

平成 30 年 6 月 10 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13689

研究課題名(和文)電気化学ポテンシャルを利用した原子単位でのドーパント数制御技術の開発

研究課題名(英文)Electrochemical control of the number of dopant atoms

研究代表者

長谷川 剛 (HASEGAWA, TSUYOSHI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：50354345

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、原子単位でのドーパント制御技術の確立を目指して、電気化学ポテンシャルを利用したナノ構造体からの不純物原子の取り出し・注入に関する研究を行った。モデル材料である硫化銀ならびに金属酸化物である酸化タンタルを用いてナノドットを形成し、走査型トンネル顕微鏡を用いた電位制御により、不純物原子の取り出しや注入が可能であることを実証した。さらに、取り出したドーパント原子の量に依存した伝導度変化の測定にも成功し、提案した手法の有用性と汎用性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to develop a technique that can control the number of dopant atoms in a medium such as one by one, we studied the method based on the electrochemical potential. Silver sulfide nanodots were used as model systems for removing/dissolving dopant Ag atoms from/into the nanodots. By applying an electric field in the silver sulfide nanodots by a scanning tunneling microscope, we succeeded in controlled removal/dissolution of Ag dopant atoms from/into the silver sulfide nanodots. The similar control was also achieved using Ag-doped Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanodots. Measurement of a change in resistance due to the removal/dissolution using silver sulfide nanodots revealed that the developed technique can control the resistivity of a medium.

研究分野：表面物理学、ナノサイエンス、ナノデバイス

キーワード：ドーパント 電気化学ポテンシャル

1. 研究開始当初の背景

(1) 従来の情報処理システムでは、電子が情報伝達の主な担い手となってきた。それは、質量の小さい電子を用いることで、素子の高速動作やその低消費電力化をはかることが容易であったからでもある。単一電子トランジスタは、その究極型のひとつとも言える。個々の素子の性能向上や低消費電力化が極限まで進められたことで、現在のノイマン型コンピューターの性能は著しく向上した。

(2) 一方で、素子構造のサイズがナノスケール領域に突入した半導体デバイスの開発においては、チャネル領域における不純物原子数のばらつきが素子特性に大きな影響を与えるまでになっていた。このため、不純物原子の数とその位置を制御する技術の開発は、素子および情報処理システムのさらなる性能向上に不可欠な課題となっていた。この解決策として、イオン化した不純物原子をひとつひとつ深さ方向も含めて狙った位置に注入できる装置(単一イオン注入装置)や、走査型トンネル顕微鏡の原子操作技術を使って不純物原子を移動・除去する方法などの開発が進められていた。

(3) 上述の物理的な手法では、ひとつひとつの不純物原子を直接操作する必要があった。これに対して、電気化学的な手法を用いれば、任意の数の不純物原子を操作できる可能性があった。例えば、固体電解質と電解液等の固液界面においては、電位やイオン濃度の差に応じて、原子の移動が起こることが古くから知られていた。燃料電池や抵抗変化素子の実用化に伴い、原子/イオンの移動制御への関心も高まっていた。

2. 研究の目的

(1) 原子/イオンの分布と移動は、粒子の濃度と電位の関数である電気化学ポテンシャルを用いて記述できる。従来研究が為されてきたサブミクロンサイズの系では電気化学ポテンシャルは連続的な変化を示すが、系のサイズがナノスケールになると、内包する不純物原子数に依存して固体電解質中の電気化学ポテンシャルが離散的に変化することが期待された。この原理に従えば、電位の制御によって内包する不純物原子を操作できる筈であり(図1)、モデル材料として不純物原子の移動が起こりやすい硫化銀を用いて原理の実証を行うこととした。

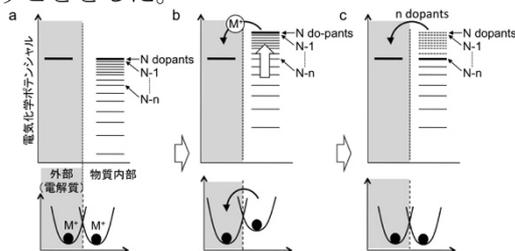


図1 電位操作による不純物原子取りだし

(2) 電気化学ポテンシャルはあらゆる材料に対して定義可能な物理量であることから、金属酸化物などを測定対象とすることで、技術の汎用性を実証することも目的とした。具体的には、不純物をドーピングした金属酸化物ナノドットを作製し、当該ナノドットからの不純物原子の取り出し・再注入の制御とそれに伴う抵抗変化を測定することとした。

3. 研究の方法

(1) まず、硫黄原子と結合していない過剰な銀イオン( $\delta$ 成分)が不純物原子として振る舞う硫化銀( $Ag_{2+\delta}S$ )をモデル材料として用いて実験手法の確立を行う。バルクでは、過剰な銀イオンの割合( $\delta$ )は $10^{-4}$ から $10^{-6}$ の範囲で制御可能であることから、直径100nm、高さ20nmのディスク状の硫化銀ナノドットを作れば、数個から300個程度の範囲で過剰な銀イオンの数を制御できることになる。そこで、同サイズの硫化銀ナノドットを導電性基板上に作製し、走査型トンネル顕微鏡(STM)の探針を用いて硫化銀ドット内に電位差を形成する。硫化銀ナノドットの表面に析出してくる銀原子の数を電位差の関数として評価することで、動作原理の妥当性を検証する(図2)。

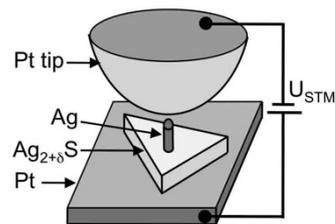


図2 STMを用いた銀原子析出制御実験

(2) 次に、不純物原子を予めドーピングした金属酸化物を試料として作製し、硫化銀を用いた実験と同様の実験を行う。金属酸化物として $Ta_2O_5$ を、不純物としてAgないしCuを用いる。スパッタ蒸着法を用いた共蒸着により、 $Ta_2O_5$ 内への不純物原子のドーピングを行う。また、ナノ球リソグラフィーを用いることで、100nm、高さ20nmのディスク状のナノ構造化をはかる。電子伝導度的には半導体材料である硫化銀と異なり、 $Ta_2O_5$ は絶縁体である。ドーピングする不純物の量によってはSTM観察に必要な導電性を確保出来ない可能性があることから、原子間力顕微鏡(AFM)による観察と電位差形成も併用する。

(3) 不純物原子の析出に伴うナノドットの抵抗変化を測定では、STM探針を測定電極とする方法を用いる。具体的には、電位操作によってナノドットから不純物原子ワイヤーを成長させた後、探針位置のフィードバックを切ってSTM探針を不純物原子ワイヤーの先端に接触させる。STM探針位置の関数として電流を測定し、当該測定結果からナノドットの抵抗を見積もる。

#### 4. 研究成果

(1) 硫化銀ナノドットのSTM像を図3に示す。直径400nmのポリスチレン球を用いたナノ球リソグラフィによって、1辺100nm程度、高さ20nm程度のナノドットが規則正しく配列した試料を作製することができた。

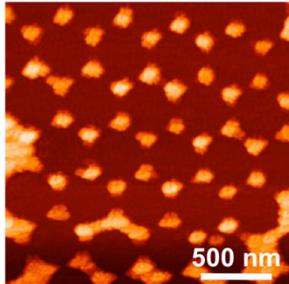


図3 硫化銀ナノドットのSTM像

このようなナノドットのひとつに対してSTM探針をアプローチし、硫化銀ナノドット表面と基板間に電位差を形成した。その結果、電位差に依存した銀ナノワイヤーの成長が観測された。図4に観測結果の一例を示す。測定された探針位置（銀ワイヤーの成長高さ）が赤い点で示されている。この実験では、STM探針-試料間の電圧を10秒ごとに5mVずつ上昇させたが、この10秒のインターバルの間に探針位置の上昇は概ね飽和していたことから、ナノドット内のイオン分布等はそれぞれの印加電圧において平衡状態に達していたと考えることができる。

詳細な解析の結果、探針の上昇、すなわち銀ナノワイヤーの成長は0.24nmの整数倍を単位として起こっていることが分かった。0.24nmは銀結晶の安定面である(111)面の面間隔であることから、成長した銀ナノワイヤーが図4の挿入図に示す断面を有すると仮定して、電位差から予想される銀ナノワイヤーの成長高さを理論的に予測した。その結果を図4中に緑色の線で示す。STMによる電圧印加では、探針-試料間のトンネルギャップでも電圧降下が起こることから、印加電圧( $U_{STM}$ )の全てが硫化銀ナノドット内の電位差形成に使われる訳では無い。本予測では、印加電圧の内10mVがトンネルギャップ内で降下したと仮定した。

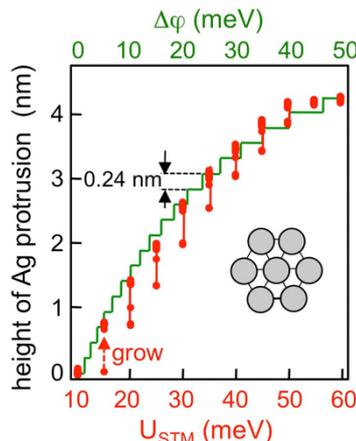


図4 電圧印加に伴う銀ナノワイヤー成長

次に、原子単位では無く原子層を単位として銀ナノワイヤーの成長が観測された理由を検討した。その結果、原子単位で析出が起こる場合、既に成長している銀ナノワイヤー内の原子配列を乱す必要があること、それに必要なエネルギーが原子析出に伴う電気化学ポテンシャルの利得よりも遙かに大きいことが分かった(図5)。これに対して、原子層単位で析出すれば、成長したワイヤー部分を押し上げるだけなので原子配列を乱す必要が無い。これが原子層単位での成長が起こる理由であると考えられる。

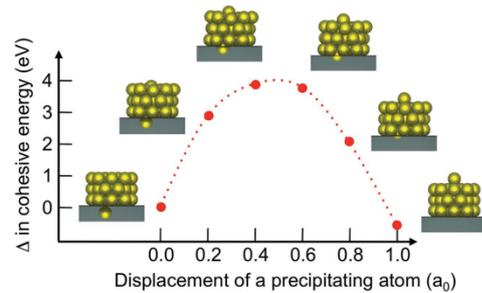


図5 単原子析出に必要なエネルギー障壁

(2) Agを共蒸着した $Ta_2O_5$ ナノドットを用いて同様の測定を行った。その実験結果の一例を図6に示す。少しずつ電圧を上昇させたにも係わらず、硫化銀ナノドットを用いた実験とは異なり、銀ナノワイヤーの成長は一気に起こった。一方、電圧を一気に減少させたにも係わらず、銀ナノワイヤーの収縮は段階的に起こった。これらの結果は、硫化銀内の銀イオンに比べて、 $Ta_2O_5$ 内の銀イオンの易動度が小さいことを示唆している。今後、平衡状態を実現するための測定条件の最適化を行うことで、硫化銀同様、電位差に依存したドーパント原子の析出と固溶の制御を実現できるものと期待している。

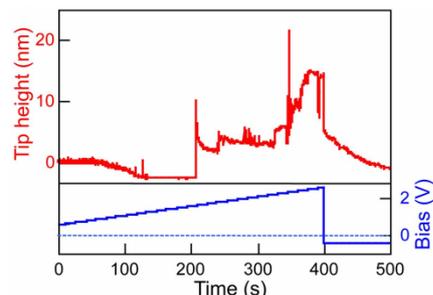


図6  $Ta_2O_5$ からの銀ナノワイヤー成長と収縮

(3) 硫化銀ナノドットからの銀ナノワイヤー成長に伴う抵抗変化を測定した結果を図7に示す。測定した電流の経路はSTM探針-銀ナノワイヤー-硫化銀ナノドット-白金基板となる。電流値から算出した抵抗値は $G\Omega$ のオーダーであること、硫化銀ナノドット以外は全て金属であり、その抵抗値は間違いなく $k\Omega$ 以下であることから、算出した抵抗値は硫化銀ナノドットの抵抗値であると判断した。測定結果から、硫化銀ナノドットの抵抗値は成長した銀ナノワイヤーの成長高さと比例関

係にあることが分かる。当該ナノドットからの銀ナノワイヤーの飽和成長高さは 73nm であった。全てのドーパント原子が析出することで成長が飽和すると仮定すると、ナノドット内に残留するドーパント原子数を見積もることができる。その結果、測定した抵抗値から算出される伝導度がナノドット内に残留するドーパント原子数に比例することが分かった。すなわち、硫化銀ナノドットも、従来の半導体物理から予測される伝導度の変化を示していたことが分かった。

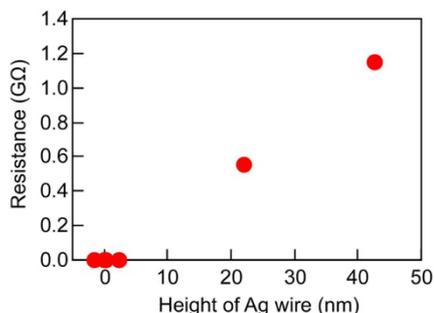


図7 銀ナノワイヤー成長に伴う抵抗変化

以上の実験結果から、1)電気化学ポテンシャル制御によるドーパント原子の析出と固溶が可能であること、2)開発した手法が汎用性を有すること、3)ドーパント原子の析出・固溶によって抵抗変化を実現できることを実証した。従って、本研究の目標を達成できたものと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2件)

① Wataru Hiraya, Nozomi Mishima, Takaaki Shima, Seishiro Tai, Tohru Tsuruoka, Iliia Valov and T. Hasegawa, “Resistivity control by electrochemical removal of dopant atoms from a nanodot”, Faraday Discussions, 査読有, in press.

② Alpana Nayak, Satomi Unayama, Seishiro Tai, Tohru Tsuruoka, Rainer Waser, Masakazu Aono, Iliia Valov and Tsuyoshi Hasegawa, “Nanoarchitectonics for Controlling the Number of Dopant Atoms in Solid Electrolyte Nanodots”, Advanced Materials, 査読有, 30, 2017, 1703261-1-7. DOI: 10.1002/adma.201703261

〔学会発表〕(計 9件)

①田中努, バロブイリア, 長谷川剛, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を用いたギャップ型原子スイッチの開発(2), 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 2017年.

②田代崇宏, ヨアヒムクリスチャン, 長谷川剛, 硫黄原子の引き抜き個数制御による二硫化モリブデン表面の電子状態改変, 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 2017年.

③島貴明, 長谷川剛, AFMによるマイカ表面上銀ナノアイランドの移動制御2, 第64回応

用物理学会春季学術講演会, 2017年.

④田井星翔郎, 川島直晃, Hadiywarman, 田中啓文, 長谷川剛, 電気化学ポテンシャル制御による硫化銀ナノドットからの銀原子析出(2), 第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年.

⑤川嶋祥太, 鶴岡徹, 長谷川剛, 酸化タンタル中に形成される導電性フィラメントが示す量子化コンダクタンス, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年.

⑥田井星翔郎, バロブイリア, 長谷川剛, 電気化学ポテンシャル制御による硫化銀ナノドットからの銀原子析出, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016.

⑦島貴明, 長谷川剛, AFMによるマイカ表面上銀ナノアイランドの移動制御, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年.

⑧田中努, バロブイリア, 長谷川剛, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を用いたギャップ型原子スイッチの開発, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年.

⑨田代崇宏, ヨアヒムクリスチャン, 長谷川剛, 原子操作による二硫化モリブデン表面の電子状態改変, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年.

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

長谷川 剛 (HASEGAWA TSUYOSHI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：50354345