h アニ ールし、結晶構造及び磁気的特性を調べた。

アニール後の試料を粉砕しペレットに成形した後、レーザーアブレーション用の真空チャンバーに設置した(図2)。レーザーアブレーションには Nd:YAG パルスレーザーの第3高調波(波長:355nm、繰り返し周波数:10Hz)を用い、堆積用の基板には単結晶 Si(100)板



図1. 落下管を用いたスブラット 凝固装置の模式図

を用いた。1ショット当たり約 0.7-4.8J/cm²のレーザーパワーで約 100nm の薄膜を堆積させた後、薄膜の組織や結晶構造、光学的、電気

的特性を調べた。

3. 研究成果

出発原料は粗大な ε-FeSi 相が α -FeSi₂ マトリックスに分散した様な 構造をしており、Ni の分布も一様で はなかったが、落下管を用いたスプ ラット凝固法によって、組織的に均





質で全体的に出発原料の仕込み組成と同等の組成を持つ Fe-Si 合 金を得ることができた(図3)。この試料を真空中で 800°C、lh アニールしたものは、XRD 測定によって、 β -FeSi₂単相であるこ とが分かったが、Niの添加が少量であること、Fe と Niの原子半 径があまり変わらないことから結晶構造の変化は観察されなかっ た。また、非磁性である β -FeSi₂に異種磁性イオンである Ni を添 加したことによって磁気特性の変化が見られることを期待して磁 化率の測定を行ったが、ほとんど非磁性のままであった。

次に、この均質なスプラット凝固物を粉砕し、ペレットに成形 したものをターゲット母材としてレーザーアブレーション法によ ってβ-FeSi2単相薄膜の合成を行った。室温のSi基板上に堆積し た薄膜は、β-FeSi2相の他にアモルファス相が存在したが、基板 温度を 700K まで上げることによってβ-FeSi, 相のみの薄膜を得る ことができた。堆積した薄膜は、レーザーパワーが大きいほど結晶 配向性を示していたが、気相で成長したと見られる粒状物も多数見 られ、膜質を悪くしていた。 β -FeSi₂は約 1500nm 付近に吸収端を有 しており、いずれの薄膜にもそれに相当した吸収を観測することが できた。しかし、レーザーパワーの大きい薄膜ほど吸収が幅広にな っており、格子欠陥を多く内包していることが示唆された。また、 電気的特性の評価として、薄膜の Hall 測定を行った。Ni はβ-FeSi2 のn型ドーパントとして働くことが知られているが、作成した薄膜 はいずれもp型半導体としての特性を示し、レーザーパワーの大き い薄膜ほど電気抵抗が小さくなる、すなわち、キャリアであるホー ル濃度がレーザーパワーの大きい薄膜ほど大きくなる傾向が見られ た。このことは、薄膜の結晶性が光学的、電気的特性を制御する主 因であることを示唆しており、製膜条件について更に吟味する必要 があることが分かった。

(a)出発原料



 Ni添加したFeSi.組成試料 のSEM写真



(b)レザーパワー3.2J/cm²・ pulseの場合



合成したβ-FeSi₂薄膜のXRD

4. まとめ

微小重力下で保持される均一融液と急冷技術であるスプラット凝 固法を結びつけることによって異種磁性イオンを均一に添加したβ-FeSi₂単相を得ることができた。 これをターゲット母材としてレーザーアブレーション法によってβ-FeSi₂相のみの薄膜を得ることが できたが、光学的、電気特性との関連については薄膜の結晶性について更なる検討を行う予定である。

. 発表論文

• "β-phase Formation Behavior of Homogeneous Fe-Si Alloy Solidified in Short-Duration Microgravity", Hideaki Nagai, Yoshinori Nakata and Takeshi Okutani, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 43, No.7A, p.4302-4305 (2004).

強磁性体を含む超伝導多層膜の臨界温度の振動現象

岩手大工	池部	学、	藤代博之
東北大金研	小尾俶久		

1. はじめに

超伝導ノ強磁性多層膜(数層膜も含む)の超伝導臨界温度(Tc)の強磁性層層厚(dF)に依存した振動現象は理論的にも実験的にもかなりの研究が成されてきた。これまでRadovicやTagirovの理論にもあるように基本的には振動は0-phaseであっても π -phaseであっても生ずるが、振動の山、谷の位置が異なってくる。従って、従来実験的に論争の主眼となってきた、振動が π -phaseによるものか、または超伝導Cooper pairと磁性spin間の相互作用に起因して生じるかと言う事は、単に 0-phaseと π -phaseの違いに過ぎないと見る事ができる。そこで我々はそれを立証するために従来よりNb/Co系の三層膜Co/Nb/Co、及び五層膜Co/Nb/Co/Nb/Coを作製し研究を進めて来た。前者は0-phaseしか取り得ず、また後者は π -phaseを取り得るので理論の予測通りに行くと三層膜のTcの極少位置で五層膜、若しくは多層膜にTcの山が現れる筈であり、それに就いて調べた。その結果非常に興味ある結果を得ることができた。即ちdNbを300Åに固定した両者の系に於いて、dCo~26Å辺りで五層膜ではTcにピークを生じ一方三層膜では極少を取るという結果が得られた。この事はまさに隣接する超伝導対関数の間の位相が0であるか π であるかを反映しており、Tcの振動の0-phase及び π -phaseの違いを初めて見いだしたと言える。

次に我々は強磁性体(F)で超伝導体(S)を挟んだ系(具体的には片方のFの磁化を固定するために反 強磁性体(AF)を接合する、即ちAF/F/S/Fの4層構造をとる)に於いてスイッチング素子としての可能 性を探る。これに関しては1999年Tagirov(Phys. Rev. Lett. 1999)またBuzdin等(Europhys. Lett 1999)は AF/F/S/Fの四層構造膜を作成した場合、ある条件下では両層の強磁性体のスピンが互いに反平行状態 (AP)を取った時の方が平行状態(P)を取った時よりも高いTcを持つ可能性がある事を示唆した。その ような場合、ある条件のもとではフリーF層の磁化の反転に伴いS層は常伝導状態から超伝導状態へ と転移し、従ってその場合磁気抵抗は有限の値から零へと変化し実際上非常に小さい磁場変化に対 して高いS/N比を持った素子が実現される事になる。現在まで実験的にはGu等の報告(Phys. Rev. Lett. 2002, J. Appl. Phys. 2003)が有るのみである。しかし彼らのデータもP状態とAP状態とで僅か6mKの Tcの違いを見いだしたにすぎない。我々は今年度新たにAF/F/S/F 4層膜においてフリーF 層のスピ ン反転によって惹き起こされるTcの変化を見出し、それによる巨大磁気抵抗の出現、即ち超伝導ス ピンスイッチの可能性を見極めるべく研究を進める。

2. 研究経過

三層膜Co/Nb/Co及び五層膜Co/Nb/Co/Nb/Coに於いてはdNb=300Åの系、及びdNbを色々に変えた (dNb=300Å、250Å、200Åの三種類)系について高周波スパッタ法により作製した。dCoは1~60Å程 度に変化させて作製した。初期真空度は3×10⁷torr以下である。基板には石英基板を用いた。出来た 試料はX線解析により積層構造を取る事を確認した。Tcの測定は4端子抵抗測定法により測定した。

次に四層構造スイッチング素子の作成には、片方のF層の磁化方向を固定するAF層として先ず FeMnを選び、F層としては保磁力の小さいパーマロイFeNiCoを選び、FeMn/FeNiCo/Nb/FeNiCoからな る四層構造膜(スピンバルブ膜)を作製した。まずスピンバルブ膜に於いてはF層に一軸異方性をつ ける必要がある。そのため基板治具を加工し基板両側にNdFeB磁石を取り付ける。これにより基板 には数1000eの磁場が印加される。その上でAF/F/S/F 4層膜の作製を行った。最初dAF=500Å、 dS=450Å程度に選び、dFとしては20~60Å程度に選んだ。また基板としては石英並びにSi基板を用い た。磁化測定はTcの上、10Kに於いてSQUIDにより行い両F層のP、AP状態を確認しその磁場の値を チェックした。その上で今確認したP、AP状態においてその磁場下で電気抵抗測定によりTcの差が 出るかどうかを調べた。 3. 研究成果

三層膜Co/Nb/Co及び五層膜Co/Nb/Co/Nb/Coに於いてはdNb=30nmの系、及びdNbを色々に変えた (dNb=300Å、250Å、200Åの三種類)系について前年度までに大凡の研究を済ませた。しかし研究 の一つの目的であるTcのre-entrantな状態は実現しなかった。このre-entrant超伝導の問題は非常に興味 ある課題であり今後更に続けていくつもりである。

次に四層膜(AF/F/S/F)におけるスピンスイッチの問題であるが、先に述べたように現在まで 実験的にはGu等によってP状態とAP状態とで僅か6mKのTcの違いを見いだしたと言う報告があるの みである。我々のこれまでの結果の一部をここに示す。FeMn(500Å)/FeNiCo(45Å)/Nb(450Å)/FeNiCo (45Å)四層膜のT=10Kにおける磁化のデータを図.1(a)に、P状態(H=1000e)及びAP状態(H=-1000e)に おける電気抵抗の結果を図.1(b)に示した。(a)に示したように磁化は飽和状態(H>10000e)から下げて くるとH=0辺りで落ち始めH=-2000e辺りまで殆ど0状態を保つ。即ち両F層の磁化は平行(P)状態から 反平行(AP)状態に切り替わる。(a)に矢印で示したこの両状態における電気抵抗の変化を見たのが(b) である。図で見られるようにP、AP両者でTcは殆ど完全に一致し、差があるとしても5mK以下であ る。理論的には差が明確に現れるためにはS、F両層界面における電子のtransparencyの高い事が重要 である事を示唆しているが、実験的には先ずNb層の厚さの選択が重要であると考えられる。今後は dNbを色々変えた試料を作製し検討すると共に界面のtransparencyを上げるために試料作製方法を考慮 する必要がある。

4. まとめ

超伝導/強磁性体多層膜ではRadovicやTagirov等によって理論的に予言されたように隣接した超伝 導体の波動関数の位相のずれによりTcの磁性層厚依存性に振動が現れるという非常に興味ある現象 の生ずる可能性があり、我々も三層膜、五層膜に於いてO-phase、π-phase を反映したと見られる振 動を見いだした。一方四層膜におけるスピンスイッチングの問題は、これまでの研究から試料作製 が重要なポイントであることを痛感した。理論的には差が明確に現れるためにはS、F両層界面にお ける電子のtransparencyの高い事が重要である事を示唆しているが、実験的には先ずNb層の厚さの選 択、それに加えてdFの変化に最もTcの敏感なdFの値の選択が重要であると考えられる。今後はdNb を色々変えた試料を作製し検討すると共に界面のtransparencyを上げるために試料作製方法を考慮す る必要がある。

5. 発表論文

"Evidence for zero- and pi-phase order parameters of superconducting Nb/Co tri- and pentalayers from the oscillatory behavior of the transition temperature", Y.Obi, M.Ikebe and H.Fujishiro, Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 057008.



Fig.1 (a) Magnetization curve at 10K, and (b) electrical resistance of the present AF/F/S/F layer.