

放射光励起内殻光電子のケミカルイメージングによる表面反応過程 Surface Reaction Process with Chemical Imaging of Core Electrons Excited by SR Light

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

Takanori Koshikawa^a, Tsuneo Yasue^a, Masahiko Suzuki^a, Michihiro Hashimoto^a, Masato Ueda^a,
Yoshiaki Matsuoka^a, Fangzhun Guo^b, Toyohiko Kinoshita^b, 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 Univ., ^bJASRI, ^cNIMS

分光型光電子顕微鏡 / 低エネルギー電子顕微鏡を用いて、放射光で励起された内殻光電子を結像することによりケミカルイメージングを行った。ここではこのケミカルイメージングを用いて表面反応過程の観察を試みた。In/Si(111)1 × 1 表面上に Ag を蒸着すると、Ag の被覆率が 1ML 程度から表面反応が起こり始める。その結果テラス上に形成された構造では、In と Ag のいずれも原子密度が高く、表面反応によって In の表面拡散が誘起されたことが示された。

Chemical imaging of surfaces with core photoelectrons excited by SR light was carried out using spectroscopic photoelectron and low energy electron microscope. In the present experiments, we applied the chemical imaging on the observation of the surface reaction processes. In the case of Ag deposition on In/Si(111)1 × 1 surface, the surface reaction starts at about 1ML Ag deposition. It was shown by the chemical imaging that structures formed on terraces includes both In and Ag atoms. From the present observation it is concluded that the surface diffusion of In atoms is induced by the deposition of Ag.

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 / 低エネルギー電子顕微鏡 (SPELEEM) がその目的にかなったものである。我々はこれまでに In/Si(111) 上に Sb を吸着させた場合ケミカルイメージングに成功している (2005A 期)¹⁾。また、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のイメージングにも成功している。今期はこれまでの成果を踏まえて、表面上の化学結合状態を反映したケミカ

ルイメージングにより表面反応過程を明らかにすることを目的として実験を行った。

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) ²⁾ 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 $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ 程度である。今回は In を蒸着した Si(111) 表面上に Ag を蒸着し、その反応過程を観察した。まず清浄な Si(111) 7×7 表面を $400^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ に保ち、In を蒸着して In/Si(111) 1×1 構造を作製した。その後、基板温度を約 300°C として Ag を蒸着した。蒸着中には低エネルギー電子顕微鏡 (LEEM) により成長過程の動的な観察を行った。ケミカルイメージングでは Ag 3d および In 3d 内殻光電子を結像した。この時の放射光のエネルギーはそれぞれ 450eV、530eV とした。さらに試料上の約 $1.3\mu\text{m}$ ϕ の領域からの局所 XPS スペクトルの測定も行い、ケミカルシフトの有無なども検討した。局所表面構造については制限視野低速電子回折 (LEED) および暗視野 LEEM により観察を行った。

結果、および、考察

Fig. 1 に基板温度約 300°C での In/Si(111) 1×1 表面上での Ag の成長過程を LEEM により観察した結果を示す。(a) は蒸着を開始する前の In/Si(111) 1×1 表面の LEEM 像である。横方向に走る黒い筋は単原子ステップであり、ステップ端には若干 1×1 構造以外の構

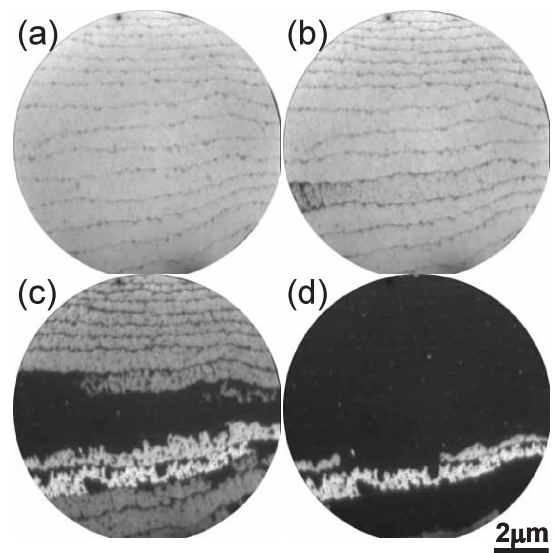


Fig. 1 A series of LEEM images observed during deposition of Ag on In/Si(111) 1×1 surface at about 300°C . The deposition time of Ag is (a) 0 s, (b) 300 s, (c) 628 s and (d) 828 s. The electron energy is 9.9 eV.

造も形成されており、それが粒状のコントラストとして観察されている。(b) は Ag を 300 秒蒸着したときの LEEM 像である。この像では中央よりやや下に観察されているテラス上でコントラストの変化が始まっている。つまり Ag の蒸着開始から 300 秒程度までは、LEEM 像のコントラストがほとんど変化していないことを示している。この蒸着時間は被覆率に換算すると約 1ML であり、1ML までは蒸着された Ag は結晶化することなく、あたかも 2 次元ガスのように表面上に存在していることを示唆していると考えられる。さらに蒸着量を増すと (c) に示すように暗いコントラストが表面全体に広がり始め、その中に明るいコントラストが観察されるようになる。(d) では暗いコントラストが表面全体を覆っているが、明るいコントラストはさほど広がっていない。明るいコントラストの領域はテラスに沿って形成されているが、テラス全体で均一になっているわけではなく、粒状

のすきまが存在していることがわかる。以上の結果から In/Si(111)1 × 1 表面上に Ag を蒸着したときには Ag の被覆率が 1ML を越えた付近から表面反応が開始することが明らかとなった。

つぎに、Fig. 1(d) まで蒸着をしたときに Ag 3d および In 3d 内殻光電子を用いて光電子顕微鏡像の取得を行った。その結果を Fig. 2 に示す。(a) は LEEM 像であり、Fig. 1(d) と同様に明るいコントラストが中央から左下にかけて観察されている。(b) および (c) はそれぞれ In 3d および Ag 3d 内殻光電子による光電子顕微鏡像 (XPEEM 像) である。このいずれでも (a) の LEEM 像で明るいコントラストとして観察された領域で明るくなっており、この領域で In および Ag の原子密度が高いことを

示している。Fig. 1(a) に示した In/Si(111)1 × 1 表面の LEEM 像ではステップを除いて全面が様なコントラストを示しており、この表面上では In の被覆率が様であることがわかる。それに対して LEEM 像でコントラストが変化した後では XPEEM 像で見られるように In の原子密度が様ではなくなっている。したがって Ag を蒸着することにより In 原子の拡散が誘起されて表面反応が進んでいるものと考えることができる。

今後の課題

光電子顕微鏡の空間分解能は原理的には対物レンズの球面収差により制限されるが、実際には光電子顕微鏡が設置された環境による擾乱の影響を大きく受ける。現時点では、環境由来の影響が非常に大きく、BL17SU に設置されている SPELEEM 装置が本来有する高分解能を十分に達成できていない。このため、装置設置環境を整備し、さらに高分解能の観察を行っていくことが今後の課題として残されている。また集光ミラーにより試料上の観察領域に効率よく放射光を収束させているとはいえ、分光顕微鏡法にとってはまだ強度が十分ではない。このため像の観察に時間がかかり、その間の試料ドリフトなどによる影響も大きいのが現状である。放射光の強度を上げることは困難であるので、試料ドリフトを極力小さくし、また短い撮像時間で取得した複数枚の画像のドリフト補正と積算など、実験における工夫もしていかなければならないと考えている。

参考文献

1) A.Nakaguchi, F.-Z.Guo, M.Hashimoto, M.Ueda,

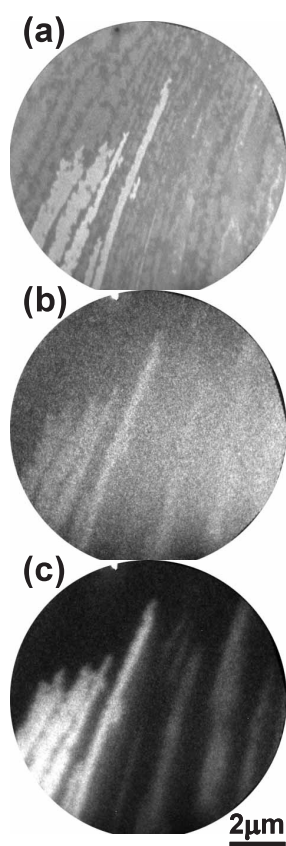


Fig. 2 (a) LEEM image. The electron Energy is 10 eV. (b) XPEEM image of In 3d photoelectrons and (c) that of Ag 3d photoelectrons.

T.Yasue, T.Matsushita, Y.Tamenori, T.Kinoshita,
K.Kobayashi and T.Koshikawa, Surf. Interface
Anal. **38** (2006) 1773.

- 2) F.-Z.Guo, T.Wakita, H.Shimizu, T.Matsushita,
T.Yasue, T.Koshikawa, E.Bauer and K.Kobayashi, J.
Phys.: Condens. Matter **17** (2005) S1363.

論文発表状況・特許状況

- [1] 上田将人、鈴木雅彦、橋本道廣、郭方准、
松岡由明、木下豊彦、小林啓介、辛埴、大
浦正人、竹内智之、齋藤祐児、松下智裕、
安江常夫、越川孝範，第 54 回応用物理学
連合講演会（発表予定）。

キーワード

・ 光電子顕微鏡（PEEM）

物質表面に放射光などの光を照射したときに
放出される光電子を結像する顕微鏡。XPS 顕
微鏡、XANES 顕微鏡として、化学結合状態
を反映した顕微鏡像を得ることができる。