

先端追跡

[R-76] 基板金属-吸着アルカリ金属系の作る複雑な表面秩序構造

金属表面へのアルカリ金属吸着は、仕事関数の特徴的な変化に代表されるように、1原子層が完成する間に吸着層の構造・物性・反応性が大きく変化する。ところが基板金属とアルカリ金属の組合せによっては、吸着層形成ではなく、基板金属の表面原子の移動を伴うと考えられる複雑な周期構造が室温において観察されている。典型例は、Al(111)上のNa、Cu(001)上のLiである。前者では(2×2)と(2√3×2√3)R30°、後者では(3×3)と(4×4)である[(3×3)構造にさらにLiを付けると(4×4)になる]。このうち、(2×2)¹⁾、(3×3)²⁾、(4×4)³⁾では構造モデルが提案された。いずれも表面秩序合金と推定された。

最近、Al(111)-(2×2)-Naについては密度汎関数法による計算によって³⁾、Cu(001)-(3×3)-LiについてはテンソルLEED法の構造決定によって⁴⁾、複雑な表面構造が決められた。いずれの構造も提案されていた構造とは異なっていた。基板金属原子とアルカリ金属原子とが混在した複雑な2層構造であった。この二つの例のように、表面において合成される複雑な秩序構造は、表面にのみ存在する物質ととらえることができる。その物質概念の獲得には、構造決定が必要欠くべからざるものであることがはっきりした。

文 献

- 1) M. Kerker et al. : Surf. Sci. **278**, 246 (1992).
- 2) H. Tochihara and S. Mizuno : Surf. Sci. **279**, 89 (1992).
- 3) C. Stampfl and M. Scheffler : Surf. Sci. **319**, L23 (1994).
- 4) S. Mizuno et al. : Phys. Rev. **B 51**, 1969 (1995).

(北大触媒セ 枋原 浩)

[R-77] MoS₂ 薄膜作製の現状

天然のモリブデナイト(MoS₂)は、Mo原子層をS原子層でサンドイッチした3層を基本単位とした積層構造をなし、各積層間はファン・デル・ワールス力で結合している層状物質である。そのため、へき開が容易で、安定な清浄表面が得られることで知られている。結晶成長の分野ではエピタキシャル成長膜を得るための下地基板として古来より使われてきている。最近でも、MoS₂のへき開面上に原子的スケールで平坦なAu(111)単結晶連続薄膜を作製した例などが報告されている¹⁾。

一方、天然のMoS₂ではなく、人工的にMoS₂薄膜を合成しようとする研究も最近盛んになりつつある。成長技術も多種多様で、有機金属熱分解気相成長(MOCVD)法²⁾、インターカレーション法³⁾、スパッタリング法⁴⁾、パルスレーザー堆積法(PLD)⁵⁾などが報告されている。特に、PLDは薄膜作製法としては長い歴史をもつが、1987年に、高温T_c超伝導体膜が作製されて以来、脚光を浴びるようになった。PLDによるMoS₂薄膜作製は、Nd:YAGレーザーによってステンレス基板上に作られたのが最初である。AES(オージェ電子分光法)、XPS、ラマン分光法などの結果は、作製されたMoS₂薄膜が、六方晶で、化学量論的組成であることを示している⁶⁾。しかし、エピタキシャル成長などの基板に使用できる良質の表面は得られていないのが現状である。

今後、種々の方法で作製されたMoS₂薄膜表面が、いろいろな分野で盛んに使用されると思われるが、天然のモリブデナイトへき開表面と同レベルの表面が人工的に合成されることを結晶成長の分野からは期待したい。

文 献

- 1) S. Nagashima and I. Otsuka : J. Cryst. Growth **146**, 266 (1995).
- 2) W. K. Hofmann : J. Mater. Sci. **23**, 3981 (1988).
- 3) Y. Santiago and C. R. Cabrera : J. Electrochem. Soc. **141**, 629 (1994).
- 4) J. Moser, H. Liao and F. Levy : J. Phys. D : Appl. Phys. **23**, 624 (1990).
- 5) N. T. McDevitt, J. S. Zabinski and M. S. Donley : Thin Solid Films **240**, 76 (1994).
- 6) M. S. Donley, N. T. McDevitt, T. W. Haas, P. T. Murray and J. T. Grant : Thin Solid Films **168**, 335 (1989).

(日大工 永嶋誠一)

[R-78] パルス分子線・パルスレーザーを用いた酸化膜生成

パルスレーザーアブレーション法は酸化物超伝導膜の生成法 (Pulsed Laser Deposition) の一つとして用いられている。Gupta と Hussey¹⁾ はパルスレーザーアブレーションに超音速パルス分子線 (O_2 , N_2O) を併用することにより低圧下 (10~100mPa) で $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ 膜生成を行い、RHEED を用いて膜生成過程のその場解析を行った。その結果、基板へのアブレーションフラグメントの到着と同時に分子線が到着しないと膜生成が起きないことが示された。

最近、Willmott ら²⁾ は、Cu のパルスレーザーアブレーションと N_2O パルス分子線との組合せにより、 $MgO(100)$ 表面上への CuO 膜生成を行った。基板温度 50~600°C において、膜成長速度は 1 パルス当たり 0.025~0.035Å であり、基板温度 350°C で生成した膜では、結晶子サイズ 240Å の $CuO(111)$ 膜が生成していることが示された。また、彼らは CuO が気相反応で生成するのか基板上で生成するのかを調べるために、気相種の質量分析を行った。 N_2O およびそのフラグメントは中性種および正イオンとして存在し、Cu および CuO は正イオンとしてのみ観測されている。さらに、 CuO^+ は Cu^+ に比べるとその強度が 1/100 程度であることが示され、 CuO^+ は気相で生成してもその生成の余剰エネルギーのために短時間で解離してしまい、膜生成に関与する CuO あるいは CuO^+ 生成は基板上で起きるものと解釈されている。

文 献

- 1) A. Gupta and B. Hussey : Appl. Phys. Lett. **58**, 1211 (1991).
- 2) P. R. Willmott, R. Timm, P. Felder and J. R. Huber : J. Appl. Phys. **76**, 2657 (1994).

(金材技研 中村一隆)

[R-79] STO 最表面原子の制御

STO ($SrTiO_3$) は、代表的なペロブスカイト型複酸化物であり、高温超伝導体薄膜の基板や高誘電体材料として広く用いられている。しかし、これまで最表面が SrO 面、 TiO_2 面のどちらで覆われているかを評価する方法がなく、最表面の原子構造に関する正確な測定がほとんどなかった。CAICISS (同軸形直衝突イオン散乱分光法) を用いて、STO(001) 基板、および STO 基板上にレーザー MBE で成長させた STO 薄膜 (ホモ・エピタキシャル成長: 約 20nm) の最表面の原子構造を測定した最近の結果を紹介する¹⁻³⁾。STO 基板表面は、 TiO_2 面と SrO 面が混在していることはこれまでも予想されていたが、CAICISS によって両者の存在率を正確に測定できた。一方、ホモ・エピタキシャル成長させた STO 薄膜表面は、ほぼ 100% SrO 面で覆われていることもわかった。また、STO 基板表面であっても、酸素雰囲気下で高温熱アニールすると、逆に TiO_2 面が支配的になることも CAICISS の測定により明らかとなった。これは表面原子構造測定の実用に関する画期的な発見であり、世界中の超伝導研究者を驚かせた。

次段階として高温超伝導体表面の原子構造解析を行い、薄膜成長あるいはバルク単結晶作成の制御に適用することができる。CAICISS による測定によって、最表面の種類を評価し制御できることになり、酸化物超伝導デバイス (たとえばコヒーレント長の短いジョセフソン素子) 作成の実用化への発展が期待できる。

文 献

- 1) M. Yoshimoto, T. Maeda, S. Gonda, K. Shimozone, H. Koinuma, M. Shinohara and O. Ishiyama : Proc. Symp. (F), '94 MRS Meeting **341**, 133 (1994).
- 2) M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto and H. Koinuma : Science **266**, 1540 (1994).
- 3) M. Yoshimoto, T. Maeda, K. Shimozone, H. Koinuma, M. Shinohara, O. Ishiyama and F. Ohtani : Appl. Phys. Lett. **65**, 3197 (1994).

(島津けいはんな研 林 茂樹)