

# 先端追跡

## [R-5] STM 発光スペクトロスコピー

STM (走査型トンネル電子顕微鏡) は原子が直接“見える”顕微鏡として有名であるが、最近、電子トンネリングに付随して探針-試料近傍より光が放出されていることが発見された<sup>1)</sup>。この発光を分光・解析 (スペクトロスコピー) することにより、STM 試料の表面物性研究を行おうとする新しい試みが STM 発光スペクトロスコピーである。

STM の発光は真空紫外域から可視域の広い波長範囲で観測されているが、光学素子などの豊富さや計測の容易さから、可視発光スペクトロスコピーは特に興味があ

る。これまで報告されている可視発光を整理してみると、金属試料の「探針表面近傍に局在するローカルプラズモン<sup>1)</sup>」や表面プラズモンを介しての発光<sup>2)</sup>、直接遷移型半導体の「少数キャリア注入による電子-正孔対消滅による発光<sup>3)</sup>」に加えて (発光機構は現在不明であるが)、シリコンのような非間接遷移型の半導体の (可視) 発光<sup>4)</sup>がある。

このように、発光が得られること自体は (発光機構はいろいろ異なっても) 特定の物質によらずなそうであり、しかも元来 STM のトンネル電子は原子サイズの空間広がりしかもたないから発光もこのサイズの領域からのものであると考えられる。したがって、STM 発光スペクトロスコピーは原子スケールの空間分解能をもつ新しい表面光物性に関する計測手段として大いに期待される。

## 文 献

- 1) H. Coombs, J.K. Gimzewski, B. Reihl, J.K. Sass and R.R. Schlitter: J. Microsc. **152**, 325 (1988).
- 2) K. Takeuchi, Y. Uehara, S. Ushioda and S. Morita: J. Vac. Sci. Technol. **B 9**, 557 (1991).
- 3) D.L. Abraham, A. Veider, Ch. Schonenberger, H. P. Meier, D. J. Arent and S.F. Alvarado: Appl. Phys. Lett. **56**, 1564 (1990).
- 4) S. Ushioda: Solid State Commun. (in press).

(東北大・通研 上原洋一, 潮田資勝)

## [R-6] 集束イオンビームによるナノメートル加工

微細に集束したイオンビーム (Focused Ion Beam: FIB) を用いたナノメートル加工が試みられている。微細加工技術は、主として半導体素子の加工技術の一環として発展してきており、写真蝕刻法 (リソグラフィ) がその主流である。量産用には、紫外線を利用した縮小投影露光装置 (ステッパー) が使われ、その原版 (レチクル) の作製には電子線露光装置が利用されていて、サブミクロンの加工を実現している。

将来のナノメートル加工のために、量産用としてはシンクロトロン放射光 (SR) の利用が考えられているが、現状では X 線の高分解能レンズが実用化されていないので、等倍露光 (密着焼き付け) が検討されている<sup>1)</sup>。その原版の作製には、縮小投影法よりも微細で厳しい精度の加工が要求され、電子線よりも散乱効果の少ないイオンビームの利用が検討されている。

古典力学による散乱は、粒子の質量の大きなものほど小さい。一番軽い水素イオン (プロトン) でも質量は電子の 1836 倍もあり、散乱による分解能の低下が軽減できるものと期待されている。FIB を作るには、点状の粒子線源が必要となり、そのために鋭い針状金属先端での電界電離現象が利用されている。この場合、最も重要でかつ困難な問題は、いかにして針状金属の先端に効率よくイオンとなる物質を供給するかにある<sup>2)</sup>。

プロトンの場合、金属針を冷却してその表面に吸着した水素が印加電界による静電力により針電極の先端に移動することを期待し試されている。しかし、針電極の本当の先端へ到達する前に電離してしまい、点状源にすることは非常に困難である<sup>3)</sup>。そこで水素貯蔵合金やパラジウムなどの水素活性の金属を針電極とし、その表面活性を利用して水素供給効率を高めようとの試みが始まっている。

金属や合金でも、蒸気圧が十分に低いものでは、融点でも放電しないで強電界が印加できる。このとき、静電力により表面が隆起し針状 (テーラーコーン) になる。その先端では強電界のために電界電離現象が発生して、液体金属のイオンが放出される。これが液体金属イオン源 (Liquid Metal Ion Source: LMIS) であるが、動作時に放出点が細かく移動するのが欠点である。放出点の移動を防ぐのに、針状物質を芯に用いてその表面を伝って液体物質が拡散し移動することを利用し、針先端に物

質を供給することが行われている。この場合、針表面での物質移動をいかに効率よく行うかがそのカギであり、高温での表面状態の把握がその成否を決めている。

#### 文 献

- 1) B. G. Levi: *Physics Today*, October (1991) p. 17.
- 2) 小室昌徳, 小西守一: 平成3年応用物理学会秋期講演会 11a-ZG-6 (1991).
- 3) A. Jason, B. Halpern, M. G. Ingram and R. Gomer: *J. Chem. Phys.* **52**, 2227 (1970).

(室蘭工大 安達 洋)

#### [R-7] 耐熱合金の表面酸化皮膜の密着性

近年、自動車などの排気ガスにより地球の温暖化やオゾン層の破壊といった環境問題がクローズアップされてきた。自動車排気ガスの清浄化のため、ファインセラミックスによる浄化装置が用いられているが、最近、耐熱合金を 40~50  $\mu\text{m}$  の箔にし、これをハチの巣状に加工し、その上に白金を含む触媒をつけた浄化装置(メタルハニカム)が注目を浴びてきている<sup>1,2)</sup>。この耐熱合金は、微量の活性元素を含む Fe-Cr-Al 合金である。活性元素の添加は古くから耐熱合金の表面酸化皮膜の密着性改善にきわめて有効であることが知られていたが、その添加効果機構については多くの議論がなされてきた<sup>3,4)</sup>。一方、最近、耐熱合金中に含まれる硫黄と活性元素との関連が表面酸化皮膜の密着性にきわめて重要であることが報告された<sup>5,6)</sup>。しかしながら、硫黄と活性元素との関連性は必ずしもあるとはいえないとの報告もあり<sup>7)</sup>、今後の詳細な研究が望まれる。これらの解明を手がかりに、さらに優れた高温耐酸化性を有する耐熱合金が開発され、それらの合金を用いることによって、地球環境浄化への寄与が期待される。

#### 文 献

- 1) 田野倉保雄: 日経メカニカル (1992. 1. 20) 70.
- 2) D. R. Sigler: *Oxid. Met.* **36**, 57 (1991).
- 3) 齋藤安俊: 鉄と鋼 **65**, 747 (1979).
- 4) D. P. Whittle and J. Stringer: *Philos. Trans. R. Soc. London A* **295**, 309 (1980).
- 5) A. W. Funkenbusch, J. G. Smeggil and N. S. Bornstein: *Metallurg. Trans.* **16 A**, 1164 (1985).
- 6) J. G. Smeggil, A. W. Funkenbusch and N. S. Bornstein: *Metallurg. Trans.* **17 A**, 923 (1986).

- 7) K. L. Luthra and C. L. Briant: *Oxid. Met.* **26**, 397 (1986).

(湘南科工大 天野忠昭)

#### [R-8] 内殻シフトを利用した表面電子状態の測定

表面の電子状態を測定する場合、通常の光電子分光法では表面とともにバルクの電子状態も重なった形で観測され、表面第一層の電子状態のみを選択的に観測することは不可能に近い。最近、表面内殻シフトが大きい系において表面における価電子状態を選択的に計測する手法が開発されてきたので紹介したい。

固体中のある原子の内殻がイオン化された場合、内殻-価電子-価電子 (CVV) オーজে電子の放出もほぼ同時におこる。また、このようなオージェ過程はほぼ同一原子内で進行すると考えてよい。したがって化学的環境の相違による内殻レベルの分裂が見られる系では、内殻光電子をカウントしたときのみオージェ電子をカウントするという手法 (Auger-Photoelectron Coincidence Spectroscopy: APECS) により、ある化学的環境下の原子の CVV オージェスペクトルを選択的に観測することができる。CVV オージェスペクトルは本質的に価電子状態を反映したものとなる。よって、表面内殻シフトが大きく観測される系では、APECS により表面第一層の価電子状態のみを選択的に観測することができるわけである。最近いくつかの表面において APECS スペクトルが測定され、それらがスラブ計算により得られる理論曲線ときわめて良い一致を示すことが報告されている<sup>1,2)</sup>。

この手法は、表面にかぎらず固体中で化学的環境の異なる原子(欠陥、不純物周辺など)があればその局所的電子状態の解明が可能であり、今後の広範な応用が期待できる。

#### 文 献

- 1) E. Jensen, R. A. Bartynski, M. Weinert, S. L. Hulbert, E. D. Johanson and R. F. Garrett: *Phys. Rev.* **B41**, 12468 (1990).
- 2) R. A. Bartynski, S. Yang, S. L. Hulbert, C. -C. Kao, M. Weinert and D. M. Zehner: *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2247 (1992).

(東工大 枝元一之)