

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	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

軟X線出現電圧分光法の 固体表面物性への応用

1977年

亮 小 西 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 3*d* 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

ii

層は Cr₂O₃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r = - n (500 %)を繰り返すとほとんど検出されなくなるが、 $n - \pi \times 0 K$ スペクトルは多重 ピーク構造からプロードな形状に変化する。 $Cr_2O_3 OL_3$ 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. $Ti_{2}O_{3}$ および $TiO_{2}OL_{3}$ 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.

 $T_{i-L_{3}}$ 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

III

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。

V

日	·
السب	

次

緒					論							 .								 .	•••••	•••••			- 1
				•																					-
笚			音			₩ X	緽	НŦ	目雷	下	ጉ ት	6注													- 3
<u>د ار،</u>	7	*			椞			ш <i>э</i>	/u	ر مىلېرى ا													:		3
	T		1		<i>下</i> 白。																				0
	1	-	2		軟	X 線	出	現冒	፪ 圧	[分]	光治	まの	発見	丧	•••••	•••••			· • • • , • ·					•••••	4
	1	-	3		軟	X 線	出	現賃	킽 圧	分	光法	去の	原理	理	•••••	•••••							·		- 5
		1		3	-	1	X	線方	女 出				• • • • •	· • •	• • • • • •										5
		1	_	3		2	励	起荷	寉率	 {		.						•••••							7
				0		•	असम्ब	<u>ш</u> , п	ड मा	r															10
		Ŧ	-	З	_	Э	(积),		武坦																10
		1	-	3	-	4	雑		音														`		12
	1	-	4		ま	Ł		ю-								•••••						ù.		•	13
				. •																	•				
44		ი	-#			生轻	土	躍れ	っき	,≞†	,作	间化													15
舟		6	_早	•		天厥	**		ノ設		. 7	₹1F													TO
	2	· <u> </u>	1		緒		. •	言·	•••••				•••••	••••••				••••••		•••••					15
	2	-	2		装	置の	製	作						. .			• • • • •							•••••	15
	2	_	3		実	験方	ī法																		18
	2	-	4		装	置の	,特	性										•							20
		2	-	4	· 	1	I	1	ッシ	í Э	ン信	팉流													20
		2		4		2	亦	雪田 ₺	巨爬	ī														- 	22
		~		T.		~		HDI 1.																	
		~		,		<u> </u>	æ.	#91/ ≕œ ⊏		a														•	92
		2	-	4	-	3	変変	調履	哥波	数						••••								: .	23
		2 2		4 4	-	3 4	変ロ	調腸	設備 引 波 ク・	、数 イン		アン	プ	の味	宇定	数-									23 23

2 - 5	変調法による	広がり関数	23
2 - 6	まとめ		27
			•
第 3 章	3 d 遷移金属	禹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		
3 - 2	3 d 遷移金属() L スペクトル	
3 - 2	2-1 スペク	3,2 トルの分離	
2 . 0)_9 姓合于	えルビー	32
0-2			34
3-2			
3 - 3	ステンレス鋼	304表面の分析	······································
3 - 3	3-1 試料お	よび実験装置	
3 - 3	3-2 実験結	果および検討	
3 - 3	3-3 まと	Ю	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	
4 -	2-1 緒	言	
4 –	2-2 試	料	53
4 -	2-3 実験結	果および考察	54
те А		21 ···· · · · · · · · · · · · · · · · ·	
4 - ,		シャンションション ションション ションション	
4 – 3	$c_r, c_2 c_3 $	*よ い ヘアンレス詞 3 0 4 00 0 7 - L _{3,2} ス ヘク ³ ,2	*0
	ト ル		······

Vİİ

4 - 3	3-1 緒 言	- 59
4 - 3	3 - 2 実験方法	59
4 - 3	3 - 3 実験結果および考察	60
4 - 3	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	4-1 緒 言	68
4 - 4	4 - 2 実験条件および試料作製	69
4 - 4	4 - 3 実験結果と考察	70
4 - 4	4-4 まとめ	80
4 - 5	Ni およびNiOのスペクトルーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーー	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
第 5 章 5 ~ 1	スペクトルの改善と状態密度の評価 緒 言	87 87
第 5 章 5 ~ 1 5 ~ 2	スペクトルの改善と状態密度の評価 緒 言 TiO, TiN, TiC のL ₃ スペクトル	87 87 87
第 5 章 5-1 5-2 5-2	スペクトルの改善と状態密度の評価 緒 言 <i>TiO</i> , <i>TiN</i> , <i>TiC</i> のL ₃ スペクトル 2 - 1 緒 言	87 87 87
第 5 章 5-1 5-2 5-2 5-2 5-2	スペクトルの改善と状態密度の評価 緒 言 <i>TiO</i> , <i>TiN</i> , <i>TiC</i> の <i>L</i> ₃ スペクトル 2 - 1 緒 言	87 87 87 87
第 5 章 5-1 5-2 5-2 5-2 5-2 5-2	スペクトルの改善と状態密度の評価 緒 言 <i>TiO</i> , <i>TiN</i> , <i>TiC</i> の <i>L</i> ₃ スペクトル 2-1 緒 言 2-2 <i>L</i> ₃ スペクトルの形状 2-3 状態密度の評価	87 87 87 87 88
第 5 章 5-1 5-2 5-2 5-2 5-2 5-2 5-2	スペクトルの改善と状態密度の評価 緒 言 $TiO, TiN, TiC O L_3 スペクトル$ 2 - 1 緒 言 $2 - 2 L_3 スペクトル O 形状$ 2 - 3 状態密度の評価 $2 - 4$ ま と め $$	8 7 8 7 8 7 8 7 8 8 9 7
第 5 章 5-1 5-2 5-2 5-2 5-2 5-2 5-2	スペクトルの改善と状態密度の評価 緒 言 $TiO, TiN, TiC O L_3 スペクトル$ 2 - 1 緒 言 $2 - 2 L_3 スペクトル O 形状$ 2 - 3 状態密度の評価 $2 - 4$ ま と め $ $	87 87 87 87 88 97
第 5 章 5 - 1 5 - 2 5 - 2 5 - 2 5 - 2 5 - 2 5 - 2	スペクトルの改善と状態密度の評価 緒 言	87 87 87 87 88 97 97
第 5 章 5-1 5-2 5-2 5-2 5-2 5-2	スペクトルの改善と状態密度の評価 緒 言	87 87 87 88 97 97

Viii

参	考	文	献	
研	究	業	績	

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 かしいとと. " 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

-1-

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, Schreiner²⁾ 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。

-2-

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。

-3-

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。 た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 分のー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。

-4-

1-3 軟X線出現電圧分光法の原理

軟×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×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×線量は内殻準位の励起に 伴う特性×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

と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 子ー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

$$I_{B} \sim \& ZE_{o} \tag{1-1}$$

E_oは入射電子のエネルギー, Zは原子番号, & 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

-5-

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,は

$$I_{\nu} = \rho \left(\frac{E}{E} \right) \omega_{L}$$
 (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

$$I_{T} = I_{B}' + I_{\nu} = I_{B} + \rho \left((E_{t} \neq E_{o}) \omega_{L} - I_{B} \right)$$
(1-4)

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

となる、ここに $\alpha = (E_t / E_a) \omega_t - \& ZE_a$ 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。

-6-

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; 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; とするとその遷移確率Ψは

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

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 Ψ との積のたたみこみ積分(self-convolution)に比例する.¹²⁾ すなわち

$$\rho \sim n \int_{0}^{E_{o}-E_{t}} W(\varepsilon_{1}) N(\varepsilon_{2}) \delta(E_{o}-E_{t}-\varepsilon_{1}-\varepsilon_{2}) \qquad (1-8)$$

 $N(\epsilon_1), N(\epsilon_2) は フェルミ・エネルギーを基準として \epsilon_1, \epsilon_2 のエネルギー準$ 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 $は <math>\psi_i \ge \psi_f$ 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

$$\rho \sim A \int_{0}^{E_{o}-E_{t}} N(\varepsilon_{1}) N(E_{o}-E_{t}-\varepsilon_{1}) d\varepsilon_{1}$$
(1-9)

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 $\tau_{eV} + e\varphi_{e} + eT$ の運動エネルギーをもって試料表面に達する、ここで $e\varphi_{e}$ はフィラメントの仕事関数であり & T 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 - 準位 ϵ_1 に補獲されるなら $h\nu_1 = eV + e \varphi_s + eT - \epsilon_1$ 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 $\epsilon_2 = eV + e\varphi_1 + eT - \epsilon_1 - E_2$ 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

-8-



(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 $h\nu = eV + e \varphi_c + kT - \epsilon_1$ の連続 X線を放出する

(b) 入射電子が内殻電子を ε₂に励起
 することによって ε₁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.

- 9-



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」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 *dV* とすると全 X 線量 I は



図1-3 変調法による測定方法

 $esin \omega t$ は変調ボテンシャル, $I(V + esin \omega t)$ 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

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

となる. $\Delta V = k \sin \omega t$ とすれば

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

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 + dV)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_i 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 💩 は

$$\overline{v_s^2} = 2 e I R_o / C$$
 (1-12)

で与えられる。Iは全検出量、eは電子の電荷量、 R_o は共振時の同調回路1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

$$S_{r} \sim H_{r} \cdot I_{r} \cdot \gamma \cdot R_{0} \tag{1.13}$$

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,r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

$$S_{n} / (\overline{v_{s}^{2}})^{\frac{1}{2}} \sim H_{n} \left(\frac{I_{p} \cdot \gamma \cdot R_{o} \cdot C}{2 \cdot e \cdot I} \right)^{\frac{1}{2}}$$
(1-14)

となる. 散射雑音による S/N を改善するには時定数 R_o^c 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 r そして R_o^c 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_o^c は測定系によって 決定される. そして I_p と R_o^c を固定したときは検出器の効率 r を大きくす る必要がある. 特に r については半導体検出器を使用することによって100 多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
- 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rそして R_oC 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 0.2 mm¢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 いている物質の内設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

ion gun

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 ℓ/₈)を用いて真空に

-17-

する。測定系を真空容器に取付け 250 °C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 $2 \sim 4 \times 10^{-9}$ 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

-18-

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0.3V/sec~1V/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 2.01 Hである。共振周波数5.3 kHzでQは約64程度であった。

-19-

2-4 装置の特性

大きなバック・ク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。



(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



EMISSION CURRENT

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

100

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 $\frac{1}{2}$ 乗に比例するという式、すな わち $\overline{v_s} = \sqrt{2 e I_p B} \cdot R_o$ 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 $\frac{1}{2}$ 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.



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

-23-



-24-

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,は次のように定義することができる。

$$T_{t}(E) = \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_{0}^{\pi} \delta(E + K\cos \omega t) \cos n \, \omega t \, d \, \omega t \qquad (2-1)$$

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

$$T_{1}(\beta) = \left(\frac{2}{\pi}\right) \cos n \, (\cos^{-1}\beta) \, / \, k \, (1-\beta^{2})^{\frac{1}{2}} \tag{2-2}$$

となる、ここで β は $-1 \le \beta \le 1$ 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.

$$H(E) = f(E) * T_{1}$$
 (2-3)

*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.

$$f(E) = f' * U$$
 (2-4)

 $\begin{array}{ccc} \mathcal{C} & f' \equiv {}^{d}f / {}_{d}E \\ \end{array}, \qquad U(E) = 0 \quad (E < 0) \end{array}$

=1 ($E\geq 0$)

(2-5)

-25-

である。(2-3)式は

$$H(E) = T_{1} * (f' * U) = (T_{1} * U) * f' = J_{1} * f'$$
(2-6)

となる、ここで
$$J_{(E)} \equiv \int_{-\infty}^{E} T_{(E')} dE'$$
である、ただし $J_{(-\infty)} = 0$

(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
$$J_{1}(E) \equiv \int_{-\infty}^{E} T_{1}(E') dE'$$

 $= 2/\pi (1 - (E/k)^2)^{1/2}$

(2-7)

となり、この関数を図 2 - 11 に示す 13

2-6 まとめ

軟×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. メ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 =-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 Vr.m.s. でV, Mn, Niは1 Vr.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.

-29-



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

L₃, L₂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

$$L_{3,2}(E) = L_{3}(E) + L_{2}(E) = L_{3}(E) + L_{2}(E - \Delta E) \neq \alpha$$
(3-1)

と書ける. とこで $L_3(E)$ 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 dE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 3 d 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

L_{2,3} SPECTRA



図 3-2 $L_{3,2}$ スペクトルの分離 $\alpha l L_3 \geq L_2$ の相対的強度比, $\Delta E l L_3 \geq L_2$ 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) $h_2 = x_1 + h \sqrt{\alpha}$

> $h_3 = x_2 + x_1 \sqrt{\alpha}$ $h_4 = (1 + 1/\alpha) x_2$ の式から x_1, x_2 を求めグラフ上で分離を行う

> > -31-

 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Burr¹⁴⁾が 与えた値よりも低い。これはWebbとWilliams¹⁵⁾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Houston¹⁶⁾の測 定値も示す。

 $L_{3} \geq L_{2}$ スペクトルの相対的強度は"統計的重み 2 j + 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 $L_{3} \geq L_{2}$ 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 L₃と L₉の励起確率に異常がある。

ii) L₃(2P_{3/2})およびL₂(2P_{1/2})に特性X線を放射して減衰するとき
 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。スペクト

-32-

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

This work Park and Houston¹⁶) Bearden and Burr^{14} 461.5 ± 0.4 520.5 ± 0.3 583.7 ± 0.3 651.4 ± 0.7 721.1 ± 0.9 871.9 ± 0.4 868.2 ± 0.5 459.3 ± 0.5 520.0 ± 0.5 582.7 ± 0.5 649.1 ± 0.5 719.3 ± 0.5 ຳົ 520.0 ± 1.4 583.9 ± 0.7 647.2 ± 1.4 718.9 ± 0.7 866.7 ± 1.4 This work Park and Houston¹⁶) Bearden and Burr¹⁴) 455.5 ± 0.4 708.1 ± 0.9 512.9 ± 0.3 574.5 ± 0.3 640.3 ± 0.4 854.7±0.7 453.4 ± 0.5 512.6 ± 0.5 574.0 ± 0.5 850.9 ± 0.5 638.5 ± 0.5 706.3 ± 0.5 452.7 ± 0.7 573.9 ± 0.7 705.5 ± 0.7 512.4 ± 1.4 636.6 ± 1.4 848.8±1.4 Mnŝ T_i F e N_i \mathbf{A}

-33-

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 3 d 遷移金属 (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni)の $L_{3,2}$ スペクトルを測定した. $L_3 \ge L_2$ 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 Houston¹⁶⁾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 Burr¹⁴⁾が求め たESCAの値より 0.4 ~ 6.3 eV 小さい。 3 d 遷移金属の軟X 線出現電圧分

-34-

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。 $L_3 \ge L_2$ 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 ホールの放射滅衰 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 $Cr_{0}O_{3}$, α -Fe₀O₃ などのコランダム型酸化物 とNiCr.O, NiFe,O, FeCr.O, Fe,O, 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.8) Rhod in¹⁹⁾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-Fe2O3のみから 成るのではなくむしろ (Cr, Fe), O_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 い以上で一般的に外層から Fe_2O_3 , Fe_3O_4 および FeOO3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

-35-

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は同じより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Park²⁸⁾らと Leygraf²⁹⁾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(と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

-36-

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/mm²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 2 μ A, イオンエネルギー 500 eV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 温度は白金ー白金ロジウム熱電対で測定し,その温度は約 600 °C である.ス ベ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.,} スィーブ電源 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 L₃, L₂ 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 L₃ スペクトルのすぐ前には Cr の L₁ 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 = - 2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r=-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の相対的なビーク強度比をプロ

-38 -



図3-4 アニール時間の関数としての $F_e(L_s)/C_r(L_s)$ 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.

-39-

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 $Cr \geq Cr_2O_3$ 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



TARGET POTENTIAL

図 3-5 $Cr \geq Cr_2O_3 O Cr - L_{3,2}$ スペクトル

-40-

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 Cr₂O₃ 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, r = - リング前, (B) 5 分間の Ar^+ 衝撃と600℃, 20 分間の r = - 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 r = - リングを繰り返し行なった後に得られたも



TARGET POTENTIAL (eV)

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)

-41-

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L₃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と 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.O. 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.O. 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 Cr₂O₃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。ピーク幅は純粋なCrに比べてほとん

-42-

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. $4r^+$ 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 $4r^+$ 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 ・ 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 徴的なサテラィト・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 ・ Fe_3O_4)になると、この特徴的なサテラィト・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

-43-



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ィト・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. $4r^+$ 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 $6^{28)}$ 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

-44-



TARGET POTENTIAL

 $\boxtimes 3-8$ Fe, FeO, α -Fe₂O₃·Fe₃O₄OL₃, L₂×<p+ ν

非常に浅くなり、 L_3 ビーク後のサテラィト・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

-45-



TARGET POTENTIAL (eV)

 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°C),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°C,20分間)後, (C) (B) 後さらに Ar⁺衝撃(5分間), アニール(600°C,20分間)

Fe に見られたようなサテラィト・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、705.1 eV、空気中で熱処理を加えたステンレス鋼の場合705.8 eV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

-46-



TARGET POTENTIAL

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 ブがそれほど深くなく、そのすぐ後に弱いサテラィト・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Wandelt³¹⁾ によると、NiO から得られたサテラィト。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}) (^{1A/}cm² 30sec

クの強度はわずかに L₂ 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Cr₂₃C₅のクロム炭



TARGET POTENTIAL

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

-49-

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), 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 - 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,

 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 Cr203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

-50-

- 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で、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Cr₂O₃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L₃ スペクトルのすぐあとにあるサテラィト・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×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34 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10×10×2mm³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 $\alpha - Fe_2O_3 \ge Fe_3O_4$ 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 $2 \times 10^{-9} Torr$)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、}L₂ 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706.3eV,719.3eVと比較すると約1 eV小さな値を示す。またErtlとWandelt³¹⁾によって得られた値705.8 eV,718.5eV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。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 $び \alpha - Fe_2O_3 \cdot Fe_3O_4 OL_{3,2} O 結合エネルギーを表4-1 に示す。表には$

-54-



TARGET POTENTIAL

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

-55-

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	F e			
	L ₃	L ₂	$L_{_{3}}(ESCA)^{31}$	
F e	705.5	718.9	707.3	
F eO	706.5	719.0		
$\alpha - Fe_2O_3$ Fe_3O_4	706.5	720.0		

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



-56-

必要な最小のエネルギ ーである。 次に $Fe \ge FeO$ およ び $Fe \ge \alpha - Fe_2O_3$ ・ Fe_3O_4 の形状を比較す るためにそれぞれのス ベクトルを重ねて図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 3 d バン ドと 4 s バンド間のエ



-57-



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

- 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ィトピークが 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。
- 4-3 Cr, Cr₂O₃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 Houston³²⁾ 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, Cr₂O₃ 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 ESCA³⁴⁾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 C_r , ステンレス鋼 304を使用した. C_r の純度は99.996 %である. $C_{r_2O_3}$ は C_r を980°Cの空気中で6時間熱処理したものである. C_r 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



-60-

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



って生じるものと思われる。HarteとKoch³⁵⁾ 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ビークを示している。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 -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NaCe 単結晶上に蒸 着したヵーボンの*K*ース ペクトルと形状が似てい



TARGET POTENTIAL

図 4 - 7 (a) グラファイトのK-スペ クトル

(b) NaCl 上に蒸着したカー ボンのK スペクトル

る. クラファイト 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 $L_3 > L_2$ 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 - 9 Cr, Cr_2O_3 およびステンレス 鋼 304 $\mathcal{O}Cr-L_3, L_2$ 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 Cr₂O₃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 L₃スペクトル に注目すると、Cr₂O₃ 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 Cr₂O₃ の L₃ 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 0.6 eVのシフト量に比べて非常に高い値を示している. $Cr \geq Cr_2O_3$ 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Leygraf³⁵⁾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36 eV で生じわずかな酸素吸着に対して 31 eVに,そして十分な吸着量に対して46 eV 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Cr₂O₃ 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。L₃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。

	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 \pm 1.4	$5\ 8\ 3.\ 4\pm1.\ 4$	9.5(0.4)
Cr_2O_3	575.1 ± 1.4	5 8 3.7 \pm 1.4	8.6(0.4)

表4-2 Cr, Cr, O3およびステンレス304の結合エネルギー

-65-

ESCAで測定された Cr_2O_3 の L_3 殻のシフト量は約1.7 eVで純粋なCrの 結合エネルギーは575.0 eV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1.1 eV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 $Cr \ge Cr_2O_3$ のエネルギー差を測定してみると約1.3 eV 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 $Cr OL_{3,2}$ 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ィト・ビ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 $Cr OL_3$ -スペクトルは 573.8 eV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.

		Cr_2O_3	Cr	stainless
				steel 304
emission	L ₃		571.6 ± 0.2	
spectra ³³⁾	L ₂		580.8 \pm 0.3	
absorption	L ₃	-	573.8±0.1	
spectra ³³⁾	. L ₂	·	583.3 \pm 0.2	
AES ³⁶⁾	$L_{2}M_{23}M_{23}$		495	-
	$L_{2}M_{23}M_{45}$		537	
	$L_{2}M_{45}M_{45}$		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
		1. A		
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	

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

-67-

4-3-4 まとめ

純粋な Cr 上の酸素は r = -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 -スペクトルは多重ビークから r = -ドなものへと変化 する. $Cr_2O_3OL_3 -$ スペクトルの形状は CrO 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. $Cr_2O_3OL_3$ 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 ESC Aの 測定値と比べると 一般に小さい. ESC A 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*₂*O*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.とのよう な性質は結晶内の電子構造の変化に帰因し,特に*Ti*の3*d*軌道間の強い相互 作用および*Ti*の3*d*軌道と酸素 2*p*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.とれまでに*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スペクトルが二重ビー 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, Ti₂O₃(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TiO₂,合金系としてTi-Ni(Ni 3.5wt%)である。Ti,TiO₂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 $については表4-4にまとめている。測定に際して<math>Ar^+$ 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,1 オン電流10 μ A/cm²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。

	SAMPLE	PURITY(%)	CRYSTAI, STRUCTURE	ELECTROLYTIC POLISHING
T i O ₂	Bulk	99.5%	Rutile Type	
Ti_2O_3	Powd e r	99.7	α-Al ₂ O ₃ Type	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
TiO	Powd e r	99.7	NaCl Type	
T i	Bulk	99.5	h.c.p.	$HCIO_{4}$: 1 CHOH: 10
T i - N i	Alloy	Ni 3.5wt		$C_{4}\overset{OH}{H}_{q}O : 6$

表4-4 Ti, Ti酸化物および合金の形状,純度,結晶構造

-69-

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430 eVから570 eVまでの各試 料のスペクトルを図4-11(*Ti*),4-12(*TiO*),4-13(*Ti*₂*O*₃),4-14(*TiO*₂) および4-15(*Ti-Ni*)に示している。450 eV付近に*Ti-L*_{3,2} スペクトル,530 eV 付近に酸化物あるいは吸着酸素による*O*-Kスペクト



 $ハ, 550 eV 付近に <math>Ti - L_1 > \sqrt{2} + \nu v v$ 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0 - K スペクトルが単一ビークのとき と多重ビ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。すなわち単一ビークが吸着で多重ビ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 $L_3 > L_2$ スペクトル間のディップが深くなって いること、0 - Kスペクトルが依然観測されるが、単一ビークであること、 *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スペクトルのビークが(b),(c)になるに したがって明白な多重ビ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 て広がったビークとなり(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

-71-



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1.9 eV 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

-73-



図 4-14 (A)
$$TiO_2 O スペクトル$$

(a) Ar^+ 衝撃, $T = - n \hat{n}$
(b) Ar^+ 衝撃(5分間), $T = -n (10分間)$
(c) Ar^+ 衝撃(10分間), $T = -n (20分間)$
(B) $Ti_2O_3 O Ti - L_{3,2} スペクトル$

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

-74-



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) T i - N i (N i 3.5 wt %) $\mathcal{O} T i - L_{3,2} \rtimes \mathcal{O} \rightarrow \mathcal{N}$

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(L₃)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

-75-

	X- ray emission		X-ray AES absorption		ESCA SXAPS		
	L ₂	L ₃	L ₃	$L_{3}M_{23}M_{45}$	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			45 3. 8	
T i	457.8	451.6	452.8	417	4 55	452.7	453.4
T i _N i (N i	3.5 wt.%)					453.1	

表4-5 種々な方法で得られたTi-L3の結合エネルギー

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 $TiOL_3$ 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TiO3d電子とOO2p電子の相互作用によってTiO内設電 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

 $Ti OL_3, L_2 スペクトルは(3-2) で述べたように相対的に大きさだけ異$ $なると仮定すれば分離することができる。 図 <math>4 - 17 OL_{3,2}$ 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 $OL_{3,2}$ 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



OXIDATION NUMBER

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*₂*O*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。

-77-



TARGET POTENTIAL

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

 $\alpha \geq \beta$ の間は L_a 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) / dE



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Kanski⁴⁴⁾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. Fischer³⁷⁾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. $T_{i-L_{3,2}}$ 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)計算值

(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つのビークは狭い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 3.5wt.%) 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 個へシフトしている。 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ィライトピーク (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ィ



TARGET POTENTIAL

図 4-21 Ni およびNiOのスペクトル

ライト・ピーク (D) が 858 eV 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10.2 eV 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4 s 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4 s バン ドが分離し, 更に 3 d⁸ 状態もその結晶場の影響によって分裂する. 3 d⁷ 3 d⁹ で示されている状態は 3 d⁸ 状態から Ni²⁺ イオンへの電子の励起エネルギー

-83-



NiO

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 3d⁷・3d⁹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

-84-

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3 d バンドに重なっていた 4 s 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 ₂ 0	3 ^{454.6}	VCI 3	513.9	521.2	Cr ₂ O	575.1	583.7	$\begin{array}{c} \alpha - Fe & 0 \\ \cdot Fe & {}^{2}O_{3}^{2} \end{array}$	706.5	720.0	Ni 203	848.9
TiO ₂	454.8	VOCI 2	512.7	520. 0								
Ti-Ni	453.1	V ₂ 0 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×線出現電圧分光スペクトルは連続×線バックグラウンドと特性×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 $\mathcal{O}L_{2}$ $\mathcal{A}\mathcal{O} \vdash \mathcal{N}$

亖

5-2-1 緒

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0 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

-87-

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 Switendick⁴³⁾ 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 $1 V_{r\cdot m\cdot s}$ である。 試料は市販の粉末状99.5%のもので "カゴ型(eage-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°C,2回)を行



 $[\]boxtimes 5-1$ TiO, TiC, TiNOL, L, Z, $\land \land \land \land \land \land$

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 6^{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



原点はフェルミ準位を示す



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

-90-

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 6⁴³⁾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1Vrms・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.Ern⁴³⁾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 正のビ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

-95-



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, 実験値の正のビ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 にサプ・ビークがみられる. 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

-97-



DENSITY OF STATE (N(E))

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2々と2^s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。

- 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。
- 軟×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。
- 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 / と光電効率 r を大きくする必要がある。特 に r 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 $J_{1}(E) = 2/\pi \left[1 (\frac{E}{\ell_{e}})^{2} \right]^{\frac{1}{2}}$ 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。
 - 3 d 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. $L_{3} \geq L_{2}$ スペクトルの相対的強度は統計的重み $L_{3} \neq L_{2} = 2$ にはならずその強度比は 2 p = n nの放射滅衰比を表わしている.
 - 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 Cr₂O₃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。
 - 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_oo₃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。
 - 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。
 - 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.
 - 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、炭素は多重ビ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. *Cr₂O₃のL₃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. *Cr₂O₃のL₃*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.
 - 6. T_i および T_i 酸化物のスペクトルを観察した結果 $T_i{}_{2}O_{3}$, T_iO_{2} の L_{3} スペクトルは二重ピークになった.

- 7. $T_{i-L_{3,2}}$ 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. *Ti₂O₃*, *TiO₂*の二重ビークは狭い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。
 - 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,高島克已教授,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

- G. Shinoda, T. Suzuki and S. Kato: Phys. Rev., 95(1954)
 380.
- 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.
- H.W.B. Skinner: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., A239(1940)
 95.
- R.D.Evans, The Atomic Nucleous (MeGraw-Hill, New York 1955).
- S.Andersson, H.Hammarqvist and C.Nyberg: Rev. Sci. Instr., 45(1974)877.

第2章

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.
- 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., Bll (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

- "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, Cr₂O₃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*T*i 酸化物の観察

真空連合講演会 (1974年11月)

 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 *T* i 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×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 AE 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_i に固定しその間10⁴回サンプリングする. その後 AE だけ試料電圧を加え $E_i + AE$ 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 プロック, 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.



STAIRCASE WAVE SWEEP

付図1 データ・レコーダ全体の構成図



-112-



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 AE 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10⁴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0~10 V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10 μ S,ホールドモードが100 μ S 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 単安定からの帰環回路によってくみ出される電荷 Q' は

 $Q' = v/_{R'} \cdot T \cdot f \cdot i$ (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

 $f = V(in) \circ \frac{R'}{R} \circ \frac{1}{v} T = i(in) \circ \frac{R'}{v} T$

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0∇, パルスは-15∇, 幅3µSの高速なのでスルレー

-114-

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 6.4K2(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170kHz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

-115-



付図6 タイミング・チャート

+分ヵウント可能である。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。ここで発生させるバルスは、サンブリン グパルス,ラッチパルス,リセットパルス,ゲートパルス,ブリントタイミ 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。まずクロックバルスは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。今後各バルスの説明は 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 10⁴回でラッチタイミングとしている。ラッチパルスから10mS の後りセ 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バルスまでは1.1 sec.であり, その間ゲート・ オンの時間は1.0 sec.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1 mS 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ヶ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.と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ヶタずつ下げている.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ヶタとしている.

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. このブリンタは1 セグメントあたり24V, 215mAのパルス(パルス幅20 mS)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プロックと同じである。入力の電圧は *dE* 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プロック図を付図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5 V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* = *Cin* × 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

-119-



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 *4V*=^Cf/C_{in}・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F ET 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 6.0 mAスィープ電源 $0.1 \text{V}/_{sec.}$ 測定範囲 $550 \text{eV} \sim 600 \text{eV}$

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 $Cr OL_3, L_2 スペクトル$



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5.00 V 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ヶタ目と試料電圧の4ヶタ目は直流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。