LEED 装置をもつ光電子測定装置*

篠田軍治**・加藤 益**・小林 尚**・佐竹知光**

(昭和 42 年 2 月 2 日 受理)

Apparatus for Alternative Observation of Low Energy Electron
Diffraction and Photoelectric Emission

Gunji SHINODA, Susumu KATO, Hisashi KOBAYASHI, and Tomomitsu SATAKE

(Faculty of Engineering, Osaka University, Higashinoda, Miyakojima, Osaka, Japan)

(Received Feb. 2, 1969)

An apparatus for alternative observation of low energy electron diffraction (LEED) and the photoelectric emission has been built to study the surface state of solids. This LEED equipment has both the advantages of pattern display type using a fluorescent screen and collector scanning type. The experimental tube is evacuated pressures below 1.3×10^{-9} torr. As the examples of the data obtained with this apparatus, the photoelectric work function and LEED patterns from (100) face of a nickel crystal under identical conditions in the ultrahigh vacuum region have been shown. Crystals heated at 970°C for one hour showed diffraction patterns corresponding to $\text{C}(2 \times 2)$ structure, while the one not heated to high temperature showed only a diffuse background, the work function for the former being 1.2 eV higher than the value 4.15 eV for the latter.

1. はじめに

光電子放射の実験はかなり昔から種々の金属——たいていは多結晶のものであるが——に対して行なわれてきた。しかし光電子には固体の内部からでてくるもの、表面近くからでてくるもの、表面に吸着した異種原子からでてくるものなどがあるので、光電子放射は固体の表面状態により大きな影響をうけ、固体表面にガスが吸着した場合などは、その機構はかなり複雑な問題となる。したがって、光電子放射の測定を行なう際に、同時に固体の表面状態を明らかにすることは、非常に必要なことである。

固体表面を観測する手段としては、低速電子線回折 (LEED)、電場電子顕微鏡 (FEM)、電場イオン顕微鏡 (FIM) などがあるが、光電子放射の測定装置との組合せや、試料に対する制限などから考えて、著者らは LEED 装置を用いることにした。最近では、LEED 装置単独でも、固体清浄面の構造、ガス吸着の機構、facet, epitaxy、など各種表面現象が調べられているが、これらの測定に対しても、たとえば固体表面の吸着ガスの決

定の場合などには、光電子放射の測定を行なうことは解析を非常に容易にする。われわれのところの LEED 装置は Germer らが主として用いている後段加速の方式¹⁾、Farnsworth らが用いている回折ビームをファラデーコレクターで検出する方式²⁾を組合せた装置である。単結晶表面にガスを吸着させた場合の表面状態は固体表面の原子や、吸着ガス原子の低速電子線に対する原子散乱因子が分っていなくても、特定の回折ビームの強度分布曲線をファラデーコレクターで精密に測定すれば、吸着ガスにより強度分布曲線は違った傾向を示すので、吸着ガスをある程度予想することができる。

以上のような理由で光電子測定装置と LEED 装置を組合すことは、光電子放射の機構を明らかにすること、および、固体の表面状態を調べる上で大変役に立つものと思われる。以下われわれのところで作した装置につき報告する。

2. LEED 装置をもつ光電子測定装置

われわれが試作した装置は、回折像全般の状態を装置内の螢光面で観測し、必要に応じてファラデーコレクターによる強度測定を行ない得るようにしてある。また、本来の目的である光電子放射の測定のために、電子銃後部に設けた石英窓を通して可視光あるいは紫外線を、試料表面に入射させ得るようにしてある。

* この装置の概略は、既下記雑誌に報告したか、ここでは、その後の改良点をも含めて詳細に説明する。G. Shinoda, S. Kato, S. Fujimoto and H. Kobayashi · Rev Sci Instr 37 (1966) 533

** 大阪大学工学部 (大阪市都島区東野田町 9 丁目)

2.1 回折室

回折室の構造を Fig. 1 に、外観を Fig. 2 に示した。電子銃からでた低速電子線は、試料結晶に入射し、回折された後に第1グリッド（中心に近い方のグリッド）を通過する。このグリッド、試料、電子銃のコリメーターの三者は、通常、同電位に保たれているので、この部分では散乱電子は自由空間を走ることになる。第2グリッドは、第1グリッドに対して負の電位に保ち、エネルギーの小さい非弾性散乱電子が通過できないようにしてある。したがって第2グリッドと蛍光面との間には、回折像を形成するのに必要な電子以外は入り込めない。蛍光面を発光させるためには、電子にかなりのエネルギーを与える必要があるので、第2グリッドと蛍光面との間には 3~4 kV の正電圧をかけ、その間で電子を加速するようにしてある。

第1、第2グリッドはともに、透過率約80%の銅メッシュ(40本/cm)を用いてある。蛍光面は半径 35 mm、高さ 90mm の半円筒型ステンレス鋼板の内側に蛍光物質を塗布してある。Fig. 3 は、これら2個のグリッドと蛍光面を組立てたところを示したものである。半円筒型蛍光面の片側半分には、4 mm 幅のスロットが、切られており、その外周をファラデーコレクターが移動するようになっている。このコレクターで試料を中心とする半径 35 mm の円周上における回折電子線の強度分布を測定する。コレクターはニッケル板製の二重の箱になっており、電子入射孔の直径は 1.5 mmφ —— 回折電子線のひろがりと同程度——にしてある。

LEED 用蛍光面としてよく用いられている球型蛍光面を利用せず、半円筒型蛍光面を採用したのは、試料冷却器、試料回転機構を取りつけるための空間を必要としたためである。試料は液体窒素によって冷却できるよう

Fig. 2 External view of experimental tube.

Fig. 3 Photograph of grids and screen.

Fig. 1 Schematic diagram of experimental tube. The X axis is normal to the surface of specimen. The Y axis is directed perpendicularly out of the paper.

になっており、また、Fig. 1 の X 軸のまわりに 60°, Y 軸のまわりに 270° 回転することが可能である。したがって任意の azimuth をスロットの位置にもってくることができるし、入射電子線を結晶面に対して垂直入射から平行入射まで、任意に調節できる。回転機構を Fig. 4 に示したが、ベロー管を用いて真空外から真空内に直線運動を導入し、容器内に設けられたラック・ピニオンあるいはクランクを用いて、回転運動に変える。超高真空中の運動機構としては、この構造が、非常にすぐれているように思われる。

回折室の上、下フランジには11本の端子（セラミック

Fig. 4 Rotating mechanism of specimen.

Fig. 5 Quartz window for photoelectric measurements.

で絶縁したもの)を設け、試料温度測定用熱電対、試料加熱用ヒーター、試料比抵抗測定用リード線などを取りつけられるようにしてある。電子銃用フランジはベロー管によって回折室本体と連結しており、電子線のalignmentを行なえる。これは実際に使用してみると、非常に便利なものである。回折室には、螢光面観測用窓の他に、二箇の小さな観測窓をあけたが、これは、試料加熱状態をオプティカルパイロメーターで測定したり、各種電極取付けを迅速に行ったりするのに、はなはだ都合である。

光電子放射研究用として、電子銃用フランジの中央にFig. 5のような石英窓をあけてあり、そこから、可視光あるいは紫外線を電子銃中心線を通して、試料表面の直径約0.5mmの面積に入射させるようになっている。

2.2 排気系

LEEDの実験を行なう時には、試料表面を測定時間中——数分から数十分にわたる——いわゆる atomically clean な状態に保たなければならないので、回折室は、 10^{-9} ~ 10^{-10} torr 程度の超高真空にする必要がある³⁾。超高真空を得るためには、水銀拡散ポンプ、油拡散ポンプ、超高真空用イオンポンプなどの排気系を用い、ベーキングを併用しなければならない。なお、排気系を構成する個々の要素に高性能のものをを用うるとともに、これら全体をこみにした system technique 的な考え方にもとづいて設計すべきである⁴⁾。

超高真空用イオンポンプは、拡散ポンプのような液体窒素トラップとか冷却水の必要がなく、また油や水銀のような動作液を使用しないので清浄真空を得るのに都合がよいが、磁石を用いているため漏洩磁場が発生し、低

速電子を扱うLEEDにとっては不利である。たとえば強さ1 gaussの磁場の磁力線に垂直な平面内で運動するエネルギー10 eVの電子の円形軌道の半径は約11 cmであり、回折像の位置を大きく変えるおそれがある。この影響を避けるためには、回折室とポンプ用磁石の距離をかなり離したり、ヘルムホルツコイルで逆方向の磁場を印加したり、あるいは厳重な磁気遮蔽をほどこしたりしなければならない。そこで、われわれはイオンポンプを用いず、拡散油 DC-705 を動作液とする油拡散ポンプ2台を直列にして排気することにした。DC-705 の常温蒸気圧は 10^{-10} torr で非常に低く、また分解生成物の量も少ない。surface migration の点では polyphenyl-ether 系の拡散油よりもおとるが、放出ガス量は排気時間とともに急速に減少する傾向がある。DC-705 を用いた超高真空室の残留ガスについては、Gosselin⁵⁾らの測定が報告されている。それによると残留ガスのうちでもっとも多いのはベンゼンである。これはDC-705の化学組成から当然予想されるところであって、油が拡散ポンプのボイラー室中で分溜された結果、phenyl族ができ、それがポンプの金属壁との相互作用によって水素を得、ベンゼンがつくられると結論している。

われわれの排気系をFig. 6に示したが、油回転ポンプ(排気速度150 l/min)と、2インチ油拡散ポンプ(排気速度100 l/sec)および4インチ油拡散ポンプ(排気速度350 l/sec)を直列に連結してある。4インチ油拡散ポンプの高真空側に水冷バッフルと液体窒素トラップとを入れ、さらに回折室の直前に全金属製超高真空バルブ(開放コンダクタンス350 l/sec)が取り付けられている。Fig. 6の斜線で示した部分は電気炉を用いて、250°C付近でベーキングすることが可能である。

回折室その他の構造材料は、脱ガス処理を施したステンレス鋼を使用し、ヘリウムアーク溶接法によってつくられている。ガスケットはAuのOリングを用いている。Table 1はこの装置の残留ガス成分を分圧比であらわしたものである。ただし全圧は 4.4×10^{-9} torrであった*。

真空度は回折室に取りつけたNottingham型イオン化ゲージ(測定範囲 5×10^{-3} ~ 2×10^{-10} torr)を用いて測定した。Fig. 7にこの装置の排気曲線の一例を示した。系を250°Cで12時間ベークアウトした後、4時間半の排気で 1.3×10^{-9} torrの圧力に達した。

この排気系は、140~150(時間/週)ぐらい動作させ無人運転を行なうことも多いので、停電および断水の場合にリーク・コックやヒーターに対して適当な処置がとれるような回路を附属させてある。

* 測定は日本真空技術株式会社で行なつたものである。

Fig. 6 Schematic diagram of vacuum system.

Table 1 Partial pressure percentages of residual gases in the experimental tube under operation. (Pressure is shown in torr-air equivalent units. Total pressure is 4.4×10^{-9} torr.)

Gas	CO	H ₂	H ₂ O	CO ₂	Ar	He
(%)	70	15	7	2	2	< 1

2.3 電子銃

回折像を螢光面上で観測するためには、通常、 $0.1 \mu\text{A}$ 以上の電子流で十分であるが、電子線の直径、電子のエネルギー分布のひろがり、できるだけ小さくした方が回折点が小さくなり、解像力が向上する。

われわれは、Fig. 8に示すようなテレビジョン用電子銃を改造したものを使用している。普通に用いられている酸化陰極を取除いて、トリウム・タングステン線のヘアピン型フィラメントとし、偏向板と、コリメーターとを新しく設けた。Clarke と Jacob⁶⁾が指摘しているように、電子光学系の作用は、低速電子線に対しては非常に低下するので、われわれは、発生した熱電子を1000 V程度に加速して収束させ、その後所要のエネルギー値をとるように減速させた。この電子銃の動作特性一例をFig. 9に掲げた。光電子放射を測定する際には、光源と試料との間に、フィラメントが影をつくるように置かれていることになるが、その断面積が小さいので、有効光量を著しく減らすようなことはない。

3. 測定例 — Ni 単結晶の (100) について

この装置を用いて Ni 単結晶の (100) の表面状態を

Fig. 7 An example of pump down curve of the apparatus.

Fig. 8 Photograph of electron gun.

Fig 9 Electron energy versus beam current of the electron gun with the thoriated tungsten cathode.

LEEDで、またそれに対応する仕事関数の値を光電子放射によって調べた。これまでも、Ni の仕事関数を示した多くの報告^{7,~10)}があるが、たいてい多結晶に対するものであり、しかも試料の表面状態まで明らかにした

Fig. 10 Diffraction pattern of a Ni(100) C(2×2) structure at 143 volts.

Fig. 11 Typical collatitude plots at 140 volts in the (110) azimuth for a Ni(100) C(2×2) structure.

ものは稀である。しかも結晶方向によって仕事関数が異なるということは、理論的に予想されているが、その裏付けとなる実験結果は甚少い。

Ni 試料は単結晶ロッドから切りだした直径 7 mm, 厚さ 5 mm のものを、エメリーペーパーで研磨したのち X 線で結晶方位を確認し、切削歪みを除くため 3 mm の厚さになるまで電解研磨した。研磨液は、寒天 1 g, りん酸 50 cc, 水酸化ナトリウム 0.5 g の組成のものを 60°C に保ち、電流値 200~300 mA で、2 時間をかけた。この

ようにして仕上げられた鏡面を(氷酢酸+アセトン+硝酸)液で数秒間エッチングし、ただちに回折室に入れて排気した。しかし、このままでは、表面にまだ不純物原子が附着しているので、LEED 像を見ることはできない。清浄面を得る方法は結晶の種類によって異なり¹¹⁾超高真空中の高温加熱はその一例である。われわれは、Ni 結晶の背後(すなわち実験に用いない面)を電子衝撃して 970°C に加熱した。この時の像を Fig. 10 に示した。これから判るように Ni(100) は加熱だけでは清浄面は得られず、不純物原子による half order のスポットが残る。Fig. 11 は (110) azimuth をスロットの位置にもってきた時、ファラデー・コレクターを走査して得られた回折線の強度分布曲線の一例である。これらの実験では、電子エネルギーは 140 eV であり、回折線の強度分布のピークは 10^{-9} ~ 10^{-10} A であった。

光電子放射の測定用光源は、市販の殺菌用水銀灯を用いた。ポリビニールアルコール薄膜を KI と I₂ の溶液に浸してつくったフィルターにより 2537 Å のスペクトル線のみを取りだした。Fig. 12 は、これを用いて得られた光電流-阻止電圧曲線である。これは、Ni(100) 試料を加熱せず、真空度は 8×10^{-9} torr の時の測定結果である。この時 LEED 像はもちろん観測されなかった。すなわち結晶表面に不純物原子が附着したままの状態であると考えられる。いま、光電流が飽和する電流の値 V_s と光電流が 0° K において 0 となる電圧の値 V_0 が知られたとすれば、

$$h\nu - \phi = e(V_s - V_0)$$

という Einstein の関係式から仕事関数 ϕ の値が求められる¹²⁾。そこで Fig. 12 の値にもとづいて、Fig. 13 のよ

Fig. 12 Typical photocurrent versus voltage curve for (100) face of nickel crystal. I_s is saturation photocurrent and is set equal to 1; $h\nu = 4.85$ eV, $T = 300^\circ\text{K}$.

Fig. 13 Photocurrent versus voltage data plotted on a parabolic scale.

Fig. 14 Typical DuBridge plot for total-energy distribution. $X_0 = (h\nu - \phi)/kT = 27.8$

うに $1 - \{1 - (I/I_s)\}^{1/2}$ と阻止電圧の関係をとり, parabolic 外挿法を利用して, V_s を求めることができる¹³⁾. ここで I_s は飽和電流値を示している. つぎに V_0 は, 金属のフェルミ準位の温度による影響を考慮して光電子放射の理論を求めた DuBridge の方法を適用して計算した¹⁴⁾. Fig. 14 にそれを示したが, 測定値は理論曲線とは完全には一致しない. これは結晶表面に他の原子が附着しているため, 完全に純金属的な性質になっていないためではなかろうか. 以上のようにして求めた V_s , V_0 の値は, それぞれ 0.21V, -0.49V であり, ϕ の値は 4.15 eV となる. つぎにこの試料を 970°C で 30 分加熱した後, 紫外線をあてたが光電子放射は認められず, LEED 像は Fig. 10 と同じものが観測された. これは結晶表面の吸着原子がほとんど取り除かれた結果, 仕事関数が入射光子のエネルギー 4.85 eV (=2537Å) よりも大きくなったためであると思われる. しかし, 測定後, 圧力を一度 10^{-8} torr まで下げガス分子を吸着させた後に, 再び 10^{-9} torr にすると, また光電子放射が起る. このよう

なことからみて, 真空度があまり良くない状態で光電効果を測定し, 仕事関数を求めるのは疑問である. われわれは現在, 別の方法で, 清浄面の高くなった仕事関数の値を求めているが, 4.15 eV よりもかなり高く (1.2 eV ぐらい) なっているようである.

4. おわりに

本装置は最近数カ月間, 無休止に近い状態で実験に使用したが, その間, 重大な実験上の支障をきたしたことはなかった. しかし, さらに, 実験試料の種類増加, 測定精度の向上などを考えれば, 改良の余地がかなり存在する. たとえば, 試料表面の処理方法は多種多様であるから, それに適した試料ホルダーを数種類用意する必要があるし, また, 液体窒素による試料の冷却機構にも問題が残っている.

電子顕微鏡, X線マイクロアナライザーなどで, 多くの優秀な製品を諸外国に送りだしたわが国の技術を用いて, 立派な LEED 装置が生まれることを待望する次第である.

本装置の主要部分は, 文部省科学研究費補助金 (試験研究) の交附を受けて製作したものである. 設計, 工作および使用開始後の改造には, 日本真空技術株式会社に全面的に協力していただいた. また, 電子銃用電極は, 松下電子工業株式会社からいただいた. なお, 装置の設計から調整に致る段階では, 本学大学院修士課程に在学していた藤本祥治君に, 多くの作業を分担していただいた. これらの援助に対して厚く御礼申し上げる次第である.

〔文 献〕

- (1) E. J. Scheibner, L. H. Germer, and C. D. Hartman: Rev. Sci. Instr. 31 (1960).
- (2) H. E. Farnsworth et al.: J. Appl. Phys., 29 (1958) 1150.
- (3) R. A. Roberts and T. A. Vanderslice: 超高真空技術とその応用 (林 主税訳) 中央科学社 東京 1964
- (4) 谷田和雄: 応用物理 33 (1964) 600.
- (5) C. M. Gosselin and R. J. Bryant: J. Vac. Sci. and Tech. 2 (1964) 293.
- (6) W. W. H. Clarke and L. Jacob: J. Appl. Phys. 27 (1956) 1519.
- (7) G. N. Glasoe: Phys. Rev. 38 (1931) 1490.
- (8) H. B. Wahlin: Phys. Rev. 61 (1942) 509.
- (9) A. B. Cardwell: Phys. Rev. 76 (1945) 125.
- (10) J. C. Riviere: Proc. Phys. Soc. 70 (1957) 676.
- (11) R. W. Roberts: J. Appl. Phys. 14 (1963) 534.
- (12) L. Apker, E. Taft, and J. Dickey: Phys. Rev. 74, (1948) 1462.
- (13) L. Apker, E. Taft, and J. Dickey: Phys. Rev. 73 (1948) 46.
- (14) L. H. DuBridge: Phys. Rev. 43 (1933) 727.