

Title	表面電子分光法におけるスペクトル解析の基礎的研究
Author(s)	吉川, 英樹
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3087937">https://doi.org/10.11501/3087937</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

表面電子分光法における  
スペクトル解析の基礎的研究

1991

吉川英樹



①

表面電子分光法における  
スペクトル解析の基礎的研究

1991

吉川英樹

# 目次

序論	1
第1章 表面分析法としての電子分光法	
1-1 序言	3
1-2 電子分光法の発展と現状	3
1-2-1 電子スペクトルの生成過程	3
1-2-2 エネルギー分析器の発展	5
1-3 表面電子分光法における定量性の向上	9
1-3-1 装置関数の定量分析へ及ぼす影響	9
1-3-2 AES におけるバックグラウンドの取扱い	10
1-3-3 XPS におけるバックグラウンドの取扱い	13
第2章 固体内における電子の散乱過程	
2-1 序言	20
2-2 弾性散乱過程	21
2-3 非弾性散乱過程	23
2-3-1 固体内における電子のエネルギー損失過程と誘電関数	23
2-3-2 エネルギー損失関数と非弾性散乱微分断面積	27
2-4 モンテカルロ・シミュレーションによる多重散乱過程の取扱い	35
第3章 XPS スペクトル解析及びエネルギー損失関数の導出	
3-1 序言	40
3-2 Au の XPS 4f スペクトル	41
3-3 光学エネルギー損失関数を用いたモンテカルロ・シミュレーション	43
3-4 Landau の式による DIMFP の導出	48
3-5 モンテカルロ・シミュレーションによる DIMFP 及び エネルギー損失関数の導出	56

第4章 後方弾性散乱電子の角度分布及び角度分解 REELS スペクトルの測定	
4-1 序言	61
4-2 実験装置	62
4-3 Au における後方弾性散乱電子の角度分布測定	67
4-4 回折効果	70
4-5 角度分解 REELS スペクトル	73
4-5-1 角度分解 REELS スペクトルの測定	73
4-5-2 REELS スペクトルにおける応答関数	76
第5章 角度分解 XPS 及び角度分解 REELS スペクトル解析	
5-1 序言	79
5-2 角度分解 XPS 及び角度分解 REELS スペクトル解析	79
5-3 表面励起に関する考察	84
5-4 多重弾性散乱効果	89
総括	99
参考文献	102
謝辞	106

## 序論

現在、半導体産業に代表されるように材料及びデバイス開発は原子レベルでの制御ならびに評価が不可欠となっている。その際、異なる物質や相との境界である材料表面の特性は、外界との相互作用（腐食、汚染、触媒等）の初期過程を支配するため特に重要となる。従って、表面層のキャラクタリゼーションが必要であり、この要求に答えるものとして種々の表面分析法が開発され実用化されている。本研究においては、特に非破壊分析として広く用いられている表面電子分光法を取り上げ、定量精度についての基礎的検討を行った。

表面電子分光法における各手法の原理的な理解は古く、例えば著名なものとして 1887年の Hertz による光電効果の発見、1923 年の Auger によるオージェ電子の発見があげられる。しかし実用的な表面電子分光装置の出現は 1960 年代となった。これは原理の本質的な理解が深まったというよりも、むしろ真空技術、エレクトロニクス技術、電子光学の進歩によるものであり、今日に至ってはその装置開発のノウハウは出つくした観がある。従って、表面電子分光法の今後の発展としてはハードウェアよりも、より正確な電子スペクトルの解析、言い換えるとソフトウェアの充実が必要となる。この試みはより定量的な表面分析に直結するものである。スペクトル解析にあたっては、何よりも先ず信号電子の固体中における挙動を詳細に知る必要がある。なぜなら固体中で生成した信号電子は、走行する間に種々の相互作用を受けた後、はじめて電子スペクトルとして試料外で観察されるからである。

本研究は、正確な電子スペクトルの解析を行う上での基盤を確定することを目的とし、そのためにモンテカルロ・シミュレーションを手段として、X線光電子スペクトル (XPS) 並びに反射電子エネルギー損失スペクトル (REELS) の解析を試みたものである。

第1章では、表面電子分光法としてオージェ電子分光法とX線光電子分光法を上げ、その定量分析、特にバックグラウンド解析についての現状を概説する。又、XPS において注目されている Tougaard によるバックグラウンド解析法を紹介し、その有用性と問題点を指摘している。

第2章では、固体内における電子の弾性及び非弾性散乱の各素過程の理論的取扱いについて述べ、それらのモンテカルロ・シミュレーションへの適用方法を 紹介する。

第3章では、Au の 4f XPS スペクトルについてモンテカルロ・シミュレーションを行い、

非弾性散乱過程を記述する光学エネルギー損失関数が実験結果を正確に再現するものではないことを指摘している。そして光電子スペクトルより逆に、エネルギー損失関数を Landau の式とモンテカルロ・シミュレーションに基づいて導出している。

第4章では、まず、角度分解反射電子スペクトル測定のための実験装置を詳述している。後方弾性散乱電子の角度分布測定を行い、弾性散乱微分断面積の影響を考察している。さらに角度分解 REELS スペクトルの測定を行い、最適エネルギー損失関数が REELS スペクトルにおいても有効であることを示している。

第5章では、第3章で導出した最適エネルギー損失関数を用い、角度分解 XPS スペクトル及び、角度分解 REELS スペクトルのモンテカルロ・シミュレーションを行っている。実験結果との比較の結果、表面励起の過程が電子スペクトルに如実に反映しており、ただ一つのエネルギー損失関数で電子スペクトルを定量的に説明するのは困難であることを指摘している。

最後に、総括において本研究成果のまとめと共に将来への研究の展望を述べている。

## 第1章 表面分析法としての電子分光法

### 1-1 序言

開発当時の電子分光法においては、電子スペクトルを解析することはごく一部の研究者の手にゆだねられていた。これは、エネルギースペクトルというたった一次元の情報より如何に正確に対象物の組成、構造、電子状態等多岐にわたる知識を得ることの難しさによるものである。現在、電子分光法は普及し、研究者達の手を離れ産業界において製品評価に用いられるに到った。これは市販の電子分光装置においてスペクトル解析がほぼ自動化されていることによるためである。このスペクトル解析の進歩は、ひとえにスペクトルを形成する個々の因子（装置関数、元素間の相対感度、検出深さ等）を先人達が明らかにしたおかげと言えよう。

本研究はスペクトル形成の1つの因子であり、現状では経験的にしか取り扱われていないバックグラウンドに着目し、より物理的根拠に基づいた定量的な取扱いを目指すものである。

なお、ここで注意すべきことは実際に得られる電子スペクトルは種々の因子の総和として観察されるため、定量性向上を目指すとき、ある特定の因子のみを特別精度良く取り扱っても無意味となる。従って、本章前半では、バックグラウンド解析について詳述する前に電子分光装置自身が持つ定量性追求の限界について述べることにする。

### 1-2 電子分光法の発展と現状

#### 1-2-1 電子スペクトルの生成過程

電子はスピン以外の内部構造を持たないため、表面の組成、構造の情報は、試料より放出された電子線のエネルギーと運動量が担っている。ただし特殊な場合として、放出された電子のスピン偏極を測定して試料の磁気特性を調べる手法のように、スピンを情報媒体

に用いることがある。組成分析においては以下に示すように、電子のエネルギーが試料の情報をもたらす。図 1-1 は固体におけるエネルギー準位図を表している。

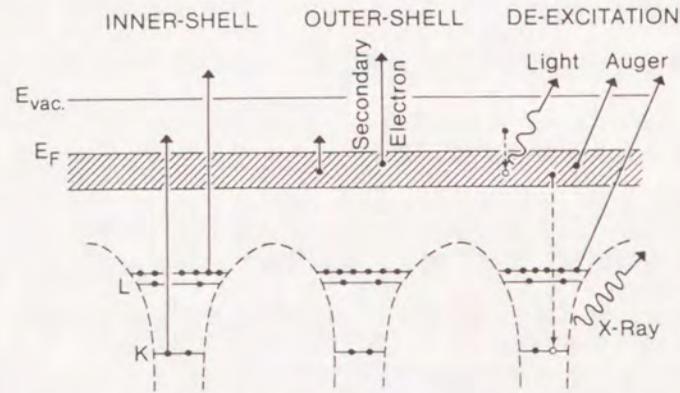


図 1-1 固体内におけるエネルギー準位図 [Egerton,1986]。

試料に対し外部より光子、電子、イオン等のインパルスを加えたとき、試料を構成している原子の内殻レベル又は固体の価電子レベルの電子が、図 1-1 のように真空外に放出される。このうち入射光子により放出される電子は光電子と呼ばれ、光電子のエネルギーは、入射光子のエネルギー及び光電子を放出した準位との間に、Einstein の関係式と呼ばれる簡単な式が成り立つ。従って、エネルギーが既知である光子によって励起された光電子の運動エネルギーを測定することにより、試料の組成分析が可能となる。光子として keV 程度のエネルギーを持つ X 線を入射し、内殻準位よりの光電子を測定するものは X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy : XPS) と呼ばれている。又、数十 eV の紫外光を用い、価電子準位を調べる光電子分光法は Ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) と呼ばれている。

外場によって内殻電子が放出されると、後にホールが残される。そして有限の時間内に他のエネルギー準位の電子により電子とホールの結合が起こる。このとき準位間のエネルギーに対応した光子又は電子 (オージェ電子) が放出される。この緩和過程を利用した組成分析法としては、放出電子を測定するオージェ電子分光法 (Auger electron spectroscopy : AES) と放出 X 線を測定する Electron probe microanalysis (EPMA) が広く用いられている。

検出される信号の種類によって装置の設計思想は大きく異なる。本研究では、信号とし

て上に述べた電子を取り上げ、分光法としての対象を XPS と AES に焦点を絞った。これらは電子のエネルギー分光により試料の組成情報、更には化学情報をも引き出す。XPS 及び AES の発展の歴史がエネルギー分析器の開発の歴史と言われる所以である。これについては次節でふれることにする。

### 1-2-2 エネルギー分析器の発展

XPS 及び AES における電子エネルギー分光器では、より高分解能かつ高感度 (大きな検出立体角) な分光器の開発が要求されてきた。本節ではその開発の発展と現状について述べる。

表面電子分光法で取り扱う電子のエネルギーは 10~2000 eV に設定されている。この理由は図 1-2 に説明される。一般に電子が試料内にてその運動エネルギーを失う確率は、非弾性散乱平均自由行程 (Inelastic mean free path : IMFP)  $\lambda_{in}$  で表される。これは一度非弾性散乱を受けてから再度、非弾性散乱されるまでに走行する平均距離のことである。一度、非弾性散乱を受けると、情報媒体である電子のエネルギーが変化してしまい、この電子はもはや信号ではなくなる。図 1-2 から明らかなように、対象となる信号電子の IMFP は数 Å ~ 数十 Å である。

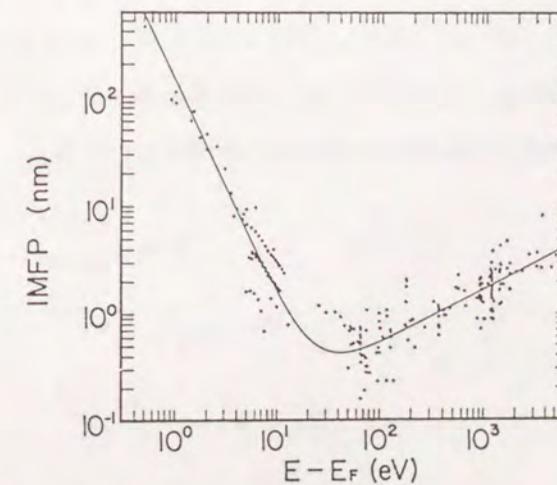


図 1-2 各種の物質における IMFP の入射電子エネルギー依存性。

実線は最小 2 乗法でフィティングしたものである

[Seah and Dench,1979]。

このため表面電子分光法において観察可能な深さは限られており、高々数表面原子層が分析対象となるのである。

さて、これら 10~2000 eV のエネルギー領域の電子には通常静電型の分光器が用いられる。静電型のエネルギー分析器は大別して分散型と阻止電場型の2種がある。阻止電場型エネルギー分析器 (Retarding field analyzer : RFA) は、低速電子線回折 (Low energy electron diffraction : LEED) に用いられている球形の電子光学系となっている。コレクター前段のグリッドに阻止電位を印加し、その印加電圧よりもエネルギーの高い電子を検出するもので、言い換えるとハイパスフィルターとなっている。この分析器は Tharp と Scheibner により 1967 年に AES に応用され [Tharp and Scheibner, 1967]、検出立体角がほぼ  $2\pi$  と理想的な信号収集効率と簡便な装置ゆえに以後急速に普及する。ハイパスフィルターすなわち積分型であるため、真のエネルギースペクトルを得るには微分の処理が必要となる。このためコレクター電流のショット・ノイズの影響が大きく、実用的な S/N を保つには一次電子流を数十  $\mu\text{A}$  も必要とした。従って、エネルギー分析器の発展の指針としては少ない入射電子流でより良い S/N を得ることに力点がおかれ、次の分散型エネルギー分析器の登場を促すことになった。

分散型とは偏向静電場により電子をそのエネルギーに応じて分散させ、特定の偏向をした電子だけを検出するものであり、言い換えるとバンドパスフィルターとなる。この分散型分析器のうちで 1969 年に Palmberg らが用いた [Palmberg et al., 1969] 円筒鏡型分析器 (Cylindrical mirror analyzer : CMA) は図 1-3(a) のような2枚の円筒電極よりなり、検出立体角が 0.88 sr. と大きく、さらに角度  $\alpha$  が  $42^\circ 18' 30''$  のとき二次集束が可能となるため高分解能が達成できる理想的な分析器といえる。

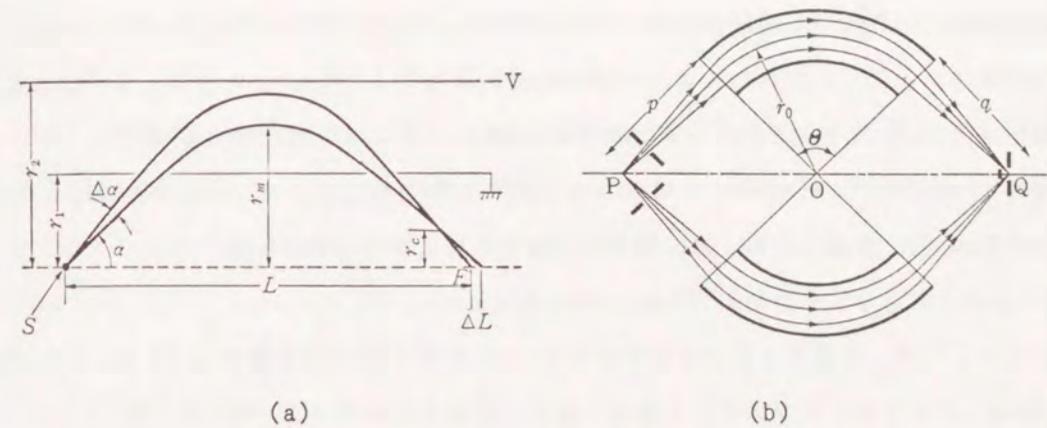


図 1-3 円筒鏡型分析器 (CMA) (a) 及び同心球型分析器 (b) の構成図。

図 1-4(a) にこの CMA により測定された Ag の MNN オージェスペクトルの一例を示す。なお比較のため Ag の XPS スペクトルも同図 (b) に示す。光電子スペクトルに比べオージェ電子スペクトルは S/N が悪く、このため検出立体角の大きい、いわゆる明るい分析器である CMA が AES において多用されている。

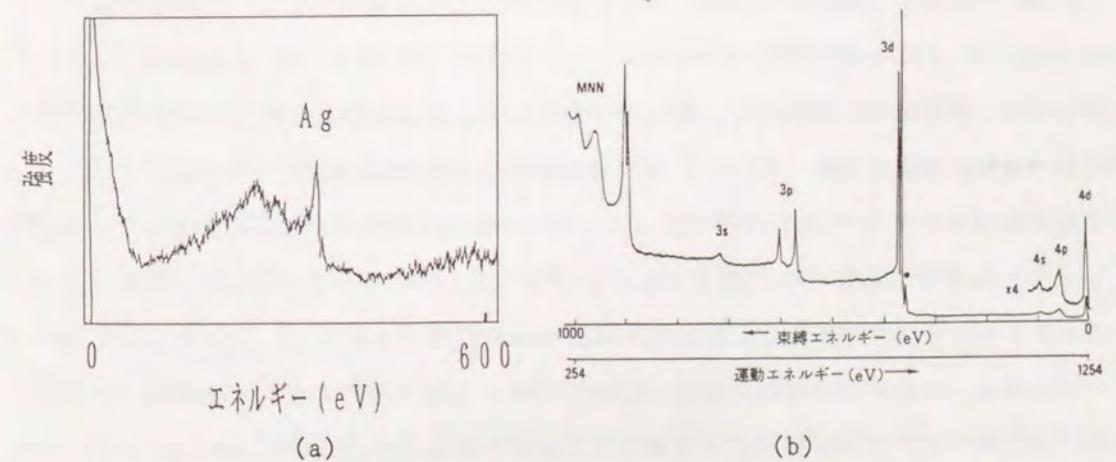


図 1-4 Ag の電子スペクトル。

(a) MNN オージェスペクトル [Ferguson, 1989]

(b) XPS スペクトル [Briggs and Seah, 1983]

分散型エネルギー分析器の代表例として CMA の他に図 1-3(b) に示すような同心球型分析器がある。これは同心の球面を持つ 2 枚の電極からなるもので、CMA が AES に対して極めて有効であることが知られるようになったのと同じ頃に、Siegbahn らはこの同心球型分析器を XPS に用い、表面分析に新たな分野を開拓した [Siegbahn et al., 1967]。図中、偏向角  $\theta$  について Siegbahn らはフリンジ効果を考慮して  $157.5^\circ$  のものを使用した。現在市販の XPS 装置においては、同一の分解能のもとでは透過率が最大となる、 $\theta$  が  $180^\circ$  の時の同心半球型分析器 (Concentric hemispherical analyzer : CHA) が広く用いられている。同心半球型エネルギー分析器は CMA に比べ検出立体角が  $0.24 \text{ sr}$  (Hakuto X-probe、インプットレンズ付きの場合) と小さいにもかかわらず XPS に多用されている理由は、その分解能の高さにある。以下に分析器の分解能について述べる。

エネルギー分析器の定義として、単一のエネルギー  $E$  をもつ電子が分光された際に  $\Delta E$  だけ幅をもつとき、相対分解能  $\Delta E/E$  が用いられる。通常のエネルギー分析器では、相対分解能は  $E$  によらず一定で  $0.1 \sim 3\%$  程度の値をもつ。従って、絶対分解能  $\Delta E$  は  $E$  に比例し、低エネルギー電子に比べ高エネルギー電子については絶対分解能が劣化し、スペクトルの微細構造を見えなくしてしまう。AES における CMA の使用はこの問題に直面することになるが、逆に分解能の劣化は  $S/N$  の向上につながるため、 $S/N$  向上が至上の課題である AES において現在 CMA が最も広く用いられている理由がここにある。これに対し、XPS では本来試料の化学情報を得るために開発されたものであり、このことは Siegbahn が XPS を開発当時 Electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) と命名したことからもうかがえる。従って、化学シフトを観察するために、装置開発において高い分解能が要求され、そしてスペクトル本来の  $S/N$  の良さがそれを可能にした。高分解能を得る手法として CHA 前段にインプット・レンズ (ズームレンズ) を配置し、電子をいったん減速させた後 CHA で分光する方法が広く用いられている。CHA 内を飛行する電子のエネルギーを固定するため、異なるエネルギーの光電子を分光しても絶対分解能  $\Delta E$  は一定となる。これは constant path energy モード又は  $N(E)$  モードと呼ばれ、高エネルギーの光電子における分解能の劣化を防ぐことができる。ただし厳密には  $\Delta E$  は  $E$  に依存し、その依存の仕方は装置により異なるため注意が必要である [Seah, 1980]。なお、先に述べた相対分解能  $\Delta E/E$  が一定となる分光器の使い方は  $EN(E)$  モードと呼ばれる。

エネルギー分析器の開発は現在成熟期にあり、新たな分析器の開発よりはむしろ透過関数の解析などの装置関数についての正確な知見を得ることに力が注がれている。エネルギ

ー分析器の発展は電子光学の進歩と歩調を同じくするものであり、その意味で電子光学も又成熟期にあると言えよう。例えば、現在では任意の 3 次元電磁界における荷電粒子の軌道解析シミュレーション・コードが利用できるまでになっている。

最近の表面電子分光法、特に XPS では、エネルギー分析器の開発よりもむしろ検出器としてマルチディテクターを使用したり、又 X 線源としてシンクロトロン放射光を用いるなどエネルギー分析器以外の開発がめざましい進歩を遂げている。

### 1-3 表面電子分光法における定量性の向上

#### 1-3-1 装置関数の定量分析へ及ぼす影響

実験より得られた電子スペクトルを解析する際に、まず初めに行う処理が装置関数の補正である。装置関数はエネルギー分析器の透過関数や検出器のエネルギー特性などの種々の因子の積の形で表される。装置関数はその名のごとく装置によって異なり、そのため装置関数補正の問題は、異なる装置、異なるオペレータの間でのデータの再現性に重大な影響を与える。事実、AES, XPS 共に、同一スペクトルでの低エネルギー側のピークと高エネルギー側のピークとの強度比が、異なる装置間でオーダーすら合わないことが報告されており [Seah and Smith, 1990]、定量分析にとって深刻な問題であった。しかし、後の研究において、標準試料を用い、注意深い測定を行い、さらに装置関数を補正することにより数%の誤差でデータを再現できることがわかった [Seah and Smith, 1990]。これより装置関数の補正の重要性が認識されると同時に、当然のことながらスペクトルを得た後の処理よりもむしろスペクトルを得るときの注意が必要であることが再認識される。

なお、本研究の XPS 測定において同心半球型エネルギー分析器を  $N(E)$  モードで用いた際に、インプットレンズ (ズームレンズ) の特性に依存する透過関数  $T(E)$  を  $T \propto E^{-0.5}$  [Seah, 1980]、又 REELS 測定において  $160^\circ$  同心球型分析器を  $EN(E)$  モードで用いた際には  $T \propto E$  とした。XPS、REELS いずれの測定においても、検出はパルスカウントモードで行ったため、検出器の感度の入射電子エネルギー依存性は考慮する必要がなかった。

表面電子分光法において定量分析の精度は、検出信号量によって決まる  $S/N$  が支配している。検出信号量は装置に依存するものであり、以下  $S/N$  について言及する。パルスカウ

ントモードにおいてノイズがすべてランダムノイズであるとする  $S/N$  は次式で表せる [Koenig and Grant, 1985]。

$$S/N = \frac{S}{(S+2B)^{1/2}} \quad (1-1)$$

ここで  $S$  はバックグラウンドを除いた信号強度、 $B$  はバックグラウンドの強度を示している。一般に  $S/B$  比 (又は  $P/B$  比) は、AES では  $10^{-1} \sim 10^{-2}$ 、XPS では  $0.1 \sim 100$  である [Roy and Carrette, 1977]。従って、式 (1-1) より信号の最大値を 100k cps で測定した際には (なお、データの溜込みを行わない場合)、 $S/N$  は AES では  $2 \sim 20$ 、XPS では  $20 \sim 300$  となり、XPS は AES に比べて一桁上の  $S/N$  を持っていることがわかる。従って、定量分析の精度は AES では  $5 \sim 50\%$  程度、XPS では  $0.3 \sim 5\%$  程度となる。ただし、検出器をアナログモードで用いた場合には  $S/N$  はさらに向上する [Seah and Hunt, 1988]。なお、この場合には検出器の感度の入射電子エネルギー依存性を考慮する必要がある。

定量分析において装置関数が補正された次のステップはバックグラウンドの除去である。装置関数による定量分析の精度の限界は XPS において、上述より  $5\%$  程度と見積もるのが妥当と思われる。従って、後節で述べる XPS バックグラウンド解析では、この精度以下の正確さを求めるのは不可能であり、又逆にこの精度程度の解析ができないならば、そのバックグラウンド解析はまだ問題があると言える。

### 1-3-2 AES におけるバックグラウンドの取扱い

定量分析において、XPS に先行している AES ではあるが、ことバックグラウンド解析に限っては以下に示す理由で未だ十分な議論がなされていない。AES スペクトルの概略図を図 1-5 に示す。入射電子により生じたバックグラウンド及び 2 次電子が強度の大半を占め、それに重畳してオージェ電子及びオージェ電子に由来するバックグラウンドがある。通常、AES スペクトルは入射電子に由来するバックグラウンドを除くため微分スペクトルの形で測定される。しかし、この方法ではオージェ電子と相関のないバックグラウンドは除けるものの、オージェ電子に由来するバックグラウンドは依然存在している。現状では AES 定量分析においても微分スペクトルを用いるのが一般的であるが、より正確な定量分析を目指す時、変調の処理を経ないで直接スペクトルを観察することの重要性が指摘され始めている [Bishop, 1982]。

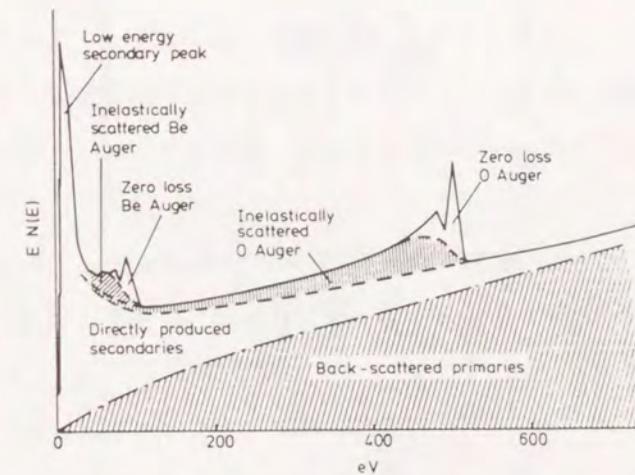


図 1-5 種々のバックグラウンドより成る電子スペクトル [Bishop, 1982]。

事実、Nebesny と Armstrong の報告 [Nebesny and Armstrong, 1986] にあるように、 $N(E)$  スペクトルよりオージェ電子に由来するバックグラウンドを除去し、オージェ・スペクトルの化学変化を求め、また分子軌道計算結果との比較を行うといった、より精密な議論が可能となる。

$N(E)$  スペクトルを取り扱う際にまず最初に行わなければならないのは、入射電子に由来するバックグラウンドの正確な見積もりである。現在最も広く用いられているのは高エネルギー側のバックグラウンドを低エネルギー側へ直線で延長するというものである。しかし、この近似法の有効性は経験的にしか確かめられていない。そこで Ding らは入射電子に由来したバックグラウンドをモンテカルロ・シミュレーションにより求め、実験結果との比較を行った [Ding et al., 1988]。その結果を図 1-6 に示す。3 keV の入射電子線を Cu に入射した際に CMA で測定された  $EN(E)$  スペクトルで、図 1-6(a) は実験結果、同図 (b) はシミュレーション結果を示している。電子線の入射角  $\alpha$  が  $0^\circ$  と  $45^\circ$  の 2 通りの場合において、実験結果とシミュレーション結果で良い一致を示している。なお、同図 (c) は後方散乱した全電子のスペクトルのシミュレーション結果であり、同図 (a) の実験結果とは一致しないことがわかる。

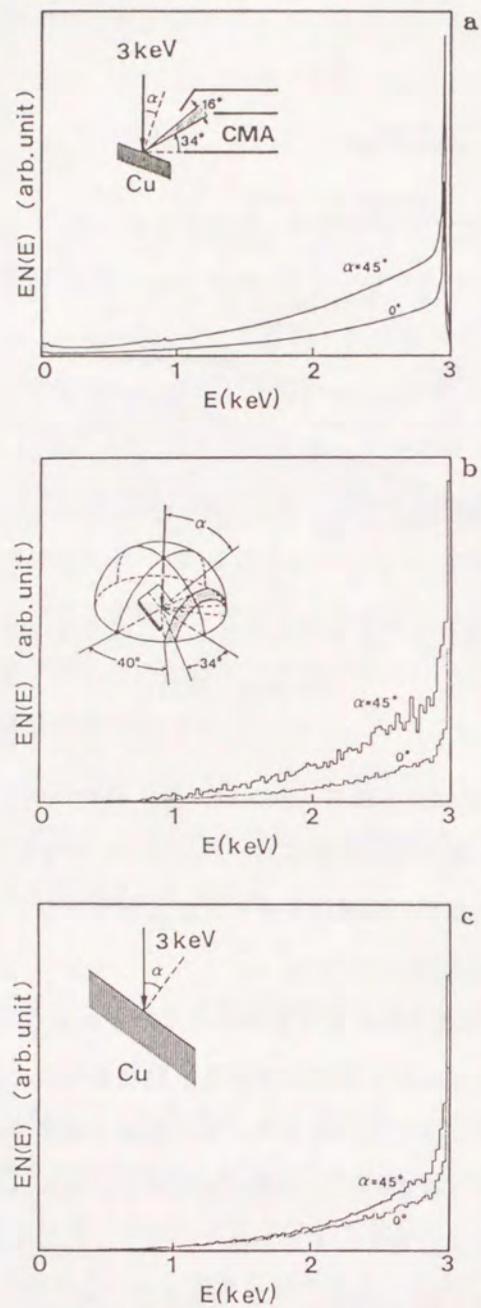


図 1-6 3 keV の電子線を入射角  $0^\circ$  ,  $45^\circ$  で Cu に照射した際の EN(E) スペクトル。[Ding et al., 1988]

- (a) CMA を用いて測定した実験結果。
- (b) シミュレーション結果。検出角は挿入図のハッチングで示している。
- (c) 後方散乱したすべての電子に対するシミュレーション結果。

これより入射電子に由来するバックグラウンドは入射角や検出角等の実験条件により大きく変わることがわかる。

今後、モンテカルロ・シミュレーション又は実験により、オージェ電子の存在するエネルギー領域において入射電子に由来するバックグラウンドの形状を経験式で表す試みがなされれば、バックグラウンドを直線近似している現状から一歩前進することになると思われる。

オージェ電子に由来するバックグラウンドの除去は、次節に述べる XPS のバックグラウンド除去の方法と同じであるため、詳細は次節にゆずる。

### 1-3-3 XPS におけるバックグラウンドの取扱い

AES と異なり XPS ではバックグラウンドは光電子に由来するもののみしか存在せず、 $N(E)$  スペクトルから直接バックグラウンドを除去する事が早くから行われてきた。現在まで最も広く用いられてきたバックグラウンド除去法としては、図 1-7(a) に示すような直線近似と同図(b) の Shirley の方法 [Shirley, 1972] がある。直線近似とは、バックグラウンドを no-loss ピークの両端 AB を直線をつないだもので近似するもので、Shirley の方法とは、あるエネルギー値のバックグラウンドの強度はそのエネルギーよりも高運動エネルギー側のスペクトル面積に比例するというものである。

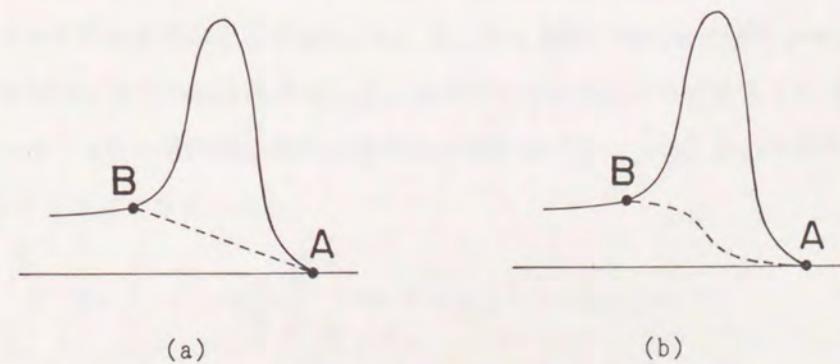


図 1-7 バックグラウンド除去法。

- (a) 直線近似
- (b) Shirley の方法

両手法とも A 点 B 点の選び方に任意性が伴うものの、手続きの簡便さから現在市販されている XPS 装置のほとんどはこれらの方式を採用している。これに対し、ごく最近 Tougaard によりエネルギー損失関数を用いたバックグラウンド除去法が提案された [Tougaard, 1988]。直線近似や Shirley の方法が便宜的な方法であるのに比べ、Tougaard の方法は個々の物質における電子線のエネルギー損失構造を考慮したもので、バックグラウンドの物理的根拠を明確に扱ったものである。

ここで、バックグラウンド除去法を統一的に述べてみる。XPS のバックグラウンドは、試料内で発生した光電子が表面に達するまでに数回の非弾性散乱を受けたために生じたものである。生成時の光電子のエネルギー分布を  $F(E_0)$  とすると、表面より放出され観察されるスペクトル  $J(E)$  は次式のコンボリューションで表せる。

$$J(E) = \int_E^{\infty} F(E_0) A(E_0 - E) dE_0 \quad (1-2)$$

ここで、 $A(E_0 - E)$  は単一のエネルギー  $E_0$  の光電子がエネルギー  $E$  として観察される確率を表している。式 (1-2) より光電子スペクトルの形成は一種の応答問題ととらえることができ、 $A(E_0 - E)$  をインパルス応答関数と呼ぶことができる。なお、生成時の光電子のエネルギー分布  $F(E_0)$  は以後、信号源関数 (Source function) と呼ぶことにする。式 (1-2) においてインパルス応答関数  $A(E_0 - E)$  がエネルギー損失量  $E_0 - E = \Delta E$  に依存しないとすると Shirley の方法が導き出せる。Tougaard の方法において、応答関数  $A(\Delta E)$  は、エネルギー損失関数に基づいた非弾性散乱微分断面積と Landau の式に基づく多重非弾性散乱過程の描出が組み合わされて表現されている。ここで Landau による多重非弾性散乱の取扱 [Landau, 1944] について紹介する。図 1-8 に示すように電子の強度分布  $G(R, \epsilon)$  は、最初  $\delta(\epsilon)$  の単一のエネルギー分布を持っていたにもかかわらず、固体内を走行するうちに非弾性散乱を受け、しだいにそのエネルギー分布の形を変える。

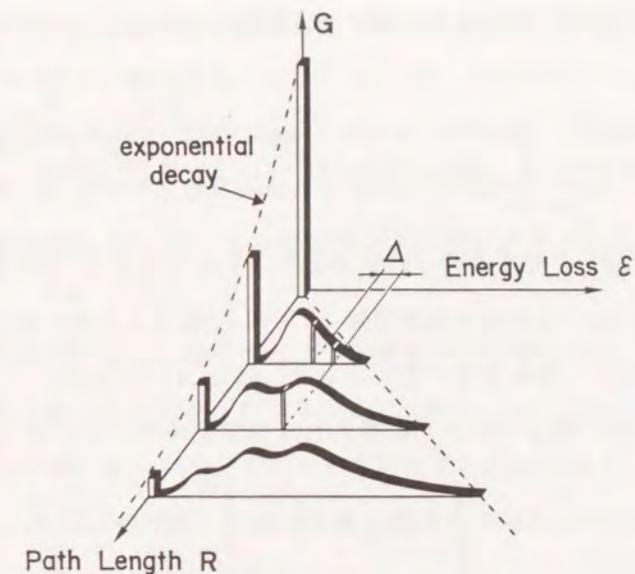


図 1-8 多重非弾性散乱過程の概念図。

今、 $K(E, \Delta)$  をエネルギー  $E$  を持った電子が単位長さ走行する間にエネルギーを  $\Delta$  だけ損失する確率とする。このとき電子が距離  $R$  より  $R + dR$  まで走行する間のエネルギー分布の変化が次式で表せる。

$$\frac{\partial G}{\partial R} = \int_0^{\infty} K(\Delta) [G(R, \epsilon - \Delta) - G(R, \epsilon)] d\Delta \quad (1-3)$$

$K(E, \Delta)$  は電子の運動エネルギー  $E$  に依存している。電子の初期エネルギーを  $E_0$  とすると  $E = E_0 - \epsilon$  となり、 $K(E, \Delta)$  は全エネルギー損失量  $\epsilon$  に依存することになる。今、初期エネルギー  $E_0$  に比べ全エネルギー損失量  $\epsilon$  が十分に小さいとすると、 $K(E_0, \Delta)$  と書くことができ、式 (1-3) では  $E_0$  を陽には書かず  $K(\Delta)$  とした。式 (1-3) の解は Landau により次式で与えられた。

$$G(E_0, R; \epsilon) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} ds \exp[is\epsilon - R\Sigma(s)] \quad (1-4)$$

ここで

$$\Sigma(s) = \int_0^{\infty} d\Delta K(\Delta) [1 - \exp(-is\Delta)] \quad (1-5)$$

$F(E_0, x)$  を深さ  $x$  のところで発生した光電子のエネルギー分布であるとする、このエネルギー分布は、光電子が射出角  $\theta$  で試料表面に達したときには次式で示される分布  $I(E, x, \theta)$  となる。

$$I(E, x, \theta) = \int_E^\infty dE_0 F(E_0, x) G(E_0, R; E_0 - E) \quad (1-6)$$

ここで、 $R$  は  $x/\cos\theta$  で光電子の走行長を示し、 $G$  は式 (1-4) で与えられるものである。光電子の脱出距離に比べて X 線の減衰距離は  $1000 \text{ \AA}$  程度と大きいので、表面分析領域では光電子は深さ方向に一様に発生するとみなせ、 $F(E_0, x)$  を  $F(E_0)$  と表せる。式 (1-6) を深さ方向  $x$  について積分すると、観察される光電子スペクトルは次式で表せる。

$$J(E, \theta) = \cos\theta \int_E^\infty dE_0 F(E_0) \int_0^\infty dR G(E_0, R; E_0 - E) \quad (1-7)$$

今、光電子スペクトルのエネルギー分布の形に興味があるので、角度分布での余弦則を導く  $\cos\theta$  の因子は便宜上除く。従って、最終的に光電子スペクトルを与える式は

$$J(E) = \int_E^\infty dE_0 F(E_0) \int_0^\infty dR G(E_0, R; E_0 - E) \quad (1-8)$$

となり、式 (1-2) との比較によりインパルス応答関数は

$$A(E_0 - E) = \int_0^\infty dR G(E_0, R; E_0 - E) \quad (1-9)$$

となる。Tougaard はコンボリューション形式の式 (1-8) をデコンボリューション形式に書き換え、実験より得られた XPS スペクトル  $J(E)$  より信号源関数  $F(E_0)$  を導く次式を得た。

$$F(E_0) = J(E_0) - \lambda_{in} \int_{E_0}^\infty K(E - E_0) J(E) dE \quad (1-10)$$

ここで、 $\lambda_{in}$  は非弾性散乱平均自由行程 (IMFP) で次式により定義される。

$$\lambda_{in}^{-1} = \int_0^\infty K(\Delta) d\Delta \quad (1-11)$$

式 (1-10) を用いてバックグラウンドを除去する方法が Tougaard の方法又はデコンボリ

ューション法と呼ばれている。Landau の式 (1-4) (1-5) を用いているため、多重非弾性散乱が取扱われている。又、微分非弾性散乱平均自由行程 (Differential inelastic mean free path : DIMFP) と呼ばれている  $K(E-E_0)$  を、透過電子線エネルギー損失分光法 (Transmission electron energy loss spectroscopy : TEELS) で求めたエネルギー損失関数より導出しており、これにより試料のエネルギー損失構造を取り込んでいる。この手法を Cu, Ag, Au の貴金属の XPS スペクトルに適用した例をそれぞれ図 1-9 (a)(b)(c) に示す。

Shirley の方法と比較するとバックグラウンド除去の適用領域 (図 1-7 中の AB 間) をあらかじめ指定する必要がないことがわかる [Tokutaka et al., 1990]。Tougaard はこの手法を実用上より取り扱い易いものにするため、第 3 章で後述するユニバーサルな DIMFP (図 3-10) を導入した。これは Cu, Ag, Au の貴金属において、そのエネルギー損失関数の形が似ていることに着目したものである。

現在、Tougaard の方法は XPS のみならず他の表面電子分光法においても、Shirley の方法に代わる有用なバックグラウンド除去法として定着しつつある。しかし、ここで Tougaard の方法になお問題が残存していることを指摘したい。一点はデコンボリューション処理を行う基本式である式 (1-10) の  $\lambda_{in}$  の決定の仕方である。本来、IMFP,  $\lambda_{in}$  は式 (1-11) の定義式に従って決定されるべきではあるが、Tougaard は他の文献値を用いている。図 1-9(a) において Cu の  $1400 \text{ eV}$  の電子線に対する IMFP の値を 2 つの異なる文献値  $21.0 \text{ \AA}$  から  $25.0 \text{ \AA}$  へ変化させることによって、見積もられるバックグラウンド強度が図中の実線から破線へと増大することがわかる。従って、IMFP の値の選び方により見積もられたバックグラウンド強度が変化することになる。現状では実際の IMFP の値を数%の精度で得るのは不可能であるため、IMFP の値の選び方に任意性が残ることになる。しかも、Landau の式には弾性散乱過程が無視されているため、式 (1-10) で弾性散乱の効果を取り入れるには IMFP の定義式を無視し、実効的な IMFP を導入する必要があるため [Tougaard, 1988]、より IMFP の値の決定に任意性が残ることになる。このためバックグラウンド強度の見積もりにも任意性が生じる。Tougaard の方法の第 2 の問題点として、デコンボリューションされた信号源関数が、図 1-9 の Cu, Ag, Au すべてにおいて対称な分布関数とならず、no-loss ピークより約  $40 \text{ eV}$  のエネルギー損失領域まで裾を引くことがあげられる。

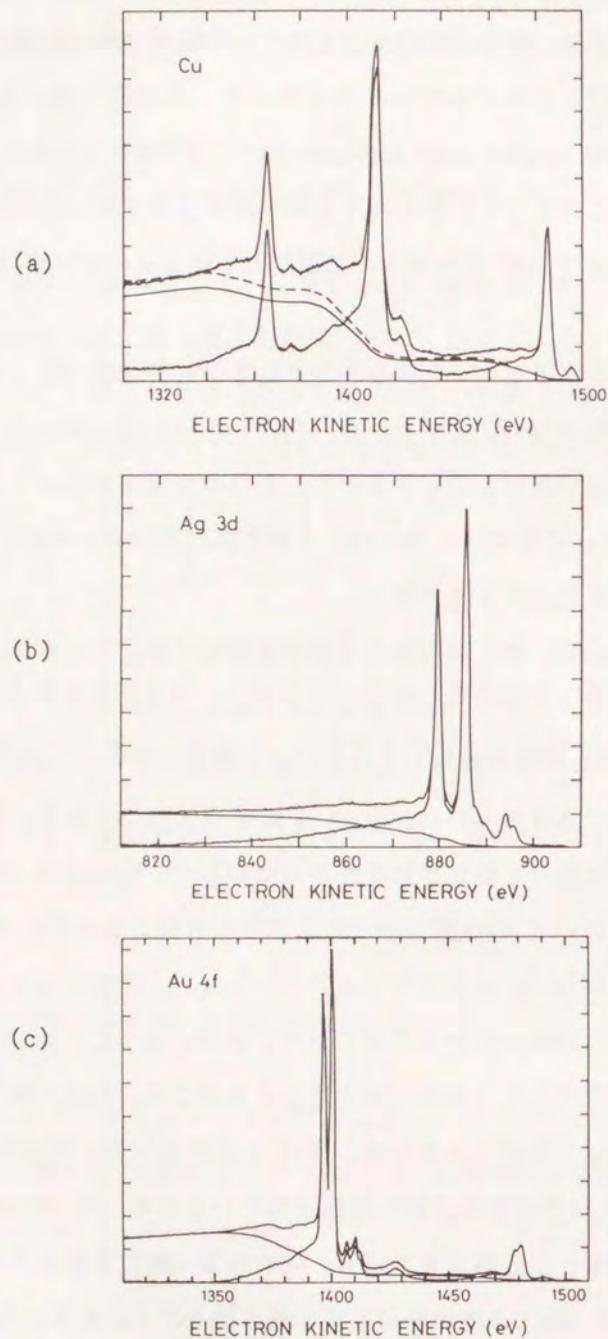


図 1-9 XPS スペクトルとデコンボリューションされた信号源関数。  
 (a) Cu 3s と 3p スペクトル。実線は IMFP として 21.0 Å を用いたもの、  
 そして破線は IMFP として 25.0 Å を用いたもの。  
 (b) Ag 3d スペクトル (c) Au 4f スペクトル [Tougaard,1988]

現在、以上述べたバックグラウンドの強度及び形状についての問題点を解決する方法としてユニバーサル DIMFP にフィッティング・パラメータが導入されている。ユニバーサル DIMFP は次式で与えられている [Tougaard,1988] が、

$$\lambda_{in} K(\epsilon) = \frac{B\epsilon}{(C+\epsilon^2)^2} \quad (1-12)$$

B をパラメータとする (IMFP の値を変えることに相当する) ことによりバックグラウンドの強度を実験値に適合させたり [Tougaard,1989]、C をパラメータとしユニバーサル DIMFP の形を変えることによりバックグラウンドの形状を実験値に適合させる [徳高ら, 1991] 試みがなされている。

バックグラウンドは不要のものであるという観点に立つと、如何に有効にバックグラウンドを除去するか思考の中心が置かれる。このため、本来如何なるフィッティング・パラメータも導入しないという目的で開発された Tougaard の方法が、いつしか物理的根拠の無いフィッティング・パラメータを導入してしまうという轍を踏んでしまったのである。

本研究ではこの立場とは逆に、バックグラウンドは固体内における非弾性散乱過程についての情報を持つ信号であるという観点に立ち、モンテカルロ・シミュレーションを手段としてバックグラウンド解析を行おうとするものである。

## 第2章 固体内における電子の散乱過程

### 2-1 序言

前章で XPS スペクトル解析において多重非弾性散乱過程の取扱いが必要であることを述べた。一方、弾性散乱においても同じことが言える。図 2-1 に数種の元素について計算された弾性散乱平均自由行程 (Elastic mean free path: EMFP) を示す。図 1-2 の IMFP の値と比べると、表面電子分光法で用いる 100 eV~2000 eV の電子線に対して EMFP は同じオーダーの値を持つことがわかる。従って、現実の電子スペクトルは弾性、非弾性散乱が複数回起こった後に観察されることになる。

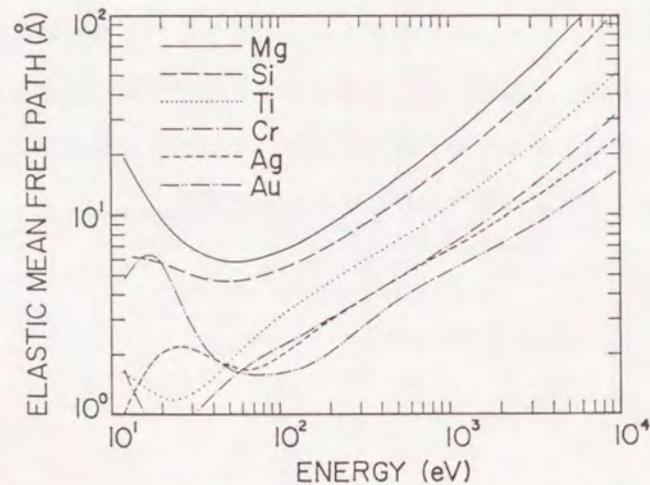


図 2-1 弾性散乱平均自由行程の電子エネルギー依存性 [Ding, 1990].

このため表面電子スペクトルより直接、弾性及び非弾性散乱の素過程を知ることは難しく、理論的解析又は多重散乱が無視できる他の実験手段によって素過程の知識を得、これを用いた電子スペクトルの解析が通常行なわれている。本章では、散乱の素過程を定量的に表現する微分散乱断面積の理論的取扱いを紹介している。更に、多重散乱の影響を受けた実際の電子スペクトルを解析するため、この微分散乱断面積を用いたモンテカルロ・シミュレーションの取扱いについても述べる。

### 2-2 弾性散乱過程

弾性散乱の微分散断面積の近似方法は電子線のエネルギー及び標的原子の質量数によって異なり、10 keV 以上の高エネルギーの電子線については、従来 Born 近似に基づいた screened Rutherford の微分散断面積が広く用いられてきた。しかし、表面電子分光法において取り扱う電子は 2 keV 以下の低エネルギー領域のものであり、しかも質量数の大きな原子にも適用可能なものである必要性から、本研究では Mott 散乱断面積 [Mott and Massey, 1965] を用いた。これは Dirac 方程式を部分波展開法で解き、数値計算により断面積を得るものである。Dirac 方程式を非相対論的な低エネルギーの電子線に用いる直観的理解としては、大きな原子ポテンシャルを電子が通過する際、相対論効果が生じる程加速されるためである。部分波展開法により次式の原子散乱因子が導出される。

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{n=0}^{\infty} \{ (n+1) [\exp(2i\eta_{-n-1}) - 1] + n [\exp(2i\eta_n) - 1] \} \times P_n(\cos\theta) \quad (2-1)$$

$$g(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{n=1}^{\infty} [-\exp(2i\eta_{-n-1}) + \exp(2i\eta_n)] P_n'(\cos\theta)$$

これより微分散乱断面積は

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = |f|^2 + |g|^2 + (\text{spin polarization term}) \quad (2-2)$$

で与えられる。ここで  $i$  は虚数単位、 $P_n$  と  $P_n'$  は  $n$  次の Legendre の多項式及びその陪関数を示している。 $\theta$  は散乱角、 $k$  は波数で、 $\eta_n$  及び  $\eta_{-n-1}$  はそれぞれ  $n$  次の部分波の up スピン及び down スピンの phase shift と呼ばれており、次式により求められる。

$$\tan \eta_{\kappa} = \frac{k j_{n+1}(kr) - j_n(kr) [(W+1) \tan \phi_{\kappa} + (1+n+\kappa)/r]}{k n_{n+1}(kr) - n_n(kr) [(W+1) \tan \phi_{\kappa} + (1+n+\kappa)/r]} \quad (2-3)$$

$$\kappa = -n-1, n$$

ここで  $j_n(kr)$  及び  $n_n(kr)$  は Bessel 及び Neumann 球関数で、 $\phi_{\kappa}$  は次式を満足しなけ

ればならない。

$$\frac{d\phi_\kappa}{dr} = \frac{\kappa}{r} \sin 2\phi_\kappa + (W-V) - \cos 2\phi_\kappa \quad (2-4)$$

W は全エネルギー, V は原子ポテンシャルである。なお、本研究では非偏極の電子ビームを用いるため式 (2-2) の最後の項はゼロとなる。

原子ポテンシャルとしては Hartree-Fock 近似に基づく Hartree-Fock (HF) ポテンシャルが知られているが、計算した結果が単純な解析的表現で得られない。これに対し、半古典的な Thomas-Fermi 近似に基づく Thomas-Fermi (TF) ポテンシャル、及び電子の交換相互作用を考慮した Thomas-Fermi-Dirac (TFD) ポテンシャル [Latter, 1955] がその解析的表現の簡便さから多用されている。本研究においても、この TFD ポテンシャルを用いている。なお、最近 Czyzewski ら [Czyzewski et al., 1990] は、電子のエネルギーが 1 keV 程度では TFD ポテンシャルと HF ポテンシャルに基づく微分散面積が良く一致するのに対し、100 eV の低エネルギー領域では両ポテンシャルにおける結果が一致しない事を報告しているが、本研究では 1 keV 領域の電子線を取り扱うので TFD ポテンシャルは有用であると考えられる。

図 2-2 は Al, Cu, Ag, Au の元素につき、種々な電子線のエネルギーにおける Mott 微分散乱断面積を部分波展開法により計算したものである [Ichimura, 1980]。ポテンシャルとしては TFD ポテンシャルを用いている。原子番号が大きくなるにつれ、微分散乱断面積の角度分布に起伏を生じることがわかる。これは部分波の高次の項の寄与が大きくなるためである。計算結果の妥当性は、Reichert による Au の蒸気を使った散乱電子の角度分布測定 [Reichert, 1963] の結果との比較により確認されている [Ding, 1990]。

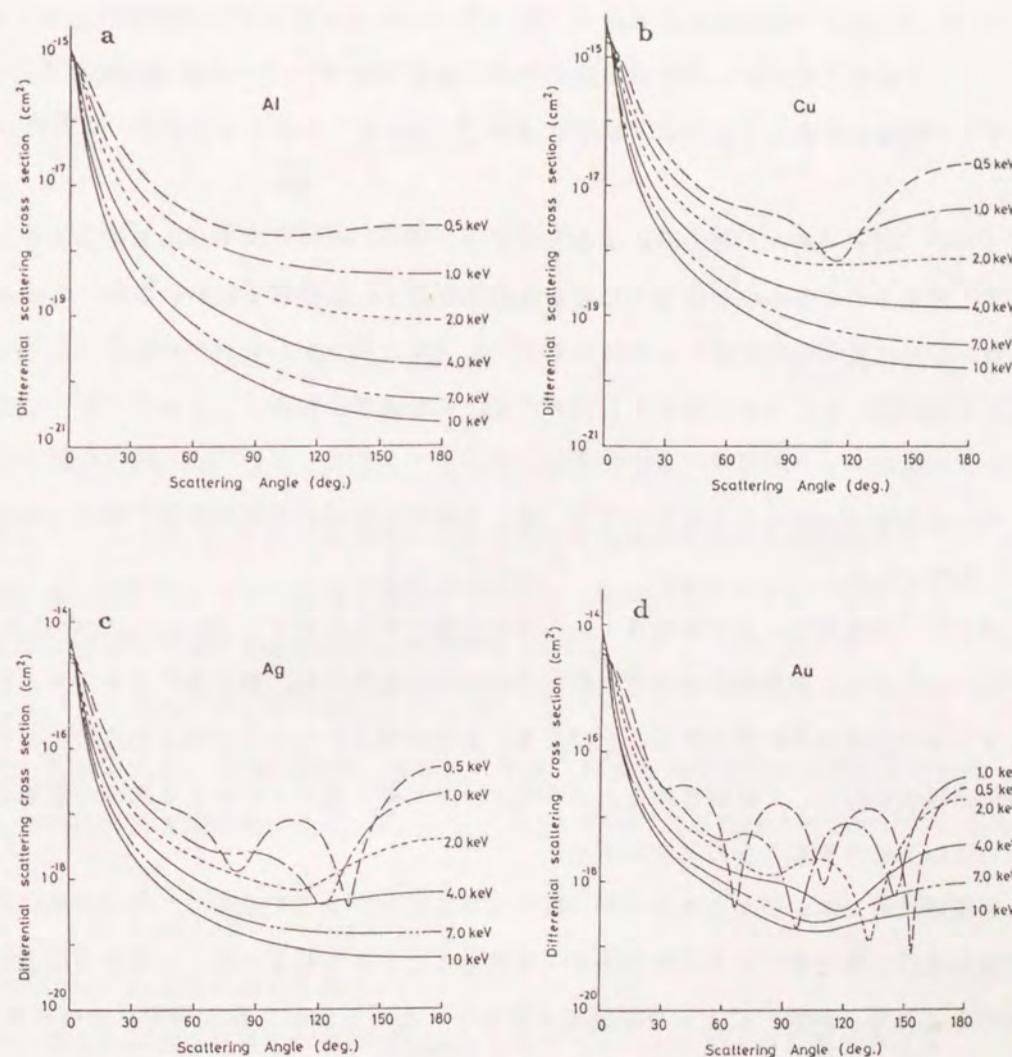


図 2-2 部分波展開法により得た、異なる入射電子のエネルギーにおける弾性散乱微分散面積; (a) Al (b) Cu (c) Ag (d) Au [Ichimura, 1980]。

## 2-3 非弾性散乱過程

### 2-3-1 固体内における電子のエネルギー損失過程と誘電関数

電子線が固体内に入射した際、種々の素過程からなるエネルギー損失を被る。そのエネルギー損失の素過程はエネルギー損失量に応じて次のように分類される。

(1) フォノン励起によるもので、20 meV~1 eV のエネルギー損失を生じる。励起スペクトルを観察するには、入射電子線の単色化及び meV オーダーの絶対分解能を持つエネルギー分析器を必要とするため、通常の ABS や XPS のスペクトルにおいては観察されない。

(2) 電子・ホール対生成によるもので 1~50 eV のエネルギー損失を生じる。大別して伝導電子によるものと価電子によるものがある。伝導電子においては、単独の電子・ホール対生成(個別励起)と多数の電子・ホール対がコヒーレントに生成するプラズモン(集団励起)とがある。価電子においては、その励起過程はバンド構造に依存しており、バンド間及びバンド内遷移の過程がある。電子スペクトルにおいて約 100 eV 以下のエネルギー損失領域のバックグラウンドは、ほとんどがこの励起過程の複数回起こったものとして説明される。

(3) 内殻準位における電子・ホール対生成によるもので、100 eV 以上の高エネルギー損失を生じる。離散準位を持つ内殻電子の励起であるため、得られたエネルギー損失スペクトルは元素同定に使われることがある。実際の電子スペクトルはこれらのエネルギー損失過程の総和として観察される。これらのエネルギー損失を解析するための理論的取り扱いには以下に示すような発展をたどった。

初期の段階では、個々のエネルギー損失過程を記述するのではなく、電子が固体中を単位長さ走行したときに失う全エネルギーを求めることから始まった。いわゆる阻止能と呼ばれるもので、Bethe により平均励起エネルギーという物質定数を導入し求められた [Bethe, 1930]。しかし、これはエネルギー損失量の平均値を与えるのみで、エネルギー損失スペクトルの構造を与えない。従って、電子分光スペクトルのバックグラウンド解析には、阻止能の式を用いることはできず、エネルギー損失スペクトルの構造を与える非弾性散乱の微分断面積が必要となる。この要求に答えるものとして、(3) の内殻電離に関しては 1912 年に Thompson が 2 体衝突近似を用い微分断面積を与えた [Thompson, 1912]。Gryzinski はこれを拡張し定量的な取り扱いを可能なものとした [Gryzinski, 1965]。

(2) の場合の伝導電子による励起については誘電応答理論 [Pines, 1964; Pines and Nozieres, 1966] が広く使われている。表面電子スペクトルにおけるバックグラウンドのエネルギー損失量は誘電応答理論で取り扱う領域であることから、本研究ではこの理論に基

づいた解析を行った。以下に誘電応答理論を詳述する。

誘電応答理論は、電子線が入射した際にその応答として試料内の電子ガスに密度変化が生じ、これが誘電関数により表されるといものである。今、固体内に電荷分布  $\rho(\vec{r}, t)$  の揺動

$$\rho_{ext}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{q}, \omega} \rho_{ext}(\vec{q}, \omega) e^{i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)} \quad (2-5)$$

が起こったとする。右辺はフーリエ展開したものである。このときフーリエ変換された電場変位ベクトル  $\vec{D}$  と電場ベクトル  $\vec{E}$  は次式で表せる。

$$i\vec{q} \cdot \vec{D}(\vec{q}, \omega) = 4\pi \rho_{ext}(\vec{q}, \omega) \quad (2-6)$$

$$i\vec{q} \cdot \vec{E}(\vec{q}, \omega) = 4\pi [\rho_{ext}(\vec{q}, \omega) - e\langle \rho(\vec{q}, \omega) \rangle]$$

となる。 $-e\langle \rho(\vec{q}, \omega) \rangle$  は外乱電荷によって電子ガスに誘起された電荷密度をフーリエ変換したものである。平均は全電子系すなわち外乱、誘起両電荷分布についてとられる。今、固体は一様な媒質であるとする次式が成り立つ。

$$\vec{D}(\vec{q}, \omega) = \epsilon(\vec{q}, \omega) \vec{E}(\vec{q}, \omega) \quad (2-7)$$

スカラー量  $\epsilon(\vec{q}, \omega)$  は誘電関数と呼ばれ、外乱に対する電荷密度の応答の情報を表し、誘電応答理論の基本物理量である。式(2-6)(2-7)により誘電関数は次式で定義される。

$$\frac{1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} - 1 = \frac{-e\langle \rho(\vec{q}, \omega) \rangle}{\rho_{ext}(\vec{q}, \omega)} \quad (2-8)$$

上式右辺は以下のように与えられる。

一様に塗りつぶされたイオンの中での電子ガスのハミルトニアンは次式で表せる。

$$H = \sum_i \frac{\hbar^2 q_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ = \sum_i \frac{\hbar^2 q_i^2}{2m} + \sum_q \frac{2\pi e^2}{q^2} (\rho_q^\dagger \rho_q - n) \quad (2-9)$$

ここで  $\rho_q$  は平均の電子密度  $n$  のまわりのゆらぎをフーリエ変換したものであり、

$$\rho_q = \sum_i \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i)$$

となる。外乱電荷との相互作用は

$$H_{int} = \sum_{\vec{q}\omega} \frac{4\pi e}{q^2} \rho_{ext}(\vec{q}, \omega) e^{-i\omega t + \delta t} \quad (2-10)$$

となる。ここで  $\delta$  は外乱が起こった後に応答が生じるという因果律に基づくもので、 $t = -\infty$  で非摂動状態になる境界条件を自動的に満足する。従って、外乱が加わった全ハミルトニアンは、式 (2-9) (2-10) より

$$H_{tot} = H + H_{int} \quad (2-11)$$

となる。この電子系を時間に依存する摂動論を2次まで解き、 $\langle \rho_q \rangle$  を求めると、式 (2-8) に従って誘電関数は次式で与えられる。

$$\frac{1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} - 1 = \frac{4\pi e^2}{\hbar q^2} \sum_n |(\rho_{q^+})_{n0}|^2 \left\{ \frac{1}{\omega - \omega_{n0} + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_{n0} + i\delta} \right\} \quad (2-12)$$

ここで  $(\rho_{q^+})_{n0} = \langle n | \rho_{q^+} | 0 \rangle$  は状態 0 から状態  $n$  への遷移行列要素で、 $\omega_{n0} = (E_n - E_0)/\hbar$  はそれに対応した励起固有振動数である。

$$\lim_{\delta \rightarrow +0} \frac{1}{x \pm i\delta} = P \frac{1}{x} \mp i\pi \delta(x)$$

なる関係式を使うと (ここで  $P$  は主値、 $\delta(x)$  はデルタ関数を意味する)、式 (2-12) は実部と虚部に次のように分けられる。

$$\text{Re} \frac{1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} = 1 + \frac{4\pi e^2}{\hbar q^2} \sum_n |(\rho_{q^+})_{n0}|^2 P \left\{ \frac{2\omega_{n0}}{\omega^2 - \omega_{n0}^2} \right\} \quad (2-13)$$

$$\text{Im} \frac{1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} = -\frac{4\pi^2 e^2}{\hbar q^2} \sum_n |(\rho_{q^+})_{n0}|^2 \{ \delta(\omega - \omega_{n0}) - \delta(\omega + \omega_{n0}) \} \quad (2-14)$$

今、電子が速度  $\vec{v}$  で固体内に入射するときを考える。入射電子線の運動量  $m\vec{v}$  が、電子ガスに移送する運動量  $\hbar\vec{q}$  に比べて十分大きい場合は、入射電子線の非弾性散乱に伴う変化は無視できる。このとき入射電子による電荷密度は

$$\rho_{ext}(\vec{r}, t) = -e \delta(\vec{r} - \vec{v}t) \quad (2-15)$$

$$\rho_{ext}(\vec{q}, \omega) = -2\pi e \delta(\omega - \vec{q} \cdot \vec{v})$$

となり、式 (2-5) における振動数  $\omega = \vec{q} \cdot \vec{v}$  の外乱とみなすことができる。従って、入射電子から電子ガスに運動量  $\hbar\vec{q}$ 、エネルギー  $\hbar\omega$  が移送される単位時間あたりの確率は

Fermi の黄金則より

$$W(\vec{q}, \omega) = \frac{8\pi e^2}{\hbar q^2} \text{Im} \frac{-1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} \quad (2-16)$$

と書ける。ここで  $\text{Im}\{-1/\epsilon(\vec{q}, \omega)\}$  はエネルギー損失関数と呼ばれ、電子エネルギー損失分光法において基本物理量として扱われている。 $\text{Im}\{-1/\epsilon(\vec{q}, \omega)\}$  がエネルギー損失を表す直観的理解としては、式 (2-8) において外乱に対し、 $1/\epsilon(\vec{q}, \omega)$  の実部が同位相の応答を表しているのに対し、虚部である  $\text{Im}\{-1/\epsilon(\vec{q}, \omega)\}$  が逆位相の応答を示しているため、外乱すなわち入射電子線の走行を阻止するためである。

今、実際のエネルギー損失スペクトルの解析に式 (2-16) を適用するには2つの問題がある。1つは、電子線の定常的なエネルギー損失過程を知るには遷移確率ではなく散乱断面積を取り扱う必要があるという事。もう1つは、現実の電子スペクトルでは  $\text{Im}\{-1/\epsilon(\vec{q}, \omega)\}$  の  $\vec{q}$  と  $\omega$  の関係、すなわち分散関係を知るのは困難であるというものである。これら2点について次節で詳述する。

### 2-3-2 エネルギー損失関数と非弾性散乱微分断面積

前節において、電子線のエネルギー損失の確率が  $\text{Im}\{-1/\epsilon(\vec{q}, \omega)\}$  で与えられることを述べた。本節では、散乱問題で一般的に用いられる非弾性散乱の微分断面積及び非弾性散乱平均自由行程を導出する。

式 (2-16) より電子線が単位時間に立体角  $\Omega$  にエネルギー損失  $\hbar\omega$  で散乱される確率は次式で表される。

$$W(\Omega, \omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 a_0 m v} \frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\epsilon(q, \omega)} \right\} \quad (2-17)$$

$$\theta_E = \frac{\hbar\omega}{m v^2}$$

ここで  $m$  は電子の質量、 $a_0$  は Bohr 半径で  $\hbar^2/m e^2$ 、 $\theta$  は散乱角を表している。この式で  $q = |\vec{q}|$  であり以後もこれにならう。これより微分散乱断面積は次式で表せる。

$$\frac{d^2\sigma_{in}}{d\Omega d\omega} = \frac{\hbar}{\pi^2 a_0 m v^2 n_a} \frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \frac{k'}{k} \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\epsilon(q, \omega)} \right\} \quad (2-18)$$

または

$$\frac{d^2\sigma_{in}}{d\Omega d\omega} = \frac{\hbar}{\pi^2 e^2 a_0^2 n_a} \frac{1}{q^2} \frac{k'}{k} \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\epsilon(q, \omega)} \right\} \quad (2-19)$$

$$q^2 = k^2 (\theta^2 + \theta_E^2)$$

ここで  $n_a$  は単位体積あたりの原子数を意味する。入射電子の散乱前の波数を  $k$ 、散乱後のものを  $k'$  と示している。

電子エネルギー損失分光法で最も広く用いられている微分散乱断面積は、式 (2-18) で  $k'/k = 1$  と近似した次式である [Egerton, 1986]。

$$\frac{d^2\sigma_{in}}{d\Omega d(\hbar\omega)} = \frac{1}{\pi^2 a_0 m v^2 n_a} \frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\epsilon(q, \omega)} \right\} \quad (2-20)$$

$q$  が十分小さいとき、つまり式 (2-14) における  $\text{Im}\{-1/\epsilon(q, \omega)\}$  の行列要素

$$\langle n | \rho_{q^+} | 0 \rangle = \left\langle n \left| \sum_i \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_i) \right| 0 \right\rangle$$

で、 $\vec{q} \cdot \vec{r}_i \ll 1$  のときは双極子近似が成り立ち、 $\epsilon(q, \omega) \sim \epsilon(0, \omega)$  とすることができ、外場として光子が用いられる場合には良い近似である。外場として電子線を用いた場合には、一般に双極子近似は成立しないが、散乱角  $\theta$  が  $\theta \ll \theta_E$  と小さい場合には微分散断面積がほとんど  $\theta$  に依存せず一定となり、双極子近似が成立する [Egerton, 1986]。言い換えると高速の電子線が小さなエネルギー損失を起こす場合にはこの近似が有効である。一方、低速電子線において、Ohno は  $\text{MoS}_2$  の REELS 測定により 500 eV 以上の電子線に対して双極子近似が使用可能との結論を導いている [Ohno, 1989]。しかし、表面励起のスペクトルに及ぼす寄与の取扱いに議論の余地があり、双極子近似の低エネルギー電子線における適用の限界を明らかにすることは今後の課題である。なお、 $\epsilon(0, \omega)$  はシンクロトロン放射光を用いた測定によりかなり詳細にわかっており、これが双極子近似が多用される所以である。

一般に、 $\epsilon(q, \omega)$  の  $q$  依存性を正確に求めることは容易ではない。そこで本研究では、以下に示す single pole 近似によって  $q$  依存性を取扱った。式 (2-19) で立体角  $d\Omega$  を  $2\pi \sin\theta d\theta = \pi dq^2/kk' = 2\pi q dq/kk'$  と変数変換し以下の式を得る。

$$\frac{d^2\sigma_{in}}{d(\hbar\omega) dq} = \frac{1}{\pi a_0 E n_a} \frac{1}{q} \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\epsilon(q, \omega)} \right\} \quad (2-21)$$

これより 2 階微分非弾性散乱平均自由行程 (DIMFP) は

$$\frac{d^2\lambda_{in}^{-1}}{d(\hbar\omega) dq} = \frac{1}{\pi a_0 E} \frac{1}{q} \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\epsilon(q, \omega)} \right\} \quad (2-22)$$

と表せる。ここで  $E$  は入射電子のエネルギーを意味する。

誘電関数  $\epsilon(q, \omega)$  としては乱雑位相近似 (RPA) による Lindhard の誘電関数がよく知られており、これはプラズモン及び個別励起の  $\epsilon(q, \omega)$  を与える [Lindhard, 1954]。この 2 つの励起のうちプラズモンの分散関係を抽出した single pole 近似により Lindhard の誘電関数は次式で近似される。

$$\epsilon_L(q, \omega; \omega_p) \sim 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_q^2 - \omega_p^2 - \omega(\omega + i\delta)} \quad (2-23)$$

ここで  $\omega_p$  はプラズマ振動数  $(4\pi ne^2/m)^{1/2}$  で、 $\omega_q = \omega_q(q, \omega_p)$  は single pole の分散関係を示す。この分散関係は

$$\omega_q^2 = \omega_p^2 + \frac{1}{3} v_F^2(\omega_p) q^2 + \left( \frac{\hbar q^2}{2m} \right)^2 \quad (2-24)$$

と近似される [Lundqvist, 1967]。ここで  $v_F(\omega_p)$  はフェルミ速度を表す。本研究では、より簡単な分散関係

$$\omega_q = \omega_p + \frac{\hbar q^2}{2m} \quad (2-25)$$

を用いた。式 (2-25) よりエネルギー損失関数は次式で与えられる。

$$\text{Im} \left\{ \frac{-1}{\epsilon_L(q, \omega; \omega_p)} \right\} = \frac{\omega \delta \omega_p^2}{(\omega^2 - \omega_q^2)^2 + \omega^2 \delta^2} \quad (2-26)$$

このローレンツ型のエネルギー損失関数はプラズモンに対するものであり、Al や Si のように伝導電子が自由電子とみなせるものには有用であるが、遷移金属や化合物等にはこのままでは適用できない。そこで次式に示すように、異なるプラズモン線の和として一般の物質のエネルギー損失関数を記述する [Penn, 1987]。

$$\text{Im} \left\{ \frac{-1}{\epsilon(q, \omega)} \right\} = \int_0^\infty d\omega_p G(\omega_p) \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\epsilon_L(q, \omega; \omega_p)} \right\} \quad (2-27)$$

ここで  $G(\omega_p)$  はスペクトル密度を意味する。式 (2-26) で  $\delta$  を無限小にしたとき Lindhard のエネルギー損失関数は

$$\lim_{\delta \rightarrow +0} \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\epsilon_L(q, \omega; \omega_p)} \right\} = \frac{\pi}{2} \frac{\omega_p^2}{\omega_q} \delta(\omega - \omega_q) \quad (2-28)$$

となり、これを  $q=0$  のときの式 (2-27) に入れると、

$$G(\omega) = \frac{2}{\pi \omega} \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\epsilon(\omega)} \right\} \quad (2-29)$$

を得る。式 (2-28) (2-29) を一般のエネルギー損失関数を表す式 (2-27) に入れると次式を得る。

$$\begin{aligned} \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\epsilon(q, \omega)} \right\} &= \int_0^\infty d\omega_p \frac{\omega_p}{\omega} \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\epsilon(\omega_p)} \right\} \delta(\omega - \omega_q) \\ &= \frac{\omega_0}{\omega} \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\epsilon(\omega_0)} \right\} \end{aligned} \quad (2-30)$$

ここで、 $\omega_0$  は次式の正の解である。

$$\omega_q(q, \omega_0) = \omega$$

式 (2-25) の分散関係より  $\omega_0 = \omega - \hbar q^2/2m$  となる。式 (2-30) より single pole 近似では  $\text{Im} \{-1/\epsilon(q, \omega)\}$  が  $\text{Im} \{-1/\epsilon(\omega_0)\}$  で与えられ、 $q$  依存性は  $\omega_0$  の値として取り込まれていることがわかる。従って、single pole 近似による 2 階 DIMFP は式 (2-22) (2-30) より次式で表せる。

$$\frac{d^2 \lambda_{in}^{-1}}{d(\hbar\omega) dq} = \frac{1}{\pi a_0 E} \frac{1}{q} \frac{\omega_0}{\omega} \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\epsilon(\omega_0)} \right\} \quad (2-31)$$

図 2-3 は光学測定により得られた  $\text{Im} \{-1/\epsilon(\omega)\}$  (光学エネルギー損失関数) より single pole 近似を用いて  $\text{Im} \{-1/\epsilon(q, \omega)\}$  を求めたものである [Ding and Shimizu, 1989]。2 階 DIMFP  $d^2 \lambda_{in}^{-1}/dq d(\hbar\omega)$  を  $q$  について積分することによって、1 階の DIMFP  $d\lambda_{in}^{-1}/d(\hbar\omega)$  を得る。

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{in}^{-1}}{d(\hbar\omega)} &= \frac{1}{2\pi a_0 E} \frac{1}{\omega} \int_0^\infty \frac{\omega_p}{\omega - \omega_p} \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\epsilon(\omega_p)} \right\} d\omega_p \Theta \left[ \frac{\hbar}{2m} (2kq - q^2) - \omega \right] \end{aligned} \quad (2-32)$$

ここで、 $\Theta(x)$  は運動量とエネルギーの保存を表し次式で表せる。

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{if } x \geq 0 \\ 0 & \text{if } x < 0 \end{cases}$$

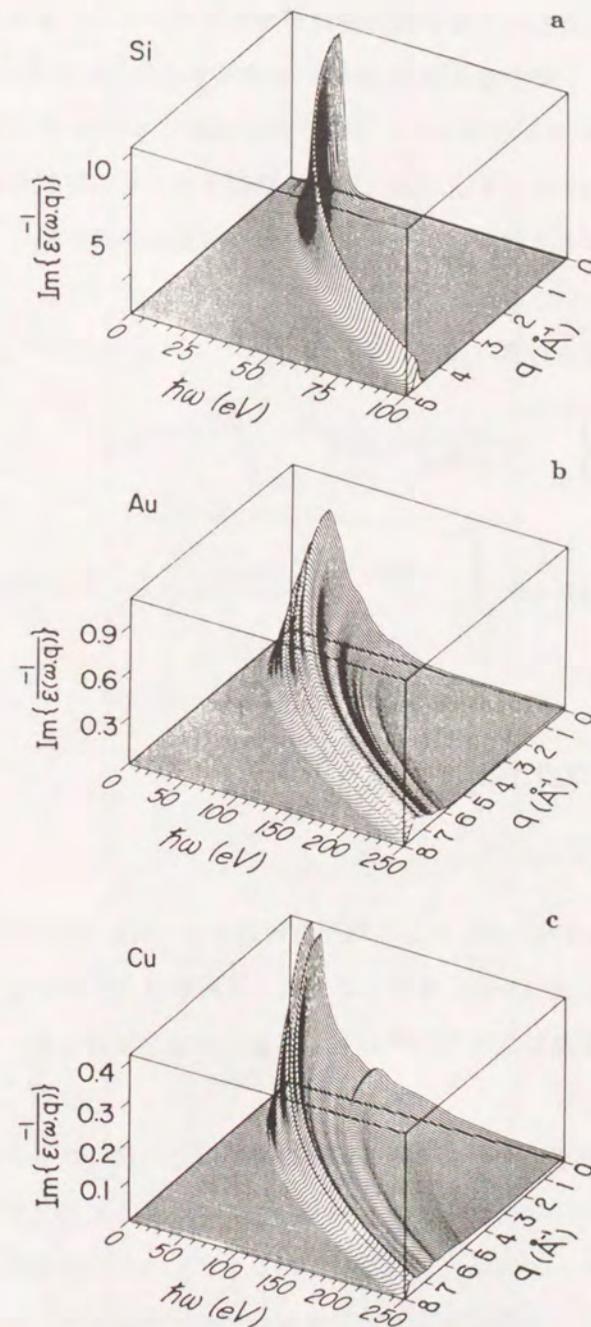


図 2-3 single pole 近似に基づいたエネルギー損失関数；  
(a) Si (b) Au (c) Cu。[Ding and Shimizu, 1989]。  
 $q=0$  のときの分布は光学エネルギー損失関数 [Palik, 1985]  
に対応している。

2階 DIMFP において、散乱角  $\theta \sim q/k$  は弾性散乱による散乱角と比べて1桁以上小さいため、通常、非弾性散乱時の電子線の偏向が電子スペクトルに及ぼす影響は小さい。従って、シミュレーション時には2階の DIMFP を用いたものの、結果の解析の際には式(2-32)の1階 DIMFP を用いた。後章において断りがない限り DIMFP は1階 DIMFP を指す。この1階 DIMFP は図 2-4 に示すような入射電子線のエネルギー依存性を示す。電子線のエネルギーが下がるにつれて高エネルギー損失を伴う励起の確率が減り、低エネルギー損失の励起確率が上がっているのがわかる。

非弾性散乱平均自由行程 (IMFP) は1階 DIMFP より以下のように得られる。

$$\begin{aligned} \lambda_{in}^{-1} &= \int_0^{E-E_F} \frac{d\lambda_{in}^{-1}}{d(\hbar\omega)} d(\hbar\omega) \\ &= \frac{1}{2\pi a_0 E} \int_0^\infty d(\hbar\omega_p) \operatorname{Im} \left\{ \frac{-1}{\epsilon(\omega_p)} \right\} \ln \left[ \frac{q^2}{q^2 + 2m\omega_p/\hbar} \right] \Bigg|_{q_2}^{q_1} \end{aligned} \quad (2-33)$$

ここで

$$\begin{aligned} q_1 &= \sqrt{k^2 - k_F^2 - 2m\omega_p/\hbar} \\ q_2 &= \frac{1}{2} (k - \sqrt{k^2 - 4m\omega_p/\hbar}) \end{aligned}$$

である。図 2-5 は式 (2-33) により種々の物質での IMFP を求めたものである。図中、実線は分散関係として式 (2-25) を用いたもの、点線は式 (2-24) を用いたものである。又同図で種々の印は実験結果を示している。実験と計算とは同じオーダーの結果が得られていることがわかる。

通常、表面定量分析においては信号電子の脱出深さに関心があるため、IMFP の解析が実験、計算共にさかんに行われてきた。no-loss スペクトルに着目する限りこの解析は重要な意味を持つ。しかし、本研究で目指したバックグラウンド解析において、解析の手がかりはエネルギー損失の平均の情報しか与えない IMFP ではなく、エネルギー損失の構造の知識を与える DIMFP となる。このことが本研究の底流にある、電子スペクトルのバックグラウンドを除去すれば良いとするのではなく、エネルギー損失過程の情報を持つ信号であるとの立場につながる。

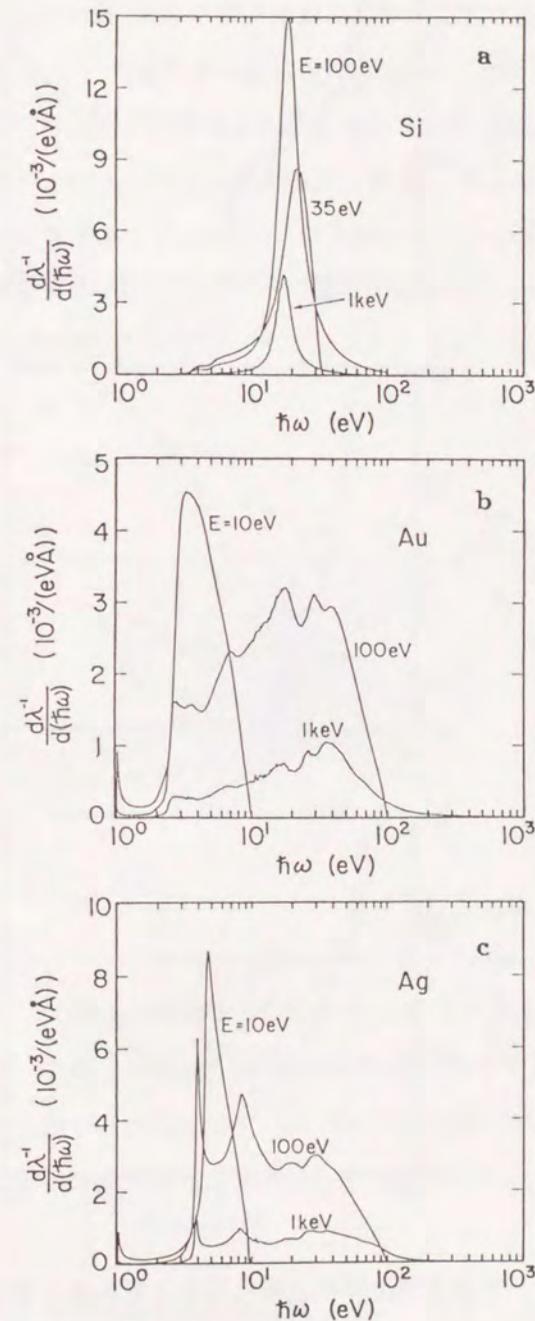


図 2-4 1階微分非弾性散乱平均自由行程 (DIMFP) の入射電子エネルギー依存性; (a) Si (b) Au (c) Ag [Ding and Shimizu, 1989].

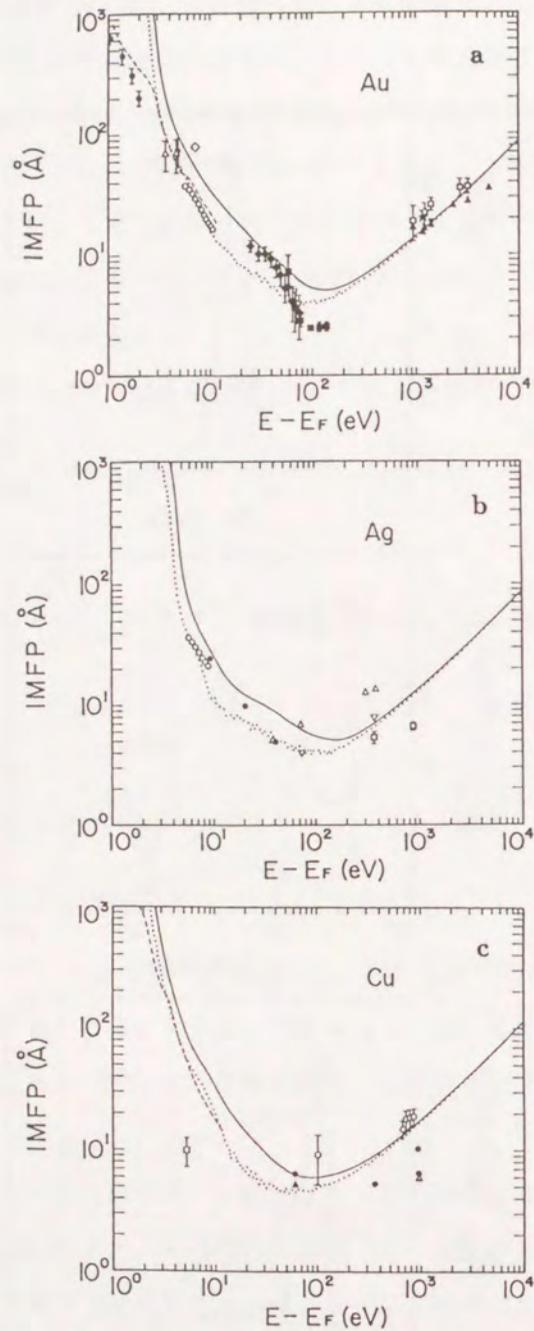


図 2-5 非弾性散乱平均自由行程のエネルギー依存性。  
 実線は式 (2-25) の分散関係を用いて計算したもので、  
 破線は式 (2-24) を用いたものである。  
 種々の印は実験データを示す。  
 (a) Au (b) Ag (c) Cu [Ding and Shimizu, 1989].

#### 2-4 モンテカルロ・シミュレーションによる多重散乱過程の取扱い

表面電子分光で扱う数十～数 keV の電子線が固体内を走行する際、その IMFP, EMFP はそれぞれ、図 1-2、図 2-1 に見られるように数 Å～数十 Å と小さい。このため試料内を走行する電子は多重の弾性及び非弾性散乱をこうむる。図 2-6 は、X線 (AlK $\alpha$ 線 1486.6 eV) により深さ 38 Å (= 2 $\lambda_{in}$ ) で生成した Au 4f の光電子について軌道追跡したものである。no-loss 電子を含め、100 eV 未満のエネルギー損失をした光電子についてプロットしている。多重弾性散乱により電子の軌道が広がっており、又、多重非弾性散乱により電子の全走行長が有限の値に制限されていることがわかる。

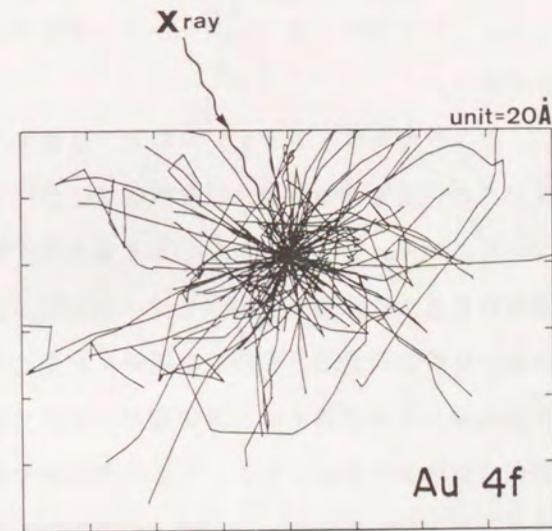


図 2-6 X線 (AlK $\alpha$ 線 1486.6 eV) により深さ 38 Å で生成された Au 4f の光電子 100 個の軌道。  
 X線の入射角は 26° で、100 eV 未満のエネルギー損失をした光電子についてプロットしている。

これらの多重散乱過程は弾性散乱微分断面積  $\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega}(E, q)$  と非弾性散乱微分断面積

$\frac{d^2\sigma_{in}}{d(\Delta E) d\Omega}(E, \Delta E, q)$  の素過程の連鎖によって表される。表面電子分光法において、試

料内で発生した信号電子が試料表面まで達する過程の解析は、表面という境界条件のもと

で電子の輸送問題を位相空間において解くことに帰する。輸送問題の取扱いとして Boltzmann の輸送方程式があるが、6次元の積分微分方程式を解く必要があり、通常、解析を容易にするために次元を減らす種々の近似が行われる。近似を用いずに輸送問題を解くには確率論的手法のモンテカルロ法が有効であり、又、この手法を別の観点から見ると、現実の電子の軌道を追跡していることになり、計算機実験としてモンテカルロ・シミュレーションと呼ばれている。実際の電子スペクトルは、1次電子のみならず1次電子がエネルギー損失した際に生じる2次電子も観察されるが、この2次電子の取扱いにもモンテカルロ・シミュレーションが有効である。又、試料が階層構造をもっていたり、境界条件が平面でなく凹凸をもつ場合にもモンテカルロ・シミュレーションが広く用いられている。現実の電子スペクトルはある限られた検出立体角をもつ分析器で検出されたものであり、この検出立体角を考慮したモンテカルロ・シミュレーションの結果は、実験結果との定量的な比較に耐え得るものである。

以上述べてきたように、モンテカルロ・シミュレーションは電子スペクトル解析に理想的な手法といえるが、確率論的手法であるため、統計誤差が十分小さい有意な結果を得るには膨大な数の電子についてのシミュレーションが必要となり多くの計算時間を要する。又、解が数値解として得られるため近似的な解析解と比べ汎用性に欠ける。従って、モンテカルロ・シミュレーションは解析的手法と相補的な関係にあると言える。

モンテカルロ・シミュレーションの正確さは、素過程である弾性散乱微分断面積及び非弾性散乱微分断面積の記述の正確さで決定される。これら素過程の微分断面積を実験で得られた表面電子分光スペクトルより直接求めることは、多重散乱の存在により困難であるため、本章で導出した理論計算、又は他の実験手法による結果により求めているのが現状である。そして、求められた微分断面積をもとにモンテカルロ・シミュレーションを行い、実際の電子スペクトルを解析することが一般的に行われている。

しかし、もしこの素過程の記述が不正確ならばどうすればよいか？ この疑問が本研究の途上で浮かび上がった。そこで筆者は、シミュレーション結果と実験結果との比較に留まるのではなく、より実験結果を正確に再現する素過程の微分断面積を求めるため、従来の方法にフィードバックを施し、観察された表面電子分光スペクトルより素過程の導出を試みた。第3章で詳述する。

モンテカルロ・シミュレーションの概念図を図 2-7 に示す。固体内の個々の原子は一様に分布したジェリウムに置き換えられている。試料内に入射した電子は、散乱を受けるま

では古典的な粒子として直進し、微分散乱断面積に従って散乱されエネルギー及び進行方向を変える。1回の散乱は弾性、非弾性散乱共に無限小の一点で起こるとしている。従って、電子は散乱時のみ量子力学的粒子として扱われ、散乱後の伝搬時には古典的粒子として扱われる。この描出は結晶場における回折効果を無視することになるが、この近似の妥当性は4-4節の議論に拠っている。

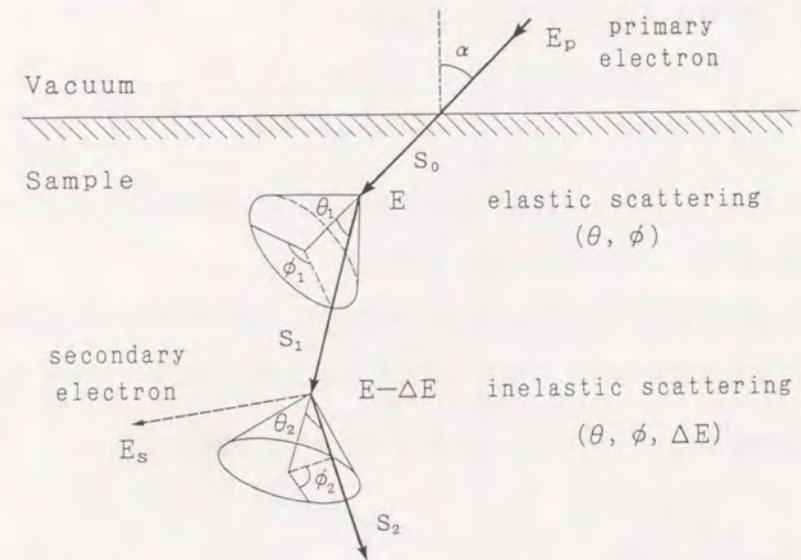


図 2-7 モンテカルロ・シミュレーションの概念図。

ある散乱の後に次の散乱をこうむるまでに電子が距離  $s$  だけ走行する確率は、次式に示されるようなポアソン過程で決定される。

$$P(s) = \lambda_{tot}^{-1} \exp(-s/\lambda_{tot}) \quad (3-34)$$

ここで  $\lambda_{tot}$  は弾性、非弾性両方を合わせた全平均自由行程で、次式で表せる。

$$\lambda_{tot}^{-1} = \lambda_{el}^{-1} + \lambda_{in}^{-1} \quad (3-35)$$

$[0, 1]$  の一様乱数を  $R_1$  とすると走行長  $s$  は

$$s = -\lambda_{tot} \ln R_1 \quad (3-36)$$

に従った確率で決定する。散乱時に弾性か非弾性かを判別するには、一様乱数  $R_2$  を用いて  $R_2 < \lambda_{el}^{-1}/\lambda_{tot}^{-1}$  のときは弾性散乱、 $R_2 > \lambda_{el}^{-1}/\lambda_{tot}^{-1}$  のときは非弾性散乱が起こるとする。以後  $R_1$  はすべて一様乱数を示す。非弾性散乱時に  $\Delta E$  だけエネルギー損失する確率は

$$R_3 = \int_0^{\Delta E} \frac{d\sigma_{in}}{d(\Delta E')} d(\Delta E') \bigg/ \int_0^{E-E_r} \frac{d\sigma_{in}}{d(\Delta E')} d(\Delta E') \quad (3-37)$$

で表され、この式より決定された  $\Delta E$  のもとで散乱角  $\theta$  は

$$R_4 = \int_0^{\theta} \frac{d^2\sigma_{in}}{d\Omega d(\Delta E)} \sin\theta' d\theta' \bigg/ \int_0^{\pi} \frac{d^2\sigma_{in}}{d\Omega d(\Delta E)} \sin\theta' d\theta' \quad (3-38)$$

で表される。弾性散乱における散乱角も同様に

$$R_5 = \int_0^{\theta} \frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} \sin\theta' d\theta' \bigg/ \int_0^{\pi} \frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} \sin\theta' d\theta' \quad (3-39)$$

を用いる。方位角については、弾性、非弾性散乱共に微分断面積において一様な方位角分布しかもたないの、一様乱数そのままを用いる。

信号電子生成時の角度分布について、オージェ電子では空間的に一様な分布をもつため一様乱数そのままを用いるが、光電子では入射X線に対し角度分布をもっているの、光

電子の微分励起断面積を  $\frac{d\sigma_{ni}}{d\Omega}$  とすると式 (3-39) と同様に

$$R_6 = \int_0^{\theta} \frac{d\sigma_{ni}}{d\Omega} \sin\theta' d\theta' \bigg/ \int_0^{\pi} \frac{d\sigma_{ni}}{d\Omega} \sin\theta' d\theta' \quad (3-40)$$

により求めた。ただし、このときの  $\theta$  は入射X線に対する光電子の放出角である。

以上の手続き以外に、電子が試料に入射又は射出する際に試料の内部ポテンシャルによるそれぞれの電子の加速又は減速、そしてそれに伴う電子線の屈折も考慮されている。

プログラムの概略図を図 2-8 のフローチャートに示す。計算の高速化をはかるため、あらかじめ弾性、非弾性散乱の微分断面積はテーブル化しておく。初期条件として、AES 用に試料外部より電子線を入射する場合と、XPS 用に試料内部で光電子が信号源関数として発生する場合の2種があり選択可能である。各々の電子に対し走行長、散乱回数が記録される。座標系に、軌道追跡している電子を基準とした座標系と試料に固定された座標系の2つがあり、散乱時は前者の座標系で取り扱い、走行時には後者の座標系で取り扱う。従って、散乱後に前者から後者へ座標系を変換する必要がある。電子の軌道追跡は、電子が表面より放出されるか、又は運動エネルギーが設定した下限値を越えた場合に終了する。

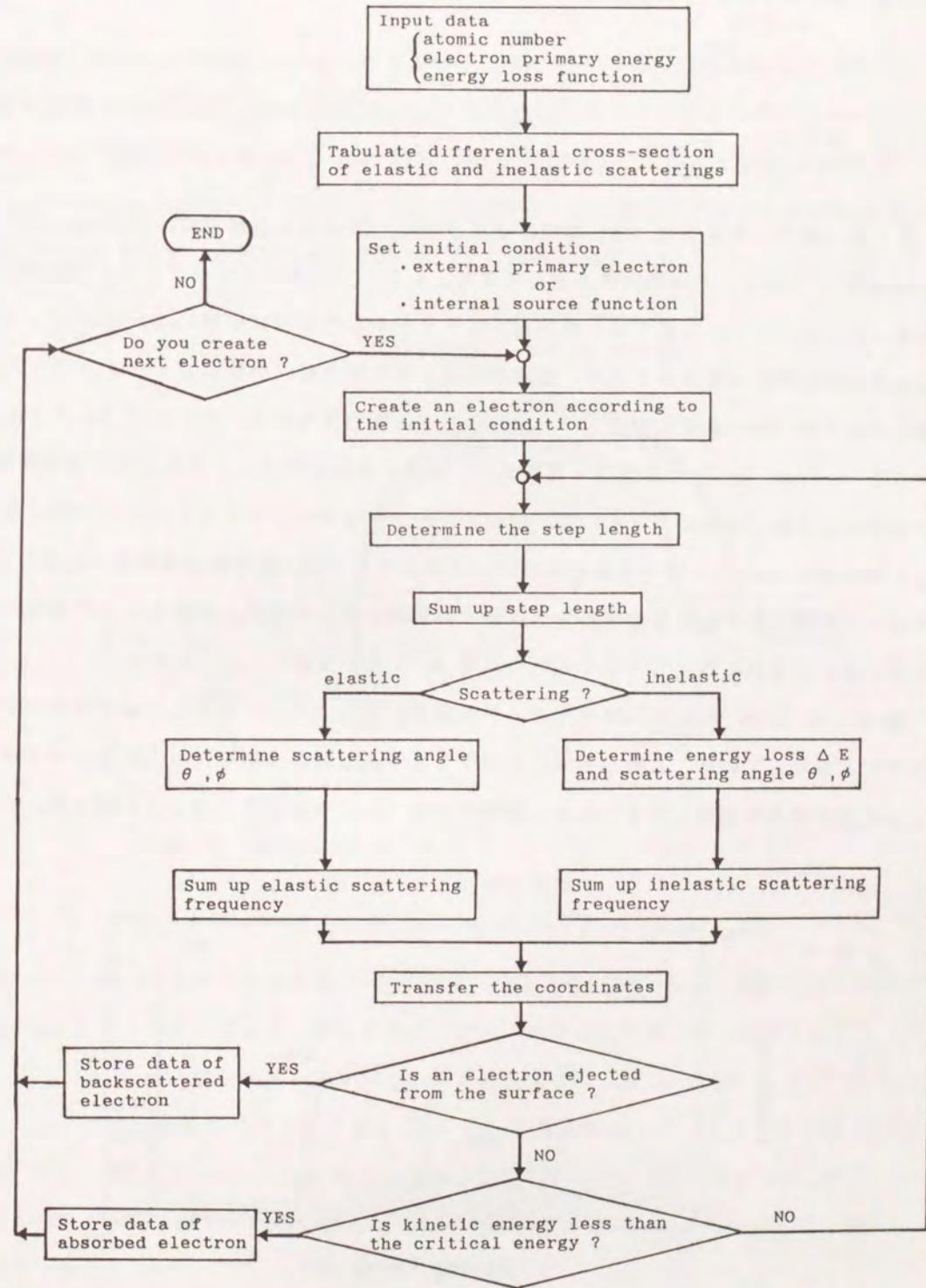


図 2-8 モンテカルロ・シミュレーションのフローチャート。

### 第3章 XPSスペクトル解析及びエネルギー損失関数の導出

#### 3-1 序言

第1章で紹介したように、XPSのバックグラウンド除去法は直線近似、Shirleyの方法、Tougaardの方法としたい精密さを増してきた。しかし、これらバックグラウンド除去法で共通していることは、実験で得られた電子スペクトルより如何に正確に no-loss ピークを抽出するかに興味がおかれており、物理的根拠とは無関係に、有効にバックグラウンドを除去するため IMFP 等の物理量をパラメータ化する場合すらある。本研究はバックグラウンドを no-loss ピークと本質的に区別せず、両者ともに試料内での散乱過程の情報を持った信号として扱う立場に立っている。従って、モンテカルロ・シミュレーションにより、どれ程正確に no-loss ピークを含めたバックグラウンドが、物理的根拠の無い如何なるパラメータも導入せずに再現できるかが本研究の興味を中心である。対象として表面電子分光法において標準試料としてよく用いられる Au を用いた。

図 3-1 に Au の XPS スペクトルの一例を示す。図中、ハッチングした部分はバックグラウンドを示している。このうち 4f スペクトルが最も鋭い分布を持っておりバックグラウンドの微細構造を観測しやすいため、本研究では 4f スペクトルに焦点をしばった。

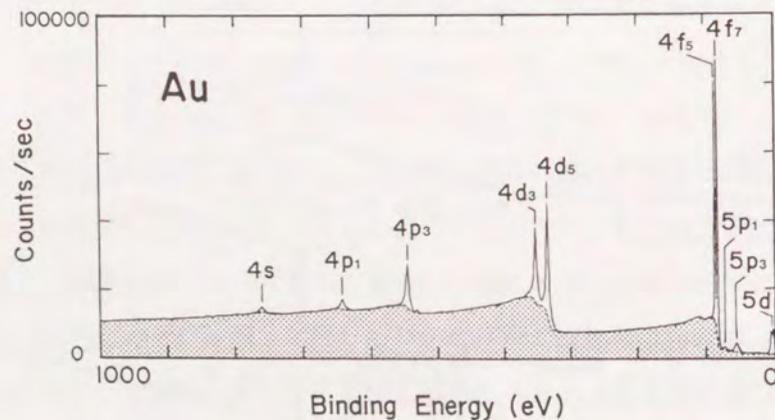


図 3-1 Au の XPS スペクトル。

#### 3-2 Au の XPS 4f スペクトル

装置は Hakuto X-Probe モデル 206 [Chaney, 1987] を用いた。概略を図 3-2 に示す。入射 X 線は SiO<sub>2</sub> 結晶により半値幅 0.25 eV に単色化された AlK $\alpha$  線 (1486.6 eV) を用いた。同心半球型エネルギー分析器を N(E) モードで使用し、今回は分解能  $\Delta E = 0.50$  eV (pass energy = 50 eV) で測定を行った。エネルギー分析器の取り込みの開き角は 32°、入射 X 線とエネルギー分析器とのなす角は 71° に固定されている。

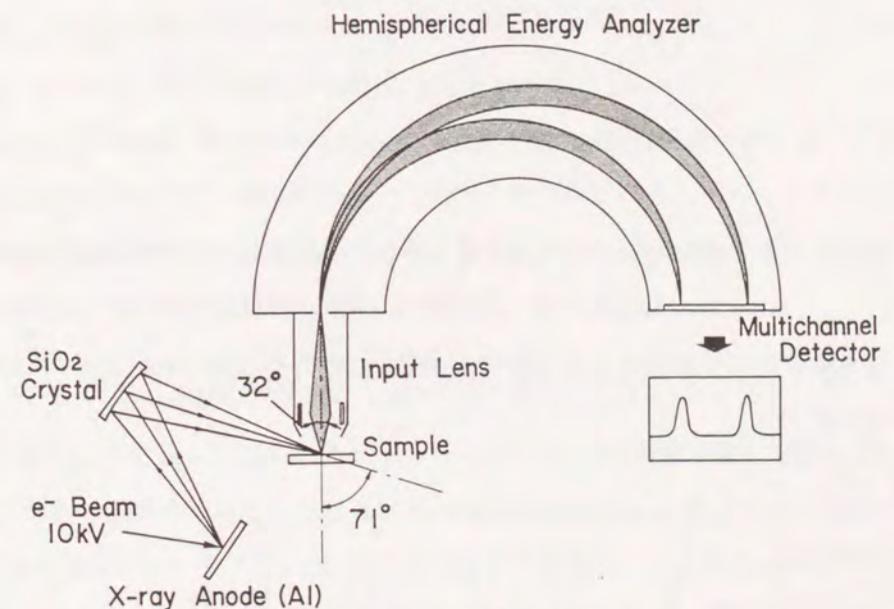


図 3-2 XPS 装置概略図。

得られた Au 4f スペクトルを図 3-3 に示す。光電子の射出角は試料法線に対し 45° とした。4f スペクトルは図に見られるようにスピン-軌道相互作用 ( $j-j$  結合) により  $4f_{7/2}$  と  $4f_{5/2}$  に分裂しており、それぞれの結合エネルギーは 84.0 eV と 87.7 eV と実測された。この 2 連のスペクトルは以後  $4f_7$ ,  $4f_5$  と略記する。 $4f_7$  に対する  $4f_5$  の強度比は、0.81 と実測され Scofield による光電子の励起断面積の計算 [Scofield, 1976] の結果 0.79 と良く一致している。挿図は  $4f_7$  の no-loss ピークに対して 10 倍に拡大したものである。

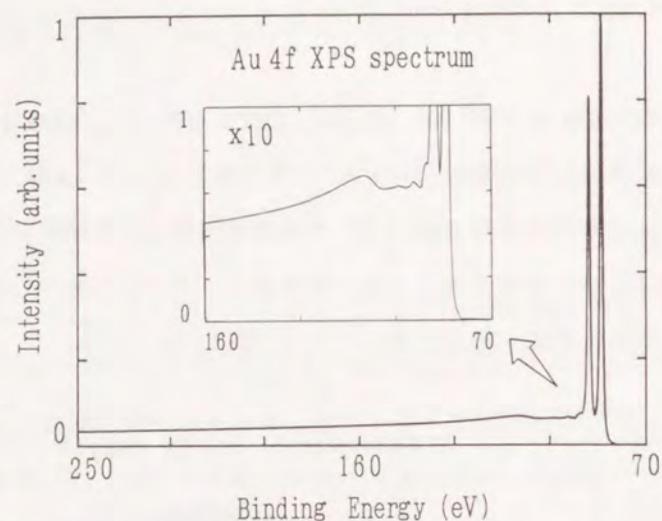


図 3-3 Au 4f XPS スペクトル [Yoshikawa et al., 1991b].

次に、実験データよりバックグラウンドを含まない no-loss ピークを推定した。図 3-4 の実線は no-loss ピーク近傍の 4f スペクトルを示している。XPS の no-loss のスペクトルを最も正確に表すものとして Doniach-Sunjic の分布 [Doniach and Sunjic, 1970] が知られている。

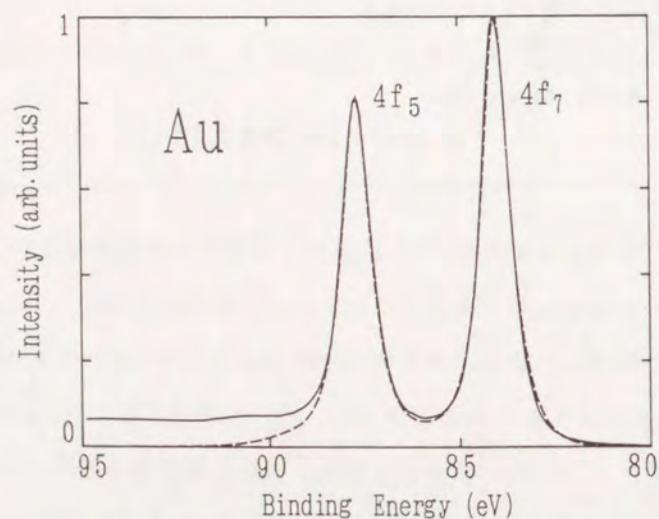


図 3-4 no-loss ピーク近傍の Au 4f XPS スペクトル。  
実線は実験結果、破線はローレンツ・ガウス混合関数によりフィッティングしたもの [Yoshikawa et al., 1991b].

これは光電子生成時のホールが伝導電子によって遮蔽される効果を考慮したもので、低運動エネルギー側に裾を引いた非対称な分布となる。この現象を別の観点からみると、フェルミエネルギー近傍の電子がシェイクアップ型の遷移を起こすと見なせ、このことより分布の非対称性が理解できる。最初、この分布を図 3-4 のデータにフィッティングさせたが、Doniach-Sunjic 分布における非対称パラメータがゼロのとき、つまりローレンツ分布のときが最も良く実験結果と一致した。Hufner と Wertheim による Au 4f スペクトルの解析 [Hufner and Wertheim, 1975] によれば、非対称パラメータの値は  $4f_5$  では  $0.00 \pm 0.03$ 、 $4f_7$  では  $0.02 \pm 0.03$  が得られており、Au 4f スペクトルを本研究において対称な分布として取り扱ったことは妥当である。なお、自由電子金属 Li, Na, Mg, Al では、非対称パラメータは  $0.12 \sim 0.25$  の範囲にある [Wertheim and Citrin, 1978]。

実験によって得られる XPS スペクトルは、エネルギー分析器の透過関数がコンボリューションしたものであるため、理想的なローレンツ分布からずれる。従って、ローレンツ分布とガウス分布とを混合した分布関数が提案されている [Briggs and Seah, 1984]。次式にこのローレンツ・ガウス混合関数  $LG(\epsilon)$  を示す。

$$LG(\epsilon) = \frac{(\text{peak height})}{[1 + M(\epsilon/\gamma)^2] \exp\{(1-M)[\ln 2(\epsilon/\gamma)^2]\}} \quad (3-1)$$

ここで  $\epsilon$  はピーク位置より測られたエネルギー、 $\gamma$  はほぼ半値半幅に対応している。M はローレンツ分布とガウス分布との混合比を表しており、 $M=1$  ではローレンツ分布、 $M=0$  ではガウス分布に一致する。図 3-4 の破線は実験値にフィッティングしたローレンツ・ガウス混合関数を示している。混合比は  $M=0.89$ 、 $\gamma$  は  $0.46$  eV である。

### 3-3 光学エネルギー損失関数を用いたモンテカルロ・シミュレーション

実験で得られた 4f スペクトルをモンテカルロ・シミュレーションにより再現することを試みた。スペクトルの再現は式 (1-2) に従い、信号源関数と応答関数のコンボリューションによってなされる。信号源関数は、前節で求めたローレンツ・ガウス混合関数 (図 3-4 の破線) を用いる。応答関数は光電子の試料内での非弾性散乱及び弾性散乱過程から成っているため、モンテカルロ・シミュレーションにより求めることができる。図 3-5 にシミュレーションの概念図を示す。

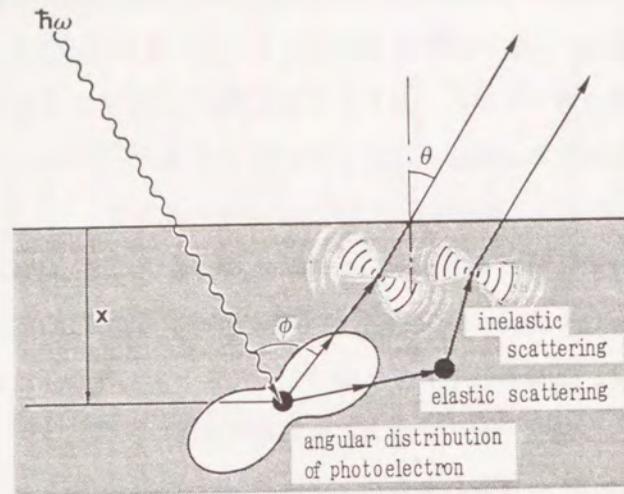


図 3-5 XPS スペクトルのモンテカルロ・シミュレーション。

光電子は、その生成時の角度分布が非等方的であることが知られている。今、非偏光の X 線によって  $nl$  軌道より光電子が生成する微分断面積は次式で表される [Reilman et al., 1976]。

$$\frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega} = \frac{1}{4\pi} \left[ 1 + \frac{\beta}{2} \left( \frac{3}{2} \sin^2\phi - 1 \right) \right] \quad (3-2)$$

ここで  $\phi$  は入射 X 線に対する光電子の放出角、 $\beta$  は角度分布を決定する非対称パラメータで、 $AlK\alpha$  線励起の Au 4f スペクトルについては 1.03 の値となる [Reilman et al., 1976]。光電子の深さ方向の生成範囲は、現実には 1000 Å オーダーとなるが、光電子の脱出深さが  $IMFP \sim 18$  Å と短いため、シミュレーションでは  $IMFP$  の 5 倍の深さまで一様に発生させた。

応答関数を求める際に、2階 DIMFP (式 (2-31)) を決定するエネルギー損失関数として図 3-6 に示す光学エネルギー損失関数 [Palik, 1985] を用いた。このエネルギー損失関数を用いて 4f スペクトルの応答関数をシミュレーションにより求めた結果を図 3-7 に示す。図中、no-loss ピークのみは  $1/100$  倍に縮小されている。エネルギー軸は 0.2 eV 間隔で計算されており、このエネルギー間隔はシミュレーション結果の統計変動が容認できる範囲で、極力細かくとったものである。なお、シミュレーションにおいて、発生させる光電子の運動エネルギーは 1402.6 eV で、 $6 \times 10^6$  個の光電子について軌道追跡を行った。no-loss ピークより 40 eV までの低エネルギー損失領域のシミュレーション結果の形状は、

図 3-6 の光学エネルギー損失関数の形状に由来していることが認められる。

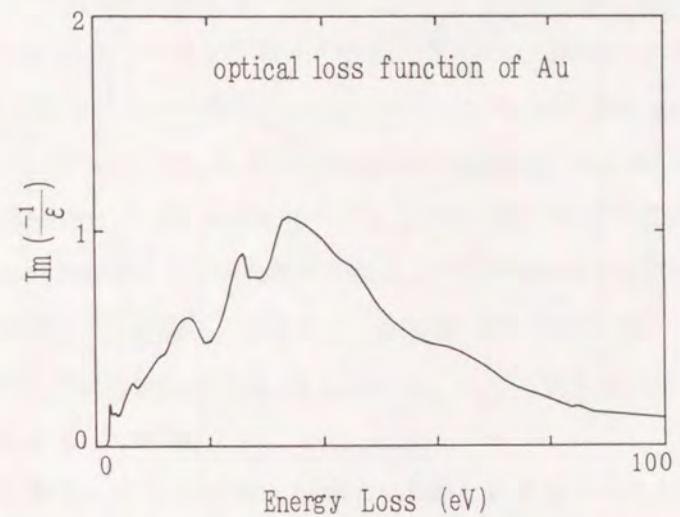


図 3-6 光学エネルギー損失関数 [Palik, 1985]。

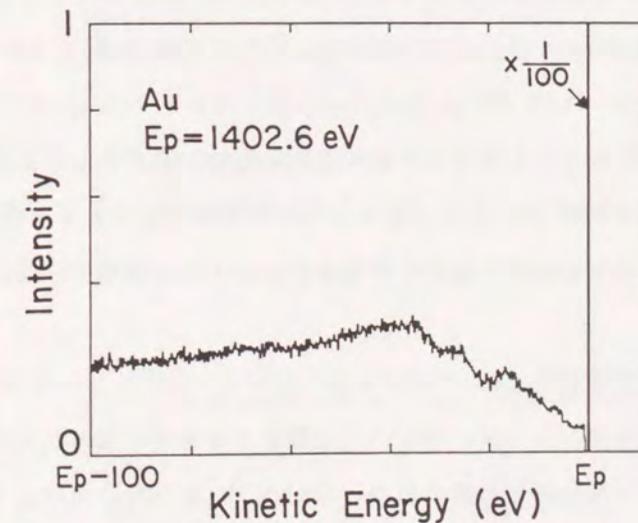


図 3-7 モンテカルロ・シミュレーションにより得た Au 4f XPS スペクトルの応答関数。

図 3-4 の破線で示される信号源関数と図 3-7 の応答関数とをコンボリューションすることにより再現した XPS 4f スペクトルを図 3-8 に示す。実線がシミュレーション結果、破線が実験結果を表している。シミュレーション、実験共に  $4f_7$  の no-loss ピークに対し 10 倍に拡大している。

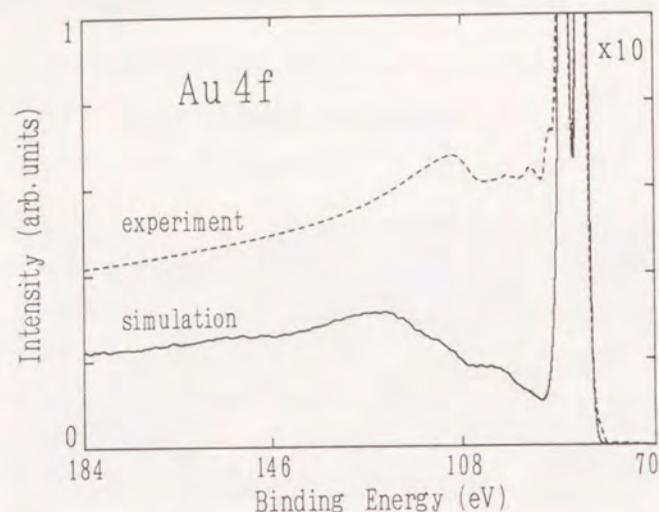


図 3-8 Au 4f XPS スペクトル。

実線はシミュレーション結果、破線は実験結果を示している。実験、シミュレーション共に 4f<sub>7</sub> の no-loss ピークに対し 10 倍に拡大している [Yoshikawa et al., 1991b]。

全体の強度に関して、シミュレーション結果は実験結果の約半分しか再現できていない。特に、no-loss ピークより 40 eV までのエネルギー損失領域での不一致が著しい。このシミュレーション結果と実験結果とのずれは著者にとり大きな驚愕であり、以後の研究の原動力となった。

バックグラウンドを含めた XPS スペクトルにおいて、シミュレーション結果と実験結果との精密な比較をした例は少なく、特に Au に関しては著者の調べた限り Spalek [Spalek, 1990] の報告例があるのみである。Spalek は Au 4f についてモンテカルロ・シミュレーションを行い著者と同様の結果を得ている。Spalek はシミュレーションで得られたバックグラウンド強度が実験で得られたものの半分程にしか及ばない理由として、Au 試料に炭素の汚染層が約 30 Å 覆っているためであるという結論をシミュレーション解析より引き出している。Spalek の考察の根拠は、観察された C 1s XPS スペクトルと C KVV オージェスペクトル強度より 13 Å 相当の炭素層が存在すると概算できたことによる。しかし、本研究で用いた試料は炭素の含有が 6 % 以下であることを XPS により確認したにもかかわらず図 3-8 の結果を得たことは、汚染層の存在によってシミュレーションと実験との結果の相違を説明するのは無理であるという結論に達する。

この相違は形を変えて Tougaard の方法によるデコンボリューションされたスペクトルにも現れており、図 1-9 に見られるように、デコンボリューションされた Au 4f の信号源関数は 40 eV のエネルギー損失領域まで裾を引いている。Tougaard は、この裾を Doniach-Sunjic の非対称な分布関数によるものだとしているが [Tougaard, 1986]、自由電子金属ですら数 eV 程度のすその広がり [Wertheim and Citrin, 1978] しか持たない Doniach-Sunjic 分布を、40 eV までのびているとするのは不合理である。式 (1-10) のデコンボリューション法において応答関数の見積りの誤りは、すべてデコンボリューションされた信号源関数の歪みとなって現れる。Tougaard は応答関数が正しいという前提に基づいて議論を展開しているが、著者は Tougaard が用いた応答関数には未だ不正確な部分があるとする立場に立っている。

応答関数は第 1 章でも述べたように、多重非弾性散乱過程より成っている。この非弾性散乱の微分断面積を決定しているエネルギー損失関数は、光学測定によるものと高速電子線を使った透過電子線エネルギー損失分光法 (Transmission electron energy loss spectroscopy : TEELS) によるものが良く知られている。図 3-9 は Wehenkel によって TEELS から得られた Au のエネルギー損失関数である [Wehenkel, 1975]。35 keV の電子線を用い、表面励起に由来するエネルギー損失スペクトルを除去した後に得られたものである。図 3-6 の光学エネルギー損失関数と良く一致していることがわかる。Tougaard はこのエネルギー損失関数をデコンボリューション法に用いている。

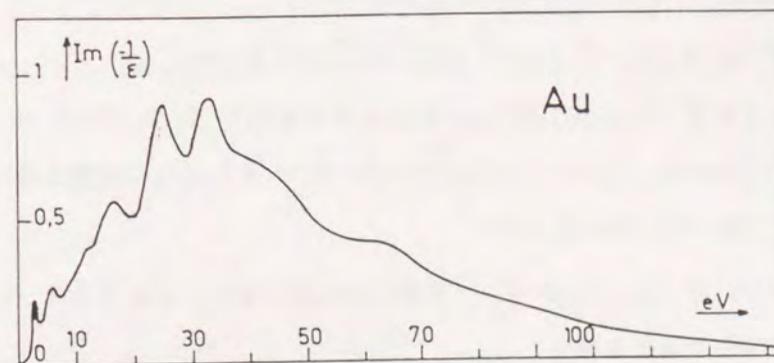


図 3-9 TEELS によって求められた Au のエネルギー損失関数 [Wehenkel, 1975]。

光学測定又は TEELS により求めたエネルギー損失関数を、 $\sim 1$  keV の電子線に適用して得た応答関数が、正しく表面近傍における光電子の非弾性散乱過程を記述すると考えるには議論の余地がある。事実、1500 eV の電子線を用いた Ag の REELS 測定より得られたエネルギー損失関数が、光学エネルギー損失関数と大きく異なることが Yubero らによって報告されている [Yubero et al., 1991]。従って本研究では、既存のエネルギー損失関数を用いるのではなく、実験で得られた XPS スペクトルよりエネルギー損失関数を導出することを試みた。次節で詳述する。

### 3-4 Landau の式による DIMFP の導出

前節でエネルギー損失関数に再考の余地があることを述べた。本節では、他の手法で得られたエネルギー損失関数を用いるのではなく、逆に実験で得られた XPS スペクトルよりエネルギー損失関数を導出する。

エネルギー損失関数導出の際に、XPS スペクトルより多重非弾性散乱によるバックグラウンドを除き、1 回の非弾性散乱によるバックグラウンドを抽出する必要がある。この抽出を解析的に行うため、本節では多重非弾性散乱を理論的に取り扱う Landau の式を用いた。本節では第 1 章で述べた Landau の式を、以下に示すようにエネルギーのフーリエ空間で取り扱う。

深さ  $x$  で発生した光電子が表面に達したときのスペクトルは式 (1-4) (1-5) (1-6) より

$$\tilde{\Upsilon}(s, x, \theta) = \tilde{F}(s, x) \exp[-R\Sigma(s)] \quad (3-3)$$

と表せる。ここで  $\tilde{\Upsilon}(s, x, \theta)$ ,  $\tilde{F}(s, x)$  はそれぞれ  $I(E, x, \theta)$ ,  $F(E, x)$  のフーリエ変換したものである。式 (1-11) を用いて式 (1-5) を次のように書き換える。

$$\Sigma(s) = \lambda_{in}^{-1} - \tilde{K}(s) \quad (3-4)$$

ここで、 $\tilde{K}(s)$  は  $K(\Delta)$  のフーリエ変換したものである。この式を式 (3-3) に代入し、指数項を展開すると次式を得る。

$$\exp[-R\Sigma(s)] = \exp(-R/\lambda_{in}) \sum_{n=0}^{\infty} [R \tilde{K}(s)]^n / n! \quad (3-5)$$

これは多重散乱におけるポアソン過程を示すものである。今、XPS の観察する表面領域で

は、 $\tilde{F}(s, x)$  は深さ  $x$  に依存しない  $\tilde{F}(s)$  と考えられ、観察される XPS スペクトルは、式 (3-3) を深さ  $x$  について積分を行い次のように表せる。

$$\int_0^{\infty} dx \tilde{\Upsilon}(s, x, \theta) = \cos\theta \tilde{F}(s) \lambda_{in} \sum_{n=0}^{\infty} [\lambda_{in} \tilde{K}(s)]^n \quad (3-6)$$

ここで、次式で定義される量  $\tilde{\mathcal{J}}(s)$  を導入する。

$$\tilde{\mathcal{J}}(s) = \frac{1}{\cos\theta} \int_0^{\infty} dx \tilde{\Upsilon}(s, x, \theta) \quad (3-7)$$

$\tilde{\mathcal{J}}(s)$  は、XPS スペクトルの角度分布  $\cos\theta$  を便宜上一様にしたものである。式 (3-7) より式 (3-6) は次のように書き換えられる。

$$\tilde{\mathcal{J}}(s) = \tilde{F}(s) \lambda_{in} \sum_{n=0}^{\infty} [\lambda_{in} \tilde{K}(s)]^n \quad (3-8)$$

ここで  $[\lambda_{in} \tilde{K}(s)]^n$  はエネルギーのフーリエ空間における  $n$  重の積なので、エネルギー空間においては非弾性散乱  $\lambda_{in}K(\Delta)$  の  $n$  回のコンボリューションを意味している。言い換えると、表面より放出される前に  $n$  回の多重非弾性散乱を受けた光電子のスペクトルを表している。式 (1-11) の定義式に従い、 $\lambda_{in}K(\Delta)$  は次のように規格化されたものである。

$$\int_0^{\infty} d\Delta \lambda_{in}K(\Delta) = 1 \quad (3-9)$$

従って、 $\lambda_{in}K(\Delta)$  は確率密度関数と見なすことができる。この見方は如何なる物質にも当てはまるため、 $\lambda_{in}$  がそれぞれ異なる物質であっても DIMFP  $K(\Delta)$  の形が似ていさえすれば、 $\lambda_{in}K(\Delta)$  の分布はほぼ同一のものとなる。これは、Tougaard が Cu, Ag, Au において図 3-10 に示すユニバーサル DIMFP を導入し得た理由である。以後、 $\lambda_{in}K(\Delta)$  を換算 DIMFP と呼ぶことにする。

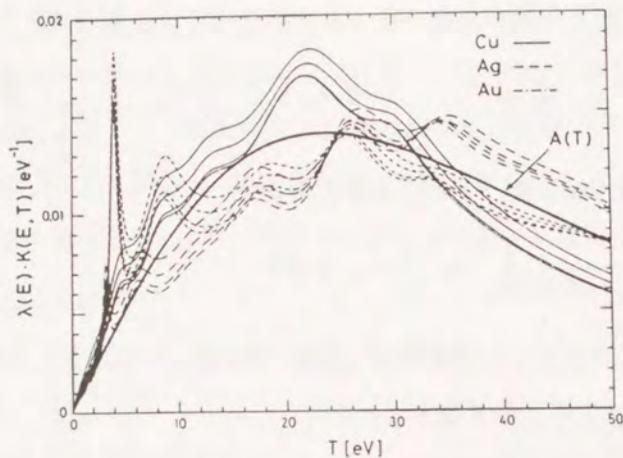


図 3-10 Cu, Ag, Au における  $\lambda_{in}K(\Delta)$ 。それぞれの元素について一次電子のエネルギーを 300, 500, 1000, 1500 eV と変化させている。太線はユニバーサル DIMFP を示している [Tougaard, 1988]。

式 (3-8) は次式のように書き換えられる。

$$\tilde{J}(s) = \tilde{F}(s) / \Sigma(s) \quad (3-10)$$

この式が、信号源関数  $\tilde{F}(s)$  と観察される XPS スペクトル  $\tilde{J}(s)$  とを結びつける最終的な式である。上式より得られるデコンボリューション形式

$$\begin{aligned} \tilde{F}(s) &= \tilde{J}(s) \Sigma(s) \\ &= \tilde{J}(s) [\lambda_{in}^{-1} - \tilde{K}(s)] \end{aligned} \quad (3-11)$$

は、式 (1-10) の Tougaard の式を導く。本研究の目的は XPS スペクトルよりエネルギー損失関数を求めるものであるため、式 (3-10) を次式のように変形する。

$$\begin{aligned} \Sigma(s) &= \tilde{F}(s) / \tilde{J}(s) \\ &= \lambda_{in}^{-1} - \tilde{K}(s) \end{aligned} \quad (3-12)$$

上式に基づいて DIMFP  $K(\Delta)$  を得る手順としては、まず、信号源関数  $F(E)$  と観察された XPS スペクトル  $J(E)$  をフーリエ変換し、 $\tilde{F}(s)$  と  $\tilde{J}(s)$  を求める。次に、式 (3-12) の演算を行ない、得られた  $\tilde{K}(s)$  を逆フーリエ変換し DIMFP  $K(\Delta)$  を得る。なお、フーリエ変換は高速フーリエ変換 (FFT) を用いた。

次に、Au 4f スペクトルから DIMFP を得る過程を具体的に述べる。Au 4f スペクトルは

2 連スペクトルであるため、そのままフーリエ変換すると  $\tilde{F}(s), \tilde{J}(s)$  に長周期の構造が現れ、フーリエ空間での  $\tilde{F}(s) / \tilde{J}(s)$  の演算後にこの長周期構造が残存したため、フーリエ変換する前に 2 連スペクトルより 4f<sub>7</sub> の単一スペクトルを分離した。分離したスペクトルを図 3-11 に示す。no-loss ピークより 8 eV までのエネルギー損失領域は、4f<sub>5</sub> と 4f<sub>7</sub> のピークが重なっており、4f<sub>7</sub> 固有のバックグラウンドの分布が不明であったため、直線近似を行った。又、実験データはエネルギー損失が 166 eV までのものであるが、FFT の際に生じるエイリアシング効果を防ぐため、図にあるようにスペクトルのエネルギー領域を 2 倍に延長し直線でテーパをつけ端末処理をした。

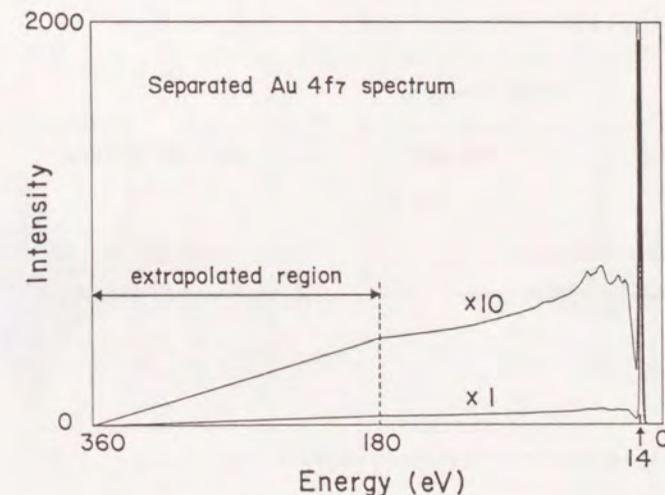


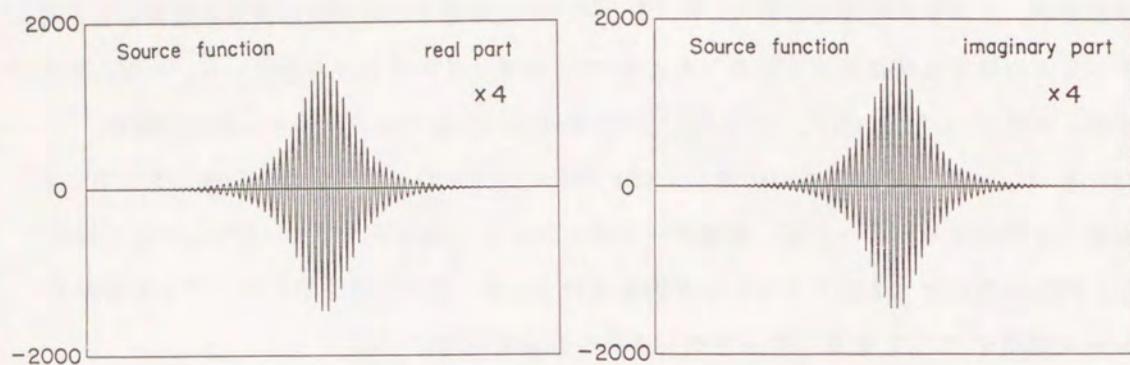
図 3-11 分離した 4f<sub>7</sub> スペクトル。

no-loss ピークより 8 eV までのエネルギー損失領域は直線で近似した。

信号源関数  $F(E)$  は、図 3-4 の破線で示されるローレンツ・ガウス混合関数を用いた。

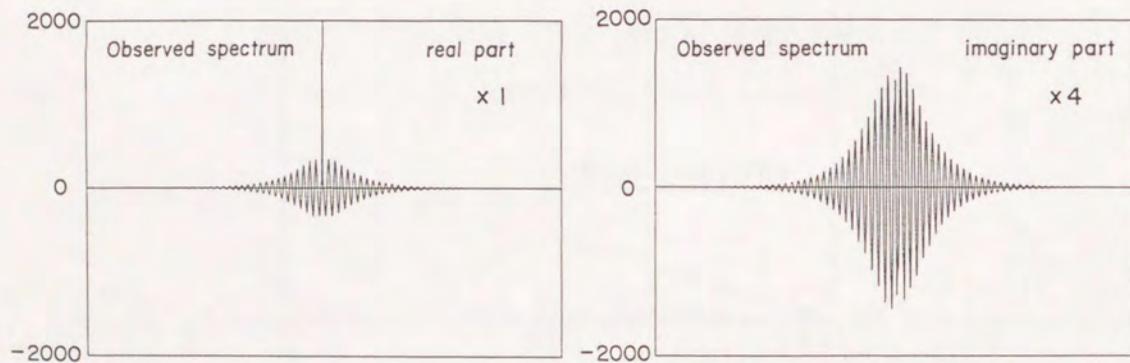
FFT 処理は 4096 点について行った。図 3-12 (a)(b) は、それぞれ信号源関数  $\tilde{F}(s)$  の実部、虚部を表している。又、同図 (c)(d) は、それぞれ図 3-11 の XPS スペクトルより求めた  $\tilde{J}(s)$  の実部と虚部を表している。図 3-12 (c) で  $\tilde{J}(s)$  の実部が原点で大きな値をもつのは、バックグラウンドによって XPS スペクトルが裾を引いていることを如実に示している。

$\tilde{F}(s) / \tilde{J}(s)$  の演算を行い、得られた  $\Sigma(s)$  の実部と虚部を図 3-13 に示す。なお、



(a)

(b)



(c)

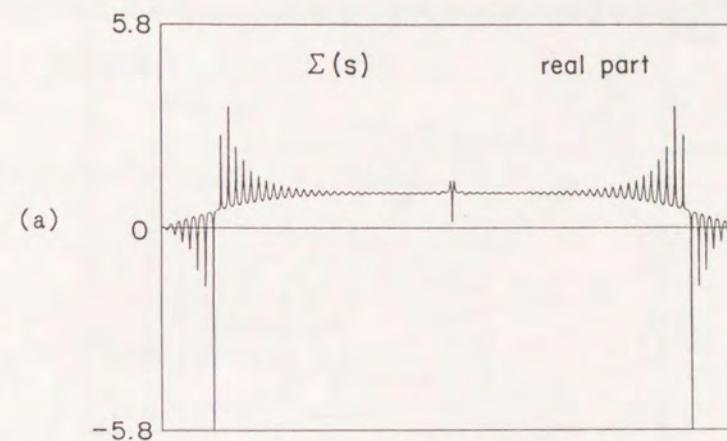
(d)

図 3-12  $4f_7$  スペクトルのフーリエスペクトル。

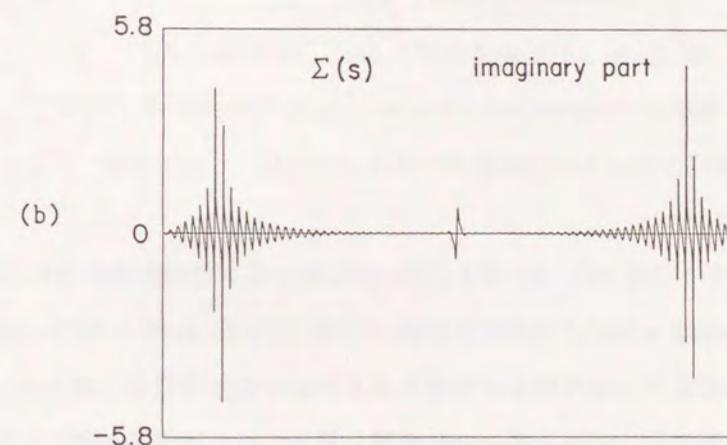
信号源関数の (a) 実部と (b) 虚部

観察される XPS  $4f_7$  スペクトルの (a) 実部と (b) 虚部。

図中  $s$  の値の大きいところの大きな振動成分は計算の際の丸め誤差によるものである。式 (3-12) に従って、 $\Sigma(s)$  の実部におけるバイアス成分が  $\lambda_{1n}^{-1}$  に、実部と虚部の振動成分が  $\hat{K}(s)$  に対応している。



(a)



(b)

図 3-13  $\Sigma(s)$  の (a) 実部と (b) 虚部。

$\hat{K}(s)$  を逆フーリエ変換して得られた、換算 DIMFP を図 3-14 に示す。換算 DIMFP の面積は、定義式 (3-9) に従って本来 1 であるはずであるが、得られたものは面積が 0.86 であった。このずれは、現実の XPS スペクトルが弾性散乱の影響を受けているにもかかわらず、弾性散乱を考慮していない Landau の式に基づいた解析を行ったためである。図 3-14 の破線は Tougaard のユニバーサル DIMFP を示しており、これも面積は 1 とならず 0.87 である。

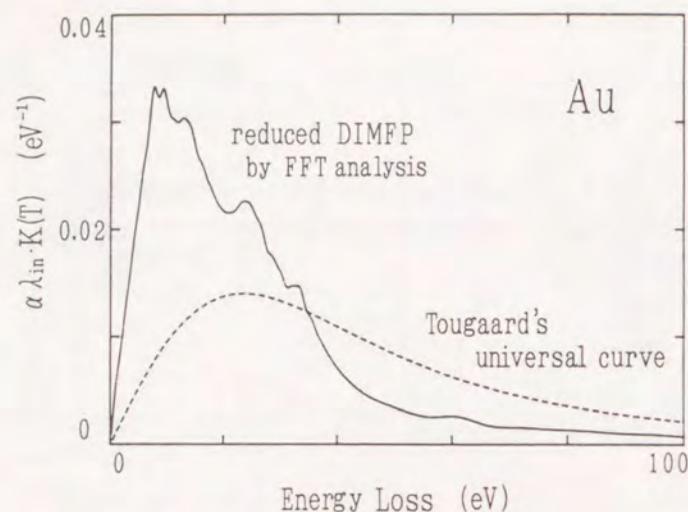


図 3-14 FFT により得られた、換算 DIMFP。  
破線は Tougaard のユニバーサル DIMFP を示している  
[Yoshikawa et al., 1991b]。

Ding らは、Au MNN (2025 eV), Au NVV (238 eV) オージェ電子の減衰長についてのモンテカルロ・シミュレーションによる解析の結果、IMFP に因子  $\alpha$  をかけた  $\alpha \lambda_{in}$  を実効的 IMFP とすることにより、弾性散乱の効果を取り込めることを報告している [Ding et al., 1990a]。なお、彼らは  $\alpha$  として 0.83 の値を得た。この実効的 IMFP を式 (3-8) に導入することにより、弾性散乱の効果を検討した XPS スペクトルが次式で表せる。

$$J(s) = \tilde{F}(s) \alpha \lambda_{in} \sum_{n=0}^{\infty} [\alpha \lambda_{in} \tilde{K}(s)]^n \quad (3-13)$$

上式の多重非弾性散乱の項において  $\alpha$  は幾何級数となっており、 $\alpha < 1$  であることと  $\lambda_{in} K(\Delta)$  の面積が 1 であることから、多重非弾性散乱を経るにつれバックグラウンドの強度が減衰することがわかる。この弾性散乱によるバックグラウンド強度の減衰について定性的な説明を以下に示す。図 3-15 で、深層 (B 点) で生成した光電子は浅い層 (A 点) で生成したものに比べ、試料表面に達するまでの走行長は長く、多数回の非弾性散乱を受ける。このためバックグラウンドの高エネルギー損失領域においては、深層で発生した光電子の寄与が大きい。今、さらに弾性散乱を考慮に入れると、より深い層で発生した光電子ほど弾性散乱のため走行長が長くなり、非弾性散乱を受ける回数がより増大する。この

ため XPS バックグラウンドは、より高エネルギー損失領域において弾性散乱の効果が顕著になり、その強度は減衰してしまう。

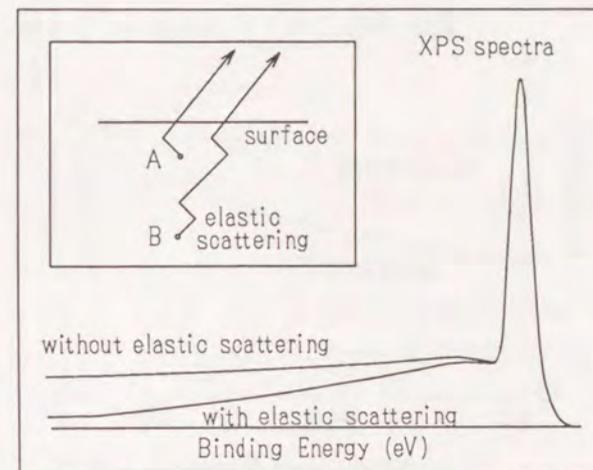


図 3-15 弾性散乱の XPS バックグラウンド強度に及ぼす影響の概念図。

次節において、式 (3-13) がエネルギー損失量が 100 eV 以下では有効であることを明らかにした。しかし、100 eV 以上のエネルギー損失量が大きい領域ではバックグラウンドが式 (3-13) に従わず逆に増大することも予想される。本研究の目的がエネルギー損失関数の導出であるため、解析をエネルギー損失量の小さい領域 (<100 eV) に限ったが、エネルギー損失量の大きい領域のバックグラウンド解析は今後の課題として残る。なお、モンテカルロ・シミュレーションは、基本的に 2 次電子のエネルギー領域から no-loss ピークまでのすべてのエネルギー領域においてスペクトルの再現が可能であるため、損失量の大きい領域でのバックグラウンドのモンテカルロ解析に特別の困難はない。

図 3-14 の換算 DIMFP  $\lambda_{in} K(\Delta)$  において、IMFP  $\lambda_{in}$  を 18 Å と決める (次節参照) と DIMFP  $K(\Delta)$  を得ることができる。得られた DIMFP が妥当なものであるかどうかを確認するため、この DIMFP を用いてモンテカルロ・シミュレーションを行った。結果を図 3-16 に示す。破線が実験結果で、実線がシミュレーション結果を示している。シミュレーション結果は実験結果の約 75 % しか再現しておらず、この DIMFP がまだ十分なものでないことを示している。しかし、光学エネルギー損失関数が実験結果の約 50 % しか説明できなかったのに比べるとかなり改善されたことがわかる。又、バックグラウンドの形状に関しても、光学エネルギー損失関数は 40 eV 以下のエネルギー損失領域で実験結果との大

きな差異をもたらしたのに対し、得られた DIMFP を用いた場合は 8 eV 以下の領域でのずれにとどまっている。

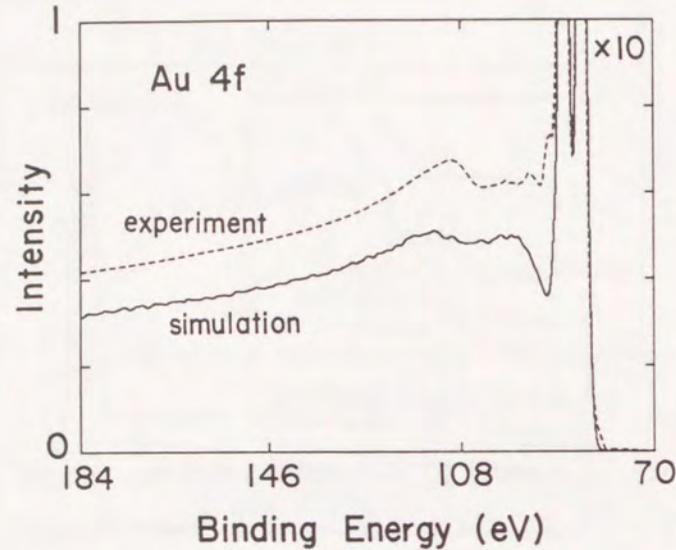


図 3-16 FFT により得られた DIMFP を用いて行った  
モンテカルロ・シミュレーションの結果（実線）。  
破線は実験結果を示している。  
4f<sub>7</sub> の no-loss ピークに対して 10 倍に拡大している。

FFT により得られた DIMFP が、モンテカルロ・シミュレーションを実行してみると実験結果を十分再現できなかったのには次の理由が考えられる。1つは、2連ピークを選別する処理が不完全であったこと。もう1つは、得られた DIMFP が弾性散乱の効果を含んでおり、非弾性散乱の寄与のみが抽出されるまでには至っていないことが上げられる。Landau の式に基づく FFT 処理が今後より改良される可能性は残るものの、一意的に DIMFP を求める手法には限界があることが明らかとなったので、次節では、それに代わるものとして極値探索法により DIMFP を求めることを試みた。

### 3-5 モンテカルロ・シミュレーションによる DIMFP 及びエネルギー損失関数の導出

前節で得た DIMFP は未だ十分実験結果を説明するものではなかった。従って、本節ではモンテカルロ・シミュレーションにより、試行関数を用いて最適な DIMFP 及びエネルギー

損失関数を求めた。結果を図 3-17 に示す。なお、DIMFP とエネルギー損失関数の関係は式 (2-32) により与えられる。このエネルギー損失関数が導くモンテカルロ・シミュレーションの結果を図 3-18 の実線で示す。図中、破線は実験結果を示している。両結果とも 4f<sub>7</sub> no-loss ピークに対して 10 倍に拡大している。

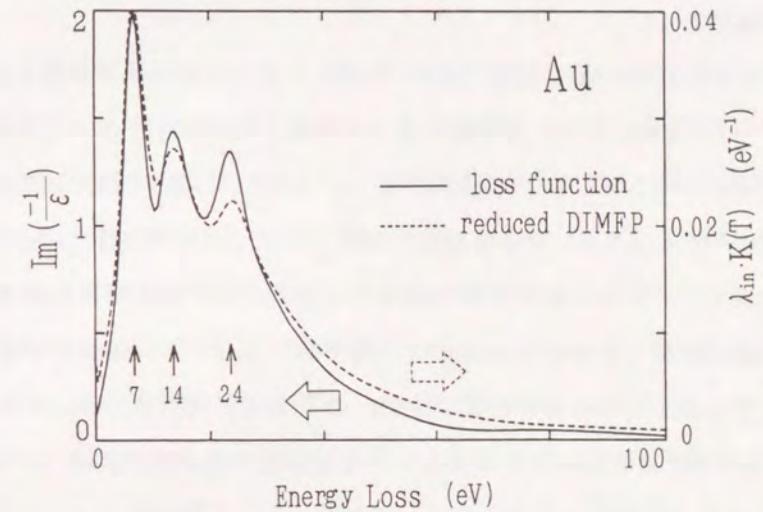


図 3-17 最適エネルギー損失関数（実線）と換算 DIMFP（破線）  
[Yoshikawa et al., 1991b]。

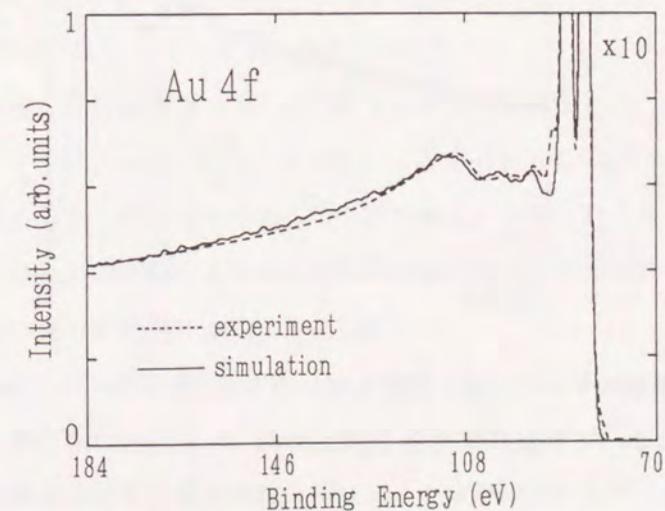


図 3-18 最適エネルギー損失関数を用いて行った  
モンテカルロ・シミュレーションの結果（実線）。  
破線は実験結果を示している [Yoshikawa et al., 1991b]。

最適化の手順は、FFT によって得られた DIMFP を基本にし、試行関数（ガウス関数を用いた）をそれに重畳する操作を、シミュレーション結果と実験結果との差異が十分小さくなるまで繰り返し行った。得られた換算 DIMFP の面積は 1 である。これは、モンテカルロ・シミュレーションにおいては弾性散乱過程と非弾性散乱過程が完全に分離されており、従って前節とは異なり、換算 DIMFP は弾性散乱過程の影響を受けず厳密に定義式 (3-9) を満たすからである。

図 3-17 のエネルギー損失関数（又は DIMFP）より求めた応答関数を図 3-19 に示す。no-loss ピークのみは 1/100 倍に縮小されている。図中ジグザグのヒストグラムはモンテカルロ・シミュレーションによる結果を示し、[I]、[II]、[III] の破線はそれぞれ式 (3-13) において  $\alpha = 0.89$  としたときの 1 回、2 回、3 回の非弾性散乱を受けたバックグラウンドを示す。これらの多重非弾性散乱スペクトルをすべて積算したものが、シミュレーション結果と重なっているなめらかな実線であり、シミュレーション結果と非常に良い一致を示している。このことから式 (3-13) の妥当性が確認される。なお、この応答関数と図 3-4 の信号源関数とのコンボリューションにより得たものが図 3-18 の実線である。

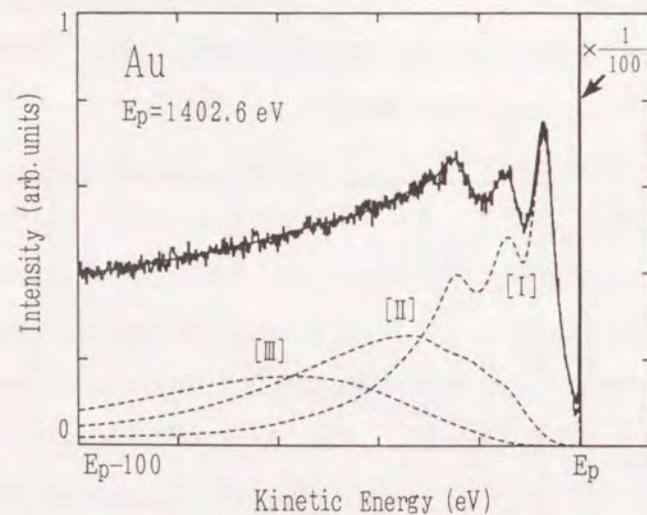


図 3-19 最適エネルギー損失関数を用いたモンテカルロ・シミュレーションによって得た応答関数 [Yoshikawa et al., 1991b].

ここで興味深いことは、式 (3-13) の幾何級数  $\alpha$  の値が、極値探索の過程で異なる形のエネルギー損失関数を用いても、モンテカルロ・シミュレーションの結果は常に同一の値  $\alpha = 0.89$  となったことである。この  $\alpha$  の値が DIMFP つまりエネルギー損失関数の形状

とは無関係であることから、最適の DIMFP を求める際、最初にモンテカルロ・シミュレーションにより  $\alpha$  の値を一度求めてしまえば、後は式 (3-13) に従って DIMFP を変化させたときの XPS スペクトルを正確に推定することが可能であることを示唆しており、事実、モンテカルロ・シミュレーションを再度行う必要がなかった。

Tougaard のデコンボリューション法では、 $\alpha$  は式 (1-12) の B に対応しておりフィッティング・パラメータとして扱った。これに対しモンテカルロ・シミュレーションでは、 $\alpha$  を一意的に決定することができる。従って、デコンボリューション法における  $\alpha$  の値を、種々の試料及び実験条件においてモンテカルロ・シミュレーションから提供することによって、より正確かつ実用的なバックグラウンド除去法が開発できるものと期待している。

得られた換算 DIMFP は面積が規格化されたものであるため、それよりエネルギー損失関数の形は決定できるが、その絶対値を決めることはできない。そこでエネルギー損失関数の絶対値を決定するため総和則の適用を試みた。一般に、光学エネルギー損失関数は oscillator strength 総和則 (f-総和則) と perfect screening 総和則 (ps-総和則) を満たす [Tanuma et al., 1988]。f-総和はエネルギー損失が 100 keV 程で飽和するのに対し、ps-総和は 100 eV 程で飽和する。従って、低エネルギー領域のエネルギー損失関数のチェックには ps-総和則の方が有用である。そこで ps-総和則を用いてエネルギー損失関数の絶対値の決定を試みた。しかし、これは IMFP の値を 34 Å と導き、実験値 ~20 Å [Ding and Shimizu, 1989] と比べて大きすぎる。このため ps-総和則の使用を断念し、IMFP の値が光学エネルギー損失関数より導出される 18 Å と一致するように最適エネルギー損失関数の絶対値を図 3-17 の実線で示すように決定した。

総和則の適用ができなかった原因としては次のことが考えられる。本来、総和則はバルクのエネルギー損失関数である光学エネルギー損失関数に適用されるもので、本研究で得た最適エネルギー損失関数は後述するように表面でのエネルギー損失過程も含んでいると推定され、総和則の適用は困難であると思われる。

得られた最適エネルギー損失関数は 7, 14, 24 eV にピークを持っており、それぞれ光学エネルギー損失関数のピーク 6.6, 15.9, 25.6 eV に近い値を示している。最適エネルギー損失関数と光学エネルギー損失関数の間にピーク位置の対応関係はあるものの、全体の関数の形は、最適エネルギー損失関数が低エネルギー損失領域で非常に強調されていることがわかる。最近、Ingram らによって、Au の REELS スペクトルを測定した際に入射電子のエネルギーを 1500 eV から 200 eV へ下げた場合、6.1 eV の損失ピークのみが顕

著になることが報告されている [Ingram et al., 1990]。従って、今回得た最適エネルギー損失関数の 7 eV の最大ピークは表面励起による可能性が強い。

XPS スペクトルにおける表面励起の寄与は Al, Mg, Na などの自由電子金属の場合にはかなり詳細に調べられている。図 3-20 は Pardee らによって報告された Al 2s XPS スペクトルである [Pardee et al., 1975]。XPS 2s スペクトルに由来するバルクプラズモンと表面プラズモンとが明瞭に分離されて観察されている。

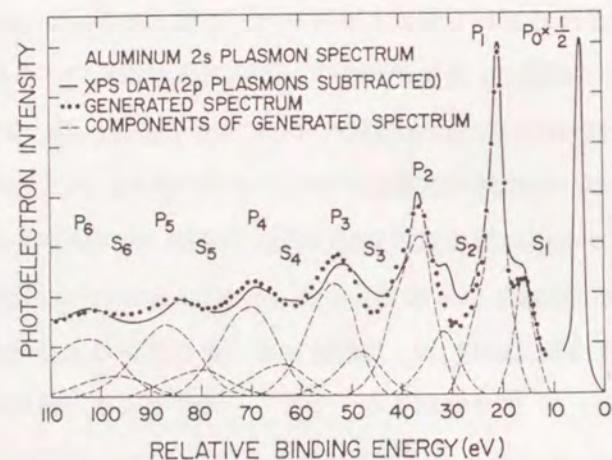


図 3-20 Al 2s XPS スペクトルのバルクプラズモンと表面プラズモン。

点線はバルクプラズモンと表面プラズモンとをポアソン過程に従って再現し（破線）、総和をとったものである [Pardee et al., 1975]。

一方、遷移金属の XPS スペクトルにおいては、バルク励起と表面励起とのスペクトル上の区別が明確でないため、表面励起のスペクトル強度に及ぼす影響は十分な解析が行われていないのが現状である。本研究では、XPS Au 4f スペクトルにおける表面励起の可能性の模索を試みた。第 5 章に詳述する。

## 第 4 章 後方弾性散乱電子の角度分布及び角度分解 REELS スペクトルの測定

### 4-1 序言

前章において、光学エネルギー損失関数が光電子の固体内における非弾性散乱過程を正確に記述するものでないことを明らかにし、XPS の実験結果より最適エネルギー損失関数（又は応答関数）を求めた。この XPS スペクトルより固体内における電子線の応答関数を求める試みは新しいものである。一方、反射電子エネルギー損失分光法（REELS）においては、そのスペクトルよりエネルギー損失関数を求めた例はいくつか報告されており、本研究においても、XPS スペクトル解析を主眼とするものの、低速電子線の散乱過程のより詳細な理解を与えるものとして、REELS スペクトル解析を行った。

REELS スペクトルを用いた応答関数の導出がなされてきた原因としては、XPS スペクトルにより応答関数を導出する方法と比べて、以下に述べる利点によるものである。1つは、XPS スペクトルが多くの場合 2 連スペクトルであるのに比べ、REELS スペクトルは 1 つのピークを持つため応答関数を求めるのが容易であること。もう 1 点は、XPS では  $K\alpha$  線等の特性 X 線を用いている限り、ある特定の運動エネルギーを持つ光電子についてしか応答関数が求められないのに対し、REELS では入射電子線のエネルギーは連続的に変えられるため、任意のエネルギーの電子に対し応答関数を求めることができることである。ただし、最近シンクロトロン放射光を用いて任意の運動エネルギーを持つ光電子スペクトルが得られており [Tougaard et al., 1988]、この場合には任意の運動エネルギーを持つ光電子に対し応答関数が求められる。

現在まで、XPS スペクトルにおける応答関数と REELS スペクトルにおける応答関数の差異を明確に論じた例はないが、多くの場合、両応答関数は近似的に等しいものと見なされている。今、この近似の取扱いが正しいとすると、上述の利点より、REELS スペクトルより求めた応答関数を XPS バックグラウンド除去に用いることが有用となる。事実、この試みは Au XPS スペクトルにおいて Hawn と DeKoven により報告されている [Hawn and DeKoven, 1987]。しかし、この試みは、後に本章さらには第 5 章で明らかとするように、REELS スペクトルにおける弾性散乱微分断面積の影響のため正しい結果を与えない。

本章は、no-loss ピークを含めた REELS スペクトルにおける弾性散乱微分断面積の影響を調べるのを目的とし、本章前半においては、no-loss ピークの角度分布測定を行っている。更に、本章後半においては、REELS スペクトルの応答関数が弾性散乱の効果により XPS スペクトルの応答関数とは異なることを指摘する。

#### 4-2 実験装置

REELS 実験装置の外観写真を図 4-1 に示す。



図 4-1 REELS 測定装置の外観写真。

真空槽は ULVAC EDB-40B で、チタン・サブレーションポンプ及びスパッタイオンポンプにより  $2 \times 10^{-9}$  Torr の超高真空が得られる。図 4-2 に装置内部の写真、図 4-3 にその構成図を示す。

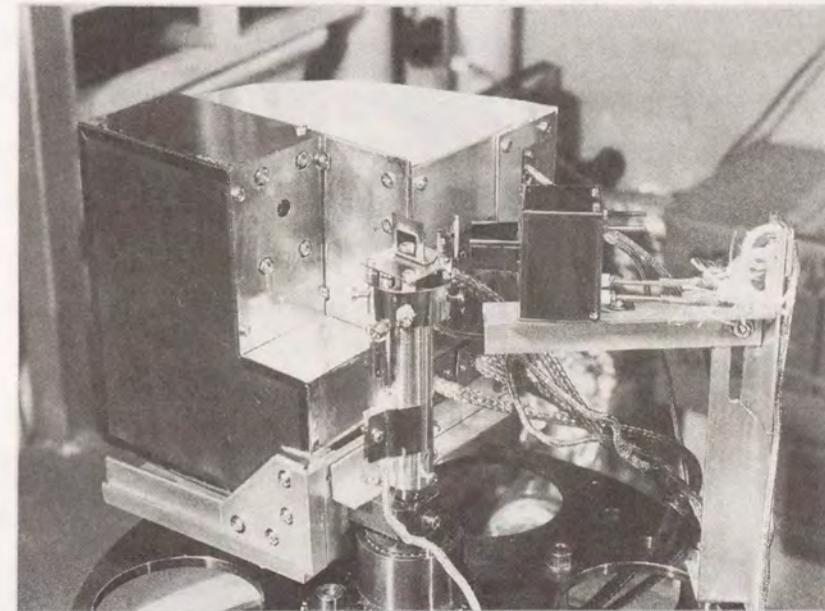


図 4-2 REELS 測定装置内部の写真。

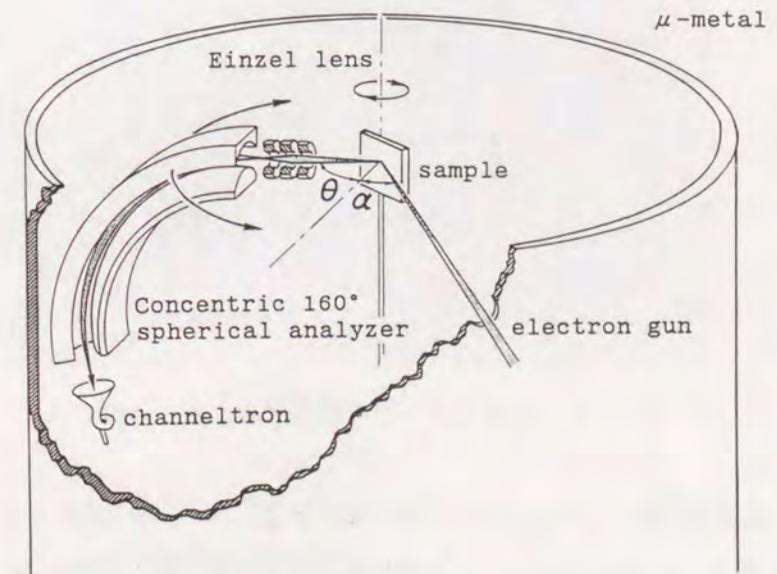


図 4-3 REELS 測定の構成図。

基本構成としては、電子銃、試料台、エネルギー分析器及び検出器から成っており、試料台とエネルギー分析器は独立に、かつ同軸に回転する。角度分解測定を行う前に、試料とエネルギー分析器が如何なる位置関係にあっても、エネルギー分析器の試料面上における観察点が動かないように 0.5 mm 以下の精度で位置合わせを行った。電子銃は CLIFTRONICS 406 型静電集束静電偏向式電子銃を用いた。エネルギー分析器及び検出器の外観写真を図 4-4 に示す。エネルギー分析器は COMSTOCK AC901 静電型分析器を用いた。これは図 4-3 にあるように、前段にアインツェル・インプットレンズを備え、2枚の 160° 同心球電極より成っている。同心球電極の前段と後段に分光用のアパーチャーがあり、実測した分解能  $\Delta E/E$  は 0.37 % であった。なお、正確にはアパーチャーは、分解能を決定するアパーチャーと浮遊電子を除去するためのアパーチャーの2段になっている。エネルギー分析器の動作は EN(E) モードで行った。

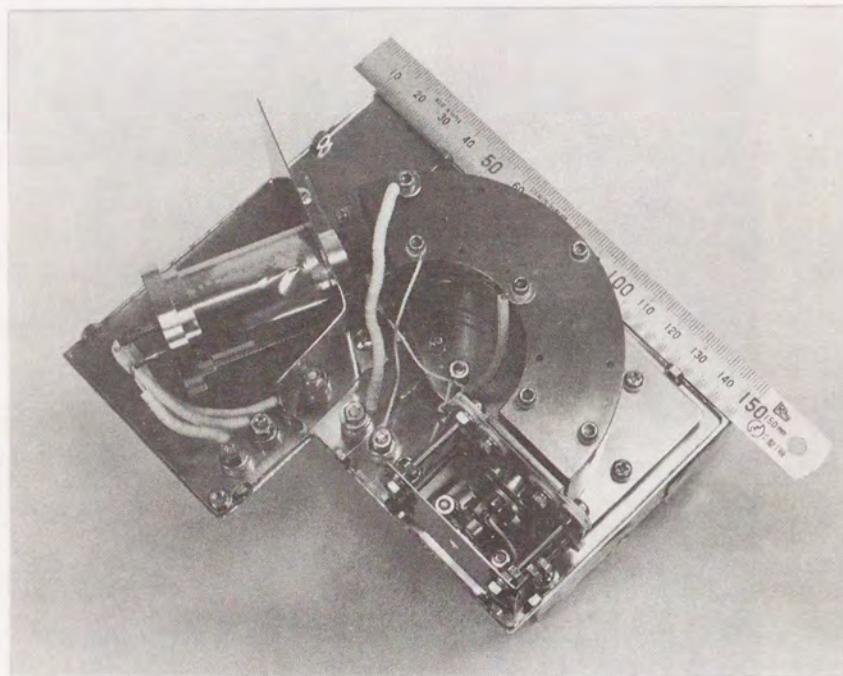


図 4-4 エネルギー分析器及び検出器の外観写真。

各電極の配線図を図 4-5 に示す。今回の実験では、アインツェル・インプットレンズより試料面まで 70 mm 離れており、この実験条件に合わせてレンズ電圧  $V_L$  を設定する必要がある。

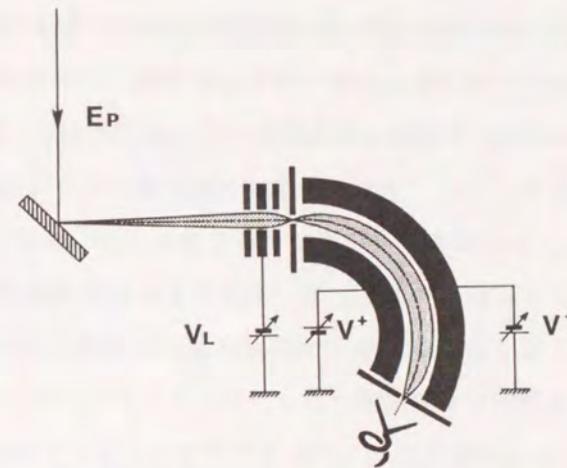


図 4-5 エネルギー分析器の電極構成。

入射電子のエネルギー  $E_p (= eV_p)$  を変化させたときに、no-loss ピークの信号強度が最大となる  $V_L$  の値を求めたものが図 4-6 である。実験結果を直線でフィッティングさせたものが同図の実線で示され、これよりレンズ電圧  $V_L$  は  $-0.73V_p - 3.3$  (V) と決定された。同心球電極の電圧は設計値に従い  $V^+ = +0.22V_p$  (V),  $V^- = -0.22V_p$  (V) とした。

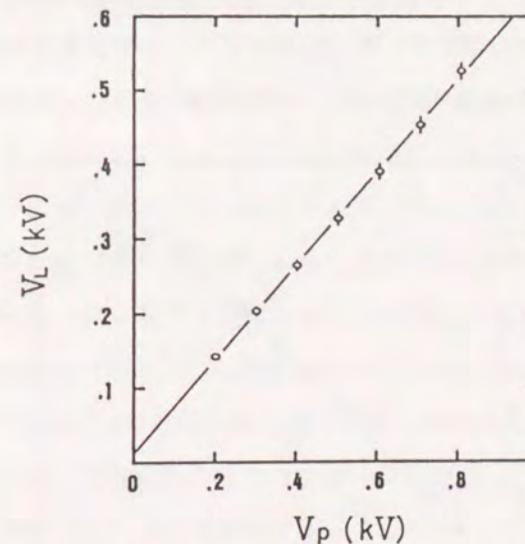


図 4-6 異なる入射電子のエネルギー  $E_p (= eV_p)$  に対するレンズ電圧  $V_L$  の最適値。丸印は実験結果を示している。

検出器はパルスカウンタ用チャンネルトロン GALILEO 製 MODEL CEM 4039 を用いた。パルスカウンタを行ったのは、検出器に入射する電子のエネルギーによる検出効率の変動を防ぐためである。チャンネルトロンにより得られたパルスは、プリアンプ、タイミング・フィルターアンプ (ORTEC 474), ディスクリミネーター (ORTEC 550) を経てレートメーター (ORTEC 661) で計数される。なお、タイミング・フィルターアンプを経た後のパルス幅は約  $0.2 \mu\text{sec}$  であった。エネルギー分析器, チャンネルトロン共に、静電シールドかつ浮遊電子阻止のためのケースに納められている。地磁気を含む浮遊磁場は、Helmholtz コイル及び  $\mu$ -metal により電子の軌道上で  $10 \text{ mGauss}$  以下におさえられている。試料の Au は、超高真空下、常温で作製した蒸着膜 (厚さ  $> 100 \text{ \AA}$ ) を用いた。

一般の REELS 測定においては、エネルギー損失したスペクトルのみが必要で、no-loss ピークの強度は解析の対象にならない。これに対し、本研究における REELS 測定は no-loss ピークを含めたエネルギー損失スペクトルの解析を行う必要があり、この強度のオーダーが変化するスペクトルを正確に測定するには、あらかじめ信号強度と検出強度の線型性を確認する必要がある。信号強度を変化させる方法としては、電子銃のコンデンサー・レンズの強さを変え、コンデンサー絞りを通過した電子流の密度を変化させる方法がよく用いられるが、本研究で用いた電子銃はコンデンサー・レンズを有しないため、代わりに電子源のフィラメントの電流値を変え電子流密度を変化させた。なお、ビーム電流の変化は試料電流で測定した。図 4-7 に、上記のようにして測定した試料電流とチャンネルトロンにより検出された散乱電子のカウント数との関係を示している。

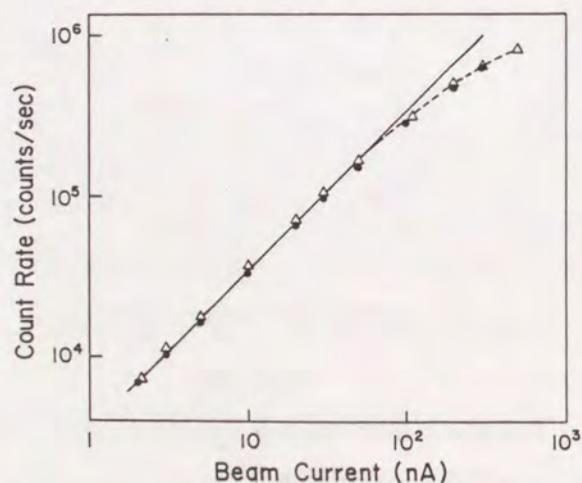


図 4-7 入射電流量と検出信号量との線型性。

図中、●と△は実験結果を示しており、それぞれ入射電流量の増減の仕方を変えて測定したものである。実線は傾き 1 の線型性が成り立っていることを示している。これより約 200 kcps までは線型性が保たれており、それ以上のカウント数では徐々にカウント・ロスが起こっていることがわかる。この結果に基づき、実験中 no-loss ピークの最大値が 200 kcps を越えないよう入射電流量を制限した。

#### 4-3 Au における後方弾性散乱電子の角度分布測定

2-2 節にて、弾性散乱の微分散面積が Mott 散乱断面積により良い近似で表されることを示した。実際の表面電子分光法において、この微分散面積が電子スペクトルに如何なる影響を与えるのかが問題となる。一般に弾性散乱の取扱いには、弾性散乱平均自由行程 (EMFP) つまり全散乱断面積が良く用いられる。しかし、微分散断面積が特異な角度分布をもつ原子番号の大きい元素において、EMFP のみを用いて弾性散乱の効果を考慮するのには疑問が残る。本節は、原子番号の大きい元素の典型的な例として Au を取り上げ、後方弾性散乱電子の角度分布測定を行うことにより、微分散断面積の電子スペクトルに及ぼす影響を実験により調べたものである。

1970 年に Schilling と Webb によって Hg より後方弾性散乱された電子の角度分布が微分散断面積に対応していることが報告された [Schilling and Webb, 1970]。又、1975 年に Bronshtein と Pronin によってガラス基板の上に蒸着された Be, Al, Cu, Ag, Au の金属膜においても同様の角度分布が測定された [Bronshtein and Pronin, 1976]。

本研究では微分散断面積が後方弾性散乱電子の角度分布に如何に反映されているかをより詳細に調べるため、電子線の入射角をいくつか変化させて、その角度分布の測定を行った。その結果を図 4-8 に示す。入射電子線は  $600 \text{ eV}$ 、入射角は試料法線に対し  $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$  の 4 種で実験を行った。図中、黒丸は実験結果を示している。今、試料内における弾性散乱は 1 回だけ起こるものとする (1 回散乱モデル) と、試料より後方弾性散乱される電子の強度  $I(\alpha, \beta)$  は次式で表される。

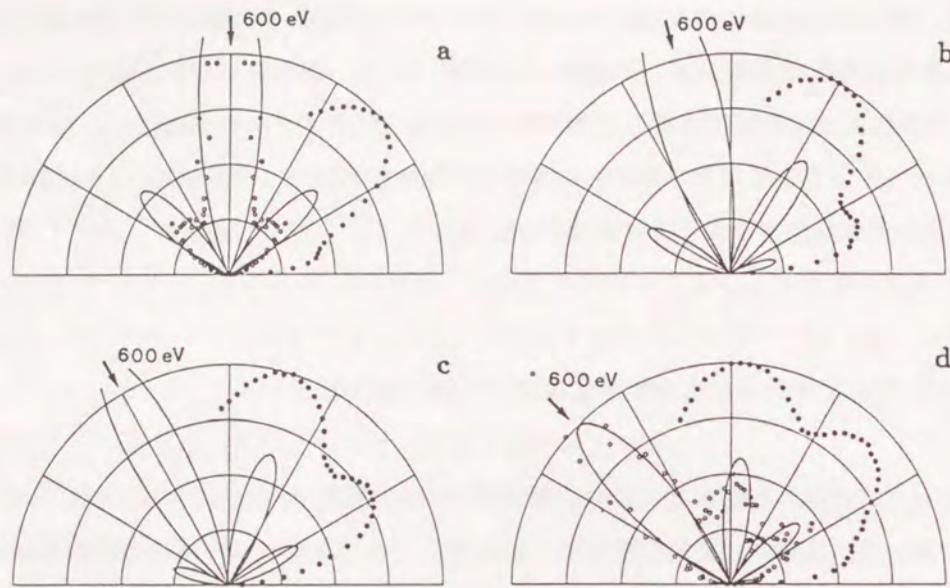


図 4-8 Au より後方弾性散乱された 600 eV の電子線の角度分布  
(極座標表示) [Ding et al., 1990b].

(●) 実験結果, (○) モンテカルロ・シミュレーション結果,  
— 1 回散乱モデルに基づいた計算結果。  
電子線の入射角 (a) 0° (b) 15° (c) 30° (d) 45°

$$I(\alpha, \beta) \propto \int_0^\infty \exp\left[-\frac{z}{\lambda_{in} \cos \alpha}\right] \frac{d\sigma_{ei}}{d\Omega} \exp\left[-\frac{z}{\lambda_{in} \cos \beta}\right] \frac{dz}{\cos \alpha} T(\alpha, \beta)$$

$$\propto \frac{\cos \beta}{\cos \alpha + \cos \beta} \frac{d\sigma_{ei}(\theta)}{d\Omega} T(\alpha, \beta) \quad (4-1)$$

ここで  $\alpha$  は電子線の入射角、 $\beta$  は出射角、 $\theta$  は散乱角、 $\lambda_{in}$  は IMFP を表している。  
 $T(\alpha, \beta)$  は電子ビーム径及びエネルギー分析器の試料面上における観察領域の面積に依存する因子で、エネルギー分析器の観察領域が理想的に無限小の場合、試料表面における電子流密度の入射角  $\alpha$  に対する依存性  $\cos \alpha$  と一致する。ただし、今回はそれぞれの入射角において強度の規格化を行ったので、この因子は考慮外とする。式 (4-1) に従った角度分布は図 4-8 の実線で示されている。実験結果との比較により極大値及び極小値を示す角度が一致していることがわかる。ただし、実験結果は実線に比べかなり鈍った分布をして

いる。これは式 (4-1) において 1 回の弾性散乱のみを考慮したためで、現実には複数回の弾性散乱を起こしていることによるものと考えられる。事実、モンテカルロ・シミュレーションによる解析の結果、図中、白丸で示すように多重弾性散乱のため角度分布が鈍っており、実験結果との定性的な一致が得られた。ただしシミュレーションの統計誤差のため定量的な比較にまでは至っていない。

以上の結果より導かれる後方弾性散乱電子の生成の概念図を図 4-9 に示す。

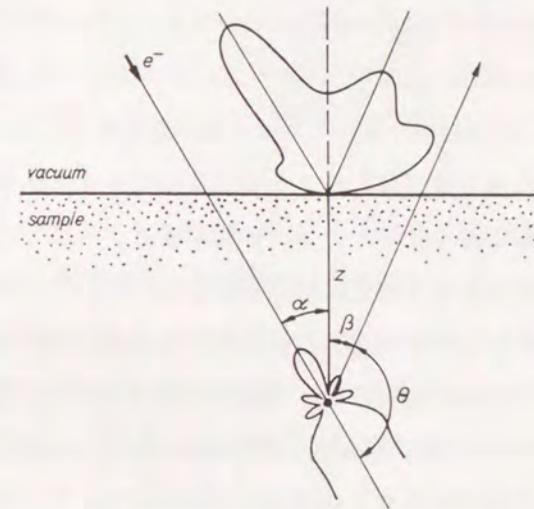


図 4-9 後方弾性散乱電子の生成の概念図。

試料内で微分散乱断面積に従って後方弾性散乱された電子は、引き続き数回の弾性散乱を経た後に試料外に放出される。このため得られた後方散乱電子の角度分布は鈍ったものになってしまう。

表面電子分光法において、オージェ電子生成の角度分布は等方的であるため、AES では、ここで述べてきたような特異な角度分布は存在しない。これに対し光電子生成の角度分布は非等方的であるため XPS の角度分布に影響を与える。このことは実験によって [Vulli, 1981]、又、モンテカルロ・シミュレーションによって [Takeuchi and Murata, 1990] も確認されている。

本節の実験において no-loss ピークにおける多重弾性散乱の影響の大きさが示唆された。5-4 節においては、この多重弾性散乱過程が no-loss ピークのみならずバックグラウンドにも大きな影響を与えることを示す。

前節において、固体中における電子の弾性散乱過程を散乱波の強度である微分散乱断面積で取扱った。しかし、実際の弾性散乱時には位相情報が保存されるため、振幅成分として原子散乱因子をもつ波動場で散乱後の電子を表すべきである。このため試料に結晶を用いた場合、弾性散乱電子の角度分布は微分散乱断面積よりも、種々の散乱波の位相の重ね合わせで決定される回折現象に支配されることになる。事実、この現象を利用した表面構造解析手段として Reflection high-energy electron diffraction (RHEED) 又は Low-energy electron diffraction (LEED) などがよく知られている。多結晶試料については回折パターンとして Debye-Scherrer リングが透過電子線回折や RHEED において観察される。そこで、多結晶 Au より後方弾性散乱された電子の角度分布を微分散乱断面積のみで説明した前節の取扱いは妥当であったのかという疑問が残る。本節では、この疑問を解決するため、より表面の結晶性を崩して再度同様の実験を行ったので以下に説明する。

一般に、イオン照射によって試料表面の結晶性が崩されることが知られている [Ogawa et al., 1988]。そこで、前節で用いた Au の試料に 1.5 keV の Ar イオンビームを  $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  の電流密度で照射した。照射前及び照射時間 10, 100, 1000 秒間の4種の場合において、それぞれ後方弾性散乱電子の角度分布測定を行った。その結果を図 4-10 に示す。600 eV の電子線を入射角  $45^\circ$  で照射したときのものである。いずれのデータも強度最大の値で規格化しており、実線は式 (4-1) に基づくものである。イオンビーム照射に伴う角度分布の変化は小さく、試料表面の結晶粒のサイズに関係なく、後方弾性散乱電子の角度分布に回折リングは認められなかった。なお、1000 秒間スパッタしたものの比較的大きな角度分布の変化は、スパッタリングによって生じた試料表面の凹凸によるものと考えられる。これは 1000 秒間のスパッタの後、試料表面の荒れが目視で観察されたことから推定される。

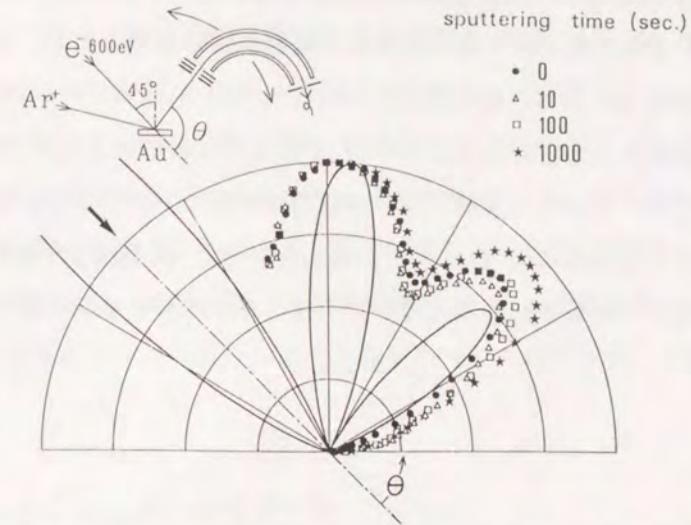


図 4-10 Ar イオンビーム照射による Au からの後方弾性散乱電子の角度分布の変化 (極座標表示) [Yoshikawa et al., 1991a]。1.5 keV の Ar イオンビーム ( $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) 照射後、600 eV の電子線を入射角  $45^\circ$  で照射した。実線は 1 回散乱モデルによる計算結果を示す。

この事実のより定量的な理解のため、試料をアモルファスと仮定し、運動学的理論により回折関数の導出を以下に行った。アモルファスにおいては各原子の配列に規則性はなく、唯一、互いの原子間に体積排除効果が存在する。このため原子間距離に相関はあるものの空間的に方向性はない。そのため原子の配列の分布関数は、ある原子を中心とし、そこより測った動径  $r$  にて表される。この分布関数は動径分布関数と呼ばれ、ここでは  $w(r)$  と表記する。このアモルファスよりの回折波の強度は次式で表せる。

$$I \propto |f(\theta, E)|^2 \left[ 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty (w(r) - 1) r^2 \frac{\sin(sr)}{sr} dr \right] \quad (4-2)$$

$$s = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda}$$

ここで  $f(\theta, E)$  は原子散乱因子、 $\theta$  は散乱角、 $E$  は電子のエネルギー、 $\lambda$  は電子の波長、 $\rho$  は原子密度を表している。 $s$  は散乱ベクトルと呼ばれるもので逆格子空間の指標となる。

式(4-2)は微分散乱断面積と回折関数との積で表されていると言える。図4-11はAuにおいて600 eVの電子線に対する弾性散乱の微分散乱断面積(図中、実線)とX線回折により得られた液体Auにおける回折関数[Waseda and Ohtani,1974]を併記したものである。実際の散乱電子の角度分布は式(4-2)に従って両因子の積で表され、図4-11より12°の散乱角において最大の回折リングが観測されることがわかる。そして散乱角が広角になるにつれて回折関数は1に近づき、散乱角が90°以上の後方散乱では完全に1となってしまう、もはや観察される散乱電子の角度分布は微分散乱断面積のみであることがわかる。

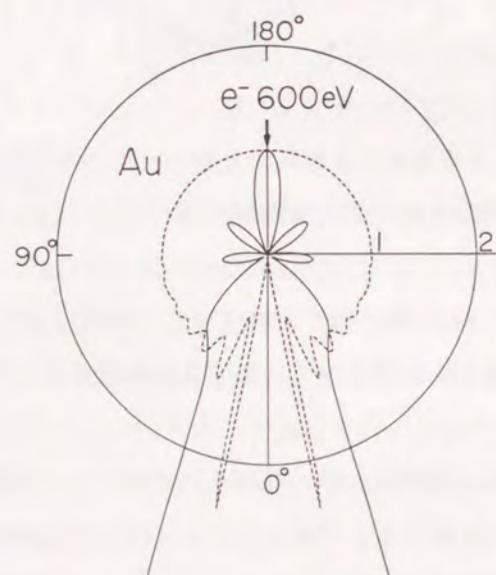


図4-11 600 eVの電子線によるAuの弾性散乱微分散断面積(実線)と液体Auでの回折関数(破線)(極座標表示)  
[Yoshikawa et al.,1991a]。

一般に50 eV以上のLEEDにおいて、散乱ベクトル $s$ の値は $5 \text{ \AA}^{-1}$ 以上であり、このとき回折関数の第2ピークですら散乱角は90°以下で、もはや通常の垂直入射のLEEDではアモルファスの回折パターンを観測することはできない[Goodman and Somorjai,1970]。一方、RHEEDにおいては一般に散乱角が約15°以下と小さいためアモルファスの回折パターンの観測が容易である。

結晶性が回復するにつれ、より散乱角の大きな領域で回折関数が振動成分をもち、後方

弾性散乱電子の角度分布に回折パターンが現れる。事実、Oguriらによって入射電子線300 eVを用いたFe, Cuからの後方弾性散乱電子の角度分布測定で、熱処理により結晶粒を成長させた際にDebye-Scherrerパターンが観測されることが報告されている[Oguri et al.,1986]。従って、電子ビーム径に対する結晶粒のサイズが大きい場合には、回折効果が信号強度に及ぼす影響を考慮する必要がある[Bishop et al.,1984]。なお、実際の電子分光装置は検出立体角が極力大きくとられ、回折効果を緩和させる役割をはたしており、その回折効果の影響は、試料、ビーム径、分析器の種類によって全く異なる。このため定量分析における回折効果の補正は各研究者にゆだねられているのが現状である。

#### 4-5 角度分解 REELS スペクトル

##### 4-5-1 角度分解 REELS スペクトルの測定

第3章において、XPS Au 4f スペクトルより得られた最適エネルギー損失関数がバルク励起のみならず表面励起の寄与を含んでいると推定した。本節では、この表面電子スペクトルにおける表面励起の可能性について調べるため、角度分解 REELS スペクトルの測定を行った。

試料は前節と同様にAuの蒸着膜を用いた。実験条件としては、1 keVの電子線を入射角45°で照射し、射出角を0°,45°,75°の3種に設定した。検出信号の線型性を保つ(図4-7参照)ため、ビーム電流は30~60 nAに抑えた。試料面上でのビーム径は1 mm以下であった。実験時の真空度は $2 \times 10^{-8}$  Torrであった。

実験結果を図4-12に示す。なお、データはエネルギー分析器の透過関数 $T \propto E$ を補正した後のものである。

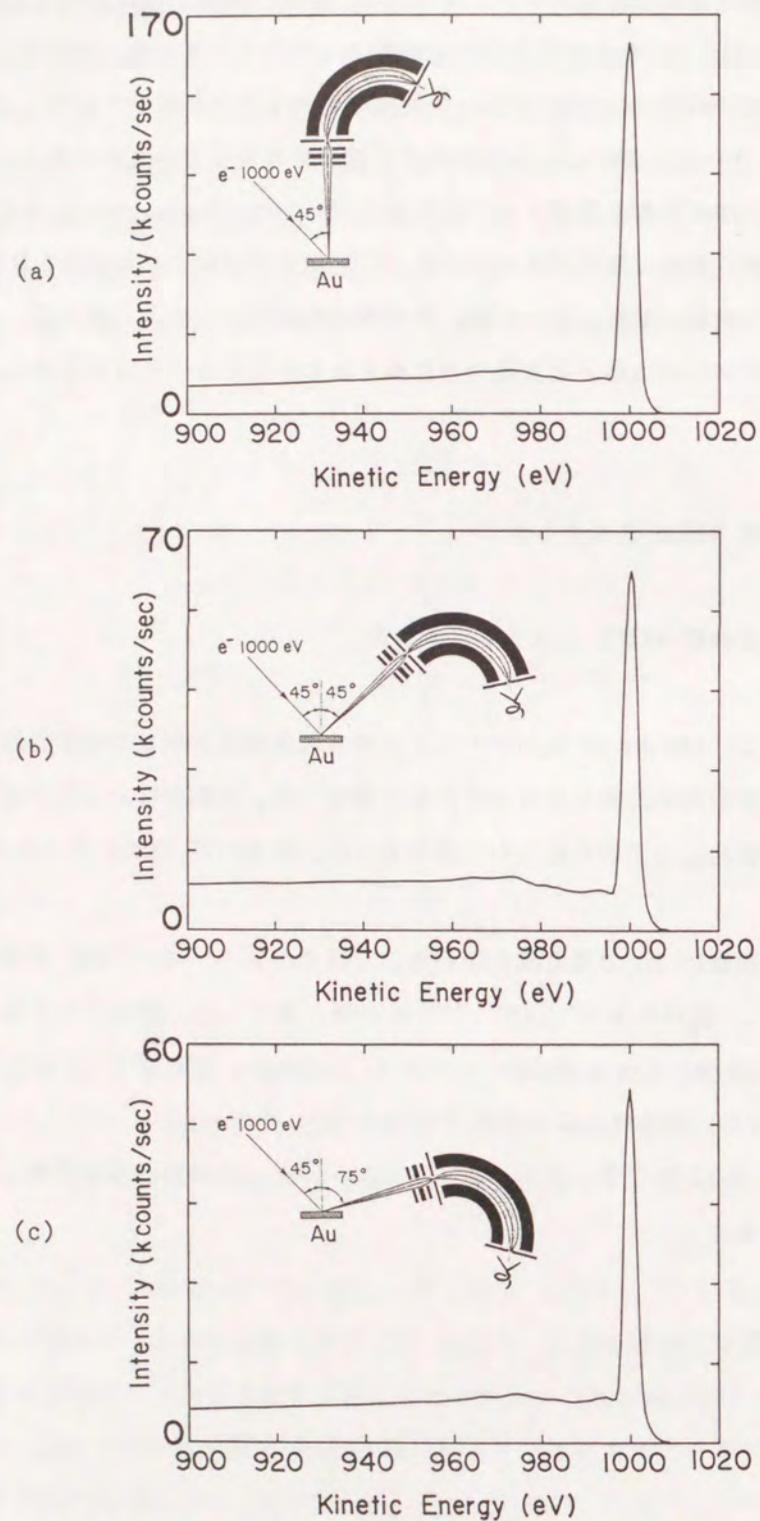


図 4-12 Au の角度分解 REELS スペクトル。

図 4-13 は図 4-12 のそれぞれのデータを no-loss ピークに対し規格化し、更に 5 倍に拡大したものである。

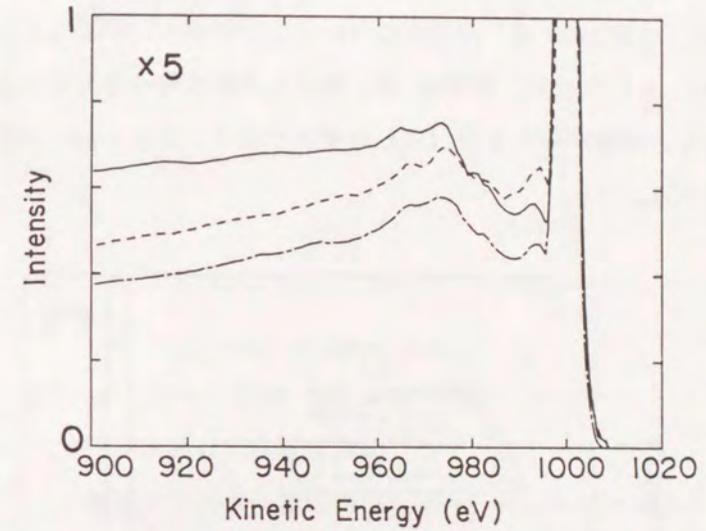


図 4-13 規格化された Au の角度分解 REELS スペクトル。

図中の線はそれぞれ射出角  $0^\circ$  (一点鎖線)、 $45^\circ$  (実線)、 $75^\circ$  (破線) のときのスペクトルを示している。no-loss ピークに対し 5 倍に拡大している。

射出角が  $0^\circ$  (図中、一点鎖線) から  $75^\circ$  (図中、破線) へ変化した際に、no-loss ピークに最近接のエネルギー損失ピーク ( $\sim 6$  eV) が特に顕著になっていることがわかる。従って、3-5 節で紹介した Ingram らの報告例と今回行った角度分解 REELS スペクトル測定により、6 eV 付近の損失ピークが表面励起の寄与を含むものであると結論づけられる。このことは 7 eV に最大のピークを持つ最適エネルギー損失関数 (図 3-17) がバルク励起のみならず表面励起の寄与を含んだものであることを示唆している。

図 4-13 の 3 種のスペクトルについて全体のバックグラウンド (すなわち損失スペクトル) 強度に系統的な変化はみられない。これは、後章で明らかとなるように弾性散乱の影響であり、より明確な議論はモンテカルロ・シミュレーション結果との比較を必要とする。第 5 章にて詳述する。

4-5-2 REELS スペクトルにおける応答関数

REELS スペクトルにおける応答関数と XPS スペクトルにおける応答関数との対比を行うため、図 4-12(b) の射出角  $45^\circ$  の場合についてモンテカルロ・シミュレーションを行った。射出角を  $45^\circ$  としたのは、前章の XPS 測定と実験条件を合わせるためである。REELS スペクトルの実験データを図 4-14 の実線で示す。なお、no-loss ピークに対し 2 倍に拡大している。

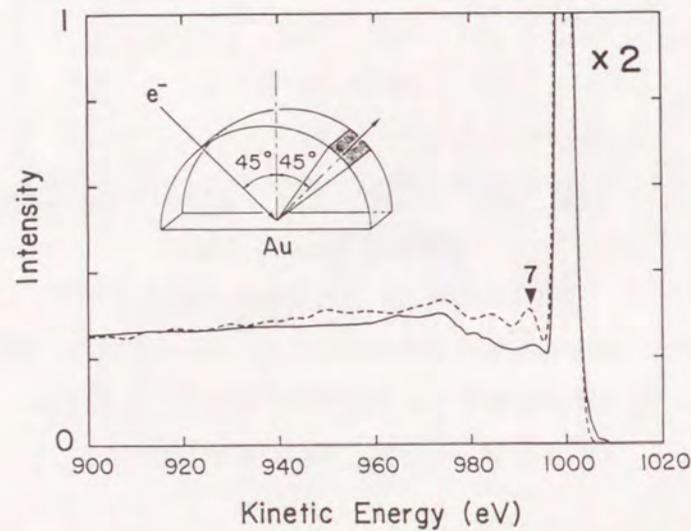


図 4-14 Au の 射出角  $45^\circ$  における REELS スペクトル。  
実線は実験結果、破線はシミュレーション結果を示している。

図 4-15 は、図 3-17 の最適エネルギー損失関数を用いてモンテカルロ・シミュレーションを行って得た REELS における応答関数である。no-loss ピークのみは  $1/100$  に縮小されている。この応答関数を用いて REELS スペクトルを再現するため、no-loss ピークの信号源関数（半値幅  $3.7$  eV のガウス分布）とのコンボリューションを行った。このようにして再現された REELS スペクトルを図 4-14 の破線で示す。全体の強度については、実験結果とシミュレーション結果は良い一致を示しており、求めた応答関数の正しいことが確認された。

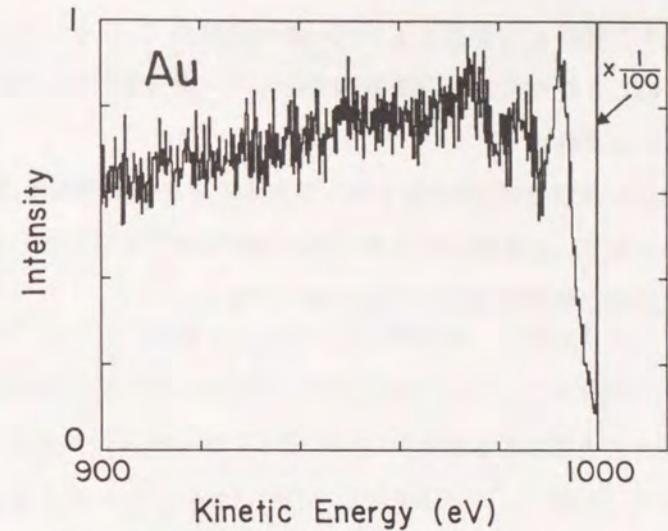


図 4-15 Au の 射出角  $45^\circ$  での REELS スペクトル  
における応答関数。

最適エネルギー損失関数を用いてシミュレーションを行った。

得られた REELS における応答関数を図 3-19 に示す XPS における応答関数と比較すると、バックグラウンドの強度、形状ともに大きく違っている。従って、Hawn と DeKoven が行った、REELS による応答関数をそのままの形で XPS のバックグラウンド解析に用いる方法には問題があることがわかる。REELS スペクトルと XPS スペクトルとで応答関数が異なる主要因は、それらスペクトルに及ぼす弾性散乱（特に、後方弾性散乱時の微分散乱断面積の角度分布）の影響が大きく異なることである。次章にて詳述する。

図 4-14 で確認された応答関数の正しさは、用いた最適エネルギー損失関数が XPS スペクトルのみならず REELS スペクトルにおいても有用であることを示している。同図をより詳細に見ると、全体の強度に関しては実験結果と良く一致しているものの、微細構造に関しては、シミュレーション結果で  $7$  eV の損失ピークの強度が実験結果よりもかなり大きくなっている。これは以下の理由による。図 3-18 の XPS の実験データで  $4f_5$  ピークに最も近い損失ピークは、 $4f_7$  に由来する  $6.0$  eV 損失ピークと  $4f_5$  に由来する  $2.6$  eV 損失ピークの両方によるものである（これらの損失ピークの同定については次章で詳述する）。しかし、前章で最適エネルギー損失関数を求めた際には、 $4f_7$  の  $2.6$  eV の損失ピークは  $4f_7$  と  $4f_5$  の両ピークの間であり明瞭に判別できないことから  $2.6$  eV のエネルギー損失過程を無視してしまった。このため  $4f_5$  ピークの最近接の損失ピークをすべて  $4f_7$  によ

る 7 eV の損失ピークと判断し、最適エネルギー損失関数の 7 eV のピークを過大に見積もってしまった。このことから前章で得た最適エネルギー損失関数は、微細構造に関しては改良の余地があることが分かる。

本節において、REELS 及び XPS 両手法で同一のエネルギー損失関数を用いることの妥当であることが明らかとなり、正確なエネルギー損失関数を求めることが、種々の表面電子分光スペクトルの定量的な解析に役立つことが期待できる。

## 第5章 角度分解 XPS 及び角度分解 REELS スペクトル解析

### 5-1 序言

第3章において得られた最適エネルギー損失関数は、光学エネルギー損失関数と比べて低エネルギー損失領域が非常に強調されたものであった。この原因として、XPS スペクトルが表面励起によるエネルギー損失を受けたためであると推定した。本章では、これを確認するために角度分解の XPS 及び REELS 測定を行った。一般に、角度分解測定においては、エネルギー分析器の信号取り出し角(射出角)が試料法線に対して大きくなるにつれて、表面感度が上がることが知られている。従って、角度分解測定を行うことによって電子スペクトルにおける表面励起とバルク励起の割合を変えることができる。

本章は、XPS 及び REELS の両手法で得られた角度分解スペクトルとそれぞれのモンテカルロ・シミュレーション結果との比較により、表面電子分光スペクトルにおける表面励起過程の重要性を明らかとするものである。

### 5-2 角度分解 XPS 及び角度分解 REELS スペクトル解析

射出角が  $0^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $75^\circ$  の3種類について、Au 4f XPS スペクトルを測定した結果を図 5-1 の実線で示す。なお、使用した XPS 装置は入射 X 線とエネルギー分析器の取り出し角とのなす角が  $71^\circ$  に固定されているため、試料の傾斜を変えて角度分解の測定を行った。図 5-1 の破線は、第3章で求めた図 3-17 の最適エネルギー損失関数を用いて行ったモンテカルロ・シミュレーションの結果を示す。実験結果、シミュレーション結果共に、4f<sub>7/2</sub> の no-loss ピークに対し 5 倍に拡大している。

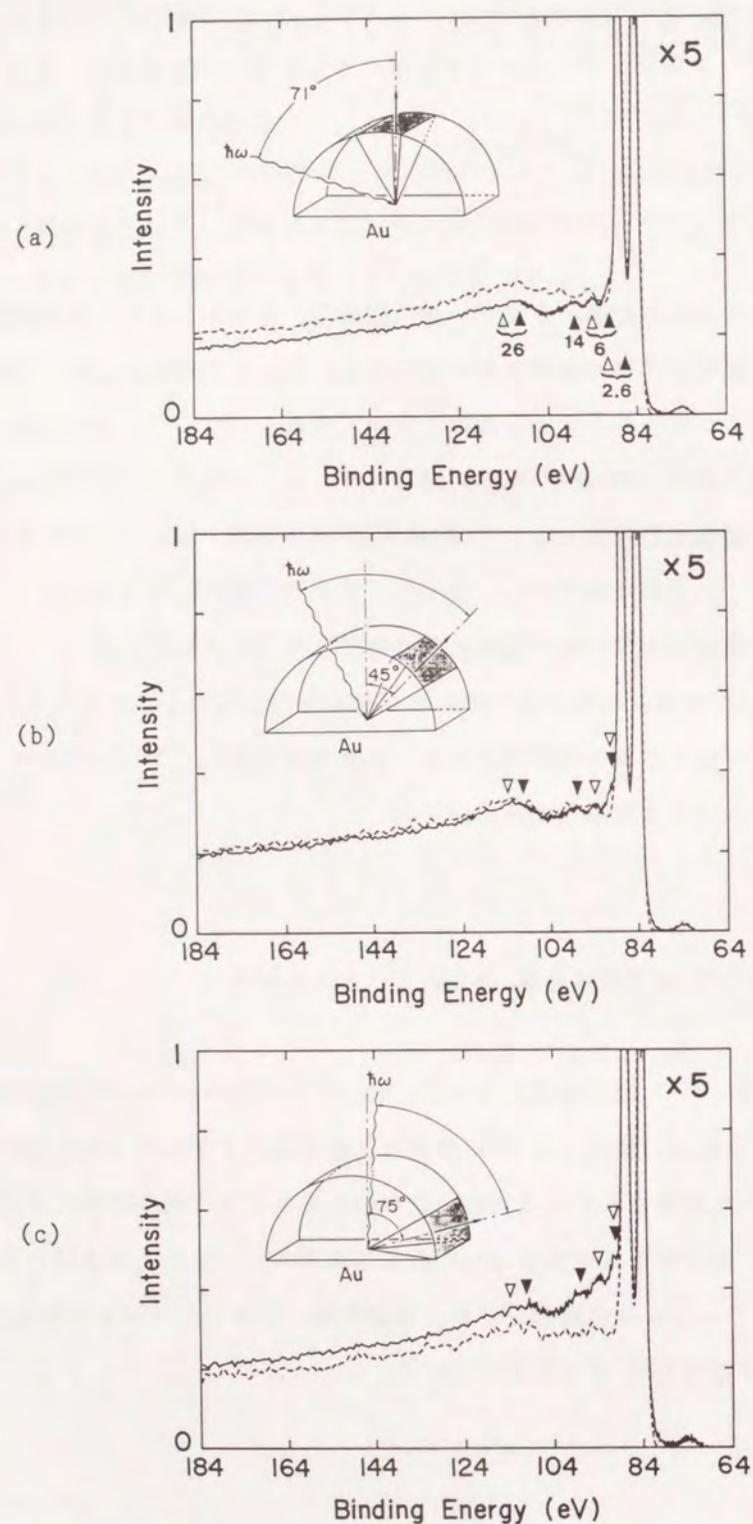


図 5-1 Au の角度分解 XPS スペクトル [Yoshikawa et al., 1991c].

実線は実験結果、破線はシミュレーション結果を示している。

図 5-1(b) の射出角  $45^\circ$  のときに実験とシミュレーションの結果が一致しているのは、最適エネルギー損失関数を求めたときの実験条件が同じ射出角  $45^\circ$  であったためである。図 5-1(a) の射出角  $0^\circ$  ではシミュレーション結果は実験結果の強度を 18 % 過大に表しているのに対し、同図 (c) の射出角  $75^\circ$  では逆に 13 % 過小に表している。従って、第 3 章で求めた最適エネルギー損失関数が、異なる射出角ではもはや完全には実験結果を再現しないことがわかる。ただし、光学エネルギー損失関数を用いたシミュレーション結果が実験結果の約 50 % しか説明できなかった (図 3-8 参照) ことを考えると、最適エネルギー損失関数は依然有用なものであると言える。なおここで、全体の強度における実験結果とシミュレーション結果との比較は、100 eV エネルギー損失した電子の強度に関して行った。後述する REELS においても同様の処置をした。

図 5-1 よりシミュレーションと実験結果との不一致の問題を 2 つのポイントに分けることができる。一点は全体のバックグラウンド強度についてであり、もう一点は 30 eV 以下の低エネルギー損失領域における微細構造の違いである。次に、これら 2 つの問題点が、異なる電子分光法である REELS スペクトルにどのような形で現れるかを調べた。図 5-2 に角度分解 REELS の結果を示す。実線は実験結果、破線は最適エネルギー損失関数を用いたモンテカルロ・シミュレーション結果である。実験、シミュレーション結果、共に no-loss ピークに対して 2 倍に拡大している。

第 1 の問題点である異なる射出角における全体のバックグラウンド強度変化については、XPS と全く同様の傾向を示している。図 5-2(b) の射出角  $45^\circ$  ではシミュレーション結果が実験結果を良く説明しているのに対し、同図 (a) の射出角  $0^\circ$  ではシミュレーション結果は実験結果を 20 % 過大に表しており、又同図 (c) の射出角  $75^\circ$  の場合には 40 % 過小に表している。

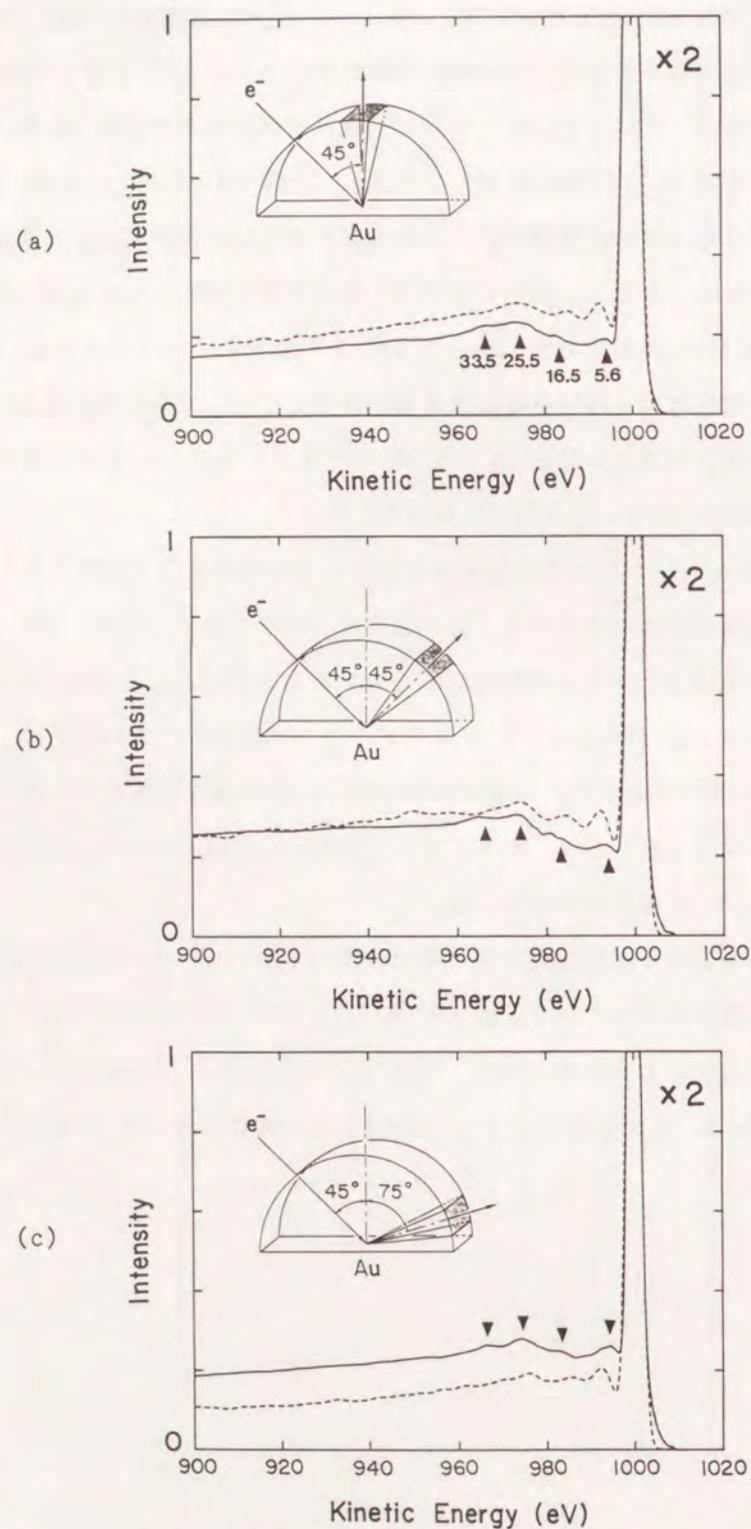


図 5-2 Au の角度分解 REELS スペクトル [Yoshikawa et al., 1991c].

実線は実験結果、破線はシミュレーション結果を示している。

XPS と REELS において、実験のバックグラウンド強度をより良く再現するエネルギー損失関数、つまり射出角が  $0^\circ$  の場合には今よりもバックグラウンド強度を下げ、射出角が  $75^\circ$  の場合には逆にバックグラウンド強度を上げるエネルギー損失関数は存在するのかわという疑問が起こる。しかし、この可能性は第 3 章で行った XPS のバックグラウンド解析の立場からは否定される。XPS バックグラウンドは式 (3-13) に基づいており、射出角等の実験条件が変わると、バックグラウンドの減衰の割合を決定する因子  $\alpha$  の値も変わる。しかし、 $\alpha$  の値はエネルギー損失関数 (又は DIMFP) の形に依存しないため、エネルギー損失関数の形を変えたことによるバックグラウンド強度の変化は、式 (3-13) に従って如何なる射出角においても同様の増減をする。従って、もはや角度分解 XPS 及び角度分解 REELS スペクトルにおいて、唯一のエネルギー損失関数を用い、実験結果を今以上に良く説明することはできないと言える。この結論に至った原因としては、バルクのエネルギー損失関数とは異なった分布を持つ表面励起のエネルギー損失関数が存在し、しかも射出角が異なるとバルク励起と表面励起の割合が変わるためであると思われる。これは後のバックグラウンドの微細構造に関する議論でより明らかになる。

第 2 のバックグラウンドの微細構造に関する問題について以下に述べる。図 5-2 の REELS スペクトルは、図中、三角矢で示される 5.6, 16.5, 25.5, 33.5 eV の位置にピークをもっている。これは REELS によって得られた 5.8, 16.2, 24.1, 33.0 eV のピーク位置 [Sueoka and Fujimoto, 1965] に良く一致している。これらの損失ピークのうち特に 5.6 eV と 25.5 eV のピークが顕著であり、対応するピークは図 5-1 の XPS スペクトルにおいても 6.0 eV と 26 eV に現れている。なお、図 5-1 の XPS スペクトルで、 $4f_7$  に由来する損失ピークは黒の三角矢で、 $4f_5$  に由来する損失ピークは白の三角矢で示している。ここで明記すべきことは、XPS スペクトルにおける個々の損失ピークの同定が、REELS スペクトルとの比較により初めて行うことができたことである。

図 5-1 の XPS スペクトルで 14 eV の損失ピークは、図 5-2 の REELS スペクトルには存在しないことから、このピークはバックグラウンドではなく XPS の真のスペクトルと思われる。ただし、このエネルギー位置に対応する結合エネルギーを持つ Au の原子軌道はないため、現段階ではこのピークの同定は行えなかった。

図 5-1 の XPS スペクトルにおいて 2.6 eV と 6.0 eV の損失ピークは、射出角が大きくなるにつれ強度が大きくなっている。又、図 5-2 の REELS スペクトルにおいても、射出角が  $0^\circ$  から  $75^\circ$  へと変化すると、25.5 eV の損失ピークに対する 5.6 eV の損失ピーク

クの強度比は 14 % 増加している。なお、REELS スペクトルにおいて 2.6 eV の損失ピークは分解能の低さのため確認できていない。これら 2.6 eV と 6.0 eV 付近の損失ピークの変化は XPS, REELS 共に表面励起の寄与が無視できないことを示している。

今回の REELS 測定においては 2.6 eV 付近は分解できなかったが、Oshima と Nagashima による Au のより高分解能の REELS 測定の結果によれば、射出角を 0° から 75° へと変えた際、24.3 eV の損失ピーク強度を基準としたときに、5.8 eV の損失ピークが 13 % (本研究の結果では 14 %) 増大したのに対し、2.8 eV の損失ピークは 30 % も増大する。なお、Oshima と Nagashima が行った実験の条件は本研究のものと同様であった。従って、2.8 eV 付近の損失ピークは 5.8 eV 付近の損失ピークに比べ表面励起の寄与が大きいと言える。次節において Au における表面励起の構造について詳述する。

図 5-2 の REELS スペクトルにおいて射出角が 0° から 45° へ変化すると、25.5 eV の損失ピーク強度を基準としたとき 5.6 eV の損失ピークの強度が 8 % 減少している。これは、射出角が大きくなったとき 5.6 eV の損失ピークの強度が増大する今まで述べてきた傾向と逆である。この現象はモンテカルロ・シミュレーションを用いた 5-5 節の解析により多重弾性散乱過程によるものであることがわかった。ここで特筆すべきことは、角度分解 XPS 又は角度分解 REELS において、通常行われているように実験データのみと比較に終始した場合、射出角の変化に伴うスペクトルの変化が表面励起に由来するものなのか、或いは多重弾性散乱に由来するものなのかの区別がつかないということである。従って、表面励起に起因する角度分解スペクトルの変化のみを抽出するには、実験結果とモンテカルロ・シミュレーション結果との比較が不可欠であると言える。

### 5-3 表面励起に関する考察

前節において、2.6 eV と 6.0 eV 付近のエネルギー損失ピークは表面励起の寄与が大きいことを明らかにした。本節ではこれらの損失ピークが何に由来するものかを考察する。

金属におけるエネルギー損失過程としてはプラズモンが最もよく知られている。事実、Al のような自由電子金属では明瞭なプラズモンが観察される。これに対し Au や Ag 等の貴金属を含めた遷移金属では、その電子密度から計算されたエネルギー損失値とは異なるところにプラズモンの励起線を持つ。例えば Ag や Au は本来 ~9 eV の位置にプラズ

モンがあるはずであるが、実際に観察されるプラズモンは Ag では 3.5 eV 付近にある。これはバンド間遷移の存在によりプラズモン線の位置がシフトするためである [Wilson, 1960]。以下に詳述する。

第 2 章で述べたように自由電子金属の誘電関数は近似的に Lindhard の誘電関数、式 (2-23) で表される。ここでエネルギー損失に伴う波数変化  $q$  がゼロの極限 (式 (2-23) で  $\omega_q = \omega_p$ ) において、式 (2-23) は Drude の誘電関数と呼ばれる次式となる。

$$\epsilon_0(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\delta)} \quad (5-1)$$

この Drude の誘電関数はバンド間遷移の存在により次式のように変化する。

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= \epsilon^f(\omega) + \delta\epsilon^b(\omega) \\ &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\delta)} + \delta\epsilon^b(\omega) \\ &= \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \end{aligned} \quad (5-2)$$

ここで  $\epsilon^f(\omega)$  は自由電子のプラズマ振動によるもの、 $\delta\epsilon^b(\omega)$  は束縛電子のバンド間遷移によるものである。又  $\epsilon_1(\omega)$ ,  $\epsilon_2(\omega)$  はそれぞれ誘電関数の実部と虚部を意味している。誘電関数の実部  $\epsilon_1(\omega)$  の零点がプラズモンのエネルギー位置であることから、式 (5-2) より  $\epsilon_1(\omega)$  を次式で得る。

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^{*2}}{\omega^2} + \delta\epsilon_1^b(\omega) \quad (5-3)$$

ここで、 $\omega_p$  は観察されるプラズマ振動数で、 $\omega_p^*$  は自由電子のみのプラズマ振動数を表している。図 5-3 は Ag の誘電関数の実部  $\epsilon_1$  と虚部  $\epsilon_2$  を光学実験により求めたもので、図中、破線は自由電子による寄与  $\epsilon_1^f$  と束縛電子による寄与  $\delta\epsilon_1^b$  とを分離したものである [Sevier, 1972]。バンド間遷移のためプラズマ振動数が低エネルギー側へ 5.4 eV シフトしていることがわかる。

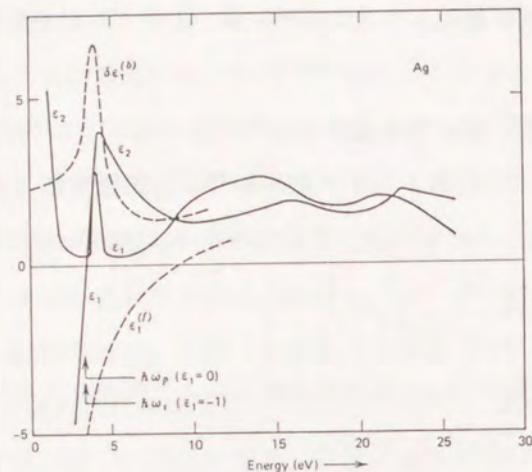


図 5-3 Ag の誘電関数の実部  $\epsilon_1$  と虚部  $\epsilon_2$  [Sevier, 1972]。

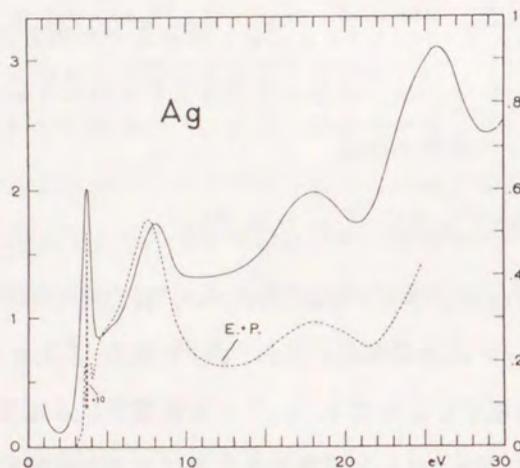


図 5-4 Ag のエネルギー損失関数 [Sevier, 1972]。

図 5-4 に示すように Ag のエネルギー損失関数において 3.7 eV に明瞭なプラズマ損失のピークが見られる。Ag とは異なり Au においては図 3-6 の光学エネルギー損失関数に見られるように、明瞭なプラズマ損失のピークは存在しない。しかし、Sueoka と Fujimoto が組成比の異なる Au-Ag 合金 (Au の成分が 0, 10, 30, 50, 70, 90, 100 % の 7 種類) について REELS スペクトルを測定した結果、Ag の 3.50 eV の損失ピークが Au の 2.65 eV の損失ピークに対応していることが明らかとなった [Sueoka and Fujimoto, 1965]。

従って、XPS 及び REELS 測定により得られた Au の 2.6 eV 付近の損失ピークはプラズモンであると言える。しかも、本章の実験で射出角が大きいときに強度が増大したことから、表面プラズモンの寄与が大きいと考えられる。

Sueoka と Fujimoto は、Au の 2.6 eV 付近の損失ピークを表面プラズモンのみでバルクプラズモンは含まれていないと結論づけている [Sueoka and Fujimoto, 1965]。これは彼らの用いた誘電関数の実部  $\epsilon_1(\omega)$  が 2.6 eV 付近に零点を持たないものの、表面プラズモンの振動数決定の条件  $\epsilon_1(\omega) = -1$  は満たしていたためである。本研究で用いた Au の誘電関数 [Palik, 1985] の実部  $\epsilon_1$  と虚部  $\epsilon_2$  をそれぞれ図 5-5、図 5-6 に示す。

2.6 eV 付近に零点はなく、Sueoka と Fujimoto の考察と同じ結論に至る。

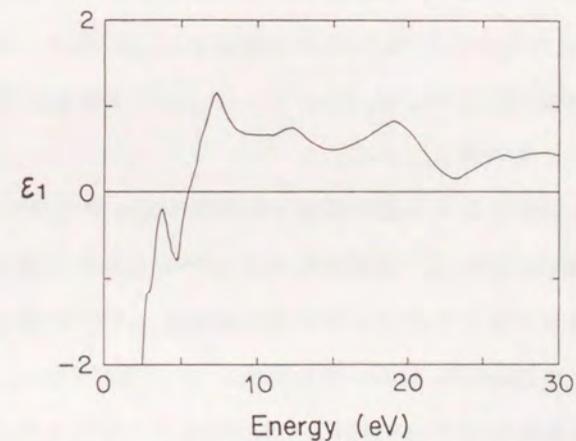


図 5-5 Au の誘電関数の実部。

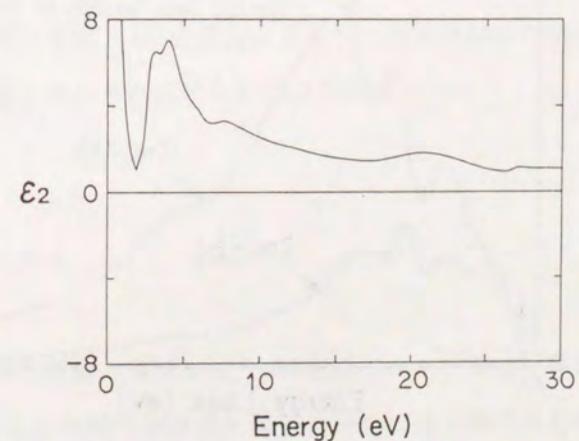


図 5-6 Au の誘電関数の虚部。

しかし、他の誘電関数のデータでは  $\epsilon_1$  が 2.6 eV 付近に零点を持つ [Wehenkel, 1975] ため、2.6 eV の損失ピークがすべて表面励起によるものかどうかの即断は困難である。

上記のように、誘電関数より表面励起のプラズモンかバルク励起のプラズモンかを判別する以外に、直接 EELS により両プラズモンを判別する方法がある。Ag について Daniels により 3.63 eV に表面プラズモン、3.78 eV にバルクプラズモンが観察されている [Daniels, 1967]。Au については著者の調べた限り表面とバルクのプラズモンを分離して観察した例はない。これを可能にするには、Daniels の Ag の測定例からわかるように 0.1 eV 以下の高分解能の EELS 測定が必要であろう。

本節において 2.6 eV 付近の損失ピークがプラズモンであると議論した。一方、6.0 eV 付近の損失ピークについては、Christensen と Seraphin によるバンド計算 [Christensen and Seraphin, 1971] によりバンド間遷移によるものと説明されている。本研究の角度分解 XPS 及び角度分解 REELS の測定結果は、6.0 eV の損失ピークには表面励起の寄与が含まれていることを示した。このことは、バンド構造に依存した励起も表面とバルクとでは異なることを示唆している。

本研究で得られた最適エネルギー損失関数からバルクのエネルギー損失関数と表面のエネルギー損失関数を見積もるのに、通常行われる光学エネルギー損失関数  $\text{Im}(-1/\epsilon)$  を用いる方法がある。つまりバルクのエネルギー損失関数として光学測定より得られた  $\text{Im}(-1/\epsilon)$  を、そして表面のエネルギー損失関数として  $\text{Im}(-1/1+\epsilon)$  を用いるものである。図 5-7 に Au の  $\text{Im}(-1/\epsilon)$  と  $\text{Im}(-1/1+\epsilon)$  を示す。

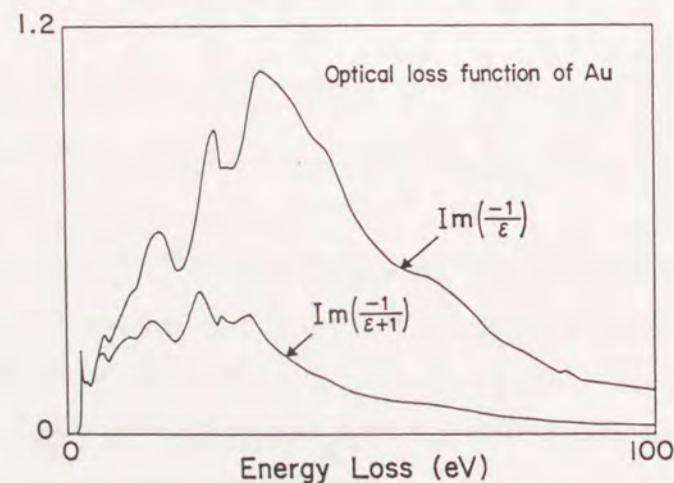


図 5-7 Au の光学エネルギー損失関数、 $\text{Im}(-1/\epsilon)$  と  $\text{Im}(-1/1+\epsilon)$ 。

図 5-7 より図 3-17 の最適エネルギー損失関数を光学エネルギー損失関数  $\text{Im}(-1/\epsilon)$  と  $\text{Im}(-1/1+\epsilon)$  の重ね合わせでは再現できないことがわかる。従って、光学エネルギー損失関数とは独立に、XPS 又は REELS スペクトルよりバルク及び表面のエネルギー損失関数を求めなければならない。

Feldkamp らは Cu の TEELS スペクトルより Kramers-Kronig の関係式を用い、表面とバルクのエネルギー損失関数を求めている [Feldkamp et al., 1977]。彼らは、表面励起は試料の最表面でのみ起きるとし、実験結果とバルク及び表面のエネルギー損失関数が自己無撞着となるようエネルギー損失関数を決定している。この手法を角度分解 REELS に適用し、異なる射出角におけるバルクと表面のエネルギー損失関数を求めることが可能となるであろう。ここで特筆すべきことは、Feldkamp らが行った TEELS においては多重散乱の影響は小さいのに対し、低エネルギーの REELS においては多重散乱こそがスペクトル形成に大きな影響を与えることである。このため、REELS スペクトルよりバルク励起と表面励起とを分離する際、モンテカルロ・シミュレーションにより多重散乱の影響を除いた後に処理を行う必要がある。

先に、Au や Ag のエネルギー損失構造がバンド構造に依存していることを定性的に述べた。より定量的な議論を行うには、今後バンド構造を考慮した誘電関数の取扱いが必要となるであろう。Maksimov らは 15 種の金属についてバンド計算による誘電関数の導出を試み、実験結果との良い一致を得ている [Maksimov et al., 1988]。従って、この手法を表面の誘電関数の導出に応用すれば、XPS や REELS スペクトルの理論的解析が可能となるであろう。事実、Annett らは半金属であるグラファイトの表面エネルギー損失関数を計算により求め、REELS の実験結果と良い一致をみたことを報告している [Annett et al., 1988]。なお、著者の調べた限りでは、Au の表面エネルギー損失関数を計算で導いた例はなく、貴金属を含めた遷移金属における系統的な計算が待たれる。

#### 5-4 多重弾性散乱効果

第 3 章にて、多重弾性散乱の効果により XPS のバックグラウンド強度が減衰することを示した。XPS においては光電子が表面に達するまでに被る弾性散乱は、その大部分が散乱角の小さい前方散乱である。これは図 2-2(d) の弾性散乱微分断面積が前方小角散乱のと

きに大きな値を持つためである。これに対し REELS では、図 5-8 の概念図に示すように、入射電子は広角の後方弾性散乱を経た後に、小角散乱を繰り返し表面に達する。

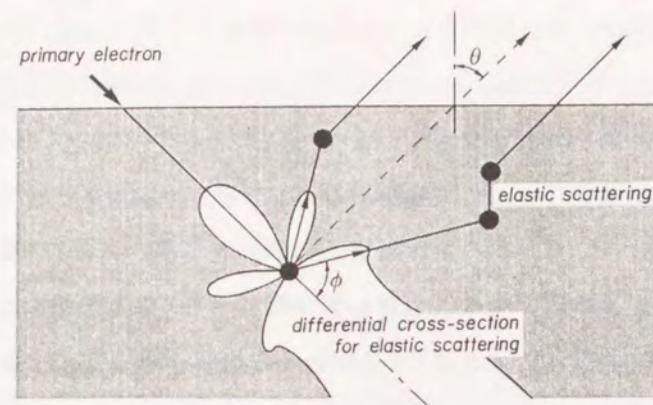


図 5-8 REELS スペクトル生成の概念図。

このため REELS スペクトルに及ぼす多重弾性散乱の影響は、XPS とは共通点はあるものの、後方弾性散乱時の微分断面積が決定的な影響を与えるという点でかなり異なる。本節では角度分解 REELS における多重弾性散乱の効果をモンテカルロ・シミュレーションにより解析し、4-5 節と 5-2 節での REELS の射出角 45° における特異なバックグラウンド強度の原因について言及する。

REELS において入射電子が試料表面より脱出するまでの過程は、図 5-9 のように 3 種に分類できる。図中、大きい丸印は広角散乱、小さい丸印は小角散乱を示している。なお非弾性散乱過程の表現は省略する。図 5-9(a) は 1 回の広角散乱と複数の小角散乱の組み合わせを表しており、先程、図 5-8 で示した例である。同図 (b) は 2 回以上の広角散乱と複数の小角散乱の組み合わせである。同図 (c) は広角散乱を受けず、複数の小角散乱のみの組み合わせである。通常のモンテカルロ・シミュレーションにおいて、これら 3 種の過程は区別されていない。しかし、第 4 章に示した後方弾性散乱電子の角度分布を、図 5-9 (a) のモデルが定性的に最もよく説明することから、散乱過程を小角散乱と広角散乱とで区別したモンテカルロ・シミュレーションが REELS のスペクトル形成の解析に有用と考え、以下に示す改良を行った。なお、弾性散乱を小角散乱と広角散乱とに分けて輸送方程式を解く試みが、最近 Luo により報告されている [Luo, 1985]。

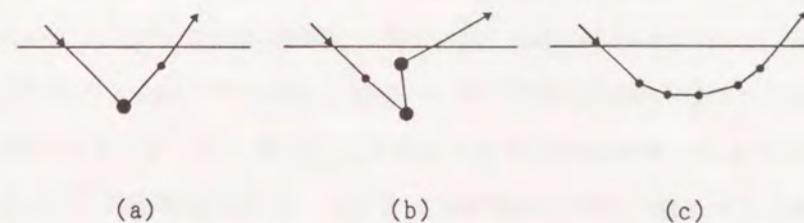


図 5-9 REELS スペクトルにおける多重弾性散乱過程の分類。

大きい丸印は広角散乱、小さい丸印は小角散乱を意味している。

図 5-10 に 1 keV の電子線に対する Au の微分弾性散乱断面積を示す。図中、破線で示す散乱角 28° を境として小角散乱と広角散乱の区別を行った。この境界角は、散乱角 180° のときと微分散乱断面積の値が一致する散乱角として決定した。この微分散乱断面積は散乱角が 96° と 144° に谷を持ち、図中、ハッチングされている領域は山と谷の特徴的な部分を 4 つ選んだものである。

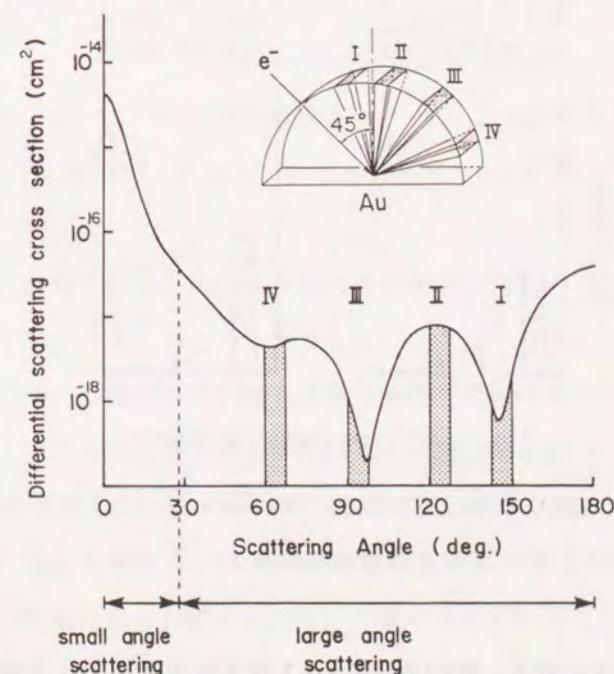


図 5-10 1 keV の電子線に対する Au の弾性散乱微分断面積。

挿入図は前節で行った REELS 測定における実験条件図で、ハッチングされた各々の散乱角に対応する射出角が同様のハッチング及びラベル付けがなされている。ここで記憶にとどめるべきことは、ラベルⅢの領域が射出角 45° の条件に対応していることである。

モンテカルロ・シミュレーションは、5-2 節の実験及びシミュレーションの条件に合わせて行い、no-loss ピークを含めた 100 eV までのエネルギー損失した電子のうち、図 5-10 のハッチングに示した射出角に放出されたものを計数した。それぞれの射出角において、広角散乱を受けた回数と強度との関係のシミュレーション結果を図 5-11 に示す。図中、ハッチングしたものは広角散乱を 1 回だけ受けたものの電子の割合を示しており、図 5-9(a) の場合に対応している。いずれの射出角においても広角散乱が 1 回のもの寄与が最も大きく、第 4 章での後方弾性散乱電子の角度分布における定性的な理解（1 回散乱モデル）が、REELS スペクトルにおいても正しいことが明らかとなった。

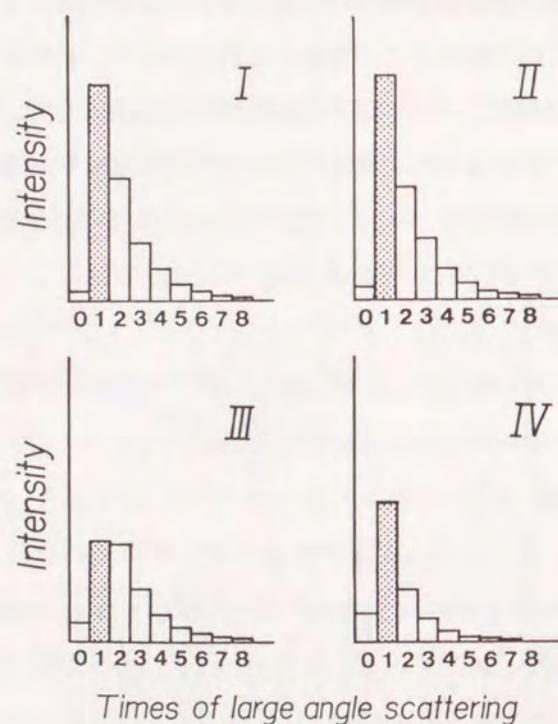


図 5-11 広角散乱を受けた回数と、no-loss ピークを含めた REELS スペクトル強度との関係。

再び図 5-8 の概念図に戻る。射出角 45°（1 回散乱モデルでは散乱角 90° に相当）は、ほぼ微分散乱断面積の谷に対応しており、図中、破線に示すように他の弾性散乱を受けず

に表面に達する電子数は少ない。一方、図中、実線に示すように複数回の弾性散乱を経ることにより、射出角 45° で表面より放出される電子が存在し、この回り込んだ電子の方が射出角 45° の REELS スペクトルの強度を決めると予想される。事実、図 5-12 に示す no-loss ピークの角度分布の実験結果は、電子の回り込みの存在を支持するものである。なお、ヒストグラムはモンテカルロ・シミュレーションの結果を示している。

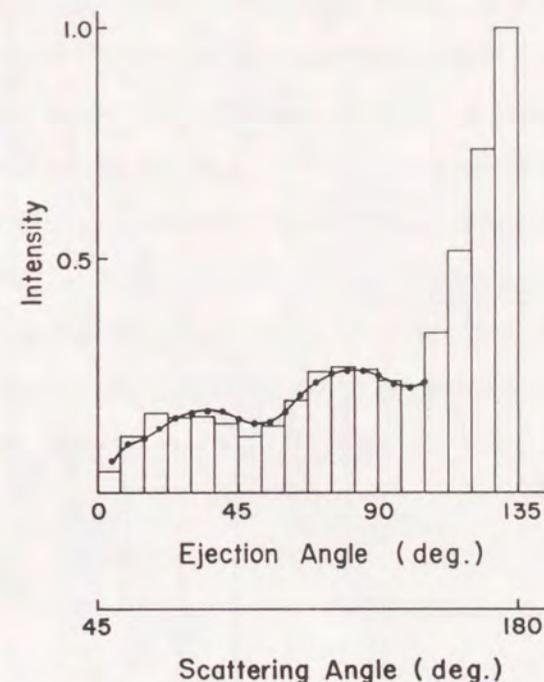


図 5-12 Au より後方弾性散乱された 1 keV 電子の角度分布。ヒストグラムはモンテカルロ・シミュレーションの結果を示している。

では、この回り込む電子はエネルギー損失スペクトルにどのような影響を及ぼすのであろうか。これを明らかにするため、モンテカルロ・シミュレーションにより電子の走行長分布を求めた。これは、非弾性散乱の起こる確率は電子の走行長で決まることに拠ったものである。走行長と電子の到達最大深さの関係を求めた結果を図 5-13 に示す。no-loss 電子及び 100 eV までのエネルギー損失電子について、各射出角に射出したものの強度を表している。深さ、走行長共に 1 keV の電子線の Au における IMFP  $\lambda_{in} = 14.5 \text{ \AA}$  を単位にして表記されている。全体の傾向として、当然ながらより深く達した電子がより走行長が長くなっている。

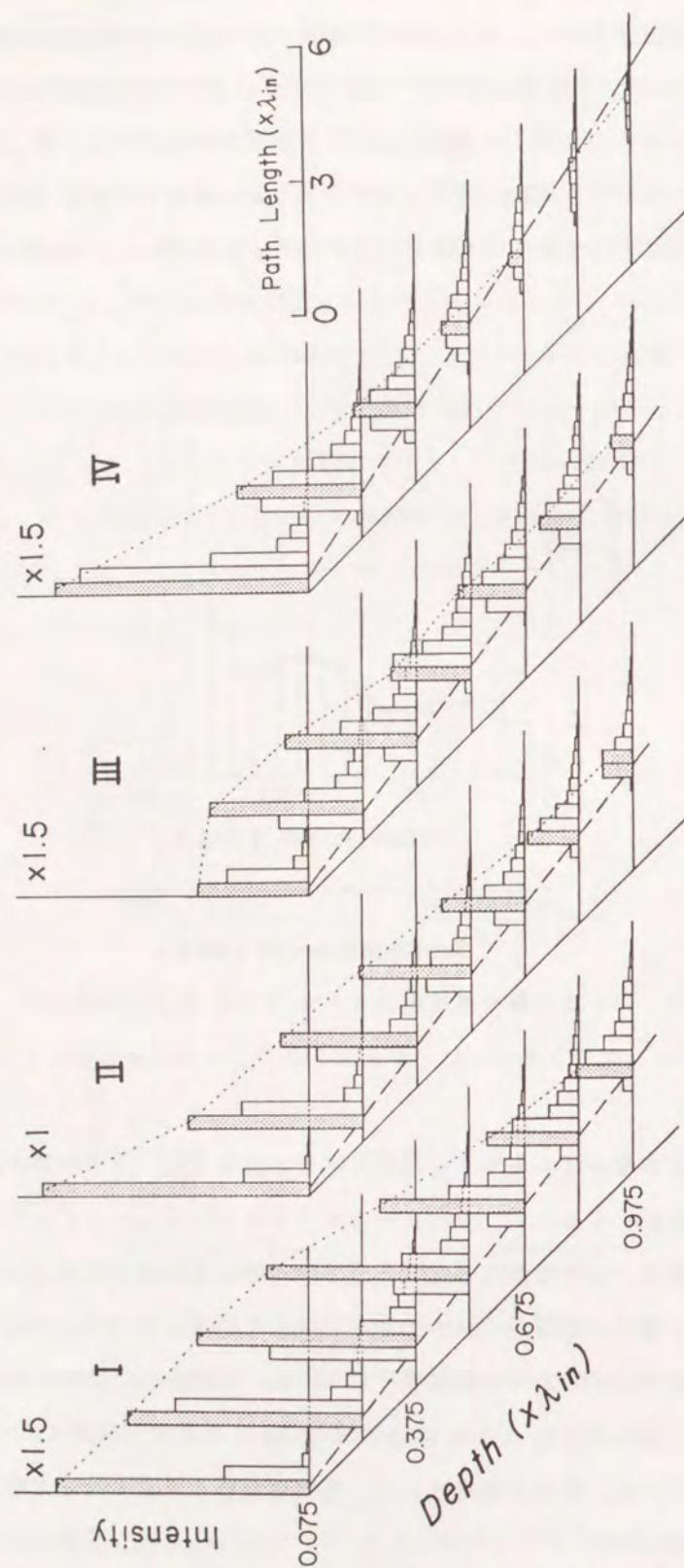


図 5-13 REELS における電子の走行長と到達最大深さの関係  
 [Yoshikawa et al., 1991c].

図中、破線は広角散乱を1回だけ受けた(1回散乱モデル)電子の走行長と深さの関係を示しており、この破線上のヒストグラムが最大の強度を示すのは予想されたことである。各深さごとに走行長分布を見ると、深くなるにつれて多重弾性散乱のため、分布は長くなる方向へ広がっている。小角と広角散乱を分離したシミュレーションにより、破線近傍の走行長分布の広がりには複数の小角散乱によるものであり、破線より離れた走行長分布の裾は複数の広角散乱によるものであることが明らかとなった。異なる射出角について、走行長分布の違いを見ると、ラベルIIIの領域のみは最大強度のヒストグラムは最表面層になく、より深い層よりの寄与が大きいことがわかる。これは図 5-8 の実線で示した過程が起こるには、弾性散乱の平均自由行程  $5.4 \text{ \AA} (= 0.37\lambda_{in})$  程度の深さを必要とするためである。なお、ラベルIの領域で、最大強度のヒストグラムは最表面層にあるものの、他のII, IVの領域の場合と比べて、より深い層からの寄与が大きい。図 5-13 のヒストグラムを深さ方向に積算した走行長分布を図 5-14 に示す。同図 (a) はラベルI, IIIの領域、(b) はラベルII, IVの領域の結果であり、図 5-10 の微分散乱断面積の形状が走行長分布の傾向に反映されていることが明らかとなった。

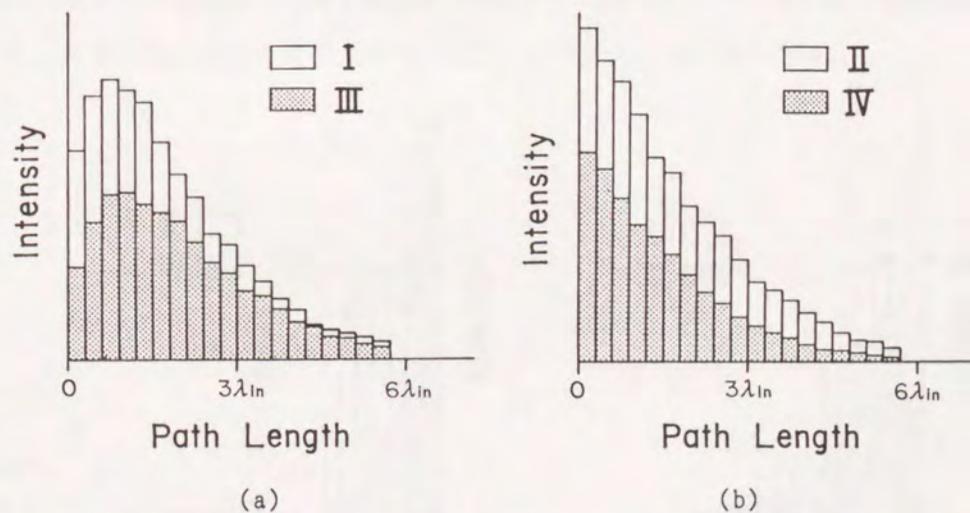


図 5-14 走行長分布。

走行長分布は直接 REELS スペクトルの形を決定する。このことはモンテカルロ・シミュレーションにより、同形の走行長分布を持つ射出角(ラベルIとIII、又はラベルIIとIV)

で、REELS スペクトルを再現した結果、no-loss ピークで規格化した REELS スペクトルが互いにほぼ一致したことから確認された。ラベル III (又は I) の領域においてヒストグラムは走行長の長い所で最大値を持っており、このため REELS スペクトルにおいて、より多数回の非弾性散乱を受けたものの寄与が大きくなる。このため no-loss ピークで規格化したとき、ラベル III (または I) の領域の REELS スペクトルは、バックグラウンド強度が他の領域のものと比較して増大し、しかもバックグラウンドの形状が高エネルギー損失側で強調される。以上が 5-2 節 射出角  $45^\circ$  の REELS スペクトルにおいて、実験結果、シミュレーション結果共に他の射出角のスペクトルと比べ、バックグラウンド強度が増大し、しかもバックグラウンドの形状が平らになっている理由である。

同様の現象は角度分解 XPS においても言える。本研究で行った角度分解測定は入射 X 線と分析器とのなす角が固定であったため上記の現象は見られなかったが、入射 X 線に対して分析器が回転する角度分解測定では、光電子生成の角度分布が特異な形を持つため、REELS と同様に異なる射出角でバックグラウンドの形状が変化することをシミュレーションにより確認した。

図 5-13 の走行長・深さ分布において、走行長について積算して求めた深さ分布を図 5-15 に示す。

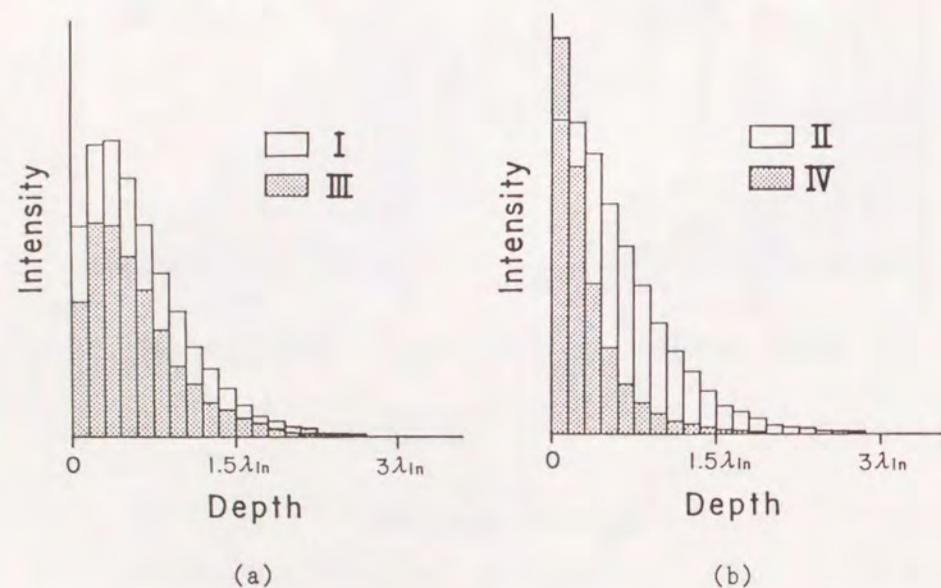


図 5-15 深さ分布。

ラベル I, III の領域では約  $0.3\lambda_{in}$  ( $=4.35 \text{ \AA}$ ) の深さから放出された電子の寄与が最も大きいことがわかる。この深さは弾性散乱の平均自由行程  $0.37\lambda_{in}$  ( $=5.4 \text{ \AA}$ ) にほぼ一致している。一般に射出角が大きくなるにつれ表面感度が上がる。事実、図 5-15(b) では射出角の大きいラベル IV の領域の方が II の領域よりも表面感度が高い。しかし同図の III の領域は、射出角が領域 II よりも大きいにもかかわらず領域 II よりも表面感度は低い。この事実は、角度分解 REELS 測定において表面励起の寄与を調べる場合に、微分弾性散乱断面積の角度分布が特異な形を持つとき、射出角が大きくなったとしても必ずしも表面感度が上がらないことを示唆している。

一般に、弾性散乱の効果は no-loss 信号電子の脱出距離に変化を与える程度にしか認識されていない。しかし本章の角度分解 REELS スペクトル解析により、弾性散乱はバックグラウンド形成に重要な役割を果たすことが明らかとなった。

走行長・深さ分布、図 5-13 のラベル IV の領域において、深い層よりの電子が破線で示される走行長よりも短い走行長分布を持っている。これは以下の理由による。図 5-16(a) の概念図に示すように射出角が小さい場合には、電子スペクトルの強度の大半は、他の弾性散乱を受けずに表面に達する電子 (図中、一点鎖線) が占める。しかし、同図 (b) のように射出角が大きくなると、弾性散乱を受けない一点鎖線で示す軌道を描く電子よりも、(広角) 弾性散乱を受けた電子 (図中、実線) の方が走行長が短くなる。

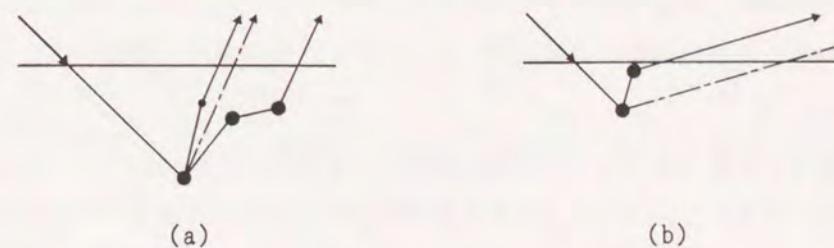


図 5-16 異なる射出角での電子の軌道。

大きな丸印は広角弾性散乱を、小さな丸印は小角弾性散乱を意味している。

今、このショートカットの軌道を走行する電子は、広角弾性散乱（散乱角 $\phi$ ）を受けない電子より走行長が $\delta L$ だけ短いとする。この時、ショートカットする電子の弾性散乱を受けない電子（図 5-16(b) の一点鎖線）に対する強度比は  $d\sigma(\phi)/d\Omega \cdot \exp(\delta L/\lambda_{in})$  と表せる。従って、広角弾性散乱時の微分断面積  $d\sigma(\phi)/d\Omega$  の値の小ささを、走行長の短縮分  $\delta L$  が補うとき、ショートカットの軌道を描く電子がスペクトル強度に大きく寄与することになる。

一般に、射出角  $\theta$  が大きくなるにつれ、観察深さは  $\lambda_{in} \cos \theta$  となるとされているが、図 5-16(b) でショートカットの軌道を持つ電子の寄与が大きくなると、この関係は成り立たなくなってしまう。

射出角が大きくなるにつれて、深層で発生した電子の強度減衰がゆるやかになることは、モンテカルロ・シミュレーションを用いた解析により Gries と Werner によって報告されている [Gries and Werner, 1990]。ただし、彼らは走行長・深さ分布の解析を行っていないためショートカット軌道の存在の理解までには至っていない。

電子スペクトルが非破壊分析であることを利用して、角度分解 XPS や AES が非破壊の深さ分析によく用いられている。通常、その解析には弾性散乱の寄与は考慮されていないが、以上の議論から、射出角が大きい場合には弾性散乱微分断面積の影響が無視できないことが理解できる。従って、モンテカルロ・シミュレーションを用いた角度分解 XPS 及び AES スペクトルの解析が、非破壊深さ分析の定量性をより高めるものと期待できる。

## 総括

本論文は、XPS バックグラウンド解析を対象とし、電子線の固体内における散乱過程の解明を志向したものである。

一般的に XPS のバックグラウンド解析は、如何に除去するかはその視点が置かれている。著者も本研究の初期の段階においては同様の立場に立ち、研究の意義を単により良いバックグラウンド除去法の開発が定量分析につながる程度にしか認識していなかった。しかし研究の遂行にともない、XPS のバックグラウンドは固体内における非弾性散乱を如実に反映していることが明らかとなった。つまりバックグラウンドはもはや除去すべき存在ではなく、試料の物質に固有のエネルギー損失過程の情報を持った信号であると認識するに至った。この立場は XPS バックグラウンド解析においては新しい発想である。この立場に立つ電子分光法として電子エネルギー損失分光法が知られており、この分光法においては損失スペクトル（情報を担っていると考えるためバックグラウンドとは呼ばない）は物質の電子状態を教える有効な手段と考えられている。なお、ここで強調すべきこととして、通常、電子エネルギー損失分光法において、損失スペクトルのピーク位置についての議論がよくなされ分散関係の導出がなされたりするが、no-loss ピークも含めた損失スペクトルの強度に対してはあまり議論されていない。これに対しバックグラウンド解析においては、損失スペクトルの微細構造よりもむしろ no-loss ピークに対する強度こそが意味を持ち、その解析の力点が異なる。従って、本研究の主題である XPS のバックグラウンド解析においては、実験より得られたバックグラウンド強度をできるだけ正確に説明するエネルギー損失関数の導出を試み、二義的にしかエネルギー損失関数の微細構造について議論しなかった。

本研究のもう一つの視点である弾性散乱過程の電子スペクトルに及ぼす影響についてはここ 10 年のうちに表面分析の研究者の間で議論されるようになってきた。しかし、この議論は no-loss 電子の脱出距離に関するものであり、バックグラウンドは対象外とされている。しかし弾性散乱の効果は脱出距離等の定量分析における補正としてのみ取り扱われるのではなく、バックグラウンドを含む一本の電子スペクトルに目に見える形で現れていることを本研究で明らかにした。又、この電子スペクトルに及ぼす弾性散乱の影響を調べることは電子の走行長分布を求めることに他ならないことも示した。表面における電子の

走行長分布を詳細に解析した例は著者の調べた限り他に見あたらない。今後他の研究者の関心を喚起したいと考えている。なおここで注意すべきことは、弾性散乱の平均自由行程を用いた議論は電子スペクトルの定性的な理解にしか至らないということである。2 keV以下の低エネルギーの電子線においては、その弾性散乱の平均自由行程と非弾性散乱の平均自由行程とは同程度であり、電子の受ける弾性散乱の回数は数回にとどまる。このため弾性散乱の角度分布すなわち微分散乱断面積が電子スペクトルに及ぼす影響が現れる(十分多数回の弾性散乱が起これば角度分布の影響は無視できる)。特に Au のような重い元素を用いた場合や角度分解測定を行う場合にはその影響は顕著になる。

以上、本研究の意義について述べた。以下に各章の総括を行う。

第1章では、表面分析法としての電子分光法の発展と現状を述べた。電子分光法のうち本研究の主題である XPS のバックグラウンド解析において、最近、多重非弾性散乱の取扱いが Landau の式に基づいて行われていることを紹介した。この Landau の式に基づいた Tougaard のデコンボリューション法において非弾性散乱の微分散乱断面積の見積もり及び弾性散乱の考慮の2点について問題が残ることを指摘した。

第2章では、弾性及び非弾性の微分散乱断面積の理論的導出を行った。弾性散乱については、keV 以下の低エネルギーの電子線についても適応可能な Mott 散乱断面積の導出を行い、実験においてもその有用性を確認した。非弾性散乱過程については、誘電応答理論によりその微分散乱断面積がエネルギー損失関数により与えられることを紹介した。このエネルギー損失関数は、現状では光学測定によるバルクの損失関数として得られる。又、低速の電子線に適用するための  $q$  依存性の取扱いを述べた。又、弾性及び非弾性散乱の微分散乱断面積のモンテカルロ・シミュレーションへの適用方法を示した。

第3章では、XPS Au 4f スペクトルについて実験結果とモンテカルロ・シミュレーションの結果との比較を行った。これより光学エネルギー損失関数は実験結果の強度を約半分しか説明できず、特に no-loss ピークより 40 eV までの低エネルギー損失領域において両者の不一致が著しいことを指摘した。この相違はエネルギー損失関数が表面近傍での低速電子線のエネルギー損失過程を正確に記述していないためであると考え、XPS の実験結果よりエネルギー損失関数の導出を試みた。得られた最適エネルギー損失関数は 7eV に最大のピークを持ち、光学エネルギー損失関数と比べて低エネルギー側が著しく強調されたものであった。この両エネルギー損失関数の形の違いは、XPS スペクトルが表面励起の寄与を含んでいるためであると推定された。

弾性散乱の寄与のため XPS Au 4f バックグラウンド強度が減衰し、しかもその減衰率が一つの因子  $\alpha = 0.89$  で表されることを明らかにした。

第4章では、角度分解型エネルギー分析装置の試作と、それを用いた後方弾性散乱電子の角度分布並びに角度分解 REELS スペクトルの測定について述べた。後方弾性散乱電子の角度分布が弾性散乱の微分散乱断面積をそのまま反映したものであることを実験により確かめ、と共にモンテカルロ・シミュレーションによりその裏付けを行った。その結果、従来論議が曖昧であった角度分布に現れる若干のピークは、回折効果によるものでないことを明らかにした。更に、REELS スペクトルにおいて第3章で求めた最適エネルギー損失関数が有効であることを、モンテカルロ・シミュレーション結果との対比により明らかにした。

第5章では、表面励起の可能性を調べるため角度分解 XPS 及び REELS の測定を Au について行い、第3章で求めた最適エネルギー損失関数を用いたモンテカルロ・シミュレーション結果との比較を行った。その結果、光電子または後方散乱電子の射出角が大きくなるにつれて、バックグラウンド強度が増し、しかも no-loss 近傍の 2.6 eV, 6.0 eV 付近の損失ピークが増大することが明らかとなった。このことから XPS や REELS スペクトルにおいて強度に及ぼす表面励起の寄与が大きく、唯一のエネルギー損失関数で射出角が異なるスペクトルを定量的に解析することは困難であることが明らかとなった。

又、REELS においては弾性散乱の寄与が XPS 以上に重要であることを示した。これは REELS では広角の弾性散乱が少なくとも一回は起こるため、重い元素での広角弾性散乱の特異な角度分布がスペクトルに影響を及ぼすからである。このような著しい弾性散乱の影響のため、REELS スペクトルにおいて、モンテカルロ・シミュレーションによる走行長分布に基づく議論が有用であることを示した。

以上が本研究によって得られた知見である。電子スペクトル解析の将来展望としては、弾性散乱の効果については微分散乱断面積と走行長分布の関係を知ることにより明確になると楽観している。しかし一方、表面におけるエネルギー損失関数に関しては物性基礎の問題となるため現在混沌の状態にあり、今後の実験、理論両面での詳細な議論が待たれる。特に実験面では、高分解能の角度分解 REELS の系統的な測定と、更に本研究で述べたモンテカルロ・シミュレーションに基づく解析が極めて有用になるものと期待される。

## 参考文献

- Annett J.F., Palmer R.E. and Willis R.F. (1988) Phys. Rev. B37, 2408.
- Bethe H. (1930) Ann. Physik. 5, 325.
- Bishop H.E. (1982) 'Electron Beam Interaction with Solids for Microscopy, Microanalysis & Microlithography' Proceedings of the 1st Pfefferkorn Conference, Scanning Electron Microscopy, Inc. USA
- Bishop H.E., Chornik B., LeGressus C. and LeMoel A. (1984) Surf. Interface Anal. 6, 116.
- Briggs D. and Seah M.P. (1983) 'Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy' (John Willey & Sons Ltd.)  
(邦訳) 合志陽一、志水隆一監訳 '表面分析-基礎と応用' (上、下)  
アグネ承風社
- Bronshtein I.M. and Pronin V.P. (1976) Sov. Phys. Solid State 17, 1363.
- Chaney R.L. (1987) Surf. Interface Anal. 10, 36.
- Christensen N.E. and Saraphin B.O. (1971) Phys. Rev. B4, 3321.
- Czyzewski Z, MacCallum D.O., Romig A. and Joy D.C. (1990) J. Appl. Phys. 68, 3066.
- Daniels J. (1967) Z. Phys. 203, 235.
- Ding Z.-J., Shimizu R., Sekine R. and Sakai Y. (1988) Appl. Surf. Sci. 33/34, 99.
- Ding Z.-J. and Shimizu R. (1989) Surf. Sci. 222, 313.
- Ding Z.-J., Kurokawa A. and Shimizu R. (1990a) J. Vac. Soc. Jpn. 33, 790.
- Ding Z.-J., Yoshikawa H. and Shimizu R. (1990b) Phys. Stat. Sol. (b) 161, 257.
- Ding Z.-J. (1990) Ph.D thesis, Osaka University.
- Doniach S. and Sunjic M. (1970) J. Phys. C 3, 285.
- Egerton R.F. (1986) 'Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope' (Plenum Press, New York)
- Feldkamp L.A., Davis L.C. and Stearns M.B. (1977) Phys. Rev. B15, 5535.
- Ferguson I.F. (1989) 'Auger Microprobe Analysis' (Adam Hilger, Bristol and New York)
- Goodman R.M. and Somorjai G.A. (1970) J. Chem. Phys. 52, 6331.
- Gries W.H. and Werner W. (1990) Surf. Interface Anal. 16, 149.
- Gryzinski M. (1965) Phys. Rev. 138, A305, A322, A336.
- Hawn D.D. and DeKoven B.M. (1987) Surf. Interface Anal. 10, 63.
- Hufner S. and Wertheim G.K. (1975) Phys. Rev. B11, 678.
- Ichimura S. (1980) Ph.D. thesis, Osaka University.
- Ingram J.C., Nebesny K.W. and Pemberton J.E. (1990) Appl. Surf. Sci. 44, 293.
- Koenig M.F. and Grant J.T. (1985) Surf. Interface Anal. 7, 217.
- Landau L. (1944) J. Phys. (Moscow) 8, 201.
- Latter R. (1955) Phys. Rev. 99, 510.
- Lindhard J. (1954) Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-Fys. Medd 28 No.8
- Lundqvist B.I. (1967) Phys. Kondens. Mater. 6, 206.
- Luo Z.-M. (1985) Phys. Rev. B32, 812.
- Maksimov E.G., Mazin I.I., Rashkeev S.N. and Uspenski Yu. A. (1988) J. Phys. F 18, 833.
- Mott N.F. and Massey (1965) 'The Theory of Atomic Collisions' (3rd edition)  
Oxford Press, London
- Nebesny K.W. and Armstrong N.R. (1986) J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 37, 355.
- Ohno Y. (1989) Phys. Rev. B39, 8209.
- Ogawa S., Tanishiro Y. and Yagi K. (1988) Nucl. Instrum. Methods B33, 474.
- Oguri T., Ishioka H., Fukuda H. and Irako M. (1986) J. Phys. Soc. Jpn. 55, 414.
- Palik E.D. (1985) 'Handbook of Optical Constants of Solids' (Academic Press, New York)
- Palmberg P.W., Bohn G.K. and Tracy J.C. (1969) Appl. Phys. Lett. 15, 254.
- Pardee W.J., Mahan G.D., Eastman D.E. and Pollak R.A. (1975) Phys. Rev. B11, 3614.
- Penn D.R. (1987) Phys. Rev. B35, 482.

Pines D. (1964) 'Elementary Excitations in Solids - Lectures on Phonons, Electrons and Plasmons -' (W.A.Benjamin, Inc. New York)  
(邦訳) 大槻、三沢 '固体における素励起' (吉岡書店)

Pines D. and Nozieres P. (1966) 'The Theory of Quantum Liquids vol.1: Normal Fermi Liquids' (W.A.Benjamin, Inc. New York)

Reichert E. (1963) Z. Physik. 173, 392.

Reilman R.F., Msezane A. and Manson S.T. (1976) J. Electron. Spectrosc. Related Phenomena 8, 389.

Roy D. and Carette J.D. (1977) 'Electron Spectroscopy for Surface Analysis' H.Ibach ed., Chap.2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York

Sevier K.D. (1972) 'Low Energy Electron Spectrometry' (John Wiley, New York)

Schilling J.S. and Webb M.B. (1970) Phys. Rev. B2, 1665.

Scotfield J.H. (1976) J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 8, 129.

Seah M.P. and Dench W.A. (1979) Surf. Interface Anal. 1, 2.

Seah M.P. (1980) Surf. Interface Anal. 2, 222.

Seah M.P. and Hunt C.P. (1988) Rev. Sci. Instrum. 59, 217.

Seah M.P. and Smith G.C. (1990) Surf. Interface Anal. 15, 751.

Siegbahn K., Nordling C., Fahlman A., Hamrin K., Hedman J., Johansson G., Bergmark T., Karlson S., Lindgren I. and Lindberg B. (1967)  
'ESCA Atomic Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy' Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, Uppsala

Sirley D.A. (1972) Phys. Rev. B5, 4709.

Spalek A. (1990) Surf. Interface Anal. 15, 769.

Sueoka O. and Fujimoto F. (1965) J. Phys. Soc. Japan 20, 569.

Takeuchi K. and Murata K. (1990) J. Appl. Phys. 68, 2955.

Tanuma S., Powell C.J. and Penn D.R. (1988) Surf. Interface Anal. 11, 577.

Tharp L.N. and Scheibner E.J. (1979) J. Appl. Phys. 38, 3320.

Thompson J.J. (1912) Phil. Mag. 23, 419.

Tokutaka H., Ishihara N., Nishimori K., Kishida S. and Takebuchi T. (1990)  
Jpn. J. Appl. Phys. 29, 2512.

徳高、磯本、石原、西守、岸田 (1991) 第38回応用物理学会講演会予稿集 29p-Q-7

Tougaard S. (1986) Phys. Rev. 34, 6779.

Tougaard S. (1988) Surf. Interface Anal. 11, 453.

Tougaard S., Braun W., Holub-Krappe E. and Saalfeld H. (1988) Surf. Interface Anal. 13, 225.

Tougaard S. (1989) Surf. Sci. 216, 343.

Vulli M. (1981) Surf. Interface Anal. 3, 67.

Waseda Y. and Ohtani M. (1974) Phys. Stat. Solidi (b) 62, 535.

Wehenkel C. (1975) J. Physique 36, 199.

Wertheim G.K. and Citrin P.H. (1978) 'Photoemission in Solids 1 - General Principles' edited by Cardona M. and Ley L. (Springer-Verlag)

Wilson C.B. (1960) Proc. Phys. Soc. 76, 481.

Yoshikawa H., Ding Z.-J and Shimizu R. (1991a) Surf. Sci. 242, 434.

Yoshikawa H., Ding Z.-J and Shimizu R. (1991b) Surf. Sci. (in press).

Yoshikawa H., Tsukamoto T., Shimizu R. and Crist V. (1991c) Surf. Sci. (submitted).

Yubero F., Sanz J.M., Elizalde E. and Galan L. (1991) Surf. Sci. 251/252, 296.

## 謝辞

本研究は、志水隆一教授のもとに大阪大学工学部応用物理学科において行われたものであります。研究の遂行にあたり、終始懇切な御指導、御援助を賜りました志水隆一先生に心より厚く御礼申し上げます。

応用物理学科教授興地斐男先生、教授中島信一先生、大阪大学産業科学研究所教授岩崎裕先生には、本論文作成にあたり詳しくご検討頂き、また有益なご教示を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

終始有益な御助言及び御援助を頂きました応用物理学科助教授上田一之先生、助教授高井義造先生、助手河藤栄三先生、助手木村吉秀先生に深く御礼申し上げます。

伯東(株) Vincent Crist 博士には、共同研究を通じて XPS の測定及び解析につきまして御助力並びに御指導を頂き、ここに深く感謝いたします。早稲田大学教授大島忠平先生、並びに長島礼人氏には REELS スペクトルに関する有益なデータを提供して頂き、ここに厚く御礼申し上げます。中国科学技術大学丁澤軍博士にはモンテカルロ・シミュレーションにつきまして御指導、並びに終始暖かい励ましを頂き、心より御礼申し上げます。

日本鉱業(株)田沼繁夫博士にはエネルギー損失関数につきまして有益な御討論を頂き深く御礼申し上げます。英国 National Physical Laboratory 研究員 Peter Cumpson 氏には、弾性散乱を含めた電子の輸送問題について有益な御討論を頂き厚く御礼申し上げます。大阪大学応用物理学科講師笠井康弘先生には、多電子系の理論的取扱いにつきまして懇切な御指導を頂き厚く御礼申し上げます。終始暖かい励ましを頂きました京都工芸繊維大学助教授遠藤久満先生、並びに韓国、忠北大学副教授姜熙載先生に心より御礼申し上げます。

志水研究室の諸先輩方並びに諸兄には本研究室配属以来暖かい励ましと御助力を頂きました。井上雅彦博士(現、名古屋大学)、坪川純之博士(現、コベルコ科研)、日本学術振興会特別研究員黒河明博士の先輩方には御指導並びに御援助を頂き、厚く御礼申し上げます。原田研博士(現、日立製作所)には公私にわたり終始暖かい励ましと御助言を頂き、心より御礼申し上げます。大学院後期課程、白永煥氏、谷口佳史氏には良き友人として暖かい励ましを頂きました。大学院前期課程塚本忠行氏には本論文第4章の角度分解 REELS 測定につきまして御協力を頂きました。大学院後期課程竹口雅樹氏、前期課程相馬誠氏には本論文の作成にあたり御助力を頂きました。これらの方々を含めまして、志水研究室の

内外の皆様方の御支援のもと、大学院におけます研究を遂行できたことを、ここに改めて心より感謝致します。

## 発表論文リスト

- 1) H.Yoshikawa and R.Shimizu  
"A New Bessel-Box Energy Analyzer for Sputtered Neutral Mass Spectrometry"  
Jpn. J. Appl. Phys. 29, No.2 (1990) 386-391.
- 2) Z.-J.Ding, H.Yoshikawa and R.Shimizu  
"Angular Distribution of Elastically Reflected Electrons from Au"  
Phys. Stat. Sol. (b) 161 (1990) 257-269.
- 3) H.Yoshikawa, M.Takeguchi and R.Shimizu  
"Calculations of Electric Fields by Surface Charge Method for Designing  
TFE Gun"  
Technol. Rep. Osaka Univ. 41, No.2032 (1991) 17-23.
- 4) H.Yoshikawa, Z.-J.Ding and R.Shimizu  
"On the Radial Distribution Function for Sub-KV Backscattered Electron  
from a Disordered Surface"  
Surface Sci. 242 (1991) 434-436.
- 5) H.Yoshikawa, Z.-J.Ding and R.Shimizu  
"Energy Loss Function Derived by Monte Carlo Simulation from the Au 4f  
XPS Spectrum"  
Surface Sci. (in press).
- 6) H.Yoshikawa and R.Shimizu  
"Monte Carlo Simulation of AES- and XPS- Spectra"  
J. Vac. Sci. Technol. A (in press).

- 7) H.Yoshikawa, T.Tsukamoto, R.Shimizu and V.Crist  
"Monte Carlo Analysis of XPS and REELS Spectra Obtained at Different  
Take-Off Angles"  
Surface Sci. (submitted).

