

講座

炉壁材料分析技術Ⅳ

5. 局所表面分析の基礎

上田 一之

(豊田工業大学大学院工学研究科)

(1996年 8月18日受理)

Introduction to Surface Analysis

UEDA Kazuyuki

Toyota Technological Institute, Nagoya 468, Japan

(Received 18 August 1996)

Abstract

An introduction to surface analysis is described. Three important factors for surface analysis are an atomic structure, surface composition and electronic states of surface. Firstly, techniques of Auger Electron Spectroscopy (AES) and low energy electron diffraction (LEED) are mainly described. Secondly, an electron-stimulated desorption spectroscopy (ESD, TOF-ESD) and thermal desorption spectroscopy (TDS) are introduced for gas adsorption analysis.

Keywords:

surface analysis, Auger electron spectroscopy (AES), low energy electron diffraction (LEED), electron simulated desorption (ESD), time-of-flight (TOF), hydrogen, proton

5.1 はじめに

分析技術は高感度化と分解能向上を目指して、今日に見られるようなところまで進歩してきた。特に、超高真空技術の進歩に支えられて電子分光技術が発展したために、“よく定義された表面”の分析を可能にした。しかし一方で、高感度、高分解能化を追求すると表面しか観測できないようになってしまい、界面や、少し深いところは調べようがなくなる。X線をを用いた分析器の場合にはその透過能から深さ方向よりも軽元素に対する分析感度の向上が求められた。しかし、オージェ電子分光の発展でこの問題も克服されたかのように見えたが、水素の分析は宿題のままに残った。本稿では、分析の3大要素である、組成分析、構造解析、電子状態分析を中心に基礎的な技術をのべるが紙面の都合で多くのことを割愛せざるを得ないので優れた教科書[1-3]をひもといて戴

きたい。本誌の読者を意識して吸着に関する項目も取りあげる。特に、これまでに表面分析の解説にはまれな水素分析についても触れることにする。

5.1.1 オージェ電子分光法 (Auger electron spectroscopy, AES)

エネルギーのいかんにかかわらず電子ビームを細く絞る技術は局所分析に欠かせない。分析に必要なオージェ電子のエネルギーは通常50eVから3keV程度である。したがって、励起に要する電子の入射エネルギーは測定しようとするオージェ電子のエネルギーの3倍程度のエネルギーが選ばれば十分である。ビームの絞りも数 μm は日常的に得られるし、フィールドエミッションタイプの電子銃を用いれば10nm ϕ のビーム径も得られる。

ここでは、限られた予算でもAESを実施できるように低速電子回折(LEED)-AES型の分析器と原理につ

いて紹介する。シリンドリカルミラーアナライザ(CMA)を購入できれば、高速測定が簡便にできる。

5.1.2 オージェ電子分光装置

まず初めに分析用の同心球型グリッドメッシュを成形しよう。金メッキしたタングステンメッシュ(25 $\mu\text{m}\phi$ のタングステン線に金メッキして100メッシュに編んだもの)を50mm程度の曲率半径を持つ金属製の球か、時計ガラスのような球面で成形して、510 $^{\circ}\text{C}$ で3時間加熱処理して徐冷する。成形後のメッシュはスポットウェルダでステンレス製の枠に固定する。スクリーンは低速電子用の蛍光物質を酢酸イソアミルに1, 2滴のコージオンとともに混ぜたものによく溶かして沈殿法で塗布する。このスクリーンは後述のTOF-ESDのようにマイクロチャンネルプレートを利用すると背面型のLEEDになる。

LEEDの研究を主とする場合は専用の電子銃でない広いエネルギー範囲でビーム電流が十分に取り出せない。手軽にはブラウン管用のものを利用することもできるが、この場合はフィラメントをタングステンに取り替えておく必要がある。オージェ電子の測定回路と構成はFig.1のようである。Lock-in-Amp.と発振器は不可欠である。阻止電位は負の高圧電源からポテンショメータで第2グリッドにかける。または、DC-DC Amp.を利用してA/D, D/Aボードを用いてマイクロコンピュータによる制御を行うと、データの取り込みも自動化されて高速になり、雑音処理も楽になる。

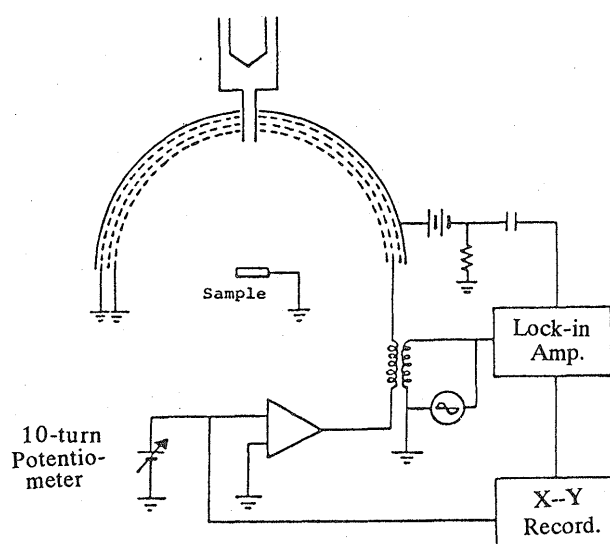


Fig.1 Schematic diagram of Auger Electron Spectroscopy with 3-grid electron optics.

5.1.3 LEED パターンの観察

作製したLEED装置をチェックするために、試料としてグラファイトか二硫化モリブデンのへき開面をサンプルホルダーの上にセットしUHV中で電子ビームを照射する。LEED用の阻止電位を調整し、スクリーンに約3kVの高圧をかけると適当な入射エネルギーで回折スポットが観察される。もし、スポットが見えなければ、試料回りの残留磁界が大きいと思われるので、ヘルムホルツコイルで磁場を30mG以下に打ち消してから試みると良い。LEEDスポットが観察されるということは低速の電子が捕収されていることを意味するので、AESには問題がない。

LEEDは使用する電子の平均自由行程から表面数層の原子構造を見ることになるので、表面層の逆格子はほぼ2次元結晶の逆格子に近く、Fig.2に示すようにロッド状をしている。入射電子の波長 λ は、

$$\lambda = \sqrt{150.4/V} [\text{\AA}] \quad (1)$$

で表され、入射点から $1/\lambda$ 戻ったところをラウエ点、Lとして、 $1/\lambda$ の半径でエバルト球を描けば、逆格子ロッドと球の交点が回折の式、

$$d \sin \theta = n \lambda \quad (2)$$

を満たして、回折ビームの方向を示している。この方向に進んだ弾性散乱のビームがスクリーン上に回折像を結

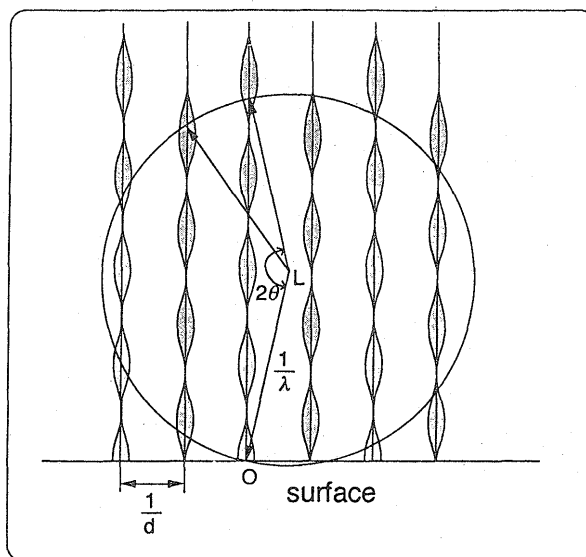


Fig.2 Reciprocal lattice of semi-2-dimensional lattice and relationship of incident beam and reflection beam.

ぶことになる。入射電子のエネルギーを上げていくとエバルト球が大きくなり回折角が小さくなるので回折像は鏡面反射ビームの周りに集まるように動く。その集まる点がいくつかあれば、ファセットが生じているかステップ面の存在が考えられる。

5.1.4 オーージェ電子分光の測定

オーージェ電子分光は入射電子で励起された二次電子の中に信号強度としては100~1000分の1の大きさで混入している。これは Lock-in-Amp. 方式で検出するのが最も簡便である。Fig. 1の第2グリッドの阻止電位に絶縁トランスで数 kHzの正弦波を重畳して、その2倍波で信号を検出すると、2次電子分布の微分カーブが得られることになる。

試料から背面散乱してくる電子のコレクタ（この場合はスクリーン）に流れる電流は

$$I(E) = \int_0^v N(E) dE \quad (3)$$

阻止電位に重畳する変調電圧を $\Delta E = k \sin \omega t$ とすると、 $I(E + \Delta E)$ はテーラー展開によって

$$I(E + \Delta E) = I_0(E) + I'(E) \Delta E + I''(E) \Delta E^2 / 2! + I'''(E) \Delta E^3 / 3! + I''''(E) \Delta E^4 / 4! \dots \quad (4)$$

$\Delta E = k \sin \omega t$ を代入して整理すると

$$\begin{aligned} I(E + \Delta E) &= I_0 + [I'(E)k + I''(E)k^2/8 \\ &\quad + \dots] \cdot \sin \omega t \\ &\quad - [I''(E)k^2/4 + I''''(E)k^4/48 + \dots] \cdot \cos 2\omega t + \dots \\ &\cong I_0 + I'k \sin \omega t - I''/4 \cdot k^2 \cos 2\omega t, \end{aligned} \quad (5)$$

この式により変調周波数で信号検出すれば sin 項を拾って1次微分、すなわち、エネルギー分布を、2倍周期で検出すれば cos 項を拾って2次微分の信号強度を検出することになる。このエネルギーアナライザを用いると、Taylorによれば[4]、3枚メッシュのとき $\Delta E/E \sim 2.4\%$ 、4枚メッシュ型なら中間の2枚を阻止電極として用いるとき、 $\Delta E/E \sim 0.5\%$ （いずれも100メッシュ）の分解能が得られたとしている。

オーージェ信号がガウス分布をしていると仮定するとこの2次微分カーブの peak-to-peak (APPH) の大きさがオーージェ電子の信号強度に比例する。しかし、一般にはガウス分布をしていないので強度の比較には注意を要する。また、酸化や合金化により、価電子帯の電子密度が変化するので化学的変化によりピーク形状が変化する、いわゆる、オーージェ化学効果が生じる。このようなときは形状変化のみでなく、ピークのシフトを伴うことがある。

5.1.5 オーージェ電子分光の定量測定

1925年に P. Auger[5]によって発見されたオーージェ効果とは、励起状態にある原子が放射線を放出しないで、もとの状態に戻るとき電子を放出することである。仮に、ある原子の K 殻が入射ビームにより励起されてホールができたとき $L_{1,2}$ のレベルから電子遷移が生じて K 殻に落ちるとき、そのエネルギー差が $L_{1,2}$ レベルにいる電子に与えられて、その電子が放出されるとこれを KLL のオーージェ電子という。その時この電子の運動エネルギー、 E_A は

$$E_A = (E_K - E_L) - E_L \quad (6)$$

で最初に K 殻を励起するビームは電子、X 線および、イオンのいずれでも良い。また、オーージェ過程の最初が L 殻なら、LMM や LMN などのオーージェ遷移が生じる。浅いレベルの電子が 価電子帯にある時は LVV などのように表現する。

仮に、励起されるレベルを K 殻とすると、単位時間あたりに放出される蛍光 K 量子の数を K 殻でイオン化された原子の数で割ると、これが、K 殻に対する蛍光収量 ω_K である。Bohr の簡単な量子論からすると、K 殻でイオン化された原子は必然的に K 列量子を放出するのでこの比は1になる筈であるが、実験では常に1より小さく、原子番号(Z)の増大につれて大きくなる。これは放出エネルギーが光学的に吸収されたり、同一原子内の他の電子にエネルギーを伝達して radiationless の遷移によって低いエネルギー状態に戻るためである。このとき放出される電子がオーージェ電子である。したがって、単位時間あたりに放出されるオーージェ電子と殻でイオン化された原子の比を ω_A とすると、

$$\omega_A + \omega_K = 1 \quad (7)$$

原子番号 Z に対する蛍光収量は量子力学の結果から

$$\omega_{K,L,M} = 1 / (1 + a_{K,L,M} \cdot Z^{-4}) \quad (8)$$

ここに

$$a_K = 1.13 \times 10^6, a_L = 6.4 \times 10^7, a_M \sim 5 \times 10^8$$

で与えられている。原子番号に対して上式をプロットすると Fig. 3 のようになる。KLL のオーージェ遷移が軽元素で大きく、 $Z=36$ で $\omega_A=0.5$ である。L 殻に関しては、 $Z=40$ 近くまでほとんど1に近くっており、軽元素に対しては K 殻のオーージェ電子でも感度が高く、High-Z の物質に対しては L または M 殻に関係したオーージェ

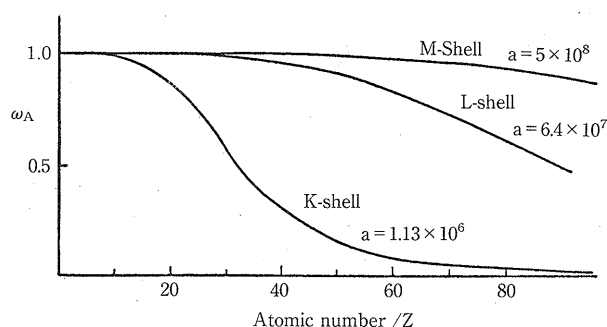


Fig. 3 Auger electron yield against atomic numbers.

電子分光を実施することで多くの元素に対して高感度の分析ができることを示している。

高エネルギーの入射電子に対するイオン化確率は量子力学の結果から正確な値が得られているが、Born 近似が成立しない数 keV 以下の入射電子に対するイオン化断面積は Bethe の非相対論的取り扱いの式を改良した Worthington-Tomlin の式[6]を便宜的に用いる。

$$\begin{aligned} \Phi(E) &= \frac{2\pi e^2}{E_p E_c} b \cdot \ln \frac{4 E_p / E_c}{1.65 + 2.35 \exp(1 - E_p / E_c)} \\ &= \frac{1.3 \times 10^{-13}}{E_p E_c} b \cdot \ln \frac{4 E_p / E_c}{1.65 + 2.35 \exp(1 - E_p / E_c)} \quad (9) \end{aligned}$$

ここで、 e は電荷、 E_p は入射電子のエネルギー (eV)、 E_c 、イオン化される殻のイオン化ポテンシャル (eV)、 $b=0.35$ (K 電子に対して)、 $=0.25$ (L 電子に対して)、 ~ 0.2 (M 電子に対して)、これらのイオン化の断面積を入射電子エネルギーに対してプロットするとイオン化ポテンシャルの 2.5~3 倍のところでピークを持つことがわかる。したがって、入射電子のエネルギーは分析しようとする元素のイオン化ポテンシャルの 3 倍程度以上あればよいことがわかる。もう少し精度を要求するときは少し複雑になるが Gryzinski の式[7]を用いるとよい。

計測されるオージェ電流は、

$$J_A = N r \cos \phi \cdot (1 - \omega_A) \Phi(E_p / E_c) \quad (10)$$

N は原子の数、 r は背面散乱係数。同一条件であれば、 ω_A と $\Phi(E_p / E_c)$ のみが元素によって異なるのでオージェ感度因子として利用することができる。この他にオージェ電子分光で定量性に影響してくる効果は、上の式に示された背面散乱電子のオージェ電子励起への寄与、 r とオージェ電子の脱出深さである。前者は物質によって異なり後者は物質によってはあまり変わらず、オ

ージェ電子のエネルギーによって異なる。100eV あたりに約 5 Å と最短でエネルギーが低くなくても高くなっても平均自由行程は長くなり、高い方ではエネルギーの平方根に比例して長くなる。通常の 2 keV 程度までの脱出深さは 20~30 Å の程度である。

5.2 光電子分光法 (ESCA と UPS) [8,9]

励起源に X 線や紫外光など光を用いる。光によって放出された電子の運動エネルギー、 E_K は

$$E_K = h\nu - E_B \quad (11)$$

シンクロトン放射光のように特別な光源を使用しない限り光の波長は一定であるので、ESCA の場合は Al や Mg の $K\alpha$ 線を用いている。ESCA が使用される真空環境は様々であるが、化学分析のためのものは 10^{-4} Pa 程度のもが多い。式からもわかるとおり、電子の結合エネルギーの大きいところの分析は光電子の運動エネルギーが相対的に小さく、分光器の感度が良く、真空環境の影響を受けない情報が得られやすい。しかし、価電子帯にある電子の結合エネルギーは小さいので検出する電子は大きなエネルギーになり分光器としては S/N 比が悪いところである。さらに、価電子は表面の汚れや反応に敏感な情報を含んでいるので超高真空の環境が要求される。価電子を中心にした、電子の状態密度の研究するには X 線の光源のエネルギー広がり大きいので紫外光を用いることになる。こちらは、エネルギーはヘリウムガス共鳴線を光源として He-I (21.2eV) と He-II (40.82eV) を用いるのが一般であるが差動排気の設定が必要になる。

光源のエネルギー幅が小さくなると、分光器の分解能向上は意味を持つてくる。スペクトルの中に微細構造が見えてくると化学結合の詳細な励起や遷移が解析できることになる。現在では X 線の光源にモノクロメータを備えて、高分解能のアナライザを用いて新しい知見を得ている分野もある[10]。

5.3 吸着物の分析

5.3.1 昇温脱離法 (Thermal Desorption Spectroscopy, TDS または TPD)

試料表面になが吸着していたかを知る最も単純な方法は試料を加熱して吸着物を脱離させ質量分析計でその分子と量を知ることである。昇温中に吸着していたものが内部に拡散したり熱分解しないことが前提であるが破壊分析の一つである。

実験装置の放出ガスも含めたリークの割合は一定で、排気速度も一定であるとき、試料を $T = T_0 + \beta t$ の割合で昇温するとする。試料への吸着状態は終了して昇温脱離中の圧力変化を測定する方法を Redhead[11]にしたがって説明する。

試料の面積を A (cm^2), N を脱離率 ($\text{個}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$), V は装置の体積 (ℓ) とすると, $AN(t)$ は毎秒試料 A の面積から脱離する分子数, L はリークしてくる分子数で $L = KSP_{\text{eq}}$ であり, KS_p は排気の割合, (KV) dP/dt は増加する圧力の変化率とする. K は定数で 295K のとき $K = 3.27 \times 10^{19}$ ($\text{個}/\ell \cdot \text{Torr}$), 脱離過程で吸着は生じないとすると,

$$AN(t) + KSP_{\text{eq}} = KSP + (KV) dP/dt \quad (12)$$

$$P^* = P - P_{\text{eq}} \text{ において}$$

$$dP^*/dt = d(P - P_{\text{eq}})/dt = dP/dt \quad (13)$$

$$\begin{aligned} AN(t) &= KS(P - P_{\text{eq}}) + (KV) dP/dt \\ &= KSP^* + (KV) dP^*/dt \end{aligned} \quad (14)$$

両辺を KV で割って

$$AN(t)/KV = SP^*/V + dP^*/dt \quad (15)$$

ここで, $a = A/KV$, $\tau = V/S$ において

$$aN(t) = P^*/\tau + dP^*/dt \quad (16)$$

を得る. この式より排気速度が小さいとき (τ が ∞ のとき), 脱離率は圧力の時間微分に比例する. 逆に排気速度が大きいたまは ($\tau \rightarrow 0$) 脱離率は圧力に比例する. 脱離率を試料温度の関数として表したものを昇温脱離スペクトル (TD スペクトル) という. 単位時間当たりの脱離率は

$$N(t) = -d\sigma/dt = \nu_n \sigma^n \exp(-E/RT) \quad (17)$$

ここで, n は反応の次数, σ は表面被覆量 ($\text{個}/\text{cm}^2$), ν_n は頻度因子で, E は脱離の活性化エネルギーである.

まず $T = T_0 + \beta t$ で昇温脱離する場合, 脱離率が最大となるときの温度 T_p で上の式を解くと, $T = T_p$ のとき $dN/dT = 0$ であるから $n = 1$ として

$$E/RT_p^2 = (\nu_1/\beta) \exp(-E/RT_p) \quad (n=1) \quad (18)$$

$$E/RT_p^2 = (\sigma_0 \nu_2/\beta) \exp(-E/RT_p) \quad (n=2) \quad (19)$$

2 次反応においては初期吸着量 σ_0 と $T = T_p$ のときの σ_p との関係が $\sigma_0/\sigma_p \sim 2$ であることを用いている.

$n = 1$ の時の式の両辺の対数を取り変形すると

$$\left. \begin{aligned} E/RT_p &= \ln(\nu_1 RT_p^2/\beta E) \\ \text{あるいは} \\ E/RT_p &= \ln(\nu_1 T_p/\beta) - \ln(E/RT_p) \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

これより, 活性化エネルギーは β を変化させ, $\log T_p$ に対して $\log \beta$ をプロットすると求められる.

5.3.2 水素分析可能な TOF-ESD

電子励起イオン脱離 (Electron Stimulated Desorption, ESD または Desorption Induced by Electronic Transition, DIET) は数 100eV 以下のエネルギーをもつ電子で試料表面を励起すると, 運動量変換によるエネルギー転換でなくて, 電子的に励起されたことによって結合状態から反結合状態に遷移して脱離のポテンシャルを越えていけば真空へ飛び出していくことができる. これは吸着している分子や原子のみでなく, 場合によっては固体表面を構成している元素も脱離することがある. したがって, 低速の電子により, オージェ電子分光では不可能であった水素の分析が可能で, しかも, TDS と違ってビーム照射点のみの分析を非破壊的におこなうことが可能である. 電子励起を連続ビームで行うと, 照射量によっては破壊的分析になったり, 絶縁体ではチャージアップが生じたりして困るので, 電子ビームをパルスにして飛行時間法 (TOF-ESD) で測定すれば高速, 高感度の測定が可能である.

5.3.2.1 電子励起イオン脱離 (ESD) の原理

電子励起による脱離は電子衝撃を受けた原子または分子内の電子が励起されて結合状態にある分子または原子同士の間で反発力を生じるようなエネルギー状態になることで生じる. 数百 eV 以下の電子であれば数 eV の結合エネルギーを切るだけの運動量変換 (結合エネルギーより約一桁小さい) は生じない. Fig. 4 には原子が別の原子または固体の表面に接近して安定な基底状態にあるエネルギー状態を示す. この状態から電子衝撃により電子的に励起されて高い状態に遷移するがこのとき結合間の距離は変わらない, いわゆる断熱的であるとする. 反結合状態に励起された場合, 十分なエネルギーを持っておれば両者は脱離のポテンシャル線に沿って脱離する. 途中で元の安定な状態に戻ったり, または電子にトラップされて大部分は中性化される. イオンとして脱離するのは数%以下と云われている. このとき, 脱離イオンは Fig. 4 に示すように, 基底状態での分布とポテンシャル曲線の傾きを反映して運動エネルギー分布を持つことになる. このような脱離のモデルを MGR (Menzel-

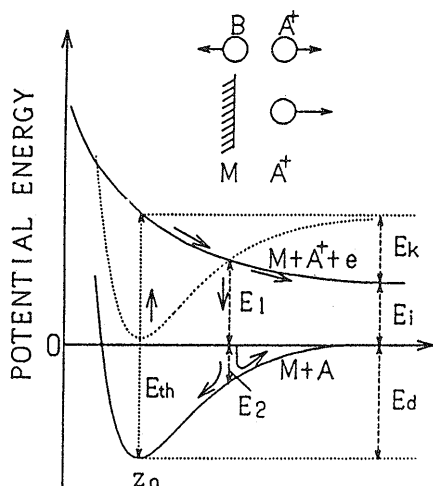


Fig. 4 Potential energy against atomic distance, fundamental and excited states.

Gomer-Redhead Model) [12, 13] という。

結合エネルギーを E_d , イオン化ポテンシャルを E_i , 運動エネルギーの最大を E_k とすると, 脱離を生じる励起電子のしきい値エネルギーを E_{th} とすると

$$E_{th} = E_d + E_i + E_k \quad (21)$$

の関係がある。これよりしきい値と脱離イオンの運動エネルギー分布を測定して上式を満たしていれば MGR の機構で脱離してきたことを意味している。

もう一つのモデルは金属酸化物やイオン結晶の場合にみられる。一般に, 正にチャージしている方の原子が励起された場合, その原子の電子空孔へ相手側の原子から電子が原子間遷移で移って, そのエネルギーをもらってオージェ電子を放出する。最初は負にチャージしていた原子が2ないし4個の電子を一気に放出するので正に変わり, 周りにはいる正電荷の原子とクーロン反発力を生じて脱離してしまう。このようにオージェ過程を経て脱離するものを Knotek-Feibelman モデルという [14]。

この他にも, 励起される時イオン化してしまって半径が小さくなったために, 相互間の距離がちぢまって近づきすぎてしまう。このため逆に核の反発力をもらって脱離してしまうが中性になってしまうことが多い。これを Antoniewicz モデルという [15]。

5.3.2.2 TOF-ESDの測定装置 [16, 17]

Fig. 5 には TOF-ESD 用測定装置の概略図を示す。Fig. 1 の LEED の部分と同じ光学系からなっているがイオンを検知して増幅するために直径70mmφのマイクロチャンネルプレート(MCP)を装着してある。その後は蛍光スクリーンになっている。第2グリッドに阻止

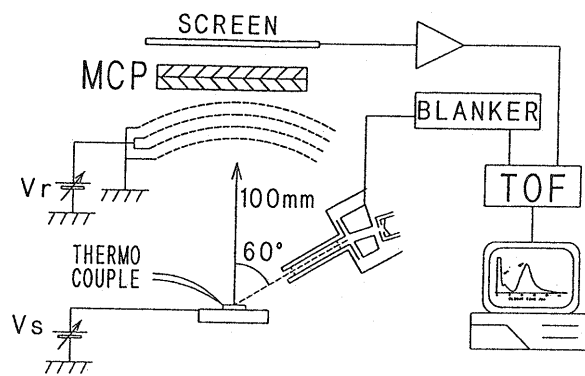


Fig. 5 Schematic diagram on Time-of-flight type electron stimulated spectroscopy.

電位をかける。試料には正負のバイアスがかけられるようになっている。一般には試料表面の法線方向に脱離するイオンが多いので検知器を試料と向かい合わせる。LEED の電子銃と異なるのは連続ビームだけでなく, 電子ビームが100ns 程度のパルス幅を持つように, 電子ビームをチョップする回路を持っている。これを400Hz程度で試料に照射するとパルスで励起された瞬間に軟X線を発生してパルス信号を出し, 次は運動エネルギーの大きくて軽いイオンほど先に検知器に到達して信号を作り TOF スペクトルとなる。

飛行距離を L とし, 電荷を q とし, 試料にかけたバイアスを V_s として飛行時間を求めると,

$$t = L\sqrt{m/2q(E_k + V_s)} \quad (22)$$

となる。

2~3枚のグリッドメッシュはエネルギー選別と飛行空間の電場の調整に用いられる。阻止電位法でイオンの運動エネルギーは測定可能であるが飛行距離とイオン種が正確にわかっているならば古典的な式を使って, TOF スペクトルから換算することができる。試料にバイアスをかけると(22)式からもわかるように, 飛行時間が短くなるとともに, 脱離方向が中央に収束されてピークの高さが大きくなる。そのような Fig. 6 に示されている。試料バイアス V_s をある程度大きくすると, 飛行時間に対する運動エネルギーの差は小さくなり質量のみのスペクトルが得られる。このように, 簡単な装置であるが, 通常の LEED-オージェ電子分光ができる上に, TOF-ESD が可能である。しかも後述するように, 連続ビームで脱離イオンの角度分布をスクリーン上に結像させる, Electron stimulated desorption ion angular distribution, ESDIAD が観察できる。

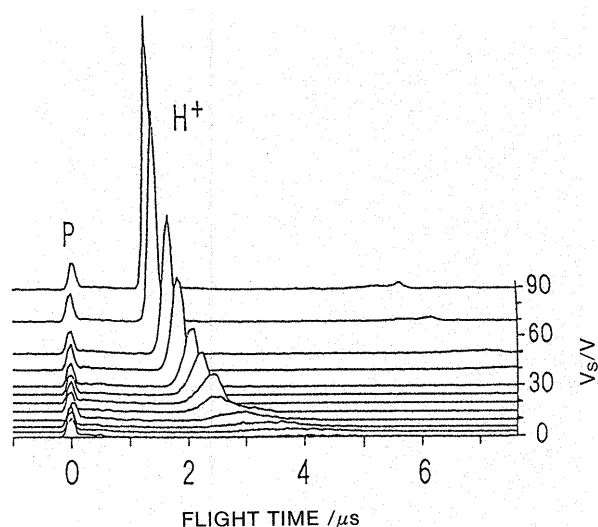


Fig. 6 Relationship of flight time of desorbed ions against bias potential.

5.3.2.3 TOF-ESD による水素検知と固体表面上の水素の動特性[18]

試料表面を清浄にする技術を駆使して、LEED パターンやオージェ電子分光で清浄さが確認されるような表面でもたいていの場合は水素が検出される。水素は残留ガス中の水素や水や炭化水素系の不純物が付着するのみでなく、アニーリングのための加熱処理後冷却中にバルクから表面に拡散してくる、いわゆる表面偏析の水素である。偏析または、拡散の量は加熱した雰囲気、加熱温度と時間、冷却速度と試料温度などに依存する。

例として、Ni(110)面をイオン衝撃してアニーリング後、冷却中に表面に拡散してくる水素を TOF-ESD でモニタしてスペクトル並べてみると、Fig. 7(a)のようになり[19]、それらのスペクトルの積分強度を温度に対してプロットし直すと Fig. 7(b)に示すように200K にいたるまで増加している。同じプロセスで外部から水素を導入したが水素の吸着は確認されなかった。入射電子のエネルギーは300eV、パルス幅は120ns、試料バイアスは9Vで測定している。冷却中の真空度は 8×10^{-11} Torrであった。このプロトンのイールドは加熱温度が上昇すると激減し、冷却とともにまた同じような上昇カーブを描く。表面に堆積した水素は300eVの連続電子ビームで簡単に脱離する。加熱後のプロトンのイールドの増加は試料温度に依存しているため内部から表面への拡散と考えることができる。

冷却後に連続電子ビームで水素を脱離させ、試料温度を変えて、プロトンの増加の様子を調べたところ、いく

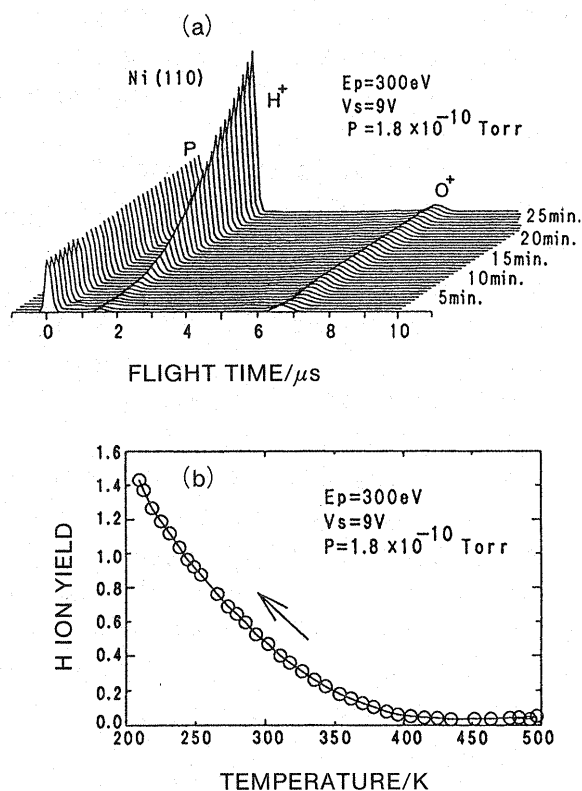


Fig. 7 (a) Hydrogen segregation on Ni(110) during cooling process. (b) Proton yield against specimen temperature during specimen cooling.

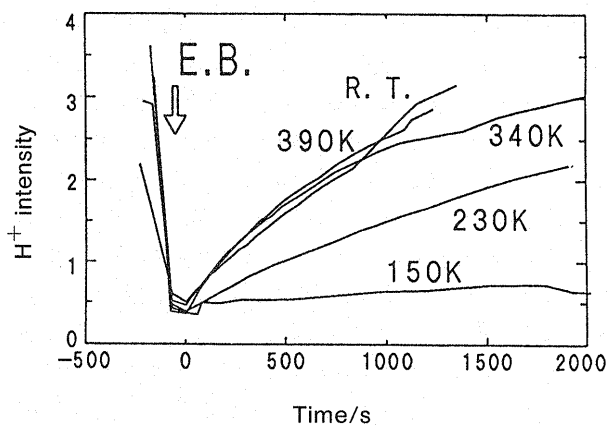


Fig. 8 Various proton yield curves depending on specimen temperature against time.

つかの試料温度に対して得られた結果は Fig. 8 のようになり、拡散の温度依存性が見られた。したがって、これらの勾配の対数値を温度の逆数でプロットしてアレニウスプロットから拡散の活性化エネルギーが求められる。結果は0.05eVとなり、バルク中の水素の拡散の活

性化エネルギーが 0.41eV なのではほぼ一桁小さい値である。これは超高真空中で加熱されるとき、吸蔵される水素にたいしてポテンシャル的にサブサーフェイスができていると考えることができる。

5.3.2.4 脱離イオンの角度分布 (ESDIAD)

電子励起によって脱離するイオンは脱離の際にポテンシャルミニマムを通して脱離すると考えられるから、脱離イオンの角度分布は表面原子に吸着していたときの角度を保存している可能性がある。特定の分子から脱離するプロトンは分子モデルを反映した角度分布を示す。詳しくは参考文献をご覧戴きたい[20,21]。

5.4.1 REM, μ -RHEED と TRAX

局部的に表面構造を解析するには REM (Reflection Electron Microscopy) が優れているが[22], 超高真空電子顕微鏡が必要になる。また電子の入射方向とそれに垂直な方向では倍率が異なりいわゆる寸づまりの像になる。またビームの出射方向にはエネルギーロスが大きくなるので色収差が大きくなる。しかし、特徴も多い。原子レベルで結晶を観察できるし、一原子高さのステップの観察も可能である。

最近、フィールドエミッション型の電子銃を用いて 10nm 以下のビーム径が得られるようになったので μ -RHEED (Micro-beam Reflection High Energy Electron Diffraction) としての使用が可能になり、信号取り出しに走査法を用いると結果的に REM と同様な像が得られるようになった[23]。RHEED は RHEED-TRAX (Total-Reflection-Angle X-ray Spectroscopy) と呼ばれる新分析法の開発に進んだ[24]。局所分析には従来から EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) がよく知られているが、X 線の透過能が大きいのでミクロン単位の分析用として用いられてきた。TRAX は Be の窓をつけて X 線検知器を使用すると斜入射の電子線で励起された X 線が表面と平行の方向に強く放出されて表面組成に敏感なことが示されるようになった。これは表面とほぼ平行に放出された X 線が表面で屈折を受けて低い角度にまとまって出射されるので特性 X 線が高感度に検出されることになるといわれている。

5.5 その他の表面分析法

上に述べてきた分析法の他にも重要な分光法があるが紙面の都合で割愛せざるを得ない。ここでは簡単に述べるが、詳細は参考文献をご覧戴きたい。まず最初は、低速イオン散乱法 (ISS) がある。この手法はかつての、プラズマ研究所で赤石、相良、宮原によりプラズマ壁相互

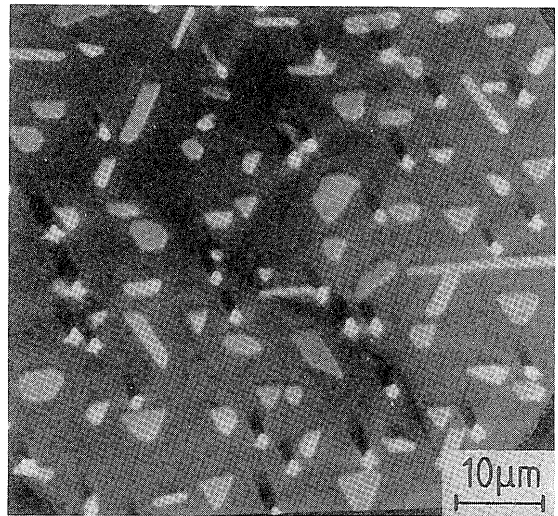


Fig. 9 PEEM image of Si(111) surface after prolonged Cu deposition at 700K (by courtesy of Prof. E. Bauer).

作用の研究に長期にわたり研究されてきたもので相良の学位論文に詳細にまとめられている[25]。これは表面の吸着層の研究のみでなく表面原子構造の研究にも適したもので、最近直衝突イオン散乱分光法 (CAISIS) [26] として精度の高い分光法に成長している。

同じくイオンを用いるものとして2次イオン分析器 (SIMS, または IMA) は少々破壊分析に近いが高感度分析ができることが最大の特徴である。しかし、上に述べた ESD と同様に脱離イオンの再中性化の問題があって、定量性の確立に難点がある。最近 TOF-SIMS や超高真空中でビーム量を非常に小さくした Static-SIMS が登場して高感度分析を進めている。この再中性化の問題を克服する方法としてレーザ SIMS の手法が開発され、イオンビームで脱離する多くの中性粒子を高密度のレーザビームで後段イオン化して検出する方法で定量的にも成功しているように見受けられる[27]。

また水素検知可能な手法として装置はやや大がかりになるが、弾性反跳粒子検出 (ERDA) [28]法がある。これは感度はやや劣るが定量測定可能な方法として今後検討されるだろう。水素を初めとして、吸着種の振動や回転を測定して吸着様式や吸着量を研究する振動分光法で高分解電子損失エネルギー分光法 (HREELS) [29]がある。ただし、測定には超精密な技術と手段が要求され、 1eV 以下の電子の散乱と分光を数 meV の分解能で測定することを要求される。吸着面に関しては HREELS と本質的には同じ情報を得ることになるが、フーリエ変換

型赤外分光法 (FTIR) [30]を紹介しておきたい。

表面の局所領域というほどに微小面積の分析ではないが、赤外光を用いるのでガス分子の中で平均自由行程を気にしないで、真空の外からプローブを入れて吸着物を測定できることは大変都合がよい。赤外分光法は確立した技術であり、フーリエ変換型も透過型が一般的であった。しかし、最近になって反射タイプも多重反射法など測定方法に改善が加えられて光のビーム径が数 mm 以下にできるようになったので吸着種の同定や定量測定が行える状況にある。

最後に表面のトポグラフを観察するのに走査法を用いないで、ミラー型の電子顕微鏡が Bauer によって開発され低エネルギー反射電子顕微鏡 (LEEM) あるいは光源を紫外光にした光電子顕微鏡 (PEEM) をあげておく。これは数 keV 以下の電子を試料に垂直に入射し、試料に逆電位をかけて表面で回折した電子を拡大し結像させる表面映像法である。これは表面で回折された電子を用いるので表面数層からの情報であり、表面第一層のトポグラフを表しているわけではない。しかし、走査電子顕微鏡のように高エネルギーで走査することがないので試料にダメージを与えない。Fig. 9 には PEEM によって得られた、シリコン表面上の銅の微結晶の成長したものを示している [31]。

参考文献

- [1] 小間篤, 八木克道, 塚田捷, 青野正和編: 表面物性工学ハンドブック, 丸善, (1987) 東京.
- [2] ed. by R. Park and M.G. Lagally, *Solid State Physics: Surface* Academic Press (1985).
- [3] D.P. Woodruff and T.A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science Second Edition* Cambridge Univ. Press (1994).
- [4] N.J. Taylor, Rev. Sci. Instrum. **40**, 792 (1969).
- [5] P. Auger, F. Phys. Radium **6**, 205 (1925).
- [6] C.R. Worthington and S.G. Tomlin, *Proc. Phys. Soc.* **A69**, 401 (1956).
- [7] M. Gryzinski, Phys. Rev. **138**, A336 (1963).
- [8] C.S. Fadley, *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications* ed C.R. Brundle and A.D. Baker (Academic Press, 1978) Vol. 2. Chap. 1
- [9] 相原惇一, 井口洋夫, 里子允敏, 菅野暁, 中村正年, 石井武比古, 原田義也, 関一彦著: “電子の分光” 共立科学ライブラリー16, 共立出版, (1978)
- [10] T. Fujitani, I. Nakamura, T. Watanabe, T. Uchijima and J. Nakamura, *Catalysis Lett.* **35**, 297 (1995).
- [11] P.A. Redhead, *Vacuum* **12**, 203 (1963).
- [12] D. Menzel and R. Gomer, *J. Chem. Phys.* **41**, 3311 (1964).
- [13] P.A. Redhead, *Canad. J. Chem. Phys.* **42**, 886 (1964).
- [14] M.L. Knotek and P.J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 964 (1978).
- [15] P.R. Antoniewicz, *Phys. Rev.* **B21**, 3811 (1980)
- [16] K. Ueda and A. Takano *Technol. Rept. Osaka Univ.* **38**, 217 (1988).
- [17] K. Ueda and A. Takano *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L2029 (1988).
- [18] たとえば, 上田一之: 応用物理 **59**, 1593 (1990); 上田一之: 真空 **34**, 834 (1991); 上田一之: 固体物理 (別冊特集号) 199, (1993).
- [19] A. Takano and K. Ueda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 1217 (1993).
- [20] T.E. Madey and J.T. Yates, Jr., *Surf. Sci.* **63**, 203 (1977).
- [21] R. D. Ramsier and J.T. Yates, Jr., *Surface Sci. Rept.* **12**, 243-378 (1991).
- [22] N. Osakabe, K. Yagi and G. Honjo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, L309 (1980).
- [23] M. Ichikawa, T. Doi and K. Hayakawa, *Surf. Sci.* **159**, 133 (1985).
- [24] Hasegawa, T. Hanada, S. Ino and H. Daimon; *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1503 (1992).
- [25] 相良明男: “低速イオン散乱法によるイオン衝撃脱離の研究” 名古屋大学博士学位論文 (1982)
- [26] M. Katayama, E. Nomura, N. Kanekama, H. Soejima and M. Aono, *Nucl. Instrum. & Method, B.* **33**, 857 (1988).
- [27] J.B. Pallix, K.T. Gillen and C.H. Becker, *Nucl. Instrum. & Methods* **B33**, 912 (1988).
- [28] 尾浦憲治郎: 応用物理, **59**, 937 (1990).
- [29] H. Ibach and D.L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibration*, Academic Press (1982).
- [30] S.W. Johnson and R.J. Madix, *Surf. Sci.* **108**, 77 (1981).
- [31] E. Bauer, M. Mundscha, W. Swiech and W. Telieps, *Ultramicroscopy* **31**, 49 (1989).