

平成30年6月1日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03677

研究課題名(和文) 複雑な表面構造解析のための微小電子源を用いた電界放出低速電子回折法の開発

研究課題名(英文) Development of field-emission low-energy electron diffraction apparatus for complex surface structures

研究代表者

水野 清義 (Mizuno, Seigi)

九州大学・総合理工学研究院・教授

研究者番号：60229705

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、複雑な表面構造の解析に対応できる、電界放出電子線源を用いた低速電子回折装置の開発を行った。このため、タンゲステン針の先端を電界誘起ガスエッチング法により先鋭化し、針先端の微小領域(数原子)から低い引出電圧で広がり角の小さな電子ビームを電界放出させ、この電子線を磁場レンズで収束させてマイクロチャンネルプレート付の低速電子回折装置の電子源とした。微小領域から電界放出した電子線はコヒーレンスが高く、従来の熱電子線を用いた回折パターンと比較して、回折スポット強度の半値幅を40%程度に狭くすることができた。これにより、これまで困難であった複雑な表面構造の解析が可能になると期待される。

研究成果の概要(英文)：Low-energy electron diffraction apparatus using field emission gun has been developed. The electron beams were emitted from tungsten tips those were sharpened by chemical electro-polish and field-assisted gas etching. The field-assisted gas etching was done in the ultra-high vacuum chamber using oxygen, nitrogen and water vapor, and the tip apexes were atomically sharpened. These tip apexes could emit electron beams at low energies with small opening angles, and the beams were focused on the sample surfaces using magnetic lenses. The diffracted electron beams were measured by microchannel plate. The spot sizes of obtained diffraction patterns were smaller (40%) than those of the conventional apparatus. The origin of sharpness of the developed apparatus is high coherence length of the field emission beams. It demonstrates that the new apparatus opens up a way to analyze very complex surface structures.

研究分野：表面科学

キーワード：表面構造解析 低速電子回折 電界放出電子線 電界誘起ガスエッチング 2次元超薄膜

1. 研究開始当初の背景

低速電子回折や表面X線回折による表面構造解析法の確立により、表面単位格子中の元素組成および原子位置を3次元的に0.1 Åの精度で決定できるようになった。しかし、非常に長い周期の構造の場合にはこのような手法の利用が困難である。密度汎関数法などを用いた第一原理計算においても単位格子が大きくなると困難が生じる。また、走査プローブ顕微鏡による観察から直接構造を決定する事も難しい場合が多い。一方で、構造が明らかになると、それを用いて電子状態などを正確に計算できるようになるため、表面構造解析の重要性は改めて高く認識されている。

このような中で、電子回折の手法を改良することにより、複雑な表面構造の謎を解く可能性を模索した。一見不整合構造と思えるような非常に長い周期の表面構造は、グラフェンや酸化薄膜などの研究においても比較的多く現れる。しかし、その周期さえも正確に決められず放置されているケースが少なくない。このような複雑な構造を解き明かすためには、よりスポットがシャープでバックグラウンドの低い高分解能の回折パターンを得る必要があり、そのためには、コヒーレンスのよい電子線を使う必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、複雑な表面構造の解析に対応できる、電界放出電子線源を用いた低速電子回折装置の開発を行った。このため、タングステン針の先端を電界誘起ガスエッチング法により先鋭化し、針先端の微小領域(数原子)から低い引出電圧で広がり角の小さな電子ビームを電界放出させる。この電子線を磁場レンズで収束させてマイクロチャンネルプレート付の低速電子回折装置の電子源とする。微小領域から電界放出した電子線はコヒーレンスが高く、質の高い回折パターン(回折スポットがシャープ)を得ることができる。試料表面に対して垂直に電子線を入射させ、電子線エネルギーに対する回折強度を精度よく測定することにより、これまで困難であった複雑な表面構造の解析(元素組成と原子位置の決定)を可能とするために、シャープな回折スポットを得ることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、電界誘起ガスエッチング法で先鋭化したタングステン針からの電界放出電子線を磁場レンズで収束させ、市販のMCP-LEED装置の電子源とすることで、干渉性の高い電子線を用いて逆空間分解能の高い低速電子回折装置を開発し、構造解析を試みた。

- ①電界放出電子源を市販のMCP-LEED装置に搭載できるように設計し、装置を製作した。
- ②磁場レンズと偏向電極を持つ電子銃を設

- 計・製作し、その性能をチェックした。
- ③電界誘起ガスエッチングで先鋭化した針を装置に組み込み性能をチェックした。
- ④製作した装置を用いて低速電子回折パターンを測定し、性能を精査した。

4. 研究成果

まず、装置の設計・製作を行った。表面構造解析のための「回折強度-電子線エネルギー変化」の測定は、試料表面に対して正確に垂直入射の条件で行う必要があるため、0.1度の精度で2軸の角度調節ができる試料マニピュレータを用意した。蛍光スクリーンに映し出される回折パターンを観察においては、磁場レンズや偏向電極が視野の妨げとなる。そこで、蛍光スクリーンの後ろに45度の角度で鏡を設置し、90度方向に設置した窓からLEEDパターンを観察できるようにした。鏡には、精密に平坦に磨いたステンレスの板を用いた。また、電子線が通るパイプとMCP-LEED本体の電子レンズの支柱が重なって鏡に映る方向に取り付け、回折パターンの視野が妨げられる方向を一方向だけにすることによって、従来の背面型低速電子回折と同等の観察視野を確保することができた。図1に本研究で製作した装置の概略図を示す。FIM観察室、電子銃室、LEED観察室で構成されている。

電子源には直径0.3mmのタングステン線を用いた。これを電解研磨法で針状に尖らせ、図1の装置のFIM観察室に導入して、電界誘起ガスエッチング法を用いて針先端を原子レベルで先鋭化した。この針を電子銃室に搬送し、電子源とした。電子源の先には磁場レ

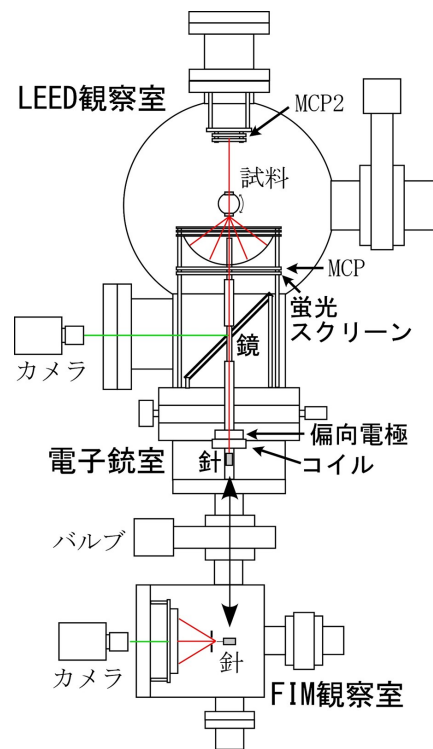


図1. 本研究で製作した装置の概略図。

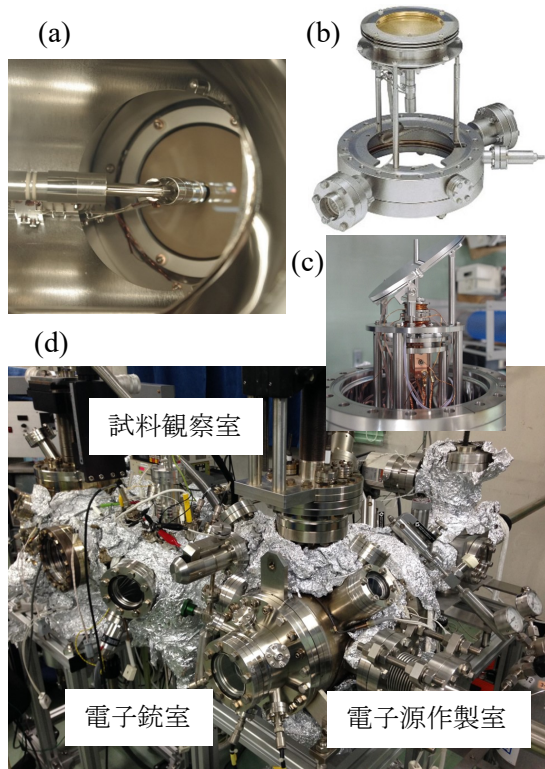


図 2. 本研究で製作した装置の写真。(a) 鏡に映ったスクリーン。(b) MCP-LEED とドッキングする前の電子銃部。(c) 装置全体。(d) 装置全体の写真を示す。

レンズであるコイルと偏向電極、その先に鏡の中心を貫くドリフトチューブ、MCP-LEED の電子銃のレンズが続き、その先に試料がセットされている。図 2 に、製作した装置の写真を示す。図 2(b) に示した MCP-LEED 装置の電子銃を取り外し、代わりに図 2(c) に示した電界放出電子銃をドッキングさせている。図 2(a) はドッキング後に鏡に映ったスクリーンである。直接スクリーンを撮影する場合と比較して視野・強度ともに遜色ない。図 2(d) に装置全体の写真を示す。

電界放出電子源から、試料へ電子線が届くように、途中のレンズやドリフトチューブの位置・角度調整を行った。その際、電子線の検出、および、その形状を観察するために、試料のさらに先に小口径のマイクロチャンネルプレート (MCP2) を設置した。これにより、入射電子線の電流量と形状を観察しながら軸合わせを行うことができるようになった。

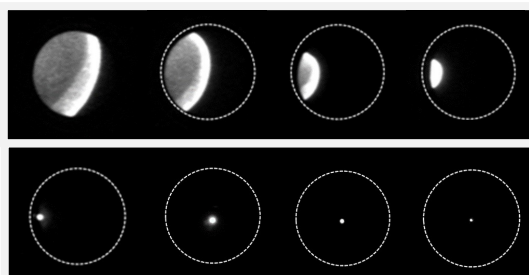


図 3. MCP2 で観察した入射電子線の様子。軸合わせにより、徐々に収束させることができるようになった。

た。図 3 に入射電子線の観察の様子を示す。始めは電子線の向きが横にずれており広がっていたが、最終的に、ずれを修正しビーム径を 0.3 mm 以下まで収束させることができた。

得られた電子線を用いて、低速電子回折パターンを観察を行った。試料にはシリコンカーバイド基板を用いた。SiC(0001) 表面の基板を水素エッチングにより清浄化し、試料観察室に導入した。試料観察室は 10^{-8} Pa 台の超高真空中に保たれている。この中で通電加熱により、1100°C 程度に加熱することにより、SiC(0001) 表面上に数層のグラフェン膜を形成させることができる。従来の装置に使用されている熱電子源を用いて、この表面からの低速電子回折パターンを観察した結果を図 4(a, b) に示す。比較するため、電子源を電界放出電子銃に変更する前に、同じ装置で観察した回折パターンである。(1 0) スポットの周りに、この表面構造の周期に由来した 6 つのスポットを観察できる。(1 0) スポットの強度が高く、周囲のスポットとの距離が近いいため、周辺の 6 つのスポットの強度を正確に求めることは困難である。これに対して、本研究で開発した電界放出電子線を用いた低速電子回折パターンを図 4(c, d) に示す。スポットがシャープになっており、(1 0) スポットと、その周りの 6 つのスポットが十分に分離できていることがわかる。試料や MCP-LEED などと同じであるため、図 4(a, b) と (c, d) は直接比較することが可能である。したがって、スポットがシャープになった理

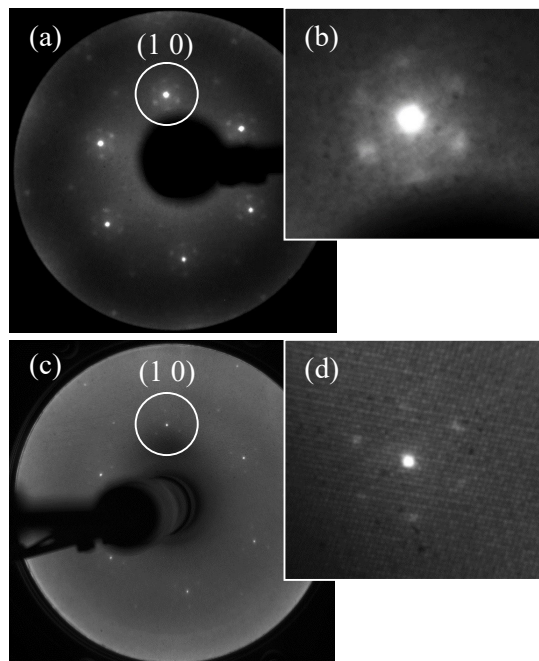


図 4. (a) 熱電子線を用いた SiC(0001) 上のグラフェンの低速電子回折パターン。(b) (1 0) スポット周辺の拡大図。(c) 電界放出電子線を用いた SiC(0001) 上のグラフェンの低速電子回折パターン。(d) (1 0) スポット周辺の拡大図。

由は、熱電子源を電界放出電子源に置き換えたことによるものであり、電界放出電子源の高いコヒーレンスに由来するものであることを確認することができた。現在、非弾性散乱電子を取り除くためのグリッドへの電圧印可部にトラブルがあり、バックグランドが高い状態であるが、今後修理を行うことにより、バックグランドの低い回折パターンを得ることができるようになる。

詳しい比較を行うために、(1 0)スポットと(0 1)スポット間のプロファイルの測定を行った。図 5(a)は熱電子線の場合、図 5(b)は電界放出電子線の場合である。(1 0)スポットの半値幅は 40% 程度に狭くなっていることを確認できた。また、(1 0)スポットの隣の弱いピークが、熱電子線の場合は(1 0)スポットの裾にかかっているが、電界放出電子線の場合は完全に分離できていることが確認できた。今後の調整により、バックグランドを減らすことができれば、ノイズを低減させて、弱いピークの強度を正確に測定できると期待できる。また、試料表面上での入射電子線の直径も、従来の装置の半分程度に小さくなったので、直径が 1 mm に満たないような小さな試料についても解析ができるようになると思われる。これにより、これまででは不可能であった非常に長い周期の表面構造の周期を確定させ、更には、その構造をエネルギー一回折強度の解析を基に行うことができるようになると思われる。

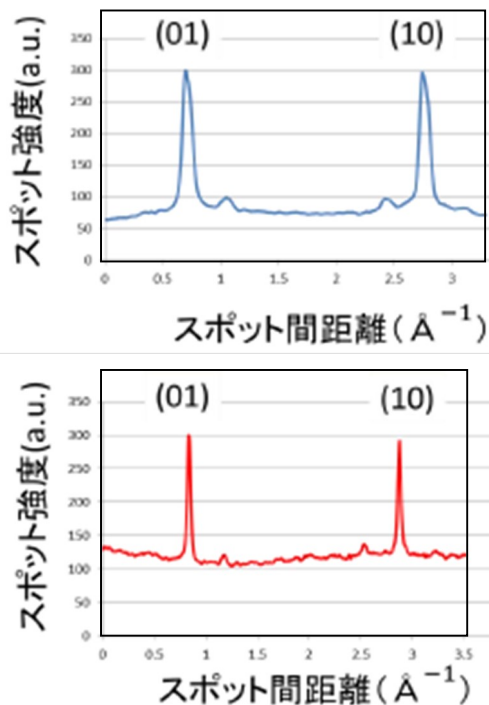


図 5. (a) 熱電子線を用い場合の(1 0)スポットと(0 1)スポット間のプロファイル。(b) 電界放出電子線を用い場合の(1 0)スポットと(0 1)スポット間のプロファイル。(1 0)スポットの半値幅が 40%程度に狭くなることわかった。

電界放出電子線を用いた低速電子回折装置の開発に加えて、通常の装置を用いた表面構造解析の研究もおこなった。そのうちの 1 つは、Cu(001)表面上の鉛とビスマスの共吸

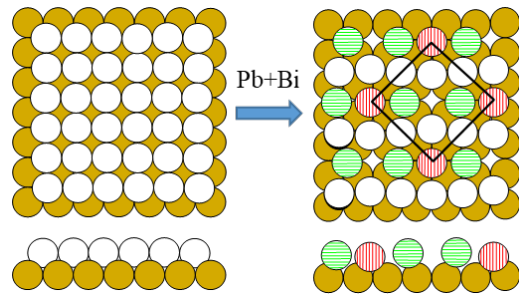


図 6. Cu(001)表面 (左図) 上の鉛とビスマスの共吸着により得られた構造 (右図)。赤がビスマス、緑が鉛、白が最表面の銅、茶が 2 層目の銅原子。

着構造の解析である。Cu(001) 清浄表面に室温で適量の鉛とビスマスを共吸着させると、図 6 右のような構造が形成することを、低速電子回折の強度解析から明らかにすることができた。表面最上層において銅・鉛・ビスマス原子が混ざり合った構造である。鉛とビスマスは重金属で特殊な電子状態を取ることが知られており、電子状態の解明が期待される。

もう一つは、シリコンカーバイド上の酸化シリコン単層膜である。これまで、大気圧の水素エッチング後に、水素を窒素に交換することによって酸化シリコン単層膜が形成することがわかっていた。しかし、その表面上には余剰の炭素原子によるカーバイドが吸着しており、デバイスなどの応用の妨げとなっていた。そこで、真空装置内で酸化シリコン単層膜を作製し、シリコンの量を厳密に調整することにより、不純物吸着のない表面を得ることを目的とした。図 7(a), (b) に Si₂O₃N₃ 層と Si₄O₅N₃ 層の構造モデルを示す。SiC(0001) 表面上にシリコンを蒸着して昇温し、シリコン吸着表面を形成させた後、950°C で一酸化窒素を導入して Si₂O₃N₃ 層を形成させ

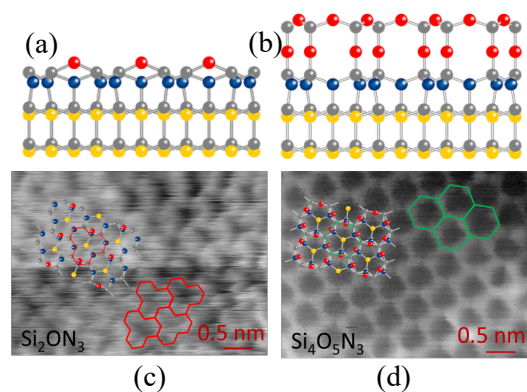


図 7. SiC(0001) 表面上の (a) Si₂O₃N₃ および (b) Si₄O₅N₃ 単層膜の構造モデル。(c), (d) はそれぞれの走査トンネル顕微鏡像。

ることができた。その上に、シリコンを蒸着してから 800°C で酸素を導入すると、目的としていた $\text{Si}_4\text{O}_5\text{N}_3$ 単層膜を形成させることができた。図 7 (c, d) はそれらの走査トンネル顕微鏡像である。今後、シリコンの蒸着量を調整することにより、不純物のない $\text{Si}_4\text{O}_5\text{N}_3$ 単層膜を実現できると期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 14 件)

(1) Mohammad Tawheed Kibria, Tatsushi Nomitsu, Takeshi Nakagawa, Seigi Mizuno, Investigation of Magnetic Dead Layer on Iron Silicide Surfaces, e-J. Surf. Sci. Nanotech., 査読有り, 16 巻, 2018 年, 1-4. DOI: 10.1380/ejsnt.2018.1

(2) Junji Yuhara, Yuya Fujii, Kazuki Nishino, Naoki Isobe, Masashi Nakatake, Ledexian, Angel Rubio, Guy Le Lay, Large Area Planar Stanene Epitaxially Grown on Ag(111), 2D Materials, 査読有り, 5 巻, 2018 年, 025002-1-8. DOI: 10.1088/2053-1583/aa9ea0

(3) Md Kabiruzzaman, Rezwan Ahmed, Takeshi Nakagawa, Seigi Mizuno, 1D chain formation by coadsorption of Pb and Bi on Cu(001): determination using low energy electron diffraction, Surf. Sci., 査読有り, 664 巻, 2017 年, 70-75. DOI: 10.1016/j.susc.2017.05.017

(4) Seigi Mizuno, Tomomi Matsuo and Takeshi Nakagawa, Step-by-step growth of an epitaxial $\text{Si}_4\text{O}_5\text{N}_3$ single layer on SiC(0001) in ultrahigh vacuum, Surface Science, 査読有り, 661 巻, 2017 年, 22-27. DOI: 10.1016/j.susc.2017.03.004

(5) Yuki Uchida, Tasuku Iwaizako, Seigi Mizuno, Masaharu Tsuji and Hiroki Ago, Epitaxial chemical vapor deposition growth of monolayer hexagonal boron nitride on Cu(111)/sapphire substrate, Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有り, 19 巻, 2016 年, 8230-8235. DOI: 10.1039/c6cp08903h

(6) 水野清義, 電界放出電子線を用いた低速電子回折装置の開発, Journal of the Vacuum Society of Japan, 査読有り, 59 巻, 2016 年, 52-56. DOI: 10.3131/jvsj.59.52

(7) Ayhan Yurtsever, Jo Onoda, Takushi Iimori, Kohei Niki, Toshio Miyamachi,

Masayuki Abe, Seigi Mizuno, Satoru Tanaka, Fumio Komori, and Yoshiaki Sugimoto, 電界放出電子線を用いた低速電子回折装置の開発, Small, 査読有り, 12 巻, 2016 年, 3956-3966.

DOI: 10.1002/smll.201600666

[学会発表] (計 51 件)

(1) Md Kabiruzzaman, Takeshi Nakagawa, Seigi Mizuno, Towards the formation of ideal interface of ultrathin $\text{Si}_4\text{O}_5\text{N}_3$ and SiC, International Symposium on Epitaxial Graphene 2017, 2017 年 11 月 22-25 日, 名古屋大学.

(2) Yuri Terao, Kenji Kawahara, Seigi Mizuno, Hiroki Hibino, Hiroki Ago, CVD Growth of Bilayer Graphene with Controlled Stacking Order, The 8th A3 Symposium on Emerging Materials, 2017 年 10 月 25-29 日, Suzhou (China).

(3) Seigi Mizuno, Tomomi Matsuo, Md. Kabiruzzaman, and Takeshi Nakagawa, $\text{Si}_4\text{O}_5\text{N}_3$ layer formation on a SiC(0001) surface in UHV, The 8th International Symposium on Surface Science, 2017 年 10 月 22-26 日, つくば市

(4) Md Kabiruzzaman, Rezwan Ahmed, Takeshi Nakagawa, Seigi Mizuno, Coadsorption study of Pb and Sb on Cu(001) by low energy electron diffraction, ICIEV & ISCMHT 2017, 2017 年 9 月 1-3 日, 兵庫県立大学

(5) Seigi Mizuno, Growth of nano-materials and determination of surface structures via low-energy electron diffraction, The 1st UKM-ISESCO-COMSAT international Workshop on Nanotechnology for Young Scientists, 2016 年 12 月 4-6 日, Bangi-Putrajaya (Malaysia).

(6) Seigi Mizuno, Growth of nano-materials and determination of surface structures via low-energy electron diffraction, The 1st UKM-ISESCO-COMSAT international Workshop on Nanotechnology for Young Scientists, 2016 年 11 月 28-30 日, Kuala Lumpur (Malaysia).

(7) Seigi Mizuno, Growth of $\text{Si}_4\text{O}_5\text{N}_3$ single layer on SiC(0001) in vacuum, EMN 3CG, 2016 年 9 月 4-8 日, San Sebastian (Spain).

[その他]

ホームページ等

http://www.mm.kyushu-u.ac.jp/lab_01/surface/home/studyJ.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水野 清義 (Seigi Mizuno)
九州大学・総合理工学研究院・教授
研究者番号：60229705

(2) 研究分担者

柚原 淳司 (Junji Yuhara)
名古屋大学・工学研究科・准教授
研究者番号：10273294

中川剛志 (Takeshi Nakagawa)
九州大学・総合理工学研究院・准教授
研究者番号：80353431