

## SPM

## 走査型プローブ顕微鏡

## SCANNING PROBE MICROSCOPE

## No.D 3

## COガス吹き付けによる

## Ni, Co, Pt 表面形態変化のSTM観察 (1)

## STM Observation of the Morphology Change of Ni, Co, Pt Surface by CO Blowing(1)

金属は、一酸化炭素 (CO) と反応してカルボニル錯体を生成し、表面形態が変化します。この性質は、触媒化学をはじめとする工学化学分野で利用されています。

金属が極微量のCOガスと接触することにより、その表面がどのように変化するかについては、単結晶などの簡単な構造の素材では、超高真空走査型トンネル顕微鏡により、原子レベルで検討された例があります。<sup>1)2)</sup>

これに対しここでは、多結晶金属薄膜のニッケル (Ni) 、

コバルト (Co) 、プラチナ (Pt) がCOと接触したときの反応によるマクロな表面形態の変化を、ガス雰囲気中STM (島津雰囲気制御走査型トンネル顕微鏡 WET-901) により観察した例を紹介いたします。この観察は、より実際の反応系に近い試料と雰囲気において、試料を加熱し、ガスを吹き付けながら表面形態の変化をとらえたもので、雰囲気制御型のSTMにより、今回初めて成功したものです。

## ガス吹き付け機構および試料加熱機構

## Gas Blowing and Specimen Heating System

雰囲気制御チャンパー内へのガス吹き付け機構および試料加熱機構をFig.1に示します。

チャンパー内は、ターボ分子ポンプにより $1.0 \times 10^{-5}$  Torr以下の真空に排気可能で、この真空をバックグラウンドとして、微量で一定に保った導入量のガスを試料表面に吹き付けることが可能です。また、加熱ホルダーにより、ガス吹き付け中の試料温度を約300℃まで上げることが可能です。これにより試料表面とガスとの反応を活性化させることができます。

真空下で試料表面にH<sub>2</sub>ガスを吹き付けることにより、表面酸化物を還元し、清浄表面を得ることができます。この表面にCOガスを吹き付け、STMで観察します。

島津雰囲気制御走査型トンネル顕微鏡 WET-901では、雰囲気制御チャンパー内にSTMユニットが設置され

ているため、ガス吹き付け中の試料表面変化をリアルタイムで観察することが可能です。

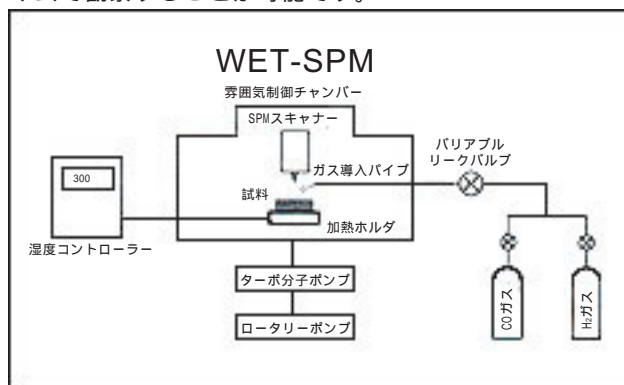


Fig.1 ガス吹き付け機構および試料加熱機構  
Gas Blowing and Specimen Heating System

## Ni表面の清浄化

## Ni Surface Cleaning

まず Niの表面に存在する酸素を取り除くために、真空下で試料表面にH<sub>2</sub>ガスを吹き付けました。Fig.2にH<sub>2</sub>吹き付け前のSTM観察像を、Fig.3にH<sub>2</sub>吹き付け後の同一視野の観察像を示します。吹き付け後は、安定した像が得られ島状の粒塊が明瞭に観察されています。これはH<sub>2</sub>ガス吹き付けにより、



といった還元反応が起こり、金属表面が露出したためと考えられます。

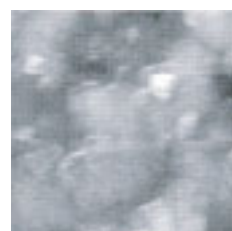


Fig.2 H<sub>2</sub>吹き付け前のNi Surface before H<sub>2</sub> blowing



Fig.3 H<sub>2</sub>吹き付け後のNi Surface after H<sub>2</sub> blowing

## COガス吹き付けによるNi表面形態変化のリアルタイム観察

Real Time Observation of the Morphology Change of Ni Surface by CO Blowing

Fig.4 にH<sub>2</sub>ガスによる表面還元処理をしたNi試料の、COガス吹き付け前のSTM観察像を示します。 Fig.5 ~ Fig.8に、同試料表面にCOガスをチャンバー内圧力  $4.0 \times 10^{-5}$  Torrで吹き付けているときの同一視野の連続観察像を示します。 Fig.9に、COガス吹き付けを停止した後の同一視野の観察像を示します。

Fig.5では、直径20~30nm程度の大きさの揃った粒塊が見えていますが、Fig.6では、約100nmの大きな塊が現れています。この塊は、Fig.8では消失し始め、COガス吹き付けを停止した後のFig.9では、完全に消失しているのがわかります。またこのときの表面形態は、COガス吹き付け開始直後のFig.5に戻っており、右方向へのドリフトを考慮すると一つ一つの粒塊がほぼ対応しています。

ここで現れた大きな塊は、Ni表面に吸着したCOで、吹き付けを停止するとそのCOは表面から脱離したものとされます。

次に、Fig.10~Fig.12に、より多流量のCOガス(チャンバー内圧力  $1.0 \times 10^{-4}$  Torr) を吹き付けているときの同一視野の連続観察像を、またFig.13, Fig.14に、その吹き付けを停止した後の観察像を示します。

Fig.10では、最初のCOガス吹き付けと同じ部分に大きな塊が現れ、Fig.11, Fig.12では、その塊が消失していくとともに、溝が形成されていくのがわかります。COガス吹き付けを停止した後の Fig.13, Fig.14では、最初のCOガス吹き付けのときとは異なり、表面形態が吹き付け前と比較して大きく変化し、全体的に削られたようになっています。

この表面形態変化に関しては、次のようなことが考えられます。すなわち、比較的多流量のCOガスを吹き付けた後、吹き付けを停止すると



の反応により、ニッケルカルボニル錯体が生成され、Ni表面から移動・脱離し、その結果表面が削られたようになることが解釈することができます。

また、同様の実験の繰り返しにより、粒塊が均一なNi表面でも、COの吸着しやすい部分とそうでない部分があることが、明らかになりました。

本実験に使用した試料は、工業技術院 物質工学工業技術研究所様より御提供頂きました。

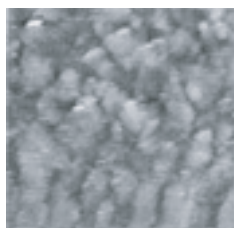


Fig.4  
CO吹き付け前のNi ( 185.6nm )  
Ni Surface before CO blowing

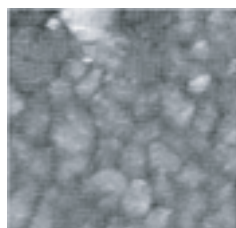


Fig.5

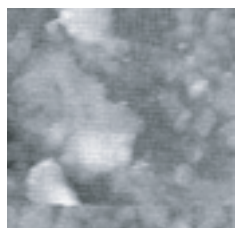


Fig.6  
CO吹き付け中のNi ( 185.6nm )  
Ni Surface during CO blowing

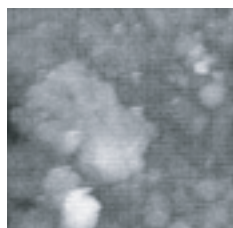


Fig.7

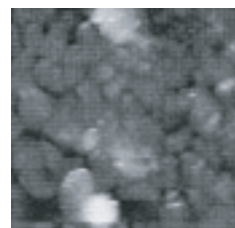


Fig.8

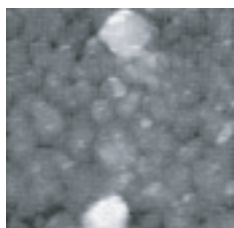


Fig.9  
CO吹き付け後のNi ( 185.6nm )  
Ni Surface after CO blowing

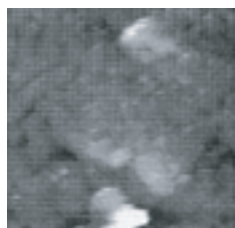


Fig.10

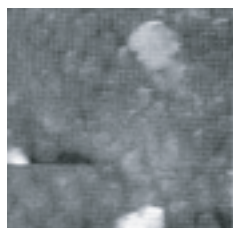


Fig.11

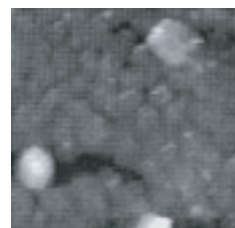


Fig.12

CO吹き付け中のNi ( 185.6nm )  
Ni Surface during CO blowing

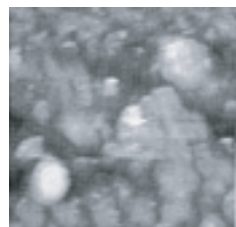


Fig.13  
CO吹き付け後のNi ( 185.6nm )  
Ni Surface after CO blowing

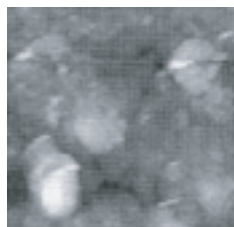


Fig.14

CO吹き付け後のNi ( 185.6nm )  
Ni Surface after CO blowing

### 参考文献

#### References

- (1) C.M. Vitus, et al, J. Phys. Chem, Vol. 95, 20, 7559-7563, 1991
- (2) J. Yoshinobu and M. Kawai, J. Electron Spectroscopy, 64, 207-216, 1993

 島津製作所

けいはんな研究所(秦野)

259-13 秦野市堀山下380-1(秦野テクノパーク内) (0463)88-8731

SHIMADZU CORPORATION  
INTERNATIONAL MARKETING DIVISION

3, Kanda-Nishikicho 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 101, Japan  
Phone : 81(3)3219-5641 FAX : 81(3)3219-5710  
Cable Add : SHIMADZU TOKYO  
Overseas Telex No. : 0232-3291(SHMDT J)