

同軸対称鏡型 AES-EELS 同時計数装置 (ALECS) の開発

小 柏 洋 輔・梁 瀬 虹太朗・奥 沢 誠

群馬大学教育学部物理学教室

(2012 年 9 月 26 日受理)

Development of an axially symmetric mirror electron-electron coincidence apparatus for AES-EELS (ALECS)

Yousuke OGASHIWA, Kohtaro YANASE and Makoto OKUSAWA

Department of Physics, Faculty of Education, Gunma University,

Maebashi, Gunma 371-8510, Japan

(Accepted on September 26th, 2012)

Abstract

We have attempted to develop a new electron-electron coincidence apparatus for Auger and energy-loss electron coincidence spectroscopy (ALECS). It consists of an axially symmetric mirror electron energy analyzer (ASMA), a miniature double-pass cylindrical mirror electron energy analyzer (DPCMA) and a miniature time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS) on a Conflat flange with a tilt-adjustment mechanism. A sample surface was irradiated by electron beam, and emitted electrons were energy-analyzed and detected by the ASMA and the DPCMA. Electron-energy-loss-spectroscopy (EELS) spectra of Ni metal were measured for preliminarily checking performance of the electron energy analyzers. It is observed that the measured weight in reflected EELS spectra of Ni core-levels is shifted to the higher loss-energy side than that evaluated from XPS data.

第 1 章 序 論

物質に電子を照射すると、照射された入射電子の一部は物質中の電子との相互作用によりエネルギーの一部を損失し、非弾性的に散乱される。一方、この散乱に伴い物質内では様々な電子遷移過程が惹き起こされる。まず入射電子と相互作用をもった物質内電子は、入射電子からエネルギーの一部を受取り、個別あるいは集団的に励起される。更に、内殻電子が個別励起されると同時にその跡に生成された正孔が緩和する過程が続く。この緩和過程には、オージェ

電子放出と X 線放出の二通りの過程がある。

これらの一連の過程で物質外へ放出される可能性のある電子は、エネルギー損失電子、個別励起電子、及びオージェ電子である。これらの電子の内、個別励起電子は通常顕著な構造をもたず、バックグラウンドを形成するのみである。他の二つの過程に起因して放出される電子の個数のエネルギー分布曲線を、それぞれ電子エネルギー損失スペクトル、オージェ電子スペクトルと呼び、これらの測定法をそれぞれ電子エネルギー損失分光 (electron energy-loss spectroscopy, EELS)、オージェ電子分光 (Auger

electron spectroscopy, AES) という。これらのスペクトルは物質内の様々の電子の分布状態の知見を与えるが、互いにあるいは他の過程に起因する構造と重畳したりして観測され、それらを分離して測定することは難しい。

上記の一連の過程は 10^{-15} s 程度の極めて短時間で起こるので、技術的には時間差を区別できず、同時とみなされる。幸いなことに、複数の事象に起因する電子がランダムに放出される場合に、同時に起きる事象のみを取り出す方法があり、これを同時計数法という。同時計数法は同時に起きた事象のみを取り出すので、バックグラウンドを形成している事象を取り除き、特定の事象に由来する粒子群を選択的に取り出せる特徴がある。このため、オージェーエネルギー損失電子同時計数法 (Auger and energy-loss electron coincidence spectroscopy, ALECS) は単独の分光法より詳細な知見が得られる。

本研究では、オージェーエネルギー損失電子同時計数測定実験を行う目的で、同軸一体型の電子-電子コインシデンス (electron electron coincidence, EECO) 分光装置¹⁾を製作し、性能評価するため基礎データを測定した。同時計数法は二つの電子エネルギー分析装置からの信号を同時計数回路に入れて、着目している事象のみを取り出す。この分光装置には、同軸対称鏡型電子エネルギー分析器 (axially symmetric mirror electron energy analyzer, ASMA) と、ダブルパス円筒鏡型電子エネルギー分析器 (double-pass cylindrical mirror electron energy analyzer, DPCMA) の二つの分析器が同軸同焦点で組み込まれている。この分光装置の最大の特徴としては、軸合わせが一つの XYZ ステージで済み二つの分析器の軸合わせが全く必要ない点と従来の装置より電源が少ない点とがあげられる。同時計数の他に分析器の一つを単独で測定すれば、EELS や AES の実験も可能である。

分光装置と測定・制御プログラムの調整を行い、本装置で測定ができてスペクトルが得られるかを確かめた。本研究では、まず加熱タングステン (W) フィラメントからの熱電子を測定し、それぞれの分析器からスペクトルが得られるかを確かめ、装置全

体が正常に作動するかを確かめた。そして基礎データを蓄積した。

第2章では本研究の元になる原理について説明し、第3章では本研究で使用した装置について述べる。第4章で性能評価について述べる。第5章でまとめを記した。

第2章 原理

2-1 電子励起による電子スペクトル

単色電子線を物質に照射したとき、照射電子の一部は物質内の電子を様々な状態に励起すると同時に自身は非弾性散乱される。この非弾性散乱された電子 (エネルギー損失電子) の数のエネルギー分布を測定し、物質の電子構造に関する情報を得る方法が EELS である。運動エネルギー E_0 の入射電子が物質内の電子と非弾性衝突しエネルギー ΔE を失う場合、非弾性散乱後の入射電子の運動エネルギー E_{Lkin} は

$$E_{Lkin} = E_0 - \Delta E$$

と表される。

エネルギー損失を起す非弾性散乱の過程には、内殻電子などの個別励起によるものと、集団励起によるものがある。両者について略記する。

個別励起: 結合エネルギー E_B の固体中の内殻電子が非弾性散乱により入射電子から ΔE のエネルギーを得て個別励起され固体外に放出されたとき、仕事関数を ϕ とすれば、電子の運動エネルギー E_{kin} は

$$E_{kin} = \Delta E - E_B - \phi$$

と書ける。

集団励起: 集団励起過程の代表的な例として、入射電子の非弾性散乱に誘起されたプラズマ振動による集団励起 (プラズモン) がある。プラズモンを励起して入射電子が失った ΔE エネルギーは、一つのプラズモンがもつエネルギー $\hbar\omega$ の整数倍 (励起されたプラズモンの個数) に等しく

$$\Delta E = n\hbar\omega \quad (n: \text{自然数})$$

となる。ここで、 ω はプラズマ振動数である。

個別励起された電子は物質外に放出される可能性はあるが、集団励起されたプラズモンのような擬粒

子は物質外に放出されず、物質外で観測されることはない。

入射電子から $\Delta E (> E_B)$ のエネルギーを得て結合エネルギー E_B の内殻電子が励起され内殻準位に正孔が生成されると、それに引き続き直ちにこの正孔を埋める緩和が起こる。この緩和過程には、オージェ電子放出過程と X 線放出過程とがある。このうち、軽元素ではオージェ電子放出過程が優勢になることが知られている。ここでは、オージェ電子の運動エネルギーについて述べる。

励起状態の緩和過程として、例えば K 準位につくりだされた空孔に L_{II} 準位の電子が落ちる過程を考える。この過程で発生する余剰のエネルギーは、内殻電子の一つ例えば L_{III} 準位の電子が受け取り結合エネルギーの束縛を振り切って物質の外に飛び出す。ただし、 L_{III} 準位の電子が空孔に落ち、 L_{II} 準位の電子が物質の外に飛び出したとしても電子に対する非弁別性により両過程の区別ができない、あるいは対等な過程であることに注意する必要がある。

各準位の結合エネルギーを E_K , $E_{L_{II}}$, $E_{L_{III}}$, オージェ電子の運動エネルギーを $E_{KL_{II}L_{III}}$ とすると、この過程の前後におけるエネルギー保存則から、固体試料の場合、固体外に放出されたオージェ電子の運動エネルギーは

$$E_{KL_{II}L_{III}} = E_K - E_{L_{II}} - E_{L_{III}} - \phi$$

と表される。ここで E_K , $E_{L_{II}}$, $E_{L_{III}}$ は、各元素で固有の値であるから $E_{KL_{II}L_{III}}$ も各元素に固有の値となり、励起電子線のエネルギーに依存しない。これが先のエネルギー損失電子の場合と大きく異なる。このことから、オージェ電子分光法では試料中に含まれる元素の種類の同定が可能となり、元素分析に利用することができる。

2-2 同時計数法

同時計数法とは、ランダムに起こる複数の事象の中から同時に起きている事象を抽出して調べる方法である。この方法では、同時並行に進行する様々な過程の中で、選択された電子放出と時間的に相関して測定される後続過程とを選択することによって、緩和過程を的確に観察することができる。

同時計数法では、装置の分解時間内に検出された事象は同時刻とみなされる。同時計数回路では 10^{-7} s $\sim 10^{-9}$ s 程度の時間は分解できるが、 10^{-9} s 以下では時間分解は技術的に困難であるため、 10^{-9} s 以下は同時として処理される。本研究で対象とする、内殻正孔生成からオージェ緩和過程を経てオージェ電子放出する過程の時間は 10^{-15} s 程度であり、同時刻とみなされる。

本研究では、内殻正孔をつくるためのエネルギー損失電子と、内殻正孔状態を始状態とするオージェ電子の信号とを同時計数回路に入れて同時刻の信号のみ弁別し、取り出して同時計数スペクトルを得る。同時計数法では特定の事象を選択的に取り出せて、バックグラウンドの除去もできる。

2-2-1 True Coincidence と Chance Coincidence

オージェ電子とエネルギー損失電子を同時計数する場合について考える。同時計数法の観測では2種類の事象を考慮しなければならない。True Coincidence と Chance Coincidence である。同一入射電子、同一原子を起源とした一連の遷移過程に関与する、オージェ電子とエネルギー損失電子が同時に検出されることを、True Coincidence という。分解時間には限界があるので、二つの信号が検出されるとき、偶然に分解時間内に検出される相関のない信号もある。異なる入射電子、異なる原子を起源としたオージェ電子とエネルギー損失電子がたまたま同時に検出されたとき、これを Chance Coincidence という。この二つの事象に由来する信号は重畳して観測される。これらの信号強度の弁別について以下に説明する。

オージェ電子とエネルギー損失電子が検出される時間差は時間一波高変換器(TAC)により電気信号に変換される。通常、TACにより典型的なスペクトルが図1のように得られる。この図は、縦軸が2種類の電子のペアが観測される数、横軸が2種類の電子が観測される時間差を表わしている。矢印で挟まれた区間は分解時間を示す。この分解時間内で、上のスペクトルは True Coincidence と Chance Coincidence が重畳した観測量で、下のスペクトルが True Coincidence、横軸に平行で Non Coincidence と同じ

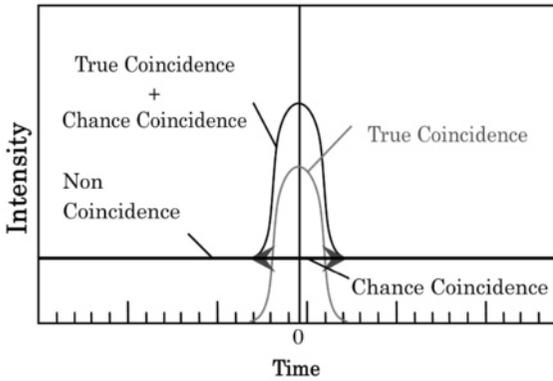


図1 TAC スペクトル

強度が Chance Coincidence によるものである。Coincidence 測定で得られる観測スペクトルは、True Coincidence と Chance Coincidence に由来するオージェ電子-エネルギー損失電子ペアの数となる。

2-2-2 同時計数率

Coincidence 事象の計数率について説明する。

本研究で用いた二つの電子エネルギー分析器は、同軸同焦点で設計・製作されているので、二つのエネルギー分析器が共に見込む試料体積 $V[\text{m}^3]$ は同一とみなせる。 $R[\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}]$ は、単位時間、単位体積あたりに測定している二つの粒子が同時に放出される現象が起きる数である。またそれぞれの分析器の実効的な透過率は同じ値 g とすると True Coincidence の計数率 $T[\text{s}^{-1}]$ は

$$T = RVg^2,$$

Chance Coincidence の計数率 $C[\text{s}^{-1}]$ は

$$C = R^2 V^2 g^2 t$$

と書ける。ここで $t[\text{s}]$ は分解時間である。 R と V が増加すると、True Coincidence の計数率は線形に増加し、Chance Coincidence は R と V の二乗で増加する。コインシデンス測定においては同時計数率 T/C 比が 1 以上であることが望まれる。同時計数率は

$$\frac{T}{C} = \frac{RVg^2}{R^2 V^2 g^2 t} = \frac{1}{RVt}$$

であるから、 T/C 比を向上させるには RVt を小さくする必要がある。つまり、暗い線源を使い、二つの分析器の見込む試料体積を小さくして、分解能時

間を小さくすることが必要となる。また透過率を大きくして計数率を向上させることも有効である。

2-2-3 表面感度

固体中では、電子は有限の平均自由行程をもつ。このため同一原子から同時に放出された 2 電子を測定する、電子-電子同時計数測定は表面感度が非常に高くなる。

ある電子が距離 L を移動するのに、 N 回の衝突をしたとして、平均自由行程 λ は

$$\lambda = \frac{L}{N}$$

となる。

ある一つの電子が固体中を非弾性散乱されることなく、 L だけ進む確率 $P(L)$ は

$$P(L) = \exp\left(-\frac{L}{\lambda}\right)$$

となる。同一原子から放出された二つの電子が共に非弾性散乱されることなく L だけ進む場合、

$$P(L) = P_1(L)P_2(L)$$

となり $P_1(L)$ 、 $P_2(L)$ はそれぞれの電子が単独で非弾性散乱されることなく L だけ進む確率である。 $P_1(L)$ 、 $P_2(L)$ は

$$P_1(L) = \exp\left(-\frac{L}{\lambda_1}\right), P_2(L) = \exp\left(-\frac{L}{\lambda_2}\right)$$

である。よって

$$P(L) = \exp\left[-\left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2}\right)L\right]$$

となり、 λ と λ_1 、 λ_2 との関係は

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2}$$

となる。 λ は λ_1 、 λ_2 よりも小さいことが分かる。したがって、同時計数法の方が非同時計数法よりも平均自由行程が小さいことが分かる。同時計数法は非同時計数法よりも、電子の脱出深度が浅く、より固体表面の電子状態を反映する。

第3章 同軸対称鏡型 AES-EELS 同時計数装置(ALECS)の開発

第3章では、本研究で開発・製作した ALECS に

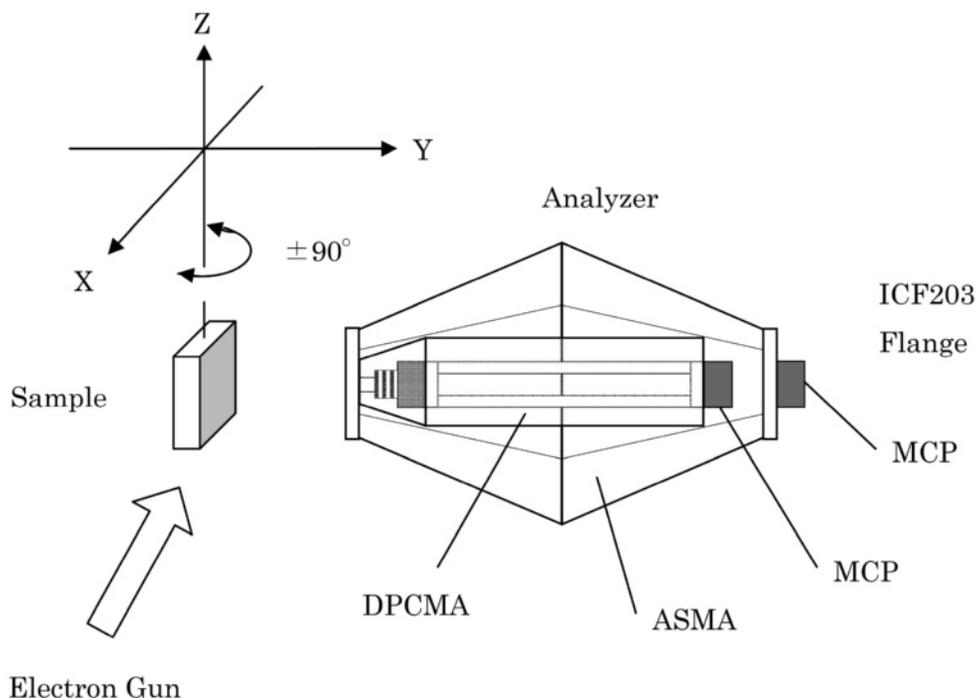


図2 試料と電子銃，電子エネルギー分光器の配置

ついて説明する。3-1 では装置の構成，3-2 では本研究で開発・製作した電子-電子コインシデンス分光装置の各分析器について述べる。

3-1 装置の構成

本研究で開発・製作した電子-電子同時計数装置は，真空槽，排気用ポンプ，励起源，電子エネルギー分析器，電源，計測器，及びコンピューターで構成されている。

真空槽は，下部に排気用のポンプ，上部には測定空間がある。測定空間には試料導入，フィラメント（熱電子測定時），電子エネルギー分析器，及び電子銃を配置している。

本研究で開発・製作した EECO 分光器は，ASMA，DPCMA，及び飛行時間型イオン質量分析器 (Time-Of-Flight Ion Mass Spectrometer, TOF-MS) の三つの分析器を同軸同焦点で設計されている。本研究では，TOF-MS は軸合わせ以外には使用しなかったので詳述しない。同時計数分光器内の2種類の分光器の配置と，試料と電子銃と電子エネルギー分光器

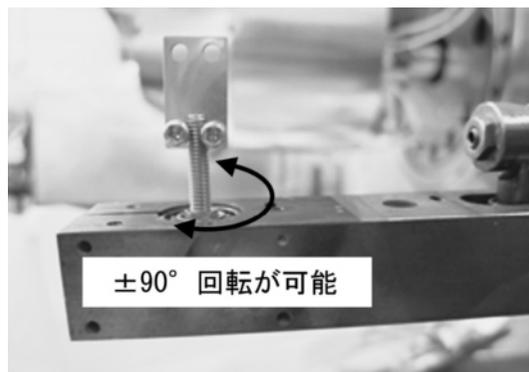


図3 マニピュレータの先端の試料台

の位置関係を図2に示す。

真空槽内上部には試料，電子銃，及び電子分光装置を配置した。電子銃は分析器の軸方向と軸に垂直な方向とに取付け可能でそれぞれ $\pm 10^\circ$ 程度の自由度がある。位置合わせは試料と電子エネルギー分光装置を移動させることにより行う。試料は X, Y, Z の3軸方向に移動ができ， $\pm 90^\circ$ の回転も可能である。作製したマニピュレータの先端の試料台近傍の様子を図3に示す。励起源には，Kimball Physics

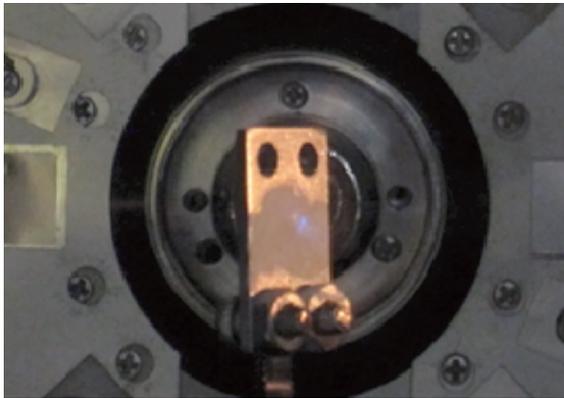


図4 ビームの焦点合わせ

社の電子銃 ELG-2 を使用した。これは、ビームエネルギーが $5\text{eV} - 1000\text{eV}$ 、ビームカレントが $1\text{nA} - 6\mu\text{A}$ 、ビームのスポットサイズが $0.5\text{mm} - 5\text{mm}$ 、及び Working Distance が $5\text{mm} - 100\text{mm}$ の動作範囲をもつ。スポット位置はだいたい一定であり、 20mm の Working Distance と 10eV のビームエネルギー、電子銃は $1\text{mm}\phi$ のスポットで $1\mu\text{A}$ の電流が取れる。図4に、電子銃からの電子ビームによる、試料ホルダー上の焦点を蛍光で示す。

真空槽外には計測系と電源系が設置され、電源の多くは GP-IB (General Purpose Interface Bus) を通してコンピューター制御される。計測系は前置増幅器、波形弁別器、計数器、遅延回路、時間波高変換器、及び波高分析器から構成される。コンピューターは電源、計数器を制御し測定データを解析する。

3-2 電子エネルギー分光装置

本研究で開発・製作した電子-電子コインシデンス (EECO) 分光器¹⁾について述べる。図2の右側に EECO 分光器の構造略図、図5に作製した EECO 分光器の外観を示す。EECO 分光器は、二つのエネルギー分析器-ASMA と DPCMA-と磁気シールド、XYZ ステージ、傾き調整機構、ICF203 フランジから構成されており、外側に ASMA、内側に DPCMA が同軸同焦点で配置されている。電子エネルギー分析器はパーマロイ-78 製磁気シールド (厚さ 0.5mm 、外径 140mm 、全長 150mm) で覆われてい

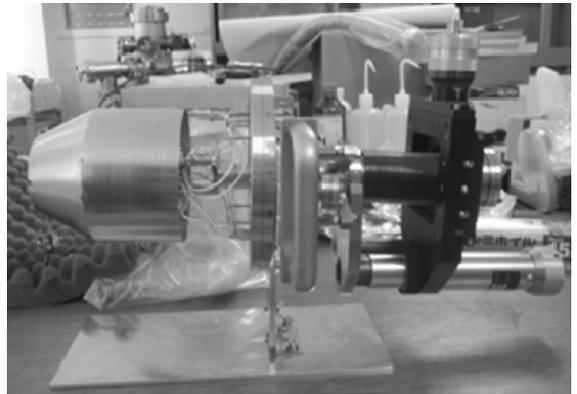


図5 EECO 分光器

て、外部磁場を遮断する。電子エネルギー分析器と配線には、非磁性の SUS310S とインコネル 600、真空焼鈍消磁した SUS304 ナベビスを使用している。絶縁材料としてアルミナとポリイミドチューブを使用している。ASMA と DPCMA は磁気シールドに覆われており、図5では確認できない。

二つのエネルギー分析器を組み合わせることで、オージェーエネルギー損失電子コインシデンス分光 (ALECS) が可能となる。

以下に本研究で使用した電子エネルギー分析器、ASMA と DPCMA について述べる。

3-2-1 同軸対称鏡型電子エネルギー分析器 (ASMA)

同軸対称鏡型電子エネルギー分析器 (ASMA) は外電極、内電極、4枚の補正極板を取り付けた前端板、後端板、ピンホール、MCP から構成されている。ASMA は CMA よりも高分解能で測定できるように開発された分析器である。外電極及び内電極の形状は、電位 φ 、定数 a 及び b 、中心からの距離 r 、中心軸方向の距離 z を用いて

$$\varphi = a \ln r - a \left(\frac{r^2}{2} - z^2 \right) + d$$

で与えられる²⁾。分光される電子の運動エネルギー E_{ASMA} は外電極に印加する電圧 V_{ASMA} を用いて、 $E_{\text{ASMA}} = 1.83 \times V_{\text{ASMA}}$ で決まる。ASMA の外電極を図6に示す。

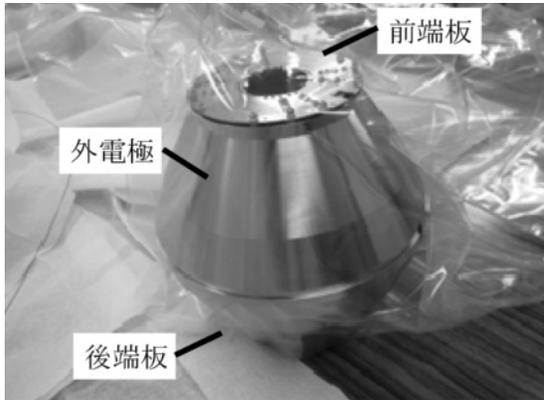


図6 ASMA 外観

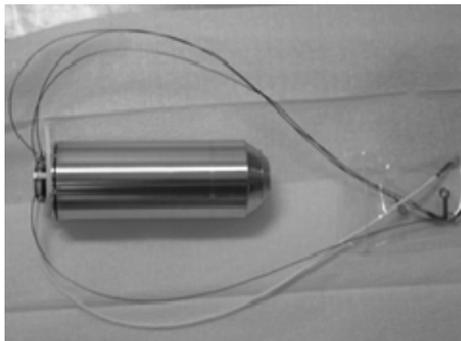


図7 MCP と配線を取り付けた DPCMA

3-2-2 ダブルパス円筒鏡型電子エネルギー分析器 (DPCMA)

ダブルパス円筒鏡型電子エネルギー分析器 (DPCMA) は内円筒電極, 外円筒電極, ピンホール, MCP から構成されている。分光される電子の運動エネルギー E_{DCMA} は外電極に印加する電圧 V_{DCMA} を用いて, $E_{DCMA} = 1.901 \times V_{DCMA}$ で決まる。

二つの円筒が同軸に配置されて, 外電極にはマイナスの電圧を印加して, 内電極はアースに接続される。放射された電子は円筒軸上でほぼ1点に収束するので, CMA は電子検出器として二次電子増倍管の使用が容易であり高感度での測定が可能である。DPCMA は CMA を直列に接続したものといえる。

CMA に入射する電子の角度を α とすると, CMA は $\alpha = 42.3^\circ$ において二次の収束条件を満たすが, 本研究で用いた DPCMA は, $\alpha = 37.5^\circ$ であり一次の収束条件は満たすが二次の収束条件は満たさ

ない。そのため $\Delta\alpha$ を小さくして高分解能化を図っている。MCP と配線を取り付けた DPCMA の外観を図7に示す。

第4章 実験及び結果

第4章では本研究で開発・製作したオージェーエネルギー損失電子分光装置の基礎データ取得のための実験と結果・性能評価について述べる。4-1では実験方法について, 4-2では実験結果と性能評価について述べる。

4-1 実験

本研究で行った, 実験方法について述べる。

実験方法

①分光装置の制御・データ処理用のアルゴリズム³⁾を本装置用に改良し, 動作確認をした。

②熱電子からのスペクトルを TOF-MS で測定することにより, 電子分光装置の軸合わせを行った。

本研究では, 10^{-5} Pa 程度の真空度で, 通電加熱したタングステン (W) フィラメントからの熱電子を, TOF-MS で検出した。TOF-MS を利用すると, 焦点の位置合わせを容易に行える。軸対象の TOF-MS の引き込み口の垂線 (中心軸) 上に試料を置けば, そこから軸上に飛び出してきた電子を TOF-MS に取り込むことにより計数することができる。検出熱電子の数が最大になるようフィラメントの位置を設置すれば, 試料を軸上に設置したことになる。熱電子を用いた理由は, 電子銃の焦点や試料の位置や向きを調整することなく分光装置の軸合わせを容易にできることである。フィラメントでの熱電子測定では, 分光装置, 計数器, プログラムが正常に作動しているかを確認した。

③真空槽内を超高真空化した。

④電子銃の焦点の合うように試料の位置と電子銃の FOCUS を合わせた。

電子銃からのビームの焦点と分光装置の軸合わせについて述べる。電子銃はほぼ固定されているので, ビームの焦点は試料の位置を動かすことにより調整する。また試料ホルダーの裏には蛍光塗

料を塗布してあるので、蛍光の強くなる位置に試料とビームの FOCUS を合わせればよい (図 4 参照)。ビームの焦点を合わせたら、分析器側に試料の向きを合わせる。TOF-MS で電子を引き込み、計数の多い位置に試料の向きと分光器の位置を合わせる。

⑤電子エネルギー分析器の位置合わせをした。

三つの分析器は同軸同焦点で設計されているので、TOF-MS の計測で位置を合わせれば ASMA, DPCMA の軸と焦点もほぼ合うことになる。ASMA, DPCMA それぞれ単独で計数しながら、ICF203 フランジに取付けたマニピュレータで中心軸に平行に分光器を移動させて、カウントの多い位置に分光器の位置を合わせる。

⑥それぞれ分析器で独立にスペクトルを測定した。

本研究では現在のところ反射型エネルギー損失電子の測定を行うので、試料の測定前に基板の反射型エネルギー損失電子の測定ができるかの確認を行った。まず、SUS 基板にビームを当ててビームの焦点を合わせて測定をした。次に、小暮³⁾ が用いた分析器との比較を行うため、グラファイト板を使用した。

Ni 試料について、ASMA, DPCMA それぞれ独立に予備的な測定を行いスペクトルが取れるかを確認した。

4-2 実験結果

4-2-1 熱電子の測定

ここでは、製作した分光器の内、各構成分析器を用いて計測装置の動作確認を行った。

(1) 熱電子の TOF-MS での検出

W フィラメントを通電加熱 (1.0V, 0.7A) して、熱電子を TOF-MS で検出測定した。TOF-in に +100V, TOF-drift に +120V, TOF-MCP に +1.5kV, 100s 間電子を引き込み計測した。フィラメントの通電の on-off に対応して MCP からの信号も on-off することを確認し、フィラメントからの熱電子が検出されていることを確認した。フィラメントは水平方向に張っており、このフィラメントからの熱電子

の検出強度をモニターすることにより、分光装置の垂直方向の軸合わせを行った。水平方向の軸合わせも同様に行った。

(2) DPCMA での熱電子のスペクトルの測定

(1)で調整した軸の位置で位置を調整した上、DPCMA を用いて熱電子のスペクトルを測定した。図 8 に、DPCMA で測定した熱電子のスペクトルを示す。測定範囲は運動エネルギー 0~3eV, MCP には +1.8kV を印加して測定した。0.9eV 辺りで半値全幅が約 0.5eV のピークが確認できる。これから、TOF-MS の計測で位置を合わせれば DPCMA の軸と焦点もほぼ合うことが確認され、三つの分析器は設計通りほぼ同軸同焦点の性能を有していることがわかった。予備的な測定のため微調整は行われていない。

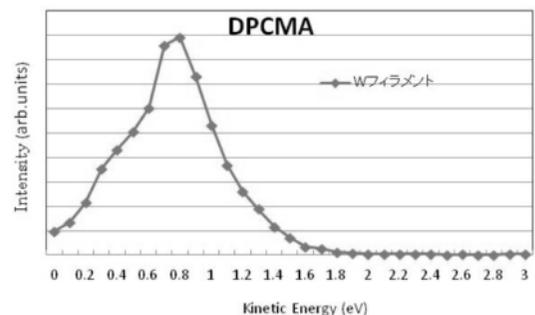


図 8 W フィラメントの熱電子スペクトル

4-2-2 ニッケル(Ni)の反射型 EELS スペクトル

DPCMA を用いて炭素(C)とニッケル(Ni)の反射型 EELS スペクトルを測定した。炭素(C)の反射型 EELS スペクトルは既存のものと構造が一致しており DPCMA の動作を確認できた。

図 9, 10 に、入射電子の運動エネルギーがそれぞれ 1000eV, 900eV であるスペクトルを示す。試料はステンレス基板に Ni を真空蒸着したものである。試料と DPCMA 電子エネルギー分析器は、反射型 EELS が得られるように配置された。

図 9 の Ni EELS スペクトルにはエネルギー 1000eV の入射電子に対応するピーク以外に、低エネルギー側にプラズモン励起(約 973eV), Ni 3p 電子励起(約 928eV), Ni 3s 電子励起(約 887eV)に対応

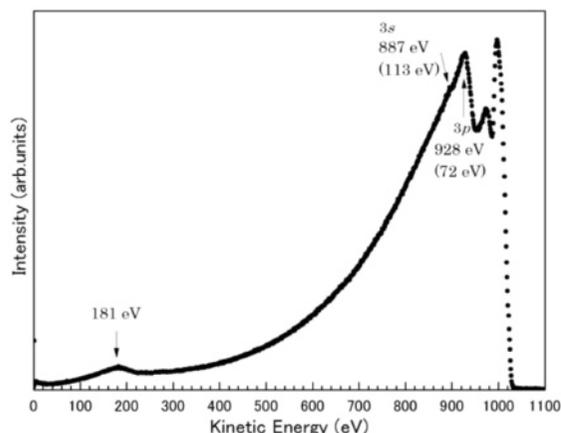


図9 Niの反射型EELSスペクトル
(電子銃加速電圧 1000V)

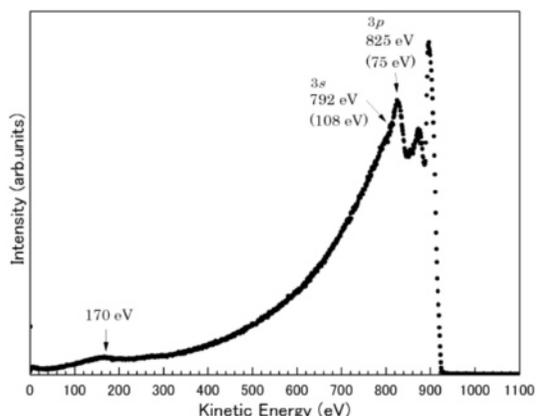


図10 Niの反射型EELSスペクトル
(電子銃加速電圧 900V)

する構造が観測される。 $2p$ 軌道に対応する構造は観測できなかった (181eVの構造は励起エネルギーを変化させてもそれに伴う変化が見られないので、個別励起による構造ではない)。

これらの内、個別励起について注目すると、後二者の励起エネルギーはそれぞれ、 $Ni3p$ 励起：約 72eV、 $Ni3s$ 励起：約 113eVとなる。一方、XPSの標準的な結合エネルギーの値は $Ni3p$ XPS：66.2eV (M_{III})、68.0eV (M_{II})、 $Ni3s$ XPS：110.8eVである。これらの値を比較すると、 $Ni3p$ 励起エネルギーについてはXPSで得られた結合エネルギーの値と比べ4-6eV高エネルギー側にシフトしているのが確認できる。一方、 $Ni3s$ 励起エネルギーについてはXPSで得られた結合エネルギーの値と比べ約 1eVではあるが高エネルギー側にシフトしているのが確認できる。このずれは入射電子の運動エネルギーが 900eVのEELSスペクトル(図10)にも観測される。このような低入射エネルギー反射型EELSスペクトルの同様なずれはFe、Cでも観測され、エネルギーバンドの構造に簡単に帰着されないと考えられている³⁾。

これらの原因は現在不明だが、本実験が電子の入射エネルギーが 1keV、散乱角 $\sim 90^\circ$ であることに注意すべきである。透過型(散乱角が $\sim 0^\circ$)で入射エネルギーが数 keV に近づくと、断面積は光の吸収係数に対応してくるが、本研究の配置エネルギーでは

単純に吸収係数と対応できない。

第5章 まとめ

オージェーエネルギー損失電子同時計数測定用に、ASMA及びDPCMA、TOF-MS、磁気シールド、XYZステージ、傾き調整機構、ICF203、及び電子銃から構成される新しいEECO分光装置ALECSを開発した。予備的な測定段階ではあるが、それぞれの構成エネルギー分析器単独でのEELSスペクトルの取得は可能となった。

著者の一人(小柏)は、高エネルギー加速器研究機構 物質構造研究所 間瀬和彦先生に多くのご指導・ご助言を頂きました。ここに深く感謝いたします。

参考文献

- 1) K. Mase *et al.*: in *Correlation Spectroscopy of Surfaces, Thin Films and Nanostructures*, Edited by J. Berakdar and J. Kirschner (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.) Chap. 16, pp.206-225.
- 2) K. Siegbahn, N. Kholine, and G. Golikov: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **384**, 563 (1997).
- 3) 小暮 匠・奥沢 誠：群馬大学教育学部紀要 自然科学編 第53巻 51-64, (2005).