

論文の内容の要旨

論文題目 Diffusion and growth of Au on metallic surfaces
 (金属表面における金の拡散と成長)

氏 名 小倉 正平

基板上に作成した薄膜は、基板原子と薄膜原子の組み合わせや、基板温度などの作成条件により 3 次元島、2 次元薄膜、樹枝状島などナノスケールの様々な構造を示す。このようなナノ構造は高い比表面積や量子サイズ効果により、バルクにはない物理的・化学的性質を示すことが知られており、ナノ構造の制御による新しい機能をもった物質・デバイスの開発が行われている。一方、樹枝状のパターンはその外見の複雑さや美しさから、実験と理論の両面から研究の対象とされてきた。樹枝状のパターン形成はバクテリアコロニーの成長や放電現象など自然界で一般に見られる現象であり、この樹枝状構造の起源は理論的には拡散律速凝集(DLA)モデルによって説明される。このような樹枝状島はフラクタル性を持つことが知られており、パターンの粗密を表す指標であるフラクタル次元は 2 次元表面において理論的に 1.67 となることが知られている。ところが実験的に観測される島のフラクタル次元は 1.67 より大きくなる傾向がある。また薄膜作成時の基板温度を上げるにつれて島のフラクタル次元が 2 へと変化することが観測されている。この変化には島の外周に沿っての原子の拡散が関わっているとされている。しかし詳細なメカニズムは必ずしも明らかになっておらず、島のフラクタル次元がなぜ変化するのかについての統計力学的な説明もされていなかった。樹枝状構造をはじめ、ナノ構造は非平衡状態で形成される準安定な状態であり、速度論的因子がその構造を決める。表面での成長過程では原子の表面拡散が支配的なため、表面拡散が島の構造とフラクタル性をどのように決めるのかを明らかにすることがナノ構造を制御する上で必要となる。

Ir(111)表面に作成した Au 薄膜が特異な化学反応性を示すことが岡田らにより報告された。バル

クの Au 表面には水素分子は解離吸着しないことが知られているが、Ir(111)表面に作成した Au 薄膜には水素分子が解離吸着することが昇温脱離の実験によって明らかになった。一方、我々の実験により、Pt(111)表面に作成した Au 薄膜には 1 層の Au でも水素分子が解離吸着しないことが明らかになった。Au はバルクでは化学的な反応性が低いとされているが、Au のナノ粒子は CO の酸化等に対して特異な反応性を示すことや、Au 島の外周のサイトでは CO の吸着エネルギーが高くなることが報告されている。これらの結果を考えると、Ir(111)上の Au 薄膜は特異な構造や電子状態を持つと考えられるが、Ir(111)、Pt(111)表面における Au 薄膜の構造はこれまで調べられたことはない。

そこで本研究では走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて、Ir(111)と Pt(111)表面における Au 薄膜の構造と形成機構を明らかにすることを目的とした。Au 島の密度の基板温度依存性、島の形状の下地依存性、成長モードの下地依存性に注目し、これらの表面における Au 薄膜の構造を詳細に調べた。また薄膜成長のモンテカルロシミュレーションプログラムを開発し、実験とシミュレーションの結果を比較することにより、構造を決める拡散過程とその拡散係数を明らかにした。さらにフラクタル次元がエッジ拡散の障壁に対して連続的な変化をすることを見出し、その連続的な変化が一般化 DLA モデルによって説明できることを示した。

超高真空槽内に取り付けられた温度可変 STM を用いて実験を行った。下地の Ir と Pt の基板は高精度で(111)面に研磨したものをを用い、テラス幅は 200 nm 以上である。これらの清浄表面に Au を 1×10^3 単原子層 s^{-1} の速度で蒸着し、その結果形成された Au の構造を STM で調べた。

島の密度に注目すると、図 1 のように Au 蒸着時の基板温度を下げると島の密度が上がるのが観測された。島の密度の温度依存性から、島の密度と拡散係数とを結びつける平均場の核形成理論を用いて、Ir(111)表面における Au の拡散係数を見積もった。島のサイズ分布から臨界島サイズを解析し、臨界島サイズが 1 となる 66~160 K における島の密度から、テラスにおける Au の拡散障壁と頻度因子がそれぞれ 0.094 ± 0.007 eV, $2.8 \times 10^{9 \pm 1.3} s^{-1}$ であることを明らかにした。一方、拡散係数を変化させてシミュレーションを行ったところ、Ir(111)表面における Au 島の密度の温度依存性を再現する拡散障壁が 0.1 eV, 頻度因子が $2 \times 10^9 s^{-1}$ と見積もられ、平均場の核形成理論から得られる値とほぼ一致した。頻度因子が通常値

($10^{12} \sim 10^{13} s^{-1}$) よりも低い理由は、吸着原子間の斥力的な相互作用が原因であると考えられる。また、島の密度は下地にも依存し、下地の格子定数が Au の格子定数に近づくにつれて島の密度が上がる傾向を見出した。

島の形状を測定したところ、図 2(a)に示すように 1 層目の Au 島は 300K で基板の 3 回対称性を反映した樹枝状の形状となることがわかった。一方、島の形状には下地依存性があり、Ir 上の 2 層目は図 2(b)に示すようにコンパクトな 3 角形、3 層目以降は図 2(c)に示すように不規則でコンパ

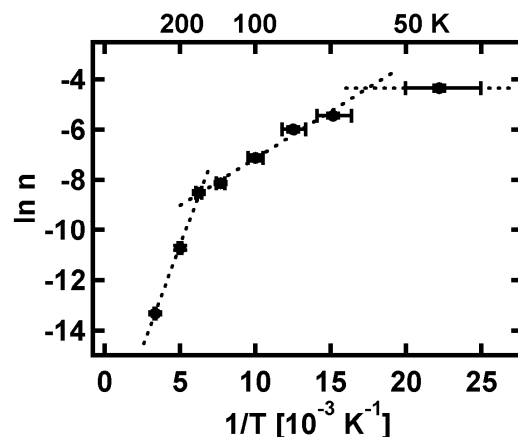


図 1 : Ir(111)表面に作成した Au 島の密度の温度依存性。

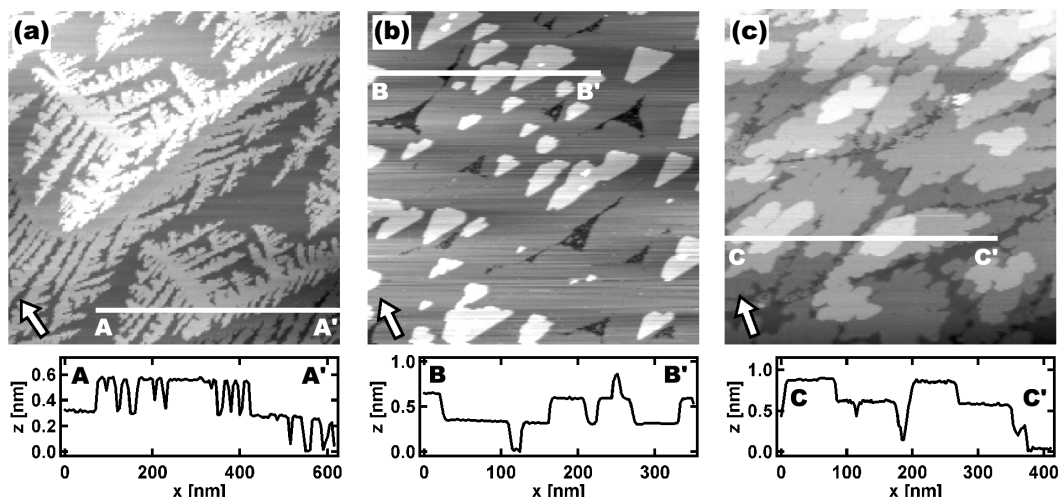


図 2: Ir(111)表面に作成した Au 薄膜の STM 像. (a) 0.52 層, $850 \times 850 \text{ nm}^2$, (b) 1.2 層, $500 \times 500 \text{ nm}^2$ (c) 3.6 層, $500 \times 500 \text{ nm}^2$.

クトな形状となった. 島のコンパクトさの指標であるフラクタル次元を解析すると 1 層目では 1.81 ± 0.02 となり, DLA モデルの理論値 1.67 より高いことがわかった. さらに 2 層目以降では 2 となることがわかった. Pt(111)表面では 1 層目は Ir(111)表面と同様に基板の 3 回対称性を反映した樹枝状の島となるがフラクタル次元が 1.92 ± 0.02 となり, Ir(111)表面の 1 層目よりもやや高いことがわかった. また 2 層目は不規則でコンパクトな形状であり, フラクタル次元は 2 となった.

島の形状が下地に依存する原因を拡散という観点から探るため, 様々な拡散過程を考慮したモンテカルロシミュレーションプログラムを開発した. テラス拡散に加えて, 島の 1 原子と隣り合うサイトからの拡散であるコーナー拡散と, 島の 2 原子と隣り合うサイトからの拡散であるエッジ拡散, 島の上から下へ降りるステップダウン拡散を取り入れ, これらの拡散係数をパラメータとしてシミュレーションを行った. コーナー拡散については fcc(111)表面における 2 種類のコーナー拡散を区別し, それらの拡散係数が異なる場合 (異方的) と同じ場合 (等方的) について調べた. 図 3 にシミュレーションの結果を示す. コーナー拡散が異方的な場合, 図 3(a)-(e)のように島

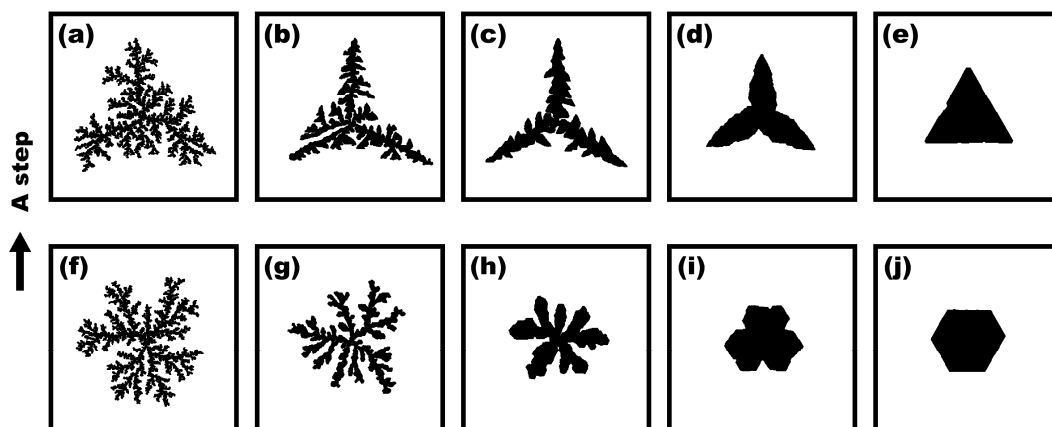


図 3: シミュレーション結果. (a)-(e) コーナー拡散が異方的な場合. (f)-(j) コーナー拡散が等方的な場合. エッジ拡散障壁: (a) 0.75, (b) 0.50, (c) 0.45, (d) 0.35, (e) 0.25, (f) 0.80, (g) 0.50, (h) 0.43, (i) 0.43 eV, (j) 0.25 eV.

は異方的に成長し、コーナー拡散が等方的な場合、図 3(f)-(j)のように島は等方的に成長することがわかった。さらにエッジ拡散の障壁を下げていくと、島が樹枝状からコンパクトになることがわかった。実験で得られた各層での島の形状が3種類の表面拡散を考慮するシミュレーションによりよく再現されることがわかった。このときコーナー拡散の異方性が島の対称性を決め、エッジ拡散のしやすさが島のコンパクトさを決めていることがわかった。この結果は下地によってコーナー拡散の異方性とエッジ拡散のしやすさが異なることを示している。実験結果と比較すると、下地の原子間距離が Au に近づくとつれてコーナー拡散が異方的になり、エッジ拡散はしやすくなるという傾向が得られた。

さらにシミュレーションで得られた島のフラクタル次元を解析すると、図 4 に見られるように島のフラクタル次元がエッジ拡散障壁に対して 1.67 ± 0.03 から 2 へと連続的に変化することがわかった。フラクタル次元はある成長モデルを特徴付ける指数であり、フラクタル次元が変化することは成長モデルが変化していることを示唆している。島の外周における成長確率を拡散粒子の濃度勾配の η 乗とする一般化 DLA モデルを用いて、 η をエッジ拡散係数と結びつけることにより、連続的なフラクタル次元の変化を説明できることを示した。

島の成長モードに注目すると、Ir(111)上において Au の 1 層目は 2 次元的な層状成長をするが、2 層目以降は 3 次元的な成長をすることがわかった。拡散が支配的となる成長条件では島上でのテラス拡散と島からの降りやすさが成長モードを決める。層状成長のための臨界島半径の理論を用いて、島から降りる際に付加的に感じる拡散障壁である Ehrlich-Schwobel (ES) 障壁を 1 層目の Au 上で $0.033 \sim 0.036$ eV、2 層目の Au 上で 0.04 eV 以上と見積もった。また ES 障壁を変化させて行ったシミュレーションにより ES 障壁は Ir(111)上の 1 層目の Au 上で 0.035 eV、2 層目の Au 上で 0.050 eV と見積もられ、臨界島半径の理論を用いて見積もった値とほぼ一致する結果が得られた。低速電子線回折の結果と合わせて、この ES 障壁の下地依存性を Au と下地の格子定数の不整合と関連させて説明した。

本研究では、今まで未解明であった Ir(111)と Pt(111)表面における Au 薄膜の構造を詳細に調べ、その構造を決める拡散過程と拡散係数を明らかにした。さらにエッジ拡散障壁の関数として島のフラクタル次元が 1.67 から 2 へと連続的に変化することを見出し、その連続的な変化を一般化 DLA モデルにより説明できることを示した。また平均場核形成理論と臨界島半径の理論の実験的検証を与えた。本研究の結果は、表面ナノ構造の制御に利用でき、反応性の制御という観点から触媒へ応用できると考える。また樹枝状構造は光アンテナ等に利用されており、フラクタル次元の制御はこれらの分野でも有用であると考える。

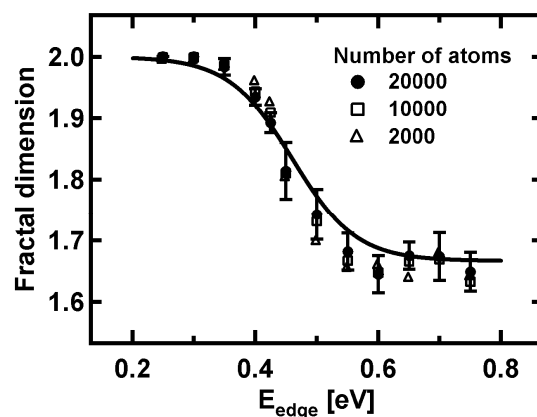


図 4: フラクタル次元とエッジ拡散障壁との関係。