

単層カーボンナノチューブなどを用いた電子及びスピndeバイスの研究

東北大・金研 竹延 大志 阪大院・基礎工 白石 誠司

1. はじめに

近年、カーボンナノチューブやフラーレンといったナノカーボン分子や、 π 電子系分子を利用した電子素子・スピン素子の研究が活発に行われている。この背景として、電子素子研究においてはムーアの法則の限界を超えるために、いわゆるボトムアップ型素子の作製に有利であり、なおかつアモルファスシリコンなどと比較しても良好なキャリア輸送特性を示すこれらの分子の特徴に注目が集まっていること、スピン素子研究においては分子がスピン軌道相互作用の小さな軽元素からなることから長いスピン緩和時間が期待できることから金属スピントロニクスでは実現できない新奇スピン素子を創成できる、という期待がある。そこで本研究ではこれら分子の持つ多様な物性を引き出すことから優れた電子・スピン素子を創出することを目的とした。

2. 研究経過

本研究計画は2年目を迎え、萌芽期・黎明期にある分子スピントロニクス領域を本格的に立ち上げるために重要な知見・成果を挙げることを1st priorityとして研究を行った。具体的には、従来、磁性電極の磁化過程に関する議論が欠如していたことや、磁性体/分子界面での大きな接触抵抗が spurious な信号を生じさせることなどから、結果として信頼性に欠ける報告がこれまでの大多数を占めている状況を憂慮し、これらの問題点を解決ないし回避できる素子構造の構築を目指した。結果として C60、rubrene、Alq3 の分子を用いたナノコンポジット素子でそれぞれ4 Kで30%、78%、12%というスピン依存伝導に基づく大きな磁気抵抗(MR)効果を観測した。同時に室温においてもMR効果の発現を確認した。室温における分子系でのスピン依存伝導の観測は世界初である。電子素子研究においては報告者オリジナル技術である液相プロセスによる単層カーボンナノチューブ(SWNT)-FETの特性をさらに向上させ、分子系では単結晶 rubrene を除けば最大の移動度を示している。

3. 研究成果

スピン素子においては、先にも述べたように信頼性ある測定が何よりも重要である。そこで報告者らのグループではCoナノ粒子を分子マトリクス中に分散させたナノコンポジット膜がCoの磁化過程の観測とMR効果の観測を同時に可能とする系であることを見出した。これにより上記のように4 Kにおける大きなMR効果がCo粒子の磁化に起因するものであることを確実に証明することに成功した。これは分子スピントロニクス分野においてスピン依存伝導に起因するMR効果の観測を確実に証明したものとしては非常に数少ないものの1つであり、このようなナノコンポジット系が分子を介したスピン依存伝導現象の学理を研究する上で非常にpotentialなものであることを証明するものである。さらに当初予想していなかったことであるが、このような精密な測定を可能とする系において分子を介した室温における世界初のMR効果の観測に成功した。電子素子においては、液相プロセスによる薄膜SWNT-FETにおいて依然世界トップの素子パフォーマンスを維持することができ、金研共同研究者(竹延大志博士)によるNEDOプロジェクトの開始にもつなげることができた。

4. まとめ

分子スピン素子研究においては世界初のスピン依存伝導を用いた分子スピン素子の室温動作に成功した。分子電子素子研究においては薄膜SWNT-FETにおいて依然世界をリードする成果・素子性能を達成・実現した。

5. 発表(投稿)論文

- 1) S. Miwa, M. Shiraishi, M. Mizuguchi, T. Shinjo and Y. Suzuki, "Spin-dependent transport in C60-Co nano-composites", JJP 45, L717 (2006).
- 2) S. Tanabe, S. Miwa, M. Shiraishi, M. Mizuguchi, T. Shinjo and Y. Suzuki, "Spin-dependent transport in Alq3-Co nano-composites", submitted to Appl. Phys. Lett.
- 3) H. Kusai, S. Miwa, M. Shiraishi, M. Mizuguchi, T. Shinjo and Y. Suzuki, "Large magnetoresistance ratio in rubrene-Co nano-composites", submitted to Adv. Mat.
- 4) S. Nakamura, M. Ohishi, T. Takenobu, Y. Iwasa, H. Kataura and M. Shiraishi, "Band structure modulation by carrier doping in random-network carbon nanotube transistors" APL 89, 13112 (2006).
- 5) T. Takenobu, Y. Murayama, M. Shiraishi and Y. Iwasa "Optical observation of carrier accumulation in single-walled carbon nanotube transistors", JJP 45 L1170 (2006).
- 6) T. Fukao, H. Kataura and M. Shiraishi "Solution-processed single-walled carbon nanotube transistors with high mobility and large on/off ratio", JJP 45, 6524 (2006). ほか2件

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、寺寄 亨、市橋正彦、安松久登
東北大・金研 川添良幸

1. はじめに

構成原子数(サイズ)が 100 程度以下のクラスターは、粒径 1 nm 以下の超微粒子であり、物性および反応性が構成原子の関数として特徴的に変化することが様々な実験や理論によって見出されている。このようなサイズ領域でのクラスターの物性・反応性の計測およびそのような性質の発現機構の解明は、原子レベルでの物質設計の指針として重要である。我々はサイズ選別した気相クラスターおよび担持クラスターの物性・反応性を実験的に研究するとともに、その実験結果を解明するために密度汎関数法を用いた理論的考察を行なった。ここでは特に、(1) Cr_3^+ の光解離分光による幾何・電子構造解明、および (2) Ni_3^+ および Ni_4^+ に対するメタノール分子の吸着構造に関して報告する。

2. 研究経過

実験は豊田工大・クラスター研の装置を用いて行ない、計算は東北大・金研のスーパーコンピュータを用いて行なった。

(1) レーザー蒸発法により、真空中に Cr_n^+ を生成した。これを飛行時間法により質量選別し、 Cr_3^+ のみに波長可変レーザー(光子エネルギー 1.3–4.0 eV)を照射した。光解離イオン(Cr^+ , Cr_2^+)および未解離の親イオン 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(d) を用い、交換・相関汎関数には BLYP を用いた。

(2) イオンスパッタリング法を用いて、真空中に Ni_n^+ を生成し、ヘリウムガス雰囲気下でメタノール蒸気を吸着させた。このようにして生成した $\text{Ni}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$ を四重極質量選別器によって質量選別した。この $\text{Ni}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$ に波長可変赤外レーザーを照射し、解離生成した $\text{Ni}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})_{m-1}$ を四重極質量選別器により検出した。赤外レーザーの振動数が $\text{Ni}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$ の振動数に等しい場合に、 $\text{Ni}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$ が光を吸収し、解離する。したがって、測定された赤外光解離スペクトルに現れるピークは $\text{Ni}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$ の振動に由来したものになる。一方、計算では、密度汎関数法を用いて $\text{Ni}_3^+(\text{CH}_3\text{OH})$, $\text{Ni}_3^+(\text{OH})(\text{CH}_3)$ などの構造を求めた。基底関数としては 6-311G+(d,p) を用い、交換・相関汎関数には BPW91 を用いた。このようにして求めたクラスターの振動数を計算し、スペクトルとの比較を行なった。

3. 研究成果

(1) Cr_3^+ の構造最適化の結果、2 つの構造異性体(対称性 C_{2v} および C_s)の安定構造が得られた(図

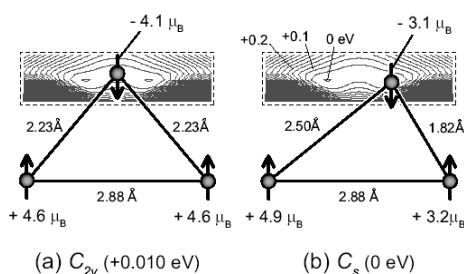


図 1. Cr_3^+ の幾何構造とポテンシャル面。

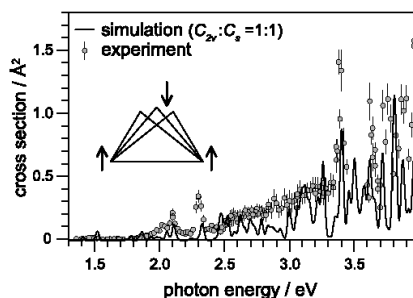
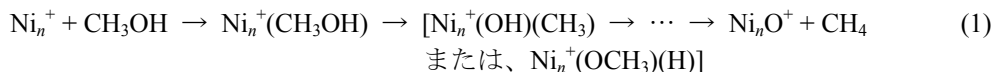


図 2. Cr_3^+ の光(吸収)解離スペクトル。

1 参照)。これらの構造異性体を隔てるエネルギー障壁は 0.02 eV であり、これは零点エネルギーよりも小さい。そのため、Cr₃⁺はこれらの構造の間を揺らいでいるものと考えられる。測定された光解離スペクトルは、計算によって得られた各異性体の光吸収スペクトルの時間平均でよく再現されており(図 2 参照)、Cr₃⁺の構造がこのような構造の間を頻繁に転移していることを裏付けている。

(2) 実験で観測された脱メタン反応は以下のように進行するものと考えられる。



計算によって得られた Ni₃⁺(CH₃OH)、Ni₃⁺(OH)(CH₃)、Ni₃⁺(OCH₃)(H)の幾何構造を図 3 に示す。エネルギー的には Ni₃⁺(OH)(CH₃)が最も安定であった。一方、実験で得られたメタノール付着 Ni₃⁺のピーク振動数に最も近い振動数を持つものは Ni₃⁺(CH₃OH)であった(図 4 参照)。このことから、実験で得られたスペクトルのピークは Ni₃⁺(CH₃OH)の OH 伸縮振動に由来するものであることが推測される。3 量体では、Ni₃⁺(CH₃OH) → Ni₃⁺(OH)(CH₃)における活性化エネルギー障壁が比較的高く、中間体として Ni₃⁺(CH₃OH)の存在比が高くなるものと考えられる。一方、4 量体では、計算によって求めた振動数との比較から、観測されたピークは、Ni₄⁺(OH)(CH₃)の OH 伸縮振動に由来するものと考えられる。4 量体では、Ni₄⁺(CH₃OH) → Ni₄⁺(OH)(CH₃) における活性化エネルギー障壁が比較的低く、脱メタン反応(1)が進行しやすいものと考えられる。これによって、Ni₄⁺ではメタノールからの脱メタン活性が大きいという実験結果を説明できる。

また、Ni₃⁺(CH₃OH)₂および Ni₃⁺(CH₃OH)₃では、吸着したメタノール分子はそれぞれ別のニッケル原子に吸着している。吸着分子数の増加とともに、分子 1 個当たりの吸着エネルギーは減少する。これは吸着分子数の増加によって Ni₃⁺と各吸着分子との相互作用が弱くなっていることを示している。このため OH 伸縮振動の振動数は気相中のメタノール分子の振動数に近づいていく。

4. まとめ

密度汎関数法を用いて光解離スペクトルの帰属を行なった。Cr₃⁺では、安定構造間での構造揺動が起こっていることが明らかになった。また、Ni₃⁺および Ni₄⁺とメタノールとの反応では、メタノールの吸着構造の違いを観測し、サイズによる活性化エネルギー障壁の違いを見出した。

5. 発表(投稿)論文

[1] “Photodissociation Spectroscopy of the Chromium Trimer Ion”, T. Majima, K. Tono, A. Terasaki, Y. Kawazoe, and T. Kondow, Eur. Phys. J. D, in press.

[2] “Size-Specific Reactivity of Metal Cluster —Cross Section Measurements and Identification of Chemisorbed Species”, M. Ichihashi, T. Hanmura, S. Hirabayashi, R. Okawa and T. Kondow, International Workshop on Clusters —A Bridge across Disciplines, Jekyll Island, Georgia, USA, December 2006.

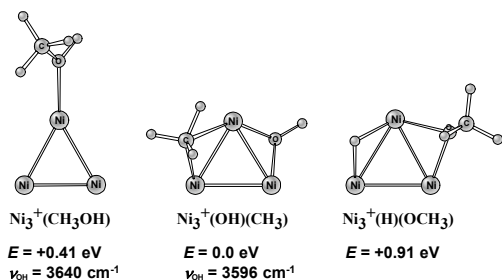


図 3. Ni₃⁺(CH₃OH), Ni₃⁺(OH)(CH₃), Ni₃⁺(H)(CH₃)の構造。下の数字はエネルギーと振動数。

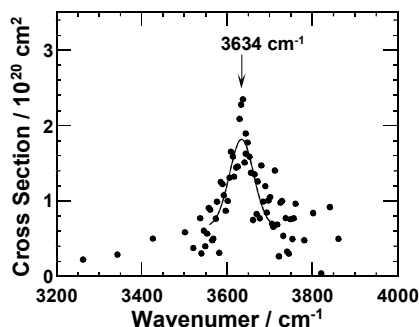


図 4. 実験によって得られたメタノール付着 Ni₃⁺の赤外光解離スペクトル。

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

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 (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タングステン5量体 (W_5) 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。担持されたクラスターに室温で N_2 を吸着させた後水素ラジカルを照射し、反応の様子をX線光電子分光法 (XPS) で調べた。また、比較のためにタングステンバルク表面に 140K で吸着させた N_2 についても同様の実験を行いクラスターの場合と比較を行った。

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 ($\alpha\text{-}N_2$) 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) の生成されることを報告した。 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唆している。今回は、 N_2 が W_5 により確かに活性化されるということを実験、理論の両面から明らかにすることを目的とした。

実験においては、まずバルクタングステン表面について比較のための実験を行った。140K の低温バルクタングステン表面には N_2 は弱い吸着エネルギーを持つ分子状吸着状態 ($\gamma\text{-}N_2$) および解離吸着状態 ($\beta\text{-}N_2$) として吸着されるが、これに水素ラジカルを照射したところ、 $\beta\text{-}N_2$ では $N\text{-}1s$ XPS スペクトルの形状、強度に全く変化が見られなかった。また $\gamma\text{-}N_2$ では $N\text{-}1s$ ピークの強度の減少が観測されたものの、そのスペクトル形状には大きな変化が見られなかった。これらの結果は水素ラジカルと $\beta\text{-}N_2$ 、 $\gamma\text{-}N_2$ の間では反応が起こらないことを示している ($\gamma\text{-}N_2$ のスペクトル強度が減少したことは、 $\gamma\text{-}N_2$ が弱い吸着種であり、照射した水素ラジカルに表面から追い出されたものと解釈される)。大きなポテンシャルエネルギーを有する水素ラジカルを照射してもそれとの反応が起こらないことは、 $\gamma\text{-}N_2$ と $\beta\text{-}N_2$ はともに反応性に乏しい吸着種であることを示している。

一方、 W_5 に吸着した $\alpha\text{-}N_2$ に水素ラジカルを照射したところ、その XPS スペクトルの形状が大きく変化することが観測された。解析の結果、この形状変化は N_2 と水素ラジカルの反応により、窒素の水素化物が生成したことに起因するものであることが分かった。以上のバルク表面およびクラスターの結果は、 N_2 は W_5 に吸着することにより活性化されるということを示している。

この結果を理論的に裏付けるために W_5 に吸着した N_2 の構造を DFT 計算によって調べた。その結果、 W_5 上の $\alpha\text{-}N_2$ の $N\text{-}N$ 結合距離は 1.26\AA 、 $N\text{-}N$ 伸縮振動の振動数は 1260cm^{-1} (気相ではそれぞれ、 1.09\AA 、 2360cm^{-1}) と気相の値から大きく変化しており、確かに $\alpha\text{-}N_2$ は活性化されていることが確かめられた。

4. まとめ

基板に担持したタングステンナノクラスターに吸着した $\alpha\text{-}N_2$ が活性化された吸着種であることを実験、理論計算の両面から明らかにした。今後、この活性化された N_2 がマイルドな条件化でクラスターに共吸着した水素と反応するかを明らかにしていきたい。

5. 発表 (投稿) 論文

準備中

Fe 単原子層を含む Pt/Fe(111) 人工格子の RBS による研究

山口大・院理工 中山 則昭・佐藤 啓 東北大・金研 永田 晋二

1. はじめに

単原子層に相当する膜厚のPtとFeの交互蒸着による垂直磁化 L_{10} -PtFe合金薄膜の作製や、Fe/Pt多層膜の熱処理によるPtFe合金膜の研究が多数報告されている。これらのほとんどが、fcc-[100]配向した薄膜に関する研究である。これに対し、fcc-[111]配向した多層膜については、1980-90年代に磁気異方性や光磁気記録特性に関する研究が報告されているものの、以後余り進展がみられていない。本研究では、Fe層を単原子層あるいは1/2原子層に相当する厚さとし、良質な[111]配向Pt/Fe人工格子を作製し、構造評価と磁化測定を行なうことを目的とした。本研究を遂行するにあたっては、多層膜中のFeの原子密度の評価が重要である。試料作成中に、単原子層相当の膜厚を水晶振動子膜厚計でモニターし制御しているが、RBS法によるFeの原子密度の正確な評価を行い、膜厚制御の精度や磁気モーメントの評価を行った。

2. 研究経過

山口大学において、超高真空電子ビーム蒸着装置を用いて作製した試料について、東北大学金属材料研究所において、RBS スペクトルの測定を行なった。Fe層を単原子層に相当する膜厚とし、Pt層の厚さを1-8原子層とした一連の試料 $[\text{Fe}(1\text{ML})/\text{Pt}(n\text{ML})]_{40}/\text{Au}(111)$ を作成した。バッファ層をAu[111]一軸配向膜とすることにより比較的良質な構造を有する試料を得た。RBS スペクトルは、2MeV- He^{+} イオンビームを用い直入射法で測定した。また、基板温度を室温から300°Cまでの範囲で変えて作成した試料、試料作成後、超高真空槽内で熱処理した試料についても、同様に検討した。

3. 研究成果

RBS スペクトルから求めた $[\text{Fe}(1\text{ML})/\text{Pt}(n\text{ML})]_{40}$ 多層膜中のPtおよびFeの面密度は、ほぼ設計値と一致したが、若干Ptの値が設計値より小さく、Feの値が設計値より大きい値であった。室温において、全ての試料の磁化曲線は強磁性的であり、Pt層が8MLの試料の T_c は350-420Kとみなせる。また、Fe原子当たりの磁気モーメントにはPt層厚依存性がみられ、Pt層の膜厚の増加とともに磁気モーメントは増大する。RBSによるFeの原子密度を用いて求めたFe1原子当たりの磁気モーメントは、Ptの厚さに対しほぼ直線的な変化を示している。Pt 8MLの場合、バルクのbcc-Feに相当する $2.2\mu\text{B}$ に対し、Pt 1MLの場合 $3.2\mu\text{B}$ となった。Pt 1MLの場合には、XRDパターンに人工周期によるBraggピークは見られないことから、合金的な状態に有ることが示唆された。なお、Pt層の膜厚が5ML以上の試料では、5Kにおいて垂直磁気異方性がみられた。

4. まとめ

Fe層を単原子層に相当する膜厚とし、Pt層の厚さを1-8原子層とした一連のPt/Fe(111)多層膜について、RBSによる組成分析を行い、Fe1原子当たりの磁気モーメントとPt層厚依存性を明らかにすることが出来た。現在Fe層の厚さ依存性についても検討しており、この場合にもRBS法による組成分析を行っていく計画である。

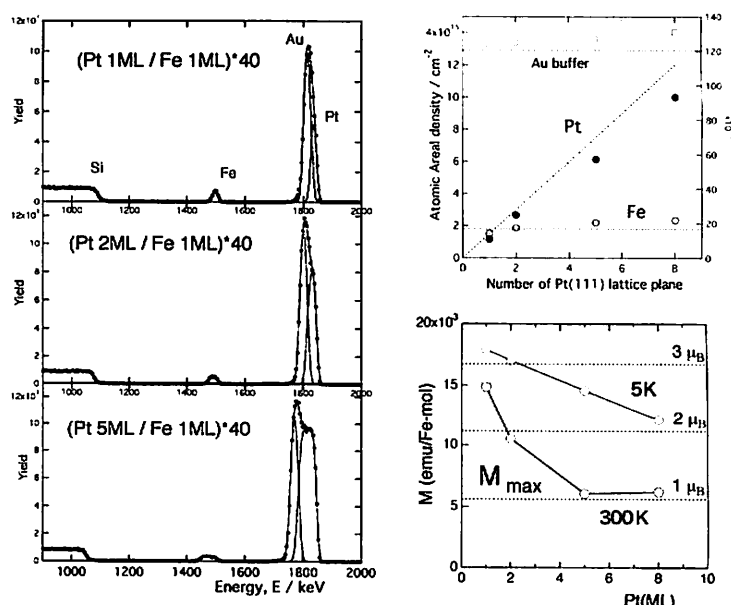


Fig.1 RBS spectra of $[\text{Fe}(1\text{ML})/\text{Pt}(n\text{ML})]_{40}/\text{Au}(111)$ multilayers and Pt layer thickness dependences of composition and magnetizations

有機金属化学堆積法による酸化亜鉛発光デバイスの開発

(独)物質・材料研究機構 角谷正友 東北大・金研 川崎雅司

1. はじめに

酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜の pn 接合による発光デバイス (LED) が、世界で初めてパルスレーザー堆積法 (PLD) によって実現された (川崎研究室)。そのキーテクノロジーの 1 つにレーザーを熱源とした基板加熱機構がある。低温(400°C程度)で堆積された ZnO は、レーザー加熱で高速に高温(1000°C程度)まで上げると表面がより平坦化し、結晶性がさらに向上する。基板温度の反復変調と窒素ラジカルの連続供給によって ZnO 薄膜の高い結晶性を維持したまま高濃度に N をドーピングすることができ、かつ再現性よく ZnO の p 型化を実現することができる。

研究室レベルで実証された ZnO-LED を実用化するためには ZnO 薄膜成長を PLD から有機化学堆積法 (MOCVD) へ展開することが重要である。本研究では ZnO-LED をゴールとして、レーザー基板加熱機構を CVD プロセス用に開発し、MOCVD による ZnO 薄膜を高品質化することについて検討した。

2. 研究経過

MOCVD 用にレーザー加熱機構の開発を行ってきた。PLD ではファイバーを介してレーザー光を装置内に導入していたのに対して、MOCVD ではコリメーション型高出力半導体レーザー光 (中心波長 808nm) をダイレクトに装置内に導入した。ファイバーによるロスを抑えて効率よく基板を加熱できる特徴があり、ファイバーを用いない分設計の自由度が上がるといった利点がある。また、CVD 用の原料ガスがレーザー光の導入窓へ付着するのを防ぐ工夫を行った。このようなレーザー加熱機構を MOCVD 装置に取り付けて、ZnO 薄膜の成長を行った。原料ガスには有機金属材料である DEZn と O₂ ガス、基板にはサファイア基板を用いた。基板温度の最適化にはコンビナトリアル手法の 1 つである温度傾斜法を取り入れた。

3. 研究成果

本研究で開発したレーザー加熱機構では、真空下で 1500°C を超えるような高温の加熱が可能であった。また、温度変調においても 500°C から 1000°C への急加熱・冷却が 30 秒以内にできることも確認した。MOCVD の通常プロセス圧力 (数 10Torr) でも 1000°C 以上の加熱と基板温度の急加熱・冷却をすることができた。

本装置を用いてさまざまな条件で ZnO 薄膜を成長させたところ、柱状成長する ZnO 薄膜しか得られなかった。しかしながら、レーザー加熱によって基板温度を急加熱・冷却した場合のみ、柱状成長が抑制されて表面平坦な ZnO 薄膜を成長することができた。さらに基板温度を温度コンビで最適化することによって、MOCVD-ZnO 薄膜の高速電子線回折パターンはストリークで、1 次ラウエと菊池ラインが明瞭に観察されるようになった。極性構造は O 面極性であることがわかった。低温の光学特性において束縛励起子と自由励起子からの発光、およびそれらのフォノンレプリカが明瞭に検出されるようになった。

4. まとめ

MOCVD プロセス用にレーザー加熱機構を開発して ZnO 薄膜成長について検討した。レーザー加熱によって基板温度を変調させると表面平坦で O 面極性を持つ ZnO 薄膜が成長することを見出した。MOCVD-ZnO 薄膜成長におけるレーザー加熱の有効性を示すことができ、ZnO-LED に向けて MOCVD ではトップレベルの光学物性を示す ZnO 薄膜を成長させることができた。

5. 発表 (投稿) 論文

第 21 回応用物理学学会 講演奨励賞受賞 (平成 19 年 3 月 27 日)

「レーザー基板加熱 MOCVD 法による ZnO 薄膜の作製」

藤本英司、角谷正友、ミックリップマー、大西剛、鯉沼秀臣