

⑤

低速原子散乱分光法を用いた 絶縁性材料の表面構造解析

大阪公立大学 国際基幹教育機構

講師 譚 賡

従来、電子線やイオンビームなどの荷電粒子線を用いた絶縁体表面解析は、チャージアップ現象（帯電現象）が生じるため実施困難であった。そこで、電氣的に中性な原子ビームをプローブとする原子散乱分光法を用いることで、この問題を解決した。現在は、新たな固体表面分析方法として認識されつつある。講演では、絶縁体の酸化コバルト単結晶表面の解析例について述べ、この手法で得られた最表面原子層の原子配列について紹介する。

低速原子散乱分光法を用いた絶縁性材料の表面構造解析

大阪公立大学 国際基幹教育機構

譚 (タン) 廣 (ゴオン)

1. はじめに

かつて天才理論物理学者のパウリが、結晶は神が作り、表面は悪魔が作ったという有名な言葉を残したように、表面はバルクと異なる点が多く、未だに未解明な点も少なくない。表面では、原子の並びが切れているため、緩和、再構成、欠陥が起きている。固体表面の研究が科学技術の発展に果たした役割は大きく、集積回路、ガスセンサー、触媒などの応用デバイスは表面状態や表面で起こる反応を使っている。

従来の最表面（特に表面から数原子層）の結晶構造解析に関する研究については、電子線を用いた LEED(低速電子線回折法)やイオンビーム散乱を用いた分析が多い。電子線等の荷電粒子を使う場合、絶縁体表面で電荷蓄積効果（チャージアップ）の問題があったため、半導体、金属表面の研究が主流であった。その結果、絶縁体の表面原子構造解析はいまだに未開拓な研究領域となっている。

しかしながら、絶縁性を有する機能性材料、例えば表面を利用した触媒、固体電池、光・化学センサーなどの応用例は多岐にわたっており、表面構造を理解することは重要である。特に近年は、光触媒として酸化物を用いた水の光分解に関する研究が多く行われており、最表面の酸素状態や表面構造がどのように変化するのかといった基礎研究が求められている[1, 2]。また JASDAQ の報告によると、電気絶縁体の市場規模は、2021 年の 103 億 2,450 万米ドルから CAGR(年平均成長率) 5.8%で成長し、2028 年には 153 億 930 万米ドルに達すると予測されている[3]。これらの理由により、絶縁体の表面構造解析は今後の科学の発展においてきわめて重要であるといえる。

本研究では絶縁体の表面構造解析を行うために、電氣的に中性な原子ビームをプローブとした低速原子散乱分光法により測定を行った。この測定により、絶縁体の固体表面数原子層の構造を分析することが可能になる。

2. 低速原子散乱分光装置

図 1 に低速原子散乱分光装置の概要図を示す[4-7]。最初に、イオン銃に希ガス (^4He ガスまたは ^{20}Ne ガス) を供給し、1~3 kV に加速をすることでイオンビームを生成する。その後、偏向板に +50 V のパルス (100 kHz) をかけ加速したイオンビームをパルス化する。原子ビームは、イオンビームを電氣的に中性化させることで生成される。イオンビームを中性化するための中性化室には、イオン銃に供給した希ガスと同一のガスを供給することで行う。たとえば、 $^4\text{He}^+$ イオンの場合は、 ^4He ガスを供給する。イオンビームは、供給ガスとの間における電荷交換反応により中性化される。このときの中性化効率は、イオンビーム状態での試料電流値と、中性化室にガスを供給した場合の試料電流値との比によって見積もることができる。ガス供給による電荷交換反応により生成される中性粒子は約 40% であることから、約 60% の粒子はイオンの状態である。そこで、このイオンを除去するために、試料直前に新たな偏向

板を設け、+50 V/cm 程度の電場をかけてイオンビームを曲げ、試料に照射されないようにする。中性化された原子ビームは、MCP (Microchannel plate: マイクロチャネルプレート) の中心部の直径 5 mm の穴を通過する。その後、パルスビームが試料に入射し、180° 後方に散乱された粒子が MCP で検出され、アンプにより信号を増幅する。このようにして得られた一つの飛行時間データは、TDC (time-to-digital converter) 内に 100 万回蓄積され PC へ転送される。飛行時間は試料を構成する元素に依存する。これにより、試料表面の元素を同定することができる。試料は、Polar (極角) および Azimuth (方位角) 方向に回転できるようにしている。試料が単結晶の場合、各回転角度により原子配列が変化するため、散乱される入射粒子の軌道も変化し、角度に応じた散乱強度を得ることとなる。シミュレーションは、測定する試料の結晶構造を反映した原子モデルを使って行う。実験値とシミュレーションを比較し、結果が合わない場合は、原子間距離や構造を変更して新たな原子モデルを作り、繰り返し計算をする。これにより、実験スペクトルと最も合うような最適な原子モデルを決める。

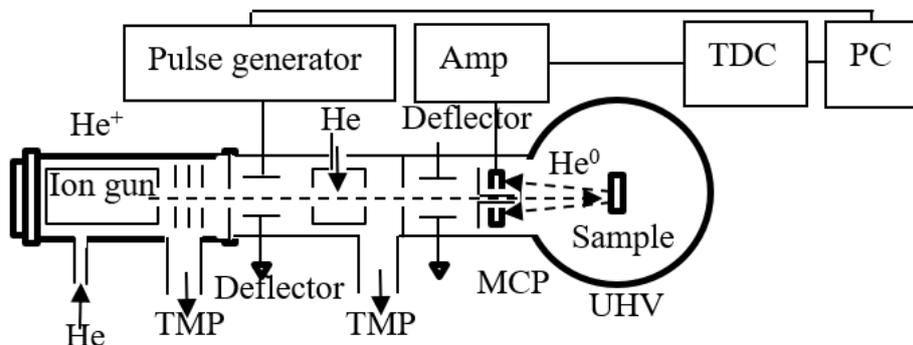


図 1. 低速原子散乱分光装置の概略図[7].

3. 低速原子散乱による絶縁性酸化物表面の測定

低速原子散乱分光法を用いた表面解析の測定例として、CoO(111)単結晶基板試料の結果を示す。図 2 は、3 keV-4He⁰ 入射ビームを CoO(111)単結晶試料 (10 mm×10 mm×厚さ 0.5 mm) に照射し得られた飛行時間スペクトルを示す。イオンビームを用いた場合は、絶縁体試料の表面にてチャージアップ現象が生じるため、測定結果を得ることは難しい。しかし、電気的に中性な原子ビームの場合、図 2 のようなスペクトルを得ることができる。飛行時間が約 3.8 μsec あたりのブロードで尾を引いているスペクトルは、⁴He⁰ 入射ビームによる多重散乱効果の影響だと考えられる。つぎに、散乱強度の試料角度依存性の結果を示す。図 3(a) は Azimuth (方位角) を試料の結晶 [110] 方位に固定し、Polar (極角) を振らせた Polar スキャンによる実験スペクトル結果である。得られたスペクトルの各ピークは、フォーカシング効果によるものだと考えられる [6, 8]。図 3(b) により、ビームの入射角度がスペクトルのピークの角度と概ね一致していることが確かめられ、

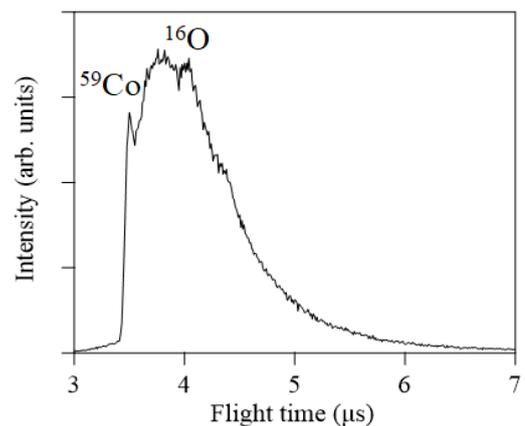


図 2. CoO(111) から得られた飛行時間スペクトル.

原子モデルに対応した結果が得られていることが確認された。

次に CoO(111) 試料を Polar (極角) および Azimuth (方位角) の両方を調整し極軸座標に沿って回転させ、得られたマッピング像を図 4 に示す。この像は、表面から第 1~第 5 原子層の信号を合成して得られたものである。明確な三角形のパターンが観察され、(111) 面を反映したシミュレーションの結果と一致していることが確認できた。低速原子散乱分光法の大きな特徴は、電子線回折や X 線回折のような逆格子空間での観察ではなく、より直感に近い実格子空間での観察であることが挙げられる。

(a) $3\text{keV-}^4\text{He}^0 \rightarrow \text{CoO}(111) [\bar{1}10]$

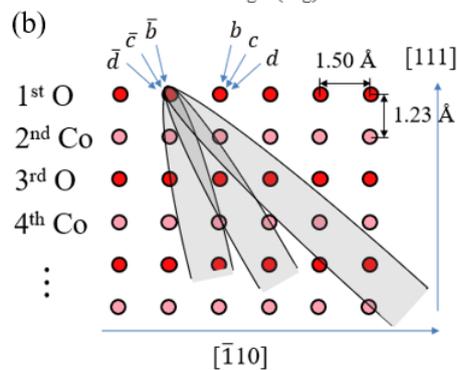
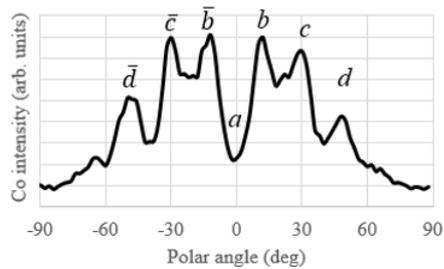


図 3. (a) CoO(111) の Polar スキャンの実験スペクトル. (b) 原子モデルの断面図. アルファベット表記はフォーカシング効果によるピークのビーム入射方向を示している.

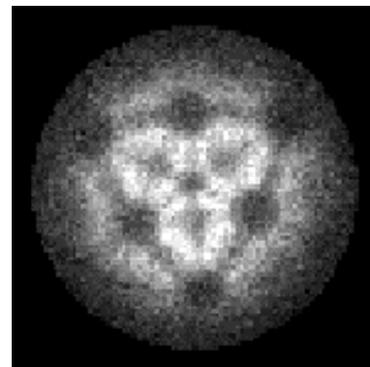


図 4. CoO(111) 表面のマッピング像.

4. まとめ

本研究では、イオンビームを中性化して得られる原子ビームを用いることによって、これまでに未開拓だった絶縁体の表面構造解析という研究領域を探索することが可能になった。今回は、従来のイオンビームでは表面のチャージアップやダメージにより観測が難しいとされてきた絶縁体の CoO(111) 表面の原子像を観測することができた。また、Polar スキャンによる実験スペクトルの結果からシミュレーションと合わせて議論することで、詳細な表面構造を決定できることを実証した。

絶縁体の表面効果を利用した触媒、固体電池、光・化学センサーなどの応用例は多岐にわたるため、このような基礎研究によって絶縁体の表面構造を解明することができれば材料開発への大きな貢献が期待される。

5. 謝辞

本研究において測定や様々なご助言を頂いております株式会社パスカルの故・中西繁光氏（大阪府立大学名誉教授）、および長澤裕樹氏、大阪公立大学、梅澤憲司氏、福田浩昭氏に感謝を申し上げます。

参考文献・資料

- [1] X. Deng and H. Tüysüz, ACS Catal. 4 (2014) 3701.
- [2] T. Ling, D. Y. Yan, Y. Jiao, H. Wang, Y. Zheng, X. Zheng, J. Mao, X. W. Du, Z. Hu, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, Nat. Commun. 7 (2016) 12876.
- [3] <https://www.gii.co.jp/report/tip1028700-electric-insulator-market-forecast-covid-impact.html>
- [4] 梅澤憲司, 表面科学 38 (2017) 158.
- [5] 成廣英介, 小田和文, 岡浦伸吾, 梅澤憲司, 中西繁光, J. Vac. Soc. Jpn. 49 (2006) 5.
- [6] H. Fukuta, K. Umezawa, and M. Yoshimoto, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 479 (2020) 1.
- [7] G. Tan, H. Fukuta, K. K. H. De Silva, A. Matsuda, M. Yoshimura, M. Yoshimoto, and K. Umezawa, J. Vac. Sci. Technol. A 40 (2022) 063202.
- [8] C. S. Wong, J. A. Whaley, Z. J. Bergstrom, B. D. Wirth, and R. D. Kolasinski, Phys. Rev. B 100 (2019) 245405.

講演者略歴



譚 廣 (たん ごおん)

所 属 大阪公立大学 国際基幹教育機構 物理学分野 講師

住 所 〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1

連 絡 先 TEL : 072-254-9692、E-mail: tan@omu.ac.jp

学 職 歴 2016年 東京工業大学大学院総合理工学研究科 物質科学創造専攻博士
課程 修了

2016年 大阪大学 産業科学研究所 特別研究員

2017年 神戸大学大学院工学研究科 機械ダイナミクス分野 学術研究員

2018年 神戸大学大学院工学研究科 機械ダイナミクス分野 特命助教

2020年 大阪府立大学 高等教育推進機構 物理学分野 講師

2022年 大阪公立大学 国際基幹教育機構 物理学分野 講師

現在に至る

研究・活動 2-5 行程度 (ご紹介されたい事項なども自由にお書きください)

分野など