

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K03681

研究課題名(和文) 水素終端Si表面の開発及び拡散律速下における金属ナノクラスターの成長過程の研究

研究課題名(英文) Development of Hydrogen-terminated Si surfaces and the growth of metal nanoclusters under diffusion limited condition

研究代表者

須藤 彰三 (Suto, Shozo)

東北大学・高度教養教育・学生支援機構・特定教授

研究者番号：40171277

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、Si清浄表面及び水素終端Si表面を舞台として、拡散律速下において、表面に吸着した個々の原子の運動からナノクラスター成長までの機構(薄膜成長初期過程)を解明することを目的とした。実験は、温度可変型走査トンネル顕微鏡を用い、表面の温度を変化させながら、Ag及びFe原子をわずかな量吸着し、個々の原子の拡散運動からナノクラスターへと成長する過程を実空間で観察した。その結果、Si(111)7×7表面上でAg原子は、今までに報告のないサイトに吸着し、特異な温度依存性を示すことを発見した。さらに、水素終端Si(111)1×1表面上のAg及びFeクラスターの成長過程を解明することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

結晶成長の物理において、原子の運動、臨界核生成やその後のクラスター成長に関して、原子レベルの研究が活発化している。そのような流れの中で、欠陥密度の低い半導体表面を準備し、拡散律速下、Ag及びFeの原子レベルでの成長過程を明らかにした。Feナノクラスターでは、走査トンネル分光法(STS)も用い、特異な電子状態も構造と共に観測した。これらの成果は、結晶成長の物理に大きな進展をもたらしている。加えて、現在、ナノテクノロジーの基礎技術として、原子1個1個を操作、制御、利用する技術の研究が活発化している。Ag原子で発見した特異な温度依存性は、温度による新しい単原子制御法として高く評価されている。

研究成果の概要(英文)：The goal of this research is to elucidate the initial thin film growth process from the diffusion of individual atoms adsorbed on the surface to the growth of nanoclusters under diffusion limited condition, using clean Si surfaces and hydrogen-terminated Si surfaces as substrate. Experiments were carried out in real space using a variable temperature scanning tunneling microscope. Small amounts of silver or iron atoms were adsorbed on the surfaces and then observed the process of individual atom diffusion, coalescence, nucleation and cluster growth while varying the surface temperature. As a result, we found that Ag atoms on the Si(111)7×7 surface adsorbed to previously unreported sites and exhibited a unique temperature dependence. Furthermore, the growth processes of Ag and Fe clusters on the hydrogen-terminated Si(111)1×1 surface were elucidated. These results are considered to greatly contribute to the fields of semiconductor thin film growth and nanotechnology.

研究分野：表面物理

キーワード：シリコン表面 水素終端表面 単原子吸着 ナノクラスター 薄膜成長 量子サイズ効果 走査トンネル顕微鏡 第一原理計算

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体表面に吸着した原子は、拡散、原子同士の衝突、核形成を通して、ナノクラスター・薄膜・結晶へと成長する。従来、ナノクラスターや結晶成長過程の報告は多いが、原子スケールでの成長を報告した例は少ない。一方、半導体基板作製技術の進歩と温度可変型走査トンネル顕微鏡や高速走査型トンネル顕微鏡等の観測技術の進歩により、固体表面の個々の原子の運動と金属ナノクラスター成長過程の観測が可能になってきた。

2. 研究の目的

本研究では、初めに、水素終端シリコン表面の開発を行い、次に温度可変型走査トンネル顕微鏡 (VT-STM) を用い、拡散律速下で半導体表面 (シリコン清浄表面、水素終端表面) に吸着した個々の原子の運動からナノクラスター成長までの機構を明らかにすることを目的とする。さらに、得られた知見をもとに、拡散長を制御することにより粒径、形状の制御されたナノクラスターの成長方法 (Kinematic controlled growth) を開拓する。

3. 研究の方法

各々の研究項目に適した試料を準備し、表面に吸着した原子を温度可変型走査トンネル顕微鏡 (VT-STM) により実像観察をおこなった。また、高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS) を用いて、表面原子の振動や表面フォノンのエネルギーや分散を測定した。物理的起源を解明するために、第一原理計算も行った。

4. 研究成果

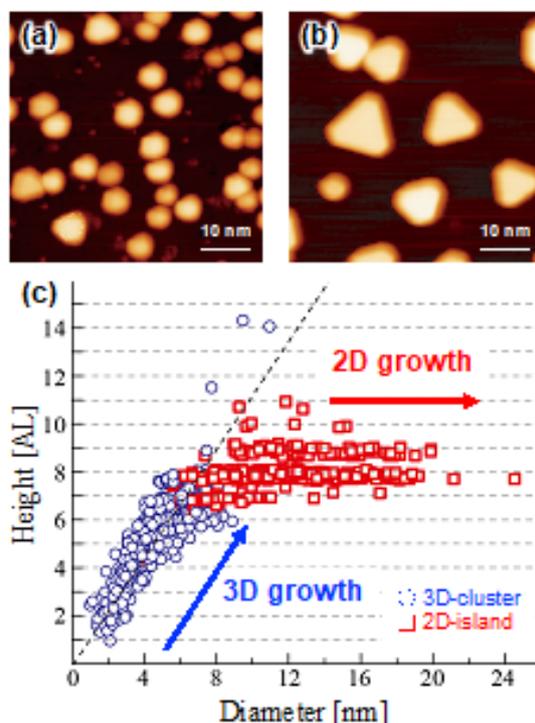
本申請書で提案した研究課題を順調に実施できた。加えて「コーナーホールへの Ag 単原子吸着の発見」という想定以上の成果を上げることができた。

(1) 水素終端 Si (111) 表面上における Ag 二次元島の成長過程

Morphological evolution of Ag nanoclusters grown on hydrogen-terminated Si (111)-(1 × 1) surface: Appearance of quantum size effect at room temperature

水素終端 Si (111)-(1×1) 表面上における銀 (Ag) は Volmer-Weber 型で三次元島状成長することが知られているが、本研究では、はじめに、蒸着速度を遅くすると Ag 島の配向性や表面形態が大きく変化し、平板状の二次元 (2D) 島が形成されることを見出した。次に、蒸着量 2 原子層 (ML) で形成される二次元島の高さは、ほとんどが 8 原子層 (AL) 高さに揃っており、Ag 島の成長過程において量子サイズ効果が室温環境下で発現していることも明らかにした。最後に、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて、蒸着量 0.1~8 ML で形成される Ag 島の形状・大きさ・密度などを解析し、その成長様式の変化を解明した。

その内容を詳述する。図 1(a) (b) は、それぞれ、室温で Ag を 1 ML および 2 ML 蒸着した表面の STM 像である。1 ML ではドーム状の三次元 (3D) クラスタが形成されているが、2 ML になると平板状の 2D 島へと形状が変化するとともに、数密度が減少しているのが分かる。これらの STM 観察結果をもとに、Ag 島の形状、高さ、直径の関係をまとめたグラフを図 1(c) に示す。サイズの小さいものは全て 3D クラスタであり、その高さや直径がほぼ比例していることから、初期には 3D クラスタが三次元成長することが分かる。2D 島は、直径 6 nm 程度を堺として現れる。その高さは直径に依らず 8 AL もしくは 9 AL が支配的であり、高さ方向への成長が抑制され、二次元成長へと移行している。実際、2D 島のサイズ分布は、二次元成長モデルのスケール関数で良く再現することができる。8, 9 AL 高さの 2D 島が特異的に安定であることは、過去の Ag (111) 薄膜に対する理論計算結果とも一致し、2D 島の形成が量子サイズ効果の発現によるものであると結論できる。



(2) Fe 原子と水素終端 Si (111) 界面形成初期段階の微視的構造と局所電子状態

Atomistic investigation on the initial stage of growth and interface formation of Fe on H-terminated Si (111)-(1×1) surface

Si 基板表面上における Fe 薄膜の成長に関しては、最も一般的な磁性金属/半導体系として、基礎学問から応用開発に至るまで、数多くの研究が幅広く行われている。しかしながら、Fe と Si は反応性が高く、界面で多様な化合物を形成するため、それらの構造を同定し、その構造と対応づけた物性を評価することが困難である。そこで、基板表面を不活性化し、界面反応を抑制することが試みられてきたが、原子レベルで良く規定された高品質な不活性化表面を作製することが困難であった。本研究では、研究室で調整方法を確立した高品質な水素終端 Si (111) 表面を基板に用い、本表面上での Fe 薄膜の成長初期過程における微視的構造および局所電子状態を、走査トンネル顕微鏡 (STM) および走査トンネル分光 (STS) を用いて明らかにした。

図1は、水素終端 Si (111) 表面上に室温で Fe を 0.2 ML 蒸着した表面の非占有状態 STM 像である。基板表面の (1×1) 構造を保持して、ナノサイズの Fe クラスタが形成されているのが分かる。高分解能 STM 観察から、Fe 原子は基板表面の T4 サイトに優先的に吸着し、これにより Fe クラスタは体心立方 (bcc) 構造の (111) 配向で成長することを明らかにした。また、図1の STM 像では、Fe クラスタ周辺部の基板表面が窪んで観察されている。このような窪み構造は、占有状態像には現れず、非占有状態像でも印加バイアス電圧が高くなると消失することから、局所的な電子状態変化を反映したものである。この窪み構造の出現は、Fe クラスタと水素終端 Si 基板の界面に形成されるナノスケール・ショットキー接合によるバンド・ベンディングと、STM 探針からの電界によって誘起されるバンド・ベンディングを考慮することで説明できる。

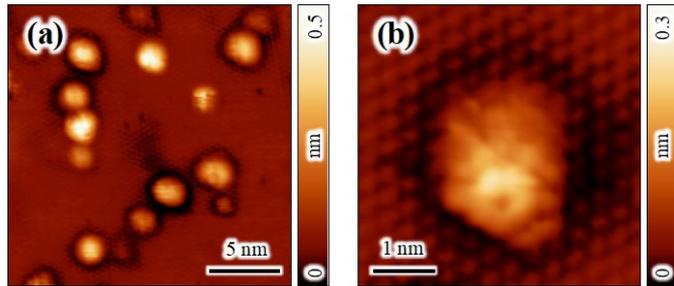


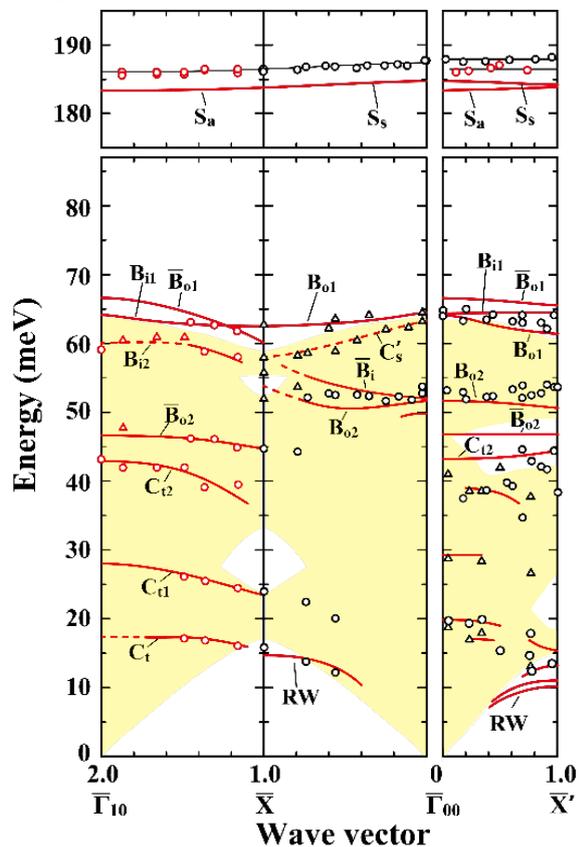
図1 水素終端 Si(111)-(1×1)表面上に成長した Fe クラスタの非占有状態 STM 像
(a) 20×20 nm², (b) 4.5×4.5 nm²

(3) 重水素終端 Si (110)-(1×1) 表面の表面フォノン分散の異方性：同位体効果

Anisotropic surface phonon dispersion of a deuterium-terminated Si (110)-(1×1) surface studied by high-resolution electron-energy-loss spectroscopy and first-principles calculations: Isotope effect

表面フォノンは、表面における基本的な素励起であるが異方性表面での研究は少ない。そこで本研究グループでは、今まで、水素終端及び重水素終端 Si (110)-(1×1) [H or D:Si (110)] 表面に興味を持ち、構造、電子状態、表面フォノン分散の研究を行ってきた。本研究では、D:Si (110) 表面のフォノン分散と同位体効果を解明した。試料は我々の開発した水素-重水素置換法により作成し、フォノン分散測定には高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS) を、モード解析には第一原理計算 (DFT-LDA) を用いた。

D:Si (110) 表面は、長方形の二次元単位格子 (空間群 p2mg) を持ち、 $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ 及び $\bar{\Gamma}-\bar{X}'$ の2つの方向に異方性を持つ構造となっている。右図に HREELS により得られたフォノン分散と DFT-LDA による理論曲線を示す。 $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ 方向には映進面が存在するため、第2ブリルアン帯まで示してある。黒丸等は実験値、赤の実線と破線は第一原理計算より得られた理論曲線であり、黄色の背景は、バルクフォノンの射影である。D-Si 伸縮振動 (Ss, Sa) モードは明瞭に観測されが、変角振動 (B) モードは、バルクフォノンと強く結合し、バルクフォノンの中に埋没している。本研究では、第一原理計算をもとに詳細に振動モードを解明し同位体効果を明らかにした。



(4) Si(111)7×7 表面のコーナーホールへの Ag 単原子吸着

Periodic corner holes on the Si(111)-7×7 surface can trap silver atoms

Si(111)7×7 表面上の金属原子吸着サイトに関しては数多くの研究が報告されているが、コーナーホール (CH) への吸着に関する報告はない。一方で、CH が最も反応性の高い吸着サイトであるとの理論計算も報告されている。そこで本研究では、報告の多い Ag 原子に着目して、7×7 表面上へ Ag 原子を蒸着し、熱拡散過程を通して CH への吸着・脱離過程を STM で原子 1 個 1 個を追跡しながら観察し研究を遂行した。さらに、第一原理計算により吸着エネルギーを計算し、STM 像のシミュレーションも行い、吸着状態を解明した。

7×7 表面の単位格子は、積層欠陥のある (FHUC) とない (UHUC) の二つの副格子 (HUC) からなる。蒸着は、Ag 線を電子ビームで加熱して行い、10 から 20 個の HUC に、Ag 原子 1 個が存在する状態から観察を始めた。室温で、Ag 原子は、HUC 内を STM のラスタースキャンの速度より早く動き、加えて、FHUC と UHUC の間で、ジャンプする先の HUC の種類とジャンプの経路に依存して数分から数時間の寿命で移動する。その観察の中で、はじめから CH の STM 像に清浄表面に比べて明るい像がいくつか観測された。温度を上げながら観察を続けると 150°C 近傍で、清浄表面と同等の明るさの像に戻るものと明るくなる像に変化し始める。これを丁寧に観測すると、CH から隣の HUC へ Ag 原子 1 個が吸着・脱離の過程をくり返していることが分かる。室温での長時間観察を行うと 4 日間以上、Ag 単原子は CH にトラップされた状態であることが明らかになった。この Ag 単原子の CH への吸着状態を明らかにするために、Si(111)7×7 表面で Ag 単原子の吸着エネルギーの計算を行った。その結果、CH にある Si 原子の直上で Si-Ag 結合を形成し、最安定であることが分かった。さらに、得られた計算結果を用いて STM 像のシミュレーションを行い、STM により観察された明るい像と一致する結果を得た。

以上の観察、吸着エネルギーの第一原理計算、およびシミュレーション結果から、CH に Ag 原子 1 個が吸着する状態を明らかにしたものと考えている。このような単原子吸着は、低温では普通に観測されるが、室温では稀である。将来、規則的に配列した CH への室温での単原子メモリー等への可能性を期待している。

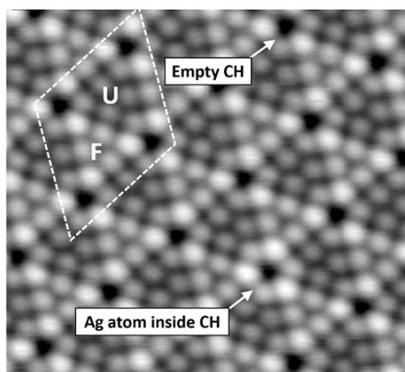


図1 Si(111)-7×7 表面の走査トンネル顕微鏡像。1 個 1 個は、表面のシリコン原子像で 6 個のシリコン原子に囲まれた黒い穴がコーナーホール (CH)。矢印のコーナーホールに Ag 原子が 1 個トラップされている。まわりの 6 個のシリコン原子が、他のコーナーホールの原子より明るいことから識別できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|---|----------------------------|
| 1. 著者名 Erina Kawamoto, Stephane Yu Matsushita, Yuta Okada, Chunping Hu, Kazuyuki Watanabe, Kenya Haga, Taro Yamada, Shozo Suto | 4. 巻 692 |
| 2. 論文標題 Anisotropic surface phonon dispersion of a deuterium-terminated Si(110)-(1×1) surface studied by high-resolution electron-energy-loss spectroscopy and first-principles calculations: Isotope effect | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Surface Science | 6. 最初と最後の頁 121527(1-10) |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.susc.2019.121527 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Kawaguchi Ryo, Eguchi Toyoaki, Suto Shozo | 4. 巻 686 |
| 2. 論文標題 Atomistic investigation on the initial stage of growth and interface formation of Fe on H-terminated Si(111)-(1×1) surface | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Surface Science | 6. 最初と最後の頁 52-57 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.susc.2019.04.002 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Nagata Ryutaro, Eguchi Toyoaki, Kang Jungmin, Haga Kenya, Kawamoto Erina, Suto Shozo | 4. 巻 690 |
| 2. 論文標題 Morphological evolution of Ag nanoclusters grown on hydrogen-terminated si(111)-(1×1) surface: Appearance of quantum size effect at room-temperature | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Surface Science | 6. 最初と最後の頁 121483(1-7) |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.susc.2019.121483 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Jacek R. Osiecki, Shozo Suto, Arunabhiram Chutia | 4. 巻 13 |
| 2. 論文標題 Periodic corner holes on the Si(111)-7×7 surface can trap silver atoms | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Nature Communications | 6. 最初と最後の頁 2973(1-10) |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-022-29768-6 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件／うち国際学会 2件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 芳賀健也、川本絵里奈、川勝年洋、松下ステファン悠、山田太郎、須藤彰三 |
| 2. 発表標題 Si(110)-(1×1)表面の非線形エッチング過程の解明 |
| 3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会（2022年） |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 須藤彰三、芳賀健也 |
| 2. 発表標題 重水素終端Si(110)-(1×1)表面の表面フォノン分散の異方性：同位体効果 |
| 3. 学会等名 日本物理学会 2020年秋季大会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 K. Haga, T. Eguchi, S. Y. Matsushita, K. Fukui, T. Ito, C. Hu, K. Watanabe, S. Suto |
| 2. 発表標題 STM/STS study on local electronic states of H:Si(110)-(1×1) surface |
| 3. 学会等名 21st INTERNATIONAL VACUUM CONGRESS（国際学会） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Shozo Suto, Erina Kawamoto, Stephane Yu Matsushita, Kenya Haga, Taro Yamada, Toshihiro Kawakatsu and Toyoaki Eguchi |
| 2. 発表標題 Nonlinear etching process of Si(110) revealed by Kuramoto-Sivashinsky equation |
| 3. 学会等名 21st INTERNATIONAL VACUUM CONGRESS（国際学会） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 山崎大輝, 三田雅典, 松下ステファン悠, 芳賀健也, 江口豊明, 須藤彰三 |
| 2. 発表標題 Agナノクラスターにおけるプラズモンのエネルギー分散測定 |
| 3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 芳賀健也, 江口豊明, 松下ステファン悠, 福井邦虎, 伊藤隆, 胡春平, 渡辺一之, 須藤彰三 |
| 2. 発表標題 STM/STSによる水素終端Si(110)表面の局所電子状態評価 |
| 3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 江口豊明, 川口諒, 須藤彰三 |
| 2. 発表標題 Fe/水素終端Si(111)界面形成初期段階の微視的構造と局所電子状態 |
| 3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 太田 信也, 江口 豊明, 須藤 彰三 |
| 2. 発表標題 Ag/Si(111)-(7×7)における濡れ層のSTM/STSによる電子状態評価 |
| 3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 齋藤 隼樹, 芳賀 健也, 江口 豊明, 須藤 彰三 |
| 2. 発表標題 水素終端Si(111)-(1×1)表面上におけるAu成長過程のSTM観察 |
| 3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|--|---------------------------------|---------------|
| 研究分担者 | 川勝 年洋 (Kawakatsu Toshihiro) (20214596) | 東北大学・理学研究科・教授 (11301) | |
| 研究分担者 | 江口 豊明 (Eguchi Toyoaki) (70308196) | 東北大学・理学研究科・学術研究員 (11301) | 削除：2020年9月23日 |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 | | | |
|---------|---------------------|-----------------------|--|--|
| | | | | |
| スウェーデン | MAX IV Laboratory | Lund University | | |
| 英国 | School of Chemistry | University of Lincoln | | |