

オージェ電子分析における通電加熱試料の観察

Observation of the Sample Heated Directly by Electric Current in the Auger Electron Spectroscopy

三浦 忠男*・辻 泰*・浅尾 薫*

Tadao MIURA, Yutaka TUZI and Kaoru ASAO

低速電子のエネルギー分析器には、阻止電位型、静電偏向型、磁場偏向型などいろいろな型のものがあるが¹⁻³⁾、いずれも分析器周辺の磁場の影響を受けやすく、精密な測定をおこなうためには地磁気の影響も補償する必要がある。そのためオージェ電子分析においても、試料の加熱中に分析をおこなうことは、かなりの困難を伴うと考えられており、試料を高温で処理しても測定は室温にもどした状態でおこなっていることが多い。

LEED 光学系を使用する阻止電位型エネルギー分析器は、分解能はあまり高くないが⁴⁾、磁場の影響には比較的鈍感であるため、蓄電池を電源として使用し十分注意すれば、通電加熱中の試料のオージェ電子スペクトルを観測することも可能である。しかし、一般に良く使用されている 3~4 枚グリッドの LEED 光学系では、図 1 に示すように半球型電極系の天頂から電子銃が挿入されており、球の中心 S に試料を置いて電子で衝撃するよう

筆者らの使用している LEED 光学系は、斜め入射電子線による回折像を見やすくする目的で、電子銃に対し図 2 のような角度で配置されており、試料を S 点において観測するように作られている。図 2 では光学系を集電子電極 (スクリーン) で代表して示してあるが、実際の

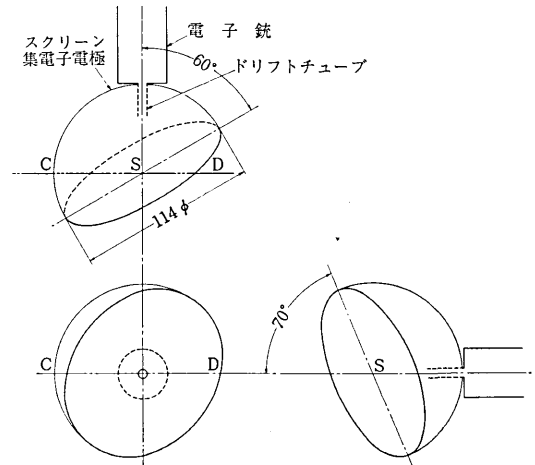


図 2 LEED 光学系; 本実験で使用した型の配置図

ものでは、この内側に 4 枚のグリッドを持っている。光学系の配置が、このように電子銃と試料を結ぶ線に対して非対称であるため、試料面を電子線に垂直に置き、試料を通電加熱すると、電流を流す方向によってオージェ電子スペクトルの変化の様相が異なり、電流によって発生した磁場の影響と試料温度の上昇の影響を定性的には区別することができる。この現象を明らかにし、また高温において表面状態を観察するための予備実験として、筆者らはステンレス鋼 (SUS-27) を使用し以下のような実験をおこなった。

ステンレス鋼はアセトンによる超音波洗浄後、 10^{-9} Torr の真空中で約 700°C、12 時間の加熱脱ガスをおこなった。このような処理をした表面では室温において図 3 に示すようなオージェ電子スペクトルを得ることができる。このスペクトルはオージェ電子のエネルギー分布関数の微分をとったもので、一次電子のエネルギー 2 keV、電流密度 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、試料面における照射面積約 1.5 mm^2 、阻止電極の変調電圧 5 V r. m. s.、変調周波数 600 Hz である。試料は厚さ 0.05 mm、幅 10 mm、長さ 20 mm で、CD を結ぶ線を切線とする電子銃に向

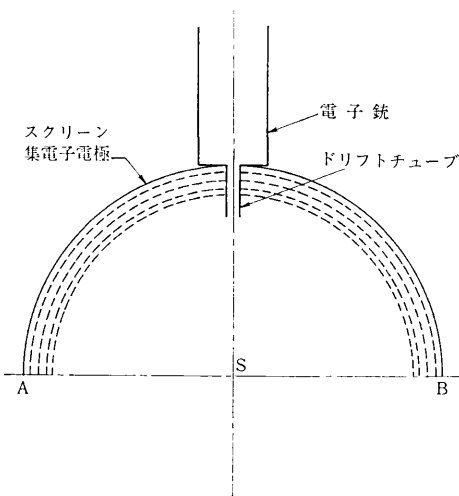


図 1 LEED 光学系; 通常の型の配置図

になっている。そのため、試料面を電子線に垂直に置くと、試料を通電加熱したときに発生する磁場が、オージェ電子の集電子電極による捕捉効率に及ぼす効果は、電流を AB 方向 (図 1 参照) に流した場合も BA 方向に流した場合もほぼ等しくなり、オージェ電子スペクトルの変化が、試料の温度上昇によるためか、電流により発生した磁場によるためか区別しにくい。

* 東京大学生産技術研究所 第 1 部

研究速報

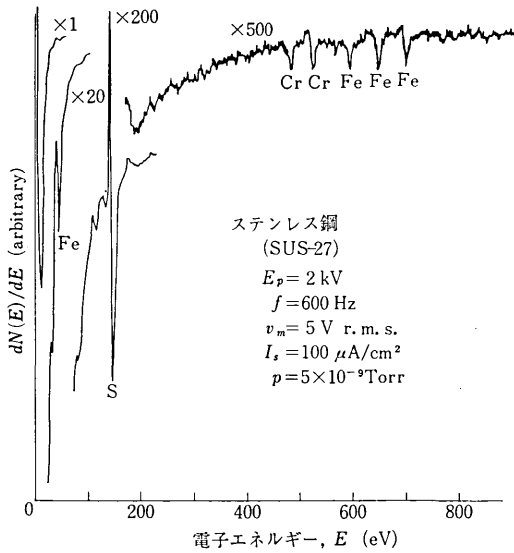


図3 ステンレス鋼(SUS-27)表面の Auger 電子スペクトル

一次電子加速電圧 (E_p); 2 kV
 グリッド変調周波数 (f); 600 Hz
 グリッド変調電圧 (v_m); 5 V r. m. s.
 一次電子電流密度 (I_s); 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
 圧力 (p); 5×10^{-9} Torr

って凸な円弧に沿い、S点で電子線が垂直入射をするように配置されている。試料に流す電流値と、試料表面に着けた白金-白金ロジウム熱電対(0.2 mmφ)で測定した温度との関係は図4に示すようになっている。

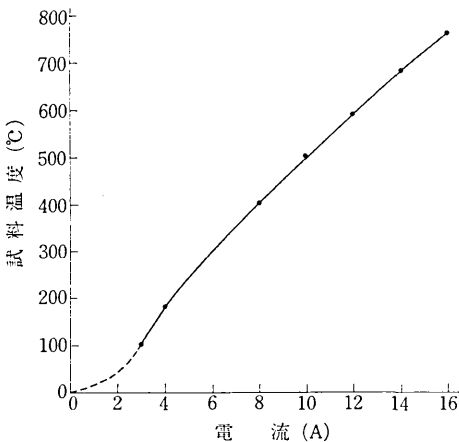


図4 通電電流による試料温度の変化

図3から明らかなように、もっとも観測しやすいオージェ電子スペクトルのピークは硫黄によるものであるから、硫黄ピークの p - p 値 ΔV と電流0のときの p - p 値 ΔV_0 との比と通電電流の関係をもとに図5のようになる。圧力は $0.5 \sim 1 \times 10^{-8}$ Torr である。図5は試料表面が、ほぼS点にある場合で、電流をCD方向に流

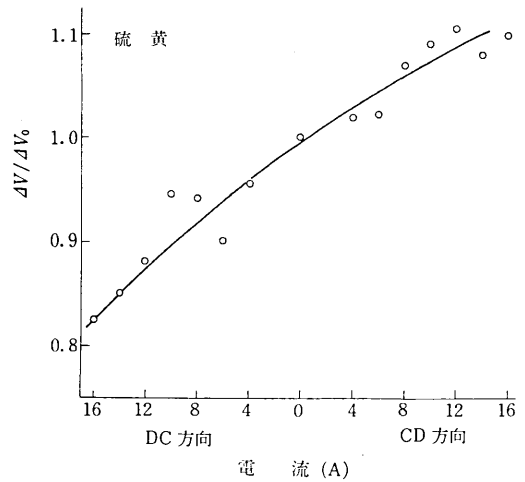


図5 試料の通電による硫黄のオージェ電子スペクトルの変化 ΔV ; p - p 値 ΔV_0 ; 電流0のときの p - p 値.

すと、 $\Delta V/\Delta V_0 > 1$ 、すなわちピークの p - p 値は大きくなり、DC方向に流すと $\Delta V/\Delta V_0 < 1$ となるのがわかる。後述のような電子線の連続照射による各ピークの変化を小さくとどめ、また試料の温度上昇の影響も小さくとどめるため、十分注意をはらっているの、図5に示す結果は電流により発生する磁場の効果が大部分をしめているものと考えられる。試料を電子銃に近付け、電極系を形成する半球の内部に入れてゆくと、 $\Delta V/\Delta V_0$ の電流による変化は小さくなり、反対に試料を半球の外に引き出してゆくと $\Delta V/\Delta V_0$ の変化は大きくなる。しかし、その絶対値は試料の形状や取り付け位置に、かなり敏感に影響されるので定量化することはむずかしい。

真空装置内で室温に保ったステンレス鋼表面を電子線で連続照射すると、炭素と酸素のオージェ電子スペクトルの p - p 値が増大し、硫黄、鉄、クロム、ニッケルなどの p - p 値は減少することが知られている⁴⁾。これは主として残留気体中の一酸化炭素が表面に吸着し、電子衝撃によって分解して炭素と酸素が折出し他の表面元素を覆うためではないかと考えられており、変化は電子線で照射した範囲に局所的におこることが明らかにされている⁵⁻⁷⁾。そこで、上述のような通電によるオージェ電子スペクトルの変化を考慮に入れた上で、通電により試料温度を上げ、電子衝撃時間に対するスペクトルの変化を観測した。現象の変化を明らかにするため、一酸化炭素分圧を高くし 1.5×10^{-7} Torr に保った。結果は図6に示すようになって、室温においては硫黄ピークの減少と酸素ピークが増大が顕著であり、炭素ピークも増大している。その他のピークはすべて減少している。酸素ピークは試料温度 100°C でも増大するが、 190°C 以上では変

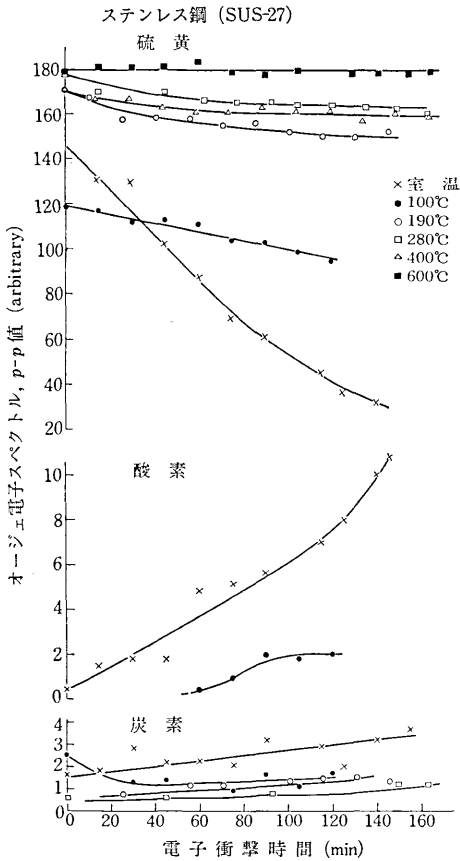


図 6 電子線連続照射によるオージェ電子スペクトル $p-p$ 値の変化

一次電子加速電圧; 2 kV
 一次電子電流密度; $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
 一酸化炭素圧力; 1.5×10^{-7} Torr

の特性化が認められなかった。また炭素ピークは試料温度 280°C までは増大するが、 400°C 以上では変化が検出できなかった。これらに対して、硫黄ピークの減少速度は試料温度とともに小さくなり、 600°C においてまったく変化しなくなった。

このように試料が高温になるとともに各ピークの変動が小さくなる原因は、一酸化炭素吸着量の減少と炭素および酸素の表面拡散あるいは固体内拡散の速度の増大とではないかと考えられる。電子衝撃によって局所的に生じたオージェ電子スペクトルの変化は、 700°C 20 分間の処理で元に戻った。この過程では硫黄のピークが増大し、炭素、酸素のピークが減少するのであるが、そのような変化もオージェ電子分析によって実際に追跡することができた。

本研究の一部は昭和 44 年度選定研究費により行なわれた。

(1971 年 2 月 24 日受理)

文 献

- 1) N. J. Taylor: Rev. sci. Instrum. **40** (1969) 792.
- 2) E. M. Purcell: Phys. Rev. **54** (1938) 818.
- 3) H. Z. Sar-el: Rev. sci. Instrum. **38** (1967) 1210.
- 4) 小宮宗治, 成沢忠: 第 11 回真空に関する連合講演会予稿 (1970) p. 53.
- 5) J. P. Coad, H. E. Bishop and J. C. Riviere: Surface Science **21** (1970) 253.
- 6) 三浦忠男, 浅尾薫, 辻泰: 生産研究, 投稿中
- 7) 三浦忠男, 辻泰: 第 18 回応用物理学関係連合講演会予稿 (1971)

