凝集体の中速電子分光 (MEES)*

小栗多計夫**・今村 和則***・福田 永**・五十子満大**

(昭和56年12月23日 受理)

Studies of Condensed Matters by Medium Energy
Electron Spectroscopy (MEES)

Takeo OGURI, Kazunori IMAMURA, Hisashi FUKUDA

and Mitsuhiro IRAKO

(Department of Physics, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University,
Setagaya-ku, Tokyo)

(Received December 23, 1981)

1. 緒 言

光子や電子による電子分光と言えば、表面研究を想像する時代である。しかし、凝集体（液体と固体）内からの電子の脱出深度を考えると、電子分光法によって得られる情報には表面という2.5次元の情報ほとんど無いと言える。従って、この方法は3次元凝集体の研究手段と考えるべきである。まず、この見解について述べ、次に清浄表面とは言えない表面を通して観測した凝集体の中速電子分光 (MEES) の結果を、上記の見解で解釈することにした。中速電子とは、入射電子のエネルギー (E_p) が10~300 eV の範囲にあることを意味する。すでに種々の凝集体について、磁化率や電気伝導率等の巨視的な情報が得られている。他方、電子分光法によれば全凝集体（金属、半金属、半導体や絶縁体とこれらの液体）について、同一手段によって微視的な情報（電子状態）が得られる。巨視的情報と微視的情報を比較することによって、全凝集体の物性を解明しようというのが研究の目的である。

2. 電子の脱出深度と電子分光

電子分光は、光子 (X線) を入射した時には凝集体の内部がわかり、電子を入射すると表面の現象がわかるという考えが1930年頃からある。最近では光子エネルギー

が10~20 eV になったために、光電子分光で表面が見えているという2.5次元派と、凝集体のことがわかるという従来の3次元派とに分かれている。低・中速電子分光では、多くは2.5次元派であるが、一部は3次元派である。光子は凝集体の奥深く入れるが、電子は表面近傍にしか入れないという考えが2派に別れる原因と思える。どちらが正しいかをここで考察してみる。

表面の外から粒子を入射させた時、凝集体内での粒子の侵入や脱出については $\exp(-x/L)$ で考えるべきである。ここで L は平均自由行程、 x は表面の距離である。これによれば表面の外に出てくる粒子は、表面に当たって出てくるものが圧倒的に多いことになる。しかし、実験結果はそうっていない。凝集体内からの電子の脱出深度（平均自由行程）¹⁾ は Fig. 1 のように一番浅くて6 Åであり、これは4層目に対応する表面から出て来た電子が凝集体のどの深さから出て来たものかを標本抽出で考えると、深さの観測値が平均値である正規分布を考えねばならない。標準偏差 σ を2 Åに取ると、図に示したようになる。この時表面 (2.5次元) の単原子層から外に出る電子数は、全量のわずかに2~6%に過ぎない。これに対して、表層原子によるものは80%以上である。エネルギー損失スペクトル (ELS) やオージェ電子スペクトル (AE-S) を S : N 比30以上で観測することは、実際問題として困難である。従って、電子分光法では表面研究は出来ず、この方法は3次元凝集体の研究手段であると結論できる。このことは清浄表面でない MEES による著者等の結果の再現性の良いことや、Cu

*昭和56年11月7日 第22回真空に関する連合講演会で講演 (7Aa-8)

**東京都立大学理学部物理学教室 (東京都世田谷区深沢2-1-1)

***現在、日本光工学工業株式会社

Fig. 1 Escape depth of electrons from surface and model of surface structure.

に単原子層のCsを蒸着させた光電子分光でCsのスペクトルが観測されない²⁾ こと等で明らかである。かくして3次元派が正しいことになる。

エネルギー損失ピークは弾性散乱ピーク(e.s.p.)と同様に、一回の衝突で表面から出て来たものである。入射全電子数に比較すると、e.s.p.で 10^{-4} 位しかなくエネルギー損失をして来た電子数はe.s.p.の2%位しかない。LEEDもe.s.p.を用いているので4層目よりも深い所で散乱した電子の回折を見ていることになり、得られている2次元回折像は古くから言われている表面の2次元像ではなく、4~7層も内部の凝集体の平面回折像に対応すると言える。 $E_p=40$ eV (10層目)で見られるSi (111)の(7×7)構造はSiの固体内に存在することになり、このようなことは無いはずである。(7×7)構造はLEED装置の不備(弾性散乱電子だけの回折の外に非弾性散乱電子が回折に関与していること)によって観測されるものと言える。(7×7)や(2×1)構造については、多くの研究がある^{3,4)}。上述のことで説明すると、イオン衝撃で20層位を破壊して表面を清浄にしたあと、熱処理によってこの層を再結晶化して3~4層の歪が残っている時(へき開面はこれに対応する)が(2×1)構造として観測され、さらに良く加熱処理して1~2層の表面の結晶乱れまで良くすると(7×7)構造が観測される様になると言える。前述のように第1層目の回折像は見えないから、(7×7)構造が見えたからと言って1~2層の表面汚染は無いということにはならない。

オージェ電子表面分析器(AES)は $E_p=1.5$ kVという電子を打込むので20層位まで入り、不純物原子のオージェ電子は4~9層目より奥のあたりから出てくることになる。特定のオージェ過程による電子を考えた場合、 σ を4 Åに広げても、表面の単原子層によるオージェ電子数はそのオージェの全電子数の1~2%に過ぎない。単純に考えて単原子層の不純物原子のオージェ電子数と、そのエネルギーに近い凝集体のオージェ電子数を比較すると、不純物単原子層によるものは1/100の強度しかないことになる。比較する凝集体のオージェ電子のエネルギーが大幅に異なると、1/1000にもなってしまう。表面分析器と言われているAESでは、1/100の表面汚染を検出するには凝集体のオージェ信号の $10^{-4} \sim 10^{-5}$ の信号に対応する。AESでSi (92 eV)と不純物のC (~300 eV)やO (~500 eV)とを比較して、不純物の1/200単原子層の信号がSiの信号の 5×10^{-4} (雑音レベル)に対応するという報告がある⁴⁾。しかし、エネルギーが違い過ぎるので、上述の計算からすると不純物は1/10~1/20単原子層に対応すると考えられる。AESでOやCが観測されるのは、これらの単原子層吸着の他に1~3の吸収層があるためと考えられる。O₂はどの物質にも吸収が起きると考えられ、O₂のオージェは必ずと言ってよい位観測されている。N₂はTi, V, Nb, Ta等だけにしか吸収しない⁵⁾ので、一般の物質ではN₂の一層だけの化学吸着が表面に起きていることになる。Nのオージェ・スペクトルを見かけないのは、AESではNの単原子層が検出できないためと考えられる。

上述のように、電子分光では表面は見えず、表面から4~9層あたりに起きた3次元の遷移だけが観測されている。ここで観測される特別な遷移(ELS, AE-S, 純二次電子等)は入射電子の 10^{-4} 位しかないので、他の多くの電子が種々の遷移を起こしていることを十分考慮しなければならない。また、表面の電子状態は観測できないが、全電子が表面を出入りしているので表面準位は重要な意味をもっていることも考慮せねばならない。光電子分光でも事柄は全く同じで、光電子で出る確率が光子数の $10^{-3} \sim 10^{-4}$ と言われている。光子の大部分は反射や吸収をしてしまうが、凝集体内で光子によって多数の電子励起が発生していることを考えると電子を入射させた時と同じになる。多くの論説では励起として観測されない多数の電子のことは考慮せずに特別な遷移だけを論じていて、説明も満足に行かない上、2.5次元と3次元の区別も不明確になっていると言える。

3. 装置と分光器の性能

3.1 装置と分光器

Fig. 2 Experimental apparatus.

実験装置の全体図を Fig. 2 に示す。ステンレス鋼排気鐘の直径は400φである。別に同形の300φの装置がある。液体金属を研究するために試料面が水平になるように、分光器は鉛直に立てたアルミ基板に取りつけてある。分析器は10°~45°まで回転できるようになっている。二次電子増倍管は20段で、入口は10×12 mm²である。アルミ基板はNS方向に向いている。地磁気シールドは全くしてないし、電極の磁気検査もしていない。試料は通電加熱等によって、温度を細かく変化出来るようにしてある。このため、試料の位置調整は出来るようになっていない。銅ガasketで 2×10^{-8} Torr (3×10^{-7} Pa)になるが、通常バイトンを用いて 2×10^{-7} Torr (3×10^{-5} Pa)で使用している。油は混入していないので、残留気体は空気であると考えている。300φの装置は銅ガasketで、 10^{-10} Torr (10^{-8} Pa)で使用している。

3.2 分光器の性能

300φの装置で、127°型のエネルギー選別器と同型の分析器をタンデムに配置して、分析器の幾何学的分解能(半値幅)を選別器の幅(1/100)よりも狭く(1/150)選別器の半値幅を測定した Fig. 3 地磁気シールド無しに6 eVの電子がコレクターまでの20 cmもの距離を飛行したことは、“地磁気シールドなしでは電子分光は出来ない”という通説に反して驚異的なことである。このため特製のブラウン管を製作して数 eV の電子の地磁気による曲りを調べたが、ローレンツ力に従っていた。このことから、著者等の分光器ではスリットの幅の広い方の隅の電場によって、電子が曲芸的に飛行していると考えざるを得なくなった。Fig. 3に見られる $E_p \approx 20$ eV 以下のコレクター電流の減少は、地磁気の影響と考えら

Fig. 3 Performance of medium energy electron spectrometer.

Fig. 4 Angular distributions of elastically scattered electrons.

れる。Niを標的にして、分析器を測定時の位置に戻してe.s.p.の半値幅とコレクター電子数を調べた。e.s.p.の幅はNiから二次電子が出はじめる $E_p \approx 6 \sim 7$ eVから幅が広がり、10 eV以上では70 meVが広がる。このことは半値幅~10 meVの分光器で、電子が出はじめると100 meVになってしまう⁶⁾ことと同じである。タンデムの実験は出来なかったが、Agを標的にした400φの装置での実験でも70 meVの幅の広がりがあった。このことは半値幅0 meVの入射電子で電子分光を行っても70 meVの幅になってしまうことを意味し、光子(幅10 meV)を用いても同じであると考えられる。電子数や半値幅を考慮して、通常は $E_p = 30 \sim 50$ eV, 半値幅0.2~0.4 eV, e.s.p. = 10^4 c.p.s.の条件でELSを測定している。

多結晶Auのe.s.p.の角度依存性を Fig. 4 に示す。 E_p に関係なく $\phi < \theta$ で、鋭いピークを示している。 E_p を小さくすると、 ϕ と θ の差が大きくなる。多結晶のAgについても同様であった。ELSのピークも1/100の大きさで、e.s.p.と同様な角度分布をしている。標的が多結晶面なので、この鋭いピークは回折とは考えられない。測定は通常 $\phi \approx \theta$ で行っている。オージェ電子は球面分布であろうと推定している。

3.3 凝集体のMEES

電解研磨しただけの多結晶Agを試料として、中速電

Fig. 5 Typical medium energy electron spectra.

子スペクトルを調べた、Fig. 5. Ag 試料面は単原子層の酸素吸着と一層位の吸収が起きているはずであるが、その影響らしいものは検出されず表面が見えないことを裏付けている。

フェルミ面 ($E_F = 0$) の近傍だけを拡大してみると Fig. 6 のようになる。 $E_F = 0 \sim -1$ eV の処が e.s.p. の影響で観測できないことが難点である。 Eastman による $h\nu = 16.8$ eV の UPS⁷⁾ と比較的良好一致をしているが、 $h\nu = 21.2$ eV のスペクトルとは合わない。 Williams らの電子の状態密度 (DOS) の計算値とは一致する⁸⁾ が、他の研究者の計算値とは 5.3 eV のピーク強度が合わない。 ELS は一次電子のエネルギー損失スペクトルで損失したエネルギーは叩かれた表層の電子が $E_F = 0$ まで上ったことに対応し、 UPS では光子のエネルギー損失によって表層の電子が $E_F = 0$ まで上り外に放出される。前者は叩いた方を見ており、後者は叩かれた方を見ているので事柄は同じである。光子エネルギーが高くなると、一電子励起のスペクトルに二電子励起の光電子放出が重なってくる。また計算値では取り入れた実験値と計算値によって異なること等で、エネルギーについては 1 eV、ピーク強度については 20% 位の違いがある。もし実測値がこの範囲を超えていたら、表面の汚染 (多層の油や水の吸着、結晶の表面層の歪や表面の酸化・吸収等) を考えなければならない。今まで Au, Ag, Ta, Ni, Fe 等について実験したが、その様な経験はない。

Fig. 5 に示した純二次電子エネルギー・スペクトル (SES) は凝集体のバンドを反映していると考えられ、単結晶面について $E_p = 10 \sim 20$ eV のスペクトルを取れば $E_F = 0 \sim -1$ eV の情報が得られそうである。しか

Fig. 6 Energy loss spectrum of Ag and result of UPS⁷⁾.

し、単結晶 W 面についての理論ではバックグラウンドになっている二次電子を除いた特性ピークを SEE スペクトルと名付け、これらをフェルミ面の上空 (E_F から +5 ~ +30 eV) の DOS に対応させている⁹⁾。 SES に凝集バンドの電子が全く寄与していないことはなく、バックグラウンドになっている電子の一部の凝集バンド電子が真空準位で反転して、折り重なってバックグラウンドのスペクトルに重なっていると考えるべきである。この考えはバンド電子が叩き出された空孔に真空準位の電子が落ち、そのエネルギーで他の $E_F = 0$ の電子が特性二次電子として放出されることを意味する。

AES¹⁰⁾ は図に示していないが、単純には ELS の幅の 2 倍のエネルギー尺度で観測されるはずである。この AES から $E_F = 0 \sim -1$ eV の情報が得られると期待していた。実際は 3 倍以上の尺度¹⁰⁾なので、 E_F より 3 eV の上空のバンドも多数の入射電子で占有されていてここまで含めた状態密度が反映されていると考えている。このため $E_F = 0 \sim -1$ eV の事と直接対応が出来なかったが、 $E_F = 0$ 近辺に異常なことが起れば判定ができると考えている。

4. 凝集体の研究と考察

4.1 Fe のキュリー温度近辺の ELS

Fe や Ni の強磁性がキュリー温度 (T_c) 以上で常磁性になることは磁化という巨視的手段で古くから知られている。また、電気抵抗も T_c で明瞭に増大することも知られている。これを電子のスピンから調べるといふ微視的研究が行われているが、まだこれらについて説明がっていない。ここでは多結晶の Fe の ELS を T_c の近傍の温度で測定した例を Fig. 7 に示す。 Ag と同様に Fe のバルクの電子状態密度 (DOS) に対応するもので、表面状態を示すものではない。この図は 300 ϕ の装置で測定したもので、真空は良い上高温なので表面はかなり清

Fig. 7 Energy loss spectra of Fe near Curie temperature.

Fig. 8 Energy loss spectra of In near melting point.

浄であると考えられる。

T_c の上下の温度でスペクトルがかなり変化している。温度を変化させてもバンド構造や電子の遷移確率等は微量しか変化しないので、この変化が磁気変態に関係していること、ここでは見えないが $E_F = 0$ の電子数の変化が電気抵抗の変化に大きく関係していると言える。

Ni のスペクトル変化に比較して変化が大き過ぎるので、Ni の測定と解釈を先行させている¹⁰⁾。

4.2 In の固体・液体変態

液体金属についての微視的構造については、全くと言っても良い位わかっていない。ここでは融点が低く、液体金属になっても蒸気圧の低い In について融点近辺の温度で ELS を測定した (Fig. 8)。これの固体の時のスペクトルは計算された DOS によく合っている¹¹⁾。固体が液体になるという大変化に比べて、電子状態の変化は小さい。このことから固体の時の電子構造 (又は原子配列の骨格) が、液体になっても 20~30 Å 位残っているためと考えられる。凝集エネルギーを変えると $E_F = 0 \sim -4$ eV のところの変化が重要であると考えられるが、e.s.p. の影響で観測できる部分が少いので光電子分光の情報が必要である。液体になると抵抗が急激に 2 倍になることは、Fe と同様 $E_F = 0$ のあたりの電子数の増加によるものと考えられる。Ga も抵抗が 2 倍になるが、 $E_F = 0$ のあたりの電子数は液体になると増加している¹²⁾。Bi は反対に抵抗が減少するが、液体になると $E_F = 0$ の電子数は減少している。この場合スペクトルで E_F の下 -4 eV の処に大きな変化があり、バンド幅の方はほとんど変化していない¹³⁾。

Fig. 8 で酸化物と書いてあるところは、金属色だったものを一度液体にして固体に戻すと黄色に見えるようになってしまうので酸化物と考えた。これを液体状態にすると観測されなくなる。このような汚れた表面でも、3

次元のスペクトルは求まるのである。この汚れは真空が悪いために発生するものと考え、銅のブラシで取り除いて実験した。Ga の場合 900°K で 72 時間のガス出しをして清浄表面を得ている¹²⁾ので、真空の悪いことよりもガス出しの不徹底によるものと考えられる。

4.3 Si 単結晶の ELS

Si の単結晶の (111) と (100) 面を水平に置いて、300 φ の装置で入射角 40° の方向の ELS を求めた。金属に比べてピークは明瞭で、容易に測定出来た。試料は塩化メチレンで拭きただけで、表層の結晶歪を取り除くような加熱処理もしていない。 1×10^{-8} Torr (1.3×10^{-6} Pa) の真空中で、ELS を測定した (Fig. 9)。真空が悪いので、表面のダングリング・ボンドは抑えられていると考えられる。電子を取り出している方向は (111) 面の時 <100> と <110> が主で、(100) 面の時 <110> と <111> 方向が主であると言える。2 つの結晶面のスペクトルの差は明瞭である。

Si や Ge では光学吸収の実験が行われていて、複素誘電率 ϵ_2 が光子エネルギーの関数として求まっている。Si ではバンド間遷移は、結晶全体として 3 eV 以下のものはないことになっている。しかし、UPS や ELS では 0.7 eV、2 eV 等のピークが観測されており、それに加えて 7 eV のピークもあり、これらは表面状態と考えられている^{3,4)}、しかし、XPS の実験結果が計算による状態密度とよく合うことを示さざるを得ない報告¹⁴⁾まで出て来ることになり、更に別の計算法を用いて E_F を記入し状態密度を細かく計算する報告も出るようになった¹⁵⁾。先に述べたように表面のことは電子分光ではわからないが、UPS や ELS のピークはすべて 4 層より奥の表層の情報で、0.7 eV も 2 eV もバルクの準位であると考えの方が自然である。表面準位は仕事関数の基準点 (E_F^s) で、この E_F^s が数層の Si 原子層のエネルギー準位

Fig. 9 Energy loss spectra of Si single crystals.

になっていることは明らかで、電子分光には $E_F^s \simeq E_F$ が入って来るのが当然である。表面まで結晶が整列した (7×7) 構造では、7 eV のピークがあるが、Fig. 9 には 7 eV ピークは見当らない。従って、我々が用いた Si 表面には数層の表面の結晶の乱れがあって、(100) か (111) 面の (2×1) 構造^{3,4)} に対応すると考えられる。修正された計算値⁵⁾ を 20% 引き伸ばし古い計算値のエネルギー幅にすれば、状態密度 (DOS) と実験はかなりより一致になる。劈開面は確かに清浄であるが劈開面に垂直な方向に大きな結晶不整を生じているので、実験の再現性からすると不適当で充分な熱焼鈍が必要である。10 eV 以上のピークは表面プラズマに対応し、表面の数層の処で生じていると考えれば了解できる。

5. 結 論

光子や電子を用いた電子分光によって得られた結果が、古くから表面という 2.5 次元の情報であるとする考えと、3 次元の凝集体の情報であるとする 2 つの考え方が並行して存在している。単原子層の吸着が起きている表面についての著者等の研究結果や Cs 被覆の Cu の研究などに表面の情報が入っていないことを基にして、脱出深度を統計学的に解析し、電子分光では表面の情報は 0 に等しく 3 次元凝集体の情報を得ていることを説明することができた。また、表面準位は電子分光では求まらないが、表面の関所として表層の情報に重要な役割をしていることも説明できた。これらから LEED や AES は表面研究の手段でなく、3 次元 (表層) の検査器であることも明らかにすることができた。

この結果、中速電子分光 (MEES) によって磁気変態、固体・液体変態と半導体について測定されたエネルギー損失スペクトルを、3 次元凝集体内の電子の状態密度と対応させて説明することができた。また、従来電子

分光で表面準位と言われていたものが表面層の結晶乱れによることや、表面の吸着によるスペクトルの変化と言われていたものが数層の吸収現象に対応することも説明できた。

残念なことは、MEES では $E_F = 0 \sim 1$ eV の処が弾性散乱ピークのために、観測ができないことである。これを解決するために Schumann 紫外光 ($6 \text{ eV} \leq h\nu \leq 11.8 \text{ eV}$) の光電子分光 (SPS) を開発中である。このことが完成すれば MEES-SPS 法は金属、半金属、半導体や絶縁体までの全凝集体を同一手段で電子の状態密度という微視的な情報で物性を調べられる新しい方法とすることができる。従来の微視的研究方法である NMR、中性子散乱、Mössbauer 効果等は物質ごとに手段を変える必要があり、相互の情報の関連性も明確でなく統一的に物性を調べられるに至っていない。

現在のどの電子分光法でも表面状態は観測できないが、Schumann 光を偏光子や反射等で偏光し、偏光光電子分光法 (PPS) として用いれば偏光の $\perp$ と $\parallel$ 成分の解析から表面を理解することができると考えている。

〔文 献〕

- 1) H. Ibach: *Electron Spectroscopy for Surface Analysis* (Spring-Verlag, New York 1977) p. 5.
- 2) C. N. Berglund and W. E. Spicer: *Phys. Rev.* **136** (1964) A1044.
- 3) B. Feuerbacher et al.: *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces* (John Wiley & Sons, New York) p. 322.
- 4) J. E. Rowe and H. Ibach: *Phys. Rev. Lett.* **31** (1973) 102.
- 5) 小栗多計夫: 応用物理 **47** (1978) 951.
- 6) ref. 1) p. 240.
- 7) D. A. Shirley: *Electron Spectroscopy* (North-Holland, 1972) p. 487.
- 8) ref. 7) p. 487.
- 9) N. E. Christensen and R. F. Willis: *J. Phys. C* **12** (1979) 167.
- 10) 福田 永, 小栗多計夫: 第22回真空に関する連合講演会プロシーディングス. 132
- 11) R. Y. Koyama and W. E. Spicer: *Phys. Rev.* **B4** (1971) 4318.
- 12) F. Greuter and P. Oelhafen: *Z. Physik* **B34** (1979) 123.
- 13) C. Norris and J. T. M. Wotherspoon: *J. Phys. F* **6** (1976) L263.
- 14) J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen: *Phys. Rev.* **B10** (1974) 5095.
- 15) D. A. Papaconstantopoulos and B. M. Klein: *Solid State Commun.* **34** (1980) 511.