

研究課題名  
半導体ナノ構造の物性と構造変換の透過型電子顕微鏡その場評価

研究代表者名  
大阪大学・大学院理学研究科・河野日出夫

研究分担者名  
大阪大学・大学院理学研究科・小峯 拓也

### 1. はじめに

平均的な物理量ではなく、個々のナノ構造においてどのような物性が出現するのか、またどのような現象が起こりえるのか、そしてそれらはその構造とどう相関するのかという問題は、近年ますます重要視されている。しかし、対象物が極微である為に、こうした問題に取り組みそして解明していくことは、非常に困難である。東北大学金属材料研究所には、透過型電子顕微鏡内において、観察対象の電気的及び光学的特性を評価する為の設備がある。本研究課題は、この装置を有効に活用し、私達が作製する各種ナノ構造の構造と性質の関係を、その個々において明かにしていくことを目標とした。また、これまでの共同研究の成果として、各種半導体ナノワイヤを電子顕微鏡観察下において通電加熱することにより、これらを炭素のナノチューブに変換できることを見出してきた。胞芽的なこの研究成果をさらに発展させるのが本研究の目標である。

### 2. 研究経過

シリコンを主原料とする一次元半導体ナノ構造であるシリコンナノチェーン、シリサイドナノチェーンおよびシリコンカーバイドナノワイヤを大阪大学にて作成し、東北大学にてその電気伝導特性の透過型電子顕微鏡内その場測定を行った。また、ナノワイヤのジュール加熱による構造変換の観測を行った。特に、シリコンナノチェーンの制御されたカーボンコーティング技術の開発に重点を置いた。

### 3. 研究成果

カーボンコーティングの方法として、パルミチン酸とシリコンナノチェーンを一緒に加熱する方法を採用した。パルミチン酸処理なし(初期カーボン汚染除去済)、加熱温度 400℃、700℃、1000℃の試料を作成し、透過型電子顕微鏡観察と EDX 分析を行ったところ、加熱温度が高くなるにつれて、付着するカーボン量が増加することを確認した。また、これら試料においてジュール加熱を行い、700℃と 1000℃の試料では、ナノチューブ化が起こることを、透過型電子顕微鏡その場観察により確認した。上記研究結果は、シリコンナノチェーンのナノチューブ化制御技術として、初めての成果である。

### 4. まとめ

シリコンナノチェーンのカーボンコーティング技術を開発し、ジュール加熱の透過型電子顕微鏡その場観察に基づき、これを実証することができた。今後は、シリコンカーバイドナノワイヤやシリサイドナノチェーンのジュール加熱による構造変化に注力する必要がある。

## 光エネルギー変換材料のための新規低原子価ウラン錯体の開発

研究代表者名

金沢大・理工研究域・中井英隆

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・山村朝雄

## 1. はじめに

アクチノイド元素の化学は、「The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements」シリーズ（2006年出版、全5巻）としてまとめられているが、この分野の「錯体化学」は、基礎的な理論の構築のみならずその応用への可能性も含めて未知でチャレンジングな研究領域として残されている。本研究の目的は、「独自に開発した集光配位子」を用いて、光エネルギー変換材料のための新規低原子価ウラン錯体を創製することである。アクチノイドの特徴である5f軌道を利用した新奇な材料の開発が狙いである。平成23年度は、昨年度に引き続きウランの模擬物質となるランタノイド（4f軌道を有する）を用いて、「集光配位子」の機能解明・評価を行った。さらに、簡便なウラン錯体の合成ルートの開発を行った。

## 2. 研究経過&amp;成果

昨年度、フェニルカルbazolリル基を導入した集光配位子  $\text{Cp}^{\text{PhCar}}$  ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}$ )を用いたテリビウム錯体 $[\text{Tb}(\text{Cp}^{\text{PhCar}})_2\text{I}(\text{THF})]$  (**1**)の合成に成功した。得られた錯体の光物性を調べたところ、300 nm 付近の光を効率的に吸収する ( $\epsilon = 4.56 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) とともに 0.62 という高い発光量子収率で、テリビウム金属中心からの f-f 発光を観測することができた。すなわち、錯体 **1** においては、集光配位子からテリビウム金属中心への効率のよいエネルギー移動が達成されていることがわかった。そこで本年度は、様々な集光配位子を用いたテリビウム錯体を合成し、集光配位子の機能・役割を系統的に調べた (図参照)。また、集光配位子の励起三重項のエネルギー準位を見積もるために、対応するガドリニウム錯体を合成し、その光物性を調べた。その結果、ランタノイド金属中心からの f-f 発光を効率的に増感するためには、単純に吸光係数の大きな集光部位を導入すればいいのではなく、「集光配位子の励起三重項エネルギー準位」と「金属中心の発光準位」のエネルギーギャップが重要なパラメーターとなることを明らかにした (エネルギーギャップが小さすぎると、エネルギー移動過程よりも配位子からの無輻射失活過程が優先される)。さらに、集光配位子が効果的に機能するためには、メチレン架橋による集光部位の連結が必須であることもわかった。

一方、ウラン錯体の合成ルートの開発においては、配位子のアルカリ金属塩に着目して検討を行った。図に示した配位子のナトリウム塩およびカリウム塩を用いて、山村らが最近開発した簡便な電解重合法で調整した塩化ウラン ( $\text{U(III)Cl}_3$ ) との反応により、ウラン錯体の合成を行った。いずれの塩を用いてもウラン錯体の生成を示唆する結果を得ることができたが、ナトリウム塩を用いたときの方が反応後の分離が容易で、粗生成物の収量もよかった。生成物の完全な同定には至っていないが、ウラン金属原子1つに対して配位子が2つもしくは3つ導入された錯体が合成できているものと考えている。生成物の単離・精製と単結晶 X 線構造解析による分子構造の決定が、今後の課題である。

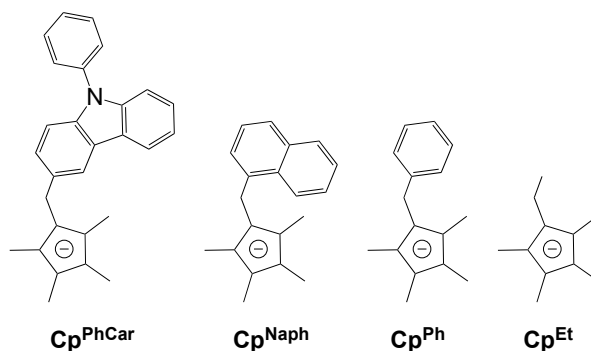


図 種々の集光配位子。

## 3. まとめ

本年度は、ウランの模擬物質として合成したテリビウム錯体の光物性を明らかにし、その成果を速報誌にまとめた。また、f-f 発光を効率的に観測するには、適切な集光配位子の選択が必要であることを明らかにした。さらに、ウラン錯体の合成における配位子の前駆体としては、カリウム塩よりもナトリウム塩を用いた方が収率・操作性の観点から適していることがわかった。このように、本年度の研究を通して、光機能性ウラン錯体の創製に向けた基礎的な知見を得ることができた。

## 4. 発表論文

“Photofunctionalization of a Pentamethylcyclopentadienyl Ligand with the N-Phenylcarbazolyl Group to Prepare a Highly Luminescent  $\text{Tb}^{3+}$  Complex Having a Fast Radiation Rate”, Yatabe, Takeshi; Nakai, Hidetaka; Nozaki, Koichi; Yamanura, Tomoo; Isobe, Kiyoshi, *Organometallics* **2010**, *29*, 2390-2393.

擬一次元 CDW 物質  $K_{0.3}MoO_3$  の低温 STM/STS 観察

佐賀大学大学院・工学系研究科・真木 一

東北大学・金属材料研究所・西寄照和、小林典男

## 1. はじめに

低次元電子系で発現する電荷密度波(CDW)はよく知られた凝縮状態である。CDWの変形、緩和、運動に関しては、これまでに膨大な数の研究が行われてきたが、その微視的な形態を直接観察した実験は少ない。現在、CDWは不純物や外場との相互作用の下で短距離秩序の分域を形成し、ガラス的な挙動を示すことが指摘されている。同様の現象は強相関由来の電荷秩序系でも報告されており、比較の面からも、従来型CDWにおけるガラス的な挙動の機構を、とくに微視的な測定から明らかにすることは重要である。

本研究では、昨年度に引き続き、よく知られた擬一次元物質である $K_{0.3}MoO_3$ 単結晶試料において、低温走査型トンネル顕微鏡(STM)観察を行った。高速フーリエ変換(FFT)解析から低温でCDW秩序形成を確認するとともに、不純物混入および電子線照射による影響についても新たに知見を得た。

## 2. 研究経過

測定に使用した $K_{0.3}MoO_3$ 単結晶試料は、全て佐賀大学において電解還元法で自作したものである。この物質は $b$ 軸方向に良導的な擬一次元系であり、 $b$ 軸を含む $(2a^*-c^*)$ 面には劈開性を有している。回折実験によると、約180 K以下の温度で生じるCDWの波数ベクトル $q$ は $(n(2a^*+c^*), 0.75b^*, 0.5(2a^*-c^*))$ であり、従って、劈開面STM像には格子定数の $4/3$ 倍 $(0.75b^*)$ もしくは4倍 $(1-0.75b^*)$ の一次元変調が期待できる。

## 3. 研究成果

図1に試料を超高真空中で劈開して得られた、 $N_2$ 温度での $(2a^*-c^*)$ 面のSTM像の一例を示す。原子分解能をもつ一次元的な電荷配列像が認められる。この像をFFT変換したものが図2である。原子配列を示すスポットの内側に $\pm 0.25b^*$ の長周期変調を示すスポットが見られる。併せて取得したトンネル分光(STS)スペクトルからは、 $\Delta \sim 60$  meVのCDWギャップも確認できた。

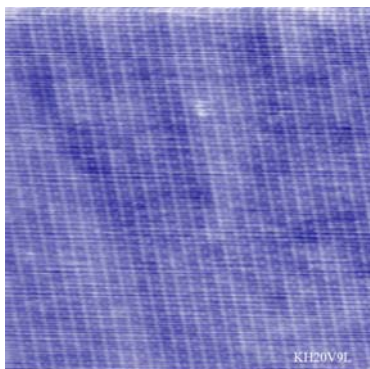


図1  $(2a^*-c^*)$ 面のコンスタントカレント(CC)像。 $(261 \text{ \AA})^2$ 。

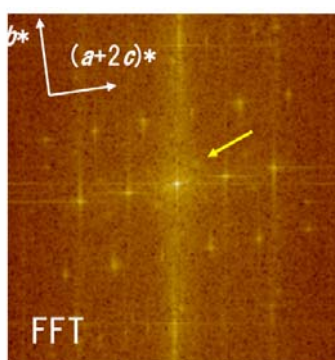


図2 図1のFFT変換像。矢印はCDW変調を反映したスポット。

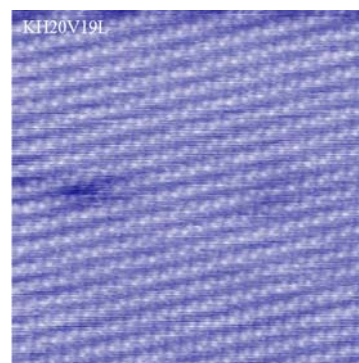


図3 電子線を照射した試料のCC像。 $(174 \text{ \AA})^2$ 。

一方、図3は2 MeVで $2 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ の電子線を照射した試料のSTM像である。クラスター状の欠陥が点在しており、FFT変換像にはもはや明確なCDWスポットが存在しない。こうした局所構造に見られる変化が長距離秩序形成にもたらす影響について、現在、Moの一部にWおよびVを混入した試料でのSTM/STS結果とも比較して、解析・考察を進めている。

## 4. まとめ

電子線照射および不純物混入によりCDW秩序形成を抑制した $K_{0.3}MoO_3$ 単結晶の低温STM/STS測定に成功した。成果は現在、投稿準備中である。

## 研究課題名

電場変調法による有機・無機複合型遷移金属酸化物のショットキー構造の電子的物性の研究

研究代表者名

仙台高等専門学校・総合科学系・穂坂 紀子

### 1. はじめに

近年、ZnO や SrTiO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> といった遷移金属酸化物が発光デバイスや電子デバイスなどの酸化物エレクトロニクス材料として注目されている。通常、金属・絶縁体・半導体 (MIS) 構造の電界効果トランジスタ (FET) へのキャリア注入のために電界効果ドーピングが行われているが、強相関遷移金属酸化物へのキャリアドーピングによる金属絶縁体転移点近傍での新規物性発現の可能性を考えると、系に乱れを導入することなくキャリア濃度を連続的に制御することが可能な静電場を用いた電界効果によるキャリアドーピングを遷移金属酸化物からなるデバイスへ適用することは非常に興味深い。また、電場変調分光測定では周期的な矩形波状電場をデバイスに印加しながら吸収スペクトルを測定する。この方法では電場誘起の差分成分のみを検出するために高い感度での測定が可能で、且つ近赤外から紫外までの広いエネルギー領域で電子状態を見積もることができる。そこで本研究では、有機・無機複合型遷移金属酸化物のショットキー構造で電界効果によるキャリアドーピングの観察と電子的物性の探索を電場変調分光測定を通して行うことを目的としてきた。

### 2. 研究経過

平成 20 年度から川崎研究室で電場変調測定装置の立ち上げに関わり、昨年度からは共同利用研究の研究部課題として、電場変調法による遷移金属酸化物の電子的物性の研究を進めてきている。昨年度は PEDOT:PSS/ZnO のショットキー接合について室温での電場変調測定を行った。しかしながら、測定した PEDOT:PSS/ZnO のデバイスはリーク電流が大きく、室温での電場変調反射測定では信号強度が弱いことが分かった。また、強相関遷移金属酸化物への電界効果キャリアドーピングによる新規物性探索へ展開することを考え、低温から室温まで温度を変化させながら、電流・電圧特性、キャパシタンスの測定と電場変調吸収測定、あるいは電場変調反射測定が出来るようにクライオスタットの改良を行ってきた。

今年度は近年注目の集まる ZnO を用い、MgZnO と ZnO の量子井戸構造のデバイスの電場変調分光測定を 4 K から室温までの広い温度領域において行うことを考えた。電場変調測定においては可視・紫外波長領域の顕微分光装置 (日本分光製) を使用した。測定系を図 1 に示す。

MgZnO/ZnO/MgZnO 量子井戸構造は、ZnO (0001) 基板上に作製した。作製した試料の MgZnO の

Mg 濃度は 16%であった。また、ZnO 基板側からの MgZnO, ZnO, MgZnO の厚さはそれぞれ 500 nm, 3 nm, 100 nm である。室温測定に用いた試料構造を図 2 に示す。同じ基板にいくつかのデバイスを作製し、1つのデバイス構造の幅は約 800 μm とした。低温測定に用いた試料では、基板下面には電極を作製せず、試料面の一部を試料上

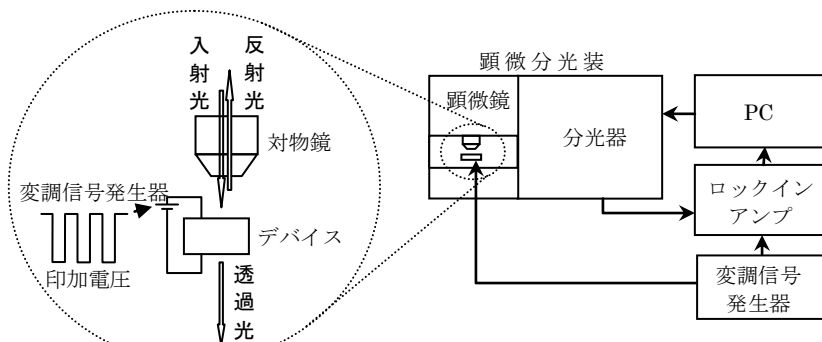


図 1

面から基板までエッチング処理し上面に電極を作製している。デバイスの作製に際しては、川崎研究室の先生や研究員の方々、学生諸氏にご指導、ご協力いただいた。

これらのデバイスについて、まず、室温、および 10 K で電流・電圧特性、キャパシタンスの測定を行った。ついで、電場変調反射測定を、3.30~3.70 eV のエネルギー領域で行った。測定は 4 K から室温まで (10 K から 100 K までは 10 K 毎に) 温度を変えながら行い、任意波形発生器 (アジレントテクノロジー製) を用いて矩形波状の変調信号を発生させ、その直流電圧成分を 0.0~2.0 V、交流電圧成分を 0.0~0.5 V の間で変化した種々の組み合わせの印加電圧で測定を行った。また参照実験として MgZnO/ZnO のデバイスを作製し MgZnO/ZnO/MgZnO デバイスと同様な測定を行った。

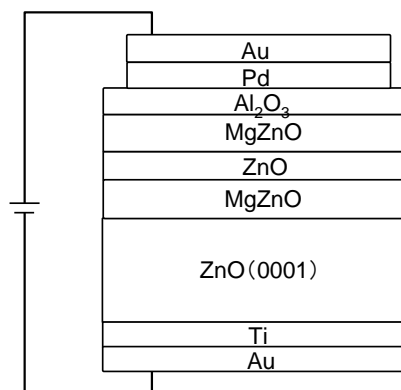


図 2

得られた MgZnO/ZnO/MgZnO デバイスのスペクトルにはいくつかのピーク構造が見られ、ピークごとに異なる直流電圧依存性を示した。これらのピーク構造の帰属について現在解析を進めている。

### 3. 研究成果

MgZnO/ZnO/MgZnO 量子井戸構造のデバイスについて印加電圧の直流、交流電圧成分をそれぞれ 0.5 V, 0.1 V と固定して温度変化測定を行った結果を図 3 に示した。10 K では非常にはっきりしたピーク構造がいくつも見られることが分かる。また、測定温度が上昇するとピーク強度は減少し、ピーク位置はレッドシフトすることが分かった。10 K のスペクトルで 3.36~3.39 eV にみられるピーク構造は、MgZnO/ZnO デバイスを用いた参照実験の結果との比較から、MgZnO に帰属するピークであるといえる。ついで 4 K で印加電圧の交流成分を 0.1 V に保ったまま直流成分を 0.0~3.0 V まで変化して電場変調測定を行った。ピーク強度の増減やピーク位置のシフトがピークによって異なることが分かった。この結果も MgZnO/ZnO/MgZnO 量子井戸構造のスペクトルのピークの帰属が 1 つでないことを示している。これについては現在も解析中である。

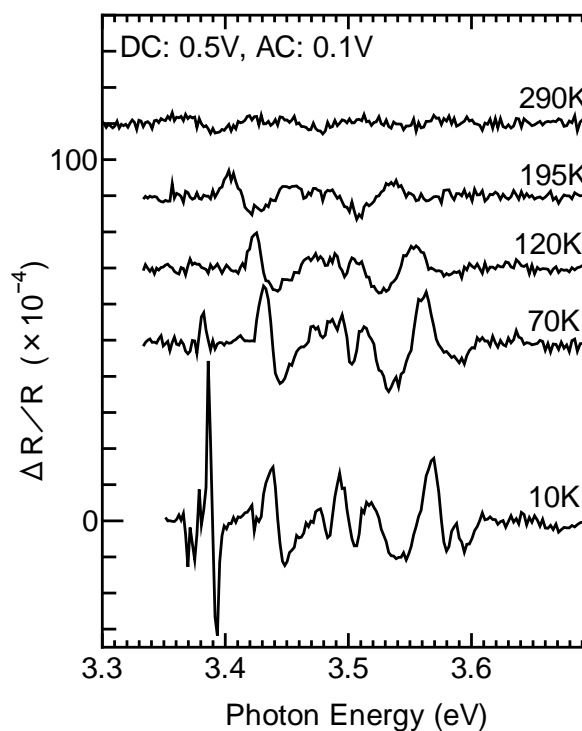


図 3

同じ基板上に作製したいくつかのデバイスについて同様な測定を行った結果、ピーク強度やピーク位置に多少の違いは見られたものの、ピーク強度やピークシフトの測定温度依存性や、直流印加電圧依存性はどのデバイスについても同様な傾向を示すことを確認した。

### 4. まとめ

MgZnO/ZnO/MgZnO 量子井戸構造のデバイスについて電場変調反射測定を行い、測定温度依存性、印加電圧の直流電圧依存性を調べた。その結果、MgZnO/ZnO/MgZnO 量子井戸構造のスペクトルに見られた構造はピーク強度、ピークシフトについて温度上昇では単調に変化するものの、印加直流電圧を変化させた場合には、ピークによって変化の傾向が異なることが見いだされた。これらの結果から量子井戸構造に起因すると考えられるピークについていくつかの帰属があることが示唆された。今後は異なる Mg 濃度の量子井戸構造について同様な測定を行い、電界効果によってどのように電子的物性が変化するのか、また、ドーパされたキャリア密度がどのように変化するのかについて調べていきたい。さらにこれらの知見を、強相関遷移金属酸化物への電界効果キャリアドーピングによる新規物性探索へ展開していきたい。

## 研究課題名 希土類化合物の強磁場物性測定

研究代表者名

静岡大学・理学部・海老原孝雄

研究分担者名

静岡大学・理学研究科・原武志

### 1. はじめに

CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>は、ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>型正方晶をとる反強磁性体重い電子系物質で、重い電子系超伝導体としては初期の例であり典型例となっているCeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>のSiサイトをGeで置換した参照系である。CeCu<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X:Si, Ge)では、イオン半径の大きなGeを含むCeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>を加圧するとCeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>に近づくことと、GeをSiで置き換えることで化学的圧力を加え、加圧効果と同等の相図が得られることの、2つが解っている。CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>では、物理的加圧とともに反強磁性状態が押さえ込まれていき10GPa程度で、CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>では常圧で超伝導状態になる。特徴的なのは、反強磁性の消失とともにスピン揺らぎの強調される領域だけでなく、更に高压にいたる過程で、15GPa付近での最高温度まで、超伝導転移温度が上昇することである。これらの特異な超伝導転移温度の圧力依存性について、従来型のスピン揺動による超伝導に加えて、CeCu<sub>2</sub>X<sub>2</sub>では価数揺動による超伝導が起こっており、価数揺動超伝導状態がこの転移温度の上昇をもたらすという理論的モデルが提唱されている。また、そのモデルを支持する実験的な結果も存在する。

一方、圧力および置換効果による成果に反して、CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>の磁化過程や磁気相図は、大阪大学の杉山等による1.3Kでの磁化過程の測定結果を例外として、必ずしも明らかとなっていなかった。研究代表者がフラックス法でのCeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>の大型単結晶合成に成功したことで、十分にキャラクターゼーションした試料によって、磁場中での比熱・電気抵抗測定や磁化・磁化率測定が可能になった。本研究では、主としてCeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>のパルス磁石による強磁場磁化測定を、最低温度0.5Kで測定することを目的とした。

### 2. 研究経過

2010年10月から、短い時間で高い磁場まで到達するパルス磁石を用いるため、誘導起電力による発熱効果を最小限にする工夫をした。具体的には、強磁場磁化測定用に細長い形状（例えば底辺の一边が約0.2μm以下）に、試料を整形した。12月に[100]軸試料の4.2K、1.5Kおよび0.5Kでの磁化測定を行い、2011年2月に[001]軸試料の4.2K、1.5Kおよび0.5Kでの磁化測定を行った。

### 3. 研究成果

[100]軸と[001]軸における0.5Kでの磁化測定を行い、転移磁場をより明確に捉えることができた。

### 4. まとめ

本研究の結果は、研究代表者が受け入れ担当者と共に既に測定した、磁場中比熱および磁場中電気抵抗測定による、ネール温度の磁場依存性の相図を確定する上で、重要な役割を果たした。また、パルス強磁場ドハース・ファンアルフェン効果を測定するにあたり、反強磁性相がどの程度の磁場で壊れるかを示す臨界磁場を決定することを可能にし、反強磁性相と磁場誘起常磁性相でのフェルミ面を分離して議論することを可能とした。CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>の強磁場物性について、受け入れ担当者と共同で行うべき測定を完結した。