

電子エネルギー分析

Analysis of Electron Energy

渡 辺 宏* 福 原 明*
Hiroshi Watanabe Akira Fukuhara

内 容 梗 概

物質薄膜を通過した電子のエネルギー分布を測定しうる高分解能電子速度分析装置を試作し、各種の物質について測定した結果をまとめた。すべての物質はそれぞれ固有のエネルギー損失値を有し、その値は10ないし25 eVの範囲にあることがわかった。

同装置の応用として一定エネルギーの電子のみによる電子顕微鏡像を得て、通常の電子顕微鏡像は弾性散乱電子のみならず、非弾性散乱電子が大きく寄与していることを確かめた。また、従来非弾性散乱電子は干渉しないものと考えられていたが、結晶内部でプラズマ振動を励起した電子は干渉性を失なうことなく終像に寄与していることを見出した。

1. 緒 言

「固体による電子の散乱」ということは、物理学の各分野と密接なつながりを持つ。たとえば、電子回折法は物質と電子の相互作用を通じて、物質の原子配列を知る有力な方法であり、また最近重要視されてきた電子顕微鏡の像形成は、試料による電子の微小角散乱の知識がなくては論じられない。その他、電子線による写真乳剤中の潜像形成、物質中の電子の飛程、二次電子放射、導体および半導体の電気抵抗、電子波のPolarizationなど数多くの問題に関係する。

これらの問題でまず必要なものは、加速電圧 V の電子が物質 a (状態も含めて)によって散乱されるときに散乱強度 I_a を、散乱角 θ と散乱後のエネルギー $V-\Delta V$ の関数で表わしたもの、 $I_a(V, \Delta V, \theta)$ である。この報告では、 $V=10^2\sim 10^5\text{eV}$ 、 $\Delta V\leq 50\text{eV}$ 、 $\theta\leq 10^{-1}\text{rad}$ の範囲における I_a の測定およびその結果の解釈に触れたい。この範囲は、普通電子線回折、電子顕微鏡で使われるものである。

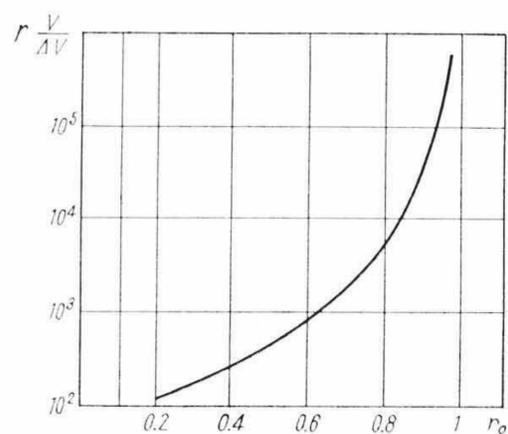
50 eV以下のエネルギー損失は、主として価電子による非弾性衝突によって起こり、 I_a は価電子のエネルギー状態に関する知識を与える。マイクロ波や、光の吸収から得られる知識は、高々数 eV までのエネルギー状態であるが、電子の場合の I_a は、それに続く高いエネルギーの状態の知識を与える。Pines⁽¹⁾の予想した固体内電子のプラズマ振動は、エネルギーが高いため、photonあるいはphononでは励起されないが、上述の範囲の電子線では励起され、ある種の金属では、 $I_a(V, \Delta V, \theta)$ は $\Delta V=\hbar\omega_p$ (ω_p はプラズマ振動数)の近傍に大きいピークを持つことが実験で確かめられた。かくして $I_a(V, \Delta V, \theta)$ の測定によって、固体内電子のプラズマ振動の存在が確認された。これに刺激されて、現在上述の範囲における $I_a(V, \Delta V, \theta)$ の測定、計算が多くの人によって行なわれている⁽²⁾。

価電子による非弾性散乱の確率は、殻内電子の場合に比べて大きい。電子回折のバックグラウンドを形成するものは、主として価電子による非弾性散乱電子である。このエネルギースペクトルを得ることは、非弾性散乱電子の関与する菊池像の問題などの理解に大いに役立つ。また特殊なものであるが、電子顕微鏡像の色収差の問題もエネルギー損失の大きさや、それを伴った散乱電子の角度分布に関する知識を必要とする。

以下、第2章でエネルギー分析装置を紹介し、第3章ではその実験結果を、第4章でエネルギー分析と電子顕微鏡を組み合わせた装置および第5章でそれにより得られた結果を報告する。

2. エネルギー分析装置

静電形単レンズは普通、円孔を持った3枚の電極を数ないし十数



第1図 ビームの離軸距離 r_0 と角変分布 r/V の関係

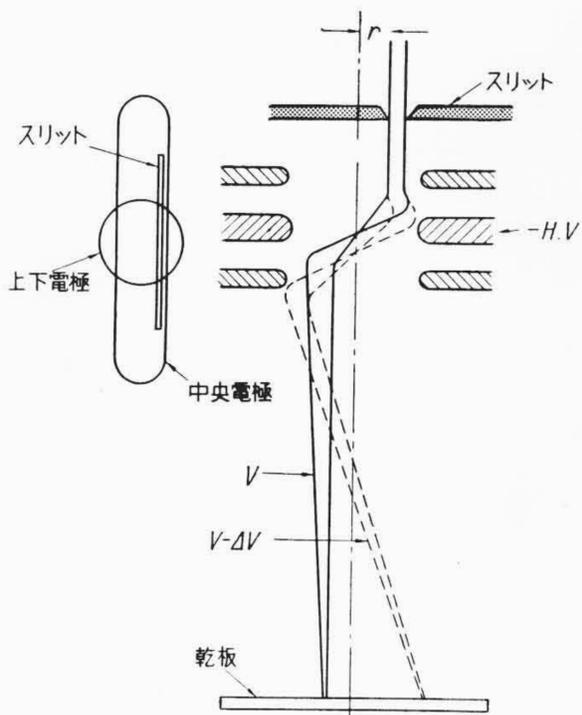
mm 離して平行に置き、両側を接地して中央電極に加速電圧に近い負の高圧をかけたものである。このレンズは一般に磁界レンズに比べて各種の収差が大きい。エネルギー分析器としては平行に入射して、平行に出てゆくようなビームを使う。このビームは望遠鏡的通路(Telescopic Path)を取るため、加速電圧の変動に対し敏感に方向を変える。レンズの強さを固定しておき、加速電圧 V のときに望遠鏡的通路を取ったビームは、 $V+\Delta V$ で軸に対し r なる角度を持つとする。Glaser⁽³⁾は r/V を離軸距離 r_0 の関数として計算した(第1図)。 $r_0=1$ はレンズ孔の縁を示す。 r_0 の大きいほど、分析器としては大きい分散が得られる。普通は r_0 を0.4ないし0.6くらいに取る。たとえば $r_0=0.6$ として $\Delta V=V$ 、 $V=50\text{kV}$ を入れると第1図から $r\cong 2\times 10^{-2}\text{rad}$ が得られる。それゆえ分析器から像面までの距離が500 mmの装置を使えば10 mm/Vの大きい分散が得られる。もちろんこれは理想的な場合の話であって、われわれの装置は $V=35\text{kV}$ で、0.5~1 mm/Vの分散を持つ。

上では細い一本のビームを考えたが、エネルギースペクトルとしては光のスペクトルのように線状、あるいは帯状のものが望ましい。そのためレンズの円孔を細長い孔にし、その長さの方向に、非常に細いスリットを置く。分析器にはいるビームの r_0 が一定となり、横方向にのみレンズ作用を受けて直線像を作る。加速電圧のわずかに異なる電子はそれに平行な位置に集まる(第2図)。

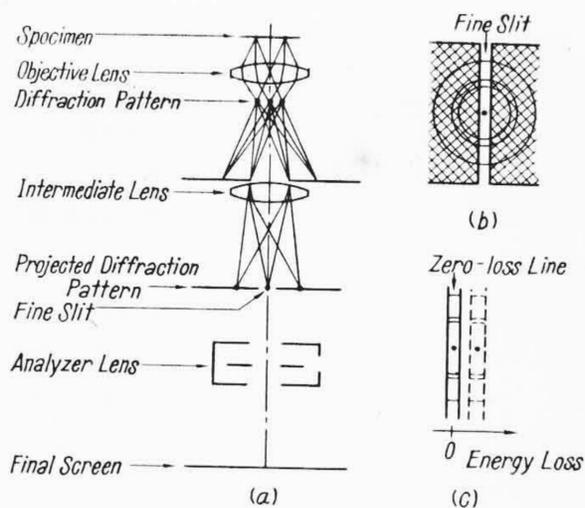
上述の装置は、試料後方に置かれた絞り孔の中へ散乱された全電子について平均された、エネルギー損失を測るものである。実際には散乱角とエネルギー損失の両者を知ることが望ましい。もちろん小さい絞りを中心から次第にズラせ、いろいろな散乱角においてエネルギースペクトルを撮れば、散乱角との関係は求められる。ここでは同一乾板上に、散乱角とエネルギー損失の大きさを同時に記録できるようにしたものを紹介する。

原理は、さきの第2図のスリット面上に試料の回折像を作り、直径

* 日立製作所中央研究所 理博



第2図 Möllenstedt 形分析装置の原理図



(a) 電子線径路
(b) スリット面上にできた回折環
(c) 得られるエネルギースペクトル

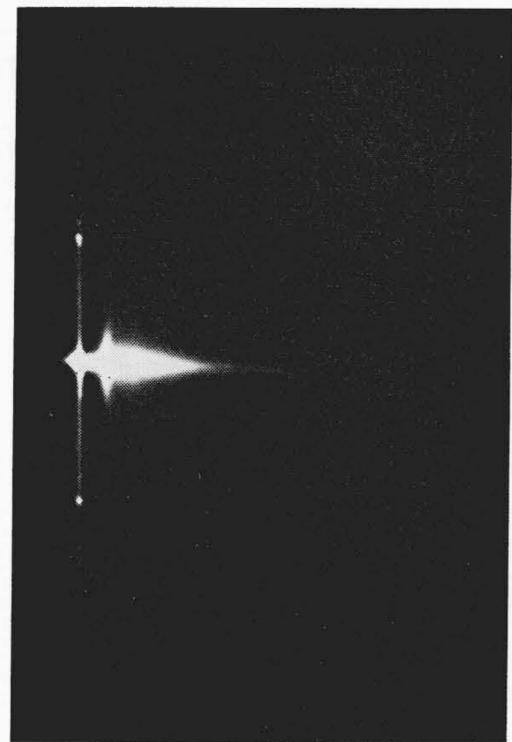
第3図 散乱角も測定できる分析装置

部分だけをスリットで拾い出して分析器に入れる。Möllenstedt 形分析器はスリットの長さの方向にはほとんど作用しないが、横方向には分析器として働らく。第3図はその電子線径路を示す。(b)図はスリット面上の電子回折環、(c)図はそのとき得られるエネルギースペクトルである。(c)図の横軸はエネルギー損失、縦軸は散乱角を与える。第4図はその実例を示す。試料は約 250 Å の Al 蒸着膜、加速電圧 40 kV である。この写真の各点の強度測定を行なえば散乱強度 $I_0(V, \Delta V, \theta)$ が求まる。第5図は上の写真から求めた、散乱角(x-軸)、エネルギー損失(y-軸)、散乱強度(z-軸)の関係を示す立体模型である。この装置はエネルギー分解能 $1/25,000$ 、散乱角の測定精度 2×10^{-3} rad、測定する最大エネルギー損失約 100 eV、最大散乱角 10^{-1} rad である。将来改良の余地はある。

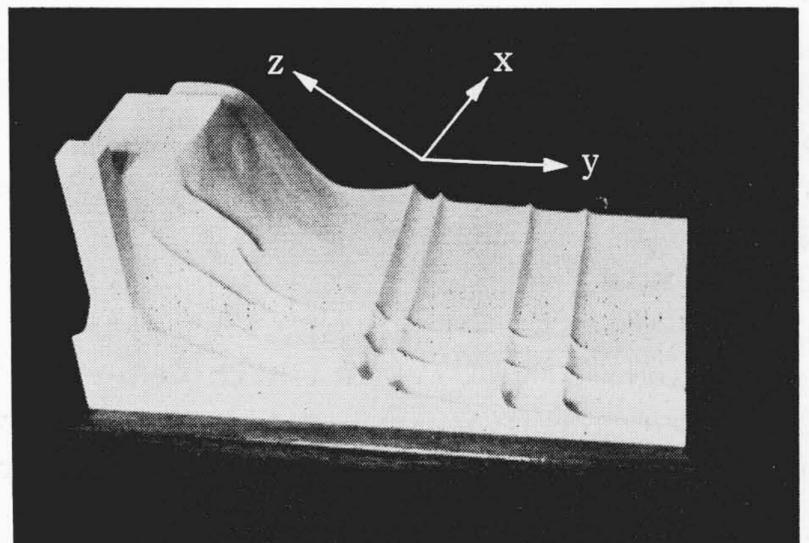
3. エネルギー損失値の実験結果

3.1 エネルギー損失の大きさ

第1表は最近まで得られたエネルギー損失の値と概略の相対強度をまとめたものである。注目すべきことは、すべての物質がとにかく 15~30 eV のエネルギー損失のピークを持っていることである。ただ測定値が測定者によって異なる点は問題を含んでいる。その原因と考えられるのは、(i)観測中の試料の変化、たとえば電子照射中の温度上昇、酸化、コンタミネーションなど、(ii)エネルギースケールの不完全さ、(iii)散乱角をどこまで取ったかが一定していないこと、(iv)分解能不足のため、何本かのピークをぬりつぶしたも



第4図 Al 薄膜による 40 kV 電子のエネルギー損失と散乱角の関係



第5図 Al 薄膜による 25 kV 電子の散乱強度(z軸)の散乱角(y軸)とエネルギー損失(x軸)に対する関係

第1表 エネルギー損失値

Element	Energy Loss (eV)	Relative Intensity
Be	1, 4, 5, 6	1, 4, 5, 6
Mg	4, 5, 6	4, 5, 6
Si	4, 5, 6	4, 5, 6
Ti	4, 5, 6	4, 5, 6
Cr	4, 5, 6	4, 5, 6
Mn	4, 5, 6	4, 5, 6
Co	2, 3, 4, 5, 6	2, 3, 4, 5, 6
Cu	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6
B	4, 5, 6	4, 5, 6
C	4, 5, 6	4, 5, 6
Al	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6
Ni	2, 3, 4, 5, 6	2, 3, 4, 5, 6
Zn	4, 5, 6	4, 5, 6
Pd	4, 5, 6	4, 5, 6
Ge	4, 5, 6	4, 5, 6
Mo	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6
Cd	4, 5, 6	4, 5, 6
Sn	4, 5, 6	4, 5, 6
Te	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6
Au	4, 5, 6	4, 5, 6
Ag	4, 5, 6	4, 5, 6
In	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6
Sb	4, 5, 6	4, 5, 6
Pt	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6
Pb	4, 5, 6	4, 5, 6
Bi	4, 5, 6	4, 5, 6
Collodion	1, 2, 3, 4, 5, 6	1, 2, 3, 4, 5, 6
MgO	1, 2, 3, 4, 5, 6	1, 2, 3, 4, 5, 6
Rudberg	1, 2, 3, 4, 5, 6	1, 2, 3, 4, 5, 6
PbS	1, 2, 3, 4, 5, 6	1, 2, 3, 4, 5, 6
BeO	1, 2, 3, 4, 5, 6	1, 2, 3, 4, 5, 6

1. Ruthemann
2. Lang
3. Möllenstedt
4. Marton and Leder
5. Kleinn
6. Watanabe
7. Gabor and Jull

のを見ていること、などである。これらの点に注意して、もっと信頼度の高いデータを集めることが望ましい。

3.2 散乱角とエネルギー損失値の関係

非弾性散乱電子の数は、散乱角が増すとともに、減少することは

第2表 エネルギー損失値およびその散乱角への依存
(エネルギー損失値は $2V=50\text{ kV}$ を単位として表わしてある)

	x_0 (測定値)	x_0 (計算値)	a (測定値)	a (計算値)
Be	3.8×10^{-4}	3.8×10^{-4}	0.42 ± 0.04	0.55
Mg	2.1	2.2	0.62 ± 0.04	0.44
Al	3.0	3.2	0.50 ± 0.05	0.45
Ge	3.3	3.1	0.83 ± 0.15	0.45
C (グラファイト)	1.5	4.9	1.0 ± 0.3	0.50

一般に知られている。われわれの1955年の実験は⁽⁴⁾エネルギー損失の大きさが散乱角とともに増す場合のあることを示した。第4図の写真で認められるアーク状の部分がある。エネルギー損失値 14.8 eV に対応するが、これは明らかにエネルギー損失の値が散乱角とともに増すことを意味する。 θ の方向へ散乱された電子のエネルギー損失値を $\Delta V(\theta)$ と書けば、 $\Delta V(\theta)$ は実験的に

$$\Delta V(\theta) = \Delta V_0 + a\theta^2$$

の形で表わされる。ただし ΔV_0 は $\theta=0$ のときのエネルギー損失値で、第1表に与えられている値に近い。第2表は加速電圧の2倍をエネルギーの単位に取って測った。 $x^0 = \Delta V_0/V$ および a の値を示す。

3.3 最大散乱角

第4図のアークはある散乱角のところで切れている。このアークの切れるところを最大散乱角 θ_{\max} と呼ぶ。あるエネルギー損失を伴った電子はこの角度以上の方向変化は受けないことを意味する。第4図について測定した値は $1.5 \sim 1.8 \times 10^{-2}\text{ rad}$ であった。

3.4 実験結果

エネルギー損失のピークを次の三つのグループに分ける。

(1) Be(19 eV), Mg(10.3 eV), Al(14.8 eV), Ge(16 eV) およびグラファイト(7 eV)。これらのピークはすべて、(i)シャープで強度の大きいこと、(ii)散乱角とともに損失の大きさが増すことを特長とする。

(2) Cu(19.5 eV), Cr(26 eV), Fe(23.2 eV) などの貴金属、遷移金属に見られるピーク。特長は、(i)幅は広く、強度の大きいこと、(ii)散乱角に対するエネルギー損失値の依存性は認められないことである。

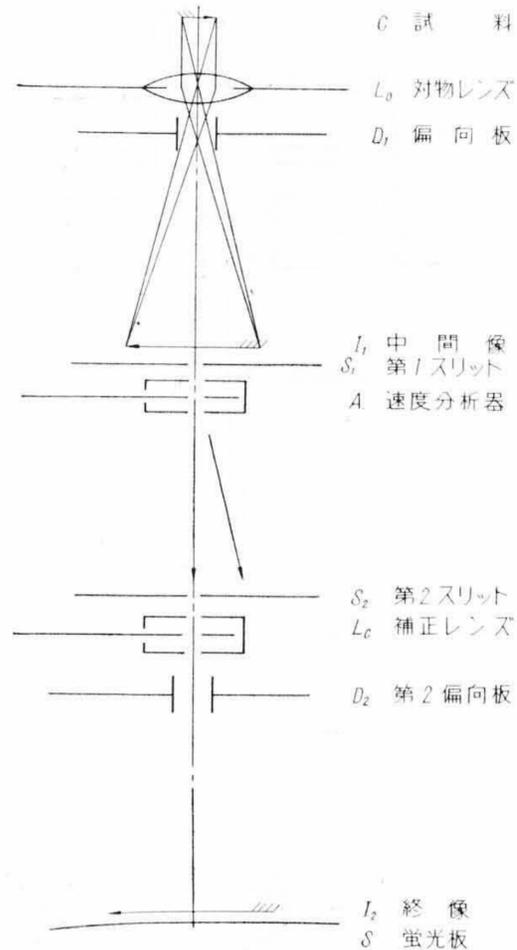
(3) Ag(3.4 eV), Al(6.5 eV), Au(6.5 eV) などのピーク。特長は、(i)シャープであるが強度は小さいこと、(ii)エネルギー損失値も小さいことである。

4. 電子速度選択装置付電子顕微鏡 (Electron Spectro-Microscope)

これまでの各章で、電子線の非弾性散乱およびその際のエネルギー損失について述べた。実際の電子顕微鏡像には、弾性散乱電子のみならずいろいろの値のエネルギー損失を受けた非弾性散乱電子も寄与している。後者の寄与の仕方(たとえばコントラストに対する)はエネルギー損失値や散乱角度分布のみでは決まらない。すなわち非弾性散乱後には干渉性を失った単なるバックグラウンドになってしまうか、弾性散乱波に似たコントラストで像形成をするかの問題が生ずる。この点につき実験的に調べるため、速度分析装置を利用して、以下に述べる特定エネルギーの電子のみにより結像させる装置(ESMと略称)を作り、観察を行なった。

4.1 ESM 実験装置

第6図は ESM の電子光学系を示す。試料Cによって散乱された電子は対物レンズ L_0 によって、第1スリット S_1 の面上に中間像 I_1 を作る。 S_1 で拾い出された像の一部分を形成する電子のエネルギーをエネルギー分析器Aによって分析する。その結果、弾性散乱電子



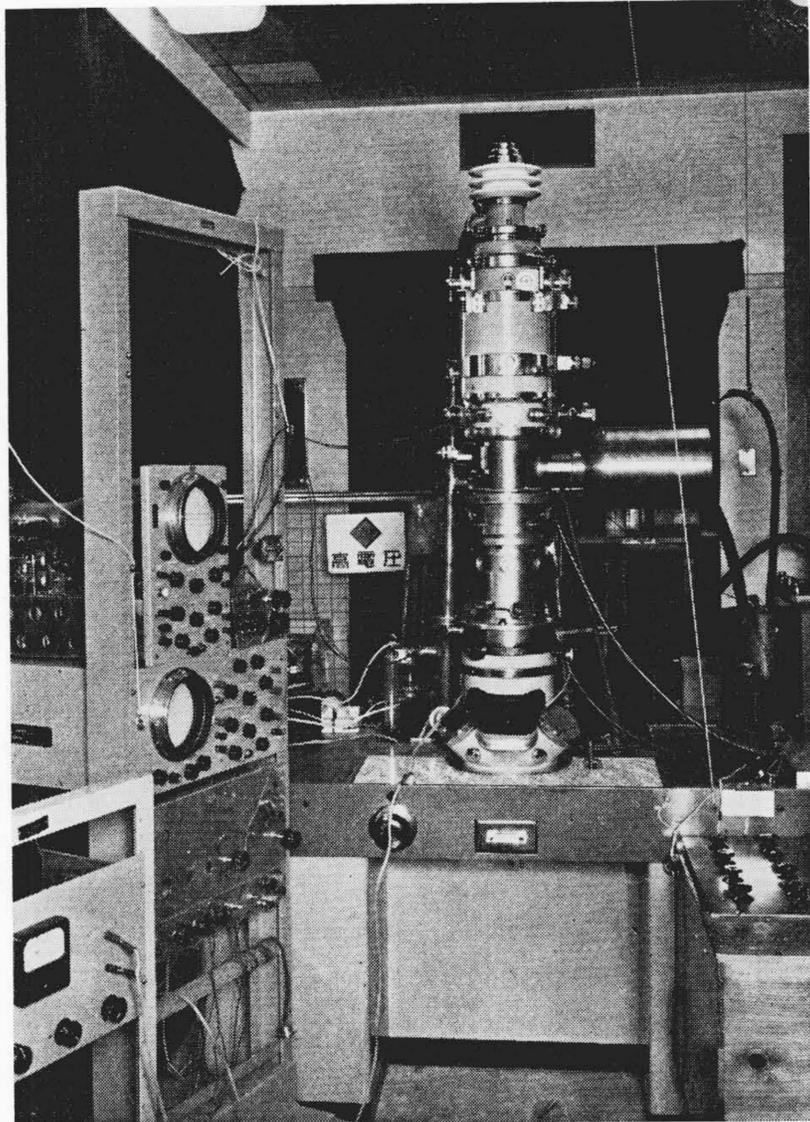
第6図 ESM の電子光学
(偏向板 D_1, D_2 には逆位相ののこぎり歯状波を加えておく)

と非弾性散乱電子とは分離され、第2スリット S_2 の面上では相異なる場所に集まる。 S_2 を移動させて任意のエネルギーを有する電子のみを拾い出し、円筒レンズ L_c によって速度分析器Aによる像のひずみを補正すれば(Aは非点収差の大きいレンズである)、終像Sの上には特定エネルギーの電子(単色電子と呼ぶ)のみでできた像が作られる。このとき分析器Aと補正レンズ L_c によって第1スリット S_1 は終像蛍光板Sの上に写像されるように各レンズの焦点距離は調整されている。しかし、これでは視野の大きさは S_1 で限られているため、試料のごく一部分しか見られないという不便さがある。この不便さをなくすために第1および第2偏向板 D_1, D_2 にたがいに逆位相ののこぎり歯状波(あるいは三角波)を加えて中間像と単色電子線による像とを左右に振り、広い視野を得るようにする。単色電子のエネルギーは第2スリット S_2 の位置を調整することにより任意に選べる。またエネルギー分解能、すなわち単色化の程度は第2スリット S_2 の幅で決まり像の解像度は対物レンズ L_0 、分析器Aおよび補正レンズ L_c の諸収差によって決められる。第7図は今回の予備実験装置の外観を示す。本装置の主要部分は電子速度分析装置であり、2で述べたようにスリット状の電極孔を有する静電レンズに固有の大きい色収差を利用して、電子のエネルギー損失のスペクトルを得るものである。静電レンズには加速電圧に近い負の高電圧を印加する必要がある。現在の装置では静電レンズ部の絶縁に問題があり、印加電圧は最高 40 kV であるので、以下に示す写真はすべて 40 kV の加速電圧で得られたものである。単色電子のエネルギーは加速電圧およびそれより 100 eV くらい低いものまで選ぶことができ、その分解能は 1 eV 以下である。レンズ系全体による総合倍率は約 $5,000$ 倍であり、 $200 \sim 300\text{ \AA}$ の解像度が得られている。

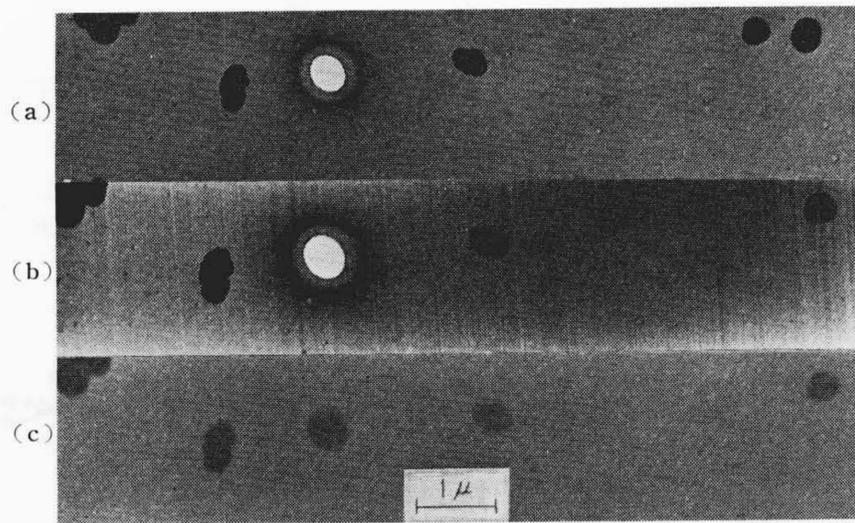
5. ESM による実験結果とその検討

5.1 コロジオン膜上のカーボン粒子

第8図はコロジオン膜上に分散したカーボン粒子の像を示す。(a)は普通の明視野像、(b)はエネルギー損失のない電子のみによる像(no-loss electron image)、(c)は 23 eV の損失を伴った非弾



第7図 ESM 予備実験装置の外観
(左側のオシロスコープはのこぎり歯状波の電源と波形観察を兼ねている)

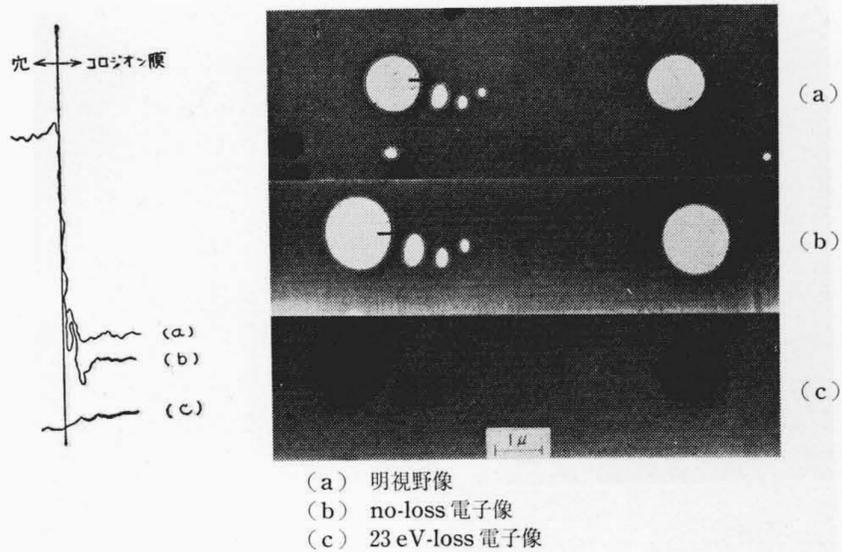


(a) 明視野像
(b) no-loss 電子像
(c) 23 eV-loss 電子像

第8図 コロジオン膜上のカーボン粒子

性散乱電子による像 (23 eV loss electron image) である。コロジオン膜では 23 eV の損失が最も起こりやすいのでそれを用いた。(a)と(b)は一見したところ、ほとんど差はなく、この試料の明視野像は主として弾性散乱電子によって作られていることがよくわかる。コロジオン膜の厚さは 100~300 Å 程度と推定され、この膜では非弾性散乱の確率は小さく、形像に寄与するものは大部分弾性散乱電子であるといえる。(c)の非弾性散乱電子による像は暗視野像に類似したものである。像の明るさは膜孔の部分では当然のことながら暗く、膜厚が増すにつれて増し、カーボン粒子の部分では再び真暗になる。

一般の電顕像は(b)の像にいろいろな値のエネルギー損失を伴った電子による(c)のような像が重なったものである。(c)はエネルギー損失値の大きさによって全体の強度は変化するが、コントラ



第9図 コロジオン膜孔周縁のフレネル縞

トはあまり変化するものではなく、定性的には(a)は(b)と(c)の重なり合ったものと考えてさしつかえない。

5.2 フレネル干渉縞

第9図はコロジオン膜孔の過焦点写真を示す。(a)は明視野像、(b)は弾性散乱電子による像(c)は約 23 eV のエネルギー損失を伴った非弾性散乱電子による像である。ここに注目すべきは(a)および(b)にはフレネル干渉縞が認められるが、(c)には認められないことである。

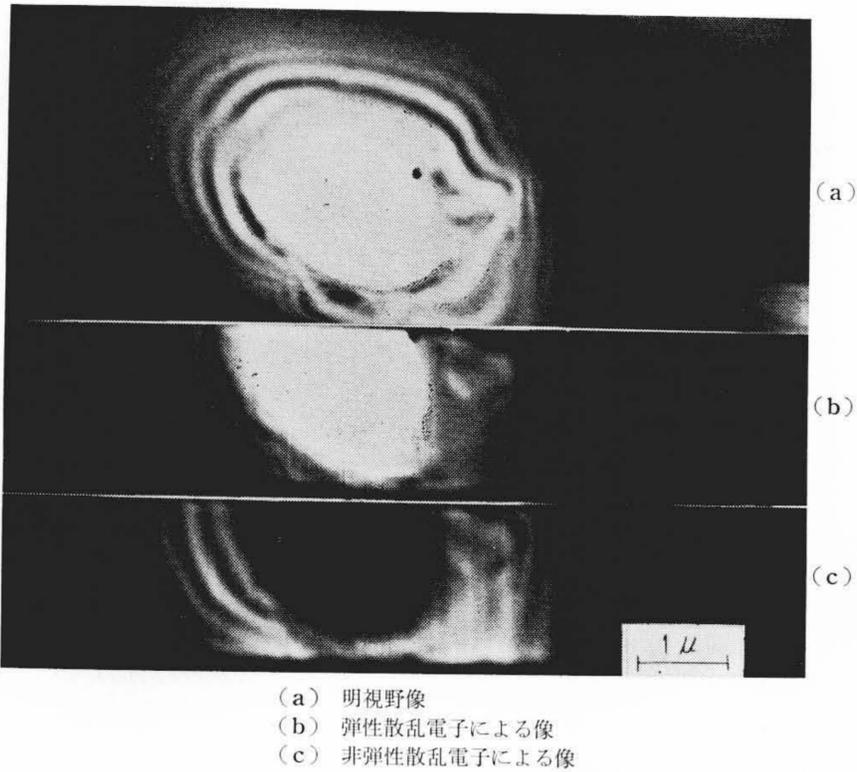
従来、焦点をずらした電顕像に認められるフレネル縞に関しては Boersch⁽⁶⁾ が最初撮影して以来、多くの研究者によって取り扱われてきた。しかし、計算はすべて可干渉波のみに関するものであり、そこから得られたフレネル縞のコントラストは、非干渉波の成分を多量に含んだ普通の電顕像のコントラストとは合わないものであった。第9図(c)に見られるような非弾性散乱電子によるバックグラウンドを考慮に入れなければ、実際の電顕像におけるフレネル縞のコントラストは説明できないものである。第9図(b)にフレネル縞の部分の強度比較した結果を示す。上述のように(a)と(d)の強度は直接比較できないが膜孔の中央部においては散乱波はなく、入射波のみがくるものと考え、その電子線強度は(a)と(b)で相等しいとして(a)図を得た。(b)の曲線は(a)に比べて膜の部分と膜のない部分の強度の比が大きく、(b)の写真は(a)よりコントラストの高いことがよくわかる。さらにこのコントラストの差は膜孔の縁から膜の部分にかけて増加してゆく(c)の曲線で代表される非弾性散乱電子によるものであることも明らかである。

第9図の写真は著しくボンヤリしたものであるが、これは結像にあずかる波が非可干渉的のために起こるのである。すなわち、可干渉波のときには膜の縁の位置から一定の距離に明るいフレネル縞が現われるが、非可干渉波では一様に強度が落ちるため縁がボケて見えるのである。一般の非弾性散乱波によってフレネル縞ができるかいないかの問題については別に議論する。現在までのところでは、そのようなフレネル縞は観測されていない。

5.3 等厚干渉縞

第10図は電解法で作製した Al 薄膜の像を示す。孔の周縁の黒白の線は等厚干渉縞である。(a)明視野像、(b)弾性散乱電子による像、(c) 15 eV の損失を伴った非弾性散乱電子による像のいずれにも等厚干渉縞が認められ、しかもそれがほとんど同じ場所に位置していることは注目すべきことである。(c)の写真は一見したところ暗視野像によく似ているが、暗視野像では縞の位置が明視野像と半周期ずれて、縞の山と谷の位置が入れ換わる。(c)の写真で膜厚のごく薄い所を除いては、山と谷の位置が明視野像と一致している点、普通の暗視野像と異なる。

等厚干渉縞は結晶内部にできた波の干渉によってできるものであ



第10図 アルミ薄膜に表われた等厚干渉縞

ることはよく知られている。(c)の写真において等厚干渉縞が明りょうに認められることは、15 eVの損失をともなった非弾性散乱電子(plasma振動を起こした電子)が干渉性を有していることを意味している。このことについてはすでに述べたが、第10図(c)の写真は最も端的に plasma 振動を励起した非弾性散乱電子の可干渉性を示すものである。第10図は明視野像との対応も明確にわかるので非弾性散乱電子の可干渉を確認するものである。第10図の(b)と(c)を比べてみると縞の位置に関して次のことがわかる。試料の厚い部分においては弾性散乱電子による像(b)も、非弾性散乱電子による像(c)も同じ場所に縞が見えるが膜孔の周線における試料の薄い部分では多少ずれ位置に見える。これは定性的に次のように説明できる。試料の厚さを t とすると、 $t=0$ では(b)には多量の透過波があるため像のその部分は明るく、 t が増すにつれて弾性散乱波は回析方向にゆくものが増すため像は次第に暗くなる。一方、(c)については、 $t=0$ で非弾性散乱電子がないため像は真暗であり、 t が

増すにつれて非弾性散乱電子が増すので像は明るくなる。しかし、その増大した非弾性散乱波も結晶格子面によって反射され、回析方向にゆくものが増すため、試料の下の入射電子の方向におかれた対物絞りにはいるものは少なくなり、干渉縞の谷の部分ができる。plasma 振動を励起した非弾性散乱電子の波長は入射波の波長とごくわずかしが(加速電圧 50 kV の入射波に対して $\Delta\lambda/\lambda \sim 1.5 \times 10^{-4}$) 変化していないので、入射波がある格子面で Bragg 条件を満たしているときには plasma 振動を励起した非弾性散乱電子もその面でほとんど Bragg 条件を満たしていると考えてよい。それゆえ、その面で反射した非弾性散乱電子の等厚干渉縞は弾性散乱電子の等厚干渉縞と同じ位置に出るものと考えられるが、試料の非常に薄い部分では一方の強度は 0 から出発し、一方は 100% から出発するので弾性散乱電子による最初の谷までの間に、非弾性散乱電子では強度の山ができることになる。

6. 結 言

以上固体による電子線の非弾性散乱に関し実験装置および得られた結果について述べた。特に単体金属によるエネルギー損失の位置、散乱角のデータを紹介した。また非弾性散乱の電子顕微鏡像への影響を調べた結果、次の重要な結論を得た。(1)弾性散乱電子のみで作った像は普通の電顕像より高いコントラストを示すこと、(2)フレネル干渉縞は弾性散乱電子による像のみに認められる、(3)一部の非弾性散波(プラズマ振動を励起した波はその典型)は干渉性を失うことなく等厚干渉縞を作ること。(1)の点は、すでに Boersch が electron filter を用いて実験的に確かめたものであるが、(2)および(3)の結果は本 ESM によって初めて明らかになったものである。

参 考 文 献

- (1) D. Pines and D. Bohm: Phys. Rev., 85, 338 (1952)
- (2) L. Marton et al: Advances in Electronics and Electron Physics., Vol. VII, 183 (1955)
- (3) W. Glaser et al: Optik., 11, 445 (1954)
- (4) H. Watanabe: Journal Phys. Soc. Japan, 9, 920 (1954)
H. Watanabe: Journal Phys. Soc. Japan, 11, 112 (1956)
- (5) H. Boersch: Z. f. Phys., 134, 156 (1953)



特 許 の 紹 介



特許第29855号(特公昭36-20426)

三浦武雄

多チャンネルデータ集合計量装置

この発明は、多チャンネルアナログ信号をそれぞれデジタル信号に変換して表示あるいは記録する装置において、計数形アナログデジタル変換器の比較器のみを各チャンネルごとに設け、上記各比較器出力の幅変調パルスを整形する整形回路と、この整形出力によりクロックパルスの通過を制御するゲート回路は、各チャンネル共通としたものである。このように構成した場合、各チャンネルの切替器は比較器の出力側に設けられているので、比較器の入力側にチャンネル切替器をそそうした場合に問題となる精度の低下を防ぎ、しかも比較器以外は、各チャンネル共通としたことにより装置全体が簡単になる点において、実用上顕著な効果がある。

(市川)

