

放射光光電子顕微鏡による表面ケミカルイメージング

Chemical Imaging of Surfaces by SR-Photoemission Electron Microscopy

越川孝範^a、郭 方准^b、鈴木雅彦^a、橋本道廣^a、上田将人^a、
松岡由明^a、安江常夫^a、木下豊彦^b、小林啓介^c

Takanori Koshikawa^a, Fangzhun Guo^b, Masahiko Suzuki^a, Michihiro Hashimoto^a, Masato Ueda^a,
Yoshiaki Matsuoka^a, Tsuneo Yasue^a, Toyohiko Kinoshita^b and Keisuke Kobayashi^c

^a 大阪電気通信大学、^b 高輝度光科学研究センター、^c 物質・材料研究機構

^aOsaka Electro-Communication University, ^bJASRI, ^cNIMS

BL17SU に設置された分光型光電子 / 低エネルギー電子顕微鏡を用いて Ag/Si(111) について Ag 3d 内殻光電子のケミカルイメージングを行った。Ag/Si(111) では 2 次元的な再配列層の上に 3 次元島が形成されるが、局所領域 XPS により両者には 0.5eV 程度のケミカルシフトが生じていた。この結合エネルギーの違いを利用して、それぞれの領域のイメージングを行い、ケミカルシフトを反映した光電子顕微鏡像を得た。

The chemical imaging of Ag 3d photoelectrons from Ag/Si(111) surface was carried out with SPELEEM installed at BL17SU. On Ag/Si(111) surface, 3-dimensional islands forms on the 2-dimensional reconstructed layer ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ structure). The chemical shift of about 0.5eV was observed in the local area XPS spectra. XPEEM imaging of 2D layer and 3D island has been succeeded using the chemical shift of Ag 3d photoelectrons.

背景と研究目的

固体表面上での化学結合状態は X 線光電子分光法 (XPS) により調べられるのが一般的であるが、それにより得られる情報は、プローブ内での平均的な情報に過ぎない。しかし、実際の固体表面においては、局所的に異なる化学結合状態が存在しうる。これを明らかにするためには XPS と顕微鏡法を組み合わせたケミカルイメージングが必須であり、SPring-8 に設置された分光型光電子顕微鏡 (SPELEEM) がその目的にかなったものであ

る。SPring-8 においては、現在までに我々のグループだけがケミカルイメージングに成功している (2005A 期)。しかし、得られたケミカルイメージは元素の密度分布を反映したものであり、ケミカルシフトによる化学結合状態の空間分布をイメージしたものではなかった。そこで 2006A 期には、ケミカルシフトによる化学結合状態の空間分布をイメージングすることを試みた。

実験

実験は BL17SU に設置された分光型光電子 / 低エネルギー電子顕微鏡 (SPELEEM: Spectroscopic Photo Emission and Low Energy Electron Microscope) を用いて行った。SPELEEM の直前には、放射光を試料上に収束させるためのミラーを設置しており、これにより得られる最小ビーム径は試料上で $15\text{ }\mu\text{m} \times 15\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。観察に用いた試料は、Si(111) 上の Ag である。Si(111) 上に Ag を蒸着して、まず 2 次元的な再配列構造 ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造) を形成し、さらに Ag の蒸着を行って 2 次元再配列構造の上に 3 次元的な Ag 島を形成させた。この試料について Ag の 3d 内殻光電子を結像して光電子顕微鏡像を得た。この時の取り込みエネルギー幅は 0.6eV であった。また試料上で直径が約 $1.3\text{ }\mu\text{m}$ の制限視野アパーチャを挿入し、2 次元再配列構造および 3 次元島からの局所領域 XPS スペクトルを取得した。

結果および考察

図 1(a) に作製した試料の低エネルギー電子顕微鏡 (LEEM: Low Energy Electron Microscopy) 像を示す。右上の白黒のコントラストを持った部分が 3 次元島であり、それ以外の領域は 2 次元再配列層である。図 2(b) に 3 次元島 (実線) と 2 次元再配列層 (点線、強度は 4 倍してある) から得られた局所領域 XPS スペクトルを示す。2 次元再配列構造においては Ag と Si の相互作用により結合状態が決まるのに対して、3 次元島では Ag 同士の相互作用のみが結合状態を決める。したがって、Ag の内殻電子の結合エネルギーに約 0.5eV のケミカルシフトが生じていることがわかる。

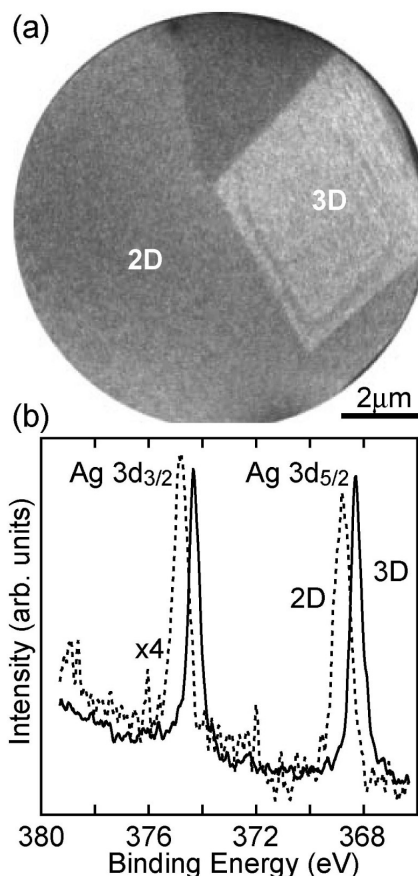


Fig. 1 (a) LEEM image of Ag/Si(111). (b) Local area XPS spectra taken at 3D island (solid line) and 2D layer (dotted line).

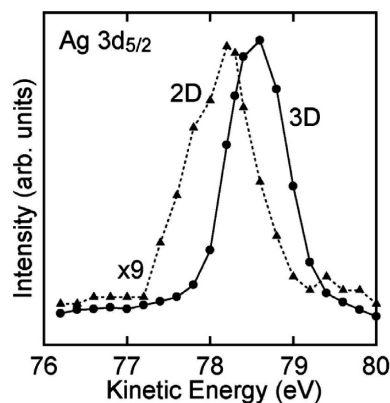


Fig. 2 Intensity of PEEM image at 3D (circles and solid line) and 2D areas (triangles and dotted line) as a function of the kinetic energy of Ag 3d_{5/2} photoelectrons.

そこでこの結合エネルギーのわずかな差をイメージできるかどうか試みた。図 2 に光電子の運動エネルギーを変化させながら光電子顕微鏡像を取得し、2 次元再配列層および 3 次元島の部分の強度をプロットした結果を

示す。これは光電子顕微鏡像から求めた局所領域からの XPS スペクトルである。図 1 の XPS スペクトルと比較してピークが広がっているのは 0.6eV のエネルギー幅で信号を取り込んでいることによる。図 2 の XPS スペクトルからも明らかなように、3 次元島からの光電子強度（丸印と実線）が 2 次元再配列層からの強度（三角印と点線）に比べて非常に大きいため、結合エネルギーに差はあるものの、光電子顕微鏡像としてはいつでも 3 次元島が明るく観察される結果となった。そこで 2 つのピークの中央で得られた光電子顕微鏡像をリファレンスとして、それぞれのスペクトルがピークとなる運動エネルギーでの光

電子顕微鏡像の規格化を行った。その結果を図 3 に示す。(a) は 2 次元再配列層からのピーク、(b) は 3 次元島からのピークで得た像である。2 つのピークの中央を参照像としているため、(a) では 2 次元再配列層が、(b) では 3 次元島が明るくなっており、結合エネルギーの違いを光電子顕微鏡像として得ることに成功した。

今後の課題

今回の実験では得られた光電子顕微鏡像を参照像で規格化することによってケミカルシフトのイメージングを行った。今後はこうした処理を行わないで、直接化学結合状態の違いを結像する試みを継続していく必要があると考えている。

論文発表状況

- [1] 橋本道廣 他、第 67 回応用物理学会学術講演会（2006 年 8 月、口頭発表）.
- [2] M. Hashimoto et al., 5th International LEEM/PEEM Conference（2006 年 10 月、発表予定）.

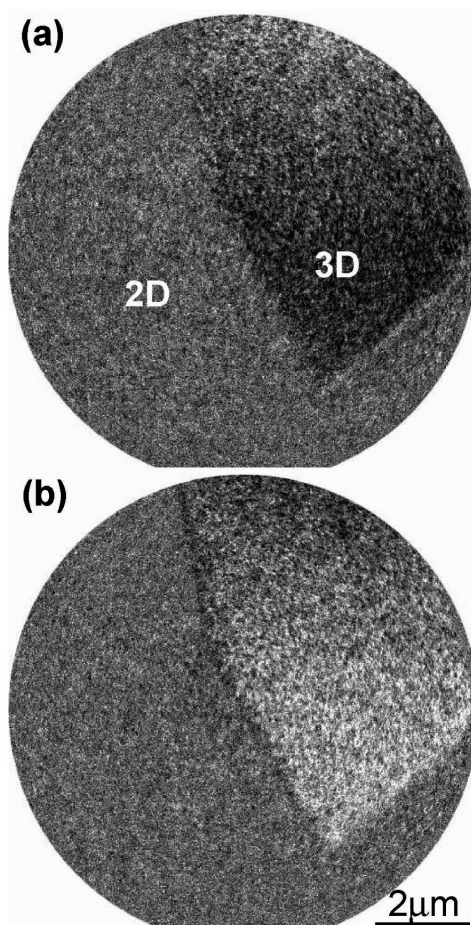


Fig. 3 XPEEM images for (a) 2D layer and (b) 3D island taken at peak position in XPS spectra shown in fig. 2.