

## 論文内容の要旨

博士論文題目

薄膜透過キャリアによる電子励起を伴う脱離

氏名

広田 望

(論文内容の要旨)

電子線を固体表面に照射した時に分子や原子が脱離する現象については、これまで幾つかの脱離機構が議論されてきたが、現象の素過程に注目した研究がほとんどであり、何らかの工学的応用に向けた試みは皆無であった。本論文では電子励起による固体表面の触媒反応活性化の工学的応用・実用化を意図したプロセスを構築した。そのために、(1) 入射電子が明らかな系での、透過電子による脱離反応の観測から基本原理について調べ、(2) ナノ薄膜金属層をもつ MOS のゲート電圧 ( $V_g$ ) によるホットキャリア注入による脱離反応を探索して応用の観点からの研究を行った。

### (1) 極薄膜アモルファスカーボン a-C 上の透過電子による脱離励起

背面電子線照射 (1-15 kV) により、a-C ( $t \leq 10$  nm) の背面側から電子線を照射し、表面より CO と CO<sub>2</sub> の脱離を観測した。いずれの脱離収量もビーム電流に比例したため、電子励起脱離であることが明らかとなった。脱離比例係数は入射電子エネルギーに対して 3 つの領域 (I: 初期増加, II: 減少, III: 増加) に分けられた。電子エネルギー分布測定から、領域 I, II は 1 次電子の透過確率が徐々に増加して飽和し、表面領域で発生するプラズモンが減少するという推定と一致した。従ってこの領域においては表面プラズモンによる脱離励起プロセスが示唆された。

### (2) MOS 表面上でのゲート電圧に制御された脱離応答

Fe 極薄膜、SiO<sub>2</sub> 酸化膜、Si 基板の MOS 試料を作製し、N<sub>2</sub>O を曝露して Fe 表面を酸化窒化した。N<sub>2</sub>O 曝露時とゲート電圧  $V_g$  印加時の脱離種を QMS で観測した。

N<sub>2</sub>O 曝露時に CO と H<sub>2</sub>O の吸着が観測され、酸化/窒化鉄表面はこれらガスの吸着を促進することが分かった。また、 $V_g$  印加に伴う観測では、 $V_g$  が -3V 以下でのみ脱離が観測された。脱離分子は CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO であり、脱離と同時に H<sub>2</sub>O の吸着が促進されることも判明した。これらの脱離反応は、Fischer-Tropsch (FT) 合成と類似の反応と考えられる。Fe の状態密度分布やバンド湾曲計算から、半導体 Si 基板から表面 Fe 金属へと注入された正孔が、エネルギーの高いホットホール ( $\geq 3$ eV) を形成し、脱励起のエネルギーが表面プラズモン等を励起して触媒様反応の活性化に利用されたことがわかった。

これらの成果は、薄膜透過キャリアの示す物理的挙動を明らかにして、電子刺激脱離の科学に新しい知見をもたらすとともに、半導体デバイスによる電氣的に制御可能な触媒へと至る応用性に大きな可能性を与えたものである。

(論文審査結果の要旨)

電子線を固体表面に照射した時に分子や原子が脱離する現象については、これまで幾つかの脱離機構が議論されてきたが、現象の素過程に注目した研究がほとんどであり、何らかの工学的応用に向けた試みは皆無であった。本論文では電子励起による固体表面の触媒反応活性化の工学的応用・実用化を意図したプロセスを構築した。そのために、(1) 入射電子が明らかな系での、透過電子による脱離反応の観測から基本原理について調べ、(2) ナノ薄膜金属層をもつ MOS のゲート電圧 ( $V_g$ ) によるホットキャリア注入による脱離反応を探索して応用の観点からの研究を行った。

### (1) 極薄膜アモルファスカーボン a-C 上の透過電子による脱離励起

背面電子線照射 (1– 15 kV) により、a-C ( $t \leq 10$  nm) の背面側から電子線を照射し、表面より CO と CO<sub>2</sub> の脱離を観測した。いずれの脱離収量もビーム電流に比例したため、電子励起脱離であることが明らかとなった。脱離比例係数は入射電子エネルギーに対して 3 つの領域 (I: 初期増加, II 減少, III: 増加) に分けられた。電子エネルギー分布測定から、領域 I, II は 1 次電子の透過確率が徐々に増加して飽和し、表面領域で発生するプラズモンが減少するという推定と一致した。従ってこの領域においては表面プラズモンによる脱離励起プロセスが示唆された。

### (2) MOS 表面上でのゲート電圧に制御された脱離応答

Fe 極薄膜、SiO<sub>2</sub> 酸化膜、Si 基板の MOS 試料を作製し、N<sub>2</sub>O を曝露して Fe 表面を酸化窒化した。N<sub>2</sub>O 曝露時とゲート電圧  $V_g$  印加時の脱離種を QMS で観測した。N<sub>2</sub>O 曝露時に CO と H<sub>2</sub>O の吸着が観測され、酸化/窒化鉄表面はこれらガスの吸着を促進することが分かった。また、 $V_g$  印加に伴う観測では、 $V_g$  が  $-3$  V 以下でのみ脱離が観測された。脱離分子は CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO であり、脱離と同時に H<sub>2</sub>O の吸着が促進されることも判明した。これらの脱離反応は、Fischer-Tropsch (FT) 合成と類似の反応と考えられる。Fe の状態密度分布やバンド湾曲計算から、半導体 Si 基板から表面 Fe 金属へと注入された正孔が、エネルギーの高いホットホール ( $\geq 3$  eV) を形成し、脱励起のエネルギーが表面プラズモン等を励起して触媒様反応の活性化に利用されたことがわかった。

これらの成果から、薄膜透過キャリアの示す物理的挙動がより明らかにされ、電子刺激脱離の科学に新しい知見をもたらすとともに、半導体デバイスによる電氣的に制御可能な触媒へと至る応用性に大きな可能性を与えたものである。よって審査員一同は本研究が博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認め、審査結果を合格と判定した。