

APS (Appearance Potential Spectroscopy) 装置の試作

小西 亮介*・桐林 新一*・国川 憲英*・加藤 益*

(1974年10月25日受理)

On the Construction of APS (Appearance Potential Spectroscopy) Spectrometer.

by

Ryōsuke KONISHI, Shinichi KIRIBAYASHI, Norihide KUNIKAWA and Susumu KATO

(Received October 25, 1974)

APS (Appearance Potential Spectroscopy) Spectrometer has been constructed for the surface study. The effect of resolution and sensitivity due to emission current, modulation frequency and amplitude, time-constant of Lock-in-Amp., filament and photocathode were discussed. Experimental measurement was made under the optimum condition.

1. はじめに

APS として知られている Appearance Potential Spectroscopy は近年 Park と Houston 等¹⁻³⁾ によって固体表面の分析に適用された。その技術によって表面の元素の種類、結合エネルギー、化学結合状態等の情報を得ることができる。⁴⁾ APS は電子衝撃された固体表面からの連続X線が衝撃電圧の増加とともに徐々に増大し、特性X線の出現電圧で急激な変化を生ずるという原理にもとづいている。固体表面の研究は、低速電子線回折 (LEED)、オージェ電子分光 (AES) 等によって広く行なわれているが、ここで我々は固体表面の研究に APS を取り入れるためにその装置を試作し、分解能を検討した。

2. 測定 の 原理

APS 実験を説明する簡単なエネルギーレベル図は Fig. 1 のように書くことができる。

フェルミ準位をエネルギーの基準 ($E_F = 0$) とし、内殻準位の結合エネルギーを E_b とする。運動エネルギー E をもった入射電子がその一部を内殻電子に与えて

伝導帯の E_1 状態まで励起したとき、入射電子自身は伝導帯の E_2 状態まで到達する。このとき、入射電子と励起された内殻電子のエネルギーはエネルギー保存則によって結びつけられている。

ところで電子衝撃された試料表面からの全軟X線放出はゆっくりと増加する連続X線バックグラウンドに重畳された内殻準位の励起確率から成っている。一電子モデル

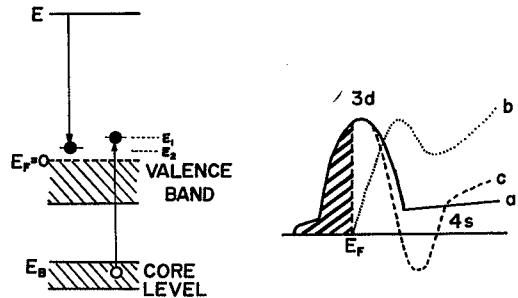


Fig. 1-1 Energy-level diagram of the excitation of a core level.

Fig. 1-2 Simplified density of states representation for 3d transition metal.

* 電子工学科 Department of Electronics

において、励起確率は始状態と終状態の積に比例する。ここで始状態とは内殻単位が満たされている状態で、終状態とは Fig. 1 のような状態をいう。二つの電子に対してエネルギー保存則によって許されるすべての可能な組み合わせを考えなければならない。従って遷移確率は内殻の状態密度と空状態（フェルミ準位より上の準位）の状態密度の self-convolution との積に比例する。

$$T(E) = n_c \int_0^E N(E') N(E-E') dE' \quad (1)$$

ここで $T(E)$ は入射電子エネルギー E における遷移確率を示す。 n_c は内殻準位の状態密度であり、 $N(E')$ は空状態の状態密度である。Fig. 1-2) の a. の曲線は 3d 遷移金属の状態密度を示している。幅の広い 4s バンドに鋭い 3d バンドが重なっている。b. は方程式(1)に対応し、X線励起カーブに期待されるものである。c. は遷移確率の微分を示す。これは appearance potential spectra に対して期待されるものである。

3. 分析器の試作

装置の基本は試料ホルダー、熱電子を放出するフィラメント、そしてフォートカソードとコレクターからなっている。試作した装置の全体の構成は Fig. 2 に示されている。フィラメントは 0.2mmφ のタングステン線を 2mmφ 径で 10 回程度巻いたコイル状のものである。フィラメントの固定はフィラメントの両側に薄いタンタル板（厚さ 0.1mm）を圧着して取り付け付けた。また、タンタル板の軟度を利用してフィラメントを試料表面のセンターに取り付けることが可能である。

光電面の材料としてステンレスと銅をもちいた。形状は試料表面から放出される軟X線をできるだけ多く捕えるために円筒状にした。グリッドはステンレス mesh (200mesh), そしてコレクターには 1mmφ のステンレス wire を使用した。コレクターの固定は 3mmφ のネジの頭に 1mmφ の穴をあけ、1mmφ の wire を差し込んで抜けないようにした。次にガイシを二枚用いて、フォートカソードと絶縁し、ナットで固定した。

試料ホルダーはステンレスとタンタルの二種類つくり、圧着によって試料を固定するようにした。試料とグリッドとの間隔が 10mm 程度になるように固定した。

外部回路としては試料に直流高電圧を印加するための電源とスイープ電源、試料の高電圧を変調するための変

調用トランスと発振器、フィラメントの定電流源とバイアス電源、コレクターのバイアス電源、同調回路、ロック・イン・アンプ、X-Yレコーダから成っている。フィラメントのバイアス電源は乾電池 3 個を直列接続して使い、その電圧は 180V であった。これはフィラメントからの熱電子が試料面に集中するようにするためである。測定時の動作条件は次の通りである。

コレクターのバイアス電源は乾電池を 3 個 (270V) 直列接続して使い、それらをアルミのケースに入れて完全にシールドした。スイープ電源のスイープ速度は約 1V/sec. であり、この両端の出力電圧を標準抵抗で構成された分圧器で分圧し X-Y レコーダの X 軸とした。ま

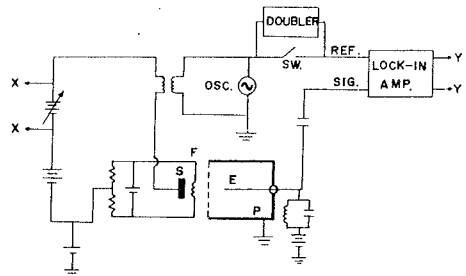


Fig. 2 A schematic diagram of experimental apparatus.

た Y 軸はロック・イン・アンプの出力端と接続した。加速電圧が 0V から 800V で、エミッション電流は 0mA から 5.4mA となった。このときのヒーター電流は 2.8A である。Fig. 3 にその特性が示されているが、350V 以上でエミッション電流が飽和する領域、すなわち温度制限領域ですべての実験が行なわれた。

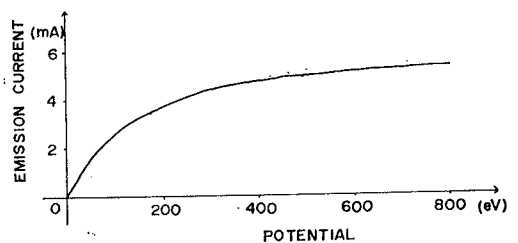


Fig. 3 An emission current as a function of accelerating potential.

Cr についての全軟 X 線 Yield が Fig. 4 に示されている。エミッション電流 2.9mA に対して 800V で、

3.8×10^{-9} A のコレクター電流が得られた。温度制限領域でのエミッション電流の変動は 2.4mA から 2.9mA であった。図より全軟 X 線 Yield は加速電圧とともにゆるやかに上昇するということがわかる。このようにして得られた信号は連続 X 線のバックグラウンドと特性 X 線の部分とを分離するためにオージェ電子分光等で用いられ

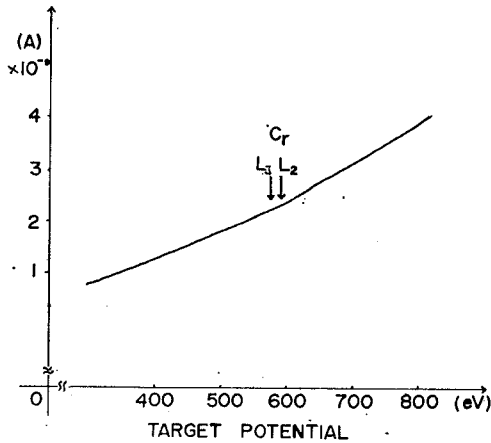


Fig. 4 The total yield as a function of accelerating potential.

ているテクニックを利用して検出することができる。⁵⁾ これは加速電圧に変調信号を重畳し、ロック・イン・アンプで同周波数で一定な位相の信号を検出することによってなされる。このときロック・イン・アンプの参照信号は発振器からの信号を参照信号とした。

いま加速電圧に重畳する電圧を ΔV とすると、コレクターに流れる電流は

$$I(V + \Delta V) = I(V) + (I'(V)/1!) \cdot \Delta V + (I''(V)/2!) \cdot \Delta V^2 + \dots \quad (2)$$

となる。 $\Delta V = \sin \omega t$ とすれば

$$I(V + \Delta V) = I(V) + (I'(V)/1!) \cdot \sin \omega t + (I''(V)/2!) \cdot (1 - \cos 2\omega t/2) \quad (3)$$

となる。そこで、電流 $I(V + \Delta V)$ のうち周波数 ω の交流成分だけを拾いだせば 1 回微分のスペクトルが得られ、 2ω の交流成分からは 2 回微分のスペクトルが得られる。実験的には Fig. 2 において Sw を on にして発振器からの信号 ω をロック・イン・アンプの参照信号とすれば 1 回微分のスペクトルが得られ、Sw を off にして発振器の信号を $\frac{1}{2}$ の周波数にし doubler を通してロ

ック・イン・アンプの参照信号とすれば 2 回微分のスペクトルが得られる。Fig. 5 7) に 1 回微分して得られた Cr とステンレスのスペクトルを示す。また Fig. 6 は TiO_2 の Ti の L_3, L_2 のスペクトルを示す。ここで Fig. 6 の (a) は 1 回微分 (b) は 2 回微分して得られたスペクトルである。1 回微分では考慮すべきバックグラウンドが存在しているが、2 回微分をすることによってそれは取り除かれる。また 2 回微分することによって 1 回微分で検出が困難なスペクトルも容易に検出することができる。⁶⁾

また、ロック・イン・アンプの負担を少なくし S/N 比を良くするために high-Q の LC 同調回路を取り付けた。同調回路は金属のケースに入れ完全にシールドし

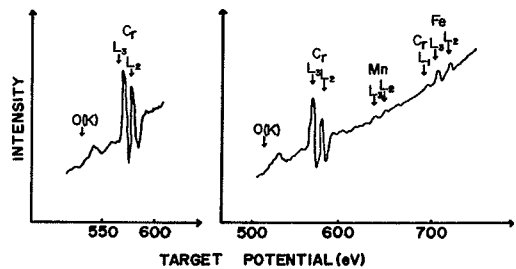


Fig. 5 Appearance potential spectra obtained by the first derivative method. (a) pure chromium (b) stainless steel

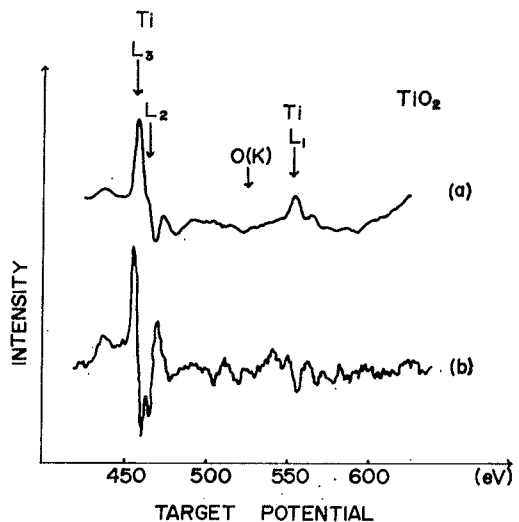


Fig. 6 (a) The first derivative spectrum. (b) The second derivative spectrum.

た。この回路のCは3000pf, Lは2.01Hである。共振周波数 f が2KHzで、共振時のインピーダンス R_0 が1.7 M Ω であったので、 $R_0 = Q/\omega_0 C$ という関係式よりこの回路のQ-値が求まる。この場合のQ-値は約64であった。

なお、フィラメント、試料ホルダー、そして分析器はすべて超高真空中にセットし、測定中の真空度は 1×10^{-9} Torr. であった。

4. 実験条件の決定

変調周波数、変調振幅、エミッション電流、ロック・イン・アンプの時定数、フィラメントの効果等についてスペクトルにおよぼす影響をしらべるために各々に対して動作条件を変えてスペクトルの測定を行った。また今回は実験しなかったが、光電面がスペクトルの形状に与える影響も記す。

4-1 エミッション電流 (試料: Ti)

エミッション電流を 3 mA, 8 mA と変えることによって得られたスペクトルが Fig. 7 (a) に示されている。図からもわかるように、エミッション電流が 3 mA の場合より 8 mA のほうが高感度のスペクトルを得ることができる。このことは、連続X線によって生じた光電流のショット・ノイズが信号がコレクター電流 I_c に比例する間は、 $(I_c)^{-1/2}$ に基づくためエミッション電流を増加するとスペクトルの S/N 比が改善される。

4-2 フィラメントの効果

Fig. 7 (b) にフィラメントを交換したときの各々のスペクトルを示す。使用したフィラメントは 0.2mm ϕ のタングステン線を、2mm ϕ 径で10回程度巻いた長さが10mmのコイル状のものと、線状のものである。測定結果より線状のフィラメントを使用したときのほうがスペクトルの分解能が良くなることがわかった。これはコイル状のフィラメントより線状の方がフィラメントの両端にかゝる電位差が小さくなるから、フィラメントから放出される熱電子のエネルギー分布のひろがり小さくなるためと思われる。

4-3 変調周波数 (試料: Ti-Ni合金)

変調周波数は 2KHz と 5KHz の場合の測定を行なった。その時得られたスペクトルを Fig. 7 (c) に示す。高い変調周波数で感度のよいスペクトルを得ることができた。これは変調周波数を高くすることによって周波数に依存している $1/f$ ノイズが減少したためと思われる。

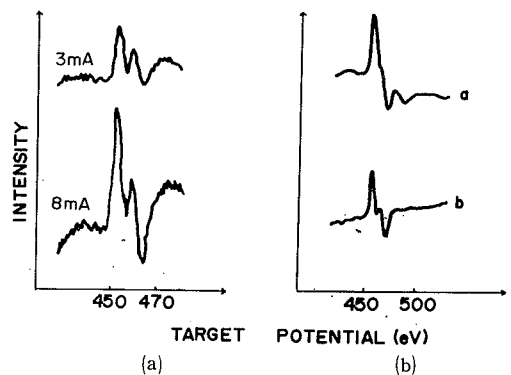
実際は 2KHz の変調周波数を用いた。

4-4 ロック・イン・アンプの時定数 (試料: Ti)

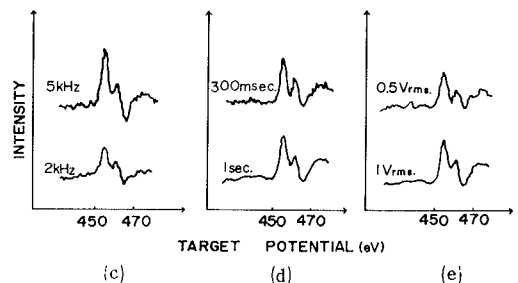
Fig. 7 (d) に時定数 300msec. と 1sec. について得られたスペクトルを示す。得られた2つのスペクトルには感度の点では 1sec. のほうがまた分解能の点では 300msec. のほうがすぐれているようである。しかしながら今回はスイープ電源のスイープ速度が 1V/sec. であったので主としてロック・イン・アンプの時定数は 1sec. をもちいた。これを更に改良してスイープ速度をおそくしてロック・イン・アンプの時定数を小さくすれば高分解能のスペクトルが得られるものと思われる。

4-5 変調振幅 (試料: Ti)

Fig. 7 (e) に変調振幅が各々 0.5Vrms, 1Vrms のとき得られたスペクトルを示す。交流電圧の変調振幅が 0.5 Vrms の場合は感度は良いが分解能が悪くなっている。このことから変調振幅がより小さければ高分解能のスペ



(a) Emission current. (b) Filament : upper spectrum is spiral filament. lower is linear filament.



(c) Modulation frequency (d) Time-constant of the lock-in-amplifier. (e) Modulation amplitude.

Fig. 7 The spectra obtained by changing each condition in order to determine the optimum condition.

クトルが得られることがわかる。実際の測定には $1V_{rms}$ の変調振幅を用いた。

4-6 光電面の影響

APS はフィラメントからの熱電子が試料表面に衝突したとき生ずる軟X線がフォートカソードに入射して生じた光電子流を測定する。従って光電効率のよいフォートカソードを使用することが高感度なスペクトルを得る1つの方法である。たとえばステンレスのフォートカソードを用いて検出されなかったスペクトルを光電面にTiを蒸着することによって検出したと報告した例⁷⁾がある。また特性X線の短波長端の限界がフォートカソードのコアレベルの結合エネルギーに等しい場合は光電子放出はオージェ効果によって増加する。このように試料からの信号にフォートカソードの信号が重畳されるのでフォートカソードにはコア・レベルの励起確率の低い光電子効率の良い材料を使用しないと正確な threshold 位置を決定することができない。このように光電面の材料を検討することがAPS技術において最も重要なことの1つであると思われる。

以上のようにしてエミッション電流、フィラメント、変調周波数、ロック・イン・アンプの時定数、変調振幅及び光電面のスペクトルに、及び影響について考え、実験条件を決定することができる。

5. ま と め

固体表面の研究手段として Appearance Potential Spectroscopy を試作し、その分解能を検討した。加速電圧に重畳する変調振幅が小さければ高分解能が得られ、振幅が大きければ高感度のスペクトルが得られる。従ってAPSはより大きい変調振幅を選ぶことによって固体表面の元素の種類を分析することができ、より小さい変調振幅を選ぶことによって表面の化学結合状態の分析をすることができると思われる。

またAPSのノイズは連続X線によって生じた光電流のショット・ノイズである。信号がコレクター電流 I_c に比例する間、ショット・ノイズは $(I_c)^{\frac{1}{2}}$ に比例するのでS/N比を改善するためにはエミッション電流を増加すること、X線の収束効率を高めること、及びフォー

トカソードの光電子効率を良くすることである。X線の収束効率は固体から放出されるX線の角度分布を測定することによって軟X線をより多く収束する角度を決定し、その位置に分析器をセッティングすれば高められるだろうし、フォートカソードの光電子効率は光電面に光電子効率の良い材料を蒸着することによって改善されると思われる。更に変調周波数を高くすると $1/f$ ノイズが若干減少するためスペクトルのS/N比が改善され感度がよくなる。しかしながら今回は測定回路に取りつけたL-C同調回路の共振周波数が2KHzであったので変調周波数を2KHzとした。フィラメントを交換してフィラメントの両端の電位差を小さくすると分解能が多少改善されたが、フィラメントの定電流電源に限界があり、フィラメント両端の電位差をあまり小さくしすぎるとエミッション電流は減少してしまうのでこれ以上改善することはできなかった。そしてスweep電源のスweep速度を遅くして、ロック・イン・アンプの時定数を小さくすることによってもS/N比を改善することができると思われる。

1回微分では信号がバックグランドにろうずもれて threshold 位置がはっきりしない試料については2回微分の技術を適応することによってより高分解能のスペクトルを得ることができる。

REFERENCE

- 1) R. L. Park, J. E. Houston and D. G. Scheriner : Rev. Sci. Instr., **41** (1971) 1810.
- 2) R. L. Park and J. E. Houston : Surface Sci., **26** (1971) 664.
- 3) R. L. Park and J. E. Houston : Phys. Rev. **B6** (1972) 1073.
- 4) R. Konishi, G. Murata and S. Kato : Surface Sci., **44** (1974) 287.
- 5) N. J. Taylor : Rev. Sci. Instr., **40** (1969) 792.
- 6) R. L. Park and J. E. Houston : J. Appl. Phys., **44** (1973) 3810.
- 7) J. L. Tracy : Appl. Phys., **43** (1972) 4164.