

固体中における電子の有効非弾性平均自由行程 (I)

田沼繁夫*, 一村信吾**, 吉原一紘***

*シヤハネンゾウ分析センター 〒335 戸田市新曾南 3-17-35

**電子技術総合研究所 〒305 つくば市梅園 1-1-4

***金属材料技術研究所 〒305 つくば市千現 1-2-1

電子の有効非弾性平均自由行程 (EIMFP) をモンテカルロ法を用いて, リチウム, ナトリウム, カリウム, ルビジウム, アルミニウム, ケイ素, 銅, 銀, 金について50~2000eVのエネルギー範囲で計算した. この有効非弾性平均自由行程は弾性散乱を考慮した場合の2つの非弾性散乱間の直線距離として提案されている物理量である.

その結果, 100eV以上では $EIMFP = \gamma \cdot IMFP$ と近似でき, この係数 γ は0.85~1.0であった. 1000eV以上ではアルカリ金属, アルミニウム, ケイ素では係数は0.94以上であり, この場合は弾性散乱の影響は無視することができると考えられる. また, 50eVにおける銀, 金では距離に対する強度の減衰は指数関数的に減少せず, γ を決めることはできなかった.

1. はじめに

固体中における電子の非弾性自由行程 IMFP や有効減衰長さ EAL, DDF (Depth Distribution Function) の値はAESを始めとして種々の表面分析法において, 感度やマトリックス効果を表す重要な物理量である. しかし, 表面組成や表面薄膜の厚さの測定など, 用途に応じて使い分ける必要があり, どのような場合にいずれの物理量を用いるべきか等については混乱が見られるのが現状である. さらに, これらの値の精度・正確さ等についても問題が多い.

これらの表面分析に用いられる物理量の中でもっとも基本的なものはIMFPであろう. しかし, この物理量は純粋に非弾性散乱だけをあつかったものであり, 弾性散乱は考慮されていない. このためIMFPは, オージェ電子や光電子の固体中での信号減衰を見積もる上では, もっともふさわしい量であるとはいいがたい.

一方, 弾性散乱の影響を考慮した信号減衰を見積もる物理量は, 長らく減衰長さ (AL) と呼ばれてきた[1]. この物理量は弾性散乱を意識的に考慮して定義されたわけではなく, 実験的に求めてきた故に弾性散乱の影響をうまい具合に含んでいたというのが真実であろう. このため, この物理量は, 限られたデータの蓄積しかないことに加えて実験条件に支配される側面が強く, 汎用的なパラ

メータとして利用する上では問題が多い. このような状況を反映してモンテカルロ法やBoltzmanの輸送方程式をもちいてALを求めることが行われてきた[2]. これらの計算では, 基板と薄膜の種類や取り出し角度の問題が主に扱われ, ALやDDFが求められた. しかし, 最も基本的であると思われる弾性散乱を考慮したバルクの量である「実効的な非弾性平均自由行程」には言及されていない.

そこで, 弾性散乱を考慮した場合の実効的な非弾性平均自由行程を有効非弾性平均自由行程 (EIMFP) と名付け, この量をモンテカルロ法をもちいていくつかの金属について計算した. ここで述べる有効非弾性平均自由行程とは電子が非弾性散乱をおこしてから次の非弾性散乱を起こすまでの直線距離である. したがって, この量は検出器の位置や薄膜等の厚さには無関係なバルクの物理量として計算されることになる.

2. 計算

2.1 対象元素およびエネルギー範囲

有効非弾性平均自由行程 EIMFP を計算した物質はリチウム, ナトリウム, カリウム, ルビジウム, アルミニウム, ケイ素, 金, 銅, 銀である. 計算したエネルギー範囲は50~2000eVである.

2. 2 有効非弾性平均自由行程の計算

EIMFPを計算により見積もるためには、固体中の電子の弾性散乱、非弾性散乱の平均自由行程（これらは、それぞれ弾性散乱断面積、非弾性散乱断面積の逆数に比例する）を利用する必要がある。ここではそれらの値を次のように求めた。

1) 電子の非弾性平均自由行程

電子の固体中における非弾性平均自由行程はエネルギー損失関数を用いるPennのアルゴリズムを用いて計算した値を用いた[3]。ただし、ルビジウムについてはエネルギー損失関数が求められていないので、IMFPの一般式TTP-2M式[4]を用いて計算した。

2) 電子の弾性散乱

弾性散乱の微分散乱断面積は部分波展開法をDirac方程式に適用して、次式の散乱振幅を計算して求めた。

$$\frac{d\sigma^{el}(E)}{d\theta} = |f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2 \quad (1)$$

ここで、 $f(\theta)$ 、 $g(\theta)$ は散乱振幅である。計算にあたっては、電子のスクリーニングを考慮したTDF (Thomas-Dirac-Fermi) ポテンシャルを使った。

弾性散乱によって起こる電子の進行方向の変化を、モンテカルロ法で確率的に見積もるために、(1)式の微分散乱断面積から累積関数 $R(E, \theta)$ を次の式で求めた。

$$R(E, \theta) = \frac{\int_0^\theta \frac{d\sigma^{el}(E, \theta)}{d\theta} d\theta}{\int_0^\pi \frac{d\sigma^{el}(E, \theta)}{d\theta} d\theta} \quad (2)$$

3) モンテカルロプログラムの流れ

以下に説明するアルゴリズムにしたがって電子の弾性・非弾性散乱を追跡し、有効非弾性平均自由行程 EIMFPを計算した。

(1) 発生したエネルギーEの電子が次の散乱を受けるまでの移動距離Sを決定する。弾性、非弾性散乱を区別しない散乱間の平均自由行程 λ_m は

$$\frac{1}{\lambda_m} = \frac{1}{\lambda_{inel}} + \frac{1}{\lambda_{el}} \quad (3)$$

で計算される。

移動距離Sはこの λ_m を用いて次式で確率的に与えられる。

$$S = -\lambda_m \ln(r) \quad (4)$$

ここで、 r は一様乱数である。

(2) 散乱点での散乱の種類を決定する。乱数 r_1 を与えて次の不等式を比較する。

$$r_1 < \frac{\sigma^{inel}(E)}{T(E)} \quad (5)$$

$$T(E) = \sigma^{inel}(E) + \sigma^{el}(E)$$

ここで、 $T(E)$ 、 $\sigma^{inel}(E)$ はそれぞれエネルギーEの電子の全散乱断面積、非弾性散乱断面積である。発生させた乱数が上式を満たせば、この散乱は非弾性散乱であり、電子の追跡はこの時点で終了する。満たさなければ、この散乱は弾性散乱であり、次のように散乱角 θ_e 、方位角 ϕ を決定し、電子の移動方向、空間座標を決める。

A) θ_e の決定：乱数 r_2 と(2)式で与えられる累積関数から次式を満足する θ_e を求める。

$$R(E, \theta_e) = r_2 \quad (6)$$

B) ϕ の決定：乱数 r_3 を使って、次式で求める。

$$\phi = 2\pi r_3 \quad (7)$$

このようにして、最終的には電子が非弾性散乱を起こすまで、電子の追跡を行う。また、その時点での空間座標を決め電子の走行の原点からの直線距離を求める。

3. 結果および考察

3. 1 計算結果

3. 1. 1 アルカリ金属

代表例として50, 100, 1000, 2000 eVにおけるLi, Na, K, Rbについての電子の非弾性散乱間の距離の分散を図1から4に示す。図中の黒丸は原点で発生した電子がこの距離まで非弾性散乱せずに到達する割合を表している。この強度は規格化してある。また、図中の点線はPennのアルゴリズムで計算したIMFPを用いて計算した規格化した強度変化のカーブである。すなわち、

IMFPを λ , 規格化強度を $F(z)$ とすれば,

$$F(z) = \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) \quad (8)$$

ここでは当然ながら弾性散乱効果は含まれない。
また、この $F(z)$ はIMFPから計算されるDDFと同様な関数である。(ただし、DDFとするには表面の位置を仮定する必要がある。)

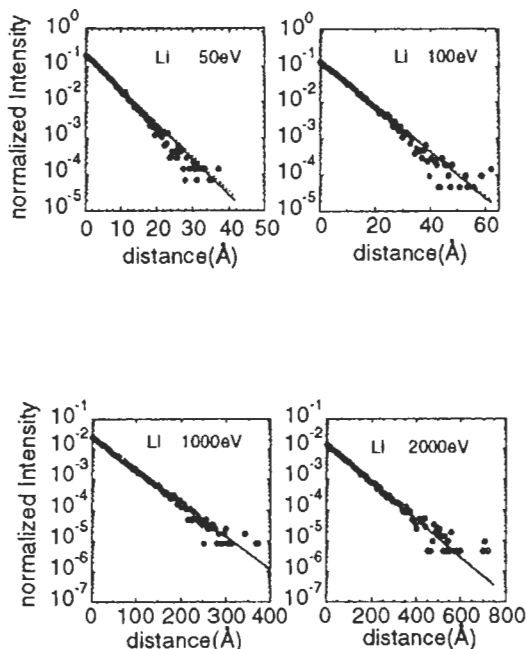


図1. リチウムの有効非弾性平均自由行程の計算結果. 丸は原点からこの距離まで電子が非弾性散乱せずに到達する割合. 実線は(9)式によるカーブフィットの結果. 点線はIMFPを用いて(8)式から計算した値.

典型的な自由電子的金属であるアルカリ金属では、これらの図1から4から明らかなようにMC法によって求めた規格化強度(図中の黒点)は距離に対して指数関数的に減少している。そこで、この有効非弾性平均自由行程はIMFPに弾性散乱に依存する係数を乗ずることで表現することができると考え、次式によりカーブフィットを行った。

$$G(z) = \frac{1}{\gamma\lambda} \exp\left(-\frac{z}{\gamma\lambda}\right) \quad (9)$$

決定した γ の値を表1に示す。

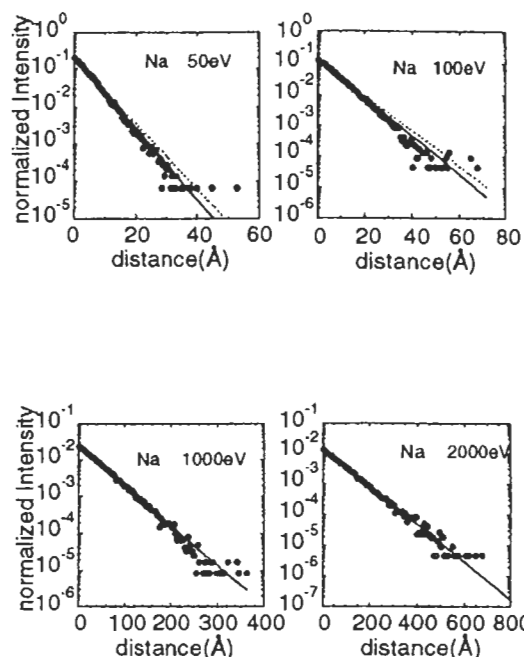


図2. ナトリウムの計算結果. 図1の説明参照.

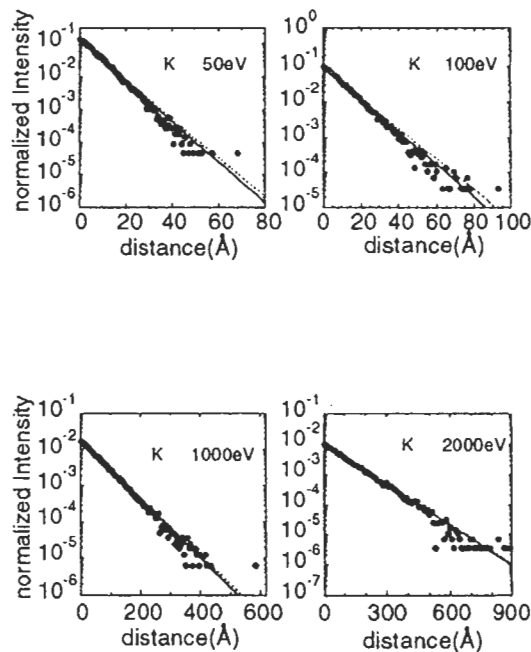


図3. カリウムの計算結果. 図1の説明参照.

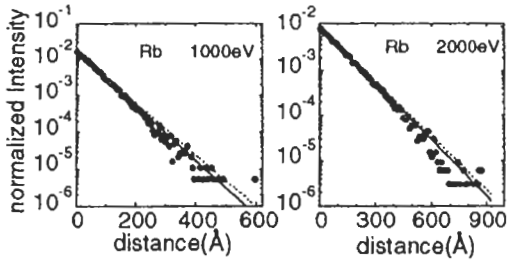
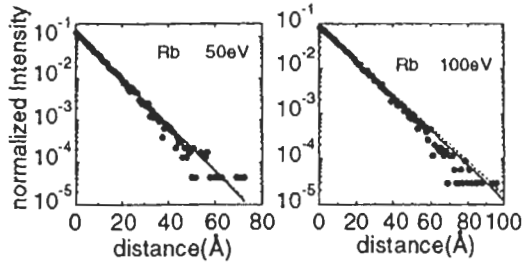


図4. ルビジウムの計算結果. 図1の説明参照.

表1. 有効非弾性平均自由行程係数 γ
 γ 値 ((9) 式による)

Element	50	100	1000	2000
Li	0.97	0.98	1.01	0.99
Na	0.92	0.92	1.00	1.00
K	0.96	0.93	0.97	0.99
Rb	0.99	0.97	0.94	0.96

この表より1000eV以上では、 γ は0.94以上であり、この領域では実用的には弾性散乱を定量等の場合には考慮する必要はないと考えられる。100eV以下ではNaとKについては γ は0.92-0.93になり、定量等の場合には補正が必要になるかもしれない。

図5にこれらの元素についてのIMFPとEMFPの比のエネルギー依存性を示す。この図から、弾性、非弾性散乱長さの相違は、これらの元素では最大で80%程度であることがわかる。したがって、散乱の確率は弾性、非弾性散乱で大きな差がないと考えられる。このような場合には弾性散乱の角度分布が重要になる。図6に各元素の100および2000eVにおける弾性散乱の角度分布を示す。

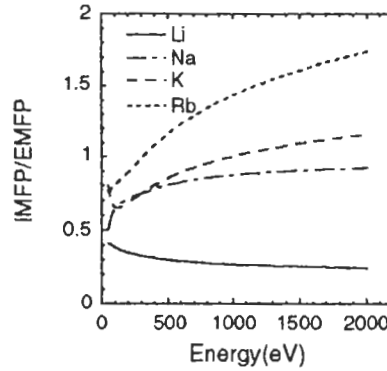


図5. アルカリ金属における弾性散乱と非弾性散乱の平均自由行程の比

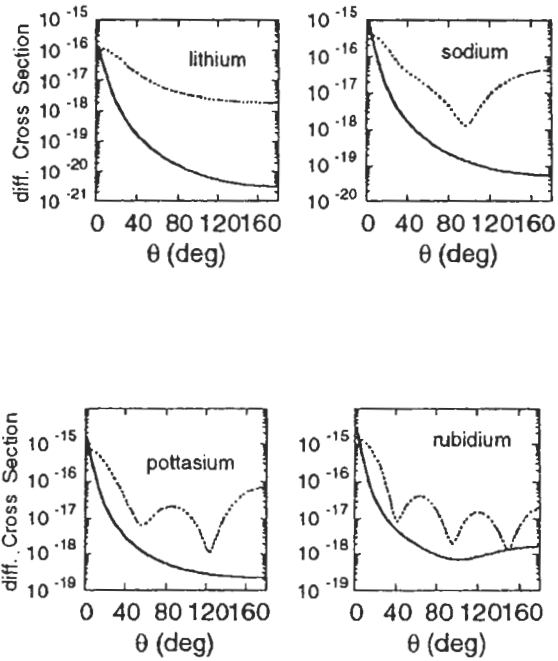


図6. 100 (点線), 2000eV (実線) における弾性散乱の角度分布

図から明らかなように、2000eVではすべてのアルカリ金属において弾性散乱角度分布は0度に鋭いピークを1本持つ単純な形である。したがって、このエネルギーでは弾性散乱の影響は小さくなる。また、リチウムは100eVでもその角度分布は構造を持たないが、分布のピーク形状はブロードになっている。一方、ナトリウムやカリウムではこのエネルギーでは低角度以外にも1つまたは2つのピークをもっている。この違いが、リチウム

では γ が1に近く、ナトリウムやカリウムでは γ が0.92-0.93になることに相当すると考えられる。ルビジウムの100eVも同様の傾向を持つが、15度付近のピークが大きさが他の元素に比べて大きくなっており、散乱分布がこの部分に集中するために弾性散乱効果は他の元素よりは小さくなると考えられる。

3. 1. 2 アルミニウム, ケイ素

Al, Siの計算結果の一部を図7, 8に示す。

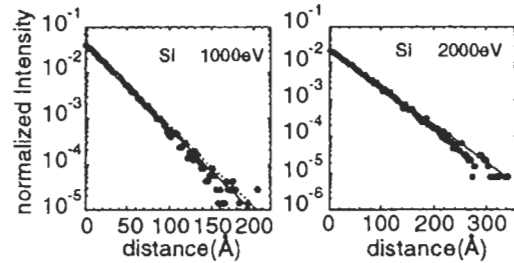
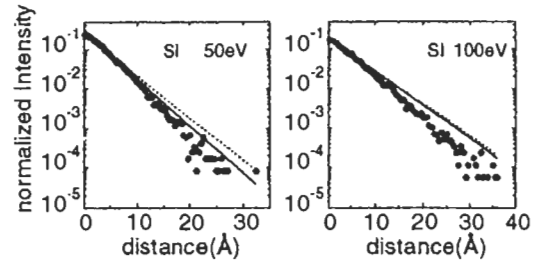
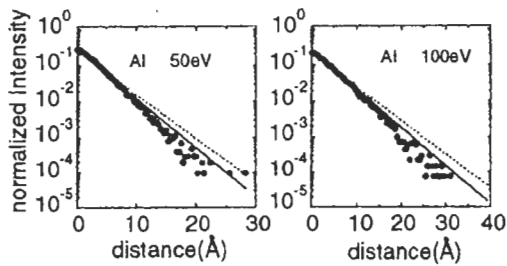


図8. ケイ素の計算結果. 図1の説明参照

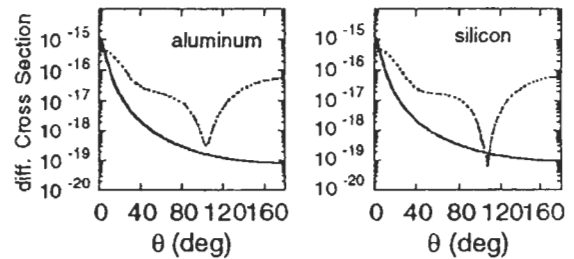
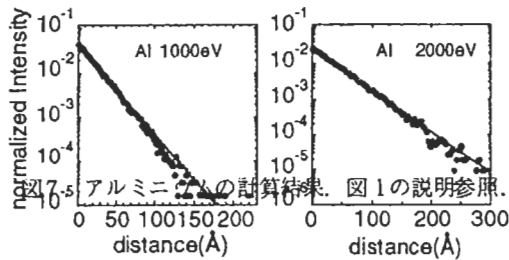


図9. アルミニウム, ケイ素の弾性散乱の角度分布. 100eV:点線, 2000eV:実線

Al, Siではアルカリ金属ほど明白ではないが、1000eV以上のエネルギー領域では規格化強度はやはり指数関数的な減衰曲線となっており、IMFPの値(図中の点線)と求められるEIMFP(図中の実線)は良く一致している。また、50, 100eVといった低エネルギー領域の結果は、図が示すように、(9)式でカーブフィットした実線よりも強度が元の10%程度以下になると、このカーブより下方になっている。したがって、厳密な意味ではEMFPが存在するとはいいがたい。しかし、強度がもとの値の10%程度になるまでは、カーブフィットとの差は小さく、IMFPやMC法の計算精度を考慮すればこの程度の差違は無視しうる。したがって、AlやSiでも同様にEIMFPは存在するといえる。

3. 1. 3 銅, 銀, 金

Cu, Ag, Auについての計算結果を同様に 図10, 11, 12に示す。

これらの元素では、100eV以上ではアルカリ金属などと同様にEIMFPの値を決定することができる。しかし、50eVでは、MC法により計算した強度変化は指数関数的な減衰を示さずEIMFP値を決定することはできなかった。

図13にこれらの元素およびAl, Siについての弾性散乱と非弾性散乱の比を示す。この図から、AuとAgにおいては50eV付近ではEMFPはIMFPの3倍以上あり、弾性散乱の寄与が非常に大きく、この影響で強度の距離に対する変化が、指数関数からずれてくると考えられる。また、表面近傍の値の

変化がAl等とは明白に異なり、カーブフィットした直線やIMFPから計算される規格化した減衰曲線より上方にある。したがって、実際の分析では表面近傍の強度が予想される強度よりも強く検出されることが考えられる。したがって、これらの金属のような重金属の分析では、IMFPや有効減衰長さはあまり意味を持たず、DDFを計算によって求めてこれを使うことが必要であると考える。

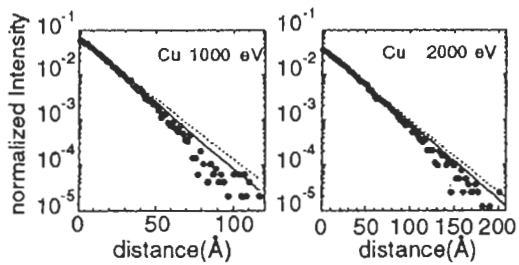
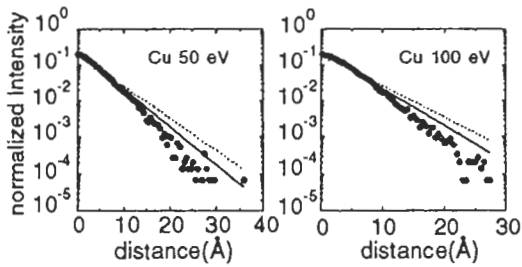


図10. 銅の計算結果. 図1の説明参照.

一方、Cuの50eVではこの弾性、非弾性散乱の比は1に近いが、表面近傍ではその割合は小さいけれどもAu等と同様な傾向を示している。これらは図14に示すような弾性散乱の角分布をもつ。特に50eVにおいてはいずれの元素も3つ以上の散乱ピークをもっている。また、金、銀では図13が示すように弾性散乱の確率は非弾性散乱の3倍近くあるので、非弾性散乱のみの分布である点線(F(Z))からずれてくる。銅では50eVでは散乱確率は図13からわかるように同等であるが、弾性散乱分布は50eVでは4つのピークをもち、どの大きさはほぼ同等であることから、弾性散乱の効果は非常に大きいものとなる。したがって、計算した強度は距離にたいして指数関数的に減少しないことになる。

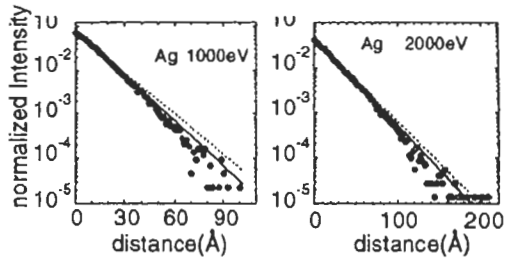
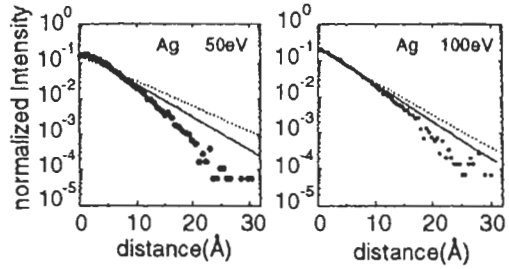


図11. 銀の計算結果. 図1の説明参照.

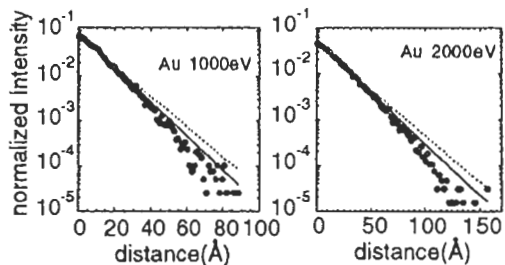
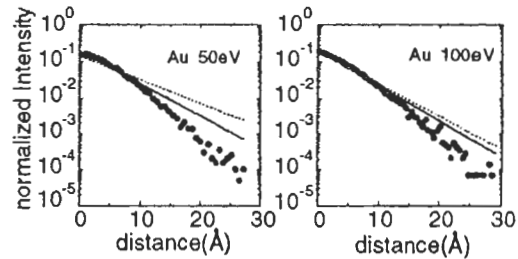


図12. 金の計算結果. 図1の説明参照.

最後に、これらの元素について(9)式を用いて決定した γ 値を表2に示す。

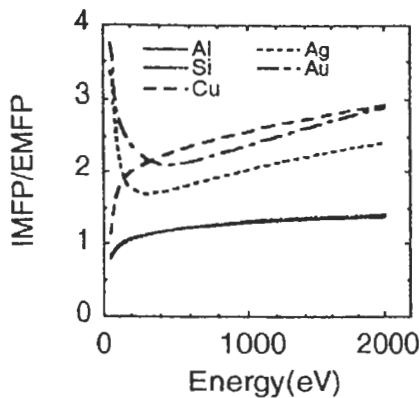


図13. 金, 銀, 銅, ケイ素, アルミニウムにおける弾性散乱と非弾性散乱の平均自由行程の比

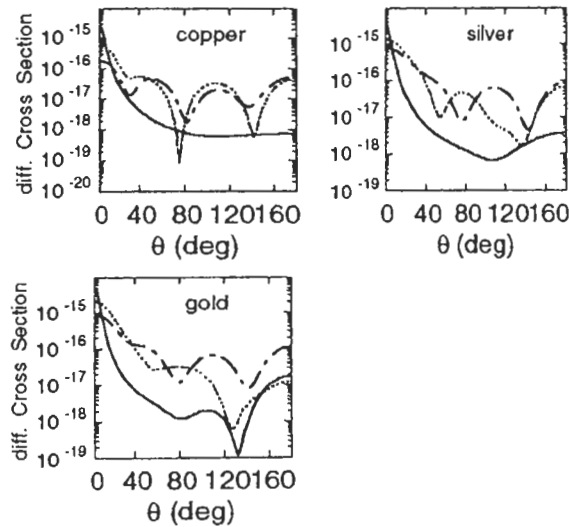


図14. 金, 銀, 銅の弾性散乱の角度分布.
50 eV : 1点鎖線, 100eV : 点線,
2000eV : 実線

表2. Al, Si, Cu, Ag, Auにおける有効非弾性平均自由行程の係数 γ

Element	γ 値 ((7) 式参照)			
	50	100	1000	2000
Al	0.89	0.88	0.98	0.99
Si	0.91	0.97	0.95	1.00
Cu	0.85	0.86	0.91	0.95
Ag	—	0.88	0.90	0.94
Au	—	0.92	0.89	0.90

この表2と表1より, 弾性散乱を考慮すると非弾性散乱間の距離は短くなる. その割合は1000 eV以上では, およそ20%程度以下であると推定される. これ以上両者の差が大きくなる場合は, 電子の距離に対する強度の減衰は指数関数的な減衰をしなくなり, (9) 式の係数 γ は求めることができない.

また, 従来はこの有効非弾性平均自由行程に対して, 表面の存在を仮定し, 検出角度を考慮したDDFまたはEALの存在を考えてきたが, この場合は検出角度が重要で, これが電子の指数関数的な減衰を妨げると言われてきた. しかし, これらの一連の計算が示すように, 検出角度を規定しないバルクの量として非弾性散乱間の距離を考えても, AuやAg等の重金属では電子は指数関数的な減衰を距離に対してはすることはないとえる.

4. 文献

[1] C. J. Powell, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 47, 197 (1988).
 [2] A. Jablonski, Surf. Sci., 188, 164 (1987); A. Jablonski and H. Ebel, Surf. Interface Anal., 11, 627 (1988); A. Jablonski, Surf. Interface Anal., 14, 659 (1989); W. H. Gries and W. Werner, Surf. Interface Anal., 16, 149 (1990); A. Jablonski and S. Tougaard, J. Vac. Sci. Technol. A, 8, 106 (1990); A. Jablonski, Surf. Interface Anal., 15, 559 (1990); Z.-J. Ding, Ph.D. Thesis, Osaka University (1990); W.S.M. Werner, W. H. Gries and H. Stori, J. Vac. Sci. Tech., A 9, 21 (1991); S.M. Werner, W. H. Gries and H. Stori, Surf. Interface Anal., 18, 217 (1992); I. S.

Tilinin and W.S.M. Werner, Phys. Rev. B, 46, 13739(1992).

[3] D. R. Penn, Phys. Rev. B, 35, 482 (1987).

[4] S. Tanuma, C.J. Powell, and D. R. Penn, Surf. Interface Anal., 21, 165 (1994).

[5] 一村信吾, 表面科学, 11, 604 (1990).

議論

査読者：福島 整（無機材研）
 関根 哲（日本電子）

福島：例えば、TPP-2によるIMFPの計算の時でも、原子の空間配置に起因する情報は明確な形で考慮されていなかったように思います。物質中を走る電子が感ずるポテンシャルは、基本的に電荷密度分布で決まり、電荷密度分布は原子の並びで決まるはずで、この影響はどのように考えればよいのでしょうか。

著者：IMFPは平均的な非弾性散乱間の距離ですので、電荷密度が一様なモデルを仮定して計算しています。実際には、ご指摘のように非弾性散乱では電荷密度の影響を受けるはずですが、現状ではこの計算は不可能です。第1原理から考えなおす必要があります。

弾性散乱では、原子1個の散乱ポテンシャルを用いて、散乱断面積を計算しています。その際、計算時間を短縮するため、散乱中心から $\sim 2 \text{ \AA}$ の範囲でポテンシャルが収束する近似を行っています。従って、ご指摘のような原子の並びに伴う散乱ポテンシャルのすそ野の重なりは、考慮していません。ただし、例えばアルミニウムの場合に、ポテンシャルそのすそ野が $\sim 4 \text{ \AA}$ 程度まで広がっていると計算しても計算結果に違いはほとんどありませんので、重なり効果を計算に入れたとしても、ここに示した結果と大きな差は生じないと考えられます。

福島：3. 1. 3において「およそ20%程度以下であると推定される。これ以上両者の差が大きくなる場合は、有効非弾性平均自由行程が存在できなくなる」とありますが、もう少し、詳細に説明してください。

著者：この部分は、ご指摘のように誤解を与えそうですので、書き直しました。ここで言う「有効非弾性平均自由行程が存在できなくなる」とは、電子数の距離に対する減衰が指数関数的に起こらず(9)式では表現できないと言うことです。

関根：銀や金の低エネルギーの図では「弾性散乱は、短飛程域では飛程を延ばし、長飛程域では縮めるように作用している。」ように見えます。ところで短飛程では弾性散乱が関与している回数が少なく、長飛程になるほど途中で弾性散乱が発生している頻度が高いのではないかと考察されます。そうしますと、弾性散乱の発生頻度と飛程縮小の関係を導き出すことができるのではないかと考えますがどうですか？

EIMFPを物理量として認知させるためには、 g の他に曲線の「まがり」を特徴づける代表パラメータが必要ではないでしょうか？

著者：ご指摘のように確かに長飛程では弾性散乱の効果は大きくなります（回数は多くなります）。また、短飛程では弾性散乱の効果がすくなくなるすれば、この場合はIMFPのみの場合と同じになるはずで、しかし、図11, 12の50eVの結果はそうなっていません。この図は、即ち従来言われているような“有効減衰長さ”などは存在しないと考えるべきではないでしょうか。（これらの図では“傾き”がもとめる量になっています。）

ご指摘のように、正確にはEIMFPというより図11, 12の曲線をダイレクトに表現する関数が必要であると思います。ただし、図では対数表示になっていますので誤差が増幅されています。50eVのような低エネルギーでなければ(9)式のような形で間に合うと考えています。しかし、これは装置が現状の様な精度であればの話であって、定量分析の正確さがEPMAと同程度まで要求されるようになれば真っ先に考えなければならぬ項目の一つでしょう。

関根： g を決められない場合、定量分析を行うとするとどのように対応をしたらよいですか？AuとAgの低エネルギー領域について計算結果を示されていますが、Pbなど実用材料では低エネルギーピークを用いる定量ではこのケースに入ってしまうと思います。

著者：厳密に定量分析を行うことを考える場合は、検出器の角度を規定する必要があります。この一連の計算では検出器の位置を設定していませんので、直接的にこのEIMFPを定量分析に用いるには問題があります。ご質問の様な系では、(オージェ電子分光法を考えれば)検出器の角度を考えてDDFを計算してこれを用いるべきであると考えます。