自己組織化による原子スケールテンプレート法 を用いた表面ナノ構造の作成

松本 祐司*・田中 虔一*

(受理1998年12月11日, 掲載決定1999年2月6日)

Fabrication of Surface Nano-structures by using
Self-organized Atomic Template Techniques

Yuji MATSUMOTO and Ken-ichi TANAKA

(The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo,
7-22-1 Roppongi, Minato-ku Tokyo 106, Japan)

(Received December 11, 1998, Accepted February 6, 1999)

1. はじめに

新たな物性, 機能を持つ物質を開発しようとする際, 最もよく使われる手段の1つは, 複数の元素もしくは化合物を組み合わせることである. たとえば, 触媒開発における異種金属の担持, 結晶構造の異なる2つの物質の超格子ヘテロ接合など, 最先端の材料科学, 物質科学においては, シンプルではあるが極めて重要な方法の1つである. この“組み合わせ”による新たな物性の出現が物理的結果か化学的結果であるかはさておき, 前述の例では少なくともそのプロセスにおいては何らかの形で表面-界面のかかわる現象であることは確かなようである. この表面-界面での現象の特徴は, バルク状態では, 通常無視されうるわずかな表面-界面での相互作用のエネルギーがバルク自由エネルギーと同等の役割を果たし, その物質の安定性を決定づけているところにある. その結果, 極めて自由エネルギー差の小さい, 複数の表面-界面構造が乱立するいわゆる悪魔の創った“表面”が現われる. しかし, このような表面-界面でのわずかな相互作用の差を逆に利用し, 構造を制御することも可能である.

近年, 物質のナノサイズ化による量子効果への期待の高まりによって, いかに均一なサイズを有するナノ結晶(量子ドット, 量子細線)を表面全体に作成できるかが, 1つのトピックとなっている. 本解説では, その1つの方法として, この表面-界面でのわずかな相互作用の差が原子レベルで空間的に構造化された表面テンプレートを用いて, 自己組織化による金属ナノ結晶/構造の作成について, 筆者らの研究成果も混えて紹介したい.

2. Au(111)再構成表面上の金属ナノ結晶の作成

まず, 金属再構成表面がテンプレートとして機能している例として, Au(111)表面上の金属の島成長の例を取り上げる. Au(111)清浄表面を加熱もしくは電解溶液中で負電位にすると, 図1(a)のSTM像に示すような $(23 \times \sqrt{3})$ 構造に再構成した表面が得られる¹⁾. この表面では, 表面第1層のAu原子間の距離が約4%縮み, 格子不整合により, 下地に対してfcc型に積層するかhcp型に積層するかで, 2つの異なった領域が現れる. このとき, fcc型からhcp型へと移項する領域では, 表面第1層の金原子は, 下地の金原子のほぼon-topサイトに位置することになり, STMではこの部分が明るく観察されている. この再構成した表面にNi, Co, Feな

* 東京大学 物性研究所 (〒106 東京都港区六本木 7-22-1)

図1 (a) $(23 \times \sqrt{3})$ -Au(111)再構成表面のSTM像
1050 Å × 1050 Å
(b) Au(111)再構成表面上の屈曲部分に選択成長したNiアイランドのSTM像

どの金属を真空蒸着すると、図1(b)のSTM像に示すようにherringboneと呼ばれる屈局した部分に選択的にナノサイズのこれらの金属のアイランドが成長することが見出された²⁾。電解溶液中で一定電位に保ちながらNiをAu(111) $(23 \times \sqrt{3})$ 表面に析出させた場合にも同様のことが起こることが報告されている³⁾。このような現象は、先に述べたように金属の再構成表面が金属の島成長に対し、一種のテンプレート的な働きをしている1つの例である。この選択的な核形成は、herringboneと呼ばれる屈局した部分には、再構成した表面第1層と下地との格子不整合による、ミスフィットディスロケーションが存在しているため、この部分の表面エネルギーが高いことによると解釈される。さらに、電気化学的に析

(a)

(b)

(c)

図2 (a) $c(2 \times 2)$ -Cu(100)-N表面のSTM像
610 Å × 610 Å
(b) $c(2 \times 2)$ -Cu(100)-N表面に成長したNi量子ドットのSTM像
2070 Å × 2070 Å
(c) $c(2 \times 2)$ -Cu(100)-N表面上のNiアイランドの成長モデル

出させた場合には、Niの核形成の初期段階では、herringboneと呼ばれる屈局した部分で基板のAu原子とNi原子とが置換しているとの報告もあり³⁾、FeやCoの場合でも同様の現象が起こっているものと推測される。

(a)

(b)

3. Cu(100)吸着再構成表面上の量子ドット, 量子細線の形成

次に, Cu(100)表面に酸素, 窒素を吸着させた吸着誘起再構成表面をテンプレートとして用いた Ni 薄膜の成長の例を紹介したい. Cu(100)面と Ni(100)面の格子不整合は約2.5%で, Cu(100)基板に Ni(100)薄膜がエピタキシャルに層状成長することが知られている⁴⁾. 一方, Cu(100)表面に酸素, もしくは窒素を吸着させると, 基本的には酸素, 窒素が four-fold follow サイトに吸着した吸着誘起再構成表面を与える. そこで, 元来, Cu(100)清浄表面に層状成長する Ni(100)薄膜の初期成長におけるモルフォロジーが, Cu(100)面に酸素や窒素を前吸着することによって, どのように影響されるか, 極めて興味深い問題である.

3.1 Cu(100)-N 吸着誘起再構成表面と Ni 薄膜量子ドットの形成

Cu(100)表面にイオン打ち込みによって, 室温で N₂

(c)

(d)

図3 (a) $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ\text{-O}$ に再構成した Cu(100) 表面の STM 像
165 Å × 165 Å
(b) $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ\text{-O}$ 構造モデル
(c) $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ\text{-O}$ に再構成した Cu(100) 表面に成長した Ni 量子細線の STM 像
(d) $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ\text{-O}$ に再構成した Cu(100) 表面に成長した Ni 量子細線の成長機構

/N⁺を導入し, それをおよそ600 Kまで昇温すると, LEEDで $c(2 \times 2)$ のパターンが観察される. この表面を STMで観察すると, たいへん興味深いことに, ある窒素被覆率に対して, 図2(a)にみられるような格子状のパターンが表面に現われる^{5,6)}. この相対的に暗く観察されている50Å四方の領域は, 窒素が吸着している部分で, 局所的に $c(2 \times 2)\text{-N}$ 構造を形成していることが, 原子分解能の STM像で示される. また, 明るく観察されているグリッドラインは, 銅原子3~4個列からなる, Cu(100)清浄表面である. このように, この格子状のパターンは, 均一なサイズ(50Å)の $c(2 \times 2)\text{-N}$ ドメインが規則的に〈001〉と〈010〉方向に配列した結果であるということがわかる. この現象は, $c(2 \times 2)\text{-N}$ 吸着構造は, バルクの窒化物である Cu₃Nの(001)表面と見たててもでき, Cu(100)基板と極薄の Cu₃Nの(001)面との格子不整合(約5.5%)による歪を緩和するために, 規則的に格子状のドメインバウンダリーが挿入されていると解釈されている.

さて、この表面に Ni 原子を室温で蒸着すると、図 2 (b)に見られるように格子状に配列した一群のドット構造が観察される⁶⁾。図 2(b)の挿入図にその拡大像を示すが、これは、清浄部分のグリッドラインの丁度交差点に Ni 原子が選択的に核形成を行い、Ni アイランドが成長した結果であることがわかる。その際、吸着酸素は Ni アイランドの表面を覆うことはなく、LEED パターンは、下地の Cu(100)-N 構造を反映した $c(2 \times 2)$ のままである。さらに面白いことに、これらのドットのサイズはほぼ $50 \text{ \AA}$ と均一で、丁度 1 原子層の Ni 薄膜であることがわかった。実際、Ni の蒸着量とドットの密度の関係を調べると、このことを裏付ける良い直線関係が得られる⁶⁾。また、このドット構造は 500 K に加熱してもほとんど変化はなく、安定であることがわかった。

このような事実から、そのドット形成機構として、いったん Ni 原子が格子点にトラップされるとそこが結晶核となってある一定サイズまで Ni のドットが成長し、その間、他の格子点上での核形成は抑制されていることが推測される。また、この格子点に選択的に Ni がトラップされる理由の 1 つは、図 2(c)の模式図に示すように、Ni と $c(2 \times 2)$ -N 表面との界面エネルギーが Ni と清浄面とのそれよりも小さいために、Ni アイランドは出来るだけ N 表面との接触面積を小さくしようとするためであると考えられる。実際、全面が N に覆われた Cu(100)-N 表面では、N 表面との接触を避けるために、多層成長することが確認されている⁶⁾。このように考えると、Ni のドットのサイズは、Ni アイランドが大きくなることによるエネルギーゲインとその結果 N 表面との接触面積が増大することによるエネルギーロスとの兼ね合いで決定されていると考えられる。

3.2 Cu(100)-O 吸着誘起再構成表面と Ni 薄膜量子細線の形成

一方、Cu(100)表面に約 470 K で酸素を暴露すると、図 3(a)の STM 像に示すような $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O 構造をとることが知られている⁷⁾。この構造は、図 3(b)のモデル図に示すように、 $c(2 \times 2)$ -O 構造から、 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 010 \rangle$ 方向に様に Cu 原子が基板から抜け出た、いわゆる missing-row 構造である。酸素の被覆率が 0.34 ML より小さい場合には、窒素吸着表面と同様、 $c(2 \times 2)$ -O 構造からくる歪を解消するために多数のドメインバウンダリーを挿入したナノサイズの $c(2 \times 2)$ -O 構造が無作為に表面を覆った、いわゆる無秩序相が現われることが筆者たちのグループによって明らかにされた⁸⁾。しかし、酸素の被覆率を 0.34 ML よりも増大させると、多数のナノサイズ $c(2 \times 2)$ -O 構造が寄り集まり、より大きな $c(2 \times 2)$ -O アイランドを形成せざるを得なくな

る。その結果、最終的には、基板表面から Cu 原子が抜け出ることにより、その過剰な歪を完全に解消していると考えられている。

この missing-row 構造である $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O 表面に N 吸着表面のときと同様、室温で Ni 原子を蒸着すると、図 3(c)の STM 像に示すように $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 010 \rangle$ 方向に様に成長した、3 原子列幅の Ni アイランドの量子細線が得られる⁹⁾。この場合、窒素表面のときとは異なり、吸着酸素はいかにもサーファクタント的に Ni アイランドの表面を覆っているが、この Ni アイランドの $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 010 \rangle$ 方向への成長の異方性は、酸素のサーファクタント的なふるまいとは、まったく関係のない現象である。なぜならば、ナノサイズの $c(2 \times 2)$ -O 構造を示す表面に Ni を室温で蒸着した場合、やはり吸着酸素は Ni アイランドの表面を覆うが、その成長方向はいたって等方的であることが分かっている⁹⁾。このような、 $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O 表面上での Ni アイランドの一次元的な成長は、 $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O 表面の missing-row 構造がまさしくその鋳型になっているものと考えられる。すなわち、図 3(d)の模式図に示すように、Ni 原子は Cu 原子に比べて原子半径が小さいために、Cu 原子が抜け出たことによって生じた、missing-row 構造のところに選択的に Ni 原子が入り込むことができると考えられ、まず一次元的な Ni の核形成が促される。その結果、後発の Ni 原子がそこを中心了一次元的な Ni のアイランドを形成したものと推測される。

4. 酸化物薄膜表面上の位相境界における金属微粒子の形成

最後に、合金表面に形成された酸化物薄膜の位相境界をテンプレートとして用いた例を紹介する。Al 過剰型の NiAl(110) 合金表面に 550 K で 1200 L の酸素を暴露し、その後 1150 K で加熱すると選択的に Al 原子が表面に析出し、NiAl(110) 表面上に膜厚約 $5 \text{ \AA}$ の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -like な酸化物薄膜が形成される¹⁰⁾。図 4(a)にその STM 像を示す。相対的に明るく観察されているラインは、位相境界に相当する。このような表面に例えば、Rh 原子を室温で蒸着すると、図 4(b)の STM 像に示すように Rh 原子が選択的にドメインバウンダリーに核形成を行い、Rh の微粒子がドメインバウンダリーに沿って形成されることが見い出された¹¹⁾。しかしながら、このような表面にあらゆる種類の金属微粒子がこの位相境界に沿って形成されるわけではない。Rh の他に Ag, Pd, Pt などを蒸着し、そのモルフォロジーを調べると、Rh の他にドメインバウンダリーに沿って核形成がされるのは 90 K で蒸着した Pd のみである^{12,13)}。このように同じテ

(a)

(b)

図4 (a) NiAl(110)表面上に成長した Al_2O_3 極薄膜の STM 像
 $2500 \text{ \AA} \times 2500 \text{ \AA}$
 (b) Al_2O_3 薄膜表面の位相境界に選択的に成長した Rh 微粒子の STM 像
 $3000 \text{ \AA} \times 3000 \text{ \AA}$

ンプレートとして用いた基板でもその基板表面上に構造化された界面エネルギーのわずかな差を敏感に感じ取れるかどうかは、成長しようとする薄膜、粒子の種類によって異なっている。これら一連の Ag, Pd, Rh, Pt の微粒子の成長様式の違いは、これらの金属の酸化物生成エンタルピーの大小と表面拡散の大小との相関に着目すると、 $\text{Pt} < \text{Rh} < \text{Pd} < \text{Ag}$ の順に表面拡散が増大するにつれて、形成される微粒子のサイズが大きくなること、また欠陥やステップエッジ、位相境界などでの選択核形成が

促進されることから理解される。このような酸化物表面上の金属微粒子形成の基礎研究は、担持触媒をモデル化しているわけだが、これらの実験結果は、金属微粒子の高分散化には欠陥が本質的な役割を果たしていることを示唆している。

5. おわりに

以上、さまざまな基板上で構造化された界面相互作用のわずかな差を用いた金属微粒子、金属薄膜の初期形成過程をみてきた。その際、そのような界面相互作用の差をどのように与えるかによって、テンプレートとして機能する基板として、本解説では、

- (1) 金属再構成表面
- (2) 金属吸着誘起再構成表面
- (3) 酸化物薄膜表面

のそれぞれについて具体的な例を挙げて紹介してきた。

これらの実験結果は、量子構造の作成に限らず、良質な結晶の成長という観点からも重要な示唆を与えてくれる。薄膜成長では、基板に対して第1層目の成長が重要であるとの主張があるが、その意味で、原子レベルでのテンプレート法は初期成長のモルフォロジーを制御する1つの有力な手段となりうるだろうと考える。

実際、これまでサーファクタント効果、ヘテロ成長における原子層レベルでのバッファー層の効果など、薄膜成長においていろいろな興味深い現象が報告されてきた。これらの現象の中にも、原子レベルで見ると、何らかの形で2次元的に構造化された界面相互作用の差が偶然にもテンプレートとして機能した結果である現象があるかもしれない。

〔文 献〕

- 1) Ch. Wöll, S. Chiang, R. J. Wilson and P. H. Lipper: Phys. Rev. B, **39** (1989) 7988; J. V. Barth, H. Brune, G. Ertle, R. J. Behm: Phys. Rev. B, **42** (1990) 9307; D. D. Chambliss, R. J. Wilson, and S. Chiang: Phys. Rev. Lett., **66** (1991) 1721.
- 2) B. Voigtlander, G. Meyer and N. M. Amer: Phys. Rev., B, **44** (1991) 10454; J. A. Strocio, D. T. Pierce, R. A. Dragoeset and P. N. First: J. Vac. Sci. Tech., B, **9** (1991) 933.
- 3) F. M. Moller, O. M. Magnussen and R. J. Behm: Phys. Rev., Lett., **77** (1996) 5249.
- 4) J. Shen and J. Kirschner: Phys. Rev. B, **52** (1995) 8454; P. F. A. Alkemade, H. Fortuin, R. Balkenende, F. H. P. M. Habraken and W. F. V. Weg: Surf. Sci., **225** (1990) 307; B. Hernnäs, M. Karolewski, H. Tillborg, A. Nilsson and N. Martensson: Surf. Sci., **302** (1994) 64; F. Huang, M. T. Kief, G. J. Mankey and R. F. Willis: Phys. Rev. B, **49** (1994) 3962; M. A. Abu-Joudeh, B. M. Davies and P. A. Montano: Surf. Sci., **171**

- (1986) 331; J. W. Evans and M. C. Bartelt: *Langmuir*, **12** (1996) 217; S. D. Müller, B. Schulz, G. Kostka, M. Farle, K. Heinz and K. Baberschke: *Surf. Sci.*, **364** (1996) 235.
- 5) F. M. Leibsle, C. F. J. Flipse and A. W. Robinson, *Phys. Rev. B*, **47** (1993) 15865; F. M. Leibsle, S. S. Dhesi, S. D. Barrett and A. W. Robinson: *Surf. Sci.*, **317** (1994) 309.
 - 6) Y. Matsumoto and K. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* vol., **37** (1998) Pt. 2, No. 2A L154.
 - 7) F. Jensen, F. Besenbacher, E. Lægsgaard and I. Sten-sgaard: *Phys. Rev. B*, **42** (1990) 9206.
 - 8) T. Fujita, Y. Okawa, Y. Matsumoto and K. Tanaka: *Phys. Rev. B*, **54** 2167 (1996).
 - 9) T. Fujita and K. Tanaka: *Surf. Sci. Lett.*, **418** (1999) L45.
 - 10) J. Libuda, F. Winkelmann, M. Baumer, H. J. Freund, Th. Bertrams, H. Neddermeyer and K. Muller: *Surf. Sci.*, **318** (1994) 61.
 - 11) M. Baumer, M. Frank, J. Libuda, S. Stempel and H.-J. Freund: *Surf. Sci.*, **391** (1997) 204.
 - 12) Th. Bertrams, F. Winkelmann, Th. Uttich, H.-J. Freund and H. Neddermeyer: *Surf. Sci.*, **331-333** (1995) 1515.
 - 13) M. Baumer, J. Libuda and H.-J. Freund: *Chemisorp-tion and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films*, eds. R. M. Lambert and G. Pacchioni (Kluwer Academic Publishers, 1997) p. 61.