

論文の内容の要旨

論文題目 準安定原子電子放射顕微鏡の開発と表面酸化反応への応用

Development of metastable atom electron emission microscope
and its application to surface oxidation reactions

氏 名 鎌 田 豊 弘

序

固体表面が関与する現象は多岐に渡り、金属の酸化や触媒反応など身近な例だけでなく、機能性ナノ物質を構築する場としても重要な役割を果たす。このような化学反応の時間・空間解析や機能発現の原因を探ることを目的として、電子放射顕微鏡の開発が盛んに行われている。電子放射顕微鏡とは、低速電子、光、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ などの準安定励起原子を試料表面に照射し、放出電子を電子レンズで拡大・結像するもので各々LEEM、PEEM、MEEMと呼ばれる。電子や光と異なり、準安定原子は試料内部に進入しないので、MEEMでは表面最外層の情報が選択的に得られる[1]。

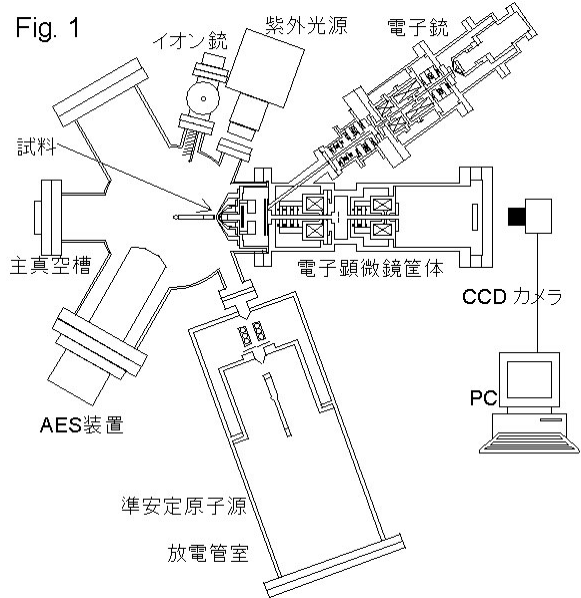
本研究の主目的は、反応解析のためのMEEMを設計・開発することである。MEEMの励起源である準安定原子は、金属や多くの半導体表面では共鳴イオン化(RI)とオージェ中和(AN)の2段階からなる過程で、また絶縁体表面ではペニングイオン化(PI)過程で脱励起し、電子が放出される。いずれの過程も準安定原子の脱励起確率はほぼ100%であるため、表面感度が極めて高く、表面反応を鋭敏に追跡できるものと期待される。反面、入射ビームを μm φオーダー以下の径まで収束することは容易ではない。そこで電子光学系を独自に設計し空間分解能を良くする事と、高輝度準安定原子源を製作することを具体的な目標とした。さらに本装置はMEEMに加え、LEEMやPEEMを相補的に測定ができるようにした。

本研究の第2の目的は開発した装置を表面反応系に適用することである。反応系には酸化反応で典型である、Ni(111)表面の初期酸化を選んだ。低温および常温におけるNiと酸素

の相互作用や反応機構について、電子分光による解析も合わせて行った。

準安定原子電子放射顕微鏡の開発

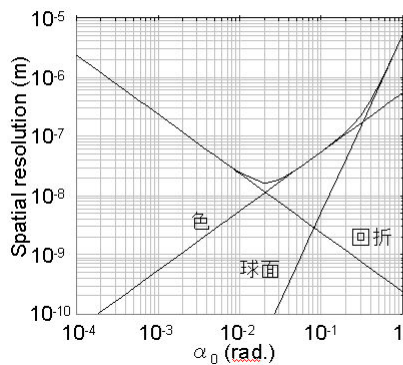
開発したMEEM装置の概要をFig. 1に示す。装置は主真空槽、顕微鏡筐体、電子銃、準安定原子源、紫外光源から構成される。主真空槽の到達真空度は 10^{-8} Paである。圧縮空気を用いた除震台と金属バネで外部の振動を遮断している。主真空槽には試料が置かれ、マニピュレータで位置を調整する。試料後方からの加熱と試料表面へのイオン衝撃で試料の清浄化を行い、オージェ電子分光(AES)で清浄度を確認する。準安定原子源はMEEMの測定に用いる。 $\text{He}^*(2^3S; 19.8 \text{ eV})$ はHeの冷陰極放電で作るが、放電室の排気速度を高め、電極を工夫することにより、 $1.1 \times 10^{16} \text{ atoms s}^{-1} \text{ sr}^{-1}$ の国際的にも最高のビーム強度が得られた。PEEMの測定には500 Wの水銀キセノンランプ($h\nu \leq 5.65 \text{ eV}$)を用いる。



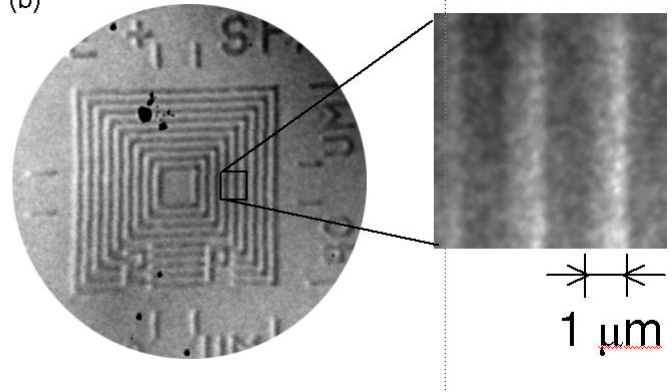
顕微鏡筐体は静電対物レンズ、ビーム分離器、投影レンズ系から構成され、像を拡大してスクリーンに投影する。電子光学系は電子軌道計算ソフト SIMION(SIS社製)の結果に基づいて設計した。加速電圧10 kV、初期エネルギー10 eV、エネルギー分散1 eVを仮定したときの対物レンズの収差特性をFig. 2(a)に示す。試料表面からの出射角を 1.14° に制限することで、最良空間分解能15 nmが得られることが分かった。実際に製作した磁場レンズは電流-磁場密度の関係を実測し、仕様に満たない場合は設計をやり直した。

LEEMに用いるウィーンフィルタ式ビーム分離器を設計した。ウィーンフィルタは直交する電磁場によって特定のエネルギーを持つ電子だけを直進させる。一方、逆から進入した電子ビームは強く偏向するので、この性質を利用して電子ビームの振り分けを行う。結像

Fig. 2 (a)



(b)

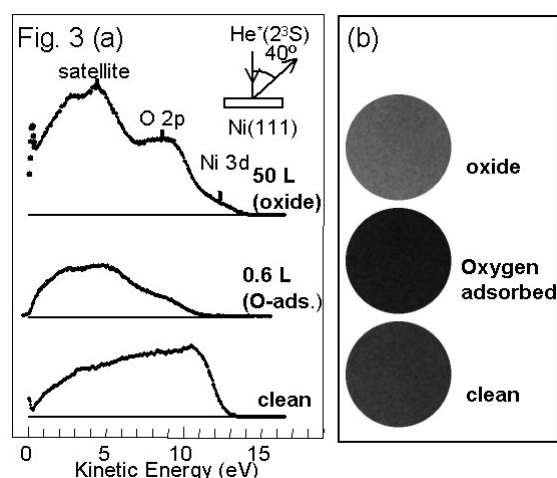


方向のビームを歪めてはならないので電子軌道計算を行って、収差の小さいウィーンフィルタを設計した。その結果、光学軸近傍の広い範囲で均一に直交する電場と磁場を発生できるような、8つの極からなるウィーンフィルタを製作した。

Fig. 2(b) に校正用試料の PEEM 像を示す。空間分解能を評価したところ PEEM で $0.3 \mu\text{m}$ であった。MEEM では $1 \mu\text{m}$ の空間分解能が得られている。MEEM で空間分解能が低いのは色収差のためで、エネルギー選別を行えば Fig. 2(a) で示したような空間分解能が得られるものと期待される。

物理吸着酸素分子の局所電子状態[2]

20 K の Ni(111) 基板に酸素を吸着させると酸素は解離して化学吸着する。化学吸着酸素が表面を覆うと、その上に酸素分子がファンデルワールスカで物理吸着する。物理吸着酸素の MAES スペクトルでは 4π バンドが気相のときに比べて強調された結果が得られた。これはその始状態である $1\pi_u$ 軌道のイオン化断面積が大きくなっているためで、分子が分子軸を表面に対し平行にした配向となっていることが分かった。また吸着量の増大にともなってバンド位置がシフトする現象を観測し、周辺酸素分子の静電分極とニッケル基板の遮蔽効果で説明した。



Ni(111)表面の初期酸化過程[2, 3]

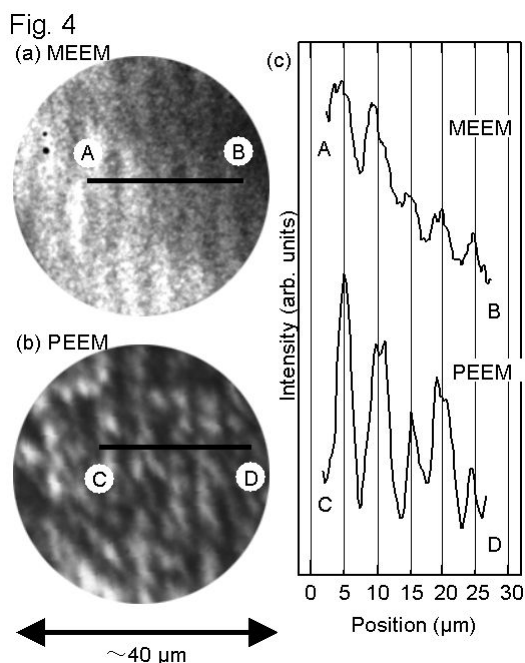
AES の結果から酸素曝露量と酸化の進行度の関係を調べ化学吸着、核形成と沿面成長、膜厚成長の 3 ステップで進行することを確認した。HREELS の結果は核形成と沿面成長の過程で化学吸着酸素と酸化物が混在していることを示した。

MEEM のコントラストの起源を確認するために MAES を測定した。Fig. 3(a) に清浄面、化学吸着面、酸化物面のスペクトルを示す。清浄面と化学吸着面で He^* は RI+AN 過程で脱励起しブロードな構造を示す。仕事関数の違いを反映して、化学吸着面ではスペクトルの高運動エネルギー側の立ち上がり移動している。酸化物面では PI 過程で脱励起し Ni 3d バンドと O 2p バンドが観測される。O 2p バンドに比べ Ni 3d バンドが非常に弱いことから、NiO の表面において O 2p 由来の波動関数が空間的に広く分布していることが分かる。スペクトルの面積から He^* の衝突による電子放出量を見積もることができ、その比は $1:0.56 \pm 0.05:1.6 \pm 0.05$ である。Fig. 3b にスペクトルと対応する MEEM 像を示す。MEEM の空間分解能は $1 \mu\text{m}$ なので、個別の酸化物ドメイン(数 nm オーダー)は観測できず、 μm オーダーの平均

的な情報を与える。それぞれの像の明るさを CCD カメラのカウントから見積もると $1 : 0.69 \pm 0.05 : 1.7 \pm 0.05$ となり、MAES の電子放出量の比によく一致している。このことから MEEM のコントラストは He^* の衝突による電子放出量を反映していることが分かる。

PEEM 像も光電子放出量を反映する。励起エネルギー $h\nu \leq 5.65 \text{ eV}$ に対し、仕事関数は化学吸着面 6.2 eV 、酸化物面 4.8 eV なので、化学吸着面では光電子放出は起こらず、酸化物面では光電子が多く放出される。

Fig. 4 に核形成と沿面成長過程にある表面の MEEM 像 (a) と PEEM 像 (b) を示す。図に不均一な明暗パターンが現れている。上の段落で示したように明るい部分は酸化がより進行している領域を示している。よってこの図から、 μm オーダーの視点では $\text{Ni}(111)$ の酸化が不均一に進行していることがわかる。(a) の A-B および (b) の C-D に沿って表面パターンの強度プロファイルをとったものを Fig. 4 (c) に示す。この図から明るいところと暗いところが $5 \mu\text{m}$ 周期で繰り返していることが分かる。この周期は表面格子 ($0.25 \sim 0.29 \text{ nm}$) の 10^4 倍ものオーダーであり、高度な自己組織化作用が働いているものと考えられる。



この縞模様は MEEM 像でよりはっきりと現れている。これは He^* が化学吸着面と酸化物面では異なる脱励起過程で電子放出するため、電子放出量が劇的に変わるためである。これに対し PEEM はやや複雑なパターンを見せる。PEEM のコントラストは仕事関数を反映するということがあったが、同じ酸化物でも成長段階により光電子放出量に変化しているのかもしれない。このように複数の励起源を用いたことで、表面の異なる情報を得ることができた。

References.

- [1] Y. Harada, W. Yamamoto, M. Aoki, S. Masuda, T. Ichinokawa, M. Kato, and Y. Sakai, *Nature* **372**, 657 (1994).
- [2] M. Aoki, H. Taoka, T. Kamada, and S. Masuda, *J. Elec. Relat. Phenom.* 114-116, 507-512 (2001).
- [3] T. Kamada, M. Sogo, M. Aoki, and S. Masuda, to be published.