

# 先端追跡

## [R-145] フッ素を用いて活性化したNEA光電面

半導体表面にアルカリ金属及び酸素を吸着させることによって得られる負の電子親和力 (NEA) 光電面は、高感度イメージインテンシファイアや単一スピン電子源として利用されている。しかし、寿命が比較的短いことから、広く利用されるには至っていない。

長寿命化の試みの一つとして、酸素の代わりにフッ素を用いて活性化する方法が提案されている<sup>1)</sup>が、これに反する報告もある<sup>2)</sup>。Pastuszkaら<sup>3)</sup>はガラスに融着したGaAs (001) を、圧力 $10^{-12}$  Torr以下の超高真空中でフッ素を用いて活性化して透過型光電面とし、活性化過程、酸素付加による光感度低下過程とセシウム付加による再活性化過程を調べた。その結果、酸素とフッ素では活性化及び感度低下の過程に大きな差がないことを示した。ただし、酸素で活性化したカソードではセシウム吸着による再活性化後に感度低下がみられるのに対し、フッ素では感度低下がおこっていない。このように、活性化、感度低下の過程は大差がないが、再活性化後の酸素に対する安定性には差異がみられた。

再活性化後に差異が見られる原因は解明されていないが、セシウム酸化物には複数の酸化状態があり、フッ化物には単一の状態しかないにもかかわらず、活性化および光感度低下過程に大差がない結果は、フッ素及び酸素イオンの化学的性質に依存しないモデルであるダイポールモデルを支持している。

## 文 献

- 1) C.D. Cates, V.W. Hughes, R. Michales, H.R. Schaefer, T.J. Gay, M.S. Lubell, R. Wilson, G.W. Dodson, K.A. Dow, S.B. Kowalski, K. Isakovitch, K.S. Kumar, M.E. Schulze, P.A. Souder and D.H. Kim: Nucl. Instr. Meth. A **278**, 293 (1989).
- 2) F. Ciccacci and G. Chiaia: J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 2991 (1991).
- 3) S. Pastuszka, A.S. Terekhov and A. Wolf: Appl. Surf. Sci. **99**, 361 (1996).

(静大電研 野村卓志)

## [R-146] CO酸化反応のダイナミクス解明へのアプローチ

CO酸化反応はもっとも広く研究されている表面反応の一つであるが、吸着や反応のエネルギーを含めたダイナミクスを完全に理解するのは非常に難しい。近年、CO酸化反応がいくつかのモードに分けられるという考えが確立されてきたが、これは裏を返せば反応条件 (温度や圧力、分子を吸着させる順番など) によってダイナミクスが異なることを意味する。

最近 Kingらはカロリメトリー法により、非常に薄いサンプル ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ) を使い、分子の吸着に伴うサンプルの赤外放射や温度変化を測定し、吸着や反応のエネルギーを正確に、しかも直接的に求めることに成功した<sup>1)</sup>。彼らはパルス分子線を使用し、Pt(111)上にCO、O<sub>2</sub>を個々に吸着させた場合と、酸素で飽和した表面にCOを吸着させた場合の吸着熱と吸着確率の被覆率依存性を測定しており、その結果から生成CO<sub>2</sub>の持つ余剰のエネルギー ( $16 \pm 8 \text{ kJ/mol}$ ) を導出している。彼らはPt(110)についても同様の実験を行っており、酸素を前吸着させた場合、CO<sub>2</sub>の持つ余剰のエネルギーはPt(111)面よりも低い値 ( $9 \pm 17 \text{ kJ/mol}$ ) になった<sup>2)</sup>。一方COを前吸着させた場合、余剰のエネルギーは  $52 \pm 21 \text{ kJ/mol}$  と、非常に大きな値となった。これらの余剰のエネルギーは生成CO<sub>2</sub>の並進エネルギーと内部エネルギーに分配される。最近、Pt、Pdなどの単結晶上の定常的なCO酸化反応で生成するCO<sub>2</sub>の内部エネルギー測定が可能となり<sup>3)</sup>、CO<sub>2</sub>活性錯合体の構造が、面によって異なることがわかってきている。その場合の振動・回転エネルギーは、Pt(111) < Pt(110)<sup>4)</sup> と、トータルの余剰なエネルギーの序列とは異なっており、個々のエネルギー測定が重要であることが示されている。また、並進エネルギーの角度分布測定からは、反応サイトに関する情報が得られており<sup>5)</sup>、今後反応条件をそろえて生成CO<sub>2</sub>のエネルギーを測定することにより、総合的に反応ダイナミクスを論じることができるようになると期待される。

## 文 献

- 1) Y.Y. Yeo, L. Vattuone and D.A. King: J. Chem. Phys. **106**, 392 (1997).
- 2) C.E. Wartnaby, A. Stuck, Y.Y. Yeo and D.A. King: J. Chem. Phys. **102**, 1855 (1995).
- 3) H. Uetsuka, K. Watanabe and K. Kunimori: Surf. Sci. **363**, 73 (1996).
- 4) K. Watanabe, H. Ohnuma, H. Uetsuka and K. Kunimori: Surf. Sci. **368**, 366 (1996).
- 5) Y. Ohno, T. Matsushima and H. Uetsuka: J. Chem. Phys. **101**, 5319 (1994).

(筑波大物質工 上塚 洋, 国森公夫)

## [R-147] 電子分光法における表面効果

XPSやAESによる表面分析ではいわゆる表面効果（表面プラズモン励起）は非常に重要であるにもかかわらず、その複雑さのためにあまりかえりみられなかった。この効果はXPSのバックグラウンドの生成や角度分解測定、定量分析にも大きな影響を与えるはずである。

Chenらは1950年代にRitchie<sup>1)</sup>によって電子の垂直入射の場合の表面プラズモン生成に提案された式にrecoilの効果を加え、式を拡張し、DSEP (differential surface excitation parameter) およびSEP (surface excitation parameter) を拡張したDrudeの誘電関数を用いて定式化した<sup>2)</sup>。かれは自由電子ガスモデルを用いたときの一般式も提案した<sup>3)</sup>。

非弾性散乱の取り扱いにおいて、このDSEPを表面効果に、バルクの効果にはDIMFP (differential inverse mean free path) を用いることにより、かれはいろいろな問題に対してアプローチしている。その一つに弾性散乱分光法による銀、銅のIMFPの決定がある<sup>4)</sup>。250 eV位の低エネルギー領域では表面効果は非常に大きく、銀では40%にも達する。また、XPSのバックグラウンドの差し引きにもこの方法を適用し、アルミニウムや金のピークバックグラウンドをno-lossピークからうまく再現している<sup>5)</sup>。さらに、表面効果を取り込んだXPSスペクトルのデコンボリューションの式を提案している<sup>6)</sup>。Tougaardの式<sup>6)</sup>との大きな相違は表面効果を取り込んでいるか否かの違いではあるが、金の4fスペクトルでは、良く知られているように、Tougaard法では～50 eVまで大きくすそを引いた形のスペクトルとなるが、Chenらの方法では低運動エネルギー側に小さなピークが見られるが、Tougaardの結果よりも大幅に小さい。この結果はYoshikawaら<sup>7)</sup>のREELSを用いた場合の金の4fのデコンボリューションの結果に良く一致している。

## 文 献

- 1) R.H. Ritchie: Phys. Rev. **106**, 874 (1957).
  - 2) Y.F. Chen, P. Su and C.M. Kwei: Phys. Rev. B **30**, 17547 (1994).
  - 3) Y.F. Chen: J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 2665 (1995).
  - 4) Y.F. Chen and C.M. Kwei: Surf. Sci. **364**, 131 (1996).
  - 5) Y.F. Chen and Y.T. Chen: Surf. Interface Anal. **24**, 490 (1996).
  - 6) S. Tougaard: Phys. Rev. B **34**, 6779 (1986).
  - 7) H. Yoshikawa, Y. Irokawa and R. Shimizu: J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 1984 (1995).
- (ジャパンエナジー分析センター 田沼繁夫)

[R-148] STMによる薄膜成長過程の“*in vivo*”観察

薄膜を分子線エピタキシー (MBE) 法で結晶成長させる場合、膜の構造解析や成長過程観察に反射電子回折 (RHEED) が“*in situ*”でよく用いられている。また、モルフォロジーは電子顕微鏡などを利用して“*ex situ*”で評価するのが一般的である。すなわち、成長した薄膜試料の温度を室温まで下げ、成長室から取り出して電顕内に移して観察する方法である。よって、成長過程を連続的にその場観察するには装置に工夫が必要である。電子線を用いたこれらの装置の分解能は向上してはいるが、3次元の表面トポグラフィ像を得るのは困難な場合が多い。この欠点を補うものとして、走査トンネル顕微鏡 (STM) の使用は表面の評価手段として有効であることは周知のとおりである。しかし、STMを単独で使用したのでは成長過程を連続的に観察することは難しい。例えば、試料を室温まで冷却して観察した場合、冷却中の状態は不明となり、成長過程の観察にはある程度の制約を受けることになる。

これらの問題点を解決するために、VoigtländerらはMBEによる結晶成長過程を基板温度を高温にしたまま高い精度で連続的に観察できるSTM装置を開発した<sup>1)</sup>。MBE装置の基板付近にSTMの深針を取り付け、薄膜を成長させながらSTM観察するものである。彼らはMBEとSTMを融合したこの装置をMBSTMと称した。また、この装置の特徴として、“*in vivo*”観察ができることをあげている。“*in vivo*”なる用語は、“*in situ*”ほど一般的ではないが、リアルタイムで成長過程を“あるがままの状態”で観察できることは重要である。彼らはこの方法でSi/SiのホモエピタキシーやGe/Siのヘテロエピタキシーの結晶成長過程を観察し、その有効性を報告している<sup>2)</sup>。MBSTMの出現で今まで観察が困難であった領域の実験が進むのではないかと期待している。

## 文 献

- 1) B. Voigtländer, A. Zinner and T. Weber: Rev. Sci. Instrum. **67**, 2568 (1996).
- 2) B. Voigtländer and M. Kästner: Appl. Phys. A **63**, 577 (1996).

(日大工 永嶋誠一)