

表面

九州大学 先導物質化学研究所
宮脇 仁

miyawaki@cm.kyushu-u.ac.jp



KYUSHU UNIVERSITY

バルク $\longleftrightarrow$ 表面

気体(真空)

異なる組成・構造・物性



どこまでが表面？

考慮する物性に依る

表面エネルギー

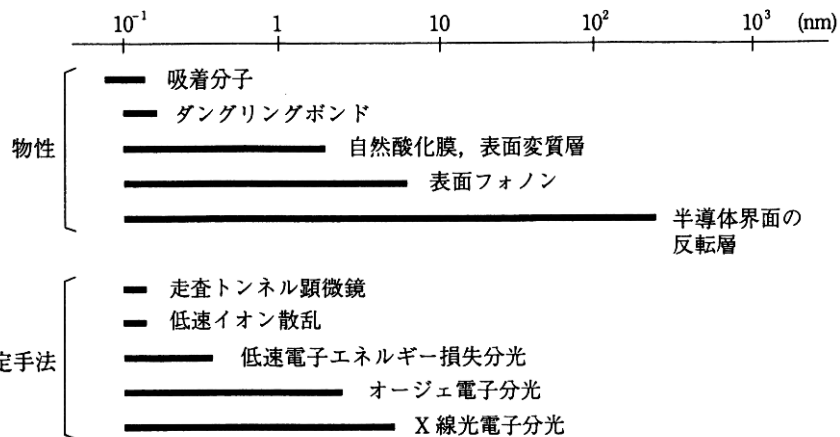
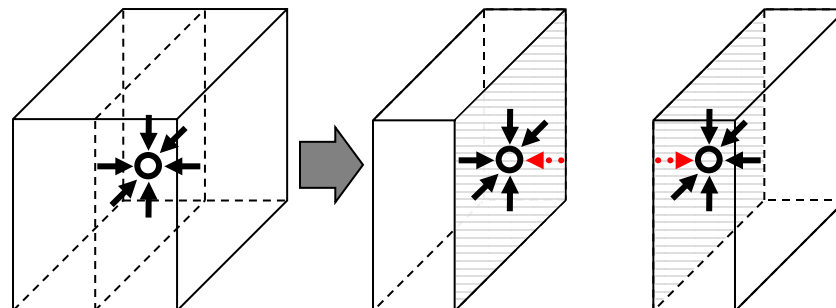
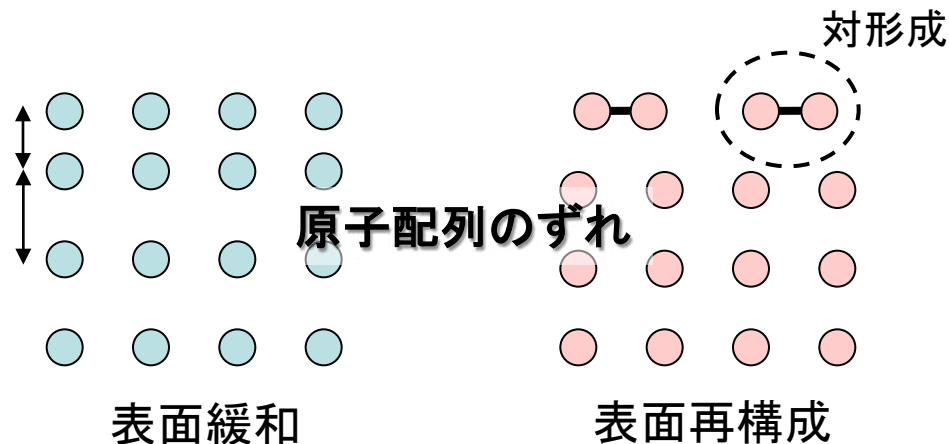


図1-1 表面に関連した長さ

Ref.) 表面科学入門, 丸善 (1994).



バルク $\longleftrightarrow$ 表面

気体(真空)

異なる組成・構造・物性



電子分布のずれ

表面エネルギー

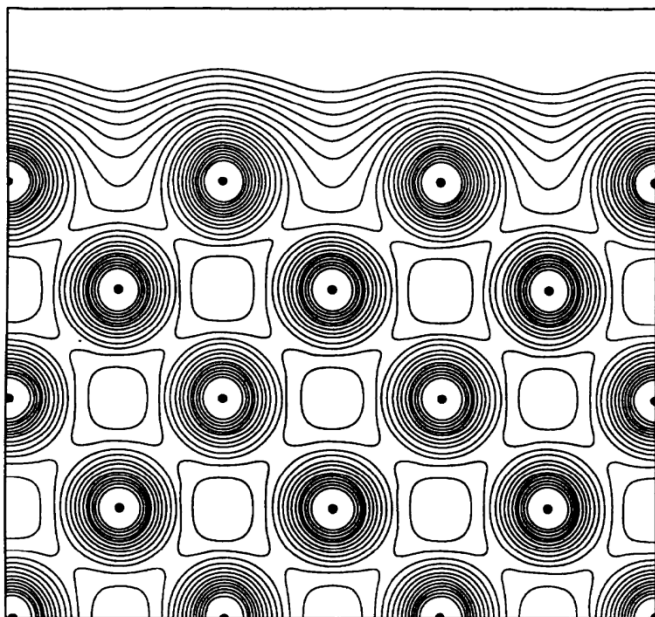
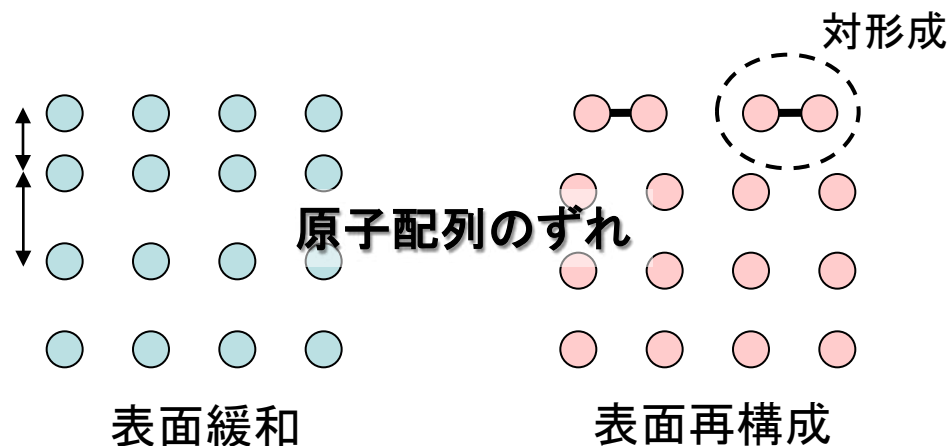
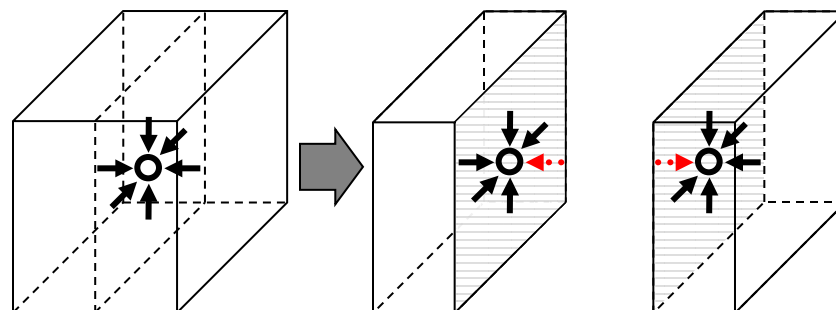
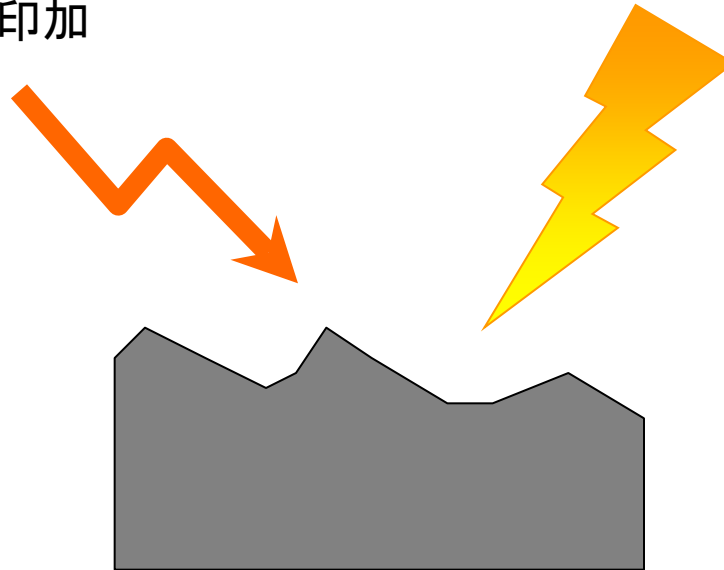


図3-15 (a) 9枚の原子層からなる Cu(001) 面の価電子密度.



刺激

- ・探索プローブ
電子(e^-)、光子($h\nu$)、陽電子(e^+)、
原子・イオン・分子(M, M^*)、etc.
- ・加熱(kT)
- ・磁場(E)、電場(B)印加
- ・探針
etc.



応答

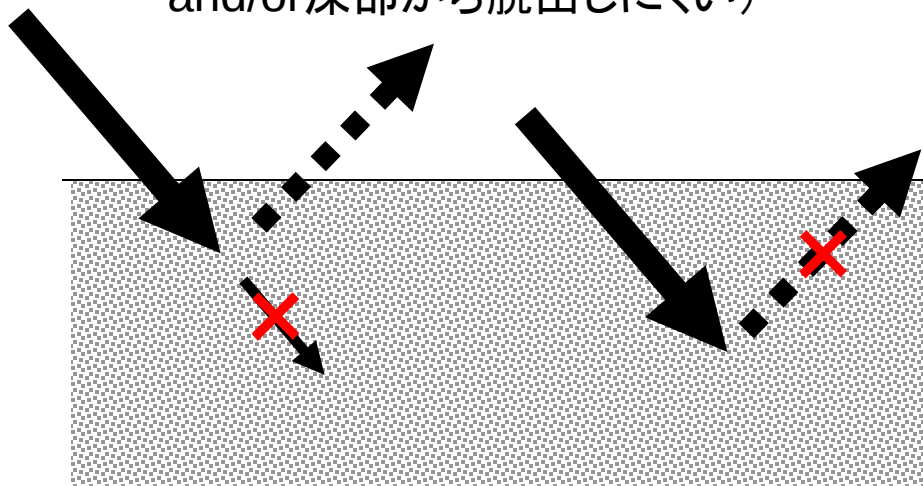
- ・散乱プローブ粒子
- ・放出プローブ粒子
- ・探針に働く力
- ・表面温度
etc.

エネルギー(分光)測定
角度分解(回折)測定
スピン偏極測定
偏光測定
励起状態測定
質量測定
電子状態測定
時間分解測定
比熱測定

刺激媒体・応答媒体

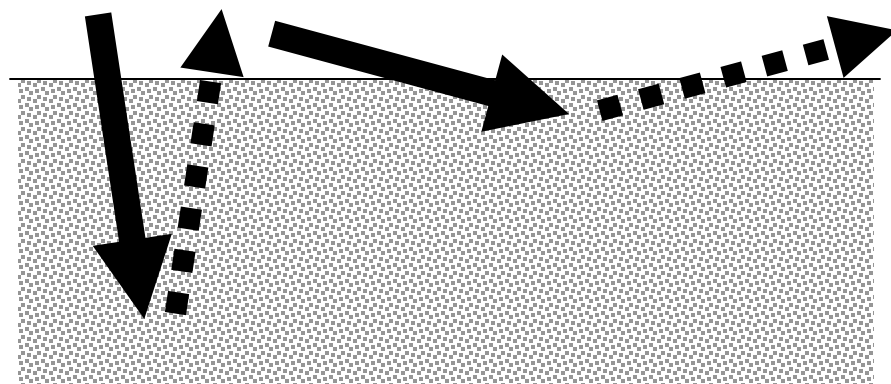
試料との相互作用大

(深くまで進入しにくい
and/or深部から脱出しにくい)

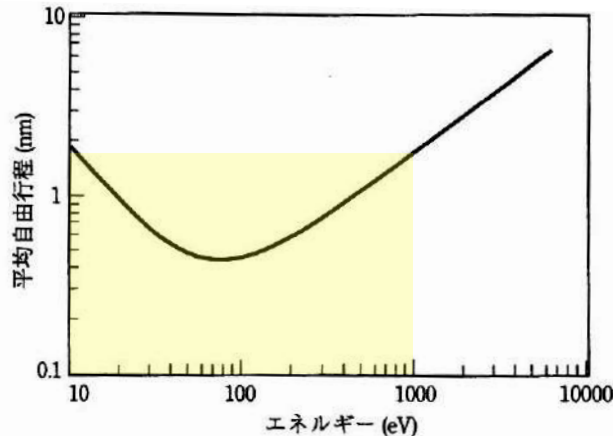


刺激の入射方向・応答の検出方向

試料表面との角度小



固体中の電子の平均自由行程

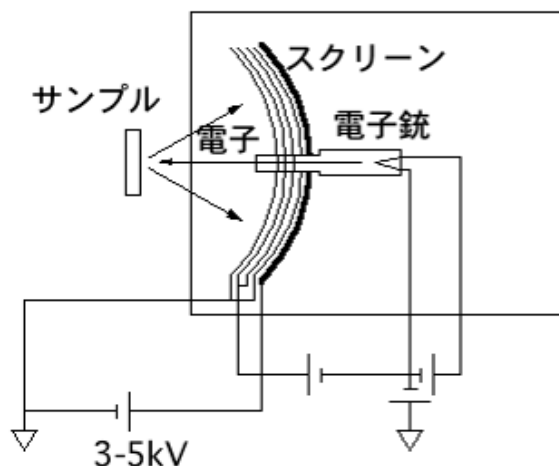


1. 表面(2次元)原子構造: 表面全体の平均原子配列

- ・ 低速電子回折法 (LEED, Low Energy Electron Diffraction)
- ・ 反射高速電子回折法 (RHEED, Reflection High Energy Electron Diffraction)
- ・ 透過電子回折法 (TED, Transmission Electron Diffraction)
- ・ X線回折法 (XRD, X-Ray Diffraction)

LEED (後方散乱電子回折像)

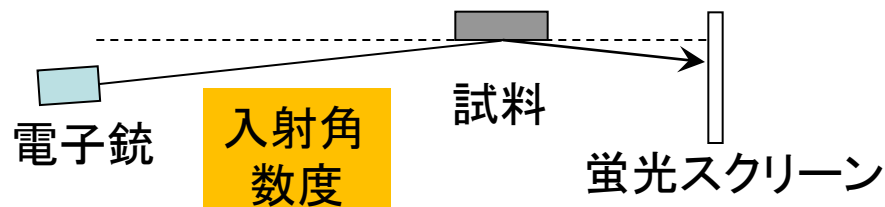
入射電子のエネルギー
数十～数百eV



弾性散乱された電子のみを検出

RHEED (前方散乱電子回折像)

入射電子のエネルギー
数～数十keV



LEEDと比べ、試料周りの立体角が小さく、他の装置に組み込み可

TED (透過電子回折像)

入射電子のエネルギー
数十～数百keV

試料厚さ
数十nm以下

2. 局所構造: ある原子の周りの原子配列

入射X線、電子→ 内核電子やオージェ電子が真空中に放出 → 周囲の原子によって回折

- ・ X線光電子回折法 (XPD, X-ray Photoelectron Diffraction) 50~1500 eV
- ・ オージェ電子回折法 (AED, Auger Electron Diffraction) ~数keV

入射イオンの表面原子による散乱

- ・ 低速イオン散乱分光法 (ISS, low energy Ion Scattering Spectroscopy) ~数keV
- ・ ラザフォード後方散乱 (RBS, Rutherford Back scattering Spectroscopy) 数百keV以上

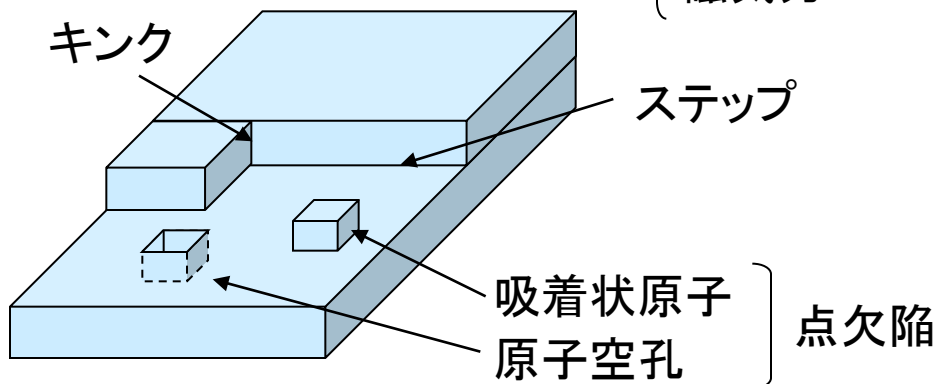
3. 実空間観察

- ・ 透過型電子顕微鏡法 (TEM, Transmission Electron Microscopy)
- ・ 走査型電子顕微鏡法 (SEM, Scanning Electron Microscopy)
- ・ 走査プローブ顕微鏡法 (SPM, Scanning Probe Microscopy)

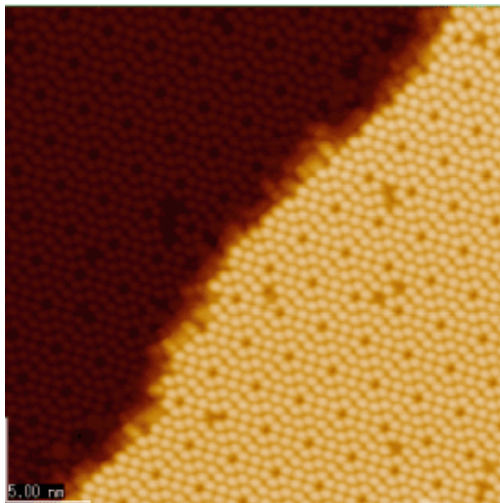
トンネル電流: STM
原子間力: AFM
磁気力: MFM

直接観察

- ✓ 2次元周期的原子配列
- ✓ 各種表面欠陥の空間分布



Si (111)



<http://hooktail.sub.jp/solid/STM/>

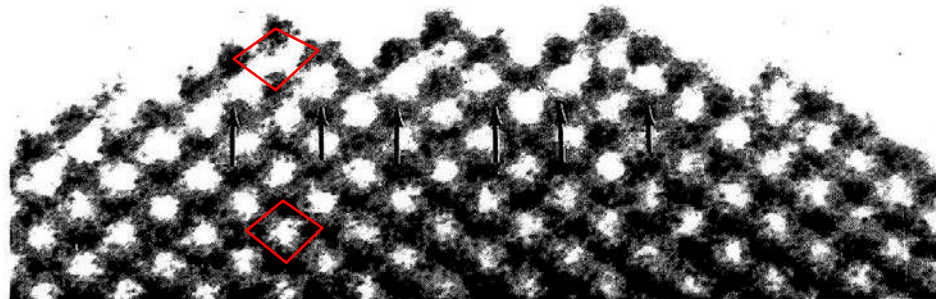
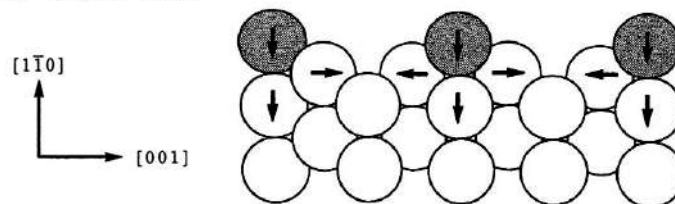


図5-50 Au(110)2×1原子列欠損再構成構造の高分解能電子顕微鏡像。図2-12の側面図に対応する。(文献35による)



Ref.) 表面科学入門, 丸善 (1994).

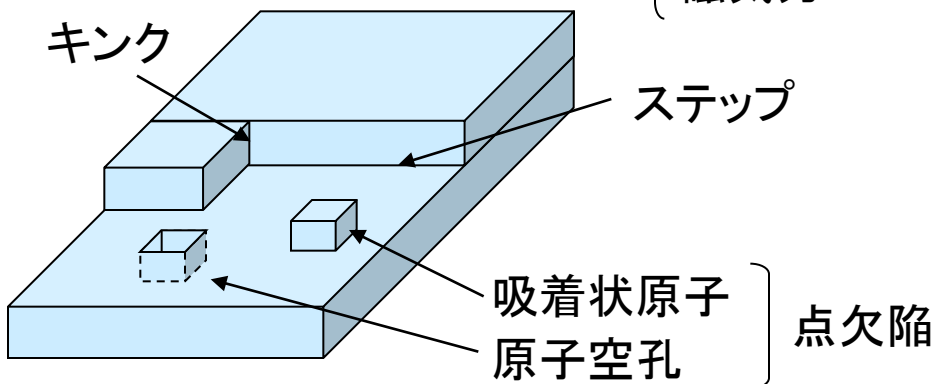
3. 実空間観察

- 透過型電子顕微鏡法 (TEM, Transmission Electron Microscopy)
- 走査型電子顕微鏡法 (SEM, Scanning Electron Microscopy)
- 走査プローブ顕微鏡法 (SPM, Scanning Probe Microscopy)

トンネル電流: STM
原子間力: AFM
磁気力: MFM

直接観察

- ✓ 2次元周期的原子配列
- ✓ 各種表面欠陥の空間分布



構成元素の同定と濃度測定

1. 内殻電子エネルギー準位による組成分析

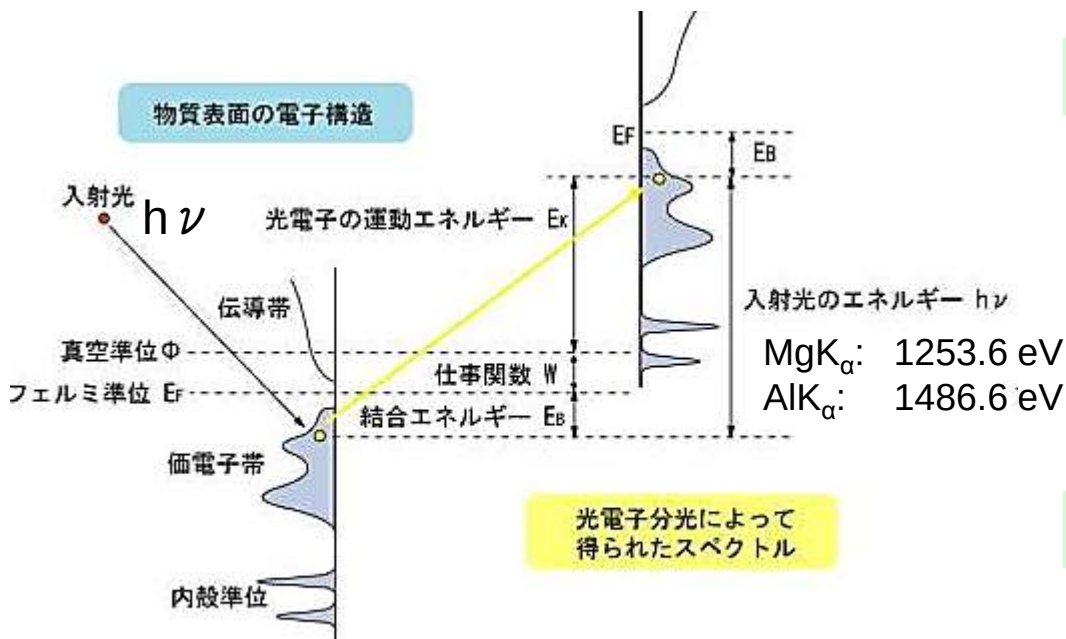
X線照射 → 光電子放出/空孔生成 →

- ・ X線光電子分光法 (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy = ESCA, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)
- ・ 全反射蛍光X線法 (TRXRF, Total Reflection X-Ray Fluorescence)

X線の浸透深さは深いが、光電子の平均自由行程は0.1～数nm



表面に敏感



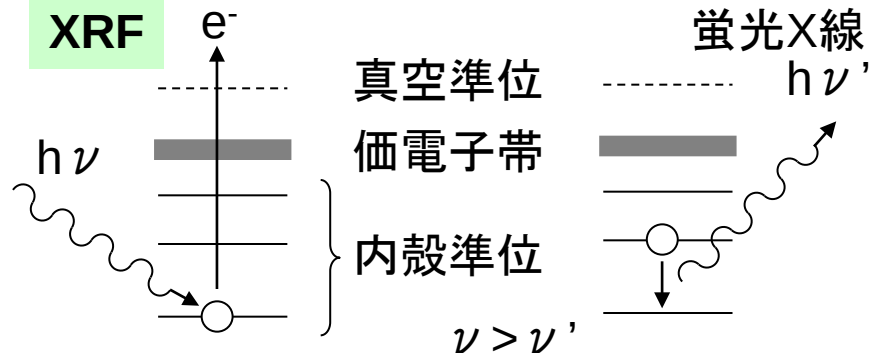
光電子分光によって得られたスペクトル

$$E_K = h\nu - E_B - W$$

<http://lucid.msl.titech.ac.jp/~www/facilities/NewPES.html>

XPS

XRF



Ref.) 表面科学入門, 丸善 (1994).

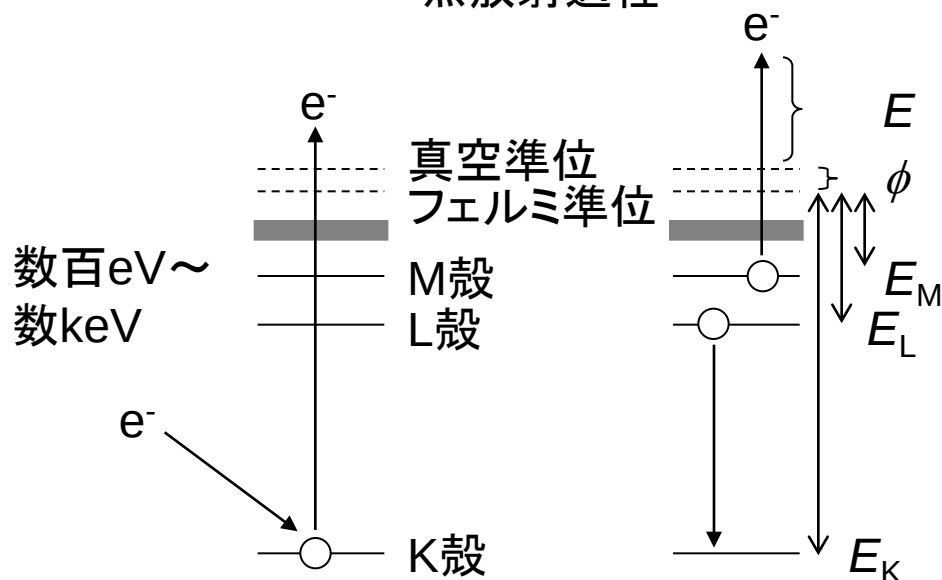
1. 内殻電子エネルギー準位による組成分析

電子線照射 → 光電子放出/空孔生成 →

- ・ オージェ電子分光法 (AES, Auger Electron Spectroscopy)
- ・ 電子プローブマイクロアナリシス法 (EPMA, Electron Probe Micro Analysis)

AES

無放射過程

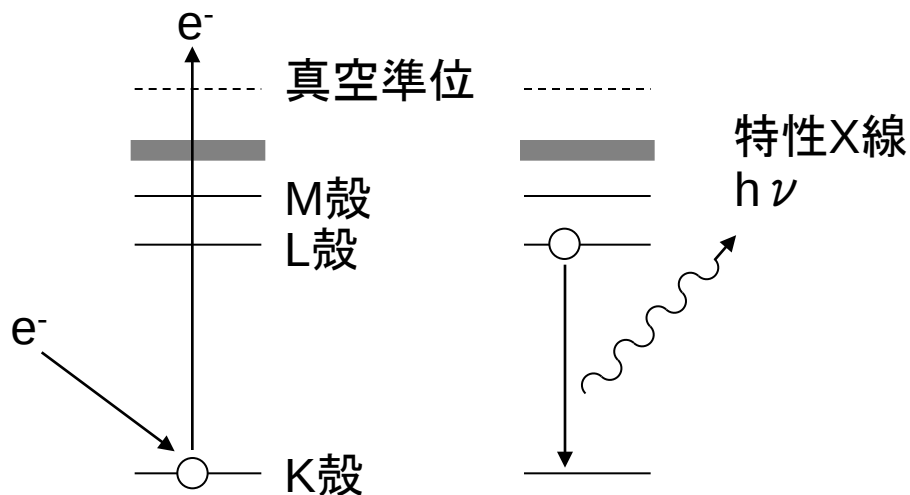


KLMオージェ電子の運動エネルギー E

$$E = E_K - E_L - E_M - \phi$$

EPMA

放射過程



EDS, Energy Dispersive Spectroscopy
 WDS, Wavelength Dispersive Spectroscopy

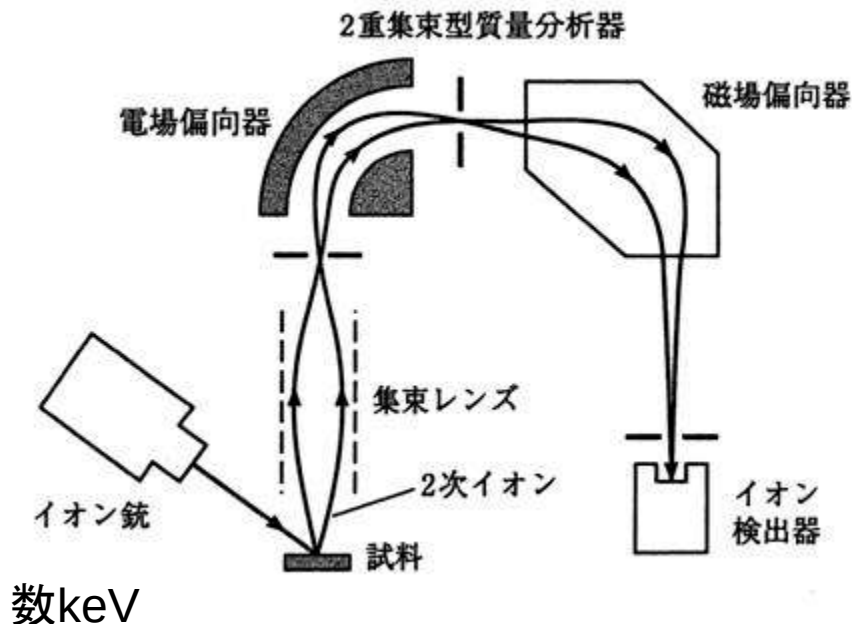
2. 原子の質量による組成分析

外部エネルギー照射による表面元素の取り出し(スパッタリング)

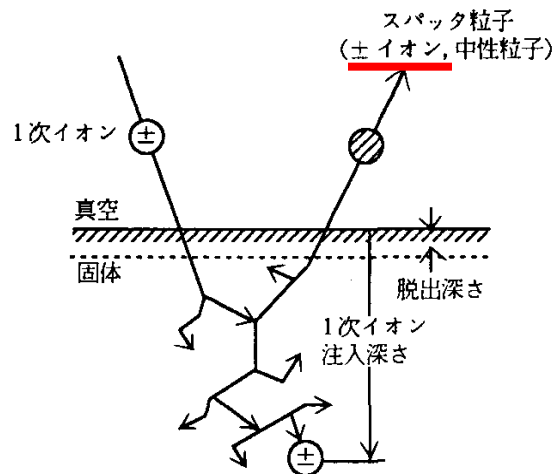
⇒ 直接的

- ・ 二次イオン質量分析法 (SIMS, Secondary Ion Mass Spectroscopy)
- ・ レーザーマイクロプローブ質量分析法 (LAMMA, Laser Microprobe Mass Analysis)

SIMS



Ref.) 表面科学入門, 丸善 (1994).



単位時間に検出されるイオン i の個数 N_i

$$N_i \sim C_i S_i K_i$$

C_i : 試料表面における元素 i の濃度

S_i : 原子 i のスパッタリング効率

K_i : 原子 i のイオン化率

→ 入射イオン種に依存

電気陰性度が大きい元素を入射イオン

→ 電気陰性度が小さい元素のイオン化率 大

2. 原子の質量による組成分析

⇒ 間接的

プローブの散乱時における運動エネルギー損失

- ・ イオン散乱分光法 (ISS, Ion Scattering Spectroscopy) イオンのエネルギー: ~数keV
- ・ ラザフォード後方散乱 (RBS, Rutherford Back scattering Spectroscopy) 数百keV以上

RBS

2体弾性衝突

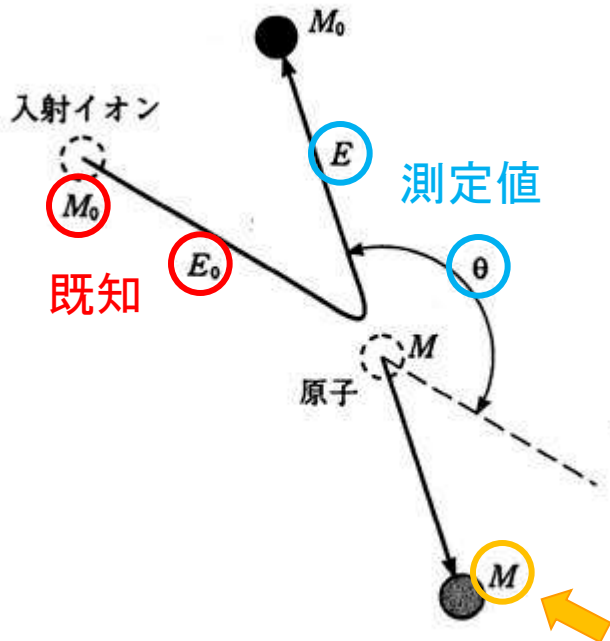
$$\frac{E}{E_0} = \frac{\{(M^2 - M_0^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_0 \cos \theta\}^2}{(M + M_0)^2}$$

散乱後の
イオンのエネルギー

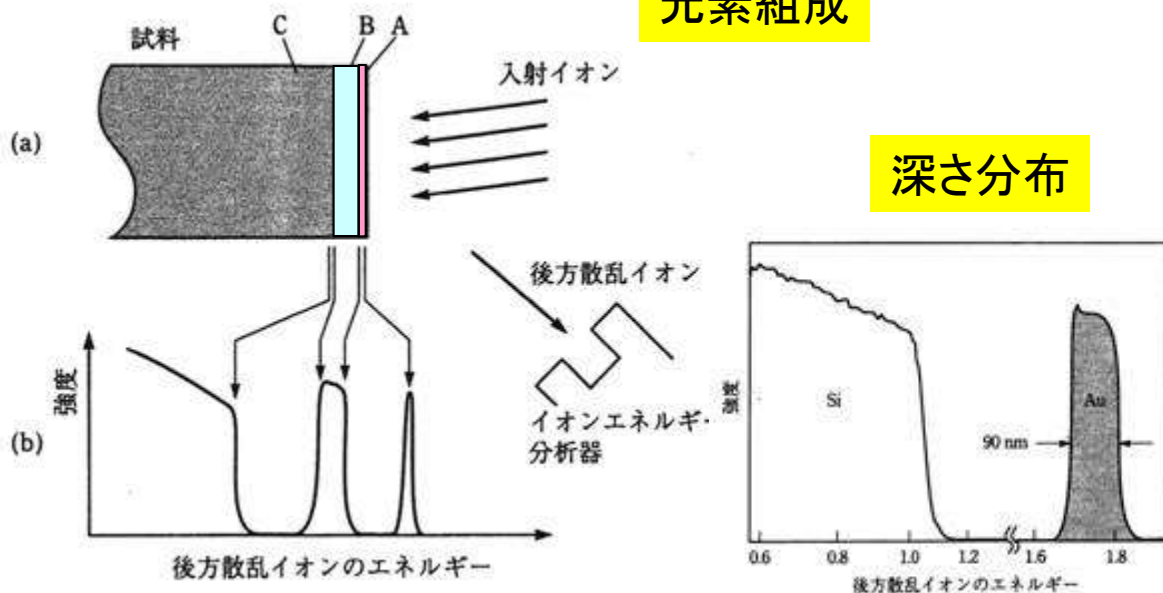
M 大 $\rightarrow$ E 大

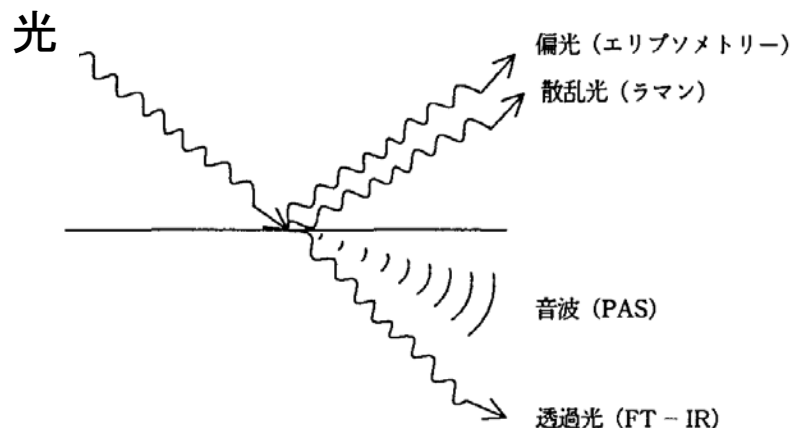
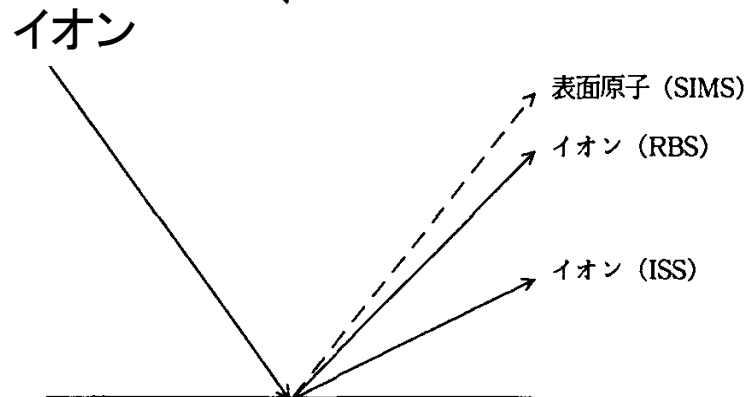
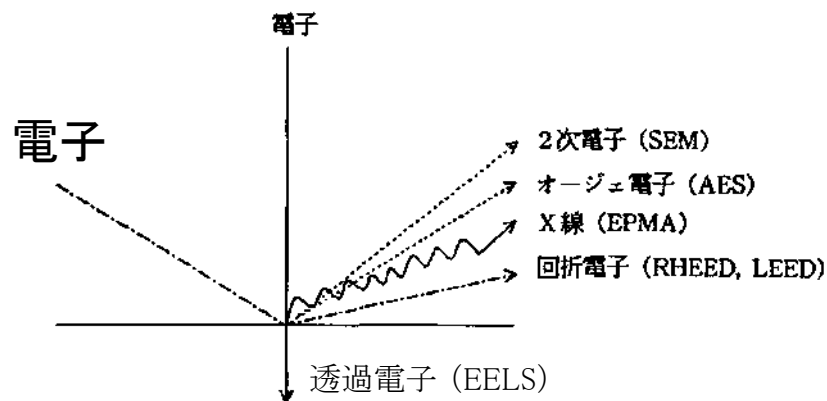
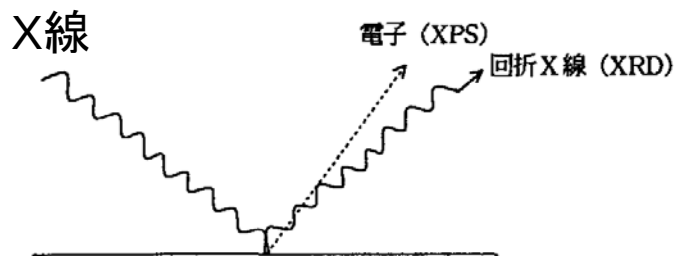
元素組成

深さ分布



Ref.) 表面科学入門, 丸善 (1994).

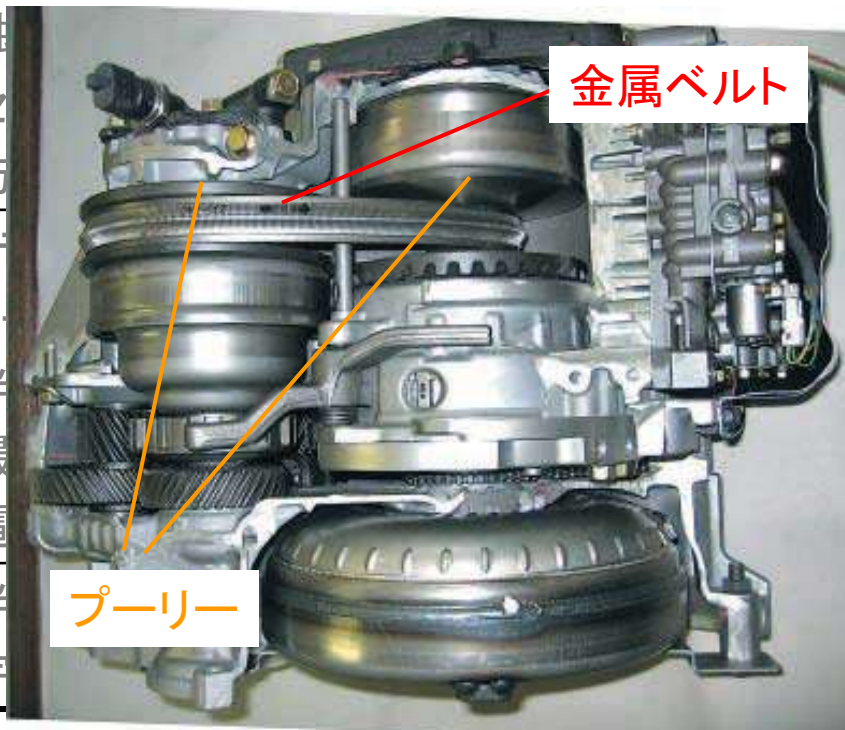




分析手法	情報の深さ	検出感度
XPS	1 ~ 3 nm	~ 1 at%
XRD	10 nm ~ 20 μ m	~ 数%
SEM	数 ~ 数十nm	-
AES	1 ~ 3 nm	0.5 ~ 1 wt%
EPMA	1 ~ 3 μ m	0.01 ~ 0.1 wt%
RHEED, LEED	1 ~ 数レイヤー	-
SIMS	数nm	ppb ~ ppm
RBS	0.1 nm ~ 1 μ m	~ 1%
Raman	Bulk	~ 数%
FT-IR	10 nm ~ 20 μ m	~ 数%

表面の性質	関連する物性	応用分野
機械的性質	潤滑性 大きな摩擦係数 耐摩耗性 硬度	ピストンなどの稼動部 タイヤ、プーリー/ベルトなどの動力伝達部 磁気ヘッド 工具
化学的性質	反応活性 表面不活性	触媒 センサー 防食、撥水・防汚
電氣的性質	電気伝導度 電荷蓄積 光閉じ込め 光電効果 二次電子放出	トランジスタ、集積回路 メモリー素子 半導体レーザー 撮像管 電子増倍管
その他	結晶成長 極限環境下の表面	半導体素子、水晶発振器 宇宙ロケット(耐熱など)

表面の性質	関連する物性	応用分野
機械的性質	潤滑性 大きな摩擦係数 耐摩耗性 硬度	ピストンなどの稼動部 タイヤ、プーリー/ベルトなどの動力伝達部 磁気ヘッド 工具
化学	無断階変速機(CVT) 金属ベルトとプーリーの摩擦によって連続的に変速	触 セ 防
電氣的性質	電気伝導度 電荷蓄積 光閉じ込め 光電効果 二次電子放出	ト メ 半 撮 電
その他	結晶成長 極限環境下の表面	半 宇



表面の性質	関連する物性	応用分野
機械的性質	潤滑性 大きな摩擦係数 耐摩耗性 硬度	ピストンなどの稼動部 タイヤ、プーリー/ベルトなどの動力伝達部 磁気ヘッド 工具

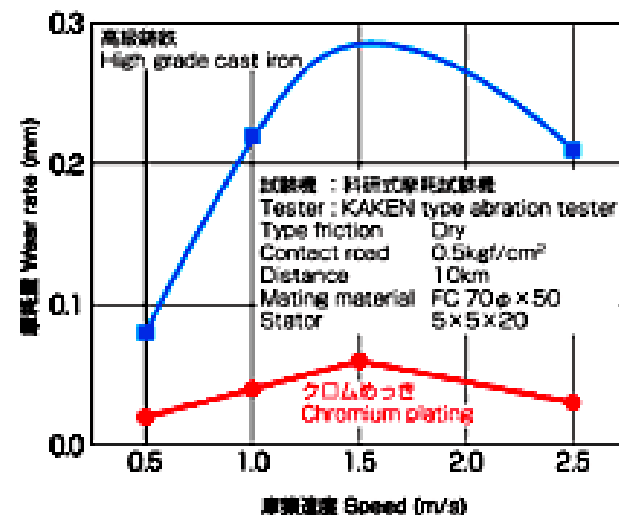
硬質クロムめっき（用途に合わせて3 μm～数百μm）

1. 硬さが極めて高い。ビッカース硬さ800～1100（普通鋳鉄 220～270、ダイヤモンド 8000）
2. 溶融点が高い。約1800℃（普通鋳鉄1200℃程度）
3. 熱伝導性、耐食性に優れる。
4. 摩耗係数が小さく、耐摩耗性に優れる。



クロムめっきと高級鋳鉄の摩耗比較

Wear test : high grade cast iron and chromium plating



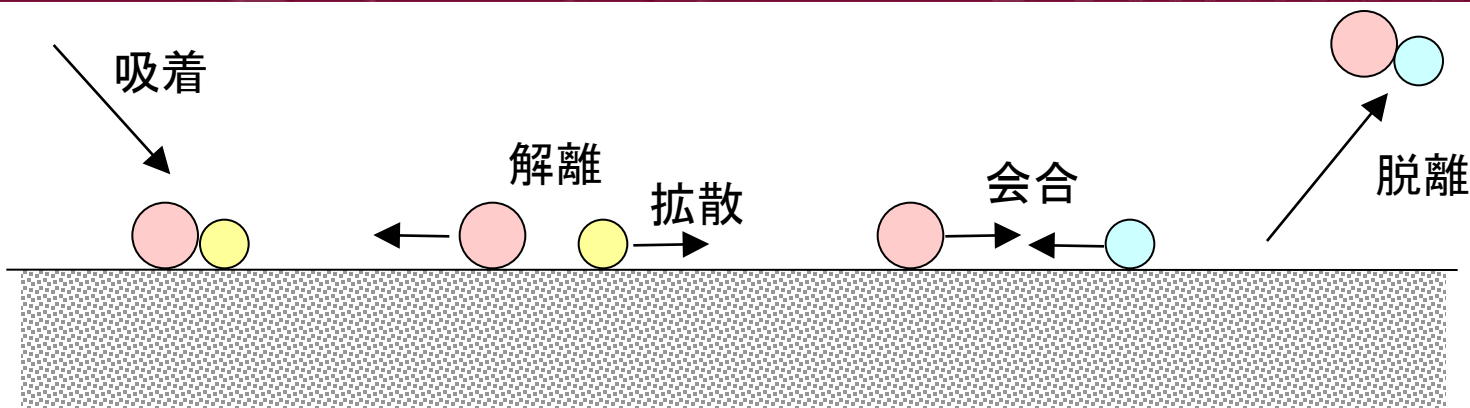
その他

撮像管

電子増倍管

半導体素子、

宇宙ロケット(耐熱など)



触媒表面で起きる素過程

化学的性質	反応活性 表面不活性	触媒 センサー 防食、撥水・防汚
電気性質		
その他		

リソグラフィーによる 表面パターンニング

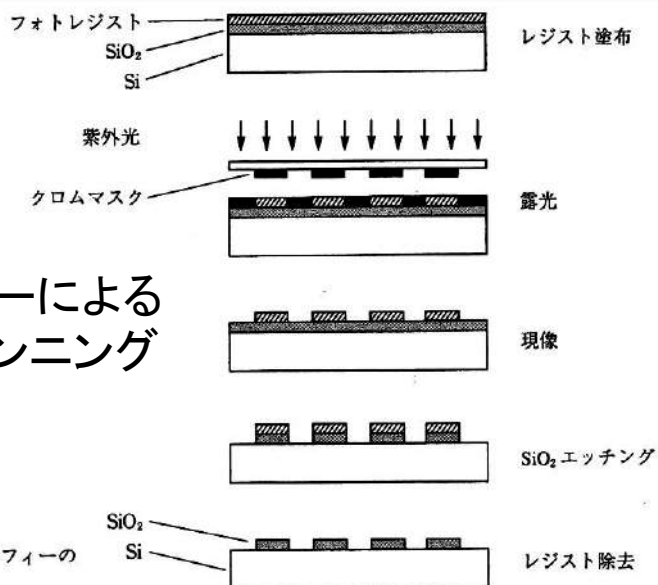
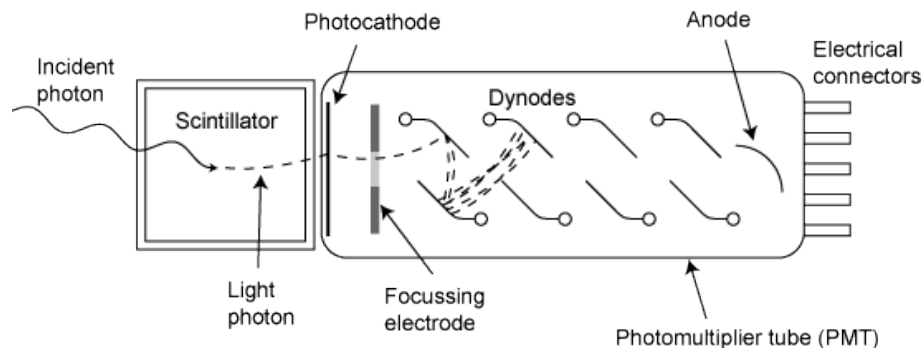


図6-9 リソグラフィーの
原理

Ref.) 表面科学入門, 丸善 (1994).

光電子増倍管

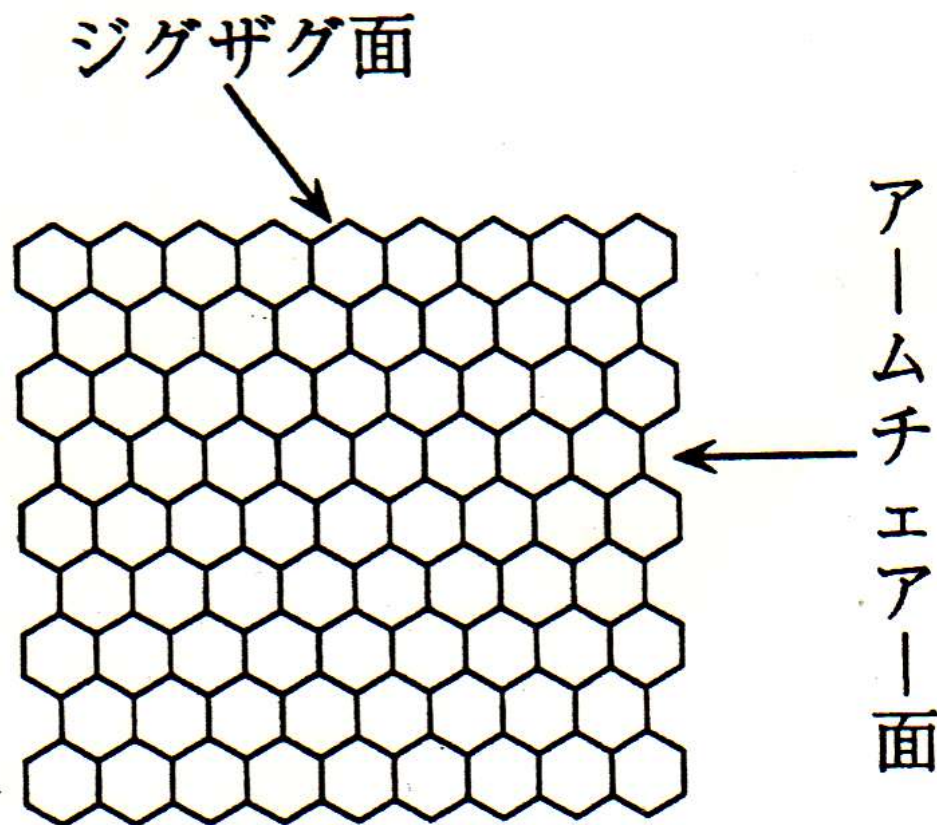


<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b7/Photomultiertube.png>

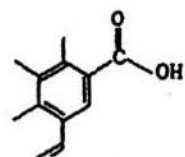
電氣的性質	電気伝導度 電荷蓄積 光閉じ込め 光電効果 二次電子放出	トランジスタ、集積回路 メモリー素子 半導体レーザー 撮像管 電子増倍管
その他	結晶成長 極限環境下の表面	半導体素子、水晶発振器 宇宙ロケット(耐熱など)

天然黒鉛の端面 (edge) と基底面 (basal) の反応度比は1173 K、50 Torrの空气中で 10^{12} 。

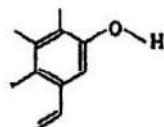
端面のうち、Zigzag面はArmchair面に較べて1119 K、10 Torrの酸素中で1.2倍の反応度比。



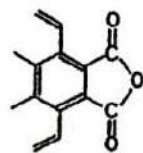
(a) 酸素表面官能基



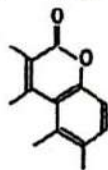
カルボキシル基



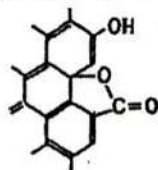
フェノール性水酸基



カルボン酸無水物

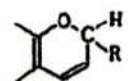


ラクトン

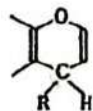


ラクトン(fluoresein型)

(b) 塩基性表面官能基

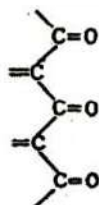


Chromene型構造

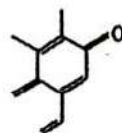


Pyrone様構造

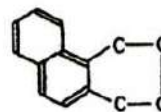
(c) 中性表面官能基



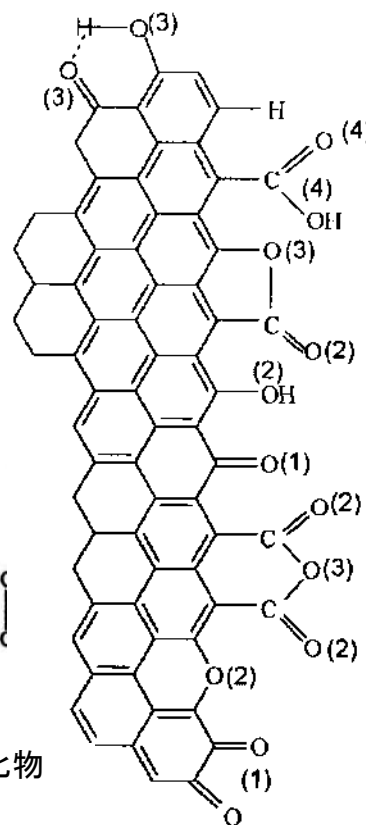
カルボニル基



キノン型
カルボニル基



環状過酸化物



	TPD	Ref. (Temperature)
(3) CARBOXYLIC	→ CO ₂	[9] (523 K) [23] (373 a 673 K) [18] (473 a 523 K)
(4) LACTONE	→ CO ₂	[10,24] (900 K) [18] (623 a 673 K) [25] (463 a 923 K)
(3) PHENOL	→ CO	[18] (873 a 973 K)
(2) CARBONYL	→ CO	[25] (973 a 1253 K) [18] (1073 a 1173 K)
(2) ANHYDRIDE	→ CO+CO ₂	[26] (873 K) [9] (900 K) [10,24] (900 K) [18] (623 a 673 K)
(2) ETHER	→ CO	[24] (973 K)
(1) QUINONE	→ CO	[25] (973 a 1253 K) [18] (1073 a 1173 K)

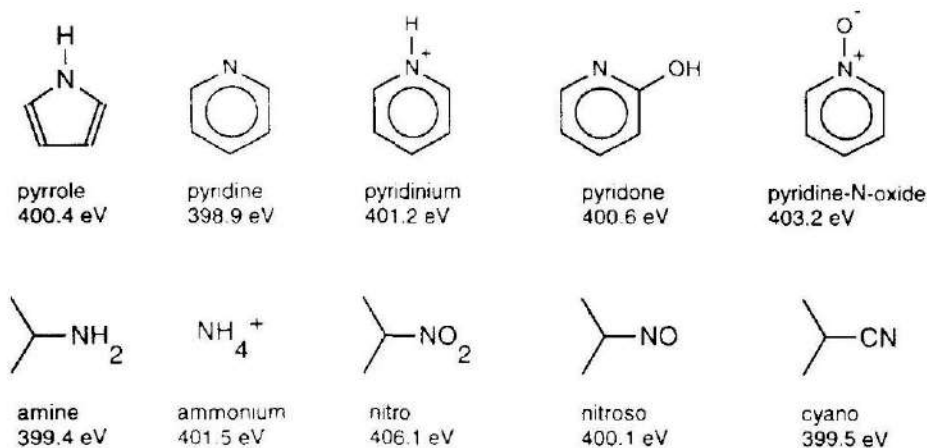


Fig. 1. Nitrogen functional forms possibly present in carbonaceous materials, with their N 1s electron binding energy.



Fig. 4. Structure of the char precursors carbazole, acridine and polyacrylonitrile.

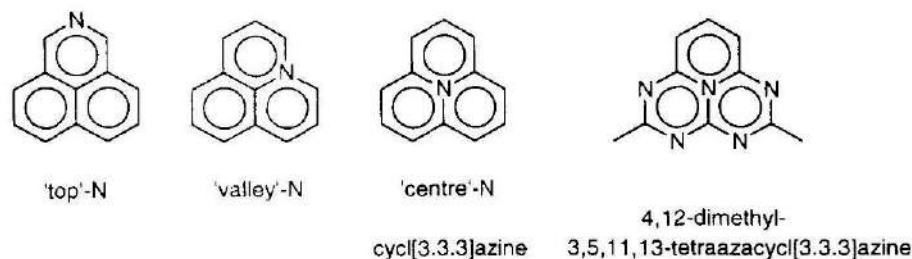


Fig. 5. Nomenclature used for nitrogen atoms incorporated in peri-naphthene and the structure of 4,12-dimethyl 3,5,11,13-tetraazacycl[3.3.3]azine [62].

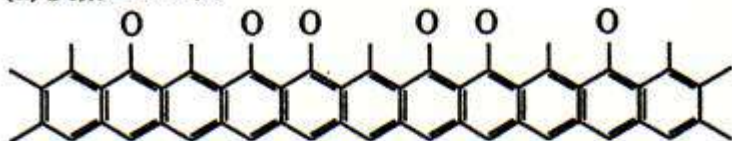
活性表面積(ASA, Active Surface Area)

酸素原子は端面炭素原子に1:1の割合

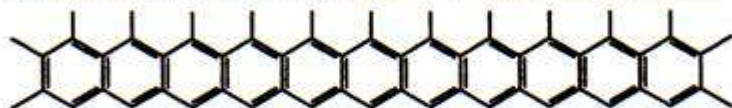
端面炭素は端面で 0.083 nm^2 の面積

化学吸着法

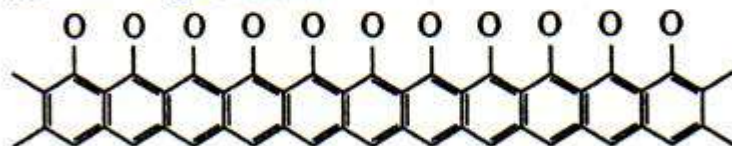
(a) 炭素エッジ面



(b) 1223 Kまで真空中で熱処理して含酸素化合物を脱離



(c) 573 Kで O_2 を化学吸着



(d) 1223 Kまで真空中で熱処理して脱離してくる CO_x を定量

