

連載 (講義)

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? II. 誘電関数とIMFP

田沼 繁夫

物質・材料研究機構 分析ステーション 〒305-0047 つくば市千現1-2-1

(2004年6月2日 受理)

表面電子分光法では電子および光と物質の相互作用は非常に重要であり、信号の減衰を理解するのに不可欠である。そこで、これらの相互作用を統一的に考えるために誘電関数、エネルギー損失関数等を導入し、光・電子と物質との相互作用について解説する。また、発生した電子を検出する表面分析法ではその検出深さが重要なので、この物理量の基礎となる電子の非弾性平均自由行程IMFPと誘電関数の関係についても述べる。

How to express the attenuation of signal electrons in surface electron spectroscopy. II. Dielectric function and IMFP

Shigeo Tanuma

Materials Analysis Station, National Institute for materials Science,
1-2-1 Sengen Tsukuba, 305-0047

(Received: June 2, 2004)

This article described a basis of the interaction between electron or photon and solids, which are very important for surface electron spectroscopies such as XPS and AES. Then, we referred to the dielectric function, energy loss function and optical oscillator strength distribution. Based on these things, we also showed an equation of IMFPs which was known as TPP formula.

1. はじめに

電磁波はエネルギーの小さい方からラジオ波、赤外、可視、紫外、軟X線、X線、 γ 線である。ここではこれらを代表して「光」とし、光と物質の相互作用を考える。一方、表面電子分光では、光、電子を固体に入射し、発生した電子を検出するのが一般的である。そこで始めに電磁波と電子の関係について定性的に触れ、両者を同等に扱えることを示す。さらに、誘電関数、エネルギー損失関数等を導入し、光と物質との相互作用について解説する。また、先に述べたように、発生した電子を検出する表面分析法では信号電子の減衰が重要なので、この物理量の基礎となる電子の非弾性平均自由行程IMFPと誘電関数の関係についても述べる。

2. 光と電子

荷電粒子（電子のこと、原子内電子と区別するため）が、高速で原子の近傍を通り抜ける場合を考える。そのとき、原子内の電子は荷電粒子の進む方向に垂直な電場をうける。電場は荷電粒子が遠いときには弱く、近いときには強く働く。したがって、時間軸で考えると瞬間的に働くパルスとなる。よく知られているように、(瞬間的)パルスは広く分布した振動数を持つ平面波の重ね合わせと同等である。すなわち、電子と固体の相互作用は光の場合とほぼ同様に考えて良いことになる。

こうして、原子内の電子は荷電粒子（電子）が通り過ぎるときに、広範囲の振動数にわたり、空間的に一様な電場をうける。このことは、広いエネルギー

ギー領域にわたる光と物質が双極子相互作用を起こすことと同等である。

3. 誘電率と双極子近似

光を記述するのに、磁場は無視して、時間 t による電場 $E(t)$ だけを考える。電場 $E(t)$ によって生成する電気変位 $D(t)$ は次式により与えられる。

$$D(t) = E(t) + \int_0^{\infty} \varphi(\tau) E(t - \tau) d\tau \quad (1)$$

ここで、 $\varphi(\tau)$ は応答関数であり、 $\varphi(\tau) d\tau$ は過去の時間 $\tau \rightarrow \tau + d\tau$ のときの単位電場によって生じる電気変位を表す。また、 $\varphi(\tau)$ は $0 < \tau < \infty$ で有界、 $\tau \rightarrow \infty$ のときは十分速く消えると考えてよい。一般的に $\varphi(\tau)$ はテンソルであるが、ここでは異方性のない簡単な物質を仮定し、 $D(t)/E(t)$ とする。この場合はスカラーになり、 D, E もその大きさだけを考えればよいことになる。

時間 t の任意の関数 $E(t)$ によって生じる $D(t)$ はフーリエ変換で考えると簡単になる。すなわち、

$$E(t) = \exp(-i\omega t)$$

によって生じる $D(t)$ を $\varepsilon(\omega) \exp(-i\omega t)$ と書くことができる。式(1)に代入すれば

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \int_0^{\infty} \varphi(\tau) \exp(i\omega\tau) d\tau \quad (2)$$

となる。したがって、 $\omega > 0$ では $\varepsilon(\omega)$ がきまれば、 $E(t)$ に対応する $D(t)$ はフーリエ変換で直ちに計算できる。

$E(t) = \exp(-i\omega t)$ は当然ながら、測定する場合は $\text{Re}(E(t))$ すなわち $\cos(\omega t)$ である。また、 $E(t)$ が場所によらないようにしているのは仮定であり、以下のように考えられる。光と相互作用する物質内の電子は波長 c/ω に比べて小さな領域にいるので、その領域内では電場は一様であるとしている。(双極子近似)

双極子近似は、可視光や紫外光が外殻電子と相互作用する場合はすぐに理解される。原子単位 ($e = m = \hbar = 1$) にとれば、波長は $c/\omega > 100$ 程度であり、一方外殻電子の電子軌道半径は 1 程度であり、十分に上記の条件を満たす。それでは、金属の自由電子や炭素の 2 重結合をたくさん持つ有機物では外殻電子は巨視的な領域に広がっている。この場合は双極子近似は成り立たないのだろうか? この場合、光の吸収放出前後のエネルギー保存則、運動量保存則の両者を同時に満たすためには、価電子

が光を吸収した瞬間にはその電子は局在していると考えればよい。すなわち、パイ電子でも金属の自由電子でも光と相互作用する場合はかなり強い力で束縛されていることになり、狭い範囲に存在することになる。したがって双極子近似が成り立つ。

(2) 式において、金属では自由電子があるので、 $\omega \rightarrow 0$ のとき、 $\varepsilon(\omega)$ はどんどん大きくなる。このとき、静電誘電率 σ の金属に対して

$$\varepsilon(\omega) = \frac{4\pi i\sigma}{\omega} \quad (3)$$

となる。したがって、 $\varepsilon(\omega)$ は一般に複素数となる。そこで、この関数は複素誘電関数と呼ばれる。これを

$$\varepsilon(\omega) = |\varepsilon(\omega)| \exp(i \arg \varepsilon(\omega)) \quad (4)$$

と表現すれば、 $E(t) = \exp(-i\omega t)$ に対応する $D(t)$ は $|\varepsilon(\omega)| \exp(-i\{\omega t - \arg \varepsilon(\omega)\})$ となる。したがって、 $D(t)$ の振幅は $|\varepsilon(\omega)|$ 、 $D(t)$ の位相は $E(t)$ より $\arg \varepsilon(\omega)$ だけ遅れている。 $|\varepsilon(\omega)|$ が ω によることを分散、 $\arg \varepsilon(\omega) \neq 0$ であることを吸収という。詳細は参考文献を参照されたい。

今までのべたように、誘電関数 $\varepsilon(\omega)$ は複素数であり、以下の様に表現するのが一般的である、

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = [n(\omega) + ik(\omega)]^2 = N(\omega)^2 \quad (5)$$

通常は右項の $n(\omega) + ik(\omega) = N(\omega)$ を複素屈折率と呼ぶ。また、本によっては i の前がマイナスの場合も多く見受けられるが、これは Maxwell 方程式の解の符号の取り方に起因する。ここで上式から、関係式 $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ 、 $\varepsilon_2 = 2nk$ がえられる (ω を省いて表現することが多い)。この関係式を用いると反射率 R は

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (6)$$

となる。通常は R の測定から n, k が求められる。

以上のように、 $\varepsilon(\omega)$ を考える場合はその実部、虚数部を用いてもよいし、 n, k を用いてもよい。 n, k はそれぞれ屈折率、消衰係数と呼ばれる。ただし、これらの 1 対の関数は独立ではない。これは式 (1) の積分範囲が $0 \sim \infty$ に限られていることによる (因果律)。この結果から Kramers-Kronig 則が導かれる。そして 1 対の関数の間の積分関係式を分散公式という。分散公式は数が多く複雑なので文

献を参照されたい. ここでは固体における光学実験でよく使われる有名な Kramers-Kronig の関係式のみをあげておく.

$$\varepsilon_1(\omega_0) - 1 = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega \quad (7)$$

$$\varepsilon_2(\omega_0) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega) - 1}{\omega - \omega_0} d\omega \quad (8)$$

ここで, P は積分のコーシーの主値である¹. 実用的には虚部が全エネルギー範囲で分かれば実部が判明, その逆も可ということである.

4. 振動子強度

長波長領域の誘電応答を考える. $\omega \rightarrow \infty$ とすれば, 量子効果はないので, 物質内の電子の座標を $x(t)$ とするとき, 電場 $E(t) = \exp(-i\omega t)$ における電子の運動は

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -e \exp(-i\omega t) \quad (9)$$

で与えられる. この解の形は, $x(t) = x_0 \exp(-i\omega t)$ であるから,

$$x_0 = \frac{e}{m\omega^2} \quad (10)$$

したがって, $-ex_0 (= -e^2/m\omega^2)$ だけ, 双極子モーメントが生じる. 物質内に単位体積当たり N 個の電子があるとすれば P だけの電気分極が生じる. すなわち

$$P = \frac{-e^2 N}{m\omega^2} \quad (11)$$

したがって,

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi P = 1 - \frac{4\pi e^2 N}{m\omega^2} \quad \left(= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \quad (12)$$

である. したがって, $\omega \rightarrow \infty$ のときは $\varepsilon = 1$ となる. また, 上式からは

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 N}{m}} \quad (13)$$

である. この ω_p は自由電子の自然な振動数を表し, (自由電子) プラズマ振動数とよばれる.

次に物質内の電子が原子核や他の電子に束縛されている場合を考える. その束縛力は電子の平衡位置からのずれに比例する. その振動数を ω_n とする. また, 電子は速さに比例する減衰力 $-g dx/dt$ をうける. すると

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = -m\omega_n^2 x(t) - mg \frac{dx(t)}{dt} - e \exp(-i\omega t) \quad (14)$$

が得られる. これより, 次式がえられる.

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= 1 + 4\pi P \\ &= 1 - \frac{4\pi e^2 N}{m} \cdot \frac{1}{\omega_n^2 - \omega^2 - ig\omega_n} \end{aligned} \quad (15)$$

ここで (光学) 振動子強度 f , および振動子強度分布 $df/d\omega$ を導入する. すなわち, 電子の振動数には色々なものがあるとす. すなわち物質が様々な波長の光を吸収したり, 放出したり出来るとする. そこで, 振動数 ω_j の電子が f_j 個あると考え, それが独立に寄与すると考える. すると (15) 式は

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= 1 + 4\pi P \\ &= 1 - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f_n}{\omega_n^2 - \omega^2 - ig\omega_n} \end{aligned} \quad (16)$$

となる. さらに振動数の分布は連続的であるとす. また, 先にあげた振動子強度分布をもちいれば,

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= 1 + 4\pi P \\ &= 1 - \frac{4\pi e^2}{m} \int_0^{\infty} d\omega' \frac{df(\omega')/d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2 - ig\omega'} \end{aligned} \quad (17)$$

となる. 振動子強度分布 $df(\omega)/d\omega$ は自然振動数が ω から $\omega + d\omega$ の間である電子が単位体積あたり $df(\omega)$ 個あることを示している.

ここで簡略化のために $g \rightarrow 0$ とすれば, (17) 式は

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= 1 + 4\pi P \\ &= 1 - \frac{4\pi e^2}{m} P \int_0^{\infty} d\omega' \frac{df(\omega')/d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} + i\pi \frac{4\pi e^2}{m} \frac{1}{2\omega} \frac{df(\omega)}{d\omega} \end{aligned} \quad (18)$$

となる². ここで, P は積分のコーシーの主値である.

¹ 数学公式集, 理化学辞典などを参照

² $\lim_{y \rightarrow 0^+} \left(\frac{1}{x - iy} \right) = P \frac{1}{x} + i\pi\delta(x)$

(18) 式は実部と虚部がうまく分かれているので、すなわち、(5) 式の様に表示すれば

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{m} P \int_0^\infty d\omega' \frac{df(\omega')/d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (19)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{m} \frac{1}{\omega} \frac{df(\omega)}{d\omega} \quad (20)$$

(20) 式からは直感的に $df/d\omega$ の積分は N に関連した量になることが分かる。すなわち、全ての電子を足しあわせれば原子番号 N に等しいから

$$\int_0^\infty \frac{df(\omega)}{d\omega} d\omega = \frac{m}{2\pi^2 e^2} \int_0^\infty \omega \varepsilon_2(\omega) d\omega = N \quad (21)$$

また、これは (12) 式と (19) 式が $\omega \rightarrow \infty$ において一致する条件でもある。この (21) 式は総和則と呼ばれる。

(20) から光の吸収は $\varepsilon_2(\omega)$ で表されることが直感的に理解される。したがって、振動子強度分布を知れば、光と物質の相互作用を詳細に知ることができる。

5. 電子と物質の相互作用

今まで述べたように、角振動数 ω で振動する電場から物質が単位時間あたり吸収するエネルギーは、物質の複素誘電関数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ の虚数部 $\varepsilon_2(\omega)$ に比例する。一方、入射電子が物質中で作る電場は、 $e/|\varepsilon|$ に比例するから、物質に吸収されるエネルギーは単位時間あたり $\omega \varepsilon_2(\omega) |\varepsilon(\omega)|^2$ に比例する。したがって、入射電子がエネルギー $h\omega$ を失って散乱される確率は $\varepsilon_2(\omega) |\varepsilon(\omega)|^2$ に比例する。すなわち、

$$\frac{\varepsilon_2(\omega)}{|\varepsilon(\omega)|^2} = \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (22)$$

となる。整理すれば

$$\text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (23)$$

となり、これはエネルギー損失関数と呼ばれる。

この損失関数は通常の 1 電子励起による吸収ピーク ($\varepsilon_2(\omega)$ のピーク) に対応したピークも示すが、顕著なピークは実部 $\varepsilon_1(\omega)$ が 0 を横切り、かつ $\varepsilon_2 \sim$

0 であるような ω でのピークである。すなわち、(23) 式において $\varepsilon_1 = 0$ のとき、

$$\text{Im}(-1/\varepsilon(\omega)) = 1/\varepsilon_2(\omega)$$

であり、 $\varepsilon_2 \sim 0$ のとき鋭いデルタ関数的なピークを示す。これは先に述べた固体内の自由電子が集団運動 (プラズマ振動) する条件である。(この値はすでに式 (13) に示してある。) このピークを自由電子プラズモンピークと呼ぶ。

(23) 式において注目すべきことは、上に述べたことにも関連するが、光の吸収とことなり、分母 $\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2$ を持っていることである。この分母は荷電粒子と物質の相互作用が、この値の分だけ他の電子から遮蔽されることを示す。また、高エネルギー領域では $\varepsilon_1(\omega) \approx 1$, $\varepsilon_2(\omega) \ll 1$ であり、このときは

$$\text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) \cong \varepsilon_2(\omega) \quad (24)$$

である。したがって、一般的に高エネルギー領域では光の場合と電子の場合とではほとんど差はない。差が出るのは上に述べたように、低エネルギー領域において $\omega \rightarrow 0$ 方向の変化を考えると、 $\varepsilon_1(\omega)$ が正値から 0 を横切り、負の大きな値をとるときである。

6. 振動子強度と非弾性平均自由行程

いままで述べたように光の吸収スペクトルや電子線のエネルギー損失スペクトルから得られる物理量は振動子強度である。量子力学的に考えれば、この量は直感的に分かるようにある状態 n から別の励起状態 m に遷移する確率に比例している。光の場合には光学振動子強度 f_{mn} とよばれ次式で与えられる。

$$f_{mn} = \frac{2mE_{mn}}{\hbar^2} M_{mn}^2 \quad (25)$$

ここで、 E_{mn} は n から m への励起エネルギー、 M_{mn} は遷移の行列要素で

$$M_{mn} = \left\langle m \left| \sum_j x_j \right| n \right\rangle \quad (26)$$

で表され、電気双極子遷移を表す。 x_j は原子系内の電子 j の座標の成分、 Σ はすべての電子についての和である。

電子の場合はこれを拡張して Bethe により一般化振動子強度 $f(q)$ と呼ばれる量が定義されている。

光の場合との相違点は散乱電子の運動量移送 q が起こる点である。したがって、複雑となる。 $q \rightarrow 0$ の極限を考えると、このときの $f(q=0)$ は光学的振動子強度 f に一致する。

高エネルギー領域において原子・分子における電子の非弾性散乱を記述する Bethe の一般式は Inokuti によれば以下のように記述される。基底状態から励起状態 m への励起断面積 σ_m とすると

$$\sigma_m = A_m E^{-1} \ln E + B_m E^{-1} \quad (27)$$

ここで、 A_m, B_m はターゲットに依存する物質に固有な定数。特に A_m は振動子強度と $A_m \propto f_m / E_m$ の関係にある。また、(27) 式からは両辺に E をかければ有名な Fano plot が得られる。すなわち、

$$E \sigma_m = A_m \ln E + B_m \quad (28)$$

Bethe の式が成り立てば、高エネルギー領域では Fano plot は直線となる。原子・分子散乱では係数を決めるのに使われる。

上記の Bethe-Inokuti の式は固体中の電子の散乱にもその概念は拡張できる。ここで M_{mn} を用いると全散乱断面積 σ_{tot} は以下のように表される。この場合遷移の行列要素はすべての遷移に対応するものであるから $M_{tot}^2 = \sum_m M_{mn}^2$ である。これを用いて整理すると(27)式は、高エネルギー領域では

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi a_0^2}{(E/R)} M_{tot}^2 \ln(4c_{tot} E/R) \quad (29)$$

と書くことが出来る。ここで、 a_0 は Bohr 半径、 R は Rydberg エネルギー、 c_{tot} はエネルギー損失関数の運動量移送 q の関数（非常に複雑）である。

実際には M_{tot}^2 は原子や分子では第 1 原理計算が可能であるが、固体では不可能であり。以下の定義によりエネルギー損失関数から推定される。

$$M_{tot}^2 = \frac{2R}{\pi \hbar^2 \Omega_p^2} \int_0^{\Delta E_{max}} \text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(\Delta E)} \right] d(\Delta E) \quad (30)$$

散乱現象では、その全断面積 σ_{tot} 、散乱中心の数 n_a および散乱長 λ には

$$n_a \sigma_{tot} \lambda = 1 \quad (31)$$

の関係がある（定義；「X線光電子分光法」p100を参照）。

従って、非弾性平均自由行程 は上式より

$$\lambda = \frac{1}{n_a \sigma_{tot}} = \frac{AE}{28.8 \rho M_{tot}^2 \ln(\gamma E)} \quad (\text{\AA}) \quad (32)$$

ここで、 A はターゲットの原子（または分子）量、 ρ は密度 (g cm^{-3}) である。ここで、プラズモンエネルギーを $E_p = 28.8(N_v \rho / A)^{1/2}$ eV とすれば、Tanuma-Powell-Penn の式(TPP-1 式)の形が得られる。

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 \beta \ln(\gamma E)} \quad (\text{\AA}) \quad (33)$$

この式は高エネルギー領域においては成り立つ。式中の β, γ はパラメータであり、実験的に決定される。一般式は TPP-1 式としてまとめられている。（実用的には上式のエネルギー範囲を拡張した TPP-2M 式が推奨される。）

7. 最後に

今回は 電子・光と物質の相互作用を記述する誘電関数の話から高エネルギー領域における IMFP のエネルギー依存性を表す TPP-1 式について解説した。次回は薄膜の厚さ測定の実際の計算を行う予定である。

8. 参考文献

本連載では細かく引用を付していないが、下記の文献を参考にした。

- [1] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Butterworth-Heinemann Oxford (1999).
- [2] ランダウ, リフシッツ, ピタエフスキー (好村ほか訳), *量子力学 2*, 東京図書 (1994).
- [3] ベレステッキー, リフシッツ, ピタエフスキー (井上健訳), *相対論的量子力学 1*, 東京図書 (1995).
- [4] 小谷正雄他, *原子分子の量子力学 (下)*, 岩波 (1958).
- [5] 日本表面科学会編, *X線光電子分光法*, 丸善 (1988).
- [6] 日本化学会編, *電子分光*, 学会出版センター (1977).
- [7] E.D. Palik ed., *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic press, San Diego (1985).
- [8] 岡崎誠, *物質の量子力学*, 岩波 (1995).
- [9] パイエルス, 碓井他訳, *固体の量子論*, 吉岡 (1961).
- [10] キッテル, 堂山昌男監訳, *固体の量子論*, 丸善 (1984).

- [11] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Surf. Interface Anal., 11, 577 (1988).
- [12] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Surf. Interface Anal., 25, 25 (1997).
- [13] C. J. Powell, Electron Impact Ionization, ed. By T. D. Mark and G.H. Dum, Springer-Verlag, New York (1985).
- [14] 表面化学分析作業部会報告, 「実用電子分光法基礎講座」 (1994)
- [15] N.W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, Sunders College (1976)
- [16] キッテル, 宇野良清 他訳, 固体物理入門 上下 第6版, 丸善 (1988) .
- [17] 田中通義, 寺内正巳, 電子エネルギー損失分光法の基礎(EELS セミナーテキスト), (1996).