

向の組成変化を知ることができる。このような技法はすでに Co の不動態皮膜の解析に応用されており、溶液の pH と電位に応じて 2 層ないし 3 層から成る多層構造皮膜が生成することが示されている¹³⁾。

文 献

- 1) 松田史朗, 杉本克久: 日本金属学会会報, 17 (1978), p. 798
- 2) 杉本克久: 表面, 19 (1981), p. 43
- 3) K. SUGIMOTO and S. MATSUDA: Mater. Sci. Eng., 42 (1980), p. 181
- 4) 松田史朗, 杉本克久, 沢田可信: 日本金属学会誌 39 (1975), p. 848
- 5) S. MATSUDA, K. SUGIMOTO, and Y. SAWADA: Passivity of Metals, ed. by R.P. FRANKENTHAL and J. KRUGER, (1978), p. 699 [The Electrochem. Soc. Inc.]
- 6) 松田史朗, 杉本克久: 防食技術, 29 (1980), p. 19
- 7) 松田史朗, 浜野公一, 杉本克久, 沢田可信: 日本金属学会誌, 42 (1978), p. 808
- 8) 原 信義: 杉本克久: 防食技術, 26 (1977), p. 145
- 9) N. HARA and K. SUGIMOTO: J. Electrochem. Soc., 126 (1979), p. 1328
- 10) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会会報, 20 (1981), p. 599
- 11) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会シンポジウム講演予稿集 (昭和 54 年 10 月), p. 102
- 12) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 992
- 13) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 915

3. 電子エネルギー損失分光 (EELS) による表面物性の研究

京都大学理学部 恩地 勝

3.1 はじめに

金属や半導体などの単結晶清浄表面における原子・分子の吸着状態や表面反応などを、固体表面の構造や電子状態との相関において研究することを目的として、電子エネルギー損失分光を中心とした複合解析手段を用いている。化学吸着状態に関する重要な情報としては、1) 解離、非解離、2) 価電子状態、3) 吸着種の 2 次元的配列構造、4) 吸着サイトを含む局在的空間配置、5) 吸着種間の相互作用、6) 中間体の生成などがある。

我々の研究では電子エネルギー損失分光 (EELS) を中心としているので、これについて略述する。電子が真空中から固体表面に入射する場合に、エネルギーのやりとりがなく運動量の受けわたしだけが行われる弾性散乱と、エネルギーと運動量のやりとりが同時に行われる非弾性散乱との過程がおこる。この非弾性散乱は固体内部および表面に固有なエネルギー準位間の励起によつてお

こる。したがって単色電子線を入射し散乱電子の運動エネルギー分布を測定すると、種々な励起過程 (プラズマ振動の励起, バンド間遷移, 内殻電子の励起, 吸着原子・分子の電子励起および振動励起, 格子振動励起など) についての広汎な情報を得ることができる。固体内での電子の非弾性平均自由行程は 100 eV の電子で 10 Å 以下であるから、低速電子を入射させると表面に局在した特有な励起をバルクに固有な励起に比して大きい衝突断面積で測定できる。入射電子エネルギー E_p = 数 10 ~ 数 100 eV で電子励起を測定するものを通常の EELS とよび分解能 $E/\Delta E \approx 200$ 程度のもが多い。また最近になつて急速に発展した EELS のなかに、 $E_p = 1 \sim 5$ eV の単色化電子線を用い、絶対分解能 $\Delta E = 4 \sim 20$ meV で表面格子振動と吸着原子・分子の振動励起とを測定できるものがあり、これを高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS) とよび、その高感度特性のために単結晶清浄表面や吸着面の探査的研究に適しており、他の手段では得がたい新情報を提供しているため、現在では表面振動分光 (赤外反射吸収分光, ラマン分光, 中性子非弾性散乱など) の中核となつている。我々の研究に用いた電子励起 EELS には、Varian の single-pass CMA (Cylindrical mirror analyzer) を用い、入射電子エネルギー $E_p = 40 \sim 300$ eV, 相対分解能 $E/\Delta E = 200$ で価電子とコア電子の励起を測定して清浄表面と吸着面の電子状態の変化に関する情報を得た。ここでは特にロススペクトルの 2 次微分化 (ポテンシャル変調微分法による $-d^2N(E)/dE^2$ 形) によつて高感度を得ている。また HREELS には我々が試作開発した 127° 共軸円筒静電偏向型電子分光計を用い、 $E_p = 1 \sim 5$ eV, 絶対分解能 $\Delta E = 6 \sim 10$ meV の作動条件を達成し、表面吸着種の振動スペクトルの測定に成功し吸着状態や局在構造に関する直接的情報を得ている。これは本邦初演の実験的研究である。以下に最近の成果については紙数の都合上、ほとんど項目のみをのべるにとどめる。

3.2 EELS を中心とした複合解析装置

Fig. 3.1 は試作した HREELS スペクトロメーターである。127° モノクロメーターとアナライザー (中心軌道半径 25 mm), 電子銃, 電子レンズ, 検出部とより成る。アナライザーは回転できるので EELS スペクトルの角度分布が測定できる。Fig. 3.2 は測定室で上段 (a) には LEED-AES (Low energy electron diffraction-Auger electron spectroscopy), マスフィルター MS (Mass spectroscopy), CMA (AES, および電子遷移 EELS 用), イオン銃を備え、下段 (b) には 3 重の磁気シールド内に HREELS 装置を設置した。結晶試料は VG (Vacuum Generator: 会社名) のマニピレーターで上下に 200 mm 移動できる。試料加熱冷却機構 (下限 80K) は自作。排気系はイオンポンプ, サブリ

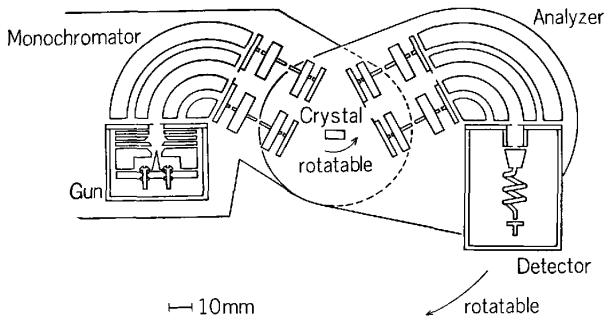


Fig. 3-1 Schematic of the electron spectrometer for high-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) of solid surfaces (vibrational and electronic excitations).

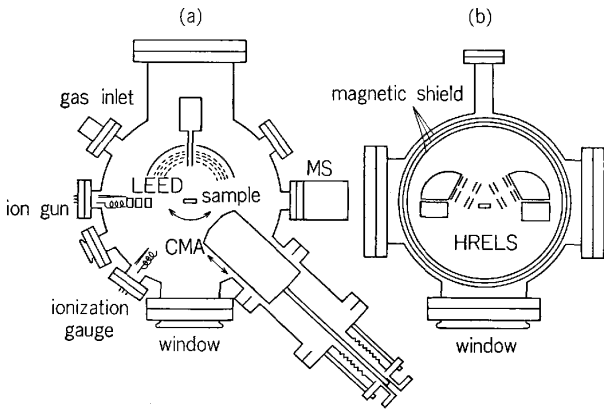


Fig. 3-2 Schematic of the multi-technique apparatus for solid surface characterization (LEED/AES/SES/HREELS/MS/ $d\phi$): (a) upper level and (b) lower level.

メーションポンプおよびターボ分子ポンプからなり到達真空度は 5×10^{-11} Torr である。HREELS において $E_p = 1 \sim 7$ eV, 入射角 60° , 鏡面反射ビーム強度 $1 \sim 2 \times 10^5$ cps, 弾性散乱ピークの半値幅は $6 \sim 10$ meV であり, ゴースト除去スリットによりバックグラウンドの低減に成功したので $\times 2000 \sim 30000$ の高感度で経常測定ができる。

3.3 主要な研究成果

3.3.1 電子遷移 EELS による表面電子状態の研究

CMA を用い $E_p = 30 \sim 300$ eV の入射電子線による表面(層)の電子遷移に伴うエネルギー損失を測定して表面の電子状態を研究した。EELS スペクトルの解釈のためには UPS (紫外光電子分光) による始状態の同定, 光学吸収スペクトルデータ (薄膜が多い), 高速透過型 EELS の結果などが参考となる。電子遷移の始状態が分かれば EELS によつて終状態に関する情報が得られる。これは他の手段にはみられない最大の特徴である。ここでは我々が低速電子反射散乱 EELS を用いてこ

の数年間に得た結果のみを要約する。まず LEED/AES で規定した Ni (100) 清浄表面の電子状態¹⁾では $d \rightarrow d$ バンド内遷移, バンド間遷移, プラズモン励起および 3 p コア準位に関する情報を得たが表面固有の準位はいまだ認められない。すべてバルク内準位で解釈可能といえる。次に Ni (100) 表面 (300K) での CO の分子状吸着状態²⁾を明らかにした。即ち 5 本のロスピークを初めて測定し, $\text{CO}2\pi^*$ を終状態とする分子内遷移, および $\text{Ni}d \rightarrow \text{CO}2\pi^*$ 遷移の存在を提唱した。また Ni(100)-NO 系 (室温) では分子状か解離吸着かの区別も不明であったが, 我々は初期吸着での解離状態, 次いで分子状吸着状態の共存, 最終的に NiO 層が形成されることを明らかにした²⁾。分子状吸着における分子内遷移の終状態は $\text{NO}2\pi^* - \text{Ni}3d_\pi$ の空軌道と推定できる。Ni(111)-NO での他研究者の結果 (UPS) でもほとんど同じ結論が得られている。また Ni(100) 表面からの 2 次電子放出分光 (SES) を初めて研究し, $0 \sim 30$ eV 領域にみられる微細構造が理論で予見された真空レベルより上の空準位の状態密度 (DOS) によく対応することを初めて明らかにして電子遷移の終状態に関する新見解を導入した。次いで基本的な H_2 吸着状態³⁾を研究し Ni(100) (室温) では解離しており, EELS と SES スペクトルの変化の解析から Ni-H 吸着ボンドの形成には主として Ni sp 電子が関与し d 電子の寄与は少ないとの結論を得た。Cr (110) 表面では原子的清浄表面の作成に成功し $d \rightarrow d$ バンド内遷移 $d \rightarrow sp$ および pf バンド間遷移, プラズモン励起を明らかにし, H_2 は解離吸着であり Cr-H 吸着ボンドには Ni の場合と異なつて Cr d 電子の寄与が大きいと結論した⁴⁾⁵⁾。Cr(110)-CO (室温) では解離吸着, 炭化物, および酸化物の形成⁶⁾, Cr(110)- O_2 では解離吸着状態, 再配列状態, 酸化物 Cr_2O_3 薄膜の形成, 成長の各段階を EELS により明らかにした⁷⁾。これは Cr の初期酸化機構を微視的に解明した初めての研究である。Cr(110)- N_2 (室温) においても解離吸着による $\text{N}_{2p} \rightarrow E_F$ 遷移を認め飽和吸着時の $\theta \approx 0.2$, 初期付着確率 0.04 を得た。現在, Fe(100) 清浄表面の電子状態について表面固有の準位と思われるものを認め解析中である。次いで O_2 の化学吸着状態, 初期酸化段階の詳細を LEED/AES/EELS/SES により研究する予定。

3.3.2 HREELS による表面原子・分子振動の研究

現在試作した分光計の分解能は 7 meV (~ 60 cm^{-1}) に達しバックグラウンドの著しい低減や結晶試料の冷却 (80K) に成功している。Ni(110)-CO 吸着面 (室温)⁸⁾ では 2 種の C-O 伸縮振動を認め分子状吸着の直接的証拠を示し, さらに CO 分子の吸着位置を同定した後, $\theta = 1$ における (2×1) -CO 構造の新モデルを提出し従来の構造モデルを否定したが現在最も合理的モデルとして支持されている。さらに Ni(110) 表面での酸素の吸着構造と吸着状態の相関および初期酸化過程を表面振動

の立場から初めて研究⁹⁾, 他研究者による (100), (111) 表面での結果との関連を明らかにした. 即ち吸着初期における O 原子-Ni 表面間伸縮振動を測定しその吸着位置を同定. (2×1)-O 構造における 2 種の伸縮振動の存在とその変化とから (2×1) 構造は再配列構造であり O 原子は再配列面の長ブリッジ位置に存在するとの結論を得て, 従来の定説(非再配列面の短ブリッジに位置)を否定し新しい表面構造モデルを提唱ししだいに多くの支持を得つつある. また (3×1)-O, (9×4)-O 構造では NiO ドメインの振動のみが観測され酸化物の形成初期と考えられる. NiO 薄層の形成時には表面光学フォノンによる多重ロスピークが認められその振動数はバルク NiO の値から予期される理論値とよい一致を示している. 次に最も基本的ではあるが研究困難な H₂ の吸着状態を振動分光の立場から研究した. 即ち室温および 100 K における Ni(110) 表面上の H₂ 吸着状態を調べ, Ni-H 原子伸縮振動数種を確認して 100K においても解離吸着状態にあることを実証した¹⁰⁾. また 100K での (2×1)-H 構造, (1×2)-H 構造および室温の (1×2)-H 構造に対応する振動スペクトルの解析から, 各吸着構造における H 原子の吸着位置を同定した新しい表面構造モデルを提出した. H 原子の吸着位置 (サイト) としては, Ni(110) 表面上にある傾斜した微小 (111) 面 (embryonic(111) 面) の 3 配位のすきまのサイト, <110> 原子列の短ブリッジサイト, 2 回対称のすきまのサイトなどが有力候補であるが, まだ確実なことをいえる段階ではない.

文 献

- 1) K. AKIMOTO, Y. SAKISAKA, M. NISHIJIMA, and M. ONCHI: *Surface Science*, **88** (1979), p. 109
- 2) Y. SAKISAKA, M. MIYAMURA, J. TAMAKI, M. NISHIJIMA, and M. ONCHI: *Surface Science*, **93** (1980), p. 327
- 3) H. KATO, Y. SAKISAKA, M. NISHIJIMA, and M. ONCHI: *Phys. Rev.*, **B22** (1980), p. 1709
- 4) Y. SAKISAKA, H. KATO, M. NISHIJIMA, and M. ONCHI: *Solid State Commun.*, **36**(1980), p. 353
- 5) H. KATO, Y. SAKISAKA, M. NISHIJIMA, and M. ONCHI: *Surface Science*, **107** (1981), p. 20
- 6) H. KATO, Y. SAKISAKA, T. MIYANO, K. KAMEI, M. NISHIJIMA, and M. ONCHI: *Surface Science*, **114** (1982), p. 96
- 7) Y. SAKISAKA, H. KATO and M. ONCHI: *Surface Science*, **120** (1982), p. 150
- 8) M. NISHIJIMA, S. MASUDA, Y. SAKISAKA, and M. ONCHI: *Surface Science*, **107** (1981), p. 31
- 9) S. MASUDA, M. NISHIJIMA: Y. SAKISAKA, and M. ONCHI: *Phys. Rev.*, **B25** (1982), p. 863
- 10) M. NISHIJIMA, S. MASUDA, H. KOBAYASHI, and M. ONCHI: *Rev. Sci. Inst.*, **53** (1982), p. 790; *J. Electron Spectroscopy and Relat. Phenom.* 印刷中

4. 鋼材表面層の組織と結合状態の解析

東京大学生産技術研究所 石田 洋一

4.1 はじめに

最近の高真空型表面分析装置の発展は多彩で, 質的にも, これまで得られなかつた局所的かつ構造や結合状態と直接つながつた情報を提供するようになってきている. 解析手法上のいつそうの開発が, この発展の著しい分野を支える第一のカギとなつている. ここでは表面解析法として期待される手法のうちでこれまであまり普及していないものを選んで, 表面解析のさまざまな局面にこれらがどのように応用できるか評価してみる. 表面 1 原子層というよりはその内側にある数~数十原子層の領域に注目する. 表面物性を支配する要素として従来この領域が軽視されてきたように思われるからである. このような表面層を解析するための前提として重要な試料調成の技術にも言及することにする.

4.2 高分解能電子顕微鏡

電子顕微鏡における最近の最大のトピックスは電子部品の安定度向上を背景とした解像力の原子配列直視レベルへの到達であろう.

材料表面層という数 nm の領域の構造を観察するためにはこのレベルの解像力が必要で, 高分解能電子顕微鏡はこの領域の組織学に重要な役割りを果たすと期待される. 表面層という外的感乱にさらされた領域は母相とくらべてかなり異なつた組織になりうる. たとえば Photo. 4.1, (a), (b) は Cu-Ni 合金の例であるが, 室温照射では表面層数 nm の領域はアモルファス層になつているのに対し, 873K で照射すると数 nm の微細晶組織となつてしまつている. このように照射条件によつて全く異なつた, 母相と著しくちがつた組織が表面層には生成する. このような領域は数 nm の厚さしかないからこれまでの透過電顕観察では見逃されてきたものである.

電顕格子像は本質的には干涉像で, 電子レンズのもつ収差を利用したものだから, その解釈には計算像とのつきあわせが不可欠だが, この計算のためにも, また像の重畳を減らすためにも試料厚を数 nm とすることが必要である. 鋼材表面層として注目されるのもこの程度と思われるので, 片面から研磨し薄膜として透過観察すればよい. すでに通常の炭素鋼試料を薄膜として格子像観察する実験が各所で成功している¹²⁾. 表面層を断面としてみるのは, これとくらべてむづかしいが, 何枚も重ねて周囲を固定してから輪切りにしてイオン研磨し格子像観察する実験が半導体界面の観察で行われており応用できる³⁾. これでミクロン程度の表面層組織から原子配列尺度のそれまで, 電子顕微鏡により組織観察する技術が完成したと言うことができよう.

表面自体の電子顕微鏡観察, たとえば原子尺度のステ