

電子の非弾性平均自由行程の一般式

: JTP式の開発

A. Jablonski,¹ S. Tanuma,² C. J. Powell³

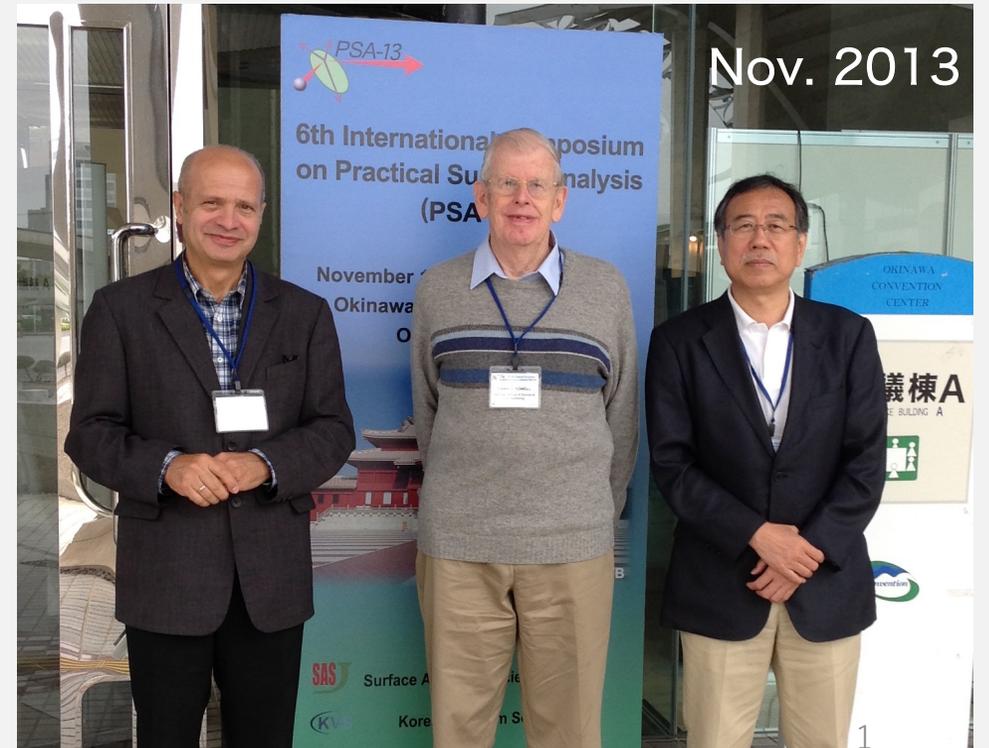
1: Polish academy of Science, 2: NIMS, 3: NIST



TPPからJTPへ



1987 → 2023



1. はじめに

- 電子の非弾性平均自由行程 IMFP、 λ
JIS K-0147(2017)における定義：

「あるエネルギーをもった電子が二つの非弾性衝突間に移動する平均距離」



- IMFPの応用
 - ✓ 表面感度、表面定量（マトリックス効果）
 - ✓ 有効減衰長さ（EAL）
 - ✓ 平均脱出深（MED）

➤ IMFPを決定する (Journal of Surface Analysis, Vol. 29 No.2 (2022) pp. 72 – 81)

1. 平均時間を測る (Penn. 1987) ; 2つの衝突間の平均時間を τ , 粒子の平均速度を v

$$\lambda = \tau v \qquad \tau = \left(\frac{1}{2|M_I(k)|} \right) \quad M_I \text{は電子の自己エネルギーの虚数部}$$

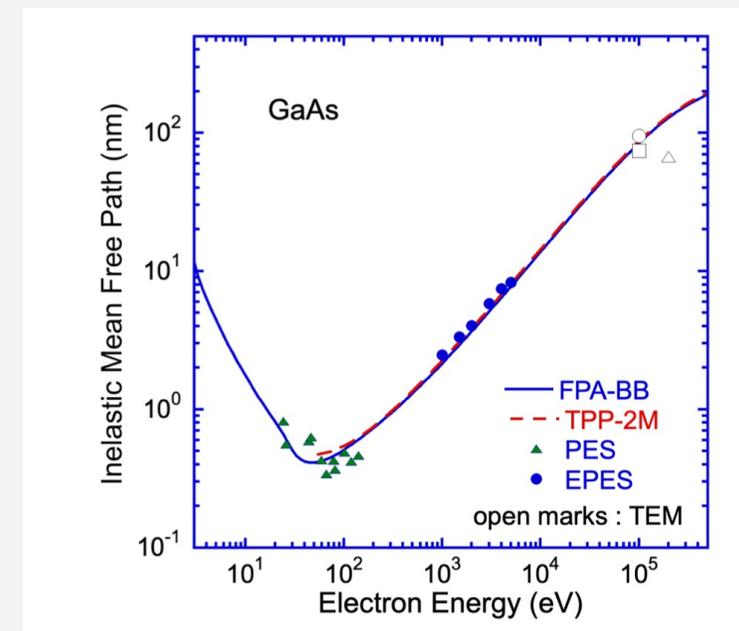
2. 散乱断面積を測る ; 単位体積中の散乱体の数を N_0 、その散乱断面積を σ

$$P = N_0 \sigma \lambda = 1 \quad \longleftarrow \quad P = N_0 \sigma dz \quad \text{距離 } dz \text{ における散乱確率 } P$$

$$\frac{d^2 \sigma}{d\omega dq} = \frac{d^2 \sigma_L}{d\omega dq} + \frac{d^2 \sigma_T}{d\omega dq} \approx \frac{d^2 \sigma_L}{d\omega dq} \approx \frac{2}{\pi N v^2} \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right) \frac{1}{q}$$

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right] = \int_0^\infty d\omega_p g(\omega_p) \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon^L(q, \omega; \omega_p)} \right]$$

$$g(\omega) = \frac{2}{\pi \omega} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right]$$



2. TPP (Tanuma-Powell-Penn)式の変遷

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

Betheの式

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{4\pi a_0^2}{(E/R)} M_{\text{tot}}^2 \ln \left(\frac{4c_{\text{tot}} E}{R} \right)$$

- 1987 **TPP式** : 27元素, 4無機化合物, **200 eV – 2 keV**, **SPA** (single pole approximation)
* Surface Science 192 (1987) L849-L857.
* Surf. and Interface Anal. 11 (1988) 577-589.
- 1991 **TPP-2式** : 27元素, **50 eV – 2 keV**, **FPA** (full Penn algorithm) + **SPA**
* Surf. and Interface Anal. 17 (1988) 911-926.
- 1994 **TPP-2M式** : 27元素, 14無機化合物, **50 eV - 2 keV**, **FPA** (full Penn algorithm) + **SPA**
* Surf. and Interface Anal. 21 (1994) 165-176.
- 2015 **相対論的TPP-2M** : 41元素, **50 eV – 200 keV**, **FPA** (積分方法を改良; Shinotsuka)
: modified Betheの式を 相対論的に拡張 要旨集 式(1, 1a)
* Surf. and Interface Anal. 47 (2015) 871-888.

3. (相対論的) TPP-2M 式の有効性と問題点

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

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

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

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

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

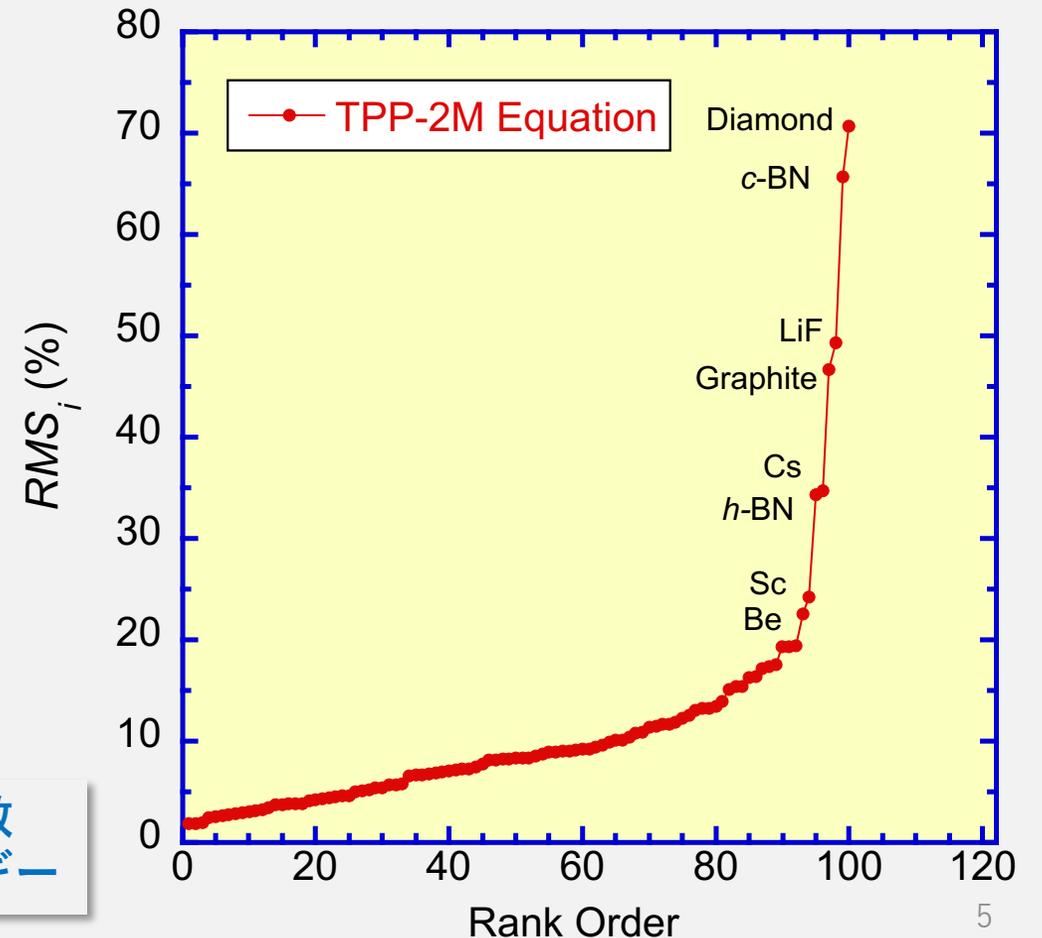
$$U = \frac{N_v\rho}{M} = \left(\frac{E_p}{28.816} \right)^2$$

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

分子量、密度、価電子数
バンドギャップエネルギー

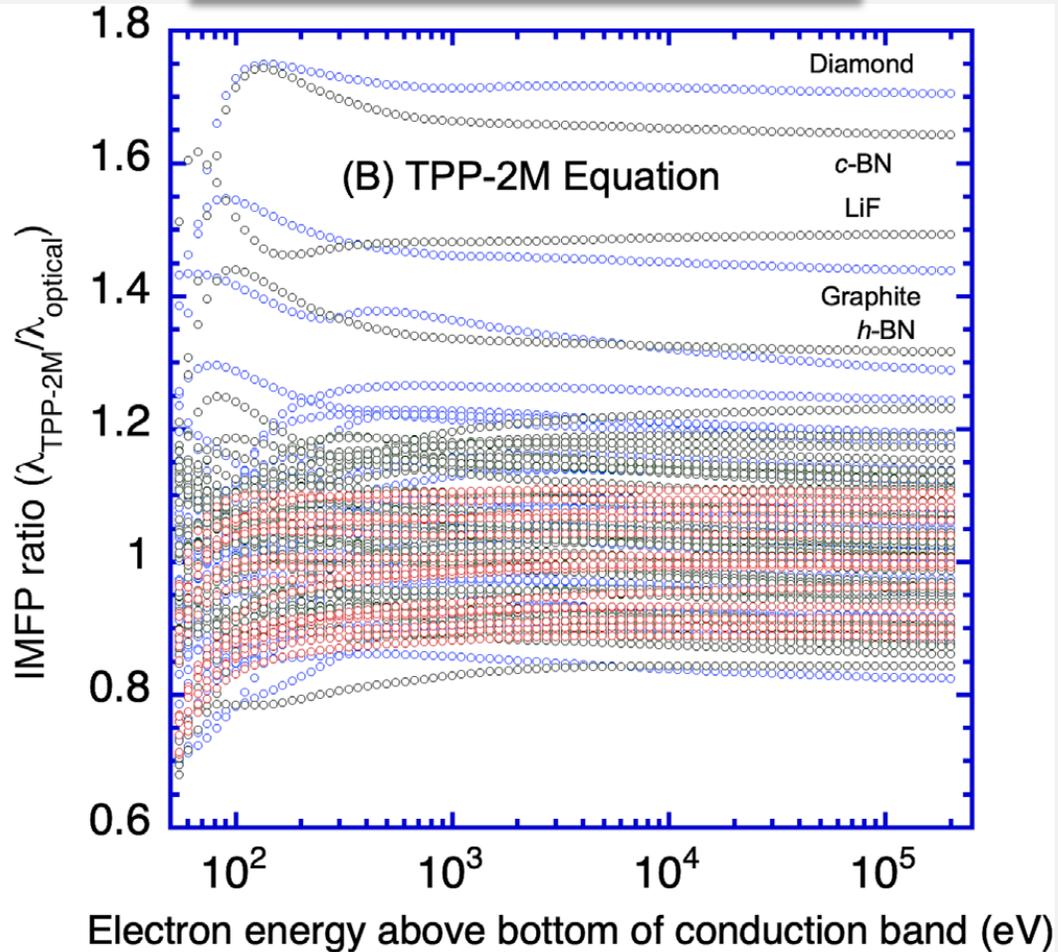
物質ごとのRMS

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

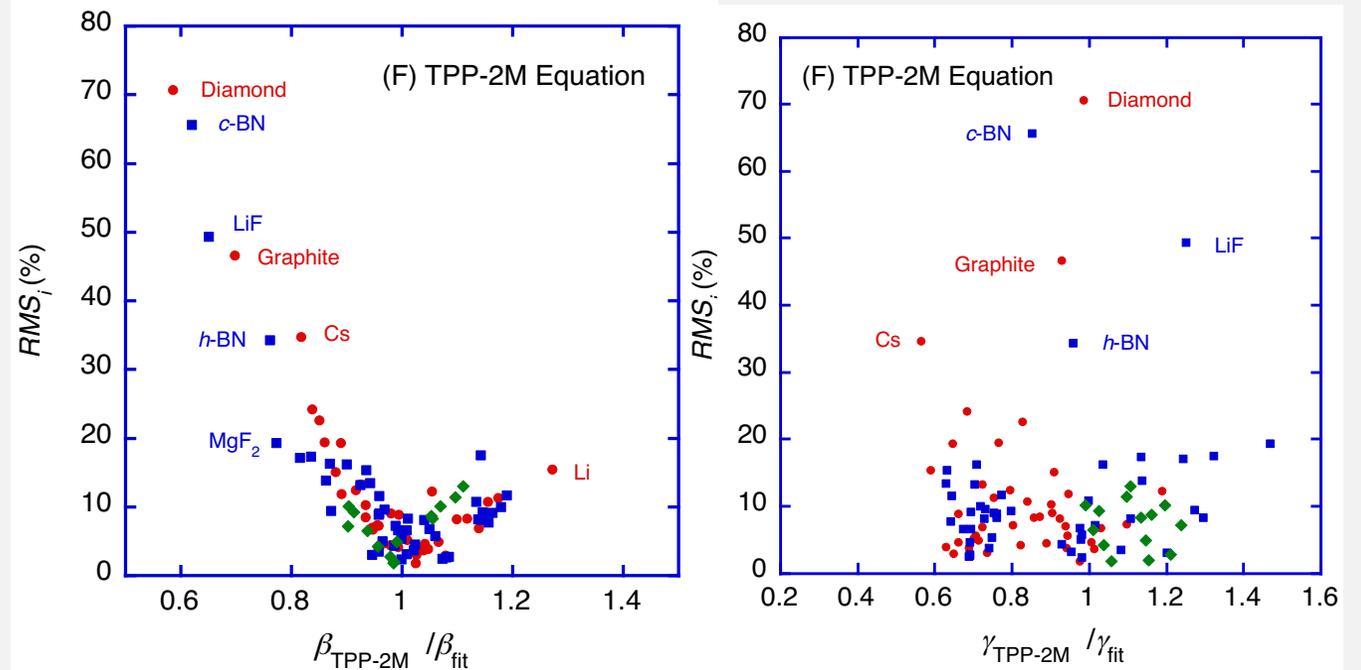


TPP-2M 式の有効性と問題点

IMFP比のエネルギー依存性

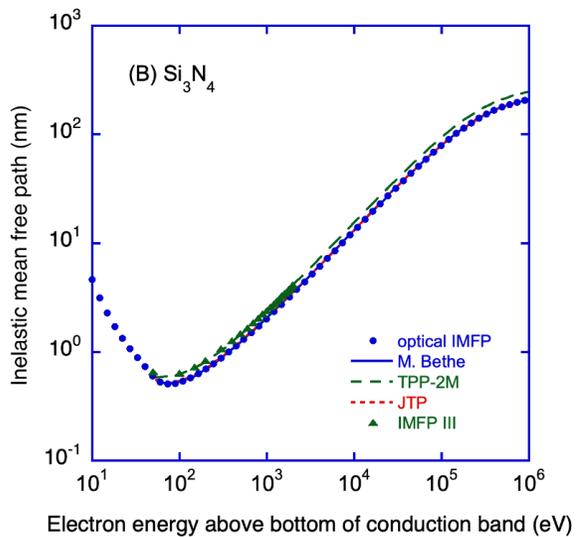
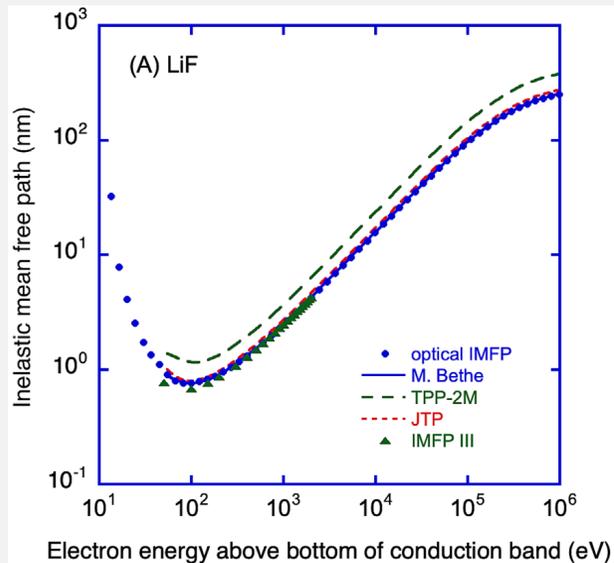


パラメータ β , γ と RMSi の関係

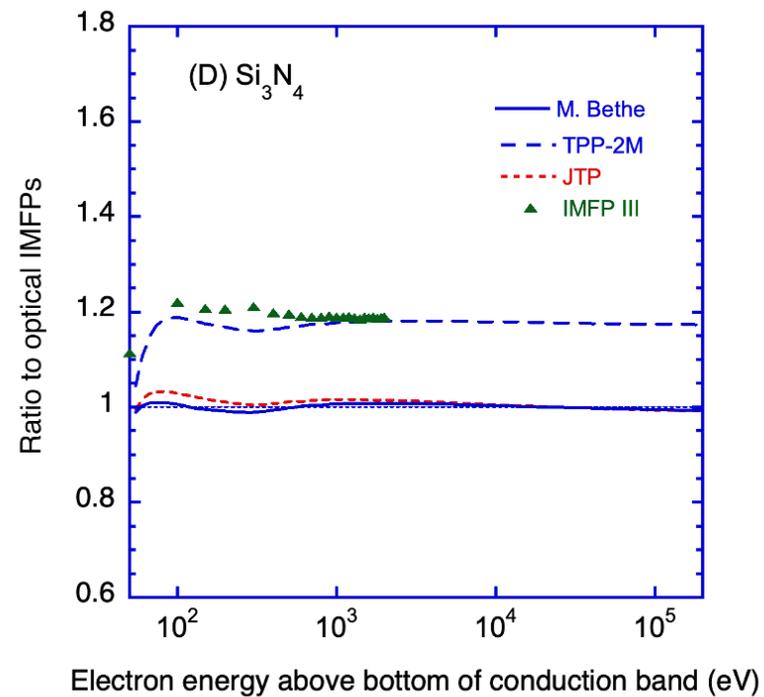
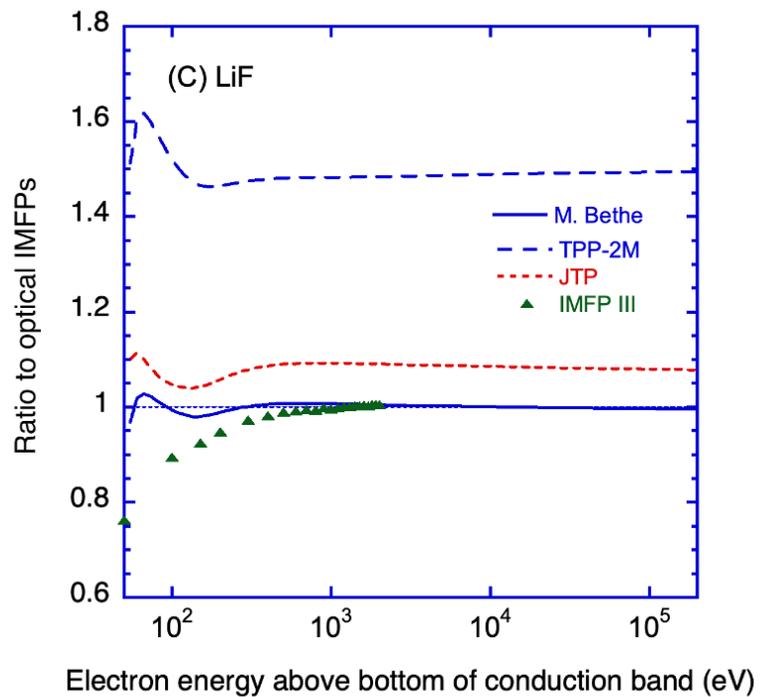


- M. Betheの式は有効
- TPP-2Mの β がキー
- 幅広い材料、広いエネルギー範囲をカバーすべき

TPP-2M 式の有効性と問題点



- ✓ ELFの違いに依存するIMFPの問題
- ✓ ELFの評価が重要
 - 正確なELFを用いてIMFPを計算



4. JTP式の開発：方針

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

- ✓ 篠塚等によって計算された 100物質 optical IMFP を使用する (relativistic FPA-BABC)
- ✓ (ELFは F-sum, KK-sum で評価; 10%以内の誤差)
- エネルギー範囲: 50 eV – 200 keV , エネルギーステップ 10%増加 (83エネルギー値)
8,300 データ
- 物質
 - : 41 元素 Li, Be, graphite, diamond, glassy C, Na, Mg, Al, Si, K, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Y, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Cs, Gd, Tb, Dy, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, and Bi
 - : 45 無機化合物 AgBr, AgCl, AgI, Al₂O₃, AlAs, AlN, AlSb, cubic BN, hexagonal BN, CdS, CdSe, CdTe, GaAs, GaN, GaP, GaSb, GaSe, InAs, InP, InSb, KBr, KCl, MgF₂, MgO, NaCl, NbC_{0.712}, NbC_{0.844}, NbC_{0.93}, PbS, PbSe, PbTe, SiC, SiO₂, SnTe, TiC_{0.7}, TiC_{0.95}, VC_{0.76}, VC_{0.86}, Y₃Al₅O₁₂, ZnS, ZnSe, ZnTe, LiF, Si₃N₄, water
 - : 14 有機化合物 26-n-paraffin, adenine, β-carotene, diphenyl-hexatriene, guanine, Kapton, polyacetylene, poly(butene-1-sulfone), polyethylene, polymethylmethacrylate, polystyrene, poly(2-vinylpyridine), thymine, uracil

JTP式の開発：方針

✓ 相対論的M. Betheの式を利用する
(ベストではないが。200 eV以下のIMFPの問題)

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

✓ 最適化の評価をどうするか？

1) 物質ごとに4つのパラメータを決定。物質ごとのRMSiの平均値が最小になるように最適化 (TPP-2Mの方針)

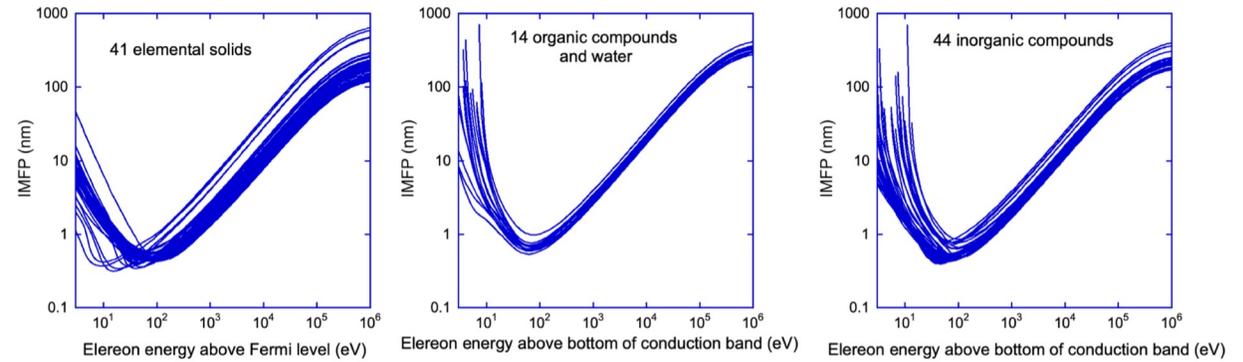
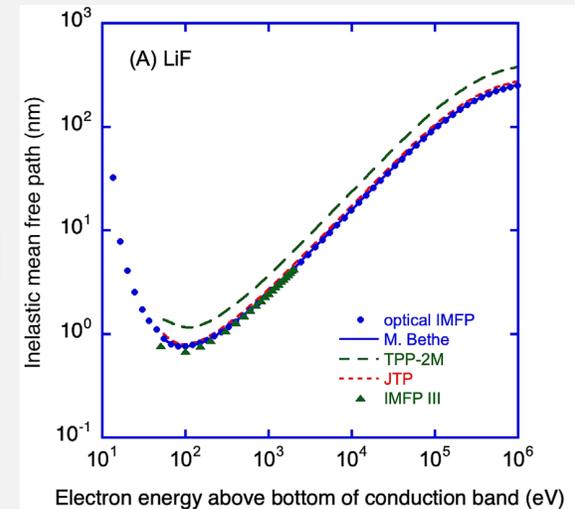
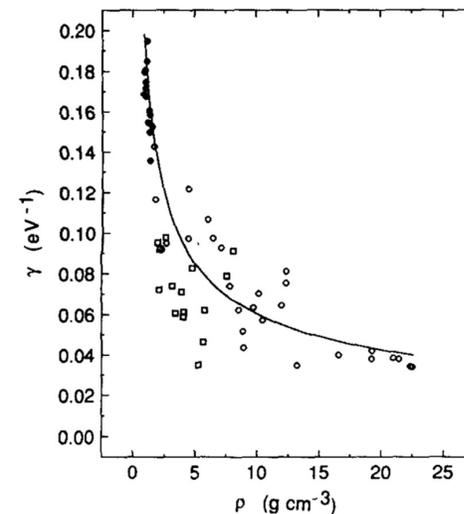
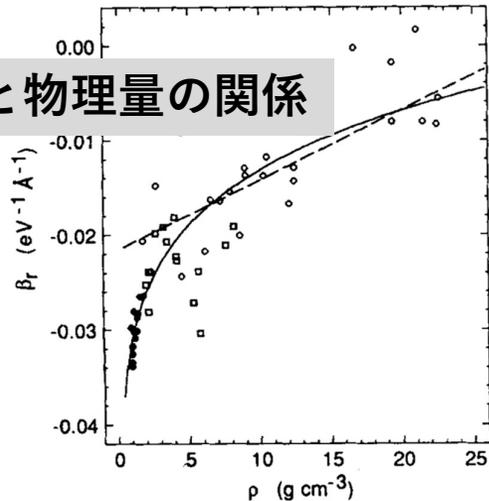
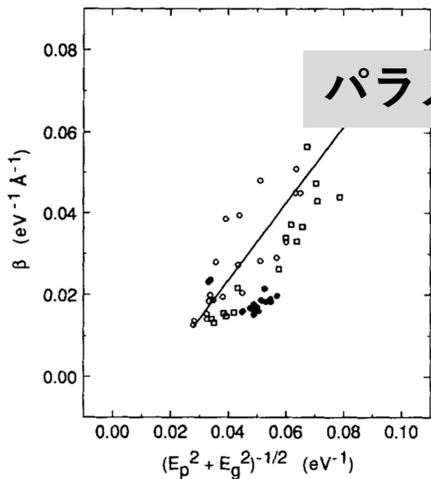


Fig. 1. (color online). Inelastic mean free paths as a function of electron energy for elemental solids,⁷⁾ inorganic compounds,⁵⁾ organic compounds⁸⁾ and liquid water.⁸⁾

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

パラメータと物理量の関係



JTP式の開発：方針

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

✓ 最適化の評価をどうするか？

2) 8300 のIMFPデータを使用して、最適化

- 83 エネルギー, (50 eV – 200 keV)
- 100 物質

$$\Delta_{ij} = \frac{\lambda_i^{fit}(E_j) - \lambda_i^{optical}(E_j)}{\lambda_i^{optical}(E_j)}$$

$$S = \sum_{i=1}^{m_{tot}} \sum_{j=1}^n (\Delta_{ij})^2$$



最小値探索

パラメータ： c1 – c11

$$\beta = \frac{c_1}{(E_p^2 + E_g^2)^{c_2}} - c_3 + c_4 \rho^{c_5} \quad (\text{eV}^{-1} \text{ nm}^{-1}),$$

$$\gamma = c_6 \rho^{-c_7}, \quad (\text{eV}^{-1})$$

$$C = c_8 - c_9 U, \quad (\text{nm}^{-1})$$

$$D = c_{10} - c_{11} U, \quad (\text{eV nm}^{-1})$$

$$\begin{aligned} RMS_{total} &= 100 \times \left(\frac{S}{100 \times 83} \right)^{0.5} \\ &= 100 \times \left[\frac{1}{100} \sum_{i=1}^{100} \left(\frac{1}{83} \sum_{j=1}^{83} (\Delta_{ij})^2 \right) \right]^{0.5} \\ &= \left[\frac{1}{100} \sum_{i=1}^{100} (RMS_i)^2 \right]^{0.5} \end{aligned}$$

5. Jablonski-Tanuma-Powell の式 : JTP式

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

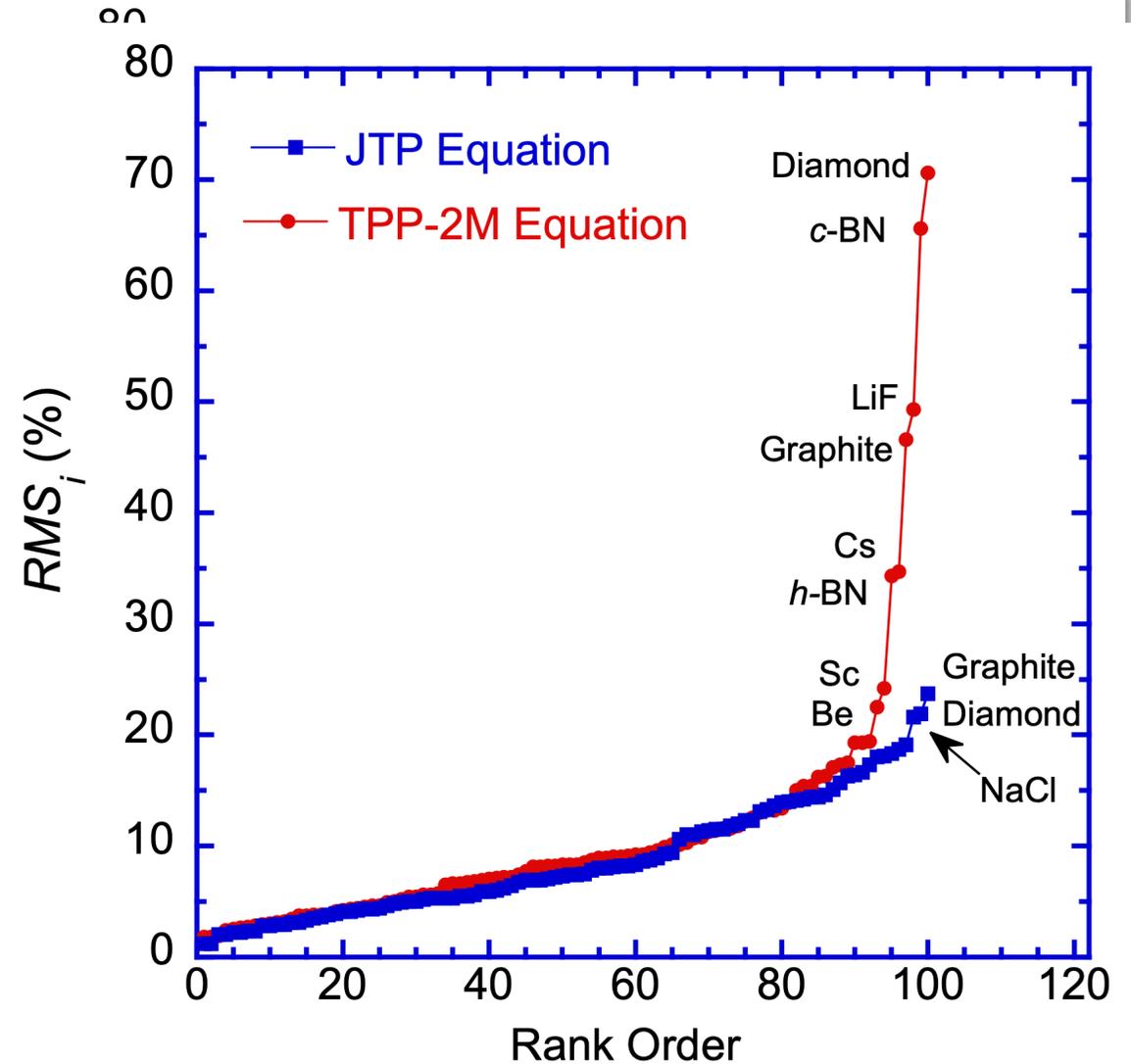
$$\beta = 0.0539 + \frac{17.0}{(E_p^2 + E_g^2)^{0.639}} - 0.252\rho^{-0.463}, \quad (\text{eV}^{-1} \text{ nm}^{-1})$$

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

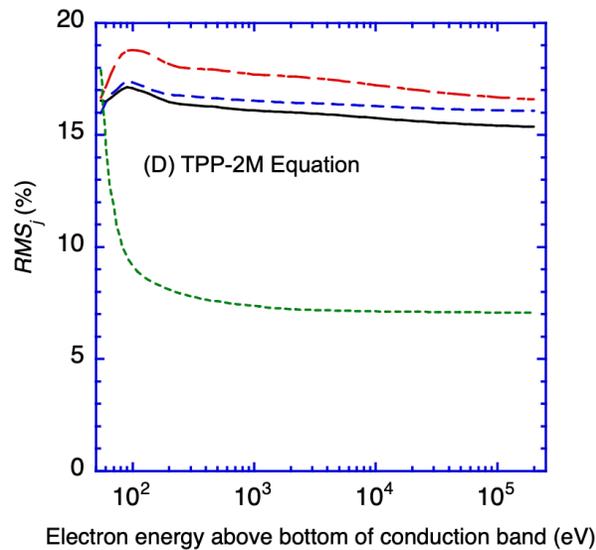
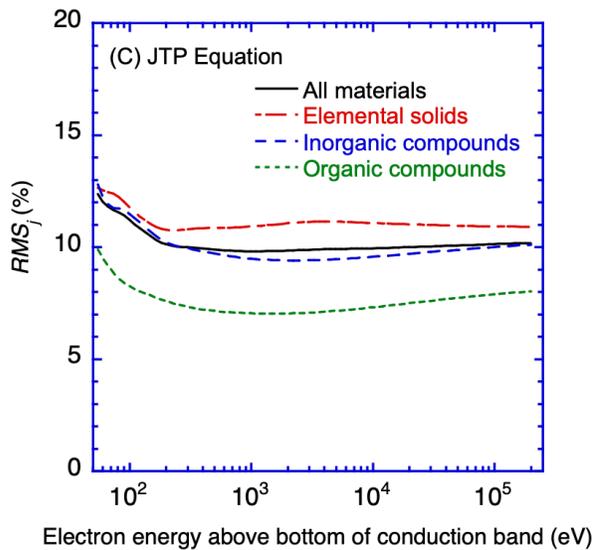
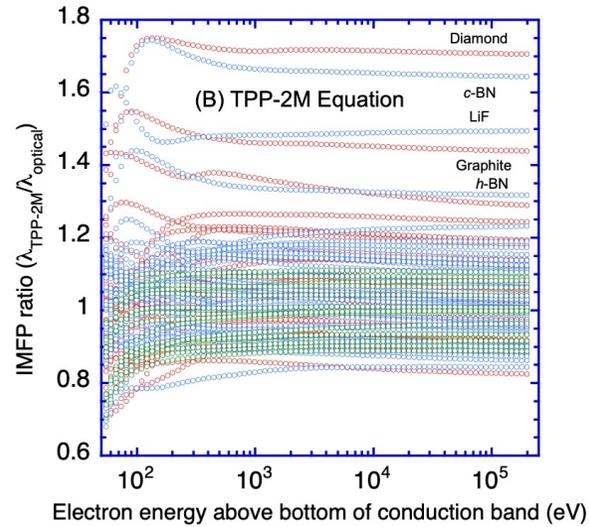
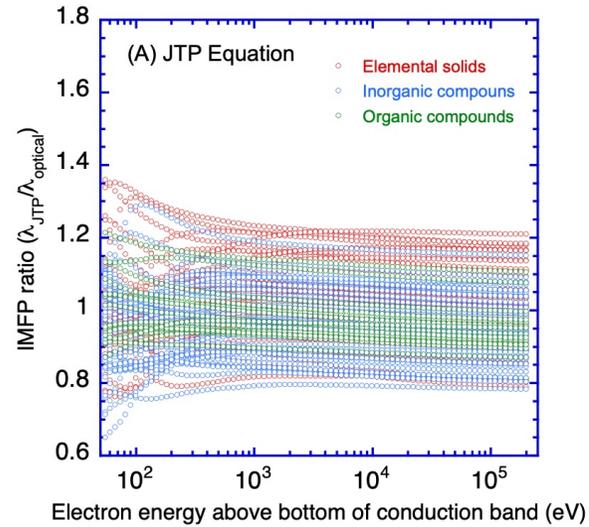
$$C = 9.76 + 2.09 U, \quad (\text{nm}^{-1})$$

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

All materials (m = 100)	JTP Equation		TPP-2M Equation	
	50 eV to 200 keV	200 eV to 200 keV	50 eV to 200 keV	200 eV to 200 keV
RMS_{total}	10.2	10.0	16.0	15.8
$\langle RMS_i \rangle_{total}$	8.7	8.3	11.1	10.6
$[RMS_i]_{total}^{med}$	7.3	6.7	8.3	7.7
$[RMS_i]_{total}^{max}$	23.7	21.7	70.6	71.5
$\langle P_i \rangle_{total}$	8.1	8.1	10.5	10.3
$[P_i]_{total}^{max}$	36.0	27.9	75.0	74.2



:JTP式 vs TPP-2M



IMFP比のエネルギー依存性

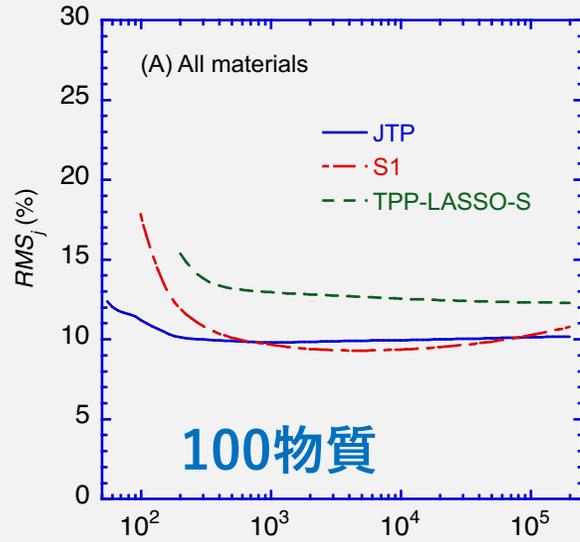
*IMFP ratio
 JTP IMFP / Optical IMFP
 TPP-2M / Optical IMFP

エネルギーごとのRMS

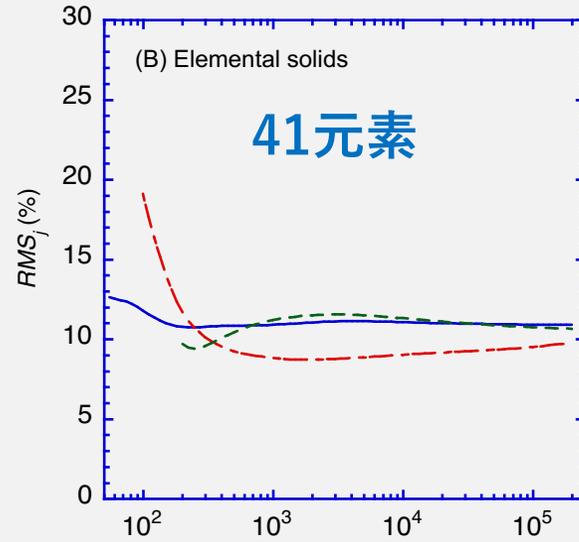
* エネルギーjにおける RMS, $n = 100$

$$RMS_j = 100 \times \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\lambda_i^{cal}(E_j) - \lambda_i^{optical}(E_j)}{\lambda_i^{optical}(E_j)} \right)^2 / n \right]^{0.5} . (\%)$$

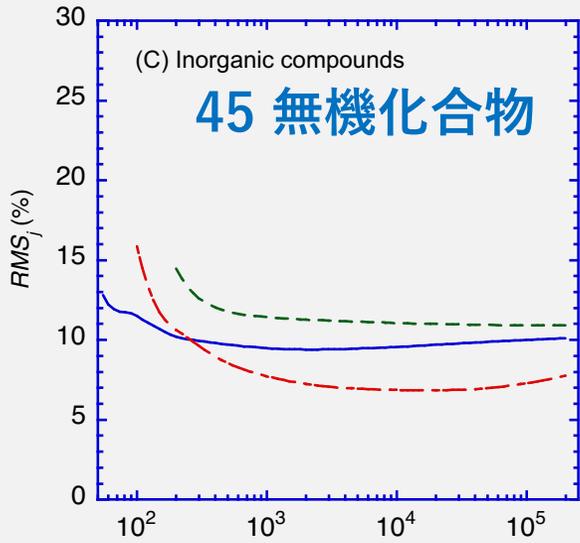
: JTP式 vs S1 (by Seah), TPP-LASSO-S (Liu *et al.*)



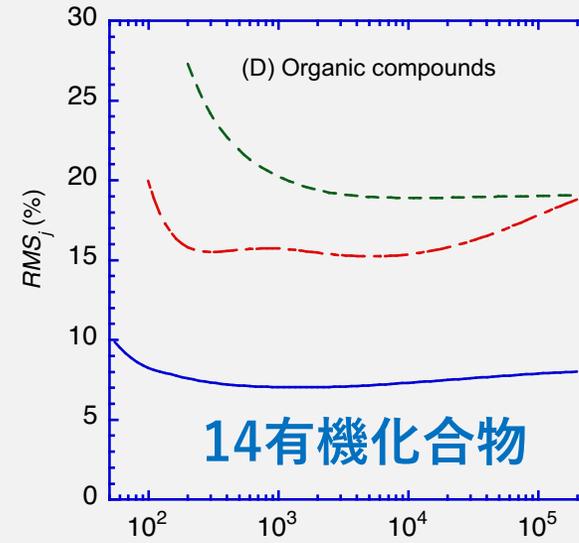
Electron energy above bottom of conduction band (eV)



Electron energy above bottom of conduction band (eV)



Electron energy above bottom of conduction band (eV)



Electron energy above bottom of conduction band (eV)

S1 equation (全物質), 拡張: 相対論補正

$$\lambda = \frac{(4 + 0.44 Z^{0.5} + 0.104 \alpha(E) E^{0.872}) a^{1.7}}{Z^{0.3} (1 - W)} \quad (\text{nm}),$$

$$a = \left(\frac{10^{21} M}{\rho N_A \sum_{i=1}^n h_i} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{nm})$$

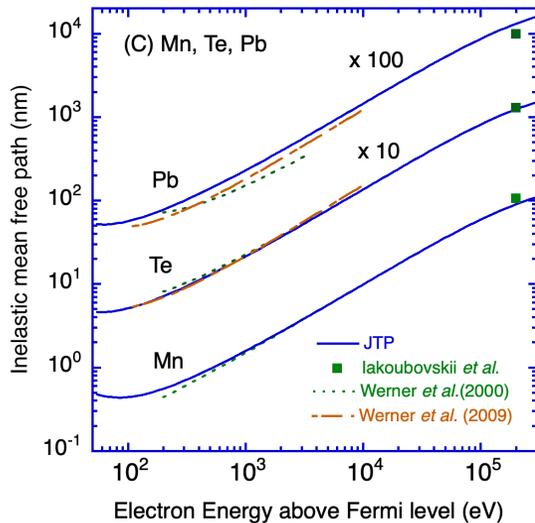
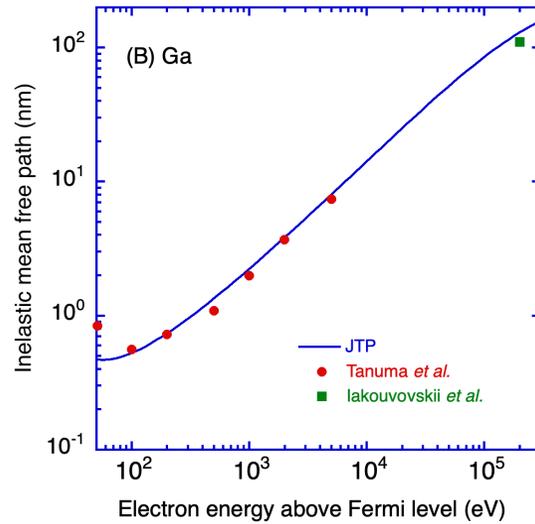
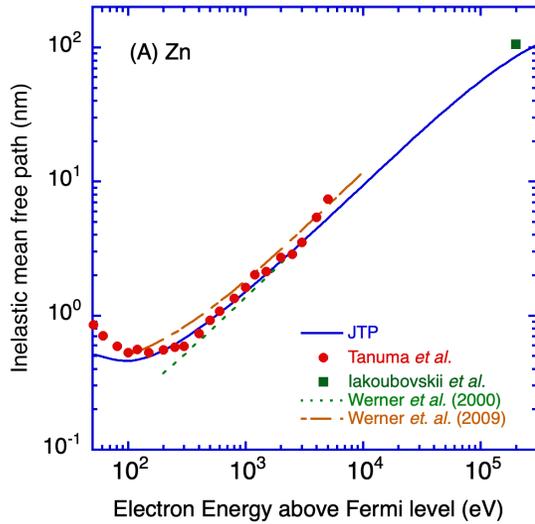
TPP-LASSO-S equation (元素、無機化合物)

$$\lambda = \frac{\alpha(E) E}{E_p^2 \{ \beta \ln[\gamma \alpha(E) E] \}} \quad (\text{nm}),$$

$$\beta = -0.012 + 0.46 \left(\frac{M}{\rho N_v} \right)^{0.5} - 0.35 \left(\frac{M}{\rho N_v} \right)^{0.4} + 0.019 \frac{Z}{N_v} \quad (\text{eV}^{-1} \text{nm}^{-1})$$

$$\gamma = -0.07 + 0.26 [\rho (E_i + E_g)]^{-0.2} + 0.066 \left(\frac{Z\rho}{M} \right)^{-0.8} \quad (\text{eV}^{-1}),$$

: JTP式 vs 実験値 ➤ ELFが知られていない物質のIMFP（測定値）との比較



実線： JTPの計算値

赤丸：実測したIMFP (Tanumaら,EPES)

鎖線：Bethe eq. パラメータはWernerら(EPES)

緑四角：TEM (200 keV)の測定値, Iakoubovskiiら

6. まとめ

- ✓ JTP式と呼ぶ改良された予測IMFP式の開発について報告した。
 - この式はTPP-2M式を改良したものであり、50eVから200keVの83電子エネルギーに対する物質に対する相対論的FPAを用いた最近のIMFP計算に基づいている。
- ✓ JTP式は、100の物質について予測されたIMFPと対応する光学的IMFPの比較において満足のいく結果を与えた。
 - 最適化に使用された8300の光学IMFPとJTP方程式から計算されたIMFPのRMS差は10.2%であった。
 - この値は、光学IMFPとTPP-2M方程式によるIMFPの同様の比較で見られたRMS差16.0%よりもかなり小さい。
- 私たちは、JTP方程式はTPP-2M方程式よりも広範囲の材料に適用できると考えています。
 - JTP式における E_g ; 不明な場合の推奨値 (ユーザからの要望が多かったので)
 - 無機化合物 $E_g = 5 \text{ eV}$,
 - 有機化合物 $E_g = 4 \text{ eV}$

* link address that gives a read-only version of IMFP XIV on the website.

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

7. 参考

- ✓ 著者らのIMFPに関する論文は、著者版としてMDR NIMS (<https://mdr.nims.go.jp/>) で公開されています。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？」](#) を参照してください。

I: 概要 (2004)

II: 誘電関数とIMFP (2004)

III: XPSおよびAESによる表面定量分析法 (2005)

IV: 単位系, 平均自由行程, 一般化振動子強度 (2022)

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 (2023)

VI: (案) FPA, Mermin-Penn, MerminアルゴリズムによるIMFPの実践的な計算法の解説
with Mathematica (Tanuma), with Fortran (Shinotsuka)

VII: (案) SPAによるIMFPの計算法の解説と FPAとの比較

* この比較は厳密な意味で行われていない

VIII: (案) 誘電関数モデルとBorn近似の問題点 (電子交換、高次近似など)

IX: (案) EAL, MED の今日的な解釈と実際の使用方法

Evaluation of Calculated and Measured Electron Inelastic Mean Free Paths in Condensed Matter

1. Introduction
2. IMFP Calculations (ST)
3. Surface and Interface Excitations (theory) (ST)
4. Example Comparisons of IMFP Calculations for Selected Materials (but it might be better to include comparisons of this type in Section 2?)
5. Predictive IMFP Formulae, Machine Learning
6. Experiments from which IMFPs have been derived: EPES (AJ)
7. Other experiments from which IMFPs have been derived (CJP, ST)
8. Experimental Evaluations of Calculated IMFPs (CJP)
9. Experimental Evaluations of Predictive IMFP Formulae (ST and CJP)
10. Example Comparisons of IMFP Measurements for Selected Materials (AJ and CJP)
11. Example Comparisons of IMFP Measurements and IMFP Calculations for Selected Materials (AJ and CJP)
12. Conclusions and Recommendations (CJP, AJ, ST))

Acknowledgments

References

