

様々な有機分子を利用した電子およびスピン素子の研究

大阪大学大学院基礎工学研究科：白石誠司 東北大学金属材料研究所：竹延大志

1. はじめに

申請者(白石)と対応教員(竹延)は2001年以来共同研究を行い、これまでに単層カーボンナノチューブ(SWNT)内部空間への有機分子内包による SWNT の極性制御の成功(Nature Mat. 2, 633(2003).)、SWNT 薄膜を FET のチャンネルに用いた新奇高性能 FET の開発(Chem. Phys. Lett. 394, 110(2004).)など数多くの業績を上げることに成功してきた。これら 2 年間の大きな成果をベースに①過去 2 年間の SWNT-FET に関する知見の集大成としての応用の開拓として、インクジェット法による SWNT-FET の透明・フレキシブル化及び実用への発展と、論理回路の試作、②スピントレント測定技術をベースにした SWNT へのスピン注入に基づく新機能素子の創出、及びスピン依存伝導現象における物性の理解、③rubrene など π 電子系分子を用いた新奇スピン素子の評価と新機能の創出、の 3 点を目標として本研究を遂行した。

2. 研究経過

白石は金属材料研究所を何回か訪問し、共同研究者である金研・竹延准教授との綿密な研究計画のディスカッションを重ねた。特に阪大・東北大・北陸先端大 3 グループ共同による SWNT 電子素子・スピン素子テーマの議論を通じて、下記のような大きな成果を挙げることに成功した。また東北大グループの所有するグローブボックスなどの装置利用を通じて分子スピン素子向けの、分子/強磁性体界面抵抗の検討や SWNT-FET 特性向上に向けたプロセス検討など広範な領域において共同研究を遂行し有益な知見を多くえることができた。

3. 研究成果

①SWNT-FET：竹延准教授をリーダーとする NEDO プロジェクトにおいて移動度 $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、オンオフ比 4 桁程度の良好と特性を示す FET をインクジェット技術に応用可能な液滴技術を用いて達成しプレス発表などを行った(論文準備中：筆頭著者 竹延准教授)。また、同様の技術を用いて極性制御を行った SWNT-FET を複数個組み合わせることにより論理回路 (Inverter, NAND, NOR など) を作製し、Inverter の gain=19.1 という世界最高レベルの回路作製に成功した(発表論文 4)。②に関しては、今年度は主だった進捗がなかったが、このテーマにおける強磁性金属と SWNT 界面問題の重要性を理解することができた。③に関しては rubrene ベースのスピン素子における巨大磁気抵抗効果 (4 K で 78%) の起源を探るべく多くの試料作製を行い、特に rubrene 分子の構造解析面で東北大グループの全面的協力の上で良質な試料を多く作製することができた。これにより rubrene/Co 界面のスピン偏極率に関して NMR スピンエコー法を用いて従来の分子スピン素子で行われてこなかった新たな分析に成功した(発表論文 3)。またこの素子におけるスピン依存トンネル伝導現象の詳細な解析を行い、Coulomb blockade 現象と co-tunneling 現象の明瞭な区別、さらにスピンの 1 次元トンネル伝導現象の観測など多くの興味深い知見を得ることができた(論文準備中)。また rubrene 単結晶スピンバルブの作製のためのプロセス開発を行い、磁性電極における酸化がいかに素子特性を劣化させるか、またその劣化を防止するためにいかなるプロセスが有効かを共同実験により明確にした。これは来年度以降のこのテーマの飛躍に非常に重要な知見である。

4. まとめ

本共同研究により SWNT-FET の産業応用が徐々に見えてきたという応用面だけでなく、分子単結晶スピンバルブの創出という基礎面でも非常に貴重なテーマにおける一里塚に到達することができるなど、基礎応用両面で高いレベルの成果を創出することができている。

5. 発表(投稿)論文

- 1) T. Takenobu, T. Takahashi, N. Akima, M. Shiraishi, H. Kataura and Y. Iwasa, "Structural study of single-walled carbon nanotube films doped by a solution method", J. Nanosci. Nanotech. 7, 3533 (2007).
- 2) 竹延大志・浅野武志・白石誠司「インクジェット法を用いた単層カーボンナノチューブ薄膜トランジスタ」(シーエムシー出版「インクジェットプリンターの応用と材料 II」第 18 章・2007 年 11 月)
- 3) M. Shiraishi, H. Kusai, R. Nouchi, T. Nozaki, T. Shinjo, Y. Suzuki, M. Yoshida and M. Takigawa, "A nuclear magnetic resonance study on rubrene-cobalt nano-composites", Appl. Phys. Lett. in submission.
- 4) R. Nouchi, H. Tomita, A. Ogura, M. Shiraishi and H. Kataura, "Logic Circuits Using Solution-Processed Single-Walled Carbon Nanotube Transistors", Appl. Phys. Lett. in submission.

有機単結晶トランジスタの高性能化と低温物性の研究

大阪大・理 竹谷純一、山岸正和、原康二、平原律雄、富成征弘、岡田悠悟、岩崎義己

1. はじめに

次世代のエレクトロニクス材料として期待される有機半導体材料において電子的な機能発現の根源は、パイ共役電子の分子間伝導である。従って、同様の電子系を有する電荷移動錯体金属では $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の電子移動度が示されているため、有機半導体においても同程度の移動度が原理的には実現可能と考えられる。これに対して、一般的な有機薄膜多結晶のトランジスタ素子で得られている移動度は、数 cm^2/Vs 程度に留まっているので、本共同研究では研究代表者らが考案した有機半導体単結晶を用いてトランジスタを構成する手法を発展させて、有機半導体材料における電子伝導の本質的な限界に迫ることを計画した。

2. 研究経過

まず、有機半導体単結晶を高純度化するために気相成長による結晶作製手法を工夫した。また、有機トランジスタの構造では、有機半導体とゲート電界を加える絶縁体との界面付近に電子の伝導経路が形成されるので、界面の電子トラップ密度を極小にする自己組織化単分子膜を利用するなどの界面処理の方法を試みた。さらに、トランジスタ構造によって電子を注入した際に、界面に起因する散乱要因の寄与を低減させるために、電子をより結晶の内部に分布させる方法を考案し、トランジスタ特性の評価によって、その効果を調べた。実際に移動度の評価を正確に行うためには電子濃度を直接求めることが必須なので、本共同研究グループで開発したホール効果測定と伝導度を同時に測定する方法を援用した。

3. 研究成果

自己組織化単分子膜を利用したルブレン有機分子結晶のトランジスタでは、電子移動度がこれまでで最高の $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度にも達した。これは、一般的な有機薄膜多結晶のトランジスタ素子で得られている数 cm^2/Vs 程度の値より桁違いに大きく、有機半導体材料自身の潜在性能が一般に思われているよりもはるかに高いことを示している。また、ホール効果の精密測定を援用したことによって、この最も高い移動度を実現しているのは、ルブレン結晶の最表面ではなく、数分子層程度の内側であることを明らかにした。即ち、結晶の内部ではアモルファス性のゲート絶縁膜表面でのランダムポテンシャルの影響などが少ないために、より平均自由行程の長い伝導が実現するものと理解される。さらに、この理解を進めて、結晶の両側に電界を加える「ダブルゲートトランジスタ」の構造を作製し、両電界をバランスさせることによってより高移動度の伝導が実現することも示した。

4. まとめ

本共同研究では、有機単結晶半導体を利用した高移動度の有機トランジスタを実現し、一般的な有機薄膜多結晶のトランジスタ素子で常識と考えられているより、有機半導体材料自身の潜在性能が桁違いに大きいことを明らかにした。このことは、有機半導体の低温電子物性研究の足掛かりとなるだけでなく、性能限界のためにこれまではあまり期待されていなかった論理素子への適用など、有機トランジスタを新たな産業に応用する可能性を示すものでもある。

5. 発表（投稿）論文

“In-crystal and surface charge transport of electric-field induced carriers in organic single-crystal semiconductors”, J. Takeya, J. Kato, K. Hara, M. Yamagishi, R. Hirahara, K. Yamada, Y. Nakazawa, S. Ikehata, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu, and Y. Iwasa, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 196804.

“Very high mobility organic single crystal transistors with in-crystal conduction channels”, J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 102120.

“Single-crystal field-effect transistors of benzoannulated fused oligothiophenes and oligoselenophenes”, K. Yamada, T. Okamoto, K. Kudoh, S. Yamaguchi, and J. Takeya, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 072102.

“Effect of metal electrodes on rubrene single-crystal transistors”, T. Takenobu, T. Takahashi, J. Takeya, and Y. Iwasa, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 013507.

“High-mobility double-gate organic single-crystal transistors with organic crystal gate insulators”, M. Yamagishi, J. Takeya, Y. Tominari, Y. Nakazawa, T. Kuroda, S. Ikehata, M. Uno, T. Nishikawa, and T. Kawase, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 182117.

分子系エレクトロニクスの研究

独立行政法人理化学研究所 塚越一仁

1. はじめに

有機エレクトロニクスの代表的なデバイスである有機トランジスタのチャンネル材料として、様々な有機材料が合成によって生み出されフィルムとして伝導性が評価されている。この材料開発に対して、有機合成エキスパートの経験と直観に頼ったチャンネル材創出を超えた伝導特性解析による材料探索手法の確立を試みたい。このためには多結晶粒界や欠陥などによる散乱を低減可能な単結晶での伝導評価が必要であり、物理パラメータに依存した伝導性を調べるべきである。本研究では、異なった金属原子を含む金属錯体半導体での分子間距離と電気伝導の相関に着目して有機単結晶トランジスタの電気特性を調べた。

2. 研究経過

本実験では、金属原子を内在するポルフィリン分子の金属原子に依存した分子間距離に着目した。ポルフィリン分子をクロロホルムに溶解し、ヘキサンを加えて溶解液の蒸発速度を調整した。溶液が徐々に蒸発することで溶解した分子が再結晶し、針状の結晶が得られる。比較に用いたポルフィリン分子は Co, Cu, Zn, Pd の各原子を内在する分子を用いた (図 1(a))。これらの分子は図 1(b)のような結晶構造を形成するが、XRD による解析の結果、隣接した分子間の距離が 3.338 Å (Co) から 3.410 Å (Pd) まで変化することが分かった。この単結晶をあらかじめ用意した SiO₂/Si 基板上の Au/Ti ソース-ドレイン電極に静電接着させて電気伝導を計測した(図 1(c)(d))。

3. 研究成果

ソース-ドレイン電極間に電圧を印加し、ゲート電圧を印加すると、すべての単結晶有機トランジスタにおいて明瞭な飽和領域を伴う出力特性が得られた。トランジスタ特製から得られた電荷効果移動度は Co ポルフィリントランジスタにおいて 0.2 cm²/Vs となり、Pd では一桁低い 0.014 cm²/Vs であった。この電界効果移動度と XRD 解析によって得られた 4 つの結晶の分子間最接距離の相関をプロットした(図 2)。移動度と分子間距離には明確な相関がみられ、距離が大きくなるに従って移動度が対数的に減少する。一方で、移動度と図 1(b)における単純な c 軸距離(金属原子間の直線距離)では相関がないことも分かった。これから、電気伝導に寄与している占有最高軌道エネルギーを構成するパイ軌道の波動関数の重なりが最隣接分子間で決まっていることを示している。また、分子が密接することで、伝導性が高まっていることが実験によって得られたことを示している。

4. まとめ

本実験によって、結晶を構成する分子の最隣接距離によって、有機結晶の伝導性が変わり、さらに有機結晶のトランジスタ特性が大きく依存することが明瞭に見出された。有機トランジスタの半導体チャンネル材料の開発の方向性の1つを示すことができた。

5. 発表(投稿)論文

Molecular-packing-enhanced charge transport in organic field-effect transistors based on semiconducting porphyrin crystals,

T.Minari, M.Seto, T.Nemoto, S.Isoda, K.Tsukagoshi, and Y.Aoyagi,

Applied Physics Letters, 91 (12) 123501/1-3 (2007).

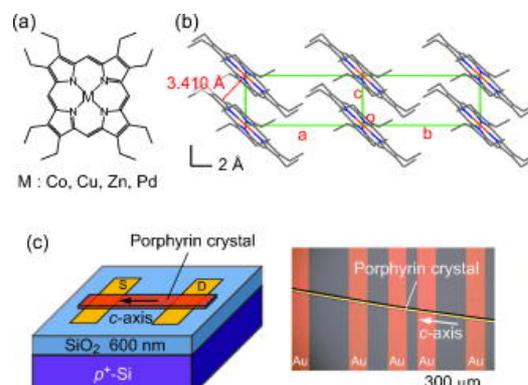


図 1. (a)有機単結晶を用いた有機半導体材料(金属錯体ポルフィリン)の分子形状。(b)単結晶における分子構成模式図。単結晶トランジスタの模式図(c)と作製した素子の光学顕微鏡写真(d)。

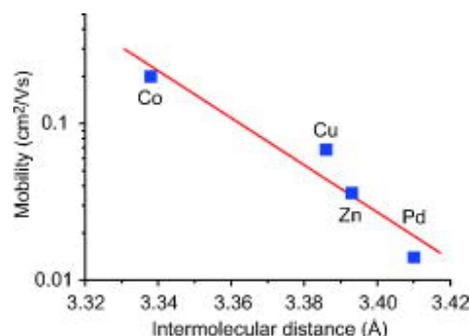


図 2. XRD で得られた結晶周期距離から換算した最隣接分子間距離とトランジスタ特性から得られた電界効果移動度との相関のプロット。移動度は対数表示。

電子スピン共鳴による有機薄膜両極性トランジスタおよび 有機単結晶トランジスタのマイクロ評価と特性制御

筑波大学・数物 丸本一弘、藤森琢也、八巻佑介、 東北大・金研 竹延大志、岩佐義宏

1. はじめに

有機分子のエレクトロニクスへの応用を目指した分子エレクトロニクスの研究が近年盛んになり、電界発光 (EL) 素子、電界効果トランジスタ (FET)、太陽電池などの有機デバイスの開発・応用が進められている。有機低分子を用いた有機 EL 素子は液晶にかわるディスプレイとして既に一部実用化され、有機低分子 FET もアモルファスシリコン FET を凌駕する特性を示し、注目されている。有機 FET 特性のさらなる向上のためには、FET 構造中の有機層と絶縁層との界面における本質的な伝導機構の解明が必要不可欠である。しかしながら、そのような本質的な性質は、FET 構造における有機分子のグレインバウンダリーなどに起因した非本質的な効果によりマスクされ、いまだ本質的な伝導機構は解明されていない。

2. 研究経過

以上の問題に取り組むため、我々は、分子レベルで材料評価を行える高感度な手法である電子スピン共鳴 (ESR) を、有機低分子を用いた FET に適用し、グレイン内やデバイス界面などにおける有機低分子集合体のマイクロ評価を行ってきた。それにより、デバイス中の分子集合体構造や、その中に電界注入された電荷キャリアの電子状態を明らかにしてきた。そして、FET 特性評価を併用し、それら ESR および FET 特性の温度依存性などから、デバイス界面におけるキャリアの本質的な伝導機構を解明してきた。さらに、有機 FET 構造の作製パラメータを制御しながら、ESR 特性と FET 特性との相関を解明して有機トランジスタ特性の制御・向上を行い、分子性材料の基礎研究およびデバイスへの応用研究を推進してきた。

3. 研究成果

平成 19 年度に挙げた成果を以下に示す。

① ルブレ単結晶 FET の電場誘起 ESR 研究

物理気相輸送法により得られたルブレ単結晶をシリコン絶縁膜基板に多数貼り付ける新しいデバイス作製法を開発し、ESR 測定可能な FET を作製した。良好な FET 特性が得られ、標準的な FET 動作を確認した。そして、移動度が $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える高移動度素子を用いて電場誘起 ESR 測定を行い、ホールキャリア蓄積に起因した明瞭な電場誘起 ESR 信号の観測に成功し、電荷キャリアが全てスピン 1/2 を持つことを示した。また、単結晶 FET 界面の分子配向に起因した ESR 信号の異方性の観測にも成功した。

② ペンタセン薄膜両極性 FET の電場誘起 ESR 研究

シリコン絶縁層表面を高分子により分子修飾を行い、ESR 試料管に挿入可能なサイズの、両極性 FET を作製した。FET 特性を評価し、両極性 FET 動作の確認に成功した。現在、電場誘起 ESR 測定が進行中である。

4. ま と め

平成 19 年度はペンタセン薄膜両極性トランジスタおよびルブレ単結晶トランジスタの研究に取り組んだ。ペンタセン薄膜両極性トランジスタ研究については、ESR 測定可能で両極性動作を示す FET 構造を作製に成功したので、今後、詳細な電場誘起 ESR 研究を行う予定である。ルブレ単結晶トランジスタの研究については、有機単結晶 FET の電場誘起 ESR 研究法を確立でき、電界注入キャリアの ESR 検出に成功し、有機単結晶 FET のマイクロ評価を行えるようになった。この有機単結晶 FET の電場誘起 ESR 研究は世界で初めての例である。今後、このマイクロ評価を反映してデバイス構造を更に検討し、特性制御を行う予定である。

5. 発表（投稿）論文

“Electron Spin Resonance Observation of Gate-Induced Ambipolar Charge Carriers in Organic Devices” , K. Marumoto T. Sakamoto, S. Watanabe, H. Ito and S. Kuroda, Japanese Journal of Applied Physics 46 (2007) L1191–L1193.

“Electron spin resonance observation of gate-induced charge carriers in organic field-effect devices fabricated on silicon substrates” , S. Watanabe, K. Ito, H. Tanaka, H. Ito, K. Marumoto and S. Kuroda, Japanese Journal of Applied Physics 46 (2007) L792–L795.

シリコン結晶中のナノ構造体ドナーの物性と制御

東北学院大・工 原 明人、 東北大・金 研 大野 裕、 米永 一郎

1. はじめに

シリコン半導体デバイスの今日の展開は、新材料やヘテロ系を導入し、さらにサイズはナノの領域に至り、従来の経験や常識からは予想されないようなナノ構造欠陥がそれらデバイスの性能・信頼性・歩留まりに影響を及ぼすようになってきている。このような状況において、ナノ構造欠陥の出現機構や物性の解明、ナノ構造欠陥の発生・増殖を制御する手法と、さらにナノ構造欠陥を消滅させる手法の探索など、半導体中の局所ナノ構造欠陥に関する基礎的研究の蓄積が産業界より強く求められている。

近年、メモリデバイスにおいて、欠陥制御のために窒素添加シリコン結晶が利用されており、窒素の挙動の解明は重要な研究課題である。本共同研究では、シリコン結晶中の窒素が関与するナノ構造体ドナーに注目し、その物性解明と制御を目的としている。

2. 研究経過

研究代表者は、10年前、シリコン中の不純物窒素に関する幾多の先駆的な発見を行った。例えば①窒素がガス熱処理により容易にシリコン結晶中に導入されること②その窒素の拡散係数の決定③添加窒素が結晶内では分子状態であること④窒素は結晶中の酸素とナノ構造体ドナーを発生することなどである。さらに光吸収と電子スピン共鳴を利用して⑤見出されたナノ構造体ドナーの構造や電子状態について、そのドナーの特異な性質を報告した。この窒素ガスドーピング処理により発生するナノ構造体ドナーの起源については、研究代表者の提案した窒素関連欠陥モデルと欧州の研究グループが提案した水素関連欠陥モデルの2つがあり、現在でも議論が続いている。

研究代表者は、両モデルについて実験的検討を進め、以下の結論に至っている。「水素を含むシリコン結晶中では、欧州の研究グループが指摘するナノ構造体ドナーが形成され、その欠陥は窒素をドーピングしたシリコン結晶中に形成されるナノ構造体ドナーと類似した物性を示す。しかし、窒素をドーピングしたシリコン結晶中で形成されるナノ構造体ドナーは、水素をドーピングしたシリコン結晶中に形成されるナノ構造体ドナーとはそのコアを構成する元素が異なるため、熱的な安定性が大きく異なる。」

水素はシリコン結晶内では、その拡散係数は窒素に比較して桁違いに大きい。したがって、ガス窒素ドーピング結晶と水素ドーピング結晶に対して、ナノ構造体ドナーの発生量の温度依存性を調べれば明確な差が観測されると予想される。また、ナノ構造体ドナーの発生量の時間依存性を観測すれば、ナノ構造体ドナーの発生量や発生速度に明確な違いが観測できるであろう。さらに、窒素ドーピング結晶と水素ドーピング結晶で形成されるナノ構造体ドナーのコア構造が異なれば、熱的な安定性が異なるため、ナノ構造体ドナーが消滅していく過程も異なると考えられる。

本共同研究は、上記のようなナノ構造体ドナーの発生温度、発生速度、発生量、熱安定性等を低温での電子スピン共鳴法を駆使して観測し、上記モデルの検証を行うことを目的としている。

3. 研究成果

不純物を含んだシリコン結晶中では、熱処理により多様な結晶欠陥が同時に発生する。従って、目的とするナノ構造体ドナーの物性を探るためには、この欠陥のみを分離検出できる手法を採用する必要がある。低温での電子スピン共鳴は、その目的を達しうる手法である。

平成19年度では、結晶欠陥物性学研究部門保有の電子スピン共鳴装置を利用して、ドナーの観測条件の最適化を進め、今後の研究を推進するための基盤づくりを行った。

4. まとめ

結晶欠陥物性学研究部門の電子スピン共鳴装置を利用して、シリコン結晶中のナノ構造体ドナーの観測条件の最適化を進め、今後の研究を推進するための基盤づくりを完了した。

今後は、本年度に確立した条件をもとに、ナノ構造体ドナーの発生温度、発生速度、発生量、熱安定性等を低温電子スピン共鳴法により観測し、上記モデルの検証を進める。

凝縮系中のナノ構造微細制御による機能発現

山口大 赤井光治、仙田康浩、嶋村修二 宇部高専 高木英俊
山口東京理大 古賀健治 放送大・山口学習セ 松浦満

1. はじめに

ナノスケールでの構造制御により、多様な物性や特異な物性の出現が期待される。特に、既存材料では実現出来ないような高い特性や複合的な機能の実現に興味を持たれる。本研究では、ナノサイズのカゴ構造を持つクラスレートに注目した高効率熱電変換材料の材料開発や半導体ナノワイアーにおける光学特性、更にナノスケールとマクロスケールをつなぐマルチスケールシミュレーションと言った分野において、理論的な研究を行っている。本報告では主に熱電変換材料に対する研究について報告する。

2. 研究経過

IV 族元素をベースとする半導体クラスレートは IV 族原子が共有結合による 3 次元ネットワークを形成すると共にゲスト原子を内包するカゴ状構造を持つ。このため、ホスト格子による高い電子輸送特性とゲスト原子の局在原子振動による熱伝導フォノン散乱により、“Phonon Glass and Electron Crystal”を実現する次世代熱電材料として注目されている。実際、ガラス並みに低い熱伝導度の実現し、熱電変換性能指数 ZT が 1 を超える材料が幾つかの半導体クラスレートで見いだされている。一方で、キャリア移動度が一般的な IV 族半導体に比べ低いことから、移動度の向上が課題となっている。

クラスレート構造には幾つかの種類があることが知られており、これまでに最も一般的なタイプ I 構造を持つ半導体クラスレートに対し、高移動度化について電子構造計算手法を用いて検討してきた。今年度の研究ではタイプ I より複雑な構造を持ち、熱伝導度がタイプ I 以上に低いことが期待される、タイプ III 構造の半導体クラスレートに対し、移動度向上の可能性を調べるため、電子構造計算を行った。

3. 研究成果

タイプ III 構造は図 1 に示すように 3 種類のカゴにより構成されている。個々のカゴの特徴は図 1a に示される歪んだ 12 面体構造、図 1b に示されるような 14 面体の一部が無くなり開いたカゴ、およびそれらの隙間を構成する図 1c の構造である。全てのカゴにゲスト原子が内包される。このタイプ III 構造において注目している点は、図 1d にしめすように、12 面体が互いに面を共有して 3 次元的な副格子構造を持っていることである。一般にクラスレート半導体ではキャリアがホストネットワークを伝導する。一方、タイプ III 構造を持つ場合にはゲスト原子を含む 12 面体ネットワークを介した伝導の可能性を持つ。

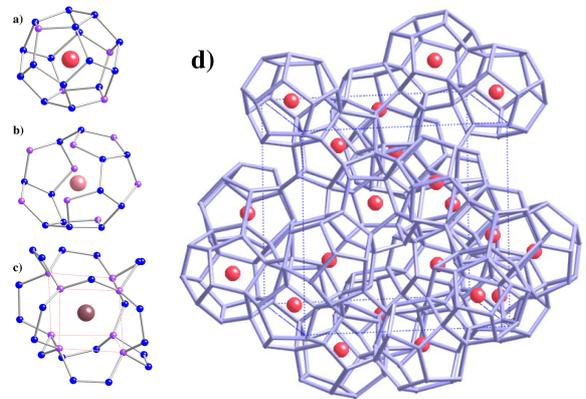


図 1. タイプ III 構造

図 2 は 12 面体に内包される原子を変えて電子構造を計算した場合において、伝導帯の電子状態に対する電荷密度分布を示す。これからわかるように、内包原子が全て同じ場合には 12 面体内の電荷密度は小さく、キャリアが 12 面体ネットワークを伝導する寄与は小さい。一方 Ba の代わりに Ca を内包させた場合にはカゴ内の電荷密度が増大し、12 面体で構成される 3 次元ネットワークを介してキャリアが伝導する可能性が高いことを示す。これにより、低い熱伝導度を保ちつつ、高いキャリア伝導を示す材料の設計指針が示された。

4. まとめ

我々は半導体クラスレートの熱電変換性能向上を目指し、電子構造計算の視点からキャリア移動度を向上させる材料設計を検討した。これにより、タイプ III 構造を持つ半導体クラスレートにおいて、12 面体サブラティスを介したキャリア伝導により移動度向上の可能性を示唆する設計指針が得られた。

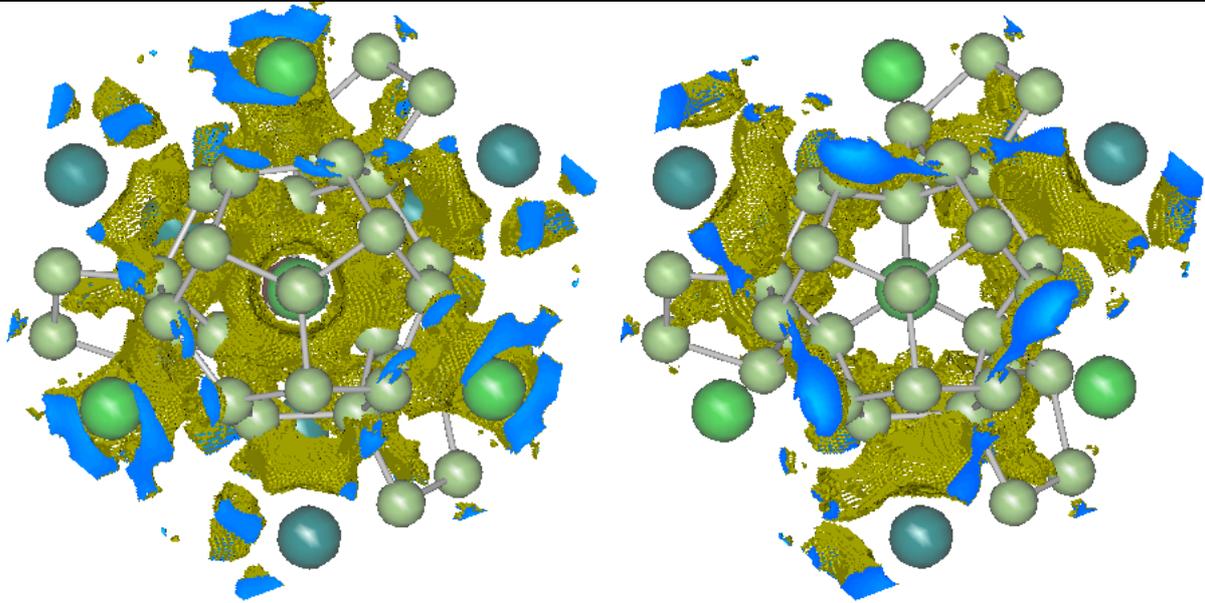


図 2.12 面体カゴ周辺での伝導電子帯端付近の電子状態における電荷密度分布.a) $\text{Ba}_6\text{Ga}_4\text{Ge}_{21}$, b) $\text{Ca}_2\text{Ba}_4\text{Ga}_4\text{Ge}_{21}$.

5. 学会等発表

“Development of thermoelectric material $\text{Ba}_8\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{Ge}_{30-x-y}$ ”, T.Uemura, K. Akai, K. Kishimoto, K. Koga, H. Takagi, T. Koyanagi, M. Matsuura, Abstract Book of ACCMS-4, p.162 (2007).

“First-principles electronic structure study on nano-cage network materials”, K. Akai, K. Kishimoto, K. Koga, H. Takagi, T. Koyanagi, M. Matsuura, Abstract Book of ACCMS-4, p.169 (2007).

“Transport properties of semiconducting group-IV based clathrates”, T. Eto, T. Uemura, T. Kishimoto, K. Koga, K. Akai, H. Takagi, T. Koyanagi, S. Shimamura, M. Matsuura, Program & Abstracts of ACCMS-VO, Oral-15, (2008).

“A new molecular-dynamics/continuum hybrid method”, Y. Senda and G. Kim, Program & Abstracts of ACCMS-VO, PS-12 (2008)

“Electronic and optical properties of In- and Al-doped GaN nanowires”, H. Takagi, K. Koga, K. Akai, M. Matsuura, Program & Abstract of ACCMS-VO, PS-19 (2008)

蛍光 X 線ホログラフィーによるガンマ線検出素子 CdZnTe の局所構造解析

広島市大・情報 八方 直久、中村 邦彦、広島工大・工 細川 伸也、東北大・金研 林 好一

1. はじめに

NaI(Tl)シンチレータと同等の検出効率を持ち、室温動作が可能になるワイドバンドギャップであることから、II-VI 族化合物半導体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ は、近年、急速に開発が進んでいるガンマ線検出用の素子として期待されている。しかし、医療用のガンマ線カメラなどへの応用のためには大視野の検出器が要求されるが、現時点では任意の組成で大きな単結晶を作製することが困難である。(x=0.1 程度までが市販されているが、それ以上は単結晶化が難しい。) その原因の 1 つとして考えられるのは、母体となる CdTe と ZnTe の格子定数の差によるミスマッチである。(それぞれの格子定数は、 $a_{\text{CdTe}}=6.483 \text{ \AA}$ 、 $a_{\text{ZnTe}}=6.103 \text{ \AA}$ であり、その差は 6.2% である。) 一方、同じ構造を持つ 3 元系混晶の希薄磁性半導体 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ は x が 0~0.86 の範囲で単結晶が作製できることが知られている。(Zn_{1-x}Mn_xTe の母体は、ZnTe と MnTe であるが、その内の閃亜鉛鉱型 MnTe は天然には存在しない。しかし、その格子定数は 6.33 Å と推定され、それは ZnTe に対して 3.7%ほど大きい。) $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ と比べると格子ミスマッチが若干少ないという有利な点はあるが、製造可能な組成にこれほどまでの差が生じる原因は、格子ミスマッチだけで説明することは難しく、両物質における歪み緩和のメカニズムが異なっていることが推察される。蛍光 X 線ホログラフィー (XFH) は、このような歪み構造を解明するための有力な直接的観測手段である。

このような経緯の中、これまでに我々は $\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$ に対する $\text{Zn-}K_{\alpha}$ 、 $\text{Mn-}K_{\alpha}$ XFH の実験を実施してきた。XFH は極めて新しい局所構造解析法であり、基本的に最近接原子までの一次元的な情報しか得られない XAFS と比較すると、近年では最大で第 7 近接までもの三次元的原子配列を 0.01 Å の分解能で明らかにすることが可能となってきている¹⁾。この $\text{Zn-}K_{\alpha}$ および $\text{Mn-}K_{\alpha}$ XFH 実験の結果から、第 1 配位と第 3 配位に位置する Te 元素のイメージが、おおよそ母体の閃亜鉛鉱型で推測される位置にはっきりと認められた^{2,3)}。これは Te^{2-} 陰イオンが、歪まずに非常にしっかりとした副格子を形成していることを示している。しかし、第 2 配位に存在するはずの Zn あるいは Mn 原子像は認められなかった。このことから陽イオンの副格子には、非常に大きな歪みがあることが推測された。一方、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ では、これとは異なる様相を示すことが推測される。そこで本研究では、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ の $\text{Zn-}K_{\alpha}$ XFH より Zn 周辺の局所構造の三次元的イメージを求め、三元系混晶の歪みのメカニズムを明らかにすることを目的とする。

1) K. Hayashi, Phys. Rev. B, **71**, 224104 (2005). 2) S. Hosokawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 1011 (2005). 3) S. Hosokawa *et al.*, J. Mag. Mag. Mat. **310**, 2707 (2007).

2. 研究経過

$\text{Zn-}K_{\alpha}$ XFH の測定は、2007 年 4 月に高エネルギー加速器研究機構・放射光施設 KEK-PF の 2 結晶分光・シリンドリカルベントミラー集光ビームライン BL-6C にて行った。 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 単結晶 (市販品) の (111) 面に X 線を入射した。入射 X 線のエネルギーは 10.0~12.2keV の範囲で 0.5keV 刻みで変化させて、計 6 本のホログラムを室温で測定した。放出される $\text{Zn-}K_{\alpha}$ 蛍光 X 線は、円筒型グラフィート分光器を用いて分光・集光し、 $0^{\circ} \leq \theta \leq 74^{\circ}$ 、 $0^{\circ} \leq \phi \leq 360^{\circ}$ の角度範囲を、それぞれ 1° と約 0.35° 刻みで回折計を駆動させ、高速のアバランシェ・フォトダイオードで検出した。1 本のホログラムの生データの測定には約 12 時間を要した。2007 年 12 月に東北大学・金属材料研究所にて、林好一助教授との共同作業で、測定結果の解析 (生データからのホログラム信号の抽出、原子像の再生など) を行った。

3. 研究成果

測定・抽出したホログラム信号に対して3次元フーリエ変換的なデータ処理 (Barton のアルゴリズム) を施して再生した $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ の Zn の周りの原子像を図1に示す。赤色は見いだされた原子位置を示す。また、図2に Zn を中心 (中央の緑色の+印) とする(110)面の原子像を示す。赤黒色が原子位置を示し、黄色はバックグラウンドである。水色と桃色の○印は、それぞれ母体の CdTe (閃亜鉛鉱型) の陰イオンと陽イオンの原子位置を示す。(本研究の試料は Zn 濃度が低濃度のため、Zn の周辺は、ほぼ CdTe であると考えられる。) いくつか虚像と思われる信号が見られるが、第1配位から第7配位に位置する原子像が、おおよそ母体の CdTe で推測される位置付近 (○印) に認められた。 $\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$ の場合と異なり、第1配位の像が極めて弱く、また、第2から第4配位の像が一定の位置に定まらず、変位している様子が観測された。また、第5と第6配位の像も強度が弱く、若干の変位が見られた。一方、第7配位が極めて強く、おおよそ母体の閃亜鉛鉱型で推測される位置に、ほとんど変位することなく観測された。現時点ではホログラムの本数が6本とやや少ないために虚像がやや多く断定はできないが、これらの結果から、第4配位付近までの構造は歪みが大きく、それが第7配位付近でまでに徐々に緩和され、長距離秩序を形成していることが推測される。

4. まとめ

ガンマ線検出用の素子として期待されるII-VI族化合物半導体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ の Zn の周りの局所的な原子配置を明らかにするために Zn- K_{α} XFH の測定を行い、3次元原子像を得た。予備的な解析の段階ではあるが、第7配位までの原子像の変位の様子が明らかになった。今後、ホログラムの追加測定を実施し、原子像の強度・位置についての詳細な解析を行って研究を完成させる予定である。この結果は、J. Appl. Phys.、または、Jpn. J. Appl. Phys. に投稿する予定である。また、関連物質 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ に対する研究について、応用物理学会2007年春季(題55回)学術講演会(八方直久、中村邦彦、林好一、細川伸也、「希薄磁性半導体 $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ の Mn-K 蛍光 X 線ホログラフィー」、28p-F-8)にて報告した。

5. 発表(投稿)論文

“Existence of tetrahedral site symmetry about Ge atoms in a single-crystal film of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ found by X-ray fluorescence holography”, S. Hosokawa, T. Ozaki, K. Hayashi, N. Happo, M. Fujiwara, K. Horii, P. Fons, A. V. Kolobov, and J. Tominaga, Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 131913.

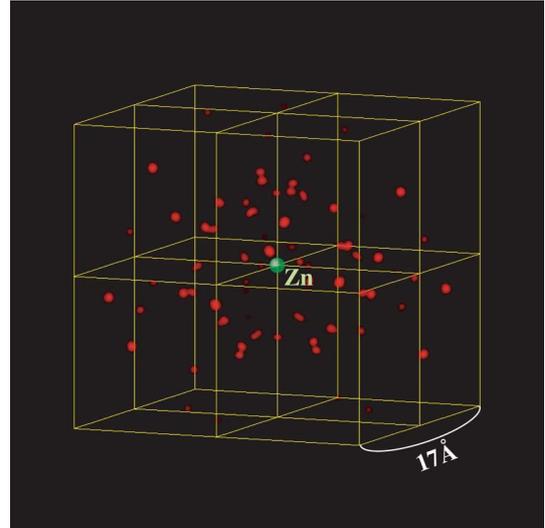


図1. Zn- K_{α} XFHより再生した $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ の Zn 周辺の3次元原子像。

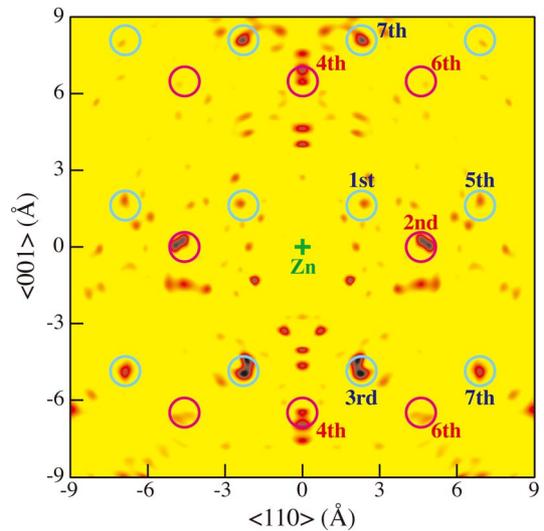


図2. Zn- K_{α} XFHより再生した $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ の(110)面の Zn 周辺の原子像。

動的電場・磁場を用いた対流高精度制御半導体結晶成長法の創製

九州大・応力研 柿本浩一、陳 雪江、東北大・金研 宇田 聡、黄 新明

1. はじめに

動的電場・磁場を用いた結晶育成法は、新規機能材料の結晶育成に有効である。最近注目を浴びている成長方法に、高周波電源加熱によるSiCやAlNの結晶育成方法がある。本共同研究では、20KHzの高周波電源による加熱方法を用いたSiCバルク単結晶の昇華法による結晶成長炉の、電磁場分布、温度分布、応力分布、成長速度分布等に関して総合伝熱解析モデルを開発し検討した

2. 研究経過

図1に示すような炉内の構造物の配置に対して、まず20KHzの動的電場・磁場をコイルに印加した場合の電場と磁場の分布を求まる。次に、坩堝内における発熱分布を求める。さらに、炉内の温度差を求めることにより、結晶成長の駆動力を求め、結晶成長速度を求める。最後に、結晶中の温度分布から、結晶中の応力を算出する。

3. 研究成果

図1の右図に計算により求めた炉内の温度分布を示した。この解析により、コイルと坩堝の相対位置の変化により、炉内における最高温度の位置を確定し、育成する結晶の長さを決定するパラメータの最適化を行った。その結果、この炉における成長速度は、約0.6mm/hであることがわかった。さらに、コイルと坩堝の相対位置を变化させることにより、成長速度を变化させることが可能であることも示した。

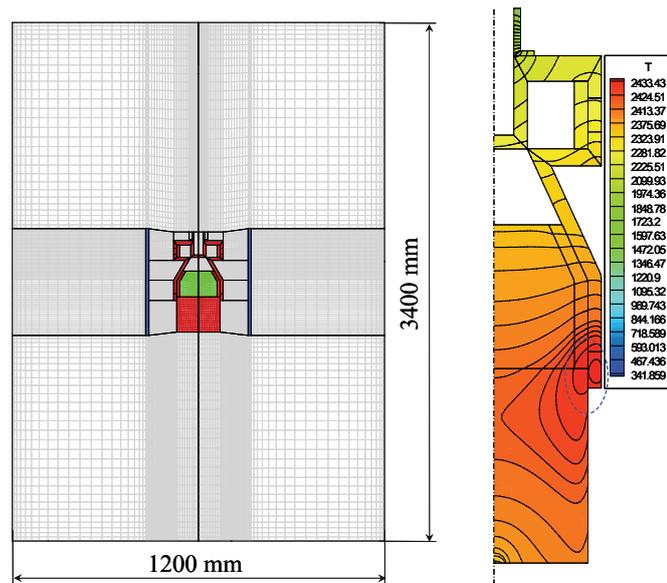


図1 育成炉のグリッドと温度分布

4. まとめ

本研究では、20KHzの動的電場・磁場をコイルに印加した場合の高周波加熱炉内の温度分布、成長速度、結晶内の応力分布を定量的に予測することが可能な、総合伝熱解析モデルを構築した。これを用いて結晶育成炉の解析を行ったところ、成長速度は、約0.6mm/hであることがわかった。

5. 発表(投稿)論文

“Numerical investigation of induction heating and heat transfer in a SiC growth system”, X. J. Chen, L.J. Liu, H. Tezuka, Y. Usuki, and K. Kakimoto, *Cryst. Res. Technol.*, Vol.42, No. 10, (2007) 971-975.

“ Numerical investigation of crystal growth process of bulk Si and nitrides - a review”, K. Kakimoto, L. Liu, H. Miyazawa, S. Nakano, D. Kashiwagi, X. J. Chen, and Y. Kangawa, *Cryst. Res. Technol.*, Vol.42, No. 12, (2007) 1185-1189.

“ Numerical analysis of influence of crucible shape on interface shape in a unidirectional solidification process”, Hiroaki Miyazawa, Lijun Liu and Koichi Kakimoto, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 310, (2008) 1142-1147

“Numerical analysis of the influence of tilt of crucibles on interface shape and fields of temperature and velocity in the unidirectional solidification process”, Hiroaki Miyazawa, Lijun Liu, Sho Hisamatsu and Koichi Kakimoto, *Journal of Crystal Growth*, Vol.310, (2008) 1034-1039.

両極性低次元構造遷移金属複酸化物の輸送特性評価

東北大・多元研 高橋 純一 東北大・金研 木村 禎一 東北大・金研 後藤 孝

1. はじめに

熱電変換材料は水素貯蔵材料, 固体燃料電池材料などとともに次世代新エネルギー材料と位置づけられている。1997年, Terasakiらによる高効率酸化物熱電材料 $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{O}_4$ の発見 (Phys. Rev. B, 1997, R12685-R12687) 以降, 特に日本国内において酸化物系熱電材料の探索的研究が展開され, $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_x(\text{CoO}_2)$ 系, $(\text{ZnO})_m/\text{In}_2\text{O}_3$ 系, Bi-Sr-Co-O 系など多種の新規材料が見出された。これら熱電材料にみられる特徴としては遷移金属酸化物であることと低次元(二次元・層状)結晶構造であることが挙げられる。前者は遷移金属元素が安定な混合原子価状態をとりうるため, ドーピングや元素置換によるキャリア濃度制御を容易にする。また, 後者は格子複合化による熱伝導とキャリア輸送特性へのシナジー効果に寄与している。前述の熱電材料は実用温度領域で p 型(キャリアは正孔), または, n 型(電子)特性を示し, 輸送特性はシングルバンドモデルで説明されている。一方, 結晶を構成する元素やドーピング種が規則配列する半導体において, 正孔と電子の両方のキャリアが関係するマルチバンドで説明される両極性半導体が知られている。これらは熱電材料としては性能が低いと考えられているが, バンドギャップの制御が容易である特徴を持つ。

本研究では, 結晶構造とキャリア特性との関連を調査することを目的として, 複数の陽イオンサイトを持つコバルト系酸化物を対象とした輸送特性評価を行った。

2. 研究経過

低次元構造の代表である擬一次元構造を持つ $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, および, そのドーピング体については, 既に研究を行った(平成17年度共同研究「一次元構造を有するコバルト系酸化物の高温熱特性」など)。本研究では比較として三次元構造を有するスピネル型 Co_3O_4 のドーピング体である $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_y$ 多結晶試料を作製し, 高温領域におけるゼーベック係数(S), 電気伝導度(ρ), 熱伝導度(κ)を測定した。 $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_y$ 多結晶試料は, Co:Ru モル比 = 3.0-x:x ($x = 0.20 - 1.0$)に秤量した Co_3O_4 と RuO_2 を混合成型し, 空气中, 800 - 1000 °C, 12-84 h 焼成して得た。 $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_y$ 単相試料は, $0.50 < x < 0.70$, 900 - 1000 °C で合成したときに得られ, 酸素量は $3.8 < y < 3.9$ の範囲であった。得られた試料の相対密度は約 50%であった。粉末 X 線回折データの Rietveld 解析結果から, スピネル構造 AB_2O_4 の A サイトは Co のみで占有され, B サイトは Co と Ru により占められていることが明らかとなった。単相試料は所定形状に切り出し, 電気特性と熱特性評価に供した。

3. 研究成果

以下に $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_y$ 多結晶体の単相試料について得られた結果を示す。室温~800°Cにおけるゼーベック係数, 電気伝導度の測定から $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_y$ は p 型半導体であることが示された。焼結温度 1173 K で得られた $\text{Co}[\text{Co}_{1.5}\text{Ru}_{0.5}]_2\text{O}_{3.85}$ ($x = 0.5$) のゼーベック係数は約 130°C と 530°C に極大を示した。電気伝導度の温度の逆数に対するプロットは約 380°C を境に傾き(活性化エネルギー)が変化することを示した。これらは優勢キャリアである正孔に加えて劣勢キャリアである電子が存在する両極性として説明される。 $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_y$ 多結晶体の熱伝導度は約 0.9 ~ 2.7 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり, 温度の上昇, x の上昇に伴い増加した。熱電特性の指標である無次元性能指数 ZT は, $\text{Co}_{2.35}\text{Ru}_{0.65}\text{O}_{3.86}$ の 0.024 (700°C) であった。

4. まとめ

擬一次元構造を持つ $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, および, 三次元構造を持つ Co_3O_4 のドーピング体に見られる電気輸送特性は大まかには単キャリア(上記物質では正孔)で説明されうるが, 温度依存性や酸素不定比, ドーピングなどの影響を説明するためには両性キャリアの挙動を含めた解釈が必要であると結論される。このような両極性としての扱いは, 輸送特性の解析や熱電材料の応用などを検討する上で重要なキーとなる。今後は物質系を広げた調査が必要であるが, 本研究でその発端となる成果を得ることができた。

5. 発表(投稿)論文

"Synthesis, crystal structures and high-temperature thermoelectric properties of spinel-type cobalt ruthenium oxides", Tetsuya Kawano, Junichi Takahashi, Takeshi Okutani, Takahiro Yamanda, and Hisanori Yamane, *J. Alloys and Compds.*, (2008) in press