

連載

二次電子の話(その2)－仕事関数との関わりについて

志水 隆一、居安 猛

大阪工業大学情報科学部情報科学科 〒573-0196 大阪府枚方市北山 1-79-1

(2003年1月14日受理)

On Secondary Electrons (2) Correlation with work function

Ryuichi Shimizu and Takeshi Iyasu.

Department of Information Science

Osaka Institute of Technology

1-79-1, Kitayama, Hirakata-City

Osaka, 573-0196, Japan

(Received: Jan. 14, 2003)

Secondary electron generation in correlation with work function (Φ) was reviewed, particularly, focussing on the close relationship between maximum secondary electron yield δ_{\max} and electron density. Validity of Baroody's universal curve (δ_{\max} vs Φ) was questioned by pointing out that recent results of both experiments and theory do not appear to support the availability of the universal curve.

The present article draws attention to the correlation between δ_{\max} and electron density (r_s^{-3}). A practical approach to assess the work function from the measurement of energy distribution of secondary electrons was also described.

1. はじめに

ここでは二次電子生成と仕事関数との関わりを中心に話をすすめることにする。

固体表面からの熱電子放出が仕事関数と密接な関係があることを、実験によって検証したのは Langmuir[1]である。今から80年以上も前のことである。固体表面からの電子放出という観点に立てば、二次電子生成も熱電子放出とそのメカニズムは軌を一にしているといつて差し支えない。固体内の自由電子を励起するのが熱エネルギーであるか、入射電子との散乱による運動量移行(momentum

transfer)であるかの違いである。したがって、二次電子収量 $\delta(E_p)$ (E_p は入射一次電子の入射エネルギー)が仕事関数に密接にかかわりあっているであろう事は、研究の初期段階で予測されていたに違いない。しかし系統的な検討をもとに、 $\delta(E_p)$ と仕事関数との関係を示したのは Baroody[2]である。

彼は、 $\delta(E_p)$ が最大になる最大二次電子収量 δ_{\max} と仕事関数 Φ との間に Fig.1 に見られるような関係が存在することを見出した。前回で紹介した普遍曲線(Fig.3,文献[3])と並んでよく知られているもう一つの普遍曲線である。この普遍曲線については最近、後述

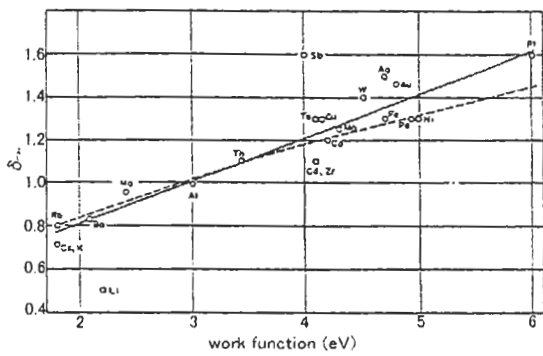


Fig.1 Barody's universal curve, i.e. the linear relationship between the maximum secondary electron yield, δ_{max} , and work function Φ [ref.2].

するように新しい実験結果と理論計算結果 [4]をもとに疑義がなげかけられている。これはどのように考えたら良いのであろうか?ここでもう一度 Barody の仕事を見直してみる必要があるのではなかろうか。それには先ず仕事関数についてふれておく必要がある。

2. 仕事関数とは

仕事関数を計算するには次のような方式をとる。先ず金属内の任意の点でポテンシャルを計算する。ただし無限大での任意のポテンシャルを零とおく。次に得られたポテンシャルに対する Schrodinger 方程式を解く。ここでは、Wigner と Bardeen[5]による理論的取り扱いを簡単に紹介する。

Fig.2 は表面についての物理的モデルを図示したものである。(A)図は、表面まで電子が一様に分布したと仮定した場合の様子を示している。大きい黒丸は原子(イオン)であり小さい点は自由電子をあらわしている。そして、これを囲んだ6角形はS多面体と呼ばれる原子の模型的表示であって、これを球で近似したものが通常原子球と呼ばれている。もし、

どの原子球内での状況がすべて同じであると

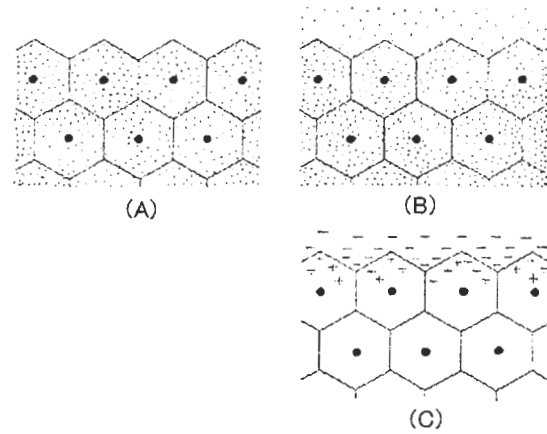


Fig.2 Double layer formation on a metallic surface caused by anti-symenetric spatial distribution of negative charge density. ●metallic ion, • electron. (A) Spacial distribution of negative charge density around an ion core, which is assumed to be symmetric around a surface ion core as that around a bulk ion core. (B) Real special distribution of negative charge density distribution at surface. (C) The distribution of conduction electrons obtained by subtracting (A) from (B), leading to the double layer formed at surface [ref.6].

見なされる時は、この原子球の中で波動方程式を解き原子球の表面で

$$\frac{\partial \Phi}{\partial r} = 0$$

となる境界条件で隣接の原子球の波動関数とつなげれば良い。

しかし、表面ではこの対称性が破れて一般には(B)のように電子の一部は表面から外へ浸み出している。したがって(C)に示したように外側が負、金属側が正になっているような電気二重層が生じる。

したがって、(A)と(C)とを重ね合わせることによって実際の電子状態を再現できると考

えるのである。(A)のモデルから得られる仕事関数 bulk work function、 Φ_{bulk} 、と(C)のモデルから作られる電気二重層(double layer dipole moment)、 $\Delta\Phi_{dip}$ 、を計算して、

$$\Phi = \Phi_{bulk} + \Delta\Phi_{dip} \quad (1)$$

として仕事関数を求めるのである。

以下、Wigner と Bardeen によってなされた計算について述べる。

1) Bulk work function

計算は次のような Hartree-Fock の方程式より出発する。

$$-\nabla\Phi_K(\mathbf{R}_1) + \left[V(\mathbf{R}_1) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{R}_2)}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} d\mathbf{R}_2 + V_{ex}(\mathbf{R}_1) + V_{corr}(\mathbf{R}_1) \right] \times \Psi_K(\mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{K})\Psi_K(\mathbf{R}_1) \quad (2)$$

ここで $V(\mathbf{R}_1)$: ion core potential ,

$\rho(\mathbf{R})$: charge density,

$V_{ex}(\mathbf{R})$: exchange (交換相互作用) potential

$V_{corr}(\mathbf{R})$: electron-electron correlation (電子相関相互作用) potential

$$\text{ここで } \left\{ V(\mathbf{R}_1) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{R}_2)}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} d\mathbf{R}_2 \right\} \text{ は}$$

Hartree potential と呼ばれるもので、実際の計算によればこの項は零と見なしてよい。さて、positive ion (ion core) は一様に分布しているとして電子の方はこの positive charge を中和していると考え。いわゆる、Jellium (ゼリー)モデルである。今、1個の電子あたりの平均エネルギーを計算すると(2)式より、

$$\bar{T} + \bar{E}_{ex} + \bar{E}_{corr} = \bar{E} \quad (3)$$

ここで

\bar{T} , average kinetic energy;

\bar{E}_{ex} , average exchange energy;

\bar{E}_{corr} , average correlation energy.

で \bar{T} は(2)の第1項から導かれるものである。(3)の \bar{E} が求める Φ_{bulk} に他ならない。さて、Wigner と Bardeen によるとこれらの値は次のように与えられる。ただしエネルギーの値はRydberg 単位で示されている。

$$\bar{T} = \frac{2.21}{r_s^3} (R_y) \quad (4-1)$$

$$\bar{E}_{ex} = -\frac{0.916}{r_s} (R_y) \quad (4-2)$$

$$\bar{E}_{corr} = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} (R_y) \quad (4-3)$$

ここで r_s は Wigner-Seitz Sphere radius と呼ばれるもので electron density n から次式で与えられる。

$$\left[\frac{4}{3} \pi r_s^3 \right]^{-1} = n \quad (5)$$

2) Surface double layer dipole moment

表面近傍の電子分布を求めるには、表面近傍

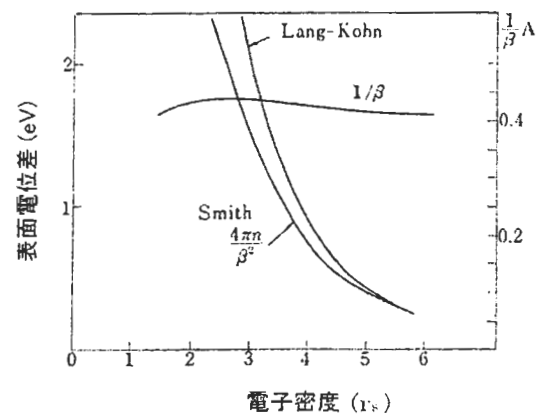


Fig.3 Surface distribution factor ($1/\beta$) of negative charge distributions and surface double layer dipole moments. Two data are calculated by Lang and Kohn [ref.8] and Smith[ref.9].

の potential が与えられねばならない。Bardeen[7]は次のように考えた。先ず、exchange potential は金属内部では(2)で与えられる値に等しくなければならないとし、外側では mirror potential (鏡像ポテンシャル)に等しくなるようにとる。そして、electron-electron correlation も又、exchange potential と同じように変化するものとする。そのようにして得られた結果を Fig.3 に示す。ここでは、Lang-Kohn [8]と Smith[9]による計算結果を示している。このようにして得られる仕事関数についての計算結果と実験値との比較を Fig.4 に示しておく。この結果から導かれる重要な知見は、二次電子生成と仕事関数との関わりを理解するには、何よりも先ず二次電子生成が electron density とどのような相関関係を持つかという点である。このような観点から二次電子生成を論じた仕事については寡聞にして筆者らは知らない。あえて仕事関数の理論的な取り扱いについて蛇足をつらねた所以である。

3. 仕事関数と最大二次電子収量

Fig.5 に最近の実験データ[10]と理論計算結果[4]について

$$\delta_{\max} \text{ vs } \Phi$$

をプロットしている。この結果からは Fig. 1 に見られるような Baroody の普遍曲線に示されるような単純明解な関係が成立するとは考え難い。Ding らによる理論計算結果を見てもそのデータのばらつきの様子は実験データと酷似している。それなら最大二次電子収量と仕事関数とは何らの相関関係もないのであろうか？

Fig.6 は δ_{\max} と Φ を原子番号 Z に対してプロットしたものである。ここで用いた実験データは Fig.5 のものである。明らかに両者の

間には相関が見られる。確かに二次電子生成は仕事関数と密接に関わりあっていることは間違いないようである。それならばこれをどのように考えたら良いのであろうか。

すでに前節で述べたように仕事関数は電子

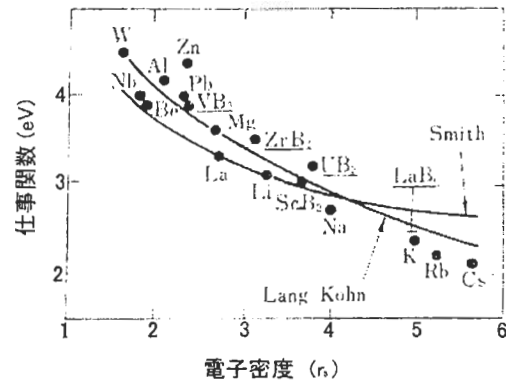


Fig.4 Comparison of work function between the experimental and theoretical values plotted for electron density factor (r_s)

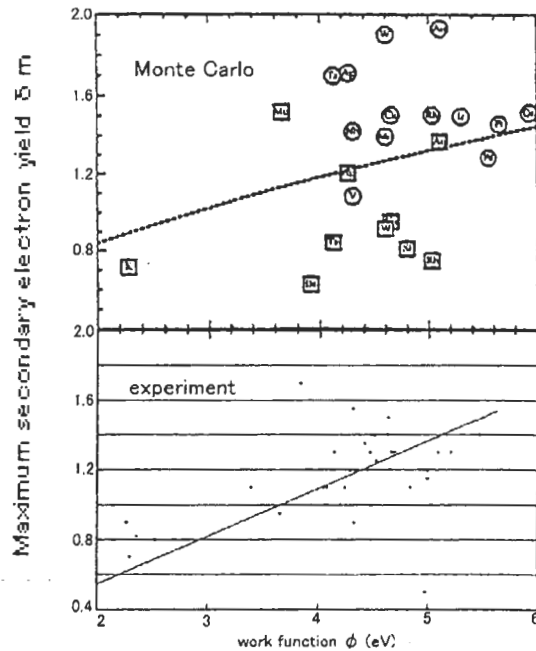


Fig.5 Comparison of the Baroody's universal curve plot between the theoretical (top) [ref.4] and experimental value (bottom) [ref.10].

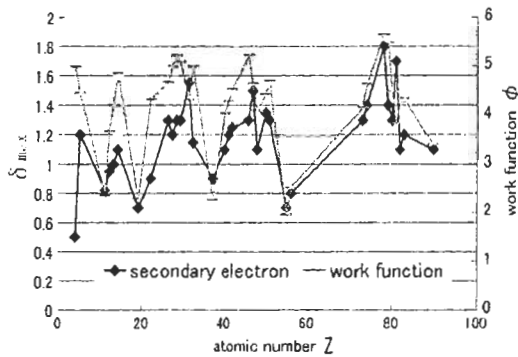


Fig.6 Dependence of the work function, Φ , and maximum secondary electron yield, δ_{\max} , upon the atomic number Z .

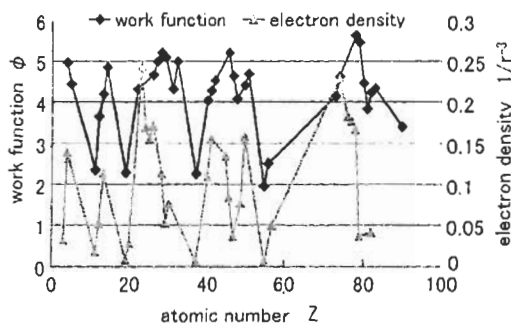


Fig.7 Dependence of the work function, Φ , and electron density (r_s^{-3}) upon the atomic number Z .

密度によって記述される。 δ_{\max} が Φ と密接な関わりを持つのであれば、 δ_{\max} は電子密度とも密接なかかわりをもつであろう。Fig.3 にならって、 δ_{\max} と r_s^{-3} との相関関係をプロットしたのが Fig.7 である。なお r_s の値は文献 [11] より採った。 δ_{\max} と電子密度との相関関係は、 Φ と電子密度とのそれと本質的には同じであるとして差支えないであろう。その結果から導かれる結論は明瞭である。すなわち、電子密度が高い物質においては二次電子収量は大きいということである。

入射電子が励起する二次電子の量は、その相手方の散乱体である自由電子の密度が大きい程、大きくなる筈である。したがって通常し

ばしば耳にする“仕事関数が低いほうが二次電子収量が多い” というのは、厳密にいえば正しくない。bulk work function Φ_{bulk} が与えられたとき、その表面に形成される電気二重層(surface dipole moment)が仕事関数を下げる(例えば W 表面に C_5 を蒸着した)ような場合には確かに二次電子収量は大きくなる。しかし、物質が異なる場合、Fig.6 から見られるように仕事関数の高いほうが二次電子収量が大きくなり従って δ_{\max} も大きくなるのである。

このように考えると Baroody の普遍曲線 (δ_{\max} vs Φ) の正当性を支持するには躊躇せざるを得ない。それは仕事関数と電子密度との相関関係が必ずしも単純な線形一次の形で与えられるものではないからである。特に surface dipole moment $\Delta\Phi$ の評価にあたっては、Smoluchowski[12] の指摘の通り表面の電子レベルでの凹凸が大きく効いてくる。さらには表面に散在する点欠陥も考慮に入れなければならないのである。

実験値についても同様のことが言えよう。同一物質の仕事関数の値ですら、すでに Ding らが指摘しているように大きくばらついている。

結論として言えるのは、Baroody の普遍曲線 (δ_{\max} vs Φ) については、その正当性を論じるのは時期尚早であって、この普遍曲線をもとに予測したりする(このことが普遍曲線の意義に他ならないのだが)ことは危険である。

とはいえ、Bardeen の仕事関数についての理論といい、Baroody の普遍曲線といい、半世紀以上も前の仕事である。その後の進展のなんと遅々たることか!

4. 二次電子法—仕事関数評価

実用的な仕事関数評価法としての二次電子法についてふれることにする。これは二次電

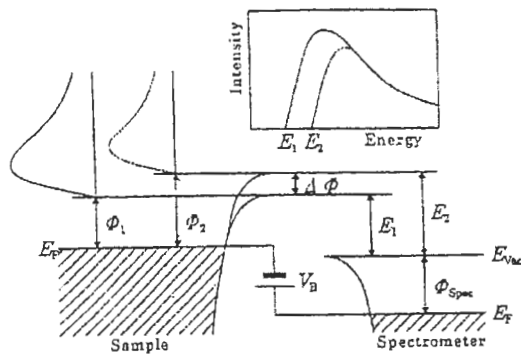


Fig.8 Principle of work function measurement by the secondary electron method.

子のエネルギー分布 $N_s(E)$ の立ち上がり位置の shift から仕事関数の変化を測定する方法で、AES において広く応用されている。

資料に電子線あるいは X 線を照射すると、表面より二次電子が放出される。この二次電子の最低のエネルギーは試料の仕事関数に依存する。これを利用して仕事関数の変化を測定するのである。Fig.8 に二次電子法の原理を示す。仕事関数の変化分 $\Delta\Phi$ に対応して二次電子の立ち上がり位置が E_1 から E_2 にずれる。このずれ ($E_2 - E_1$) を測定して $\Delta\Phi$ を推定するのである。

仕事関数が Φ_1 の試料から二次電子の立ち上がり位置(エネルギー値)が E_1 であり、仕事関数が Φ_2 の試料のものが E_2 であったとすると、両者の仕事関数の差 $\Delta\Phi$ は、

$$\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1 = E_2 - E_1 \quad \dots (6)$$

となる。したがって、仕事関数が既知の試料 1 (Φ_1) とその二次電子の立ち上がり位置 (E_1) をリファレンスとして、試料 2 の二次電子の立ち上がり E_2 から仕事関数 Φ_2 を決定することができる。しかし、二次電子のエネルギー分布を正確に測定するのは非常に難しいことであり、特に試料を印加したバイアス電圧によって生じる電界は二次電子のエネルギー

分布を大きく歪ませる。しかしながら、その場合においても二次電子の立ち上がり位置の変化は正確に測定できるといわれており [11]、その点も二次電子法が広く用いられている理由であると言える。

次に、より厳密な測定を行うために必要となる仕事関数の較正方法について述べる。上述したとおり、二次電子法では試料にバイアス電圧を印加して二次電子スペクトルを測定する。Fig.8 より、バイアス電圧を ΔV_B だけ変化させたとすると、試料 1 の二次電子スペクトルの立ち上がり位置 E_1 は $E_1 + \Delta E$ とシフトし、このシフト量 ΔE と ΔV_B が一致すると予想される。しかしながら実際には、バイアス電圧の印加による電界歪みの効果などから、 ΔE と ΔV_B は一致しない。ところが、Fig.8 よりバイアス電圧の変化量 ΔV_B は、仕事関数の差に対応することが分かる。すなわち、二次電子の立ち上がり位置の差 (ΔE) を測定しても、 ΔE と $\Delta\Phi$ は一致しない。そのため、正確な仕事関数を得る為には、

$$\Delta E = C\Delta\phi \quad \dots (7)$$

$$E_2 - E_1 = C(\Phi_2 - \Phi_1) \quad \dots (8)$$

となるような較正係数 C を求める必要がある。

この方法を定量的に詳細な検討を行ったのは、Burton Henke [13] である。彼は XPS を用いて試料に負のバイアス電圧をかけたときの二次電子の軌道解析を行って、 $N_s(E)$ がどのように変形するかを調べた。さらに、この解析を元にして測定した $N(E)$ から真の $N_s(E)$ を導き、光電子による二次電子生成について理論と実験の詳細な比較検討を試みている。二次電子法を試みる上では必見の労作である。

さてこの二次電子法を Auger SEM に応用したのは、定量精度を詳しく調べたのが小河 [14] である。彼らは、実験条件を出来るだけ Henke の実験に近づくよう試料台を工夫して、最適バイアス領域を決定することによっ

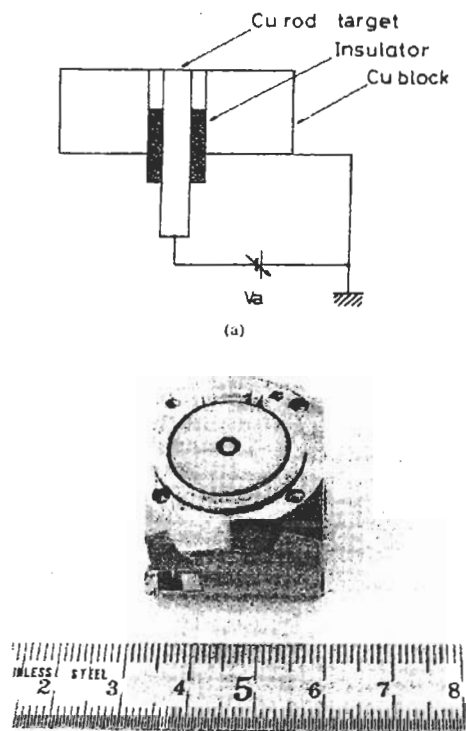


Fig.9 A specific specimen holder devised for the secondary electron method performed with an Auger microprobe, JEOL-JAMP3 [ref.14].

て、仕事関数変化を定量的に測定することを試みた。Fig.9,10に試作された試料台の概略図と測定された $N(E)$ の一例を示した。

更に立ち上がり位置の shift, ΔE から直接 $\Delta\phi$ 推定するのではなく、あらかじめ最適バイアス領域を設定して、 ΔE VS $\Delta\phi$ の検量線を作成しておき、その検量線を用いて ΔE から $\Delta\phi$ を求めた。この検量線は二次電子法において重要な意味を持つ。Fig.11に検量線の一例を示している。

この手法は、最近水原ら[15]によって、diamond-like-carbon (DLC) 表面における局所的な仕事関数変化や半導体試料における Fermi 準位の測定などに応用され注目されている。また仕事関数によるマッピングなどの応用についても日本電子グループ[16]による報告がなされていることを付け加えておく。

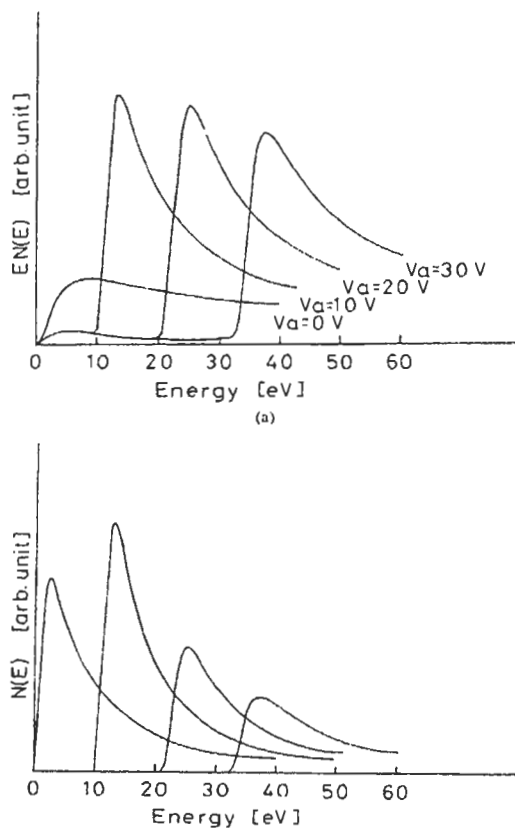


Fig. 10 $N(E)$ - and $EN(E)$ - curves measured with JAMP3 using the specimen holder (Fig.9) for different sample bias, V_a [ref.14]

参考文献

- [1] 兵頭申一、雅子訳 “ラングミュア伝” (アグネ、1978)
- [2] E. M. Baroody, Phys.Rev.78, 780(1950)
- [3] 志水隆一、居安猛、J.Surf.Anal.9, 213 (2002).
- [4] Z. J. Ding and R. Shimizu, “Monte Carlo Study of the 日本學術振興会第141委員会、第98回研究会資料 No.1145”(1999年8月26-27日、大阪ガーデンパレス)
- [5] E. Wigner and J. Bardeen Phys Rev, 48, 84 (1935).
- [6] 前田正雄”分子レベルから見た境界の電気化学” 化学総説 No.7,11 (1975).

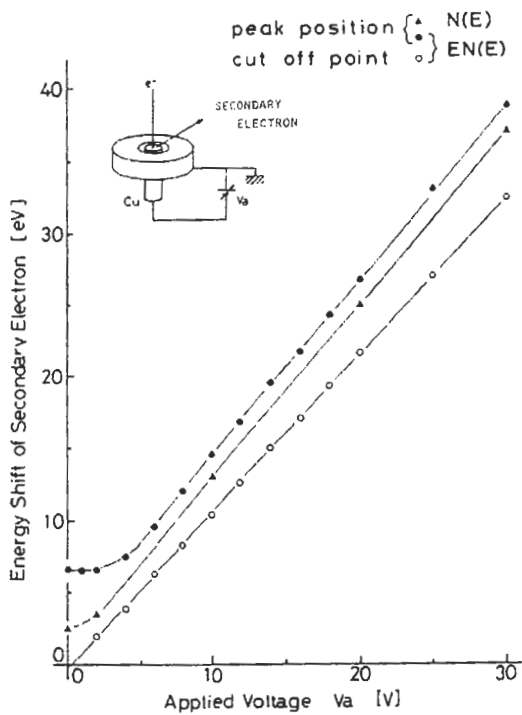


Fig. 11 A typical calibration curve for the secondary electron method[ref.14]. Note that the gradient of calibration curve is not always 45° , significantly depending on the geometry around a sample and sample bias.

- [7] J. Bardeen, Phs. Rev. 48, 653(1936).
- [8] N. D. Lang and W. Kohn: Phys. Rev. B3, 1215 (1971).
- [9] J. R. Smith: Phys. Rev. 181, 522 (1969).
- [10] "CRC Handbook of chemistry and Physics" Ed. D.R. Lide. (CRC Press, New York, 1999)
- [11] H. Yamauchi: Phys. Rev. B31,7688 (1985).
- [12] R. Smoluchowski. Phys. Rev. 80, 661 (1941).
- [13] B. L. Henke, J. A. Smith and D. T. Attwood; J.Appl.Phys.48, 1852 (1977).
- [14] I. Ogoh, R. Shimizu and H. Hashimoto; Jpn.J.Appl.Phys 24, 1145 (1985)
- [15] 水原 譲 修士論文「電子線による半導体、絶縁体からの二次電子放出に関する研究」(大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻、2001年2月)
- [16] 工藤政都、鏡悠治、市川竹男「走査型オージェ電子顕微鏡による仕事関数分布像の高分解能観察」(日本学術振興会第141研究委員会資料 No.1151(1999年8月26-27日、大阪ガーデンパレス))