電圧パルスによって誘発された Au(111) 表面上での局所的な原子拡散[†]

金 周映·内田裕久*·吉田和洋*·橋本佳明*

西村一寛*・井上光輝*・金 熙濬

豊橋技術科学大学工学部環境生命工学系 〒441 8580 愛知県豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘11 *豊橋技術科学大学工学部電気電子工学系 〒441 8580 愛知県豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘11

(2002年10月22日受付;2003年1月9日掲載決定)

Local Atomic Diffusion Triggered by Applied Voltage Pulse on Au(111) Surface

Jooyoung KIM, Hironaga UCHIDA^{*}, Kazuhiro YOSHIDA^{*}, Yoshiaki HASHIMOTO^{*}, Kazuhiro NISHIMURA^{*}, Mitsuteru INOUE^{*} and Heejoon KIM

Department of Environment and Life Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi, Aichi 441 8580 *Department of Electric and Electronic Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi, Aichi 441 8580

(Received October 22, 2002 ; Accepted January 9, 2003)

We investigated a local Au atomic diffusion on an Au(111) surface by using a scanning tunneling microscope (STM). The diffusion, which was dependent on a tip material, was triggered by an applied voltage pulse. Using an Au tip, small one-dimensional atomic diffusion was observed during the tip scan around a position where a voltage pulse was applied. As the result, finger-like stripes grew at a step along the [121] direction of the Au(111) surface. In case of a Pt-Ir tip, large two-dimensional atomic diffusion was observed on the scanned area of the Au(111) surface. Movable Au atoms around the position where voltage pulse was applied were swept by the tip scan with field gradient effect.

1.まえがき

走査トンネル顕微鏡 (STM)を用いることによって, 表面構造をナノスケールで観察することができる。この STM では,探針を試料表面に接近させるという動作原 理を用いているため,電界および化学的相互作用によっ て試料表面の原子を操作¹⁻⁵⁾することが可能になる。 Au(111)表面とAu探針を用いて,これらの間に電圧パル スを加えると,電界蒸発によって探針から試料表面へAu 原子が付与され,小さなAuの突起が表面に形成される ことが報告されている⁶⁾。Au(111)表面ではfccとhcp の領域が交互に並ぶHerringbone構造⁷⁾と呼ばれる表面 再構成が起こり,この表面に電圧パルスを加えることに よって, Herringbone 構造が 50 分以上継続して変化する ことが Hasegawa らによって見出されている⁸⁾。また, Au(111) 表面では、電圧パルスを加えることによって、指 のようなストライプ構造。が徐々に伸びる現象が観察さ れており,それは Au 原子の自己拡散によるものである と説明されている。また,W探針を用いてAu(111)表 面を走査した場合には,電圧パルスを加えなくても走査 領域内で,同様のストライプ構造の成長が観察されてお リ,これは表面の Au 原子が探針に移り,そして探針の 走査によって Au 原子が運ばれて成長したものであると 述べられている¹⁰)。一般に,小さなバイアス電圧による STM 観察では,探針走査による表面への影響は小さい と考えられている。しかし STM 観察時に表面でストラ イプ構造が成長することから, Auのような金属では探 針と表面との間の相互作用は予想以上に大きいと考える べきなのかもしれない。他の金属表面,例えば Ag(110)

⁺ 第 21 回表面科学講演大会(2001 年 11 月 27 日~11 月 29 日) にて発表

E-mail: kim@helium.eco.tut.ac.jp

表面においても探針走査によって Ag 原子が動くことが 報告されており¹¹⁾, 接近した探針による表面への影響を 考慮することは必要なのであろう。

本研究では,探針とAu(111)表面との間に電圧パル スを加えたあと,探針走査することによって,長い時間 に渡って継続するAu原子の局所的な表面拡散について 述べる。このとき電圧パルスの役割は重要であり,拡散 が起こる誘因となる。また,Au原子の拡散の大きさは, 探針材料に依存することを示す。Au探針を使用した場 合,誘発された拡散が電圧パルスを加えた位置周辺で起 こり,ストライプ構造が形成される。しかし,Pt-Ir探 針を用いた場合には,電圧パルスの印加によって拡散領 域の広い範囲で原子の大きな移動が起こる。ここでは, 電圧パルスによって誘引される原子拡散の機構とその探 針材料依存性について議論する。

2.実験方法

Au 試料は火炎溶融法によって作製した。直径 0.3 mm の Au 線 (99.95%)を水素パーナで溶融することによ って Au 球が得られるが,その上の(111)ファセット を試料表面として使用した。探針として,ニッパで切断 した Au および Pt-Ir 探針を用いた。STM (PicoSPM, Molecular Imaging 社)を用いて,大気中で試料パイアス 電圧 - 0.1 V,トンネル電流 0.8 nA で表面の観察を行っ た。ここで,高い周波数の探針走査は横方向に行った。 原子の局所的な拡散を起こすため,探針と試料との間に 電圧パルスを加えた。

3.実験結果

作製した Au(111) 表面の STM 像を Fig. 1 に示す。60 度および 120 度の角度を持つテラス (Fig. 1 (a)) が観 察されており,平坦で広い (111) 表面が形成されてい ることがわかる。Fig. 1 (b) は,Au(111) 表面が再構 成した Herringbone 構造の STM 像である。大気中で観 察したこの Herringbone 構造の周期は約 13 nm であり, 真空中における周期 6.3 nm⁷⁾よりも大きくなった。これ は Mizutani らの結果¹²⁾と一致する。以下で述べる Au 基 板表面上での原子拡散の実験は,このような試料の上で 行う。

初めに, Au 探針を用いたときの原子拡散について述 べる。試料に-5Vの電圧パルスを加えたところ,その 周辺でストライプ構造の成長が観察された。表面を観察 しているだけでは変化は生じないが(Fig.1),電圧パル スを加えることによって局所的な領域でAu原子の拡散 が継続して起こった。Fig.2(a)は,電圧パルスを左側 の矢印で示した位置に加えたあと,探針走査を行い,60



Fig. 1 (a) STM topographic image of the Au(111) surface. Scan size is 500 nm. Sample bias voltage is - 0.1 V, tunneling current is 0.8 nA. (b) Image of herringbone structure on the reconstructed surface. Scan size is 140 nm, a sample bias voltage is - 0.005 V, a tunneling current is 0.8 nA.

秒後に観察した STM 像である。Au 表面に小さな突起が 生じ,そして近くのテラス端の形状に小さな変化が現れ 始めている。Fig.2(b)は240秒後,(c)は480秒後の STM 像である。探針走査を繰り返すにつれて,テラス 端の変化は大きくなり,指のようなストライプ構造が形 成された。このストライプ構造は,前述のW探針を使 った Wang ら¹⁰⁾の実験で得られた構造と類似している。 しかし,Au 探針を用いた我々の実験では,ストライプ 構造の成長が電圧パルスを加えた位置の周辺だけで起こ り,離れた場所では起こらなかった。また,Fig.2に示 したストライプ構造の周期は約13 nm であり,大気中



Fig. 2 Sequence of STM topographic images of the Au(111) surface showing atomic Au diffusion induced by an Au tip after applying a voltage pulse of - 5 V for 500 μs at (a) 60 s, (b) 240 s, (c) 480 s. Scan size is 250 nm. (d) Curves of growing and reducing areas on the basis of the original step indicated by the arrow on the right side of (a).





Fig. 3 (a) STM topographic image of the Au(111) surface at 660 s after applying a voltage pulse of - 5 V for 500 μs. Scan area is 300 × 300 nm². (b) Crystallographic direction of the grown stripes on the surface.

で観察した Herringbone 構造(Fig.1(b))の周期と一致 した。原子の拡散は,エネルギーが異なるfccとbccの 編構造を持つ Herringbone 構造¹³⁾の影響を受けていると 考えられる。この実験では,ストライプ構造の成長は, 電圧パルス印加後8分以上継続することを確認した。 Fig.2(d)は,ストライプ構造が成長するにつれて増加 した面積と減少した面積の変化を表している。増加した 面積と減少した面積はほぼ等しく,Fig.2(a)(c)に示 したAu原子の拡散では,原子の移動する範囲が狭い領 域内に限定されていることが示されている。また,Fig. 2ではストライプ構造が多重に見えるが,これは探針先 端に存在する複数のミニ探針によって生じたゴースト像 である。

Fig. 3(a)は - 5 V の電圧パルスを試料に加えたあと, 探針走査を繰り返し,660秒後に得た STM 像である。 この場合も Au 原子の拡散が起り, テラス端でストライ プ構造が形成された。ここでは,多くのステップが近接 しているため,原子の移動は複雑であり,原子の供給源 となって大きく面積を減らしているテラス端もあれば, 主に成長が起こっているテラス端もある。ストライプ構 造は,横方向の探針走査の影響を受け,Au(111)表面 上に普遍的に存在する[121]方向に沿ったステップと 平行に成長している(Fig.3(b))。この実験では,Au 原子の拡散は20分以上続いた。

電圧パルスが原子拡散の誘因になっているかどうかを 確認するため,試料バイアス電圧を-0.1 V に保ったま まで,トンネル電流を8nAまで増やしてAu探針によ る走査を行ったが,Au表面での原子の移動は起こらな かった。次に,トンネル電流を9nAにして走査したと ころ,探針の接触によると考えられる表面の大きな破壊 が起こった。したがって,電流を増加させてAu探針を Au 試料に接近させただけでは Au 原子の拡散は発生し ないことがわかった。Au 探針を用いた場合,原子の拡 散を起こすためには電圧パルスという誘因(トリガー) が必要であるといえる。

Pt-Ir 探針を用いた場合も同様に,電圧パルスを加え ることによって Au 原子の拡散が誘発された。しかも, その拡散は Au 探針を用いた場合よりも大きく,広い範 囲に渡って起こった。Fig.4(a)は,電圧パルスを加え る前の Au(111)表面の STM 像であり,Pt-Ir 探針を用 いたときも,通常の STM 観察では Au 表面に変化は起 こらないことがわかる。点線の四角は続けて行う探針走 査の範囲を示している。この表面に原子拡散の誘因とな る-5 V の電圧パルスを加え,次いで100 nm の範囲で 探針走査を行ったあと,200 nm の走査範囲で観察した STM 像を Fig.4(b)に示す。100 nm の走査領域で Au 原子が移動し,Au 探針のときほど規則的ではないが,



Fig. 4 Sequence of STM topographic images of the Au(111) surface as increasing scan area to show atomic Au diffusion induced by a Pt-Ir tip. (a) Image of $400 \times 400 \text{ nm}^2$ on the Au(111) surface before applying a voltage pulse of -5 V for 500 µs. Dashed squares (100, 200, 300 nm) indicate the areas of following tip-scanning. (b) Image of $200 \times 200 \text{ nm}^2$ on the surface after applying a voltage pulse and tip-scanning on the area of $100 \times 100 \text{ nm}^2$. (c) Image of $300 \times 300 \text{ nm}^2$, (d) Image of $400 \times 400 \text{ nm}^2$.

Herringbone 構造の周期に近い間隔でストライプ構造が 形成されていることがわかる。さらに走査領域の両端に は,探針によって Au 原子が掃き寄せられたと考えられ る原子の堆積が生じている。Fig.4(b)では100 nmの 走査範囲の外でも原子の移動が起こっているが,これは この観察時(200 nm)の走査によって生じたものであ ると考えられる。Fig.4(c)に示す次の観察(300 nm の探針走査)では,始めの100 nmの走査と2回目の200 nmの走査によって生じた Au 原子の移動の結果が示さ れている。2回目の200nmの走査範囲の左右にも,原 子が堆積している。さらに Fig. 4 (d) に示す 400 nm の 走査(観察)では,これまでの3回の走査によって生じ た原子の移動と堆積の結果が示されている。範囲を広げ て探針走査するたびに,その領域にある Au 原子は,横 方向へ移動し,走査範囲の左右にAu原子が掃き集めら れていることになる。しかし,電圧パルスを加えた位置 から離れるに従って, Au 原子の移動量は少なくなって

いる(Fig.4(d))。このように表面での原子拡散の大き さは探針材料によって変化する。W 探針を用いた場合 にも,走査によって Au 原子の大きな移動が起こること を確認した。

次に,探針走査の方向による影響を調べるため,実験 の途中で走査の方向を 60 度回転させた結果を示す。Fig. 5(a)は,電圧パルス印加前の Pt-Ir 探針を用いて観察 した Au(111)表面である。電圧パルスを加えたあと, 探針走査を繰り返した。Fig. 5(b)に示す 530 秒後の STM 像では,探針の走査によって Au 原子の大きな移動が起 こり,ストライプ状の構造が形成されていることがわか る。このあと走査方向を 60 度回転させ(Fig. 5(c)), 同方向に走査を繰り返した結果,Fig. 5(d)に示すよう にストライプ構造の方向が探針走査の方向に沿って変化 した。この結果から,探針走査の方向が表面の Au 原子 の移動に大きな影響を与えていることが明らかである。



Fig. 5 Sequence of STM topographic images on the Au(111) surface as rotating the scan direction with the Pt-Ir tip. Images (a) before applying a voltage pulse of - 5 V for 500 ns, and after (b) 530 s, (c) 590 s, and (d) 660 s. A mark of a dashed line pattern indicates the same position on the surface. The arrows show the scan direction. After obtaining image (b), the scan direction was rotated by 60 degrees. Scan size is 300 nm.

4.考 察

Au 探針や Pt-Ir 探針を用いたとき,加えた電圧パルス が誘因となり,探針走査によって Au 原子の拡散が引き 起こされた。ここでは,なぜ電圧パルスを加えることに よって原子の拡散が起こるのか考察する。表面の Au 原 子が探針走査によって移動する現象を, Tsong によって 提案された電界の勾配によって試料表面のポテンシャル が湾曲14)する効果を用いて説明する。Fig.6(a)のよう に STM 探針が試料に接近した状態では,電界に勾配が 生じ,分極エネルギー $E(r) = -\mu \cdot F - \frac{1}{2} \alpha F^2$ が表面 のポテンシャル(b)に加わり,(c)のようにポテンシ ャルが湾曲する。ここで, μ はダイポールモーメント, Fは電界, αは分極率である。通常のSTM 観察では, Au 原子が移動するときに越えなければならないポテン シャルエネルギー El が大きいため,表面の原子は動く ことができない。しかし,我々の実験結果では,電圧パ ルスを加えることによって, それまで静止していた Au 原子が,探針走査とともに拡散し始める。Au 探針を用 いた場合、その移動は電圧パルスを加えた位置周辺の狭 い領域にとどまり (Fig. 2), そして Pt-Ir 探針を用いた 場合でも電圧パルスを加えた位置から離れるに従い,原 子の移動量は減る(Fig. 4(d))。アレニウスの式 R = vexp (-E/kT)によると,移動頻度Rが急激に増加するた めには,活性化エネルギーEの減少,または温度Tの 上昇が必要である。振動数因子 v の変化では, これが



Fig. 6 (a) STM configuration with electric field gradient. (b) Surface potential without field. (c) Surface potential with field.(d) Surface potential deformed by an applied voltage pulse.

指数関数の外にあるため,静止している状態から大きな 速度で拡散している状態への急激な変化を説明すること はできない。また,実験では,Au原子の移動が20分以 上もの長い時間継続して観察された。電圧パルス印加時 に生じた熱は短時間で散逸すると考えられるため,高い 温度の状態が狭い領域に20分以上保たれていると考え るのは困難である。よって温度 T の上昇では, Au 原子 の大きな移動を説明することはできない。したがって、 大きな原子拡散は, Fig. 6(d) に示すように活性化エネ ルギーの低下が原因であると考えられる。Hasegawaら によって, Au(111) 表面に電圧パルスを加えて微小な 穴を開けたあと, Herringbone 構造が長い時間変化し続 けるという実験結果®が報告されている。この結果は、 電圧パルスの印加によって Au 原子の移動が起こるとい う我々の実験結果と似ている。電圧パルスを加えること によって, Au(111) 表面に多数の欠陥が生じ, それに よってポテンシャルエネルギーの低い歪んだ構造 (Fig. 6(d)のE₁)が,その領域に存在し続けるため,局所 的な原子拡散が継続するのではないかと考えられる。

我々の実験では,Au 探針とPt-Ir 探針によって電圧パ ルスを加えたあとの拡散の大きさに違いが見られた。こ の理由として,AuとPt-Ir 探針の波動関数の違いを考慮 する必要があるであろう。トンネル障壁に浸透する探針 と試料の波動関数の重なり方によって,材料が異なると 同じトンネル電流でも探針 表面間の距離に違いが生じ ると考えられる。その結果,電界の強さに差が生じてい るかもしれない。また,Au 探針とPt-Ir 探針では,Au 表面との波動関数の重なりの結果生じる直接的な引力に 差が生じているのかもしれない。波動関数が関与する材 料依存性については 理論計算による検討が必要である。

また,この原子拡散の実験が大気中で行われたため, 水分子などの吸着によって,表面のAu原子が移動しや すくなったという可能性も考えられるが,大気中では電 圧パルス印加後すぐに同じ吸着状態に戻ると考えられる ため,20分もの長い時間原子の拡散が継続する理由を 説明できない。

5.ま と め

本研究では Au 探針および Pt-Ir 探針を用いて,電圧 パルスを加えたとき,Au(111)表面上の Au 原子が探針 走査によって動き出すことを示した。この Au 原子の移 動は,探針材料によって異なり,Au 探針を用いた場合, 狭い領域でストライプ構造の成長が見られたが,Pt-Ir 探針を用いた場合には,走査範囲の広い領域で大きな原 子の移動が起こった。しかし,Pt-Ir 探針の場合も電圧 パルスを加えた位置から離れるにしたがって,Au 原子 の移動量は低下した。電圧パルスによって誘発された Au 原子の局所的原子拡散は,電界の勾配によって表面のポ テンシャルが湾曲し,さらに電圧パルス印加によって, 表面に生じた欠陥によって歪んだ構造が長い時間保たれ るために起こるのではないかと考えられる。また,探針 材料の依存性は,表面の Au 原子の波動関数と探針先端 の原子の波動関数との相互作用の大きさが異なるために 生じている可能性がある。探針材料に依存した Au 表面 原子の拡散について,理論計算による詳細な機構の解明 が期待される。

謝辞

有益な議論をしていただきました O.A. Aktsipetrov 教授,渡邉 聡助教授,倉持宏実博士に感謝致します。

文 献

 L.J. Whitman, J.A. Stroscio, R.A. Dragoset and R.J. Celotta: Science 251, 1206 (1991).

- 2) D.M. Eiglar and E.K. Schweizer: Nature 344, 524 (1990).
- 3) I.-W. Lyo and Ph. Avouris: Science 253, 173 (1991).
- H. Uchida, D.H. Huang, F. Gery and M. Aono: Phys. Rev. Lett. 70, 2040 (1993).
- H. Uchida, D.H. Huang, J. Yoshinobu and M. Aono: Surf. Sci. 287/288, 1056 (1993).
- H.J. Mamin, P.H. Guethner and D. Ruger: Phys. Rev. Lett. 65, 2418 (1990).
- 7) J.V. Barth, H. Brune, G. Ertl and R.J. Behm: Phys. Rev. B **42**, 9307 (1990).
- 8) Y. Hasegawa and Ph. Avouris: Science 258, 1763 (1992).
- R. Emch, J. Nogami, M.M. Dovek, C.A. Lang and C.F. Quate: J. Appl. Phys. 65, 79 (1989).
- Z. Wang and M. Noskovits: J. Appl. Phys. 71, 5401 (1992).
- J. Li, R. Berndt and W-D. Schneider: Phys. Rev. Lett. 76, 1888 (1996).
- W. Mizutani, A. Ohi, M. Motomatsu and H. Tokumoto: Jpn. J. Appl. Phys. 34, L 1151 (1995).
- N. Takeuchi, C. Chan and K. Ho: Phys. Rev. B 43, 13899 (1991).
- 14) T.T. Tsong: Phys. Rev. B 44, 13703 (1991).