

研究課題名

単結晶表面におけるステップ自由エネルギーと線張力

研究代表者名

信州大学・工学部・鈴木孝臣

研究分担者名

信州大学大学院・理工学系研究科・吉田美佳

1. はじめに

昨年度に引き続き当研究者らはコロイド界面化学分野での表面自由エネルギー密度測定の手法を結晶表面に応用し、結晶モルフォロジーとの関係について議論してきた。コロイド界面化学分野において固体の表面自由エネルギー密度を液体接触角から求めることは広く行われている。特に、有機物ポリマーの表面自由エネルギー密度に関しては古くから研究が行われ、接着、表面濡れ性の議論がされている。しかし、結晶成長分野において実験的にこの表面自由エネルギー密度を求めることは困難であると考えられ、その試みはほとんど行われてこなかった。その理由として、結晶における表面自由エネルギー密度の再現性の悪さがあげられる。当研究者は結晶の表面自由エネルギー密度が広い分布を示す原因が液体接触角の測定誤差ではなく、結晶表面の不均一性によるものであると考えステップとの関係について考察を行った。

2. 研究経過

研究手法はこれまでと同様である。水、フォルムアミド等の液滴を結晶面上に滴下し、デジタルカメラで撮影することで液滴と結晶面との接触角を測定した。液滴の接触角から、Fowkes 近似および Wu の調和平均式より、表面自由エネルギー密度を算出した。また結晶中心から結晶面までの距離を測定し結晶面の成長距離とした。研究の対象としてアパタイト、ルビー、方解石を用いた。表面自由エネルギー密度と結晶面の成長距離を比較した結果、ルビー単結晶では負のステップ自由エネルギー密度の存在を示唆する関係が得られた。結晶成長関連の教科書にも記述があるが負のステップ自由エネルギー密度の存在は不可能なことではない。そこで様々な結晶でステップ自由エネルギー密度の評価を行ったが未だはっきりした結論は出ていない。ステップ自由エネルギー密度を評価する上で一番の問題点がステップ長の測定である。そのステップ長を測定するために微分干渉顕微鏡を用いた。また結晶面でのステップ長をコントロールする目的で方解石を劈開し、その劈開面を再成長させて表面自由エネルギー密度の変化を観測した。

3. 研究成果

光学顕微鏡観察によるルビー単結晶表面の観察ではマクロスコピックなステップ長を評価した。マクロスコピックなステップ長と表面自由エネルギー密度と比較し、ほぼ一次の関係であることを確認した。光学顕微鏡で識別できる表面の凹凸は μm レベルであり、原子・分子サイズのミクロスコピックなステップと比べると数千倍のサイズであるが、マクロなステップ長がミクロなステップ長を反映するものと見なし、微分干渉顕微鏡でのステップ測定が有意義なものであると考えた。ルビーでの表面自由エネルギー密度の分布を統計的に処理し、その分布が正規分布であることを確認した。すなわち理想的な平面であるテラス面に加えてステップが存在し、その分布が正規分布であることから実測の表面自由エネルギー密度の分布からステップの影響を差し引いて理想的なテラス面の自由エネルギー密度を見積もることができた。さらに方解石の劈開面とその再成長面とを比較し、再成長によって表面自由エネルギー密度が減少することを確認した。

4. まとめ

最終的にはステップ自由エネルギー密度と線張力との関係を議論するのが目的であった。残念ながらステップ長を実測することができない時点で定量的に線張力との関係を議論することは困難であった。しかしステップの影響を差し引いた理想的な平面としての結晶面の表面自由エネルギー密度の評価をすることができた。結晶面の正長距離と表面自由エネルギー密度とが比例するという Wulff の関係は平衡形の結晶でなければ成り立たないとされてきたが、当研究者らは予てより非平衡の結晶においても Wulff の関係が成り立つことを主張してきた。今後は理想的な平面の表面自由エネルギー密度を評価し、さらに決勝成長速度との関係について研究を行う予定である。

研究課題名 グラフェン金属ヘテロ界面の局所電子状態の解明

研究代表者名
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・斉木幸一郎

研究分担者名
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・小幡誠司
弘前大学・大学院理工学研究科・藤川安仁

1. はじめに

本研究課題では、グラフェンと金属との格子定数の違いによって生じるモアレ構造の局所的な電子状態の解明を目指して、実験を行った。金属基板上のグラフェンのモアレ構造はグラフェンの電子状態の nm オーダーでの変調という観点からのみでなく、近年では酸素曝露による変調の増大による 300 T におよぶ擬似的な磁場が印加されているのに相当するランダウ準位が出現することからも非常に大きな注目を集めている。[1]

我々は以前から Pt (111)基板上において様々な周期のモアレパターンが生成することを見出しており[2]、酸素曝露によってモアレ構造の振幅が変化することも確認している。しかし、このモアレ構造の周期による電子状態密度 (DOS)や酸素曝露による変化の様子の差異は未解明であった。そこで本研究課題においては、金属材料研究所の所有する走査トンネル顕微鏡をもちいて STM/STS 測定を行い、グラフェン/Pt (111) においてそれらの差異を明らかにすることを目的に実験を行った。

2. 研究経過

本研究で使用した試料は酸化グラフェン(GO)を Pt (111)上で 1300 K 前後で加熱することで作製した。東京大学斉木研究室にて GO を清浄化した Pt(111)に成膜するところまでを行い、その後、金属材料研究所において試料加熱を施しグラフェン/Pt (111)を作製した。試料の輸送による汚染などが憂慮されていたが、輸送方法、サンプルのチャンバーへの導入などの過程を検討し、汚染を減らすことでグラフェンの生成に成功した。その試料に酸素を曝露することでモアレ構造の振幅の増大を試み、STM 測定を行った。

3. 研究成果

Fig.2 は酸素を室温で 1000 L (1.0×10^{-6} Torr, 1000 sec) , 400°Cで 600 L (1.0×10^{-6} Torr, 600 sec) 曝露した後の試料の STM 像である。明瞭なモアレ構造が確認され、ex situ で試料を輸送してもモアレ構造を示す試料の作製に成功したことがわかる。さらに本研究で使用した STM 装置は測定可能範囲が広く、その利点により還元した GO シートの端を確認することに成功した。今までの結果では GO からグラフェンの生成には成功していたが GO がシート構造を保ったままグラフェン化したことを示す STM 像は得られていなかった。今回、広範囲をスキャンすることで Fig.2 に示すように高さ 3 Å(グラフェンの一層に対応)の差を示す構造が確認された。同一テラス内であるので Pt のステップとは考えられず、グラフェン/Pt と清浄な Pt の境界であると示唆される。さらにその端は高さの高いシワのような構造をとっていることがわかる。このような構造は化学気相成長法を用いて作製した試料には見られず、GO から作製したグラフェンが一度、低分子のフラグメントに分解しグラフェンを生成しているのではなく、GO シートの構造を保ったままグラフェン化したことを強く示唆するものである。この結果は本研究で用いた装置を利用することで初めて明らかになったものである。しかしながら現段階では再現性の良い STS スペクトルは得られていない。

4. まとめ

本研究において今後の共同研究を進める上で必須である、ex situ で試料を移動した際のグラフェン生成条件の検討を行い、グラフェンの作製に成功した。さらに酸素曝露を行った後のモアレ構造を確認し、STS 測定などへの準備が整った。また藤川研の STM 装置の広範囲測定が可能な利点を生かし、GO から作製したグラフェンがシート構造を維持したままグラフェン化していることを明らかにした。今回得られた様々な結果は、今後の斉木研-藤川研の共同研究を進めていく上で有用な情報となる。

[1] Lu et al. Nature communication. 3. 823 (2012)

[2] M. Yamamoto et al. Surface and Interface Analysis 42, 1637 - 1641 (2010)

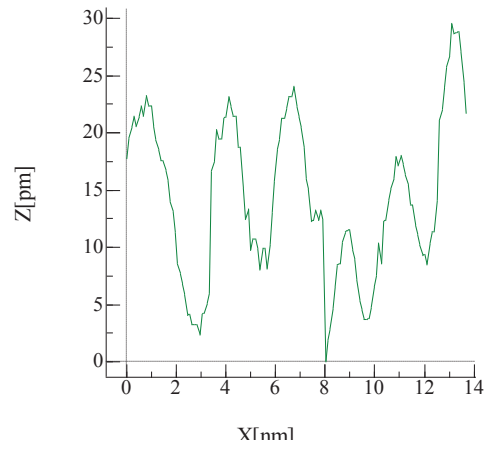
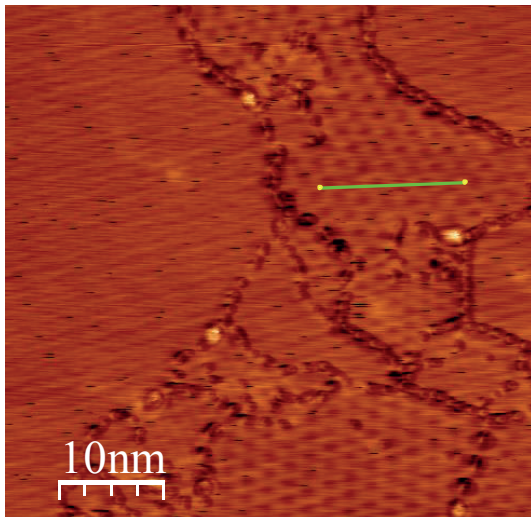


Fig. 1. 酸素曝露後のグラフェン/Pt(111) STM 像 (左), 図中緑線に沿った高さ情報 (右)

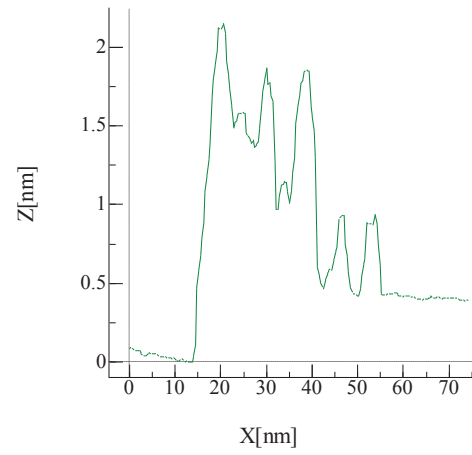
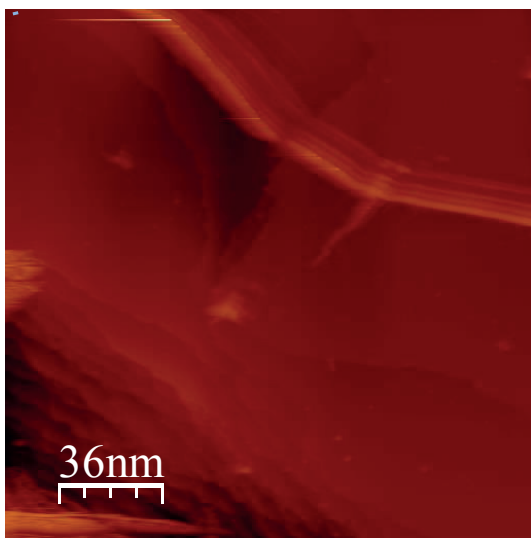


Fig. 2. GO シートの端の STM 像 (左), 図中緑線に沿った高さ情報 (右)

研究課題名 金属原子層の電気伝導特性

研究代表者名
弘前大学理工学研究科・教授 藤川安仁

1. はじめに

近年、JSTの戦略的創造研究や科学研究費の新学術領域研究に、グラフェンなど原子層の基礎・応用研究を唱える領域が相次いで採択され、グラフェンに限らず原子層単位で物性を発現する物質系が、電子デバイスにおける究極の高速・低消費電力動作の実現という観点から注目を集めている。本研究課題においては、その中でも電気伝導・デバイス特性を担う金属性の原子層について着目し、近年原子層で40Kを越える超伝導転移温度を持つ可能性が指摘されている銀基板上シリセン(Chen *et al.*, Appl. Phys. Lett. **102**, 081602 (2013).)を研究課題として選び、研究を開始した。

2. 研究経過

シリセンの電気伝導特性を調べることが可能な試料を作成するため、上記先行研究において使用されている銀単結晶基板に代わり、シリコン基板上に成長した銀薄膜上にシリセン膜を成長する事を試みた。Si(111)基板上に銀薄膜を最初から常温以上の基板温度で成長すると凝集を起こしやすいので、液体窒素で冷却したサンプルホルダーを用いて低温での成長を行い、その後320℃程度でのアニールを施すと、図1のSTM像に示した様な、ひずみによる局所欠陥構造を伴うものの、基板全体に均一に成長した銀薄膜を成長する事ができた。この薄膜は今回適用したアニール温度である320℃程度まで安定であるが、この温度を超えると凝集が起こりシリコン基板由来の表面構造がむき出しになってしまうので、成長の動的過程を制御する上で重要となる基板温度には上限が存在する。この薄膜を基板として、成長速度を変えながらシリコン原子層の成長を行った。

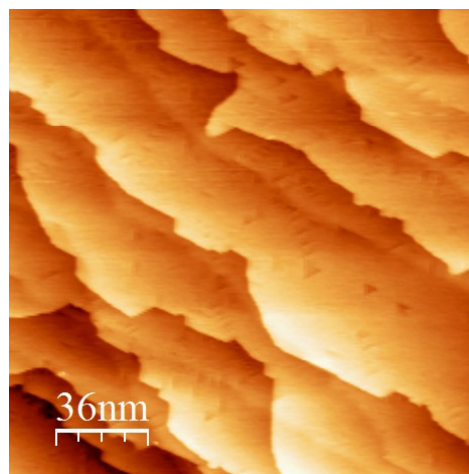


図1 Si(111)基板上銀薄膜のSTM像

3. 研究成果

図2に示すSTM像は、シリコンの蒸着速度を上記先行研究の5倍(0.5原子層/分)の条件に設定し、基板温度を上限の320℃に設定して0.5原子層程度蒸着した際に得られた表面構造である。明らかにステップおよびテラス上の構造が変化しており、シリコン原子に由来する表面構造が観察された。この条件で被覆率・基板温度を様々に変化させてSTM観察を行ったものの、先行研究で「低被覆率・低基板温度」にて観察されている、超伝導相とは異なる原子構造のみが観察され、「高被覆率・高基板温度」で出来ると報告されている目的の表面構造(超伝導が報告されている構造)を得る事は出来なかった。一方で、先行研究と同様の0.1原子層/分程度の条件にすると、図3に示す様に各被覆率にて表面構造に変化は観察されず、銀基板上の欠陥構造もシャープに観察されるため、この成長条件では表面にはシリコンは存在しないと結論した。今回設定した基板温度は、銀薄膜が凝集を起こす一歩手前の状況であり、銀原子の移動が激しく起こっている状況であると考えられるため、蒸着したシリコン原子が銀薄膜表面に留まらず内部への拡散を起こし、シリコン基板に吸収されている可能性が高いと考えている。

4. まとめ

これまでの結果を総合すると、電気伝導特性の変化が観察しやすい銀薄膜上への目的のシリセン膜を成長するためには、シリコン原子が表面に留まる事のできる基板を選択する事が必要であると考えられる。今後の研究においては、先行研究で報告されている銀単結晶表面上での実験を行い(今回の研究期間では表面清浄化に必要なスパッタ用のイオン銃が調達出来なかったため、実験を行う事が出来なかった)、まずは結果が再現することを確認する共に、低速蒸着の成長条件下でシリコン原子が銀薄膜上で留まる様な成長基板の探索を行っていき、シリセンの電気伝導特性の実測を目指した研究を継続していく予定である。

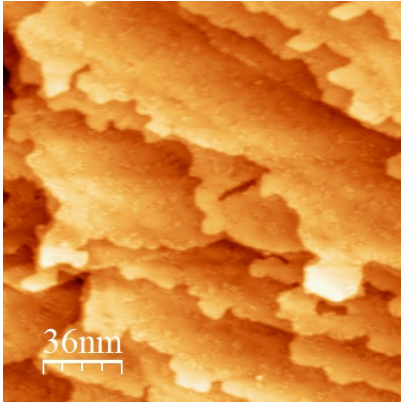


図2 銀薄膜上にシリコン蒸着を0.5原子層/分で行った表面のSTM像(蒸着量0.5原子層)

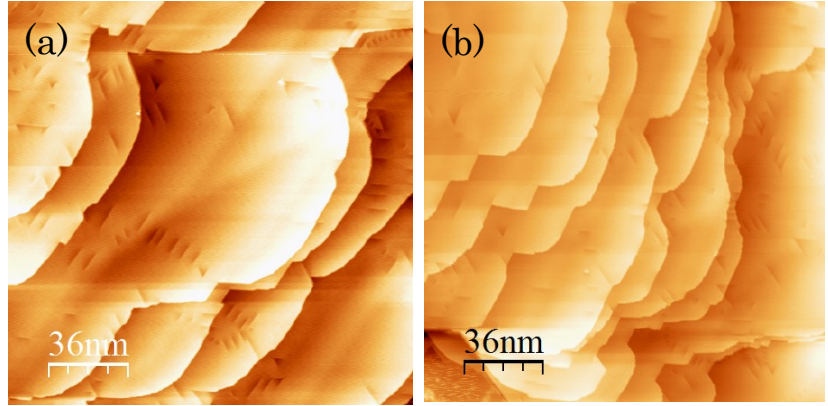


図3 銀薄膜上にシリコン蒸着を0.1原子層/分で行った表面のSTM像(蒸着量(a)0.5原子層(b)1原子層)