

# 先端追跡

## [R-61] Buckybundles

Kroto らによる籠型分子、フラーレン (C<sub>60</sub>) の発見<sup>1)</sup>と Kratschmer らによる C<sub>60</sub> の大量作製・単離技術の確立<sup>2)</sup>によって C<sub>60</sub> 関係の研究は急速な進歩を遂げている。一方、飯島によって初めて直径 2~50 nm のカーボン・ナノチューブ (NT) の作製と透過型電子顕微鏡による存在確認が行われた<sup>3)</sup>。NT の構造は、基本的にはグラファイト (黒鉛) と同じであり、同心円状にグラファイト構造が重なったものである。NT の作製は、一般に、カーボン棒を 100 Torr のヘリウムガス雰囲気でアーク放電させることによって行われている。C<sub>60</sub> がススとして得られるのに対して、NT は陰極側のカーボン棒の表面に析出する。それ以降、NT の生成機構、構造および物性に多くの研究が集中しているが、残念ながら NT を単離・精製する手法についてはいまだにブレーク・スルーが見つかっていない。少なくとも、メタンとアルゴンからなる 1 Torr の雰囲気中で鉄やコバルトを含むカーボン棒をアーク放電させるとススの中に直径 1 nm 程度の NT が多く見受けられる<sup>4,5)</sup>。最近、Northwestern 大学の Wang らのグループは、ヘリウムの 50~760 Torr の雰囲気中でカーボン棒をアーク放電させると陰極側に 2~30 nm の NT が束になったもの (Buckybundle) が析出していると報告している<sup>6)</sup>。その断面を高分解能電顕で観察して、同心円状のグラファイト構造を確認し、同種の試料 (Graphite Nanotube) の磁気電気効果を測定している<sup>7)</sup>。その結果、Buckybundle 構造が半金属的性質を生ずると結論している。

### 文 献

- 1) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley: *Nature* **318**, 162 (1985).
- 2) W. Kratschmer, L. D. Lamd, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman: *Nature* **347**, 354 (1990).
- 3) S. Iijima: *Nature* **354**, 56 (1991).
- 4) S. Iijima and T. Ichihashi: *Nature* **363**, 603 (1993).
- 5) D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers: *Nature* **363**, 605 (1993).
- 6) X. K. Wang, X. W. Lin, V. P. Dravid, J. B. Ketterson and R. P. H. Chang: *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1881 (1993).
- 7) S. N. Song, X. K. Wang, R. P. H. Chang and J. B. Ketterson: *Phys. Rev. Lett.* **72**, 697 (1994).

(物質研 八瀬清志)

## [R-62] 原子間力顕微鏡の新展開

Binnig らによって 1986 年に発表された原子間力顕微鏡 (AFM) は原子レベルの空間分解能をもつ表面解析手法として技術確立され、走査トンネル顕微鏡 (STM) では観察が不可能であった有機分子の配列状態などを中心に多くの画期的な情報を提供してきた。近年、この AFM の有する探針と試料表面間に働く力そのものの測定技術に着目することによりまったく新しい展開がなされつつある。

R. M. Pashley らは AFM の探針の先端に数マイクロンの球状粒子を付着させ、電解質溶液中での球状粒子/平面基板間の相互作用を直接的に測定し、DLVO 理論との比較から議論した<sup>1,2)</sup>。NaCl 水溶液中でのシリカ球/シリカ平面基板間の力を測定した研究では、表面間距離が 2~3 nm の範囲で DLVO 理論によるシミュレーションを超える力が観測され、水和力の寄与が示唆されるとしている。本法では表面間距離の絶対値の信頼性は J. Israelachvili らによる SFA (Surface Forces Apparatus) に劣るが、比較的汎用的に、種々の系で表面間力が測定できる手法として非常に魅力的である。一方、中川らは探針先端にセンサー分子を吸着させ、センサー分子と平滑基板上に固定された分子の間に働く力から試料分子の構造を調べる分子間力顕微鏡を提案している<sup>3)</sup>。彼らはセンサー分子と試料分子に炭素鎖が表面配向するアルキルトリクロシラン分子を選び、両分子間の吸着力を炭素鎖の絡み合いから議論し、吸着力の解析から炭素鎖の長さが推定できることを示した。

このように、AFM によって測定可能な表面間力に着目した新しい解析手法は、AFM を表面形態観察技術から大きく脱皮させるものであり、界面科学領域における新しい研究手法として今後の発展が期待される。

### 文 献

- 1) W. A. Ducker, T. J. Senden and R. M. Pashley: *Nature* **353**, 239 (1991).
- 2) D. T. Atkins and R. M. Pashley: *Langmuir* **9**, 2232 (1993).
- 3) T. Nakagawa, K. Ogawa, T. Kurumizawa and S. Ozaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L294 (1993).

(花王(株)生物科学研 徳田 一)

### [R-63] 「表面変性エピタキシー」を整理する と一

薄膜成長の初期過程はよく知られているように3種のモードに分けられる；3次元島成長 [Volmer-Weber (VW)], 層状成長 [Frank-Van der Merwe (FM)], および混合成長 [Stranski-Krastanov (SK)] である。この分類は表面/界面自由エネルギーや格子整合性など主に熱力学的安定性から説明される。FM モードは、さらに2次元核成長型とステップ・フロー成長型に分けられる。この区分では energetics だけでなく、飛来原子の表面拡散長や2次元核形成などの kinetics が重要になってくる。だから、成長様式は、基板と薄膜物質の組合せによって一義的に決まるわけではない。たとえば、基板を冷却したり、成長速度を速くしたり、微斜面基板を用いてテラス幅を短くしたりすると、VW や SK モードから FM モードに移ることもある (Reentrant 層状成長)<sup>1)</sup>。

成長モードを変える別の手段が見出された。1原子層程度の量の異種原子 (Surfactant 原子) を前もって基板表面に吸着させて修飾した後に、目的の薄膜を成長させるのである。特に、これによって結晶性や表面モルフォロジーの改善が見られる場合を「表面変性エピタキシー Surfactant (mediated) epitaxy」と呼んでいる。Surfactant 原子は常に成長表面に偏析して、その効果を持続させるという。Tromp ら<sup>2)</sup>は、Si(100) 表面上の Ge ヘテロエピタキシーで、1原子層程度の As や Sb が Surfactant として働き、Ge の3次元島形成が抑制されて層状成長になることを見出した。その後、複数のホモ/ヘテロエピタキシー系で同様の現象が報告されている。

Surfactant 原子の吸着によって基板の表面エネルギーが減少することが、この現象の引金になっていることは間違いないが、しかし、その原子レベルでのメカニズムは単純ではなく、論争的となっている。文献をみると、Surfactant 現象の解釈は二つのタイプに分けられるようだ。第一 (タイプA) は、Surfactant 原子が飛来原子の表面拡散を抑制するとともに、臨界核サイズを小さくして、2次元核形成の数密度を増大させ、その結果、3次元島の形成を抑えるという考え方である<sup>3,4)</sup>。飛来した原子はほとんど表面拡散せず、すぐに Surfactant 原子と位置交換して基板表面に組み込まれて固定されてしまう。このため、小さい2次元核が高い数密度で形成されるので、お互いの距離が短くなる。そして、それらが合体して1原子層完成する前に、その2次元島の上につぎの原子層が成長して多層構造になる確率を減らす<sup>4)</sup>。これで3次元島成長モードから2次元核層状成長モードへ変わる。Surfactant 原子は、2次元島上に飛来した原子が、その島の上を表面拡散して、その端から下のテラスに step down するときの island-edge diffusion barrier (Schwoebel barrier) を減少させて「層間物質輸送」を促進し、その結果、多層構造になるのを抑制する働きもあるという<sup>5)</sup>。このようなシナリオでは、Surfactant 原子が表面エネルギーを減少させるという事実が表面変性エピタキシーの本質的な原因とはなっていないので、Surfactant という用語は相応しくないという意見もある<sup>6)</sup>。

もう一つ (タイプB) の Surfactant 現象の解釈は、タイプAとは逆に、拡散のための活性化エネルギーを減少させて飛来原子の表面拡散を促進させ、また、臨界核形成のための活性化エネルギーと臨界核サイズ自体をとともに大きくすることで、テラス上に2次元核が形成されるのを抑制し、2次元核成長モードからステップ・フロー成長モードに変えるというものである<sup>7,8)</sup>。理想的なステップ・フロー成長でなくとも、Surfactant 原子が作る吸着表面超構造のドメイン境界のみに2次元核形成が起こる、いわば擬ステップ・フロー成長になる場合もある<sup>9)</sup>。このタイプは、上述のタイプAの描像と対照的であるが、Surfactant が表面エネルギーを下げるという本来の意味からすれば自然な考え方である。しかし、タイプBのシナリオだけでは、むしろ3次元島形成が起こってしまいそうだが、それが起こらずステップ・フロー成長になる仕掛けが見えてこない。

まとめると、タイプAの Surfactant 現象とは、3次元島成長 (SK モードも含む) から2次元核成長に変わること、タイプBでは、2次元核成長からステップ・フロー成長に変わる現象であると大雑把にいえる。タイプAかタイプBかは系によって異なるようだ。しかし、同じ系でもたとえば、Ga を Surfactant とする Si(111) 上のホモエピタキシーがどちらのタイプなのか、論文によって意見が分かっている<sup>3,8)</sup>。

表面変性エピタキシーは、デバイス応用への期待もあって研究されているが、Surfactant 原子が100% 表面に浮き上がってこないで成長薄膜内にわずかに取り残され、それが電気的特性に影響することが問題のようだ。しかし、エピタキシーの基礎研究として、その成長 kinetics を原子レベルで理解することは重要であり面白い演習問題である。その解明には各種の「その場」観察法 (RHEED<sup>10)</sup>, REM<sup>7,9)</sup>, SREM<sup>9)</sup>, LEEM<sup>9)</sup>, STM<sup>9)</sup>, ISS<sup>2)</sup> など) の威力がものをいうことになる。

### 文 献

- 1) R. Kunkel, B. Poelsema, L. K. Verheij and G. Comsa : Phys. Rev. Lett. **65**, 733 (1990).
- 2) M. Copel et al. : Phys. Rev. Lett. **63**, 632 (1989); F. K. LeGoues et al. : ibid. **63**, 1826 (1989); R. M. Tromp et al. : ibid. **68**, 954 (1992).
- 3) B. Voigtlander and A. Zinner : Surf. Sci. Lett. **292**, L775 (1993).
- 4) J. Tersoff et al. : Phys. Rev. Lett. **72**, 266 (1994).
- 5) Z. Zhang and M. G. Lagally : Phys. Rev. Lett. **72**, 693 (1994).
- 6) C. W. Snyder and B. G. Orr : Phys. Rev. Lett. **70**, 1030 (1993).
- 7) S. Iwanari and K. Takayanagi : Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1978 (1991); 高柳邦夫 : 応用物理 **60**, 1227 (1992).
- 8) H. Nakahara and M. Ichikawa : Appl. Phys. Lett. **61**, 1531 (1992); Surf. Sci. **298**, 440 (1993).
- 9) H. Minoda, Y. Tanishiro, N. Yamamoto and K. Yagi : Appl. Surf. Sci. **60/61**, 107 (1992); Surf. Sci. **287/288**, 915 (1993).
- 10) K. Fukutani, H. Daimon and S. Ino : "The Structure of Surfaces III" (Eds. S. Y. Tong, M. A. Van Hove, K. Takayanagi and X. D. Xie : Springer, New York, 1991) p. 615.

(東大理 長谷川修司)