

スキルアップのための電子分光法講座

固体中の電子の運動を見る

城 昌利

電子技術総合研究所

jo@etl.go.jp

(2000 年 1 月 24 日 受理)

本稿では X 線光電子分光 (XPS) とオージェ電子分光 (AES) について、そのスペクトルがどのような機構によって形作られているかを見ていくことにする。なお、この講座の方針として数式は極力排してある。さらに詳しい内容が知りたい場合は末尾の参考文献をご覧ください。

Signal Generation in XPS and AES

Masatoshi Jo

Electrotechnical Laboratory

Umezono 1-1-4, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

The various processes in the occurring in photoelectron and Auger electron generation and their propagation in the solid have been briefly summarized.

1. はじめに

XPS では X 線を、AES では (通常) 電子線を固体表面に照射し、発生する電子のエネルギー (や角度分布) を調べることにより知りたい情報を得る。どちらの場合でも、信号となる電子は表面付近のどこかの原子から飛び出し、固体中を運動してやがて表面から脱出して検出器に到達する。今、これらの過程で起こるさまざまな現象を原子を飛び出すまでと飛び出した後に分けてみよう (Fig.1)。前者はそれぞれ光電子放出、オージェ電子放出に特有なものであるのに対し、後者の固体中の運動に関してはこれら出自の異なる電子を区別すべき理由は見当たらない。(ただし、もち

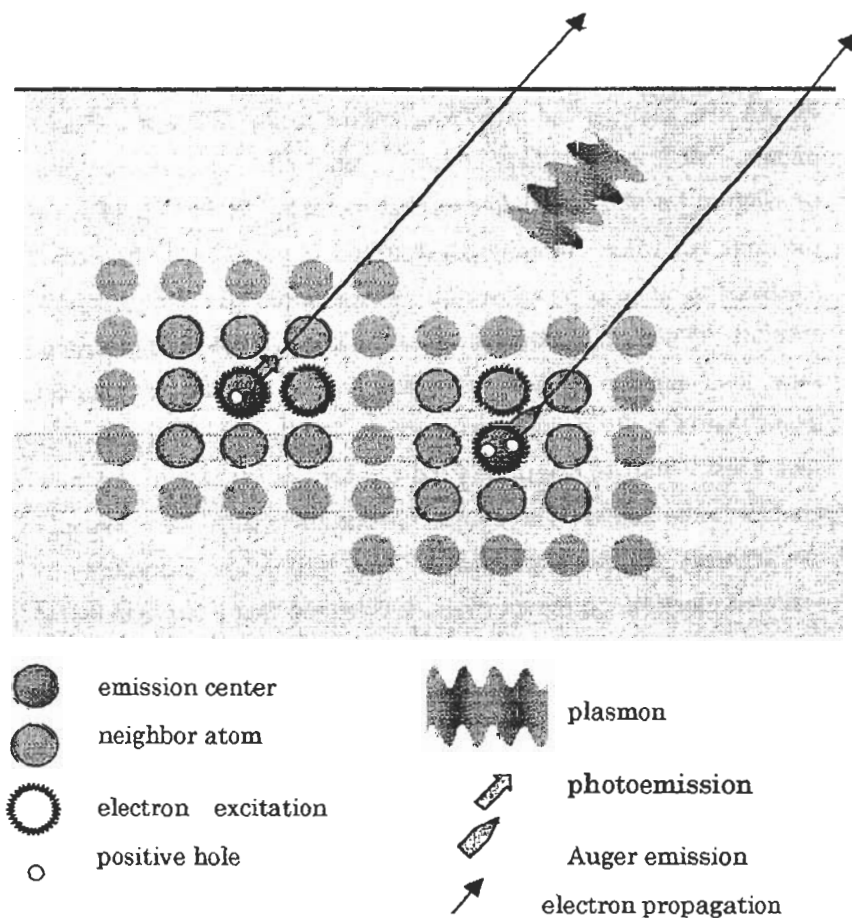


Fig.1 Electron escaping processes in XPS and AES.

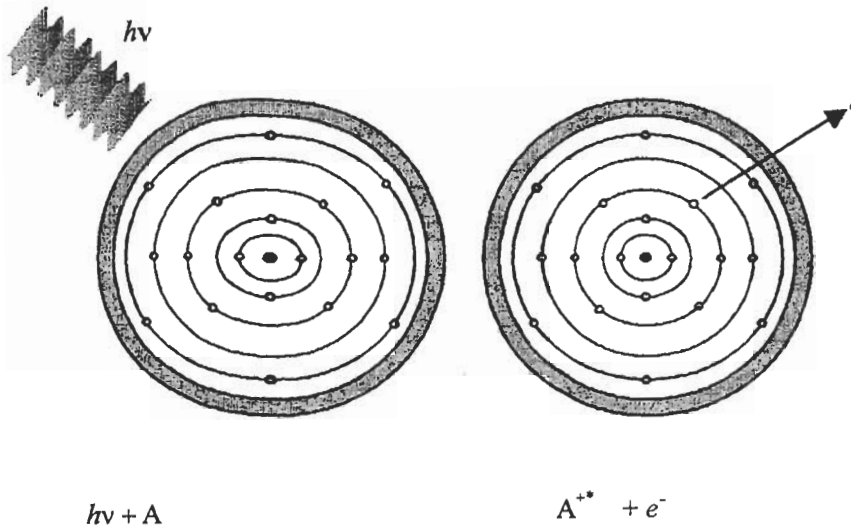


Fig.2 Photoelectron ejection.

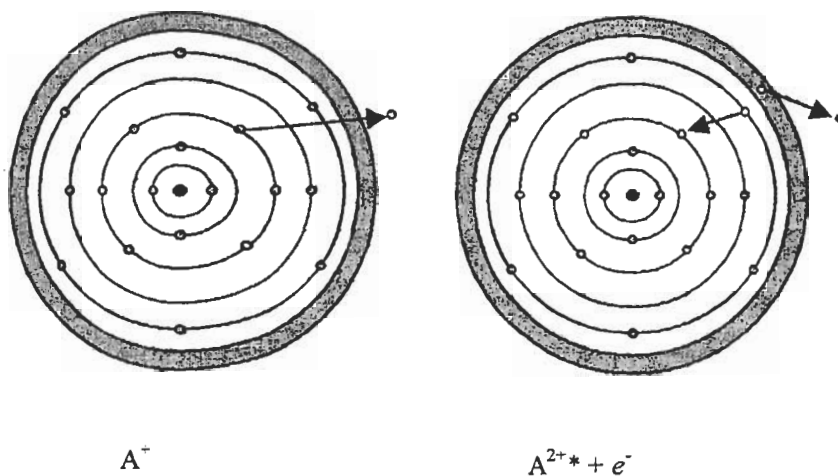


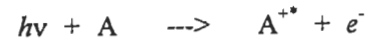
Fig.3 Auger electron ejection.

ろん、それぞれの電子がもつ運動エネルギーが異なる点は別にして。)そこで、本稿でもこのような分類をもとに考えていくことにする。

2. 観測されるのは終状態

光電子、オージェ電子の発生の様子を簡単に Fig.2 & 3 に示す。光電子放出の場合 (Fig.2)、原子 A に X 線 $h\nu$ が当たって光電子 e^{-} を放出し、後に 1 価のイオン A^{+} が残る。(ここでは周囲の

他の原子や電子はひとまず無視しておく。) すなわち、



(1)

となる。エネルギーの関係は

$$E_k = E_p - E_b$$

(2)

ここで、 E_p 、 E_b はそれぞれ、入射 X 線と光電子のエネルギーである。(簡単のため、エネルギーは真空準位から測ることにし、仕事関数は省略した。) E_b は束縛エネルギーと呼ばれる。この理由は、物事があたかも真空準位より E_b だけ下の準位に束縛されていた電子がエネルギー E_p を獲得して外に飛び出し、差し引き E_k の運動エネルギーの電子となったかのようにみえるためである。ところが、実際は、電子が X 線を吸収する前にこのようなエネルギー準位が存在し、そこに電子が束縛されていたわけではない。イオン A^{+} はその内部に電子の抜けた穴 (正孔) を一つ持っている。

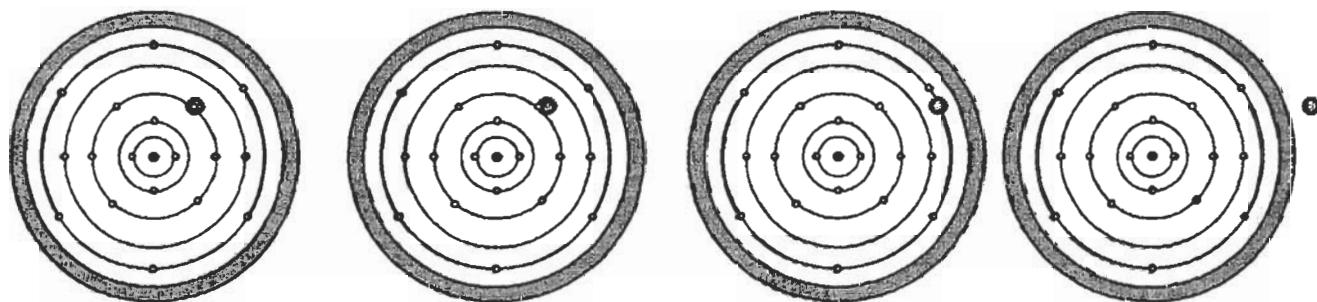
正孔は正の電荷を持っており、周囲の電子に引力を及ぼして再編成を起こさせる。再編成

には複数の可能性があるので、 A^{+} は複数の異なった状態・エネルギーとなりうる。入射 X 線のエネルギーのうち、 A^{+} に配分されなかった残りが光電子の分け前 (運動エネルギー) であるから、これらの異なった状態に対応するだけの光電子ピークが現れることになる。以上の議論は、光電子ピークが示しているのは残されたイオンの状態 (終状態と呼ぶ) に関する情報であり、光電子がもともと収まっていた原子 A 内部の状態 (始状態、原

Time (sec)	Process	Manifestation	Energy (eV)
$\sim < 10^{-17}$	Photon absorption		
10^{-16}	Screening	plasmon satellites	1 ~ 10
10^{-15}	Coster-Kronig core-core-valence Auger Electron-hole pair Shake-up	& hole switch-on Line asymmetry Frank-Condon	0 ~ 1.0 0.1 ~ 1.0
10^{-14}	Intra-molecular vibrations phonons	Sidebands & broadening	$\sim < 0.1$
10^{-13}	core-valence-valence Auger	hole delocalization	$\sim < 10^{-2}$
10^{-12}			

Table.1 Characteristic time scales in photoemission.

[Gadzuk: Photoemission and the electronic properties of surfaces, Chap.5, Wiley, (1978)]



⊙ Escaping Photoelectron

○ positive hole left behind

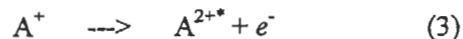
Fig.4 Photoelectron ejection and hole switch-on

子軌道) が直接知れるのではないことを明瞭に示している。

とはいえ、 E_b にももちろん意味がある。Koopmans の定理によれば、電子の再編成 (緩和) を考えなければ、 E_b は原子内の理論上の 1 電子軌道の束縛エネルギーに対応するので、近似的にはエネルギーが E_b のところに準位があると想像してよい。

オージェ電子放出の場合 (Fig.3)、最初に何らかの原因 (電子、イオン、X 線等) で生じた内部

の軌道 α にある正孔に原子の外側の軌道 β から電子が落ち込み、そのとき解放されるエネルギーを用いて第 3 の電子が軌道 γ から飛び出し、2 価のイオンがあとに残される。



オージェ電子のもつエネルギーは終状態 (A^{2+}) と始状態 (A^+) とのエネルギー差であるが、もう少し詳しく

$$E_k = E_\alpha - E_\beta - E_\gamma - F(\beta, \gamma) + R \quad (4)$$

と書ける。ここで、 $E_\alpha, E_\beta, E_\gamma$ は関係する三つの

準位のエネルギーであり、ごく粗い議論では、オージェ遷移 $\alpha\beta\gamma$ のピークは $(E_\alpha - E_\beta - E_\gamma)$ の位置に現れるが、光電子の場合と同様な議論によって、残される A^{2+} の内部状態に依存する部分がある。 $F(\beta,\gamma)$ は 2 個ある正孔同士の反発のため、内部状態のエネルギーが上昇し、結果的にオージェ電子のエネルギーが減少することを表す。また、 R は周囲の電子と正孔との引力によってエネルギーが減少 (安定化) し、オージェ電子の持つ分け前が増えることを表す。(符号はそれがわかるようになっている。)

ここまで、簡単のため、1 個の原子を想定して議論してきたが、実際は、その原子の周囲も、また、多くの原子、電子が存在している。したがって表面分析では、 A^+ , A^{2+} をひとつのイオンではなく、電子を放出したイオンとその周囲の原子、電子系を含んだものと解釈しなす必要がある。

3. 正孔のスイッチ・オン [6,12]

前節で正孔の持っている正の電荷が周囲の電子系に影響を与え、スペクトルに反映されることを説明した。正孔の光電子スペクトルに及ぼす影響にはもうひとつの側面がある。それは正孔の現れる速さである。Table 1 に時間スケールと関係する現象をまとめた。原子内の電子が X 線を吸収して光電子となるのは 10^{-17} 秒以下の非常に短い時間のうちに起こる。これは電子励起の場合でも同様である。光電子は X 線を吸収したものの、この変化が瞬間的であったため、まだ、ほとんどどの位置にある (Fig.4)。このため、できた正孔とほとんど重なっており、周囲からは正味の正の電荷は見えない。光電子はもらった運動エネルギーで運動するので次第に元の位置から遠ざかり原子を飛び出してゆく。この過程で、後に残された正孔の正電荷が徐々に周囲から見えるようになる。したがって、もし、光電子の運動エネルギーが非常に早いと、正孔は突然現れたように見える。逆に運動エネルギーが非常に小さく、飛び出せるぎりぎりだったとすると、正孔は非常にゆっ

くり現れるように見える。正孔の突然の出現とは、言い換えれば、この周囲のポテンシャル (=位置エネルギー) が突然変化することを意味する。フーリエ解析でよく知られているように、突然変化するものには非常に高い周波数の成分が含まれている。量子力学の世界では、高い周波数はエネルギーが大きいことを意味するので、ポテンシャルの突然の変化は周囲に大きなエネルギーを与えうることを意味する。このため、正孔が突然現れると周囲の電子系に大きなエネルギーを与える可能性が高くなる。こうして周囲にエネルギーを与えると飛び出す光電子の運動エネルギーが差し引かれ、サテライトピークとなる。正孔が非常にゆっくり出現する場合は、周囲にエネルギーを与えられるような周波数成分が無いので、サテライトは観測されなくなる。実際の XPS スペクトルはこれら両極端の間であり、正孔の出現する早さに応じたサテライト強度となっていると考えられる。

4. さまざまな終状態効果 [5,9,11,12]

ここではさまざまに分類される終状態のあり方を見ていく。

4. 1 スピン軌道分裂

電子が完全に詰まっていた内殻から電子がひとつ抜けて生じた正孔は、電荷の符号が異なるを除けば電子のように振る舞い、スピンも持っている。そのため、軌道にただひとつの電子が存在するときと同じ議論が適用できる。古典的には正孔が軌道を運動することによる電流で生じた磁場と、スピンの磁気モーメントとの相互作用で、スピンの上向きと下向きでエネルギーが異なる。量子力学的には、軌道量子数 l に対し、全角運動量 $j = l \pm 1/2$ の 2 つの状態に分裂する。2p 軌道では $l = 1, l \pm 1/2 = 1/2 \text{ \& } 3/2$ であるから、2p_{1/2}, 2p_{3/2} の二つのピークが生じる。3d 軌道なら $l = 2$ で、3d_{3/2}, 3d_{5/2}, ... のピークとなる。以下同様。

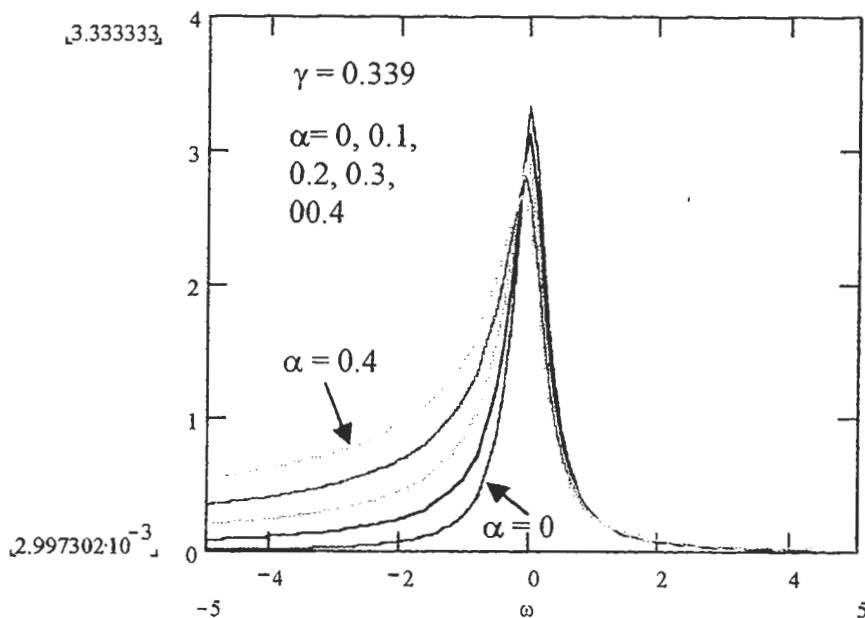


Fig. 5 Doniach-Sunjić function

4. 2 交換分裂

原子の外側に不対電子が存在し、正味のスピン S が 0 でないと、正孔のスピンがこれに対して平行な場合と半平行（逆向き）の場合でエネルギーが異なり、分裂する。これを交換分裂と言う。この場合、s 軌道のピークも分裂する。

4. 3 化学シフト

化学結合は原子間の価電子のやり取りで、同種原子間の結合でなければ必ずどちらかの原子上により多くの電荷があり若干マイナスとなり、他方の原子はプラスとなっている。正孔のある終状態では原子核と正孔に正の電荷がある。化学結合によって他から電子が供給されていると、この余分の負の電荷によって正の電荷同士の反発が緩和される。または、正電荷が電子によって遮蔽されると言ってもよい。これにより終状態のエネルギーは減少（安定化）する。このため、光電子のピークは結合エネルギーの低い側にシフトする。逆に、酸化物のように、電子が酸素にとられて不足していると、正の電荷同士の反発が緩和されないので、ピークは高いほうに移る。これはまた、遮蔽が少ないと、原子核のポテンシャルが強く見えるので、もとの軌道の準位が深くなっていると

言い換えてもよい。（こちらの方がよく知られた説明だろう。）

4. 4 非対称なピーク形状

金属の場合、フェルミレベルまで電子が詰まっている。フェルミレベルのすぐ上も許される状態が続いており、電子は自由に動くことができる。そのため、無限に小さなエネルギーを与えるだけで、電子をすぐ上の状態に移すことができる。すると、フェルミレベルの上下に電子-正孔の対（electron-hole pair）ができる。正孔の生成過程において、このような励起を伴うために、ピークが高結合エネルギー側（すなわち低運動エネルギー側）にすそを引き、形状が非対称になる。正孔の寿命が有限であるため生じるピークの広がり を考慮した形状は Doniach と Sunjić によって与えられた。（Fig.5）この関数形は

$$\frac{\Gamma(1-\alpha) \cos[\pi\alpha/2 + (1-\alpha)\arctan(\omega/\gamma)]}{(\omega^2 + \gamma)^{(1-\alpha)/2}} \quad (5)$$

となる。ここで、 α は非対称性指数、 γ はピーク の自然幅（広がり）の半分、 ω はピーク中心から測ったエネルギーである。

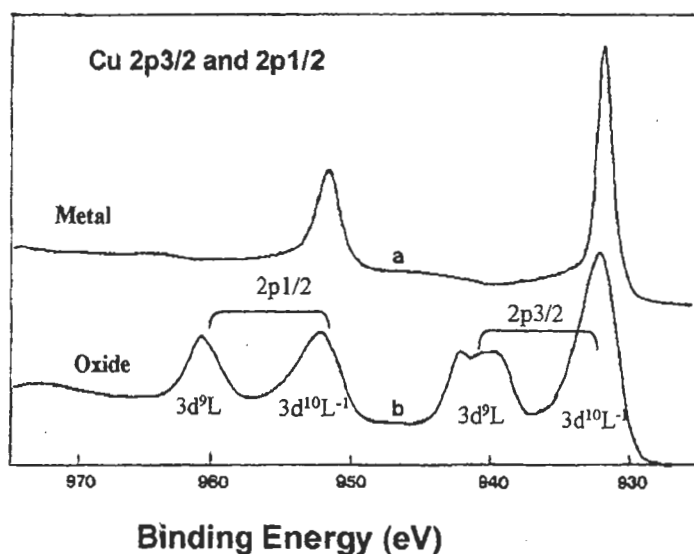


Fig.6 Cu 2p spectra metal and oxide. The BE's between the two are not adusted..

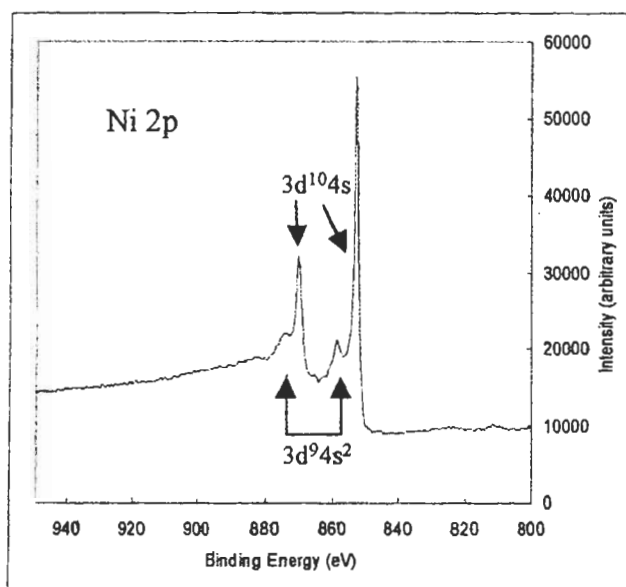


Fig.7 Ni 2p 3/2 & 1/2 spectrum.

Main lines: $3d^{10}4s$, satellites: $3d^9 4s^2$

4. 5 Satellites

サテライト、主ピークと言う区分は本来便宜的なもので、サテライトの出現は正孔生成に反応して、外側の価電子や、原子外部の電子系が動いた結果として可能な複数の終状態があることを表しているの過ぎない。たとえば、「主ピーク」と言う言葉に本来のもの、基本的で変わらないものと言うニュアンスがあるが、ハロゲン化銅や酸化銅の銅 2 p スペクトルの場合、主ピークは正孔の

生成によって、ハロゲン原子や、酸素から銅原子に電子が移動した状態に対応し、サテライトと呼ばれている小さいほうのピークがそのような電子の移動のない終状態であることがわかっている (Fig.6)。

Ni の場合、すべての内殻ピークに共通に現れる 6 eV サテライトと呼ばれるものがある。正孔が現れたとき、 $3d^9$ 配置だった 3d 軌道に 4s 軌道から電子が一個移動し、 $3d^{10}$ となって正電荷を遮蔽するのが安定な主ピーク、 $3d^9$ 配置のままにとどまるのがサテライトとされている。3d 軌道は 4s 軌道に比べて空間的にコンパクトなので、この軌道に電子がある方が正電荷の遮蔽の効率がよくなり、より安

定な状態を与える。(Fig.7)

Al などの自由電子金属では伝導電子の揺らぎが量子化され、プラズモンという決まったエネルギーをもつ波が生じる。正孔出現のポテンシャルが十分高い周波数成分を持てばこれが励起される。実際、Al の場合、観測されるプラズモンピーク強度のうち主ピークの 20 ~ 30 % に相当する分はこの機構で生じると考えられている。残りは後述する固体中の非弾性散乱で生じる。

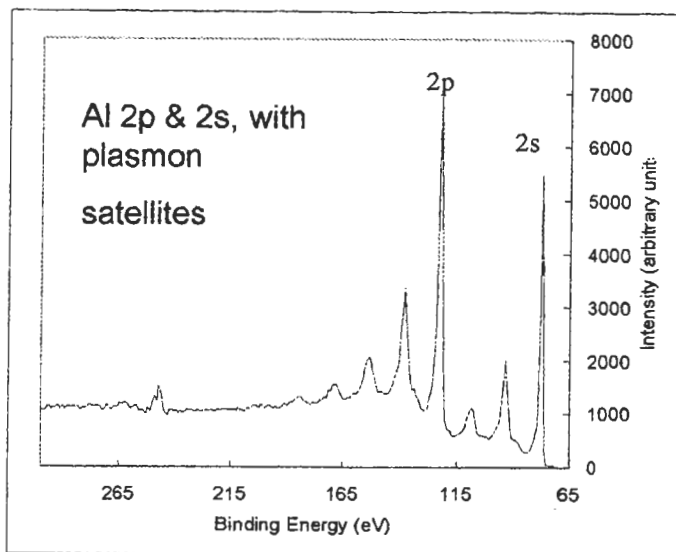


Fig.8 Aluminum 2s and 2p spectrum with plasmon satellites.

(Fig.8)

これらの現象は、正孔の側から見ると、電子系にエネルギーを与えて再編（励起）を起こさせたと言えるが、電子系から見ると、生じた正孔の正電荷を打ち消そうとして動いたとも言える。議論の文脈によって表現が変わるのが同じことと考えてよい。また、自由に動きうる電子がない場合は格子の分極が代わりに働く。

これらの、光電子が発生するときに本質的に付随する励起を 'intrinsic' な励起と呼ぶこともある。これに対して、電子が固体中を運動するときに引き起こす励起を 'extrinsic' な励起と呼ぶ。Al のプラズモンのピークには両方の寄与からできている。

4. 6 ピークの幅について

先に述べたように光電子が実際に表しているのは後に残されたイオン（+その周囲の電子系）の状態であった。イオンは内部に正孔を抱えているので不安定であり、最終的にオージェ電子や、蛍光 X 線を出してより安定な状態に移る運命にある。即ち寿命が有限である。量子力学によれば、ある系の寿命と、その系が持っているエネルギー

ギーの間には不確定性関係が成り立ち、寿命が短いと、エネルギーをはっきり定めることができず、ある幅の中にあるとしか言えなくなる。このため、観測される光電子のピークが幅を持つことになる。後述する Coster-Kronig 遷移によって正孔がすばやく消滅すると、対応する光電子ピークの幅は広くなる。もちろん、逆は言えない。複数のピークが重なっているため幅が広く見えることもある。

4. 6 オージェピーク

の終状態効果

次の点は光電子と同様である。

オージェ電子が飛び出すときにも、金属的な自由電子が存在する場合は光電子放出の場合と同様に電子-正孔対によるピークの非対称が生じる。オージェ電子が発生するときに光電子の場合と同様のサテライトが生じうる。また、正孔の寿命が有限であるために、ピークの広がりも生じる。

オージェ過程では関与する状態が多いため、光電子放出よりも複雑になり、次のような特徴的な事柄がある。

物質が化合物の場合、ある原子の内殻正孔 α の崩壊に、隣の異種原子の準位 β, γ が関わると、単体の元素のときはなかったピークが出現する。

オージェ過程では正孔が生じるため、新たに生じた正孔から別のオージェ遷移が起こることがある。また、同時に2個の電子を放出することもある。そうすると、最後には正孔が3個ある状態に行き着く。

準位 α が内殻にあり、準位 β, γ が価電子帯の場合、状態がある範囲に連続的に広がっているので、スペクトルは価電子帯の状態密度を畳み込んだ

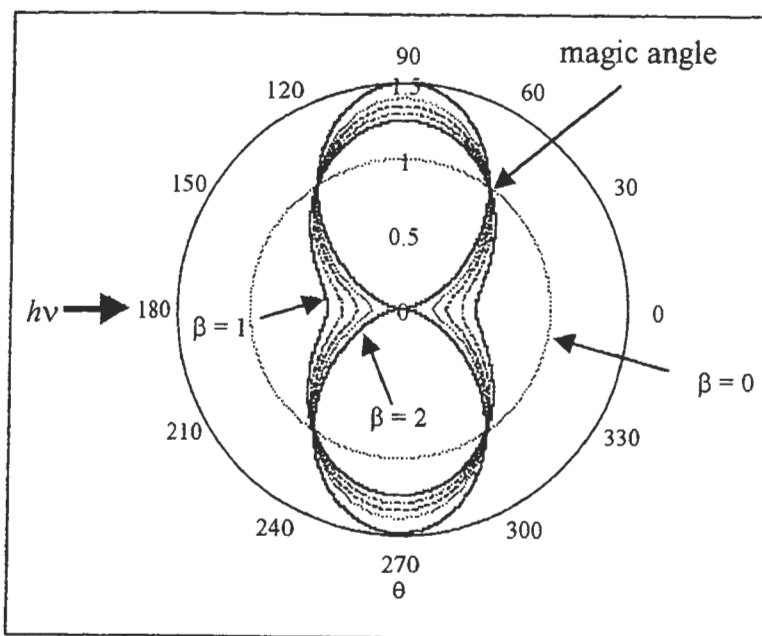


Fig.9 Asymmetry factor

ものなることがある。実際は価電子帯内の位置、その状態の対称性が確率に大きく影響するので単純な畳込みではなく、重みがつく。これから逆に、オージェピークの形をもとに、価電子帯の内部の情報を得ることもできる。

4. 7 Coster-Kronig 遷移

オージェ過程 $\alpha\beta\gamma$ で、 α と β が同じ殻の場合、遷移確率が大きくすばやく進行する。結果として、 α から β へ正孔が移動する。このため、Cu L_1MM ピークは現れない。 L_1 ($2s$) にあった正孔はこの遷移によって $L_2 L_3$ ($2p$) に移動し、そこで、 $L_{2,3}MM$ ピークとなるためである。これらの状態間の遷移確率が大きいのは、状態として最も近縁であり、波動関数の重なりが大きいからと説明される。

6. 光電子ピークの角度依存性について

空間に孤立している原子があり、そこにある方向から X 線が照射されると仮定する。X 線が偏光していないときは、X 線の進行方向から角度 θ ずれた方向へ軌道 l から光電子が飛び出す確率は

$$1 + \frac{\beta_l}{4}(1 - 3 \cdot \cos^2 \theta) \quad (5)$$

に比例する(Fig.9)。 β_l はそれぞれの軌道に依存する定数で、波動関数の動径部分の光電子の位相のずれを含んだ量である。もとの軌道が s 軌道 ($l=0$) のとき、自動的に $\beta_l = 2$ となり、一定であるが、その他の場合は 2 より小さな値で、光電子の運動エネルギーにも依存する。 β_l が大きいほど、光電子の空間異方性が大きい。したがって s 軌道からの光電子の異方性がもっとも大きい。ためしに $\theta = 0^\circ$ 、 $\beta_l = 2$ 、とすると上式はつねに 0 である。これは s 軌道の電子は X 線の進行方向には飛び出せないことを意味する。Fig.9 の中で $\theta = 54^\circ 44''$ のとき、(5) の第 2 項が消え、角度に依存しなくなる。この角度を 'magic angle' と呼ぶ。

この空間異方性のため、ジオメトリの異なる分析器では見かけの強度が異なる可能性がある。また、同じ元素の、異なった軌道の強度比も異なって見える。ただし、同じスピン軌道分裂に属する 2 つのピークの場合は、運動エネルギーもほとんど

ど同じで、異方性の因子も同じなので、この因子は強度比にほとんど影響しない。固体内部では電子は弾性的散乱によって、エネルギーを失わずに方向だけを変えることがある。このため、非晶質や多結晶の試料では異方性は孤立した原子の場合より弱められる。たとえば実際の試料では X 線の進行方向にも s 電子は観測される。

原子の回りの状態で決まる上記異方性の他に、試料が結晶の場合は電子の回折による角度依存性が加わる。

7. ピークの強度について [7,10,11]

7. 1 光電子ピークの強度

スピン-軌道分裂によって、角運動量が l の軌道が全角運動量 $j = l \pm 1/2$ の 2 つの状態に分かれることを先に見た。量子力学によれば、角運動量の大きさが j である状態の中には、ある軸方向の成分の大きさ (射影) が $j, j-1, j-2, \dots, -(j-2), -(j-1), -j$ となるような、 $(2j+1)$ 個の異なった状態が含まれる。したがって、二つのピークの比はこの状態の数の比になる。たとえば $2p_{1/2} : 2p_{3/2} = (2 \cdot 1/2 + 1) : (2 \cdot 3/2 + 1) = 2 : 4 = 1 : 2$ と予想される。

この考えは終状態に含まれる可能な状態を数え上げるだけの単純なものである。もう少し精密な議論にするには、最初束縛されていた電子が X 線を吸収して、ある終状態に遷移する確率を計算する必要がある。そのような計算で、よく用いられている Scofield の値は、上の単純化された議論の結果とは違っていることを指摘しておく。たとえば、 $3d_{3/2} : 3d_{5/2} = 2 : 3$ となるはずのところ、Scofield の値では、Ag の場合、 $7.38 : 10.66 = 2 : 2.89$ である (Al $K\alpha$ 励起の場合)。筆者の経験によれば、バックグラウンド解析ではこの比を用いてリーズナブルな結果が得られる。

7. 2 オージェピークの強度

オージェピークの強度は、ある正孔が光、電子などの衝撃で生成する確率と、できた正孔がいろ

な過程を経て崩壊する確率との積である。すでに述べたように正孔ができる時間スケールは、その崩壊過程より、ずっと短く、正孔から見れば、自分がどのようなプロセスで生じたかは基本的にどうでもよいことになってしまう。

電子線励起の AES の場合、入射電子は内殻のレベルに対して数倍以上の運動エネルギーをもっており、一個の電子が、複数個の原子をイオン化して正孔を作ることができる。また、生じた 2 次電子の中にもイオン化するに十分なエネルギーを持つものがある。このため、観測されるピーク強度は $(1+r)$ 倍大きく見えることになる。これを背面散乱効果という。入射電子線によって作りだされた 2 次的な高速電子による寄与の割合が r である。 r は入射電子のエネルギー、表面を構成する物質の種類に依存する。光電子ピークでは、1 個の光子はある電子に全部吸収されてしまうから、このようなことは起こらない。

8. 固体内の電子の運動 [13,14,15]

このようにして固体の表面付近の原子から飛び出した光電子やオージェ電子をそのまま観測できるならば、原子の周りの状況が直接わかるので非常に都合がよいが、実際はそうはいかない。これらの電子がもとの原子を飛び出してから表面に達するまで試料の中を運動している間にエネルギーを失う (非弾性散乱) 可能性が高い。わずかでもエネルギーを失った電子はもはやスペクトル上のしかるべき位置には現れず、運動エネルギーの低い側に現れる。こうして、ピークのところでバックグラウンドの段差が生じる見慣れたスペクトルとなる。この段差部分とピーク自体の面積を比べればわかるように、通常は大半の電子がエネルギーを失ってバックグラウンドとなり、運良くエネルギーを失わずに本来のピーク位置に観測される電子はむしろ少数派と言える。さらに都合の悪いことに、この段差はまさにピークのある場所で生じるので、もとのピークの形を著

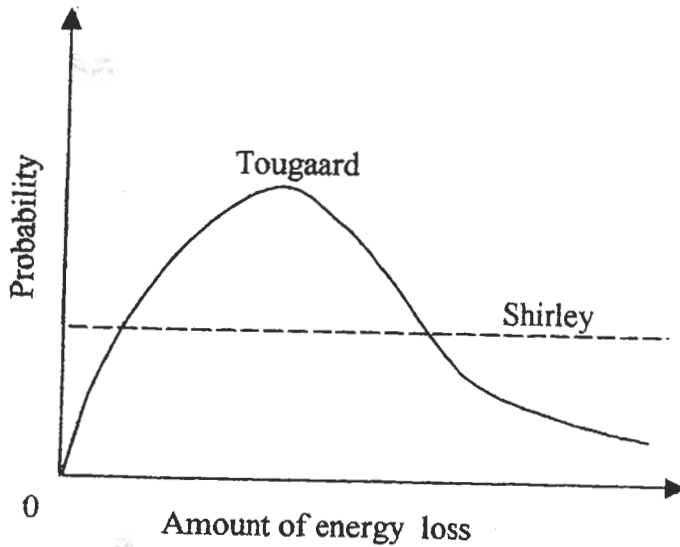


Fig.10 Probability of inelastic scattering of an electron traveling in the solid assumed in Shirley and Tougaard methods.

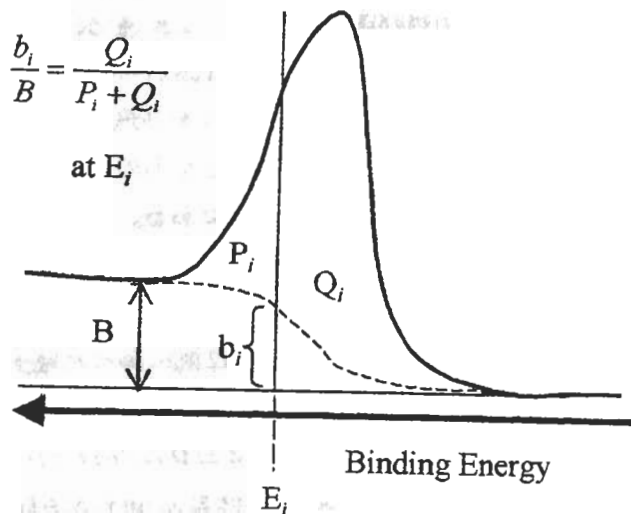


Fig.11 Requirement for Shirley background.

しくゆがめ、その形状や、強度の評価を難しくしてきた。そこで、このバックグラウンドの生成メカニズムを明らかにする必要が生じた。

8. 1 Shirley タイプのバックグラウンド

Shirley タイプのバックグラウンドは計算が簡単で、物質特有のパラメータを用いず、バックグラウンドを引くべきピークの両端を指定するだけで求められるから日常的にもっともよく使われている。この方法は次の仮定に基づく：非弾性散

乱の確率は失うエネルギーの大きさに無関係に一定である

(Fig.10)。すると、スペクトル中のある場所のバックグラウンドはそこより運動エネルギーの高い部分のすべての電子から、同じ寄与を受ける。結果としてそのような電子の数にのみ比例する。実際の計算は、ある場所のバックグラウンドの大きさが、バックグラウンドを引いた後のピークの、そこより運動エネルギーの大きい部分の面積に比例するように、つじつまが合うまで繰り返し計算をして求める (Fig.11)。このバックグラウンドは、損失エネルギーが0 eV のところから有限、一定の確率を仮定しているので、ピークが立ち上がると

き、それに追従してすぐに立ち上がる。そのため、一般に、ピーク面積は少なめに見積もられる。

8. 2 Tougaard タイプバックグラウンド

Shirley 法ではあるエネルギーを失う確率がエネルギーの大きさにかかわらず一定であった。これは現実的でない。実際の固体では0 eV 付近の小さなエネルギーを失う確率は小さく、通常数 eV 以上の場所に確率が最大となる点があり、さ

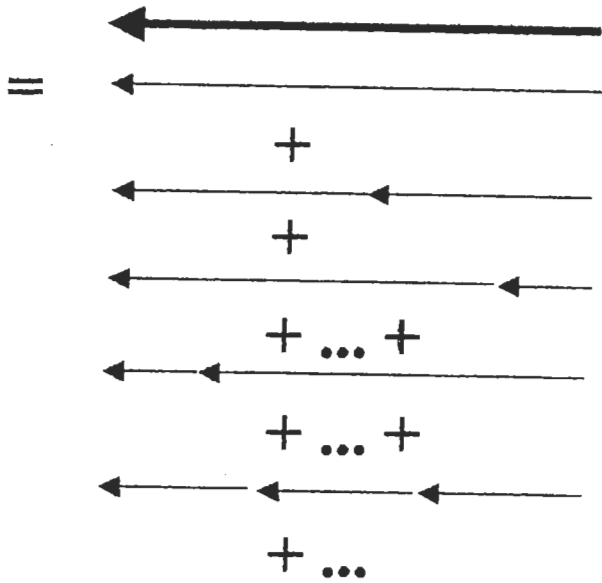


Fig.12 Schematic explanation of multiple scattering. Each arrow represents single inelastic event. Finite energy loss (top arrow) consists of infinite sum of single scattering event .

らに失うエネルギーが大きくなると再び確率は小さくなるからである。Shirley 法では、以下に述べるような多重散乱を考慮していない。また、計算に必要なピーク両端を決める体系的な方法は存在しない。このため、幅がひろくどこまでがピークか判然としない場合には誤差が非常に大きくなる。このような事情のため、明らかにこの方法には改良の余地があった。

まず、このエネルギーを失う過程をもう少しよく考えてみよう。光電子でもオージェ電子でも表面分析で扱う条件ではもともと数百 eV の運動エネルギーをもっている。このような電子が固体中を運動していて、あるときエネルギーを失ったとする。エネルギーを失ったあとの電子は依然としてまだ十分なエネルギーをもっており、引き続き余分なエネルギーを「失う」ことができる。再びエネルギーを失ったあとでも同様... また、前回

エネルギーを失ってから経過した時間は次のエネルギーを失う確率に無関係なはずである。このように考えると、電子は固体中を運動する間に何度でもエネルギーを失うことがわかる。また、失えるエネルギーはある値に固定されているわけではないので、どれだけのエネルギーを失うかも確率的に決まる。Shirley 法ではこの確率は失うエネルギー ΔE の大きさによらず一定と考えた。実際はそうではないはずである。そこで、 ΔE への依存性を取り入れることにする。電子が固体の中を運動しているとき、単位時間、単位距離を走行する間にエネルギー ΔE を失う確率を与える関数 $K(\Delta E)$ を損失関数と定義する。K は飛び飛びの ΔE の値のときだけ正となるのではなく、ある範囲で連続である。

以上の点から、たとえばもとのピークから 10eV 低い位置のバックグラウンドは、本来のピーク位置にあった電子が一度に 10eV 失ったもの、5eV ずつ 2 回に分けて失ったもの、1 回目に 3eV、2 回目に 7eV 失ったもの、...、1 回目に 3eV、2 回目に 4eV、3 回目に 3eV、失ったもの、... などなど、回数とそれぞれの回に失うエネルギーのあらゆる無限の可能性を考えなければいけないことがわかる。(Fig12)。

無限個の和を計算しなければならないのでこれは簡単ではなかった。最初 1944 年に Landau によって定式化され、80 年代後半によくデンマークの Tougaard によって解かれた。Tougaard は損失関数としてごく簡単な近似関数を用いながらも定量的に良好な結果を得ている。この簡単な関数は、損失エネルギーが増加するにつれ 0 から立ち上がり、最大値を通過して減少すると言う、先に述べた真の損失関数が持つべき特徴をもつ

ている。また、最近損失関数自身の詳しい形を求めようとする動きもある。

Tougaard タイプバックグラウンドの立ち上がりは損失関数の最大値が有限の ΔE の位置にあるため(Fig.10)、ピークの立ち上がりに対して遅れて立ち上がる。また、ピークの端は損失関数の形状によって決まり、Shirley 法のように任意に取ることはできない。

もちろん、実際に多数回エネルギーを失う確率が大きいわけではないであろう。たとえば、アルミニウムのプラズモンのピークは圧倒的に1回の散乱で生じた電子でできていると考えられる。また、Tougaard 法は Shirley 法ほど簡単ではないので、まだ日常的に使われることは少ないであろう。さらに、実用的見地から見ると、定量的な議論をする上では、正確な形状がわからなくても標準物質を用いたり、バックグラウンドを Shirley 法どころか、簡単な直線で近似することで十分な精度が得られることも多いのは本稿の読者には自明だろう。それでも、もし、正確なバックグラウンドが引けると、差し引かれた「真の」ピークの形や強度も正確にわかることを意味するから、単なる定量よりさらに踏み込んだ議論が可能になり、固体中の光電子から見た電子系の応答の様子など、物性を探る手段にもなりうると期待される。また、今まで信頼性が置けなかった微小なピークを正確に評価することも可能になる。今までは解析に邪魔で捨てるしかなかったバックグラウンドが、宝の山になると面白い。

9.IMFP とその周辺 [1,16]

9. 1 IMFP

IMFP (inelastic mean-free path, 非弾性平均自由行程) は、非弾性散乱を受けずにある運動エネルギー E の電子が固体中を走行できた距離(自由行程)の平均と定義され、普通 λ で表す。言い換えると、実際には、 λ だけ走らないうちに非弾性散乱されることも、 λ より長い距離を散乱されずに移動することもある。励起に用いる X線も電

子線も試料の奥深くまで侵入し、バルク中に光電子、オージェ電子、その他の2次電子を常に発生しつづけている。だが、前項のメカニズムにより、深いところで発生した電子は表面に到達するまでにエネルギーを失ってしまい脱出できない。結果的に、表面付近で発生した電子のみが分析されることになる。

無限小の距離 dz を走行する間に非弾性散乱を受ける確率 P は

$$P = dz/\lambda \quad (6)$$

で与えられる。ただし、有限の距離 z 進んだときに、散乱される確率は z/λ 、ではない。($z > \lambda$ のとき確率が1より大きくなってしまう。)

このように、ある一定の割合で散乱が起こると、最初にあるエネルギーに N_0 個あった電子の数は走行するにつれ指数関数的に減衰する。すなわち、

$$N(z) = N_0 \exp[-z/\lambda] \quad (7)$$

したがって、深さ z の場所で発生した電子は表面に到達したときに $\exp[-z/\lambda]$ で減衰している。

IMFP 自身は表面とは直接関係のないバルクの量である。また、IMFP では非弾性散乱されるかされないかだけを考えており、失うエネルギーの大きさまでは立ち入らない。前項の関数 $K(\Delta E)$ はこの大きさまで考えた量であった。したがって、 $K(\Delta E)$ を ΔE について積分してしまえば $1/\lambda$ にならなければならないことが分かる

IMFP の値は田沼らによって精力的に計算され、また、公式も与えられている。詳しくは巻末の文献を参照されたい。

固体中で起こる弾性散乱は電子の方向を変えるため、この効果を IMFP に取り入れると、取り入れない場合に比べて短い値になる。これを EIMFP (Effective IMFP) と言う。この見積もりも田沼らによって行われている。

9. 2 DDF,ED

減衰の様子を実際に調べるために、基板に別の物質を蒸着し、基盤からの信号を蒸着した膜厚に対してプロットすると、前項の指数関数型の減衰からずれることがある。ずれは電子の弾性散乱に

よると考えられた。このような場合に対応するため導入されたのが DDF (Depth Distribution Function, 深さ分布関数) $\phi_\alpha(z)$ である。 $\phi_\alpha(z)$ は、観測される全信号強度 I に対する深さ z の場所からくる信号 dI/dz の割合

$$\phi_\alpha(z) = (dI/dz)/I \quad (8)$$

と定義される。 α は検出角度。ただし、 z に関して積分すると 1 になるように規格化されているものとする。脱出深さ (Escape Depth, ED) は、そこより深くからの寄与が $1/e$ となる距離と定義される。これは $\phi_\alpha(z)$ を用いると

$$ED = \int_0^\infty z \phi_\alpha(z) dz \quad (9)$$

と表せる。

10. 文献について

本稿では数式をできるだけ使わないように説明しようと努めた。そのため、実際に定量的な理解をするにははなはだ不十分なものになってしまった。それを補うため、筆者が日ごろ参照している文献を中心に挙げておく。ただし、筆者の偏った立場を反映しているため、重要・最新の文献で言及されないものもあるはずである。

以下の 3 冊は XPS、AES について最近日本語で書かれたものである。これらの本の執筆者の多くは表面分析研究会の会員でもあるので、疑問点は直接に質問しても気軽に答えてもらえるだろう。

- [1] X 線光電子分光法、日本表面科学会編、丸善 (1998)
- [2] 固体表面分析 I、(大西、堀池、吉原編)、講談社サイエンティフィック、(1995)
- [3] 表面分析入門、吉原、吉武共著、掌華房、1997.

次は実験サイドから見たこの分野の英語の本としては最も有名なものである。XPS、AES 両方をカバーする、大部であるが、非常に包括的な本で

ある。これの初版は日本語に訳されたが、第 2 版の翻訳の予定がないのが残念である。

- [4] D. Briggs & M.P. Seah, Practical Surface Analysis, 2nd ed., Vol.1, Wiley (1990)

これは、筆者の知る限り、XPS に関する最もよい本で、話題の範囲は広く、理論と実験のバランスがとられ、読者が物理的なイメージを失わないように書かれている。

- [5] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy, 2nd ed., Springer, (1995)

これは理論の本で、内容は非常に高度であるが、ピーク形状や、時間スケールのことが議論されている。

- [6] Feuerbacher et al. Photoemission and the electronic properties of surfaces, Wiley, (1978)

光電子ピークの励起確率 (強度) については次の Scofield による計算がもっともよく利用されている。

- [7] J. H. Scofield, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 8 (1976) 129.

次の文献には 21.2 eV ~ Al K α までの広範囲の X 線エネルギーに対する励起確率と異方性因子 β_l の値が 21 個の元素について計算されている。また、Cu 3d, O 2p 軌道からの光電子角度分布の詳しい 3 次元プロットがある。これはもともと、光電子回折を計算するための論文である。

- [8] S.M. Goldberg, C.S. Fadley and S. Kono, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 21, 285(1981).

次の JSA の記事 (日本語) は光電子スペクトルのサテライト等について SASJ 会員の間の議論をまとめたもので参考になろう。

- [9] 河合編、内殻電子スペクトルの多電子効果について、Journal of Surface Analysis, Vol.3,

No.3, pp.687(1997).

オージェピークのピーク強度比については以下を始めとして多くの計算がある。

[10] D. L. Walters and C. P. Bhalla: Phys. Rev. A4, 2164 (1971).

オージェピークの分類は次の本に詳しく出ている。また、上記以外の強度計算の文献も載っている。

[11] M. Thompson et al., Auger Electron Spectroscopy, Chemical Analysis Vol.74, John & Wiley (1985)

また、次の AES の総説もよく書けている。角度分布、価電子帯、時間スケールなど、広い範囲の話題が要領よくまとめられている。

[12] R. Weissmann and K. Müller, Auger Electron Spectroscopy - a local probe for solid surfaces, Surface Science Reports 251, 105 (1981).

固体中の連続的な非弾性散乱は、Landau によって定式化され、Tougaard によって解かれた。

[13] L. Landau: J. Phys. (Moscow) 8, 201 (1944).

[14] S. Tougaard: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 52, 243 (1990), およびその中の参考文献参照。

また、Tougaard による解法はすでにプログラムが市販されている。詳しくは以下のホームページ参照。

<http://www.quases.com/>

次は JSA の解説(日本語) は、Tougaard の公式をもとに、近似的でない損失関数や、オージェピークの強度比に関する筆者の最近の結果をまとめたもの。

[15] 城 昌利、XPS バックグラウンド処理から見た電子のエネルギー損失関数、Journal of Surface Analysis, 3, 534 (1997).

IMFP、EIMFP は以下の一連の原論分と解説に詳しい。なお、筆頭著者の田沼繁夫氏は表面分析研究会会員なので、直接問い合わせられるのがよいだろう。

[16] S. Tanuma, C.J.Powell and D.R.Penn, Surface and Interface Analysis, 11, 577(1988); 17,911(1991); 17,927(1991); 20,77(1993)

田沼繁夫、IMFP の定性的な理解について、Journal of Surface Analysis, Vol.2, No.3, pp.89 (1996)

S.Tanuma, S. Ichimura, K. Yoshihara, Appl. Surf. Sci., 100/101, 47 (1996),

謝辞

本稿は、科学技術振興調整費総合研究「顕微光電子分光による材料・デバイスの高度分析技術に関する研究」の支援を受けてまとめられた。また、一村信吾、富江敏尚、大串英世、荒井和雄の各氏からは、いつも貴重な助言をいただいている。また、Al のスペクトルは XPS International Inc., B.V. Crist 氏のご厚意による。