

高柳粒子表面プロジェクトの研究成果

目次

1. 低温 STM でみるシリコン表面量子箱の中の電子波	2
2. 超高真空高分解能電子顕微鏡によるナノ構造の観察	4
3. コンピュータ計算で見るワイヤー量子化電気伝導	6
4. STM と UHV-TEM の同時観察	8
5. 液体金属イオン源からの粒子放出	10
6. シリコンクラスターの安定構造と自然分解	12
7. レーザー光照射されて生成するシリコンクラスター	14
8. シリコンクラスターのクラスタービーム生成法	17
9. フランクアタック粒子サイズ選別法	19
10. 金のナノ粒子からのシリコンナノワイヤーの生成	21
11. BaTiO ₃ ナノ粒子の化学合成とその結晶構造	23

1. 低温 STM でみるシリコン表面量子箱の中の電子波

低温 STM でみるシリコン表面量子箱の中の電子波

研究成果の概要

本研究では、Si(001)表面上に一次元 Al ダイマー鎖を配列させポテンシャル障壁とすることによって[1]、 π^* 表面状態にある電子波をナノスケールに閉じ込める一次元量子箱を実現した。試料バイアス電圧を変化させることによって、閉じ込められた電子波の量子状態に対応する定在波が STM 観察された[2]。さらに、それらの量子状態のエネルギー固有値は、トンネル分光によって明らかになった。一次元量子箱の中心で得られたスペクトルは量子数 n が奇数の固有値を示し、1 nm 中心から離れた場所では n が偶数の固有値を示した。トンネルスペクトルの半値幅が 0.2 から 0.4eV あることから、量子箱に入った電子はフェムト秒の寿命を持つことも分かった。

以上の結果から、Al ダイマー鎖で作った一次元量子箱は、Si(001)表面の π^* 電子波を閉じ込めることが分かった。

(図 1、図 2、図 3)

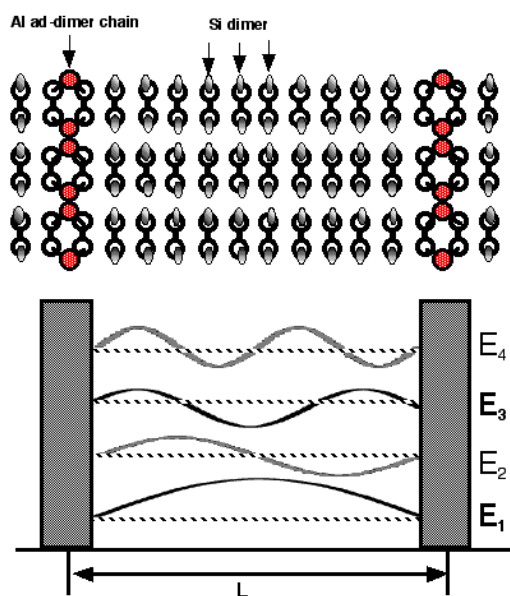


図 1 Si(001)清浄表面は、Si ダイマーが反強磁性配列をした c(4x2)構造を示す。ダングリングボンド状態は π 、 π^* 表面状態を形成し、電子が満たされていない π^* 状態に入った電子は Si ダイマー列方向に一次的に運動する。Si 表面上に形成した Al ダイマー鎖は、この π^* 表面電子に対して、巾 0.43nm の晶癖高さが無限大のポテンシャルとして振る舞う。

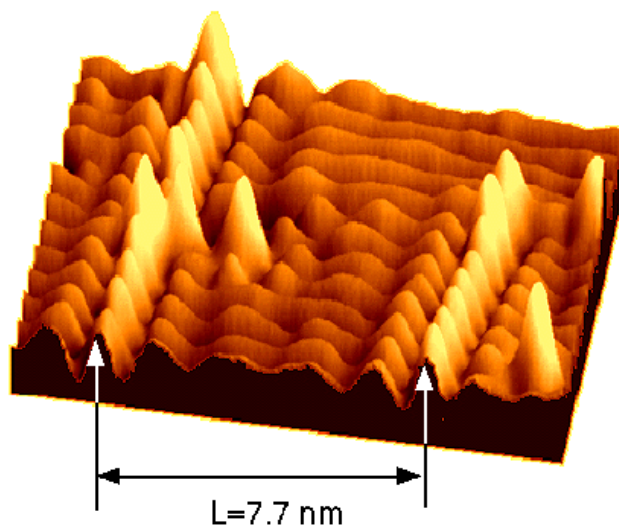


図 2 Al ダイマー鎖で作った一次元量子箱の STM 象。試料バイアス電圧 $V_s=1.2V$ 、トンネル電流 $I_t=100pA$ の条件において、63K で観察。L=7.7nm 離れた Al ダイマー鎖間に、エネルギー固有値が 1.15eV、波長が 3.6nm の定在波が観察される。

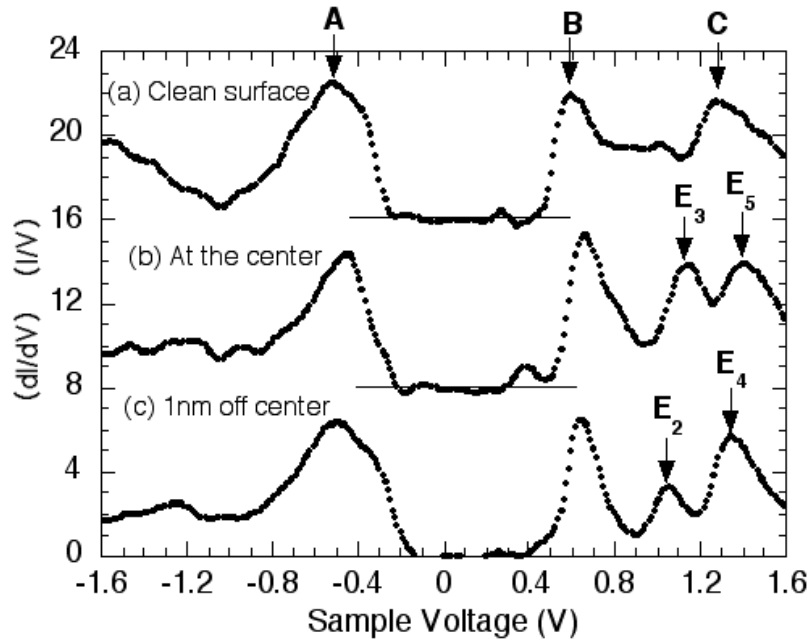


図3 63Kで、 $L=6.9\text{nm}$ の量子箱から得られたトンネルスペクトル；(a)清浄表面、(b)量子箱の中心、(c)中心から1nm離れた場所で測定。比較すると、AとBのピークは量子箱で残るが、 E_i ($i=1,2,3,4,5$)の固有状態が新たに現れる。量子箱の中心では、 i が奇数の固有状態の状態密度が高く、1nm離れた場所では偶数の状態密度が高くなっている。

報告書等

- [1] T. Yokoyama, M. Okamoto, and K. Takayanagi, Electron Waves in the π^* surface band of the Si(001) surface. Phys. Rev. Lett. 81, 3423 (1998).
- [2] T. Yokoyama and K. Takayanagi, Size quantization of surface-state electrons on the Si(001) surface. Phys. Rev. B59, 12232 (1999).

〔研究者名〕 横山 崇

2. 超高真空高分解能電子顕微鏡によるナノ構造の観察

研究成果の概要

超高真空高分解能電子顕微鏡を開発し、表面効果によって新しい構造をもつナノスケールの物質を研究し、金のナノ薄膜、ナノワイヤー、単原子鎖において固体結晶と異なる新構造が見いだされた。

金の(001)薄膜が8原子層まで薄くなると、(111)膜に構造相転位する。

金のナノワイヤーでは、表面が最密面で覆われる。直径0.6nmと0.8nmのワイヤーでは、カーボンナノチューブと同様に、カイラルティーを持つヘリカル構造が現れた。

原子が1列に連なった金の単原子鎖を作成し、平均の原子間距離が0.4nmと異常に長いことが分かった。

(図1、図2、図3、図4)

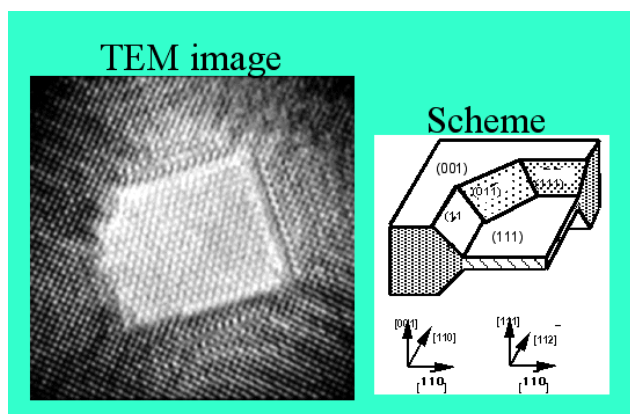


図1 金の(001)薄膜が8原子層まで薄くなると、(111)膜に構造相転位する。膜厚が薄くなると固体結晶の表面再構成構造の六方最密配列格子に整合するように構造相転位が起こると考えられる。

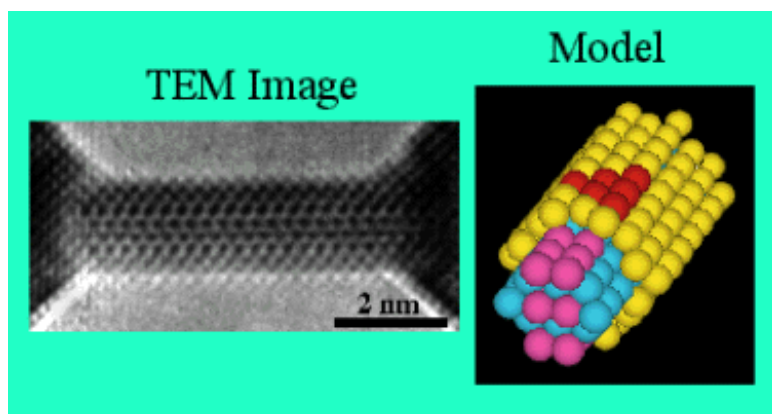


図2 2 nmの太さの金のナノワイヤーの構造。表面は六方最密配列格子、芯は面心立方格子の構造とる。表面が最安定の最密面で覆われることによってワイヤーの構造が安定化していることが分かった。

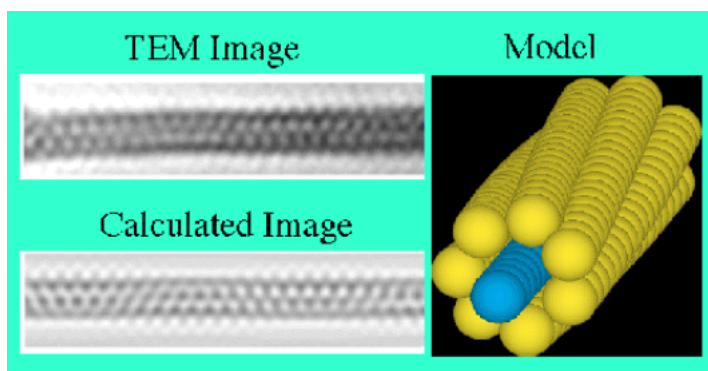


図3 0.6 nmの太さのヘリカルナノワイヤーの構造。中心に最近接距離で繋がった原子列がある。この原子列の回りを7本の原子列が螺旋状に取り巻いている。7本の原子列が作るチューブはcarbon nanotubeと同様のカイラルティーを持つ。carbon nanotubeと異なる特徴の1つは格子が六角形の網目ではなく三角形の網目であること、もう1つは非整数次のカイラルティーを持つことである。

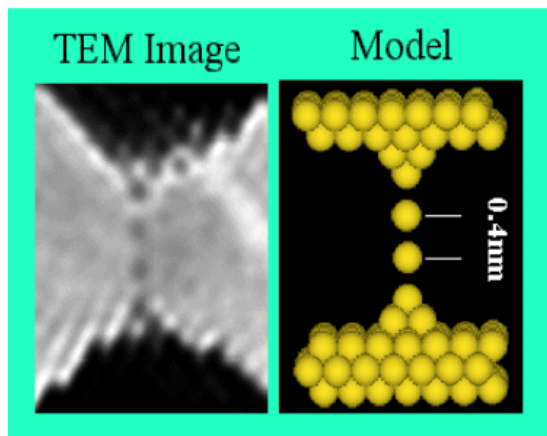


図4 金(110)薄膜に電子線照射して穴を開けていくと穴と穴の間に残った橋が次第に細くなっていき、ナノワイヤーができる。このナノワイヤーがさらに細くなると原子が1列に並んだ原子鎖ができる。この原子鎖では、平均原子間距離が0.4nmと固体結晶に比べて異常に長いことが分かった。

報告書等

- 1) Kondo, Y.; Takayanagi, K; Gold nanobridge stabilized by surface structure. Phys. Rev. Lett. 79, 1997, 3455-3458.
- 2) Kondo, Y.; Takayanagi, K; Thickness induced phase transition of gold nanofilm. Phys. Rev. Lett. 82, 1998, 751-754.

〔研究者名〕 近藤 行人

3. コンピュータ計算でみるワイヤー量子化電気伝導

金属原子の1列鎖は絶縁体になるか

研究成果の概要

系が低次元になるにつれて構造ゆらぎが大きくなることが一般に知られている。金原子鎖は連結度の最も小さい低次元系の1つであるので、構造ゆらぎが大きいたことが期待される。また、その効果は電気伝導(コンダクタンス)にも反映されるはずである。そこでその効果について、金原子鎖の構造とコンダクタンスの関係を理論的に解析してみた。

図1のモデルの金原子(n+2)個のクラスターを第1原理計算で構造最適化することにより原子鎖の構造を決めた。原子間の平均距離が $\langle d \rangle = 3.0 \text{ \AA}$ の場合について鎖の構造をみると金ダイマーが形成されることが示された(図2)。この原子構造を用いジェリウム電極間のコンダクタンスをリカージョン伝達関数行列(RTM)法で計算した。N=4の場合について、鎖が伸びる時を調べると(図3)、 $\langle d \rangle > 3.0 \text{ \AA}$ で鎖はダイマー構造に変化した。構造変化するあたりで引っ張り力は最大値になった。また同時にコンダクタンスは激減した。一方で比較のために計算した等間隔鎖のコンダクタンスには顕著な減少はみられなかった。ゆえに、引き延ばされた鎖は有限長であってもダイマー変形によるPeierlsギャップの出現のため絶縁的となることがわかった。

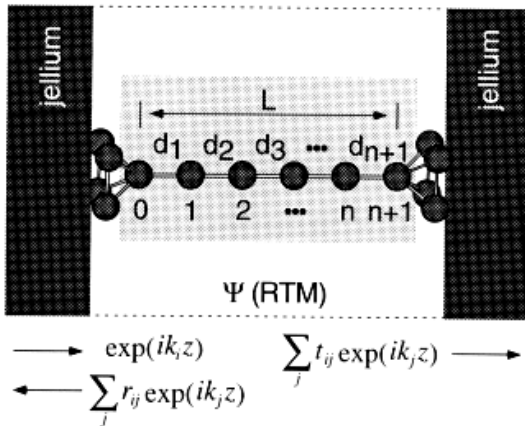


図1 本計算で用いた金のn-原子鎖のモデル。N個の原子からなる原子鎖をピラミッド型クラスターに両端で接続した。そのピラミッド型クラスターはジェリウム電極に接続した。(n+2)原子クラスター(黄色で囲まれた部分)を第1原理計算により構造最適化した。入射電子波 $\exp(ik_j z)$ は多重散乱して反射波と透過波に分かれる。これらの波動関数はRTM法を用いて計算した。

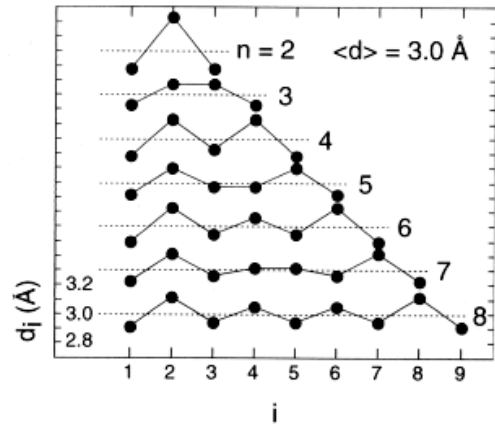


図2 構造最適化された金n-原子鎖のボンド長 d_i : $\langle d \rangle = L/(n+1)$ は平均ボンド長である。金結晶のボンド長 2.88 \AA より少し長い平均ボンド長 $\langle d \rangle = 3.0 \text{ \AA}$ の場合を $n=8$ まで計算した。温度は絶対零度とした。点線は $d_i = 3.0 \text{ \AA}$ に対応する。Nが偶数の場合ダイマー形成が顕著になった。

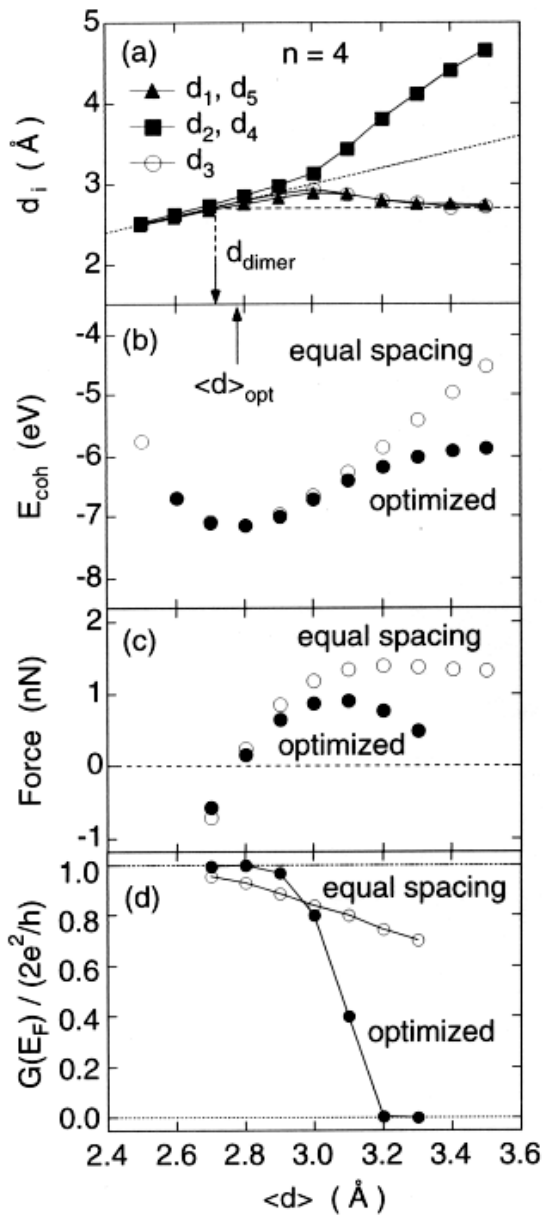


図3 金4原子鎖($n=4$)の各物性量(ボンド長、凝集エネルギー、引っ張り力、コンダクタンス): 平均ボンド長 $\langle d \rangle$ の関数として絶対零度で計算した。

(a)ボンド長 d_i ($i=1,2,3,4,5$): 計算結果は中心対称であり、 $d_1=d_5$ および $d_2=d_4$ となった。点線は $\langle d \rangle$ に対応する。 $D_{\text{dimer}}=2.71$ Å は金2原子のボンド長である。鎖は $\langle d \rangle > 3.0$ Å でダイマー構造に転移した。

(b)凝集エネルギー E_{coh} : 最適(optimized)鎖に加えて、比較のため等間隔(equal spacing)鎖も計算した。最安定ボンド長は、両者とも $\langle d \rangle_{\text{opt}}=2.77$ Å となった。

(c)引っ張り力(Force): 最適鎖では $\langle d \rangle = 3.0-3.1$ Å あたりで極大値 0.91 nN をとった。

(d)コンダクタンス $G(E_F)$: 最適鎖では変形に伴う Peierls ギャップ出現のため $\langle d \rangle = 3.1$ Å あたりでコンダクタンスが激減した。等間隔鎖のコンダクタンスがわずかに減少したのは散乱波の干渉効果によるものである。

報告書等

- 1) Okamoto, M; Takayanagi, K. Structure and conductance of a gold atomic chain. *Phy.Rev. B*, 60, 1999, 7808-7811

〔研究者名〕 岡本 政邦

4. STM と UHV-TEM の同時観察

—金ナノワイヤーの量子化コンダクタンス—

研究成果の概要

UHV-TEM の試料ステージに STM を取り付け, STM 動作中の探針を TEM で観察した. STM 探針と試料のプロファイル像を同時に観察することによって, 探針-試料間の Gap 距離と STM 条件との関係が明らかになった.

次に, この装置を量子化コンダクタンスの研究に応用した. STM の探針を試料に接触させ, 引き上げると接触部分のコンダクタンスが量子化される事が知られている. この現象が起こるとき, 接触部分の形成と構造を TEM で観察した. 探針を接触させ, 引き上げるにつれて, 接触部分は細くなり, コンダクタンスは減少していった. コンダクタンスの変化は, TEM 像にスーパーインポーズしてビデオテープに録画した. これにより, 構造とコンダクタンスとを一对一に対応させることが出来た. 以上の観察から, 接点の形成と構造は両電極の結晶方位により異なり, したがってコンダクタンスの変化も異なることが判った. [110] 方位での接触の場合は均一の太さのワイヤーが接点に形成され, ワイヤーが細くなるに従ってコンダクタンスも階段状に変化した. また, 接点のワイヤーの太さが最小の時に, コンダクタンスは量子化コンダクタンス $2e^2/h$ を示すことが判った.

(図 1、図 2、図 3、図 4)

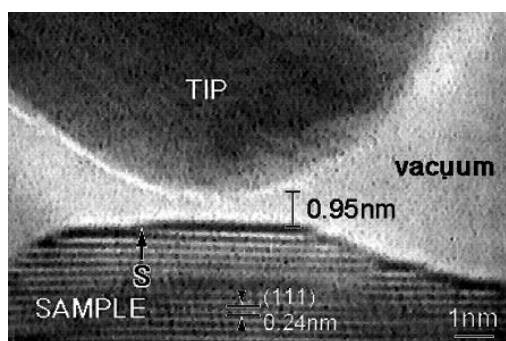


図 1 フィードバック制御されている STM 探針の TEM 像. トンネル電流設定値 1nA, 試料印加電圧-50mV. 試料には金のアイランドを, 探針には機会研磨した金線を用いた. 探針と試料との間に電圧を印加し, その間に流れるトンネル電流が一定になるようにフィードバック制御されている. 探針は, 試料と一定の間隔を保って静止している. その時の探針と試料間の距離を測定すると 0.95 ナノメートルだった.

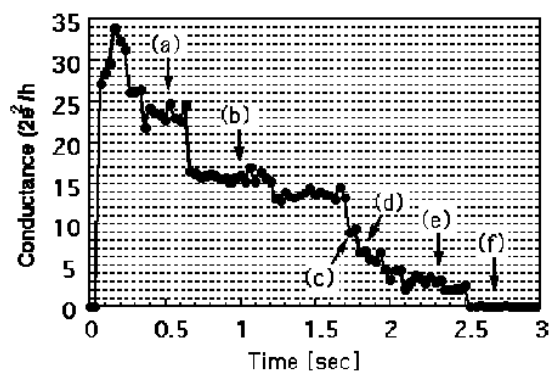
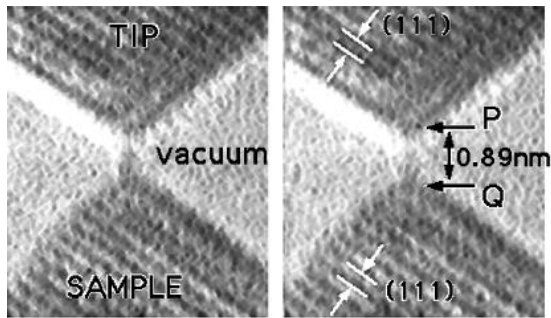


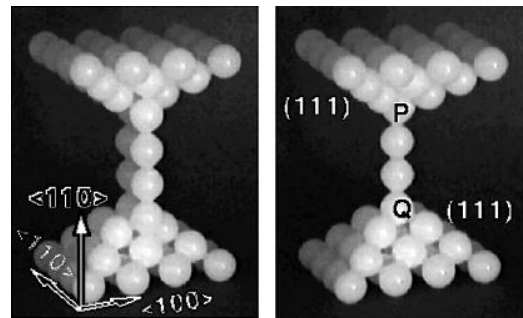
図 2 [110]方位での接触の場合のコンダクタンスの変化. 探針を引き上げるに従って, コンダクタンスが階段状に減少した. グラフ中の矢印で示している箇所でのワイヤーの太さを TEM で観察すると, (a) 5 本, (b) 4 本, (c) 3 本, (d) 2 本, (e) 1 本, (f) 0 本であった.



(a) $G = 2G_0$

(b) $G = G_0$

図3 コンダクタンスが量子化コンダクタンス G_0 およびその2倍の値 $2G_0$ をとるときのTEM像。いずれも太さ一原子列のワイヤーとして観察された。ワイヤー部分の強度に付いて解析すると、コンダクタンス $2G_0$ の場合は、 G_0 の場合と比較してTEM像の強度が約2倍であることが判った。この強度はビーム方向に積み重なっている原子の数に比例する。したがって、コンダクタンス $2G_0$ の場合は G_0 の場合よりも2倍の原子列がビーム方向に重なっていることが判った。



(a) $G = 2G_0$

(b) $G = G_0$

図4 図3の測定結果から、それぞれのワイヤーの構造モデルを提唱した。量子化コンダクタンスを示すときは1原子列で電極間に原子が2個入っているワイヤー、その2倍のコンダクタンスを示すときはその原子列が奥方向にもう一本存在し、2本列になっていると考えることが出来る。

報告書等

- 1) Ohnishi, H.; Kondo, Y.; Takayanagi, K.; λ In-Situ Operation of a Scanning Tunneling Microscope in a UHV Transmission Electron Microscope ϵ , The Electron, Kirkland, A.; Brown, P. D., Cambridge, The University Press, 1998, 501-506.
- 2) Ohnishi, H.; Kondo, Y.; Takayanagi, K. Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms. Nature, 395, 1998, 780-783.
- 3) Ohnishi, H.; Kondo, Y.; Takayanagi, K. UHV electron microscope and simultaneous STM observation of gold stepped surfaces. Surf. Sci., 415, 1998, L1061-L1064.

特許等

- 1) 超高真空状態で電子顕微鏡と走査トンネル顕微鏡とで同時に観察できる顕微鏡 特開平11-67141

〔研究者名〕 大西秀朗、近藤行人

5. 液体金属イオン源からの粒子放出

– TEM 中でのトラップ及びソフトランディング –

研究成果の概要

液体金属イオン源 (LMIS) からは、原子イオンだけでなく微粒子 (半径数 nm から $\sim 1 \mu\text{m}$) が放出されるといわれている。透過型電子顕微鏡 (TEM) に LMIS を内蔵して、粒子を“その場”観察する事を目指した。液体 Sn の LMIS として、図 1 のような構造のイオン源を製作した。引き出し電極を加えたときのイオン放出を“その場”観察し、テーラーコーンの形成などイオン流の放出が調べられた。さらに、放出されたイオンおよび中性原子クラスターを捕集したところ、柱状結晶やデンドライトなどの形成がみられた。(図 2、図 3)

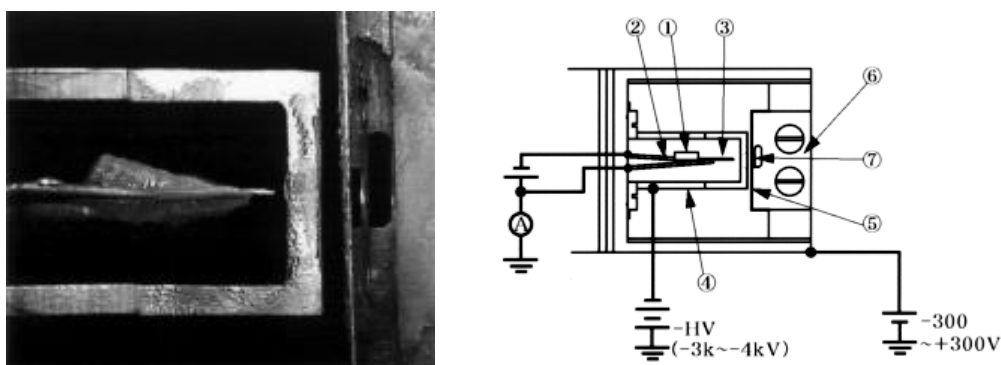
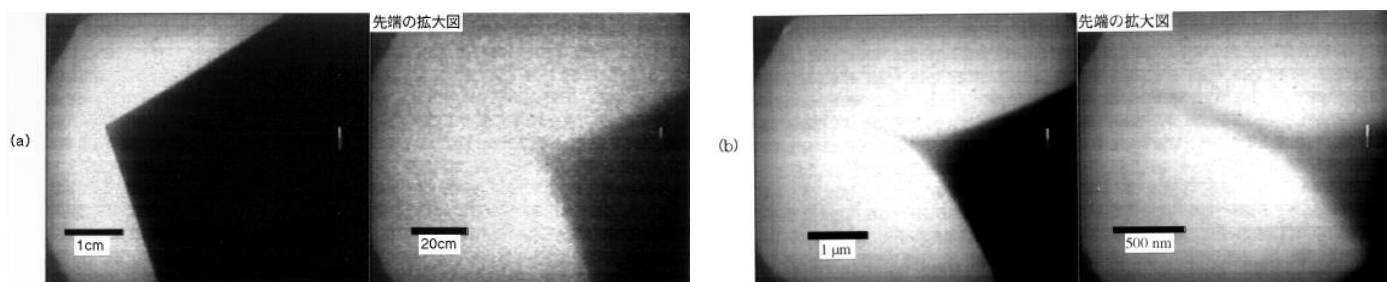


図 1 TEM に組込む LMIS の先端部構造①のコイルは Sn のリザーバであり、②のフィラメントで加熱される。③の Ti 針先端へ拡散した液体 Sn は、④の引き出し電極で引き出され、⑤のシールドで減速されて、⑥の試料ホルダーに固定された、⑦の試料ワイヤーに到達する。



引き出しイオン電流: $1.6 \mu\text{A}$ 、先端部直径 8nm
一般的に使われる収束イオンビーム装置の引き出しイオン電流量に近い値

引き出しイオン電流量: $70 \mu\text{A}$ 、先端部直径 168nm

図 2 Sn-LMIS の動作状態の“その場”観察

イオンを引き出す前は、LMIS の針先は球面状に液体の Sn で覆われている。臨界電圧を越える電場が針先に加わると、図に示す円錐状になり、その先端からイオンが放出される。図 2 (a)(b) からイオン電流量が増加すると、円錐は尖り先端部の直径も大きくなる。

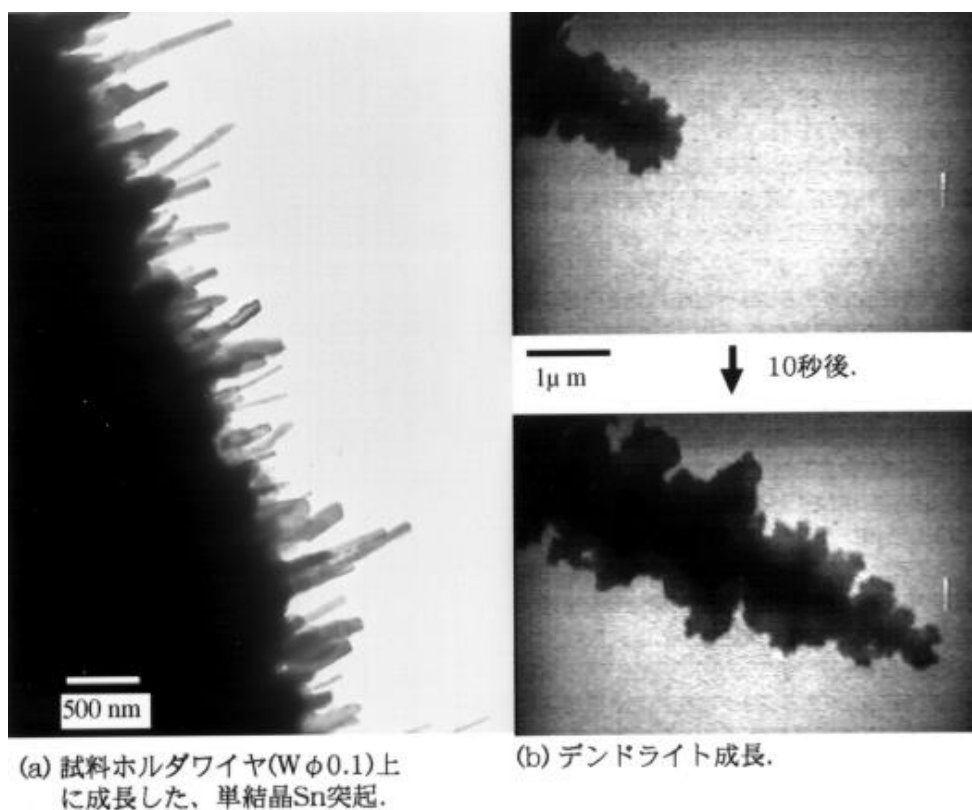


図3 LMISより放出された粒子を捕集して出来た構造

(a)では,Snの柱状結晶が出来た。(b)では成長速度が速く、デンドライトが一本成長した。

報告書等

なし

〔研究者名〕木全 英樹、近藤 行人

6. シリコンクラスターの安定構造と自然分解

— 結晶構造はどこからできるのか —

研究成果の概要

シリコンクラスターについて、中性ならびにイオン状態の凝集エネルギーを第一原理計算で求めた。その結果、

- 1) 多価イオン化シリコンクラスター Si_N^M ($N = 2-7$, $M = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$) がいくつかのクラスターに分解する過程 (フラグメンテーション) において、分解エネルギーが正または負になることから多価イオン化クラスターは自発的に分解する場合 (例えば, $\text{Si}_5^{2+} \rightarrow \text{Si}_4^+ + \text{Si}^+$, $\text{Si}_5^{3+} \rightarrow \text{Si}_2^- + \text{Si}_2^- + \text{Si}^-$) があることがわかった。
- 2) 中間サイズシリコンクラスター Si_N ($N = 8-30$) は原子数 $N = 20$ 程度を越えると球状の構造が伸びた構造よりも安定になることを確認し、アモルファス的構造の方が対称性の高い構造より安定であることを見いだした。

(図 1、図 2、図 3、図 4、図 5)

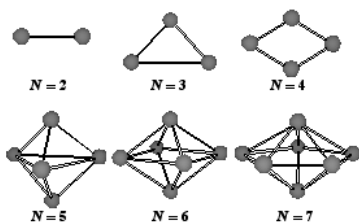


図 1 シリコンクラスター ($N = 2-7$) の安定構造

第一原理計算を用いて構造緩和した中性シリコンクラスターの安定構造 (原子数 $N = 2-7$)。図のクラスターは中性クラスターであるが、イオン化してもシリコン原子の配置は大きくは変わらない。

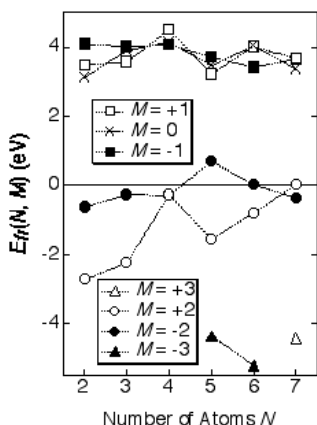


図 2 多価イオン化クラスターの分解エネルギー

横軸はシリコンクラスターの原子数、縦軸は分解エネルギーである。分解エネルギーは、可能なすべての分解チャネルのなかで、分解前後のクラスターの凝集エネルギー差が最大であるものとして定義している。分解エネルギーが小さいクラスターが分解しやすく、また、分解エネルギーが負のクラスターは自発的に分解すると考えられる。今回の研究では正イオンについて Si_4^+ , Si_4^{2+} , Si_6^{2+} が分解しにくいという結果が得られており、このことは実験的に得られている質量スペクトルと一致している。

Parent Cluster Si_N^M (N, M)	Fragmentation Channel	Fragmentation Energy (eV)
(2, 2+)	(1, 1+) + (1, 1+)	-2.719
(3, 2+)	(2, 1+) + (1, 1+)	-2.231
(4, 2+)	(3, 1+) + (1, 1+)	-0.277
(5, 2+)	(4, 1+) + (1, 1+)	-1.557
(6, 2+)	(4, 1+) + (2, 1+)	-0.808
(7, 3+)	(4, 1+) + (2, 1+) + (1, 1+)	-4.440
(2, 2-)	(1, 1-) + (1, 1-)	-0.626
(3, 2-)	(2, 1-) + (1, 1-)	-0.283
(4, 2-)	(2, 1-) + (2, 1-)	-0.297
(7, 2-)	(5, 1-) + (2, 1-)	-0.384
(5, 3-)	(2, 1-) + (2, 1-) + (1, 1-)	-4.368
(6, 3-)	(5, 2-) + (1, 1-)	-5.215

図 3 多価イオン化シリコンクラスターの自然分解チャネル

分解エネルギーが負であるクラスターの自然分解チャネルとその分解エネルギー。多価イオン化クラスターの自然分解にはこのような選択性があり、多価イオン化クラスターの質量スペクトルを説明できる。

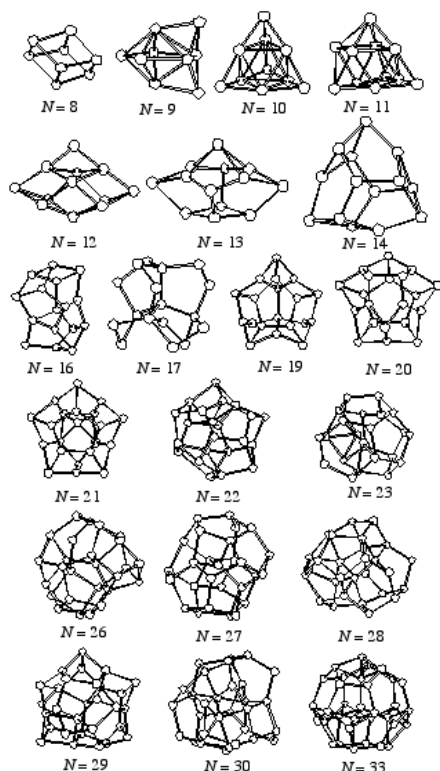


図4 中間サイズシリコンクラスター

(原子数 $N = 8 - 30$) の構造

第一原理計算を用いて構造緩和したシリコンクラスターの構造 (原子数 $N = 8 - 30$)。 $N = 8 - 14$ の範囲ではコンパクトな構造, $N = 16$ を越えるとアモルファス的な構造をとる。 $N = 14, 17$ の構造は対称性の高いが、これは緩和計算の途中で準安定な構造に安定化してしまったと考えられる。また、 $N = 33$ のクラスターについては、従来いわれていた対称性の高い (Td) カゴ型構造は安定ではなく、より歪んで対称性の低いもののほうが安定であることがわかった。

報告書等

- 1) Hashimoto, K., Okamoto, M. & Takayanagi, K. Stability and fragmentation of multiply ionized Si_N^M clusters. Eur. Phys. J. D. 2, 75-78 (1998).
- 2) Hashimoto, K., Okamoto, M. & Takayanagi, K. Fragmentation of Multiply Ionised Si_N^M Clusters. Proceedings of International Centennial Symposium on the Electron, 376-382 (1997).

〔研究者名〕 橋本 和信、岡本 政邦

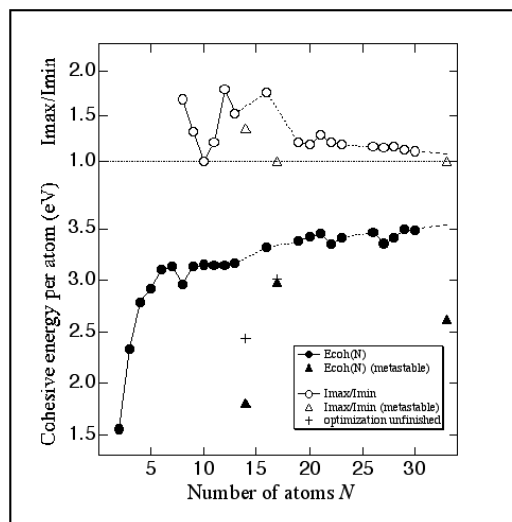


図5 中間サイズシリコンクラスター

(原子数 $N = 8 - 30$) の凝集エネルギー及び I_{\max}/I_{\min} 。 I_{\max}/I_{\min} はそれぞれクラスターの長軸、短軸の周りの慣性モーメントである。凝集エネルギーをみると、 $N = 14, 17$ の対称性の高い構造には、凝集エネルギーにより安定な低い対称性を持つ構造が存在する。また I_{\max}/I_{\min} をみると、原子数 20 程度を過ぎると安定構造が球状になっていくことがわかる。

7. レーザー照射されて生成するシリコンクラスター

— ナノ秒の原子過程 —

研究成果の概要

カーボンフラレンや Si, Ge などの半導体クラスターは、バルクとは異なる構造や物性を有するサブナノサイズの新物質として興味を持たれている。これらをレーザーアブレーションやアーク放電で生成させたとき、粒子の放出が短時間に大量に起こる。その結果、原子・粒子群の高密度時空間域が生じる。本研究では、ナノ秒レーザー照射により放出されるシリコン粒子と放出粒子間相互作用を調べ、クラスター生成に関与する時間空間領域の原子過程を調べた。

真空中で結晶シリコンに 1.2eV のレーザー光を照射すると、100 個程度までの原子からなる中性クラスター Si_n の放出が起こることがわかった (図 1)。クラスターの速度分布を調べた結果、放出速度はサイズによらずほぼ同じであることがわかった (図 2)。放出後の原子同士の衝突は各原子あたり 1 回以下と見積もられることから、クラスターは表面から直接放出していると考えられる。熱的蒸発では重い粒子ほど速度が遅くなること、また $n>1$ のクラスターで 1eV 以上の高い並進エネルギーを伴うことから、クラスター放出には電子励起過程が関与していると考えられる。

レーザー照射により放出した粒子に対し Si 原子に共鳴するレーザー光を入射したところ、レーザー励起による $4s(^3P_2)$ 準位からの発光線の他に、 $4s(^1P_1)$ 準位からの蛍光を観測した (図 3)。両準位からの蛍光強度の時間・空間変化を同時に調べた結果、同じ速度で運動する高密度の原子・粒子群の中で、 $4s(^1P_1)$ 準位の原子が他の原子と衝突して $4s(^1P_1)$ 準位へ再励起されるという過程が生じていることがわかった (図 4)。

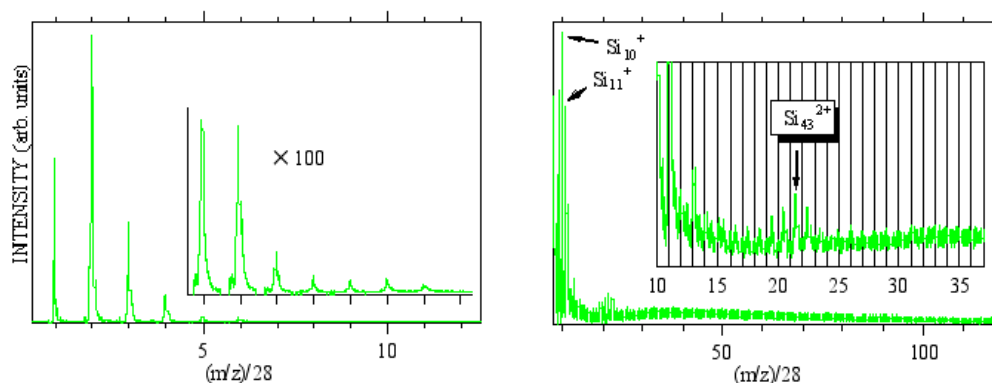


図 1 放出した中性クラスター Si_n を ArF レーザー光 (6.4eV) でイオン化し、飛行時間型質量分析器で検出して得た質量スペクトル。横軸は ^{28}Si 原子の質量で規格化してあり、1 価にイオン化された場合にはクラスターサイズに相当する。左図は 1 価にイオン化されて検出された $n=1-11$ のクラスターの質量スペクトルである。イオン化効率はサイズによって異なると考えられるため、収量は放出量と必ずしも一致しない。右図は $n>11$ のサイズ領域の質量スペクトルで、 $n=40$ 付近をピークとする $n=100$ 程度までのブロードなクラスターの分布が見られる。また $(m/z)/28=12-25$ の範囲の半整数位置に 2 価にイオン化されたクラスターの信号が観測される。

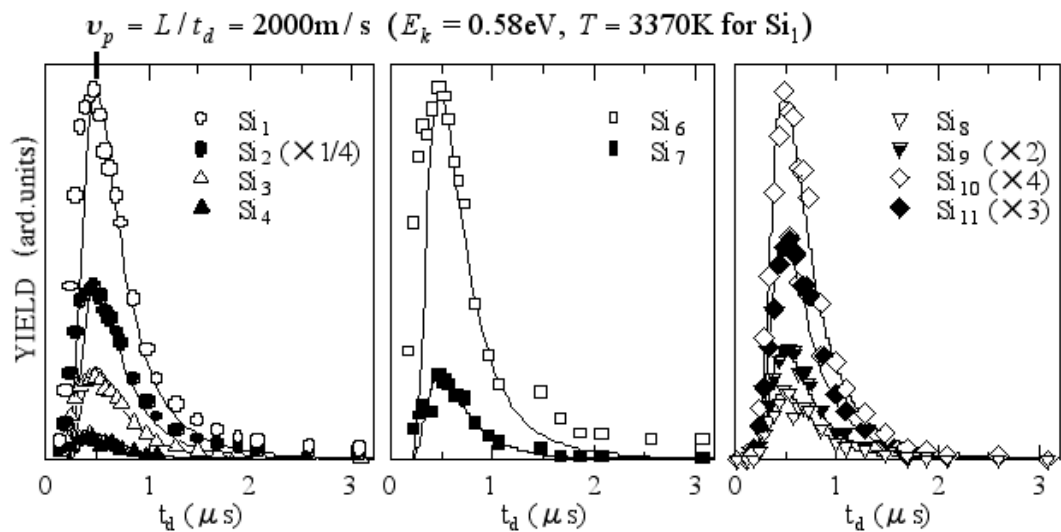


図2 シリコンクラスターの速度分布. アブレーションレーザーフルエンス $0.3\text{J}/\text{cm}^2$ において, アブレーションレーザーに対するイオン化レーザーのディレイ t_d を変えてクラスター収量 $Y(t_d)$ をサイズ選別して測定した. いずれのクラスターも実線で示す Maxwell-Boltzmann 分布 $Y(t_d) \propto t_d^{-1} \exp(-2(L/t_d)^2/v_p^2)$ を持つ. ここで L はシリコン表面とイオン化レーザーとの距離, v_p は最確速度である. 最確速度は, $Y(t_d)$ が最大になる t_d の値とイオン化距離 $L=0.97\text{mm}$ から得られる速度に相当し, いずれのクラスターも 2000m/s であった. このとき各クラスターの並進運動エネルギーは, 構成原子 1 個あたり 0.58eV ずつサイズと共に増加する.

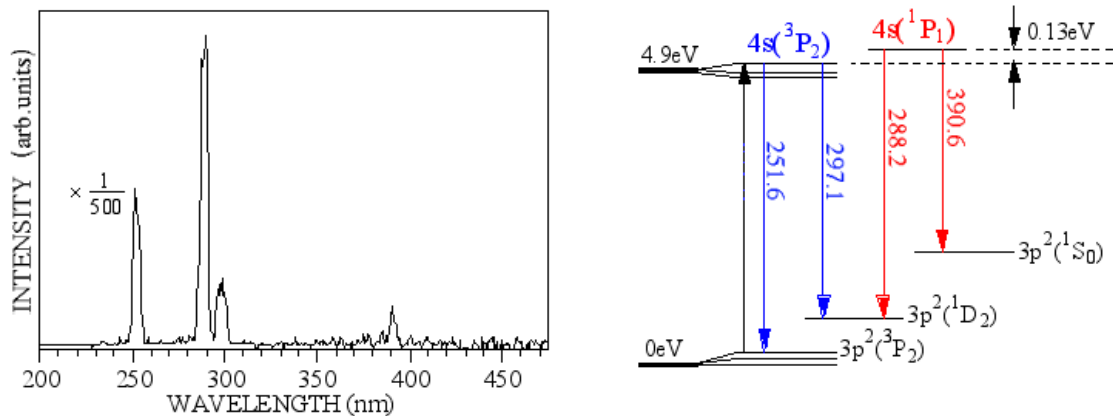


図3 レーザー照射により放出するシリコン粒子群に, Si 原子の共鳴波長である 251.6nm のレーザー光を入射したときに得られた発光スペクトル (左) と Si 原子のエネルギーダイアグラム (右). レーザー励起された $4s(3P_2)$ 準位からの発光(251nm , 297nm)の他に, $4s(3P_2)$ 準位より 0.13eV 高い $4s(1P_1)$ 準位からの蛍光(288nm , 391nm)が観測された.

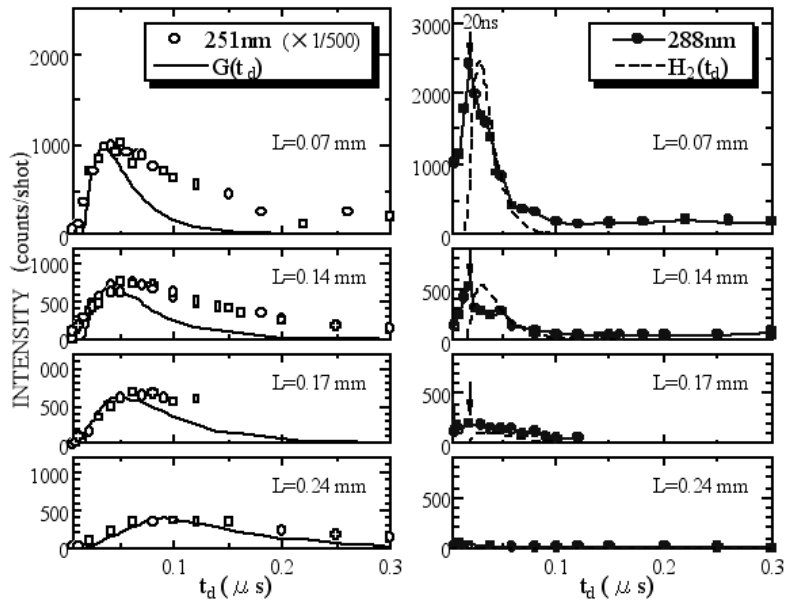


図4 251nmと288nmの蛍光強度のプロープディレイ(t_d)依存性. 表面とプローブレザーの距離 L が大きくなるにつれて251nmのピークは遅い t_d へシフトするが、288nmのピークは20nsのまま変化しない. この蛍光強度のふるまいを説明するため、 $4s(^3P_2)$ 準位の原子が他の放出原子と衝突することにより $4s(^1P_1)$ 準位へ励起され288nmの蛍光が生じるというモデルを提案し、それぞれの蛍光強度の t_d 依存性 $G(t_d)$ (実線)および $H_2(t_d)$ (破線)を計算した. 計算結果は251nmと288nmの蛍光強度のふるまいをほぼ再現している.

報告書等

- 1) Okano, A.; Takayanagi, K. Neutral silicon clusters produced by laser ablation in vacuum. Appl. Surf. Sci. 127-129, 362-367,1998
- 2) Okano, A.; Takayanagi, K. Laser-induced fluorescence from collisionally excited Si atoms in laser ablation plume. J. Appl. Phys. 86,3964-3972,1999

〔研究者名〕 岡野 晃子

8. シリコンクラスターのクラスタービーム生成法

– Cluster beam Method for Si nanoparticle –

研究成果の概要

サイズが数 nm から数十 nm の超微粒子は構成原子の大半がその表面に存在することから、バルク材料とは違った性質を示すことが期待される。しかし、その構造や物性を実験的に測定するためには素性の確かな粒子表面を生成することが必要不可欠である。

ガス中におけるレーザー蒸発を用い、原子数が30～4000のシリコンクラスタービームを生成することに成功した。飛行時間型質量分析計によりクラスターのサイズ分布を測定し、その圧力依存性を調べた。生成チャンバーの圧力が高いとサイズは大きい方にシフトし、またクラスターの速度も大きくなる。ビームの大部分はシリコン原子数が数千のナノ粒子である。クラスターの速度分布はそのサイズに依存し、小さいクラスターほど速度は大きい。速度分布の観測結果はクラスターが不活性ガス流中での分子衝突によって加速されることを示しており、モデル計算により説明できる。

(図1、図2、図3、図4)

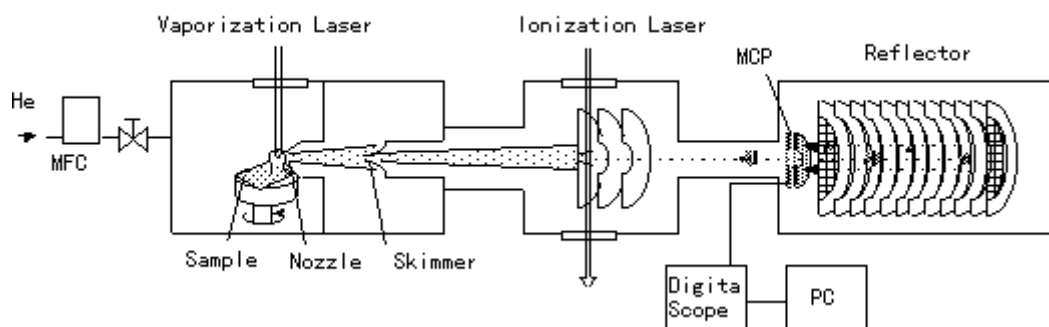


図1 ガス中レーザー蒸発装置と飛行時間型質量分析装置

生成したクラスターを差動排気によってヘリウムガス流とともに高真空中へ導く。蒸発レーザーに対し、イオン化レーザーを T_d (ディレイ時間) だけ遅れて照射して、クラスターの質量分布を測定する。

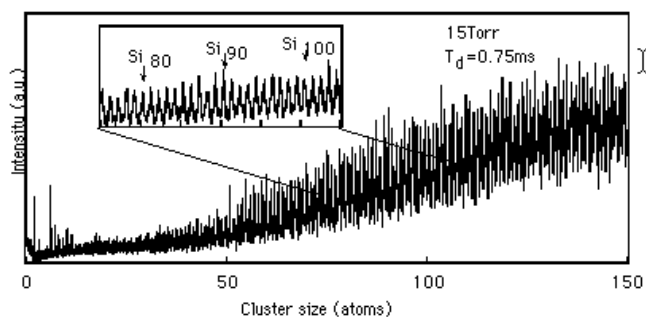


図2 低質量側の質量スペクトル
シリコン原子1個に対応するピークが分離され、観測されている。

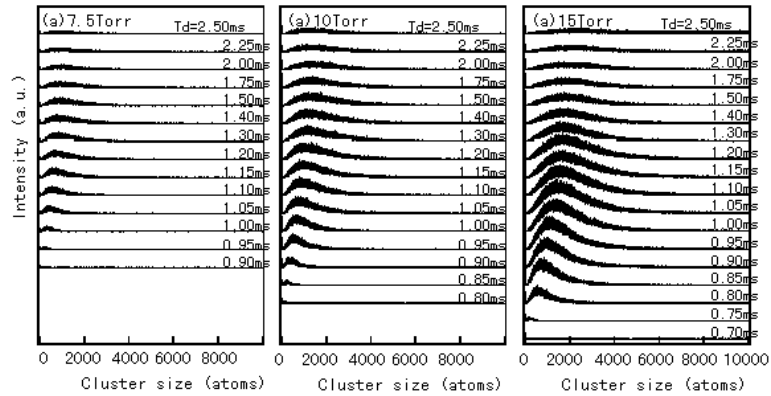


図3 クラスタースピームの質量スペクトルと蒸発チェンバー内の圧力 P の関係.

(a)P=7.5Torr, (b)10Torr, (c)15Torr

ディレイ時間により質量スペクトルは変化する. 小さいクラスターは早く観測され, 大きいクラスターは遅れて観測される. これは, クラスタースizeに依存した速度分布を持って飛行するからである. また, 生成チャンバー内の圧力が高いほどサイズの大きいクラスターが生成し, 飛行速度も大きくなる.

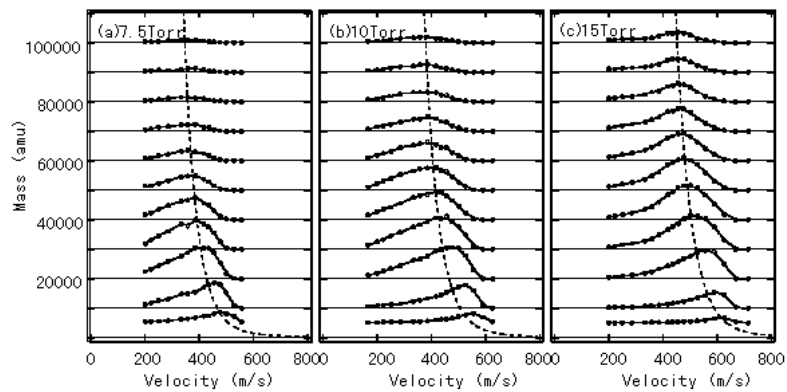


図4 クラスタースピームの速度分布. (点線はモデルによる計算値)

ディレイ時間 (T_d) を蒸発チェンバーのノズルからイオン化位置までの距離 (0.5m) を飛行する時間とみなして速度に換算し, クラスタースizeごとに図3の質量スペクトルの強度をプロットした.

一定速度のガス流中のクラスタースizeの加速を剛体球の衝突モデルにより計算すると, 加速距離 L での到達速度 V とクラスタースize M の関係式として次式が得られる.

$$M = \frac{9\pi (mnL)^3}{16 \rho^2} \left\{ \frac{V}{V_{He} - V} - \ln \left(\frac{V_{He}}{V_{He} - V} \right) \right\}^3$$

ここで, m はヘリウム分子の質量, n は単位体積あたりのヘリウム分子の数, V_{He} はヘリウムの流速, ρ はクラスタースizeの密度である. 計算では $V_{He}=1200\text{m/s}$, またヘリウム分子の数密度として (a) $n=0.80 \times 10^{23}/\text{m}^3$, (b) $n=1.06 \times 10^{23}/\text{m}^3$, (c) $n=1.59 \times 10^{23}/\text{m}^3$ を用いた.

報告書等

なし

〔研究者名〕 西村 公宏、南 伸昌、藤沼 明子、呉 海萍

9. フランクアタック粒子サイズ選別法

—新しい選別法の提案—

研究成果の概要

サイズの揃ったナノ粒子の生成・サイズ制御・捕集法を確立し、シリコンナノ粒子の発光についてサイズ効果や表面効果を調べるため、フランクアタック法を開発した。

ヘリウムガス中レーザーアブレーション法によって生成される直径が 1 ナノから十数ナノのシリコンナノ粒子をクラスタービームとして真空中に引き出し、このクラスタービームにアルゴン分子ビームを直交するように衝突させるのフランクアタック (Flank-attack) 法を開発した。この方法では小さいクラスターをアルゴン原子の衝突によって進路をまげて吹き飛ばし、大きいクラスターだけをクラスタービームの下流に設置された基板上に捕獲できる。粒子の最大サイズをヘリウムガス圧で制御して平均粒径 6nm, 10nm, 11nm のシリコン粒子を選別捕集したとき、サイズ分布の相対半値幅は平均粒径 d に依存せず、 $\Delta d/d \approx 0.3$ であった。

フランクアタック法によってサイズ分布を持つシリコンナノ粒子の薄膜を作成し、大気中に暴露した後、レーザーにより光励起をすると、強い赤色発光が観察された。発光のピークは薄膜の場所によって変化した。粒子の平均サイズが 10nm から 3~4nm に変化すると、1.41eV ($\lambda = 880\text{nm}$) から 1.72eV ($\lambda = 720\text{nm}$) の間で変化した。

(図 1、図 2、図 3)

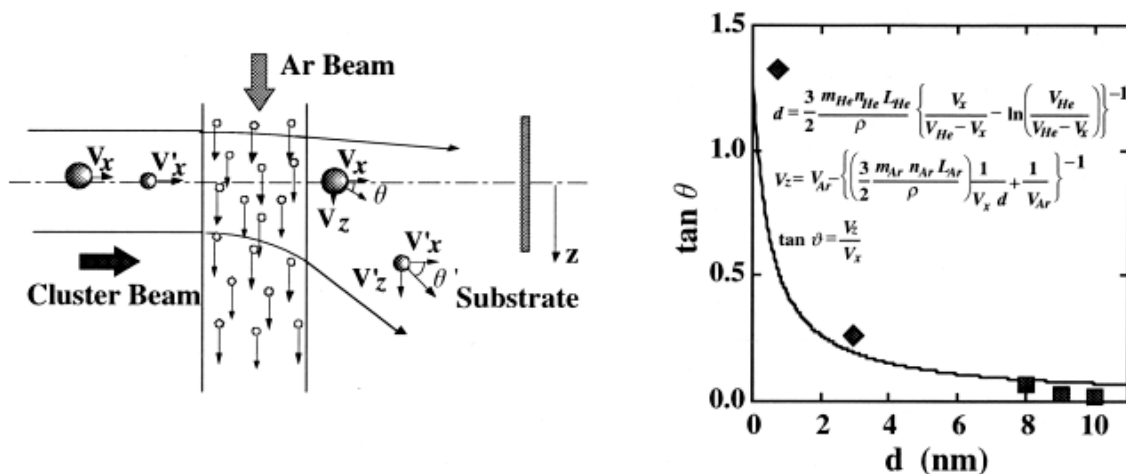


図 1 フランクアタックサイズ選別法の原理図

左は簡単なモデル図

右は計算結果と実験結果 (横軸は粒径、縦軸は偏向角度)

◆ : TEM 観察による統計実験値 ■ : TOF の結果からの推測値

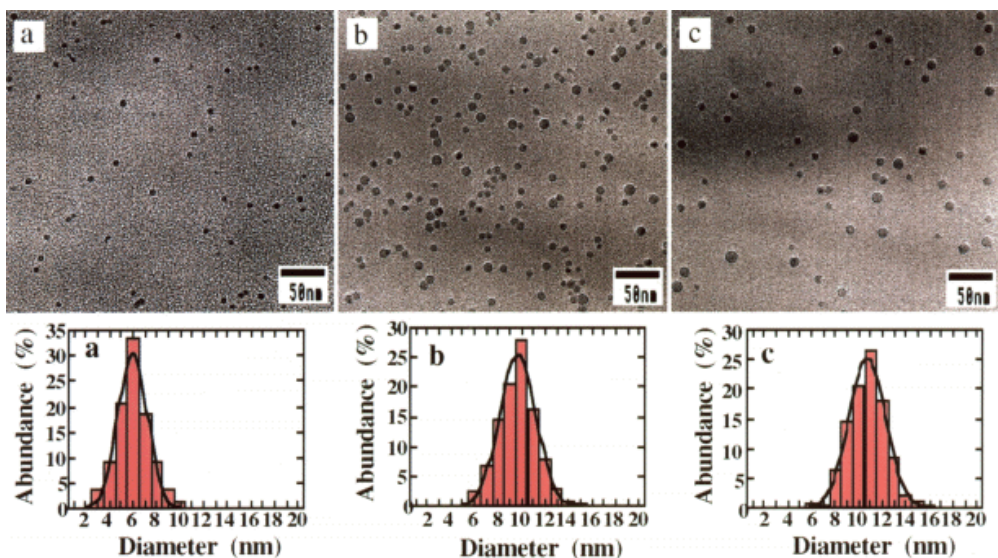


図2 フランクアタック法によりサイズ選別した Si 微粒子の TEM 像

実験条件と平均粒径:

(a)He5.5torr,Ar15sccm, 6nm (b)He8torr,Ar30sccm, 10nm (c)He12torr,Ar35sccm, 11nm

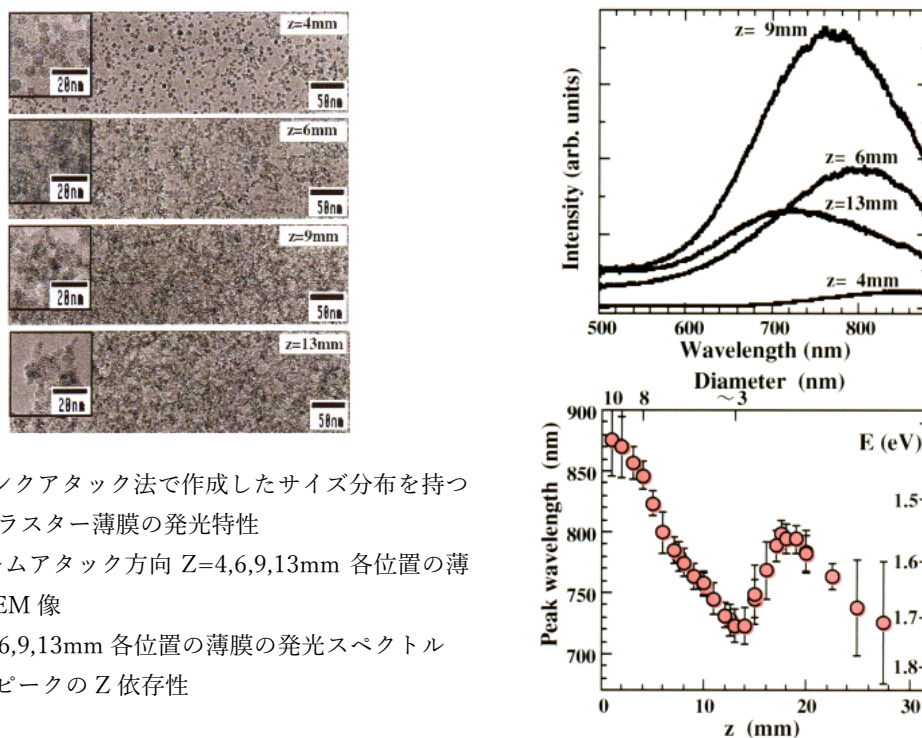


図3 フランクアタック法で作成したサイズ分布を持つ

Si ナノクラスター薄膜の発光特性

上: Ar ビームアタック方向 Z=4,6,9,13mm 各位置の薄膜の TEM 像

右上: Z=4,6,9,13mm 各位置の薄膜の発光スペクトル

右下: 発光ピークの Z 依存性

報告書等

1) Wu,H.;Nishimura,K;Kebaili,N.;Takayanagi K.;J.Appl.Phys.(in press)

〔研究者名〕 呉 海萍、岡野 晃子、西村 公宏、藤沼 明子

10. 金のナノ粒子からのシリコンナノワイヤーの生成

研究成果の概要

液体状態のシリコンと金の合金を基板に付着させると蒸気圧の差で金が蒸発しシリコン結晶ができることを利用してシリコンナノワイヤーを生成した。レーザーアブレーションにより生成したシリコンと金の合金クラスターを真空炉に導き、赤外線照射して加熱する。加熱されて液体状態となった合金クラスターは、真空炉を通過後、液体状態のまま凝縮しナノワイヤーに成長する(VLS法)。このVLS法でシリコンナノワイヤーが生成される条件をみだし直径が5~5nmまでのシリコンナノワイヤーを生成した。シリコンだけで形成されていることは電子線回折により確認した。電子顕微鏡の観察によりナノワイヤーがチェーンのようになった構造や、ネット状に結ばれている構造がみいだされた。

(fig1, fig2, fig3, fig4)

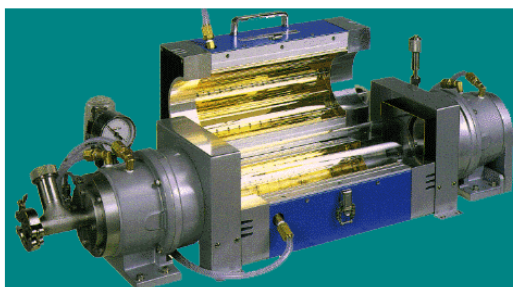
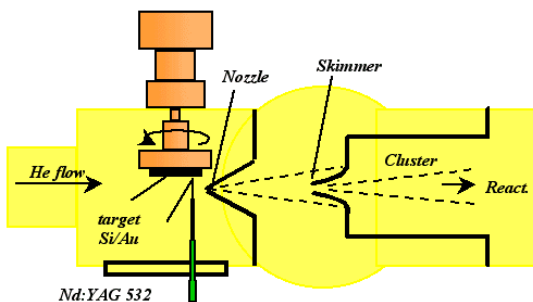


Fig 1 Experimental setup: clusters production using ablation laser clusters source (left) and VLS growth mechanism in a gold infrared image furnace (right).

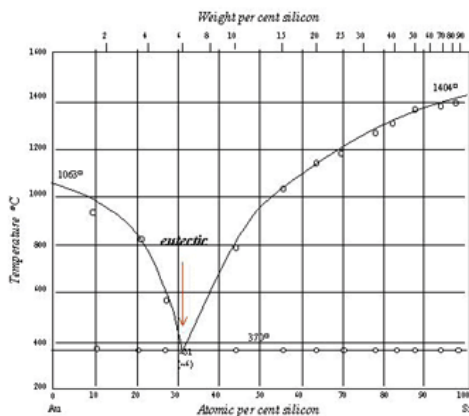
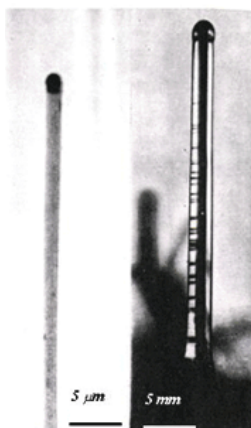


Fig 2 VLS mechanism of single crystal growth (Wagner and Ellis, 1964) (left) linked to the existence of an eutectic point in the binary alloy phase diagram Si-Au (right).

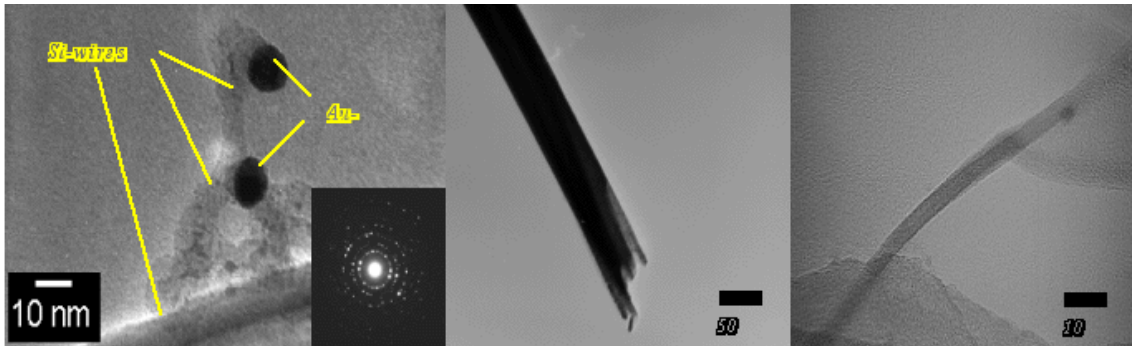


Fig 3 TEM images of produced silicon nanowires and Debye-Scherrer rings (left). Diameter of nanowires is correlated with pre-cursors clusters diameters in a wide range (middle and right).

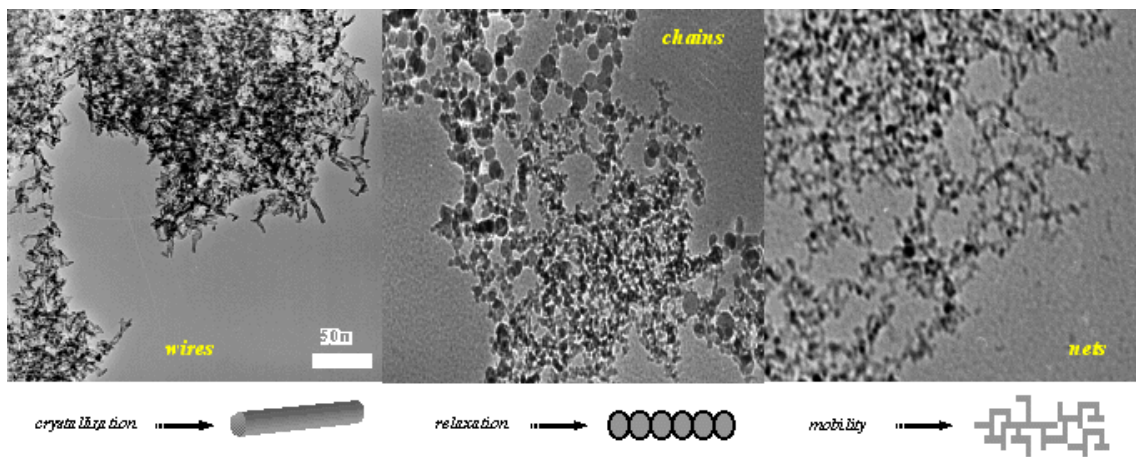


Fig 4 TEM images of various morphologies, induced by thermo-relaxation of nanowires (left) involving nano-balls chains (middle) or by mobility and diffusion leading to nano-nets (right)

〔研究者名〕 Nouari Kebaili、藤沼 明子、呉 海萍

11. BaTiO₃ ナノ粒子の化学合成とその結晶構造

－新しい物性を目指して－

研究成果の概要

チタン酸バリウムは結晶粒径の減少と共に正方晶(強誘電相)から立方晶(常誘電相)へ相転移すると報告されている。さらに、有機金属を原料として作製した超微粒子チタン酸バリウムは 1460°C以上でしか存在しない六方晶相が室温で現れると言われている。このサイズ効果による相転移は粒子の表面エネルギー効果とされている。錯体重合法によって合成した BaTiO₃ 微粒子を X線回折, ラマン散乱, 高分解能透過型電子顕微鏡法, XPS を用いて, 総合的な分析方法によるそのサイズ効果を明らかにし, 超微粒子チタン酸バリウムから新しい光物性を取り出すことに成功した。

超微粒子チタン酸バリウムは, バリウムとチタンとのクエン酸錯体とエチレングリコールとの間のエステル反応によって得られる有機前駆体を熱処理して作製した。600°Cで有機前駆体を熱処理して得られた超微粒子チタン酸バリウムの粒径は 20 nm であり, X線回折では立方晶の結晶構造を持っていることがわかった。しかし, チタン酸バリウムの相転移でもっとも重要である酸素変位に敏感なラマン散乱では従来の研究報告よりはるかに小さい粒径でもまだ強誘電相の正方晶の結晶構造が維持できることがわかった (図 1)。500°Cで有機前駆体を熱処理して得られた超微粒子チタン酸バリウムの粒径は 20 nm であり, X線回折, ラマン散乱, 電子線回折法では高温相の六方晶相が室温でも存在することがわかった (図 2)。しかし, 高分解能透過型電子顕微鏡法を用いて, この六方晶の存在は (111)ナノ双晶によることを明らかにした (図 3)。双晶を含んでいる超微粒子 BaTiO₃ は触媒と発光特性を示した (図 4)。

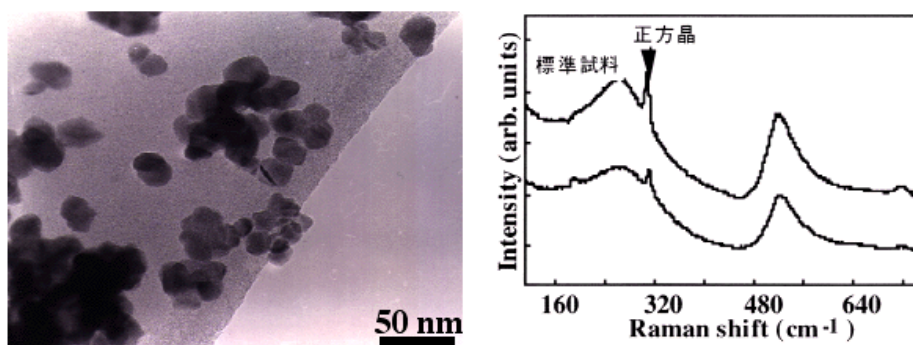


図 1 600°Cで熱処理して得られたナノ粒子の TEM 写真と Raman

平均粒径は 20nm であり, この微粒子からも正方晶の特徴である 303cm⁻¹ の Raman peak が見られた。

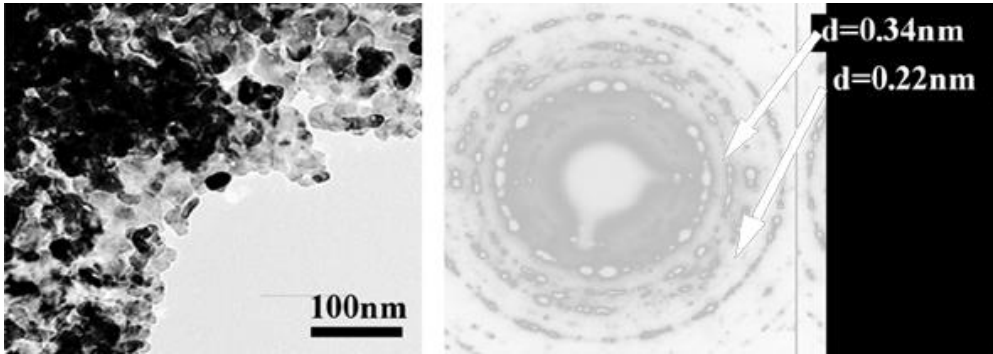


図2 500°Cで熱処理して得られたナノ粒子のTEM写真とSAD pattern

平均粒径は20nmであり、六方晶の特徴である $d=0.34\text{nm}$ と 0.22nm の位置に強度の弱い回折リングが見られた。

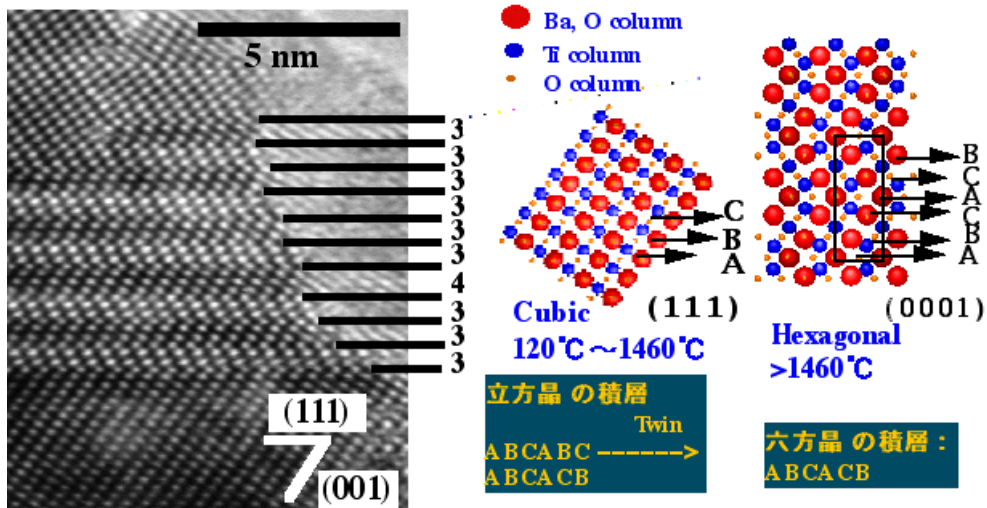


図3 500°Cで熱処理して得られたナノ粒子の高分解能TEM写真と正方晶、六方晶の積層

この粒子は多数の(111)双晶を持ち、しばしば3から5原子層のラメラを形成していた。これらのナノ双晶の生成元はチタンの還元であることがXPSの結果からわかった。双晶状の構造は六方晶のCAC型積層部分に類似している。

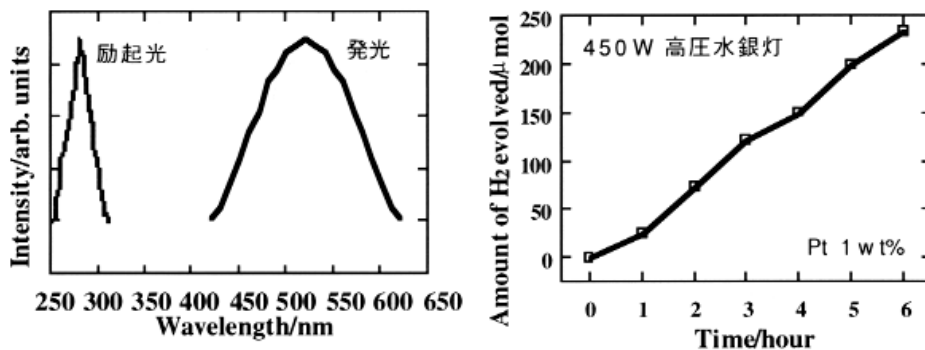


図4 500°Cで熱処理して得られたナノ粒子の発光と触媒特性

液体窒素温度で280nm程度の紫外線を照射すると、520nmの発光が観察された。なお、紫外線の照射下でメタノール水溶液から水素が発生する光触媒特性も示した。

報告書等

- 1) Cho, W.-S.; Hamada, E.; Takayanagi, K.; Stacking faults in BaTiO₃ particles synthesized from organic precursor. *J. Appl. Phys.* 81, 1997, 3000-3002.
- 2) Hamada, E.; Cho, W.-S.; Takayanagi, K.; Nanotwins in BaTiO₃. *Phil. Mag. A.* 77, 1998, 1301-1308.

〔研究者名〕 Woo-Seok CHO、浜田 悦男