解説

バックグラウンド解析法による表面電子励起効果の推定

*永富　隆清
大阪大学　大学院工学研究科　物質・生命工学専攻　〒565-0871　吹田市山田丘2-1

(2004年4月1日受理; 2004年5月10日掲載決定)

表面電子分光法における表面励起効果について，スペクトルのバックグラウンド解析という観点から概説する．まず，バックグラウンド解析において基本となるLandauの取り扱いについて述べ，多重の弾性・非弾性散乱がスペクトル，特にバックグラウンド解析へ与える影響について述べる．次に，表面励起効果により，弾性ピークやバックグラウンドがどのように変化するかについて述べた後，バックグラウンド解析を用いた表面励起効果に関する研究を紹介する．

Study on Surface Excitations by Background Analysis

*T. Nagatomi
Department of Material and Life Science, Graduate School of Engineering, Osaka University
Suita, Osaka 565-0871, Japan
nagatomi@mls.eng.osaka-u.ac.jp

(Received: April 1, 2004; Accepted: May 10, 2004)

In the present paper, effects of surface excitations on signal electrons in surface electron spectroscopies are reviewed from a point of view of the background analysis of a spectrum. First, the Landau treatment describing energy loss processes of charged particles in the matter, which is the basic concept of the background analysis, is introduced. The effects of the multiple elastic and inelastic scattering processes undergone by signal electrons on the analysis of the spectrum are also outlined. Then, the examples are shown for how the elastic peak and the background are affected by surface excitations. Finally, the studies on the surface excitations by the background analysis are reviewed.

1. はじめに

X線光電子分光法（XPS），オージェ電子分光法（AES）などの表面電子分光法を用いた分析において，得られたスペクトルの定量的な解析を行うために必要な，スペクトル解析法や，様々なデータベースの構築が進められている．近年では，表面励起の取り扱いに関しても精力的な研究が行われている．残念ながら，これらの研究の大部分が欧米中心に進められているのが現状である．

XPSやAESの信号電子のエネルギー領域で最も寄与が大きい表面励起は，表面プラズモン励起である．表面プラズモンの存在が理論的に予測されて既に半世紀近く過ぎたものの，未だ表面励起を定量的に取り扱うことは困難とされる．これは信号電子の弾性・非弾性散乱平均自由行程が短く，多重散乱の影響が大きいことが一つの原因である．

スペクトル解析の観点から言えば，光電子ピークやオージェピークが表面励起によりどの程度影響を受けるかが最も重要となる．最近では，バルクに対する非弾性散乱平均自由行程が，表面励起により，見かけ上数十%以上減少することも報告されており，定量分析においては無視できない要因であると言える．表面励起は信号電子のピーク強度の変化だけでなく，エネルギー損失過程の一種であるために，ピークに付随して現れるエネルギー損失ピークを形成する．即ち，スペクトルにおいて一般にバックグラウンドと呼ばれる部分は，表面励起に関する情報を持つことを意味する．そ

Copyright (c) 2004 by The Surface Analysis Society of Japan

のため，バックグラウンド解析により表面励起効果に関する情報を抽出することが可能である．しかしながら，ここで問題となるのが多重散乱である．

そこで本解説では，表面励起の効果について，スペクトルのバックグラウンド解析という観点からこれまでに行われてきた研究を中心に紹介する．

2. Landauの取り扱い [1]

表面電子分光スペクトルのバックグラウンド除去法，あるいはバックグラウンド解析法において基本となるのがLandauの取り扱いである．そこでまず，Landauの取り扱いについて概説する．Landauの取り扱いとは，荷電粒子の多重非弾性散乱過程について，荷電粒子のエネルギー損失に関する輸送方程式を数学的に解いた取り扱いである．ただし，仮定として，荷電粒子の軌道は直線であり，エネルギー損失量は入射エネルギーに比べて十分小さいとする．

Fig. 1はLandauの取り扱いにおける多重非弾性散乱の概念図である．今，単一のエネルギーE_0を持った高速の電子が固体へ入射し，固体中を距離x通過したときの強度分布を$f(x,\varepsilon)$とする．ここでεはE_0から測ったエネルギー損失量で$E_0 >> \varepsilon$を満たす．x=0での強度分布$f(x,\varepsilon)=\delta(x)$は，固体中で非弾性散乱を受け，単位走行長あたり，単位エネルギー損失あたりにエネルギーΔEを失う確率differential inverse mean free path (DIMFP) $K(\Delta E)$に従って徐々に変化する．Fig. 1に模式的に示すように，ある走行長x'でエネルギー損失量ε'の強度$f(x',\varepsilon')$の一部は，単位走行長dx走った後に，$K(\Delta E)$で表される確率に従ってエネルギーΔEを失い，エネルギー損失量が$\varepsilon'+\Delta E$となる．ここで，DIMFP $K(\Delta E)$と，連続した非弾性散乱を被る間の平均の走行長，非弾性散乱平均自由行程（IMFP）λ_{in}との間には

$$\lambda_{in}^{-1} = \int_0^\infty K(\Delta E)\, d(\Delta E) \tag{1}$$

の関係が成立する．

XPS等において信号電子の軌道を直線と仮定した場合，試料内部で発生した電子は走行長xの増加に伴いエネルギーを失い$\exp(-x/\lambda_{in})$に従ってピーク強度が減衰する．さらに，エネルギーを失った電子は$K(\Delta E)$を反映したエネルギー損失ピークを形成することになる．そのため，電子軌道が直線として取り扱うことが出来る場合は，Landauの取り扱いを用いたスペクトルのバックグラウンド解析により，エネルギー損失過程を記述するDIMFP $K(\Delta E)$やIMFP λ_{in}を実験的に決定することができる．

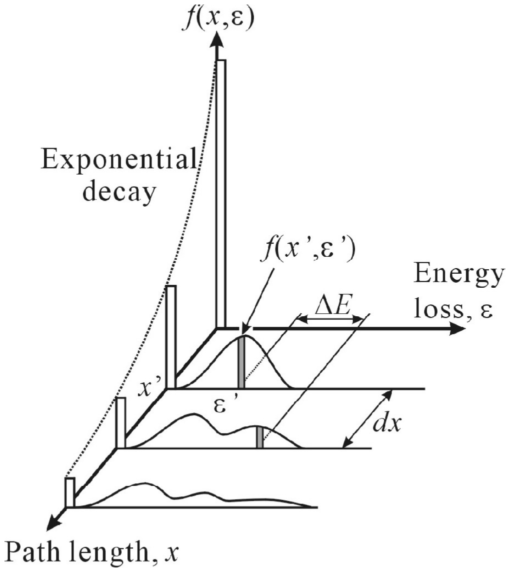


Fig. 1. Schematic of the multiple inelastic scattering process in the Landau treatment.

3．弾性散乱の影響

上述したLandauの取り扱いやIMFP λ_{in}に従ったピーク強度の指数関数的減衰は電子軌道が直線として取り扱える場合にのみ成立する．現実には，信号電子は非弾性散乱によりエネルギーを失うだけでなく，弾性散乱により電子の進行方向も変化するため，弾性散乱の影響が大きい場合は電子軌道が直線であるとする仮定が成立しなくなる．

Fig. 2に，Au，Cu，Siに対する弾性散乱平均自由行程λ_{el}と非弾性散乱平均自由行程λ_{in}を示す．表面電子分光法で用いられる電子のエネルギー領域では，λ_{el}はλ_{in}と同程度，あるいはλ_{in}より短く，弾性散乱の効果が大きいことがわかる．ただし，大部分の弾性散乱は散乱角度が数十度以下の前方散乱であるため，λ_{el}とλ_{in}の直接比較では十分な議論ができない．そこで弾性散乱の効果を見積もる量としてtransport mean free path (TMFP) λ_{tr}がしばしば用いられる．λ_{tr}は微分弾性散乱断面積$d\sigma_{el}(\theta_s)/d\Omega$，散乱角$\theta_s$を用いて次式で定義される．

$$\lambda_{tr}^{-1} = N\int_{4\pi} (1-\cos\theta_s)\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega}(\theta_s)d\Omega \tag{2}$$

ここでNは原子密度である．λ_{tr}は，電子が多重弾性散乱を受けて，最初の進行方向から大きくずれてしまうまでに走る距離，即ち，固体内で発生した直後の進行方向から大きくずれ，直線近似が完全に成立しなくなる走行長を意味する．Fig. 2 に示したλ_{tr}の曲線は，λ_{tr}とλ_{in}が同程度か，数倍程度しか異ならず，表面電子分光法における信号電子の軌道を直線として取り扱えないことを示している．この弾性散乱の影響が，Landau の取り扱いを直接，表面電子分光スペクトルの解析に用いることが出来ない原因の一つである．

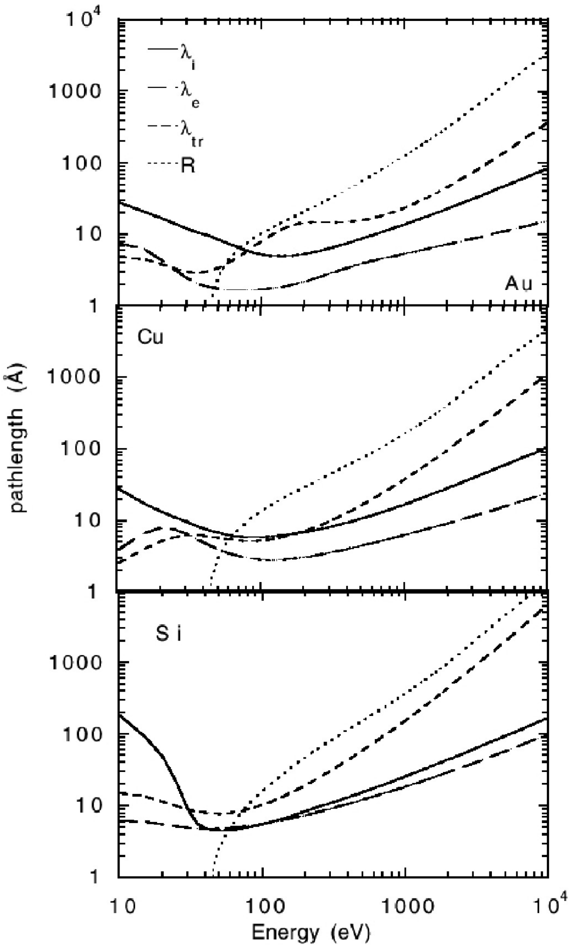


Fig. 2. Elastic, inelastic and transport mean free paths [2]. (Copyright John Wiley & Sons Limited. Reproduced with permission.)

4．バルク内での非弾性散乱

定量分析で用いられる IMFP λ_{in}に従ったピーク強度の指数関数的減衰は，弾性散乱が無視できる場合は，信号電子の発生深さz，試料表面垂直方向から測った放出角度αとして，$\exp(-z/\lambda_{in}\cos\alpha)$で表されるが，弾性散乱の影響が無視できない場合は，IMFP λ_{in}の代わりに effective attenuation length (EAL) λ_{EAL}を用いるべきであるという議論もある．しかしながらこれは，あくまで弾性散乱による電子軌道の変化の影響を取り入れるためであり，バルク励起の IMFP λ_{in}の値自体は，信頼できると考えられている．バルク励起の IMFP λ_{in}については，現在 TPP-2M の式が広く用いられているが，ここでは，詳細は割愛し，TPP の式のもとである，誘電応答理論によって得られるバルク励起の IMFP について述べる．

IMFP λ_{in}は DIMFP $K(\Delta E)$との間に (1) 式に示す関係がある．誘電応答理論では DIMFP $K(\Delta E)$が次式で与えられる．

$$K(\Delta E)=\frac{1}{\pi a_0 E}\int\frac{dk}{k}\mathrm{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)}\right]\times\Theta\left[\frac{\hbar}{2m}\left(2Kk-k^2\right)-\omega\right] \tag{3}$$

ここでa_0は Bohr 半径，Eは電子のエネルギー，kは散乱ベクトル，$\varepsilon(k,\omega)$は誘電関数，$\Theta(x)$は運動量及びエネルギー保存則を表すステップ関数，$\hbar K=mv$は電子の運動量，$\Delta E=\hbar\omega$である．(3) 式から分かる通り，電子のエネルギー損失過程は，エネルギー損失関数と呼ばれる誘電関数の逆数の虚部 $\mathrm{Im}[-1/\varepsilon(k,\omega)]$で決まることになる．広く用いられているエネルギー損失関数は，光学測定から得られる複素屈折率$N=n-ik$から$\varepsilon=\varepsilon_1-i\varepsilon_2=N^2$の関係を用いて実験的に求める事が出来る光学エネルギー損失関数である．ただし，光学エネルギー損失関数は，$k\rightarrow 0$の極限での$\mathrm{Im}[-1/\varepsilon(0,\omega)]=\mathrm{Im}[-1/\varepsilon(\omega)]$であるのに対して，電子のエネルギー損失は，$k$と$\omega$の関数であるエネルギー損失関数に依存する．そのため$\mathrm{Im}[-1/\varepsilon(\omega)]$を$k$に関して拡張する必要がある．この光学エネルギー損失関数の拡張は Ritchie-Howie のアルゴリズムを発展させた Penn のアルゴリズムを用いて行われる．Penn のアルゴリズムを用いることにより，(3) 式は，

$$K(\Delta E)=\frac{1}{2\pi a_0 E}\int_0^\infty d(\hbar\omega_0)\frac{\hbar\omega_0}{\Delta E(\Delta E-\hbar\omega_0)}\times\mathrm{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega_0)}\right]\Theta\left[\frac{\hbar^2}{2m}\left(2K\bar{k}-\bar{k}^2\right)-\omega\right] \tag{4}$$

と書き換えることができる．ここで$\bar{k}$ は分散関係 $\omega_k(k,\omega_0)$ において $\omega_k(\bar{k},\omega_0)=\omega$ を満たす．

Fig. 3 及び 4 に，Si と Au に対するエネルギー損失関数 Im[-1/$\varepsilon(k,\omega)$] と DIMFP $K(\Delta E)$ を示す．DIMFP のプロファイルがエネルギー損失関数のプロファイルを反映していることが分かる．

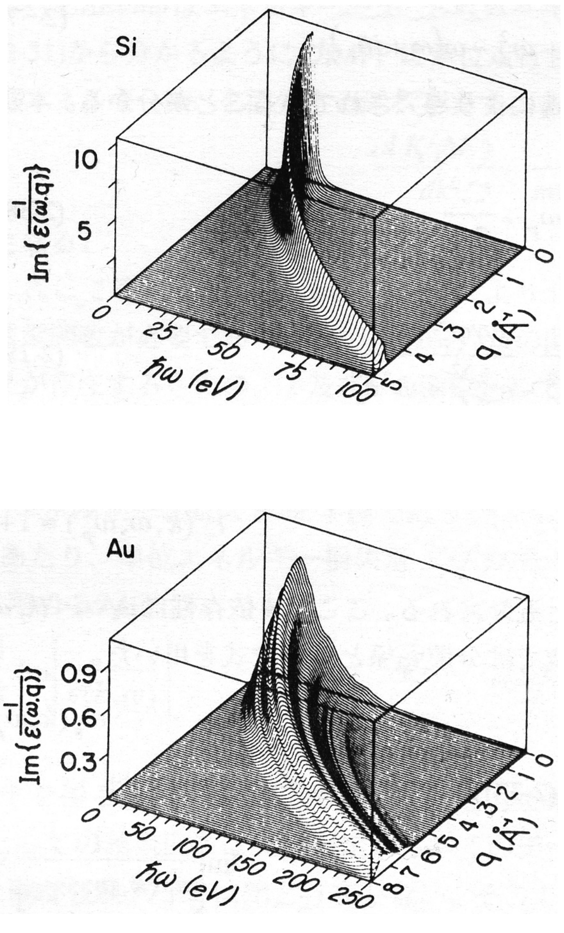


Fig. 3. Energy loss functions, Im[-1/$\varepsilon(\kappa,\omega)$], for Si and Au [3].

この，光学エネルギー損失関数を用いて得られる DIMFP $K(\Delta E)$ と IMFP λ_{in} は，表面励起が無視でき，バルク励起のみが寄与する系をよく再現できる．特に，透過電子エネルギー損失分光法のように弾性散乱を無視できる系では，(4) 式と Landau の取り扱いを組み合わせることで，実験結果を非常によく再現できる．これに対して表面電子分光法では，上述した弾性散乱の効果に加えて，表面励起のために表面近傍での DIMFP $K(\Delta E)$ が，(4) 式で与えられるバルク励起に対する DIMFP と大きく異なるため，スペクトルに見られるエネルギー損失構造の解析が複雑となる．

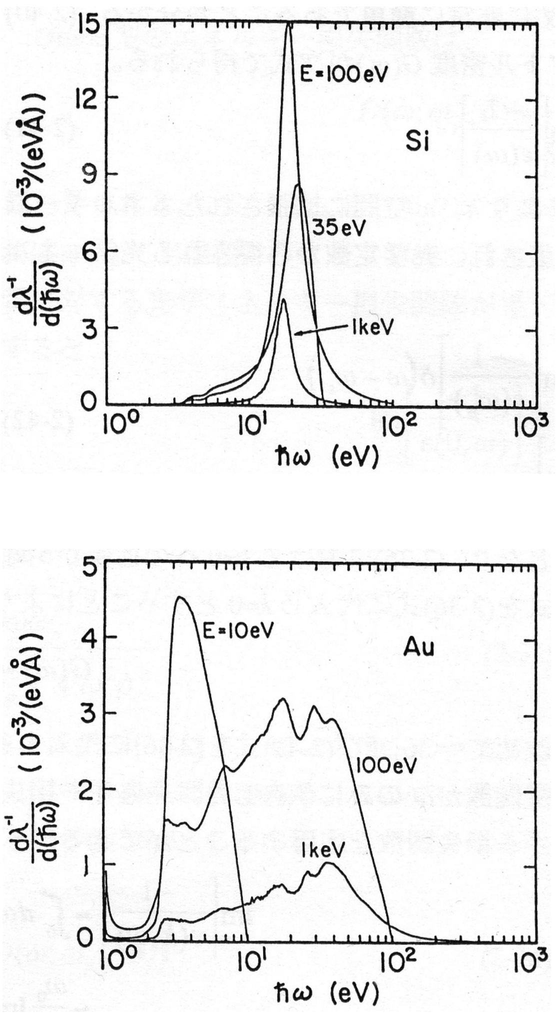


Fig. 4. DIMFP $K(\Delta E)$ for Si and Au [3].

5. Elastic peak electron spectroscopy

上述したように，光学エネルギー損失関数を用いるとバルク励起に対する IMFP λ_{in} が得られる．この IMFP λ_{in} を実験的に求める手法として elastic peak electron spectroscopy (EPES) が広く用いられている．EPES による IMFP の測定は，電子軌道計算の Monte Carlo (MC) シミュレーションと組み合わせて行われる．EPES では弾性散乱ピーク強度を測定し，入射電子強度の減衰の程度から IMFP を測定する．まず，EPES による IMFP 測定法について概説する．

入射電子の弾性散乱のみを考慮した MC シミュレーションにより，N_0 個の入射電子について軌道

を計算する．N_0 個の入射電子のうち，固体表面から後方散乱されて分析器で検出される i 電子について，非弾性散乱による強度の減衰は，固体内での走行長 s_i を用いて $\exp(-s/\lambda_{in})$ で与えられることから，弾性ピーク強度 N_{el} は，

$$N_{el} = \eta \sum_{i,\mathrm{detected}} \exp(-s_i/\lambda_{in}) \quad (5)$$

で与えられる．ただし η は分析器の透過関数である．MC シミュレーションにより検出される電子の s_i の分布が得られれば，実験で得られた入射電子に対する弾性ピークの強度比 N_{el}/N_0 を再現できる λ_{in} をフィッティングにより求めることが出来る．しかしながら，(5) 式に含まれる透過関数 η のために，弾性ピークの絶対強度を正確に測定することが困難である．そのため，通常は，リファレンス試料の IMFP を既知として，試料に対する N_{el}/N_0 をリファレンス試料に対する N_{el}/N_0 で規格化して試料の IMFP を求める．本手法によりリファレンス試料を用いて実験的に得られる IMFP は，TPP-2M を用いて得られる IMFP，即ちバルク励起に対する IMFP λ_{in} と非常によく一致する．しかしながら，リファレンス試料を用いずに弾性ピークの絶対強度の測定値から得られる N_{el}/N_0 は，λ_{in} と MC シミュレーションから (5) 式を用いて求まる N_{el}/N_0 と全く一致しなくなる．その一例を Fig. 5 に示す．

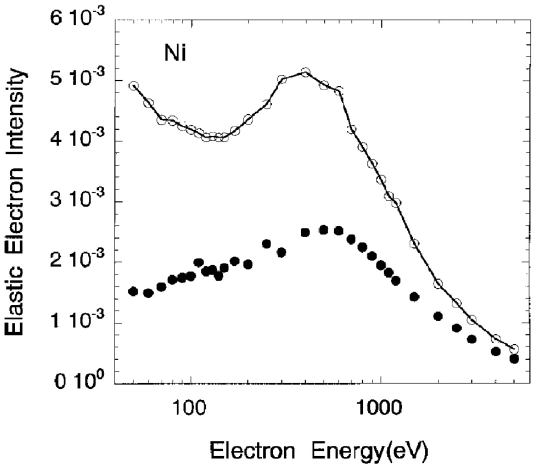


Fig. 5. Elastic peak intensities from Ni as a function of the primary energy of electrons. The open and solid marks represent the calculated result and the experimental one obtained using a Goto-type CMA [4]. (Copyright John Wiley & Sons Limited. Reproduced with permission.)

Fig. 5 は，Goto-type の円筒鏡型分析器（CMA）で得られた Ni に対する弾性散乱ピーク強度比の絶対値（●）と，MC シミュレーションによって得られる s_i と λ_{in} から (5) 式を用いて得られた値（○）を比較した結果である．計算により得られる弾性ピークの絶対強度が実験結果に比べて大きいことが分かる．これは，λ_{in} の値に問題があるのではなく，表面励起効果のためであると考えられる．実験で得られる弾性ピーク強度が表面励起による減衰を受けていることが原因である．(5) 式では表面励起による減衰が考慮されていないため，計算により得られる弾性ピーク強度の方が実験結果より大きな値になる．Fig. 5 において実験と計算結果のずれが低エネルギー側で大きく，これは電子のエネルギーが低いほど表面励起が顕著になることに一致する．Fig. 5 の結果は，表面励起により信号電子の強度が数十 % 以上も減衰することを意味し，定量分析において表面励起効果を考慮するこ必要があることを示している．なお，EPES における表面励起の寄与を定量的に議論するためには，スペクトルの絶対測定が必要であることを述べておく．

6. Surface excitation parameter

表面励起によると考えられる EPES における弾性ピーク強度の実験と計算結果のずれは，surface excitation parameter (SEP) によって説明される．ここではまず，SEP について概説する．

今，DIMFP $K(\Delta E)$ がバルク励起による DIMFP と表面励起による DIMFP に分離できるとする．

$$K(\Delta E,\alpha,z) = K_B(\Delta E) + K_S(\Delta E,\alpha,z) \quad (6)$$

ここで $K_B(\Delta E)$ 及び $K_S(\Delta E,\alpha,z)$ はそれぞれ，バルク及び表面励起による DIMFP，α は電子の速度ベクトルと試料表面垂直方向の間の角度，z は試料表面からの距離である．固体表面が $z=0$ にあるとし，$z<0$ を固体，$z>0$ を真空とすると，$z>0$ では $K_B(\Delta E)=0$，十分固体内部では

$$K(\Delta E,\alpha,z=-\infty)=K(\Delta E)=K_B(\Delta E)$$

であり，固体表面近傍では表面励起によるエネルギー損失が起こる．また，表面励起のために固体表面近傍では DIMFP が α と z に依存することになる．表面励起効果が顕著な領域は，表面プラズモンのエネルギー $\hbar\omega$ と電子のスピード v から，$\sim v/\omega$ を用いておおよそ見積もることができ，$\hbar\omega$=12eV，電子のエネルギーを 1keV とすると，~10Å 程度となる．1keV の電子の IMFP が 20Å 程度であること

から，表面励起の寄与が非常に大きいことが分かる．

Fig. 6 は，Au 内部から表面へ向かって走っている 500eV の電子に対する DIMFP を理論的に計算した結果で，十分固体内部（$z \to -\infty$）でのバルク励起のみによる DIMFP と，表面近傍での DIMFP の形状が大きく異なり，表面近傍ほど低エネルギー損失側の値が大きいことが分かる．Fig. 7 は Au 表面から離れていく電子に対する DIMFP で，表面励起のみによる DIMFP である．表面電子分光スペクトルに見られるバックグラウンドの構造は DIMFP に依存するため，表面励起効果により損失構造が変化することになる．

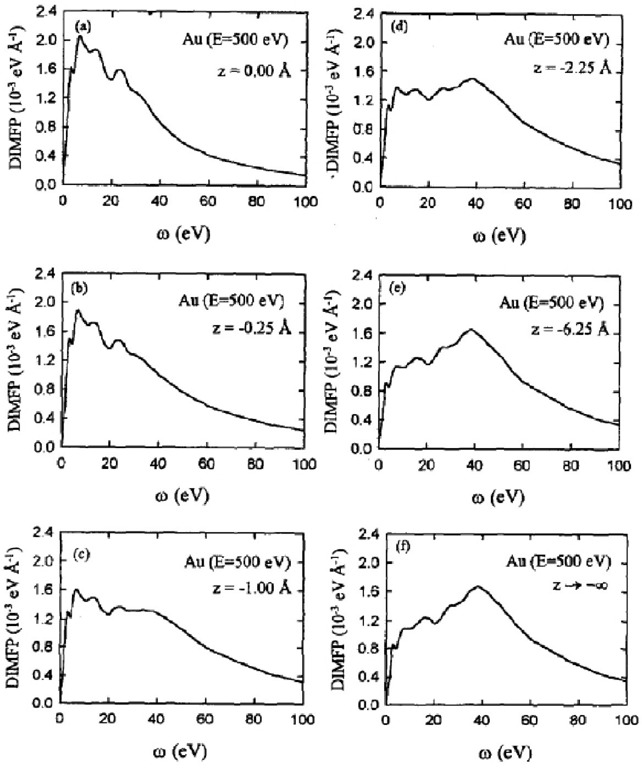


Fig. 6 DIMFPs for a normally escaping electron with 500 eV inside Au [5]. (Reprinted with permission from Elsevier.)

Fig. 8 は (6) 式の DIMFP を (1) 式へ代入して得られたバルク及び表面励起による IMFP の逆数である．試料は Al，電子のエネルギーは 500eV である．表面プラズモンとバルクプラズモンの直行性のために，表面近傍でバルク励起の確率が減少している．その結果，表面近傍の IMFP がバルク内部と殆ど同じであることが分かる．

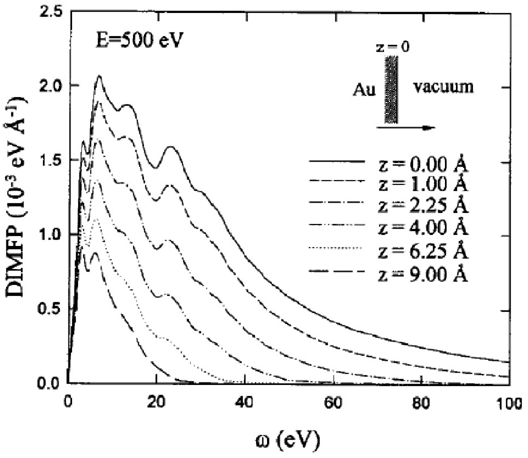


Fig. 7 DIMFPs for a normally escaping electron with 500 eV outside Au [5]. (Reprinted with permission from Elsevier.)

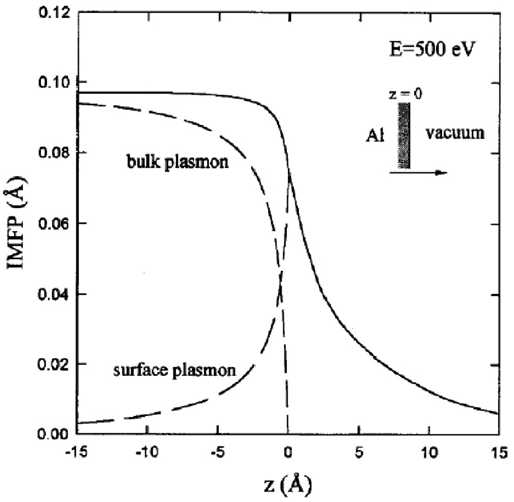


Fig. 8 Inverse IMFPs as a function of depth for a 500 eV electrons normally exiting from Al [5]. (Reprinted with permission from Elsevier.)

(6) 式に含まれる $K_S(\Delta E,\alpha,z)$ を全走行長と全エネルギー損失にわたって積分，即ち

$$P_S(E,\alpha) = \int_0^{E_0} d(\Delta E) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{\cos\alpha} K_S(E,\Delta E,\alpha,z) \quad (7)$$

で得られる $P_S(\Delta E,\alpha)$ を surface excitation parameter (SEP) と呼ぶ．(3) 式からも分かる通り，DIMFP は電子のエネルギー E にも依存し，以下で SEP の電子のエネルギー依存性についても述べるため，(7) 式では $P_S(\alpha)$ ではなく $P_S(E,\alpha)$，DIMFP を $K(E,\alpha)$ と

した．Fig. 9 は Au に対する SEP の計算結果である．α が大きくなると急激に SEP が大きくなることが分かる．また，電子のエネルギーが低くなるにつれて SEP が大きくなることもわかる．

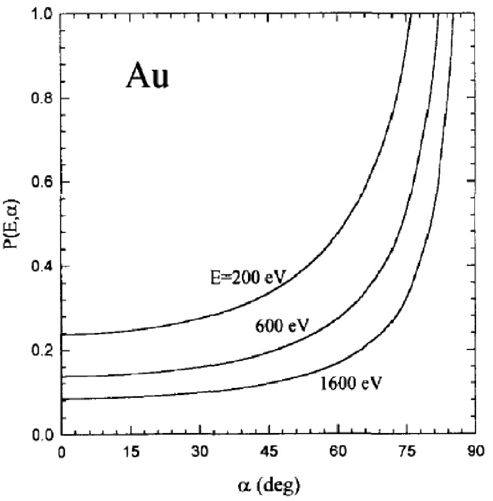


Fig. 9 SEP for Au [6]. (Reprinted with permission from Elsevier.)

表面励起が Poisson 過程に従うとすると，電子が表面をまたぐ時に n 回の表面励起を被る確率 P_n は SEP を用いて，

$$P_n = \frac{1}{n!} P_s(E,\alpha)^n \exp[-P_s(E,\alpha)] \tag{8}$$

で与えらる．そのため，EPES において電子が表面励起を被らずに表面をまたぐ確率 f_S は，

$$f_S = \exp[-P_S(E,\alpha_{in})]\exp[-P_S(E,\alpha_{out})] \tag{9}$$

で表されることになる．ここで α_{in} 及び α_{out} は電子の入射角，検出角である．すなわち，(5) 式は，

$$N_{el} = f_S \eta \sum_{i,\mathrm{detected}} \exp(-s_i/\lambda_{in}) \tag{10}$$

と書き直されることになる．(9) 式と (10) 式を用いることで f_S あるいは SEP $P_S(E,\alpha)$ を実験的に求めることができる．その例として，Fig. 10(a) 及び (b) に，Fig. 5 に示した実験で得られた弾性ピーク強度から f_S 及び SEP $P_S(E,\alpha)$ を求めた結果を示す．

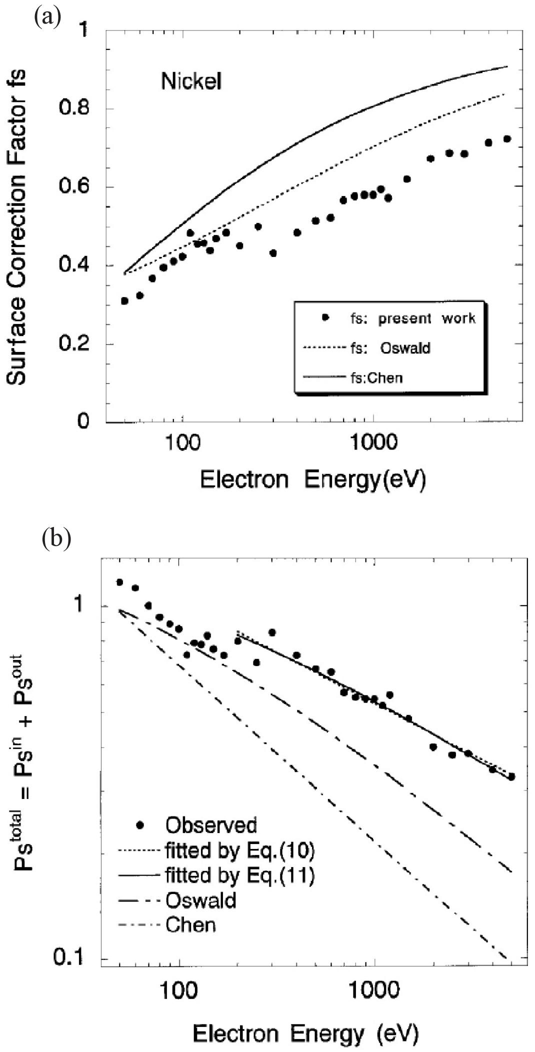


Fig. 10 f_S and SEP $P_S(E,\alpha)$ for Ni determined by EPES [4]. (Copyright John Wiley & Sons Limited. Reproduced with permission.)

7. Tougaard の方法

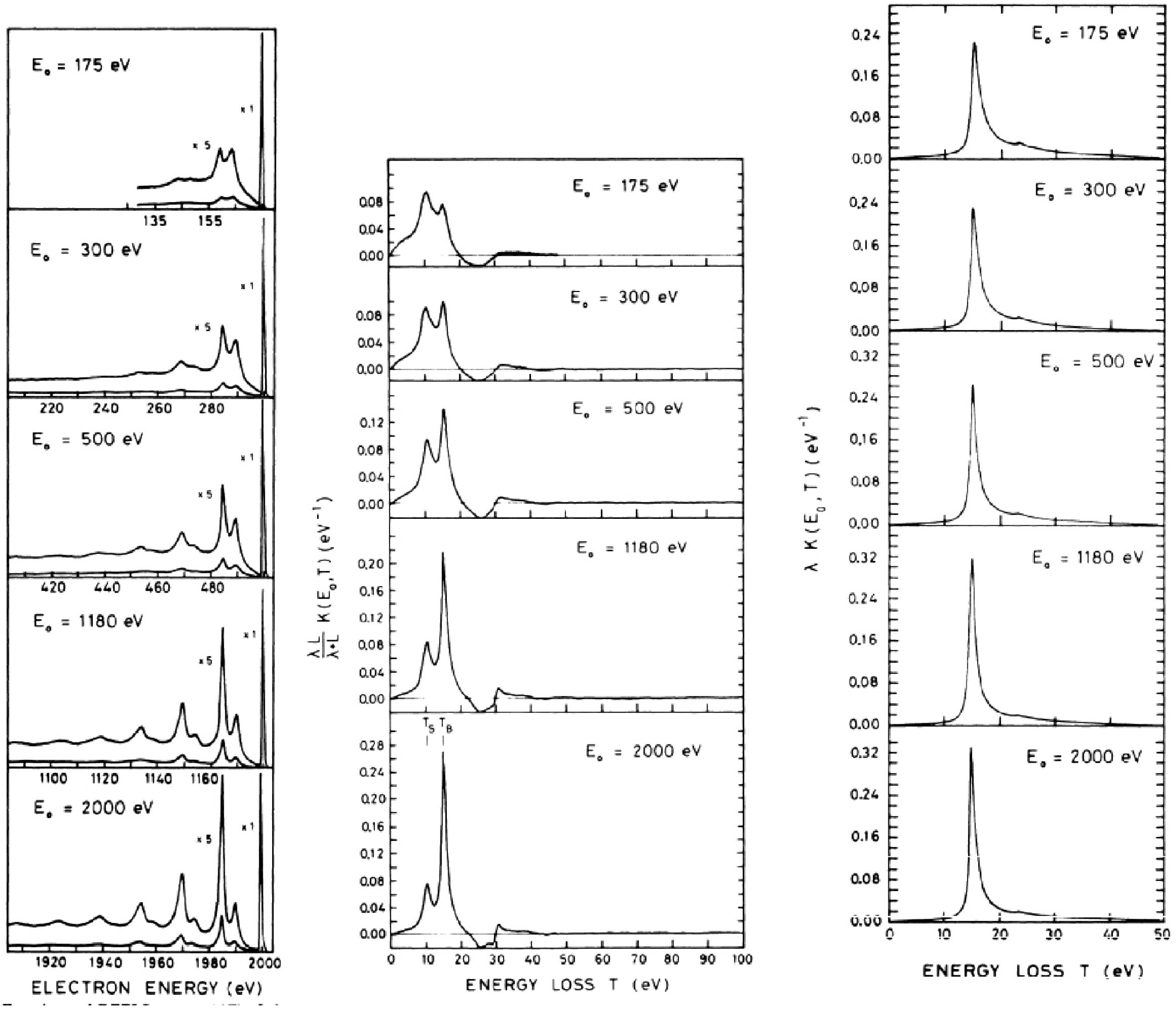
Tougaard は，Landau の取り扱いを表面電子分光スペクトル解析へ応用し，現在では，バックグラウンド除去法の一つとして広く用いられている．Tougaard の方法では，スペクトルのバックグラウンド除去だけでなく，反射電子エネルギー損失分光法（REELS）スペクトル解析から，DIMFP を導出することも可能である．ここでは REELS 解析と，Tougaard の方法を用いた REELS 解析による SEP の導出について概説する．

表面電子分光法における Landau の取り扱いで最も問題となるのが弾性散乱の効果である．Tougaard の方法では，弾性散乱の効果も含めた走行長分布について解析式を用いて，次式で表されるバックグラウンド解析の式を導出している．

$$\frac{\lambda_{\mathrm{in}} L}{\lambda_{\mathrm{in}} + L} K\left(E_0, E_0 - E\right) = \frac{j_l(E) - \int_E^{E_0} \frac{\lambda_{\mathrm{in}} L}{\lambda_{\mathrm{in}} + L} K\left(E_0, E' - E\right) j_l(E') dE'}{\int_{E_0^-}^{E_0^+} j_l(E') dE'} \tag{11}$$

ここで $j_l(E)$ は測定したREELSスペクトル，$L=2\lambda_{\mathrm{tr}}$ である．(11) 式を用いたREELS解析により表面励起効果も含んだDIMFPの導出が行える．

Fig. 11(a) 及び (b) は，Al に対するREELSスペクトルと，(11) 式を用いたREELS解析により導出したDIMFPである．Al では表面プラズモンピークが鋭いピークとして現れるため，DIMFPにおいても表面プラズモンによる鋭いピークが見られることがわかる．また，電子の入射エネルギーが低いほど，DIMFPにしめるバルク励起の寄与が小さくなっている．(c) は，理論的に得られるバルク励起のみのDIMFPである．(b) と (c) を比較すると，理論的に得



(a)　(b)　(c)

Fig. 11 (a) Experimental REELS spectra for Al. (b) DIMFPs derived by the REELS analysis using the Tougaard method. (c) Theoretical DIMFPs for the bulk excitation [7]. (Reprinted figures with permission from [S. Tougaard and I Chorkendorff, Phys. Rev. B **35**, 6570 (1987)]. Copyright 1987 by the American Physical Society.)

られたバルク励起のみの DIMFP に比べ，表面励起のためにバルクプラズモンピーク強度が低いことがわかる．

Fig. 11 に示したように，Tougaard の方法を用いた REELS 解析により表面励起効果も含んだ DIMFP が導出できる．この DIMFP を用いた，SEP の導出も報告されているので紹介する．

Fig. 12 は，(11) 式を用いた REELS 解析により導出した，Sn の DIMFP である．電子の入射エネルギーにより値が異なるため，バルクプラズモンピークの位置で規格化してある．予測される通り，入射エネルギーが低いほど，低エネルギー損失領域に見られる表面プラズモン励起の寄与が大きくなっている．

次に Fig. 13 に示すように，Tougaard のユニバーサルな DIMFP をバルク励起による DIMFP とし，REELS 解析から得られた DIMFP とバルク励起による DIMFP の差を表面励起の寄与とする．この，全 DIMFP に対する表面励起による DIMFP の割合として求めた SEP を Fig. 14 に示す．入射エネルギーが低いほど SEP が大きくなっていることがわかる．ただし，本手法は，REELS スペクトルにおいてバルクプラズモン損失ピークが比較的鋭く現れる系に対してのみ有効であることを述べておく．

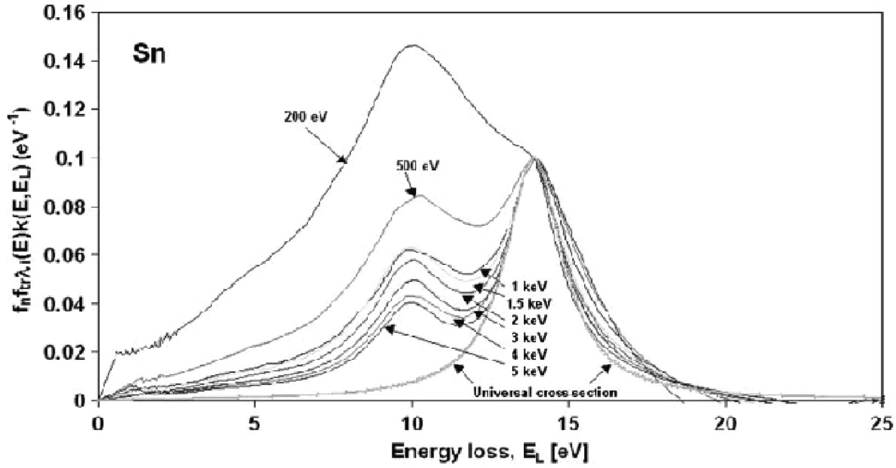


Fig. 12. Normalized DIMFPs of Sn fitted at the bulk plasmon energy. The DIMFPs are obtained by the REELS analysis using the Tougaard method [8]. (Copyright John Wiley & Sons Limited. Reproduced with permission.)

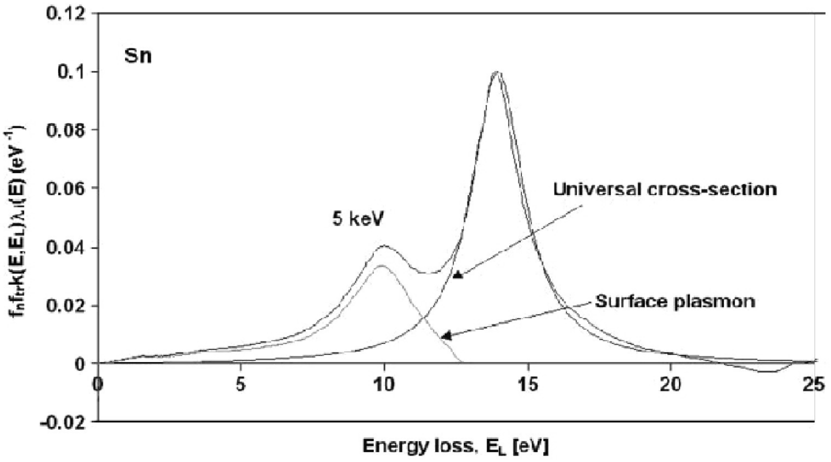


Fig. 13. Separation of the surface plasmon loss peak from the experimentally determined DIMFPs. The bulk plasmon loss peak is described by the Tougaard' universal formula [8]. (Copyright John Wiley & Sons Limited. Reproduced with permission.)

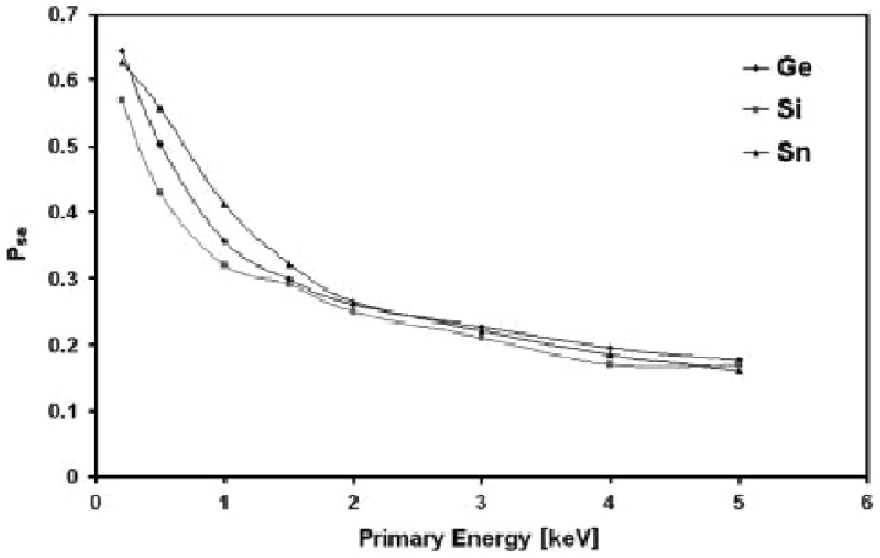


Fig. 14. Surface excitation parameter for Sn, Si and Ge determined by the REELS analysis [8].
(Copyright John Wiley & Sons Limited. Reproduced with permission.)

8. Partial intensity approach

partial intensity approach (PIA) では，REELSスペクトルのバックグラウンドを n 回の散乱を被った電子による強度，partial intensity R_n を用いて，バックグラウンドを分離する．今，バルク励起及び表面励起の回数を n_B，n_S とすると，REELS スペクトルは $J(E)$,

$$J(E) = \sum_{n_B=0}^{\infty}\sum_{n_S=0}^{\infty} R_{n_B} R_{n_S} L_{n_B,n_S}(\Delta E) \otimes F(E+\Delta E) \tag{12}$$

で表される．ここで $L_{nB,nS}$ (ΔE) は，n_B 及び n_S 回のバルク及び表面励起を被った時のエネルギー損失分布，⊗ はコンボリューションを表し，$F(E+\Delta E)$ はREELS における入射電子のエネルギー分布，$L_{nB,nS}$ (ΔE) は，

$$\int_0^{E_0} K_B(\Delta E)\, d(\Delta E) = 1$$
$$\int_0^{E_0} d(\Delta E) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{\cos\alpha} K_S(E,\Delta E,\alpha,z) = 1 \tag{13}$$

が成立するように規格化された $K_B(\Delta E)$ 及び $\int dz/(\cos\alpha)\, K_S(\Delta E,\alpha,z)$ の n_B 及び n_S 回のコンボリューションに相当する．本手法によりSEP を求めることができ，SEP は弾性散乱ピーク強度に対する表面励起１回の成分，即ち，

$$\mathrm{SEP} = \frac{R_{n_B=0} R_{n_S=1}}{R_{n_B=0} R_{n_S=0}} \tag{14}$$

として与えられる．

Fig. 15 は，理論的に得られる $K_B(\Delta E)$ 及び $\int dz/\cos\alpha\, K_S(\Delta E,\alpha,z)$ を用いて，実験で得られた REELS スペクトルを，R_{nB} 及び R_{nS} をフィッティングパラメータとして再現した結果である．Si，Cu については よく再現できていることがわかるものの，Mo では若干ずれが大きい．これは，Mo では n_S=1 の成分が再現できていないためであると考えられる．

Fig. 16 は (14) 式から求めた SEP である．自由電子金属に近い鋭いプラズモン損失ピークが現れる Si の結果（○）が，破線で示した自由電子金属に対する理論式に最も近いことがわかる．

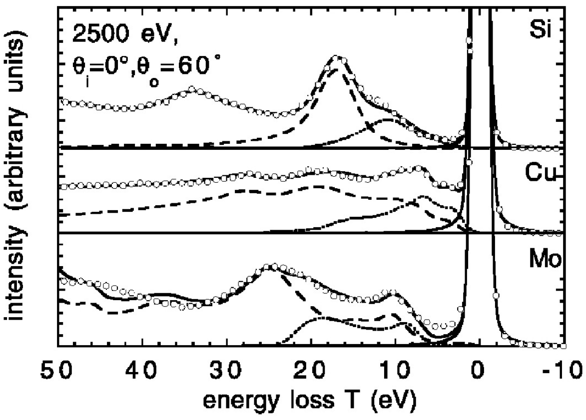


Fig. 15. REELS spectra for 2500 eV electrons. The open circles correspond to the experimental data. The solid line is the results of fitting eq. (12) to the experimental data. The broken and dotted line represent the contribution of the single volume and surface losses, respectively [9]. (Reprinted with permission from Elsevier.)

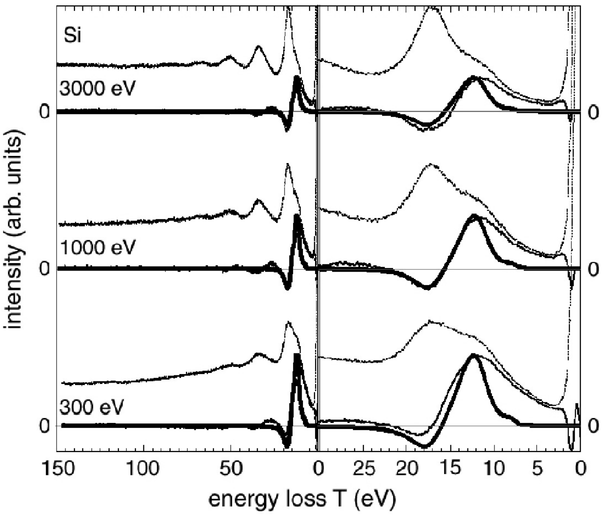


Fig. 17. Experimental REELS spectra (the thin dotted line) and the energy loss distribution due to the single surface excitation (the lower thin line) [10]. (Copyright John Wiley & Sons Limited. Reproduced with permission.)

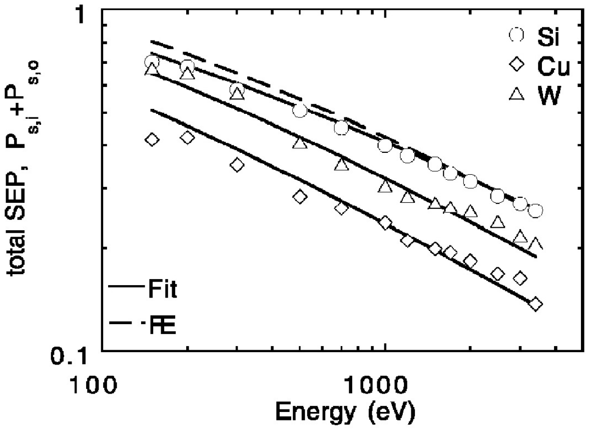


Fig. 16. SEP determined by the REELS analysis shown in Fig. 15 [9]. (Reprinted with permission from Elsevier.)

さらに，partial intensity analysis を用いたバックグラウンド解析により，REELS スペクトルに含まれる 1 回の表面励起による成分の抽出も報告されている．この場合，(12) 式のうち，$L_{n\mathrm{B},n\mathrm{S}}(\Delta E)$ に含まれる表面励起によるエネルギー損失分布のみを未知として，REELS 解析を行う．Fig. 17 に細線で示す曲線が得られた結果である．

9. Extended Landau theory

Landau の取り扱いでは，軌道が直線として取り扱われていることを述べた．Tougaard の方法では弾性散乱の影響を解析的に導入しているのに対して，extended Landau theory では，Landau の取り扱いに直接，弾性散乱の効果を取り入れて REELS 解析を行う．スペクトル解析法としては，PIA に近い．

Extended Landau theory は，エネルギーに関する Fourier 空間において，

$$\tilde{J}(s)=\tilde{F}(s)\sum_{n=0}^{\infty}\alpha_n\left[\lambda_{\mathrm{in}}\tilde{K}(s)\right]^n \qquad (15)$$

で与えられる．$\tilde{J}(s)$，$\tilde{F}(s)$，$\tilde{K}(s)$ はそれぞれ，REELS スペクトル，入射電子のエネルギー分布，DIMFP のエネルギーに関するフーリエ変換である．α_n が弾性散乱に対する補正因子で，n 回の非弾性散乱を被った電子がいくつ検出されたかを表す．$\left[\lambda_{\mathrm{in}}\tilde{K}(s)\right]^n$ は実空間において DIMFP の n 回のコンボリューション，即ち n 回の非弾性散乱によるエネルギー損失分布に相当し，REELS スペクトルのバックグラウンドを α_n の重み付きで，各 n 回の非弾性散乱の成分に分離することになる．(15) 式を用いて得られる DIMFP について (4) 式を解く

ことで，エネルギー損失関数を導出することができ，バルク励起だけでなく表面励起も含んでいるため，実効エネルギー損失関数と呼ばれる．なお α_n はMC シミュレーションにより求める．

Fig. 18 に細線で示すスペクトルはGoto-type のCMA で得られたREELS スペクトルである．これらのREELS スペクトルを extended Landau theory により解析して得られた実効エネルギー損失関数がFig. 19 である．実効エネルギー損失関数は，バルク励起に相当する光学エネルギー損失関数に比べ低エネルギー損失領域の強度が強く，Al 以外でも光学表面エネルギー損失関数 $\mathrm{Im}[\varepsilon_{opt}(\omega)+1]^{-1}$ に近いプロファイルを持つことがわかる．これらは入射エネルギーが 1 keV の場合でも，表面励起が顕著であることを示している．Fig. 18 の太線はFig. 19 の実効エネルギー損失関数を用いたMC シミュレーションにより得られたREELS スペクトルで，実験スペクトルがよく再現できていることがわかる．これに対して，光学エネルギー損失関数を用いたMC シミュレーションにより得られたREELS スペクトルではバルク励起しか考慮されていないため，実験スペクトルを再現できていないことがわかる．

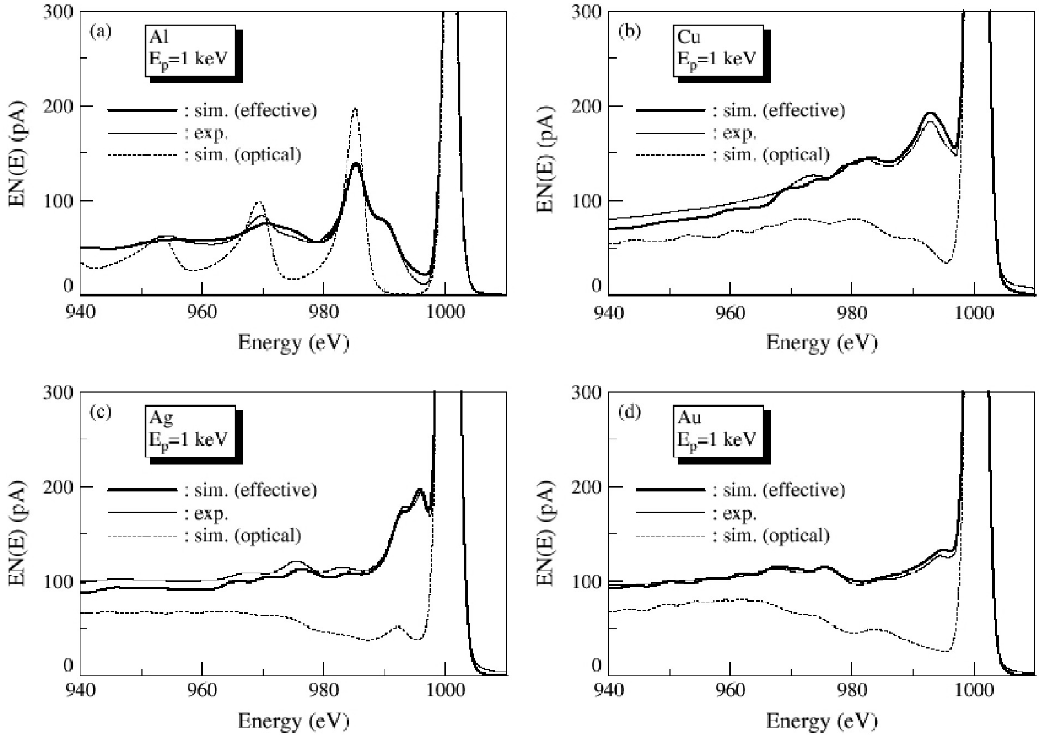


Fig. 18. REELS spectra for 1 keV electrons [11].
(Copyright John Wiley & Sons Limited. Reproduced with permission.)

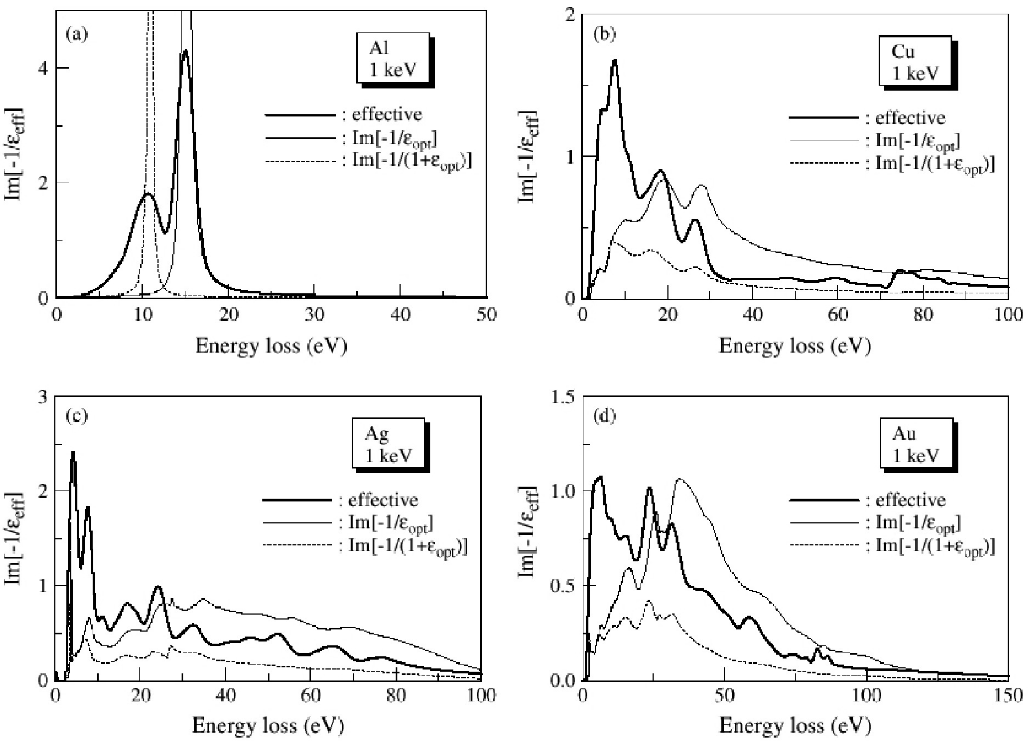


Fig. 19. Effective energy loss functions derived by the REELS analysis using the extended Landau theory [11].
(Copyright John Wiley & Sons Limited. Reproduced with permission.)

10. まとめ

以上，表面電子分光スペクトルのバックグラウンド解析の基本となるLandauの取り扱い，多重散乱の影響並びに，弾性ピーク・バックグラウンドに対する表面励起効果と，スペクトル解析による表面励起効果の抽出に関して述べた．以下，本稿のまとめについて述べる．

バックグラウンド解析に関する研究の主な目的は，スペクトルのバックグラウンド除去と信号電子のエネルギー損失過程に関する情報の抽出である．一般に行われる定量分析ではピーク強度が問題となるため正確なバックグラウンド除去法が必要となるものの，バックグラウンド除去法よりもむしろ，表面励起効果によるピーク強度の減衰の方が分析の定量性に影響を与えている可能性が大きく，定量分析において表面励起効果を考慮する必要がある．

現時点では，表面電子分光法における表面励起効果を解析的・定量的に扱うことが非常に困難である．その原因の一つは本稿でも述べた通り，多重の弾性・非弾性散乱過程である．さらに表面励起効果は試料の構成元素にも顕著に依存し，合金・化合物等においては組成・結合状態，薄膜試料においては膜厚にも依存する．単体試料においてでさえも，表面汚染により表面励起効果が著しく変化する．これら表面励起現象を学術的・系統的に理解していくことが，定量精度の向上に不可欠である．

今後，表面励起効果も考慮した定量分析法を確立するためには，これら多くの影響を考慮したスペクトル解析法が必要となる．多重散乱過程に関してはMCシミュレーションを組み合わせた解析が最も有効であろう．定量分析において表面励起効果を取り扱うにはSEPによる補正が簡便である．そのためには基本元素に対するSEPのデータベース化・ユニバーサルな関数の導出に加え，表面電子分光スペクトルのピークに付随して現れるバックグラウンド解析によるSEPの導出法の確立などが有効であろう．これら新しい解析法を確立するためには，学術的な現象の理解だけでなく，実用を見据えた，扱いやすい形での展開が不可欠である．

参考文献

[1] L. Landau, J. Phys. (Moscow) **8**, 201 (1944).
[2] W.S.M. Werner, Surf. Interface Anal. **31**, 141 (2001).
[3] Z.-J. Ding and R. Shimizu, Surf. Sci. **222**, 313 (1989).
[4] S. Tanuma, S. Ichimura and K. Goto, Surf. Interface Anal. **30**, 212 (2000).
[5] Y.F. Chen and C.M. Kwei, Surf. Sci. **364**, 131 (1996).
[6] Y.F. Chen, Surf. Sci. **345**, 213 (1996).
[7] S. Tougaard and I Chorkendorff, Phys. Rev. B **35**, 6570 (1987).
[8] S. Gurban, G. Gergely, M. Menyhard, J. Adam, M. Adamik, Cs. Daroczi, J. Toth, D. Varga, A. Csik and B. Gruzza, Surf. Interface Anal. **34**, 206 (2002).
[9] W.S.M. Werner, W. Smekal, C. Tomastik and H. Störi, Surf. Sci. **486**, L461 (2001).
[10] W.S.M. Werner, Surf. Interface Anal. **35**, 347 (2003).
[11] T. Nagatomi, Y. Takai, B.V. Crist, K. Goto and R. Shimizu, Surf. Interface Anal. **35**, 174 (2003).