

先端追跡

[R-196] 放射光を利用したトライボロジーの研究

トライボロジーの重要性は指摘するまでもないが、その現象の多様さ複雑さ等から表面科学の分野において論文として報告されるようなまとまった研究が比較的少ないのが現状といえよう。しかし放射光利用計測がかなりポピュラーとなってきた現在、トライボロジーに直接関係するような表面状態や現象に対して、その高選択度と高感度性を活かした研究報告が増えつつある。

例えば、X線反射率と表面のラフネスに密接な関係があることは1950年代からすでに知られていたが、放射光の利用により、より精緻で実用的な測定が身近になっている。例えば、シリコンウェハの表面処理後に発生する自然酸化膜については、その膜厚のみならず密度やラフネスを把握することがプロセスコントロール上重要である。Awajiら¹⁾は、PFでの実験から反射率測定前処理条件による数nm程度のラフネスの違いを確実に捉えている。

また、表面XANESの応用もなされている。例えば、ジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZnDDP)に関係したトライボ反応被膜の解析に表面XANESを応用した報告²⁾がなされている。イオウやリンのL吸収端を、蛍光収量法や全電子収量法等で測定したもので、熱処理過程の分解生成物の同定がなされている。

文 献

- 1) N. Awaji et al.: J. J. Appl. Phys. 34, L 1013 (1996).
- 2) M. M. Fuller et al.: Tribol. Int. 30, 305 (1997).

(無機材質研究所 福島 整)

[R-197] 非接触モード原子間力顕微鏡による化学結合力のイメージング

非接触モード原子間力顕微鏡(ノンコンタクトAFM)が開発され、原子間力顕微鏡においても、走査トンネル顕微鏡に匹敵する真の原子分解能が達成された¹⁾²⁾。このブレイクスルーから3年が経過し、原子像のコントラストメカニズムがようやく明らかになってきた。

Si(111)7×7表面には、位置の違いや積層欠陥の有無により、構造的に異なる4種類の付着原子がある。これらの付着原子の種類とノンコンタクトAFM像が与えるトポグラフの高さの関係について詳細な報告が行われている³⁾。AFMで見た凹凸の順位は、幾何学的な高さや結合の堅さの順位とは一致しないが、電荷密度や化学的反応性と良い一致を示すことが見いだされた。この結果から、シリコン清浄表面のような、化学的に反応性の高い表面では、カンチレバー先端の原子と表面の付着原子のダングリングボンドとの間に一時的に化学結合が形成され、この力が主に検出されると解釈されている。さらに、周波数シフト(力の微分に対応)の距離依存性カーブに不連続な跳躍が観測されることから、Van der Waals力のような緩やかな距離依存性より、共有結合的な力が支配的であると考えられている。

このような考え方は最近の理論計算の結果からも支持されている。Si(111)5×5表面と10個のSi原子でできたチップからなる系において、全エネルギーの計算が行われた⁴⁾。その結果、チップ-表面間の距離が5Å程度になると、共有結合力がVan der Waals力より大きくなることが示された。この距離は共有結合の原子間距離(平衡位置)より、かなり離れており、非接触モードにおいても、化学結合力の測定が十分に行えることを意味している。

以上のように非接触モード原子間力顕微鏡は、個々の原子・分子の化学結合力を測ることができるので、表面化学、センサーなど、多方面への応用が期待される。

文 献

- 1) F.J. Giessible: Science 267, 68 (1995).
- 2) S. Kitamura and M. Iwatsuki: Jpn. J. Appl. Phys. 34, L 145 (1995).
- 3) H. Ueyama et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 34, L 1088 (1995).
- 4) T. Uchihashi et al.: Phys. Rev. B 56, 9834 (1997).
- 5) R. Perez et al.: Appl. Surf. Sci. 123/124, 249 (1998).

(阪大産研 松本卓也)

[R-198] Step and Terrace 構造を持つ金属酸化 物基板表面

Al_2O_3 や SrTiO_3 といった金属 (複) 酸化物の表面は、古くより主に貴金属触媒の担体や表面欠陥による触媒作用といった観点から研究がなされてきた。これに対し近年、前者は GaN の、後者はペロブスカイト酸化物ベースの超伝導体、強誘電体、磁性体等の薄膜を成長する基板としての観点からの研究が盛んとなり、特に表面モフォロジーの著しい改善が見られている。

具体的には、 Al_2O_3 では大気中にて 1000°C で 1 時間アニールすることにより C 面で c 軸長の約 1/6 に相当する高さ $\sim 0.22\text{ nm}$ の step と 300 nm 程度の幅をもつ terrace からなる表面が得られ、他の面でも類似の step and terrace 構造が得られる (step 高さは面によって異なる) ことが報告されている¹⁾。また SrTiO_3 では、酸素中 1000°C で 15 時間アニールする方法²⁾、および、HF 緩衝液中でエッチングを行う方法³⁾で、表面モフォロジーが劇的に改善されることが報告されており、後者の処理の場合、昨年本誌に掲載された篠原らの AFM 像⁴⁾のような単分子層高さ ($\sim 0.4\text{ nm}$) の step と $\sim 100\text{ nm}$ 幅の terrace からなる (001) 表面が得られる。さらに、 SrTiO_3 以外の複酸化物においても類似の方法で表面モフォロジーが改善されることが報告されはじめている。これらの酸化物の表面で step and terrace 構造が作製されるミクロな機構には不明な点も多いが、上記のような簡便な方法で作製できることは、作製された step and terrace 構造が大気中で相当期間維持されることと並んで、Si をはじめとする半導体にはない特長である。

最近では、Yanagiya ら⁵⁾がジシランガスを用いた MBE 法により上記 Al_2O_3 の R 面のステップに沿って高さ 1 nm 、幅 50 nm の Si 細線の作製に、また Yoshida ら⁶⁾が C 面上に担持した生体分子の AFM 観測にそれぞれ成功しており、step and terrace 構造をもつ酸化物表面は、冒頭に述べた本来の用途には勿論、他の様々な研究分野でも活用可能な基板表面として期待される。

文 献

- 1) M. Yoshimoto et al.: Appl. Phys. Lett. 67, 2615 (1995).
- 2) M. Naito and H. Sato: Physica C 229, 1 (1994).
- 3) 川崎雅司他: 固体物理 30, 884 (1995).
- 4) 篠原 真他: 表面科学 19, 672 (1998).
- 5) S. Yanagiya et al.: Appl. Phys. Lett. 71, 1409 (1997).
- 6) K. Yoshida et al.: Biophys. J. 74, 1654 (1998).

(NTT 基礎研 山本秀樹)

[R-199] Pt(100)表面上の $\text{NO}+\text{H}_2$ 振動反応の 「種も仕掛けもない」新しい計算モデル

Pt(100) 表面上の $\text{NO}+\text{H}_2$ 反応では、 NO 分圧や H_2 分圧、温度等の外部条件を一定に保っていても、 N_2 、 H_2O 、 NH_3 、 N_2O 等の反応生成物が周期的に発生することがある。この振動反応の数学モデルがドイツ¹⁾とイギリス²⁾のグループから提案されている。種明かしは、「活性の低い Pt(100) 表面再構成層 (hex 相) に NO 分子が吸着していくと、あるところで Pt 表面が活性の高い (1×1) 相に転移し、吸着 NO が一挙に消費されて、再び hex 相に戻る」という仕掛けである。 N_2O が、 N_2 、 NH_3 、 H_2O とは逆位相の振動パターンで発生するなどの実験事実を再現しており興味深い。LEED 観察により $\text{NO}+\text{NH}_3$ 反応や $\text{NO}+\text{CO}$ 反応で観測された振動反応に伴う hex-(1×1) 転移は、この $\text{NO}+\text{H}_2$ 反応では観測されていない。たとえ周期的な hex-(1×1) 転移が観測されても、それが振動反応の起因の本質なのか、単なる結果なのかについては簡単には結論が出そうにない。これに対し、最近、オランダのグループがロシアの計算科学者の協力を得て、新しい振動反応の数学モデルを構築した³⁾。この計算モデルは hex-(1×1) 転移を含まず、(1×1) 相表面上の吸着種の被覆率についての常微分方程式のみで記述されており、いわば「種も仕掛けも」ない。「Pt 表面上の吸着サイトが吸着 NO と、 NH で占められた不活性な状態で、 NH が減少し空きサイトを残すと、これを利用して NO 分子の解離が進む。これによりさらに空きサイトが生成、急激に反応が進んで吸着 NO が一掃されると並行して NH の反応生成・蓄積が始まる。吸着 NH の被覆率が高くなると NO の蓄積が始まり、不活性な状態ができる。」というのが振動のメカニズムである。このモデルで昇温脱離スペクトル (TPD) や振動反応の実測結果が比較的良く再現されるようである。

振動反応そのものは比較的限られた条件下で成立する現象だが、それを説明するための NO 還元プロセスの素過程や、吸着履歴依存性に起因する過渡反応特性は実用触媒反応にも関連してくるものであるだけに、今後の検討の進展に期待したい。

文 献

- 1) S. J. Lombardo et al.: J. Chem. Phys. 98, 5526 (1993).
- 2) A. V. Walker et al.: Surf. Sci. 384, L 791 (1997).
- 3) A. G. Makeev and B. E. Nieuwenhuys: J. Chem. Phys. 108, 3740 (1998).

((株) 豊田中央研究所 元廣友美)