表面電子分光法における電子の散乱効果の研究

Electron scattering effect on surface electron spectroscopies

田沼繁夫

Shigeo Tanuma

ナノ計測センター　物質・材料研究機構

Advanced Nano Characterization Center

National Institue for Materislas science

〒　305−0047　茨城県つくば市千現１−２−１

1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

tanuma.shigeo@nims.go.jp

表面電子分光_研究紹介 3__2.docx

Abstract

This article describes the inelastic scattering effect on surface electron spectroscopies such as XPS and AES. It is very important to describe the attenuation rate of the electron signal due to inelastic scattering events in a solid in order to improve the accuracy of quntitaive surface analysis. For this, “attenuation length (AL)“ has been used for a long time to describe the attenuation rate. AL is, however, replaced by the “effective attenuation length (EAL), which includes the elastic scattering effect, because the signal electrons may not vary exponentially with the thickness of an overlayer film due to the elastic scattering. Then, the meanings and measurements of physical quantities such as electron inelastic mean free path (IMFP) and EAL are described.

１．はじめに

X線光電子分光法（x-ray photoelectron spectroscopy, XPS）やオージェ電子分光法（Auger electron spectroscopy, AES）をはじめとする表面電子分光法では，試料内部で発生した「信号電子」は非弾性散乱や弾性散乱により，方向を変えながら容易にエネルギーを失い，大部分は試料吸収されてしまう．わずかに発生した時のエネルギーを保ったまま真空中に脱出し，検出される電子のみが光電子・オージェ電子ピークとして認識される．このようにして電子と固体は強く相互作用するために，固体−真空界面を超えて検出器に達する信号電子は表面に局在化したものになる．すなわち，試料内部で深くまで一様に信号電子が発生したとしても大部分は表面まで達しない訳である．わずかに電子の非弾性平均自由行程（IMFP）の３倍程度に相当する深さからの信号が検出されるだけである．実際に，XPS や AES で使われるエネルギー範囲では検出深さは 0.3 - 10nm 程度であり，表面分析が可能となる．したがって，電子信号の非弾性散乱による減衰を正確に記述することが定量分析の高度化のために表面分析法では非常に重要である．このために物理量として，IMFP，有効減衰長さ（Effective Attenuation Length, EAL）などが用いられる．ここではこれらの用語につ

表面電子分光_研究紹介 3__2.docx

和文要旨

XPS や AES に代表される表面電子分光法における電子の非弾性散乱効果について解説する．固体中における信号電子の減衰を記述することは表面電子分光法では大変に重要であるこのために，減衰長さ(AL)が長い間用いられてきた．しかし，今日では信号電子は表面薄膜の厚さに従って指数関数的には減少しないことが明らかになり，この原因である弾性散乱効果を考慮した”有効減衰長さ”(EAL)に置き換えられている．そこで，固体中における電子の非弾性散乱に関連する物理量である電子に非弾性平均自由行程(IMFP)や EAL についてその意味と計測法について解説する．

いて解説するとともに，その実際の応用について解説する．

２．非弾性平均自由行程と減衰長さ

２．１　非弾性平均自由行程

電子の非弾性散乱を記述する物理量の中では電子のＩＭＦＰが最も基本的なものである．ＩＳＯ１８１１５[1)]（ＪＩＳ Ｋ０１４７[2)]）では以下のように定義されている．「　電子の非弾性平均自由行程：あるエネルギーをもつ電子が，ある非弾性衝突から次の非弾性衝突を起こすまでの平均距離．」

一般的にはＩＭＦＰは信号強度が非弾性散乱により１/ｅになる距離とするのが普通である．そこで，この考えと定義が同一であることを簡単に示す．

ＩＭＦＰを λ とすると，信号の減衰は指数関数的に起こるから，ある時点における電子数 N_0 は距離ｚを移動したときに，非弾性散乱を受けずに存在する個数Ｎ（ｚ）は

$$N(z) = N_0 \exp(-z/\lambda) \qquad (1)$$

と表される．ここで，実際に，２つの非弾性散乱間の平均距離 $\langle z \rangle$ を計算してみる．距離ｄｚ間に衝突する電子数は $N(z)\dfrac{dz}{\lambda}$ であるから，次の衝突までの平均距離 $\langle z \rangle$ は

$$\langle z \rangle = \frac{1}{N_0}\int_0^{\infty} N(z)\frac{z}{\lambda}dz = \lambda \qquad (2)$$

となる．従って，λ は２つの非弾性散乱間の平均距離を表していることになる．すなわち（当然ながら），非弾性散乱により電子信号が１/ｅ に減少することと，その散乱間の平均距離は同一である．

ａ）ＩＭＦＰの計算による決定

ＩＭＦＰを実験的に求めるのは煩雑で難しいことが多く，誘電関数から計算によって求められることが多い．１原子または１分子あたりのエネルギーＥの電子における非弾性散乱断面積 σ は，対象物質のモデル誘電関数 $\varepsilon(q,\omega)$，運動量移送ｑ，エネルギー損失 $\hbar\omega$ を用いて以下のように表すことができる[3)]．

$$\frac{d^2\sigma}{dq\,d\omega} = \frac{m e_0^2}{\pi N \hbar E}\,\mathrm{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(q,\omega)}\right)\frac{1}{q} \qquad (3)$$

ここで，m は電子の質量，e_0 は電子の電荷，N は原子（または分子）密度，$\mathrm{Im}(-1/\varepsilon(q,\omega))$ はエネルギー損失関数（ＥＬＦ）である．対象物質のＥＬＦのエネルギー依存性は光学定数から求めることが出来る．一方，運動量移送依存性は実験で得るのは難しいので，Ｐｅｎｎのアルゴリズム[4)]等の理論が用いられる．

ＥＬＦを用いてＰｅｎｎのアルゴリズムにより元素について計算した結果の一部を図１に示す[5)]．これにより，

IMFP のエネルギー依存性は元素により異なるが，10 eV からおよそ 100eV にかけては減少し，それ以降はエネルギーの増加に伴って 30keV まで一様に増加していく傾向にある．この Penn のアルゴリズムを用いて光学定数が測定されている 80 以上の物質（単体元素，有機化合物，無機化合物等）について IMFP は計算され，データーベース化されている [5-10]．またそれを基礎として以下に示す一般式 TPP-2M が開発されている [9,11]．

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2\left\{\beta\cdot\ln(\gamma E) - C/E + D/E^2\right\}} \quad (\text{Å}) \qquad (4)$$

$$E_p = 28.8\sqrt{N_v\rho/M}$$

$$\beta = -0.10 + 0.944\left(E_p^2 + Eg_g^2\right)^{-0.5} + 0.069\rho^{0.1}$$

$$\gamma = 0.191\rho^{-0.50}$$

$$C = 1.97 - 0.91U$$

$$D = 53.4 - 20.8U$$

$$U = \frac{N_v\rho}{M} = \frac{E_p^2}{829.4}$$

ここで，N_vは 1 原子または 1 分子当たりの価電子の数，ρは密度，Mは原子または分子量，E_gはバンドギャップエネルギーである．

b）IMFP の弾性散乱分光法による計測

IMFP の実験による計測は，最近では弾性散乱分光（Elastic Peak Electron Spectroscopy, EPES）と呼ばれる電子の背面散乱電子の解析によって行われる．図 2 にその概念図 [12] を示す．

このように固体に入射した強度を I_0，検出される弾性散乱電子数を Iとすると，その強度比は電子の全走行距離 Sにしたがって減少し，

$$\frac{I}{I_0} = F_t \times f_s \times \frac{1}{N_0}\int_0^{\infty}\left(\frac{d\eta}{dS}\right)\exp\left(-\frac{S}{\lambda}\right)dS \qquad (5)$$

となる [13]．ここで，F_tは装置の透過関数，f_sは表面電子励起効果，N_0は入射電子数である．$d\eta/dS$は弾性散乱電子の走行距離分布であり，モンテカルロ法で求められる．このようにして計算した強度と実測値の差を最小にする λを求めることにより IMFP が決定できる．実際には F_tを正確に知ることは絶対計測を行うことと同等であり，非常に難しい．そこで，標準試料を用いて比をとることにより

$$\left(\frac{I^x}{I^{Ni}}\right)_{cal} = \left(\frac{f_x}{f_{std}}\right)\frac{\int_0^{\infty}(d\eta/dS)^x / N_0^x \exp(-S/\lambda_x)dS}{\int_0^{\infty}(d\eta/dS)^{std} / N_0^{std} \exp(-S/\lambda_{std})dS} \qquad (6)$$

と変形し，左辺の計算値が実測強度比に一致するように λ_xを決定すればよい．このとき，f_s の効果は研究途上にあり，確立された方法は存在しないので，元素による差はないとして無視することが多い．Ni を標準試料として計測した Si，Cr，Ag，Pt の IMFP を誘電関数および TPP-2M から計算した値と共に図 3 に示す．

これらの元素を含む１３種類の元素固体について実験値と計算値は２００ｅＶ－ ５０００ｅＶの領域では良く一致しており，差はおよそ１１％であった[13]．表面励起効果の元素間の差を無視していることを考慮すれば大変に良く一致しており，実用的にはまったく問題はないといってよいだろう．２００ｅＶ以下のエネルギー領域では，正確な弾性散乱電子の測定は非常に難しく，誤差が大きい．さらにモンテカルロ法に用いる微分弾性散乱断面積の計算精度も低くなる．一方，誘電関数から計算で求める場合も，このネルギー領域ではＰｅｎｎの方法では無視している電子交換や相関が無視できなくなると考えられる．したがって，この低ネルギーにおけるＩＭＦＰの正確さの向上には更なる検討が必要である．

２．２　減衰長さ

減衰長さＡＬは歴史的には表面薄膜モデルを用いて下地の信号強度が１/ｅに減衰する距離として定義されて来た[14]．したがって，実験的に求めることが前提であり，脱出深さや表面薄膜の厚さ測定に適した物理量であった．しかし，今日では弾性散乱効果のために信号強度は薄膜の厚さや下地との組み合わせによりＡＬは変化すると同時に厚さに対して必ずしも指数関数的に減少しないことが明らかになっている．そこで，ＡＬに替わるも

表面電子分光_研究紹介 3__2.docx

とにして有効減衰長さ（ＥＡＬ）がＩＳＯ１８１１５やＪＩＫ０１４７Ｓでは定義され，使われている．しかし，実用的にはこれでは不十分であり，薄膜の厚さの測定や表面定量分析ではどのような物理量を用いるかは依然として不明確である．このような実用的な薄膜分析のためには実用有効減衰長（Ｐ－ＥＡＬ）[15]が用いられる．

２．３　有効減衰長さ

減衰長さを定義するために，まず「検出された信号強度の生成位置の深さ方向分布を表す関数をＥＤＤＦ（Ｅｍｉｓｓｉｏｎ Ｄｅｐｔｈ Ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ Ｆｕｎｃｔｉｏｎ）[1]とし，これを導入する．ＪＩＳ[2]では「深さ方向放出分布関数」と呼ばれる．すなわち，ＥＤＤＦ $\phi(z,\theta)$ は角度 θ で検出した信号強度の深さｚにおける全信号量に対する割合を与える．

ＥＤＤＦを用いれば，ＡＬは対数スケールにおけるＥＤＤＦの深さＺにおける微分係数の逆数（すなわち直線の傾き）と考えられる．すなわち，

$$AL = -\left[\cos\theta \frac{d\ln\phi(z,\theta)}{dz}\right]^{-1} \qquad (7)$$

弾性散乱が無視できる時，ＥＤＤＦはＩＭＦＰを用いて以下

のように表すことが出来る[12]．

$$\phi(z,\theta)=\frac{1}{\lambda\cos\theta}\exp(-z/\lambda\cos\theta) \qquad (8)$$

したがって，

$$AL=-\left[\cos\theta\frac{d\ln\phi(z,\theta)}{dz}\right]^{-1}=\lambda \qquad (9)$$

となり，AL は深さに関係のない定数となり，IMFP に一致する．実際には弾性散乱効果があるので一般的には AL は定数とはならず，深さの関数となる．その意味では従来の AL「減衰長さ」は存在しない．

そこで，ISO，JIS では有効減衰長さ EAL は EDDF が指数関数に十分近似できるときの EDDF の平均減衰距離と定義されている．すなわち，EDDF がある深さ区間 z1－z2 で直線と見做されるとき，

$$EAL=\frac{1}{\cos\theta}\frac{z_1-z_2}{\left[\ln\phi(z_1,\theta)-\ln\phi(z_2,\theta)\right]} \qquad (10)$$

である．しかし，この式は実用的な意味はあまりなく，実用的には使い難い．そこで，弾性散乱効果を含む非弾

性散乱の平均距離を表すものとして，薄膜分析用に実用有効減衰長（practical EAL）と（7）式に従い部分的な EDDF の傾きを表す局所有効減衰長（local EAL）が提案されている[3]．また，EAL の値は現状では実験から求めるよりは IMFP をキーパラメータとしてモンテカルロ法や EDDF の解析式[16]によって計算によって求めるのが一般的である．

２．４　局所有効減衰長　L－EAL

EDDF を $\phi(z,\theta)$，試料法線から測った検出角度を θ とするとき，L－EAL（ℓ_L）は（7）式で与えられる．すなわち，従来の AL は現在では L－EAL となっているといってよい．ただし，膜厚 t の関数であることを明示している点が異なるだけである．

実際の測定において，厚さ t の薄膜下にある基板からの信号強度のを測定する場合は

$$\ell_L=-\left[\cos\theta\cdot\frac{d}{dt}\ln\left(\int_t^{\infty}\phi(z.\theta)dz\right)\right]^{-1} \qquad (11)$$

と表すことができる．EDDF の積分は厚さ t の薄膜下の基板から観測される信号強度を表す．

２．５　実用有効減衰長　Ｐ－ＥＡＬ

実用有効減衰長　Ｐ－ＥＡＬはＬ－ＥＡＬが薄膜の厚さ（深さ）で変わってしまい．実用的ではないことから提案されたものである．下地を有する厚さｔの薄膜の測定を考えるとき，薄膜下の基板からの信号強度をＩｓ，上層のない下地そのもの（標準試料）からの強度をＩｓｏとすればＰ－ＥＡＬ ℓ_Pは，２点間を直線と見做すことと同等であり，次式で与えられる[15]．

$$\begin{aligned}\ell_P &= -\frac{1}{\cos\theta}\frac{0-t}{\ln\left(I_s^0/I_s^0\right)-\ln\left(I_s/I_s^0\right)} = \frac{1}{\cos\theta}\frac{t}{\ln\left(I_s^0\right)-\ln\left(I_s\right)} \\ &= \frac{1}{\cos\theta}\frac{t}{\ln\int_0^\infty \phi(z,\theta)dz - \ln\int_t^\infty \phi(z,\theta)dz}\end{aligned} \qquad (12)$$

図４[12]に示すように　ℓ_P　は対数スケールにおいて最表面　ｚ＝０　とある厚さｔにおける規格化したピーク強度を直線で結んだときのその傾きに対応する．図より　Ｌ－ＥＡＬ　は　ＥＤＤＦ　の深さｔにおける接線であり，両者の相違は明らかであろう．

実際には ℓ_pは深さ tおよび検出角度 θの関数であるが，ある範囲においては大きな変化を示さない場合がある．このようなときには平均実用有効減衰長（average Ｐ－ＥＡＬ） ℓ_P^{ave}をその領域における平均値として用いることができる．この値は下式に示すように単純に平均をとれ

ば良い[15]．

$$\ell_P^{ave} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{\cos\theta}\frac{t_i}{\ln\int_0^\infty \phi(z,\theta)\,dz - \ln\int_{t_i}^\infty \phi(z,\theta)\,dz} \qquad (13)$$

ここで，ｎは区間の数である．

このように，　average　Ｐ－ＥＡＬは深さｔに依存しない量なので薄膜の厚さの測定には最も適している．

ℓ_p^{ave}の計算は実際にはＥＤＤＦの解析式を用いても，計算はかなり複雑であり，実用的とは言いがたい．そこで，データーベースも用意されている．一方，Ｐｏｗｅｌｌらは以下の関係式見いだし，これを使うことを提案している[17]．

検出角度が６０度以下の場合には ℓ_P^{ave}は以下の式で近似できる．

$$\ell_p^{ave} = \lambda(1-A\omega) = \lambda\left(1-A\cdot\lambda_i/\left(\lambda_i+\lambda_{tr}\right)\right) = \lambda\left(1-A/(1+\zeta)\right) \qquad (14)$$

ここで，　ω 単位散乱アルベド，Ａは検出器とＸ線源のなす角度や検出角度に依存する定数であり， $\alpha=0^\circ$ の時はＡ＝０．７１３， $\alpha=45^\circ$の時はＡ＝０．６８５である． λ_iは電子のＩＭＦＰ， λ_{tr}は輸送平均自由行程（ＴＲＭＦＰ）である． ζは両者の比であり，これは数表として文献18に完備している．

３．試料への適用

３．１　薄膜の厚さ測定

基板上の厚さｔの薄膜の膜厚測定を考える．先の平均実用有効減衰長さ ℓ_p^{ave}を用いれば，下地からの信号強度 I_s，およびその標準試料の信号強度 I_0とすると薄膜の厚さ t は下式で与えられる．

$$t = \ell_p^{ave}\ \cos(\alpha)\ln\left(\frac{I_s}{I_0}\right) \qquad (15)$$

ここで，αは検出角度である．

基板と薄膜の両方の信号強度を測定する場合は，基板の元素Ｂの信号強度を I_B，薄膜の元素Ａの信号強度を I_Aとすれば，

$$t = \ell_p^{ave}\cos\theta\cdot\ln\left(1+\frac{I_A/S_A}{I_B/S_B}\right) \qquad (16)$$

ここで，S_Aと S_Bはそれぞれ元素ＡおよびＢのマトリックス相対感度係数である．

３．２　表面定量におけるマトリックス補正

ＡＥＳやＸＰＳによる表面定量分析では電子の弾性散乱効果 $Q(\alpha,\omega)$を考慮した「信号強度の減衰量」を用いる．特に決まった記号はないが，仮に ℓ_Eとすれば，ＡＥＳでは

表面電子分光_研究紹介 3__2.docx

次式で与えられる[19]．

$$\ell_E = \lambda_i(E)Q(\alpha,\omega) \qquad (17)$$

ここで，$\lambda_i(E)$は元素（または化合物）のＩＭＦＰ，また$Q(\alpha,\omega)$は次式で与えられる．

$$Q(\alpha,\omega) = (1-\omega)^{1/2}H(\cos\alpha,\omega) \qquad (18)$$

ここで，αは検出角度，ωは単一散乱アルベド，HはＣｈａｎｄｒａｓｅｋａｒ関数[20]である．

ＸＰＳでは，ℓ_Eは次式により見積もることができる[19]．

$$\ell_E = \lambda_i\ Q(\alpha,\omega)\ \frac{W(\beta_{eff},\psi)}{W(\beta,\psi)} \qquad (19-a)$$

$$\beta_{eff} = \frac{(1-\omega)}{Q(\alpha,\omega)}\beta \qquad (19-b)$$

ここで，β, β_{eff} は非対称性パラメータであり，後者は弾性散乱効果を含んだものである． Ｑ および β_{eff} は電子のエネルギーの関数であり，通常はモンテカルロ法により計算するか，またはＢｏｌｔｚｍａｎｎ方程式を解くことにより求められる．しかし，直接計算は煩雑であり，実用的には文献２１の表または近似式[22]を用いるのが便

利であり，十分な精度・正確さをもっている

４．まとめ

表面電子分光法における電子の減衰を記述する非弾性散乱を記述する物理量およびその実用的な使い方について解説した．電子の非弾性平均自由行程は 200eV から 5,000 eV では実測した ELF から計算された IMFP と弾性散乱分光法から得られた値とは元素固体については良く一致しており，このエネルギー範囲では問題は少ない．200eV 以下の低ネルギー領域では計算にも実験にも大きな課題が残されている．また，無機化合物や有機化合物については ELF から Penn のアルゴリズムによる計算したデーターベースは充実しつつあるが，実測はほとんどなされていない．

EAL に関しては IMFP, TRMFP, 微分散乱断面積等の計算に必要なデーターベースも充実し，これらを全て含んだ統合シミュレータも開発され，計算が容易になっている．今後は独自のデーターベースを備えた固体内における電子輸送を扱う電子シミュレータの開発が盛んになると期待される．

５．参考文献

1) ISO 18115:2001 –Surface chemical

analysis–Vocabulary. ISO, Geneva (2001).
2) JIS K0147:2004 表面化学分析— 用語，日本規格協会（2004）.
3) C.J. Powell and A. Jablonski : J. Phys. Chem. Ref. Data 28 19 (1999).
4) D.R. Penn, Phys.Rev. B: 35 482 (1987).
5) S. Tanuma, C.J. Powell, and D.R. Penn, 投稿中
6) S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn : Surf. Interface Anal. 11 577 (1988).
7) S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn : Surf. Interface Anal. 17 911 (1991).
8) S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn : Surf. Interface Anal. 17 927 (1991).
9) S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn : Surf. Interface Anal. 21 165 (1994).
10) S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn : Surf. Interface Anal. 37 1 (2005).
11) S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn : Surf. Interface Anal. 35 268 (2003).
12) S. Tanuma: Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy (Eds. D. Briggs and J,T, Grant) , IMPublications

and SurfaceSpectra Limited, UK (2003).
13) S. Tanuma, T. Shiratori, T. Kimura, K. Goto, S. Ichimura, and C. J. Powell: Surf. Interface Anal. 37 833 (2005).
14) 志水隆一，吉原一紘 編，実用オージェ電子分光法，p. 25 ，共立出版 (1988).
15) C.J. Powell and A. Jablonski: Surf. Interface Anal. 33 211 (2002)
16) I.S. Tilinin, A. Jablonski, J. ZemekandS. Hucek: J.ElectronSpectrosc. Relat. Phenom. 87, 127 (1997).
17) A. Jablonski andC.J. Powell: J. ElectronSpectrosc. Relat. Phenom. 100 137 (1999); A. Jablonski andC.J. Powell: J. ElectronSpectrosc. Relat. Phenom. 107 201 (2000).
18) A. Jablonski and C. J, Powell: J. Vac. Sci. Technol. A 15 2095 (1997).
19) A. Jablonski and C.J. Powell: Surface Science Reports 288 1 (2002).
20) S. Chandrasekar : Radiative Transfer. Dover Publications, New York (1960).
21) A. Jablonski, Surf. Interface Anal: 23,

29 (1995).
22) M. P. Seah, I. S. Gilmore, Surf. Interface Anal: 31, 835 (2001).

図の説明

図１．電子の IMFP のエネルギー依存性[5)]．４１種類の元素についてそれらのエネルギー損失関数から Penn のアルゴリズムにより計算した．

図２．モンテカルロ法による弾性散乱強度の計算の概念図[12)]．

図３．弾性散乱分光法により測定したSi，Cr，Ag，PtのIMFP（マーク）のエネルギー依存性[13)]．実線は物質のエネルギー損失関数からPenn のアルゴリズムで計算した値．点線は一般式TPP-2Mの値．

図４．P-EAL と L-EAL の説明図．線分 A-B の傾きが P-EAL に相当する．点 B における対数スケールでの測定強度の傾き（微分係数）が L-EAL に相当する．