

先端追跡

[R-127] 電荷移動と軽い遷移金属元素の内殻XPSスペクトル

重い遷移金属元素、例えばCu 2pでは、 $c3d^0L^1$ (cは内殻、Lはリガンド、アンダーラインは空孔の存在を示す) を考慮することで、サテライトと主線の起因が説明できる。Cuの場合、この二つの状態はほとんど混成しないため、主線とサテライトの間隔は $c3d^0$ に対する内殻空孔の引力と電荷移動による $c3d^0L^1$ の安定化エネルギーの差でほぼ決まる。これらは、Sawatzky¹⁾らを初めとした報告で明らかにされ、今や確立された定説になっている。

これに対して軽い遷移金属元素、例えばTi⁴⁺の場合であると、 $c3d^0$ と隣接原子からの電荷移動による $c3d^0L^1$ および $c3d^1L^0$ 間の混成の効果が支配的となる。Okadaらは、TiO₂について正八面体モデルによるクラスター計算を行った²⁾。その結果、通常2pあるいは3pスペクトルとして測定されるのは $c3d^0L^1$ のみであり、 $c3d^0$ は混成によって決まる間隔だけ低結合エネルギー側に存在する弱いサテライトとして観測されることを示した。また、 $c3d^0L^1$ の混成への寄与も無視できないこと、さらに3sについては、配置間相互作用と電荷移動の効果を対等に考慮して初めてサテライトの説明が可能であることをも示している。

文 献

- 1) G. van der Laarn, C. Westra, C. Hass and G.A. Sawatzky: Phys. Rev. B **23**, 4369 (1981).
- 2) K. Okada, T. Uozumi and A. Kotani: J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3176 (1994).

(無機材研 福島 整)

[R-128] 走査電気化学顕微鏡を用いた局部腐食前駆過程の追跡

孔食などの局部腐食は、構造材料の腐食形態として最も危険である。その進展過程については、物質移動を考慮した速度論的な取り扱いが確立しているが、前駆過程については発生場所と時間を測定する手法が確立していない。ここでは、メゾスコピックな領域での面分析が可能な走査電気化学顕微鏡 (SECM)¹⁾を用いて、孔食の前駆過程を追跡することを試みた2報の論文を紹介する。

Casillasら²⁾は、炭素ファイバー (直径8 μm) 製のプローブ電極を用いてチタンアノード酸化皮膜欠陥部における電気化学電流像の測定に成功した溶液に含まれる臭化物イオンは孔食の前駆過程となる皮膜欠陥部の生成に寄与するばかりではなく、欠陥部の検出に用いられることを示した。すなわち、欠陥部で臭化物イオンが優先的に酸化され、生じた臭素は再びプローブ電極で臭化物イオンに還元される。従って、プローブ電極に流れるカソード電流像は欠陥部の大きさと位置を与える。Wipf³⁾は、トリクロロ酢酸を含む溶液中でプローブ電極により塩化物イオンを生成させ、ステンレス鋼上の所定の位置に単一の孔食を誘発させることに成功した。また、食孔内の活性種の分布および定性分析が可能であることを示した。

文 献

- 1) A.J. Bard, F.-R. F. Fan, J. Kwak and O. Lev: Anal. Chem. **61**, 132 (1989).
- 2) N. Casillas, S. Charlebois, W.H. Smyrl and H.S. White: J. Electrochem. Soc. **141**, 636 (1994).
- 3) D.O. Wipf: Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **93**, 251 (1994).

(北大院工 伏見公志)

[R-129] シリコン結晶中に捕捉された水素分子のラマン分光測定

水素は様々なプロセスに関連する半導体中の重要な不純物であり、伝導電子のパッシベーションの面から詳細な研究が行われている¹⁾。シリコン中の水素の存在状態として、Si-HやH₂が示唆され、Si-Hに関しては振動スペクトルが観測されているが、H₂に関してはその存在に対する直接的な検出はこれまで行われていない。最近、村上²⁾は、基板温度250-500℃で水素原子処理したSi中にH₂分子が生成していることをラマン分光法により明らかにした。

p型Si(100)面に50-keVでP⁺イオン注入し、900℃で30分アニールした後、基板温度60-500℃でマイクロ波放電で生成した水素原子に曝して水素処理を行い、室温でラマン測定を行っている。処理温度は100℃以上では2098 cm⁻¹にSi-H振動のピークが観測され、処理温度250℃以上ではそれに加えて4160 cm⁻¹、587 cm⁻¹に水素分子のQ₁(0)+Q₁(1)、S₀(1)に対応するピークが観測され、シリコン結晶中での水素分子の生成をはじめて直接的に検証した。観測された水素分子のラマンバンドの振動数は気相水素分子のものと等しいが、その線幅はかなり広く非対称になっており、捕捉サイトの影響を反映していると考えられている。また水素分子の生成は、プレートットが消滅しはじめる温度で増加することも示された。

文 献

- 1) J.I. Pankove and N.M. Johnson: "Hydrogen in Semiconductors" (Academic Press, New York, 1991).
- 2) K. Murakami, N. Fukata, S. Sasaki, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Fujimura, J. Kikuchi and H. Haneda: Phys. Rev. Lett. **77**, 3161 (1996).

(金材技研 中村一隆)

[R-130] 金クラスタ/自己組織化ジチオール薄膜における室温クーロンブロッケードの観察

金/アルカンチオール自己組織化膜は、本誌の先端追跡¹⁾でも紹介され、その自己組織化機構がさかんに研究されている²⁾。その自己組織化膜の上に、クラスタ・ビーム中で形成された金微粒子をのせ、高真空STMによって室温でクーロンブロッケードを示す電流電圧特性が報告されている³⁾。

金(111)基板の上に、ジチオール分子であるp-xylylene- α , α' -dithiolで自己組織化膜を形成する。この分子は、両端にチオール基を持つため金基板とAu-S結合を形成し、さらに金微粒子ともAu-S結合を形成できるのが特徴である。金微粒子は多重膨張クラスタ・ソース(Multiple Expansion Cluster Source, MECS)法で形成され、その不活性ガス流の中でアニールによって平均径1.9±0.6 nmのfcc構造を持つ単結晶に成長する。このnmサイズの金クラスタをのせた膜を高真空でSTM観察すると、STM-tip/金クラスタ/ジチオール分子膜/金基板で二重トンネル結合が形成される。

STM-tipを金クラスタ直上にもってきて電流・電圧特性を測定すると、室温でゼロバイアス時にトンネル電流が抑制されるクーロンブロッケードが観測された。一方、ジチオール膜上では、このような現象は観察されず、バイアスの増加とともに、トンネル電流は直接的に増加する。

最近では、このようなnmサイズの金属クラスタを自己組織化現象を用いてネットワーク状に配列し、単電子トランジスタなどのナノ構造デバイスへ応用しようとする動きがある。

文 献

- 1) 玉田 薫: 表面科学 **16**, 51 (1995).
- 2) G.E. Poirier and E.D. Pylant: Science **272**, 1145 (1996).
- 3) M. Dorogi, J. Gomez, R. Osifchin, R.P. Andres and R. Reifengerger: Phys. Rev. B **52**, 9071 (1995).

(NTT基礎研 小林直樹)