

## 表面を選ぶサッカーボール

上野啓司

今年サッカーW杯フランス大会の年である。W杯の競技場はよく整備されており、サッカーボールは芝生の上を滑らかに転がっている。しかし、荒れたピッチの上ではボールは不規則に転がるし、雨で水浸しの競技場では、パスが味方に届かずに止まってしまうこともある。また、固い地面やアスファルトの上では、ボールは跳ね続けてなかなか止まらない。一流の試合のためには、よいサーフェスをもつ競技場が必要なのである。

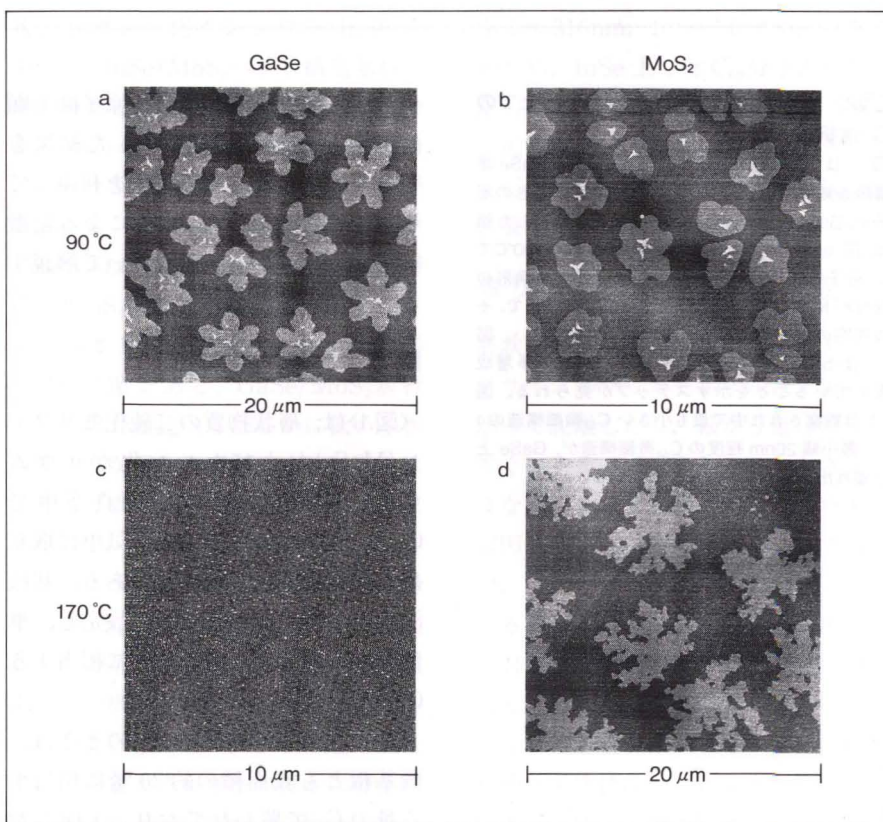
さて、ここでナノ世界のサッカーボール  $C_{60}$  に目を転じてみよう。 $C_{60}$  分子の吸着および薄膜成長は、多種多様な基板上で実験がなされている。そして、この吸着・成長の形態も、基板表面の性質により大きく異なってくる。たとえば、室温で  $Cu(111)$  表面上に入射した  $C_{60}$  分子は、テラス上を拡散し、ステップ端に到達して吸着する<sup>1)</sup>。また  $Si(111)7\times7$  再構成表面上に入射した  $C_{60}$  分子は、まず活性なダングリングボンドのある場所を選択的に吸着する<sup>2)</sup>。

一般に、金属・半導体の清浄表面は活性なものが多く、 $C_{60}$  分子の表面拡散に対する束縛力が強い。ゆえに、格子定数や結晶構造が不整合な  $C_{60}$  単結晶薄膜をこれらの基板上に成長することはむずかしい。これに対し、層状物質とよばれる擬2次元的な結晶構造をも

つ物質は、各単位層がファンデルワールス力のような弱い力で結合しており、清浄表面に不飽和なダングリングボンドをもたない。このような表面上では基板からの束縛力が小さいため、 $C_{60}$  分子は自由に拡散できる。その結果、 $C_{60}$  は各分子間のファンデアワール

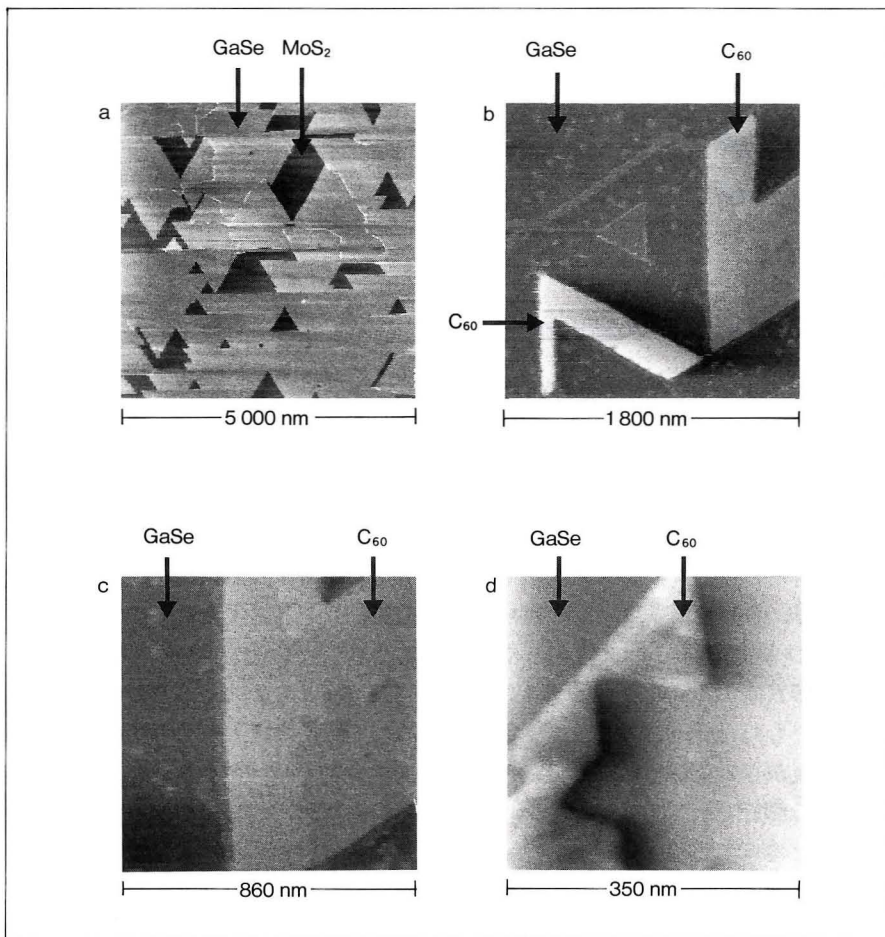
ス結合を介して、固体単結晶と同様な構造をもつ薄膜単結晶を形成することができるのである<sup>3)</sup>。

筆者はこれまでに、層状物質や  $C_{60}$  を用いて、通常の金属・半導体の薄膜成長とは異なる弱い相互作用に基づく薄膜成長の実験を行ってきた。一般に、 $C_{60}$  分子と層状物質表面の相互作用は、“ファンデルワールス結合”と十把一からげによばれることが多い。しかし、最近の研究から、基板となる層状物質間の差異により  $C_{60}$  分子の吸着・成長様式が顕著に異なってくる事が判明している<sup>4)</sup>。本稿では、 $C_{60}$  分子



〈図1〉  $C_{60}$  分子の成長様式が異なる2つの層状物質

図は  $GaSe$  および  $MoS_2$  基板上に、超高真空中で0.3分子層相当の  $C_{60}$  分子を入射した表面のAFM像。観察は大気中で行われている。(a),(b)は基板温度  $90^\circ C$ 、(c),(d)は基板温度  $170^\circ C$  で  $C_{60}$  分子を入射している。基板温度  $170^\circ C$  では(c)に示すように、 $GaSe$  上に  $C_{60}$  ドメインが形成されないことがわかる。



〈図2〉 GaSe/MoS<sub>2</sub>ヘテロ構造基板上的のC<sub>60</sub>選択成長

図(a)はMoS<sub>2</sub>基板上に約0.9分子層のGaSe単層膜を成長した試料のAFM像。暗い多角形の部分が、GaSeに覆われていないMoS<sub>2</sub>が露出した領域。図(b)は(a)のような基板に、基板温度180°CでC<sub>60</sub>分子を入射した表面のAFM像。白い多角形の部分がMoS<sub>2</sub>上に選択成長したC<sub>60</sub>ドメインで、その周囲のGaSe上にはC<sub>60</sub>は成長していない。図(c)は(b)の一部を拡大したもので、C<sub>60</sub>が多層成長していることを示すステップが見られる。図(d)は観察された中で最も小さいC<sub>60</sub>微細構造の1つ。最小幅20nm程度のC<sub>60</sub>微細構造が、GaSe上に溢れ出すことなく形成されている。

の吸着・成長様式の差を、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察した結果を紹介し、さらに、この結果を利用して層状物質基板上にC<sub>60</sub>分子による超微細構造を形成する試みについて解説する。

### ■ サッカーボールの吸着

〈図1〉は、層状物質の二硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>)およびセレン化ガリウム(GaSe)の劈開面上に超高真空中でC<sub>60</sub>分子線を照射した後、大気中に取り出して観察したAFM像である。基板温度は90°Cおよび170°Cに設定し、単位面積あたり約0.3分子層に相当するC<sub>60</sub>分子を入射した。

基板温度90°C〈図1a,b〉のときは、両基板とも表面積の約30%に相当する量のC<sub>60</sub>で覆われており、入射したC<sub>60</sub>分子が再蒸発せずすべて吸着していることがわかる。また、反射高速電子線回折による観察から、各C<sub>60</sub>ドメインが固体単結晶と同じ分子間隔で六

方稠密格子を形成していることが確認されている。

ところが基板温度を170°Cに上げると、〈図1c,d〉のように両基板間で顕著な差が生じる。一方のMoS<sub>2</sub>基板は、この基板温度でも表面の約30%が単結晶C<sub>60</sub>ドメインで覆われている。入射したC<sub>60</sub>分子は再蒸発していない。ところが、もう一方のGaSe基板上にはC<sub>60</sub>ドメインが存在しない。この基板温度では、GaSe表面上に入射したC<sub>60</sub>分子はほぼすべて再蒸発してしまうのである。

上記のような凝集率の違いは、各基板に対するC<sub>60</sub>分子の吸着エネルギーの違いから生じると考えられる。すなわち、MoS<sub>2</sub>基板上ではC<sub>60</sub>分子の吸着エネルギーが大きく、入射した分子は基板温度が200°C程度でもほとんど再蒸発しない。基板上での拡散距離は非常に長く、数十マイクロメートルにも及ぶような大きさで樹枝形状をもった単結晶C<sub>60</sub>ドメインが成長できる。一方、GaSe基板上では吸着エネルギーが小さいため、基板温度170°C以上になると入射した分子は速やかに脱離し、成長核を形成しなくなる。

### ■ 超微細構造の形成

筆者は現在、このような同一基板温度での成長様式の差を利用して、C<sub>60</sub>分子からなる超微細構造を形成する研究を行なっている。MoS<sub>2</sub>,GaSeといった層状物質は、前述したように劈開面上に活性なダングリングボンドをもたない。そのため、ある層状物質上に、結晶構造や格子定数の異なるほかの層状物質をエピタキシャル成長することが可能である。〈図2a〉は、MoS<sub>2</sub>基板上に約0.9分子層のGaSe薄膜を成長し

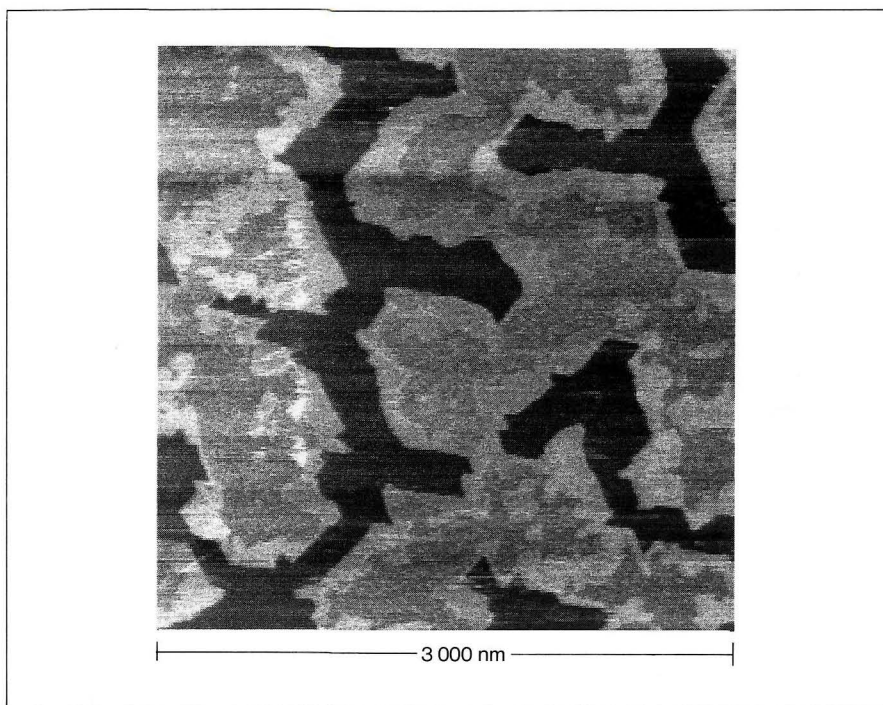
〈図3〉 InSe/MoS<sub>2</sub>ヘテロ構造基板上でのC<sub>60</sub>選択成長

図は約0.8分子層のInSeをMoS<sub>2</sub>基板上に成長した試料に、基板温度105°CでC<sub>60</sub>分子を入射した試料のAFM像。C<sub>60</sub>ドメインがMoS<sub>2</sub>上ではなく、多角形のInSeドメイン上に選択成長していることがわかる。

た試料のAFM像である。GaSeはMoS<sub>2</sub>基板上で正三角形の単結晶ドメインを形成し、成長が進むにつれ各ドメインが互いに融合して、MoS<sub>2</sub>表面を覆っていく。このときGaSeの成長時間を制御すれば、ナノメートルサイズの未被覆MoS<sub>2</sub>領域がGaSeドメイン間に存在する“層状物質ヘテロ構造基板”を作製できる。ここに、基板温度を170°C以上にしてC<sub>60</sub>分子を入射すれば、吸着エネルギーの大きいMoS<sub>2</sub>領域内のみを選択的にC<sub>60</sub>分子が成長すると考えられる。

〈図2b〉は、約0.8分子層のGaSeをMoS<sub>2</sub>基板上に成長した後、基板温度180°CでC<sub>60</sub>分子を成長した試料のAFM像である。予想されたとおり、C<sub>60</sub>分子は露出したMoS<sub>2</sub>領域上のみで成長し、GaSe上には成長していない。〈図2c〉は〈図2b〉の一部を拡大したものであるが、C<sub>60</sub>の成長が多層にわたっていることを示すステップが観察されている。また、〈図2d〉では、C<sub>60</sub>分子20個分程度の幅である約20nmのC<sub>60</sub>超微細構造が実際に形成されていることがわかる。

上に述べた方法では、C<sub>60</sub>超微細構造の形はまったく制御されていない。しかし、人為的に制御した任意の形状のC<sub>60</sub>超微細構造を作製することも、もちろん可能である。AFM観察に用いるカンチレバーをGaSe単層膜表面に押しつけ数千回往復運動させると、最小幅10nm程度でGaSeだけを切削剥離することができる。筆者らはこの操作をくり返して、自由な形状でMoS<sub>2</sub>領域を露出させ、その形状通りのC<sub>60</sub>超微細構造を作製することに成功している<sup>5)</sup>。



#### ■ 表面を選ぶサッカーボール

上述したようなC<sub>60</sub>分子の選択成長は、GaSeと同じ単位層構造をもつ層状物質セレン化インジウム(InSe)を用いた、InSe/MoS<sub>2</sub>ヘテロ構造基板上でも観察されている<sup>6)</sup>。ところが、この組み合わせの基板上でC<sub>60</sub>が選ぶのは、何とMoS<sub>2</sub>ではなくInSe!の方であった。

〈図3〉は、約0.8分子層のInSe単層膜をMoS<sub>2</sub>基板上に成長した試料に、基板温度105°CでC<sub>60</sub>を入射した試料のAFM像である。GaSe/MoS<sub>2</sub>基板上の場合と比べてはるかに低い基板温度にもかかわらず、C<sub>60</sub>がMoS<sub>2</sub>上にはほとんど成長せず、InSeドメイン上に成長していることがわかる。

このような低い基板温度では、C<sub>60</sub>分子はMoS<sub>2</sub>、InSeのどちらの基板表面からも再蒸発しない。ゆえに、この選択成長が吸着エネルギーの差に起因しているとは考え難い。さて、C<sub>60</sub>の成長には、吸着エネルギーのほかに分子の拡散エネルギーの大小も寄与している。拡散エネルギーが大きな基板上では、入射した分子が長い距離を拡散することができず、すぐにエネルギーを失って吸着し成長核となる。MoS<sub>2</sub>と

InSeを比較した場合、劈開面上の硫黄およびセレン原子はどちらも六方稠密格子を形成しているが、その格子定数はInSeの方がはるかに大きい(MoS<sub>2</sub>:0.316nm, InSe:0.400nm)。このため、InSe上ではC<sub>60</sub>分子の拡散が阻害される。MoS<sub>2</sub>上におけるC<sub>60</sub>分子の拡散距離は十分長いので、結果としてC<sub>60</sub>分子がInSe上に集まり、選択的に成長するのだと考えられる。

#### ■ サッカーボールを自在に操るために

層状物質というグラウンド上でも、ナノサイズのサッカーボールは、跳ね上がって脱離したり、転がり続けたり、すぐに止まって吸着したり、とさまざまな違いを見せる。この違いの物理的起因については現在検討を進めているが、“ファンデルワールス結合”とよばれる相互作用の発生原理に立ち戻って検討しなければいけないことは確かである。また、今後C<sub>60</sub>以外のフラーレンおよびその誘導体、さらに多種多様な有機分子性結晶についても成長選択性を調べ、任意の分子性結晶による超微細構造を基板上の好きな位置にデザインし、新奇な超高密度デバイスを開発することを目標としている。

参考文献

- 1) K. Motai, T. Hashizume, H. Shinohara, Y. Saito, H. W. Pickering, Y. Nishina and T. Sakurai : Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L450 (1993).
- 2) T. Sato, T. Sueyoshi and M. Iwatsuki : Surf. Sci. **321**, L137 (1994).
- 3) M. Sakurai, H. Tada, K. Saiki, A. Koma, H. Funasaka and Y. Kishimoto : Chem. Phys. Lett. **208**, 425 (1993).
- 4) K. Ueno, K. Sasaki, N. Takeda, K. Saiki and A. Koma : Appl. Phys. Lett. **70**, 1104 (1997).
- 5) K. Sasaki, K. Ueno and A. Koma : Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 4061 (1997).
- 6) K. Ueno, K. Sasaki, T. Nakahara and A. Koma : Appl. Surf. Sci. **130-132**, 670 (1998).

## 強磁性細線で抵抗の跳び

大谷義近

サブミクロンスケールのメソスコピック強磁性体中には、人為的に制御可能な比較的単純な磁壁構造が現われる。このような磁壁に、マクロな世界では見えない量子性という新しい側面が実験的に見えつつある。磁壁はもはや、電気抵抗を増大させる散乱体としてはふるまわず、抵抗を減少させる働きをする可能性がある。

### ■ 磁壁とは

マクロな強磁性体の内部は、静磁エネ

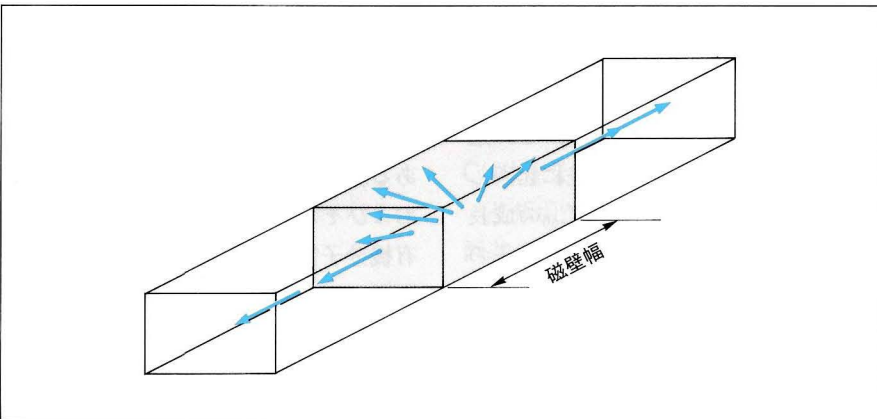
ルギー、磁気異方性エネルギーや交換エネルギーの競合の結果、異なる磁化方向をもった分域(磁区)に分かれ、消磁している。磁区と磁区との境界では、磁化は一方の磁区の磁化方向から他方の磁区の磁化方向に、徐々に向きを変えている。この磁化方向の遷移層が磁壁であり、通常の強磁性体の場合、数十ナノメートルから数百ナノメートルのサイズをもつ。ここで外部磁場を加えると、印加磁場方向にそろった磁区の大きさを増やすように磁壁は移動

し、磁化過程は進行する。さて、細線のように幅や厚みを上述の磁壁幅近くまで小さくしてゆくと、どうなるであろう。細綿幅方向の磁化の回転の自由度には徐々に制限が加わり、〈図1〉に示すような1つの磁壁移動により、磁化過程が進行するようになると考えられる。それでは実際にFe細線の場合を見てみよう。いまや、電子線リソグラフィ法やエッチング法などの極微細加工技術を用いれば、サブミクロンサイズの強磁性細線の作製も不可能ではない。

### ■ サブミクロンFe細線中の磁壁の伝搬<sup>1)</sup>

〈図2〉は、強磁性細線中の磁壁の挙動と磁気抵抗の関係を上述の観点から調べるために作製した、Fe強磁性細線の走査電子顕微鏡像である。細線の厚さは50ナノメートル、細線幅は0.3マイクロメートル、長さは20マイクロメートルである。図中、左右の電極は電流端子、中央下の2対の電極は電圧端子である。多結晶Fe強磁性細線中では、結晶磁気異方性は等方的であるため、約 $10^6 \text{ J/m}^3$ の強い形状磁気異方性が支配的になり、磁化の自由度はおおむね細線の長手方向に平行に、右あるいは左のいずれかに限られる。したがって、磁壁面を細線の長手方向に対して垂直方向にもつ $180^\circ$ 磁壁(両側の磁化の方向のなす角が $180^\circ$ )が細線中に現われる。さらに〈図2b〉に示すように細線中央部にくびれを与えると、局所的に細線断面積が減少するために、磁壁はくびれ部分にピン止めされる。

室温で測定したローレンツ顕微鏡像、磁力線分布とその模式図を〈図3〉に示す。外部磁場は細線に平行に印加されている。残留磁化状態では、強い



〈図1〉 細線中に現われる磁壁の模式図