

表面化学分析に関わる用語解説 (TASSA のたまご)

第3回

標準化活動部会

TASSA-Vocabulary-025t

英用語: Shirley background

新定義: 知りたい場所のバックグラウンド強度を $g(E)$, 電子の運動エネルギーを E , E より運動エネルギーの高い領域 ($E < E'$) のスペクトルの面積 $Q(E)$ とすると,

$$g(E) \propto Q(E) \quad (1)$$

となると期待されるので, 求めるピークを含む両端の2点が与えられたとき, その範囲内の各点で上記比例関係を満たすように決めたバックグラウンド曲線 $g(E)$ のこと. ただし, Shirley による本来の方法では, $S(E)$ はバックグラウンド除去前の面積, Proctor and Sherwood による改良版 [2] ではバックグラウンドを引いた後の面積である.

解説: 非弾性バックグラウンドはより高い運動エネルギーを持っていた電子がエネルギーを失って落ちてくることにより生じる. したがって, そこより高い全ての運動エネルギーからの寄与がありうる. 本来, 電子がエネルギーを失う確率を K (非弾性散乱微分断面積, または損失関数と呼ばれる) とすると, K は失うエネルギー $\Delta E = (E' - E)$ の大きさによって異なるので $K(\Delta E)$ と書かれるべきである. シャーリー法ではこれを無視して ΔE によらず一定 ($K = \text{const}$) とし (図1), さらに, 非弾性散乱は一回しか起こらないとする. このとき, ある点 E でのバックグラウンド $g(E)$ は次式のように E より上に存在するスペクトル $J(E')$ の面積強度 $Q(E)$ に比例することになる.

$$\begin{aligned} g(E) &= \int_E^{\infty} J(E') K(E' - E) dE' \\ &= \text{const} \int_E^{\infty} J(E') dE' = \text{const} \times Q(E) \end{aligned} \quad (2)$$

定数はピークの両端でバックグラウンドが観測値と一致するように決める. Shirley による元の方法 [1] では, $J(E)$ として観測されたスペクトル強度 $j_0(E)$ を積分した面積 $Q(E)$ を用いて上式を1回だけ計算する (図2). それに対し, Proctor and Sherwood による改良版 [2] では, 非弾性散乱を起こす前の量である, 測定されたスペクトル $j_0(E)$ から正しいバックグラウンド $g(E)$ を差し引いた後で初めて求まる強度 $j(E) = j_0(E) - g(E)$ のピーク面積 $P_g(E)$, $Q_g(E)$ から, 逆に $g(E)$ を定義する (図3). そのためこれらの関係に矛盾がなくなるまで繰り返し計算をおこなう必要がある. (Shirley も繰り返し計算でつじつまの合った解を求める方がよいことは認識していたが, その差は彼自身の目的のためには小さいとして計算しなかった.) ただし, 計算したいバックグラウンド g はそのピーク自身が作り出した部分のみであるので, より高い所からの寄与に当たる平坦な部分はあらかじめ差し引いておく. 今日実際に用いられているのは改良された後者の方法である. 本方法はピークの端点が適当に与えられていれば計算は短時間で終了するので, 境界が明確な細かいピークの解析には実用性が高い. 逆に, 境界が一目瞭然でなく, 位置決定が困難な幅の広いピークでは誤った結果を与えたり大きな誤差を生じることがある. シャーリーバックグラウンドの最大の難点はこの境界の2点を適切に与える系統的な方法がないため, 解析者の「勘」で決めるしかないことである. したがって, 簡便ではあるが, 結果に対する物理的根拠はツガードバックグラウンドに比べて薄弱であり電子分光の定量性が低い原因のひとつになっている. もっとも, 境界の位置は物質固有のものであるから簡単に求める方法がないのは当然である.

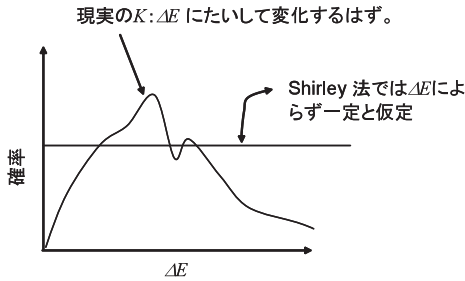


図1 実際の非弾性散乱微分断面積 $K(\Delta E)$ とShirley 法での仮定

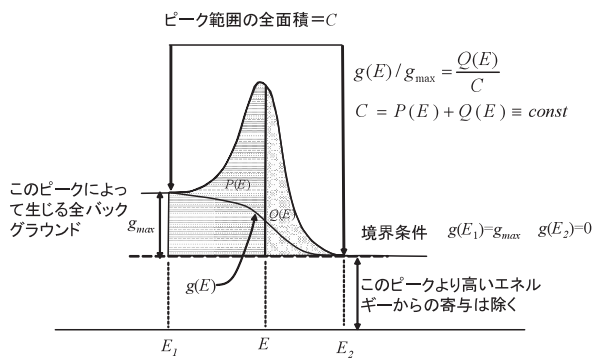


図2 Shirley の原方法におけるバックグラウンド $g(E)$ 。
 $g(E)$ はE 以上の全強度に比例し、両端でピークに一致するように決まる。

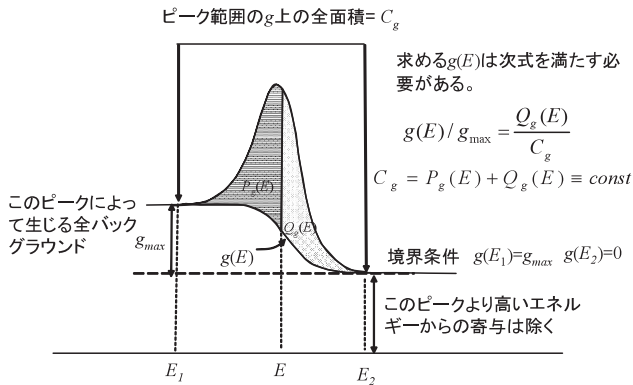


図3 Proctor and Sherwood のつじつまの合ったバックグラウンド $g(E)$ 。

K の、失うエネルギー ΔE への依存性をあらわに取り入れた $K(\Delta E)$ から計算されるのがツガードバックグラウンドである (ただし、両者の違いはそれだけではない)。シャーリーバックグラウンドは $\Delta E=0$ に対しても有限の散乱確率を仮定するため、ピークの立ち上がりに対してすばやく追従する。ツガードバックグラウンドで K としてよく知られた universal function を用いた場合、値の立ち上がりが遅いため、ピーク強度

の増加に対する追従が遅れ、小さめのバックグラウンドを与える。その結果、差し引きされたピーク面積はシャーリーバックグラウンドの方が小さくなる。また、式 (2) から、この方法で計算される $g(E)$ は左側 (高結合エネルギー側) に向かって単調に増加するのみであり、減少するようなバックグラウンドは記述できないことも分かる。

参考文献 : [1] Shirley DA, Phys. Rev. B, **5**, 4709 (1972).

[2] Proctor A, Sherwood PMA, Anal. Chem. **54**, 13 (1982).

参 照 : ツガードバックグラウンド

執筆者 : 城 昌利 査読者 : 田中 彰博

TASSA-Vocabulary-027t

英用語 : Tougaard background

和用語 : ツガードバックグラウンド

新定義 : あらわな損失エネルギー依存性を持つ非弾性微分散乱断面積を用い、さらに、表面固有のエネルギー損失、深さ方向に対する光電子の発生分布 (= 原子の分布) の位置依存性を考慮して計算した非弾性バックグラウンドのこと。

解 説 : ツガードバックグラウンド [1] では、シャーリー法では一定とみなした K の ΔE への依存性をあらわに取り入れた非弾性散乱断面積を用い、3次元構造モデルと多重散乱効果を考慮したバックグラウンドを、測定されたスペクトルデータから計算する。非弾性散乱断面積はあらかじめ近似的な関数形を与えるか、または他の何らかの方法で求められたものを用いる必要がある [2,3]。シッカフバックグラウンドと異なり、非弾性散乱でエネルギーを失った電子の分布のみに着目し、エネルギーを渡された相手側の電子の分布は考慮されない。通常この解析が行われるエネルギー領域 (数百 eV) に存在するエネルギーを獲得して生じた電子の割合はごくわずかなのでこの分離はよく成り立つと期待される。このような状況では、非弾性散乱の機構のみをさらに詳しく調べるのが可能になる。

試料表面の3次元構造 (元素分布、非弾性散乱機構の空間分布) が一様とみなせる

とき、次の式を用いて測定されたスペクトル $j_0(E)$ からバックグラウンド $g(E)$ と、差し引き後のピーク形状 $j(E)$ が計算される。ここで、 $K(E', E)$ はエネルギー $E' (> E)$ の電子がエネルギーの一部を失って E となる率を表す微分非弾性散乱断面積である。

$$g(E) = \int_E^{\infty} j_0(E') K(E', E) dE' \quad (1)$$

$$j(E) = j_0(E) - g(E) \quad (2)$$

$$K(E', E) = \frac{K^0(E' - E)}{\lambda(E')} \quad (3)$$

また、 K はもっぱらエネルギー差 $(E' - E)$ のみに依存する項と非弾性平均自由行程 $\lambda(E')$ とに分けられる。 $\lambda(E')$ は信頼できる計算値があり、比較的滑らかな関数である。規格化された部分 K^0 が差 $(E' - E)$ のみの関数になるため著しく簡単化され、取り扱い可能な問題となる。現実の系では元素分布が一様とは限らず、表面励起などが存在して、非弾性散乱機構も同様とは言えないから、(1) より格段に複雑な式にも基づかなければならない [4]。なお、この解析のためのパッケージソフトが市販されている [5]。

K (もしくは K^0)、及び元素の3次元分布が与えられるとバックグラウンド g が直ちに計算できる。Tougaard はこの K とし、一般的に使える universal function (UF) を提唱した。また、EELS、光学測定などのデータから計算したものも用いられる [2,3]。ツガードバックグラウンドと言え、狭義ではとくに Tougaard の提唱した UF を用いた解析のことを指すこともある。UF は次式であらわされる。

$$UF_2 = \frac{B(E' - E)}{[C + (E' - E)^2]^2}$$

B, C は物質に依存したパラメータであるが、もっぱら代表的な値に固定した推奨値 ($B=2866, C=1643$) のままで用いられる。ここで、パラメータが2個なので UF_2 と書いた。この関数は、損失エネルギー $E = 0$ で

$K^0=0$ から出発し、途中 $\Delta E = \sqrt{C/3}$ で極大 $\sqrt{3/4}C^{-3/2}B$ となりその後単調に減衰し、物質のたまかな非弾性的性質を表現している (図1)。

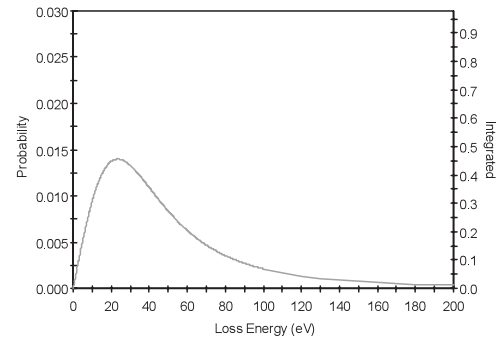


図1 $B=2866, C=1643$ のときのuniversal function の形

なお、独立なパラメータが2個では現実の様々な物質系の K の形状をよく表すには無理があるのでパラメータを3個に増やした以下の式がその後提案された [6]。

$$UF_3 = \frac{BT}{(C - T^2)^2 + DT^2}$$

ただし $T = E' - E$ とおいた。 B, C, D (このうち B, C は UF_2 のものとは無関係) の値を適当に変えることにより、 UF_2 では不可能なプラズモンなどの鋭いピーク形状を近似することが出来る。高分子、半導体、金属、絶縁体など対象別にそれぞれ推奨値が提案されている。

シャーリー法では、 E' から E までただ1回のみの散乱で到達すると仮定した。実際は図2のようにそれ以外の無数の可能性がある。そのため、多重散乱を考えなくては行けない。本方法は多重散乱の効果を取り入れた理論であり、式(1)は1回の積分であるにも関わらず、無限回の多重散乱も考慮されている。この式はシャーリーバックグラウンドの項の式(2)に似ているが、積分の中に入ってくるべき量がエネルギーを失って変形する前の真のピーク形状 j ではなく、観測されたスペクトルの信号強度 j_0 である点が異なる。シャーリー法的立場でバックグラウンド g に多重散乱を導入すると、1回、2回、3回散乱... に対応する無限個の1重、2重、... 多重積分の和となってしまう。式(1)の一見単純

な形にはこれら全てが含まれ、その結果 j が j_0 に置き換わった式になっているのである。このように、本方法は、単にシャーリー法で K のエネルギー依存性を考慮しただけのものではなく、はるかに深い物理的基礎に立脚している。この方法では、 K と 3次元モデルが正しければ、バックグラウンドが計算でき、ピークの両端が自然にもとまる。しかしながら、当然、全ての測定対象の精度よい K を前もって知ることは簡単ではない。まして、3次元構造をあらかじめ知ることは出来ない。そのため Tougaard のアプローチでは個別の測定対象の精度よい K を見つけるより、ほどほどの実用性をもつ UF を用いてシミュレーションを行い、データを良くあらわす表面の3次元構造モデルを試行錯誤的に探すことに重点が置かれているようである [6]。

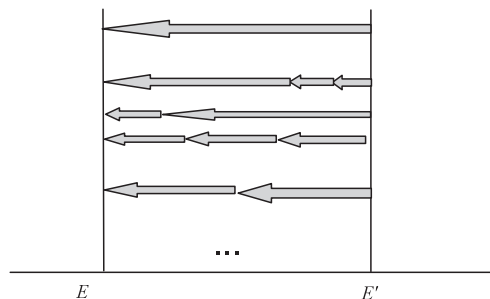


図2 1回散乱と多重散乱

その他の留意点

Tougaard の枠組みでは弾性散乱の効果は考慮されず、電子は直線にそって運動するものと仮定されている。

参考文献: [1] S. Tougaard, J. Electron Spectrosc. Relat.

Phenom., 52, 243 (1990) and references therein.

[2] S. Tougaard and J. Kraaer, Phys. Rev. B43, 1651 (1991)

[3] S. Tougaard, Surf. Sci. 464, 233 (2000).

[4] S. Tougaard and H. S. Hansen, Surf. Interface Anal., 14, 730 (1989).

[5] <http://www.quases.com/> 参照

[6] S. Tougaard, Surf. Interface Anal., 25, 137 (1997).

執筆: 城 昌利

査読: 田中 彰博

TASSA-Vocabulary-046t

英用語: critical angle

和用語: 臨界角

定義: 平面試料からの蛍光 X 線を視射角に対してプロットしたとき蛍光 X 線強度が最大となるときの視射角*

解説: 屈折率の大きな媒質から小さな媒質へ光が入射するとき、屈折角は入射角より大きい。入射角を大きくしていくと、屈折角**が 90° となったときの入射角(可視光のとき)または視射角(X線のとき)を、臨界角または全反射臨界角という。臨界角よりも入射角が大きい場合(視射角が小さい場合)には屈折光は存在せず、すべての入射光が反射する。

空气中から固体表面に X 線を照射する場合、全反射臨界角前後での入射光線の光路は図1のようになる。視射角 ϕ を $\phi_1=90^\circ$ から $\phi_2, \phi_3, \phi_4, \phi_5, \phi_6, \phi_7$ と低下させてゆくと、臨界角において屈折光が突然消失するのではなく、屈折光強度は連続的に減衰し、それとともに反射光強度が増大する。臨界角は ϕ_6 近傍の角度である。1 keV 程度の軟 X 線が $Z \geq 30$ の重元素平面へ入射する場合 $\sim 1^\circ$ 程度、X 線のエネルギーが高くなるにつれ、また平面を構成する原子が軽元素になるにつれて視射角は小さくなる。

図2は入射 X 線の視射角を変化させたときの X 線の進入深さを右に、表面の上部で測定した蛍光 X 線の強度を左の目盛でプロットしたシミュレーション結果である。変化させたパラメータは、X 線の吸収係数で、吸収が無視できる場合 (4.22×10^{-6}) から大きな吸収がある場合 (1.08×10^{-3}) へ順次変化した場合をわけてプロットしてある。横軸 = 1 の角度が全反射臨界角に相当する。蛍光 X 線強度は、吸収のない場合には、図2のように全反射臨界角で極大となる。吸収があるときにはなだらかな変化を示し臨界角はわかりにくい。

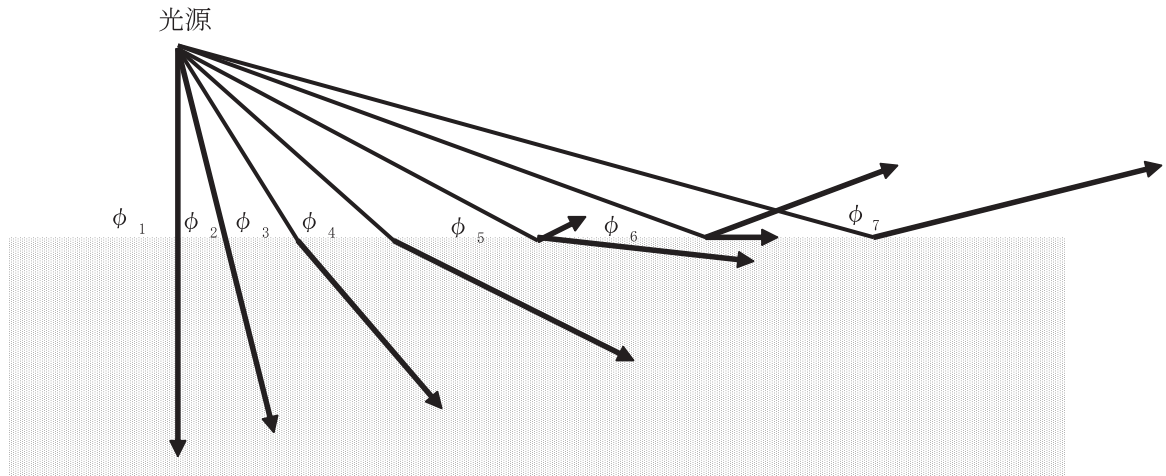


図1. 文献[1]を改変, 文献[3]から引用.

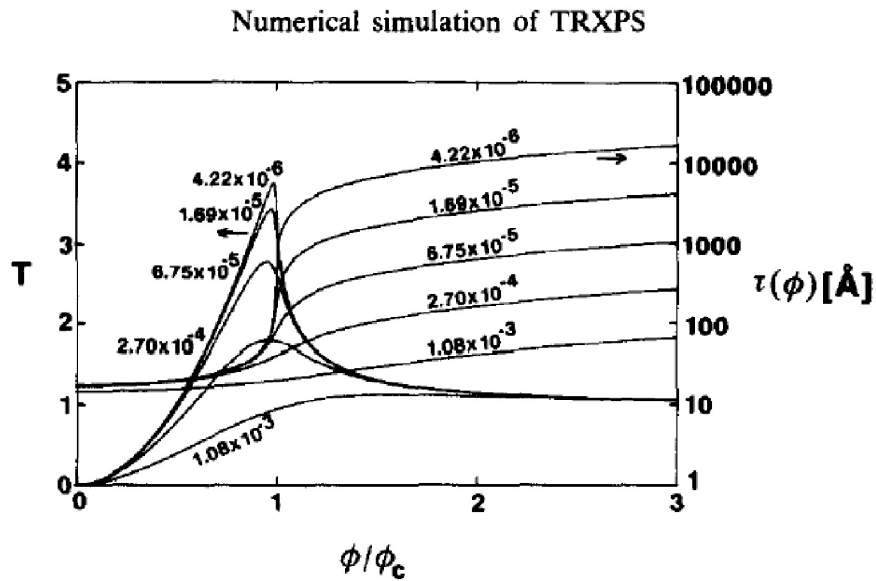


図2. 文献[2]から引用.

執筆者注

* JIS K0147:2004 の定義では, 「試料マトリックスからの蛍光 X 線を視射角に対してプロットしたときの最初の変曲点に相当する視射角」とある. わかりにくい表現であるため, 本稿では表記のように改めたが, 図2に説明されるように試料による X 線吸収がないときに当てはまる表現である.

** TASSA-Vocabulary-047t 参照

参考文献: [1] 渡辺彰: “見て触って考える光学のすすめ”, 「光学のすすめ」編集委員会編 (オプトロニクス社, 1997) p. 15.

[2] J. Kawai, M. Takami, M. Fujinami, Y. Hashiguchi, S. Hayakawa and Y. Gohshi: Spectrochim. Acta B47, 983 (1992).

[3] 河合潤: 表面科学, 22, 397 (2001).

執筆者: 河合 潤 査読者: 小島 勇夫

TASSA-Vocabulary-047t

英用語 : glancing angle

和用語 : 視射角

定義 : 入射線が平均表面となす角.

解説 :

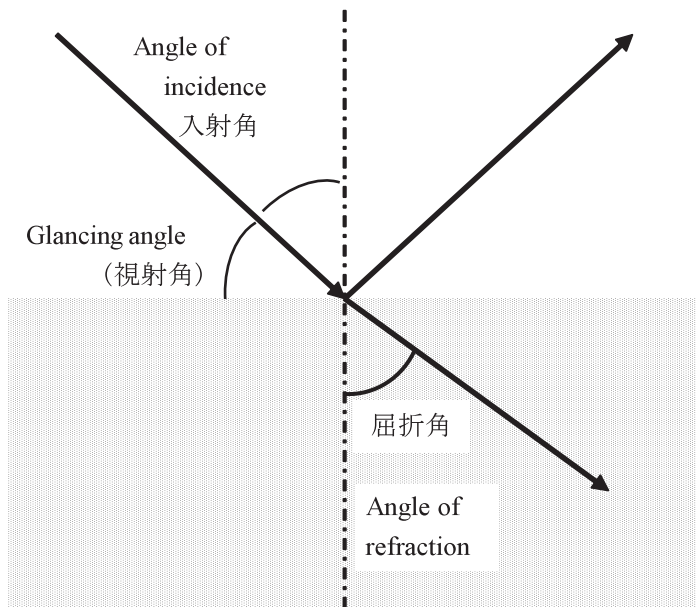


図 1.

入射角 (angle of incidence) と視射角 (glancing angle) とは図 1 に示すように、互いに余角の関係にある*。つまり足して 90° の関係である。視射角は照角とも呼ぶ。X 線の全反射を扱う場合、実験条件を入射角で示すより視射角で示す方が便利である。入射線の幅は理想的には無限に狭いと考えるが、実際には幅 d があるので、視射角を ϕ とすれば表面上で入射線の投影する長さは $d/\sin \phi$ となる。

屈折率が n_1 の媒質から n_2 の媒質へ X 線が表面にすれすれの角度で入射する場合を考える。このとき全反射しないように視射角 ϕ_1 を必要に応じて大きくとる。入射角 θ_1 、屈折角 θ_2 のとき、屈折率 $n_{1,2}$ は媒質 1 と媒質 2 の X 線の速度比で与えられる。

$$n_{1,2} = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{\cos \phi_1}{\cos \phi_2} = \frac{\sqrt{1 - \sin^2 \phi_1}}{\sqrt{1 - \sin^2 \phi_2}}$$

$$= (1 - \sin^2 \phi_1)^{\frac{1}{2}} \cdot (1 - \sin^2 \phi_2)^{-\frac{1}{2}}$$

ここで ϕ_1 、 ϕ_2 はそれぞれ θ_1 、 θ_2 に対する余

角である。すれすれに入射するとき、 ϕ_1 、 ϕ_2 は小さいので、

$$(1 - \sin^2 \phi)^{\pm \frac{1}{2}} = 1 \mp \frac{\phi^2}{2}$$

と近似できるので、

$$n_{1,2} = 1 - \frac{\phi_1^2}{2} + \frac{\phi_2^2}{2}$$

となる。ここで ϕ の単位はラジアン。屈折率の 1 からの差を δ と表せば、

$$\delta = \frac{\phi_1^2 - \phi_2^2}{2}$$

となる。 δ は、

$$\delta = \frac{ne^2 \lambda^2}{2\pi mc^2} = \frac{Nr_0 \lambda^2 f_1}{2\pi}$$

とも表される。ここで e と m は電子の電荷と質量、

$$r_0 = \frac{e^2}{mc^2}$$

は古典電子半径、 λ は X 線の波長、 c は光速、 N は単位体積中の原子数、 n は単位体積中の電子数 ($N = n/Z$, Z は原子番号すなわち原子内の全電子数)、 ϕ_1 は X 線の原子散乱因子の実部である。吸収端から十分に高いエネルギーでは、 $f_1 = Z$ と近似できるので、

$$\delta = \frac{ne^2 h^2}{2\pi m E^2}$$

となる。ただしここで、 $\lambda E = hc$ の関係を用いた (h はプランク定数)。

執筆者注* JIS K0147: 2004 にある「入射角と視射角は補角関係にある」は誤りで、ISO18115 では「complementary (余角) の関係にある」と表現されている。

参考文献: [1] B. L. Henke, E. M. Gullikson and J. C. Davis: Atomic Data Nucl. Data Tables **54**, 181 (1993).

[2] J. Kawai, M. Takami, M. Fujinami, Y. Hashiguchi, S. Hayakawa and Y. Gohshi: Spectrochim. Acta B47, 983 (1992).

[3] D. Attwood: "Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation, Principles and Applications" (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).

[4] 河合潤: 表面科学, 22, 397 (2001).

執筆者: 河合 潤 査読者: 小島 勇夫

TASSA-Vocabulary-048t

英用語 : depth resolution

和用語 : 深さ分解能

定義 : 二種の物質媒体間の理想的に急峻な界面、もしくはある一つの物質媒体中における別の物質のデルタ層に対する深さ方向分布を測定したときに、特定の量だけ信号が変化する距離。

解説 : ここで述べる定義は、AES や XPS で主に用いられ、SIMS ではほとんど用いられることはない。

構造

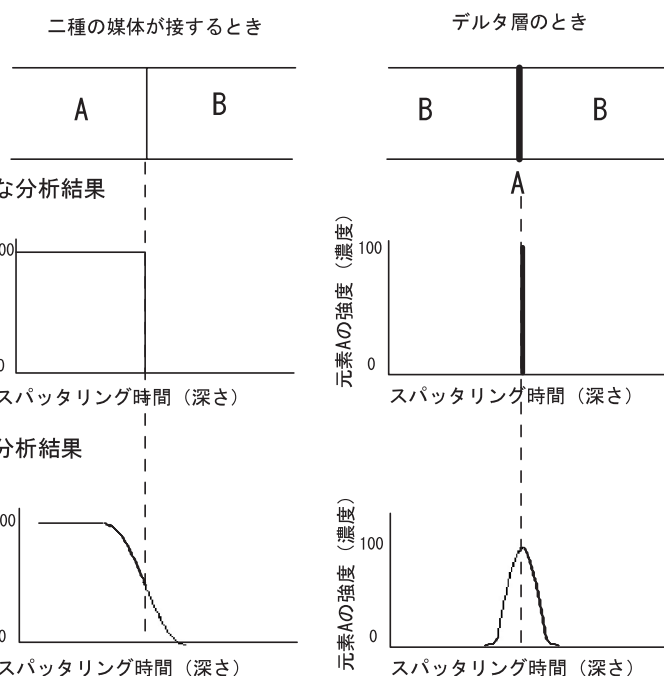


図1 理想的な分析結果と実際に得られる結果の比較

分析法も対象試料も理想的であれば上図中央に示すように、界面で信号強度が急峻に変化する深さ方向分布が得られる。しかし、理想的な試料であっても、信号の情報深さ、スパッタリング中のアトミックミキシング、表面荒れにより信号の急峻性はなまり、図1(下)のようになる。実測される深さ方向分布は、真の深さ方向分布と深さに依存した関数とのたたみこみ積分となる。この関数を分解能関数と呼ぶ。

信号強度が減少する部分を考えて、深さ分解能は、図2に示すように信号強度がY1からY2に変化する距離、すなわちX1と

X2との間の距離として定義される。大抵の場合、スパッタリング時間の関数として深さ方向分布が測定されているので、スパッタリング時間をスパッタリング深さに換算してからこの距離を求める必要がある。ただし、X1とX2との時間間隔を深さに換算する手順も許される。

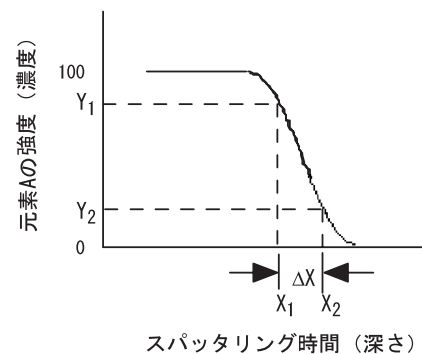


図2 深さ分解能の定義

ASTM (American Society for Testing Materilas) では、Y1, Y2を90%, 10%と定義している。ただし、より一般的には、日常的な分析において、AES や XPS では上層又は基板からの信号が、プラトー領域値の間の全変化量のY1 (=84%) からY2 (=16%) に対応する界面での距離を慣習的に用いる。

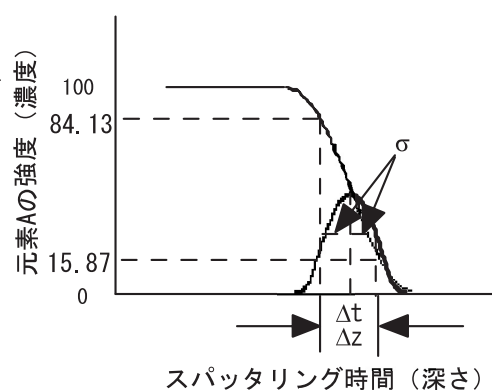


図3 深さ分解能の定義 (ガウス関数から)

84-16%を深さ分解能と考える根拠は、界面の信号変化の微分曲線が Gauss 関数で近似できるとして、 $-\sigma$ から σ までの距離 2σ に相当するからである。さらに、深さ分解能関数 (Depth Resolution Function: DRF) [2]との対応も取りやすい。

- 参考文献 :[1] 「ユーザーのための実用オージェ分光法」(共立出版, 1989) 7.2章
 [2] 「表面分析技術選書 オージェ電子分光法」(丸善, 2001) 5.1章
 [3] "Thin Film and Depth Profile Analysis" (Springer-Verlag, 1984) 7.5章

執筆者 : 鈴木 峰晴 査読者 : 井上 雅彦

TASSA-Vocabulary-049t

英語語 : instrumental depth resolution

和用語 : 装置起源深さ分解能 (AES, SIMS, XPS)

定義 : 装置のパラメータに由来する深さ分解能.

解説 : スパッタ深さ方向分布測定では, 深さ分解能を決める要因として大きく3つあげられる. 1つは, 試料が本質的に持つもので, 界面の急峻性, 表面荒さなどが相当する. 2つ目は, 分析法が本質的に持つもので, 検出粒子の運動エネルギーに依存する検出深さがこれに相当する. 3つめは, 装置に由来する測定条件に依存するもので, この用語「装置起源深さ分解能」はこれに相当する. これらのパラメータで重要なものとして, 系のアラインメント調整がある. また, イオン種, エネルギー, 入射角度, 及びスパッタリング中の試料回転等もパラメータとなりうる. 例えば, 加速電圧を高くすると図1のように深さ分解能が劣化することが報告されている. アラインメントの重要性, および装置パラメータを変化させることで装置起源深さ分解能を最小にすることが, 層構造参照試料を用いた深さ方向分析装置パラメータの最適化に関するISO規格[1]となっている.

- 参考文献 :[1]ISO14606:2000 Surface chemical analysis – Sputter depth profiling – Optimization using layered systems as reference materials

執筆者 : 鈴木 峰晴 査読者 : 井上 雅彦

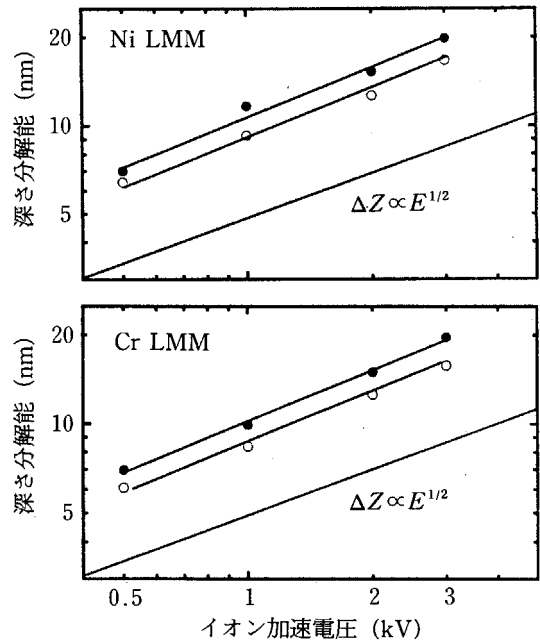


図1 Ni/Cr多層膜 (NIST SRM2135b) におけるイオン加速電圧と深さ分解能の関係(丸善 日本表面科学会編「オージェ電子分光法」図5.3を引用)

TASSA-Vocabulary-050t

英語語 : detector efficiency

和用語 : 検出器効率

定義 : 実際に検出器に入射する粒子や光子の総数に対して検出・計数される粒子や光子数の割合.

解説 : 検出器のタイプによって, 効率の考え方は異なる. 検出器のタイプとしては, ファラデーカップのようなアナログ型の検出器とチャンネルトロンやマルチチャンネルプレートといった増倍型の検出器を用いてパルス計数を行う場合の二通りが代表的である.

ファラデーカップを用いるアナログ検出の場合

ファラデーカップを検出器として用いている場合の効率 η は, 入射電流 (I_0) に対してファラデーカップを流れて計測される電流 (I_a) の割合として定義できる. この場合, 試料電流の他にファラデーカップの入り口から外部空間に向かって放出されてしまう電流 (I_e) 分が検出に当たったの損失分と言うことができる. 損失分の割合は, ファラデーカップの形状やファラデーカップにかかるバイアス電圧の有無によって異なる. 典型的なファラデー

カップの形状として、アスペクト比が5以上の丸穴ではおよそ99%の効率である [1]。二次電子が電流の入射点からコサイン法則に従った強度の方位分布を持っているものとし、底面での二次電子収率が1、側面からの二次電子放出が最終的には無視できる場合について開口部から外へ逃げ出す比率(損失率=100%-検出効率)をアスペクト比に対して算出した関係を図1に示す。

バイアス電圧をかける場合には、もし周囲に浮遊電子が存在しているとこれをファラデーカップに呼び込んでしまう。そのため、二次電子が放射される可能性は少なくなるとしても、微少な電流を正確に測定することは困難になる。しかし、浮遊電子が十分に少ない状態であるならば、大量に発生する低エネルギーの二次電子はバイアスによってファラデーカップに戻るため、損失分の電流を1/10以下に減らせる場合が多い。(この分も I_e の中に含めて勘定する。) これらのパラメータの関係は $I_p = I_a + I_e$ であり、効

率は $\eta = \frac{I_a}{I_p}$ で算出される。

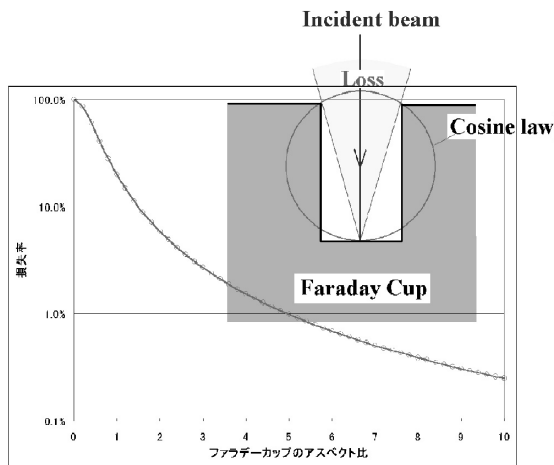


図1 ファラデーカップのアスペクト比と損失率の関係(底面の二次電子放出率1とファラデーカップ壁面の二次電子放出率0を仮定)

二次電子増倍管を用いたパルス計測を行う場合

1) 増倍の効率

ファラデーカップを用いるアナログ計測に対して、二次電子増倍管(たとえばチャンネルトロン: 連続ダイノード型二次電子増倍管(CEM))の増倍作用を用い、電流のパルスとして計数を行う場合の効率は次のように勘定することができる。一次粒子の入射1個あたり平均 x 個の電子がポアソン分布に従ってランダムに放出されると考えられる。このとき m 個の二次電子が放出される確率を $p(m, x)$ と表

せば $p(m, x) = \frac{x^m}{m!} \exp(-x)$ である。この

検出器の場合、最初の入射において0個の電子しか発生しない確率 $p(0, x)$ は $\exp(-x)$ である。

初段の結果として一個の二次電子しか発生しなかった場合には、二段目の結果として0個の電子しか発生しない確率が $p(1, x) \cdot p(0, x)$ 、2個の二次電子を発生したが2個とも二次電子を発生しない確率は $p(2, x) \cdot p(0, x)^2$ 、 \dots 、以下 m 個の二次電子を発生したがいずれもが二次電子を発生しない確率は $p(m, x) \cdot p(0, x)^m$ となっている。従って初段では二次電子が発生したけれども二段目で消失してしまう確率は

$\sum_{m=1}^{\infty} p(m, x) \cdot p(0, x)^m$ である。この値を

$P_{1 \rightarrow 0}$ と表す。

二段目では二次電子が存在していたが三段目で0個になってしまう確率を考える。もし初段での発生が1個であるなら、その後は初段に1個入射して二段目で消失してしまう確率 $P_{1 \rightarrow 0}$ によって信号が消失する。この過程を通して信号が消失する確率は $p(1, x) \cdot P_{1 \rightarrow 0}$ である。初段での発生が m 個であればその確率は $p(m, x) \cdot P_{1 \rightarrow 0}^m$ である。従って、三段目で消失してし

まう確率は $\sum_{m=1}^{\infty} p(m, x) \cdot P_{1 \rightarrow 0}^m$ に

よって求めることができる。この値を $P_{2 \rightarrow 0}$ と表す。

この計算を繰り返して行うことによって、電子増倍管において増倍の途中で信号が消失してしまう確率を求めることができる。すなわち、信号の消失確率を P_0 とすれば

$$P_0 = p(0, n) + \sum_{m=1}^{\infty} p(m, n) \cdot p(0, n)^m + \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} p(m, n) \cdot P_{k \rightarrow 0}^m$$

である。

二次電子が電子増倍管の開口部から逃げてしまう可能性も考えられるが、二次電子のエネルギーは十分に低いと考えられるので、ここでは無視する。

検出器の終段で電子パルスを検出するまでの数段階の増幅中に二次電子が1個も発生しない場合や、最終の増幅結果が検出の閾値を越えることができなかった場合に信号の不検出が起こる。検出器の効率とは、粒子の総入射数に対して不検出が起こらなかった場合の割合である。

ちなみに、 x の値は、入射する粒子種によって異なり、入射するときのエネルギーによっても異なる。入射粒子が電子の場合についてエネルギーに対する増幅率の変化をまとめた報告例がある [2]。

実際問題としては、式の形と二次電子放出率の値から、効率に対して最も影響が大きいのは初段の増幅であり、二段目以後の影響は急速に小さくなる。

二次電子増倍管の増倍作用と不検出例の模式図を図2に示す。(A)は連鎖反応による雪崩のような信号拡大の模式図、(B)は不検出が起こる場合の例

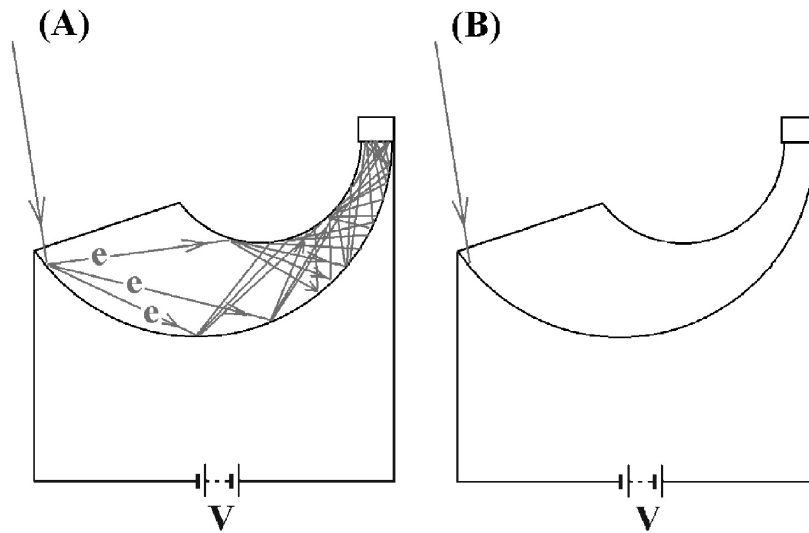


図2 連続ダイノード型二次電子増倍管の増倍作用と不検出例の模式図 (A) 連鎖反応による雪崩のような信号拡大の模式図 (B) 不検出が起こる場合

2) 入り口の効率

入射開口の大きいチャンネルトロンでは、信号粒子をどの位置で検出したかという情報が失われる。そこで、位置の情報を得たい場合には、細い電子増倍管を大量に並べたマルチチャンネルプレートを検出器として利用する。マルチチャンネルプレートでは、増倍管の一本一本が持っている開口部に検出粒子が入射した場合には、先に述べたチャンネルトロン型の電子増倍管で信号を検出する場合と同じ内容の検出効率である。しかし、マルチチャンネルプレートの全面をみれば、一本一本の増倍管が持つ外壁の厚みの部分に検出したい粒子が入ってきても検出することはできない。並べた増倍管の外壁側に入射した場合も同様である。信号粒子が位置に関して全くランダムかつ均等に入射してくるものと考えられる条件下では、検出に用意した全面積のうち、入射開口部面積の割合が入り口の効率である。

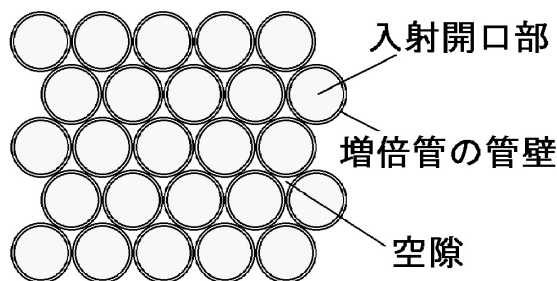


図3 マルチチャンネルプレートの入り口の効率の模式図

3) 出口の効率

マルチチャンネルプレートから出てきた電子のパルスは、適当な電極によって検出回路に導入される。このとき、電極が出てきたパルスを受け取れる割合が出口の効率である。細い電極を束にしてたくさん並べる場合であるが、電極間には適当な隙間が必要である。この隙間にパルスが落ちた場合には、信号は検出されない。

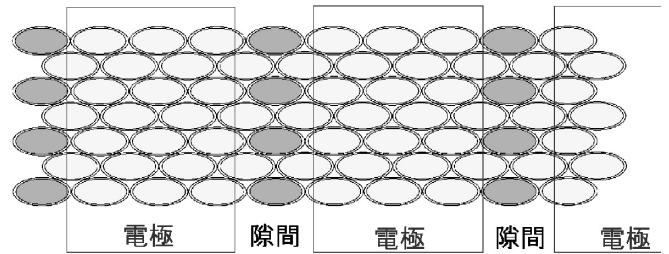


図4 マルチチャンネルプレートの出口の効率の模式図

4) 閾値(threshold)・不感時間(dead time)と検出回路の効率

検出回路は、受け取った電子パルスがある値(閾値)よりも大きいときには信号を受け取ったとしてある幅のパルスを発生させる。パルス計数ではこのパルスの数を勘定する。検出器からやってくる電子の雪崩電流がこの閾値よりも小さいときには勘定されない。雪崩の成長は平均増倍率 x のポアソン過程が増倍管の中で数回にわたって繰り返し発生していることで起こるので、閾値よりも小さな雪崩にしか成長しない可能性も必ず存在している。従って、閾値よりも大きくなって検出される確率は閾値の関数である。

検出器自体の動作はアナログ的であり、入ってきた粒子に対応して電子の雪崩を起こす。それは、直前の電子雪崩が収まらないうちに次の粒子が同じ場所に入射した場合でも同様である。パルス計数では閾値よりも大きな雪崩の一つを粒子一つのパルスとして勘定しているので、上記のようにして二つの粒子が入射してきたときには、大きな電子雪崩は観測するが、雪崩が一つと勘定されてしまい二つのパルスとしては勘定されない場合がある。

検出器から閾値よりも大きな電流が続いている間には、検出器回路は他の信号パルスを受け取ることができない。この時間が、検出器の不感時間である。図5に検出器の不感時間の模式図を示す。

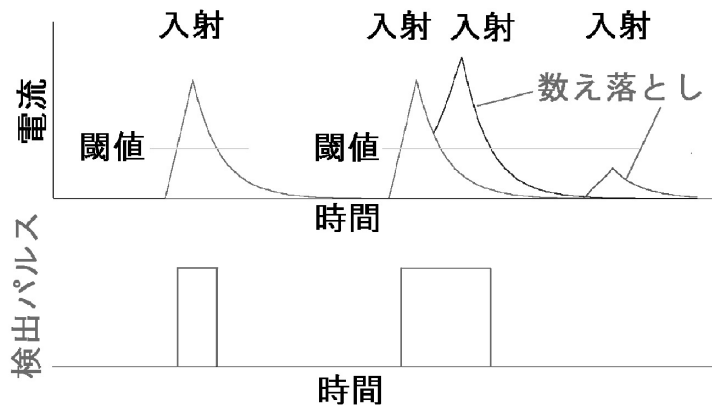


図5 検出器の不感時間の模式図

また、検出回路が閾値よりも大きな電流を検出したあと、短いとはいえある一定の時間幅を持った計数を行うためのパルスが発生させる。このパルスが発生している間に次の電流信号が入ってきても、新しい計数用のパルスが発生されないのが数え落としが起こる。この時間が検出回路の不感時間である。

検出回路の不感時間は、検出回路としてどのような方法と回路を用いたかによって異なる。全面を一つの電極で覆い、パルス信号の入った位置から四隅もしくは両端の電極で検出されるまでの時間差から入射位置を算出するタイプの位置敏感検出を用いた場合には、不感時間は大きくなる傾向がある。不感時間をできる限り小さくするには、各電極を直接に計数回路に接続する方法がある。

5) 総合の効率

結局、入射した信号を検出できるか否かは、「検出できる時間に」・「検出できる範囲に入射」・「閾値よりも大きく増倍」・「検出電極の上に出力」・「検出できる時間内でのパルス生成」という条件を満たすことができたか否かによって決まる。これらに反したために検出できなかった分が損失分であり、この損失の割合を差し引いた分が総合(の)効率である。

理想的な検出器の効率だけを考えるならば出口の効率以後の分を除外して検出器の効率と述べる場合もあるが、動作条件

での検出効率は総合の効率によって考慮されねばならない。

類義語・関連語

検出効率 検出器の効率 総合効率 増倍効率 入り口(の)効率 出口(の)効率 閾値 不感時間

引用文献:[1] 後藤 敬典, private communication

[2] M. P. Seah, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **50**, 137 (1990)

執筆者: 田中 彰博

査読者: 後藤 敬典

TASSA-Vocabulary-051t

英用語: detection limit

和用語: 検出限界

定義: 元素や化合物を測定するときに、検出することができる最小の量(質量・重量・モル数・電荷・原子数)もしくは濃度として定義される値である。

解説: 上記の定義は、定量的には何をもって検出限界と定めるかについては何も述べていない。定量的な表現についてはIUPAC*が定めたもの [1]-[3] と整合するようにISOでも定めていることが多い。検出限界の定義に関しては、1995年、IUPACとISOが合意に達し論争に終止符を打った。1995年以降に出されている複数の国際規格は新定義を採用することになっている。しかし、現実には後述する従来利用されて

*IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

きたKaiserの定義[4]は広く普及している。本解説では新しい定義による検出限界について述べるが、理解を助けるために、Kaiserの定義[4]についても触れる。

IUPACでは、特に断りを入れない限りは「検出限界の値は信頼限界95%となる信号量の差で定める」としている。信頼限界95%ということと言い換えると、大きい側の量が最悪5%の確率に対応する小さい側に存在している時に、同時に小さい側の量が大きい側5%に存在しているときには判断を誤るという意味である。更に言い換えると、ブランク測定値と試料測定値との比較において、測定対象物が存在していない時に存在していると判断する誤りを「第一種の誤り」と定義し、その確率を α とする。一方、対象物が存在している時に存在していないと判断する誤りを「第二種の誤り」と定義し、その確率を β で表す。IUPACおよびISOでは、それぞれの確率のデフォルト値を $\alpha=\beta=5\%$ とした。

例：大きい側の量を100回測定し、小さい側の量も100回測定する。それぞれの測定結果は正規分布を反映したものになっているものとする。ここで、意図的に大きい側の量を小さい物から順に5個選ぶ。小さい側の量も意図的に大きい物から順に5個選ぶ。この5個ずつを比較した場合には必ず大小の反転が起こっているが、残りの物(95個同士)であれば必ず大小関係が正しく成立している。このときの、大きい量の平均値(もしくはこの値と小さい量の平均値の差)が「検出限界」を定義する。

そこで、参照試料を測定する場合の平均値が m_r であり、標準偏差が σ_r とする。同じく測定試料の場合の平均値を m_a 、標準偏差を σ_a とする。それぞれ分布は正規分布とする。これだけの仮定ができる場合には、分布の状態を図1の様に書くことができる。分布関数(ガウス関数)は高さを1に規格化して記述する。つまり、参照試料の分布関数を $g_r(x; m_r, \sigma_r)$ 、測定試料の分布関数を $g_a(x; m_a, \sigma_a)$ で記述するならばそれぞれ方程式①と②で表せる。

$$g_r(x; m_r, \sigma_r) = \exp\left(-\frac{(x - m_r)^2}{2\sigma_r^2}\right) \quad \text{①}$$

$$g_a(x; m_a, \sigma_a) = \exp\left(-\frac{(x - m_a)^2}{2\sigma_a^2}\right) \quad \text{②}$$

これら二つの関数は、いずれも平均値に関して左右対称であり、しかも横軸をそれぞれ σ_r 、 σ_a で規格化して記述するならば、まったく同じ関数形である。図1を用いて検出限界の方程式を解くためにはこの性質が利用されている。二つの関数が等しい値をとる交点のうちで m_r と m_a に挟まれている x 座標の値を x_g とする。このとき、関数 g_r の $x > x_g$ に対応する面積(A_r)が関数 g_r と x 軸で囲まれる面積の5%となっているならば、関数 g_a の $x < x_g$ に対応する面積(A_a)も関数 g_a と x 軸で囲まれる面積の5%となっている。

実際の手順としては、参照試料の測定結果分布を(下)95%-(上)5%に分ける値 x_g を求め、この x_g によって(下)5%-(上)95%に分けられる上側の正規分布を求めればよい。

上記の関係が成立しているときには、 $x_g = m_r + 1.64485 \cdots \times \sigma_r$ で、しかも $m_a = x_g + 1.64485 \cdots \times \sigma_a$ となっている。従って、参照試料での平均値・標準偏差と測定試料での平均値・標準偏差を上記の項で記述するならば、検出限界では $m_a = m_r + 1.64485 \cdots \times (\sigma_r + \sigma_a)$ である。

ちなみにISOおよびIUPACでは、「 x_g を臨界値 L_c (Critical Value)と設定し、 $x_g = m_r + 1.64485 \cdots \times \sigma_r$ と定義し、このときに検出下限 L_d は、 $L_d = x_g + 1.64485 \cdots \times \sigma_a$ である」と記述している。

検出限界近傍では、測定試料にせよ参照試料にせよ、多数回測定した場合の標準偏差はほぼ等しくなると期待できる場合が多い。そのような場合ならば $\sigma_r \sim \sigma_a$ なのでこの値を σ と記述して $m_a \sim m_r + 3.29\sigma$ によって検出限界を表すことができる。

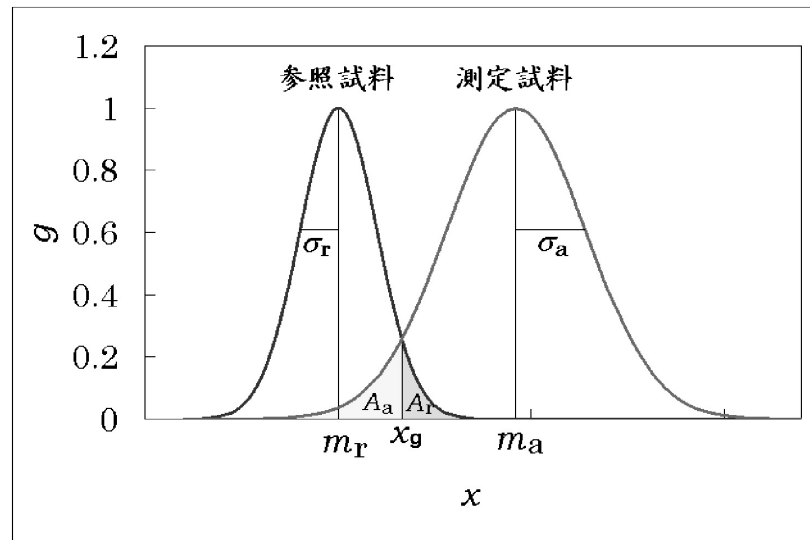


図1 正規分布する場合の検出限界の定義.

すなわち、高さを1に規格化した参照試料を測定した場合の分布(平均値 m_r 、標準偏差 σ_r)と測定試料を測定した場合の分布(平均値 m_a 、標準偏差 σ_a)で m_r と m_a の間にある交点の座標が x_g である。このとき、測定試料の場合の分布で x_g 未満となる面積 (A_a) の全面積に対する比と、参照試料の場合の分布で x_g 以上となる面積 (A_r) の全面積に対する比は等しい。これらの比がともに5%であるときの m_a (もしくは $m_a - m_r$) が IUPAC および ISO の定義する検出限界である。

次に旧来の慣例的な Kaiser[4] による定義と、ISO と IUPAC が採用した Currie¹ の定義との関係について述べる。

Kaiser[4] による慣例的な定義

物質 A のある手法による検出限界は慣例的には次のように定める。物質 A の存在しない参照試料 R をバックグラウンド信号として繰り返し測定し、その平均値 m_r と標準偏差 σ_r を求める。物質 A を含む試料から得られる信号 I_a が $m_r + 3\sigma_r$ よりも大きいときに物質 A が検出されているものと考え、この信号に対応する物質 A の量を検出限界とする。

Kaiser の定義と Currie の定義の関係

測定される物質 A の量がきわめて少なく検出限界付近であるという場合には、それぞれの信号強度とそのばらつきは近い値になっていると考えられる場合がある。そのような場合には、 $m_a - m_r < 3.29\sigma$ である。つまり、平均値と標準偏差で測定試料と参照試料にある成分 A の測定結果を与えるときには、3.29 かそれとも 3.00 であるかという差に過ぎない。この場合の差異は、Currie の定義で採用した信頼限界を Kaiser の場合には 93.3% で定義していることになる。決め方としては異なっているが、 $\sigma_r \sim \sigma_a$ となっている場合には、ほとんど同じ意味である。

$\sigma_r \sim \sigma_a$ という関係が成立していない場合には、この計算では IUPAC の定義に基づく検出限界を求めてはいない。参照試料を測定するときと測定試料を測定している場合とで積算時間のような条件を変えている場合には、これに該当することが多い。




測定結果が逆転している確率

実際の試料では検出限界ちょうどの差があるにも関わらず、「差がない」と判断されてしまう確率について考える。

実作業においては、参照試料に関しては繰り返し測定を実行して標準偏差を求め

であるが、測定試料に関しては繰り返し回数が極めて少ないか、繰り返しを行っていない場合がある。その様な場合には、Kaiserの方法では標準試料の平均値から 3σ 隔たったところに検出限界 m_a を定める。成分Aを含んでいない参照試料を測定している場合にこの値を超えたAの量が検出される可能性は、正規分布では0.135%と算出される。測定試料もほぼ等しい標準偏差を持つと考え、こちらが参照試料以下という測定結果になる可能性も等しくあると考えれば、間違いの起こる確率は0.3%程度と推定される。同じように考える 3.29σ の場合の間違い確率は同じ手順で計算して0.1%と推定される。(確率の値については表1の正規分布表を参照のこと)しかしながら、よく利用されるこの考え方は、次に述べる理由で適当ではない。

表1 正規分布表

u			
0	0.0000	1.0000	.5000
1	.6827	.3173	.1587
2	.9545	.0455	.0228
3	.9973	.0027	.0013
4	.9999	.0001	.0000₃
0.000	0.000	1.000	.500
0.674	.500	.500	.250
1.282	.800	.200	.100
1.645	.900	.100	.050
1.960	.950	.050	.025
2.326	.980	.020	.010
2.576	.990	.010	.005
3.090	.998	.002	.001
3.291	.999	.001	.0005

平均値から標準偏差の u 倍離れた値に関して、平均値の両側で挟まれた確率 P_{r1} 、平均から両側に標準偏差の u 倍以上離れている確率 P_{r2} 、平均から上側に標準偏差の u 倍以上離れている確率 P_{r3} を示す。

確率密度分布を反映して実際に逆転が起こる確率

二つの確率密度分布関数がそれぞれ特性値 m_r, σ_r と m_a, σ_a という二つの正規分布関数によって与えられているものとする。そして、その分布の中のどの値が選択されるかも、確率分布に従って完全に不規則になっているものとする。

この場合の間違い確率 P' の計算法を図2で考える。測定試料を測定した場合に得られる値 x の確率密度分布が $p_a(x; m_a, \sigma_a)$ である。従って、 x の近傍 dx の範囲に値が得られる確率は $p_a(x; m_a, \sigma_a)dx$ である。参照試料を測定したときに得られる値が x より大きい確率は $errc(x; m_r, \sigma_r)$ であり、この両方が同時に起こる確率はその積 $p_a(x; m_a, \sigma_a) errc(x; m_r, \sigma_r) dx$ で与えられる。これをすべての x について積分した確率が、実際に反転が起こる確率 P' である。ただし、 $errc(x; m_r, \sigma_r)$ は参照試料に関する確率密度分布(期待値 m_r , 標準偏差 σ_r)の累積密度関数で、得られる値が x 以上となる確率である。

$$errc(x; m_r, \sigma_r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_r} \int_x^{\infty} \exp\left(-\frac{(\xi - m_r)^2}{2\sigma_r^2}\right) d\xi$$

この値 P' は、 $\sigma_r \sim \sigma_a$ と仮定できるときにはIUPACの定義に対応する場合で1.00%、Kaiserの定義に対応する場合で1.69%である。ちなみにこの確率は σ_r / σ_a 比の関数となっており、図3の様な関係を持っている。

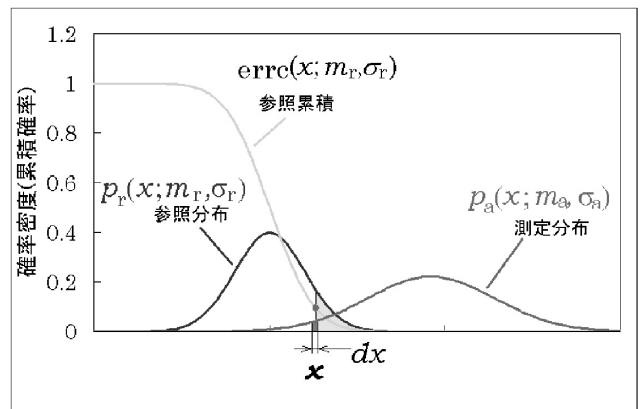


図2 ちょうど検出限界にある量の計測を行った場合に判断を誤って不検出と判断する確率を求めるための変数と関数の定義。

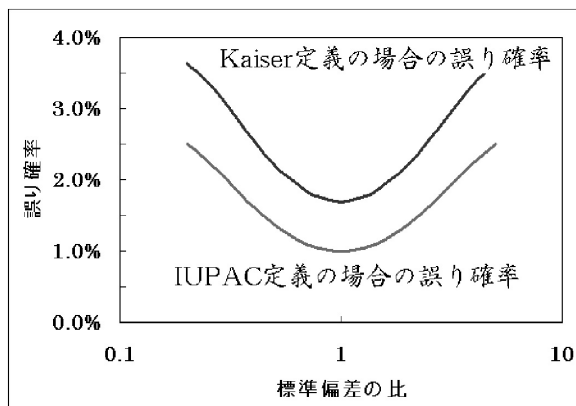


図3 ちょうど検出限界にある量の計測を行ったときに、誤って不検出と判断する確率の正規分布に対する算出値。

機器分析への適用

1) アナログ測定の場合

アナログ測定の場合には、繰り返し計測した平均値と標準偏差を用いるので、IUPACの定義をそのまま当てはめればよい。

2) ランダムに起こる事象の回数を計数測定する場合

オージェ電子分光法やX線光電子分光法で得られる信号(計測電子)の出現は不規則に起こると考えて良い。不規則ではあるが、ある一定時間を定めてその時間内に検出できる電子数を繰り返し測定すると、その数はポアソン分布に従う。さらに、その数が十分に大きいならば分布は平均値と分散が等しい正規分布で近似することができる。そのような場合についての検出限界はつぎの様に考えられる。

ある一定時間に検出される電子数の平均値が n であり十分に大きいと考えられるならば、このときの分散も n であり、従って標準偏差は $n^{1/2}$ である。

パルス計測の計数値によってスペクトルを描いている場合、ピークを検出したか否かという意味での検出限界は次のようにして定義できる。同じ測定時間において、バックグラウンドでの平均計数値が n_b でありピークでの平均計数値が n_p であるものとする。それぞれの標準偏差はポア

ソン分布の性質から $n_b^{1/2}$ と $n_p^{1/2}$ である。話を簡単にするために n_b も n_p も十分に大きく、分布形を正規分布で近似できるものとする。

n_b に関する分布でその大きさが上5%と下95%に分ける値は、正規分布の性質から $n_b + 1.64485 \cdot \cdot \times n_b^{1/2}$ である。 n_p に関する分布ではこれを下5%と上95%に分ける値は $n_p - 1.64485 \cdot \cdot \times n_p^{1/2}$ である。この二つが等しくなったときに(信頼度95%(この値がデフォルト)での)検出限界にあると定義する。従って、十分大きな計数量での検出限界では、 $n_p - n_b = 1.64485 \cdot \cdot \times (n_p^{1/2} + n_b^{1/2})$ である。

ピークを知るには最低何カウント必要か

ある平均値に基づくランダムに起こっている事象を計数測定している場合、期待値 n である現象はその分散も n である。この意味で考えると、バックグラウンド(参照信号)の計数値がたとえ0であったとしても、期待値としては1計数を考慮せねばならず、上記の関係を確実に満たす計数値は9カウントである。即ち、9カウント以上の計数値でない場合には、信頼度95%以上で信号の検出があったと述べるには不十分であるということになる。

検出限界の意味と言葉の使われ方

定義から明らかなように、検出限界の値は用いている手法には関係なく、ある計数量とその差を得ることができるための測定条件に依存して変化する。たとえば測定時間との関係であるが、どんな手法でも、測定時間が短く検出信号の総量が少ない間には検出限界の値は大きく、測定時間(検出総量)を増やすに従ってこの値は小さくなる。つまり適当な決まった値を使って検出限界を定義することはできない。当然、手法に固有の検出限界という値は元々存在しない。

一部の化合物のように、測定中に状態が変化する場合には、変化が十分に少ないと考えられる時間が試料を励起する条件によって限定される。従って、検出限界の

値を最小にしたいと考えるならば、その測定時間内に得られる信号量が最大になるように測定条件の最適化を考慮せねばならない。

- 参考文献 : [1] Currie L A, *Anal. Chem.* 1968; **40**: 586 / Currie L A, Horwitz W, *Analysis Magazine* 1994; **22**: M24 / Currie L A, *Pure Appl. Chem.* 1995; **67**: 1699
- [2] ISO 11843-1, *Capability of Detection ? Part 1: Terms and definitions*, ISO, Geneva, 1997. / ISO 11843-2, *Capability of Detection ? Part 2: Methodology in the linear calibration case*, ISO, Geneva, 2000.
- [3] ISO 11929-1, *Determination of the detection limit and decision threshold for ionizing radiation measurements - Part 1: Fundamentals and application to counting measurements without the influence of sample treatment*, ISO, Geneva, 2000
- [4] Kaiser H, *Spectrochim. Acta* 1947; **3**: 40 / *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1965; **209**: 1

執筆者 : 田中 彰博 査読者 : 古川 洋一郎

TASSA-Vocabulary-052t

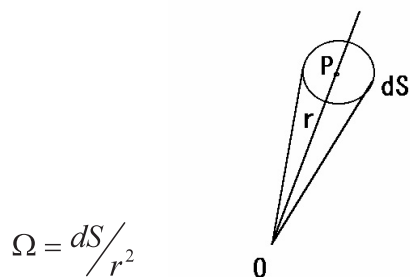
英用語 : solid angle of analyzer

和用語 : 分光器立体角

定義 : 粒子又は光子が試料上の測定点から分光器で検出される、分光器の取り込み立体角。

解説 : 試料から放出された粒子又は光子が分光器で検出される立体角で、試料と分光器の入射スリット位置により幾何学的に与えられる。

試料上の測定点を 0 として分光器の入射スリットの中心位置を P として、P0 の距離を r、スリットの検出面積を dS とすれば、分光器の検出立体角 Ω は次で表せる。



$$\Omega = \frac{dS}{r^2}$$

分光器立体角

Ω の単位はステラジアン (sr) で、全方向の立体角は 4π (sr) となる。

分光器立体角は大きいほど感度が大きくなるが、あまり大きくなると分光器の収差のため出口側での集束性が悪くなる。一般的には分光器の取り込み角度は $5^\circ \sim 10^\circ$ で用いられているが、角度分解用分光器では静電インプットレンズにより取り込み角度 1° 以下で用いられる。

分光器の感度性能を決める主な因子として分光器透過率がある。透過率は分光器の明るさなどと記述される場合があり、分光器への入射電子と出口端からの出射電子との比で表される。分光器の感度は分光器立体角と分光器透過率の積で表わせる。また、分光器の分解能と透過率は相反する関係にあるため、実用的にはある程度の感度が得られる分解能が選択されている。分光器透過率はエネルギー依存性をもち、その特性を分光器透過関数として表されている、エネルギーの逆数に比例する関数である。実際には、分光器の工作精度や分光器の両端や入出口での静電界などの影響もあるので、分光器透過関数を測定する必要もある。

執筆者 : 境 悠治 査読者 : 藤田 大介

TASSA-Vocabulary-053t

英用語 : electron spectrometer

和用語 : 電子分光器

定義 : 電子エネルギー分析器を基本部分とする電子分光器。

電子分光器は電子エネルギー分析器の同義語として、又は電子エネルギー分析器と、付属する電子光学要素から成る、より複雑な電子エネルギー分析器を記述するのに用いられる。さらに、この用語はエネルギー分析器や電子光学要素、電子検出器、励起源、真空ポンプ制御電源及びデータ処理システムから構成される完全な動作装置を記述するのに用いられる。

解説 : 電子分光器の用語は、電子エネルギー分析器と同義語として、電子エネルギーを分析する基本部分のみを記述する場合もあるが、電子エネルギー分析器基本部分とそれ

に付属する構成要素を含んだ部分を電子分光器として記述するが多い。この場合、電子分光器は入射用静電レンズ、電子エネルギー分析器、電子検出器及び測定系とこれらの制御電源で構成される部分を示す。さらに完全な装置として記述することもある。この場合には上述した構成部分に加え、電子銃、X線源などの励起源と真空排気ポンプなどの排気系と測定系を制御するデータ収集・処理システム系を含めた装置全体を電子分光器と記述する。

執筆者：境 悠治 査読者：吉原 一紘

TASSA-Vocabulary-054t

英用語：electron energy analyser

和用語：電子エネルギー分析器

定義：電子の運動エネルギーの測定及び、電子数又は電子数に比例した強度を測定する装置。

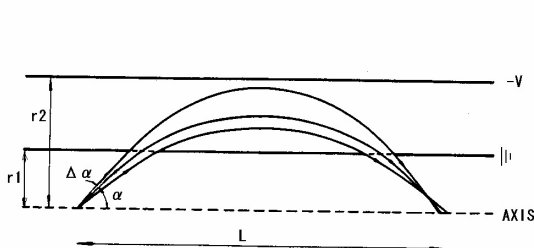
解説：電子のエネルギー分析をする方法として静電場、磁場またはこれらの組み合わせが用いられるが、一般的には静電場を利用した電子エネルギー分析器が多く利用されている。このエネルギー分析器は分析器内の2枚の静電電極から構成されていて、その外側電極に負電圧を与えることにより電子の軌道が曲げられて集束させることができる。その軌道の集束位置に電子検出器を配置して電子数を計測したり、静電電極に印加する電圧値から電子の運動エネルギーを測定することができる。

電子は静電場により偏向されて集束する

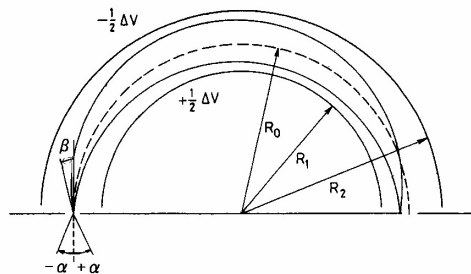
が、静電電極形状により集束特性が特徴づけられる。その主な例として、円筒鏡型静電エネルギー分析器(CMA:Cylindrical Mirror Analyser)及び同心球型静電エネルギー分析器(CHA:Concentric Hemi-spherical Analyser)がある。CMAは2つの円筒が同軸に配置されており(図A)、内円筒はアース電位、外円筒に負電圧が印加される構成で、同心軸に対して $\alpha = 42.3^\circ$ の出射角にてCMAに入射した電子はエネルギー集束と2次の角度集束をして円筒軸上に集束する。CMAは電子の検出角を最大で 2π の角度と大きくできるため、信号強度を高くとることができる。

CHAは図Bに示すように半球を2個同軸に重ねあわせた配置をしている。この2つの半球の間の電界によりこの半球間に入射した電子はエネルギーと2次の角度集束をするがさらに集束面に垂直方向の入射角の電子も出射口の中心軸上に集束する2方向集束の特性を持っている。

これら電子エネルギー分析器は、電子分光器の基本部分となる。電子エネルギー分析器の特性を十分に利用するために、電子エネルギー分析器には、エネルギー走査用電源、電子線検出器や、さらに入射口に静電レンズなどを組み合わせて電子分光器として利用されている。エネルギー走査用電源は電子の運動エネルギー測定のために高精度な電圧発生器が用いられる。電子線検出器としてはチャンネルトロンまたはチャンネルプレートが用いられ、接続される電子線計測系にて電子量が測定される。CHAには静電型インプットレンズが付属する。



A) シリンドリカルミラーアナライザ
CMA(Cylindrical Mirror Analyzer)



B) 静電半球面アナライザ
CHA(Concentric Hemispherical Analyzer)

電子エネルギー分析器の例

このインプットレンズの役割は電子を集束してCHAに導入することと、電子のエネルギーを減速してCHAに導入することでエネルギー分解能の制御を行うことの二つの機能をもたせることができる。すなわち、電子エネルギー分析器を通過するエネルギー（パスエネルギー）を変化させることにより、エネルギー分解能を広範囲に変化させることが可能となる。また、インプットレンズを用いることで試料と電子エネルギー分析器の距離を大きく離せる利点がある。

執筆者：境 悠治 査読者：吉原 一紘

TASSA-Vocabulary-055t

英用語：adventitious carbon referencing

和用語：自然付着炭素エネルギー基準

定義：XPS分析において、試料の帯電電位を決定するために、実験的に求められた試料表面への吸着炭化水素に由来するC1s束縛エネルギーを標準となる炭素化合物の束縛エネルギーと比較する方法。

執筆者：當麻 肇 査読者：堂前 和彦

TASSA-Vocabulary-056t

英用語：internal carbon referencing

和用語：内部炭素基準

定義：XPS分析において、試料の帯電電位を決定するために、実験的に求められた試料に含まれる特定の炭素化合物のC1s束縛エネルギー値を標準となる炭素化合物の束縛エネルギーと比較する方法。

解説：固体のXPSにおいて、束縛エネルギーの基準として通常フェルミ準位が用いられる。試料が金属の場合は、試料と分光器のフェルミ準位が一致するため、束縛エネルギーを正確に求めることが可能である。ただし、帯電する試料（絶縁体試料や十分な導通が確保されていない状態で固定した試料など）の場合、試料と分光器のフェルミ準位は一致しないため、束縛エネルギーを求めるには帯電電位の補正が必要となる。測

定試料の表面に参照物質が共存している場合、両者が中和電子銃などを用いて均一の電位に保たれており、参照物質の束縛エネルギーが標準値として与えられているならば試料の帯電電位を決定することができる。

参照物質として外来からの吸着した炭化水素（炭素がそれ自身あるいは水素とのみ結合している物質）が用いられることがある。（自然付着炭素エネルギー基準）。一般的には、この炭素のC1sピークの束縛エネルギー値に285.0 eVがよく用いられる。分析者によっては、基板の性質に応じて284.6 eVから285.2 eVの範囲から値を選ぶこともある。炭化水素源には真空装置内の残留炭化水素による吸着が望ましいが、実験室レベルの大気による表面汚染の炭化水素でも特に問題はない。著しい汚染を受けて化学状態が明らかではない炭素には注意が必要である。また、加熱後の試料などは吸着した炭化水素がカーバイドやグラファイトに変質していることもあるので注意が必要である。

同じ吸着炭化水素であっても、吸着量や基板の種類によってC1sピーク位置が異なる（帯電電位が異なる）ことがある。このことは吸着炭化水素がエネルギーの基準として絶対でないことを意味している。試料に近い組成で束縛エネルギーが既知の物質に吸着した炭化水素のC1sピーク位置を測定しておくことは帯電補正の信頼性を高めることになる。

有機物表面は不活性なため炭化水素などの吸着係数は低く、束縛エネルギーの基準となるほど炭化水素が吸着しない場合がある。また、試料中の炭素と吸着炭化水素中の炭素を区別することは困難な場合が多いため、自然付着炭素エネルギー基準を適用することは難しい。そのため、有機物の帯電電位を決定するための束縛エネルギーの標準値として、特定の炭素化合物のC1s束縛エネルギー値が用いられる場合がある（内部炭素基準）。複数のC1sピークが存在する場合、個々のピークが完全に分離されているときには比較的容易に束縛エネルギーを決定できるが、ピークが近接して重

複している場合には数学的に分離 (curve fitting) して束縛エネルギーを決定しなければならない。一般的には、複数成分の最も低束縛エネルギーのピークを炭化水素 (-CH₂-) として、その束縛エネルギー値を 285.0eV とする方法がよく用いられる。その他にも芳香族環の束縛エネルギー値を 284.7eV とする場合がある。また、Polydimethylsiloxane の O1s 束縛エネルギー値 (532.0 eV) を基準として、その他の含有元素の束縛エネルギー値 (C 1s = 284.38 eV, Si 2p = 101.79 eV) を求めるように、ヘテロ元素を含む有機物の場合は、C1s ではなくヘテロ元素の束縛エネルギー値を標準値として帯電電位を決定する方法もある。

試料の帯電電位を決定する方法として、自然付着炭素エネルギー基準と内部炭素基準の他にもいくつかの方法が提案されている。真空蒸着により試料表面に形成した金薄膜の束縛エネルギー値 (Au 4f_{7/2} = 84.0 eV) を標準値とする方法、試料表面に HTC (hexatriacontane, n-C₃₆H₇₄) を擦りつけて吸着させた炭素の束縛エネルギー値 (C 1s = 285.0 eV) を標準値とする方法、および前処理により試料表面に参照物質を導入する方法も用いられている。その他にもグラファイトやアルミナなどの参照物質と粉末試料を混合する方法やイオン照射により試料表面に打ち込まれた希ガス元素 (アルゴンなど) の束縛エネルギーを標準値とする方法も提案されている。

XPS スペクトルの解析では、妥当な帯電電位決定方法を用いて、どのピークの束縛エネルギー値を標準値としたか明記することが必要である。それぞれの帯電電位決定方法は、量や基板の種類によってピーク位置が異なる (帯電電位が異なる) ことがあることを忘れてはならない。また、不均一帯電 (differential charging) が生じていない前提で行わなければならないことに注意しなければならない。

執筆者：當麻 肇 査読者：堂前 和彦

TASSA-Vocabulary-057t

英用語：magic angle

和用語：マジックアングル

定義：XPS 測定において X 線の入射軸と電子分光器の検出軸が 54.7 度をなす角度。

解説：非偏光の X 線に照射された孤立原子から放出される光電子は (1) 式の強度分布を持って放出される。

$$L(\gamma) = 1 + 1/2\beta \left[(3/2)(\sin^2 \gamma) - 1 \right] \quad (1)$$

ここで β は非対称パラメータと呼ばれるもので、元素および内殻軌道ごとに異なる値を持つ。 $\gamma = 54.7$ 度における光電子強度は、光電子放出が等方的であるものと仮定した場合と等しくなる (図 1 参照)。

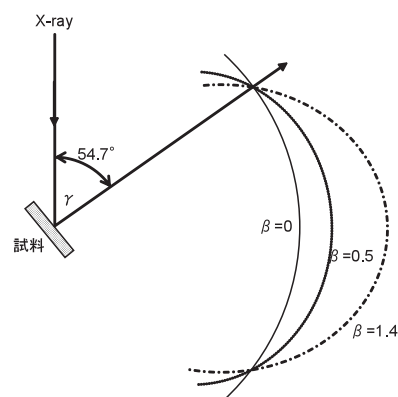


図 1 入射 X 線に対する放射角強度分布の β 依存性

参考文献：[1] D. Briggs and M. P. Seah, "Practical Surface Analysis 2nd Ed.", John Wiley & Sons. (1990)

執筆者：堂前 和彦 査読者：橋本 哲

TASSA-Vocabulary-058t

英用語：asymmetry parameter

和用語：非対称性パラメータ β

定義：非偏光の X 線によって孤立原子を励起した際に放出される光電子の、入射 X 線から g 方向への強度分布 $L(g)$ を (1) 式によって求めるためのパラメータ。

$$L(\gamma) = 1 + 1/2\beta \left[(3/2)(\sin^2 \gamma) - 1 \right] \quad (1)$$

解説：(1) 式の強度分布は厳密には気体に対してのみ正しく、固体試料の場合は回折現象や弾性散乱のために変化が生じる。結晶

粒の小さな多結晶や非晶質では回折効果は無視できる。また、光電子の弾性散乱が存在すると β の値は小さくなる[1]。

β の値は元素および内殻軌道ごとに異なり、これまでに計算された値がいくつか報告されている。いずれの結果も実用的なXPSの範囲ではほぼ一致している。図1にReilmanらの計算結果を示す[2]。

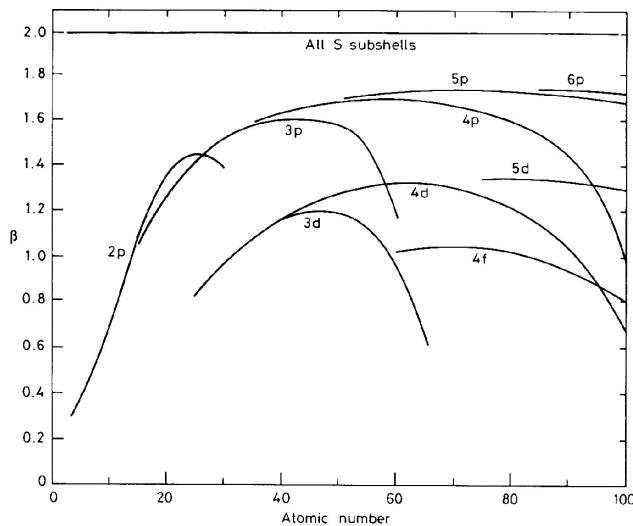


図1 計算による β 値[1]

参考文献:[1] 日本表面科学会編, “X線光電子分光法”, 丸善, (1998) p. 103. (日本表面科学会編)

[2] R. F. Reilman, A. Meszane and S. T. Manson, *J. Electron Spectrosc. and Related Phenom.*, **8**, 386 (1976).

執筆者: 堂前 和彦 査読者: 橋本 哲

TASSA-Vocabulary-059t

英用語: binding energy

和用語: 束縛エネルギー

定義: 光電子分光法において, あるエネルギー準位の電子を固体物質ではフェルミ準位まで, 自由原子や分子のような気相の物質では真空準位まで励起するのに必要なエネルギー。

解説: 慣用的に結合エネルギーとも呼ばれる。

光電子分光法により束縛エネルギーを求めるには, まず特定のエネルギー ($h\nu$) の紫

外線またはX線により放出された光電子の運動エネルギー分布すなわち光電子スペクトルを測定し, そのスペクトルに現れる光電子ピークの運動エネルギー値 (E_k^A) を求める。試料が固体の場合のエネルギー準位は図1のようになる。これより, 束縛エネルギー (E_B) は,

$$E_B = h\nu - E_k^A - \phi^A \quad (1)$$

の関係より求められる。ここで ϕ^A は電子分光器の仕事関数である。試料が絶縁物の場合は, 試料表面の電荷バランスがくずれずしてチャージアップすることがあるため, その補正が必要となる。

光電子分光法により測定される束縛エネルギーは, 元素の化学結合状態によって異なる (化学シフト)。X線光電子分光法 (XPS) では化学シフトを利用した状態分析が行われている。

注意すべき点として, この定義による束縛エネルギーは基底状態における電子の軌道エネルギーとは異なることである。これは, 電子を励起したことにより生じる空孔 (正電荷) を遮蔽するように外殻電子の軌道に変化 (軌道緩和) が発生するためである。すなわち, 光電子分光により測定される束縛エネルギーは電子が励起された直後の終状態と基底状態の系のエネルギー差を示している。

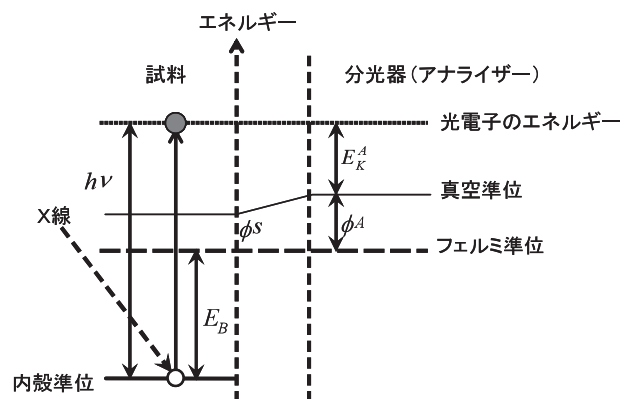


図1 光電子分光におけるエネルギー準位

執筆者: 堂前 和彦 査読者: 名越 正泰

TASSA-Vocabulary-060t

英用語 : transport cross-section σ_{tr} 和用語 : 輸送断面積 σ_{tr}

定義 : 無限に薄い試料へ粒子を照射した時に、弾性散乱により入射粒子が失う部分的な運動量の、試料構成原子の面密度あたりの割合。

解説 : 粒子は試料内部において、試料構成原子との弾性散乱により、その運動方向を変化させる。輸送断面積とは、弾性散乱により、粒子の運動方向が、散乱前の運動方向からどの程度ずれるかを表す指標である。輸送断面積は、微分弾性散乱断面積 $d\sigma_e(\Omega)/d\Omega$ 、弾性散乱による散乱角 θ を用いて、次式で与えられる。

$$\begin{aligned}\sigma_{tr} &= \int_{\text{全立体角}} \frac{d\sigma_e(\Omega)}{d\Omega} (1 - \cos\theta) d\Omega \\ &= 2\pi \int_0^\pi \frac{d\sigma_e(\Omega)}{d\Omega} (1 - \cos\theta) \sin\theta d\theta\end{aligned}\quad (1)$$

図1に輸送断面積の概念図を示す。今、運動量 \mathbf{k} を持つ粒子が弾性散乱により散乱角 θ で散乱され、運動量が \mathbf{k}' に変化した場合を考える。 \mathbf{q} は移行運動量 ($\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{q}$) である。ここでは簡単のため、電子の弾性散乱のように、弾性散乱過程におけるエネルギー損失量がゼロとして取り扱える、即ち $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = k$ とする。

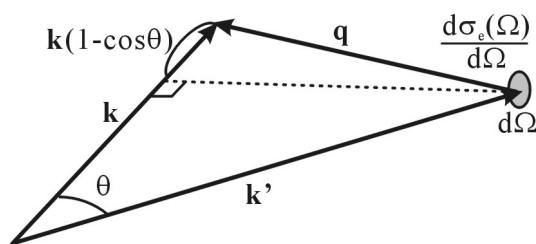


図1 輸送断面積の概念図。

図1から分かる通り、散乱後の運動量ベクトル \mathbf{k}' のうち、散乱前の運動量ベクトル \mathbf{k} 方向の成分は $|\mathbf{k}'| \cos\theta = k \cos\theta$ で与えられるため、 $k(1 - \cos\theta)$ は弾性散乱によって失う運動量の、散乱前の運動方向の成分となる。即ち(1)式に含まれる $(1 - \cos\theta)$ は、散乱角 θ の弾性散乱により粒子が失う運動量の、散乱前の運動方向の成分に相当す

る。また、微分弾性散乱断面積 $d\sigma_e(\Omega)/d\Omega$ は弾性散乱により粒子が (θ, φ) 方向の無限小の立体角 $d\Omega$ 中へ散乱される標的原子あたりの確率に相当する。以上のことから、(1)式で与えられる輸送断面積は、 θ 方向への散乱確率とその時の部分的な損失運動量を全立体角（全散乱角）にわたって積分することで、弾性散乱によって粒子が失う運動量の、散乱前の運動方向成分の標的原子あたりの期待値を求めていることになる。なお、輸送断面積の値は原子あたりの面積として表される。

微分弾性散乱断面積は散乱角 θ で散乱される確率の指標であるが、言い換えれば、弾性散乱により運動量 \mathbf{q} を損失する確率の指標とも言える。ただし、弾性散乱の大部分は θ が小さい前方散乱であり \mathbf{q} は小さい。(1)式において $(1 - \cos\theta)$ を含まずに全立体角にわたって積分して得られる弾性散乱断面積は、失う運動量の大小に関わらず、弾性散乱によって運動量を失う確率そのものの指標になる。これに対して輸送断面積は、弾性散乱によって損失する運動量の、散乱前の運動方向成分の大小を与える確率の指標である。この点で輸送断面積は、エネルギーを損失する確率そのものではなく、エネルギー損失量の大小の確率の指標である阻止断面積と類似している。

参照 : 微分弾性散乱断面積, 阻止断面積

執筆者 : 永富 隆清

査読者 : 一村 信吾

TASSA-Vocabulary-061t

英用語 : plasmon

和用語 : プラズモン

定義 : 固体内の価電子帯電子の集団振動による励起モード。

解説 : 表面電子分光スペクトルでは、弾性散乱ピークや光電子ピーク、オージェ電子ピーク、イオン化端ピークなどに付随して、低運動エネルギー側にエネルギー損失ピークが観測される。これらは、本来ピークとして検出される信号電子が、固体内でプラズモンを励起することでエネルギーを失い、エネルギー損失ピークとして検出された、プラズモンピークである。プラズモン励起

は非弾性散乱過程の一種である。プラズモン励起による損失エネルギーは物質固有であり、エネルギー損失スペクトルにおいて物質固有の損失構造を形成する特定電子エネルギー損失である。

プラズモンとは、固体内の価電子帯の電子が集団で振動する集団励起モードで、通常二種類のプラズモンが観測される。一つが物質の内部に由来するバルクプラズモン、もう一つが表面に由来する表面プラズモンである。

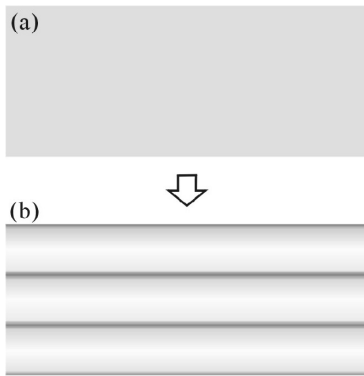


図1 バルクプラズモンの模式図。

図1はバルクプラズモンの模式図である。ここでは自由電子金属を考え、固体内部の電子密度を色の濃淡で表す。(a)では価電子が固体内に様に分布し、固体内原子から価電子を取り除いた正イオンも様に分布しており、様に電氣的に中性である。固体へ電子を照射、あるいは固体内で信号電子が生成されると、信号電子との相互作用により、(b)のように価電子が集団的に動き、様に電荷分布が形成される場合がある。この時、電子密度の高い(濃)部分のマイナスと、低い(淡)部分のプラスの間で電場が形成され、この電場が電子に対する復元力として働き、価電子が集団的に振動する。これをバルクプラズモン振動と呼び、この振動モードを励起することで信号電子はエネルギーを失う。このバルクプラズモン振動のエネルギー $\hbar\omega_p$ は、自由電子金属の場合、価電子密度 n 、素電荷 e 、電子の質量 m を用いて、

$$\hbar\omega_p = \left(\frac{4\pi n e^2}{m} \right)^{1/2} \quad (1)$$

で与えられ、価電子密度の1/2乗に比例する。



図2 表面プラズモンの模式図。

図2は表面プラズモンの模式図である。表面プラズモンはバルクプラズモン同様、価電子密度の粗密が生じて価電子が振動するが、電荷密度の変化は表面のみで起こる。表面プラズモンのエネルギー $\hbar\omega_s$ は自由電子金属の場合、

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_p / \sqrt{2} \quad (2)$$

で与えられる。

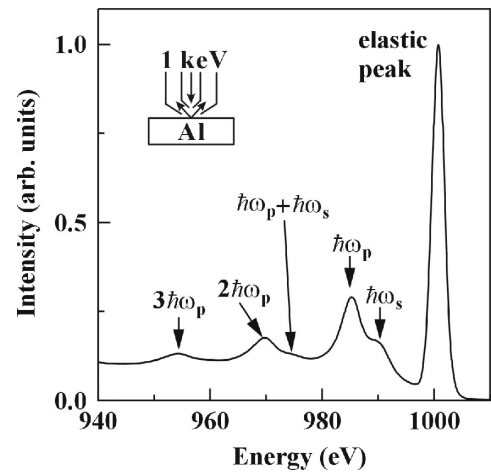


図3 AlのREELSスペクトル。

プラズモン損失ピークは自由電子金属に近いアルカリ金属等で顕著に観測される。図3は一例で、Alに対して1keVの電子を照射して得られた反射電子エネルギー損失スペクトル(REELS)である。弾性散乱ピークから、バルクプラズモンのエネルギーである約15eV低エネルギー側にバルクプラズモンピークが見られる。また、弾性散乱ピークの約10eV低エネルギー側に表面プラズモン励起によるピークも見られる。さらに、バルクプラズモンのエネルギーの整

数倍のエネルギー損失量の位置にもピークが見られる。これは複数回のバルクプラズモン励起を被った電子によるピークである。

プラズモン損失ピークはアルカリ金属等だけでなく、誘電体でもSiなどでは顕著に観測される。バルクプラズモンのエネルギーは(1)式のように、おおよそ価電子密度の1/2乗に比例するものの、実際には電子構造に強く依存する。表面プラズモンのエネルギーについては、バルクプラズモンの50~90%で観測される。また、バルク及び表面プラズモンだけでなく、界面構造を持つ試料では界面プラズモンが観測される場合もある。

参 照：特定電子エネルギー損失

執筆者：永富 隆清 査読者：吉川 英樹

TASSA-Vocabulary-062t

英用語：transport mean free path λ_{tr}

和用語：輸送平均自由行程 λ_{tr}

定 義：エネルギーを持った粒子の運動方向が弾性散乱のみによって変化する時に、散乱後の運動量の、初期の運動方向の成分が、初期の運動量の1/eに減少するまでに粒子が走行する平均距離。

解 説：オージェ電子分光法やX線光電子分光法などの表面電子分光法を用いた定量分析においては、信号電子が固体内部で生成された後、表面から放出されるまでの強度の減衰は、指数関数的減衰を仮定して行われる。最も単純な場合、弾性散乱による信号電子の運動方向の変化を無視し、信号電子が連続した非弾性散乱過程の間に走行する平均距離である非弾性散乱平均自由行程 λ_{in} を用いて

$$I = I_0 \exp(-z/\lambda_m \cos \alpha) \quad (1)$$

と与えられる。ここで I_0 は固体内部で発生した信号電子強度、 I は表面から放出される電子強度、 z は発生深さ、 α は試料表面垂直方向から測った電子の放出角である。

(1)式において、全ての信号電子の軌道は、発生直後から放出されるまで直線と仮

定されている。しかしながら、現実の系においては、一部の信号電子は表面から放出されるまでに弾性散乱を被り運動方向が変化する。表面電子分光法における信号電子のエネルギー領域(数十eV~数keV)では、連続した弾性散乱を被る間の平均の走行長である弾性散乱平均自由行程が、非弾性散乱平均自由行程と同程度か短い。これは、定量分析において信号電子の軌道を直線と見なせないことを意味する。ただし、弾性散乱の大部分は散乱角が小さい前方散乱のため、1回の弾性散乱による信号電子の運動方向の変化は小さい場合が多い。そのため、弾性散乱による運動方向の変化の効果を、より定量的に取り扱う指標として用いられるのが輸送平均自由行程である。

輸送平均自由行程 λ_{tr} は、均一で等方的な固体内で二体弾性散乱のみ被る場合、輸送断面積 σ_{tr} を用いて、

$$\lambda_{tr} = \frac{1}{N\sigma_{tr}} \quad (2)$$

と与えられる。ここで N は標的原子の単位体積あたりの個数である。輸送断面積は、弾性散乱により、粒子の運動方向が、散乱前の運動方向からどの程度ずれるかを表す指標である。(2)式で得られる輸送平均自由行程は、信号電子が固体内で多重弾性散乱を被ることで、信号電子の運動量の、発生直後の運動方向成分が、発生直後の1/eに減少するまでに走る平均距離に相当する。

この輸送平均自由行程を指標として与えられる弾性散乱の効果のため(1)式は成立せず、定量分析においては、(1)式に含まれる λ_{in} の代わりに、実効減衰距離(effective attenuation length)が用いられるようになっている。実効減衰距離については、非弾性散乱平均自由行程に補正係数をかけた解析式が報告されており、この補正係数に輸送平均自由行程が含まれる。定量分析における輸送平均自由行程や実効減衰距離の解析式については、文献に詳細に述べられている[1, 2]。

参 照：輸送断面積

参考文献:[1] S. Tanuma, J. Surf. Anal. **11**, 33 (2004).

- [2] S. Tanuma, in *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (ed. D. Briggs and J.T. Grant, IP Publications, West Sussex, UK, 2003) p. 259.

執筆者：永富 隆清 査読者：一村 信吾

TASSA-Vocabulary-063t

英用語 : surface

和用語 : 表面

定義 : 固相 (凝縮相) と, 気相, 蒸気相または真空との間の境界

解説 : 固相 (凝縮相) と外界 (気相, 蒸気相または真空) との界面を, 表面と呼ぶ. 一般には, 固相側の境界を表面とすることが多い. 表面は, 原子や分子の吸着・脱離, 触媒反応, 結晶成長, 電気伝導, 分極, 光の吸収・発光, 潤滑, 電気化学反応, 腐食反応などの産業応用上重要な物性が現れる領域である.

表面の厚さは, 目的とする物性が現れ, 固体的性質が消失するだけの厚さに対応すると言える. すなわち, 目的とする物性や材料毎で表面の厚さは異なっており, nm レベルから, μm 程度までが表面であり, 場合によっては $10\mu\text{m}$ を越える厚い領域も表面となる[1]. また, 異なる単層あるいは多層からなる物質層を形成させることにより, 固体の性質と異なる機能を発揮させる薄膜や基板に新たな機能を付加する表面処理皮膜などでは, 形成させた皮膜層と外界との界面が表面であると同時に, その皮膜自身も表面である. 以下に, 数原子層以下の薄い表面と数 $10\mu\text{m}$ 以上の厚い表面の例を示す.

原子が集団として密に存在している固相と, 原子密度が小さい外界とでは (特に真空では), ポテンシャルが異なる. 原子が周期的に配列している固体 (結晶) と真空との界面の場合, 平均的な結晶場と周期的な遮蔽された内殻のポテンシャルとからなるポテンシャルを有する固相と, ゼロのポテンシャルを有する真空とで, ポテンシャルが急激に変化する境界が表面である. ポテンシャルが急激に変化する境界は固体の最外層の1原子層からせいぜい3原子層で

ある[2]. 原子や分子の吸着・脱離, 触媒反応などでは, このような固相における外側の極薄い領域が表面である.

一方, 鉄の腐食においては, 鉄/さび界面における金属Feの溶解, さび中でのFeイオンの酸化還元反応, さび中での酸素の拡散など様々な反応が関与しており, 鉄さび層全体が腐食反応が生じる表面であり, 腐食が進んだものでは数 $10\mu\text{m}$ 以上の厚さになっている.

参考文献 : [1] 大西孝治, “固体表面分析 I”, 大西孝治, 堀池靖浩, 吉原一紘編, 講談社 (1995) p. 8.

[2] 塚田捷, “表面科学シリーズ1 表面科学入門”, 小間篤, 八木克道, 塚田捷, 青野正和編, 丸善 (1994) p. 89.

執筆者：橋本 哲 査読者：吉武 道子

TASSA-Vocabulary-064t

英用語 : surface contamination

和用語 : 表面汚染

定義 : 試料自身にも, 試料を分析するプロセスにも関係しない試料表面上の物質であり, 本来の表面や研究対象プロセスに関連しない特別な雰囲気試料をさらすことにより生じた, 一般的には好ましくないもの.

解説 : 様々なプロセス (物質の形成 : 蒸着・めっきなど, 物質の除去 : エッチング, 洗浄など, 反応 : 加熱, 酸化, 合金化など) によって, 材料が作製される. あるプロセスや次工程のプロセスで, 保管あるいは運搬の際に, あるいはその材料が実際に使用されている時に, その材料以外の物質が表面に付着することがある. さらに, 試料を分析する際, 対象物質以外の物質が付着した試料を分析しなければならないだけでなく, 試料調製の過程で付着させることもある. 一般に, 材料表面は活性なため, 環境因子との反応が生じやすく, 不可避的な表面汚染も生じやすい. さらに, このように表面に付着した物質の量や状態は経時的に変化する.

材料における目的物性の発現を阻害したり, 試料分析の際には材料の本質を覆い隠

すことがあるため、表面汚染は好ましくないものとされている。例えば、図1に示したように、素手で触った純Cu板をAESで分析すると、最表面に炭素、酸素や塩素、ナトリウムなどが付着しており、スパッタリングしてもその汚れを除去することが困難である[1]。大気に放置したFe-Al-Si薄膜表面には経時により、酸化が進むとともに炭素の付着が進行することがXPSにより確認されている[2]。本来の表面を分析するためにこのような炭素を除去する方法として、試料加熱、スパッタリング、有機溶媒洗浄などが行われている[3]。

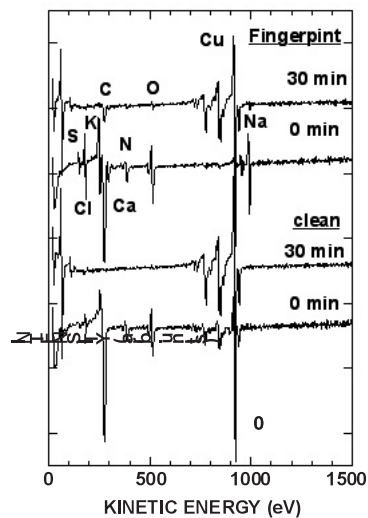


図1 AES spectra of pure Cu plate. Spectra were measured at clean area and area which had been touched with finger.

参考文献：[1] 橋本哲，“表面分析技術選書 オー
ジェ電子分光法”、吉原一紘編、丸
善 (2001) p. 7.

[2] K. Yanagiuchi and S. Tsuchida,
J. Appl. Anal., **9**, (2002) 442.

[3] 桜田委大, 柳内克昭, 無機材料分科
会, J. Appl. Anal., **4**, 54 (1997).

[4] P. Swift, Surf. Interface Anal.,
4, 47 (1982).

執筆者：橋本 哲 査読者：吉武 道子

TASSA-Vocabulary-067t

英用語：Secondary electron

和用語：二次電子

定義：入射した電子，光子，イオン，あるいは中性粒子により励起され表面から放出される電子で，通常は低エネルギー。

解説：一般的に，電子，光子，イオン，あるいは中性粒子を固体表面に入射すると，これらが相互作用をするのに十分なエネルギー（電子では5 eV以上）を有するときは，表面あるいはその下に存在する自由電子，価電子帯，内殻電子を励起する事ができる。この励起の結果，表面から放出される電子を二次電子という。あらゆる場面で二次電子が発生しており，また二次電子増倍管（チャンネルトロン，チャンネルプレート，あるいは特殊な電子管，その他いろいろ）など応用面も数え切れないが，これを研究する人は極めてまれで，引用されるデータも古い。一方，特に電子の場合は励起を行わずに弾性的に散乱して放出される電子，光子の場合は弾性的なエネルギー変換によりエネルギーを得て放出される電子（フェルミエッジ）も含まれる。中性の粒子による弾性的なエネルギー変換による電子も考えられるが，報告例を聞かない。たぶん，電子の質量が原子分子に比べて3桁以上小さいために問題にされないとも考えられる。電子の場合，非弾性的な散乱は，損失電子と呼ばれ，二次電子とは区別されることがある。損失とは，プラズマ励起，内殻電子励起，制動輻射等によるエネルギー損失過程（Loss）の事である。この非弾性的な散乱による二次電子は，真の（true）二次電子と呼ばれる。損失電子と真の二次電子は通常の電子分光では識別できないが，阻止電位法の変調のモードを変える事によりそれぞれを別々に検出した例がある[1]。なお，筆者らもこの方法を試みたことがあるが，可能であった。この実験例では，両者は相互にほぼ全エネルギー範囲に亘ってなだらかに分布（損失電子は高エネルギー側で大きく，一方真の二次電子は低エネルギー側で大きい）しており，約50 eVあたりで交差しているのが分かる。しかしながら，便宜上，50 eV以上を損失電子，それ以下を真の二次電子と呼んで特に支障は無いようである。二次電子の利得は，入射一次（Primary）電子線に対

する全二次電子の割合で示すが、 δ あるいは σ （全ての電子を集める意味で）で表され、また非弾性背面散乱利得は50 eV以上の電子の利得に対して η で表される。二次電子の利得は、半球型のコレクター（内面はアクアダッグや煤など二次電子利得の小さい物質でコートするのが好ましい）、あるいは試料 - メッシュ間を無電界に保つためにコレクターの内側に透過率のよいメッシュをLEEDの様に設けて計測するのが一般的である。二次電子利得のみを求めるのなら、電子を集める機能のあるものなら形態・材質を問わない。 δ を測るときは試料からのすべての二次電子を集める目的でコレクターに約50 Vのバイアスを（メッシュつきではメッシュは0Vにして）、また η を測る時は-50Vのバイアス（メッシュつきの時はメッシュに-50 Vをコレクターは0Vで）を印加して計測できる、阻止電位型のエネルギー分析器（エネルギー分解能はせいぜい10%）が計測系の例としてあげられよう。かなりおおざっぱな計測ではあるが、十分役に立つ。コレクターにバイアスをかけるので、コレクター電流を計測する時には、電流計が浮いてしまう事に注意が必要である。二次電子利得は、Cなど原子番号の小さいものについては一次電子エネルギー100~200eVに利得1程度のなだらかなピークを示すが、Au, Pt, Wなどの重い原子では、500~1000eV当りに利得1.5前後のなだらかなピークを生ずる。中くらいの原子番号の二次電子利得はそれぞれ中間の値を示す。なお、二次電子利得の一次電子エネルギー依存性は、多結晶の場合大変滑らかでほとんど構造らしきものは見られないが、単結晶では結晶面に依存したうねるような特性を示す。

二次電子のエネルギー分布は、電子の場合一次電子のエネルギーが10 eV以上であれば、おおよそ2, 3 eV~5, 6 eVの処に大きなピークを生ずる。このようなピークを生ずるのは、真空準位と伝導体あるいは価電子帯の間に相互作用をする準位がなく、固体の深いところで発生した低速の二次電子でもやすやすと通り抜ける事ができ表面までたどり着けることによる。特に絶

縁物では、一般にバンドギャップが広く相互作用をする要素が少ないので利得が大きくなり、絶縁特性をうまくコントロールすると、優れた二次電子素子ができる。このような特性は電子の放出深さの特性図からも分かる。この深さは0.1~1eVの電子で1mm近くもあるといわれる。従って、二次電子はバルクの特性を反映しているわけであるが、表面を脱出する時に仕事関数という障壁で反射などが起こり、ここで表面の特性を反映する事になる。このように二次電子はいろいろな特性を含んでおり、未だに定性的な議論しかできていない。また、実験的にもエネルギーは真空準位の‘0’ eVから高い所まで分布していると言われており、信頼できるスペクトルは発表されていない。

参考文献:[1]R. L. Gerlach, J. E. Houston and R. L. Park, Appl. Phys. Lett. **16**, 179(1970).

執筆者：後藤 敬典 査読者：福島 整

TASSA-Vocabulary-068t

英用語 : Photoelectric effect

和用語 : 光電効果

定義 : 光子が原子、分子および固体の束縛電子と相互作用をして、結果として一つあるいは複数の光電子を生成する効果である。

解説 : 光子（電磁波）が原子・分子・固体に衝突すると、これらを励起してさまざまな効果が起こる。励起の結果、これらの物体の外部に電子が放出されると、この現象は（外部）光電効果と呼ばれる。この現象は、最初に Heinrich Hertz (1887) の電磁波（可視~UV~X線）による電離作用として、また Philipp Lenard (1900) による光電子のエネルギー分析（光電子分光法の先駆的研究）など幾つかの実験的研究として報告されている。また、これらの実験結果にインスピレーションを得て Arbert Einstein (1905) は‘光量子仮説’を発表した。後に大変重要になるこの仮説も当時の技術水準では的確に証明できず、1916年の Robert A. Millikan のエネルギー分析の実験で

やっと正しさが証明される。しかしながら現代の目で見ると、この実験はグリース塗りの真空装置であり、恐らく汚染された表面を実験したのではないかと思われる(著者)。このあたりのことはGiorgio Margaritondo[1]がかなり詳しく報告している。現象が物体の内部で起こると内部光電効果と呼ばれ、特に半導体では重要である。相互作用には、弾性的なものとは非弾性的な衝突・散乱がある。光子はエネルギー、 $E=h\nu$ (h :プランク定数 $6.62606876(52) \times 10^{-34}$ J·s, ν :周波数(Hz), と運動量 $p=E/c$ (c :光速 2.99792458×10^8 m/s)を持った粒子として考えることが出来る。一般に、光子のエネルギーが‘原子’の‘殻’の束縛電子のエネルギーより高いと、この殻の電子を励起して、原子外に光電子として放出することができる。これが一般的な光電効果である。光電子を放出した後は、電子が空のホールが残るが、このホールが緩和される過程にオージェ遷移過程と特性X線放射遷移過程がある。これは二者択一の確率過程である。最初の励起過程が固体の価電子帯あるいは伝導帯で起こると、この時エネルギーを得た電子のエネルギーが‘仕事関数’より大きいと電子は固体の外に放射される。これは狭い意味での光電効果である。光のエネルギーは波長を正確に(3~4桁は普通に)計測することができるので、これが弾性的に固体電子の価電子帯の一番上、あるいは伝導帯の電子にエネルギーを与えてしまえば、放出された電子のエネルギーから仕事関数を得る事ができる。これは自己無矛盾の絶対計測でありもともと信頼できる値が得られると言われている。通常は、光電子が放射されるぎりぎりの‘閾値’を検出して仕事関数値としている。この考え方は簡単であるが、実際に実行してみると大変に難しい実験であることが分かる。仕事関数値が未だにばらついている要因の一つはここにある。仕事関数は固体表面の特性を示す重要な要素であり、光電子放射・熱電子放射では必須であるが、他の分野では比較的重要視されていない。AESではエネルギーの基準を‘真空準位’にとる(即ち、運動エネルギー)ので、エネルギーの校正には仕事

関数(試料と分光器の)が分かっている必要がある。この‘閾値’は光子エネルギーが仕事関数よりも高い時にはフェルミエッジとして観測され、XPSではエネルギーの基準をここに定めている。しかしながら、この基準の取り方には以前より問題が指摘されており未だに解決されていない。

内部光電効果では価電子帯と伝導帯、あるいは各種励起準位、半導体ではアクセプターやドナーの準位も、素子の機能に直接影響するので極めて重要である。一般に半導体(CCD, 太陽電池, 各種センサーなど)が波長の長い光にも感度を有するのは、光電効果がバンドギャップあるいは準位間の小さいエネルギーで起こるのを利用しているためである。

参考文献:[1] Giorgio Margaritondo, Physcs Today, Apr. 66-72 (1988).

執筆者: 後藤 敬典 査読者: 福島 整

TASSA-Vocabulary-069t

英用語: Faraday cup

和用語: ファラデーカップ

定義: 入射した荷電粒子の荷電量を検出するため、検出器からの荷電粒子の再放出が最小になるように設計されたカップ状の電極構造の検出器。

備考: ファラデーカップは荷電粒子が外から入ってきたときには入り口の穴は開いているが、その中から外へ出ようとする荷電粒子に対しては閉じているある種の“黒体”(ブラックボディ)である。これをイオンの検出器として用いるとき、もしカップの内部・外部いずれからの電子とイオンに対してフィルター作用も合わせ持つ黒体であるとする、ファラデーカップは“理想的”な検出器である(即ち、ファラデーカップは入射イオンに対してのみ入り口が開いており、カップの内・外からの電子とイオンの両方に対して入り口は閉じられている)。

解説: ファラデーカップ(あるいはケージ)の名称の由来は、1836年にMichael Faradayが導体で囲った空間における電場を実験するために同様の箱を用いたことによる(岩波理化学辞典, 1965年版)。入り口

の直径に対して深さが1以上の構造の物をファラデーカップと呼んでいるようで特に定義は無い。ファラデーカップは荷電粒子の検出においてもっとも信頼できる“度量衡”的な検出器である。検出器とは言っても単に捕捉するだけの機能しか無く、理想的には検出(捕集)効率“1”の黒体であるが、検出効率99%くらいの物は容易に実現できる。ファラデーカップで捕集された荷電粒子の量は電流計(エレクトロメーター)で計測される。捕集効率にもっとも影響するのは、ファラデーカップの底の物質の2次電子利得とそこから見た入り口開口の立体角度である。底面から側面に向かって放射された2次電子はファラデーカップの側面を衝撃するが、その結果そこから再び2次電子が放射される。しかしながら、これら散乱2次電子はほとんどが低エネルギーの電子に変換されており又、入口開口に向かう成分は量も少なく大概の目的には考慮しなくてすむ。おおよそ口径対深さのアスペクト比が1対5くらいのもを通常の金属で作れば、99%の補修効率が得られる。井戸の底やトンネルをのぞく感じである。試料ホルダーに穿たれているねじ穴(抜けていない)などは勝れた機能を有している。ファラデーカップの内面を炭素(煤, アクアダグ, 等)でコートしたり、幾何学的に凹凸の迷路状にしたり障害物を設けたり工夫をすれば(黒体近似)更に効率は上がる。なお、光の計測にも、検出器と光源(光と熱; 黒体輻射)の両方に黒体が使われるが、光源として用いる以外は全く同じ考え方である。光源としては黒体の度合い(放射率)がスペクトルに影響を及ぼすので放射率が厳密に計測される(99.9%など)。放射率はファラデーカップの捕集効率と同じ意味を持つ。荷電粒子に対する捕集効率は特別の場合以外は特に規定されて使われていないが、絶対的な計測値が欲しい場合はこれが分かっているなければならない。しかしながら、入射ビームと再放出される2次電子は方向が逆なだけで同じ経路となるので簡単には測れない。

執筆者：後藤 敬典

査読者：境 悠治

TASSA-Vocabulary-070t

英用語 : angle of emission

和用語 : 放出角度

定義 : 粒子または光子が表面から放出される際その軌跡と局所表面の法線や平均表面の法線とのなす角。

解説 : 電子線やX線などによって試料内部で励起されたオージェ電子や光電子, 特性X線などが試料表面より放出された方向と試料の法線とのなす角が放出角度である。出射角と呼ばれることもある。試料の法線とは、試料の表面に対して垂直に立てた線を意味している。試料の法線と粒子, 光子の放出方向との関係を図1に示す。

試料表面には、局所表面と平均表面がある。凹凸がある場合、傾きの異なる表面要素ごとにその部分での法線と粒子, 光子の放出方向となす角をそれぞれ放出角度とする場合と局所的な凹凸を分析領域全体にわたって平均して表す場合とが考えられる。放出角度を記述する際には、局所表面か平均表面かを定義する必要がある。

粒子, 光子が放出される方向に検出器がある場合、検出角とされる。

角度分解XPSは、光電子の出射角依存測定であり、放出角度の大きい光電子を検出することによってより浅い表面の分析が可能となる。[1]

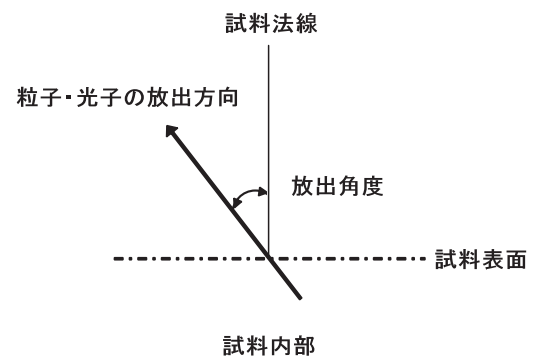


図1. 放出角度

参考文献 : [1] 日本表面科学会編: “X線光電子分光法”, p.193, 丸善 (1998).

執筆者 : 柳内 克昭

査読者 : 鈴木 峰晴

TASSA-Vocabulary-071t

英用語 : angle of incidence

和用語 : 入射角

定義 : 局所表面の法線または平均表面の法線とビームの入射方向とのなす角.

解説 : 電子線やイオンビームが試料に照射される時、試料の法線とその入射ビームとのなす角を入射角という。試料の法線とは、試料の表面に対して垂直に立てた線を意味している。試料の法線と入射ビームとの関係を図1に示す。

出射角（検出角，放出角度）とともに分析条件のトレーサビリティを確保するための重要なパラメータのひとつである。入射角は表面を局所的に見た場合と平均的に見た場合とがある。特に、表面の粗さには、注意が必要である。ビーム径より狭い範囲での粗さは、平均化されるため平均表面として扱うことができる。ビーム径より広い領域で凹凸や傾斜がある場合には、局所表面として扱う必要がある。いずれの場合でも試料の表面に対して垂直な法線を基準として入射角が定義される。

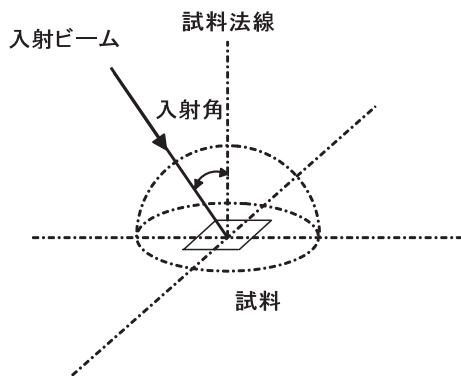


図1. 入射角

入射角を分析条件のパラメータとして適用した事例としてNi/Cr多層膜を用いた深さ分解能と入射角依存性が示されている。

[1][2]

イオンスパッタリングを用いて深さ方向分析を行うと表面荒れやアトミックミキシング、選択スパッタリングが引き起こされ、深さ分解能が低下する。Ni/Cr多層膜の場合、イオンビームの入射角を大きくすることによって表面粗さを改善し、深さ分

解能を向上できることが知られている。

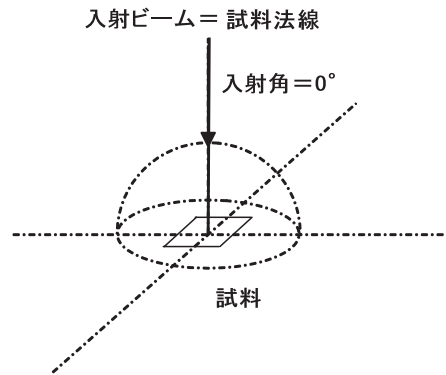


図2. 入射角 0°

また、図2に示すように試料の法線方向からビームが照射された場合の入射角は0°となる。

参考文献 : [1]志水隆一, 吉原一紘編: "実用オージェ電子分光法" p. 140, 共立出版 (1989).

[2]日本表面科学会編: "オージェ電子分光法", p. 90, 丸善 (2001).

執筆者 : 柳内 克昭

査読者 : 鈴木 峰晴

TASSA-Vocabulary-072t

英用語 : angle of scattering

和用語 : 散乱角

定義 : 粒子や光子の入射方向と散乱された軌跡方向とのなす角.

解説 : イオンビームやX線などの粒子や光子を入射したとき、その延長線と試料表面または試料内部で散乱され、放出された方向とのなす角が散乱角である。入射方向に平行な前方散乱の場合が散乱角0°、入射方向と反対側に散乱される後方散乱の場合が散乱角180°に相当する。

試料表面での散乱を考えた場合、試料法線と粒子、光子の入射方向を入射角 θ_1 、試料法線と粒子、光子の散乱方向を放出角 θ_2 とすると散乱角 θ は、次の式で与えられる。[1][2]

$$\theta = 180^\circ - \theta_1 - \theta_2$$

ラザフォード後方散乱法において、散乱角の違いによってk (kinematic) 因子やエネルギーロスが変わるため、散乱された後のイオン粒子のエネルギーが変化する。

を分析領域全体にわたって平均して表す場合とが考えられる。脱出角を記述する際には、局所表面か平均表面かを考慮して用いる必要がある。

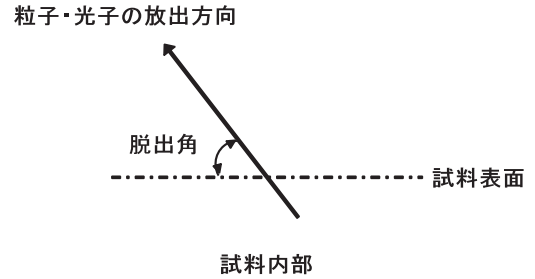
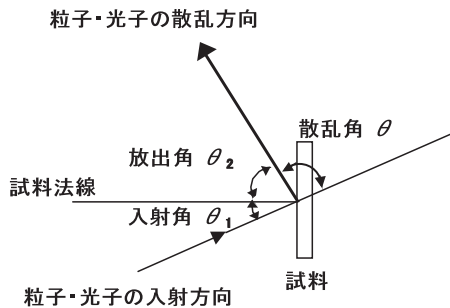


図1. 脱出角

参考文献:[1]大西孝治, 堀池靖浩, 吉原一紘編:
"固体表面分析II", p. 433, 講談社
サイエンティフィック (1995).

[2] W. K. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet:
"Backscattering Spectroscopy", p. 59,
Academic Press, New York, 1978.

執筆者: 柳内 克昭 査読者: 鈴木 峰晴

執筆者: 柳内 克昭 査読者: 鈴木 峰晴

TASSA-Vocabulary-073t

英用語: take-off angle

和用語: 脱出角

定義: 粒子や光子が固体表面から脱出するその軌跡と局所表面または平均表面とのなす角。

解説: 電子線やX線などによって試料内部で励起されたオージェ電子や光電子, 特性X線などが試料表面より放出された方向と試料表面とのなす角が脱出角である。試料表面と粒子, 光子の放出方向との関係を図1に示す。脱出角は出射角(放出角度)と余角(執筆者注: ISO18115ではcomplement(余角)となっているが, JISへの邦訳時点で補角と誤訳されている。)をなす。以前, 脱出角は誤って出射角(放出角度)と同じ意味として用いられたこともある。

試料表面には, 局所表面と平均表面がある。凹凸がある場合, 傾きの異なる表面要素ごとに粒子, 光子の放出方向となす角をそれぞれ脱出角とする場合と局所的な凹凸