電界放出電子線を用いた低速電子回折装置の開発*

水 野 清 義^{*1}

Development of LEED Apparatus Using Field-Emission Tips

Seigi MIZUNO^{*1}^{*1}Department of Molecular and Material Sciences, Kyushu University, 6-1 Kasuga-koen, Kasuga-shi, Fukuoka 816-8580, Japan

(Received September 29, 2015, Accepted November 15, 2015)

Low-energy electron diffraction (LEED) apparatuses with field-emission (FE) tips were developed. The FE tips were fabricated by field-assisted gas etching to obtain an atomically sharp tip apex. These tips emit single-spot electron beams. Using the FE beams in conjunction with a lensless system, we observed backscattered electrons at the surface of few-layer graphene grown on SiC(0001). The obtained hexagonal patterns at sample biases of 93 V, 54 V, and 28 V were interpreted as diffraction spots derived from the graphene, the SiC(0001) substrate, and a buffer layer, respectively. On the basis of the opening angle of FE, the irradiated areas were estimated to be 350 nm ϕ when the sample bias was 100 V. Since the FE beams were easily focused by a magnetic lens, a LEED apparatus with the focused FE beams was also examined. This approach might be useful for improving the sharpness of LEED patterns.

1. はじめに

低速電子回折 (LEED) は表面数原子層の逆格子を歪なく得ることができる表面敏感な手法として広く利用されている。また、電子線のエネルギーに対する回折強度の変化を測定して、多重散乱を考慮に入れた動力学的回折理論を用いて解析することにより、単位格子中の原子の座標を0.1 Å程度の精度で決定できるという優れた特徴を持っている。一方で、通常の LEED 装置の電子線の直径は0.1~1 mm程度と大きく、平均的な情報を得ることになる。表面微小領域を低速電子線でプローブするためには工夫が必要であり、低速電子顕微鏡においては、試料に電子線が入射する直前に急減速させることによって高い空間分解能を達成している。一方、Spot profile analyzing (SPA)-LEED は、2段8極子偏向コイルとチャンネルトロン検出器を用いて、高い逆空間分解能を達成している。筆者らは、低速電子顕微鏡や SPA-LEED とは別の方法で表面微小領域をプローブする手法、および、複雑な表面構造を解析するための装置の開発を進めてきたので、その現状を報告する。

2. 電界放出電子源

電界放出電子線はエネルギーの広がり小さく、点光源とすることが可能なために収束させやすく、コヒーレントな電子線源として魅力的である。現在市販されている電界放射型電子顕微鏡においては、5 kV程度の引出電圧を用い、スリットとレンズを用いて電子線を収束させている。これに対して、筆者らは、低い引出電圧を用い、あまり加減速せずに利用する方法を試みてきた。

2.1 電界誘起ガスエッチングによる針の先鋭化

このため、電界誘起ガスエッチング法により針先端の先鋭化を試みた。この手法は最初に Rezeq らによって窒素を用いた先鋭化法として見出された¹⁾。タングステン針のヘリウ

ムを用いた電界イオン顕微鏡像観察中に、窒素を導入すると、窒素が針先端周辺部に吸着する。この際、ヘリウムで原子像が見えている針先端の領域は電界が高いため、窒素は吸着できない。一方、針周辺部に吸着した窒素はタングステンと小さな突起を形成し、局所的に電界が高くなって電界蒸発を引き起こす（その意味ではガス吸着誘起電界蒸発の方が適した表現である）。その際、針先端のタングステン原子が電界蒸発しないように少しずつバイアスを下げながらエッチングを進めると、円錐状に針先端を先鋭化することができる。筆者らは酸素や水でも同様に先鋭化できることを見出し、その評価を行った²⁾。Fig. 1に<111>を向いた単結晶タングステン針の電界イオン顕微鏡像と、酸素を用いたエッチングによる変化を示す。エッチングの進行に伴い、針先端の曲率半径が小さくなり、拡大率が増大している。初めに4.4 kV必

Fig. 1 FIM images observed during and after the field-assisted O₂ etching of a W<111> tip. (a) FIM image of a hemispherical single-crystal W<111> tip prepared from an electrochemically etched tip by field evaporation at potentials up to 4.4 kV. (b)–(f) FIM images captured from a real-time movie during the O₂ etching reaction. The bias voltage was reduced from 4.4 kV to 1.6 kV. The O₂ gas was gradually shut off from (d) to (f).

* e-J. Surf. Sci. Nanotech., **10** (2012) 292. で主な部分発表

^{*1} 九州大学総合理工学府物質理工学専攻 (〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1)

Fig. 2 (a)–(d) STEM images, FIM images, corresponding ball models, and FEM images of the tip before field-assisted O_2 etching. (e)–(h) Those after field-assisted O_2 etching.

要だったバイアスをFig. 1(f)では1.6 kVまで下げており、先鋭化したことがわかる。また、先端の3個のタングステン原子が際立って明るく見えている。この状態は安定で、ヘリウムイオンビーム源としても利用されている。

先鋭化前後の針の形状と電界放出の比較を**Fig. 2**に示す³⁾。Fig. 2(a)は $\langle 111 \rangle$ を向いた単結晶タングステン針（直径0.25 mm）を2 N水酸化ナトリウム溶液中、白金環状電極を用いて直流電流による電解研磨により溶断し、電界イオン顕微鏡で電界蒸発により針先を清浄化した後の電子顕微鏡像である。針先端は曲率半径数十ナノメートルの半球状である。この針を電界誘起酸素エッチングで先鋭化した後の電子顕微鏡像がFig. 2(e)である。針先端が円錐状に尖っている様子がわかる。Fig. 2(b), (f)は電界イオン顕微鏡像、(c), (g)はボールモデルである。また、Fig. 2(d), (h)はそれぞれの針からの電界放出電子線の形状である。先鋭化前は $\langle 111 \rangle$ 以外に3つの $\langle 114 \rangle$ 方位にも電界放出が見られるが、先鋭化後は $\langle 111 \rangle$ のみからの電界放出となっている。煙らは同様の方法で先鋭化した針先端の透過電子顕微鏡像により、針先端に形成した小突起の結晶格子を観察している⁴⁾。

2.2 電子線源用の電界誘起ガスエッチング

針先端をできるだけ尖らせるためには、先端のタングステン原子が電界蒸発しないようにバイアスを下げながら電界誘起ガスエッチングを行うとよい。このような針は、走査トンネル顕微鏡や原子間力顕微鏡の探針として有用と思われる。一方で、できるだけ広がり角の小さな電界放出電子線を取り出すためには、比較的曲率半径の大きな針先端に小さな鋭い突起をもつ構造を作るのがよい。このような針先を得るためには、バイアスを固定して、針先端のタングステン原子を電

Fig. 3 Fabrication of a nanotip. (a)–(c) FIM images during field-assisted H_2O etching. The bias voltage was fixed at 4.0 kV. (d) FEM image after stabilizing the tip apex by the field-enhanced diffusion-growth [Appl. Surf. Sci., 182 (2001) 12] method.

界蒸発させながらエッチングを進め、最後に数原子のタングステンを残す⁵⁾。**Fig. 3**にその様子を示す。大量のタングステン原子をエッチングするため、エッチング速度の速い水を用い、室温で行った。また、 $\langle 111 \rangle$ を向いた単結晶タングステンワイヤーは高価なため、通常が多結晶タングステンワイヤー（ほとんどが $\langle 110 \rangle$ 方位を向く）を用いた。Fig. 3(b)はエッチング中の電界イオン顕微鏡像で、中央のW(110)の結晶構造が見えている部分はヘリウムによる結像であり、その外側の領域は水による結像である。外側の領域がエッチングされていき、最終的にFig. 3(c)のようにヘリウムで結像された針先端部に数原子のタングステンが残された状態にすることができた。この針からの電界放出電子線の形状をFig. 3(d)に示す。針先端数原子からの電界放出であると考えられる。W(110)面は広いテラスになりやすく、仕事関数も大きいため、通常は $\langle 110 \rangle$ 方位への電界放出は起きにくい。電界誘起ガスエッチングで先鋭化することにより、 $\langle 110 \rangle$ 方位のみへの電界放出が可能となった。広がり角は半値全幅で 5° 程度である。安定にとり出すことのできる電流は最大数十ナノアンペアで、それ以上の電流をとり出すと壊れてしまう。

3. 微小領域のプロープ

電界放出電子線をレンズを用いずに利用した微小領域プロープ法の研究例について紹介する。また、筆者らは、得られた電子源を用いた微小領域プロープLEED装置の開発を試みたので紹介する。

3.1 電界放出電子線を用いた微小領域プロープ法

通常の走査トンネル顕微鏡の動作領域からトンネル電流を一定に保ってバイアスを上昇させていくと（針側に負の電位）、電界放出の領域となって、針から試料表面に電子線を照射させることができる。このとき、針から試料表面までの距離が近ければ（たとえば $1\mu\text{m}$ 以下）電子線は試料表面の

狭い領域にのみ照射されることになる。もし、試料表面で散乱した電子を観察することができれば、試料表面微小領域の構造情報を得ることができるはずである。

このように針からの電界放出電子線をレンズを用いずにそのまま試料表面に照射する方法には次のような研究例がある。Young らは 2 次電子を検出しながら電界放出電子線を走査する topografiner を提案した^{6,7)}。この手法は最近、Kirk らにより near field-emission SEM と呼ばれ、W (110) 表面のステップの観察などが報告されており、2 nm 程度の空間分解能が得られている^{8,9)}。Reihl らは 2 次電子のエネルギー分析を行い、走査オージェ電子顕微鏡として用いることができることを示している¹⁰⁾。ただし、目的のオージェ電子を得るために 1 次電子線のエネルギーを上げ、同時に電流を一定に保つと、電子源から試料までの距離が指数関数的に長くなってしまい、空間分解能が悪くなるという欠点がある。一方、Fink らは透過型の projection microscope を開発した^{11,12)}。これは電界放出電子線を薄膜や網状の試料に照射し、透過した電子線を拡大投影するもので、電子源と試料、および、試料とスクリーンの距離の比で拡大率が決まり、カーボンナノチューブなどの観察が可能である。さらに最近 Fink らは、マイクロレンズを用いた回折パターンの測定と組み合わせて解析を行うことにより、グラフェンシートの広い領域にわたって 2 Å の分解能で鮮明な画像を得ることに成功している¹³⁾。

3.2 微小領域からの反射回折パターンの検出

このようなレンズを用いない方式で試料後方へ散乱した電子による回折パターンを得るためには、電子源と試料の狭い空間から、弾性散乱電子をできるだけ歪まないようにとり出すことが必要である。そこで、Fig. 4 に示す走査トンネル顕微鏡 (STM) をベースとした装置を設計・製作して実験を行った¹⁴⁾。試料表面に対して電子線が垂直入射となるように、電子源の針を配置した。試料側に粗動用と STM 用のアクチュエーターが備わっており、通常の STM の測定も可能である。バイアスは試料側に印加する方式で、+100 V まで印加可能であり、電流は 0.2 nA 程度に保って実験を行った。試料表面で後方散乱された電子線は、そのままでは針と試料の間の電場によって試料側へ引き戻されてしまう。この

ため、針ホルダーには針からの電場の影響をできるだけ抑えるようにシールド (shield 1) を取り付けられている。また、外部の電場の影響を抑えるために可動式シールド (shield 2) も取り付けられており、両者に適切なバイアスを印加して、後方散乱電子をスクリーン側へ導いている。スクリーンの前には非弾性散乱電子を取り除くためのグリッドと 2 段のマイクロチャンネルプレートが設置されている。スクリーン等の中心に針ホルダー用の穴があり、針を中心に円筒対称の構造となっている。針ホルダーを支持する 3 本の脚はスクリーンの後方にあるため、影にはなるが電場には影響を与えない。また、地磁気を遮蔽するための磁気シールドで全体を覆い、下部には冷却用の液体窒素タンクを備えている。

電子源となる針は、直径 0.2 mm のタングステンワイヤーを電解溶断し、真空中に導入して前述した電界誘起水エッチングによって先鋭化した。試料は SiC (0001) 表面を真空中で加熱して数層グラフェンを形成させたものを用いた。Fig. 4 に示した装置で得られた、数層グラフェンによる電界放出電子線の散乱パターンを Fig. 5 (a)–(c) に示す。この表面の通常の LEED 装置による回折パターンは Fig. 5 (d) である。

Fig. 5 (a)–(c) FE-LEED patterns obtained and (d) the conventional LEED pattern of graphene on SiC(0001). (1 0) spots from the graphene, SiC(0001) substrate and the $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ buffer layer are represented by circles.

Fig. 4 Schematics of the FE-LEED apparatus.

Fig. 6 Estimation of the area irradiated under constant-current mode (0.25 nA).

試料バイアスが28, 93 Vのときは、通常の LEED パターンのグラフェン (1 0) スポットと同じ方向に 6 回回転対称の散乱パターンが観察された。これに対して、試料バイアスが 54 V の時は 30 度回転した方向に散乱パターンが観察された。これら以外の方向へ回転した散乱パターンは観察されなかった。装置は針を中心とした円筒対称であるため、方位角方向には散乱パターンの歪みは生じない。一方、極角方向は shield 1, 2 などの引出電極の印加電位により変化する。**Fig. 6** は針-試料間バイアスと、針-試料間距離から見積もったプローブ径の関係である。バイアス 100 V のときのプローブ径が数 100 nm であり、十分狭い領域を測定していると考えられる。

Fig. 5(a) から (b), および, (b) から (c) への変化が、磁場の影響であるとすれば、電子線のエネルギーに依存して徐々に回転していく様子が見えるはずである。しかし、途中の回転角度のパターンは見えず、(a) と (b) あるいは (b) と (c) が混ざっているように見えるバイアスもあることから、磁場の影響ではないことが確認できる。現時点で、回折パターンが見えていると仮定して説明すると、(c) はグラフェンの (1 0), (b) は SiC(0001) の (1 0), (a) はグラフェンバッファ層の構造に由来するスポットとするのが妥当であろう。しかし、2 次電子のパターンを見ている可能性なども捨てきれない。また、低バイアス側ではプローブ領域が非常に狭くなることが期待できるので、ラウエ関数が関わっている可能性もある。回折パターンであることを明確に示すためには、電子線の広がりやをさらに小さくする工夫が必要である。今後、Fink らが透過型の回折パターンの測定に用いているようなマイクロレンズを用いることや、磁場レンズを用いることを検討している。

4. 複雑な表面構造解析のための装置

前章で試料表面として用いた SiC(0001) 表面上のグラフェンバッファ層は $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) R30^\circ$ という大きな単位格子を持つ。同様に、Cu(111) 表面上の単層グラフェンでも (14×14) という長周期構造がみられている¹⁵⁾。**Fig. 7(a)** は Ag(111) 上のシリコン吸着 (620 K) の LEED パターンで、弱いスポットが多数観察できる。これらは多重散乱として解釈することが可能で、周期は $(\sqrt{133} \times \sqrt{133}) R4.3^\circ$ である¹⁶⁾。

Fig. 7 (a) Typical LEED pattern of the high-temperature phase of Ag(111)-Si. (b) Simulated LEED patterns for $(\sqrt{133} \times \sqrt{133}) R4.3^\circ$. (c) Substrate and overlayer lattices obtained from the simulated LEED pattern.

Fig. 8 (a) LEED pattern of zinc oxide film on Rh(100), as recorded at an incident energy of 82 eV. (b) Top and side views of the optimized model A determined by ab initio calculations and quantitative LEED.

このような長周期構造の単位格子を決定するには SPA-LEED が威力を発揮することは間違いない。しかし、それらの構造を決定するためには、垂直入射の条件で迅速なスポット強度-電子線エネルギー変化 (いわゆる I-V 曲線) の測定が必要である。**Fig. 8** は Rh(100) 面上の ZnO 膜による c (16×2) 構造の LEED パターンと、解析で得られた構造モデルである。一方向についてであるが 16 倍という長周期の構造の解析に成功している¹⁷⁾。しかし、二方向について周期が長くなると、I-V 曲線の測定はますます困難となる。そのため、従来型の LEED 装置よりも、さらにシャープな回折

Fig. 9 LEED intensity profiles between $(1\ 0)$ and $(0\ \bar{1})$ spots of few-layer graphene on an SiC(0001) surface using (a) FE-LEED and (b) conventional LEED at 230 eV.

パターンを観察できる装置の開発が望まれる。そこで、筆者らは、電界放出電子線を磁場レンズで収束させる電子銃を用いた LEED 装置の開発を試みている。

前述した電界誘起ガスエッチング法で先鋭化した針からは、低いバイアスで電子放出が可能のため、磁場レンズで容易に収束させることができる。まだ試作段階であるが、この電子銃を用いて SiC(0001) 上の数層グラフェンからの回折パターンの $(1\ 0)$ スポットと $(0\ \bar{1})$ スポット間の回折強度プロファイルを測定した結果を **Fig. 9(a)** に示す。同じ試料の通常の LEED 装置によるプロファイル **Fig. 9(b)** と比べて、ピークの半値幅が半分程度になっていることを確認することができた。今後、本格的な装置を製作して回折パターンの測定を進める予定である。

5. 今後の展望

従来の LEED 装置を用いた構造解析においても、まだまだやるべきこと（構造が未解決のケース）が多数残っているので、これからも LEED による構造解析が盛んになっていくことを期待している。また、針の先鋭化や電界放出電子線

の利用は、大がかりな装置は不要で、研究室レベルで比較的容易に実験できるので、走査プローブ顕微鏡の探針や電子源としての利用への取り組みが広がることを期待している。

謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、科学技術振興機構 A-STEP および科学研究費補助金 15H03677 の支援を受けたものであり、ここに謝意を表します。

〔文 献〕

- 1) M. Rezeq, J. Pitters and R. Wolkow: *J. Chem. Phys.*, **124** (2006) 204716.
- 2) F. Rahman, J. Onoda, K. Imaizumi and S. Mizuno: *Surf. Sci.*, **602** (2008) 2128.
- 3) J. Onoda, S. Mizuno and H. Ago: *Surf. Sci.*, **604** (2010) 1094.
- 4) Y. Sugiura, H. Liu, T. Iwata, S. Nagai, K. Kajiwara, K. Asaka, Y. Saito and K. Hata: *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, **9** (2011) 344.
- 5) J. Onoda, T. Kanaoka, M. Kumon and S. Mizuno: *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, **10** (2012) 292.
- 6) R. Young, J. Word and F. Scire: *Phys. Rev. Lett.*, **27** (1971) 922.
- 7) R. Young, J. Word and F. Scire: *Rev. Sci. Instrum.*, **43** (1972) 999.
- 8) T. L. Kirk, L. G. De Pietro, D. Pescia and U. Ramsperger: *Ultramicroscopy*, **109** (2009) 463.
- 9) T. L. Kirk, O. Scholder, L. G. De Pietro, U. Ramsperger and D. Pescia: *Appl. Phys. Lett.*, **94** (2009) 153502.
- 10) B. Reihl and J. K. Gimzewski: *Surf. Sci.*, **189/190** (1987) 36.
- 11) H. -W. Fink, W. Stocker and H. Schmid: *Phys. Rev. Lett.*, **65** (1990) 1204.
- 12) M. Germann, T. Latychevskaia, C. Escher and H. -W. Fink: *Phys. Rev. Lett.*, **104** (2010) 095501.
- 13) J. -N. Longchamp, T. Latychevskaia, C. Escher and H. -W. Fink: *Phys. Rev. Lett.*, **110** (2013) 255501.
- 14) J. Onoda, T. Knaoka, M. Kumon and S. Mizuno: *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **10** (2012) 292.
- 15) H. Ago, Y. Ohta, H. Hibino, D. Yoshimura, R. Takizawa, Y. Uchida, M. Tsuji, T. Okajima, H. Mitani and S. Mizuno: *Chem. Mater.*, **27** (2015) 5377.
- 16) Md. S. Rahman, T. Nakagawa and S. Mizuno: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54** (2015) 015502.
- 17) J. Yuhara, D. Kato, T. Matsui and S. Mizuno: *J. Chem. Phys.*, **143** (2015) 174701.