The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	表面分析における二次電子放出現象に関する研究
Author(s)	越川, 孝範
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/455
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

表面分析における二次電子放出現象に関する研究

昭和４８年１２月

越川孝範

SECONDARY ELECTRON EMISSION IN SURFACE ANALYSIS

by

Takanori KOSHIKAWA

Department of Applied Physics,
Faculty of Engineering,
Osaka University,
Suita, Osaka,
Japan

— December 1973 —

目　　次

緒　　論 …… 1

第1章　二次電子放出に関する理論及び実験の現状 …… 3

1.1　緒　　言 …… 3

1.2　二次電子放出の一般理論 …… 3

1.2.1　二次電子励起関数 …… 4

1.2.2　二次電子の escape process に関する理論 …… 7

1.2.3　まとめ …… 13

1.3　二次電子放出における回折の効果 …… 14

1.3.1　動力学回折理論 …… 14

1.3.2　二次電子生成に於ける回折の影響 …… 17

1.3.3　まとめ …… 19

1.4　実験の現状 …… 20

1.4.1　二次電子収率と背面散乱係数 …… 20

1.4.2　二次電子のエネルギー分布に関する測定 …… 23

1.4.3　背面散乱電子による二次電子の励起 …… 26

1.4.4　単結晶試料における擬菊地パターン及び二次電子の角度分布に関する実験 …… 28

第2章　二次電子放出のモンテ・カルロ法による計算 …… 31

2.1　緒　　言 …… 31

2.2　基礎理論とモデル …… 31

2.2.1　金属内での二次電子の励起 …… 31

2.2.2　二次電子の散乱角度分布とエネルギー・ロスの過程 …… 33

2.2.3　低速電子の平均自由行程 …… 34

2.2.4　二次電子の固体表面からの脱出 …… 35

2.3　計算方法 …… 35

2.4　計算結果 …… 36

2.4.1　エネルギー分布 …… 36

2.4.2　角度分布 …… 37
2.4.3　二次電子の空間分布 …… 38
2.4.4　深さ分布 …… 39
2.4.5　Auger 電子 …… 43
2.5　結　び …… 44

第3章　実験装置の製作 …… 45
3,1　緒　　言 …… 45
3,2　Lock－in－Amp.法による測定原理 …… 45
3,3　装置の設計、製作 …… 47
3,3,1　真空排気系 …… 47
3,3,2　試料回転機構及び高電圧導入端子 …… 48
3,3,3　電子銃と球形阻止電極型アナライザー …… 49
3,4　装置の動作特性及び測定結果の評価 …… 51
3,5　結　び …… 57

第4章　多結晶における二次電子放出 …… 58
4.1　緒　　言 …… 58
4.2　試料作製 …… 58
4.3　測定結果と考察 …… 60
4.3,1　二次電子収率 …… 60
4.3,2　背面散乱係数 …… 62
4.3,3　二次電子のエネルギー分布 …… 65
4.4　結　び …… 67

第5章　二次電子、Auger 電子励起における背面散乱電子の寄与 …… 69
5.1　緒　　言 …… 69
5.2　実験装置と試料の作製 …… 69
5.3　測定原理 …… 70
5.4　実験結果と考察 …… 71
5.4.1　二次電子収率、背面散乱係数、背面散乱電子のエネルギー分布 …… 71

5.4.2　二次電子励起における背面散乱電子の寄与 …… 75
5.4.3　Auger 電子励起における背面散乱電子の寄与 …… 77
5.4.4　二次電子のエネルギー分布 …… 80
5.5　結　び …… 83

第6章　固体の表面組成の変化と二次電子放出 …… 85
6.1　緒　　言 …… 85
6.2　実験装置と試料作製 …… 86
6.3　試料の表面状態と二次電子放出の関係 …… 86
6.3.1　銅－ベリリウム合金 …… 86
6.3.2　ベリリウム及び酸化ベリリウムからの二次電子放出 …… 92
6.4　結　び …… 98

第7章　単結晶における二次電子放出 …… 101
7.1　緒　　言 …… 101
7.2　試料作製 …… 101
7.3　実験装置と測定法 …… 103
7.4　測定結果と考察 …… 106
7.4.1　二次電子収率と背面散乱係数 …… 106
7.4.2　各放出方向における二次電子のエネルギー分布 …… 111
7.4.3　背面散乱電子のエネルギー分布 …… 113
7.5　結　び …… 114

総　　括 …… 116

参 考 文 献 …… 120

謝　　辞 …… 125

緒　　論

近年，走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）の著しい発達，普及にともなってＳＥＭの信号源である二次電子がもたらす固体内の情報をより詳しく知ることが要求されるようになった。それとともに二次電子のエネルギー分布においてバンド構造に関係していると思われる多くの微細構造が発見されたこと等により，二次電子放出現象そのものが，固体研究の有力な手段として注目されつつある。ところが低速電子と固体との相互作用が非常に大きいということと二次電子放出現象が固体の表面状態に大きく依存しているため得られた結果から，固体内の情報を引き出すのは容易ではない。しかし，最近の超高真空技術の発達は低速電子線回折（ＬＥＥＤ），Auger電子分光（ＡＥＳ）とともに二次電子放出現象の測定においても大きな寄与をし，後者の問題をある程度解決したため今後は電子と固体との相互作用についてより詳細な実験及び解析が進められるものと期待されている。このようにして固体内部のみならず，表面状態についても二次電子の測定により有用な知見が得られるようになりつつある。

通常，ＳＥＭは数ＫＶから数十ＫＶの加速電圧の下で用いられており，とくに二次電子像により表面のｔｏｐｏｇｒａｐｈを観察する上で広く利用され，かつ中加速電圧においてAuger電子に対する励起効率がよいことから固体表面の局所化学分析の有用な手段として最近非常に注目されている。しかしながらこれらの表面観察の基礎となる数百Ｖから１０ＫＶの加速電圧の範囲の入射電子と固体の相互作用とくに散乱励起機構に関する実験はほとんどなされていないのが現状でわずかにDarlington等の高真空領域（～１０$^{-7}$Ｔｏｒｒ）での測定が報告されているにすぎない。更にこれらの実験においては，阻止電極型のアナライザーに附随する疑似信号（いわゆるｍｅｓｈ ｅｆｆｅｃｔ）を大部分看過して測定がなされて来た。本論文では実験の立場からこのようなｍｅｓｈの影響を最小限におさえるために考案された測定方法について述べると同時にそれによって得られた一連の測定結果について報告する。

理論的には本来二次電子の固体内での散乱過程は輸送方程式を解くことにより明らかにされるが，数学的困難さから一般的な境界条件の下で解を得るのは難しいので本論文では前に述べたような実験結果をふまえて二次電子の散乱過程をモンテ・カルロ法で統計的に解く試みを行い実験によく合う結果を得たので，さらに実験的に得にくい二次電子の深さ分布，空間分布等を求めることにより，ＳＥＭの理論的分解能ならびに信号深さ（ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ ｄｅｐｔｈ）を得た。

背面散乱電子は入射電子とともに二次電子やAuger電子を励起するが，特に最近表面研究手段として注目されているAuger電子分光で定量分析を行なうとする場合入射電子線に対する背面散乱電子の寄与率を求めることが不可欠の問題である。現在までこの寄与率を求める方法はGallonによって，半実験的に行なわれた方法があるにすぎない。ところが彼の方法は，寄与率を求めるた

めにいろんな仮定を用いている。そのような仮定が正しいかどうか判断しようとすれば彼が行ったのとは別の方法で仮定を用いなくても実験的に寄与率を求めることが出来ればよいわけである。本論文では実験的に寄与率を求める方法を提案し得られた値を解析してGallonが用いた仮定が正しいかどうか検討を行った。さらに寄与率を理論的に求めるという試みも必要であるが，これは中速電子線（Auger電子励起に使用される加速電圧）の固体内での散乱を取り扱わなければならない。モンテ・カルロ法のようなシミュレーションの方法が適していると思われるがこれは今後の問題として残されている。

二次電子放出は，固体表面に依存した現象であるため，二次電子のエネルギー分布を用いて，固体表面の変化（特に表面酸化に伴う変化）を調べようという試みがある。そのための基礎実験として本論文では表面の酸化をAuger電子スペクトルと二次電子収率でモニターしながら，銅－ベリリウム合金，ベリリウムのエネルギー分布を得、酸化に伴い分布に顕著な変化があらわれることを見い出し，二次電子のエネルギー分布を観測することにより充分酸化に伴う表面状態の変化を推定することが可能であることを指摘した。

単結晶からの二次電子放出には電子線の回折効果により多結晶とは違った特異な現象が生じることが予想される。実際に二次電子収率σには入射角θを変化させると晶帯軸方向に特異なピークが生じることをLaponskyとWhettenが見い出して以来$\sigma-E_p$（加速エネルギー）特性にも波状の構造や微細構造が生じることが見つけられた。二次電子の放出方向分布においても多結晶だとほぼcosine分布に従うものが，cosine分布の上に微細構造が存在することがBurnsにより明らかにされた。いずれも結晶の周期構造に依存した効果であるが特に$\sigma(\theta)$特性はSEMで見つけられた擬菊地パターンと同じものであることがわかり回折の動力学理論で定性的な解釈がなされた。ところが二次電子の放出方向分布の微細構造については必ずしも考え方が確立していないように思える。そのため低速電子の単結晶内での散乱を考慮して二次電子の振舞いを計算することは困難である。そのために本論文では見方をかえて各放出方向に対する二次電子のエネルギー分布を求めた。もし二次電子のエネルギー分布における差が大きければどうしても単結晶の特性をもった散乱過程を考慮しなければならないし，逆に差が小さければ前に述べた結晶構造を考えないモンテ・カルロ計算で近似的に電子の振舞いが記述できることを意味するわけである。ここではFe単結晶を中心とする一連の実験結果より少なくともここで検討されている加速電圧の領域では特に結晶性に依存した散乱過程を考慮する必要がないことを確認した。

以上の研究により従来のSEMが二次電子の質的検出にとまり表面topographに関する観察のみで終わっていたのに反し本論文ではさらにこれを量的検出（energy spectra）にもっていくことによりAuger microanalysisによる表面局所化学分析が可能のみならず表面状態に関する有用な知見が得られることを確かめた。

第１章　二次電子放出に関する理論及び実験の現状

1.1. 緒　言

固体表面が十分な運動エネルギーを持った荷電粒子で衝撃されると，固体から電子放出現象が見られる。この放出される電子を二次電子という。

入射電子ビームが固体表面を衝撃するとその一部は弾性的に反射され、残りが固体内に侵入する。弾性散乱された電子は干渉性が強く入射エネルギーによりＨＥＥＤ（High Energy Electron Diffraction）又はＬＥＥＤ（Low Energy Electron Diffraction）等の現象を生じ，固体の欠陥，電子状態及び表面状態等の研究に用いられる。一方固体内に侵入した入射電子は非弾性散乱を受けてそのエネルギーを失うが，そのような電子の一部は背面散乱電子として固体から逃れ出る。また，固体内の格子電子は入射電子線や非弾性的に散乱された電子線によってより高いエネルギー準位に励起され固体内で散乱されながら固体表面から脱出する。この電子を真の二次電子と呼ぶ。しかし，現在までの測定技術ではこれら二種の電子を区別することが出来なかったため，便益上５０ｅＶを境にそれ以上を背面散乱電子（backscattered electron），それ以下を真の二次電子と呼んでいる。これらの背面散乱電子や真の二次電子に関する研究は１９４０～５０年代にかけて収率やenergy分布を求める実験を中心にして，かなり精力的に行われた。又真の二次電子の励起，散乱過程についての理論的な研究も，同じような時期に進められた。その後も，研究は続けられ，最近は特に，二次電子を情報源とする走査型電子顕微鏡；Scanning Electron Microscope（ＳＥＭ）の発達，普及により，二次電子や背面散乱電子がもたらす固体内の情報をより正確に得るため，実験的・理論的な研究が精力的に行われている。二次電子放出は固体表面に密接に関係した現象であるため，最近の超高真空（ＵＨＶ）技術の発達もこのような研究を発展させる上に大きな貢献をしており，理論的には，電子の固体内での散乱に関する輸送方程式を解析的に解くばかりでなく，大型計算機の発達によりこの問題を統計的に解くことでより多くの知識が容易に得られるようになってきた。この章では，これらの二次電子放出現象に対する理論的，実験的研究の現状を述べるとともにこの論文の目的もあわせてその中に記していく。

1.2. 二次電子放出の一般理論

二次電子放出の理論的研究は１９５０年代からいろいろな考え方が提出されてきた。それによると二次電子放出現象は三つの過程に分けて考えることが出来る。

(i)　入射電子線及び非弾性散乱電子の固体内での散乱過程

(ii)　入射電子線及び非弾性散乱電子が二次電子を励起する過程

(iii) 励起された二次電子が固体内を逃出する過程

これらの3つの過程を別々に分けて考えることが便利であるが，(i)の過程については最近約10～30keVの高速領域において非晶質（amorphous）物質中の入射電子線及び非弾性散乱電子線の振る舞いがモンテ・カルロ（Monte Carlo）法によって詳しく解析されている（Bishop 1965, Shimizu et al 1966, and Shimizu and Murata 1971）。しかし，加速電圧が数KVから数百Vのいわゆる、中速電子線の領域においては，原子番号にもよるが，一般に，Born近似が使えないこともあって未だ詳しい散乱過程は分かっていない。さらに単結晶物質になると回折効果が非常にきいてくるため（Laponsky and Whetten 1959, Soshea and Dekker 1961, Taub et al 1969 and Coates 1967）複雑で大きなエネルギー・ロスをともなった散乱過程については，まだよくわかっていない。(ii)の過程については，DekkerとVan der Ziel (1952), Van der Ziel (1953)及びStreitwolf(1959)等により二次電子の励起関数（excitation function）が摂動論を用いて導びかれ，これらの関数を用いることが出来る。(iii)の過程については，高速の電子線の散乱と違って特殊なモデルを採用する必要がある。これは最初Wolff(1954)によって提案された，いわゆる，cascade過程である。逃出過程において，二次電子が散乱された後には，励起された格子電子とあわせて2個の電子が存在するというのがこのcascade過程である。そのため二次電子の強度減衰に関しては簡単なexponential減衰法則が成立しない。Wolffは電子－電子（electron－electron）相互作用を考え，励起関数としてエネルギーに関してδ－関数を仮定しエネルギー分布を求めたが，Stolz (1959)は，Streitwolfの励起関数を用いて改良を行った。さらに，最近Amelio (1970)は，電子－電子相互作用だけでなく，もう一つの支配的な散乱である電子－プラズモン（electron－plasmon）相互作用をも考慮に入れてエネルギー分布を得ている。さらにChungとEverhart (1974)は二次電子の逃出過程に簡単なexponential減衰を仮定し，二次電子の平均自由行程にQuinn (1962)が導びいたエネルギーに依存した値を用いて計算を行い，計算結果が実験とよく一致していると指摘している。この節では(ii)の過程に関するStreitwolfの理論と，(iii)の過程に関するAmelioの理論を中心に説明を行い，それらの適用限界とそれを克服する方法としてモンテ・カルロ法（Monte Carlo method）があることを述べる。

1.2.1. 二次電子励起関数

二次電子励起についてはDekkerとVan der Ziel (1952), Van der Ziel (1953)及びStreitwolf (1959)が同じ摂動論を用いて議論を行っているが，二次電子励起関数という形にまとめたのはStreitwolfであり，彼の理論の概略を述べる。まず，

入射電子線と散乱電子線の運動量をそれぞれ，$\mathbf{p}$、$\mathbf{p}'$ とし，結晶内の格子電子の運動量を $\mathbf{k}$ その電子が入射電子により励起された後 $\mathbf{k}'$ という運動量に変化すると考える。このような散乱過程における単位時間単位体積あたりの遷移確率をP（ $\mathbf{k}$ ，$\mathbf{k}'$，$\mathbf{p}$ ，$\mathbf{p}'$ ）とおくとこのPを用いて二次電子励起関数S′（K′）は次のようにあらわせる。

$$S(\mathbf{k}')=2\int_{\substack{\text{occupied}\\\text{states}}} d^3\mathbf{k}\int_{\substack{\text{unoccupied}\\\text{states}}} d^3\mathbf{p}'\cdot P(\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{p},\mathbf{p}') \qquad (1,1)$$

積分記号の前についている　2　は，スピン縮退を考えている。S（ $\mathbf{k}^1$ ）をエネルギーE^1に書きなおすと

$$S(E')=k'^2\frac{dk'}{dE}\int d\Omega_{\mathbf{k}'}(\mathbf{k}') \qquad (1,2)$$

となる．このような散乱過程におけるハミルトニアン（Hamiltonian）は

$$H=H_0+H_1=H_0+\frac{e^2}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|}e^{-\lambda|\mathbf{R}-\mathbf{r}|} \qquad (1,3)$$

ここで　$$H_0=-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_{\mathbf{R}}^2+\nabla_{\mathbf{r}}^2)+V(\mathbf{r}) \qquad (1,4)$$

λ; screening parameter

$\mathbf{R}$ と $\mathbf{r}$ は入射電子線と結晶格子電子のそれぞれの位置をあらわす。このような散乱過程を考えるのに時間に依存する体系を考慮すると，そのような系は，シュレデインガー方程式（Schrodinger equation）

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=H\Psi \qquad (1,5)$$

を解くことにより明らかに出来る。ここでHは（1,3）であらわされるハミルトニアンである。しかし，（1,5）を直接解くのは困難だから，（1,3）のようにハミルトニアンを二つに分け，H_1 はH_0 にくらべて十分小さくしかもH_0は時間によらず，かつ

$$H_0\Phi_n=E_n\Phi_n \qquad (1,6)$$

を満す定常解が得られている時は時間依存性を考えた摂動論を用いることが出来る。Φ_nのような固有状態にある場合にH_1 の存在によって異なる固有状態に遷移するわけである。今 $\Psi(t)$を

$$\Psi(t)=\Sigma\, b_n(t)\,\Phi_n\, e^{-iE_n t/\hbar} \qquad (1,7)$$

のように展開し，（1,7）を（1.5）に代入すると

$$i\hbar \frac{\partial b_m(t)}{\partial t} = \sum_n \langle \Phi_m | H_1 | \Phi_n \rangle e^{i(E_m - E_n)t/\hbar} b_n(t) \quad (1,8)$$

なる関係が得られる。今 $t=0$ で $b_0(0)=1$ $b_n(0)=0$ とすると

$$b_n(t) = \langle \Phi_n | H_1 | \Phi_0 \rangle (e^{i(E_n - E_0)t/\hbar} - 1) \Big/ (E_0 - E_n) \quad (1,9)$$

$$\therefore |b_n(t)|^2 = 2|\langle \Phi_n | H_1 | \Phi_0 \rangle|^2 (1 - \cos(E_n - E_0)t/\hbar) \Big/ (E_0 - E_n)^2 \quad (1,10)$$

となるから遷移確率Pは

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \Phi_n | H_1 | \Phi_0 \rangle|^2 \delta(E_n - E_0) \quad (1,11)$$

ここで(1,4)を用いると，Φ_n，Φ_0 は，入射波が平面波，格子電子がBloch波と仮定して求めることが出来るので $\langle \Phi_n | H_1 | \Phi_0 \rangle$ を計算することが出来る。その結果を記すと

$$P = \frac{me^4}{2\hbar^2 \pi^3 p (q^2 + \lambda^2)^2} \Sigma |I|^2 \delta^3(\mathbf{k} - \mathbf{k} + \mathbf{q} + 2\pi \mathbf{n}) \delta(E_n - E_0) \quad (1,12)$$

となる。但し　　$\mathbf{q} = \mathbf{p} - \mathbf{p}'$

$$I = \frac{1}{V_R} \int V_R \, U_{\mathbf{k}}^* \, U_{\mathbf{k}} \Theta^{-2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}} \, d^3\mathbf{r}$$

但し，$U_{\mathbf{k}}$ は周期関数である。

入射ビームを規格化すると，(1,2)より

$$S(E') = \frac{m^2 e^4}{\pi^3 \hbar^4 p} \sum_n \int d^3\mathbf{k} \int d^3\mathbf{p}' \, d\Omega_{\mathbf{k}'} \frac{|I|^2}{(q^2 + \lambda^2)^2} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{q} + 2\pi \mathbf{n}) \times \delta(E_n - E_0) \quad (1,13)$$

$\mathbf{p}'$ と $d\Omega_{\mathbf{k}'}$ について積分を行うと

$$S(E') = \frac{2m^2 e^4}{\pi \hbar^6 p} \int d^3\mathbf{k} \frac{p^2(k^2 + k'^2) - 2(\mathbf{p} \cdot \mathbf{k})^2 + k^2(k^2 - k'^2)^2}{(k'^2 - k^2)^3 |\mathbf{p} - \mathbf{k}|^3} \quad (1,14)$$

(1,14)を格子電子の初期状態 $\mathbf{k}$ で積分すると

$$S(E') = \frac{e^4 k_F^2}{3\pi E_p (E' - E_F)^2} \quad (1,15)$$

となる。

これがいわゆる二次電子の励起関数で，エネルギー E_p なる電子線によって励起される二次電子

のエネルギー分布を与える。

又(1,13)式の形にもってくる前に，(1,1)式を用いて S(k′)を求めると

$$S(k') = \frac{m^2 e^4}{\pi \hbar^2 p} \cdot \frac{p^2 k'^2 - (p \cdot k)^2 - (k'^2 - k_F^2)(p-k)^2}{|p-k'|^3 (k'^2 - k_F^2)^2} \qquad (1,16)$$

これから，励起関数のエネルギー，角度分布を求めると

$$S(E', \theta) = \frac{e^4 k_F^3}{3\pi E_p (E' - E_p)^2} \cdot \frac{a + b\cos\theta - \cos^2\theta}{\frac{1}{6}(b^2 + 4a)^{1/2}} \qquad (1,17)$$

但し，$a = k_F^2 / k'^2 - (k'^2 - k_F^2) / p^2$

$b = 2(k'^2 - k_F^2) / pk'$

S(E′, θ)を球関数展開するとその係数は，

$$S_0(E') = e^4 k_F^3 / 3\pi E_p (E' - E_F)^2$$

$$S_1(E') = S_0(E') \cdot 2b \cdot (a - \frac{1}{4} b^2) / (b^2 + 4a)$$

$$S_2(E') = S_0(E') 6 \left(\frac{a^2}{5} - \frac{a}{3} + \frac{ab^2}{2} + \frac{3b^3}{8} - \frac{3b^4}{10} - \frac{b^2}{12} \right) \Big/ (b^2 + 4a)$$

- - - - -

- - - - -

ここで(1) $p \gg k' \sim k_F$ (low energy secondaries)と(2) $p \gg k' \gg k_F$ (high energy secondaries)にわけて考えると

(1) $a \to 1$, $b \to 0$ だから

$$\left.\begin{aligned} S_1^{(1)}(E') &\longrightarrow 0 \\ S_2^{(1)}(E') &\longrightarrow -S_0(E')/5 \end{aligned}\right\} \qquad (1,18)$$

(2) $a \to 0$, $b \to 0$ だから

$$\left.\begin{aligned} S_1^{(2)}(E') &\longrightarrow 0 \\ S_2^{(2)}(E') &\longrightarrow -S_0(E')/2 \end{aligned}\right\} \qquad (1,19)$$

となる。このような励起関数の形を，cascade過程と結びつけて，二次電子の散乱問題を取り扱うわけである。そのことは次の節で述べる。

1.2.2 二次電子のescape processに関する理論

二次電子の逃出過程(escape process)に関する現象はWolff(1954)によってcascade過程にもとずく理論が提出された。これは，電子－電子(electron－elec-

tron）相互作用を考え，二次電子は，金属中の自由電子（free electron）により散乱された後には2コの電子が存在すると考えたものである。しかし，二次電子励起関数としてはエネルギー的にデルタ関数になるものを用いており，かつ二次電子の平均自由行程も適切なものでないので，求められたエネルギー分布の結果もかなり半値幅の大きい分布が得られている。

Stolz（1959）は二次電子励起関数を§1.2.1.で述べたStreitwolfの励起関数を用いることにより一部改良を行ったが，最近Amelio（1970）は二次電子の散乱過程に電子－プラズモン相互作用を考慮し，平均自由行程にも工夫をこらして理論の改良を行って，実験とよく一致する結果を得たと報告している。しかし，実験結果に問題が多いため再度検討が必要であるが，現在ではAmelioの理論が最も二次電子の散乱過程として適当であると考えられるので彼の理論を中心に述べる。二次電子の拡散過程は輸送方程式を解くことにより明らかにされる。その輸送方程式は

$$\frac{\partial \mathbf{N}}{\partial t}+\frac{\mathbf{p}}{m}\nabla \mathbf{N}=S-\frac{|\mathbf{p}|\mathbf{N}}{m\ \lambda}+\int\frac{|\mathbf{p}|}{m}\cdot\frac{\mathbf{N}(\mathbf{r},\mathbf{p}',t)}{\lambda(\mathbf{p}')}\cdot\mathbf{F}(\mathbf{p},\mathbf{p}')d\mathbf{p}' \qquad (1,20)$$

但し　N；電子の密度，　S；二次電子の励起関数，　λ；二次電子の平均自由行程

F；$\mathbf{p}'$ から $\mathbf{p}$ への散乱確率を与える散乱関数，　$\mathbf{p}',\mathbf{p}$；二次電子の散乱前後の運動量

のようにあらわせる。このような微積分方程式をそのまま解くことは難しいので，一般にはいろんな仮定をもうけて方程式を解析的に解ける形にもっていく。

今，結晶性を考慮せず入射電子が垂直入射であるとし，定常状態（$\frac{\partial N}{\partial t}=0$）を考えると，（1,20）は

$$-\frac{|\mathbf{p}|}{m}\cdot\nabla N(Z,\cos\theta,E)\cos\theta=S(Z,\cos\theta,E)-\frac{|\mathbf{p}|}{m}\cdot\frac{N(Z,\cos\theta,E)}{\lambda(E)}$$
$$+\iint\frac{|\mathbf{p}'|}{m}\cdot\frac{N(Z,\cos\theta',E')}{\lambda(E')}F(\theta,E,\theta',E')dE'd\theta' \qquad (1,21)$$

となる。E，E′は $\mathbf{p}$ 及び $\mathbf{p}'$ に対するエネルギーで，θ，θ' は $\mathbf{p}$，$\mathbf{p}'$ のそれぞれの電子における基準座標に対する角度である。

N，S，Fを球関数展開すると

$$\left.\begin{aligned}N(z,\cos\theta,E)&=\frac{1}{4\pi}\sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)N_\ell(Z,E)P_\ell(\cos\theta)\\ S(z,\cos\theta,E)&=\frac{1}{4\pi}\sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)S_\ell(Z,E)P_\ell(\cos\theta)\end{aligned}\right\}\qquad(1,22)$$

$$F(\theta, E, \theta', E') = F(\cos \Theta, E, E')$$
$$= \frac{1}{4\pi} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) F_{\ell}(E, E') P_{\ell}(\cos \Theta)$$

但し，Θ は p と p′ との間の角度である。

このような球関数展開をすることは数学的に便利であるばかりでなく，物理的にも意味があることでそれぞれの項は角度分布の意味を有していることがわかる。

（1,22）式の N_{ℓ} を $\Psi_{\ell} = |p| N_{\ell} / m\lambda(E)$ とおき，（1,22）を（1,21）式に代入すると Ψ_{ℓ} に関する微積分方程式が得られる。その結果は

$$\Psi_{\ell}(Z, E) = \frac{\lambda(E)}{2\ell+1} \left[\ell \frac{\partial \Psi_{\ell-1}}{\partial Z} + (\ell+1) \frac{\partial \Psi_{\ell+1}}{\partial Z} \right] + S_{\ell}(Z, E)$$

$$+ \int_{E}^{\infty} F_{\ell}(E, E') \Psi_{\ell}(Z, E') dE' \qquad (1,23)$$

となる。

（1,23）を解くと，Ψ_{ℓ} つまり N_{ℓ} が求まるが，（1,23）式の形もまだ非常に複雑である。このため Ψ_{ℓ} は深さ Z に依存しないという仮定を用いる。これは現在まで二次電子のエネルギー分布が入射加速電圧に依存しないためエネルギー分布は深さ Z の関数にはなっていないということから正当化されていた。しかし，最近では，わずかながら二次電子のエネルギー分布が，加速電圧に依存することが実験的に得られたので，この仮定は必ずしも妥当とは言い難い。しかし，上で述べた仮定を用いると（1,23）式は

$$\Psi_{\ell}(E) = \int_{E}^{\infty} F_{\ell}(E, E') \Psi_{\ell}(E') dE' + S_{\ell}(E) \qquad (1,24)$$

となり，非常に簡単な形になる。実際には（1,24）式をある散乱モデルと二次電子励起関数を考慮して解くことになる。Amelioの理論においてはグリーン関数（Green function）G_{ℓ} を用いることにより Ψ_{ℓ} の解を得る方法を用いている。つまり

$$\Psi_{\ell}(E) = \int_{E_a}^{E_b} G_{\ell}(E, E'') S_{\ell}(E'') dE'' \qquad (1,25)$$

とおく。この式の意味は，二次電子の励起関数 S_{ℓ} があり，ある散乱過程 G_{ℓ} を得ると二次電子の分布密度関数 Ψ_{ℓ} が求まることをあらわしている。（1,25）を（1,24）に代入すると

$$G_{\ell}(E, E'') = \delta(E-E'') + \int_{E}^{\infty} G_{\ell}(E', E'') F_{\ell}(E, E') dE' \qquad (1,26)$$

この式は散乱過程 F_{ℓ} が決まるとグリーン関数 G_{ℓ} が求まり，それに励起関数 S_{ℓ} が求まると

(1,24)よりΨ_ℓが得られることを意味しているので以後は実際の散乱過程のモデルと励起関数の形を考える。

低速電子の散乱の電子ー電子相互作用では高速電子の散乱のようにRutherford散乱を考えるわけにはいかない。このような場合にはWolffによって採用されたように重心系において等方散乱を考えた方が現実的である。ところが，約100eV位になるとこのような等方散乱モデルもRutherford型の散乱に近くなってくると思われるが，ここでは一応100eVを境にしてそれ以下では等方散乱が成立すると仮定すると，散乱確率関数 $F^{(0)}$は，

$$F^{(0)}(\cos\Theta, E, E') = \frac{2}{4\pi}\delta(E - E'\cos^2\Theta)\ 4\cos\Theta \qquad (1,27)$$

とあらわせる。Θは，実験室系になおした後の散乱角で，ファクター2は，cascade過程を意味している。この式から $E = E'\cos^2\Theta$の場合に散乱が生じることがわかるが，これは散乱角が決まると散乱後のエネルギーは一意的に決まることを意味しており，相手の電子のエネルギーはエネルギー保存則により，$E'' = E'\sin^2\Theta$ で与えられることがわかる。(1,27)より，球関数展開を行ったときの係数 $F_\ell^{(0)}$は

$$F_\ell^{(0)}(E, E') = \int d\Omega\, F^{(0)}(\cos\Theta, E, E')\, P_\ell(\cos\Theta) = \frac{2}{E} P_\ell\left[\left(E/E'\right)\right] \qquad (1,28)$$

となる。

(1,28)式を(1,26)式に代入すると G_ℓ が求まる。その結果は

$$\begin{cases} G_0^{(0)}(E, E'') = \begin{cases} 2(E''/E^2) + \delta(E - E'') & E'' \geq E \\ 0 & E'' < E \end{cases} \\ G_2^{(0)}(E, E'') = \begin{cases} \dfrac{2}{(E''E)^{1/2}} \cos\left[\dfrac{3}{2}\ell_n\left(\dfrac{E''}{E}\right)\right] + \delta(E - E'') & E'' \geq E \\ 0 & E'' < E \end{cases} \end{cases} \qquad (1,29)$$

これが電子ー電子相互作用のグリーン関数である。

電子のエネルギーがプラズモンエネルギーより大きいときは電子ープラズモン相互作用を考えに入れる必要がある。PineによるとPlasmon散乱の微分断面積は次のように与えられる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4\pi n a_0} \cdot \frac{1 - E/E'}{1 - 2\cos\theta (E/E')^{1/2} + E/E'} \qquad (1,30)$$

E' ; 入射電子のエネルギー

E ; 散乱電子のエネルギー

θ ; 散乱角

a_0 ; Bohr 半径

n ; 単位体積あたりの原子の数

このようなプラズモン散乱を考慮して，散乱関数を球関数展開したその係数は次のように与えられる。

$$F_\ell^{(1)}(E, E') = \frac{1}{1+\beta}\left[(E/E')^{-1/2} + 2\beta\right]\frac{1}{E'} \cdot P_\ell\left[\left(\frac{E}{E'}\right)^{1/2}\right] \qquad (1,31)$$

但し，プラズモン散乱でも散乱後約2コの電子が存在する cascade 過程を考えに入れている。

$$\beta = \frac{\text{プラズモン散乱に対する平均自由行程}}{\text{電子ー電子散乱に対する平均自由行程}}$$

100eV 以上の電子に対しては Rutherford 散乱を仮定すると

$$F_\ell^{(2)} = \frac{1}{1+\beta}\left[(E/E')^{-1/2} + \left(1 + 2\frac{E}{E'}\right)\right]\frac{P_\ell\left[(E/E')^{1/2}\right]}{E'} \qquad (1,32)$$

プラズモンエネルギーより小さなエネルギーをもった電子に対しては電子ー電子相互作用だけだから(1.28)であらわされる式を用いる。

このような散乱過程と§1.2.1.で述べた励起関数を考慮して，二次電子のエネルギー分布を求める。そのとき散乱過程の違いにより，エネルギーを3つの領域に分けて，議論を行う。

100 eV以上では

$$\Psi_\ell^{(2)}(E) = \int_{E_m}^{E_{max}} G_\ell^{(2)}(E, E'')\, S_\ell^{(2)}(E'')\, dE'' \qquad (1,33)$$

E_m は今 100 eV

$100\,\text{eV} > E > E_{p\ell} + E_F$ では

$$\Psi_\ell^{(1)}(E) = \int_{E_{p\ell}+E_F}^{E_m} G_\ell^{(1)}(E, E'')\, \Sigma_\ell(E'')\, dE'' \qquad (1,34)$$

但し，$\Sigma_\ell(E) = S_\ell^{(1)}(E) + \int_{E_m}^{\infty} F_\ell^{(2)}(E, E')\,\Psi_\ell(E')\,dE'$ (1,35)

$E < E_{p\ell} + E_F$では

$$\Psi_\ell^{(0)}(E) = \int_{E_F}^{E_{p\ell}+E_F} G_\ell^{(0)}(E, E'')\,\Pi_\ell(E'')\,dE'' \qquad (1,36)$$

但し，

$$\Pi_\ell(E) = \Sigma_\ell(E) + \int_{E_{p\ell}+E_F}^{E_m} F_\ell^{(1)}(E, E')\,\Psi_\ell^{(1)}(E')\,dE \qquad (1,37)$$

このように入射電子により励起された二次電子がさらに二次電子を励起するような過程を考慮している。よって二次電子の固体内でのエネルギー分布は

$$N_\ell(E) = [m\lambda E/|p|]\,\{\Psi_\ell^{(0)}(E)\,\delta(E_F, E_F + E_{p\ell}) + \Psi_\ell^{(1)}(E)\,\delta(E_F + E_{p\ell}, E_m) + \Psi_\ell^{(2)}(E)\,\delta(E_m, E_p)\} \qquad (1,38)$$

但し，$\delta(x, y) = \begin{cases} 1 & x < E < y \\ 0 & \text{その他の場合} \end{cases}$

(1,38)が固体内でのエネルギー分布をあらわすが，固体表面にはポテンシャルバリヤーがあるため，そのことを(1,38)で $\ell = 0$，2の場合のみを考えると

$$J(E') = \frac{(E'+W)}{4}\left\{\frac{E'}{E'+W}\,\Psi_0(E'+W) - \frac{5}{2}\,\Psi_2(E'+W) \times \left[\frac{3}{2}\left(1 - \frac{W^2}{(E'+W)^2}\right) - \frac{E'}{E'+W}\right]\right\} \qquad (1,39)$$

但し，$W = E_F + \varnothing$　　$\varnothing$；仕事関数

（1,39）式が最終的な二次電子のエネルギー分布を与える式になる。又，銅ではβの値は，原子のエネルギーがプラスモン・エネルギーと100 eVの間だと1，100 eV以上になると5として計算を行っている。このような計算結果と実験結果を比較したのがFig.1.1である。Amelioはよく一致することを指摘している。

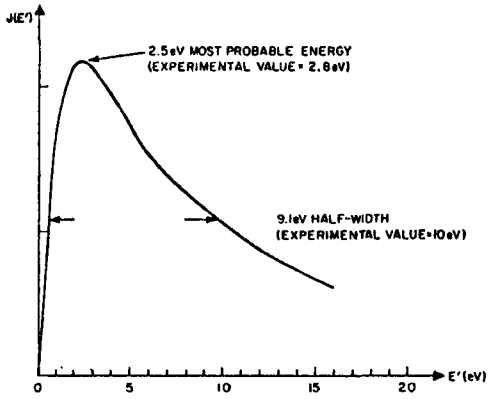


Fig. 1.1 The theoretical secondary electron energy spectrum obtained by Amelio (1970). The experimental values (Amelio 1970) are also shown.

1.2.3 まとめ

二次電子励起及び逃出過程を解析的に解いた結果を示した。

Streitwolfにより求められた二次電子励起関数は現在では二次電子励起の問題には一般に使用されているものであり，正しいものと認められていると思われる。

二次電子の逃出過程についてはAmelioの理論によってもわかるようにいろんな仮定をもうけてもかなり複雑である。かつ入射電子線の入射角度を変化させる場合はすでに（1,22）式のような展開が出来ず，このような計算の大前提が失われる。さらに，電子の密度関数N（E）が深さZに対して独立であると仮定したが，この仮定は必ずしも成立しないことは本文で述べたとおりである。このような場合は（1,23）から（1,24）式が出てこないことになり，非常に複雑な方程式を解く努力が必要になる。得られた解の方をみると最終的にはエネルギー分布が求められるわけだが，密度関数が位置に独立でないときは，そのようなものをパラメーターとしても解く必要があるが現実には困難である。

このように解析的に解く方法は数学的困難さから我々の要求に充分答えてくれない。そのため我々はこのような散乱過程を統計的に解く方法（モンテ・カルロ法）を試み，解析的に解く方法にくらべてはるかに我々の要求に答える解を与えることを示した。しかし，統計的方法の欠点は統計誤差が生じるということであり，これを克服するには計算回数をふやす以外にないため，現在の大型計算機においてもまだ十分ではないように思われる。モンテ・カルロ法の詳しいことは第2章で述べる。

1.3 二次電子放出における回折の効果

入射電子線の入射角度を変えて，二次電子又は背面散乱電子の収率を測定すると試料が単結晶で

ある場合電子線の回折効果により，多結晶とは違った現象が生じることが最初LaponskyとWhetten（1959）及びSosheaとDokker（1961）により指摘され，最近SEMにおいても同様の現象が見い出されている（Ccates 1967 and Booker et al 1967）．得られる結果が電子線の非弾性散乱電子の回折効果による菊地パターン（Kikuchi pattern）と似ていることから擬菊地パターン（Pseudo Kikuchi pattern）又はSEMによる発見者の名前にちなみCoatesパターンさらに，電子線のチャネリング・パターン（Electron Channeling pattern）等と呼ばれている。ここでは擬菊地パターンの名称を用いることにする。この現象の定性的な説明はBooker等（1967）及びTaub等（1969）により，電子線回折の動力学的理論を用いて行われた。最近ClarkeとHowie（1971），Clarke（1971）及びSpencer等（1972）はこの現象が結晶の欠陥観察に応用できることを指摘し，さらにSpencer等は背面散乱電子による結果を定量的に説明しようと試みている。しかし，単結晶中での大きなエネルギーロスを伴った回折効果の現象が難しいためまだ半定量的な段階にとどまっている。この節ではまず電子線の動力学回折理論の説明を行い，次にそれを二次電子放出における擬菊地パターンの解釈に応用した例を述べる。

1.3.1. 動力学回折理論

完全結晶における電子線回折の動力学理論はBethe（1928）により発展させられたもので，その後いろいろの改良がなされているが，本質的にはBetheの考え方が基礎になっていることはかわりない。この理論は運動学理論とは違い，入射波及び回折波の両方の波を取り扱うものであり，一般的には運動学理論は動力学理論の特別な条件のもとで成立すると考えられる。この議論では結晶外の波$\Phi(\mathbf{r})$と結晶内$\phi(\mathbf{r})$の波とを同時に取り扱うことは出来ないので次のような境界条件のもとで波をつなぐことを行う。

$$\Phi(\mathbf{r})=\phi(\mathbf{r}) \tag{1,40}$$

$$\frac{\partial\Phi(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{r}}=\frac{\partial\phi(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{r}} \tag{1,41}$$

次に結晶外の波を平面波で結晶内の波をBloch波で書きあらわすと

$$\Phi(\mathbf{r})=\Sigma\mathbf{A}e^{j\mathbf{kg}\cdot\mathbf{r}} \tag{1,42}$$

$$\phi(\mathbf{r})=e^{j\mathbf{kor}}\sum_{\mathbf{g}}\phi_{\mathbf{g}}e^{j\mathbf{gr}} \tag{1,43}$$

となる。さらに結晶内のポテンシャルを周期的と考え次のようにフーリエ展開する。

$$\mathrm{U}=\sum_{\mathbf{g}}\mathrm{U}_{\mathbf{g}}e^{j\mathbf{gr}} \tag{1,44}$$

以上のような仮定のもとに（1.42）（1.43）（1.44）をシュレディンガー方程式（Schrödinger equation）に代入して（1.40）（1.41）の条件のもとで結晶内の波動関数を求めていくわけである。

今結晶内の波のみを取り扱うと（1.42）（1.43）（1.44）をシュレディンガー方程式に代入して，各フーリエ成分の係数が消えなければならないことを考慮すると，動力学理論の基礎方程式と呼ばれる式が出てくる。

$$(\kappa^2 - k_h^2)\,\phi_h + \sum_g{}' U_{h-g}\phi_g = 0 \qquad (1,45)$$

但し，$\kappa^2 = k^2 + U_0$

（1.45）が自明でない解をもつためには次の条件が必要である。

$$\begin{vmatrix} \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & U_1 & \kappa^2 - k_0^2 & U_{-1} & \cdots \\ \cdots & \cdots & U_1 & \kappa^2 - k_1^2 & U_{-1} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} = 0 \qquad (1,46)$$

（1.46）式が結晶内の波の波動ベクトルk_0を与える式になり，（1.45）より波動関数が求まる。以上が一般的な動力学理論の導入部分であるが，（1.45）（1.46）を一般的に解くのは大型電子計算機でも困難なことなので特別な場合として入射波以外に回折波が1波のみ存在する二波近似に話を限定する。

○ 二波近似

二波近似の場合（1.45）（1.46）は

$$\begin{pmatrix} \kappa^2 - k_0^2 & U_{-g} \\ U_g & \kappa^2 - k_g^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_0 \\ \phi_g \end{pmatrix} = 0 \qquad (1,46)$$

$$\begin{vmatrix} \kappa^2 - k_0^2 & U_{-g} \\ U_g & \kappa^2 - k_0^2 \end{vmatrix} = 0 \qquad (1,47)$$

となる。（1.47）が，結晶内の波数ベクトルを決めるわけでその軌跡は，分散面と呼ばれFig.1.2のようになる。Fig.1.2で実際にk_0を決めるのは，電子線の入射条件で，入射角度が変化するにつれ表面に垂直な線分 n が移動することによる。 n と分散面 $B^{(1)}$，$B^{(2)}$ の交点

が波点（wave point）$D^{(1)}$, $D^{(2)}$ となる。 n が L^d を通るときちょうどBragg条件を満しているわけであるが，そのBragg条件からのずれを d_1 や d_2 なる量であらわすと入射電子線の振幅をAとしたとき結晶内の各々の波はLaue case（回折波が入射平面にもどってこない場合）の場合次のようにあらわされる。

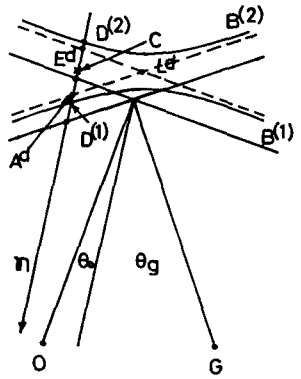


Fig. 1.2 The dispersion surface for Laue case.
$E^dC=CA^d=t$, $CD^{(1)}=D^{(2)}C=d$, $E^dD^{(1)}=d_1$, $E^dD^{(2)}=d_2$. C is the center point between E^d and A^d.

$$\phi_0^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{d_2}{2d} A e^{jdz} \cdot e^{j\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \tag{1,48}$$

$$\phi_0^{(2)}(\mathbf{r}) = -\frac{d_1}{2d} A e^{jdz} \cdot e^{j\mathbf{k}_0 \mathbf{r}} \tag{1,49}$$

$$\phi_g^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{A d_1 d_2 \cos\theta_0}{2dp} e^{jdz} \quad e^{j\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{r}} \tag{1,50}$$

$$\phi_g^{(2)}(\mathbf{r}) = -\frac{A d_1 d_2 \cos\theta_0}{2dp} e^{-jdz} e^{j\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{r}} \tag{1,51}$$

但し，$p = |U_g| / 2k = q\sqrt{\cos\theta_0 \cdot \cos\theta_h}$ 、 q は Bragg 条件を満しているとき $-d_1 = d_2$ になる。

今ちょうどBragg条件を満たしているとき（$d = d_1 = -d_2$）かつ $\theta_0 = \theta_h$ のときを考えると，（1.48），（1.50）より

$$|\phi_0^{(1)}(\mathbf{r}) + \phi_g^{(1)}(\mathbf{r})|^2 = A'^2 \sin^2 \tfrac{1}{2}\mathbf{gr} \propto \sin^2 \tfrac{1}{2}\mathbf{gr} \tag{1,52}$$

（3,11）（3,13）より

$$|\phi_0^{(2)}(\mathbf{r}) + \phi_g^{(2)}(\mathbf{r})|^2 = A'^2 \cos \tfrac{1}{2}\mathbf{gr} \propto \cos^2 \tfrac{1}{2}\mathbf{gr} \tag{1,53}$$

但し $A' = \frac{1}{2} A$

(1.52), (1.53)は結晶内にブランチ(Branch)(1)とブランチ(Branch)(2)の波におけるそれぞれの波の干渉効果により，原子のところに節又は腹をもった定在波が出来ることを意味している。その関係を図示したものがFig.1.3である。

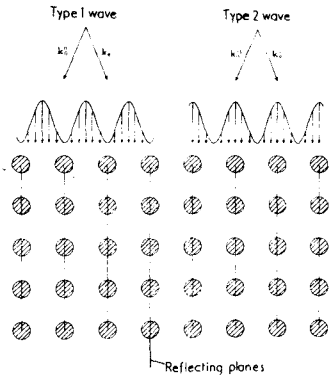


Fig. 1. 3 Schematic diagram of the two types of crystal wave field at the reflecting position in a simple cubic lattice. The current flow vector is parallel to the reflecting planes. Absorbing regions at atoms are shaded. The type 2 wave is absorbed more than the type 1 wave.

(1.48) (1.51)の式は，入射条件がBragg条件からどちら向きにはずれるかによって，入射波と回折波の強度が一意的に決まることを示しているから、Fig.1.3におけるType(2)の波が支配的な条件では、相互作用が大きくなって結晶表面近くで多くの二次電子やX線等を励起することになる。これがいわゆる異常透過，異常吸収と呼ばれる現象である。

1.3.2 二次電子生成における回折の影響

§1.3.1.で異常吸収と異常透過現象が生じる原因について述べ，二次電子やX線の放出等が平均(回折効果のない場合)より多くなったり，少なくなったりする可能性を述べたので，ここでは§1.3.1.の理論を二次電子放出に応用したTaub et al(1969)の考え方を中心に紹介する。§1.3.1.とはBragg条件からのはずれを表わすパラメータを少しかえてFig.

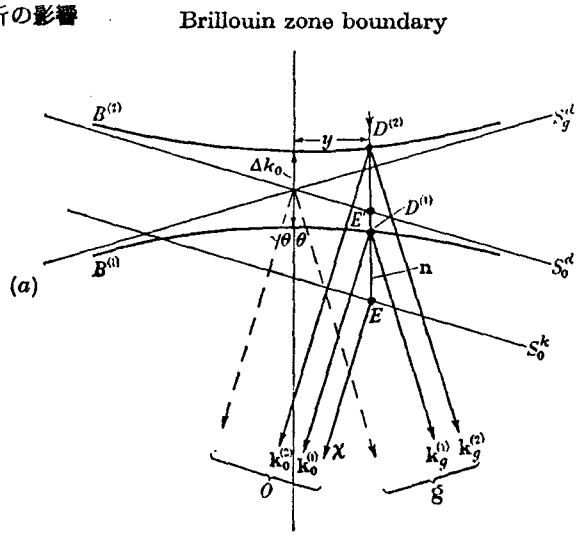


Fig. 1. 4 The dispersion surface for usual two-beam approximation. y is deviation of a wave point from the exact Bragg condition.

1.4のようなyを基準にxで表わす（Hashimoto et al 1962）。

$$x = \zeta_g S, \qquad x = 2y\tan\theta / \triangle k_0 \tag{1,54}$$

$$y = \frac{1}{2} S\cos\theta \tag{1,55}$$

但し $\zeta_g = \triangle k_0^{-1} = K\cos\theta / |U_g|$ (1,56)

で extinction distanceと呼ばれるものである。

今，type 1及びtype 2の波の強度と吸収係数を I_1^0, I_2^0, μ_1, μ_2 とすると，深さZにおける入射波の強度 I(z)は

$$I(z) = I_1^0 \, e^{(-\mu_1 z)} + I_2^0 \, e^{(-\mu_2 z)} \tag{1,57}$$

$$\mu_i = \mu_0 + (-1)^i \frac{\triangle\mu_g}{\sqrt{1+x^2}} = \mu_0 \left(1 + (-1)^i \frac{R_g}{\sqrt{1+x^2}}\right) \tag{1,58}$$

$i = 1, 2$

ここで $\triangle\mu_g = \dfrac{\pi}{\zeta_g} = \pi U_g' \quad k\cos\theta$

U_g'は，ポテンシャルの複素成分のgに関する係数である。

$$I_i^0 = I_i(z=0) = \frac{I_0}{2}\left(1 - (-1)^i \frac{x}{\sqrt{1+x^2}}\right) \tag{1,60}$$

$i = 1, 2$

このようにtype 1とtype 2の波は相反した振舞いを示すわけであるが，どちらをも考慮した真の吸収係数は

$$\bar{\mu} = \frac{\mu_1 I_1^0 + \mu_2 I_2^0}{I_1^0 + I_2^0} = \mu_0 \left(1 - R_g \frac{x}{1+x^2}\right) \tag{1,61}$$

とあらわせる。ここまでだと入射電子線に対する吸収を伴った回折効果を考えただけであるが，入射電子線の減衰に比例して二次電子が励起されその二次電子が固体表面から脱出するまでの減衰が簡単なexponential法則に従うと仮定する。又，比例定数をP二次電子の平均自由行程（mean free path）をLとすると，放出される二次電子の強度は

$$I_{se} = P\int_0^{\infty} e^{-\frac{z}{L}}\, dI(z) = P\left\{\frac{I_1^0}{1+\frac{1}{\mu_1 L}} + \frac{I_2^0}{1+\frac{1}{\mu_2 L}}\right\} \qquad (1,62)$$

で与えられる。(1,62)の式を用いμ_0L及びRgに適当な値を選ぶことにより,Taub等は得られたW(110)からの二次電子収率σ(total secondary electron yield)と入射角θの関係を説明している。その結果をFig.1.5に示す。この結果は実験結果を非常によく説明している。しかしFig.1.5の縦軸は任意スケールであり,Taub等の結果も定性的な説明であることにかわりがない。定量的な解釈を行う場合は

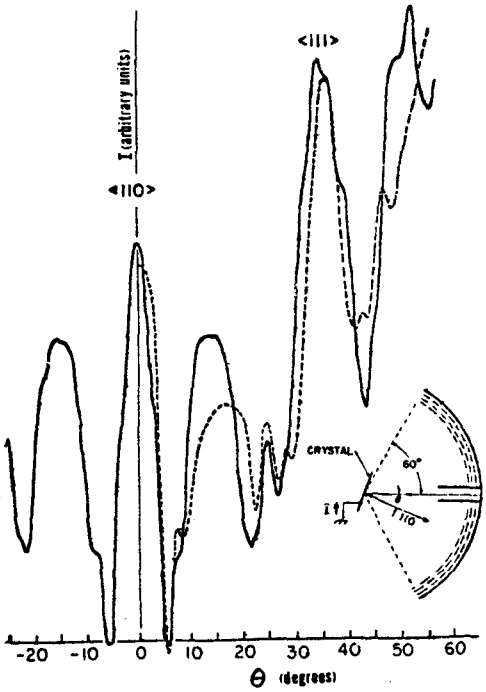


Fig. 1. 5 Total secondary-emission current vs rotation of crystal from surface normal. Computer calculation based on two-beam model (broken line) is compared with experimental curve.

(i) 入射電子線の回折効果において二波近似でなく,実際の実験条件に近い多波近似を用いる必要があり,かつ非弾性散乱電子の振舞いについても考慮する必要がある。

(ii) 単結晶中の二次電子の励起に関して適切な関数を導入する必要がある。

(iii) 二次電子の逃出機構を簡単なexponential減衰法則と仮定したが,これも単結晶中でのcascade過程を含んだ逃出過程を考える必要がある。

しかし(i)(ii)(iii)の問題のそれぞれが未解決の部分が多く,定量的な解釈は,かなり難しい問題である。

1.3.3. まとめ

二次電子放出では単結晶において電子線の回折により,多結晶にはみられない特異なstructuresが生じる。その中で入射角を変化させる場合に二次電子の収率が一様に変化せず異方

性をもつことはその顕著な例である。この現象はSEMにおいても観察が行われている。このようなstructuresの説明には回折の動力学的理論が必要でこの節ではその概要とそれを二次電子放出に応用した場合の結果を述べた。しかし，これらはいずれも定性的な説明であり定量的な議論を行なうとすると単結晶内での大きなエネルギーロスをも含む非弾性散乱過程を解明しなければならない。最近Spencer等によりその試みが行なわれているが，まだ完全でなく今後の理論的研究が待たれるところである。

1.4. 二次電子放出の実験の現状

二次電子放出の現象がAustinとStarke（1902）によって見い出されて以来数多くの二次電子放出に関する実験が行なわれてきた。二次電子が固体内でどのような励起，散乱過程を経て固体表面から放出されるのかを実験的に探るため二次電子収率σ（secondary electron yield）背面散乱係数η（backscattering coefficient）エネルギー分布，二次電子の角度分布等が得られている。二次電子収率や背面散乱係数はSEMのimageや二次電子増倍管の利得に直接関係した量であり，エネルギー分布は二次電子の固体内での励起，散乱過程を直接反映した量であると共に，最近ではこのエネルギー分布が固体表面のポテンシャルバリヤー（potential barrier）に敏感であることを利用してポテンシャルバリヤーの変化を測定する手段に用いようとする試みもある。角度分布も二次電子の固体内での散乱逃出過程を反映した量である。これらの値はそれぞれ励起散乱過程を研究する上に重要であるばかりでなく実用上も極めて大事である。

これらの現在までの測定結果及びその解釈等の現状を次の4つの項目に分けてみていきたい。

(i) 二次電子収率と背面散乱係数

(ii) 二次電子のエネルギー分布

(iii) 背面散乱電子による二次電子励起

(iv) 単結晶試料からの擬菊地パターン・二次電子の角度分布

1.4.1. 二次電子収率と背面散乱係数

二次電子収率σは二次電子放出現象における最も重要な量として現在までに非常に多くの実験結果が得られている。二次電子収率σは，入射電流をi_p，試料から放出される全二次電子の電流をi_sとすると

$$\sigma = \frac{i_s}{i_p} \qquad (1,64)$$

で定義される。

多結晶におけるσと加速電圧E_pとの関係はKollath（1956），Dekker（1958）及びHachenberg と Brauer（1959）等により従来までの結果がまとめられており，それらにはFig.1.6に示すように収率の最大値σ_mとそのときの加速電圧E_m及び収率が1になるときの加速電圧の値E_I、E_{II}の値が示されている。σ_mの値は金属・半導体及び絶縁体によって大体決っていて金属では，0.5～1.5，半導体では，1～3，絶縁体になると非常に大きな領域の値をとり，25～23の間にある。しかし一般には金属・半導体・絶縁体の順で収率が大きくなるが，金属と半導体の間の差は少ない。これらのことは定性的にはエネルギー帯構造と固体表面ポテンシャルバリヤーWによってきまる。今，禁止帯エネルギーの幅をE_Gとすると絶縁体ではE_Gが大きいため二次電子はほとんど格子振動との相互作用でエネルギーを失うのみで格子振動によるエネルギーロスは0.1eV以下であるから電子は充分なエネルギーをもってポテンシャルバリヤーWを越えることが出来る。一方金属においては二次電子は，ほとんど自由電子に近い格子電子との相互作用によりエネルギーを失う。この相互作用によるエネルギーロスは非常に大きく一度の散乱で平均して半分近くのエネルギーが失われる。そのため固体表面に達したときバリヤーWを越えるエネルギーをもった電子が少ないため収率が小さくなる。半導体においては，例えばS_iやG_eではE_Gが約1eVであり，1eV以上のエネルギーを持つ電子は格子電子をE_Gを越えて励起しエネルギーを失う。このエネルギーロスの量はかなり大きいと考えられ二次電子の収率は大きくならないことが予想される。これらの定性的な説明に加えてFig.1.6に示す$\sigma(E_p)$特性において実験結果とよく一致するUniversal yield curve がLyeとDekker（1957）によって得られている。その結果は

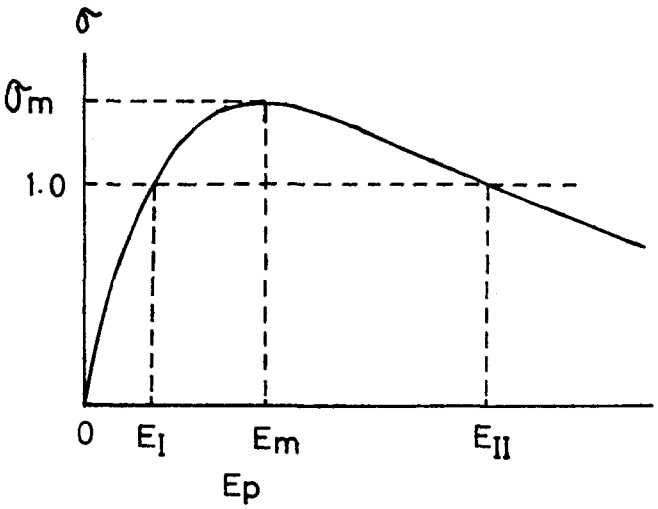


Fig. 1. 6 The general shape of the yield curve $\sigma(E_p)$.

$$\frac{\sigma}{\sigma_{max}} = \frac{1}{g_n(Z_n)} \cdot g_n\left(\frac{Z_m E_p}{E_{p\,max}}\right) \qquad (1,65)$$

$$g_n(Z) = \frac{1-e^{-Z^{n+1}}}{Z^n} \qquad (1,66)$$

で与えられている。n=0.35なる値のときFig.1.7に示すように実験結果をよく説明するようなuniversal curveが得られる。このcurveは合金においてもよく成立することがThomasとPattinson(1969)によって確められている。しかしσ_mを与える加速電圧E_mは普通数百Vであるので比較的低加速電圧の場合には多くの実験結果があるにもかかわらず，加速電圧が数KV以上になると、実験結果が非常に少く、あっても真空度が10^{-5} －10^{-6} Torr程度の雰囲気中で測定された場合だけで表面状態に敏感な二次電子の測定結果としては，はなはだ不十分である。

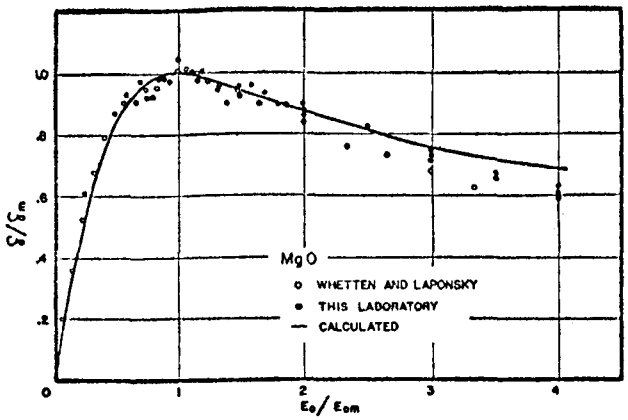


Fig. 1.7 The solid curve represents equation (1,65).

多結晶におけるσの入射角θに対する依存性の測定結果は非常に少なく，加速電圧を変化させながら統一的に測定した例はMüller (1937)によるもの位である。それによると$\sigma/\sigma_{\theta=0}$と入射角θはほぼsecont lawに近い関係があることが示されているが，原子番号によりsecont lawから少しはずれる傾向もある。しかし，測定された年代が1937年で古いため測定装置の真空度等に関して問題が残る。

背面散乱係数ηの測定例はX線マイクロアナライザー(EPMA)やSEMの加速電圧が20～30KVであることから，10～30KeVの領域に対しては比較的多い。その結果によるとηはほぼ原子番号に依存しており，原子番号が大きくなるとηが大きくなる。これは電子線の散乱能が原子番号が大きくなるにつれ大になり，試料表面近くで散乱され表面からのがれ出る確率が高いことによる。これは最近のモンテ・カルロ法によるシュミレーションによっても定量的に確かめられている(Murata et al(1971), Shimizu and Murata(1971) and Shimizu et al 1972)。しかし，SEMの加速電圧が固体表面研究のため低くなる傾向があるために数百eVから10KeVの領域に対しても測定を行う必要がある。しかし現在までこのような領域での背面散乱係数の測定はPalluel(1947) Bishop(1966)及びDarlington(1971), DarlingtonとCosslett(1972)によって行なわれているにすぎず，しかもすべて放散ポンプの油が試料表面に堆積する中ないし高真空中で測定されている。加速電圧が数KV位になるとDarlington(1971)によって指摘されているようにηの測定においてさえ電子ビームの照射時間に対してηが減少する傾向を示す。これは拡散ポンプの油

が電子ビーム照射によって炭化（carborize）し，かつカーボンの背面散乱係数ηが小さいために生じる現象であると考えられる。超高真空中ではBronshteinとDolinin(1968)やThomasとPattinson(1969, 1970)等によって測定されているが加速電圧はせいぜい2～3KVまでである。

背面散乱係数ηは入射角θに対して二次電子収率のときの傾向と似て，secont法則に近い関係を有する。このことは10～30KVの加速電圧領域でKanter(1957) Shimizu と Shinoda(1963) 及び Drescher 等(1970)により測定された結果からわかる。ところが加速電圧が低から中速の領域になるとDarlington(1971)によって測定されているにすぎない。

このように二次電子放出の基礎量となる二次電子収率σや背面散乱係数ηに対していずれも中加速電圧領域の測定例が不足しかつ入射角依存性の関係についてはほとんど測定されていないのが現状である。このような事情を考慮に入れこの論文においては入射電圧が数百V——10KVの領域でのσ及びηをE_pとθの関数として各原子番号に対してUHV中で測定が行なわれた結果を記す。

1.4.2 二次電子のエネルギー分布に関する測定

二次電子のエネルギー分布の測定に関しては多くの実験結果があるが固体表面に関係の深いこのようなデータはより信頼性のある結果を求めて現在も測定が行われている。

一般に電子によって励起された二次電子のエネルギー分布はFig.1.8のようになる。この図から緒言で述べたように真の二次電子とは領域Ⅰの部分のことで，Ⅱは入射電子線が固体の中でエネルギーロスを受けて放出される非弾性散乱電子から成り立っていると考える。ⅠとⅡとの境は習慣上一応50eVということになっているが，これらを厳密に区別することは出来ない。しかし現在では新しい

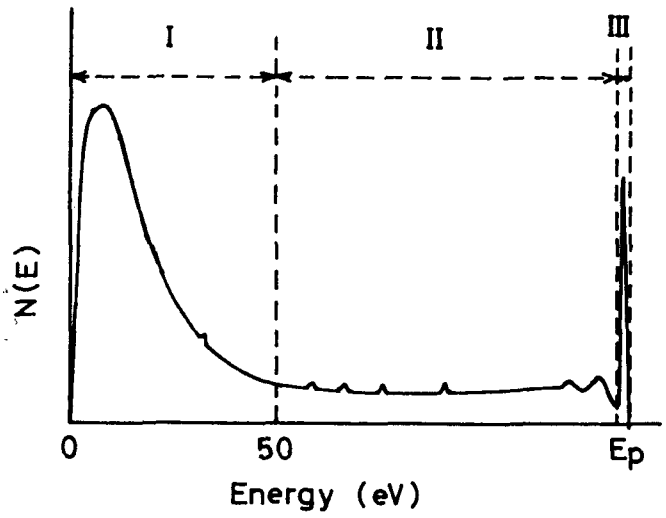


Fig. 1.8 The general secondary electron energy spectrum excited by electron beam.

測定技術によって固体から励起された電子と入射電子線が固体内でエネルギーロスを受けて放出される電子を区別することが出来るようになった。このことに関する詳しいことは第3章で述べる。Ⅲの領域は入射電子線が弾性的に散乱されて固体外に放出されたもので，干渉性が非常に強い。又，Ⅰ～Ⅲの領域にかけて，なだらかな曲線の上に微細構造が検出されている（Lander 1953）。これは最近注目をあびているAuger電子で固体の電子レベルに関係した特有のエネルギー位置にピークが出現する。このことを利用して表面付近の元素分析をするのに広く使用されている。この節ではⅠの領域を中心に固体内で励起された電子について述べる。

金属におけるⅠの領域の低速二次電子の測定に関しては，Kollath（1947）によって磁場型のアナライザーを用いた詳しい結果がある。それによると金属においては低速部分の分布のピークの半値幅と，ピーク位置はある領域つまり半値幅については　～4.6－6.1 eVピーク位置は　～1.3－2.5 eVの間にあることが結論された。127°型の静電タイプアナライザーを用いてMoとWを測定したHarrow（1956b）の結果を始め多数の人々により測定が行なわれている。特に最近は表面分析に対して注目されているAuger電子分光に関連して阻止電極型のアナライザーが使用されることが多いが、メッシュを使用するためどうしてもこの影響が実験データの中にはいりこむ可能性がある（Wei et al 1969，Koshikawa and shimizu 1973b）。このことの影響を考慮に入れて実験結果を得た例は少なく，メッシュの影響は低速領域で顕著なため低速領域の電子分光に対しては信頼のあるデータが少ないのが現状である。

一応現在までに得られているエネルギー分布に関する知見をまとめると

(i)　金属のエネルギー分布は，入射電子線の加速電圧によって変化しない。

(ii)　半導体及び絶縁体からのエネルギー分布は入射電子線の加速電圧によって半値幅とピーク位置が変化する。（Palmberg 1967 and Whetten and Laponsky 1957）つまり，加速電圧が高くなると半値幅が狭くなる。このことは加速電圧が高くなると入射電子線の侵入深さが大きくなり，深いところから大きなエネルギーロスを受けて放出される二次電子が多くなるというように説明が行なわれている。

しかし，金属においてもKollath（1947）の真鍮のデータからはわずかながらエネルギー分布が加速電圧に依存している傾向が見い出せる。このことは金属においても装置の影響を小さくするような条件で精密な測定が行なわれることが要求されていることを示している。

低速領域の二次電子のエネルギー分布に真の二次電子のピークの他に小さなピーク（サブ・ピーク）が存在することがBeにおいてKollath（1947）によりMoとWにおいてHarrow（1956b）により，報告されて以来最近ではいろいろな物質からこのようなサブ・ピークが存在することが報告されている。先程述べた測定装置の影響等もあり，信頼性の薄いデータも存在

するが，Willis等（1971a，1971b and 1972）によって精力的に進められているグラファイトからの二次電子のサブ・ピークに関する実験は信頼性の高いものの一つであろう。その測定結果の一例をFig.1.9に示す。この図によると3eVのピークを中心に多数の小さなピークが存在することが示されている。これらのピークが出現する理由としてWillis等は計算により得られたバンド構造の結果から価電子帯の状態密度が密な部分から伝導帯の密な部分への遷移によって説明しており，非常によく合うことを報告している（参照Fig.1.10）。又，この低速領域の二次電子は表面の変化に対して影響されやすいことを利用して表面のポテンシャル・バリヤーの変化をこのエネルギー分布を測定することにより得ようとする試みがなされている（Wittry 1973）。このことはSEMのようにビームが非常に細く電流の少ない場合も

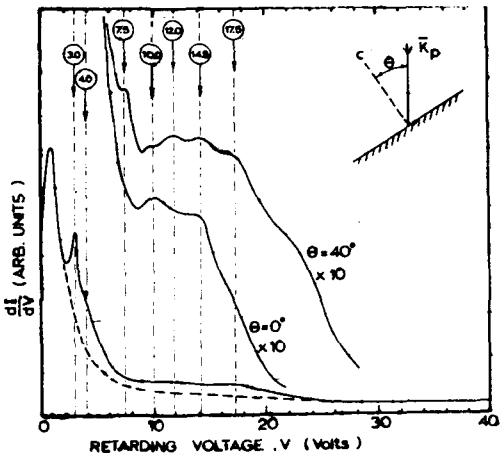


Fig. 1.9 Energy spectra of secondary electrons emitted from graphite by 40-eV electrons. The fine structures in the region 5 to 20eV was obtained at an increased gain of 10X.

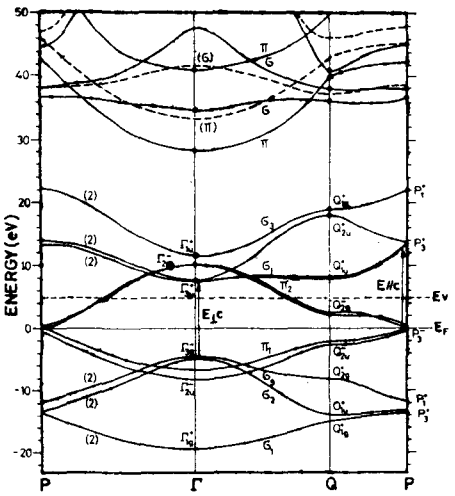


Fig. 1.10 Energy band structure of graphite calculated by Painter and Ellis (1970). This structure shows the location of high densities of final states at critical points in the conduction band associated with the observed secondary electron energy spectra maxima.

低速二次電子の領域は信号量が多いのでAuger電子等にくらべて利用しやすい利点があり，表面状態変化を検知する有力なモニターになると思われる。

1.4.3. 背面散乱電子による二次電子の励起

二次電子が固体内で励起される過程は複雑で，入射電子線の固体内での散乱をも考慮して議論する必要がある。実験的に二次電子励起の背面散乱電子の寄与を求めることはこのような複雑な過程を調べる意味でも又Auger電子の背面散乱電子の寄与を得ることはAuger電子分光における定量分析を行う上にも重要なことである（Palmberg 1973）。この節では二次電子励起における背面散乱電子の寄与を実験的に求めるBronshtein等のグループ（1960）による結果とGallon（1972）によって議論されたAuger電子励起における背面散乱電子の寄与を半実験的に求める方法とを述べる。

全二次電子の収率をσとして50 eV以下の真の二次電子の収率をδとすると

$$\sigma = \delta + \eta \qquad (1,67)$$

又δは入射電子線により励起された二次電子の収率δ_0と背面散乱電子によって励起された収率δ_Bとに分けられる。

$$\delta = \delta_0 + \delta_B \qquad (1,68)$$

今，$\delta_B = S\eta = \beta_S \delta_0 \eta$ とおけるとすれば

$$\delta = \delta_0 + \beta_S \delta_0 \eta \qquad (1,69)$$

（1.69）式より，実験的にδとηの変化が求まっていると1個の入射電子が1個の二次電子を励起するときに1個の背面散乱電子が二次電子を励起する個数β_S及び入射電子線の寄与δ_0が求まる。実験的には下地の試料に背面散乱係数が違う原子番号の異なる物質を蒸着していき，二次電子の最大脱出深さZmaxよりも蒸着物質が厚くなったときの$\delta-\eta$の関係を求めることによってδ_0とβ_Sが求まる。白金Ptの上にベリリウムBeを蒸着した場合の$\delta-\eta$の関係をFig.1.11に示す（Bronshtein and Segal 1960）。この図の（b）の領域における直線の傾きとその直線を延長して$\eta=0$のときのδ_0を読みと

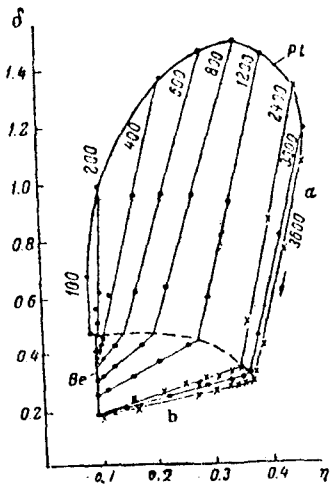


Fig. 1.11 δ vs η diagram for the evaporation of beryllium onto a platinum substrate.

ることによりβ_sが求まる。このような方法でBronshteinのグループ(1960)とThomasとPattinson(1970)により求められた背面散乱電子の寄与率β_sの結果をTable.1.1に示す。以上の方法であると各加速電圧に対するβ_sを求めることができるが、Kanter(1961)

Be

	Pt		Ag	
E_p(ev)	600	3600	600	3600
β_s	5.2	4.2	4.0	4.5

Aℓ

	Au						
E_p(ev)	800	1000	1500	2000	1000	1500	2000
β_s	6.8	6.3	4.8	3,8	5,8	4,8	3.2

Table 1.1
The values of Bs of Be and Aℓ after Bronshtein and Segal(1960) and Thomas and Pattinson(1970)

は薄膜試料を用い試料が十分厚いときのη_{bulk}とδ_{bulk}に対して加速電圧を変えてη/η_{bulk}とδ/δ_{bulk}との関係を求めることにより、β_sの値を求めている。それによるとアルミニウムに対してβ_s＝4.9で前の二つのグループの結果よりも少し高い値を示す。β_sの値が4～5の値を示すことに対する理論的考察はShimizu(1974)によって行なわれている。それを簡単に述べると背面散乱電子が固体表面付近で角度分布がcosine分布であると仮定すると、表面近くを通るpathによる寄与が2になり、その他に背面散乱電子が入射電子に対して表面近くで失うエネルギーロス(dE／dx)の比は約2であるがこれは原子番号によって変化する。よってβ_sは約4になるが(dE／dx)の値の変化により4からはずれることが考えられる。

Auger電子励起における背面散乱電子の寄与率を求めることはAuger電子の逃出深さ(escape depth)と共にAESの定量分析において重要である(Palmberg 1973)。このような寄与率を求める方法はGallon(1972)によって提案されている。Auger電子電流をI_Aとし一様に物質が分布しているとすると

$$I_A = G\gamma I_p N\tau \Phi(E_p/E_c) \qquad (1,70)$$

但し N：単位体積中の原子の個数

γ：背面散乱電子ファクター(backscatteing factor)

τ：Auger電子の逃出深さ(escape depth)

Φ：入射電圧EpによるレベルE_cの電子に対するイオン化断面積

G：背面散乱電子のpathと装置の幾何学的形状に対する定数

Gallonは(1,70)式中のγを背面散乱電子の角度分布がcosine分布であると仮定し，実験的にΦを求めることによって決めた。その結果の一部を示したのがFig.1.12でS_iからの相対的なΦとγが示されている。

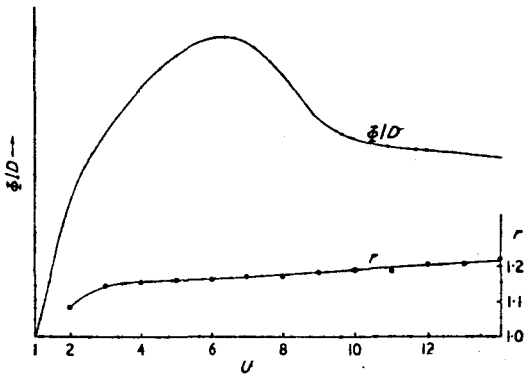


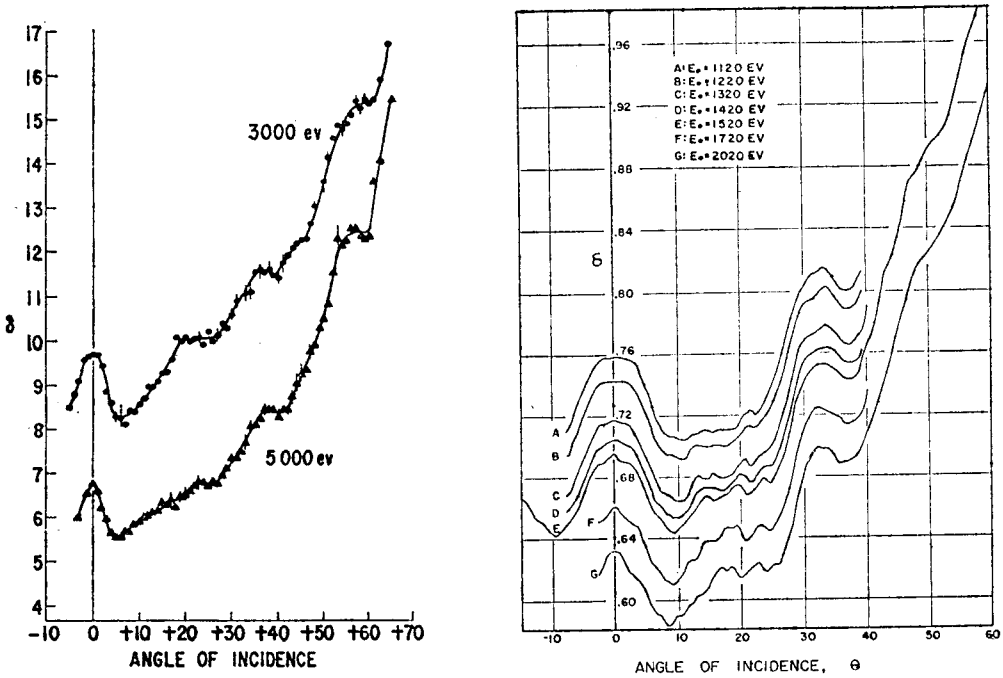
Fig. 1. 12 The energy dependece of the ionization cross section and the backscattering factor γ plotted as a function of reduced energy U, for the silicon L_{23} VV transition.

1.4.4. 単結晶試料における擬菊地パターン及び二次電子の角度分布に関する実験

§1.3.1 及び§1.3.2ですでに述べたように単結晶においては二次電子の収率σや背面散乱係数ηが入射電子の角度によって特異な振舞いを示す。このことは最初LaponskyとWhetten(1959)によって見つけられ，その後SosheaとDekker(1961)，Goetz(1963)，Grachev等(1969)及びShul'manのグループ(1968a 1968b and 1970)により精力的に実験が進められた。LaponskyとWhetten及びSosheaとDekkerにより得られた結果をFig.1.13(a)、(b)に示す。その後SEMでCoates(1967)がいわゆる擬菊地パターンを見つけ，これがLaponskyとWhettenにより見つけられた現象と同じであることがBooker等(1967)，Seiler等(1970)及びTaub等(1969)により指摘された。このことは1.3.1及び1.3.2で述べられたように電子線の回折現象で説明がなされたことを意味する。

一方単結晶における$\sigma-E_p$特性も§1.4.1で述べた多結晶の場合とは違って特異な構造をもつことがPalmberg(1967)により指摘され，その後Shul'manのグループ(1968b and 1970)及びGotoとIshikawa(1972b and 1973)により研究が進められた。Shul'man等は$\sigma-\theta$特性と$\sigma-E_p$特性が直接結びつくものであることを指摘したがこれを直接実験で示した例はまだない。

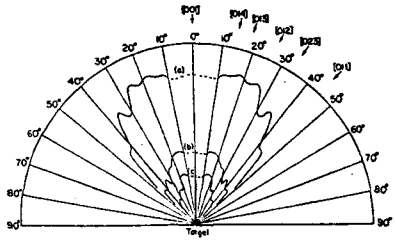
Ni多結晶からの低速二次電子の角度分布(放出方向角度分布)はJenkin(1951)により



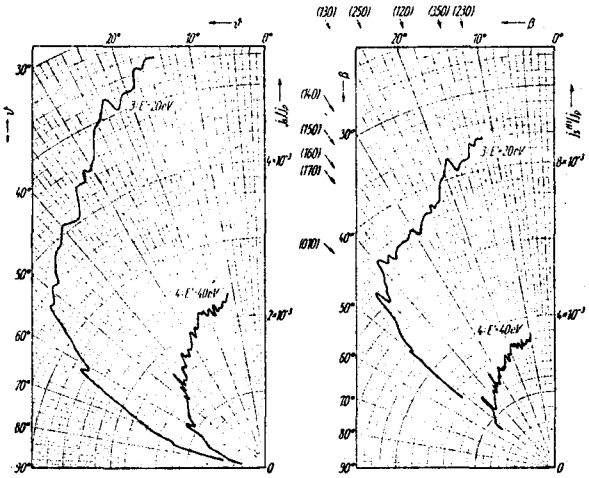
(a) (b)

Fig. 1. 13 Dependence of total secondary electron yield against angle of incidence. (a): This results from MgO(100) obtained by Laponsky and Whetten(1959) (b): the results from Ti(0001) by Soshea and Dekker(1961).

ほぼcosine分布に従うことが見いだされ加速電圧が数百Vでは放出二次電子のエネルギーが高くなるとcosine分布からはずれてくることが示された。ところがNiとCuの単結晶においてBurns（1960）が屈折率の補正をすると結晶の晶帯軸方向に微細構造が存在することを初めて見い出し，Appelt（1968）によってさらに詳しい実験データが得られた。これらの結果をFig.1.14(A)、(B)に示す。これらの微細構造が表われる原因は同じくBurnsによって考察が行なわれている。それによると入射電子線と格子電子の相互作用により格子電子がUmklap過程で晶帯軸方向に遷移の確率が高いことから説明が行なわれている。しかしこの説明では納得のいかない数々の微細構造も見い出されていることから（Seah 1969）、さらに詳しい現象の解析及び実験データが必要とされている。このような二次電子放出を角度を連続的



(A)



(B)

Fig. 1. 14 Angular distribution of secondary electrons from single crystals.
(A); copper crystal (001) face, 250V primary beam at normal incidence. Curve (a) is for 0-10eV secondaries. Curve (b) is for 10-20eV secondaries. Curve (c) is for 20-40eV secondaries. After Burns(1960). (B); copper crystal (110) face 800V primary beam at normal incidence. Curve 3 is for 15-25eV secondaries. Curve 4 is for 45-55eV secondaries. After Appelt(1968).

に変化させて得る方法とは逆に小さな取り出し角をもったアナライザーをある角度に固定しその放出方向で二次電子のエネルギー分布をくらべるという点からこの現象を見た例はまだない。本論文ではそのような立場から単結晶試料の二次電子放出現象の測定を行った。

第2章　二次電子放出のモンテ・カルロ法による計算

2.1. 緒　言

高速電子（10～数10KeV）の固体内での散乱過程をモンテ・カルロ法で解く試みはBishop（1965），ShimizuとMurata（1971），CurgenvenとDuncumb（1971）及びReimer（1968）等多くの人々によって試みられ，解析的な方法では得にくい様々な情報を提供した。現在はさらに，SEMやEPMA（Electron Probe Micro Analyser）における像の解釈やX線による定量分析に非常に有効な手段として広く応用されつつある（Lifshin and Ciccarelli 1973，Murata 1973 and Bolon and Lifshin 1973）。一方，低速二次電子放出の散乱過程を解析的な方法で解く試みは§1.2で述べたように数多く試みられているが，より一般的な境界条件でより多くの解が得られるモンテ・カルロ法で解く試みは数少ない（Bimschas 1961 and Cailler et al 1972）。この章では金属からの二次電子放出の問題をモンテ・カルロ法により解くことを試みる（Koshikawa and Shimizu 1974）。§1.2.2で示したように金属内での低速電子はcascade過程によって散乱されるが，このような過程以外に二次電子の固体内での散乱を決める大きな要因は2つあって1つは二次電子が最初どのようなエネルギーで励起されるかを決める二次電子励起関数であり，もう一つは二次電子の固体内での平均自由行程（mean free path）である。ここではこれらの二次電子の散乱を決める重要な量につき採用したモデルについて述べ，このようなモデルから得られたエネルギー分布，空間分布，深さ分布等の結果について述べる。

2.2. 基礎理論とモデル

2.2.1. 金属内での二次電子の励起

二次電子が固体内でどのようなエネルギー分布をもって励起されるかは二次電子放出の問題を取り扱う上で非常に重要な問題である。ここでは§1.2.1で述べた摂動論に基づくStreitwolfの二次電子励起関数（excitation function）を用いた。その結果を示すと

$$S(E) = e^4 k_F^3 \Big/ 3\pi E_p (E - E_F)^2 \qquad (2,1)$$

但し　E_p：入射電子線の加速電圧

E_F：Fermi エネルギー

k_F：Fermi エネルギーに対する波数ベクトル

（2,1）式を用いて一様乱数 R_s の力を借りて励起エネルギーEを求めるには

$$R_S = \frac{\int_{E_F+\Phi}^{E} S(E)\,dE}{\int_{E_F+\Phi}^{E_P} S(E)\,dE} \qquad (2,2)$$

但し Φ：仕事関数

から

$$E = \{R_S E_F - A(E_F+\Phi)\} \Big/ (R_S - A) \qquad (2,3)$$

$$但し\quad A = (E_P - E_F) \Big/ (E_P - E_F - \Phi)$$

R_Sが与えられるとすべて即知の量であるから（２３）からEが得られる。このようにして二次電子の励起エネルギーが求まるわけである。次に固体表面からどの位の深さのところで励起されるかということが問題になってくる。現在までの理論的取り扱いにおいては金属では二次電子のエネルギー分布が加速電圧によって変化しないというところから深さZに対して二次電子の密度関数Nが変化しないと仮定している。しかしこれは２つの事実から必ずしも適当でないことがわかる。第１に最近の実験の結果によると銅の多結晶からのエネルギー分布がわずかに加速電圧に依存することがみい出され（Koshikawa and Shimizu 1973b）第２に実際にモンテ・カルロシュミレーションを行なった結果からわかることであるが，二次電子の励起の深さによってエネルギー分布が変化することがわかっている。この２つのことから二次電子励起における深さ分布は大事であるが，この問題をある程度厳密に取り扱おうとすれば入射電子（中速電子）の固体内での散乱問題を考えなければならない。しかしBorn近似が使えないこと等からまだ中速電子（数百eV－数KeV）については確立した考え方がない。これは今後に残された問題である。そのためここでは入射電子線は二次電子の最大脱出深さＬまでエネルギーロスをせずにまっすぐ進み二次電子はそのpathにそって一様な確率で励起されるという仮定をもうける。この仮定はFig.2.1に示すように入射角が垂直入射から傾むいた場合にも成立するとみなす。一様乱数R_Lの助けを借りて二次電子の発生深さは $R_L \cdot L$ で与えられる。

この計算では試料を銅として選んでおり $E_p = 1.0$ KeVのときのLは75 Åとしている。この値は，実際に計算を行った結果ほとんど二次電子が放出されない深さを目安にして選ばれた（参照Fig.2.6）。さらにこのモデルにおいては二次電子励起の方向分布は，等方的であると仮定した。これらの仮定は二次電子の収率を求めたりする場合には適当でないが，入射電子によって励起された二次電子が重要な役割を果たすSEMの像においてはこのようなモデルは有効である（Shimizu and Murata 1971）。背面散乱電子の寄与は大事な問題であるがこ

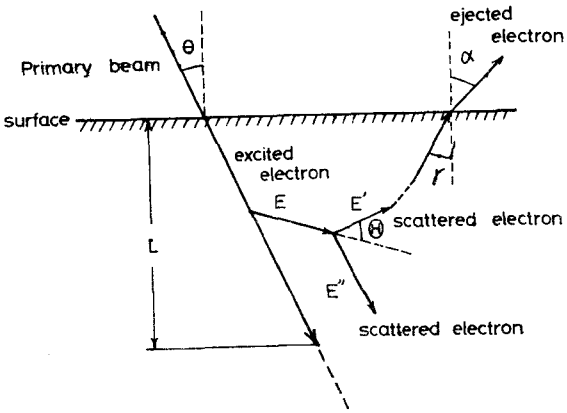


Fig. 2. 1 Simplified model of electron trajectory of cascade process in Monte Carlo simulation.

の計算においては取り扱われていない。これは将来に残された問題である。

2.2.2 二次電子の散乱角度分布とエネルギーロス過程

二次電子の散乱過程においては単なるexponential減衰法則ではなく，Wolff(1954)によって述べられたようにcascade過程による散乱モデルを仮定する方が適当であろう。§1.2.2で述べられたようにこのような散乱過程においては2つの型の電子が存在する。1つは最初エネルギーEを持っていて散乱後E'なるエネルギーをもつ電子，もう一つは伝導帯からエネルギーE''の状態に励起される電子である。このことは散乱後は2コの電子が存在することを示している。このような電子－電子相互作用モデルにおいては電子の質量は互いに同じであるので散乱角は重心系においては等方散乱である。このような散乱は一応エネルギーが100 eV程度まで成立すると仮定する（Wolff 1954 and Amelio 1970）。それ以上のエネルギーになるとRutherford型の散乱が優勢になってくるものと考えられる。このような2つの過程を考えることは複雑であり，エネルギー分布等が50 eV以下の二次電子によって大体決定されることから考えて前者の散乱モデルのみを採用するだけで十分であると考えられる。

重心系においては等方散乱であるが，実験室系における散乱角をFig.2.1で示すようにⒽで表わすと

$$E' = E\cos^2 Ⓗ \qquad (2,4)$$

但し　E ： 散乱前のエネルギー

　　E′ ： 散乱後のエネルギー

もう一方の粒子のエネルギー E″ はエネルギー保存則より

$$E'' = E\sin^2 \Theta \qquad (2,5)$$

とあらわせる。散乱の模様はFig.2.1に示すごとくである。実際には一様乱数R_Eの助けを借りて E′ は

$$E' = E\sqrt{R_E} \qquad (2,6)$$

で与えられる。E′ が（2,6）で与えられると散乱角Ⓗ及び E″ は（2,4）、（2,5）からすぐに求まる。

§1.2.2で述べたように金属においては電子がプラズマ・エネルギー$E_{p\ell}$より大なるエネルギーをもつ時は電子ー電子相互作用の他に電子ープラズモン（electron−plasmon）相互作用を考える必要があり，$E_{p\ell}$より小さなエネルギーをもつときは考慮する必要はなくなる。しかし，ここで採用したモデルにおいては第一近似として散乱角度分布とエネルギーロス過程に電子ープラズモン相互作用を考慮していない。散乱過程においてさらに重要な量である平均自由行程にはすべての散乱を含む実験値を採用している。このことは次の節で述べる。

2.2.3. 低速電子の平均自由行程

低速電子の平均自由行程は，二次電子の固体内での散乱過程を決める上で，非常に大事な量である。Wolffは平均自由行程をS－波の散乱における電子ー電子相互作用からパウリの排他率を考慮して決定した。その結果はエネルギーによらずほぼ一定であるが，このような平均自由行程では二次電子励起関数の不正確さも手伝ってエネルギー分布の半値幅が広くなりすぎる。Amelioも電子ープラズモン相互作用における平均自由行程と電子ー電子相互作用における平均自由行程の比βを一定として解を得たが，その結果も我々が得たエネルギー分布の結果から見て半値幅が広くなりすぎていることがわかる。最近Kanter（1970）は非常にうまく構成された実験装置によりAl，AgとAuの低速電子の平均自由行程のかなり正確な値を得た。それによると低エネルギー側ではエネルギーが低くなると急速に平均自由行程が長くなる。銅に対する実験はないが，微細構造を無視するとAgとAuの平均自由行程がほぼ一致することから銅に対してもAgの結果が使えるものと仮定する。少しエネルギーの高い数十eVから数百eVの領域に対しては最近実験的にAuger電子の逃出深さ（escape depth）が精力的に求められている。Palmberg（1973）はこれらの結果をまとめているが，それによると数十eVの電子に対する平均自由行程は4～5Åである。

以上の結果をまとめてこの計算では平均自由行程を次のように決める。

$$\left.\begin{array}{ll} \lambda = 10^{(-2.6\log_{10}E+4.3)}\ \mathring{A} & (E \leq 25\mathrm{eV}) \\ \lambda = 5\ \mathring{A} & (E \geqq 25\mathrm{eV}) \end{array}\right\} \qquad (2,7)$$

これらの結果は電子－電子相互作用，電子－プラズモン相互作用の他すべての散乱機構を考慮したことを示す。この散乱過程をポアソン過程（Poisson process）だとすると実際の散乱 path λ_x は一様乱数 R_x の手助けで

$$\lambda_x = -\lambda \ln R_x \qquad (2,8)$$

であらわされる。

2.2.4. 二次電子の固体表面からの脱出

電子は固体表面から脱出するとき平均内部電位 V_0（inner potential）により屈折を受けかつ表面と垂直方向の運動量成分がポテンシャルバリヤー V_0（potential barrier）に打ち勝つ時にはじめて固体表面から脱出できる。今，屈折率をnとし試料表面となす角をFig．2.1に示すように試料内外で γ 及び α とすると

$$n = \frac{\sin\alpha}{\sin\gamma} = \sqrt{\frac{E+V_0}{E}} \qquad (2,9)$$

但し $V_0 = E_F + \Phi$

なる関係がある。このような屈折率に従って二次電子は固体表面で方向を変えて放出される。運動量Pをもった電子がポテンシャルバリヤー V_0 を越えて脱出できるためにはpの表面と垂直な成分 $p\cos\gamma$ が少くとも

$$p_c = (2mV_0)^{1/2} \qquad (2,10)$$

より大きくなければならない。よって試料内で許される角度範囲は

$$0 \leq \gamma \leq \cos^{-1}(p_c/p) \qquad (2,11)$$

であらわされることになる。

2.3. 計算方法

§2.2.で述べたモデルに従って，二次電子放出のモンテ・カルロシュミレーションを行うわけであるが，実際に計算機で計算を行う手順をTable 2,1に示す。

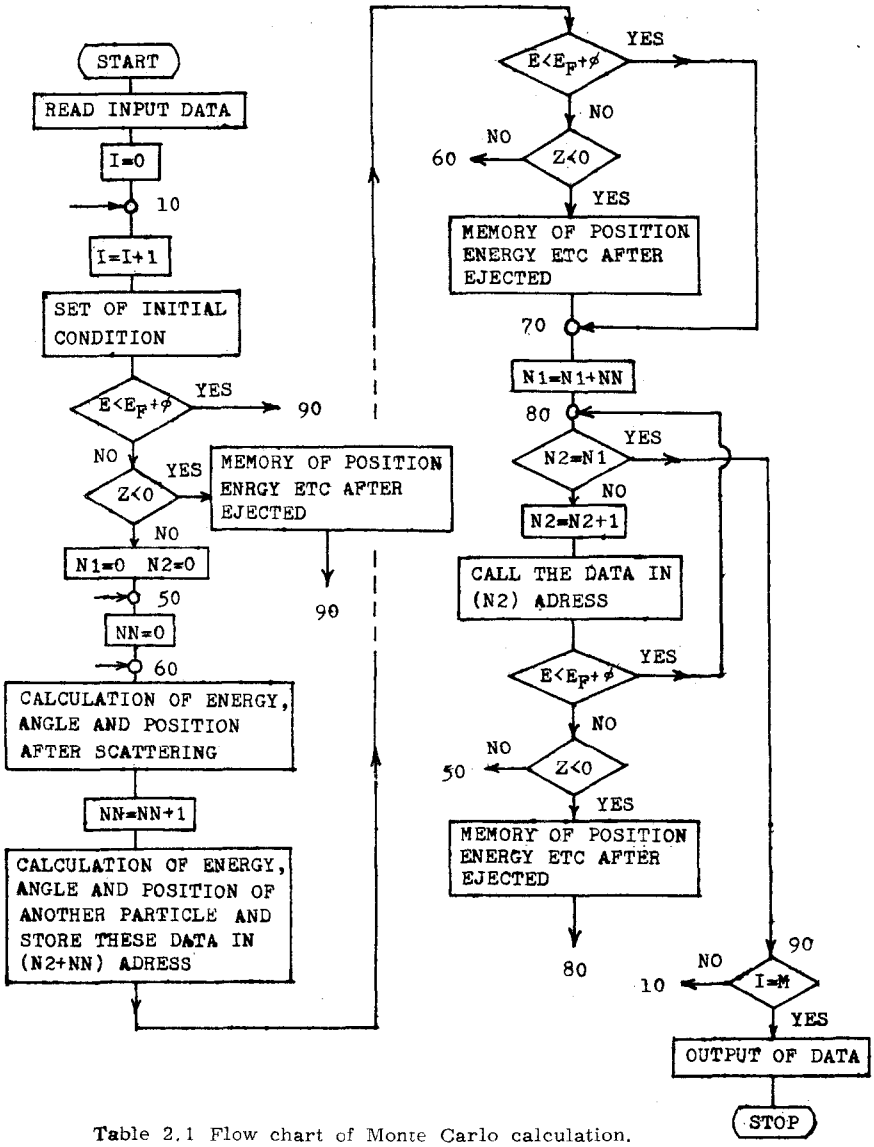


Table 2.1 Flow chart of Monte Carlo calculation.

2.4 計算結果

2.4.1. エネルギー分布

低速二次電子が固体の中でうける励起及び散乱の過程は二次電子のエネルギー分布に大きな影響を与える。このことから計算に用いられたモデルが妥当なものかどうかはこのモデルによって得られた二次電子のエネルギー分布と実験的に得られたエネルギー分布を比較することによって目安をつけることが出来る。銅の二次電子のエネルギー分布は多くの人によって測定されているが，実験結果はバラついている。その原因は，第3及び第4章で述べるように装置自身の効果が測定結果に影響を与えていることと試料表面状態によると考えられる。このことから我々が装置

の影響を最小限におさえ，かつＵＨＶ中で測定したエネルギー分布の結果と比較する。

今，Ｆｅｒｍｉエネルギーは自由電子近似から得られる７０ｅＶ、仕事関数は４.４５ｅＶとし加速電圧は１.０ＫＶで入射ビームは試料表面に垂直に入射している場合の結果を求める。

Ｆｉｇ．２．２に計算の結果と実験の結果を示した。実線がモンテ・カルロ法の計算結果で破線が我々によって得られた実験の結果である（参照第４章）。二次電子の励起の試行回数は８万回で３０ｅＶ以下の二次電子として固体表面から放出された電子の数は２９３４個である。Ｆｉｇ．２．２によると実験で得られた二次電子ピークの半値幅及びピーク位置はそれぞれ約５.４ｅＶ及び１.４ｅＶであり，計算の結果は約６.３ｅＶ及び２.０－２.５ｅＶである。計算結果の方が実験結果よりピーク位置が高い方にずれ，かつ半値幅が大きいことがわかる。この不一致の原因として考えられることはモンテ・カルロ計算では背面散乱電子の寄与を考えてないことである。（２,３）式から入射エネルギー E_p が小さくなるとさらに低速の二次電子が励起される確率が多くなるから背面散乱電子の寄与を考慮すると二次電子エネルギー分布において，もう少し低速部分の電子が多くなり実験結果に近づく傾向を示す。このようなことを考えに入れるとこの計算で用いたモデルは実験結果をよく説明していると考えることができる。

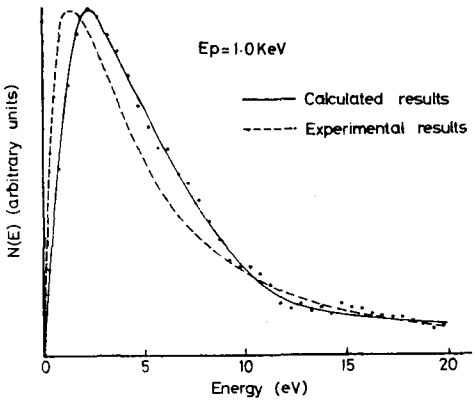


Fig. 2. 2 Secondary electron energy distributions at Ep=1.0KeV. The solid and broken curve show the calculated and experimental results, respectively.

２.４.２　角度分布

固体外でのエネルギーが３０ｅＶ以下の二次電子に対する角度分布の計算結果はＦｉｇ．２．３に示すようになる。実線はｃｏｓｉｎｅ分布を示す。計算結果は，統計誤差にもかかわらず，よくｃｏｓｉｎｅ分布に従うことがわかる。低速二次電子の角度分布は，Ｊｏｎｋｅｒ（１９５１）によってｃｏｓｉｎｅ分布に従うことが実験的に示されているので，この点からみても，モ

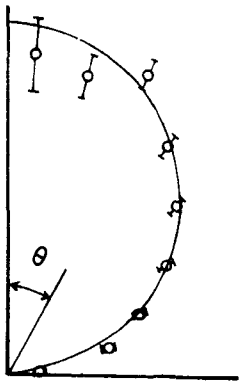


Fig. 2. 3 Angular distribution of slow secondary electrons (E≦30eV). The solid curve shows the cosine law.

デルが妥当なものであることがわかる。

2.4.3 二次電子の空間分布

二次電子は半径が無限に小さい入射電子線によって励起されたものであっても二次電子が固体表面から逃れる過程で散乱を繰りかえして表面から脱出したときは空間的な広がりをもっている。空間的に大きく広がる背面散乱電子によって励起された二次電子はＳＥＭの二次電子像には，バック・クラウンドとしてきいてくるだけなのでこのような空間分布はＣｒｅｗｅ（１９７０）等によって開発されたような高分解能ＳＥＭによる二次電子線の分解能を決定するという意味で重要である。Ｆｉｇ．２．４（ａ）、（ｂ）、（ｃ）、（ｄ）に入射電圧が１．０ＫＶで入射角θが０°，３０°，４５°

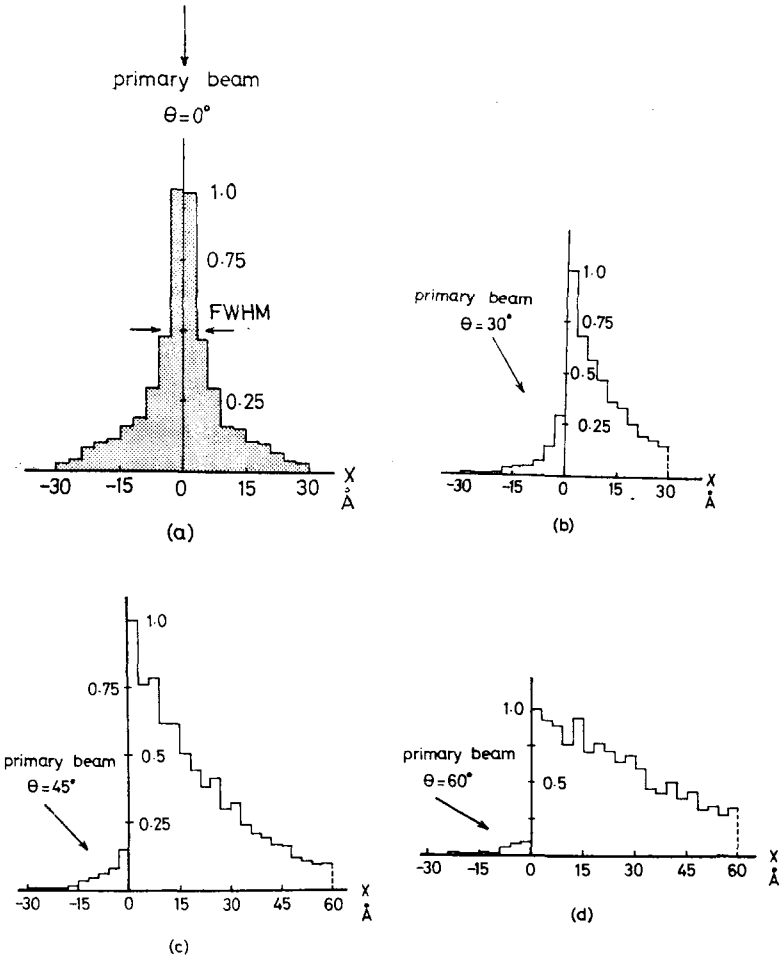


Fig. 2. 4 The lateral distribution of secondary electrons. (a): θ=0°, (b); θ =30°, (c); θ =45°, and (d); θ =60°.

及び60°のときの二次電子（E≦30eV）の空間分布（lateral distribution）の結果を示す。この図においては固体表面のy軸成分はすべて加算してあるのでlateral distributionと呼ぶ。Fig.2.4(a)から垂直入射の場合の空間分布（lateral distribution）の半値幅（Full Width at Half Maximum FWHM）は約10Åであることがわかる。

EverhartとChung（1972）が二次電子の逃出過程に簡単なexponential減衰法則を用いて得た結果によると半値幅は二次電子の平均的な平均自由行程（5－20Å）のオーダーであることから我々の結果と近いことがわかる。

しかしながら，Fig.2.4(b)、(c)、(d)をみるとわかるように入射角θを変化させると空間分布（lateral distribution）は非常に大きく変わっていく。入射角θが大きくなると空間分布（lateral distribution）は非対称になるとともに半値幅は大きくなり$\theta=60°$のときは30Å以上になる。

Fig.2.5はy軸の－3から3Åの間に放出される二次電子のx軸方向の空間分布を示したものである。
この図から空間分布の半値幅は6Å以下であることがわかる。このことより実際のSEM像における理論的分解能の限界は約6Åになる。

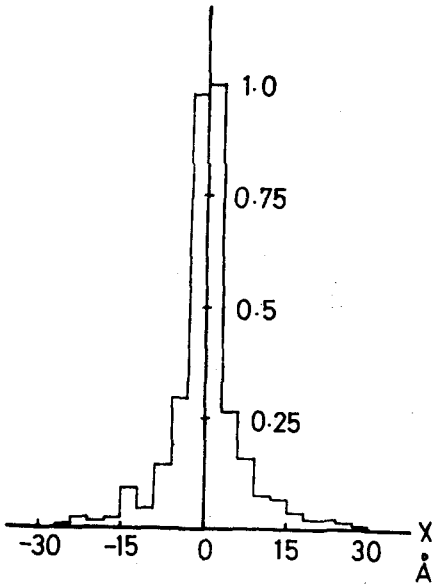


Fig. 2. 5 The space distribution of secondary electrons (-3Å≦y≦3Å).

2.4.4. 深さ分布

SEMの高速の背面散乱電子像においてはWells(1970)によって実験的に指摘されたように試料に対するディテクターの位置によって像が非常に変化する。これはディテクターの位置を変えることにより，深さの異ったところから放出される背面散乱電子をコレクトしていることから生じる現象である。このことは低速二次電子においてもこのような効果があるということを暗示している。そのため二次電子の深さ分布の計算を行った。

Fig.2.6に$E_p=1.0$KeVのときの二次電子（E≦30eV）の深さ分布を示す。
この図から約75Åの深さあたりからはほとんど二次電子が放出されていないことがわかる。

これが§2.2.1で述べたLを75Åに選んだ理由である。かつこの図より二次電子の減衰はexponential法則に従わず，もっと滑らかな減衰曲線を描いていることは明らかである。これは二次電子が多くのエネルギーをもった電子を含んでいることとcascade過程を仮定したためであると考えられる。

Fig.2.7(a)－(j)に二次電子放出の深さと放出位置の関係を求めた結果を示す。表面からの深さZを5Åごとに区切って各々の層から放出される二次電子の

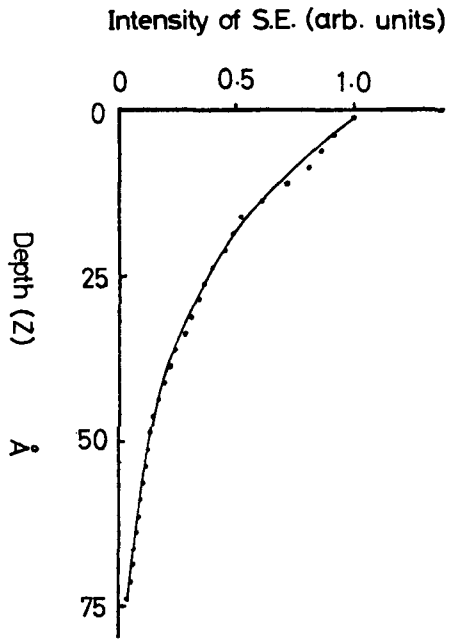


Fig. 2. 6 Depth distribution of secondary electrons.

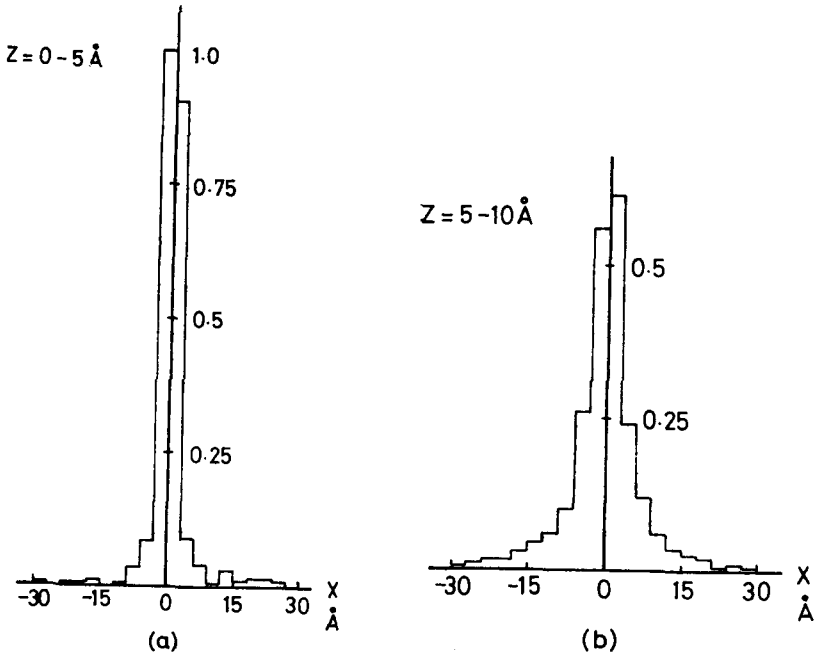


Fig. 2. 7

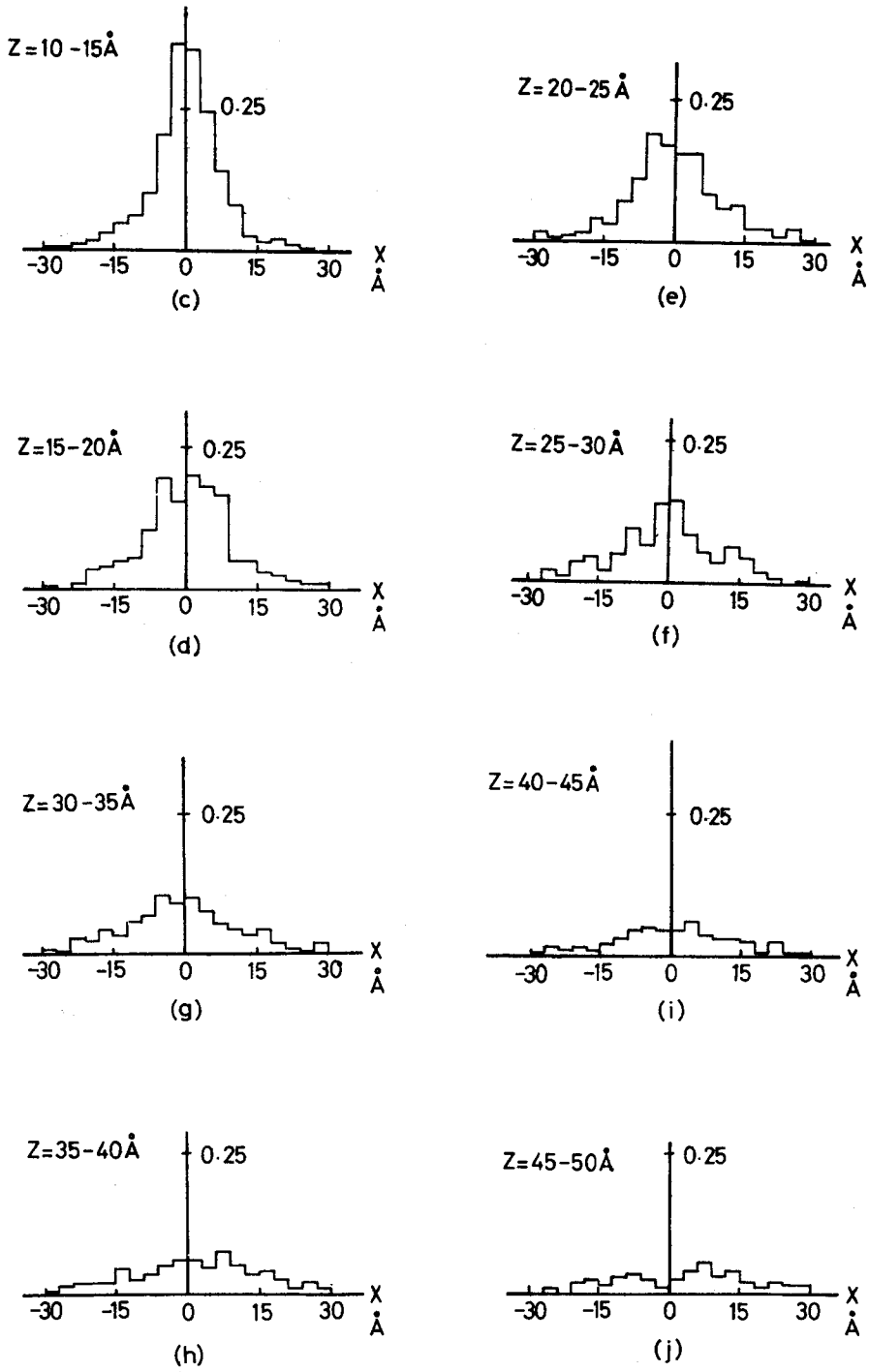


Fig. 2.7 Lateral distributions of secondary electrons in each layer of 5Å from surface.

空間分布（ lateral distribution ）を求めたものであるが，これらの図を見ると表面付近で励起された二次電子は空間的にほとんど拡がらず（半値幅は5Å以下）に励起された位置が深くなるにつれて空間的な拡がりは大きくなっていくことがわかる。Z＝15～20Åでは半値幅は約　～20Å位になり，Z＝50Å位になると，非常に拡がってしまうことがわかる。Fig.2.8ではFig.2.7とは逆に二次電子が放出されるX方向の位置に対する深さ分布を示した。

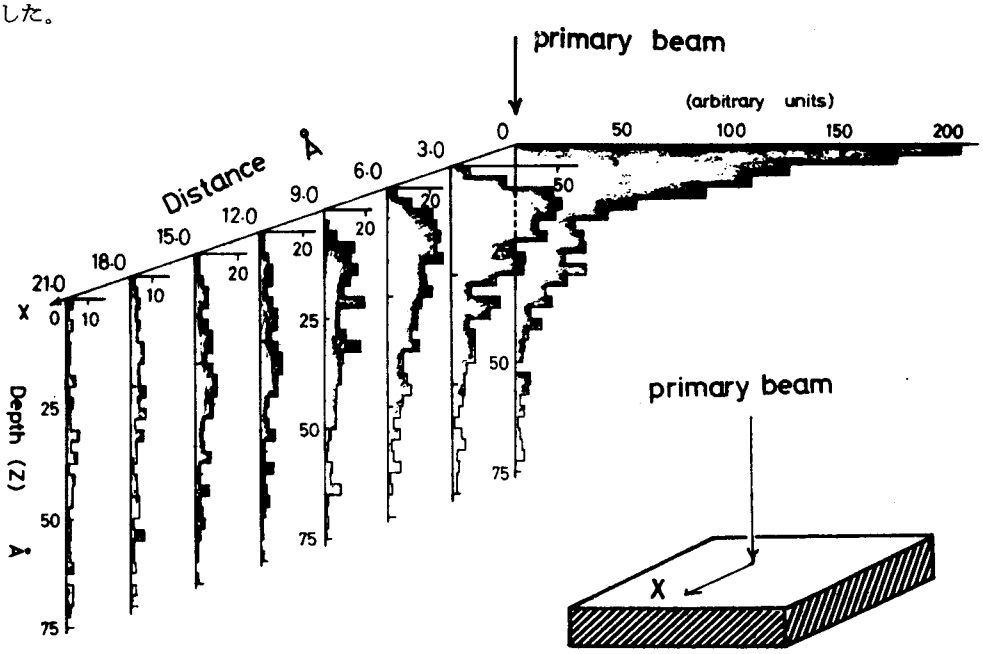


Fig. 2. 8 Depth distribution of secondary electrons against the emission position.

xは3Åづつの層状にとっている。入射点に非常に近いところで放出される二次電子は浅いところで励起されたものが多く入射点から遠ざかるにつれて分布が深い方に広がっていくのがわかる。例えばxが3Åと6Åの間に放出される二次電子は約Z＝～10Åのところにxが6と9Åの間だとZ＝～15Åのところに極大値を持つ。さらに遠くなると深さ分布は一様な分布に近くなってくる。Fig.2.9（A)、(B）は深さZに対するエネルギー分布の結果である。（A）は深さZが0と10Åの間で（B）は30と40Åの間で励起された二次電子のエネルギー分布である。浅いところで励起された二次電子は散乱回数が少ないため比較的高いエネルギーをもっており，深いところで励起されると逆に低いエネルギーの成分が多くなることがわかる。以上のことからSEM像においてはエネルギーの比較的高い成分を分析して像を得ると，試料のより浅いところでかつ空間的拡がりの少ない分解能の高い像が得られることが期待できることを

示している。

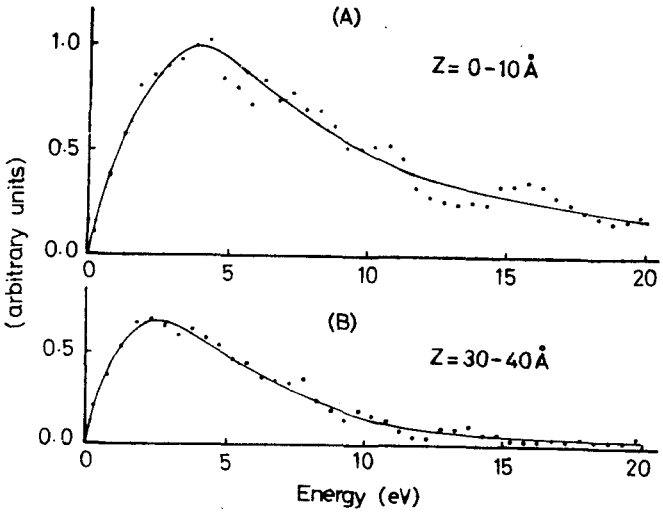


Fig. 2. 9 Energy distributions of secondary electrons against the excited depth.

2.4.5. Auger電子

このようなモデルにおいては二次電子励起関数S（E）のかわりに二次電子の励起エネルギーEを一定値におくとAuger電子の固体内での散乱過程をシュミレートすることが出来る。約58 eVのところに出現する銅のMMM－タイプのAuger電子を例にとり計算を行った。結晶内部でのエネルギーは平均内部電位（inner potential）11.45 eVを加算して69.45 eVになる。又深さ方向には一様にAuger電子が励起されると仮定する。Fig.2.10は銅のAuger電子の深さ分布を示す。実線は計算結果で破線は逃出距離が5Åの場合のexponential減衰法則をあらわす。この図からAuger電子はほぼexponential減衰法則に従うことがわかるが，Fig.2.6を見て分かるように二次電子の場合とは全然違った減衰過程をもつ。エネルギーEが定まった電子を考える場合と，二次

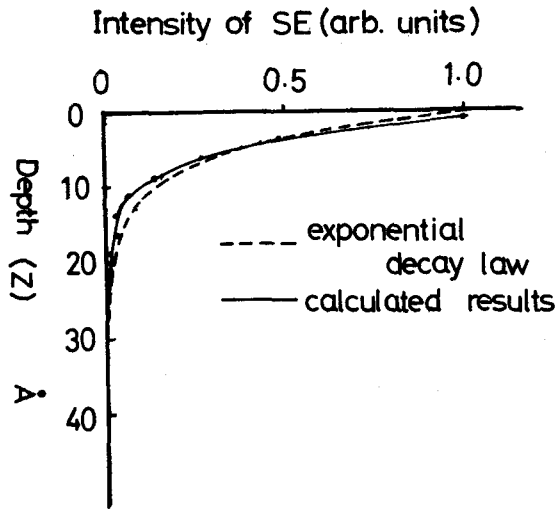


Fig. 2. 10 Depth distribution of copper MMM-type Auger electrons (E=58eV).

電子のようにすべてのエネルギーを考えた場合とでは全く違った減衰法則をもつことに注意する必要がある。Fig.2.11には銅のMMM Auger電子が，固体中で励起する二次電子のエネルギー分布を求めた結果が示されている。このエネルギー分布には二つの種類の電子が存在していて，一つはAuger電子自身がエネルギーを失ったものと，もう一つはAuger電子によって励起された二次電子である。

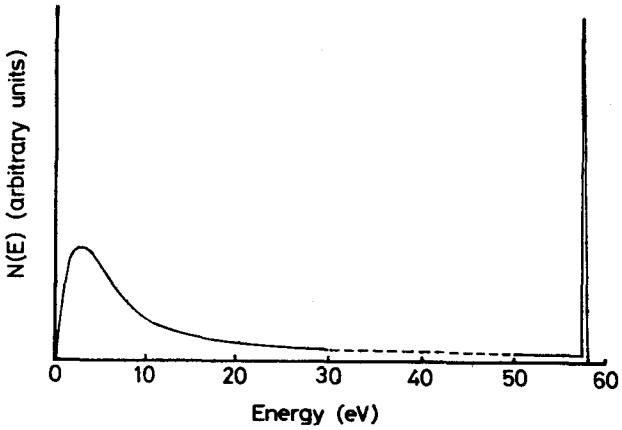


Fig. 2. 11 Energy distribution of electrons excited by Auger electrons of copper. The sharp peak shows the Auger spectrum of copper (E=58eV).

又，このエネルギー分布においてはプラズマ・ロスピークが生じないが，それはこのモデルにおいてプラズモン励起を考慮していないことによる。Fig.2.11の結果はAuger電子による二次電子励起のシュミレートであるが，入射エネルギー$E_p = 58$ eVの電子が入射した場合の二次電子のエネルギー分布と非常によく似ている。

このような計算はAuger電子，X線及び光等で励起された電子のそれぞれの信号に対するバックグラウンドの強度が求められる可能性があることを指摘している。

2.5. 結　び

Cascade過程を基にしたモデルによるモンテ・カルロ法により二次電子放出の散乱過程をシュミレートした。背面散乱電子の効果を考慮していないことを考えに入れると実験で得られたエネルギー分布及び角度分布と計算結果はよく一致する。これらのことは二次電子放出においてはcascade過程とは他に二次電子の励起関数と平均自由行程が重要な役割を果たしていることがわかる。又二次電子の空間分布の半値幅は約6Åになり，これはSEMにおける二次電子像の理論的分解能を与えるものと思われる。二次電子放出の深さと放出位置及びエネルギー分布には一定の関係があって励起位置が深い程放出位置が入射点から遠くなり，かつ低エネルギー側の二次電子が多くなることが定量的に計算された。

しかし，ここで採用されたモデルが二次電子放出過程を正確に反映しているというわけではなく，今後はプラズマ振動の散乱過程及び背面散乱電子の寄与も考慮したモデルを確立していく必要がある。

第３章　実験装置の製作

3.1. 緒　言

阻止電極型エネルギーアナライザーは以前から二次電子分析に使用されており、固体表面研究用にGermerとHartman（１９６０）により後段加速型のＬＥＥＤ装置が開発されて以来現在ではＬＥＥＤ併用型のAuger電子分光（Auger Electron Spectroscopy AES）用として広く使用されている。

静電偏向型や磁場型のアナライザーにくらべて、普及度が高い理由は上に述べたようにＬＥＥＤ併用型に出来る以外に比較的構造が簡単で製作がしやすいわりには高い分解能が得られることによる。しかし、もう一つの大きな特徴は、二次電子放出現象を研究する上で二次電子の収率や背面散乱係数が得られるということである。我々が全球形の阻止電極型アナライザーを製作したのも（Koshikawa and Shimizu 1973 b）主に後者における利点を最大限に生かすことが目的であった。しかし阻止電極型エネルギーアナライザーは阻止電極として３～４枚の金属網を用いるためどうしても金属網から発生する二次電子等の装置自身の影響による好ましくない測定結果を生じる。このことは、Wei等（１９６９）によって指摘が行なわれているにもかかわらず、現在Auger電子分光の研究に従事している多くの人々はこの効果を無視して測定を行っている場合が多い。これはAugerスペクトルが生じる数１０～数１００ｅＶの領域ではこの効果の影響が小さいことによると思われる。しかし、このような装置の影響があるということはいつも念頭においておく必要がある。我々が興味をもつ低速二次電子の領域（０－数１０ｅＶ）では測定結果に直接影響を与えるためこのような効果を小さくするか、又は補正を行って測定する必要がある。我々はどちらの方法をも試みた。効果を小さくする方法では最初Palmberg（1967）によって提唱された試料の電位をモジュレイションする方法（sample-bias-modulation method）を採用し、この効果を最小限におさえることに成功した。後者の補正する方法ではある小さな立体角での二次電子を分析する場合のようにsample-bias-modulation法がどうしても採用できない場合に補正のユニバーサル・カーブ（universal curve）を求めて真の二次電子のエネルギー分布を得た。後者の詳しい説明は第７章で述べる。

3.2 Lock-in-Amp法による測定原理

阻止電極型のエネルギー測定原理をFig.3.1（a），（b）に示す（Simpson and Kuyatt 1963）。エネルギー$eV_0=E_0$の電子が矢印のように開孔P_1を通って垂直に入射した場合P_2による逆電界のため、電子は減速されるが$V \leqq V_0$ならばP_2に到達でき電流$I=I_0$が流れる。$V \geqq V_0$ならば電子はP_2に到達できず$I=0$になる。つまり一種のハイ・パスフィルターになるわけでその

様子はFig,3.1(b)に示されている。一般に入射電子線のエネルギー分布をN(E)とするとP2に流れる電流Iは

$$I(E)=\int_{\infty}^{E} N(E)\,dE \qquad (3.1)$$

となり特性は積分型となる。このような特性から、エネルギー分布を得ようとすれば(3.1)よりすぐわかるようにI(E)をEについて微分すればよい。微分する方法としては(i)図式的に行う、(ii)電気的微分回路を用いる(iii)微少交流電圧ΔVをVに重畳してΔVに対応する微少交流電流ΔIをLock-in Amp等で検出する。

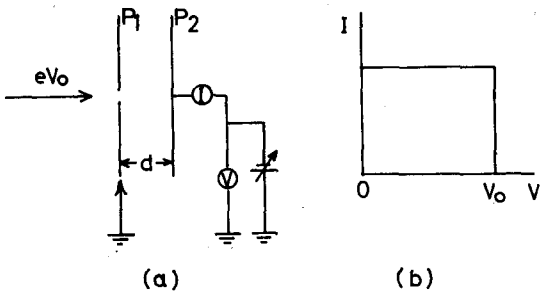


Fig. 3.1 Schematic diagram of retarding field analyser.
(a) (b)

初期の二次電子測定においてはもっぱら(i)の方法が使用されていたが、精度が悪いため現在ではほとんど(iii)の方法が用いられている。この節では(iii)の方法について説明を行う。一般に阻止電極型アナライザーを使用するときにはFig.3.1のような形でなく3～4枚の球形の金属網を阻止電極として用いその外側にある球形の金属球をコレクターとして用いる。そのような装置をFig.3.2に示す。最近はAuger電子分光法の普及により4枚の網を用いる場合が多く、内と外の2枚の金網は入射ビームの広がり、一様な逆電界電極端及び試料周辺の電界の乱れの阻止、重畳交流電圧の測定回路への混入防止、電子の捕集効率の向上などを考慮して接地しており、中2枚の金属網を阻止電極として用いる。電界のかかり方から考えて1枚より2枚の阻止電極を用いる方がはるかに分解能はよい(Taylor 1969)。

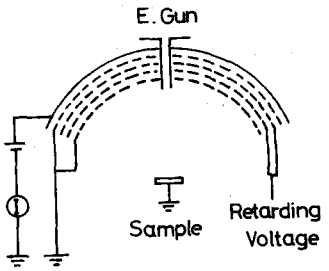


Fig. 3.2 Usual retarding field analyser.

今、阻止電極に阻止電圧Vとそれに微少交流ΔVcosωtを重畳したとすればコレクターに流れる電流I(V+ΔVcosωt)は次のようにTaylor展開できる。

$$I(V+\Delta V\cos\omega t)=I(V)+\Delta V\,I'(V)\cos\omega t+\frac{\Delta V^2}{2}I''(V)\cos^2\omega t+\cdots\cdots$$
$$=I(V)+A_1\cos\omega t+A_2\cos 2\omega t+\cdots\cdots \qquad (3.2)$$

但し

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= \Delta V I'(\nu) + \frac{\Delta V^3}{8} I'''(V) + \cdots\cdots \\ A_2 &= \frac{\Delta V^2}{4} I''(V) + \frac{\Delta V^4}{48} I^{(4)}(V) + \cdots\cdots \end{aligned}\right\} \qquad (3.3)$$

Lock−in Amp. で周波数ωおよび2ωの電流成分を取り出すと、(3.2)よりA_1,A_2が信号としてとり出せ(3.3)のA_1、A_2で第2項以下が小さいとして無視すると、それぞれ$I'(V)$が測定できることになる。$I'(V)=N(V)$、$I''(V)=dN(V)/dV$だからそれぞれエネルギー分布及びエネルギー分布の微分形が得られ二次電子分光及びAuger電子分光に用いることが出来る。(3.3)式の第2項以下は誤差として信号の中に混入する。2枚の金属網を用いた場合分解能ΔE/E×100は約0.1%〜1%位のものが報告されている(Taylor 1969 and Goto and Ishikawa 1972 a)。

3.3 装置の設計・製作

3.3.1 真空排気系

真空容器は日本真空技術KK(ULVAC)製で市販されているものを使用した。真空容器をFig. 3.3に示す。材質はオールステナイト系ステンレスで主にアルミフォイルのガスケットを使用している。排気系は(i)ロータリーポンプ(rotary pump)(ii)ソープション・ポンプ(sorption pump)(iii)チタン・ゲッターポンプ(Ti getter pump)(iv)イオン・ポンプ(Ion pump)PST−1型(20ℓ/s)を併用又は単独で用いて真空にひく。測定系を真空容器に入れない場合は250℃約6時間ベーキングを行うと10^{-10} Torr程度の真空が得られるが、測定系を真空容器中に入れた場合の到達真空度は1.7×10^{-9} Torrで、実験中は大体$2-4\times10^{-9}$ Torrで行なわれている。

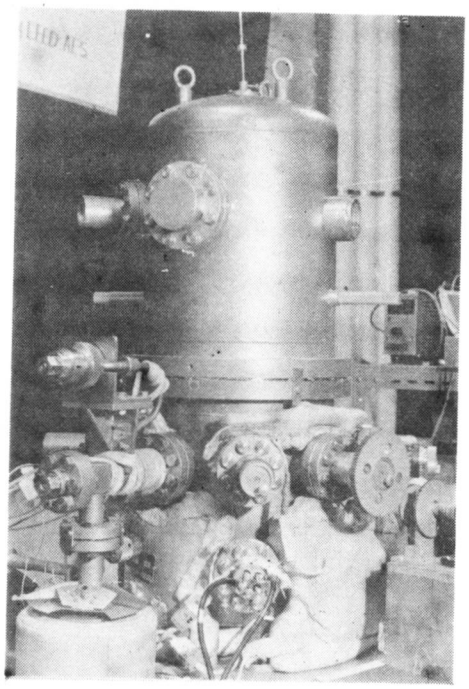


Fig. 3. 3 Photograph of the UHV chamber.

3.3.2 試料回転機構及び高電圧導入端子

試料回転機構及び試料ホルダーの図をFig. 3.4に示す。試料はAの部分に取りつけ試料ホルダーは真空外からシンクロナス・モーターで連続的に360°回転することが出来る。又試料は試料ホルダーのうしろにあるタングステンフィラメントにより加熱することが出来る。Cは真空容器外から回転を導入するときのジョイントでベローズを使用している。このベローズは軸が少し偏心していても非常にスムーズに回転を伝えることが出来る利点をもっている。初期の頃はダブル・ジョイントを使用していたが真空中では面と面の間ではどうしても摩擦が大きくなるため回転がスムーズに伝わらなかった。ベローズはそのような難点を簡単に解決してくれた。又Eの部分には真空容器外から二軸方向に回転することの出来る試料ホルダーを取りつけることができる。しかし今回の実験では使用していない。Dには二次電子等の角度方向分布又はLEEDパターンの強度を測定するファラデーカップ又はチャネル型二次電子増倍管を取りつけることが出来るようになっている。このような機構を使用して角度方向分布を研究することは今後の残された問題であろう。この試料回転機構においては真空容器の外のマニュピュレーターで読んでバック・ラッシュが約2°あるが、一方向にのみ回転を行うと再現性は0.5°よりもよかった。試料ホルダーの上部が手製であるため回転を行うと少し偏心する。180°回転させた場合試料の位置で約1.5㎜位あり、電子ビームが試料からはずれる可能性がある。このことによる二次電子収率及び背面散乱係数の入射角（θ）依存性$\sigma(\theta)$及び$\eta(\theta)$を測定する場合の限界は$\theta=70°$位までである。ところが§3.3.3で述べるように球形コレクターに観測用の窓が開けてあるため最終的な限界は$\theta\sim67°$である。

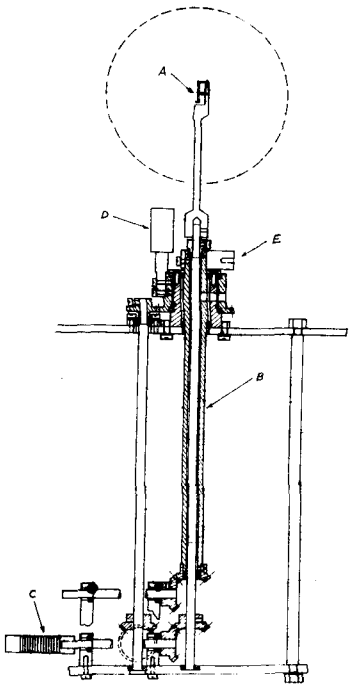


Fig. 3.4 Schematic of the crystal goniometer and manipulator: A, sample; B, sample holder axis; C, bellows to connect between manipulator and the rod which introduces rotation to the sample holder; D, a suppoter of the Faraday cup; E, other sample holder which is rotated around two axes can be attached at this part.

超高真空（UHV）中で高速電子線を用いた実験例は非常に少ない。通常の電圧導入端子では放電をおこすため我々は高圧導入端子として高電流導入端子を用いた。通常の電圧導入端子だと1つのポートに8本の端子がついているがこの端子だと3本のみで約15KeV位の電圧まではもン

ものと思われる。外部での放電はこれで防げる。真空内の電圧リード線としてはＵＨＶ中で使用できるものでなければならないのでグラス・ウールのリード線の上に石英製のチューブをまきつけたものを使用した。

3.3.3　電子銃と球形阻止電極型アナライザー

電子銃は市販のテレビジョン用のものを使用した。酸化物陰極カソードを使用しているので入射ビームの電流が時間的に比較的安定であるという利点をもっている。その反面タングステンーフィラメント等にくらべて寿命が非常に短かいという欠点をもっている。測定中の入射電流は約１μＡで安定性は悪くても２%以内であった。又電子銃の収束性をみるため試料の位置に螢光物質を置いて測定すると加速電圧が1.5Kv以上だと～0.4mmφの非常にシャープなスポットを生じ、1.0ＫＶ以下になるとビーム径が少し拡がり2mmφ弱のスポットとなった。電子銃は銃から発生した電子がアナライザー・システムにはいりこまないようにステンレス・スチールでシールドが行なわれている。（参照　Ｆｉｇ．3.6）

球形阻止電極型アナライザーの製作にあたっては次の２点に注意を払って製作を行った。

(i)　入射角を変化させた場合にでも二次電子収率σと背面散乱係数ηを得ることが出来る。

(ii)　二次電子のエネルギー分布において金属網から発生する電子（ｓｔｒａｙ　ｅｌｅｃｔｒｏｎ）を最少限に押さえる。

(i)の目的に対しては試料を回転させても放出された二次電子がすべてコレクトされるように全球形のアナライザーにし、(ii)の目的に対しては§3.3.4で述べる測定方法を変える以外にｓｔｒａｙ ｅｌｅｃｔｒｏｎｓを減少させるため比較的荒らい金属網を使用した。Ａｕｇｅｒ電子分光に通常用いられているものは一枚で光学的透過率が約８０%位のものが多いが、我々は0.03mmφの金を蒸着したタングステン・ワイヤー（ｔｕｎｇｓｔｅｎ　ｗｉｒｅ）で2.54cmに３０本のワイヤーを編んだものを使用した。これだと一枚の光学的透過率が約９３%であり、今回製作した３枚グリッドにおいても８０%以上の透過率を有する。

まず、金が蒸着されたタングステン網（ｔｕｎｇｓｔｅｎ　ｍｅｓｈ）を球形に成型することが必要である。この成型についてはいろんな方法が試みられているが我々の場合は成型用の金型に金属網を押しつけまわりから重りをした状態で電気炉の中で約５２０℃約３０分間加熱を行った。それをステンレス製の円形枠にスポット・ウェルディングで取りつけることによってグリッドの製作を行った。我々の場合は空気中で加熱を行ったためあまり高い温度には出来なかったが、水素炉を用いると高温（７００～８００℃）で加熱することが出来、タングステン網にメッキされた金が拡散をしもっとしっかりしたグリッドが出来るという報告もある。出来あがったグリッドの写真をＦｉｇ．3.5に示す。グリッドの半径はそれぞれ４５，４８，５１mmである。３枚のグリッド

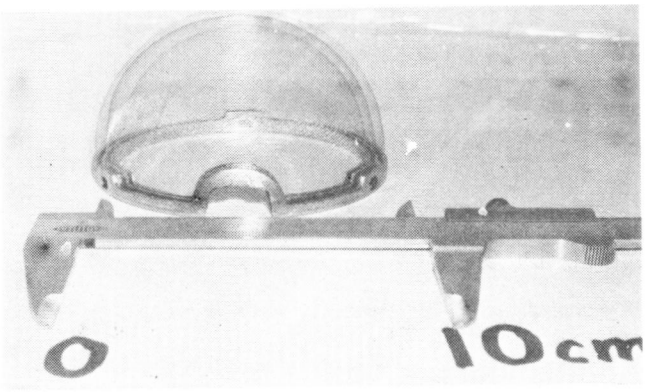


Fig. 3. 5 Photograph of the spherical tungusten meshes evaporated with gold.

の外側にある半径５５㎜のコレクターは銅製で木型を押しつけて成型したものである。我々の場合にはコレクターの外側にさらに半径６１㎜の銅製の球形シールドがついている。これは二次電子収率等を測定するときに電子銃等からもれた電子がコレクターにはいらない役目とコレクターグリッドシステムを支える役目を果たしている。出来上ったコレクター・グリッド・システムを真空容器にセットした写真をＦｉｇ．３.６に示す。コレクターシステムは、中央で半分に割ること

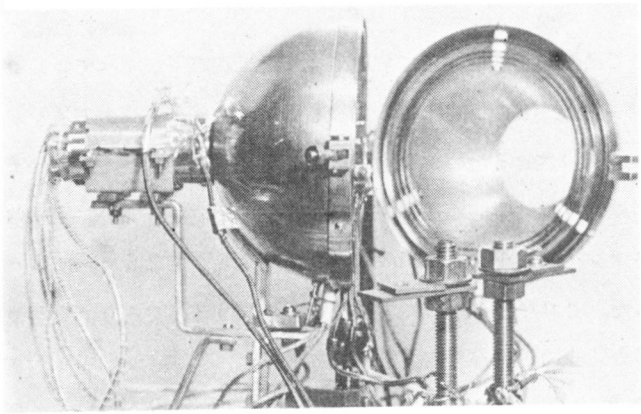


Fig. 3. 6 Photograph of the full spherical retarding-field energy analyser and the electron gun.

が出来、試料交換も簡単に行うことが出来る。さらにコレクター系に螢光物質をぬってＬＥＥＤパターンを観測する場合のために電子銃とは逆の部分に直径約５０㎜の窓がつけてあり、さらに約１０㎜のイオン衝撃用の窓がある。この窓の試料に対する広き角が片方で約２３°あるので$\sigma(\theta)$、$\eta(\theta)$を求めるときの入射角θの限界は約６７°になる。多結晶からの二次電子の測定においてはＬＥＥＤパターンを観察する必要はなくかつ螢光塗料のチャージ・アップによる二次電子のエネ

ルギー分布の歪みを防ぐためこの全球形コレクターには、螢光塗料物質を散布していない（Haas 1968, Skinner and Willis 1972 and Koshikawa et al 1972）。螢光面のチャージ・アップにより二次電子の分布が歪む様子がFig. 3.7に示してある。低速二次電子測定においては地磁気及びイオン・ポンプの磁石による磁場が測定結果に影響を与える。そのためそれらの磁場を補正するため半径45cmのヘルムホルツコイル（Helmholtz coil）を使用した。その結果磁場は約1/30以下の0.01G以内におさえられた。

このようにして製作したコレクター・グリッド系の性能を次の節で考察する。

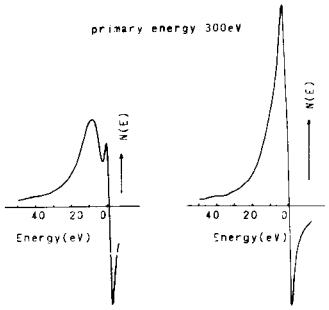


Fig. 3.7 Charging effect of the fluorescent screen.

3.4 装置の動作特性及び測定結果の評価

実験装置のブロック・ダイアグラムをFig. 3.8に示す。この図においては試料に微少交流電圧を印加することによりエネルギー分布N(E)を求める方法が示されているが、通常Auger電子分光においては阻止電極に微少交流を印加する。ところが後者の方法だと試料から放出された電子が内側のグリッドにあたり再び電子を放出する。これらの電子はすべて阻止電極のところでモジュレーションを受けるため試料以外からの信号がまぎれこむ可能性がある（Wei et al 1969）。

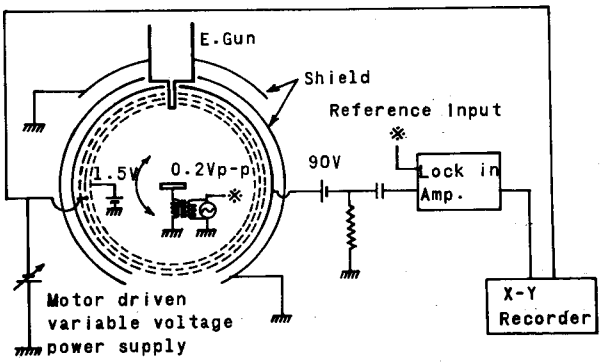


Fig. 3.8 Block diagram of the arrangement to measure the secondary electron energy spectra.

これらの量はかなり大きくFig. 3.9に示すごとくである。試料は銅多結晶である。この図の(a)及び(b)のピークは内側と外側のグリッドの電位の関数として自由に動かすことができるstray電子によ

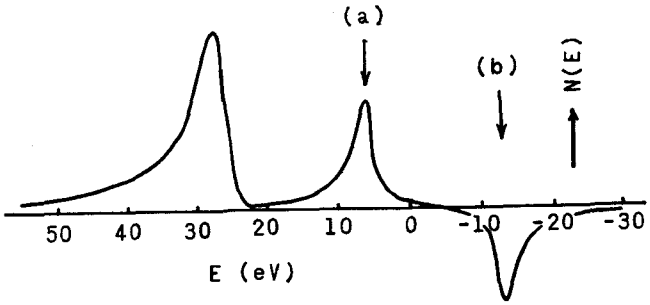


Fig. 3. 9 Energy spectrum obtained in the usual retarding method; peaks A and B are due to stray electrons caused with the inner and outer grids, respectively.

るピークである。比較的荒らい金網を用いた場合でも(a)のピークは信号に近い大きさをもっており、Auger電子分光で使用されている金属網を使用すると信号よりstray電子によるピークの方が大きくなることがある。(a)のピークは内側のグリッドから発生した電子によるものである。(b)のピークの生じる原因を調べるために両端のグリッドをアースに保ってコレクターに流れる電流と阻止電極に流れる電流の阻止電圧に対する関係を図示したものがFig. 3.10である。この図からコレ

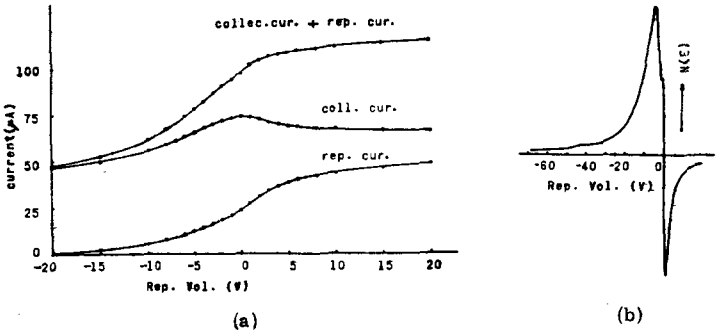


Fig. 3. 10 (a); Relation between current of the collector and the retarding grids. (b); The energy spectrum obtained in **the condition of (a).**

クター電流は阻止電位が零のところでピークをもっていることがわかる。これは阻止電極等に電流がくわれてしまうためであるが、このような現象のため周波数とともに位相をも敏感に検知するロック・イン・アンプではFig. 3.11に示すような位相反転により負の信号が得られるためであると考えられる。この様子をもう少しはっきりみるためにコレクターにかける電圧を小さくし電流が十分コレクト出来ないためにエネルギー分布が歪んだ状態で参照信号とコレクター信号の位相をオシロ・スコープでみた結果をFig. 3.12(a),(b)に示す。Fig. 3.12(b)からわかるようにエネルギー分布曲線が零になるところでちょうど位相が反転していることがわかる（Koshikawa et

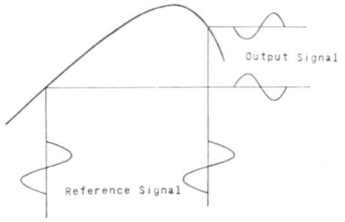


Fig. 3. 11 Relation between the phases of referent and output signals against the collector current and retarding voltage.

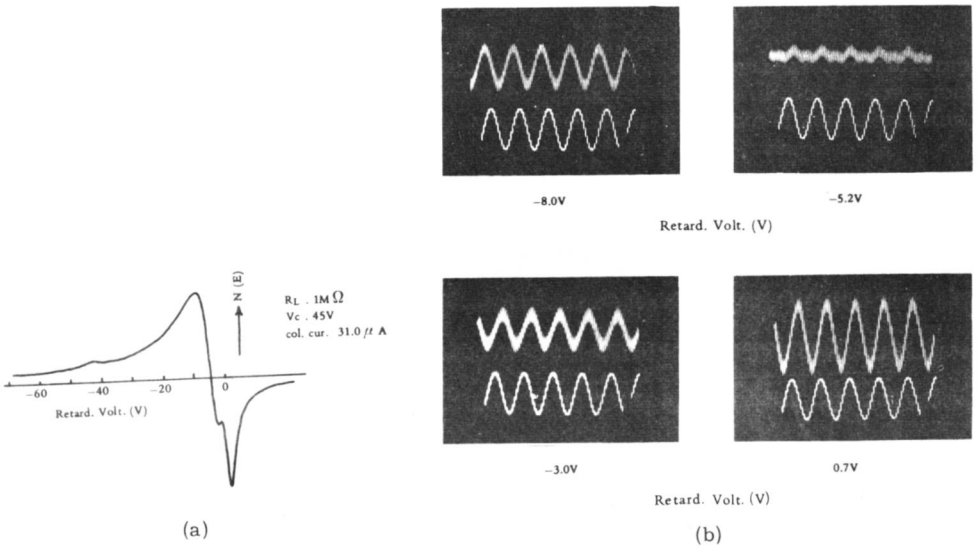


Fig. 3. 12 Inverse effect of the phase of output signal against that of referential signal. (a); energy spectrum obtained in the insufficient colletor voltage. (b): relation of the phases between output (upper) and referential (lower) signals observed with CRT.

al 1972)。このように低速二次電子を測定する場合は阻止電極に交流をのせるとstray電子の効果が大きくデータを得た後にこれを差し引くか、又は測定の段階で小さくすることを考える必要がある。

そこで我々は最初Palmberg(1967)によって採用された試料に交流成分を印加する方法(sample−bias−modulation method)を用いた(Koshikawa and Shimizu 1973 b). 内側のグリットの電位を1.5Vに保ち外側2枚のグリッドを阻止電極として得られたエネルギー分布の結果をFig. 3.13に示す。この測定方法だと阻止電極に交流をのせたときのように内側のグリッドから発生した電子がモジュレートされないためstray電子の影響はほとんどでてこない。しかしながらこのような方法でもstray電子によるわずかな効果が存在する。

Fig. 3.14には内側のグリッドの電位を変化させた場合のエネルギー分布の変化が示されている。

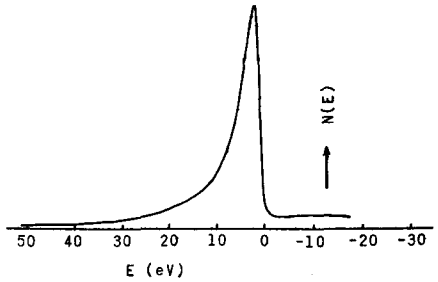


Fig. 3. 13 Energy spectrum obtained in the sample bias modulation method.

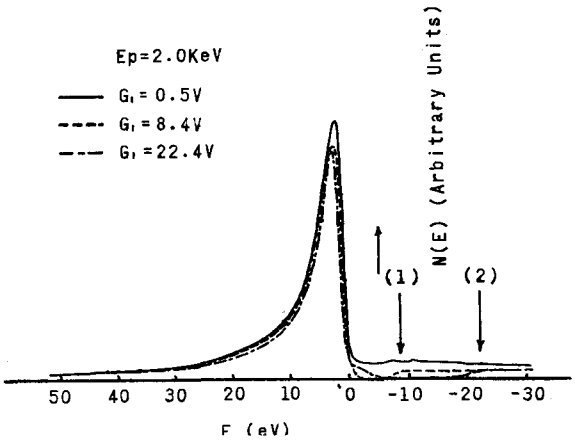


Fig. 3. 14 Spurious characteristics with the sample bias modulation method. Peak (1) and (2) are the spurious characteristics emitted from the inner grid but they have become much less than those for the usual method.

この図の(1)と(2)で示してあるピークは内側のグリッドの電位の関数として移動しこのグリッドによるstray電子によるものであることがわかる。このようなピークが生じる原因は簡単な計算から知ることができる。sample−bias−modulation法でコレクターに到達する電子電流Iの$\cos\omega t$の係数は

$$\frac{\Delta E}{2}\left\{N(V_{ret})+KJ(V_{g_1}-V_{ret})\int_{-\infty}^{+\infty}\sigma'(E)N(E)\,dE\right\} \qquad (3.4)$$

但し

$N(V_{ret})$：試料からの二次電子のエネルギー分布

$\sigma(E)$　　：加速電圧Eのときの二次電子収率

J(E)　：内側のグリッド（第1グリッド）から発生した二次電子のエネルギー分布の積分形

K　：定数

V_{g_1}　：第1グリッドの電位

Vret　：阻止電極の電位

ΔE　：モジュレーション信号の振幅

（3.4）式から内側のグリッドの電位に対応した二次電子の分布の積分形のピークが生じることがわかる。しかし、金属網によって生じる効果は、非常に小さく実際には無視できると考えられる。又、sample−bias−modulation法を採用する場合は試料から生じた電子による空間電荷の影響を除くため内側のグリッドに小さな正の電位をかける必要があるが、この小さな電位による二次電子の分布の歪みは、Fig. 3.15から非常に小さいことがわかる。そのため今後はエネルギー分布を測定するためにはV_{g_1}＝＋1.5Vに保った。

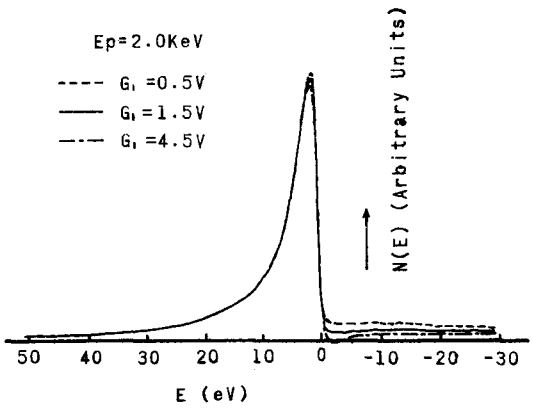


Fig. 3.15 Deviation of energy spectra for small potential difference between the sample and the inner grid (G_1).

エネルギー分布を得るときは以上のような方法を用いたが、二次電子収率σを得る場合は3枚のグリッドとコレクターに＋90Vの電位をかけて二次電子のコレクターとして用いた。背面散乱係数ηを得る場合は試料に＋50Vの電位をかけ内側のグリッドを接地して阻止電極として用い外側2枚のグリッドとコレクターを＋90Vにして背面散乱電子のコレクターとして用いた。このとき試料と内側のグリッド間の電界が歪むが、比較的高いエネルギーに対しては影響は大きくないものと思われる。又、得られたηの値には7%の補正を行った。

最後に、この測定装置の分解能を実験的に求めた結果を記す。sample−bias−modulation法だと弾性散乱ピーク及び試料内でエネルギーロスをした電子はコレクトすることが出来ず、固体で励起された電子のみがコレクトされる。そのためFig. 3.16のように試料の位置に電子源

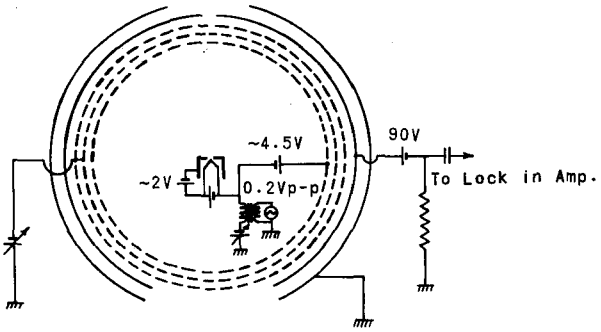


Fig. 3. 16 Schematic diagram to obtain the resolution of the apparatus. Cenetr part in the analyser is the electron source of W-filament.

としてタングステン・フィラメントとウェネルト・シリンダーを置いてフィラメントに加速電圧を加えて測定を行った。内側のグリッドはフィラメントに対して＋4.5Vに保ち外側2枚のグリッドが阻止電極として用いられている。モジュレイション信号は0.2V$_{p-p}$でフィラメントに印加している。得られたスペクトルの結果をFig. 3.17に示す。加速電圧193.4V及び低速の3.2Vのときの半値幅はそれぞれ0.8Vと0.65Vである。このことからフィラメントから発生する電子の

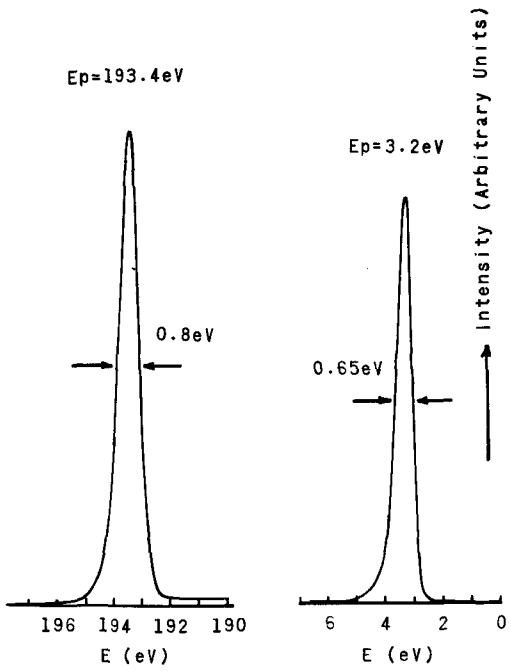


Fig. 3. 17 Energy distribution emitted from W-filament of the electron source.

初速度の拡がり及びモジュレイション信号によるみかけ上の分解能の劣化を考慮しなくてもE$_p$～190eVでΔE／Eは0.5%より小さくなる。次にフィラメントから発生する電子の初速度の拡がりを考慮するとT～2000℃でΔE$_i$～0.55eVだからEp＝3.2eVのとき

$$(\Delta E)^2 \sim (0.65)^2 - (0.55)^2$$

$$\Delta E \sim 0.36\ \mathrm{eV}$$

となり、低速領域の電子を分析するのに充分な分解能であると考えられる。

3.5 結　び

阻止電極型のアナライザーにおいてはAuger電子分光で通常用いられている方法でエネルギー分析をすると低速の二次電子領域においては金属網からのstray電子により正しい結果が得られない。比較的荒らい金属網とsample−bias−modulation法を用いることによりこのような効果を最小限におさえて二次電子のエネルギー分布を得た。荒らい金属網を用いたにもかかわらず二次電子を測定する上で充分な分解能を有している。静電偏向型のアナライザーではΔE／E＝一定であり、エネルギー分布を定量的に求めようとするとアナライザーの前に適当な減速静電レンズを用いるか、又は得られた結果を補正してやらなければならないことを考えると簡単なシステムの阻止電極型アナライザーで精度よくエネルギー分布が得られることは貴重である。しかし、一方においてS／N比がよくないとか高速電子の分析では分解能が劣る等の欠点を有するがLEEDパターンを観測できたりかつ二次電子収率を求めることができる利点は大きい。今後も広く利用されていくアナライザーであるが装置の欠点を念頭において測定を行なわなければならない。

第 4 章　多結晶における二次電子放出

4.1 緒　言

§ 1.4で述べたように特に中加速電圧領域での二次電子収率 σ、背面散乱係数 η の測定例は非常に少ない。金属における二次電子のエネルギー分布はKollath(1947)、Harrow(1956a)によって統一的に測定が行なわれた。最近では阻止電極型アナライザーを用いて測定が行なわれているがPalmberg(1967)のGeからの二次電子測定の結果を除いていずれも第3章で述べた装置の影響は無視されている。この章では原子番号の異なるBe、Al、Cu、Ag及びCu−Be合金からの中加速領域における $\sigma(Ep)$、$\sigma(\theta)$、$\eta(Ep)$、$\eta(\theta)$ と第3章で述べたことを考慮してエネルギー分布N(E)を求めた測定結果を示す(Koshikawa and Shimizu 1973 b)。

4.2 試料作製

測定を行なった試料はいずれも10段階に分けられたあらさの異ったエナリーペーパーで除々に仕上げ、最後に電解研磨を行ない純水とアルコールで洗った後素早く真空容器に入れ真空にひく。約250℃約6時間のベーキング(baking)の後超高真空(UHV)になる。いずれの試料の場合もその後アルゴン(Ar)の不活性気体を約 1.5×10^{-2} Torr導入し加速電圧約400V、試料電流10 μAで約10〜15分イオンボンバードを行い再びArを排気した後種々の測定を行なった。単結晶だとその後アニールを行ないこれらの操作を操り返した後測定が行なわれる。しかし、多結晶だとアニールによって結晶粒(grain)が成長して一部単結晶の性質を示す恐れがあるためアニールを行なわなかった。

試料の処理においては各試料において電解液の組成と電流−電圧特性が違うためきれいな鏡面を仕上げる電解研磨を行なうことは意外に難かしい問題になってくる。そのためこの節では各試料における鏡面に仕上げるための電解液と電解条件を中心に述べる。電解槽はいずれもビーカーで、試料と対陰極(Ag試料に対しては金、その他はニッケル)をならべて電圧をかけた。一般的には電解研磨の電流−電圧特性はFig. 4.1に示すようになっている。普通は電流が最小値を示すAの部分で電解を行なうときれいな鏡面が得られる場合が多い。そして少しBの領域にはいると試料によっては表面から泡が生じ凸凹になる場合があるので余程電解条件をたえず監視しておく必要がある。このよう

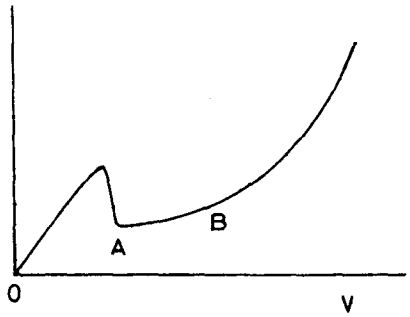


Fig. 4.1 V-I characteristics for electrlytical polishing.

にして鏡面が得られた試料は純水で十分洗った後エチルアルコールで洗浄しドライヤーでかわかして真空容器に入れるわけである。以下にそれぞれの試料における電解液と条件及び注意点を示す。試料の大きさはいずれも約１１×９㎜である。

(a) Be（純度～９９.５％）

電解液	リン酸	９０cc
	硫　酸	３０cc
	エチルアルコール	３０cc
	グリセロール	３０cc
電解条件	電　圧	５V
	電　流	～２０mA
	液　温	～２５℃
	時　間	～１５分

(b) Aℓ（純度～９９.９６％）

電解液	過塩素酸（６０％）	２０cc
	エチルアルコール	８０cc
電解条件	電　圧	８V
	電　流	～１７０mA
	液　温	～６℃
	時　間	～２０分

(c) Cu（純度～９９.９９％）

電解液	リン酸	８０cc
	純　水	６０cc
電解条件	電　圧	５V
	電　流	～２０mA
	液　温	～２０℃
	時　間	～２０分

Cuの電解研磨においては時間とともに試料条件が変化するのでＶ－Ｉ特性においてＩの極大値を示す値よりわずか電圧が大きいところにセットすればよい。もしそうしなければ研磨しているうちに条件がＢの領域にはいり試料表面から泡がでてきて凸凹になってしまう恐れがある。一度このようになると凸凹はかなり深いため、再びエナリーペーパーで磨かなければならない。

(d) Ag（純度～９９.９９％）

電解液	シアン化カリ	10.2 g
	フェロシアン化カリ	2.3 g
	酒石酸カリウムナトリウム	2.3 g
	リン酸	3 cc
	アンモニア	0.6 cc
	純　水	150 cc
電解条件	電　圧	～3.5 V
	電　流	～75 mA
	液　温	～17℃
	時　間	～15分

この場合は対陰極に金を用いた。Agの場合はCuより条件はきびしく上の数値よりも、試料表面を観察しながら急に表面が輝くV－I条件を探す必要がある。このような条件にもっていくときれいな鏡面が得られるが条件が少しでも違うと試料表面にくもりを生じる。

(e) Cu－Be（Be 1.91 wt％）

電解液	リン酸	
電解条件	電　圧	～2 V
	電　流	～20 mA
	液　温	～25℃
	時　間	～30分

Cu－BeはCuが主体であるためCuの電解研磨条件とよく似ていて電圧を高くしすぎないことが必要である。

4.3 測定結果と考察

4.3.1 二次電子収率

銅多結晶からの各加速電圧における$\sigma(\theta)$特性を比較のためMüller（1937）によって得られた結果とともにFig. 4.2に示す。これを見るとσの絶対値は違うが特性の傾向は非常によく一致していることがわかる。σの絶対値が違うことは表面状態の違

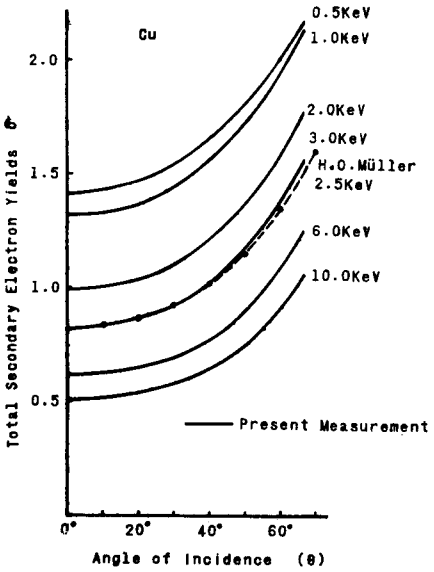


Fig. 4.2 Total secondary electron yield σ of polycrystalline Cu against angle of incidence. The results of Müller (1937) are shown for comparison.

いによるものと思われる。Gartland等（１９７２）によって指摘されているように単結晶Cu（100）、Cu（110）、Cu（111）においてアルゴン・イオンボンバードを行なった後ではアニールを行なった後よりも仕事関数がわずかに低いという結果が得られている。これは鉄の単結晶についても報告されている。（Kobayashi and Kato 1968 and Ueda and Shimizu 1972）。このようなことからイオンボンバードの後に測定を行なった今回の結果は少し収率が高くなる傾向があるものと思われる。Fig. 4.2より銅においては$\sigma(\theta)$特性はsecont法則に従っておらずそれよりも増加率が小さいことがわかる。このことは入射角を変化させた場合に収率がsecont法則に従うと考えてしまうのは必ずしも正しくないことを示している。かつ、加速電圧が1.0KVから0.5KVの低加速領域にはいってくると加速電圧が高い場合に比較して増加率が小さくなってくる傾向がみられる。もうひとつの例としてFig. 4.3にアルミニウム（Al）多結晶からの$\sigma(\theta)$特性を示す。アルミニウムは非常に酸化しやすい物質であるため空気中にあると通常、表面はAl_2O_3におおわれていると考えられる。そのような試料を処理して真空中に入れアルゴン・イオンボンバードを行なったわけであるが表面の酸化層がまだ除去されていない。そのため二次電子収率σは高くなっている。一方、$\sigma(\theta)$curvesの特性はCuの場合とは違ってほぼsecont法則に従う。ベリリウム(Be)と銀（Ag）についても同様な実験を行なってみると、Beの場合は表面に酸化層が存在している条件だがsecont法則よりはるかに急激な増加を示しAgは逆にsecont法則よりも増加傾向は小さい。これらのことは$\sigma(\theta)$特性においてほぼAlを境にしてそれより原子番号が小さな元素ではsecont　法則よりも急激に増加し原子番号が大きい場合は逆の傾向を示すことを表わしているようである。

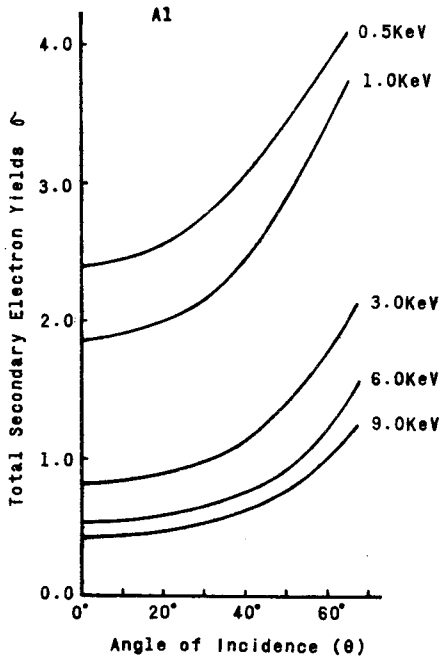


Fig. 4.3 Total secondary electron yield σ of polycrystalline Al against angle of incidence.

Fig. 4.4には各試料のσ（Ep）特性を示す。AlとBeはすでに述べたように表面酸化層の影響により低加速電圧領域でσが急激に増加する傾向を示す。Fig. 4.4にはCu−Be合金（Be 1.91 wt%）の結果をも示してある。Beが含まれている割合が小さいためかσ（Ep）特性はCu

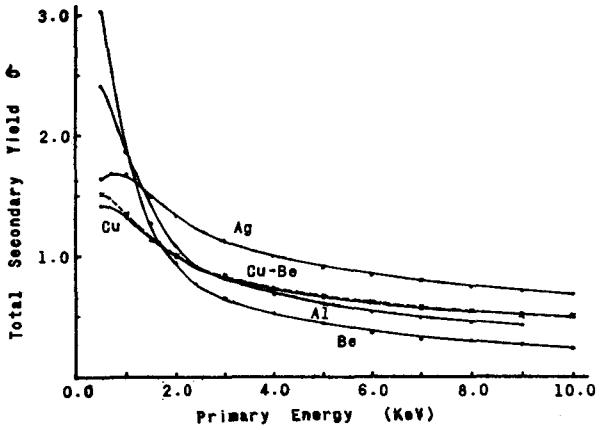


Fig. 4.4 Total secondary electron yield σ of various materials against primary energy at normal incidence.

とほぼ同じ傾向を示す。ところがCu－Be合金は第6章で詳しく述べるように試料の処理によって表面状態が著しく変化する。Cu－Be合金をUHV中において約300℃で1時間加熱するとBeが表面に析出し残留酸素により酸化され二次電子収率は増加する傾向がある。低加速電圧領域の純Be試料からの二次電子放出現象についてはUHV中で蒸着された試料からの結果を第5及び6章で述べる。

4.3.2 背面散乱係数

銅多結晶からの背面散乱係数ηの入射角依存性$\eta(\theta)$特性を、以前に得られたShimizuとShinoda(1963)、Drescher等(1970)及びDarlington(1971)の結果とともにFig.4.5に示す。Darlingtonの結果は、今回の結果に比べて極端に増加しすぎており、加速電圧は異なるがむしろDresher等の得た結果と似た傾向をもつ。しかし、今回得られた測定結果ではθが大のときは、阻止電極として用いている内側のグリッドを支えている、幅が約7mm

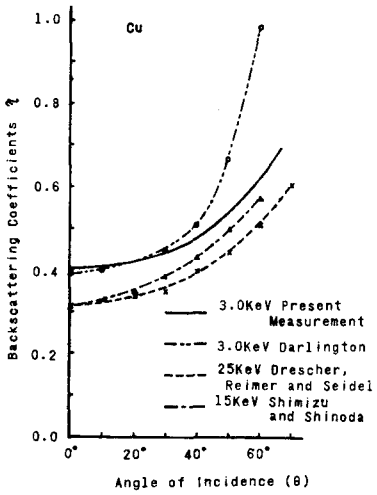


Fig. 4.5 Backscattering coefficient $\eta(\theta)$ of polycrystalline Cu at 3.0keV primary energy (full curve). Other results are shown for comparison; o 3.0keV, Darlington 1971; Δ 15keV, Shimizu and Shinoda 1963; X 25keV, Drescher et al 1970.

の円形のステンレス製バンドが背面散乱電子の一部を遮蔽するような効果があると思われる。このような影響がどの位あるか知るためには背面散乱電子の角度分布を各エネルギー別に求める必要があり、そのようなデータがないため補正を行なうことができない。おそらくFig. 4.5の実線の$\eta(\theta)$特性はθの大きい部分ではもう少し大きい値をとるものと思われる。次に同じ銅の場合の$\theta=0^{\circ}$に対するη(Ep)特性を最近得られたDarlington(1971)及びBishop(1966)の結果とともにFig. 4.6に示す。この図から銅の結果はDarlington及びBishopの結果に比べてηが大きくなっていることがわかる。これは二人の実験結果が油拡散ポンプのcontaminationが試料表面上に堆積する雰囲気で測定されたことによると思われる。このようなcontaminationは、電子ビームによりカーボライズされることが知られており、そのため試料表面では原子番号の小さいカーボンが多くなり、入射ビームが試料の深いところへまで行き易くなるためηが小　なると考えられる。その影響が大きいと思われる低加速電圧領域では今回の結果と彼等の結果は差が大きく影響の小さくなるE_p=8−10KeVの領域になると差が小さくなっ

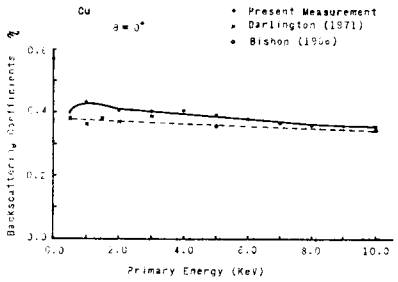


Fig. 4. 6 Backscattering coefficient η(Ep) of polycrystalline Cu at normal incidence (θ=0°): ● present work; X Darlington 1971; O Bishop 1966.

ていることがわかる。Fig. 4.7に銅多結晶からの各加速電圧に対する$\eta(\theta)$特性を示した。それによると銅の$\eta(\theta)$特性はE_p=3−10KeVの領域ではほぼ同じ傾向を示すが、加速電圧が低くなると傾きが小さくなる傾向がある。Fig. 4.2の銅の$\sigma(\theta)$特性でも似た傾向を示したが、これは$\eta(\theta)$のこのような特性が$\sigma(\theta)$に反映したものと思われる。又、銅の$\eta(\theta)$特性は$\sigma(\theta)$特性と同様secont

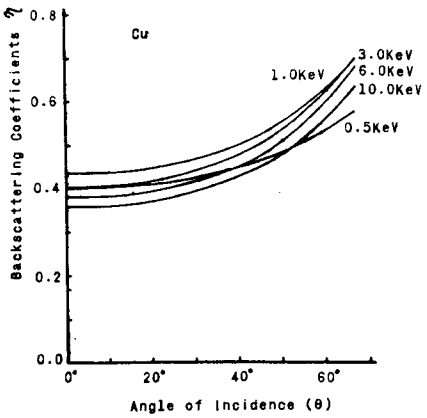


Fig. 4. 7 Backscattering coefficient $\eta(\theta)$ of polycrystalline Cu for various primary energies.

法則よりも増加の度合いが小さいことがわかる。Fig. 4.8にベリリウムの$\eta(\theta)$特性を示す。それによるとE_p=10KeV−1.5KeV位までは似た傾向を示すが、E_p=0.5KeV位になるとθに対するηの増加率が著しく減少する。銅とくらべて顕著な違いはsecont法則よりもはるかに増加の度合が大きいことである。

アルミニウムと銀の同様な結果からE_p=数KeVの領域ではアルミニウムにおいてはほぼsecont法則に近く、銀ではsecont法則より増加率が小さい。背面散乱係数もやはりアルミニウムを境にして原子番号によって決まるような振舞をすることがわかる。次に各々の試料に対するη(Ep)特性の結果をFig. 4.9に示す。この図から大体原子番号に従ってηの値は一様にかわることがわかる。これは原子番号が大きいと電子線の散乱能が大になり固体の表面近くで散乱され、固体外へ逃れ出る確率が大きくなるためである。ベリリウムにおいては低加速領域側でηが急激に増加しているが、これは表面の酸化層の影響によると思われる。酸素は原子番号がベリリウムより大きいためにηが増加する。Cu−Be合金においてはベリリウムがわずかしか含まれていないため銅とほぼ同じ傾向を示す。

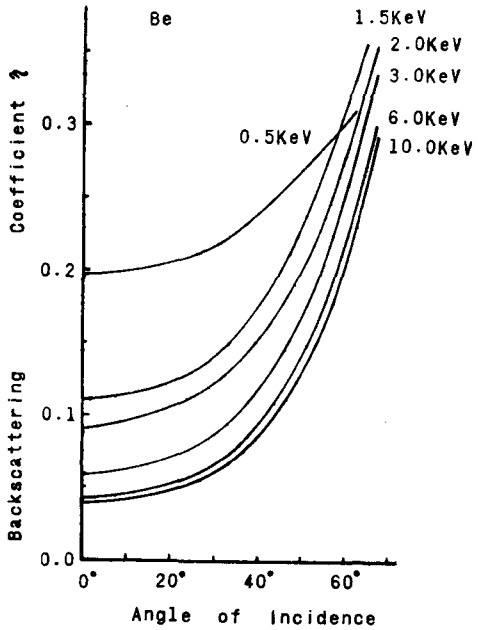


Fig. 4.8 Backscattering coefficient $\eta(\theta)$ of polycrystalline Be for various primary energies.

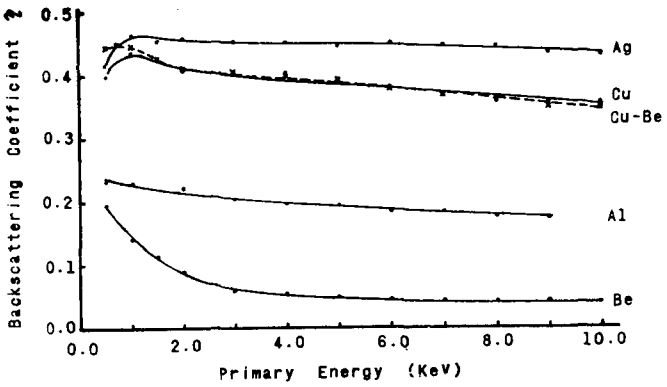


Fig. 4.9 Backscattering coefficient η (Ep) of various materials at normal incidence.

4.3.3　二次電子のエネルギー分布

§3.3.4で述べたsample−bias−modulation法及び比較的荒い金属網を用いた分析器で二次電子のエネルギー分布を精度よく求めた。Fig. 4.10(a)、(b)は銅多結晶からの入射角θが0°、20°、40°の場合のエネルギー分布である。(a)、(b)はそれぞれE_p=1.0KeV、3.0KeVの場合に対応する。それぞれの分布はピークの最大値のところで規格化（normali-ze）されている。この図より加速電圧が一定で入射角を変化させた場合にはエネルギー分布は変化しないことがわかる。このことはEp=0.5−3.0 KeVの加速電圧の場合について同じことが言える。入射角θを変化させると二次電子の平均励起深さは変化することが考えられるが、その変化が小さいため銅のような金

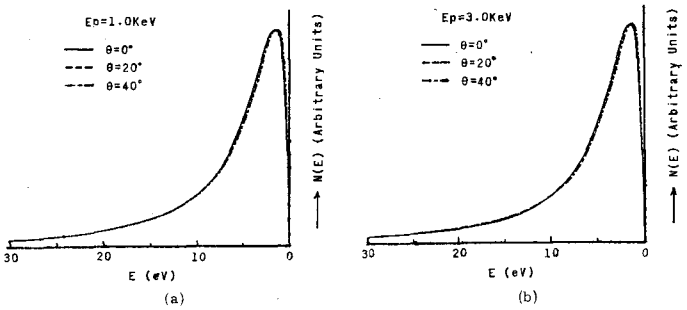


Fig. 4.10 Secondary electron energy spectra of polycrystalline Cu at (a); Ep=1.0keV, (b); Ep=3.0keV, for θ=0° (——), 20° (----) and 40° (—·—).

属内では自由電子の中で二次電子は電子−電子（electron−electron）及び電子−プラズモン（electron−plasmon）相互作用等で散乱をうけ表面から脱出するまでに励起深さの変化の情報は打ち消されてしまうと考えられる。次に入射角θ＝0°で加速電圧を変化させた場合のやはり銅からのエネルギー分布の結果をFig. 4.11に示す。それぞれの加速電圧におけるエネルギー分布のピーク位置と半値幅をTable 4.1に示す。これをみると加速電圧を低くするとエネルギー分布の半値幅が大き

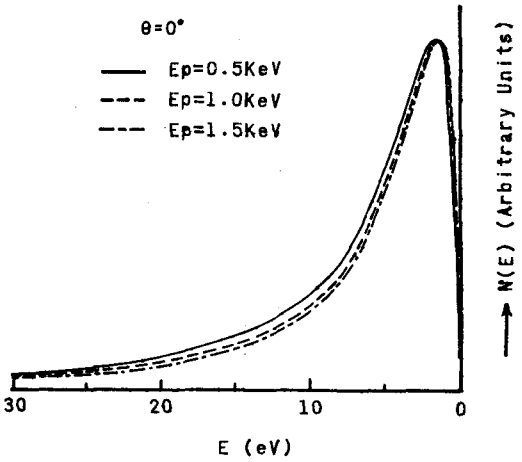


Fig. 4.11 Secondary electron energy spectra of polycrystalline Cu at normal incidence (θ=0°) against Ep=0.5 (——), 1.0 (----) and 1.5 keV (—·—).

Table 4.1 Data for the slow secondary electron spectra of polycrystalline Cu.

Ep(keV)	0.5	1.0	1.5	3.0
Width of half maximum (eV)	5.8	5.4	5.1	5.1
Position of the peak (eV)	1.4	1.4	1.3	1.3

くなることがわかる。このような傾向は絶縁体や半導体では顕著であるという結果が報告されている。金属でも、Kollath(1947)による真鍮からの結果を見るとこのような変化を見ることができる。このことは従来金属においては二次電子の励起関数は深さ方向には依存しないものが使用されていたが、深さ及び励起エネルギーが両方とも適切な値をもつようなものを使用する必要があることを示している。このことは第2章で述べた二次電子発生のモンテ・カルロシミュレーションにおいて励起関数の最大励起深さを変えると二次電子のエネルギー分布が変化することからも推測できる。Fig. 4.12は銅からの二次電子のエネルギー分布をモンテ・カルロ法によりEp=1.0KeVで最大深さZmaxが50Åと75Åの場合の結果を示したものである。この図からZmaxが50Åのときの方が半値幅にして約1eV広くなっているのがわかる。Fig. 4.13にはアルミニウム(Al)からの$\theta=0^{\circ}$で、各加速電圧におけるエネルギー分布の結果を示す。アルミニウムにおいては加速電圧が変化してもエネルギー分布は変化しないことがわかる。又、

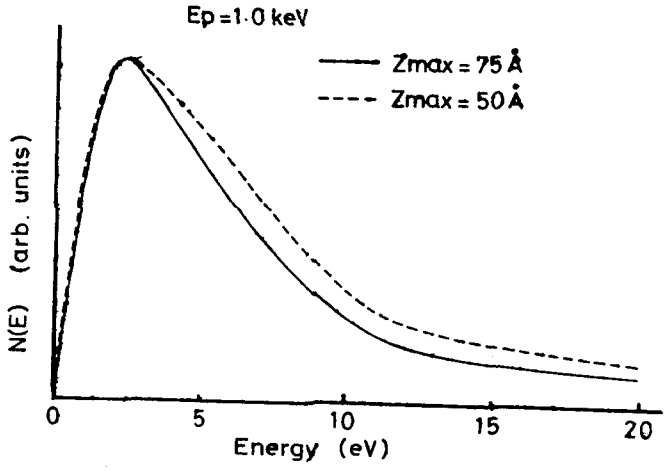


Fig. 4.12 Secondary electron energy spectra calculated with Monte Carlo method. (a); Zmax=50Å, (b); Zmax=75Å.

Fig. 4.14に示すように加速電圧を一定にして入射角を変化させた場合もエネルギー分布の変化は見られない。表面は酸化アルミニウムが存在するため厳密には議論できないが、酸化層の下での純アルミニウムにおいては自由電子の密度が非常に高いためこのような自由電子と二次電子との相互作用が非常に大きく加速電圧の変化による深さ及び励起エネルギー分布の情報が打ち消されてしまうのではないかと考えられる。

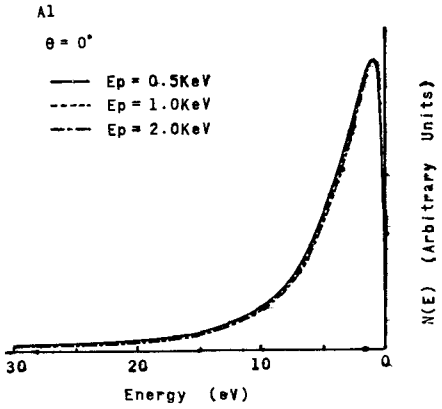


Fig. 4.13 Secondary electron energy spectra of polycrystalline Al at normal incidence against Ep=0.5, 1.0 and 2.0 keV, respectively.

4.4 結　び

中加速電圧領域における多結晶からの二次電子収率、背面散乱係数及び二次電子のエネルギー分布の測定を行なった。二次電子収率σ及び背面散乱係数ηの入射角依存性では加速電圧が低くなると入射角θに対する増加率が減少する傾向が示された。かつ、$\sigma(\theta)$ $\eta(\theta)$ともアルミニウムを境にしてそれより原子番号が小さな元素ではsecont法則より増加率が大きく原子番号が大きい元素では増加率が小さくなった。

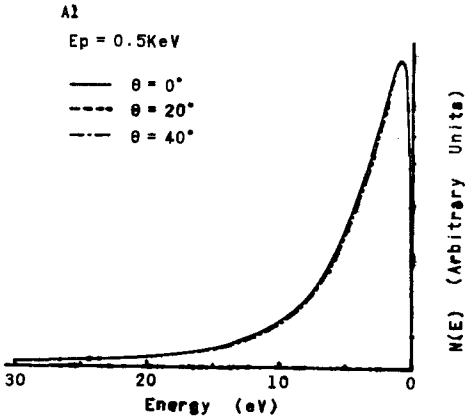


Fig. 4.14 Secondary electron energy spectra of polycrystalline Al at Ep=0.5keV against θ =0°, 20° and 40°.

銅多結晶からのエネルギー分布では加速電圧が低くなると分布の半値幅が大きくなる傾向を示した。このことは二次電子の励起関数として深さ、励起エネルギーの両方が適切に変化するものを採用する必要があることを示すものと思われる。モンテ・カルロ法によるシミュレーションの結果もこのことを裏づけている。

第 5 章 二次電子,Auger電子励起における背面散乱電子の寄与

5.1 緒　言

二次電子及びAuger電子励起における背面散乱電子の寄与を実験的に求めた。§ 1.4.3において二次電子励起における背面散乱電子の寄与を求める方法について述べたが、このように δ－η 特性から寄与を求める実験は重要であるにもかかわらず実験的に難かしいこともあってあまり行なわれていない。この章では銅の上にベリリウムを蒸着していくことによりベリリウム試料における二次電子励起に対する背面散乱電子の寄与を求め、さらに二次電子励起に使用された方法を応用してAuger電子励起における背面散乱電子の寄与を実験的に求める方法を提案した。特にAuger電子励起に対する背面散乱電子の寄与率は、Auger Electron Spectroscopyの定量分析において、重要な物理量であるためこのように実験的に寄与率を求めることは意義が大きい。

5.2 実験装置と試料作製

実験装置は後藤と石川（１９７２a、b）により二次電子とAuger電子研究のため作製されたものである。Fig. 5.1に測定システムのアナライザー系を示した。試料ボルダーTは入射電子ビームに対して真空容器外から磁石で２方向に回転することができる。入射ビームとアナライザーの中心線のなす角は４５°でアナライザーのアパーチャーは１０°の開き角をもっている。アパーチャーを通過した電子はG_2、G_3の阻止電極グリッドを、通過できるエネルギーをもった電子のみがファラデーカップ（Faraday cup F. C.）でコレクトされる。このアナライザーの分解能は熱電子の初速度とモジュレーション電圧を大体補正して約0.０９%である。又GsとCは二次電子収率σと背面散乱係数ηを求めるために使用されると同時にフィラメントに流れる電流を操作して入

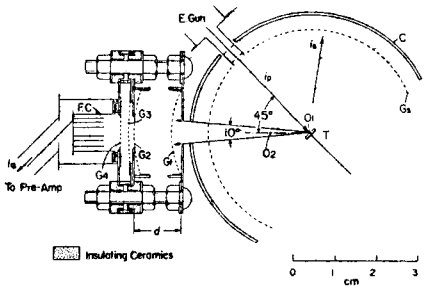


Fig. 5.1 Electrodes. E. Gun; primary electron gun, i_p; primary electron current, i_s; secondary electron current, C: collector, Gs; supressor grid, G4; shielding grid, F. C.; Faraday cup, O_1 (center of T) is the center of C and Gs. O_2 is the center of curvature of G_1. Distance d is adjustable to get the best performance.

射電子電流を0.1%以内にコントロールするのに用いられている。このようなアナライザー・システムにさらに一定速度で蒸着を行うため試料蒸着装置に工夫がなされている。Fig. 5.2に蒸着システムを示した（Goto etal 1974）。モリブデンのルツボに入れられたベリリウム試料はルツボのまわりのリング状のタングステン・フィラメントによる電子衝撃により加熱され、ドリフト・チューブ（drift tube）を通過した後下地試料に蒸着される。電子衝撃を利用しているためベリリウム試料の一部はイオン化して試料に飛来するが、このイオン電流をコントロールすることにより一定速度で、蒸着することが出来る。又同時にモニターは出来ないが、上の蒸着条件と同じにして下地試料の位置に水晶振動膜厚計を取りつけることにより蒸着された量を知ることができる。このような方法で実験では、ベリリウムに対し約1.2Å/min±10%の蒸着スピードで銅上に蒸着が行なわれた。

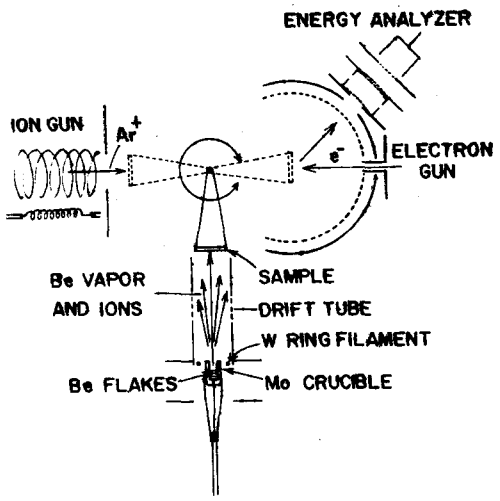


Fig. 5.2 Schematic diagram of the experimental tube.

以上のようなシステムで試料作製及び測定が行なわれたが、用いた下地試料は、無酸素銅で純度は99.99%、蒸着試料のベリリウムは約99.5%の純度であるが、このような試料を蒸着すると蒸着された後は純度が約99.99%になることが報告されている（Bunshah and Tuntz 1973）。又銅の試料はベリリウムを蒸着する前にFig. 5.2の左側に示したイオン銃によりアルゴン・イオン・ボンバードを行い表面をスパーターし表面の不純物を取り除いている。このような試料を用いてすべての実験データは同時測定により得られた。真空容器はパイレックス・ガラス製でヒック・マンポンプとオービトロンポンプで10^{-9}Torr台にひくことができる。地磁気は半径29cmのヘルムホルツ・コイルにより補正している。

5.3 測定原理

§1.4.3で二次電子励起に対する背面散乱電子の寄与を求める場合についてその測定原理を述べた。ここではAuger電子励起に対して同様なアプローチを試みる。注目している蒸着試料がAuger電子の最大脱出深さよりも厚く蒸着された場合を考えると

$$\delta_A = \delta_{A_0} + \delta_{A_B}$$

ここで

δ_A ：相対的なAuger収率（relative Auger yield）

δ_{A_0} ：入射電子により励起された相対的なAuger収率

δ_{A_B} ：背面散乱電子により励起された相対的なAuger収率

背面散乱電子のエネルギー分布と角度分布の変化が少なく収率のみが変化すると仮定すると

$$\delta_A = \delta_{A_0} + S_A \eta_c$$

η_c ：Auger電子のcritical energy以上の背面散乱係数

$$= \delta_{A_0} + \beta_A \delta_{A_0} \eta_c \qquad (5.1)$$

但し、 $\beta_A = S_A / \delta_{A_0}$

β_Aは二次電子励起のβ_Sに対応する量で1個の入射電子が1個のAuger電子を励起する場合に対する背面散乱電子1個が励起するAuger電子の個数を示す。η_cはAuger電子のcritical energy以上の背面散乱係数であるが、ベリリウムのK－shellのイオン化（ionization）エネルギーは111eVであるので、加速電圧が大きい場合には50eV以上の電子に対する背面散乱係数ηを使用しても誤差は少ないと考えられる。

よって

$$\delta_A = \delta_{A_0} + \beta_A \delta_{A_0} \eta \qquad (5.2)$$

故に実験的にS_A、δ_{A_0}が求まるとβ_Aが得られることになる。§1.4.7でBishopとRivièreによって使用されたAuger電子励起の背面散乱ファクターrは（5.2）においてδ_A / δ_{A_0}から直接求めることができる。

Auger電子励起に関してはファクターrの方が用いられているので過去のデータと比べるときは$r = \delta_A / \delta_{A_0}$の値を使用した。

5.4 実験結果と考察

5.4.1 二次電子収率、背面散乱係数、背面散乱電子のエネルギー分布

銅多結晶試料の上にベリリウムを徐々に蒸着を行った各段階における二次電子収率σと背面散乱係数ηを求めた結果をFig. 5.3とFig. 5.4に示す。Fig. 5.3及びFig. 5.4の数字は同じ蒸着段階におけるσとηの値を示す。それぞれの過程における水晶膜厚計でモニターしたベリリウムの平均膜厚を図の下に示した。銅の二次電子収率σ及び背面散乱係数ηは、ベリリウムに

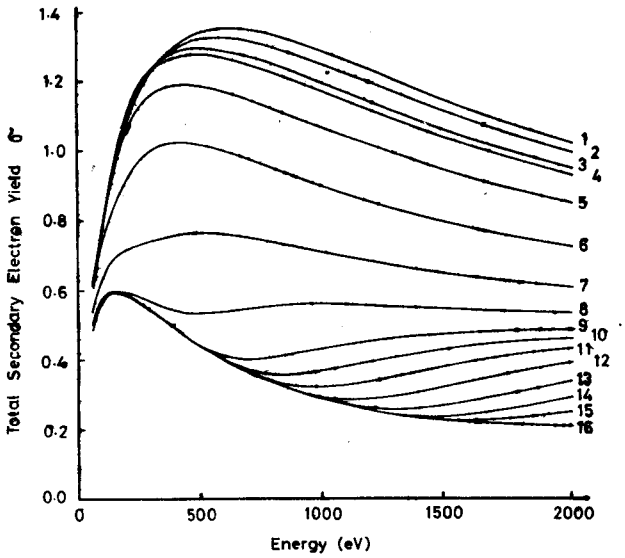


Fig. 5. 3 Total secondary electron yield σ(Ep) for the each evaporation step of Be on Cu substrate. 1; 0Å, 2; 2.4Å, 3; 4.8Å, 4; 7.2Å, 5; 12Å, 6; 20Å, 7; 38Å, 8; 75Å, 9; 120Å, 10; 160Å, 11; 190Å, 12; 240Å, 13; 310Å, 14; 390Å, 15; 460Å, 16; 600Å.

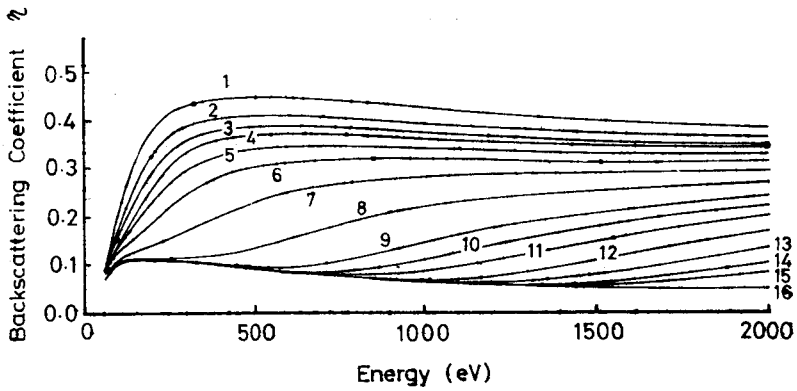


Fig. 5. 4 Backscattering coefficient η(Ep) for the each evaporation step of Be on Cu substrate. The numbers correspond those in Fig. 5. 3.

対して大きいため、ベリリウムが厚くなるにつれてσとηの値は小さくなっていくのがわかる。例えばベリリウムの平均膜厚が６００Å位になるとEp＝２０００eVの入射電子に対してはすでにベリリウム・バルクの性質を示すことがわかる。Ep＝１０００eVに対しては２４０Åより少し厚い位でベリリウム・バルクの性質を示す。銅からの二次電子収率の最大値はEp～６００eVの

とき1.35で、ベリリウムだとEp～184eVのとき0.59になり、背面散乱係数ηは銅でEp～184eVのとき0.11になる。このようにσとηの大きく違う元素を使用することは§5.4.2、§5.4.3で述べる二次電子及びAuger電子励起に対する背面散乱電子の寄与を求める場合に有利である。もしσやηの差の少ない試料を用いると精度があがらない。そのためσやηの大きな試料の上にそれぞれが小さな値をもつ試料を蒸着するか、又は逆の方法を採用するのがよい。
この実験では前者の方法を用いたわけである。
このような蒸着過程に対して背面散乱電子と二次電子のエネルギー分布をも同時測定している。Bronshteinとそのグループ（1960）及びThomasとPattinson（1970）のようにFig. 5.3、5.4のような結果を求めた例はあるが、そのとき同時にエネルギー分布は、測定されていないので現在までは推測で議論を行うしかなかった。
二次電子のエネルギー分布については§5.4.4で詳しく述べるのでこの節では背面散乱電子のエネルギー分布の結果について述べる。
まず加速電圧を変化させて得た銅のエネルギー分布の結果をFig. 5.5に示す。この図によると銅の背面散乱電子のエネルギー分布のブロードなピークはこのような加速電圧の領域だとエネルギー・ロスの小さな部分に存在し、大きなプラズマ・ロス・ピークに重なっているのがわかる。又銅からのプラズマ・ロス・ピークは約20eVのところに存在する。Fig. 5.6が各蒸着段階に対する背面散乱電子のエネルギー分布で番号はFig. 5.3、5.4の番号に対応している。加速電圧はすべて960Vの場合である。Ep＝960eVの電子線に対しては平均膜厚が240Å位になると純ベリリウムのエネルギー分布を示すのでそれ以上厚くしてもエネルギー分布は変

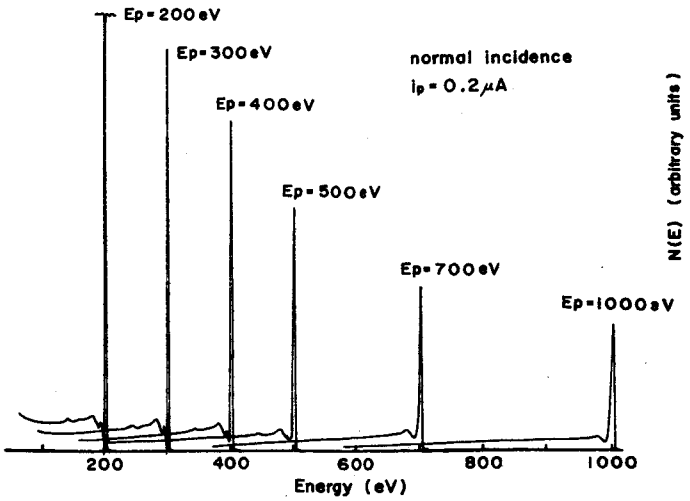
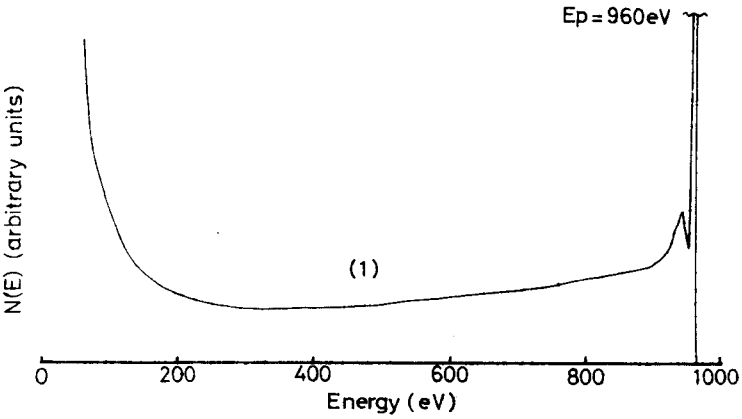
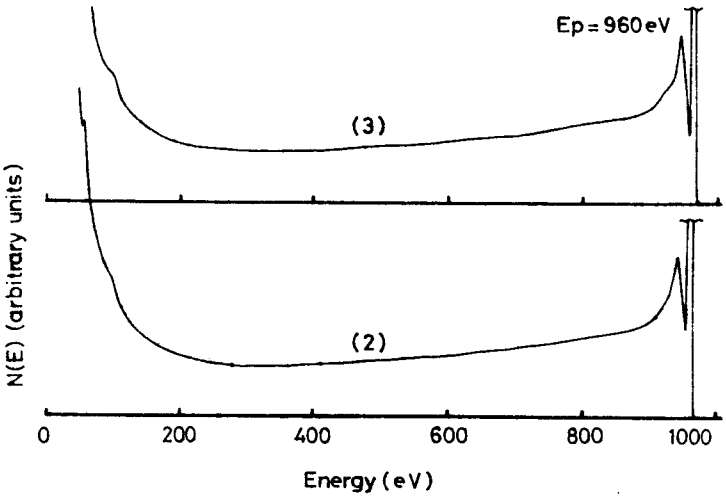
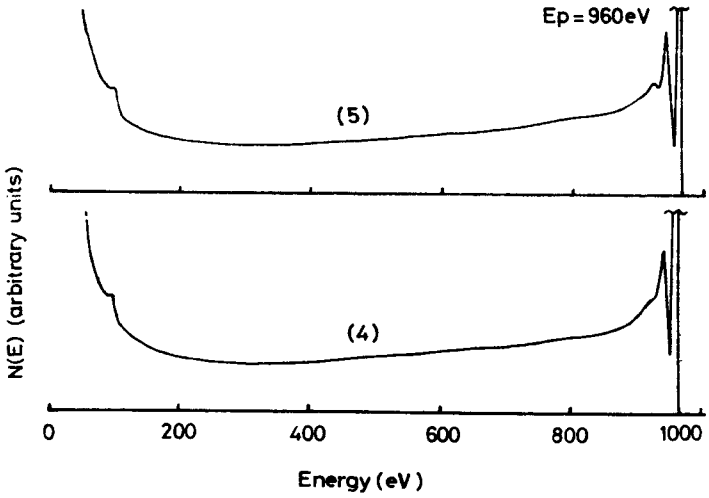


Fig. 5.5 Backscattered electron energy spectra for various primary energies. (Cu)

化しない。銅からのエネルギー分布は前に述べたようにエネルギー・ロスの小さな領域にプラズマ・ロスピークが存在するが、純ベリリウムになると背面散乱電子のブロードなピークは存在せず、非常にフラットな分布を示すことがわかる。その中間領域では銅からベリリウムへの分布の遷移の過程がはっきりあらわれていて興味深い。例えば№9の平均膜厚が１２０Åの場合をみるとエネルギー分布が明らかに２つの領域に分けられる。エネルギー・ロスの少ない部分はフラットで表面から浅いところで散乱されて放出されるためベリリウムのエネルギー分布に似ており、エネルギー・ロスが大きくなると深い部分まで侵入した電子であるため銅からのエネルギー分布に似ている。このような領域が膜厚にともなって徐々に変化していくのがわかる。それと同時に弾性散乱ピークも電子線の散乱能の小さなベリリウムが蒸着されるため極端にピークの高







さが小さくなっていくのがわかる。プラズマ・ロスピークも顕著な変化を示す。前に述べたように銅のプラズマ・ロスピークはΔE～２０eVのところに大きなピークが存在するが、平均膜厚が１２Åまではベリリウムを蒸着していくにつれてこのピークはさらに大きくなっていく、さらに厚くなると徐々に減少する。これはベリリウムのロス・ピークがΔE～１９eVのところにあるため銅とベリリウムのロス・ピークが重なって大きくなり、さらに厚くなると減少するのは弾性散乱ピークが減少していくためロス・ピークも小さくなるからである。ベリリウムからのロス・ピークはもう１つΔE～３８eVのところに存在することがわかるがこれは～１９eVのプラズマ・ロスピークの２次のピークである。さらに銅の５８eV（MMMタイプ）とベリリウムの１００eV（KVVタイプ）のAugerピークも膜厚が変化するにつれ銅のAugerスペクトルは徐々に減少し約２０Åあたりでなくなり、ベリリウムのスペクトルは逆に徐々に大きくなるが約４０Åあたりで最大になり、さらに厚くなると減少していく。これはAuger電子の脱出深さと背面散乱電子によるAuger電子励起の両方の影響による効果で詳しくは§５.４.３で述べる。

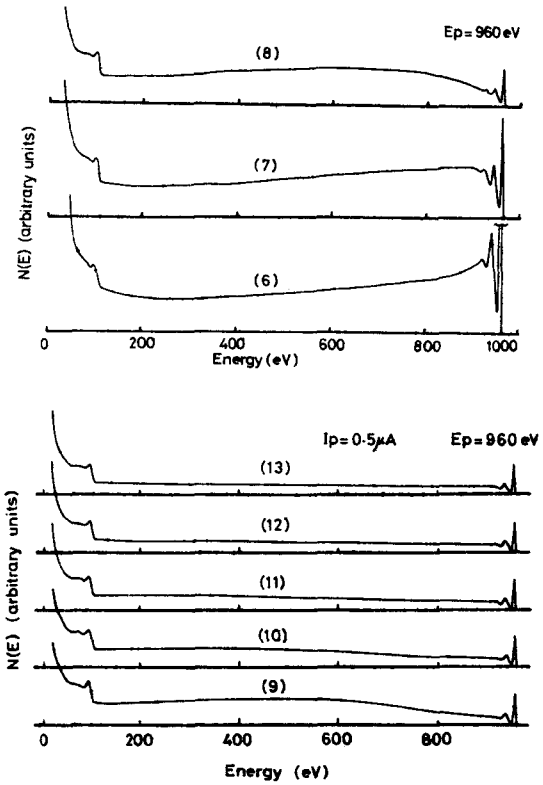


Fig. 5. 6 Backscattered electron energy spectra for the each evaporation step of Be on Cu substrate. The numbers correspond those in Fig. 5. 3.

5.4.2　二次電子励起における背面散乱電子の寄与

Fig. 5.3とFig. 5.4のσ及びηの結果から５０eV以下のエネルギーをもった真の二次電子の収率δを求め、δとηの関係を求めたのがFig. 5.7である（Goto et al 1974)。加速電圧Epが2.0KeV、1.5KeV及び1.0KeVの場合の結果が示してある。Bronshtein

とSegal(1960)が白金Pt上にベリリウムを蒸着した場合の結果を比較のため同じ図中に示す。この結果をみると$\delta-\eta$特性は大きく2つの領域に分けることができる。1つは図中の(A)の部分でもう1つは(B)の部分である。領域(A)はベリリウムが薄いため下地の銅で励起された二次電子が、表面から放出されることにより非常に急勾配な直線になっている。ベリリウムが厚くなると領域(B)にはいる。この(A)と(B)の領域の境が大体ベリリウムにおける二次電子の最大脱出深さを与えるわけで約60－70Åの値になる。この値は第2章で理論的に求めた銅における二次電子の最大脱出深さ約75Åとよく一致しているのがわかる。(B)の領域では下地の銅から励起された二次電子は直接試料表面から放出されないが、下地の銅の情報をもった背面散乱電子がベリリウムの層で二次電子を励起する。領域(B)の$\delta-\eta$特性はほぼ直線関係になっていることがわかる。これは下地の銅の影響により背面散乱電子のエネルギー分布及び角度分布が蒸着膜の厚さをかえても大きく変化しないことによる。よって§1.4.3の議論がそのまゝ使えて(B)領域の$\delta-\eta$特性における直線の傾きからSが求まり、その直線を延長して$\eta=0$のところのδの値から入射電子線によって励起された真の二次電子収率δ_0が求まる。このSとδ_0から入射電子1個が1個の二次電子を励起したとき背面散乱電子1個が励起する二次電子の個数にあたる$\beta_s=S/\delta_0$が求められる。$E_p=1.0$、1.5及び2.0KeVに対してそれぞれの値をBronshteinとSegalの結果とともにTable 5.1に示す。今回の実験結果はBronshteinとSegalが白金及び銀の上にベリリウムを蒸着して得た結果と非常によく一致している。β_sの値としては加速電圧が2KV前後では約4.0、加速電圧が低くなるとそれよりも少し大きな値を示す。このようにベリリウムからのβ_sの値が約4の値になることの簡単な説明としては背面散乱電子が二次電子の脱出深さ内を通過するpathとエネルギー・ロス(励起された二次電子の個数に比例すると仮定する)に関係する。背面散乱電子の角度分布がcosine分布に従っていると仮定すると、入射電子が垂直に入射した場合にくらべて平均pathは2倍になる。又エネルギー・ロスはBetheのエネルギー・ロス法則に従うと仮定すると、エネルギーの低い背面散乱電子ほどエネルギーロスが大きく二次電子を励起し

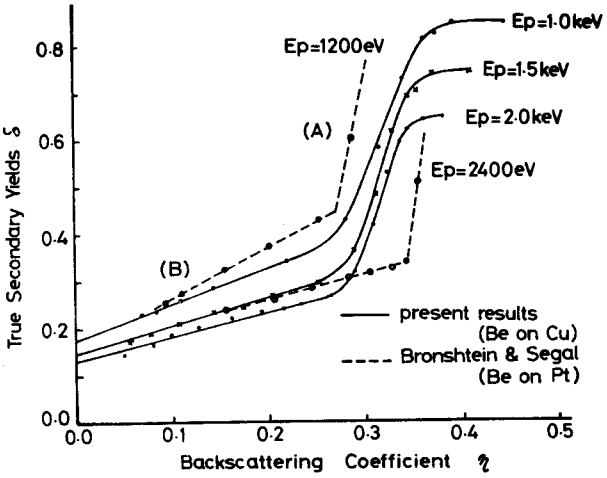


Fig. 5.7 δ_s vs η characteristics of Be on Cu. The results of Be on Pt measureed by Bronshtein and Segal (1960) are also shown for comparison.

やすいことがわかる。その結果エネルギー・ロスからみた入射電子に対する背面散乱電子の二次電子励起の効率は約2倍になる。以上2つの項を考えると背面散乱電子は入射電子に対して約4倍の二次電子励起効率をもつことがわかる。しかしここで述べたのは一般的な場合についてであり、背面散乱電子のエネルギーが小さくなった場合Bethe のエネルギー・ロスが使えないとか、背面散乱電子は必ずしもcosine分布には従がわない場合があるというように理論的な解釈には多くの問題点が残されている。最近エネルギー・ロスの項を中心にした詳しい議論がモンテ・カルロ法でShimizu(1974)によりなされている。

Ep (eV)	Substrate	Ss	δs_0	βs
600	Pt	1.2	0.23	5.2
	Ag	0.96	0.24	4.0
3600	Pt	0.5	0.12	4.2
	Ag	0.45	0.10	4.5
present results				
1000	Cu	0.76	0.18	4.3
1500	Cu	0.59	0.15	4.0
2000	Cu	0.53	0.13	4.0

Table 5.1 The value of S_s, δ_{s_0} and β_s of the present and Bronshtein and Segal's results.

エネルギー・ロスの適切な理論計算結果について検討がなされているわけである。

5.4.3 Auger電子励起における背面散乱電子の寄与

(a) 実験結果

§5.4.2で述べた二次電子励起に対する背面散乱電子の寄与率を求める考え方をAuger電子励起に応用した。Auger電子励起に対する背面散乱電子の寄与率はAuger電子分光における定量分析において非常に重要な物理量でこの量の精度がそのまゝ定量分析の誤差となってあらわ

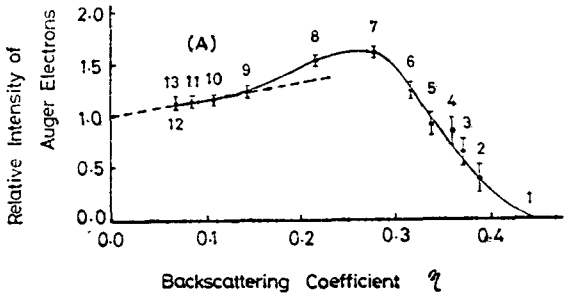


Fig. 5.8 Relative Auger yield δ_A of Be vs η chracteristics of Be on Cu. The numbered as 13 represents the characteristics of bulk Be. The primary energy Ep=960eV.

れる。Fig. 5.8にEp＝960eVのときの相対的なベリリウムのAuger電子収率δ_A（relative Auger yield）と背面散乱係数ηの関係を求めた結果を示す（Goto et al 1974）。図中の番号はFig. 5.3及びFig. 5.4における各蒸着段階に対応する。蒸着の初期段階においては蒸着量が増すに従いベリリウムのAuger電子収率は増加する。ところがある厚さでδ_Aは最大になり、それ以後は逆に減少していくのがわかる。このδ_Aが最大になるところは大体Auger電子の最大脱出深さの厚さに蒸着された場合に近いが、背面散乱電子の影響があるため正確に最大脱出深さを与えるわけではない。δ_Aが最大になる膜厚は約38Å前後である。E_p＝960eVに対しては膜厚が、240Å以上になるとベリリウム・バルクの性質を示すが、Fig. 5.8より(13)-(9)までは$\delta_A-\eta$特性はほぼ直線関係になることがわかる。これを(A)の領域と名づけると(A)領域では二次電子の$\delta-\eta$特性と同様に背面散乱電子のエネルギー分布と角度分布に大きな変化がないと考えられるため、直線関係が得られるわけである。この(A)の領域の傾きとその直線を延長して$\eta=0$のときのδ_Aの値δ_{A_0}から1個の入射電子が1個のAuger電子を励起したとき1個の背面散乱電子が励起したAuger電子の個数β_Aが求まる。Fig. 5.8ではδ_{A_0}を1に規格化してある。Fig. 5.8よりβ_Aを求めると$\beta_A\sim1.6$になる。この値は二次電子励起に対して約半分以下の値になっている。これはAuger電子励起のイオン化断面積（ionization cross section）が二次電子励起とは異なることによる。一方BishopとRivière（1969）によって使用された背面散乱ファクターrの値になおすとr～1.1になる。以下ではこのβ_Aの値を理論的に求め実験的に求めた結果と比較する。

(b) 理論的推論（Koshikawa et al 1974）

K－shellのイオン化断面積は多くの人々により計算が行なわれている。その中でRudgeとSchwartz（1966）によって求められた原子番号Z＝2の場合の結果はGerlachとDu-Charme（1972）によって原子番号の小さな元素に対して比較的実験結果とよく合うことがたしかめられている。そのイオン化断面積の結果を次に示す。

$$Q_R(X)=\ell n(X)/X\cdot\{B_0+B_1/X+B_2/X^2\} \qquad (5.3)$$

ここで　$X=E/Ec$、E_c：K－shellに対するエネルギー（critical energy of Auger electron）

$B_0=2.962$、$B_1=-1.759$、$B_2=0.422$

（5.3）に示したイオン化断面積を図示するとFig. 5.9に示すようになる。これによるとX～3－3.5のところに最大値をもつことがわかる。次に実験的に得られた真空中の背面散乱電子のエネルギー分布N(E)とAuger電子の脱出深さより浅い領域でのN(E)が同じであると仮定すると、

実験的に得られたエネルギー分布N(E)を用いてβ_Aを計算することができる。つまり

$$\beta_A = \frac{\int_{E_c}^{E_p} N(E, \theta) \cdot Q_R(E/E_c) \cdot \sec\theta \cdot 2\pi \sin\theta \cdot d\theta dE}{4\pi Q_R(E_p/E_c) \cdot \int_{E_c}^{E_p} N(E)\, dE} \qquad (5.4)$$

ここでN(E、θ)は背面散乱電子の角度・エネルギー分布である。背面散乱電子のpathに対する項とshellのイオン化に対する項を分けることができるとすれば(5.4)は

$$\beta_A \simeq \alpha \cdot C_B \qquad (5.5)$$

但し

$$C_B = \frac{\int_{E_c}^{E_p} N(E) \cdot Q_R(E/E_c)\, dE}{Q_R(E_p/E_c) \cdot \int_{E_c}^{E_p} N(E)\, dE} \qquad (5.6)$$

αは背面散乱電子のpathに対するAuger電子励起の寄与を示す。θは表面に対して垂直方向から測定した角度を示す。(5.6)において$Q_R(E/E_c)$は(5.3)で与えられているので実験で得られたFig. 5.6のエネルギー分布N(E)を用いるとC_Bを計算することができる。そのようにして求めた(7)、(8)、(10)、(13)の厚さに対するC_Bの値をTable 5.2に示す。このTableから(7)(8)(10)(13)におけるエネルギー分布の相対的な変化だけではC_Bに大きな値の変化を与えないということがわかる。C_Bは約1.1の値をとる。もし背面散乱電子の角度分布がcosine法則に従うとすれば(5.5)におけるαは2となり、$\beta_A \sim 2.2$となって(a)で実験的に求められた値$\beta_A \sim 1.6$とは大きな差がある。RudgeとSchwartzによって得られたイオン化断面積が少し違うためという見方もできるが、GerlachとDuCharme(1972)の実験結果との比較から考えて上で述べたβ_Aの

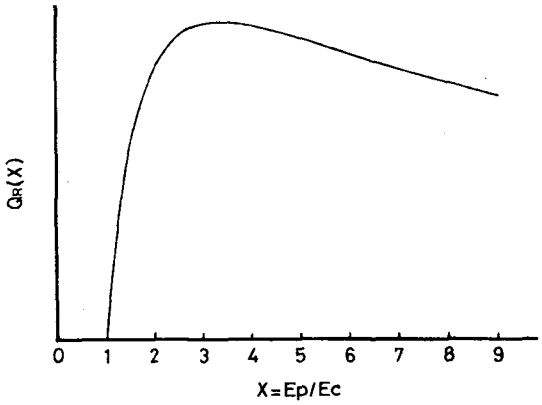


Fig. 5.9 Ionization cross section of K-shell (Z=2) obtained by Rudge and Schwartz.

	7	8	10	13
C_B	1.11	1.13	1.12	1.11

Table 5.2 The values of C_B

値の差を説明することは出来ない。そのため背面散乱電子のpathに関連した項αについて検討を行ってみる必要がある。加速電圧が1KVの領域での背面散乱電子の角度分布を求めた実験結果はほとんどみあたらない。わずかにJonker(1951)がニッケルの多結晶について求めた結果があるのでE_p＝450eVで360－450eVの電子の分布をcosine分布及び$(\text{cosine})^2$分布とともにFig. 5.10に示す。この結果をみると背面散乱電子は必ずしもcosine分布には従わず、形は歪んでいるがむしろ$(\text{cosine})^2$分布に近いことがわかる。今背面散乱電子の角度分布が$(\text{cosine})^2$分布に従うと仮定するとα＝1.5になり、(5.5)式より$\beta_A \sim 1.7$となる。これは実験的に得られた$\beta_A \sim 1.6$の値とよく一致することがわかる。そのためGallon(1972)が半実験的に求めた背面散乱ファクターrの結果においては、cosine分布を仮定しているため値を多めにみつもっていることが推測される。

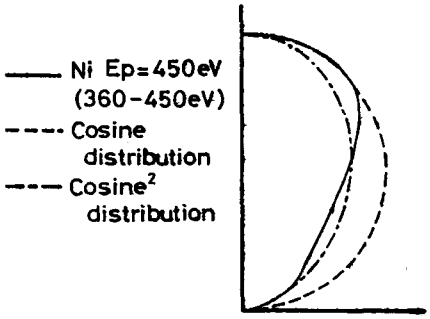
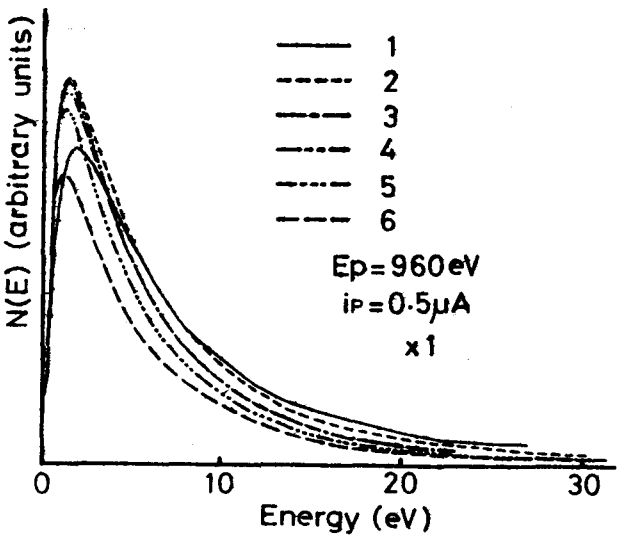


Fig. 5.10 Angular distribution of Ni at Ep=450eV and normal incidence. The energy between 360 and 450eV was selected. This result was obtained by Jonker (1951). Each curve is normalized at θ=0°.

これらのことから背面散乱電子の角度分布がこの問題に重要な役割を果たすことがわかる。現在までほとんど角度分布の測定が行なわれていないということから今後はいろんな物質と加速電圧に対して実験を進めていく必要があると考えられる。

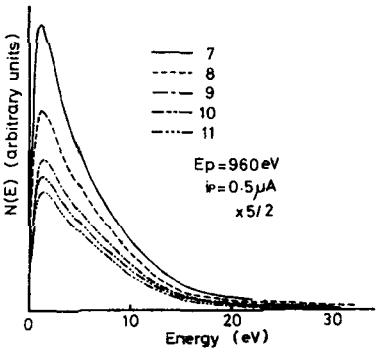
5.4.4 二次電子のエネルギー分布

低速二次電子のエネルギー分布を、同時測定により求めた。Fig. 5.11(a)(b)(c)に入射電子電流を一定にして、直接得られた各蒸着段階のE_p＝960eVの場合のエネルギー分布を示す。低速二次電子の領域では、第7章で詳しく述べるように、金属網からのstray電子の影響が大きいが、相対的な分布の変化に対しては、影響は少ないと思われるので補正は行っていない。蒸着初期は、エネル

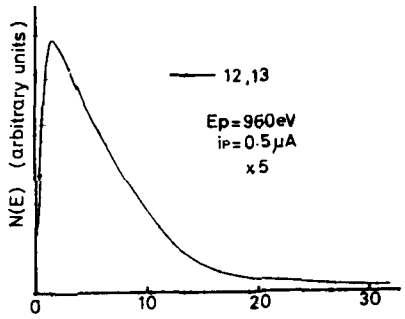


(a)

ギー分布のピークの高さは、統一的に変化しないが、No.4で膜厚が、7Å以上になるとピークの高さは一様に減少していく。そして、No.12と13になると、E_p＝960eVの入射電子に対しては、ベリリウム・バルクの性質を示すため、エネルギー分布の変化がなくなる。このようにして得られた二次電子のエネルギー分布を、ピークの高さを規格化した場合、Fig. 5.12のようになる。この図から、銅の二次電子のエネルギー分布は、エネルギーの高い領域を除くと、ベリリウムからのエネルギー分布と比較的よく似ていることがわかる。二次電子のエネルギー分布の半値幅は、蒸着が進むにつれて一たん小さくなり、約20Å蒸着された段階で、最小値を示し、それ以上厚くなると、又大きくなっていく。このことは第2章のFig.2.9(A)、(B)のモンテ・カルロ法で計算された励起深さに対するエネルギー分布の結果から、定性的な解釈を行うことが出来る。つまり、表面から、深いところで、励起された二次電子は、表面から放出された後は、低いエネルギーの電子が多くなり、浅いところで励起されると逆の傾向を示す。それに加え、E_p≃960eVのときの下



(b)



(c)

Fig. 5.11 Secondary electron energy spectra for each evaporation step of Be on Cu. Primary current is 0.5μA. The numbers correspond those in Fig. 5.3.

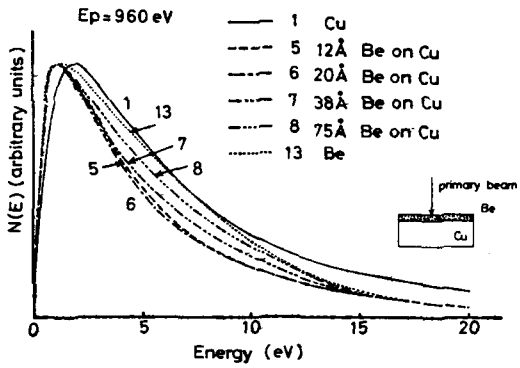


Fig. 5.12 Normalized energy spectra of secondary electrons for each step of Be on Cu.

地銅の真の二次電子の放出量は、ベリリウムに対して、約4倍ある（参Fig. 5.3及び5.4）ことを考慮すると、蒸着の初期においては、下地の銅の影響で、低いエネルギーをもった二次電子が多くなり、二次電子のエネルギー分布の半値幅は小さくなる。ところが、ある程度蒸着膜が厚くなると、下地の銅の影響が小さくなり、ベリリウムからの効果が支配的になる。そのため半値幅が再び大きくなる。そのような解釈が成立するかどうか、固体表面の仕事関数とフェルミ・エネルギーが銅とベリリウムに対して、同じと考え、深さに対する、二次電子励起の重みのみを変化させたときの、二次電子のモンテ・カルロ計算の結果をFig. 5.13に示す。Fig. 5.14はそれぞれの場合における二次電子の深さ分布の結果である。

二次電子励起の重みは、銅：ベリリウムで4：1とおいた。Fig. 5.14の深さ分布においては、BeがCuの上に、15Å、30Å、45Å及び60Åの厚さに蒸着されたと仮定した場合の計算結果が示されており、BeとCuのそれぞれの領域で、二次電子励起に対する重みが違う様子がよくわかる。

このように、深さに対する二次電子励起の重みの相違から、Fig. 5.13に示すように、二次電子のエネルギー分布の半値幅が、一たん小さくなり、再びもとにもどっていくことが理解される。

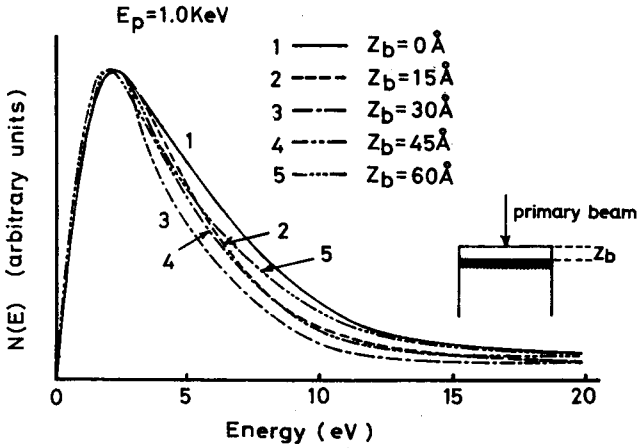


Fig. 5.13 Normalized energy spectra of secondary electrons calculated with Monte Carlo method.

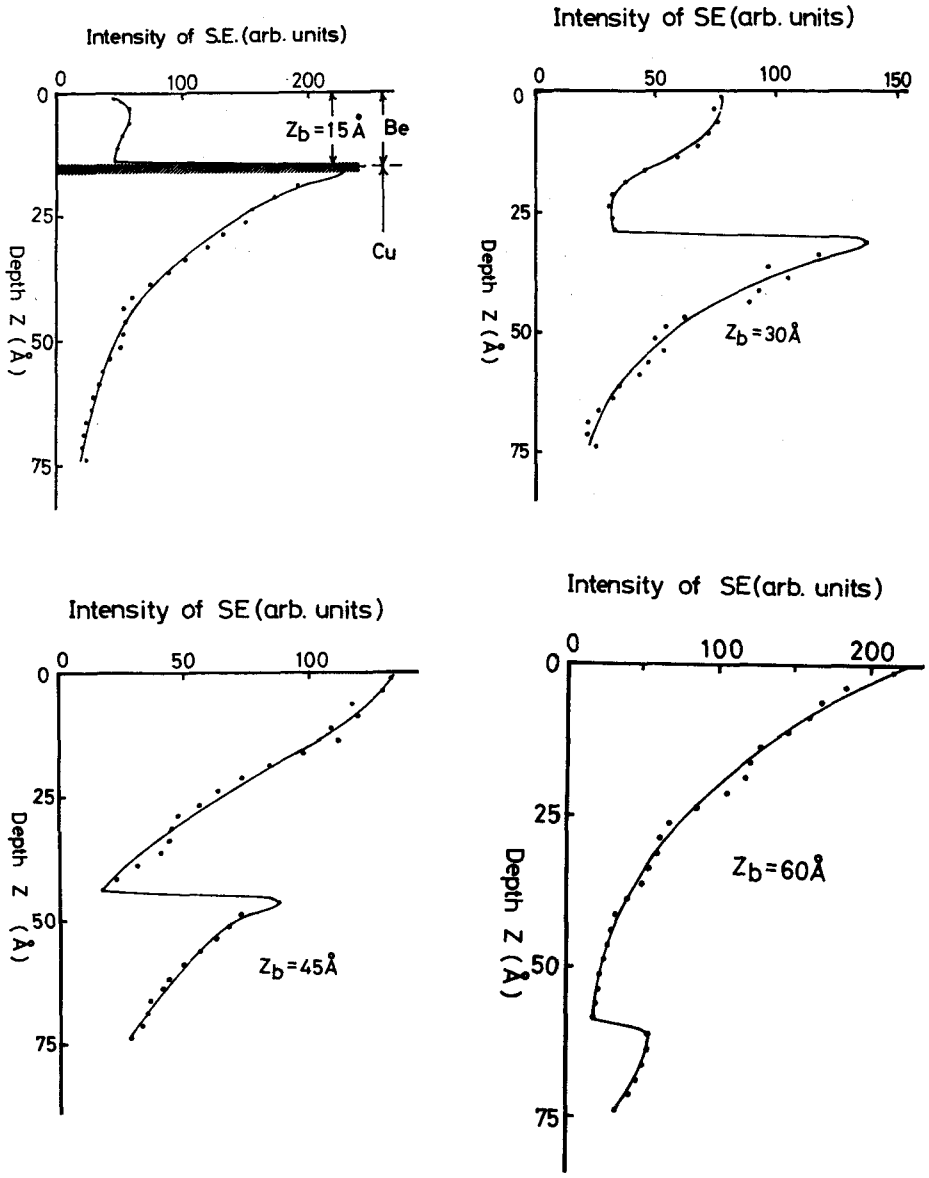


Fig. 5. 14 Depth distribution of secondary electrons calculated with Monte Carlo method. (see Fig. 5. 13)

5. 5 結　び

銅の上にベリリウムを蒸着していく過程で二次電子収率、背面散乱係数、エネルギー分布、及びAugerスペクトルを求めることにより二次電子及びAuger電子励起に対する背面散乱電子の寄与を実験的に求めた。二次電子励起に対しては$E_p = 1.0$ KeVで$\beta_s \sim 4.3$であるがAuger電子

励起に対しては$\beta_A \sim 1.6$という値が得られた。後者の値を実験的に得られた背面散乱電子のエネルギー分布N(E)と理論的に得られたイオン化断面積$Q_R(X)$を用いて解析を行ってみると、背面散乱電子の角度分布はcosine分布に従うという仮定をするのは必ずしも妥当でないという結論が得られた。Jonkerの角度分布の実験結果もこのような推論を支持しているように思われる。そのため現在まで各々の元素及び加速電圧に対してほとんど測定の行なわれていない背面散乱電子の角度分布を詳しく測定する必要があると思われる。このことはAESの定量分析に対してもぜひ必要なことである。又二次電子のエネルギー分布も蒸着をするに従って特異な振舞いをすることが、実験で求められたが、これは銅とベリリウムにおける二次電子励起に対する励起確率が違うことから説明できモンテ・カルロ計算によってもそのような考え方が正しいことが証明された。又入射電子線のみによるAuger電子励起の測定ができることから各加速エネルギーに対して測定を行うと真のイオン化断面積を求めることができる。さらにこのような実験をベリリウムの上に銅を蒸着したり他の試料を用いることによりほとんどの元素に対する背面散乱電子の二次電子及びAuger電子励起に対する寄与を求めることができる。

第 6 章　固体の表面組成の変化と二次電子放出

6.1 緒　論

低速二次電子のエネルギー分布は固体の表面状態によって変化することから表面状態の変化を低速二次電子のエネルギー分布を用いて調べようという試みがある。特に表面酸化に伴うsurface potentialの変化を調べる上で有効な方法として注目され、Wittry(1973)はシリコン(Si)の酸化に伴う二次電子のエネルギー分布の変化の測定を試みている。

又最近多数の人々により低速二次電子のエネルギー分布の測定が行われ多くの試料で二次電子の低速ピーク以外に微細構造が存在することが報告されている。しかしほとんどは阻止電極型のエネルギーアナライザーで測定が行なわれたものであるため第3章で述べたいろんな装置の効果が含まれている可能性があり測定結果を吟味する必要がある。その中でWillis等(1971a、1971b and 1972)のグループが精力的に行ったグラファイトからの結果は信頼がおけるものの1つであると思われる。この結果は後藤と石川(1973)により追試が行なわれ微細構造の存在がたしかめられている。Willis等は微細構造を価電子バンドと伝導バンドの状態密度が極値をもつエネルギー・レベル間の遷移で説明を行い、バンド計算と実験の結果が非常によく一致していると報告している。

本研究では特に表面分析の立場から、金属における表面状態の変化と二次電子のエネルギー分布の微細構造との関連について検討を行った。時効硬化性の合金は溶質原子の試料内部での拡散によって硬度が変化することを考えると、加熱等の処理により溶質原子が表面にも拡散し試料の表面状態が顕著に変化するであろうということが予想される。そのため従来から時効硬化性の合金として又二次電子増倍管の材料として詳細な研究が行なわれ、かつ応用面に関しても重要な銅－ベリリウム(Cu－Be)合金を試料として選んだ。

Cu－Be 2元系合金の過飽和固溶体からの析出を利用すれば強力合金が得られる。この系の析出過程は過飽和固溶体→GP zone→β' 中間相→β平衡相であり合金の強化に寄与するのはGP zoneとβ' 中間相で、β' 中間相が最も有効である。粗大に析出するβ平衡相によって軟化が起る。一方、β' 中間相を粒内に析出させる時効温度で粒界に平衡相の優先的析出が生じるいわゆる不連続析出が起こりやすく強度が低下する。不連続析出の律速は結晶粒界への溶質原子の体積拡散であるといわれているが、Cu－Be系の不連続析出を阻止する方法に関する研究は多数行なわれているにもかかわらず、まだ解明されなければならない点も少なくない(村上等　1966)。

又、Cu－Be合金は、比較的高利得で安定な二次電子増倍管として広く利用されており、特に増倍管の材料として使用する場合は活性化処理によりBeの表面への拡散及び選択酸化による表面でのBeOの均一な薄膜層が形成される必要があるため現在も活発な研究が進められている。

Cu－Be合金から得られた結果をさらに詳しく検討するためと、第5章でCu上にBeを蒸着してBeにおける種々の二次電子の測定を行った結果をさらに高めるために、Beを試料として加熱等の処理を施して測定、研究を行った。

6.2 実験装置と試料作製

実験装置は第3章で述べた3枚グリッド全球形阻止電極型アナライザーと第5章で述べたある立体角の二次電子を分析できる装置の2種を併用している。後者は特に蒸着法により清浄な表面をもつベリリウム試料を得てその後加熱操作等により表面を変化させていく実験に使用した。Cu－Be合金試料としては12.6at%(1.91wt%)のベリリウムと0.2at%のZnを含むCu－Be(a)試料と12.6at%(1.91wt%)のベリリウムのみを含むCu－Be(b)試料を用いた。それぞれの試料は720℃で20分間溶体化処理を行った後に水冷している。試料処理は§4.2のCu－Beの項で述べたように電解研磨を行った後真空容器に入れ約250℃(試料のところは約150℃)で6時間のベーキングを行って超高真空まで排気を行い測定を行った。ベリリウム試料は第5章Fig. 5.2で述べたモリブデンのルツボから電子衝撃加熱で銅又はモリブデンの上に蒸着を行いAugerスペクトルで清浄なベリリウムであることを確認してから試料を処理して測定を行っている。

6.3 試料の表面状態と二次電子放出の関係

6.3.1 銅－ベリリウム合金

Cu－Be(a)の試料を用いてアルゴン・イオン・ボンバード後と試料加熱後のAugerスペクトルと二次電子のエネルギー分布の変化を測定した結果について述べる。Fig. 6.1はその結果で、上側はCu－Be(a)試料を1.5×10^{-2}Torrのアルゴン中で試料電流～20μA／cm²で約10分間イオン・ボンバードを行った後のAuger及び二次電子のエネルギー分布で、下側はその試料を～300℃で1時間加熱を行った後の結果である(Koshikawa and Shimizu 1973 a)。

イオン・ボンバードを行った後では58eVのところに大きな銅のMMM遷移のAugerスペクトルが存在し、かつ二次電子のエネルギー分布は非常に滑らかであることがわかる。又第4章の銅の二次電子のエネルギー分布で得られたように加速電圧が大きくなると分布の半値幅が小さくなる傾向がある。二次電子収率σと背面散乱係数ηはほぼ銅の多結晶から得られた結果と類似しておりイオン・ボンバード後のCu－Be(a)試料は二次電子的には銅とほぼ同じ性質をもっていることがわかる。加熱後は銅のAugerスペクトルは消失しそのかわりに92eVのピークを中心にし

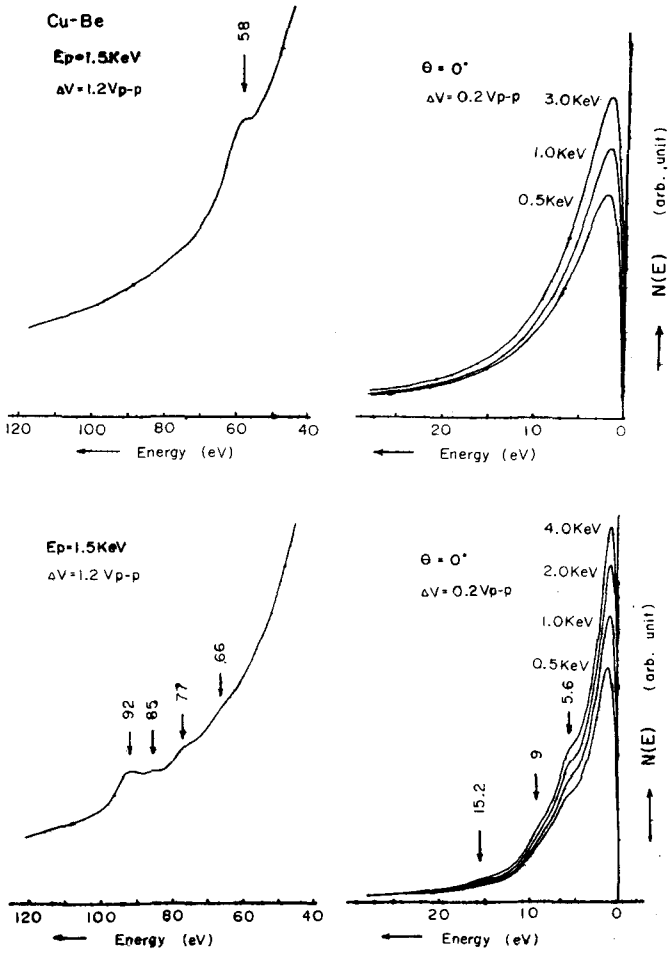


Fig. 6. 1 Auger and secondary electron spectra of a Cu-Be alloy. Upper side; the spectra after Ar ion bombardment. Lower side; the spectra after heating treatment about 300°C for 60min.

た酸化ベリリウムのAugerスペクトルが存在することがわかる。このAugerスペクトルが酸化ベリリウムのものであることはSulemanとPattinson(1971)によってたしかめられている。そのときの二次電子のエネルギー分布は二次電子の主ピークの他に5.6、9.1、5.2eVのところに大きなストラクチャー(structures)をもっている。このstructuresは加速電圧を変化させてもそのピークの位置は変化しない。又E_p = 3.0KeVで入射角を変化させた場合の結果をFig. 6.2に示す。この図からstructuresの位置は入射角によっても変化しないことがわかる。

加熱後、試料表面にベリリウムが存在することはFig. 6.3に示すCu－Beの状態図から知ることができる(Hansen 1958)。加熱を行うとベリリウム原子は、拡散してα相とβ相(γ相)に分離する。β相は結晶粒界等に優先的に析出してこの合金の硬度を下げる有害な働きをするが、一方表面に拡散したベリリウム原子は銅原子が存在しないため純ベリリウムとして存在する。このようなベリリウムが残留酸素により酸化される。第3元素として混入されている亜鉛はベリリウムの拡散を早める働きがあることが調べられている。そのため時効硬化性の合金として知られるCu－Beでは亜鉛の存在によりβ相の析出が速進され、有害な働きをするわけである(村上等 1966)。

Cu－Be合金は二次電子増倍管の材料として使用される。現在まで実用的な要求からCu－Be合金を活性化処理した面からの二次電子収率σは非常に多くの人々によって測定されているが、このような面からのAuger電子スペクトル及び二次電子のエネルギー分布を測定した例は見あたらない。ここでは前に述べたCu－Be合金の表面状態の変化に対応して二次電

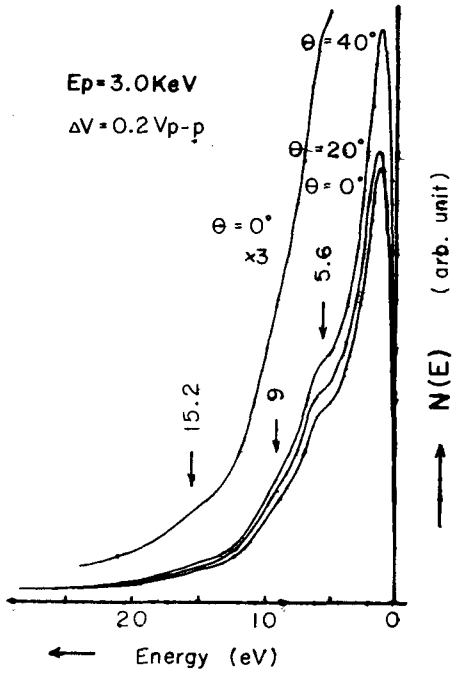


Fig. 6.2 Secondary electron spectra of a Cu-Be alloy at 3.0keV of primary energy against θ (angle of incidence) =0°, 20° and 40°.

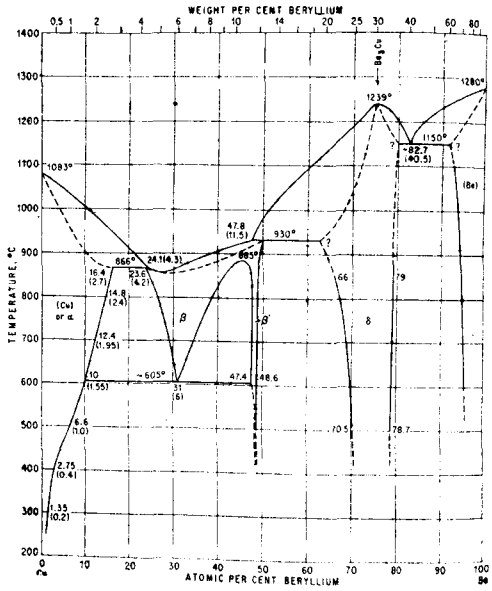


Fig. 6.3 Phase diagram of Cu-Be alloy

子のエネルギー分布が変化したことをもう一歩進め、活性化処理を行った後のCu－Be表面からの二次電子放出の測定を行った。試料はCu－Be(b)試料でやはり電解研磨を行った後活性化処理を行った。活性化処理は実際に二次電子増倍管として実用化された場合を含めて3つの条件で行った。以下にそれぞれの条件を記す。

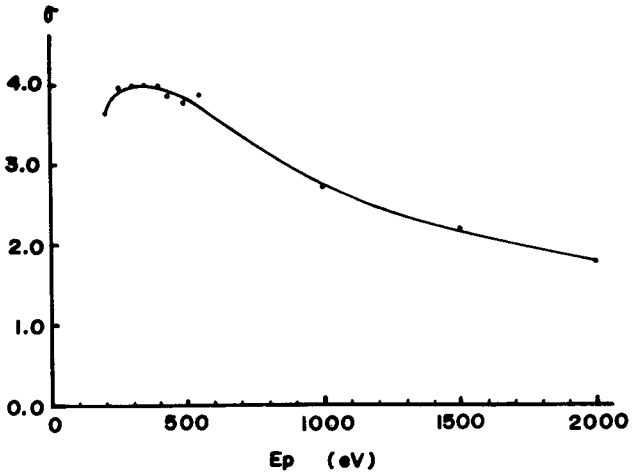
処理(i)：　試料を$2-4\times10^{-5}$Torrの真空中に入れ徐々に～470℃まで試料を加熱する。その後～8×10^{-3}Torrの酸素を導入し～480℃で約10分間活性化処理を行いすぐに酸素を排気して徐々に温度を下げていく。そのような試料を一たん空気中に取り出し超高真空容器にセットして真空をひき測定を行う。

処理(ii)：　この処理方法は実際に実用化された方法である。＊）$4-6\times10^{-6}$Torrの真空中で徐々に～550℃まで試料を加熱する。その後～2×10^{-2}Torrの酸素を導入して～550℃で約10分間活性化処理を行い、その後すぐに酸素を排気して徐々に温度を下げていく。

＊）三菱電機株式会社ではこの方法で処理を行い、実際に二次電子増倍管として市販を行っていた。

処理(iii)：　この処理方法は二次電子収率が安定であるという結果が出されていたため、採用したが（藤井、兼松　1970）、我々の場合目的どうりの活性化処理が行えなかった。どの部分で温度を測定しているか等の基本的な問題が存在すると思われるが、一応我々が測定を行った結果を記す。$0.8-1\times10^{-5}$ Torrの真空中に試料を入れ、～800℃になるまで試料の加熱を行う。その後$0.8-1\times10^{-2}$Torrの酸素を導入し、～800℃で約15分間活性化処理を行い、すぐに酸素を排気し、続いて～2×10^{-5} Torr中～800℃で約10分間、後処理を行い、その後徐冷を行った。

以下、それぞれの処理方法における二次電子収率σ、Augerスペクトル二次電子のエネルギー分布の測定結果を示す。Fig. 6.4(a)(b)(c)は処理(i)、Fig. 6.5(a)(b)(c)は処理(ii)、Fig. 6.6(a)(b)(c)は処理(iii)の結果である。これらの結果をみると処理(i)ではσの最大値は約4で、表面には酸化ベリリウムのAugerスペクトルがみられ、それに伴い二次電子のエネルギー分布には主ピークの他に前に述べたような、structures



(a)

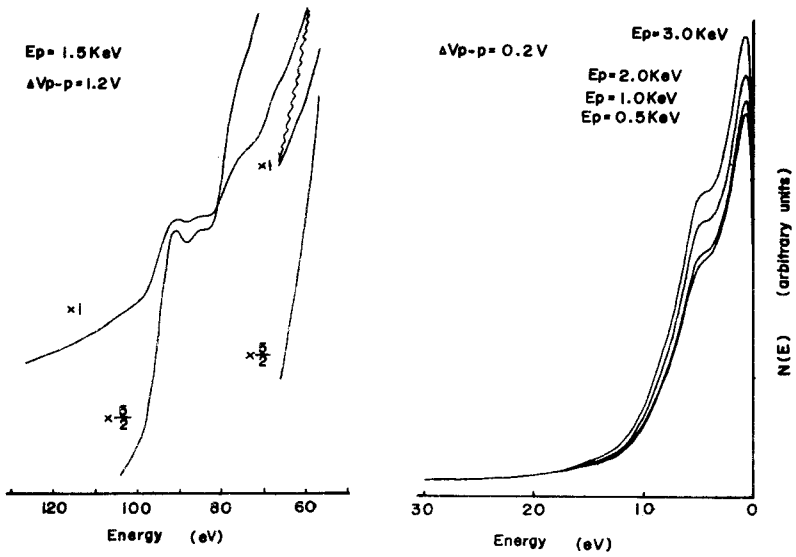
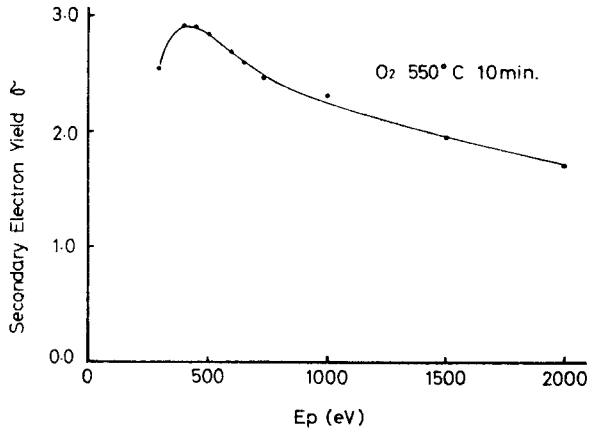


Fig. 6. 4 After activation treatment; O_2 ~8 x 10^{-3} Torr, 480°C, 10 min. (a); Total secondary electron yield δ(Ep). (b); Auger spectra of oxidized Be, (c); Secondary electron energy spectra.

が存在していることがわかる。これらのstructuresの位置は加速電圧及び入射角の変化により変わらない。ところがこのような処理だと電子ビームを長時間（4－5時間）照射しているとσの値が減少することが見られたので必ずしも安定な処理方法ではないように思われる。処理(ii)でのσの最大値は約3で、活性化処理面からの二次電子収率としては大きくない。Augerスペクトルはやはり酸化ベリリウムが存在することを示し、二次電子のエネルギー分布にも主ピークの他にstructuresが存在する。やはり加速電圧と入射角によりstructuresの



(a)

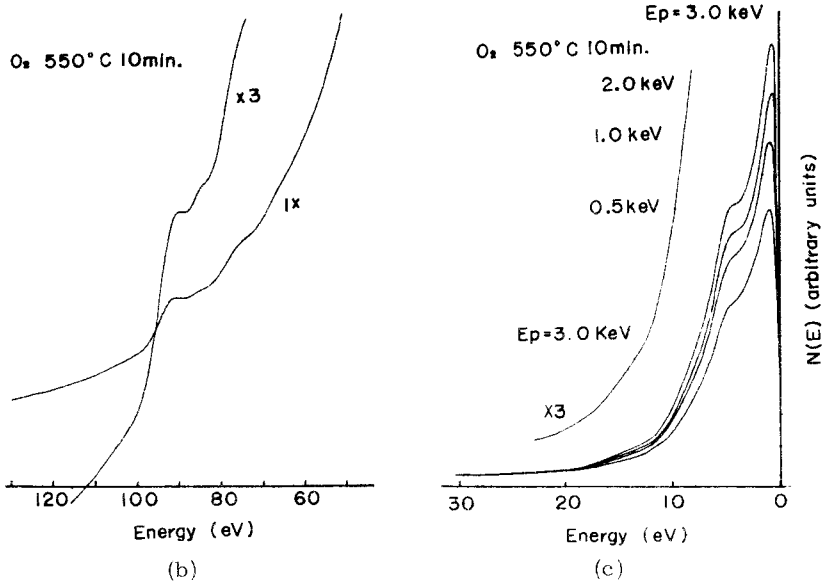
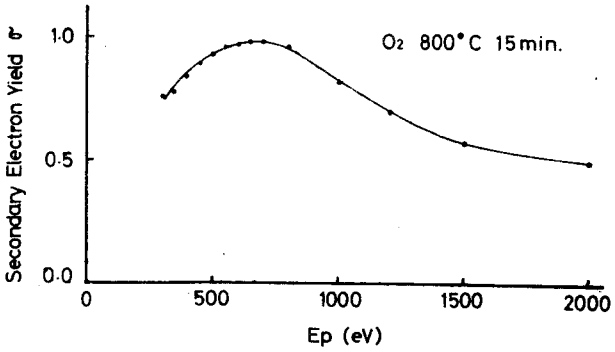


Fig. 6.5 After activation treatment; O_2 ~2 x 10^{-2} Torr, 550°C, 10 min. (a); Total secondary electron yield σ(Ep). (b): Auger spectra of oxidized Be, (c); Secondary electron energy spectra.

位置は変化しない。ところがこのような処理表面は長時間電子ビームを照射していてもσが減少せず、かつ2－3週間10^{-8}－10^{-9}Torr中に放置した後、σを測定してもほとんど変化がなく、σの値は小さいがかなり安定な処理方法であろうと思われる。処理(iii)によって得られた試料は藤井と兼松（1970）により報告された結果とは非常に違った結果が得られた。このような処理後の試料表面は赤味がかってかつ荒れていた。Fig. 6.6(a)によるとσの最大値は約1で、銅からのσの最大値よりも小さな値を示し、二次電子増倍管として使用できないことを



(a)

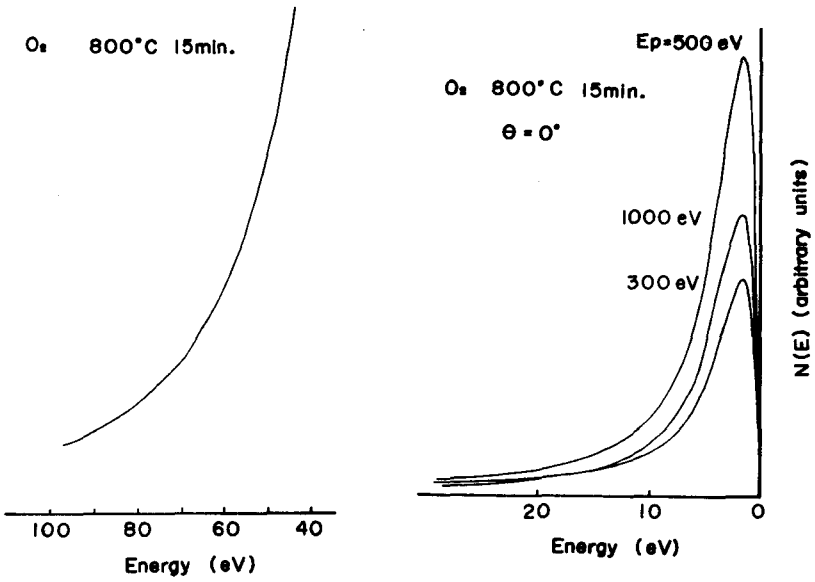


Fig. 6.6 After activation treatment; O_2 ~1 x 10^{-2} Torr, 800°C, 15 min. (a); Total secondary e;ectron yield δ(Ep), (b); Auger spectra, (c); Secondary electron energy spectra.

示している。

又、１００eV以下には銅はもちろん酸化ベリリウムのAugerスペクトルも存在せず、二次電子のエネルギ分布も一般によくみられるように非常に滑らかな分布をもっている。

このようにCu－Be合金からの二次電子のエネルギー分布は表面に酸化ベリリウムが存在する場合には特異なstructuresを示すということが予想される。このことをさらに詳しく調べるために蒸着法により清浄なベリリウム表面を作製し、その後加熱処理で酸化させた表面からの二次電子スペクトルの結果を次に示す。

6.3.2 ベリリウム及び酸化ベリリウムからの二次電子放出

ベリリウム及び酸化ベリリウムからの二次電子を測定するために３種類の試料を用意した。

(i)： ベリリウムのバルク試料をエメリー・ペーパーで研磨し、§4.2で述べた方法で電解研磨を行った後にすぐ真空容器にセットして排気を行った。その後～1.5×10^{-2}Torr中で約１０分間イオン・ボンバードを行った。

(ii)： §5.2で述べた蒸着方法で電解研磨をしたモリブデンの上にベリリウムを蒸着し、清浄な表面（pure BeのAugerスペクトルを示す）をもったベリリウム試料を得た。その後加

熱等の処理を行った。

(iii)： (ii)と同じく電解研磨後イオン・ボンバードでスパーターされた後の銅表面にベリリウムを蒸着し、清浄な表面をもったベリリウム試料を得その後試料に処理を加えた。

(i)、(ii)、(iii)それぞれの試料からの測定結果を以下に示す。

(i)：Fig. 6.7は(i)の試料からのAugerスペクトルと二次電子のエネルギー分布の結果を示したものである。ベリリウムは非常に酸化しやすく空気中ではすでに表面に酸化層ができており、イオン・ボンバードによって表面の酸化層がまだとれていないため酸化ベリリウムのAugerスペクトルが存在していることがわかる。それとともに、二次電子のエネルギー分布には主ピークの他に非常に大きなstrutureが存在する。加速電圧を変えてもそれらの位置は変化しない。Fig. 6.1で示したstructuresの位置より全体に低エネルギー側にシフトしているが、表面に厚い酸化層が生じた場合はこの図のようなstructuresの位置が一番安定である。

Fig. 6.8に入射角を変化させた場合の二次電子のエネルギー分布の結果を示す。その結果入射角を変化させてもstructuresの位置は変

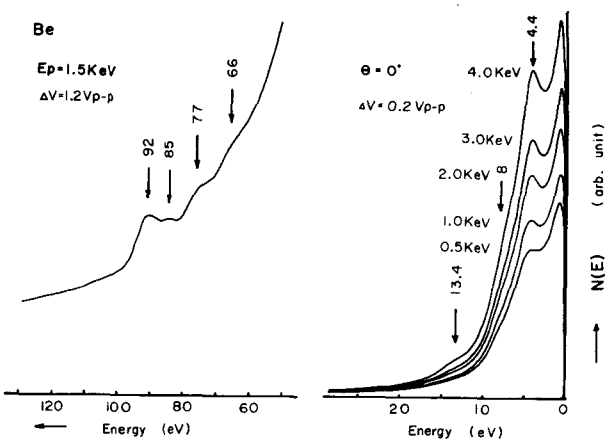


Fig. 6.7 Auger and secondary electron spectra of oxidized Be.

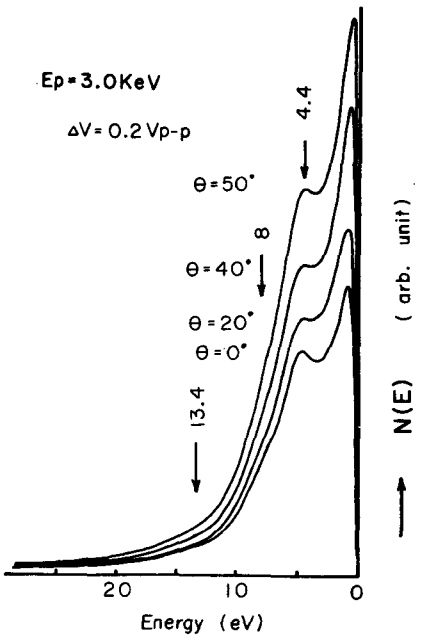


Fig. 6.8 Secondary electron spectra of oxidized Be at Ep=3.0keV against θ=0°, 20°, 40° and 50°.

化しないことがわかる。

(ii)：次に、モリブデン上にベリリウムを蒸着した場合の結果について記す。

純ベリリウムの$\sigma(E_p)$、$\eta(E_p)$特性及び背面散乱電子及び二次電子のエネルギー分布については第5章で述べたのでここではまずモリブデンの上にベリリウムを数＋Å蒸着したときの二次電子のエネルギー分布の結果をFig. 6.9に示す。蒸着した直後の測定では二次電子のエネルギー分布は非常に滑らかである。そのときの背面散乱電子のエネルギー分布をFig. 6.10(B)に示す。比較のため加熱後の分布を同じ図の(A)に示す。これをみるとベリリウムの蒸着膜が薄いため、下地のモリブデンの影響がかなり大きいことがわかる。かつ銅にくらべてモリブデンは原子番号が大きいため、エネルギー分布の差がさらにはげしい。又清浄面のベリリウムのAugerスペクトルは～100 eVのところの主ピークを中心に存在していることがわかる。このAugerスペクトルを拡大した結果をFig. 6.11(B)に示す。この試料を～2×10^{-6} Torr中で～400℃前後（熱電対でモニターしていないため推定値である。）で約20分間加熱を行った後の背面散乱電子のエネルギー分布及び拡大したAugerスペクトルを清浄なベリリウム表面からの結果と比較のためそれぞれFig. 6.10(A)、Fig. 6.11(A)に示す。Fig. 6.10の結果によるとベリリウムのAugerスペクトルが酸化ベリリウムになったため大きく変化していることはもちろん背面散乱電子のエネルギー分布にも変化がみられる。つまりベリリウムが酸化された後では背面散乱電子のブロードなピークがエネルギー・ロスの小さな領域へシフトしている。これはベリリウムが酸化されてベリリウムより原子番号が大きい（すなわち電子線に対する散

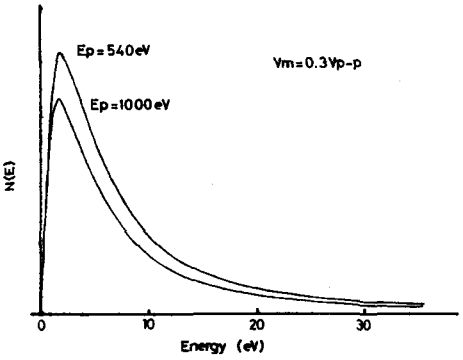


Fig. 6.9 Secondary electron spectra of clean Be on Mo.

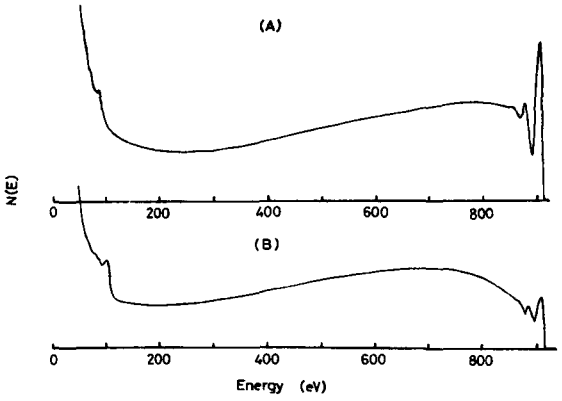


Fig. 6.10 Backscattered electron spectra of oxidized (A) and clean (B) Be on Mo.

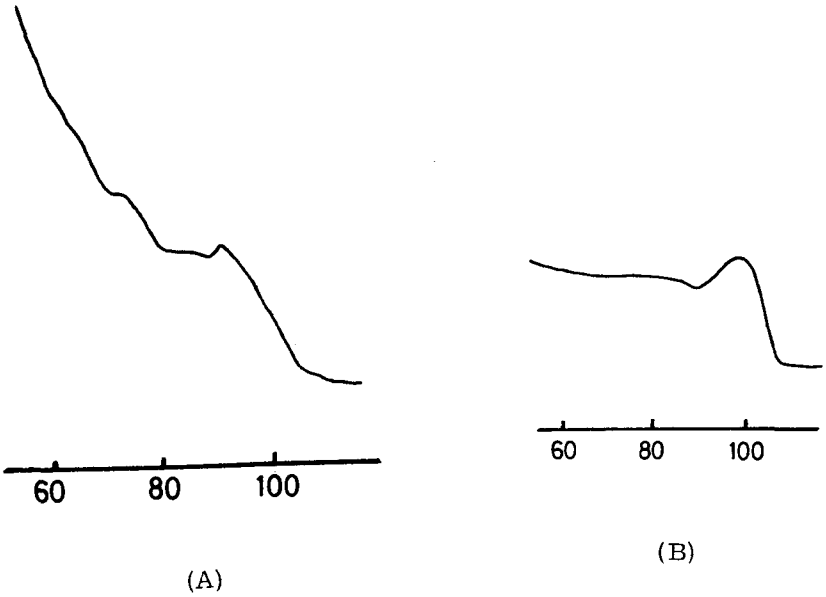


Fig. 6. 11 Auger spectra of oxidized (A) and clean (B) Be on Mo.

乱能が大きい）酸素が試料表面に存在するため原子番号の大きい場合のエネルギー分布に近づいたためであると考えられる。又同じ理由から弾性散乱ピークが酸化後は大きくなっていることがわかる。Augerスペクトルの違いをみるためFig. 6.11(A)(B)では拡大した結果を示している。ベリリウムは酸化されるとケミカル・エフェクト（chemical effect）により主ピークが約10eV近くも低エネルギー側へシフトし、かつスペクトルの形も非常に違うものになっている。酸化前後の特性ロス・ピークの変化をみるためFig. 6.12(A)(B)に酸化後と前のロス・ピークを示す。これも大きく変化している様子がわかる。又酸化後の二次電子のエネルギー分布はFig. 6.13に示すごとくになる。Fig. 6.9で示した清浄なベリリウム表面からの結果とは違い主ピークとは別に前に述べたのと同じようなstructuresが存在していることがわかる。このstructuresの位置は加速電圧を変化しても変わらない。又二次電子収率σと背面散乱係数ηはFig. 6.14のようになる。σの値は酸化されたため、最大値が2.42にまで増加していることがわかる。これら一連の結果は蒸着後のAugerスペクトルからみて清浄なベリリウム表面からの二次電子のエネルギー分布は、滑らかな分布をもつが、これが酸化されると大きなstructuresがあらわれることを示している。このことをさらに銅の上にベリリウムを蒸着した場合の結果をみて確認を行う。

(iii)：まず銅の上にベリリウムを平均膜厚で10Å前後蒸着した場合の結果を記す。Fig. 6.15(a)(b)(c)に蒸着直後の二次電子のエネルギー分布、背面散乱電子のエネルギー分布及び二次電子収

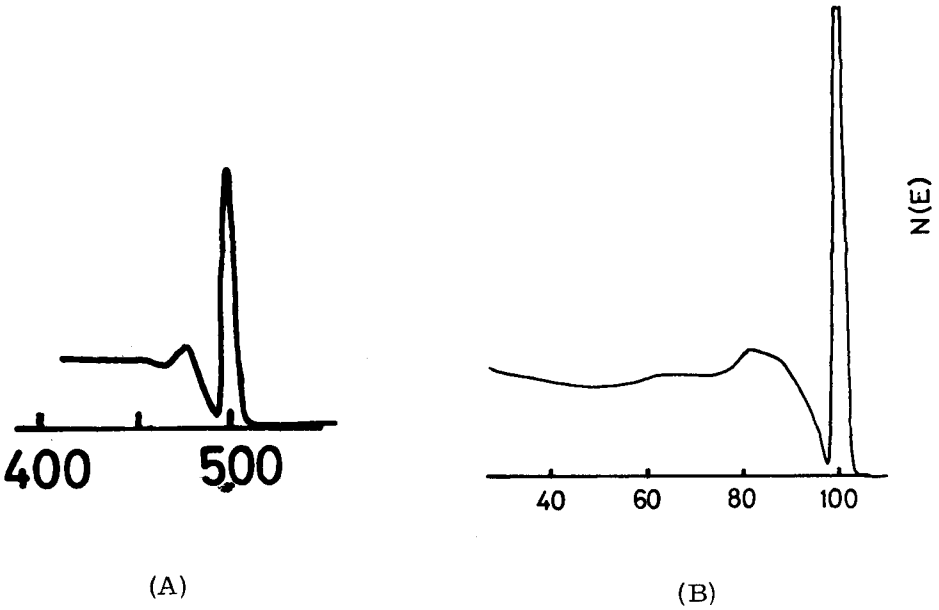


Fig. 6. 12 Characteristic loss spectra of oxidized (A) and clean (B) Beon Mo.

率σと背面散乱係数ηの結果を示す。二次電子のエネルギー分布はモリブデン上に蒸着した場合と同様滑らかである。又銅とベリリウムの両方のAugerピークがあらわれているのがわかる。背面散乱電子のエネルギー分布及びσとηについては第5章で述べているのでここでは略す。このような試料を～400℃前後（熱電対でモニターをしていないので推定値である。）で加熱を行った結果はFig. 6.16(a)(b)(c)に示すごとくである。やはり酸化にともないベリリウムのAugerスペクトルの変化がみられ、かつ銅のAugerスペクトルは完全になくなってしまっているのがわかる。それとともに二次電子のエネルギー分布にはstructuresがあらわれ、位置は加速電圧に対して不変である。σの値は酸化す

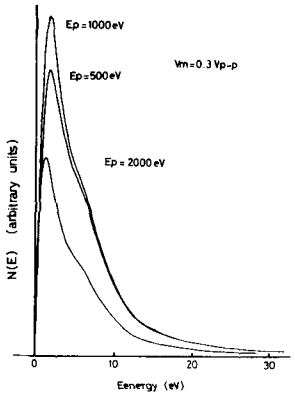


Fig. 6. 13 Secondary electron spectra of oxidized Be on Mo.

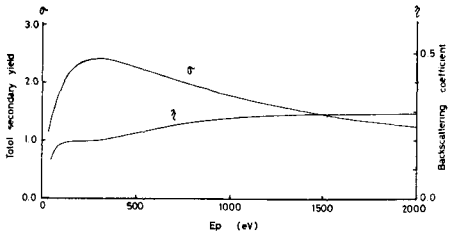


Fig. 6. 14 Total secondary electron yield σ (Ep) and backscattering coefficient η (Ep) after heating treatment of Be on Mo.

ると極端に増加する。ベリリウムを～６００Å前後の厚さに蒸着を行った結果は第５章で述べてあるので、その試料を$10^{-8}-10^{-9}$Torr中に約１０日間放置した後の結果から議論を始める。そのような試料からの二次電子、背面散乱電子のエネルギー分布及びσの結果はFig. 6.17 6.18、6.19の№1に示されている。Augerスペクトルからは酸化されていることがわかるが、σの値は清浄なベリリウムにくらべて増加しているものの最大値は１より少し大きい程度であり、酸化が試料内部までは進んでいないような結果を示している。このことは背面散乱電子のエネルギー分布が純ベリリウムのものに似ていることからも知ることができる。このときの二次電子のエネルギー分布にはすでにstructuresが存在することがわかる。そのような試料を～8×10^{-7}Torrで～４００℃、５分間加熱した結果が№2で、さらに～2×10^{-7}Torr中で７０分間加熱した結果が№3に示されている。その後、

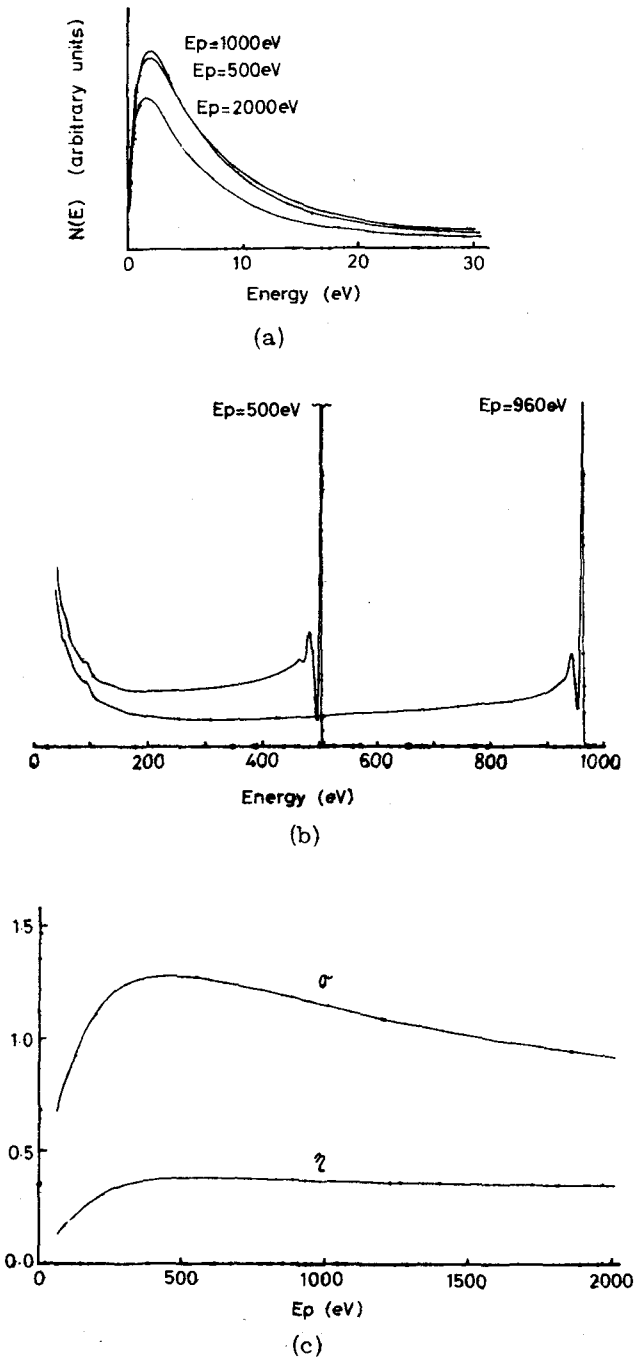
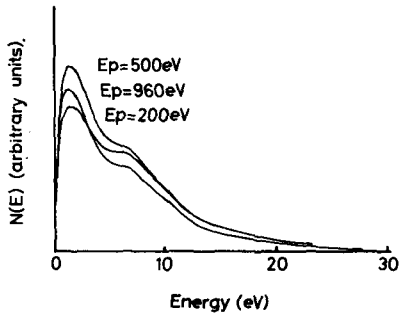


Fig. 6.15 About 10Å Be on Cu. (a); Secondary electron spectra, (b); Backscattered electron spectra, (c); Total secondary electron yield σ(Ep) and backscattering coefficient η (Ep).

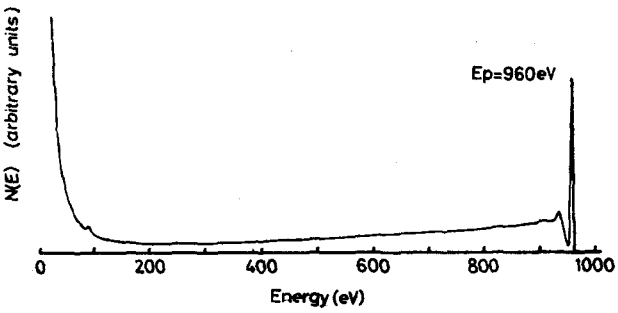
～2×10^{-7}Torr中で～500℃で20分間加熱を行うと№4のような結果になる。加熱が進むにつれ、σ及び背面散乱電子のエネルギー分布には変化があらわれる。特に№4の段階になると、銅のAugerスペクトルが酸化ベリリウムのスペクトルとともに存在しているのがわかる。これは加熱操作のため酸化ベリリウムが銅試料内に拡散していったとも考えられる。さらに二次電子のエネルギー分布をみると、№1－3ではstructuresの位置に大きな変化はないが、№4の銅のAugerスペクトルがあらわれるような場合になると、structuresの位置がわずかに低エネルギー側へシフトしているのがわかる。しかし、これが何に起因するのかはまだわからない。

6.4 結　び

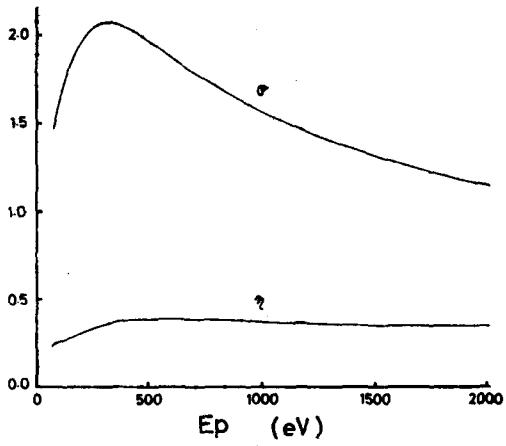
固体の表面状態の変化、特に酸化に伴う二次電子のエネルギー分布の変化を銅－ベリリウム合金及びベリリウムを例にとり詳しく測定を行った。



(a)



(b)



(c)

Fig. 6.16 After heating treatment of ～10Å Be on Cu. (a); Secondary electron spectra, (b); Backscattered electron spectra, (c); Total secondary electron yield σ(Ep) and backscattering coefficient η(Ep).

その結果ベリリウムが酸化されると、二次電子のエネルギー分布には数eVのところの大きなstructuresを中心に3つのstructuresがあらわれることがわかった。このようなstructuresがどのような原因で生じるのかはBeOのバンド計算の結果がない現在においてはまだ明きらかではない。しかし、このようなstructuresはベリリウムの酸化に伴う二次電子のエネルギー分布の変化のモニターとして十分使用できることが示された。このことを用いるとAuger電子にくらべて信号量の多い二次電子が走査型電子顕微鏡の中でも局所的な位置からの状態変化に伴う情報源として使用しうる可能性を有する。

又、銅ーベリリウム合金の活性化処理において、温度を高くすると試料上に酸化ベリリウムが存在しないことは、酸化ベリリウムが高温状態で試料内部に拡散するのではないかと考えられる。この問題は銅の上にベリリウムを厚く蒸着(数100Å)して、加熱を行うとやはり酸化ベリリウムが少なくなり、下地の銅が表面に出てくることと関

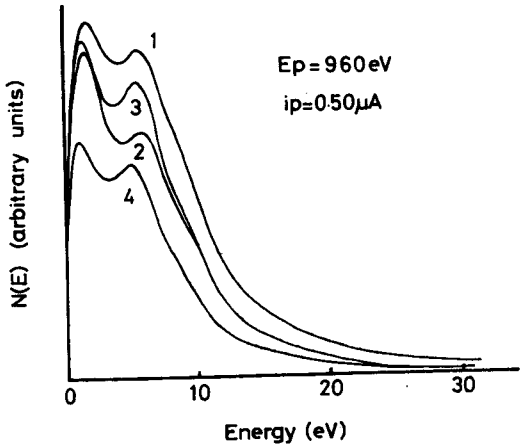


Fig. 6. 17 Secondary electron spectra after some treatment. ~600Å Be on Cu. (1); After ~10 days in 10^{-8}-10^{-9} Torr, (2): After heating: ~400°C, 5 min. (3); After heating: ~400°C, 70 min. (4); After heating: ~500°C, 20 min.

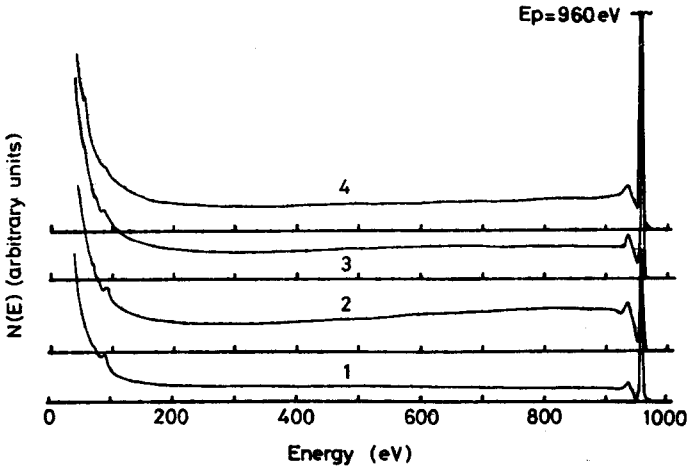


Fig. 6. 18 Backscattered electron spectra for each treatment (see Fig. 6. 17).

係して固体内の体積拡散の問題として、今後さらに詳しく検討しなければならないと考えられる。ベリリウムは二次電子のエネルギー分布が顕著に変化する典型的な例であろうが、その他の物質についても二次電子のエネルギー分布のピーク位置および半値幅の変化により表面状態の変化を調べうる可能性があるので今後さらに多くの物質について詳しい測定がなされる必要があると考えられる。

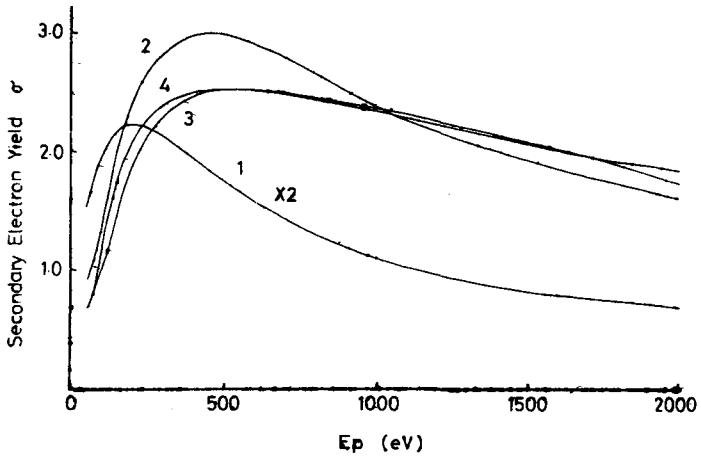


Fig. 6. 19 Total secondary electron yield σ(Ep) for each treatment (see Fig. 6. 17).

第 7 章　単結晶における二次電子放出

7.1　緒　　言

単結晶における二次電子放出については§1.3、§1.4.4で述べたように回折効果その他で多結晶とは異った現象があらわれる。特に二次電子放出の入射角依存性と放出方向分布における異方特性はその顕著な例である。このような異方性に関しては種々の研究が行なわれているにもかかわらず、まだよく理解されていないところがある。そのうち、この論文では次のような点に注目しながら実験を行った。

(i) 入射角依存性における異方性については放出されるすべてのエネルギー領域の二次電子に対して同様な特性を有するのかどうかまだ明らかにされていない。

(ii) §1.4.4で述べたように単結晶の$\sigma-Ep$、$\eta-Ep$特性には特異な構造があらわれることがわかっているが、この構造が$\sigma(\theta)$、$\eta(\theta)$の特性と完全に結びつくものであることを実験的に証明を行う。

(iii) 単結晶からのあるエネルギー領域の二次電子の放出方向分布を求めた結果はあるが、逆に空間分布の一部を取り出してエネルギー分析をする実験は行なわれた例はない。後者の立場から各放出方向のエネルギー分布の測定を行って、単結晶と多結晶における二次電子の散乱過程にどれ位の差があるか検討を行った。

(iv) 入射電子の異常吸収又は異常透過の状態において背面散乱電子のエネルギー分布にどの位の違いがあるかを調べた。

ここでとりあげた四つの点の他に$\sigma(\theta)$又は$\eta(\theta)$カーブの定量的な説明等の大きな問題が残っているが、電子線の非弾性散乱過程を取り扱うということになるので、現在すぐに解決されるということは難かしく今後の研究の成果が待たれる。

7.2　試料作製

試料として当研究室で数年前からＬＥＥＤ、ＡＥＳ、光電効果を用いて詳しく研究が行なわれている鉄の単結晶を使用した。使用した面は（１１０）面である。このようなα－鉄は格子定数a_0＝２.８６０８Åで結晶構造は体心立方（ｂｃｃ）である。試料は真空溶解をした再電解鉄を単結晶にしたものである。この鉄（１１０）面の試料を７２０℃×１日（湿水素）＋７２０℃×0.5日（乾水素）で脱炭を行なったもので炭素や硫黄は数十ＰＰｍ以下であろうと思われる。[*] このようにして作製した試料を真空容器に入れる前に試料表面に処理を施す必要がある。まず１０段階に分

[*] 鉄（１１０）面の試料はここに述べたような処理を施したものを金材技研の吉川明静博士より提供していただいたものである。

けられた荒らさの異ったエメリーペーパーで注意深く徐々に仕上げ、最後に電解研磨を行なって鏡面に仕上げる。電解研磨液とその条件を下に記す。

電解液（モリスの液）	氷酢酸	１３５ｃｃ
	純　水	７ｃｃ
	クロム酸	２７g
電解条件（１cm²の試料で）	電　圧	9－１1.5Ｖ
	電　流	～１００mA
	液　温	１５－２０℃
	時　間	～３０分

このような条件で研磨した試料を試料と対陰極に電圧をかけたまま素早く温湯（約４０℃）に入れて洗滌し、かつ希カセイソーダ液さらに純水中で洗滌する。その後電源を切りはなし、エチルアルコールで充分洗った後四塩化炭素で洗滌を行った。電解研磨が終った後すぐに電源を切るとモリスの液で試料表面がエッチされて鏡面が得にくい。このような表面処理を施した試料を真空容器に入れて超高真空に排気する。測定を行なうまでにさらに試料は脱ガスのため加熱を行なったり、アルゴン・イオンボンバードやアニールをくり返して試料表面の清浄化を行なっている。このような真空容器内での処理にもかかわらず、鉄試料は一般にＬＥＥＤ及びＡＥＳの観察から試料表面における配列と不純物元素に関して満足のいく清浄処理ができないのが現状である（上田１９７３）。
そのため実際に測定を行なう前にＬＥＥＤとＡＥＳで各処理段階における試料表面の観察を行なった。Ｆｉｇ. 7.1に各試料処理のそれぞれの過程におけるＡＥＳの結果を示す。イオンボンバードの条件は 1.5×10^{-2} Ｔｏｒｒで試料電流が約２０μＡ／cm²、加速電圧は４００－５００Ｖで３０分前後、脱ガス及びアニールは約５００℃で２０分間行なっている。又ＬＥＥＤパターンはイオン・ボンバードとアニールを行った直後は鉄（１１０）のバルクからのパターンを示すが、すぐに不純物による超格子構造パターンであるｐ（２×１）パターンを示す。このｐ（２×１）パターンは我々の実験においては非常に安定な構造で第１回目の脱ガス後のパターンもこのような構造を示す。
Ｆｉｇ. 7.1のＡＥＳの結果からわかるように鉄表面は加熱後は不純物として硫黄や燐が表面に存在し、イオンボンバード後は炭素が存在することがわかる。特に加熱後表面に硫黄が存在することについては試料ホルダーからの表面拡散説と試料中からの体積拡散説があり、それぞれの主張を裏づける実験結果が存在するが、必ずしもどちらかの効果のみによると考えるよりも両方の効果が存在すると考えた方がよさそうである。

以下の実験においては脱ガス又はイオンボンバードとアニールをくり返した後実験を行なっているが、いずれも試料表面には硫黄と燐が存在している状態で測定を行なった。

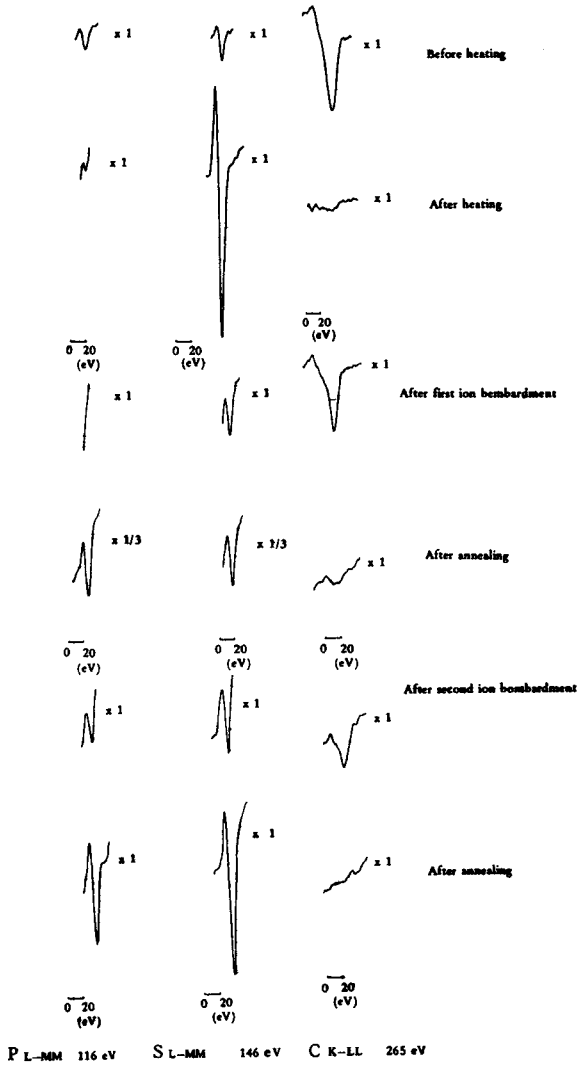


Fig. 7. 1 Auger spectra of phosphrous, sulphur and carbon for various treatments of Fe(110).

7.3 実験装置と測定法

鉄単結晶からの二次電子放出に関する実験は下記の二種類の測定装置を用いて行なわれた。

(i) 半球形4枚グリッド阻止電極型アナライザー

第3章で述べた全球形3枚グリッド型とは違いFig. 7.2に示すような構成をもっている。このようなアナライザーは通常AESに使用されているものでG$_1$とG$_4$グリッドを接地しG$_2$とG$_3$グリッドを阻止電極として用いる。試料は真空外から連続的に回転することが出来るため連続的

に入射角をかえた場合の$\sigma(\theta)$特性を得ることができる。エネルギーアナライザーとして用いるときはグリッドからのｓｔｒａｙ電子の影響があるが、通常のＡＥＳと同じく阻止電極にｍｏｄｕｌａｔｉｏｎ電圧をかける方法で測定を行なった。定性的な議論を行なう場合にはこのような測定方法でも充分意味があると考えられる。

(ii) ある一定の方向の二次電子のエネルギー分布及びσ（Ｅｐ）特性を求めるため第５章で述べたアナライザーを使用した。

この型のアナライザーではＦｉｇ. 7.3に示すように試料を回転することにより入射ビーム条件は同じでアナライザーから見込んだ放出方向の条件が異なるような実験を行なうことができる。アナライザーの試料に対する立体角は約１０°である。入射電流が制御されているのでσ（Ｅｐ）とη（Ｅｐ）特性がＥｐに関して連続的に得られる長所がある。ところが第３章で詳しく述べたように阻止電極型アナライザーの常としてグリッドからのｓｔｒａｙ電子の影響が存在する。ところが第３章で使用したようなｓａｍｐｌｅ−ｂｉａｓ−ｍｏｄｕｌａｔｉｏｎ法では内側のグリッドＧｓに正の小さな電圧をかける必要が生じる。

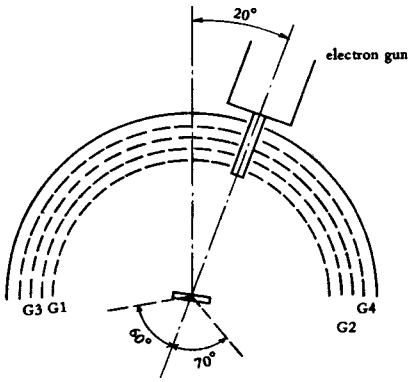


Fig. 7. 2 Four grids and collector system to study secondary electron emission.

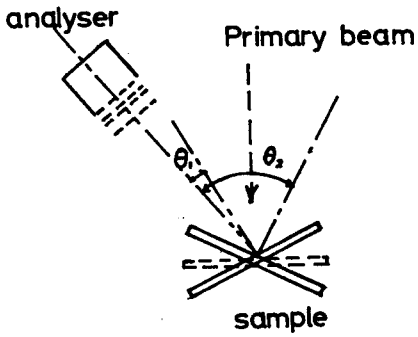


Fig. 7. 3 The position of the analyser and the sample.

試料から放出される全立体角の二次電子をアナライズする場合だと問題はないが、この章における実験のようにある立体角の二次電子のエネルギー分布を得るとき特にアナライザーが試料に対してglancing角になるような場合には二次電子のエネルギーが小さな正の電位によってその軌道が曲げられることにより正確な結果が得られないことが考えられる。そのためどうしても阻止電極に微少交流の信号を印加する必要がある。Fig. 7.4に測定装置の入射角θと放出方向角αの関係及びアナライザーシステムを示す。この図のG_2　G_3グリッドに阻止電圧をかけるわけである。試料及びGsは接地されている。ところが阻止電極G_2，G_3に微少交流を印加するとG_s，Cのアパーチャーの端及びG_1からのstray電子が試料からの二次電子にまぎれこむ。この様子を示したのがFig 7.5で、グリッド、コレクターには図に示したような電圧をかけてそれぞれから放出されるstray電子を分離している。(1)、(2)、(3)はG_s，C及びG_1からのstray電子によるピークである。実際の測定に対してはG_s，C，G_1，G_a

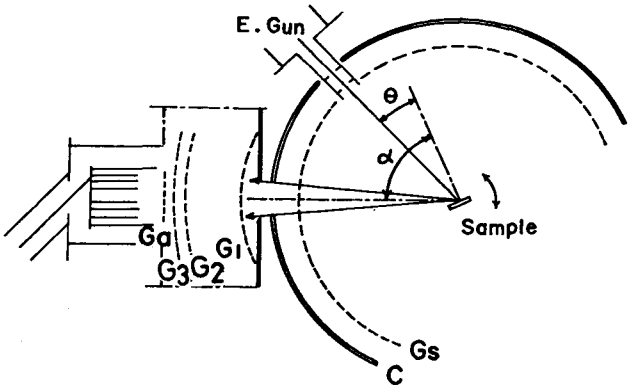


Fig. 7. 4 Schematic of the apparatus to measure secondary electron spectra at each emission angle.

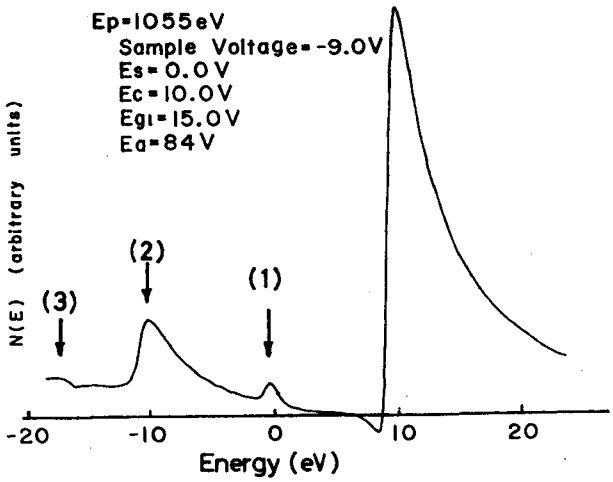


Fig. 7. 5 Energy spectrum obtained with this analyser system. Peaks (1), (2) and (3) are due to stray electrons caused with Gs, C and G_1, respectively.

及びFaraday cupはそれぞれ0.0，0.0，4.0，84及び84Vの電圧をかけて実験を行なった。このような場合であるとG$_1$からのsrray電子は試料からの二次電子と区別されるのでCとG$_s$からのstray電子を補正によって取り除かなければならない。Fig. 7.6はその補正の方法を説明したものである。コレクターCとグリッドG$_s$からのstray電子と試料からの二次電子とを分離させるため、試料に－9Vの電圧をかけてエネルギー分布を得るとFig. 7.6(b)のようになる。(A)及び(B)はそれぞれstray電子、試料からの二次電子に相当する。カーブ(A)の形は試料とG$_s$の間の電圧によらず一定であるので、このことを利用してstray電子によるカーブ(A)の一般的な補正曲線を得ることができる。そのような補正曲線をもとに試料からの二次電子のエネルギー分布を得る様子を示したのが、Fig. 7.6(a)である。以上に示したような補正を行なって放出方向に対する二次電子のエネルギー分布を求めることができる。

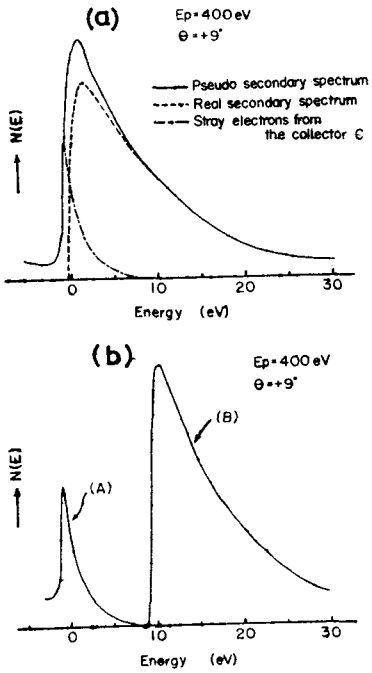


Fig. 7. 6 The method for correcting for stray electrons from C is shown schematically. (a): Energy spectrum obtained in usual arrangement of potential. (b); Energy spectrum obtained with -9V applicate the sample. A universal correction curve is obtained.

7.4 測定結果と考察

7.4.1 二次電子収率と背面散乱係数

鉄（110）面において、〔001〕軸を中心に試料を回転したときの各加速電圧における$\sigma(\theta)$特性はFig. 7.7に示すとうりである（Koshikawa et al 1972）。装置として(i)の型のアナライザーを用いた。中央のピークは（110）と（$\bar{1}\bar{1}$0）及び（220）と（$\bar{2}\bar{2}$0）のBragg面によるものであるが、入射電子線の広がりが±3°位あるのでこれらの面による反射

の区別をすることはできない。又加速電圧が低くなると中央のピークは徐々に広がっていく。これは入射電子線の波長が長くなるためBragg角が大きくなることによるものである。中央のピークは我々の実験では加速電圧が約55Vくらいになるまで生じることがわかった。Taub等によるとタングステンからの結果では50V位まで観測できる。又加速電圧が405と255Vのところに動力学理論の二波近似では説明し難いくぼみが中央ピークに生じているのがわかる。この領域をもう少しくわしく測定を行なった結果がFig. 7.8に示されている。これによると中央ピークのくぼみは加速電圧が455から255Vの範囲で生じており、特に405から305V付近ではその傾向が著しい。これらが生じる原因は明らかではないが、このような低速になってくると電子線の散乱能が大きくなるため多波回折の影響がでてきているものと思われる。

次にすべてのエネルギー領域の二次電子についてこのような構造があるかどうかを次のようにして測定を行なった。Fig. 7.9は鉄(110)面から得られた二次電子のエネルギー分布であり、図の斜線部のみの二次電子をLock-in-ampでとらえて入射角依存性を測定した。加速電圧1100Vと600Vのときの各エネルギー別の入射角依存性の測定結果はFig. 7.10(a),(b)に示す(Koshikawa et al 1971)。アナライザーシステムがFig. 7.2に示すごとく入射ビームに対して非対称的であるため測定結果も非対称になっている。試料表面には§7.2で示したように不純物が存在していて低エネルギーの電子の特性は表面

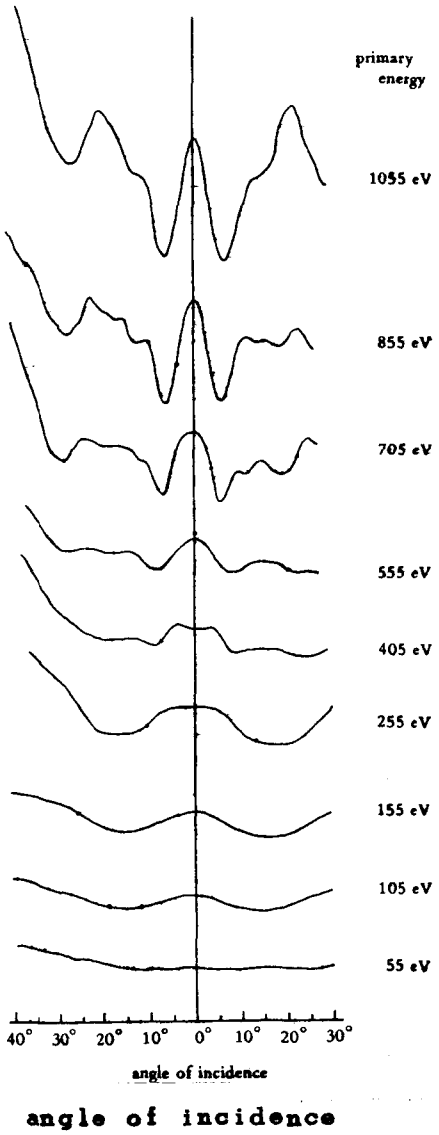


Fig. 7.7 Rocking curves for Fe(110) rotated around [001] axis against various primary energies.

に依存しやすいにもかかわらず各エネルギーの二次電子はすべて全二次電子と同じ傾向を示すことがわかる。

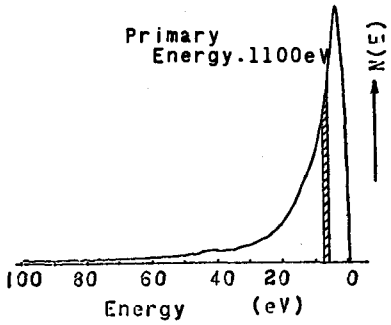


Fig. 7. 9 The energy spectrum of secondary electrons from Fe(110) single crystal. The hatched area corresponds to the energy interval used in the experiment.

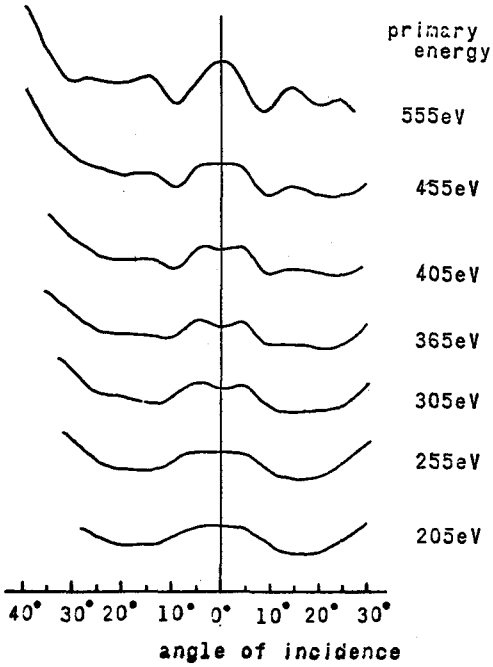


Fig. 7. 8 Rocking curves for Fe(110) rdtated around [001] axis between 205eV and 555eV of primary energies.

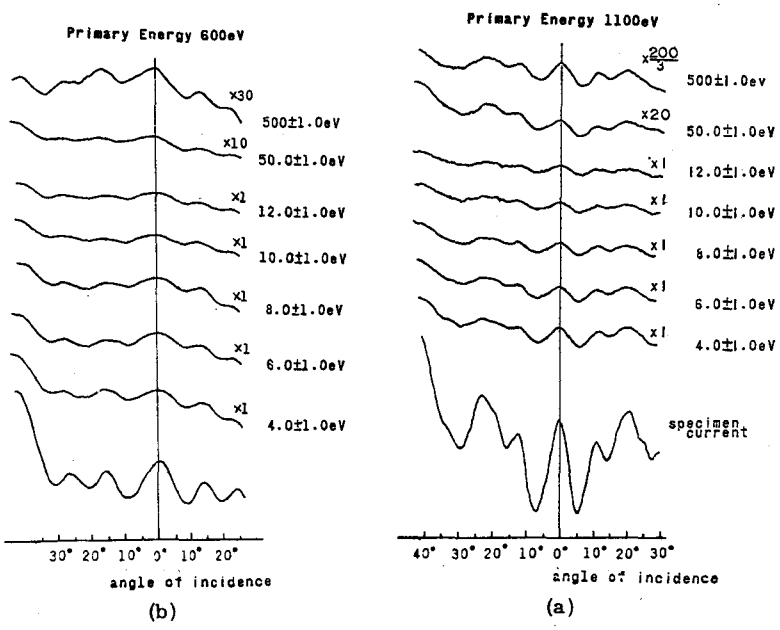


Fig. 7. 10 The variation of the both the secondary electron current and the specimen current vs the angle of incidence. The sample was rotated around [001] axis. The accelerating voltages were 1100eV (a) and 600eV (b).

(ii)の型のアナライザーを用いて$\sigma(E_p)$と$\eta(E_p)$特性の検討を行なった。

試料は真空室 外から磁石で不連続にしか回転することができないので$\sigma(\theta)$特性が連続回転の場合と同じ結果を示すかどうか確認を行なった。その結果をFig. 7.11(a),(b)に示す。不連続回転による測定誤差を考慮に入れるとこの結果はFig. 7.4で求めたものとよく一致していることがわかる。このE_p＝1055eVの$\sigma(\theta)$特性において山と谷に相当する入射角θ＝21°, 7°, 0° −8°, −23°に対応する$\sigma(E_p)$及び$\eta(E_p)$特性を測定した結果がFig. 7.12に示されている(Koshikawa et al 1973)。

加速電圧の測定範囲は40−2000Vの間である。この図からわかるようにθ＝21°と−23°、及び7°と−8°のときの$\sigma(E_p)$と$\eta(E_p)$が全く同じような特性を示すことがわかる。但しσとηは同時測定を行なわず一度試料をセッティングしなおしたので$\sigma(E_p)$特性のθ＝21°と−23°の場合には少し特性が違っているが、$\eta(E_p)$特性の方は非常によく一致している。このようなことから$\sigma(E_p)$, $\eta(E_p)$特性にあらわれる異方構造は$\sigma(\theta)$, $\eta(\theta)$にあらわれる異常透過と異常吸収から説明される構造と本質的に全く同じであることがわかる。Fig. 7.12をみるとこのような構造は数百eV程度の周期をもった大きな波状の形をもっていることがわかるが、この$\sigma(E_p)$ $\eta(E_p)$をE_pに対して微分したカーブを求めるとさらに微細構造が存在することがGotoとIshikawa(1972b, 1973)によって論じられている。このような微細構造は単結晶においては、電子線の多波回折の効果等による$\sigma(\theta)$, $\eta(\theta)$特性の微細構造に対応する

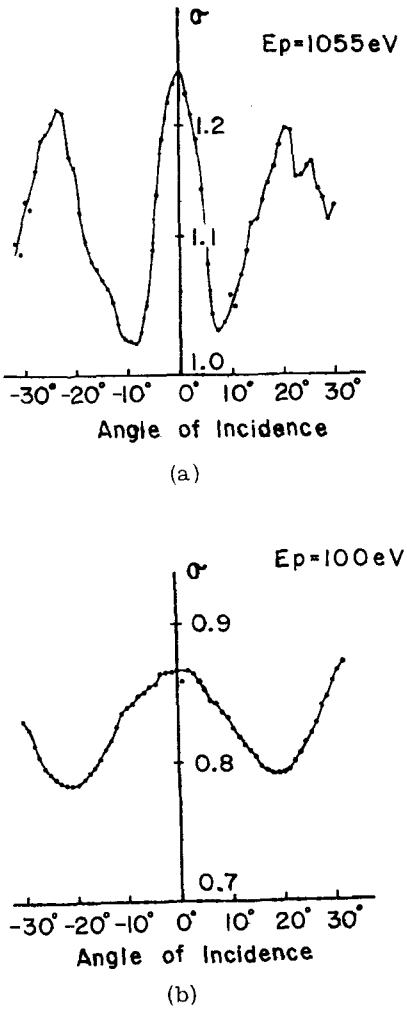


Fig. 7.11 Secondary electron emission rocking curves from Fe(110) around the [001] axis at primary energies of 1055 (a) and 100eV (b).

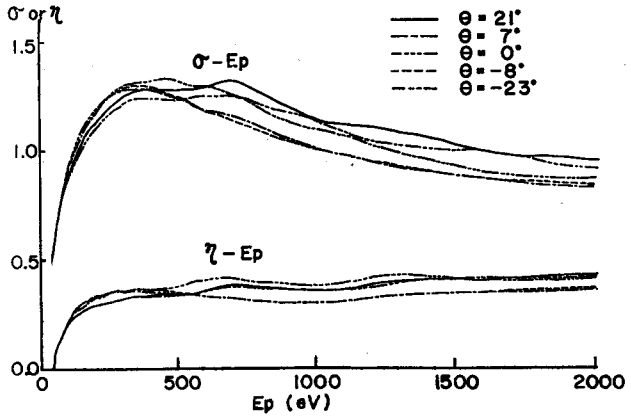


Fig. 7. 12 σ(Ep) and η(Ep) characteristics for various angles of incidence, i.e., θ =21°, 7°, 0°, -8° and -23°.

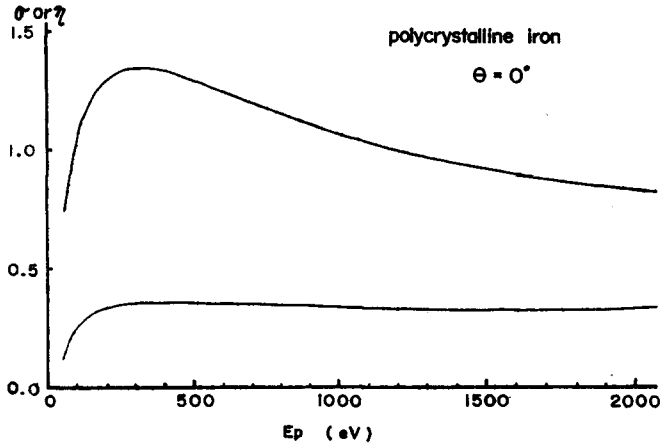


Fig. 7. 13 σ(Ep) and η(Ep) characteristics of polycrystalline Fe at normal incidence.

ものと考えられる。ところが多結晶においても微細構造が存在する。

Fig.7.13は$\theta = 0^{\circ}$のときの鉄の多結晶からの$\sigma(E_p)$，$\eta(E_p)$特性である。このような一見滑らかにみえるカーブをE_pで電気的に微分してやるとFig. 7.14のようになる。この図のように微細構造が存在することがわかる。この中には$E_p \simeq 700$ eV付近の微細構造のように鉄のL－レベルの電子を励起したことによると思われるものも存在するが、出現する理由が理解出来ないものも多数存在する。このように単結晶のみならず多結晶においてさえ$\sigma(E_p)$，$\eta(E_p)$特性に対してはまだよくわからないことがあるので、さらに今後の研究が待たれる。

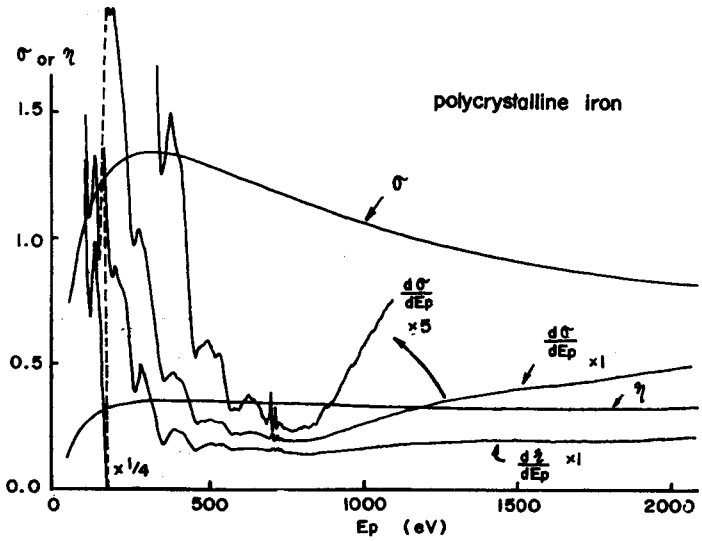


Fig. 7. 14 Fine structures of σ(Ep) and η(Ep) characteristics of polycrystalline Fe.

7.4.2 各放出方向における二次電子のエネルギー分布

§7.3で述べたような補正方法で各放出方向における二次電子のエネルギー分布を求めた結果について述べる。鉄(110)面を10^{-8}Torr台：約500℃で脱ガスを行ないその後測定を行った。Fig. 7.15及び7.16にE_p＝1055eVと400eVで入射角θ＝21°，7°，0°，−8°−23°（放出角αはそれぞれ24°38°，45°，53°，68°に相当する）の場合のstray電子の補正を行なった後の二次電子のエネルギー分布を示す。Fig. 7.16よりE_p＝400eVの場合は入射角を21°→−23°と変化させていくにつれ放出角が大きくなるからアナライザーにはいってくる二次電子の量が少なくなっていくことがわかるが、

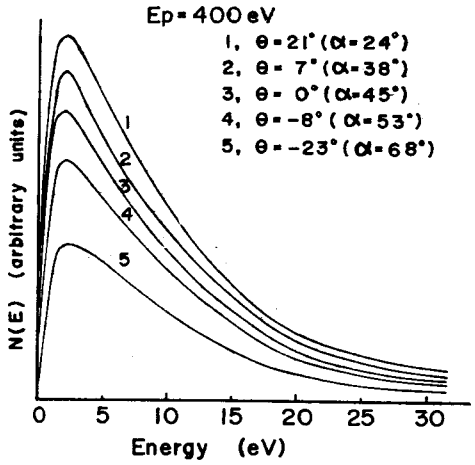


Fig. 7. 15 Energy spectra at each emitted angle of Fe(110) at Ep=400eV after correction for stray electrons.

Fig. 7.15のE_p＝1055eVの場合は入射角θを21°→−23°まで変化させた場合アナライザーにはいってくる二次電子の量がθ＝7°と0°の場合で逆転している。これはFig. 7.11(a)の$\sigma(\theta)$特性からわかるようにθ=0°のとき二次電子の収率が極大を示しθ＝7°の場合にくらべてかなり大きいためcosine分布に近い二次電子の放出方向分布の変化に打ち勝つためである。各放出方向のエネルギー分布の違いをみるため、エネルギー分布のピークを規格化して比較する。Fig. 7.17及び7.18にE_p＝1055，400eVの場合の規格化された後の結果を示す(Koshikawa et al 1974)。Fig. 7.17及び7.18を見ると、E_p＝1055eVのときのθ＝−23°の場合を除いてそれぞれのエネルギー分布はほぼ一致していることがわかる。E_p＝1055eVでθ＝−23°の場合は放出方向からみるとglancing角になりアナライザーにはいる二次電子の量が少ない。しかしそのわりに補正量が大きいため誤差が大きいと考えられる。E_p=400eVのときにそのような傾向を示さ

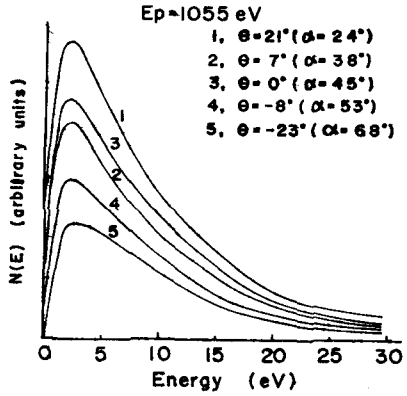


Fig. 7.16 Energy spectra at each emitted angle of Fe(110) at Ep=1055eV after correction for stray electrons.

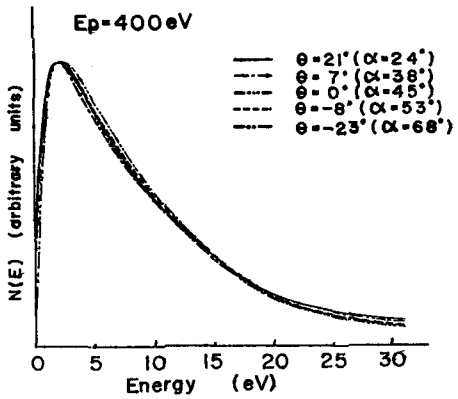


Fig. 7.17 Normalized energy spectra of Ep=400eV at each emitted angle.

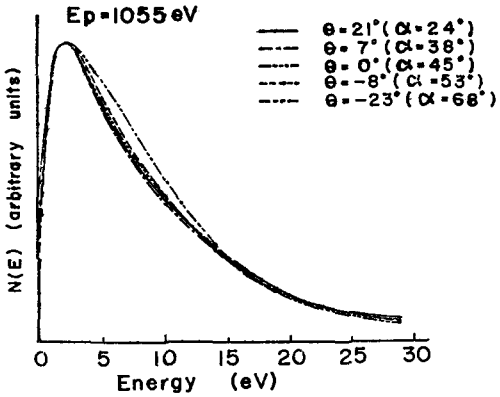


Fig. 7.18 Normalized energy spectra of Ep=1055eV at each emitted angle.

ないのはFig. 7.12からわかるようにE_p＝1055eVのときにくらべて二次電子収率が多く補正量が小さくてすむことによると思われる。このようなことを考慮するとそれぞれの放出方向に対する二次電子のエネルギー分布はほぼ一致するとみなせる。もし§1.4.4で述べたような放出方向分布の特異ピークが大きいとすると、単結晶中では、それぞれの方向に対する二次電子の平均自由行程が違い、そのためエネルギー損失の量が違うためにエネルギー分布に変化があらわれると考えられる。しかし、Fig. 7.17と7.18の結果のように、変化が認められないことは各方向により散乱過程が違うことは事実であるが、第一近似としてはその点を考えなくてもよいという結論がひき出される。このことは第2章で述べたようなアモルファスな試料に対して成立するモンテ・カルロ計算が近似的には単結晶においても使えることを意味する。単結晶中での低速電子線の散乱過程が非常に複雑であり理論的解明が進んでいないことを考えると、近似的にでも散乱過程をシュミレートできることは意義が大きい。

7.4.3 背面散乱電子のエネルギー分布

入射電子線が異常透過と異常吸収の状態にあるとき背面散乱電子のエネルギー分布にどれ位の違いがあらわれるか測定を行なった。Fig. 7.19(A),(B)はそれぞれE_p＝1055eVにおける異常透過及び異常吸収の状態での背面散乱電子のエネルギー分布を測定した結果である(Koshikawa et al 1974)。この図から2つのことが結論される。第1に、弾性散乱電子と背面散乱電子の強度比はそれぞれの状態で同じである。第2に(A)と(B)の状態でプラズモンの平均励起深さの差によりわずかにプラズマロスピークの大きさが違うことを除くと背面散乱電子のエネルギー分布には差がみられない。後者の点に関してはこのような加速電圧領域においては、特性エネルギーロス・ピーク(characteristic energy loss peek)の強度が

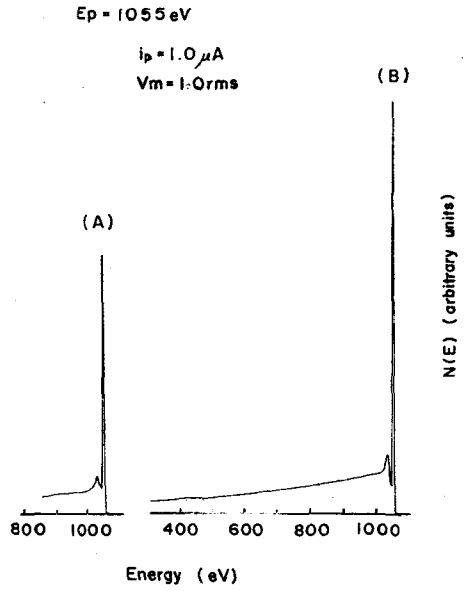


Fig. 7.19 The backscattered energy spectra of Ep=1055eV at both the anomalous transmission (A) and absorbtion condition (B) of primary beam.

比較的大きいこと及び背面散乱電子のエネルギー分布に生じるブロードなピークがエネルギーロスの少ない部分に非常に近いという2つのことより、(A)と(B)のエネルギー分布に差がみられないものと思われる。このことはWolf等（１９７０）によって測定されたGaAs（０１１）面におけるE_p＝8.0KeVの結果とは異なる。彼らの測定結果では異常透過の状態では異常吸収の状態にくらべて背面散乱電子のエネルギー分布はエネルギーロスの大きい方へずれている。これは異常透過の状態では電子線が試料深部まで侵入するため大きなエネルギーロスを受けることから定性的に説明がなされたが、このような明らかなエネルギー分布の変化がすべての試料と入射電圧の条件に対して見られるわけでないことはFig. 7.19に示したごとくである。又拡大した背面散乱電子のエネルギー分布をFig. 7.20に示す。3つの大きなエネルギーロス・ピークが存

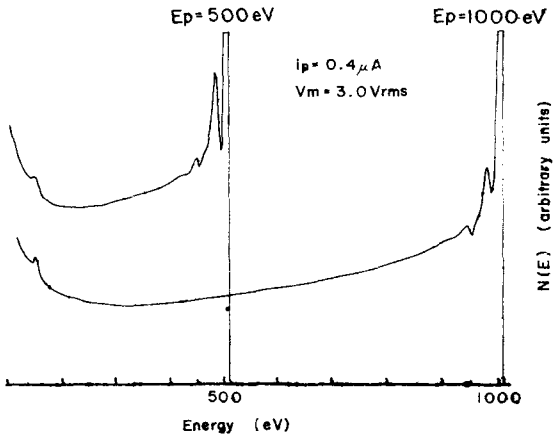


Fig. 7.20 Characteristic energy loss spectra at Ep=500eV and 1000eV. At Ep=1000eV, the condition of primaries corresponds to the anomalous transmission region.

在することがわかる。つまりΔE＝２１，３８及び５８eVである。ΔE＝２１eVと５８eVのピークは、それぞれプラズマロスと$M_{2,3}$レベルの電子励起に伴うものであることがRobinsとSwan（１９６０）及びBakulin等（１９７２）により説明が行なわれている。ΔE＝38eVのピークはまだ適切な解釈が行なわれていない。

7.5 結　び

単結晶からの二次電子放出現象は格子の周期性に関する情報が生じるため複雑である。この章では$\sigma(E_p)$，$\eta(E_p)$特性と$\sigma(\theta)$，$\eta(\theta)$特性が直接結びつくものであることを実験的に示すととも

に、二次電子の各放出方向におけるエネルギー分布には大きな差がないことを示した。後者は低速電子の単結晶内での散乱がまだ完全には解明されていない現状では近似的にアモルファス試料と同様な取り扱いが許されるということで意義が大きい。しかし、このような研究はまだ初められたばかりであり、今後はFaraday cupをもったアナライザーが入射ビームの条件とは無関係に移動出来るような装置を作製しさらに詳しい実験が行なわれなければならない。そのことにより低速電子の単結晶内での散乱過程がさらにはっきり理解されるようになると思われる。

総　　括

この論文で取り扱ったことを章ごとにまとめてみる。

第1章　現在までに行なわれた二次電子放出の理論的、実験的研究の概要が述べてある。

1）Sfreitwolfにより、摂動論を用いて固体内での二次電子励起関数が導びかれた過程の概要を述べた。この励起関数は、二次電子励起の問題を扱う上で妥当なものである。

2）二次電子の逃出過程における電子ー電子、電子ープラズモン相互作用を組みこんだcas－cade過程を考慮したAmelioの理論を紹介し、さらに、一般的に解を求めるには統計的方法によるのが有利であることを述べた。

3）単結晶からの二次電子放出には回折効果があらわれるので、その説明の基礎となる回折の動力学理論について述べ、それを二次電子放出に応用し、擬菊地パターンを定性的に説明した例を述べた。

4）二次電子放出の実験は盛んに行なわれ、新しい結果が提出されているが、中加速領域の実験が少なく、かつ従来の阻止電極型アナライザーによる二次電子のエネルギー分布測定には問題点があることを述べた。単結晶からの二次電子放出には、入射角依存性や放出角度分布を測定すると特異なstructuresが出現する。

第2章

1）モンテカルロ法によりcascade過程を考慮した二次電子逃出過程の計算を行い、エネルギー分布と角度分布が実験結果と比較的よく合うことを述べた。

2）二次電子放出の空間分布の半値幅は約6Åで、これはSEMの理論的分解能を与える。

3）入射角を変化させると、空間分布（lateral distribution）は非常に拡がり、$\theta = 60^\circ$では半値幅は約30Å以上になる。

4）二次電子の深さ分布はexponential法則とはかなり異なっている。

5）二次電子の最大脱出深さは75Å前後である。

6）深いところで励起された二次電子ほど、入射点から遠いところから放出され、又、低いエネルギーをもった二次電子が多い。

7）このようなモデルではAuger電子、X線や光で励起された二次電子の散乱を取り扱えるので、それぞれの信号に対するバック・グラウンドの強度を計算できる可能性がある。

8）背面散乱電子及びプラズモン散乱過程等の効果を考慮して、モデルをさらに完全に近いものにする必要がある。

第3章

1）加速電圧が0.5－10KVの領域で二次電子収率σ，背面散乱係数η及び二次電子のエネルギー分布N(E)が得られる、全球形3枚グリッド阻止電圧型アナライザーを製作した。

2）阻止電極型アナライザーではグリッドの金属網からのstray電子が大きな影響を及ぼす。比較的荒い金属網とsample−bias−modulation法を用いると、このような影響を最小限に押さえて、二次電子のエネルギー分布が得られることを示した。

3）このアナライザーの分解能は、0.5%よりもよく、これは二次電子のエネルギー分布を測定するには十分なものである。

第4章

1）ベリリウム、アルミニウム、銅、銅−ベリリウム合金、銀からの二次電子放出の測定を行なった。

2）二次電子収率σ，背面散乱係数ηの入射角及び加速電圧依存性の結果を示した。

3）入射角依存性は、$E_p = 3$KeV位でも、高速電子による場合と大きな変化はない。

4）銅の二次電子のエネルギー分布の半値幅は加速電圧が大きくなると逆に小さくなる傾向を示す。これは加速電圧による励起深さと励起エネルギーの違いから説明できる。

第5章

1）銅の上にベリリウムを一定速度で蒸着していく各段階で、二次電子収率，背面散乱係数，Augerスペクトルを求めることにより二次電子とAuger電子励起における背面散乱電子の寄与率を実験的に求める方法を提案した。

2）二次電子励起の背面散乱電子の寄与率β_Aは、$E_p = 2.0$，1.5及び1.0KeVでそれぞれ、～4.0，～4.0，～4.3であり、この値は入射及び背面散乱電子のエネルギーロス量と、それぞれの電子の行程（path）を考慮して得られる理論的な値と比較的よく一致する。

3）Auger電子励起の背面散乱寄与率β_sは、$E_p = 960$eVで～1.6である。これはAuger電子のイオン化断面積と背面散乱電子のエネルギー分布及び電子の行程を考慮して得られる値～2.2とかなり違う。このことは、背面散乱電子の放出方向分布にcosine分布を仮定したためではないかと思われる。$(\cos ine)^2$分布だと計算値は～1.7となり実験で得られた値とよく一致する。

4）このことは、Auger電子分光の定量分析と関連があるため、背面散乱電子の放出角度分布のような基礎的な測定を行なう必要があることを示している。

第6章

1）表面のポテンシャル・バリヤーを二次電子のエネルギー分布で調べるため、試料として銅ーベリリウム合金及びベリリウム，酸化ベリリウムを選び二次電子，Auger電子，二次電子収率σの測定を行なった。

2）銅ーベリリウムではイオン・ボンバード後は、銅のAugerスペクトルがみられ、二次電子のエネルギー分布は滑らかであるが、加熱後は酸化ベリリウムのAugerスペクトルが存在し、かつ二次電子のエネルギー分布には、主ピークの他に大きなstructuresがあらわれた。

3）清浄な表面をもったベリリウムでは、二次電子のエネルギー分布は滑らかであるが、加熱を行なって酸化させるとやはり、主ピークの他に、大きなstructuresが存在する。

4）二次電子のエネルギー分布のstructuresがあらわれる理由はまだ明らかではないが、酸化に伴う表面状態の変化を探知するのに用いることができると考えられる。

第7章

1）加速電圧が500から1000Vの領域の擬菊地パターンを求め、放出される二次電子のエネルギー分析を行なうと、3eVくらいの低速二次電子でも全二次電子のもつ特性と同じものをもっていることがわかった。

2）単結晶における擬菊地パターンである$\sigma(\theta)$特性と$\sigma(E_p)$に生じるstructuresが同じものであることを、同時測定することにより明らかにした。

3）阻止電極型のアナライザーではstray電子の影響が大きいため、それを補正して各放出方向における二次電子のエネルギー分布を求めた。その結果、それぞれのエネルギー分布にはほとんど違いがないことがわかった。このことは、単結晶中の二次電子の散乱過程においても第2章で述べたような計算方法で近似的に、二次電子の拡散等を知ることができることを意味している。

以上、それぞれの章ごとに結果をまとめた。今後の問題としては、sample-bias-modulation法を用いた阻止電極型アナライザーの特質をいかして、さらに多くの試料からの二次電子放出現象を調べるとともに、特に、二次電子のエネルギー分布の微細構造はバンド構造とも密接に関連した問題であるから、詳しく実験を行なう必要がある。このような測定を行なうと同時に、二次電子放出の理論的取り扱いとしてのモンテ・カルロ法のモデルを背面散乱電子の効果等も取り入れることにより、さらに精密なものに高めていくことが大事である。そのためには中速電子線の

散乱を取り扱う必要があるわけで、このような理論的取り扱いは実験的に、二次電子とAuger電子の励起における背面散乱電子の寄与が求められたことと関連して重要な問題である。又、本文で指摘したように背面散乱電子の寄与率を予測するには、背面散乱電子の角度分布のような測定結果がどうしても必要なことであるから、物質，加速電圧，さらに放出される背面散乱電子のエネルギーを変えて角度分布を測定しなければならない。

単結晶試料からの二次電子放出の測定は低速電子の単結晶内での振舞いを調べるという点から重要である。今後、試料のまわりにアナライザーが回転できるような装置を開発し、さらに詳しい測定結果を得ることが大事な課題になっている。

参　考　文　献

Amelio G F 1970 J. Vac. Sci. Technol. 7 593

Appelt G 1968 Phys. Stat. Solidi 27 657

Austin L and Starke H 1902 Ann. Phys. 9 271

Bakulin E A, Bredov M M and Vasiliv V A 1972 Sov. Phys. Solid State 13 3114

Bethe H 1928 Ann. Phys. 87 55

Bimschas G 1961 Z. Phys. 161 190

Bishop H E 1965 Proc. Phys. Soc. 85 885

Bishop H E 1966 X-ray Optics and Microanalysis ed R Castaing, P Peschamps and J Philibert (Paris:Herman) pp153

Bishop H E and Rivière J C 1969 J. Appl. Phys. 40 1940

Bolon R B and Lifshin E 1973 Scanning Electron Microscopy/1973 ed O Johari, IIT Research Institute, Chicago, Illinois, 285

Booker G R, Shaw A M B, Whelan M J and Hirsh P B 1967 Phil. Mag. 16 1185

Bronshtein I M and Segal R B 1960 Sov. Phys. Solid State 1 1365

Bronshtein I M and Dolinin V A 1968 Sov. Phys. Solid State 9 2133

Bunshah R F and Jontz R S 1973 J. Vac. Sci. Technol. 10 83

Burns J 1960 Phys. Rev. 119 102

Cailler M and Ganachaud J P 1972 J. Physique 33 903

Chung M S and Everhart T E 1974 J. Appl. Phys. 45(in press)

Clarke D R and Howie A 1971 Phil. Mag. 24 959

Clarke D R 1971 Phil. Mag. 973

Coates D G 1967 Phil. Mag. 16 1179

Crewe A V 1970 J. Mol. Boil. 48 375

Curgenven L and Duncumb P 1971 TI Research Laboratories Repts. No. 303

Darlington E H 1971 Ph D Thesis Cambridge University

Darlington E H and Cosslett V E 1972 J. Phys. D:Appl. Phys. 5 1969

Dekker A J and van der Zial A 1952 Phys. Rev. 86 755

Dekker A J 1958 Solid State Phys. 6 251

Drescher H, Reimer L and Seidel H 1970 Z. Angew. Phys. 29 331

Everhart T E and Chung M S 1972 J. Appl. Phys. 43 3707

藤井，兼松 1970 質量分析 18 994

Gallon T E 1972 J. Phys. D: Appl. Phys. 5 822

Gartland P O, Bergs S and Slagsvold B J 1972 Phys. Rev. Letter 28 733

Gerlach R L and DuCharme A R 1972 Surface Sci. 32 329

Germer L H and Hartman C D 1960 Rev. Sci. Instrum. 31 784

Goetz G G 1963 Ph D Theses Univ. of Minnesota

Goto K and Ishikawa K 1972a Rev. Sci. Instrum. 43 437

Goto K and Ishikawa K 1972b J. Appl. Phys. 43 1559

Goto K and Ishikawa K 1973 J. Appl. Phys. 44 132

Goto K, Koshikawa T, Shimizu R and Ishikawa K 1974 Appl. Phys. Letters(to be published)

後藤，石川 1973(私信)

Grachev B D, Komar A P, Korobochko Yu S and Minneev V I 1969 Sov. Phys. Solid State 10 1894

Haas T W 1968 J. Appl. Phys. 39 5854

Hachenberg O and Brauer W 1959 Adv. Electronics Electron Phys. 11 413

Hansen M 1958 "Constitution of Binary Alloys" (MacGraw-Hill) pp281

Harrow G A 1956a Phys. Rev. 102 340

Harrow G A 1956b Phys. Rev. 104 52

Hashimoto H, Howie A and Whelan M J 1962 Proc. Roy. Soc. 269 80

Jonker J L H 1951 Philips Res. Repts. 6 372

Kanter H 1957 Ann. Phys. 20 144

Kanter H 1961 Phys. Rev. 121 681

Kanter H 1970 Phys. Rev. 1 522

Kobayashi H and Kato S 1968 Surface Sci. 12 398

Kollath R 1947 Ann. Phys. 1 357

Kollath R 1956 Handb. Phys. 21 232 (Berlin:Springer-Verlag)

Koshikawa T, Ueda K and Shimizu R 1971 Jap. J. Appl. Phys. 10 665

Koshikawa T, Ueda K and Shimizu R 1972 Technol. Rept. Osaka University 22 51

Koshikawa T., Shimizu R, Goto K and Ishikawa K 1973 J. Appl. Phys. 44 1900

Koshikawa T and Shjmizu R 1973a Phys. Letters 44 A 112

Koshikawa T and Shimizu R 1973b J. Phys. D:Appl. Phys. 6 1369

Koshikawa T, Shimizu R, Goto K and Ishikawa K 1974 J. Phys. D:Appl. Phys. (in press)

Koshikawa T and Shimizu R 1974 J. Phys. D:Appl. Phys. (to be published)

Koshikawa T, Shimizu R, Goto K and Ishikawa K 1974 Phys. Stat. Solidi(a) (to be published)

Lander J J 1953 Phys. Rev. 91 1382

Laponsky A B and Whetten N R 1959 Phys. Rev. Letters 3 510

Lifshin E and Ciccarelli M F 1973 Scanning Electron Microscopy/1973, ed O Johari, IIT Research Institute, Chicago, Illinois 89

Lye R G and Dekker A J 1957 Phys. Rev. 107 977

村上，吉田，川島，山本，1966 日本金属学会誌 30 508

Müller H O 1937 Z. Phys. 104 475

Murata K, Matsukawa T and Shimizu R 1971 Jap. J. Appl. Phys. 10 678

Murata K 1973 Scanning Electron Microscopy/1973 ed O Johari, IIT Research Institute, Chicago, Illinois 267

Painter G S and Ellis D E 1970 Phys. Rev. B 1 4747

Palluel P 1947 C. R. Acad. Sci. Paris 224 1492

Palmberg P W 1967 J. Appl. Phys. 38 2137

Palmberg P W 1973 Anal. Chem. 45 549 A

Quinn J J 1962 Phys. Rev. 126 1453

Reimer L 1968 Optik 27 86

Robins J L and Swan J B 1960 Proc. Phys. Soc. 76 857

Rudge M R H and Schwartz S B 1966 Proc. Phys. Soc. 88 563

Seah M P 1969 Phys. Stat. Solidi 31 K 123

Seiler H and Kuhle G 1970 Z. Angew. Phys. 29 254

Shimizu R and Shinoda G 1963 X-ray Optics and Microanalysis ed H H Patter, V E Cosslett and A Engstrom (New York: Academic Press) pp419

Shimizu R, Murata K and Shinoda G 1966 X-ray Optics and Microanalysis ed R Castaing, P Deschamps and J Philibert(Paris:Hermann) pp159

Shimizu R and Murata K 1971 J. Appl. Phys. 42 387

Shimizu R, Ikuta T and Murata K 1972 J. Appl. Phys. 43 4233

Shimizu R 1974 J. Appl. Phys. (in press)

Shul'man A R, Korablev V V and Morozov Yu A 1968a Sov. Phys. Solid State 10 1246

Shul'man A R, Korablev V V and Morozov Yu A 1968b Sov. Phys. Solid State 10 1512

Shul'man A R, Korablev V V and Morozov Yu A 1970 Sov. Phys. Solid State 12 586

Simpson J A and Kuyatt C E 1963 Rev. Sci. Instrum. 34 365

Skinner D K and Willis R F 1972 Rev. Sci. Instrum 43 731

Soshea R W and Dekker A J 1961 Phys. Rev. 121 1362

Spencer J C, Humphereys C J and Hirsh P B 1972 Phil. Mag. 26 193

Stolz H 1959 Ann. Phys. 3 197

Streitwolf H W 1959 Ann. Phys. 3 183

Sulemen M and Pattinson E B 1971 J. Phys. F:Metal Phys. 1 L 24

Taub H, Stern R M and Dvoryankin V F 1969 Phys. Stat. Solidi 33 573

Taylor N J 1969 Rev. Sci. Instrum. 40 792

Thomas S and Pattinson E B 1969 J. Phys. D:Appl. Phys. 2 1539

Thomas S and Pattinson E B 1970 J. Phys. D:Appl. Phys. 3 349

Ueda K and Shimizu R 1972 Jap. J. Appl. Phys. 11 916

上田 1973 博士論文 大阪大学

van der Ziel A 1953 Phys. Rev. 92 35

Wei P S, Cho A Y and Caldwell C W 1969 Rev. Sci. Instrum. 40 1075

Wells O C 1970 Appl. Phys. Letters 16 151

Whetten N R and Laponsky A B 1957 Phys. Rev. 107 1521

Willis R F, Feuerbacher B and Fitton B 1971a Phys. Letters 34 23

Willis R F, Feuerbacher B and Fitton B 1971b Phys. Rev. 4 2441

Willis R F and Fitton B 1972 J. Vac. Sci. Technol. 9 651

Wittry 1973 (private communication)

Wolf E D, Coane P J and Everhart T E 1970 Septieme Contres International de Microscopic Electronique, Grenoble 595

Wolff P A 1954 Phys. Rev. 95 56

謝　　辞

本研究は大阪大学工学部応用物理学教室において、橋本初次郎教授の指導のもとで行ったものである。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橋本初次郎先生に心からお礼申し上げます。

又、実験ならびに計算にあたって終始御教示ならびに御助力をいただきました本研究室の助教授志水隆一、助手村田顕二、助手上田一之の諸先生ならびに直接実験ならびに計算を手伝っていただいた博士課程の生田孝君、修士課程の片岡由行君その他研究室の諸兄に厚くお礼申し上げます。

本教室教授鈴木達朗先生ならびに梅野正隆先生には励ましと御助言をいただき、又回折理論その他で御教示をいただきました。又電子ビーム施設教授塙輝雄先生には論文作製にあたって表面物性に関して検討していただきました。ここに厚くお礼申し上げます。

名古屋工業大学計測工学科教授石川和雄ならびに助手後藤敬典の両先生には本論文の第5章、第6章と第7章の一部の協同研究者として、又二次電子放出現象に関して検討ならびに議論をしていただいたことに対して厚くお礼申し上げます。又、金属材料技術研究所物理研究室室長吉川明静先輩には鉄の単結晶をいただき、鉄の試料処理や諸性質について御教示いただきました。心から感謝いたします。

最後に、IBM, Watson ResearchのDr. O. C. Wellsには論文を検討していただき、二次電子放出現象に関して有用なcommentsをいただきました。University of Southern CaliforniaのProf. D. B. Wittryには表面状態の変化による二次電子のエネルギー分布の変化に関する問題に対してcommentsをいただき有益な御教示をいただきました。University of HawaiiのProf. B. Henkeにはモンテ・カルロ計算に関してcommentをいただくと同時に共同研究の申し込みをいただき激励をしていただきました。ここに附記して心からお礼申し上げます。

両　　親　　へ

List of publications

(1) T. Koshikawa, K. Ueda and R. Shimizu; Japan. J. Appl. Phys. 10 (1971) 665.
"Anisotropic emission of secondary electrons from Fe(110) single crystal"

(2) T. Koshikawa, K. Ueda and R. Shimizu; Technol. Repts. Osaka Univ. 22 (1972) 51.
"Secondary electron emission from iron single and polycrystal"

(3) T. Koshikawa, R. Shimizu, K. Goto and K. Ishikawa; J. Appl. Phys. 44 (1973) 1900.
"Secondary electron emission from Fe(110) single crystal"

(4) T. Koshikawa and R. Shimizu; J. Phys. D; Appl. Phys. 6 (1973) 1369.
"Secondary electron and backscattering measuements for polycrystalline copper with spherical retarding field analyser"

(5) T. Koshikawa and R. Shimizu; Phys. Letters 44A (1973) 112.
"Secondary and Auger electron spectra of a Cu-Be alloy"

(6) T. Koshikawa, R. Shimizu, K. Goto and K. Ishikawa; J. Phys. D: Appl. Phys. 7 (1974) No. 1 (in press).
"Secondary electron energy spectra of single-crystal Fe(110) at various emission angles"

(7) T. Koshikawa and R. Shimizu; J. Phys. D; Appl. Phys. (to be published).
"A Monte Carlo calculation of low energy secondary electron emission from metals"

(8) K. Goto, T. Koshikawa, R. Shimizu and K. Ishikawa; Appl. Phys. Letters (to be published).
"Auger and secondary electrons excited by backscattered electrons"

(9) T. Koshikawa, R. Shimizu, K. Goto and K. Ishikawa; Phys. Stat. Solidi (a) (to be published).
"The contribution of backscattered electrons to Auger electron excitation"

(10) T. Koshikawa and R. Shimizu; The 2nd International Conference on Solid Surfaces, Kyoto, 1974. (to be published).
"Background information in Auger electron spectroscopy and secondary electron emission due to cascade process"

(11) K. Goto, T. Koshikawa, R. Shimizu and K. Ishikawa; The 2nd International Conference on Solid Surfaces, Kyoto, 1974. (to be published).
"Auger and secondary electrons excited by backscattered electrons"