

# 電子の非弾性平均自由行程の一般式：JTP 式の開発

A. Jablonski, ○S. Tanuma, C.J. Powell

1: Polish Academy of Sciences 2: NIMS 3: NIST

## 1. はじめに

固体中の電子の非弾性散乱に関する情報は、オージェ電子分光(AES)や X 線光電子分光(XPS)による表面分析から X 線吸収微細構造分析(XAFS)や、放射線物理、放射線輸送、透過電子顕微鏡 (TEM) による薄膜分析に至るまで、いろいろな分野で必要とされている。電子の非弾性散乱において、最も重要でかつ基本的なパラメータは、非弾性平均自由行程 (Inelastic Mean Free Path, IMFP) である。表面分析において、IMFP は表面感度の良い指標であり、そのデータベースや一般式が必要とされる。

Tanuma らは実測したエネルギー損失関数(ELF)を用いて、(非相対論的) Penn のアルゴリズムにより、27 元素, 15 有機化合物の IMFP を 50 eV から 2000 eV の半で計算した。このデータベースを基にして, IMFP の予測式, Tanuma-Powell-Penn の式 (TPP-2M) を開発した。その後、篠塚らにより、相対論効果を組み込んだ相対論的 TPP-2M に拡張された。この式は 50 eV から 200 keV までの IMFP 計算が可能である。また、篠塚らにより、新たに計算された多くの (100 種類) 元素, 無機化合物, 有機化合物における IMFP 対して、RMS で 50%以上の誤差を示すいくつかの例外的な物質を除き、TPP-2M 式はおよそ平均 RMS で 10 %程度の IMFP 値を 50 eV から 200 keV のエネルギー範囲で与えることが示された。

## 2. TPP-2M の有効性と限界・問題点

相対論的 TPP-2M 式は以下のように記述される。

$$\lambda(E) = \frac{\alpha(E)E}{E_p^2 \{ \beta [\ln(\gamma\alpha(E)E)] - (C/E) + (D/E^2) \}}, \quad (\text{nm}) \quad (1)$$

$$\alpha(E) = \frac{1 + \frac{E}{(2m_e c^2)}}{\left[ 1 + \frac{E}{(m_e c^2)} \right]^2} \approx \frac{1 + E/1021999.8}{(1 + E/510998.9)^2}, \quad (1a)$$

$$\beta = -1.0 + \frac{9.44}{(E_p^2 + E_g^2)^{0.5}} + 0.69\rho^{0.1} \quad (\text{eV}^{-1}\text{nm}^{-1}) \quad (2a)$$

$$\gamma = 0.191\rho^{-0.5} \quad (\text{eV}^{-1}) \quad (2b)$$

$$C = 19.7 - 9.1U \quad (\text{nm}^{-1}) \quad (2c)$$

$$D = 534 - 208U \quad (\text{eV nm}^{-1}) \quad (2d)$$

$$U = \frac{N_v \rho}{M} = \left( \frac{E_p}{28.816} \right)^2 \quad (2e)$$

ここで  $N_v$  は価電子数,  $\rho$  は密度 ( $\text{g cm}^{-3}$ ),  $M$  は原子または分子量である。

TPP-2M 式から計算した IMFP と篠塚らにより計算された相対論的 FPA-BABC で 50 eV から 200 keV における IMFP 値 (100 物質, 80 エネルギー) と比較を行った。その結果を図 1 に物質  $i$  に対応する  $\text{RMS}_i$  を rank order diagram として示す。

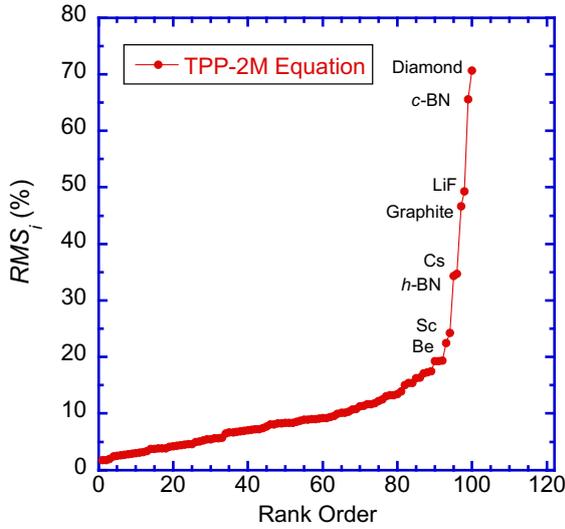


Fig.1 Rank order diagram for the values of  $\text{RMS}_i$  from Eq. (3) for the 100 materials. Values of  $\text{RMS}_i$  were evaluated for IMFPs from the TPP-2M equation.

ここで,  $\text{RMS}_i$  は式(3)で計算される。添字 optical は ELF から計算した  $\lambda$  を,  $\lambda_i^{\text{cal}}$  は TPP-2M で計算した物質  $i$  の IMFP を示す。90 以上の物質では  $\text{RMS}_i < 20\%$  であり, TPP-2M は十分に実用的であると言って良い。

一方, 図から明らかなように, 6つの物質(ダイヤモンド,  $c$ -BN, LiF, グラファイト, Cs,  $h$ -BN)で 30%以上の  $\text{RMS}_i$  となっている。これらの物質は TPP-2M の開発時点では考慮されなかった物質である。

図 2 に FPA で計算された IMFP 値を式 (1) によりフィットして得られたパラメータ  $\beta, \gamma$  と TPP-2M が与えるパラメータを比較したものを示す。

$$\text{RMS}_i = 100 \times \left[ \sum_{j=1}^{83} \left( \frac{\lambda_i^{\text{cal}}(E_j) - \lambda_i^{\text{optical}}(E_j)}{\lambda_i^{\text{optical}}(E_j)} \right)^2 / 83 \right]^{0.5} \cdot (\%) \quad (3)$$

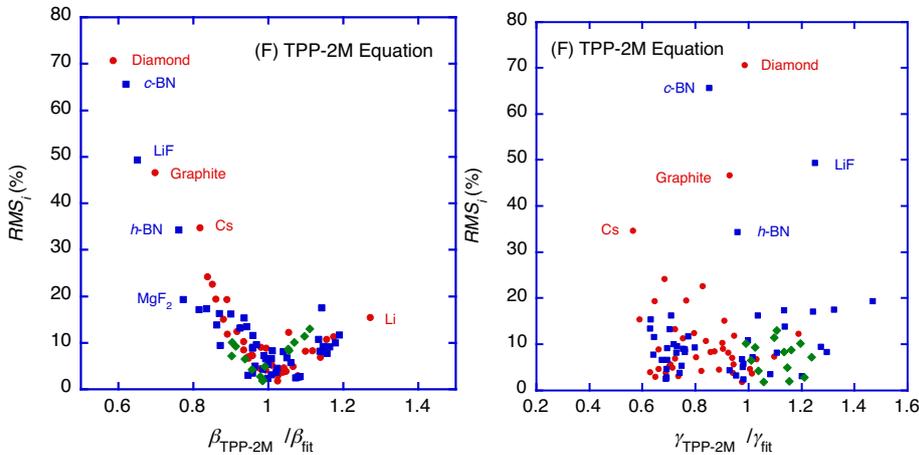


Fig. 2 left: Plot of  $\text{RMS}_i$  values for IMFPs from the TPP-2M equation as a function of  $\beta_{\text{TPP-2M}}/\beta_{\text{fit}}$ . right: Plot of  $\text{RMS}_i$  values for IMFPs from the TPP-2M equation as a function of  $\gamma_{\text{TPP-2M}}/\gamma_{\text{fit}}$ .

図2より,  $RMSi$  と TPP-2M 式の $\beta$ の間には強い相関があることが示唆される。さらに,  $RMSi$  が 30%より大きい物質は, TPP-2M の開発には含まれていない物質である。一方, 式 (2b) の TPP-2M の $\gamma$ と $\gamma_{fit}$ は $RMSi$ とはほとんど相関がないといえる。

### 3. 計算に用いる ELF の評価

IMFP XIV で報告した LiF,  $Si_3N_4$  の IMFP のエネルギー依存性を図3に示す。これらは2つの ELF で計算された IMFP の結果を示している。IMFP III で使用した無機化合物の ELF は f-sum と KK-sum rule の評価が悪く, TPP-2M 式の開発においては使用しなかった。特に LiF では IMFP のエネルギー依存性が古い ELF と新しい ELF を用いた場合は大きく異なることがわかる。 $Si_3N_4$  では IMFP III における IMFP 値が, 新しい ELF で計算された IMFP よりも 100 eV から 2 keV の範囲で 20%ほど大きくなっている。

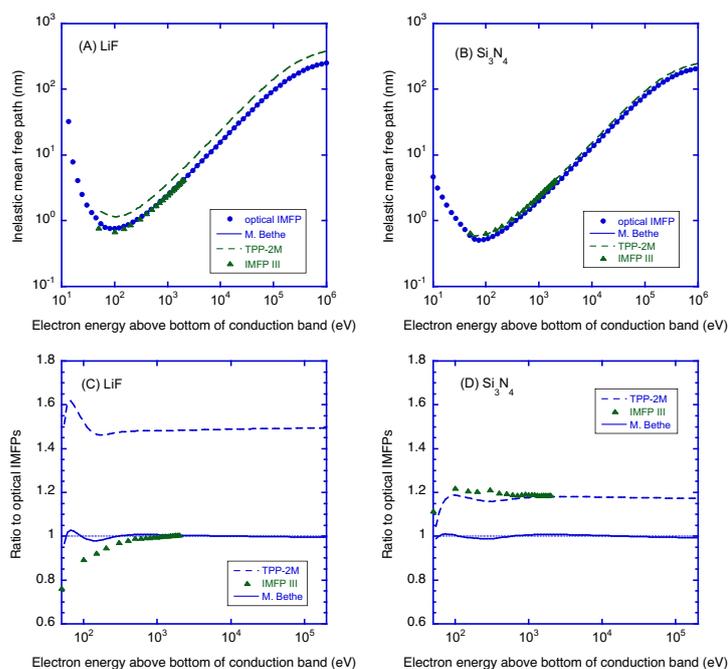


Fig.3 Plots of the calculated inelastic mean free paths (solid circles) as a function of electron kinetic energy above the bottom of the conduction band for (A) LiF and (B)  $Si_3N_4$ . The triangles show the previously published IMFPs of Tanuma et al.(IMFP III) The solid lines show fits to the new IMFPs with the relativistic modified Bethe (M. Bethe) equation. The long-dashed lines indicate IMFPs calculated from the relativistic TPP-2M equation. (C) and (D) Plots of ratios of IMFPs from the modified Bethe equation, from the TPP-2M equation, and from Tanuma et al.(IMFP III) to the new IMFPs as a function of electron kinetic energy for (C) LiF and (D)  $Si_3N_4$ .

### 3. 新しい IMFP の一般式の開発 ; Jablonski-Tanuma-Powell (JTP)式

篠塚らは正確な ELF を用いて, 相対論的 FPA-BABC (バンドギャップ補正) により, 50 eV から 200 keV の IMFP を 83 エネルギー, 100 物質 (元素, 無機化合物, 有機化

合物) で計算した。この計算結果をもとに、式(1)のパラメータの最適化を行い、下記の式を得た。この式を Jablonski-Tanuma-Powell, JTP 式と呼ぶ。

$$\lambda(E) = \frac{\alpha(E)E}{E_p^2 \{ \beta [\ln(\gamma \alpha(E)E)] - (C/E) + (D/E^2) \}}, \quad (\text{nm}) \quad (4a)$$

$$\beta = 0.0539 + \frac{17.0}{(E_p^2 + E_g^2)^{0.639}} - 0.252\rho^{-0.463}, \quad (\text{eV}^{-1} \text{ nm}^{-1}) \quad (4b)$$

$$\gamma = 0.115 \rho^{-0.253}, \quad (\text{eV}^{-1}) \quad (4c)$$

$$C = 9.76 + 2.09 U, \quad (\text{nm}^{-1}) \quad (4d)$$

$$D = 97.5 + 223U. \quad (\text{eV nm}^{-1}) \quad (4e)$$

図 4 に JTP 式と TPP-2M 式の比較を示す。

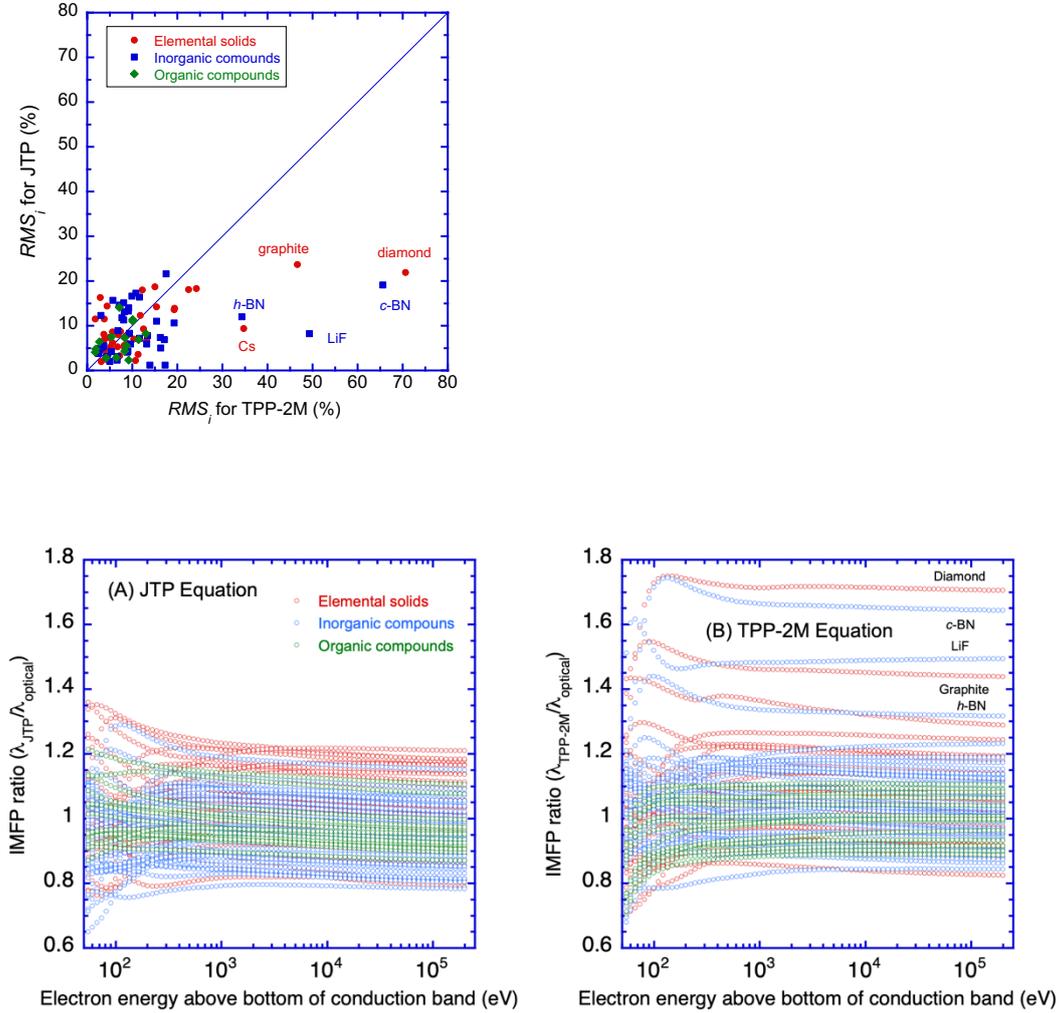


Fig. 4 Upper figure: Values of RMSi obtained from optical IMFPs and calculated from the JTP equation to the corresponding values of RMSi with IMFPs calculated from the TPP-2M equation. Solid circles: elemental solids; Solid squares: inorganic compounds; Solid diamonds: organic compounds. (A, B) Ratios of IMFPs calculated from the JTP equation (A) and from the TPP-2M equation (B) to IMFPs calculated from optical data with the relativistic full Penn algorithm and the Boutboul et al. approach for nonconductors as a function of electron energy for 41 elemental solids, 45 inorganic compounds, and 14 organic compounds.

これらの図から、TPP-2M では  $RMS_i$  の大きかった diamond, c-BN, LiF, graphite, h-BN などの値が、JTP 式では格段に小さくなっていることがわかる。

また、IMFP の実験値と JTP IMFP の平均 RMS 差は、IMFP の実験値と optical IMFP (FPA) の間の RMS 差と同程度であった。したがって、JTP 式から得られる IMFP は、TPP-2M 方程式から得られる IMFP よりも、より幅広い材料に対して有用であると考えられる。

#### 4. 参考文献

ここでは、個々に項目に対する文献を上げるのではなく、全体の参考となり、かつ自由に入手できる文献を紹介する。

IMFP の計算等に関して、自由に入手できる資料を紹介する。

##### 1) JTP 式の開発

A. Jablonski, S. Tanuma, S. J. Powell, Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths (IMFPs). XIV. Calculated IMFPs for LiF and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Development of an Improved Predictive IMFP Formula.

DOI : <https://doi.org/10.48505/nims.4166>

出版社版 (読むだけ)

<https://onlinelibrary.wiley.com/share/author/F2D2ZWXBZYCQH37KMRI5?target=10.1002/sia.7217>

JTP, TPP-2M のパラメータの詳細はこの論文を参照してください。100 物質の密度、バンドギャップエネルギーなどは IMFP IX, X, XI, XII, XIII をみてください。

NIMS-MDR: <https://mdr.nims.go.jp/> に著者版があります。

##### 2) Penn のアルゴリズムの解説

S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths for 31 Materials, Surf. Interface Anal. Volume 11, Issue 11, Pages 577 - 589 August (1988).

<https://doi.org/10.48505/nims.4168>

非相対論的な IMFP 計算についての Penn のアルゴリズム概要が説明されている。full Penn algorithm, single pole approximation も詳しく書かれている。さらに、Bethe の式をもとにした IMFP の一般式 TPP 式の導出も述べられている。双極子行列の 2 乗和、Fano plot などの説明も詳しい。IMFP series の I の論文である。Penn の Phys. Rev. B の原点よりも簡潔で分かりやすいと思う。

FPA, SPA の相対論補正を含む実際の計算方法は IMFP X, XI に詳しく記載されている。(ただし、Penn のオリジナルのアルゴリズムとは異なっている。)

IMFP X: H. Shinotsuka, S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, " Calculations of electron inelastic mean free paths. X. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 200 keV range with the relativistic full Penn algorithm".

NIMS DOI : <https://doi.org/10.48505/nims.3043>

IMFP XI: H. Shinotsuka, B. Da S. Tanuma, H. Yoshikawa, C. J. Powell, and D. R. Penn, "Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. XI. Data for Liquid Water for Energies from 50 eV to 30 keV".

NIMS DOI : <https://doi.org/10.48505/nims.1442>

### 3) TPP-2M の開発

TPP-2M 式が元素, 有機化合物の IMFP から TPP-2 式を拡張して求められている。各パラメータの意味がよく分かる (と期待している)。

IMFP V: S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn. " Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. V. Data for 14 Organic Compounds over the 50-2000 eV Range "

NIMS DOI : <https://doi.org/10.48505/nims.3963>

### 5) その他

著者らの論文の大部分が, 著者版として MDR NIMS (<https://mdr.nims.go.jp/>) で公開されている。ダウンロードフリーなので, ぜひ利用してください。

電子の非弾性散乱に関する一般論 (雑学?) については JSA 誌の連載記事「表面電子分光法における信号の減衰は 如何に記述されるか? 」I-から V を参照してください。VI では FPA の実際的な計算方法を詳細に解説する予定です。

I: 概要

II: 誘電関数と IMFP

III: XPS および AES による表面定量分析法

IV: 単位系, 平均自由行程, 一般化振動子強度

V: 誘電関数を用いた固体における電子の非弾性散乱断面積

以上