.....
 オリジナル (2)

EAPFS による表面構造解析

——蒸着 Ti 薄膜及びアモルファス TiFe——

小西 亮介・小林 靖弘・笹倉 博

鳥取大学工学部 〒680 鳥取市湖山町南 4-101

(1987 年 8 月 18 日受理)

Surface Structure Analysis by EAPFS

——Evaporated Thin Films of Ti Metal and Amorphous TiFe Alloy——

Ryōsuke KONISHI, Yasuhiro KOBAYASHI and Hiroshi SASAKURA

Faculty of Engineering, Tottori University
 Koyama, Tottori-shi 680

(Received August 18, 1987)

We tried to obtain the nearest-neighbour spacing of a titanium thin film and an amorphous TiFe alloy film using EAPFS method.

In the case of the titanium thin film, the values obtained on the basis of Ti-L₁ peak show $2.93 \pm 0.08 \text{ \AA}$ for $l=0, 1$ and $2.58 \pm 0.08 \text{ \AA}$ for $l=2$. Whereas, the values obtained on the basis of Ti-L_{2,3} peak show $3.19 \pm 0.05 \text{ \AA}$ for $l=0, 1$ and $2.87 \pm 0.05 \text{ \AA}$ for $l=2$, respectively. If we assume that the excitation to $l=0, 1$ is prominent for Ti-L₁ peak and to $l=2$ for Ti-L_{2,3} peak, these values are in good agreement with the bulk ones ($2.91 \text{ \AA}$).

By using the same procedure to fine structure of amorphous TiFe alloy film, we can obtain the nearest-neighbor $2.58 \pm 0.06 \text{ \AA}$ and $2.44 \pm 0.06 \text{ \AA}$ for Ti-L₁ peak and $2.57 \pm 0.05 \text{ \AA}$ for Ti-L_{2,3} peak, respectively.

1. はじめに

現在まで物質の構造解析に広く利用されてきた粒子線回折法は、規則正しい原子配列をもった結晶に対しては有効であったが、長距離秩序のない系の構造解析には適していない。これに対して、Extended Appearance Potential Fine Structure (EAPFS)^{1,2,3)} は、長距離秩序のない物質に対して有効で、その原子間距離を直接推定することができる。これは、メリーランド大学の R. L. Park 等によって始められ、G. E. Laramore 等によって理論的な解析がなされた⁴⁾。この方法は、微細構造を得るために、励起エネルギーの関数として信号を測定するもので、原理的には Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)^{5,6,7)} と同様に考えることができる⁸⁾。また、EXAFS では励起源に X 線を用いるのに対し、電子線を励起源としているため、容易にかつ安価に

利用できる。加えて、X 線に比べるとより表面に敏感という特徴をもち、表面研究には EAPFS の方が有利である^{9,10,11)}。しかし、選択則が成立しないなど、EXAFS に比べて信号解析の上で難しい面もある。

本研究の目的は、この EAPFS 法の表面研究への利用を実際に試み、その有用性についての検討を行うことにある。今回の実験では、試料として蒸着 Ti 膜を用い、更にアモルファス TiFe 薄膜への拡張を試みた。

2. 原 理

励起電子の終状態における波動関数は、励起原子を中心に広がる放出球面波として表わされる。そして、周りに他の原子が存在すると後方散乱を生じ、放出波と散乱波は互いに干渉して、励起確率が変化する。この励起確率の変化は、詳しい計算により以下のように表わされる³⁾。

Fig. 1 Schematic diagram of AEAPS apparatus used to obtain EAPFS signal.

$$\chi(k) = \sum_n N_n / R_n^2 \cdot F_j(k, R_n) \sin \{2kR_n + \phi_j(k)\} \quad (1)$$

ここで k は入射電子の波数, N_n は励起原子から n 番目の shell に含まれる原子の個数, R_n は n 番目の shell までの距離, $F_j(k, R_n)$ は k と R_n の非振動項, そして $\phi_j(k)$ は励起原子と周りの原子による電子波の位相シフトである。従って, 原子間距離の逆数 R_n^{-1} が, 入射電子の波数 k の周期性によって与えられる。これより, 原子間距離 R はフーリエ変換によって求まり, その適用は以下の式による。

$$F(R) = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^3 \chi(k) \exp \{-i(2kR + \phi_{ab}(k))\} dk \quad (2)$$

ここでの k^3 は, 内部ポテンシャルの効果の, 計算結果への影響を抑えるためのものである。

3. 試料

本研究で使用した試料は, 蒸着 Ti 膜及びアモルファス TiFe 合金薄膜である。

このうち蒸着 Ti 膜は, 基板としてマテンパックスガラス (10×10 mm) を用い, 抵抗加熱法を利用して蒸着したものである。蒸着は, 測定に用いた超高真空容器内で行った。

一方, アモルファス TiFe 合金薄膜は, 対向ターゲット式スパッタ装置を使用して, スライドガラス上に作成したものである。そして, X線回折を用いてアモルファス状態の確認を行った後, 超高真空容器内にセットした¹²⁾。

これらの試料は全て, 測定前に表面処理として, 10

分間のアルゴンイオンスパッタを施した後, AES を用いて表面の清浄度を確認した。

4. 実験

EAPFS 信号の測定は, 全ての試料とも到着真空度 3×10^{-8} Pa 以下の超高真空装置内で行った。測定には Auger Electron Appearance Potential Spectroscopy (AEAPS)¹³⁾ を用いた。AEAPS 法は, 入射電子のエネルギーの関数として信号を得るもので, そのまま EAPFS に適用できる。Fig. 1 に測定系のブロック図を示す。

一次電子には熱電子放出を利用し電子ビームの加速電圧は Programable Power Supply (PPS) によって印加した。一方, 信号検出部には, 半球状の3枚グリッドとコレクタから成る阻止電位型エネルギー分析器を使用した。こうして検出された信号は, ロックインアンプを用いた変調微分法により, 2回微分の形で測定される。測定は全て変調振幅 8 V_{p-p} で行った。

また, 測定にはパーソナルコンピュータ (東芝: PA-SOPIA) を導入し, ロックインアンプからの信号の入力及び PPS の制御を行った。そして, 記録された信号の解析処理は, 測定終了後一括してパーソナルコンピュータ (NEC: PC-9801) を用いて行った。

5. 結果と検討

5.1 蒸着 Ti 膜

測定は, Ti-L₁ 以降及び Ti-L_{2,3} 以降について, それぞれ行った。

Fig. 2 に Ti-L₁ (564 eV) 以降を測定した AEAPS 信号を示す。測定時間には, 約 70 秒を要した。上が測

Fig. 2 Ti L₁-edge (564 eV) EAPFS spectrum of the evaporated Ti film. Upper curve: raw spectrum. Lower curve: background subtracted spectrum with the 5th order least square method.

Fig. 3 Optical Fourier transform of the Ti L₁-edge EAPFS spectrum from the evaporated Ti thin film. The data were transformed over the range of $k=3.4$ to $5.7 \text{ \AA}^{-1}$. The abscissa gives distance without phase shift correction. The maximum peak is located at $2.24 \pm 0.08 \text{ \AA}$.

定された生の信号である。620 eV, 670 eV 付近に見られるピークにそれぞれ再現性が確認されたため、これを EAPFS 信号と考えて処理を行った。まず最初に、Fig. 2 下段のように 5 次の最小二乗法を用いて、バックグラウンドの除去を行った。そして、この Ti-L₁ 以降の EAPFS 信号は、Ti-L₁ 励起により生ずるものであると考え、エネルギー軸から波数軸への変換の基準点 ($k=0$) には、Ti-L₁ を用いた。フーリエ変換の範囲は、データの端がバックグラウンドと重なるように決定し、612~698 eV を用いた。フーリエ変換の結果を **Fig. 3** に示

Table 1 Nearest-neighbor spacing of the evaporated Ti thin film obtained by the analysis of the EAPFS signal in Fig. 2. The values for different final state angular momenta l are compared to the uncorrected value and bulk h. c. p. value.

Final state angular momentum	Nearest-spacing ($\text{\AA}$)
$l=0$	2.93 ± 0.08
$l=1$	2.93 ± 0.08
$l=2$	2.58 ± 0.08
Uncorrected value	2.24 ± 0.08
Bulk h. c. p. value	2.91

Fig. 4 Ti L_{2,3}-edge (455 eV) EAPFS spectrum of the evaporated Ti thin film. Upper curve: raw spectrum. Middle curve: Ti L₁-edge removed spectrum with the 3rd order spline interpolation. Lower curve: Background subtracted with the 5th order least square method.

す。フーリエ変換は、変換後のピーク幅の広がりを極力抑えるために、窓関数には方形窓を用いた。図中の最大ピークが最隣接原子間距離を表わしていると考えられる。ここでは、 $2.24 \pm 0.08 \text{ \AA}$ の値が得られた。この誤差は、フーリエ変換時の処理範囲によるもので、純粹に計算過程で生じる誤差である。結晶学からのバルク Ti の最隣接原子間距離は $2.91 \text{ \AA}$ なので、約 $0.7 \text{ \AA}$ も小さな値となっている。続いて B.K. Teo と P.A. Lee

Fig. 5 Optical Fourier transform of the Ti $L_{2,3}$ -edge EAPFS spectrum of the evaporated Ti thin film. The data were transformed over the range $k=2.4$ to $6.0 \text{ \AA}^{-1}$. The abscissa gives distance without phase shift correction. The maximum peak is located at $2.66 \pm 0.05 \text{ \AA}$.

Table 2 Nearest-neighbor spacing of the evaporated Ti thin film obtained by the analysis of the EAPFS signal in Fig. 4. The values for different final state angular momenta l are compared to the uncorrected value and bulk h. c. p. value.

Final state angular momentum	Nearest-spacing ($\text{\AA}$)
$l=0$	3.19 ± 0.05
$l=1$	3.19 ± 0.05
$l=2$	2.87 ± 0.05
Uncorrected value	2.66 ± 0.05
Bulk h. c. p. value	2.91

の報告¹⁴⁾をもとに、位相シフトの補正を行った。結果を **Table 1** に示す。ここでの l は、終状態における電子の角運動量を示している。 $l=2$ では $2.58 \text{ \AA}$ の値が得られ、 $l=0$ 及び $l=1$ では、バルク Ti の最隣接原子間距離とはほぼ等しい $2.93 \text{ \AA}$ の値が得られた。従って Ti- L_1 基準、即ち Ti- L_1 からの励起では、 $l=0$ および $l=1$ への遷移が支配的であると考えられる。

次に、Ti- $L_{2,3}$ (455 eV) 以降を測定した AEAPS 信号を **Fig. 4** に示す。測定時間は、約 100 秒である。上段が測定された生の信号である。図中 560 eV 付近に見られるピークは Ti- L_1 である。485 eV, 520 eV, 615 eV 付近のピークにそれぞれ再現性がみられ、EAPFS 信号と考えられる。ところが、このままでは Ti- L_1 が障害となり、直接処理することはできない。そこで、Ti- L_1 を 3 次のスプライン曲線を用いて除去した^{15, 16)}。このとき、スプライン曲線は、Ti- L_1 スペクトルの前後の傾き

Fig. 6 Ti L_1 -edge (560 eV) EAPFS spectrum of the amorphous TiFe alloy. The double peaks at about 700 eV are Fe $L_{2,3}$ -edge. Upper curve: raw spectrum. Lower curve: Background subtracted with the 5th order least square method.

を用いて作成した。このスプライン補間法を施したものが **Fig. 4** の中段である。そして、これに 5 次の最小二乗法を用いて、バックグラウンド除去を行ったものを下段に示す。フーリエ変換は、およそ 480~600 eV の範囲で行った。また、エネルギー軸から波数軸への変換の基準には Ti- $L_{2,3}$ を用いた。フーリエ変換の結果を **Fig. 5** に示す。 $2.66 \pm 0.05 \text{ \AA}$ のピークが最隣接原子間距離を示すと考えられる。これに対して、更に位相シフトの補正を行った値を **Table 2** に示す。 $l=0, 1$ の場合は $3.19 \text{ \AA}$ 、 $l=2$ の場合が $2.87 \text{ \AA}$ と、 $l=2$ においてバルク Ti の値 ($2.91 \text{ \AA}$) とはほぼ等しい結果が得られた。従って Ti- $L_{2,3}$ 基準、即ち Ti- $L_{2,3}$ からの励起においては、Ti- L_1 励起の時とは異なり、 $l=2$ への遷移が支配的と考えられる。

5.2 アモルファス TiFe 薄膜

測定は、蒸着 Ti 膜と同様に、Ti- L_1 以降及び Ti- L_3 以降について、それぞれ行った。

まず、Ti- L_1 (560 eV) 以降を測定した AEAPS 信号を **Fig. 6** に示す。測定には、約 200 秒を要した。上段のスペクトルの 700 eV 付近の 2 本のピークは、Fe- L_3 , L_2 である。この Ti- L_1 と Fe- L_3 の間に EAPFS 信号と思われる再現性のあるピークがみられる。**Fig. 6** 下段に、5 次の最小二乗法によりバックグラウンド除去をしたものを示す。フーリエ変換の範囲は、約 580~680 eV を用い、波数軸への変換の基準点は、Ti- L_1 とした。フ

Fig. 7 Optical Fourier transform of the Ti L_{11} -edge EAPFS spectrum of the amorphous TiFe alloy. The data were transformed over the range $k=3.3$ to $6.2 \text{ \AA}^{-1}$. The abscissa gives distance without phase shift correction. The maximum peak is located at $2.42 \pm 0.06 \text{ \AA}$.

Table 3 Nearest-neighbor spacing of the amorphous TiFe alloy obtained by the analysis of the EAPFS signal in Fig. 6. The values for different final state angular momenta l are compared to the uncorrected value.

Final state angular momentum	Nearest-spacing ($\text{\AA}$)
$l=0$	2.58 ± 0.06
$l=1$	2.44 ± 0.06
$l=2$	2.31 ± 0.06
Uncorrected value	2.42 ± 0.06

ーリエ変換後の結果を **Fig. 7** に示す。 $2.42 \pm 0.06 \text{ \AA}$ の位置のピークが、最隣接原子間距離を示すと考えられる。 $0 \text{ \AA}$ の位置のピークは、バックグラウンドの除去が不完全だったために生じたものである。そして更に、位相シフトの補正を行った。このとき、このアモルファス TiFe 合金で測定される最隣接原子間距離は、Ti-Fe 間隔を示すと考え、中心原子を Ti、後方散乱させる原子を Fe として補正した。結果を **Table 3** に示す。終状態の角運動量 $l=0, 1, 2$ において、それぞれ 2.58 , 2.44 , $2.31 \text{ \AA}$ の値が得られた。一方、S. W. Schulz 等は、化学的環境が異っていても (Fe, Fe_2O_3)、同元素の同じレベル (Fe $2p$) から励起された電子は、角運動量の分配が同様となる ($l=0$ が 40% , $l=1$ が 60%) と報告している⁴⁾。これより、蒸着 Ti 膜の Ti- L_1 励起により得られる角運動量と、アモルファス TiFe 合金の Ti- L_1 励起により得られる角運動量の分配は、同様であると仮定する。蒸着 Ti 膜で支配的に遷移していると推定した $l=0, 1$ を、アモルファス TiFe 合金に適用すると、その

Fig. 8 Ti $L_{2,3}$ -edge (459 eV) EAPFS spectrum of the amorphous TiFe alloy. Upper curve: raw spectrum. Middle curve: Ti L_1 -edge removed with the 3rd order spline interpolation. Lower curve: Background subtracted with the 5th order least square method.

Fig. 9 Optical Fourier transform of Ti $L_{2,3}$ -edge EAPFS spectrum of the amorphous TiFe alloy. The data were transformed over the range $k=2.5$ to $6.3 \text{ \AA}^{-1}$. The abscissa gives distance without phase shift correction. The maximum peak is located at $2.57 \pm 0.05 \text{ \AA}$.

値は $l=0$ で $2.58 \text{ \AA}$, $l=1$ で $2.44 \text{ \AA}$ である。これより、本実験で使用したアモルファス TiFe 合金の Ti-Fe 間隔は、 $2.5 \text{ \AA}$ 程度と推定される。

最後に、Ti- $L_{2,3}$ (459 eV) 以降を測定した AEAPS 信号を **Fig. 8** に示す。測定は、約 270 秒間で行った。上段が測定された生の信号であり、中段が Ti- L_1 をス

Table 4 Nearest-neighbor spacing of the amorphous TiFe alloy obtained by the analysis of the EAPFS signal in Fig. 8. The values for different final state angular momenta l are compared to the uncorrected value.

Final state angular momentum	Nearest-spacing ($\text{\AA}$)
$l=0$	2.87 ± 0.05
$l=1$	2.77 ± 0.05
$l=2$	2.57 ± 0.05
Uncorrected value	2.57 ± 0.05

ブライン除去したもの、下段がそれを5次の最小二乗法によりバックグラウンド除去したものである。約 510～620 eV の範囲の信号が再現性よく得られたため、これを EAPFS 信号と考えて処理を行った。Fig. 9 にフーリエ変換の結果を示す。最大ピークは、 $2.57 \pm 0.05 \text{ \AA}$ の位置に得られた。続いて、位相シフトの補正を行った結果を Table 4 に示す。 $l=0, 1, 2$ でそれぞれ 2.87, 2.77, $2.57 \text{ \AA}$ の値が得られた。蒸着 Ti 膜における Ti-L_{2,3} 基準の結果、 $l=2$ への遷移が支配的であったことから、このアモルファス TiFe 合金においても、 $l=2$ の $2.57 \text{ \AA}$ が Ti-Fe 間隔を示すものと考えられる。これは、アモルファス TiFe 合金の Ti-L₁ 以降の処理によって得られた、 $2.58 \text{ \AA}$ ($l=0$), $2.44 \text{ \AA}$ ($l=1$) の値とはほぼ一致している。

6. ま と め

本研究では、EAPFS の表面研究への利用を目的とし、蒸着 Ti 膜及びアモルファス TiFe 合金の最隣接原子間距離の推定を試みた。以下に本研究により得られた結果をまとめる。

蒸着 Ti 膜では、Ti-L₁ 以降の処理で $l=0, 1$ ($2.93 \pm 0.08 \text{ \AA}$) Ti-L_{2,3} 以降の処理で $l=2$ ($2.87 \pm 0.05 \text{ \AA}$) と、バルク Ti の最隣接原子間距離 ($2.91 \text{ \AA}$) とほぼ等しい値が得られた。これより、Ti-L₁ 励起では $l=0$ および $l=1$ への遷移が支配的であり、Ti-L_{2,3} 励起では $l=2$ への遷移が支配的とみなすことができる。

アモルファス TiFe 合金では、同じ元素の同準位から励起された電子は、終状態での角運動量の分配が等しいと考え、前述の蒸着 Ti 膜の結果から、Ti-L₁ 励起では $l=0, 1$ の $2.58 \pm 0.06 \text{ \AA}$ 及び $2.44 \pm 0.06 \text{ \AA}$ が、Ti-L_{2,3} 励起では $l=2$ の $2.57 \pm 0.05 \text{ \AA}$ が得られる。こ

れらの値はほぼ一致することから、本実験で使ったアモルファス TiFe 合金の Ti-Fe 間隔は、 $2.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$ と推定される。

一方、データ処理に関しては、バックグラウンドの除去が、処理の重要なポイントとなっている。よりの確なバックグラウンド除去が今後の課題である。

更に我々は、現在 Surface Extended Electron-energy Loss Fine Structure (SEELFS)^{17,18)} による表面構造解析も試みており、EAPFS との比較検討を行う予定である。

文 献

- 1) M. L. Den Boer, T. E. Einstein, W. T. Elam, R. L. Park, L. D. Roelofs and G. E. Laramore: J. Vac. Sci. Technol. **17**, 59 (1980).
- 2) 石田 正, 前田裕宣, 上条長生: 真空 **26**, 453 (1983).
- 3) G. E. Laramore: Phys. Rev. **B 28**, 4778 (1983).
- 4) S. W. Schulz and H. U. Chun: Solid State Commun. **49**, 399 (1984).
- 5) 米沢富美子: 日本物理学会誌 **34**, 589 (1979).
- 6) P. A. Lee and G. Beni: Phys. Rev. **B 15**, 2862 (1977).
- 7) 細川資明, 川村隆明, 深井共栄: 応用物理 **47**, 708 (1978).
- 8) T. L. Einstein: Appl. Surf. Sci. **11/12**, 42 (1982).
- 9) W. T. Elam, P. I. Cohen, L. Roelofs and R. L. Park: Appl. Surf. Sci. **2**, 639 (1979).
- 10) T. Ishida, H. Maeda, N. Kamijo and K. Ueda: J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 2973 (1983).
- 11) H. Terauchi, S. Sekimoto, N. Sano, H. Kato and M. Nakayama: Appl. Phys. Lett. **46**, 148 (1985).
- 12) 小西亮介, 岡阪康彦, 今井祐志, 尾崎知幸, 原田久将, 笹倉 博: 電子情報通信学会論文誌 **J 70-C**, 96 (1987).
- 13) 小西亮介, 木下正生, 宮田美模, 加藤 益: 応用物理 **52**, 522 (1983).
- 14) B. K. Teo and P. A. Lee: J. Am. Chem. Soc. **101**, 2815 (1979).
- 15) R. D. Leapman, L. A. Grujes and P. L. Fejes: Phys. Rev. **B 26**, 614 (1982).
- 16) D. Denley, R. S. Williams, P. Perfetti, D. A. Shirley and J. Stohr: Phys. Rev. **B 19**, 1762 (1979).
- 17) L. Papagno, L. S. Capti, M. De Crescenzi and R. Rosei: Phys. Rev. **B 26**, 2320 (1982).
- 18) Tadashi Ishida: Jpn. J. Appl. Phys. **25**, 710 (1986).