

Si-金属ヘテロ原子サイズ接点の電子伝導特性

東北大・金研

櫻井利夫

京大・国際融合創造センター

酒井 明

京大・工・材料工学

岩成朋紀

1. はじめに

本研究では Si を STM 探針として使用し、これを金属清浄表面に接触させた後に引き離すことにより、Si-金属点接触を作製することを試みる。実現する接点は原子サイズの半導体-金属ヘテロ接点であり、その電子伝導特性、特にショットキ特性の解明は、次世代の極微デバイスの基礎データとして意義深いものと考えられる。今期の研究では、Si 探針-Si 清浄表面の接触・破断実験により、実際に原子サイズの接点が形成されることが確認された。

2. 研究経過

Si 探針の作製：高ドーパ Si ウェハを切断して 0.3mm 角の角柱状のロッドを作製し、これを化学研磨して Si 探針を作製した。研磨溶液としては、最初はフッ硝酸を使用した。酢酸を加えることによってより良い結果が得られたので、実験に使用した Si 探針は全て酢酸を加えたフッ硝酸により調整した。図 1 は Si 探針の SEM 像の 1 例を示す。

図 1. 化学研磨により作成された Si 探針。

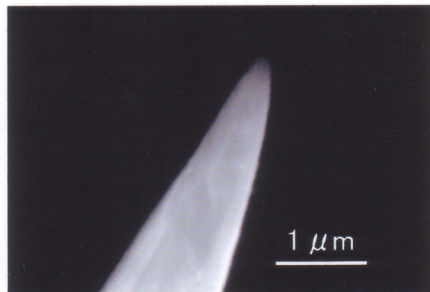


図 2. Cu(111) 表面の広域 STM 像。



金属清浄表面：今回の実験では Cu(111)表面を使用することとし、超高真空 STM 内部で 470°C の加熱清浄化を行い、表面形状の STM 観察を行った。図 2 のように比較的平坦な表面が得られたが、詳細に観察すると S 吸着による超構造が現れており、引き続き清浄化を継続中である。

3. 研究成果

清浄化の容易な Si(111)表面で Si 探針を用いて接触実験を行った結果、接触部分が破断する際に、図 3 のようなコンダクタンス変化が観測された。図中のプラトーは安定な原子サイズ Si 接点の形成を示しており、Si 探針を接触させて引き離す手法により、実際に原子サイズ接点が形成されることが確認された。

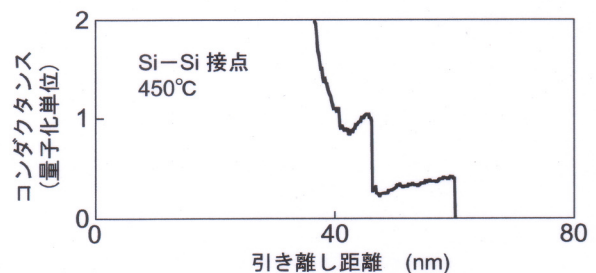


図 3. Si 探針を Si(111)表面に接触させてから引き離したときのコンダクタンス変化。

4. まとめ

今回の実験では、Si 探針を作製し原子サイズの Si-Cu ヘテロ接点の形成を試みたが、表面清浄化の問題により、まだ実現には至っていない。しかし Si-Si 接点では原子サイズ接点形成に成功しており、今後は Si-Cu ショットキ接点の研究を継続して行く他、今回見出された Si-Si 原子サイズ接点の研究を、新たに共同研究（萌芽研究）のテーマとして発展させて行くことを予定している。

5. 発表（投稿）論文

Si-Si 原子サイズ接点に関する論文を準備中。

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、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 (N_2) 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 N_2 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 N_2/H_2O 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 (TDS) を用いて、クラスター上の反応生成物を分析した。また、ナノクラスターによる N_2 の活性化をDFT計算によって調べた。

3. 研究成果

昨年度に、 W_5 を担持した基板に 140K で N_2 を単独で吹き付けると N_2 は解離の前駆体状態に選択的に吸着されること、 N_2 と H_2O 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 と H_2O が共存する時のみ観測されることから、 N_2O は N_2 と、 H_2O からの O 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、 N_2 分子は W_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。 W_5 上での N_2 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。さらに昨年度は N_2 活性化の起源に関する知見を得るために、 N_2O 生成・脱離のクラスターサイズ依存性を調べた。その結果 N_2O の脱離は W_6 、 W_5 、 W_4 では観測されるものの、 W_3 、 W_2 からは観測されないことが分かった。一方 N_2O ガスを吹き付けた場合はすべてのクラスターから N_2O 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 (N_2 の活性化の度合い) を反映しているものと考えられた。今年度はこれを確かめるために、タングステンナノクラスターへの N_2 吸着について、理論 (DFT) 計算を行った、その結果、2, 3 量体では N_2 はオントップで一個の W 原子上に吸着され、活性化はされるもののその度合いは小さいことがわかった。一方、4, 5, 6 量体では N_2 は傾いた、あるいはサイドオンの形でクラスターに吸着され、活性化の度合いは 2, 3 量体の場合に比べはるかに大きいことが分かった。この N_2 分子活性化のクラスターサイズ依存性は、実験で得られた N_2O 生成効率のサイズ依存性と非常に良い相関があり、したがって、 N_2 活性化の程度が N_2O 生成のできやすさを決めていると結論される。

4. まとめ

DFT 計算から基板に担持したタングステンナノクラスター上での N_2 の活性化には顕著なクラスターサイズ依存性があることが分かった。したがって、それがクラスター上での N_2 の反応性を決めていると考えられる。

5. 発表 (投稿) 論文

“ Low-temperature Oxidation of Dinitrogen Mediated by Supported Tungsten Nanoclusters ” ,
W. Yamaguchi and J. Murakami (submitted).

窒化物半導体共鳴トンネル電子放出素子の研究

静岡大学工学部

石田明広

1 はじめに

AlN/GaN ヘテロ構造には、自発分極やピエゾ分極による巨大な分極電界が存在し、デバイスの特性に大きく影響を与える。我々は、窒化物半導体の巨大分極電界を利用するデバイスとして量子カスケードレーザや電子放出素子を提案し、その開発に向けた研究を行ってきた。本研究では、電子放出素子用 AlN/GaN 量子井戸成長装置の作製、分極電界評価用 AlN/GaN 超格子構造設計とその作製を行ってきた。

2 研究経過および研究成果

AlN/GaN電子放出素子用成長装置を作製し、薄膜・超格子の成長条件を検討した。また、デバイス応用上重要な分極電界を評価するために、量子井戸サブバンド間吸収エネルギーと分極電界の関係を理論計算により評価し、分極電界評価に適する試料構造を設計した。製作したホットウォール成長装置によりAlN/GaN超格子を作製し、フーリエ変換型赤外分光器を用い、ブリュースター角入射及びATR（全反射測定）法による測定を試みた。超格子はサファイア（0001）面上へ作製し、GaN層厚約 4nm、AlN層厚 1～3nmで、トータル 100 周期から成り、キャリア濃度は 10^{19}cm^{-3} 程度であった。比較的厚いAlN層を持つ超格子においても、X線回折において良好なサテライトピークが観察されたが、明瞭なサブバンド間吸収は確認できなかった。サブバンド間吸収評価には、不純物の高濃度添加や超格子層数を増やす必要がある。

また、共鳴トンネル電流測定・評価用の AlN/GaN 多重量子井戸構造の作製も行った。

参考文献

- 1) Resonant-tunneling electron emitter in AlN/GaN system (A.Ishida, K.Matsue, Y.Inoue, and H.Fujiyasu) Appl.Phys.Lett. 86, pp.183102 (2005).
- 2) エンベロップ関数近似による量子カスケード構造の設計（石田明広）日本赤外線学会誌 Vol.14 (2) pp.83-86 (2005) .
- 3) Design and preparation of AlN/GaN quantum wells for quantum cascade laser application (A.Ishida, K.Matsue, Y.Inoue, H.Fujiyasu, H.J.Ko, A.Setiawan, J.J.Kim, H.Makino, and T.Yao) Jpn. J.Appl.Phys. 44 (8), pp.5918-5922 (2005).