逆電位型エネルギー分析器の特性

小 野 雅 敏*

(昭和47年12月18日受理)

Sensitivity and Resolution of a Retarding Field Energy Analyzer

Masatoshi ONO*

(Electrotechnical Laboratory, Tanashi, Tokyo)

(Received Dec. 18, 1972)

The fundamental effects of retarding potential modulation on sensitivity and resolution of the analyzer were studied. The intensity and peak width of a Gaussian peak were numerically calculated for a wide range of modulation amplitude, assuming an ideal retarding field analyzer. Instrumental effects of spherical grids in the analyzer was also examined.

1. 序

ここ数年来電子分光法 (electron spectroscopy) を用いた固体表面の研究が盛んになってきた。電子、イオン、X線、紫外線などを試料へ入射したとき散乱あるいは放出されてくる電子のエネルギー分析を行なって表面に存在する元素の種類やその化学的結合状態などについての情報を得るのがその原理である。

表面付近の状態を知るには主に約 1500 eV 以下のエネルギーの電子が観測の対象となる。このエネルギー範囲の電子は固体による吸収が大きく、表面近傍に由来するものだけが試料から出て検出される。

こうした比較的低いエネルギーの電子の分析には静電場による電子軌道変化が利用されている。静電偏向法と逆電位法の2つの方式があって、逆電位法の場合、単純な構造ではあるが比較的良好な分解能が得られ、検出立体角を大きくとることもできる特長がある。表面の研究には低速電子回折 (LEED) 装置と共用できる球面グリッドをそのまま逆電位グリッドに用いる型¹⁾が多く使われている。

ここでは、LEED 共用形のエネルギー分析器を中心に、逆電位型の感度や分解能などの諸特性とその限界、ならびに製作や測定に当たっての問題点について検討した結果を報告したい。

2. エネルギー分析の原理

2.1 エネルギー選別

逆電位法の原理は電子、イオンなどの荷電粒子の進行

を妨げる電場を設け、そこを通過できるか否かによってエネルギー選別する点にある。阻止電界を作るには静電レンズまたは金網電極を利用する。ここでは後者の場合について考える。電子を例にとった分析の原理を Fig. 1 に示す。平行な2枚の平面金網電極 G_1 と G_2 との間に阻止電界が形成される。金網電極面内での電位が一様な理想的な場合の電位分布を模式的に(2)に示す。 G_1 と同電位の左方の空間からエネルギー eV_0 なる電子が G_1 へ垂直に入射した場合、 $V_0 > V_R$ であれば G_2 を越えてコレクターCに捕えられる。 G_1G_2 間の電界は電子エネルギーのハイパスフィルタの作用をする。 V_0 は電子入射に伴ってコレクターから放出される2次電子を引きもどすための +200 V 程度の電圧である。電極の透過率が100%でこのように理想的な電界では電子がコレクターに達するか否かは V_R と V_0 との大小関係だけで一義的に決まってしまうので、 V_0 一定として V_R を0から増大(負へ)させると $V_R < V_0$ で $i_c = i_0$ 、 $V_R > V_0$ では $i_c = 0$ と階段的变化をする。(i_0 , i_c は各々入射、コレクター電流)。

実際の分析器では i_c の変化は階段的ではなく、丸味をもちそれが分析器のエネルギー分解能を決定する。丸味の原因は電界の乱れと電界への電子入射角の乱れとである。後者の場合を考察してみよう。Fig. 1 の電界を想定する。電界へ垂直に v_0 の速さで入射した時のエネルギーを $eV_0 = eV_R$ とすれば、垂直から θ だけ傾いて入射した電子が前者と同様 G_2 まで到達するにはその速さ v_1 は Fig. 2 から明らかなように

$$v_1 \cos \theta = v_0, \quad (1)$$

従ってそのエネルギー eV_1 は

* 電子技術総合研究所 (田無市向台町5-4-1)

Fig. 1 Simplified model of retarding field analyzer.
(1) construction, (2) electrostatic potential.

Fig. 2 Velocity of an electron injected at an angle θ with respect to the electric field.

$$eV_1 \cos^2 \theta = eV_0 \quad (2)$$

で与えられる. $\Delta V = V_1 - V_0$ とすれば分析器の基本特性は

$$\Delta V/V_0 = \tan^2 \theta \quad (3)$$

となる. (Fig. 3) $\Delta V/V_0 = 1\%$ を与える θ は約 5.7° であって, 静電偏向方式に比べ, 分析器の精度の割に分解能 ($\Delta V/V$) を小さくできることを示している. また 10^{-3} の分解能を得るには, 理想的な分析器に対しても入射角の乱れは 1.8° 以下におさえる必要がある. 実際の分析器においてはあとで述べるように逆電界のミクロな乱れが究極の分解能を決めてしまうが, 分析器全体の幾何学的精度や磁界の影響などを考えるときには (3) 式および Fig. 3 が基礎になる.

Fig. 3 Effect of incident angle θ on resolution of a retarding field analyzer.

2.2 エネルギースペクトルの微分

逆電位型分析器の出力電流は retarding field plot と呼ばれ, 電子のエネルギー分布関数 $N(E)$ を電子エネルギー E で積分した形をしているので, $N(E)$ さらに dN/dE を求めるには電氣的な微分を行なう必要がある. 現在では, 逆電圧 V_R に微小な正弦電圧を重ねて, これと同期した i_c の交流成分をロックインアンプを用いて検出する方式が普及している. それは雑音の $1/1000$ の信号さえ検出できるからである. 本節ではこの微分操作によって感度と分解能とがどのように左右されるかを簡単なモデルを基に検討してみる.

分析器は $V_0 = V_R$ で鋭いカットオフを持つ理想的な逆電位型とする. 臨界の電子エネルギー $E_c eV_0 \equiv eV_R$.

$$i(E) = \int_{E_c}^{\infty} N(E) dE \quad (4)$$

$$-N(E) = di(E)/dE \quad (5)$$

$$-dN/dE = d^2i/d^2E \quad (6)$$

これらの関数を, $N(E)$ が 1 つのピークから構成される場合について模式的に Fig. 4 に描いた. 今 V_R に微小な変化 $\Delta V_R = \Delta E/e$ を加えた時の i (以下 i_c の意) は

$$i(\omega + \Delta E) = i(E) + \frac{di}{dE} \Delta E + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2i}{dE^2} \right) \Delta E^2 + \dots \quad (7)$$

$\Delta E = K_0 \sin \omega t$ とすれば(7)式の右辺は

$$i(E) + N(E)K_0 \sin \omega t + \frac{1}{4} \frac{dN}{dE} K_0^2 (1 - \cos 2\omega t) + \dots$$

となる。 $N(E)$ は $\sin \omega t$, dN/dE は $\cos 2\omega t$ 成分に比例するが、各々の振幅を K_1 , K_2 とすれば詳しくは

$$K_1 = K_0 i'(E) + (K_0^2/8) I^{ii}(E) + (K_0^3/192) I^{iv}(E) + \dots \quad (8)$$

$$K_2 = (K_0^2/4) I^{ii}(E) + (K_0^3/48) I^{iv}(E) + (K_0^4/1440) I^{vi}(E) + \dots \quad (9)$$

となる²⁾。 K_0 が小さければ $K_1 \propto K_0$, $K_2 \propto K_0^2$ で各々が $N(E)$ および dN/dE に比例する。従って $\sin \omega t$ に同期した i_c 信号をロックインアンプで取り出せば $N(E)$, $\cos 2\omega t$ 成分を検出すれば dN/dE を求めることができる。 K_0 の大きさは K_1 , K_2 の大きさ即ち感度を左右し、さらにピークを検出する場合にはその半値巾 (FWHM) も決める。半値巾に比べ K_0 が大きい範囲でのピークの大きさを求めるため真のピークの形を仮定した数値計算を行なった。

モデル計算はガウス分布 $G(E)$, ローレンツ分布 $L(E)$ の2つを選んでみた。(Fig. 5 参照)

$$G(E) = \frac{i}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right) \quad (10)$$

$$L(E) = \frac{i}{\pi} \frac{1}{E^2 + 1} \quad (11)$$

ここで i はピークの総電流とした。 2σ は半値巾である。前者に分析器内などでの擾乱を後者は分光における自然

Fig. 4 Differentiation of a retarding field plot.

Fig. 5 Gaussian and Lorentz distribution.

Fig. 6 Effect of modulation amplitude $K_0/2\sigma$ on peak height $\Delta K_1/i$ and peak width (FWHM) $\Delta E/2\sigma$: $N(E)$ for a Gaussian peak.

Fig. 7 Effect of modulation amplitude $K_0/2\sigma$ on peak intensity K_2/i and peak separation $\Delta E/2\sigma$: dN/dE for a Gaussian peak.

巾を考慮し、かつ簡便さを理由に取りあげた。実際のピーク、例えばオーゼピークなどは非対称で複雑なものが多い。しかしながら変調振幅に対する検出ピークの巾と強度の変化の大略を知るには充分な近似と考えられる。

数値計算の手順を次に述べる。(10), (11)をピーク総面積が1、半値巾が2となるよう変形して $N(E)$ とし、これ

を積分して $i(E)$ を求める。次に変調振巾を与えておいて変調中心を変えながら $i(E)$ の半周期の変化分の波形を求める。この波形をフーリエ解析して $\sin \omega t, \cos 2 \omega t$ に相当する振幅を求める。変調中心に対し振幅を順次プロットすれば、 $N(E), dN/dE$ に対応する出力ピーク波形が決まる。次に変調振幅をわずかに変えて同様に波形を求める。各々の波形からピーク強度や巾を決めて変調振幅に対してプロットしたものが **Fig. 6, 7** である。フーリエ解析は半周期を 200 等分した台形近似の数値積分によって行なった。

Fig. 6, 7 はいずれもガウス形ピークに対する結果である。ローレンツ分布に対する曲線もほぼ同じ傾向を示すので、ここでは省略した。 i の一次微分、 $N(E)$ に対応するピークの高さ ΔE_1 (交流出力の振幅) を真のピーク総電流で規格化し 10 倍した値が **Fig. 6** (1) である。横軸は真のピークの半値巾で規格化した変調振幅で目盛っており、(2) は検出ピークの半値巾 $\Delta E/2\sigma$ の変化である。ピーク強度は $K_0/\sigma < 1$ の範囲ではほぼ直線的に増大し $K_0/\sigma \approx 4$ 付近で飽和に達する。 $K_0/\sigma \gg 1$ ではピーク形によらず

$$\Delta K_1/i = 2/\pi = 0.6366$$

となる。 K_0/σ を 4 より大きくしても感度上のメリットは少ない。一方半値巾は $\Delta E/2\sigma = 1$ から出発して単調な増加を示す。 $K_0/\sigma < 1$ では半値巾はほぼ 1 である。それにこの範囲での分析は感度上も不利であることが解る。 $K_0/\sigma \gg 1$ では

$$\Delta E/2\sigma = 0.866 K_0/\sigma$$

となる。

Fig. 7 の挿入図に示した 2 次微分凹凸ピークの強度差に対応する ΔK_2 とピーク間のエネルギー差 ΔE を各々真ピークの総電流 i および半値巾 2σ で規格化したものが曲線(1), (2)である。(1)は **Fig. 6** 比べて K_0/σ に対する増加の割合がゆるやかで $K_0/\sigma \gg 1$ の値 ($\Delta K_1/i$ と同値)

$$\Delta K_2/i = 2/\pi$$

の 90% に対応する K_0/σ は約 6 である点が異なる。一方検出ピーク巾に対応する $\Delta E/2\sigma$ は図の範囲では **Fig. 6** (2) をやや右方へ移動した曲線とほぼ一致するが変調振巾 $K_0/2\sigma \gg 1$ で

$$\Delta E/2\sigma = 0.707 K_0/\sigma$$

となる。(Fig. 7 の鎖線)

以上 2 つの図上、最も重要と思われることは、横軸が真ピークの半値巾 (2σ) で規格化されている点にあって、同一の変調振巾 K_0 に対する検出ピーク強度 $\Delta K_1/i, \Delta K_2/i$ は σ によって異なることになる。もとのピーク巾が各々違ったピークの一群が観測の対象となってい

る場合は、変調振巾を変化させると見かけの強度比、いかえるとスペクトルの形が変わってしまう。変調法を利用した測定では変調振巾を一定にしない限りピーク相互の強度比さえ無意味となる点に注意してスペクトルの比較がなされねばならない。

変調振巾に対する検出ピークの変化特性についての以上の考察結果は実測と定性的に一致する。考察の仮定にほぼ近いような条件のピークに対する出力波形、感度変化、ピーク巾の実測値は上述の解析とよく一致する変化を示した。

なお実際の電子分光においては測定中にピーク形そのものが変化することもありえるが、そうした場合は議論はさらに複雑になる。

3. 分析器

理想的な分析器の特性について述べてきたが、次に実際の分析器の性能を決める要因について検討したい。

Fig. 8 に球面グリッドを利用した LEED 共用型のオージェ電子分析装置の模式図を掲げる。右方の電子銃を用いて試料表面上の球面グリッドの対称心位置を電子照射しこのとき散乱あるいは放出される電子を球面グリッドで構成される逆電界で分析する方式である。逆電位に重畳する正弦電圧が 500 Hz で、コレクター電流の 1 kHz 成分を検出して dN/dE の形で電子エネルギースペクトルを得る例が示してある。こうした方式の性能を決定する

Fig. 8 An Auger electron spectrometer with spherical grids.

的要因は大別すると、エネルギー分析そのものに関与する部分と電気信号にかかわる部分となる。

3.1 エネルギー分析上の要因

金網電極を用いる方式の究極のエネルギー分解能を決めるのは金網の構造そのものに起因する逆電界のミクロな乱れである。たとえば **Fig. 8** のように逆電位を印加する電極が一枚の場合は網目の中央附近の電位は印加電圧より低いところができ、スペクトルは高エネルギー側へシフトし分解能 $\Delta E/E$ も 2% 以上になる。これを防ぐため球面グリッドを 4 枚とし中の 2 枚に逆電位を印加する方式が広く行なわれている。この形式の分析器でグリッド半径 5 cm、金網が 100 メッシュ 透過率 80% のものでは分解能限界は約 0.5 % である。検出立体角の大きな球面グリッド方式では 0.3 % 程度²⁾ が最良である。これは金網近傍での電子軌道を詳しく解析した結果³⁾ から妥当な値といえる。さらによい分解能の報告例には 0.1% を切るもの⁴⁾ もあるが、金網電極だけではなく補助電極を用いて逆電界の乱れを補正している。電子レンズ系を利用する方式⁵⁾ が最もよいが、工作 組立てに精度を必要とする。

オージェ電子分光法では 0.5% の分解能でも一般的な分析には充分である。従って他の要因による分解能の大きさが網目由来する限界より小さくなるように配慮すればよい。

金網電極表面上の仕事関数の場所による相異は表面が金であれば 1 eV 以下とみてよい。磁界の影響は逆電界への電子入射角の乱れを通して分解能を悪化させる³⁾。半径 5 cm の半球グリッドにおいて 0.5 Gauss の一様な磁界による ΔE ($\Delta E/E$ ではなく) は約 0.2 eV 程度²⁾ である。数 10 eV 以下の電子の分析に際しては地磁気(0.3

Fig. 9 The relation between normalized source shift and energy resolution of a spherical grid analyzer.

Fig. 10 A small size Auger electron spectrometer with a channel electron multiplier.

Gauss) は分解能、感度上無視できなくなる。しかし静電偏向方式に比べればはるかに磁界に対してこの逆電位方式は鈍感といえる。

次に分析器に要求される幾何学的精度について見積ってみる。金網電極表面の傾きは 4° で $\Delta E/E = 0.5\%$ であるから 4° 以内のゆらぎなら許容できるし、検出立体角の大きな型では部分的な波打ちであればこれより大きな値も分解能上問題はない。球面全体の形状、試料および電子線照射の位置合せの精度の目安として、分析される電子の出発点が球心からずれた場合の分解能への影響を求めて **Fig. 9** に示す。同じ大きさのずれ ΔR に対しては対称軸と垂直な方向(A)の効果が最も大きい。第 1 グリッドの半径 R に対し $\Delta R/R < 7\%$ ならば $\Delta E/E$ は 0.5% 以下であって、5% 以下のずれであれば充分ということになる。

Fig. 10 は小型化を目的に筆者等が試作したオージェ電子分析器の例である。検出立体角の小さい点は 2 次電子増倍管の使用で補う。平行な 4 枚の平面状金網を分析電極としており、有効開口が半径 3.1 mm であるから試料位置は (電子ビーム直径が小さい場合) 44 mm 以上離せば入射角は 4° 以下となり実用上十分な分解能が得られることになる。

以上述べたように現実の分析器の分解能は無限小ではなく、これと測定しようとするピークの巾との双方を考慮して 2 章で述べたような考察をする必要がある。ピーク巾と分析器によるばけ巾とが同じ程度の場合はやや複雑であるが両方の“形”が解れば定量的な解釈も可能である。両者の巾が大きく異なる場合も分析器のピーク形が解れば 2 章と全く同一の取扱いができることになる。

3.2 信号検出の問題点

逆電位法において重要な役割を果たすスペクトルの電気的微分に関する測定上の問題をいくつか取りあげたい。逆電位に加える変調信号の歪は 2 次微分を取る場合には 2 倍の高調波が 0.5% 以下で時間的変動がないものが望

ましい。一次微分の場合は歪はさして問題ではなく、オシロスコープ上で正弦波に見える程度でよい。変調振巾の分析器への印加、測定には特に注意がいる。交流インピーダンス的な考察を充分行ない、逆電圧の走査や測定器の持続によって実効的な振巾が変わったりすることのないよう配慮すべきである。変調信号のコレクターへの静電誘導を防ぐには逆電位電極や結線との間を静電的にシールドする必要がある。二次微分の場合には、この誘導信号で前段階増幅器が飽和して検出限界を決めてしまうことすらある。分析器内でのシールド困難、あるいは不足のときはインピーダンスブリッジを用いて誘導成分を打消してから増幅する必要がある。変調振巾としては **Fig. 6, 7** を参考に感度と分解能双方を考えて妥協点を探すとよい。なおオージェピークの多くの半値巾は 1 ~ 10 eV の間にある。

電子線励起のオージェ電子分光においては、いわゆる 2 次電子あるいは散乱してきた入射電子がバックグラウンドを形成しその散弾雑音（ショットノイズ）が信号検出の限界を決める²⁾。この点では静電偏向方式が有利²⁾で、高速の分析には円筒鏡型⁶⁾が利用されるようになった。逆電位型においてもロックインアンプ出力をデジタル化して平均操作を行なう方式を用いれば、ロックインアンプのみの通常の分析速度 5 ~ 10 分/1000 eV を 1 桁以上小さくすることは可能と推定され、予備的な測定が行なわれている⁷⁾。また球面グリッドの後にエネルギーのローパスフィルタの作用をする静電レンズを組合わせた方式³⁾も分析の高速化と検出限界の改善に有効である。

4. まとめ

金網電極を利用する逆電位型エネルギー分析器の分解能、感度を左右する基礎的な要因について考察を行な

い、変調法による微分効果の解析法を提案し、単純なピーク形に対する数値計算の結果を示した。さらに球面グリッド方式の幾何学的精度と分解能の関係も明らかにした。

球面グリッド方式は基礎的な研究には有利な条件をいくつか備えているので、それについてふれて結びとした。構造が簡単で工作精度に比べよい分解能が得られ、さらに LEED 装置との共用が可能であることは超高真空中での固体表面の研究には有利である。検出立体角が大きく、増倍管を使わずに測定が可能で、分析エネルギーに対して分解能、感度ともに一定に保てることは定量的な測定を容易にする。さらに限界値は別とすれば、分解能を電氣的に変えられることも特徴といえる。

最後に、本稿をまとめるに当り討論いただいた電子技術総合研究所の清水肇氏、計算の一部に協力された日電バリアン社の林義孝氏、小型 AES 分析計について御助力下さった朴淳氏に深謝したい。

文 献

- 1) R. E. Weber and W. T. Peria: J. appl. Phys., **38** (1967) 4355.
- 2) N. J. Taylor: Rev. sci. Instrum., **40** (1969) 792.
- 3) D. A. Huchital and J. D. Rigden: J. appl. Phys., **43** (1972) 2291.
- 4) K. Goto and K. Ishikawa: Rev. sci. Instrum., **43** (1972) 427.
- 5) D. E. Golden and A. Zecca: Rev. sci. Instrum., **42** (1971) 210.
- 6) 各種の静電分析器について簡単な紹介としては、脇谷、小野、清水、後藤、大谷：応用物理，**41**, No. 10 (1972) 1103 ~ 1106.
- 7) 吉岡 亨（東芝総研）：in private communication.