Osaka University Knowledge Archive

Title	軟X線出現電圧分光法の固体表面物性への応用
Author(s)	小西, 亮介
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/395
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

軟X線出現電圧分光法の固体表面物性への応用

1977 年

小 西 亮 介

内　容　梗　概

本論文は著者が１９７３年以後鳥取大学工学部電子工学科において“軟X線出現電圧分光法の固体表面物性への応用”について研究を進めた結果をまとめたものである．本論文は５章にわけて構成される．以下各章ごとに順を追ってその内容の概要を述べる．

第１章　軟X線出現電圧分光法

軟X線出現電圧分光法（**Appearance Potential Spectroscopy**：略して**APS**）は古くからある分光法であるが，実験的に混入する雑音が大きいため測定が比較的難かしい等の実験上の困難さとスペクトル発生機構の理論的解明の不十分さのためあまり省みられなかった．しかし１９７０年代になって**R.L.Park**等が，オージェ分光法等でもちいられている変調微分法を適用して成果を挙げ，得られる情報も入射一次電子のエネルギーが低いことから固体表面物性の研究手法として有用なものであることが示された．この分光法の特徴として

１．オージェ分光等と同様表面成分・元素の検出が可能であり

２．表面の内殻電子の結合エネルギーの測定ができ，かつ

３．表面付近の空の状態密度に関する情報が得られる

ことが挙げられる．

本章ではその発展過程と原理を述べその固体表面物性への応用の可能性を述べる．

第 2 章　実験装置の設計・製作

軟X線出現電圧分光装置の設計・製作を行ない特性を系統的に調べた．その結果感度を向上させるにはエミッション電流・変調振幅・周波数およびロック・イン・アンプの時定数を大きくする必要がある．一方変調振幅，時定数を大きくすると分解能が悪くなる．しきい値を決定する測定においては時定数を一定にして同一条件で行なわなければならない。

このようにして得られたスペクトルは変調微分を行なっているので実験方法に起因する拡がり効果を生じている．

第 3 章　3d 遷移金属の $L_{3,2}$ スペクトルおよびステンレス鋼 304表面の分析

本章は2つの節にわかれており，3d 遷移金属の $L_{3,2}$ スペクトルの測定と4種類（研磨，熱処理，煮沸，水素導入）の表面処理を行ったステンレス表面組成の観察結果について述べている．

3d 遷移金属（Ti，V，Cr，Mn，Fe，Ni）の L_3，L_2 結合エネルギーを決定した．これらの結果は ESCA で得られた結果よりも相対的に低い値を示す．そして 3d 遷移金属のスペクトルの形状は空の状態密度の“たたみこみ積分（self-convolution）”としてあらわされる一電子モデルとよく対応している．

研磨したステンレス鋼の表面はほぼ Cr_2O_3 で覆われていると思われ Fe も酸化物の形で存在する．Ar^+ 衝撃とアニール（600℃）を繰り返すことによって表面に Fe 含有量が増加し形状も Cr および Fe とも酸化物の形状から純粋なものの形状に近くなる．煮沸処理したステンレス鋼の表面状態はほぼ研磨した場合と同様の傾向を示す．熱処理（900℃）したステンレス鋼の表面

層はCr_2O_3の形状を示しFe酸化物もわずかに存在する．Ar^+衝撃とアニールを繰り返してもFeスペクトルは顕著にならなかった．水素導入したステンレス鋼は研磨した場合と似た傾向を示すがMnスペクトルが顕著になってくる．

第4章　3d遷移金属酸化物の軟X線出現電圧分光スペクトル

本章はFe酸化物，Cr酸化物，Ti酸化物，Ni酸化物のスペクトルを測定し化学シフトおよび形状から空の電子帯に関する情報を得る目的で行った結果を述べたもので次のような結論が得られた．

1）FeおよびFe酸化物（FeO，$\alpha-Fe_2O_3\cdot Fe_3O_4$）の$L_{3,2}$スペクトルを測定した．$Fe$スペクトルにサティライト・ピークが$L_3$から7.2 eVの位置に観察されたがFe酸化物には存在しない．

酸化過程によるサティライト・ピークの消滅は定性的には3dバンドと4sバンドのスプリットに対応していると思われるが詳細については現在のところ明らかでない．

清浄なCr表面に存在する酸素のKスペクトルはアニール（500℃）を繰り返すとほとんど検出されなくなるが，カーボンのKスペクトルは多重ピーク構造からブロードな形状に変化する．Cr_2O_3のL_3結合エネルギーはCrよりも約1.2 eV高エネルギー側へシフトする．

3）Ar^+衝撃，アニール処理によるTiおよびその酸化物のスペクトルを観察した．Ti_2O_3およびTiO_2のL_3スペクトルは二重ピークになっており，それは狭い2つのdバンドから生じていると思われる．

$Ti-L_3$スペクトルから酸化によって結合エネルギーが増加するのが観察された．そのシフト量はFischerが吸収スペクトルで報告した値とよ

い一致を示した．

TiO の理論的な状態密度から期待されるスペクトルは実験的に得られたスペクトルと大体一致している．しかしスペクトル細部の不一致は状態密度および変調法による拡がり効果など考慮して更に検討する必要があると思われる．

第 5 章　スペクトルの改善と状態密度の評価

本章では第 4 章で考察を行ったようにスペクトルの詳細な比較を行なう目的で変調法による拡がり効果を除去し，直接空の状態密度を求めようと試みた．試料として TiO, TiC, TiN をもちい $L_{3,2}$ スペクトルを観察し，APW 法でもとめられている空の状態密度をもちいた計算値との比較を行った．その場合次のような段階での比較を行った．

(1) 計算結果との直接比較

(2) 計算結果に変調法による拡がり関数を重畳した結果との比較

(3) 観察されたスペクトルから拡がり関数を除去し，計算結果と比較

(4) 観察されたスペクトルから拡がり効果を除去し，さらに空の状態密度を直接もとめ理論値および吸収スペクトルの結果と比較

結論として

(1) 計算結果との直接比較はそれほどよい一致とはいえない．

(2) 変調法による拡がり効果を重畳して比較した場合 TiO, TiC についてはよい一致を示す．しかし詳細なスペクトルの特徴はかくされてしまう．

(3) 拡がり関数を除去して比較した場合，スペクトルの詳細な比較が可能となる．

(4) TiO, TiC については特徴的な $3d$ バンドの形状および位置はかなりよく一致しているが TiN はそれほどよい一致とはいえない.

総　　括

ここでは第1章から第5章までに述べた実験結果と検討を総括した.

付　　録

本測定に専用する目的で試作したデータ・レコーダについて説明した.

目　　次

緒　　論 …… 1

第 1 章　軟X線出現電圧分光法 …… 3

1－1　緒　　言 …… 3

1－2　軟X線出現電圧分光法の発展 …… 4

1－3　軟X線出現電圧分光法の原理 …… 5

1－3－1　X線放出 …… 5

1－3－2　励起確率 …… 7

1－3－3　測定原理 …… 10

1－3－4　雑　　音 …… 12

1－4　ま　と　め …… 13

第 2 章　実験装置の設計・製作 …… 15

2－1　緒　　言 …… 15

2－2　装置の製作 …… 15

2－3　実験方法 …… 18

2－4　装置の特性 …… 20

2－4－1　エミッション電流 …… 20

2－4－2　変調振幅 …… 22

2－4－3　変調周波数 …… 23

2－4－4　ロック・イン・アンプの時定数 …… 23

2－4－5　ま　と　め …… 23

2－5　変調法による拡がり関数……23
2－6　ま　と　め……27

第 3 章　3d 遷移金属 $L_{3,2}$ スペクトルおよびステンレス鋼304
表面の分析……29
3－1　緒　　言……29
3－2　3d 遷移金属の $L_{3,2}$ スペクトル……29
3－2－1　スペクトルの分離……30
3－2－2　結合エネルギー……32
3－2－3　バンドモデル……34
3－3　ステンレス鋼304表面の分析……35
3－3－1　試料および実験装置……36
3－3－2　実験結果および検討……37
3－3－3　ま　と　め……50

第 4 章　3d 遷移金属酸化物の軟X線出現電圧分光スペクトル……53
4－1　緒　　言……53
4－2　Fe 酸化物のスペクトル……53
4－2－1　緒　　言……53
4－2－2　試　　料……53
4－2－3　実験結果および考察……54
4－2－4　ま　と　め……59
4－3　Cr, Cr_2O_3 およびステンレス鋼304の $Cr-L_{3,2}$ スペクトル……59

4－3－1　緒　　言 …… 59
4－3－2　実験方法 …… 59
4－3－3　実験結果および考察 …… 60
4－3－4　ま　と　め …… 68
4－4　*Ti* 酸化物の軟X線出現電圧分光スペクトル …… 68
4－4－1　緒　　言 …… 68
4－4－2　実験条件および試料作製 …… 69
4－4－3　実験結果と考察 …… 70
4－4－4　ま　と　め …… 80
4－5　*Ni* および *NiO* のスペクトル …… 82
4－6　ま　と　め …… 85

第5章　スペクトルの改善と状態密度の評価 …… 87
5－1　緒　　言 …… 87
5－2　*TiO*, *TiN*, *TiC* の L_3 スペクトル …… 87
5－2－1　緒　　言 …… 87
5－2－2　L_3 スペクトルの形状 …… 88
5－2－3　状態密度の評価 …… 97
5－2－4　ま　と　め …… 97

総　　括 …… 101

謝　　辞 …… 105

参 考 文 献 ……106

研 究 業 績 ……109

付 録　軟X線出現電圧分光用データ・レコーダの試作 ……111

緒　　論

固体内の原子は励起状態から基底状態に遷移するときオージェ電子および特性X線を放出することによってエネルギーが保存される．これらの電子やX線のエネルギーを分光することによって固体内部の情報を得ることができる．オージェ電子分光は今日固体表面の研究手段として広く利用されているが，これは電子が電場や磁場によって容易に制御され，エネルギー値を精度よく求め得ること，電子の放出効率が比較的高く S/N の大きな測定が可能であること，“脱出深さ”が小さく表面付近の知識を得るのに適していること等がその理由となっているのであろう．これに対して特性X線の応用されることが少ないのは放出効率が数%以下と低く S/N の大きな測定が比較的難かしいこと，“脱出深さ”が同じエネルギーの電子に対するよりも大きく表面物性の研究方法としては不適当と考えられてきたためであろう．この場合もし励起状態をつくるのに使用される一次電子のエネルギーが特性X線の発生するしきい値近くまで減少させられるなら“脱出深さ”は一次電子の平均自由行程によって決定される．それ故しきい値励起の条件ではX線検出の表面感度は本質的に同じレベルを含む電子分光に対するのと同様である．また放出されたX線の自己吸収による歪もさけることができる．軟X線出現電圧分光法（**Appearance Potential Spectroscopy：APS**）はそのような表面分光法である．

軟X線出現電圧分光法のユニークな利点はオージェ分光法などが表面成分元素の検出に力を発揮するのに対して結合エネルギーや空の状態密度などがしらべられるということにある．

１９５４年に篠田，鈴木，加藤[1)]は入射電子エネルギーの関数として全X線

量を電気的に微分することによって連続X線バックグラウンドをおさえることが可能であるということを示した．その後1970年にPark, Houston, Schreiner[2] はオージェ電子分光法等でもちいられている変調法を使用することによって特性X線の励起しきい値が感度よく検出できるということを示した．その方法によって軟X線出現電圧分光法は固体表面成分の検出や電子帯構造の研究に利用され重要な表面分析技術として確立された．

本論文は軟X線出現電圧分光法を固体表面物性の研究に応用することを目的として変調法による装置を設計・製作し装置の特性を系統的にしらべることによって測定条件を決定するとともに若干の実験例を述べたものである．

試料としては主として3d遷移金属を用いた．3d遷移金属の$L_{3,2}$スペクトルから結合エネルギーを求め他の分光法（例えば$ESCA$）で得られた結果と比較を行っている．さらに一電子モデルを適用することによってスペクトルを説明しえる．

表面組成の分析例としてステンレス表面を観察した結果を述べる．

3d遷移金属およびその酸化物のスペクトルの形状からこれらのフェルミ準位付近の電子帯構造の変化を説明することを試みた．最後に得られたスペクトルから直接空の状態密度を求め理論値との比較検討を行った．

第1章　軟X線出現電圧分光法

1－1　緒　　言

軟X線出現電圧分光法（Soft X-ray Appearance Potential Spectroscopy：SXAPSあるいはAPS）とは試料表面を衝撃する入射電子の加速電圧を徐々に増大させて特性X線がはじめて発生する電圧（Appearance Potential）を測定しその値から試料表面の成分，結合エネルギー等を決定する方法であり山本[3]も指摘したとおりオージェ電子分光法（Auger Electron Spectroscopy：AES）とは相補的な性格をもつ実験方法である．また得られたスペクトルの微細構造から試料表面の電子帯に関する情報も得られる．

表面物性の有力な研究手段の一つであるオージェ分光法は試料にX線や電子線が入射したときに生ずる二次電子のエネルギーを分析してオージェ電子を選別し試料物質の成分を決定するものでありディスプレイ型の低速電子線回折（*LEED*）の装置をほぼそのまま利用できるという便利さがある[4,5]。オージェ分光法による表面物性の研究は現在広範囲に行なわれている．軟X線出現電圧分光法はオージェ分光法におけるオージェ電子の代わりに主として軟X線領域に存在する特性X線を検出するものであり低速電子線回折やオージェ分光との組合わせも容易である．技術的にみれば軟X線出現電圧分光法，オージェ分光法はともに大きなバック・グラウンドすなわち前者では連続X線，後者では二次電子のなかから微分によって必要な信号を拾い出すという共通点をもっている．

1－2　軟X線出現電圧分光法の発展

軟X線出現電圧分光法が表面の研究手段として注目されるのはParkとHoustonが1970年以来わずかの期間に精力的に大きな成果を挙げたのが一つの原因になっていると思われる．しかし軟X線出現電圧分光法は新しいものでなく1920年代から30年代にかけて数編の報告が見うけられる．[6～9] ただ当時の研究の主目的は現在問題にしている表面現象でなく，むしろその頃建設期にあった物性物理学の基礎的データとしての軟X線スペクトル（固体の電子帯構造と密接な関係がある）を求めることにあったと見られる．したがって試料も*Li*，*Be*，*Aℓ*，*Ni*，*Cu*などの純金属が選ばれ，たまたま表面に付着した不純物によるものと推定されるスペクトルが見出されても余分なものとして無視され詳しい考察は行なわれないのが普通であった．測定は手造りのガラス製X線管の対陰極直流電圧を数百ボルトの範囲にわたって数分の一ボルトづつ変化させては検流計の電流を記録し隣りあった値の差をとって微分値とするのであるから測定中の電池電圧の安定に払われる努力は大変であった．このような実験上の困難さのため軟X線出現電圧分光法は次第に利用されなくなり1940年頃からは軟X線スペクトルはほとんど回折格子を用いた真空分光器によって研究されるようになった．[10]

1950年代になって篠田・鈴木・加藤[1]は軟X線出現電圧分光法の測定系を交流化すればその頃アナログ型電子計算機の要素として研究されていた微分回路を利用し，かつ測定時間を大幅に短縮し得るという事に着目し軟X線出現電圧分光スペクトルをブラウン管面に表示する装置を試作した．その後10数年を経てParkとHouston等はオージェ分光法でもちいられている変調法を使用して成果を挙げはじめた．

1－3　軟X線出現電圧分光法の原理

軟X線出現電圧分光法においては入射電子が固体表面に衝突して急に減速されるとその電子のもっているエネルギーはX線光子を放出することによって保存される．実験的には固体から放出される全X線量は内殻準位の励起に伴う特性X線発生により増加するのが確かめられる．この僅かな増加が現われる入射電子エネルギーが内殻電子の結合エネルギーに相当する．したがって試料に含まれる元素はその結合エネルギーから同定できる．そして出現電圧で得られるスペクトルは入射電子エネルギーの関数としての内殻準位の励起確率に依存する形状を示す．

1－3－1　X線放出

ここで電子衝撃された固体内でのX線生成過程を詳しく考えることにする．入射電子と固体間の相互作用は入射電子のエネルギーが低い場合主として電子－電子相互作用によって散乱される．その散乱によって入射電子はエネルギーを連続的に失いその過程で連続X線を生ずる．連続X線の放射エネルギーに変化する収率 I_B は入射電子のエネルギーに比例する．[10]

すなわち

$$I_B \sim k Z E_0 \qquad (1\text{-}1)$$

E_0 は入射電子のエネルギー，Z は原子番号，k は定数である．もし入射電子のエネルギーが内殻準位を励起するのに必要なエネルギー値以上になると固体内の原子は励起状態になる．この原子は一定のX線を放射してもとの状態にもどるかX線を放射しないでもどるかである．前者は特性X線放出過程で後者はオージェ電子放出過程である．特性X線放出効率 ω_L は内殻準位

のイオン化された原子数で放出されるX線光子の数を割った値で定義される．
その特性X線光子エネルギーに変化する収率I_νは

$$I_\nu = \rho\,(E_t / E_o)\,\omega_L \tag{1-2}$$

とあらわすことができる．
ρは内殻準位の励起確率，E_tは内殻準位を励起するのに必要なエネルギーである．
一方連続X線エネルギーに変化する収率I_Bはこの入射電子エネルギーでその一部が内殻準位の励起に寄与したと考えられる．
その収率$I_B{}'$は

$$I_B{}' = I_B - \rho I_B \tag{1-3}$$

とあらわせる．
結局入射電子エネルギーのX線エネルギーに変換される収率I_Tは(1-2)と(1-3)の和として与えられる．
すなわち

$$I_T = I_B{}' + I_\nu = I_B + \rho\left[(E_t / E_o)\,\omega_L - I_B\right] \tag{1-4}$$

$$= I_B + \alpha\rho \tag{1-5}$$

となる．ここに$\alpha = (E_t / E_o)\,\omega_L - k Z E_0$である．
(1-5)式の係数αが正である条件のもとでは全X線に変換されるエネルギーは，励起しきい値(threshold)で急激な増加を示すことになる．

1－3－2　励起確率

簡単な一電子モデルでは入射電子と内殻電子の直接相互作用による散乱過程は初期状態にある二つの電子が核による場とその原子内の残りの電子との平均場の中でクーロン力による相互作用による摂動をうけるものと考える．散乱中，系のエネルギーと運動量は保存されるように遷移がおこるものとする．入射電子と内殻電子の初期の波動関数の積を ψ_i とし二つの電子と内殻ホールを含む終状態の波動関数を ψ_f とするとその遷移確率 W は

$$W = \frac{2\pi}{h} \left| \int \psi_f^* \frac{e^2}{r} \psi_i \, d\tau \right|^2 \qquad (1\text{-}7)$$

とあらわせる．e^2/r はクーロン力による摂動エネルギーである．クーロン相互作用による内殻電子の励起確率 ρ は二電子を含む伝導帯の状態密度と遷移確率 W との積のたたみこみ積分（self-convolution）に比例する．[12] すなわち

$$\rho \sim n \int_0^{E_0 - E_t} W \cdot N(\varepsilon_1) N(\varepsilon_2) \, \delta(E_0 - E_t - \varepsilon_1 - \varepsilon_2) \qquad (1\text{-}8)$$

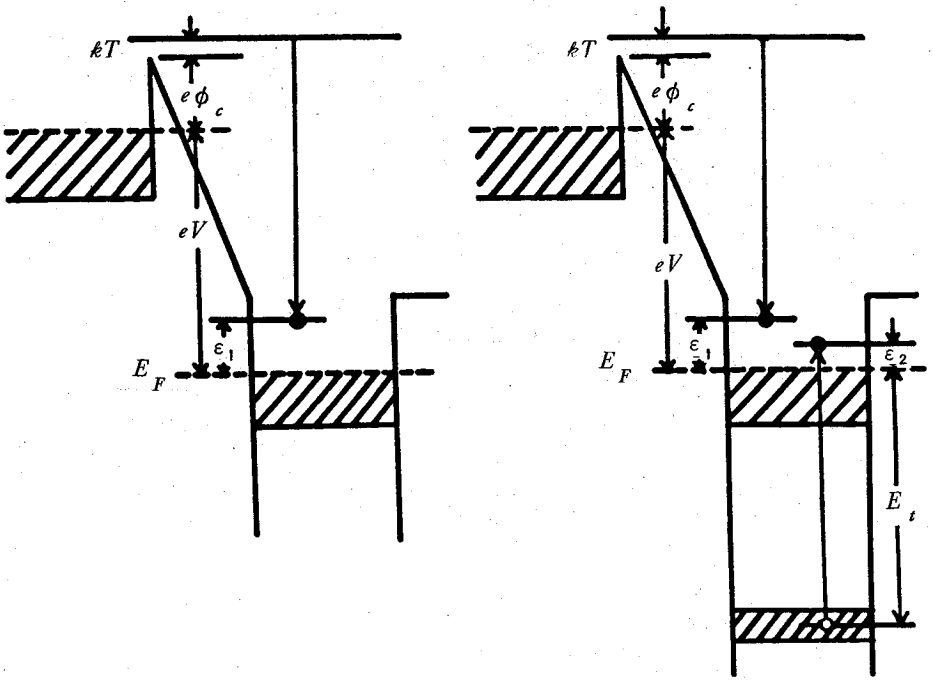
$N(\varepsilon_1)$，$N(\varepsilon_2)$ はフェルミ・エネルギーを基準として ε_1，ε_2 のエネルギー準位における空の状態密度を示している．（1-8）式は内殻準位の状態密度は空の状態密度（伝導帯の状態密度）に比べてバンド幅が狭いので内殻準位の電子の個数 n だけで近似できると仮定している．（1-7）式に示される遷移確率は ψ_i と ψ_f が知られていないと簡単に計算できない．しかし入射電子の運動エネルギーが内殻準位のエネルギーに近い場合，クーロン力による摂動は運動量空間中でゆっくりと変化すると仮定し，その遷移確率 W を平均値でおきかえ一定と考えることにする．そのような仮定のもとでは（1-8）式は

$$\rho \sim A \int_{0}^{E_o - E_t} N(\varepsilon_1) N(E_o - E_t - \varepsilon_1) d\varepsilon_1 \qquad (1\text{-}9)$$

とあらわすことができる．

(1-9)式に示されるように軟X線出現電圧分光法における励起確率は近似的に空の状態密度のたたみこみ積分（self-convolution）に比例する．

次に簡単なモデル図をもちいて軟X線出現電圧分光法で得られるスペクトルを説明する．図1－1に示すようにもしポテンシャルVがフィラメントと試料間に印加されるなら入射電子は試料のフェルミ・エネルギーを基準として$eV + e\varphi_c + kT$の運動エネルギーをもって試料表面に達する．ここで$e\varphi_c$はフィラメントの仕事関数でありkTはフィラメントから放出された熱電子の平均エネルギーである．もし電子がフェルミ・エネルギー以上のエネルギー準位ε_1に補獲されるなら$h\nu_1 = eV + e\varphi_c + kT - \varepsilon_1$のエネルギーをもったX線光子の直接放射によって保存される（図1－1(a)）．一方図1－1(b)に示すように内殻電子の励起をともなう場合，二電子のエネルギーはそれぞれ準位ε_1，ε_2の状態で保存される．そのときε_2は$\varepsilon_2 = eV + e\varphi_c + kT - \varepsilon_1 - E_t$で与えられる．内殻準位に生じたホールはそれより外殻の電子と再結合し安定状態へもどるときに特性X線放射という形でエネルギーを放出する．したがって連続X線の発生とは異なって特性X線放射は$eV_{crit} = E_t - e\varphi_c - kT$でしきい値（threshold）をもつはずである．それ故フェルミ・エネルギー以上の空の状態密度によって内殻電子の励起確率は決定される．図1－2に示したモデルではシャープな$3d$バンドが幅の広い$4s$バンドに重畳されている$3d$遷移金属の性質を示している状態密度を示す．図1－2の(a)の曲線がそれに相当する．曲線(b)は(1-9)式に対応し励起確率を示す．これは全X線放射曲線をあらわす．しかし軟X線出現電圧分光法の測定技術では得られ



(a) 入射電子がフェルミ・レベル以上の状態 ε_1 に補獲されたとき $h\nu = eV + e\varphi_c + kT - \varepsilon_1$ の連続X線を放出する

(b) 入射電子が内殻電子を ε_2 に励起することによって ε_1 の状態に補獲される

図1－1　電子衝撃による連続X線および特性X線の生成

たスペクトルのしきい値（threshold）を明確にするため曲線(c)のような導関数を求めて観測する．

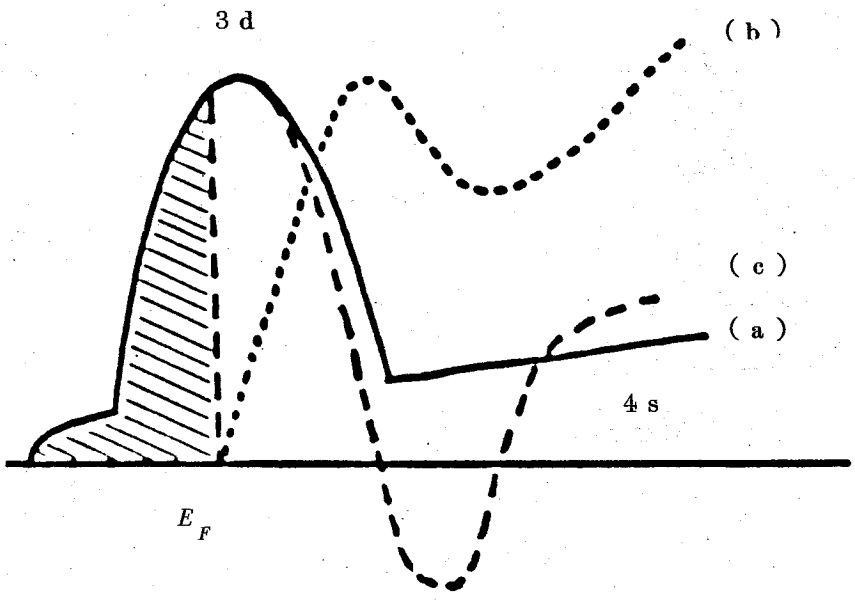


図１－２　(a) 3d 遷移金属の状態密度

(b) 空の状態密度のたたみこみ積分（Self-convolution）

(c) たたみこみ積分の導関数

E_F はフェルミー準位を示す

1－3－3　測定原理

軟X線出現電圧分光法の測定技術は得られた信号から連続X線バックグラウンドと特性X線とを分離するためにオージェ分光法等で用いられている測定方法を利用している．入射電子の加速電圧（V）は小さな正弦波電圧で変調され試料表面から放出された全X線量を簡単な検出器で電流に変換して同一周波数（変調周波数）で一定な位相成分量をロック・イン・アンプで検出する．いま加速電圧に重畳する電圧を ΔV とすると全X線量 I は

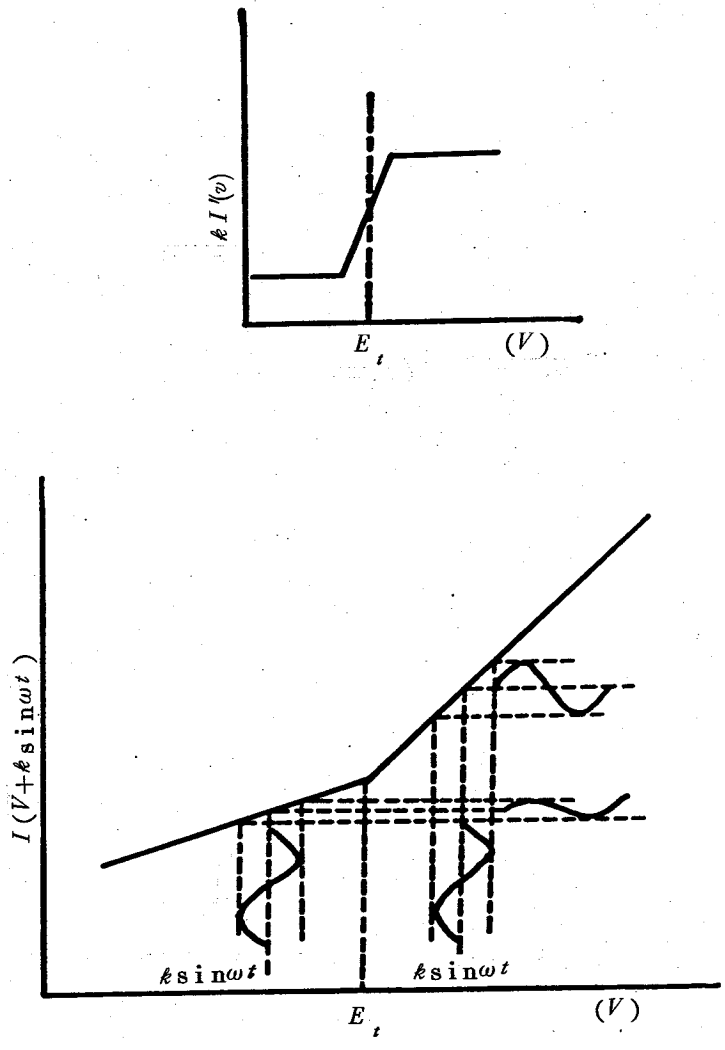


図１－３　変調法による測定方法

$k\sin\omega t$ は変調ポテンシャル，$I(V+k\sin\omega t)$ は全X線量である．上図は ω 成分の変化を示したもので全X線量の微分形になっている

$$I(V+\Delta V)=I(V)+\frac{I'(V)}{1!}\Delta V+\frac{I''(V)}{2!}(\Delta V)^2+\cdots \qquad (1\text{-}10)$$

となる．$\Delta V=k\sin\omega t$ とすれば

$$I(V+\Delta V)=I(V)+\frac{I'(V)}{1!}k\sin\omega t+\frac{I''(V)}{2!}k^2\left(\frac{1-\cos 2\omega t}{2}\right)+\cdots \qquad (1\text{-}11)$$

となる．そこでロック・イン・アンプの参照信号の周波数をωとし全X線量 $I(V+\Delta V)$ のうちその成分だけを拾いだせば全X線量の導関数が得られる．図1－3に示すように全X線量の変化がE_tで急激に起こると仮定するとその信号のうちω成分だけを検出すれば上図のように変化が非常に明確に識別できる．

1－3－4　雑　　音

軟X線出現電圧分光スペクトルにおける雑音は主として散射雑音である．同調回路両端に生ずる散射雑音の平均自乗電圧$\overline{v_s^2}$は

$$\overline{v_s^2}=2eIR_0/C \qquad (1\text{-}12)$$

で与えられる．Iは全検出量，eは電子の電荷量，R_0は共振時の同調回路インピーダンス，Cはその容量である．一方測定される信号強度をS_nとすれば

$$S_n\sim H_n\cdot I_p\cdot\gamma\cdot R_0 \qquad (1.13)$$

とあらわせる．I_pは入射電子電流量，H_nはω成分の信号量，γは光電変換

効率である．(1-12)式と(1-13)式から導関数スペクトルのS/Nは

$$S_n/(\overline{v_s^2})^{1/2} \sim H_n \left(\frac{I_p \cdot \gamma \cdot R_0 \cdot C}{2eI}\right)^{1/2} \qquad (1\text{-}14)$$

となる．散射雑音によるS/Nを改善するには時定数R_0Cを大きくするか分解能を犠牲にして変調振幅を大きくすればよい．散射雑音は原理的に不可避的であるが，他の雑音源として電荷の熱擾乱による熱雑音がある．これは測定回路の設計に注意すれば充分に小さくすることができる．結局スペクトルに表われるS/Nを改善するには実験装置のI_pとγそしてR_0Cを大きくする必要がある．しかし実際最大入射電子電流I_pと時定数R_0Cは測定系によって決定される．そしてI_pとR_0Cを固定したときは検出器の効率γを大きくする必要がある．特にγについては半導体検出器を使用することによって100%近い量子効率を得ることができたという報告もなされている．[12)]

1－4　まとめ

1．軟X線出現電圧分光法は古くからある分光法であるが，1970年代になってParkとHoustonがオージェ分光法等で用いられている変調法を適用して成果を挙げ固体表面物性への研究手段として有用なものであることを示した．

2．軟X線出現電圧分光法で得られるスペクトルは内殻準位のエネルギー，表面元素の同定，空の状態密度に関する知見等の情報を与える．

3．軟X線出現電圧分光法によって得られるスペクトルに含まれる主な雑音源は散射雑音でS/Nを改善するには実験装置のI_pとγそしてR_0Cを大きくする必要がある．

第２章　実験装置の設計・製作

２－１　緒　　言

軟X線出現電圧分光用X線管においてはフィラメントから放出された電子流は加速され試料表面を衝撃する．そのとき発生したX線は光電面で光電変換され光電流としてコレクターに集められる．

２－２　装置の製作

装置の基本は試料ホルダー，熱電子放出用フィラメント，光電面およびコレクターからなっている．設計・製作した装置の外観を図２－１に示す．フィラメントは径0.2mmφのタングステン（またはトリエテッド・タングステン）線をヘアピン型にしたものである．光電面としては所要の波長領域で選択的光電効果をおこさず光電効率のよい材料を使用することが高感度なスペクトルを得る一つの方法である．また特性X線のエネルギーが光電面にもちいている物質の内殻電子の結合エネルギーに等しくその物質の空の状態密度が大きい場合，検出される光電子流はオージェ電子が重畳されることによって増加する．そのような効果がなく安定な物質として，ステンレス上に *Au* を蒸着した面を光電面にもちいた．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．グリッドは金蒸着したステンレス網（１００メッシュ），そしてコレクターにはステンレス線を使用した．試料ホルダーはタンタル（またはステンレス）板を用い，試料がバルク状であれば表面を電解研磨した後真空装置内に取付ける．粉末状の試料についてはカゴ型（cage-type）の試料ホルダーを用いた．試料表面はできるだけ清浄に保たれるように測定中 *Ar* イオン衝撃とアニーリングを繰り返し行なった．

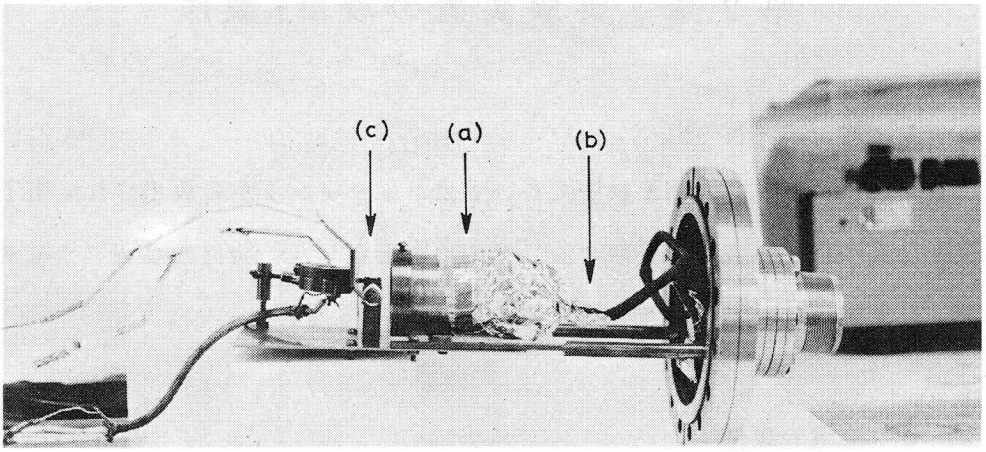


図２－１　実験装置（分析器）
(a) 光電面(Photocathode)
(b) コレクター
(c) フィラメントと試料

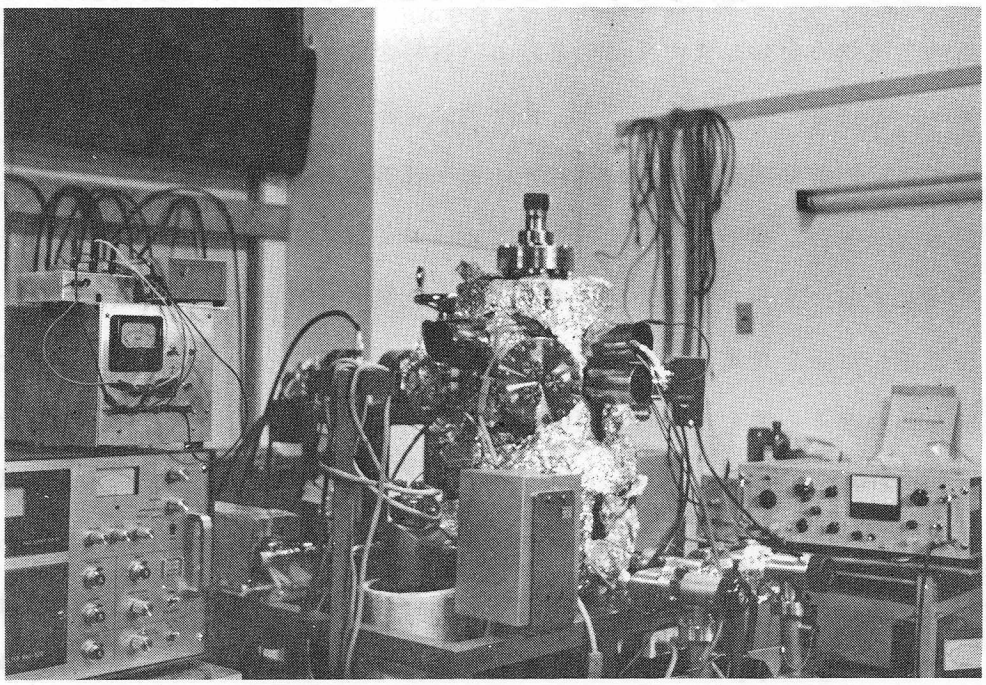


図２－３　真空容器外観

試料表面のアニーリングはフィラメントからの電子衝撃によってなされた．アニーリング中の温度は試料ホルダーの裏面に固定された白金－白金ロジウム熱電対を用いて測定された．そのときのアニーリング温度は500°～600°Cである．イオン銃は試作したもので図２－２にその概略図を示す．なお真

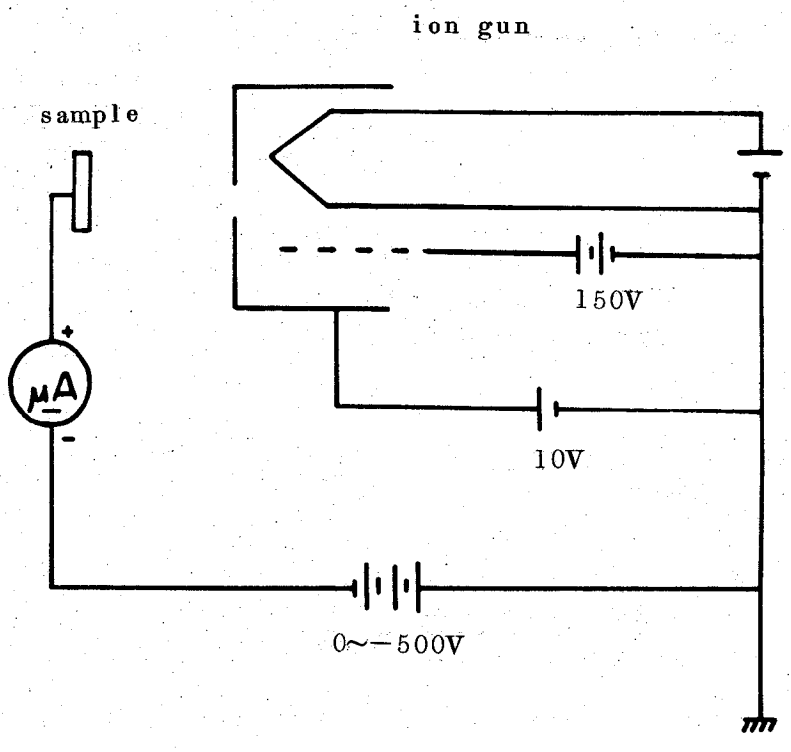


図２－２　イオン衝撃銃

空中への *Ar* ガス導入はグランビル社製のバリアブル・リークバルブを使用した．真空容器は日電バリアン社製のもので図２－３にその外観を示す．主材料はステンレスで銅のガスケットを使用している．排気系は (i) ソープションポンプ (Sorption pump) ２台，(ii) チタン・ゲッタ・ポンプ (Ti getter pump)，(iii) イオンポンプ (Ion pump) (20 $\ell/_s$) を用いて真空に

する．測定系を真空容器に取付け250℃ 約2時間焼き出しを行なうと2×10^{-9} *Torr* になる．実験は大体2～4×10^{-9} *Torr* で行なっている．

2－3　実験方法

実験装置の概略図を図2－4に示す．外部回路としては試料に直流電圧を印加するための電源（Fluke 社製）とスィープ電源そして試料に変調電圧を印加するためのトランス，発振器，フィラメントからの熱電子が試料面に集中するようにバイアスをかけるための電源，同調回路，ロック・イン・アン

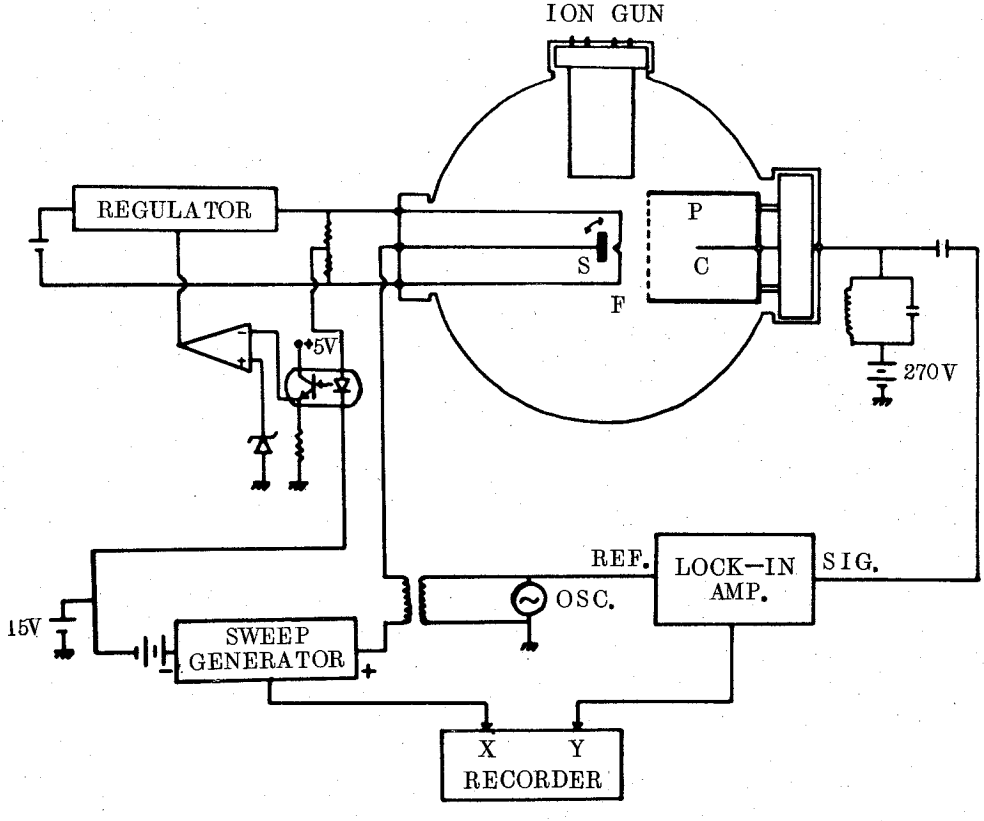


図2－4　実験装置の概略図

S：試料　*P*：光電面　*C*：コレクター　*F*：フィラメント

プ，$X-Y$ レコーダーからなっている．なおフィラメントから放出される電子流を一定に保つためエミッション制御回路を試作した．（図２－５）

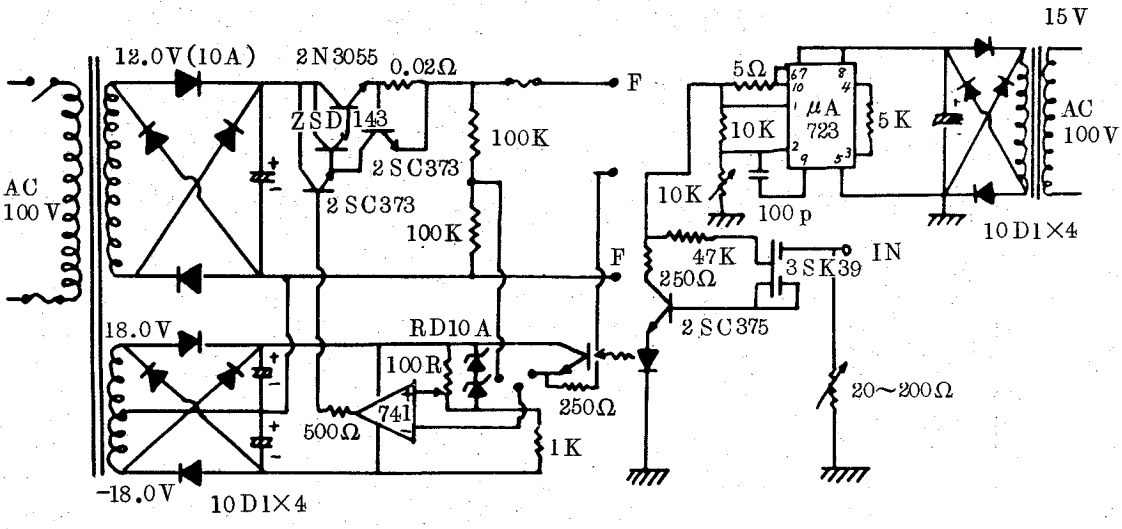


図２－５　エミッション制御回路

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箱に入れて完全にシールドした．スィープ電源のスィープ速度は0.3$V/sec.$～1$V/sec.$まで可変である．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レコーダのX軸に入れる．なおその値は標準電源で較正されたデジボルで同時に表示している．またY軸はロック・イン・アンプの出力端と接続した．ロック・イン・アンプの負担をできるだけ少なくしS/Nを改善するために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て完全にシールドした．Cは４５０pF（浮遊容量を含む），Lは2.01Hである．共振周波数5.3 kHzでQは約６４程度であった．

2－4　装置の特性

大きなバック・グラウンドに埋もれた微小信号を感度よく，しかも高分解能で検出するには種々な測定条件で測定をくり返し装置の特性を知る必要がある．そこでエミッション電流・変調振幅・変調周波数・ロック・イン・アンプの時定数等がスペクトルに及ぼす影響を調べるためにそれぞれの動作条件を系統的に変化させ測定を行なった．試料としてチタニウム（99.5％）を用いた．その結果の一部を図2－6に示す．

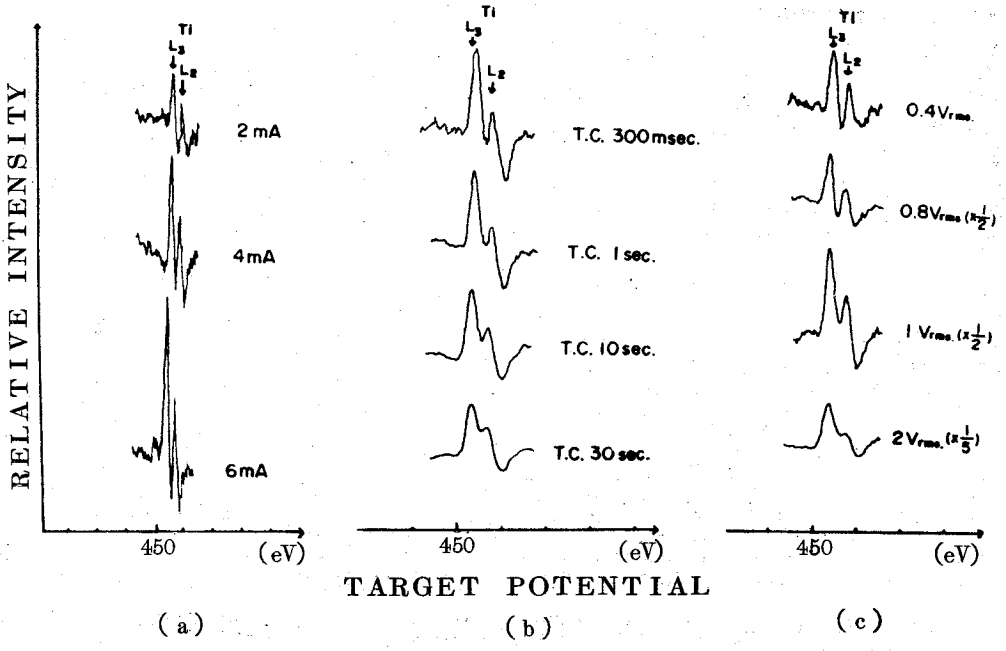


図2－6　装置の特性を調べるために種々な実験条件で得られたチタニウムの$L_{3,2}$スペクトル
(a) エミッション電流　(b) ロック・イン・アンプの時定数
(c) 変調振幅

2－4－1　エミッション電流

図2－7はエミッション電流を変化させたときのスペクトルの高さとS/N

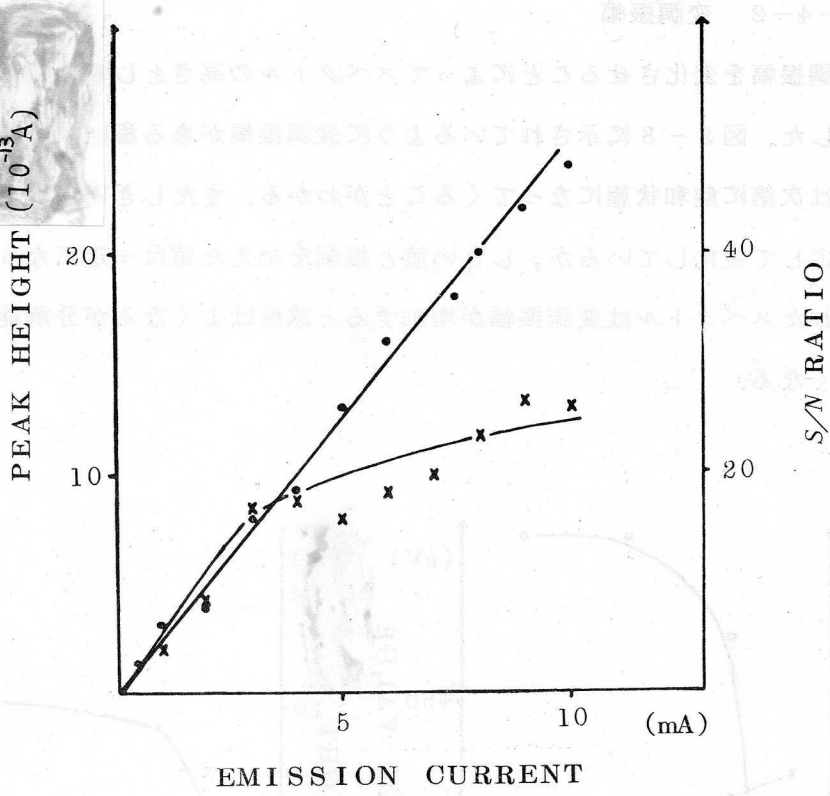


図２－７　エミッション電流の関数としてのスペクトルの高さと S/N

○はスペクトルの高さ，×は S/N を示す

の変化をまとめたものである．高さはスペクトルのしきい値（threshold）から頂点までをとり，コレクター電流に換算したものである．図からも明らかなように高さすなわちコレクター電流（検出量）はエミッション電流に比例して増加している．一方信号に含まれている雑音は大部分が散射雑音と考えられる．散射雑音はエミッション電流の $1/2$ 乗に比例するという式，すなわち $\overline{v_s} = \sqrt{2eI_pB} \cdot R_o$ で与えられる．I_p はエミッション電流，e は電荷，B は周波数帯域である．結局 S/N は I_p の $1/2$ 乗に比例することになる．

2－4－2　変調振幅

変調振幅を変化させることによってスペクトルの高さとしきい値の変化を観察した．図２－８に示されているように変調振幅がある程度大きくなると高さは次第に飽和状態になってくることがわかる．またしきい値は変調振幅に対応して変化しているが，しきい値と振幅を加えた値は一定になっている．得られたスペクトルは変調振幅が増加すると感度はよくなるが分解能は非常に悪くなる．

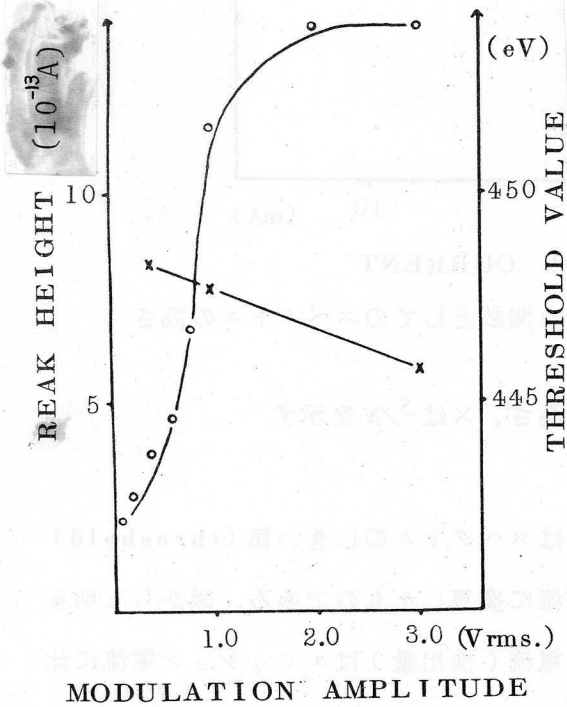


図２－８　変調振幅の変化による高さとしきい値の変化
（5 mA, 5.3 kHz / T.C. 3 sec.）

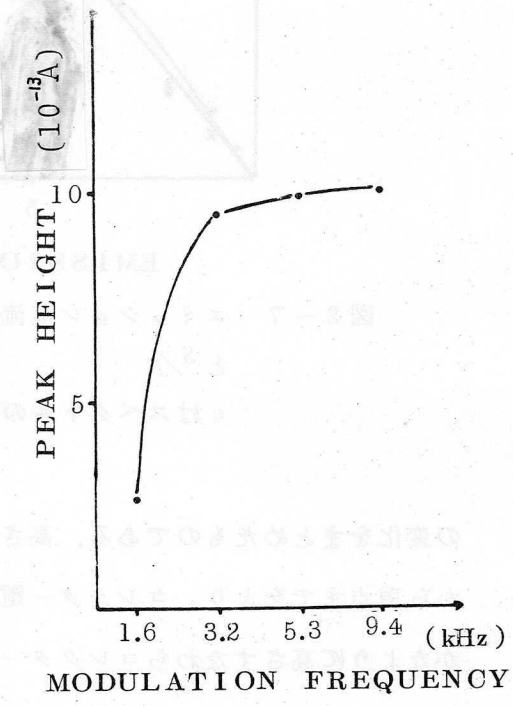


図２－９　変調周波数の変化による高さの変化
（5 mA, 1 V_{pp} / T.C. 3 sec.）

2－4－3　変調周波数

変調周波数を変化させてスペクトルの高さの変化を観察したが周波数が3.2 kHz 以上でほぼ一定になった．これは装置の周波数特性によるものと思われるが，フリッカー雑音は周波数に反比例するので S/N を向上させるためには両者を考慮しなければならない．（図２－９）

2－4－4　ロック・イン・アンプの時定数

時定数を系統的に変化させてそのスペクトルの高さとしきい値の変化をみた．図２－１０はその様子を示す．時定数が大きい程雑音は抑えられるが分解能は悪くなる．しきい値もわずかに変化してくる．これは測定系の応答速度の差によって生ずるものと思われる．しきい値を決定する実験においてはこのことに注意し同一条件で測定を行なわなければならない．なお測定を行なったときのスィープ速度は0.3 V/sec.である．

2－4－5　ま と め

以上の結果から次のように結論できる．感度を改善するにはエミッション電流，変調振幅および周波数，ロック・イン・アンプの時定数を大きくすればよい．しかし変調振幅，ロック・イン・アンプの時定数を大きくすれば分解能は悪くなる．しきい値を決定する実験ではロック・イン・アンプの時定数を一定にしなければならない．

2－5　変調法による拡がり関数

軟X線出現電圧分光法およびオージェ分光法等で利用される変調法による測定では検出される信号には試料ポテンシャルの周期性（その周波数を ω と

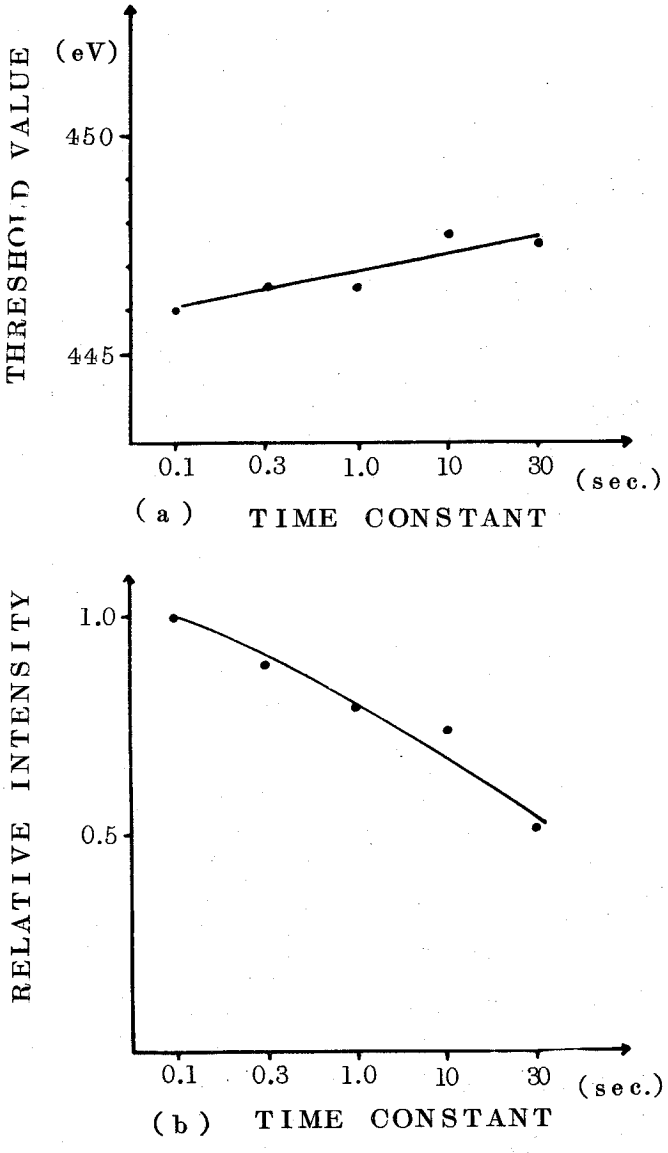


図2－10　ロック・イン・アンプの時定数の変化による
(a) しきい値，(b) 高さの変化
(5 mA, 5.3 kHz / 1 V_{pp})

する）から生ずる拡がり関数が重畳される．この拡がり関数は周期的な変調ポテンシャルの関数として入力にδ－関数を仮定したとき，その周期内で検出されるω成分を変調ポテンシャルの関数として表わしたものである．拡がり関数T_1は次のように定義することができる．

$$T_1(E)=\left(\frac{2}{\pi}\right)\int_0^{\pi}\delta(E+K\cos\omega t)\cos n\omega t\,d\omega t \qquad (2\text{-}1)$$

$\delta(E+k\cos\omega t)$は変調ポテンシャルが$\omega t=\cos^{-1}(-E/k)$の条件を満たすとき意味をもつ．（2－1）式は$\gamma=k\cos\omega t$，$\beta=-E/k$の変換によって

$$T_1(\beta)=\left(\frac{2}{\pi}\right)\cos n(\cos^{-1}\beta)/k(1-\beta^2)^{1/2} \qquad (2\text{-}2)$$

となる．ここでβは$-1\leq\beta\leq1$である．

一般に入力関数$f(E)$とすると変調法によって検出されるω成分の信号$H(E)$は入力$f(E)$と拡がり関数T_1とのたたみこみ積分（コンボリューション）として表わされる．

$$H(E)=f(E)*T_1 \qquad (2\text{-}3)$$

＊は“たたみこみ積分”を示す．

一方入力関数$f(E)$は$f(-\infty)=0$の条件で次のように変形できる．

$$f(E)=f'*U \qquad (2\text{-}4)$$

ここで　$f'\equiv df/dE$，　$U(E)=0\ (E<0)$
$$=1\ (E\geq0) \qquad (2\text{-}5)$$

である．（2－3）式は

$$H(E) = T_1 * (f' * U) = (T_1 * U) * f' = J_1 * f' \qquad (2\text{-}6)$$

となる．ここで $J_1(E) \equiv \int_{-\infty}^{E} T_1(E')\,dE'$ である．ただし $J_1(-\infty) = 0$

（2－6）式は（2－3）式と同じく検出される ω 成分の信号 $H(E)$ の別の表現法である．この式の意味は入力関数 $f(E)$ の導関数と J_1 とのたたみこみ積分であり J_1 は導関数の拡がり関数と定義することができる．

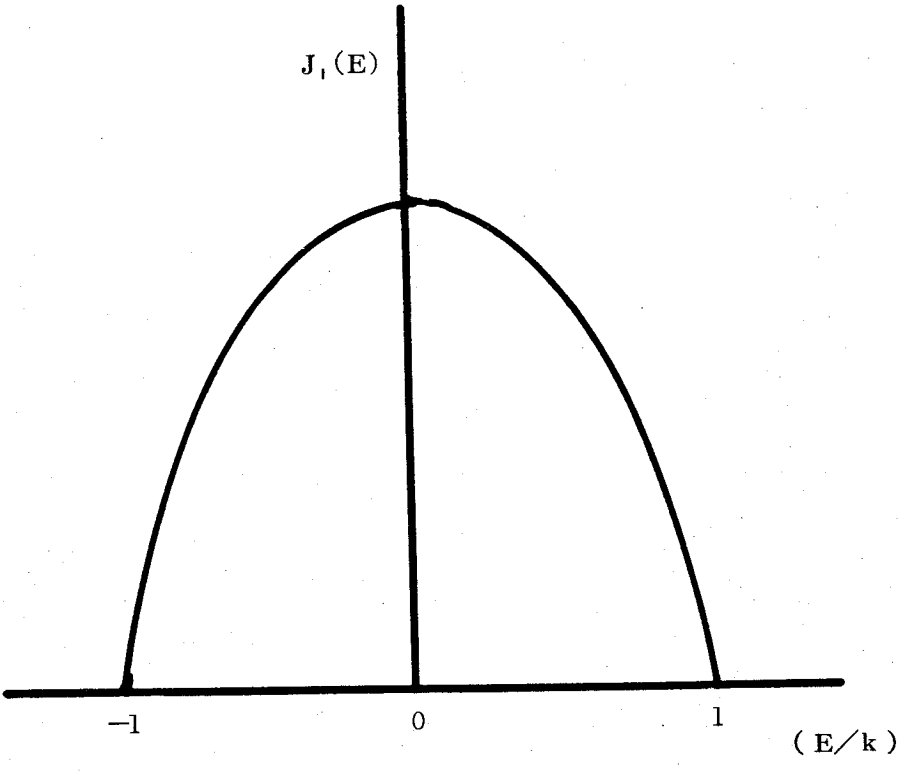


図２－１１　導関数の拡がり関数

$$J_1(E) \equiv \int_{-\infty}^{E} T_1(E')\,dE'$$

$$= 2/\pi \left(1 - (E/k)^2\right)^{1/2} \qquad (2\text{-}7)$$

となり，この関数を図２－１１に示す.[13)]

２－６　まとめ

軟X線出現電圧分光装置の設計・製作を行ない，装置の特性を系統的に調べた．その結果感度を向上させるにはエミッション電流，変調振幅・周波数およびロック・イン・アンプの時定数を大きくしなければならない．一方変調振幅，時定数を大きくすると分解能が悪くなる．しきい値を決定する測定においては時定数を一定にして同一条件で行なわなければならない．

得られたスペクトルは変調法による微分を行って検出しているので拡がり効果が生じている．この拡がり効果をスペクトルから取り除くためにデータ処理によってより精度をあげることができる．

第3章　3d 遷移金属の $L_{3,2}$ スペクトルおよびステンレス鋼304表面の分析

3－1　緒　　言

軟X線出現電圧分光法による固体表面研究の主な利点は第1はオージェ分光法と同じように表面原子の種類を調べられること，第2は内殻電子の結合エネルギーが決定できること，第3はスペクトルの形状から空の状態密度に関する情報が得られることである．なお，現段階では装置や測定方法に関する研究も重要であると思われる．

この章ではこの方法によって得られた3d 遷移金属（Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni）の $L_{3,2}$ スペクトルの結果について報告する。また様々な表面処理を行ったステンレス鋼 304 の表面の分析結果についても報告する．

3－2　3d 遷移金属の $L_{3,2}$ スペクトル

3d 遷移金属（Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni）の $L_{3,2}$ スペクトルを図3－1に示す．それぞれの試料は市販のもので純度は Ti（99.5%），V（99.5%），Cr（99.996%），Mn（99.5%），Fe（99.9%），Ni（99.5%）である．ダイヤモンドカッターでそれぞれ約8mm×8mm×1mm程度に切り出し，あらさの異なったエメリーペーパーで徐々に仕上げその後電解研磨を行ない純水とアルコールで洗った後，真空容器にセットした．測定は Ar^+ 衝撃とアニーリングを繰り返した後行った．測定条件は変調周波数5.3 kHz，変調振幅は Ti, Cr, Fe は0.5 $V_{r.m.s.}$ で V, Mn, Ni は1 $V_{r.m.s.}$ である．ロック・イン・アンプの時定数は3 sec。一定としスィープ速度は Ti, Cr, Fe は1V/sec。V, Mn, Ni は0.3V/sec。である．

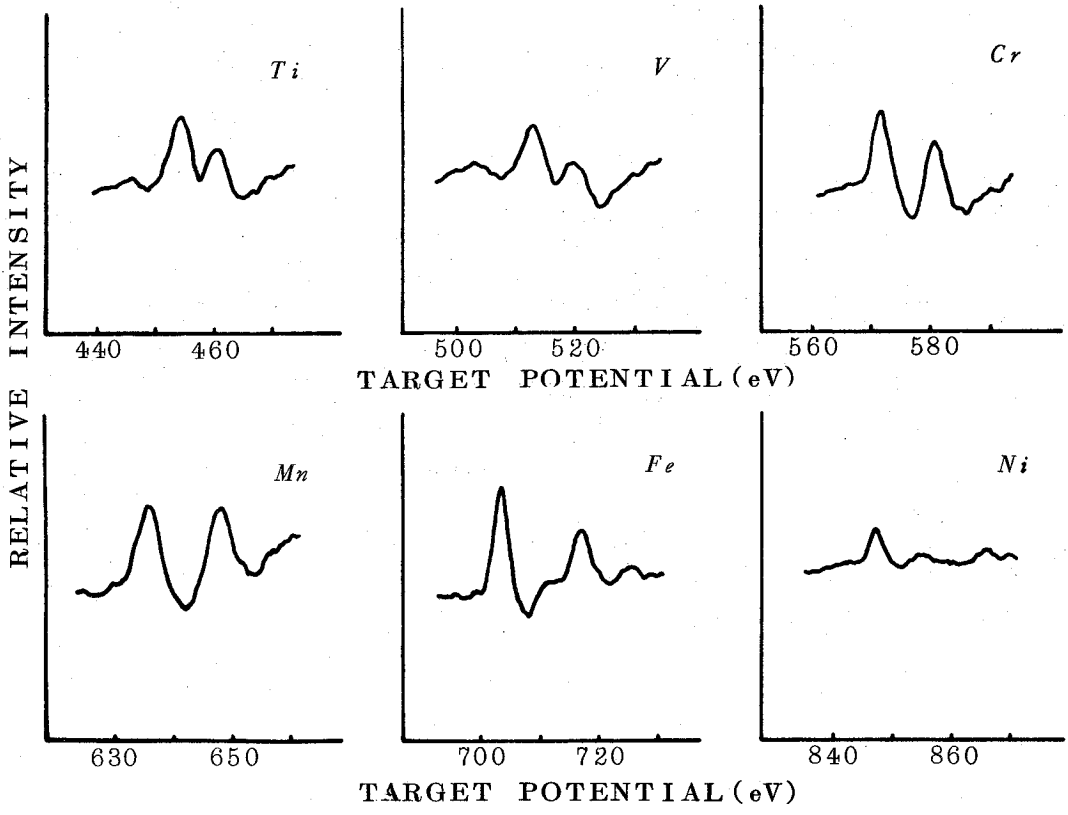


図3－1　3d 遷移金属（Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni）の $L_{3,2}$ スペクトル

それぞれのスペクトルの詳細な考察は第4章で行なうがここでは $L_{3,2}$ の結合エネルギーや伝導帯の状態密度との関連について述べる．

3－2－1　スペクトルの分離

L_3, L_2 スペクトルの分離は，もしこれらの2つのスペクトルの形状が相似であり相対的な大きさのみ異なっていると仮定するなら可能である．すなわち

$$L_{3,2}(E)=L_3(E)+L_2(E)=L_3(E)+L_2(E-\Delta E)/\alpha \qquad (3\text{-}1)$$

と書ける．ここで$L_3(E)$はL_3スペクトルの形状を示す関数である． αはL_3とL_2の相対的な強度比でありΔEはL_3とL_2の間隔である．しかしながら実際にはL_3スペクトルの半値幅に比べてL_2スペクトルの半値幅が“L_3-L_2 Coster-Kronig 遷移”のため拡くなると考えられるが，この効果は3d 遷移金属に対して小さいと思われる．分離は図3－2に示すような方法で行ないαと

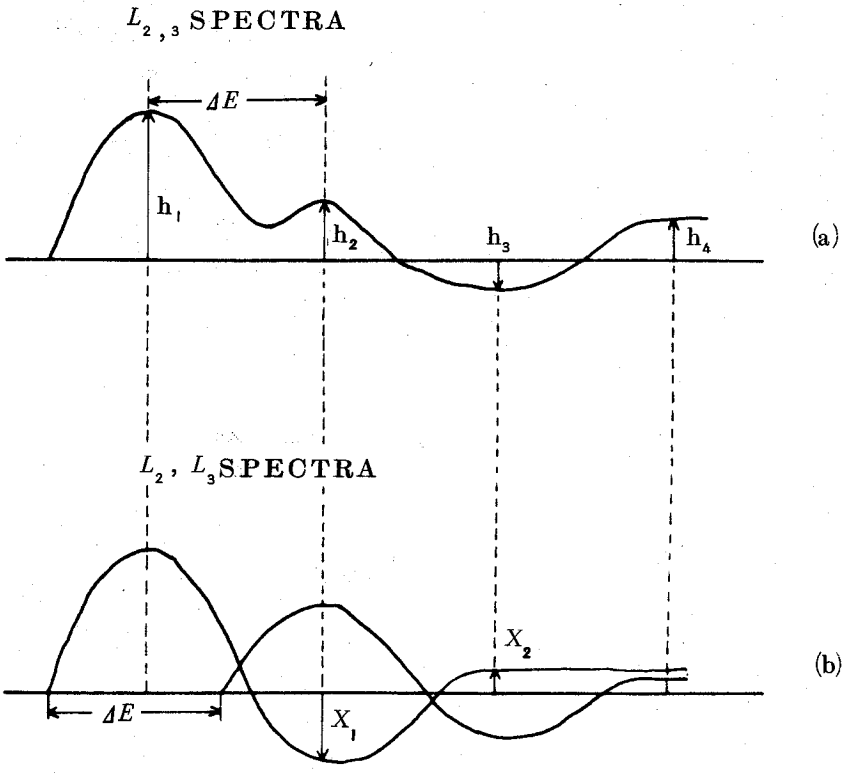


図3－2　$L_{3,2}$ スペクトルの分離
αはL_3とL_2の相対的強度比，
ΔEはL_3とL_2の間隔である．
(a) 測定されたスペクトルのL_3スペクトルのピーク値をh_1
ΔE離れたピーク値をh_2，さらにΔE離れた値をh_3，そして
h_3の位置からΔE離れた位置における値をh_4とする．
(b) $\left.\begin{array}{l} h_2=x_1+h\sqrt{\alpha} \\ h_3=x_2+x\sqrt{\alpha} \\ h_4=(1+1/\alpha)x_2 \end{array}\right\}$の式から$x_1$，$x_2$を求めグラフ上で分離を行う

ΔEを決定した．またL_1スペクトルは相対的に弱くL_3とL_2に比べてひろがっている．

3－2－2　結合エネルギー

結合エネルギーとしてフェルミ準位以上の状態まで，与えられた内殻準位から電子を励起するのに要求される最小エネルギーをとる．しきい値のエネルギーにフィラメントの仕事関数および変調振幅を加える必要がある．放出された電子の平均熱エネルギーの拡がりは変調振幅以下で大部分しきい値のまるめ誤差のなかに入る．この方法で決定された結合エネルギーは表3－1に与えられている．得られた結果は*ESCA*によってBeardenとBurr[14]が与えた値よりも低い．これはWebbとWilliams[15]が議論しているように*ESCA*と軟X線出現電圧分光スペクトルの発生機構の相違を考察するのに有力な根拠を与えるものと思われる．また同時にParkとHouston[16]の測定値も示す．

L_3とL_2スペクトルの相対的強度は“統計的重み$2j+1$（j：内部量子数）”によって与えられると予期される．L_3およびL_2電子の内部量子数はそれぞれ$j=3/2$，$1/2$で与えられるので強度比は$L_3/L_2=2$になるはずである．図3－1に示されているL_3とL_2スペクトルのピーク強度比および面積強度比は2にならない．この“統計的重み”によって推測される値と一致しない理由として次のようなことが考えられる．

i）内殻準位L_3とL_2の励起確率に異常がある．

ii）L_3（$2P_{3/2}$）およびL_2（$2P_{1/2}$）に特性X線を放射して減衰するときj選択則が“統計的重み”に従っていない．

例えば*Cr*について特性X線の代りにオージェ電子を検出しそのL_3スペクト

表３－１　３d 遷移金属（Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni）の L_3, L_2 結合エネルギー

	L_3			L_2		
	This work	Park and Houston[16]	Bearden and Burr[14]	This work	Park and Houston[16]	Bearden and Burr[14]
Ti	452.7±0.7	453.4±0.5	455.5±0.4		459.3±0.5	461.5±0.4
V	512.4±1.4	512.6±0.5	512.9±0.3	520.0±1.4	520.0±0.5	520.5±0.3
Cr	573.9±0.7	574.0±0.5	574.5±0.3	583.9±0.7	582.7±0.5	583.7±0.3
Mn	636.6±1.4	638.5±0.5	640.3±0.4	647.2±1.4	649.1±0.5	651.4±0.7
Fe	705.5±0.7	706.3±0.5	708.1±0.9	718.9±0.7	719.3±0.5	721.1±0.9
Ni	848.8±1.4	850.9±0.5	854.7±0.7	866.7±1.4	868.2±0.5	871.9±0.4

ルとL_2スペクトルの強度比を測定した結果，$L_3/L_2=2$ に近い値を得たという報告がなされている.[17] このことはi）の励起確率に異常があると考えるよりii）の放射減衰比が2と異なっていると考えるほうが理にかなっていると思われる.

3－2－3 バンドモデル

第2章で述べたように簡単な一電子モデルにおいて一定の遷移確率を仮定すると励起確率は初期状態と終状態の積分積に比例する．初期状態は空になるであろうと仮定される内殻準位の密度である．一方終状態は2つの電子（入射電子と励起電子）に対して全ての可能な位置を考慮しなければならない．2つの電子に対する終状態は一電子に対する空の状態密度$N(E)$の“たたみこみ積分”によって与えられる．遷移金属に対するこの関数の定性的考えは図1－2に示すようにブロードな自由電子に近い4Sバンド上に重畳したシャープな3dバンドにその特徴がある．簡単なモデルではバンドの型は固定して考え，フェルミ準位の位置のみが原子番号Zの増加とともに空の準位が満されていくにつれて高エネルギー側に変化する.

3－2－4 まとめ

軟X線出現電圧分光法によって3d遷移金属（Ti，V，Cr，Mn，Fe，Ni）の$L_{3,2}$スペクトルを測定した．L_3とL_2スペクトルは相似形であると仮定することによってスペクトルを分解することができる．得られたスペクトルの$L_{3,2}$結合エネルギーを決定しその値を Park と Houston[16] が報告した値と比較した結果ほぼよい一致が得られた．Bearden と Burr[14] が求めた$ESCA$の値より0.4～6.3eV小さい． 3d遷移金属の軟X線出現電圧分

光スペクトルの形状は空の状態密度の“たたみこみ積分”としてあらわされ簡単なバンド・モデルとよく対応している．L_3 と L_2 スペクトルの相対的強度は統計的重み $L_3/L_2 = 2$ にはならず，その強度比は $2p$ ホールの放射減衰比を表わしている．

3－3　ステンレス鋼304表面の分析

ステンレス鋼は室温の大気中において金属光沢を保持するところからその名がつけられているが，本質的にはステンレスではありえないわけで，表面がきわめて薄いち密な酸化物皮膜によって被覆保護されているので，さびにくいだけのことである．このステンレス鋼表面に室温で生成した皮膜は結晶性に乏しく電子回折法によってもその構造は明確にされない．また電子回折もしくはX線回折による観察にゆだねられるほど成長した酸化皮膜でも，表面に生成していると予想される Cr_2O_3，α-Fe_2O_3 などのコランダム型酸化物と $NiCr_2O_4$，$NiFe_2O_4$，$FeCr_2O_4$，Fe_3O_4 などのスピネル型酸化物はそれぞれ格子定数が類似するために，組成まで明確にすることは容易でない．[18]
Rhodin[19]は酸化物皮膜の成分はその厚さとほぼ一定の関係があり，厚さが増加すると皮膜中の Cr 成分量が増し，Fe 成分量が減少することを示した．中山ら[20]は304ステンレス鋼が300℃の高温水に1時間接触すると表面には干渉色を呈する皮膜の生成を見るが，これはX線マイクロアナライザ分析によると，Fe 以外に Cr の存在を明確に示し，この皮膜が α-Fe_2O_3 のみから成るのではなくむしろ $(Cr, Fe)_2O_3$ もしくはこれと α-Fe_2O_3 の両者から形成されていることを明らかにした．

Fe 表面を酸化すると570℃以上で一般的に外層から Fe_2O_3，Fe_3O_4 および FeO の3層構造をとる．これに Cr が添加されるとスケールの構造は FeO と

下地金属の間に$FeO-Cr_2O_3$の微細な結晶からなる第4層を形成する．Crが高くなると第4層の内側の金属との境界面に薄いCr_2O_3の層が現われこの皮膜は内部からの金属イオンの外方への拡散を妨げ，耐酸化性の向上に寄与する．$Fe-Cr-Ni$系ステンレス鋼の場合もCrは同じように耐酸化性に主役を演ずる．

304ステンレス鋼中への水素透過の問題はとくにぜい化現象に大きな影響を及ぼすことから多くの報告がなされている．[21~23]本来オーステナイト鋼の低温における水素透過性は非常に小さいが，常温で電解法により水素が透過することが明らかにされた．[23]

従来ステンレス鋼表面の研究はおもに，非晶質な不純物の検出に集中され，[24~27] 熱処理に対する金属質の表面成分の依存性についてはPark[28]らとLeygraf[29]らによって報告されているが，一般にその数は少ない．われわれは軟X線出現電圧分光法が固体表面の結合エネルギー，化学結合状態等の情報を与えるなど表面分析の研究に有用なことから，304ステンレス鋼表面の研究にその方法を適用し，得られたCr，Mn，Fe，Niのスペクトルの形状の変化を観察したのでその結果を報告する．

3-3-1 試料および実験装置

試料は研磨したステンレス鋼（ここではエメリーペーパーで鏡面仕上げした後電解研磨し，そのまま真空中にセットした試料を“研磨したステンレス鋼”と呼ぶことにする）と，空気中で約900℃，2分間の熱処理，100℃の沸騰水中で10分間の熱処理，表面への水素導入等の表面処理を行なったステンレス鋼の4種類を用いた．なお表面への水素導入は1規定の硫酸溶液中で陽極に白金を用い，陰極にステンレス鋼をセットし，20分間硫酸を電

気分解することによって得られた．そのときの電流密度は2mA／mm^{2}であった．試料の大きさはおのおの厚さ1mm，10×10mmであった．測定中に試料の表面状態を清浄に保つために試料は約3×10^{-9} *Torr*．の真空中にセットし，Ar^+衝撃とアニーリングを繰り返しながら測定を行なった．Ar^+衝撃は4×10^{-4} *Torr*．イオン電流約2μA，イオンエネルギー500eVで行なわれ，アニーリングはフィラメントからの電子衝撃によって行なわれた．アニール温度は白金－白金ロジウム熱電対で測定し，その温度は約600℃である．スペクトルの分解能を改善するために変調振幅を約0.5 $V_{r.m.s.}$，スィープ電源のスィープ速度を0.3 V／sec．とした．また測定中のエミッション電流の変動をふせぐためにエミッション電流レギュレータを使用した．

3－3－2　実験結果および検討

真空中にセットした直後に4種類の304ステンレス鋼表面から得られたスペクトルを図3－3（a）に示す．真空中にセットした直後の試料表面にはどの試料も*Cr*で覆われているのか*Cr*のスペクトルのみが明白になっており，またかなりの量の酸素が表面にあることも酸素の*K*スペクトルからわかる．しかも非常に弱いピークではあるが，オージェ分光では複雑な*Cr*と*Fe*のスペクトルに重畳しているため識別できない[24～27] *Mn*のL_3，L_2スペクトルが観察された．オージェ分光では酸素と*Cr*のスペクトルを分離することも困難なようである．[24] *Fe*のL_3スペクトルのすぐ前には*Cr*のL_1スペクトルも見ることができる．

4種類の試料に対して5分間のAr^+衝撃と600℃，20分間のアニーリングを数回繰り返すと，おのおののスペクトルは図3－3（b）に示すようになる．ここで，もっとも注目すべき点は，相対的な*Fe*ピーク強度の急激な増

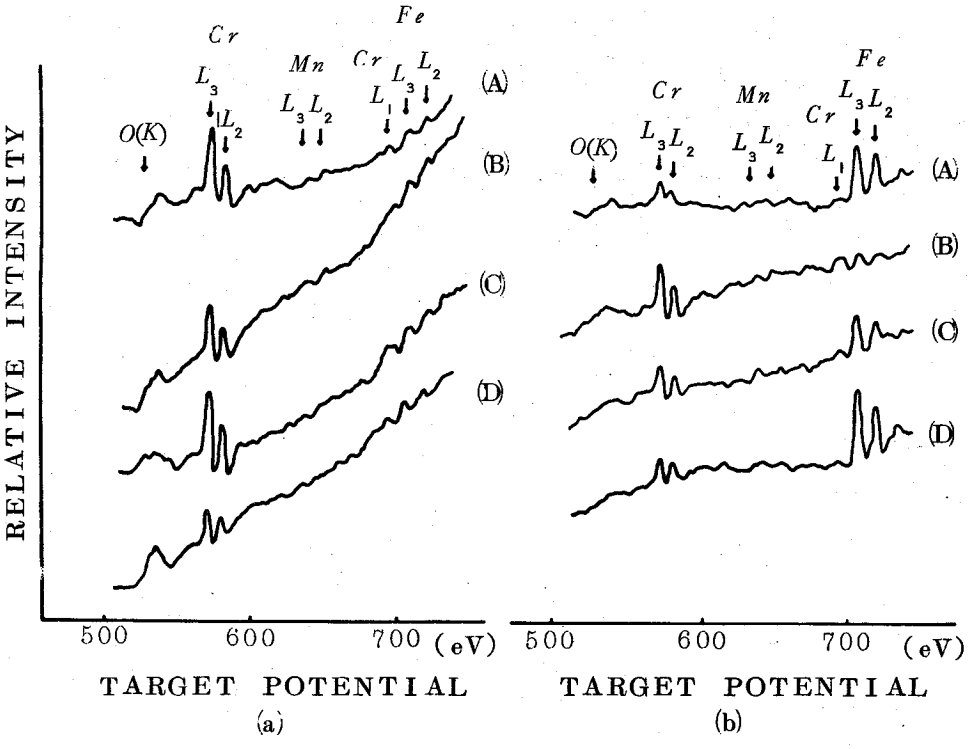


図３－３　ステンレス鋼３０４のスペクトル

(A)研磨したステンレス鋼，(B)空気中で２分間９００℃の熱処理をしたステンレス鋼，(C)水素導入を行ったステンレス鋼，(D)煮沸処理したステンレス鋼

(a) Ar^+ 衝撃，アニール前のスペクトル

(b) Ar^+ 衝撃，アニール後のスペクトル

加と Cr ピーク強度の減少である．空気中で９００℃，２分間熱処理をした試料のみでは例外的にその変化は見られず，依然として Cr が表面層を覆っているものと思われる．Mn の L_3，L_2 スペクトルにはどれも著しい変化はなかった．まだかなりの量の酸素が表面に存在していることは明白である．図３－４は Ar^+ 衝撃とアニーリングを繰り返し，２０分ごとに得られたおのおのの試料のスペクトルにおける Cr に対する Fe の相対的なピーク強度比をプロ

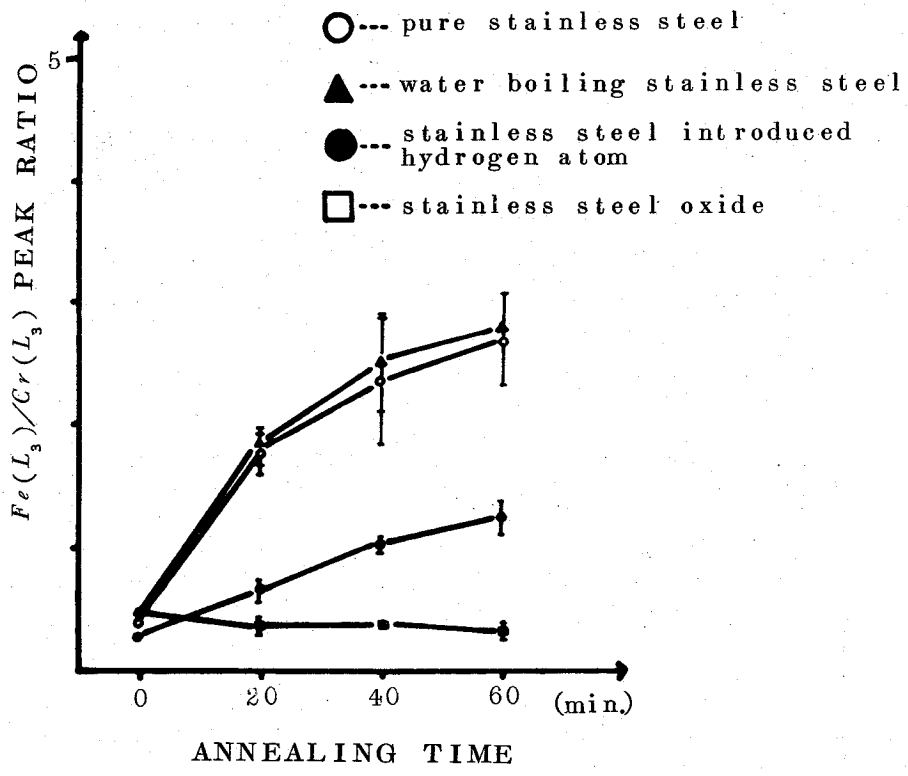


図３－４　アニール時間の関数としての $Fe(L_3)/Cr(L_3)$ の変化

ットしたものである．図３－１からも明らかなように空気中で熱処理を行なった試料以外は時間とともに強度比は一様に増加する傾向にある．研磨したステンレス鋼と煮沸処理したステンレス鋼は，ほぼ同様な増加傾向を示していることから，１０分間の煮沸処理では研磨したステンレス鋼と比べて表面状態はほとんど変化していないものと思われる．水素を導入したステンレス鋼についてもこのピーク強度比は増加傾向を示しているが，その増加率は前の２種類の試料に比べて小さくなっている。これに対して，空気中で熱処理を加えたステンレス鋼は，その強度比において減少する傾向にあることがわかる．

つぎに，4種類のステンレス試料の表面で金属元素の組成がどのようになっているかを検討するために，おのおのの試料からのCr，Mn，Fe，Niのスペクトルに注目し，その形状を純粋な金属および酸化物から得られたスペクトルと比較した．

図3－5に純粋なCrとCr_2O_3から得られたCrの$L_{3,2}$スペクトルを示す．おのおののL_3スペクトルに注目すると，その半値幅が約0.6 eVだけCr_2O_3の方が広くなっていることがわかる．これは金属が酸化物を形成する場合，その最外殻の電子が酸化にあずかるため，その空の状態密度に変化が生ずるからであると思われる．　さらに，図の点線矢印で示してあるL_3のしきい値

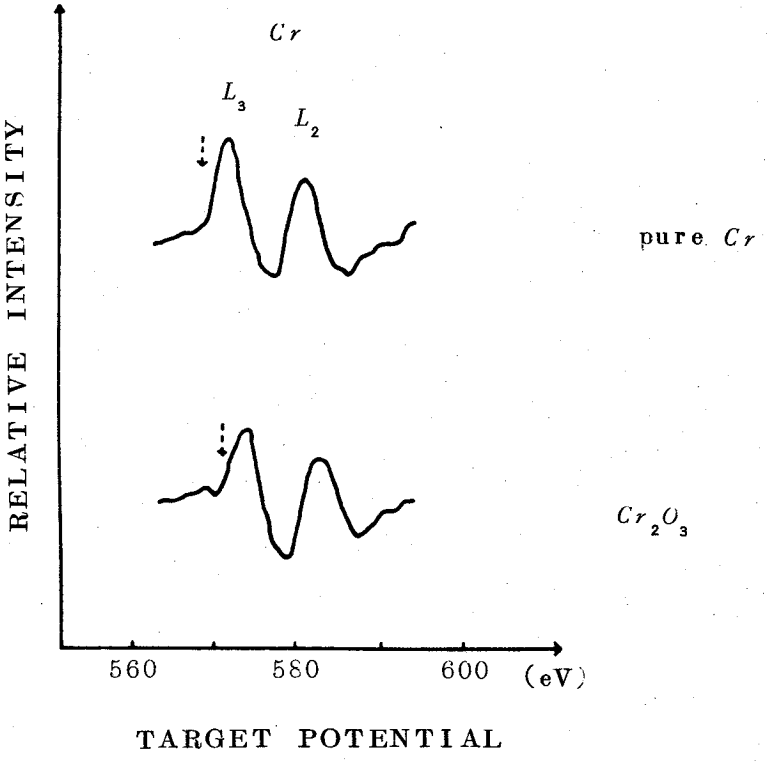


図3－5　CrとCr_2O_3のCr-$L_{3,2}$スペクトル

での傾斜が純粋な Cr は立ち上がりの傾斜と立ち下がりの傾斜がほぼ同じであるのに対して Cr_2O_3 は立ち下がりの傾斜に比べて立ち上がりの傾斜が約10° ゆるやかになっていることが認められた.

研磨したステンレス鋼，空気中で熱処理したもの，そして水素を導入したものから得られた Cr の $L_{3,2}$ スペクトルを図3－6に示す．なお煮沸処理したステンレス鋼については，研磨面と同様なスペクトルの変化を示したので，ここでは省略した．図中(A) Ar^+ 衝撃，アニーリング前，(B) 5分間の Ar^+ 衝撃と600℃，20分間のアニーリングをおのおの2回行なった後，(C)さらに同じ条件で Ar^+ 衝撃とアニーリングを繰り返し行なった後に得られたも

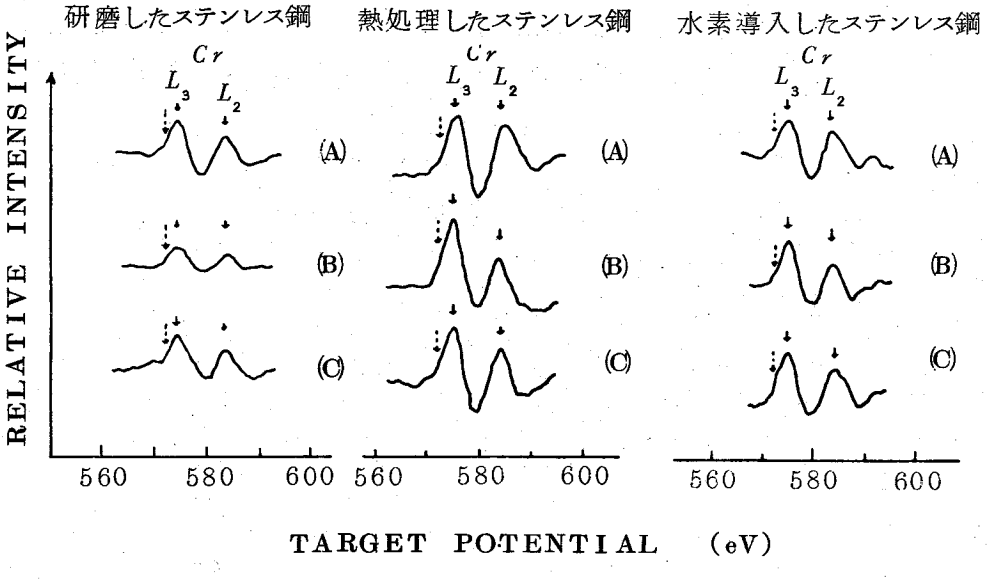


図3－6　研磨したステンレス鋼，熱処理(空気中900℃ 2分間)したステンレス鋼，水素導入したステンレス鋼の Cr-$L_{3,2}$ スペクトルの変化

(A) Ar^+衝撃，アニール前，(B) Ar^+衝撃(5分間)，アニール(600℃，20分間)後，(C) (B)後さらに Ar^+衝撃(5分間)，アニール(600℃，20分間)

のである．研磨したステンレス鋼と水素を導入したステンレス鋼の場合，Ar^+ 衝撃とアニーリング前の L_3 スペクトルの形状は，しきい値での立ち下がりの傾斜に対して立ち上がりの傾斜が約10°ゆるやかになっており，Ar^+ 衝撃とアニーリングを繰り返し行なった後の形状は立ち下がりの傾斜がほぼ同じになっていることから，両者のステンレス鋼表面の Cr は真空中にセットしたままでは Cr_2O_3 に近い状態で，Ar^+ 衝撃とアニーリングを繰り返し試料表面が清純になるに従い純粋な Cr の状態に近くなっていくということがいえる．Nyburg ら[30] は一般に表面に酸化物が形成されている場合は，その酸素の K スペクトルは多重ピークからなり，表面に酸素が吸着しているだけの場合は単純なピークの形状を示すと報告している．Park ら[28] は真空中にセットした直後の研磨したステンレス鋼の酸素は，多重ピークのふるまいを示すと報告している．われわれの場合，真空中にセットした直後の Cr のスペクトルは立ち上がりの傾斜が立ち下がりの傾斜に比べてゆるやかなことや，ピークに続く負のディップが深くなっているなど Cr_2O_3 に似た形状を示すが，酸素の K スペクトルでは多重ピークの形状を検出することはできなかった．これは Park ら[28] の実験に比べて分解能が悪いためと思われる．空気中で2分間900℃の熱処理をしたステンレス鋼の場合は Ar^+ 衝撃とアニーリング後も Cr_2O_3 に似たスペクトルの形状を示す．

以上の測定と検討から，研磨後のステンレス鋼表面のみに注目すると Park ら[28] が行なったステンレス鋼表面の研究から得ている結果 ― すなわちアニールされる前のステンレス鋼表面は主として Cr_2O_3 であり，加熱すると表面の Fe の含有量が増加し，Cr のスペクトルの特性は純粋な Cr に似たスペクトルへと変化する ― とほぼ同様な結果を得た．

研磨したステンレス鋼表面の Cr の L_3 ピーク幅は純粋な Cr に比べてほとん

ど差異は認められず，空気中で熱処理したステンレス鋼の場合は約0.6 eV，水素を導入したステンレス鋼の場合は約1.0 eV 広くなっていることが認められた．Ar^+衝撃とアニーリングを繰り返して行なった後に得られたCrのL_3レベルの結合エネルギーは，研磨したステンレス鋼の場合573.7 eV，空気中で熱処理したステンレス鋼の場合574.5 eV，水素を導入したステンレス鋼の場合574.4 eVである．空気中で熱処理を加えたステンレス鋼のCrのピークは研磨したステンレス鋼に比べて約0.8 eV 高エネルギー側へシフトしていることが観察された．このことはAr^+衝撃とアニーリングを繰り返して表面の下数十原子層での組成を分析すると大気中で熱処理したものはCr_2O_3であり，研磨のみを行った試料ではCrが主成分という前述の結論と上記の観測結果とは符合する．われわれが得たCrのL_3結合エネルギーはフィラメントの仕事関数と変調振幅を加えた値（約3.3 eV）で補正したものである．

Mnの場合はどの試料からも図3－7に示す程度のスペクトルしか得られず，純粋金属との詳細な比較は行なわなかった．ただ，水素を導入したステンレス鋼のみはAr^+衝撃とアニーリングを繰り返すと他の試料に比べてスペクトル強度が多少強くなってくることがわかる．

純粋なFe，FeO，そしてα-$Fe_2O_3 \cdot Fe_3O_4$から得られたFeの$L_{3,2}$スペクトルを図3－8に示す．純粋なFeには図の点線矢印で示してあるところに特徴的なサテライト・ピークが見られる．そしてそれらのピークはL_3とL_2ピークからおのおの約7.2 eV離れたところに存在する．しかしながら酸化物（FeO，α-$Fe_2O_3 \cdot Fe_3O_4$）になると，この特徴的なサテライト・ピークは見られなくなる．

おのおののステンレス試料から得られたFeの$L_{3,2}$スペクトルを図3－9

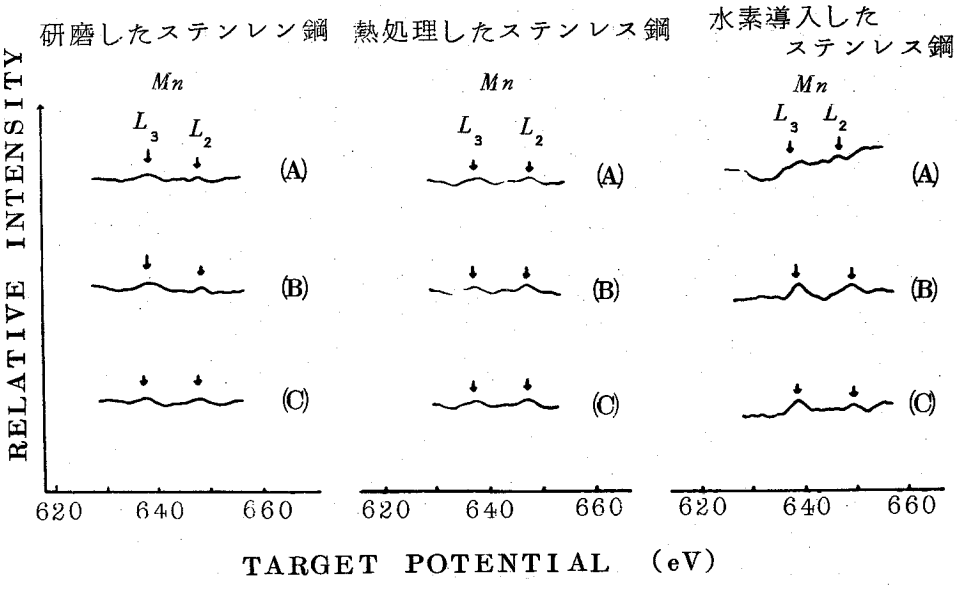


図３－７　研磨したステンレス鋼，熱処理したステンレス鋼（空気中２分間９００℃），水素導入したステンレス鋼の$Mn-L_{3,2}$スペクトルの変化
(A) Ar^+衝撃アニール前，(B) Ar^+衝撃（５分間），アニール（600℃，20分間）後，(C) (B)後さらにAr^+衝撃（５分間），アニール（６００℃，２０分間）

に示す．研磨したステンレス鋼の場合，真空中にセットされた直後のスペクトルの形状は純粋なFeのスペクトルに見られるようなサテライト・ピークが見られず，むしろFe酸化物に近い形状を示している．Ar^+衝撃とアニールを数回繰り返した後に得られたスペクトルの形状は図３－８に示した純粋なFeからのものとほとんど差異はなく特徴的なピークも明白になっている．またParkら[28]の報告と同様L_3ピークの幅にも純粋なFeとほとんど差異は認められなかった．水素を導入したステンレス鋼はL_3ピーク幅が純粋なFeに比べて約1.2 eV広くなっている．またL_3ピークのすぐあとのディップが

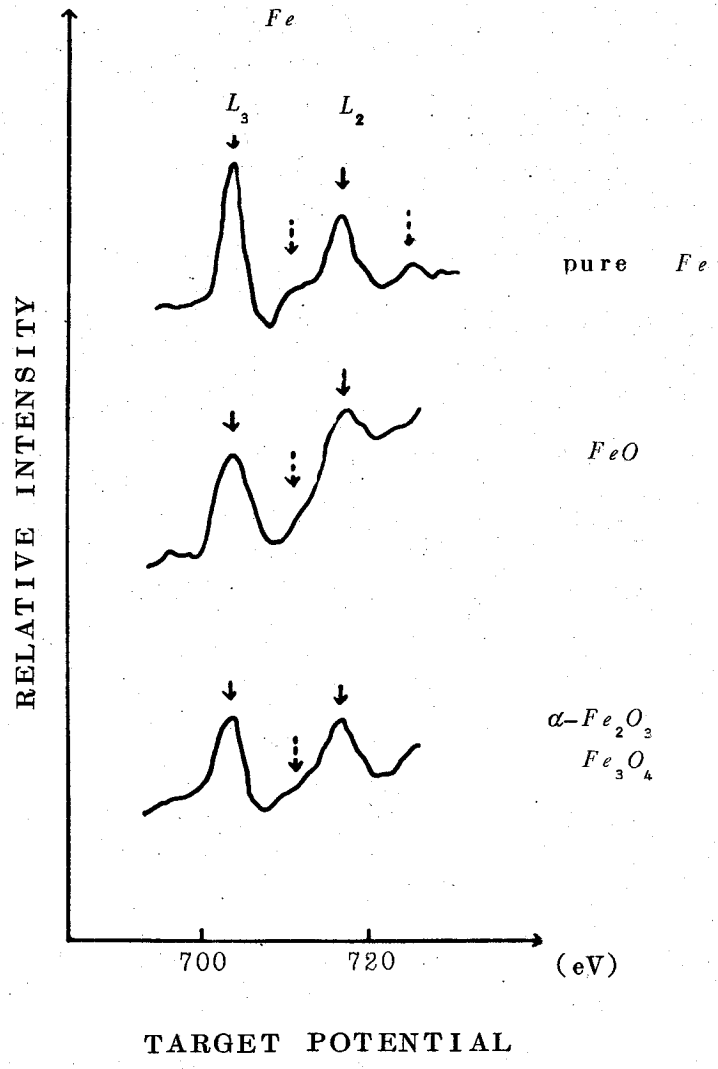


図３－８　Fe, FeO, α-Fe_2O_3・Fe_3O_4 の L_3, L_2 スペクトル

非常に浅くなり，L_3 ピーク後のサテライト・ピークの位置もわずかに低エネルギー側にシフトしている．空気中で熱処理をしたステンレス鋼では L_3 ピーク幅にはほとんど純粋なものとの差は認められず，Ar^+ 衝撃とアニーリングを繰り返した後もスペクトルの強度はほとんど増加しなかった．また純粋な

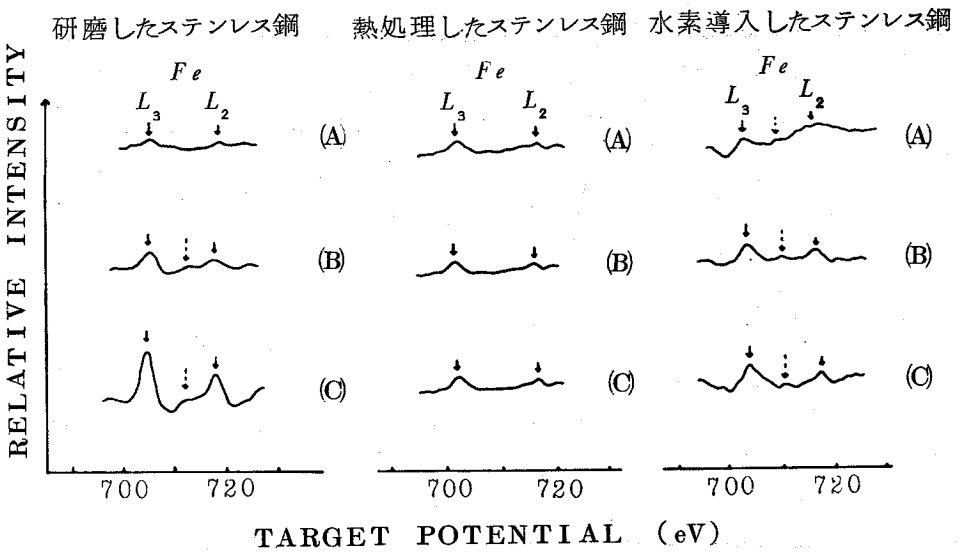


図３－９　研磨したステンレス鋼，熱処理したステンレス鋼（空気中，２分間９００℃），水素導入したステンレス鋼の $Fe-a_{3,2}$ スペクトルの変化

(A) Ar^+衝撃，アニール前，(B) Ar^+衝撃（５分間），アニール（600℃，２０分間）後，(C) (B)後さらに Ar^+衝撃（５分間），アニール（600℃，２０分間）

Feに見られたようなサテライト・ピークも見られないことから，Feの酸化物の表面層が厚く形成されているものと思われる．またAr^+衝撃とアニーリングを繰り返した後に得られたL_3レベルの結合エネルギーは純粋なステンレス鋼の場合，７０５.１eV，空気中で熱処理を加えたステンレス鋼の場合７０７.１eV，水素を導入したステンレス鋼の場合７０５.８eVであった．熱処理を加えたステンレス鋼は処理してないステンレス鋼に比べて約 2.0 eV 高エネルギー側にシフトしている．これは熱処理を加えたステンレス表面に

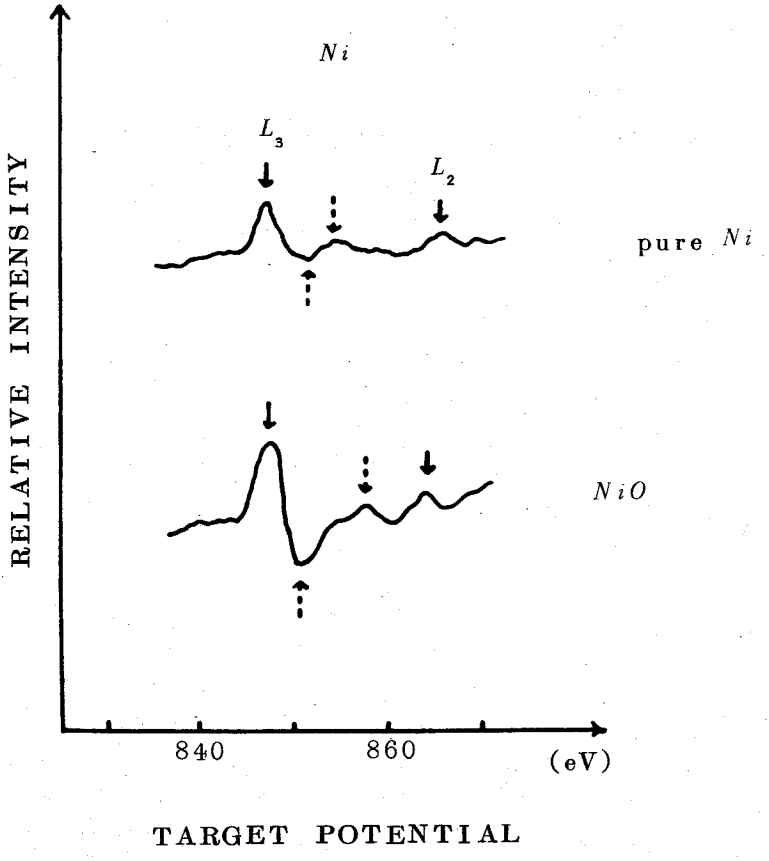
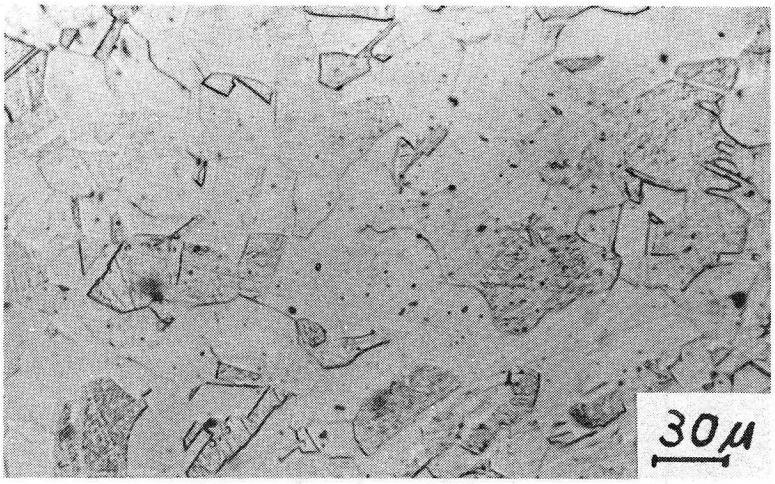


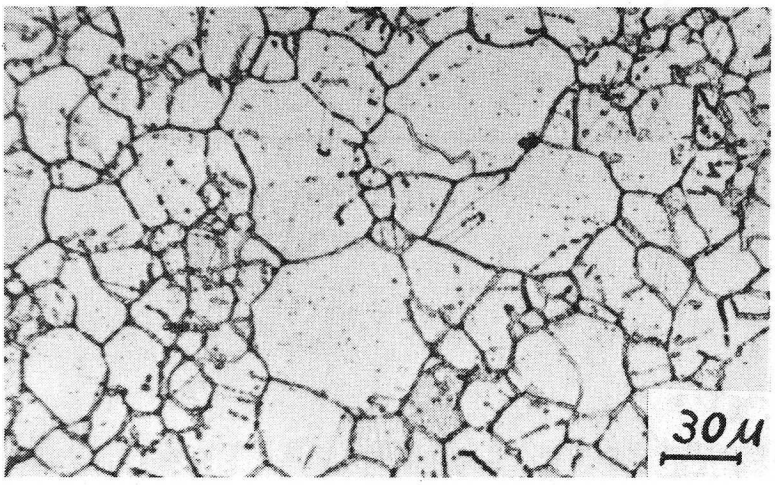
図３－１０　Ni，NiO の Ni-$L_{3,2}$ スペクトルの変化

Fe 酸化物が形成されているという議論と一致している．

最後に，純粋な Ni と NiO から得られた Ni の $L_{3,2}$ スペクトルを図３－１０に示す．図からも明らかなように，純粋な Ni の特徴は L_3 ピーク後のディップがそれほど深くなく，そのすぐ後に弱いサテライト・ピークが見られるということである．これに対して NiO になると，L_3 ピーク後のディップが純粋なものに比べて非常に深くなり，L_2 ピークの前に新しいピークが出現してくる．Ertl と Wandelt[31] によると，NiO から得られたサテライト・ピー



(a)



(b)

図３－１１　ステンレス３０４の表面組織（光学顕微鏡写真）×３００

(a)　アニール前

(b)　アニール（約600℃，１時間）後

（１０％シュウ酸溶液により電解腐食 $1\,A/cm^2$　30sec）

クの強度はわずかにL_2ピークの強度より大きいと報告されているが，われわれの場合はどの試料からも感度のよいNiスペクトルが得られなかったので，それとの比較は行なわなかった．

最後にステンレス鋼３０４表面組織のアニール効果による変化について考察することにする．

ステンレス鋼３０４表面の粒界には５００°～８５０℃の熱処理によって内部に過飽和に固溶しているCが析出する．CはCrと化合し$Cr_{23}C_6$のクロム炭

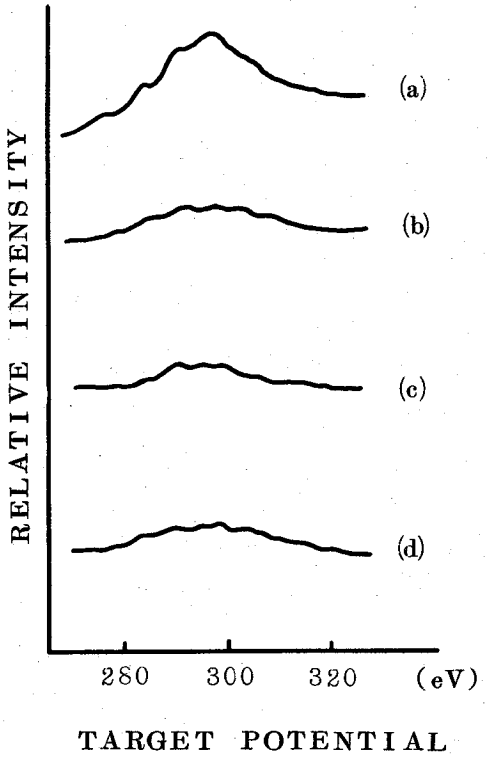


図３－１２　カーボンのK－スペクトル

(a) アニール前

(b) アニール（600℃，20分間）後

(c) 〃　（〃，40分間）後

(d) 〃　（〃，60分間）後

化物となって安定する．$Cr_{23}C_6$ は Fe を含むことがあるので一般に $(Fe, Cr)_{23}C_6$ と書くことができる．*

図3－11は“研摩したステンレス鋼”の（a）アニール前と（b）アニール後の表面組織を示している．アニール前の結晶粒界は腐食が進んでいなく明確でないが約600℃，1時間のアニールによって粒界が明確になってくる．この粒界に析出した炭化物の影響をしらべるためにアニール効果による C のスペクトルを観察した．

図3－12に示すようにアニール前にはグラファイト構造にみられる多重ピークが観察されたがアニールをくり返すことによってスペクトル強度は一定の大きさで安定し構造もブロードになってくる．これはアニールによって炭化物が粒界に析出してもスペクトルにはそれほど顕著に検出されず，むしろ最初の不純物として表面そのものに吸着していると考えられる状態（図3－12(a)）の C の K－スペクトルの方が強度は大きいものと思われる．

3－3－3　まとめ

表面状態がそれぞれ異なる4種類の304ステンレス鋼表面を軟X線出現電圧分光法を用いて観察した．得られた結果を以下に記すと，

1）表面処理をしていないステンレス鋼の場合，真空中にセットしたままの表面はほぼ Cr_2O_3 で覆われており，同時に Fe も酸化物の形で存在している．Ar^+ 衝撃と600℃のアニーリングを繰り返すと Cr に比べて表面の Fe 含有量がかなり増加し，それにともない Cr および Fe スペクトルの形状も酸化物の形状から純粋なものの形状へと近づいてくる．

脚注　＊　長谷川：ステンレス鋼便覧　p.220

2) 100℃の沸騰水で10分間熱処理を行なったステンレス鋼については，表面状態はほぼ研磨したステンレス鋼と同様であった．すなわち，この程度の処理では原子的尺度からみても表面処理していないステンレス鋼と比べてほとんど影響がないことをあらためて確認した．

3) 空気中で約900℃，2分間熱処理を行なったステンレス鋼の表面は，表面層にCr_2O_3が完全に形成され，部分的にFeの酸化物も存在するが，Ar^+衝撃とアニーリングを繰り返してもFeスペクトルは顕著にならなかった．すなわちこの表面層にはかなり強固な酸化物が形成されている．

4) 水素を表面に導入したステンレス鋼はAr^+衝撃とアニーリングを繰り返すと，研摩したステンレス鋼に似た傾向を示すが，違う点はこの試料のみが他の試料に比べてMnのスペクトルが増加してきたことである．またFeのL_3スペクトルのすぐあとにあるサテライト・ピークが低エネルギー側にシフトすることも観察した．

第４章　３d 遷移金属酸化物の軟X線出現電圧分光スペクトル

４－１　緒　　言

軟X線出現電圧分光法は固体表面の研究に有効であり，それから得られるスペクトルの形状はエネルギー帯構造（特に空の準位）と密接な関係がある．この章では３d 遷移金属および金属酸化物のスペクトルの精密測定を行ないすでに得られている他の固体表面分析スペクトル（例えば$ESCA$，軟X線吸収等）と比較検討することによって空の準位および状態密度，化学シフト等の定量的関係を求める．

４－２　Fe 酸化物のスペクトル

４－２－１　緒　　言

Fe の酸化過程に関して$LEED$-AESを使用した報告は多くなされており構造や価電子帯に関する知見が得られている．一方軟X線出現電圧分光法によればフェルミ準位以上の状態密度に関する知見が得られる．われわれはFe およびその酸化物の$L_{3,2}$ スペクトルを観察し，結合エネルギーの測定から$ESCA$との比較検討を行い，更にスペクトルの形状から酸化による状態密度の変化について検討した．

４－２－２　試　　料

試料は純度９９.９％大きさ１０×１０×２mm^3 の多結晶で表面はエメリーペーパーで仕上げその後電解研磨を行なった．FeO は上記のバルク試料を電気炉中（１０００℃）において２００時間熱処理した後とり出して得られたもので

ある．熱処理して得られた試料表面には$\alpha-Fe_2O_3$とFe_3O_4の混合物が形成されており，その下層にFeOが生成されている．このことはX線回折によって確かめた．各々の試料は超高真空中（約2×10^{-9} $Torr$）にセットされAr^+衝撃とアニーリングを行なった．

4－2－3　実験結果および考察

実験によって得られたスペクトルを図4－1に示す．純粋なFeスペクトルはスパッタリング，アニーリングを繰り返しながらスペクトルの変化が小さくなるまで繰り返して求められた．測定条件はエミッション電流3mA，変調周波数5.4 kHz，変調振幅0.5 $V_{r.m.s.}$，ロック・イン・アンプの時定数3 sec，スィープ速度0.3 V/secである．このスペクトルよりL_3，L_2レベルの結合エネルギーはそれぞれ705.5 eV，718.9 eVと決定された．この値はParkら[28]によって得られた値706.3 eV，719.3 eVと比較すると約1 eV小さな値を示す．またErtlとWandelt[31]によって得られた値705.8 eV，718.5 eVとほぼ等しい．図中に矢印で示してある所に特徴的なサテライト・ピークが観察された．そしてこれらのピークはL_3とL_2ピークからそれぞれ約7.2 eV離れて存在している．FeO表面からの$L_{3,2}$スペクトルと$\alpha-Fe_2O_3\cdot Fe_3O_4$混合物表面からの$L_{3,2}$スペクトルを図4－1(b)，(c)に示す．$Fe$と同様に試料表面にスパッタリングとアニーリングを繰り返しスペクトルを観察した．L_3，L_2の結合エネルギーはFeOについてはそれぞれ706.5 eV，719.0 eVであり，$\alpha-Fe_2O_3\cdot Fe_3O_4$については706.5 eV，720.0 eVであった．L_3レベルの結合エネルギーのシフト量は2つの試料とも約1.0 eVでありそれ以上の詳細な差は観察できなかった．Fe，FeOおよび$\alpha-Fe_2O_3\cdot Fe_3O_4$の$L_{3,2}$の結合エネルギーを表4－1に示す．表には

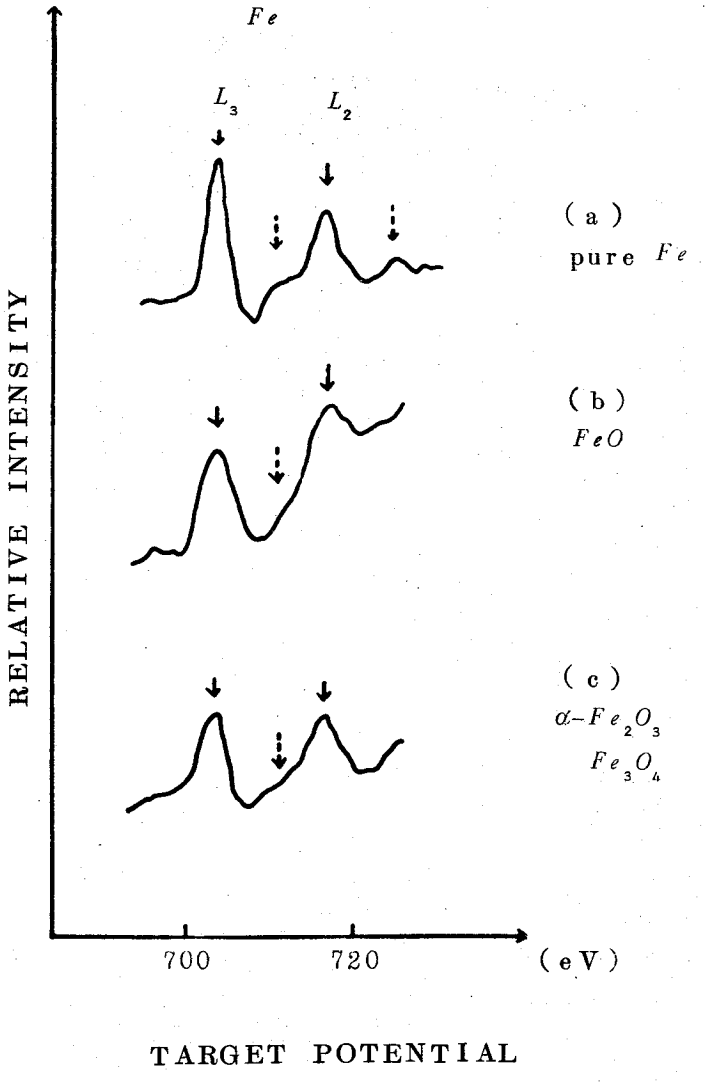


図４－１　Fe および Fe 酸化物の L_3, L_2 スペクトル

$ESCA$ の測定値[31]も同時に示す．$ESCA$ による内殻電子の結合エネルギーの決定は軟X線出現電圧分光法がしきい値を基準にしているのに対してピーク値でなされる．図４－２に示すように $ESCA$ スペクトルのピーク値は７０７.３eVであるがしきい値は７０４.８eVとなり，これは内殻電子の励起に

表4－1　Fe, FeO, α-Fe_2O_3・Fe_3O_4の結合エネルギー

	Fe		
	L_3	L_2	L_3 ($ESCA$)[31]
Fe	705.5	718.9	707.3
FeO	706.5	719.0	
α-Fe_2O_3	706.5	720.0	
Fe_3O_4			

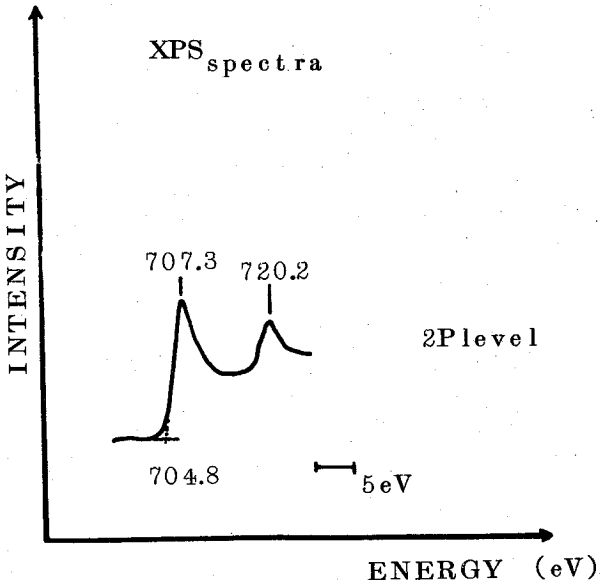


図4－2　$ESCA$[31]によるFeのL_3, L_2スペクトル

必要な最小のエネルギーである．

次にFeとFeOおよびFeと$\alpha-Fe_2O_3$・Fe_3O_4の形状を比較するためにそれぞれのスペクトルを重ねて図4－3に表わしている．図4－1に示したようにFeには特徴的なサテライトピーク（点線矢印）が観察されたがFe酸化物には観察されなかった．これらの特徴についてフェルミ準位以上の空の状態密度の変化に対応させ議論する．

図4－4(A)にフェルミ準位以上の空の状態密度を簡単なモデル図で表わした．酸化の進んだ状態では3dバンドと4sバンド間のエ

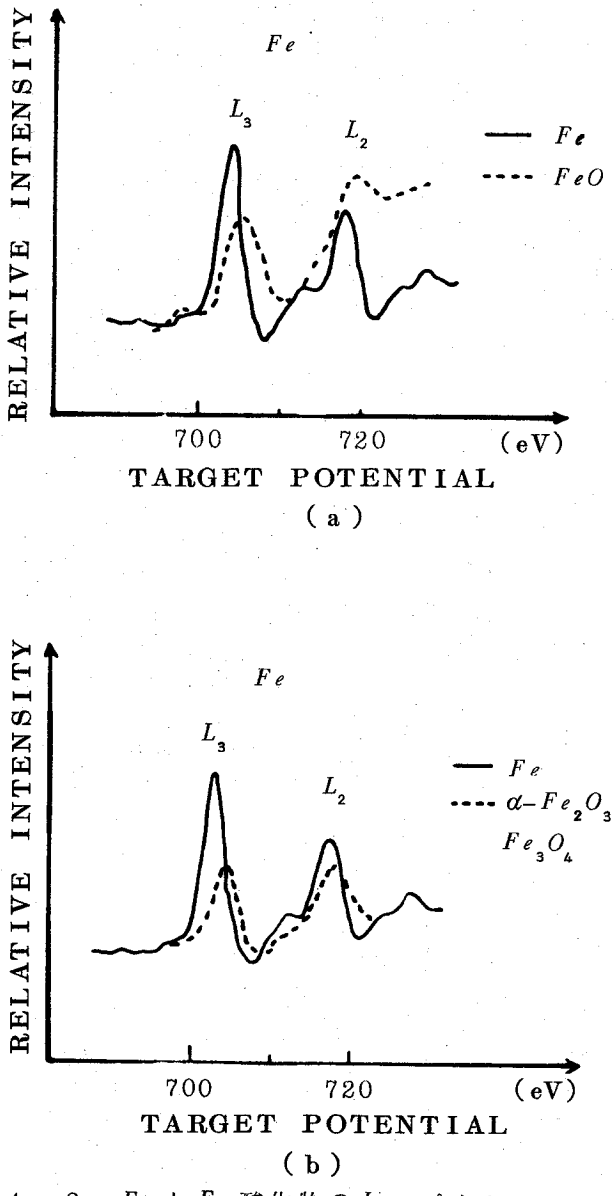


図4－3　FeとFe酸化物のL_3スペクトルの比較

(a) FeとFeOの比較

(b) Feと$\alpha-Fe_2O_3$・Fe_3O_4の比較

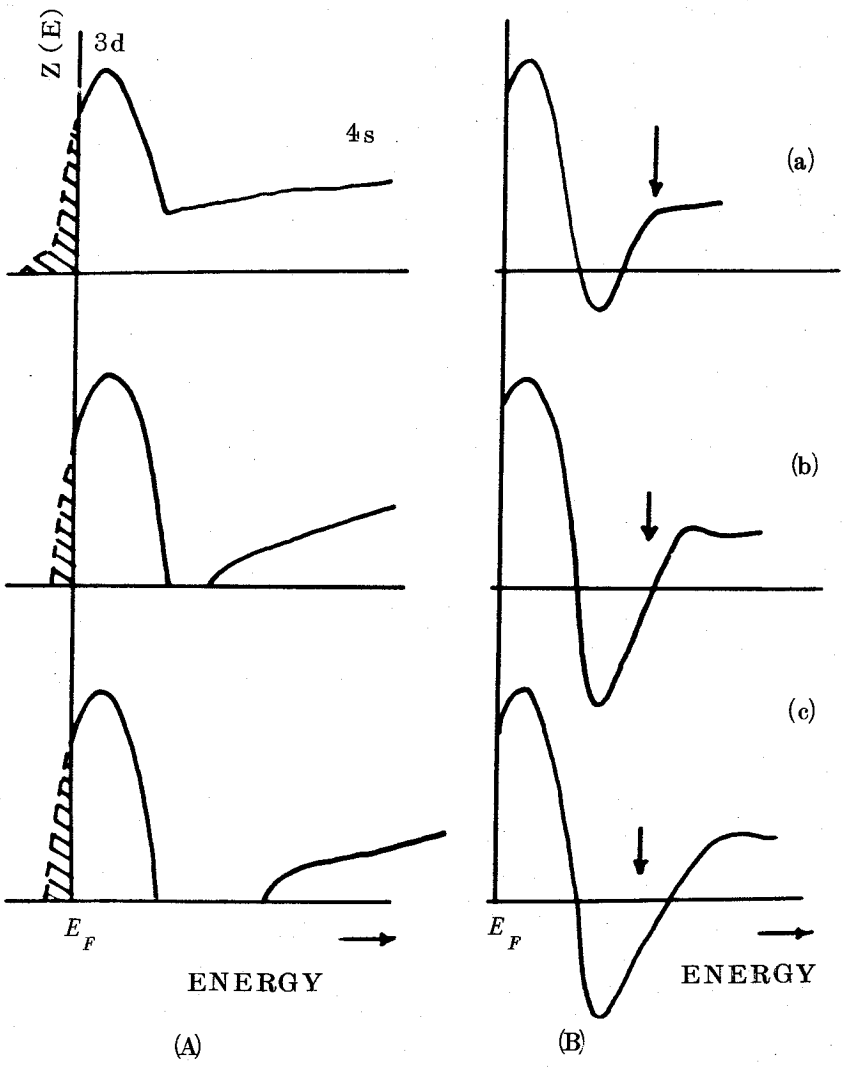


図４－４　(A) *Fe* のフェルミ準位以上のバンドモデル

(B) バンドモデルに対応するスペクトルの変化

ネルギー禁制帯が徐々にひろがっていくと単純に考え，それに対応するスペクトルの形状がどのように変化するかを (B) に示す．特徴としてはスペクトルの高さとそれにつづく負のディップの比が大きくなってくること，サテラ

イトピークに対応する位置（矢印）は酸化過程が進むにつれて形状の変化を生じる．これらは実験スペクトルとよく対応した特徴を示している．

4－2－4　まとめ

1．純粋なFeおよびFe酸化物の結合エネルギーから約1 eV の化学シフトが観察された．Feスペクトルにサテライトピークが7.2 eVの位置に観察されたが酸化物スペクトルには観察されなかったことを示した。

2．軟X線出現電圧分光スペクトルはフェルミ準位以上の空の状態密度を反映することより簡単なモデル図を仮定し酸化過程に対応するスペクトルの変化が実験スペクトルとよく一致することを示した．

4－3　Cr，Cr_2O_3およびステンレス鋼304のCr-$L_{3,2}$スペクトル

4－3－1　緒　　言

Park と Houston[32] は軟X線出現電圧分光法によって純粋なCr表面上へ酸素を吸着した場合$Cr-L_3$結合エネルギーが約0.6 eV 増加したと報告している．この方法によって観察された化学シフトは$ESCA$によって観察された量よりも一般に小さいように見える．この節では純粋なCr，Cr_2O_3およびステンレス鋼304の$Cr-L_3$スペクトルの観察について報告する．また軟X線吸収スペクトル[33]や$ESCA$[34]の結果との比較も行っている．

4－3－2　実験方法

試料は市販のCr，ステンレス鋼304を使用した．Crの純度は99.996%である．Cr_2O_3はCrを980℃の空気中で6時間熱処理したものである．Crとステンレスはエメリーペーパーでみがいた後電解研磨を行なって真空

中にセットした．エミッション電流は約３mAで試料温度は約３００℃まで上昇した．

４－３－３　実験結果および考察

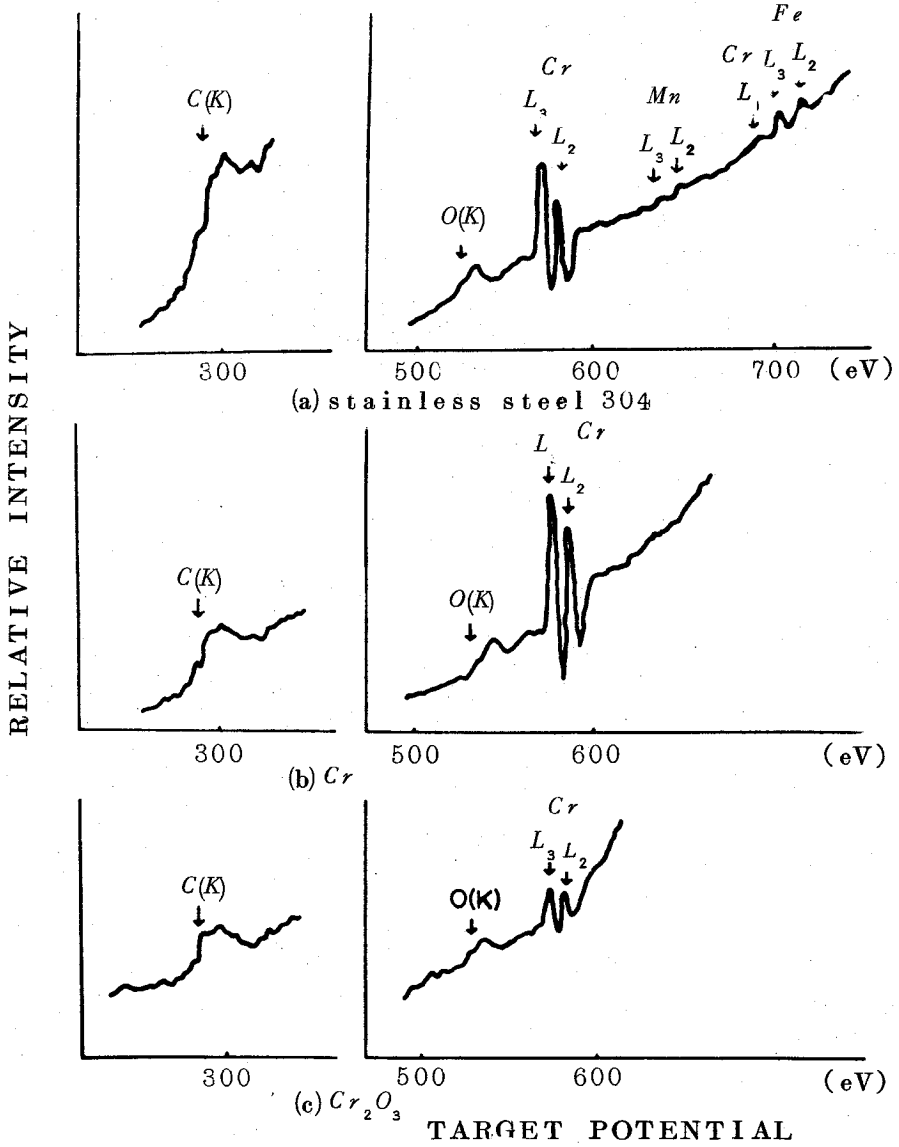


図４－５　Cr，Cr_2O_3，ステンレス鋼３０４のスペクトル

図４－５はCr，Cr_2O_3とステンレス鋼３０４のスペクトルを示している．Cr_2O_3からのCr-L_3スペクトルの強度（しきい値からピーク値）とO－Kスペクトルの強度との比$Cr(L_3)/O(K)$はCrからの強度比$Cr(L_3)/O(K)$に比べて小さい．各々の試料のカーボンKスペクトルはグラファイトのスペクトルに観察されるような多重ピークのふるまいを示している．そのような多重ピークはグラファイトのプラズマ励起によるエネルギー損失のため内殻ホール励起に必要なしきい値のエネルギーは，その損失分だけ高くなることによ

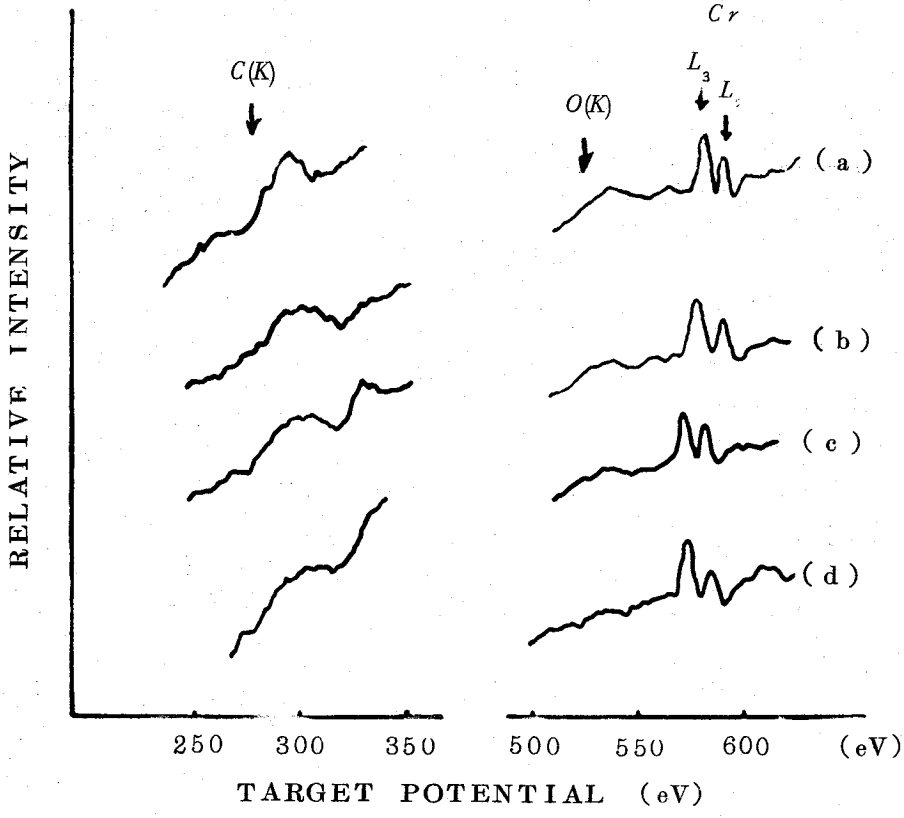


図４－６　Cr表面上のカーボンK－スペクトルおよび酸素のKスペクトルのアニール効果によるスペクトルの変化

(a) アニール前　(b) アニール２０分

(c) アニール４０分　(d) アニール６０分

って生じるものと思われる．Harte と Koch[35] は遷移金属炭化物のカーボン・スペクトルはプラズマ結合を示さないと報告している．したがって図4－5に示されているカーボン・スペクトルはグラファイト状態で存在しているものと思われる．次に純粋な Cr に対して真空中約500℃でアニーリングを繰り返しながら測定を行なった結果を示す．同時にその時のカーボンと酸素の K －スペクトルも示す．図4－6においてカーボンのスペクトルは前にのべたようにグラファイトの多重ピークを示している．各々のスペクトルは20分間隔でアニーリングを繰り返しながら測定をしたものである．アニーリングを繰り返すとカーボンのスペクトルの形状はブロードになり，多重ピークがあらわれなくなる．このことよりカーボンの K －スペクトルはアニーリングによってグラファイト状のものから他の状態に変化したものと思われる．図4－6のカーボンの K －スペクトルは $NaC\ell$ 単結晶上に蒸着したカーボンの K －スペクトルと形状が似てい

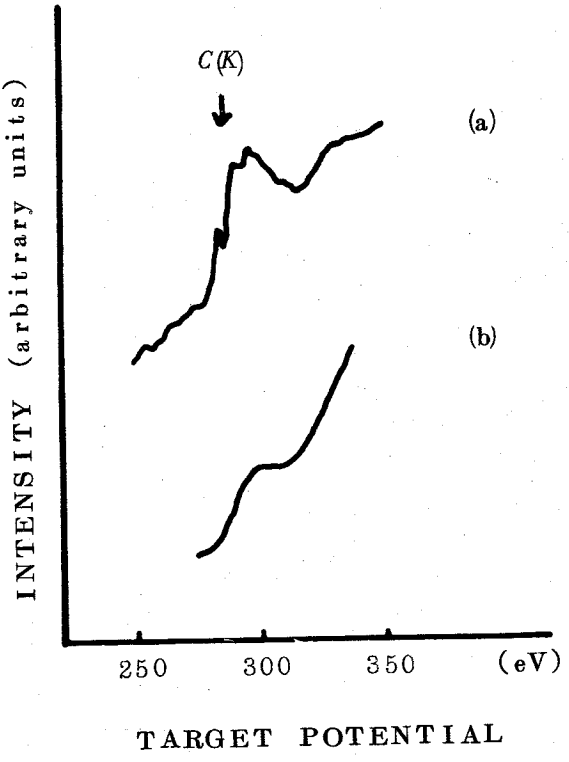


図4－7　(a) グラファイトの K －スペクトル
(b) $NaC\ell$ 上に蒸着したカーボンの K スペクトル

る．グラファイトNaCl 上に蒸着したカーボンから得られたスペクトルを図4－7に示す．しかしながら図4－6(d)の$C(K)$ スペクトル幅は図4－7(b)のスペクトルより広がっている．Cr 上のカーボンはアニーリングによって形状は変化するが，それが非晶質な状態で存在するか炭化物が形成されているか明らかでない．これに反して酸素はアニーリングとともに徐々になくなりスペクトルは検出できなくなってくる．Cr のL_3とL_2スペクトルの強度はアニーリング後もほとんど変化はなかった．図4－8はCr，カーボンそして酸素の強度をアニーリング時間に対して示したものである．酸素の強度は時間

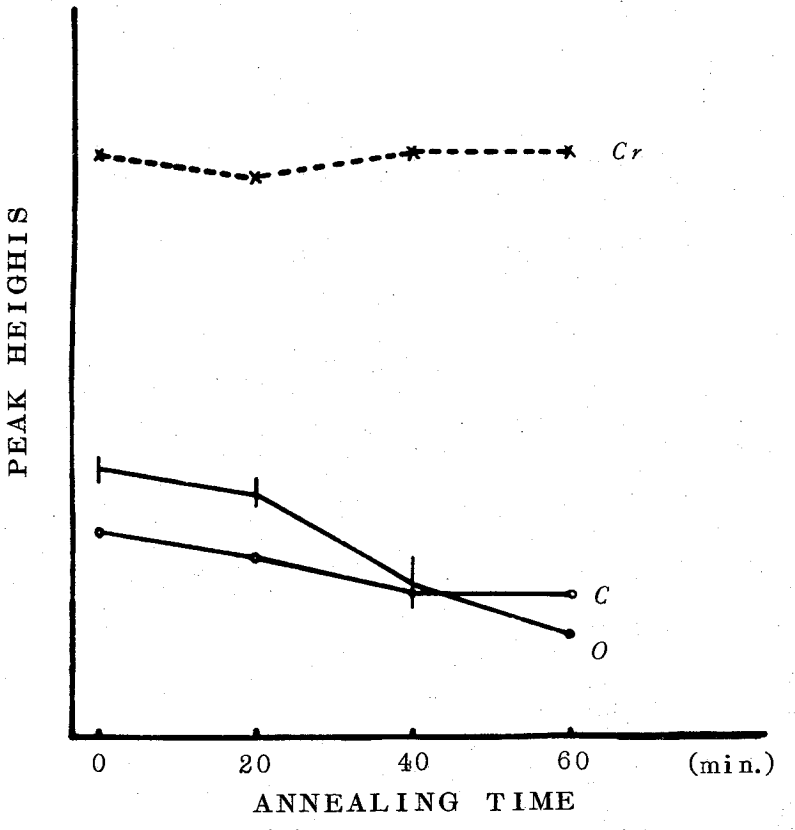


図4－8　カーボン，酸素のK－スペクトルおよびCr のL_3－スペクトルのアニール時間によるピーク強度の変化

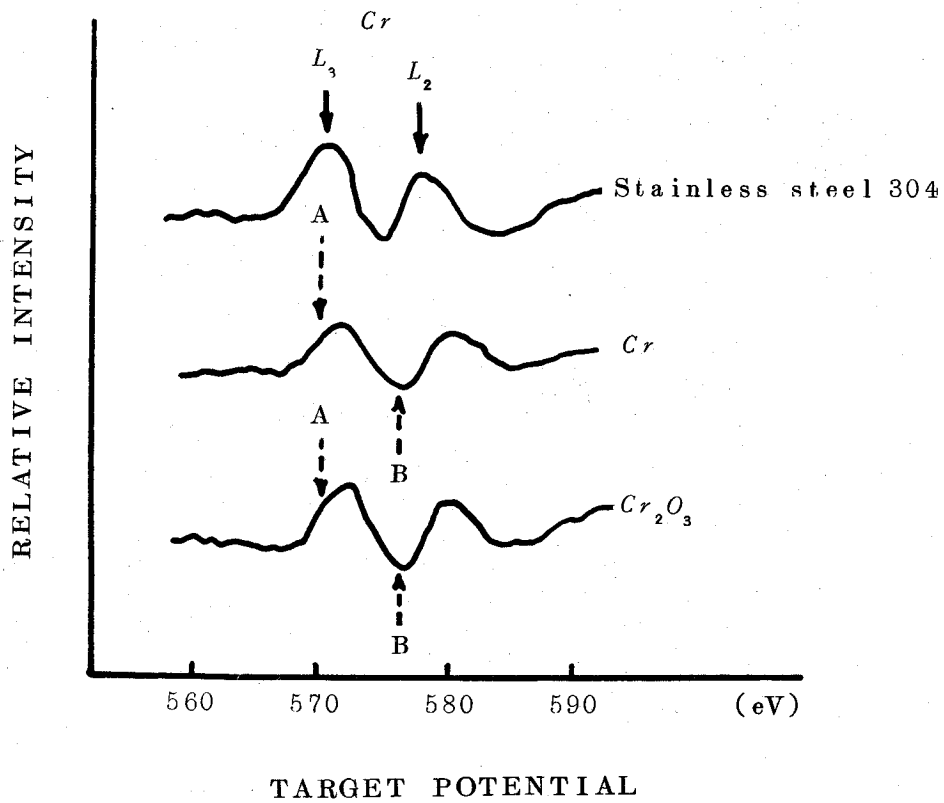


図4－9　Cr, Cr_2O_3およびステンレス鋼304のCr-L_3, L_2スペクトル

とともに急激に減少し，カーボンもゆっくりと減少する．Cr はほとんど変化しないことがわかる．Cr とCr_2O_3およびステンレス鋼304から得られたCr の$L_{3,2}$ スペクトルの詳細な形状を図4－9に示す．各々のL_3スペクトルに注目すると，Cr_2O_3 の半値幅は約0.6 eV広くなっている．これは酸化物を形成する場合，その最外殻の電子が酸化にあずかるためその空の状態密度に変化が生ずるためであろうと思われる．またCr_2O_3 のL_3レベルの結合エネルギーは約1.2 eVだけCr のそれよりも高いエネルギー側へシフトしている．

この結果はParkとHoustonが純粋なCr表面への酸素吸着によって得た0.6eVのシフト量に比べて非常に高い値を示している．CrとCr_2O_3ではスペクトルの形状も多少異なる．立ち上がりの傾斜（点線矢印A）や負のディップ（点線矢印B）は特徴的である．

最近EkelundとLeygraf[35]は価電子のオージェ・シフトを測定することによってCrの酸化過程の簡単なバンド・モデルを提出した．$M_{23}M_{45}M_{45}$オージェピークは純粋なCrに対して36eVで生じわずかな酸素吸着に対して31eVに，そして十分な吸着量に対して46eVに生じたと報告している．そのときの表面構造は$LEED$によってCr_2O_3であることがわかった．

酸化過程が進むにつれて価電子帯が狭いバンドに変化し伝導帯はフェルミ準位より上に変化する．そして約3eVのエネルギー禁制帯を生ずる．$3d$バンドと$4s$バンドが3eV　離れているとすると上記のスペクトルの正のピークと負のディップの強度がほぼ等しくなり実験とよい一致を示す．CrとCr_2O_3のL殻の結合エネルギーを表4－2に示す．L_3結合エネルギーは純粋なCrに対しては573.9eV，Cr_2O_3は575.1eV，そしてステンレス304は573.6eVである．

表4－2　Cr，Cr_2O_3およびステンレス304の結合エネルギー

	Cr		
	L_3	L_2	L_3-L_2
stainless	573.6±1.4	582.9±1.4	9.3(0.4)
Cr	573.9±1.4	583.4±1.4	9.5(0.4)
Cr_2O_3	575.1±1.4	583.7±1.4	8.6(0.4)

$ESCA$で測定されたCr_2O_3のL_3殻のシフト量は約1.7eVで純粋なCrの結合エネルギーは575.0eVである。[34] $ESCA$で測定された値はわれわれが軟X線出現電圧分光法で測定した値よりも1.1eV高い。一般に$ESCA$の場合軟X線出現電圧分光法で得られる結合エネルギー値より高い値を示している。それについてはWebbとWilliamsが$ESCA$スペクトルのしきい値をとるとよい一致を示すと報告している。[15] $ESCA$のデータにもとづいてしきい値を測定しCrとCr_2O_3のエネルギー差を測定してみると約1.3eVでわれわれの得たシフト量とよい一致をみせた。

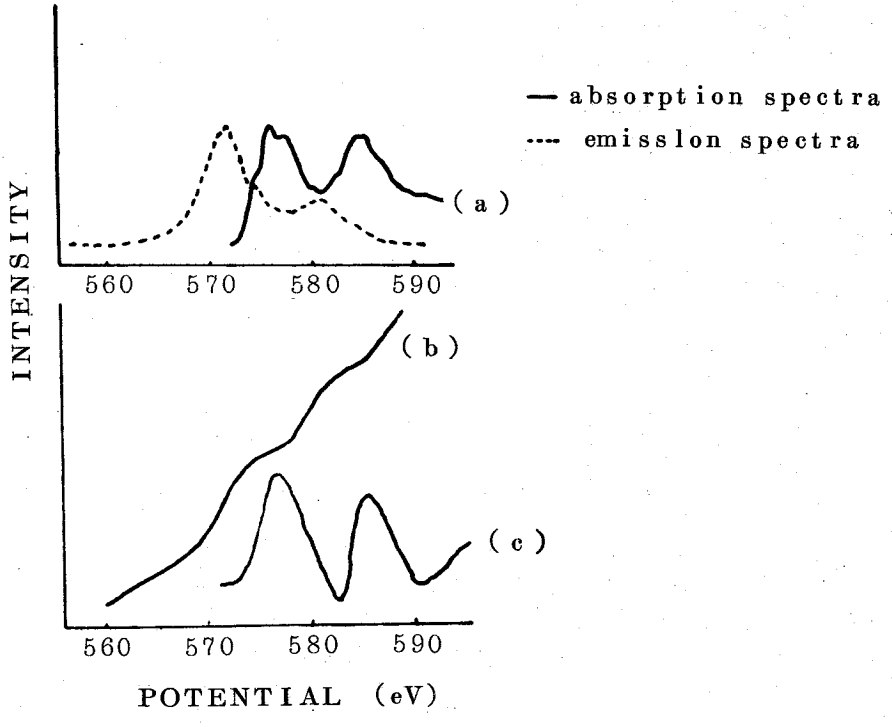


図4-10 (a) D.W.Fischerによって報告されたCrの軟X線吸収スペクトル

(b) (a)のスペクトルをグラフ上で積分したスペクトル

(c) 軟X線出現電圧分光法で得られたスペクトル

図４－１０(a)はFischerによって得られた純粋なCrの$L_{3,2}$ 軟X線吸収スペクトルを示す。[33] 吸収スペクトルのサテライト・ピークは伝導帯の状態についての情報を与えてくれる．図４－１０(b)は軟X線出現電圧分光スペクトルをグラフ上で積分したものである．この曲線は内殻電子の励起確率を示している．吸収スペクトルから得られた純粋なCrのL_3－スペクトルは５７３.８eVであり，その値はわれわれの得た値と大変よい一致を示している．表４－３は種々な実験方法によって得られた結合エネルギー値を示している．

表４－３　種々な方法で得られたCr-L_3，L_2結合エネルギー

		Cr_2O_3	Cr	stainless steel 304
emission spectra[33]	L_3		571.6±0.2	
	L_2		580.8±0.3	
absorption spectra[33]	L_3		573.8±0.1	
	L_2		583.3±0.2	
AES[36]	$L_2M_{23}M_{23}$		495	
	$L_2M_{23}M_{45}$		537	
	$L_2M_{45}M_{45}$		582	
ESCA[34]	L_3	576.7	575.0	
APS This work	L_3	575.1±1.4	573.9±1.4	573.6±1.4
Park et.al.[16]			574.0±0.5	
This work	L_2	583.7±1.4	583.9±1.4	582.9±1.4
Park et.al.[16]			582.7±0.5	

4－3－4　まとめ

純粋な Cr 上の酸素はアニーリングを繰り返すとほとんど検出されなくなるが，カーボンの K－スペクトルは多重ピークからブロードなものへと変化する．Cr_2O_3 の L_3－スペクトルの形状は Cr の形状に比べて立ち上がりの傾斜，および負のディップの強度比に相違を生ずる．Cr_2O_3 の L_3 殻の結合エネルギーは Cr のそれに対して約 1.2 eV 高エネルギー側へシフトする．しかしながら $ESCA$ の測定値と比べると一般に小さい．$ESCA$ スペクトルをしきい値で測るとよい一致が得られる．更に軟 X 線吸収スペクトルの結果と比較した結果かなりよい一致が得られた．

4－4　Ti 酸化物の軟 X 線出現電圧分光スペクトル

4－4－1　緒　　言

Ti 酸化物の伝導度は興味ある固有性を示す．Ti は金属的伝導性であり，TiO も全ての温度領域で金属的伝導性を示す．Ti_2O_3 はネール温度で急激に半導体的性質から金属的性質に遷移する．TiO_2 は絶縁体である．このような性質は結晶内の電子構造の変化に帰因し，特に Ti の $3d$ 軌道間の強い相互作用および Ti の $3d$ 軌道と酸素 $2p$ 軌道の相互作用によって価電子帯の構造が変化するためである．これまでに Ti 酸化物の価電子帯の構造を詳細にしらべた例として X 線放出スペクトルや吸収スペクトルと分子軌道モデルを比較した Fischer の報告,[37] そして Solomon ら[38] はオージェスペクトルの微細構造を説明するために分子軌道モデルを使用した．一方 Webb ら[39] は TiS_2，$TiSe_2$ および VSe_2 のカルコゲナイド遷移金属化合物の軟 X 線出現電圧分光スペクトルを測定し，それが Ti や V の場合観察された単一ピークと全く異なった二重ピークを示したと報告している．L_3 スペクトルが二重ピー

クになるのは Ti 化合物を形成する結晶場が Ti の結晶場と異なり伝導帯に影響を与えその結果２つの狭い d バンドが生成されることによると述べている．このように Ti 酸化物の価電子帯，伝導帯が酸化によって影響を受けることが軟X線出現電圧分光スペクトルからも観察することができる．

4－4－2　実験条件および試料作製

実験装置は第２章で述べた装置を用いている．実験条件は変調振幅 0.5 $V_{r.m.s}$ エミッション電流３mA，ロック・イン・アンプの時定数３secである．使用した試料は純粋な Ti（99.5％），酸化物として粉末状の TiO，Ti_2O_3（99.7％）および Ti 金属を約１０００℃，１０分間空気中で熱処理することによって得られた TiO_2，合金系として Ti-Ni（Ni 3.5 wt％）である．Ti，TiO_2 および Ti-Ni のバルク試料は約８mm×８mm×２mmに切り出し，粉末試料はカゴ型の試料台に固定された．試料の形状，純度，構造および研磨液については表４－４にまとめている．測定に際して Ar^+ 衝撃とアニーリングを行った．Ar^+ 衝撃は 4×10^{-4} $Torr$ の Ar 雰囲気中で加速電圧５００V，イオン電流１０$\mu A/cm^2$ 約５分間行なわれた．アニーリング温度は試料の背面で約５００℃であった．

表４－４　Ti，Ti 酸化物および合金の形状，純度，結晶構造

	SAMPLE	PURITY(%)	CRYSTAL, STRUCTURE	ELECTROLYTIC POLISHING
TiO_2	Bulk	99.5%	Rutile Type	
Ti_2O_3	Powder	99.7	α-Al_2O_3 Type	
TiO	Powder	99.7	$NaCl$ Type	
Ti	Bulk	99.5	h.c.p.	$HClO_4$: 1 CH_3OH : 10 C_4H_9O : 6
Ti-Ni	Alloy	Ni 3.5wt		

4－4－3　実験結果と考察

4－4－3－1　イオン衝撃とアニーリングによるスペクトルの変化

各試料には5分間のイオン衝撃と10分間500℃のアニーリングを繰り返しながらスペクトルの変化を観察した．約430eVから570eVまでの各試料のスペクトルを図4－11（Ti），4－12（TiO），4－13（Ti_2O_3），4－14（TiO_2）および4－15（Ti-Ni）に示している．450eV付近にTi-$L_{3,2}$スペクトル，530eV付近に酸化物あるいは吸着酸素によるO－Kスペクト

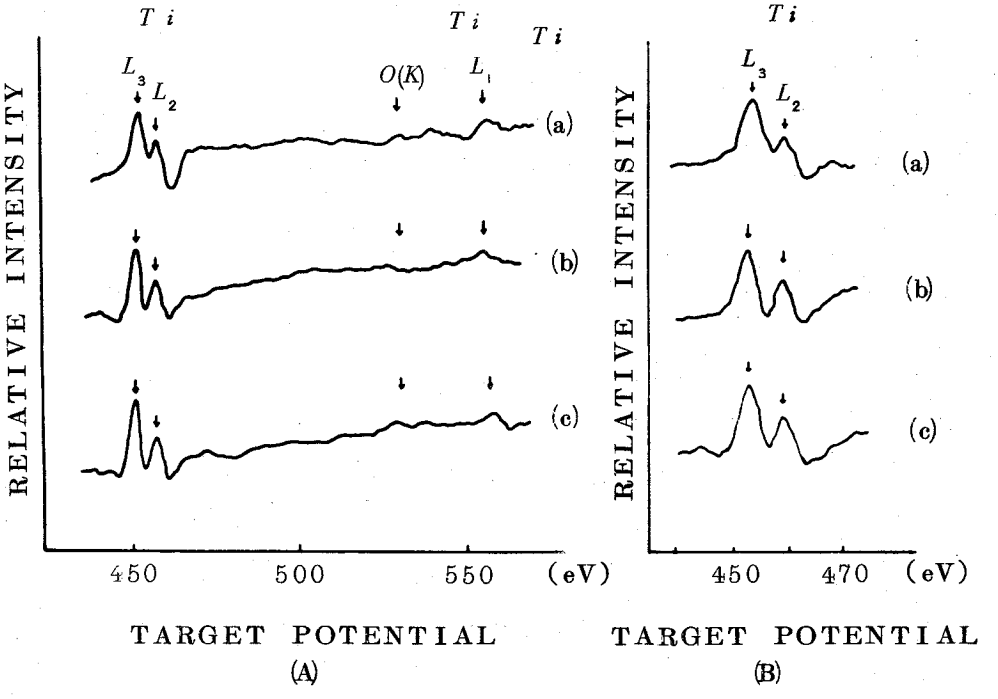


図4－11　(A)　Tiのスペクトル

(a)　Ar^+衝撃，アニール前

(b)　Ar^+衝撃（5分間），アニール（10分間）

(c)　Ar^+衝撃（10分間），アニール（20分間）

(B)　Tiの$L_{3,2}$スペクトルの変化

ル，550eV付近に$Ti-L_1$スペクトルが表われている．（図の横軸の値は補正をしていない）$Ti-L_{3,2}$の拡大したスペクトルが右側にそれぞれ示されており，詳細な構造の変化としきい値の変化を観測することができる．それぞれのスペクトルを測定した条件は(a)イオン衝撃・アニーリング前，(b)イオン衝撃5分間，アニーリング10分間，(c)(b)の後イオン衝撃5分間，アニーリング10分間である．

Ti ： Nybergは[30]遷移金属表面に酸素を吸着させて，酸素のKスペクトルの変化を詳細に観察している．彼は$O-K$スペクトルが単一ピークのときと多重ピークの場合で表面に酸化物が形成されているかどうかわかると述べている．すなわち単一ピークが吸着で多重ピークの時が酸化物の場合である．彼のもちいた装置は検出部に$Si-Au$のショットキー障壁を利用したもので感度の点でも注目すべきものである．特徴的な変化としてイオン衝撃・アニーリングを行なうことによってL_3とL_2スペクトル間のディップが深くなっていること，$O-K$スペクトルが依然観測されるが，単一ピークであること，$Ti-L_1$スペクトルの半値幅がL_3，L_2 スペクトルよりひろがっていることなどがわかる．

TiO ：図4－12(a)の$O-K$スペクトルのピークが(b)，(c)になるにしたがって明白な多重ピーク構造を示すようになる．これはNybergの報告[30]から判断すると(a)では吸着酸素の影響によるスペクトルがあらわれているが(b)，(c)とイオン衝撃，アニーリングを繰り返すことによって酸化物からのスペクトルがあらわれてきていると思われる．$Ti-L_{3,2}$スペクトルはL_3とL_2間のデイップが深くなっている．$Ti-L_1$スペクトルは(a)，(c)において広がったピークとなり(b)では狭くなるなど安定していない．これはL_1のスペクトルに$L_{3,2}$からの“Coster-Kronig遷移”の効果が重なるため広が

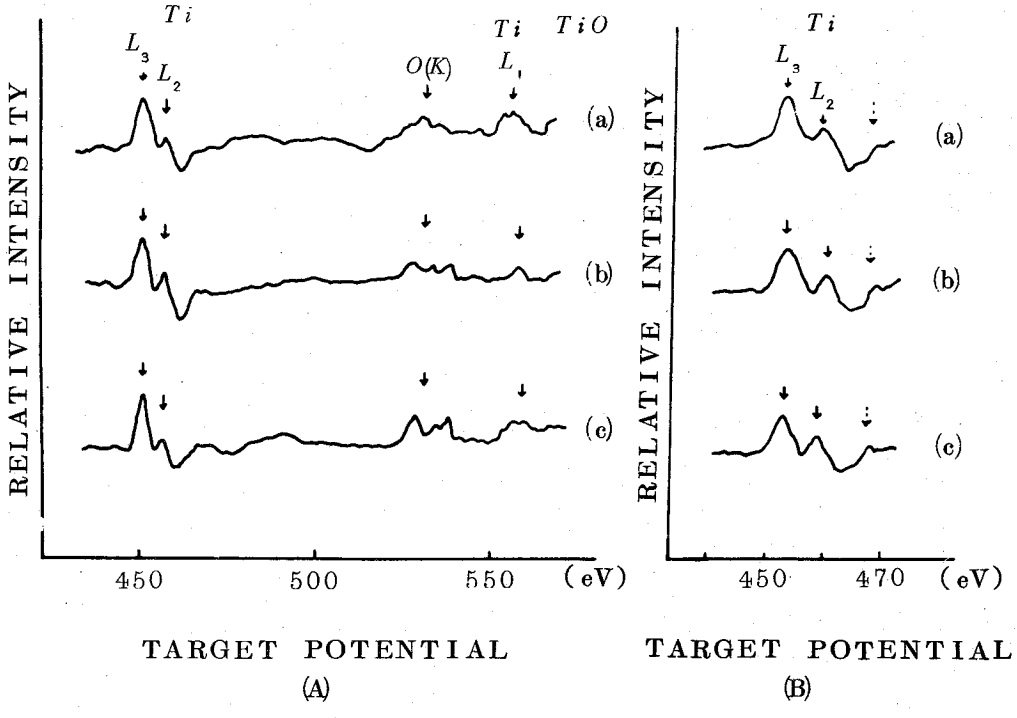


図4−12　(A)　TiOのスペクトル

(a) Ar^+衝撃，アニール前

(b) Ar^+衝撃（5分間），アニール（10分間）

(c) Ar^+衝撃（10分間），アニール（20分間）

(B)　TiOのTi-$L_{3,2}$スペクトル

ったり，またその影響が少ないときL_3スペクトルと同様のスペクトルが得られるためと思われる．

Ti_2O_3：図4−13から$O-K$スペクトルは多重ピークを示している．またTi-L_3の低エネルギー側にショルダーが見られイオン衝撃，アニーリングを繰り返すことによって分離が明白になってくる．この間隔は約1.9eV である．Ti_2O_3は$TiSe_2$，TiS と同じ八面体構造であることからWebb らの報

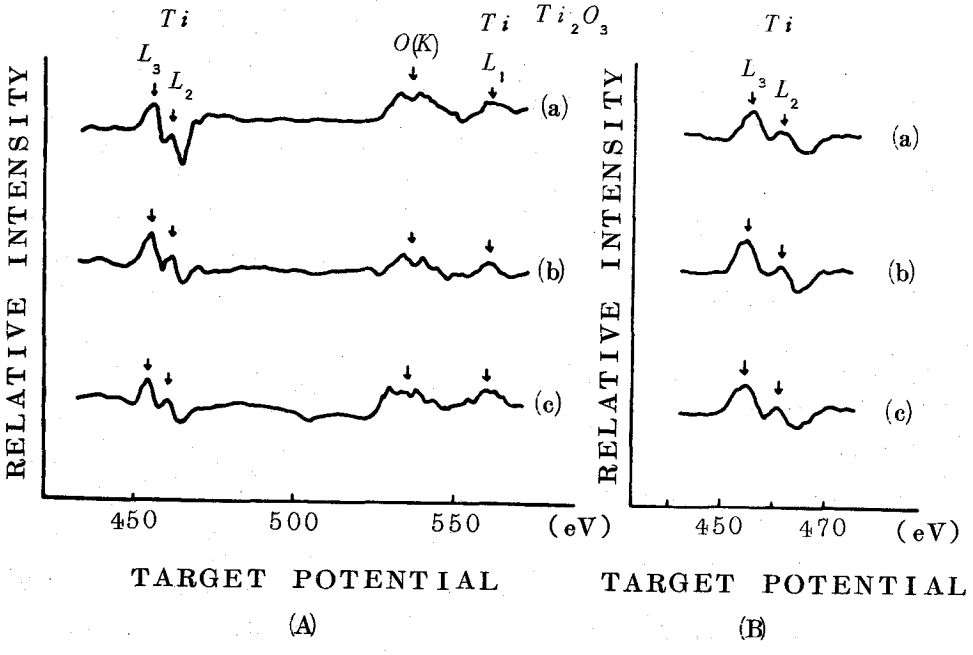


図4－13　(A)　Ti_2O_3のスペクトル

(a) Ar^+衝撃，アニール前

(b) Ar^+衝撃（ 5分間），アニール（10分間）

(c) Ar^+衝撃（10分間），アニール（20分間）

(B)　Ti_2O_3のTi-$L_{3,2}$スペクトル

告同様伝導帯のdバンドが2つにわかれることによると思われる．そしてそれらのバンド間隔は1.9 eVに対応する．これは後で述べるようにFischerのX線吸収スペクトルからも観察することができる．[37]

TiO_2：TiO_2もTi_2O_3と同様L_3スペクトルに明白な分離ピークを生ずる．間隔は2.0 eVである．$O-K$スペクトルはTiOやTi_2O_3の場合と異なった形状を示している．ParkとHoustonも実験的にTi表面上に酸素を吸着さ

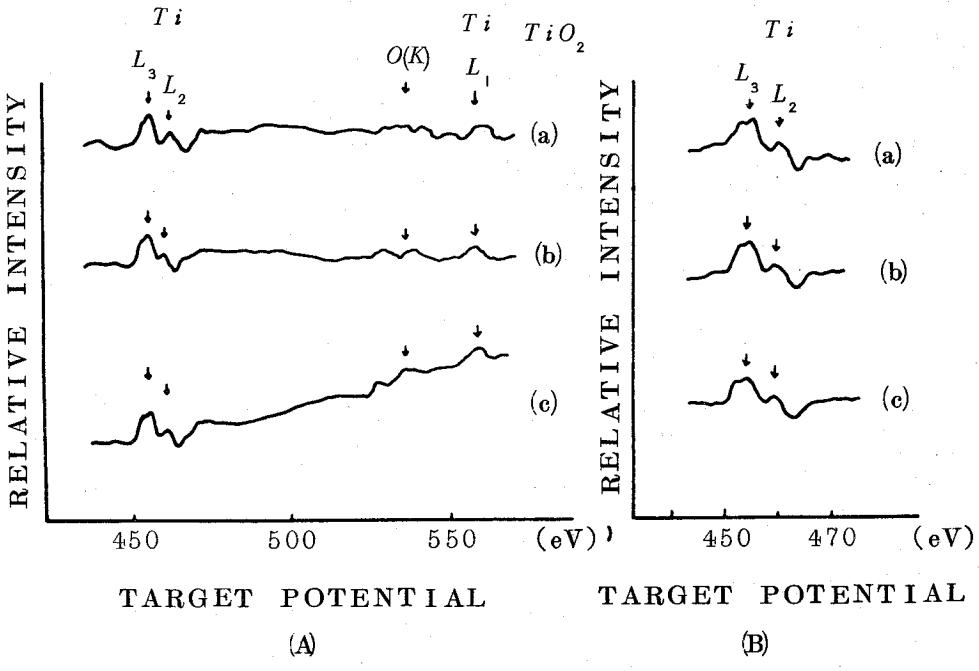


図4－14　(A)　TiO_2のスペクトル

(a) Ar^+衝撃，アニール前

(b) Ar^+衝撃（ 5分間），アニール（10分間）

(c) Ar^+衝撃（10分間），アニール（20分間）

(B)　Ti_2O_3の$Ti-L_{3,2}$スペクトル

せて二重ピークを観察している.[40] TiO_2の場合真空中でイオン衝撃・アニーリングを繰り返すと表面が白色から灰色に変化した．これはTiO_2中の酸素の脱離によりTiO_2（$1<x<2$）に変化していったものと思われる．しかしスペクトルの形状およびX線回折による構造はTiO_2からほとんど変化はなかった．

$Ti-Ni$（Ni 3.5 wt %）：図4－15に示すようにスペクトルの形状は

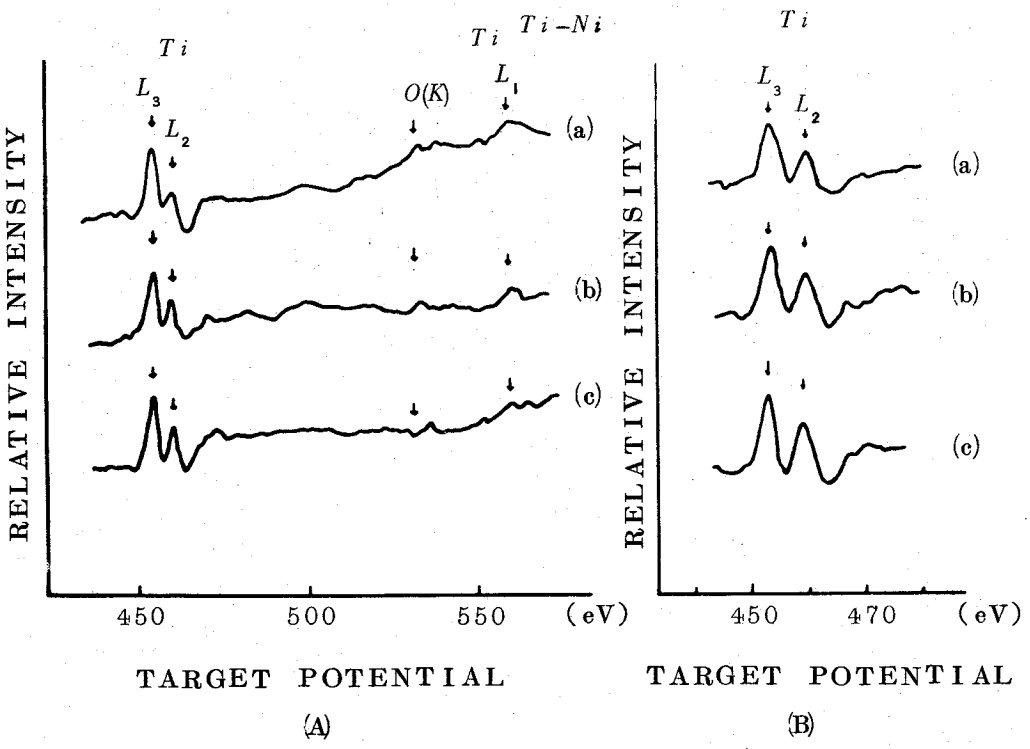


図4－15　(A)　Ti-Ni (Ni 3.5 wt %) のスペクトル

(a) Ar^+衝撃，アニール前

(b) Ar^+衝撃（ 5分間），アニール（10分間）

(c) Ar^+衝撃（10分間），アニール（20分間）

(B)　Ti-Ni (Ni 3.5 wt %) の Ti-$L_{3,2}$ スペクトル

Ti の場合とよく似ており，イオン衝撃・アニーリングによって特徴的な変化はみられなかったが Ti-L_3 スペクトルの結合エネルギーが約 0.4 eV 高い方にシフトしているのが観察された．合金に関する報告はわずかになされている[41,42]だけで，系統的な研究はほとんどなされていない．

4－4－3－2　Ti (L_3) 結合エネルギー

軟X線出現電圧分光スペクトルから内殻電子の結合エネルギーを測定した

表４－５　種々な方法で得られたTi-L_3の結合エネルギー

	X-ray emission		X-ray absorption	AES	ESCA	SXAPS	
	L_2	L_3	L_3	$L_3M_{23}M_{45}$	L_3	$I(L_3)$	Park et al.
TiO_2	461.3 (±0.3)	455.6 (±0.3)	455.6 (±0.3)	Auger peak shift		454.8 (0.4)	threshold shift
Ti_2O_3	459.7	453.6	454.5	−0.6 ±0.3		454.6	+2.0 (0.1)
TiO	458.5	452.3	453.6			453.8	
Ti	457.8	451.6	452.8	417	455	452.7	453.4
Ti-Ni (Ni 3.5wt.%)						453.1	

結果を表４－５に示す．同時に軟X線放出・吸収スペクトル，オージェ分光スペクトルの結果も示している．ParkとHoustonはTiのL_3結合エネルギーは453.4±0.5(eV)であると報告している．[16] われわれの測定値では452.7±0.7(eV)である．図４－１６はイオン衝撃，アニーリング後の測定値を酸化数に対して示したものである．値は酸化数とともに増加している．化学シフトはTiの$3d$電子とOの$2p$電子の相互作用によってTiの内殻電子が影響をうけることによって生ずると考えられる．一般にシフト量は酸化数と電気陰性度の増加とともに大きくなる．

４－４－３－３　軟X線吸収スペクトルとの比較

TiのL_3，L_2スペクトルは（３－２）で述べたように相対的に大きさだけ異なると仮定すれば分離することができる．図４－１７の$L_{3,2}$スペクトルのαとβ間はL_3スペクトルのみからなっていると考えられる．各試料の$L_{3,2}$スペクトルと分離されたL_3スペクトルを図４－１８に示す．図４－１９はFischer

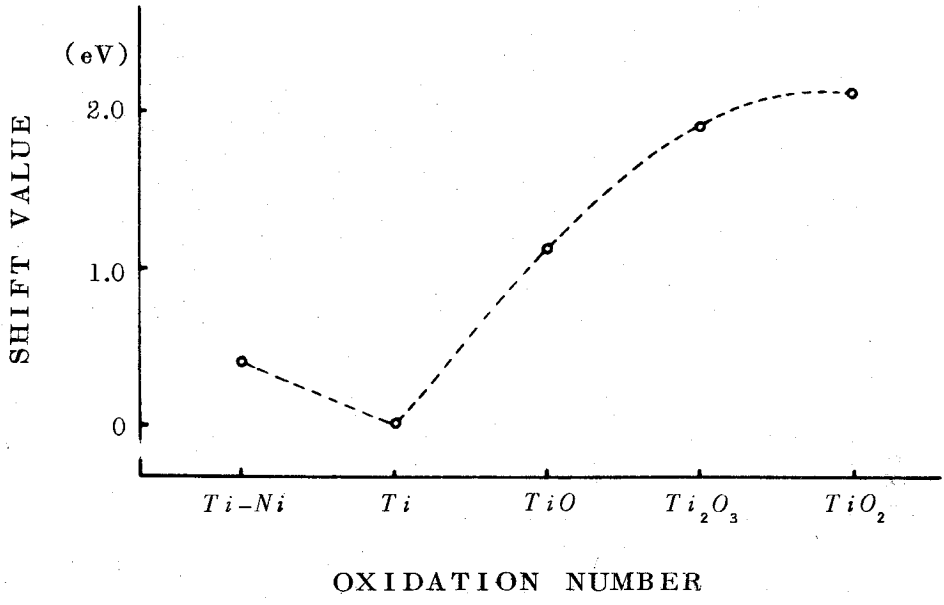


図4－16　酸化数の変化によるシフト量の変化

によって発表された Ti 酸化物の軟X線放出・吸収スペクトルである.[37] 彼は分子軌道モデルを用いて得られたスペクトルを説明した. TiO は2つの2 t_{2g} 電子をもち TiO_2 は2 t_{2g} に電子をもたない. これは放出スペクトルではフェルミ準位のすぐ下に強いピークを生じることになる. 一方吸収スペクトルでは TiO_2 の伝導帯が2 t_{2g} とその上の3 e_g 準位にわかれ二重ピークとしてあらわれる. われわれの得た出現電圧分光スペクトルと吸収スペクトルを比較したとき Ti_2O_3, TiO_2 の二重ピークは吸収スペクトルに示されるフェルミ・準位近くの2つの狭い d バンドによって生じていると考えられる. このように出現電圧分光スペクトルは伝導帯の特徴を反映している.

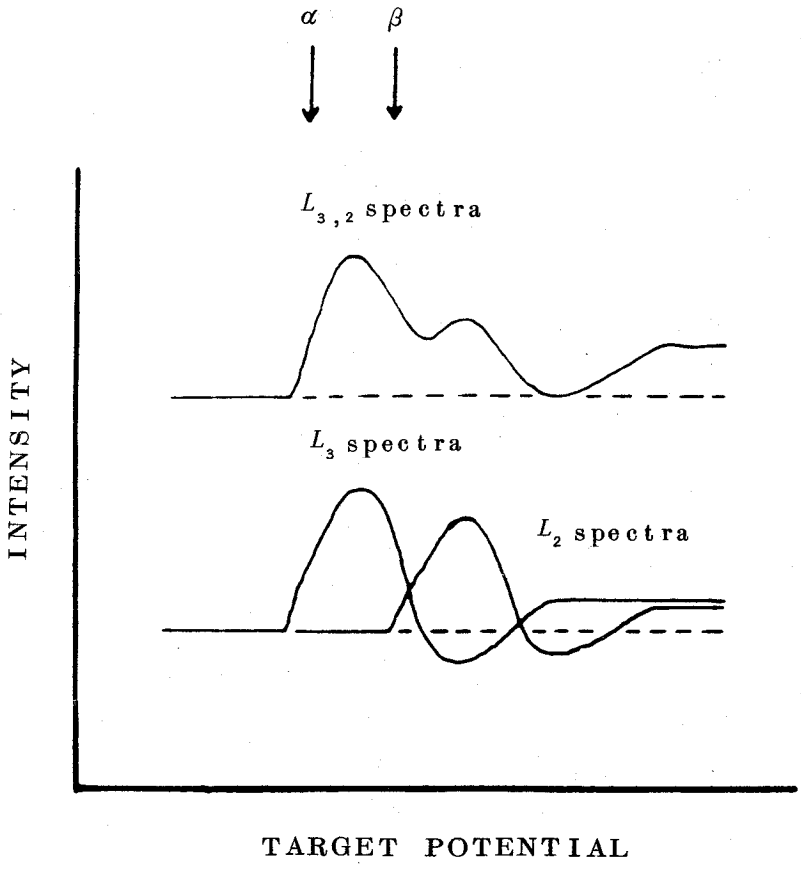


図4－17　L_3スペクトルとL_2スペクトルの重畳を示している
αとβの間はL_3スペクトルのみが寄与している

4－4－3－4　TiOのバンド構造とスペクトル

Ernら[43]はAPW法を用いてTiOのバンド計算をしている．図4－20(a)はその結果である．その計算された空の状態密度を用いて励起確率$T(E)$，およびその微分波形$dT(E)/dE$を求めた．その結果を図4－20(c)に示す．(a)は空の状態密度，(b)は励起確率$T(E)$，(c)は励起確率の微分波形$dT(E)/$

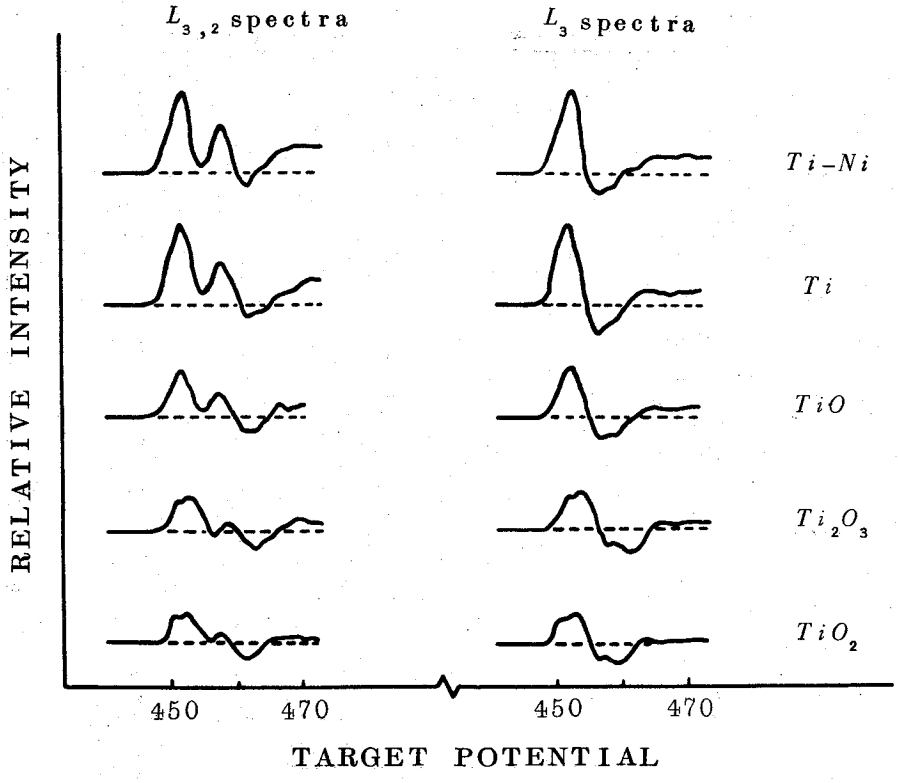
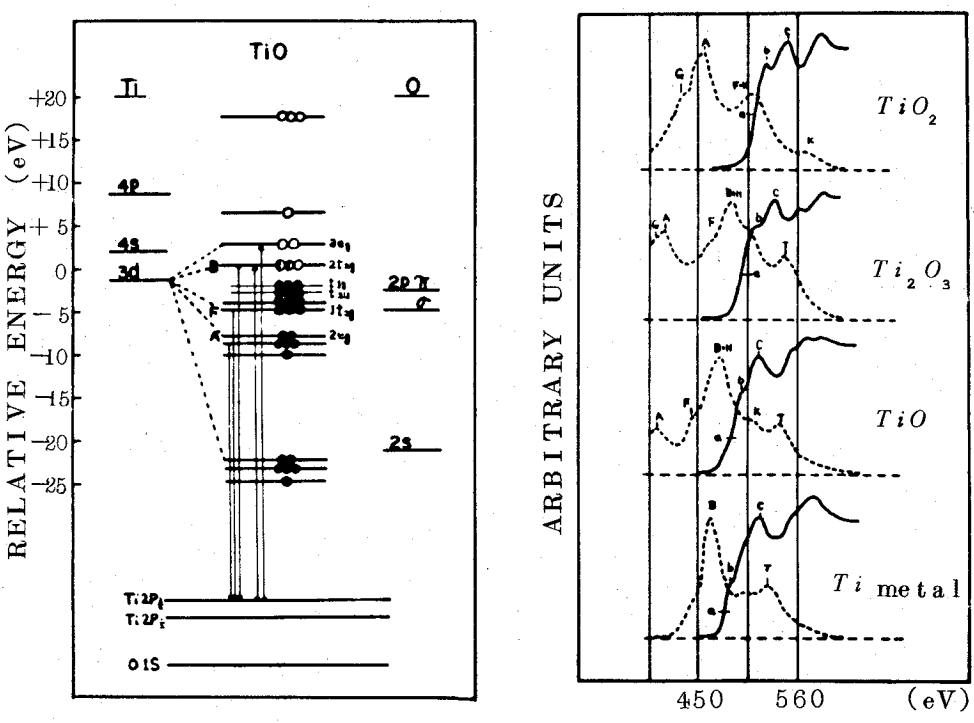


図4－18　各々のTi-$L_{3,2}$スペクトルおよびTi-L_3スペクトル

dEである．実線が計算値で点線が実験値である．計算によるしきい値での急な立ち上りは観察されなかった．このようなしきい値での特徴ある波形を示す例としてNilssonとKanski[44]はAlとMgのスペクトル例を報告している．また二重ピークもTiOでは表われていない．実験的にはむしろTi_2O_3, TiO_2にそのような二重ピークが観察されている．しかし実験で得られたスペクトルが装置の拡がり関数によって影響をうけているがここでは考慮していない．



(a)　　(b)

図4−19　(a) TiO の分子軌道モデルによるエネルギー準位[37]
(b) D.W.Fischer[37]によって報告された軟X線吸収スペクトル

4−4−4　まとめ

1．イオン衝撃，アニーリングによるスペクトルの変化の観察から伝導帯の変化に対応するスペクトルが観察された．Ti_2O_3およびTiO_2のL_3スペクトルは二重ピークになっている．$O-K$スペクトルは酸化物においてはNybergの報告した様に多重ピークと思われる．

2．$Ti-L_{3,2}$スペクトルから酸化によって結合エネルギーが増加するのが確かめられた．その値はFischer が吸収スペクトルで報告した値とよい一

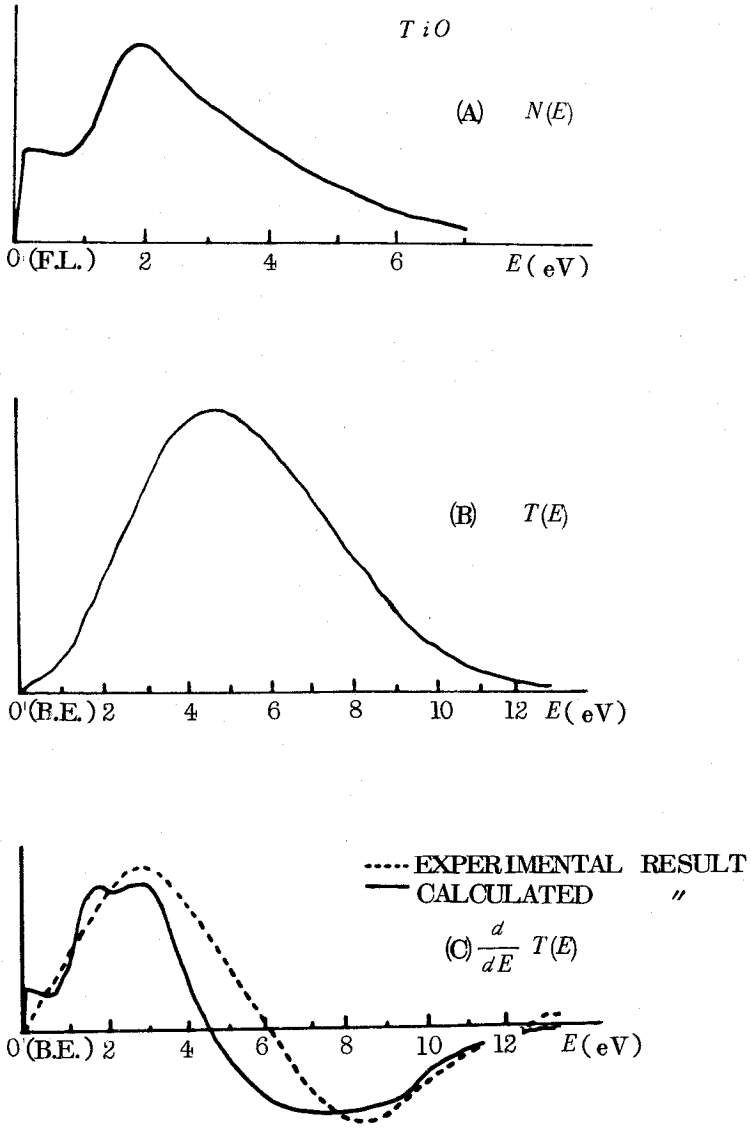


図 4－20　(A) APW法によるTiOの空の状態密度[43)]

(B) 計算による励起確率

(C) 励起確率の微分値

（実線）計算値

（点線）実験値

致を示した．$Ti-L_{3,2}$ スペクトルから酸化数とともに Ti のフェルミ準位以上の空の状態密度がわずかに増加するのが確かめられた．また分離した $Ti-L_3$ スペクトルは吸収スペクトルで得られている伝導帯の状態とよく対応しており Ti_2O_3 および TiO_2 の２つのピークは狭い２つの d バンドから生じていると思われる．

3．TiO の理論的なバンド構造から期待されたスペクトルは実験結果のスペクトルと大体一致している．これは軟X線出現電圧分光スペクトルの一電子モデルが TiO にも成立するということを意味している．しかしスペクトル細部の不一致は状態密度および装置の拡がり関数などを考慮して再に検討することによって小さくすることができる．

4．$Ti-Ni$（Ni 3.5 wt.%）合金については実験結果を述べるだけにとどまった．これは合金についての電子構造など，このようなデータと比較するにたるだけの理論的検討がなされていないため，今後合金の系統的研究は重要なことと思われる．

4－5　Ni および NiO のスペクトル

Ni は市販（純度 99.5%）のものを使用し NiO は Ni を約１２００℃の空気中で６時間熱処理したものを使用した．Ar^+ 衝撃とアニーリング（約 600℃）をくり返し行なった後得られた $L_{3,2}$ スペクトルを図４－２１に示す．NiO の L_3 のしきい値は Ni のそれより約 0.4 eV 高エネルギー側へシフトしている．Ni の場合 L_3 スペクトルは正のピークに対して負のディップが非常に小さく，これに反して NiO の L_3 スペクトルは正のピークに対して負のディップが大きい．（点線矢印A）　更に Ni のスペクトルに見られたサテイライトピーク（B）は NiO からのスペクトルには全く見られず，それに代って新しいサテイ

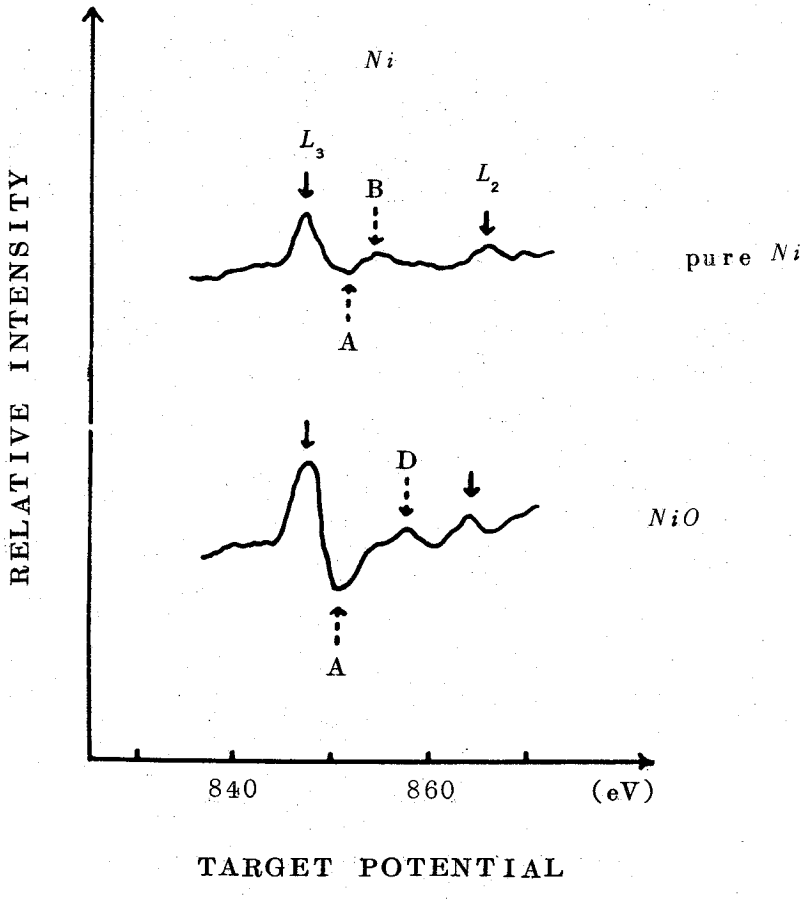


図4－21　Ni および NiO のスペクトル

ライト・ピーク(D)が858eV付近に出現してきている．L_3ピークとサティライト・ピーク(D)との間のエネルギー間隔は約10.2eVである．Adlerら[45]によって得られたNiO のフェルミ・準位付近の電子の状態密度を図4－22に示す．フェルミ準位付近の状態密度はNi においては$3d$バンドと$4s$バンドの重なり合った状態であるが，NiOになると$3d$バンドと$4s$バンドが分離し，更に$3d^8$状態もその結晶場の影響によって分裂する．$3d^7 3d^9$で示されている状態は$3d^8$状態からNi^{2+} イオンへの電子の励起エネルギー

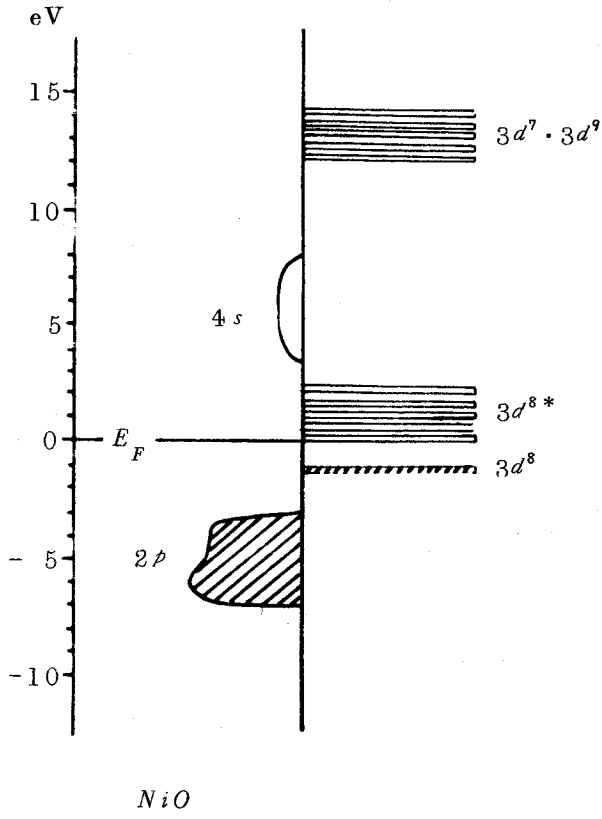


図4−22　NiOのバンドモデル[45)]

に対応している．NiとNiOのスペクトルに観察されたサティライトピークの原因はあまり知られていない．グラファイトや酸化物の$O-K$スペクトルに見られるように伝導電子のプラズマ励起と内殻ホールの相互作用によるものと考えた場合表面プラズモンあるいはバルクプラズモンの励起エネルギーと一致しない．Ertlら[46)]はNiOで観察されたサティライト・ピーク(D)はNiの$2P$電子が直接$3d^7 \cdot 3d^9$で示される状態へ遷移するかあるいはごく普通のフェルミ準位への内殻電子の励起に加えて$d^8 \rightarrow d^7 \cdot d^9$を含む多重励起のために生ずるのではないかと報告している．Niに見られるサティライ

ト・ピーク(B)はNiOになると見られなくなることから酸化される前に3dバンドに重なっていた4sバンドが寄与しているのではないかと思われる.

4－6 まとめ

Fe, Cr, TiおよびNiの酸化物スペクトルについての考察を行なってきたが，それらのL_3結合エネルギー値をまとめて表4－6に示す．また図4－23に3d遷移金属の酸化物(塩化物を含む)の化学シフト量を示す．横軸はイオン価数である．図からも明らかなようにシフト量はどの試料についてもイオン価数が増加するにしたがって増加している．同じイオン価，例えば3価の試料に注目した場合，原子番号の小さいものすなわち外殻電子数の少ないものほどシフト量が大きく，外殻電子がつまってくるに従ってシフト量が減少することがわかる．

表4・6 3d遷移金属(Ti, V, Cr, Fe, Ni)およびその酸化物の結合エネルギー

Ti		V			Cr			Fe			Ni	
	L_3		L_3	L_2		L_3	L_2		L_3	L_2		L_3
Ti	452.7	V	512.5	520.0	Cr	573.9	583.9	Fe	705.5	718.9	Ni	848.4
TiO	453.8							FeO	706.5	719.0	NiO	848.8
Ti_2O_3	454.6	VCl_3	513.9	521.2	Cr_2O_3	575.1	583.7	α-Fe_2O_3 ・Fe_3O_4	706.5	720.0	Ni_2O_3	848.9
TiO_2	454.8	$VOCl_2$	512.7	520.0								
Ti-Ni	453.1	V_2O_5	514.1	521.3	stain less	573.6	582.9					

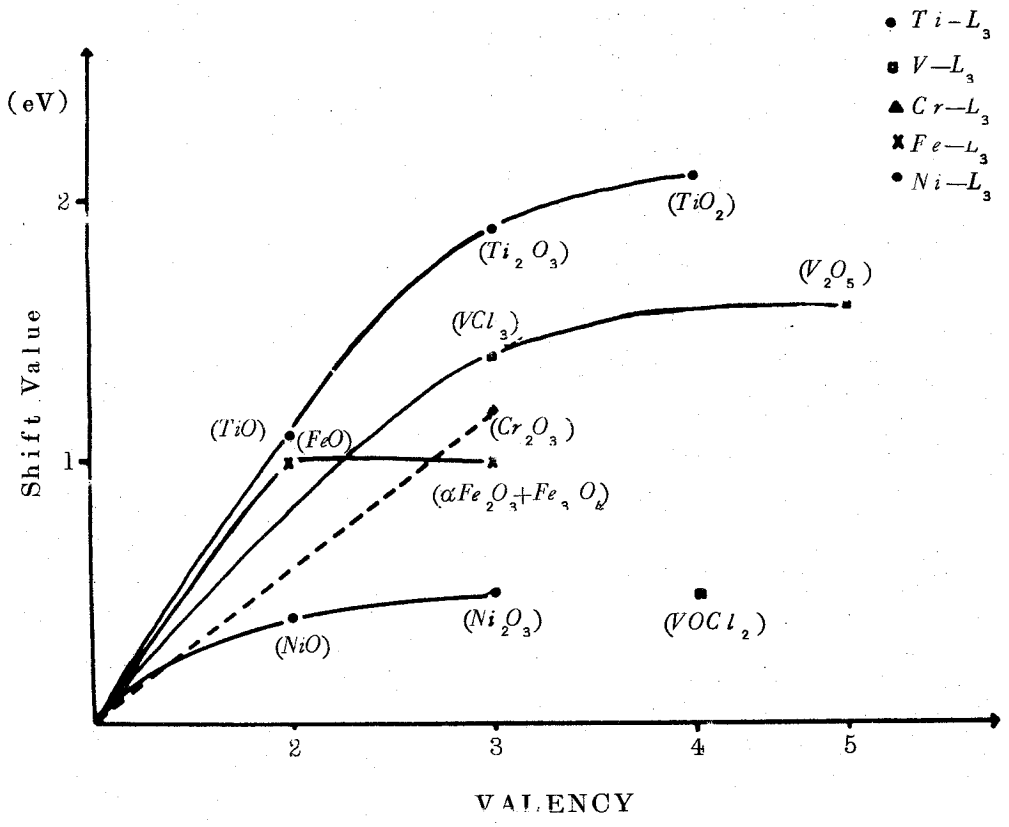


図４－２３　価電子数に対するシフト量

第5章　スペクトルの改善と状態密度の評価

5－1　緒　　言

軟X線出現電圧分光スペクトルは連続X線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加速電圧に変調電圧を加える方法（変調法）によって得られる．そのため実験で得られるスペクトルは変調法による拡がり効果を生じている．この拡がり効果については（2－5）で述べているが，ここでは計算によってもとめたスペクトルに拡がり効果を重畳して実験値と比較を行なっている．また逆に実験的に得られたスペクトルから拡がり効果を除去することによって計算値との比較も試みた．さらに得られたスペクトルから状態密度を直接計算によってもとめた．

5－2　TiO, TiN, TiC の L_3 スペクトル

5－2－1　緒　　言

TiO, TiN, TiC は共に $NaCl$ 型構造を有する化合物である．それぞれのエネルギー準位値が異なった値をとるのは配位子の $2p$ と $2s$ の軌道によるものと思われる．これらの化合物では O から N, C へといくにつれて $2p-2s$ のエネルギー間隔は小さくなる．また金属 $3d$ と配位子 $2p$ との相互作用から生ずる準位は TiO より TiC に強い共有結合を示す．これは TiC が高硬度，高融点の性質をもつ理由の一つである．TiC は侵入型化合物と見なされ Ti の面心立方格子の八面体型六配位のすきまに非金属原子 C が入り込む構造をとる．TiC に強い金属間の相互作用が期待されそれは TiO も同様であるが，それより強いと思われる．この性質はよい金属的伝導度を示す．TiN の構造

に強い共有結合の寄与があることは分子軌道モデルから推測できるが TiC 等に比べてよりイオン結合的な性質も含んでいると思われる．Ern と Switendick[43] はイオン結合の寄与はないと仮定して TiO, TiN, TiC の状態密度の計算を行っている．

5－2－2　L_3 スペクトルの形状

実験は従来から使用している装置で行なわれた．変調振幅は $1\,V_{r.m.s.}$ である．試料は市販の粉末状99.5％のもので“カゴ型（cage-type）”のホルダーにセットし，Ar^+ 衝撃（5 μA，5分間）とアニール（500℃，2回）を行

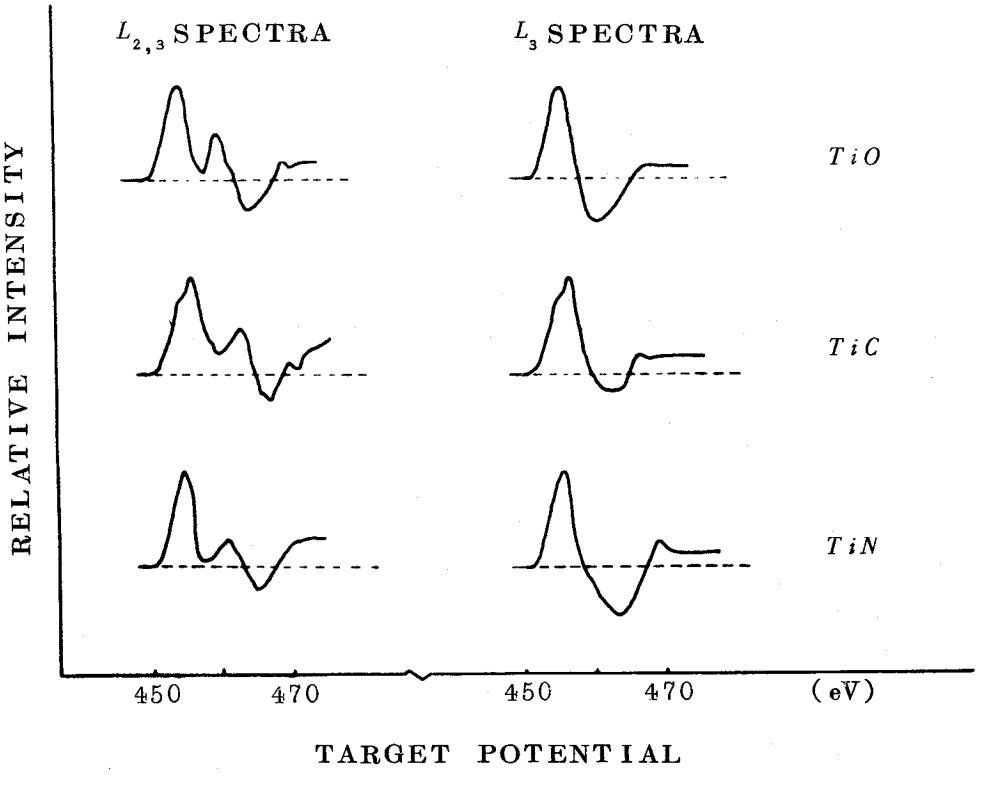


図5－1　TiO, TiC, TiN の L_3, L_2 スペクトル

ったのち測定を行った．図５－１は得られたスペクトルおよびそれを分解したL_3スペクトルを示す．図５－２はそれを拡大したものである．またErnら[43]によりAPW法で計算されたTiO, TiN, TiC の状態密度にもとづいて励起確率の微分スペクトルを一電子モデルを用いて計算した結果を図５－３

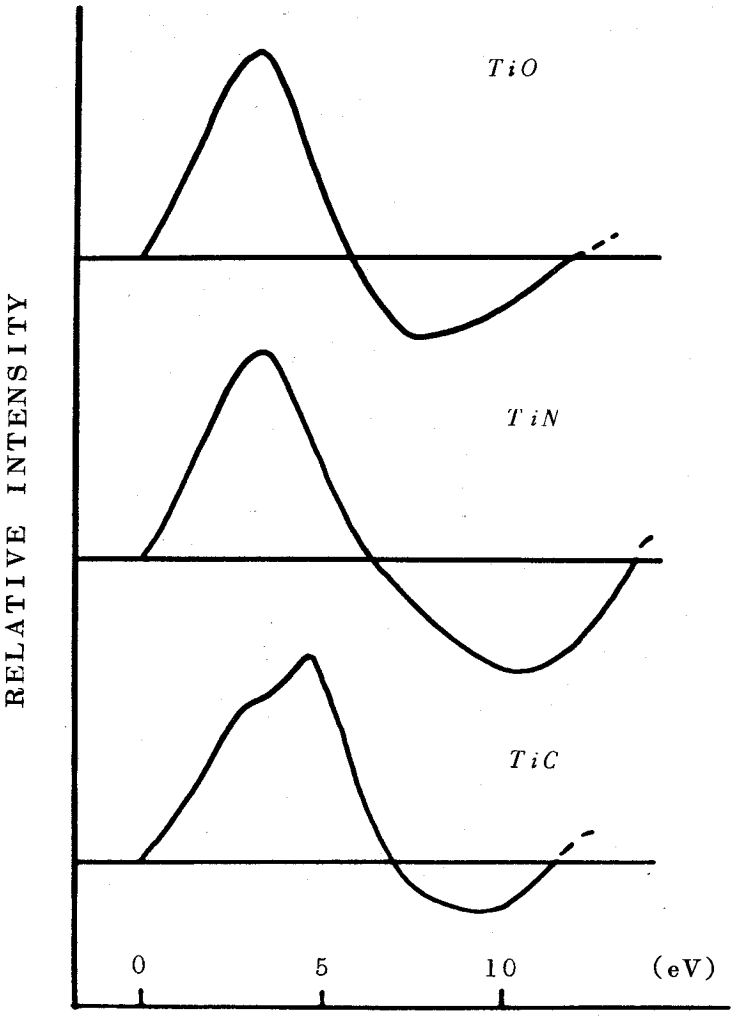


図５－２　TiO, TiN, TiC のL_3スペクトル
原点はフェルミ準位を示す

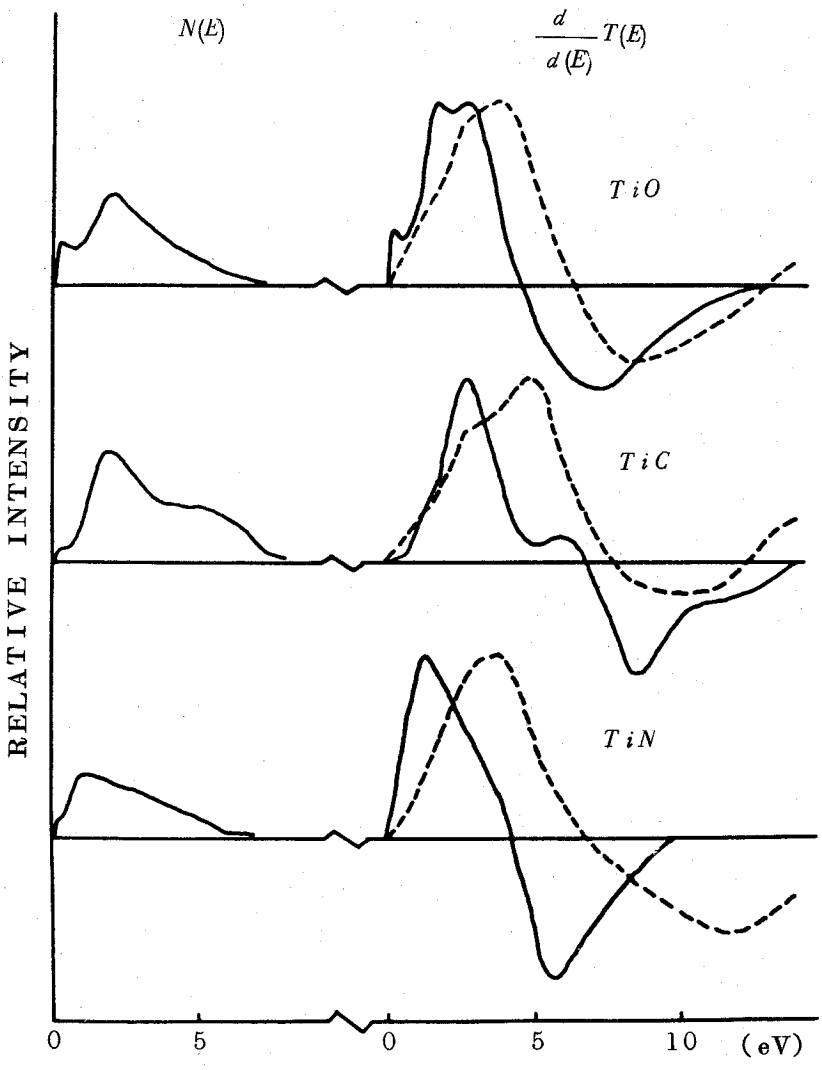


図５－３　左図：V.Ern と A.C.Switendick[43] によって求められた空の状態密度

右図：計算によってもとめたスペクトル（実線）

実験によって得られたスペクトル（破線）

に示す．図５－３において左側に状態密度 $N(E)$，右側に実線で計算結果をそして破線で実験結果を示している．計算結果と実験結果の比較は変調によ

る拡がり効果を考慮していないのでピークの最大値を基準に比較している．この図をみるかぎり計算結果と実験はよく一致しているとはいえない．この理由として次のようなことが考えられる．

(1) 使用した状態密度が実際のものと一致していない．

(2) 計算結果に拡がり効果を考慮していない．

(1)に関しては最近伊原[47]がTiCについて完全結晶を想定しAPW法をもちいて状態密度を計算している．その結果をもちいて計算したスペクトルはErnらの結果よりも一致がよい．図5－4にその様子を示す．AはTiCのスペクトル，BはErnら[43]の計算によるものであり，Cは伊原の計算によるものである．

図5－5はTiO，TiNについてはErnら[43]の結果をもちいてそしてTiCについては伊原[47]の結果をもちいてもとめたスペクトルである．次にこれらのスペクトルに変調法による拡がり効果を重畳することによって実験スペクトルと比較を行った．拡がり効果は（2－5）で述べたように解析的に1次微分のとき“だ円関数”の型で表わされる．変調法で得られるスペクトルは真のスペクトルと拡がり関数との“たたみこみ積分”で与えられる．例えばTiCの場合，変調振幅1Vr·m·s·の拡がり効果を重畳すると図5－6に示すようなスペクトルになる．図5－7は拡がり効果を重畳したスペクトルを示す．図5－7（理論値）と図5－2（実験値）を比較した場合，TiO，TiCはかなり一致がよい．しかしこれらのスペクトルは拡がり効果のため詳細な特徴がかくされてしまうので，むしろ実験で得られたスペクトルから拡がり効果を除去した方がよいと思われる．それはフーリェ変換法によって行った．計算で得られたスペクトルについては，この方法をもちいて完全に再現性がある結果が得られるが，実験で得られたスペクトルから拡がり効果を除去す

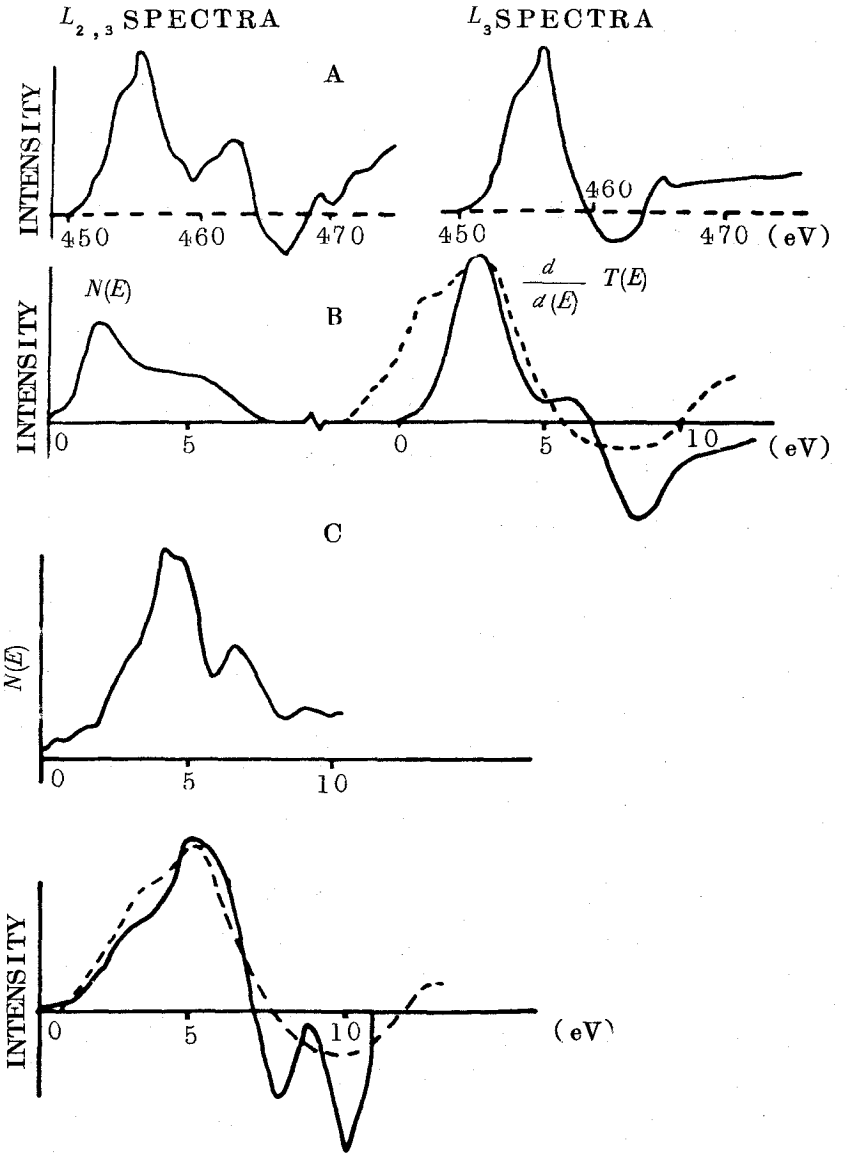


図５－４　A.　TiC のスペクトル

B.　V.Ern[43]らの結果をもちいて求めたスペクトル（実線）

C.　伊原[47]が計算した状態密度（上図），それをもちいてもとめたスペクトル（下図，実線）

破線は実験スペクトルで図の横軸はフェルミ準位を基準にしたエネルギーを示す

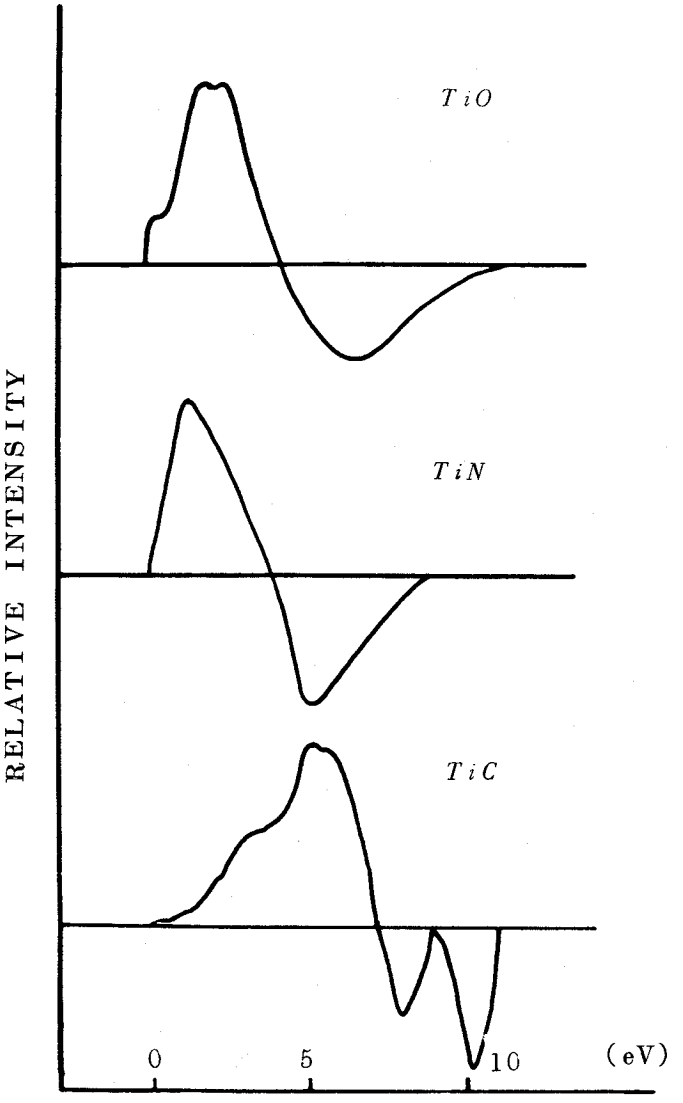


図５－５　計算によってもとめたスペクトル
横軸はフェルミ準位を基準としたエネルギーを示す

る場合高周波成分をカットすることによって求めた．図５－８にその結果を示す．破線は理論的に求めたスペクトルである．*TiO* について比較すると正のピークそれに続く負のディップの位置はよく一致しており，理論値の立

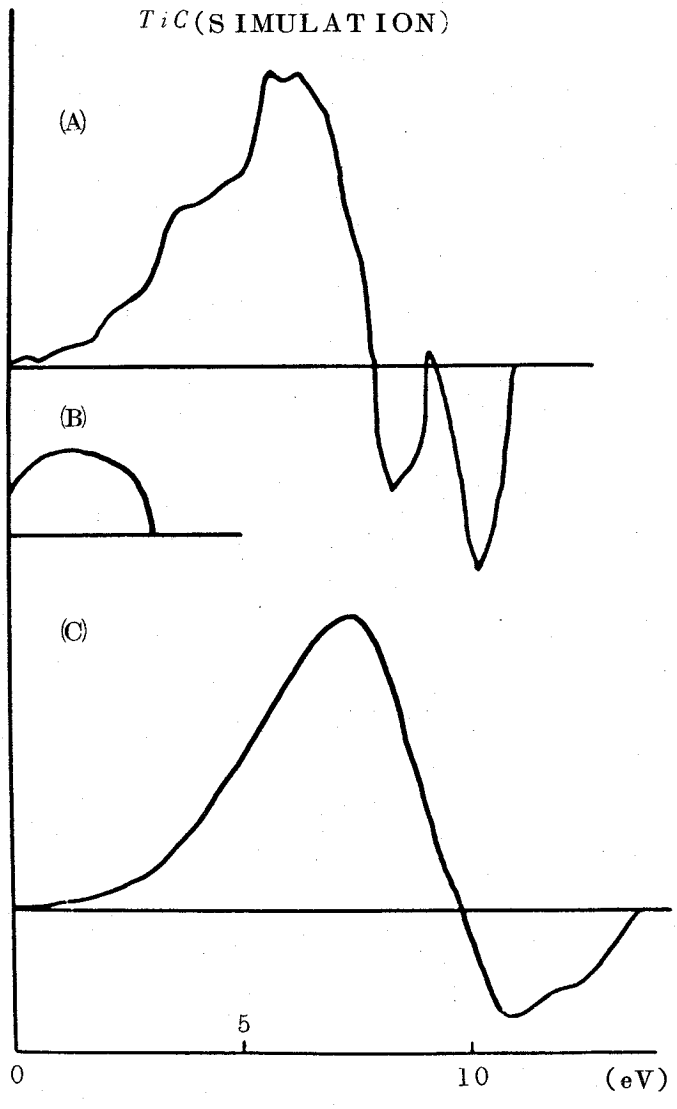


図５－６　(A)　TiCの計算によってもとめたスペクトル

(B)　変調法による拡がり関数

(C)　(A)のスペクトルに(B)の拡がり関数を重畳した結果得られるスペクトル

横軸はフェルミ準位を基準としたエネルギーを示す

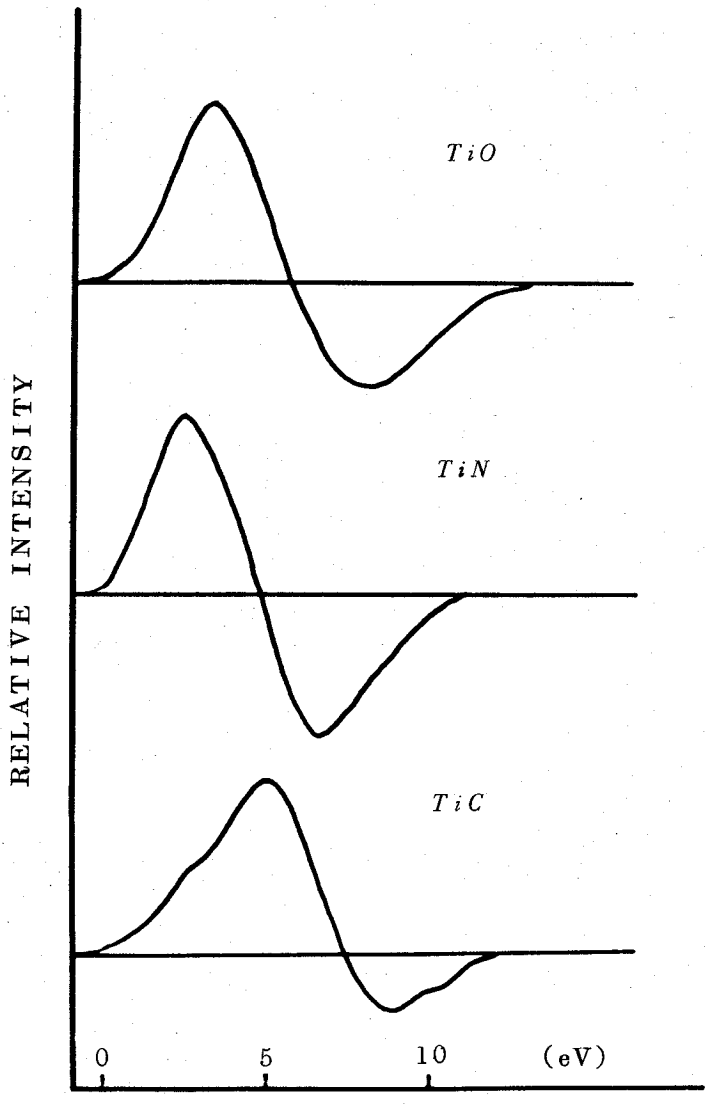


図５－７　計算によってもとめられたスペクトルに拡がり関数を重畳して得られたスペクトル
横軸はフェルミ準位を基準にしたエネルギーを示す

ち上がりの位置に小さなピークが見られるが，それに対応するような変化が実験値にもみられる．しかし理論値の二重ピークはみられず逆に負のディッ

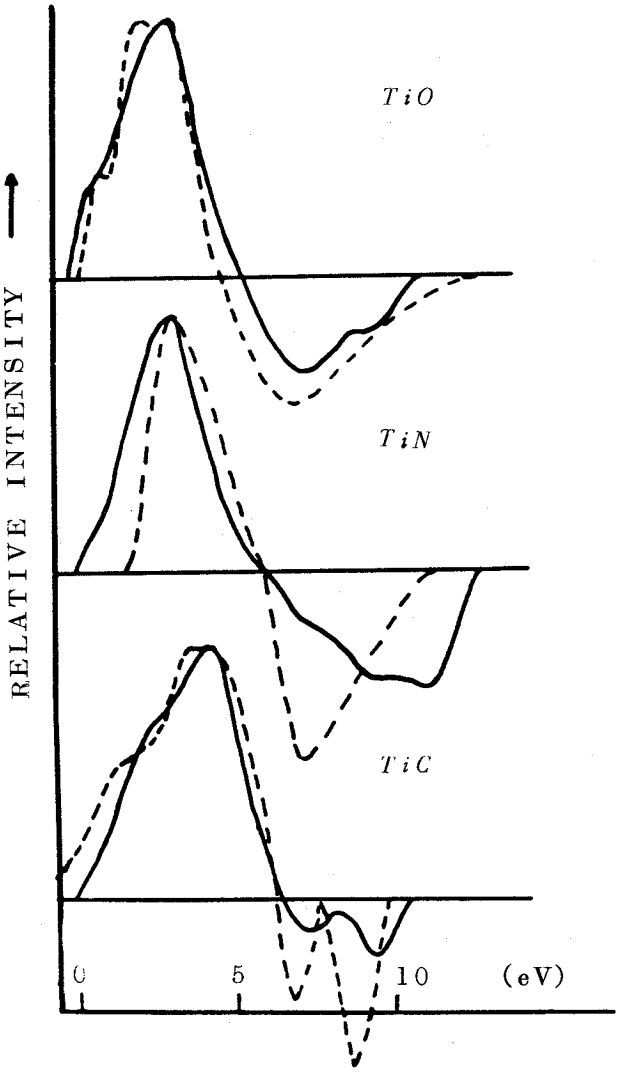


図５－８　実験で得られたスペクトルから拡がり効果を除去したスペクトル（実線）
計算によってもとめられたスペクトル（破線）
横軸はフェルミ準位を基準としたエネルギーを示す

プに実験値は変化がみられる．TiNについては半値幅はほぼ一致しているが，実験値の正のピークは理論値に比べて約1.5 eV程度低い方にずれている．それに続く負のディップは理論値に比べてエネルギーの高い方に約3 eV もずれている．結果としてTiNについてはあまりよい一致とはいえない．このことはErnらがイオン結合の寄与はないと仮定して状態密度の計算を行なっていることが原因であろうと思われる．軟X線放出および吸収スペクトルからむしろイオン結合性の強い結晶であるという報告がある．[48] TiCについてはどちらにも特徴のあるショルダーがみられる．またどちらも負のディップ中にサブ・ピークがみられる．しかし理論値は低エネルギー側に約2 eV ひろがりを示す．これはフェルミ準位での状態密度が小さいためであり，観察されたスペクトルのしきい値はむしろフェルミ準位より上の空の状態密度が急に立ち上がっているエネルギー値をあらわしているものと思われる．

5－2－3　状態密度の評価

軟X線出現電圧分光スペクトルはモデル的に空の状態密度の“たたみこみ積分”として表わされる．ここでは実験的に得られたスペクトルから拡がり効果を取り除き，さらに空の状態密度を評価するために逐次近似的手法によって求めた．得られた値を図5－9に示す．なお理論値（破線）や吸収スペクトルの結果（一点破線）も同時に示している．[48] これらについては特徴的な3dバンドの形状，および位置はよく一致しているがTiNはそれほどよい一致とはいえない．

5－2－4　ま と め

TiO, TiN, TiCは共に$NaCl$ 型構造を有する化合物であるが，そのエネ

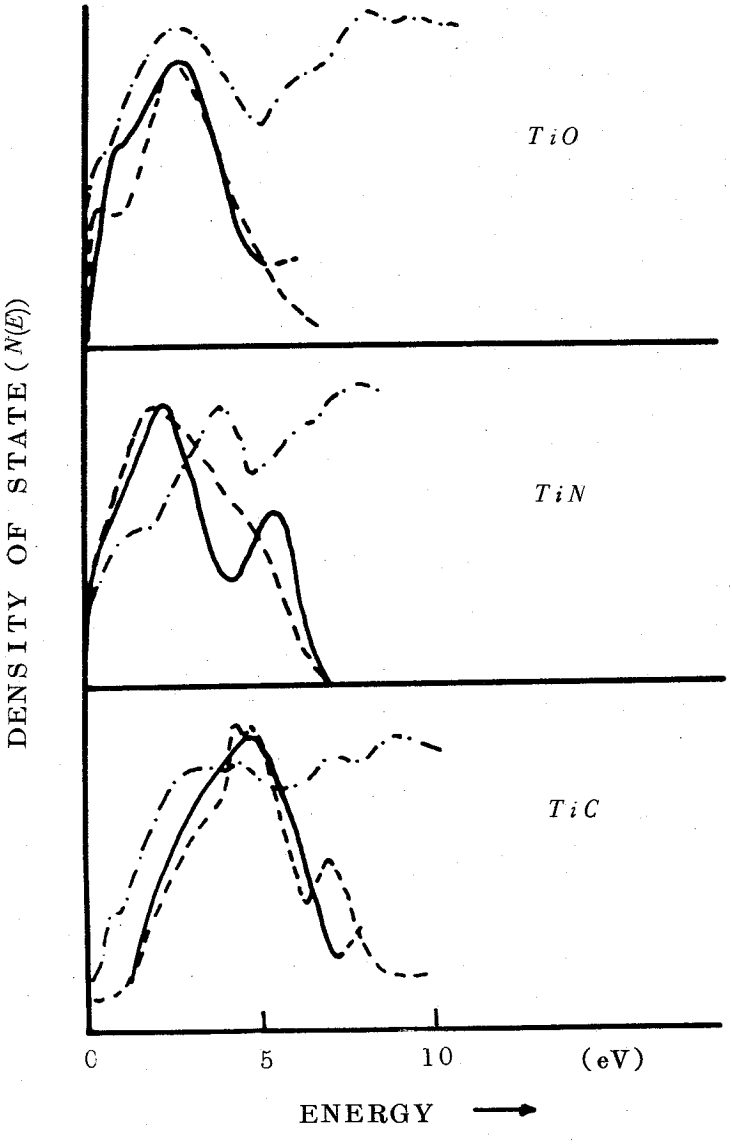


図５－９　拡がり効果を除去したスペクトルからもとめられた空の状態密度（実線）
計算によってもとめられた空の状態密度（破線）
軟Ｘ線吸収スペクトルの結果（一点破線）
横軸はフェルミ準位を基準にしたエネルギーを示す

ルギー帯構造は配位子の2pと2sの結合状態によって異なる．軟X線出現電圧分光スペクトルはフェルミ準位以上の状態密度の　たたみこみ積分”で与えられると仮定し，理論的にもとめられた値をもちいて計算したスペクトルと実験的に得られたスペクトルの比較を行った．その場合，計算したスペクトルには拡がり効果を重畳して比較し，次に実験スペクトルから拡がり効果を取り除くことによって計算値と比較を行った．その結果TiO，TiCについてはかなりよい一致を示したがTiNについてはあまりよい一致が得られなかった．理由としてTiNは共有性よりイオン結合性の特徴を有し，計算は共有結合を仮定してなされたためと思われる．さらに状態密度を実験スペクトルから求めた結果，特徴的な3dバンドの形状，および位置についてはよく一致している．

総　　括

この論文で取り扱った内容を各章ごとにまとめるとつぎのようになる.

第1章　軟X線出現電圧分光法の発展と原理について述べている.

1. 軟X線出現電圧分光法は古くからある分光法であるが1970年代になってPark, Houston, Schreiner がオージェ分光法等で用いられている変調法を適用して成果を挙げ固体表面物性への研究手法としての示唆を与えた.
2. 軟X線出現電圧分光法で得られるスペクトルから表面原子の同定や結合エネルギーを決定することができる. スペクトルの形状は内殻電子の励起確率をあらわしており一電子モデルを適用することによってフェルミ準位以上の状態密度の情報を得ることができる.
3. スペクトルに含まれる主な雑音は散射雑音であり, S/N を改善するにはエミッション電流 I_p と光電効率 γ を大きくする必要がある. 特に γ をよくすることが一番重要である.

第2章　実験装置の設計・製作を行ない装置の特性をしらべた.

1. 軟X線出現電圧分光装置の設計・製作を行った.
2. 装置の特性をしらべた結果, 感度を改善するにはエミッション電流, 変調振幅および周波数, ロック・イン・アンプの時定数を大きくすればよい. しかし変調振幅, ロック・イン・アンプの時定数を大きくすれば分解能は悪くなる. しきい値を決定する実験ではロック・イン・アンプの時定数を一定にしなければならない.

3．変調法による拡がり効果は $J_1(E)=2/\pi\left[1-(E/\epsilon)^2\right]^{1/2}$ というだ円関数で与えられる．

第3章　3d 遷移金属の $L_{3,2}$ スペクトルの測定およびステンレス304鋼表面の分析を行った．

1．3d 遷移金属（Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni）の $L_{3,2}$ スペクトルから結合エエネルギーを決定した．得られた値を $ESCA$ で得られた値と比較した結果0.4～6.3 eV低い．これは測定方法の相違から生じるもので $ESCA$ はスペクトルのピーク値で定義するが軟X線出現電圧分光スペクトルはしきい値で定義しているためである．

2．3d 遷移金属の軟X線出現電圧分光スペクトルの形状は空の状態密度の“たたみこみ積分”としてあらわされ簡単なバンドモデルとよく対応している．

3．L_3 と L_2 スペクトルの相対的強度は統計的重み $L_3/L_2=2$ にはならずその強度比は2p ホールの放射減衰比を表わしている．

4．表面処理をしていないステンレス鋼の場合，真空中にセットしたままの表面はほぼ Cr_2O_3 で覆われており，同時に Fe も酸化物の形で存在している．Ar^+ 衝撃と600℃のアニーリングを繰り返すと Cr に比べて表面の Fe 含有量がかなり増加し，それにともない Cr および Fe スペクトルの形状も酸化物の形状から純粋なものの形状へと近づいてくる．

5．100℃の沸騰水で10分間熱処理を行ったステンレス鋼については，表面状態はほぼ研摩したステンレス鋼と同様であった．

6．空気中で約900℃，2分間熱処理を行なったステンレス鋼の表面は表面層に Cr_2O_3 が完全に形成され，部分的に Fe 酸化物も存在するが Ar^+ 衝

撃とアニーリングを繰り返しても Fe スペクトルは顕著にならなかった.

7. 水素を表面に導入したステンレス鋼は Ar^+ 衝撃とアニーリングを繰り返すと研摩したステンレス鋼に似た傾向を示すが，違う点はこの試料のみが他の試料に比べて Mn のスペクトルが増加してきたことである.

第4章　$3d$ 遷移金属酸化物のスペクトルを測定し電子帯の構造との比較を行った.

1. 純粋な Fe および Fe 酸化物の結合エネルギーから約1eV の化学シフトが観察された. Fe スペクトルにサテライト・ピークが7.2eVの位置に観察されたが酸化物スペクトルには観察されなかった.
2. 軟X線出現電圧分光スペクトルはフェルミ準位以上の空の状態密度を反映することより簡単なモデル図を仮定し，酸化過程に対応するスペクトルの変化は Fe およびその酸化物スペクトルとよく一致する.
3. Cr 表面上に吸着している酸素および炭素に注目した場合，アニーリングを繰り返すことによって酸素は検出されなくなるが，炭素は多重ピークからブロードなものへと変化する. これは最初グラファイト状で存在した炭素が炭化物を形成するか，あるいは非晶質の状態に変化し依然として表面に存在していることを示している.
4. Cr_2O_3 の L_3 スペクトルの形状は Cr の形状に比べて立ち上がりの傾斜，および負のディップの強度比に相違を生じている.
5. Cr_2O_3 の L_3 殻の結合エネルギーは Cr のそれに対して約1.2eV高エネルギー側へシフトする.
6. Ti および Ti 酸化物のスペクトルを観察した結果 Ti_2O_3, TiO_2 の L_3 スペクトルは二重ピークになった.

7. $Ti-L_{3,2}$ スペクトルから酸化によって結合エネルギーが増加するのが確かめられた．この値はFischer が軟X線吸収スペクトルで報告した値とよい一致を示した．

8. Ti_2O_3, TiO_2の二重ピークは狭い2つのdバンドから生じていると思われる．

9. TiOの理論的なバンド構造から期待されたスペクトルは実験結果のスペクトルと大体一致している．これは軟X線出現電圧分光スペクトルの一電子モデルがTiOにも成立するということを意味している．

10. Ni とNiO のスペクトルには特徴のある変化が観察された．

11. $3d$ 遷移金属酸化物の化学シフト量はイオン価数の増加とともに増す．同じイオン価，例えば3価の試料に注目した場合，原子番号の小さいもの，すなわち外殻電子数の少ないものほどシフト量が大きい．

第5章　スペクトルの改善と状態密度の評価

1. TiO, TiC, TiN のスペクトルから拡がり効果を除去し，理論的にもとめたスペクトルとの比較を行った．その結果TiO, TiC はかなりよい一致を示したがTiNについてはあまりよい一致が得られなかった。

2. 得られたスペクトルから直接空の状態密度を求めた．その結果特徴的な$3d$ バンドの形状および位置はかなりよく一致しているがTiNはそれほどよい一致とはいえない。しかし，詳細については今後検討すべき問題である．

謝　　辞

本研究は鳥取大学工学部電子工学科において加藤　益教授の指導のもとで行ったものであります．研究を遂行するにあたって懇切な御指導をいただきました同先生に心からお礼申し上げます．

本研究に対して終始御教示と激励を賜わりました大阪大学塙　輝雄教授に心からお礼申し上げます．

本論文につき懇切な御助言，御検討をいただいた大阪大学中村勝吾教授，稔野宗次教授に心からお礼申し上げます。

また実験上有益な御協力をいただいた本学修士課程学生桐林新一君および鳥取大学電子工学科電子物理学講座の方々に厚くお礼申し上げます．

なお鳥取大学笹倉　博教授，鶴見一郎教授，高島克巳教授，岡　宗雄教授には有益な御討論をいただき心より感謝いたします．

最後にUniversity of MalylandのProf. R.L. Park から本研究を遂行するにあたって数々の有益なcomment をいただいたことに対して心より感謝いたします．

参　考　文　献

1) G. Shinoda, T. Suzuki and S. Kato: Phys. Rev., **95**(1954) 380.

2) R.L.Park, J.E.Houston and D.G.Schreiner: Rev. Sci. Instr., **41**(1970)1810.

第1章

3) S. Yamamoto: Japan J. appl. Phys., **12**(1973)463.

4) T.W.Hass, S.Thomas and G.J.Dooley: Surface Sci., **28** (1971)645.

5) A. Kluge: Rev. Sci. Instr., **46**(1975)1179.

6) A.L.Hughes: Phil. Mag., **43**(1922)145.

7) C.H.Thomas: Phys. Rev., **26**(1925)739.

8) K.T. Compton and C.H. Thomas: Phys. Rev., **28**(1928)601.

9) H.W.B. Skinner: Proc. Roy. Soc., **A135**(1932)84.

10) H.W.B. Skinner: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., **A239**(1940) 95.

11) R.D.Evans, The Atomic Nucleous (MeGraw-Hill, New York 1955).

12) S. Andersson, H.Hammarqvist and C.Nyberg: Rev. Sci. Instr., **45**(1974)877.

第2章

13) J.E.Houston: Surface Sci., **38**(1973)283.

第3章

14) J.A.Bearden and A.F.Burr: Rev. Mod. Phys., **39**(1967) 125.

15) C.Webb and P.M.Williams: Phys. Rev. Letters, **33** (1974)824.

16) R.L.Park and J.E.Houston: Phys. Rev., **B6**(1972)1073.

17) J.E.Houston and R.L.Park: Phys. Rev., **B5**(1972)3808.

18) 中山 "金属表面科学Ⅱ" (朝倉書店, 1970) p.102.

19) T.N.Rhodin: Corrosion, **12**(1956)123.

20) T.Nakayama and Y.Oshida: Corrosion, **24**(1968)10.

21) 吉田：学振122-123委報告 (March, 1972)357.

22) W.Geller et al. :Arch Eisen., **21**(1950)423.

23) J.H.Shivery et al.: Corrosion, **12**(1966)253.

24) L.A.Harris: J. Appl. Phys., **39**(1968)1428.

25) N.J.Taylor: J. Vac. Sci. Technol., **6**(1969)241.

26) J.C.Tracy and P.W.Palmberg: J. Chem. Phys., **51**(1969) 4582.

27) R.G.Musket: J. Vac. Sci. Technol., **9**(1971)603.

28) R.L.Park, J.E.Houston and D.G.Schreiner: J. Vac. Sci. Technol., **9**(1971)1023.

29) C.Leygraf, S.Ekelund and G.Schon: Scan. J. Mettallurgy, **2**(1973)313.

30) C.Nyberg: Surface Sci., **52**(1975)1.

31) G.Ertl and K.Wandelt: Surface Sci., **50**(1975)479.

第4章

32) J.E.Houston and R.L.Park: J. Chem. Phys., **55**(1971) 4601.

33) D.W.Fischer: Phys. Rev., **B4**(1971)1778.

34) G.Mavel, J.Escard, P.Costa and J.Castaing: Surface Sci., **35**(1973)109.

35) W.E.Harte and J.E.Koch: Bull. Amer. Phys., **44**(1973) 3810.

36) S.Ekelund and C.Leygraf: Surface Sci., **40**(1973)179.

37) D.W.Fischer: J. appl. Phys., **41**(1970)3561.

38) J.S.Solomon and W.L.Baun: Surface Sci., **51**(1975)228.

39) C.Webb and P.M.Williams: Phys. Rev., **B11**(1975)2082.

40) R.L.Park and J.E.Houston: Adv. X-ray Anal., **15** ed. K.F.Heinrich et.al. (Plenum, New York 1971)vol.15 p.462.

41) J.E.Houston and R.L.Park: J. Vac. Sci. Technol., **9** (1972)579.

42) G.Ertl and K.Wandelt: Phys. Rev. Letter, **29**(1972)218.

43) V.Ern and A.C.Switendick: Phys. Rev., **A137**(1965)1927.

44) P.O.Nilsson and J.Kanski: Surface Sci., **37**(1973)700.

45) D.Adler and J.Feinleib: Phys. Rev., **B2**(1970)3112.

46) G.Ertl and K.Wandelt: Z.Naturforsch, **29a**(1974)768.

第5章

47) 伊原：応用物理, **44**(1975)1335.

48) D.W.Fischer and W.L.Baun: J.appl.Phys., **10**(1968)4757.

研　究　業　績　目　録

I. 論文発表

1. "Appearance Potential Spectroscopy of Iron Oxides"
   Surface Sci., **44**(1974)287.
2. "Appearance Potential Spectra of Cr, Cr_2O_3 and Stainless Steel 304"
   Japan. J. appl. Phys., 14(1975)1467.
3. "APS装置の試作と金属化合物のケミカルシフトの測定"
   真　空　18(1975)473.
4. Soft X-Ray Appearance Potential Spectra of Titanium Oxide and Alloy
   Japan. J. appl. Phys., 15(1976)1237.
5. "3d遷移金属のAPSスペクトル"
   鳥取大学工学部研究報告　7(1976)157.
6. "APS法によるステンレス鋼304表面の分析"
   応用物理　46(1977)218.

II. 口頭発表

1. 固体表面分析に対するAPS法の応用
   応用物理学会　(1974年4月)
2. Cr, Cr_2O_3およびステンレスのAppearance Potential Spectra
   応用物理学会　(1974年10月)

3. APSによるTi酸化物の観察

真空連合講演会　（1974年11月）

4. Appearance Potential SpectroscopyによるVの塩化物および酸化物表面の観察

応用物理学会　（1975年4月）

5. APSによる304 Stainless Steel表面の観察

応用物理学会　（1975年10月）

6. APSによるTi酸化物表面の観察

応用物理学会　（1976年4月）

7. 軟X線出現電圧分光法の固体表面物性への応用

真空関西支部研究会　（1976年9月）

8. Fe酸化物およびNi酸化物のAPSスペクトル

応用物理学会　（1976年10月）

9. TiO, TiC, TiNのAPSスペクトル

応用物理学会　（1977年3月）

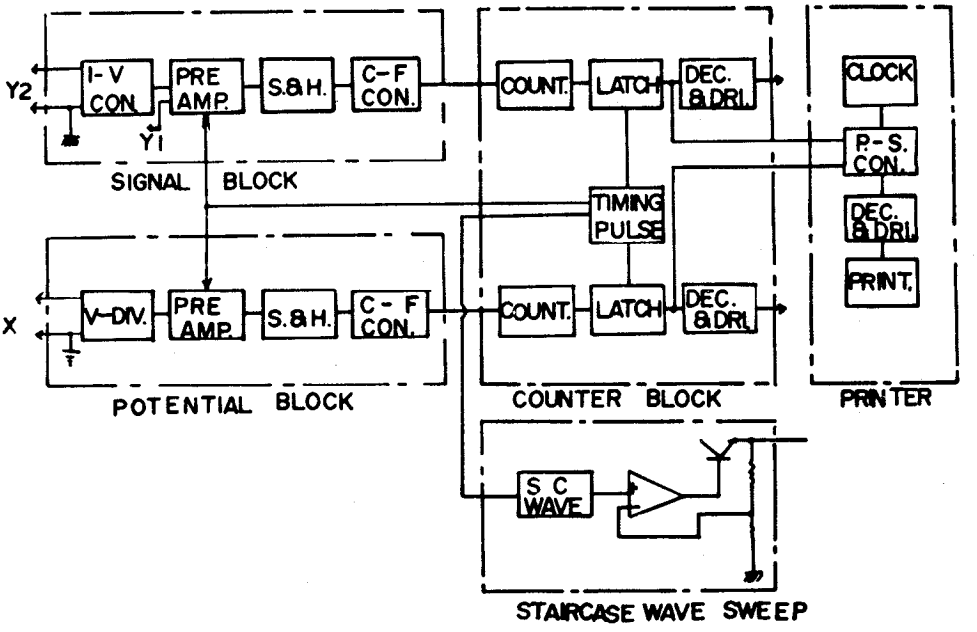
付 録　軟X線出現電圧分光用データ・レコーダの試作

1．緒　　言

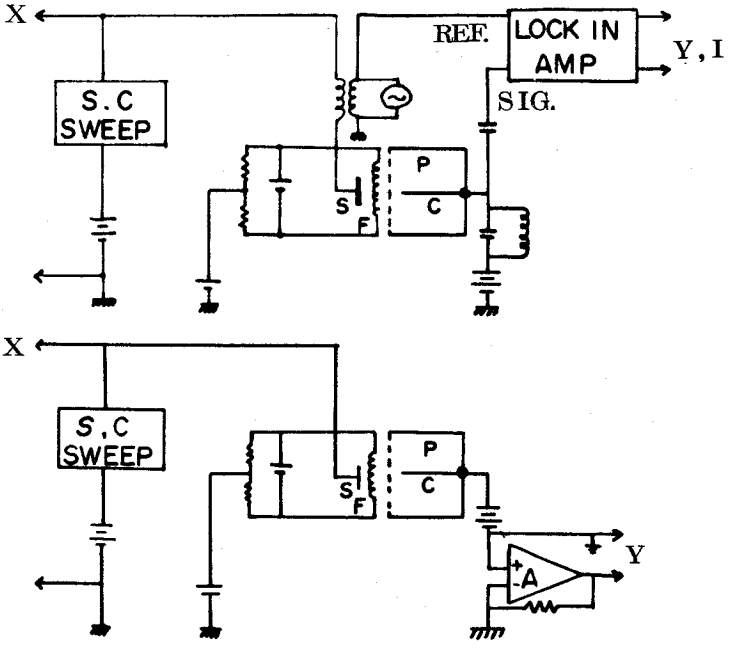
軟X線出現電圧分光分析器によって得られる信号は微小なうえに散射雑音等の雑音を多く含んでいる．その中から必要な信号を選びだす方法として変調法を用いている．さらに選びだされた信号を表示する方法として$X-Y$レコーダを使っている．この場合しきい値をグラフ上から求めているが，このようなアナログ的処理法をデジタル化するためデータをプリントするシステムを設計・製作した．

2．動作原理

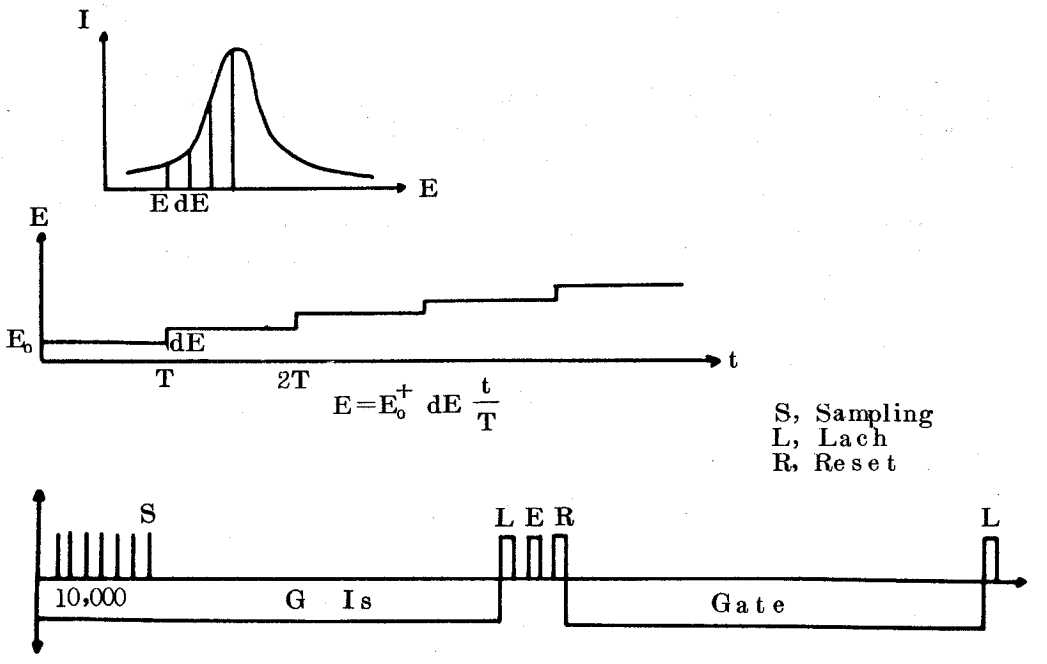
方法は試料電圧をΔEごとに区切りその時の信号電流をデジタル化し記録する．この時1データあたりのサンプリング回数をnとするとS/Nは$\sqrt{n}$倍改善される．試料電圧をE_1に固定しその間10^4回サンプリングする．その後ΔEだけ試料電圧を加え$E_1+\Delta E$として再びサンプリングする．サンプリングしたアナログ・データは電流－周波数変換を行ない，10進カウンターで周波数カウント表示する．同時に試料電圧も同様に測定し，それに対応するデータを記録する．全体の回路ブロック図を付図1に示す．構成は信号測定ブロック，試料電圧ブロック，デジタルカウンターブロック，プリンターブロックからなっている．実際のスペクトルは付図2のようにおこない測定時のタイミングチャートは付図3に示す．ここで微分スペクトルを測定する時はラッチ・パルスの後，各カウンターをリセットするが微分スペクトルから加算積分を行なう場合はこのリセットを行なわず前のデータに直接加算する．



付図1　データ・レコーダ全体の構成図



付図2　測定回路

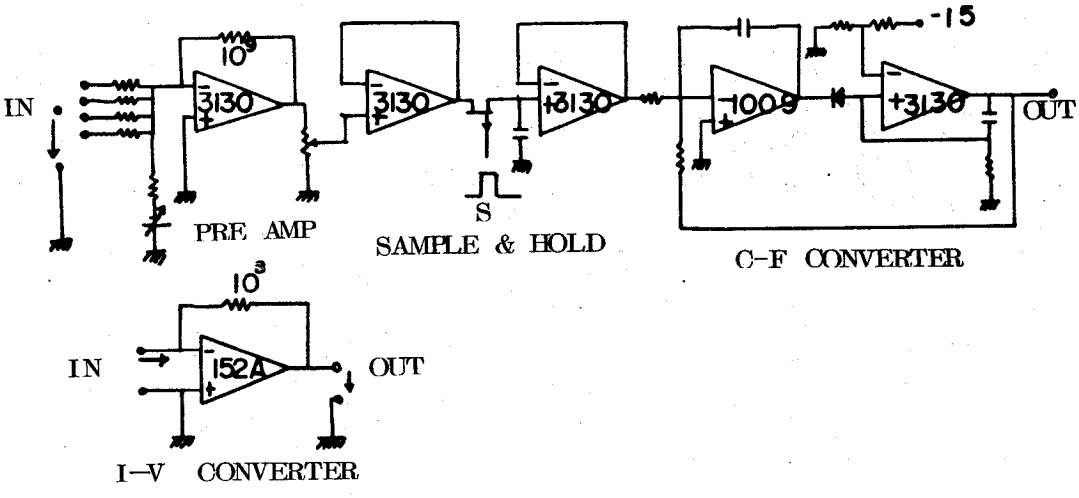


付図３　測定時のタイミング・チャート

この時ラッチリセットの間はゲートをオフとしその間に電圧制御パルスによって ΔE だけ試料電圧を上昇させる．従ってカウント時間（ゲートオープンの時間）は１データあたり１秒または１０秒の固定となるようになる．

２－１　信号測定ブロック

付図４にブロック図を示す．初段プリアンプは利得１０倍から10^4倍までの切換えをもつ反転増幅器であり，利得帯域幅は１０kHz としている．バイアス回路は入力と加算するように加え，プリアンプ出力に換算して０V～５Vまでのバイアスが可能である．サンプルホルダーは入力１KV に対し０～１０Vの範囲の電圧となるよう分圧比を調整しボルテージ・フォロワーを通してホールド用のコンデンサにたくわえる．サンプル用のアナログ・スイッチと



付図4　信号測定回路ブロック

してはFETを用いてデューティ・サイクル $^{100}/_{11}$ の10kHz，1kHz の2種のパルスでサンプリングしている．このサンプリングパルスはサンプリングモードが10μS，ホールドモードが100μS またはそれぞれが10倍のパルスである．電流－周波数（C－F）変換は積分回路と単安定からなり，入力抵抗 R と入力電圧 $V(in)$ から $i(in)=V(in)/R$ の入力電流が決まりこの入力電流によって t 秒間にコンデンサー C に流れ込む電荷 Q は $Q=i(in)\times t=V(in)/R\cdot t$ となる．また単安定のパルス幅を T，発振周波数を f とすると単安定からの帰還回路によってくみ出される電荷 Q' は

$Q'=v/R'\cdot T\cdot f\cdot t$（$v$：単安定のLowの時の電圧，$R'$：帰還抵抗）

となる．ここで $Q=Q'$ なる関係が成立するので

$$f=V(in)\cdot R'/R\cdot 1/vT=i(in)\cdot R'/vT$$

なる割合で入力に比例した周波数が得られる．

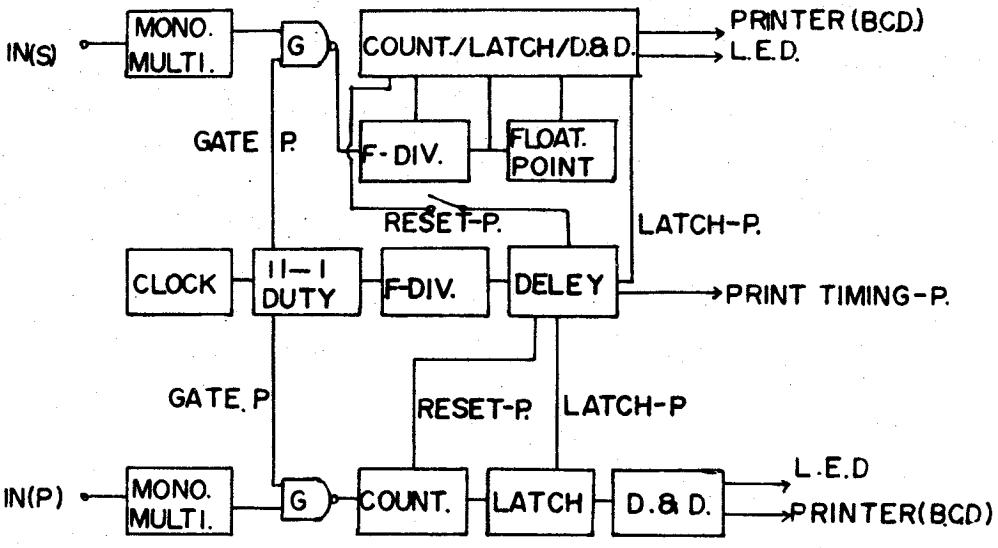
この回路は測定精度を大きく左右するので部品選定には注意が必要である．

単安定は定常状態で0V，パルスは－15V，幅3μSの高速なのでスルレー

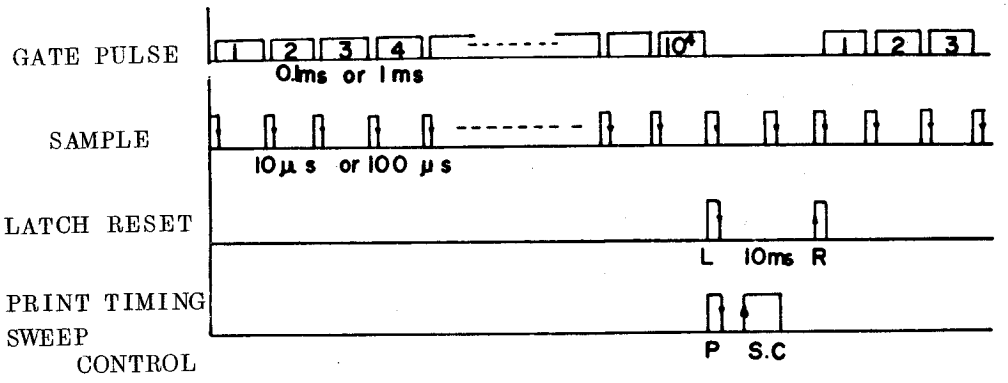
トの高い片電源で使用できるC-MOSICを用いた．積分回路には入力バイアス電流1 pAのテレダイン1429を用いた．積分用コンデンサは2000 pF（スチロールコンデンサ）入力抵抗は6.4KΩ（0.5％50 ppm）である．したがって入力1.Vあたりの発振周波数f_1は$f_1 = 100/9$ kHz/Vで与えられる．またこのブロックは他のブロックとアースレベルが異なるので別電源としサンプリングパルス，出力パルスの結合にはフォトカプラを用いている．

2－2　デジタルカウンタブロック

アナログブロックで入力電圧に比例して発生させたパルス信号はこのカウンタブロックで処理し表示する．その図を付図5に示す．入力の最高周波数は最高15Vとしても170 kHz程度となりTTL 10進カウンタを使用して



付図5　デジタル・カウンターブロック



付図６　タイミング・チャート

十分カウント可能である．このブロックはクロックパルス発生，各タイミングパルス発生と信号用および試料電圧用のカウンタ，ラッチ，デコーダ，ドライバからなりアースレベル変換のための波形整形回路からなっている．タイミングチャートは付図６に示す．ここで発生させるパルスは，サンプリングパルス，ラッチパルス，リセットパルス，ゲートパルス，プリントタイミングパルス，電圧制御パルスであり外部よりスイッチなどによってスタート，エンドを制御する．まずクロックパルスはTTL, NAND ゲートを２個用いた水晶発振回路で１０MHzの発振を行い分周して１００kHz，１０kHzの２種のデューティサイクル５０の波形をとり出している．今後各パルスの説明は基本を１００kHzでとり出したもので説明する．

まずクロックパルスを１１進カウンタで分周しデューティサイクル $^{100}/_{11}$ のパルスを作りサンプリングパルスとしている．ゲートパルスはサンプリング中はオフとなるようにサンプリングパルスの反転出力を用いゲート回数

10^4回でラッチタイミングとしている．ラッチパルスから10mS の後リセットパルスをとり出し，その間ゲートパルスはオフとする．したがってリセットパルスから次のラッチパルスまでは1.1sec.であり，その間ゲート・オンの時間は1.0sec.である．プリントタイミングパルスはラッチパルスと同一であり，電圧制御パルス（S.C.パルス）はラッチ後1mSで立ち上がり，リセットパルスの後のカウントに入る前に電圧変更を行なう．

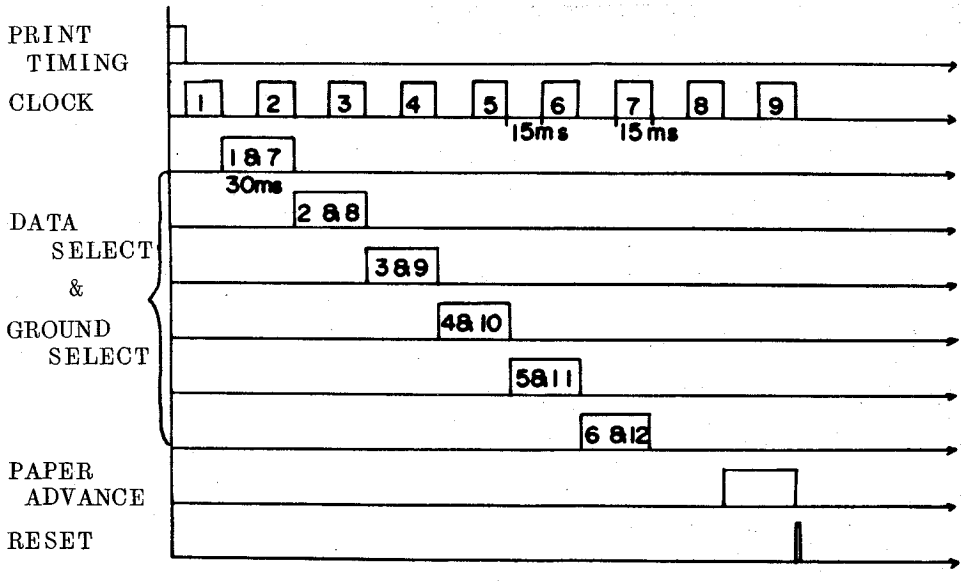
信号用カウンタは6ケタ浮動小数点としている．まず入力パルスはゲートされ分周回路へ送られる．この分周回路は小数点位置に応じて分周比を変更して主カウンタへ送る．主カウンタはカウンタラッチ，デコーダドライバを統一したLSI（SN74143）を用いている．小数点は最上位ケタからスタートし，最上位ケタのケタ上げパルスに応じて1ケタずつ下げている．試料電圧用カウンタはそれぞれカウンタ，ラッチ，デコーダドライバ用のLSIを用い4ケタとしている．

その他試料電圧入力パルス，サンプリングパルス，電圧制御パルス（S.C.パルス），S.C.パルス，サンプリングパルスからのエンドパルスはアースレベルが違うのでフォトカプラとパルストランスを用いてレベル変更を行ない波形整形して誤動作防止を行なっている．出力としては各カウンタともLED7セグメント表示器（TLR303）で表示し，プリンタへの出力としてはB.C.Dパラレル出力をとり出している．

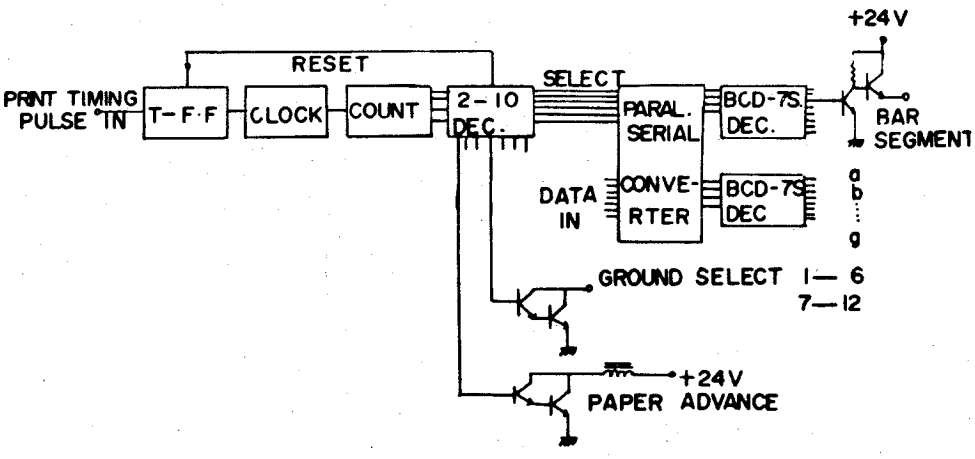
2－3　プリンターブロック

カウンタブロックで得られたデジタルデータはこのプリンターによって記録される．ここで用いたのは電卓用のプリントメカニズムであり10ケタの7セグメント型の表示となる．プリント方式はサーマルプリント方式であり

用紙，プリント入力はそれぞれTP－50－CT，NPH－10SSを使用した．このプリンタは1セグメントあたり24V，215mAのパルス（パルス幅20mS）でプリントされる．このプリンターのヘッドは12種のグランドセレクトと7セグメントのセレクトとの組み合わせからなっている．0～50℃では毎秒3行，2種のグランドセレクトを同時に使えば毎秒6行まで可能である．このプリンターはシリアルプリントであるからB.C.D.の10ケタ分のパラレル入力をクロックと同期したパルスでシリアルに変換している．タイミングチャートとブロック図を付図7，付図8に示す．印字タイミングのクロックはプリントタイミングパルスによって発振を開始し30mSのパルスを9個発振して停止する．この間1～6個のパルスの間グランドセレクトの1～6，7～12のドライバーを駆動し入力のシリアル変換も同時に行な



付図7　プリンター・タイミングチャート

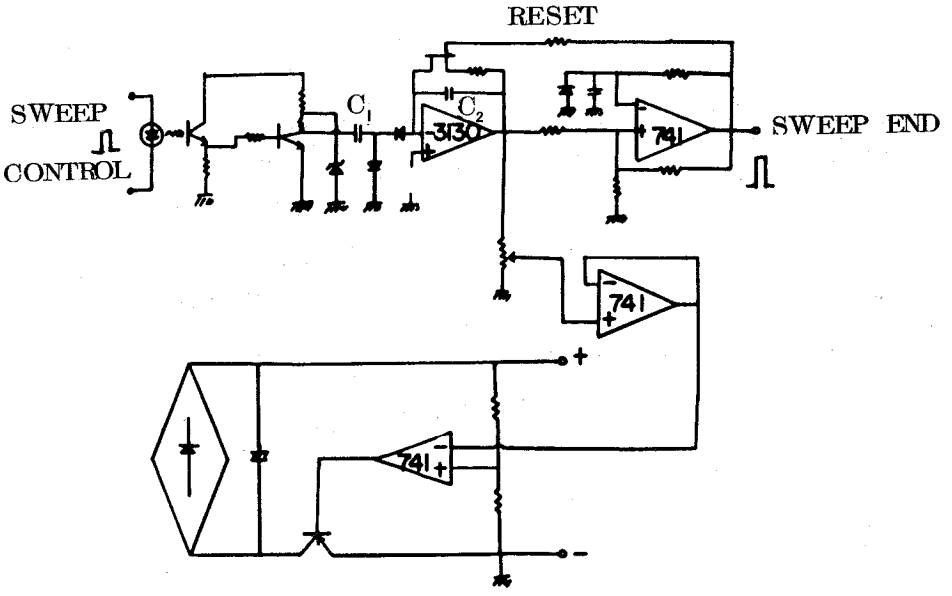


付図８　プリンター回路ブロック

っている．紙送りはプリント終了後３０ｍＳ後コイルに２４Ｖのパルスを加えて行なっている．

２－４　試料電圧測定ブロック

この回路の構成は信号測定ブロックと同じである．入力の電圧は ΔE ごとの１定間隔のデータを得るためのスィープ電源の変形である階段波スィープ回路から発生させる．この階段波スィープ回路のブロック図を付図９に示す．原理としては基準電圧に階段波を用い，差動増幅，制御回路からなる安定化電源である．基準電圧の階段波はデータレコーダからのパルスをフォトカプラでアースレベル変換を行ない５Ｖのパルスとして整形し，入力コンデンサーにたくわえる．次にパルスの立ち下がりに応じて入力コンデンサーから $Q = C_{in} \times 5$ だけの電荷がくみ出されるが，ダイオードのアースレベル側が不導通のためその積分用コンデンサーからくみ出されパルスの立ち下がりに



付図９　階段波スィープ回路

応じて１段づつ出力電圧が上昇する．１段の高さは $\Delta V = C_f / C_{in} \cdot V_{in}$ で与えられこの出力電圧を分圧回路との比較によって分圧比 r だけ増幅制御した定電圧出力としてとり出す．リセットは準安定とコンパレータを応用してFETスイッチによる積分コンデンサの放電回路を設けている．

３．測定結果

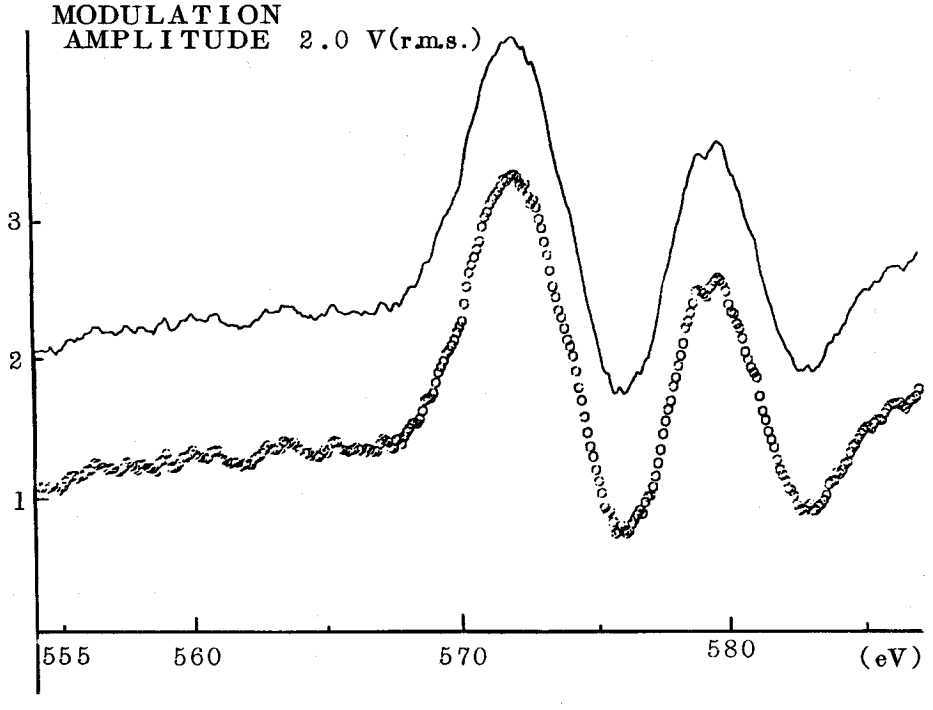
製作した装置をもちいて Cr の $L_{3,2}$ スペクトルの微分および積分データを観察した．測定条件は次の通りである．

エミッション電流	6.0mA
スィープ電源	0.1V/sec.
測定範囲	550eV～600eV

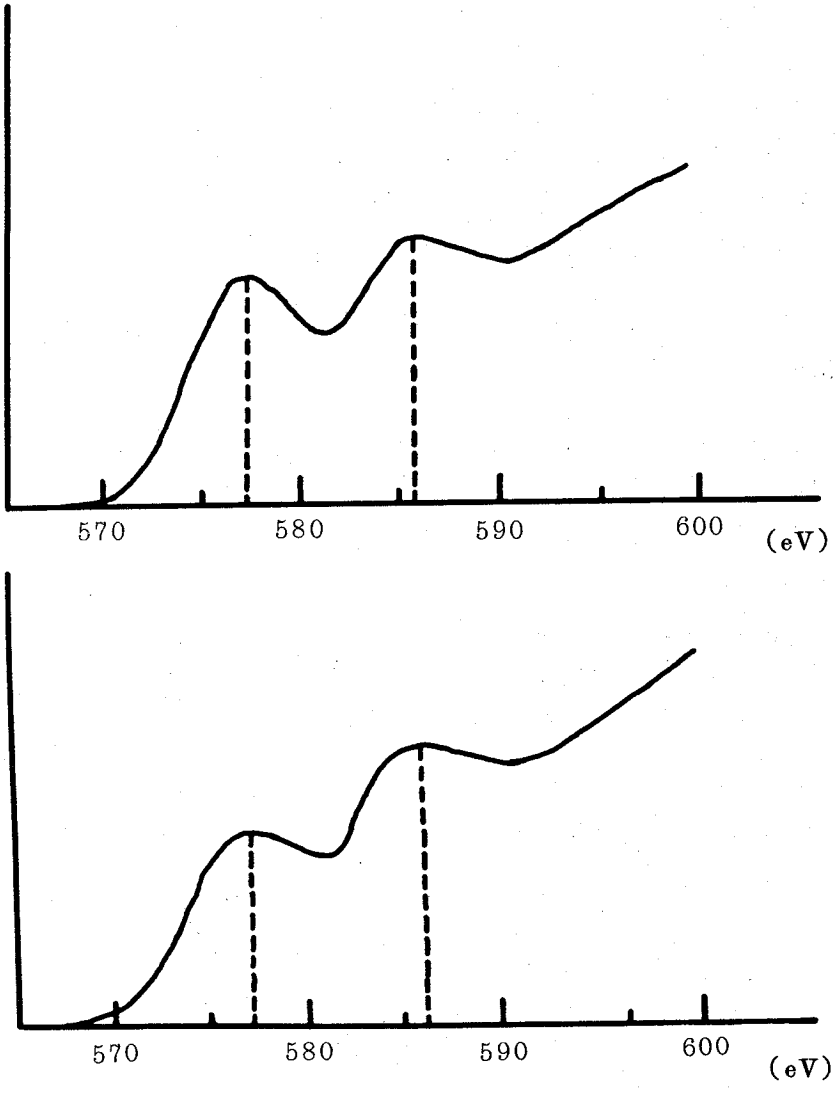
変 調 周 波 数　　5.5 kHz

加算積分データはバックグラウンドの傾きを直線近似しその直線に対する増減をプロットした．微分スペクトルおよび積分スペクトルを付図１０，付図１１に示す．このバックグラウンドを直線近似した積分スペクトルは高エネルギー側にある傾きをもった増加が観察される．これは自由電子に近い４s電子の状態密度が寄与していると考えられる．しかしバックグラウンドは軟X線領域では直線よりも電圧の1.15乗に比例するという報告もなされている．

付図１０の微分スペクトルのしきい値と積分スペクトルのしきい値はよい



付図１０　Cr の L_3, L_2 スペクトル



付図11　Cr の L_3, L_2 積分スペクトル

一致を示している．積分スペクトルの（a）1.0 $V_{r.m.s}$ と（b）2.0 $V_{r.m.s.}$ の両スペクトルのピーク位置は一致している．このデータレコーダの精度とドリフトの問題に関して直流電圧入力に対しては5.00V 入力で較正の結果3½ ケタのデジボルで測定した場合とは差は認められなかった．しかし信号

測定の５，６ケタ目と試料電圧の４ケタ目は直流５Ｖ入力に対してそれぞれ±５０，±１の範囲で変化しているので信号入力±０.０１％，電圧±０.１％の誤差範囲と考えられる．通常使用している場合データのドリフトは認められなかった．