金属表面の EAPFS 解析*

石田 正**・前田 裕宣***・上條 長生**

(昭和57年12月27日 受理)

Extended Appearance-Potential Fine-Structure Analysis on Metal Surfaces

Tadashi ISHIDA**, Hironobu MAEDA*** and Nagao KAMIJO**

**(Government Industrial Research Institute, Osaka, Ikeda, Osaka)

*** (Department of Chemistry, Okayama University, Tsushima, Okayama)

(Received December 27, 1982)

1. はじめに

固体表面の構造を調べる方法としては、低速電子線回折をはじめ幾つかの方法が使用されているが、中でも表面の EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) を解析する方法は、長距離秩序構造を必要としないので、特に吸着の初期状態の研究に適しており、また多結晶やアモルファスにも適用出来るという著しい特長を持っている。EXAFS という言葉は、物質にX線を照射するとき、その物質の吸収端の高エネルギー側 50 eV ~ 1000 eV に観測される吸収スペクトルの微細構造を意味するものであるが、固体表面に電子線を照射して同様の現象を調べる場合は、EXAFS に対して、EAPFS (Extended Appearance-Potential Fine-Structure) と呼ばれている。その測定方法としては、(1)弾性散乱電子のみを検出する方法¹⁾ (DAPS) や(2)全二次電子を測定する方法^{2,3)} (AEAPS) 等が報告されているが、今回新たに(3)特定のオーজেピークを測定する方法をも併せて検討した。(1)と(2)の方法は、単結晶表面を測定すると、回折線が主に信号を支配して、目的の微細構造を検出しにくいという欠点があるが、(3)はこの場合でも使用できる等、(1)、(2)と比較して有利な点が多いと考えられ、今後の発展が期待できる。まず最初の試みとして、解析精度の検討などを目的として、最近接原子間距離が、バルクと表面であまり差がないと考えられる金属を対象とし

て、バルクの値と比較してみた。

2. 実験方法

多結晶の Ti を $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ に切り出し、#0 ~ #2000 までのエメリーペーパーで研磨し、アセトン溶液中で超音波洗浄した後、サンプルホルダーにセットし、 $1.5 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ まで排気した。その後アルゴンイオン衝撃 (3.5 kV, 2 μA) と焼鈍 (約600°C) を数回繰り返した。Fig. 1 は、イオン衝撃を行った後のほぼ清浄化された Ti 表面を、バリアン社製の CMA 装置 (Model 981-2601) によって、オージェ電子分析したスペクトルである。

2.1 Fig. 1 で、Ti の L_{23} 殻のイオン化によって生じる特定のオージェピーク (387 eV) に着目し、その Auger peak-to-peak height (APPH) を測定するために、peak-to-peak を完全にカバーする x 軸範囲を、0.05 秒で掃引することを連続的に繰り返した。その時 y 軸方向に発生する 20 Hz の交流信号を、直流に整流して、APPH の値を瞬時に測定出来るようにした。次に電子銃の加速エネルギー (E_p) を L_{23} 殻 (455 eV) から数百ボルト連続的に変化させ、 E_p の関数としての APPH の値を、y 軸にとったチャートを Fig. 2 に示す。これが APPH 測定による Ti の EAPFS である。

2.2 解析結果を比較する目的で、DAPS 法でも EAPFS を測定した。測定装置は通常の LEED 光学系を用いた。その測定回路を Fig. 3 に示す。試料にモジュレーション電圧 (6 V_{p-p} , 500 Hz) を与え、3 V の幅で弾性散乱電子を集めて、その 1 kHz 成分をロックインアンプで測定した値を y 軸にとり、 E_p を x 軸にとって記録した EAPFS の信号を Fig. 4 に示す。

* 昭和57年11月12日 第23回真空に関する連合講演会で講演 (12Bp-2)

** 大阪工業技術試験所 (池田市緑丘)

*** 岡山大学理学部 (岡山市津島)

Fig. 1 Auger spectrum of Ti surface obtained after ion bombardment.

Fig. 2 Extended fine structure in the range 500 eV to 750 eV above the titanium $2P_{3/2}$ core edge. It was taken by measuring Auger peak-to-peak height for Ti (387 eV).

3. 解 析

EAPFS は、信号 (y) から、構造に関係しない滑らかなバックグラウンドである部分 (y_0) を引いて、次式で規格化される。

$$\chi(k) = (y - y_0) / y_0 \quad (1)$$

ただし、波数 k は、エネルギーしきい値 E_0 を用いて、

$$k = \sqrt{2m(\hbar\omega - E_0)} / \hbar$$

で表わされる。また Elam³⁾によると、EAPFS 信号 $\chi(k)$ は次式で表わされる。

$$\chi(k) = \frac{1}{k} \sum_i N_i A_i(k) \sin(2kR_i + \phi_i(k)) / R_i^2$$

ただし、 R_i は吸収原子と i 番目の原子との間の距離、 N_i は、吸収原子から等距離にある i 番目の原子の個数、 $\phi_i(k)$ は i 番目の原子による位相シフトである。Fig. 2, 4 の点線は、Cubic Spline⁴⁾法で求めた y_0 を示す。

Fig. 3 DAPS apparatus for taking second derivative of the elastic yield as a function of E_p .

Fig. 4 Extended fine structure of Ti surface taken by measuring DAPS signal as a function of E_p .

これを用いて、(1)式で求めた $\chi(k)$ をフーリエ変換すると、Ti-Ti の動径分布関数が求まるが、その際、位相シフト $\phi_i(k)$ が分らないので、まずそれを 0 として変換した。

最初に、CMA で測定した Fig. 2 の信号をフーリエ変換したものを Fig. 5 に示す。その動径分布関数は $2.60 \text{ \AA}$ の位置に main peak を示しているが、勿論その値は、位相補正を行う必要がある。Ti の場合の補正值は $0.25 \text{ \AA}$ ³⁾ となるので、結局最終的に $2.85 \text{ \AA}$ を得る。これは、バルクの原子間距離 $2.89 \text{ \AA}$ にかなり近い値である。また、図中で $1.5 \text{ \AA}$ 以下に現われるピークは、 y_0 の引き方に関連して現われる ghost peaks である。

次に、DAPS 法で測定した Fig. 4 の EAPFS 信号から、同様の解析処理を行って求めた動径分布関数を、Fig. 6 に示す。今度は、main peak の位置は $2.62 \text{ \AA}$ を示し、ghost peak は出現しなかった。

Fig. 5 Optical Fourier transform of the data in Fig. 2.

4. ま と め

Fig. 2 の約550 eV 以下の信号は、プラズモンに支配されているので、そのままではフーリエ変換に使用できない。プラズモン付近の信号処理やマイコン化による測定精度の向上等を行えば、 E_p -APPH チャートの EAPFS 解析は、まだ相当に改善されと考えられる。本解析の Ti の例については、DAPS 信号の解析結果の方が、バルクに近い値を示しているが、DAPS 法は回折効果の問題以外に、接近する異なる殻から生じる信号の重なりなどの問題もあり欠点が多い。

Fe(110) の場合、著者等の APPH 測定による EAPFS 解析の結果では、ghost peak もなく、main peak の位置は、バルクの値に非常に近い値を示した。()内を位相補正值として、解析結果を Table 1 にまとめた。Fe の詳細については近く発表する予定である。

Fig. 6 Optical Fourier transform of the data in Fig. 4.

Table 1 Analytical results. The phase shift corrections are given in the parentheses.

	Ti (poli)	Fe (110)
DAPS-EAPFS	$2.62 + (0.25) = 2.87$	
APPH-EAPFS (CMA)	$2.60 + (0.25) = 2.85$	$2.25 + (0.22) = 2.47$
Bulk nearest neighbor spacing	2.89Å	2.48Å

〔文 献〕

- 1) M. L. den Boer et al.: Phys. Rev. Lett. **44** (1980) 496.
- 2) W. T. Elam et al.: Appl. Surface Sci. **2** (1979) 636.
- 3) W. T. Elam: Ph. D. dissertation, Maryland University (1979) p. 44.
- 4) H. Maeda et al.: Phys. Status Solidi (a) **58** (1980) 629.