

# モリブデン (110) 面から散乱した低速電子線 エネルギー損失の微細構造

Fine Structure in Energy Loss Spectra of Slow Electrons Scattered from Molybdenum (110) Surface

三 浦 忠 男\*・辻 泰\*  
Tadao MIURA and Yutaka TUZI

固体表面を電子衝撃する場合に、放出される二次電子は、その性質により二種類に分けられる。一方は、一次電子の加速エネルギーとは、独立なエネルギーを有する電子で、その大部分は真性二次電子と呼ばれる。真性二次電子のエネルギー分布は数 eV に最大を有し、高エネルギー側へ緩い傾斜をもって広がっている。物質固有のエネルギーを有するオージェ電子は、この傾斜上に出現する<sup>1-5)</sup>。他方は、弾性散乱電子、および固体内でエネルギー損失を受け、弾性散乱電子から一定のエネルギー差を有する電子である。エネルギー損失はプラズマ振動の励起、内殻単位のイオン化、バンド間遷移の励起などによって生ずる<sup>4-7)</sup>。これらのうち、エネルギー分布曲線に顕著に現われるのは、プラズマ振動の励起による損失ピークで、体積プラズマ損失と表面プラズマ損失によるピークが観測される。

二次電子の測定は、オージェ電子分析に関連しては、加速電圧 1~2kV の電子衝撃によって行なわれているが<sup>1-7)</sup>、一次電子の加速電圧を低くしてゆくと、内殻単位はイオン化されぬようになり、したがって内殻単位の関与するオージェ電子は発生しなくなる。この場合の二次電子エネルギー分布は、真性二次電子ピークの高エネルギー側の緩い傾斜上に、浅い単位のみが関与するオージェ電子ピーク、プラズマ損失ピークが現われ、弾性散乱電子ピークと共に観測される。

筆者らは、加速電圧 30~50V の一次電子で、原子的に清浄なモリブデン(110)面を衝撃し、その場合の二次電子エネルギー分布を測定したが、分析器の分解能を上げると、プラズマ損失ピークの位置に微細構造が出現することを観測した。

## 1. 実験装置と測定方法

使用した装置は、4枚グリッド阻止電位型の LEED-AES 装置である<sup>8)</sup>。グリッド系は半球状で、試料は、その中心に置かれ、電子線はおよそ垂直入射である。試料から放出される二次電子の検出立体角は、 $\pi \sim 2\pi$  である。

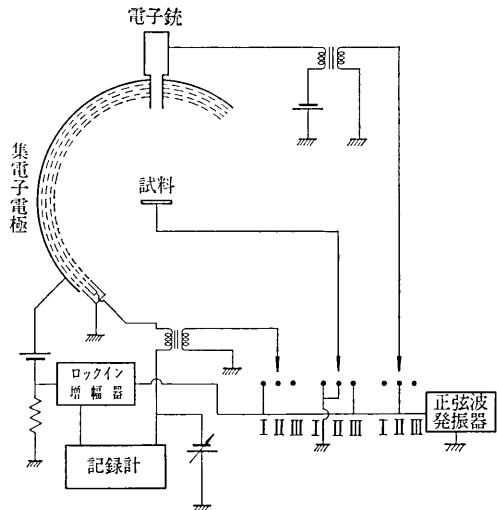


図1 変調方式 (I, II, III) の説明図

二次電子の測定においては、一般に、エネルギー分布  $N(E)$  およびその微分形  $dN/dE$  (習慣的にエネルギースペクトルといわれる) を求める。そのため、阻止電位型分析器では、阻止電圧に正弦波電圧を重畳し、集電子電極に到達する電流を変調する。そして、ロックイン増幅器により、変調周波数と同一周波数成分、および第2高調波成分を検出すれば、それぞれ  $N(E)$ ,  $dN/dE$  を得ることができる。ところが、この変調方式を以下のように変えると、前述の二種類の二次電子を分けて測定することが可能となる<sup>9)</sup>。図1には三種類の變調方式を示してある。Iは通常的方式である。IIは一次電子の加速電圧を変調し、阻止電圧を非変調とした場合で、弾性散乱ピークとそれに伴うエネルギー損失ピークのみが変調を受け、検出される。IIは一次電子の加速電圧を変調し、阻止電圧を非変調とした場合で、一次電子エネルギーに無関係なエネルギーを持つ二次電子のみが変調を受け、検出される。このように変調方式を変えて二次電子を検出することは、出現するピークの性質を知るのに有効である。

この実験ではエネルギー分析器の分解能を高めるため、変調電圧として  $N(E)$  の場合には 0.1 V r.m.s.,  $dN/dE$  の場合には 0.5 V r.m.s. を印加した。その結果、エネ

\* 東京大学生産技術研究所 第1部

研究速報

ギ分布曲線で、加速電圧 30V の弾性散乱電子ピークの半値幅が 1V であった。また、エネルギースペクトルでは、ピークの最大値と最小値の間のエネルギー差が、同じく 1V であった。それ故、測定したエネルギー領域では、分解能は 1V 以下と考えてよいであろう。変調周波数は 600Hz を使用した。一次電子の加速電圧は 30~50V、試料電流は約 1 $\mu$ A で測定した。電子線の拡がりは 2mm $\phi$  弱であったから、電流密度は約 30 $\mu$ A/cm<sup>2</sup> である。

2. 実験結果

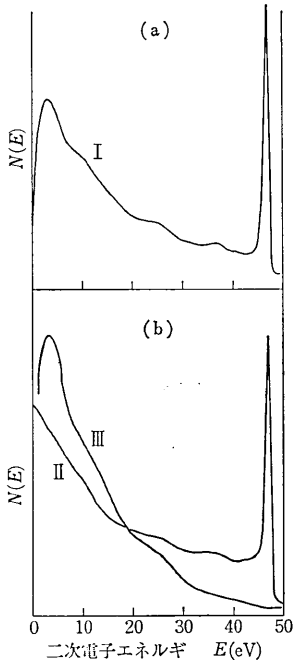


図2 低速電子線によるモリブデン(110)面からの二次電子エネルギー分布、一次電子加速電圧: 50V. I, II, IIIは変調方式を示す。

図2のエネルギー分布が得られた表面には、オージェ電子分析によれば炭素が残存し、表面は清浄ではない。上記の表面を低圧の酸素と水素によって処理し、オージェ電子分析によって表面不純物がほとんど存在しないことが確認され、LEEDによって固体の周期から予想される回折図形が得られて、表面の結晶性が十分良いことが確認される状態(原子的に清浄表面)にすると<sup>9)</sup>、プラズマ損失ピークに重畳して、微細構造が観測されるようになる。この原子的に清浄なモリブデン(110)面を、1 $\times 10^{-10}$  Torr の超高真空中で、加速電圧 30V の電子線で衝撃した場合のエネルギー分布とエネルギースペクトルを図3に示してある。I, II, IIIは図1に示してある変調

低速電子線による二次電子のエネルギー分布の一例として、加速電圧 50V の電子線でモリブデン(110)面を衝撃した場合の結果を図2に示す。(a)は通常的方式、Iの場合の結果で、II, IIIの変調方式を用いた場合には、(b)に示すようなエネルギー分布が得られた。弾性散乱電子ピークから 11V, 22V の位置に表面および体積プラズマ損失ピークが現われている。弾性散乱電子ピークの位置が 50V からずれているのは、電子銃の陰極と阻止電位電極間の仕事関数の差によるものと考えられる。

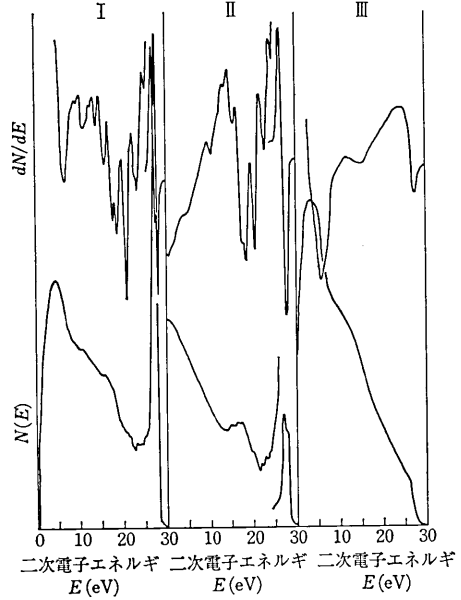


図3 原子的に清浄なモリブデン(110)面からの二次電子エネルギー分布およびエネルギースペクトル。一次電子加速電圧 30V. I, II, IIIは変調方式を示す。

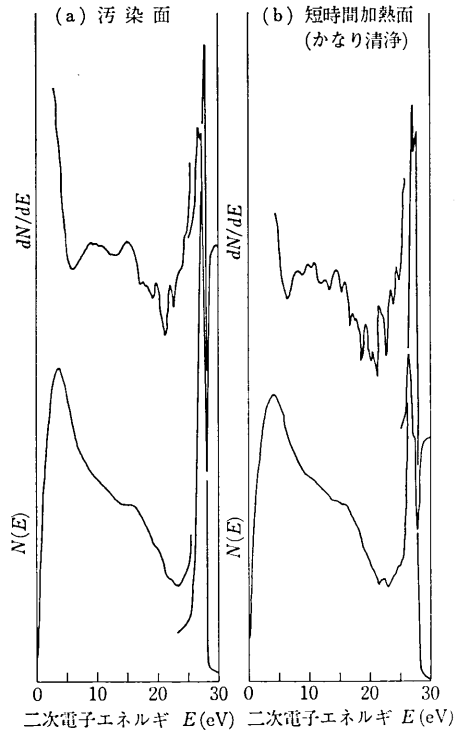


図4 汚染面および短時間加熱したモリブデン(110)面からの二次電子エネルギー分布およびエネルギースペクトル。一次電子加速電圧: 30V.

方式(前述)に対応しており、IIIの変調方式では微細構造が現われていない。また、微細構造は、一次電子の加

速電圧を変えた場合には、弾性散乱電子ピークとの間隔を一定に保ちながら移動した。したがって、微細構造はエネルギー損失ピークと考えられる。

微細構造の出現は、表面の清浄度に関連がある。図4はその結果を示すもので、(a)は $10^{-10}$ Torrの超高真空中に半日ほど放置した汚染面における、二次電子エネルギー分布およびエネルギースペクトルである。(b)は、(a)の表面を約 $1200^{\circ}\text{C}$ で数十秒間加熱し、吸着気体を脱離させた後の結果である。微細構造は清浄表面の方が顕著で、残留気体の吸着がある場合には不明瞭となることがわかる。また、結果を示してはいないが、結晶を $1 \times 10^{-6}$ Torrの酸素雰囲気中で $500^{\circ}\text{C}$ に加熱し、表面を酸化させた場合には、微細構造は極めて不明瞭となった。この表面のLEEDによる回折図形は表面の結晶性がよくないことを示していた。

図5は単結晶の支持に使用している、多結晶モリブデン板から放出された、二次電子の測定結果である。図4(a)と同様な程度に残留気体が吸着している汚染面(図5(a))でも、吸着気体を加熱脱離させた面(図5(b))でも、微細構造はほとんど現われなかった。すなわち、微細構造は結晶性のよい清浄な単結晶表面においてのみ出現するといえる。

条件をととのえさえすれば、微細構造は再現性良く現われた。また、微細構造のピークの大きさ、形状は各測定毎に必ずしも一致しないが、エネルギー値についてはかなり再現性がみられ、吸着気体が存在する面(図4(a))と清浄面の間でも、よく一致している。エネルギー値をまとめると、表1に示すようになる。値の不一致は、分解能が1V程度であることを考慮するならば、実験誤差の範囲内と考えてよいであろう。

### 3. 検 討

二次電子のエネルギー損失ピークに微細構造が現われるという現象は、現在までにほとんど報告されていない。

したがって、実験の初期段階においては、この構造が本質的なものか、あるいは分析器に起因する測定誤差的なものであるかを慎重に判定する必要があった。しかし、微細構造が、単結晶試料の表面汚染により消失する点、多結晶表面では観測できない点、エネルギー損失ピークを

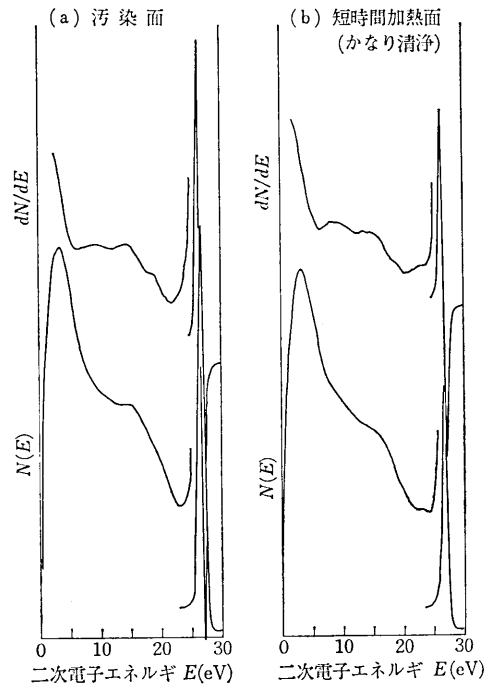


図5 多結晶モリブデンからの二次電子エネルギー分布およびエネルギースペクトル。加速電圧：30V。

検出する変調法では明瞭に観測できるが、固体固有のエネルギーを持つピークのみを検出する変調法では観測にかならない点などから、その存在に確信を持てるようになった。

微細構造の発生機構については、明らかにするには至っていないが、以下のような可能性が考えられる。(1)プラズマ損失に微細構造がある。この考えはプラズマ損失ピークに重畳して、微細構造が存在するという事実に基づいている。プラズマ損失の値は散乱角に依存するため<sup>10)</sup>、僅かづつ異なるエネルギーを持つ電子が検出立体角の範囲に含まれており、分解能を上げることによって、微細構造として検出されるという考え方である。(2)価電子帯が関与するバンド間遷移によるエネルギー損失ピーク。この場合には価電子帯の状態密度が反映していることが予想されるが、実際の微細構造のピークは10個以上あるので、状態密度の反映のしかたは複雑であろう。(3)価電子帯内のバンド内遷移によるエネルギー損失ピーク

表1 微細構造のエネルギー損失値

図	I	II	エネルギー損失値* (eV)													
			3	4.5	5.5	7	9.2	10.2	12	14	15.3	17	18.5			
図3	I	II	3	4.5	5.5	7	9.2	10.2	12	14	15.3	17	18.5	原子的清浄表面		
			3	4.8	5.3	7.2	9.4	10.1	12	14.2	15.5	17.5				
図4	(a)	(b)	3.2	4	5.3	7	7.5	9	10	11	15	15.8		汚染面 短時間加熱面(かなり清浄)		
			3	4	5.2	6.8	7.7	9.2	10.3	11.2	12.5	13.6	14.7		16	17.7

\* エネルギースペクトル ( $dN/dE \sim E$  曲線) で測定

## 研究速報

久. この可能性は, 微細構造のエネルギー間隔が  $1\sim 2\text{eV}$  であるところから考えられる. (4) 結晶表面における二次元的周期性に起因する何らかのエネルギー損失. 微細構造が結晶性の秀れた表面でのみ観測され, 多結晶表面では観測されないという事実は, (1), (2), (3) の可能性では説明することが困難である. しかし, 現在のところ (4) に関しても, これ以上には議論をすすめるに至っていない. (1972年7月28日受理)

## 参考文献

1) P.W. Palmberg: J. appl. Phys. 38 (1967) 2137

- 2) J.J. Lander: Phys. Rev. 91 (1953) 1382
- 3) G.A. Harrower: Phys. Rev. 102 (1956) 340
- 4) L.N. Tharp and E.J. Scheibner: J. appl. Phys. 38 (1967) 3320
- 5) L.A. Harris: J. appl. Phys. 39 (1968) 1419
- 6) H.E. Bishop and J.C. Rivière: Surface Sci. 24 (1971) 1
- 7) R.L. Gerlach, J.E. Houston and R.L. Park: Appl. Phys. Letters. 16 (1970) 179
- 8) 三浦忠男, 浅尾薫, 辻泰: 生産研究 23 (1971) 226
- 9) 三浦忠男, 辻泰: 真空, 投稿中.
- 10) H. Raether: Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 38 (Springer-Verlag, Berlin, 1965) p. 84

## 東京大学生産技術研究所報告 刊行

第22巻 第2号 (英文)

鈴木 弘・木内 学・中島 聰 著

## EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON COLD-ROLL-FORMING PROCESS

—Effect of Forming Factors and Process Variables on Product Shape, Forming Loads and Torques in Forming Process for Fundamental Cross-Sectional Profile—

## コールドロールフォーミング加工に関する実験的研究

本報告は, 塑性加工法として大きな役割を果しているコールド・ロールフォーミング (冷間ロール成形法) に関し, その学問的基礎の確立と技術の体系化を目指して, 筆者らが行ってきた一連の研究の成果の一部をまとめたものである.

ロールフォーミング加工は, 板材から各種の管材・型材・プレート類・サッシ類などを連続的に成形する加工法であるが, 非常に多くの成形条件因子の影響を受け, 板材の三次元的曲げ加工法として極めて複雑な問題を数多く内包している.

本報では, ロールフォーミング加工によって成形される各種製品の断面形状および加工工程の構成要素として, 最も基本的かつ重要と考えられる, 円弧形・V形・台形断面の単スタンド成形およびタンデム成形に関し, 様々な角度から実験的に検討した結果を報告した. 考慮した主な条件因子は, 材料のロールへの進入角・パスライン・設定ロール間隙・材料の寸法と材質・ロール形状・成形量・ロール径・スタンド間距離・成形速度などである. これらの因子が, 成形過程における材料の変形挙動に与える影響を検討することを通じて, 得られる製品の形状およびそれらが決定されるメカニズム, ロールに加わる成形反力 (成形荷重) や成形トルクの挙動に関して考察を進め, 多くの事実を明らかにした.

本研究は, 従来研究の困難さや問題の複雑さのためにみるべき研究がなされなかったロールフォーミング加工に関して, 体系的に試みられた最初のものであり, その意味からも, 本報告に示された多くの実験結果は極めて貴重なものであると考えられる.

(1972年9月発刊)