

# 固体表面研究用オージェ電子分光装置の製作

西守克己\*・徳高平蔵\*・足立純一\*・高原博道\*・奥井 勇\*

(1972年10月31日 受理)

## Auger Electron Spectroscopy Apparatus for Surface Studies

by

Katsumi, NISHIMORI,\* Heizoh, TOKUTAKA\*; Junichi, ADACHI\*;  
Hiromichi, TAKAHARA\*; Isamu, OKUI\*;

(Received October 31 1972)

### Abstract

A retarding method using LEED optics has been applied to detect Auger electrons emitted from a solid surface. Secondary electron emission current gathered in a collector of a LEED optics has been differentiated to get more clear Auger electron signals. Details of the above system are described in this paper. Satisfactory results of Auger spectra from surfaces of KCl and MoS<sub>2</sub> crystals are also presented.

### 1. ま え が き

腐食作用, 触媒反応, 熱イオン放出, また薄膜のエピタキシャル成長, そしてもっと広くには, 半導体界面の問題など, 固体表面及びその周辺に付随した問題は非常に多い。このような意味で固体表面を研究する必要性はますます増えてきた。特に固体表面の清浄な数原子層を調べるには, 近年の超高真空装置 ( $\sim 10^{-10}$  torr) の発達で容易に可能となった。この目的のために開発された技術のうちで, LEED (低速電子線回折) は固体表面研究に大変よく利用されている。しかし, LEED (Germer<sup>1)</sup>; Estrup and McRae<sup>2)</sup>) は, 表面の数原子層をみるのに適しているが, ただ試料が単結晶である場合のみ, 回折像が見られるので応用範囲にはおのずと制限がある。そこで, 固体表面の化学分析が同時にできれば, 表面不純物とLEED回折像との対応もつきやすくなる。この表面の化学分析の手段としてよく使われているの

は, オージェ電子分光 (AES) である。

この報告においては, まずオージェ電子分光の原理と装置の概略を述べ, 次に我々が製作した装置の詳細及びそれを使ったいくつかの測定例をあげる。

### 2. オージェ電子分光の原理と装置の概略

原子内の内殻レベルにある電子の空孔が生じた時, より高いレベルにある電子が, その空孔をうめてその差のエネルギーは電磁波放射として飛び出す。これが普通の光子放出の過程である。オージェ電子放出とは, この電磁波放射のない遷移のことで, 空孔をうめた時にできた余剰のエネルギーをより高いレベルにある電子がもらって, 原子から飛び出すことをいう。このためオージェ電子は原子の固有のエネルギーレベル差によって飛び出すエネルギーがきまる。故にオージェ電子のエネルギー分析をすることによって, それをもたらず原子を同定することができる。

\* 電子工学科

\* Department of electronics

表面化学分析のためのオージェ電子分光法は、最初 Lander<sup>3)</sup> により指摘されたが、Harris<sup>4)</sup> 及び Palmberg<sup>5)</sup> らが二次電子エネルギー分布曲線を電子回路的に微分する方法を提案しオージェ電子検出をより容易にした。

LEED 装置を使ったオージェ電子分析器では、retarding grid に E ボルトの電圧をかけると、E 電子ボルト以上の電子が全部通過し、スクリーンコレクターには、

$$I(E) = \int_E^{E_{max}} N(E) dE \quad (1)$$

の電子が単位時間内に集められることになる。もちろん (1) 式の  $E_{max}$  は弾性散乱された電子のエネルギー、すなわち一次入射電子のエネルギーに相当する。この装置の特徴は LEED 装置と併用できる点にある。今、retarding grid に  $E + k \sin \omega t$  の電圧をかけた場合、コレクター (LEED のスクリーン) に集まる電流は、

$$I(E + k \sin \omega t) = I(E) + N(E)k \sin \omega t + \frac{dN(E)}{dE} k^2 \frac{1 - \cos 2\omega t}{2} + \dots \quad (2)$$

とかける。この式からも分るように、モジュレーション電圧として  $k \sin \omega t$  ( $k \ll E$ ) を retarding-grid にかけた時、出力に現われる電流の  $2\omega$  に比例した成分をとり出せば、それは  $dN(E)/dE$  に比例した分を見ていることになる。そのようすを Fig. 1 に示す。

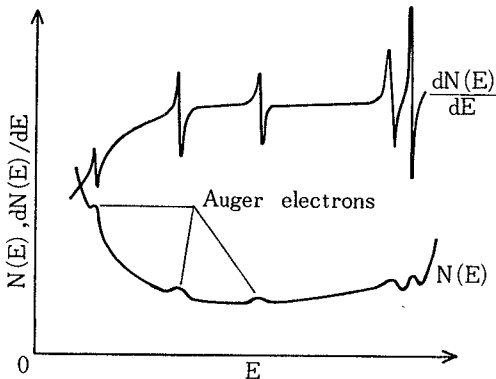


Fig. 1 The relation between an secondary electron energy distribution curve  $N(E)$  and its differential  $dN(E)/dE$ , whose electrons are emitted from solid surface.

この原理に基づいて考案された、オージェ電子を検出するための、LEED と併用できるようにした AES 装置の主な構成としては、一次電子ビームを試料に照射するために試料ボックス前におかれた Auger Gun, 試料からの二次電子を分光する前述の retarding グリッド, その retarding グリッドにモジュレーション電圧をかけるためのモジュレーション回路, LEED 光学系のスクリーンコレクターに集められた二次電子中のオージェ電子による微小電流を検出するための同調増幅器, Filter 及び Lock-in-Amp があり、最後に Lock-in-Amp からの出力を記録する X-Y レコーダーから成り立っている。しかし、AES 分光法はごく最近数年間のうちに急速に発展してきたもので、実際に設計、製作する際、個々の部分の構成について詳しく技術的に記述した文献はほとんど見当たらない現状であるため、自作するにはきわめて容易でない。次に、我々が製作した AES 装置について、それらを詳しく個々に述べると同時に、技術的に改良及び工夫した点についても述べる。

### 3. LEED/AES 装置

我々が製作した装置を Fig. 2 に示す。この装置は Gallon et. al.<sup>6)</sup> によるものが原形である。この装置の特徴は、Palmberg<sup>5)</sup> が提案したような単なる抵抗負荷でとるのと違って、Fig. 2 のように同調回路で  $2\omega$  の成分を選び出しすぐプリアンプで初段増幅をしていることである。この方式では  $\omega$  に高い周波数を選ぶことができる。個々の装置については、

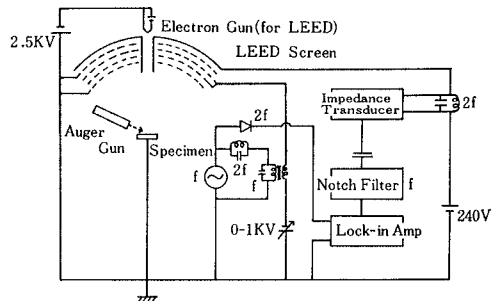


Fig. 2 A block diagram of AES apparatus.

(i) モジュレーションフィルター回路

前述の retarding グリッドに  $\omega$  に相当する弁別周波数  $f = 2.6 \text{ kHz}$  を供給する回路で、発振器の歪による  $2f$  の周波数成分を吸収する LC 共振器を通してトランス

結合で retarding グリッドに連結している。他方、発振器からの  $f$  周波数を全波整流して倍周波数にした後、reference 周波数として Lock-in-Amp に供給している。

(ii) プリアンプ (前置増幅器)

プリアンプに使った回路を Fig. 3 に示す。これは利得 26dB のインピーダンス変換回路で、高入力インピーダンス 300M $\Omega$  程度をとれるようにし、出力インピーダンスは 30k $\Omega$  程度である。

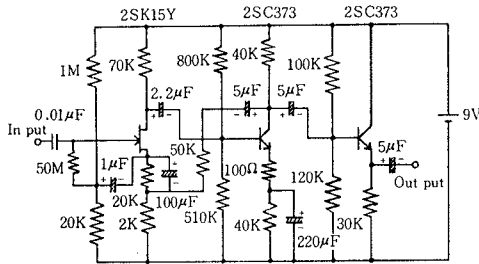


Fig. 3 A circuit for an impedance transducer and a pre-amplifier.

(iii) フィルター回路 (Notch Filter)

フィルターには Gallon et.al.<sup>6)</sup> と同じように受動フィルターを使用した。その回路設計に際して我々は基本周波数  $f$  を 2.6kHz にしているから、2.6kHz で急激な減衰極をもち、かつ電源回路からの 60Hz あたりの低周波分をカットオフできるようにし、必要とする 5.2 kHz ( $2f$  周波数) では、ほとんど減衰しないように工夫した。即ち、2.6kHz を共振周波数とし、遮断周波数を 3.25kHz とした誘導並列  $m$  型高域濾波器 ( $m=0.6$  となるので濾波特性はシャープである) を前段部に三段重ね、さらに濾波特性を改善するため  $K$  型高域濾波器 ( $K = 1k\Omega$ ) を 2 段、そして最終段に前と同じ誘導並列  $m$  型高域濾波器を備え、 $1k\Omega$  インピーダンス整合をとっている。その回路図と濾波特性を Fig. 4 と Fig. 5 に示す。この Filter の使用により Fig. 5 よりわかるように周波数 2.6kHz で 60dB の減衰が得られる。

(iv) Phase Sensitive Detector (PSD と以下呼ぶ)

これは市販のものでなく、著者らのところで IC 演算増幅器を使って製作した。<sup>7)</sup> 市販のものと違って使用同調周波数を  $2f$  の 5.2kHz に固定したので、 $Q$  値を市販

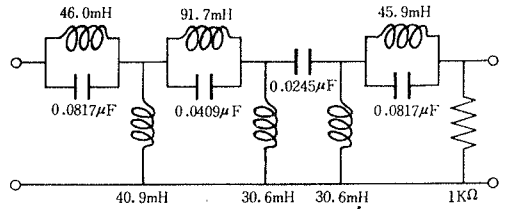


Fig. 4 A passive filter whose frequency characteristic is shown in figure 5, which is specially designed in order to attenuate  $f$  (2.6kHz)

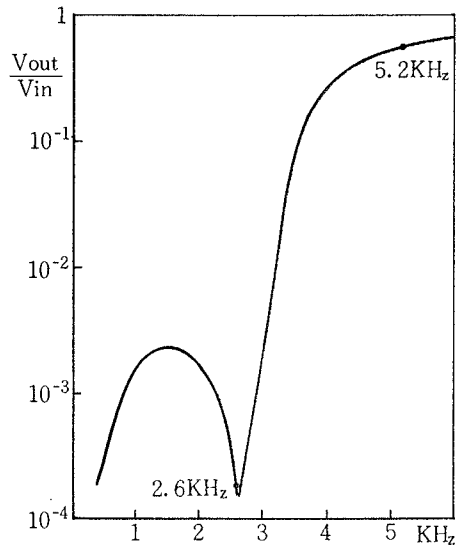


Fig. 5 The frequency passing characteristic of the passive filter shown in figure 4

のもの (例えば NF 社 \*製  $Q \sim 3$  ぐらい) と比べて 37 ぐらいにすることができた。また安価 (およそ 5 万円以下) で製作できたことも特徴である。その他の回路のデータとして、

○信号系特性 (Pre-Amp と Tuned-Amp)

- 利得 95.4dB (5.2kHz で)
- 入力換算雑音電圧 約 400nV
- 同調周波数増幅器の  $Q = 37$

○参照信号系特性

- 入力感度 0.35V

○出力特性

\*株式会社 NF 回路設計ブロック 東京都大田区山王 4-18-11

出力直流電圧（フルスケール時）200mV

ドリフト フルスケール時の±5%/時

その他、超高真空装置は日電バリアン社\*製、LEED光学系は日電バリアン社\*配給のもの、オージェ電子発生用の一次電子銃はVacuum Generators社\*\*製のものを使用した。LEED光学系の制御系、オージェ電子銃の制御系は自作のものである。オージェ電子銃のフィラメント加熱用には自作した直流安定化電源（出力2～3V、3～5Aでリップル率0.05%以下）を使用した。またretardingグリッドに送る0～1kVの可変電圧はフルーク社\*\*\*製直流高圧電源1kVの出力を10ターンヘリカルポテンショメーターでとり出し、ポテンショメーターはサーボモーターで動作させた。そして出力電圧の1/10をX-YレコーダーのX軸に送りanalyzing電圧を記録した。

4. 実験結果と検討

分解能のよいオージェグラフを得るために、特に影響を与えるのはFig. 2における同調負荷からプリアンプのところである。もちろんプリアンプとしてはFig. 3の

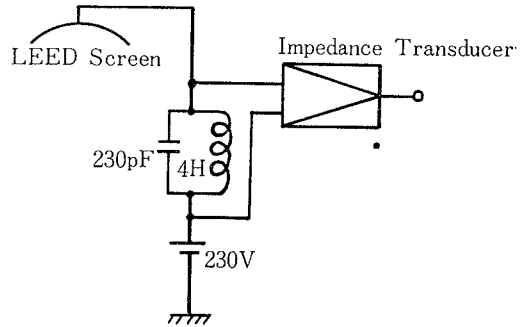


Fig. 6 The first attempt tuning circuit.

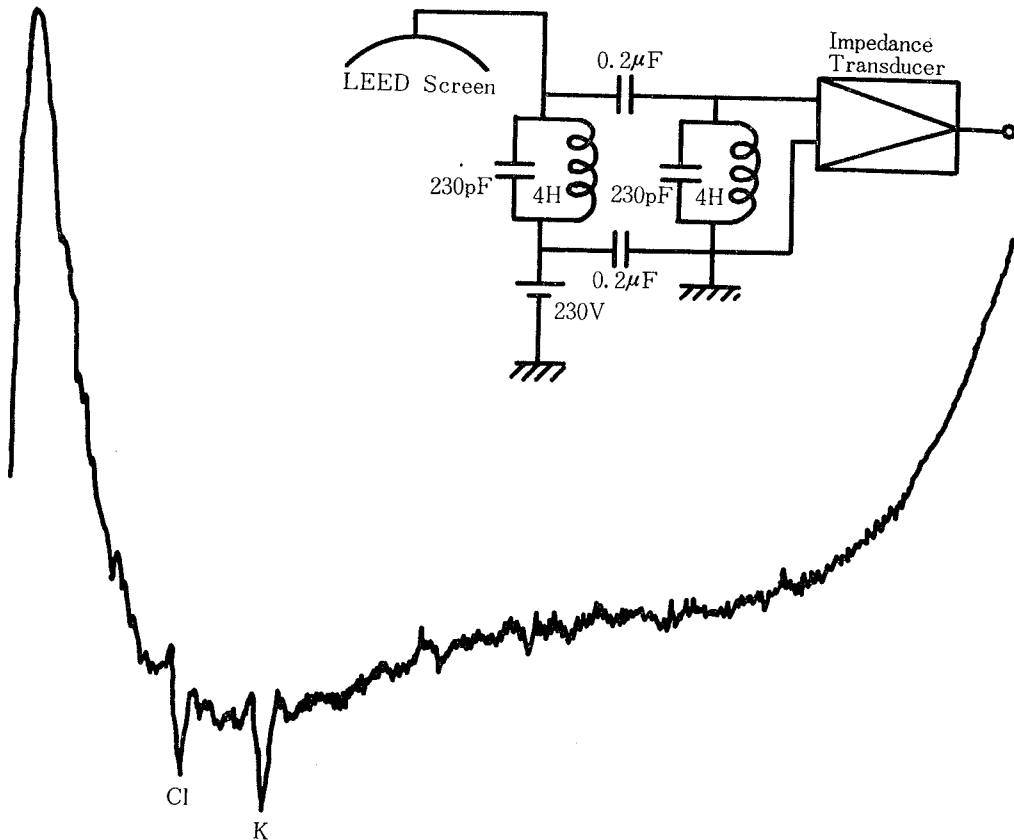


Fig. 7 KCl Auger graph and the second attempt capacitive coupling tuning circuit.

\* 日電バリアンK. K 東京都港区麻布飯倉3-13

\*\* Vacuum Generators Limited, Charlswoods Road-East Grinstead-Sussex, England.

\*\*\* John Fluke MFG. Co., INC., P.O. Box 7428. Seattle, Washington 98133.

ものから出発した。Fig. 6の回路では雑音が多すぎてオージェグラフは得られなかった。その理由としてプリアンプのアースがとれなかったことが考えられる。以下、Fig. 7, Fig. 8という順に改良した。Fig. 7のものではf周波数同調回路を二個並列に独立して配し、各々をコンデンサー結合したので、プリアンプのアースがとれ、かつ同調がスムーズにできた。特に、Fig. 8の試みではFig. 7の同調回路を使用し、プリアンプの高入力インピーダンス  $300\text{M}\Omega$  に対し、出力インピー

ダンスをFig. 8に示すように  $1.5\text{k}\Omega$  と下げることができ、次段とのインピーダンス整合できるように改良された。結果は大気中劈開した  $\text{KCl}$ ,  $\text{MoS}_2$  (Fig. 9)の例に示されているように、きれいな  $\text{K}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{S}$ のオージェピークが示されている。

現在、先に使用した  $\text{KCl}$ ,  $\text{MoS}_2$  上に微量の銀を蒸着し、微量不純物の固定にオージェ電子分光装置がどこまで使えるかを調べている。またフィルター部を能動フィルターに代え、オージェグラフがより改善されるかど

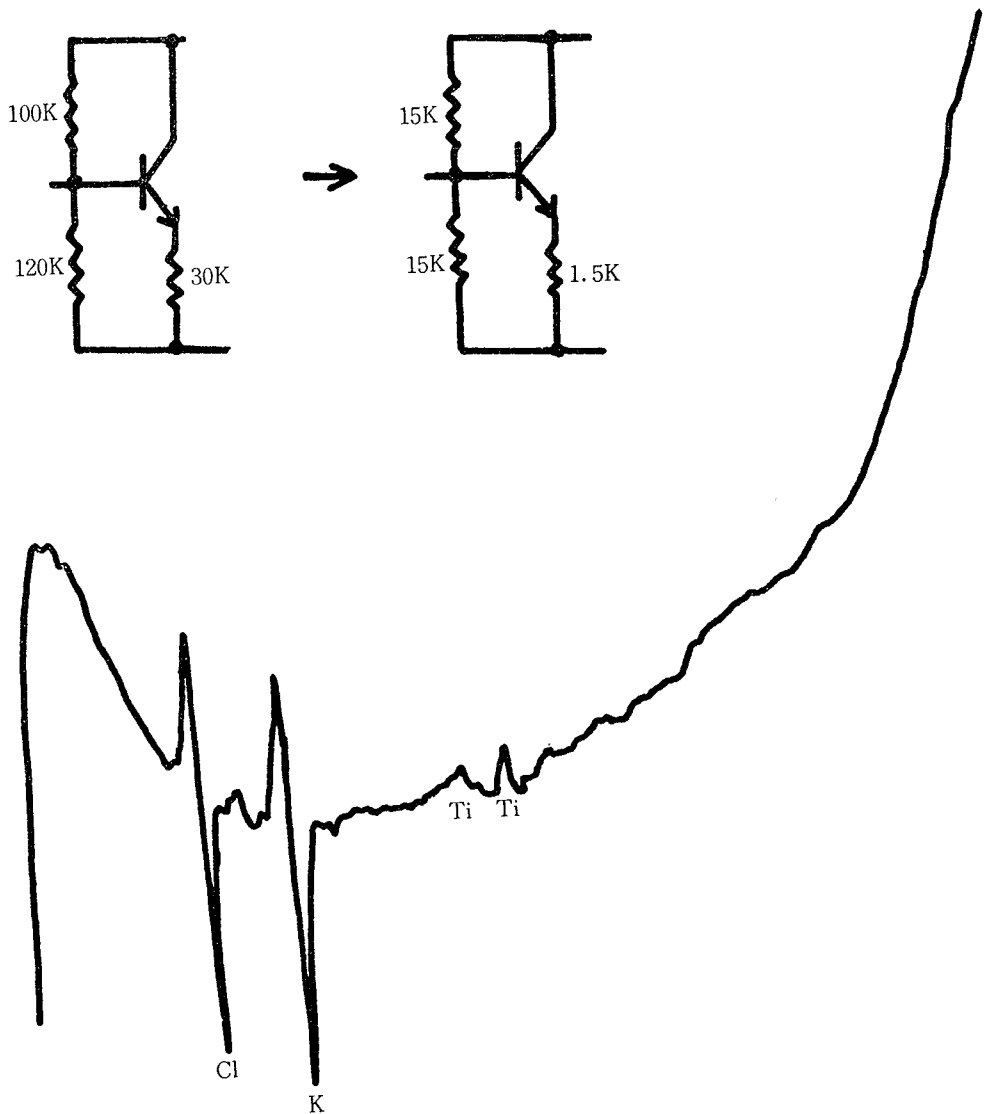


Fig. 8  $\text{KCl}$  Auger graph improved by reduce of out-put impedance.



Fig. 9 MoS<sub>2</sub> Auger graph by the improved circuit (shown in figure 8).

うかのみようとしている。最後に PSD は現在 5.2kHz しか同調できないが、これも改良して 2.6kHz をも同調できるようにし、(2)式からもわかるように  $dN(E)/dE$  と共に  $N(E)$  曲線もとれるように改良中である。

#### 謝 辞

この研究を遂行するにあたり、電気工学科小林助教授より X-Y レコーダーを借用し、電子工学科松浦講師より Lock-in-Amp に関して御助言をいただいた。筆者らはここに深く感謝いたします。

#### 文 献

1) L. H. Germer and C.D.Hartman, Rev.

- Sci. Instr., **31**, 78 4(1960)
- 2) P. J. Estrup and E. G. McRae, Surface Sci., **25**, 1 (1971)
- 3) J. J. Lander, Phys. Rev., **91**, 1382 (1953)
- 4) L. A. Harris, J. Appl.Phys., **39**, 1428 (1968)
- 5) P. W. Palmberg and T. N. Rhodin, J. Appl. Phys., **39**, 2425 (1968)
- 6) T. E. Gallon, I. G. Higginbotham and M. Prutton, J.Phys. E; Sci. Instr., **2**, 894 (1969)
- 7) 松浦興一, 武田文憲, 井上憲治, 西本幸男, 鳥取大学工学部研究報告, 第3巻, 第1号, 59 (1972)