

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760024

研究課題名（和文）表面拡散における吸着子間相互作用の解明

研究課題名（英文）Elucidation of adsorbate-adsorbate interactions in surface diffusion

研究代表者

小倉 正平（OGURA SHOHEI）

東京大学・生産技術研究所・技術職員

研究者番号：10396905

研究成果の概要（和文）：

本研究では原子追跡走査トンネル顕微鏡により金属表面における Au 単原子の拡散頻度を直接測定し、拡散における吸着子間相互作用を明らかにすることを目的とした。さらに吸着子間相互作用を取り入れたモンテカルロシミュレーションにより従来得られている異常に低い頻度因子の起源を明らかにすることを試みた。ソフトウェアの再開発を行い必要な速度で動作させることに成功し、シミュレーションにより Au 原子が他の Au 原子に近づく際に付加的な拡散障壁を感じると島の密度が上昇することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

In the present study, we investigated adsorbate-adsorbate interactions in surface diffusion of Au monomers on metallic surfaces by using atom tracking scanning tunneling microscopy (STM). We also developed a Monte Carlo simulation program including the adsorbate-adsorbate interaction to elucidate the origin of anomalously smaller attempt frequencies reported previously. We improved our atom tracking STM software. By our simulation, we also found that the Au island density increased with increasing the additional diffusion barrier that Au atoms feel when they approach other Au atoms.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：表面界面物性

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：走査プローブ顕微鏡、表面拡散、モンテカルロシミュレーション

1. 研究開始当初の背景

表面拡散は薄膜成長や表面化学反応において基礎的な過程であり、これまで実験・理論両面において様々な系の拡散係数が調べられている。拡散頻度 ν は拡散障壁 E_d と頻度因子 ν_0 により $\nu = \nu_0 \exp(-E_d/k_B T)$ のように

与えられる。ここで k_B はボルツマン因子、 T は温度である。従来、指数の形で拡散頻度に寄与する拡散障壁は理論・実験において詳しく調べられてきた。一方、頻度因子は拡散におけるエントロピー変化によって決まり、遷移状態のミクロな構造を反映する重要な物

理量であるが、実験的にも理論的にも有効な研究手段が少ないため、研究が進んでいない。頻度因子は拡散頻度の上限を与え、2つ以上の拡散過程が競合しているような場合には主要な過程を決める重要な因子であるが、拡散障壁に比べて注目されていないのが実情である。ある温度での拡散頻度から $10^{12} \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ という頻度因子を仮定して拡散障壁を解析することが通例となっている。表面拡散の拡散障壁と頻度因子を求める手法として、表面に作成した島の数密度を調べる手法が用いられている。島密度の温度依存性を測定し、島密度と拡散頻度との関係を与える平均場の核形成理論を適用することにより拡散障壁と頻度因子を求めることができる。しかし、この理論を適用して求めた頻度因子は、拡散障壁が 0.1 eV より大きい系では 10^{13} s^{-1} 程度となるが、拡散障壁が 0.1 eV より小さい系では異常に小さい値となることが報告されている。例として拡散障壁が 0.042 eV である Al(111) 上の Al 原子の拡散では、 10^6 s^{-1} という頻度因子が報告されている。これまでに申請者は Ir(111) 表面における Au 島密度の温度依存性を走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて調べ、Au 原子の拡散係数を求めた。島密度の基板温度依存性から拡散障壁が 0.097 eV、頻度因子が $2.8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ であることを明らかにした。モンテカルロシミュレーションによっても、この通常より低い頻度因子で実験の島密度の温度依存性が再現されることが示されている。

この異常な頻度因子は実験でのみ得られ、理論計算では通常 10^{12} s^{-1} 程度の値が得られることから、その起源が近年注目されている。平均場の核形成理論で考慮されていない他の原子や島などとの吸着子間相互作用が存在し、解析的な問題で頻度因子が小さく見えることが Fichthorn や Bogicevic らによって示されている。吸着子間に長距離の反発的相互作用が存在し、それに由来する付加的な拡散障壁が現れると、ある距離より内側にきた原子しか島を作ることができず、相互作用がない場合に比べて島密度が上がり、通常 10^{12} s^{-1} 程度の頻度因子であっても解析上小さい頻度因子が得られる。しかし、限られた温度領域で実験結果が再現されているに過ぎず、吸着子間相互作用の起源も詳しくはわかっておらず、定性的な議論に留まっている。また、この吸着子間相互作用に由来する付加的な拡散障壁の存在を明らかにした実験例はない。Ir 上の Au の拡散について同様の吸着子間相互作用が存在するかも不明である。ヘテロエピタキシャル成長においては歪みによる弾性的相互作用も考えられるが、その影響はまだ未解明である。

2. 研究の目的

本研究では、Ir(111) 表面の Au 島近傍における Au 原子の表面拡散頻度を温度可変 STM を用いた原子追跡法により直接測定し、拡散頻度の Au 島からの距離依存性を調べ、実験で得られる異常に低い頻度因子の起源を明らかにすることを目的とする。そこで本研究では通常のスキャンによる STM 測定よりも時間分解能に優れる原子追跡 STM を開発し、単原子の拡散頻度の直接測定を行う。表面に作成した Au 島との距離の関数として Au 原子の拡散頻度を測定し、その結果をもとに吸着子間相互作用の有無とその起源を明らかにする。また実験で得られた吸着子間相互作用を取り入れたモンテカルロシミュレーションプログラムを開発して島密度の温度依存性のシミュレーションを行い、実験結果と比較することにより異常に低い頻度因子の起源を明らかにする。また Ir は Au より格子定数が 6.3% 小さく、格子不整合による歪みが島の成長に伴って大きくなっていくと考えられるため、Au 島のサイズとその近傍における Au 原子の拡散頻度との関係を調べることで、歪みが拡散に与える影響についても明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 原子追跡 STM の改良

原子追跡法は図 1 に示すように、表面に吸着した原子の真上で探針を回転させ、原子が拡散した際のトンネル電流変化の位相を検出し、探針が常に注目原子の真上にくるようにフィードバックをかける手法である。探針の位置を時間に対して記録することで原子の拡散頻度を求めることができる。前回の科学研究費補助金(若手研究(B) Au2 次元成長に見られるフラクタル性の起源の解明)により、必要な精度で探針を回転させ、時間的に原子を追跡できるようになった。しかし現状では、ソフトウェア上で探針のフィードバックに必要な電圧制御を行っているため、応答速度が 100 s^{-1} 程度となっている。そこで本研究では、図 2 に示すようにフィードバック回路を作製し、ハードウェア上で電圧制御をする改良を加えて測定系の高速化を行い、 1000 s^{-1} 程度の拡散を追跡できるようにして吸着子間相互作用を調べる。さらに周波数可変フィルタを用意し探針の回転周波数以外

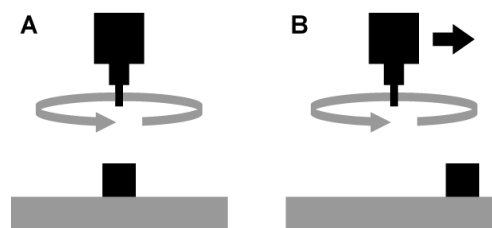


図 1. 原子追跡 STM.

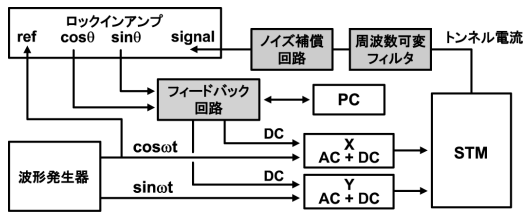


図 2. 原子追跡 STM の制御系.

のノイズを除去し測定精度を上げるための改良を行う。探針の回転周波数と同じ周波数のノイズについては、2 チャンネルの波形発生器を用意しノイズと逆位相の波形を発生させ、それらを信号に加えてノイズをキャンセルする。STM の配線の仕方を変えるなどハードウェアの改良も行う。

(2) Au 原子の拡散頻度の測定

Au 島を作成した Ir(111) 表面に低温で 0.01 層程度の Au を蒸着し、Au 島と Au 原子の共存表面を作成する。まず通常のスキャンにより STM 測定を行い、Au 島と Au 原子の位置の情報を得る。その後、Au 原子について原子追跡を行い、Au 島からの距離の関数として Au 原子の拡散頻度を求める。現有の STM 装置で測定可能な温度の下限は約 40 K である。これまでの研究結果から Ir(111) 表面における Au 原子の拡散頻度は 40 K で $1 \sim 10 \text{ s}^{-1}$ 程度、 1000 s^{-1} の拡散頻度になる温度は約 80 K と見積もられるので、40~80 K の温度領域で原子追跡を行う。この温度領域ではこれまでの結果から Au 島はほとんど拡散しないことがわかっている。吸着子間相互作用は最近接原子間距離の 3~5 倍程度の距離まで及ぶという計算結果をもとに、Au 島から数 nm 以内の距離の拡散頻度を特に詳細に測定する。Au 島からの距離ごとに、拡散までの滞在時間のヒストグラムを求め、拡散頻度を算出する。この測定を基板温度を変えて行い、拡散頻度のアレニウスプロットの傾きと切片から各距離についての拡散障壁と頻度因子をそれぞれ解析する。さらに Au 島のサイズを変えて同様の実験を行い、格子不整合による歪みが拡散頻度の Au 島からの距離依存性に与える影響についても調べる。

(3) モンテカルロシミュレーションの開発

以前に開発した島成長のシミュレーションプログラムに、図 3 に示すように Au 島からの距離に依存した拡散障壁を取り入れたシミュレーションプログラムを開発する。島成長のシミュレーションを行って島密度を解析し、島密度の温度依存性から平均場の核形成理論を用いて拡散障壁と頻度因子を求める。その結果と実験で得られた頻度因子とを比較し、異常に低い頻度因子の起源を考察

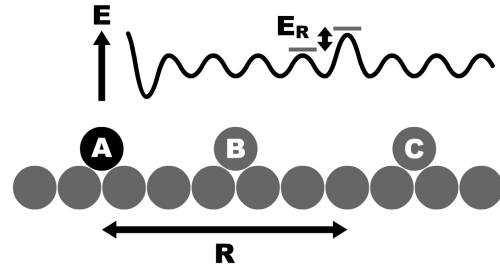


図 3. 吸着子間相互作用による付加的な拡散障壁.

する。

4. 研究成果

(1) 原子追跡 STM の改良

これまでに開発した原子追跡走査トンネル顕微鏡にはトンネル電流に探針の回転周波数と同じ周波数のノイズがのる問題があったために、2 チャンネルの波形発生器を追加してノイズと逆位相の波形を発生させ、それらを信号に加えることでノイズをキャンセルする回路を作成し動作を確認した。またこれまでに開発した原子追跡 STM 用のソフトウェアでは測定速度が足りないという問題があったために、ソフトウェアの再開発を行い必要な速度で動作することを確認した。

(2) Au 原子の拡散頻度の測定

Ir(111) 上に蒸着時の基板温度と蒸着速度を変えて Au を蒸着し、成長する Au 島の密度とサイズを走査トンネル顕微鏡により調べた。毎秒 10^{-3} 層の蒸着速度で基板温度を 80 K から 300 K に変化させると島の密度は $4 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ から $1 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ に減少し、島のサイズは 3.5 nm から 500 nm と大きくなることがわかった。一方、基板温度 300 K で蒸着速度を 2 倍にすると島の密度が約 2 倍になることがわかった。島のサイズ分布から頻度因子の解析に必要な臨界島サイズの解析を行い、臨界島サイズが 80~160 K で 1、160 K 以上で 2 となることを明らかにした。しかし、原子追跡 STM による拡散係数の直接測定は単原子の STM による観察が難しく、達成することはできなかった。

(3) モンテカルロシミュレーションの開発

これまでに開発し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に、他の Au 原子からの距離に依存した拡散障壁を取り入れたシミュレーションプログラムを開発した。Au 原子が他の Au 原子に近づく際にある距離で付加的な拡散障壁を感じるようにすると図 4 に示すように島の密度が上昇することを明らかにした。さらに付加的な拡散障壁を感じる距離を変化させると、同じ拡散障壁でもその距離が長くなるにつれて島の密

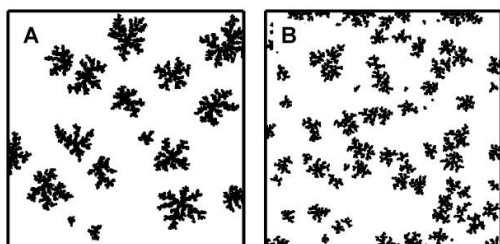


図4. シミュレーション結果. 吸着子間相互作用(A)有り, (B)無し.

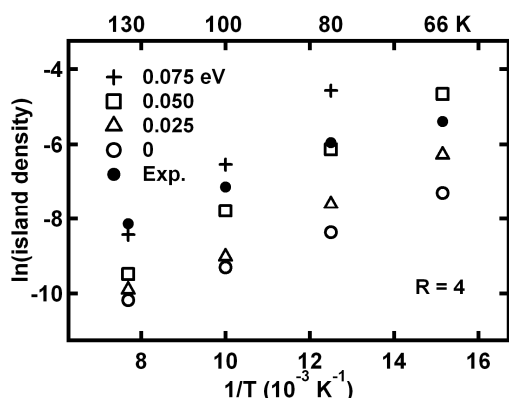


図5. 島密度の温度依存性

度が大きくなることがわかった. 拡散障壁を 0.1 eV, 頻度因子を 10^{12} s^{-1} として吸着子間相互作用による付加的な拡散障壁の値をパラメータとして島密度の温度依存性をシミュレーションにより計算すると図5のようになった. しかしシミュレーションで得られた島密度の温度依存性から平均場核形成理論を用いて拡散障壁と頻度因子を求めると, 頻度因子は付加的な拡散障壁がない場合よりも高く算出され, 実験で得られた低い頻度因子を再現できないことがわかった. 今後は格子定数の不整合による歪みの効果を取り入れたシミュレーションなどを行う必要があると考える.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

① 小倉正平、武安光太郎、福谷克之、スピン偏極原子状水素ビーム光学系の理論的解析、Journal of the Vacuum Society of Japan、査読有、54、2011、192-195、URL https://www.jstage.jst.go.jp/article/jvsj2/54/3/54_3_192/_pdf

[学会発表] (計5件)

① 小倉正平、岡田美智雄、福谷克之、 $\text{Pd}_{30}\text{Au}_{70}$ (110) 表面における炭化水素の H-D 交

換反応、日本物理学会第 67 回年次大会、関西学院大学、2012 年 3 月 25 日

② S. Ogura、M. Okada、K. Fukutani、Molecular cap and H-D exchange reaction on a PdAu alloy surface、ISSS 6、Funabori、Japan、2011 年 12 月 12 日

③ 小倉正平、岡田美智雄、福谷克之、 $\text{Pd}_{30}\text{Au}_{70}$ (110) の水素吸放出における CO 吸着効果、第 52 回真空に関する連合講演会、学習院大学、2011 年 11 月 18 日

④ 小倉正平、岡田美智雄、T. Magkoev、福谷克之、 $\text{Pd}_{30}\text{Au}_{70}$ (110) における水素の吸放出とサブサーフェスへの蓄積、日本物理学会秋季大会、富山大学、2011 年 9 月 22 日

⑤ S. Ogura、M. Okada、K. Fukutani、Surface structure and hydrogen adsorption / absorption properties of $\text{Pd}_{30}\text{Au}_{70}$ (110)、European Conference on Surface Science Wroclaw、Poland、2011 年 8 月 31 日

[その他]

ホームページ等

<http://oflab.iis.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小倉 正平 (OGURA SHOHEI)

東京大学・生産技術研究所・技術職員

研究者番号：10396905