



研究ノート

表面科学研究装置試作と応用例

上田 一之*

1. はじめに

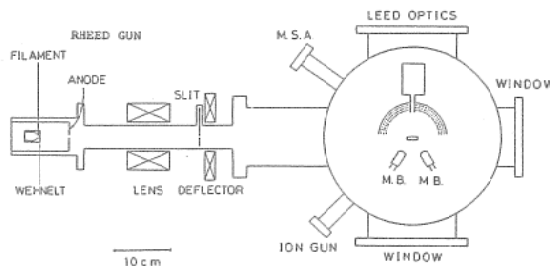
超高真空技術の発達と共に表面物性の研究が盛んになってきた。超高真空が達成できるようになった初期の頃は表面との相互作用が大きいということで、低エネルギーの電子やイオンビームがプローブとして用いられた。しかし、低エネルギーのビームは相互作用が大きいだけに多重散乱の効果も大きく、データの詳細な解析に難点も多い。最近では技術的にも経済的にも超越して、高速の電子やイオンビーム、それに高エネルギーフォトンも表面研究に応用されるようになってきている。

このような情勢の中で筆者は相変わらず低速の入射ビームを用いて表面研究を行っている。これは超高真空チャンパーさえあれば、中味の実験装置は割合簡単に自作できるというのが一つの理由になっている。以下にのべるのが、これから表面研究をやってみようと思われる方に少しでもお役に立てば幸いである。

2. 装置の概略

試作した表面解析装置の水平断面図を図1に示す。メインチャンパー中央部に試料があって、

図1 実験装置の概略図
LEED-RHEED-AES SYSTEM



これは真空の外から、X、Y、Z軸の平行移動と二軸の回転が可能なマニピュレーターにセットされて約1100℃まで加熱できる。試料に向い合って3枚のグリッドとスクリーン兼用のコレクターが同心球に成形されている。半球の中心に向って低速の電子銃が設置されていて試料表面を照射すると、弾性散乱して反射してくる電子はブラッグ条件を満しているのでLEEDパターンを形成する。これによって表面の原子配列を観察できる。固体と相互作用してはね返った二次電子をエネルギー分析すると電子損出分光やオージェ電子分光ができて表面の組成分析と電子状態を知ることができる。

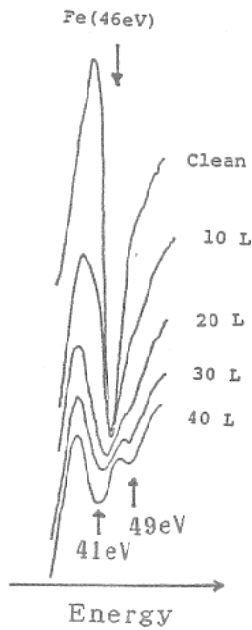
RHEED (反射高速電子回折) は10~30keVに加速された電子を約0.1mmに絞って斜入射で試料を照射すると、前方散乱した電子がスクリーンに像を結び表面層の構造解析ができる。これはLEEDと相補的に用いると効果的であるから本装置の特長となっている。RHEEDは局所領域の三次元構造に対しても敏感であるから、金属の初期酸化で現われる三次元核の発生の観察や、エピタキシーや三次元超格子の観測等に効果的に用いられる。この装置は四重極質量分析計も備えているので、各種材料の吸蔵ガスの分析や試料表面に吸着して化学反応した分子の振舞いなどの測定ができる。

3. 実験結果の例

本装置で得られた実験結果についてのべる。鉄の単結晶を超高真空中で清浄にした後、室温で酸素を少しずつ導入して表面に吸着させる。1×10⁻⁶Torrの酸素雰囲気中に1秒間露らわすと1ラングミュア(1L)の露出量と表示する。図2には、鉄のオージェピークが酸素の露出量と共に減少し、ついにはスプリットしていることが示されている。これは、FeがFe₂O₃と変化

*上田一之 (Kazuyuki UEDA), 大阪大学工学部, 応用物理学科, 講師, 工学博士, 表面物性

図2 酸素吸着による鉄オージェスペクトルの変化



する過程でFe-Oの結合が強くなり、Feの3pレベルに生じた空孔にFeの3dとOの2pの両方のレベルから電子が遷移することを示すもので筆者らにより見いだされ^{2),3)} 鉄の初期酸化の研究に多く利用されている。

次は表面改質に関係した応用例である。SUS 304ステンレス鋼を500°C以上に加熱すると、内部に含まれていた硫黄(S)が表面に偏析する。図3にはSが偏析した表面にチタン(Ti)

図3 ステンレス表面でのTiによるSのゲッター効果

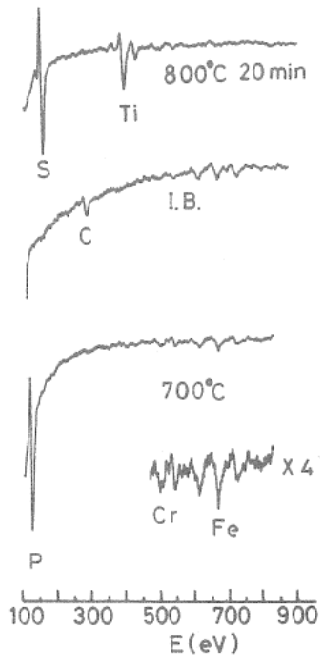
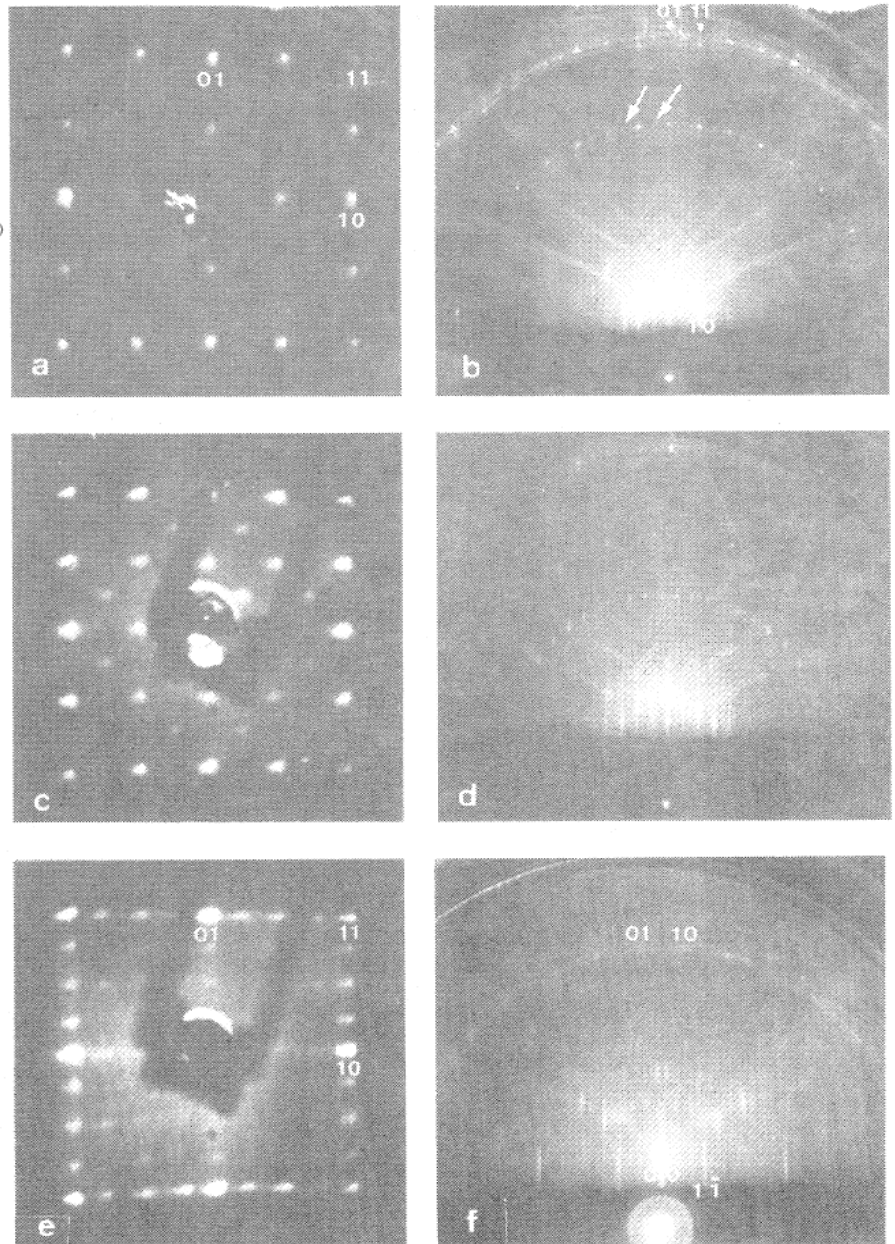


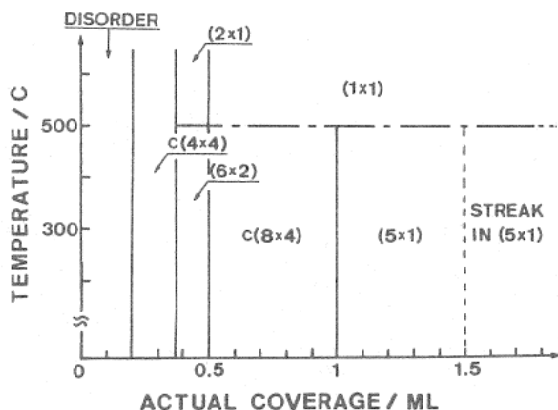
図4 Sn/Si(001)系の超格子構造
a,b; 清浄面のLEEDとRHEED像
c,d; Snの被覆率0.3でのC(4×4)超格子構造
e,f; Snの被覆率1.0でのC(8×4)超格子構造



を160Å蒸着して800°Cで加熱して表面近傍のSをTi膜に吸収させている。つづいてイオン衝撃によりTi膜をスパッターする。その後700°Cに加熱してもSの偏析は見られない。拡散係数の違いにより隣(P)が偏析するが、Pは800°Cで数分間加熱すると容易に取り除くことができる。このことはTiによって粒界偏析しているSを取り除き材質の改善ができることを示しており、この現象をTiによるSのゲッター効果とよんでいる⁸⁾。

次にモレキュラービームエピタキシー法によってSn/Si(001)系における構造解析に応用し、新しい超格子構造を見出した例についてのべる⁹⁾。図4のa, bはSi(001)を1200°Cフラッシュして得られた清浄面からのLEEDとRHEEDパターンである。(2×1)の2ドメインの再配列構造を示している。この上にSnを毎分0.4原子層の割合で蒸着し、570°Cで2分間加熱したときに生じたC(4×4)の超格子構造を図4(c, d)に示す。蒸着量を増して被覆率が0.5のとき(6×2)の超格子が現われ0.8~1.0原子層のとき図4(e, f)に示すようにC(8×4)構造が現われる。結局こうした一連の実験によって見出された構造を被覆率に対して示せば図5の如くなる。SnはSi上に蒸着直後も加熱後もオーブジェクトからはシリサイドを形成しないことが確認された。

図5 Sn/Si(001)系のSnの被覆率による相図



紙面の都合で詳しくはのべないが、固体表面に吸着したガス分子を低速イオンで衝撃すると、吸着エネルギーの違いによって選択的にスパッタされ、それらの収量から脱離の断面積が求め

られるイオン衝撃脱離(IID)の方法がある⁷⁾。また、イオンビームをパルスにして吸着層から脱離する中性ビームを検知して、バックグラウンドを差引く操作をすれば、これまで測定困難だった中性粒子検出から新しい情報が得られることが期待される⁸⁾。

目下のところは、科学研究費の重点領域研究の一部としてすすめられている角度分解型電子衝撃イオン脱離の研究を行っている。これは表面に吸着したガス分子を電子で励起してイオン脱離させると、表面原子に吸着していたときの角度や対称性の情報をもっているの、固体と分子の相互作用の原点が観測されるものと期待している。

4. おわりに

以上のべたように、同一の真空装置の中で一つの試料を多角的に調べ多くの物性研究ができることを示した。今後は走査型トンネル顕微鏡(STM)のような原子的レベルで表面物性を理解していくことが要求されるが、そうすることによって表面物性の夢がますますふくらむことが期待される。以上のことは応用物理学教室志水研究室のプロジェクトの一環として行われている。

参考文献

- 1) K. Ueda and H. Hashimoto, Technol. Report Osaka Univ. 33 (1983) 199.
- 2) K. Ueda and R. Shimizu, Appl. Phys. Letters, 22 (1973) 393.
- 3) K. Ueda and R. Shimizu, Surface Sci. 43 (1974) 77.
- 4) K. Ueda and T. Ishida, 8th Internl. Vacuum Congr. & 4th Internl. Conf. Solid Surface (Cannes 1980) 1-279.
- 5) 上田一之, 石田正, 真空, 25 (1982) 18.
- 6) K. Ueda, K. Kinoshita and M. Mannami, Surface Sci., 145 (1984) 261.
- 7) K. Ueda and M. Enatsu, Surface Sci., 159 (1985) L421.
- 8) M. Enatsu and K. Ueda, Japan J. Appl. Phys., 25 (1986) L346.