

論文の内容の要旨

論文題目 Formation of nanoscale structures on nitrogen adsorbed Cu(001) surfaces
(窒素吸着銅 (001) 面上のナノスケール構造形成)

氏 名 大野真也

超高真空中に作成された清浄表面の研究において、表面上での個々の原子、分子のどのような運動過程を経て秩序化されたナノスケール構造が形成されるかを理解することは、表面研究における最も基礎的な課題の一つである。

本研究では、Cu(001)-c(2×2)N 表面における自己組織的パターン形成とこの表面上でのナノスケール構造の形成をテーマとした。吸着表面のパターン形成としては Cu(110)-(2×1)O 表面のストライプパターンなど知られている例は少ない。これらの系では、パターン形成と弾性歪みとの関連の研究が重要な課題である。特に、Cu(001)-c(2×2)N 表面上のパターンは金属やガス分子の吸着に対し安定であるため、ナノスケール構造を作成するための下地として利用できるという特徴をもつ。

そこで、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いることにより、この表面におけるナノスケール構造の形成を、吸着、拡散、置換等の素過程に基づいて理解することを目標とした。局所プローブ顕微鏡の代表である STM は、表面上で局所的に起こる素過程を定量的に測定するための最適な手法である。

まず、Cu(001)-c(2×2)N 表面の作成法と特徴を述べる。Cu(001) 表面に窒素イオンを照射し、600K で 5 分間程アニールし室温に戻すと、c(2×2) 原子配列の窒素吸着構造が形成される。ここで、飽和面の窒素被覆量を 0.50ML と定義する。窒素被覆量が 0.3ML 以下では、縦横の幅が平均 5nm の方形の窒素吸着構造 (パッチ構造) が形成される。これらは、[100] 又は [010] 方向に整列する傾向を持つ。特に、被覆量を 0.25-0.30ML とすると、パッチ構造が格子状に配列しそれらを隔てる銅細線の幅は平均 2nm となる。この表面構造をグリッドパターンと呼ぶことにする。さらに被覆量を増した表面では、[110] または $[\bar{1}10]$ 方向にのび、約 1.5nm の幅の単原子ステップの溝 (トレンチ構造) が形成される。表面全体が窒素により被覆されると、ステップ構造とトレンチ構造のみが形成され、パッチ構造は完全に消失する。

グリッドパターンの形成機構は定性的には次のように考えられている。Cu(001) 表面のホローサイトに窒素が吸着すると、吸着された銅原子間の格子間隔を押し広げようとする応力が生じる。窒素吸着構造

は局所的には $c(2 \times 2)$ 構造をとると安定であるが、吸着領域は無制限に大きくなることはできない。パッチ構造の平均サイズ ($5 \times 5 \text{ nm}^2$) は $c(2 \times 2)$ 構造を取ることによる安定化エネルギーと弾性歪みによるエネルギーの増大との競合によって決まる。グリッドパターンでは、銅細線格子の格子定数は Cu(001) 清浄表面のそれよりも縮むことにより、窒素吸着による弾性歪みを解消していると考えられている。

これまで、この表面を用いて行われた研究は、(1) Cu(001)- $c(2 \times 2)$ N 表面における吸着誘起再構成表面構造の形成過程を明らかにする研究、(2) 同表面におけるナノスケール構造形成を明らかにする研究、(3) 同表面におけるナノスケール構造の電子状態と磁性を明らかにする研究に大別される。本研究は、過去になされた研究又は平行してなされた他研究グループの研究を発展させる目的で、(1),(2) に関してなされたものである。

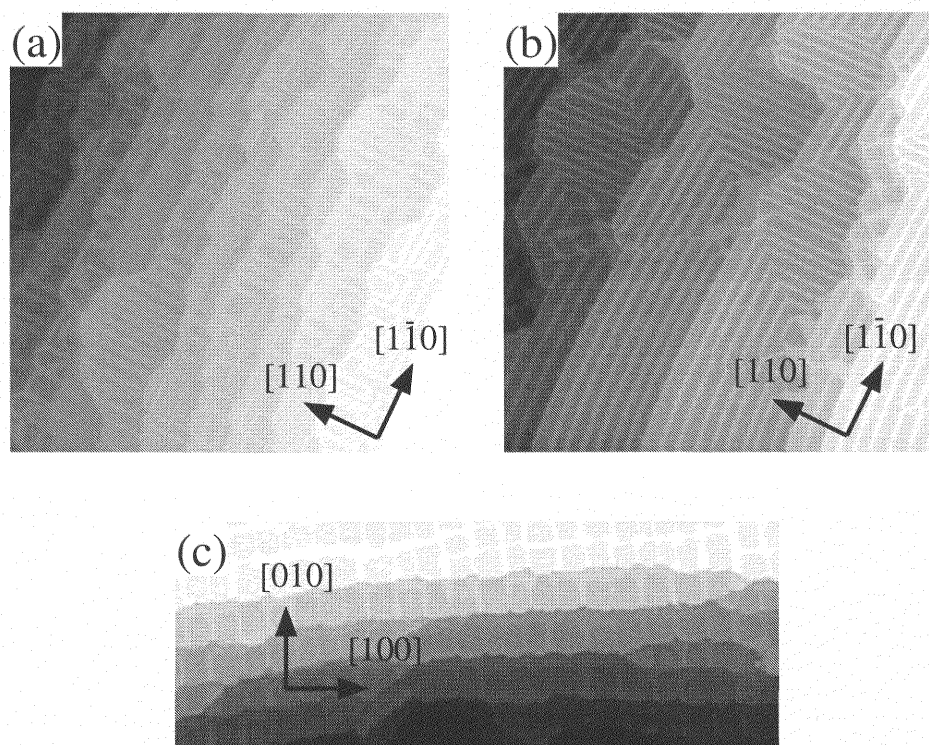


図 1: (a) ラビリンスパターン, (b) ストライプパターン, (c) パッチ構造の一次元配列

以下に研究の概要を述べる。

これまで、Cu(001)- $c(2 \times 2)$ N 表面のパターン形成について、表面における弾性歪みが主要な役割を果たしていると考えられてきた。しかしながら、窒素吸着したステップ近傍での格子緩和を除いて弾性歪みを直接的に観測したとする報告はなされていなかった。そこで、本研究ではパッチ構造とその近傍の弾性歪みの測定を行った。その結果、パッチ構造の窒素吸着サイトが弾性歪みが無いとした時のホローサイト位置から、格子が広がる向きに歪むこと、その変位がパッチ構造と清浄な銅表面との境界付近で顕著であることが明らかとなった。また、境界付近では清浄な銅表面側の格子歪みも観測された。

さらに微斜面におけるパターン形成を調べたところ、 $\langle 110 \rangle$ 方向に微傾斜した ($0.5\text{-}1.1^\circ$) Cu(001)- $c(2 \times 2)$ N 表面において、「ラビリンス」(図 1(a)) と「ストライプ」(図 1(b)) の二種類のパターンが形成さ

れることを見出した。これらのパターンでは、グリッドパターンの銅細線とは向きが 45° 異なる、 $[110]$ 又は $[1\bar{1}0]$ 方向で幅が約 1nm の銅細線が形成される。ストライプパターンでは、ステップと平行な銅細線をもつドメインが優勢である。よって、ステップ $\langle 110 \rangle$ 方向のステップが密であることがこれらのパターンが形成される必要条件であると考えられる。これらのパターン形成は、ステップでの弾性歪みを考慮することにより、現象論的な解釈が可能である。また、 $\langle 100 \rangle$ 方向に微傾斜した ($2.0\text{-}2.4^\circ$) 表面では、図 1(c) に示すように幅が約 5nm の狭いテラス上でパッチ構造が一次元配列すると安定であることを見出した。

弾性歪みと吸着との関係を明らかにするために、グリッドパターン上に酸素を室温で 20L 曝露した。酸素の吸着構造は 1nm 以上の幅の銅細線において、窪みとして観測された。パッチ構造の中央付近では酸素吸着による構造変化は観測されなかった。また、幅が 1nm 以下の銅細線 (ml) 上には吸着せず、また四つの ml と連結した交差領域においては吸着が起こりにくいことが分かった。これらの結果から、窒素吸着した領域は、微量の酸素によって構造変化しにくいこと。銅の格子定数が相対的に広がっていると考えられる領域で、酸素が吸着し易いことが明らかにされた。ml 上で吸着しにくい要因としては、窒素吸着による直接的な銅原子の電子状態の変化の影響も考えられる。この現象は、表面の局所的な弾性歪みと吸着バリアーとの相関を調べた数値計算の結果と定性的に一致する。

グリッドパターン上における、金属の島のアレイ構造の形成過程を解明するため、鉄の島の成長の膜厚依存性、蒸着速度依存性 ($0.015\text{ML}/\text{min}$, $0.20\text{ML}/\text{min}$, $2.0\text{ML}/\text{min}$), 鉄蒸着時の基板温度依存性 (室温, 100K) を詳細に調べた。表面磁性研究への応用の観点から、 $\text{Cu}(001)$ 表面上における研究が豊富である鉄を選択した。グリッドパターン上に室温で $2.0\text{ML}/\text{min}$ の蒸着速度で鉄を蒸着した時の膜厚依存性を図 2 に示す。矢印が示している黒い斑点は、鉄が表面の銅原子と置換して形成されたクラスター (埋め込み) を表す。膜厚 0.003ML では、図 2(a) に示すように銅細線格子の交差領域の、パッチ構造との境界付近 (領域 XE) で 1nm 以上の鉄の埋め込みが形成され易いことが分かる。膜厚 0.015ML の図 2(b) では、微小な鉄の島が銅細線格子とパッチ構造の両方に形成される。前者の島に着目すると、領域 XE で微小な鉄の島が形成され易いことが分かる。このことは、鉄の埋め込みが核形成中心として働くことを直接的に示す結果である。さらに、膜厚を増すと 0.03ML (図 2(c)) と 0.16ML (図 2(d)) に示すように大きさが 4nm^2 以上の鉄の島は銅細線格子の交差領域でのみ選択的に成長する。

銅細線格子の交差領域における鉄の島の成長機構は図 3 のようにまとめられた。すなわち、(a) 鉄の埋め込みが領域 XE で形成される。(b) 微小な鉄の島が鉄の埋め込み上に形成される。(c) 交差領域全体に島が成長する。交差領域における島の成長速度は他の場所と比べて格段に速い。これらの過程は、蒸着条件に依存しないことが確かめられた。

また、原子交換と島の組成との関係を調べるため、交差領域で形成された鉄の島への銅原子の混入の割合を評価した。STM 画像のコントラスト差から見積もられた値 ($2\text{-}3\%$) は、 $\text{Cu}(001)$ 表面に鉄を室温で蒸着した場合に報告されている値 (約 17%) に比べて大きく減少している。このことは、 $\text{Cu}(001)\text{-c}(2\times 2)\text{N}$ 表面のグリッドパターンでは、窒素吸着によりステップから供給される銅原子、置換により下地から供給される銅原子が共に減少することにより、定性的に理解される。

本研究を総括すると、(1) $\text{Cu}(001)\text{-c}(2\times 2)\text{N}$ 表面における弾性歪みを定量的に解明したこと、(2) 同表面における新たなパターン形成を発見しその形成機構を現象論的に説明したこと、(3) グリッドパターン上の酸素吸着構造を解明したこと、(4) グリッドパターン上の鉄の島の成長様式とその形成機構を解明したこと、とまとめられる。

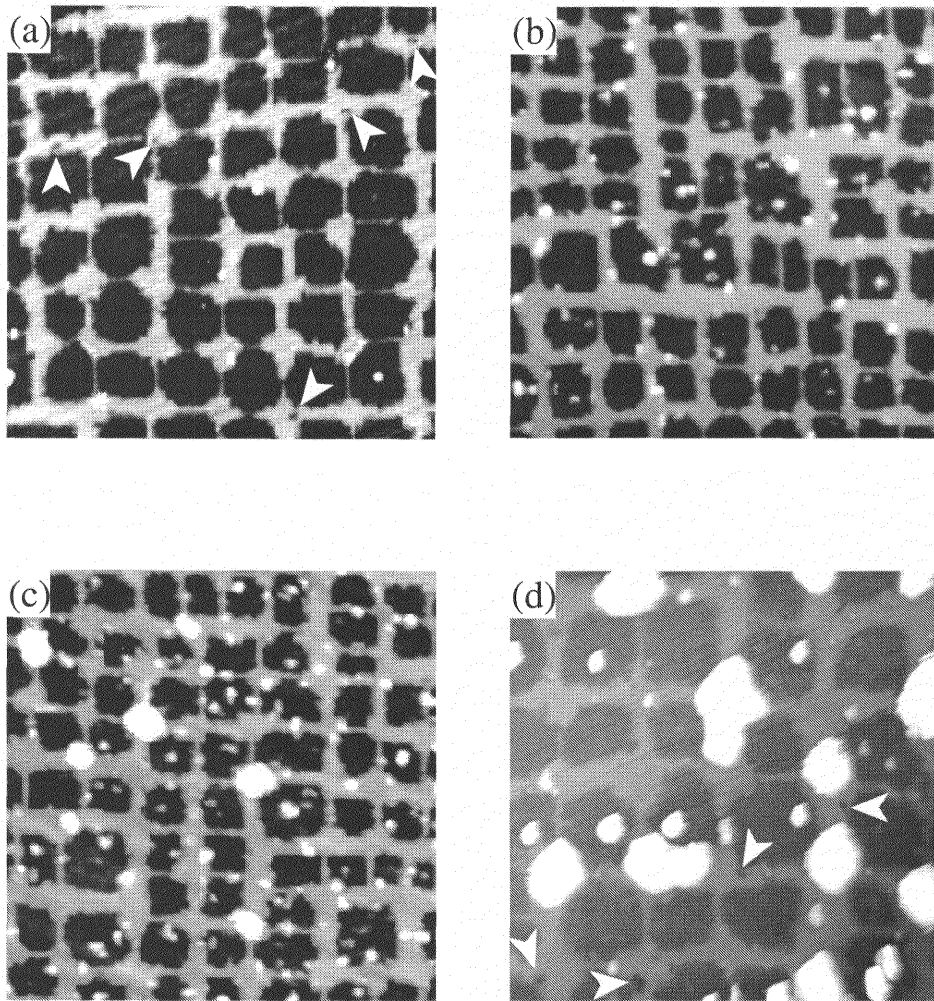


図 2: グリッドパターン上に室温で 2.0ML/min の蒸着速度で鉄を蒸着した時の膜厚依存性。矢印は、銅表面への鉄の埋め込みを表す。(a)0.003 ML, (b)0.015 ML, (c)0.03 ML, (d)0.16ML

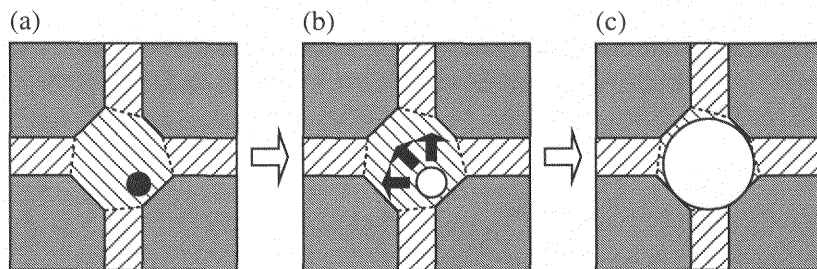


図 3: 銅細線格子の交差領域での鉄の島の初期成長のモデル。(a) 鉄の埋め込みの形成, (b) 微小な鉄の島の形成, (c) 鉄の島の成長