弾性および非弾性散乱電子放出角度分布測定のための 高角度分解能電子分光装置の開発[†]

藤田 大介・矢ヶ部太郎・吉原 一紘

金属材料技術研究所 ☎305 つくば市千現 1-2-1

(1994年1月6日受付, 1994年3月31日掲載決定)

Development of High Resolution Angle Resolved Electron Spectrometer (HR-ARES) for Measurements of Angular Distribution of Elastically or Inelastically Scattered Electrons

Daisuke FUJITA, Taro YAKABE and Kazuhiro YOSHIHARA

National Research Institute for Metals
1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi 305

(Received January 6, 1994: Accepted March 31, 1994)

A high resolution angle-resolved electron spectrometer (HR-ARES) system with extremely high vacuum and extremely low residual magnetic field has been developed. This system can be used for the precise measurements of angular distribution of elastically or inelastically scattered electrons (photoelectrons, Auger electrons) excited by the incidence probes of X-ray (Mg K α) and electron beams. Since the main chamber was made of 5mm-thick mu-metal alloy which has high magnetic-shielding ability, the residual magnetic field in the inner space was found to be decreased to less than 4mG. This extremely low magnetic field enables the precise angle-resolved measurements of ultralow energy electrons of about 1eV. Using our sophisticated UHV techniques, the HR-ARES system with many equipments for surface analysis and treatment has attained the extremely high vacuum of less than 10⁻⁹ Pa.

1. はじめに

固体表面の最上層から数原子層の領域は、表面創製に起因した過剰な自由エネルギーのために固体内部と電子状態的・組成的・構造的に異なる場合がある。また最近の結晶薄膜成長技術の進歩に伴い、単原子層スケールの物質を交互成長させる原子層制御技術も開発され、人工的に表面層構造を作製することも可能となってきた。このような表面新物質相の探索にとって最も魅力的な研究手法は、原子組成・原子配置・電子状態が同一装置内で測定できる表面分析手法である。従来の測定手法の中では電子分光に基づく手法が組成や電子状態を計測可能な

表面分析手法であった。この点に着目し、電子分光をベースにした新しい表面層解析手法の開発に着手した¹⁾。この測定手法の新しい概念および試作した装置の特性について報告する。

2. 装置概要

本手法の測定模式図を Fig.1 に示す。入射プローブとしてX線・紫外線・電子線を用いる。測定対象は、固体表面層で励起された光電子(内殻、価電子帯)およびオージェ電子などのエネルギー保存(弾性散乱)部分、およびそれらに付随するエネルギー損失(非弾性散乱)部分、などである。表層で発生した電子は真空中へ脱出するまでに、固体内で弾性散乱と非弾性散乱とを受けるが、その結果これらの電子の放出角度分布は表層の原子

[†] 第13回表面科学講演大会(1993年11月30日~12月2日)にて発表

あり、高角度分解能 ($\pm 0.4^\circ$) と高エネルギー分解能 (20 meV) を有し、2軸ゴニオメータステージによって試料上の空間を移動できる。可動範囲は極角 100° 方位角 360° である。また従来の測定例が少ない低速オージェ電子領域 (100 eV 以下) の角度分布測定⁵⁾が正確に行えるように、試料周囲の残留磁場は可能な限り小さくしなければならない。そのため、メインチャンバー (内容積 0.12 m³) の材料には磁気シールド能力を高めるために厚さ 5 mm のミューメタル合金 (Ni₇₇Fe₁₆Cu_{5.5}Cr_{1.5}) を採用した。排気系は系内へのガス導入を考慮して外部と内部がつながった排気系である開放型排気系⁶⁾とし、極高真空 (圧力 $< 10^{-9}$ Pa) 達成可能な排気能力を有するように設計した。試作したシステムは2基を直列設置したタンデムターボ分子ポンプ系 (TMP 1: 300 L/s + TMP 2: 50 L/s) と、2基のチタンサブリーメーションポンプ (TSP: 1000 L/s) 系を主排気ポンプとしたものである。TMP については特に圧縮比の問題から排気の困難な水素に対する性能を重視した。機種としては TMP 単体での圧縮比が最も大きなもの ($= 1 \times 10^5$) を採用し、さらにタンデム化することによって設計上は極高真空領域でも水素に対する排気速度が低下しないようにした。TSP に対しては、フィラメント内部からのガス放出を低減させる目的で徹底的なフィラメントのガス出し処理⁶⁾を取り付け以前に施している。励起源として電子銃 (EG; ULVAC-PHI 社, SRC-010) と X線源 (X-ray: Mg K α , VG Microtech 社, XR 3 HP), 表面清浄用にイオン銃 (IG; PHI 社, ϕ 04-303), 表面方位評価用に背面直視型低速電子線回折 (LEED; VG Microtech 社, RVL-900), 真空計測用にエクストラクターゲージ (Ext. Gauge: LH 社, IE 514 & IM 520) および四重極質量分析計 (QMS: Balzers 社, QMA 125) を備えている。またチャンバー温度をモニターするために T 熱電対を壁面に取付け、デジタル温度計 (ADVANTEST 社, TR 2114) により計測した。各真空計測機器、温度計の制御および分光器のエネルギー軸走査・出力計測に用いるために GB-IB インタフェースを備えた計算機 (Hewlett Packard 社, HP 9000 シリーズ 382 型; 言語 HP-BASIC) 制御システムを構築した。

3. 実験方法

試作した高分解能角度分解電子分光装置の性能を調べるために以下の測定を行った。

【真空特性】 角度分解測定を行ううえで、測定すべき角度の組合せの総数はおおよそ $10^3 \sim 10^4$ 個ある。そのため従来の角度積分型測定に比べて測定時間もそのオーダーでより多く必要となる。従来の測定は 10^{-6} Pa 台でも

可能であったが、角度分解測定は $10^{-9} \sim 10^{-10}$ Pa 台の真空が必要になると予想できる。それゆえ、本装置の真空特性をあらかじめ知っておくことは重要となる。本装置は、組立および排気後に約 3 週間のベーキング (温度 165°C) を施している。ベーキングに際してはシステム全体の温度の均一化を重視し、ヒーターの均一な配置と徹底的な断熱保温処理を施した。ベーキング中および後の真空排気特性をエクストラクターゲージおよび QMS を用いて調べた。なお、この測定時にはマニピュレーターと X線源はまだ取り付けられていないが、他の上記の機器はすべて取り付けられている。

【残留磁場】 角度分解測定にとって最も重要なことのひとつは試料から放出された電子の軌道を歪めることなく測定することである。特に低速の電子は地磁気程度の磁場の存在によってもその軌道をローレンツ力によって偏向させられるので、内部磁場は可能な限り小さくしなければならない⁷⁾。外部磁場の内部への進入を防ぐこと、すなわち磁気遮蔽を行うには、透磁率 μ の大きな磁性体で真空容器を作ることによって可能である。そのために高透磁率合金であるミューメタルをメインチャンバーに用いたのであるが、その内部の磁場測定をミリガウスメーターを用いて大気中で行った。この測定時には上記の機器をすべてチャンバーに装備している。

【予備的スペクトル測定】 分光器の所定のエネルギー分解能が得られているか検証するために予備的な測定を行った。試料は表面を鏡面研磨した純度 99.99% の多結晶 Ag の薄板である。励起源は Mg K α (出力: 15 kV, 300 W) である。分光器の測定モードは FAT (Fixed Analyzer Transmission) であり、透過電子エネルギー (Pass Energy: PE) は、100 eV であった。

4. 実験結果

【真空特性】 Fig. 4 にベーキング終了後からの温度と圧力の時間変化を示す。QMS で内部の分圧を測定した結果、ベーキング中 (温度: 165°C, 圧力: 2.5×10^{-5} Pa) における残留気体種は 80% 程度が H₂ であり、他は CO, H₂O であった^{8,9)}。また、ベーキング終了後 24 時間経過した時点までは TMP のみで排気しているが、圧力は 9.0×10^{-8} Pa に達した。その時点での内部の分圧測定から残留気体種の約 80% がやはり H₂ であった。このように残留気体種の大半が H₂ である点がこのチャンバーの特徴である。Fig. 4 の温度変化曲線と圧力変化曲線において、TMP のみで排気している領域では、減少傾向にある種の相関が見られる。チャンバーからのガス放出速度 Q の大半は水素によるものであったが、その放出過程は拡張放出であれ合会脱離であれ、本

Fig. 4 Evacuation process after baking at 160 deg. C.

質的には熱活性化過程と考えられる。すなわち、 Q はつぎの式によって表現できる。ここで E は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

$$Q \propto \exp(-E/kT) \quad (1)$$

一般に超高真空領域では、系からのガス放出速度 Q と圧力 P とにはつぎの関係があることが知られている。

$$P = Q/S \quad (2)$$

ここで S はポンプの実効的な排気速度である。(2)式より、系からのガス放出速度は S が一定であれば圧力 P によって評価できることがわかる。温度 T と圧力 P のアーレニウスプロットを作成した結果 (Fig. 5), 良い直線関係が認められ、その傾きより活性化エネルギー E の値として、0.49 eV が得られた。この値は同様な *fcc* 金属中の水素の拡張の活性化エネルギー値 (Ni: 0.37 eV¹⁰⁾, SUS 304: 0.71 eV¹¹⁾) に近い。すなわち、固溶水素の拡散放出過程が本システムのガス放出過程の大部分を占めると考えられる。本装置のメインチャンバーの材質は通常用いられるステンレス鋼ではなくミューメタルであるが、これは Fe-Ni 合金の一種であり、高温の水素雰囲気中熱処理によって高透磁率性が得られる¹²⁾。この熱処理によってバルク中の水素固溶量が増大していると考えられるが、これが上記のガス放出特性の原因であると推定できる。

Fig. 4 において約 24 時間経過した後にはスパイク状に圧力の突出が見られるがこれは、TSP のガス出しを開始したためである。ガス出し後、液体窒素を TSP に充

Fig. 5 Arrhenius plot of the chamber temperature (T) and the pressure (P) during the cooling period pumped by only TMP after baking.

填し、さらに数度 TSP のフラッシュを行って TSP を活性化させた。その結果さらに圧力は低下し、ベーキング停止後約 48 時間で圧力は、 6×10^{-9} Pa に達した。この時点で 2 日間停電のため排気系は停止した。その停電の間は、系は大気側の TMP の上部にあるバルブによって外部と隔離された。その後 TMP および TSP を再起動させると圧力はさらに低下し、約 1 週間後に極高真空領域である 9×10^{-10} Pa に到達した。エクストラクターゲージは、電子分光測定への擾乱を避けるためにゴニオステージの下部のポートに設置してある。ここは上空をステージが覆う形になるのでチャンパー内で最も排気のコンダクタンスが低い部分である。より大きなコンダクタンスで排気されている試料測定位置周辺の空間はさらに良い真空度が得られていると推定できる。

【残留磁場】 まずチャンパー中試料測定位置と同じ高さで約 1m 離れた架台上空でミリガウスメーターにより地磁気測定を行った。水平成分 $H=272$ mG (ただし 10^4 Gauss=1 T), 垂直成分 $V=352$ mG, 全磁場 $F=445$ mG, 伏角 $I=\arctan(V/H)=52.3^\circ$ であった。これは、ほぼ同じ緯度経度の日本国柿岡における値 ($F=460.92$ mG, $I=49^\circ$)¹³⁾ と同程度である。つぎに大気中でチャンパー内の残留磁場測定を行った結果を Fig. 6 に示す。試料分析位置からチャンパー内壁近くまでの各点で測定した全磁場 F の大きさをプロットしてある。試料分析位置近傍でやや大きく、また内壁に近づくにつれて大きくなる傾向が見られる。しかし、その絶対値は約 4 mG 以下であり、地磁気の 1/100 以下に低減されている。磁束密度 B の磁場中を運動する速度ベクトル v および電荷 q の荷電粒子には、ローレンツ力 ($=qv \times B$) が作用する。こ

Fig. 6 Total residual magnetic field within the mu-metal chamber with full attachments. Compare with the observed earth's magnetic field of 445 mG around the HR-ARES System.

の作用の結果、電子は分光器の入射レンズに到達するまでに軌道を変化させられ、実際の到達位置は直進した場合より変化する。その最大変位長 d はつぎの式により表現できる。

$$d = (L^2/4E) \cdot evB \quad (3)$$

ここで、 L は試料表面から入射レンズまでの距離 (42 mm)、 e は電気素量 (1.602×10^{-19} C)、 E は電子の運動エネルギー、 m は電子の質量 (9.1095×10^{-31} kg)。内部磁場 $B = 4$ mG を (1) 式に代入すると、運動エネルギーが 1 eV の超低速電子の最大変位長 d は約 100 μ m であることがわかる。これによる角度の誤差は約 0.14° であり、最小角度分解能 ($\pm 0.4^\circ$) よりも十分小さい。運動エネルギーが大きいくほどの磁場の影響は小さくなるから、ほぼ測定すべきすべての運動エネルギー領域で磁場の影響は無視できる程度に小さいといえる。このように本装置では、超低速電子の場合でもほぼ軌道の歪みなく放出角度分布の測定が可能であることが示された。

【予備的スペクトル測定】 Fig. 7 に多結晶の Ag の板に対して得られた 3d 領域の XPS スペクトルを示す。まだ十分な分光器の調整を行っていない段階で採取した予備的なデータである。3d_{5/2} メインピークの半値幅 (FWHM) を実測すると 1.2 eV であったが、MgK α 線の自然幅 (0.7 eV)¹⁴⁾ および分光器のエネルギー分解能 (1 eV at PE=100 eV) から考えるとスペクトルはほぼ設計どおりの分解能で測定されているといえる。

5. 結 論

固体表面での電子の弾性散乱・非弾性散乱に関する基礎的な特性を把握し、理論的な解析に供するために高分

Fig. 7 Preliminary X-ray photoelectron spectrum obtained for polycrystalline Ag with MgK α (15 kV, 300 W). Pass energy : 100 eV, Full scale : 1 kcps.

解能 2 軸角度分解電子分光装置を試作開発した。角度分解測定を高精度で行ううえで重要となる二つの点で従来にない特筆すべき性能を得た。

まず第一に到達圧力の点であるが、排気系に極高真空到達可能なポンプシステムを試作し、徹底的な長時間均一ベーキングを施すことにより、多数の分析用機器を装備したミューメタル製大型真空装置として初の極高真空領域に到達した。これにより長時間を要する角度分解測定においても表面汚染を最小限に抑えることが可能となった。

第 2 に分析チャンバーの材質に高透磁率合金のミューメタルを採用することによって外部磁場の内部への進入を抑制することを試みた。すべての付属機器を装備した状態でチャンバー内部の磁場測定を行ったところ、内部の磁場は地磁気の 1/100 以下の 4 mG まで低減していることが判明した。これにより超低速電子の放出角度分布も十分精度よく測定できる条件が得られ、理想的なデータ収集が可能になった。

今後の課題としては、以下の改造に着手している。まずゴニオメーターの 2 軸の回転導入機構にステッパモーターを取り付け、計算機を利用した自動制御化への改造を行っている。またプローブとして現在は電子銃および X 線源が装備されているが、さらに真空紫外線源 (He I, II) を装備できるように準備している。この改造によって、高分解能の ARUPS 測定も可能となり、電子状態に関するより詳細な解析も可能になると期待される。

謝 辞

本研究の遂行に当たり、早稲田大学理工学部大島忠平教授ならびに工業技術院電子技術総合研究所一村信吾室長には貴重な助言やご協力を賜わった。ここに深く謝意を表する。

文 献

- 1) 吉原一紘, 藤田大介: 日本金属学会シンポジウム予稿 (1992) pp. 33-36.
- 2) S. A. Chambers: Surf. Sci. Reports **16**, 261 (1992).
- 3) J. L. Gervasoni and N. R. Arista: Surf. Sci. **260**, 329 (1992).
- 4) S. Tougaard and P. Sigmund: Phys. Rev. **B 25**, 4452 (1982).
- 5) T. Greber, J. Osterwarder, D. Naumovic, A. Stuck, S. Hufner and L. Schlapbach: Phys. Rev. Lett. **28**, 1947 (1992).
- 6) 藤田大介, 本間慎一, 高橋正二郎: 真空 **35**, 438 (1992).
- 7) 塩川善郎: 科学技術庁振興調整費, 新材料の試験評価技術に関する国際共同研究, 1989, p. 23.
- 8) 矢ヶ部太郎, 藤田大介, 吉原一紘: 第 34 回真空に関する連合講演会予稿集 (1993) p. 53.
- 9) 矢ヶ部太郎, 藤田大介, 吉原一紘: 真空 **37**, 177 (1994).
- 10) 日本金属学会編: “改訂 2 版 金属データブック” (丸善, 1984) p. 27.
- 11) 熊谷寛夫, 富永五郎, 辻泰, 堀越源一: “真空の物理と応用” (裳華房, 1970) p. 189.
- 12) 日本金属学会編: “金属便覧 改訂 5 版” (丸善, 1990) p. 697.
- 13) 国立天文台編: “理科年表” (丸善, 1989) p. 792.
- 14) J. C. Rivière: “Practical Surface Analysis, 2nd, Ed” (ed. by D. Briggs and M. P. Seah, Wiley, 1990, Chichester) p. 52.

Bookstand

電 極 化 学 (上)

佐 藤 教 男 著

(発行・販売 (株) 日鉄技術情報センター A5 判 304 ページ 8,240 円)

電気化学という学問は、それを専門としない人達にとってはわかりにくいものである。私自身、湿式製錬や表面の吸着、偏析、酸化など表面・界面にかかわる研究を長くやってきて、電気化学には縁の深いほうであるが、電気化学の知識はバラバラで、統一的理解ができていない。

本書は、このようなわかりにくさを十分に承知したうえで、電気化学に対する著者の長年の経験と深い考察に基づき、電極化学を著者流に整理し、記述したものである。それは、イオンと電子のエネルギーレベルの概念をベースにして、電極系と電極反応を取り扱うという整理である。このような立場に立って、熱力学的定義ではあいまいであった、電極電位の物理的意味などを明確化している。

最近、手軽な本が多い中で、本書は著者のこれまでの経験と知識がすべて詰め込まれ、電極化学を著者流に再構成したもので、非常にレベルの高い教科書といえるものになっている。界面での吸着や反応など、広範な界面現象に興味をおもちの研究者にご一読をお薦めする。

なお、以下に概略の理解のため、目次を示す。

第 1 章 粒子のエネルギーレベル	(下巻: 近く刊行予定)
第 2 章 電子のエネルギーレベル	第 7 章 電極反応論
第 3 章 イオンのエネルギーレベル	第 8 章 電子移動電極反応
第 4 章 電極電位	第 9 章 イオン移転電極反応
第 5 章 電気化学セルの熱力学	第 10 章 半導体電極系の光電気化学反応
第 6 章 電極系の界面電気二重層	第 11 章 皮膜被覆電極系
	第 12 章 膜の電気化学
	第 13 章 腐食の電気化学

(新居和嘉)