

Title	MgO(210)ファセット面上に成長する高結晶性のPdナノワイヤ
Author(s)	水谷, 五郎
Citation	日本結晶成長学会誌, 45(2): 45-2-06
Issue Date	2018-07
Type	Journal Article
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/16129
Rights	水谷五郎, 日本結晶成長学会誌, 45(2), 2018, 45-2-06. DOI:10.19009/jjacg.3-45-2-06 本著作物は日本結晶成長学会の許可のもとに掲載するものです。This material is posted here with permission of the Japanese Association for Crystal Growth.
Description	

解説

MgO(210) ファセット面上に成長する高結晶性の Pd ナノワイヤ

水谷五郎¹

Crystalline Pd nanowires on the MgO(210) faceted template

Goro Mizutani^{1,*}

Here I review a recent work in our group on Pd nanowire fabrication on MgO(210) faceted templates by shadow deposition. The faceted template was prepared by homoepitaxial deposition of MgO of 150 nm thickness on MgO(210) substrate. Pd was deposited by electron bombardment with a glancing angle of 25 deg on the wider (100) terrace of the template. Moiré patterns of transmission electron microscopy (TEM) images of the samples show that the nanowires are highly crystalline on MgO(210) faceted template. Such effect was not observed on MgO(110) faceted template. I discuss the mechanism of the formation of the well-crystalline structure in the Pd nanowires. One candidate origin is nucleation of the Pd atoms at the step-like defects running perpendicular to the facet edges of the MgO template.

1. 序論

物性研究の基本は試料作りと物性測定であるが、本学会員のみなさんは、試料作りの専門家が多いにちがいない。私は、試料作りよりも測定法の開発に力を注いでいる研究者であるが、今回、室温においてパラジウムの結晶性のナノワイヤが MgO(210)ファセットテンプレート上に成長するという興味深い現象を見出したので、その性質を述べその成長メカニズムに関する考察を報告する¹⁾。

最初に、本題の背景として私たちの研究グループの主たる研究テーマについて簡単に紹介する。

私たちのグループは、物質の二次的非線形光学現象に興味をもっている。二次的非線形光学現象とは、レーザーなどから出た強度の強い光パルスの中の2個の光子が非線形媒質の中で融合して1つの光子になる現象である。光子エネルギー $\hbar\omega_1$ と $\hbar\omega_2$ をもつ2つの光子が、光子エネルギー $\hbar\omega_1+\hbar\omega_2$ をもつ1つの光子になる現象を光和周波発生(SFG: sum frequency generation)という、 $\omega_1=\omega_2=\omega$ の場合、すなわち光子エネルギー $\hbar\omega$ の2つの光子が融合し光子エネルギーが $2\hbar\omega$ の1つの光子になる現象を光第二高調波発生(SHG: optical second harmonic generation)という。私たちは、試料にレーザー光パルスを照射し、この現象によって発生する SFG 光や SHG 光を集光して結像する非線形光学顕微鏡の開発を行っている。SFG や SHG は物質の表面や界面に敏感なので、表面界面の分光顕微観察法として活用している。また、この現象を強く発する物質の合成や探索も行っている。SFG や SHG によって、入力光の波長と異なった波長の光が出力されるので、この現象は波長変換の技術としても用いられ、光通信技術における WDM(wavelength division multiplexing: 波長多重分割方式)において、1つの波長の信号ををまるごと他の波長に移す際に用いることができるという応用に用いるためである。私たちはこのことを意識した光学的非線形物質の創成も試みている。

光通信に用いることができる二次的非線形光学物質の候補として、私たちは金属ナノワイヤ列の製作を続けてきた。金属ナノワイヤ列の製作のためには陰影効果を用いた蒸着法(Shadow deposition 法)という方法を用いる。たとえば NaCl や MgO といった食塩型の結晶は、{100}面が劈開面である安定な面であり、立方体のユニットセルをもつ。そこで(110)や(210)面などのような、結晶の安定面から少しずらした角度で切り出した試料基板を準備し、それを熱するかあ

1 北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス系, 〒923-1292 石川県能美市旭台 1-1

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, 293-1292 Ishikawa, Japan

* Corresponding Author E-mail: mizutani@jaist.ac.jp

るいはホモエピタキシーにより同じ塩を堆積させると、数10ナノメートル間隔の規則性のあるファセット面ができる (Fig. 1). このファセット間隔は成長温度や蒸着速度で調節できる²⁾. 次に金属を Fig. 2 に示したように斜め方向から蒸着すると、幾何光学的に影になる場所には金属原子は届かないので、Fig. 1 に示すように原子ビームにあたる面にファセット間隔に応じた間隔と太さのナノワイヤ列ができる.

私たちはいままでこの方法で、Au, Cu, Pt, および Pd のナノワイヤを製作し、その二次の非線形光学応答を調べてきた^{1,3-13)}. テンプレートとしては、ファセット形成が起こる立方晶の NaCl や MgO を用いた. 特に Pt と Cu については Cu の上に Pt のナノワイヤを重ねて蒸着したバイメタリックナノワイヤを製作した. また Pt のナノワイヤでは、MgO(210)ファセットテンプレートにおいて、狭い側のテラス面に当たるように Pt を斜め蒸着したところ、平均太さ 2nm という非常に細いナノワイヤ列の作成にも成功した. このような細いナノワイヤ列ができたのは、Pt が固い金属であるからと考えられる. そしてこの幅 2nm の Pt ナノワイヤ列は、単位重さ当たりの二次の非線形感受率が、より太いナノワイヤ列よりもずっと大きな値を持つことがわかった¹³⁾.

今回、Pt と同様に融点が高く硬度が高いと考えられる Pd を原料としてナノワイヤの形成を試みた. 今回報告するのは、MgO(210)ファセットテンプレートの広い方の{100}テラス面に堆積するように Pd を蒸着した場合のナノワイヤについてである (Fig. 1 右). この試料の TEM 像において、Pd は比較的長い距離にわたって下地の Mg(100)面の格子にコヒーレントな関係をもった格子を作る傾向が見出された.

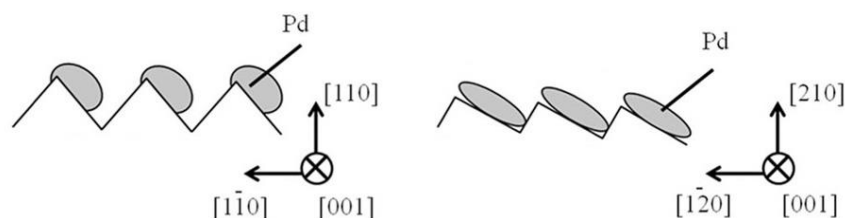


Fig. 1 The schematic cross section of the Pd nanowires on MgO(110) and (210) faceted templates.

2. 試料と観察法

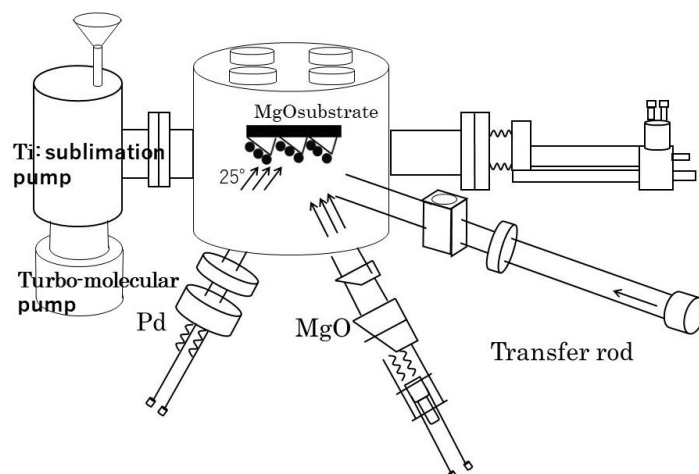


Fig. 2 The deposition chamber for the MgO homoepitaxial growth and Pd shadow deposition.

～ 2×10^{-6} Pa 台の到達真空度をもつ真空槽を用い、Shadow deposition 法により、MgO(110)および(210)ファセットテンプレート上にPdナノワイヤを作製した. MgO基板は機械的に研磨されたものを購入し(K&Rクリエーション)超音波洗浄機によりイソプロパノールで洗浄し、乾燥させた後ただちに真空槽に導入し、まず750°Cで1時間アニールした. 次に電子ビーム蒸着源により、150nmのMgO層を約0.15nm/sの蒸着速度でホモエピタキシャル成長させた. 成長した層の反射高エネルギー電子回折(RHEED)パターンは、シャドウエッジに垂直に立つストリークから、鋭いストリークの格子状の模様に変化した. RHEEDパターンが点状の格子模様であれば、成長した層は島状の構造であるが、ストリークの格子が見えるようになったということは、ファセット面が成長したことを示している. 次にファセット化したMgO(110)または(210)基板を室温に保ち、基板面からの仰角25°の斜め角度で一方向から0.016nm/sの蒸発速度でPdを堆積させた. その際

MgO(110)または(210)基板は、ファセットエッジがビーム方向と直角になるような配置とし、また(210)基板については、広い方のテラス面にPdビームが照射するように配置した(Fig. 1右およびFig. 2)。Pdの蒸着量は、Fig. 6の試料で1nm、それ以外の試料で2nmである。この膜厚は、Pdビーム方向に直角にセンサー面を配置した水晶振動子膜厚計で計測した。

MgO基板はPdビームに対して63°傾けてあるので、Pd膜としての平均的な質量膜厚はこの値の $\cos(63^\circ)=0.45$ 倍である。

できあがったナノワイヤの構造を確認するために、透過電子顕微鏡(TEM: Hitachi H-9000NAR)を用いた観察を行った。断面TEM観察のための試料の作り方は、まずPdの乗ったMgO基板を2つに切断し、Pdの乗った面を向かい合わせにして樹脂で貼り付け、次にワイヤソー (MODEL 810, South Bay Technology Inc.) を用いて貼り付け合わせたサンプルを厚さ300 μm の短冊状に切断し、短冊状の試料をTEMグリッド上に樹脂で接着して90分間アニール、ディンプルグラインダー (Gatan, Model 656) により5~10 μm の厚さになるまで機械的に研磨し、最後にArイオンビーム (Gatan Model 691) を用いて5kVで7-8°のビーム角で、中心に小さな穴が現れるまでスパッタリングした。そして穴の周辺の薄い領域を顕微鏡観察した。

3. 実験結果と考察

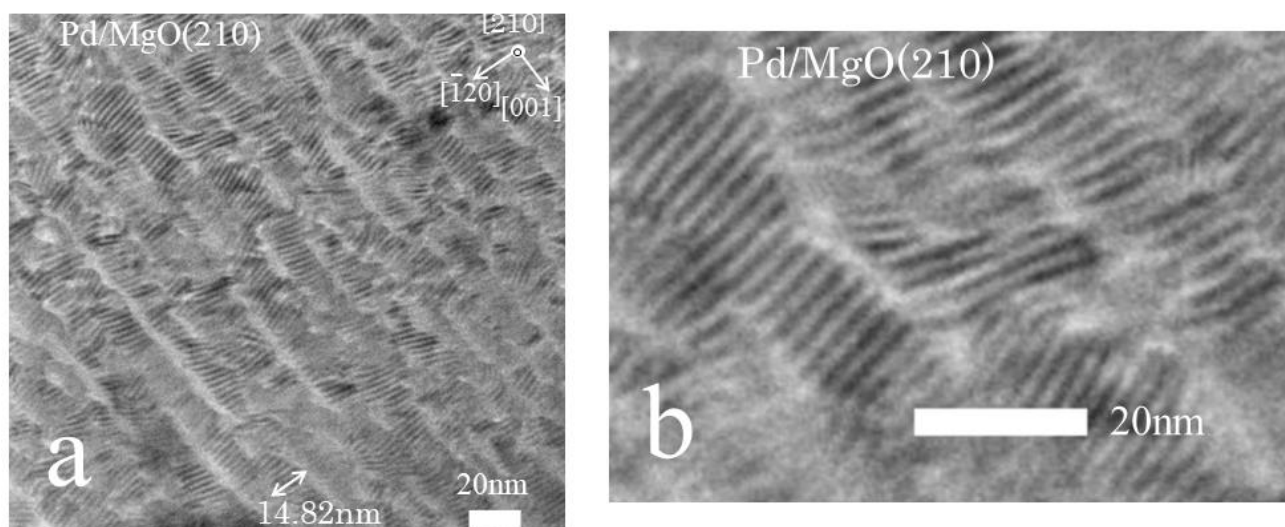


Fig. 3 (a) Wide range and (b) narrow range Pd nanowire images on a MgO (210) faceted template observed with TEM. The acceleration voltage of the TEM electron beam was 300 kV.

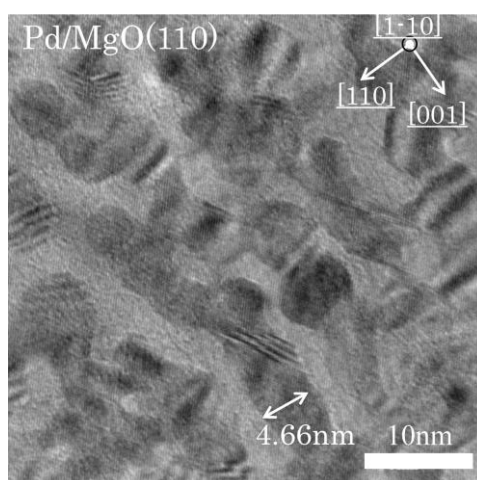


Fig. 4 Pd nanowires grown on a MgO (110) faceted template. The acceleration voltage of the TEM electron beam was 300 kV.

Fig. 3および4は、作製したMgO (210) およびMgO (110) ファセットテンプレート上のPdナノワイヤのTEM像である。色の濃い部分がPdの像である。MgO(210)ファセットテンプレート上では、Fig. 1右に示すように、(210)ファセット面の2つある{100}面のうち、広い方の{100}面上にPdが堆積するようにPdのビーム角度を調整した。MgOファセットの周期は、

MgOの作成条件に依存するが、今回の例では20nm以下である²⁾。それにともないPdナノワイヤの平均太さは、MgO(210)上では15.6nm、MgO(110)上では5.2nmであった。

一般に少しだけ異なる周期 p および $p+\Delta p$ をもつ2つの模様を重ね合わせると、周期が $p^2/\Delta p$ の模様が生じ、これをモアレパターンと呼ぶ。Fig. 3においては、Pdの格子定数が0.389nmでMgOの格子定数が0.421nmであるので、これらの2つの模様からモアレパターンが生じていると考えられる。周期を計算すると4.73 nmとなり、Fig. 3の明暗のピッチにほぼ一致している。もし2つの格子の軸が同じ方向でないと、モアレパターンの周期はより短くなる。

Fig. 3(MgO(210))では、多くのモアレ縞は、そのフリンジ線が $[1\bar{2}0]$ と平行になるようにほぼ同じ方向に向いている。Fig. 3(a)を拡大したFib. 3(b)を見ると、それらは正確には平行ではなく、不規則にうねっているように見える。多少のうねりを容認すれば、一続きのモアレ縞の見える範囲は長く、100nm近くあるものもあり、PdはMgO(210)ファセットテンプレート上でかなり規則的な構造を形成していると考えられる。一方、Fig. 4のMgO(110)ファセットテンプレート上のPdナノワイヤでも、モアレパターンはいくつか観察されるが、縞の間隔もバラツキが大きく、方向もいろいろで、MgO(210)上のような方向をそろえたものではない。

MgO(100)面上のPdの島状構造がエピタキシャルに成長し、電子顕微鏡像がモアレ模様を示すことはすでに報告されている。Fornanderらは、温度が300°Cまたは600°CのMgO(001)基板の上に質量膜厚10nmおよび40nmのPdを蒸着し、島状構造がエピタキシャルに成長し、TEM像がモアレパターンを示すことを報告している¹⁴⁾。しかし基板温度を100°Cまで下げると、モアレ模様は不規則になり、Pdはランダムに堆積していると報告されている。Fig. 3によればMgO(210)ファセットテンプレートでは、基板温度が室温で蒸着したPdにより方向をそろえたモアレ模様が見えているので、Fornanderらの報告事実からは説明できない。そこで何が起きているのかを調べるためにさらに回折パターンなどを見てみることにする。

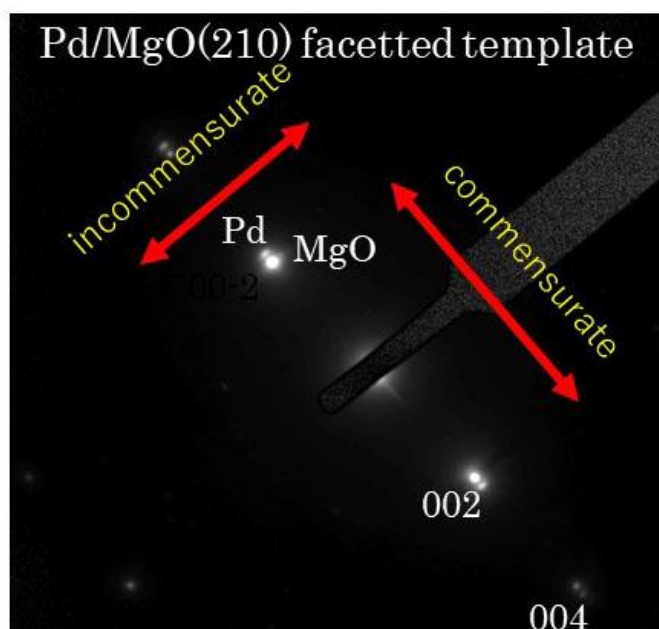


Fig. 5 Electron diffraction pattern of 2 nm thick Pd nanowires on a Mg (210) faceted template. The electron beam hits the sample in the $\langle 001 \rangle$ direction of the MgO crystal. The acceleration voltage of the TEM electron beam was 300 kV.

Fig. 5はFig. 3で用いたのと同じの試料についてTEM装置で観察した電子回折像である。電子ビームの方向は試料法線方向に近い $\langle 001 \rangle$ 方向である。Pdの格子定数にあたるスポットが、MgOの002スポットの外側のすぐそばに見える。Pdによるサテライトスポットのメインスポットからの距離は、002回折よりも004回折の方が広い。この図よりPdの $\langle 001 \rangle$ 軸とMgO基板の $\langle 001 \rangle$ 軸の方向は一致していることがわかる。PdもMgOもともに立方晶系で、これらの格子の間には7.6%の格子不整合があるが、回折スポットの間隔はその比に対応している。この図では見づらいが、これらと直角方向にはMgOの回折スポットしか確認できず、Pdの回折は見られない。すなわちPdはFig. 5でcommensurateと書いた方向(MgO格子の $[001]$ 方向)には基板格子と関係性をもってPdが整列しているが、incommensurateと書いた方向(MgO格子の $[1\bar{2}0]$ 方向)には基板格子との関係性なくPdが並んでいることがわかる。

MgO(210)ファセットテンプレート上の結晶性のナノワイヤの成長機構のヒントを得るために、厚さ1 nmのPdナノワイヤにおいて、透過電顕で暗視野(Dark Field:DF)TEM画像を撮影した。Fig. 6のDF-TEM像はFig. 5におけるPdスポットの回折信号以外の電子を遮断することにより得た。同じ試料の明視野像では、Pdはほぼ均一に分布しているのでも、Fig. 6で観察されるのは、下地のMgO(100)面にエピタキシャルに成長しようとしているPdのみを見ていることになる。そしてそれはPdのエピタキシャルな結晶成長の核を示していると思われる。この結晶核が最初に基板の上に形成され、小さな

PdクラスターからPd原子が離脱して結晶表面を拡散し結晶核に取り込まれることによってファセット面上で $\langle 001 \rangle$ 方向にナノワイヤが成長すると推測できる。Haasらは、MgO(001)面上の0.1MLのPd島状膜について、温度の関数として島状クラスターの密度を計測した¹⁵⁾。その結果、基板温度200-600Kではクラスター密度は一定であり、この温度範囲ではPd原子が拡散し、表面欠陥を核としたPdの島に取り込まれることを示した。したがって、本研究で用いている室温の基板温度では、PdはMgO{100}テラス上を拡散可能である。したがって、Fig. 6に見るように、MgO基板と配向をそろえた核が形成した後に、ファセット面に島の成長が起こり、最終的に高度に配向したナノワイヤが形成されると考えられる。なお、(110)ファセットテンプレートのDF画像は、(210)ファセットテンプレートよりずっと多くのスポットを与えた。したがって(210)テンプレートの広い方の{100}面はなんらかの理由で、(110)ファセットテンプレートより、ナノワイヤ成長の核となる表面の欠陥などが少なかったと推測される。

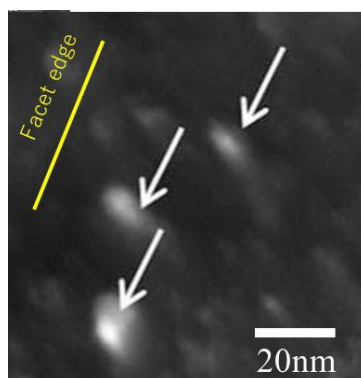


Fig. 6 Dark field TEM image of Pd nanowires with a nominal thickness 1 nm on a MgO (210) facet surface. The arrow indicate possible nuclei of the Pd nanowire growth. The acceleration voltage of the TEM electron beam was 300 kV.

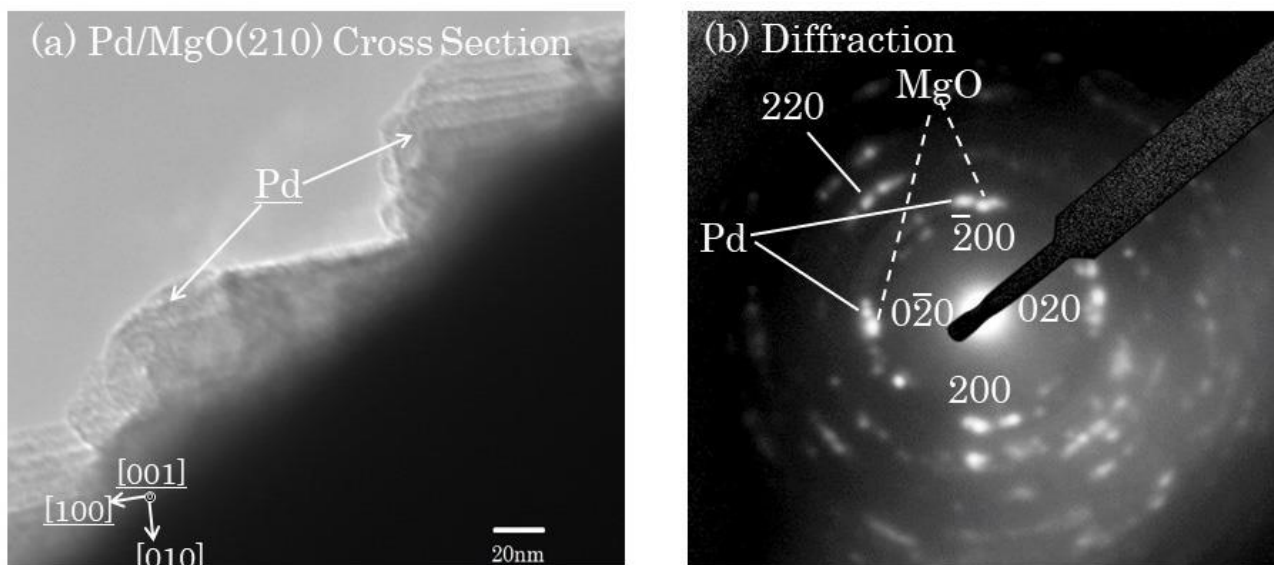


Fig. 7(a) Cross-sectional TEM image of Pd nanowire on a MgO (210) facet template. The direction of the incident electron beam is parallel to the crystallographic [001] direction of the MgO substrate. (b) Diffraction pattern of the same sample as in (a). The acceleration voltage of the TEM electron beam was 300 kV.

Fig. 7(a)は、厚さ2nmのPdをMgO(210)ファセット上に蒸着して得られたナノワイヤとそのファセットMgO(210)基板を、ナノワイヤ軸と垂直な面でスライスして試料を作りTEM装置で観察したものである。配置はFig. 1の模式図と同様な配置である。MgOファセット面の広い{100}面テラスの像が、奥行き方向に段になってたくさん重なって見える。また、各テラス面のツラに当たる部分に、Pdと思われる多少粒子状でコントラストが異なる層が見てとれる。

一方、Fig. 7(b)は同じ試料においてTEMの入射電子ビームをステップエッジに平行なMgOの $\langle 001 \rangle$ 方向に入れたときの回折パターンである。多結晶状態に特徴的なリング状のパターンの要素が見られるとともに、ファセット基板のMgOの格子のスポットがはっきりと見え、その近辺にPdのもと思われるサテライトが伴っている。Fornanderらは、MgO(100)面上にPdを蒸着した試料について、試料法線方向から電子ビームを入射して得られる回折像において、PdのサテライトスポットがMgOの基板の回折スポットに伴っていることを報告した¹⁴⁾。Fornanderらの電子線回折の結果では、Pd層は基

板のMgO(100)に対して、エピタキシャルにかつ試料法線周りに数°回転した方位を持って堆積している。Fig. 7(b)の回折像を計測したときの電子ビームの方向はFornanderらのそれとは異なっており、試料基板面と平行な方向から電子線を入れている。Fig. 7(b)においてPdのスポットは、かなりの多結晶状の要素は含むものの、基板MgOのスポットのすぐそばに強く見えており、Pdナノワイヤの格子はMgOのファセットテンプレートの{100}テラス面に対してほぼエピタキシャルな結晶構造をもって配置していることがわかる。

次にこのPdのスポット位置をよく見ると、Pdの格子は本来の面心立方格子の形からずれているということがわかる。すなわち、PdのスポットがMgOのスポットと0次スポットを結ぶ延長線上になく、またFig. 7(b)に実線で示した2つのPdのスポットが両方も、点線で示したMgOのスポットの内側に見られることから、面心立方構造のPdの通例の結晶格子と比べると基板に垂直な方向に縮んでいると思われる。Fig. 5ではMgOとPdの回折スポット位置について、それらの格子定数の値と矛盾していないと判断した。このこととFig. 7(b)の回折点位置との不整合な関係はまだ理解できていない。

MgO(210)ファセットテンプレート上において、Fig. 3で見られる比較的長い長さの結晶性のPdのナノワイヤが現れることや、それがFig. 7(b)のような回折パターンを与える理由を考察する。Fig. 4とFig. 3に示す(110)と(210)ファセット面上のPdナノワイヤのモアレパターンの間のコヒーレンスの差を生み出す起源は、MgOのファセット面の形状およびPdの成長の特性のいずれかまたは両方にあると思われる。一般にステップのある結晶面上の吸着子の堆積にともなう格子形成は、表面化学結合によるエネルギー、吸着子の拡散、およびできあがる吸着子の格子の取りうる結晶系の数、マクロ形状からくる弾性歪みによる効果、の影響を受けると考えられ、複雑な問題である¹⁷⁾。

MgO(100)面上のMgOの欠陥対が、Pdの島成長の核となることは、Haasらにより詳細な報告がある¹⁵⁾。またF中心が成長の核になるという報告もある¹⁶⁾。したがって、MgO(110)および(210)ファセット面上のPdのナノワイヤの生成の核は、MgO欠陥対やF中心のような点欠陥であるという推測は可能である。しかしこのような理解では、(210)ファセットテンプレート上で室温において、結晶性のナノワイヤができることは説明できない。

Akutsuらは、Si(111)面上のステップバンチングの実験結果を念頭において、ファセット化した表面上の原料吸着原子のとりこみにより、吸着原子の島がステップを起点として成長することを、シミュレーションで示した¹⁷⁾。この報告からヒントを得れば、吸着原子の島の成長の起点となる微視的欠陥の別の候補として、ステップエッジが考えられる。1つの可能性として、Fig. 8のように(010)ファセットテラス上のMgOのファセットエッジと直角に伸びる直線状の[100]方向のステップエッジ（赤い矢印で示した位置）にPd原子が端をそろえて並んでいくモデルが考えられる。このようなMgO結晶のステップが存在することは、すでにFig. 7(a)のTEM像でも、テラスが階段状に重畳して見えることにより、確認された。実験で用いた室温条件で、PdがMgO(100)テラス上を拡散することはHaasらにより確認されている¹⁵⁾。また、Fig. 6を見れば、Pdの初期の結晶性部分の成長核と思われる斑点は、ステップエッジに垂直な方向に長い形状をしている。Fig. 8において、一番右のテラス面上のステップの手前にPdのナノワイヤが成長し始めるとき、このようなステップエッジに直角に伸びる長細いPdの島が形成すると思われ、Fig. 6の成長核の形が理解できる。

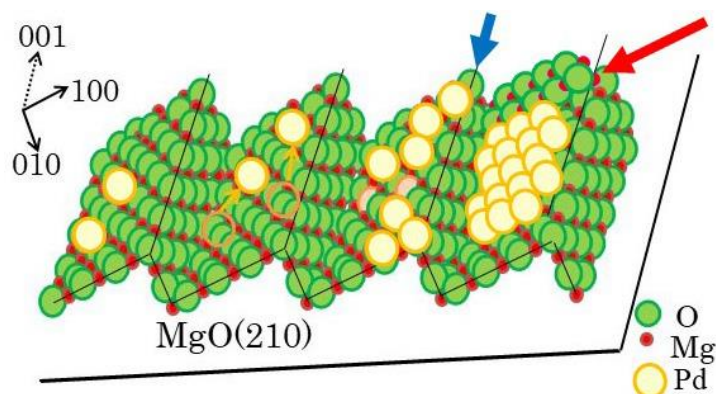


Fig. 8 Model of the growth of Pd crystalline nanowires due to a step defect on the MgO(100) facet terrace. The red arrow shows the position of the step defect on a (100) facet terrace. The crystalline nanowire is drawn only on the rightmost facet terrace. The red and blue arrows indicate what is called “step edge” and “facet edge”, respectively in the text.

しかし、このモデルにはまだ問題がある。Fig. 8の赤い矢印付近に吸着しているPd原子にとって、赤い矢印と平行なMgOのステップエッジと青い矢印と平行なMgOのファセットエッジとは、区別がつかないはずである。それにもかかわらず、Pdのナノワイヤは、Fig. 5で見られたように、ファセットエッジではなく赤い矢印と平行なMgOステップと平行に格子を揃えて成長しているようである。したがってこのとき、ナノワイヤの成長方向とその直角方向には何らかの条件の違いがあったと考えざるを得ない。1つの想像としては、ナノワイヤを構成しているPd原子が、Fig. 8の[100]方向に進むと、下のテラス面に転落してしまうので、そのための構造の不安定性が生じ、ファセットテラスの細い幅方向、

すなわちFig. 8における[100]方向にはMgO(100)テラス面とエピタキシャルになってエネルギーを最小化することができなかったことが考えられる。このことは、Pdの電子回折像によってPd格子が厚さ方向に押しつぶされていることと符合している。つまりMgO基板の法線方向にPdの原子間距離が伸びていることによりPdは厚さ方向につぶれ得ることになる。

なお、結晶性のナノワイヤがMg(210)ファセットテンプレート上にはでき、MgO(110)ファセットテンプレート上にはできなかった理由も説明できなければならない。これについては、Fig. 6の説明で述べたように、MgO(110)ファセット面ができたときに、{100}テラス面上の欠陥が多かったことが理由として考えられる。このことによって、MgO(110)ファセット単プレートではワイヤ軸の方向にも自由度の制限が生じ、結晶性のナノワイヤができなかったと考えられる。

これらのモデルにはこれ以上の補強のための証拠はなく、それを得ることが将来の課題である。

4. まとめ

MgO(210)面上にMgOをホモエピタキシャル成長させてできるファセットテンプレート上に、Pdを斜め蒸着することにより最長100nm程度の連続的なTEMのモアレ構造をもつPdナノワイヤが成長することがわかった。筆者の経験する範囲では、この方法を用いた他の基板や金属の組み合わせでは、このようなナノワイヤの成長の例はない。この条件でこのような結晶性のナノワイヤが育つ理由は、ファセット面上にファセットエッジと直角なステップを起点としたPdの成長が起きたことにあると推察している。

5. 謝辞

この研究の実験を中心になって行った、北陸先端大学の修了生の尾形洋一氏、越田幸佑氏に感謝いたします。北陸先端大学の元教員の菅原昭氏には、金属ナノワイヤの製作技術や装置全般に関して広範囲にわたりご教示いただきました。心より感謝いたします。また、大阪電気通信大学の阿久津典子教授には、貴重なご議論やご助言をいただきました。深く感謝いたします。本研究は科学研究費補助金(15K06126)の助成を受けたものです。

6. 参考文献

- 1) Y. Ogata, K. Koshida, and G. Mizutani: Surf. Interface Anal., **46** (2014) 1278.
- 2) A. Sugawara, and K. Mae: Surf. Sci., **558** (2004) 211.
- 3) T. Kitahara, A. Sugawara, H. Sano, and G. Mizutani: Applied Surface Science **219** (2003) 271.
- 4) K. Locharoenrat, A. Sugawara, S. Takase, H. Sano, and G. Mizutani: Surface Science **601** (2007) 4449.
- 5) K. Locharoenrat, H. Sano, and G. Mizutani: Science and Technology of Advanced Materials, **8** (2007) 277.
- 6) N. Hayashi, K. Aratake, R. Okushio, T. Iwai, A. Sugawara, H. Sano, and G. Mizutani: Applied Surface Science, **253** (2007) 8933.
- 7) K. Locharoenrat, H. Sano, and G. Mizutani: Journal of Luminescence, **128** (2008)824.
- 8) K. Locharoenrat, H. Sano, and G. Mizutani: Journal of Physics: Conference Series, **100** (2008) 052050.
- 9) K. Locharoenrat, H. Sano, and G. Mizutani: Surface and Interface Analysis, **40** (2008) 1635.
- 10) N. A. Tuan and G. Mizutani: e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, **7** (2009) 831.
- 11) Y. Ogata, N. A. Tuan, S. Takase, and G. Mizutani: Surface and Interface Analysis **42** (2010) 1663.
- 12) Y. Ogata, N. A. Tuan, Y. Miyauchi, and G. Mizutani: Journal of Applied Physics **110** (2011) 044301.
- 13) Y. Ogata and G. Mizutani: Applied Physics Letters **103** (2013) 093107.
- 14) H. Fornander, L. Hultman, J. Birch, J. -E. Sundgren: J. Cryst. Growth, **186** (1998) 189.
- 15) G. Haas, A. Menek, H. Brune, J. V. Barth, J. A. Venables, and K. Kern: Phys. Rev. **B61** (2000) 11105.
- 16) L. Xu, G. Henkelman, C. Campbell, H. Jonsson: Phy. Rev. Lett.,**95** (2005) 146103.
- 17) N. Akutsu, H. Hibino, T. Yamamoto: e-J. Surf. Sci. Nanotech., **7** (2009) 39.

(2018年4月17日受理)